



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO**  
**Centro de Ciências Exatas e da Natureza**  
**Departamento de Química Fundamental**  
**Programa de Pós-Graduação em Química**

## **Dissertação de Mestrado**

# **ADAPTAÇÃO DE METODOLOGIAS À SÍNTESE DE COMPOSTOS MESOIÔNICOS ADEQUADAMENTE SUBSTITUÍDOS PARA APLICAÇÕES EM ÓPTICA NÃO-LINEAR**

**ANDRÉA MONTEIRO SANTANA SILVA**

**Recife-PE, Brasil**

**Maior / 2004**

Dissertação submetida ao Corpo Docente do Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Mestre em Química.

Aprovada:

---

Prof. Dr. Paulo Henrique Menezes da Silva  
Departamento de Química Fundamental da UFPE  
(Orientador)

---

Prof. Dr. João Valdir Comasseto  
Instituto de Química – Universidade de São Paulo

---

Prof. Dr. Celso Pinto de Melo  
Departamento de Física da UFPE

**“Adaptação de Metodologias à Síntese de Compostos  
Mesoionicos adequadamente substituídos para Aplicações em  
Óptica Não-Linear”**

por

**ANDRÉA MONTEIRO SANTANA SILVA**

Departamento de Química Fundamental  
Centro de Ciências Exatas e da Natureza  
Universidade Federal de Pernambuco  
Recife-PE-Brasil  
24 de maio de 2004



*UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA*

**ADAPTAÇÃO DE METODOLOGIAS À SÍNTESE DE  
COMPOSTOS MESOIÔNICOS ADEQUADAMENTE  
SUBSTITUÍDOS PARA APLICAÇÕES EM  
ÓPTICA NÃO-LINEAR**

**Andréa Monteiro Santana Silva\***

Dissertação apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em  
Química da UFPE como parte  
dos requisitos para a obtenção  
do título de Mestre em Química.

**Orientador: Prof. Dr. Paulo H. Menezes**

**Co-orientadores: Prof. Dr. Alfredo Mayall Simas  
Prof. Dr. Gerd Bruno da Rocha**

**\*Bolsista CAPES**

**Recife-PE, Brasil**

**Maior / 2004**

***"A criatividade baseia-se na  
incerteza: o criativo erra muitas vezes,  
mas quando acerta, revoluciona".***

Domenico De Masi.

***Dedico este trabalho aos meus pais, José  
Monteiro da Silva Neto e Marilene Maria  
de Santana Silva.***

## RESUMO

Andréa Monteiro Santana Silva: Adaptação de Metodologias à Síntese de Compostos Meso-iônicos Adequadamente Substituídos para Aplicações em Óptica Não-Linear. Dissertação de Mestrado, Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, maio de 2004.

A busca de novos compostos orgânicos com possível aplicação em óptica não-linear (ONL) tem atraído a atenção em diversas áreas do conhecimento, especialmente em ciências dos materiais. Dentro desse contexto, três sistemas distintos de compostos orgânicos foram estudados nesta dissertação: sistemas poliênicos, sistemas poliínicos e anéis meso-iônicos.

Na primeira parte do trabalho, descreve-se uma investigação semi-empírica com o objetivo de estabelecer uma equivalência em termos do valor da primeira hiperpolarizabilidade estática,  $\beta(0)$ , de compostos *push-pull* do tipo aceitador de elétrons(A)-ponte-doador de elétrons(D) formados por pontes poliênicas, pontes poliínicas ou por pontes meso-iônicas, mantendo inalterados os grupos D e A. As geometrias do estado fundamental das moléculas foram otimizadas com o método AM1, utilizando o programa Mopac93r2. O valor de  $\beta(0)$  foi calculado através do método de Hartree-Fock dependente do tempo (TDHF). Os resultados teóricos indicam que a ponte formada por anéis meso-iônicos é a melhor dentre os três sistemas analisados, podendo equivaler a até mais de sete ligações duplas conjugadas, dependendo do anel e reafirmando assim que anéis meso-iônicos são compostos promissores para aplicações em fotônica.

Na segunda etapa do trabalho, propomos uma estratégia inovadora para a síntese de compostos meso-iônicos adequadamente substituídos para aplicação em ONL, onde foi possível adaptar diversas metodologias a esta estratégia e chegar a importantes precursores na síntese.

Palavras-Chave: óptica não-linear, anéis meso-iônicos, síntese.

## ABSTRACT

Andréa Monteiro Santana Silva: Adaptation of Methodologies to the Synthesis of Mesoionic Compounds, Properly Substituted for Non-linear Optics Applications. Master's Degree Dissertation, Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, May 2004.

The search for new organic materials with applications to nonlinear optics has attracted considerable attention in many areas of knowledge, especially in materials science. In this context, three distinct classes of organic compounds have been investigated in this dissertation: polyenic systems, polyinic systems and mesoionic ring systems.

The first part of this work describes a semiempirical investigation with the purpose of establishing an equivalence, in terms of the value of the first static hyperpolarizability,  $\beta(0)$ , of push-pull compounds of the type electron-acceptor(A)-bridge-electron-donor(D), either formed by polyenic, polyinic or by mesoionic bridges, keeping unchanged both D and A groups. The ground state geometries of the molecules were optimized via AM1 using Mopac93r2 program. The value of  $\beta(0)$  was calculated by time-dependent Hartree-Fock (TDHF). Our results indicated that a bridge formed by a single mesoionic ring is the best between the three systems analyzed and can be equivalent to seven or more conjugated double bonds, depending on the ring, reaffirming that mesoionic rings constitute promising materials for photonics applications.

The second part of this work proposes a new synthetic strategy for the preparation of mesoionic compounds, properly substituted for applications in nonlinear optics. With this strategy, it was possible to adapt some methodologies to yield important synthetic precursors.

Words Keys: nonlinear optics, mesoionic rings, synthesis

## AGRADECIMENTOS

- ❖ A Deus, acima de tudo, pela vida e força dada para vencer os obstáculos encontrados.
- ❖ Aos meus pais pelo amor por mim e compreensão de minha ausência em várias ocasiões.
- ❖ Ao meu irmão André e à minha querida sobrinha Heloisa, pelas distrações.
- ❖ Aos meus avôs, avós, tios, tias, primos que sempre me ajudaram, em especial à tia Mercês, pelo “almoço de domingo”.
- ❖ Ao prof. Paulo pela amizade e apoio sempre presentes, pela confiança em meu potencial científico, estímulo e orientação segura na realização desta dissertação.
- ❖ Os meus co-orientadores, prof. Simas pelas observações, idéias e críticas e Gerd, não apenas pela enorme paciência e compreensão em ensinar a parte teórica, mas pelos conselhos dados como um grande amigo.
- ❖ Aos meus amigos Bruno e prof. Miller da UFPB, pelos conselhos e contribuições na parte de síntese orgânica.
- ❖ A todos os meus amigos DQF: Mary, Dimas, Fernanda Honorato, Ana Carolina Roma, Fernando Hallwass, Fred, Mário, Rogério, Wagner, Robson, João, Siddartha, Luiz, Glória, Joselice, Elisa, Rodrigo, enfim todos que me têm como amiga, pelos momentos de descontração e amizade.
- ❖ Aos meus amigos “Legos” (Cristiane e Geraldo), que sempre estiveram presentes, desde a graduação.
- ❖ A todos os meus amigos do DF, ficaria difícil dizer todos os nomes, em especial Alexandro (eterno "ACT"), prof. Celso, Edson, Clécio e Virgínia pela grande amizade.
- ❖ Às Prof<sup>as</sup> Carmita e Simone pelos incentivos.
- ❖ Aos meus amigos da Central Analítica: Juliana, Eliete, Severino, Lúcio, Vera, Érida e especialmente a Ricardo, pelo grande apoio.
- ❖ À Beate pela ajuda nas reações com gás sulfídrico.
- ❖ Aos colegas do Laboratório teórico: Gustavo, Roberto, Kleber e em especial Ricardo Freire, por ajudar nos detalhes computacionais.

- ❖ A todos os professores do DQF, em especial aos profs. Lothar (pelas dicas), Ivani (pelos espectros de RMN) e Arnóbio (pelos incentivos).
- ❖ Aos funcionários do DQF por terem participado de forma direta ou indireta da minha formação, em particular ao Sr. Welington.
- ❖ Ao coordenador da pós-graduação, Ricardo Longo, por ser a pessoa que é.
- ❖ A Maurílio e a Patrícia, pelos esclarecimentos burocráticos.
- ❖ Às pessoas com as quais convivi no grupo de pesquisa do Laboratório de Orgânica Aplicada (LOA): Márcio, Lourinaldo, Fernando, Rosanne, Ruth, Juliana e Wagner “Azeitão”.
- ❖ A todas as pessoas que me ensinaram não só um pouco de ciência, mas também a importância de valores como: amizade, respeito, perseverança, dedicação, etc, que são ferramentas fundamentais para um ser humano viver bem.
- ❖ Aos laboratórios BSTR, LMS, LESO e LOM pelos empréstimos.
- ❖ A CAPES pela bolsa de mestrado concedida.
- ❖ Ao CNPq, Instituto do Milênio de Materiais Complexos, PRONEX pelo apoio financeiro.
- ❖ Ao Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho em São Paulo – Unicamp/FINEP-MCT, pela disponibilidade de máquinas para o trabalho teórico.

# SUMÁRIO

Lista de Figuras
Lista de Tabelas
Lista de Abreviatura
Notação

<b>Capítulo I: Introdução</b>	1
Referências	8
<b>Capítulo II: Conceitos Básicos</b>	9
II.1: Óptica Não-Linear	9
II.2: Métodos de Química Quântica	12
Referências	14
<b>Capítulo III: Sistemas Orgânicos estudados</b>	16
III.1: Sistemas Poliênicos	19
III.2: Sistemas Poliínicos	19
III.3: Sistemas com Anéis Mesoioônicos	20
III.3.1: Compostos Mesoioônicos	20
III.3.2: Classificação dos Compostos Mesoioônicos	23
III.3.3: Nomenclatura	25
III.3.4: Síntese de Compostos Mesoioônicos	25
III.3.4.1: Cicledesidratação	26
III.3.4.2: Ciclização de compostos Hidrazínicos N,N-substituídos	26
III.3.4.3: Interconversão de Sistemas Mesoioônicos	27
III.3.4.4: Reações de Cicloadição	27
III.3.4.5: Obtenção a partir de Cátions de Heterocíclicos (ácidos Conjugados)	28

III.3.4.6: Ciclização usando Intermediários Reativos	28
Referências	30
<b>Capítulo IV: Parte Teórica: Resultados e Discussões</b>	<b>33</b>
IV.1: Metodologia Computacional	33
IV.2: Análise da Ponte Poliênica	34
IV.3: Análise da Ponte Poliênica <i>versus</i> Poliínica	39
IV.4: Análise da Ponte Poliênica <i>versus</i> Mesoioênica	47
Referências	51
<b>Capítulo V: Síntese do Mesoioênico</b>	<b>52</b>
V.1: Estratégia Sintética	53
V.2: Síntese do Grupo Aceitador de Elétrons (Fragmento A)	53
V.3: Síntese do Grupo Doador de Elétrons (Fragmento B)	57
Referências	68
<b>Capítulo VI: Conclusões e Perspectivas</b>	<b>70</b>
<b>Apêndice A: Parte Experimental</b>	<b>73</b>
A.1: Procedimentos Gerais	73
A. 2: Análise Cromatográfica	73
A. 3: Análise Espectroscópica e Espectrométrica	74
A. 4: Reações	74
<b>Apêndice B: Espectros</b>	<b>86</b>
<b>Curriculum Vitae</b>	<b>102</b>

# LISTA DE FIGURAS

## Capítulo I

**Fig. I.1:**Exemplos típicos de sistemas orgânicos estudados para aplicação como transistores e diodos emissores de luz: tris (8-hidroxiquinolinato) alumínio ou Alq<sub>3</sub> (acima e esquerda), N,N'-di(naftaleno-1-il)-N,N'-difeníl-benzidina ou NPB (acima e direita), fitaliocianina (esquerda), pentaceno (centro abaixo) e fulereno (direita).

**Fig. I.2:**Possíveis aplicações eletrônica e fotônica de matérias orgânicos 2

**Fig. I.3:**Gráfico em escala logarítmica mostrando a dependência de  $|\beta(0)|$  com o comprimento de onda de ressonância,  $\beta \propto \lambda_{\max}$ , para moléculas baseadas em anéis mesoiônicos e pontes poliênicas. 5

**Fig. I.4:**Estrutura otimizada do composto mesoiônico projetado empiricamente. 6

## Capítulo II

**Fig. II.1** Representação da incidência de uma luz com frequência  $\omega$  sobre um material com possíveis efeitos ópticos lineares e não-lineares. 10

## Capítulo III

**Fig. III.1:**Representação esquemática das ligações simples e duplas de uma molécula poliênica conjugada: (a) estado fundamental e (b) primeiro estado opticamente excitado. Note-se que em (b) as duas formas que configuram transferência de cargas são análogas. Figura adaptada da referência [6]. 17

**Fig. III.2:**Estrutura básica de uma molécula que apresenta não-linearidade óptica. A ponte deve ser um sistema de elétrons  $\pi$ (uma cadeia conjugada, por exemplo) a fim de possibilitar a transferência de cargas entre os grupos doadores e aceitadores de elétrons. 17

**Fig. III.3:** Estrutura de uma molécula com ponte poliênica, onde n é o número de ligações duplas na ponte. 18

**Fig. III.4:** Estruturas dos grupos aceitadores e doadores de elétrons trabalhados por Marder. 19

**Fig. III.5:** Estruturas poliínicas estudadas. 19

**Fig. III.6:** Efeito de ressonância quinóide num sistema poliínico. 20

**Fig. III.7:** Possível estrutura ressonante para os compostos derivados da Sidnona. 22

<b>Fig. III.8:</b> Estrutura genérica dos anéis mesoiônicos, mostrando a separação intrínseca de cargas (sinais + e -) e a deslocalização dos elétrons $\pi$ (linhas tracejadas). a, b, c, d, e e f são, em geral, átomos de C, N, O S, e Se.	23
<b>Fig. III.9:</b> Mesoiônico tipo A e tipo B. a, b, c, d, e ou f podem ser átomos de C, N, O, S ou Se. 1, 2 representam o número de elétrons $\pi$ ou p que cada átomo contribui, num total de 8 deslocalizados nas duas regiões do sistema.	23
<b>Fig. III.10:</b> Mesoiônicos do tipo A: (a) mesoiônico 3,5-difenil-1,4-ditiólio-2-tiolato (b) mesoiônico 2- <i>p</i> -nitofenil-4-N.N'-dimetilfenilamina-1,3-dioxólio-2-olato.	25
<b>Fig. III.11:</b> Estrutura do sistema com anel mesoiônico, onde a, b e c, podem ser O, S. e os grupos aceitadores e doadores de elétrons são os mesmos trabalhados por Marder.	29
 <b>Capítulo IV</b> 	
<b>Fig.IV.1:</b> Moléculas orgânicas do tipo A-Ponte-D, adaptadas de [2]. A estrutura representada como 1[n], tem um padrão particular para o par dos substituintes doadores e aceitadores de elétrons e n para o número de ligações duplas conjugadas na ponte.	34
<b>Fig.IV.2:</b> Valores da primeira Hiperpolarizabilidade estática, $\beta(0)$ , calculados pelo método AM1/TDHF, como função do número de ligações duplas (n) em um sistema conjugado com ponte diênica.	35
<b>Fig. IV.3:</b> Comprimentos das ligações simples, duplas e triplas.	42
<b>Fig.IV.4:</b> Comprimento da ponte com duplas ligações conjugadas e triplas ligações conjugadas, depois de otimizadas pelo método AM1.	43
<b>Fig. IV.5:</b> Estrutura 1[n]: grupo doador: dimetilfenilamina e o aceitador: ácido N, N'-dietilbarbitúrico. (a) 1[3]: estrutura com três ligações duplas na ponte (b) 1T[3]: estrutura com três ligações triplas na ponte e (c) espectro teórico de absorção na região do uv-visível, obtido pelo método INDO/S-CI implementado no programa ZINDO.	44
<b>Fig. IV.6:</b> Estrutura 2[n]: grupo doador: julolidinila e o aceitador: ácido N, N'-dietilbarbitúrico. a) 1[3]: estrutura com três ligações duplas na ponte (b) 1T[3]: estrutura com três ligações triplas na ponte e (c) espectro teórico de absorção na região do uv-visível, obtido pelo método INDO/S-CI implementado no programa ZINDO.	44
<b>Fig. IV.7:</b> Estrutura 3[n]: grupo doador: dimetilfenilamina e o aceitador: 3-fenil-5isoxazolone. a) 1[3]: estrutura com três ligações duplas na ponte (b) 1T[3]: estrutura com três ligações triplas na ponte e (c) espectro teórico de absorção na região do uv-visível, obtido pelo método INDO/S-CI	45

implementado no programa ZINDO.

**Fig. IV.8:** Estrutura 4[n]: grupo doador: julolidinila e o aceitador: 3-fenil-5-isoxazolone. (a) 1[3]: estrutura com três ligações duplas na ponte (b) 1T[3]: estrutura com três ligações triplas na ponte e (c) espectro teórico de absorção na região do uv-visível, obtido pelo método INDO/S-CI implementado no programa ZINDO. 45

**Fig. IV.9:** Estrutura 5[n]: grupo doador: N,N'-diimetilaminofenil e o aceitador: p-nitrofenil. a) 1[3]: estrutura com três ligações duplas na ponte (b) 1T[3]: estrutura com três ligações triplas na ponte e (c) espectro teórico de absorção na região do uv-visível, obtido pelo método INDO/S-CI implementado no programa ZINDO. 46

**Fig. IV.10:** Estrutura 6[n]: grupo doador: N,N'-dimetilaminofenil e o aceitador: benzaldeído. a) 1[3]: estrutura com três ligações duplas na ponte (b) 1T[3]: estrutura com três ligações triplas na ponte e (c) espectro teórico de absorção na região do uv-visível, obtido pelo método INDO/S-CI implementado no programa ZINDO. 46

**Fig. IV.11:** Estrutura de anéis mesoiônicos considerados, onde A e D são os grupos aceitador e doador de elétrons, respectivamente. 47

## Capítulo V

**Fig.V.1:** Mesoiônico idealizado para a síntese com os grupos doadores e aceitadores de elétrons mais simples. 52

## Apêndice B

Espectro 01: Espectro de RMN<sup>1</sup>H do ácido *p*-nitrobenzóico (**2a**) 87

Espectro 02: Espectro de RMN<sup>13</sup>C do ácido *p*-nitrobenzóico (**2a**) 88

Espectro 03: Espectro de RMN<sup>1</sup>H do N-fenil-*p*-nitrobenzamida (**4**) 89

Espectro 04: Espectro de RMN<sup>1</sup>H do Cloral (**8a**) 90

Espectro 05: Espectro de RMN<sup>13</sup>C do cloral (**8a**) 91

Espectro 06: Espectro de RMN<sup>1</sup>H do cloral (**8b**) 92

Espectro 07: Espectro de RMN<sup>13</sup>C do cloral (**8b**) 93

Espectro 08: Espectro de RMN<sup>1</sup>H do ácido  $\alpha$ -hidroxicarboxílico (**9b**) 94

Espectro 09: Espectro de RMN<sup>13</sup>C do ácido  $\alpha$ -hidroxicarboxílico (**9b**) 95

Espectro 10: Espectro de RMN <sup>1</sup> H do ácido $\alpha$ -hidroxicarboxílico ( <b>9c</b> )	96
Espectro 11: Espectro de RMN <sup>13</sup> C do ácido $\alpha$ -hidroxicarboxílico ( <b>9c</b> )	97
Espectro12: Espectro de RMN <sup>1</sup> H do sal cloreto de benziltriethylamônio ( <b>BTAC</b> )	98
Espectro 13: Espectro de RMN <sup>1</sup> H do éster ( <b>12</b> )	99
Espectro 14: Espectro de RMN <sup>1</sup> H do cloral ( <b>16</b> )	10
Espectro 15: Espectro de RMN <sup>13</sup> C do cloral ( <b>16</b> )	101

## LISTA DE TABELAS

### Capítulo IV

<b>Tabela IV. 1:</b> Valores calculados de $\alpha$ , $\beta$ , e $\gamma$ em função do número de ligações duplas conjugadas, para estrutura 1[n].	36
<b>Tabela IV.2:</b> Valores calculados de $\alpha$ , $\beta$ , e $\gamma$ em função do número de ligações duplas conjugadas, para estrutura 2[n].	37
<b>Tabela IV. 3:</b> Valores calculados de $\alpha$ , $\beta$ , e $\gamma$ em função do número de ligações duplas conjugadas, para estrutura 3[n].	37
<b>Tabela IV.4:</b> Valores calculados de $\alpha$ , $\beta$ , e $\gamma$ em função do número de ligações duplas conjugadas, para estrutura 4[n].	38
<b>Tabela IV.5:</b> Valores calculados de $\alpha$ , $\beta$ , e $\gamma$ em função do número de ligações duplas conjugadas, para estrutura 5[n].	38
<b>Tabela IV.6:</b> Valores calculados de $\alpha$ , $\beta$ , e $\gamma$ em função do número de ligações duplas conjugadas, para estrutura 6[n].	39
<b>Tabela IV.7:</b> Valores calculados de $\alpha$ , $\beta$ , e $\gamma$ em função do número de ligações triplas conjugadas, n. Comprimento de absorção máxima obtido teoricamente ( $\lambda_{\max}$ (t)), para estrutura 1[n] (que possui como grupo doador de elétrons a dimetilfenilamina e como aceitador de elétrons o ácido N, N'-dietilbarbitúrico).	40
<b>Tabela IV.8:</b> Valores calculados de $\alpha$ , $\beta$ , e $\gamma$ em função do número de ligações triplas conjugadas, n. Comprimento de absorção máxima obtido teoricamente ( $\lambda_{\max}$ (t)), para estrutura 2[n] (que possui como grupo doador de elétrons a julolidinila e como aceitador de elétrons ácido N, N'-dietilbarbitúrico).	40
<b>Tabela IV.9:</b> Valores calculados de $\alpha$ , $\beta$ , e $\gamma$ em função do número de ligações triplas conjugadas, n. Comprimento de absorção máxima obtido teoricamente ( $\lambda_{\max}$ (t)), para estrutura 3[n] (que possui como grupo doador de elétrons dimetilfenilamina e como aceitador de elétrons 3-fenil-5isoxazolone).	41
<b>Tabela IV.10:</b> Valores calculados de $\alpha$ , $\beta$ , e $\gamma$ em função do número de ligações triplas conjugadas, n. Comprimento de absorção máxima obtido teoricamente ( $\lambda_{\max}$ (t)), para estrutura 4[n] (que possui como grupo doador de elétrons grupo doador a julolidinila e como aceitador de elétrons 3-fenil-5-isoxazolone).	41
<b>Tabela IV.11:</b> Valores calculados de $\alpha$ , $\beta$ , e $\gamma$ em função do número de ligações triplas conjugadas, n. Comprimento de absorção máxima obtido teoricamente ( $\lambda_{\max}$ (t)), para estrutura 5[n] (que possui como grupo doador de elétrons grupo doador a N,N'-diimetilaminofenil e como aceitador de elétrons	41

o p-nitrofenil.

**Tabela IV.12:** Valores calculados de  $\alpha$ ,  $\beta$ , e  $\gamma$  em função do número de ligações triplas conjugadas,  $n$ . Comprimento de absorção máxima obtido teoricamente ( $\lambda_{\max}(t)$ ), para estrutura 6[n] (que possui como grupo doador de elétrons grupo doador a N,N'-diimetilaminofenil e como aceitador de elétrons o benzaldeído). 41

**Tabela IV.13:** O valor de  $\beta(0)$  em  $10^{-30}$  esu para os compostos A-ponte-D, com ponte diênicas ( $n=10$ ) e pontes com anéis mesoiônicos. 48

### Apêndice A

**Tabela A.1:** Condições utilizadas na tentativa de Preparação do Ácido 2-hidróxido-2-(p-N,N'-dimetilfenil)etanóico (**8a**) de acordo com o método 1, Esquema 13. 79

## LISTA DE ABREVIATURAS

**A** - Grupo aceitador de elétrons

**AM1**- Austin Model 1 (Modelo de Austin 1)

**Ac** - Acila

**BTAC** – cloreto de benziltriethylamina

**ccd** - Cromatografia em camada delgada

**CI** - Configuration Interaction (Interação de Configuração)

**Cu(acac)<sub>2</sub>** – Acetil acetato de cobre

**d** - dubleto

**D** - Grupo doador de elétrons

**DCC** - 1,3-dicicloexil-carboxidiimida

**DIPC** – Cloreto de 2-dimetilaminoisopropila

**DMF** - N,N'-dimetilformamida

**DMSO** – Dimetilsulfóxido

**DMA** - Dimetil acetamida

**DIBAL/H** – Hidreto de isobutilalumínio

**DBU** – 1,8-diazabicyclo [5.4.0] undec – 7-ene

**EDTA** – Ácido etilenodiaminotetracético

**Et** - Etila

**Hz** - Hertz

**HOMO** - Highest Occupied Molecular Orbital (Orbital Molecular Ocupado mais Alto)

**IV** – Radiação na região do Infravermelho

**J** - Constante de acoplamento

**L** - Comprimento da ponte conjugada

**LUMO** - Lowest Unoccupied Molecular Orbital (Orbital Molecular Desocupado mais Baixo)

**m** – multipleteo

**m/z (int.rel.)** - Relação massa carga (intensidade relativa)

**Me** - Metila

**n** – Número de ligações duplas ou triplas na ponte conjugada

**ONL** - Óptica Não-Linear

**OXONE** – Peroximonosulfato de potássio

**p.f** - Ponto de fusão

**Ph** - Fenila

**ppm** - Parte por milhão

**RMN <sup>13</sup>C** - Ressonância magnética nuclear de carbono treze

**RMN <sup>1</sup>H** - Ressonância magnética nuclear de hidrogênio

**s** - singleto

**SCF** - Self-Consistent Field (campo Auto-consistente)

**t** - tripleto

**THF** - Tetraidrofurano

**TMS** – Tetrametilsilano

**TMSCI** - Cloreto de tetrametil silano

**TsCl** – Cloreto de tosila

**TDHF** - Time Dependent Hartree-Fock (Hartree-Fock Dependente do tempo)

**uv** - ultravioleta

$\lambda_{\max(t)}$  - Comprimento de onda de absorção máxima obtido teoricamente

$\lambda_{\max(Exp)}$  - Comprimento de onda de absorção máxima obtido experimentalmente

## NOTAÇÃO

Variáveis

$\bar{\mu}_0$  - momento de dipolo permanente

$\bar{\mu}$  - momento de dipolo resultante

$\vec{F}$  - campo elétrico

$\alpha$  - polarizabilidade

$\beta$  - primeira hiperpolarizabilidade

$\gamma$  - segunda hiperpolarizabilidade

$\chi^{(1)}$  - suscetibilidade linear

$\chi^{(2)}$  - suscetibilidade quadrática

$\chi^{(3)}$  - suscetibilidade cúbica

$\vec{P}$  - Polarização

$\beta_{CT}$  - primeira hiperpolarizabilidade associada à transferência de carga

$e$  – carga do elétron

$\hbar\omega_{eg}$  - diferença de energia entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado.

$f_{eg}$  - força do oscilador de transição

$\Delta\mu_{eg}$  - diferença entre os momentos de dipolo do estado fundamental e do primeiro estado excitado.

$\Delta r$  - diferença do comprimento da ligação química

$|\beta(0)|$  - módulo da primeira hiperpolarizabilidade num campo estático

$\delta$  - Deslocamento químico

# CAPÍTULO I

## INTRODUÇÃO

Ao longo das últimas décadas diversas pesquisas vêm sendo realizadas pela comunidade científica com a finalidade de obter materiais, em especial compostos orgânicos, com perspectiva de aplicação tecnológica.

Parte da pesquisa em torno desses materiais dedica-se a melhorar as propriedades semicondutoras, condutoras e ópticas de uma grande variedade de sistemas orgânicos (oligômeros, polímeros, incluindo os ferroelétricos, sistemas conjugados e não-conjugados) e híbridos (compósitos orgânicos e inorgânicos) através de novas metodologias sintéticas e da fabricação de dispositivos (Fig. I.1)[1-2].

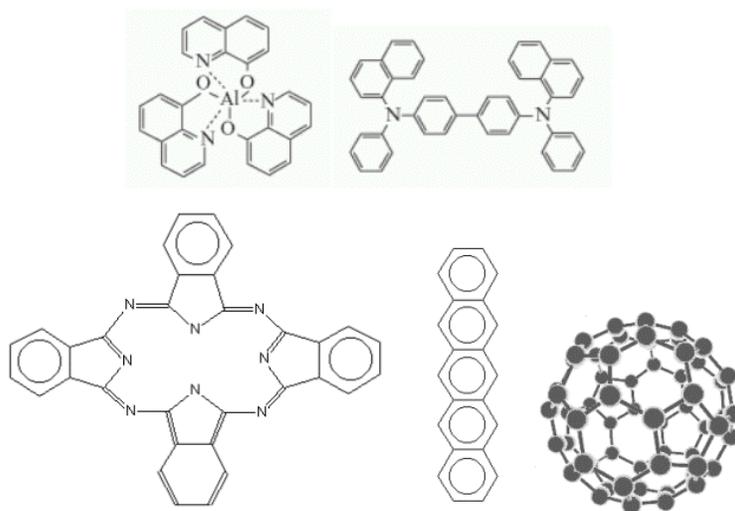


Fig. I.1: Exemplos típicos de sistemas orgânicos estudados para aplicação como transistores e diodos emissores de luz: tris (8-hidroxiquinolinato) alumínio ou Alq<sub>3</sub> (acima e esquerda), N,N'-di(naftaleno-1-il)-N,N'-difetil-benzidina ou NPB (acima e direita), ftalocianina (esquerda), pentaceno(centro abaixo) e fulereno (direita).

A principal vantagem dos compostos orgânicos sobre os inorgânicos é a flexibilidade estrutural no *design* do material, de acordo com a propriedade desejada, o que permite uma grande variedade de modificações químicas [3-5]. Com base nisso, o grande

interesse reside na busca de sistemas orgânicos com boas propriedades mecânicas, elétricas e com comportamento óptico previsível e controlável.

É bem conhecido que as pesquisas concentradas na área de fotônica só começaram a florescer a partir do advento do laser em 1960, o que resultou no desenvolvimento de estudos relacionados às propriedades ópticas não-lineares da matéria (ONL). O que se deseja com a fotônica é usar fótons para adquirir, armazenar, transmitir e processar informações, constituindo assim uma área que sugere inúmeras aplicações tecnológicas (Fig. I.2) [6].

Entretanto, os possíveis materiais a serem utilizados nestes processos ainda apresentam diversos desafios científicos, o que demonstra a necessidade de trabalhos que envolvam o desenvolvimento de novos materiais que possuam certas vantagens como a facilidade do processamento, a flexibilidade de síntese e baixo custo, características importantes para garantir o uso comercial futuro do dispositivo que virá a ser fabricado.

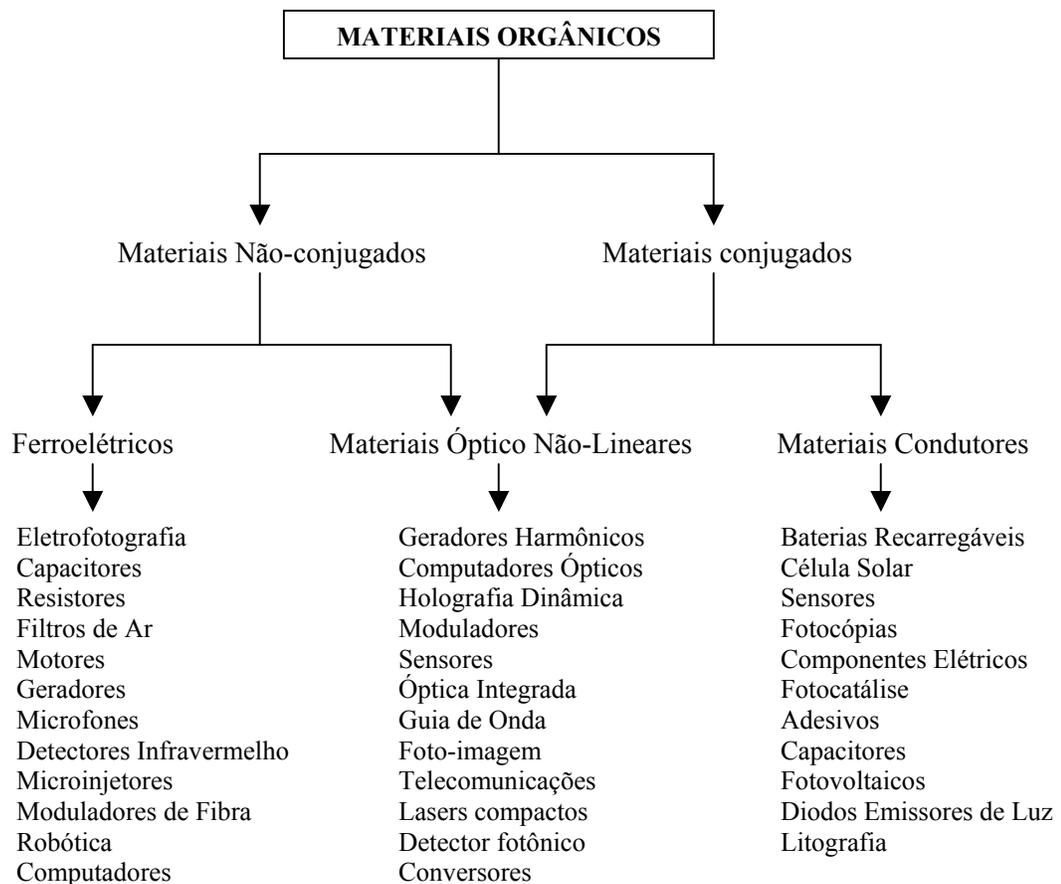


Fig. I.2: Possíveis aplicações em eletrônica e fotônica de matérias orgânicos [6].

Em virtude da procura por materiais orgânicos que apresentem propriedades ópticas não-lineares elevadas, várias simulações numéricas dessas propriedades são cada vez mais usadas como meio de encurtar o tempo para o entendimento e além disso projetar possíveis estruturas com perspectiva de síntese e aplicação.

Vale salientar que os efeitos ópticos não-lineares, em particular os de segunda ordem, apresentam, por exemplo, uma propriedade de geração do segundo harmônio (poder de duplicar a frequência de luz trabalhada) e que permitem as suposições de obtenção de dispositivos eletro-ópticos.

Uma molécula para apresentar uma elevada atividade óptica não-linear de segunda ordem precisa apresentar algumas características fundamentais. A primeira e mais restritiva é de não possuir centro de inversão. As demais são:

- a) Possuir um alto momento de dipolo de transição;
- b) Apresentar uma grande diferença entre os momentos de dipolo dos estados fundamental e excitado;
- c) Uma pequena diferença de energia entre o estado fundamental e excitado;
- d) Transparência na região de emissão do segundo harmônico;
- e) Alta estabilidade térmica e fotônica.

Assim, se for possível projetar compostos com estas características pode-se obter fortes candidatos para bons dispositivos em fotônica [7-8].

A maioria dos compostos orgânicos utilizados para ONL apresenta uma estrutura comum formada por grupos doadores e aceptores de elétrons separados entre si por pontes com conjugação de elétrons  $\pi$  (ex: anéis aromáticos e políenos).

A substituição apropriada dos grupos doadores (D) e aceptores (A) de elétrons nas extremidades das cadeias poliênicas tem sido uma das formas preferidas na pesquisa e desenvolvimento de materiais com elevadas respostas ópticas não-lineares [7, 9-10].

Até o início dos anos 90, a principal estratégia foi utilizar moléculas derivadas de anéis benzênicos (D-Ph-A) e estilbenos (D-Ph-CH=CH-Ph-A) com grupos D e A contendo, em geral, grupos amino e nitro, respectivamente [11].

No início da década de 90 [12], foi demonstrado que existe uma combinação ótima entre os grupos D e A para moléculas com pontes poliênicas. A análise do comprimento alternativo de ligações, um parâmetro geométrico associado a deslocalização de cargas,

permitiu um melhor entendimento da relação entre as propriedades estruturais e a resposta óptica não linear daqueles compostos. Como resultado, foram propostas e sintetizadas algumas moléculas que estão hoje entre aquelas que apresentam os melhores resultados [13].

Posteriormente, numa investigação das propriedades ópticas não-lineares de alguns compostos orgânicos, Moura e colaboradores [14] calcularam os módulos das hiperpolarizabilidades estáticas,  $|\beta(0)|$ , de uma série de compostos estudados por Marder [13], a partir do método semi-empírico AM1 e da metodologia de Hartree-Fock dependente do tempo (TDHF). Esta quantidade é um indicativo eficaz para a molécula ser ou não ser promissora para aplicação em ONL. No trabalho em questão foi encontrada uma relação quadrática entre os valores medidos experimentalmente e os obtidos teoricamente, o que possibilita, dessa maneira, ordenar compostos em termos dos seus valores calculados de  $|\beta(0)|$ .

Entretanto, de uma maneira geral, um aumento em  $|\beta(0)|$  é acompanhado de um deslocamento para o vermelho no espectro de absorção linear, tornando o material não transparente para aplicação em ONL [15]. Esse problema leva a uma busca constante por compostos alternativos, devido à dificuldade em encontrar um material orgânico que apresente a combinação necessária de não-linearidade óptica e transparência óptica, para permitir seu uso em algum dispositivo prático.

Tendo o conhecimento da capacidade doadora ou aceitadora de elétrons dos grupos sintetizados por Marder e sabendo da necessidade de obtenção de sistemas alternativos, dois tipos de pontes foram investigados nessa dissertação, mantendo fixos os mesmos grupos D e A.

Os primeiros sistemas estudados foram as pontes poliínicas, uma vez que triplas ligações conjugadas também são alvo de investigações de materiais com propriedades ONL e, também, pelo fato de as mesmas apresentarem o efeito quinonóide para transferência de carga. Para esse sistema procurou-se fazer comparações, utilizando o sistema poliênico como padrão [13] e com o objetivo de responder às seguintes perguntas: a) se uma dada ponte poliênica for substituída por uma ponte poliínica com os mesmos grupos aceptadores e doadores de elétrons uma melhor resposta no valor  $|\beta(0)|$  seria obtida? b) para um mesmo

número de duplas *versus* triplas na ponte como seria a mudança no valor da absorção máxima?

O segundo sistema estudado foram moléculas que utilizam anéis mesoiônicos como pontes. Estas moléculas apresentam uma estrutura incomum, eletricamente neutra, mas com cargas de sinais opostos distribuídas em duas regiões distintas, característica que os leva a possuírem elevados valores de momentos de dipolo em seu estado fundamental e baixos valores no estado excitado, resultando em elevados valores de  $|\beta(0)|$ . Adicionalmente, estes compostos não apresentam o problema da transparência ONL na região do vermelho, tão pronunciada nos compostos poliênicos (Fig.I.3) [16].

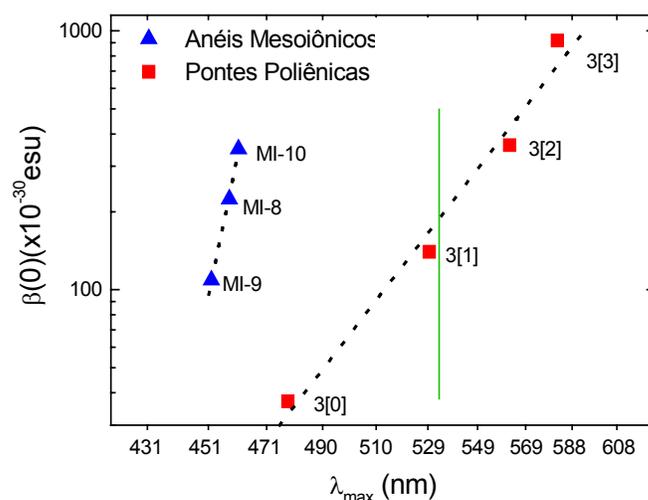


Fig.I. 3: Gráfico em escala logarítmica mostrando a dependência de  $|\beta(0)|$  com o comprimento de onda de ressonância,  $\beta \propto \lambda_{\max}$ , para moléculas baseadas em anéis mesoiônicos e pontes poliênicas. Adaptação de [16].

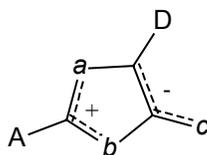
Devidos a estes fatores, os anéis mesoiônicos atendem a vários requisitos para serem considerados fortes candidatos à aplicação em dispositivos para ONL.

Como já é conhecida a potencialidade de pontes com anéis mesoiônicos, investigou-se esse sistema tentando responder a seguinte pergunta: para um dado par de substituintes A e D, que tamanho a ponte poliênica deve possuir para ser equivalente em termos de  $|\beta(0)|$  com um composto com ponte mesoiônica?

Depois de responder a essas perguntas com base em resultados de cálculos, e sabendo que, apesar dos compostos mesoiônicos serem conhecidos há mais de 100 anos,

ainda hoje, não encontram-se descritos sistemas sintetizados que possuam bons grupos A e D conectados ao anel em posições otimizadas [17-18] (Fig. I. 4).

A presença de grupos D e A conectados ao anel mesoiônico em locais corretos produz um aumento substancial no valor de  $|\beta(0)|$ . Essas posições são mostradas na Fig. I.4: o lado direito (parte negativa) de anéis mesoiônicos para um grupo doador de elétrons D e o lado esquerdo (parte positiva) do anel mesoiônico para o grupo aceitador de elétrons, A. De fato, a parte direita do anel mesoiônico é uma região rica em elétrons e é associada ao HOMO e a presença de um grupo substituinte doador de elétrons aumenta o  $\beta(0)$ . Igualmente, a parte esquerda do anel tem um caráter deficiente em elétrons e é associada ao LUMO. Assim,  $\beta(0)$  pode ser intensificado pela presença de um grupo aceitador de elétrons nessa posição.



$a, b, c = O, S, NH$

A = grupo aceitador de elétrons  
D = grupo doador de elétrons

Fig. I.4: Estrutura otimizada do composto mesoiônico projetado empiricamente.

Por tudo que foi exposto, o objetivo dessa dissertação foi propor uma estratégia inovadora para a síntese de compostos mesoiônicos adequadamente substituídos para aplicação em ONL. A partir da adaptação e aplicação de diversas metodologias sintéticas a esta estratégia obteve-se, como resultado, alguns precursores avançados na síntese.

Num trabalho integrado em que a teoria fundamentou o experimento, essa dissertação está organizada da seguinte maneira:

O capítulo II tem como finalidade apresentar um conjunto de informações sobre ONL e os métodos de cálculos usados para compreensão dos resultados que serão apresentados no capítulo IV.

No capítulo III são descritos os compostos orgânicos investigados e discutida sua importância para ONL.

Os resultados teóricos obtidos são o tema de estudo do quarto capítulo, que é dedicado à interpretação e discussão dos mesmos, que precederam o trabalho experimental.

O capítulo V apresenta as estratégias de síntese para a obtenção do composto mesoiônico, onde se discute os resultados e as dificuldades encontradas na síntese total.

No capítulo VI abordam-se as conclusões e discutem-se as perspectivas de continuação do trabalho.

E finalmente, nos apêndices A e B, expõem-se os procedimentos experimentais e os espectros obtidos, respectivamente.

**REFERÊNCIAS**

- [1] Tang, C.W., Vanslyke, S.A. *Appl. Phys. Lett.* 51 (1987) 913.
- [2] Burroughes, J. H., Bradley, D. D. C., Brown, A.R., Marks, R. N., Mackay, K. Friend, R. H., Burn, P. L., Holmes, A.B. *Nature* 347 (1990) 539.
- [3] Petty, M.C., Bryce, M. R., Bloor, D. "Introduction to Molecular Electronics" Oxford University Press, New York (1995).
- [4] Shaw, J. M., Seidler, P. F. *IBM J. Res. Rev.* 45 (2001) 3.
- [5] Tenório, A. C. Tese de Doutorado, Departamento de Física/Universidade Federal de Pernambuco, Recife (2002).
- [6] Nalwa, H. S. Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers. Conductive Polymers: Transport, Photophysics and Applications, 4 (1997).
- [7] Bosshard, C., Sutter, K., Prêtre, P., Hulliger, J., Florsheimer, M., Kaatz, P., Gunter, P. *Organic NLO Materials*, Gordon and Breach Basel (1995).
- [8] Kanis, D. R., Ratner, M. A., Marks, T. J. *Chem. Rev.* 94 (1994) 195.
- [9] Prasad, P. N., Williams, D. J. "Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers" Wiley-Interscience, New York (1991).
- [10] Chemla, D.S., Zyss, J. "Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals" volume 1, Academic Press, New York (1987).
- [11] Teng, C. C., Garito, A. F., *Phys. Rev. B* 28 (1983) 6766.
- [12] Marder, S. R., Beratan, D. N., Cheng, L. *Science* 252 (1991) 103.
- [13] Marder, S. R., Cheng, L., Tiemann, B. G., Friedli, A. C., Blanchard-Desce, M., Perry, J. W., Skindhoj, J. *Science* 263 (1994) 511.
- [14] Moura, G. L. C., Simas, A. M, Miller, *Chem. Phys. Lett.* 257 (1996) 639.
- [15] Abe, J., Shirai, Y., Nemoto, N., Miyata, F., Nagase, Y. *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 576.
- [16] Bezerra Jr, A. G., Tese de Doutorado, Departamento de Física/Universidade Federal de Pernambuco, Recife (1999).
- [17] Moura, G. L. C., Dissertação de Mestrado, Departamento de Química Fundamental/ Universidade Federal de Pernambuco, Recife (1996).
- [18] Oliveira, M. B., Miller, J., Pereira, A. B., Galembeck, S. E., Moura, G. L. C., Simas, A. M. *Phosphorous Sulfur Silicon Relat. Elem.* 108 (1996) 75.

## CAPÍTULO II

### CONCEITOS BÁSICOS

Como comentamos no capítulo anterior, podemos obter uma boa estimativa das propriedades ópticas não-lineares de um sistema molecular a partir do cálculo mecânico-quântico da primeira ( $\beta$ ) e segunda ( $\gamma$ ) hiperpolarizabilidades moleculares. Dessa forma, os vários efeitos encontrados em óptica não linear podem ser previstos a partir de cálculos de química quântica [1-3]. Assim, nesse capítulo, definem-se essas propriedades e discute-se brevemente o método de cálculo utilizado implementado no programa MOPAC 93r2 [4].

#### II.1 - ÓPTICA NÃO-LINEAR

A óptica é a parte da física que investiga os efeitos advindos da interação da luz com a matéria podendo estes efeitos serem classificados como lineares ou não-lineares.

Os efeitos ópticos lineares são aqueles geralmente observados no cotidiano, ou seja, reflexão, refração, difração, absorção, etc. Todavia, esses efeitos não alteram a frequência da luz incidente, Fig. II.1 [5].

Embora fossem conhecidos há bastante tempo, a observação dos efeitos ópticos não-lineares exigia luzes de alta intensidade, o que passou a ser mais fácil de observar em 1961, quando cientistas da Universidade de Michigan focalizaram em um cristal de Quartzo um laser de Rubi. A luz transmitida apresentava duas frequências: uma idêntica à luz incidente e outra exatamente igual ao dobro desta. Eles denominaram tal efeito de geração de segundo harmônico (GSH) marcando assim o começo de uma ampla atividade no uso do laser para obter efeitos ópticos não-lineares [6].

Quando o campo eletromagnético da luz interage muito fortemente com um material a ponto de modificar as propriedades deste, dizemos tratar-se de um fenômeno óptico não-linear. Os fenômenos ópticos não-lineares alteram as propriedades da luz, modificando a sua fase, frequência, polarização ou caminho, Fig. II.1.

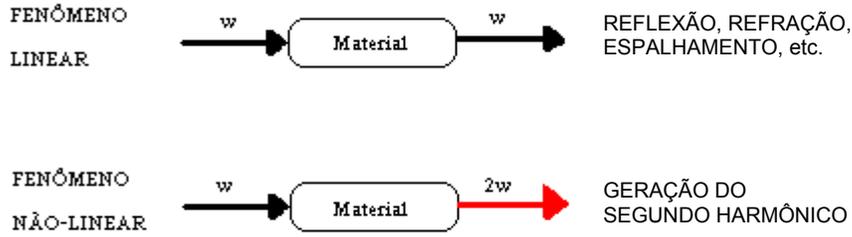


Fig. II.1: Representação da incidência de uma luz com frequência  $\omega$  sobre um material com possíveis efeitos ópticos lineares e não-lineares.

Basicamente, todos os materiais, sejam gases, líquidos ou sólidos, podem exibir propriedades ópticas não-lineares [7].

A resposta de uma molécula a um campo externo  $\vec{F}$ , fraco e uniforme, pode ser analisada em termos do momento de dipolo  $\vec{\mu}$  da mesma, quando na presença deste campo, Eq. II.1.

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \alpha\vec{F} \quad \text{Eq. II.1}$$

onde  $\vec{\mu}_0$  é o momento de dipolo permanente na molécula e  $\alpha\vec{F}$  a polarização linear induzida na molécula pela presença do campo. Mas, à medida que aumenta a intensidade da luz incidente, a aproximação linear deixa de ser válida. Dessa forma, deve-se agora considerar uma expressão não linear, definindo-se um momento de dipolo induzido,  $\vec{\mu}_i$  como na Eq. II.2, já que a polarização microscópica depende das diversas potências do campo elétrico incidente.

$$\vec{\mu}_i = \vec{\mu}_{i0} + \alpha_{ij}\vec{F}_j + \frac{1}{2!}\beta_{ijk}\vec{F}_j\vec{F}_k + \frac{1}{3!}\gamma_{ijkl}\vec{F}_j\vec{F}_k\vec{F}_l + \dots, (i = x, y, z), \quad \text{Eq. II.2}$$

onde  $\vec{\mu}_{i0}$  corresponde à componente do momento de dipolo permanente e  $\alpha$  representa a polarizabilidade linear, como descrita acima. Os coeficientes dos termos não lineares são chamados de hiperpolarizabilidades:  $\beta$  é a primeira hiperpolarizabilidade, associada aos efeitos não-lineares de segunda ordem,  $\gamma$  é a segunda hiperpolarizabilidade, associada aos efeitos não-lineares de terceira ordem, etc. Tais constantes podem ser definidas pelas expressões:

$$\alpha_{ij} = \left[ \frac{\partial \mu_i}{\partial F_j} \right]_0, \quad \beta_{ijk} = \left[ \frac{\partial^2 \mu_i}{\partial F_j \partial F_k} \right]_0, \quad \gamma_{ijkl} = \left[ \frac{\partial^3 \mu_i}{\partial F_j \partial F_k \partial F_l} \right]_0, \dots$$

onde o índice "0" indica que as derivadas são calculadas no campo de frequência nula. A Eq. II.2 pode ser escrita em uma forma compactada como na Eq. II.3.

$$\bar{\mu} = \bar{\mu}_0 + \alpha \cdot \bar{F} + \frac{1}{2!} \beta : \bar{F} \bar{F} + \frac{1}{3!} \gamma : \bar{F} \bar{F} \bar{F} + \dots \quad \text{Eq. II.3}$$

É importante mencionar que, em geral, experimentalmente, são feitas medidas em meios macroscópicos (filmes, cristais, soluções, etc) e não em moléculas isoladas, de forma que a resposta do meio a um campo externo  $\bar{F}$  deve ser analisada em termos de sua polarização  $\bar{P}$  (momento de dipolo elétrico por unidade de volume), na presença deste campo. Também aqui, uma vez que a relação funcional entre  $\bar{F}$  e  $\bar{P}$  depende do sistema sob consideração, expandimos a polarização em uma série de potências do campo elétrico:

$$\bar{P} = \bar{P}_0 + \chi^{(1)} \cdot \bar{F} + \chi^{(2)} : \bar{F} \bar{F} + \chi^{(3)} : \bar{F} \bar{F} \bar{F} + \dots, \quad \text{Eq. II.4}$$

onde as constantes  $\chi^{(1)}$ ,  $\chi^{(2)}$ ,  $\chi^{(3)}$ , ... (susceptibilidade linear, susceptibilidade quadrática, susceptibilidade cúbica, ... respectivamente) são definidas como:

$$\chi_{ij}^{(1)} = \left[ \frac{\partial P_i}{\partial F_j} \right]_0, \quad \chi_{ijk}^{(2)} = \left[ \frac{\partial^2 P_i}{\partial F_j \partial F_k} \right]_0, \quad \chi_{ijkl}^{(3)} = \left[ \frac{\partial^3 P_i}{\partial F_j \partial F_k \partial F_l} \right]_0, \dots$$

A imensa maioria das medidas experimentais de polarizabilidades moleculares (na verdade, de susceptibilidades, que são macroscópicas e incluem o efeito do solvente) é feita com o uso de campos oscilantes no tempo e não campos estáticos. Porém, cálculos de polarizabilidades estáticas são mais simples e fornecem informações quanto às potencialidades da molécula para aplicações em óptica não-linear [8- 11].

Assim, as susceptibilidades medidas e as polarizabilidades calculadas para moléculas isoladas podem ser teoricamente relacionadas, já que vários trabalhos na literatura indicam

bons resultados dos métodos de cálculos utilizados, para predição de compostos eficientes para aplicação em óptica não-linear [12-18].

Desta forma, o trabalho de investigação das propriedades ópticas não-lineares microscópicas de moléculas orgânicas constitui apenas o passo inicial no desenvolvimento de sistemas para aplicações fotônicas. Para a otimização de materiais para ONL, é requerido um profundo entendimento destas mesmas propriedades a nível molecular, entendimento este que pode ser obtido a partir de cálculos de química quântica.

## II.2 – METÓDOS DE QUÍMICA QUÂNTICA

Até agora, fez-se um breve tratamento das propriedades ópticas do ponto de vista clássico. Ou seja, na primeira parte tratou-se a distribuição de densidade eletrônica como sendo originada por partículas carregadas não-quantizadas.

Apesar da descrição clássica das propriedades ópticas serem úteis para a compreensão do fenômeno ONL, esta é quantitativamente inadequada para o caso de moléculas que são sistemas quânticos. Portanto, é necessário utilizar-se a química quântica para uma descrição quantitativa destas propriedades [19-26].

Na maioria dos estudos teóricos, as polarizabilidades podem ser obtidas por um processo derivativo (derivando a energia ou o momento de dipolo em relação ao campo), ou por um processo perturbativo (através da teoria de perturbação) [27]. No processo derivativo, a metodologia denominada de TDHF, Time Dependent Hartree-Fock, é a mais eficiente dentre as existentes. Neste cálculo considera-se que o campo eletromagnético da luz interage com a distribuição de cargas no material exclusivamente via dipolo elétrico.

Uma das principais vantagens do método é a de permitir o cálculo de hiperpolarizabilidades estáticas e dinâmicas das moléculas [27]. Na técnica TDHF, implementada no programa MOPAC93r2, a interação de uma molécula de camada fechada com um campo elétrico externo oscilante é incluída explicitamente no hamiltoniano molecular do sistema. A resolução de várias equações não é uma tarefa trivial [28-29] e no final, obtém-se as hiperpolarizabilidades através das derivadas analíticas do dipolo elétrico.

As resoluções de tais equações podem ser feitas adotando diversas metodologias. As principais são: **métodos *ab initio*** e **métodos *semi-empíricos*** [30].

Os cálculos computacionais *ab initio* são bastante custosos para sistemas moleculares grandes e, mesmo para moléculas relativamente pequenas dependendo da base, do método escolhido e do computador disponível, os cálculos podem demorar bastante. Essa limitação é superada com a introdução das chamadas teorias aproximadas de orbitais moleculares, como métodos semi-empíricos. Em geral essas teorias se apóiam no formalismo de cálculos *ab initio*, entretanto, o cálculo de muitas integrais complicadas é evitado ao se fazer uso de alguns dados experimentais, para que sejam parametrizadas. Isso torna os métodos semi-empíricos extremamente rápidos, quando comparados aos métodos *ab initio*, além de requererem uma menor demanda computacional [31]. Desse modo, os métodos semi-empíricos são bastante utilizados para predizer as propriedades ONL de compostos orgânicos [32-35].

Por tudo que foi comentado, neste trabalho as geometrias do estado fundamental das moléculas orgânicas estudadas foram otimizadas com o método semi-empírico AM1, utilizando o programa Mopac93r2 e o valor da norma da hiperpolarizabilidade estática  $\beta(0)$  foi calculada através do método Hartree-Fock dependente do tempo (TDHF).

## REFERÊNCIAS

- [1] Abe, J., Nemoto, N., Nagase, Y., Shirai, Y. *Chem. Phys. Lett.* 261 (1996) 185.
- [2] Dubrovich, O., Utinans, M., Zauls, V., Neilands, O. *Materials Science and Engineering C 8-9* (1999) 391.
- [3] Takenaka, T., Nogami, K., Gotoh, H., Gotoh, R. *J. Science* 35 (1971) 395.
- [4] Stewart, J. J. P. *MOPAC93 Manual*, Fujitsu Limited, Tokyo, Japan (1993).
- [5] Para uma descrição genérica, veja: Marder, S. R., Sohn, J.E., Stucky, G.D. *Materials for Nonlinear Optics: Chemical Perspectives*, Am. Chem. Soc., Washington DC, 455 (1991).
- [6] Franken, P. A., Hill, A. E., Peters, C. W., Weinreich, G. *Phys. Rev. Lett.* 7 (1961) 118.
- [7] Para uma referência introdutória, ver: Prasad, N. P., Williams, D. J. *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*, New York (1991).
- [8] Morley, J. O. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 87 (1991) 3009 .
- [9] Marder, S. R., Gorman, C. B., Tiemann, B. G., Cheng, L. T. *J. Am. Chem. Soc.* 115, (1993) 3006.
- [10] Priyadarshy, S. Therien, M. J., Beratan, D. N. *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 1504.
- [11] Bartkowiak, W., Zalesny, R., Leszczynski, *Chem. Phys.* 287 (2003) 103.
- [12] Moura, G. L. C., Simas, A. M, Miller, J. J. *Chem. Phys. Lett.* 257 (1996) 639.
- [13] Abe, J., Shirai, Y. *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 4705.
- [14] Bella, S.D., Frafla, I. L., Ratner, M. A., Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 682.
- [15] Albert, I. D. L., Marks, T. J., Ratner, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 3155.
- [16] Albert, I. D. L., Marks, T. J., Ratner, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 11174.
- [17] Lee, H., An, S. Y., Cho, M. *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 4992.
- [18] Morely, J. O. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 87 (1991) 3015.
- [19] Brédas, J. L., Adant, C., Tackx, P., Persoons, A. *Chem. Rev.* 94 (1994) 243.

- [20] Marder, S. R., Torruellas, W. E., Blanchard-Desce, M., Ricci, V., Stegeman, G. I., Gilmour, S., Brédas, J. L., Li, J., Bublitz, G. U., Boexer, S. G. *Science* 276 (1997) 1233.
- [21] de Melo, C.P., Silbey, R. *J. Chem. Phys.* 88 (1988) 2567.
- [22] de Melo, C. P., Silbey, R. *Chem. Phys. Lett.* 140 (1987) 537.
- [23] Champagne, B., Perpete, E. A. *Int. J. Quantum Chem.* 75 (1999) 441.
- [24] Marder, S. R., Gorman, C. B., Meyers, F., Perry, J. W., Bourhill, G., Brédas, J. L., Pierce, B. M. *Science* 265 (1994) 632.
- [25] Risser, S. M., Beratan, D. N., Marder, S. R. *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 7719.
- [26] Dirk, C. W., Cheng, L. T., Kuzyk, M. G. *Int. J. Quantum Chem.* 43 (1992) 27.
- [27] Karna, S.P., Dupuis, M. *J. Comp. Chem.* 12 (1991) 487.
- [28] Pople, J., Beveridge, A. *Approximate Molecular Orbital Theory* (McGraw-Hill Company, Nova York (1970).
- [29] Levine, I. N. *Quantum Chemistry*, Prentice-Hall, New Jersey (1991).
- [30] Kanis, D. R., Ratner, M. A., Marks, T., *J. Chem. Rev.* 94 (1994) 195.
- [31] Laxmikanth Rao, J., Bhanuprakash, K. *Synthetic Metals* 132 (2003) 315.
- [32] Zhu, P., Wang, P., Ye, Ch. *Chem. Phys. Lett.* 311 (1999) 306.
- [33] Lu, D., Chen, G., Perry, J. W., Goddard III, W. A. *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 10679.
- [34] Machado, A. E. A., da Gama, A. A. *Theochem* 620 (2003) 21.
- [35] Parusel, A. B. J., Schmshule, R., Köhler, G. *Theochem* 544 (2001) 253.

## CAPÍTULO III

### SISTEMAS ORGÂNICOS ESTUDADOS

Uma grande variedade de sistemas como materiais inorgânicos, moléculas orgânicas e polímeros têm sido estudados para aplicação em ONL.

Devido à combinação da flexibilidade química e uma variedade de estratégias sintéticas, moléculas orgânicas em particular têm recebido mais atenção na procura por novos materiais. Em adição à vantagem de síntese, materiais orgânicos têm tempos de respostas ultra-rápidos e apresentam altos valores da hiperpolarizabilidade [1].

As propriedades ópticas não-lineares de sistemas orgânicos podem ser descritas como resultado da deformação das densidades eletrônicas de cada molécula devido à interação com o campo elétrico da luz incidente [2]. Em outras palavras, as não-linearidades ópticas macroscópicas são determinadas, essencialmente, pelo efeito coletivo das propriedades das moléculas individuais [3-4].

Um caso especial de compostos orgânicos com aplicação em ONL são as estruturas conjugadas, que apresentam ligações simples e múltiplas alternadas, nas quais as densidades de elétrons  $\pi$  estão distribuídas ao longo de todo o comprimento de conjugação. Esta deslocalização torna a densidade de elétrons  $\pi$  altamente deformável sob ação do campo elétrico da luz. Desta forma, é possível induzir grandes polarizações nas moléculas desse tipo [5-6].

Num sistema conjugado existe uma diferença nos comprimentos das ligações duplas e simples e que está associada a diferentes densidades de elétrons  $\pi$ . Estas densidades são maiores nas regiões das ligações duplas e menores nas regiões das ligações simples. Então, o primeiro estado excitado, considerando a interação da molécula conjugada com a luz, pode ser descrito através de uma mudança na densidade de elétrons  $\pi$  de uma ligação para a outra, o que leva a uma separação de cargas, conforme esquema da Fig. III.1 [6].

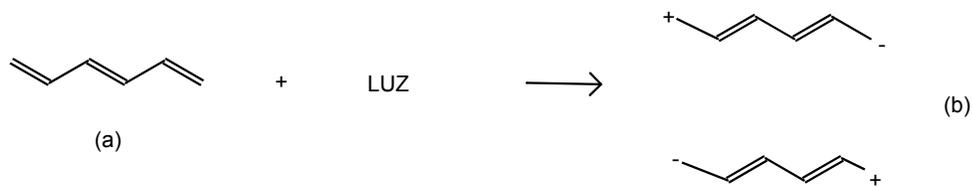


Fig. III.1: Representação esquemática das ligações simples e duplas de uma molécula poliênica conjugada: (a) estado fundamental e (b) primeiro estado opticamente excitado. Note-se que em (b) as duas formas que configuram transferência de cargas são análogas. Figura adaptada da referência [6].

Estas mudanças na densidade dos elétrons  $\pi$ , quando a molécula é excitada pela luz, são fundamentais na compreensão das propriedades ópticas não-lineares de sistemas orgânicos conjugados.

Os fatores que afetam a primeira hiperpolarizabilidade são: a geometria da molécula, a existência ou não de torções na cadeia (que reduzem a mobilidade dos elétrons  $\pi$ ), a presença ou não de defeitos e a substituição de grupos que geram assimetrias na distribuição de cargas [6].

Transferências de cargas podem ocorrer através do sistema de elétrons  $\pi$ , que atua como uma ponte separando os grupos doadores e aceptores de elétrons, Fig. III.2.

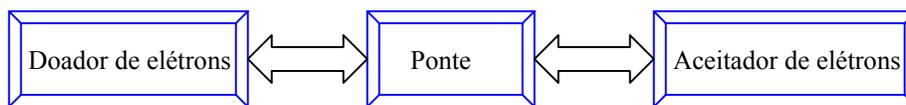


Fig. III.2: Estrutura básica de uma molécula que apresenta não-linearidade óptica. A ponte deve ser um sistema de elétrons  $\pi$  (uma cadeia conjugada, por exemplo) a fim de possibilitar a transferência de cargas entre os grupos doadores e aceptores de elétrons.

Em outras palavras, existe uma forte interação entre os grupos doadores e aceptores de elétrons, mediada pelo sistema conjugado e os cálculos precisam levar em conta os estados excitados. Muitas vezes, o uso de um modelo de dois níveis, que admite existência de um estado excitado de transferência de carga de baixa energia associado a uma grande mudança no momento de dipolo do estado fundamental para este estado excitado é suficiente para explicar corretamente os dados experimentais.

A primeira hiperpolarizabilidade pode, então, ser calculada a partir de um modelo de dois níveis e a expressão matemática é:

$$\beta_{CT} = \frac{3e^2}{2m} \cdot \frac{\hbar\omega_{eg} f_{eg} \Delta\mu_{eg}}{[(\hbar\omega_{eg})^2][(\hbar\omega_{eg})^2 - (\hbar\omega)^2]} \quad \text{Eq. III.1}$$

que está associada à transferência de cargas entre o doador e o aceitador presentes na molécula. Nesta equação,  $\hbar\omega$  é a energia do fóton de luz incidente,  $\hbar\omega_{eg}$  é a diferença de energia entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado,  $f_{eg}$  é a força do oscilador da transição e  $\Delta\mu_{eg}$  é a diferença entre os momentos de dipolo do estado fundamental e do primeiro estado excitado.

O modelo de dois níveis também prevê que, em geral, o aumento no valor de  $\beta$  é seguido por um deslocamento para o vermelho da absorção óptica. Isso ocorre porque  $\beta$  é proporcional à força de oscilador, que cresce à medida que o pico da banda de absorção linear do material se estende para regiões de maiores comprimentos de onda, levando a uma menor diferença de energia,  $\hbar\omega_{eg}$  [3-4]. A maioria das estratégias utilizadas para desenvolver compostos com propriedades ópticas não-lineares maximizadas é baseada em informações qualitativas que advêm do modelo de dois níveis.

Em geral, para compostos sintetizados, os maiores valores para as hiperpolarizabilidades, tanto de segunda ( $\beta$ ) quanto de terceira ( $\gamma$ ) ordens, são obtidos para moléculas que apresentam grupos doadores e aceitadores de elétrons ligados através de uma ponte formada por uma cadeia poliênica, Fig. III.3 [2-5, 7-9].

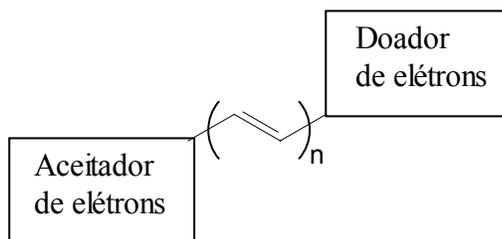


Fig. III.3: Estrutura de uma molécula com ponte poliênica, onde  $n$  é o número de ligações duplas na ponte.

### III.1 – SISTEMAS POLIÊNICOS

Convém destacar o trabalho de Marder e colaboradores [8] que obtiveram algumas das melhores estruturas moleculares com altos valores experimentais para a primeira hiperpolarizabilidade, baseadas na escolha apropriada dos grupos doadores e aceitadores de elétrons (Fig. III.4).

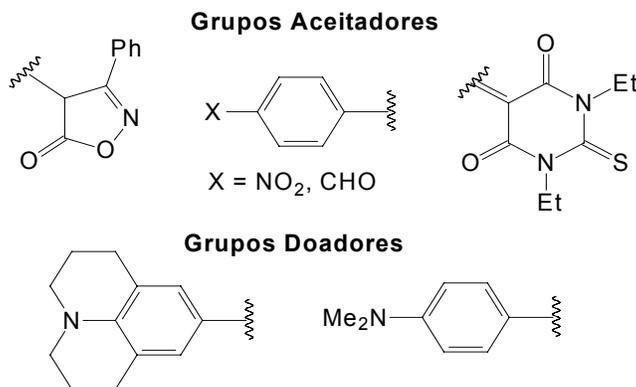


Fig. III.4: Estruturas dos grupos aceitadores e doadores de elétrons trabalhados por Marder.

### III.2- SISTEMAS POLIÍNICOS

Um outro tipo de sistema estudado é composto por pontes contendo triplas ligações conjugadas, Fig. III.5 [10-13].

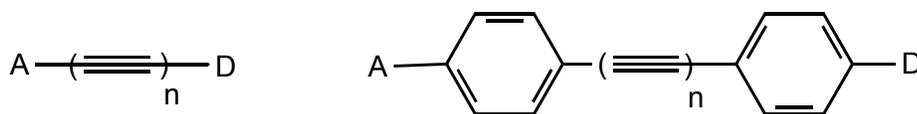


Fig. III.5: Estruturas poliínicas estudadas.

A forma de transferência de carga em sistemas desse tipo se manifesta pelas distorções quinonóides [15], que são distorções causadas pelos grupos doadores e aceitadores de elétrons, sendo mais pronunciadas em sistemas como o da Fig. III.6, que

possuem o *p*-nitrofenila e o *p*-N,N'-dimetilfenilamina como grupo aceitador e doador de elétrons, respectivamente [14].

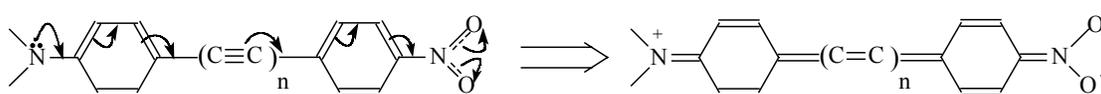


Fig. III.6: Efeito de ressonância quinónoide num sistema poliínico.

Tais formas de ressonância permitem a transferência de carga e conseqüentemente possibilitam tal sistema ser alvo de estudos para aplicação em ONL.

### III.3- SISTEMAS COM ANÉIS MESOIÔNICOS

Outros tipos de compostos orgânicos com perspectiva em óptica não-linear são os que contêm anéis mesoiônicos [16-21], uma vez que são moléculas que apresentam uma estrutura incomum, eletricamente neutra, mas com cargas elétricas de sinais opostos distribuídas em duas regiões distintas. Essa característica leva estes compostos a possuírem altos valores de momentos de dipolo em seu estado fundamental e baixos valores no estado excitado, resultando em elevados valores de  $|\beta(0)|$ . Ainda mais, como descrito no capítulo I, estes compostos não apresentam o problema da transparência na região de emissão do segundo harmônico, tão pronunciado nos compostos poliênicos.

#### III.3.1 - COMPOSTOS MESOIÔNICOS

Numa perspectiva histórica, os primeiros compostos, hoje chamados de mesoiônicos, foram sintetizados no final do século XIX [22]. Em 1935, estudando as propriedades químicas do produto da reação entre a N-nitroso-N-fenilglicina (1) e o anidrido acético (2), Earl e Mackney [23] atribuíram ao produto a estrutura bicíclica (3), esquema 1. Em 1946, Eade e Earl [24] verificaram que esta era uma reação de ciclodesidratação bastante geral e atribuíram o nome de "sydnonas" aos produtos dessas reações, por terem sido realizadas na Universidade de Sydney, na Austrália.



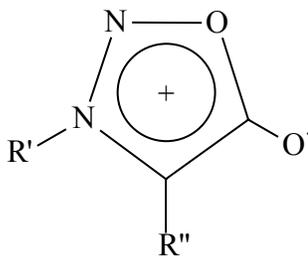


Fig. III.7: Possível estrutura ressonante para os compostos derivados da Sidnona.

Durante décadas, modelos semelhantes ao mostrado na Fig. III.7 foram utilizados para representar os compostos mesoiônicos. Ao longo de tempo, foi estabelecido um consenso quanto ao caráter heterocíclico e pentatômico do anel mesoiônico. Também ficou clara a impossibilidade de se representar o anel através de uma única estrutura covalente ou polar, sendo necessário reconhecer a existência de diversas estruturas ressonantes (mesoméricas) [27]. Há de se considerar ainda o fato de estas moléculas serem neutras, apesar de apresentarem uma distribuição eletrônica dipolar.

Moléculas neutras que apresentam deslocalização de cargas ao longo do sistema de elétrons  $\pi$  e que admitem ser representadas por diversas estruturas ressonantes, pertencem à classe das betaínas.

Examinando ainda a estrutura da Fig. III.7, percebe-se que esta sugere um caráter aromático para a molécula. A elucidação deste ponto ocorreu apenas na década de 90, quando se destaca um trabalho que discute questões fundamentais sobre a estrutura, a distribuição de cargas e a aromaticidade de diversos compostos mesoiônicos [28]. Aliando resultados de difração de raios-X a estudos teóricos, foi demonstrado que não se deve considerar os compostos mesoiônicos como sendo aromáticos e foi proposta a seguinte, e mais recente, definição:

*“Os compostos mesoiônicos são betaínas heterocíclicas planas de cinco membros com pelo menos uma cadeia lateral cujo átomo  $\alpha$  também está no mesmo plano do anel e com momentos de dipolo da ordem de 5D. Os elétrons estão deslocalizados sobre duas regiões separadas por duas ligações essencialmente simples. Uma região, a qual inclui o átomo  $\alpha$  da cadeia lateral, está associada com o HOMO e uma carga  $\pi$  negativa, enquanto a outra esta associada com o LUMO e uma carga  $\pi$  positiva.”*

A Fig. III.8 representa um anel mesoiônico. Embora a molécula seja neutra, as partes positiva e negativa do anel estão em regiões distintas, separadas por ligações simples, o que confere um caráter não aromático à molécula. Todos os seis átomos estão num mesmo plano e a letra **f** corresponde ao átomo  $\alpha$  que se refere à definição do parágrafo acima.

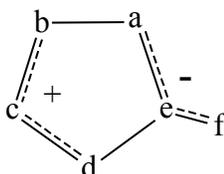


Fig. III.8: Estrutura genérica dos anéis mesoiônicos, mostrando a separação intrínseca de cargas (sinais + e -) e a deslocalização dos elétrons  $\pi$  (linhas tracejadas). **a**, **b**, **c**, **d**, **e** e **f** são, em geral, átomos de C, N, O S, e Se.

### III.3.2 - CLASSIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS MESOIÔNICOS

Os compostos mesoiônicos podem ser subdivididos em dois tipos distintos de moléculas de diferentes estruturas eletrônicas e que são convenientemente classificados como tipo A e tipo B, Fig. III.9 [29-32].

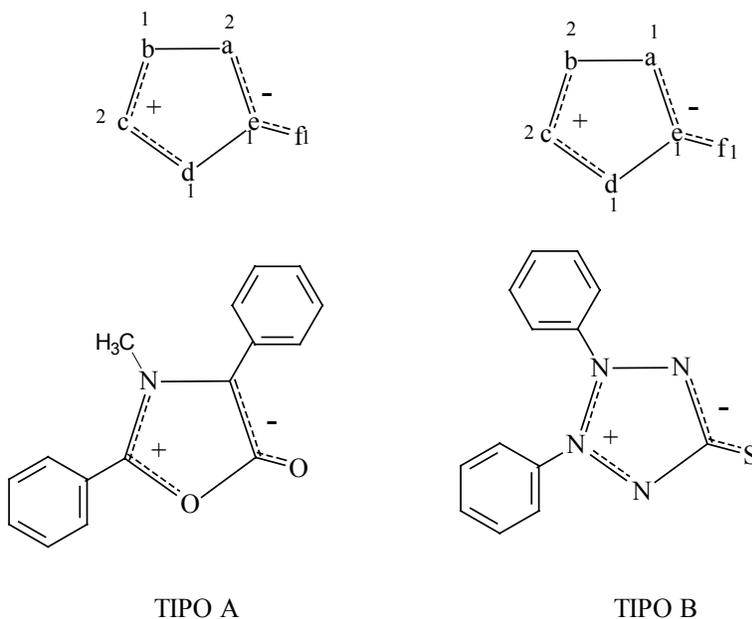
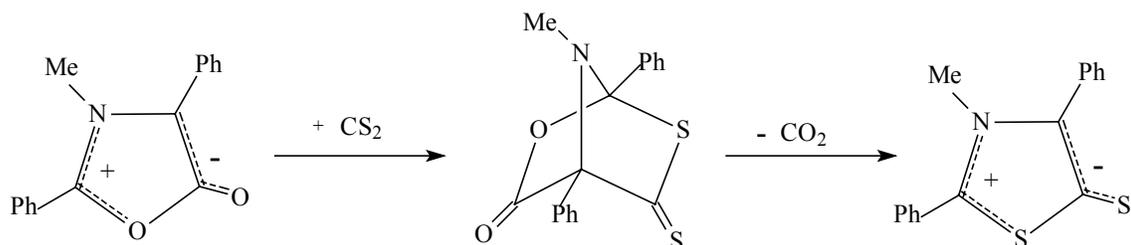


Fig. III.9: Mesoiônico tipo A e tipo B. **a**, **b**, **c**, **d**, **e** ou **f** podem ser átomos de C, N, O, S ou Se. 1 e 2 representam o número de elétrons  $\pi$  que cada átomo contribui, num total de 8 elétrons deslocalizados nas duas regiões do sistema.

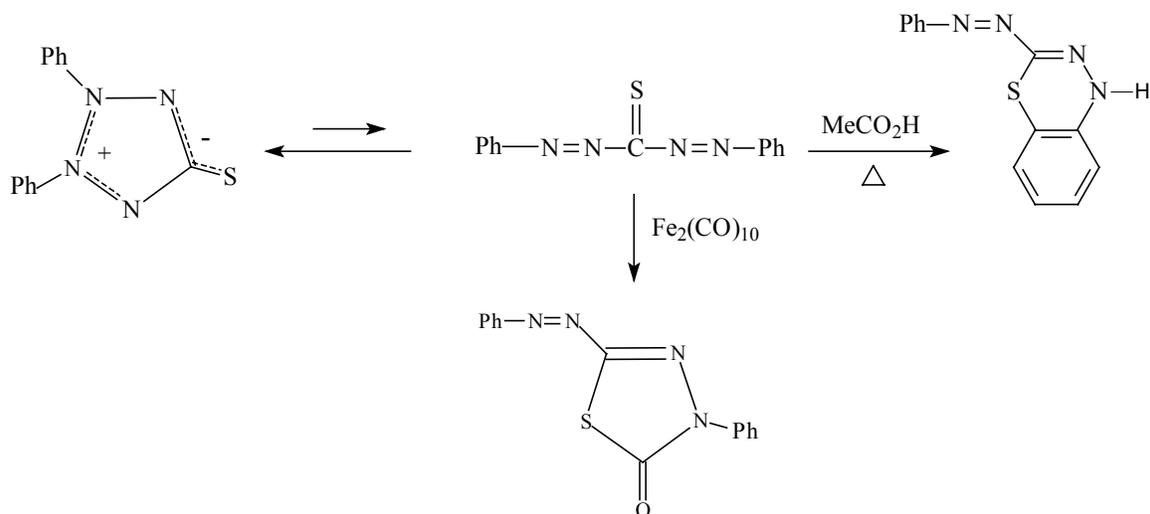
O principal aspecto que caracteriza quimicamente os compostos mesoiônicos tipo A é a participação destes em reações de cicloadição 1,3-dipolar [32], esquema 2.

Esquema 2



Os compostos mesoiônicos do tipo B possuem propriedades químicas bem diferentes. A principal característica é que sofrem abertura do anel para formar tautômeros acíclicos, esquema 3.

Esquema 3



Nesse trabalho nos dedicaremos apenas aos compostos mesoiônicos do tipo A que foram os que demonstraram potencial de aplicações em ONL [16].

### III.3.3 – NOMENCLATURA

O sistema de nomenclatura adotado nesse trabalho é baseado na Royal Society of Chemistry do Reino Unido para a numeração dos átomos que compõem o anel mesoiônico [29, 33-34]. Emprega-se a seqüência de prioridades semelhante à adotada para compostos heterocíclicos: oxigênio, enxofre e nitrogênio. Quando há dois ou mais heteroátomos do mesmo elemento no anel, procura-se primeiramente satisfazer a condição anterior e, posteriormente, seleciona-se apenas para os heteroátomos anelares a seqüência em que a soma dos números atribuídos aos heteroátomos seja a menor possível.

Nos casos em que há mais de uma possibilidade, escolhe-se aquela em que a soma das atribuições já feitas seja a menor possível e com um menor número para a posição do átomo ou grupo exocíclico pertencente ao sistema mesoiônico.

Com a seqüência de numeração definida, designa-se ao anel o nome empregado para o correspondente composto heterocíclico, mas com o sufixo "ólio" precedido pelo termo mesoiônico. Ao átomo ou grupo de átomos exocíclicos dá-se o nome do ânion correspondente. Um exemplo da nomenclatura de mesoiônicos está na Fig. III.10.

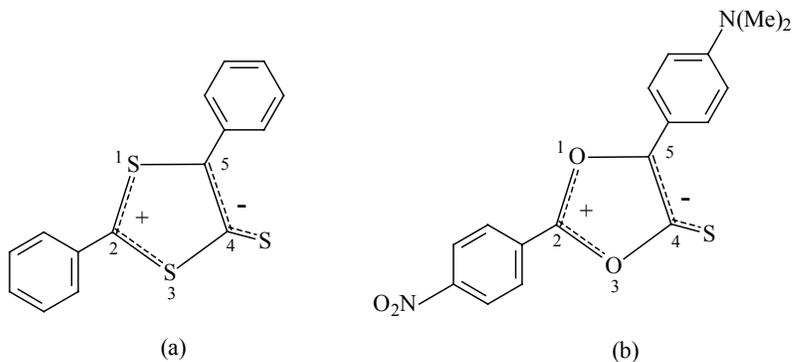


Fig. III.10: Mesoiônicos do tipo A: (a) mesoiônico 2,5-difenil-1,3-ditiólio-4-tiolato (b) mesoiônico 2-*p*-nitrofenil-5-*N,N'*-dimetilfenilamina-1,3-dioxólio-4-tiolato.

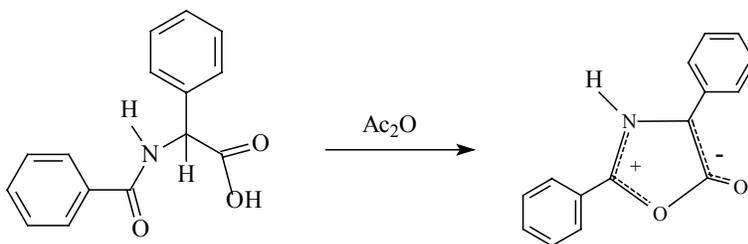
### III.3.4- SÍNTESE DE COMPOSTOS MESOIÔNICOS

Os compostos mesoiônicos podem ser obtidos por vários tipos de rotas de síntese [35], dentre as quais podemos citar:

### III.3.4.1-CICLODESIDRATAÇÃO

Os derivados de ácidos carboxílicos, tais como aminoácidos apresentando hidrogênio ligado a um átomo de carbono  $\alpha$  e que possuem ou formam no meio reacional um grupo de saída ligado ao carbono carbonílico são facilmente desidratados, ciclizando-se para formar o composto mesoiônico. Dependendo do sistema a ser formado, usa-se agentes desidratantes tais como: anidrido acético, anidrido trifluoroacético, cloreto de tionila e dicitclohexilcarbodiimida, esquema 4 [30,31].

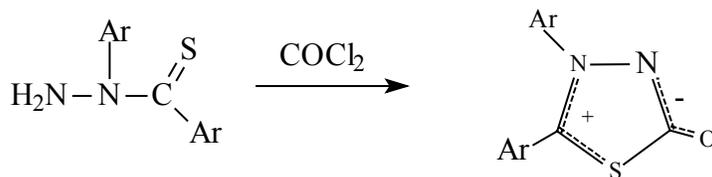
**Esquema 4**



### III.3.4.2-CICLIZAÇÃO DE COMPOSTOS HIDRAZÍNICOS *N,N*-SUBSTITUÍDOS

As hidrazinas *N,N*-substituídas são facilmente ciclizadas com fosgeno, tiofosgeno ou cloretos de ácidos para se obter mesoiônicos com o grupo diazo ou triazo no anel, esquema 5 [36].

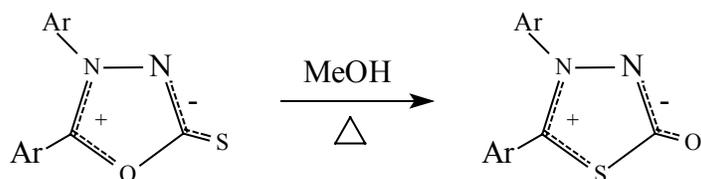
**Esquema 5**



### III.3.4.3-INTERCONVERSÃO DE SISTEMAS MESOIÔNICOS

Derivados de alguns sistemas mesoiônicos, quando solubilizados em metanol ou etanol e submetidos a um aquecimento são prontamente convertidos a um outro sistema isomérico, esquema 6 [37].

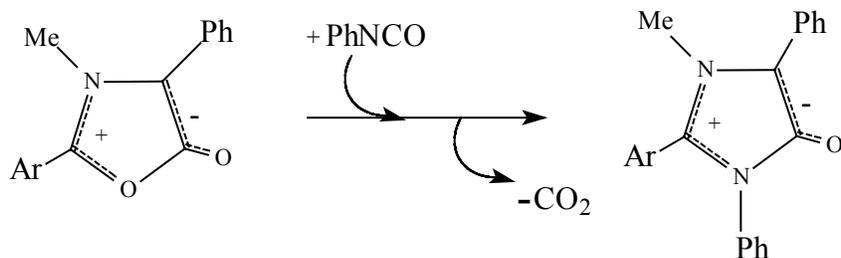
Esquema 6



### III.3.4.4-REAÇÕES DE CICLOADIÇÃO

Compostos mesoiônicos podem ser obtidos a partir de outras reações de cicloadição e cicloneversão 1,3-dipolar. Para isso usualmente utiliza-se dipolarófilos como: dissulfeto de carbono, isocianato ou isotiocianato de fenila. Este é um método muito utilizado na obtenção de mesoiônicos de difícil preparação pelas rotas convencionais, esquema 7 [29].

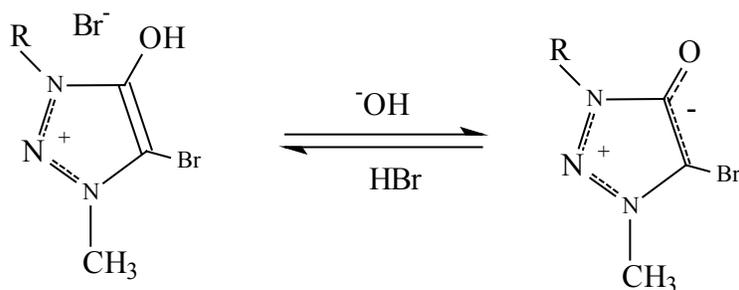
Esquema 7



### III.3.4.5-OBTENÇÃO A PARTIR DE CÁTIONS DE HETEROCÍCLICOS (ÁCIDOS CONJUGADOS)

Os cátions heterocíclicos quartenários (ou simplesmente ácidos conjugados) que sofrem desprotonação ou desalquilação (neutralização) formam sistemas mesoiônicos correspondentes, esquema 8 [38].

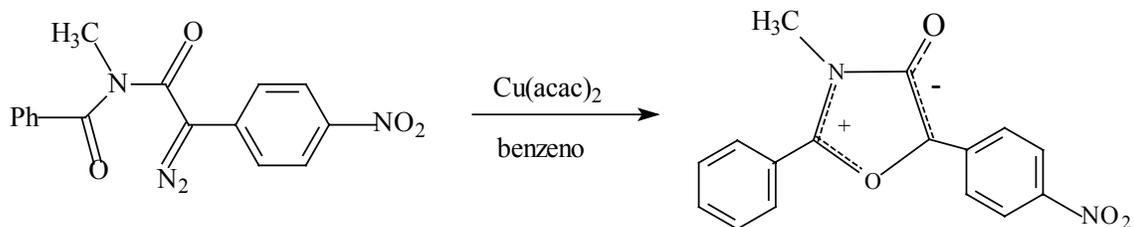
**Esquema 8**



### III.3.4.6 -CICLIZAÇÃO USANDO INTERMEDIÁRIOS REATIVOS

A síntese de mesoiônicos de sistema 1,3-oxazólio-4-olatos tem sido realizada via um intermediário reativo (carbeno). Um diazo-composto intermediário é preparado por reação de diazo-transferência utilizando uma imida apropriada e *p*-toluenosulfonil azida em piridina/trietilamina a 0°C. A decomposição do diazo-composto intermediário para formar carbeno é catalisada por Cu(acac)<sub>2</sub> em benzeno anidro, ocorrendo o fechamento do anel, formando o mesoiônico, esquema 9 [39-40].

**Esquema 9**



De acordo com a definição, a estrutura abaixo, Fig. III.11, é uma representação para os compostos mesoiônicos trabalhados nessa dissertação.

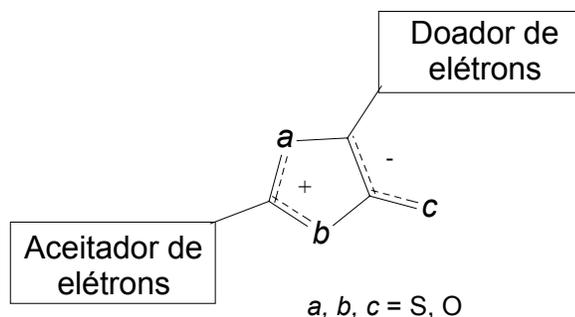


Fig. III.11: Estrutura do sistema com anel mesoiônico, onde a, b e c, podem ser O, S. e os grupos aceptadores e doadores de elétrons são os mesmos trabalhados por Marder.

Porém, as metodologias descritas na literatura para compostos mesoiônicos estão limitadas a anéis que possuem fracos grupos doadores e aceptadores de elétrons, além de serem sintetizados em posições menos indicadas para compostos com perspectivas de aplicação em ONL.

Daí a necessidade de propor uma estratégia inovadora para a síntese de compostos mesoiônicos adequadamente substituídos para aplicação em ONL. Para isso, adaptou-se diversas metodologias sintéticas a esta estratégia, o que será discutido em maior detalhes no capítulo V.

**REFERÊNCIAS**

- [1] Chemla, D. S., Zyss, J. *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, Academic Press, Orlando, 1-2 (1987).
- [2] Prasad, P. N., Williams, D. J., *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*, Wiley-Interscience, New York, (1991).
- [3] Bosshard, Ch., Sutter, K., Prêtre, Ph., Hulliger, J., Florsheimer, M., Kaatz, P., Gunter, P., *Organic Nonlinear Optical Materials*, Gordon and Breach, Basel (1995).
- [4] Zyss, J., *Molecular Nonlinear Optics: Materials, Physics and Devices*, Academic Press, San Diego (1994).
- [5] Kanis, D. R., Ratner, M. A., Marks, T. J. *Chem. Rev.* 94 (1994) 195.
- [6] Brédas, J. L., Andnat, C., Tackx, P., Persoons, A., Pierce, B. M., *Chem. Rev.* 94 (1994) 243.
- [7] Marder, S. R., Beratan, D. N., Cheng, L., *Science* 252 (1991) 103.
- [8] Marder, S. R., Cheng, L., Tiemann, B. G., Friedli, A. C., Perry, J. W., Skindhoj, J., *Science* 263 (1994) 511.
- [9] Marder, S. R., Torruellas, W. E., Boxer, S. G.; *Science* 276 (1997) 1233.
- [10] Stiegman, A. E., Miskowski, V. M., Perry, J. W., Coulter, D. R., *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 5884.
- [11] Stiegman, A. E., Eva Graham, Perry, K. J., Khundkar, L. R., Cheng, L. T., Perry, J. W., *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 7658.
- [12] Heuft, M. A., Collins, S. K., Yap, G. P. A., Fallis, A. G., *Org. Letts.* 18 (3) (2001) 2883.
- [13] Dehu, C., Meyers, F., Bredas, J. L., *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 6198.
- [14] Graham, E. M., Miskowski, V. M., Perry, J. W., Coulter, D. R., Stiegman, A. E., Schaefer, W. P., Marsh, R. E., *J. A. Chem. Soc.* 24 (111) (1989) 8771.
- [15] Lanata, M., Bertarelli, C., Gallazzi, M. C., Bianca, A., Zoppo, M.D., Zerbi, G., *Synthetic Metals* 138 (2003) 357.
- [16] Moura, G. L., Simas, A. M., Miller, J., *Chem Phys. Lett.* 257 (1996) 639.
- [17] Lira, B. F., de Athayde Filho, P. F., Miller, J., Simas, A. M., Dias, A. F., Vieira, M. J., *Molecules* 7 (2002) 791.

- [18] Bezerra, A. G., Gomes, A. S. L., de Athayde Filho, P. F., da Rocha, G. B., Simas, A. M., *Chem. Phys. Lett.* 309 (5-6) (1999) 421.
- [19] Rakov, N., de Araújo, C. B., da Rocha, G. B., Simas, A. M., Athayde Filho, P., Miller, J., *Chem. Phys. Lett.* 332 (1-2) (2000) 13.
- [20] Rakov, N., de Araújo, C. B., da Rocha, G. B., Simas, A. M., Athayde Filho, P., Miller, J., *Appl. Opt.* 409 (2001) 1389.
- [21] Menezes L. D., de Araújo C. B., Alencar, M. A. R. C., de Athayde Filho, P. F., Miller, J., Simas, A. M., *Chem. Phys. Lett.* 347 (1-3) (2001) 163.
- [22] Bush, M., *J. Prakt. Chem.* 60 (1899) 225.
- [23] Earl, J. C., Macney, A. W., *J. Chem. Soc.* 899 (1935).
- [24] Eade, R. A., Earl, J. C. *J. Chem. Soc.* (1946) 591.
- [25] Baker, W., *J. Chem. Soc.* (1949) 307.
- [26] Baker, W., Ollis, W. D., *Quart. Rev.* 11 (1957) 15.
- [27] Moura, G. L. C., Dissertação de Mestrado, Departamento de Química Fundamental/Universidade Federal de Pernambuco (1996).
- [28] Oliveira, M. B., Miller, J., Pereira, A. B., Galembeck, S. E., Moura, G. L. C., Simas, A. M., *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* 108 (1996) 75.
- [29] Barton, S.D., Ollis, W. D. *Comp. Org. Chem.* 4 (1979) 1171.
- [30] Ollis, W. D., Ramsden, C. A., *Adv. Heter. Chem.* 19 (1976) 1.
- [31] Ramsden C., *Tetrahedron* 33 (1977) 3193.
- [32] Newton, C. G., Ramsden, C. A., *Tetrahedron* 38 (1982) 2965.
- [33] Pereira, A. B., Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo (1988).
- [34] Rocha, G. B., Monografia de graduação, Universidade Federal do Rio Grande do Norte (1995).
- [35] Baker, W., Ollis, W. D., Phillips A, Strawford, T. *J. Chem. Soc.* (1951) 289.
- [36] Grashey, R., Baumann, M., Lubos, W. D., *Tetrahedron Lett.* (1968) 5877.
- [37] McCarthy, A. R., Ollis, W. D., Ramsden, C. A., *J. C. S. Perkin I* 6 (1974) 627.

[38] de Athayde, P. F. Tese de Doutorado, agosto Departamento de Química Fundamental/ Universidade Federal de Pernambuco (1999).

[39] Hamaguchi, M., Ibata, T., *Tetrahedron Lett.* 51-5 (1974) 4475.

[40] Ibata, T., Hamaguchi, M., Kiyohara, H., *Chem. Lett.* 1 (1975) 21.

## CAPÍTULO IV

### PARTE TEÓRICA

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, os resultados dos cálculos das propriedades ópticas não-lineares dos três tipos de sistemas orgânicos: poliênicos, poliínicos e mesoiônicos são discutidos.

Como parte de uma investigação mais geral das propriedades ópticas não-lineares de sistemas moleculares com estados de transferência de carga de baixa energia, a proposta inicial para este trabalho centrava-se em prever qual a melhor ponte para os grupos doadores e aceitadores de elétrons sintetizados por Marder e que foram mostradas na Fig. III.4 do capítulo III.

Com base em tais estruturas, idealizamos 64 sistemas com ponte poliênica, 22 com ponte poliínica e 48 com ponte de anéis mesoiônicos, cada uma das quais com as sucessivas moléculas compostas por um grupo de caráter tipicamente doador de elétrons (D) conectado por uma das pontes a um grupo de caráter tipicamente aceitador de elétrons (A), formando um sistema representado por: A-ponte-D.

### IV.1 – METODOLOGIA COMPUTACIONAL

A metodologia computacional utilizada para obtenção dos valores da primeira hiperpolarizabilidade estática,  $\beta(0)$ , consistiu basicamente em duas etapas: inicialmente, as geometrias do estado fundamental foram otimizadas com o método semi-empírico AM1 implementado no programa MOPAC93r2 [1]. Em seguida, calculou-se as suas propriedades ópticas não-lineares através do método TDHF.

As palavras chaves usadas na etapa de otimização da geometria foram: GNORM=0.01 (para garantir o mínimo de energia), SCFCRT=1.D-8 (com o objetivo de aumentar o critério de convergência do campo auto-consistente), XYZ (a otimização de geometria foi realizada em coordenadas cartesianas) e para o cálculo da hiperpolarizabilidade estática, utilizou-se POLAR (E = (0.0), BETA = 1, IWFLB = 0, TOL = 1.D-9, BTOL = 1.D-9).

Para obtenção dos espectros eletrônicos de absorção dos sistemas poliênicos e poliínicos, foram efetuados alguns cálculos de estados excitados com interação de configuração, CI, utilizando o método INDO/S implementado no programa ZINDO. Neste procedimento utilizou-se um janela consistindo de 12 orbitais moleculares ocupados e 12 orbitais moleculares virtuais.

## IV.2 – ANÁLISE DA PONTE POLIÊNICA

Com base nas estruturas idealizadas e sintetizadas por Marder [2], Fig. IV.1, investigou-se, inicialmente, a dependência de  $\beta(0)$  com o tamanho da ponte conjugada para cada sistema, onde  $n$  (o número de duplas ligações na ponte) variou de zero a dez.

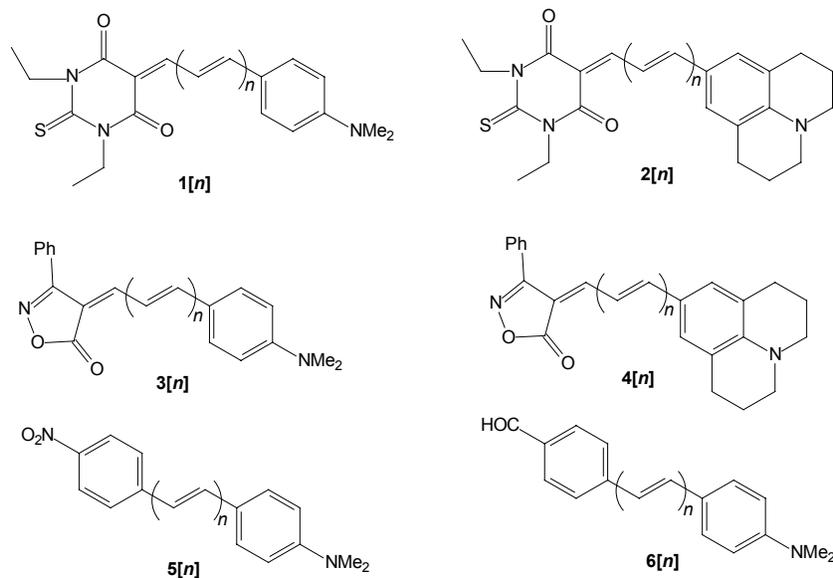


Fig. IV.1: Moléculas orgânicas do tipo A-Ponte-D, adaptadas de [2]. A estrutura representada como 1[n], tem um padrão particular para o par dos substituintes doadores e aceitadores de elétrons e  $n$  para o número de ligações duplas conjugadas na ponte.

Nessa etapa discute-se de uma forma geral os resultados obtidos para todos os compostos poliênicos estudados. Na Fig. IV.2, verifica-se que a primeira hiperpolarizabilidade começa crescendo rapidamente com o tamanho da ponte conjugada, tendendo em seguida a uma aparente saturação.

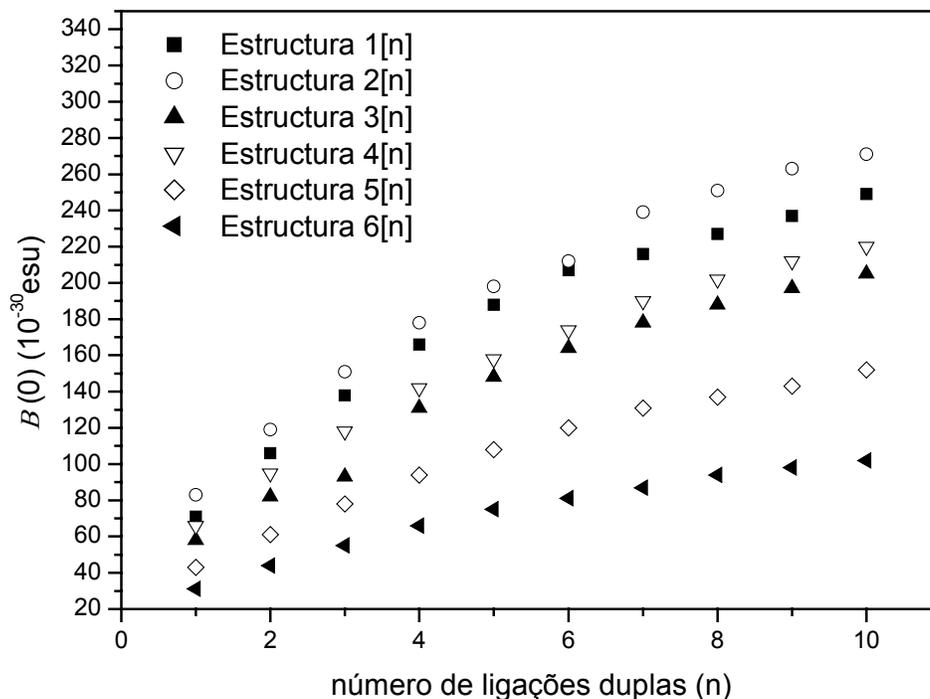


Fig. IV.2: Valores da primeira hiperpolarizabilidade estática,  $\beta(0)$ , calculados pelo método AM1/TDHF, como função do número de ligações duplas ( $n$ ) em um sistema conjugado com ponte diênica.

Inicialmente, a resposta de segunda ordem,  $\beta$ , cresce com o aumento do comprimento da conjugação  $\pi$ , ( $L$ ) entre um doador e aceitador. Sabe-se da literatura que os valores absolutos das polarizabilidades não-lineares seguem inicialmente uma lei de potência com o comprimento de conjugação [3-4]. Uma relação logarítmica em  $L$  e  $\beta$  (ou  $\nu$ ) é usualmente assumida em estudos teóricos e experimentais, onde a lei que comanda essa definição é expressa por um fator exponencial  $\eta$  e uma constante  $\kappa$  [5].

$$\beta = \kappa L^\eta$$

Assim, para obtenção de sistemas poliênicos com esses grupos D e A, com maiores valores de  $\beta$ , seria necessário um sistema conjugado com um número de duplas na cadeia muito alto, porém acredita-se que não seria muito diferente ter 15 duplas ou 20 duplas conjugadas na ponte: a resposta para ONL aparentemente seria próxima, mas o trabalho sintético seria muito custoso [6-7].

Todos os valores calculados de  $\alpha$ ,  $\beta$ , e  $\gamma$  em função do número de ligações duplas conjugadas são mostrados nas tabs. IV.1 a IV.7. A unidade utilizada significa que estamos trabalhando com o sistema CGS de unidades e a carga é dada em unidades eletrostáticas.

Em todos eles,  $\alpha$  apresenta uma dependência linear com  $n$ . De uma maneira geral, um aumento de  $\beta$  é acompanhado de um deslocamento do espectro de absorção linear para maiores comprimentos de onda na região do visível, já que é bem sabido da literatura que, como regra geral, quanto maior for o número de ligações múltiplas conjugadas de um composto, maior será o comprimento de onda em que o composto absorve luz [3,8].

Isto é observado para todos os compostos analisados e este “deslocamento para o vermelho” pode ser inconveniente para muitas aplicações porque intensifica os efeitos ressonantes de absorção, às vezes numa dada região de interesse [9]. Esse deslocamento é bem observado nos dados experimentais do Marder, tabs. IV.1 a IV.7.

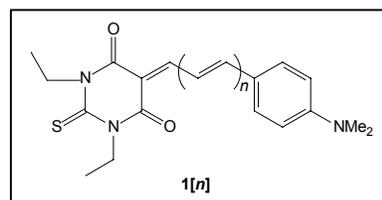
Tabela IV.1: Valores calculados de  $\alpha$ ,  $\beta$ , e  $\gamma$  em função do número de ligações duplas conjugadas, para estrutura 1[n]

Estrutura 1[n]	$\alpha$ $10^{-23}$ esu	$\beta(0)$ $10^{-30}$ esu	$\gamma$ $10^{-36}$ (esu)
1[0]	3,46	31	108
1[1]	4,26	71	312
1[2]	4,99	106	608
1[3]	5,72	137	968
1[4]	6,48	166	1380
1[5]	7,23	188	1810
1[6]	7,99	206	2260
1[7]	8,72	216	2680
1[8]	9,5	227	3160
1[9]	10,28	237	3680
1[10]	11,09	248	4230

$$\beta \text{ (au)} = 8,6392 \times 10^{-33} \text{cm}^4 \text{statvolt}^{-1} \text{ (esu)}; \alpha \text{ (au)} = 1,4817 \times 10^{-25} \text{cm}^3 \text{ (esu)}$$

$$\gamma \text{ (au)} = 5,0367 \times 10^{-40} \text{cm}^5 \text{statvolt}^{-2} \text{ (esu)}$$

\*Notação: Na linha das estruturas são relatados os grupos A e D como na Fig. IV.1, isto é: para a estrutura 1[2] temos como doador de elétrons o grupo N,N'-dimetilfenilamina e como aceitador de elétrons o ácido N, N'-diethylbarbitúrico, com uma ponte poliênica com duas ligações duplas conjugadas.

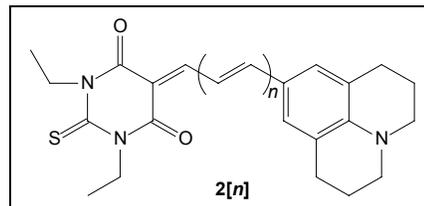


1[n]	$\lambda_{\text{max}}$ (exp) (nm)	$\lambda_{\text{max}}$ (T) (nm)
1[0]	484	379
1[1]	572	381,4
1[2]	604	398,2
1[3]	624	414,4

Comprimento de absorção máxima  
 $\lambda_{\text{max}} \text{ (exp)}$  = valor experimental (Marder)  
 $\lambda_{\text{max}} \text{ (t)}$  = valor teórico (INDO/S-CI)

Tabela IV.2: Valores calculados de  $\alpha$ ,  $\beta$ , e  $\gamma$  em função do número de ligações duplas conjugadas, para estrutura 2[n].

Estrutura 2[n]	$\alpha \cdot 10^{-23}$ esu	$\beta(0) \cdot 10^{-30}$ esu	$\gamma \cdot 10^{-36}$ (au)
2[0]	4,81	37	130
2[1]	4,81	82	367
2[2]	5,54	119	696
2[3]	6,27	151	1070
2[4]	7,01	177	1470
2[5]	7,75	198	1890
2[6]	8,79	212	2340
2[7]	9,33	239	2900
2[8]	10,1	251	3380
2[9]	10,9	263	3920
2[10]	11,7	270	4430



2[n]	$\lambda_{\max}$ (exp) (nm)	$\lambda_{\max}$ (T) (nm)
2[0]	522	383,3
2[1]	614	389,3
2[2]	680	403,2
2[3]	686	415,1

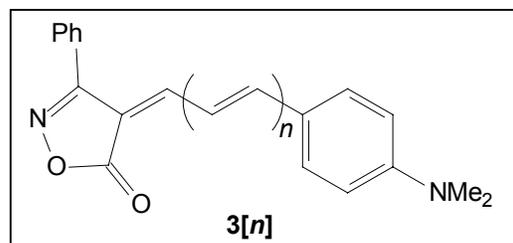
$\beta$  (au) =  $8,6392 \times 10^{-33} \text{ cm}^4 \text{ statvolt}^{-1}$  (esu);  $\alpha$  (au) =  $1,4817 \times 10^{-25} \text{ cm}^3$  (esu)  
 $\gamma$  (au) =  $5,0367 \times 10^{-40} \text{ cm}^5 \text{ statvolt}^{-2}$  (esu)

Comprimento de absorção máxima  
 $\lambda_{\max}(\text{exp})$  = valor experimental (Marder)  
 $\lambda_{\max}(\text{t})$  = valor teórico (INDO/S-CI)

\*Notação: Na linha das estruturas, são relatados os grupos A e D como na Fig. IV.1, isto é: para a estrutura 2[2] temos como doador de elétrons o grupo julolidinila e como retirador de elétrons o ácido N, N'-dietiltiobarbitúrico, com uma ponte poliênica com duas ligações duplas conjugadas.

Tabela IV.3: Valores calculados de  $\alpha$ ,  $\beta$ , e  $\gamma$  em função do número de ligações duplas conjugadas, para a estrutura 3[n].

Estrutura 3[n]	$\alpha \cdot 10^{-23}$ esu	$\beta(0) \cdot 10^{-30}$ esu	$\gamma \cdot 10^{-36}$ esu
3[0]	3,11	31	90,0
3[1]	3,75	58	241
3[2]	4,29	81	422
3[3]	5,05	93	661
3[4]	5,84	131	1070
3[5]	6,57	148	1420
3[6]	7,31	164	1820
3[7]	8,09	177	2270
3[8]	8,85	188	2710
3[9]	9,63	197	3200
3[10]	10,4	205	3710



3[n]	$\lambda_{\max}$ (exp) (nm)	$\lambda_{\max}$ (T) (nm)
3[0]	478	354,3
3[1]	530	376,3
3[2]	562	403,2
3[3]	582	398,2

$\beta$  (au) =  $8,6392 \times 10^{-33} \text{ cm}^4 \text{ statvolt}^{-1}$  (esu);  $\alpha$  (au) =  $1,4817 \times 10^{-25} \text{ cm}^3$  (esu)  
 $\gamma$  (au) =  $5,0367 \times 10^{-40} \text{ cm}^5 \text{ statvolt}^{-2}$  (esu)

Comprimento de absorção máxima  
 $\lambda_{\max}(\text{exp})$  = valor experimental (Marder)  
 $\lambda_{\max}(\text{t})$  = valor teórico (INDO/S-CI)

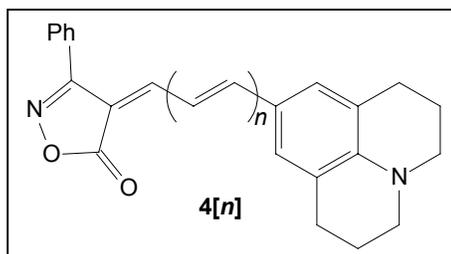
\*Notação: Na linha das estruturas, são relatados os grupos A e D como na Fig. IV.1, isto é: para a estrutura 3[2] temos como doador de elétrons o grupo N,N'-dimetilfenilamina e como aceitador de elétrons o 3-fenil-5-isoxazolone, com uma ponte poliênica com duas ligações duplas conjugadas.

Tabela IV.4: Valores calculados de  $\alpha$ ,  $\beta$ , e  $\gamma$  em função do número de ligações duplas conjugadas, para estrutura 4[n].

Estrutura 4[n]	$\alpha$ $10^{-23}$ esu	$\beta(0)$ $10^{-30}$ esu	$\gamma$ (au)
4[0]	3,63	35	106
4[1]	4,28	66	282
4[2]	4,96	95	528
4[3]	5,64	118	809
4[4]	6,37	142	1150
4[5]	7,08	158	1500
4[6]	8,12	172	1900
4[7]	8,65	190	2360
4[8]	9,42	202	2810
4[9]	10,2	212	3300
4[10]	11,0	220	3810

$\beta$  (au) =  $8,6392 \times 10^{-33} \text{cm}^4 \text{statvolt}^{-1}$  (esu);  $\alpha$  (au) =  $1,4817 \times 10^{-25} \text{cm}^3$  (esu)  
 $\gamma$  (au) =  $5,0367 \times 10^{-40} \text{cm}^5 \text{statvolt}^{-2}$  (esu)

\*Notação: Na linha das estruturas, são relatados os grupos A e D como na Fig. IV.1, isto é: para a estrutura 4[2] temos como doador de elétrons o grupo julolidinila como aceitador de elétrons o 3-fenil-5isoxazolone, com uma ponte poliênica com duas ligações duplas conjugadas.



4[n]	$\lambda_{\text{max}}$ (exp) (nm)	$\lambda_{\text{max}}$ (T) (nm)
4[0]	504	363,5
4[1]	586	381,4
4[2]	620	395
4[3]	640	405,4

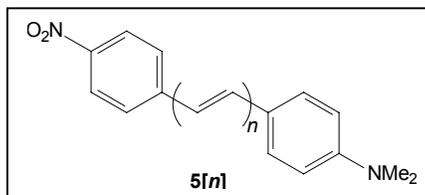
Comprimento de absorção máxima  
 $\lambda_{\text{max}}(\text{exp})$  = valor experimental (Marder)  
 $\lambda_{\text{max}}(\text{t})$  = valor teórico (INDO/S-CI)

Tabela IV.5: Valores calculados de  $\alpha$ ,  $\beta$ , e  $\gamma$  em função do número de ligações duplas conjugadas, para estrutura 5[n].

Estrutura 5[n]	$\alpha$ $10^{-23}$ esu	$\beta(0)$ $10^{-30}$ esu	$\gamma$ $10^{-36}$ esu
5[1]	3,07	43	202
5[2]	3,71	61	372
5[3]	4,38	78	593
5[4]	5,09	94	871
5[5]	5,81	107	1180
5[6]	6,55	120	1540
5[7]	7,32	131	1960
5[8]	8,06	137	2370
5[9]	8,83	143	2810
5[10]	9,63	152	3330

$\beta$  (au) =  $8,6392 \times 10^{-33} \text{cm}^4 \text{statvolt}^{-1}$  (esu);  $\alpha$  (au) =  $1,4817 \times 10^{-25} \text{cm}^3$  (esu)  
 $\gamma$  (au) =  $5,0367 \times 10^{-40} \text{cm}^5 \text{statvolt}^{-2}$  (esu)

\*Notação: Na linha das estruturas, são relatados os grupos A e D como na Fig. IV.1, isto é: para a estrutura 4[2] temos como doador de elétrons o grupo N,N'-diimetilaminofenil e como retirador de elétrons o p-nitrofenil, com uma ponte poliênica com duas ligações duplas conjugadas.

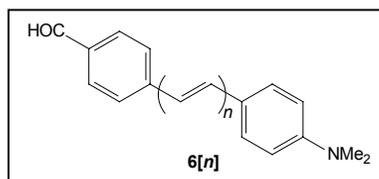


5[n]	$\lambda_{\text{max}}$ (exp) (nm)	$\lambda_{\text{max}}$ (T) (nm)
5[1]	430	339,4
5[2]	442	359,4
5[3]	458	376,3
5[4]	464	389,3

Comprimento de absorção máxima  
 $\lambda_{\text{max}}(\text{exp})$  = valor experimental (Marder)  
 $\lambda_{\text{max}}(\text{t})$  = valor teórico (INDO/S-CI)

Tabela IV.6: Valores calculados de  $\alpha$ ,  $\beta$ , e  $\gamma$  em função do número de ligações duplas conjugadas, para a estrutura 6[n].

Estrutura 6[n]	$\alpha \cdot 10^{-23}$ esu	$\beta(0) \cdot 10^{-30}$ esu	$\gamma \cdot 10^{-36}$ esu
6[1]	2,96	31	162
6[2]	3,59	43	306
6[3]	4,27	55	503
6[4]	4,96	65	752
6[5]	5,69	75	1050
6[6]	6,43	81	1400
6[7]	7,17	87	1770
6[8]	7,95	94	2210
6[9]	8,72	98	2660
6[10]	9,52	102	3150



6[n]	$\lambda_{\max}(\text{exp})$ (nm)	$\lambda_{\max}(\text{T})$ (nm)
6[1]	360	330,4

Comprimento de absorção máxima  
 $\lambda_{\max(\text{exp})}$  = valor experimental (Marder)  
 $\lambda_{\max(\text{t})}$  = valor teórico (INDO/S-CI)

$\beta$  (au) =  $8,6392 \times 10^{-33} \text{cm}^4 \text{statvolt}^{-1}$  (esu);  $\alpha$  (au) =  $1,4817 \times 10^{-25} \text{cm}^3$  (esu)  
 $\gamma$  (au) =  $5,0367 \times 10^{-40} \text{cm}^5 \text{statvolt}^{-2}$  (esu)

\*Notação: Na linha das estruturas, são relatados os grupos A e D como na Fig. IV.1, isto é: para a estrutura 4[2] temos como doador de elétrons o grupo N,N'-dimetilaminofenil e como retirador de elétrons o benzaldeído, com uma ponte poliênica com duas ligações duplas conjugadas.

O inconveniente do deslocamento das bandas de absorção para o vermelho fez com que se pensasse nas seguintes perguntas: se a ponte poliênica fosse substituída por uma ponte poliínica com os mesmos grupos aceitadores e doadores de elétrons uma melhor resposta no valor da primeira hiperpolarizabilidade seria obtida? Isto seria justificável pois sistemas com triplas ligações conjugadas também são alvo de estudos para materiais com propriedades ONL.

E com relação aos espectros eletrônicos teóricos na região do uv-visível, para um mesmo número de duplas versus triplas na ponte, como seria a mudança no valor da absorção máxima? Neste caso, haveria um deslocamento para maiores ou para menores comprimentos de onda?

As respostas às perguntas acima constituem o conjunto de resultados para a primeira etapa da investigação teórica realizada: a comparação entre pontes poliênicas versus poliínicas.

### IV.3 - ANÁLISE DA PONTE POLIÊNICA *VERSUS* POLIÍNICA

A análise dos dados referentes aos valores de  $\beta(0)$ , tabs. IV.7 a IV.12, indicam que aumentando o número de triplas ligações na ponte poliínica aumenta o valor da primeira

hiperpolarizabilidade. Por outro lado, a ponte poliínica não apresentou o rápido crescimento inicial com o n, de forma que não se observa um grande aumento de  $\beta$  com um pequeno aumento da ponte conjugada.

Através da comparação dos valores de  $\beta(0)$  calculados, as tabs IV.1 -IV.6 com os das tabs IV.7 a IV.12, observa-se que, em todos os casos, os compostos contendo pontes poliênicas apresentam valores da primeira hiperpolarizabilidade maior, quando se compara um mesmo par de substituintes doadores e aceitadores de elétrons.

Por exemplo, dentre as estruturas poliênicas analisadas, com n=3, a que apresentou o maior valor para a primeira hiperpolarizabilidade,  $\beta(0)$ , foi a estrutura com o grupo doador julolidinila, unido através da ponte ao grupo aceitador o ácido N,N'-dietilbarbitúrico [ $\beta(0)=151 \times 10^{-30}$ esu], tabela IV.2 estrutura 2[3]. Em contrapartida, a mesma estrutura contendo uma ponte poliínica de três unidades apresentou um valor da primeira hiperpolarizabilidade bem inferior [ $\beta(0)=78 \times 10^{-30}$ esu] tabela IV.8 estrutura 2[3].

Tabela IV.7: Valores calculados de  $\alpha$ ,  $\beta$ , e  $\gamma$  em função do número de ligações triplas conjugadas, n. Comprimento de absorção máxima obtido teoricamente ( $\lambda_{\max(t)}$ ), para estrutura 1[n] (que possui como grupo doador de elétrons a dimetilfenilamina e como aceitador de elétrons o ácido N, N'-dietilbarbitúrico).

Estrutura 1[n]	$\alpha \cdot 10^{-23}$ esu	$\beta(0) \cdot 10^{-30}$ esu	$\gamma \cdot 10^{-36}$ esu	$\lambda_{\max(t)}$ (nm)
1[0]	3,46	<b>31</b>	108	379,0
1[1]	4,08	<b>53</b>	233	379,4
1[2]	4,74	<b>63</b>	344	395,4
1[3]	5,49	<b>72</b>	460	439,5

$$\beta(\text{au}) = 8,6392 \times 10^{-33} \text{cm}^4 \text{statvolt}^{-1} (\text{esu}); \alpha(\text{au}) = 1,4817 \times 10^{-25} \text{cm}^3 (\text{esu}); \gamma(\text{au}) = 5,0367 \times 10^{-40} \text{cm}^5 \text{statvolt}^{-2} (\text{esu})$$

Tabela IV.8: Valores calculados de  $\alpha$ ,  $\beta$ , e  $\gamma$  em função do número de ligações triplas conjugadas, n. Comprimento de absorção máxima obtido teoricamente ( $\lambda_{\max(t)}$ ), para estrutura 2[n] (que possui como grupo doador de elétrons a julolidinila e como aceitador de elétrons ácido N, N'-dietilbarbitúrico).

Estrutura 2[n]	$\alpha \cdot 10^{-23}$ esu	$\beta(0) \cdot 10^{-30}$ esu	$\gamma \cdot 10^{-36}$ esu	$\lambda_{\max(t)}$ (nm)
2[0]	4,01	<b>37</b>	130	383,3
2[1]	4,62	<b>61</b>	276	383,3
2[2]	5,29	<b>71</b>	397	398,2
2[3]	6,07	<b>78</b>	508	414,4

$$\beta(\text{au}) = 8,6392 \times 10^{-33} \text{cm}^4 \text{statvolt}^{-1} (\text{esu}); \alpha(\text{au}) = 1,4817 \times 10^{-25} \text{cm}^3 (\text{esu}); \gamma(\text{au}) = 5,0367 \times 10^{-40} \text{cm}^5 \text{statvolt}^{-2} (\text{esu})$$

Tabela IV.9: Valores calculados de  $\alpha$ ,  $\beta$ , e  $\gamma$  em função do número de ligações triplas conjugadas, n. Comprimento de absorção máxima obtido teoricamente ( $\lambda_{\max(t)}$ ), para estrutura 3[n] (que possui como grupo doador de elétrons dimetilfenilamina e como aceitador de elétrons 3-fenil-5isoxazolone).

Estrutura 3[n]	$\alpha 10^{-23}$ esu	$\beta(0) 10^{-30}$ esu	$\gamma 10^{-36}$ esu	$\lambda_{\max(t)}$ (nm)
3[0]	3,11	<b>31</b>	90,0	354,3
3[1]	3,67	<b>45</b>	187	366,4
3[2]	4,33	<b>55</b>	280	385,3
3[3]	5,07	<b>64</b>	386	408,3

$$\beta(\text{au}) = 8,6392 \times 10^{-33} \text{cm}^4 \text{statvolt}^{-1}(\text{esu}); \alpha(\text{au}) = 1,4817 \times 10^{-25} \text{cm}^3(\text{esu}); \gamma(\text{au}) = 5,0367 \times 10^{-40} \text{cm}^5 \text{statvolt}^{-2}(\text{esu})$$

Tabela IV.10: Valores calculados de  $\alpha$ ,  $\beta$ , e  $\gamma$  em função do número de ligações triplas conjugadas, n. Comprimento de absorção máxima obtido teoricamente ( $\lambda_{\max(t)}$ ), para estrutura 4[n] (que possui como grupo doador de elétrons grupo doador a julolidinila e como aceitador de elétrons 3-fenil-5-isoxazolone).

Estrutura 4[n]	$\alpha 10^{-23}$ su	$\beta(0) 10^{-30}$ esu	$\gamma 10^{-36}$ esu	$\lambda_{\max(t)}$ (nm)
4[0]	3,62	<b>35</b>	105	363,5
4[1]	4,20	<b>51</b>	219	378,2
4[2]	4,86	<b>60</b>	315	389,3
4[3]	5,61	<b>70</b>	426	411,3

$$\beta(\text{au}) = 8,6392 \times 10^{-33} \text{cm}^4 \text{statvolt}^{-1}(\text{esu}); \alpha(\text{au}) = 1,4817 \times 10^{-25} \text{cm}^3(\text{esu}); \gamma(\text{au}) = 5,0367 \times 10^{-40} \text{cm}^5 \text{statvolt}^{-2}(\text{esu})$$

Tabela IV.11: Valores calculados de  $\alpha$ ,  $\beta$ , e  $\gamma$  em função do número de ligações triplas conjugadas, n. Comprimento de absorção máxima obtido teoricamente ( $\lambda_{\max(t)}$ ), para estrutura 5[n] (que possui como grupo doador de elétrons grupo doador a N,N'-diimetilaminofenil e como aceitador de elétrons o p-nitrofenil).

Estrutura 5[n]	$\alpha 10^{-23}$ esu	$\beta(0) 10^{-30}$ esu	$\gamma 10^{-36}$ esu	$\lambda_{\max(t)}$ (nm)
5[1]	3,14	<b>44</b>	192	342,5
5[2]	3,81	<b>53</b>	278	369,5
5[3]	4,52	<b>57</b>	361	398,9

$$\beta(\text{au}) = 8,6392 \times 10^{-33} \text{cm}^4 \text{statvolt}^{-1}(\text{esu}); \alpha(\text{au}) = 1,4817 \times 10^{-25} \text{cm}^3(\text{esu}); \gamma(\text{au}) = 5,0367 \times 10^{-40} \text{cm}^5 \text{statvolt}^{-2}(\text{esu})$$

Tabela IV.12: Valores calculados de  $\alpha$ ,  $\beta$ , e  $\gamma$  em função do número de ligações triplas conjugadas, n. Comprimento de absorção máxima obtido teoricamente ( $\lambda_{\max(t)}$ ), para estrutura 6[n] (que possui como grupo doador de elétrons grupo doador a N,N'-diimetilaminofenil e como aceitador de elétrons o benzaldeído).

Estrutura 6[n]	$\alpha 10^{-23}$ esu	$\beta(0) 10^{-30}$ esu	$\gamma 10^{-36}$ esu	$\lambda_{\max(t)}$ (nm)
6[1]	3,02	<b>30</b>	146	332,3
6[2]	3,71	<b>42</b>	236	-
6[3]	4,46	<b>51</b>	340	-

$$\beta(\text{au}) = 8,6392 \times 10^{-33} \text{cm}^4 \text{statvolt}^{-1}(\text{esu}); \alpha(\text{au}) = 1,4817 \times 10^{-25} \text{cm}^3(\text{esu}); \gamma(\text{au}) = 5,0367 \times 10^{-40} \text{cm}^5 \text{statvolt}^{-2}(\text{esu})$$

A explicação para o maior valor de  $\beta(0)$  em sistema com duplas ligações, está diretamente relacionada com a melhor transferência de carga. Em sistemas conjugados com duplas ligações, a diferença entre as ligações duplas e simples é menor que a diferença entre ligações simples e triplas, Fig. IV.3. Para termos um sistema de ressonância perfeito, como no caso do anel benzênico, a diferença entre os comprimentos de ligação deve ser o menor possível, no benzeno, por exemplo, não se sabe o que é ligação simples e ligação dupla, possui assim uma diferença de comprimento,  $\Delta r$ , igual a zero [10].

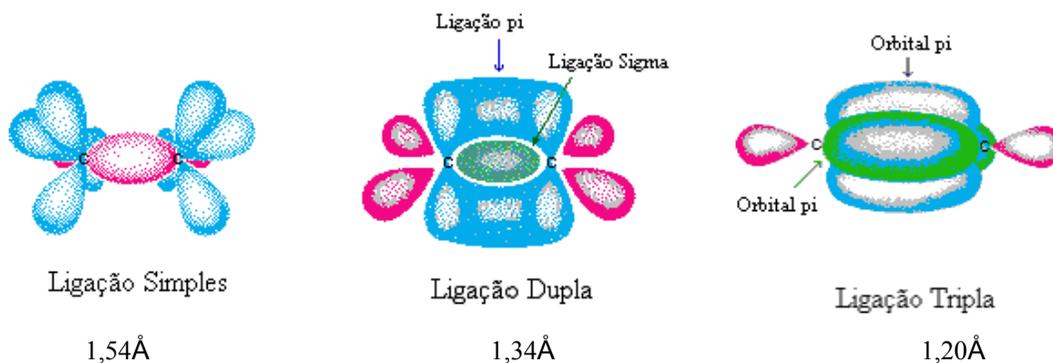


Fig. IV.3: Comprimentos das ligações simples, duplas e triplas.

Nos sistemas estudados, a transferência de carga está relacionada com os grupos doadores e aceptores de elétrons, quanto mais fortes os grupos, maior será a polarização na molécula e conseqüentemente melhor será a transferência de carga, levando a um maior valor de  $\beta$ . Como a transferência de carga para o sistema com triplas ligações ocorre pelo efeito de ressonância quinonóide, era de se esperar que os mesmos apresentassem valores bem inferiores para a primeira hiperpolarizabilidade.

Com relação à segunda pergunta, quanto ao comprimento de onda de absorção máxima, levando em consideração o modelo da partícula na caixa, temos que a energia é relacionada inversamente com o quadrado do comprimento da caixa,  $L$ , segundo a expressão  $E \propto \frac{1}{L^2}$ . Assim, quanto maior a caixa, mais próximos serão os níveis de energia e maior será o comprimento de absorção máxima,  $\lambda_{\max}$ , (deslocamento para o vermelho). Pergunta-se: qual caixa é maior, com  $n$  duplas ou  $n$  triplas ligações conjugadas?

Pode-se observar na Fig. IV.4, que o comprimento da caixa em sistema com duplas ligações conjugadas é menor que com triplas ligações. Para todos os sistemas fixou-se o n igual a três.

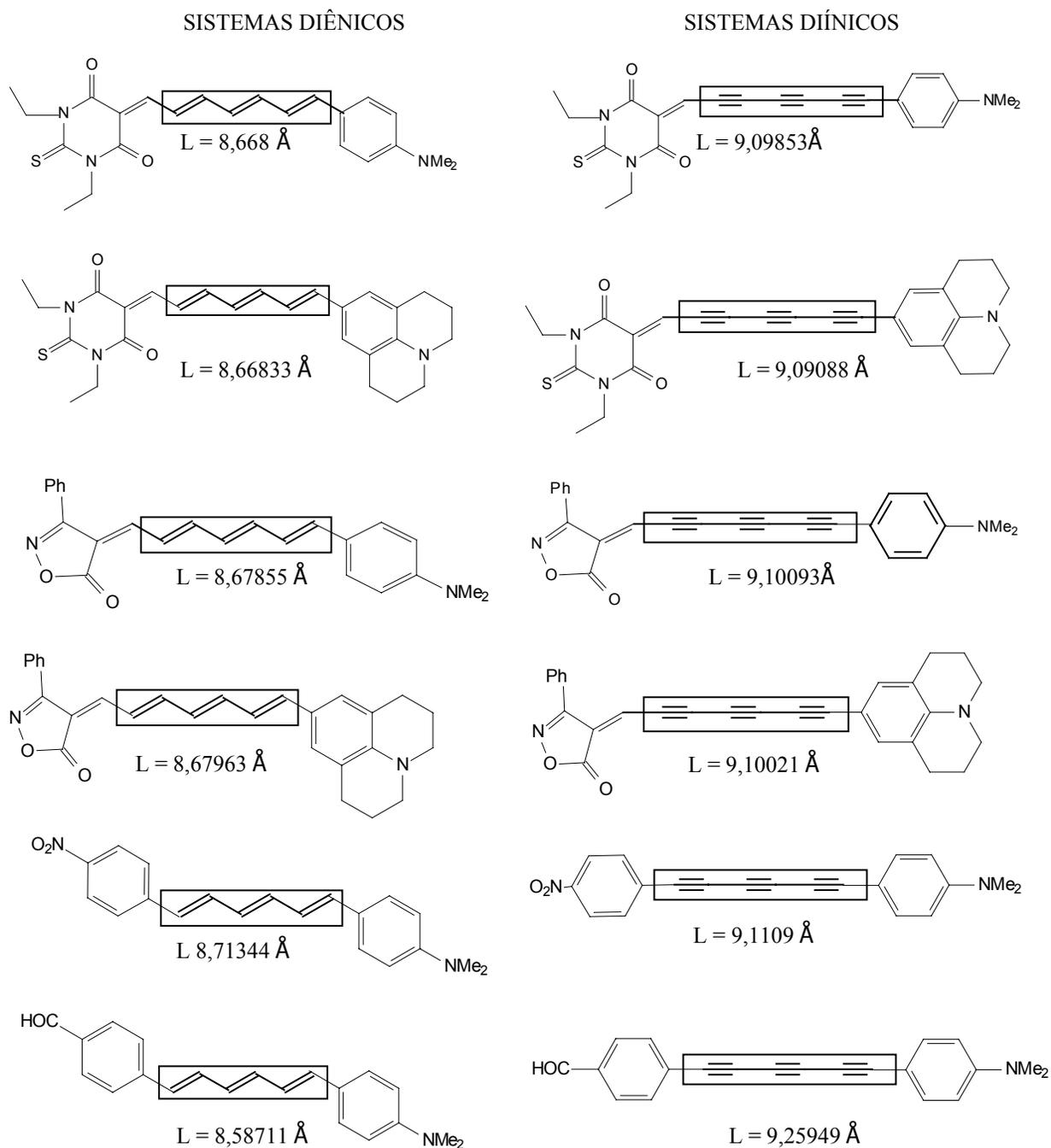


Fig. IV.4: Comprimento da ponte com duplas ligações conjugadas e triplas ligações conjugadas, depois de otimizadas pelo método semi-empírico AM1.

Quanto menor a caixa, maior o *gap* de energia, logo menor o  $\lambda_{\text{máx}}$ . Pode-se verificar, nas Figs IV.5 a IV.10, os espectros de absorção teóricos, obtidos para os sistemas poliênicos e poliínicos.

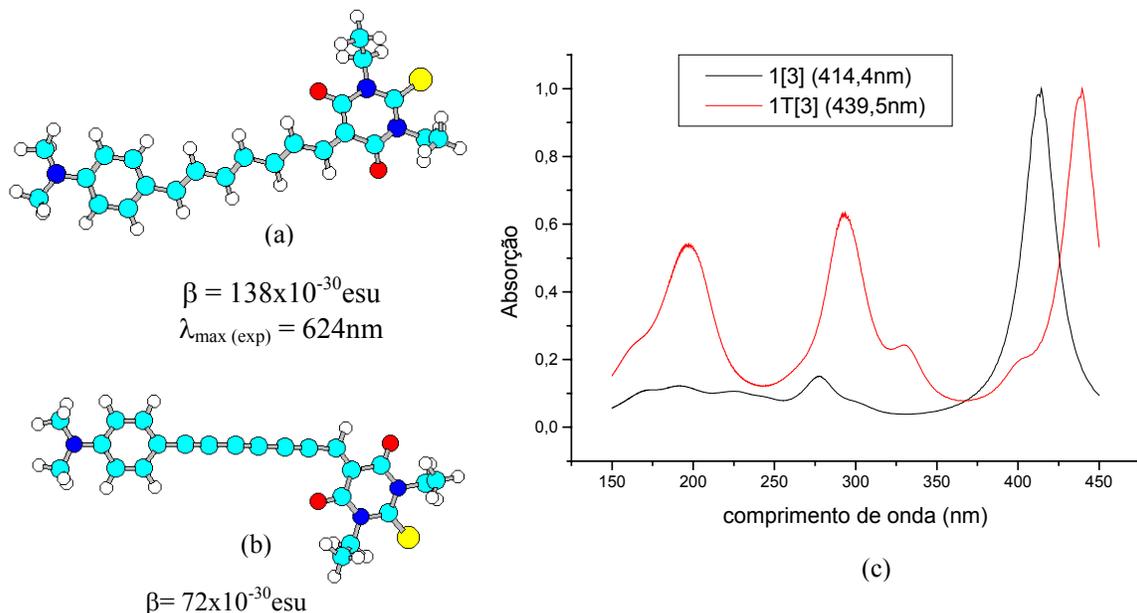


Fig. IV.5: Estrutura 1[n]: grupo doador: dimetilfenilamina e o aceitador: ácido N, N'-dietilbarbitúrico. (a) 1[3]: estrutura com três ligações duplas na ponte (b) 1T[3]: estrutura com três ligações triplas na ponte e (c) espectro teórico de absorção na região do uv-visível, obtido pelo método INDO/S-CI implementado no programa ZINDO.

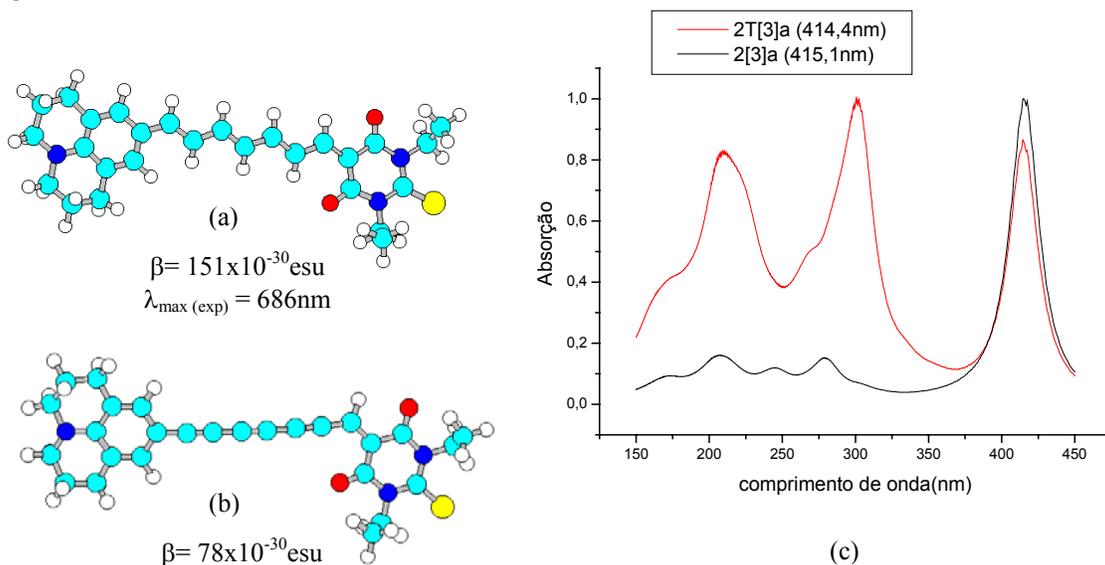


Fig. IV.6: Estrutura 2[n]: grupo doador: julolidinila e o aceitador: ácido N, N'-dietilbarbitúrico. a) 2[3]a: estrutura com três ligações duplas na ponte (b) 2T[3]a: estrutura com três ligações triplas na ponte e (c) espectro teórico de absorção na região do uv-visível, obtido pelo método INDO/S-CI implementado no programa ZINDO.

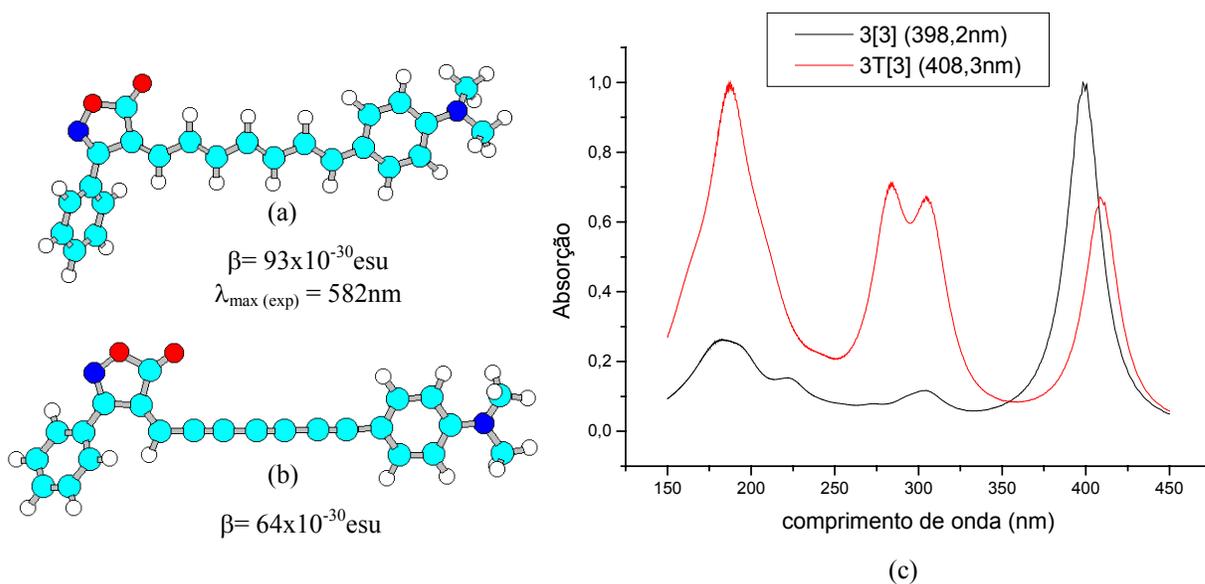


Fig. IV.7: Estrutura 3[n]: grupo doador: dimetilfenilamina e o aceitador: 3-fenil-5isoxazolone. a) 3[3]: estrutura com três ligações duplas na ponte (b) 3T[3]: estrutura com três ligações triplas na ponte e (c) espectro teórico de absorção na região do uv-visível, obtido pelo método INDO/S-CI implementado no programa ZINDO.

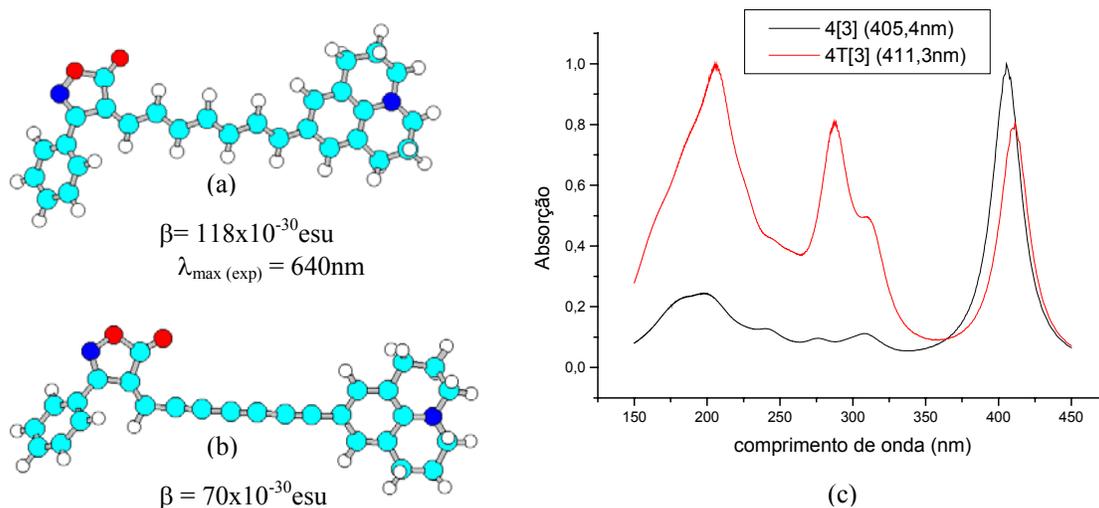


Fig. IV.8: Estrutura 4[n]: grupo doador: julolidinila e o aceitador: 3-fenil-5-isoxazolone. (a) 4[3]: estrutura com três ligações duplas na ponte (b) 4T[3]: estrutura com três ligações triplas na ponte e (c) espectro teórico de absorção na região do uv-visível, obtido pelo método INDO/S-CI implementado no programa ZINDO.

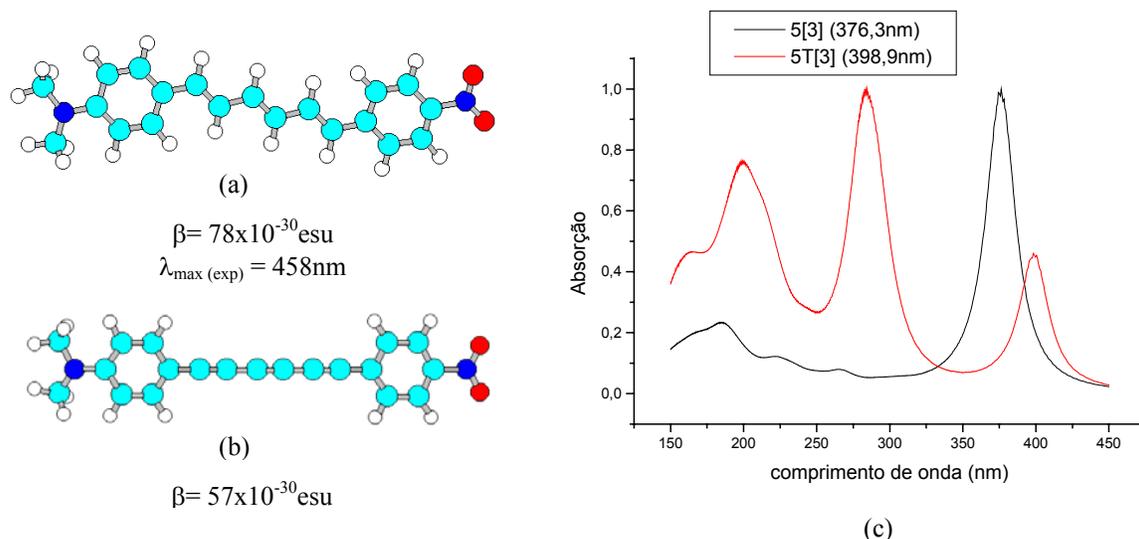


Fig. IV.9: Estrutura 5[n]: grupo doador: N,N'-diimetilaminofenil e o aceitador: p-nitrofenil. a) 5[3]: estrutura com três ligações duplas na ponte (b) 5T[3]: estrutura com três ligações triplas na ponte e (c) espectro teórico de absorção na região do uv-visível, obtido pelo método INDO/S-CI implementado no programa ZINDO.

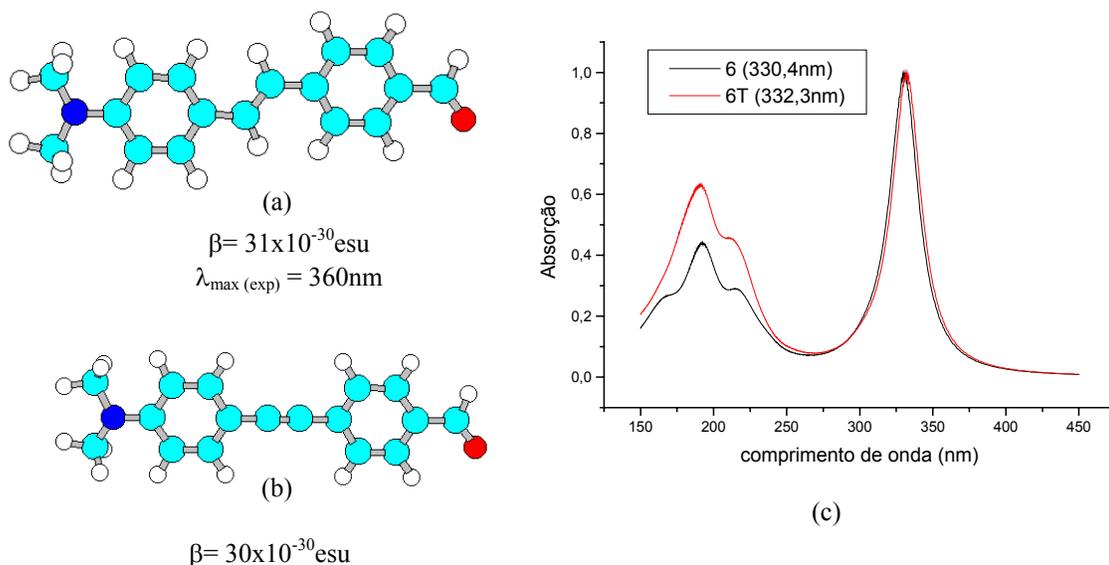


Fig. IV.10: Estrutura 6[n]: grupo doador: N,N'-dimetilaminofenil e o aceitador: benzaldeído. a) 6: estrutura com três ligações duplas na ponte (b) 6T: estrutura com três ligações triplas na ponte e (c) espectro teórico de absorção na região do uv-visível, obtido pelo método INDO/S-CI implementado no programa ZINDO.

Dessa forma, descartou-se a possibilidade de sintetizar sistemas com pontes poliônicas, uma vez que todos os resultados teóricos indicaram baixa resposta ONL dos mesmos.

À procura por outra ponte, que pudesse substituir de uma forma eficiente as duplas ligações, partimos para o estudo de sistemas com anéis mesoiônicos, uma vez que trabalho anterior [11] afirma serem tais sistemas promissores para aplicação em óptica não linear, como já descrito em capítulos anteriores.

#### IV.4 - ANÁLISE DA PONTE POLIÊNICA VERSUS MESOIÔNICA

Como já era conhecida a potencialidade de pontes com anéis mesoiônicos, resolvemos investigar esse sistema tentando responder à seguinte pergunta: para um dado par de substituintes A e D, que tamanho a ponte poliênica deve possuir para ser equivalente em termos de  $\beta(0)$  a um composto com ponte mesoiônica?

Para isso, considerou-se oito diferentes tipos de anéis mesoiônicos, Fig. IV.11, totalizando 48 diferentes compostos, tabela IV.13.

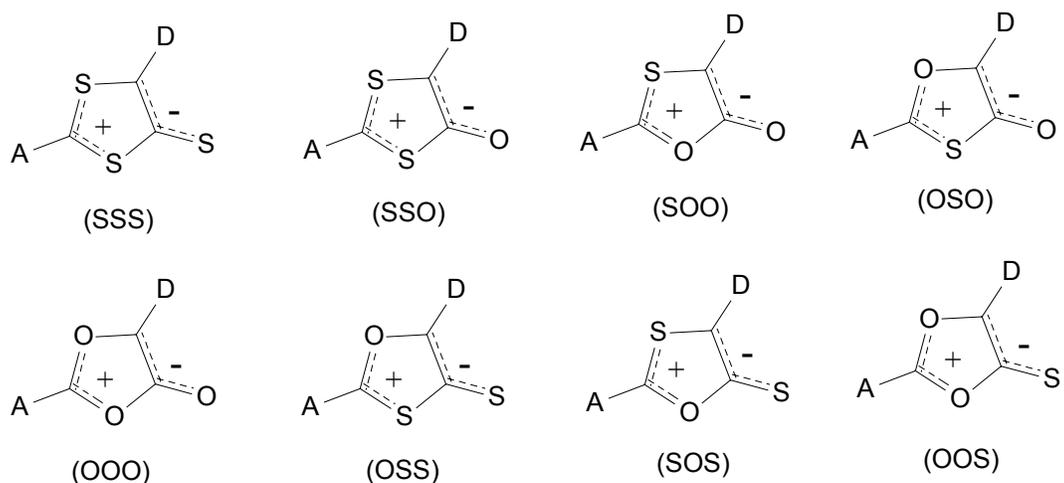


Fig. IV.11: Estrutura de anéis mesoiônicos considerados, onde A e D são os grupos aceitador e doador de elétrons, respectivamente.

Estes anéis mesoiônicos foram gerados pela variação de átomos de O ou S em posições, a, b e c da Fig. III.11, capítulo III, resultando nos seguintes anéis: 1,3-ditiólio-5-tiolato (SSS), 1,3-ditiólio-4-olato (SSO), 1,3-oxatiólio-5-olato (SOO), 1,3-oxatiólio-4-olato (OSO), 1,3-dioxólio-4-olato (OOO), 1,3-oxatiólio-4-tiolato (OSS), 1, 3-oxatiólio-5-tiolato (SOS) e 1,3-dioxólio-4-tiolato (OOS). Os símbolos dentro dos parênteses indicam, por exemplo, que o mesoiônico descrito (SSS), tem átomos de enxofre nas posições a, b e c.

A tabela IV.13 mostra os altos valores  $AM1-TDHF |\beta(0)|$  para a ponte com 10 ligações duplas ( $n = 10$ ) e para os 48 compostos mesoiônicos estudados. Nessa tabela, a estrutura 2[10] significa que o grupo doador de elétrons é a julolidinila e o grupo receptor de elétrons é o ácido N, N'-dietiltiobarbitúrico e a molécula possui dez ligações duplas conjugadas na ponte. O correspondente composto mesoiônico é listado nas colunas. Por exemplo, o SSS na disputa com 2[10], significa: o anel onde a, b e c são S, com os mesmos grupos substituintes D e A do composto 2[n].

Tabela IV.13: O valor de  $\beta(0)$  em  $10^{-30}$  esu para os compostos A-ponte-D, com ponte diênicas ( $n=10$ ) e pontes com anéis mesoiônicos.

Coluna	Ponte Diênica	Ponte com Anel Mesoiónico							
	( $n = 10$ )	(SSS)	(SSO)	(SOO)	(OSO)	(OOO)	(OSS)	(SOS)	(OOS)
1	249	174	71	190	161	321	198	182	299
2	271	191	100	245	181	377	224	224	387
3	205	134	95	180	176	250	187	178	265
4	220	150	142	206	207	290	203	202	299
5	152	102	97	158	148	172	156	163	185
6	102	82	69	122	113	120	121	128	128

\*Notação: Nas linhas são relatados os grupos A e D como na Fig. IV.1, isto é: para a linha 2 temos como doador de elétrons o grupo julolidinila e como retirador de elétrons o ácido N, N'-dietiltiobarbitúrico. Nesse caso, para a ponte poliênica com dez ligações duplas o valor de  $\beta(0)$  é  $271 \times 10^{-30}$  esu, onde para o equivalente compostos com anel mesoiônico (OOS), Fig. IV.16, temos o valor de  $\beta(0)$   $387 \times 10^{-30}$  esu (para o mesmo grupos A e D).

O maior valor calculado de  $\beta(0)$  foi  $387 \times 10^{-30}$  esu para o composto mesoiônico com anel (OOS) e os grupos A = ácido N, N'-dietiltiobarbiturico e D = julolidinila, equivalente ao da estrutura 2[n].

A presença de grupos D e A conectados no anel mesoiônico em locais corretos produz um aumento em  $\beta(0)$  [12]. Essas posições são: o lado direito (parte negativa), Fig. III.11, de anéis mesoiônicos para um grupo doador de elétrons D e o lado esquerdo (parte positiva), Fig. III.11, do anel mesoiônico para o aceitador de elétrons, A.

Observa-se na tabela IV.13, que a substituição do átomo de enxofre pelo oxigênio em anel mesoiônico aumenta o  $\beta(0)$ . Isso ocorre para todos os sistemas calculados, igualmente para moléculas com diferentes grupos D e A e principalmente para átomos de oxigênio localizados nas posições a e b. Em contraste, quando o átomo de oxigênio é localizado na posição c, como, por exemplo, o anel mesoiônico (SSO) tem-se o menor valor  $\beta(0) = 69 \times 10^{-30}$  esu. Essa quantidade é equivalente a um  $\beta(0)$  para uma ponte poliênica de aproximadamente 4 a 5 ligações duplas conjugadas, como na estrutura 6[n]. A estrutura 6[n] possui D = (Me)<sub>2</sub>N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> e A = HOC-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.

Com exceção da estrutura 1[n], onde o maior valor encontrado de  $\beta(0)$  foi para o anel mesoiônico (OOO), os melhores valores encontrados em termos de cálculos AM1/TDHF  $\beta(0)$  foram para o anel mesoiônico (OOS). Para os compostos estudados, quando o átomo de enxofre é localizado na posição exocíclica e a, b = O, temos um aumento do valor de  $\beta(0)$  calculado.

Comparando o  $\beta(0)$  para cada composto mesoiônico, podemos relatar o número de ligações duplas na cadeia poliênica que deve ser necessário para ser equivalente ao máximo valor de  $\beta(0)$  calculado de um anel mesoiônico. Por exemplo, para o composto mesoiônico com anel SSS e grupos D e A semelhantes ao da estrutura 2[n], o  $\beta(0)$  calculado foi  $191 \times 10^{-30}$  esu, sendo equivalente ao sistema poliênico com cinco ligações duplas conjugadas, onde  $\beta(0) = 198 \times 10^{-30}$  esu. Um outro caso é para o composto mesoiônico com anel OOS e mesmos grupos A e D. O  $\beta(0)$  calculado de  $387 \times 10^{-30}$  esu, é equivalente a dez ligações duplas na cadeia poliênica, uma vez que o  $\beta(0)$  calculado para o composto com dez ligações duplas é  $271 \times 10^{-30}$  esu. Para o sistema 1,3-ditiólio-5-tiolato (a, b e c = S) com os grupos D = p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N(Me)<sub>2</sub> e A = ácido N', N-dietiltiobarbitúrico, o  $\beta(0)$  calculado é  $174 \times 10^{-30}$  esu, enquanto o valor similar de  $\beta(0)$  correspondente, para um sistema poliênico com sete unidades diênicas é  $\beta(0) = 167 \times 10^{-30}$  esu.

Para responder à questão inicial, podemos dizer que, em média, considerando os maiores valores calculados de  $\beta(0)$  para o anel com OOS, seria necessário que a cadeia poliênica possuísse de sete a dez ligações duplas conjugadas na ponte para equivaler, em termos de  $\beta(0)$ , ao anel mesoiônico. Esse fato reforça o projeto de sintetizar compostos mesoiônicos para aplicação em óptica não-linear, já que a síntese de sistemas que tem dez ligações duplas conjugadas é bastante difícil [13-14].

Os resultados apresentados mostram que a natureza da ponte que conecta os grupos doadores e aceitadores de elétrons desempenha um papel decisivo na distribuição das cargas na molécula correspondente, ou seja, quanto melhor a transferência de carga, maior o valor para a primeira hiperpolarizabilidade e, conseqüentemente, melhor para aplicação em óptica não-linear.

Assim, os cálculos encontrados são de grande interesse prático pois o desenvolvimento de materiais orgânicos para aplicações em óptica não-linear tem sido alvo de intensa pesquisa nos últimos anos. Porém, uma molécula que seja considerada promissora para potenciais aplicações em óptica não-linear de segunda ordem deve, além de apresentar uma elevada hiperpolarizabilidade ( $\beta$ ), também reunir outras propriedades, como estabilidade química e formação de um filme sem centro de inversão, entre várias [4]. Desta forma, supondo que as moléculas apresentadas possuem essas propriedades desejáveis, nossos resultados mostram que os anéis mesoiônicos são mais promissores para aplicações em óptica não-linear de segunda ordem do que compostos com pontes poliênicas.

A partir desses resultados, o nosso objetivo passou a ser a síntese de um composto mesoiônico, assunto do próximo capítulo.

**REFERÊNCIAS**

- [1] Stewart, J. J. P. *MOPAC93 Manual*, Fujitsu Limited, Tokyo, Japan (1993).
- [2] Marder, S. R., Cheng, L.T., Timann, B. G., Friedli, A. C., Blanchard-Desce, M., Perry, J. W., Skindhoj, J. *Science* 263 (1994) 511.
- [3] Peng, W., Peiwang, Z., Chuanguang, W., Cheng, Y. *Theochem* 459 (1999) 155.
- [4] Prasad, P. N., Williams, D. J. *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules & Polymers*, John Wiley & Sons, New York (1991).
- [5] Kanis, D. R., Ratner, M. A., Marks, T., *J. Chem. Rev.* 94 (1994) 195.
- [6] Babudri, F., Cicciolessere, A. R., Farinola, G. M., Fiandanese, V., Marchese, G., Musio, R., Naso, F., Sciacovelli, O. *J. Org. Chem.* 62 (1997) 3291.
- [7] Patro, B., Ila, H., Junjappa, H. *Tetrahedron Lett.* 33 (1992) 809.
- [8] Albert, I. D. L., Morley, J. O., Pugh, D. *J. Phys. Chem. A* 101 (1997) 1763.
- [9] Abe, J., Shirai, Y., Nemoto, N., Miyata, F., Nagase, Y. *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 576.
- [10] Dehu, C., Meyers, F., Brédas, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 6198.
- [11] Moura, G. L. C., Simas, A. M., Miller, J. *Chem. Phys. Lett.* 257 (1996) 639.
- [12] Moura, G.L.C. *Dissertação de Mestrado*, Departamento de Química Fundamental / Universidade Federal de Pernambuco (1996).
- [13] Williams, J. M., McGarvey, G. J. *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 4891.
- [14] Stewart, S. K., Whiting, A., *Tetrahedron Lett.* 36 (1995) 3925.

## CAPÍTULO V

### SÍNTESE DO MESOIOÔNICO

Nesse capítulo apresenta-se um conjunto de reações químicas para o desenvolvimento da síntese de um dos compostos mesoioônicos projetados teoricamente com perspectiva de aplicação em ONL.

Dentre os requisitos de uma rota sintética ideal constam:

- 1) procurar sempre utilizar reagentes de partida os mais baratos possíveis;
- 2) a rota sintética deve ser convergente pois quanto maior o número de etapas menor o rendimento final da síntese;
- 3) utilizar reações que levem a um rendimento elevado do produto desejado, ou seja, minimizar o número de subprodutos, entre outras observações.

Para escolher o composto a ser sintetizado, dentre os melhores resultados teóricos, não se pode observar apenas o que apresentou a melhor resposta, mas aquele no qual as condições de laboratório e disponibilidade de reagentes possibilitem a síntese. Devido a estes fatores, optou-se pela síntese do composto mesoioônico com os grupos doadores e aceitadores de elétrons mais comuns. Este composto é interessante não somente pelas suas propriedades já previstas através de cálculos teóricos, mas por servir de plataforma para a introdução de uma nova metodologia sintética, a qual abriria caminho para a síntese de uma série de outros mesoioônicos (Fig. V.1).

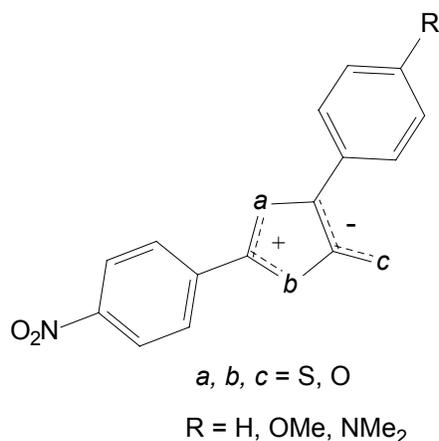
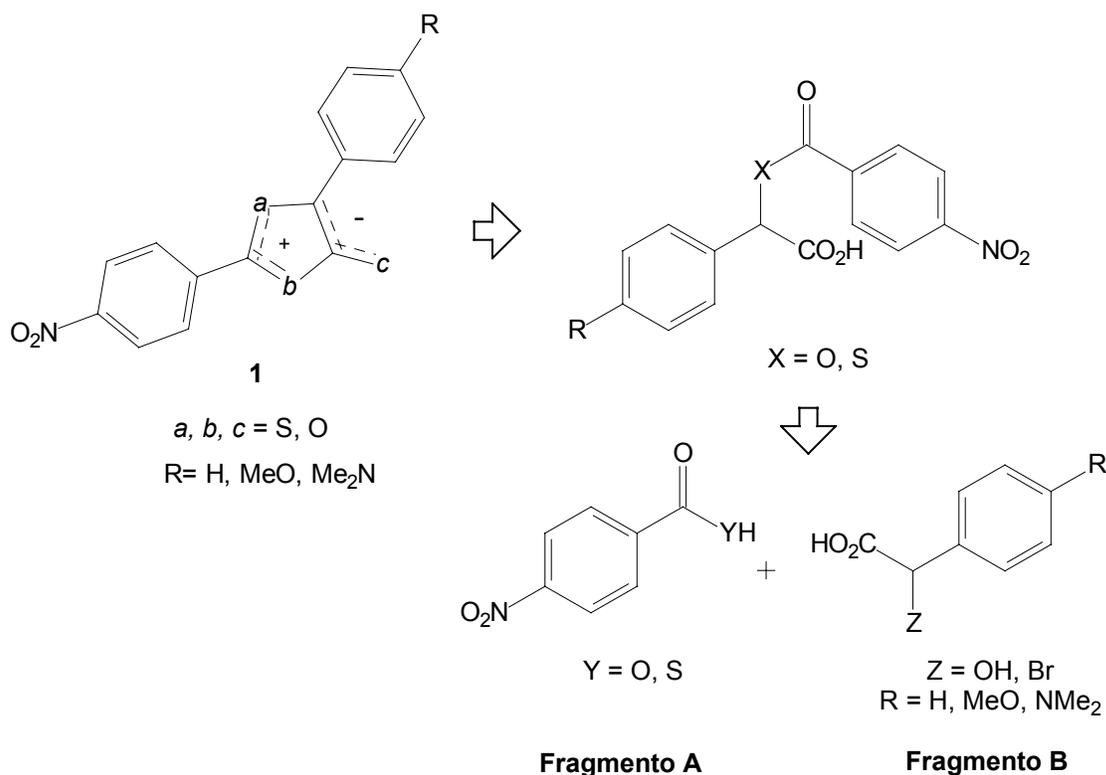


Fig. V.1: Mesoioônico idealizado para a síntese com os grupos doadores e aceitadores de elétrons mais simples.

## V.1 - ESTRATÉGIA SINTÉTICA

A partir da análise retróssintética do mesoiônico desejado **1**, foram obtidos dois fragmentos principais. O fragmento A, tendo o caráter de um grupo aceitador de elétrons, e o fragmento B, com caráter de um grupo doador de elétrons (Esquema 1), que poderiam ser sintetizados a partir de matérias-primas de estruturas simples.

Esquema 1

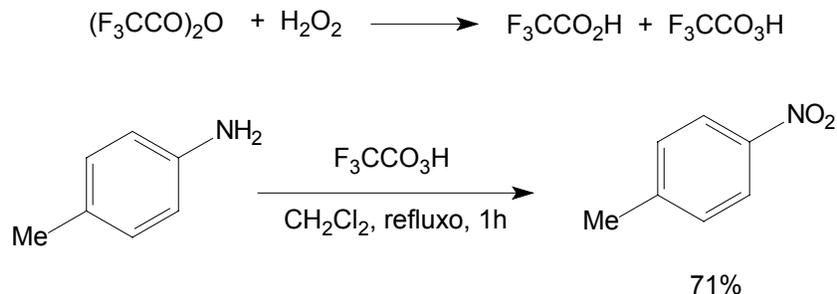


## V.2 – SÍNTESE DO GRUPO ACEITADOR DE ELÉTRONS (FRAGMENTO A)

Apesar de comercial (quando  $Y = O$ ), o fragmento A não estava disponível no laboratório e foi preparado a partir da oxidação do ácido *p*-aminobenzóico. Existem diversas metodologias para a oxidação de aminas aromáticas aos nitro compostos correspondentes [1-5], dentre estas escolheu-se duas devido a levar ao produto desejado em bons rendimentos e serem de fácil execução.

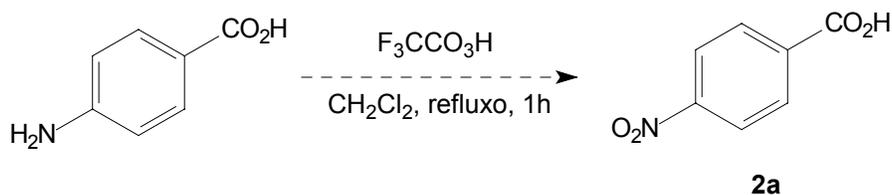
A primeira metodologia consistiu na utilização de anidrido trifluoacético, em um procedimento adaptado da literatura [6] para um composto análogo (Esquema 2).

Esquema 2

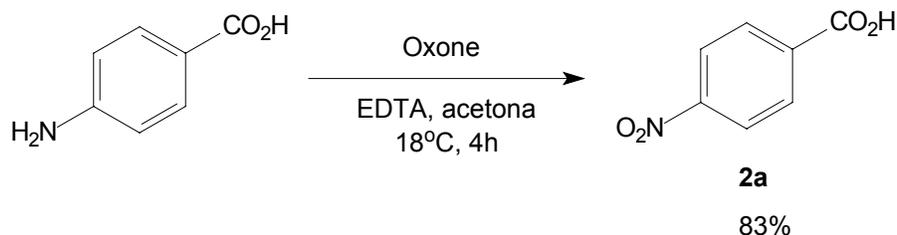


Os autores obtiveram o produto desejado em bons rendimentos, entretanto, quando esta metodologia foi aplicada para a oxidação do ácido *p*-amino-benzóico, o rendimento obtido foi baixo e levou a uma mistura complexa de produtos observados através de RMN  $^1H$  (Esquema 3).

Esquema 3

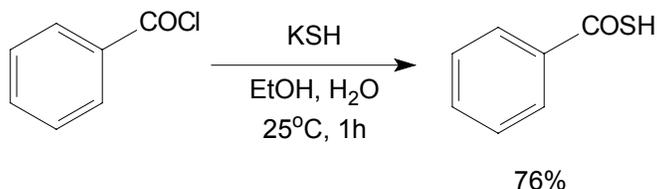


Diante desse resultado, utilizou-se outra metodologia na tentativa de oxidar a amina aromática ao nitro composto correspondente. Webb e colaboradores [7] descreveram um método alternativo para a oxidação do ácido *p*-aminobenzóico utilizando Oxone® e obteve o ácido *p*-nitrobenzóico em 73% de rendimento. Assim, esta metodologia foi utilizada (Esquema 4).

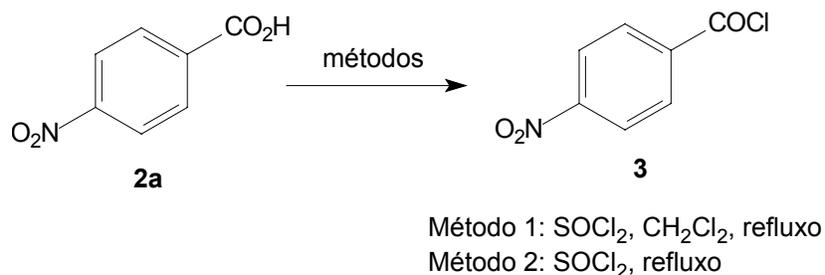
**Esquema 4**

O composto desejado foi obtido em rendimento de 83% na forma de um pó amarelado, e sua estrutura foi confirmada através de espectros de RMN <sup>1</sup>H, RMN <sup>13</sup>C, IV e CG/MS.

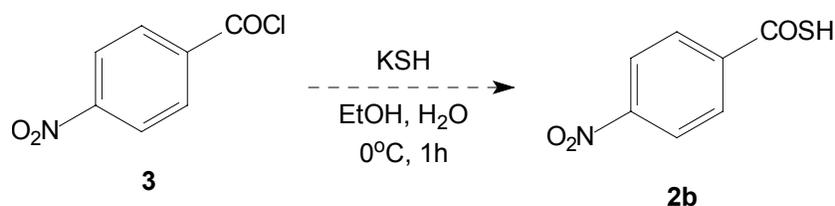
Com (2a) puro, iniciou-se estudos para a obtenção do ácido *p*-nitrotiobenzóico (2b). Novamente, foram utilizadas duas metodologias distintas: a primeira foi baseada em um procedimento adaptado da literatura para um composto análogo [8] o qual consistiu na utilização de um cloreto de ácido seguido da reação com KSH gerado *in situ* (Esquema 5).

**Esquema 5**

A mesma metodologia foi aplicada ao composto (2a). Inicialmente, foi realizada a transformação do ácido *p*-nitro-benzóico no cloreto correspondente através da reação com cloreto de tionila utilizando-se diclorometano como solvente. Esta reação, entretanto, apresentou diversos problemas uma vez que o composto (2a) apresentou uma baixa solubilidade em diclorometano. Este problema foi resolvido através da utilização de cloreto de tionila sem solvente, uma vez que os subprodutos são gases (SO<sub>2</sub> e HCl), o que facilitou a purificação subsequente e levou ao produto desejado em um rendimento elevado (Esquema 6).

**Esquema 6**

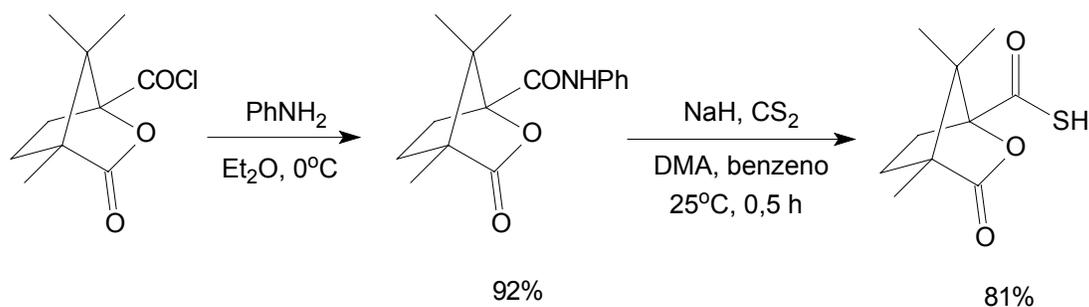
Paralelamente, foi preparado o KSH a partir da adição de  $\text{H}_2\text{S}$  a uma solução de KOH etanólica, utilizando-se fenolftaleína como indicador do meio. O sistema foi resfriado e adicionou-se lentamente o cloreto ácido **3** preparado anteriormente (Esquema 7).

**Esquema 7**

A reação não levou ao produto desejado. Este resultado foi confirmado através da análise do espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ , onde não foi observado o deslocamento químico do carbono na região próxima a 195.9 ppm, atribuído na literatura como o carbono carboxílico do tioácido  $[\text{C}(\text{O})\text{SH}]$ . Esse resultado pode ser explicado pela presença de água no meio reacional, que poderia ocasionar a hidrólise do haleto de ácido. Este problema poderia ser resolvido com a utilização de outros solventes na reação [9], mas a dificuldade de trabalhar com o gás sulfídrico, nos fez optar por outra rota de síntese.

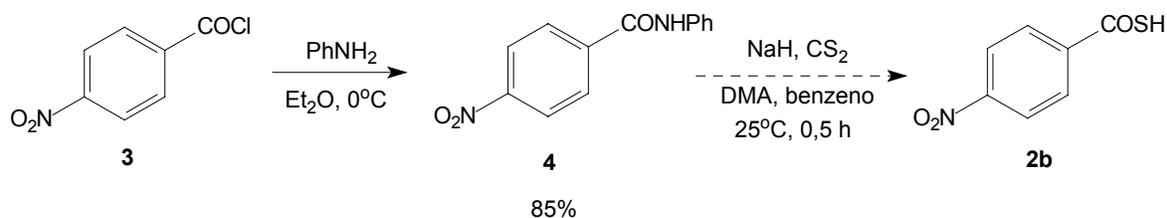
Uma outra metodologia descrita na literatura para a formação de tioácidos, que leva a rendimentos elevados nas duas etapas executadas, é baseada na reação de amidas e dissulfeto de carbono promovida por uma base [10] (Esquema 8).

Esquema 8



A aplicação desta metodologia ao cloreto de ácido **3** levou à amida correspondente **4** em bom rendimento, a qual foi caracterizada através de RMN  $^1\text{H}$ . No entanto, a reação posterior com dissulfeto de carbono utilizando-se hidreto de sódio como base não levou ao produto desejado **2b** (Esquema 9).

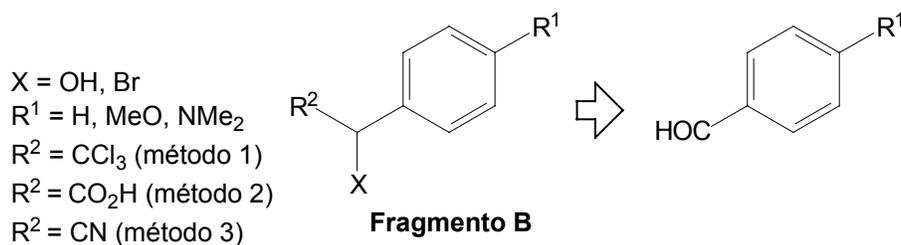
Esquema 9



Apesar de a reação haver sido realizada diversas vezes, não foi observada a formação do produto desejado (**2b**). Entretanto, a molécula-alvo ainda poderia ser sintetizada na forma de “olato” [a, b, c = O] (Esquema 1) uma vez que o Fragmento B estava sendo sintetizado paralelamente.

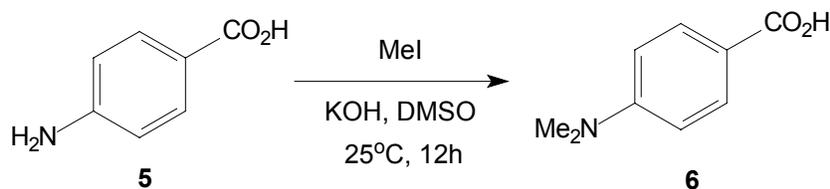
### V.3 – SÍNTESE DO GRUPO DOADOR DE ELÉTRONS (FRAGMENTO B)

O fragmento B pode ser definido como um ácido carboxílico com um substituinte na posição  $\alpha$ . Para a obtenção do fragmento B foram utilizadas três metodologias, de acordo com o esquema 10.

**Esquema 10**

Apesar de tratar-se de três metodologias distintas, ambas utilizam o mesmo precursor, variando-se somente o substituinte  $R^1$  no anel. Tais substituintes foram utilizados a princípio para verificar qual metodologia seria a mais eficiente.

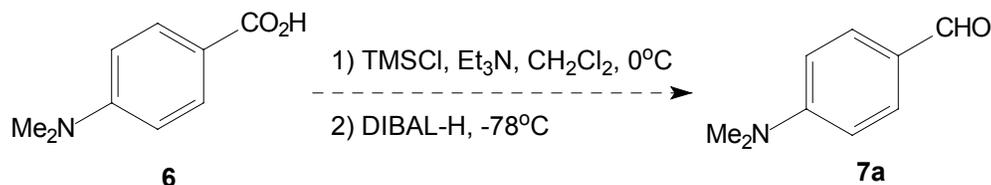
Inicialmente, submeteu-se o ácido *p*-aminobenzóico **5** já utilizado anteriormente (esquema 3) a uma reação de alquilação para levar ao grupo  $R^1$  desejado (N, N'-dimetilamino) **6** [11] (Esquema 11).

**Esquema 11**

A reação foi monitorada através de cromatografia em camada delgada (*ccd*) até o desaparecimento do material de partida, ao término da reação, a etapa de extração não foi bem sucedida, uma vez que o grupo carboxila e o grupo amino fazem com que o composto obtido possua um comportamento de aminoácido (*zwitterion*), o que tornou bastante difícil o processo de extração do produto da mistura reacional.

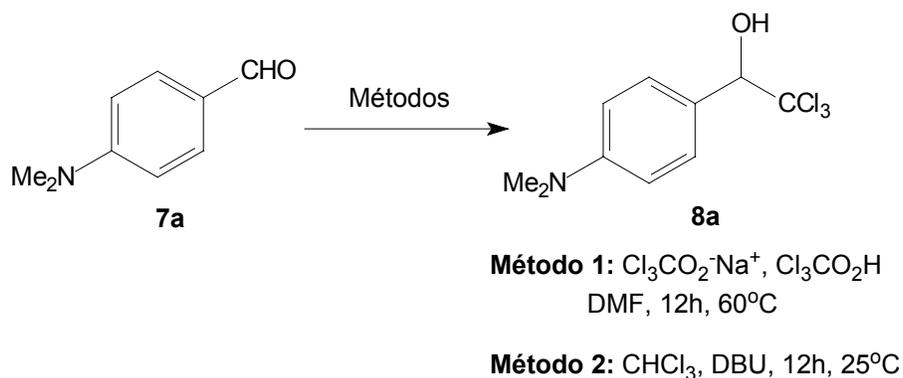
Para conseguir o primeiro precursor na síntese do fragmento B, seria necessária ainda uma etapa de redução do ácido ao aldeído correspondente. Esta reação poderia ser executada a partir de uma adaptação de uma metodologia já descrita na literatura [12] (esquema 12).

Esquema 12



Entretanto, durante o desenvolvimento desta reação, o aldeído desejado **7a** foi obtido de maneira comercial. A etapa seguinte fundamentou-se na homologação de um carbono à cadeia através da transformação do aldeído **7a** no cloral correspondente **8a** através da utilização de duas metodologias (Esquema 13)

Esquema 13



A primeira metodologia realizada baseou-se na utilização de tricloroacetato de sódio, não disponível no laboratório [13]. Seguiu-se duas metodologias para preparação do sal: a primeira consistiu na adição de bicarbonato de sódio ao ácido na proporção de 1: 2, respectivamente, com o objetivo de preparar o sal no próprio meio reacional garantindo assim que quando fosse adicionando o aldeído haveria a formação do carbinol com o grupo cloral ( $\text{CCl}_3$ ). Porém o acompanhamento da reação através de *ccd* não indicou o desaparecimento do material de partida.

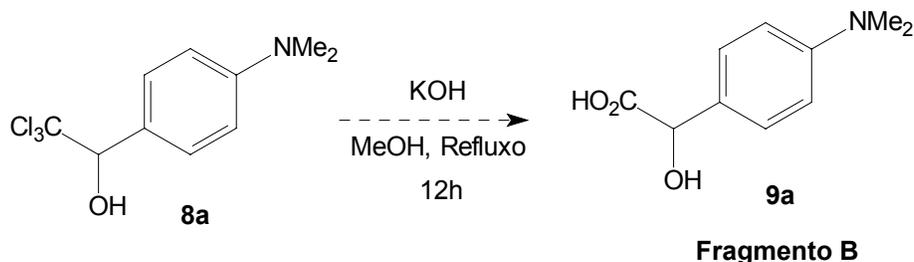
Dessa maneira, realizou-se primeiramente a obtenção do sal necessário à reação, através de uma titulação ácido-base [14], controlada por um *pHmetro*. Titulou-se o ácido tricloroacético com hidróxido de sódio, obtendo-se assim o sal desejado em rendimento de 60% o qual foi caracterizado por  $\text{RMN}^1\text{H}$ . A metodologia foi novamente aplicada para a obtenção de **8a**. No entanto, após uma série de experimentos, variando-se as quantidades do

ácido, do sal correspondente e do solvente, nenhuma das tentativas levou ao produto desejado.

A comunicação com o autor de um artigo que trata de reações utilizando clorais como materiais de partida [15] levou ao método 2 (esquema 13), onde foram utilizados clorofórmio e DBU (1,8-diazabicyclo [5.4.0] undec-7-ene). Com esta metodologia, o produto desejado foi obtido em um rendimento de 20% na forma de um pó esbranquiçado após purificação em coluna cromatográfica com sílica gel. A purificação, entretanto, mostrou-se bastante difícil e tediosa devido ao material de partida possuir um  $R_f$  muito próximo ao produto desejado, no entanto, o produto pôde ser caracterizado de maneira satisfatória.

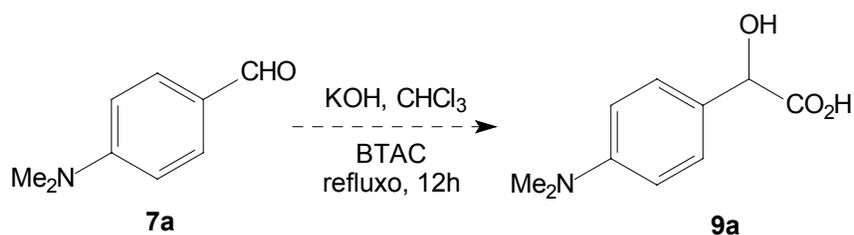
Para a síntese do fragmento B, seria ainda necessária a solvólise do grupo triclorometila **8a** [16]. A reação foi realizada a partir da adição de uma base forte e o sistema foi mantido sob aquecimento. (Esquema 14).

**Esquema 14**



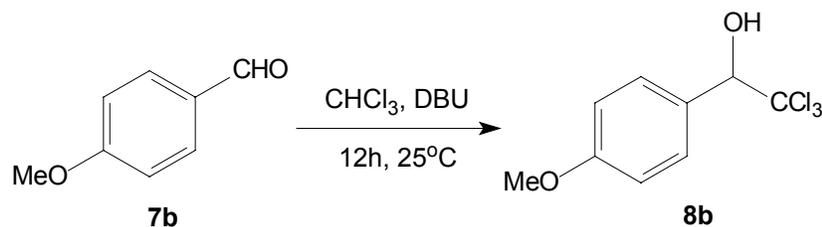
A dificuldade encontrada foi a etapa de extração, uma vez que não foi encontrado o pH ideal para a retirada do produto desejado da mistura reacional. Uma outra metodologia para obtenção do **9a** utilizou-se de um catalisador de transferência de fase, conforme o esquema 15. O catalisador necessário para promover a reação, o BTAC (cloreto de benziltriethylamônio) [17] foi preparado a partir da reação da trietilamina com cloreto de benzila [18]. O sal foi obtido na forma de um pó branco, higroscópico que foi caracterizado por RMN<sup>1</sup>H.

Esquema 15



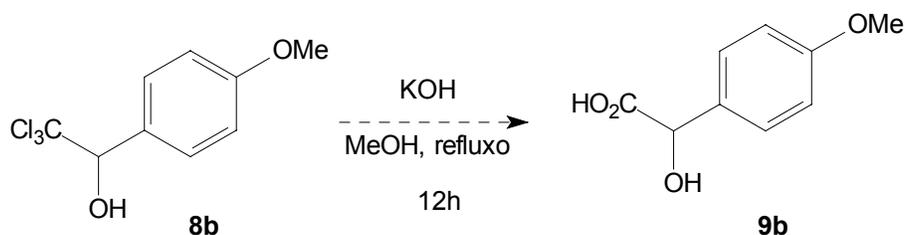
Porém, não se conseguiu extrair o composto desejado do meio reacional. Pode-se observar até o momento que essas duas metodologias utilizadas levaram ao mesmo problema: *a etapa de extração*. Desse modo, optou-se pela utilização de um substituinte alternativo no anel aromático, o grupo metoxila, para a obtenção do composto desejado. A reação foi realizada utilizando-se o método 2 (Esquema 13) e levou ao produto desejado em 15% de rendimento após purificação em coluna cromatográfica (Esquema 16).

Esquema 16



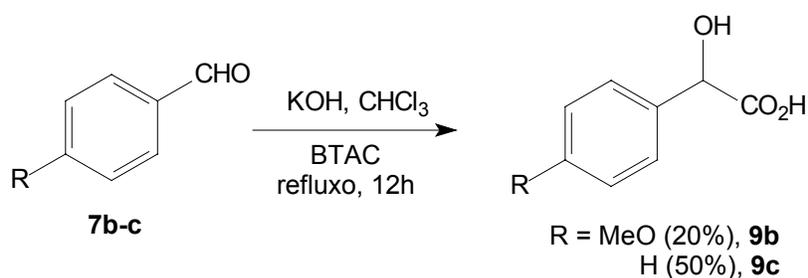
A reação de solvólise do grupamento triclorometila do composto **8b** foi novamente realizada utilizando-se uma base forte em solução aquosa. Mais uma vez, não foi observada a obtenção do produto desejado e somente o material de partida foi recuperado (Esquema 17).

Esquema 17



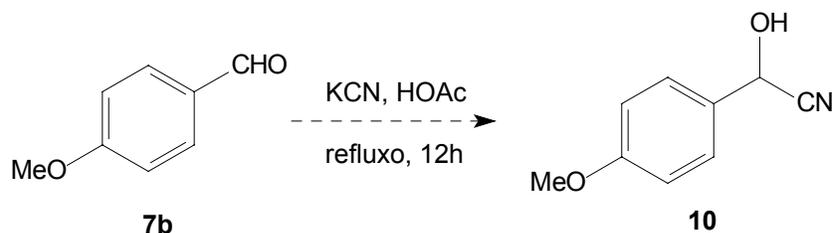
A não obtenção do produto desejado levou à procura de metodologias mais convergentes para a obtenção do mesmo. Como esperava-se não haver problemas de extração neste caso, uma vez que o substituinte no anel aromático era o grupamento metoxila, optou-se pela transformação direta do aldeído **7b** no  $\alpha$ -hidróxi-ácido correspondente. Utilizou-se a mesma metodologia do esquema 15, que é baseada na utilização de um catalisador de transferência de fase. A reação levou aos produtos desejados em baixos rendimentos quando os substituintes utilizados foram ( $R^1 = \text{MeO}$  e H)(Esquema 18).

Esquema 18

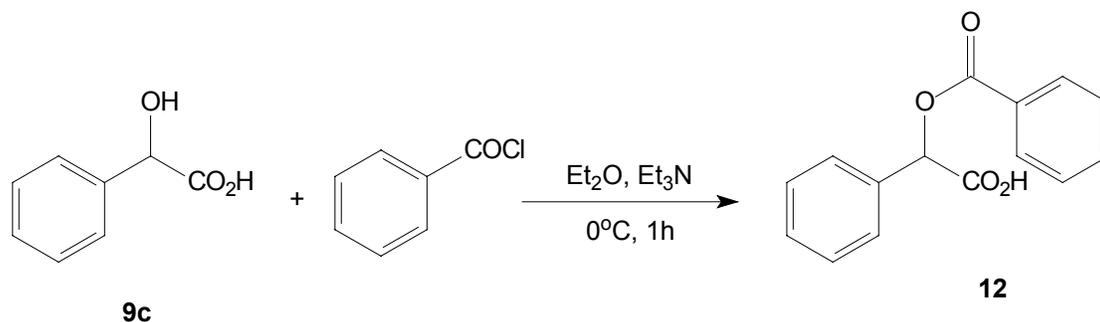


Na tentativa de melhorar o rendimento global da reação para a obtenção do composto (**9b-c**) (Esquema 18) optou-se por uma metodologia que não envolvesse a utilização de clorofórmio como nucleófilo. A reação de formação de cianidrina é um dos mais conhecidos procedimentos para a preparação de moléculas polifuncionais [19]. É sabido que estes compostos atuam como  $\alpha$ -hidroxi-ácidos “mascarados”, uma vez que podem ser facilmente convertidos nestes em bons rendimentos a partir de uma reação de hidrólise [20-21]. Entretanto, a adição de ácido cianídrico gerado *in situ* ao aldeído **7b** não levou à cianidrina correspondente **10** (Esquema 19).

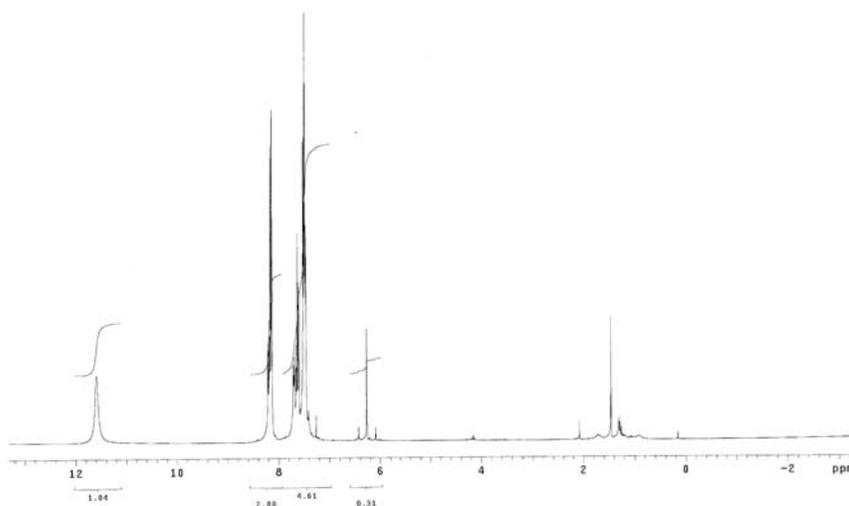
Esquema 19



Como não foi observada a formação do produto desejado, optou-se por outra estratégia de síntese para o composto desejado. A metodologia baseou-se na preparação de um composto modelo através da reação de **9c**, obtido anteriormente, com o cloreto de benzoíla, em uma reação de esterificação para levar a **12** (esquema 20).

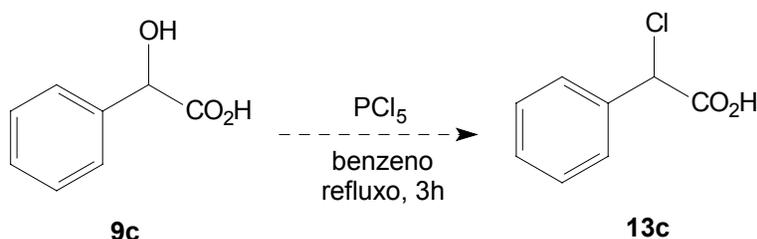
**Esquema 20**

A reação levou ao produto desejado em baixo rendimento e na forma de uma mistura de produtos de difícil purificação. A caracterização através de RMN <sup>1</sup>H (Fig. V.2) indica a presença de contaminantes na região de aromáticos. Tentativas posteriores de purificação utilizando coluna cromatográfica de gel de sílica levaram somente a decomposição do produto.

**Fig. V.2:** Espectro de RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) do composto **12**.

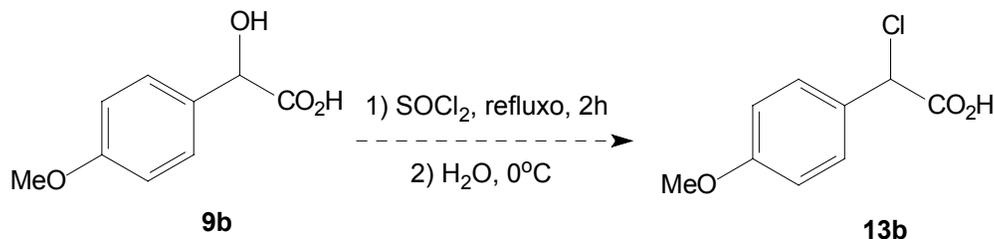
Apesar da reação poder levar ao produto desejado, ainda assim, restaria o problema da colocação dos grupos desejados nas posições adequadas. Este resultado indica a dificuldade de preparação de ésteres a partir de  $\alpha$ -hidroxi-ácidos. Uma alternativa para a junção dos fragmentos A e B seria a transformação do fragmento B no derivado halogenado correspondente seguido da reação com o ânion carboxilato do composto **2a** (fragmento A).

Desse modo, cinco metodologias distintas foram utilizadas na tentativa de halogenação do fragmento B. A primeira metodologia, consistiu no uso do  $\text{PCl}_5$  [22] (esquema 21).

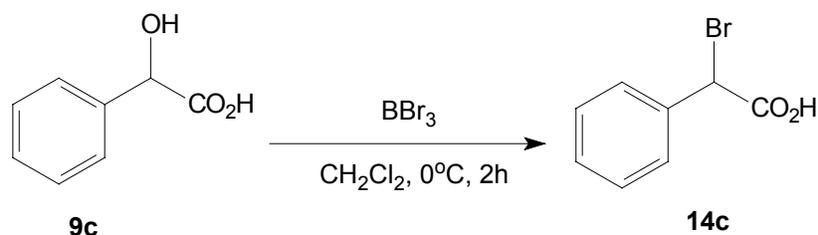
**Esquema 21**

Acompanhando a reação com *ccd* houve desaparecimento do material de partida, mas a estrutura não foi confirmada por  $\text{RMN}^1\text{H}$  nem  $\text{RMN}^{13}\text{C}$ .

É sabido da literatura o cloreto de tionila ( $\text{SOCl}_2$ ) converte os álcoois primários e secundários a cloretos de alquila [23]. Desse modo, a metodologia foi empregada na tentativa de converter **9b** no cloreto correspondente. Entretanto, não foi bem sucedida, através da análise do espectro de  $\text{RMN}^1\text{H}$  não foi observada a formação do produto desejado (Esquema 22).

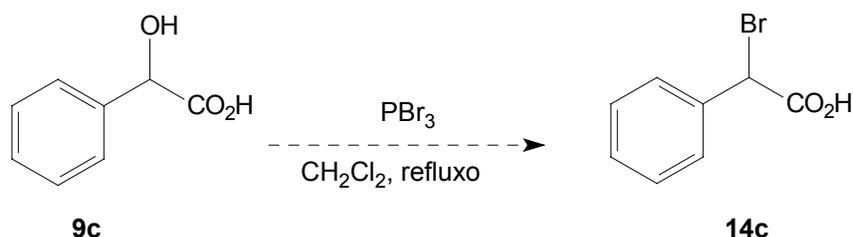
**Esquema 22**

Com esse resultado, optou-se pela utilização de tribrometo de boro ( $\text{BBr}_3$ ), o qual tem sido utilizado com bastante sucesso na bromação de álcoois terciários e secundários [24] (Esquema 23).

**Esquema 23**

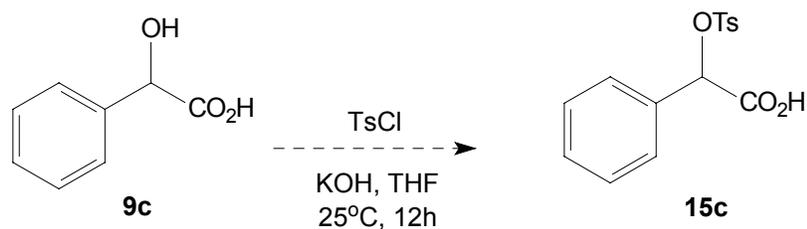
O produto desejado foi obtido em baixo rendimento e mostrou-se de difícil purificação. Adicionalmente, a reação mostrou-se de difícil execução, uma vez que o tribrometo de boro é muito reativo, pirofórico e requer condições de reação especiais.

Outra metodologia clássica para a conversão de álcoois secundários e terciários aos haletos correspondentes é baseada na utilização de tribrometo de fósforo ( $\text{PBr}_3$ ) [25]. A reação foi realizada utilizando-se  $\text{PBr}_3$  sem solvente e, mais uma vez, não foi observada a formação do produto desejado, mesmo sob condições de refluxo (Esquema 24).

**Esquema 24**

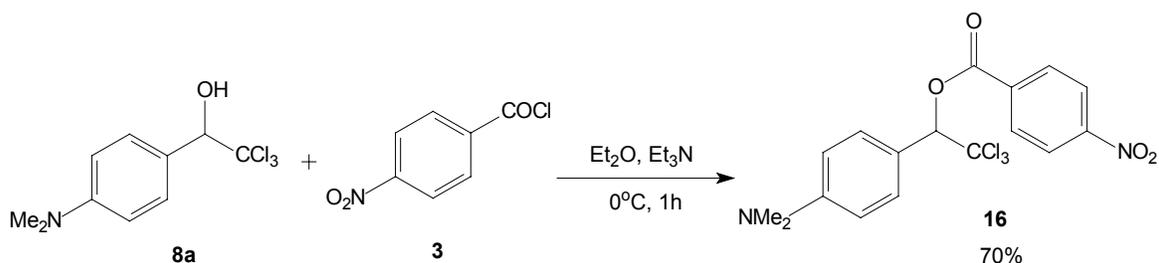
Tentou-se realizar a transformação do grupamento hidroxila no tosilato correspondente [26]. Mais uma vez não levou à formação do produto desejado (Esquema 25).

## Esquema 25



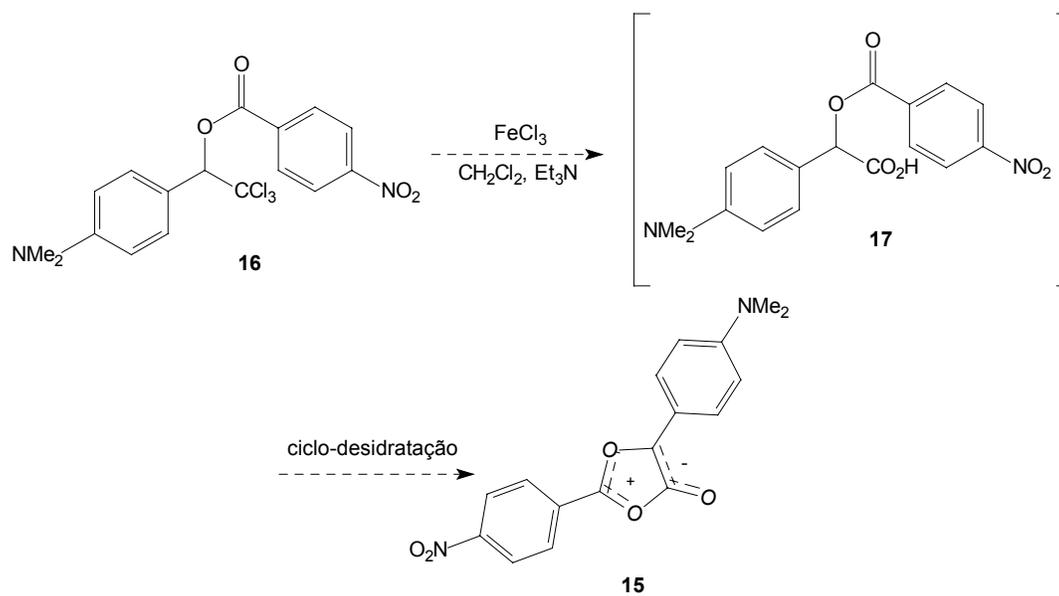
Devido aos diversos problemas observados para a preparação do intermediário com os grupos aceitador e doador desejados, a metodologia descrita no esquema 20 foi adaptada para a utilização de **8a**, obtido anteriormente (esquema 13) com o cloreto de ácido **3** e levou ao éster **16** em bom rendimento (esquema 26).

## Esquema 26



Com a obtenção deste composto, seria necessária ainda a solvólise do grupamento triclorometila, desta vez utilizando condições neutras [27] para levar ao ácido **17**, o qual seria convertido *in situ* ao mesoioônico desejado **1** (Esquema 27).

## Esquema 27



Encontram-se descritas na literatura algumas metodologias para a preparação de mesoioônicos. A principal metodologia é baseada na reação de ciclo-desidratação dos intermediários formados promovida por anidrido acético [28] ou DIPC (Diisopropilcarbodiimida) [29].

**REFERÊNCIAS**

- [1] Nallaiah, C., Strickson, J. A. *Tetrahedron* 42 (1986) 4083.
- [2] Nallaiah, C., Strickson, J. A. *Tetrahedron* 42 (1986) 4089.
- [3] Emmons, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* 79 (1957) 5528.
- [4] Murray, R. W.; Jeyaraman, R., Mohan, L. *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 2335.
- [5] Zabrowski, D. L., Moormann, A. E., Beck, K. R. *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 4501.
- [6] Furniss, B. S., Hannaford, A. J., Smith, P. W. G., Tatchell, A. R. *Practical Organic Chemistry*, Fifth Edition (1989) 858.
- [7] Webb, K. S., Seneviratne, V. *Tetrahedron Lett.* 36 (1995) 2377.
- [8] Noble, P., Tarbell, D. S. *Org. Synth.* 32 (1952) 101.
- [9] Berti, G., Macchia, B., Macchia, F. *Tetrahedron Lett.* 6 (1965) 3421.
- [10] March, P., Figueredo, M., Font, J., Gonzalez, L., Salgado, A. *Tetrahedron: Asymmetry*, 7 (1996) 2603.
- [11] Wirth, T., Kulicke, K.J., Fragale, G., *Helv. Chim. Acta* 79 (7) (1996) 1957.
- [12] Chandrasekhar, S.; Kumar, M. S.; Muralidhar, B. *Tetrahedron Lett.* 39 (1998) 909.
- [13] Corey, E. J., Link, J. O., Shao, Y. *Tetrahedron Lett.* 33 (1992) 3435.
- [14] Logan, T. J. *J. Org. Chem.* 28 (1963) 1129.
- [15] Ranu, B. C., Samanta, S., Das, A. *Tetrahedron Lett.* 43 (2002) 5993.
- [16] Luknitskii, F. I. *Chem. Rev.* 75 (1975) 259.
- [17] Lesac, A., Narancic, S., Sepelj, M., Bruce, D. W., Sunjic, V. *Tetrahedron: Asymmetry* 14 (2003) 2731.
- [18] Souto-Balhyller, F. A., Masamune, S., Talkowski, C. J., Sheppard, W. A. *Org. Synth.* 55 (1976) 97.
- [19] Gregory, R. H. *J. Chem. Rev.* 99 (1999) 3649.
- [20] Mathews, B.R., Gountzos, H., Jackeon, W.R., Walson, K.G. *Tetrahedron Lett.* 30 (1989) 5157.
- [21] Ziegler, T., Horsch, B., Effenberger, F. *Synthesis-Stuttgart* 7 (1990) 575.

- [22] Sheehan, J. C., Chapman, D. W., Roth, R. W. *J. Am. Chem. Soc.* 74 (1952) 3822.
- [23] Bissinger, W.E., Fé, K. *J. Am. Chem. Soc.* 69 (1947) 2158.
- [24] Pelletier, J. D., Poirier, D. *Tetrahedron Lett.* 35 (1994) 1051.
- [25] Kwart, H., Scalzi, F. V. *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 5496.
- [26] Chen, Y.; Baker, G. L. *J. Org. Chem.* 64 (1999) 6870.
- [27] Hill, M. E. *J. Org. Chem.* 25 (1960) 1115.
- [28] Baker, W. M. A., Ollis, W. D., Poole, V. D. *J. Chem. Soc.* (1951) 289.
- [29] Sponholtz III, W. R., Trujillo, H. A., Gribble, G. W. *Tetrahedron Lett.* 41 (2000) 1687.

## CAPÍTULO VI

### CONCLUSÕES

Os resultados apresentados mostraram que a natureza da ponte que conecta os grupos doadores e aceptadores de elétrons desempenha um papel decisivo na distribuição de cargas na molécula correspondente indicando que quanto melhor a transferência de carga, maior o valor para o  $\beta(0)$  e conseqüentemente melhor para aplicação em ONL.

Através do método semi-empírico AM1 acoplado com a metodologia TDHF observou-se que para um sistema do tipo Doador de elétrons (D) - ponte - Aceitador de elétrons (A), com uma ponte poliênica, a primeira hiperpolarizabilidade de início cresce rapidamente com o tamanho da ponte conjugada, tendendo em seguida a uma aparente saturação, já para uma ponte poliínica o valor da primeira hiperpolarizabilidade não apresenta o rápido crescimento inicial com o número de unidades poliênicas, de forma que não se observa um grande aumento de  $\beta(0)$  com um pequeno aumento da ponte conjugada.

Verificou-se também que o aumento de  $\beta(0)$  é acompanhado de um deslocamento no comprimento de onda da absorção máxima para o vermelho, o que é um problema para um dispositivo com aplicação em ONL, sendo esse efeito mais pronunciado em sistemas poliínicos. Com isso, descartou-se a ponte poliínica como alternativa à ponte poliênica e reafirmou-se os anéis mesoiônicos como ponte promissora para aplicação em ONL.

Os resultados teóricos quantificaram em termos da primeira hiperpolarizabilidade, que os anéis mesoiônicos têm valores maiores do que sistemas com duplas ligações conjugadas, chegando a equivaler aproximadamente sete, às vezes até mesmo mais de dez, ligações duplas conjugadas para uma série formada por combinações estruturadas com os mesmos grupos doadores e aceptadores de elétrons.

Com base nesses resultados, passou-se para segunda etapa do trabalho de dissertação, que consistiu em propor uma estratégia inovadora para síntese de compostos mesoiônicos adequadamente substituídos para aplicação em ONL, adaptou-se para isso diversas metodologias sintéticas e apesar de diversas dificuldades, pode-se concluir que:

Os resultados sintéticos obtidos são únicos e de grande importância, pois servirão para guiar uma rota sintética mais eficiente, que leve à síntese dos compostos mesoiônicos desejados.

A obtenção de compostos mesoiônicos adequadamente substituídos não é uma tarefa trivial. As dificuldades encontradas na aplicação de metodologias para obtenção de intermediários como o ácido *p*-nitrotiobenzóico e ácidos  $\alpha$ -halocarboxílicos levaram a baixos rendimentos e dificuldades de purificação, o que evidencia a necessidade da aplicação de outras metodologias para a preparação destes compostos.

Isso fez com que novos caminhos sintéticos fossem abordados e que pudessem provavelmente, viabilizar a obtenção do composto mesoiônico **1**.

A combinação de estratégias sintéticas mostrou-se de extrema importância para obtenção de intermediários adequadamente substituídos e estudos mais aprofundados dessa classe de compostos se fazem necessários.

Entretanto, a metodologia inédita baseada na formação de composto cloral para obtenção do mesoiônico adequadamente substituído mostrou-se bastante promissora, uma vez que foi possível chegar ao intermediário avançado **16** em bom rendimento e em poucas etapas sintéticas.

## PERSPECTIVAS

O trabalho de síntese de compostos mesoiônicos que foram projetados teoricamente não se encerra aqui, esta dissertação permitiu vislumbrar diversas perspectivas que podem vir a ser exploradas. A primeira baseia-se na reação de ciclização do composto **16** ao mesoiônico **1**.

Adicionalmente, é necessário o desenvolvimento de uma metodologia alternativa para obtenção de compostos mesoiônicos contendo o átomo de enxofre, uma vez que os mesmos apresentaram elevados valores teóricos de  $\beta(0)$ .

Abre-se ainda a perspectiva de realizar, por exemplo, trabalhos na tentativa de incorporar essas moléculas em matrizes anfífilas obtendo-se filmes de Langmuir-Blodgett (LB), uma vez que a preparação e a caracterização estrutural de filmes finos com elevada ordem molecular constituem uma etapa importante para o desenvolvimento de sistemas promissores para dispositivos eletro-ópticos.

## APÊNDICE A

### EXPERIMENTAL

#### A.1 – PROCEDIMENTOS GERAIS

Quando necessário, os solventes foram purificados de acordo com os métodos usuais [1]. O tetraidrofurano e éter etílico foram destilados de sódio/benzofenona sob atmosfera de nitrogênio. O diclorometano, N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida foram destilados de CaH<sub>2</sub>. Os solventes e reagentes foram adquiridos dos seguintes fornecedores: MERCK, ALDRICH, VETEC, QUIMEX, entre outros.

Empregou-se atmosfera de argônio, quando necessário ambiente inerte, utilizando balões vedados com septos de borracha.

Para alcançar temperaturas baixas foi utilizado um recipiente isolante com gelo para temperaturas de 0° C ou uma mistura gelo seco/acetona para temperaturas de -78° C.

#### A.2- ANÁLISE CROMATOGRÁFICA

O acompanhamento das reações foi realizado através de cromatografia em camada delgada (ccd), onde foram empregadas placas de sílica-gel UV254 da Macherey/Nagel (Duren, Alemanha), com 10cmx4cm e 0,25mm de espessura ou GF Merck. Para visualização dos compostos utilizou-se lâmpada de ultravioleta e/ou solução de vanilina.

Para cromatografia em coluna utilizamos sílica-gel 660 (Merck, 70 – 230 mesh ASTM) de acordo com o procedimento descrito por Still e colaboradores [2].

As cromatografias gasosas foram realizadas utilizando-se um cromatógrafo HEWLETT PACKARD 5890 série II, utilizando detector FID de ionização de chama e equipado com coluna HP-5 de metil-silicone (25m x 0,32m x 0,52µm) sendo nitrogênio o gás de arraste.

Os compostos descritos neste trabalho que não se encontram no procedimento experimental foram obtidos comercialmente.

### A.3 – ANÁLISE ESPECTROSCÓPICA e ESPECTROMÉTRICA

Os espectros de ressonância magnética nuclear de  $^1\text{H}$  (300 MHz) e  $^{13}\text{C}$  (75 MHz) foram registrados no aparelho Varian Unity Plus. Os deslocamentos químicos estão expressos em partes por milhão (ppm) em relação ao pico residual do solvente utilizado ou em relação ao TMS.

Os espectros de transmissão na região do infravermelho (4000 a  $400\text{ cm}^{-1}$ ) foram registrados em um espectrômetro com transformada de Fourier Bruker I modelo FS66. Os compostos analisados foram preparados em forma de pastilhas de KBr prensadas sob vácuo.

Os espectros de massa de baixa resolução (CG-EM) foram realizados em um aparelho Finnigan GCQ-Mat tipo quadrupolo íon-trap ou Shimadzu QP5050A, ambos acoplados a um cromatógrafo a gás utilizando uma coluna DB5 de 30 m. Os valores estão descritos em unidades de massa sobre carga ( $m/e$ ).

### A.4 – REAÇÕES

#### *GRUPO ACEITADOR DE ELÉTRONS (FRAGMENTO A)*

##### **A.4.1 - Preparação do Ácido *p*-nitrobenzóico (2a) de acordo com o Esquema 3.**

Em um balão de duas bocas (250mL) equipado com um condensador de refluxo e um funil de adição adicionou-se 50mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  e resfriou-se o sistema com um banho de gelo. Em seguida, adicionou-se 3,5mL (0,12mol) de peróxido de hidrogênio 85% [cuidado: essa reação requer precauções adequadas para manipular a solução de peróxido de hidrogênio] durante 5 minutos e lentamente 22,7mL (0,14mol) de anidrido trifluoacético. Depois da adição ser completada, retirou-se o banho de gelo e deixou-se o sistema voltar à temperatura ambiente e manteve-se a agitação durante 15 minutos. Adicionou-se 3,2g (0,03mol) de ácido *p*-aminobenzóico em 10mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . A reação foi exotérmica, mas não foi utilizado um banho de gelo nessa etapa. Quando a adição foi completada deixou-se em refluxo por uma hora adicional sob agitação. Após este período, a solução foi resfriada

à temperatura ambiente e extraída com  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . A fase orgânica foi lavada com água, as fases foram separadas e a fase orgânica foi seca com  $\text{MgSO}_4$ . O solvente foi removido sob vácuo obtendo-se um pó amarelado. Na recristalização do produto utilizou-se um etanol à quente. O rendimento obtido foi baixo e levou a uma mistura complexa de produtos observados através de RMN  $^1\text{H}$ .

#### A.4.2 - Preparação do Ácido *p*-nitrobenzóico (2a) de acordo com o Esquema 4.

Em um balão de uma boca contendo uma solução de NaOH (0,321g, 8mmol) em água deionizada (55mL) e resfriado a  $2^\circ\text{C}$ , foi adicionado o ácido *p*-aminobenzóico (0,50g, 3mmol) e bicarbonato de sódio (5,679g, 67mmol). A mistura foi agitada por 10 minutos com adição simultânea de uma solução de Oxone (10,625g em 60mL de EDTA  $4.10^{-4}\text{mol/L}$ ) e solução aquosa de acetona (25mL de acetona em 30mL de água deionizada). Nota: a razão de adição de Oxone foi o dobro da adição de acetona, mantendo a temperatura interna inferior a  $8^\circ\text{C}$ .

A reação foi mantida a  $18^\circ\text{C}$  por 4 horas e interrompida pela adição de bissulfito de sódio.

Para a extração, utilizou-se acetato de etila (250mL) e a solução acidificada com HCl 6M (10mL). A fase orgânica foi separada, seca com  $\text{MgSO}_4$  e concentrada via rotaevaporador, levando a um sólido amarelo.

O sólido foi recristalizado utilizando-se acetato de etila (2mL) e hexano à quente (3mL) levando a cristais que foram isolados e secos sob vácuo em um rendimento de 83% (0,42g).

**RMN $^1\text{H}$**  (DMSO –  $d^6$ )  $\delta$  13,68 (s, 1H); 8,32 (d,  $J = 9\text{Hz}$ , 2H); 8,16 (d,  $J = 9\text{Hz}$ , 2H).

**RMN $^{13}\text{C}$**  (DMSO –  $d^6$ )  $\delta$  165,85; 150,06; 136,38; 130,74; 123,78. **IV(KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )**: 3117,

1697, 1608, 1543, 1342, 934, 879, 802, 717. **ANÁLISE ELEMENTAR**: Calculado para  $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_4$  %C= 50,30; %H=2,99 e %N=8,38; Obtidos: %C= 50,32; %H=2,91 e %N=8,03.

**MASSA**: [m/z (%)] 167 (43); 151(2); 137 (10); 121 (24); 93 (5), 75(23); 65 (100); 50(34).

#### A.4.3- Preparação do Cloreto de *p*-nitrobenzoíla (**3**) de acordo com o Esquema 6

##### Método 1

Em um balão (250mL) de duas bocas equipado com um condensador de refluxo e sob atmosfera de argônio foi adicionado o ácido *p*-nitrobenzóico (3,34g; 20mmol) e CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> recém destilado (180mL). Em seguida, adicionou-se lentamente SOCl<sub>2</sub> (1,45mL; 20mmol). Deixou-se o sistema em refluxo por uma hora sob agitação. Observou-se que o material de partida era pouco solúvel no solvente utilizado (reservou-se o balão, para posterior reação).

##### Método 2

Em um balão (50mL) de uma boca equipado com um condensador de refluxo e sob atmosfera de argônio foi adicionado o ácido *p*-nitrobenzóico (0,1671g; 1mmol) e em seguida adicionou-se lentamente SOCl<sub>2</sub> (excesso). Deixou-se o sistema sob refluxo por uma hora e em seguida conectou-se um microdestilador. O excesso de SOCl<sub>2</sub> foi destilado (reservou-se o balão, para posterior reação).

#### A.4.4 Tentativa de Preparação do Ácido *p*-nitrotiobenzóico (**2b**) de acordo com o Esquema 7

Em um balão (250mL) de três bocas equipado com um aparato para borbulhar gás sulfídrico foi acoplado um funil de adição e as outras duas bocas foram vedadas com septos de borracha conectados a entrada e saída de gás. Nota: utilizou-se uma pipeta de Pasteur para borbulhar o gás na solução.

Ao balão foi adicionado KOH (2,3903g; 42,5mmol) e álcool etílico 90% (11mL). Após dissolver toda base, adicionou-se 1 gota de fenolftaleína para ser o indicador do meio. Em seguida borbulhou-se H<sub>2</sub>S, até a solução passar de rosa para incolor. Resfriou-se o sistema com banho de gelo e adicionou lentamente o cloreto ácido **3** preparado anteriormente, de acordo com o método 2 (item 4.A.3). A mistura foi mantida sob agitação durante 12 horas a temperatura ambiente. A extração do produto foi realizada com acetato de etila e a fase orgânica foi lavada com solução saturada de NaCl. A fase orgânica foi seca com MgSO<sub>4</sub> anidro e o solvente evaporado. Não foi confirmada a presença do carbono carboxílico do tioácido através da análise do espectro de RMN <sup>13</sup>C.

#### A.4.5 Tentativa de Preparação do Ácido *p*-nitrotiobenzóico (2b) de acordo com o Esquema 9

##### *Primeira etapa: Preparação da amida (4)*

O balão reservado do item A.4.3 (método 1) foi resfriado com um banho de gelo e em seguida adicionou-se anilina (0,1mL;1mmol). Deixou-se o sistema voltar a temperatura ambiente e manteve-se sob agitação durante uma hora.

Em seguida adicionou-se solução saturada de NaHCO<sub>3</sub> e o produto desejado foi extraído com CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. A fase orgânica foi seca com MgSO<sub>4</sub> e o solvente removido. Foram obtidos cristais amorfos de coloração bege em um rendimento de 30% (0,07g).

Para aumentar o rendimento, um procedimento alternativo foi utilizado: seguiu-se o mesmo procedimento acima, porém o cloreto ácido **3**, obtido pelo procedimento do item A.4.3 (método 2) foi dissolvido em éter seco e a anilina foi adicionada. O rendimento da reação foi de 85% (0,20g)

**RMN<sup>1</sup>H** (DMSO – d<sup>6</sup>) δ 10,57 (s, 1H); 8,38 (d, *J* = 9Hz, 2H), 8,18 (d, *J* = 9Hz, 2H); 7,78 (d, *J* = 7,5Hz, 2H); 7,38 (t, *J*=7,5Hz, 2H); 7,14 (t, *J*=7,5Hz,1H). **MASSA:** (m/z (%)) 241 (50); 149 (100), 135(43), 119(37), 104(15), 91(68), 76(20), 63(17), 50(34).

##### *Segunda Etapa: Preparação do ácido tiobenzóico (2b)*

Em um balão (25mL) de 2 bocas adicionou-se NaH (60% disperso em óleo mineral) (0,12mmol) e em seguida adicionou-se hexano recém destilado para a extração do óleo mineral, foram realizadas de 4 a 5 lavagens. Depois de retirar todo hexano de lavagem, adicionou-se ao balão DMA (1mL) e benzeno (1mL) anidros e na seqüência adicionou-se a amida **4** (0,024g; 0,1mmol). Observou-se a liberação de gás e a solução apresentou uma coloração vermelha.

A reação foi agitada por alguns minutos e resfriada a 0°C para adição de CS<sub>2</sub> (10μL; 0,15mmol) a coloração da solução mudou para vermelho intensa. Após 30 minutos de agitação adicionou-se água gelada (1mL) e HCl concentrado (1mL). A fase orgânica foi separada e a fase aquosa extraída com benzeno.

Combinou-se as fases orgânicas e lavou-se com solução de NaOH 5%. A fase aquosa foi acidificada com solução de HCl e extraída com CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3x10mL). O solvente

foi removido sob vácuo resultando num óleo amarelado. Não foi confirmada a presença do carbono carboxílico do tioácido através da análise do espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ .

### *SÍNTESE DO GRUPO DOADOR DE ELÉTRONS (FRAGMENTO B)*

#### **A.4.6 - Tentativa de Preparação do Ácido N,N'-Dimetilbenzóico (6) de acordo com o Esquema 11**

Em um balão (100mL) de uma boca, dissolveu-se o ácido *p*-aminobenzóico (2,7705g; 20mmol) em DMSO recém destilado (40mL) e adicionou-se MeI (3,73mL; 60mmol) e lentamente o KOH macerado (7,33g; 0,13mol). A solução apresentou coloração laranja e foi mantida sob agitação durante 20 horas.

Após este período, a solução mudou de coloração apresentando-se marrom. Neutralizou-se o meio com adição de HCl 20% e extraiu-se com acetato de etila. A fase orgânica foi lavada com água, seca com  $\text{MgSO}_4$  e o solvente foi evaporado. O material, porém, não foi confirmado por meio do espectro de RMN $^1\text{H}$ , devido a dificuldade de extração.

#### **A.4.7 - Tentativa de Preparação do Ácido 2-hidróxido-2-(*p*-N,N'-dimetilfenil)etanóico (8a) de acordo com o Esquema 13**

##### **Método 1**

*1ª tentativa: (preparação do sal tricloroacetato de sódio in situ)*

Em um balão (25mL) de duas bocas equipado com um condensador de refluxo foi adicionado ácido tricloroacético (0,4912g; 3mmol) em DMF recém destilado (3mL) e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0,1590g; 1,5mmol). Deixou-se a mistura sob agitação durante 30 minutos e em seguida, adicionou-se o aldeído (0,1492g; 1mmol). A mistura foi refluxada durante 12 horas e não houve formação do produto desejado.

*2ª tentativa: (preparação do sal tricloroacetato de sódio separadamente)*

Em um béquer de 50 mL adicionou-se 5,02g (33mmol) do ácido tricloroacético em 10mL de água destilada. Em uma bureta, adicionou-se uma solução de NaOH 1M e preparou-se um sistema para titulação utilizando um pHmetro para controlar o pH do ponto de virada.

Depois da titulação, até pH 7, aqueceu-se o béquer até a evaporação total da água. O sal obtido apresentou-se sob forma de cristais brancos com rendimento de 60% (3,37g).

Ponto de Fusão ( $\text{CCl}_3\text{CO}_2^-\text{Na}^+$ )  $> 300^\circ\text{C}$

Em um balão (25mL) de duas bocas adicionou-se o ácido tricloroacético, o tricloroacetato de sódio e o volume de DMF correspondente, deixou-se em agitação por 30 minutos. Em seguida adicionou-se o aldeído, deixou-se sob agitação durante 12 horas a  $60^\circ\text{C}$ . Seguiu-se o mesmo procedimento para todas as condições (Tabela A.1).

Tabela A.1: Condições utilizadas na tentativa de Preparação do Ácido 2-hidróxido-2-(*p*-N,N'-dimetilfenil)etanóico (**8a**) de acordo com o método 1, Esquema 13.

<i>Reagentes</i>	<i>Ensaio 1</i>	<i>Ensaio 2</i>	<i>Ensaio 3</i>
Ácido tricloroacético	1,5 mmol	4,5mmol	11mmol
Tricloroacetato de sódio	1,5mmol	4,5mmol	11mmol
DMF	2mL	2mL	5mL
Aldeído	1mmol	3mmol	1mmol
Condições ambiente	Não inerte	inerte	Inerte

O acompanhamento com ccd não indicou o consumo do material de partida em nenhuma das condições.

#### A.4.8 - Tentativa de Preparação de (**8a**) de acordo com o Esquema 13

##### Método 2

Em um balão (25mL) de duas bocas sob ambiente inerte e contendo uma solução do aldeído **7a** (0,15g; 1mmol) em clorofórmio seco (0,16mL; 2mmol) resfriado com banho de gelo ( $10-15^\circ\text{C}$ ) foi adicionado DBU (0,15mL; 1mmol).

Após a adição a mistura reacional foi agitada a  $25-30^\circ\text{C}$  durante 4-5horas. A reação foi monitorada por ccd e ao término da reação foi adicionado HCl 1 M (5 mL). A mistura foi extraída com éter e a fase orgânica foi lavada com solução saturada de NaCl, seca com  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e o solvente evaporado. O produto final apresentou-se como um óleo amarelo.

A purificação foi realizada em coluna cromatográfica de gel de sílica eluindo-se com uma mistura cicloexano:acetado de etila (1:1). O produto final apresentou-se como um pó branco em rendimento de 20% (0,05g).

**RMN<sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>) δ 7,46 (d, *J* = 9Hz, 2H), 6,72(d, *J* = 9Hz, 2H); 5,12 (s, 1H); 3,34 (s, 1H); 2,98 (s, 6H). **RMN<sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>) δ 150,99, 129,85; 122,12; 111,22; 103, 87; 84,33; 40,29; **MASSA**: [m/z (%): 267 (7); 196 (6); 150(100); 134(8); 120(23); 107(19); 91(4); 74(18).

#### **A.4.9- Tentativa de Preparação do Ácido α-hidróxido carboxílico (9a) de acordo com o Esquema 14**

Em um balão (25mL) de uma boca foi adicionado **8a** (0,01g; 0,04mmol), metanol (2mL) e KOH macerado (0,02g; 0,24mmol). A mistura foi mantida sob refluxo durante 12 horas e ao final deste período, ajustou-se o meio para diversos pHs (4-7) e fez-se uma filtração com celite. O filtrado foi seco com MgSO<sub>4</sub> e o solvente evaporado. Foi obtido um óleo de coloração escura contendo uma mistura complexa de produtos.

#### **A.4.10- Tentativa de Preparação do Ácido α-hidróxido carboxílico (9a) de acordo com o Esquema 15**

##### *Preparação do catalisador de transferência de fase (BTAC)*

Em um balão (25ml) de uma boca, foi adicionado 10mL de trietilamina (72mmol) e 5,7mL de cloreto de benzoila (55mmol). A mistura foi mantida sob agitação durante 12 horas e em seguida o excesso de trietilamina foi evaporado. O sólido obtido foi seco sob vácuo para levar a um pó branco, que foi recristalizado com etanol quente e algumas gotas de éter etílico. O rendimento foi de 68% (8,5g).

**RMN<sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>) δ 7,33(m, 5H), 4,70(s, 2H), 3,46(q, *J* = 7Hz, 2H), 1,39(t, *J* = 7Hz, 3H).  
Ponto de Fusão: 185<sup>0</sup>C (decomposição)

##### *Depois de preparado o catalisador, seguiu-se o seguinte procedimento:*

Em um balão (25mL) de duas, equipado com um condensador de refluxo adicionou-se o aldeído **7a** (1,49g; 10mmol), CHCl<sub>3</sub> (4mL) e o BTAC (0,11g; 0,5mmol). Em seguida aqueceu-se o sistema até 56<sup>0</sup>C e adicionou-se gota a gota a solução de NaOH 50%. A mistura foi mantida sob refluxo por uma noite. Depois desse período, a mistura foi resfriada a temperatura ambiente e lavada com água (100mL). Ajustou-se o pH para neutro e extraiu-

se com éter etílico (3x10mL). A extração não teve sucesso, mesmo utilizando-se outros sistemas de solvente.

#### A.4.11- Tentativa de Preparação do cloral (8b) de acordo com o Esquema 16

O mesmo procedimento experimental do item A.4.8 foi utilizado variando-se apenas o aldeído de partida **7b** (1mL; 8mmol). O produto obtido apresentou-se na forma de um óleo amarelado em rendimento de 15% (0,30g).

**RMN<sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>) δ 7,53(d, J=8,7Hz, 2H); 6,92(d, J=8,7Hz, 2H); 5,16(s,1H); 3,7(s,3H);

**RMN<sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>) δ 159,76; 130,86; 129,42; 113,01; 104,68, 82,91; 55,3.

#### A.4.12- Tentativa de Preparação do Ácido α-hidróxido carboxílico (9b) de acordo com o Esquema 17

O mesmo procedimento utilizado no item A.4.9, variando apenas o compostos **8b** (0,01g; 0,04mmol). Não houve formação do produto desejado através de acompanhamento por ccd.

#### A.4.13- Tentativa de Preparação do Ácido α-hidróxido carboxílico (9b-c) de acordo com o Esquema 18

O mesmo procedimento utilizado no item A.4.10, variando apenas o aldeído de partida.

Para o composto **9b** utilizou-se o anisaldeído (**7b**) (1mL; 8mmol) e obteve-se como produto um pó de coloração bege, em rendimento de 20% (0,28g).

**RMN<sup>1</sup>H** (DMSO-d<sup>6</sup>) δ 7,33 (d, J = 9Hz, 2H), 6,91 (d, J = 9Hz, 2H), 4,97 (s, 1H), 3,84 (s, 1H), 3,74 (s, 3H). **RMN<sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>) δ 174,16; 158,76; 131,90; 127,87; 113,51; 71,64; 55,00.

Para o composto **9c** utilizou-se o benzaldeído (**7c**) (0,8mL; 8mmol) e obteve-se como produto um pó cristalino de coloração branca, em rendimento de 50% (0,61g).

**RMN<sup>1</sup>H** (DMSO-d<sup>6</sup>) δ 7,28-7,45 (m, 5H); 5,05 (s, 1H). **RMN<sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>) δ 174,45; 140,41; 128,42; 127,95; 126,90; 72,61.

**A.4.14- Tentativa de Preparação cianohidrina (10) de acordo com o Esquema 19**

Em um balão de duas bocas contendo uma solução de **7b** (0,136 g, 1 mmol) em ácido acético (10 mL) foi adicionada uma solução KCN (1.30 g, 20 mmol) em água (5 mL). Após a adição a mistura foi refluxada durante 12 hora e ao término da reação, a mistura foi diluída com éter etílico e a fase orgânica lavada com solução saturada de NaCl. A fase orgânica foi separada e seca sob sulfato de magnésio e o solvente evaporado. Não foi observada a formação do produto desejado.

**A.4.15- Tentativa de Preparação do éster (12) de acordo com o Esquema 20**

Em um balão de duas bocas contendo uma solução de cloreto de benzoila (0,11 mL, 1 mmol) e resfriado a 0°C foi adicionada uma solução de **9c** (0,133 g, 1 mmol) em éter etílico (5 mL) e trietilamina (10 mmol). Após a adição o banho de gelo foi removido e a mistura foi agitada durante 1 hora. Ao término da reação, a mistura foi diluída com éter etílico e a fase orgânica lavada com solução saturada de NaCl. A fase orgânica foi separada e seca sob sulfato de magnésio e o solvente evaporado. Obtido um sólido branco, mas não conseguiu-se purificar o produto.

**RMN<sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>) δ 11,60 (s, 1H); 8,12-8,21 (m, 5H); 7,46-7,71 (m, 5H); 6,27 (s, 1H).

**A.4.16- Tentativa de Preparação do Ácido α-halo carboxílico (13c) de acordo com o Esquema 21**

Em um balão (25mL) de duas bocas equipado com um condensador de refluxo foi adicionado benzeno (2mL) e o composto **9c** (0,3g, 2mmol). Deixou-se o sistema em agitação por alguns minutos e adicionou-se PCl<sub>5</sub> em excesso. O sistema foi mantido sob refluxo durante três horas. Após este período, a mistura foi resfriada com um banho de gelo e lavada com água destilada (10mL). Extraíu-se com éter etílico (3x10mL) e a fase etérea foi lavada com solução saturada de NaHCO<sub>3</sub> para retirar o possível excesso de PCl<sub>5</sub> presente. Acidificou-se o meio com solução HCl 0,5M e separou-se a fase orgânica e o

solvente foi removido. Observou-se o desaparecimento do material de partida, no entanto, o produto desejado não foi confirmado por RMN<sup>1</sup>H.

#### **A.4.17- Tentativa de Preparação do Ácido $\alpha$ -halo carboxílico (13b) de acordo com o Esquema 22**

Em um balão (25mL) de duas bocas sob atmosfera de argônio equipado com um condensador de refluxo foi adicionado **9b** (50mg, 0,3mmol), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1mL) e SOCl<sub>2</sub> (44 $\mu$ L; 0,6mmol). A mistura foi refluxada por uma hora e após este período, deixou-se o sistema atingir a temperatura ambiente. Adicionou-se lentamente água destilada (5mL) seguida de solução saturada de NaHCO<sub>3</sub> (10 mL). Acidificou-se o meio com solução HCl 0,5M e o produto foi extraído com CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> e a fase orgânica foi lavada com água. Apesar do acompanhamento com ccd indicar o consumo do material de partida, não houve formação do produto desejado, uma vez que não foi caracterizado por RMN<sup>1</sup>H.

#### **A.4.18- Tentativa de Preparação do Ácido $\alpha$ -halo carboxílico (14c) de acordo com o Esquema 23**

Em um balão (25mL) de duas bocas sob atmosfera de argônio equipado com um condensador de refluxo e contendo uma solução de **9c** (0,152g, 1mmol) em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10mL) e resfriado com banho de gelo foi adicionado BBr<sub>3</sub> (1mL, 1,2mmol). A mistura foi refluxada por duas horas a após este período, resfriada a temperatura ambiente. O produto foi extraído com CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> e a fase orgânica lavada com água, seca com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e o solvente evaporado. O produto obtido apresentou-se na forma de cristais amarelados o qual mostrou-se de difícil purificação.

#### **A.4.19- Tentativa de Preparação do Ácido $\alpha$ -halo carboxílico (14c) de acordo com o Esquema 24**

Em um balão (25mL) de duas bocas sob atmosfera de argônio e equipado com um condensador de refluxo foi adicionado **9c** (0,30g, 2mmol) e PBr<sub>3</sub> (excesso). A mistura foi refluxada por duas horas a após este período foi resfriada a temperatura ambiente. Não foi observada a formação do produto desejado.

#### A.4.20- Tentativa de Preparação do (15c) de acordo com o Esquema 25

Em um balão de duas bocas contendo uma solução de **9c** (0,15g; 1mmol) e TsCl (0,76g, 4mmol) em THF (2mL) e resfriada com banho de gelo foi adicionada uma solução de KOH (8mmol, 0,450g) em 0,5mL de água durante uma hora. O sistema foi agitado por 12 horas e não foi observada a formação do produto desejado.

#### A.4.21- Tentativa de Preparação do (16) de acordo com o Esquema 26

Em um balão (25mL) de uma boca sob atmosfera de argônio foi acoplado um condensador de refluxo e adicionou-se o ácido *p*-nitrobenzóico (0,03g; 0,18mmol). Em seguida, sob agitação, adicionou lentamente SOCl<sub>2</sub> (excesso, 1mL) deixou-se o sistema em refluxo por uma hora. Após este período, acoplou-se um microdestilador e destilou-se o excesso de SOCl<sub>2</sub>. Ao final da destilação foi adicionado éter etílico (1mL) e o balão foi resfriado com banho de gelo.

Em outro balão dissolveu-se o composto **8a** (0,05g, 0,18mmol) e Et<sub>3</sub>N (25μL) em éter etílico (1mL). A solução foi transferida via cânula para o outro balão, deixando sob agitação durante 1 hora. A reação foi acompanhada por ccd, e ao término da reação o sistema foi novamente resfriado com banho de gelo e adicionou-se água destilada e solução saturada de bicarbonato de sódio. O produto desejado foi extraído com CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> e o solvente evaporado. O produto foi obtido na forma de um pó amorfo de coloração laranja em 70% (0,05g) e caracterizado através de RMN<sup>1</sup>H.

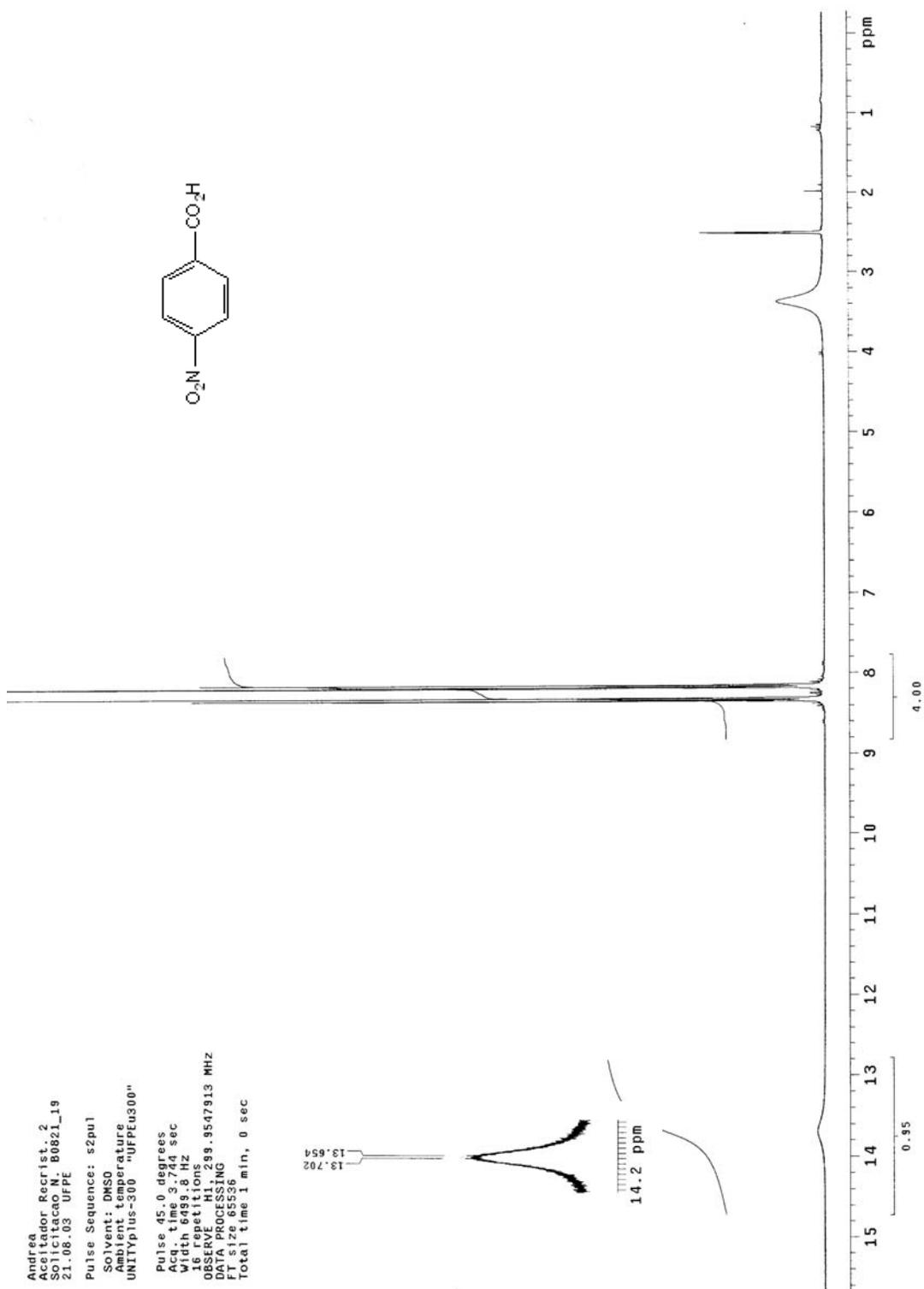
**RMN<sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>) δ 8,21-8,41 (m, 5H); 6,69 (d, *J* = 9 Hz, 2H); 7,52 (d, *J* = 9 Hz, 2H); 6,65 (s, 1H); 2,97 (s, 6H). **RMN<sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>) δ 162,56; 151,20; 150,83; 134,59; 131,70; 131,09; 130,39; 124,13; 111,29; 99,90; 84,11; 45,91.

**REFERÊNCIAS**

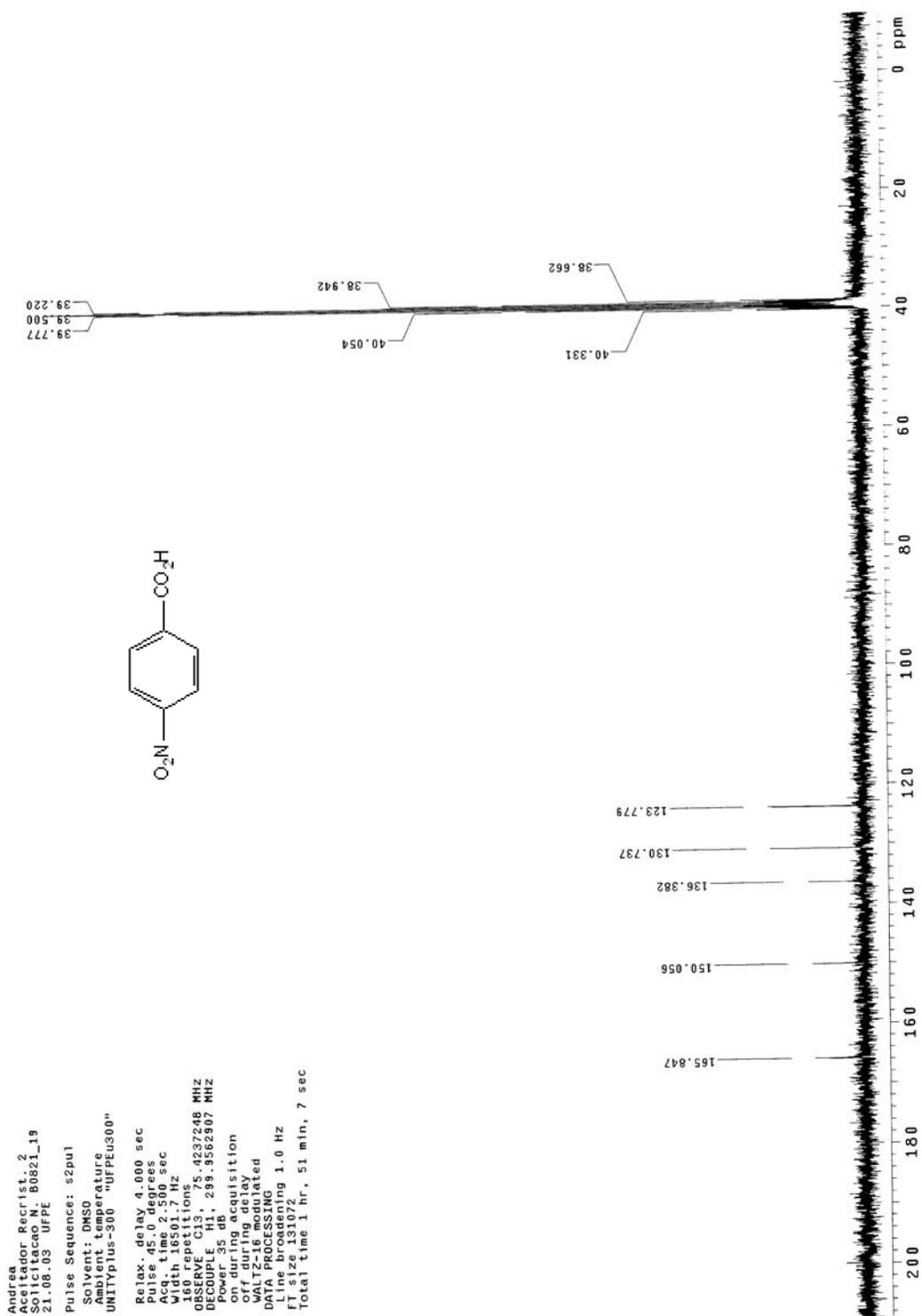
- [1] Perrin, D.L., Amadorego, W.L., Perrin, D.R., *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press, Oxford, (1966).
- [2] Still, W.C., Kahn, M., Mitra, A., *J. Org. Chem.* 43 (1978) 2923.

## **APÊNDICE B**

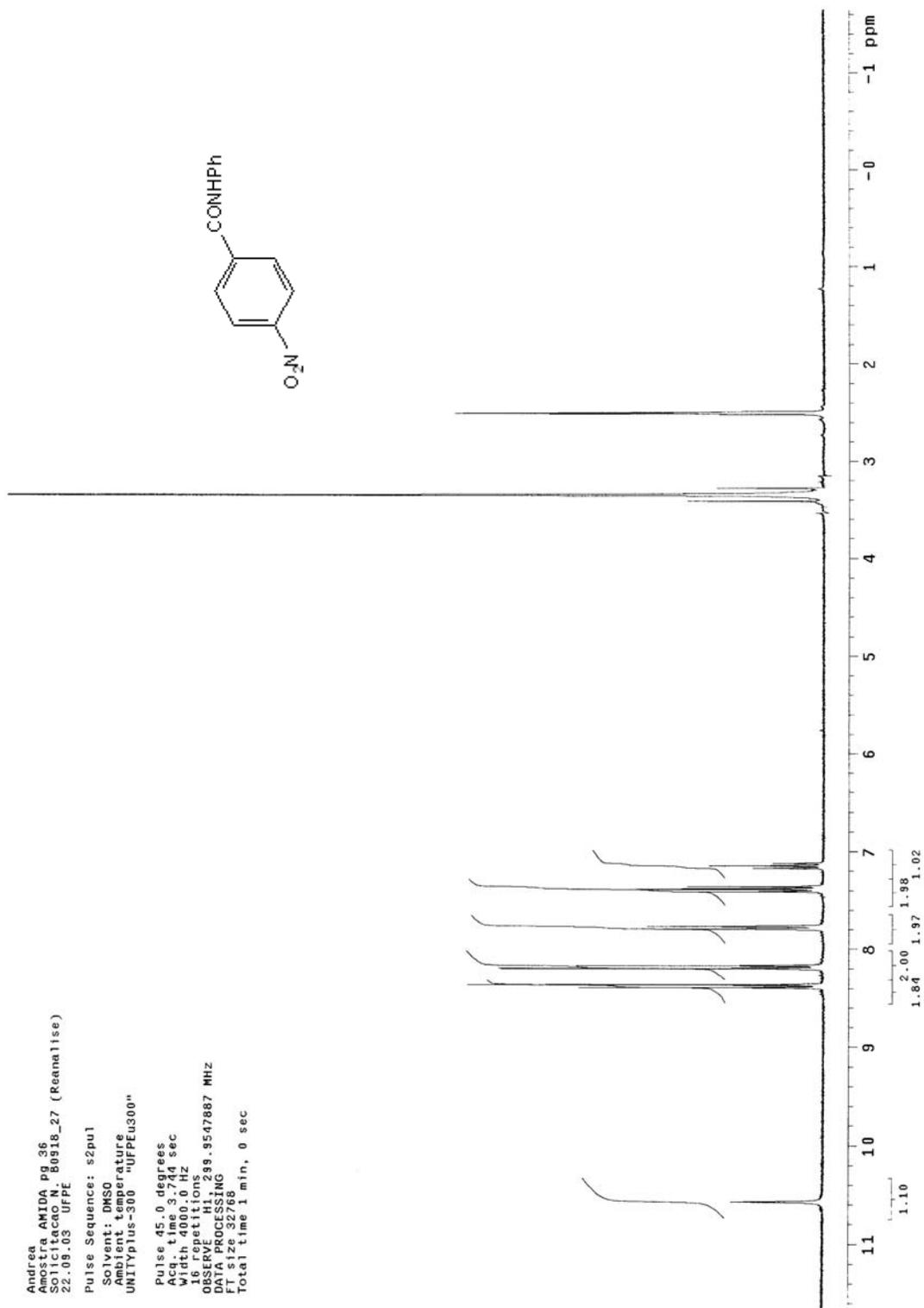
## **ESPECTROS**



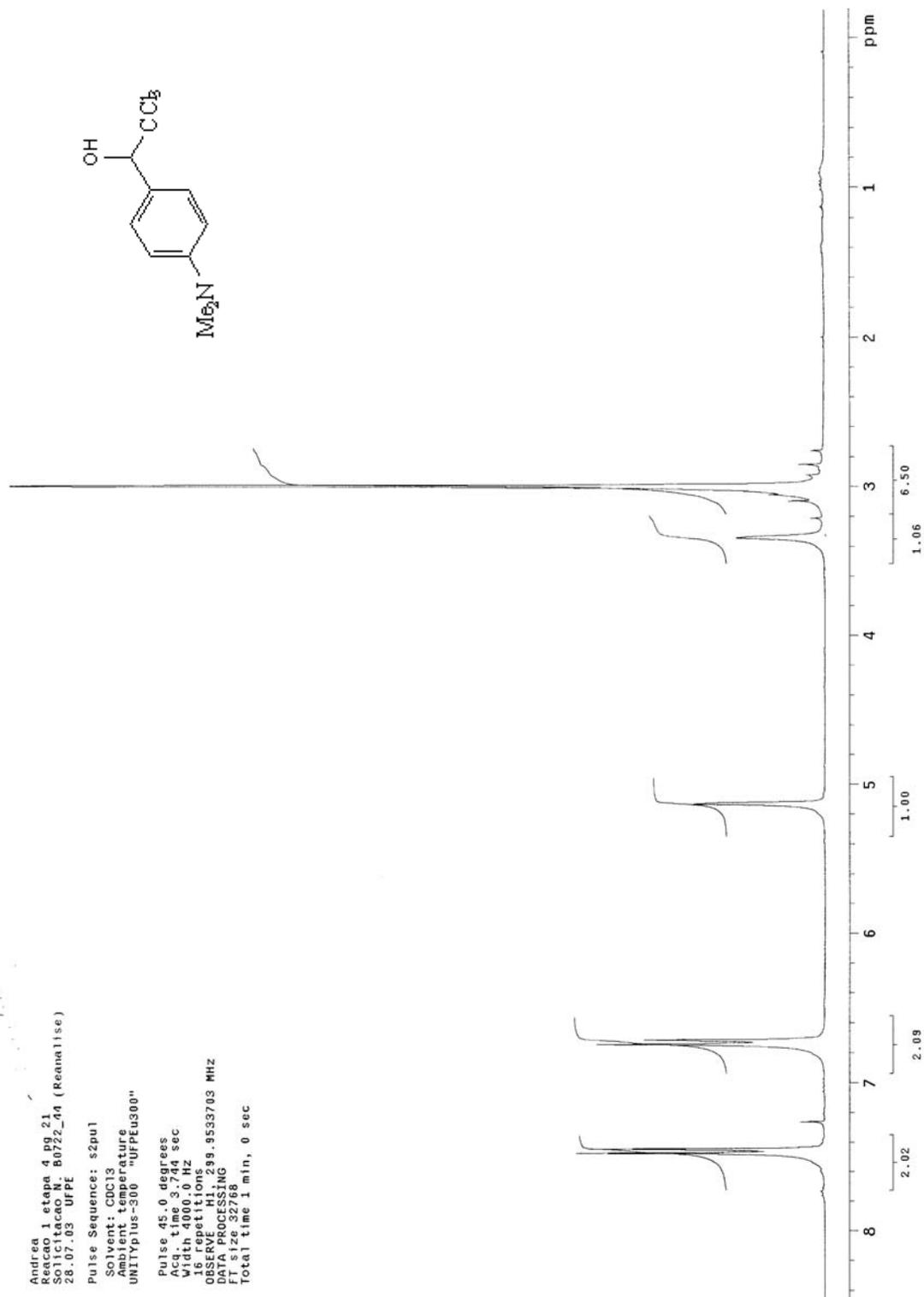
Espectro 01: Espectro de RMN<sup>1</sup>H do ácido *p*-nitrobenzóico (2a).



Espectro 02: Espectro de RMN<sup>13</sup>C do ácido *p*-nitrobenzôico (2a).



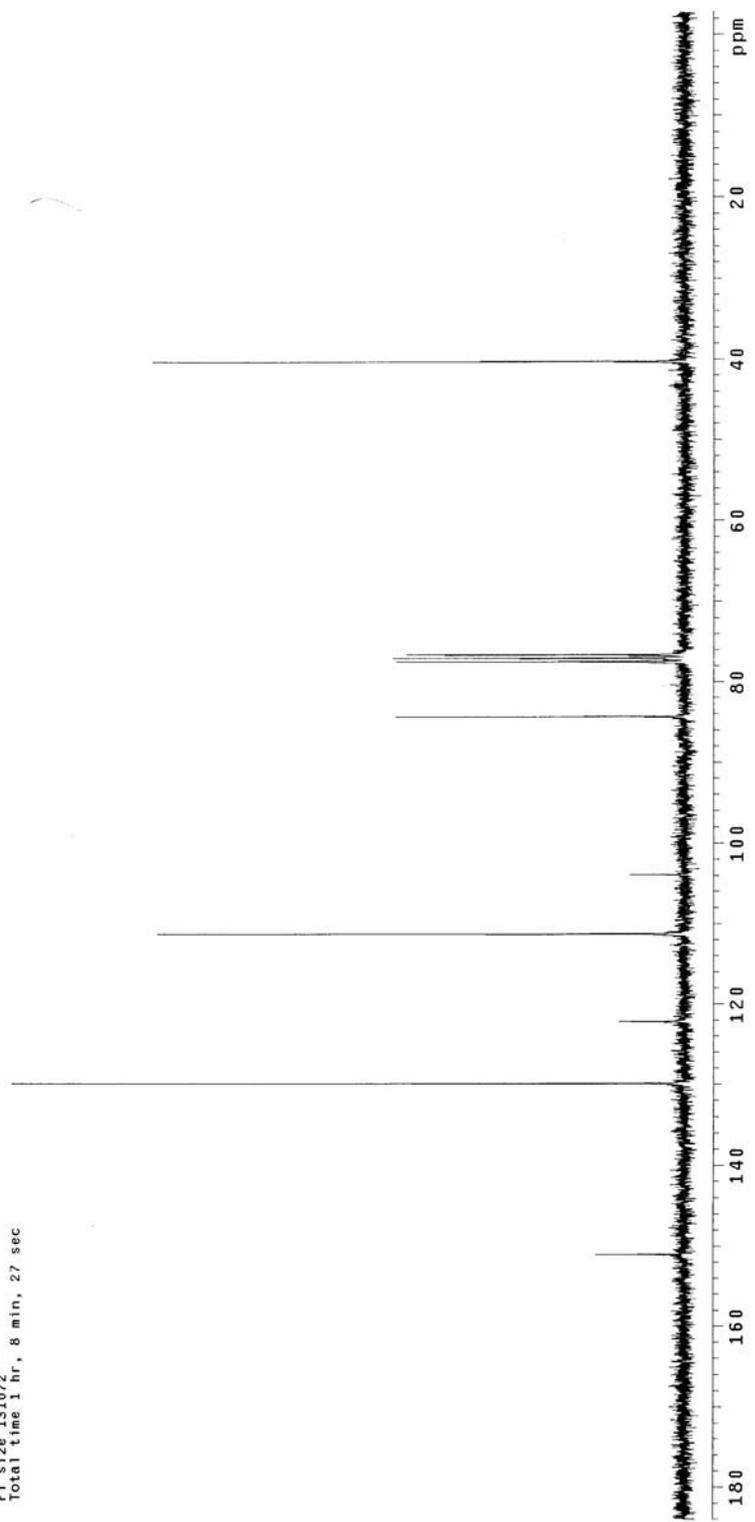
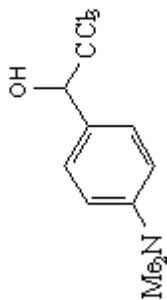
Espectro 03: Espectro de RMN<sup>1</sup>H do N-fenil-*p*-nitrobenzamida (4).



Espectro 04: Espectro de RMN<sup>1</sup>H do cloral (**8a**).

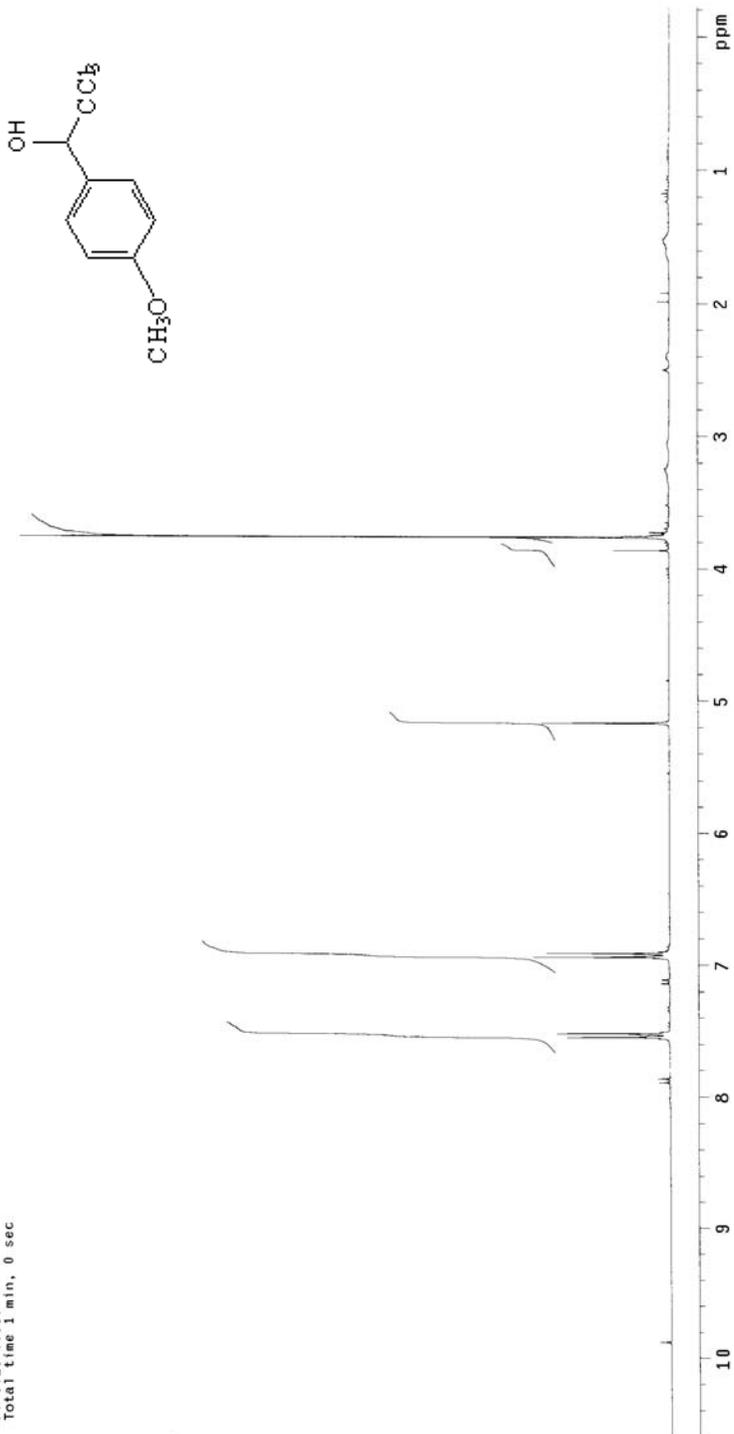
Andrea  
 Reacao 1 etapa 4 pg 21 + 2 gotas D2O  
 Solicitudacao N. B0722\_44 (Reanalise)  
 28.07.03 UFPE

Pulse Sequence: s2pul  
 Solvent: CDC13  
 Ambient temperature  
 UNITYplus-300 "UFPEu300"  
 Relax. delay 1.500 sec  
 Pulse 45.0 degrees  
 Acq. time 2.500 sec  
 16501.7 Hz  
 288.00000000000000  
 OBSERVE C13 75.4233406 MHZ  
 DECOUPLE H1 299.9548658 MHZ  
 Power 35 dB  
 on during acquisition  
 off during delay  
 WALTZ16 modulated  
 D1 2.00000000000000  
 D11 0.00000000000000  
 Line broadening 1.0 Hz  
 FT size 131072  
 Total time 1 hr, 8 min, 27 sec

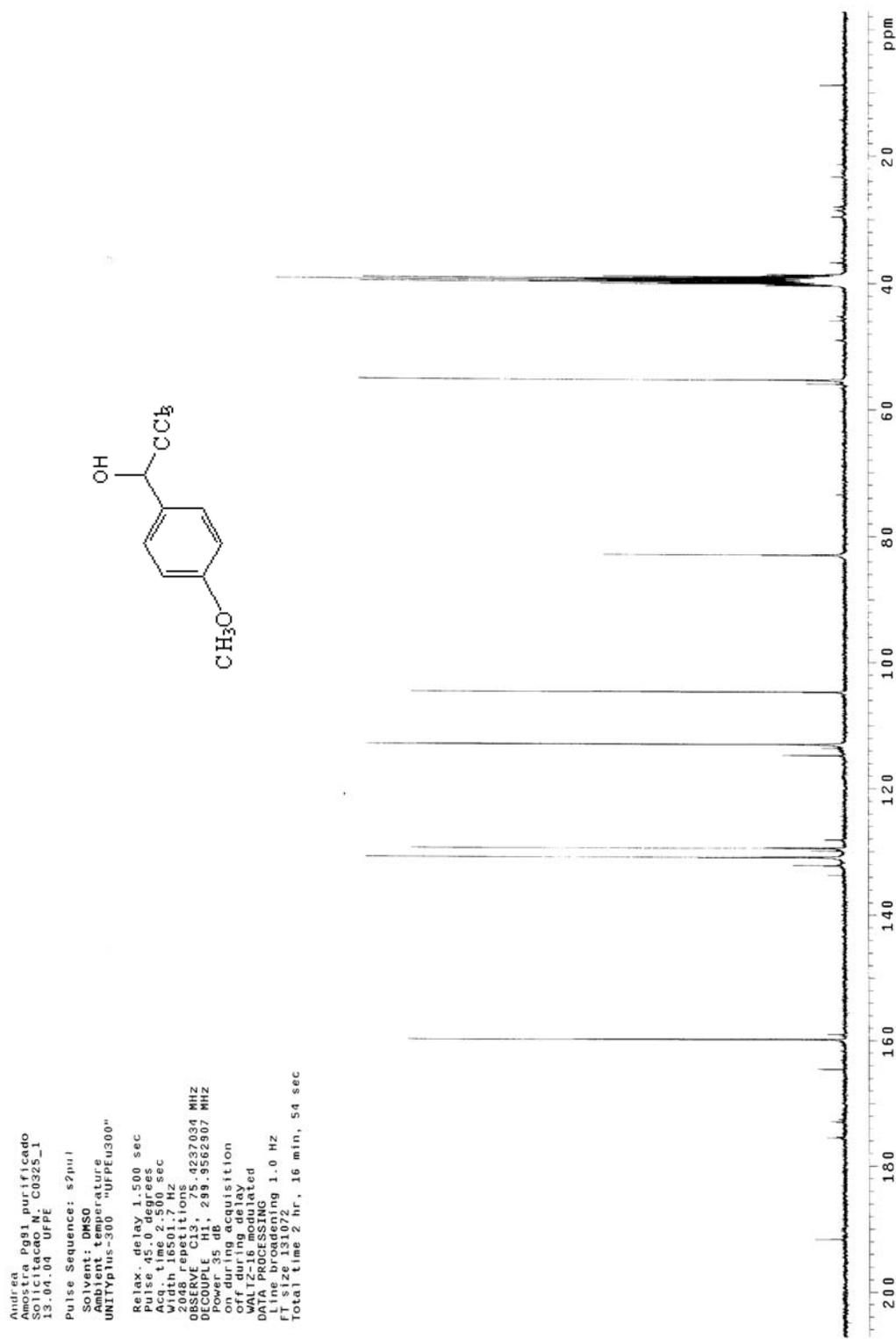


Espectro 05: Espectro de RMN<sup>13</sup>C do cloral (8a).

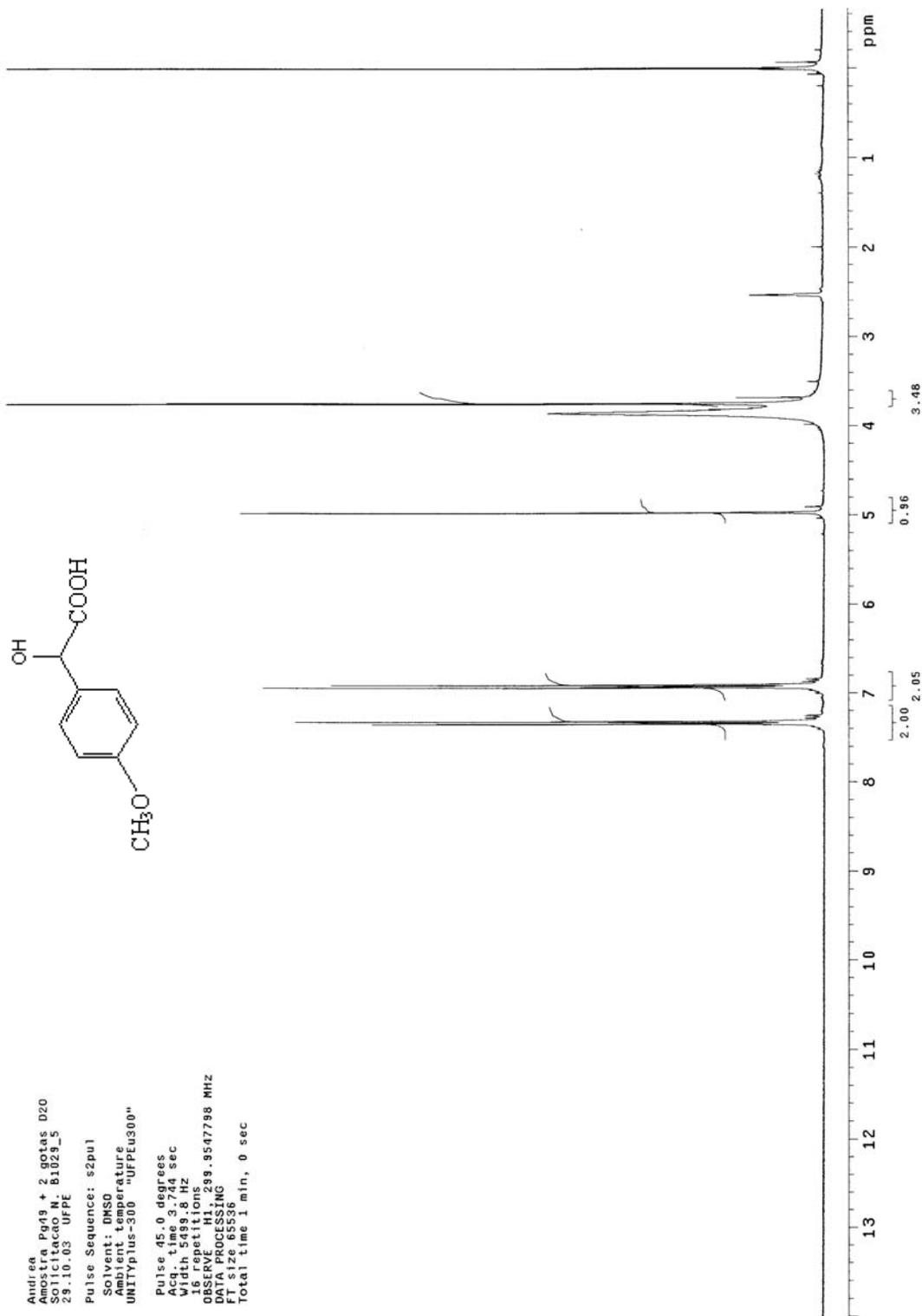
Andrea Pg81\_purificado  
 Solucao N. C0325\_1  
 28.03.04 UFPE  
 Pulse Sequence: s2pul  
 Solvent: DMSO  
 Temp. 25.0 C / 298.1 K  
 File: C0325\_1..1h  
 UNITYplus-300 "UPPEu300"  
 Pulse 45.0 degrees  
 Acq. time 3.749 sec  
 Vials 1  
 16 repetitions  
 OBSERVE H1 299.8547904 MHZ  
 DATA PROCESSING  
 FT size 65536  
 Total time 1 min, 0 sec



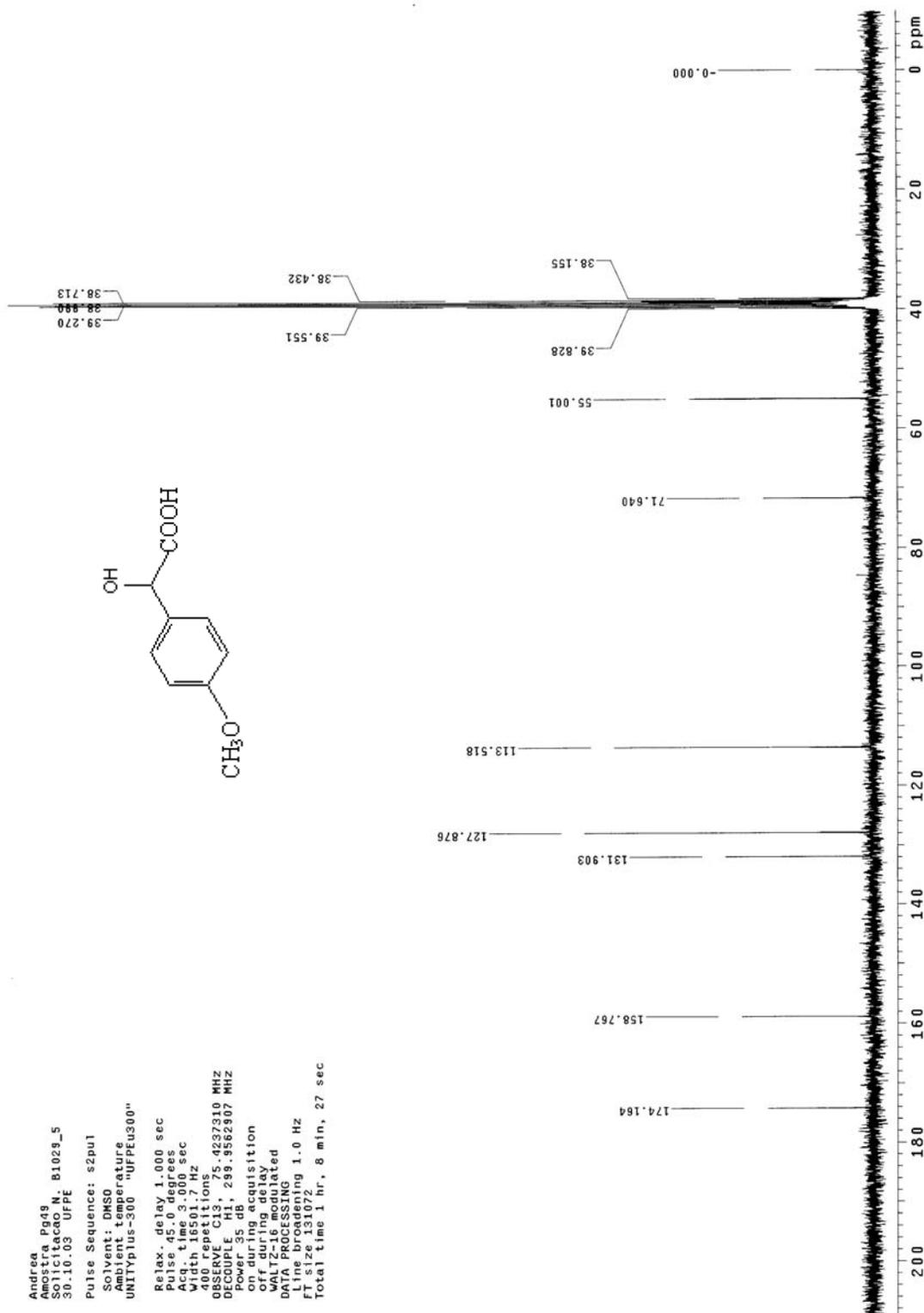
Espectro 07: Espectro de RMN<sup>1</sup>H do cloral (**8b**).



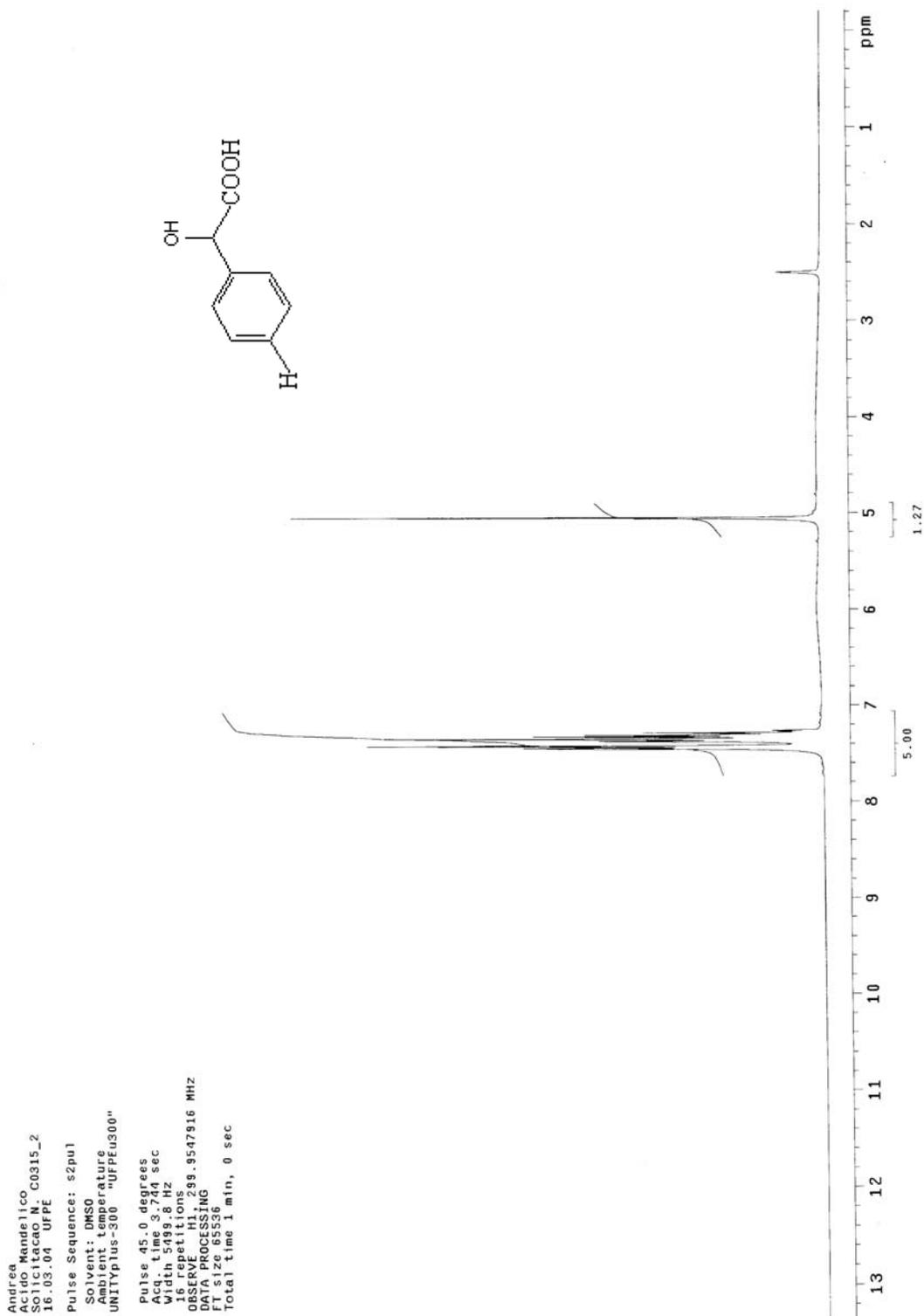
Espectro 06: Espectro de RMN<sup>13</sup>C do cloral (**8b**).



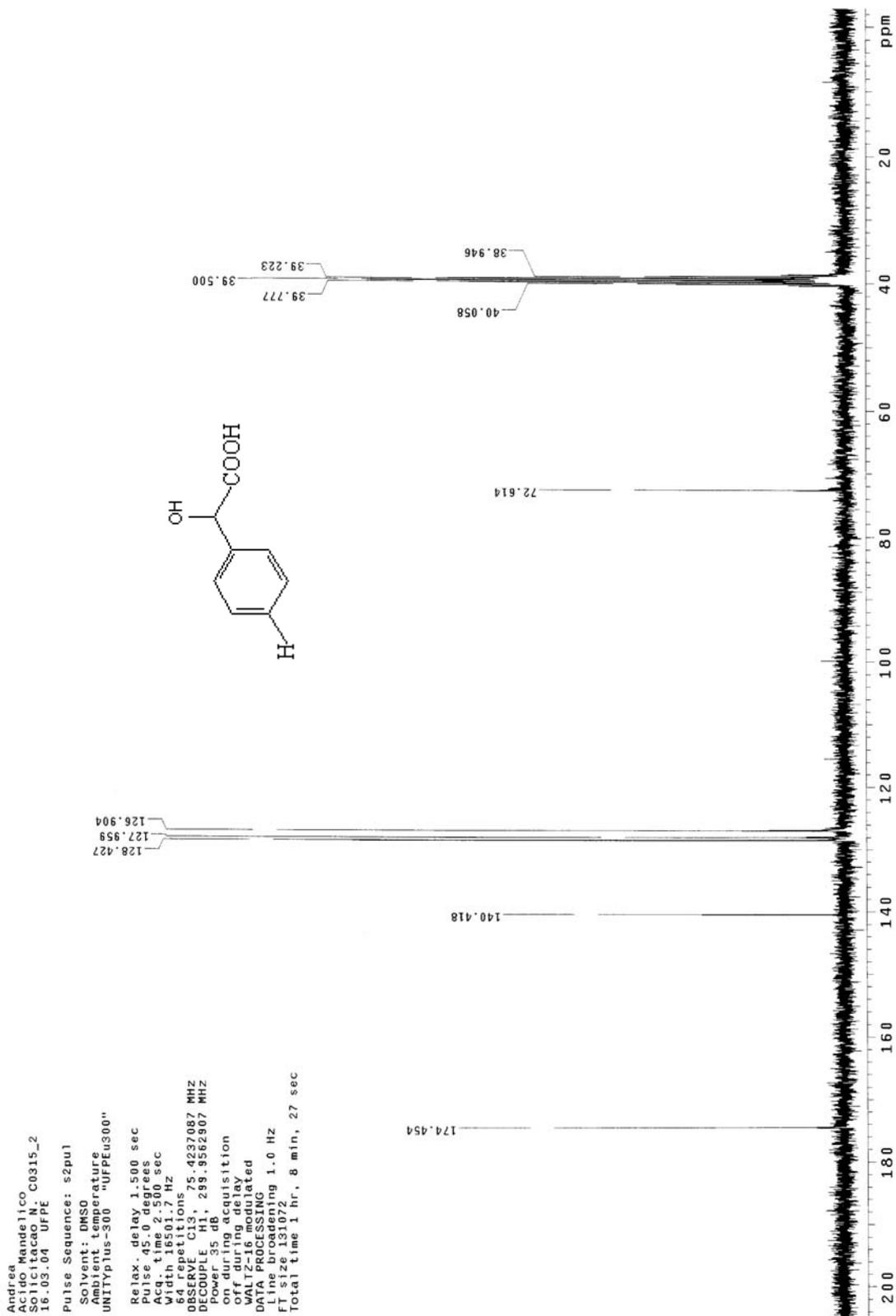
Espectro 08: Espectro de RMN<sup>1</sup>H do ácido α-hidroxicarboxílico (9b).



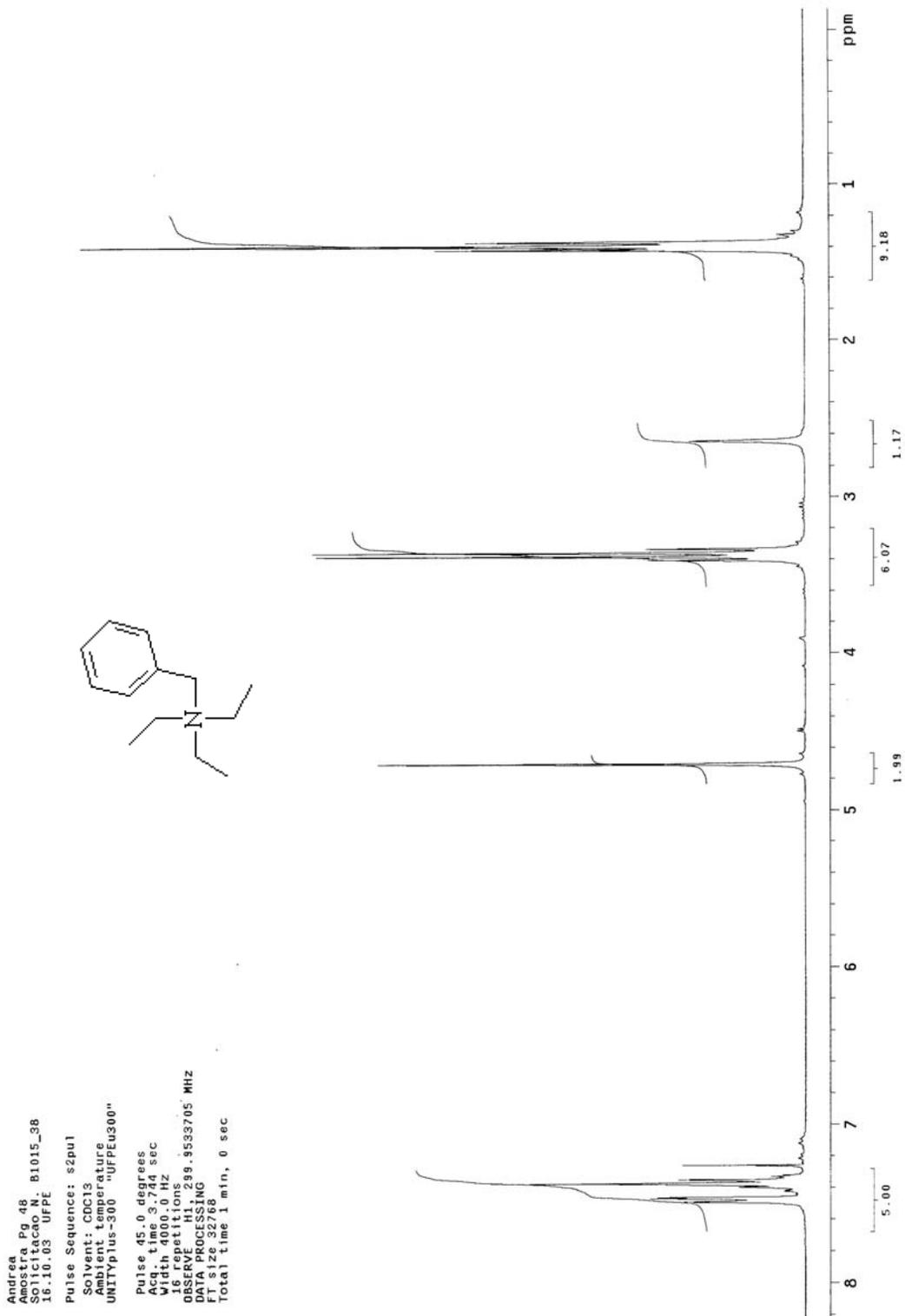
Espectro 09: Espectro de RMN<sup>13</sup>C do ácido  $\alpha$ -hidroxicarboxílico (9b).



Espectro 10: Espectro de RMN<sup>1</sup>H do ácido  $\alpha$ -hidroxicarboxílico (**9c**).

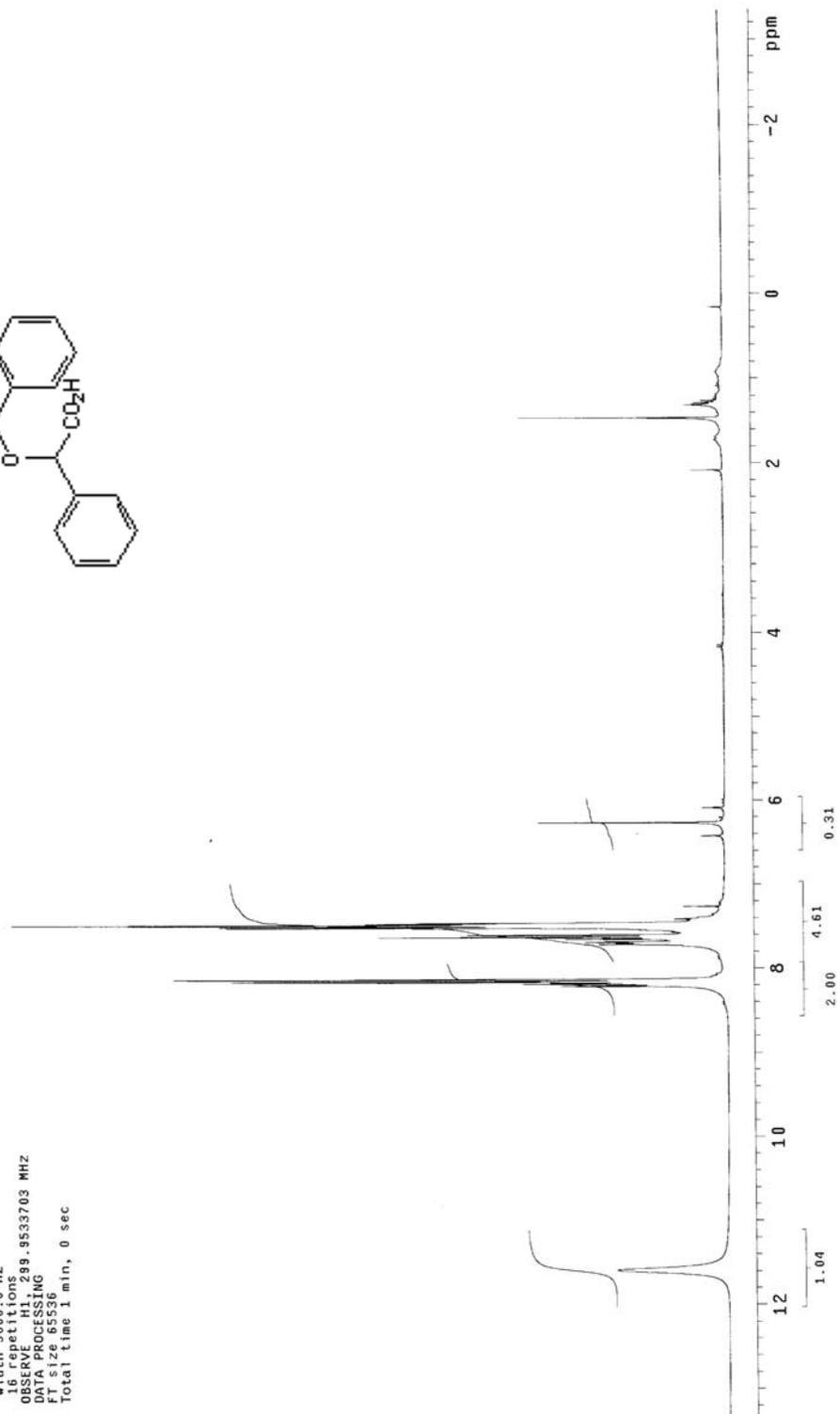
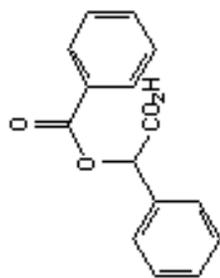


Espectro 11: Espectro de RMN<sup>13</sup>C do ácido α-hidroxicarboxílico (9c).

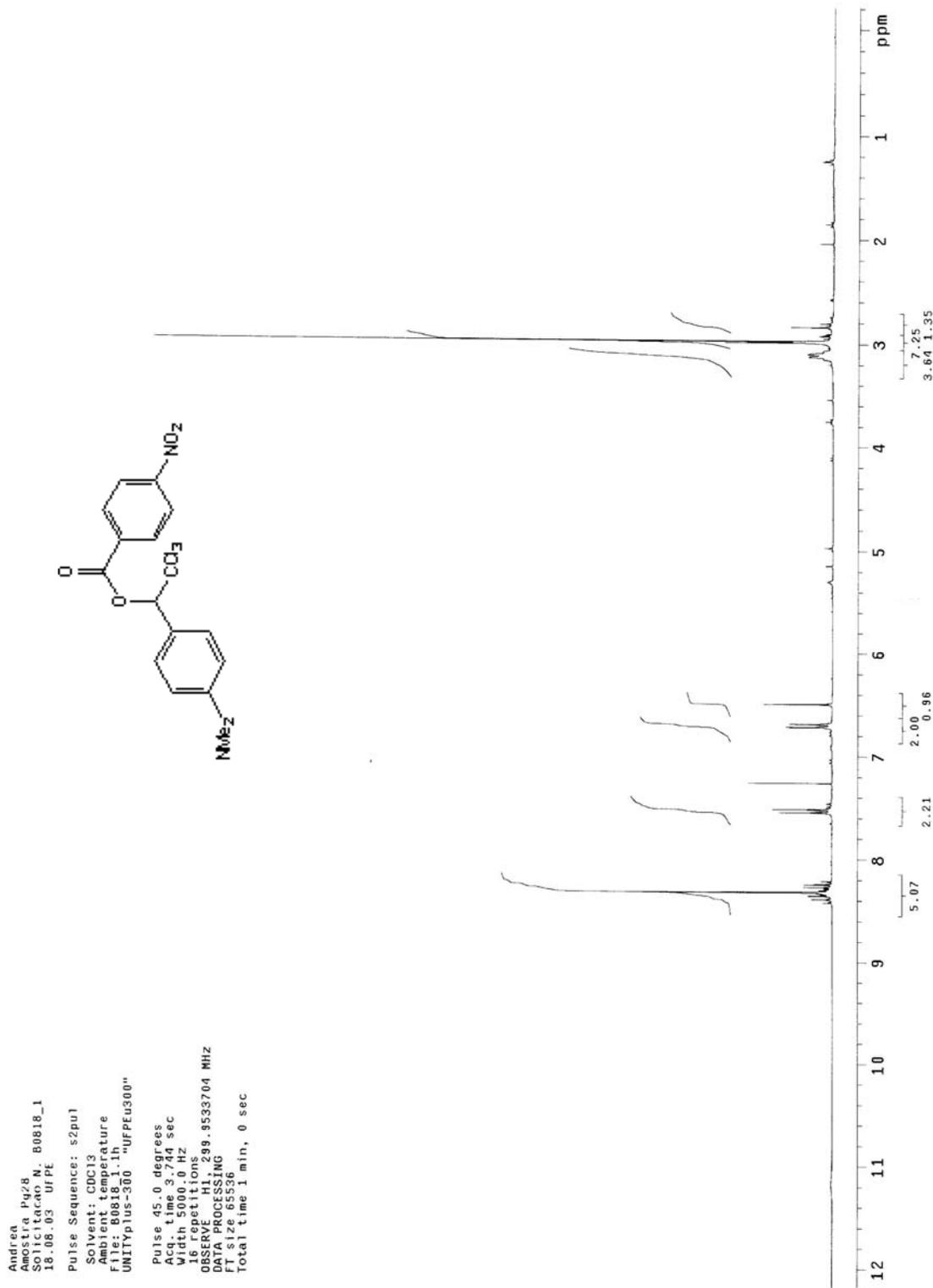


Espectro 12: Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do sal cloreto de benziltriethylamônio.

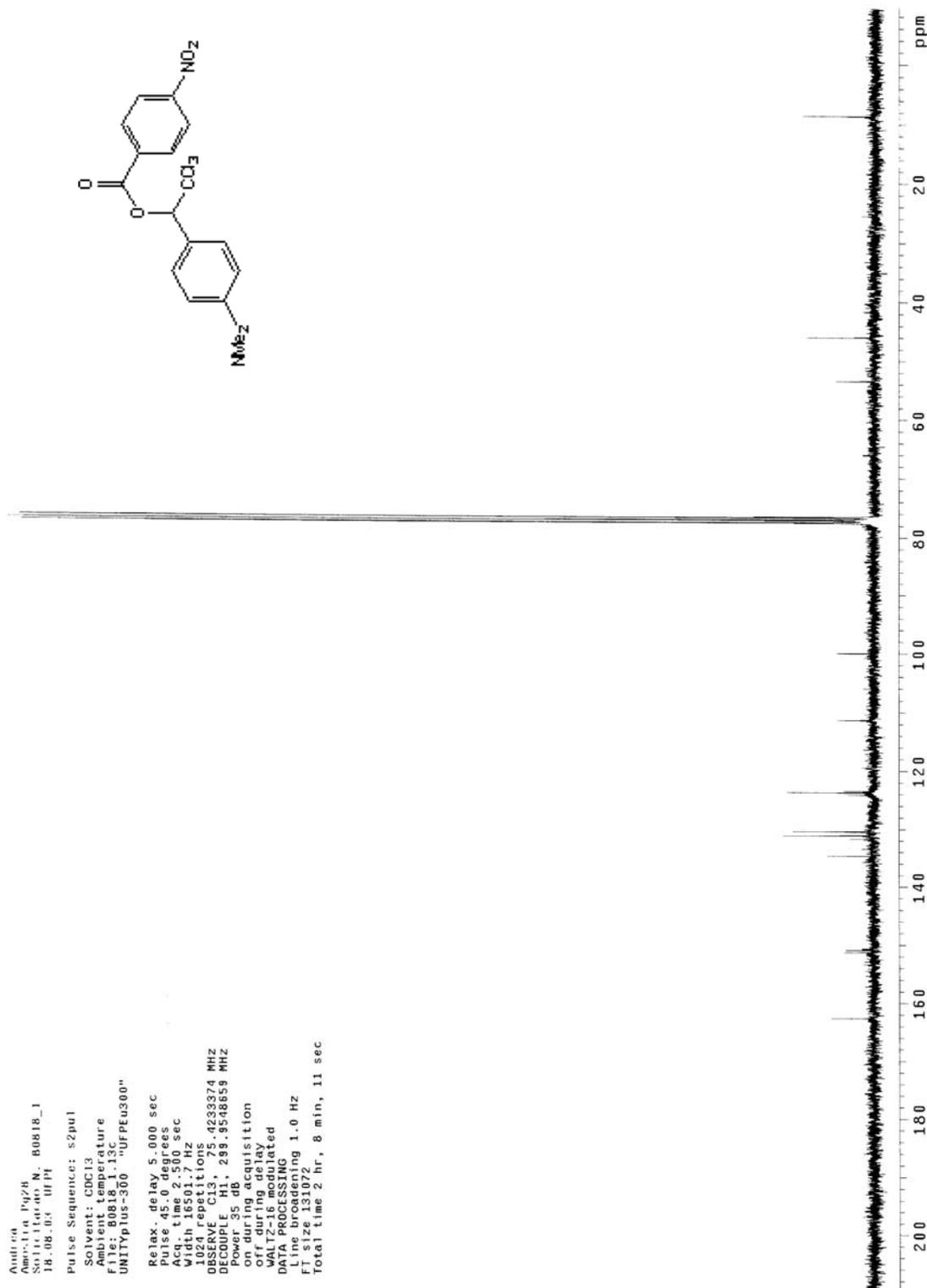
Paulo  
 Amostra: A262-H  
 Solicitação: N: C0420\_16  
 20.04.04 UFPE  
 Pulse Sequence: s2pul  
 Solvent: CDCl3  
 Temperature  
 UNITYplus-500 "UFPEU300"  
 Pulse 45.0 degrees  
 Width 3.74 sec  
 Width 5000.0 Hz  
 16 repetitions  
 OBSERVE H1, 299.9533703 MHZ  
 DATA PROCESSING  
 FT size 65536  
 Total time 1 min, 0 sec



Espectro 13: Espectro de RMN <sup>1</sup>H do éster (12).



Espectro 14: Espectro de RMN <sup>1</sup>H do cloral (16).



Espectro 15: Espectro de RMN <sup>13</sup>C do cloral (16)

**CURRICULUM VITAE**  
**(ANDRÉA MONTEIRO SANTANA SILVA)**

## 1. PUBLICAÇÕES CIENTÍFICAS

1) *Photovoltaic Response of Ultrathin Films of Retinal Derivatives*

A. C. Tenorio, H. P. de Oliveira, A. M. Silva and C. P. de Melo.

**Phys. Stat. Solid (b), vol 232, 50-55 (2002)**

2) *Photoisomerisation Studies in Langmuir Films of Retinal derivatives*

A. C. Tenorio, A. M. Silva and C. P. de Melo.

**Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vol 374, 549-554 (2002)**

3) *Ultrathin Conducting Polymer Films as Sensors of Volatile Compounds*

C. P. De Melo, C. G. Dos Santos, A. M. S. Silva, F. L. Dos Santos and J.E. G. De Souza.

**Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vol 374, 543-548 (2002)**

4) *Nonlinear optics equivalence between mesoionic and polyenic bridges in push-pull compounds*

A. M. S. Silva, G. B. Rocha, P. H. Menezes, J. Miller, A. M. Simas.

Submetido para publicação no **JBCS, Journal of the Brazilian Chemical Society**, novembro/ 2003.

## 2. PREMIAÇÕES

- **Aluna Laureada:** Escola Técnica Federal de Pernambuco- 1997.
- **Terceiro Lugar:** XIII Jornada Brasileira Científica de Química realizada no Congresso Brasileiro de Química- ABQ, Recife-PE (23-26/outubro/2000).
- **Menção Honrosa:** 5<sup>a</sup> Jornada de Iniciação Científica: Cinquentenário do CNPq; CCB - UFPE - Recife/PE (11-13/junho/2001)
- **Nono Lugar:** 6<sup>a</sup> Jornada de Iniciação Científica: ITEP 60 anos; UFRPE - Recife/PE (03-05/julho/2002).

### 3. PARTICIPAÇÃO EM ÁREAS DE PESQUISA

#### Treinamento Técnico

Bolsa: FACEPE  
Período: agosto/ 1998 a agosto/1999 DF/UFPE  
Orientador: Celso P. de Melo

#### Projeto Aroma

Esse projeto tem por objetivo o desenvolvimento de tecnologia para detecção e identificação de odores, através do desenvolvimento de equipamentos denominados “Nariz Artificial”, baseado em sensores formados por filmes de polímeros condutores.

#### Iniciação Científica

Bolsa: PET-Química /CAPES  
Período: setembro/1999 à agosto/2000. DF/UFPE  
Orientador: Celso P. de Melo

#### Otimização e Planejamento de Experimentos

Estudos dos parâmetros da síntese de polímeros condutores através de métodos quimiométricos com o objetivo de melhorar a condutividade de filmes poliméricos obtidos eletroquimicamente.

#### Iniciação Científica

Bolsa: PIBIC/FACEPE  
Período: setembro/2000 a maio/2002. DF/UFPE  
Orientador: Celso P. de Melo

#### Preparação de Filmes Finos de Langmuir-Blodgett de Polímeros Condutores assim como Moléculas Biológicas.

Investigações teóricas e experimentais indicam que a partir da técnica clássica de preparação e deposição de Langmuir e Blodgett (LB) é possível diminuir o número de defeitos configuracionais em filmes orgânicos finos, podendo estabelecer uma relação entre a organização estrutural e as propriedades físicas.

#### Mestrado

Bolsa: CAPES  
Período: junho/2002 a maio/2004. DQF/UFPE  
Orientador: Paulo H. Menezes  
Co-orientadores: Alfredo M. Simas e Gerd B. Rocha

#### Síntese de Compostos Orgânicos para Aplicação em Óptica Não-Linear

Propomos uma estratégia inovadora para compostos mesoiônicos adequadamente substituídos para aplicação em ONL. Foi possível adaptar diversas metodologias sintéticas a esta estratégia e chegar a precursores avançados.

### 4. PARTICIPAÇÃO EM CONGRESSO INTERNACIONAL

**VI ICFPAM - International Conference on Frontiers of Polymers and Advanced Materials**, Recife- Brasil (04-09/março/2001)

### 5. TRABALHO CIENTÍFICO COMPLETO

#### Desenvolvimento de Sensores de Aroma Baseados em Filmes de Polipirrol

de Souza, J.E.G.; Neto, B.B.; dos Santos, F. L. ; de Melo, C. P.; dos Santos, M.S. ; Ludermir, T.B.; dos Santos, C.G; dos Santos, M.V.B.; Silva, A .M.S.

**II Simpósio Nacional de Instrumentação Agropecuária – SIAGRO, São Carlos - SP - Brasil – Janeiro/2000**

**6. RESUMO EM ANAIS DE CONGRESSOS NACIONAIS**

1)“*Preparação de Sensores de Aroma à base de filmes de polipirrol obtidos por polimerização in situ por “crescimento livre”*”

**V Congresso de Iniciação Científica UFPE (V CONIC), Recife-PE (20-22/novembro/1998)**

2)“*Preparação e caracterização de filmes finos de polipirrol e sua utilização como sensor de voláteis”*”

**XVI Encontro de Físicos do Norte e Nordeste (XVI EFNNE), São Luís - MA (18-24/outubro/1998).**

3)“*Desenvolvimento de sensores de aroma baseados em filmes de polipirrol”*”

**II Simpósio Nacional de Instrumentação Agropecuária – SIAGRO, São Carlos - SP - Brasil (12-18/dezembro/1998).**

4)“*Preparação de filmes de Langmuir-Blodgett a base de mistura de poli-3-hexadeciltiofeno com ácido behênico”*”

**VI Congresso de Iniciação Científica UFPE – (VII CONIC), Recife-PE (08-10/dezembro/1999)**

5)“*Investigação acerca da isomerização de derivados de Retinal sob forma de filmes de Langmuir-Blodgett”*”

**XXIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada – (XXIII ENFMC), São Lourenço -MG (09-13/Maio/2000).**

6)“*Sensores de aroma para um nariz eletrônico”*”

**23ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química- SBQ, Poços de Caldas-MG (23-26/maio/2000).**

7)“*Fotoisomerização em filmes de Langmuir de derivados do retinal”*”

**23ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química- SBQ, Poços de Caldas-MG (23-26/maio/2000).**

8)“*Efeitos da fotoisomerização em histerese de filmes de Langmuir de derivados de retinal”*”

**XIII Jornada Brasileira Científica de Química realizada no Congresso Brasileiro de Química- ABQ, Recife-PE (23-26/outubro/2000) .**

9)“*Estabilidade em filmes de Langmuir de um novo complexo de lantanídeo”*”

**XVI Encontro de Físicos do Norte e Nordeste (XVIII EFNNE), João Pessoa-PB (06-11/novembro/2000).**

10)“*Sensores de aroma baseados em polipirrol para construção de um nariz eletrônico”*”

**50ª Reunião Anual SBPC – 5ª ENAPET, Brasília-DF (12-17/Julho/2000).**

11)“*Investigação Quimiométrica das melhores condições para transferência de*”

*monocamadas de um ácido graxo utilizando a técnica de Langmuir-Blodgett*” **VII Congresso de Iniciação Científica UFPE – (VII CONIC), Recife-PE** (08-10/dezembro/2000).

12)“*Projeto de Monitores para Apoio à Química Geral 1/11*”  
**Congresso de Graduação UFPE – (CONGRAD), Recife-PE** (08-10/dezembro/2000).

13)“*PET - Química : ontem, hoje e amanhã*”  
**Congresso de Graduação UFPE – (CONGRAD), Recife-PE** (08-10/dezembro/2000)  
(Participação como voluntária)

14)“*Experimentos Demonstrativos no Ensino de Química Geral. Equilíbrio de Solubilidade como um exemplo trabalhado*”  
**24ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química; Poços de Caldas-MG** (28-31/maio/2001)

15)“*Otimização da Taxa de Recobrimento em Substratos Sólidos de Monocamadas de Langmuir-Blodgett*”  
**24ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química; Poços de Caldas-MG** (28-31/maio/2001)

16)“*Fotoisomerização Sobre Monocamadas de Langmuir de Derivados de Retinal*”  
**5ª Jornada de Iniciação Científica: Cinquentenário do CNPq; Centro de Ciências Biológicas da Universidade Federal de Pernambuco** (11-13/junho/2001)

17)“*Influência da organização molecular nas propriedades espectrocópicas de filmes finos de politiofeno*”.  
**XIX EFNNE , Encontro de Físicos do Norte e Nordeste. Departamento de Física - CCET-UFRN- Natal/RN.** (29/outubro a 01/novembro 2001).

18)“*Medidas Fotovoltaicas e Organização Estrutural de Filmes Finos de Retinal.*”  
**XIX EFNNE , Encontro de Físicos do Norte e Nordeste. Departamento de Física - CCET-UFRN- Natal/RN.** (29/outubro a 01/novembro/2001).

19)“*Estudo do Efeito da Luz Branca sobre os Derivados de Retinal.*”  
**IX Congresso de Iniciação Científica. Recife-UFPE** (14 a16/dezembro/ 2001)

20)“*Influência da Organização Molecular nas Propriedades Espectroscópicas de Filmes Finos de Politiofeno.*”  
**6ª Jornada de Iniciação Científica (PIBIC/FACEPE): ITEP 60 anos; CEGOE - UFRPE - Recife/PE** (03-05/julho/2002)

21) “*Equivalência entre Pontes Mesoiónicas e Poliênicas no Projeto de Moléculas Orgânicas para Óptica Não-Linear.*”  
**26ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química; Poços de Caldas-MG** (26-29/maio/2003)

22) “*Comparação entre pontes poliênicas e poliacetilênicas em moléculas orgânicas para óptica não-linear*”

**55<sup>a</sup> Reunião Anual SBPC Recife/PE** (13-18/julho/2003)

23) “*Influência da Organização Molecular nas Propriedades Espectroscópicas de Filmes Finos de Politiófenos.*” (Convite da FACEPE para reapresentação) **55<sup>a</sup> Reunião Anual SBPC Recife/PE** (13-18/julho/2003).

24) “*Estudo Visando a Síntese de Meso-iônicos para Aplicação em Óptica Não-Linear.*” **27<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química; Bahia-Salvador** (30 de maio a 02 de junho/2004)

Trabalho aceito para apresentação.