



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
CAMPUS CATALÃO
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM QUÍMICA



**ESTUDOS DE COMPOSTOS BASEADO NO LIGANTE
FENILHIDRAZONOPROPANODINITRILA *para-*
SUBSTITUÍDA E SEUS COMPOSTOS DE
COORDENAÇÃO VISANDO SUA APLICAÇÃO EM
DISPOSITIVOS ÓPTICOS NÃO-LINEARES**

BRUNO PONTES CAIXETA

Bolsa CAPES

CATALÃO - GO
Fevereiro/2014



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
CAMPUS CATALÃO
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM QUÍMICA



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ESTUDOS DE COMPOSTOS BASEADO NO LIGANTE FENILHIDRAZONOPROPANODINITRILA *para-* SUBSTITUÍDA E SEUS COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO VISANDO SUA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS ÓPTICOS NÃO-LINEARES

BRUNO PONTES CAIXETA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Goiás Campus Catalão como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química

Orientador: Prof. Dr. Lincoln Lucilio Romualdo

CATALÃO - GO
Fevereiro/2014

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação na (CIP)
GPT/BSCAC/UFG**

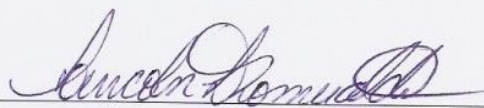
Caixeta, Bruno Pontes.
C138e Estudos de compostos baseado no ligante
fenilhidrazonopropanodinitrila *para*-substituída e seus
compostos de coordenação visando sua aplicação em
dispositivos ópticos não-lineares [manuscrito] / Bruno Pontes
Caixeta. - 2014.
68 f.

Orientador: Prof. Dr. Lincoln Lucilio Romualdo
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Goiás,
Campus Catalão, Departamento de Química, 2014.
Bibliografia.
Anexos.

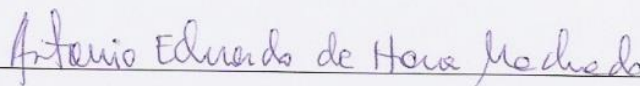
1.Fenilhidrazonopropanodinitrilas. 2. Primeira
Hiperpolarizabilidade. 3. Dispositivos Ópticos. I. Título.

CDU: 547

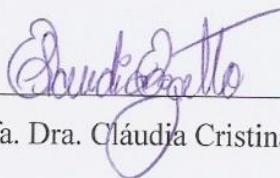
*Assinatura dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a defesa de
Dissertação de Mestrado do candidato **Bruno Pontes Caixeta**, realizada em 07 de
fevereiro de 2014.*



Prof. Dr. Lincoln Lucílio Romualdo



Prof. Dr. Antonio Eduardo da Hora Machado



Profa. Dra. Cláudia Cristina Gatto

Agradecimentos

A Deus, em primeiro lugar.

À minha família por me apoiar nessa caminhada em busca do conhecimento.

Ao orientador Professor Dr. Lincoln Lucilio Romualdo e também ao Professor Dr. Antônio Eduardo da Hora Machado, pelo apoio no meu crescimento científico durante estes dois anos, tendo como fruto a conclusão da referente pesquisa.

Aos meus colegas de Laboratório Lara, Ana Flavia, Rafaela, Paula, Maysa, Leticia, Geisel, Kamila e Larissa, pelo apoio e convivência durante esse período de construção acadêmica.

Ao Programa de Pós-Graduação do Departamento de Química da Universidade Federal de Goiás, Campus Catalão, e ao Grupo LAFOT que oportunizaram a realização deste trabalho.

À CAPES, CNPq e FAPEG, pelo apoio financeiro dado ao desenvolvimento deste trabalho.

“Só se pode alcançar um grande êxito quando nos mantemos fiéis a nós mesmos.”

Friedrich Nietzsche

RESUMO

Neste estudo, a síntese de cinco carbonilcianetofenilhidrazonas (*ccp*), com fórmula geral $[RC_6H_4NHNC(CN)_2]$, onde R = -CH₃, -H, -COOH, -CN e -NO₂, e de seus compostos de coordenação com Ag(I), é apresentada. Esses compostos foram subsequentemente analisados do ponto de vista espectroscópico. A análise por difração de Raios X em monocristal do composto *ccp*-H revela que o mesmo é uma forma polimérica estruturalmente planar e praticamente linear. Resultados obtidos por espectroscopia no infravermelho sugerem a formação de ligações de hidrogênio entre as unidades *ccp*. Nos compostos de coordenação sintetizados, a coordenação de cada íon Ag(I) envolve três unidades *ccp*, resultando em uma coordenação tridentada entre os ligantes e o metal, resultando em uma estrutura tridimensional. Na avaliação do potencial desses compostos de apresentarem propriedades ópticas não lineares (ONL) expressivas, com atenção especial para a primeira hiperpolarizabilidade (β), foram empregados métodos da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) na descrição estrutural e eletrônica, e no cálculo de parâmetros ópticos não-lineares. Os resultados mostram que a incorporação de um grupo com um forte caráter aceitador de elétrons e a introdução de Ag(I) aumenta significativamente os valores de β . Por outro lado, os resultados sugerem que o funcional CAM-B3LYP deve fornecer os valores mais confiáveis de β , já que nos cálculos com este funcional conseguiu-se reproduzir valores experimentais do β de padrões usados para aferir a instrumentação usada nessas medidas. Com base no observado, espera-se que os polímeros de coordenação apresentem características promissoras para aplicação em dispositivos fotônicos.

Palavras-chave: fenilhidrazonopropanodinitrilas, Ag(I), ONL, DFT, primeira hiperpolarizabilidade.

ABSTRACT

In this study, the synthesis of five carbonylcyanidephenylhydrazone (*ccp*), with general formula $[\text{RC}_6\text{H}_4\text{NHNC}(\text{CN})_2]$, where R (= -CH₃, -H, -COOH, -CN e -NO₂), and their coordination complexes with Ag(I) is presented. Subsequently, these compounds were characterized using spectroscopic methods. The analysis of the compound *ccp*-H by X Ray diffraction reveals that structurally this compound consists of a nearly linear and planar polymeric form. Data from infrared spectroscopy suggest the formation of hydrogen bonds between the units *ccp*. In the synthesized Ag(I) coordination compounds, the coordination of each Ag(I) occurs with three *ccp* units, forming a tridentate ligand-metal coordination with the formation of a three-dimensional structure. In the evaluation of the potential of these compounds to present expressive nonlinear optical properties (NLO), with special attention to the first hyperpolarizability (β), methods from Density Functional Theory (DFT) were employed to describe the structural and electronic characteristics of these compounds, and in the calculation of this parameter. The results show that the incorporation of a group with a strong electron acceptor character, along with the introduction of Ag(I), increases significantly the β values. On the other hand, the results suggest that the CAM-B3LYP functional provides more reliable β values, since the calculations based on this functional reproduced well experimental values of β related to compounds used to calibrate the instrumentation used in these measurements. Based on the estimated β values, it is expected that the studied coordination polymers present promising characteristics for use in photonic devices.

Keywords: phenylhydrazonopropanedinitrile, Ag(I), NLO, DFT, first hyperpolarizability.

Lista de Abreviaturas

<i>ccp</i>	Carbonilcianetofenilhidrazonas
<i>ccp-H</i>	Fenilhidrazonopropanodinitrila
<i>ccn-H</i>	4-cianofenilhidrazonopropanodinitrila
<i>cno-H</i>	4-nitrofenilhidrazonopropanodinitrila
<i>cco-H</i>	Ácido 4-benzoóicohidrazonopropanodinitrila
<i>cch-H</i>	4-metilfenilhidrazonopropanodinitrila
<i>ccp-Ag</i>	Fenilhidrazonopropanodinitrilaprata(I)
<i>ccn-Ag</i>	4-cianofenilhidrazonopropanodinitrilaprata(I)
<i>cno-Ag</i>	4-nitrofenilhidrazonopropanodinitrilaprata(I)
<i>cco-Ag</i>	4-benzoóicohidrazonopropanodinitrilaprata(I)
<i>cch-Ag</i>	4-metilfenilhidrazonopropanodinitrilaprata(I)
<i>cnc-Ag</i>	4-dimetilaminofenilhidrazonopropanodinitrilaprata(I)
<i>coc-Ag</i>	4-metóxfenilhidrazonopropanodinitrilaprata(I)
ONL	Óptica não lineares
β	Primeira hiperpolarizabilidade
DFT	Teoria do funcional da densidade
A	Angstrom
$^{\circ}$	Ângulo
m/m	Massa por massa
nm	Nanômetro
λ	Comprimento de onda
$\beta_{ }$	Primeira hiperpolarizabilidade paralelo à orientação do dipolo
μ	Momento de dipolo
D	Grupo π -doador
p	Ponte π
A	Grupo π -acceptor
polar	Computa o dipolo elétrico o campo polarizabilidade e a hiperpolarizabilidade
cphf=rdfreq	Computa a polarizabilidade e hiperpolarizabilidade dependente da frequência

Lista de Figuras

Figura 1.1 – Estrutura de ressonância do ânion <i>ccp</i> (ROMUALDO et al., 2002)	4
Figura 1.2 – Ilustração do processo de mobilidade eletrônica numa cadeia conjugada. A situação (a) corresponde ao estado da cadeia antes da aplicação do campo. Em (b) as ligações π são deslocadas devido a diferença de potencial entre as extremidades causada pelo campo externo (FRANZEN, 2008)	8
Figura 1.3 – Diagrama de energias para uma molécula orgânica típica, mostrando as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$ (PAIVA; LAMPMAN; KRIZ, 2001)	10
Figura 3.1 – Esquema de preparação das fenilhidrazonopropanodinitrilas <i>para</i> -substituídas (ROMUALDO et al., 2002)	19
Figura 3.2 – Esquema de preparação das <i>ccp</i> -Ag	21
Figura 4.1 – Estrutura molecular da <i>ccp</i> -H (ROMUALDO et al., 2002)	28
Figura 4.2 – Estrutura molecular da <i>cno</i> -Ag (ROMUALDO et al., 2002)	30
Figura 4.3 – Estrutura tridimensional do polímero <i>cno</i> -Ag	32
Figura 4.4 – Espectro de absorção na região do infravermelho do composto <i>ccp</i> -H em pastilha de KBr (1 % m/m)	33
Figura 4.5 – Espectro de absorção na região do infravermelho do composto <i>cco</i> -H em pastilha de KBr (1 % m/m)	34
Figura 4.6 – Comparativo dos espectros de absorções na região do infravermelho dos compostos <i>cco</i> -H (—) e 4-aminobenzóico (—), ambos em pastilha de KBr (1 % m/m) ..	34
Figura 4.7 – Espectro de absorção na região do infravermelho do composto <i>ccn</i> -H em pastilha de KBr (1 % m/m)	35
Figura 4.8 – Espectro de absorção na região do infravermelho do composto <i>cno</i> -H em pastilha de KBr (1 % m/m)	36
Figura 4.9 – Espectro de absorção na região do infravermelho do ligante <i>cch</i> -H em pastilha de KBr (1 % m/m)	37
Figura 4.10 – Espectro de absorção na região do infravermelho do composto <i>ccp</i> -Ag em pastilha de KBr (1 % m/m)	38

Figura 4.11 – Comparativo dos espectros de absorções na região do infravermelho dos compostos <i>ccp</i> -Ag (—) e <i>ccp</i> -H (---), ambos em pastilha de KBr (1 % m/m)	39
Figura 4.12 – Espectro de absorção na região do infravermelho do composto <i>cno</i> -Ag em pastilha de KBr (1 % m/m)	40
Figura 4.13 – Espectro de absorbância na região do UV-visível do ligante <i>cco</i> -H e do complexo <i>cco</i> -Ag em etanol	41
Figura 4.14 – Estruturas otimizadas dos compostos: 1) 4-amino-4'-nitroestilbeno e 2) 4-nitroanilina (C: cinza; H: branco; N: azul; O: vermelho).	42
Figura 4.15 – Espectro de absorbância na região UV-vis teórico do ligante <i>cco</i> -H	48
Figura 4.16 – Representação do composto $R-C_6H_4NHNC(CN)_2$, onde R (esfera de cor laranja) = $-N(CH_3)_2$; $-NH_2$; $-OH$; $-OCH_3$; $-CH_3$; $-HC=CH_2$; $-H$; $-F$; $-Cl$; $-COOH$; $-CN$; $-NO_2$; (C: cinza; H: branco; N: azul)	50
Figura 4.17 – Gráfico representativo dos valores obtidos de β (excitação em 1064 nm) em relação ao momento de dipolo (μ)	52
Figura 4.18 – Gráfico comparativos entre M06/6-31++G(d,p) e CAM-B3LYP/6-31++G(d,p) com energia de excitação em 1064 nm para os valores obtidos das primeiras hiperpolarizabilidade em relação aos ligantes fenilhidrazonopropanodinitrilas <i>para</i> -substituídos.	53

Lista de Tabelas

Tabela 3.1 – Procedência, natureza e pureza dos solventes utilizados	18
Tabela 4.1 – Rendimento e ponto de fusão das <i>ccp</i>	27
Tabela 4.2 – Rendimento e ponto de fusão das <i>ccp</i> -Ag	27
Tabela 4.3 – Dados cristalográficos, parâmetros de Raios X e resultados de refinamento da estrutura do <i>ccp</i> -H (ROMUALDO et al., 2002)	29
Tabela 4.4 – Principais distâncias interatômicas (\hat{A}) e os ângulos ($^{\circ}$) para a estrutura <i>ccp</i> -H (ROMUALDO et al., 2002)	29
Tabela 4.5 – Dados cristalográficos, parâmetros de Raios X e resultados de refinamento da estrutura do <i>ccp</i> -Ag (ROMUALDO et al., 2002)	30
Tabela 4.6 – Principais distâncias interatômicas (\hat{A}) e os ângulos ($^{\circ}$) para a estrutura <i>ccp</i> -Ag (ROMUALDO et al., 2002)	31
Tabela 4.7 – Principais distâncias interatômicas (\hat{A}) e os ângulos ($^{\circ}$) para o composto <i>ccp</i> -H	43
Tabela 4.8 – Principais distâncias interatômicas (\hat{A}) e os ângulos ($^{\circ}$) para o complexo <i>cno</i> -Ag	44
Tabela 4.9 – Frequências (cm^{-1}) correspondentes às principais absorções características dos espectros no IV para os ligantes <i>ccp</i> -H (Fc 0.989*)	45
Tabela 4.10 – Frequências (cm^{-1}) correspondentes às principais absorções características dos espectros no IV para os complexos de prata na posição de coordenação com o grupo hidrazônico (Fc 0.998*)	47
Tabela 4.11 – Valores de β para os compostos de referência	49
Tabela 4.12 – Valores teóricos de β e dos momentos de dipolo	51
Tabela 4.13 – As quatro posições de coordenação da prata nos ligantes <i>cnc</i> -H, <i>coc</i> -H, <i>cco</i> -H e <i>cno</i> -H	54
Tabela 4.14 – Valores teóricos para a β para os complexos <i>cnc</i> -Ag, <i>coc</i> -Ag, <i>cco</i> -Ag e <i>cno</i> -Ag	55

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	1
1 INTRODUÇÃO.....	2
1.1 Polímeros de coordenação	2
1.2 Química supramolecular.....	3
1.3 Ligantes fenilhidrazonopropanodinitrilas.....	4
1.4 Materiais com propriedades ópticas	5
1.4.1 Origem das não linearidades	6
1.4.2 Resposta não linear em materiais orgânicos.....	7
1.5 Métodos quânticos.....	10
1.5.1 Teoria do funcional densidade.....	10
1.5.2 Funções de base.....	12
1.5.3 Funções difusas	13
CAPÍTULO 2	15
2 OBJETIVOS.....	16
2.2 Objetivo geral	16
2.2 Objetivos específicos.....	16
CAPÍTULO 3	17
3 PARTE EXPERIMENTAL.....	18
3.1 Materiais	18
3.2 Síntese dos ligantes fenilhidrazonopropanodinitrilas <i>para</i> -substituídos.....	19
3.2.1 Fenilhidrazonopropanodinitrila (<i>ccp</i> -H).....	19
3.2.2 4-Cianofenilhidrazonopropanodinitrila (<i>ccn</i> -H).....	19
3.2.3 4-Nitrofenilhidrazonopropanodinitrila (<i>cno</i> -H).....	20
3.2.4 Ácido 4-benzóicohidrazonopropanodinitrila (<i>cco</i> -H)	20
3.2.5 4-Metilfenilhidrazonopropanodinitrila (<i>cch</i> -H).....	20
3.3 Sínteses dos compostos de coordenação fenilhidrazonopropanodinitrilas <i>para</i> -substituídos com Ag(I)	20
3.3.1 Preparação do fenilhidrazonopropanodinitrilaprata(I) (<i>ccp</i> -Ag).....	21
3.3.2 Preparação do 4-cianofenilhidrazonopropanodinitrilaprata(I) (<i>ccn</i> -Ag).....	21
3.3.3 Preparação do 4-nitrofenilhidrazonopropanodinitrilaprata(I) (<i>cno</i> -Ag).....	21
3.3.4 Preparação do 4-benzóicohidrazonopropanodinitrilaprata(I) (<i>cco</i> -Ag)	22
3.3.5 Preparação do 4-metilfenilhidrazonopropanodinitrilaprata(I) (<i>cch</i> -Ag)	22
3.4 Métodos e caracterizações	22
3.4.1 Pontos de fusão.....	22
3.4.2 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (IV)....	22
3.4.3 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta visível (UV-vis).....	23

3.4.4 Difração de Raios X de monocristal.....	23
3.4.5 Estudos teóricos para análise das características ONL.....	23
3.4.5.1 Escolha do método para otimização e frequência	23
3.4.5.2 Detalhes computacionais para obter o valor médio da primeira hiperpolarizabilidade (β)	24
CAPÍTULO 4	26
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	27
4.1 Produtos das sínteses das fenilhidrazonopropanodinitrila <i>para</i> -substituídas e seus respectivos complexos com Ag(I)	27
4.2 Caracterização dos compostos derivados da fenilhidrazonopropanodinitrila (<i>ccp</i>)	28
4.1.1 Descrição da estrutura cristalina do composto <i>ccp</i> -H	28
4.1.2 Descrição da estrutura cristalina do composto <i>cno</i> -Ag	29
4.1.3 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho dos compostos <i>ccp</i> 32	
4.1.4 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho dos compostos <i>ccp</i> - Ag	37
4.1.5 Estudo UV-vis do composto <i>cco</i> -H.....	40
4.2. Estudo das características ONL.....	41
4.2.1 Descrição estrutural teórica das <i>ccp</i>	43
4.2.2 Descrição estrutural teórica das <i>ccp</i> -Ag.....	43
4.2.3 Estudo FT-IR teóricos dos compostos <i>ccp</i>	44
4.2.4 Estudo FT-IR teóricos dos compostos <i>ccp</i> -Ag.....	46
4.2.5 Estudo UV-vis teórico do composto <i>cco</i> -H.....	48
4.2.6 Estimativa da primeira hiperpolarizabilidade ($\beta_{ }$)	49
4.2.6.1 Valores de $\beta_{ }$ para os compostos <i>ccp</i>	50
4.2.6.2 Valores de $\beta_{ }$ para os complexos <i>ccp</i> -Ag.....	53
CAPÍTULO 5	57
5 CONCLUSÕES	58
CAPÍTULO 6	59
REFERÊNCIAS	60
ANEXO 1: Espectros de Infravermelho	66

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO

1.1 Polímeros de coordenação

Nos últimos anos tem-se observado um aumento significativo nas pesquisas relacionadas aos polímeros de coordenação, como uma interface entre a química sintética e a ciência de materiais. Isto tem desempenhado papel importante na predição e amplificação de parâmetros, controle estrutural e funcional dos sólidos cristalinos. Os estudos nesta área promovem um amplo campo interdisciplinar em rápida e constante ascensão, com vasta abrangência para o desenvolvimento de pesquisas. Além disso, estes compostos apresentam promissoras aplicações em diversos setores industriais estratégicos, nas quais se incluem catálise, nanotecnologia, armazenamento de gases, sistemas óptico, eletrônicos, adsorção, dentre outros (RODRIGUES et al., 2009; TEKIN, 2011).

Os polímeros de coordenação apresentam facilidade de modificação estrutural e possuem a capacidade para incorporar uma variada gama de cromóforos metálicos e ligantes de natureza orgânica (BATTEN, 2001).

Polímeros de coordenação por serem redes, unidimensionais, bidimensionais ou tridimensionais, dependendo do número de coordenação do metal, oferecem um certo número de vantagens sobre os tradicionais compostos inorgânicos, transparência óptica, métodos sintéticos mais brandos e o potencial para um maior controle sobre o tamanho dos poros e forma (CHAMPAGNE; SPASSOVA, 2004; YESODHA et al., 2004; RODRIGUES et al., 2009). O ordenamento magnético requer interações íntimas entre *spin-spin* dos centros metálicos dentro de matrizes infinitas de tais centros. A abordagem sobre polímeros coordenação permite o controle sobre o posicionamento e conectividade dos centros, e fornece a capacidade de modificar os sistemas para melhorar as suas propriedades magnéticas ou incorporar outras propriedades úteis (BATTEN, 2001).

Uma das aplicações mais promissoras dos polímeros de coordenação está na síntese de materiais ópticos não lineares (ONL) (CHAMPAGNE; SPASSOVA, 2004; ZHENG et al., 2014). Atualmente, o estudo de certos complexos de metais de transição como uma classe emergente de materiais aplicáveis em ONL, tem apresentado um avanço considerável (LI et al., 2012; SILVA et al., 2013). Do mesmo modo, os polímeros de coordenação tem atraído grande atenção por causa das possibilidades

bastante promissoras de aplicação em dispositivos ONL (COE, 2006; DROBIZHEV et al., 2006; ZHENG et al., 2014).

1.2 Química supramolecular

Por mais de 100 anos, a química tem se focado principalmente na compreensão do comportamento das moléculas e sua construção a partir de átomos constituintes (NGUYEN et al., 2001). O nosso atual nível de compreensão das moléculas químicas se deve pelas técnicas de construção que nos deram a confiança necessária para a construção de praticamente qualquer molécula, seja ela biológica, orgânica ou inorgânica, sendo nanométrica ou macromolecular. Segundo Nguyen et al. (2001) durante as últimas décadas, os químicos têm estendido suas investigações para além da química atômica e molecular, para a química supramolecular.

De um modo geral, química supramolecular é o estudo das interações entre as moléculas, ou seja, a química utilizando moléculas em vez de átomos. Na química molecular, as fortes forças de associação, como ligações covalentes e iônicas são usadas para montar átomos em moléculas discretas e mantê-las juntos. Em contraste, as forças utilizadas para organizar e unir estruturas supramoleculares são interações mais fracas, como ligações de hidrogênio, atrações polares, as forças de Vander Waals, interações hidrofílicas e hidrofóbicas (NGUYEN et al., 2001; ARAKI, 2007; ZHENG et al., 2014).

A química supramolecular está baseada na organização atômica/molecular e na interação sinérgica entre os constituintes de sistemas multicomponentes estruturalmente mais ou menos bem definidos, visando a obtenção de novas funcionalidades e propriedades. Nesse sentido, Araki (2007) diz que supermoléculas com propriedades específicas têm sido projetadas, tais como auto-arranjo (*self-assembly*), reconhecimento molecular, transformação, transporte e sinalização. A organização molecular também tem sido explorada para promover a transferência vetorial de elétrons (ou separação de cargas fotoinduzida) e de energia (ou efeito antena), fenômenos essenciais nos processos de conversão da luz solar em energia química ou elétrica (BALZANI; SCANDOLA, 1991). Além disso, as supermoléculas podem ser concebidas de modo a serem inteligentes, isto é, com capacidade de compreender e responder a sinais químicos sendo, portanto, capazes de executar certas funções quando combinados com outros sistemas ou materiais de maneira adequada

(ARAKI, 2007). Ou seja, em função da organização molecular é possível conceber sítios de reconhecimento molecular e possibilitar processos de sinalização, comunicação e transformação molecular, além dos fenômenos de auto-arranjo, auto-replicação e auto-reparo (*self-assembly*, *self-replicating* e *self-repair*, respectivamente) (ARAKI, 2007; ZHENG et al., 2014). Além disso, pode-se organizar os sítios ativos de modo a possibilitar processos dinâmicos com controle dos eventos nas dimensões de espaço, tempo e energia. Onde para Araki (2007) tal controle pode tornar possíveis processos de conversão de energia como na fotossíntese, além do transporte, armazenamento e processamento de informações. O desenvolvimento de espécies moleculares funcionais também poderá levar a dispositivos baseados em sistemas químicos integrados (BARD, 1994), por exemplo, nas áreas de dispositivos moleculares, da eletrônica e fotônica molecular (BALZANI; SCANDOLA, 1991; ZHENG et al., 2014), bem como da nanotecnologia.

1.3 Ligantes fenilhidrazonopropanodinitrilas

As fenilhidrazonopropanodinitrilas também conhecidas na literatura como carbonilcianetofenilhidrazonas (*ccp*) (VRABEL, 1984) ou fenilhidrazonomalononitrilas são obtidas facilmente mediante a diazotação da anilina correspondentes e acoplamento com malodinitrila (STURDIK et al., 1985).

As *ccp* são ácidos fracos. A presença dos grupos nitrilas, como retiradores de elétrons, promove a formação de um ânion altamente estabilizado por ressonância causando um aumento considerável na acidez da ligação N-H (Figura 1.1). As *ccp* formam sais com facilidade.

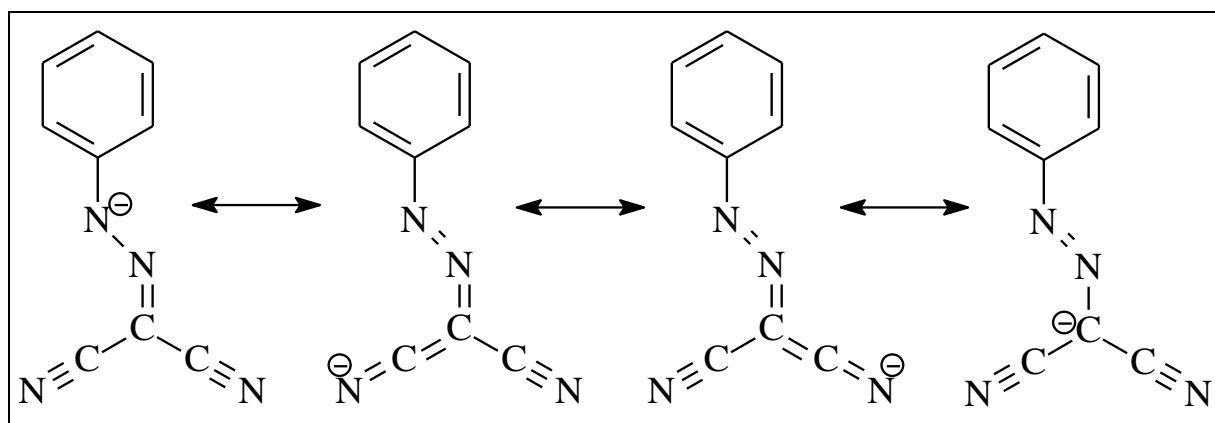


Figura 1.1 – Estrutura de ressonância do ânion *ccp* (ROMUALDO et al., 2002).

As *ccp* substituídas mostram atividade biológica características, relativa à capacidade de desacoplar a fosforilação oxidativa e fotossintética nas mitocôndrias e nos cloroplastos, provocando uma falha da síntese de trifosfato de adenosina (ATP) sem que a respiração seja interrompida (HEYTLER, 1963).

1.4 Materiais com propriedades ópticas

A óptica não-linear é uma das áreas da óptica moderna que se desenvolveu mais rapidamente nas últimas décadas. A investigação de efeitos não-lineares vem crescendo devido ao interesse no desenvolvimento de dispositivos puramente ópticos, como fibras ópticas (cabos, conectores, acopladores, entre outros) (TEKI, 2011), e vinculado a esse crescimento, intensificou-se a procura por novos materiais com propriedades não-lineares intensas e tempos de resposta curtos.

Um processo óptico não-linear é gerado em duas etapas. A incidência de luz intensa induz uma polarização não-linear no meio que agindo como fonte, modifica os campos ópticos de forma não-linear. A primeira parte deste processo é governada pelas equações constitutivas e a segunda pelas equações de Maxwell (CHAVES, 2010).

A maior parte dos efeitos não-lineares conhecidos pode ser descrita em termos da teoria eletromagnética clássica, com susceptibilidades não-lineares incluídas nas relações constitutivas, que relacionam a polarização elétrica com as amplitudes dos campos eletromagnéticos.

Quando a luz se propaga através de um material transparente, o campo eletromagnético oscilante exerce uma força sobre os elétrons do meio. Como os elétrons estão fortemente ligados ao núcleo, a maior resposta a este estímulo vem dos elétrons exteriores ou de valência.

Com fontes de luz ordinárias o campo de radiação é muito menor que o campo interatômico (cerca de 300 mV/cm) e assim a radiação age como uma pequena perturbação. As cargas do meio comportam-se como osciladores harmônicos e a polarização induzida P , tem um comportamento linear como função da amplitude do campo elétrico E . Para fontes térmicas, por exemplo, os campos produzidos são da ordem de 1 kV/cm, e portanto, a resposta do meio a tais campos é linear (MENDONÇA et al., 1999).

Quando a intensidade de luz é alta, tal que o campo da radiação é comparável com os campos inter-atômicos, as cargas do meio comportam-se como

osciladores não harmônicos e a polarização induzida tem um comportamento não-linear em função da amplitude do campo. Os campos necessários para que tais efeitos sejam observados são obtidos apenas com lasers. Assim a resposta do meio a tais campos é não-linear. (CHAVES, 2010)

A resposta não-linear resulta na mudança de alguma propriedade do material, o que por sua vez afeta a propagação da onda que a causou.

No regime de altas intensidades a polarização induzida tem um comportamento não-linear com a amplitude do campo elétrico. Isto é equivalente a dizer que a susceptibilidade elétrica é uma função do campo, ou seja:

$$P = \chi(E) E$$

Usualmente descrevemos esta situação de modo aproximado por uma expansão da polarização em série de potências do campo elétrico (MENDONÇA et al., 1999):

$$P = \chi^{(1)}.E + \chi^{(2)} : EE + \chi^{(3)} : EEE + \dots$$

onde $\chi^{(1)}$ é o tensor susceptibilidade linear e $\chi^{(2)}$, $\chi^{(3)}$, ... $\chi^{(n)}$, são os tensores que definem o grau de não-linearidade da resposta do meio ao campo e são caracterizados pelas propriedades de simetria do meio. Este tipo de expansão é geralmente válida para meios transparentes onde a resposta não-linear é pequena.

Segundo Chaves (2010) conhecendo-se $\chi^{(n)}$, podemos calcular, pelo menos em princípio, o efeito não-linear de n-ésima ordem através das equações de Maxwell. Na verdade, dependendo do processo de interesse, P pode conter apenas um número limitado de termos e a solução das equações de Maxwell fica simplificada. Por exemplo, para materiais com simetria de inversão, os termos $\chi^{(n)}$, com n par, são nulos e o termo não-linear mais importante é o $\chi^{(3)}$.

Componentes ópticos destas redes estão em crescente demanda. Para aumentar a eficiência destes componentes, tem-se a pesquisa de novos materiais, como os compostos de coordenação com metais de transição buscando uma eficiência como material óptico (LI et al., 2012; SILVA et al., 2013).

1.4.1 Origem das não linearidades

Quando um campo eletromagnético se propaga através de um meio material, as cargas do meio (os elétrons internos) oscilam. Se o campo não for muito intenso, o deslocamento das cargas é proporcional à magnitude do campo. Em meios

isotrópicos e homogêneos, a radiação é continuamente absorvida e reemitida na mesma direção (GHEBREMICHAEL et al., 1997). Uma consequência desse processo é a mudança na velocidade de propagação, representada pelo índice de refração. As cargas oscilam e emitem na mesma frequência da radiação incidente ou então a energia é dissipada de maneira não radiativa. Na maioria dos casos a razão entre a luz transmitida e incidente, definida como transmitância ($T \equiv I/I_0$), é menor que a unidade devido à espalhamentos e absorções. Transições entre estados vibracionais, rotacionais e eletrônicos são tipos mais comuns de absorção observados pela espectroscopia. A frequência da radiação incidente e consequentemente a energia do fóton têm papel relevante para definir qual processo vai ser favorecido. Um meio é ressonante para determinada energia se ele absorver a radiação nessa frequência (FRANZEN, 2008).

Uma situação diferente ocorre num meio não linear. O campo é tão intenso que as cargas não acompanham a oscilação de forma harmônica. Isto ocorre para a situação em que os campos de excitação são muito intensos. Uma das possíveis classificações para os efeitos não lineares é em processos coerentes e incoerentes (FRANZEN, 2008). O primeiro tipo é mais comum em meios densos e ordenados, e sua principal característica é que as entidades microscópicas, responsáveis pela não linearidade respondem em fase. O efeito conjunto de todas elas se soma para gerar a resposta macroscópica. A resposta não linear costuma ser intensa devido à emissão cooperativa dos entes geradores. Esta resposta é altamente direcional, depende da orientação da rede cristalina e o sinal não linear é coerente (FRANZEN, 2008).

A resposta não linear depende da susceptibilidade, que por sua vez guarda dependência linear com o número de entes gerados. Consequentemente, a eficiência por unidade de volume está restrita à quantidade e o tipo de elementos geradores. Em outros termos, são as hiperpolarizabilidades que em última instância são importantes para ter boa eficiência por unidade de volume. Os efeitos incoerentes são caracterizados por não haver um processo cooperativo de geração de sinal. Cada ente microscópico gera seu próprio sinal e a direção da emissão depende da sua orientação relativa ao campo que a produz (RAY, 2004; SHINDLER, 2006).

1.4.2 Resposta não linear em materiais orgânicos

Durante as décadas passadas muitos esforços foram dirigidos à busca de materiais não lineares mais eficientes. Materiais inorgânicos com boa eficiência foram

encontrados e têm ampla aplicação. Como exemplo pode citar o potássio-titânio-fosfato (KTP), muito usado como dobrador de frequência em lasers. No início da pesquisa em óptica não linear, havia um interesse maior no grupo dos materiais inorgânicos, talvez motivado pela sua disponibilidade (GOOVAERTS et al., 2004). Com o passar dos anos, a atenção dos pesquisadores se voltou para materiais orgânicos suficientemente flexíveis e que possuam considerável conjugação eletrônica intramolecular, o que tende a se traduzir em respostas não lineares significativas. Além disso, tais compostos podem ser facilmente modificados de modo a melhorar seu desempenho, com a inclusão de diferentes grupos funcionais, alterando a geometria ou estendendo o tamanho da conjugação. Outra possibilidade é alterar sua estrutura para que o material não cristalize na forma centrossimétrica e permita sua aplicação em dispositivos que envolvam respostas não lineares de ordem par (RAY, 2004). Um dos maiores atrativos entre os materiais orgânicos são as cadeias conjugadas (CHENG et al., 1991). A alternância de ligação σ e π , como a existente dessas ligações no polieno (Figura 1.2), permite grande mobilidade eletrônica e, portanto, forte interação com o campo externo. As ligações π são deslocalizadas, o que significa que não há uma posição preferencial para os elétrons π ao longo da cadeia. Um campo externo pode mover esses elétrons (Figura 1.2).

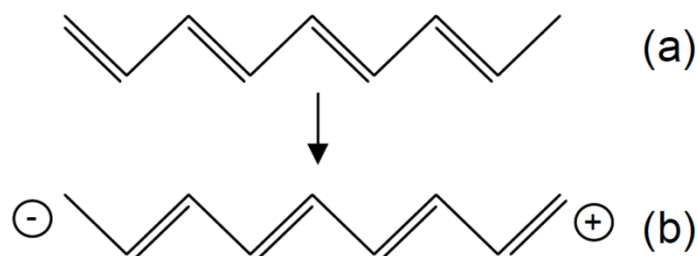


Figura 1.2 – Ilustração do processo de mobilidade eletrônica numa cadeia conjugada. A situação (a) corresponde ao estado da cadeia antes da aplicação do campo. Em (b) as ligações π são deslocadas devido a diferença de potencial entre as extremidades causada pelo campo externo (FRANZEN, 2008).

Até o presente, o melhor modelo que descreve compostos que apresentem expressivos valores de hiperpolarizabilidade é uma molécula com estrutura assimétrica, e cadeia conjugada com um grupo aceitador de elétrons numa extremidade e um grupo doador do outro. Este tipo de molécula é conhecida na literatura como *push-*

pull do tipo D- π -A, onde π é um sistema conjugado, e D e A são respectivamente um grupo doador e um aceptor de elétrons, potencializam o parâmetro ONL estimado (MACHADO et al., 2008; LI et al., 2012). Para moléculas com esta configuração, a primeira hiperpolarizabilidade aumenta exponencialmente com o comprimento da conjugação: $\beta \sim l^x$, com x variando entre 1,9 e 3,5, dependendo dos grupos aceitadores e doadores de elétrons (NALWA; MIYATA, 1997; MACHADO et al., 2008). Uma das consequências de se adicionar grupos doadores e aceitadores é um deslocamento assimétrico das cargas na molécula, que equivale a um campo externo aplicado (OUDAR; CHEMLA, 1977). A alta hiperpolarizabilidade é atribuída à transferência de carga (CT – *charge transfer*) entre grupo doador e aceptor e por esse motivo fazem parte das moléculas cuja hiperpolarizabilidade tem origem neste tipo de transferência. É importante salientar que o momento de dipolo do estado excitado dessas moléculas costuma ser grande, em virtude da distância que a carga é deslocalizada. A primeira hiperpolarizabilidade de moléculas CT pode ser separada em duas partes (OUDAR; CHEMLA, 1977):

$$\beta = \beta_{ad} + \beta_{CT}$$

A primeira parte corresponde à hiperpolarizabilidade da molécula na ausência de grupos doadores e aceitadores (β_{ad}). A segunda parte é a contribuição dos grupos laterais (β_{CT}). Supõe-se que β_{ad} permaneça constante e seja aditivo em relação ao número de conjugações, e que a β_{CT} muda de acordo com o caráter doador e aceptor dos grupos extremos (FRANZEN, 2008).

O efeito do β_{CT} pode ser analisado do ponto de vista da diferença na energia de ressonância da molécula. De um modo geral, a adição de grupos contendo orbitais não-ligantes a uma cadeia conjugada proporciona transições do tipo $n \rightarrow \pi^*$, que têm energia menor que as transições $\pi \rightarrow \pi^*$, conforme o diagrama da Figura 1.3. Dessa forma, a ressonância se aproxima da energia de excitação, aumentando a hiperpolarizabilidade. Na proximidade da ressonância, as hiperpolarizabilidades podem ser muito altas e, portanto, o valor medido tem grande dependência com o comprimento de onda da excitação (FRANZEN, 2008).

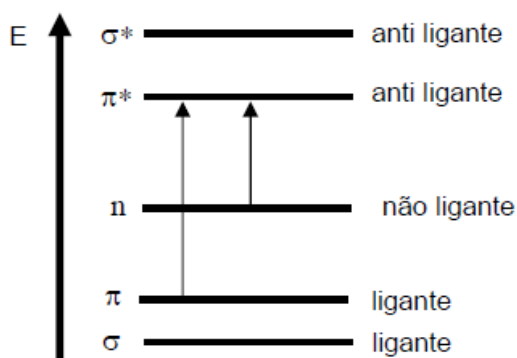


Figura 1.3 – Diagrama de energias para uma molécula orgânica ordinária com ligações π e σ , mostrando as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$ (PAIVA; LAMPMAN; KRIZ, 2001).

1.5 Métodos quânticos

1.5.1 Teoria do funcional densidade

A teoria do funcional da densidade (DFT) é baseada nos teoremas de Hohenberg-Kohn (PARR; YANG, 1989; MORGON; CUSTÓDIO, 1995; ZHAO; TRUHLAR, 2008), que afirmam, essencialmente, que (i) as propriedades do estado fundamental de um sistema molecular podem ser determinadas pela densidade eletrônica, $\rho(r)$; (ii) a relação (funcional) entre energia e densidade eletrônica existe e é universal. No entanto, ainda não foi encontrada uma representação analítica a relação entre a densidade e a energia (SILVA, 2006). A proposta dos métodos baseadas na teoria DFT é utilizar a densidade eletrônica ao invés da função de onda. A principal vantagem dessa abordagem consiste na redução da dimensionalidade do problema. Por exemplo, a função de onda para n -elétrons contém $3n$ variáveis (três para cada elétron) mais a parte de *spin*, enquanto que a densidade eletrônica é definida como o quadrado da função de onda integrada sobre $(n-1)$ coordenadas eletrônicas.

Portanto, a densidade eletrônica depende somente de três coordenadas, independentemente do número de elétrons. Dessa forma, enquanto a complexidade de função de onda aumenta com o número de elétrons, a densidade eletrônica tem sempre o mesmo número de variáveis.

Os mais amplamente utilizados são os métodos baseados nos chamados “funcionais híbridos”, que combinam vários funcionais, dentre os quais se destacam correções do gradiente para a aproximação LDA (*Local Density Aproximation*), através do funcional desenvolvido por Becke (1988), funcional para a correlação e troca de Lee-

Yang-Parr (LYP) (LEE; YANG; PARR, 1988), além de alguns parâmetros empíricos. O método híbrido B3LYP é hoje amplamente utilizado para o cálculo de diversas propriedades do estado fundamental, e utiliza parâmetros empíricos ajustados a partir de dados experimentais do conjunto de propriedades moleculares G1 (POPLE et al., 1989).

Considerando a aplicabilidade do DFT para sistemas fracamente ligados, como é o caso dos polímeros em estudo, algumas generalizações já foram observadas: (i) a aproximação LDA superestima a energia das ligações de hidrogênio; (ii) as aproximações do gradiente generalizado (GGA) e funcionais híbridos são mais exatos na descrição das ligações de hidrogênio que a aproximação que LDA (SIM et al., 1992; LAASONEN; CSAJKA; PARRINELLO, 1992).

Recentemente, outras GGA's, como Perdew-Wang (PW91) (PERDEW; WANG, 1992), aproximação de Becke e expressão de Perdew para correlação (PB) (BECKE, 1993), ou ainda, o funcional meta-GGA de Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE) (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996), estão sendo aplicados para estudos das ligações de hidrogênio, apresentando bons resultados. O método DFT-PBE foi analisado para um conjunto de dímeros formados por ligação de hidrogênio (IRETA; NEUGBAUER; SCHEFFLER, 2004). Este estudo apresentou resultados para as energias das ligações de hidrogênio com um erro médio de $1,0 \text{ kcal mol}^{-1}$. A geometria foi bem descrita, com exceção de alguns casos relacionados com o ângulo da ligação de hidrogênio. As diferenças apresentadas entre DFT e MP2 na descrição das ligações de hidrogênio vêm da conhecida deficiência das implementações atuais para a descrição da dispersão de energia.

Um novo funcional híbrido com diferentes porcentagens de HF e Becke (troca-correlação) chamado de Coulomb-atenuando (CAM-B3LYP) foi proposto por Yanai, Tew e Handy (2004). Ele combina as qualidades de híbridos B3LYP e a correção de longo alcance apresentado por Tawada et al. (2004). As otimizações de energia utilizando o funcional CAM-B3LYP tem resultados de qualidade semelhantes aos do B3LYP, ao mesmo tempo, um bom desempenho para excitações de transferência de carga em um modelo da literatura (YANAI; TEW; HANDY, 2004), onde o B3LYP subestima enormemente. Os bons resultados desse método advêm que o CAM-B3LYP compreende funcionais de 0,19 Hartree-Fock (HF), mais 0,81 Becke 1988 (B88) interação de troca de curto alcance, e 0,65 HF mais 0,35 B88 em longo alcance. A região intermediária é bem descrita pela função de erro padrão com parâmetro 0,33 (YANAI; TEW; HANDY, 2004).

Outro funcional híbrido de correlação-troca chamado de meta-GGA M06 (ZHAO; TRUHLAR, 2008) abrange os metais de transição e não-metais, sendo aplicado na química de organometálicos e para as interações não covalentes.

O aumento da popularidade dos métodos baseadas em DFT pode ser atribuído principalmente à possibilidade de se estudar sistemas moleculares com elevados números de átomos, a um custo computacional relativamente menor em relação aos métodos *ab initio* tradicionais. Além disso, há grande confiabilidade nos resultados obtidos, comparável a cálculos *ab initio* mais rigorosos que incluem o efeito da correlação eletrônica e a dados experimentais (MORGON; CUSTÓDIO, 1995).

1.5.2 Funções de base

Através da solução exata da equação de Schrödinger para átomos que possuem apenas um elétron, obtêm-se as chamadas funções hidrogenóides (CAMILETTI, 2009), que podem ser representadas em coordenadas polares por

$$\chi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi)$$

onde $Y_{lm}(\theta, \phi)$ são os harmônicos esféricos e $R_{nl}(r)$ representa a parte radial dada por

$$R_{nl}(r) = r^l \exp(-Zr/n) L_{n-l-1}^{2l+1}(2Zr/n)$$

onde L são os polinômios de Laguerre, n e l são os números quânticos e Z representa a carga nuclear. Estas funções são a primeira escolha de base utilizada em cálculos quânticos. Contudo, do ponto de vista computacional, elas introduzem grandes dificuldades nos cálculos das integrais de energia (CAMILETTI, 2009).

Em 1930, Slater propôs uma modelo muito similar às funções hidrogenóides: os orbitais tipo Slater (STO). Esses orbitais se diferenciavam das funções hidrogenóides por uma mudança na parte radial da função e pelo fato de serem ortogonais (LEVINE, 1991). Apesar de fornecerem uma melhor representação para os orbitais atômicos, os STO dificultam o cálculo das integrais de dois elétrons.

Em 1950, Boys introduziu as funções tipo Gaussianas (GTO), que permitem a obtenção de soluções analíticas para as integrais de energia. Estas funções, expressas em coordenadas cartesianas

$$g(r, \alpha) = Nx^l y^m z^n e^{-1\alpha r^2}$$

são as mais utilizadas em cálculos *ab initio*. Na equação acima, N é uma constante de normalização, α é um expoente associado ao orbital, x , y e z são as coordenadas

cartesianas e l , m e n são os números inteiros que definem o tipo da função Gaussiana. Uma função é do tipo s quando $l + m + n = 0$, é do tipo p quando $l + m + n = 1$, é do tipo d quando $l + m + n = 2$ e assim sucessivamente (SANTOS, 2010). Relacionados ao número quântico principal (n) o seu valor define a massa do átomo, número quântico de momento angular (l) informa-nos sobre a forma das órbitas, número quântico magnético (ml) especifica a orientação permitida para uma nuvem eletrônica no espaço e ao número quântico de spin (ms) indica a orientação do elétron ao redor do seu próprio eixo, onde os três primeiros números quânticos são usados para descrever os orbitais atômicos e a caracterização dos elétrons que neles se encontram. O quarto número quântico ms é utilizado na descrição do comportamento específico de cada elétron. Assim, qualquer par de elétrons pode ter até três números quânticos iguais sendo que, neste caso, necessariamente, o quarto número quântico deverá ser diferente, ou seja, este par de elétrons estará ocupando o mesmo orbital sendo que os elétrons apresentam spins opostos (MAHAN; MYERS, 1995).

Contudo, as GTO não oferecem uma boa representação para os orbitais moleculares, de modo que, para uma representação mais precisa, utiliza-se uma combinação linear de várias Gaussianas primitivas (GP). No conjunto 6-31G, os orbitais atômicos das camadas internas são representados por uma função base que é obtida a partir da combinação linear de seis GP e os orbitais atômicos da camada de valência são descritos por duas funções base: uma obtida da combinação linear de três GP e uma Gaussiana não contraída (SANTOS, 2010).

1.5.3 Funções difusas

As funções difusas permitem descrever uma região maior do espaço dos orbitais ocupados. Utilizam-se estas funções para melhorar a representação de sistemas que tenham densidades eletrônicas significativas a longas distâncias. As funções difusas são mais usadas para átomos metálicos em seu estado neutro, com o propósito de descrever satisfatoriamente os complexos metálicos, uma vez que átomos metálicos possuem orbitais de simetria d , que têm característica difusa, ou seja, possuem regiões de densidades eletrônicas significativas afastadas do núcleo (CAMILETTI, 2009).

Os conjuntos 6-31+G e 6-31++G são formados a partir do conjunto 6-31G pela adição de quatro funções altamente difusas (s , px , py , pz) em cada átomo pesado, como também incluem uma função s altamente difusa em cada átomo de

hidrogênio. Os conjuntos de bases DGDZVP e TZVP (CAMILETTI, 2009) e a extra base Def2-TZVPD (RAPPOPORT; FURCHE, 2010), também incluem funções difusas, foram utilizados para estimar a primeira hiperpolarizabilidade de algumas moléculas.

CAPÍTULO 2

2 OBJETIVOS

2.2 Objetivo geral

Sintetizar e caracterizar ligantes do tipo fenilhidrazonopropanodinitrila e seus compostos de coordenação com Ag(I), comparando informações experimentais com dados obtidos pela aplicação de métodos da Teoria do Funcional de Densidade, bem como avaliar o potencial desses compostos no desenvolvimento de dispositivos ópticos não-lineares.

2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar ligantes *ccp* e seus compostos de coordenação com Ag(I);
- Caracterizar os complexos obtidos por difração de Raios X de monocristal, espectroscopia de absorção na região do ultravioleta visível e na região do infravermelho;
- Avaliar, por estudos teóricos, se os compostos sintetizados possuem ou não valores expressivos do parâmetro primeira hiperpolarizabilidade e momento de dipolo que justifiquem a aplicação desses compostos e seus polímeros de coordenação em dispositivos ópticos não-lineares.

CAPÍTULO 3

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Materiais

Neste trabalho, foram empregados reagentes e solventes de diferentes naturezas e procedências, conforme listados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Procedência, natureza e pureza dos solventes utilizados.

SOLVENTE/REAGENTE	PROCEDÊNCIA	PUREZA
Ácido clorídrico	ISOFAR	P.A
Metanol	ISOFAR	P.A
Etanol	ISOFAR	P.A
Diclorometano	ISOFAR	P.A
Acetonitrila	MERCK	P.A
Dimetilsulfóxido	NEON	P.A
N,N-dimetilformamida	NEON	P.A
Benzeno	ISOFAR	P.A
Hexano	NEON	P.A
Anilina	PQUÍMICOS	P.A
4-nitroanilina	NEON	P.A
<i>p</i>-Toluidina	NEON	P.A
Ácido 4-aminobenzoico	VETEC	P.A
4-Aminobenzonitrila	ALDRICH	P.A
Malononitrila	ALDRICH	P.A
Nitrato de Prata	VETEC	P.A
Nitrito de sódio	VETEC	P.A
Acetato de sódio	ISOFAR	P.A

Os reagentes foram utilizados sem purificação prévia, com exceção da anilina e da 4-nitroanilina que foram submetidos a destilação por arraste a vapor e recristalização, respectivamente.

3.2 Síntese dos ligantes fenilhidrazonopropanodinitrilas *para*-substituídos

Em um erlenmeyer de 250 mL a anilina (0,01 M) foi dissolvida em 100 mL de água destilada contendo 2,5 mL de ácido clorídrico concentrado, em alguns casos foi utilizado mais água para criar uma solução. Essa solução foi resfriada em banho de gelo onde a temperatura ficou mantida entre 0 – 6 °C para a realização da diazotação pela adição gota a gota de 10 mL de solução de nitrito de sódio (1,0 M). Em seguida 25 ml de malononitrila (0,5 M) levemente resfriado foi adicionado de uma só vez, seguido de imediato com 50 mL de uma solução de acetato de sódio (1,0 M), adicionado ao longo de um minuto, esquema da síntese Figura 3.1. O precipitado amarelo produzido foi filtrado e seco.

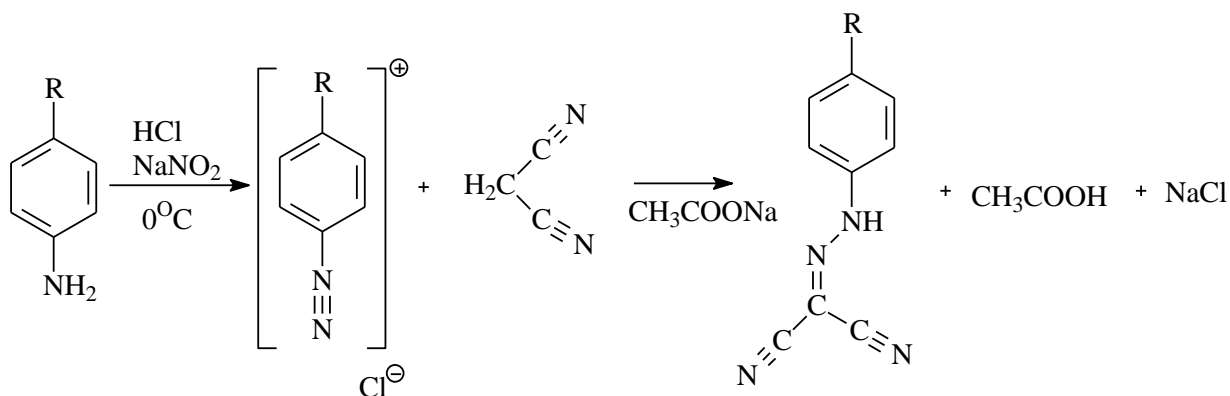


Figura 3.1 – Esquema de preparação das fenilhidrazonopropanodinitrilas *para*-substituídas (ROMUALDO et al., 2002).

3.2.1 Fenilhidrazonopropanodinitrila (*ccp*-H)

A partir de 0,9313 g de anilina de acordo com a metodologia indicada obteve-se 1,5722 g de *ccp*-H, com rendimento de 90,64 %.

Ponto de fusão de 136 – 140 °C (dec.).

3.2.2 4-Cianofenilhidrazonopropanodinitrila (*ccn*-H)

A partir de 1,2056 g de 4-aminobenzonitrila obteve-se 1,7748 g de *ccn*-H, com rendimento de 89,10 %.

Ponto de fusão de 210 – 220 °C (dec.).

3.2.3 4-Nitrofenilhidrazonopropanodinitrila (*cno-H*)

A partir de 1,4171 g de 4-nitroanilina obteve-se 1,8765 g de *cno-H*, com rendimento de 85,00 %.

Ponto de fusão de 210 – 220 °C (dec.).

3.2.4 Ácido 4-benzóicohidrazonopropanodinitrila (*cco-H*)

A partir de 1,3871 g de ácido 4-aminobenzóico obteve-se 2,1539 g de *cco-H*, com rendimento de 85,11 %.

Ponto de fusão de 250 – 270 °C (dec.).

3.2.5 4-Metilfenilhidrazonopropanodinitrila (*cch-H*)

A partir de 1,1254 g de p-toluidina obteve-se 1,4132 g de *cch-H*, com rendimento de 73,04 %.

Ponto de fusão de 175 °C.

3.3 Sínteses dos compostos de coordenação fenilhidrazonopropanodinitrilas *para*-substituídos com Ag(I)

Os compostos de coordenação de fórmula geral $[Ag(RC_6H_4NNC(CN)_2)]$, em que R =, -H, -CN, -NO₂, -COOH e -CH₃ foram sintetizados a partir de uma solução de um sal metálico (nitrato de prata) com os ligantes orgânicos *ccp-H*, resultando em, *ccp-Ag*, *ccn-Ag*, *cno-Ag*, *cco-Ag* e *cch-Ag* respectivamente (Figura 3.2).

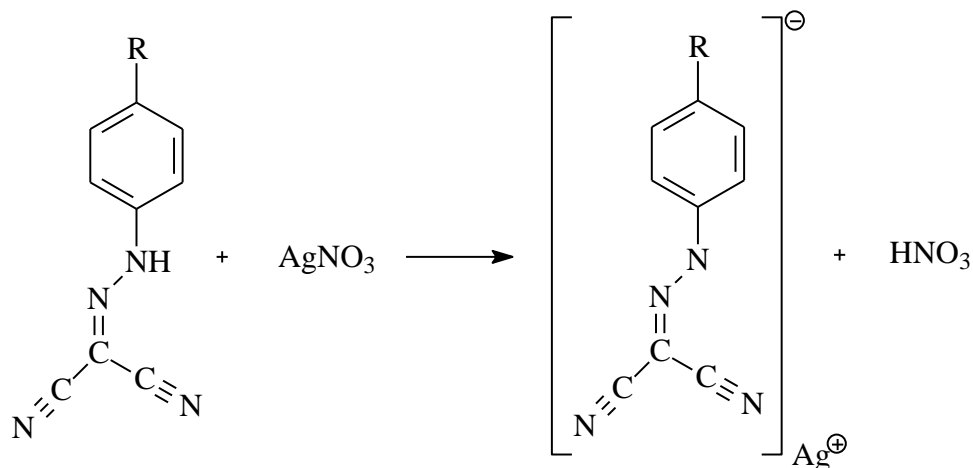


Figura 3.2 – Esquema de preparação das *ccp*-Ag.

3.3.1 Preparação do fenilhidrazonopropanodinitrilaprata(I) (*ccp*-Ag)

Em um erlenmeyer de 250 mL, foram adicionados 0,2002 g de *ccp*-H e 15 mL de etanol. Acrescentou-se 0,2265 g de AgNO_3 em 15 mL de etanol. Após 3 horas de agitação em banho de gelo filtrou-se o precipitado amarelo, secou-se na capela obtendo-se 0,2801 g, um rendimento de 65,64 %.

Ponto de fusão de 200 - 210 °C (dec.).

3.3.2 Preparação do 4-cianofenilhidrazonopropanodinitrilaprata(I) (*ccn*-Ag)

Em um erlenmeyer de 250 mL, foram adicionados 0,2012 g de *ccn*-H e 15 mL de etanol. Acrescentou-se 0,2642 g de AgNO_3 em 15 mL de etanol. Após 3 horas de agitação em banho de gelo filtrou-se o precipitado amarelo, secou-se na capela obtendo-se 0,3367 g, um rendimento de 72,34 %.

Ponto de fusão de 230 - 240 °C (dec.).

3.3.3 Preparação do 4-nitrofenilhidrazonopropanodinitrilaprata(I) (*cno*-Ag)

Em um erlenmeyer de 250 mL, foram adicionados 0,2027 g de *cno*-H e 15 mL de etanol. Acrescentou-se 0,2033 g de AgNO_3 em 15 mL de etanol. Após 3 horas de agitação em banho de gelo filtrou-se o precipitado amarelo, secou-se na capela obtendo-se 0,3159 g, um rendimento de 77,80 %.

Ponto de fusão de 240 - 245 °C (dec.).

3.3.4 Preparação do 4-benzóicohidrazonopropanodinitrilaprata(I) (*cco-Ag*)

Em um erlenmeyer de 250 mL, foram adicionados 0,2151 g de *cco-H* e 15 mL de etanol. Acrescentou-se 0,1730 g de AgNO_3 em 15 mL de etanol. Após 3 horas de agitação em banho de gelo filtrou-se o precipitado amarelo, secou-se na capela obtendo-se 0,2705 g, um rendimento de 69,70%.

Ponto de fusão de 260 °C (dec.).

3.3.5 Preparação do 4-metilfenilhidrazonopropanodinitrilaprata(I) (*cch-Ag*)

Em um erlenmeyer de 250 mL, foram adicionados 0,2184 g de *cch-H* e 15 mL de etanol. Acrescentou-se 0,2243 g de AgNO_3 em 15 mL de etanol. Após 3 horas de agitação em banho de gelo filtrou-se o precipitado amarelo, secou-se na capela obtendo-se 0,3262 g, um rendimento de 73,68 %.

Ponto de fusão de 190 °C.

3.4 Métodos e caracterizações

3.4.1 Pontos de fusão

Os pontos de fusão (sem correção) foram determinados em um aparelho modelo PFMII.

3.4.2 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (IV)

Os espectros de IV foram obtidos utilizando o espectrofotômetro FT-IR de modelo IR PRESTIGIE 21 (na região entre $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) da empresa Shimadzu instalado no laboratório de Instrumentação II nas dependências do Departamento de Química CAC/UFG. Onde foi feita a confecção das pastilhas contendo os polímeros e brometo de potássio 1 % m/m para a realização da análise.

3.4.3 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta visível (UV-vis)

Os espectros de excitação na região do UV/VIS foram obtidos usando-se um espectrofotômetro VARIN CARY 50 com resolução de 1,5 nm, instalado nas dependências do Departamento de Química CAC/UFG.

3.4.4 Difração de Raios X de monocristal

As medidas foram realizadas no Instituto de Química da Universidade de Brasília utilizando um Difratorômetro de Raios X Bruker SMMT APEXII (monocristal).

3.4.4.1 Obtenção do monocristal

Foi feita a recristalização por evaporação lenta dos compostos *ccp-H*, *ccn-H*, *cno-H*, *cco-H* e *cch-H*, e também dos seus respectivos complexos *ccp-Ag*, *ccn-Ag*, *cno-Ag*, *cco-Ag* e *cch-Ag*, utilizando os solventes acetonitrila, benzeno, clorofórmio, N,N-dimetilformamida, dimetilsulfóxido (DMSO), etanol e metanol. Onde obteve-se cristais geminados dos ligantes *cco-H* e *cch-H* e do complexo *cco-Ag* utilizando a mistura (1:1) de etanol/acetonitrila.

3.4.5 Estudos teóricos para análise das características ONL

3.4.5.1 Escolha do método para otimização e frequência

Os cálculos quânticos foram realizados utilizando o software Gaussian 09, revisão B. 01 (FRISCH et al., 2010), considerando as estruturas no estado fundamental singleto. Foram empregados métodos da Teoria do Funcional de Densidade (DFT), baseados nos funcionais B3LYP, CAM-B3LYP, meta-GGA M06 e ω B97XD, em combinação com os conjuntos de bases 6-31G(d), 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p), 6-31++G(d,p), DGDZVP, TZVP e def2-TZVPD, em uma abordagem de campo de reação auto consistente (SCRF) baseada no modelo IEFPCM (Formalismo da Equação Integral para o Método de Solvatação polarizada do Contínuo Dielétrico) para a solvatação destes compostos em etanol (CARICATO et al., 2005; SANTORO et al., 2006). Todos os cálculos foram feitos sem qualquer restrição de simetria.

Após a definição da melhor combinação método/conjunto de bases capaz de fornecer os melhores dados estruturais e eletrônicos, realizou-se a otimização e frequência para as estruturas no estado fundamental singleto das *ccp* e *ccp*-Ag em estudo, empregando o funcional híbrido meta-GGA M06 e o funcional híbrido CAM-B3LYP, juntamente com os conjuntos de bases 6-31++G(d,p) e def2-TZVPD, este último para os complexos *ccp*-Ag(I), nas condições já descritas. A partir das estruturas otimizadas foram obtidos dados estruturais e de infravermelho, os quais foram comparados com os parâmetros disponíveis para os compostos sintetizados.

Para a definição da melhor combinação funcional/conjunto de bases atômicas para o cálculo do parâmetro óptico não-linear β , foram otimizados a 4-nitroanilina (HUYSKENS; HUYSKENS; PERSOONS, 1998) e a 4-amino-4'-nitroestilbeno (KANIS; RATNER; MARKS, 1994; KAMIYA et al., 2005), usadas como padrões para a calibragem do 'setup experimental' usado para a estimativa de β através de medidas de espalhamento Hyper-Rayleigh (HUYSKENS; HUYSKENS; PERSOONS, 1998; MACHADO et al., 2008).

3.4.5.2 Detalhes computacionais para obter o valor médio da primeira hiperpolarizabilidade (β)

A partir das estruturas otimizadas, as propriedades ópticas não lineares foram estimadas usando os funcionais meta-GGA M06 e CAM-B3LYP e as bases atômicas 6-31++G(d,p) e def2-TZVPD – esta última na descrição dos complexos de coordenação. Nos cálculos considerou-se a frequência de excitação correspondendo ao comprimento de onda em 1064 nm, sob as mesmas condições já descritas. As palavras chave **polar** e **cphf=rdfreq** foram empregadas nesses cálculos.

Esses cálculos permitem a estimativa de parâmetros tais como momento de dipolo (μ) e seus componentes, polarizabilidade (α) e os componentes da polarizabilidade de segunda ordem (primeira hiperpolarizabilidade, β).

Quando pertinente, a simulação dos espectros de excitação foi feita, considerando-se os 30 primeiros estados singleto excitados. O modelo IEFPCM foi também usado neste caso, na definição do ambiente de solvatação dos compostos estudados. Esses cálculos se basearam na aplicação do funcional meta-GGA M06, e do conjunto de bases atômicas 6-31++G(d,p).

Grande parte dos cálculos foram efetuados em um computador desktop de bancada, com o processador Coretm2 Quad de 2,4 GHz, 8 GB de memória RAM DDR II 800 MHz, e 500 GB de capacidade de armazenamento. Alguns dos cálculos foram feitos usando um cluster contendo 14 servidores Xeon e 5 desktop Core i7, dedicados a aplicações da Mecânica Quântica à Química. Essas estações reúnem atualmente 256 núcleos de processamento de alto desempenho (processadores de 2,4 a 3,0 GHz), 288 GB de memória RAM DDR II 667 MHz ECC, 618 GB de memórias RAM DDR III 1333 MHz ECC e 120 GB de memórias RAM DDR III 1333 MHz não ECC, além de 20 TB de capacidade de armazenamento. Este cluster faz parte da infraestrutura do Laboratório de Fotoquímica, Ciência de Materiais e Dispositivos Moleculares (LAFOT-CMDM).

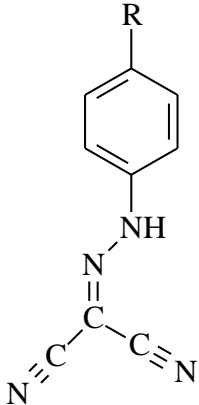
CAPÍTULO 4

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Produtos das sínteses das fenilhidrazonopropanodinitrila *para*-substituídas e seus respectivos complexos com Ag(I)

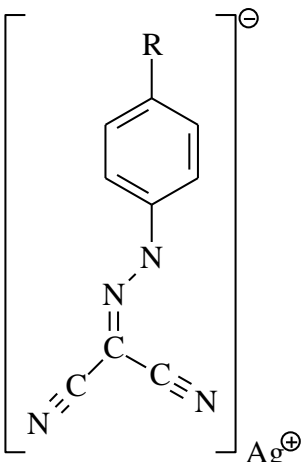
A relação dos compostos derivados da fenilhidrazonopropanodinitrilas com seus respectivos grupos substituintes na posição *para* do anel e suas siglas, rendimentos das reações e seus pontos de fusão (PF) (Tabela 4.1).

Tabela 4.1 – Rendimento e ponto de fusão das *ccp*

	R	Sigla	Rendimento (%)	PF (°C)
	-CH ₃	<i>cch</i> -H	73,04	175
	-H	<i>ccp</i> -H	90,64	136-140
	-COOH	<i>cco</i> -H	85,11	250-270
	-CN	<i>ccn</i> -H	89,10	210-220
	-NO ₂	<i>cno</i> -H	85,00	210-220

Os produtos das reações de complexação entre as fenilhidrazonopropanodinitrilas com a Ag(I) e suas siglas, rendimentos das reações e seus respectivos pontos de fusão (PF) (Tabela 4.2).

Tabela 4.2 – Rendimento e ponto de fusão das *ccp*-Ag

	R	Sigla	Rendimento (%)	PF (°C)
	-CH ₃	<i>cch</i> -H	73,04	175
	-H	<i>ccp</i> -H	90,64	136-140
	-COOH	<i>cco</i> -H	85,11	250-270
	-CN	<i>ccn</i> -H	89,10	210-220
	-NO ₂	<i>cno</i> -H	85,00	210-220

4.2 Caracterização dos compostos derivados da fenilhidrazonopropanodinitrila (*ccp*)

4.1.1 Descrição da estrutura cristalina do composto *ccp*-H

A estrutura elucidada por Romualdo et al. (2002) com base na análise de difração de Raios X de monocristal do ligante *ccp*-H (Figura 4.1), possui uma cadeia polimérica unidimensional basicamente linear com a formação de ligações de hidrogênio intermoleculares entre as unidades de *ccp*-H.

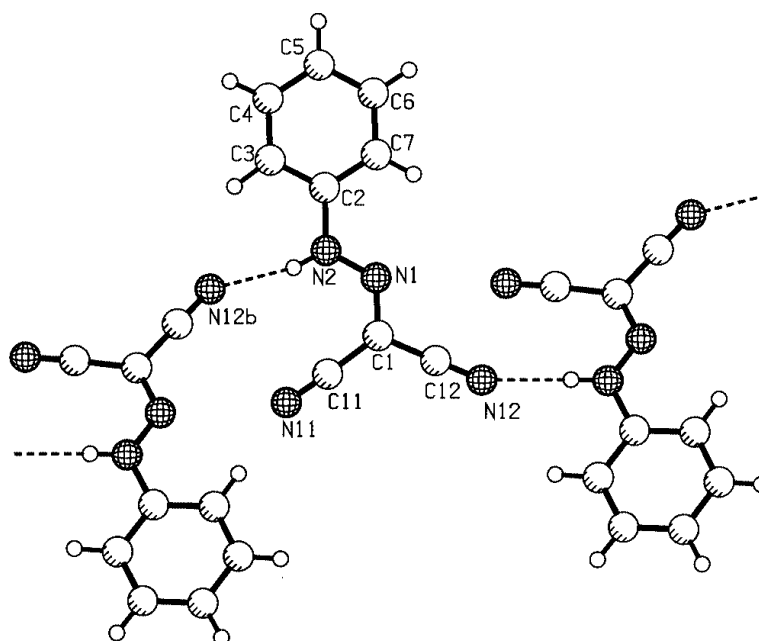


Figura 4.1 – Representação da estrutura molecular da *ccp*-H (ROMUALDO et al., 2002).

A estrutura da *ccp*-H mostra uma configuração basicamente plana, onde se dispõe o grupo fenila numa distorção de $5,64^\circ$ em relação ao grupo $\text{NNC}(\text{CN})_2$. Já em relação ao crescimento das cadeias, cada unidade *ccp*-H apresenta um desvio de $28,96^\circ$ em relação a outra unidade. Os parâmetros de comprimento e ângulo de ligação para a ligação de hidrogênio são $\text{N}(2)\text{-H}(2) = 0,840 \text{ \AA}$, $\text{H}(2)\text{-N}(12\text{b}) = 2,210 \text{ \AA}$, $\text{N}(2)\text{-N}(12\text{b}) = 3,050 \text{ \AA}$ e $\text{N}(2)\text{-H}(2)\text{-N}(12\text{b}) = 156^\circ$. Observa-se nas Tabelas 4.3 e 4.4 os principais dados cristalográficos, distâncias interatômicas e ângulos de ligação para o composto *ccp*-H.

Tabela 4.3 – Dados cristalográficos, parâmetros de Raios X e resultados de refinamento da estrutura do *ccp*-H (ROMUALDO et al., 2002)

Fórmula empírica	C ₉ H ₆ N ₄
Massa molecular	170,18
Sistema cristalino	Ortorrômico
Grupo espacial	Pca2 ₁
Dimensões da cela unitária	$a = 11,816 \text{ \AA}$ $b = 10,059 \text{ \AA}$ $c = 7,171 \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Z	4
Volume/pm ³	852,31 (13)*10 ⁶
Índices R final [I>2 σ (I)]	R1 = 0,0450 wR2 = 0,1043 S = 1,050

Tabela 4.4 – Principais distâncias interatômicas (Å) e os ângulos (°) para a estrutura *ccp*-H (ROMUALDO et al., 2002)

Ligações	A	Ângulos	°
C(2)-N(2)	1,420	C(2)-N(2)-N(1)	119,77
N(2)-N(1)	1,299	N(2)-N(1)-C(1)	120,68
N(1)-C(1)	1,309	N(1)-C(1)-C(11)	124,96
C(1)-C(11)	1,440	N(1)-C(1)-C(12)	115,72
C(1)-C(12)	1,429	C(11)-C(1)-C(12)	119,32
C(11)-N(11)	1,137	C(1)-C(11)-N(11)	177,1
C(12)-N(12)	1,139	C(1)-C(12)-N(12)	179,3

4.1.2 Descrição da estrutura cristalina do composto *cno*-Ag

A estrutura cristalina e molecular do complexo *cno*-Ag também foi elucidada por Romualdo et al. (2002) com base na análise de difração de Raios X de monocristal (Figura 4.2 e Tabela 4.5), o ânion *cno* atua como um ligante tridentado de coordenação através dos grupos nitrilas terminais N(11), N(12) e o átomo de nitrogênio

hidrazônico N(2), os três átomos de nitrogênio coordenados geram uma geometria trigonal fortemente distorcida.

Tabela 4.5 – Dados cristalográficos, parâmetros de Raios X e resultados de refinamento da estrutura do *cno*-Ag (ROMUALDO et al., 2002)

Fórmula empírica	C ₉ H ₄ N ₅ O ₂
Massa molecular	322,04
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /c
Dimensões da cela unitária	a = 11,514 Å b = 14,646 Å c = 12,792 Å α = 90° β = 105,372 (7)° γ = 90°
Z	8
Volume/pm ³	2079,9 (3)·10 ⁶
Índices R final [I>σ(I)]	R1 = 0,0333 wR2 = 0,0688 S = 0,994

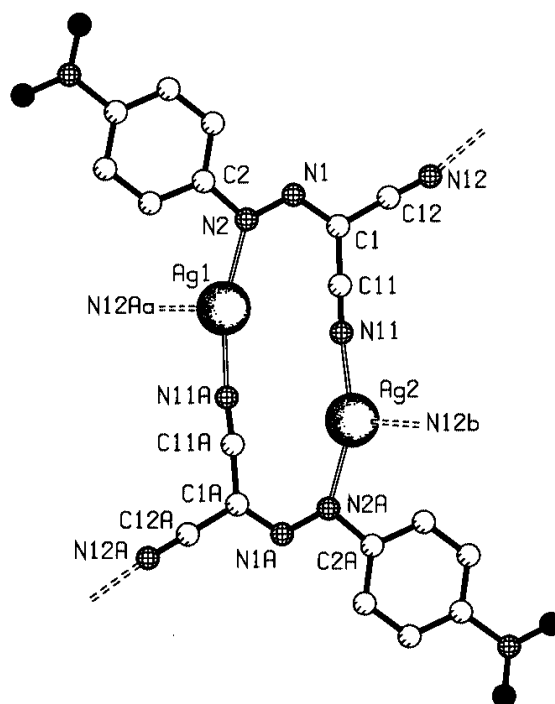


Figura 4.2 – Representação da estrutura molecular tridimensional da *cno*-Ag (ROMUALDO et al., 2002).

Na coordenação, um anel de doze átomos é formado por duas unidades de moléculas independentes simetricamente e as ligações nesse ciclo são denominadas endocíclicas (Figura 4.2). O desvio máximo ao anel é de 0,312 Å para Ag(1) e 0,455 Å para Ag(2). As ligações endocíclicas Ag-N equivalem a 2,200 e 2,238 Å, correspondentes à dupla coordenação do átomo de prata. Completando a coordenação, a ligação do átomo de nitrogênio exocíclico corresponde a 2,321 e 2,350 Å mais longas se comparadas às ligações endocíclicas. O ângulo N-Ag-N endocíclico apresenta valores próximos da linearidade equivalentes a 1,429 e 1,537 Å (Tabela 4.6).

Tabela 4.6 – Principais distâncias interatômicas (Å) e os ângulos ($^{\circ}$) para a estrutura *ccp*-Ag (ROMUALDO et al., 2002)

Ligações	Å	Ângulos	$^{\circ}$
C(2)-N(2)	1,422	C(2)-N(2)-N(1)	112,7
N(2)-N(1)	1,288	N(2)-N(1)-C(1)	119,0
N(1)-C(1)	1,345	N(1)-C(1)-C(11)	125,9
C(1)-C(11)	1,421	N(1)-C(1)-C(12)	117,3
C(1)-C(12)	1,422	C(11)-C(1)-C(12)	116,7
C(11)-N(11)	1,137	C(1)-C(11)-N(11)	179,2
C(12)-N(12)	1,146	C(1)-C(12)-N(12)	176,7
N(2)-Ag(1)	2,217	N(2)-Ag(1)-N(11A)	153,66
N(2A)-Ag(2)	2,238	N(2A)-Ag(2)-N(11)	142,89
N(11A)-Ag(1)	2,200		
N(11)-Ag(2)	2,223		

Utilizando o programa SHELXS97 (SHELDRICK, 1997) para refinamento estrutural, observou-se essa distorção na geometria trigonal da coordenação dos átomos de prata, consistindo um sistema monoclinico (grupo espacial $P2_1/c$) contendo oito unidades assimétricas por cela unitária, induzindo a formação de um polímero de coordenação tridimensional (Figura 4.3).

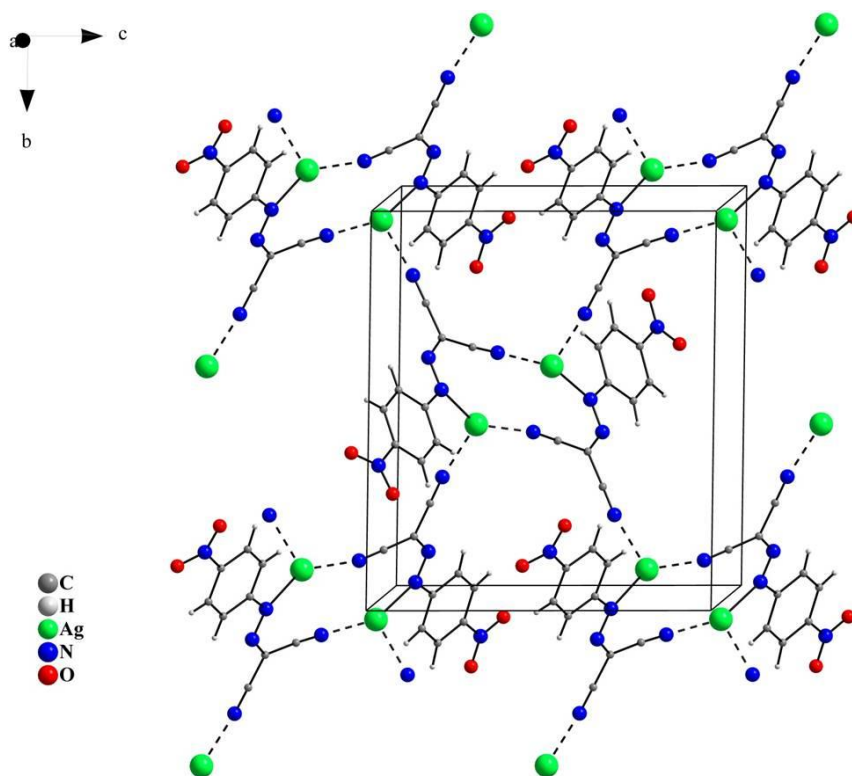


Figura 4.3 – Representação da estrutura tridimensional do polímero *cno-Ag*.

4.1.3 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho dos compostos *ccp*

Os espectros de infravermelho possuem uma semelhança na formação dos compostos fenilhidrazonopropanodinitrila *para*-substituídas, observa-se a presença do estiramento N-H na região de 3250 e 3194 cm^{-1} , absorções características de ligações de hidrogênio sendo esta do tipo N-H \cdots N, onde ocorre o enfraquecimento da ligação N-H, fato confirmado pela resolução da estrutura cristalina do composto *ccp-H* (ROMUALDO et al., 2002; SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2012).

No espectro de infravermelho do ligante *ccp-H* (Figura 4.4) duas vibrações envolvendo o estiramento antissimétrico e simétrico dos grupos nitrilas são observados na região entre 2234 e 2212 cm^{-1} . Na região entre 1550 e 1400 cm^{-1} são atribuídas à absorções referentes a deformação e estiramento das ligações N-H e N=C, respectivamente. Há uma certa dificuldade em atribuir estas bandas devido aos modos vibracionais C=C do anel aromático em 1450, 1500, 1580, 1600 cm^{-1} (fraca a forte) sempre aparecendo as quatro bandas (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2012). Porém, o modo de deformação N-H pode ser atribuído em 1548 cm^{-1} com intensidade forte. A vibração do estiramento N=C pode ser localizada em 1475 cm^{-1} com intensidade forte. Em 1280 cm^{-1} , uma banda referente ao estiramento da ligação N-H é

observada. Entretanto, possivelmente ocorre acoplamento ao anel aromático na forma de Ph-NH-N, com média intensidade. Observam-se absorções referentes às vibrações de deformações C-H (756 cm^{-1}) e deformações fora do plano das ligações C=C (696 cm^{-1}) do anel aromático, ambas com intensidades médias (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2012).

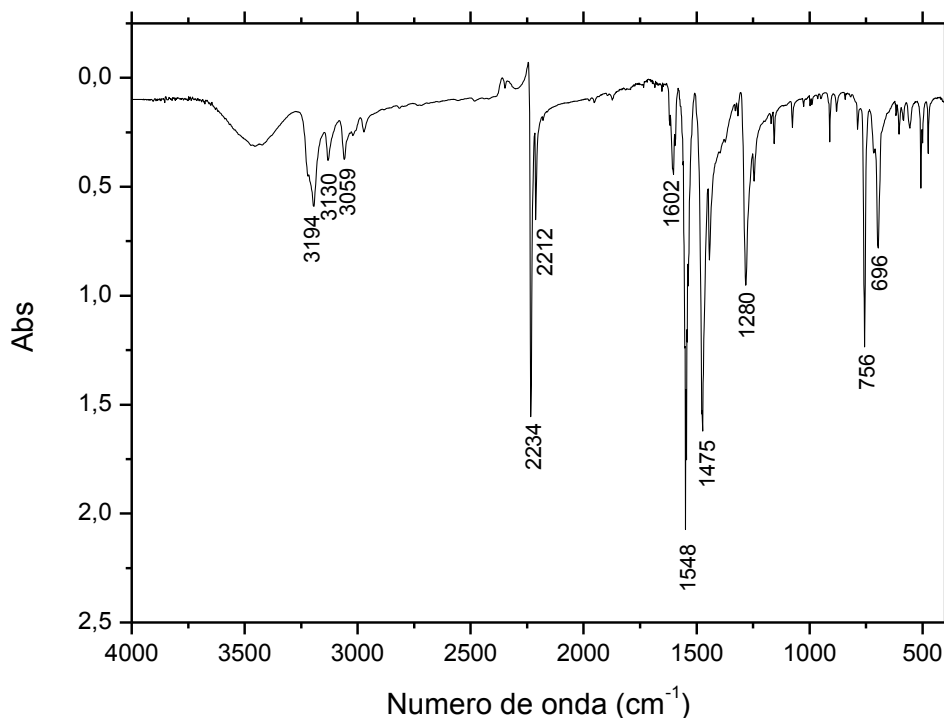
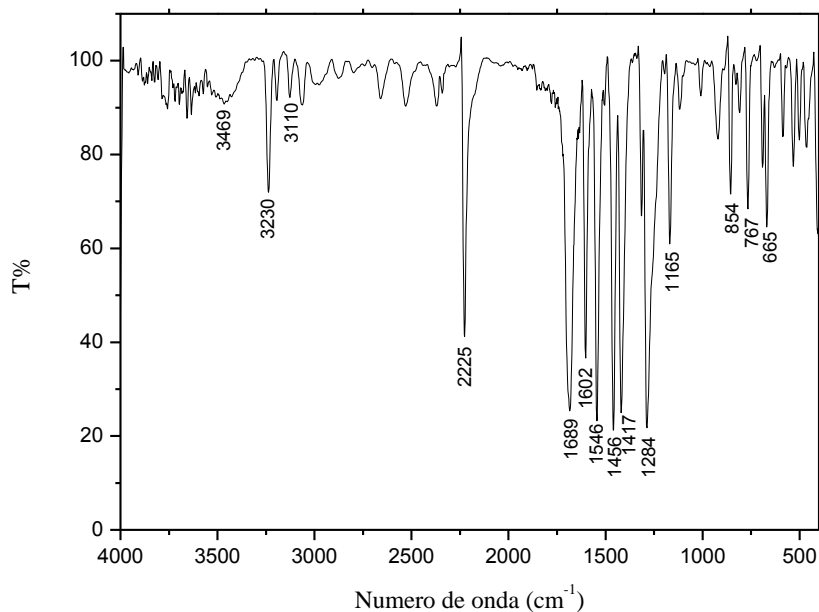


Figura 4.4 – Espectro de absorção na região do infravermelho do composto *ccp*-H em pastilha de KBr (1 % m/m).

No espectro de infravermelho do *cco*-H (Figura 4.5), observa-se, quando comparado com seu precursor, o composto 4-aminobenzóico (Figura 4.6), a influência da formação do polímero, com a diminuição do número de onda da banda de absorção, do estiramento N-H, como também o aparecimento do estiramento C≡N evidenciando a completa formação do ligante *cco*-H. As bandas vibracionais correspondentes ao estiramento N-H encontram-se na mesma região de ligante *ccp*-H. A banda de absorção relacionadas ao estiramento C=O em 1689 cm^{-1} aparece dentro da faixa de absorção dos ácidos carboxílicos aromáticos que é de $1680\text{-}1690\text{ cm}^{-1}$ (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2012). Observa-se absorção referente à vibração de deformação C-O em

1165 cm^{-1} , deformação angular C-O-H em 1417 cm^{-1} característicos de grupos carboxílicos.



Figura

4.5 – Espectro de absorção na região do infravermelho do composto *cco*-H em pastilha de KBr (1 % m/m).

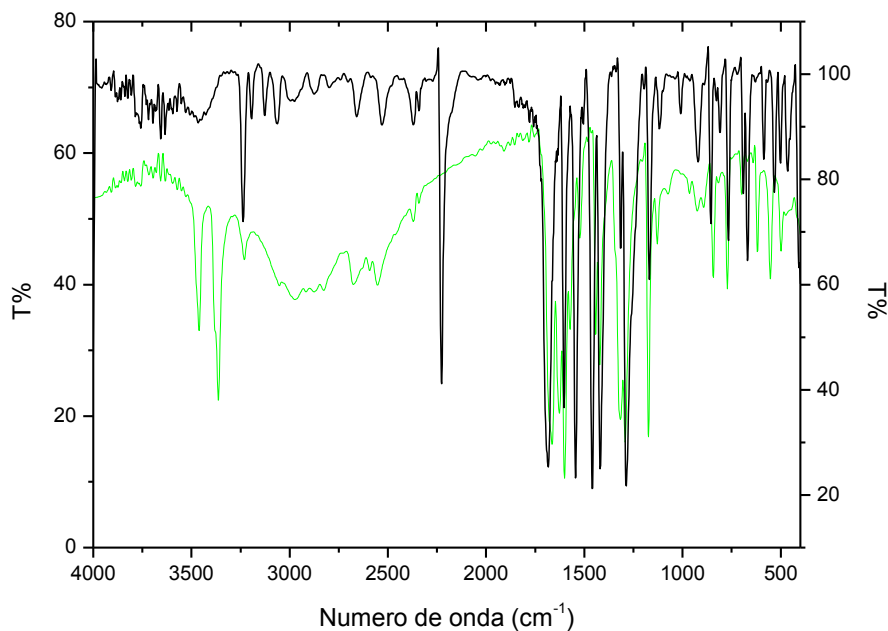


Figura 4.6 – Comparativo dos espectros de absorções na região do infravermelho dos compostos *cco*-H (—) e 4-aminobenzóico (—), ambos em pastilha de KBr (1 % m/m).

No espectro de infravermelho do ligante *ccn*-H (Figura 4.7) uma diminuição no número de onda em todos os estiramentos e dobramentos, evidencia a organização estrutural do mesmo em relação ao seu precursor, o composto 4-aminobenzonitrila (Anexo I). Uma característica dos polímeros *ccp* (ROMUALDO et al., 2002). Podem-se destacar as absorções características de estiramentos de carbono sp^2 ($=C-H$) em 3001 cm^{-1} , o estiramento forte dos três grupos nitrilas da molécula *ccn*-H em 2231 cm^{-1} , a deformação axial C-N de amina em 1165 cm^{-1} (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2012).

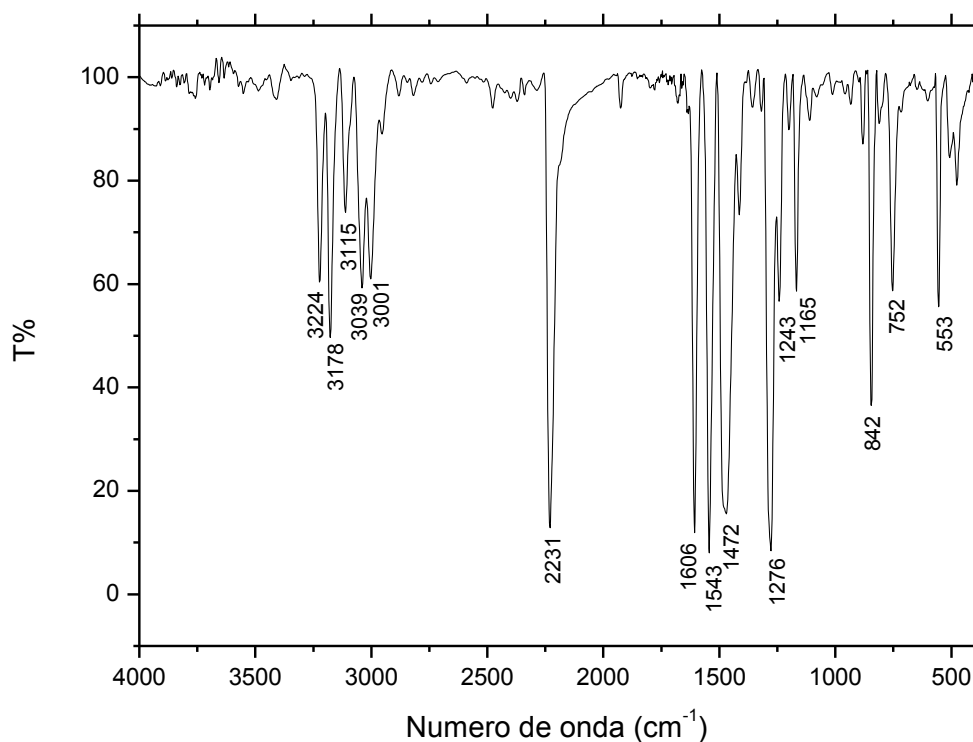


Figura 4.7 – Espectro de absorção na região do infravermelho do composto *ccn*-H em pastilha de KBr (1 % m/m).

No espectro de infravermelho da *cno*-H (Figura 4.8), observa-se a presença de dois estiramentos referentes da ligação N-H, em 3477 e 3358 cm^{-1} característico de amina primária, e em 3221 e 3162 cm^{-1} de amina secundária, evidenciando a permanência do seu precursor 4-nitroanilina (Anexo I) após a síntese do ligante *cno*-H. Além de possuir as absorções características das *ccp*. Observam-se ainda

as deformações axiais características do grupo nitro em 1514 e 1340 cm^{-1} (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2012).

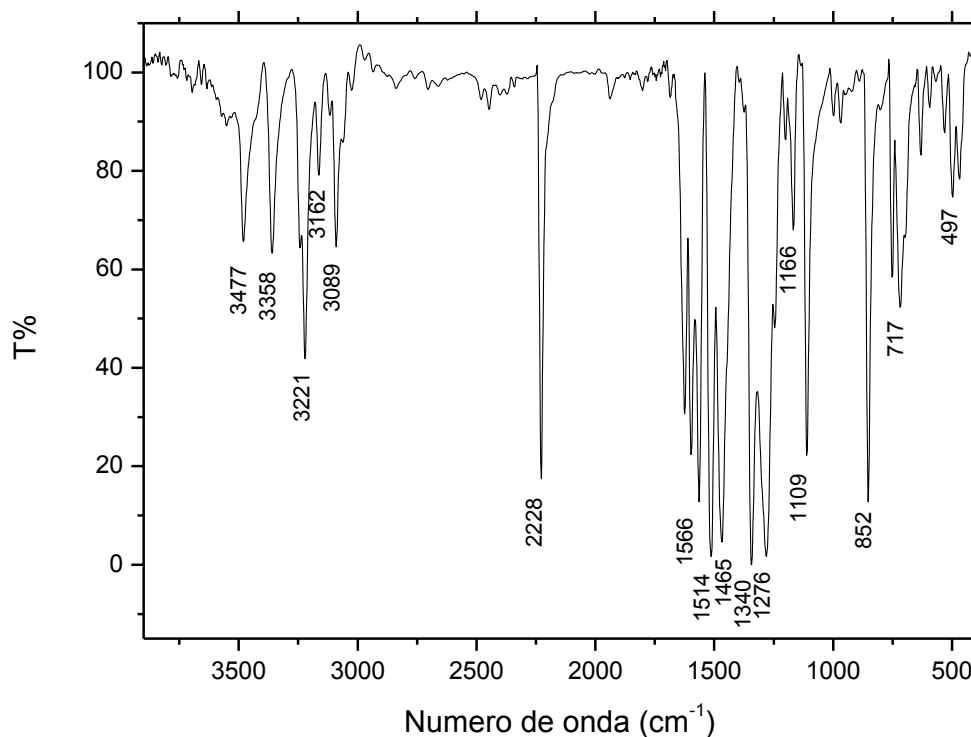


Figura 4.8 – Espectro de absorção na região do infravermelho do composto *cno-H* em pastilha de KBr (1 % m/m).

Além das absorções bem características das *ccp* mencionadas anteriormente, pode-se observar no espectro vibracional do ligante *cch-H* (Figura 4.9) absorções em 812 cm^{-1} característica de deformação C-H de substituição *para* no anel aromático, e o estiramento C-H forte em 1462 cm^{-1} referente ao grupo metila do composto *cch-H* (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2012).

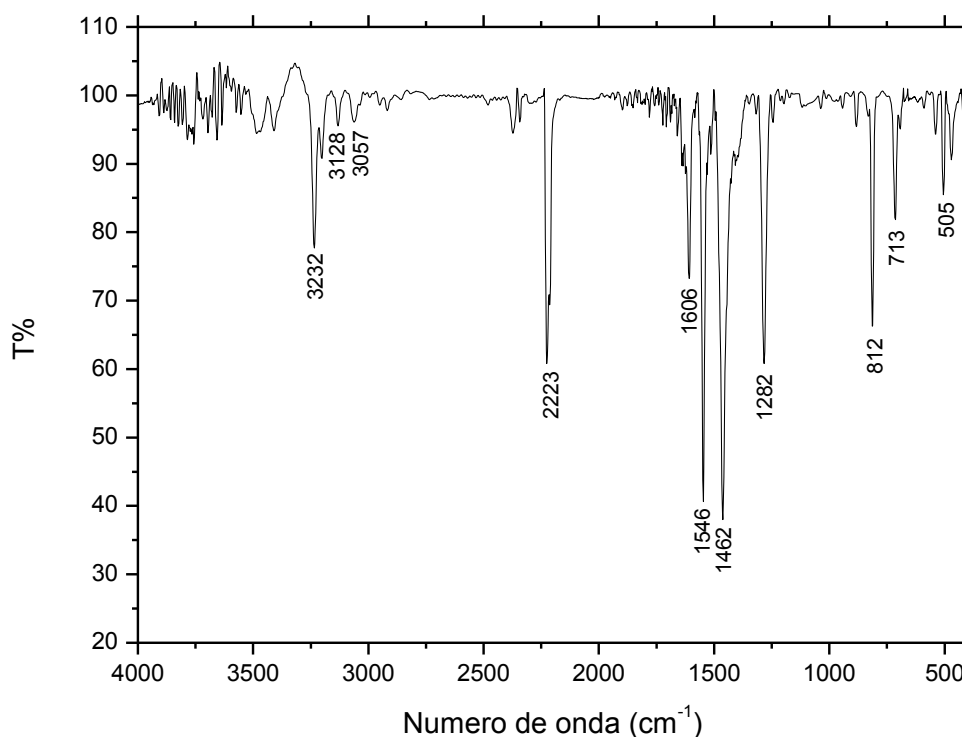


Figura 4.9 – Espectro de absorção na região do infravermelho do ligante *cch*-H em pastilha de KBr (1 % m/m).

4.1.4 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho dos compostos *ccp*-Ag

Nos espectros de infravermelho dos sais formados (Figuras 4.10 a 4.12 e ANEXO I), observa-se o desaparecimento da banda referente a absorção característica do estiramento N-H, na região entre 3300 e 3050 cm^{-1} e da deformação angular N-H em 1547 cm^{-1} (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2012). Fato ocorrido da substituição do átomo de hidrogênio ligado no átomo de nitrogênio do grupo hidrazônico pelo átomo de Ag(I). A banda referente ao estiramento N=N para os complexos é atribuída uma absorção na região entre 1400 e 1350 cm^{-1} e para o estiramento C=N em 1350 e 1300 cm^{-1} . As deformações de C-H e deformações fora do plano das ligações C=C do anel aromático encontram-se em 752 e 680 cm^{-1} respectivamente com intensidades médias (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2012).

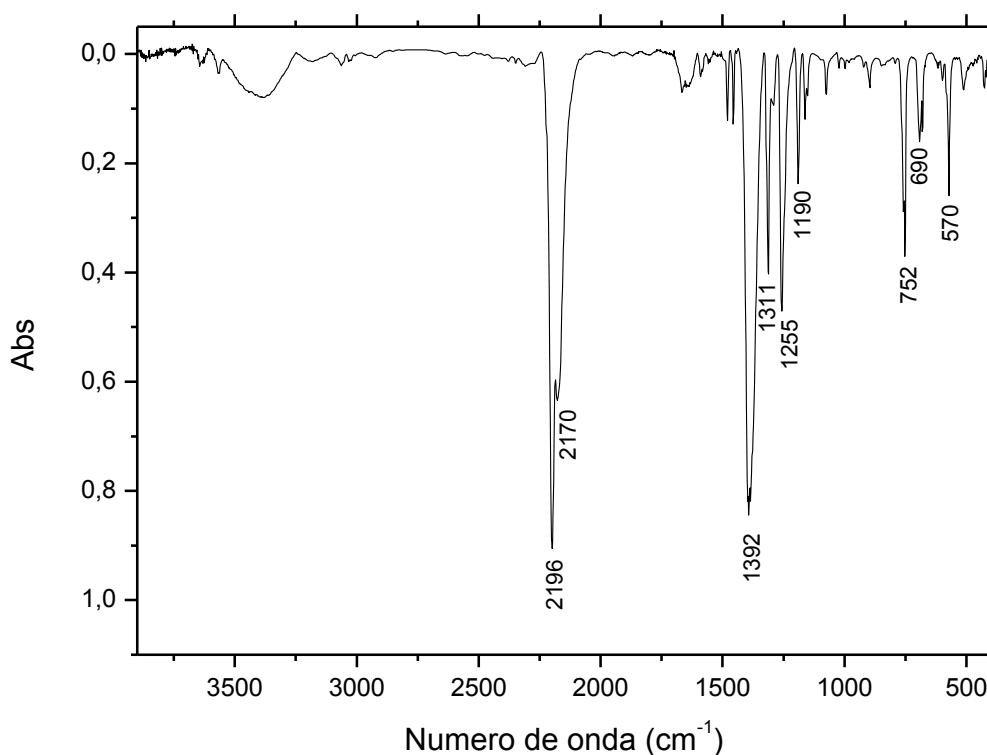


Figura 4.10 – Espectro de absorção na região do infravermelho do composto *ccp*-Ag em pastilha de KBr (1 % m/m).

As vibrações antissimétricas referentes ao estiramento do grupo nitrila (2196-2170 cm⁻¹) do composto *ccp*-Ag, são deslocadas para número de ondas menores, cerca de 38 cm⁻¹ comparado ao *ccp*-H (Figura 4.11), condizente com a deslocalização de elétrons π do ânion que reduz a ordem de ligação para o grupo nitrila (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2012).

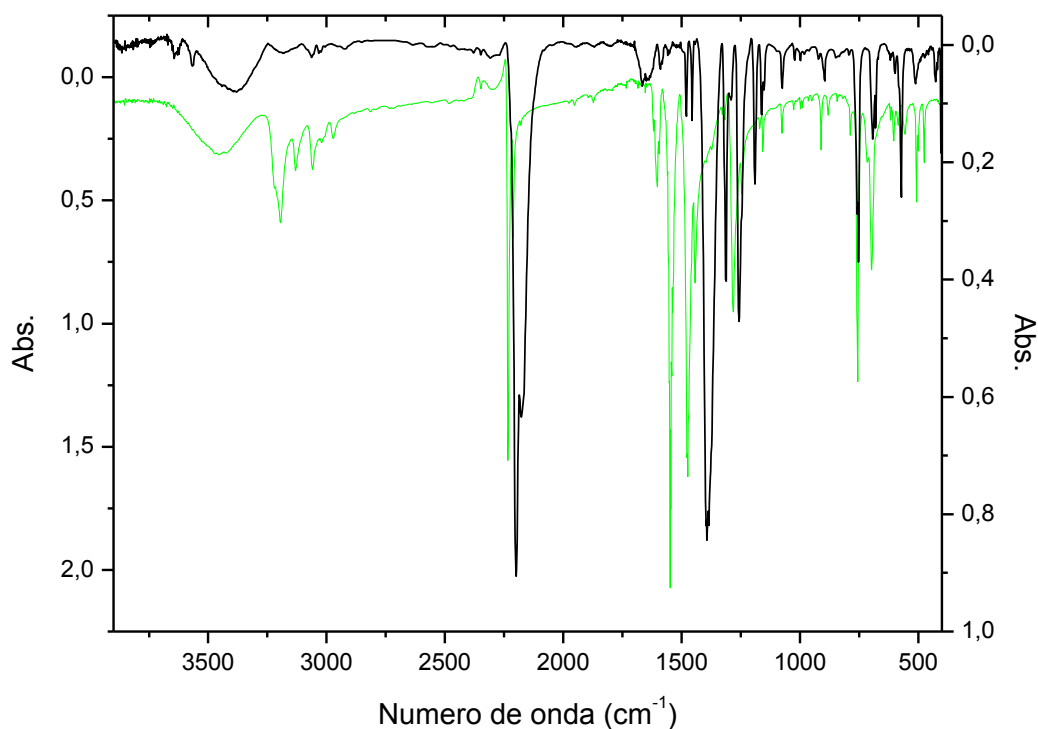


Figura 4.11 – Comparativo dos espectros de absorções na região do infravermelho dos compostos *ccp*-Ag (—) e *ccp*-H (—), ambos em pastilha de KBr (1 % m/m).

De acordo com o espectro de infravermelho do *cno*-Ag (Figura 4.12) como os espectros anteriores, pode-se observar a influência da formação da ligação entre metal-ligante, com a diminuição do número de onda do estiramento terminal $C\equiv N$, induzindo a uma coordenação $Ag\cdots N\equiv C$. As bandas vibracionais correspondentes ao estiramento N-H não foram observadas no espectro, que confirma a existência da coordenação do átomo de nitrogênio do grupo hidrazônico ao átomo de prata $Ag\cdots N-N$. Ambas coordenações foram confirmadas pela análise de difração de Raio X em monocristal (ROMUALDO et al., 2002; SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2012).

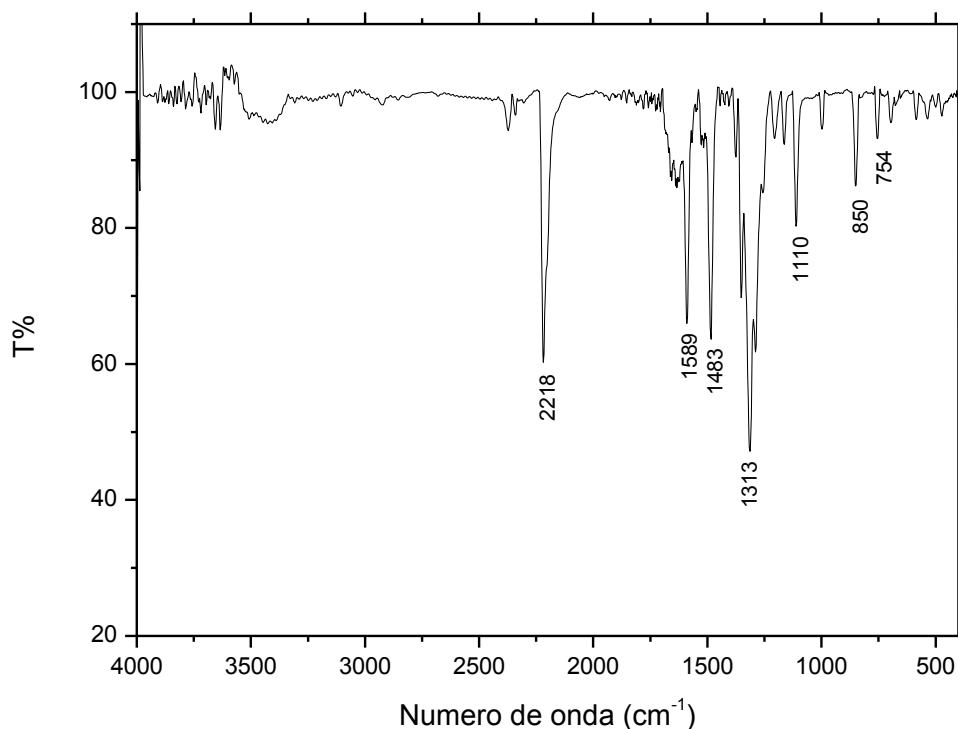


Figura 4.12 – Espectro de absorção na região do infravermelho do composto *cno-Ag* em pastilha de KBr (1 % m/m).

4.1.5 Estudo UV-vis do composto *cco-H*

Há duas bandas na região de 200 a 400 nm (Figura 4.13) envolvendo principalmente transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$ (PAIVA; LAMPMAN; KRIZ, 2001). As bandas localizadas em comprimentos de ondas mais altos (400 e 380 nm) foram atribuídas a transições $n \rightarrow \pi^*$ relativas aos elétrons não ligantes do grupo hidrazono ($N=N$), do ligante *cco-H* e do complexo *cco-Ag*, respectivamente. Um deslocamento hipsocrômico da banda de baixa absorção de energia para o derivado coordenado para os íons $Ag(I)$ pode ser observado, quando comparado ao seu precursor referido. A transição $n \rightarrow \pi^*$ esta escondida sob a banda em torno de 400 nm, já que esse tipo de transição apresenta probabilidade de transição muito baixa, em virtude da mudança de simetria orbital na promoção de um elétron do orbital molecular não-ligante para o orbital molecular antiligante.

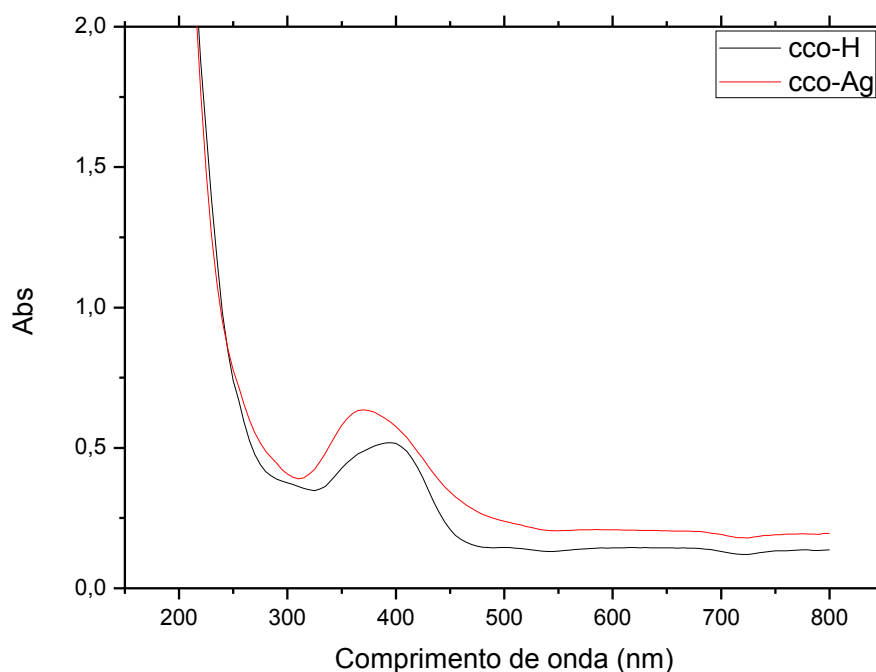


Figura 4.13 – Espectro de absorvância na região do UV-visível do ligante *cco-H* e do complexo *cco-Ag* em etanol.

As absorções em torno de 250 nm encontradas em comprimentos de onda mais baixas correspondem à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ características do cromóforo ácido benzoico, como de transições fracas $n \rightarrow \pi^*$ do grupo ciano ($-C\equiv N$) tanto do ligante *cco-H* como do complexo *cco-Ag*, estas sofrem a influência do limite do solvente etanol que é em 205 nm (PAIVA; LAMPMAN; KRIZ, 2001), ou seja, não diferenciadas no espectro de absorção. Estes comprimentos de onda máximos de absorção, quando são encontrados em regiões mais curtas do que 450 nm, geralmente são considerados como indicativo de microscopia de primeira hiperpolarizabilidade com valores diferentes de zero (ALBERT; MARKS; RATNER, 1998; ZHOU, 2003).

4.2. Estudo das características ONL

Inicialmente realizou-se a otimização da molécula já estudada na literatura, a 4-amino-4'-nitroestilbeno e a 4-nitroanilina (Figura 4.14), onde as mesmas possui características importantes para aplicação na área da fotônica, em especial para a geração do segundo harmônico (KANIS; RATNER; MARKS, 1994; HUYSKENS;

HUYSKENS; PERSOONS, 1998; KAMIYA et al., 2005). Para a otimização utilizou métodos DFT, com uma variação tanto do funcional híbrido como do conjunto de base, objetivando o melhor conjunto “funcional/base” para uma melhor elucidação dos compostos de coordenação tendo o ligante *ccp*.

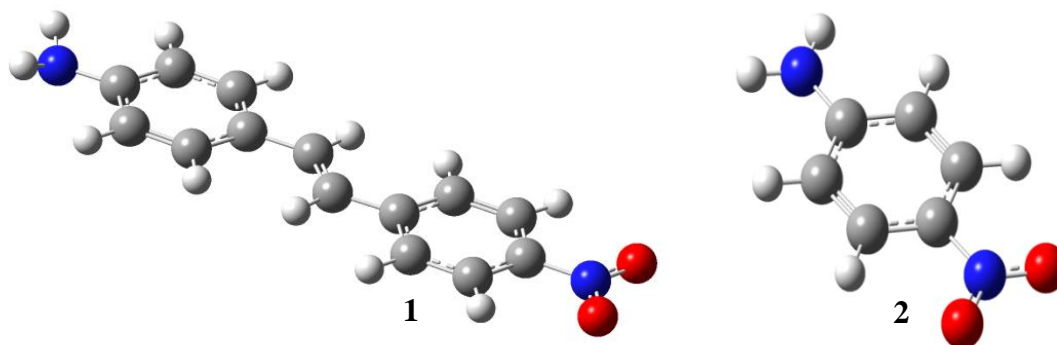


Figura 4.14 – Estruturas otimizadas dos compostos: 1) 4-amino-4'-nitroestilbeno e 2) 4-nitroanilina (C: cinza; H: branco; N: azul; O: vermelho).

Considerando as características estruturais do composto amino-4'-nitroestilbeno e 4-nitroanilina, que se assemelham aos compostos *ccp*, por apresentarem características de sistemas “push pull” onde têm um grupo π -doador ligado por um sistema π deslocalizado a um grupo π -aceptor de elétrons, possui assimetria e também é uma estrutura plana. Assim para sistemas moleculares onde há transferências de carga torna-se necessário para uma melhor representação à adição de funções com um número quântico angular superior ao requerido pelo átomo no estado fundamental. Essas funções são conhecidas como funções de polarização, e são representadas entre parênteses ao final da notação. Assim, para conjuntos de funções de base 6-31G são incluídas funções de polarização *d* para os átomos situados no segundo período da tabela periódica. Ao se acrescentar funções de polarização *p* para átomos de hidrogênio tem-se o conjunto 6-31G(d,p) (GOMES, 1999).

Em sistemas que envolvem ânions, onde o elétron extra se encontra mais fracamente ligado ao núcleo, torna-se necessário o uso de funções difusas, ou seja, funções cuja amplitude seja grande para longas distâncias. Só assim se consegue descrever o comportamento a longa distância dos orbitais moleculares próximos à região de ionização. A notação 6-31++G(d,p), mostra que foram adicionados dois conjuntos de funções difusas ao conjunto de funções de base 6-31G(d,p) (GOMES, 1999). Ou seja, 6-31G (d,p) (H-Kr) descrevem com mais maior precisão os orbitais de

valência. As funções difusas (+ e ++) permitem a aplicação desses conjuntos de funções para certos elementos pesados e ânions (HEHRE, 2003).

4.2.1 Descrição estrutural teórica das *ccp*

Para a descrição estrutural das *ccp* realizou-se a otimização utilizando o método DFT com o conjunto funcional híbrido meta-GGA M06 e a base 6-31++G(d,p) para uma melhor elucidação dos compostos *ccp*. Assim, comparando as distâncias interatômicas e os ângulos da estrutura *ccp*-H obtidas experimentalmente com os seus valores obtidos através dos cálculos teóricos, observou-se que os valores estão bem coerentes entre si (Tabela 4.7), possuindo uma boa concordância entre dados experimentais e teóricos, levando em consideração que o teórico utilizou apenas o monômero do composto *ccp*-H.

Tabela 4.7 – Principais distâncias interatômicas (Å) e os ângulos ($^{\circ}$) para o composto *ccp*-H.

Ligações	Å			$^{\circ}$			
	experimental	teórico	Desvio %	Ângulos	experimental	teórico	Desvio %
C(2)-N(2)	1,420	1,411	0,6	C(2)-N(2)-N(1)	119,77	121,71	1,6
N(2)-N(1)	1,299	1,290	0,6	N(2)-N(1)-C(1)	120,68	120,89	0,1
N(1)-C(1)	1,309	1,313	0,3	N(1)-C(1)-C(11)	124,96	122,94	1,6
C(1)-C(11)	1,440	1,428	0,8	N(1)-C(1)-C(12)	115,72	117,67	1,6
C(1)-C(12)	1,429	1,425	0,2	C(11)-C(1)-C(12)	119,32	119,38	0,1
C(11)-N(11)	1,137	1,164	2,3	C(1)-C(11)-N(11)	177,1	175,31	1,0
C(12)-N(12)	1,139	1,163	2,1	C(1)-C(12)-N(12)	179,3	179,04	0,1

4.2.2 Descrição estrutural teórica das *ccp*-Ag

A otimização dos compostos de coordenação *ccp*-Ag, utilizou o método DFT com o conjunto funcional híbrido meta-GGA M06 e a extra base def2-TZVPD para uma melhor elucidação das estruturas dos compostos *ccp*-Ag. Assim, comparando as distâncias interatômicas e os ângulos do complexo *cno*-Ag obtidos experimentalmente com os obtidos através de cálculos teóricos, pode-se observar que os valores também estão bem coerentes, onde as distâncias interatômicas e os ângulos diferem de 0,1 a 0,6 % e 0,0 a 1,0 %, respectivamente (Tabela 4.8), sugerindo uma boa

relação entre dados experimentais e teóricos, lembrando que para o cálculo teórico utilizou-se apenas o monômero do complexo *cno*-Ag.

Tabela 4.8 – Principais distâncias interatômicas (Å) e os ângulos ($^{\circ}$) para o complexo *cno*-Ag.

Ligações	Å			Ângulos	$^{\circ}$		
	experimental	teórico	Desvio %		experimental	teórico	Desvio %
C(2)-N(2)	1,422	1,413	0,6	C(2)-N(2)-N(1)	112,7	113,0	0,2
N(2)-N(1)	1,288	1,286	0,1	N(2)-N(1)-C(1)	119,0	120,1	0,9
N(1)-C(1)	1,345	1,338	0,5	N(1)-C(1)-C(11)	125,9	124,6	1,0
C(1)-C(11)	1,421	1,420	0,1	N(1)-C(1)-C(12)	117,3	117,6	0,2
C(1)-C(12)	1,422	1,417	0,3	C(11)-C(1)-C(12)	116,7	117,6	0,7
C(11)-N(11)	1,137	1,134	0,2	C(1)-C(11)-N(11)	179,2	179,2	0,0
C(12)-N(12)	1,146	1,141	0,4	C(1)-C(12)-N(12)	176,7	177,8	0,6
N(2)-Ag(1)	2,217	2,230	0,5				

4.2.3 Estudo FT-IR teóricos dos compostos *ccp*

Para uma melhor elucidação das principais frequências vibracionais dos compostos *ccp*-H, *ccn*-H, *cno*-H e *cco*-H, seus valores experimentais foram confrontados com os obtidos através dos cálculos teóricos (Tabela 4.9), onde observa-se um boa coerência, os valores obtidos diferem de 0,7 a 6,5 % na comparação entre os teóricos com os experimentais, ou seja, os espectros vibracionais experimentais dos derivados do ligante *ccp* podem ser confirmados com segurança pelos dados vibracionais obtidos pelo método teórico utilizado.

Tabela 4.9 – Frequências (cm^{-1}) correspondentes às principais absorções características dos espectros no IV para os ligantes *ccp-H* (Fc 0.989*)

Absorções	ccp-H			ccn-H			cno-H			cco-H		
	exp.	teórico	Desvio %	exp.	teórico	Desvio %	exp.	teórico	Desvio %	exp.	teórico	Desvio %
$\nu(\text{O-H})$ (f)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3656	3790	3,6
$\nu(\text{N-H})$ (f)	3194/3059	3178/3149	0,5/2,9	3223/3113	3178/3161	1,3/1,5	3222/3091	3420/3202	6,1/3,5	3230/3110	3418/3153	5,8
$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ (F)	2234/2212	2319/2299	3,8/3,9	2229	2310	3,6	2231	2310	3,5	2225	2315	4,0
$\nu(\text{C=O})$ (F)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1689	1799	6,5
$\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$	-	-	-	-	-	-	1510	1570	3,9	-	-	-
$\nu(\text{N=C})$ (F)	1475	1499	1,6	1471	1499	1,9	1465	1499	2,3	1542	1569	1,7
$\nu(\text{N=N})$ (m)	1280	1270	0,7	1278	1229	3,8	1279	1318	3,0	1284	1310	2,0
$\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$	-	-	-	-	-	-	1343	1398	4,0	-	-	-
$\nu(\text{C-O})$ (m)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1168	1179	0,9

*Fc = Fator de correção de acordo com Alecu et al. (2010).

4.2.4 Estudo FT-IR teóricos dos compostos *ccp*-Ag

As frequências vibracionais teóricas e experimentais dos complexos *ccp*-Ag, *cno*-Ag e *cco*-Ag (Tabela 4.10) possuem uma variação de 0,1 a 7,9 %, o ideal seria em torno de 5 % nos seus estiramentos, mas considerando as maiores variações são dos estiramentos C≡N e O-H e C-O, onde espera-se o mesmo comportamento do composto *cno*-H com a coordenação do átomo de nitrogênio do grupo ciano com o metal, provocando a diminuição na ordem de ligação, levando a um deslocamento para número de onda menor. Considerando a região do infravermelho do aparecimento os respectivos estiramentos (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2012), eles continuam nas suas regiões de absorção, representado uma pequena variação.

Tabela 4.10 – Frequências (cm^{-1}) correspondentes às principais absorções características dos espectros no IV para os complexos de prata na posição de coordenação com o grupo hidrazônico (Fc 0.998*)

Absorções	<i>ccp-Ag</i>			<i>cno-Ag</i>			<i>cco-Ag</i>		
	exp.	teórico	Desvio %	exp.	teórico	Desvio %	exp.	teórico	Desvio %
$\nu(\text{O-H})$ (f)	-	-	-	-	-	-	3500	3720	6,2
$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ (F)	2212/2156	2248/2185	1,6	2230/2183	2408/2368	8,0 – 8,5	2240/2190	2272/2256	1,4
$\nu(\text{C=O})$ (F)	-	-	-	-	-	-	1690	1689	0,1
$\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$	-	-	-	1483	1471	0,8	-	-	-
$\nu(\text{N=N})$ (m)	1400	1429	2,0	1350	1365	1,1	1381	1431	3,6
$\nu(\text{N=C})$ (F)	1320	1380	4,5	1311	1344	2,5	1281	1335	4,2
$\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$	-	-	-	1203	1224	1,7	-	-	-
$\nu(\text{C-O})$ (m)	-	-	-	-	-	-	1162	1078	7,2

*Fc = Fator de correção de acordo com Alecu et al. (2010).

4.2.5 Estudo UV-vis teórico do composto *cco*-H

À primeira vista, observa-se que a melhor faixa de comprimentos de onda para a excitação tanto do composto *cco*-H, como do complexo *cco*-Ag está localizada entre 350 e 450 nm. Para o composto *cco*-H podemos confirmar tanto no espectro experimental (Figura 4.13) quanto no seu espectro teórico (Figura 4.15), observa-se as duas bandas na região de 250 a 400 nm envolvendo principalmente transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$ (PAIVA; LAMPMAN; KRIZ, 2001). As bandas localizadas em comprimentos de ondas mais altos (400 e 380 nm) foram atribuídas a transições $n \rightarrow \pi^*$ relativas aos elétrons não ligantes do grupo hidrazono (N=N), do ligante *cco*-H.

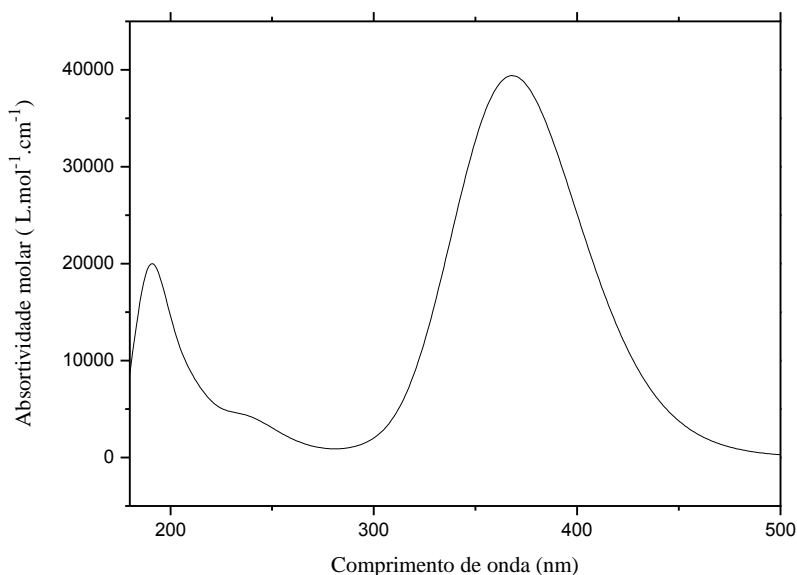


Figura 4.15 – Espectro de absorvância na região UV-vis teórico do ligante *cco*-H, utilizando o M06/6-31++G(d,p) e IEFPCM do etanol.

No entanto, supondo que tais compostos apresentem valores expressivos de primeira hiperpolarizabilidade (β), esta não seria uma faixa muito usual para dobradores de frequência. Como a fonte de excitação usual é um laser de Nd:YAG ($\lambda=1064$ nm) utilizada para estimativa do β em compostos com propriedades ONL (ALECU et al., 2010; SANTOS, 2010; LI et al., 2012) como também nos compostos utilizados como referência o 4-amino-4'-nitroestilbeno e o 4-nitroanilina (KANIS;

RATNER; MARKS, 1994; KAMIYA et al., 2005; MACHADO et al., 2008). Assim, estimou-se a β para as fenilhidrazonopropanodinitrilas para-substituídas e seus complexos com Ag(I) considerando o comprimento de onda para excitação em 1064 nm.

4.2.6 Estimativa da primeira hiperpolarizabilidade ($\beta_{||}$)

A partir das estruturas otimizadas dos compostos de referência 4-amino-4'-nitroestilbeno e 4-nitroanilina, suas propriedades ópticas não lineares foram estimadas, usando agora os funcionais M06 e CAM-B3LYP e a base atômica 6-31++G(d,p) e a extra base Def2-TZVPD, com uma frequência de excitação correspondendo ao comprimento de onda de 1064 nm, no mesmo campo de reação auto consistente (SCRF) utilizado anteriormente. Mas para uma melhor descrição do valor do $\beta_{||}$ (β paralelo à orientação do dipolo), foram empregadas nesses cálculos as palavras chave polar (computa o dipolo elétrico o campo polarizabilidade e a hiperpolarizabilidade) e cphf=rdfreq (computa a polarizabilidade e hiperpolarizabilidade dependente da frequência).

Os valores de $\beta_{||}$ mais próximos dos valores experimentais para os compostos 4-amino-4'-nitroestilbeno e 4-nitroanilina, foram obtidos pelo conjunto CAM-B3LYP/6-31++G(d,p), na frequência de excitação em 1064 nm. (Tabela 4.11). O conjunto M06/6-31++G(d,p) conseguiu um bom resultado somente para o composto 4-nitroanilina.

Tabela 4.11 – Valores de $\beta_{||}$ para os compostos de referência.

Cálculos teóricos	β ($\times 10^{-30} \text{cm}^5 \text{esu}^{-1}$)	
	4-amino-4'-nitroestilbeno*	4-nitroanilina**
	1064 nm	1064 nm
M06/6-31++G(d,p)	448,70	26,15
CAM-B3LYP/6-31++G(d,p)	228,01	23,99
CAM-B3LYP/Def2-TZVPD	189,87 ⁺	22,50
Experimental***	260 \pm 35	26,20

* IEFPCM em acetona; ** IEFPCM em etanol; *** (KANIS; RATNER; MARKS, 1994; GOOVAERTS et al., 2004); ⁺QZVP

4.2.6.1 Valores de $\beta_{||}$ para os compostos *ccp*

Almejando uma melhor aplicação dos compostos *ccp* como materiais ONL, foi feito o estudo variando o caráter π -doador do grupo R (Figura 4.16), para isso utilizamos a metodologia desenvolvida nos compostos de referência para estimar os valores da primeira hiperpolarizabilidade (β).

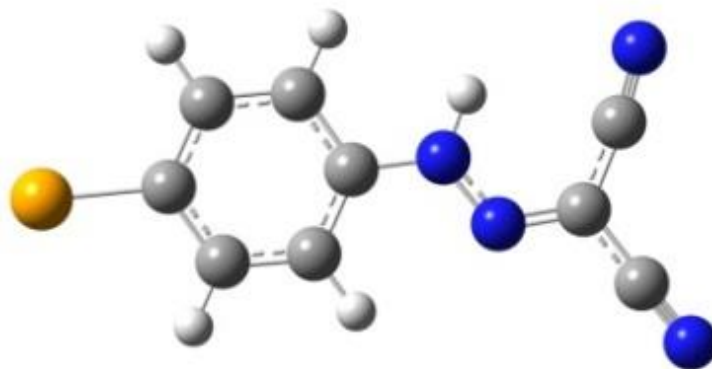


Figura 4.16 – Representação do composto R-C₆H₄NHNC(CN)₂, onde R (esfera de cor laranja) = -N(CH₃)₂; -NH₂; -OH; -OCH₃; -CH₃; -HC=CH₂; -H; -F; -Cl; -COOH; -CN; -NO₂; (C: cinza; H: branco; N: azul).

Desta forma, suas propriedades ópticas não lineares foram estimadas, usando novamente os funcionais meta-GGA M06 e CAM-B3LYP e as bases 6-31++G(d,p), onde considerou a frequência de excitação correspondendo ao comprimento de onda em 1064 nm, nos cálculos para a obtenção dos valores das primeiras hiperpolarizabilidades (β) (Tabela 4.12).

A correlação da β e do μ com o tipo de substituinte (R), sugerindo que os valores de (β) aumentam com relação ao substituinte mais π -doador (Tabela 4.12), seguindo as características ONL com relação a sistemas “*push-pull*” tipo **D**-p-**A**, onde p é a ponte π , e **D** e **A** são respectivamente um grupo doador e um aceptor de elétrons. Assim a fenilhidrazonopropanodinitrila com o substituinte dimetilamino obteve o valor mais expressivo da primeira hiperpolarizabilidade (β). Dentre os compostos sintetizados a 4-metilfenilhidrazonopropanodinitrila (*cch*-H) foi a que obteve o melhor valor, mas em relação ao substituinte dimetilamino obteve uma valor de β aproximadamente quatro vezes menor.

Tabela 4.12 – Valores teóricos de $\beta_{||}$ e dos momentos de dipolo.

R	β ($\times 10^{-30} \text{cm}^5 \text{esu}^{-1}$)		Momento de dipolo, μ/Debye^*
	M06/6-31++G(d,p)	CAM-B3LYP/6-31++G(d,p)	
	1064 nm	1064 nm	
-N(CH ₃) ₂	171,74	112,72	13,483
-NH ₂	102,88	69,60	11,922
-OH	57,07	39,11	10,067
-OCH ₃	68,39	45,46	10,671
-CH ₃	41,69	27,85	9,385
-HC=CH ₂	65,28	33,95	8,475
-H	26,31	17,62	8,447
-F	31,76	22,56	6,609
Cl	40,78	25,59	6,279
-COOH	10,74	5,91	1,672
-CN	14,93	8,04	3,385
NO ₂	22,02	15,74	3,301
R-C₆H₄NHNC(CN)₂			

* Obtidos da otimização utilizando M06/6-31++G(d,p)

Observa-se ainda uma relação direta entre a capacidade do substituinte doador e o μ do composto, já que elevados valores de momento de dipolo tendem a favorecer a orientação da molécula em condições de polarização do campo elétrico. A substituição na posição R por grupos de caráter mais doadores de elétrons está favorecendo na deslocalização eletrônica e como consequência aumento da transferência de carga. Fator este primordial para um bom material ONL (RAPOSO et al., 2005). Os resultados mais coerentes foram obtidos utilizando o conjunto CAM-B3LYP/6-31++G(d,p). Os valores mais expressivos de β quando utilizado o conjunto M06/6-31++G(d,p), segue os resultados obtidos com os compostos de referência, este conjunto superestima os valores de β em relação ao valores obtidos pelo conjunto CAM-B3LYP/6-31++G(d,p) (Figura 4.17).

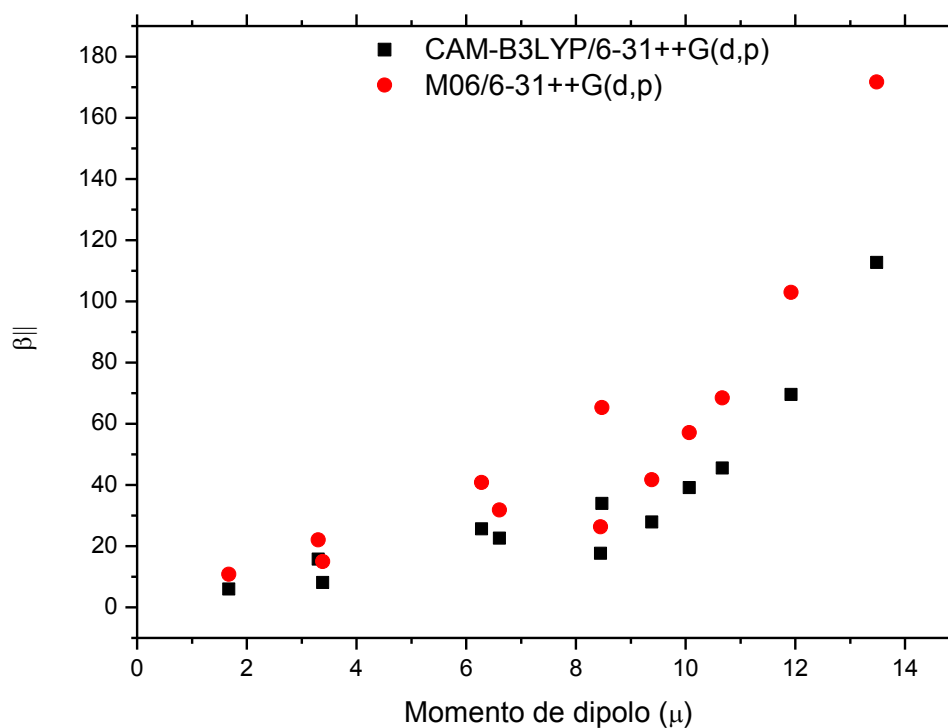


Figura 4.17 – Gráfico representativo dos valores obtidos de β em relação ao momento de dipolo (μ) utilizando os conjuntos CAM-B3LYP/6-31++G(d,p) e M06/6-31++G(d,p).

Pode-se observar uma boa relação entre os valores estimados para o $\beta_{||}$ nos cálculos efetuados pelos conjuntos M06/6-31++G(d,p) e CAM-B3LYP/6-31++G(d,p), ou seja, a utilização tanto do funcional híbrido meta-GGA M06 quanto do funcional híbrido CAM-B3LYP, pode descrever com eficácia as características ONL dos polímeros estudados (Figura 4.18).

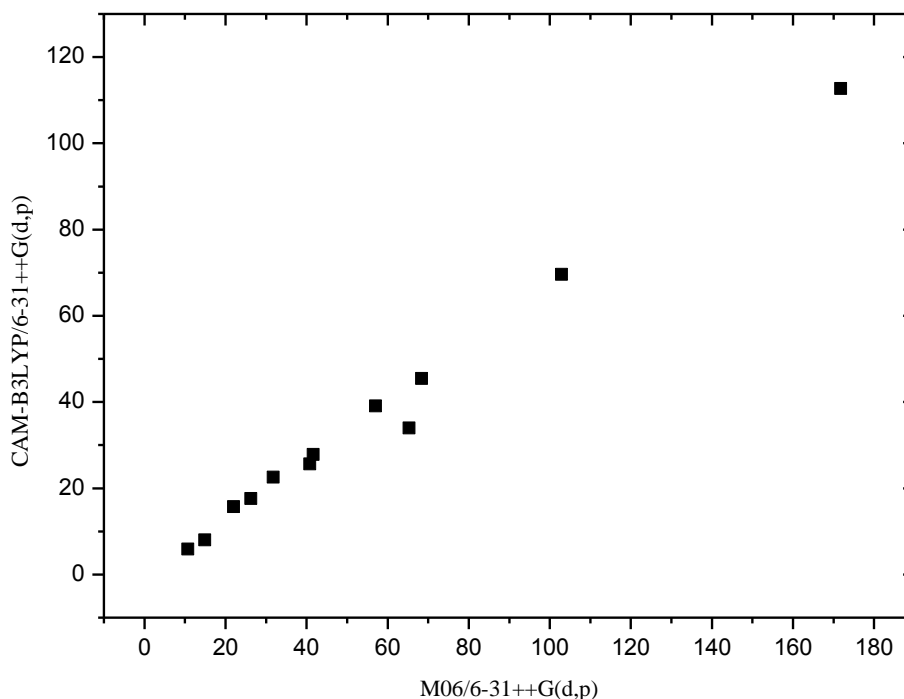


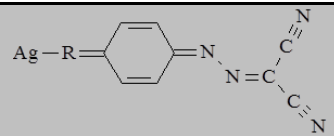
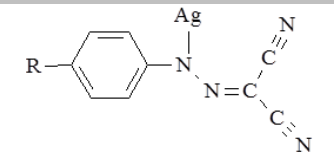
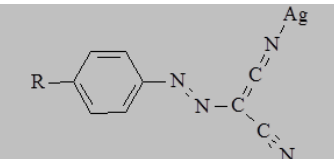
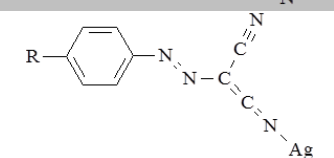
Figura 4.18 – Gráfico comparativos entre M06/6-31++G(d,p) e CAM-B3LYP/6-31++G(d,p) com comprimento de onda de excitação em 1064 nm para os valores obtidos das primeiras hiperpolarizabilidade em relação aos ligantes fenilhidrazonopropanodinitrilas *para*-substituídos.

4.2.6.2 Valores de $\beta_{||}$ para os complexos *ccp*-Ag

Para uma melhor avaliação de suas características ONL os novos compostos de coordenação *ccp*-Ag, utilizamos uma extra base def2-TZVPD (Triple-Zeta-Valence + Polarização + funções de base Difusas) (RAPPOPORT; FURCHE, 2010) no lugar da base anterior, pois proporciona uma melhor análise para os momentos de dipolo de transição e para as propriedades não-linear de resposta de segunda e terceira ordem. A extra base def2-TZVPD proporciona uma melhor estabilidade e eficiência para cálculos de otimização de compostos com mais de 100 átomos incluindo elementos de H-Rn (RAPPOPORT; FURCHE, 2010). Assim proporcionando uma melhor descrição do metal de transição (Ag^+), que no pacote de bases está contido entre Te-Xe (PETERSON et al., 2003)

Assim os cálculos teóricos de β para os complexos *cnc*-Ag, *coc*-Ag, *cco*-Ag e *cno*-Ag foram realizados seguindo aos quatro possíveis modos de coordenação do ligando com metal de transição (Ag^+). Quando os átomos de nitrogênio dos grupos cianos de coordena no átomo de Ag(I) temos as posições de coordenação 3 e 4, quando o átomo de nitrogênio do grupo hidrazonico se coordena com o átomo de Ag(I) tem-se a posição de coordenação 2, por fim quando os átomos de nitrogênio ou oxigênio dos grupos R se coordena a Ag(I) tem-se a posição de coordenação 1 (Tabela 4.13).

Tabela 4.13 – As quatro possíveis posições de coordenação dos átomos de prata nos ligantes *cnc*-H, *coc*-H, *cco*-H e *cno*-H.

Coordenação da Ag	Posição de coordenação	Sigla			
	1	<i>cnc</i> -Ag1	<i>coc</i> -Ag1	<i>cco</i> -Ag1	<i>cno</i> -Ag1
	2	<i>cnc</i> -Ag2	<i>coc</i> -Ag2	<i>cco</i> -Ag2	<i>cno</i> -Ag2
	3	<i>cnc</i> -Ag3	<i>coc</i> -Ag3	<i>cco</i> -Ag3	<i>cno</i> -Ag3
	4	<i>cnc</i> -Ag4	<i>coc</i> -Ag4	<i>cco</i> -Ag4	<i>cno</i> -Ag4
R		-N(CH₃)₂	-OCH₃	-COOH	-NO₂

Os valores teóricos obtidos das primeiras hiperpolarizabilidades (β) (Tabela 4.14) nas posições terminais 1, 3 e 4 (com exceção na posição 2 do *cno*-Ag) favorecem mais as deslocalizações eletrônicas, na simetria e intensifica a transferência de carga, onde esses são itens fundamentais para as melhorias nas características ONL (RAPOSO et al., 2005). Observa-se um aumento bem expressivo nos valores da primeira hiperpolarizabilidade com a coordenação do átomo de nitrogênio do grupo ciano com o átomo de Ag(I) (na posição terminal 4) do composto *cno*-Ag (Tabela 4.14) em relação aos ligantes *cno*-H (Tabela 4.12).

Tabela 4.14 – Valores teóricos para a β para os complexos *cnc*-Ag, *coc*-Ag, *cco*-Ag e *cno*-Ag.

Compostos	β ($\times 10^{-30} \text{cm}^5 \text{esu}^{-1}$)	
	M06/Def2-TZVPD	CAM-B3LYP/Def2-TZVPD
	1064 nm	1064 nm
<i>cnc</i>-Ag1	32,28	20,07
<i>cnc</i>-Ag2	87,81	59,39
<i>cnc</i>-Ag3	64,85	41,65
<i>cnc</i>-Ag4	64,86	42,24
<i>coc</i>-Ag1	8,07	49,76
<i>coc</i>-Ag2	41,19	25,09
<i>coc</i>-Ag3	19,77	9,17
<i>coc</i>-Ag4	21,30	11,6
<i>cco</i>-Ag1	18,50	10,16
<i>cco</i>-Ag2	23,88	20,31
<i>cco</i>-Ag3	57,04	50,09
<i>cco</i>-Ag4	57,84	50,11
<i>cno</i>-Ag1	162,31	212,63
<i>cno</i>-Ag2	63,66	42,62
<i>cno</i>-Ag3	171,60	13,49
<i>cno</i>-Ag4	174,18	134,99

O valor mais expressivo do β (Tabela 4.14) foi para o composto *cno*-Ag onde temos o átomo de oxigênio do grupo nitro coordenado ao átomo de Ag(I), mas esta coordenação não foi observada pela elucidação estrutural (ROMUALDO et al., 2002). Os valores de β nas posições terminais 3 e 4 dos compostos estudados foram bem expressivos quando comparados com outros compostos orgânicos apresentados na literatura Kanis, Ratner e Marks (1994), Huyskens, Huyskens, Persoons (1998). Podemos destacar os complexos 4-nitrofenilhidrazonopropanodeinitrla (*cno*-Ag) e o 4-dimetilaminofenilhidrazonopropanodeinitrla (*cnc*-Ag) com os melhores valores de primeira hiperpolarizabilidades em relação aos demais compostos *ccp*.

Há ainda uma relação direta entre a posição de coordenação dos átomos de prata com o aumento da assimetria do complexo formado, induzindo um aumento no momento dipolo da molécula, favorecendo a orientação da molécula em condições de polarização do campo elétrico, maximizando os parâmetros ONL. Além dos complexos metálicos estudados possuírem uma boa estabilidade térmica (PF 200 a 260°C).

Como a metodologia empregada neste trabalho obteve valores bem próximos aos valores experimentais para compostos utilizados como referência, espera-

se que os compostos derivados da fenilhidrazonopropanodinitrilas obtenham valores bem expressivos da primeira hiperpolarizabilidade. Assim espera-se que os compostos *cno*-Ag e *cnc*-Ag apresentem potenciais para aplicação como dispositivos fotônicos, e principalmente, mostrando terem grandes potenciais como materiais ONL.

CAPÍTULO 5

5 CONCLUSÕES

A síntese dos compostos fenilhidrazonopropanodinitrilas, e posteriormente a síntese dos seus respectivos compostos de coordenação com Ag(I), obtiveram bons rendimentos seguindo os procedimentos da literatura. A análise de suas propriedades estruturais através de medidas de difração de Raios X em monocristal revela que os compostos *ccp* são constituídos de uma forma polimérica praticamente linear, onde observamos também através da espectroscopia no infravermelho a formação de ligações de hidrogênio intermoleculares entre as unidades de *ccp*. Nos compostos de coordenação sintetizados, observa-se a coordenação de cada íon Ag(I) com três unidades *ccp*, formando uma coordenação tridentada entre ligante-metal e a formação de uma estrutura tridimensional. Através da análise dos espectros de absorção dos compostos *cco-H* e *cco-Ag*, observa-se uma banda no intervalo espectral de 350 a 450 nm relacionada com o grupo hidrazono com excitação $n \rightarrow \pi^*$. Todas as caracterizações foram confirmadas pelas análises teóricas de suas estruturas otimizadas.

Os compostos estudados apresentam características atraentes para emprego em tecnologias fotônicas. Os resultados teóricos sugerem que esses compostos devem possuir valores expressivos para a primeira hiperpolarizabilidade. Também seus momentos de dipolo foram estimados, sugerindo-se que eles devem apresentar valores elevados, o que é desejável para candidatos a aplicação em ONL. Pode-se ainda visualizar, do ponto-de-vista teórico, os requisitos de assimetria e deslocalização eletrônica, importantes para favorecer a transferência intramolecular de carga, resultando em expressivas propriedades ONL para esses compostos. O fato de os compostos serem sistemas “*push-pull*”, permitiu com certa facilidade fazer o “*design*” de derivados a partir de modificações introduzidas em suas estruturas. Para a maioria dos complexos *ccp-Ag*, por exemplo, constatou-se que a existência da coordenação do íon Ag(I) na posição 2 é até certo ponto prejudicial para as propriedades ONL. O composto *cno-Ag* apresentou variações mais expressivas nos parâmetros teóricos avaliados em relação aos demais compostos.

A metodologia de cálculo utilizando Teoria do Funcional de Densidade mostra-se bastante confiável, considerando-se as estimativas da primeira hiperpolarizabilidade feitas para os sistemas “*push-pull*” padrão aplicados neste estudo, sendo, plenamente capaz de fornecer dados teóricos de excelente qualidade acerca de parâmetros ONL para os compostos estudados.

CAPÍTULO 6

REFERÊNCIAS

- ALBERT, I. D. L.; MARKS, T. J.; RATNER, M. A. Large molecular hyperpolarizabilities in “push–pull” porphyrins. molecular planarity and auxiliary donor–acceptor effects. **Chem. Mater.**, v. 10, n. 3, p. 753-762, 1998.
- ALECU, I. M.; ZHENG, J.; ZHAO, Y.; TRUHLAR, D. G. Computational thermochemistry: scale factor databases and scale factors for vibrational frequencies obtained from electronic model chemistries. **J. Chem. Theory Comput.**, v. 6, p. 2872–2887, 2010.
- ARAKI, K. Estratégia supramolecular para a nanotecnologia. **Química Nova**, v. 30, n. 6, p. 1484-1490, 2007.
- BALZANI, V.; SCANDOLA, F. **Supramolecular photochemistry**. Ellis Horwood: Chichester, UK, 1991.
- BATTEN S. R. Coordination polymers. **Current opinion in Solid State and Materials Science**, v. 5, p. 107-114, 2001.
- BARD, A. J. **Integrated chemical systems**: a chemical approach to nanotechnology. New York: John Wiley & Sons, 1994.
- BECKE A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. **Phys. Rev. A.**, v. 38, n. 6, p. 3098-3100, 1988.
- BECKE A. D. Density functional thermochemistry: the role of exact exchange. **J. Chem Phys.**, v. 98, p. 5648-5653, 1993.
- BENKOVÁ, Z.; ČERNUŠÁK, I.; ZAHRADNÍK, P. Theoretical study of static electric properties of benzothiazole containing push–pull systems as potential candidates for ONL materials. **Struct. Chem.**, v. 17, n. 3, p. 287-300, 2006.
- CAMILETTI, G. G. **Conjuntos de bases gaussianas correlacionados não relativístico e relativístico**: aplicação em cálculos de constantes espectroscópicas e de propriedades elétricas e magnéticas moleculares. 2009. 125 f. Tese (Doutorado em Física) – Centro de Ciências Exatas, Universidade Federal do Espírito Santo, Espírito Santo, 2009.
- CARICATO, M.; INGROSSO, F.; MENNUCCI, B.; TOMASI, J. A time-dependent polarizable continuum model: theory and application. **J. Chem. Phys.**, v. 122, p. 154501-154512, 2005.
- CERQUEIRA, N. M. F. S. A.; OLIVEIRA-CAMPOS, A. M. F.; COELHO, P. J.; MELO DE CARVALHO, L. H.; SAMAT, A.; GUGLIELMETTI, R. Synthesis of photochromic dyes based on annulated coumarin systems. **Helv. Chim. Acta**, v. 85, n. 2, p. 442-450, 2002.
- CHAMPAGNE, B.; PERPÈTE, E. A. Bond length alternation effects on the static electronic polarizability and second hyperpolarizability of polyacetylene chains. **J. Quantum Chem.**, v. 75, n. 4-5, p. 441447, 1999.
- CHAMPAGNE, B.; PERPÈTE, E. A.; JACQUEMIN, D.; VAN GISBERGEN, S. J. A.; BAERENDS, E. J.; SOUBRA-GHAOUI, C.; ROBINS, K. A.; KIRTMAN, B. Assessment of conventional density functional schemes for computing the dipole moment and (hyper)polarizabilities of push-pull π -conjugated systems. **J. Phys. Chem. A.**, v. 104, n. 20, p. 4755-4763, 2000.

CHAMPAGNE, B.; SPASSOVA, M. Structural properties of doped polyacetylene chains: a comparative theoretical investigation using Hartree–Fock, Møller–Plesset second-order perturbation theory, and density functional theory approaches. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 6, n. 12, p. 3167-3174, 2004.

CHAVES, A. S. **Novos resultados teóricos e experimentais para a técnica Z-scan**. 2010. 115 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

CHENG, L. T.; TAM, W.; MARDER, S. R.; STIEGMAN, A. E.; RIKKEN, G.; SPANGLER, C. W. Experimental investigations of organic molecular nonlinear optical polarizabilities. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 95, n. 26, p. 10643-10652, 1991.

COE, B. Switchable nonlinear optical metallochromophores with pyridinium electron acceptor groups. **J. Acc. Chem. Res.**, v. 39, n. 6, p. 383-393, 2006.

DROBIZHEV, M.; STEPANENKO, Y.; REBANE, A.; WILSON, C. J.; SCREEN, T. E. O.; ANDERSON, H. L. Strong cooperative enhancement of two-photon absorption in double-strand conjugated porphyrin ladder arrays. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 128, n. 38, p. 12432-12433, 2006.

FRANZEN, P. L. **Desenvolvimento e aplicação da técnica de espalhamento hiper-Rayleigh com trem de pulsos**. 2008. 131 f. Tese (Doutorado em Ciências – Área de concentração: Física Básica) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R. **Gaussian 09**, revision B. 01. Wallingford CT: Gaussian, Inc. 2010.

GALLI, S.; MASCIOCCHI, N.; CARIATI, E.; SIRONI, A.; BAREA, E.; HAJ, M. A.; NAVARRO, J. A. R.; SALAS, J. M. Quest for second-harmonic-generation-active coordination polymers: synthesis and properties of silver(i) pyrimidinolates. **Chem. Mater.**, v. 17, p. 4815-4824, 2005.

GHEBREMICHAEL, F.; KUZYK, M. G.; LACKRITZ, H. S. Nonlinear optics and polymer physics. **Progress in Polymer Science**, v. 22, n. 6, p. 1147-1201, 1997.

GOMES, J. R. B. **Processos químicos em interfaces**. 1999. 183 f. Tese (doutorado em Química)- Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, Porto, 1999.

GOOVAERTS, E.; WENSELEERS, W. E.; GARCIA, M. H.; CROSS, G. H. Design and characterization of organic and organometallic molecules for second order nonlinear optics. **Handbook of advanced electronic and photonic materials and devices 9: nonlinear optical materials**. Burlington: Academic Press, 2004. p. 127-191.

HEHRE, W. J. **A guide to molecular mechanics and quantum chemical calculations**. Irvine: Wavetunction, 2003. 41 p.

HEYTLER, P. G. Uncoupling of oxidative phosphorylation by carbonyl cyanide phenylhydrazones: some characteristics of ns-cl-ccp action on mitochondria and chloroplasts. **Biochemishy**, v. 2, n. 2, p. 357-361, 1963.

HURST, G. J. B.; DUPUIS, M.; CLEMENTI, E. Abinitio analytic polarizability, first and second hyperpolarizabilities of large conjugated organic molecules: applications to polyenes C₄H₆ to C₂₂H₂₄. **J. Chem. Phys.**, v. 89, n. 1, p. 385-396, 1988.

- HUYSKENS, F. L.; HUYSKENS, P. L.; PERSOONS, A. P. Solvent dependence of the first hyperpolarizability of *p*-nitroanilines: differences between nonspecific dipole-dipole interactions and solute-solvent H-bonds. **J. Chem. Phys.**, v. 108, p. 8161-8172, 1998.
- IRETA, J.; NEUGBAUER, J.; SCHEFFLER M. On the accuracy of DFT for describing hydrogen bonds: dependence on the bond directionality. **J. Phys. Chem. A.**, v. 108, n. 26, p. 5692-5698, 2004.
- JACQUEMIN, D.; CHAMPAGNE, B.; ANDRÉ, J. M. Static first hyperpolarizability of small all-trans polymethincimine oligomers: basis set and electron correlation effects. **Theochem.**, v. 425, n. 1-2, p. 69-79, 1998.
- JACQUEMIN, D.; ANDRÉ, J. M.; PERPÈTE, E. A. Geometry, dipole moment, polarizability and first hyperpolarizability of polymethineimine: an assessment of electron correlation contributions. **J. Chem. Phys.**, v. 121, p. 4389-4397, 2004.
- JACQUEMIN, D.; PERPÈTE, E. A.; ANDRÉ, J. M. **J. Quantum Chem.**, v. 105, p. 553, 2005.
- JACQUEMIN, D.; PERPÈTE, E. A.; CIOFINI, I.; ADAMO, C. **J. Comput. Chem.**, v. 29, p. 921, 2008.
- KAMIYA, M.; SEKINO, H.; TSUNEDA, T.; HIRAO, K. Nonlinear optical property calculations by the long-range-corrected coupled-perturbed Kohn–Sham method. **J. Chem. Phys.**, v. 122, n. 23, p. 234111-234121, 2005.
- KANIS, D. R.; RATNER, M. A.; MARKS, T. J. Design and construction of molecular assemblies with large second-order optical nonlinearities: quantum chemical aspects. **Chem. Rev.**, v. 94, p. 195-242, 1994.
- KIRTMAN, B.; TOTO, J. L.; ROBINS, K. A.; HASAN, M. Ab initio finite oligomer method for nonlinear optical properties of conjugated polymers: Hartree–Fock static longitudinal hyperpolarizability of polyacetylene. **J. Chem. Phys.**, v. 102, n. 13, p. 5350-5357, 1995.
- LAASONEN, K.; CSAJKA, F.; PARRINELLO, M. Water dimer properties in the gradient-corrected density functional theory. **Chem. Phys. Lett.**, v. 194, n. 3, p. 172-174, 1992.
- LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Phys. Rev. B.**, v. 37, n. 2, p. 785-789, 1988.
- LEVINE, I. N. **Quantum Chemistry**. 4. ed. New Jersey: Prentice-Hall, 1991.
- LI, X. J.; SUN, S. L.; MA, N. N.; SUN, X. X.; YANG, G. C.; QIU, Y. Q. Theoretical investigations on electronic spectra and the redox-switchable second-order nonlinear optical responses of rhodium(I)-9,10-phenanthrenediimine complexes. **Journal of Molecular Graphics and Modelling**, v. 33, p. 19-25, 2012.
- MACHADO, A. E. H.; NETO, N. M. B.; UENO, L. T.; PAULA, L. F.; ARÁUJO, D. M. S.; OLIVEIRA, G. S.; GOMES, W. R.; PAULA, R.; FRANZEN, P. L.; ZILIO, S. C.; OLIVEIRA-CAMPOS, ANA M. F.; FONSECA, A. M.; RODRIGUES, L. M.; NKEONYE, P. O.; HRDINA, R. Study of the spectroscopic properties and first hyperpolarizabilities of disperse azo dyes derived from 2-amino-5-nitrothiazole. **Journal of Photochemistry and Photobiology A. Chemistry**, v. 199, p. 23-33, 2008.

- MAHAN, B. M.; MYERS, R. J. **Química**: um curso universitário. 4. ed. Traduzido por Koiti Araki, Denise de Oliveira Silva, Flávio Massao Matsumoto. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 1995. 582 p.
- MENDONÇA, C. R.; MISOGUTI, L.; DALL' AGNOL, F. F.; ZILIO, S. C. Demonstração de um efeito óptico não-linear utilizando a técnica de varredura-z em uma amostra de chá chinês. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 21, n. 2, p. 272-279, 1999.
- MORGON, N. H.; CUSTÓDIO R. Teoria do funcional de densidade. **Química Nova**, v. 18, n. 1, p. 44-55, 1995.
- NALWA, H. S.; MIYATA, S. **Nonlinear optics of organic molecules and polymers**. Boca Raton: CRC Press, 1997. 886 p.
- NGUYEN, S. T.; GIN, D. L.; HUPP, J. T.; ZHANG, X. Supramolecular chemistry: functional structures at the mesoscale. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 21, p. 11849-11850, 2001.
- OUДАР, J. L.; CHEMLA, D. S. Hyperpolarizabilities of the nitroanilines and their relations to excited state dipole moment. **Journal of Chemical Physics**, v. 66, n. 6, p. 2664-2668, 1977.
- PAIVA, P. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S. Ultraviolet spectroscopy. **Introduction to spectroscopy**: a guide for students of organic chemistry. United States: Thomson Learning, 2001. p. 353-389.
- PARR, R. G.; YANG, W. **Density functional theory.s.I**. Oxford University Press, 1989.
- PERDEW, J. P.; WANG, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. **Phys. Rev. B.**, v. 45, n. 23, p. 13244-13249, 1992.
- PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. **Phys. Rev. Lett.**, v. 77, n. 18, p. 3865-3868, 1996.
- PETERSON, K. A.; FIGGEN, D.; GOLL, E.; STOLL, H.; DOLG, M. Systematically convergent basis sets with relativistic pseudopotentials: small-core pseudopotentials and correlation consistent basis sets for the post-*d* group 16-18 elements. **J. Chem. Phys.**, v. 119, n. 21, p. 11113-11123, 2003.
- POPLE, J. A.; HEADE-GORDON, M.; FOX, D.; RAGHAVACHARÍ, K. M. N.; CURTIS, L. A. Gaussian-1 theory: a general procedure for prediction of molecular energies. **J. Chem. Phys.**, v. 90, n. 10, p. 5622-5630, 1989.
- RAPOSO, M. M. M.; SOUSA, A. M. R. C.; FONSECA, A. M. C.; KIRSCH, K. Thienylpyrrole azo dyes: synthesis, solvatochromic and electrochemical properties. **Tetrahedron**, v. 61, p. 8249-8256, 2005.
- RAPPOPORT, D.; FURCHE, F. Property-optimized gaussian basis sets for molecular response calculations. **J. Chem. Phys.**, v. 133, p. 134105-134116, 2010.
- RAY, P. C. The effects of π -conjugation on first hyperpolarizabilities of charged NLO chromophores. **Chemical Physics Letters**, v. 394, n. 4-6, p. 354-360, 2004.
- RESENDE, S. M. **A física de materiais e dispositivos eletrônicos**. Recife: Editora da UFPe, 1996.

- RODRIGUES, M. O.; BRITO-SILVA, A. M.; JÚNIOR, S. A. Estudos espectroscópicos e estruturais dos polímeros de coordenação $2D_{\infty}[Tb(DPA)(HDPA)]$ e $\infty[Gd(DPA)(HDPA)]$. **Química Nova**, v. 32, n. 2, p. 286-291, 2009.
- ROMUALDO, L. L.; BESSLER, K. E.; DEFLON, V. M.; NIQUET, E. On the coordination behaviour of phenylhydrazonepropanedinitriles: preparation and structural characterization of silver(I) complexes. **Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie (1950)**, Germany, v. 628, n. 5, p. 1098-1103, 2002.
- SANTOS, O. L. **Efeitos de solvente sobre propriedades elétricas de compostos mesoiônicos**. 2010. 73 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2010.
- SANTORO, F.; BARONE, V.; GUSTAVSSON, T.; IMPROTA, R. Solvent effect on the singlet excited-state lifetimes of nucleic acid bases: a computational study of 5-fluorouracil and uracil in acetonitrile and water. **J Am Chem Soc.**, v. 128, p. 16312-16322, 2006.
- SCHINDLER, F.; LUPTON, J. M.; MÜLLER, J.; FELDMANN, J.; SCHERF, U. How single conjugated polymer molecules respond to electric fields. **Nature Materials**, v. 5, n. 2, p. 141-146, 2006.
- SEKINO, H.; MAEDA, Y.; KAMIYA, M.; HIRAO, K. Integral equation study of hydrophobic interaction: a comparison between the simple point charge model for water and a Lennard-Jones model for solvent. **J. Chem. Phys.**, v. 126, p. 144508-144514, 2007.
- SHELDRIK, G. M. **SHELXL97**: fortran-programm zur verfeinerung von kristallstrukturen. Universität Göttingen, 1997.
- SHEN, Y. R. **The principles of nonlinear optics**. New York: John Wiley, 1984. 576 p.
- SILVA, J. J. S. **Estudo teórico de complexos de hidrogênio heterocíclicas com enfoque na determinação dos mecanismos de reação**. 2006. 104 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Pernambuco, João Pessoa, 2006.
- SILVA, T. J. L.; MENDES, P. J.; GARCIA, M. H.; ROBALO, M. P.; RAMALHO, J. P. P.; CARVALHO, A. J. P.; BÜCHERT, M.; WITTENBURG, C.; HECK, J. Benzo[c]thiophene chromophores linked to cationic Fe and Ru derivatives for NLO materials: synthesis characterization and quadratic hyperpolarizabilities. **Eur. J. Inorg. Chem.**, v. 20, p. 3506-3517, 2013.
- SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. Espectrometria no infravermelho. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. Tradução de Ricardo Bicca de Alencastro (Reimpressão). Rio de Janeiro: LTC, 2012. p. 70-122.
- SIM, F.; ST-AMANT, A.; PAPAI, I.; SALAHUB, D. R. Gaussian density functional calculations on hydrogen-bonded systems. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 114, n. 11, p. 4391-4400, 1992.
- STURDIK, E.; ANTALIK, M.; SULO, P.; BALÁZ, S.; DURCOVÁ, E.; DROBNICA, L. Relationships among structure, reactivity towards thiols and basicity of phenylhydrazonepropanedinitriles. **Collect. Czech. Chem. Commun.**, v. 50, n. 9, p. 2065-2076, 1985.

TAWADA, Y.; TSUNEDA, T.; YANAGISAWA, S.; YANAI, T.; HIRAO, K. A long-range-corrected time-dependent density functional theory. **J. Chem. Phys.**, v. 120, p. 8425-8433, 2004.

TEKIN T. Review of packaging of optoelectronic, photonic, and MEMS components. **IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics**, v. 17, n. 3, p. 704-719, 2011.

TOTO, T. T.; TOTO, J. L.; MELO, C. P.; HASAN, M.; KIRTMAN, B. Ab initio finite oligomer method for nonlinear optical properties of conjugated polymers. Effect of electron correlation on the static longitudinal hyperpolarizability of polyacetylene. **Chem. Phys. Lett.**, v. 244, n. 1-2, p. 59-64, 1995.

VRABEL, V.; STURDIK, E.; DUNAJJURCO, M. Crystal and molecular-structure of carbonylcyanide-4-chlorophenylhydrazone (4-chlorophenylhydrazonopropanedinitrile). **Collection of Czechoslovak Chemical**, v. 49, n. 10, p. 2363-2370, 1984.

ZHAO, Y.; TRUHLAR, D. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. **Theor. Chem. Acc.**, v. 120, p. 215-241, 2008.

ZHENG, Z.; YU, Z. P.; YANG, M. D.; JIN, F.; YE, L. N.; FANG, M.; ZHOU, H. P.; WU, J. Y.; TIANA, Y. P. Silver(I) supramolecular complexes generated from isophorone-based ligands: crystal structures and enhanced nonlinear optical properties through metal complexation. **Dalton Transactions**, v. 43, p. 1139-1150, 2014.

ZHOU, Y. Investigation and comparison of the electro-photo property of carbon-rich chain and cycle compounds. **Mater. Sci. Eng. B.**, v. 99, n. 1-3, p. 593-596, 2003.

YANAI, T.; TEW, D.; HANDY, N. A new hybrid exchange-correlation functional using the coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP). **Chem. Phys. Lett.**, v. 393, p. 51-57, 2004.

YESODHA, S. K.; SADASHIVA PILLAI, C. K.; TSUTSUMI, N. Stable polymeric materials for nonlinear optics: a review based on azobenzene systems. **Prog. Polym. Sci.**, v. 29, n. 1, p. 45-74, 2004.

ANEXO 1: Espectros de Infravermelho

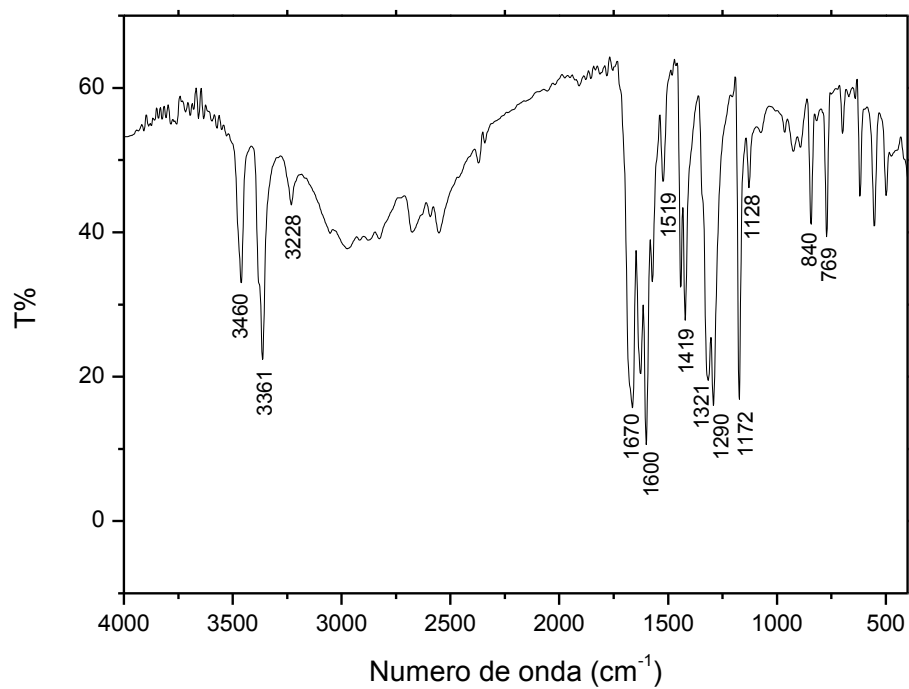


Figura A.1 – Espectro de absorção na região do infravermelho do composto 4-aminobenzóico em pastilha de KBr (1% m/m).

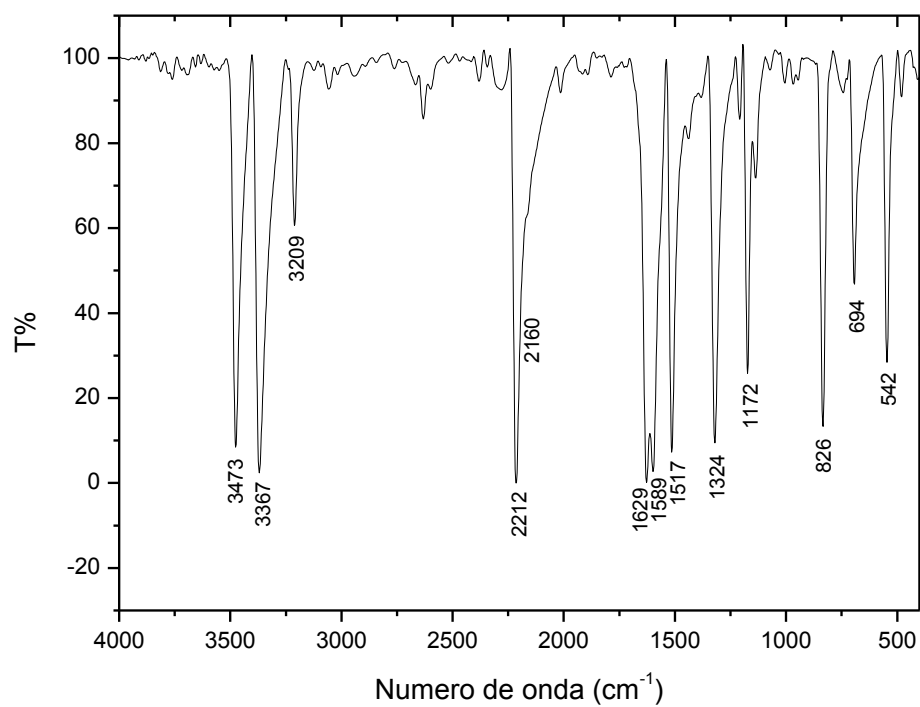


Figura A.2 – Espectro de absorção na região do infravermelho do composto 4-aminobenzonitrila em pastilha de KBr (1% m/m).

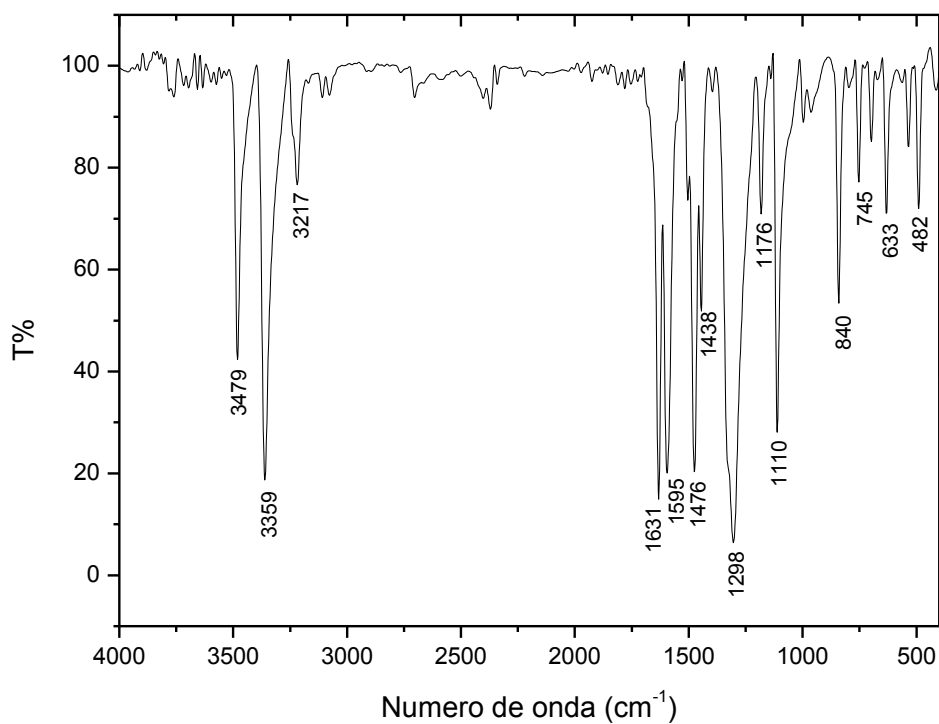


Figura A.3 – Espectro de absorção na região do infravermelho do composto 4-nitroanilina em pastilha de KBr (1% m/m).

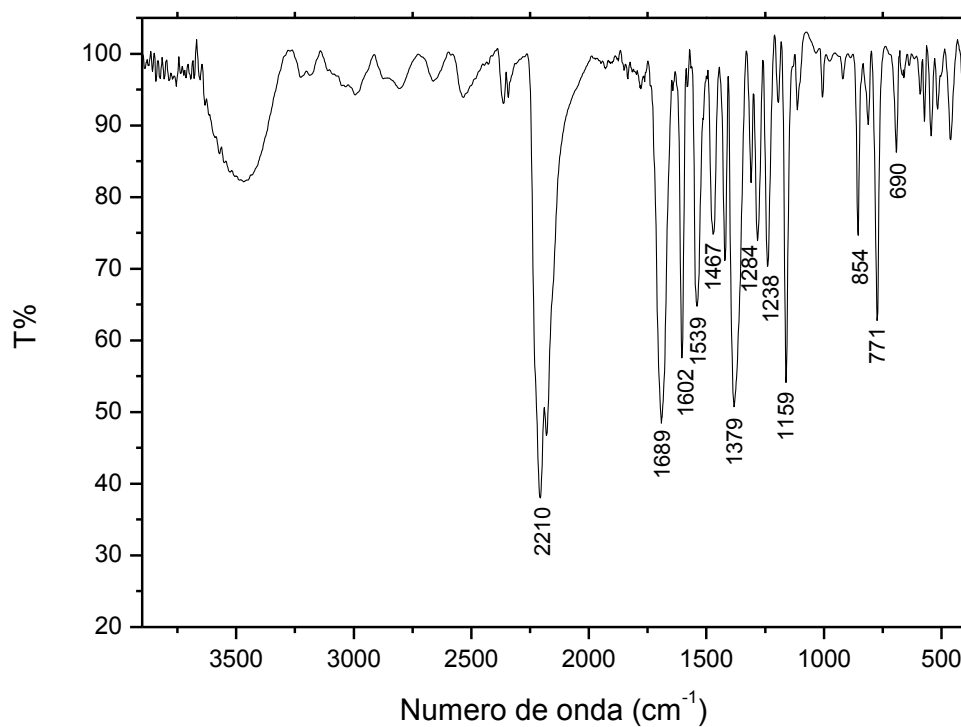


Figura A.4 – Espectro de absorção na região do infravermelho do composto *cco*-Ag em pastilha de KBr (1% m/m).

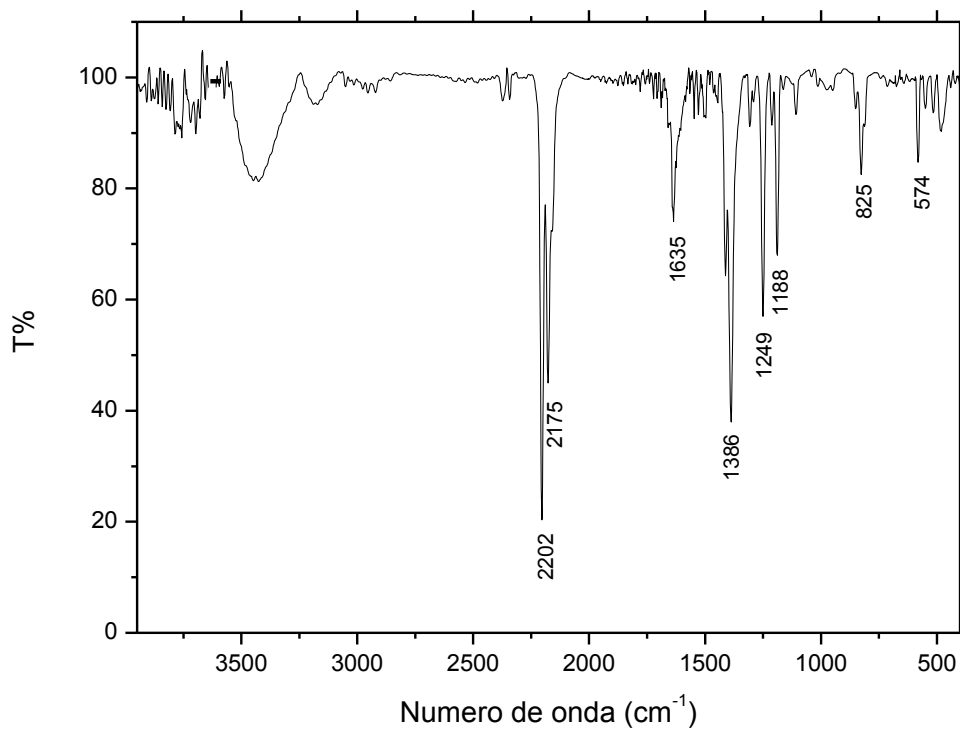


Figura A.5 – Espectro de absorção na região do infravermelho do composto *cch*-Ag em pastilha de KBr (1% m/m).

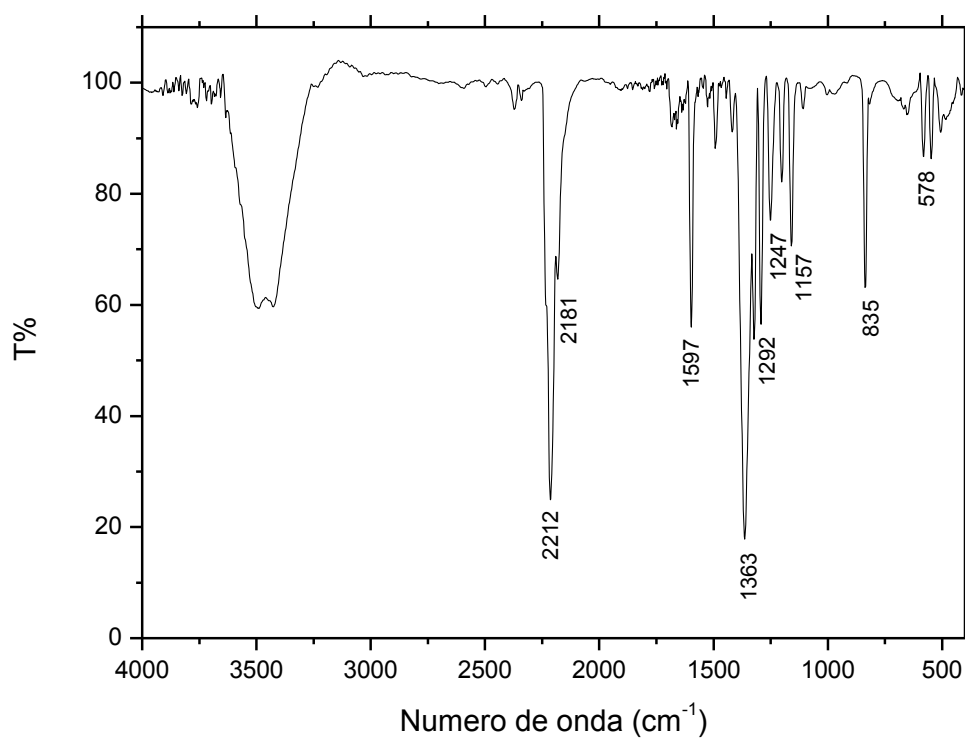


Figura A.6 – Espectro de absorção na região do infravermelho do composto *ccn*-Ag em pastilha de KBr (1% m/m).