

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS  
REGIONAL CATALÃO  
UNIDADE ACADÊMICA ESPECIAL DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ESTUDO TEÓRICO, SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS LIGANTES  
IMÍNICOS COORDENADOS A METAIS DE TRANSIÇÃO COMO POSSÍVEIS  
CONSTITUINTES PARA DISPOSITIVOS ELETRÔNICOS

Fernanda Cristina da Costa Kunizaki

Catalão – GO

2020



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS  
UNIDADE ACADÊMICA ESPECIAL DE QUÍMICA

## TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO (TECA) PARA DISPONIBILIZAR VERSÕES ELETRÔNICAS DE TESES

### E DISSERTAÇÕES NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), regulamentada pela Resolução CEPEC nº 832/2007, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a [Lei 9.610/98](#), o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou download, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

O conteúdo das Teses e Dissertações disponibilizado na BDTD/UFG é de responsabilidade exclusiva do autor. Ao encaminhar o produto final, o autor(a) e o(a) orientador(a) firmam o compromisso de que o trabalho não contém nenhuma violação de quaisquer direitos autorais ou outro direito de terceiros.

#### 1. Identificação do material bibliográfico

Dissertação      Tese

#### 2. Nome completo do autor

Fernanda Cristina da Costa Kunizaki

#### 3. Título do trabalho

ESTUDO TEÓRICO, SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS LIGANTES IMÍNICOS COORDENADOS A METAIS DE TRANSIÇÃO COMO POSSÍVEIS CONSTITUINTES PARA DISPOSITIVOS ELETRÔNICOS.

#### 4. Informações de acesso ao documento (este campo deve ser preenchido pelo orientador)

Concorda com a liberação total do documento  SIM      NÃO<sup>1</sup>

[1] Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. Após esse período, a possível disponibilização ocorrerá apenas mediante:

**a)** consulta ao(à) autor(a) e ao(à) orientador(a);

**b)** novo Termo de Ciência e de Autorização (TECA) assinado e inserido no arquivo da tese ou dissertação. O documento não será disponibilizado durante o período de embargo.

Casos de embargo:

- Solicitação de registro de patente;
- Submissão de artigo em revista científica;
- Publicação como capítulo de livro;
- Publicação da dissertação/tese em livro.

**Obs. Este termo deverá ser assinado no SEI pelo orientador e pelo autor.**



Documento assinado eletronicamente por **Lincoln Lucílio Romualdo, Orientador**, em 14/08/2020, às 10:49, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).

Documento assinado eletronicamente por **FERNANDA CRISTINA DA COSTA KUNIZAKI, Discente**, em 14/08/2020, às 15:13, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do



[Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015.](#)

---



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site

[https://sei.ufg.br/sei/controlador\\_externo.php?](https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?)

[acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](#), informando o código verificador **1484295** e o código CRC **1C92BDE6**.

---

Referência: Processo nº 23070.030202/2020-18

SEI nº 1484295

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS  
REGIONAL CATALÃO  
UNIDADE ACADÊMICA ESPECIAL DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ESTUDO TEÓRICO, SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS LIGANTES  
IMÍNICOS COORDENADOS A METAIS DE TRANSIÇÃO COMO POSSÍVEIS  
CONSTITUINTES PARA DISPOSITIVOS ELETRÔNICOS

Fernanda Cristina da Costa Kunizaki

Dissertação apresentada como requisito  
para a obtenção do título de mestre pelo  
Programa de Pós-Graduação em  
Química da Universidade Federal de  
Goiás – RC.

Orientador: Lincoln Lucílio Romualdo

Catalão – GO

2020

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UFG.

Kunizaki, Fernanda Cristina da Costa

Estudo teórico, síntese e caracterização de novos ligantes imínicos coordenados a metais de transição como possíveis constituintes para dispositivos eletrônicos [manuscrito] / Fernanda Cristina da Costa Kunizaki. - 2020.

49 f.: il.

Orientador: Prof. Dr. Lincoln Lucílio Romualdo.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Unidade Acadêmica Especial de Física e Química, Catalão, Programa de Pós Graduação em Química, Catalão, 2020.

Bibliografia.

Inclui siglas, lista de figuras, lista de tabelas.

1. Propriedades ONL. 2. Abordagem DFT. 3. Iminas. 4. Composto de coordenação. 5. Primeira Hiperpolarizabilidade. I. Lucílio Romualdo, Lincoln, orient. II. Título.

CDU 54



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS

UNIDADE ACADÊMICA ESPECIAL DE QUÍMICA

**ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO**

Ata nº **05** da sessão de Defesa de Dissertação de **Fernanda Cristina da Costa Kunizaki**, que confere o título de Mestre(a) em **Química**, no Programa de Pós-Graduação em Química da UFG - Regional Catalão

Ao/s **trinta e um dias do mês de julho de dois mil e vinte**, a partir da(s) **14:00 horas**, por videoconferência, realizou-se a sessão pública de Defesa de Dissertação intitulada **“ESTUDO TEÓRICO, SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS LIGANTES IMÍNICOS COORDENADOS A METAIS DE TRANSIÇÃO COMO POSSÍVEIS CONSTITUINTES PARA DISPOSITIVOS ELETRÔNICOS”**. Os trabalhos foram instalados pelo(a) Orientador(a), Professor(a) Doutor(a) **Lincoln Lucílio Romualdo (UAEQ/UFG-RC)** com a participação dos demais membros da Banca Examinadora: Professor(a) Doutor(a) **Antônio Otávio de Toledo Patrocínio (IQ-UFU)**, membro titular externo; Professor(a) Doutor(a) **Maria Fernanda do Carmo Gurgel (UAEQ/UFG-RC)**, membro titular interno, cujas participações ocorreram por meio de videoconferência. Durante a arguição os membros da banca não fizeram sugestão de alteração do título do trabalho, foram sugeridas alterações e complementações no trabalho final. A Banca Examinadora reuniu-se em sessão secreta a fim de concluir o julgamento da Dissertação, tendo sido(a) o(a) candidato(a) **aprovado(a)** pelos seus membros. Proclamados os resultados pelo(a) Professor(a) Doutor(a) **Lincoln Lucílio Romualdo**, Presidente da Banca Examinadora, foram encerrados os trabalhos e, para constar, lavrou-se a presente ata que é assinada pelos Membros da Banca Examinadora, ao(s) **trinta e um dias do mês de julho de dois mil e vinte**.

TÍTULO SUGERIDO PELA BANCA

Não houve alteração no título



Documento assinado eletronicamente por **Lincoln Lucílio Romualdo, Orientador**, em 31/07/2020, às 18:56, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Maria Fernanda Do Carmo Gurgel, Professora do Magistério Superior**, em 31/07/2020, às 19:13, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Antonio Otavio de Toledo Patrocinio, Usuário Externo**, em 31/07/2020, às 22:31, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.ufg.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **1465754** e o código CRC **4B18E977**.

**Referência:** Processo nº 23070.030202/2020-18

SEI nº 1465754

## **Agradecimentos**

Para a realização desta dissertação, contei com a ajuda de pessoas especiais, que me ajudaram e incentivaram durante todo este período.

Agradeço primeiramente ao meu orientador, Dr. Lincoln Lucílio Romualdo, pela oportunidade de trabalharmos juntos, e pela compreensão e paciência.

Agradeço também aos demais professores do instituto de química da UFCAT, por despertarem em mim o amor pela Química.

Durante minha trajetória de graduação/mestrado, alguns amigos foram marcantes e me ampararam nessa jornada, sem os quais eu não conseguiria concluir essa dissertação. Aqui quero registrar que não tenho palavras para demonstrar minha gratidão, especialmente, a Amanda, ao Marcos Eduardo e a Maylura.

Aos meus familiares, em especial, meus pais; que sempre me incentivaram e apoiaram, em todos os momentos.

E por último, e mais importante, agradeço ao meu marido; que nunca deixou de me acompanhar, e sempre me dá forças para seguir em frente.

Agradeço também à UFCAT, e aos órgãos de fomento CAPES e CNPq.

## Resumo

Estudo teórico, síntese e caracterização de novos ligantes imínicos coordenados a metais de transição como possíveis constituintes para dispositivos eletrônicos.

A óptica não linear, que se dedica ao estudo da interação da luz com a matéria, tem impulsionado, ao longo dos últimos anos, a busca por materiais que apresentam a geração do segundo harmônico, fenômeno conhecido como hiperpolarizabilidade. Existem algumas características moleculares que podem aumentar a resposta óptica não linear dos compostos, tais como: insaturações conjugadas, momento dipolo, planaridade da molécula, etc. Uma maneira de alcançar as propriedades necessárias em um novo composto, otimizando procedimentos experimentais, é a utilização de cálculos computacionais, que auxiliam na otimização estrutural do composto e quantificam valores para respostas ópticas não lineares. Partindo da DFT, utilizando o funcional CAM-B3LYP e as bases 6-311+G e LANL2DZ, foram otimizados os ligantes imínicos, com grupos substituintes doadores e retiradores de densidade eletrônica. Com a intenção de avaliar a performance de compostos de coordenação, íons de metais da primeira e segunda séries de transição foram propostos utilizando os ligantes imínicos já otimizados. Dentre os compostos que foram otimizados, o composto com maior resposta óptica não linear foi o que apresentava íon  $Mn^{2+}$ . O complexo de manganês apresentou um valor de hiperpolarizabilidade de  $1,73 \times 10^{-26}$  e.s.u. Com base nos resultados de modelagem, foi estabelecido uma rota sintética para os ligantes e complexo, alcançado sólidos de coloração amarela com ponto de fusão acima de 212 °C para o complexo. Caracterizações por FTIR e UV/Vis foram comparadas aos valores teóricos. No FTIR evidenciou-se o desaparecimento das absorções  $\nu_{N-H}$  ( $3400 \text{ cm}^{-1}$ ), característicos de aminas e a formação dos ligantes imínicos pela formação da ligação  $\nu_{C=N}$  ( $1635 \text{ cm}^{-1}$ ). Com base nos resultados teóricos e o sucesso na síntese do composto alvo, o mesmo poderá ser candidato a estudos experimentais na área de óptica não linear.

**Palavras chave:** Propriedades ONL; Abordagem DFT; Iminas; Composto de coordenação; Primeira Hiperpolarizabilidade.

## Abstract

Theoretical study, synthesis and characterization of new imino ligands coordinated to transition metals as possible constituents for electronic devices.

Nonlinear optics, which is dedicated to the study of the interaction of light with matter, has driven, over the past few years, the search for materials that present the generation of the second harmonic, a phenomenon known as hyperpolarisability. There are some molecular characteristics that can increase the non-linear optical response of the compounds, such as:  $\pi$ -conjugated system, dipole moment, planar structure, etc. One way to achieve the necessary properties in a new compound, optimizing experimental procedures, is the use of computational calculations, which help the structural optimization of the compound and quantify values for non-linear optical responses. Starting from the DFT, using the functional CAM-B3LYP and the bases 6-311+G and LANL2DZ, the imine ligands were optimized, with substituting donor and acceptor groups of electronic density. With the intention of evaluating the performance of coordination compounds, metal ions from the first and second series of transition have been proposed using the iminic ligands already optimized. Among the compounds that were optimized, it with the highest non-linear optical response was the one with the  $Mn^{2+}$  ion. The manganese complex showed a hyperpolarizability value of  $1.73 \times 10^{-26}$  e.s.u. Based on the computational study, a synthetic route for the ligands and complex was established, reaching yellow solids with melting point above  $212\text{ }^{\circ}C$  to complex. FTIR and UV/Vis characterizations were compared to theoretical data. In the FTIR, the disappearance of  $\nu_{N-H}$  ( $3400\text{ cm}^{-1}$ ) absorptions, characteristic of amines and the formation of iminic ligands by the formation of the  $\nu_{C=N}$  bond ( $1635\text{ cm}^{-1}$ ), disappeared. Based on the theoretical results and the success in the synthesis of the target compound, it may be a candidate for experimental studies in the area of non-linear optics.

**Keywords:** NLO Properties; DFT Approach; Imines; Coordination Compounds; First Hyperpolarizability.

## Lista de Figuras

<b>Figura 1.</b> Geração do Segundo Harmônico. a) Interação da luz com o material; b) Descrição do nível de energia.....	11
<b>Figura 2.</b> Geração do Terceiro Harmônico. a) Interação da luz com o material; b) Descrição do nível de energia.....	12
<b>Figura 3.</b> Carbono hibridizado em $sp^2$ e ligação $\pi$ do átomo de carbono. ....	13
<b>Figura 4.</b> Diferença entre HOMO e LUMO. ....	13
<b>Figura 5.</b> Mecanismo da formação de uma base de Schiff.....	15
<b>Figura 6.</b> Proposta estrutural para os ligantes. ....	25
<b>Figura 7.</b> Proposta Estrutural para os complexos.....	26
<b>Figura 8.</b> Indicação de planos formados na molécula. ....	30
<b>Figura 9.</b> Ângulos de diedros formados.....	31
<b>Figura 10.</b> Geometria dos complexos otimizados.....	34
<b>Figura 11.</b> Espectro de absorção na região do infravermelho para o composto R4.....	38
<b>Figura 12.</b> Espectro de absorção na região do infravermelho para o composto D4-S1. ....	39
<b>Figura 13.</b> Espectro de absorção na região do infravermelho para o complexo D4MnR4. ....	40
<b>Figura 14.</b> Espectro de absorção UV/Vis para ligante R4. ....	41
<b>Figura 15.</b> Espectro de absorção UV/Vis para ligante D4. ....	42
<b>Figura 16.</b> Espectro de absorção UV/Vis para o composto D4MnR4. ....	43
<b>Figura 17.</b> Espectro de absorção UV/Vis para o composto D4MnR4. ....	44

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 1.</b> Grupos doadores e retiradores de densidade eletrônica. ....	14
<b>Tabela 2.</b> Ângulos de diedro obtidos para os ligantes. ....	31
<b>Tabela 3.</b> Valores de hiperpolarizabilidade para os ligantes propostos. ....	31
<b>Tabela 4.</b> Resultados de $\beta$ para complexos com metais da primeira série de transição.....	32
<b>Tabela 5.</b> Valores de hiperpolarizabilidade para complexos com vanadil.....	32
<b>Tabela 6.</b> Valores teóricos de momento dipolo para elementos da primeira série de transição.....	33
<b>Tabela 7.</b> Resultados de $\beta$ para complexos com metais da segunda série de transição.....	34
<b>Tabela 8.</b> Comparação entre os valores de $\beta$ para M <sup>2+</sup> e M <sup>3+</sup> .....	35
<b>Tabela 9.</b> Comparação entre as bases 6-311+G e LANL2DZ. ....	36
<b>Tabela 10.</b> Valores de ponto de fusão obtidos para os compostos sintetizados. ....	37

## Lista de Abreviaturas, Símbolos e Siglas

**ONL** – Óptica não linear

**SHG** – *Second Harmonic Generation* (Geração do Segundo Harmônico)

$\beta$  – Primeira hiperpolarizabilidade

**THG** – *Third Harmonic Generation* (Geração do Terceiro Harmônico)

$\gamma$  – Segunda hiperpolarizabilidade

**HOMO** – *Highest Occupied Molecular Orbital* (Orbital Molecular de Mais Alta Energia Ocupado)

**LUMO** – *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* (Orbital Molecular de Mais Baixa Energia Desocupado)

**D –  $\pi$  – A** – Donor –  $\pi$  bridge – Acceptor

**D –  $\pi$  – R** – Doador – ponte  $\pi$  – Retirador

**DFT** – Density Functional Theory (Teoria do Funcional da Densidade)

**P. N. A.** – *para*-nitroanilina

**PF** – Ponto de fusão

## Sumário

1. Introdução .....	11
1.1. Moléculas Orgânicas em óptica não linear .....	12
1.2. Efeito Push-pull .....	14
1.3. Bases de Schiff .....	14
1.4. Teoria do Funcional da Densidade em óptica não linear (DFT – Density Functional Theory) .....	16
1.4.1. Funcionais .....	17
1.4.2. Conjunto de Bases .....	17
1.5. Aplicações .....	18
1.6. Proposta de estudo .....	18
2. Estado da arte: Óptica não linear .....	19
3. Objetivos .....	24
4. Proposta estrutural .....	25
4.1. Estruturas propostas para os ligantes .....	25
4.2. Estruturas propostas para a formação dos complexos .....	26
5. Metodologia	
5.1. Cálculos computacionais .....	26
5.1.1. Cálculo de hiperpolarizabilidade para os ligantes .....	27
5.1.2. Cálculo de hiperpolarizabilidade para os complexos .....	27
5.2. Síntese do composto .....	28
5.2.1. Síntese de ligantes retiradores de densidade eletrônica – (E)-N-(4-nitrofenil)-1-(piridin-4-il)metanimina.....	28
5.2.2. Síntese de ligantes doadores de densidade eletrônica – (E)-N-(4-metóxfenil)-1-(piridin-4-il)metanimina.....	29

5.2.3. Síntese do complexo – trans-((E)-N-(4-metóxfenil)-1-(piridin-4-il)metanimina)((E)-N-(4-nitrofenil)-1-(piridin-4-il)metanimina)) manganês(II) .....	29
5.3. Caracterização .....	29
6. Resultados e discussões	
6.1. Resultados computacionais .....	30
6.1.1. Ligantes .....	30
6.1.2. Complexo .....	31
6.1.3. 6-311+G X LANL2DZ .....	35
6.2. Síntese dos compostos .....	36
6.3. Caracterização dos compostos sintetizados	
6.3.1. Ponto de fusão .....	36
6.3.2. Caracterização por IV .....	37
6.3.3. Caracterização por UV/Vis .....	41
7. Considerações Finais .....	45
Referências Bibliográficas .....	46

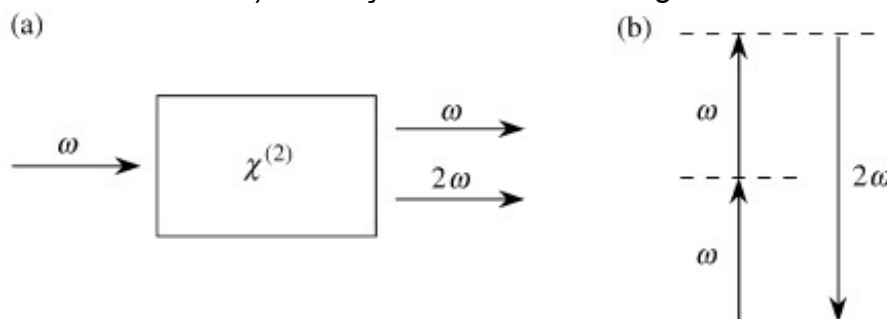
## 1. Introdução

A Óptica Não Linear (ONL) é o estudo de fenômenos capazes de modificar as propriedades ópticas ao incidir luz sobre determinado material. Um feixe de luz de alta intensidade pode alterar rapidamente as propriedades de determinado material, resultando em efeitos não lineares, dentre eles, a geração de altos harmônicos (BOYD, 2008).

De modo geral, a necessidade de uma luz de alta intensidade, pode ser explicada pelo fato de que interações fóton-fóton são inerentemente fracas. O material ao ser irradiado por ondas de baixa amplitude promove um campo disperso, ocasionando interações fracas gerando uma resposta óptica linear, tais como a refração e a reflexão. Porém, ao ser irradiado por ondas altamente energéticas, haverá distorções nas órbitas eletrônicas, ocasionando ligações eletrônicas assimétricas. Assim, quanto mais intensa for a luz incidida sobre o material, mais não linear será a resposta óptica (KRASNOK, TYMCHENKO, & ALU, 2017).

A falta de simetria faz com que as ondas não se propaguem em velocidades de fases iguais, ou seja, após o feixe de luz percorrer determinada distância intramolecular, haverá a formação de ondas fora de fase. Esse fenômeno é conhecido como Geração de Segundo Harmônico (SHG). Tal fenômeno pode ser representado pela Figura 1 (ROJAS, 2005).

**Figura 1.** Geração do Segundo Harmônico. a) Interação da luz com o material; b) Descrição do nível de energia.

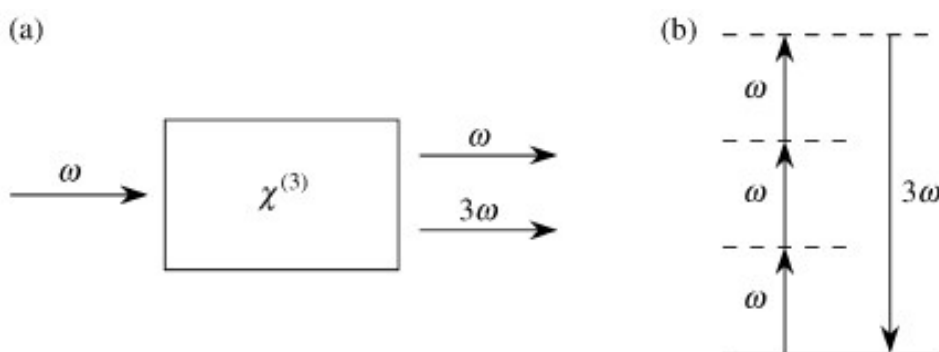


$\chi^{(2)}$  – Susceptibilidade óptica não linear de segunda ordem;  $\omega$  – Frequência da onda.

Fonte: BOYD, 2008.

A geração de segundo harmônico é o resultado da primeira hiperpolarizabilidade ( $\beta$ ). Há também a Geração de Terceiro Harmônico (THG), resultante da segunda hiperpolarizabilidade ( $\gamma$ ). A diferença pode ser compreendida ao comparar as Figuras 1 e 2.

**Figura 2.** Geração do Terceiro Harmônico. a) Interação da luz com o material; b) Descrição do nível de energia.



$\chi^{(3)}$  – Susceptibilidade óptica não linear de terceira ordem;  $\omega$  – Frequência da onda.

Fonte: BOYD, 2008.

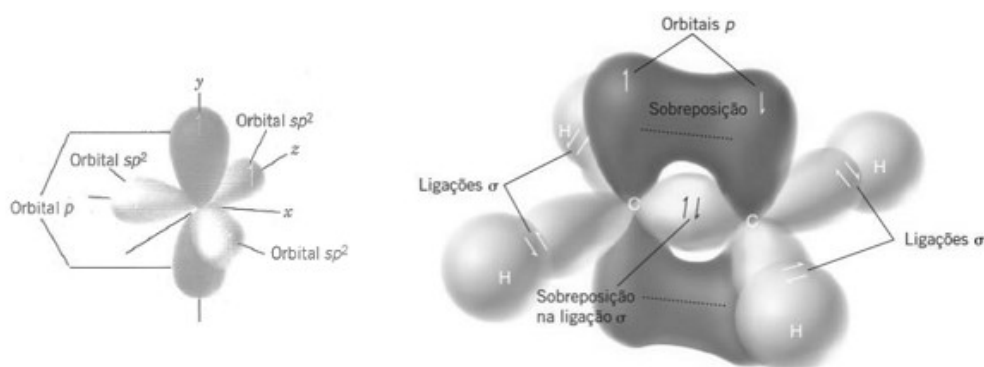
Essencialmente, a resposta ONL é resultado da excitação eletrônica entre os orbitais HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) e LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), quanto mais facilitada for essa transferência de carga, maior será o efeito óptico observado (PROCÓPIO & CESAR, 2009). Por isso, moléculas orgânicas têm sido utilizadas com frequência para a obtenção destas propriedades.

### 1.1. Moléculas orgânicas em óptica não linear

Para a obtenção de altos valores de  $\beta$ , algumas características têm sido observadas na literatura. O emprego de moléculas orgânicas para a obtenção de propriedades ONL está relacionado com a versatilidade dos átomos de carbono, que apresenta uma enorme capacidade para formar ligações entre si, e entre outros átomos de formas variadas (GÜNTER, 2012).

Um fator relevante para a utilização de compostos com carbono, é a possibilidade de hibridização  $sp^2$  que favorece a formação de compostos planares, fator que influencia na transferência de cargas intramolecular. Para a ONL, quanto mais planar for a molécula, mais facilitado será o fluxo de cargas (SANTIAGO, et al., 2008; SOLOMONS & FRYHLE, 2012).

**Figura 3.** Carbono hibridizado em  $sp^2$  e ligação  $\pi$  do átomo de carbono.

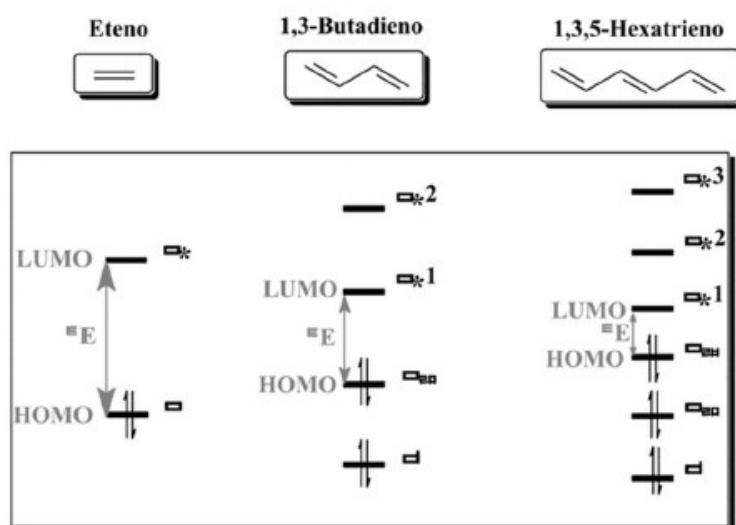


Fonte: SOLOMONS & FRYHLE, 2012.

A formação da ligação  $\pi$ , como pode ser observada na Figura 3, resulta em orbitais moleculares perpendiculares ao eixo interatômico, diferente do que ocorre para as ligações  $\sigma$ , tal fato favorece a transição de elétrons, resultando em uma deslocalização eletrônica. Em moléculas altamente conjugadas, há a formação de uma ponte  $\pi$  (PROCÓPIO & CESAR, 2009).

Outra característica determinante para a utilização de moléculas orgânicas em ONL, é o fato de que estas apresentam uma diminuição na distância entre os orbitais HOMO e LUMO quanto maior o número de insaturações conjugadas na molécula (SILVA, 2012). Esse efeito favorece o fluxo de carga intramolecular, e pode ser observado na Figura 4.

**Figura 4.** Diferença entre HOMO e LUMO.



Fonte: MARTINS, SUCUPIRA, & SUAREZ, 2015.

## 1.2. Efeito Push-Pull

A inserção de grupos doadores e retiradores de elétrons têm sido amplamente utilizada para potencializar a deslocalização eletrônica intramolecular, tal fato é descrito na literatura como “Efeito Push-Pull” (ESTRELLA, LEE, & KIM, 2019).

A denominação D –  $\pi$  – A (Donor –  $\pi$  bridge – Acceptor) é uma subclasse de moléculas que apresentam o efeito push-pull. Nela, há a inserção de grupos que doam densidade eletrônica para um sistema altamente conjugado (ponte  $\pi$ ), e então têm sua densidade eletrônica retirada por grupos aceptores (KIVALA & DIEDERICH, 2008).

Ao gerar tal efeito, ocorre uma alteração no momento dipolo ( $\mu$ ) da molécula, que é aumentado, favorecendo as transições eletrônicas. Em português, é representado como D –  $\pi$  – R (Doador – ponte  $\pi$  – Retirador). Alguns exemplos de grupos doadores e retiradores de densidade eletrônica podem ser observados na Tabela 1.

**Tabela 1.** Grupos doadores e retiradores de densidade eletrônica.

Doadores	Retiradores
Álcoois; Aminas primárias; Metóxi; Fenil.	Haletos; Ácidos Carboxílicos; Nitro compostos; Ésteres.

Fonte: SOLOMONS & FRYHLE, 2012.

## 1.3. Bases de Schiff

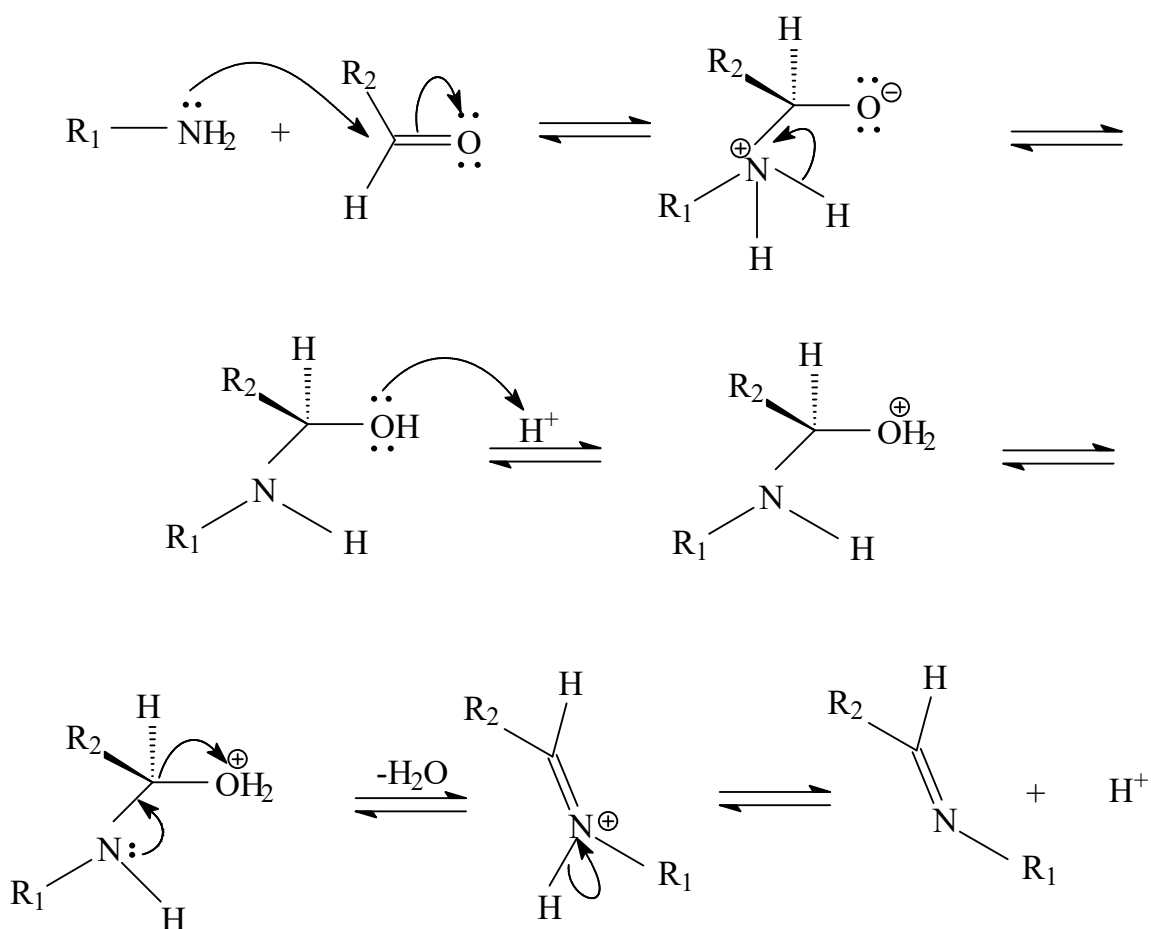
Caracterizadas pela ligação  $-\text{HC}=\text{N}-$ , apresentam pares de elétrons livres no orbital  $\text{sp}^2$  do átomo de nitrogênio, e por isso podem atuar como bases de Lewis. São comumente obtidas partindo da condensação de uma amina primária e uma cetona ou aldeído, sob condições variadas, necessitando determinar o equilíbrio de acordo com a natureza dos intermediários. (DA SILVA, et al., 2011; MOHINI, et al., 2014; EL-BINDARY, et al., 2015).

Uma adição nucleofílica de uma amina ao grupo carbonila é o que caracteriza a formação de uma base de Schiff. Primeiramente, é formado um intermediário instável carbonil-amina, originado da reação entre a amina com a cetona ou aldeído que ocorre devido a catalise ácida e libera uma molécula de água (CAREY, 2008).

A formação da base de Schiff é dada a partir da adição nucleofílica de uma amina ao grupo carbonila. Na primeira parte do mecanismo, a amina reage com o aldeído ou cetona dando origem a um intermediário instável carbonil-amina, com liberação de água quando catalisado por ácido ou base (CAREY, 2008).

O mecanismo da reação de obtenção da base de Schiff é apresentado na Figura 5.

**Figura 5.** Mecanismo da formação de uma base de Schiff.



Fonte: CLAYDEN, 2001.

A etapa determinante para a formação de uma base de Schiff é a desidratação do intermediário carbonil-amina formado, desse modo, se faz necessário a utilização de catalisadores ácidos. O par de elétrons do oxigênio da carbonila abstrai o próton do ácido diminuindo a energia de ativação para o ataque nucleofílico, assim, o oxigênio não altera sua carga negativa, mesmo recebendo elétrons  $\pi$ . Como as aminas são compostos básicos, a concentração do catalisador não pode ser muito alta, pois, se a amina for protonada, se tornará não nucleofílica, deslocando o equilíbrio para a esquerda e fazendo com que não ocorra a formação do intermediário carbonil-amina. Assim, para a síntese de bases de Schiff, é necessário um meio levemente ácido (CLAYDEN, 2001; MORRISON & BOYD, 1998).

Bases de Schiff compõem uma classe de compostos com interessantes aplicações nas mais diversas áreas do conhecimento. Dentre as aplicações mais visadas têm-se o uso em óptica não linear, pois podem apresentar compostos altamente conjugados.

#### **1.4. Teoria do Funcional da Densidade em óptica não linear (DFT – Density Functional Theory)**

A teoria do funcional da densidade tem sido bastante empregada para compreender as interações moleculares, pois possibilita a compreensão de propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas de qualquer sistema (MAKHLOUF, RADWAN, & GHAZAL, 2018).

O diferencial da DFT em relação aos métodos *ab initio* está no fato da teoria aliar conceitos teóricos a valores experimentais, assim, pode-se descrever sistemas mais complexos com aceitável precisão. Além disso, há um ganho em relação ao custo computacional exigido para o desenvolvimento do cálculo em questão. Estes fatores possibilitaram a expansão e popularização de aplicação do método (MORGON & COUTINHO, 2007).

Alguns conceitos químicos como: potencial químico, eletronegatividade, reatividade química, dureza e maciez; são calculadas com relativa precisão devido ao formalismo da teoria. Há também a possibilidade de desenvolvimento de novos funcionais de troca-correlação, fato que caracteriza os diferentes métodos de DFT (MORGON & COUTINHO, 2007).

### 1.4.1. Funcionais

Em 1964, Hohenberg e Kohn observaram que, se a Energia total (E) é a menor energia para o sistema, ela representaria apenas a densidade eletrônica (GIUSTINO, 2014). Desde então, diversos funcionais foram desenvolvidos.

Dentre eles, o mais empregado na química computacional vem sendo o B3LYP (Becke – 3 parâmetros – Lee-Yang-Parr), que é um funcional híbrido que leva em consideração o gradiente de densidade eletrônica. Entretanto, ao analisar a polarizabilidade de cadeias longas, seu sucesso não é tão efetivo (YANAI, TEW, & HANDY, 2004).

Para contornar a falta de precisão ao descrever as polarizabilidades de moléculas maiores, foi acrescentado o método de Atenuação de Coulomb (CAM – Coulomb Attenuating Method) ao funcional B3LYP. Assim, o novo funcional CAM-B3LYP, é um híbrido-funcional aprimorado para longo alcance, sem que seja necessário muito esforço computacional para os cálculos. (YANAI, TEW, & HANDY, 2004).

### 1.4.2. Conjuntos de Bases

Para cada cálculo é necessário selecionar o conjunto de bases adequado a ser utilizado. O objetivo de um conjunto de base é descrever orbitais moleculares desconhecidos, utilizando um baixo custo computacional. A utilização em diferentes métodos teóricos cria diferentes demandas por conjuntos de bases, este fato faz com que não seja possível criar um conjunto de bases único, por isso, há um elevado número destes para se empregar (JENSEN, 2012).

Além das diversas opções de conjuntos de bases, há ainda a possibilidade de inserir função polarizada e função difusa ao conjunto de base utilizado. Ao inserir a função polarizada (\*) são utilizadas para descrever a polarização da densidade eletrônica do átomo nas moléculas. A função difusa (+) auxilia na descrição de momento dipolo, além de fornecer uma modelagem mais precisa em relação às ligações inter e intramoleculares (RAFFENETTI, 1973).

### **1.5. Aplicações**

A óptica não linear atualmente se expande em 3 áreas de aplicação: a tecnologia do laser, se baseia no desenvolvimento de pesquisas para a geração de lasers com diferentes características, alterando o comprimento de onda, a potência, etc.; a tecnologia da informática, que tem como destaque a comunicação via fibra óptica, mas também pode ser empregada na computação e na detecção óptica, sendo muito explorada no sensoriamento remoto a laser; e a tecnologia de materiais, que visa aperfeiçoar a eficiência luminosa de dispositivos de LED, e a eficiência em células solares, podendo também ser utilizada na investigação de novos materiais (LI, 2017).

### **1.6. Proposta de estudo**

Materiais com propriedades ópticas não linear vem sendo amplamente estudados, e através de cálculos computacionais, é possível propor e otimizar moléculas para a obtenção destas propriedades. Assim, ao buscar um material ONL, é necessário considerar as características necessárias. Como já mencionado anteriormente, compostos altamente conjugados, e a inserção de grupos doadores e retiradores de densidade eletrônica favorecem as respostas ópticas não lineares.

Deste modo, almeja-se propor ligantes orgânicos, com a inserção do efeito *Push-Pull*, e então, formar um composto de coordenação com um metal de transição, para avaliar a influência causada nos valores de hiperpolarizabilidade de segunda ordem.

## 2. Estado da arte: Óptica não linear

A geração do segundo harmônico só pôde ser observada após a invenção do laser, em 1961. Desde então, inúmeros fenômenos ópticos não lineares foram observados; e tal fato ocasionou uma nova forma de perceber a interação da matéria com a luz, causando uma mudança revolucionária na tecnologia óptica (SHEN, 2002).

Após a descoberta do segundo harmônico, surgiu a “microeletrônica”, com fibra de sílica de baixa perda e vários dispositivos fotoelétricos, como lasers, detectores, sensores; em escala de micrometros. A principal característica da microeletrônica é controlar a luz com eletricidade, e a aplicação de dispositivos híbridos ópticos e eletrônicos em equipamentos é chamado de optoeletrônica (LI, 2017).

O estágio seguinte na evolução da óptica não linear é chamado de nanofotônica. Trata-se de uma tecnologia que tem o objetivo de controlar a luz através da própria luz. A dificuldade, porém, é que, diferentemente da microeletrônica, onde o processo que ocorre no transistor, com o elétron, não pode ser replicado devido ao fato de que fótons não apresentam carga. Controlar a luz a partir da luz, só é possível partindo para a óptica não linear. Estuda-se que tal fato é plausível com a utilização de cristais ópticos não lineares capazes de alterar os parâmetros no meio (LI, 2017). A nano-óptica ou nanofotônica pode ser dividida em cinco áreas distintas: interação da luz com sistemas em nano escala, interação óptica entre nano sistemas, fenômenos de ressonância, luz fortemente concentrada e limite de difração (NOVOTNY & HECHT, 2006).

Ao analisar publicações sobre o assunto durante a última década, pode-se avaliar o avanço e as possíveis aplicações para materiais ópticos não lineares. Além disso, a possibilidade de estudar respostas ópticas através de cálculos computacionais, fez com que inúmeros trabalhos pudessem ser desenvolvidos, pois com o aprimoramento da tecnologia e de ferramentas mais sofisticadas, foi possível chegar a soluções aproximadas com grau de precisão satisfatório.

Trabalhos desenvolvidos no início da década de 2010, como o objetivo de sintetizar uma nanopartícula a partir da redução de íons de prata usando extrato de folhas para aplicação em ONL. Essa técnica se destaca pelo método ecologicamente correto, partindo de uma biossíntese simples, porém seus resultados ópticos necessitavam de aperfeiçoamento (SATHYAVATHI, KRISHNA, RAO, SARITHA, & RAO, 2010).

O uso de cálculos computacionais também pode ser destacado no mesmo período, partindo da DFT, foram realizados cálculos para a otimização estrutural de moléculas, bem como seus estados eletrônicos, e seus espectros de absorção ópticos. A influência de diferentes ligantes doadores e retiradores foi avaliada para os valores da primeira hiperpolarizabilidade, apresentando o melhor valor de  $\beta=4,66 \times 10^{-30}$  e.s.u. (MENDES, SILVA, CARVALHO, & RAMALHO, 2010).

Cálculos teóricos utilizando a DFT avaliaram a quantidade de insaturações presentes nos sistemas D –  $\pi$  – A, e, de acordo com os resultados, quanto mais conjugações houver no sistema, melhor será a resposta ONL do composto (LIU, SU, GUAN, & MUHAMMAD, 2011).

Ao inserir metais de transição em moléculas cujo objetivo é obter altos valores de hiperpolarizabilidades, espera-se que, por apresentar os subníveis *d* semipreenchidos, as transições eletrônicas ocorram mais facilmente. Estudos foram desenvolvidos para analisar sistemas heteronucleares, envolvendo dois metais de transição distintos (GAUTHIER, et al., 2011).

Otimizações estruturais são facilitadas por modelos teóricos, pois é possível obter dados com satisfatória precisão, além de economizar tempo de síntese, e uso de reagentes. Este fato facilita a busca por propriedades moleculares adequadas para a obtenção de fenômenos ópticos não lineares.

A característica estrutural é muito importante para a obtenção de fenômenos ONL. A quantidade de conjugações presentes na molécula demonstra ter relação com esses fenômenos. Pensando nisso, a ponte  $\pi$  do sistema D –  $\pi$  – A foi testada, aumentando a ordem de insaturação da molécula,

dando origem ao sistema “ $\pi$ -spacer”. Janjua (2012) partiu de ligações  $-C\equiv C-$  para caracterizar a resposta ONL deste tipo de sistema.

Apesar de se observar muitos estudos indicando melhores valores para a obtenção de ONL em compostos mais planares, compostos com geometria na forma de gaiolas também são encontradas na literatura. Mesmo com a alteração estrutural, ainda há a possibilidade de acrescentar grupos doadores e retiradores de densidade eletrônica. Porém, ao escolher a geometria de gaiola, há a possibilidade de dopar a nanoestrutura, que pode influenciar as propriedades ONL (KAMANINA, et al., 2012).

Visando a tentativa de gerar fenômenos não lineares, Takahashi (2013) propôs um método para a geração de pulsos de attosegundos isolados. A proposta consistiu em combinar síntese de campo de duas cores, e escalonamento de energia. O resultado foi um pulso mais curto, e de maior energia, apresentando um pico de potência mais alto que o de um laser de elétron livre de ultravioleta extremo.

A resposta óptica linear e não linear do grafeno também foi testada. Partindo de um forte campo magnético, foi calculado a potência da radiação gerada, empregando uma mistura ressonante de quatro ondas sob o grafeno. O resultado culminou em interessantes variedades para aplicação do grafeno, devido a radiação terahertz coerente gerada como resultado do experimento (YAO & BELYANIN, 2013).

Partindo da DFT, também foram realizados estudos quanto a simetria das moléculas. Dois isômeros foram otimizados para obtenção de valores como: momento dipolar; polarizabilidade; e hiperpolarizabilidade. Os resultados mostram que os isômeros apresentam polarização aproximada, porém, ao analisar  $\beta$ , o resultado da molécula quiral apresentou valor consideravelmente maior do que a aquiral, indicando que moléculas assimétricas apresentam maiores valores para a hiperpolarizabilidade (AKHTARI, et al., 2014).

Cálculos computacionais partindo de moléculas simples de adamantano (Ad), com substituição de um átomo de hidrogênio por metais alcalinos, avaliaram as propriedades ópticas não lineares. Resultados obtidos

revelaram que ao fazer a substituição, os compostos apresentaram alterações nos comprimentos de ligações e no espectro de absorção. Além disso, o composto Ad-K, apresentou valor de  $\beta$  45 vezes maior em relação a *para*-nitroanilina (*pna*), usada como referência (WU, et al., 2014).

Para estudar a influência da característica geométrica do composto utilizou-se de uma matriz de grafeno, que foi estressada termicamente, formando uma superfície com nano bolhas. Devido as paredes laterais e curvatura adicional, houve uma mudança na fase óptica, fato que fornece um caminho mais longo para as interações dispersivas não lineares. Assim, o composto termicamente estressado, tende a apresentar melhores resultados de hiperpolarizabilidade, se comparado ao grafeno habitual (BAO, et al., 2015).

Cristais ópticos não lineares são empregados em lasers de infravermelho, porém, atualmente existem dois tipos de cristais empregados, um deles apresenta grande dificuldade de se obter cristais de alta qualidade, e o outro apresenta um baixo limiar de dano a laser. Para superar esses transtornos, Zhang (2015), propôs um material com átomos de cloro, que apresenta grande eletronegatividade, e chumbo, um metal relativamente pesado para promover respostas ópticas. O composto  $Pb_{17}O_8Cl_{18}$  apresentou resultados promissores.

A inserção de grupos doadores altera as propriedades ópticas não lineares das moléculas, e ligantes doadores distintos, apresentam diferentes resultados. Utilizando nove diferentes tipos de chalconas, cuja configuração se apresenta normalmente na forma  $D - R - \pi - D$ , foram mensuradas duas características para comparação: a geração do segundo harmônico; e a absorção não linear. Com base nesse estudo, pode-se evidenciar que os substituintes influenciam nas propriedades ópticas do material, e que a distribuição eletrônica tem um profundo efeito nas propriedades ONL (TEJKIRAN, et al., 2016).

Para potencializar as propriedades ópticas não lineares de clusters Au:SR, que apresentam uma grande dependência da simetria molecular, Steerteghem (2016), propôs três vias para aumentar a eficiência ONL do composto: a quiralidade intrínseca do material; a indução de quiralidade no composto; e a dopagem utilizando outro metal. O resultado da pesquisa mostrou

que, apesar de diminuir a simetria do material, a inserção de grupos quirais não foi efetiva para o aumento da hiperpolarizabilidade, porém, ao dopar o composto controlando a quantidade de prata, é possível otimizar os espectros de absorção do material.

Estudos teóricos com diferentes compostos orgânicos foram realizados por Bourass (2017), para avaliar suas propriedades eletrônicas, ópticas e estruturais. Foi estudada a possibilidade de utilização desses compostos como doador de elétrons em células solares, tal estudo avalia aumentar a eficiência dos materiais orgânicos fotovoltaicos.

A não linearidade de terceira ordem também foi analisada por DFT, e através dos resultados foi possível relacionar o aumento das propriedades ONL a diminuição do GAP de energia entre os orbitais HOMO e LUMO. Tal fato é ocasionado pela troca de radicais em uma molécula base, onde diferentes grupos, ocasionam diferentes efeitos na realocação eletrônica, reforçando a capacidade dos compostos para atrair elétrons (JIA, LI, & GAO, 2017).

As pesquisas relacionadas a óptica não linear desenvolveram e aprimoraram diversos materiais ao longo dos anos. Como pré-requisito, são materiais cristalograficamente não centrossimétrico, entretanto, há uma dificuldade na obtenção de materiais transparentes com propriedades ONL. Zhao (2018), desenvolveu uma técnica térmica para a obtenção desses materiais transparentes aos raios UV, apresentando um aprimoramento na geração do segundo harmônico.

Pesquisas relacionadas a otimização de compostos ONL indicaram que a presença de íons altamente polarizáveis apresentara uma melhora significativa para as propriedades ópticas não lineares. Cálculos computacionais indicaram que a introdução de cátions polarizáveis induz um aprimoramento na geração do segundo harmônico, além de aumentar a estabilidade térmica da estrutura (ZOU, et al., 2018).

Visando a aplicação em células solares sensibilizadas por corantes (DSSC – Dye Sensitized Solar Cell), uma série de corantes orgânicos com diferentes  $\pi$ -spacer foram testados teoricamente, nesses compostos eram variados o tamanho da cadeia e a quantidade de insaturação presente na

molécula. Pôde-se constatar que grandes quantidades de insaturações no composto é benéfica para a absorção de luz, além de proporcionar compostos isentos de metais, com alta eficiência para as DSSCs (LI, et al., 2019).

Pesquisas relacionadas a geometria de compostos para a aplicação em óptica não linear indicam a necessidade de compostos planares para a obtenção de altos valores de hiperpolarizabilidades. Entretanto, encontra-se na literatura pesquisas que indicam que uma geometria onde há uma torção no sistema  $\pi$  favorece a resposta não linear dos compostos. Estudos mostram que o sistema torcido apresenta maior momento dipolo, fato que justifica valores mais altos para a ONL (LOU & MARKS, 2019).

É possível constatar a evolução da óptica não linear ao longo dos anos. A necessidade tecnológica direciona as pesquisas para estudos que buscam aumentar a velocidade na transmissão de dados, e também na capacidade de controlar a “luz com luz”.

### 3. Objetivos

- Geral
  - Propor e estudar compostos com características necessárias para gerar segundo harmônico;
- Específico
  - Propor estruturas do tipo bases de Schiff para atuarem como ligantes em complexos;
  - Estudos teóricos baseados na DFT para otimização estrutural e avaliação de valores de hiperpolarizabilidade;
  - Sintetizar e caracterizar os compostos com resultados mais promissores baseado no estudo teórico.

## 4. Proposta Estrutural

De acordo com a literatura (GÜNTER, 2012), moléculas orgânicas apresentam boas respostas ópticas não lineares. Assim, para a obtenção de altos valores de hiperpolarizabilidade, a proposta estrutural parte de ligantes orgânicos coordenados a metais de transição.

### 4.1. Estruturas propostas para os ligantes

Sabe-se que as Bases de Schiff se apresentam como uma boa alternativa para a obtenção de fenômenos ópticos não lineares como a hiperpolarizabilidade (JIA, LI, & GAO, 2017). Partindo deste pressuposto, como proposta para estudo teórico e síntese de ligantes, utilizou-se uma amina primária e aldeído para a formação do ligante (CLAYDEN, 2001).

Para acrescentar o efeito *push-pull* à molécula, foi feita a inserção de grupos doadores e grupos retiradores de densidade eletrônica aos ligantes. Além disso, para encontrar os melhores valores de hiperpolarizabilidade, houve também a alteração do ponto de possível coordenação do ligante ao metal.

Essas propostas estruturais podem ser melhor compreendidas ao analisar a Figura 6 e 7.

**Figura 6.** Proposta estrutural para os ligantes.

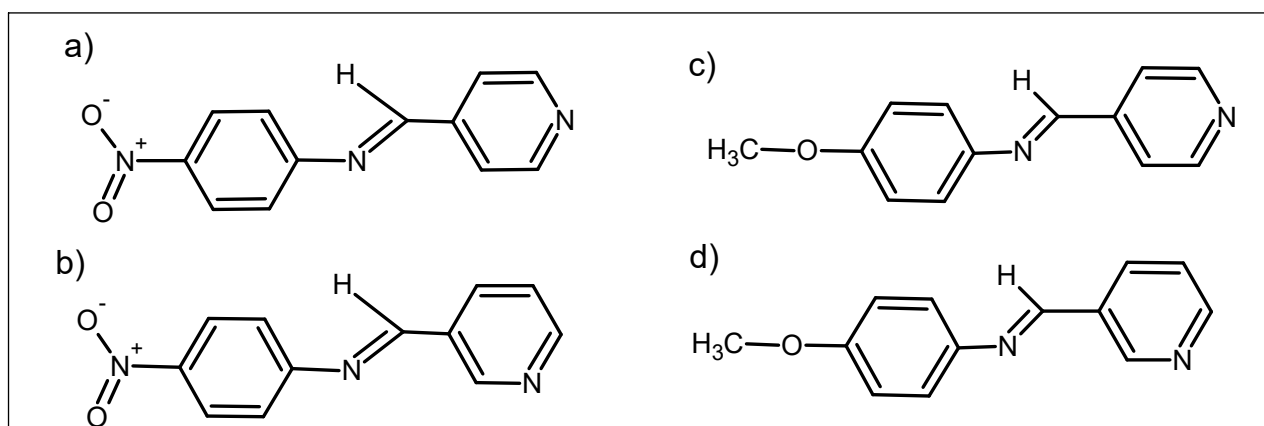
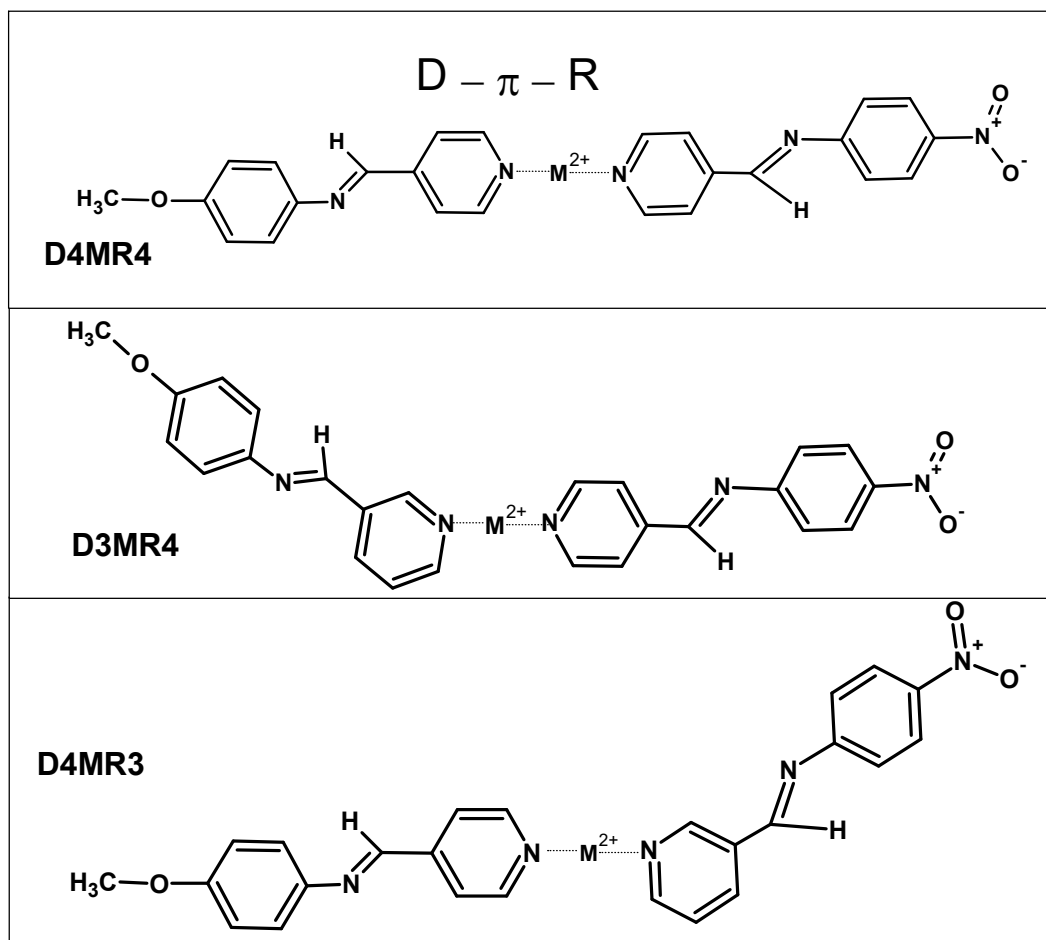


Figura 6. a) Ligante receptor de elétrons com ponto de coordenação na piridina posição 4 (R4); b) Ligante receptor de elétrons com ponto de coordenação na piridina posição 3 (R3); c) Ligante doador de elétrons com ponto de coordenação na piridina posição 4 (D4); d) Ligante doador de elétrons com ponto de coordenação na piridina posição 3 (D3).

## 4.2. Estruturas propostas para a formação dos complexos

Partindo dos ligantes propostos, há a possibilidade de coordená-los a um metal de transição de diferentes modos. Para a formação de um sistema  $D - \pi - R$ , pode-se ilustrar três diferentes propostas estruturais, como apresenta a Figura 7.

**Figura 7.** Proposta Estrutural para os complexos.



## 5. Metodologia

### 5.1. Cálculos computacionais

Para a realização dos cálculos computacionais, é importante saber qual base, e qual funcional é mais adequado ao cálculo que se deseja realizar. Para obter valores de hiperpolarizabilidade, consta em diversas literaturas o emprego do funcional híbrido B3LYP. Na tentativa de melhorar a precisão dos

resultados calculados, o funcional híbrido CAM-B3LYP, oferece boas respostas para cálculos de transferências de cargas, com pequenas influências para o custo dos cálculos (YANAI, TEW, & HANDY, 2004).

Para metais da primeira série de transição, a base mais empregada para os cálculos de propriedades ópticas não lineares é a 6-311G, a adição da função difusa (+) melhora os resultados quando as moléculas apresentam propriedades eletrônicas que dependem da parte mais externa da função de onda. Porém não é possível realizar os cálculos com a mesma base quando se utiliza metais da segunda série de transição. Para estes cálculos, a base LANL2DZ é a mais adequada, de acordo com a literatura (YANG, et al., 2009).

As moléculas foram geradas utilizando o software *Gaussview* e em seguida, utilizou-se o *Gaussian 09* para realizar o cálculo de otimização e também dos valores de hiperpolarizabilidade. Contudo, é necessário interpretar os resultados gerados. Para os valores de  $\beta$ , o resultado é expresso em  $\beta_{ijj}$ , sendo necessário o emprego de fórmulas para a determinação do  $\beta_{total}$ . O valor pode ser obtido utilizando as seguintes equações (AKHTARI, et al., 2014):

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

Onde:

$$\beta_i = \sum_j i_{jj}$$

### 5.1.1. Cálculo de hiperpolarizabilidade para os ligantes

Para a realização dos cálculos de otimização e de  $\beta$  para os ligantes propostos, utilizou-se a base 6-311G com função polarizada (+).

### 5.1.2. Cálculo de hiperpolarizabilidade para os complexos

- 1ª série de transição

Para os cálculos de otimização e de hiperpolarizabilidade de complexos com  $M^{2+}$ , sendo M um metal da primeira série de transição, utilizou-se a base 6-311+G.

- 2ª série de transição

Para os cálculos de complexos com metais da segunda série de transição, foi utilizada a base LANL2DZ.

## 5.2. Síntese do composto

Partindo dos resultados teóricos, foi escolhido o complexo D4MnR4, por apresentar os melhores valores para a hiperpolarizabilidade. A síntese do composto é da proporção de 1:1. Utilizou-se o 4-piridinacarboxaldeído combinado com dois diferentes reagentes: para os ligantes retiradores a *para*-nitroanilina, e para os ligantes doadores de densidade eletrônica, o composto 4-metoxianilina.

Para a obtenção de uma imina, diferentes formas de síntese podem ser observadas na literatura. Dentre essas rotas sintéticas propostas, encontra-se o uso de sistemas de refluxo, destilação e a simples agitação da solução com leve aquecimento (SGIERS, et al, 2008; WIETHAUS, 2010).

### 5.2.1. Síntese de ligantes retiradores de densidade eletrônica – (E)-N-(4-nitrofenil)-1-(piridin-4-il)metanimina

- 1ª Síntese (R4-S1): Em um balão de duas bocas, adicionou-se 10 mL de etanol, 2 mmol de *para*-nitroanilina; e 200  $\mu$ l de 4-piridinacarboxaldeído (em excesso). A mistura foi levada a 80°C por 30 minutos, em atmosfera inerte. Após esse período, a mistura foi mantida sob agitação a temperatura de 40°C até a secagem, borbulhando nitrogênio na mistura. A mistura foi arrefecida em temperatura ambiente, e o sólido amarelo obtido foi isolado por filtração, lavado com etanol gelado e seco a vácuo.
- 2ª Síntese (R4-S2): Foram utilizadas as mesmas quantidades de reagentes, porém, como meio reacional, foram utilizados 20 mL de benzeno, aquecido a 70°C em um sistema de destilação simples. Foi borbulhado nitrogênio a solução, que foi mantida sob agitação. O composto foi lavado com etanol gelado, e separado por filtração.
- 3ª Síntese (R4-S3): Novamente foram mantidas as mesmas proporções de reagentes da primeira síntese. Neste caso, porém, foi utilizado HCl para ajuste de pH, chegando ao pH de 4. A solução foi mantida por refluxo

por 1 hora, e depois sob borbulhamento de nitrogênio, mantida sob agitação até a secagem. O composto lavado com etanol gelado, e separado por filtração.

### 5.2.2. Síntese de ligantes doadores de densidade eletrônica – (E)-N-(4-metóxfenil)-1-(piridin-4-il)metanimina

- 1ª Síntese (D4-S1): Em um balão de duas bocas, adicionou-se 10 mL de etanol, 2 mmol de 4-metoxianilina; e 200  $\mu$ L de 4-piridinacarboxaldeído (em excesso), houve a necessidade de correção de pH, e foi utilizado HCl para obter pH igual a 5. A mistura foi mantida sob agitação por 48 horas, em atmosfera inerte. Após esse período, a mistura foi mantida sob agitação a temperatura de 40°C até a secagem, borbulhando nitrogênio na mistura. O sólido amarelo obtido foi isolado por filtração, lavado com etanol gelado e seco a vácuo.

### 5.2.3. Síntese do complexo – Nitrato de *trans*-((E)-N-(4-metóxfenil)-1-(piridin-4-il)metanimina)((E)-N-(4-nitrofenil)-1-(piridin-4-il)metanimina))mangans(II)

- 1ª Síntese (D4MnR4): Em um balão de duas bocas, adicionou-se 10 mL de etanol, 2 mmol de 4-metoxianilina, 2 mmol de *para*-nitroanilina e 400  $\mu$ L de 4-piridinacarboxaldeído (em excesso), mantido sob agitação constante por 24 horas. Em seguida, adicionou-se 2 mmol de  $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ , previamente seco em estufa, permanecendo sob agitação por mais 24 horas. Após esse período, o material foi isolado por filtração, lavado com etanol gelado e seco a vácuo.

## 5.3. Caracterização

- Caracterização por IV

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos em um espectrômetro Perkin Elmer modelo FT-IR Frontier Single Range – MIR, na região de 4000 a 220  $cm^{-1}$ . As medidas foram realizadas no estado sólido, com

o auxílio do acessório de Reflectância Total Atenuada (ATR) com cristal de diamante.

- Caracterização por UV/Vis

As medidas de absorção na região do UV-Vis foram realizadas em um espectrofotômetro Shimadzu modelo UV-2501 BC. Foram empregadas cubetas retangulares de quartzo de caminho óptico igual a 1,000 cm. Todos os compostos foram diluídos em clorofórmio.

## 6. Resultados e discussões

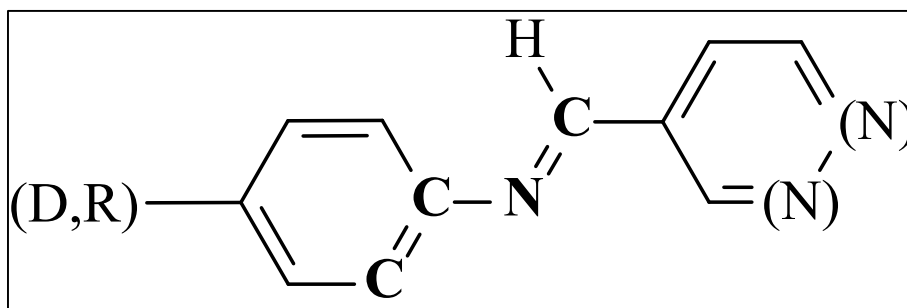
### 6.1. Resultados computacionais

#### 6.1.1. Ligantes

Ao otimizar as estruturas, notou-se que os ligantes não apresentaram estruturas planares, apresentando dois diferentes planos na mesma estrutura. Esses planos formam um ângulo entre si que são melhor ilustrados pela Figura 9.

A *para*-nitroanilina foi adotada como referência para estes cálculos devido suas propriedades ópticas não lineares já conhecidas (CLAYS, 2003).

**Figura 8.** Indicação de planos formados na molécula.



Os átomos em negritos descrevem os planos, o ângulo de diedro obtido é o ângulo formado entre os planos (CCN) e (CNC).

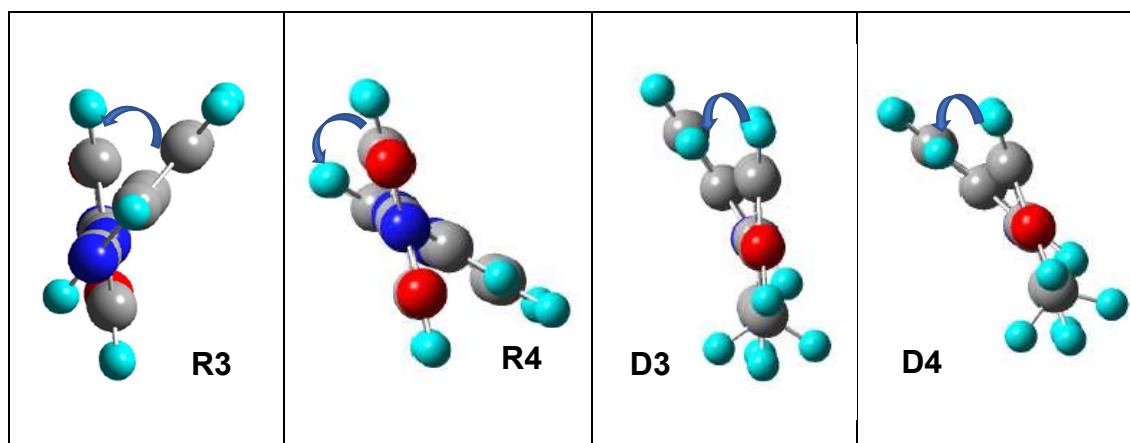
A partir dos planos indicados pela Figura 9, foi calculado o ângulo de diedro entre eles. O resultado está apresentado na Tabela 2.

**Tabela 2.** Ângulos de diedro obtidos para os ligantes.

Composto	R3	R4	D3	D4	p.n.a.
Ângulo de diedro (°)	42,02	42,16	29,26	28,26	0,01

Os ângulos de diedros podem ser facilmente observados na Figura 10. Na qual percebe-se a maior angulação para os ligantes substituídos com grupos retiradores de densidade eletrônica.

**Figura 9.** Ângulos de diedros formados.



- Hiperpolarizabilidade ( $\beta$ )

Os resultados para a hiperpolarizabilidade estão expressos na Tabela 3, além disto, os valores do composto de referência, a *para*-nitroanilina (p.n.a.) também estão apresentados na tabela, e foram calculados utilizando as mesmas condições computacionais.

**Tabela 3.** Valores de hiperpolarizabilidade para os ligantes propostos.

Composto	R3	R4	D3	D4	p.n.a.
$\beta$ (e.s.u.)	$2,63 \times 10^{-29}$	$2,08 \times 10^{-29}$	$3,36 \times 10^{-29}$	$3,99 \times 10^{-29}$	$1,76 \times 10^{-29}$

### 6.1.2. Complexos

- 1ª série de transição

Os resultados obtidos de hiperpolarizabilidade para as três diferentes estruturas propostas, coordenadas a metais da primeira série de transição com estados de oxidação igual a 2+, estão expressos na Tabela 4.

**Tabela 4.** Resultados de  $\beta$  para complexos com metais da primeira série de transição.

$M^{2+}$	D4MR3 $\beta$ (e.s.u.)	D4MR4 $\beta$ (e.s.u.)	D3MR4 $\beta$ (e.s.u.)	Config. Eletrônica
Sc	$6,55 \times 10^{-28}$	$1,92 \times 10^{-27}$	$1,75 \times 10^{-28}$	$d^1$
Ti	$8,14 \times 10^{-28}$	$7,91 \times 10^{-28}$	$4,76 \times 10^{-28}$	$d^2$
V	$2,19 \times 10^{-27}$	$1,14 \times 10^{-27}$	$2,08 \times 10^{-28}$	$d^3$
Cr	$1,33 \times 10^{-27}$	$1,56 \times 10^{-27}$	$5,86 \times 10^{-28}$	$d^4$
Mn	$2,15 \times 10^{-27}$	$1,73 \times 10^{-26}$	$7,85 \times 10^{-29}$	$d^5$
Fe	$1,46 \times 10^{-27}$	$3,95 \times 10^{-28}$	$4,68 \times 10^{-28}$	$d^6$
Co	$8,92 \times 10^{-28}$	$2,73 \times 10^{-27}$	$8,60 \times 10^{-29}$	$d^7$
Ni	$6,85 \times 10^{-28}$	$4,59 \times 10^{-27}$	$3,43 \times 10^{-27}$	$d^8$
Cu	$5,14 \times 10^{-28}$	$6,48 \times 10^{-28}$	$6,28 \times 10^{-29}$	$d^9$
Zn	$3,46 \times 10^{-28}$	$3,08 \times 10^{-28}$	$1,83 \times 10^{-28}$	$d^{10}$

Além dos metais da primeira série de transição, o íon vanadil ( $V=O$ ) também foi testado, por apresentar resultados satisfatórios de acordo com a literatura (ABDEL-RAHMAN, et al, 2017). Estes valores estão expressos na Tabela 5.

**Tabela 5.** Valores de hiperpolarizabilidade para complexos com vanadil.

$M^{2+}$	D4MR3 $\beta$ (e.s.u.)	D4MR4 $\beta$ (e.s.u.)	D3MR4 $\beta$ (e.s.u.)	Config. Eletrônica
VO	$2,65 \times 10^{-26}$	$5,29 \times 10^{-26}$	$8,30 \times 10^{-27}$	$d^1$

Esperava-se que quanto mais elétrons estivessem disponíveis no íon metálico, melhor seria a resposta óptica não linear do complexo, entretanto,

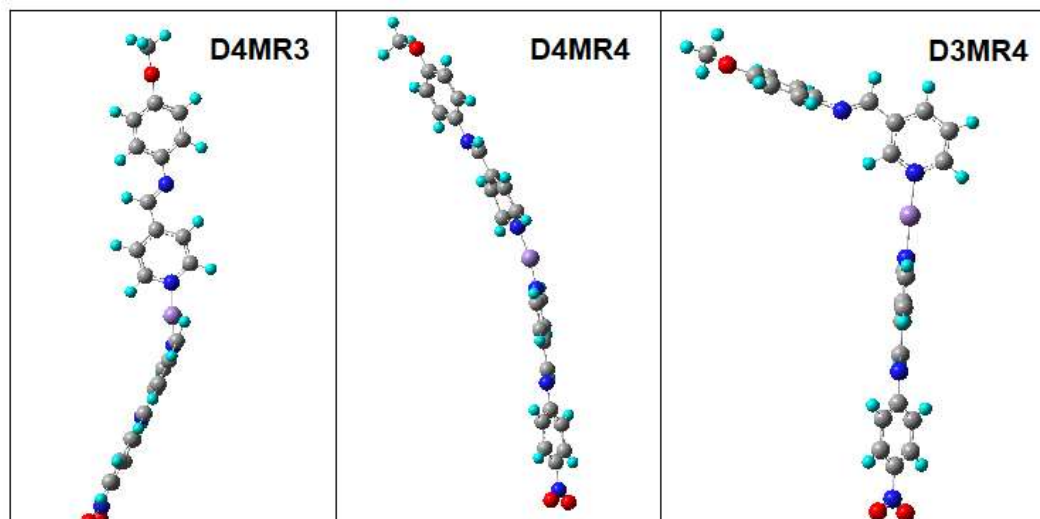
de acordo com os resultados, tal comportamento não foi observado, fato que pode ser explicado pelas diferentes possibilidades de geometria para cada íon. Além disso, de acordo com os resultados, os complexos D4MR4 apresentaram os melhores valores para hiperpolarizabilidade, destacando-se os complexos com íons metálicos VO, Ni e Mn.

Sabe-se também (KIVALA & DIEDERICH, 2008), que o momento dipolo da molécula pode influenciar os valores obtidos para  $\beta$ , neste sentido, são apresentados os valores para o momento dipolo calculados através do software na Tabela 6.

**Tabela 6.** Valores teóricos de momento dipolo para elementos da primeira série de transição.

M <sup>2+</sup>	D4MR3 $\mu$ (Debye)	D4MR4 $\mu$ (Debye)	D3MR4 $\mu$ (Debye)
Sc	17,0770	14,2776	12,4204
Ti	16,9193	16,3384	15,7364
V	15,6425	14,3901	12,3127
VO	16,3228	32,5592	36,7927
Cr	16,2305	14,7361	16,8972
Mn	14,6429	15,7361	42,6455
Fe	17,2289	17,4099	16,9315
Co	48,3209	46,0528	42,7988
Ni	24,7024	25,25	10,2478
Cu	47,6027	48,2335	42,9197
Zn	14,8560	13,4034	18,1366

Ao avaliar os valores de momento dipolo em relação aos valores de  $\beta$ , nota-se que não há indícios que justifiquem a tendência de compostos D4MR4 apresentarem respostas ópticas não lineares mais significativas. Outro fator que pode justificar esses resultados, são as geometrias apresentadas pelos compostos, como pode ser observado na Figura 11.

**Figura 10.** Geometria dos complexos otimizados.

Para tentar compreender o efeito da quantidade de elétrons disponíveis no íon metálico em relação aos valores de hiperpolarizabilidade, foram calculados para os metais da segunda série de transição.

- 2ª série de transição

Os resultados estão apresentados na Tabela 7.

**Tabela 7.** Resultados de  $\beta$  para complexos com metais da segunda série de transição.

$M^{2+}$	D4MR4 $\beta$ (e.s.u.)	D3MR4 $\beta$ (e.s.u.)	Config. Eletrônica
Y	$6,30 \times 10^{-27}$	$2,67 \times 10^{-28}$	$d^1$
Zr	$6,11 \times 10^{-28}$	$7,88 \times 10^{-28}$	$d^2$
Nb	$8,12 \times 10^{-27}$	$2,86 \times 10^{-27}$	$d^3$
Mo	$6,95 \times 10^{-28}$	$2,49 \times 10^{-28}$	$d^4$
Tc	$1,29 \times 10^{-26}$	$8,82 \times 10^{-28}$	$d^5$
Ru	$9,88 \times 10^{-28}$	$3,91 \times 10^{-27}$	$d^6$
Rh	$5,03 \times 10^{-27}$	$2,51 \times 10^{-28}$	$d^7$
Pd	$4,07 \times 10^{-27}$	$2,62 \times 10^{-27}$	$d^8$
Ag	$7,40 \times 10^{-28}$	$6,60 \times 10^{-29}$	$d^9$
Cd	$2,79 \times 10^{-28}$	$1,70 \times 10^{-28}$	$d^{10}$

Em relação à geometria dos compostos, pode ser observado o mesmo comportamento em relação aos metais da primeira série de transição. E para as duas séries, nota-se que a configuração  $d^3$  e  $d^8$  favorecem os valores de hiperpolarizabilidade.

A fim de testar a influência da configuração eletrônica, calculou-se os valores de  $\beta$  para o  $Cr^{3+}$  e também para o  $Mo^{3+}$ , ambos  $d^3$ , na configuração  $D3MR4$ . Os resultados estão apresentados na Tabela 8.

**Tabela 8.** Comparação entre os valores de  $\beta$  para  $M^{2+}$  e  $M^{3+}$ .

M	$M^{2+} \beta$ (e.s.u.)	$M^{3+} \beta$ (e.s.u.)
Cr	$5,86 \times 10^{-28}$	$1,84 \times 10^{-27}$
Mo	$2,49 \times 10^{-28}$	$2,08 \times 10^{-27}$

Assim, pode-se dizer que para este complexo, metais com configuração  $d^3$  e  $d^8$  apresentam melhores valores de hiperpolarizabilidade. Entretanto, é importante lembrar que é mais fácil encontrar os metais Cr e Mo no estado de oxidação  $3+$  em relação ao estado  $2+$  (LEE, 1999).

Não foi possível determinar a geometria dos compostos otimizados, pois não há como determinar a quantidade de coligantes inseridas na esfera de coordenação. Porém, ao avaliar os ângulos formados ( $LD - M - LR$ ) são encontrados ângulos que variam de  $160$  a  $180^\circ$ , indicando que há distorções em algumas geometrias, mas que devem se apresentar como octaedro, quadrado planar ou bipirâmida trigonal (BROWN, LEMAY Jr, E., & R., 2003).

### 6.1.3. 6-311+G x LANL2DZ

Não foi possível utilizar a base 6-311+G para os complexos de coordenação utilizando metais da segunda série de transição, pois esta base não descreve os orbitais para os metais da segunda série de transição. Assim, a base nesta situação foi a LANL2DZ para esses complexos.

Para comparar os resultados entre duas bases empregadas, foi calculado o valor de hiperpolarizabilidade para um metal da primeira série

utilizando a LANL2DZ, os valores para comparação estão presentes na Tabela 9.

**Tabela 9.** Comparação entre as bases 6-311+G e LANL2DZ.

Composto	6-311+G $\beta$ (e.s.u.)	LANL2DZ $\beta$ (e.s.u.)
p.n.a.	$1,76 \times 10^{-29}$	$1,55 \times 10^{-29}$
D4MnR4	$1,73 \times 10^{-26}$	$1,92 \times 10^{-26}$

Os resultados para as duas bases apresentam uma grande variação, sobretudo para o composto que contém metais de transição, indicando que não é possível comparar os resultados da primeira série de transição, com os resultados da segunda série. Entretanto, ainda é admissível comparar os resultados quando são analisados os valores para a mesma série.

## 6.2. Síntese dos compostos

Embora diferentes rotas sintéticas tenham sido propostas, os processos de síntese para os ligantes apresentaram produtos de aspectos semelhantes. Ao promover a reação em quantidades equimolares dos reagentes dos ligantes, não foi observada a formação de precipitados, sendo que após o procedimento de síntese, o produto foi obtido a partir da evaporação do solvente e seco a vácuo.

Tal processo foi semelhante para a primeira etapa da síntese do complexo. Os ligantes permaneceram solúveis no meio reacional, até o momento em que foi acrescentado o composto de manganês. Nesse momento houve uma clara formação de um precipitado de cor amarela, indicando a formação do composto.

## 6.3. Caracterização dos compostos sintetizados

### 6.3.1. Ponto de fusão

Os resultados de ponto de fusão para os compostos sintetizados estão expressos na Tabela 10.

**Tabela 10.** Valores de ponto de fusão obtidos para os compostos sintetizados.

Composto	PF (°C)
<i>p.n.a.</i>	156 – 159
R4-1	159 – 161
R4-2	163 – 166
R4-3	144 – 147
D4-1	88 – 91
D4MnR4	> 212

Ao avaliar os resultados apresentados, pode-se observar que a *p.n.a.* apresentou ponto de fusão próximo ao valor teórico (~150 °C), e os ligantes retiradores apresentaram uma pequena variação. Já o ligante doador, apresentou uma variação maior, em relação ao composto usado para a sua síntese, a 4-metoxianilina, que apresenta valor teórico de 57 °C.

Entretanto, é possível verificar a diferença entre o ponto de fusão dos ligantes retiradores e do ligante doador em relação ao composto D4MnR4, que apresentou PF mais alto em relação aos demais.

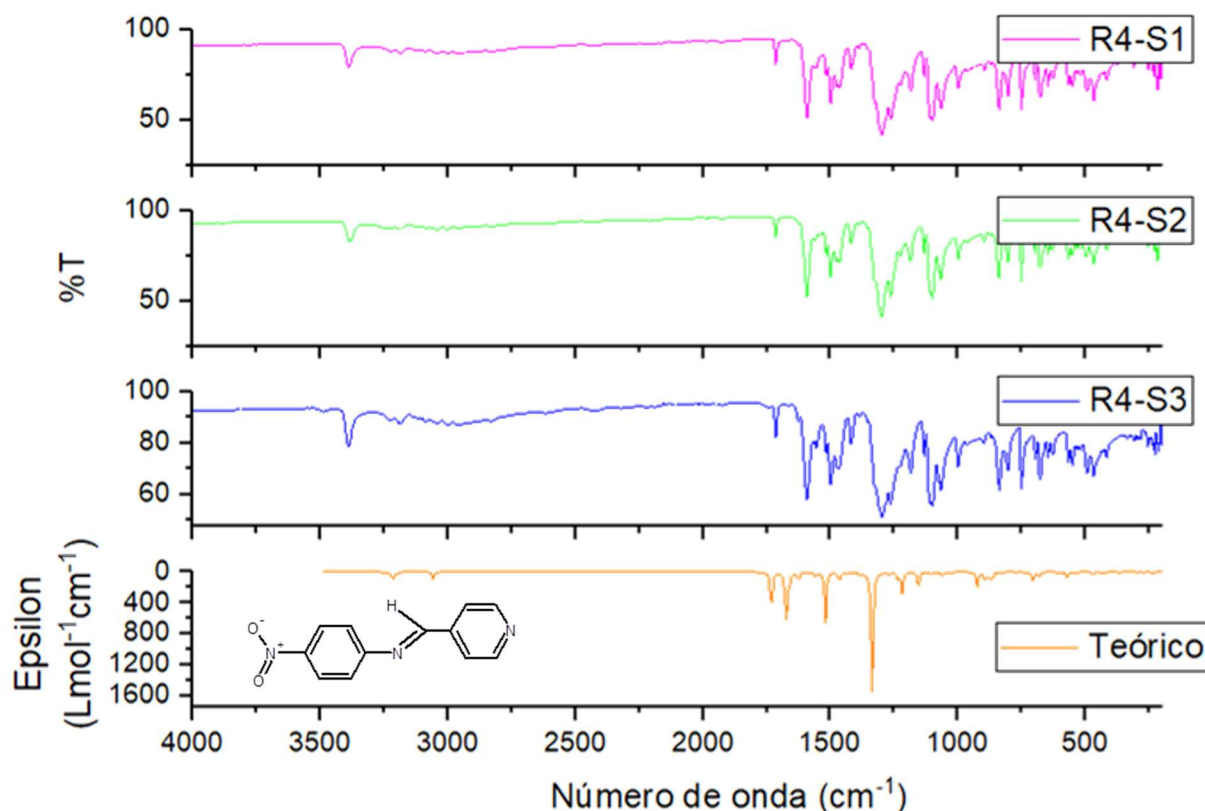
### 6.3.2. Caracterização por IV

- Ligante retirador (R4)

Os espectros obtidos para os compostos sintetizados podem ser observados nas imagens a seguir.

Ao observar os espectros dos ligantes na Figuras 11, pode-se afirmar que os produtos formados apresentaram as mesmas características vibracionais quando expostos a radiação infravermelha. Tal fato sugere que, apesar das distintas rotas sintéticas propostas, o produto caracterizado foi o mesmo.

**Figura 11.** Espectro de absorção na região do infravermelho para o composto R4.



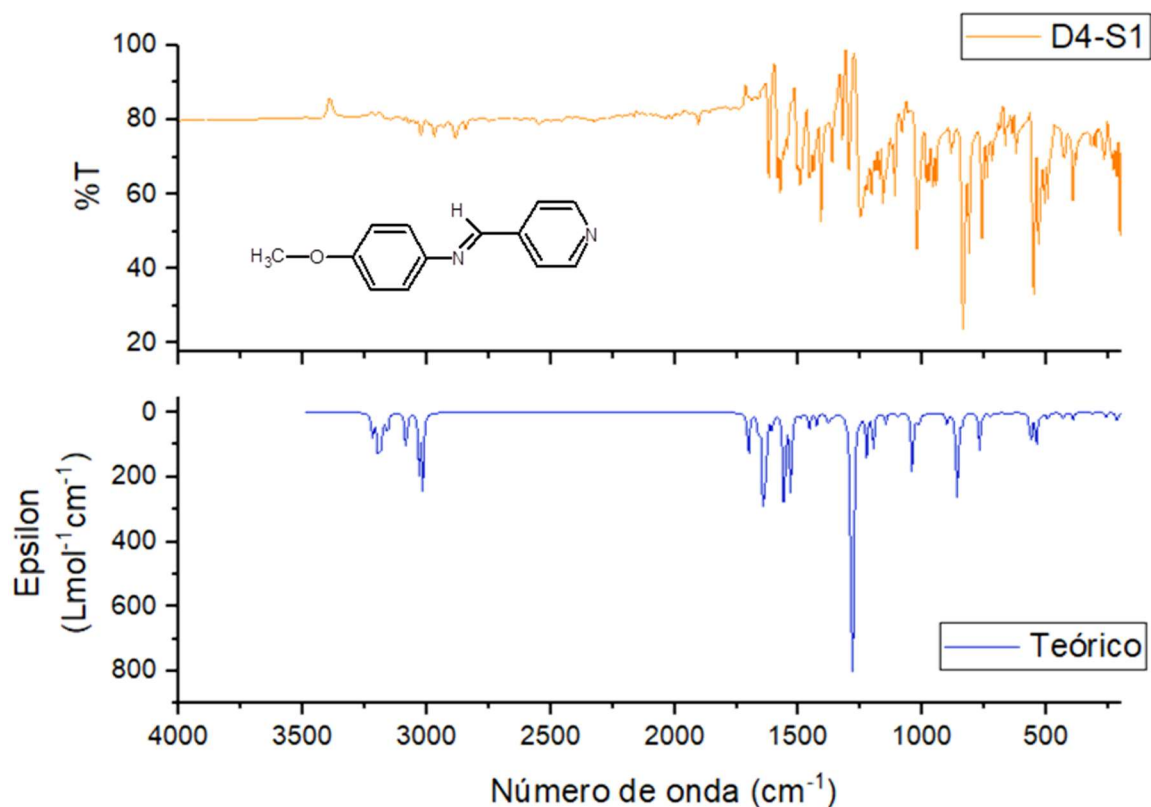
As bandas de estiramentos das ligações N-H em aminas aparecem entre  $3500$  e  $3300\text{ cm}^{-1}$ , também há ocorrência de bandas entre  $1640$  e  $1560\text{ cm}^{-1}$ , faixa onde ocorrem as deformações no plano da mesma ligação. Além disso, estiramentos da ligação de C=N de uma amina são esperados na faixa entre  $1350$  e  $1000\text{ cm}^{-1}$ , onde há incidência de bandas nos espectros obtidos, resultados que evidenciam a presença do reagente no composto final. Há também um pico próximo a  $1700\text{ cm}^{-1}$  que indica uma ligação C=O, indicando a presença dos reagentes no produto final (PAVIA, et al, 2008).

O espectro teórico contido na Figura 12 foi obtido através de cálculos computacionais. Embora ao fazer o comparativo entre o dado teórico e o obtido na síntese do composto pode-se destacar a frequência aproximada das bandas nos espectros, os picos apresentados também são próximos aos estimados para os precursores utilizados na síntese, podendo indicar que não houve reação.

- Ligante doador (D4)

O espectro obtido do ligante doador sintetizado pode ser observado na Figura 12.

**Figura 12.** Espectro de absorção na região do infravermelho para o composto D4-S1.



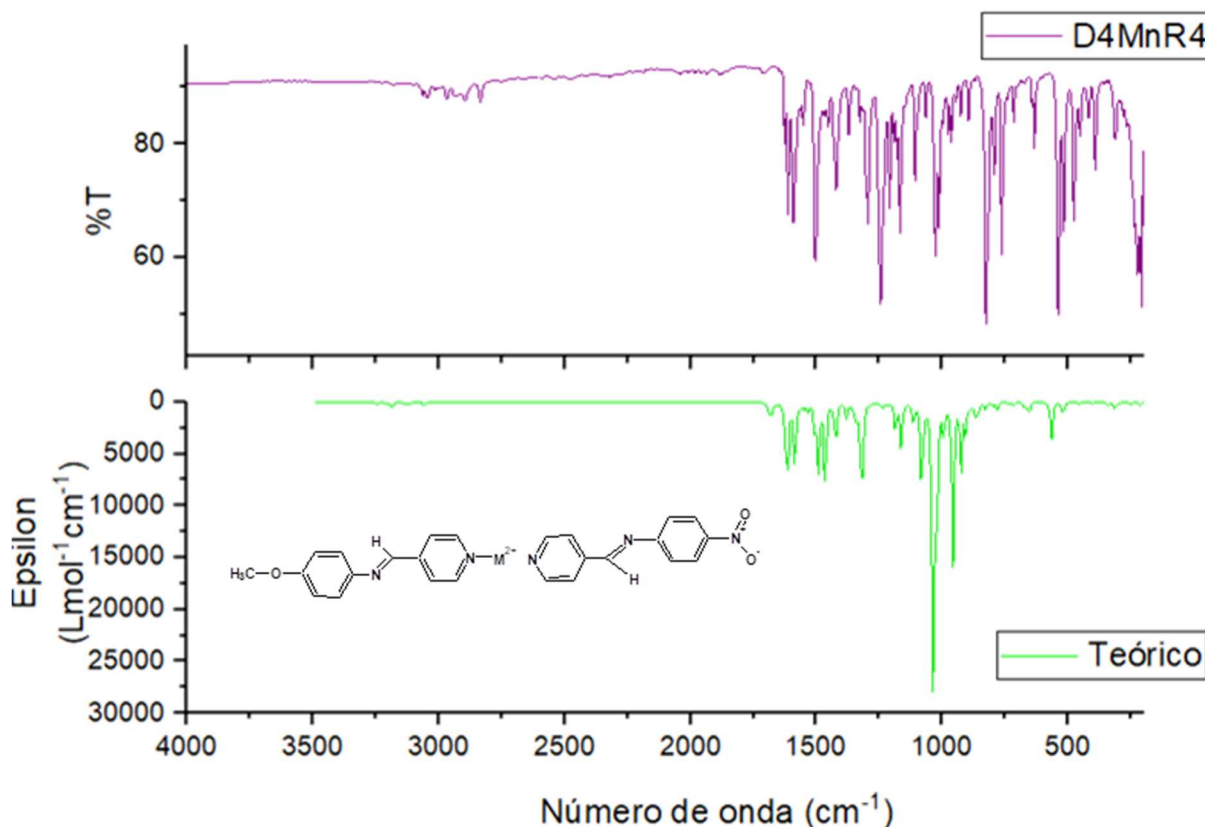
Ao analisar o espectro de absorção na região de infravermelho, nota-se que para a síntese do composto doador de densidade eletrônica, as bandas entre 3500 e 3200 cm<sup>-1</sup> referentes aos estiramentos da ligação N-H de aminas não estão mais presentes. Entretanto, é possível observar bandas de absorção próximas a 1690 – 1640 cm<sup>-1</sup>, onde são encontradas bandas referentes ao estiramento da ligação C=N de iminas (PAVIA, et al, 2008).

Ao comparar o espectro de absorção do composto sintetizado com o resultado calculado por software, identifica-se picos com frequências próximas, entretanto, devido a presença de interferentes, não há como identificar se foi formado o composto pretendido.

- Composto D4MnR4

O espectro de absorção de infravermelho do complexo sintetizado está representado na Figura 13.

**Figura 13.** Espectro de absorção na região do infravermelho para o complexo D4MnR4.



Observa-se que não há bandas entre  $3500$  e  $3200\text{ cm}^{-1}$ , onde são esperados os estiramentos da ligação N-H de aminas, indicando que houve uma reação, e o produto foi totalmente consumido. Além disso, houve absorção próxima a  $1690 - 1640\text{ cm}^{-1}$ , região onde são encontrados os estiramentos da ligação C=N de iminas (PAVIA, et al, 2008).

Comparando o resultado computacional, com os dados obtidos da caracterização do composto sintetizado, observa-se que as bandas estão em conformidade com os dados teóricos.

Outro fator que pode ser destacado, é a presença de uma banda próximo a  $1260\text{ cm}^{-1}$ , para todos os ligantes caracterizados, indicando a ligação C-N de aminas aromáticas. Entretanto, ao observar o espectro gerado pelo

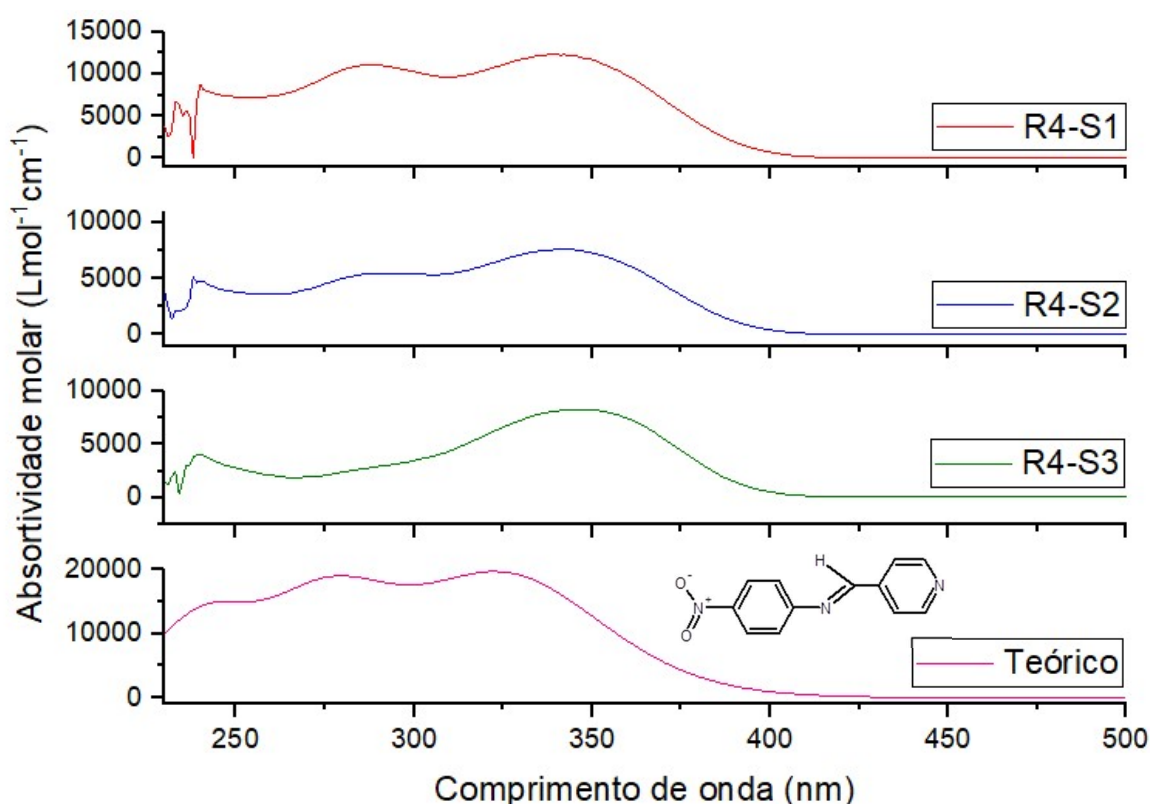
complexo, há um deslocamento para  $1245\text{ cm}^{-1}$ , fato que pode ser explicado pelo aumento da massa da ligação, indicando que houve a formação de uma ligação, que diminuiu o número do comprimento de onda (PAVIA, et al., 2010).

### 6.3.3. Caracterização por UV/Vis

- Ligantes retiradores (R4)

O resultado apresentado pelo composto sintetizado através de refluxo (S1) pode ser observado na Figura 14.

**Figura 14.** Espectro de absorção UV/Vis para ligante R4.



Ao observar os espectros de absorção UV/Vis é possível notar que os compostos R4-S1 e R4-S2 apresentaram bandas na mesma faixa do espectro, com curvas semelhantes, entretanto, o composto R4-S3 apresentou apenas uma banda de absorção. Tal fato pode indicar que R4-S1 e R4-S2, apesar das diferentes rotas sintéticas, formaram o mesmo composto.

Também pode ser feita a comparação entre os resultados experimentais obtidos e os valores calculados usando o software Gaussian 09.

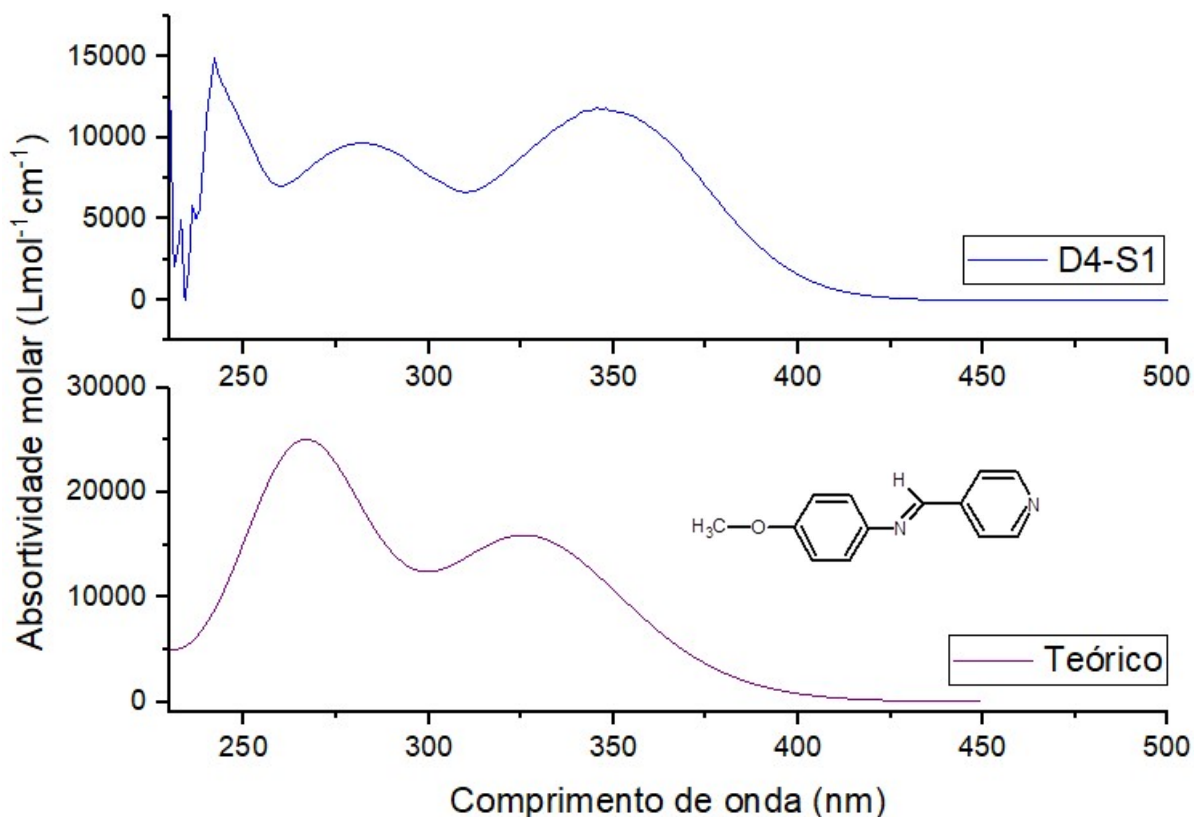
Nos cálculos, foi levado em consideração o solvente utilizado para a caracterização dos compostos sintetizados, no caso, o clorofórmio.

Ao comparar os espectros experimentais com o espectro teórico, observa-se a semelhança entre as bandas de absorção. Tanto nos compostos R4-S1 e R4-S2, quanto no espectro teórico, há uma absorção próxima a 290 nm, que estão relacionadas as transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  e uma de maior intensidade próxima a 340 nm indicando transições  $n \rightarrow \pi^*$ . Observa-se, que para os resultados experimentais, há indícios de absorções menores que 240 nm, entretanto, devido a janela espectroscópica do solvente utilizado, não é possível quantificá-las.

- Ligante doador (D4)

O espectro obtido da síntese do ligante doador e o espectro teórico podem ser observados a seguir, na Figura 15.

**Figura 15.** Espectro de absorção UV/Vis para ligante D4.



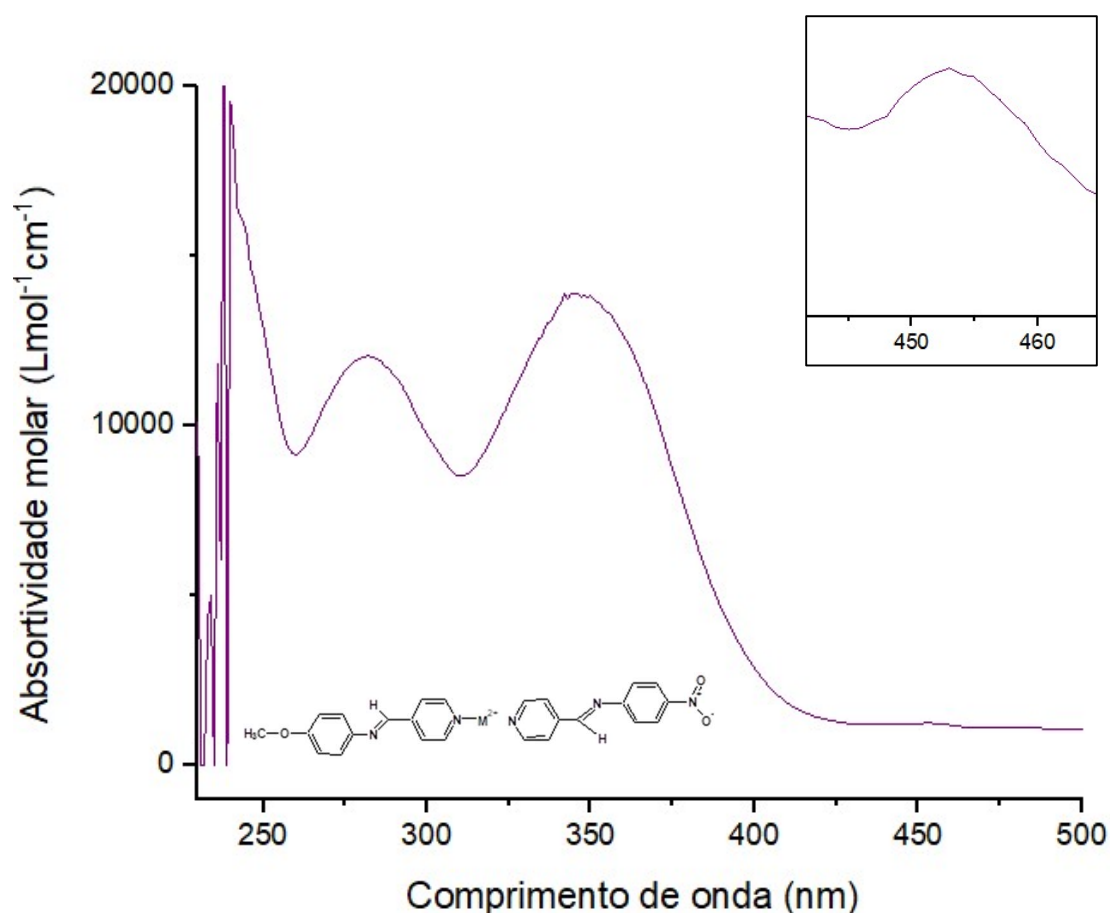
Assim como acontece para o ligante retirador de densidade eletrônica, há uma absorção próxima a 280 nm, que estão relacionadas as

transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  e uma de maior intensidade próxima a 350 nm indicando transições  $n \rightarrow \pi^*$ .

- Composto D4MnR4

O espectro de absorção gerado pelo complexo sintetizado está representado na Figura 16.

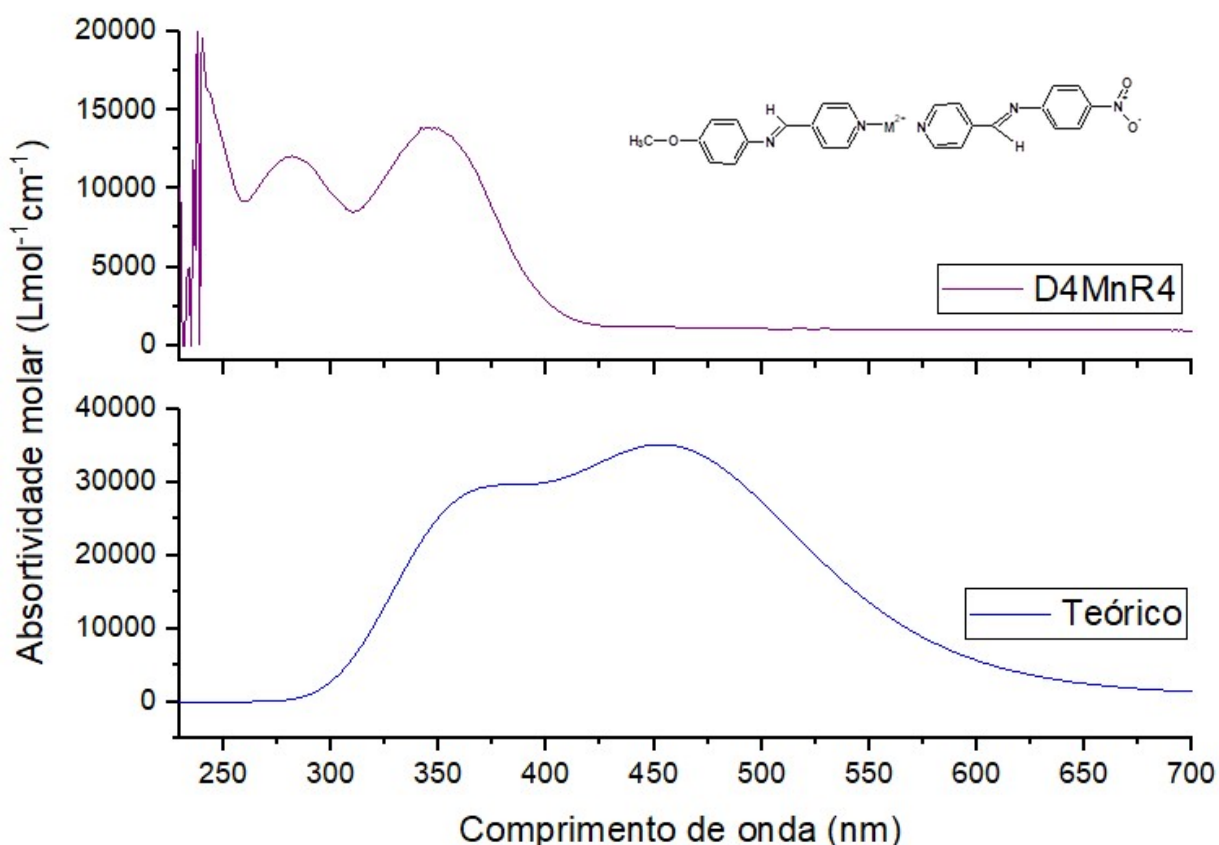
**Figura 16.** Espectro de absorção UV/Vis para o composto D4MnR4.



A Figura 16 mostra duas bandas de absorção inferior a 400 nm, e também uma pequena absorção entre 450 – 460 nm.

Avaliando a Figura 17, é possível observar que o espectro teórico apresenta uma faixa de absorção maior em relação ao espectro obtido experimentalmente. Além disso, a região de absorção no espectro experimental encontra-se contida na região da radiação UV, já o espectro teórico apresenta absorção também na região visível.

**Figura 17.** Espectro de absorção UV/Vis para o composto D4MnR4.



Com exceção do composto R4-S3, todos os espectros de absorção UV/Vis contam com uma transição próximo a 290 nm relacionada a transição  $n \rightarrow \pi^*$ , que ocorre devido ao par de elétrons não compartilhados da ligação C=N característico de iminas. Há também uma forte transição próximo a 340 nm em decorrência de transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  resultante dos elétrons  $\pi$  das ligações insaturadas do anel aromático e da ligação C=N (PAVIA, et al., 2010; ONÇA, 2019).

Apesar dos comprimentos de ondas semelhantes entre ligantes e o complexo, ao observar o espectro do composto D4MnR4, nota-se uma banda de pequena intensidade próximo a 450 nm, que não está presente nos espectros dos ligantes. Em geral, complexos de manganês apresentam transferência de carga do metal para o ligante (MLCT) entre 350 – 460 nm, evidenciando a formação do complexo (MIESSLER, et al., 2013; PEREIRA, et al., 2005).

## 7. Considerações Finais

De acordo com os cálculos computacionais realizados, é possível identificar que os compostos D4MR4 apresentaram resultados mais favoráveis para a obtenção de fenômenos ópticos não lineares, baseados puramente no valor de  $\beta$  obtido pelos cálculos. Também é possível observar que a quantidade de elétrons não é uma questão que influencie a geração do segundo harmônico, entretanto, a configuração eletrônica pode auxiliar as respostas ONL dos compostos.

Ao definir o composto a ser sintetizado, os resultados sugerem que o método de síntese mais indicado é aquele em que o sal metálico é adicionado para a formação do complexo. Para esta síntese, foi observada a formação de um composto de cor amarela, no instante em que foi adicionado o reagente contendo o metal.

Entretanto, por se tratar de um novo composto de coordenação, não há dados experimentais para comparação, sendo possível comparar somente os resultados teóricos com os experimentais obtidos. Os espectros de absorção na região do infravermelho apresentaram picos em regiões esperadas para compostos imínicos. Além disso, é possível observar pontos de fusão diferentes entre os reagentes e produtos, indicando que os compostos pretendidos foram sintetizados.

Diante dos resultados experimentais, é necessário considerar a necessidade de outras técnicas de caracterização, tais como:  $^1\text{H}$ RMN, EPR, CHN e DRX de monocristal, para esclarecimento estrutural; além de estudos experimentais para avaliação da propriedade óptica não linear – HRS (Espalhamento Hiper Rayleigh). Além disso, ainda são necessários estudos teóricos para avaliar a influência da geometria nos valores de hiperpolarizabilidade.

## Referências bibliográficas

- ABDEL-RAHMAN, L., ABU-DIEF, A. M., MOUSTAFA, H., & ABDEL-MAWGOUD, A. H. (2017). Design and nonlinear optical properties (NLO) using DFT approach of new Cr(III), VO(II), and Ni(II) chelates incorporating tri-dentate imine ligand for DNA interaction, antimicrobial, anticancer activities and molecular docking studies. *Arabian Journal of Chemistry*.
- AKHTARI, K., HASSANZADECH, K., FAKHRAEI, B., HASSANZADECH, H., AKHTARI, G., & ZAREI, S. A. (2014). First hyperpolarizability orientation in [70]PCBM isomers: A DFT study. *Computational and Theoretical Chemistry*.
- BAO, Q., CHEN, J., XIANG, Y., ZHANG, K., LI, S., JIANG, X., . . . VENKATESAN, T. (2015). Graphene Nanobubbles: A New Optical Nonlinear Material . *Advanced Optical Materials*.
- BOURASS, M., BENJELLOUN, A. T., BENZAKOUR, M., MCHARFI, M., JHILAL, F., SEREIN-SPIRAU, F., . . . BOUACHRINE, M. (2017). DFT/TD-DFT characterization of conjugational electronic structures and spectral properties of materials based on thieno[3,2-b][1]benzothiophene for organic photovoltaic and solar cell applications. *Journal of Saudi Chemical Society*.
- BOYD, R. W. (2008). *Nonlinear Optics* (3<sup>a</sup> ed.).
- BROWN, T. L., LEMAY Jr, H. E., E., B. B., & R., B. J. (2003). *Química , a ciência central*.
- CAREY, F. A. (2008). *Organic Chemistry*. Mc Graw Hill Higher Education.
- CLAYDEN, J. (2001). *Organic Chemistry*. Oxford University Press.
- CLAYS, K. (2003). Molecular nonlinear optics: From para-nitroaniline to electrochemical switching of the hyperpolarizability. *Journal of Nonlinear Optical Physics & Materials*.
- COSTA, M. B., & MACHADO, A. E. (2016). PROPRIEDADES ÓPTICAS NÃO LINEARES DE CLUSTERS DO BC5. *Química Nova*, 807-816.
- ESTRELLA, L. L., LEE, S. H., & KIM, D. H. (2019). New semi-rigid triphenylamine donor moiety for D- $\pi$ -A sensitizer: Theoretical and experimental investigations for DSSCs. *Dyes and Pigments*, 1-10.
- GAUTHIER, N., ARGOUARCH, G., PAUL, F., TOUPET, L., LADJARAFI, A., COSTUAS, K., & ... HUMPHREY, M. G. (2011). Electron-Rich Iron/Ruthenium Arylalkynyl Complexes for Third-Order Nonlinear Optics: Redox-Switching between Three States. *Chemistry - A European Journal*, 5561-5577.

- GIUSTINO, F. (2014). *Materials Modelling using Density Functional Theory*. Oxford University Press.
- GÜNTER, P. (2012). *Nonlinear optics effects and materials*. Springer.
- JANJUA, M. R., KHAN, M. U., BASHIR, B., IQBAL, M. A., SONG, Y., NAQVI, S. A., & KHAN, Z. A. (2012). Effect of  $\pi$ -conjugation spacer (CC) on the first hyperpolarizabilities of polymeric chain containing polyoxometalate cluster as a side-chain pendant: A DFT study. *Computational and Theoretical*, 34-40.
- JENSEN, F. (2012). Atomic orbital basis sets. *Computational Molecular Science*, 273–295.
- JIA, J., LI, Y., & GAO, J. (2017). A series of novel ferrocenyl derivatives: Schiff bases-like push-pull systems with large third-order optical responses. *Dyes and Pigments*.
- KAMANINA, N. V., SEROV, S. V., SHURPO, N. A., LIKHOMANOVA, S. V., TIMONIN, D. N., KUZHAKOV, P. V., . . . USKOKOVIC, D. P. (2012). Polyimide-fullerene nanostructured materials for nonlinear optics and solar energy applications. . *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 1538-1542.
- KIVALA, M., & DIEDERICH, F. (2008). Acetylene-Derived Strong Organic Acceptors for Planar and Nonplanar Push-Pull Chromophores. *Accounts of Chemical Research*, 235-248.
- KRASNOK, A., TYMCHENKO, M., & ALU, A. (2017). Nonlinear metasurfaces: a paradigm shift in nonlinear optics. *Materials Today*.
- LEE, J. D. (1999). *Química Inorgânica não tão concisa*. Editora Blucher.
- LI, C. (2017). *Nonlinear Optics: Principles and Applications*. Shanghai Jiao Tong University Press.
- LI, Y., LIU, J., LIU, D., LI, X., & XU, Y. (2019). D-A- $\pi$ -A based organic dyes for efficient DSSCs: A theoretical study on the role of  $\pi$ -spacer. *Computational Materials Science*.
- LIU, C.-G., SU, Z.-M., GUAN, X.-H., & MUHAMMAD, S. (2011). Redox and Photoisomerization Switching the Second-Order Nonlinear Optical Properties of a Tetrathiafulvalene Derivative Across Six States: A DFT Study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 23946-23954.
- LOU, A. J., & MARKS, T. (2019). A Twist on Nonlinear Optics: Understanding the Unique Response of  $\pi$ -Twisted Chromophores. *American Chemical Society*.
- MAKHLOUF, M. M., RADWAN, A. S., & GHAZAL, B. (2018). Experimental and DFT insights into molecular structure and optical properties of new chalcones as promising photosensitizers towards solar cell applications. *Applied Surface Science*, 337-351.

- MENDES, P. J., SILVA, T. J., CARVALHO, A. J., & RAMALHO, J. P. (2010). DFT studies on thiophene acetylide Ru(II) complexes for nonlinear optics: Structure–function relationships and solvent effects. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 33-42.
- MIESSLER, G. L., FISCHER, P. J., & TARR, D. A. (2013). *Inorganic Chemistry*.
- MORGON, N. H., & COUTINHO, K. R. (2007). *Métodos de química teórica e modelagem molecular*.
- NOVOTNY, L., & HECHT, B. (2006). *Principles of Nano-Optics*. Cambridge University Press.
- ONÇA, L. O. (2019). Um novo quimiossensor colorimétrico derivado de base de Schiff para determinação do teor de cobre em cachaças. UFOB.
- PAVIA, D. L., LAMPMAN, G. M., KRIZ, G. S., & VYVYAN, J. A. (2008). *Introduction to spectroscopy*. Cengage Learning.
- PAVIA, D. L., LAMPMAN, G. M., KRIZ, G. S., & VYVYAN, J. A. (2010). *Introdução a Espectroscopia*.
- PEREIRA, C. F. (2005). Probing the electronic factors responsible for the cyclic electron-transfer induced isomerism fac $\rightleftharpoons$ mer: Synthesis, electrochemical and spectroscopic studies of fac-[Mn (CO) <sub>3</sub> (L'-L') L] <sup>0/+</sup> complexes. *Inorganica chimica acta*.
- PROCÓPIO, M. B., & CESAR, A. (2009). Polarizabilidades e Primeira Hiperpolarizabilidades Elétricas Dipolares de Ésteres E-4-Amino-Trans-1,3-Butadienil-(1',2'-Di-Hidroxibenzeno) de Boro, Alumínio e Gálio. *Química Nova*.
- RAFFENETTI, R. C. (1973). General contraction of Gaussian atomic orbitals: Core, valence, polarization, and diffuse basis sets; Molecular integral evaluation . *THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS* , 4452–4458.
- ROJAS, G. A. (2005). Polarização Eletrotérmica de Vidros e Fibras Ópticas. Rio de Janeiro: PUC-Rio.
- SATHYAVATHI, R., KRISHNA, M. B., RAO, S. V., SARITHA, R., & RAO, D. N. (2010). Biosynthesis of Silver Nanoparticles Using Coriandrum Sativum Leaf Extract and Their Application in Nonlinear Optics. *American Scientific Publishers*, 138-143.
- SGIERS, G. C., STEFANI, V., & RODEMBUSCH, F. S. (2008). *Síntese e caracterização de uma nova base de schiff do tipo push-pull com aplicação em óptica não-linear*.
- SHEN, Y.-R. (2002). *The Principles of Nonlinear Optics*. Wiley-Interscience.
- SILVA, H. S. (2012). *Transporte eletrônico em sistemas semicondutores orgânicos emissores de luz*.

- STEERTEGHEM, N. V., CLEUVENBERGEN, S. V., DECKERS, S., KUMARA, C., DASS, A., HÄKKINEN, H., . . . KNOPPE, S. (2016). Symmetry Breaking in Ligand-Protected Gold Clusters Probed by Nonlinear Optics. *Nanoscale*.
- TAKAHASHI, E. J., LAN, P., MÜCKE, O. D., NABEKAWA, Y., & MIDORIKAWA, K. (2013). Attosecond nonlinear optics using gigawatt-scale isolated attosecond pulses. *Nature Communications*.
- TEJKIRAN, P. J., TEJA, M. S., KUMAR, P. S., SANKAR, P., PHILIP, R., NAVEEN, S., . . . RAO, G. N. (2016). D-A- $\pi$ -D Synthetic approach for thienyl chalcones – NLO – a structure activity study. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*.
- WIETHAUS, G. (2010). *Síntese e caracterização de novas iminas com aplicação em óptica não-linear*.
- WU, H.-Q., ZHONG, R.-L., SUN, S.-L., XU, H.-L., & SU, Z.-M. (2014). Alkali Metals-Substituted Adamantanes Lead to Visible Light Absorption: Large First Hyperpolarizability. *The Journal of Physical Chemistry*.
- YANAI, T., TEW, D. P., & HANDY, N. C. (2004). A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP). *Chemical Physics Letters*, 51-57.
- YANG, Y., WEAVER, M. N., & MERZ Jr, K. M. (2009). Assessment of the “6-31+G\*\* + LANL2DZ” Mixed Basis Set Coupled with Density Functional Theory Methods and the Effective Core Potential: Prediction of Heats of Formation and Ionization Potentials for First-Row-Transition-Metal Complexes. *The Journal of Physical Chemistry A*.
- YAO, X., & BELYANIN, A. (2013). Nonlinear optics of graphene in a strong magnetic field. *Journal of Physics: Condensed Matter*.
- ZHANG, H., ZHANG, M., PAN, S., DONG, X., YANG, Z., HOU, X., . . . POEPELMEIER, K. R. (2015). Pb17O8Cl18: A Promising IR Nonlinear Optical Material with Large Laser Damage Threshold Synthesized in an Open System. *Journal of the American Chemical Society*.
- ZHAO, S., YANG, X., YANG, Y., KUANG, X., LU, F., SHAN, P., . . . LUO, J. (2018). Non-Centrosymmetric RbNaMgP2O7 with Unprecedented ThermoInduced Enhancement of Second Harmonic Generation. *Journal of the American Chemical Society*.
- ZOU, G., LIN, Z., ZENG, H., JO, H., LIM, S. J., YOU, T. S., & OK, K. M. (2018). Cs3VO(O2)2CO3: an exceptionally thermostable carbonatoperoxovanadate with an extremely large second-harmonic generation response. *Royal Society of Chemistry*.