

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS**

**Instituto de Química**

**Programa de Pós-Graduação em Química**

**RAFAEL PEREIRA MACHADO**

**OBTENÇÃO E ESTUDO CRISTALOQUÍMICO DE DERIVADOS PIRIDÍNICOS E  
DE METAIS DO GRUPO 12 E INVESTIGAÇÃO DE POTENCIAL ATIVIDADE  
ÓPTICA NÃO LINEAR**

**Alfenas / MG**

**2024**

**RAFAEL PEREIRA MACHADO**

**OBTENÇÃO E ESTUDO CRISTALOQUÍMICO DE DERIVADOS PIRIDÍNICOS E  
DE METAIS DO GRUPO 12 E INVESTIGAÇÃO DE POTENCIAL ATIVIDADE  
ÓPTICA NÃO LINEAR**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química. Área de concentração: Físico-Química. Orientador: Prof. Dr. Antônio Carlos Doriguetto. Coorientador: Dr. Felipe Terra Martins

Alfenas / MG

2024

Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas  
Biblioteca Central

Machado, Rafael Pereira.

Obtenção e estudo cristaloquímico de derivados piridínicos e de metais do grupo 12 e investigação de potencial atividade óptica não linear / Rafael Pereira Machado. - Alfenas, MG, 2024.

211 f. : il. -

Orientador(a): Antônio Carlos Doriguetto.

Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Alfenas, Alfenas, MG, 2024.

Bibliografia.

1. Cristalografia. 2. Derivados piridínicos. 3. Óptica não linear. I. Doriguetto, Antônio Carlos, orient. II. Título.

RAFAEL PEREIRA MACHADO

**OBTENÇÃO E ESTUDO CRISTALOQUÍMICO DE DERIVADOS PIRIDÍNICOS E DE METAIS DO GRUPO 12 E INVESTIGAÇÃO DE POTENCIAL ATIVIDADE ÓPTICA NÃO LINEAR**

O Presidente da banca examinadora abaixo assina a aprovação da Tese apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Química pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Físico-Química

Aprovado em: 29 de novembro de 2024.

Prof. Dr. Antônio Carlos Doriguetto  
Presidente da Banca Examinadora  
Instituição: Universidade Federal de Alfenas

Prof. Dr. Bernardo Lages Rodrigues  
Instituição: Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG)

Profa. Dra. Charlane Cimini Correa  
Instituição: Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF)

Prof. Dr. Eduardo Tonon de Almeida  
Instituição: Universidade Federal de Alfenas (UNIFAL-MG)

Dra. Iara Maria Landre Rosa  
Instituição: Cimed Indústria Farmacêutica Ltda.



Documento assinado eletronicamente por **Antônio Carlos Doriguetto, Professor(a) do Magistério Superior**, em 05/12/2024, às 10:24, 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.unifal-mg.edu.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.unifal-mg.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **1406140** e o código CRC **9CE4EA21**.

Dedico esse trabalho à minha esposa Camila e a meus filhos André e Ana.  
Aos meus pais, Isabel e Sebastião (*in memoriam*).

## AGRADECIMENTOS

Dois motivos principais justificam a dificuldade em escrever meus agradecimentos. Primeiro, a dificuldade de dimensionar o quanto devo todo esse tempo de doutorado àqueles que estiveram comigo e possibilitaram a sua conclusão. Em segundo lugar a incapacidade de encontrar palavras suficientes para expressar minha gratidão. Contudo, antes de tudo e todos, agradeço a Deus pelo dom da vida, pela história que me concedeu e pelas oportunidades vivenciadas.

Minha profunda gratidão a minha amada esposa Camila por ter vivido esse tempo comigo, por ser minha companheira, confidente, sustento, refúgio e mãe de nossos queridos André e Ana.

Agradeço a meu pai, Sebastião, que infelizmente não posso mais abraçá-lo e dizer-lhe quão grato sou pela formação que me deu, por seus ensinamentos, correções e incentivo. Junto a ele, agradeço a minha mãe, Isabel, por sua vida dedicada a seus filhos, por seus ensinamentos, correções e por sempre ter me incentivado a estudar. Aos meus irmãos Rodrigo e Patrícia por muitas vezes terem acreditado mais em mim do que eu mesmo.

De modo muito especial, agradeço meu orientador Doriguetto por todo tempo de pós-graduação em que tive a oportunidade e a honra de ser seu aluno; por todas as oportunidades propiciadas, pela confiança em meu trabalho e por todas as vezes que me reanimou e colocou-me adiante.

A todos os colegas de laboratório que pela troca de experiências permitiram que muitos problemas fossem resolvidos e novas ideias surgissem. De modo especial, agradeço àqueles que se tornaram grandes amigos que levarei para a vida: Marília e Caio.

A todos os professores do Instituto de Química da Unifal por toda formação que me proporcionaram desde a graduação até a conclusão dessa etapa. Agradeço também a todos os outros funcionários do IQ pelo zelo com a instituição sem os quais nada funcionaria adequadamente. De modo especial à Vanessa pela sua prontidão em sempre auxiliar todos nós discentes com os assuntos burocráticos.

Talvez um terceiro fator não mencionado no início dificulte ainda mais a escrita dos agradecimentos: a incapacidade de mencionar todos que deveriam ser mencionados. Recorro uma história que uma vez ouvi sobre como o agradecimento se manifesta em diversos idiomas. Há aqueles que tem uma palavra para agradecer que reconhece que algo lhe foi feito e que deva ser reconhecido, como “*thanks*” no inglês e “*danke*” em alemão. Há outros idiomas que já possibilitam a seus falantes além de um simples reconhecimento de algo que lhes foi feito, a

possibilidade de engrandecer aquilo que lhes aconteceu como em espanhol e italiano com seus “*gracias*” e “*grazie*”. Mas em língua portuguesa o agradecimento vem com uma palavra simples, mas que além de reconhecer e engrandecer aquele que é o autor e o objeto do agradecimento, cria um vínculo com o sujeito, torna o ato de agradecer o estabelecimento de uma relação, por isso, meu mais sincero “obrigado” a todos os amigos e colegas que direta ou indiretamente estiveram comigo nesse tempo!

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa concedida durante o tempo de execução do trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio financeiro da “Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG)”, da “Pró-reitoria de Pesquisa e Pós-graduação da UNIFAL-MG e do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

“O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de financiamento 001”.

[...] a mente é dotada de uma capacidade especial: a de raciocinar a partir do mais conhecido para o menos conhecido, ou seja, das aparências claramente percebidas para suas causas ocultas subjacentes, porém inteligíveis.

(Wallace, 2023)



## RESUMO

Quatro séries de substâncias foram planejadas para investigação da potencialidade de manifestação de atividade óptica não linear, pela geração do segundo harmônico (GSH) ou por absorção de dois fótons (A2F), sendo as séries C e D inéditas na literatura. A série B (TPY1 = 4'-(4-fluorofenil)-2,2':6',2''-terpiridina; TPY3 = 4'-(3,5-bis(trifluorometil)fenil)-2,2':6',2''-terpiridina e TPY5 = 4'-(piridin-4-il)-2,2':6',2''-terpiridina) é elencada por substâncias orgânicas sintetizadas, caracterizados e utilizadas como ligantes na síntese dos complexos inéditos da série C:  $\text{Hg}(\text{TPY1})_2$ ,  $\text{Hg}(\text{TPY3})_2$ ,  $\text{Cd}(\text{TPY1})_2$  e  $\text{Cd}(\text{TPY3})_2$ . Para a série D, obtiveram-se monocristais de quatro substâncias: LQFM 188, LQFM 190, LQFM 246 e LQFM 337, tendo todas elas suas estruturas determinadas por difração de raios X. LQFM 188 apresentou grupo de espaço quiral não-centrossimétrico  $P2_12_12_1$ , condição imprescindível para a manifestação de atividade óptica não linear como a geração do segundo harmônico. Os produtos obtidos foram caracterizados por técnicas espectroscópicas usuais como espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível, ressonância magnética nuclear de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ ; e por difração de raios X por monocristais e difração de raios X por policristais.

Palavras-chave: Cristalografia; Derivados piridínicos; Óptica não linear.

## ABSTRACT

Four series of compounds were designed to investigate the potential for nonlinear optical activity, specifically through second harmonic generation (SHG) or two-photon absorption (TPA), with series C and D being unprecedented in the literature. Series B (TPY1 = 4'-(4-fluorophenyl)-2,2':6',2''-terpyridine; TPY3 = 4'-(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)-2,2':6',2''-terpyridine; and TPY5 = 4'-(pyridin-4-yl)-2,2':6',2''-terpyridine) comprises synthesized organic compounds, characterized and used as ligands in the synthesis of the novel complexes in series C: Hg(TPY1)I<sub>2</sub>, Hg(TPY3)I<sub>2</sub>, Cd(TPY1)I<sub>2</sub>, and Cd(TPY3)I<sub>2</sub>. In series D, single crystals of four compounds were obtained: LQFM 188, LQFM 190, LQFM 246, and LQFM 337, all of which had their structures determined by X-ray diffraction. LQFM 188 exhibited a non-centrosymmetric chiral space group P212121, a crucial condition for nonlinear optical activity such as second harmonic generation. The obtained compounds were characterized by standard spectroscopic techniques, including ultraviolet-visible absorption spectroscopy, <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C nuclear magnetic resonance, as well as single-crystal and powder X-ray diffraction.

**Keywords:** Crystallography; Pyridine derivatives; Nonlinear optics.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Representação de quatro triângulos retângulos semelhantes com Origem no ponto O e ângulo $\theta$ comum .....	27
Figura 2 –	Esquema do ciclo trigonométrico de raio unitário com centro no ponto O coincidente com a origem do sistema cartesiano de eixos x e y.....	28
Figura 3 –	Simetrias no ciclo trigonométrico.....	30
Figura 4 –	Gráficos das funções $\text{sen}(x)$ e $\text{cos}(x)$ representadas de modo a evidenciar a defasagem entre elas para um mesmo valor de seus domínios.....	31
Figura 5 –	Representação vetorial de um número real x numa reta e mudança de seu sentido ao ser multiplicado pelo fator -1.....	32
Figura 6 –	Interpretação geométrica do número imaginário i.....	33
Figura 7 –	Representação vetorial do número complexo z no plano de Argand-Gauss.....	33
Figura 8 -	Rotação infinitesimal por um ângulo $d\theta$ de um número complexo z a $z + dz$ no plano de Argand-Gauss.....	35
Figura 9 –	Esquema da geometria da reflexão de dois feixes de raios X entre dois planos em um cristal.....	39
Figura 10 –	Etapas de cristalização pela lenta evaporação do solvente.....	44
Figura 11 –	Modelo de um universo termodinâmico.....	47
Figura 12 –	Fluxo de matéria entre as fases líquida e sólida.....	54
Figura 13 –	Exemplo de uma cela unitária delimitada pelos vetores a, b e c.....	58
Figura 14 –	Planos designados em uma cela unitária.....	59
Figura 15 –	As 14 Redes de Bravais.....	60
Figura 16 –	Dependência da intensidade $cr$ da onda espalhada ao longo do eixo $xr$ com o ângulo de incidência devido as diferenças de fase $\alpha_1$ e $\alpha_2$ .....	62
Figura 17 –	Representação vetorial da amplitude da radiação espalhada.....	65
Figura 18 –	Transposição do vetor F do Plano Cartesiano para o Plano de Argand-Gauss.....	66
Figura 19 –	Momento dipolo da piridina na ausência de um campo elétrico externo.	69
Figura 20 –	Ilustração da polarização gerada pela interação luz-matéria.....	72
Figura 21 –	Geração do segundo harmônico por um material.....	74
Figura 22 –	Geração do segundo harmônico por moléculas em solução.....	75

Figura 23 –	Diagrama de energia da geração do segundo harmônico.....	77
Figura 24 –	Exemplo de uma função par.....	81
Figura 25 –	Diagrama de energia da absorção de dois fótons.....	82
Figura 26 –	Comparação entre as resoluções das microscopias de um e de dois fótons.....	84
Figura 27 –	Imageamento obtido por fluorescência de dois fótons com diferentes lasers pulsados.....	85
Figura 28 –	Fórmulas estruturais dos reagentes orgânicos utilizados.....	89
Figura 29 –	Variações das proporções Ligante : Metal para obtenção dos complexos da série A.....	90
Figura 30 –	Esquema sintético das terpiridinas.....	91
Figura 31 –	Esquema sintético dos complexos M(TPY) <sub>2</sub> .....	92
Figura 32 –	Estruturas das moléculas da série C.....	93
Figura 33 –	Relação entre estrutura do ligante e efeito push-pull eletrônico.....	96
Figura 34 –	Tentativa de cristalização da mistura entre ZnSO <sub>4</sub> e pirazina.....	97
Figura 35 –	Material sólido obtido pela reação entre CdI <sub>2</sub> e 4,4'-bipy.....	98
Figura 36 –	Esquema estrutural de TPY3.....	100
Figura 37 –	Esquema estrutural de TPY5.....	101
Figura 38 –	Proposta de mecanismo de reação para formação das terpiridinas.....	102
Figura 39 –	Espectro de RMN de <sup>13</sup> C de TPY1.....	104
Figura 40 –	Expansão do espectro de RMN de <sup>13</sup> C de TPY1.....	105
Figura 41 –	Esquema estrutural numerado de TPY1 para atribuições dos sinais de RMN de <sup>13</sup> C.....	105
Figura 42 –	Estruturas de ressonância possíveis para subunidade fluorada de TPY1.	108
Figura 43 –	Espectro de RMN de <sup>1</sup> H de TPY1.....	108
Figura 44 –	Expansão do espectro de RMN de <sup>1</sup> H de TPY1.....	109
Figura 45 –	Esquema estrutural numerado de TPY1 para atribuições dos sinais de RMN de <sup>1</sup> H.....	110
Figura 46 –	Comparação entre difratogramas de raios X (Cu K $\alpha$ ) experimental e teórico (CSD: HIDBUU01) de TPY1.....	111
Figura 47 –	Espectro de RMN de <sup>13</sup> C de TPY3.....	113
Figura 48 –	Expansão do espectro de RMN de <sup>13</sup> C de TPY3.....	114
Figura 49 –	Esquema estrutural numerado de TPY3 para atribuições dos sinais de	

	RMN de $^{13}\text{C}$ .....	114
Figura 50 –	Espectro de RMN de $^1\text{H}$ de TPY3.....	116
Figura 51 –	Esquema estrutural numerado de TPY3 para atribuições dos sinais de RMN de $^1\text{H}$ .....	116
Figura 52 –	Expansão do espectro de RMN de $^1\text{H}$ de TPY3.....	117
Figura 53 –	Comparação entre difratogramas de raios X (Cu $K\alpha$ ) experimental e teórico (CSD: QIXDAF) de TPY3.....	118
Figura 54 –	Dependência da distância interplanar $d$ com o ângulo de difração.....	119
Figura 55 –	Dependência da variação do espaçamento interplanar $d$ com o ângulo de difração $2\theta$ .....	120
Figura 56 –	Expansão da comparação dos difratogramas experimental e calculado de TPY3.....	121
Figura 57 –	Dependência entre a variação da posição de um pico referente a um mesmo espaçamento interplanar $d$ calculado para as linhas $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$ do cobre com ângulo $2\theta$ .....	123
Figura 58 –	Espectro de RMN de $^1\text{H}$ de TPY5.....	124
Figura 59 –	Expansão do espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ de TPY5.....	124
Figura 60 –	Esquema numerado de TPY5 para atribuição dos sinais de RMN de $^{13}\text{C}$	125
Figura 61 –	Espectro de RMN de $^1\text{H}$ de TPY5.....	125
Figura 62 –	Expansão do espectro de RMN de $^1\text{H}$ de TPY5.....	126
Figura 63 –	Esquema estrutural numerado de TPY5 para atribuição dos sinais de RMN de $^1\text{H}$ .....	126
Figura 64 -	Comparação entre difratogramas de raios X (Cu $K\alpha$ ) experimental (CSD: WOMWUQ) e teórico de TPY5.....	127
Figura 65 –	Expansão da comparação dos difratogramas experimental e calculado de TPY5.....	128
Figura 66 –	Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do material obtido após filtragem da síntese de TPY2.....	129
Figura 67 –	Estruturas de ressonância de aldeídos fluorados.....	130
Figura 68 –	Espectros de UV-Vis das terpiridinas TPY1, TPY3 e TPY5.....	131
Figura 69 –	Expansão dos espectros de UV-Vis das terpiridinas TPY1, TPY3 e TPY5.....	131
Figura 70 –	Esquema estrutural do complexo $\text{Hg}(\text{TPY1})\text{I}_2$ .....	134

Figura 71 –	Espectro de $^{13}\text{C}$ de $\text{Hg}(\text{TPY1})\text{I}_2$ .....	136
Figura 72 –	Esquema estrutural numerado de $\text{Hg}(\text{TPY1})\text{I}_2$ para atribuição dos sinais de RMN de $^{13}\text{C}$ .....	137
Figura 73 –	Espectro de RMN de $^1\text{H}$ de $\text{Hg}(\text{TPY1})\text{I}_2$ .....	138
Figura 74 –	Expansão do espectro de RMN de $^1\text{H}$ de $\text{Hg}(\text{TPY1})\text{I}_2$ .....	138
Figura 75 –	Esquema estrutural numerado de $\text{Hg}(\text{TPY1})\text{I}_2$ para atribuição dos sinais de RMN de $^1\text{H}$ .....	139
Figura 76 –	Expansão da sobreposição dos espectros de RMN de $^1\text{H}$ de TPY1 e $\text{Hg}(\text{TPY1})\text{I}_2$ .....	140
Figura 77 -	Esquemas estruturais de TPY1 e $\text{Hg}(\text{TPY1})\text{I}_2$ com destaque aos hidrogênios que mudam de ambiente químico pela complexação.....	141
Figura 78 –	Difratograma de raios X (Cu $K\alpha$ ) de $\text{Hg}(\text{TPY1})\text{I}_2$ .....	142
Figura 79 –	Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ de $\text{Cd}(\text{TPY1})\text{I}_2$ .....	143
Figura 80 –	Esquema estrutural numerado de $\text{Cd}(\text{TPY1})\text{I}_2$ para atribuição dos sinais de RMN de $^{13}\text{C}$ .....	143
Figura 81 –	Espectro de RMN de $^1\text{H}$ de $\text{Cd}(\text{TPY1})\text{I}_2$ .....	144
Figura 82 –	Expansão do espectro de $^1\text{H}$ de $\text{Cd}(\text{TPY1})\text{I}_2$ .....	145
Figura 83 –	Esquema estrutural numerado de $\text{Cd}(\text{TPY1})\text{I}_2$ para atribuição dos sinais de RMN de $^1\text{H}$ .....	145
Figura 84 –	Expansão da sobreposição dos espectros de TPY1 e $\text{Cd}(\text{TPY1})\text{I}_2$ .....	146
Figura 85 –	Difratograma de raios X (Cu $K\alpha$ ) de $\text{Cd}(\text{TPY1})\text{I}_2$ .....	147
Figura 86 –	Espectro de $^{13}\text{C}$ de $\text{Hg}(\text{TPY3})\text{I}_2$ .....	148
Figura 87 –	Esquema estrutural numerado de $\text{Hg}(\text{TPY3})\text{I}_2$ para atribuição dos sinais de RMN de $^{13}\text{C}$ .....	149
Figura 88 –	Espectro de RMN de $^1\text{H}$ de $\text{Hg}(\text{TPY3})\text{I}_2$ .....	150
Figura 89 –	Expansão do espectro de RMN de $^1\text{H}$ de $\text{Hg}(\text{TPY3})\text{I}_2$ .....	150
Figura 90 –	Esquema estrutural de $\text{Hg}(\text{TPY3})\text{I}_2$ para atribuição dos sinais de RMN de $^1\text{H}$ .....	151
Figura 91 –	Expansão da sobreposição dos espectros de RMN de $^1\text{H}$ de $\text{Hg}(\text{TPY3})\text{I}_2$ e TPY3.....	152
Figura 92 –	Esquemas estruturais de TPY3 e $\text{Hg}(\text{TPY3})\text{I}_2$ com destaque aos hidrogênios que mudam de ambiente químico pela complexação.....	152
Figura 93 –	Difratograma de raios X (Cu $K\alpha$ ) de $\text{Hg}(\text{TPY3})\text{I}_2$ .....	153

Figura 94 –	Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ de $\text{Cd}(\text{TPY3})\text{I}_2$ .....	154
Figura 95 –	Esquema estrutural de $\text{Cd}(\text{TPY3})\text{I}_2$ para atribuição dos sinais de RMN de $^{13}\text{C}$ .....	155
Figura 96 –	Espectro de RMN de $^1\text{H}$ de $\text{Cd}(\text{TPY3})\text{I}_2$ .....	156
Figura 97 –	Expansão do espectro de $^1\text{H}$ de $\text{Cd}(\text{TPY3})\text{I}_2$ .....	157
Figura 98 –	Esquema estrutural de $\text{Cd}(\text{TPY3})\text{I}_2$ para atribuição dos sinais de RMN de $^1\text{H}$ .....	157
Figura 99 –	Expansão da sobreposição dos espectros de RMN de $^1\text{H}$ de $\text{Cd}(\text{TPY3})\text{I}_2$ e $\text{TPY3}$ .....	158
Figura 100 –	Esquemas estruturais de $\text{TPY3}$ e $\text{Cd}(\text{TPY3})\text{I}_2$ com destaque aos hidrogênios que mudam de ambiente químico pela complexação.....	158
Figura 101 –	Difratograma de raios X ( $\text{Cu K}\alpha$ ) de $\text{Cd}(\text{TPY3})\text{I}_2$ .....	159
Figura 102 –	Sobreposição dos espectros de UV-vis de $\text{Hg}(\text{TPY1})\text{I}_2$ , $\text{Cd}(\text{TPY1})\text{I}_2$ , $\text{Hg}(\text{TPY3})\text{I}_2$ e $\text{Cd}(\text{TPY3})\text{I}_2$ .....	160
Figura 103 –	Expansão da sobreposição dos espectros de UV-vis de $\text{Hg}(\text{TPY1})\text{I}_2$ , $\text{Cd}(\text{TPY1})\text{I}_2$ , $\text{Hg}(\text{TPY3})\text{I}_2$ e $\text{Cd}(\text{TPY3})\text{I}_2$ .....	161
Figura 104 –	Comparações entre os espectros de UV-vis do ligante terpiridínico livre e do complexo formado com mercúrio ou cádmio.....	162
Figura 105 –	Tentativa de cristalização de $\text{Hg}(\text{TPY1})\text{I}_2$ .....	164
Figura 106 –	Influência da fonte metálica na formação do complexo.....	165
Figura 107 –	$\text{Hg}(\text{AcO})_2$ e $\text{TPY1}$ em sistema de difusão.....	166
Figura 108 –	Produto entre $\text{Hg}(\text{AcO})_2$ e $\text{TPY1}$ obtido por difusão analisado sob luz polarizada.....	166
Figura 109 –	Espectros de fluorescência das terpiridinas da série B.....	168
Figura 110 –	Substâncias da série D com subunidades piridínica em destaque.....	170
Figura 111 –	Cristais geminados de LQFM 339.....	171
Figura 112 –	Representação da unidade assimétrica da estrutura de LQFM 188.....	172
Figura 113 –	Visualização do empacotamento de LQFM 188 ao longo do eixo c.....	178
Figura 114 –	Visualização do empacotamento de LQFM 188 ao longo do eixo a.....	180
Figura 115 –	Visualização das interações $\pi$ -stacking em conjunto com o sinton supramolecular $C_1^1(2)$ formado por ligações de hidrogênio.....	181
Figura 116 –	Visualização do empacotamento de LQFM 188 no plano (002) com sentido das ligações de hidrogênio ao longo da direção [100] .....	182

Figura 117 – Visualização dos planos (002) e (001) da estrutura cristalina de LQFM 188 com destaque para o sentido de propagação das ligações de hidrogênio.....	183
Figura 118 – Representação da unidade assimétrica da estrutura de LQFM 190.....	184
Figura 119 – Empacotamento de LQFM 190 ao longo da direção [101] .....	186
Figura 120 – Visualização de LQFM 190 evidenciando o plano (-202) e as interações entre as nuvens $\pi$ das subunidades aromáticas.....	187
Figura 121 – Empacotamento de LQFM 190 visualizado ao longo do eixo a.....	188
Figura 122 – Cristais de LQFM 246.....	189
Figura 123 – Representação da unidade assimétrica da estrutura de LQFM 246.....	190
Figura 124 – Visualização do empacotamento de LQFM 246 ao longo do eixo c.....	191
Figura 125 – Empacotamento de LQFM 246 ao longo da direção [001] pela formação sínthon supramolecular $C_2^2(9)$ .....	192
Figura 126 – Cristais de LQFM 337 obtidos do sistema DCM/MeOH 5:1.....	194
Figura 127 – Cristais de LQFM 337 DCM/MeOH 1:3.....	195
Figura 128 – Unidade assimétrica de LQFM 337.....	195
Figura 129 – Visualização do empacotamento ao longo do eixo c de LQFM 337.....	197
Figura 130 – Empacotamento de LQFM 337 ao longo do eixo a.....	198



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Sistemas cristalinos com suas condições de centragem.....	61
Tabela 2 –	Atribuições dos sinais de RMN de $^{13}\text{C}$ de TPY1.....	105
Tabela 3 –	Valores de spin nucleares de isótopos dos elementos presentes nas substâncias da série B.....	106
Tabela 4 –	Atribuições dos sinais de RMN de $^1\text{H}$ de TPY1.....	110
Tabela 5 –	Atribuição dos sinais de RMN de $^{13}\text{C}$ de TPY3.....	114
Tabela 6 –	Atribuição dos sinais de RMN de $^1\text{H}$ de TPY3.....	116
Tabela 7 –	Cálculos de espaçamento interplanar para alguns picos selecionados na comparação entre os difratogramas experimental e calculado de TPY3..	121
Tabela 8 –	Atribuição dos sinais de RMN de $^{13}\text{C}$ de TPY5.....	125
Tabela 9 –	Atribuição dos sinais de RMN de $^1\text{H}$ de TPY5.....	126
Tabela 10 –	Dados UV-Vis das terpiridinas TPY1, TPY3 e TPY5.....	132
Tabela 11 –	Atribuição dos sinais de RMN de $^{13}\text{C}$ de $\text{Hg}(\text{TPY1})\text{I}_2$ .....	137
Tabela 12 –	Atribuição dos sinais de RMN de $^1\text{H}$ de $\text{Hg}(\text{TPY1})\text{I}_2$ .....	139
Tabela 13 –	Atribuição dos sinais de RMN de $^{13}\text{C}$ de $\text{Cd}(\text{TPY1})\text{I}_2$ .....	143
Tabela 14 –	Atribuições dos sinais de RMN de $^1\text{H}$ de $\text{Cd}(\text{TPY1})\text{I}_2$ .....	145
Tabela 15 –	Atribuição dos sinais de RMN de $^{13}\text{C}$ de $\text{Hg}(\text{TPY3})\text{I}_2$ .....	149
Tabela 16 –	Atribuição dos sinais de RMN de $^1\text{H}$ de $\text{Hg}(\text{TPY3})\text{I}_2$ .....	151
Tabela 17 –	Atribuição dos sinais de RMN de $^{13}\text{C}$ de $\text{Cd}(\text{TPY3})\text{I}_2$ .....	155
Tabela 18 –	Atribuição dos sinais de RMN de $^1\text{H}$ de $\text{Cd}(\text{TPY3})\text{I}_2$ .....	157
Tabela 19 –	Dados UV-Vis dos complexos $\text{Hg}(\text{TPY1})\text{I}_2$ , $\text{Cd}(\text{TPY1})\text{I}_2$ , $\text{Hg}(\text{TPY3})\text{I}_2$ e $\text{Cd}(\text{TPY3})\text{I}_2$ .....	163
Tabela 20 –	Principais dados cristalográficos de LQFM 188.....	173
Tabela 21 –	Principais dados cristalográficos de LQFM 190.....	185
Tabela 22 –	Principais dados cristalográficos de LQFM 246.....	193
Tabela 23 –	Principais dados cristalográficos de LQFM 337.....	196
Tabela 24 –	Valores de distância e ângulos das ligações de hidrogênio representadas na Figura 129 e suas classificações.....	198

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

4,4'-bipy	4,4' – bipyridina
A2F	Absorção de dois fótons
d	Dupleto
DCM	Diclorometano
ddd	Duplo dupleto duplo
DMSO	Dimetilsulfóxido
DMSO- $d^6$	Dimetilsulfóxido deuterado
DRXM	Difração de raios x por monocristais
DRXP	Difração de raios x por policristais
dt	Duplo tripleto
GSH	Geração de segundo harmônico
m	Multiplete
MeOH	Metanol
ONL	Óptica não linear
RMN	Ressonância Magnética nuclear
s	Simpleto
t	Triplete
td	Triplo dupleto
TPY	Terpiridina
TMS	Tetrametilsilano

## LISTA DE SÍMBOLOS

$c^*$	Velocidade da luz no vácuo multiplicada por $2\pi$
$n_o$	Índice de refração do meio
$\alpha_{A2F}$	Coefficiente de absorvidade de dois fótons
$\sigma_{A2F}$	Seção de choque da absorção de dois fótons
Å	Angstrom
$\mathbb{C}$	Conjunto dos números complexos
$c$	Velocidade da luz no vácuo
G	Energia de Gibbs
$h$	Constante de Planck
$\hbar$	Constante de Planck reduzida $\left(\hbar = \frac{h}{2\pi}\right)$
H	Entalpia
P	Pressão
$\mathbb{R}$	Conjunto dos números reais
S	Entropia
T	Temperatura absoluta
U	Energia interna
V	Volume
Z	Número atómico
$\delta$	Deslocamento químico
$\epsilon_o$	Permissividade eléctrica no vácuo
$\lambda$	Comprimento de onda da radiação eletromagnética
$\mu$	Momento dipolo; Potencial químico

$\nu$	Frequência da radiação eletromagnética
$\chi$	Susceptibilidade elétrica
$\omega$	Frequência da radiação eletromagnética (frequência angular – $\omega = 2\pi\nu$ )
$w$	Trabalho
$^xJ$	Constante de acoplamento a x ligações
$\gamma$	Razão giromagnética

## SUMÁRIO

1	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	23
2	<b>REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	26
2.1	FUNDAMENTAÇÃO MATEMÁTICA.....	26
2.1.1	<b>Trigonometria</b> .....	26
2.1.2	<b>Números complexos</b> .....	32
2.2	DETERMINAÇÃO DE ESTRUTURA.....	37
2.2.1	<b>O Nobel de Física de 1915</b> .....	37
2.2.2	<b>Cristais</b> .....	43
2.2.2.1	Cristalização.....	43
2.2.2.2	Termodinâmica de cristalização.....	44
2.2.2.3	Cela unitária e sistemas cristalinos.....	56
2.2.2.4	Difração de raios X e determinação de estrutura.....	61
2.3	ÓPTICA NÃO LINEAR (ONL).....	68
2.3.1	<b>Conceitos fundamentais de ONL</b> .....	68
2.3.2	<b>Geração do Segundo Harmônico (GSH)</b> .....	73
2.3.2.1	Requisitos para atividade em GSH.....	79
2.3.2.1.1	<i>Transparência</i> .....	79
2.3.2.1.2	<i>Coerência de fases (caso macroscópico)</i> .....	79
2.3.2.1.3	<i>Resistência à frequência incidente</i> .....	79
2.3.2.1.4	<i>Ausência de centro de simetria</i> .....	80
2.3.2.1.5	<i>Push-pull eletrônico</i> .....	81
2.3.3	<b>Absorção de dois fótons (A2F)</b> .....	82
3	<b>OBJETIVOS</b> .....	87
3.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	87
3.1.1	<b>Série A</b> .....	87
3.1.2	<b>Série B</b> .....	88
3.1.3	<b>Série C</b> .....	88
3.1.4	<b>Série D</b> .....	88
4	<b>METODOLOGIA</b> .....	89
4.1	SOLVENTES E REAGENTES.....	89
4.2	SÉRIE A.....	90

4.2.1	<b>[M(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>)<sub>n</sub>L<sub>m</sub>]<sup>x</sup> e [M(4,4'-bipy)<sub>n</sub>L<sub>m</sub>]<sup>x</sup>, com M = Zn, Cd ou Hg e x = 0, +1 ou +2.....</b>	90
4.3	<b>SÉRIE B.....</b>	91
4.3.1	<b>Terpiridinas (TPY) .....</b>	91
4.4	<b>SÉRIE C.....</b>	92
4.4.1	<b>M(TPY)<sub>2</sub>, onde M = Cd ou Hg.....</b>	92
4.4	<b>SÉRIE D.....</b>	92
4.3	<b>CARACTERIZAÇÃO.....</b>	93
4.3.1	<b>Condutividade molar.....</b>	93
4.3.2	<b>Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) .....</b>	94
4.3.3	<b>Difração de raios X por policristais (DRXP) .....</b>	94
4.3.4	<b>Ressonância magnética nuclear (RMN) .....</b>	94
4.3.5	<b>Difração de raios X de monocristais (DRXM) .....</b>	94
5	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	96
5.1	<b>SÉRIE A.....</b>	96
5.1.1	<b>Complexos de Zn<sup>2+</sup>.....</b>	97
5.1.2	<b>Complexos de Cd<sup>2+</sup>.....</b>	98
5.1.3	<b>Complexos de Hg<sup>2+</sup>.....</b>	99
5.2	<b>SÉRIE B.....</b>	99
5.2.1	<b>TPY1 (4'-(4-fluorofenil)-2,2':6',2''-terpiridina) .....</b>	104
5.2.2	<b>TPY3 (4'-(3,5-bis(trifluorometil)phenil)-2,2':6',2''-terpiridina) .....</b>	112
5.2.3	<b>TPY5 (4'-(4-piridinil)-2,2':6',2''-terpiridina) .....</b>	124
5.2.4	<b>Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (série B) .....</b>	130
5.3	<b>SÉRIE C.....</b>	133
5.3.1	<b>Hg(TPY1)<sub>2</sub>.....</b>	135
5.3.2	<b>Cd(TPY1)<sub>2</sub>.....</b>	142
5.3.3	<b>Hg(TPY3)<sub>2</sub>.....</b>	147
5.3.4	<b>Cd(TPY3)<sub>2</sub>.....</b>	153
5.3.5	<b>Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (série C) .....</b>	160
5.4	<b>MODIFICAÇÃO SINTÉTICA PARA OBTENÇÃO DOS</b>	

	COMPLEXOS DA SÉRIE C.....	163
5.5	INVESTIGAÇÃO DA POTENCIALIDADE ONL DA SÉRIES B e C..	167
5.6	SÉRIE D.....	169
5.6.1	<b>Estrutura de LQFM 188.....</b>	171
5.6.2	<b>Estrutura de LQFM 190.....</b>	184
5.6.3	<b>Estrutura de LQFM 246.....</b>	189
5.6.4	<b>Estrutura de LQFM 337.....</b>	194
6	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	200
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	202

## 1 INTRODUÇÃO

A humanidade sempre teve uma espécie de encanto e admiração por tudo que se relaciona à luz, haja vista as várias analogias entre luz e sabedoria, luz e entendimento, luz e verdade. Essa concepção está tão arraigada ao âmago do homem que, como exemplo, há mais de 3000 anos, a tradição hebraica coloca no início de seu livro sagrado, a Torah, depois incorporada à Bíblia cristã, a primeira de todas as criações como sendo a luz (Bíblia de Jerusalém, 2002).

Ao longo do tempo, inúmeros esforços para explicar o que é a luz foram feitos. Lucrécio, um filósofo romano do século I, defendia que ela era formada por pequenas partículas (Siqueira-Batista *et al.*, 2003), ideia que esteve presente inclusive nos trabalhos de Sir Isaac Newton em sua obra *Óptica* (Newton, 2002). Com o iluminismo e o progressivo avanço das ciências modernas, a ideia de atribuir uma natureza corpuscular a luz foi abandonada em detrimento de uma natureza ondulatória, principalmente quando James Clerk Maxwell compilou as leis do eletromagnetismo no que hoje se conhece como as equações de Maxwell (Lima, 2019). Entretanto, na virada do século XIX, os trabalhos do cientista alemão Max Karl Ernst Ludwig Planck causaram uma reviravolta na ciência dando início ao desenvolvimento da mecânica quântica que trata a radiação eletromagnética com natureza incerta (Blum e Jähnert, 2022).

Por vezes, diz-se que a luz tem natureza dual, comportando-se como onda e partícula ao mesmo tempo, como exemplo, pode-se mencionar o experimento de difração de raios X em que, ora considera-se a radiação X como onda quando da interpretação dos fenômenos de espalhamento e interferência, ora como partícula quando da contagem fótons no detector do equipamento (Ladd e Palmer, 2013). Contudo, pode-se dizer que a natureza da luz é incerta, mas que interpretá-la como onda ou como partícula pode ser ora mais ora menos conveniente para a compreensão de determinado fenômeno (Al-Amri, El-Gomati e Zubairy, 2016).

Dentre os fenômenos nos quais a radiação eletromagnética está envolvida estão as interações luz-matéria. Esses tipos de interações englobam a maioria das técnicas espectroscópicas desde a análise de chamas para detecção de íons metálicos às análises de ressonância magnética nuclear, como também o espalhamento de radiação por um cristal. O princípio básico e comum de todos eles é submeter uma amostra a uma faixa de comprimentos de ondas específica do espectro eletromagnético e detectar a ocorrência de um fenômeno. Para



a técnica de ressonância magnética nuclear, o fenômeno observado é a detecção de diferentes frequências ressonantes, advindas da separação entre níveis de energia dos *spins* nucleares causada pela aplicação de um forte campo magnético, utilizando-se radiação na faixa de radiofrequência. Para as espectroscopias de absorção, a radiação de energia quantizada absorvida gera, ou transições eletrônicas entre diferentes estados energéticos, ou vibrações entre ligações, quando se utilizam, respectivamente radiação na faixa do ultravioleta-visível ou do infravermelho (Pavia *et al.*, 2015). Quando se incidem raios X sobre uma amostra cristalina a interação verificada é a difração dessa radiação a ângulos e distâncias que permitem calcular-se o arranjo dos átomos, moléculas e/ou íons no cristal (Glusker e Trueblood, 2010; Saitovitch, 1995). Em todos esses exemplos de interação luz-matéria, verifica-se que o fenômeno observado é resultado de uma relação de primeira ordem com a magnitude da intensidade da luz incidida sobre amostra, ou seja, a resposta do meio material é proporcional a primeira potência do campo elétrico incidente. Com isso, propriedades da radiação que interage com o meio, como sua frequência, não são alteradas (Sutherland, 2003).

Entretanto, se a radiação incidente for de alta intensidade, a resposta do meio material à essa luz pode causar alguma modificação na radiação resultante. Nesses casos, o fenômeno observado é resultado de uma relação não linear com o campo elétrico incidido, ou seja, surgem relações proporcionais a potências maiores ou iguais a 2 destes. Tais fenômenos são objeto de estudo da óptica não linear (ONL) e os diferentes eventos são manifestos pela relação com diferentes potências do campo elétrico incidente (Boyd, 2008; Butcher e Cotter, 1990).

Nesse contexto, como exemplo, explica-se a geração do segundo harmônico (GSH) como um fenômeno óptico não linear de segunda ordem que pode ser verificado tanto como uma resposta a nível molecular (moléculas em solução) (Santos *et al.*, 2019; Terhune, Maker e Savage, 1965) quanto no nível macroscópico (material sólido) (Franken *et al.*, 1961) em que por haver uma proporcionalidade entre o que se chama de hiperpolarizabilidade de segunda ordem (no caso molecular) ou polarização de segunda ordem (no caso macroscópico) e o quadrado do campo elétrico incidente, observa-se a geração de uma onda com o dobro da frequência daquela incidida sobre a amostra.

Para que um material (macroscópico) seja ativo na geração do segundo harmônico, deve-se atender a pré-requisitos estruturais como: **1** - ser transparente aos comprimentos de onda analisados; **2** –apresentar coerência de fases (ser cristalino) para que não haja predominância de interferências destrutivas entre as ondas; **3** – ser resistente estruturalmente às frequências analisadas; **4** – apresentar estrutura quiral não-centrossimétrica; **5** – apresentar

deslocalização de cargas como característica intrínseca. Enquanto para que a GSH seja observável a nível molecular os pré-requisitos continuam praticamente os mesmos, exceto que se perde a necessidade de atender aos parâmetros inerentes ao estado sólido cristalino e acrescenta-se a necessidade de que a substância seja consideravelmente solúvel no solvente analisado (Verbiest, Clays e Rodriguez, 2009).

Como outro exemplo de fenômeno óptico não linear, pode-se citar a absorção de dois fótons (A2F) que ocorre mediante a absorção praticamente simultânea de dois fótons pelos elétrons de uma amostra levando a um estado excitado com energia correspondente a soma dos fótons absorvidos. Como todo fenômeno ONL, para se verificar a absorção de dois fótons é necessário um campo elétrico de alta intensidade (laser) para que a probabilidade de que dois fótons se encontrem temporalmente seja apreciável e então sejam praticamente absorvidos de forma simultânea (Boyd, 2008; Sutherland, 2003).

Em comparação com a geração do segundo harmônico descrita acima, na absorção de dois fótons, os elétrons são excitados para um nível energético que é um autoestado possível (Boyd, 2008; Eisberg e Resnick, 1979), ou seja, é uma transição eletrônica entre dois níveis energéticos “reais”. Enquanto na GSH, a geração da radiação com o dobro da frequência original envolve estados excitados virtuais em que os fótons se combinam para dar origem a um novo fóton com frequência dobrada. Com isso, na absorção de dois fótons, a relaxação do estado excitado pode ocorrer de modo a gerar fluorescência e esse é o efeito explorado na microscopia por excitação de dois fótons utilizada, por exemplo, na medicina para obtenção de imagens de tecidos com maior profundidade sem causar danos significativos ao organismo (Homma *et al.*, 2009; Liu *et al.*, 2018; Mathai *et al.*, 2007; Wang *et al.*, 2023).

Com isso, o presente trabalho pretendeu obter, caracterizar e investigar a potencialidade de novas substâncias de ponto de vista estrutural, em solução ou na forma cristalina, quanto às suas capacidades de manifestação de atividade óptica não linear, como a geração do segundo harmônico ou absorção de dois fótons.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

Nas próximas seções são apresentadas uma revisão da literatura e de conceitos fundamentais que pretendem fornecer um arcabouço teórico e conhecimento do estado da arte para o desenvolvimento e discussão do trabalho.

### 2.1 FUNDAMENTAÇÃO MATEMÁTICA

Apesar de muitos livros-texto e artigos científicos de química ou áreas correlatas apresentarem e utilizarem equações e deduções de fórmulas ou leis, nem sempre é fornecida uma revisão de princípios matemáticos necessários ao entendimento dos passos e obtenção de equações de suma importância nas áreas estudadas. Na maioria dos casos é dado como pressuposto o conhecimento necessário para compreensão das deduções e conclusões feitas a partir delas. Como exemplos de conceitos chaves que seriam mais bem compreendidos e utilizados caso se dominassem sua gênese podem ser citados na cristalografia a dedução da Lei de Bragg, fundamento da difração de raios X e a forma complexa da função fator de estrutura. Na óptica não linear, a forma complexa do campo elétrico e a interpretação vetorial de grandezas como a susceptibilidade elétrica. Com o intuito de fornecer uma breve revisão de conceitos, propriedades e conclusões exploradas ao longo do trabalho são abordados a seguir alguns princípios de trigonometria e números complexos.

#### 2.1.1 Trigonometria

Trigonometria é uma palavra de origem grega formada pelos termos *tri* (três) + *gonos* (ângulos) + *métron* (medida), logo pode ser compreendida como a área da matemática que estuda as relações entre as medidas dos lados e ângulos de um triângulo (Gelfand e Saul, 2001).

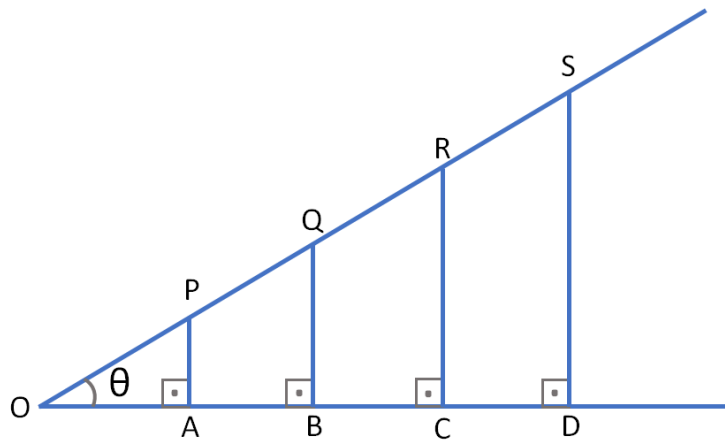
Dado um conjunto de  $n$  triângulos retângulos semelhantes (Figura 1), podem ser estabelecidas razões entre seus lados que serão sempre constantes. Tomado o ângulo agudo  $\theta$  comum a todos os  $n$  triângulos, têm-se as seguintes relações que definem as principais funções trigonométricas: seno (Equação 1), cosseno (Equação 2) e tangente (Equação 3).

$$\frac{AP}{OP} = \frac{BQ}{OQ} = \frac{CR}{OR} = \frac{DS}{OS} = \frac{\text{cateto oposto a } \theta}{\text{hipotenusa}} \equiv \text{sen } \theta \quad \text{Equação 1}$$

$$\frac{AO}{OP} = \frac{BO}{OQ} = \frac{CO}{OR} = \frac{DO}{OS} = \frac{\text{cateto adjacente a } \theta}{\text{hipotenusa}} \equiv \text{cos } \theta \quad \text{Equação 2}$$

$$\frac{AP}{OA} = \frac{BQ}{OB} = \frac{CR}{OC} = \frac{DS}{OD} = \frac{\text{cateto oposto a } \theta}{\text{cateto adjacente a } \theta} \equiv \text{tg } \theta \quad \text{Equação 3}$$

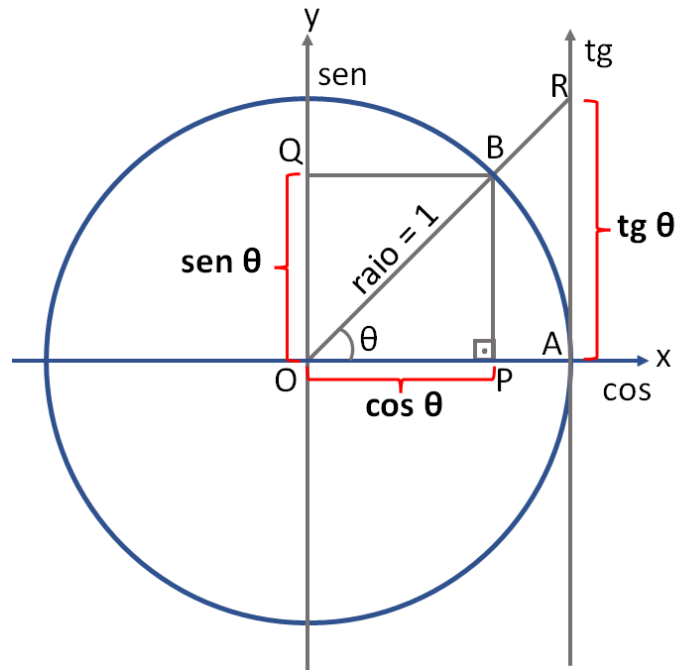
Figura 1 – Representação de quatro triângulos retângulos semelhantes com origem no ponto O e ângulo  $\theta$  comum.



Fonte: do autor.

Uma vez definidas as principais funções trigonométricas no triângulo retângulo podem-se expandir as suas aplicações para qualquer medida de  $\theta$  fazendo-se uma circunferência de raio unitário coincidente com a origem de um sistema de coordenadas cartesianas definindo-se assim o chamado ciclo trigonométrico apresentado na Figura 2.

Figura 2 – Esquema do ciclo trigonométrico de raio unitário com centro no ponto **O** coincidente com a origem do sistema cartesiano de eixos **x** e **y**



Fonte: do autor.

Nota: Partindo do ponto **A** em sentido anti-horário até o ponto **B** determina-se o arco correspondente ao ângulo  $\theta$ , cujos valores de seno, cosseno e tangente correspondem, respectivamente às medidas dos segmentos **OQ**, **OP** e **AR**.

Esse ciclo permite que se associem os valores das funções trigonométricas às medidas de segmentos na abscissa (Equação 5), ordenada (Equação 4) e na reta das tangentes paralela ao eixo das ordenadas de acordo com as equações abaixo além de fornecer uma relação entre essas três funções como apresentado na Equação 6.

$$\text{sen } \theta = \frac{BP}{OB} = \frac{BP}{1} = BP = OQ \quad \text{Equação 4}$$

$$\text{cos } \theta = \frac{OP}{OB} = \frac{OP}{1} = OP \quad \text{Equação 5}$$

$$\text{tg } \theta = \frac{BP}{OP} = \frac{AR}{OA} = \frac{AR}{1} = AR = \frac{\text{sen } \theta}{\text{cos } \theta} \quad \text{Equação 6}$$

Do triângulo retângulo OPB da Figura 2 tem-se pelo teorema de Pitágoras a relação fundamental da trigonometria.

$$\text{sen}^2\theta + \text{cos}^2\theta = 1 \quad \text{Equação 7}$$

Associa-se ao ângulo  $\theta$  com vértice no centro da circunferência o arco de mesma medida a partir do ponto A, caminhando no sentido anti-horário (sentido positivo por definição) até o ponto B e o mensurando em radianos, sendo que um radiano é definido como o arco de comprimento idêntico ao raio ( $r$ ) de sua circunferência. Como o comprimento ( $C$ ) de uma circunferência é calculado pela relação:

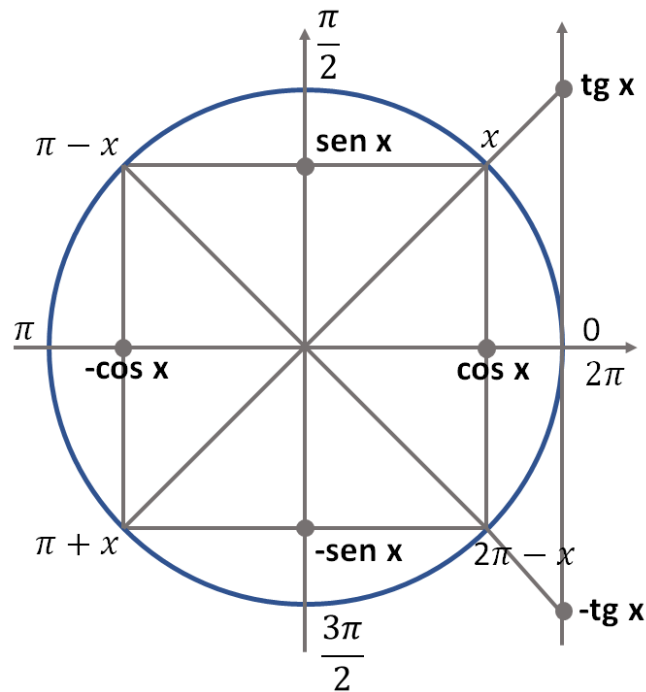
$$C = 2\pi r \quad \text{Equação 8}$$

Dividindo-se ambos os membros da Equação 8 por  $r$  tem-se a medida da circunferência em radianos, levando a relação de que uma volta completa considerando a medida do ângulo possui  $360^\circ$  e uma volta completa considerando a medida do arco possui  $2\pi$  radianos. Cabe ressaltar que medidas de ângulos ou arcos são adimensionais e que na maior parte de todas as deduções e equações envolvendo funções trigonométricas trabalha-se com as medidas de arcos ao invés de ângulos como se verá mais adiante.

Percorrendo-se o sentido anti-horário a partir do ponto A chegam-se a medidas de arcos nos quatro quadrantes definidos pelos eixos cartesianos. Como pela Figura 2, a Equação 4 e a Equação 5, seno e cosseno, respectivamente, foram associadas às medidas dos segmentos sobre a ordenada e abscissa, pode-se por simetria chegar aos valores dessas funções para os arcos além do primeiro quadrante, consideração que não era possível para análises restritas ao triângulo retângulo. A Figura 3 apresenta geometricamente as relações entre os valores de seno, cosseno e tangente para arcos dos quatro quadrantes em termos dos valores determinados para o arco de medida  $x$  no primeiro quadrante. Essa possibilidade, posteriormente expandida para qualquer valor real de arco ao se caminhar no sentido positivo (anti-horário) ou negativo (horário) do ciclo gerará um comportamento periódico para os valores das funções

trigonométricas, o que permitirá utilizá-las para descrever o comportamento ondulatório como o das ondas eletromagnéticas, por exemplo.

Figura 3 – Simetrias no ciclo trigonométrico



Fonte: do autor

Nota: Representação no ciclo trigonométrico da relação entre os valores de seno, cosseno e tangente de um arco de medida  $x$  do 1º quadrante e de seus correspondentes nos 2º, 3º e 4º quadrantes.

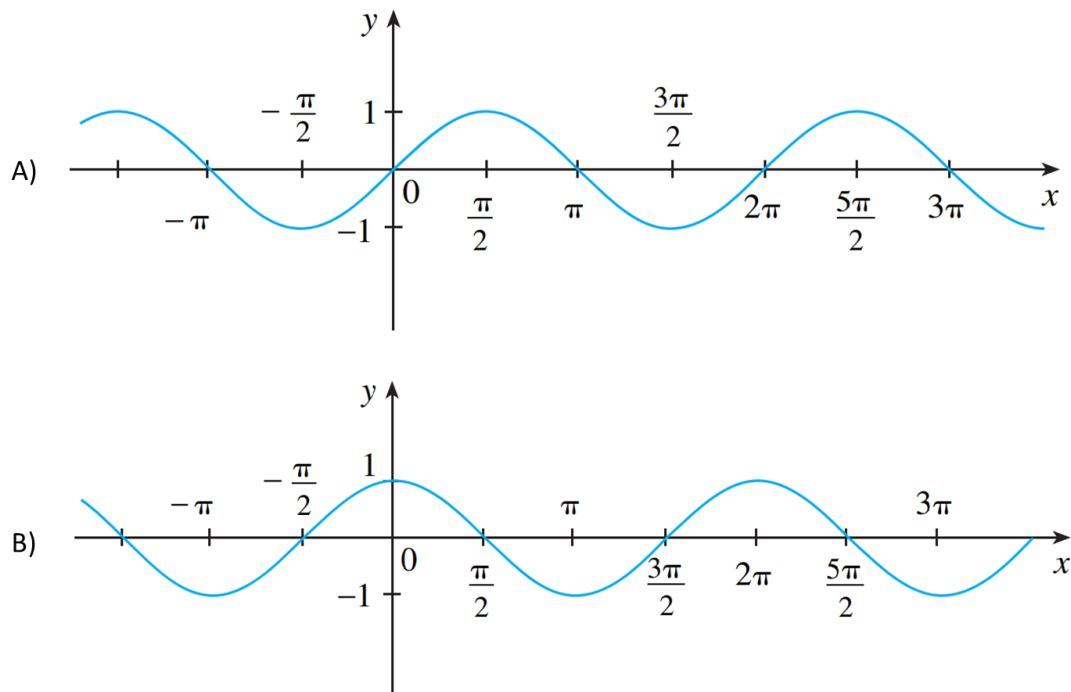
Pela Figura 3 verifica-se que os valores de seno e cosseno variam sempre de -1 a 1 e que os valores de tangente variam de  $-\infty$  a  $+\infty$  não sendo definidos para  $\frac{\pi}{2}$  e  $\frac{3\pi}{2}$ . A Figura 4 apresenta os gráficos das funções  $\text{sen}(x)$  e  $\text{cos}(x)$ . Comparando-se os gráficos das duas funções observa-se que possuem a mesma forma, porém pode-se dizer que há um “atraso” de uma função para outra fazendo com que seus máximos e mínimos não coincidam. Esse “atraso” é o que se chama de defasagem entre as ondas, ou seja, como as funções não coincidem em seus máximos e mínimos para um valor comum de seus domínios, diz-se que estão fora de fase. Entre as funções  $\text{sen}(x)$  e  $\text{cos}(x)$ , verifica-se que a defasagem é de  $\frac{\pi}{2}$ , conforme a Equação 9.

$$\text{sen}(x) = \text{cos}\left(x - \frac{\pi}{2}\right) \quad \text{ou} \quad \text{cos}(x) = \text{sen}\left(x + \frac{\pi}{2}\right) \quad \text{Equação 9}$$

Esse conceito é fundamental para o tratamento do chamado problema das fases na determinação de estruturas por raios X, onde o dado experimental tratado depende diretamente das interações entre ondas e das diferenças de fases entre elas (Clegg, 2009; Giacobazzo, 1992; Glusker e Trueblood, 2010; Ladd e Palmer, 2013; Stout e Jensen, 1989).

Outra observação pertinente que pode ser feita a partir dos gráficos da Figura 4 é sobre a paridade das funções, sendo a função  $\text{sen}(x)$  uma função ímpar, ou seja,  $\text{sen}(-x) = -\text{sen}(x)$  e a função  $\text{cos}(x)$  sendo uma função par, pois  $\text{cos}(-x) = \text{cos}(x)$ . A paridade das funções permite a verificação da presença de um centro de inversão na origem do sistema cartesiano para as funções ímpares e um plano espelho sobre o eixo das ordenadas para as funções pares (Guidorizzi, 2018).

Figura 4 – Gráficos das funções  $\text{sen}(x)$  e  $\text{cos}(x)$  representadas de modo a evidenciar a defasagem entre elas para um mesmo valor de seus domínios



Fonte: (Stewart, 2010).

Legenda: A) função  $\text{sen}(x)$

B) função  $\text{cos}(x)$



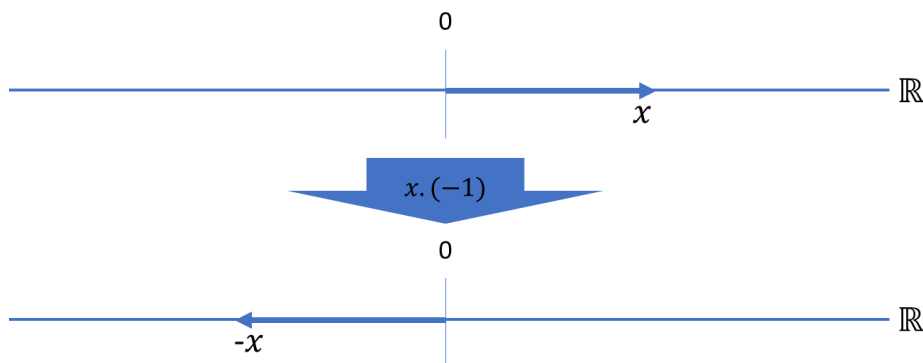
### 2.1.2 Números complexos

Os números complexos, segundo o físico Wolfgang Smith é o conjunto numérico onde a matemática chega a sua completude (Smith, 2011). Um número complexo pode ser escrito na forma algébrica como o binômio:

$$z = a + bi \quad \text{Equação 10}$$

Onde  $a$  e  $b$  são, respectivamente, as partes real e imaginária de  $z$  e  $i$  é chamado de número imaginário que por vezes é definido como a raiz quadrada de  $-1$  ou como o número que quando elevado ao quadrado resulta em  $-1$ . Apesar de algebricamente as duas maneiras de expressar a definição serem equivalentes, a segunda fornece uma conexão para uma interpretação geométrica que serve como base para o entendimento de porque é conveniente expressar o campo elétrico como uma função complexa. Em uma reta real, tomando-se qualquer número sobre ela e o considerando como um vetor, ao se multiplicar esse número por  $-1$ , conserva-se seu módulo e direção, mas inverte-se o sentido do vetor fazendo com que ele rotacione  $180^\circ$  e ainda recaia sobre a reta real como ilustrado na Figura 5.

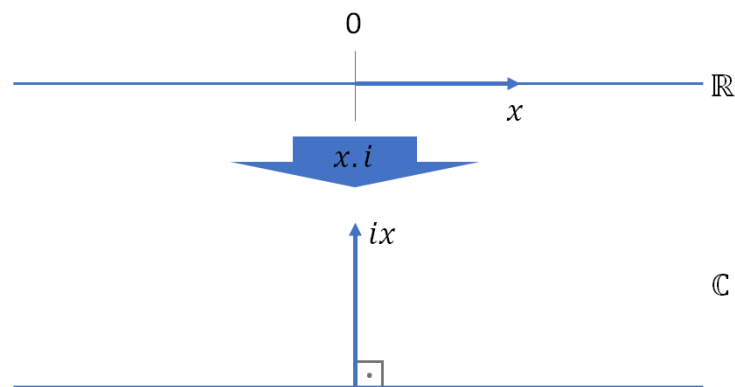
Figura 5 - Representação vetorial de um número real  $x$  numa reta e mudança de seu sentido ao ser multiplicado pelo fator  $-1$



Fonte: do autor.

Se considerar-se o número imaginário como  $i^2 = -1$ , então  $i \cdot i = -1$  e com isso pode-se entender que multiplicar um número real  $x$  por  $-1$  é o mesmo que multiplicá-lo duas vezes consecutivas por  $i$ . Se multiplicar um número real  $x$  por  $-1$  o faz rotacionar  $180^\circ$ , multiplicá-lo por  $i$  o faz rotacionar  $90^\circ$  e dessa maneira o número não mais pertence à reta real, não pertencendo, por conseguinte ao conjunto dos números reais levando, pois, a um novo conjunto numérico, o conjunto dos números complexos  $\mathbb{C}$  (Andreescu e Andrica, 2014) (Figura 6).

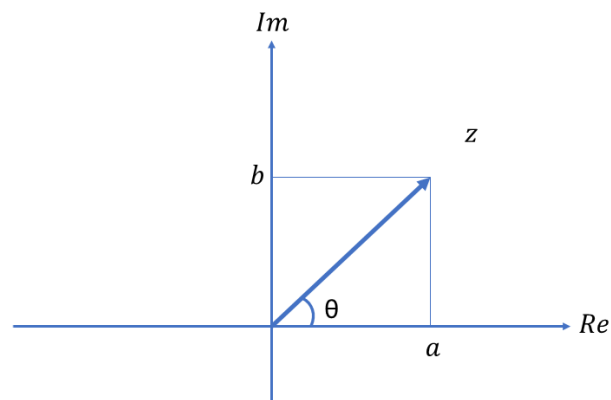
Figura 6 – Interpretação geométrica do número imaginário  $i$



Fonte: do autor.

Nota: Ao multiplicar-se um número real  $x$  pelo fator  $i$ , o produto  $ix$  não recai sobre o eixo dos números reais  $\mathbb{R}$ , mas sim no conjunto dos números complexos  $\mathbb{C}$ .

Figura 7 – Representação vetorial do número complexo  $z$  no plano de Argand-Gauss



Fonte: do autor.

Nota: O número complexo  $z$  tem suas projeções no eixo real ( $Re$ ) em  $a$ , no eixo imaginário ( $Im$ ) em  $b$  e argumento  $\theta$ .

Dessa maneira, uma forma alternativa de representação desses números pode ser feita no denominado plano complexo ou plano de Argand-Gauss formado por um eixo real e um eixo imaginário mutuamente perpendiculares entre si, como apresentado na Figura 7.

Nesse plano, representado na Figura 7, o número complexo  $z$  (Equação 10) é representado como um afixo  $(a, b)$  semelhante à uma coordenada num sistema cartesiano e pode ainda ser representado como um vetor a partir da origem com extremidade nesse afixo formando um ângulo  $\theta$  com o eixo real, denominado argumento de  $z$ , com sentido positivo de sua determinação definido como o sentido anti-horário à semelhança da definição feita para medida dos arcos no ciclo trigonométrico (Figura 2). Como  $z$  passa a ser um vetor também é definido, além de sua direção e sentido, por seu módulo calculado por:

$$|z|^2 = a^2 + b^2 \rightarrow |z| = \sqrt{a^2 + b^2} \quad \text{Equação 11}$$

A forma vetorial de  $z$  permite ainda que se represente esse número na chamada forma polar ou forma trigonométrica do número complexo da seguinte maneira:

$$\text{sen } \theta = \frac{b}{|z|} \rightarrow b = |z| \text{sen } \theta \quad \text{Equação 12}$$

$$\text{cos } \theta = \frac{a}{|z|} \rightarrow a = |z| \text{cos } \theta \quad \text{Equação 13}$$

Substituindo-se  $a$  e  $b$  na Equação 10, tem-se:

$$z = |z| \text{cos } \theta + i |z| \text{sen } \theta \quad \text{Equação 14}$$

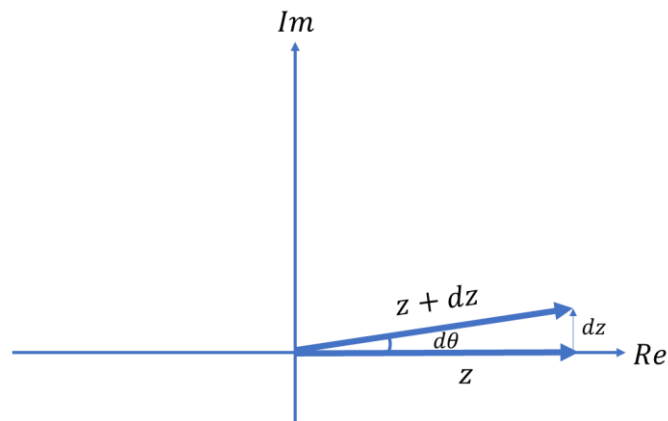
$$z = |z| (\text{cos } \theta + i \text{sen } \theta)$$

A Equação 15 é a forma polar do número complexo  $z$ .

Considerando-se  $z$  na forma polar e que o módulo de  $z$  é sempre um número real (Equação 11) é possível chegar à forma geral do fator de estrutura calculado no processo de determinação de uma estrutura cristalina por difração de raios X que será abordado nas próximas seções (Clegg, 2009; Eisberg e Resnick, 1979; Glusker e Trueblood, 2010; Stout e Jensen, 1989).

Uma outra relação de grande utilidade para o tratamento de grandezas complexas é a chamada relação de Euler em que se associa um número complexo na forma polar a uma exponencial complexa.

Figura 8 - Rotação infinitesimal por um ângulo  $d\theta$  de um número complexo  $z$  a  $z+dz$  no plano de Argand-Gauss



Fonte: do autor.

Pela Figura 8, considera-se a rotação de um número  $z$  com módulo constante com uma das extremidades fixas na origem por um ângulo diferencial  $d\theta$  fazendo-o variar de  $z$  a  $z + dz$  de modo que:

$$dz = i z d\theta$$

Equação 16

Logo

$$\frac{dz}{z} = i d\theta \quad \text{Equação 17}$$

Integrando-se ambos os membros,

$$\int_{z_{inicial}}^{z_{final}} \frac{dz}{z} = i \int_0^{\theta} d\theta \quad \text{Equação 18}$$

Tem-se que

$$\ln z_{final} - \ln z_{inicial} = i \theta \quad \text{Equação 19}$$

Das propriedades dos logaritmos,

$$\ln \frac{z_{final}}{z_{inicial}} = i \theta \quad \text{Equação 20}$$

Aplicando-se uma exponencial em ambos os membros se tem que:

$$e^{\ln \frac{z_{final}}{z_{inicial}}} = e^{i\theta} \quad \text{Equação 21}$$

$$\frac{z_{final}}{z_{inicial}} = e^{i\theta} \quad \text{Equação 22}$$

$$z_{final} = z_{inicial} e^{i\theta} \quad \text{Equação 23}$$

Como  $z_{inicial}$  recaía sobre o eixo real, fazendo seu módulo constante e igual a unidade e  $z_{final}$  expresso na forma polar, tem-se

$$e^{i\theta} = \cos \theta + i \operatorname{sen} \theta \quad \text{Equação 24}$$

Que é a chamada relação de Euler para os números complexos.

A notação para grandezas complexas na forma exponencial facilita o tratamento algébrico e computacional para problemas envolvendo somatório de ondas em fases distintas, por exemplo (Pathak, Agarwal e Cho, 2016).

## 2.2 DETERMINAÇÃO DE ESTRUTURA

A seguir são descritos aspectos históricos, teóricos, técnicos e práticos relacionados a determinação de estruturas cristalinas pela técnica de difração de raios X.

### 2.2.1 O Nobel de Física de 1915

Em si mesma, a expressão “determinação de estrutura” remete a uma das principais conquistas da ciência no seu esforço em compreender algo da realidade (Smith, 2014). Evidentemente, o mundo material é parte da realidade e é constituído de matéria, e esta é formado pelas minúsculas partículas denominadas átomos e essas ainda constituídas de outras tantas subpartículas como os elétrons. Compreender o que essas partículas e subpartículas *são* é um tema tratado pela filosofia e a mecânica quântica (Barbosa, 2009; Eisberg e Resnick, 1979; García Zerecero, 2020; Levine, 2014; Piel, 2020; Smith, 2011, 2014, 2017, 2019), enquanto compreender como elas se *arranjam* num nível microscópico é compreender, em parte, a constituição do mundo material e nesse aspecto a cristalografia de raios X contribuiu enormemente (Clegg, 2009; Giacovazzo, 1992; Glusker e Trueblood, 2010; Ladd e Palmer, 2013; Stout e Jensen, 1989).

Em 1914, a Real Academia de Ciências da Suécia laureou Max von Laue com Prêmio Nobel em Física por sua descoberta da difração de raios X por cristais (The Nobel Prize, 1914). A importância da descoberta possibilitou a confirmação da natureza eletromagnética dos incógnitos raios “X” de Wilhelm Conrad Röntgen (Nobel em Física de 1901) e embasou o trabalho desenvolvido por *Sir* William Henry Bragg e William Lawrence Bragg, pai e filho, premiados, com a mesma honraria conferida a Laue, no ano seguinte, 1915 (Bragg, 1922).

Von Laue, com sua descoberta, marcou uma época ao fornecer a prova de que cristais tratam-se de arranjos ordenados e propôs um método matemático para elucidar o arranjo espacial dos átomos nos cristais (Eckert, 2012). Cabe ressaltar que no início dos experimentos de difração de raios X somente sais inorgânicos simples eram analisados, sendo o primeiro deles analisado por Laue, o sulfeto de zinco. O método proposto era de alta complexidade por considerar nos cálculos redes tridimensionais e uma distribuição imprecisa de comprimentos de onda com intensidades variáveis da radiação utilizada. Entretanto, von Laue concluiu que pelo padrão de difração observado no filme fotográfico usado como anteparo, a rede cristalina do ZnS deveria ser cúbica, ou seja, o padrão de organização dos íons de zinco (II) e sulfeto, que se repetia *ad infinitum* nas três dimensões, ocupavam posições que delimitavam um cubo. Esse padrão organizacional observado por Laue é o que se denomina de cela unitária.

Uma outra observação feita por Max von Laue foi que, pelos seus cálculos, um número maior de direções dos feixes difratados deveriam ser observados no filme fotográfico, embora o experimento se mostrasse seletivo à algumas, somente. Ele mesmo especulou que os feixes só deveriam então serem difratados sob condições específicas. Com essa hipótese de Laue, W. L. Bragg em seu discurso na Universidade Técnica de Estocolmo, disse: “Ocorreu-me que talvez devêssemos buscar a origem dessa seleção de certas direções de difração nas peculiaridades da estrutura cristalina e não na constituição dos raios X” (Bragg, 1922).

Para tanto, os experimentos conduzidos por Bragg filho consistiram em incidir sobre uma rede de espaço regular, que não um cristal, pulsos irregulares de luz. Para tratar os resultados, ele admitiu que o fenômeno da difração poderia ser interpretado como sucessivas reflexões dos raios incidentes por planos formados pelos pontos de rede no interior da estrutura ordenada. Pela observação dos dados coletados no anteparo, tais planos deveriam ser equidistantes entre si e para que houvesse interferência construtiva entre as ondas incidentes para que as frentes de onda captadas tivessem intensidades maiores (Bragg e Bragg, 1913). Como argumento matemático à suas observações, ele propôs a seguinte equação:

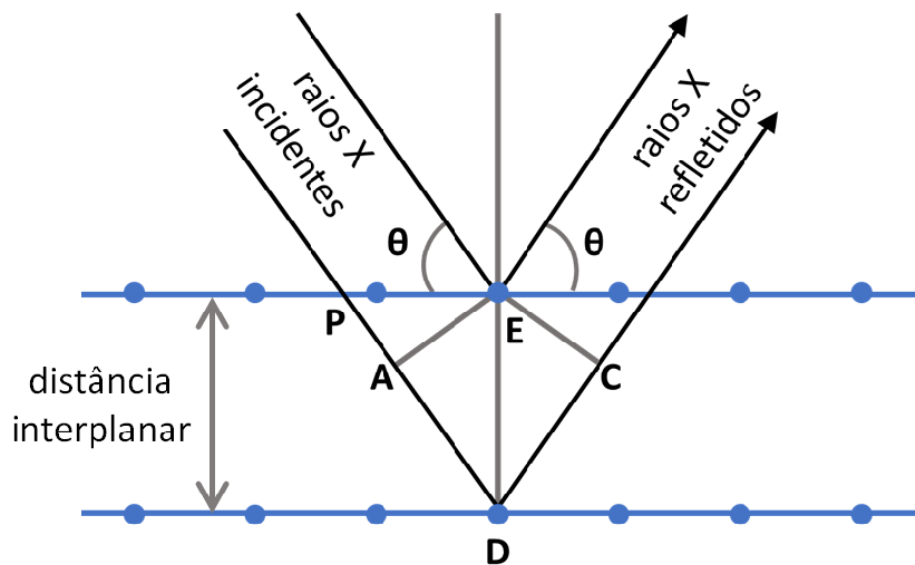
$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta$$

Equação 25

Conhecida desde então como a Lei de Bragg, cuja demonstração é apresentada adiante, em que  $n$  é um número inteiro,  $\lambda$  o comprimento de onda dos raios X,  $d$  a distância entre planos no cristal e  $\theta$ , o ângulo em que a difração é observada.

Para que haja uma interferência construtiva das ondas difratadas, o caminho adicional percorrido por uma frente de onda entre dois planos separados por uma distância  $d$  deve ser um número inteiro  $n$  de comprimentos de onda, caso contrário as interferências predominantes seriam destrutivas e não seria observada a difração. Da Figura 9, esse caminho adicional é dado pela soma dos segmentos  $AD + DC$  e  $\theta$  é o ângulo de incidência dos raios X.

Figura 9 – Esquema da geometria da reflexão de dois feixes de raios X entre dois planos em um cristal.



Fonte: do autor.

Nota: AE e EC representam, respectivamente, as frentes de onda dos raios X incidentes e refletidos num ângulo  $\theta$ . P é a interseção do raio X incidente com o plano cristalino. AD e DC é o percurso adicional percorrido pelo feixe que atinge o plano inferior.

Para que essa condição seja obedecida, tem-se que



$$AD + DC = n\lambda \quad \text{Equação 26}$$

Como

$$m(\widehat{PEA}) = 90^\circ - \theta \quad \text{Equação 27}$$

e também

$$m(\widehat{AED}) = 90^\circ - m(\widehat{PEA}) = 90^\circ - (90^\circ - \theta) = \theta \quad \text{Equação 28}$$

Tem-se que

$$\text{sen}(\widehat{AED}) = \text{sen } \theta = \frac{AD}{ED} \rightarrow AD = ED \cdot \text{sen } \theta \quad \text{Equação 29}$$

Mas como o segmento  $ED$  é a distância interplanar  $d$  e  $AD = DC$ . Substituindo a Equação 29 na Equação 26, tem-se

$$d \cdot \text{sen } \theta + d \cdot \text{sen } \theta = n\lambda \quad \text{Equação 30}$$

$$2d \text{sen } \theta = n\lambda \quad \text{Equação 31}$$

Que é a equação conhecida como Lei de Bragg.

As equações desenvolvidas por von Laue podem ser reduzidas à simples equação acima, entretanto, uma questão havia sido deixada em aberto por Laue: “por que alguns planos eram capazes de difratar tão fortemente os raios X, enquanto outros, embora pelos cálculos fosse possível, não era observada difração intensa?” (Bragg, 1922).

W. L. Bragg propôs que a cela unitária proposta por Laue como uma cela cúbica primitiva, cujos pontos de rede se localizam apenas em seus vértices, seria na verdade um cubo com faces centradas, ou seja, havia um ponto de rede em cada vértice e um ponto no centro de cada face do cubo. Dessa maneira, devido a maior densidade de pontos em um mesmo plano, a difração seria mais intensa, visto que os raios incidentes seriam refletidos por mais entidades do que em uma cela cúbica primitiva (Bragg, 1922).

As conclusões de Bragg filho até então estavam de acordo com as evidências de Laue de que cristais difratam ondas de comprimento muito curtos, mas ainda permanecia a hipótese de que essa radiação utilizada poderia tratar-se de radiação de comprimentos de onda muito diminutos e não necessariamente serem os mesmos raios X de Röntgen (Wong e Tan, 2009). Bragg pai então, analisou se os raios X difratados por um cristal seriam capazes de ionizar um gás, propriedade que seria inerente de ondas com comprimentos da ordem  $10^{-10}$  m, fornecido pela equação:

$$E = h \nu = h \frac{c}{\lambda} \quad \text{Equação 32}$$

Em que  $E$  é a energia do fóton luminoso,  $h$  é a constante de Planck,  $c$  é a velocidade da luz,  $\nu$  a frequência e  $\lambda$ , o comprimento de onda.

O equipamento criado por W. H. Bragg foi o primeiro espectrômetro de raios X (Bragg e Bragg, 1913). Nesse equipamento, os raios X que adivinham de um tubo feito de elementos como platina, ósmio, tungstênio, níquel ou outros submetidos a uma grande diferença de potencial, eram colimados e incididos sobre um cristal. Os feixes difratados eram incididos então em uma câmara de ionização para observação da ionização de gases, fato que corroborou com a atribuição de uma natureza eletromagnética aos raios X ( $\lambda \approx 10^{-10}$  m). Os feixes difratados eram também coletados em um filme fotográfico, servindo de anteparo, obtendo-se assim um difratograma.

Bragg pai variou os ângulos de incidência dos raios X sobre o cristal e percebeu que somente em alguns ângulos se observava ondas difratadas. Essa simples observação possibilitou algumas grandes conclusões. A primeira delas, a validade da lei expressa na Equação 25 atrelado ao fato de que o tubos geradores de raios X eram capazes de gerar uma

“linha” espectral, com comprimentos de onda específicos e não uma vasta gama de comprimentos (fato que corroborou também com os trabalhos de Barkla e Moseley que servem como um padrão para explicação do ordenamento dos elementos na tabela periódica (Huheey, Keiter e Keiter, 1993)), isso porque somente em determinados valores de “ $\theta$ ”, que se observa interferências construtivas. Caso os tubos gerassem comprimentos de onda contínuos, quase qualquer variação de  $\theta$  geraria uma interferência detectada no anteparo. Com isso tornou-se possível tomar conhecimento de como é o arranjo das espécies, átomos, moléculas ou íons, em um cristal, ou mais especificamente, determinar a cela unitária de um cristal, visto que cada sistema cristalino guarda relações específicas com valores de  $d$  (Equação 25).

W. L. Bragg propôs então um método para análise da estrutura de cristais. Primeiramente, várias medições dos valores de  $d$  são realizadas com um comprimento de onda de raios X específico variando-se o ângulo  $\theta$  sobre várias faces do cristal para determinação da cela unitária. Na sequência, em posse das dimensões da cela unitária é possível calcular quantos átomos e/ou moléculas estão presentes com auxílio dos valores de densidade dos cristais e massa de cada constituinte.

A fase seguinte seria a determinação de como as espécies (átomos, moléculas ou íons) se organizam juntas no cristal. Essa etapa consistia na mais laboriosa, segundo os laureados, pois implicava na escolha de ângulos específicos que gerassem difrações capazes de informar sobre como as interações estavam estabelecidas. Esse fato justifica, em partes, porque somente estruturas cristalinas de compostos simples foram analisadas nos primórdios da cristalografia. Tentativas de análise de compostos aromáticos foram feitas por W. H. Bragg, como benzeno e antraceno. Entretanto o aumento do número de átomos e conseqüentemente da massa levava necessidade de se fazer considerações e aproximações na interpretação dos resultados.

Uma outra contribuição dada pelos Bragg, pai e filho, além da demonstração de que é possível determinar a estrutura sólida cristalina de uma substância foi a respeito da natureza das ligações químicas (Atkins, Jones e Laverman, 2018; Brown *et al.*, 2016; Pauling, 1960, 1970). Como exemplo da época, pode-se citar o cloreto de sódio, que muitos acreditavam se tratar de uma molécula e não de um composto iônico. A observação de que cada íon de sódio era circunvizinho de íons cloretos e vice-versa, serviu de evidência da natureza iônica das ligações neste sal.

Em meio a tantas descobertas e horizontes abertos pelos trabalhos de William Henry Bragg e William Lawrence Bragg, cabe ainda citar uma das afirmações de W. L. Bragg em seu

discurso em Estocolmo: “Estamos realmente olhando para o interior de moléculas e átomos com esta forma de luz (os raios X)” (Bragg, 1922).

## 2.2.2 Cristais

Para determinação de uma estrutura por difração de raios X, como discutido na seção anterior, há necessidade de que a amostra esteja no estado sólido cristalino. Esse estado de agregação da matéria é aquele em que seus constituintes estão arranjados num padrão ordenado que se propaga por toda extensão da amostra. Em linhas gerais pode-se definir um cristal como um sólido com periodicidade a longo alcance por todas as três dimensões, ou seja, como a união do motivo mais a rede, o resultado da combinação do ente material que constitui a fase sólida, chamada de motivo (átomos, moléculas e/ou íons) e seu padrão de organização espacial (rede) (Cullity e Stock, 2014; Giacomazzo, 1992; Simon, 2013).

As subseções a seguir seguem uma abordagem do sentido macroscópico aos aspectos atômico-moleculares de um cristal.

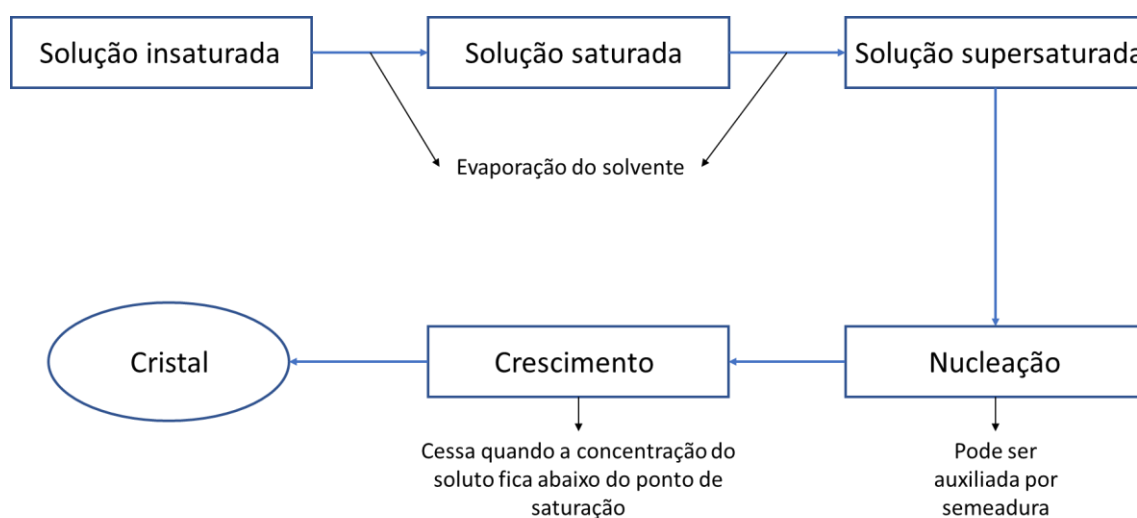
### 2.2.2.1 Cristalização

Muitas das vezes em laboratório obtêm-se substâncias na forma sólida como um precipitado de uma reação. Entretanto, esse sólido não apresenta periodicidade, ou seja, não é cristalino. Para a formação de um cristal é necessária a transição para fase sólida num tempo maior do que aquele em que ocorre a precipitação (Tiller, 1991).

O estado sólido cristalino é um estado condensado da matéria na maioria das vezes mais denso que a fase líquida correspondente. Portanto, a cristalização é um fenômeno que envolve a aproximação espacial das moléculas (átomos ou íons) onde se começa um processo denominado nucleação em que um pequeno agregado começa a se formar e partir de então, por um “reconhecimento” molecular feito de forma ordenada e periódica, passa-se à fase de crescimento do cristal até a obtenção de um monocristal com dimensões macroscópicas (Kittel, 2004). A Figura 10 ilustra as etapas da formação de um cristal pelo processo da lenta evaporação do solvente, em que a amostra é diluída num solvente ou mistura de solventes adequados formando uma solução insaturada que com o passar do tempo e o consequente aumento da

concentração da solução, leva a formação do cristal. A escolha do sistema de solventes utilizado leva em conta, além da capacidade em solubilizar a amostra, a sua volatilidade que, preferencialmente, não deve ser tão lenta para que a obtenção do cristal não demore demasiado tempo para ocorrer, nem tão alta para que ao invés de um cristal, forme-se um precipitado amorfo. Muitas das vezes a mistura de solventes é feita entre um solvente mais volátil e outro menos volátil. A etapa de nucleação pode ser auxiliada pela adição de um pequeno cristal que atua como uma espécie de “semente” ao redor da qual ocorre o crescimento (Glusker e Trueblood, 2010; Tilley, 2006).

Figura 10 - Etapas de cristalização pela lenta evaporação do solvente



Fonte: do autor.

#### 2.2.2.2 Termodinâmica de cristalização

Na seção anterior foi descrito o processo experimental para obtenção de cristais a partir da lenta evaporação do solvente. É conveniente uma abordagem termodinâmica do fenômeno uma vez que pelo melhor entendimento das relações entre as propriedades do sistema, como a temperatura, pressão e concentração é possível ter maior controle do processo nas tentativas de cristalização.

As leis da termodinâmica fornecem três funções de estado a partir das quais é possível fazer inferências sobre a ocorrência ou não de uma reação química ou mudança de estado físico,

como a cristalização de uma espécie a partir de uma solução saturada, ou seja, uma mudança da fase líquida para a fase sólida.

A Lei Zero da termodinâmica estabelece a função de estado temperatura (T) ao tratar do fluxo de energia entre dois corpos na forma de calor até o alcance do equilíbrio térmico. A Primeira Lei estabelece a função de estado energia interna (U) que, do ponto de vista atômico-molecular, contém a informação sobre o somatório de todas as formas de energia de um sistema, como energias vibracional, rotacional, translacional etc. E a Segunda Lei estabelece a função de estado entropia (S) que, em linhas gerais, do ponto de vista macroscópico diz respeito a dispersão de energia na forma de calor a uma dada temperatura e por uma abordagem microscópica está associado às probabilidades de microestados do sistema (Castellan, 2016; Levine, 2011; McQuarrie e Simon, 1997). A terceira Lei da termodinâmica trata mais especificamente da entropia. Para os fins dessa discussão são mais relevantes as consequências das três primeiras leis.

De modo especial, a segunda lei ao estabelecer a função de estado entropia, dita o critério para a ocorrência ou não de determinado fenômeno. É a partir da segunda lei da termodinâmica que se pretende estabelecer as condições para a cristalização.

Considerando o universo termodinâmico como a união do sistema com sua vizinhança, tem-se que para uma tentativa de cristalização em laboratório, o sistema pode ser um béquer contendo uma solução saturada da espécie a ser cristalizada e a vizinhança seria o ambiente do laboratório que de maneira efetiva interage com a solução podendo trocar energia e/ou matéria com ele. Depreende-se da Segunda Lei que se a entropia do universo aumenta ao longo de determinado processo, trata-se de um fenômeno espontâneo; se a entropia do universo se mantém constante, ou seja, chegou a um máximo, o sistema encontra-se em equilíbrio e se a entropia do universo decrescer, trata-se de um fenômeno impossível. Ou seja, a Segunda Lei diz que

$$S_{uni} = S_{sist} + S_{viz} \quad \text{deve ser um máximo} \quad \text{Equação 33}$$

Onde os subscritos *uni*, *sist* e *viz* referem-se ao universo termodinâmico, ao sistema e à vizinhança, respectivamente. Com isso, pode-se dizer que a formação de um cristal só ocorre

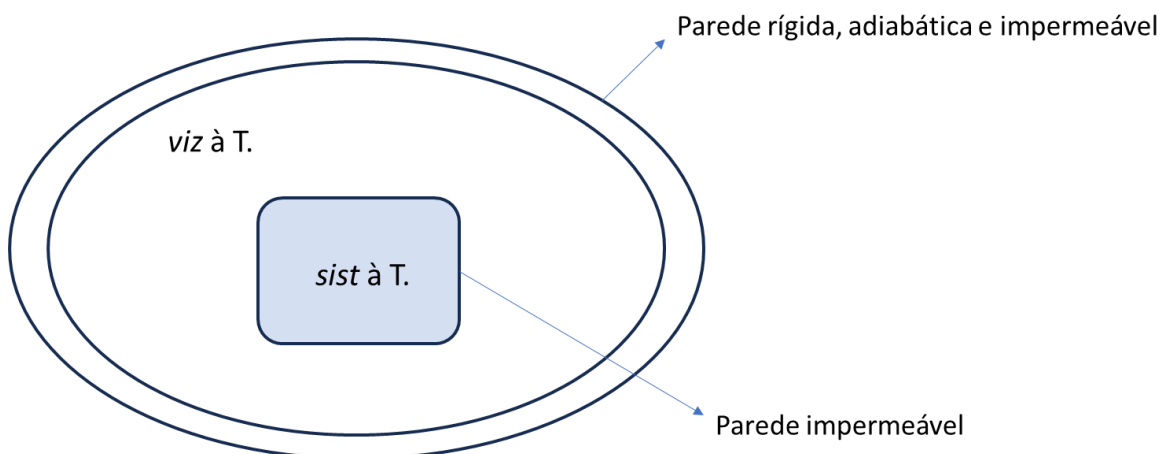
devido ao aumento de entropia do universo e que durante o que foi denominado anteriormente como crescimento do cristal, a força motriz atuante é o aumento de  $S_{uni}$ .

Entretanto, não se consegue facilmente trabalhar com propriedades do universo nem da vizinhança, logo é conveniente trabalhar com propriedades do sistema que reflitam o critério expresso na Equação 33 e assim determinar o sentido de ocorrência de um fenômeno (cristalização) em termos de variáveis operacionalizáveis do próprio sistema, como pressão, temperatura e concentração.

Em condições laboratoriais, duas situações são as mais plausíveis de se manter sob controle, ou se conduz um experimento a temperatura e volume controlados (T e V constantes) como no caso de reações em fase gasosa em que os gases são mantidos em um recipiente de volume fixo e com temperatura controlada, ou se conduz um experimento a temperatura e pressão controlados (T e P constantes), como no caso da obtenção de cristais a partir de uma solução sob pressão atmosférica fixa e temperatura constante (ambiente do laboratório).

Para tanto, pode-se imaginar um modelo em que um sistema se encontra em equilíbrio térmico e mecânico, mas não em equilíbrio material e a vizinhança se encontra em equilíbrio termodinâmico (térmico, mecânico e material). Para o exemplo da cristalização, o sistema, béquer com a solução da espécie a se cristalizar, está em equilíbrio térmico e mecânico com o laboratório (vizinhança), ou seja, qualquer troca de energia na forma de calor ou trabalho (expansão/compressão, chamado de trabalho PV) da solução com o laboratório ocorre de modo infinitesimal de maneira que o sistema esteja sempre infinitesimalmente próximo do equilíbrio (essas transformações infinitesimalmente próximas do equilíbrio são chamadas de transformações reversíveis), mas não em equilíbrio material, pois matéria é transportada da fase líquida para fase sólida durante o processo (essa transferência de matéria não mantém o sistema nem em equilíbrio, nem infinitesimalmente próximo dele; esses processos são chamados de processos irreversíveis). Por sua vez, o laboratório (vizinhança) está em equilíbrio térmico, mecânico e material. Para ilustrar essa situação, pode-se considerar a Figura 11.

Figura 11 – Modelo de um universo termodinâmico



Fonte: do autor.

Para o caso em discussão (a tentativa de obtenção de cristais a partir de uma solução contida num béquer em um laboratório) a imposição do tipo de parede que delimita a vizinhança não obriga que se tenha de fato uma parede rígida, adiabática e impermeável, mas apenas impõe a condição de que nenhum trabalho exercido sobre o laboratório, nem calor que seja trocado entre o laboratório e o resto do mundo, nem alguma matéria transferida do laboratório ou para ele do resto do mundo seja capaz de influenciar seu equilíbrio termodinâmico. A imposição das paredes impermeáveis para o sistema implica que não há troca de matéria entre sistema e vizinhança. Essa condição a princípio não é o caso real, pois há a evaporação de solvente da solução contida no béquer, mas para as conclusões parciais, pode-se fazer tal suposição.

Num caso em que uma quantidade de calor  $dq$  flua do laboratório para a solução (da vizinhança para o sistema), tem-se que:

$$dq_{sist} = -dq_{viz} \quad \text{Equação 34}$$

Esse calor não altera o estado de equilíbrio do laboratório, logo, sob essa perspectiva pode ser considerado como calor reversível ( $dq_{rev}$ ), mas não mantém a solução infinitesimalmente próxima do equilíbrio, logo, para a solução é um calor irreversível. Como a uma variação infinitesimal da entropia é definida por (Levine, 2011):



$$dS \equiv \frac{dq_{rev}}{T} \quad \text{Equação 35}$$

Tem-se que a variação de entropia da vizinhança e do sistema são expressas da seguinte maneira:

$$dS_{viz} = \frac{dq_{viz}}{T} \quad \text{Equação 36}$$

$$dS_{sist} > \frac{dq_{sist}}{T} \quad \text{Inequação 1}$$

Combinando a Equação 36 e a Inequação 1 com a condição de equilíbrio dada pela Equação 33, tem-se que a variação de entropia do universo é positiva, uma vez que T é sempre positivo.

$$dS_{uni} = dS_{sist} + dS_{viz} > 0 \quad \text{Inequação 2}$$

$$dS_{sist} + \frac{dq_{viz}}{T} > 0 \quad \text{Inequação 3}$$

Substituindo-se na Inequação 3 a relação  $dq_{viz} = -dq_{sist}$  (Equação 34), tem-se que:

$$dS_{sist} - \frac{dq_{sist}}{T} > 0 \quad \text{Inequação 4}$$

Rearranjando-se em:

$$dS_{sist} > \frac{dq_{sist}}{T} \quad \text{Inequação 5}$$

A Inequação 5 aponta a força motriz para ocorrência de qualquer fenômeno espontâneo como consequência da Segunda Lei da termodinâmica, mas tratando apenas de variáveis do sistema, o que é considerado um ganho do ponto de vista operacional. Essa desigualdade, também conhecida como desigualdade de Claussius (Castellan, 2016) e pode ser escrita como uma igualdade no ponto em que o sistema atinge o equilíbrio (Levine, 2011).

Embora já se tenha obtido um ganho com a obtenção de uma expressão apenas com variáveis do sistema, a entropia do sistema não é algo passível de controle operacional, portanto fazem-se necessários mais alguns ajustes matemáticos e imposição de condições de controle para se chegar a expressões que reflitam maneiras de se direcionar os fenômenos, como no caso, a obtenção de cristais.

A Primeira Lei para sistemas fechados onde pode haver apenas trabalho de expansão ou compressão pode ser escrita como:

$$dU = dq + dw \quad \text{Equação 37}$$

O subscrito *sist* das variáveis do sistema doravante é omitido.

Isolando-se  $dq$  da Equação 37 e substituindo-se na Inequação 5, tem-se a desigualdade abaixo em que o sinal de igualdade é válido para o caso de o equilíbrio ser atingido.

$$dU \leq TdS + dw \quad \text{Inequação 6}$$

A Inequação 6 informa que para um sistema fechado em equilíbrio térmico e mecânico, o sentido de ocorrência de um fenômeno (espontaneidade do processo) é aquele em que ocorre o abaixamento da energia interna do sistema. Essa inequação surge da combinação da primeira e segunda leis e com as devidas imposições de condições de contorno, que são as condições laboratoriais adequadas, conduz a obtenção de uma expressão com informações operacionalizáveis.

O ambiente de um laboratório está sob pressão constante e pode ter sua temperatura mantida constante com certa facilidade. Considerando então pressão (P) e temperatura (T) como condições de contorno, a possibilidade de apenas trabalho de expansão e compressão ( $dw = -PdV$ ) e adicionando-se e subtraindo-se  $SdT$  e  $VdP$  ao segundo membro da Inequação 6 para explicitar os diferenciais de T e P, tem-se que:

$$dU \leq TdS + SdT - SdT - PdV + VdP - VdP \quad \text{Inequação 7}$$

Como, para diferenciais exatas  $d(xy) = xdy + ydx$ ;

$$TdS + SdT = d(TS) \quad \text{Equação 38}$$

$$PdV + VdP = d(PV) \quad \text{Equação 39}$$

Substituindo-se a Equação 38 e a Equação 39 na Inequação 7, tem-se:

$$dU \leq d(TS) - SdT - d(PV) + VdP \quad \text{Inequação 8}$$

Isolando-se os diferenciais com as variáveis de controle (T e P),

$$dU + d(PV) - d(TS) \leq -SdT + VdP \quad \text{Inequação 9}$$

Como  $d(x + y) = dx + dy$ ,

$$dU + d(PV) - d(TS) = d(U + PV - TS) \quad \text{Equação 40}$$

Substituindo-se a Equação 40 na Inequação 9, tem-se

$$d(U + PV - TS) \leq -SdT + VdP \quad \text{Inequação 10}$$

Como energia interna (U), pressão (P), volume (V), temperatura (T) e entropia (S) são funções de estado de um sistema, a combinação dessas funções também é uma função de estado. Levando em conta que a entalpia (H) é definida como  $H \equiv U + PV$ , define-se então a energia de Gibbs (G) (Levine, 2011).

$$G \equiv H - TS \equiv U + PV - TS \quad \text{Equação 41}$$

Levando a:

$$dG \leq -SdT + VdP \quad \text{Inequação 11}$$

A Inequação 11 mostra que um processo sob as condições de pressão e temperatura controladas é espontâneo, ou seja, ocorre naturalmente, se houver uma minimização da energia de Gibbs. Nessa desigualdade,  $G$  se apresenta como uma função de  $T$  e  $P$ . Entretanto, como o processo que se deseja investigar é a cristalização de uma substância em solução, ou seja, a mudança de uma espécie da fase líquida para a fase sólida, há que se considerar a dependência da energia de Gibbs com as variações das quantidades de matéria ( $n_i$ ) para as  $i$  substâncias presentes. Com isso, considera-se  $G$  como uma função de  $T$ ,  $P$  e  $n_i$ :

$$G = G(T, P, n_1, n_2, \dots, n_i) \quad \text{Equação 42}$$

E o diferencial total  $dG$  pode ser escrito um somatório das derivadas parciais de  $G$ , levando-se em conta todas as variáveis com que guarda dependência.

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_1, n_2, \dots, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_1, n_2, \dots, n_i} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{T, P, n_2, \dots, n_i} dn_1 + \dots + \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_1, n_2, \dots} dn_i$$

$$\text{Equação 43}$$

A temperatura e pressão constantes (ambiente do laboratório),  $dT = 0 = dP$  e a Equação 43 se reduz à dependência apenas com as variações materiais do sistema.

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_2,\dots,n_i} dn_1 + \dots + \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_1,n_2,\dots} dn_i \quad \text{Equação 44}$$

Definindo-se o potencial químico de uma substância  $i$  ( $\mu_i$ ) como:

$$\mu_i \equiv \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad \text{Equação 45}$$

O potencial químico é definido pela Equação 45 com a razão entre duas grandezas extensivas, energia e quantidade de matéria, logo trata-se de uma grandeza intensiva do sistema. Substituindo a Equação 45 na Equação 44, obtém-se:

$$dG = \mu_1 dn_1 + \dots + \mu_i dn_i = \sum_i \mu_i dn_i \quad \text{Equação 46}$$

A Equação 46 explicita que a variação da energia de Gibbs do sistema, à pressão e temperatura constantes, é dada pelo somatório dos produtos entre os potenciais químicos de cada substância e a variação de sua quantidade.

Uma outra consideração ainda precisa ser feita para adequar o raciocínio às condições de cristalização. Nesse processo, como já dito, há uma mudança de fase de uma substância (fase líquida para fase sólida) e como uma fase é definida como uma região onde todas suas propriedades termodinâmicas intensivas são as mesmas, a Equação 46 pode ser reescrita como um duplo somatório considerando os potenciais químicos de todas as substâncias  $i$  presentes em cada fase  $\alpha$ .

$$dG = \sum_{\alpha} \sum_i \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha} \quad \text{Equação 47}$$

Aplicando-se Equação 47 ao caso da cristalização, caso em que se têm uma substância  $i$  em duas fases, líquida e sólida (identificadas pelos sobrescritos *líq* e *sól*),  $dG$  pode ser escrito como:

$$dG = \mu_i^{líq} dn_i^{líq} + \mu_i^{sól} dn_i^{sól} \quad \text{Equação 48}$$

É pertinente mencionar que o raciocínio desenvolvido desconsidera por ora o efeito do solvente ou mistura de solventes da solução tomada como o sistema termodinâmico. Essa “desconsideração” é plausível neste momento para se obter uma aproximação de quais condições são aquelas que direcionam a ocorrência do fenômeno. A introdução dos efeitos do solvente pode ser acrescentada por termos aditivos à Equação 48 e seus efeitos qualitativos são abordados adiante.

Substituindo-se  $dG$  da Equação 48 na Inequação 11, tem-se que:

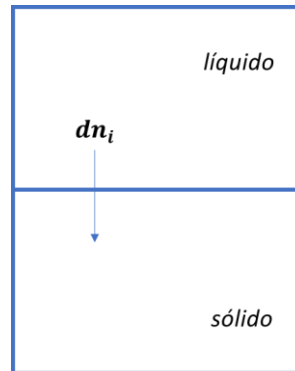
$$\mu_i^{líq} dn_i^{líq} + \mu_i^{sól} dn_i^{sól} \leq -SdT + VdP \quad \text{Inequação 12}$$

Como  $dT = 0 = dP$  e considerando-se um fluxo de matéria da fase líquida para a fase sólida, como o esquema da Figura 12:

$$dn_i^{líq} = -dn_i \quad \text{Equação 49}$$

$$dn_i^{sól} = dn_i \quad \text{Equação 50}$$

Figura 12 – Fluxo de matéria entre as fases líquida e sólida



Fonte: do autor.

Substituindo-se a Equação 49 e a Equação 50 na Inequação 12, chega-se a:

$$-\mu_i^{líq} dn_i + \mu_i^{sól} dn_i \leq 0 \quad \text{Inequação 13}$$

$$(\mu_i^{sól} - \mu_i^{líq}) dn_i \leq 0 \quad \text{Inequação 14}$$

Como  $dn_i$  é positivo por se tratar da quantidade de matéria envolvida na transferência de fase:

$$\mu_i^{sól} - \mu_i^{líq} \leq 0 \quad \text{Inequação 15}$$

$$\mu_i^{sól} \leq \mu_i^{líq} \quad \text{Inequação 16}$$

A Inequação 16 aponta que a força motriz de uma mudança de fase do estado líquido para o estado sólido sob as condições de pressão e temperatura constantes é o abaixamento do potencial químico da substância na fase sólida em relação a fase líquida. Essa condição foi obtida partindo do critério universal para a espontaneidade de um processo (Equação 33) que é o aumento da entropia do universo.

A Equação 45 definiu o potencial químico de uma substância  $i$  como a derivada parcial da energia de Gibbs pela quantidade de matéria dessa substância  $i$ . Pode-se então definir o potencial químico  $\mu_i^\alpha$  como a energia de Gibbs parcial molar,  $\overline{G}_i^\alpha$ , da substância  $i$  na fase  $\alpha$ , de modo que:

$$\mu_i^\alpha = \left( \frac{\partial G^\alpha}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} = \overline{G}_i^\alpha \quad \text{Equação 51}$$

Pode-se reescrever a Inequação 15 utilizando-se a definição acima para o potencial químico de uma substância  $i$  numa fase  $\alpha$  (Equação 51) de maneira que:

$$\mu_i^{sól} - \mu_i^{líq} = \overline{G}_i^{sól} - \overline{G}_i^{líq} \leq 0 \quad \text{Inequação 17}$$

Como, pela Equação 41,  $G = H - TS$ ,

$$\overline{H}_i^{sól} - T\overline{S}_i^{sól} - \left( \overline{H}_i^{líq} - T\overline{S}_i^{líq} \right) \leq 0 \quad \text{Inequação 18}$$

Rearranjando-se em:

$$\overline{H}_i^{sól} - \overline{H}_i^{líq} - T \left( \overline{S}_i^{sól} - \overline{S}_i^{líq} \right) \leq 0 \quad \text{Inequação 19}$$

O termo  $\overline{S}_i^{sól} - \overline{S}_i^{líq}$  é sempre negativo, pois como a entropia está associada ao número de microestados possíveis para um sistema, a fase líquida por não ter periodicidade, possui um número imensamente maior de arranjos possíveis para todas os seus entes constituintes, elevando assim sua entropia. Como  $T$ , por se tratar da temperatura absoluta, é sempre positivo, tem-se que:



$$-T \left( \overline{S}_i^{\text{sól}} - \overline{S}_i^{\text{liq}} \right) > 0 \quad \text{Inequação 20}$$

Com isso, para garantir a espontaneidade na ocorrência do fenômeno (no caso abordado, a cristalização), a entalpia da substância  $i$  no estado líquido tem que ser maior que no estado sólido para que a Inequação 19 seja mantida.

$$\overline{H}_i^{\text{sól}} - \overline{H}_i^{\text{liq}} < 0 \quad \text{Inequação 21}$$

Como  $H = U + PV$ , a entalpia parcial molar de  $i$  na fase  $\alpha$ ,  $\overline{H}_i^\alpha$ , está associada a energia interna parcial molar da substância  $i$  na fase  $\alpha$ . Pelo que já foi definido anteriormente, a energia interna se relaciona ao somatório de todas as formas de energia envolvidas da substância constituinte da fase, energias rotacional, translacional, vibracional e de interações intermoleculares. Como o estado líquido é um estado fluido, essas formas de energia são contabilizadas com preponderância maior do que no estado sólido, quanto mais no estado sólido cristalino, em que os graus de liberdade para rotações, translações e vibrações são reduzidos e as interações intermoleculares estão limitadas aos arranjos espaciais assumidos durante a cristalização.

Por fim, pode-se dizer que, do ponto de vista operacional, o abaixamento de temperatura favorece a cristalização por atenuar o fator entrópico desfavorecido pelo surgimento do estado sólido cristalino (Inequação 20) e os fatores entálpicos como em parte dizem respeito às interações intermoleculares, a escolha de um sistema de solventes adequado pode favorecer o critério expresso na Inequação 21.

### 2.2.2.3 Cella unitária e sistemas cristalinos

Um arranjo ordenado de quaisquer entes ao longo de uma, duas ou três dimensões pode ser construído considerando-se esses entes como pontos dispostos ao longo dessas dimensões obedecendo a um padrão organizacional. Para descrever esse arranjo ordenado, recorre-se ao conceito de rede que representa o padrão adotado na disposição dos pontos ao longo das

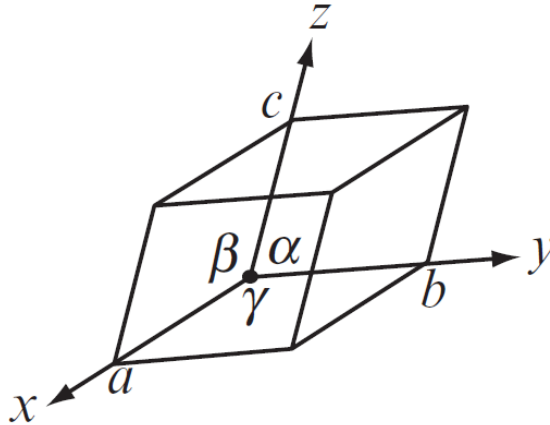
dimensões consideradas. Como exemplos, pode-se citar a disposição ordenada dos ladrilhos do calçadão de Copacabana que pode ser descrita por uma rede bidimensional em que os diversos ladrilhos estão dispostos ordenadamente, ou de maneira análoga os diversos ladrilhos do exterior da catedral de Santa Maria dei Fiori em Florença. Como o conceito de rede não leva em conta a natureza do ente que forma o ordenamento, o *que se repete* é considerado como um ponto e a rede é formada pelo conjunto desses infinitos pontos ordenados. Quando se leva em conta a natureza do que constituiu o ordenamento, define-se o conceito de motivo que é, de fato, o *que se repete* (Giacovazzo, 1992; Ladd e Palmer, 2013). Nos exemplos acima, os motivos seriam os próprios ladrilhos utilizados na construção do calçadão ou da fachada da catedral.

Com um outro exemplo, um arranjo ordenado de moléculas, átomos e/ou íons no estado sólido pode ser descrito pelos conceitos de ponto, rede e motivo em que a rede, como já mencionado, é a descrição de como se dá a organização espacial dos pontos. Como nesse exemplo o *que* é descrito pela rede, ou seja, o motivo podem ser átomos, moléculas e/ou íons, chega-se à definição de uma condição particular do estado sólido que é o estado sólido cristalino definindo-se, então, um cristal como a união da rede (abstração matemática) mais o motivo (ente físico). Em cristalografia há possibilidade de formação de sete tipos distintos de redes tridimensionais, os denominados sistemas cristalinos (Hoffmann, 2020; Landau, Akhiezer e Lifshitz, 1967). Considerando-se ainda algumas condições adicionais de arranjo dos pontos numa rede, chegam-se a 14 tipos distintos denominados redes de Bravais, que serão abordadas adiante.

Num cristal, o conjunto de relações de simetria (como rotações, reflexões e inversões) aplicadas a um ponto da rede que não o translade pelo espaço e mantém a rede indistinguível de antes da operação é denominado grupo de ponto. Para que haja preenchimento de todo espaço tridimensional são possíveis 32 conjuntos de operações distintas que são designados como os 32 grupos de ponto cristalográficos.

Dessa forma, um cristal é compreendido como um arranjo ordenado que se propaga por translação pelas três dimensões. A unidade básica desse arranjo é chamada de cela unitária, que carrega a informação completa de uma estrutura cristalina com informações sobre o motivo e todas as relações de simetria associadas. Devido sua natureza tridimensional, a cela unitária é sempre um paralelepípedo definido por três vetores de mesma origem denominados eixos de cela  $a, b$  e  $c$  coincidentes, respectivamente com as direções  $x, y$  e  $z$ , não necessariamente ortogonais, com suas orientações definidas pela regra da mão direita.

Figura 13 – Exemplo de uma cela unitária delimitada pelos vetores **a**, **b** e **c**



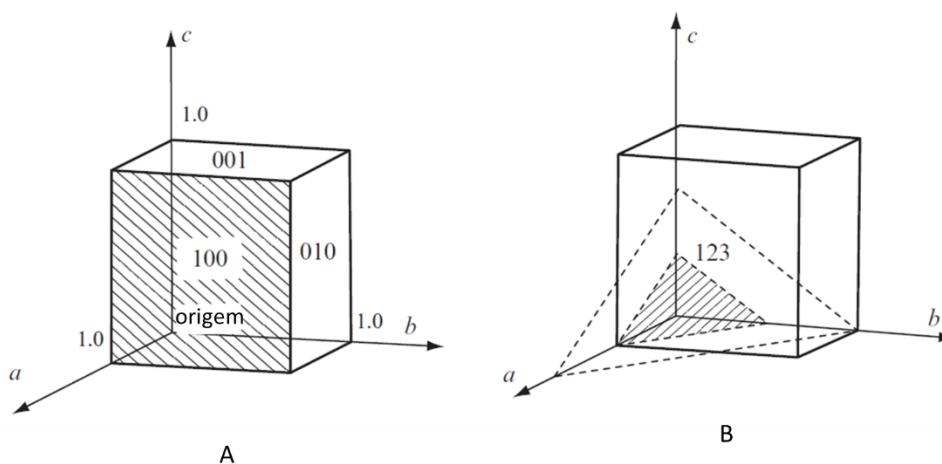
Fonte: (Glusker e Trueblood, 2010)

Nota: Os vetores **a**, **b** e **c** recaem sobre os eixos **x**, **y** e **z** e não são necessariamente ortogonais. O ângulo  $\alpha$  é estabelecido entre os vetores **b** e **c**;  $\beta$  entre os vetores **a** e **c**;  $\gamma$  entre os vetores **a** e **b**.

A Figura 13 ilustra uma cela unitária com seus vetores e ângulos formados entre eles. O ângulo  $\alpha$  é formado entre os vetores **b** e **c**,  $\beta$  é formado entre **a** e **c** e  $\gamma$  entre os vetores **a** e **b**. Os vetores **a**, **b** e **c** e os ângulos  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  definem a forma e volume da cela (Ashcroft e Mermin, 1976; Glusker e Trueblood, 2010; Kittel, 2004). Uma vez delimitada a cela unitária, as posições dos átomos em seu interior são dadas como frações dos comprimentos dos vetores **a**, **b** e **c**.

Como discutido acima, o processo de determinação de estrutura envolve encontrar o valor de espaçamentos interplanares (Equação 25) e é possível designá-los através de um conjunto de valores *h*, *k* e *l* chamados de índices de Miller, onde cada um desses valores é expresso como o recíproco da fração do intercepto com um dos eixos.

Figura 14 – Planos designados em uma cela unitária



Fonte: (Glusker e Trueblood, 2010).

Legenda: A) plano (100) paralelo aos eixos **b** e **c**; plano (010) paralelo aos eixos **a** e **c**, plano (001) paralelo aos eixos **a** e **b**.

B) representação de dois planos de índice (123)

A Figura 14-A apresenta um conjunto de três planos em que cada um deles é paralelo a dois dos eixos. Tomando como exemplo o plano (100), como seu intercepto com os eixos *y* e *z* ocorre no infinito, definem-se seus recíprocos como zero ( $\frac{1}{\infty} \equiv 0$ ) e o intercepto ao longo do eixo *x* ocorre em *a*, logo com recíproco igual a 1. A Figura 14-B apresenta os planos de índice (*hkl*) igual a (123), logo com interceptos com o eixo *x* em *a*, com o eixo *y* em  $\frac{1}{2}$  de *b* e com o eixo *z* em  $\frac{1}{3}$  de *c*. A linha tracejada indica outro plano (123) com interceptos já em outra cela unitária o que pode ser representado por toda extensão do cristal.

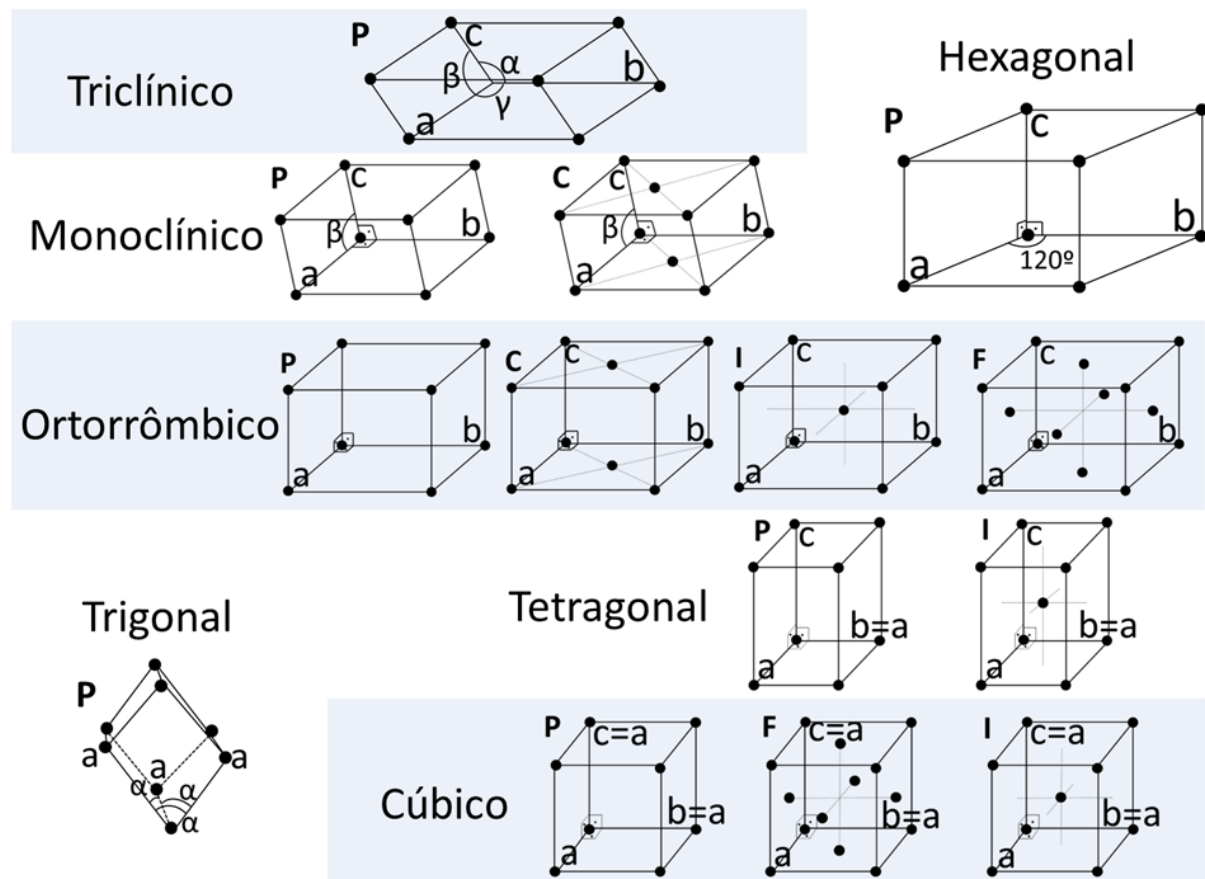
A distância entre planos de mesmo índice é representada por  $d_{hkl}$  e é o valor encontrado pela Equação 25 num experimento de difração. Como existem vários desses planos em que a Lei de Bragg é obedecida, ao fim da coleta dos raios X difratados por um cristal obtém-se uma lista com vários valores de *hkl* e a intensidade da radiação espalhada referente a cada índice. Esses valores são tratados no processo de determinação de uma estrutura.

Como tratado acima, as formas distintas de uma cela unitária são apenas sete, os chamados sete sistemas cristalinos que são um conjunto de paralelepípedos definidos por pontos de rede em seus vértices que quando transladados nas três dimensões preenchem todo espaço e são definidos pelas restrições de seus parâmetros de cela, ou seja, os eixos *a*, *b* e *c* e os ângulos  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ . Esses sistemas formam um construto para representação da periodicidade de um cristal e podem ser consideradas ainda mais outras sete condições de centragem em que

os pontos de rede se encontram nas faces ou no interior dos paralelepípedos. As 14 redes obtidas são denominadas Redes de Bravais e podem ter centrados do tipo P (primitiva), com pontos de rede apenas nos vértices da cela, C (centrada em C, por convenção) com um ponto de rede adicional no centro da face de direção  $c$  da cela, F (face centrada) com pontos de rede adicionais nos centros de todas as faces da cela, e I (do inglês *inner*, corpo centrado) com um ponto de rede adicional no interior da cela (Giacovazzo, 1992).

A Figura 15 e a Tabela 1 apresentam, respectivamente uma ilustração e um resumo das possibilidades de cela unitária.

Figura 15 - As 14 Redes de Bravais



Fonte: do autor.

Tabela 1 – Sistemas cristalinos com suas condições de centragem

Sistema Cristalino	Redes de Bravais	Restrições dos parâmetros de cela
Triclínico	P	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$
Monoclínico	P, C	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \gamma; \beta = 90^\circ$
Ortorrômbico	P, C, F, I	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	P, I	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Hexagonal	P	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$
Trigonal (ou romboédrico)	P	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Cúbico	P, I, F	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Fonte: do autor

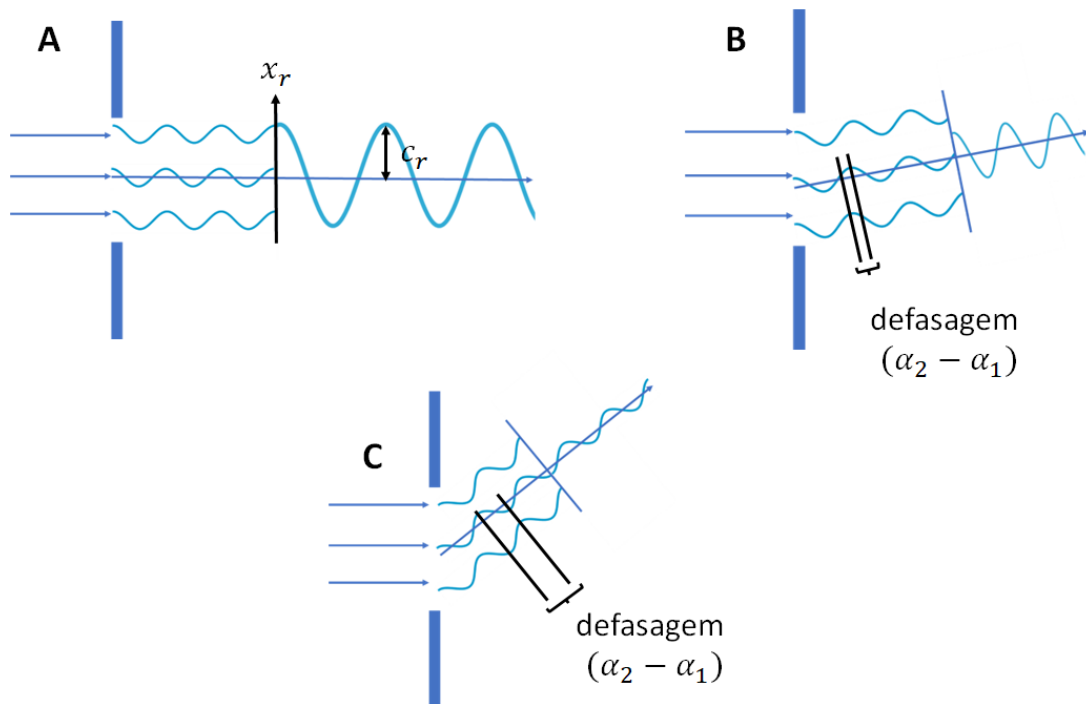
A combinação das 14 redes de Bravais com as simetrias dos 32 grupos de pontos cristalográficos permitidas para cada uma delas levando-se em consideração as simetrias translacionais do tipo eixo parafuso e planos de deslizamento, geram os denominados grupos de espaço (230 possíveis) que portam as informações completas sobre uma estrutura cristalina (Giacovazzo, 1992; Ladd e Palmer, 2013).

#### 2.2.2.4 Difração de raios X e determinação de estrutura

A Lei de Bragg considera que os raios X são refletidos por planos num cristal. Essa consideração é plausível para o processo de determinação de estrutura pois dessa maneira, as interferências entre as ondas difratadas podem ser mais facilmente tratadas.

Os fenômenos de interferência entre ondas são dependentes das fases entre elas e do ângulo de reflexão. A Figura 16 apresenta a variação da intensidade da onda resultante após a interferência dos feixes difratados dependente do ângulo de incidência e variações de fase devido as diferenças de percurso percorrido por cada onda.

Figura 16 – Dependência da intensidade  $c_r$  da onda espalhada ao longo do eixo  $x_r$  com o ângulo de incidência devido as diferenças de fase  $\alpha_1$  e  $\alpha_2$



Fonte: do autor.

Nota: Em (A) as interferências construtivas são maximizadas por não haver defasagem entre as ondas espalhadas, enquanto em (B) e (C), a onda espalhada é atenuada devido ao aumento das diferenças entre as fases  $\alpha_1$  e  $\alpha_2$ . ( $x_r$  – Deslocamento vertical da onda resultante.  $c_r$  – Amplitude da onda resultante.  $\alpha_1$  e  $\alpha_2$  – Fases relativas entre ondas difratadas).

Para o tratamento da interferência entre ondas, pode-se considerar, por simplicidade, sua ocorrência entre duas ondas regidas pelas funções da Equação 52 e Equação 53, em que  $\alpha_1$  e  $\alpha_2$  são as fases relativas de cada uma,  $c_1$  e  $c_2$  são suas amplitudes, e  $x_1$  e  $x_2$  são seus deslocamentos verticais.

$$x_1 = c_1 \cos(\theta + \alpha_1) \quad \text{Equação 52}$$

$$x_2 = c_2 \cos(\theta + \alpha_2) \quad \text{Equação 53}$$

O fenômeno da interferência é resultado da soma das amplitudes das ondas, portanto, ao somar-se as Equação 53 e Equação 52, tem-se o deslocamento vertical resultante  $x_r$  em função do ângulo de incidência  $\theta$  e da fase relativa  $\alpha$ .

$$x_r = x_1 + x_2 = c_1 \cos(\theta + \alpha_1) + c_2 \cos(\theta + \alpha_2) \quad \text{Equação 54}$$

Pela relação  $\cos(a + b) = \cos(a) \cos(b) - \text{sen}(a) \text{sen}(b)$ , tem-se que:

$$x_r = c_1 [\cos(\theta) \cos(\alpha_1) - \text{sen}(\theta) \text{sen}(\alpha_1)] + c_2 [\cos(\theta) \cos(\alpha_2) - \text{sen}(\theta) \text{sen}(\alpha_2)]$$

Equação 55

Aplicando-se a propriedade distributiva,

$$x_r = c_1 \cos(\theta) \cos(\alpha_1) - c_1 \text{sen}(\theta) \text{sen}(\alpha_1) + c_2 \cos(\theta) \cos(\alpha_2) - c_2 \text{sen}(\theta) \text{sen}(\alpha_2)$$

Equação 56

Evidenciando-se o argumento  $\theta$ ,

$$x_r = [c_1 \cos(\alpha_1) + c_2 \cos(\alpha_2)] \cos(\theta) - [c_1 \text{sen}(\alpha_1) + c_2 \text{sen}(\alpha_2)] \text{sen}(\theta)$$

Equação 57

A Equação 57 foi obtida para interferência de apenas duas ondas; para  $j$  ondas interagentes definem-se:

$$c_r \cos(\alpha_r) = \sum_j c_j \cos(\alpha_j) \quad \text{Equação 58}$$

$$c_r \text{sen}(\alpha_r) = \sum_j c_j \text{sen}(\alpha_j) \quad \text{Equação 59}$$



Que carregam a informação das colaborações dos ângulos de fase na amplitude da onda resultante. Substituindo-se a Equação 58 e a Equação 59 na Equação 57, tem-se que

$$x_r = c_r \cos(\alpha_r) \cos(\theta) - c_r \sin(\alpha_r) \sin(\theta) \quad \text{Equação 60}$$

E novamente pela relação  $\cos(a + b) = \cos(a) \cos(b) - \sin(a) \sin(b)$ ,

$$x_r = c_r \cos(\theta + \alpha_r) \quad \text{Equação 61}$$

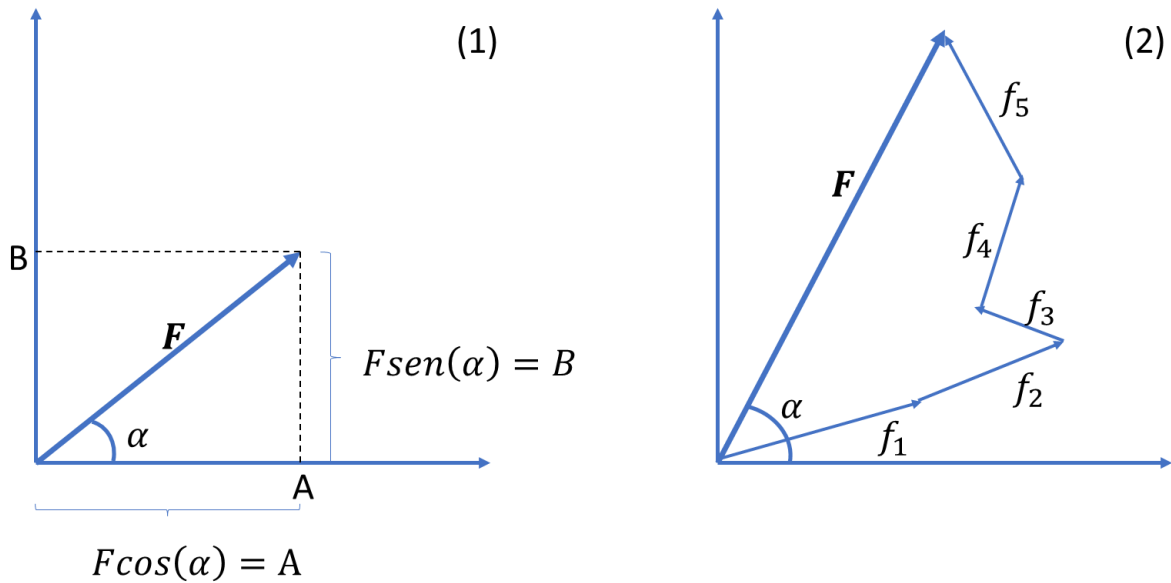
Em que  $c_r$  é a amplitude resultante e  $\alpha_r$  é a fase resultante após a interferência de  $j$  ondas interagentes. Como sabe-se que o ente espalhador de raios X num cristal são os elétrons de cada átomo,  $j$  pode também ser associado ao número de átomos espalhadores que constituem uma cela unitária em que quanto maior a quantidade de elétrons de cada um deles (maior número atômico  $Z$ ), maior a intensidade da radiação difratada.

Dessa forma,  $c_j$  da Equação 58 e da Equação 59 está associado a intensidade da radiação espalhada por cada átomo  $j$  de um cristal e sua magnitude, como mencionado acima, se relaciona ao número de entes espalhadores (elétrons) de cada um desses átomos, com isso define-se o fator de espalhamento atômico  $f_j$  que guarda relação direta com seu número atômico ( $Z$ ) e pode-se considerar:

$$c_j = f_j \quad \text{Equação 62}$$

A consideração feita na Equação 62 associa uma abstração matemática que se relaciona a amplitude de uma onda regida por uma função cossenoide ( $c_j$ ) à propriedade física intrínseca dos átomos constituintes do cristal, o fator de espalhamento atômico  $f_j$ .

Figura 17 – Representação vetorial da amplitude da radiação espalhada.



Fonte: do autor.

Legenda: (1) Representação do vetor  $F$  como somatório de suas componentes nos eixos das abscissas e ordenadas.

(2) Representação do vetor  $F$  como somatório dos vetores  $f_1$  a  $f_5$ .

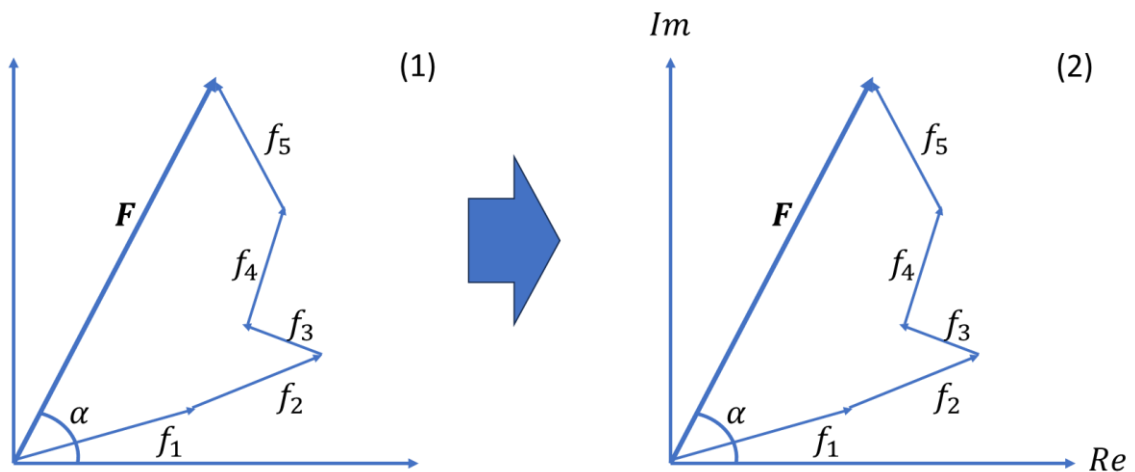
Para o tratamento matemático de uma situação real, em que  $j$  pode ser um número muito elevado, o cálculo da amplitude resultante da onda difratada utilizando-se a Equação 57 se tornaria muito laborioso. Alternativamente, pode-se tratar a mesma equação na forma vetorial como apresentado na Figura 17-1, em que  $|F|$  é a amplitude do vetor  $F$  e se relaciona a amplitude da onda de fase  $\alpha$ .

O tratamento vetorial é equivalente ao tratamento algébrico anterior fornecendo uma maior clareza de como ocorrem as combinações entre as ondas difratadas ao associá-las a soma de vetores com diferentes intensidades, direções e sentidos (Figura 17-2). Nesse caso, a direção e o sentido de cada vetor  $f_j$  depende de seus próprios ângulos de fase ( $\alpha_1, \alpha_2$ , etc., como no tratamento algébrico acima) e suas intensidades (módulos) refletem a capacidade de espalhamento de cada átomo  $j$ , ou seja, o módulo de  $f_j$  é, conforme já mencionado acima, o denominado fator de espalhamento atômico. Com isso, pode-se dizer como exemplo pela Figura 17-2 que como o tamanho do vetor  $f_1$  é maior do que o do vetor  $f_3$ , o átomo  $j = 1$ , com fator de espalhamento atômico  $f_1$ , possui um número atômico ( $Z$ ) maior e por sua vez espalha mais radiação do que o átomo  $j = 3$ , contribuindo mais preponderantemente no espalhamento dos raios X pelo cristal analisado (Glusker e Trueblood, 2010; Ladd e Palmer, 2013).

Entretanto, para maior facilidade do tratamento matemático pode-se associar  $F$  a uma grandeza complexa. Ao fazer-se a transposição  $F$  do plano cartesiano para o plano de Argand-Gauss (Figura 18) não há perda de sentido físico do problema, pois a grandeza mensurada pela difração de raios X é a intensidade da radiação espalhada detectada pelo equipamento que é proporcional a amplitude da onda espalhada que em ambas representações é dada pelo módulo de  $F$  que sempre é um valor real, como dado pela Equação 63 pela aplicação do teorema de Pitágoras no triângulo da Figura 17-1.

$$|F| = \sqrt{A^2 + B^2} \quad \text{Equação 63}$$

Figura 18 – Transposição do vetor  $F$  do Plano Cartesiano para o Plano de Argand-Gauss.



Fonte: do autor.

Legenda: (1) Representação do vetor  $F$  como somatório dos vetores  $f_1$  a  $f_5$  no plano cartesiano.

(2) Representação do vetor  $F$  como somatório dos vetores  $f_1$  a  $f_5$  no plano de Argand-Gauss.

Ainda pela Figura 17-1, vetor  $F$  pode ser obtido pela soma de suas componentes:

$$F = F \cos(\alpha) + F \sin(\alpha) = A + B \quad \text{Equação 64}$$

De maneira análoga, cada  $f_j$  da Figura 18-2 também pode ser decomposto sobre os eixos do plano de Argand-Gauss levando em consideração que cada pico de intensidade

detectado no experimento deve obedecer a Lei de Bragg (Equação 25) relativa a um plano  $d_{hkl}$  definido de modo que o ângulo de fase  $\alpha$  está relacionado a um índice  $hkl$  específico ( $\alpha = \alpha_{hkl}$ ).

$$f_j = f_j \cos(\alpha_{hkl}) + i f_j \text{sen}(\alpha_{hkl}) \quad \text{Equação 65}$$

Desta maneira, considerando que  $F$  é resultado das interações da radiação espalhada por  $j$  átomos num cristal e que uma difração atende à Lei de Bragg, guardando relações com os índices  $hkl$  dos planos do cristal, pode-se escrever  $F = F(hkl)$  na forma complexa da seguinte maneira:

$$F(hkl) = \sum_j \{f_j \cos(\alpha_{hkl}) + i f_j \text{sen}(\alpha_{hkl})\} \quad \text{Equação 66}$$

$$F(hkl) = \sum_j \{f_j [\cos(\alpha_{hkl}) + i \text{sen}(\alpha_{hkl})]\} \quad \text{Equação 67}$$

E pela relação de Euler desenvolvida anteriormente,

$$\cos(\alpha_{hkl}) + i \text{sen}(\alpha_{hkl}) = e^{i\alpha(hkl)} \quad \text{Equação 68}$$

Chega-se a

$$F(hkl) = \sum_j f_j e^{i\alpha(hkl)} \quad \text{Equação 69}$$

A Equação 69 é o denominado fator de estrutura, que por sua vez se relaciona diretamente com as intensidades dos feixes difratados detectados durante o experimento de difração de raios X. Entretanto, as intensidades detectadas não carregam informação sobre a fase da onda difratada e por conseguinte não carregam informações sobre as coordenadas dos átomos espalhadores no cristal, informação que está incluída na parte imaginária da Equação 69. Esse “problema” é designado tradicionalmente na cristalografia como “problema das fases” e foi resolvido por diferentes metodologias de resolução de estrutura como os Métodos Diretos e de Patterson (Hauptman, 1986; Mascarenhas, 2021; Patterson, 1934; Woolfson, 1971). Ao final de uma sequência de refinamentos (ajustes), a estrutura cristalina será considerada determinada e estatisticamente validada com base nos dados coletados experimentalmente ( $F(hkl)_{\text{experimental}}$ ) e nos valores calculados do fator de estrutura ( $F(hkl)_{\text{calculado}}$ ) (Clegg, 2009; Giacovazzo, 1992; Glusker e Trueblood, 2010; Ladd e Palmer, 2013; Stout e Jensen, 1989).

## 2.3 ÓPTICA NÃO LINEAR (ONL)

A seguir são descritos alguns conceitos fundamentais relacionados à óptica não linear, alguns exemplos de fenômenos ópticos não lineares com destaque para a geração do segundo harmônico e absorção de dois fótons, bem como características necessárias para manifestação destes.

### 2.3.1 Conceitos fundamentais de ONL

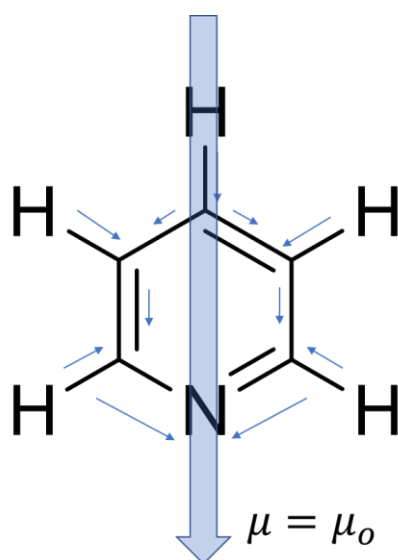
A óptica não linear (ONL) é o ramo da física que envolve o estudo dos fenômenos que ocorrem em consequência da modificação das propriedades ópticas de um meio material pela interação com luz de alta intensidade. A “não-linearidade” de um fenômeno ONL é expressa no sentido de que sua ocorrência envolve uma resposta do meio material ao campo elétrico aplicado (luz) como uma função não linear, ou seja, não proporcional à primeira potência desse campo aplicado (Boyd, 2008; Garmire, 2013).

Quando luz é aplicada sobre a matéria seu campo elétrico interage com as cargas constituintes de seus átomos gerando um efeito chamado polarização. A polarização é um efeito macroscópico que pode ser compreendido por uma abordagem microscópica como o momento

dipolo por unidade de volume, ou seja, a polarização é resultado do somatório da contribuição de todos os momentos dipolo de todas as espécies (moleculares, atômicas ou iônicas) presentes numa unidade de volume (Chupp *et al.*, 2019; Huard, 1997).

Por sua vez, o momento dipolo ( $\mu$ ) de uma molécula sem ação de campo elétrico externo é um vetor resultante do somatório de todos os vetores que indicam o deslocamento de densidade eletrônica numa ligação devido às diferenças de eletronegatividade (Brown *et al.*, 2016; Pauling, 1960). A Figura 19 ilustra para a molécula de piridina a direção e sentido de seu momento dipolo. Cabe ressaltar que um valor  $\mu \neq 0$  é a característica de uma molécula definida como polar, possuindo um momento dipolo permanente simbolizado por  $\mu_o$  e que uma molécula apolar possui  $\mu = 0$  na ausência de um campo elétrico externo.

Figura 19 – Momento dipolo da piridina na ausência de um campo elétrico externo



Fonte: do autor

Como toda molécula (átomo ou íon) é constituída por partículas carregadas (prótons e elétrons), quando um campo elétrico incide sobre ela, um momento dipolo induzido é gerado de modo que o momento dipolo total pode ser escrito como:

$$\mu = \mu_o + \mu_{ind}$$

Equação 70

Em que  $\mu_o$  é o momento dipolo permanente, para o caso de substâncias polares,  $\mu_{ind}$  é o momento dipolo induzido pela ação do campo elétrico externo ( $E$ ) e é proporcional a este de modo que:

$$\mu_{ind} = \alpha E \quad \text{Equação 71}$$

Onde  $\alpha$  é a polarizabilidade de primeira ordem, ou seja, é a propriedade intrínseca da molécula (átomo ou íon) de responder à ação de um campo elétrico incidente modificando sua nuvem eletrônica e conseqüentemente seu momento dipolo. Com isso a Equação 70 pode ser reescrita como:

$$\mu = \mu_o + \alpha E \quad \text{Equação 72}$$

Entretanto, quando a intensidade da radiação é muito elevada, como no caso de um laser, descobertos em meados do século XX (Maiman, 1960), o momento dipolo da molécula pode ser afetado por relações com potência mais elevadas do campo elétrico, de modo que a Equação 72 pode ser reescrita como uma série de potências.

$$\mu = \mu_o + \alpha E + \beta E^2 + \gamma E^3 + \dots \quad \text{Equação 73}$$

Em que  $\beta$  é a hiperpolarizabilidade de segunda ordem,  $\gamma$  é a hiperpolarizabilidade de terceira ordem e assim por diante (Sutherland, 2003). A magnitude de cada uma dessas hiperpolarizabilidades é o que manifesta a ocorrência de um fenômeno óptico não linear a nível microscópico.

Para uma região no espaço ocupada por  $n$  moléculas, o somatório de todos os valores de momento dipolo ( $\mu$ ) dividido pelo volume por elas ocupado é o que se define como polarização, o que se relaciona com a distribuição da densidade eletrônica não somente nos limites de uma molécula, mas por toda a extensão de uma amostra. Numa amostra fluida ou amorfa, como não há orientação preferencial de suas moléculas constituintes (meio isotrópico),

o efeito de polarização pode ser inexistente. Já para uma amostra cristalina, onde as moléculas estão arranjadas ordenadamente no espaço pode haver uma polarização mais pronunciada, ou seja, a distribuição das cargas pela extensão do cristal pode ser verificada numa direção e sentido preferenciais (meio anisotrópico) (Ashcroft e Mermin, 1976; Bloembergen, 1982; Kaino e Tomaru, 1993; Shen, 1976). Com isso, quando um campo elétrico externo é incidido sobre uma amostra qualquer a polarização surge como um efeito dessa interação da seguinte maneira:

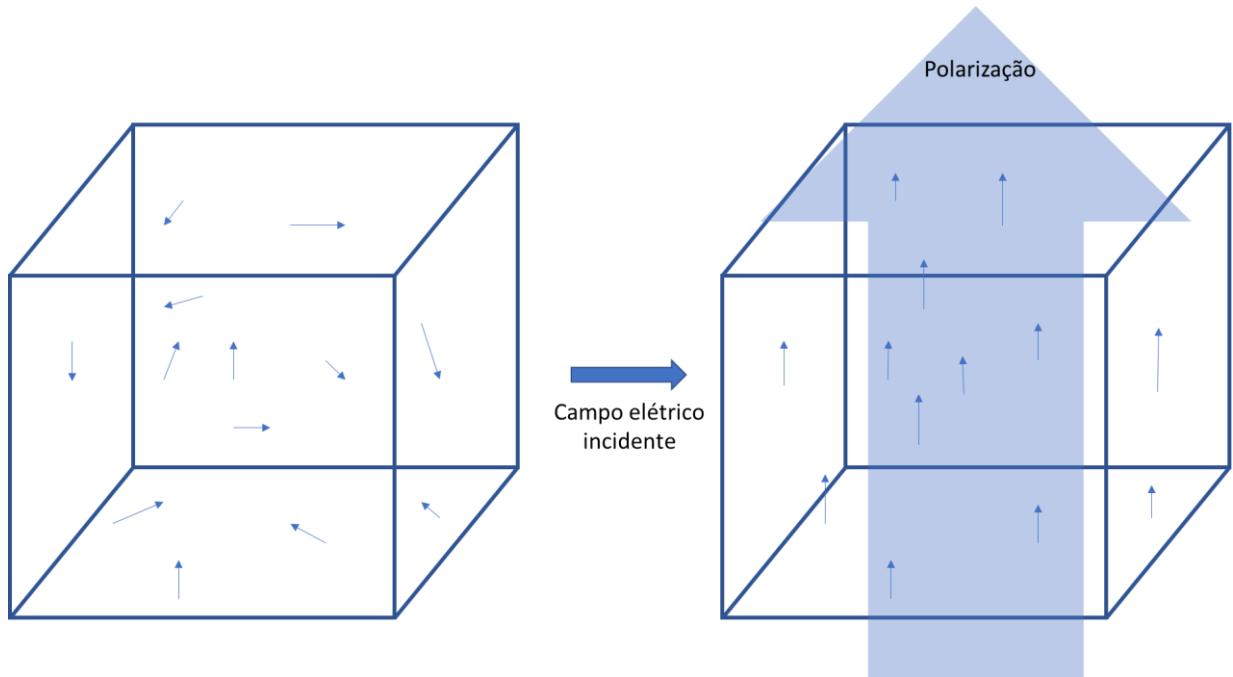
$$P(t) = \varepsilon_0 \chi^{(1)} E(t) \quad \text{Equação 74}$$

A Equação 74 é a análoga macroscópica da Equação 71 onde  $P(t)$  é a polarização dependente do tempo,  $\varepsilon_0$  é a permissividade elétrica no vácuo,  $\chi^{(1)}$  é a susceptibilidade elétrica de primeira ordem (correspondente macroscópica de  $\alpha$ ) e  $E(t)$  é a intensidade do campo elétrico incidente dependente do tempo.

A Figura 20 mostra um quadro pictórico da polarização como efeito da interação luz-matéria. A pequenas setas internas ao volume delimitado pelo paralelepípedo representam os momentos dipolo das moléculas contidas nesse volume que são “alinhados” devido a interação com um campo elétrico incidente. O efeito causado é a polarização representada pela seta maior à direita, que reflete uma distribuição orientada das cargas elétricas na unidade de volume (Boyd, 2008).



Figura 20 – Ilustração da polarização gerada pela interação luz-matéria.



Fonte: do autor

Na Equação 74,  $P(t)$  é diretamente proporcional a primeira potência de  $E(t)$ , ou seja, a relação entre  $P(t)$  e  $E(t)$  é linear. Mais uma vez, esse tipo de relação não se mantém para valores de  $E(t)$  muito elevados, da ordem de  $10^5$  a  $10^8$  V/m (volts por metro), fazendo com que a resposta do meio seja expressa por uma dependência não linear com o campo elétrico. Dessa maneira,  $P(t)$  pode ser reescrita como uma série de potências fornecendo o análogo macroscópico da Equação 73:

$$P(t) = \varepsilon_0 \chi^{(1)} E(t) + \varepsilon_0 \chi^{(2)} E^2(t) + \varepsilon_0 \chi^{(3)} E^3(t) + \dots \quad \text{Equação 75}$$

Fazendo-se:

$$P^{(n)}(t) = \varepsilon_0 \chi^{(n)} E^n(t) \quad \text{Equação 76}$$

Tem-se que:

$$P(t) = P^{(1)}(t) + P^{(2)}(t) + P^{(3)}(t) + \dots \quad \text{Equação 77}$$

Onde  $P^{(1)}(t)$  é chamada de polarização de primeira ordem,  $P^{(2)}(t)$  é a polarização de segunda ordem,  $P^{(3)}(t)$  é a polarização de terceira ordem e assim por diante. Logo, tem-se que para todo valor apreciável de  $P^{(n)}(t)$ , com  $n \geq 2$ , há manifestação de um fenômeno óptico não linear em um material (Sutherland, 2003).

A Equação 76 expressa que uma polarização de ordem  $n$  depende além da permissividade elétrica no vácuo  $\epsilon_0$ , que é um valor constante, da intensidade do campo elétrico incidente elevada a  $n$ -ésima potência,  $E^n(t)$ , que é um fator modulado experimentalmente, e da susceptibilidade elétrica de ordem  $n$ ,  $\chi^{(n)}$ . Essa por sua vez, é característica intrínseca do material e a manifestação de uma propriedade óptica não linear está intimamente atrelada à magnitude de  $\chi^{(n)}$ , com  $n \geq 2$  (Bloembergen, 1982).

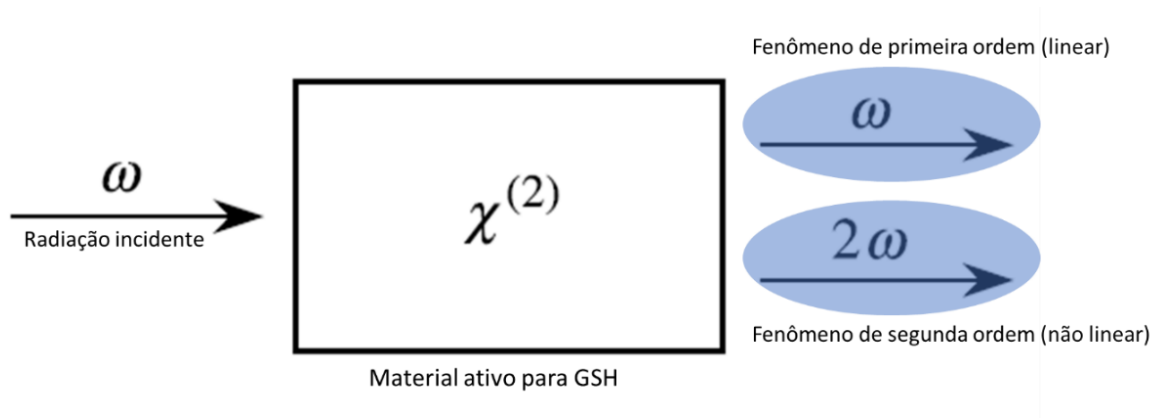
Como a susceptibilidade elétrica não linear depende da natureza da amostra, os diferentes fenômenos ONL ocorrem por mecanismos distintos. Como exemplo, a geração do segundo harmônico, um fenômeno de segunda ordem, somente pode ocorrer em meios não-centrossimétricos, como é apresentado na próxima seção. Logo, não há valores de  $P^{(2)}(t)$  relativos a GSH para meio líquidos, amorfos ou centrossimétricos, pois para esses meios  $\chi^{(2)} = 0$ . Já os fenômenos de terceira ordem ( $\chi^{(3)} \neq 0$ ), como a absorção de dois fótons, podem ocorrer em meios com centro de inversão (Boyd, 2008; Sutherland, 2003).

No nível molecular, a manifestação de um fenômeno óptico não linear é devida à magnitude das hiperpolarizabilidades ( $\beta$ ,  $\gamma$ , ...) conforme a Equação 73. Comparativamente, enquanto a geração do segundo harmônico detectada em um material tem a restrição da necessidade de um meio não-centrossimétrico, como dito acima, no nível molecular a GSH só será verificada se a simetria da própria molécula for não centrossimétrica (Garmire, 2013).

### 2.3.2 Geração do Segundo Harmônico (GSH)

A geração do segundo harmônico ocorre com a geração de uma radiação eletromagnética com o dobro da frequência incidente emitida na mesma direção, como ilustrado na Figura 21 para o caso de um material ativo para GSH.

Figura 21 – Geração do segundo harmônico por um material.



Fonte: Adaptado de *Nonlinear Optics* (Boyd, 2008)

Legenda:  $\omega$  – Frequência da radiação eletromagnética.

$\chi^{(2)}$  – Susceptibilidade elétrica de segunda ordem

A designação da frequência da radiação como  $\omega$  é adotada de acordo com o que se faz na maioria dos livros textos de óptica linear e não linear, embora seja, estritamente falando, a frequência angular, ou seja, a frequência  $\nu$  multiplicada por  $2\pi$ .

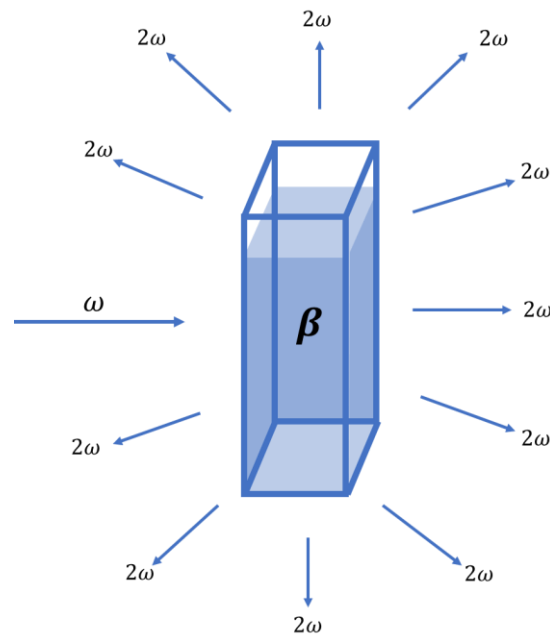
$$\omega = 2\pi \cdot \nu$$

Equação 78

Essa consideração não interfere na construção dos conceitos desenvolvidos.

No caso de moléculas analisadas em solução, a emissão do segundo harmônico ocorre em todas as direções, por isso diz-se que em tais casos o meio é isotrópico e incoerente, pois não há relação entre as direções dos feixes gerados (Papadopoulos, Sadlej e Leszczynski, 2006; Sutherland, 2003).

Figura 22 – Geração do segundo harmônico por moléculas em solução



Fonte: do autor.

Legenda:  $\omega$ : Frequência da radiação eletromagnética incidente.

$2\omega$ : Frequência da radiação eletromagnética gerada.

$\beta$  – Hiperpolarizabilidade de segunda ordem.

Devido a constância da velocidade da luz, a radiação gerada possui metade do comprimento de onda da onda incidente, conforme demonstrado abaixo.

$$c^* = \omega \cdot \lambda$$

Equação 79

Onde  $c^*$  é a velocidade da luz multiplicada por  $2\pi$  para utilização de  $\omega$  e  $\lambda$  como, respectivamente, a frequência e o comprimento de onda da radiação eletromagnética. Para um experimento onde luz é incidida sobre um material, na Equação 80 e Equação 81  $\omega_i$  e  $\lambda_i$  são, respectivamente, a frequência e comprimento de onda da radiação incidente e  $\omega_f$  e  $\lambda_f$  são, respectivamente, a frequência e comprimento de onda da radiação gerada.

$$c^* = \omega_i \cdot \lambda_i$$

Equação 80

e

$$c^* = \omega_f \cdot \lambda_f \quad \text{Equação 81}$$

Como na geração do segundo harmônico a radiação gerada tem o dobro da frequência da radiação incidida,

$$\omega_f = 2\omega_i \quad \text{Equação 82}$$

Portanto, substituindo a Equação 82 na Equação 81 e comparando-a com a Equação 80, tem-se que:

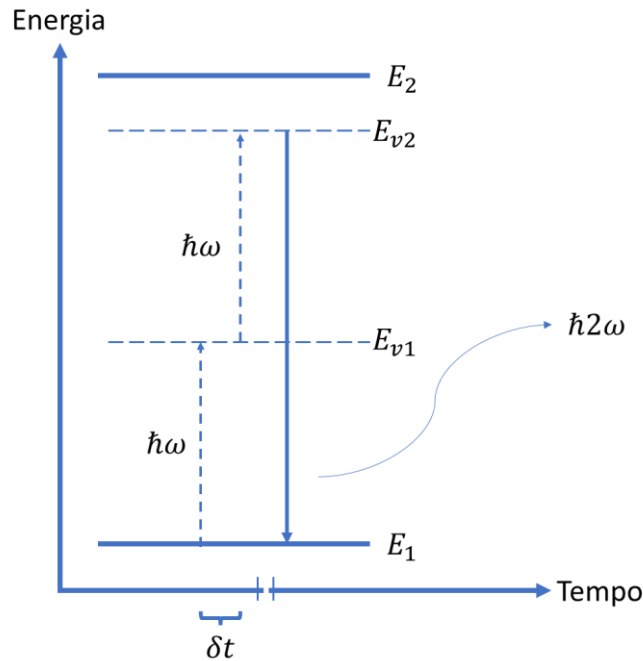
$$2\omega_i \cdot \lambda_f = \omega_i \cdot \lambda_i$$

Logo,

$$\lambda_f = \frac{\lambda_i}{2} \quad \text{Equação 83}$$

A geração dessa radiação com metade do comprimento de onda ocorre pela interação quase simultânea, ou seja, num intervalo de tempo muito curto ( $\delta t$ ) permitido pelo princípio da incerteza (Boyd, 2008; McQuarrie, 2008), de dois fótons para níveis virtuais de energia ( $E_{v1}$  e  $E_{v2}$ ) em que os dois fótons são destruídos e um novo fóton com exatamente o dobro da frequência é gerado e emitido (Figura 23).

Figura 23 – Diagrama de energia da geração do segundo harmônico



Fonte: do autor.

Legenda:  $E_1$  – Estado fundamental.  $E_2$  – Primeiro estado excitado.

$E_{v1}$  e  $E_{v2}$  – Níveis virtuais de energia.

$\hbar\omega$  – Energia do fóton incidente.  $\hbar 2\omega$  – Energia do fóton gerado.

$\delta t$  – Intervalo de tempo da interação dos fótons.

Dentre as aplicações da GSH, pode-se mencionar a construção de sistemas ópticos para duplicação da frequência de lasers (Aparajit *et al.*, 2021; Galli *et al.*, 2019; Meyn e Fejer, 1997; Mythili e Srinivasan, 2023; Phillips *et al.*, 2021; Xu *et al.*, 2023; Zhang *et al.*, 2024) e em técnicas de imageamento (Aghigh *et al.*, 2023; Campagnola, 2011; Cifuentes *et al.*, 2021; Kato, 2019; Mizuguchi e Nuriya, 2020).

Sendo GSH um fenômeno óptico não linear de segunda ordem, pode-se considerar, para um caso macroscópico, a polarização do processo como:

$$P^{(2)}(t) = \varepsilon_0 \chi^{(2)} E^2(t) \quad \text{Equação 84}$$

Para um campo elétrico de alta intensidade dado pela função complexa da Equação 85, pode-se deduzir a geração de uma radiação com o dobro da frequência conforme o desenvolvimento abaixo.

$$E(t) = E \cdot e^{-i\omega t} + E \cdot e^{i\omega t} \quad \text{Equação 85}$$

Substituindo-se a Equação 85 na Equação 84, tem-se:

$$P^{(2)}(t) = \varepsilon_0 \chi^{(2)} (E \cdot e^{-i\omega t} + E \cdot e^{i\omega t})^2 \quad \text{Equação 86}$$

$$P^{(2)}(t) = \varepsilon_0 \chi^{(2)} \left[ (E \cdot e^{-i\omega t})^2 + 2(E \cdot e^{-i\omega t} \cdot E \cdot e^{i\omega t}) + (E \cdot e^{i\omega t})^2 \right] \quad \text{Equação 87}$$

$$P^{(2)}(t) = \varepsilon_0 \chi^{(2)} [E^2 \cdot e^{-2i\omega t} + 2E^2 + E^2 \cdot e^{2i\omega t}] \quad \text{Equação 88}$$

$$P^{(2)}(t) = 2\varepsilon_0 \chi^{(2)} E^2 + \varepsilon_0 \chi^{(2)} [E^2 \cdot e^{-2\omega \cdot it} + E^2 \cdot e^{2\omega \cdot it}] \quad \text{Equação 89}$$

Com isso, chega-se a Equação 89 para a polarização de segunda ordem em que o primeiro termo é independente da frequência  $\omega$  e o segundo termo guarda dependência com o dobro da frequência  $\omega$ , fornecendo assim um argumento matemático para geração do segundo harmônico como ilustrado na Figura 21.

Contudo, a magnitude da polarização de segunda ordem além de depender do tempo, da intensidade e da frequência da radiação incidente, é dependente de  $\chi^{(2)}$ , que como já mencionado é uma propriedade intrínseca do material, portanto, materiais ativos em GSH são tão ativos quanto maiores seus valores de susceptibilidade elétrica de segunda ordem. Cabe ressaltar que os valores de  $\chi^{(2)}$  são da ordem  $10^{-12}$ , enquanto valores de  $\chi^{(1)}$  são da ordem da unidade, portanto para verificação da GSH há necessidade, de fato, de incidência de campos elétricos de altas intensidade (Boyd, 2008). O mesmo raciocínio é válido para o caso microscópico.

### 2.3.2.1 Requisitos para atividade em GSH

Para que uma amostra seja ativa na geração do segundo harmônico ela deve apresentar os seguintes requisitos principais, que são detalhados abaixo: transparência, coerência de fases, resistência a altas frequências e ausência de um centro de simetria. A intensificação da GSH é também uma função da magnitude do efeito de doação-recepção eletrônica.

#### 2.3.2.1.1 *Transparência*

Para se observar o efeito da geração do segundo harmônico necessita-se que a amostra não absorva na faixa de comprimento de onda de interesse, ou seja, valores próximos a  $\omega$  e  $2\omega$ , pois do contrário, a radiação incidente seria absorvida, gerando o fenômeno de absorção de primeira ordem ou a radiação gerada que possui o dobro da frequência da radiação incidente seria absorvida pelo próprio meio e não emitida. Portanto, para geração de radiação na região do visível, por exemplo, a amostra deve ser transparente aos comprimentos de onda dessa região.

#### 2.3.2.1.2 *Coerência de fases (caso macroscópico)*

Como a GSH implica na emissão de uma onda com o dobro da frequência da radiação incidente a partir do interior do material e que, ao se propagar, pode sofrer interferências tanto construtivas quanto destrutivas, caso o meio for dispersivo (como, por exemplo, uma amostra policristalina isotrópica) a tendência será de interferências destrutivas predominantes, e, ao final do percurso ótico, a quantidade de fótons com dobro da frequência incidente será muito atenuada. Assim, um meio em que as ondas propaguem de forma ordenada, coerente, como em um cristal único e sem geminações, favorece a ocorrência de interferências construtivas, culminando em uma maior intensidade do segundo harmônico gerado (Lin, 1990).

#### 2.3.2.1.3 *Resistência à frequência incidente*



Como já mencionado, os efeitos em óptica não linear ocorrem na presença de altas intensidades de campo elétrico. Desse modo, os materiais devem ser resistentes às frequências e intensidades incidentes. Ou seja, os materiais ativos em GSH devem dissipar pouca energia térmica e/ou não serem susceptíveis a transições de fase decorrentes do aquecimento gerado. Para tanto, materiais orgânicos que manifestam suas propriedades óticas não-lineares através de transições eletrônicas  $\pi$ , representam uma alternativa aos materiais exclusivamente inorgânicos que por possuírem maior grau de liberdade em suas estruturas vibram mais intensamente quando submetidos à radiação, o que, além de dissipar a energia incidente na forma de calor, pode danificar a estrutura e comprometer os requisitos de coerência de fases e ausência de centro de simetria. No nível microscópico, a amostra deve ser resistente à frequência incidente mantendo sua integridade estrutural.

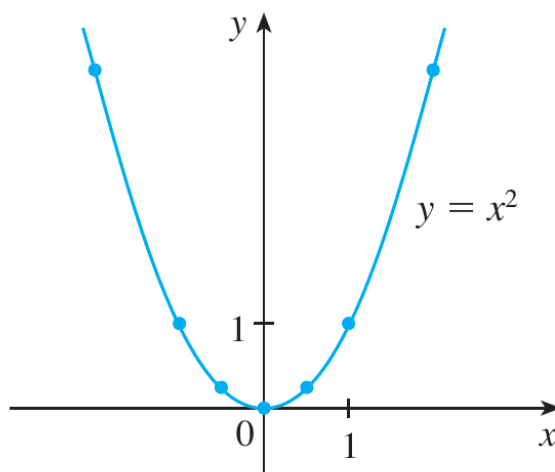
#### 2.3.2.1.4 Ausência de centro de simetria

Como apresentado no item 2.3.2, o efeito ótico não linear de segunda ordem, manifesta-se pelo surgimento da polarização  $P^{(2)}(t)$  descrita pela Equação 84 mostrada novamente:

$$P^{(2)}(t) = \epsilon_0 \chi^{(2)} E^2(t) \quad \text{Equação 90}$$

$P^{(2)}(t)$  é uma função par, à semelhança de uma função quadrática como a apresentada na Figura 24.

Figura 24 – Exemplo de uma função par



Fonte: (Stewart, 2010)

Para tais funções,  $f(x) = f(-x)$ , ou seja, não há centro de inversão que faça com que  $f(-x) = -f(x)$ , como para as funções ímpares. Com isso,  $P^{(2)}(t)$  é par de modo que a polarização para um dado ponto de localização ( $r$ ) deve ser a mesma para um ponto ( $-r$ ). Desse modo, a única possibilidade de isso acontecer em cristais é somente quando estes são desprovidos de centro de simetria, ou seja, seja um cristal não-centrossimétrico. Em cristais centrossimétricos, a polarização se apresentaria de ordem ímpar não sendo ativos em GSH (Bloembergen, 1982).

Fisicamente, em cristais centrossimétricos, há transições eletrônicas ocorrendo em posições espaciais inversas, o que resulta em interferência destrutiva da radiação gerada devido à incoerência de fases entre as ondas (Kaino e Tomaru, 1993).

A nível molecular, a necessidade de uma simetria não centrossimétrica se mantém por motivos análogos aos descritos acima para o caso macroscópico. Logo, não pode haver um centro de simetria inerente à própria molécula.

#### 2.3.2.1.5 Push-pull eletrônico

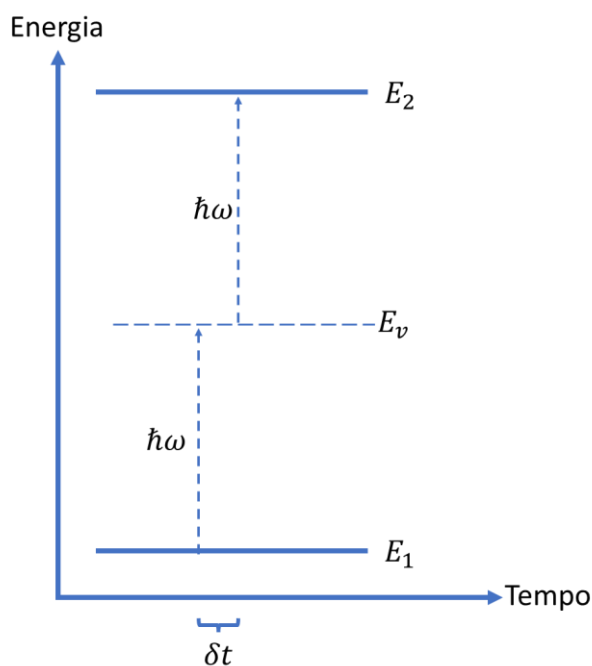
*Push-pull* é o termo em inglês para doação-recepção de densidade eletrônica e é aplicado a moléculas que apresentem um centro doador e um centro receptor de elétrons, em

partes opostas das moléculas conectadas por sistema  $\pi$  conjugado, proporcionando assim um dipolo permanente na molécula e conseqüentemente uma interação mais intensa com o campo elétrico, tendendo a uma não-linearidade entre campo elétrico e densidade de polarização mais intensa. Dessa forma, o *push-pull* eletrônico intensifica a geração do segundo harmônico (Bureš, 2014).

### 2.3.3 Absorção de dois fótons (A2F)

A absorção de dois fótons (A2F) é o fenômeno óptico não linear em que há uma transição eletrônica entre dois níveis energéticos reais, ou seja, entre dois níveis descritos como autoestados possíveis de uma espécie (atômica, molecular ou iônica) (Eisberg e Resnick, 1979; Levine, 2014), mediante a absorção praticamente simultânea de dois fótons (Boyd, 2008; Sutherland, 2003; Verbiest, Clays e Rodriguez, 2009). A Figura 25 ilustra o processo.

Figura 25 – Diagrama de energia da absorção de dois fótons



Fonte: do autor.

Legenda:  $E_1$  – Estado fundamental.  $E_2$  – Primeiro estado excitado.

$E_v$  – Nível virtual de energia.

$\hbar\omega$  – Energia do fóton absorvido.

$\delta t$  – Intervalo de tempo da absorção dos fótons.

A absorção dos fótons ocorre no intervalo de tempo  $\delta t$  permitido pelo princípio da incerteza (Boyd, 2008; McQuarrie, 2008) e por ser um intervalo temporal ínfimo, o fenômeno só foi observado, como já dito anteriormente para o caso da GSH, após a invenção dos lasers fornecendo fontes de luz de altas intensidades (Kaiser e Garrett, 1961), embora tenha sido previsto teoricamente por Goppert-Meyer em sua tese doutoral em 1931 (Göppert-Mayer, 2009). A alta intensidade da radiação aumenta a probabilidade de que os dois fótons coincidam temporalmente, dentro de  $\delta t$ , para que haja a absorção “simultânea” (Schlawin, Dorfman e Mukamel, 2018). Para uma ideia da ordem de grandeza desse limite temporal, pode-se tomar o princípio da incerteza da seguinte forma:

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{\hbar}{2} \quad \text{Inequação 22}$$

Em que  $\Delta E$  se refere a incerteza da medida de energia, mais precisamente neste caso, pode-se dizer que se refere a diferença energética entre os níveis reais de energia,  $E_1$  e  $E_2$  e o nível virtual de energia  $E_v$  que é assumido para justificar o fenômeno observado da A2F. Enquanto  $\Delta t$  se refere ao tempo necessário para que haja a transição, ou seja, é o tempo para que ocorra a mudança efetiva entre os estados  $E_2 - E_1$  (Griffiths, 2011). Dessa forma, a Inequação 22 diz que não se pode determinar com precisão arbitrária em qual instante de tempo uma partícula tem determinada energia. No caso a A2F, o fenômeno só ocorrerá se a “passagem” pelo estado virtual de energia ( $E_v$ ) ocorrer num  $\delta t$  que corresponda ao limite imposto por  $\Delta t$ . Rearranjando-se a Inequação 22 de forma evidenciar  $\Delta t$ , aproximando  $\hbar = 6,910 \cdot 10^{-16} \text{ eV} \cdot \text{s}$ , tem-se que:

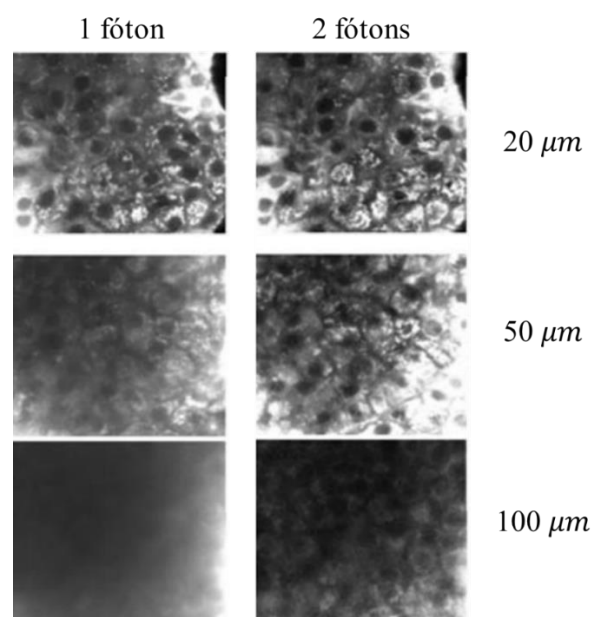
$$\Delta t \geq \frac{\hbar}{2\Delta E} = \frac{6,910 \cdot 10^{-16} \text{ eV} \cdot \text{s}}{2\Delta E} = \frac{3,455 \cdot 10^{-16} \text{ eV} \cdot \text{s}}{\Delta E} \quad \text{Inequação 23}$$

Se uma transição eletrônica envolver energia,  $E_2 - E_1$  (em elétron-volts, eV), com aproximadamente uma ordem de grandeza,  $\Delta E$  será proporcional à essa diferença energética e  $\Delta t$  será da ordem aproximada a  $10^{-15} \text{ s}$  (1 femtossegundo), ou seja, a diferença de tempo para que dois elétrons se encontrem e sejam absorvidos na A2F é tão ínfima, que se pode dizer que a absorção é simultânea.

Comparativamente ao diagrama de energia da geração do segundo harmônico apresentado na seção anterior (Figura 23), na absorção de dois fótons ocorre propriamente a absorção dos fótons incidentes promovendo o elétron a um estado excitado e o processo de relaxação não necessariamente emite um fóton com o dobro da frequência original como na GSH. O efeito observado na A2F é, muitas das vezes, a emissão de fluorescência pela substância absorvedora que pode ocorrer por diferentes processos entre níveis intermediários de energia com tempos de vida mais prolongados (Skoog, Holler e Crouch, 2016). Esse efeito tem sido usado como técnica de obtenção de imagens em diagnósticos clínicos e estudos de processos celulares (Croissant *et al.*, 2018; Liu *et al.*, 2018; Meng *et al.*, 2019, 2022; Sahu e Mazumder, 2020; Zhang *et al.*, 2014).

Como exemplo, a Figura 26, adaptada do trabalho de Benninger e Piston (Benninger e Piston, 2013), apresenta uma comparação entre imagens obtidas por fluorescência por um e dois fótons. Além da melhor clareza das imagens obtidas, a técnica se mostra menos danosa aos tecidos analisados por poder operar com uma frequência correspondente a metade da frequência que seria necessária para promover a mesma excitação e por ser capaz de obter imagens com maiores profundidades.

Figura 26 – Comparação entre as resoluções das microscopias de um e de dois fótons.

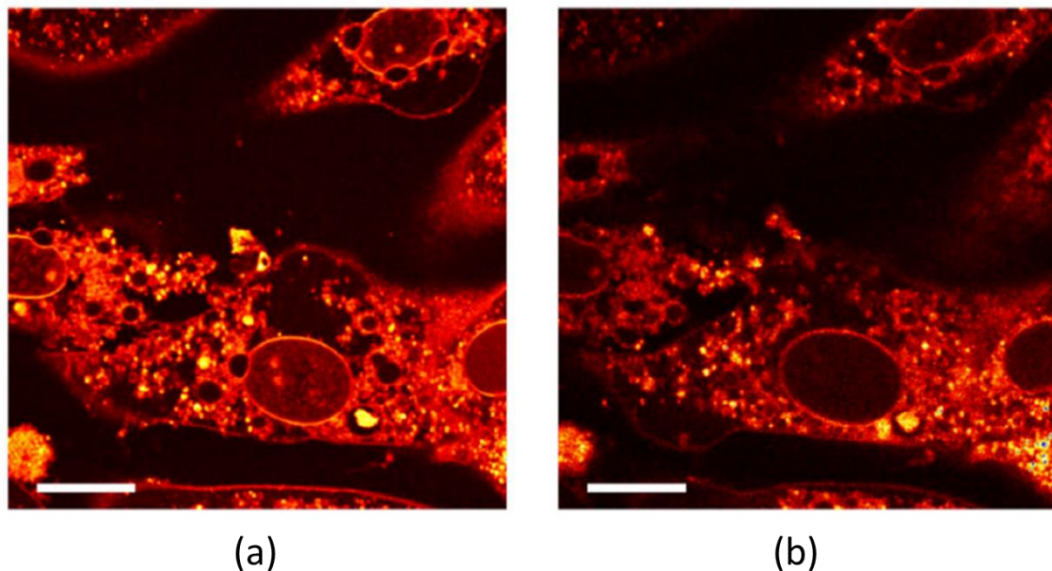


Fonte: Adaptado de (Benninger e Piston, 2013) .

Legenda: A figura apresenta imagens de células de pancreáticas humanas obtidas por microscopia de fluorescência via um e dois fótons em diferentes profundidades, variando de 20  $\mu m$  a 100  $\mu m$ .

Como mencionado acima, a A2F só foi detectada experimentalmente com o advento de fontes de luz de alta intensidade (lasers) por haver a necessidade de que os dois fótons sejam absorvidos quase que simultaneamente pela amostra, ou seja, esse fenômeno ocorre numa escala temporal muito reduzida de ordem inferior a nanosegundo ( $ns$ ) ( $1ns = 10^{-9}s$ ). Com isso, quanto menor a escala temporal, maior probabilidade de ocorrência do fenômeno, menor a chance de eventos secundários e mais intensificado é o efeito observado (He *et al.*, 2008; Maraval e Caminade, 2024). A Figura 27 apresenta duas imagens obtidas pela fluorescência estimulado por dois fótons de tecido de retina humana em que em (a) foi utilizado um laser pulsado com pulsos da ordem de femtosegundo ( $fs$ ) ( $1fs = 10^{-15}s$ ) e em (b) um laser pulsado com pulsos da ordem de picossegundo ( $ps$ ) ( $1ps = 10^{-12}s$ ) (Podlipec *et al.*, 2020). Um laser pulsado fornece radiação com intensidade maior quanto menor a escalar temporal.

Figura 27 – Imageamento obtido por fluorescência de dois fótons com diferentes lasers pulsados



Fonte: (Podlipec *et al.*, 2020)

Legenda: Imagens de fluorescência por dois fótons de tecido epitelial de retina humana marcado com rodamina (fluoróforo). (a) – laser de femtosegundo. (b) – laser de picossegundo.

A absorção de dois fótons é um fenômeno óptico não linear de terceira ordem, em que o coeficiente de absorção de dois fótons  $\alpha_{A2F}$  é uma grandeza relacionada à susceptibilidade elétrica de terceira ordem,  $\chi^{(3)}$  da seguinte maneira (Sutherland, 2003):

$$\alpha_{A2F} = \frac{3}{2} \frac{\omega}{n_o^2 \varepsilon_o c^2} \text{Im}(\chi^{(3)}) \quad \text{Equação 91}$$

Em que  $n_o$  é o índice de refração do meio,  $\varepsilon_o$  é a permissividade elétrica no vácuo,  $c$  é a velocidade da luz no vácuo,  $\omega$  é a frequência da radiação incidente  $\text{Im}(\chi^{(3)})$  se refere a parte imaginária de  $\chi^{(3)}$ . Para os processos de terceira ordem, caso se realiza-se o mesmo procedimento desenvolvido na seção anterior para demonstração da geração do segundo harmônico, utilizando-se os devidos correspondentes da Equação 85 para o campo elétrico e das equações seguintes para verificação da polarização de terceira ordem, obter-se-ia uma equação deveras longa e com cada termo relacionado a um efeito possível de ser observado para um fenômeno de terceira ordem (Boyd, 2008; Marder e Lee, 2008; Pawlicki *et al.*, 2009; Sutherland, 2003). Como a investigação se atém a A2F, é suficiente a apresentação da Equação 91.

O coeficiente de absorção de dois fótons,  $\alpha_{A2F}$ , é uma grandeza macroscópica, pois está relacionada à susceptibilidade elétrica, também uma grandeza macroscópica e pode ser relacionado a uma grandeza microscópica denominada seção de choque de dois fótons,  $\sigma_{A2F}$ , expresso como:

$$\sigma_{A2F} = \frac{\hbar\omega}{N} \alpha_{A2F} \quad \text{Equação 92}$$

Em que  $\hbar\omega$  é a energia do fóton e N está relacionado a quantidade de moléculas capazes de absorverem dois fótons. A seção de choque da absorção de dois fótons é expressa na unidade GM (Goppert-Meyer) em homenagem a já referida pesquisadora que previu o fenômeno A2F.

### 3 OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivo obter novas substâncias e/ou estruturas cristalinas de quatro séries de substâncias (Séries A a D), caracterizá-las mediante técnicas espectroscópicas e por meio da difração de raios X, bem como avaliar suas potencialidades para manifestação de atividade óptica não linear, como a geração do segundo harmônico e a absorção de dois fótons mediante simulações computacionais e correlação com os dados cristalográficos e de caracterização espectroscópica.

- Série A: compostos de coordenação entre ligantes piridínicos comerciais e sais de metais do grupo 12.
- Série B: compostos orgânicos com subunidade terpiridínica.
- Série C: compostos de coordenação obtidos entre ligantes terpiridínicos obtidos sinteticamente da série B e sais de metais do grupo 12.
- Série D: compostos orgânicos com subunidade piridínica.

#### 3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

##### 3.1.1 Série A

- a) Síntese dos complexos de fórmula geral  $[M(C_4H_4N_2)_n]^x$  e  $[M(4,4'\text{-bipy})_n]^x$ , com  $M = \text{Zn, Cd ou Hg}$  e  $x = 0, +1$  ou  $+2$ ;
- b) Obtenção de monocristais dos complexos do item *a*;
- c) Determinação das estruturas dos complexos do item *b*;
- d) Simulação das propriedades ópticas não lineares para geração do segundo harmônico dos complexos do item *a*;
- e) Investigação da potencialidade da geração do segundo harmônico ou da absorção de dois fótons dos complexos do item *a*;



### 3.1.2 Série B

- a) Síntese e caracterização dos compostos terpiridínicos (TPY);
- b) Obtenção de monocristais dos compostos do item *a*;
- c) Determinação das estruturas dos compostos do item *b*;
- d) Simulação das propriedades ópticas não lineares dos compostos do item *a*;
- e) Investigação da potencialidade da geração do segundo harmônico ou da absorção de dois fótons dos compostos do item *a*.

### 3.1.3 Série C

- a) Síntese e caracterização dos complexos  $\text{Hg}(\text{TPY})\text{I}_2$ ;
- b) Síntese e caracterização do complexos  $\text{Cd}(\text{TPY})\text{I}_2$ ;
- c) Obtenção dos monocristais dos complexos dos itens *b* e *c*;
- d) Determinação das estruturas dos complexos dos itens *b* e *c*;
- e) Simulação das propriedades ópticas não lineares dos complexos dos itens *b* e *c*;
- f) Investigação da potencialidade da geração do segundo harmônico ou da absorção de dois fótons dos complexos dos itens *b* e *c*.

### 3.1.4 Série D

- a) Obtenção de monocristais dos compostos orgânicos com subunidade piridínica sintetizadas por colaboradores;
- b) Determinação das estruturas cristalinas do item *a*;
- c) Simulação das propriedades ópticas não lineares dos complexos do item *a*;
- d) Investigação da potencialidade da geração do segundo harmônico ou da absorção de dois fótons dos compostos do item *a*.

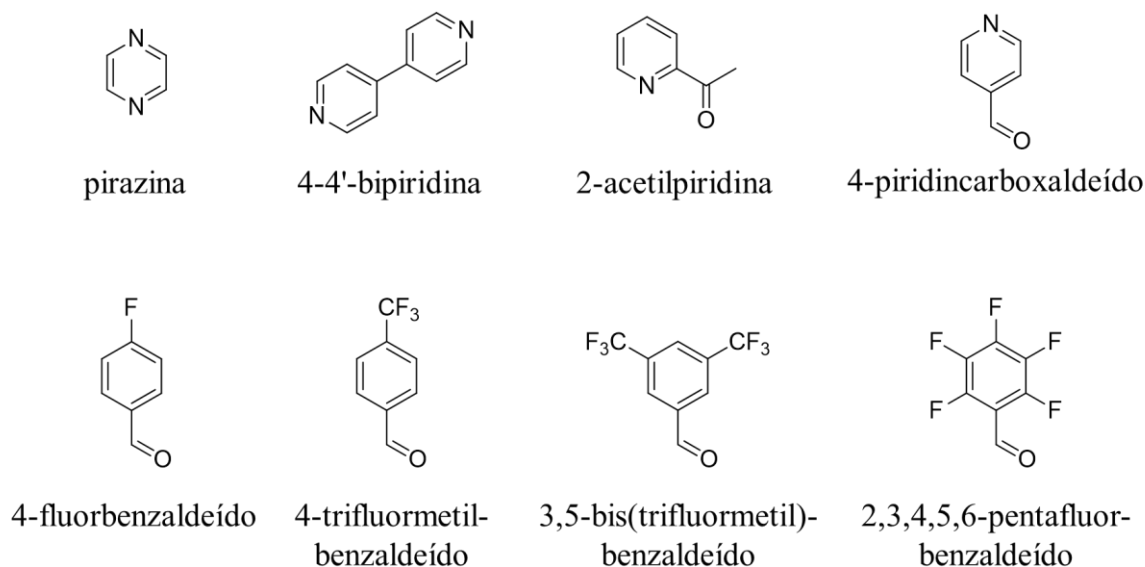
## 4 METODOLOGIA

A seguir é descrita a metodologia, solventes, reagentes e técnicas de cristalização utilizados para obtenção, caracterização e investigação de propriedades ópticas não lineares das quatro séries de substâncias propostas neste trabalho.

### 4.1 SOLVENTES E REAGENTES

Os solventes utilizados foram diclorometano, acetona, metanol, hexano (mistura de isômeros), etanol, dimetilsulfóxido, éter etílico e tolueno, em sua maioria das marcas Sigma-Aldrich® e Synth® e não passaram por processos prévios de purificação. Os reagentes utilizados nas sínteses foram de procedência Sigma-Aldrich®. Todos foram utilizados como recebidos do fabricante. Os reagentes orgânicos utilizados estão listados com suas respectivas fórmulas estruturais na Figura 28.

Figura 28 – Fórmulas estruturais dos reagentes orgânicos utilizados



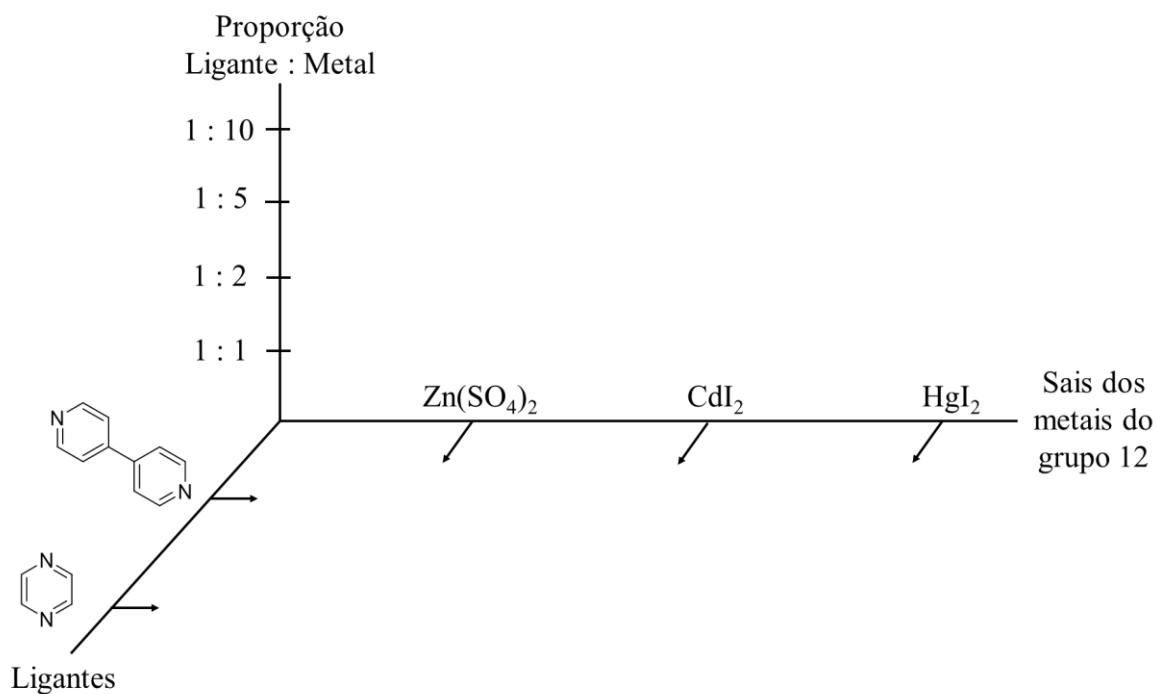
Fonte: do autor

## 4.2 SÉRIE A

4.2.1  $[M(C_4H_4N_2)_nL_m]^x$  e  $[M(4,4'\text{-bipy})_nL_m]^x$ , com  $M = \text{Zn, Cd ou Hg}$  e  $x = 0, +1$  ou  $+2$ 

Em cada um dos béqueres contendo uma solução do sal do metal do grupo 12 (em DMSO suficiente para solubilização do iodeto de mercúrio II ( $\text{HgI}_2$ ) ou em água para o iodeto de cádmio ( $\text{CdI}_2$ ) e o sulfato de zinco heptaidratado ( $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )) foi adicionada uma solução de 4,4'-bipiridina ou pirazina em 5mL de etanol. As misturas foram mantidas em repouso para cristalização por lenta evaporação do solvente. A Figura 29 apresenta um esquema das variações entre metais, ligantes e proporções entre ligantes e metais utilizados.

Figura 29 – Variações das proporções Ligante : Metal para obtenção dos complexos da série A



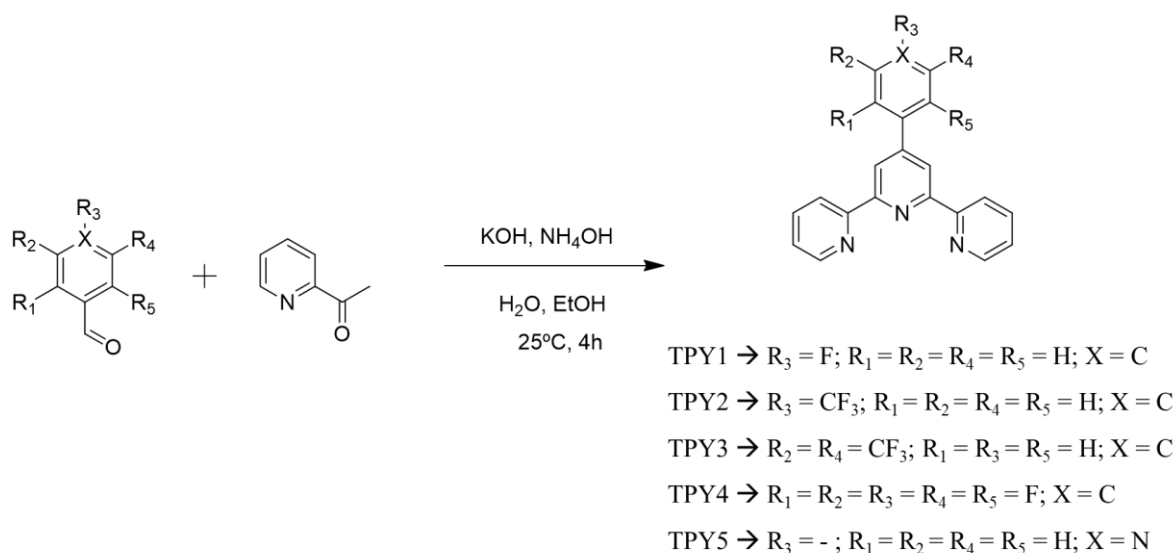
Fonte: do autor

### 4.3 SÉRIE B

#### 4.3.1 Terpiridinas (TPY)

Os ligantes terpiridínicos foram obtidos por modificações feitas no processo descrito por Klein e colaboradores (Klein *et al.*, 2019). Em um balão monotubulado de 250 mL contendo 55mL de etanol foram adicionados o aldeído (4,66 mmol) e a 2-acetilpiridina (11,65 mmol) sob agitação. Na sequência foram adicionados nessa ordem, primeiramente, uma solução aquosa de KOH (11,65 mmol em 15 mL de H<sub>2</sub>O) gota-a-gota e em seguida o NH<sub>4</sub>OH<sub>(aq)</sub> 30% (36 mL) gota-a-gota. A mistura foi deixada sob agitação e temperatura ambiente por 24 horas. Após esse tempo, o precipitado formado foi filtrado sob pressão reduzida em funil de placa sinterizada e lavado com alíquotas de água (3 x 10 mL), etanol (3 x 10 mL) e éter etílico (3 x 10 mL). Após a lavagem o produto obtido foi seco em dessecador. Rendimento médio: 28%. A Figura 30 apresenta um esquema dessa reação com informações sobre as variações dos substituintes no produto.

Figura 30 – Esquema sintético das terpiridinas



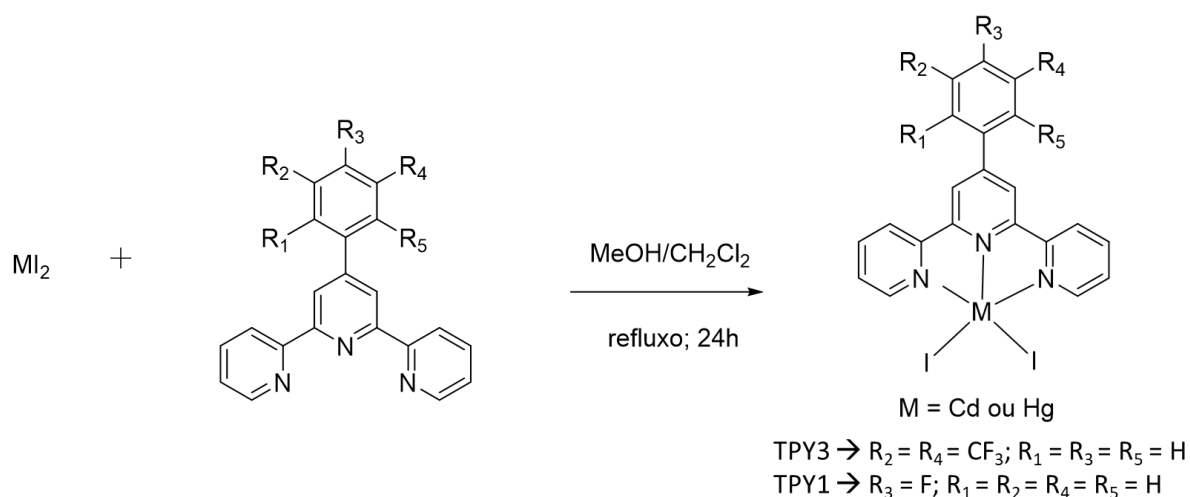
Fonte: do autor.

#### 4.4 SÉRIE C

##### 4.4.1 M(TPY)I<sub>2</sub>, onde M = Cd ou Hg

Os complexos de fórmula geral M(TPY)I<sub>2</sub> foram sintetizados por modificação do processo descrito por Schubert e colaboradores (Schubert *et al.*, 2001). Em um tubo de Schlenk contendo metanol (15 mL) foi adicionado o iodeto do metal do grupo 12 (Cd ou Hg) (0,30 mmol) e em seguida uma solução em diclorometano (15 mL) de uma das terpiridinas (0,30 mmol) previamente sintetizadas. A mistura foi mantida sob refluxo, agitação e vácuo por 24 h. Após esse tempo, o produto formado foi recuperado por filtragem simples, lavado com metanol (2 x 10 mL) e diclorometano (2 x 10 mL) e seco em dessecador. Rendimento médio: 81%. A Figura 31 apresenta um esquema dessa reação com informações sobre as variações dos substituintes no produto.

Figura 31 – Esquema sintético dos complexos M(TPY)I<sub>2</sub>



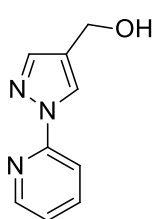
Fonte: do autor

#### 4.4 SÉRIE D

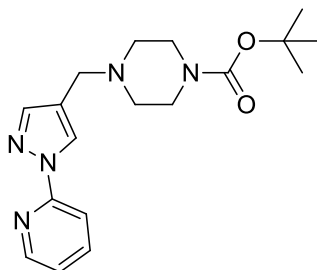
As substâncias da série D foram recebidas devidamente purificadas e caracterizadas por colaboradores da Universidade Federal de Goiás do Laboratório de Química Farmacêutica

Medicinal (LQFM). Na Figura 32 são apresentadas suas estruturas. As tentativas de obtenção dos respectivos monocristais foram feitas por lenta evaporação de solvente com modificações das proporções das misturas de solventes (Cunha, 2008).

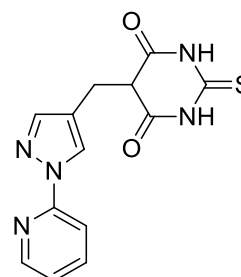
Figura 32 – Estruturas das moléculas da série C



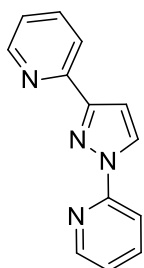
LQFM 188



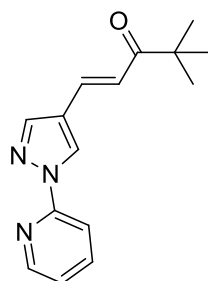
LQFM 190



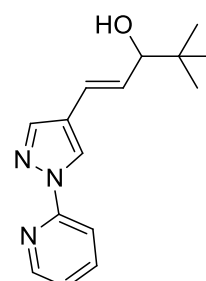
LQFM 236



LQFM 246



LQFM 337



LQFM 339

Fonte: do autor

### 4.3 CARACTERIZAÇÃO

Para caracterização das substâncias sintetizadas foram utilizadas as técnicas descritas a seguir.

#### 4.3.1 Condutividade molar

As medidas de condutividade foram feitas em um condutivímetro MICRONAL modelo B-330, equipado com cela de platina com constante igual a  $0,089 \text{ cm}^{-1}$  da Universidade Federal

de Alfenas. Foram utilizadas soluções de concentração  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  em nitrometano, acetona, diclorometano ou DMSO.

#### **4.3.2 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)**

Os espectros de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-vis) foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro SHIMADZU UV-1800 pertencente ao Laboratório de Análise e Caracterização de Fármacos (LACFar-UNIFAL-MG). Os compostos foram dissolvidos em diclorometano, de modo a se obter soluções padrão de concentração da ordem de  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ , sendo posteriormente diluídas para concentrações desejadas. As medidas foram realizadas utilizando-se cubetas de quartzo com caminho óptico de 1cm na região compreendida entre 200 e 800 nm.

#### **4.3.3 Difração de raios X por policristais (DRXP)**

As medidas de difração de raios X por policristais das amostras foram realizadas em um difratômetro automático de pó da marca Rigaku, modelo ULTIMA IV, localizado no Laboratório de Cristalografia da UNIFAL-MG. Foi utilizada radiação  $\text{CuK}\alpha$  (tubo selado, 40 kV/30mA) monocromatizada por cristal de grafite. Ângulo inicial:  $3^\circ$ ; ângulo final:  $50^\circ$ ; modo de varredura: step-scan; step:  $0,05^\circ$ ; tempo de exposição por ponto: 3 segundos.

#### **4.3.4 Ressonância magnética nuclear (RMN)**

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  foram obtidos em um espectrômetro BRUKER modelo AC-300, operando para  $^1\text{H}$  a 300 MHz e para  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  a 75 MHz, do Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear da UNIFAL-MG. Para a obtenção dos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  foram utilizados solventes deuterados. Os deslocamentos químicos ( $\delta$ ) são apresentados em relação ao TMS (tetrametilsilano).

#### **4.3.5 Difração de raios X de monocristais (DRXM)**

As medidas de DRXM foram realizadas à temperatura do ambiente (278 K) em dois equipamentos: um difratômetro Bruker-AXS, modelo Kappa APEX II Duo com fonte variável, MoK $\alpha$  ( $\lambda= 0,71073 \text{ \AA}$ ) ou CuK $\alpha$  ( $\lambda= 1,5418 \text{ \AA}$ ), instalado no Departamento de Química da Universidade Federal de Goiás e um Rigaku-Oxford Diffraction Sinergy com fonte CuK $\alpha$  ( $\lambda= 1,5418 \text{ \AA}$ ), instalado no Laboratório de Cristalografia (LabCri) da Universidade Federal de Minas Gerais. Em ambos casos, a determinação da cela unitária e a coleta, integração, redução e correção (por absorção) dos dados, foram realizadas por meio do software CrysAlisPro (Rigaku, 2016). Todas as estruturas foram resolvidas (por métodos diretos) e refinadas (pelo método dos mínimos quadrados de matriz completa) utilizando-se o software SHELXL-2018/3 (Sheldrick, 2015) presente no WinGX (Farrugia, 2012) ou OLEX2 (Dolomanov *et al.*, 2009). Após as posições de todos os átomos não hidrogenoides presentes em cada estrutura serem estabelecidas, iniciou-se o refinamento usando-se com o modelo isotrópico de deslocamentos térmicos e na sequência com o modelo anisotrópico. Embora os mapas de diferença de *Fourier* já indicassem a posição dos átomos de hidrogênio após essa etapa, esses foram fixados aos átomos de carbono considerando a natureza química e hibridação do carbono (comando AFIX do software SHELXL-2018/3): distância C-H<sub>aromático</sub> igual a 0,93  $\text{\AA}$  com um parâmetro isotrópico 20% maior do que o parâmetro de deslocamento isotrópico equivalente para o átomo de carbono ( $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,2 U_{\text{eq}}(\text{C}_{\text{sp}^2})$ ). Distâncias C<sub>sp<sup>3</sup></sub>-H dos grupos metileno e metila igual a 0,97  $\text{\AA}$  ( $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,2 U_{\text{eq}}(\text{C}_{\text{sp}^3})$ ) e 0,96  $\text{\AA}$  ( $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,5 U_{\text{eq}}(\text{C}_{\text{sp}^3})$ ), respectivamente. Já os átomos de hidrogênio ligados a átomos de oxigênio (O-H grupo hidroxila e carboxila) e nitrogênio (N-H grupo amina) localizados através dos mapas de diferença de *Fourier* tiveram suas posições refinadas livremente e os parâmetros térmicos isotrópicos fixados ( $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,2 U_{\text{eq}}(\text{N})$  e  $1,5 U_{\text{eq}}(\text{O})$ ). As validações dos modelos cristalográficos foram realizadas por meio do programa PLATON (Spek, 2003) e da rotina CheckCIF (Spek, 2009). Para as análises cristalográficas e representações gráficas dos dados cristalinos utilizou-se o software Mercury (versão 4.3.1) (MacRae *et al.*, 2020).



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

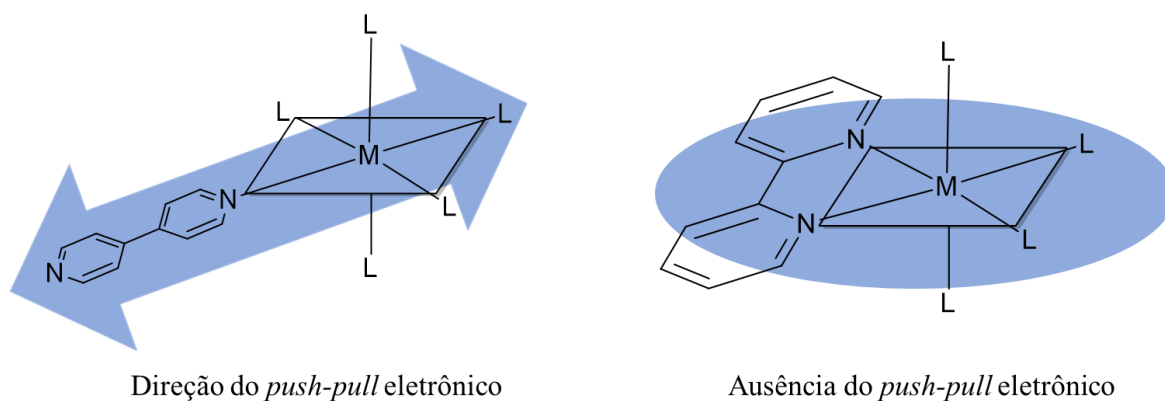
A seguir são apresentados e discutidos os resultados obtidos para as quatro séries de substâncias propostas neste trabalho.

### 5.1 SÉRIE A

Para obtenção dos complexos com expectativa de fórmula geral  $[M(C_4H_4N_2)_nL_m]^x$  e  $[M(4,4'\text{-bipy})_nL_m]^x$ , com  $M = \text{Zn, Cd ou Hg}$  e  $x = 0, +1$  ou  $+2$  e  $L = \text{contra-íon ou solvente}$ ; sais dos metais de zinco, cádmio e mercúrio foram dissolvidos em solventes adequados e a essas soluções foram adicionadas soluções de 4,4'-bipiridina (bipy) ou pirazina ( $C_4H_4N_2$ ) em diferentes proporções conforme adaptação da literatura (Nascimento Neto *et al.*, 2017).

A escolha dos ligantes pirazina e 4,4' – bipiridina foi feita porque devido a orientação espacial de seus nitrogênios a coordenação ao sítio metálico ocorreria de forma monodentada colaborando para uma deslocalização da densidade eletrônica ao longo do sistema  $\pi$  do ligante que ocasionasse o efeito *push-pull* eletrônico necessário para manifestação de atividade óptica não linear. A Figura 33 ilustra essa situação com o exemplo de uma 4,4' - bipiridina coordenada a um sítio metálico destacando a região de deslocalização de densidade eletrônica e um contraexemplo com a 2,2' – bipiridina coordenada a um sítio metálico sem esse efeito.

Figura 33 – Relação entre estrutura do ligante e efeito *push-pull* eletrônico



Fonte: do autor

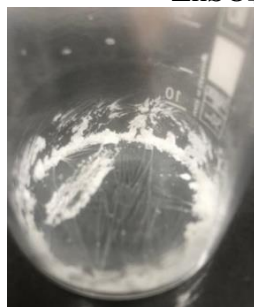
Cabe ressaltar que a Figura 33 tem papel apenas como uma ilustração do que foi pretendido para os complexos da série A. Os ligantes designados com “L” podem ser alguma molécula de solvente, o contra-íon do sal utilizado ou ainda outras unidades dos ligantes utilizados na reação. A geometria octaédrica foi assumida para o centro metálico apenas como um exemplo, uma vez que os cátions  $M^{2+}$  do grupo 12 podem apresentar número de coordenação variável (Cotton e Wilkinson, 1980). Nas próximas seções são discutidos os resultados obtidos para cada variação do sítio metálico.

### 5.1.1 Complexos de $Zn^{2+}$

Para tentativa de obtenção dos complexos de fórmula geral  $[Zn(C_4H_4N_2)_nL_m]^x$  e  $[Zn(4,4'-bipy)_nL_m]^x$ , onde  $x = 0, +1$  ou  $+2$ , foram preparadas soluções aquosas de  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  e a cada uma delas foi adicionada uma solução etanólica de pirazina ou de 4,4'-bipiridina nas proporções de ligante : metal de 1:10; 1:5; 1:2 e 1:1, obtendo-se oito soluções que foram mantidas em repouso para obtenção de monocristais.

O sulfato de zinco é solúvel em água assim como os ligantes também o são em etanol. Quando misturados, imediatamente, observou-se a leve turvação da solução pela formação de um precipitado branco que após agitação foi completamente solubilizado. As soluções foram mantidas em repouso por mais de seis meses e mesmo após esse tempo, não houve formação de monocristais aptos para mensuração por difração de raios X. A Figura 34 apresenta como exemplo uma fotografia obtida do produto formado pela mistura  $ZnSO_4$  e pirazina na proporção de 1:1 que mesmo após a completa evaporação do solvente não apresentou formação de monocristais nem mesmo aspecto de um pó cristalino.

Figura 34 – Tentativa de cristalização da mistura entre  $ZnSO_4$  e pirazina



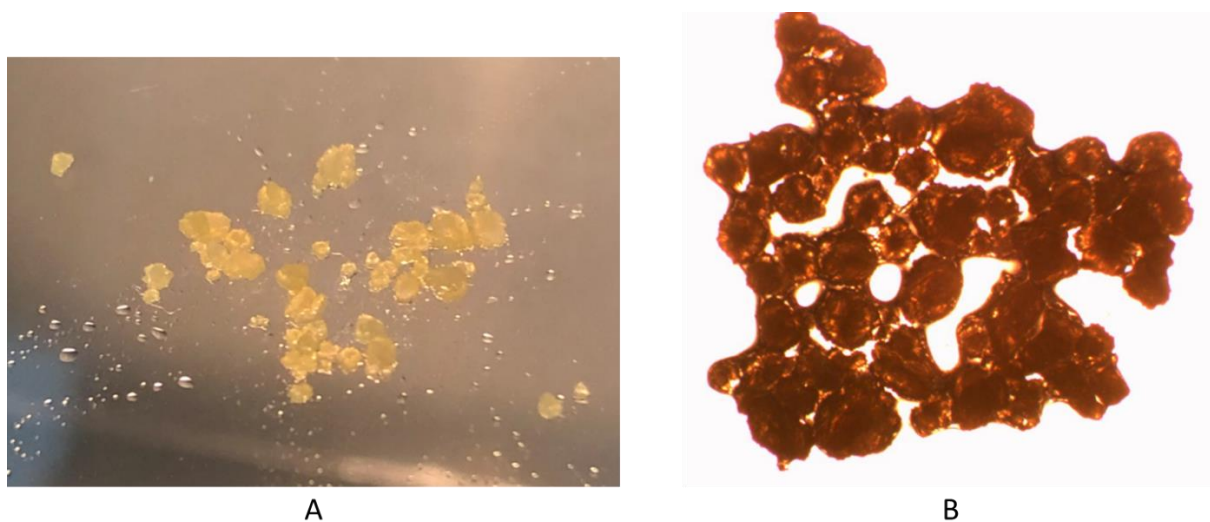
Fonte: do autor

Não se obteve sucesso na formação de monocristais de nenhum complexo dessa série com o centro metálico  $Zn^{2+}$ .

### 5.1.2 Complexos de $Cd^{2+}$

Para tentativa de obtenção dos complexos de fórmula geral  $[Cd(C_4H_4N_2)_nL_m]^x$  e  $[Cd(4,4'-bipy)_nL_m]^x$ , onde  $x = 0, +1$  ou  $+2$ , foram preparadas soluções aquosas de  $CdI_2$  e a cada uma delas foi adicionada uma solução etanólica de pirazina ou de 4,4'-bipiridina nas proporções de ligante : metal de 1:10; 1:5; 1:2 e 1:1. Quando a solução do ligante foi adicionada à solução contendo o cátion  $Cd^{2+}$  houve a imediata formação um precipitado branco característico de complexos com centro metálicos com subnível  $d$  completo (Housecroft e Sharpe, 2013; Miessler, Fischer e Tarr, 2014). Os precipitados foram filtrados sob pressão reduzida, lavados com alíquotas de etanol e então solubilizados em DMSO (único solvente em que foi encontrada solubilidade apreciável) para tentativa de obtenção de monocristais.

Figura 35 – Material sólido obtido pela reação entre  $CdI_2$  e 4,4'-bipy



Fonte: do autor

Legenda: A) Fotografia dos cristais.

B) Imagem obtida em microscópio óptico sob luz polarizada.

Após seis meses em repouso, fragmentos sólidos de dimensões apreciáveis se formaram em todos os frascos contendo as soluções nas diferentes proporções preparadas. Como exemplo,

é apresentado na Figura 35-A uma fotografia dos sólidos obtidos da solução de proporção 1:10 (ligante : metal). Esses sólidos apresentaram-se resistentes ao atrito mantendo-se íntegros mesmo quando pressionados mecanicamente. Para verificação de sua cristalinidade, foram analisados em microscópio óptico sob luz polarizada. A Figura 35-B apresenta a imagem obtida e nela verificam-se a ausência de brilho e de contorno das faces do sólido, descartando-se assim a hipótese de obtenção de monocristais.

Para outras proporções entre ligante e metal quando utilizados  $\text{CdI}_2$  e 4,4'-bipy também houve formação de formas sólidas análogas que a olho nu diferem-se apenas nas suas dimensões sendo que quanto menor a proporção de metal, menor a dimensão do sólido formado.

### 5.1.3 Complexos de $\text{Hg}^{2+}$

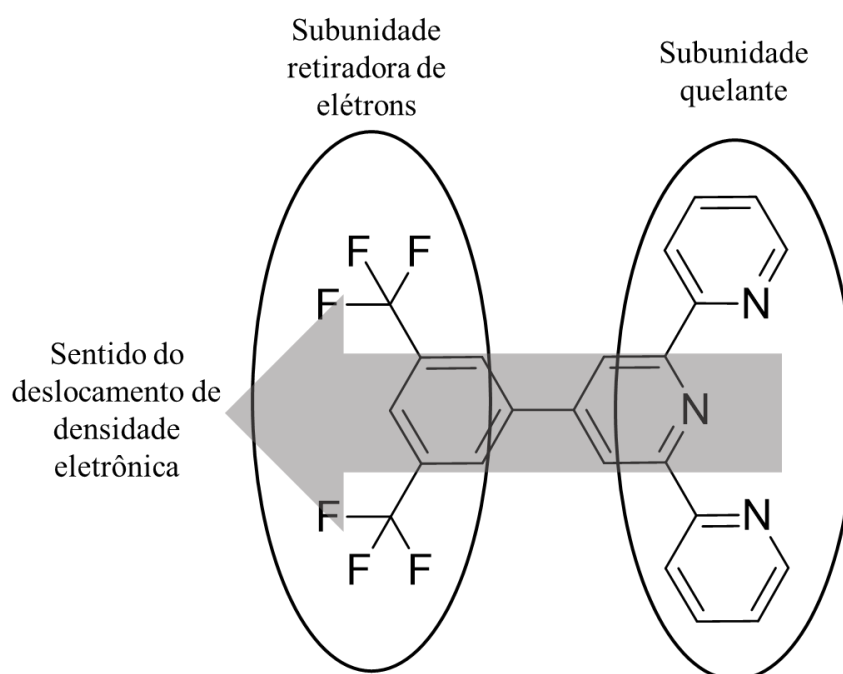
Para tentativa de obtenção dos complexos de fórmula geral  $[\text{Hg}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)_n\text{L}_m]^x$  e  $[\text{Hg}(4,4'\text{-bipy})_n\text{L}_m]^x$ , onde  $x = 0, +1$  ou  $+2$ , foram preparadas suspensões em etanol de  $\text{HgI}_2$  e a cada uma delas foi adicionada uma solução etanólica de pirazina ou de 4,4'-bipiridina nas proporções de ligante : metal de 1:10; 1:5; 1:2 e 1:1; e a mistura foi mantida sob agitação por aproximadamente trinta minutos. Apesar de o iodeto de mercúrio ser insolúvel em praticamente todos os solventes descritos no item 4.1, a formação do produto foi evidenciada pela mudança da coloração da mistura. O  $\text{HgI}_2$  é um sólido vermelho alaranjado mesmo em suspensão etanólica e quando colocado na presença do ligante como descrito e mantido sob agitação, verificou-se o desaparecimento da cor vermelha e a formação de um precipitado branco característico de complexos com centro metálicos de configuração  $nd^{10}$  como  $\text{Hg}^{2+}$  (Cotton e Wilkinson, 1980; Housecroft e Sharpe, 2013; Miessler, Fischer e Tarr, 2014).

Para tentativa de obtenção de monocristais, o precipitado formado foi filtrado, lavado com alíquotas de etanol e em seguida solubilizado em DMSO, único solvente em que se apresentou solúvel. As soluções foram mantidas em repouso e não houve formação de monocristais para nenhuma das variações de proporção entre ligante e metal.

## 5.2 SÉRIE B

A série B contempla compostos orgânicos com subunidade terpiridínica e foi proposta pretendendo-se obter uma estrutura que possuísse uma subunidade com alto poder retirador de elétrons e outra subunidade capaz de se coordenar a um metal, ambas conectadas por um sistema  $\pi$  conjugado. Isso porque uma das características estruturais necessárias para manifestação de atividade óptica não linear é a presença do supracitado *push-pull* eletrônico que deve estar presente tanto na investigação da atividade ONL a nível molecular quanto a nível macroscópico (Araújo *et al.*, 2023; Santos *et al.*, 2019; Sutherland, 2003). Uma vez que um forte dipolo elétrico já fosse uma característica intrínseca da molécula, esperar-se-ia que se refletisse na estrutura cristalina quando da investigação da atividade ONL no nível macroscópico desde que cristalizada num grupo de espaço adequado, ou seja, não centrossimétrico.

Figura 36 – Esquema estrutural de TPY3

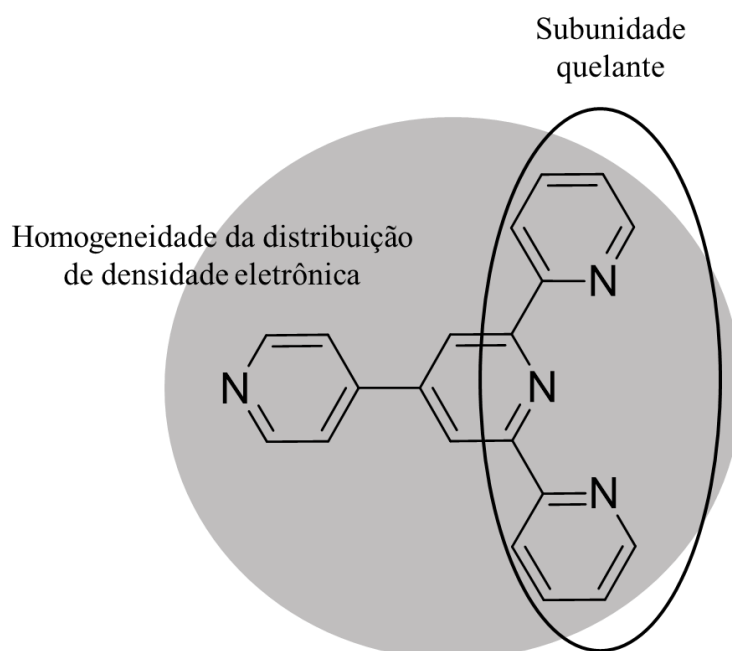


Fonte: do autor

A Figura 36 ilustra a situação com o exemplo da terpiridina TPY3, em que os grupos trifluorometilas (CF<sub>3</sub>) deslocam a densidade eletrônica da molécula sobre si e os três nitrogênios piridínicos estão devidamente orientados para quelar um metal. Esse padrão estrutural já foi obtido por outros grupos de pesquisa (Fernández-Terán e Sévery, 2021; Klein *et al.*, 2019;

Sévery, Siol e Tilley, 2018; Wen *et al.*, 2020; Wild *et al.*, 2012), entretanto para aplicação que não atividades ópticas não lineares, objetivo deste trabalho. A propriedade quelante das terpiridinas foi planejada para obtenção dos compostos da série C, discutidos na próxima seção. Para fins de comparação da capacidade retiradora de elétrons explicitada na Figura 36, a TPY5 foi obtida sem grupos contendo átomos de flúor.

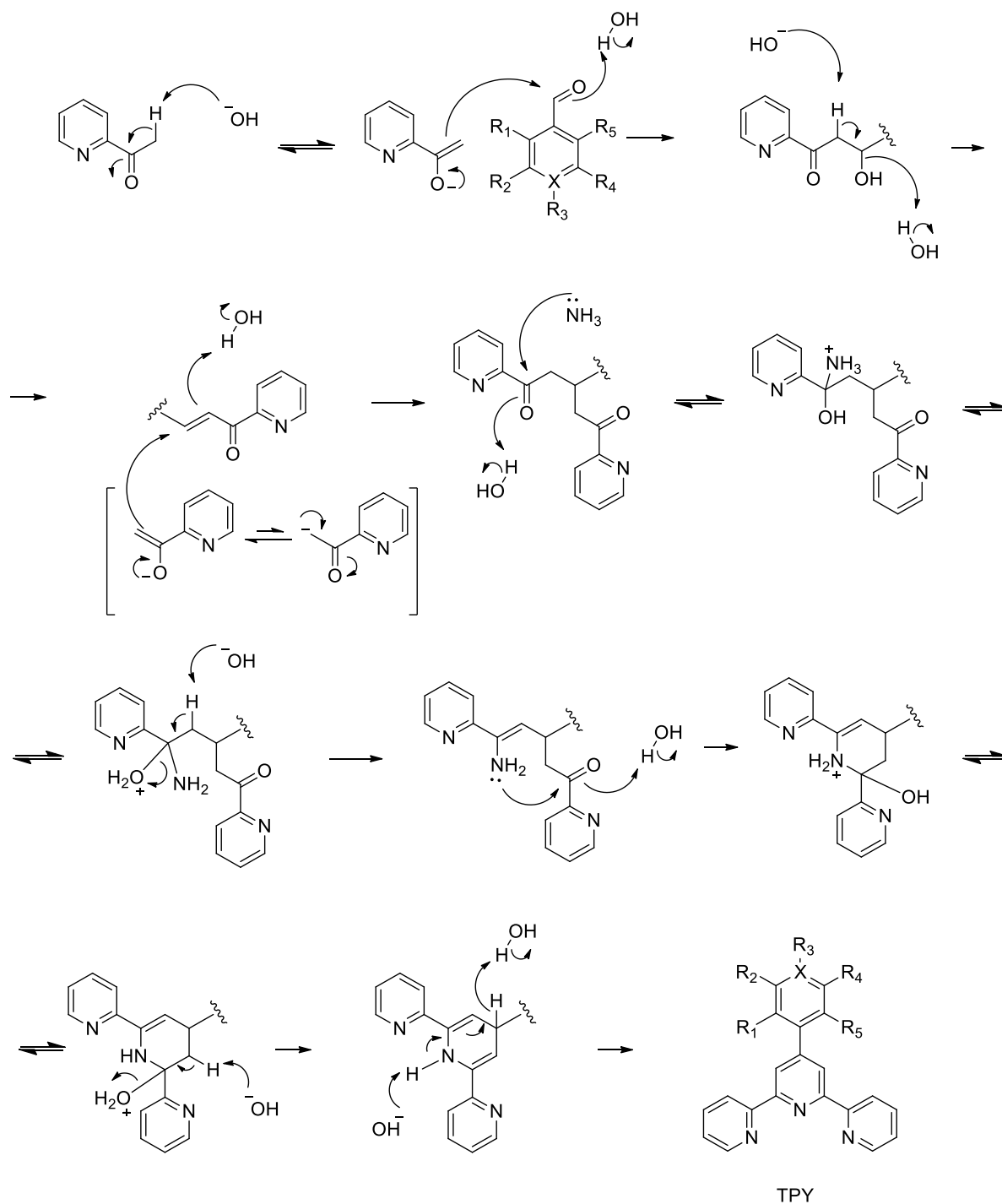
Figura 37 – Esquema estrutural de TPY5



Fonte: do autor

A síntese das terpiridinas foi feita por modificação do processo descrito na literatura (Klein *et al.*, 2019). Uma reação multicomponente partindo da 2-acetilpiridina e utilizando diferentes aldeídos, um para cada terpiridina distinta, em meio hidroalcolico e fortemente alcalino, ocorrendo via condensação aldólica (Clayden, Greeves e Warren, 2012). Na Figura 38 é apresentado uma proposta, inédita, de mecanismo de reação para a formação das terpiridinas.

Figura 38 – Proposta de mecanismo de reação para formação das terpiridinas



Fonte: do autor

Legenda: TPY1  $\rightarrow \text{R}_3 = \text{F}; \text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_4 = \text{R}_5 = \text{H}; \text{X} = \text{C}$   
 TPY2  $\rightarrow \text{R}_3 = \text{CF}_3; \text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_4 = \text{R}_5 = \text{H}; \text{X} = \text{C}$   
 TPY3  $\rightarrow \text{R}_2 = \text{R}_4 = \text{CF}_3; \text{R}_1 = \text{R}_3 = \text{R}_5 = \text{H}; \text{X} = \text{C}$   
 TPY4  $\rightarrow \text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{R}_4 = \text{R}_5 = \text{F}; \text{X} = \text{C}$   
 TPY5  $\rightarrow \text{R}_3 = -; \text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_4 = \text{R}_5 = \text{H}; \text{X} = \text{N}$

Pela proposta do mecanismo pode-se argumentar sobre a adoção de um meio hidroalcolico para condução da reação, pois muitos dos intermediários e reagentes adicionados são espécies iônicas que precisam de certa estabilidade para o sucesso nas diferentes etapas. Como exemplo, nas etapas em que o íon enolato é formado e na sequência ocorre um ataque nucleofílico à carbonila do aldeído, apesar deste íon ser instável e reativo, não deve ser instável a ponto de não ser formado. Logo, deve haver um meio suficientemente capaz de “estabilizá-lo” para garantir o avanço para etapas subsequentes. Esse mesmo raciocínio se aplica para que haja disponibilidade dos íons hidróxidos e moléculas de NH<sub>3</sub> solvatadas, bem como à formação dos intermediários catiônicos descritos. A estabilidade desses intermediários e reagentes pode ser verificada pela capacidade do meio em solvatá-los. Deve haver uma interação soluto-solvente suficientemente forte, ou seja, entre o meio (solvente) e as espécies (intermediários e reagentes) que supere as interações soluto-soluto e faça que o soluto permaneça em solução. A análise da lei de Coulomb permite essa inferência (Equação 93). Em que  $F$  é a força de atração entre duas espécies iônicas no meio,  $q_1$  e  $q_2$  são as respectivas cargas dos íons,  $r$  é a distância entre os íons e  $\epsilon$  é a permissividade elétrica do meio.

$$F = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon \cdot r^2} \quad \text{Equação 93}$$

Como solventes polares como água e etanol tem altos valores de permissividade elétrica (Huheey, Keiter e Keiter, 1993; Lima, 2014), a força atrativa entre os íons é reduzida fazendo que estes adquiram certa estabilidade garantida pelo sistema de solventes utilizados e possam atuar nas diferentes etapas.

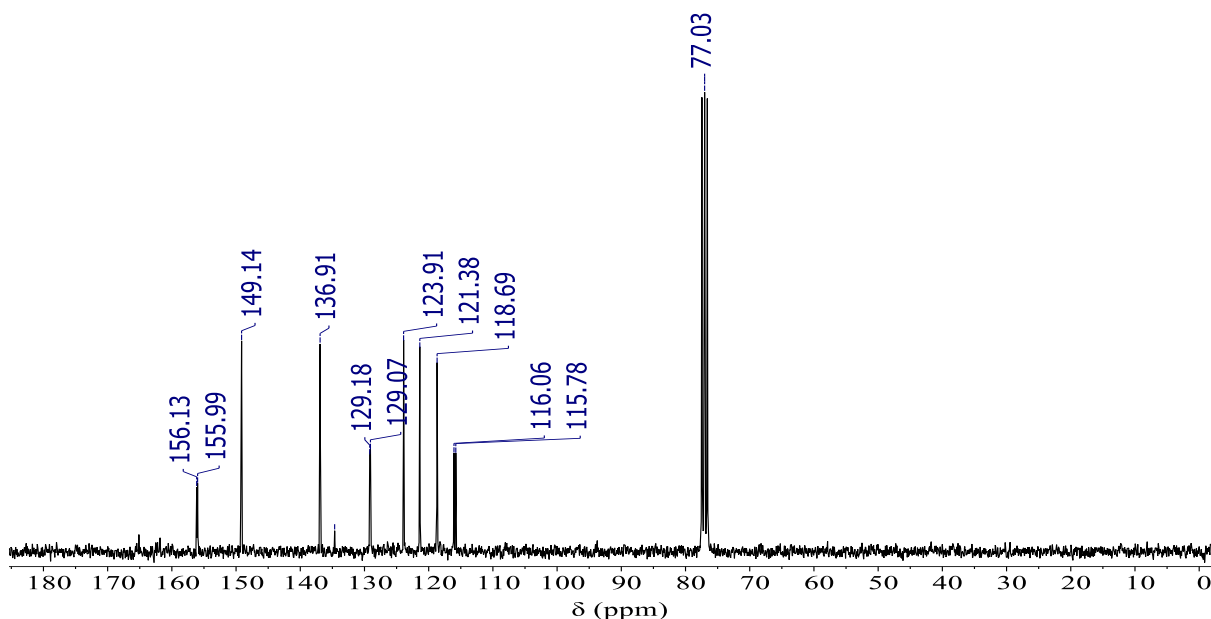
Dentre as cinco terpiridinas propostas, três delas, TPY1, TPY3 e TPY5 foram prontamente obtidas, purificadas e confirmadas por espectroscopias de ressonância magnética nuclear e absorção nas região do ultravioleta-visível e difração de raios X por policristais. Já TPY2 e TPY4 foram obtidas como uma mistura de subprodutos e far-se-ia necessário algum método de purificação o que não foi considerado, uma vez que o rendimento médio desta série foi relativamente baixo, cerca de 28%, e o método empregado na síntese, reações multicomponentes, visa obter substâncias de modo a evitar etapas de purificação subsequentes (Hayashi, 2016; Marques, Bisol e Sá, 2012; Nandi *et al.*, 2022).



### 5.2.1 TPY1 (4'-(4-fluorofenil)-2,2':6',2''-terpiridina)

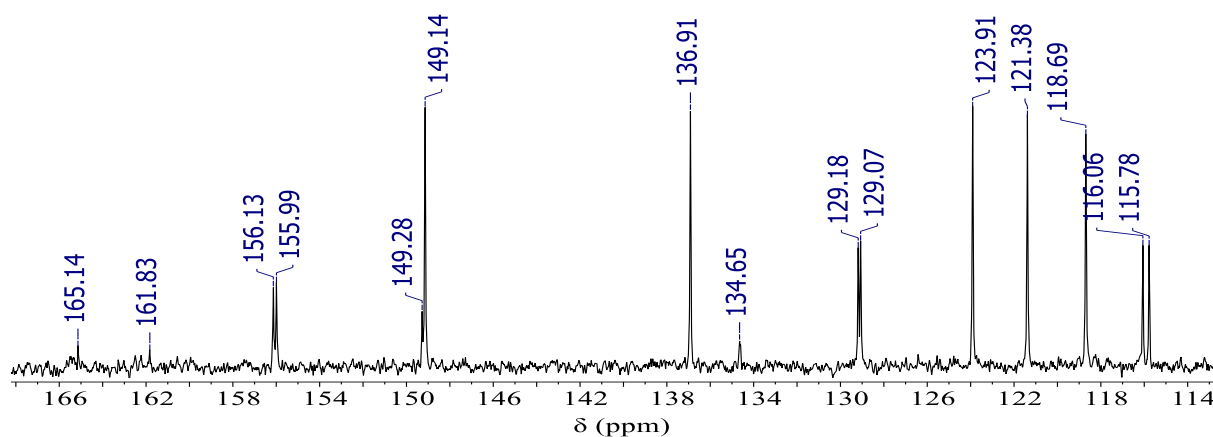
TPY1, 4'-(4-fluorofenil)-2,2':6',2''-terpiridina, foi obtida como um sólido branco e para verificação do sucesso da síntese, primeiramente foram obtidos espectros de ressonância magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$  em clorofórmio deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ). A Figura 39 apresenta o espectro de  $^{13}\text{C}$  de TPY1 evidenciando todos os núcleos de carbono em região característica de carbonos aromáticos, como esperado (Pavia *et al.*, 2015) além de não apresentar impurezas contendo carbono. O tripleto centrado em 77,03 ppm refere-se ao  $\text{CDCl}_3$  (Gottlieb, Kotlyar e Nudelman, 1997).

Figura 39 – Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  de TPY1



Fonte: do autor

Na Figura 40, uma expansão do espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  de TPY1 é apresentado como exemplo do padrão de deslocamentos químicos também observado para as outras terpiridinas. Na Tabela 2 são apresentadas as atribuições dos sinais numerados de acordo com o esquema estrutural da Figura 41.

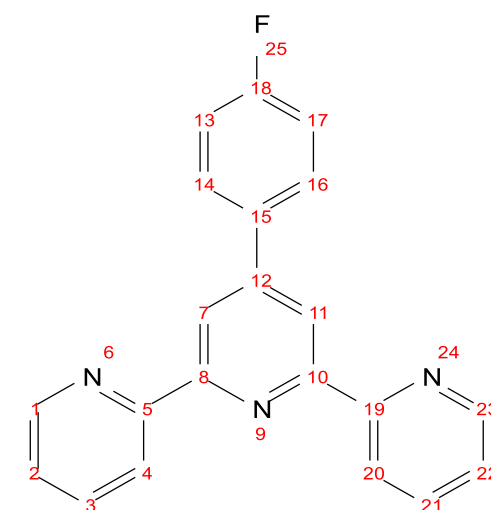
Figura 40 – Expansão do espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  de TPY1

Fonte: do autor

Tabela 2 - Atribuições dos sinais de RMN de  $^{13}\text{C}$  de TPY1

$\delta$ (ppm)	Atribuição
163,48 (d)	18
156,13	8 e 10
155,99	5 e 19
149,28	12
149,14	1 e 23
136,91	3 e 21
134,65	15
129,12 (d)	14 e 16
123,91	2 e 22
121,38	4 e 20
118,69	7 e 11
115,92 (d)	13 e 17

Fonte: do autor

Figura 41 – Esquema estrutural numerado de TPY1 para atribuições dos sinais de RMN de  $^{13}\text{C}$ 

Fonte: do autor

Devido à presença de núcleos de  $^{19}\text{F}$ , há acoplamentos destes com os núcleos de  $^{13}\text{C}$  detectados em até três ligações, como entre os núcleos de flúor F25 e dos carbonos C14 e C16. Os acoplamentos entre os momentos de spin nuclear ocorrem gerando a multiplicidade dos

sinais obedecendo à regra, por vezes denominada, como regra do  $n + 1$ , em que  $n$  refere-se ao número de núcleos vizinhos com os quais ocorre o fenômeno do acoplamento. Entretanto, para uma maior clareza, essa regra pode ser melhor compreendida como:

$$\text{Multiplicidade} = 2nI + 1 \quad \text{Equação 94}$$

Em que  $n$  é o número de núcleos vizinhos e  $I$  é o spin nuclear (Pavia *et al.*, 2015). A Tabela 3 apresenta os valores de *spins* nucleares ( $I$ ) para os isótopos dos elementos constituintes das substâncias da série B.

Tabela 3 – Valores de *spin* nucleares de isótopos dos elementos presentes nas substâncias da série B

Isótopo	<i>spin</i> nuclear ( $I$ )
${}^1_1\text{H}$	$\frac{1}{2}$
${}^2_1\text{H}$	1
${}^{12}_6\text{C}$	0 (inativo no RMN)
${}^{13}_6\text{C}$	$\frac{1}{2}$
${}^{19}_9\text{F}$	$\frac{1}{2}$

Fonte: do autor.

Como o valor de *spin* do núcleo de  ${}^{19}\text{F}$  (com abundância natural de 100%) é igual a  $\frac{1}{2}$ , a multiplicidade observada para os sinais de  ${}^{13}\text{C}$  que acoplam com um núcleo de flúor vizinho será, segundo a Equação 94:

$$\text{Multiplicidade } ({}^{13}\text{C} - {}^{19}\text{F}) = 2 \cdot 1 \cdot \frac{1}{2} + 1 = 2 \quad \text{Equação 95}$$

Reduzindo-se assim à regra do  $n + 1$  para os acoplamentos entre  $^{13}\text{C}$  e  $^{19}\text{F}$ . Entretanto, o sinal centrado em 77,03 ppm referente ao carbono do clorofórmio deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) apresenta multiplicidade = 3 devido ao acoplamento com o núcleo de deutério que possui número de *spin* igual a 1; dessa forma:

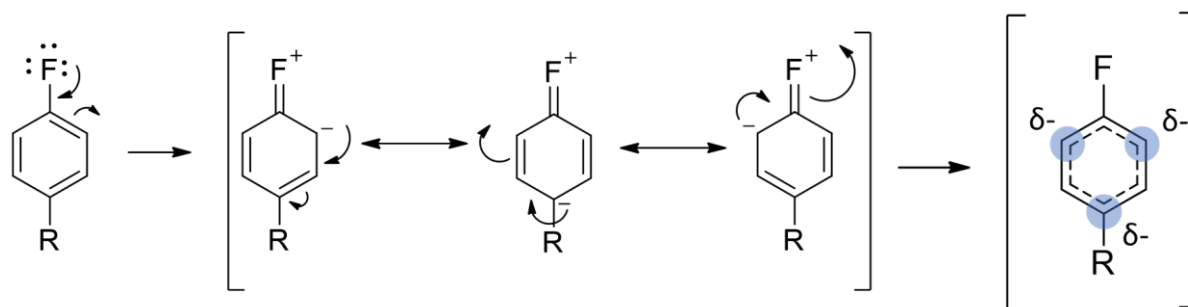
$$\text{Multiplicidade } (^{13}\text{C} - ^2_1\text{H}) = 2 \cdot 1 + 1 = 3 \quad \text{Equação 96}$$

Os sinais referentes aos carbonos C18, C14, C16, C13 e C17 apresentam-se como dupletos devido aos acoplamentos com os núcleos de  $^{19}\text{F}$  enquanto os demais sinais apresentam-se como simpletos devido ao fato de que os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  são obtidos desacoplados de  $^1\text{H}$ , ou seja, experimentalmente, o equipamento é programado para que os *spins* dos hidrogênios não influenciem a multiplicidade dos sinais de carbono, o que do contrário, levaria a obtenção de espectros extremamente complexos e de difícil interpretação.

É notável o duplete centrado em 163,48 ppm atribuído ao carbono C18 de TPY1 com uma constante de acoplamento a uma ligação,  $^1J_{\text{C-F}}$ , igual a 248 Hz. Esse alto valor de  $J$  deve-se a elevada eletronegatividade do flúor, fazendo com que a interação eletrônica entre os núcleos seja acentuada.

Os outros dois dupletos presentes, centrados em 129,12 ppm e 115,92 ppm, também possuem particularidades que corroboram para a verificação do sucesso da síntese. Os carbonos C14 e C16 foram atribuídos ao duplete centrado em 129,12 ppm que possui maior deslocamento químico e menor constante de acoplamento ( $^3J_{\text{C-F}} = 8,25$  Hz) em relação aos carbonos C13 e C17 atribuídos ao sinal centrado em 115,92 ppm com menor deslocamento químico e maior constante de acoplamento ( $^2J_{\text{C-F}} = 21$  Hz). Esse fenômeno ocorre porque a intensidade do acoplamento entre os núcleos é atenuada com a distância entre os núcleos interagentes, logo  $^3J_{\text{C-F}} < ^2J_{\text{C-F}}$ . Já o deslocamento químico é atenuado quanto mais blindado magneticamente estiver o núcleo. Dentre os efeitos de blindagem, a diferença entre os sinais em 129, 12 ppm e 115,92 ppm deve-se às possíveis estruturas ressonância devido a presença do halogênio flúor, conforme a Figura 42.

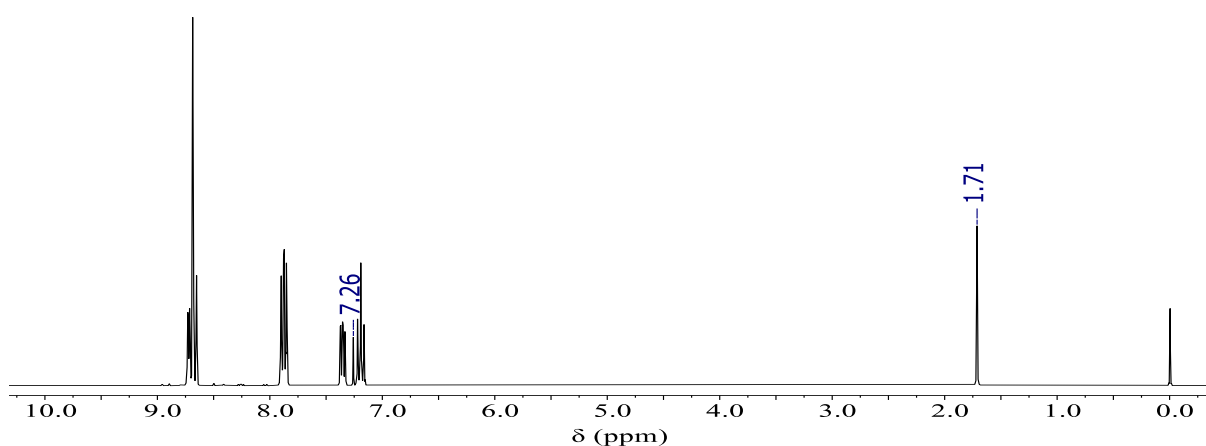
Figura 42 – Estruturas de ressonância possíveis para subunidade fluorada de TPY1



Fonte: do autor.

Na Figura 43 e na Figura 44 são apresentados, respectivamente, o espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de TPY1 e uma expansão da região de sinais aromáticos onde se encontram todos os hidrogênios da molécula. Os deslocamentos químicos observados em 7,26 ppm e 1,71 ppm são atribuídos, respectivamente, ao  $\text{CHCl}_3$  residual e  $\text{H}_2\text{O}$  (Gottlieb, Kotlyar e Nudelman, 1997). O sinal do TMS (tetrametilsilano),  $\delta = 0$  ppm, também pode ser observado.

Figura 43 – Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de TPY1

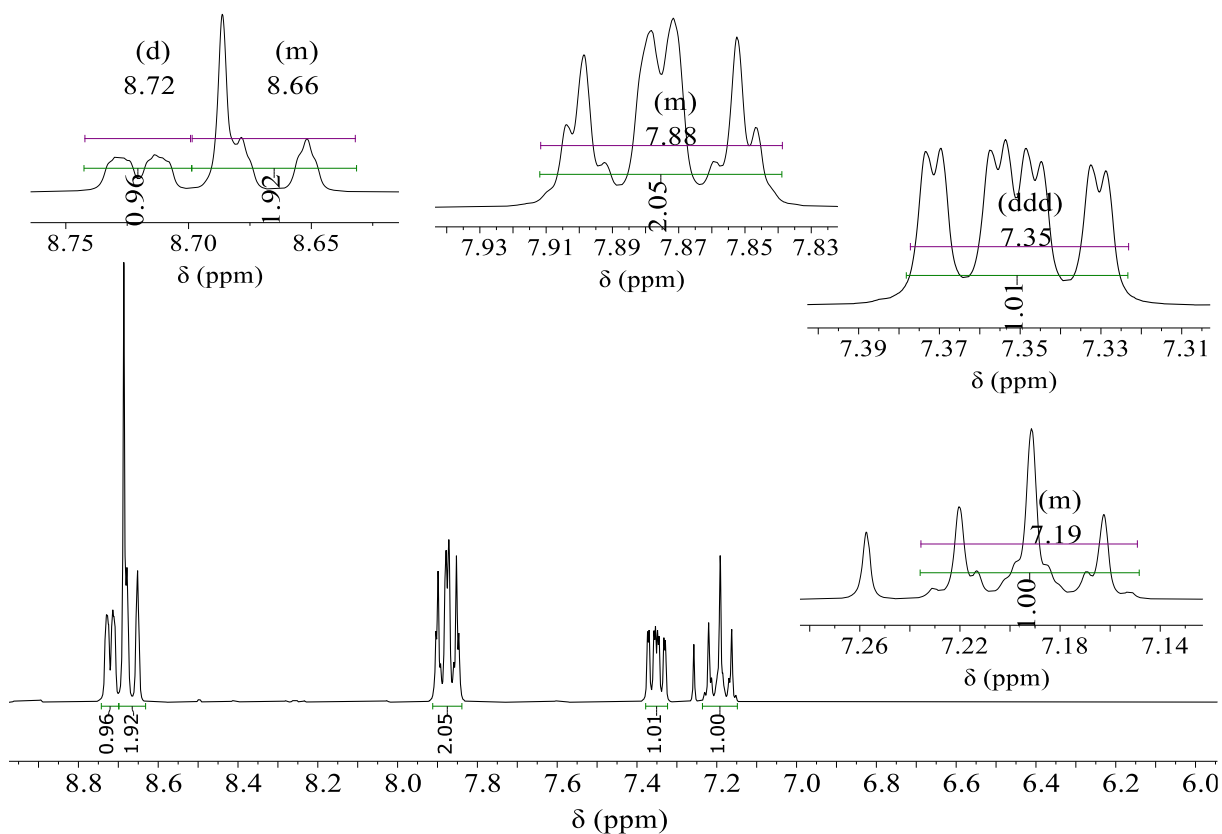


Fonte: do autor

As atribuições dos sinais estão organizadas na Tabela 4. Todos os hidrogênios, como já citado, apresentam deslocamentos químicos característicos de região aromática devido ao efeito

anisotrópico gerado pela deslocalização dos elétrons  $\pi$  dos anéis (Kemp, 1986; Pavia *et al.*, 2015).

Figura 44 – Expansão do espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de TPY1



Fonte: do autor

As diferenças dos deslocamentos advêm de outros efeitos como interações intermoleculares proporcionadas pela liberdade conformacional da molécula. Como um exemplo, a Figura 45 traz um possível confômero para TPY1 em que os hidrogênios H4 e H20 apresentam maior deslocamento químico devido a uma interação intramolecular com o nitrogênio N9, assim como os hidrogênios H7 e H11 que são atribuídos em um multipletto juntamente com os hidrogênios H1 e H23 que sofrem desblindagem magnética pela proximidade aos nitrogênios H6 e H24. Entretanto, pela análise da expansão do espectro sugere-se um simpleto para H7 e H11 sobreposto ao sinal de H1 e H23. Os valores das integrais dos

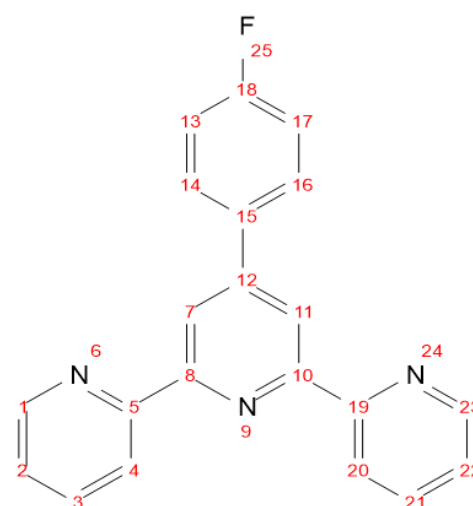
sinais também corroboram para confirmação do sucesso da síntese de TPY1 com quatorze hidrogênios que, devido a um eixo de simetria da molécula, apresentam-se como sete sinais distintos.

Tabela 4 – Atribuições dos sinais de RMN de  $^1\text{H}$  de TPY1

$\delta$ (ppm)	Multiplicidade	Atribuição
8,72	d	4 e 20
8,66	m	1 e 23; 7 e 11
7,88	m	13 e 17; 14 e 16
7,35	ddd	3 e 21
7,19	m	2 e 22

Fonte: do autor

Figura 45 – Esquema estrutural numerado de TPY1 para atribuições dos sinais de RMN de  $^1\text{H}$ .



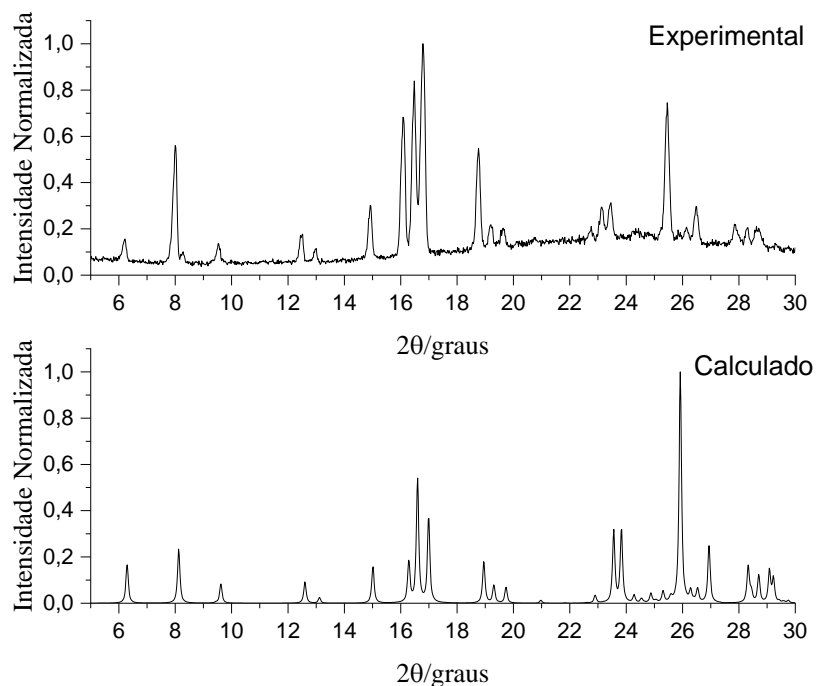
Fonte: do autor

A fim de corroborar para caracterização estrutural de TPY1, foi obtido um difratograma por difração de raios X por policristais para comparação com o difratograma calculado a partir da estrutura já reportada por Mahapatra e colaboradores (Mahapatra et al., 2018).

A Figura 46 apresenta essa comparação e observa-se coerência entre os difratogramas, indicando o sucesso da obtenção de TPY1.

Nas comparações entre difratogramas, pequenas variações nos valores  $2\theta$  são aceitáveis na ordem de  $0,2^\circ$  (Barbosa *et al.*, 2019; The United States Pharmacopeial Convention, 2017). As variações das intensidades dos picos referem-se às orientações preferenciais dos cristalitos na amostra analisada, ou seja, como o analito possui uma infinidade de pequenos grãos cristalinos em toda sua extensão, suas orientações na região banhada pelo feixe de raios X estão distribuídas randomicamente e não há nenhum fator que controle ou impeça que a maioria dos cristalitos esteja orientada preferencialmente em uma direção; com isso, mais intenso será um pico, quanto mais cristalitos estejam orientados na direção que favoreça a difração do feixe incidente.

Figura 46 – Comparação entre difratogramas de raios X (Cu  $K_{\alpha}$ ) experimental e teórico (CSD: HIDBUU01) de TPY1



Fonte: do autor.

A comparação entre os difratogramas experimental e teórico obtidos por difração de raios X por policristais para fins de confirmação de estrutura de uma substância é um método eficaz, pois cada pico de Bragg detectado está relacionado a um plano de difração específico (Equação 31) associado a um índice de Miller ( $hkl$ ) (Kaduk *et al.*, 2021; Misture, 2021). Com isso, o conjunto dos picos de um difratograma com sua forma, ângulo e intensidade, forma como que uma “impressão digital” da estrutura analisada e por isso pode ser utilizado para confirmação estrutural (Jenkins e Snyder, 1996; Pecharsky e Zavalij, 2009).

Entretanto, deve-se atentar que a não compatibilidade entre os difratogramas experimental e calculado não indica necessariamente o insucesso da obtenção de um produto de síntese, ou seja, um resultado negativo para comparação de difratogramas não é conclusivo para avaliação do sucesso da obtenção de uma molécula (Gates-Rector e Blanton, 2019). Como o experimento de difração de raios X é realizado com a substância no estado sólido, o dado obtido diz respeito a estrutura da substância nesse estado físico, ou seja, além da estrutura inerente à própria molécula, há o aspecto estrutural devido à rede cristalina. O dado obtido pela



difração de raios X por policristais é referente, portanto, às informações do sólido (cristalino), ou seja, ao motivo (moléculas) mais a rede (Jenkins e Snyder, 1996).

Como uma mesma molécula pode se cristalizar em grupos de espaço diferentes sob condições diferentes, originando redes espaciais com padrões de organização distintos; diferentes padrões de difração são obtidos indicando que a estrutura do sólido analisado não coincide com aquela da estrutura reportada a partir da qual se obteve o difratograma calculado; mas não se pode afirmar que não se obteve sucesso na síntese da molécula de interesse. Ainda pode-se considerar o caso de que não se obtenha um difratograma com picos definidos, mas sim com aspecto de “bandas” alargadas devido a não cristalinidade da amostra, tratando-se nesse caso de um sólido amorfo. Mais uma vez, o que se pode dizer de tal resultado é que a estrutura da amostra analisada no estado sólido não coincide com aquela que se está comparando, mas num nível molecular não se pode inferir o insucesso da síntese. Com isso, sempre é necessário avaliar o resultado de caracterização em conjunto com aqueles obtidos por outras técnicas.

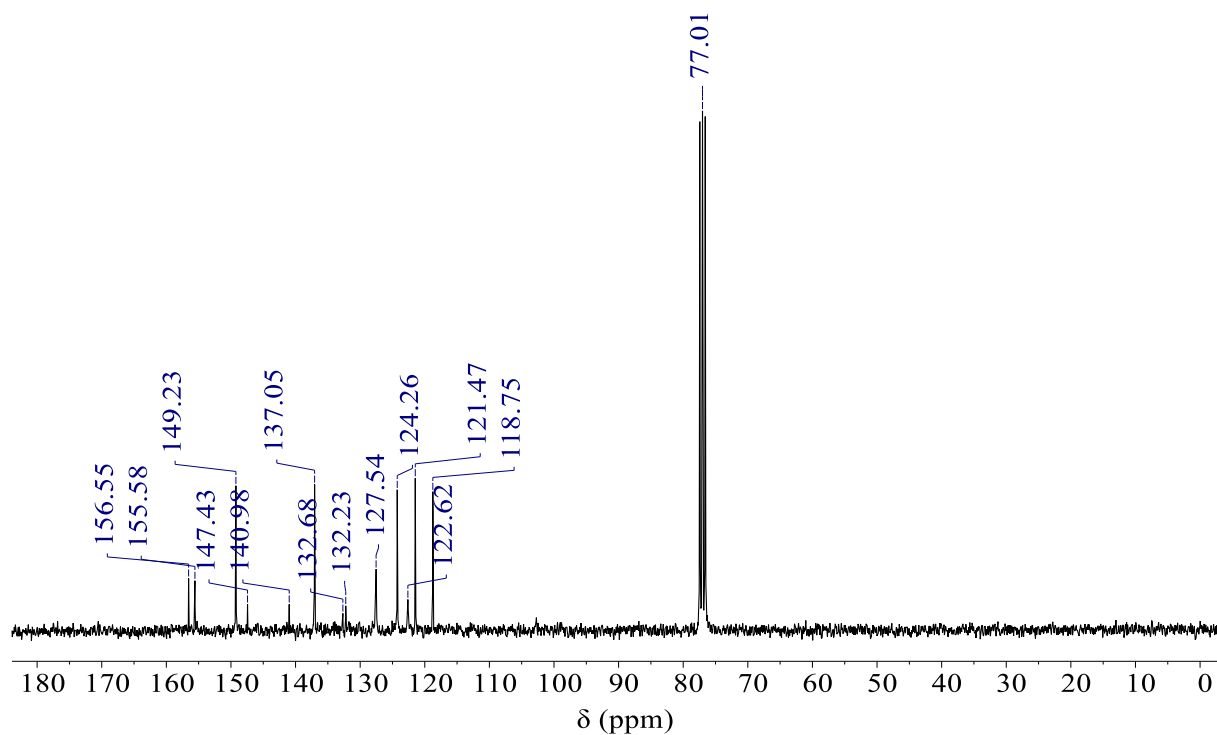
Como o intuito deste trabalho é obtenção, caracterização e investigação de atividade óptica não linear de substâncias tanto num nível molecular quanto num nível macroscópico, o sucesso de síntese verificado para a estrutura molecular não está necessariamente atrelado a estrutura no estado sólido. Especificamente, a Figura 46 faz uma comparação com um difratograma calculado de uma estrutura determinada no grupo de espaço  $P2_1/c$  (Mahapatra *et al.*, 2018), um grupo que apresenta centro de inversão e impossibilita a manifestação da geração do segundo harmônico pela amostra no estado sólido cristalino (nível macroscópico), como apresentado na página 80 deste trabalho, mas os dados de RMN ao confirmarem a estrutura da unidade molecular de TPY1 não eliminam, *per si*, a possibilidade de manifestação de atividade ONL. A investigação da potencialidade de TPY1 para atividade óptica não linear num nível molecular é discutida em seção posterior.

### 5.2.2 TPY3 (4'-(3,5-bis(trifluorometil)phenil)-2,2':6',2''-terpiridina)

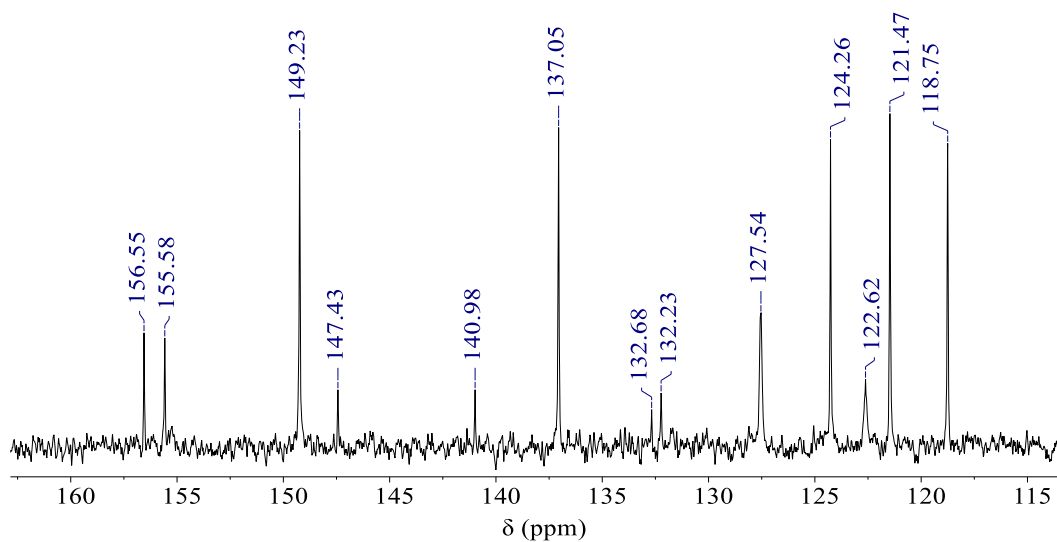
TPY3 também foi obtida como um sólido branco e foram adquiridos espectros de RMN de  $^{13}C$  e  $^1H$  em clorofórmio deuterado para confirmação do sucesso da síntese. Na Figura 47 é apresentado o espectro de RMN de  $^{13}C$  de TPY3 evidenciando todos os átomos de carbono na região de aromáticos e ausência de impurezas contendo carbono. O tripleto centrado em

77,01 ppm refere-se ao  $\text{CDCl}_3$ . A Figura 48 apresenta uma expansão desse espectro e na Tabela 5 encontram-se suas atribuições. Os deslocamentos químicos são característicos de carbonos aromáticos e do carbono do radical trifluormetila (Kemp, 1986).

Figura 47 - Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  de TPY3



Fonte: do autor

Figura 48 – Expansão do espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  de TPY3

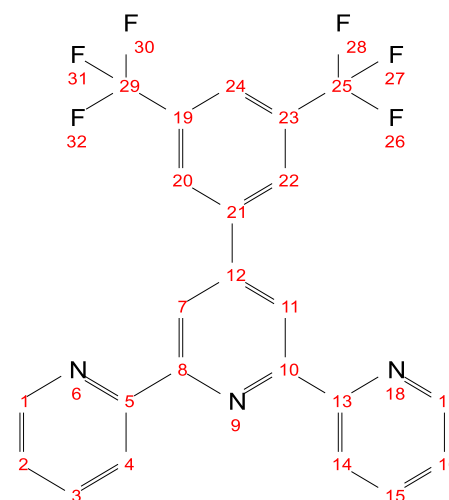
Fonte: do autor

Tabela 5 – Atribuição dos sinais de RMN de  $^{13}\text{C}$  de TPY3

$\delta$ (ppm)	Atribuição
156,55	8 e 10
155,58	5 e 13
149,23	1 e 17
147,43	12
140,98	21
137,05	3 e 15
132,45 (d)	19 e 23
127,54	20 e 22
124,26	2 e 16
122,62	25 e 29 (parte do quarteto)
121,47	4 e 14; 7 e 11
118,75	24

Fonte: do autor

Figura 49 – Esquema estrutural numerado de TPY3 para atribuições dos



Fonte: do autor

Como discutido para o caso de TPY1, a presença dos átomos de flúor causa desdobramento dos sinais de  $^{13}\text{C}$  aumentando a complexidade do espectro. O sinal centrado em 132,45 ppm refere-se aos carbonos C19 e C23 que deveria ser detectado como um quarteto, segundo a Equação 94, devido à presença de três átomos de flúor provenientes do grupo  $\text{CF}_3$ .

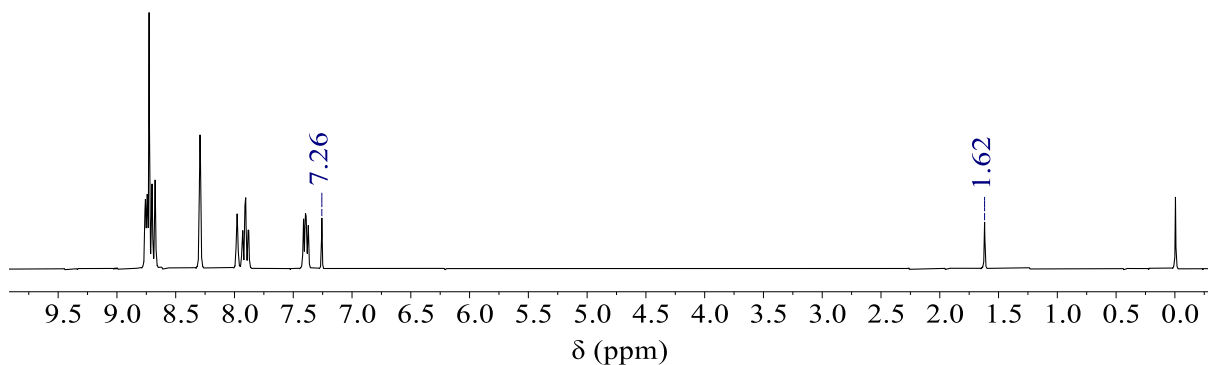
$$\text{Multiplicidade } (^{13}\text{C} - ^{19}\text{F}) = 2 \cdot 3 \cdot \frac{1}{2} + 1 = 4 \quad \text{Equação 97}$$

Entretanto, como a razão sinal-ruído nos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  é alta devido a sua baixa abundância isotópica ( $\approx 1,1\%$ ), a parte mais externa do sinal não é detectada fazendo com que a multiplicidade seja detectada como um aparente duplete com  $^2J_{\text{C-F}} = 33,75$  Hz. O sinal referente aos carbonos C20 e C22, que também apareceriam como quartetos, foram detectados como simpletos devido a não resolução do sinal por conta da maior distância aos átomos de flúor (3 ligações). Devido também a não resolução dos sinais, o simpleto referente ao carbono C21, distante a 4 ligações de seis átomos de flúor poderia ser detectado como um septeto.

Os carbonos ligados diretamente aos átomos de flúor, C25 e C29, tem multiplicidade igual a quatro e uma constante de acoplamento da magnitude do caso semelhante de TPY1. Entretanto, apenas uma parte do sinal é detectada em 122,62 ppm. Possivelmente, o sinal não totalmente visível por conta de sobreposição a sinais de outros núcleos e a razão sinal-ruído.

A Figura 50 apresenta o espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de TPY3. Os sinais em 7,26 ppm e 1,62 ppm são atribuídos, respectivamente à  $\text{CHCl}_3$  e água residuais, além do sinal do TMS utilizado como referência ( $\delta = 0$  ppm).

Como particularidade que corrobora para caracterização da molécula é o sinal referente ao hidrogênio 24 (Figura 51) em 7,98 ppm que apresenta valor de integral indicando apenas um hidrogênio diferentemente de todos os demais que aparecem em duplicidade devido a simetria da molécula, como se verifica pela expansão do espectro de  $^1\text{H}$  na Figura 52. A Tabela 6 apresenta as atribuições feitas aos sinais de  $^1\text{H}$  e se justificam pelas mesmas características ressaltadas anteriormente para TPY1.

Figura 50 – Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de TPY3

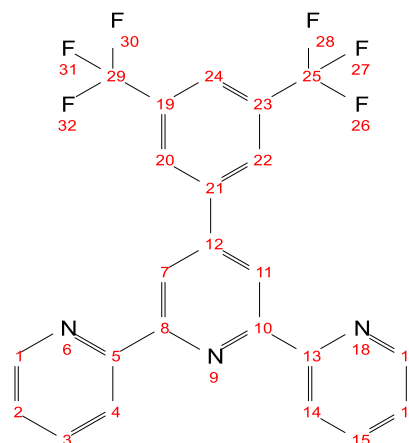
Fonte: do autor

Tabela 6 – Atribuição dos sinais de RMN de  $^1\text{H}$  de TPY3

$\delta$ (ppm)	Multiplicidade	Atribuição
8,75	d	4 e 14
8,73	s	7 e 11
8,69	d	1 e 17
8,29	s	20 e 22
7,98	s	24
7,91	td	3 e 15
7,39	ddd	2 e 16

Fonte: do autor

Figura 51 – Esquema estrutural numerado de TPY3 para atribuições dos

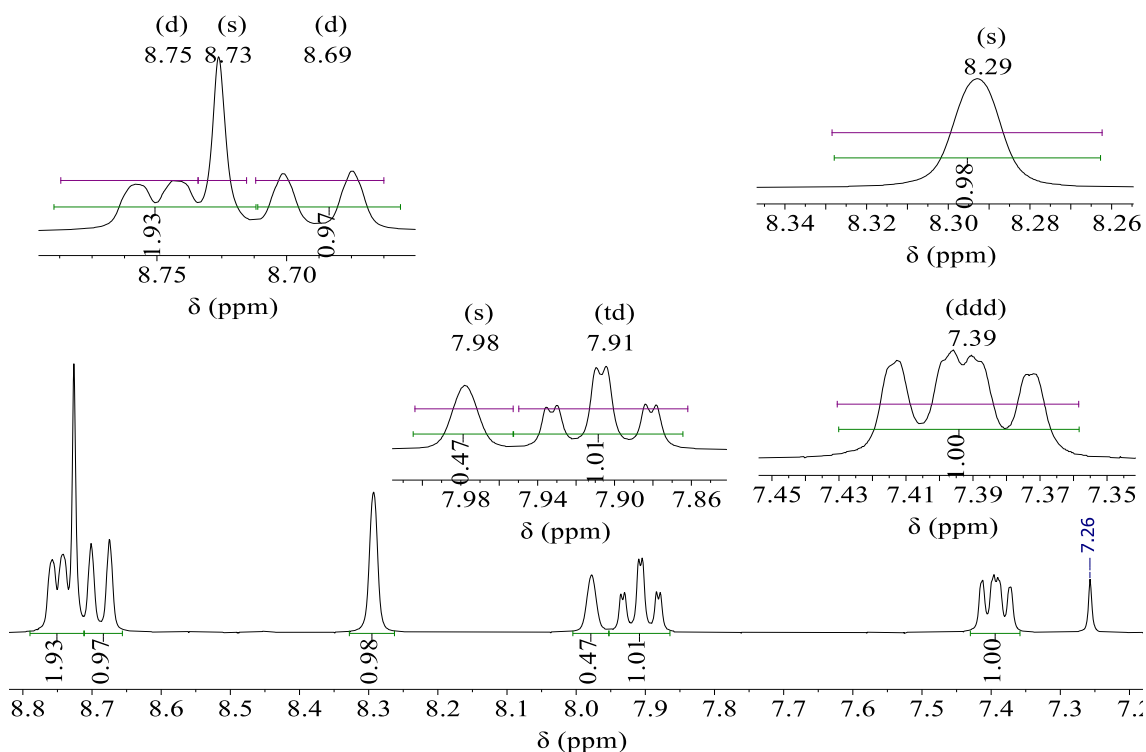


Fonte: do autor

Pelos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de TPY1 e TPY3 (Figura 44 e Figura 52, respectivamente) pode-se inferir sobre a conformação mais estável das terpiridinas quando em solução. Em ambos os casos, o sinal mais deslocado é referente aos hidrogênios que fazem uma interação intermolecular com o nitrogênio do núcleo terpiridínico central da molécula. Essa interação só é possível caso a conformação adotada seja a representada nos esquemas anteriores utilizados para atribuição dos sinais (Figura 45 e Figura 51, por exemplo). A mudança conformacional, permitida pela livre rotação dos anéis piridínicos periféricos, que direciona os três átomos de nitrogênio para um mesmo ponto é necessária para que haja a coordenação a um

centro metálico e poderá ser observada como um dado que garantirá o sucesso da obtenção dos complexos da série C.

Figura 52 – Expansão do espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de TPY3



Fonte: do autor

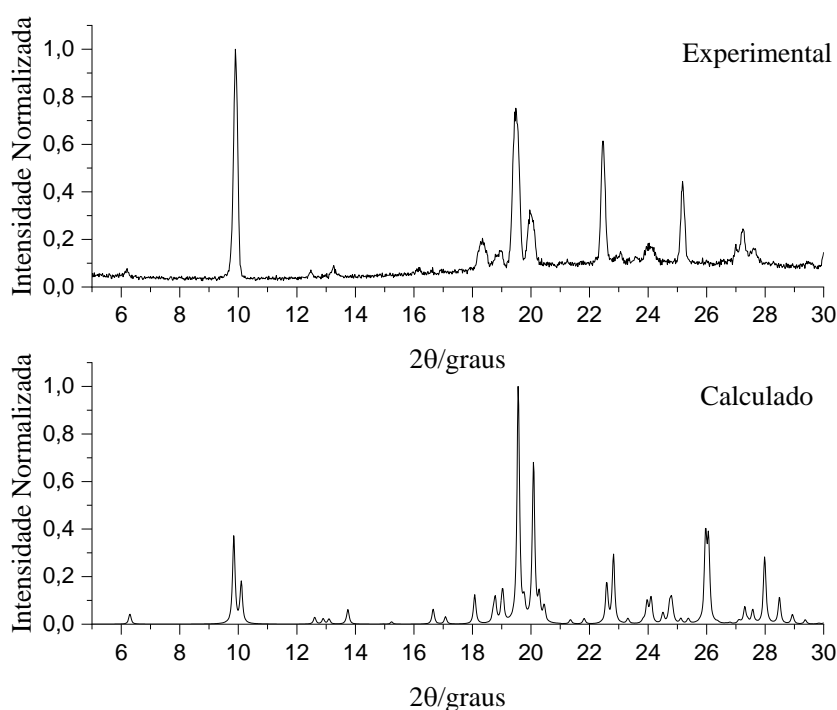
Para TPY3 também foi obtido um difratograma de raios X por policristais para comparação com o difratograma calculado a partir da estrutura reportada por Klein e colaboradores (Klein *et al.*, 2019), no grupo de espaço C2/c. A Figura 53 apresenta a comparação.

Numa primeira visualização, parece haver concordância entre os difratogramas experimental e calculado, entretanto, não há compatibilidade entre eles o suficiente para inferir-se que se tratam das mesmas estruturas sólidas.

Ao redor de  $2\theta = 10^\circ$ , o difratograma calculado apresenta dois picos finos e bem definidos, enquanto na mesma região, o experimental apresenta apenas um pico. Embora o “alargamento” de um pico deva-se à cristalinidade da amostra, ou seja, quanto menor os grânulos que a constituem, menor sua cristalinidade, logo, menor a definição do pico detectado,

o pico experimental não é “largo” o suficiente para abranger a região dos dois picos calculados (Dinnebier e Scardi, 2021). A temperatura também influencia na largura do pico causando a coalescência de picos próximos em temperaturas mais elevadas (Černý, 2017; Fawcett *et al.*, 2019).

Figura 53- Comparação entre difratogramas de raios X (Cu K $\alpha$ ) experimental e teórico (CSD: QIXDAF) de TPY3



Fonte: do autor.

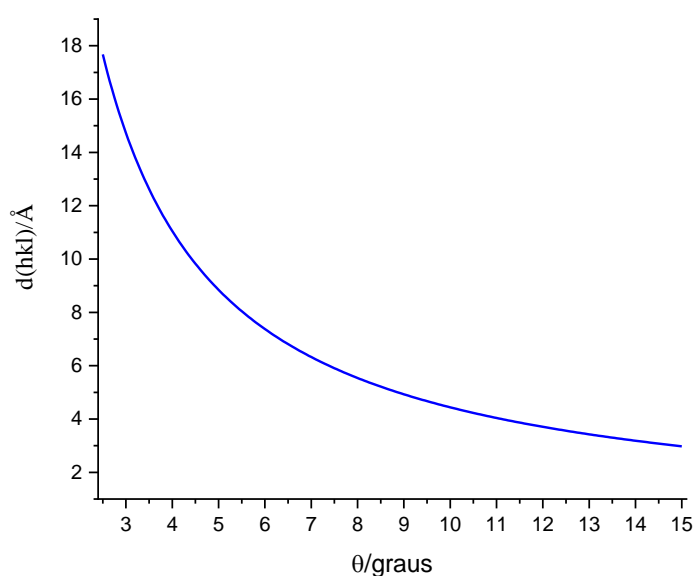
Na região  $18^\circ < 2\theta < 30^\circ$  há uma discordância mais acentuada entre os picos observados e calculados. Mesmo que pudessem ser consideradas certas variações entre as posições dos picos, elas devem manter-se dentro de um limite da ordem de  $0,2^\circ$  (Barbosa *et al.*, 2019; The United States Pharmacopeial Convention, 2017) e surgir como um efeito percebido em todo difratograma e não apenas em picos isolados e de forma não coerente.

A fim de investigar uma possível causa porque pequenas variações das posições dos picos podem ser observadas a partir de valores  $2\theta > 15^\circ$ , pode-se recorrer a análise da Lei de Bragg (Equação 31) isolando-se a distância interplanar  $d$  de modo que:

$$d = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin(\theta)} \quad \text{Equação 98}$$

Como  $\theta$  é proporcional a  $\sin(\theta)$ , e  $d$  é inversamente proporcional a  $\sin(\theta)$ , quanto maior o ângulo de difração, menor a distância entre os planos em que se verifica a Equação 31. A Figura 54 apresenta o gráfico da Equação 98 que mostra a dependência de  $d$  com  $\theta$  para valores de  $\theta$  de  $2,5^\circ$  a  $15^\circ$ , ou seja,  $2\theta$  de  $5^\circ$  a  $30^\circ$ ; e  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$  (comprimento de onda da linha  $K\alpha$  do cobre).

Figura 54 – Dependência da distância interplanar  $d$  com o ângulo de difração



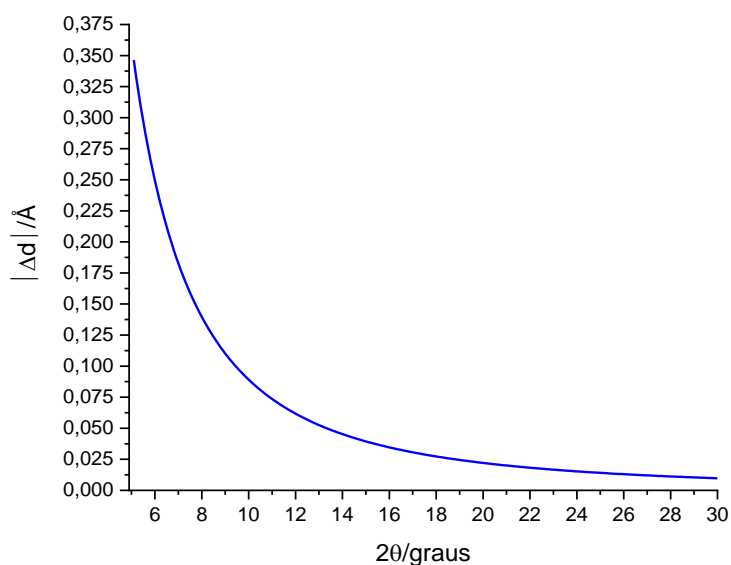
Fonte: do autor.

Pelo gráfico acima, observa-se que quanto maior o ângulo de difração, variações nos valores de  $\theta$  ( $\Delta\theta$ ), estão associadas a variações cada vez menores entre os valores de  $d$  ( $\Delta d$ ). Portanto, as pequenas variações das posições dos picos para  $2\theta$  maiores que  $15^\circ$  não refletem mudanças significativas nos valores dos espaçamentos  $d$  e não são impedimentos para se verificar a consistência entre os difratogramas experimental e calculado.

A dependência da variação do espaçamento interplanar  $\Delta d$  com o ângulo de difração  $2\theta$  é explicitada na Figura 55. Para valores de  $2\theta > 20^\circ$  as variações entre valores distintos de  $d$  são da ordem de  $10^{-2} \text{ \AA}$ , ou seja, um centésimo do comprimento aproximado de uma ligação carbono-hidrogênio.



Figura 55 – Dependência da variação do espaçamento interplanar  $d$  com o ângulo de difração  $2\theta$

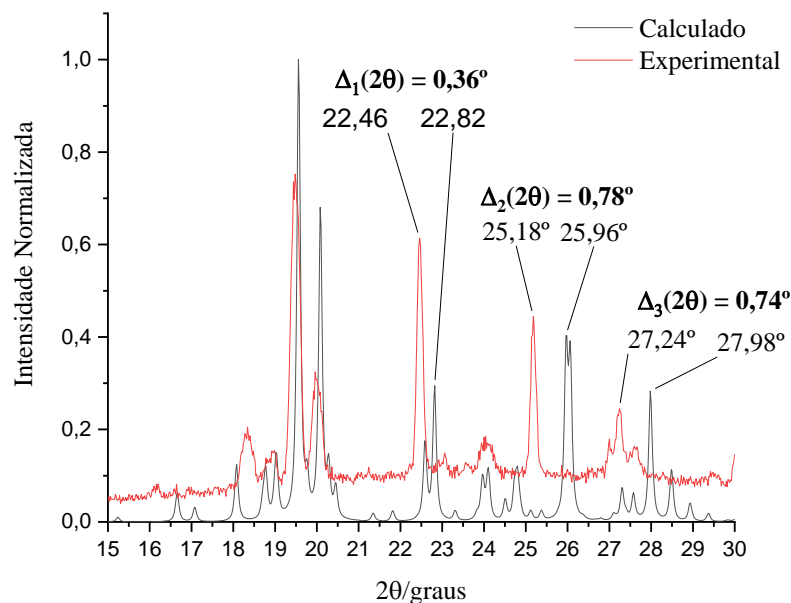


Fonte: do autor.

Para maior compreensão das informações que podem ser extraídas da Figura 55, pode-se pensar que um pico detectado a  $20^\circ$  e um pico detectado a  $20,2^\circ$  provavelmente se referem a mesma distância interplanar  $d$ , pois a variação  $\Delta d$  para esse valor de ângulo é mínima. Em contrapartida, um pico observado a  $6^\circ$  e outro observado a  $6,2^\circ$  podem ser referentes a dois espaçamentos interplanares distintos.

A Figura 56 apresenta uma expansão dos difratogramas experimental e calculado de TPY3 na região de  $15^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$  evidenciando o deslocamento  $\Delta(2\theta)$  entre picos congruentes. Observa-se que a magnitude da variação dos ângulos observados aumenta para maiores valores de  $2\theta$ .

Figura 56 – Expansão da comparação dos difratogramas experimental e calculado de TPY3



Fonte: do autor.

Utilizando-se a Equação 98 ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) foram calculados os valores de  $\Delta d$ , ou seja, as variações das medidas de espaçamentos interplanares associados aos picos de difração. Os dados para alguns picos, selecionados para exemplificação estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Cálculos de espaçamento interplanar para alguns picos selecionados na comparação entre os difratogramas experimental e calculado de TPY3

Picos	2θ/graus	θ/graus	sen(θ)	d/Å	Δd/Å
Calculado	22,82	11,41	0,1978	3,897	0,062
Experimental	22,46	11,23	0,1947	3,958	
Calculado	25,96	12,98	0,2246	3,432	0,105
Experimental	25,18	12,59	0,2180	3,537	
Calculado	27,98	13,99	0,2418	3,189	0,085
Experimental	27,24	13,62	0,2355	3,274	

Fonte: do autor.

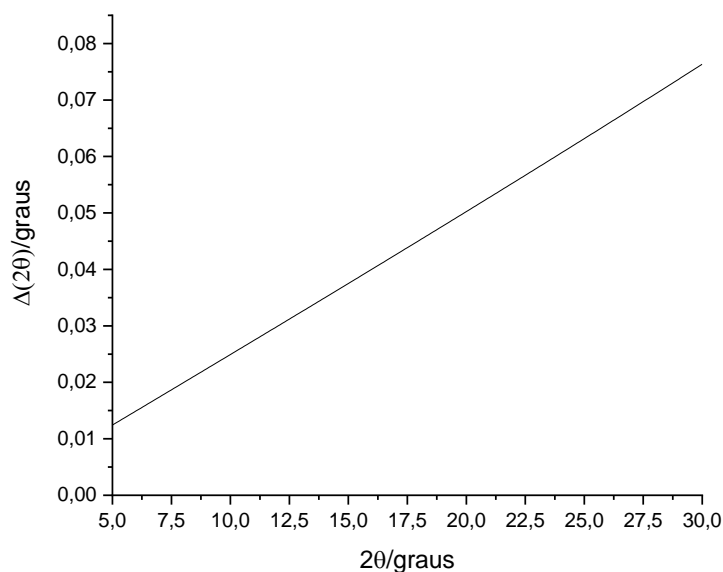
Os valores da variação de  $d$  representam cerca de um décimo do comprimento de uma ligação carbono-hidrogênio ( $\approx 1\text{Å}$ ) (Clayden, Greeves e Warren, 2012), o que não é desprezível num experimento de difração em que se chega à precisão de centésimos de angstroms nas medidas calculadas.

Por fim, pode-se dizer que a congruência buscada na comparação entre difratogramas de raios X de amostras policristalinas, deve levar em conta três aspectos fundamentais. 1 - Pequenos desvios nas posições dos picos podem ocorrer devido a própria natureza do experimento que depende de condições específicas para que a difração seja detectada, o que é constatado pela Lei de Bragg e as relações entre os valores de  $\Delta d$  a baixo e alto ângulos. 2 - As variações das intensidades dos picos são geradas por efeitos de orientação preferencial dos cristalinos na amostra, como já discutido na análise de TPY1. 3 - A largura dos picos refere-se a maior ou menor cristalinidade da amostra, o que está atrelado às dimensões dos grânulos do pó analisado (Etter e Dinnebier, 2014; Harris, 2012; Kaduk *et al.*, 2021).

Uma última consideração ainda é pertinente quanto ao valor do comprimento de onda do raio X utilizado no experimento. Embora adote-se um valor de  $\lambda = 1,5418\text{Å}$  para a linha  $K\alpha$  do cobre, este se trata de um valor aproximado entre as linhas  $K\alpha_1$  ( $\lambda_1 = 1.54056\text{Å}$ ) e  $K\alpha_2$  ( $\lambda_2 = 1.54439\text{Å}$ ) que não são separáveis pela utilização de filtros como é feito para a supressão da linha  $K\beta$  quando da excitação do filamento de cobre no tubo de geração de raios X dos equipamentos. Pela presença inerente desses dois comprimentos de onda, é verificado um ligeiro “ombro” nos picos que é mais pronunciado a mais alto ângulo.

A dependência da variação da posição de um pico de um espaçamento interplanar  $d$  específico calculado para as duas linhas  $K\alpha$  do cobre com sua posição  $2\theta$  no difratograma é apresentada no gráfico da Figura 57.

Figura 57 – Dependência entre a variação da posição de um pico referente a um mesmo espaçamento interplanar  $d$  calculado para as linhas  $K\alpha_1$  e  $K\alpha_2$  do cobre com ângulo  $2\theta$ .



Fonte: do autor.

Legenda: Os valores de  $\Delta(2\theta)$  são dados pela diferença entre  $2\theta_{K\alpha_2} - 2\theta_{K\alpha_1}$  para uma mesma distância interplanar  $d$

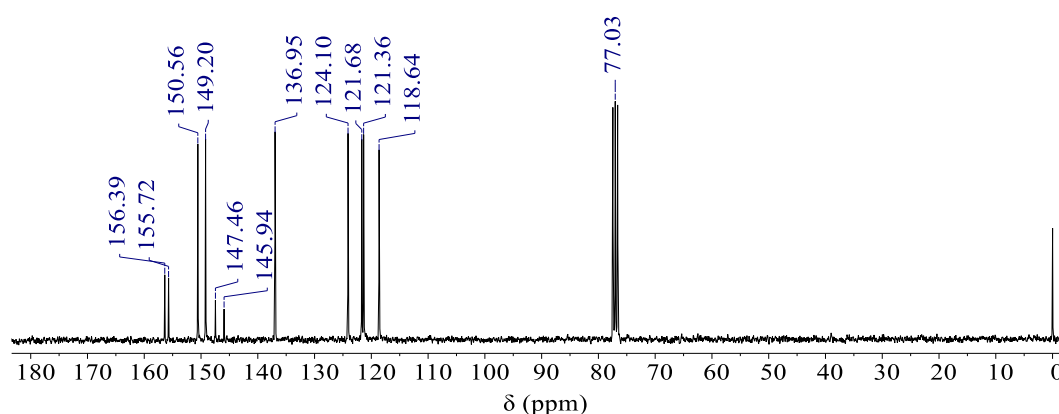
O gráfico acima mostra que quanto maior o ângulo de difração, mais sensível a pequenas variações no valor do comprimento de onda adotado. Nos experimentos que utilizam raios X de tubos de cobre, a presença das linhas espectrais em  $\lambda_1 = 1.54056 \text{ \AA}$  e  $\lambda_2 = 1.54439 \text{ \AA}$  faz com que os picos detectados apareçam como, já referido, pequenos ombros à direita. Essa é mais uma informação que se deve levar em conta quando na comparação entre difratogramas experimentais e aqueles calculados a partir de estruturas já determinadas.

A comparação entre difratogramas experimentais e calculados a partir de estruturas já determinadas é prática comum na caracterização de compostos por difração de raios X. Embora seja uma estratégia útil e de fácil execução, as ligeiras diferenças entre os difratogramas analisados só podem ser mais seguramente discutidas realizando-se o refinamento de Rietveld que consiste, em linhas gerais, no ajuste entre um modelo teórico para o padrão de difração e os valores experimentais (Černý, 2017; David e Shankland, 2008; Rietveld, 2014).

### 5.2.3 TPY5 (4'-(4-piridínil)-2,2':6',2''-terpiridina)

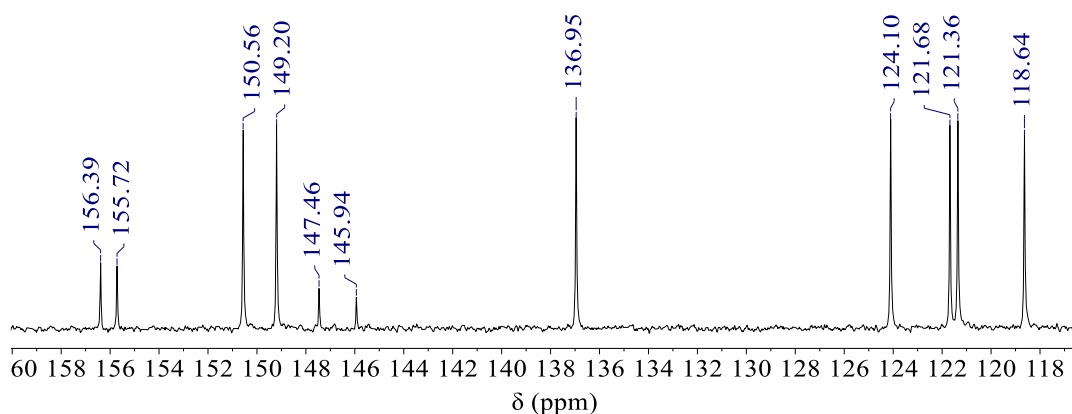
TPY5 foi obtida como um sólido branco e para confirmação do sucesso de síntese foram adquiridos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  em clorofórmio deuterado. A Figura 58 apresenta o espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  de TPY5 e o sinal em 77,03 ppm refere-se ao solvente residual. Os deslocamentos observados estão de acordo com o número de carbonos não equivalente por simetria da estrutura, onze neste caso, e seus deslocamentos químicos, conforme esperado para carbonos de região de aromáticos. Na Figura 59 é apresentada expansão do espectro. Nenhum outro sinal é observado indicando a ausência de impurezas que contenham carbono.

Figura 58 - Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  de TPY5



Fonte: do autor

Figura 59 – Expansão do espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  de TPY5



Fonte: do autor

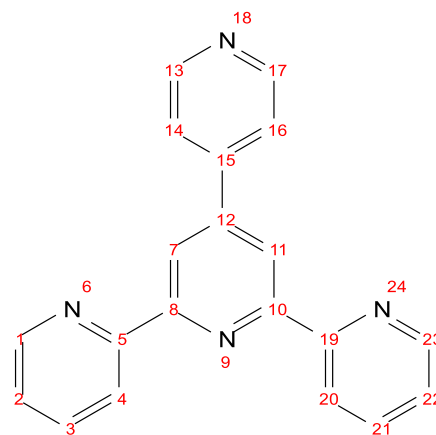
A Tabela 8 apresenta a atribuição dos sinais dos carbonos de TPY5 de acordo com a numeração do esquema estrutural da Figura 60.

Tabela 8 – Atribuição dos sinais de RMN de  $^{13}\text{C}$  de TPY5

$\delta$ (ppm)	Atribuição
156,39	5 e 19
155,72	8 e 10
150,56	13 e 17
149,20	12
147,46	15
145,94	1 e 23
136,95	3 e 21
124,1	2 e 22
121,68	7 e 11
121,36	4 e 20
118,64	14 e 16

Fonte: do autor

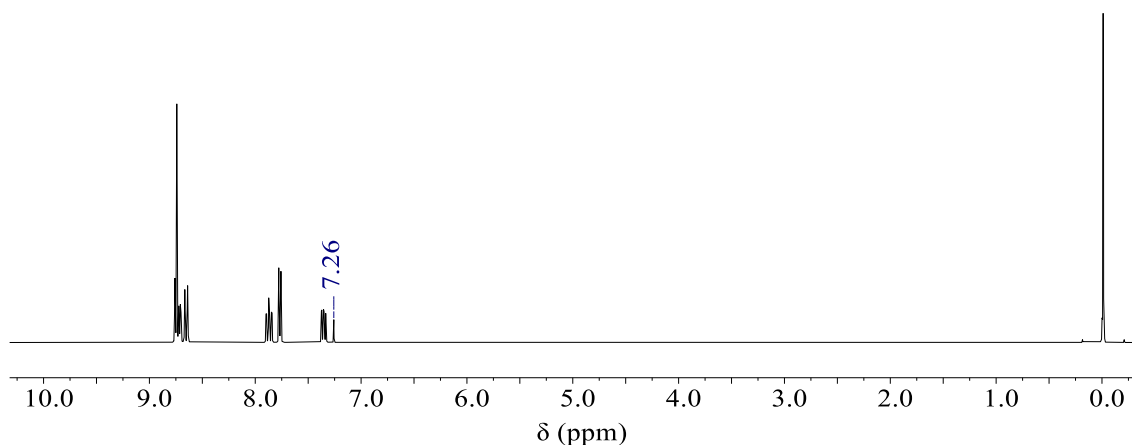
Figura 60 – Esquema numerado de TPY5 para atribuição dos sinais de RMN de  $^{13}\text{C}$



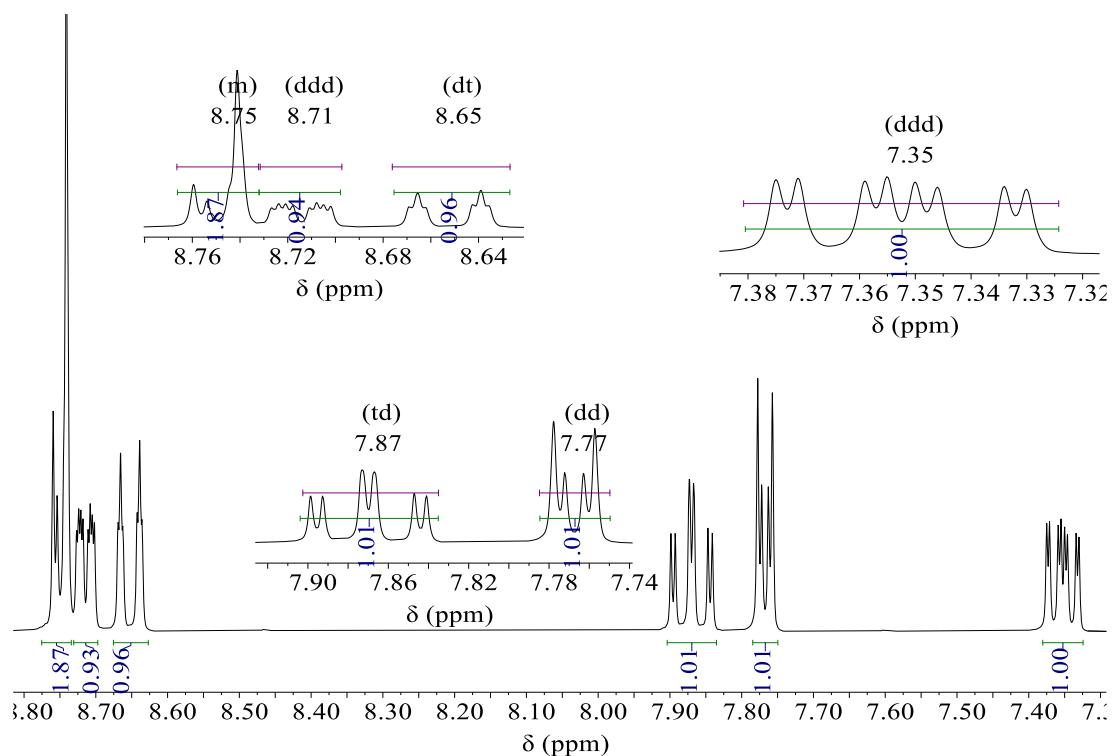
Fonte: do autor

O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  é apresentado na Figura 61 em que se evidenciam os sinais dos hidrogênios aromáticos e o sinal em 7,26 ppm referente ao solvente residual. Uma expansão do espectro é apresentada na Figura 62 para atribuição dos sinais.

Figura 61 – Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de TPY5



Fonte: do autor

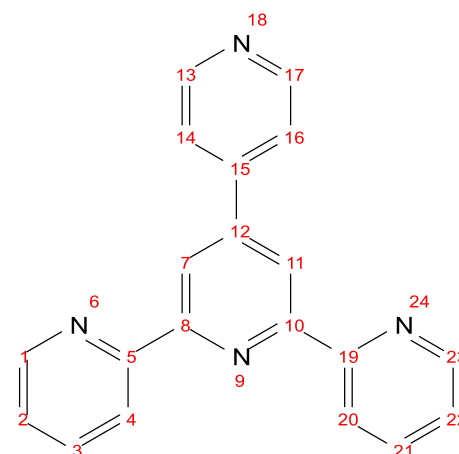
Figura 62 – Expansão do espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de TPY5

Fonte: do autor.

Tabela 9 – Atribuição dos sinais de RMN de  $^1\text{H}$  de TPY5

$\delta$ (ppm)	Multiplicidade	Atribuição
8,75	m	4, 7, 11 e 20
8,71	ddd	1 e 23
8,65	dt	13 e 17
7,87	td	3 e 21
7,77	dd	14 e 16
7,35	ddd	2 e 22

Fonte: do autor

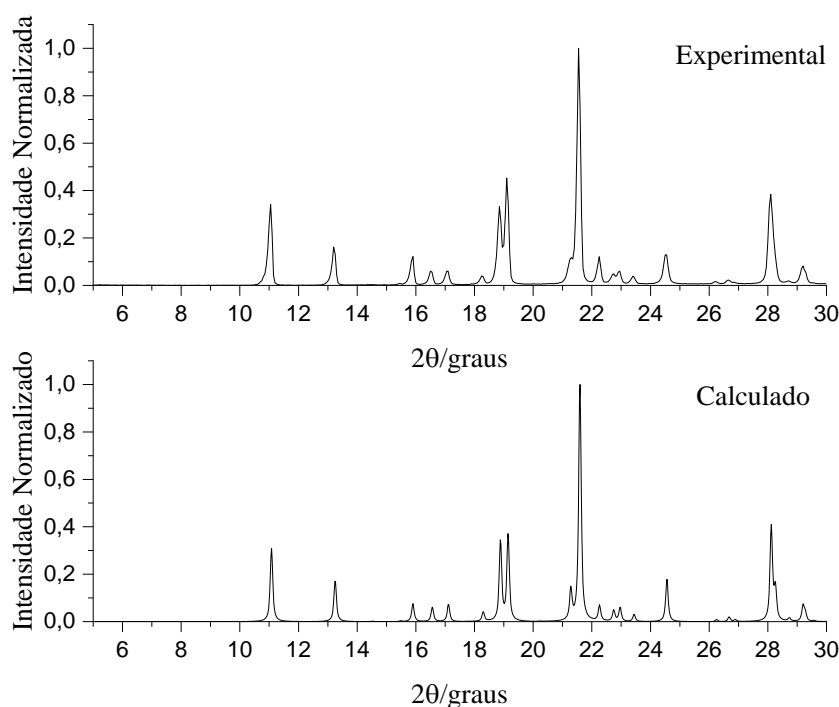
Figura 63 – Esquema estrutural numerado de TPY5 para atribuição dos sinais de RMN de  $^1\text{H}$ 

Fonte: do autor

Pela integração dos sinais, são constatados sete hidrogênios distintos por simetria conforme esperado. Suas multiplicidades também corroboram com as atribuições feitas e para o sucesso da obtenção de TPY5.

Uma comparação entre os difratogramas de raios X experimental e calculado a partir da estrutura reportada previamente por Constable e colaboradores (Constable *et al.*, 2000) é apresentada na Figura 64. A coincidência entre os difratogramas corrobora para a confirmação do sucesso da obtenção de TPY5. Dentre os três difratogramas obtidos para as terpiridinas da série B (Figura 46, Figura 53 e Figura 64) o obtido para TPY5 é o que apresenta melhor definição dos picos e ausência da formação de halos indicando a maior cristalinidade da amostra analisada.

Figura 64 - Comparação entre difratogramas de raios X ( $\text{Cu K}\alpha$ ) experimental (CSD: WOMWUQ) e teórico de TPY5



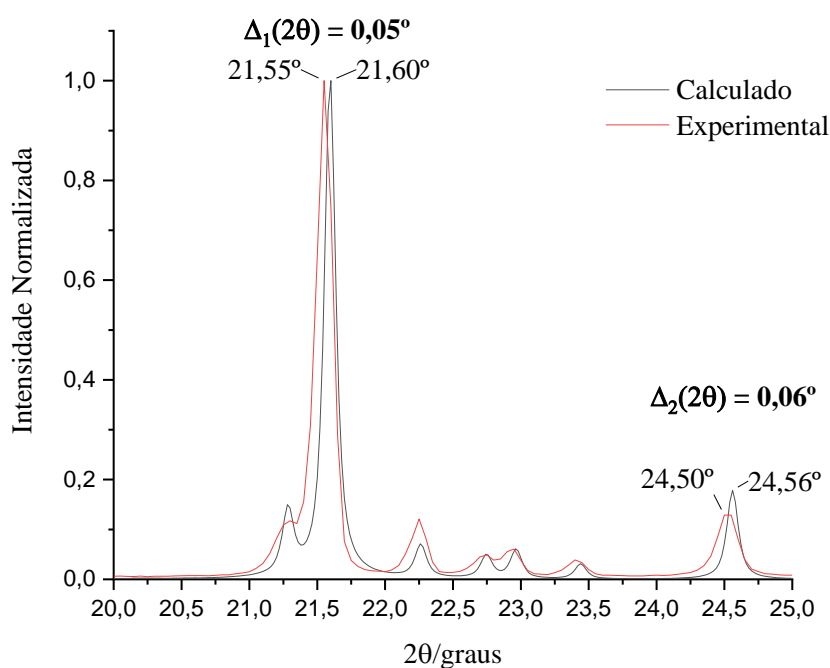
Fonte: do autor.

Nas seções anteriores, quando na comparação entre os difratogramas de raios X experimental e calculado de TPY1 e TPY3, detectaram-se variações nas posições dos picos principalmente para valores de  $2\theta > 20^\circ$ , o que já foi discutido principalmente na seção anterior para TPY3. Na comparação entre os difratogramas experimental e calculado de TPY5 a



concordância é consideravelmente maior que nos casos anteriores. Quando feita uma expansão na região de  $20^\circ < 2\theta < 25^\circ$ , como na Figura 65, verifica-se que as variações das posições dos picos são pequenas, embora ainda de acordo com o apresentado e discutido para os dados da Figura 55.

Figura 65 - Expansão da comparação dos difratogramas experimental e calculado de TPY5



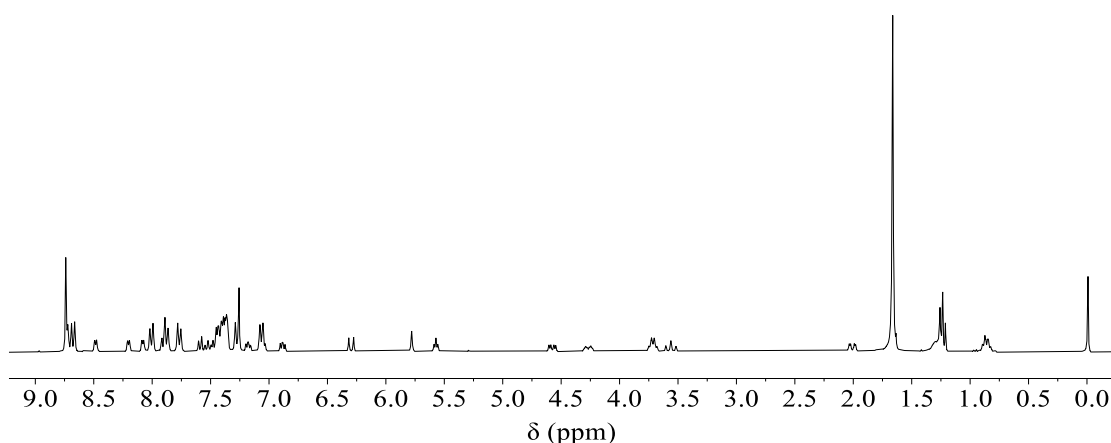
Fonte: do autor.

As pequenas variações na posição entre os picos por um lado são inerentes ao próprio experimento, pois a altos valores de ângulos, espaçamentos interplanares distintos são praticamente indistinguíveis para pequenas variações de  $2\theta$ ; e por outro lado, mais preponderantemente, deve-se a temperatura em que os difratogramas foram obtidos. Para TPY5, tanto o difratograma experimental quanto o calculado foram obtidos a temperatura ambiente (283-303 K) (Constable *et al.*, 2000). Como não há mudanças significativas nas dimensões da cela unitária provocadas por uma mudança de temperatura, há maior concordância entre os dados analisados.

Pela análise dos difratogramas, a estrutura de TPY5 apresenta-se no grupo de espaço Pbcn que possui centro de inversão, logo, a atividade ONL pela geração do segundo harmônico é inviabilizada num nível macroscópico. Nas próximas seções é discutida a viabilidade da investigação de atividade ONL em solução, ou seja, atividade ONL num nível molecular.

As demais terpiridinas, TPY2 e TPY4 não foram obtidas com sucesso pela mesma metodologia que TPY1, TPY3 e TPY5. Sob as mesmas condições, uma mistura de subprodutos foi obtida após a filtragem. Uma possível explicação para o fato pode ser inferida pela compreensão do mecanismo de reação proposto acima. Essas duas espécies que não foram obtidas advêm de aldeídos que possuem potentes grupos retiradores de densidade eletrônica ou na posição *para* relativa à carbonila do aldeído, ou distribuídos em toda estrutura, como no caso do 2, 3, 4, 5, 6 – pentafluorbenzaldeído. Nesses casos, a eletrofilicidade da carbonila do aldeído é acentuada tanto por efeito indutivo quanto por efeito mesomérico (Clayden, Greeves e Warren, 2012). Em ambos os casos, há uma estabilização adicional de estruturas de ressonância que tornam a carbonila mais susceptível a um ataque nucleofílico, conseqüentemente, menos seletiva às espécies do meio que podem atuar como nucleófilo, dessa maneira uma série de subprodutos foram formados, como pode ser observado no espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do material obtido da síntese de TPY2 na Figura 66 tomado como exemplo.

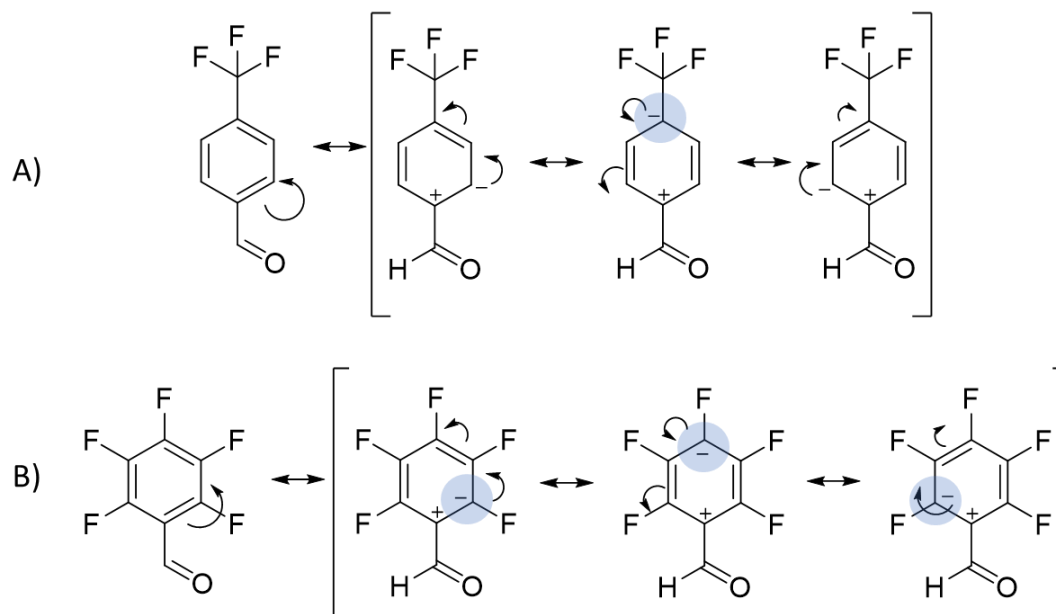
Figura 66 – Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do material obtido após filtragem da síntese de TPY2



Fonte: do autor

A Figura 67 a seguir apresenta as estruturas de ressonância dos aldeídos utilizados nas reações de TPY2 e TPY4 onde a marcação em azul indica a carga parcial negativa estabilizada em estruturas de ressonância que favorecem a eletrofilicidade da carbonila.

Figura 67 – Estruturas de ressonância de aldeídos fluorados



Fonte: do autor

Legenda: A) 4 - trifluormetilbenzaldeído

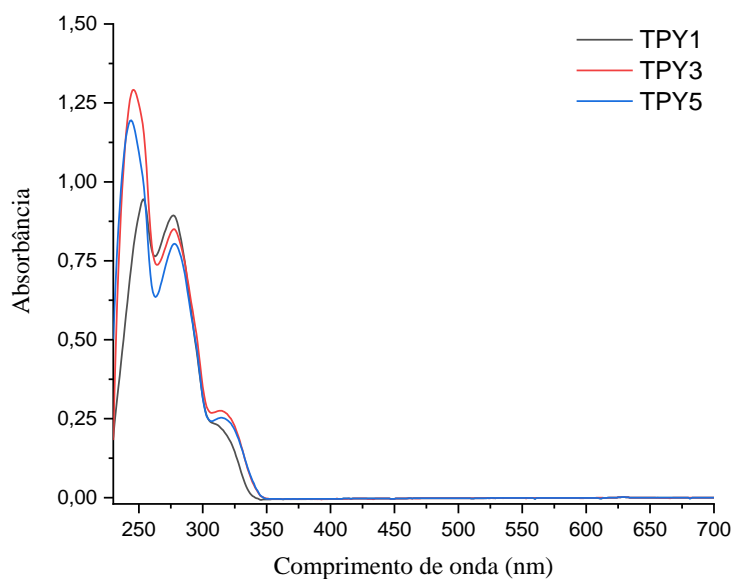
B) 2, 3, 4, 5, 6 - pentaflurbenzaldeído

Cabe ressaltar que um dos objetivos da série B consistia na síntese de terpiridinas que tivessem uma subunidade com capacidade retiradora de elétrons para favorecer o *push-pull* eletrônico (Figura 36) tanto num nível microscópico referindo-se à própria unidade molecular, quanto num nível macroscópico referindo-se à estrutura sólida do composto final. Entretanto, a utilização de grupos com alto poder polarizante desfavoreceu a síntese dessas duas terpiridinas supracitadas.

#### 5.2.4 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (série B)

A fim de corroborar para caracterização das terpiridinas TPY1, TPY3 e TPY5, foram obtidos espectros de absorção na região do ultravioleta-visível. As substâncias foram dissolvidas em diclorometano em concentrações da ordem de  $10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>. A Figura 68 apresenta os três espectros evidenciando que a terpiridinas não absorvem na região do visível, como era esperado por serem obtidas como sólidos brancos.

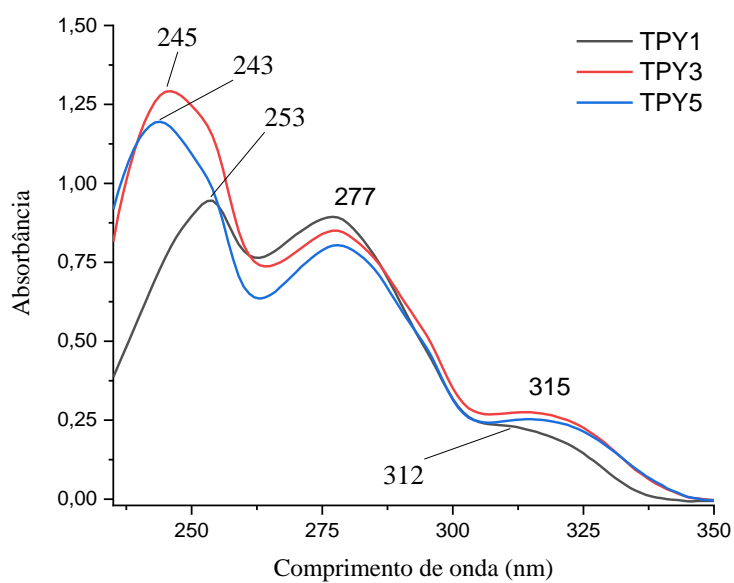
Figura 68 – Espectros de UV-Vis das terpiridinas TPY1, TPY3 e TPY5



Fonte: do autor.

Uma expansão dos espectros na região de 230 nm a 350nm é apresentada na Figura 69 e a Tabela 10 apresenta a organização das informações extraídas dos espectros.

Figura 69 – Expansão dos espectros de UV-Vis das terpiridinas TPY1, TPY3 e TPY5



Fonte: do autor.

Tabela 10 - Dados UV-Vis das terpiridinas TPY1, TPY3 e TPY5

Substância	Comprimento de onda ( $\lambda$ /nm)	Absorbância	Absortividade molar ( $\epsilon$ /L.cm <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )	Tipo de transição
TPY1	253	0,944	38627	$\pi^* \leftarrow \pi$
	277	0,894	36581	$\pi^* \leftarrow \pi$
	312	0,229	9370	$\pi^* \leftarrow n$
TPY3	245	1,29	38818	$\pi^* \leftarrow \pi$
	277	0,85	25578	$\pi^* \leftarrow \pi$
	315	0,275	8275	$\pi^* \leftarrow n$
TPY5	244	1,193	45429	$\pi^* \leftarrow \pi$
	277	0,803	30578	$\pi^* \leftarrow \pi$
	315	0,253	9634	$\pi^* \leftarrow n$

Fonte: do autor.

Comparando-se os três espectros UV-Vis, as bandas que aparecem como ombros ao redor de 312 a 315 nm e com absortividades molares de 8275 L.cm<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup> a 9634 L.cm<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup> podem ser consideradas como transições do tipo  $\pi^* \leftarrow n$ , ou seja, uma transição de orbital não ligante para orbital molecular  $\pi$  antiligante. Como todas ocorrem praticamente na mesma região, foram atribuídas às transições dos elétrons não ligantes dos nitrogênios das subunidades piridínicas comuns a todas as três terpiridinas para os orbitais  $\pi^*$  do sistema aromático. Essas transições apresentam absortividade molar mais baixa do que as demais transições registradas por terem menor probabilidade de ocorrência, uma vez que os elétrons em orbitais não ligantes encontram-se “confinados” numa região mais restrita do que os elétrons em orbitais moleculares do tipo  $\pi$ .

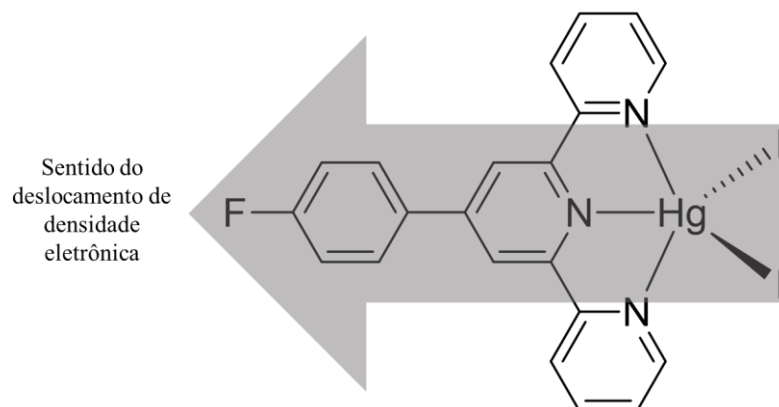
As bandas em 277 nm com absortividades molares de 25578 L.cm<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup> a 36581 L.cm<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup> foram atribuídas as transições do tipo  $\pi^* \leftarrow \pi$ , ou seja, transições eletrônicas de orbitais moleculares do tipo  $\pi$  para orbitais moleculares  $\pi$  antiligante dos anéis aromáticos da estrutura, provavelmente da região dos anéis aromáticos periféricos. Por se tratarem de transições permitidas pelas regras de seleção, apresentam altos valores de absortividade molar. (Klein *et al.*, 2019; Miessler, Fischer e Tarr, 2014; Pavia *et al.*, 2015).

A demais bandas, de 244 a 253 nm com absortividades molares na faixa de 38627 a 45429 L.cm<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup> foram atribuídas a transições do tipo  $\pi^* \leftarrow \pi$  do anel aromático central da terpiridina. Essa correlação das transições observadas com a região estrutural que as origina é feita porque como se tratam das transições eletrônicas permitidas que envolvem maior energia

(Equação 32) dentre as três observadas, essa maior demanda energética pode estar atrelada ao fato de que os elétrons do anel aromático central que está conectado a outros três sistemas aromáticos apresentam um estado fundamental estabilizado devido à possibilidade de estarem ressonantes com toda extensão da molécula. Como o estado fundamental é estabilizado, a demanda energética para haver a transição para o nível excitado aumenta.

### 5.3 SÉRIE C

Uma vez que a terpiridinas fluoradas TPY1 e TPY3 foram obtidas com sucesso, foram submetidas a reações com sais de metais do grupo 12 (cádmio e mercúrio). A escolha dos metais e de seus sais utilizados também foi pensada com o intuito de favorecer características necessárias para manifestação de atividade óptica não linear em solução (nível molecular) e nos cristais dos complexos (nível macroscópico). Os cátions dos metais do grupo 12, cádmio e mercúrio foram escolhidos por apresentarem estado de oxidação +2 estável e com configuração  $d^{10}$  o que confere a esses cátions a característica de formarem complexos transparentes aos comprimentos de onda da região visível do espectro eletromagnético. Para tanto foram utilizados iodetos de cádmio (II) e mercúrio (II). A escolha do ânion iodeto foi feita devido à alta polarizabilidade desse íon que quando na presença de uma espécie com maior poder retirador de elétrons distorce com maior facilidade sua nuvem eletrônica contribuindo para uma maior polarização do complexo, aumentando o efeito *push-pull* eletrônico, favorecendo efeitos ópticos não lineares. A mesma característica foi pensada para escolha dos metais, pois sendo os íons  $Hg^{2+}$  e  $Cd^{2+}$  ácidos macios (Cotton, F. A. Wilkinson, 1980; Pearson, 1963), são mais polarizáveis, o que a princípio colaboraria para a atividade ONL quando associados ao efeito retirador de elétrons do ligante.

Figura 70 – Esquema estrutural do complexo  $\text{Hg}(\text{TPY1})\text{I}_2$ 

Fonte: do autor

A Figura 70 apresenta um esquema do complexo  $\text{Hg}(\text{TPY1})\text{I}_2$  como exemplo dos compostos desta série onde é ilustrado o efeito esperado da formação de um dipolo permanente devido à natureza do substituinte do ligante terpiridínico, do metal utilizado e dos íons iodetos coordenados ao centro metálico.

As reações foram realizadas cada qual num tubo de Schlenk onde foi adicionado o iodeto de cádmio ou de mercúrio e um equivalente de TPY1 ou TPY3 em diclorometano e metanol, sob agitação e refluxo. O produto de todas as reações foi um precipitado branco que foi filtrado sob pressão reduzida, lavado e seco em dessecador.

Se por um lado, a utilização dos iodetos dos metais cádmio e mercúrio se justificou pelo efeito colaborativo na atividade desejada para os produtos finais, houve também o problema gerado pela insolubilidade dos complexos em praticamente todos os solventes convencionais como os listados no item 4.1 à exceção do dimetilsulfóxido (DMSO) em que se mostraram pouco mais solúveis. A insolubilidade desses complexos pode ser explicada, em parte, com base na teoria de ácidos e bases duros e macios de Pearson, pois sendo os ânions iodeto e os cátions  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Hg}^{2+}$  classificados, respectivamente, como bases e ácidos macios, os adutos formados entre eles são mais estáveis do que as espécies iônicas solvatadas (Miessler, Fischer e Tarr, 2014; Pearson, 1963), logo, para a caracterização dos complexos por RMN seriam necessárias suas dissoluções serem realizadas em  $\text{DMSO}-d^6$ .

A utilização de um solvente coordenante como DMSO poderia deslocar algum dos iodetos da esfera de coordenação do metal fazendo com que a estrutura apresentada no esquema da Figura 70 fosse desfeita e o efeito gerado pela polarizabilidade do iodeto fosse perdido, portanto, primeiramente, testes de condutividade foram realizados utilizando-se DMSO como solvente. O teste confirmou a presença de uma espécie neutra corroborando com as propostas estruturais dos complexos obtidos e que mesmo na presença de um solvente coordenante não sofreu troca dos ligantes, pois caso houvesse, o teste de condutividade apresentaria resultados indicando a presença de espécies iônicas. Outra inferência que se pôde realizar pelo teste de condutividade é que a proporção da terpiridina utilizada coordenada ao centro metálico é de 1 : 1 (ligante : metal), pois caso fosse de 2 : 1 (ligante : metal) perceber-se-ia a presença de espécies iônicas em solução na proporção 2 : 1 devido ao deslocamento dos íons iodetos e a formação do complexo catiônico  $[M(TPY)_2]^{2+}$ .

### 5.3.1 Hg(TPY1)I<sub>2</sub>

Para caracterização estrutural do complexo Hg(TPY1)I<sub>2</sub>, foram obtidos espectros de RMN de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C em DMSO-*d*<sup>6</sup>. O espectro de RMN de <sup>13</sup>C e sua expansão na região dos sinais dos carbonos do complexo são apresentados na Figura 71. Todos os sinais encontram-se na região referente a carbonos aromáticos, como esperado e não são observadas impurezas contendo carbono. A Tabela 11 apresenta a atribuição dos sinais detectados de acordo com o esquema estrutural da Figura 72.

O septeto centrado em 39,97 ppm é referente ao dimetilsulfóxido deuterado (CD<sub>3</sub>SOCD<sub>3</sub>) utilizado na análise e apresenta essa multiplicidade devido ao acoplamento do <sup>13</sup>C com os três núcleos de deutério a ele ligados. Levando-se em conta os dados da Tabela 3 e a Equação 94, tem-se que:

$$\text{Multiplicidade } (^{13}_6\text{C} - ^2_1\text{H}) = 2 \cdot 3 \cdot 1 + 1 = 7 \quad \text{Equação 99}$$

O duplete centrado em 130,66 ppm refere-se aos carbonos C20 e C22 com um deslocamento químico maior que o duplete em 116,68 dos carbonos C19 e C23 devido às estruturas de ressonância possíveis conforme elucidado na Figura 42. Enquanto a maior

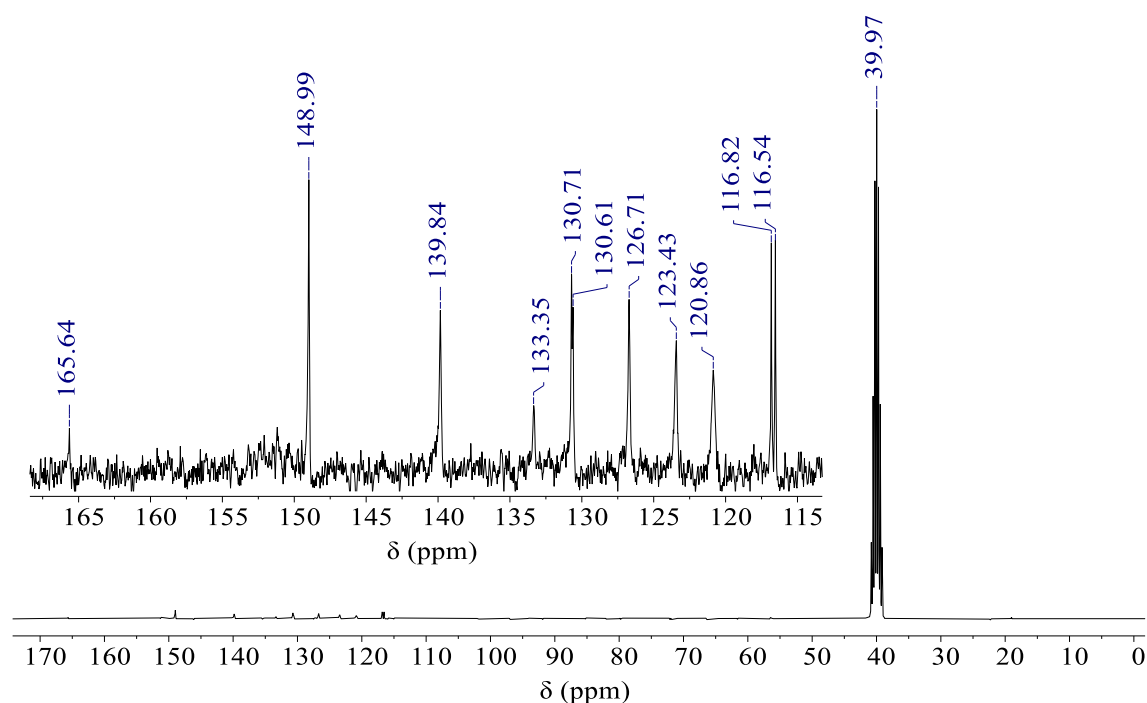


constante de acoplamento C-F refere-se, como esperado, aos carbonos mais próximos do átomo de flúor, C19 e C23,  ${}^2J = 21$  Hz. A constante de acoplamento C-F para o duplete de C20 e C22 é  ${}^3J = 7,5$  Hz.

O sinal referente ao carbono C24 deveria ser encontrado como um duplete com constante de acoplamento da ordem de 250 Hz à semelhança de TPY1, entretanto apenas um sinal em 165,64 ppm foi detectado e com baixa intensidade. Provavelmente a baixa intensidade do sinal atrelada a alta razão sinal-ruído inerente aos espectros de  ${}^{13}\text{C}$  é responsável pelo fato.

A não detecção dos três sinais referentes aos carbonos C2 e C4, C6 e C11 C13, muito provavelmente, é devida a “perda” do sinal em meio ao ruído do espectro, uma vez que carbonos não substituídos possuem intensidade naturalmente atenuada (Silverstein, Webster e Kiemle, 2006). Mesmo após a amostra ter sido submetida a mais de doze horas de análise no equipamento não foi obtido um espectro onde esses sinais fossem detectados.

Figura 71 – Espectro de  ${}^{13}\text{C}$  de  $\text{Hg}(\text{TPY1})\text{I}_2$



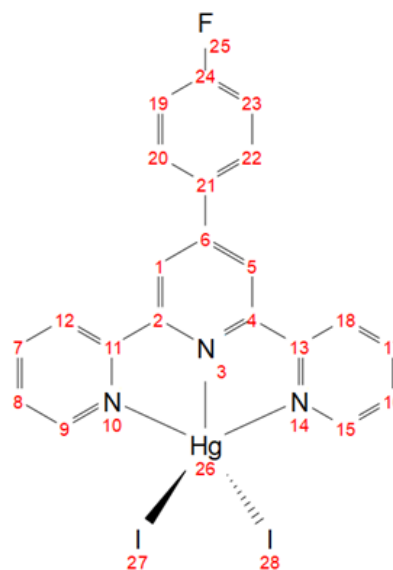
Fonte: do autor

Tabela 11 – Atribuição dos sinais de RMN de  $^{13}\text{C}$  de  $\text{Hg}(\text{TPY1})\text{I}_2$

$\delta$ (ppm)	Atribuição
165,64	24
148,99	9 e 15
139,84	7 e 17
133,35	21
130,66 (d)	20 e 22
126,71	8 e 16
123,43	12 e 18
120,86	1 e 5
116,68 (d)	19 e 23

Fonte: do autor

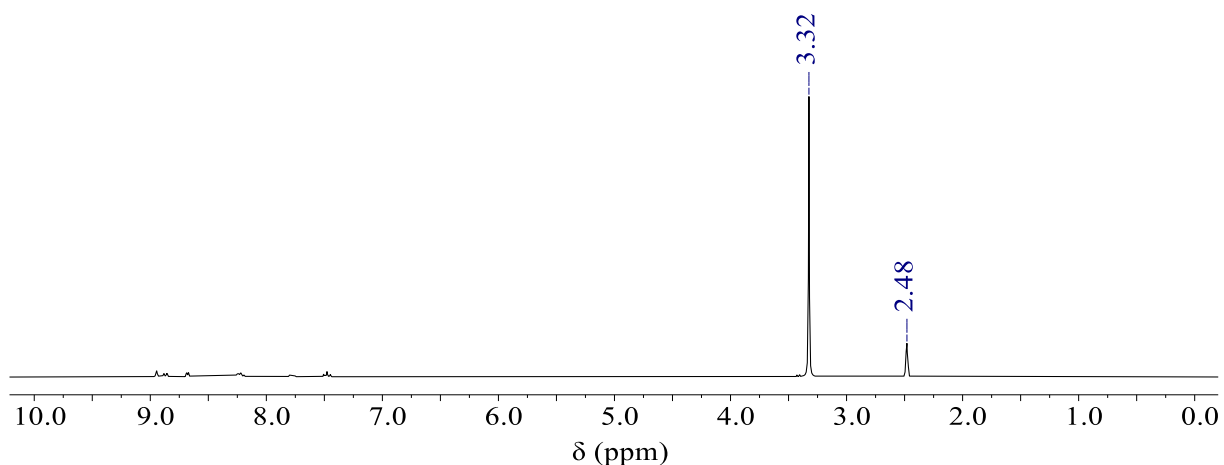
Figura 72 – Esquema estrutural numerado de  $\text{Hg}(\text{TPY1})\text{I}_2$  para atribuição dos sinais de RMN de  $^{13}\text{C}$



Fonte: do autor

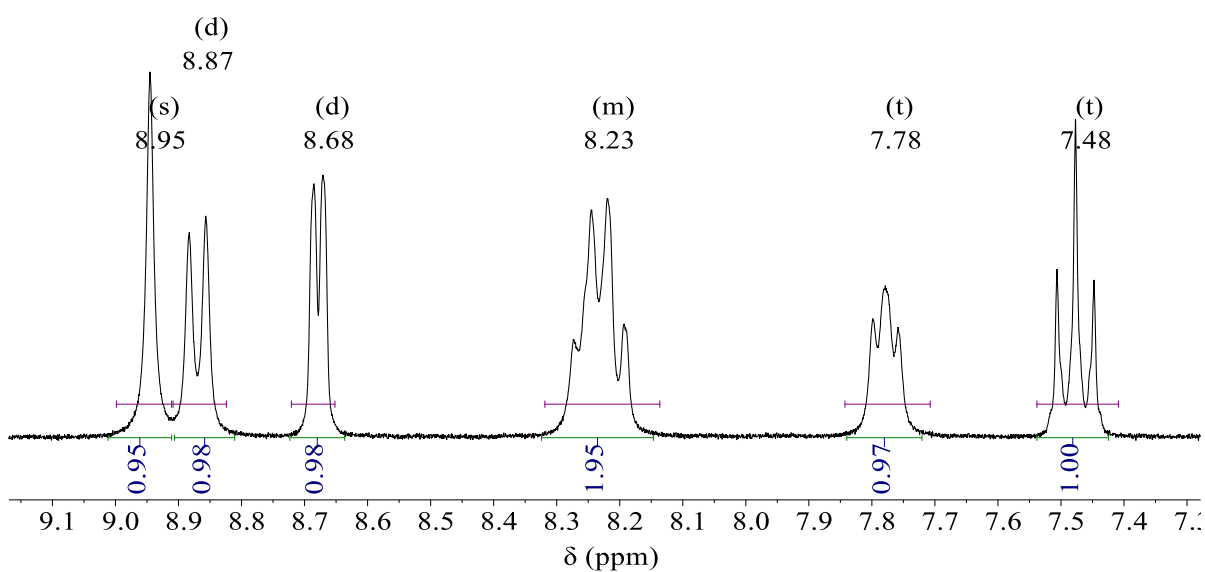
Cabe ressaltar que sinais de baixa intensidade também podem ocorrer pela baixa concentração da substância em análise, entretanto, como todas as análises de RMN foram feitas em concentrações na ordem de  $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (aproximadamente 10 mg da substância em 600  $\mu\text{L}$  de solvente deuterado), que são condições rotineiras de análise, a atenuação dos sinais ocorreu, provavelmente, pelos motivos relatados anteriormente. Esse fato não invalida a caracterização do complexo formado uma vez que o espectro de  $^{13}\text{C}$  não apresenta nenhum dado que contradiga as outras análises. Outro fator importante a ser considerado é que a intensidade dos sinais detectados são proporcionais ao tempo de coleta; como os sinais dos carbonos dos complexos tem sua detecção prejudicado pelos motivos descritos acima, após as 12h de coleta, o sinal proveniente do solvente ficou tão intenso que, proporcionalmente, ocasionou a quase não percepção dos sinais da amostra.

O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de  $\text{Hg}(\text{TPY1})\text{I}_2$  é apresentado na Figura 73. Os sinais em 3,32 ppm e 2,48 ppm referem-se, respectivamente à água e ao DMSO residual (Gottlieb, Kotlyar e Nudelman, 1997).

Figura 73 - Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de  $\text{Hg}(\text{TPY1})\text{I}_2$ 

Fonte: do autor

A atenuação dos sinais dos hidrogênios do complexo, de 7,50 ppm a 9,00 ppm aproximadamente, deve-se ao fato de que em complexos, a aquisição dos sinais é prejudicada por efeitos secundários de relaxamento dos spins (Housecroft e Sharpe, 2013). Contudo, não se percebe contaminações contendo hidrogênio na amostra analisada.

Figura 74 – Expansão do espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de  $\text{Hg}(\text{TPY1})\text{I}_2$ 

Fonte: do autor

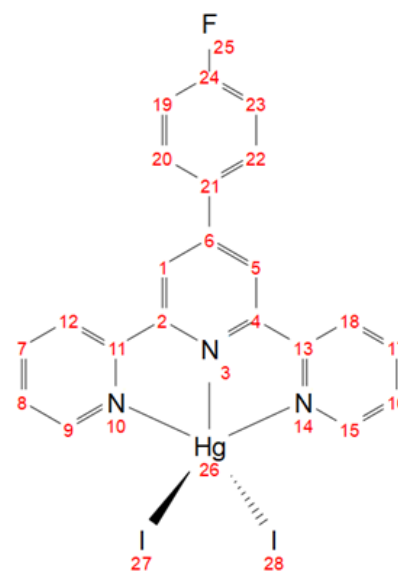
A Tabela 12 apresenta as atribuições dos sinais do espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de  $\text{Hg}(\text{TPY1})\text{I}_2$  com os hidrogênios numerados de acordo com a Figura 75.

Tabela 12 – Atribuição dos sinais de RMN de  $^1\text{H}$  de  $\text{Hg}(\text{TPY1})\text{I}_2$

$\delta$ (ppm)	Multiplicidade	Atribuição
8,95	s	1 e 5
8,87	d	9 e 15
8,68	d	12 e 18
8,23	m	19, 20, 22 e 23
7,78	t	8 e 16
7,48	t	7 e 17

Fonte: do autor

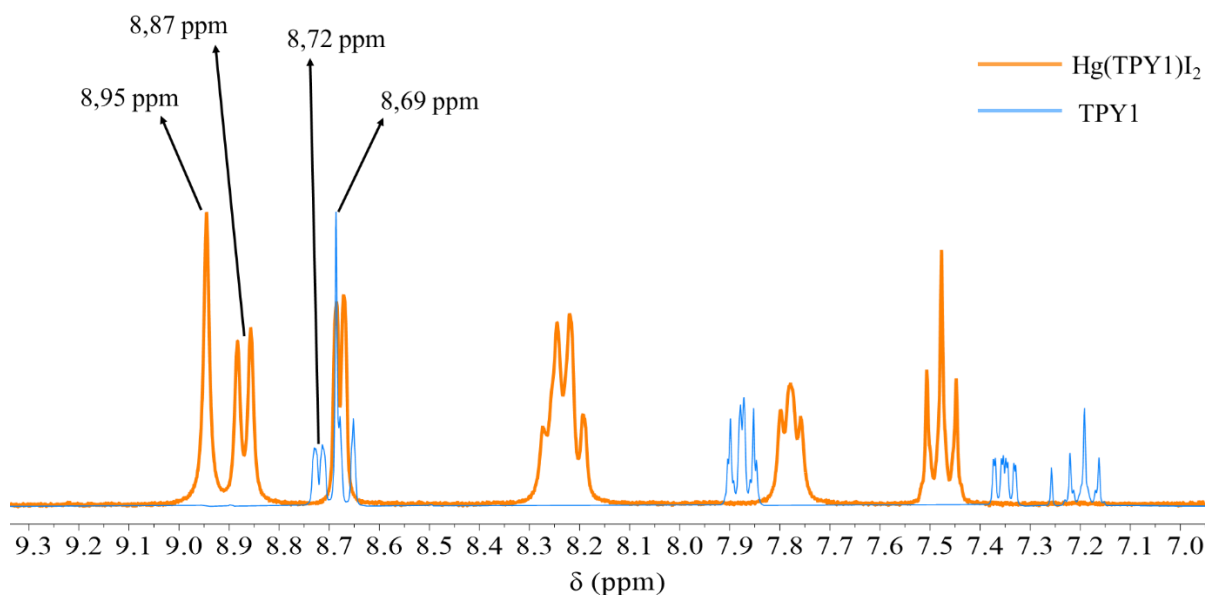
Figura 75 – Esquema estrutural numerado de  $\text{Hg}(\text{TPY1})\text{I}_2$  para atribuição dos sinais de RMN de  $^1\text{H}$



Fonte: do autor

Uma expansão do espectro de  $^1\text{H}$  de  $\text{Hg}(\text{TPY1})\text{I}_2$  na região de deslocamento dos hidrogênios aromáticos é apresentado na Figura 74. Os valores de integrais são coerentes com a expectativa para o produto desejado identificando sete hidrogênios distintos por simetria. A multiplicidade observada também está de acordo com o esperado devido aos acoplamentos entre núcleos próximos, com destaque ao sinal centrado em 8,23 ppm designado como um multipletto por conta dos sinais com valores de deslocamento muito próximos. Em comparação com o espectro de  $^1\text{H}$  de TPY1, observou-se que todos os sinais foram deslocados para região de campo mais baixo e houve mudanças nas atribuições dos sinais devido à uma mudança conformacional ocorrida quando a terpiridina se coordena de forma tridentada ao centro metálico.

Figura 76 – Expansão da sobreposição dos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de TPY1 e  $\text{Hg}(\text{TPY1})\text{I}_2$



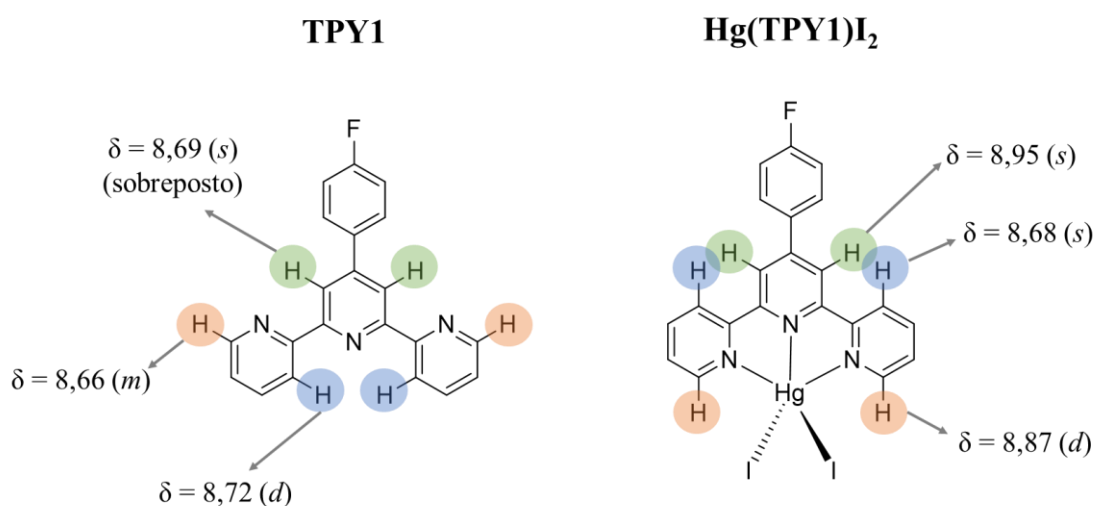
Fonte: do autor

A mudança mais notável ocorre para os sinais com maiores deslocamentos químicos, pois, enquanto em TPY1 o sinal mais deslocado era um duplete centrado em 8,72 ppm referente aos hidrogênios indicados na Figura 75 como 12 e 18 por adotarem conformação mais estável fazendo uma ligação de hidrogênio intramolecular com o nitrogênio 3 quando não complexado; e o segundo sinal mais deslocado era um simpleto (considerado como um multiplete na Tabela 4 por estar sobreposto a outro sinal) em 8,69 ppm referente aos hidrogênios 1 e 5 (Figura 75); no complexo  $\text{Hg}(\text{TPY1})\text{I}_2$ , a atribuição ao sinal mais deslocado (simpleto em 8,95 ppm) foi feita aos hidrogênios 1 e 5 e o segundo sinal mais deslocado (duplete em 8,87 ppm) foi atribuído aos hidrogênios 9 e 15. Na Figura 76 é apresentada a sobreposição dos espectros comparados evidenciando os deslocamentos dos sinais que colaboram para essas inferências.

Os hidrogênios 1 e 5 são os mais deslocados da estrutura por sofrerem o efeito anisotrópico de desblindagem adicional por estar orientado na direção de outros dois anéis aromáticos. Os hidrogênios 9 e 15 sentem o efeito da desblindagem gerada pelo cátion metálico  $\text{Hg}^{2+}$  mais intensamente devido a maior proximidade. Como mencionado acima, em geral, todos os sinais sofreram aumento de deslocamento químico devido à complexação. Com isso, acrescidas as informações sobre multiplicidade e mudanças conformacionais confirma-se o sucesso da síntese do complexo. A Figura 77 ilustra a mudança conformacional da terpiridina

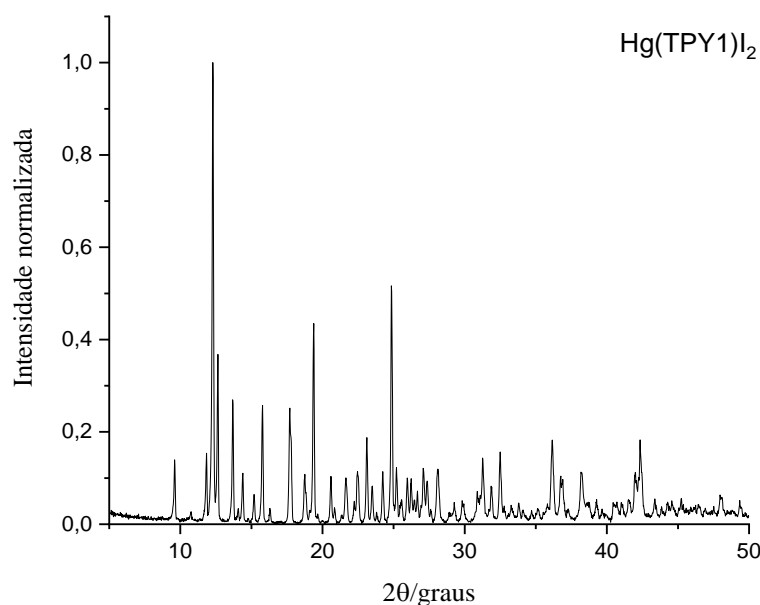
necessária para que ocorra a complexação e que é detectada pela análise dos espectros de RMN de  $^1\text{H}$ . Esse padrão também foi observado para os demais complexos desta série.

Figura 77 - Esquemas estruturais de TPY1 e  $\text{Hg}(\text{TPY1})\text{I}_2$  com destaque aos hidrogênios que mudam de ambiente químico pela complexação



Fonte: do autor.

Foi obtido um difratograma de raios X de policristais de  $\text{Hg}(\text{TPY1})\text{I}_2$  (Figura 78). O difratograma apresenta picos definidos não alargados e ausência de halos indicando a cristalinidade da amostra; e uma vez que não foi obtido monocristais do complexo, há a possibilidade de se chegar a sua estrutura por métodos *ab initio* e validá-la por refinamento Rietveld, o que é uma perspectiva próxima para o trabalho. A presença de muitos picos é um indicativo de estrutura com baixa simetria, pois quanto menos posições equivalentes por simetria, mais picos distintos são detectados.

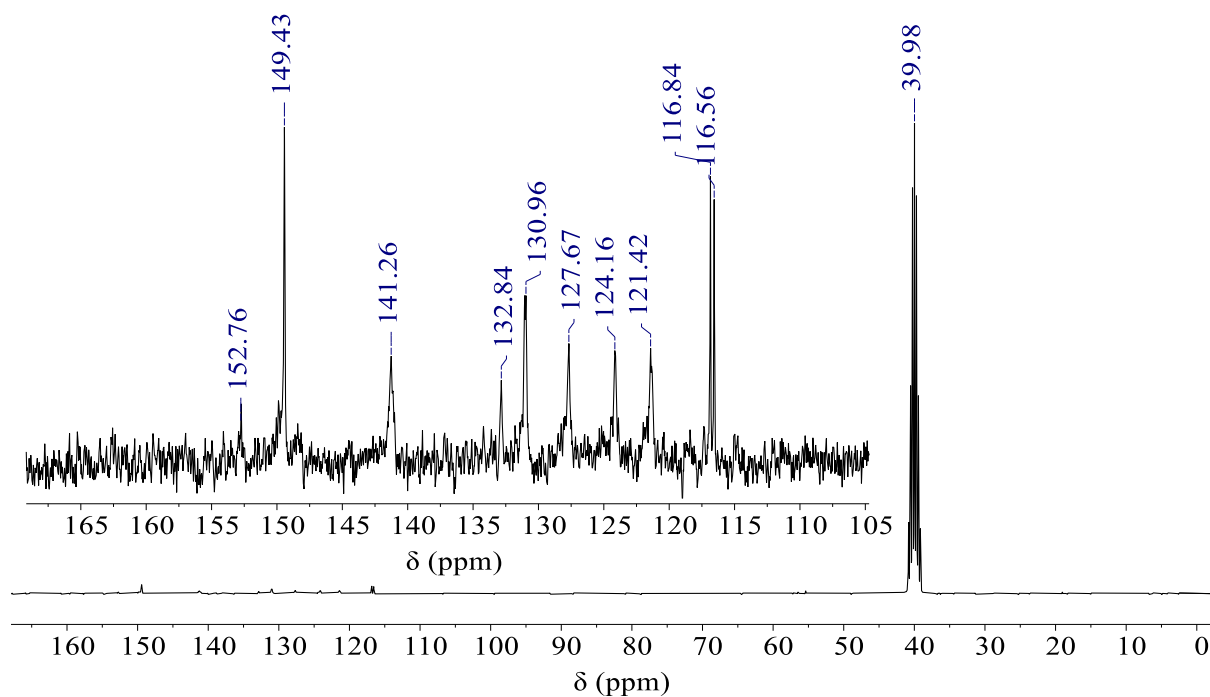
Figura 78 – Difratoograma de raios X (Cu K $\alpha$ ) de Hg(TPY1)I $_2$ 

Fonte: do autor.

### 5.3.2 Cd(TPY1)I $_2$

O complexo Cd(TPY1)I $_2$  também foi obtido como um precipitado branco e praticamente insolúvel em todos os solventes descritos na seção 4.1 à exceção do DMSO. Pelos motivos já discutidos anteriormente no caso de Hg(TPY1)I $_2$ , foi realizado primeiramente um teste de condutividade em DMSO manifestando uma solução de caráter neutro garantindo assim que o complexo não sofre solvólise na presença de solvente coordenante, que os íons iodetos mantêm-se na esfera de coordenação do metal e que a proporção de ligante para metal é de 1:1; a partir disso foram obtidos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  do complexo em DMSO- $d^6$ .

O espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  e sua expansão na região de carbonos aromáticos são apresentados na Figura 79. O septeto em 39,98 ppm é referente ao DMSO- $d^6$  e não são detectadas impurezas contendo carbono. A atribuição dos sinais detectados consta na Tabela 13 de acordo com a numeração do esquema estrutural da Figura 80.

Figura 79 – Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  de  $\text{Cd}(\text{TPY1})\text{I}_2$ 

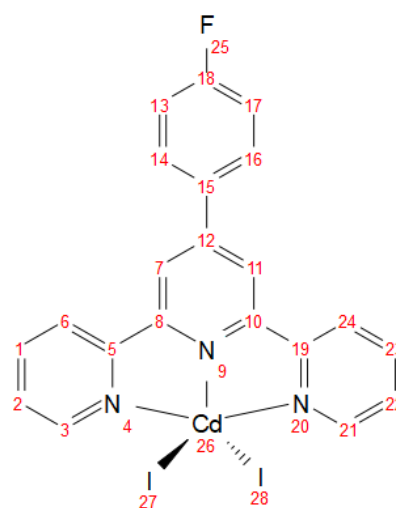
Fonte: do autor.

Tabela 13 – Atribuição dos sinais de RMN de  $^{13}\text{C}$  de  $\text{Cd}(\text{TPY1})\text{I}_2$

$\delta$ (ppm)	Atribuição
152,76	12
149,43	3 e 21
141,26	1 e 26
132,84	15
130,96	14 e 16
127,7	2 e 22
124,16	6 e 24
121,42	7 e 11
116,70 (d)	13 e 17

Fonte: do autor

Figura 80 – Esquema estrutural numerado de  $\text{Cd}(\text{TPY1})\text{I}_2$  para atribuição dos sinais de RMN de  $^{13}\text{C}$



Fonte: do autor

À semelhança do que foi discutido anteriormente para  $\text{Hg}(\text{TPY1})\text{I}_2$ , alguns sinais referentes a carbonos não substituídos não foram detectados como C5, C8, C10 e C19, além do

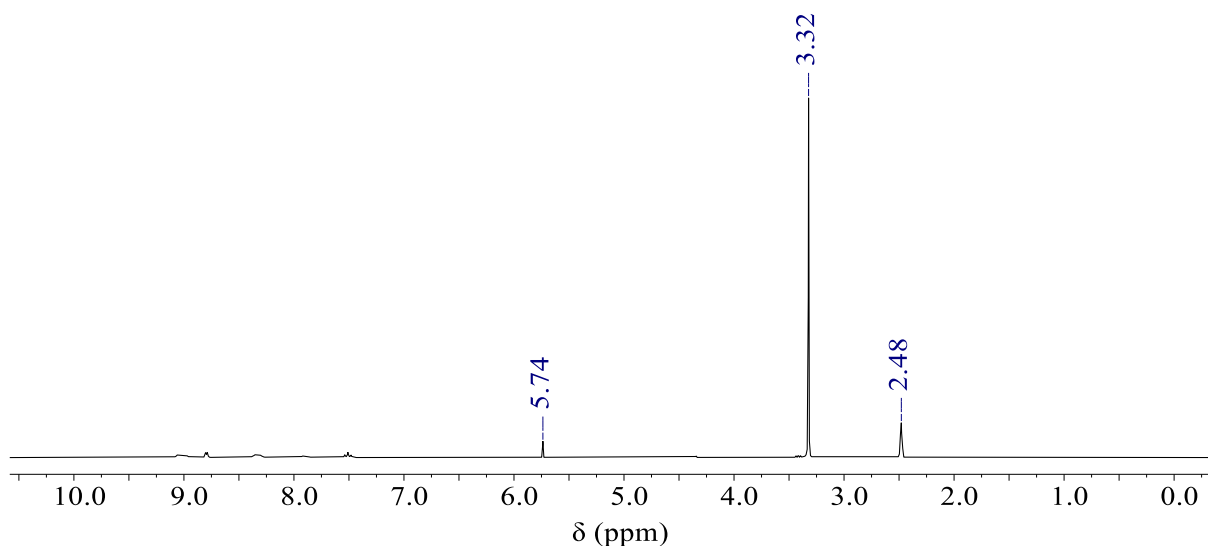


sinal referente ao carbono C18 ligado diretamente ao átomo de flúor que no complexo  $\text{Hg}(\text{TPY1})\text{I}_2$  foi detectado como um sinal atenuado por volta de 165 ppm. Os motivos para não detecção devem-se a alta razão sinal-ruído dos espectros de  $^{13}\text{C}$  (Silverstein, Webster e Kiemle, 2006).

O duplete centrado em 116,70 ppm apresentou constante e acoplamento  $^2J = 21$  Hz enquanto o sinal dos carbonos C14 e C16 não apresentou resolução suficiente para distinguir-se o duplete esperado, embora uma análise do espectro no software de edição possibilite um cálculo estimado da constante de acoplamento  $^3J = 7$  Hz.

O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  é apresentado na Figura 81. Os sinais em 3,32 ppm e 2,48 ppm referem-se, respectivamente à água e ao DMSO. O sinal em 5,74 ppm refere-se a resíduo de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  utilizado como solvente na reação de formação do complexo (Gottlieb, Kotlyar e Nudelman, 1997). Pela análise do espectro não há contaminações que contenham hidrogênio.

Figura 81 - Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de  $\text{Cd}(\text{TPY1})\text{I}_2$

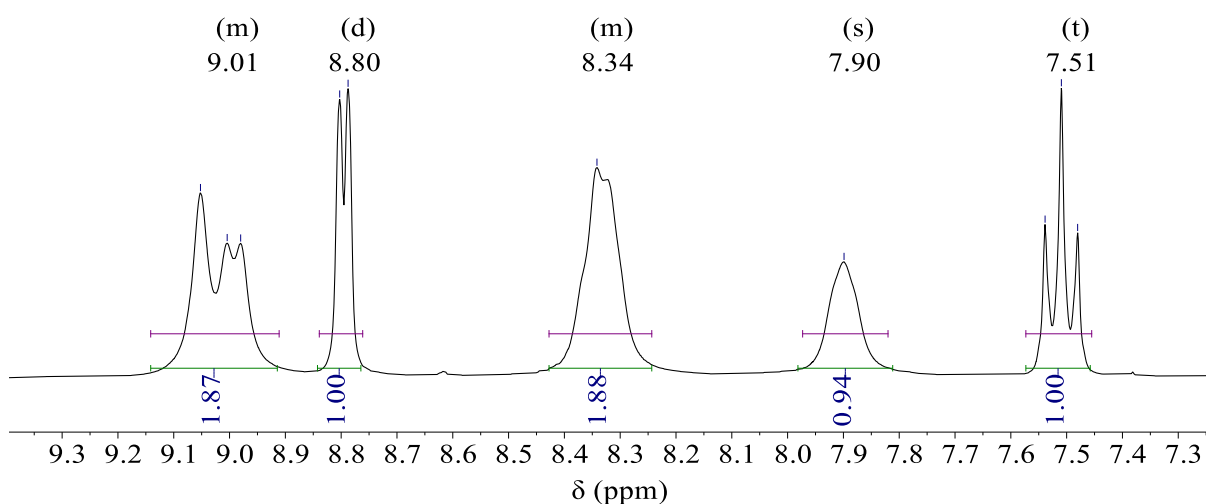


Fonte: do autor.

Uma expansão do espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de  $\text{Cd}(\text{TPY1})\text{I}_2$  na região dos hidrogênios aromáticos é apresentada na Figura 82. Em comparação com o espectro de TPY1 livre, houve um deslocamento dos sinais para região de campo mais baixo evidenciando a coordenação ao centro metálico e assim como para  $\text{Hg}(\text{TPY1})\text{I}_2$ , houve mudança nas atribuições dos sinais com destaque para aqueles com maiores deslocamentos químicos. Enquanto em TPY1, o sinal mais deslocado era um duplete centrado em 8,72 ppm e o segundo com maior deslocamento era um

simpleto em 8,68 ppm (atribuído como  $\delta = 8,66$  ppm sobreposto a outro sinal na Figura 44 e Tabela 4), em  $\text{Cd}(\text{TPY1})\text{I}_2$ , a mudança conformacional do ligante devido à coordenação ao centro metálico também é detectada pelo multipletto centrado em 9,01 ppm em que o sinal mais à esquerda pode ser reconhecido como o simpleto ( $\delta = 9,05$  ppm) dos hidrogênios 7 e 11 da Figura 83 e o sinal mais direita como parte do duplo dupletto dos hidrogênios 3 e 21. A Tabela 14 apresenta as atribuições feitas.

Figura 82 – Expansão do espectro de  $^1\text{H}$  de  $\text{Cd}(\text{TPY1})\text{I}_2$



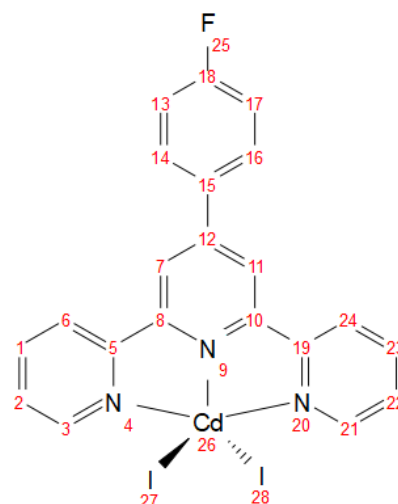
Fonte: do autor

Tabela 14 – Atribuições dos sinais de RMN de  $^1\text{H}$  de  $\text{Cd}(\text{TPY1})\text{I}_2$

$\delta$ (ppm)	Multiplicidade	Atribuição
9,01	m	7, 11, 3, 21
8,80	d	6, 24
8,34	s	13, 14, 16 e 17
7,90	s	2 e 22
7,51	t	1 e 23

Fonte: do autor

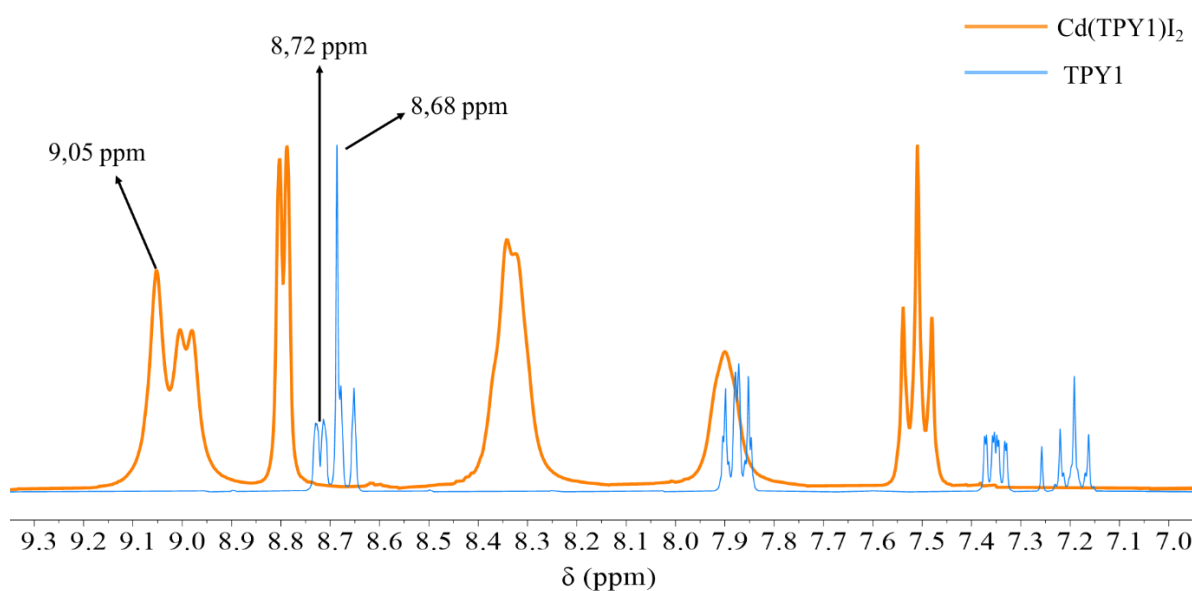
Figura 83 – Esquema estrutural numerado de  $\text{Cd}(\text{TPY1})\text{I}_2$  para atribuição dos sinais de RMN de  $^1\text{H}$



Fonte: do autor

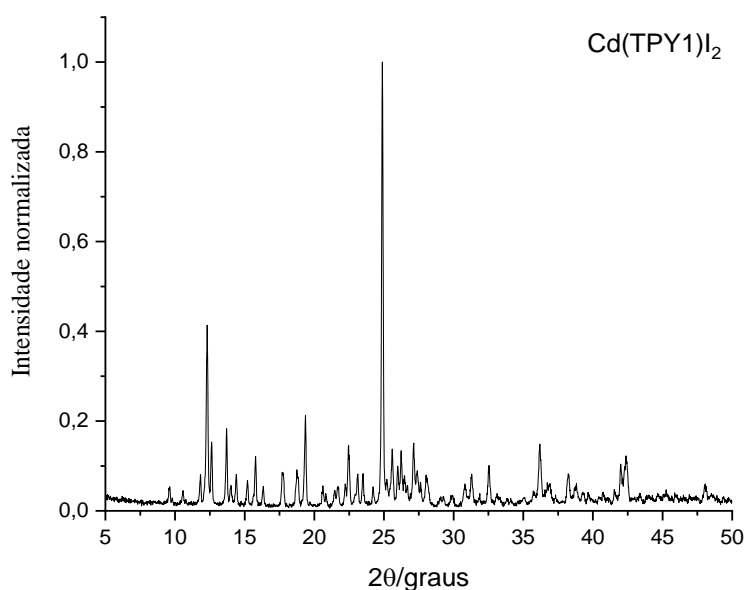
Assim como em  $\text{Hg}(\text{TPY1})\text{I}_2$ , um indicativo do sucesso de síntese de  $\text{Cd}(\text{TPY1})\text{I}_2$  é a detecção da mudança conformacional do ligante necessária para quelar o sítio metálico. A sobreposição das expansões dos espectros do ligante e do complexo é apresentada na Figura 84.

Figura 84 – Expansão da sobreposição dos espectros de TPY1 e  $\text{Cd}(\text{TPY1})\text{I}_2$



Fonte: do autor

A Figura 85 apresenta o difratograma de raio X por policristais de  $\text{Cd}(\text{TPY1})\text{I}_2$ . A presença de muitos picos indica a baixa simetria de sua estrutura e a presença de picos bem definidos sugere considerável cristalinidade da amostra, passível de poder ser resolvida por métodos *ab initio* e validada por refinamento de Rietveld, assim como  $\text{Hg}(\text{TPY1})\text{I}_2$ .

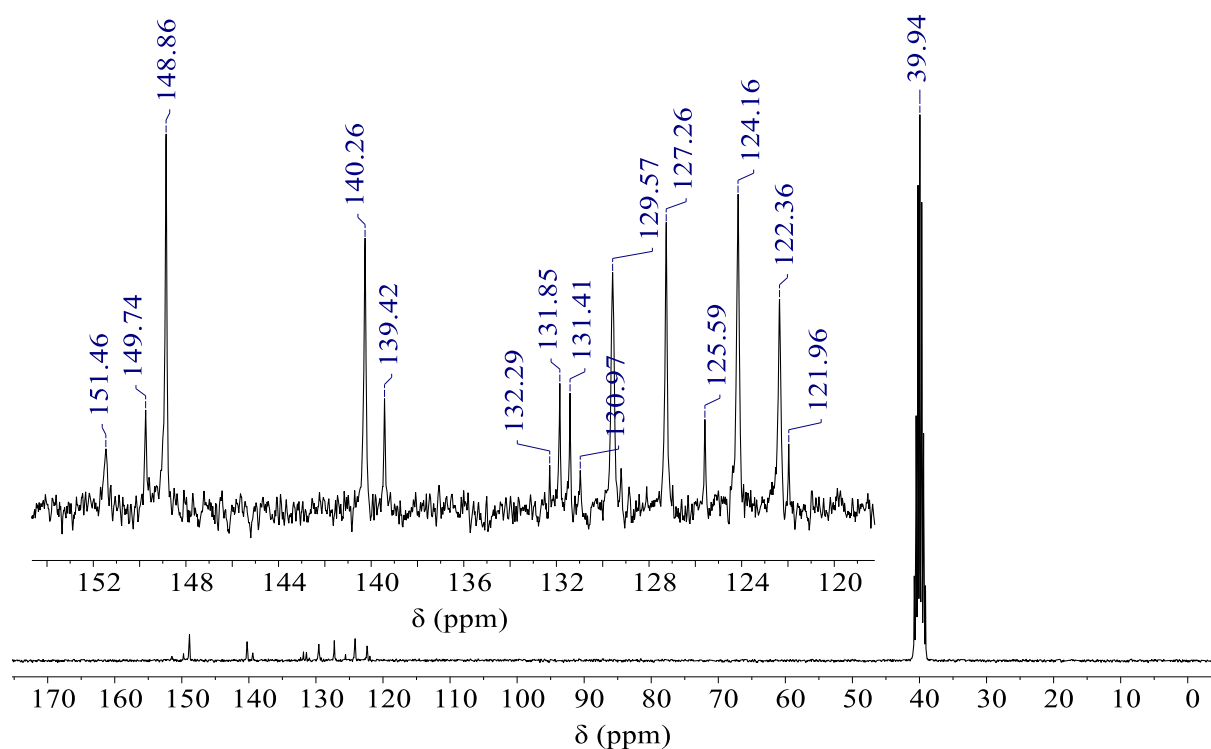
Figura 85 – Difratoograma de raios X (Cu K $\alpha$ ) de Cd(TPY1)I $_2$ 

Fonte: do autor

### 5.3.3 Hg(TPY3)I $_2$

Analogamente aos complexos anteriores, Hg(TPY3)I $_2$  foi obtido como um pó branco com certa solubilidade apenas em DMSO. O teste de condutividade neste solvente apresentou resultado neutro indicando a ausência de eletrólitos em solução, possibilitando as mesmas três conclusões obtidas anteriormente e que possibilitam a verificação do sucesso da obtenção do complexo: 1 – os íons iodeto se mantêm na esfera de coordenação; 2 – o complexo apresenta estabilidade em solvente coordenante, não sendo verificada a troca de ligantes; 3 – a proporção ligante : metal no complexo é de 1 : 1.

Uma vez verificada a estabilidade em solvente coordenante, foram obtidos os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$  em DMSO deuterado. O espectro de carbono-13 é apresentado na Figura 86. Não são detectadas impurezas contendo carbono. O sinal em 39,94 ppm é referente ao DMSO- $d^6$ .

Figura 86 – Espectro de  $^{13}\text{C}$  de  $\text{Hg}(\text{TPY}3)\text{I}_2$ 

Fonte: do autor.

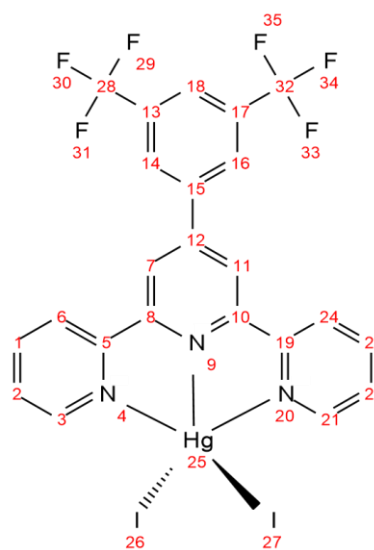
A atribuição dos sinais dos carbonos é apresentada na Tabela 15 de acordo com a numeração da Figura 87. Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  de compostos fluorados, como já mencionado, podem ser difíceis de serem interpretados devido aos acoplamentos entre os núcleos de  $^{13}\text{C}$  e de  $^{19}\text{F}$  que podem chegar à magnitude de até 250 Hz (Roche e Marchione, 2012; Shcherbakov *et al.*, 2020).

Tabela 15 – Atribuição dos sinais de RMN de  $^{13}\text{C}$  de  $\text{Hg}(\text{TPY3})\text{I}_2$

$\delta$ (ppm)	Atribuição
151,46	8 e 10
149,74	5 e 19
148,86	3 e 21
140,26	1 e 23
139,42	12 e 15 (sobrepostos)
131,63 (q)	13 e 17
129,57	14 e 16
127,26	2 e 22
125,59	28 e 32 (parte do quarteto)
124,16	6 e 24
122,36	7 e 11 (18)
121,96	28 e 32 (parte do quarteto)

Fonte: do autor

Figura 87 - Esquema estrutural numerado de  $\text{Hg}(\text{TPY3})\text{I}_2$  para atribuição dos sinais de RMN de  $^{13}\text{C}$

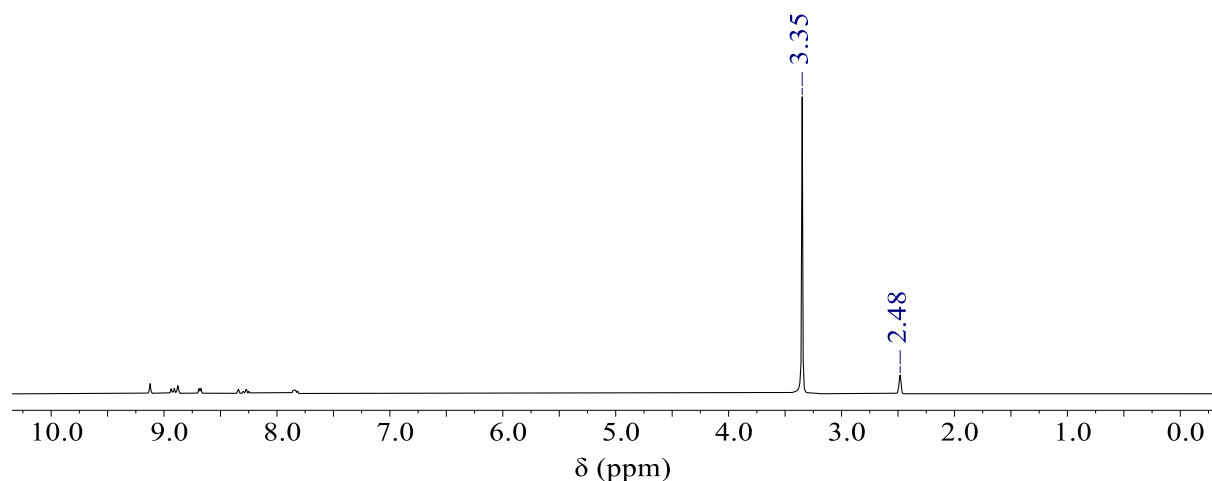


Fonte: do autor

Os sinais referentes aos carbonos C12 e C15, por estarem em ambientes químicos muito semelhantes estão sobrepostos em um sinal de baixa intensidade por se tratarem de carbonos não substituídos em  $\delta = 139,42$ . Os carbonos C13 e C17 são atribuídos ao quarteto centrado em 131,63 ppm com  $^2J = 33$  Hz devido ao acoplamento com os três núcleos de  $^{19}\text{F}$  distantes duas ligações.

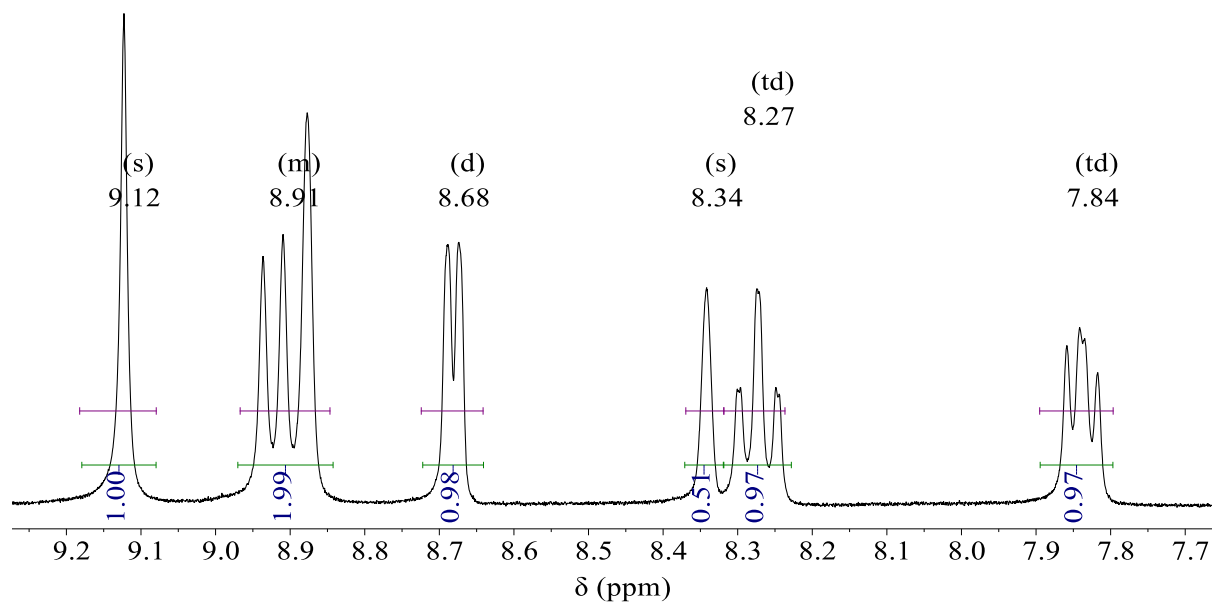
Parte do sinal referente aos carbonos C28 e C32 aparece em 125,59 ppm e 121,96 ppm. Como esses núcleos de carbono estão ligados diretamente à três núcleos de  $^{19}\text{F}$ , a multiplicidade esperada é de um quarteto (Equação 97) com constante de acoplamento elevada, neste caso, calculada a partir dos sinais detectados como  $^1J = 272,25$  Hz. Justamente por conta desse alto valor de  $J$ , pode-se calcular que parte do sinal fica sobreposta em  $\delta = 129,22$  ppm ao sinal dos carbonos C14 e C16 e outra parte em  $\delta = 132,85$  ppm sobreposta aos carbonos C13 e C17, pois como  $^1J = 272,25$  Hz, a distância entre os picos de um sinal é 3,63 ppm.

O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de  $\text{Hg}(\text{TPY3})\text{I}_2$  é apresentado na Figura 88. À semelhança dos espectros anteriores, os sinais da amostra estão atenuados. Os sinais em 3,35 ppm e 2,48 ppm referem-se, respectivamente, à água e DMSO residuais. Não são verificadas impurezas contendo hidrogênio.

Figura 88 – Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de  $\text{Hg}(\text{TPY3})\text{I}_2$ 

Fonte: do autor

Uma expansão do espectro de  $^1\text{H}$  na região aromática é apresentada na Figura 89. As multiplicidades, deslocamentos e integrais dos sinais são condizentes com o esperado fornecendo um argumento para garantir o sucesso da síntese. A atribuição dos sinais encontra-se na Tabela 16 de acordo com a numeração da Figura 90.

Figura 89 – Expansão do espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de  $\text{Hg}(\text{TPY3})\text{I}_2$ 

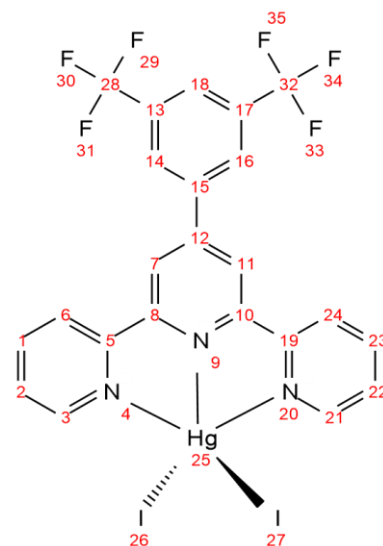
Fonte: do autor

Tabela 16 – Atribuição dos sinais de RMN de  $^1\text{H}$  de  $\text{Hg}(\text{TPY3})\text{I}_2$

$\delta$ (ppm)	Multiplicidade	Atribuição
9,12	s	7 e 11
8,91	m	3 e 21, 14 e 16
8,68	d	6 e 24
8,34	s	18
8,27	td	1 e 23
7,84	td	2 e 22

Fonte: do autor

Figura 90 – Esquema estrutural de  $\text{Hg}(\text{TPY3})\text{I}_2$  para atribuição dos sinais de RMN de  $^1\text{H}$



Fonte: do autor

Destaca-se o simpleto em 8,34 ppm referente ao hidrogênio 18 (Figura 90) com valor de integral 0,51, ou seja, enquanto todos os demais hidrogênios do complexo apresentam-se com integrais indicando dois núcleos equivalentes por simetria, este apresenta apenas um núcleo em ambiente químico distinto; característica inerente à TPY3.

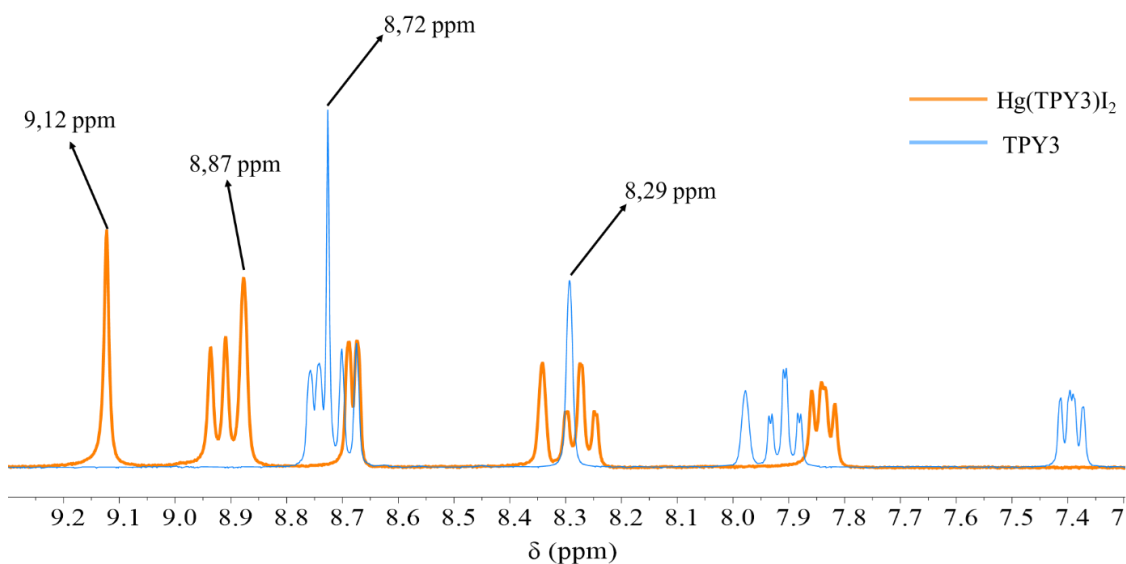
A Figura 91 mostra a comparação entre os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de TPY3 e do complexo  $\text{Hg}(\text{TPY3})\text{I}_2$ . Destacam-se os sinais mais deslocados no espectro do complexo e suas comparações com os núcleos correspondentes do ligante livre. O primeiro deles, o simpleto em 9,12 ppm no complexo refere-se ao mesmo hidrogênio com sinal em 8,72 ppm de TPY3, hidrogênios H7 e H11 da Figura 90, indicando a mudança conformacional do ligante para complexação ao sítio metálico, como já discutido para os dois complexos anteriores.

Na sequência, os hidrogênios H14 e H16 que foram atribuídos ao sinal em 8,87 ppm para o complexo em 8,29 ppm para TPY3 livre. Em ambos os casos, o maior deslocamento deve-se, provavelmente a uma ligação de hidrogênio intramoleculares com um átomo de flúor do radical  $\text{CF}_3$ . Por fim, a inversão da posição dos sinais referentes aos hidrogênios H6 e H24.



Enquanto no ligante livre era o sinal mais deslocado (8,75 ppm) por conta da interação intramolecular com o nitrogênio N9, no complexo possui deslocamento inferior aos núcleos supracitados por, justamente, ter perdido a capacidade de estabelecer ligações de hidrogênio intramoleculares sendo atribuído ao sinal em 8,68 ppm.

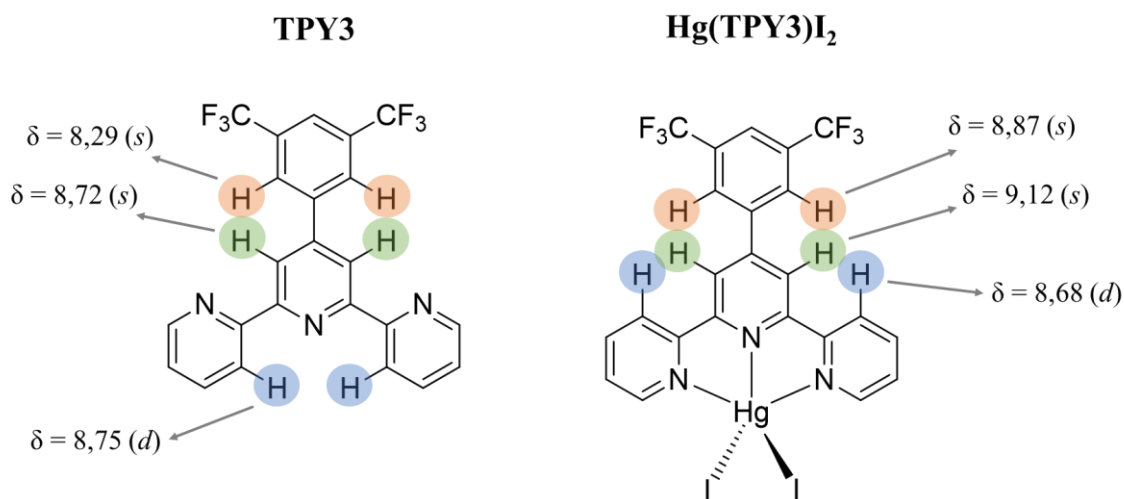
Figura 91 – Expansão da sobreposição dos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de  $\text{Hg}(\text{TPY3})\text{I}_2$  e TPY3



Fonte: do autor

A Figura 92 destaca os hidrogênios e o valores de seus deslocamentos químicos observados para o complexo e para o ligante livre discutidos acima.

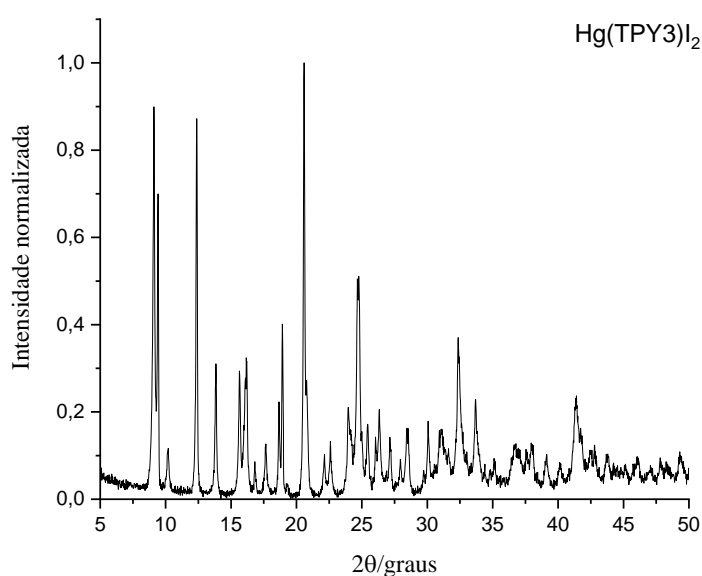
Figura 92 - Esquemas estruturais de TPY3 e  $\text{Hg}(\text{TPY3})\text{I}_2$  com destaque aos hidrogênios que mudam de ambiente químico pela complexação



Fonte: do autor

O difratograma obtido por difração de raios X por amostra policristalina de  $\text{Hg}(\text{TPY3})\text{I}_2$  é apresentado na Figura 93 e sugere, como para os complexos anteriores, se tratar de uma amostra com considerável cristalinidade devido a definição dos picos e de uma estrutura com baixa simetria devido à presença de muitos picos de difração.

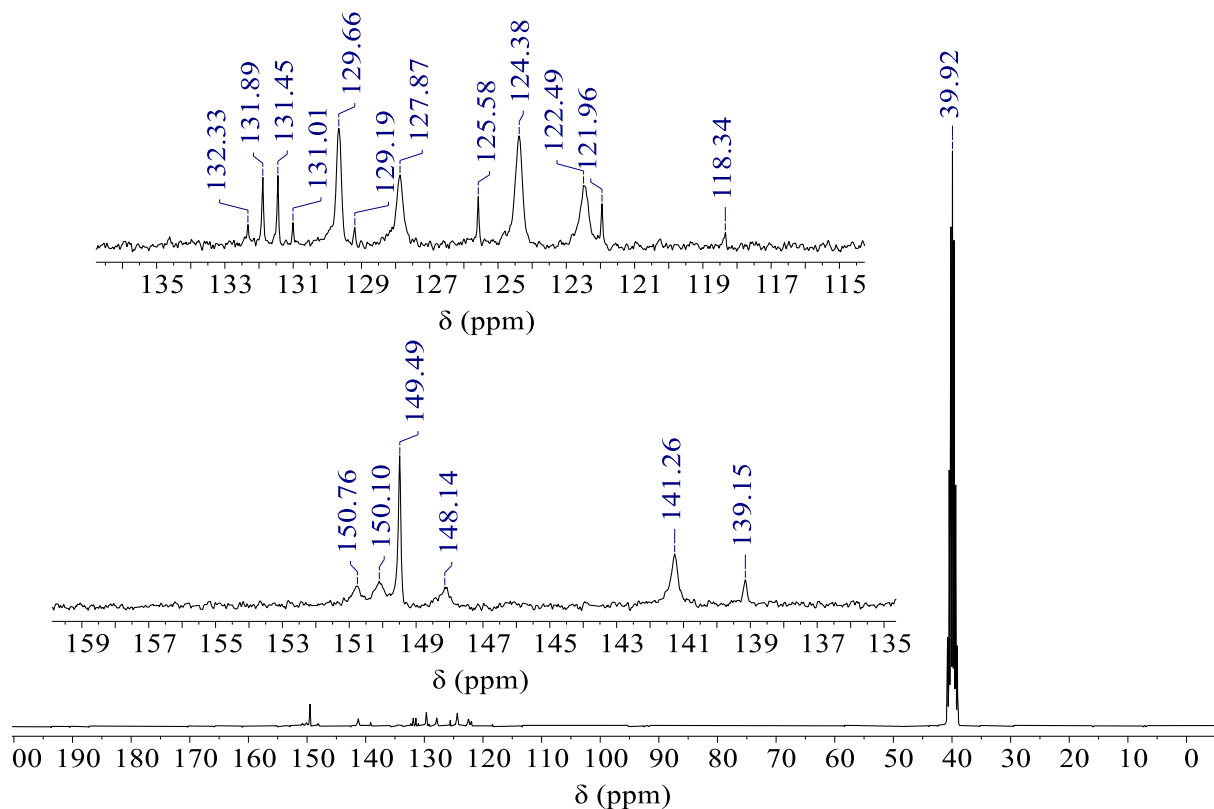
Figura 93 - Difratograma de raios X ( $\text{Cu K}\alpha$ ) de  $\text{Hg}(\text{TPY3})\text{I}_2$



Fonte: do autor.

#### 5.3.4 $\text{Cd}(\text{TPY3})\text{I}_2$

O último complexo da série C,  $\text{Cd}(\text{TPY3})\text{I}_2$  também foi obtido como um sólido branco como esperado para complexos de metais com configuração  $d^{10}$ , solúvel apenas em DMSO, com estabilidade nesse solvente verificada por teste de condutividade indicando neutralidade do composto. A caracterização estrutural foi realizada por RMN de  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$  em  $\text{DMSO}-d^6$ . A Figura 94 apresenta o espectro de  $^{13}\text{C}$  com uma expansão na região dos carbonos aromáticos. O sinal em 39,92 ppm refere-se ao carbono do  $\text{DMSO}-d^6$  utilizado como solvente. Na Tabela 17 consta a atribuição dos sinais de acordo com a estrutura numerada da Figura 95.

Figura 94 – Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  de  $\text{Cd}(\text{TPY3})\text{I}_2$ 

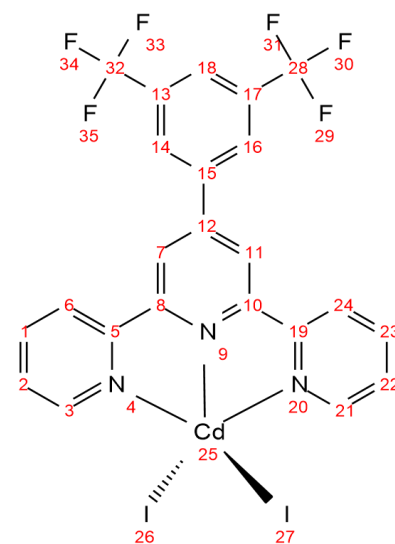
Fonte: do autor.

O sinal a 148,14 ppm foi atribuído aos carbonos C12 e C15 que por apresentarem-se em ambientes químicos muito semelhantes foram identificados como sinais sobrepostos no espectro. Ambos se tratam de carbonos aromáticos não substituídos e que não estão ligados diretamente a algum heteroátomo, como C5, C8, C10 e C19.

Tabela 17 – Atribuição dos sinais de RMN de  $^{13}\text{C}$  de  $\text{Cd}(\text{TPY3})\text{I}_2$

150,70	8 e 10
150,10	5 e 19
149,49	3 e 21
148,14	12 e 15 (sobrepostos)
141,26	1 e 23
139,15	2 e 22
131,67 (q)	13 e 17
129,66	14 e 16
129,19;125,58;	32 e 28
121,96; 118,34 (q)	
127,87	6 e 24
124,38	18
122,49	7 e 11

Figura 95 – Esquema estrutural de  $\text{Cd}(\text{TPY3})\text{I}_2$  para atribuição dos sinais de RMN de  $^{13}\text{C}$



Fonte: do autor

Fonte: do autor

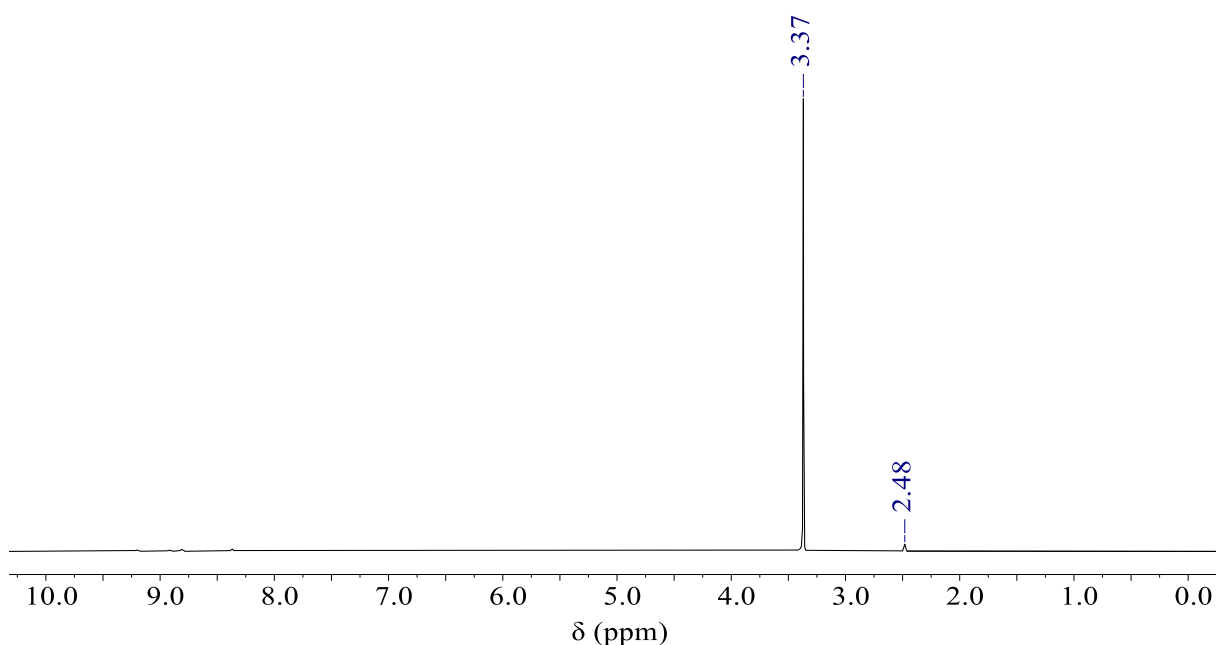
Os carbonos C13 e C17 foram associados ao quarteto bem definido centrado em 131,67 ppm com constante de acoplamento  $^2J_{\text{C-F}} = 33$  Hz. Enquanto o sinal em 129,66 ppm referente aos carbonos C14 e C16, distante a três ligações dos átomos de flúor não apresentou desdobramento do sinal devido ao baixo valor de  $^3J$ . Interessante é a comparação com o espectro do complexo de cádmio análogo,  $\text{Cd}(\text{TPY1})\text{I}_2$  (Tabela 13 e Figura 80), em que os carbonos naquele caso têm seus deslocamentos químicos influenciados pelas estruturas de ressonância possíveis por conta do flúor ligado diretamente ao sistema aromático (Figura 42) enquanto os deslocamentos químicos em  $\text{Cd}(\text{TPY3})\text{I}_2$  são influenciados pelo efeito indutivo do radical  $\text{CF}_3$  que não é ressonante com o sistema aromático. Uma evidência experimental de que efeitos ressonantes são mais preponderantes de que o efeito indutivo gerado pela diferença de eletronegatividade entre os átomos (Clayden, Greeves e Warren, 2012; Kemp, 1986; Silverstein, Webster e Kiemle, 2006).

Enquanto que para o complexo  $\text{Hg}(\text{TPY3})\text{I}_2$ , parte do quarteto referente ao carbono do grupo  $\text{CF}_3$  estava sobreposto a outros sinais, os carbonos de C28 e C32 de  $\text{Cd}(\text{TPY3})\text{I}_2$  foram

associados ao quarteto centrado em 123,77 ppm (sinais 129,19 ppm, 125,58 ppm, 121,96 ppm e 118,34) com constante de acoplamento  $^1J_{C-F} = 270,5$  Hz (Kemp, 1986).

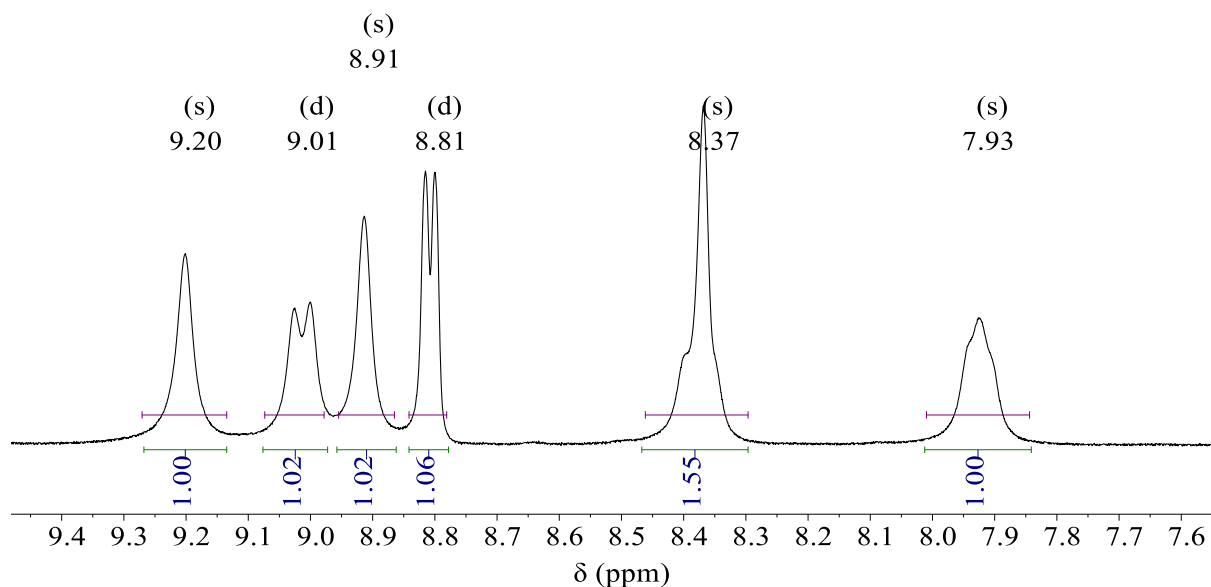
Na Figura 96 é apresentado o espectro de RMN de  $^1H$  de  $Cd(TPY3)I_2$ . Os sinais em 3,37 ppm e em 2,48 ppm referem-se, respectivamente à água e ao DMSO residuais. Muito tenuamente se percebem os sinais dos hidrogênios do complexo na região entre 8 – 10 ppm. A razão entre os sinais dos resíduos de solventes e da amostra é elevada, principalmente porque a obtenção de sinais de RMN de complexos é dificultada pela presença do sítio metálico, necessitando assim, geralmente, de mais tempo de análise para aquisição dos sinais. Entretanto, quanto mais tempo de análise, mais acentuada fica relação dos sinais solvente-amostra. Pela análise do espectro não são verificadas impurezas contendo hidrogênio.

Figura 96 – Espectro de RMN de  $^1H$  de  $Cd(TPY3)I_2$



Fonte: do autor.

Uma expansão do espectro de  $^1H$  é apresentada na Figura 97 na região de hidrogênios aromáticos. Na Tabela 18 consta a atribuição dos sinais de acordo com o esquema estrutural numerado da Figura 98.

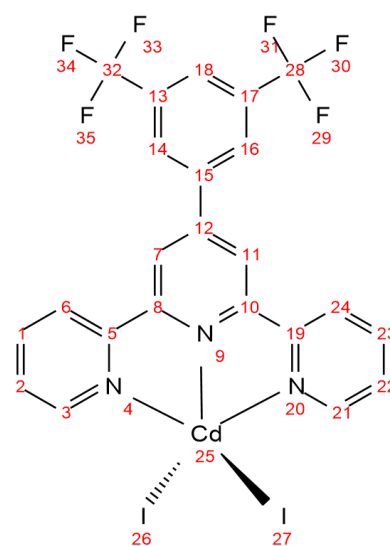
Figura 97 – Expansão do espectro de  $^1\text{H}$  de  $\text{Cd}(\text{TPY3})\text{I}_2$ 

Fonte: do autor.

Tabela 18 – Atribuição dos sinais de RMN de  $^1\text{H}$  de  $\text{Cd}(\text{TPY3})\text{I}_2$ 

$\delta$ (ppm)	Multiplicidade	Atribuição
9,20	s	7 e 11
9,01	d	3 e 21
8,91	s	14 e 16
8,81	d	6 e 24
8,37	s	18, 1 e 23
7,93	s	2 e 22

Fonte: do autor

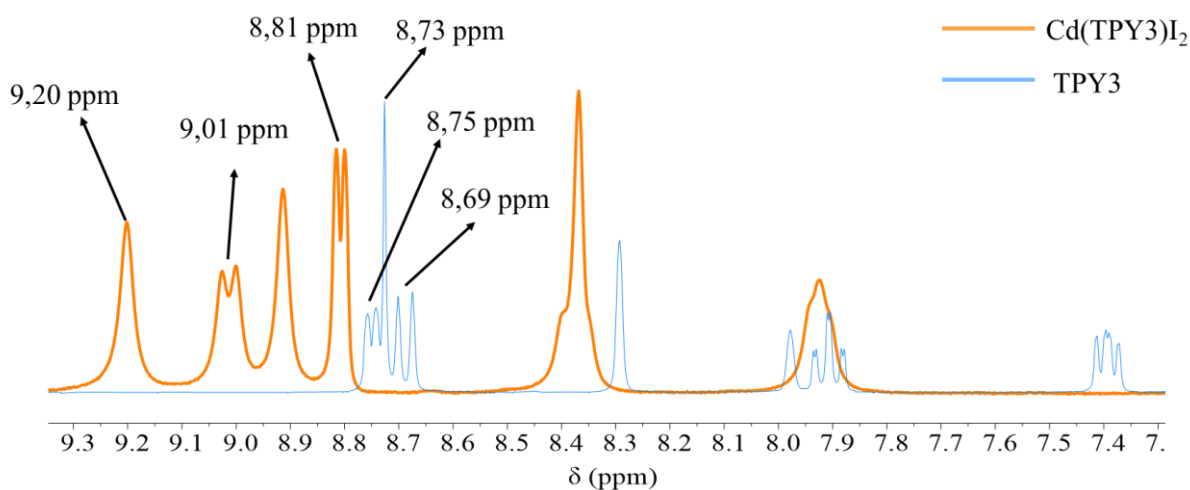
Figura 98 – Esquema estrutural de  $\text{Cd}(\text{TPY3})\text{I}_2$  para atribuição dos sinais de RMN de  $^1\text{H}$ 

Fonte: do autor

Os sinais apresentam-se alargados dificultando a determinação adequada de suas multiplicidades. Essa característica é comum para espectros de RMN obtidos de compostos de coordenação.

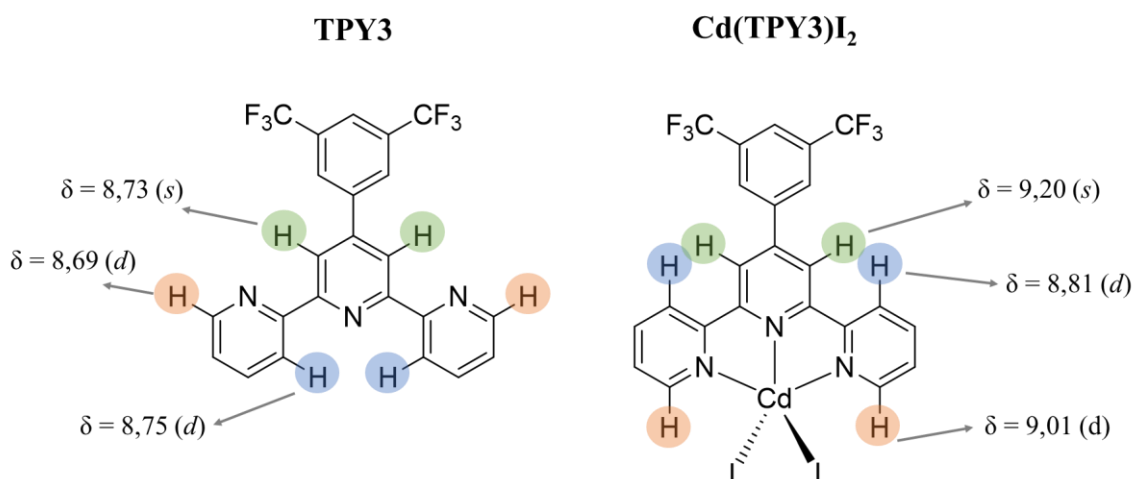
Como observado para os outros três complexos dessa série, a mudança no padrão dos deslocamentos químicos reflete a coordenação da terpiridina ao sítio metálico. A Figura 99 apresenta a comparação entre os espectros de TPY3 e  $\text{Cd}(\text{TPY3})\text{I}_2$  e na Figura 100 estão evidenciados alguns hidrogênios que sofreram mudanças na posição dos deslocamentos químicos devido a complexação.

Figura 99 – Expansão da sobreposição dos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de  $\text{Cd}(\text{TPY3})\text{I}_2$  e TPY3



Fonte: do autor.

Figura 100 - Esquemas estruturais de TPY3 e  $\text{Cd}(\text{TPY3})\text{I}_2$  com destaque aos hidrogênios que mudam de ambiente químico pela complexação

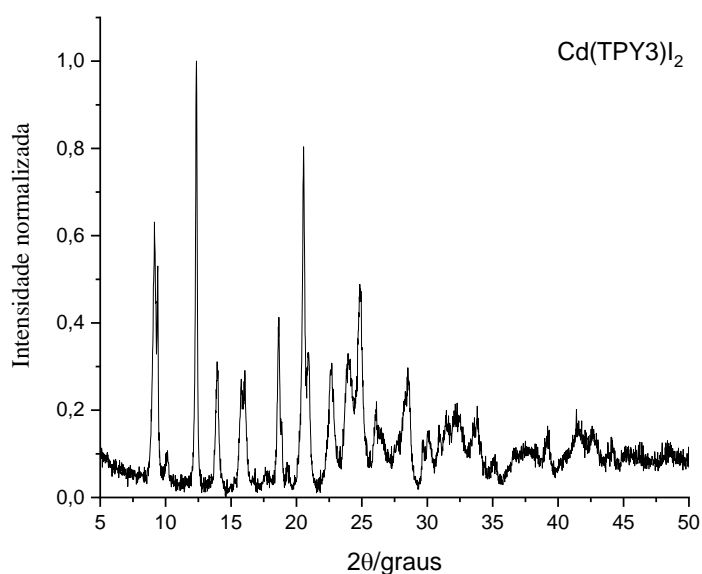


Fonte: do autor.

O sinal mais deslocado em TPY3 é o duplete centrado em 8,75 ppm referente aos hidrogênios destacados em azul na Figura 100, que se apresentam mais desblindados pela possibilidade de ligações de hidrogênio intramolecular com um nitrogênio da estrutura. Após a complexação ao sítio metálico de  $\text{Cd}^{2+}$  e a mudança conformacional da terpiridina, estes hidrogênios são deslocados para 8,81 ppm (H6 e H24 da Figura 98). Os hidrogênios H7 e H11, destacados em verde na Figura 100 são os mais deslocados no espectro do complexo com deslocamento químico em 9,20 ppm; enquanto em TPY3, esses hidrogênios foram atribuídos ao sinal em 8,73 ppm, o segundo mais deslocado. Os hidrogênios destacados em laranja ainda na Figura 100, também tiveram seus deslocamentos alterados devido a mudança conformacional exigida para a complexação. A proximidade ao sítio metálico é responsável por essa mudança de deslocamento químico.

Foi obtido um difratograma de raios X de  $\text{Cd}(\text{TPY3})\text{I}_2$ , Figura 101. A presença de picos pouco definidos a partir de  $2\theta = 20^\circ$ , aproximadamente, permite inferir a menor cristalinidade dessa amostra em comparação com os outros três complexos desta série.

Figura 101 - Difratograma de raios X ( $\text{Cu K}\alpha$ ) de  $\text{Cd}(\text{TPY3})\text{I}_2$



Fonte: do autor.

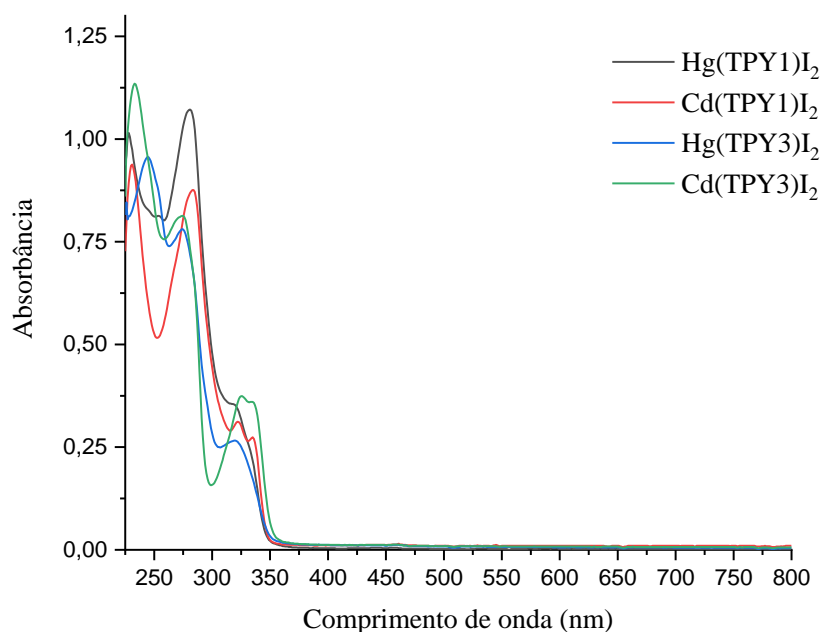


### 5.3.5 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (série C)

A fim de corroborar na caracterização dos complexos da série C, foram obtidos espectros de absorção na região do ultravioleta-visível em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  em concentrações da ordem de  $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ . Nas seções anteriores foi mencionado que os complexos da série C apresentaram-se todos (praticamente) insolúveis nos solventes listados na seção 4.1, à exceção do DMSO, entretanto, na concentração necessária para obtenção dos espectros de UV-Vis,  $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ , foi possível a solubilização em diclorometano.

A Figura 102 apresente a sobreposição dos espectros dos quatro complexos na região de 220 a 800 nm, evidenciando que as substâncias não absorvem na região do visível (400-800 nm) como era esperado por tratarem-se de complexos de metais com configuração  $d^{10}$  e todos obtidos com coloração branca.

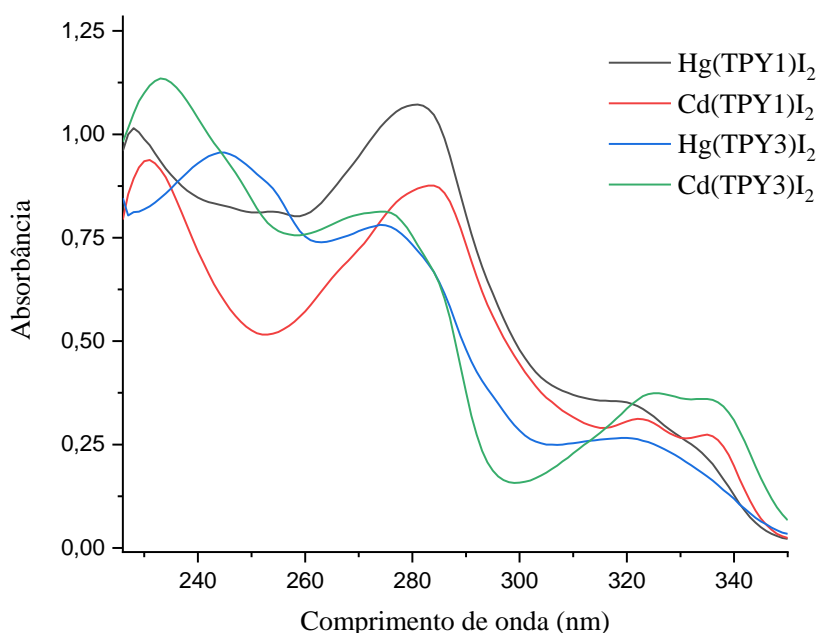
Figura 102 – Sobreposição dos espectros de UV-vis de  $\text{Hg}(\text{TPY1})\text{I}_2$ ,  $\text{Cd}(\text{TPY1})\text{I}_2$ ,  $\text{Hg}(\text{TPY3})\text{I}_2$  e  $\text{Cd}(\text{TPY3})\text{I}_2$



Fonte: do autor.

Uma expansão da sobreposição dos espectros é apresentada na Figura 103. Os quatro complexos obtidos são as combinações possíveis entre os dois cátions utilizados,  $\text{Hg}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$ , com as duas terpiridinas fluoradas, TPY1 e TPY3. Percebe-se que o fator preponderante no perfil do espectro é ditado mais por influência do ligante orgânico do que pela variação do sítio metálico. Os espectros de  $\text{Hg}(\text{TPY1})\text{I}_2$  (linha preta) e  $\text{Cd}(\text{TPY1})\text{I}_2$  (linha vermelha) apresentam perfis semelhantes entre si com bandas de intensidades próximas nas regiões entre 220-230 nm e 280-290 nm e bandas de menor intensidade por volta de 320 nm; assim como  $\text{Hg}(\text{TPY3})\text{I}_2$  (linha azul) e  $\text{Cd}(\text{TPY3})\text{I}_2$  (linha verde) apresentam suas bandas mais intensas na região de 230-250 nm, bandas com intensidades intermediárias 270 nm e as menos intensas acima de 320 nm.

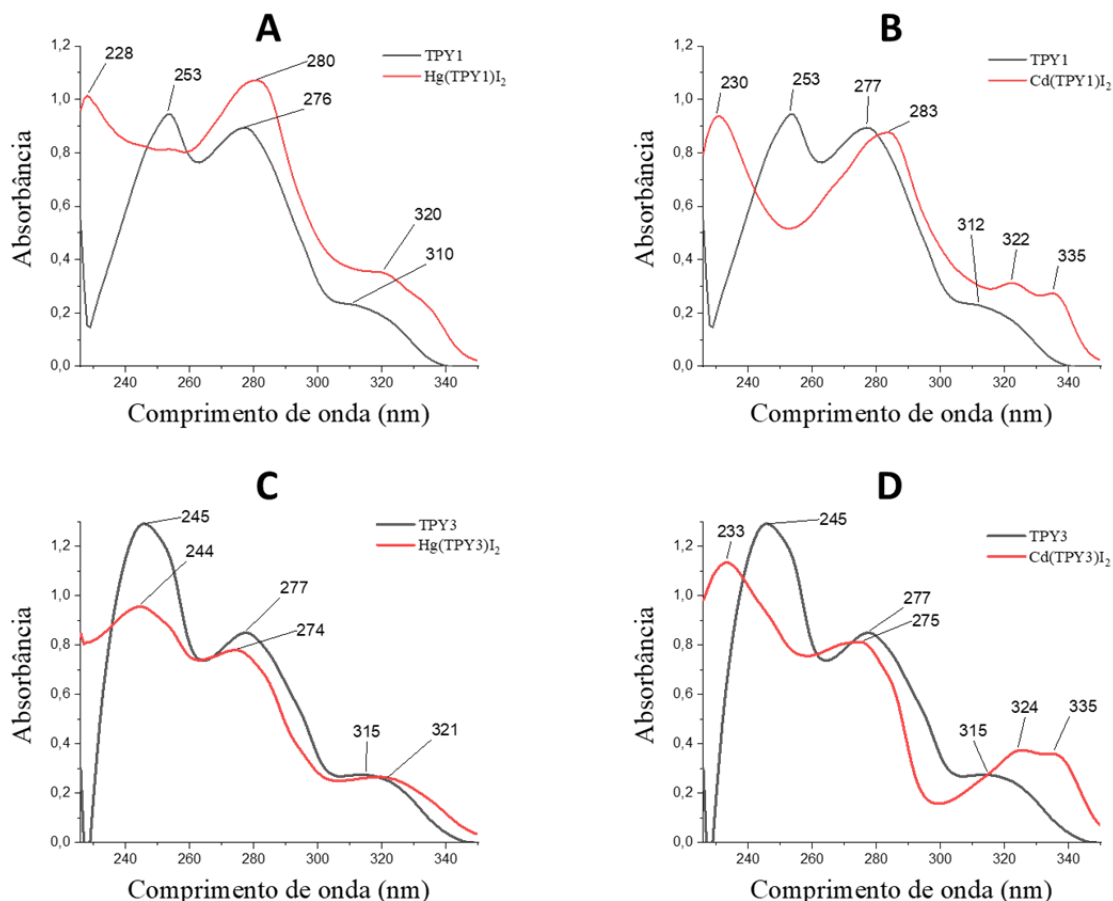
Figura 103 – Expansão da sobreposição dos espectros de UV-vis de  $\text{Hg}(\text{TPY1})\text{I}_2$ ,  $\text{Cd}(\text{TPY1})\text{I}_2$ ,  $\text{Hg}(\text{TPY3})\text{I}_2$  e  $\text{Cd}(\text{TPY3})\text{I}_2$



Fonte: do autor.

Nas bandas menos intensas, por volta de 320-340 nm, nota-se uma característica que pode ser associada ao sítio metálico, pois nos complexos com cádmio (linhas verde e vermelha) há a presença de duas bandas distintas nessa região, enquanto nos complexos com mercúrio aparece apenas uma banda identificável (linhas preta e azul). A Figura 104 apresenta uma comparação dos espectros UV-Vis entre cada complexo e a sua terpiridina precursora.

Figura 104 – Comparações entre os espectros de UV-vis do ligante terpiridínico livre e do complexo formado com mercúrio ou cádmio.



Fonte: do autor.

Como discutido anteriormente, as transições de mais alta energia, por volta de 230-250 nm que foram atribuídas a transições  $\pi^* \leftarrow \pi$  do anel aromático central da terpiridina sofreram deslocamento hipsocrômico nos complexos. Isso ocorre, provavelmente, porque a proximidade do cátion metálico bivalente diminui a energia do estado fundamental dos elétrons do orbital  $\pi$  ligante dificultando a transição. Entretanto, esse efeito é atenuado nos complexos apresentados em C e D (Figura 104), quando o ligante é TPY3. Pode-se explicar essa atenuação porque os efeitos eletrônicos de estabilização devido aos dois grupos  $\text{CF}_3$  não são tão modificados pela presença do cátion metálico do que em TPY1 que possui apenas um flúor como substituinte; haja vista também que nos próprios ligantes livres, essa transição já ocorre em comprimentos de ondas menores para TPY3. O efeito hipsocrômico é percebido para o

complexo Cd(TPY3)I<sub>2</sub>, provavelmente porque sendo o cátion Cd<sup>2+</sup> mais duro do que o Hg<sup>2+</sup>, os elétrons nos orbitais  $\pi$  ligante sentem mais eficazmente seu efeito atrativo e consequentemente, mais energia é demandada para promover a excitação.

A região central dos espectros dos complexos não foi significativamente alterada em comparação com as terpiridinas livres, enquanto as bandas de maior comprimento de onda, atribuídas como transições do tipo  $\pi^* \leftarrow n$  para as terpiridinas, não sofreram modificação significativa quando complexadas ao sítio de Hg<sup>2+</sup>, mas tiveram seu perfil alterado na presença do cátion Cd<sup>2+</sup>. Como nos complexos, o par de elétrons não ligante dos nitrogênios da terpiridinas está envolvido na formação da ligação ao centro metálico, a natureza da transição observada na região de 310-335 nm deve-se, provavelmente, a transições de carga metal-ligante (TCML) (Housecroft e Sharpe, 2013; Klein *et al.*, 2019). A Tabela 19 discrimina as informações extraídas dos espectros UV-Vis dos complexos da série C.

Tabela 19 - Dados UV-Vis dos complexos Hg(TPY1)I<sub>2</sub>, Cd(TPY1)I<sub>2</sub>, Hg(TPY3)I<sub>2</sub> e Cd(TPY3)I<sub>2</sub>

Substância	Comprimento de onda ( $\lambda$ /nm)	Absorbância	Absortividade molar ( $\epsilon$ /L.cm <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )	Tipo de transição
Hg(TPY1)I <sub>2</sub>	228	1,016	66188	$\pi^* \leftarrow \pi$
	280	1,073	69901	$\pi^* \leftarrow \pi$
	320	0,349	22736	TCML
Cd(TPY1)I <sub>2</sub>	230	0,938	43371	$\pi^* \leftarrow \pi$
	283	0,877	40551	$\pi^* \leftarrow \pi$
	322	0,311	14380	TCML
	335	0,274	12669	TCML
Hg(TPY3)I <sub>2</sub>	244	0,955	71606	$\pi^* \leftarrow \pi$
	274	0,782	58634	$\pi^* \leftarrow \pi$
	321	0,264	19795	TCML
Cd(TPY3)I <sub>2</sub>	233	1,134	65738	$\pi^* \leftarrow \pi$
	275	0,816	47304	$\pi^* \leftarrow \pi$
	324	0,372	21565	TCML
	335	0,355	20579	TCML

Fonte: do autor.

#### 5.4 MODIFICAÇÃO SINTÉTICA PARA OBTENÇÃO DOS COMPLEXOS DA SÉRIE C

Como um dos objetivos do trabalho é a investigação da atividade óptica não linear pela geração do segundo harmônico ou pela absorção de dois fótons, era necessária a obtenção de um monocristal pertencente a um grupo de espaço não centrossimétrico para o caso da investigação num nível macroscópico. Entretanto, nenhuma das tentativas de cristalização foi bem-sucedida. Um dos principais obstáculos para a obtenção dos monocristais foi a insolubilidade dos complexos em praticamente todos os solventes testados com exceção do DMSO, como já discutido anteriormente. Pelo fato do dimetilsulfóxido ser muito pouco volátil muito tempo é demandado para sua evaporação, fato que mesmo após meses com as soluções em repouso não houve formação de monocristais apreciáveis, mesmo com adição de algum outro solvente mais volátil ao DMSO. A Figura 105 apresenta, como exemplo, uma fotografia obtida após doze meses da tentativa de cristalização de  $\text{Hg}(\text{TPY1})\text{I}_2$  onde se observa a formação de um pó aparentemente cristalino mas extremamente fino, portanto tentativas de obtenção de monocristais podem ser consideradas envolvendo adição de outros solventes às soluções dos complexos em DMSO.

Figura 105 – Tentativa de cristalização de  $\text{Hg}(\text{TPY1})\text{I}_2$

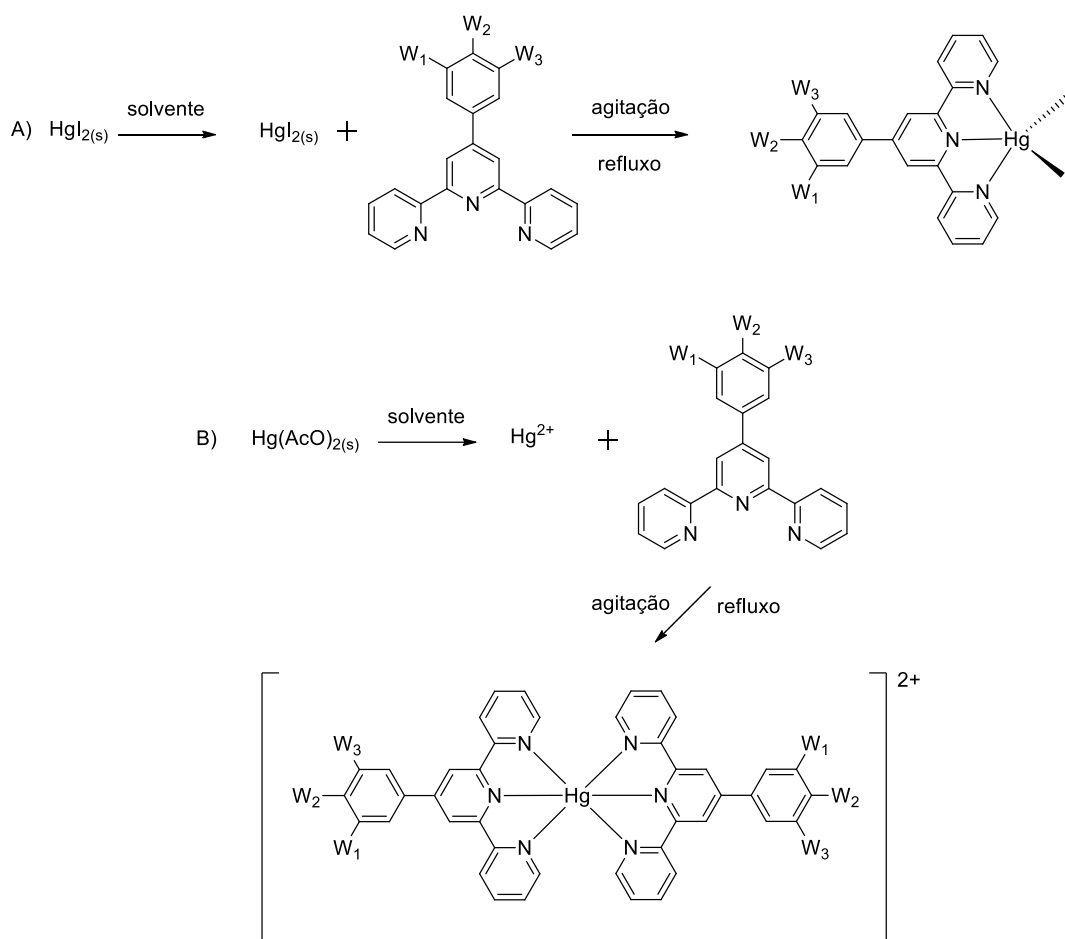


Fonte: do autor

Como alternativa para contornar o problema da obtenção de monocristais devido à baixa solubilidade dos complexos, reagiram-se as terpiridinas TPY1 e TPY3 cada qual com  $\text{Hg}(\text{AcO})_2$  (acetato de mercúrio) ou  $\text{Cd}(\text{AcO})_2$  (acetato de cádmio). Diferentemente da metodologia empregada anteriormente em que o ligante e o sal do metal foram submetidos a reação sob agitação e refluxo, por essa via a tentativa de obtenção dos complexos foi feita por difusão. Essa metodologia foi escolhida para evitar que o ligante empregado reagisse com o cátion metálico na proporção de 2 : 1 e não se obtivesse o padrão estrutural desejado como ilustrado na Figura 70. Isso porque como os acetatos dos desses metais são solúveis e os adutos

formados entre  $\text{Cd}^{2+} \cdots \text{AcO}^-$  e  $\text{Hg}^{2+} \cdots \text{AcO}^-$  são menos estáveis que aqueles formados entre  $\text{Cd}^{2+} \cdots \text{I}^-$  e  $\text{Hg}^{2+} \cdots \text{I}^-$  devido às diferenças de acidez e basicidade das espécies (Pearson, 1963), a probabilidade de formação de complexos do tipo  $[\text{M}(\text{TPY})_2]^{2+}$  seria aumentada devido ao efeito quelato proporcionado pela natureza dos ligantes terpiridínicos. A Figura 106 apresenta a situação comparando o tipo de complexo esperado de acordo com o sal do metal utilizado (mercúrio foi usado como exemplo).

Figura 106 - Influência da fonte metálica na formação do complexo



Fonte: do autor

Legenda: A) formação do complexo  $\text{Hg}(\text{TPY})\text{I}_2$  quando iodeto de mercúrio é utilizado como fonte metálica. B) formação do complexo catiônico  $[\text{Hg}(\text{TPY})_2]^{2+}$  quando acetato de mercúrio é utilizado como fonte metálica.  $W_1 = W_3 = \text{H}$  e  $W_2 = \text{F}$  em TPY1.  $W_1 = W_3 = \text{CF}_3$  e  $W_2 = \text{H}$  em TPY3.

A Figura 107 apresenta uma fotografia do sistema de difusão montado onde a fase superior contém  $\text{Hg}(\text{AcO})_2$  solubilizado em água e a fase inferior (orgânica) contém TPY1 solubilizado em  $\text{CHCl}_3$ .

Figura 107 –  $\text{Hg}(\text{AcO})_2$  e TPY1 em sistema de difusão

Fonte: do autor

Houve surgimento de um sólido branco na interface das fases aquosa e orgânica com aparência de inúmeras agulhas. Algumas dessas agulhas formadas, apesar de diminutas, foram coletadas e analisadas em microscópio óptico sob luz polarizada para análise da viabilidade de serem medidas por difração de raios X por monocristais, entretanto características como contorno delimitado das face do sólido e brilho não foram encontrados, conforme a Figura 108. Os sistemas montados com  $\text{Cd}(\text{AcO})_2$  não apresentaram formação de sólidos na interface das fases.

Figura 108 – Produto entre  $\text{Hg}(\text{AcO})_2$  e TPY1 obtido por difusão analisado sob luz polarizada

Fonte: do autor

Infelizmente, a nova metodologia sintética para a obtenção de monocristais dos complexos da série C não foi bem-sucedida. No entanto, a caracterização dos complexos obtidos pela nova metodologia por meio de técnicas espectroscópicas confirmou o sucesso de suas sínteses. Como essas substâncias são inéditas na literatura, novas tentativas de cristalização estão em curso, representando perspectivas futuras desta Tese.

## 5.5 INVESTIGAÇÃO DA POTENCIALIDADE ONL DA SÉRIES B e C

Os compostos da série B (terpiridinas) e da série C (complexos) foram planejados para investigação de suas potencialidades para manifestação de atividade óptica não linear (ONL) pela geração do segundo harmônico ou pela absorção de dois fótons, em cumprimento aos objetivos do trabalho. Como discorrido na revisão de literatura, a atividade ONL pode ser verificada tanto num nível microscópico quanto num nível macroscópico, ou seja, pode-se investigar o comportamento da amostra frente à radiação eletromagnética tanto considerando a molécula discretamente (nível microscópico) em solução, quanto em sua agregação no estado sólido (cristal). Essa distinção é possível porque uma mesma substância pode apresentar propriedades distintas quando considerados apenas os limites da molécula ou quando considerado o sólido cristalino levando em conta os aspectos supramoleculares em que as interações que mantém a o arranjo determinado de um cristal estendem para além dos limites das ligações covalentes os aspectos estruturais que definem as propriedades da amostra.

Em relação à manifestação de atividade ONL num nível microscópico, além das condições necessárias citadas na revisão de literatura como *push-pull* eletrônico, ausência de centro de simetria (no caso da GSH) e transparência aos comprimentos de onda na região de manifestação do fenômeno; os compostos devem apresentar solubilidade apreciável na faixa de  $10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup> e não apresentarem fluorescência significativa (Abegão *et al.*, 2021; Zucolotto Cocca *et al.*, 2023).

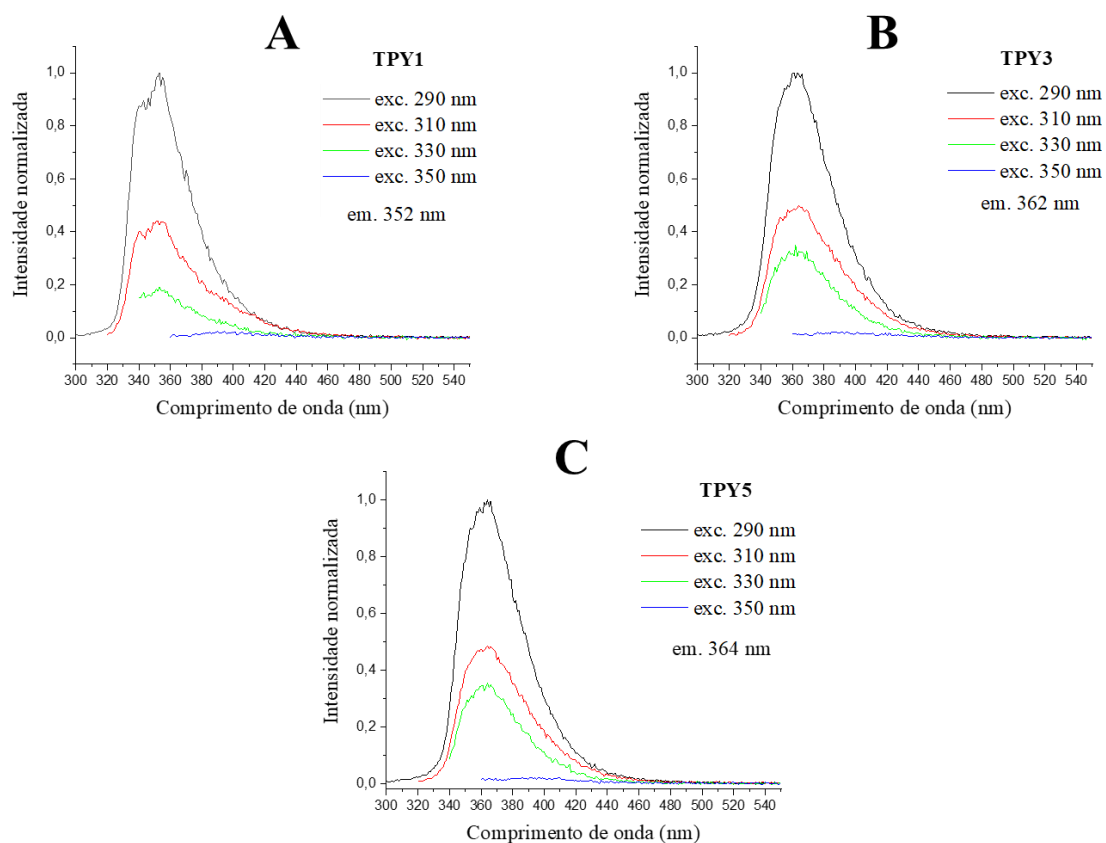
A necessidade de uma solubilidade apreciável é uma consequência imediata de qualquer propriedade óptica não linear num nível molecular, pois, como os efeitos não lineares são dependentes das hiperpolarizabilidades de ordens maiores ou iguais a dois (Equação 73) e estas são cerca de  $10^{12}$  vezes menor para fenômenos de segunda ordem e  $10^{24}$  vezes menor para fenômenos de terceira ordem, quando comparadas à polarizabilidade de primeira ordem responsável pelos efeitos ópticos lineares, concentrações baixas impossibilitam a detecção dos fenômenos ONL (Boyd, 2008; Sutherland, 2003).



Não possuir fluorescência (primeira ordem) significativa está relacionada à concorrência com os mecanismos pelos quais ocorrem os fenômenos ONL. Sendo a fluorescência um fenômeno que, em linhas gerais, ocorre pela relaxação dos elétrons excitados passando por níveis intermediários de energia e gerando a emissão de fótons com maiores comprimentos de onda do que aqueles pelos quais a amostra foi excitada; há interferência desses eventos com a ocorrência de algum fenômeno óptico não linear.

Com isso, as terpiridinas da série B, embora possuam solubilidade considerável ( $> 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ) e atendam as condições de simetria molecular necessárias, apresentam também fluorescência apreciável, inviabilizando a investigação de alguma atividade óptica não linear. A Figura 109 apresenta os espectros de fluorescência obtidos em solução de diclorometano numa concentração da ordem  $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Figura 109 – Espectros de fluorescência das terpiridinas da série B



Fonte: do autor.

Legenda: Espectros de fluorescência das terpiridinas TPY1 (A), TPY3 (B) e TPY3(C) obtidos por excitação nos comprimentos de onda de 290 nm, 310 nm, 330 nm e 350 nm.

Os espectros da Figura 109 revelam que quando a amostra é excitada na região do ultravioleta em que a amostra absorve, ocorre o fenômeno da fluorescência pela emissão detectada a um comprimento de onda maior. Como mencionado, para verificação de fenômenos ONL é necessário que fenômenos ópticos lineares não concorram na mesma região espectral. Com isso as substâncias da série B são inviáveis para prosseguimento em estudos ópticos não lineares num nível molecular. Macroscopicamente, a investigação de um fenômeno ONL é inviabilizada também pela presença um centro de inversão na estrutura dos cristais obtidos.

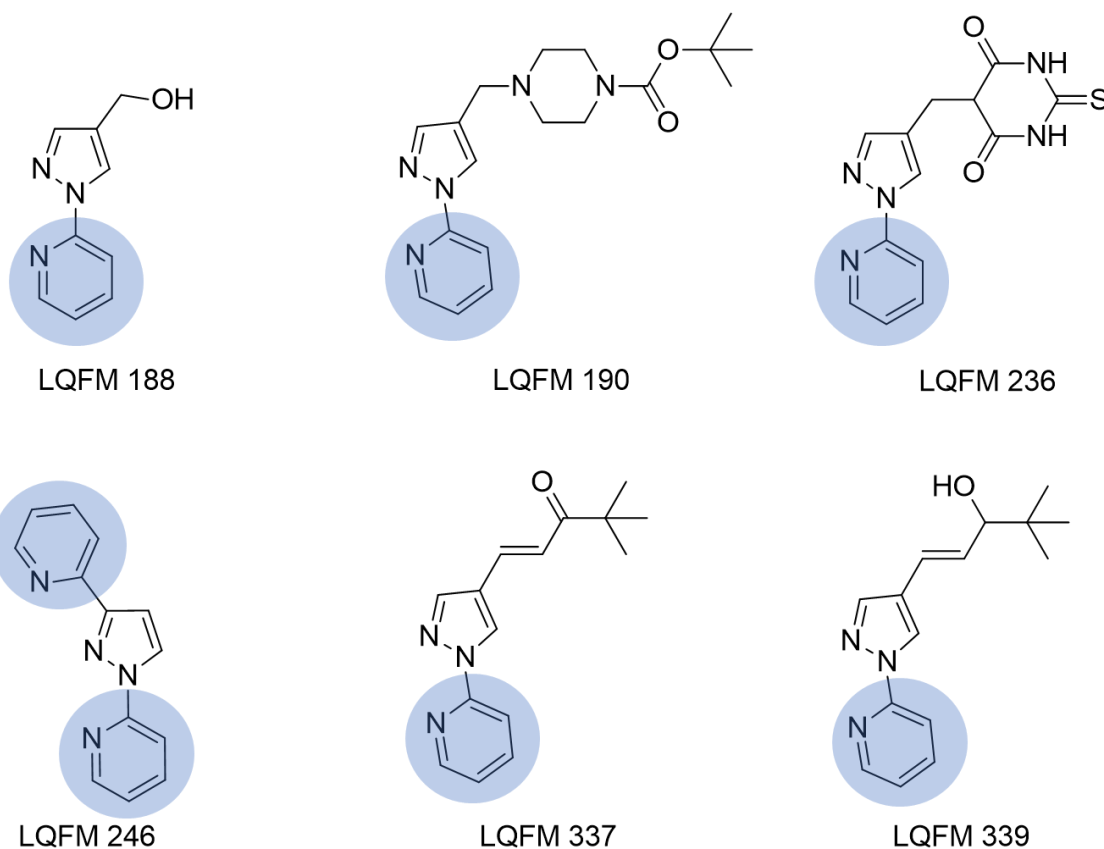
Para os complexos da série C, dois fatores servem como impedimento para o prosseguimento da investigação em ONL. O primeiro deles, que compromete a investigação a nível molecular é baixa solubilidade dos compostos, pelos motivos acima discutidos. Em segundo lugar, a investigação de uma atividade ONL num nível macroscópico depende da obtenção de um sólido cristalino, o que não foi obtido até o momento.

A obtenção de uma substância ativa em ONL depende da concomitância de várias condições *sine qua non* que têm possibilidades ora mais, ora menos fáceis de serem controladas, por vezes até impossíveis. Como exemplo de uma condição em parte pode ser melhorada é a solubilidade, pois modificações estruturais inseridas na rota sintética podem levar a maior ou menor solubilidade em determinados solventes, embora com isso, a inserção ou remoção de grupos funcionais ou subunidades na molécula possa afetar outras características importantes necessárias a ONL como o push-pull eletrônico. Entretanto, a condição que foge do controle direto do experimentador é a obtenção de um cristal em grupo de espaço não centrossimétrico para o caso da GSH, por exemplo; embora alguns esforços possam ser feitos, o grupo de espaço adotado na formação de um cristal é fator aleatório (Che *et al.*, 2023; Venkatraman e Carvalho, 2022; Zhao *et al.*, 2020).

## 5.6 SÉRIE D

As substâncias da série D foram sintetizadas e caracterizadas por técnicas espectroscópicas por colaboradores da Universidade Federal de Goiás do Laboratório de Química Farmacêutica Medicinal visando aplicações biológicas e foram cedidas a esse trabalho para tentativas de obtenção de monocristais e determinação de estrutura para fins de investigação de atividade óptica não linear num nível macroscópico. Todas as substâncias são inéditas e possuem a subunidade piridínica como destacado na Figura 110.

Figura 110 – Substâncias da série D com subunidades piridínica em destaque.



Fonte: do autor

As tentativas de cristalização foram realizadas pelo método da lenta evaporação, conforme descrito nas seções 2.2.2.1 e 2.2.2.2 da revisão de literatura em diferentes combinações e proporções de solventes. Foram obtidos monocristais e determinadas as estruturas de LQFM 188, LQFM 190, LQFM 246 e LQFM 337, cujos resultados são discutidos nas próximas seções.

LQFM 236 apresentou baixa solubilidade nos solventes listados na seção 4.1 e embora tenham sido testadas outras combinações de solventes variando-se a temperatura, não houve sucesso na cristalização. De LQFM 339 apenas foram obtidos cristais com pequenas dimensões, sendo inaptos para difração de raios X como apresentado na Figura 111.

Figura 111 – Cristais geminados de LQFM 339



Fonte: do autor

Legenda: A) Fotografia dos cristais geminados de LQFM 339

B) Imagem de microscopia óptica sob luz polarizada dos cristais geminados de LQFM 339

Pela Figura 111-B observa-se que LQFM 339 possui aparente grau de cristalinidade por apresentar os fragmentos cristalinos com contorno de faces e brilho sob luz polarizada, entretanto a geminação é tão acentuada que conferiu um aspecto de lã à amostra (Figura 111-A). Embora outras combinações de solventes tenham sido utilizadas, não se obtiveram cristais viáveis para difração.

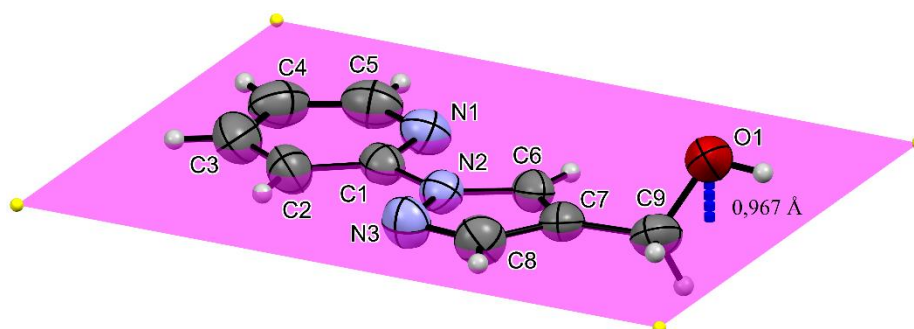
### 5.6.1 Estrutura de LQFM 188

Os monocristais de LQFM 188 foram medidos por difração de raios X e sua estrutura foi resolvida para o sistema cristalino ortorrômbico, no grupo de espaço  $P2_12_12_1$ . Como o grupo de espaço é não-centrossimétrico uma das condições fundamentais para manifestação da geração do segundo harmônico é atendida (seção 2.3.2.1.4) fazendo com que essa substância possa prosseguir nas investigações que constam nos objetivos do trabalho.

A Figura 112 fornece uma representação do tipo elipsoide da estrutura de LQFM 188 que se apresenta como uma molécula plana devido à aromaticidade de seus heterociclos piridínico e pirazólico com exceção do oxigênio O1 ligado a um carbono  $sp^3$  distante

aproximadamente 1,0 Å do plano que contém os átomos não hidrogenoides da unidade assimétrica.

Figura 112 – Representação da unidade assimétrica da estrutura de LQFM 188



Fonte: do autor

Nota: unidade assimétrica de LQFM 188 com a identificação dos átomos não hidrogenoides. Elipsóides a 50% de probabilidade e hidrogênio representados por esferas de raio arbitrário.

Os elipsóides são representações dos átomos definidas pelos denominados parâmetros térmicos no refinamento de uma estrutura (Sheldrick, 2015). A sua interpretação física pode ser entendida como a região no espaço ocupada por um determinado átomo em decorrência de sua liberdade vibracional que pode ser atenuada quanto menor a temperatura em que o experimento de difração for realizado. Numa situação ideal, portanto não atingível, os elipsóides se aproximariam de esferas, embora uma pequena deformação ainda seria inerente devida a polaridade das ligações. A forma dos elipsóides é devida aos graus de liberdade vibracionais ao longo das direções possíveis; por isso os elipsóides referentes aos átomos C1, C7 e N1 da Figura 112, aproximam-se mais de esferas por estarem numa região da molécula onde os graus de liberdade vibracionais são restringidos. A Tabela 20 apresenta os principais dados cristalográficos de LQFM 188.

Tabela 20 – Principais dados cristalográficos de LQFM 188

Substância	LQFM 188
Fórmula empírica	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O
Fórmula molecular	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O
Massa molar / g.mol <sup>-1</sup>	175,191
Temperatura / K	296,15
Sistema Cristalino	Ortorrômbico
Grupo de Espaço	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
a/Å	4,9276(6)
b/Å	10,5647(11)
c/Å	16,7276(18)
$\alpha$ /°	90
$\beta$ /°	90
$\gamma$ /°	90
Volume/Å <sup>3</sup>	870,82(17)
Z; Z'	4; 1
Densidade calculada ( $\rho_{\text{calc}}$ /cm <sup>3</sup> )	1,336
Coefficiente de absorção ( $\mu$ /mm <sup>-1</sup> )	0,092
F(000)	368,2
Radiação utilizada	Mo K $\alpha$ ( $\lambda = 0,71073$ )
Intervalo 2 $\theta$ /°	4,56 à 50,18
Limites dos índices coletados	-5 $\leq$ h $\leq$ 5; -12 $\leq$ k $\leq$ 12; -19 $\leq$ l $\leq$ 17
Reflexões coletadas	10729
Reflexões independentes	1552 [R <sub>int</sub> = 0,0811, R $\sigma$ = 0,0761]
Data/restraints/parâmetros	1552/0/119
Qualidade do ajuste (S)	0,993
Índices R [I $\geq$ 2 $\sigma$ (I)]	R <sub>1</sub> = 0,0515; wR <sub>2</sub> = 0,1152
Índices R [todos os dados]	R <sub>1</sub> = 0,0868; wR <sub>2</sub> = 0,1253
Densidade eletrônica residual / eÅ <sup>-3</sup>	0,26/-0,23

Fonte: do autor.

Dentre os dados apresentados na Tabela 20, além das informações químicas sobre a amostra, as dimensões da cela unitária, as informações sobre simetria e as condições

experimentais em que foi realizada a difração, cabem algumas considerações sobre os parâmetros estatísticos do refinamento.

O  $F(000)$  traz informação sobre o número de elétrons na cela unitária, uma informação valiosa para se averiguar a plausibilidade da determinação da estrutura e é o valor obtido para o fator de estrutura para os índices de Miller  $h = k = l = 0$ . Uma vez que os índices de Miller são utilizados para delimitar planos orientados na cela unitária, o plano (000) não tem sentido físico, pois não há possibilidade de traçar um plano que intercepte simultaneamente os três eixos de cela no infinito (seção 2.2.2.3), logo, o plano (000) é uma abstração matemática que conduz a uma interpretação associada ao número de elétrons numa cela unitária. Para demonstrar isso, pode-se recorrer à equação deduzida para o fator de estrutura (Equação 69) e admitir o ângulo de fase como (Ladd e Palmer, 2013):

$$\alpha(hkl) = 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad \text{Equação 100}$$

Em que  $x_j$ ,  $y_j$  e  $z_j$  são as coordenadas do átomo  $j$  na cela unitária. Utilizando a Equação 100, a Equação 69 pode ser reescrita como:

$$F(hkl) = \sum_j f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad \text{Equação 101}$$

Calculando-se o  $F(000)$ , tem-se que:

$$F(000) = \sum_j f_j e^{2\pi i(0 \cdot x_j + 0 \cdot y_j + 0 \cdot z_j)} = \sum_j f_j e^{2\pi i \cdot 0} = \sum_j f_j e^0 = \sum_j f_j \quad \text{Equação 102}$$

Portanto,  $F(000)$  é o somatório dos fatores de espalhamento dos  $j$  átomos em uma cela unitária. Como o fator de espalhamento é a propriedade associada aos entes espalhadores da

radiação X, os elétrons, o somatório de todos eles revela de fato a quantidade de elétrons na cela.

Para LQFM 188, F(000) calculado foi de 368,2 revelando que o refinamento está de acordo com o esperado pela simetria da estrutura, uma vez que  $Z = 4$ , ou seja, o número de fórmulas unitárias presente na cela é quatro e a fórmula molecular é  $C_9H_9N_3O$ , a quantidade de elétrons é encontrada, levando-se em conta o número atômico de cada elemento que é igual ao número de elétrons na forma não ionizada (6 para o carbono, 1 para o hidrogênio, 7 para o nitrogênio e 8 para o oxigênio), a atomicidade de cada elemento na fórmula molecular e o número de moléculas na cela unitária, de modo que para LQFM 188, tem-se que:

$$[(9 * 6) + (9 * 1) + (3 * 7) + (1 * 8)].4 = 368 \quad \text{Equação 103}$$

Que está de acordo com o F(000) calculado.

Os parâmetros estatísticos das tabelas de informações cristalográficas são os índices “R” (do inglês *Residual factors*) que refletem a qualidade dos dados coletados e a qualidade do ajuste entre os valores observados e calculados para cada reflexão e podem ser calculados utilizando-se os valores do fator de estrutura F ou o seu quadrado,  $F^2$ . Operacionalmente, trabalhar diretamente com os fatores de estrutura para avaliação dos parâmetros de refinamento é mais laborioso do que trabalhar com seus quadrados, pois como os dados obtidos experimentalmente são as intensidades e estas são proporcionais ao quadrado do fator de estrutura,  $I \propto F^2$ , os índices obtidos a partir de  $F^2$  são acessados com maior facilidade (Sheldrick, 2015). Portanto, nas equações que seguem, os valores de  $F^2$  foram apresentados como valores de intensidade  $I$ .

O valor de  $R_{int}$  mede a consistência dos dados de modo verificar, em média, o quão distante cada intensidade observada ( $I_o$ ) está da média das intensidades equivalentes ( $\overline{|I_o|}$ ).

$$R_{int} = \frac{\sum(|I_o| - \overline{|I_o|})}{\sum(|I_o|)} \quad \text{Equação 104}$$



Quanto mais próximo  $R_{\text{int}}$  estiver de zero, melhor a consistência dos dados analisados, pois numa situação ideal, todas as reflexões equivalentes devem se apresentar com mesma intensidade. Para que LQFM 188,  $R_{\text{int}} = 0,0811$  reflete uma boa qualidade dos dados.

O  $R_{\sigma}$  tem função semelhante a  $R_{\text{int}}$ , mas é calculado de modo a considerar a incerteza ( $\sigma$ ) de cada intensidade detectada. O valor de  $\sigma$  está associado incerteza de uma medida devido à relação sinal-ruído das intensidades coletadas no detector e, assim sendo, pode ser afetado por fatores como a baixa resolução do detector e efeitos de espalhamento de partículas e até do próprio ar na atmosfera do difratômetro. Dessa forma, quanto menor os efeitos de ruído no detector, menor a incerteza de uma intensidade observada e menor o valor de  $R_{\sigma}$ , pois:

$$R_{\sigma} = \frac{\sum \sigma(I_o)}{\sum I_o} \quad \text{Equação 105}$$

Outros dois parâmetros  $R$  são o  $R1$  e  $wR2$  que dizem respeito a qualidade do refinamento, enquanto  $R_{\text{int}}$  e  $R_{\sigma}$  dizem respeito a qualidade dos dados.  $R1$  é calculado de modo a avaliar a média das diferenças entre o fator de estrutura calculado e observado relativo a todas as intensidades detectadas; é chamado também de fator residual não ponderado.

$$R1 = \frac{\sum (|F_o| - |F_c|)}{\sum |F_o|} \quad \text{Equação 106}$$

Mais uma vez, quanto menor o valor de  $R1$ , melhor a qualidade do ajuste, pois isso reflete uma menor diferença entre o modelo e os dados coletados. Entretanto, o fator  $wR2$  além de se basear nos valores de  $F^2$ , o que leva a vantagens matemáticas operacionais como já mencionado, faz uma ponderação das intensidades observadas por um fator  $w$ .

$$wR2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum wF_o^2}} \quad \text{Equação 107}$$

O fator de ponderação pode ser estimado como o inverso da incerteza (Sheldrick, 2015), de modo que:

$$w = \frac{1}{\sigma} \quad \text{Equação 108}$$

Com isso, quanto maior a incerteza de uma intensidade detectada, menor o peso a ela atribuída no cálculo de  $wR_2$  para verificação da qualidade do refinamento. Essa estratégia permite desconsiderar os sinais mais prejudicados por interferência dos ruídos e fornece um parâmetro que reflete mais fielmente a qualidade do refinamento ao utilizar os dados que de fato podem ser refinados. Os valores de  $R_1$  e  $wR_2$ , considerando apenas as reflexões com intensidades maiores que  $2\sigma$ , ou seja, apenas aquelas que se confundem menos com os ruídos no detector, encontrados para LQFM 188 são, respectivamente, 0,0515 e 0,1152, o que sugere uma boa qualidade no refinamento. Os valores de  $wR_2$  são sistematicamente maiores que  $R_1$  devido ao fator  $w$  gera um ligeiro acréscimo no valor do somatório no numerador da Equação 107.

Por fim, outro parâmetro estatístico fornecido por tabelas cristalográficas é o fator  $S$  que reflete a qualidade do ajuste entre os dados experimentais e modelo adotado no refinamento. Seu cálculo é dado por:

$$S = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{(N_R - N_P)}} \quad \text{Equação 109}$$

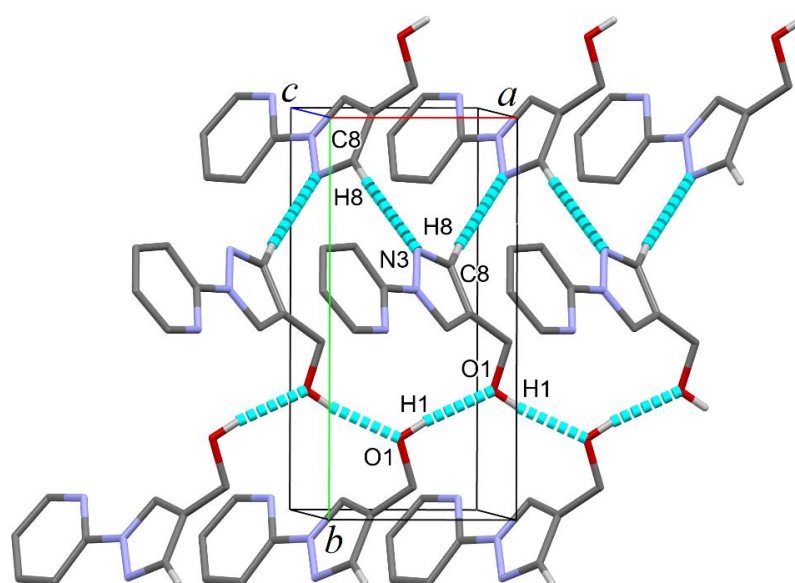
Em que  $N_R$  é o número de reflexões independente por simetria e  $N_P$  é o número de parâmetros ajustados. O valor ideal de  $S$  deve estar próximo da unidade, um valor menor que a unidade indicaria que o modelo refinado é melhor que os dados analisados, o que não é consistente por si; e um valor de  $S$  maior que a unidade indica uma falha no refinamento (Sheldrick, 2015). A análise da Equação 109 permite o embasamento dessas conclusões.

Se  $S \rightarrow 1$ , então o numerador e o denominador da Equação 109 tendem a igualdade. Essa situação é alcançada nos casos ideais porque, como cada parcela do numerador é

ponderada pelo fator  $w$  e o somatório tem cerca de  $N_R$  fatores, se o número de parâmetros refinados  $N_P$  for consideravelmente menor que o número de reflexões equivalentes, chega-se à igualdade entre o numerador e denominador e o valor de  $S$  tende a unidade. Valores de  $S < 1$ , ocorrem se o numerador for subestimado e/ou o denominador for superestimado; uma subestimação do numerador pode ocorrer se as incertezas das intensidades forem superestimadas, diminuindo os valores de  $w$  (Equação 108) e uma superestimação do denominador pode ocorrer, por exemplo, por uma atribuição errônea de um grupo de espaço com menos simetria do que deveria, elevando o valor de  $N_R$ . Os valores de  $S > 1$  ocorrem quando o numerador é superestimado e/ou o denominador subestimado; a superestimação do numerador pode ocorrer por uma subestimação das incertezas, levando ao aumento de  $w$  e a subestimação do denominador pode ocorrer por um excesso de parâmetros refinados, o que o diminuiria o valor de  $N_R - N_P$ . Para LQFM 188, o valor de  $S = 0,993$  evidencia uma boa qualidade do modelo de refinamento utilizado.

A Figura 113 mostra o empacotamento de LQFM 188 visualizado ao longo do eixo  $c$  e verifica-se que são formadas duas cadeias mantidas por ligações de hidrogênio ao longo do eixo  $a$ .

Figura 113 – Visualização do empacotamento de LQFM 188 ao longo do eixo  $c$ .



Fonte: do autor

Nota: ligações de hidrogênio representadas por linhas tracejadas. Átomos de hidrogênio não envolvidos nas ligações de hidrogênio intermolecular foram omitidos para maior clareza da figura.

Uma das cadeias é direcionada pelo estabelecimento de ligações de hidrogênio entre O1 e H1 em que as hidroxilas relacionadas pelo eixo parafuso  $2_1$  ao longo de  $a$  desempenham o papel tanto de doador como de receptor de hidrogênios formando um sinton supramolecular do tipo  $C_1^1(2)$ , ou seja, há a formação de uma cadeia infinita na direção do eixo  $a$  da cela unitária envolvendo dois átomos de cada molécula, sendo um o hidrogênio e o outro seu acceptor. Como o comprimento das ligações de hidrogênio é de  $1,995\text{Å}$  e o ângulo  $O - H \cdots O$  é de  $157,1^\circ$  classificam-se essas ligações como moderadas (Desiraju e Steiner, 2001).

Uma outra cadeia é direcionada pelo estabelecimento de ligações de hidrogênio não clássicas entre N3 e H8 dos anéis pirazólicos relacionados pelo eixo parafuso  $2_1$  paralelo ao eixo  $a$  formando um sinton supramolecular  $C_1^1(3)$  em que o doador é o carbono  $sp^2$  aromático C8 e o acceptor é o nitrogênio aromático N3. A ligação é classificada como fraca devido ao comprimento de  $2,690\text{Å}$  e o ângulo  $C - H \cdots N$  de  $163,2^\circ$ .

As classificações das ligações de hidrogênio em fracas, moderadas ou fortes devem-se, como para todos os casos de interações intermoleculares a três fatores principais: 1 – a força da interação, que é devida a natureza das partes envolvidas em que quanto maior o caráter eletrostático entre as subunidades interagentes, maior a força atrativa entre elas; 2 – a distância da interação que tende a um valor de equilíbrio em que os efeitos atrativos e repulsivos se anulam; 3 – a direcionalidade da interação que pode ser averiguada, no exemplo das ligações de hidrogênio, pelo ângulo formado entre  $D - H \cdots A$ , em que D é o doador de H e A é o acceptor (Desiraju, Vittal e Ramanan, 2011). Uma ligação de hidrogênio é dita forte quanto menor a distância  $H \cdots A$  (dentro dos limites que não se confunda com uma ligação covalente) e um ângulo entre  $D - H \cdots A$  próximo de  $180^\circ$ , o que está de acordo com a teoria da repulsão dos pares de elétrons da camada de valência, o que minimiza as repulsões entre os pares de elétrons entre os quais se encontra o átomo de hidrogênio (Desiraju e Steiner, 2001; Huheey, Keiter e Keiter, 1993).

Ainda no contexto das ligações de hidrogênio, como elas são as interações intermoleculares mais fortes (excetuando-se aquelas que envolvem íons) e por isso as mais preponderantes para definição das orientações das moléculas no empacotamento, a designação do arranjo formado por tipos distintos dessas interações formam os denominados sinton supramoleculares (Bernstein *et al.*, 1995) como os já mencionado sinton  $C_1^1(2)$  e  $C_1^1(3)$  observados no empacotamento de LQFM 188. De forma geral, um sinton supramolecular é definido como:

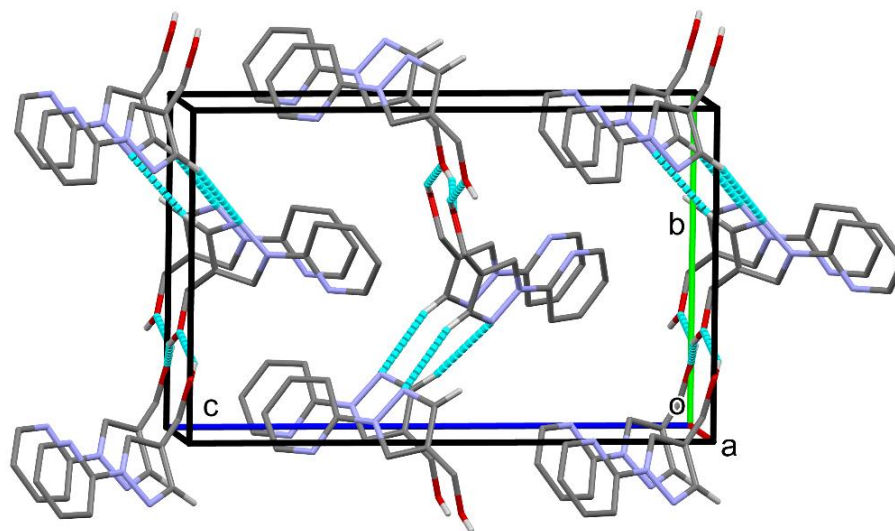
$$A_d^a(n)$$

Em que  $A$  é o tipo de arranjo estabelecido pelas ligações de hidrogênio,  $a$  é o número de aceptores de hidrogênio,  $d$  é o número de doadores de hidrogênio e  $n$  é o número de átomos envolvidos no arranjo supramolecular ao qual o sinton se refere. Os tipos de arranjo podem ser designados como  $D$  – dímeros não cíclicos ou outras estruturas finitas;  $C$  – cadeias infinitas;  $S$  – interações intramoleculares; e  $R$  – anéis intermoleculares (Aakeröy e Seddon, 1993; Desiraju e Steiner, 2001).

As duas cadeias descritas estão conectadas pela formação de síntons do tipo  $R_4^4(16)$  estabelecidos pelas ligações de hidrogênio clássicas e não clássicas descritas acima formando um anel supramolecular de 16 membros e se propagam ao longo de todos os planos paralelos ao plano  $ab$  da cela unitária.

Os planos supramoleculares formados pelos síntons  $R_4^4(16)$  estão conectados ao longo do eixo  $c$  por interações de Van der Waals como apresentado na Figura 114.

Figura 114 - Visualização do empacotamento de LQFM 188 ao longo do eixo  $a$ .



Fonte: do autor.

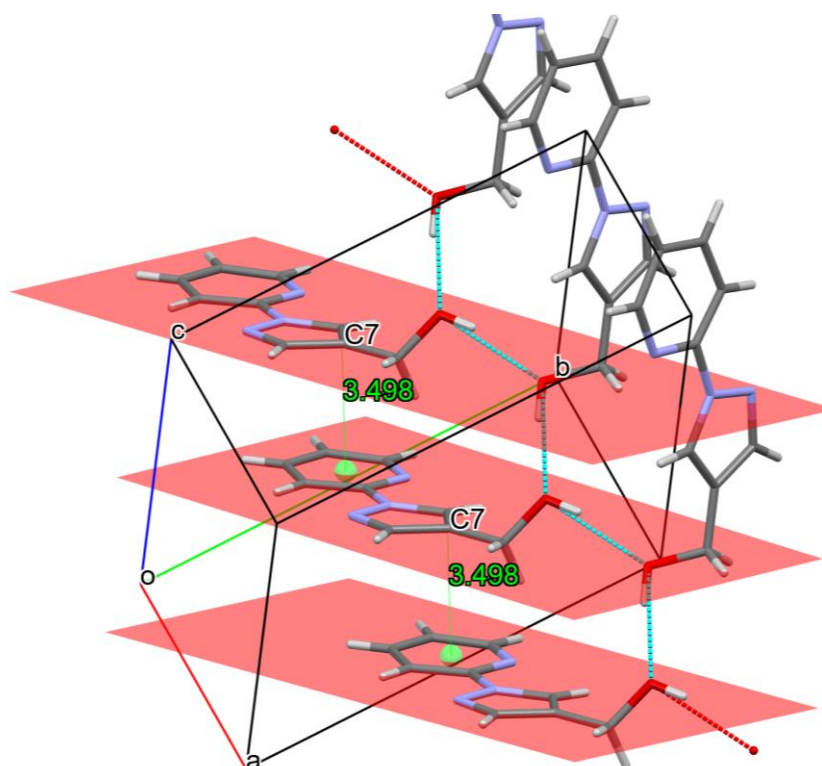
Nota: ligações de hidrogênio representadas por linhas tracejadas. Átomos de hidrogênio não envolvidos nas ligações de hidrogênio intermoleculares foram omitidos para maior clareza da figura.

Verificam-se também interações do tipo  $\pi$ -stacking deslocadas entre o anel piridínico de uma molécula e o anel pirazólico de outra como apresentado na Figura 115 e também observado no centro da Figura 114. A distância da interação é medida entre o carbono C7 do anel pirazólico e o centroide calculados para o anel piridínico e apresenta valor de 3,498 Å.

Pela Figura 115 pode-se verificar que a simetria entre as moléculas no cristal que possibilita tanto o estabelecimento tanto das ligações de hidrogênio, como das interações do tipo  $\pi$ -stacking deslocada é o eixo parafuso  $2_1$  ao longo de  $a$  que passa ao longo do sinton  $C_1^1(2)$ . Esse eixo, ao promover a rotação de  $180^\circ$  da molécula, dispõe as hidroxilas frente a frente e ao avançar  $\frac{1}{2}a$  favorece a distância necessária para o estabelecimento da ligação de hidrogênio, ou seja, o eixo  $2_1$  corrobora com dois dos fatores mencionados acima para o favorecimento de interações intermoleculares efetivas, direcionalidade e distância.

Além do mais, as sucessivas replicações da unidade assimétrica pelo eixo  $2_1$  permite a concatenação das moléculas como uma da cadeia infinita (designada pelo sinton  $C_1^1(2)$ ) por toda direção  $[100]$  (ao longo de  $a$ ) favorecendo a integridade estrutural pelo estabelecimento de várias interações fortes como a ligação de hidrogênio (Desiraju, 1996; Lehn, 1995).

Figura 115 – Visualização das interações  $\pi$ -stacking em conjunto com o sinton supramolecular  $C_1^1(2)$  formado por ligações de hidrogênio.

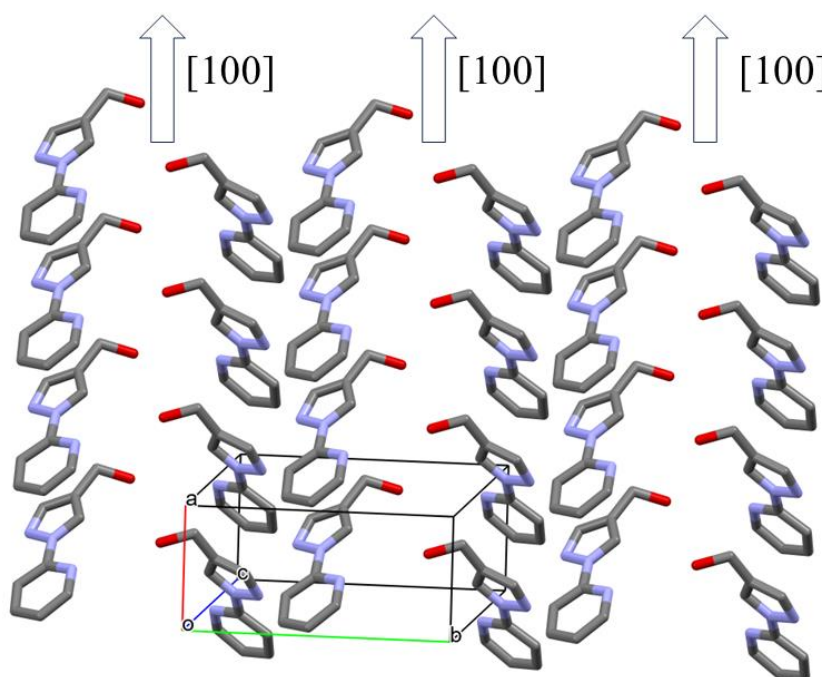


Fonte: do autor

Legenda: ligações de hidrogênio representadas por linhas tracejadas em azul. O centroide em verde foi inserido para medida da distância entre a extremidade do da nuvem  $\pi$  do anel pirazólico em C7 e o centro da nuvem  $\pi$  do anel piridínico.

O eixo parafuso  $2_1$  causa a disposição do anel pirazólico com o centro do anel piridínico do modo deslocado, favorecendo a intensidade das interações do tipo  $\pi$ -stacking, pois faz com que as regiões das nuvens  $\pi$  com densidade de carga opostas interajam de modo a maximizar a atração e minimizar a repulsão (Desiraju, 1996; Martinez e Iverson, 2012). Embora a moléculas envolvidas nessa interação não estejam relacionadas diretamente pela operação de simetria do eixo  $2_1$ , mas sim pela identidade (ou duas operações sucessivas pelo eixo  $2_1$ ), é somente pela presença desse eixo que as direcionalidades adequadas são alcançadas.

Figura 116 – Visualização do empacotamento de LQFM 188 no plano (002) com sentido das ligações de hidrogênio ao longo da direção [100]



Fonte: do autor.

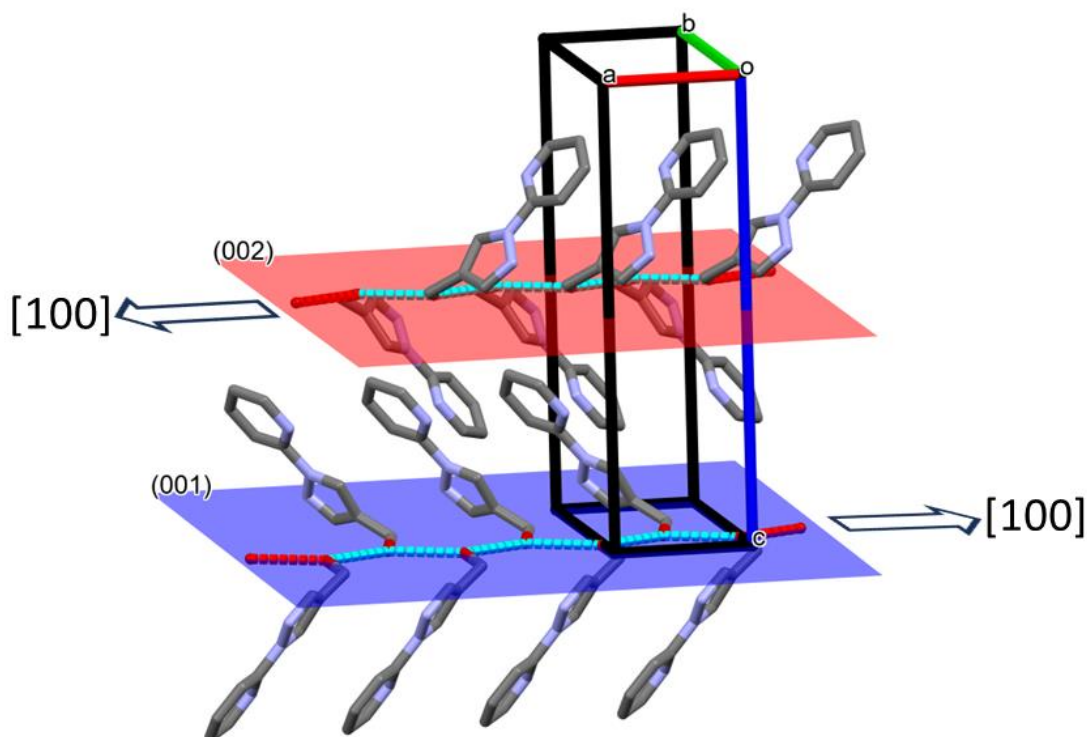
Legenda: visualização do empacotamento de LQFM 188 no plano (002) ao longo da direção [100]. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

LQFM 188 foi a única substância obtida na forma cristalina num grupo de espaço não centrossimétrico ( $P2_12_12_1$ ), o que a elenca como candidata a prosseguir em investigações de atividade óptica não linear como pela geração do segundo harmônico. Como descrito na seção 2.3.2.1, um dos fatores que corroboram com a atividade ONL é *push-pull* eletrônico, ou seja, uma deslocalização de densidade eletrônica em direção definida como a formação de um dipolo

permanente em uma molécula. Na estrutura cristalina de LQFM 188, essa deslocalização de densidade eletrônica direcionada é gerada pela simetria do grupo espacial adotado. A Figura 116 apresenta o empacotamento da unidade assimétrica ao longo da direção [100] sobre o plano (002) em que todos os oxigênios (átomos mais eletronegativos) estão orientados nessa mesma direção, o que favorece a deslocalização da densidade eletrônica por toda essa direção no cristal.

Entretanto, como há um eixo parafuso  $2_1$  ao longo de  $b$ , as moléculas do plano (002) são reproduzidas no plano (001) com sentido invertido da propagação das ligações de hidrogênio e transladadas em  $\frac{1}{2}b$ , como destacado na Figura 117. Numa análise qualitativa, pode-se sugerir que ao longo do eixo  $a$ , a propagação em direções antiparalelas dos sintonos  $C_1^1(2)$  anularia o efeito *push-pull* nos deslocamentos da densidade eletrônica pela extensão do cristal nessa direção, entretanto, o cristal é um sólido anisotrópico, ou seja, a manifestação de atividade ONL está atrelada a orientação da amostra em relação a radiação incidente.

Figura 117 – Visualização dos planos (002) e (001) da estrutura cristalina de LQFM 188 com destaque para o sentido de propagação das ligações de hidrogênio.



Fonte: do autor

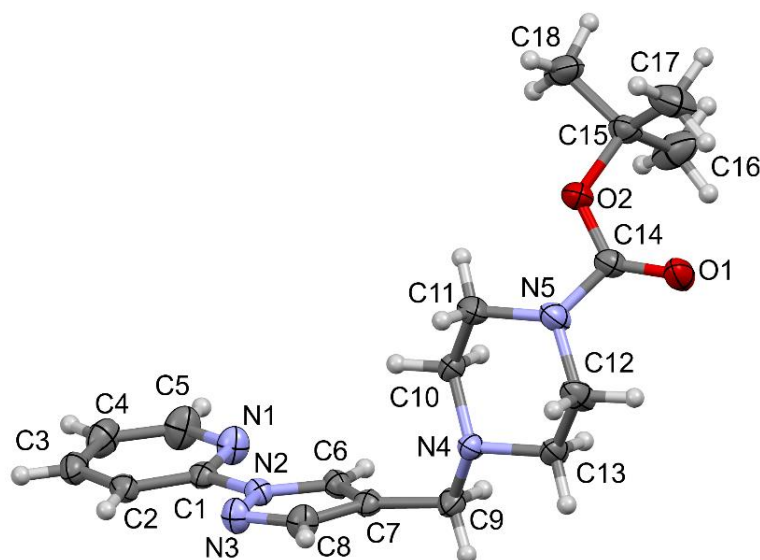
Nota: ligações de hidrogênio representadas por linhas tracejadas em azul. Átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza da figura.



### 5.6.2 Estrutura de LQFM 190

Os monocristais de LQFM 190 foram medidos por difração de raios X e sua estrutura foi resolvida no grupo de espaço P-1 e sistema cristalino triclinico. Como o grupo de espaço é centrossimétrico novas tentativas de recristalização podem ser feitas para obtenção de um polimorfo com ausência de centro de simetria para investigação de atividade óptica não linear como a GSH. A Figura 118 apresenta uma representação do tipo elipsoide da unidade assimétrica de LQFM 190.

Figura 118 - Representação da unidade assimétrica da estrutura de LQFM 190



Fonte: do autor

Nota: unidade assimétrica de LQFM 190 com a identificação dos átomos não hidrogenoides. Elipsoides a 50% de probabilidade e hidrogênio representados por esferas de raio arbitrário.

Como discutido na seção anterior, as dimensões dos elipsoides dependem diretamente da temperatura e do grau de liberdade de vibração dos átomos. No radical terbutila de LQFM 190, os carbonos C16, C17 e C18 por serem carbonos primários com hibridização  $sp^3$  possuem os maiores elipsoides associados devido a liberdade conformacional. A Tabela 21 apresenta os principais dados cristalográficos da estrutura.

Tabela 21 - Principais dados cristalográficos de LQFM 190

Substância	LQFM 190
Fórmula Empírica	C <sub>18</sub> H <sub>25</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub>
Fórmula Molecular	C <sub>18</sub> H <sub>25</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub>
Massa molar	343,432
Temperatura/K	296,15
Sistema Cristalino	Triclínico
Grupo de Espaço	P-1
a/Å	5,856(10)
b/Å	12,60(2)
c/Å	13,30(2)
α/°	71,91(2)
β/°	85,12(2)
γ/°	84,47(2)
Volume/Å <sup>3</sup>	927(3)
Z; Z'	2; 1
ρ <sub>calc</sub> /cm <sup>3</sup>	1,231
μ/mm <sup>-1</sup>	0,083
F(000)	368,2
Radiação	Mo Kα (λ = 0,71073)
Intervalo 2θ /°	3,22 à 50,8
Limites dos índices coletados	-6 ≤ h ≤ 6, -14 ≤ k ≤ 14, -15 ≤ l ≤ 15
Reflexões coletadas	6288
Reflexões independentes	3120 [R <sub>int</sub> = 0,0424; R <sub>σ</sub> = 0,0473]
Data/restraints/parâmetros	3120/0/226
Qualidade do ajuste (S)	1.050
Índices R [I ≥ 2σ (I)]	R1 = 0,0580, wR2 = 0,1444
Índices R [todos os dados]	R1 = 0,0732, wR2 = 0,1541
Densidade eletrônica residual / eÅ <sup>-3</sup>	0,30/-0,32

Fonte: do autor.

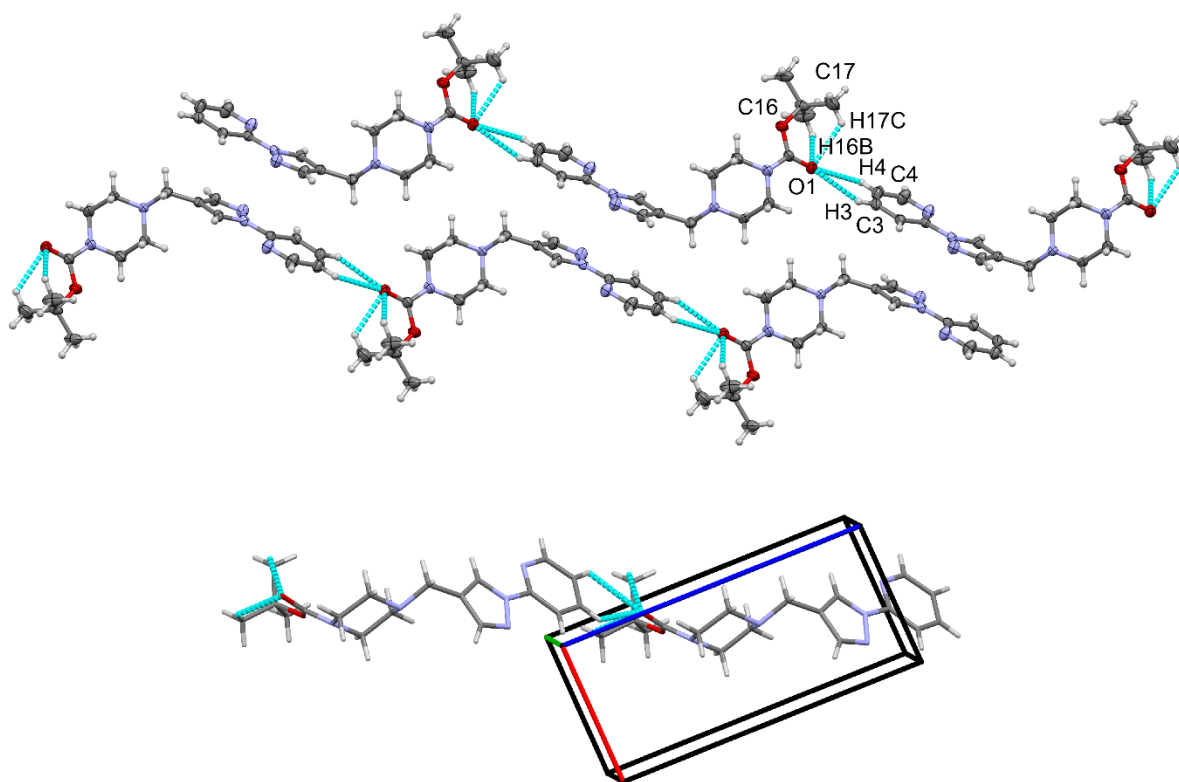
Os valores dos índices *R* e o parâmetro *S* indicam tanto uma boa qualidade dos dados coletados no experimento quanto uma boa qualidade no refinamento da estrutura.

$F(000) = 368,2$  também está de acordo com o esperado, pois como há 2 moléculas na cela unitária ( $Z = 2$ ), a quantidade de elétrons calculada, considerando os números atômicos dos elementos presentes e que todos não estão ionizados, é dada por:

$$2 \cdot [(18.6) + (25.1) + (5.7) + (2.8)] = 368 \quad \text{Equação 110}$$

Pela Figura 119 verifica-se a formação do sinton intramolecular do tipo  $S_2^1(8)$  estabelecido por ligações de hidrogênio não clássicas tendo como doadores os carbonos  $sp^3$  C16 e C17 e como acceptor o oxigênio carbonílico O1. Essas ligações de hidrogênio, apesar de fracas, mantêm a conformação da subunidade terbutílica da molécula.

Figura 119 – Empacotamento de LQFM 190 ao longo da direção [101]



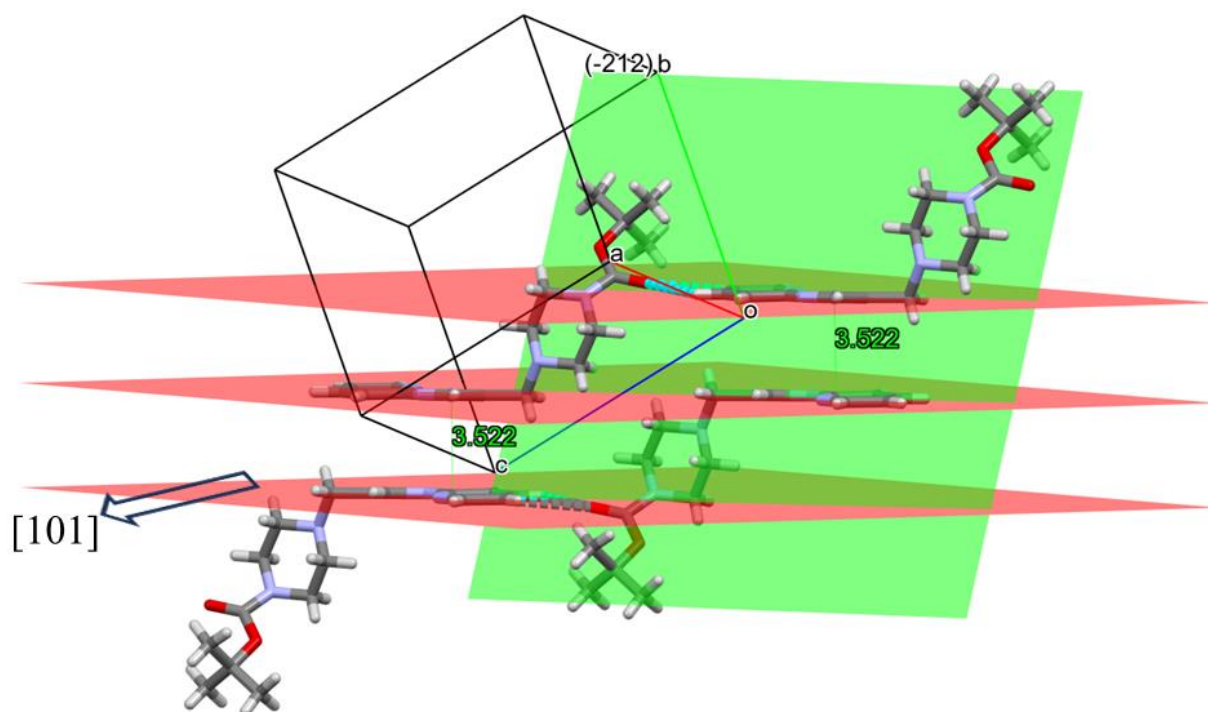
Fonte: do autor

Nota: ligações de hidrogênio representadas por linhas tracejadas. Apenas os átomos envolvidos na formação dos sinton supramoleculares foram nomeados.

Um sinton  $R_2^1(5)$  é estabelecido também por ligações de hidrogênio não clássicas em que os carbonos aromáticos C3 e C4 da subunidade piridínica atuam como doadores de

hidrogênio e o oxigênio carbonílico O1 atua como receptor. Esses sítios também podem ser considerados como uma cadeia do tipo  $C_2^1(5)$  ao longo da direção [101] da cela unitária de LQFM 190 que se propagam de forma antiparalelas por conta do centro de inversão da estrutura. É interessante perceber que as moléculas entre as quais ocorrem as ligações de hidrogênio não clássicas não estão relacionadas entre si pela inversão, mas apenas por translação, pois de outra forma, a direcionalidade entre os doadores e aceptores de H não seria adequada. Essas cadeias antiparalelas recaem sobre o plano (-212) e conectam-se entre si por interações do  $\pi$ -stacking deslocadas entre os anéis pirazólicos e piridínicos com uma distância medida entre o centroide relativo ao anel pirazólico à extremidade do anel piridínico de 3,522 Å. A Figura 120 destaca essas interações apontando a direção de propagação de modo antiparalelo das cadeias  $C_2^1(5)$ .

Figura 120 -Visualização de LQFM 190 evidenciando o plano (-202) e as interações entre as nuvens  $\pi$  das subunidades aromáticas

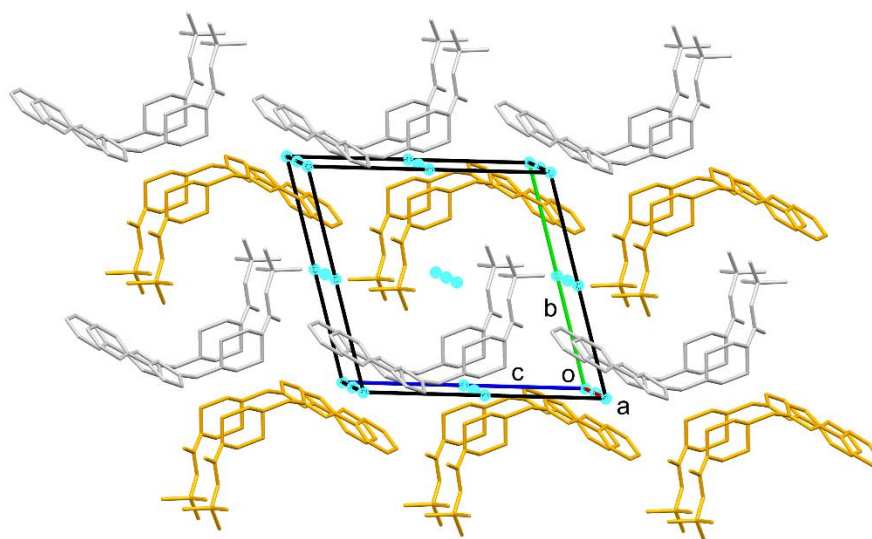


Nota: ligações de hidrogênio representadas por linhas tracejadas em azul. O plano (-202) sobre o qual recaem as cadeias  $C_2^1(5)$  que se propagam na direção [101] está destacado em verde. Sobre os planos em vermelho recaem os sistemas  $\pi$  interagentes.

Destaca-se a importância das interações do tipo  $\pi$ -stacking no empacotamento tanto de LQFM 188 como de LQFM 190. Apesar de serem interações fracas comparadas às ligações de hidrogênio, por exemplo, esse tipo de interação é responsável pelo empacotamento num nível bidimensional em LQFM 190, pois enquanto as cadeias  $C_2^1(5)$  mantêm a interação unidimensionalmente ao longo da direção [101], as interações do tipo  $\pi$ -stacking mantêm a integridade estrutural pelo plano (-202). A formação dessas inúmeras interações fracas por toda extensão do cristal é um exemplo do denominado “efeito Gulliver”, em alusão ao personagem homônimo de Jonathan Swift que foi mantido acorrentado por centenas de pequenos seres habitantes do país de Lilliput em uma de suas viagens. Ou seja, o “efeito Gulliver” é manifesto pelo somatório de uma grande quantidade de interações que por si só são desprezíveis, mas que em conjunto mantêm a integridade da estrutura cristalina (Desiraju, Vittal e Ramanan, 2011). Tridimensionalmente, a família de planos  $\{-212\}$  é mantida por interações fracas de Van der Waals.

Na Figura 121 é apresentado o empacotamento de LQFM 190 visualizado ao longo do eixo  $a$  e em azul estão destacados os centros de inversão de estrutura o que inviabiliza a manifestação de atividade ONL pela geração do segundo harmônico.

Figura 121 – Empacotamento de LQFM 190 visualizado ao longo do eixo  $a$



Fonte: do autor.

Nota: em azul estão destacados os centros de inversão e moléculas de coloração diferente são relacionadas por essa simetria.

Comparando-se as estruturas de LQFM 180 e LQFM 190, pode-se inferir a preferência da adoção dos grupos de espaço  $P2_12_12_1$  e  $P-1$ , respectivamente, em termos da formação das interações  $\pi$ -stacking e ligações de hidrogênio. Em ambos os casos, as subunidades moleculares responsáveis pelas interações  $\pi$ -stacking são as mesmas, um anel piridínico e um pirazólico conjugados. Entretanto em LQFM 180, o substituinte dessa subunidade é apenas uma hidroxila, um grupo não volumoso e excelente formador de ligações de hidrogênio; portanto nesse caso, energeticamente é mais favorável a situação gerada pela simetria eixo parafuso  $2_1$  entre as moléculas para devida direcionalidade e distância entre as hidroxilas. Em LQFM 190, como não há possibilidade de formação de ligações de hidrogênios clássicas, a simetria de inversão permite a devida orientação entre as subunidades aromáticas e o estabelecimento das interações  $\pi$ -stacking.

### 5.6.3 Estrutura de LQFM 246

Cristais com hábito de agulhas foram obtidos para LQFM 246 e quando analisados sob luz polarizada em microscópio óptico, verificou-se contorno das faces dos cristais bem delimitados e brilho característico, conforme a Figura 122.

Figura 122 – Cristais de LQFM 246



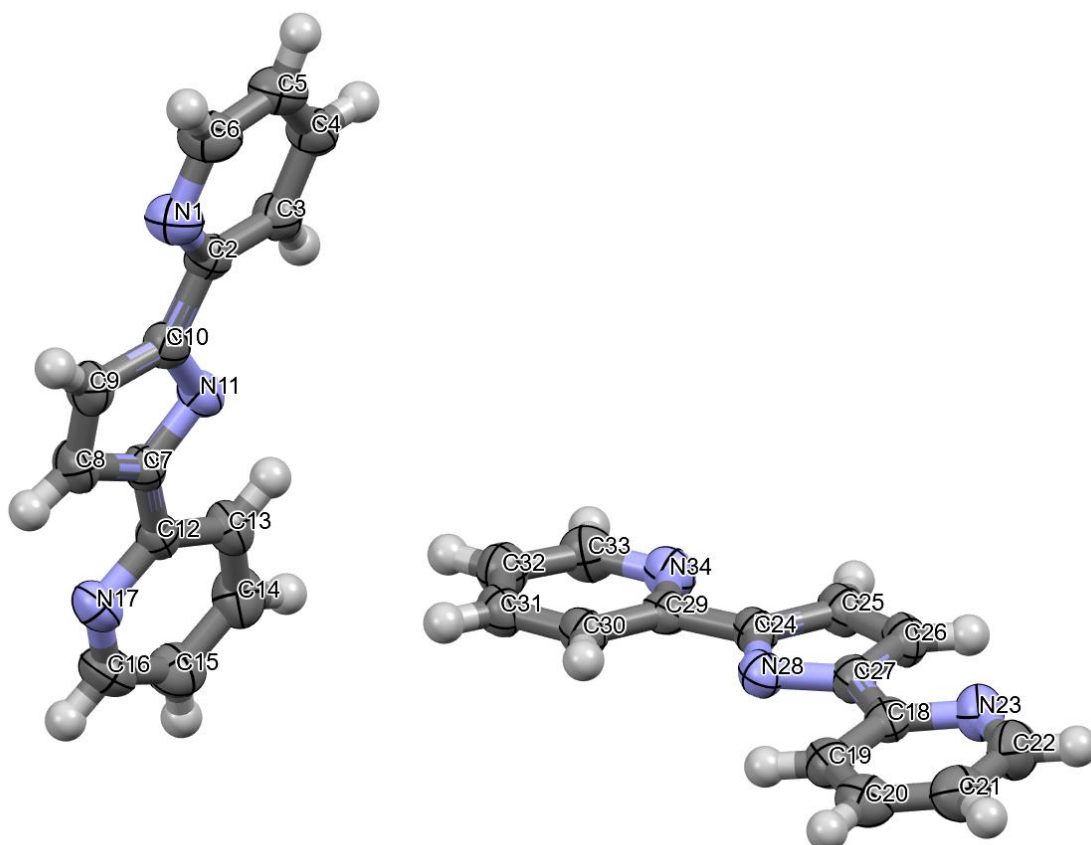
Fonte: do autor

Legenda: A) Fotografia dos cristais de LQFM 246

B) Imagem de microscopia óptica sob luz polarizada dos cristais de LQFM 246

Os cristais foram medidos e a estrutura foi determinada no grupo de espaço  $Pbca$ . A Figura 123 apresenta a unidade assimétrica de LQFM 256 com duas moléculas.

Figura 123 – Representação da unidade assimétrica da estrutura de LQFM 246



Fonte: do autor.

Nota: unidade assimétrica de LQFM 246 com a identificação dos átomos não hidrogenoides. Elipsoides a 50% de probabilidade e hidrogênio representados por esferas de raio arbitrário.

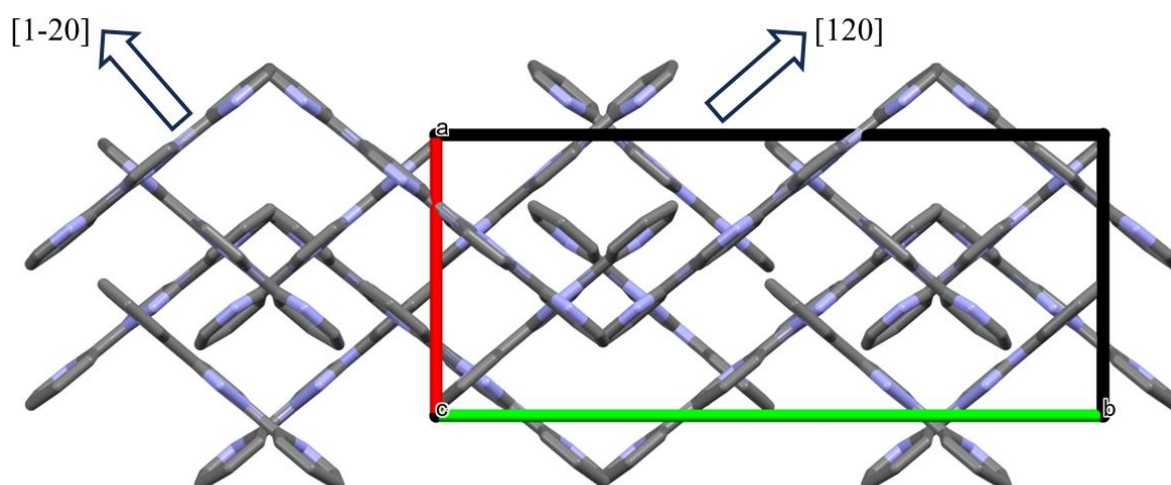
Os sítios identificados como C7, C10, C24 e C27 foram refinados por ocupação e considerados preenchidos 50% por átomos de carbono e 50% por átomos de nitrogênio. Essa estratégia favoreceu a diminuição dos índices R indicando, de fato, a presença de desordem estática na formação do cristal (Ashcroft e Mermin, 1976; Sheldrick, 2015). Os casos de desordem estática ocorrem quando determinado sítio nas celas unitárias de um cristal não são ocupados periodicamente por um único tipo de átomo e esse caso ocorre porque, energeticamente, a orientação das moléculas durante a fase de crescimento do cristal não distingue estados de energias distintos caso as moléculas se aproximem umas das outras com os nitrogênios e carbonos alternando entre as posições 7 e 10 e/ou 24 e 27. Pode-se dizer que



entalpicamente, a orientação das moléculas de uma forma ou de outra durante o empacotamento ocorrem de maneira indistinta, dessa forma, o fator entrópico governa o reconhecimento molecular por possibilitar a ocorrência de mais de um microestado possível para o sistema (vide seção 2.2.2.2).

Como o motivo estrutural é todo planar e aromático, as interações do tipo  $\pi$ -stacking exercem papel preponderante no empacotamento. Camadas paralelas ao plano  $ab$  da cela unitária são formados por esse tipo de interação que se propagam alternadamente pelas direções  $[120]$  e  $[1-20]$  como apresentado na Figura 124 gerando um aspecto de zigue-zague quando a cela é visualizada pelo eixo  $c$ .

Figura 124 – Visualização do empacotamento de LQFM 246 ao longo do eixo  $c$



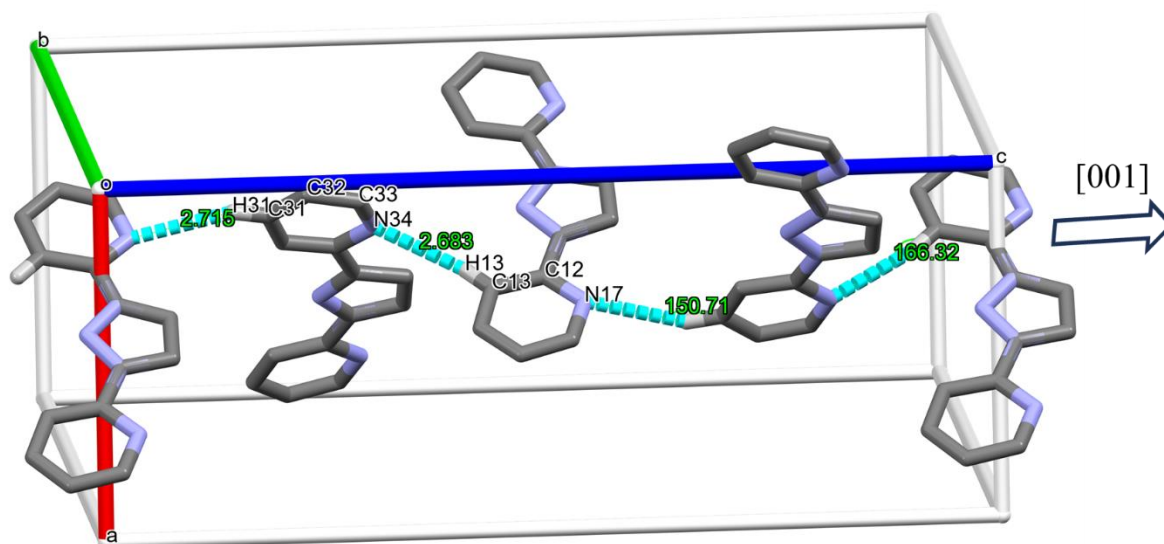
Fonte: do autor.

Nota: Visualização ao longo do eixo  $c$  da cela unitária. As direções  $[120]$  e  $[1-20]$  indicam as direções de propagação das interações do tipo  $\pi$ -stacking em camadas alternadas e paralelas ao plano  $ab$ . Átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza da figura.

As interações do tipo  $\pi$ -stacking são responsáveis pelo empacotamento bidimensional da estrutura cristalina de LQFM 246, como já mencionado, pela formação de planos paralelos ao plano  $ab$  da cela unitária. Esses planos são mantidos coesos ao longo do eixo  $c$  pelo estabelecimento de ligações de hidrogênio não clássicas entre as subunidades piridínicas tendo como doadores de hidrogênio os carbonos  $sp^3$  C13 e C31 e como aceptores de hidrogênio os nitrogênios N17 e N34 formando um sinton do tipo  $C_2^2(9)$  que se propaga na direção  $[001]$ , conforme a Figura 125.



Figura 125 – Empacotamento de LQFM 246 ao longo da direção [001] pela formação sinton supramolecular  $C_2^2(9)$



Fonte: do autor.

Nota: formação do sinton supramolecular do tipo  $C_2^2(9)$  ao longo da direção [001]. As ligações de hidrogênio são apresentadas por linhas tracejadas em azul. Apenas os átomos utilizados na designação do sinton são nomeados para maior clareza da imagem. Os hidrogênios não envolvidos nas ligações de hidrogênio em destaque foram omitidos para maior clareza.

As ligações de hidrogênio são estabelecidas entre as moléculas dos planos que se propagam alternadamente nas direções [120] e [1-20] conforme discutido acima. As moléculas dos planos estabelecidos pelas interações  $\pi$ -stacking na direção [120] tem como doador e receptor de hidrogênio, respectivamente, os átomos C31 e N34 que guardam entre si as posições relativas 1,4 no anel piridínico; enquanto as moléculas mantidas pelas interações  $\pi$  pela direção [1-20] tem como doador e receptor de hidrogênio, respectivamente, os átomos C13 e N17 que guardam entre si as posições relativas 1,3 no anel piridínico.

A interação  $C13 - H13 \cdots N34$  tem angulação de  $166,32^\circ$  e distância  $H13 \cdots N34$  de  $2,683 \text{ \AA}$ , sendo classificada com uma ligação de hidrogênio de fraca a moderada; e a interação  $C31 - H31 \cdots N17$  forma um ângulo de  $166,32^\circ$  e possui uma distância  $H31 \cdots N17$  de  $2,715 \text{ \AA}$  sendo classificada com uma interação fraca (Desiraju e Steiner, 2001). Mais uma vez, tem-se a manifestação do denominado efeito Gulliver, o somatório por toda extensão do cristal, mesmo que de interações fracas determinam o arranjo cristalino. Na Tabela 22 são apresentados os principais dados cristalográficos de LQFM 246.

Tabela 22 - Principais dados cristalográficos de LQFM 246

Substância	LQFM 246
Fórmula Empírica	C <sub>26</sub> H <sub>20</sub> N <sub>8</sub>
Fórmula Molecular	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub>
Massa molar (fórmula empírica)	444,502
Temperatura/K	299.15
Sistema Cristalino	ortorrômbico
Grupo de Espaço	Pbca
a/Å	9,0214(1)
b/Å	21,4947(2)
c/Å	22,7109(2)
α/°	90
β/°	90
γ/°	90
Volume/Å <sup>3</sup>	4403,89(8)
Z; Z'	8; 1
ρ <sub>calc</sub> /cm <sup>3</sup>	1,341
μ/mm <sup>-1</sup>	0,678
F(000)	1862,1
Radiação	Cu Kα (λ = 1,54184)
Intervalo 2θ /°	7,78 à 159,28
Limites dos índices coletados	-11 ≤ h ≤ 11, -27 ≤ k ≤ 27, -28 ≤ l ≤ 21
Reflexões coletadas	70410
Reflexões independentes	4775 [R <sub>int</sub> = 0.0347, R <sub>σ</sub> = 0.0150]
Data/restraints/parâmetros	4775/0/308
Qualidade do ajuste (S)	1,054
Índices R [I ≥ 2σ (I)]	R <sub>1</sub> = 0,0361; wR <sub>2</sub> = 0,0993
Índices R [todos os dados]	R <sub>1</sub> = 0,0383; wR <sub>2</sub> = 0,1014
Densidade eletrônica residual / eÅ <sup>-3</sup>	0,16/-0,14

Fonte: do autor.

A distinção entre a fórmula empírica e a fórmula molecular foi feita para, no primeiro caso tratar da fórmula encontrada para a unidade assimétrica e no segundo caso para a fórmula da molécula constituinte do cristal. Os valores de Z e Z' dizem respeito as fórmulas empíricas,

sendo  $Z'$  a quantidade de fórmulas empíricas na cela unitária e  $Z$  a quantidade dessas fórmulas reproduzidas dentro da mesma cela devido as operações de simetria. Como o grupo de espaço é  $Pbca$ , os três planos de deslizamento mutuamente perpendiculares geram oito dessas fórmulas empíricas. Como cada unidade assimétrica tem duas moléculas e  $Z = 8$ , há 16 moléculas na cela unitária; e considerando-se os números atômicos de todos os elementos presentes que estão na forma não ionizada, calcula-se o número de elétrons da cela por:

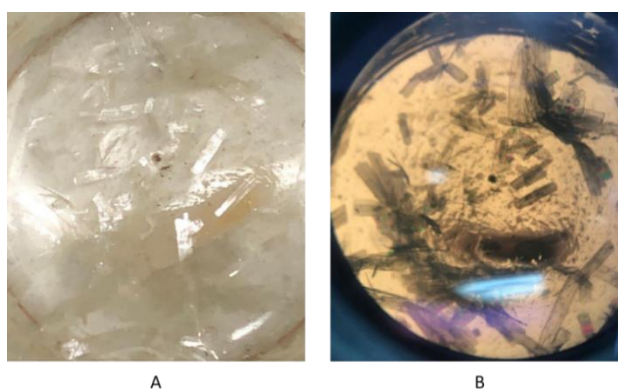
$$16. [(13.6) + (10.1) + (4.7)] = 1856 \quad \text{Equação 111}$$

Comparando-se com o valor de  $F(000) = 1862,1$  calcula-se um erro de 0,33% a mais do era esperado, o que está dentro do limite aceitável de um erro experimental. Os valores dos índices  $R$  e do parâmetro  $S$  refletem uma boa qualidade dos dados, do refinamento e do modelo adotado.

#### 5.6.4 Estrutura de LQFM 337

Os monocristais de LQFM 337 se apresentaram com hábito foleado micáceo. Entretanto, numa primeira tentativa de cristalização em que foi testado um sistema de solventes com diclorometano (DCM) e metanol (MeOH) na proporção de 5:1, cristais de hábito semelhantes foram obtidos, mas com dimensões reduzidas como apresentado na Figura 126 .

Figura 126 – Cristais de LQFM 337 obtidos do sistema DCM/MeOH 5:1



Fonte: do autor

Legenda: A) Fotografia dos cristais de LQFM 337

B) Imagem de microscopia óptica sob luz polarizada dos cristais de LQFM 337

No intuito de se obterem cristais com maiores dimensões a amostra foi redissolvida em uma nova mistura em que se aumentou a proporção do solvente menos volátil, no intuito de que ao aumentar o tempo de evaporação, a nucleação e crescimento dos cristais fosse favorecida (Figura 10). A estratégia foi bem-sucedida e a Figura 127 apresenta uma fotografia e uma imagem de microscopia óptica dos cristais de LQFM 337 obtidos da evaporação de mistura diclorometano (DCM)/metanol (MeOH) 3:1.

Os cristais foram então medidos e a estrutura foi resolvida no grupo de espaço  $P2_1/c$ , sistema cristalino monoclinico. A Figura 128 fornece uma representação do tipo elipsoide da unidade assimétrica da estrutura. Nota-se como já discutido para substâncias anteriores desta série que o tamanho dos elipsoides é proporcional ao grau de liberdade vibracional dos átomos haja vista os elipsoides C13, C14 e C15 da subunidade terbutílica serem de maiores dimensões.

Figura 127 – Cristais de LQFM 337 DCM/MeOH 1:3

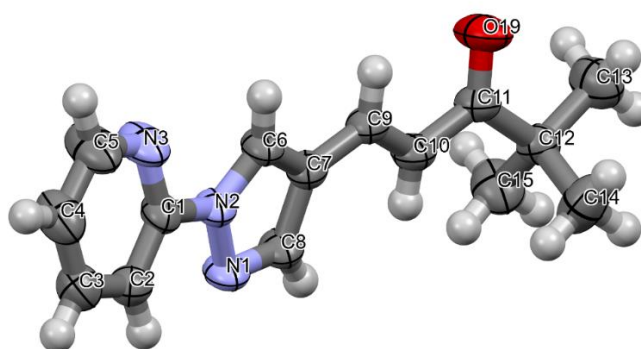


Fonte: do autor

Legenda: A) Fotografia dos cristais de LQFM 337

B) Imagem de microscopia óptica sob luz polarizada dos cristais de LQFM 337

Figura 128 – Unidade assimétrica de LQFM 337



Fonte: do autor.

Nota: unidade assimétrica de LQFM 337 com a identificação dos átomos não hidrogenoides. Elipsoides a 50% de probabilidade e hidrogênio representados por esferas de raio arbitrário.

A Tabela 23 fornece os principais dados cristalográficos de LQFM 337 com bons valores dos parâmetros estatísticos de refinamento, qualidade dos dados e do modelo adotado.

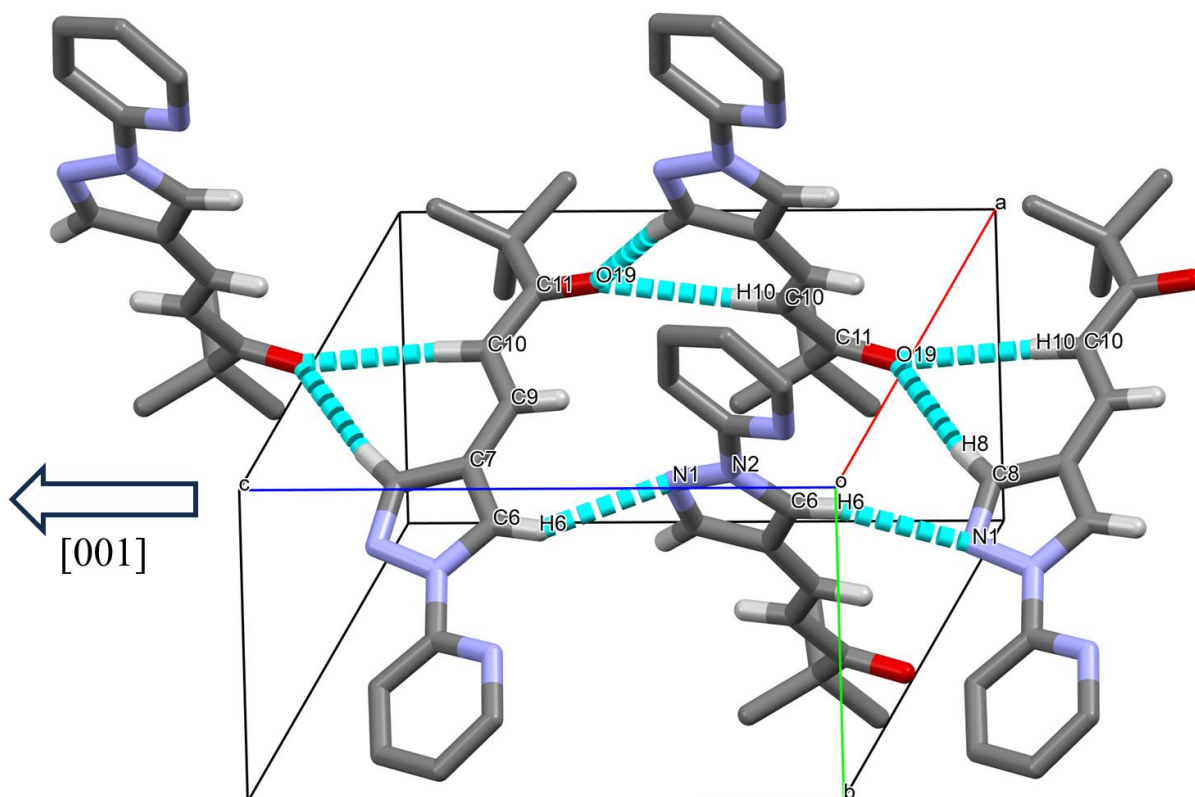
Tabela 23 - Principais dados cristalográficos de LQFM 337

Substância	LQFM 337
Fórmula Molecular	C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O
Massa molar	255.322
Temperatura/K	299,15
Sistema Cristalino	monoclínico
Grupo de Espaço	P2 <sub>1</sub> /c
a/Å	22,1026(5)
b/Å	5,8804(1)
c/Å	10,9873(2)
α/°	90
β/°	92,399(2)
γ/°	90
Volume/Å <sup>3</sup>	1426,81(5)
Z; Z'	4; 1
ρ <sub>calc</sub> /cm <sup>3</sup>	1,189
μ/mm <sup>-1</sup>	0,612
F(000)	545,8
Radiação	Cu Kα (λ = 1,54184)
Intervalo 2θ /°	8 a 158,94
Limites dos índices coletados	-27 ≤ h ≤ 27, -6 ≤ k ≤ 7, -14 ≤ l ≤ 14
Reflexões coletadas	28825
Reflexões independentes	3064 [R <sub>int</sub> = 0,0376, R <sub>σ</sub> = 0,0206]
Data/restraints/parâmetros	3064/0/176
Qualidade do ajuste (S)	1,082
Índices R [I ≥ 2σ (I)]	R1 = 0,0505, wR2 = 0,1429
Índices R [todos os dados]	R1 = 0,0539, wR2 = 0,1462
Densidade eletrônica residual / eÅ <sup>-3</sup>	0,16/-0,18

Fonte: do autor

O empacotamento de LQFM 337 ao longo do eixo *c* ocorre pelo estabelecimento de ligações de hidrogênio não clássicas tendo carbonos *sp*<sup>2</sup> como doadores de H e sítios de nitrogênio e oxigênio como aceptores. Pela Figura 129, observa-se ao longo da direção [001] é formado um sinton supramolecular do tipo  $C_1^1(4)$  com o nitrogênio N1 comoceptor e o carbono C6 como doador de hidrogênio. O sinton  $R_2^1(7)$  é formado pela ligação de hidrogênio bifurcada entre O19 comoceptor e C8 e C10 como doadores. Entretanto, pode-se dizer também ao longo da mesma direção identifica-se uma outra cadeia  $C_1^1(4)$  com oceptor O19 e doador C10 que se propaga também ao longo da direção [001]. Os sintonos do tipo *C* observados são formados devido à direcionalidade e distâncias adequadas entre os doadores e aceptores envolvidos proporcionadas pelo plano de deslizamento tipo *c* perpendicular ao eixo *b* da cela.

Figura 129 - Visualização do empacotamento ao longo do eixo *c* de LQFM 337



Fonte: do autor.

Nota: As ligações de hidrogênio são apresentadas por linhas tracejadas em azul. Apenas os átomos utilizados na designação dos sintonos são nomeados para maior clareza da imagem. Os hidrogênios não envolvidos nas ligações de hidrogênio em destaque foram omitidos para maior clareza.

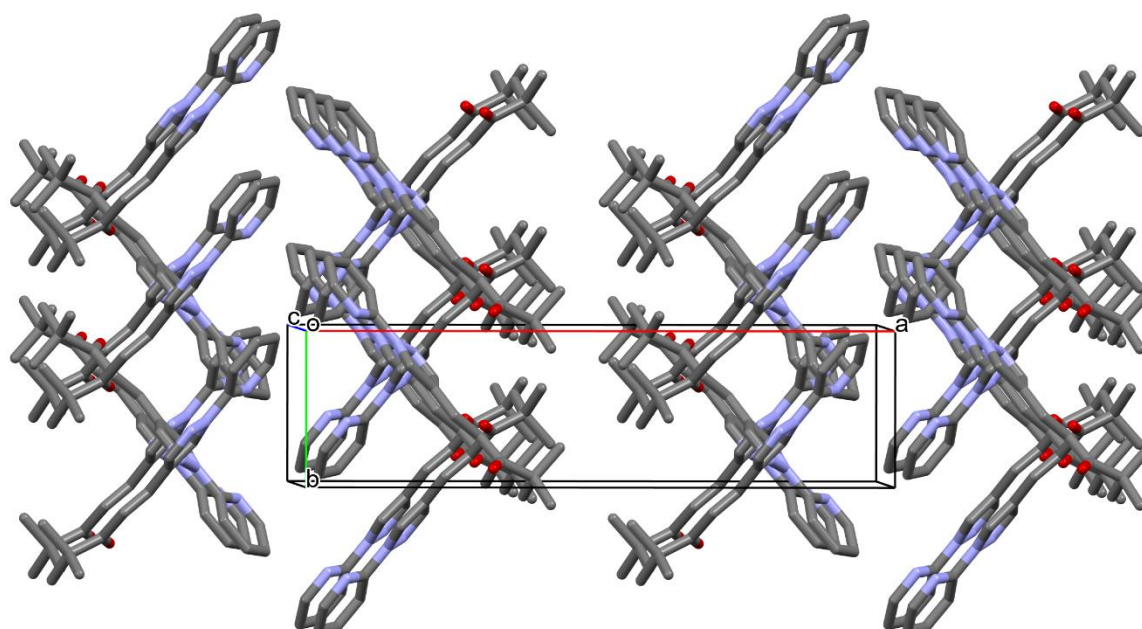
As forças das ligações de hidrogênio destacadas na Figura 129 estão classificadas na Tabela 24 levando em conta os valores de distância entre o hidrogênio e seu aceptor e os ângulos formados pela interação com vértice no átomo de hidrogênio (Desiraju e Steiner, 2001).

Tabela 24 – Valores de distância e ângulos das ligações de hidrogênio representadas na Figura 129 e suas classificações

Aceptor (A)	Doador (D)	Distância H...A	Ângulo D – H...A	Classificação
O19	C8	2,379 Å	171,81°	fraca a moderada
O19	C10	2,627 Å	171,71°	fraca a moderada
N1	C6	2,604 Å	143,30°	fraca

Fonte: do autor.

Figura 130 - Empacotamento de LQFM 337 ao longo do eixo a



Fonte: do autor.

Nota: os hidrogênios foram omitidos para maior clareza.

Envolvendo quatro das moléculas destacadas, identifica-se o sinton  $R_4^4(18)$  que recai alternadamente ao longo eixo  $b$ , ora sobre planos da família  $\{8-20\}$ , ora sobre planos da família  $\{820\}$  devido a presença do eixo parafuso  $2_1$  paralelo a  $b$ . Na Figura 130 observa-se que as camadas paralelas ao plano  $ac$  formadas pelas interações descritas acima pelos sinton

supramoleculares apresentados são mantidas coesas alternadamente ao longo do eixo  $a$  por interações fracas de Van der Waals, ora entre as nuvens eletrônicas das subunidades terbutílicas, ora entre as nuvens eletrônicas dos anéis piridínicos. Essa alternância entre os diferentes grupos interagentes ao longo de  $a$  é consequência do eixo  $2_1$  paralelo a  $b$ . Devido a esse mesmo elemento de simetria, as cadeias  $C_1^1(4)$  discutidas acima também se propagam em sentidos alternados ao longo da direção [001].



## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Quatro séries de compostos foram propostas nos objetivos deste trabalho e cada uma delas tem certas particularidades a serem consideradas no contexto da investigação de atividade óptica não linear pela geração do segundo harmônico ou pela absorção de dois fótons.

As substâncias da série A, planejadas para serem sintetizadas a partir de sais de metais do grupo 12 com ligantes comerciais com subunidade piridínica, foi a menos promissora do trabalho devido à baixa solubilidade dos produtos formados, o que dificultou a obtenção tanto de monocristais, quanto de soluções com concentração elevada necessária para investigação de alguma atividade ONL. Devido à baixa solubilidade dos compostos, não foram realizadas caracterizações das substâncias obtidas, uma vez que já não possuíam as condições fundamentais para investigação do trabalho.

As terpiridinas da série B, TPY1, TPY3 e TPY5, foram obtidas com sucesso por reações multicomponentes, o que proporcionou uma facilidade adicional no processo de síntese. Foram devidamente caracterizadas e apesar de não apresentarem por si as condições estruturais e ópticas necessárias para manifestação de alguma atividade ONL serviram como precursores de compostos de coordenação, como os complexos inéditos da série C que foram obtidos e devidamente caracterizados. Dos complexos  $\text{Hg}(\text{TPY1})\text{I}_2$ ,  $\text{Hg}(\text{TPY3})\text{I}_2$ ,  $\text{Cd}(\text{TPY1})\text{I}_2$  e  $\text{Cd}(\text{TPY3})\text{I}_2$  não foram obtidos até o presente momento, monocristais para determinação de estrutura por difração de raios X, nem tiveram solubilidade adequada para prosseguimento das investigações ópticas propostas, entretanto, pode-se ainda propor e investigar o efeito de pequenas modificações estruturais que aumentassem a solubilidade dos complexos, conservando as condições necessárias para atividade ONL, favorecendo assim tanto algum efeito possível num nível macroscópico com cristais de dimensões da ordem de centímetros bem como num nível microscópico com os complexos em solução. Tem-se ainda como perspectiva a resolução das estruturas dos complexos  $\text{Hg}(\text{TPY1})\text{I}_2$ ,  $\text{Hg}(\text{TPY3})\text{I}_2$ ,  $\text{Cd}(\text{TPY1})\text{I}_2$  por métodos *ab initio* e suas validações por método de Rietveld devido a considerável cristalinidade das amostras confirmadas por DRXP.

Da série D, foram obtidos monocristais de quatro substâncias, LQFM 188, LQFM 190, KQFM 246 e LQFM 337 das seis pertencentes a série. As estruturas inéditas foram determinadas por difração de raios X e a realização de uma análise cristalográfica desses compostos correlacionou algumas das condições necessárias para a manifestação de atividade

ONL com as estruturas determinadas, como a relação entre a orientação espacial das moléculas no cristal com o sentido de deslocamento de densidade eletrônica. Nesse contexto, LQFM 188 foi identificada como a única que atende o prerequisite fundamental de ausência de centro de inversão para manifestação de atividade óptica não linear de segunda ordem, como a geração do segundo harmônico.

Como outras perspectivas de trabalhos futuros, pode-se destacar o prosseguimento dos estudos nas séries C e D. Para série C, modificações estruturais nos ligantes poderiam levar, como já mencionado, ao atendimento de algumas condições fundamentais para manifestação de atividade ONL como a aumento da solubilidade e intensificação do *push-pull* eletrônico. Para série D, em prosseguimento com a colaboração com o grupo da UFG, com maior quantidade de substâncias pode-se investigar as atividades ONL aliado a colaboradores com expertise em óptica não linear.

## REFERÊNCIAS

- AAKERÖY, C. B.; SEDDON, K. R. The hydrogen bond and crystal engineering. **Chemical Society Reviews**, Cambridge, v. 22, n. 6, 1993.
- ABEGÃO, L. M. G.; COCCA, L. H. Z.; MULATIER, J. C.; PITRAT, D.; ANDRAUD, C.; MISOGUTI, L.; MENDONÇA, C. R.; VIVAS, M. G.; BONI, L. DE. Effective  $\pi$ -electron number and symmetry perturbation effect on the two-photon absorption of oligofluorenes. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Cambridge, v. 23, n. 34, 2021.
- AGHIGH, A.; BANCELIN, S.; RIVARD, M.; PINSARD, M.; IBRAHIM, H.; LÉGARÉ, F. Second harmonic generation microscopy: a powerful tool for bio-imaging. **Biophysical Reviews**, London, v. 15, n. 1, 2023.
- AL-AMRI, M. D.; EL-GOMATI, M. M.; ZUBAIRY, M. S. **Optics in Our Time**. 1st. ed. Gewerbestrasse: Springer, 2016.
- ANDREESCU, T.; ANDRICA, D. **Complex Numbers from A to ... Z**. 2nd. ed. Boston: Birkhauser, 2014.
- APARAJIT, C.; JANA, K.; LAD, A. D.; VED, Y. M.; COUAIRON, A.; KUMAR, G. R. Efficient second-harmonic generation of a high-energy, femtosecond laser pulse in a lithium triborate crystal. **Optics Letters**, New York, v. 46, n. 15, 2021.
- ARAÚJO, R. S.; SCIUTI, L. F.; COCCA, L. H. Z.; LOPES, T. O.; SILVA, A. A.; ABEGÃO, L. M. G.; VALLE, M. S.; RODRIGUES, J. J.; MENDONÇA, C. R.; BONI, L. DE; ALENCAR, M. A. R. C. Comparing two-photon absorption of chalcone, dibenzylideneacetone and thiosemicarbazone derivatives. **Optical Materials**, Aalborg, v. 137, 2023.
- ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Solid State Physics**. 1st. ed. Orlando: Hartcourt College Publishers, 1976.
- ATKINS, P.; JONES, L.; LAVERMAN, L. **Chemical Principles: The Quest for Insight**. 7th. ed. New York: Bookman, 2018.
- BARBOSA, A. G. H. The odd and contradictory relationship between chemists and theoretical chemistry. **Revista Virtual de Química**, São Paulo, v. 1, n. 3, 2009.
- BARBOSA, T. W. L.; DORIGUETTO, A. C.; BENJAMIM DE ARAÚJO, M.; BONFILIO, R. Solid-State Characterization of Spironolactone 1/3 Hydrate. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, Aalborg, v. 108, n. 7, 2019.
- BENNINGER, R. K. P.; PISTON, D. W. Two-photon excitation microscopy for unit 4.11 the study of living cells and tissues. **Current Protocols in Cell Biology**, New York, n. SUPPL.59, 2013.
- BERNSTEIN, J.; DAVIS, R. E.; SHIMONI, L.; CHANG, N.-L. Patterns in Hydrogen Bonding: Functionality and Graph Set Analysis in Crystals. **Angew. Chem.**, Weinheim, v. 34, 1995.
- Bíblia de Jerusalém**. São Paulo: Paulus, 2002.

BLOEMBERGEN, N. Nonlinear optics and spectroscopy. **Reviews of Modern Physics**, New York, v. 54, n. 3, 1982.

BLUM, A. S.; JÄHNERT, M. The birth of quantum mechanics from the spirit of radiation theory. **Studies in History and Philosophy of Science**, London, v. 91, 2022.

BOYD, R. W. **Nonlinear Optics**. 3rd. ed. Burlington, MA: Elsevier, 2008.

BRAGG, W. H.; BRAGG, W. L. The reflection of X-rays by crystals. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character**, London, v. 88, n. 605, 1913.

BRAGG, W. L. The Nobel Prize. The diffraction of X-rays by crystals. Disponível em: <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1915/wl-bragg/lecture/>, acesso em 9 dez. 2023.

BROWN, T. L.; LEMAY, H. E. JR.; BERSTEN, B. E.; MURPHY, C. J.; WOODWARD, P. M.; STOLTZFUS, M. W. **Química: A Ciência Central**. 13. ed. São Paulo: Pearson Education do Brasil, 2016.

BUREŠ, F. Fundamental aspects of property tuning in push-pull molecules. **RSC Advances**, Cambridge, v. 4, n. 102, 2014.

BUTCHER, P. N.; COTTER, D. **The Elements of Nonlinear Optics**. 1st. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1990.

CAMPAGNOLA, P. Second harmonic generation imaging microscopy: Applications to diseases diagnostics. **Analytical Chemistry**, New York, v. 83, n. 9, 2011.

CASTELLAN. **Fundamentos de Físico-Química**. 1. ed. Rio de Janeiro: LTC - GEN, 2016.

ČERNÝ, R. Crystal structures from powder diffraction: Principles, difficulties and progress. **Crystals**, Basel, v.7, n. 142, 2017.

CHE, Y.; WANG, D.; LV, H.; WU, X. Crystal system and space group prediction of two-dimensional materials from chemical formula via deep neural networks. **Materials Today Chemistry**, Amsterdam, v. 33, 2023.

CHUPP, T. E.; FIERLINGER, P.; RAMSEY-MUSOLF, M. J.; SINGH, J. T. Electric dipole moments of atoms, molecules, nuclei, and particles. **Reviews of Modern Physics**, New York, v. 91, n. 1, 2019.

CIFUENTES, A.; PIKÁLEK, T.; ONDRÁČKOVÁ, P.; AMEZCUA-CORREA, R.; ANTONIO-LOPEZ, J. E.; ČIŽMÁR, T.; TRÄGÅRDH, J. Polarization-resolved second-harmonic generation imaging through a multimode fiber. **Optica**, New York, v. 8, n. 8, 2021.

CLAYDEN, J.; GREEVES, N.; WARREN, S. **Organic Chemistry**. 2nd. ed. New York: Oxford University Press, 2012.

CLEGG, W. **Crystal Structure Analysis: Principles and Practice**. 2nd. ed. New York: Oxford University Press, 2009.

CONSTABLE, E. C.; HOUSECROFT, C. E.; NEUBURGER, M.; PHILLIPS, D.; RAITHBY, P. R.; SPARR, E.; TOCHER, D. A.; ZIMMERMANN, Y. Development of

supramolecular structure through alkylation of pendant pyridyl functionality. **Dalton**, London, n. C, 2000.

COTTON, F. A.; WILKINSON, G. **Advanced Inorganic Chemistry - A Comprehensive Text**. 4th. ed. New York: John-Wiley & Sons, 1980.

CROISSANT, J. G.; ZINK, J. I.; RAEHM, L.; DURAND, J. O. Two-Photon-Excited Silica and Organosilica Nanoparticles for Spatiotemporal Cancer Treatment. **Advanced Healthcare Materials**, Hoboken, v. 7, n. 7, 2018.

CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-Ray Diffraction**. New York: Pearson Education, 2014.

CUNHA, S. Métodos simples de formação de monocristal de substância orgânica para estudo estrutural de raios X. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 4, 2008.

DAVID, W. I. F.; SHANKLAND, K. Structure determination from powder diffraction data. **Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography**, Cambridge, v. 64, n. 1, 2008.

DESIRAJU, G. R. **The Crystal as a Supramolecular Entity**. 1st. ed. West Sussex: John Wiley & Sons, 1996.

DESIRAJU, G. R.; VITTAL, J. J.; RAMANAN, A. **Crystal Engineering: A Textbook**. 1st. ed. Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2011.

DESIRAJU, G.; STEINER, T. **The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology**. 1st. ed. New York: Oxford University Press, 2001.

DINNEBIER, R.; SCARDI, P. X-ray powder diffraction in education. Part I. Bragg peak profiles. **Journal of Applied Crystallography**, Chester, v. 54, 2021.

DOLOMANOV, O. V.; BOURHIS, L. J.; GILDEA, R. J.; HOWARD, J. A. K.; PUSCHMANN, H. OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis program. **Journal of Applied Crystallography**, Chester, v. 42, n. 2, 2009.

ECKERT, M. Max von Laue and the discovery of X-ray diffraction in 1912. **Annalen der Physik**, Berlin, v. 524, n. 5, 2012.

EISBERG, R.; RESNICK, R. **Física Quântica - Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas**. 1. ed. São Paulo: Elsevier, 1979.

ETTER, M.; DINNEBIER, R. E. A century of powder diffraction: A brief history. **Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie**, Berlin, v. 640, n. 15, 2014.

FARRUGIA, L. J. WinGX and ORTEP for Windows: An update. **Journal of Applied Crystallography**, Chester, v. 45, n. 4, 2012.

FAWCETT, T. G.; GATES-RECTOR, S.; GINDHART, A. M.; ROST, M.; KABEKKODU, S. N.; BLANTON, J. R.; BLANTON, T. N. A practical guide to pharmaceutical analyses using X-ray powder diffraction. **Powder Diffraction**, Cambridge, v. 34, n. 2, 2019.

- FERNÁNDEZ-TERÁN, R. J.; SÉVERY, L. Coordination Environment Prevents Access to Intraligand Charge-Transfer States through Remote Substitution in Rhenium(I) Terpyridinedicarbonyl Complexes. **Inorganic Chemistry**, New York, v. 60, n. 3, 2021.
- FRANKEN, P. A.; HILL, A. E.; PETERS, C. W.; WEINREICH, G. Generation of optical harmonics. **Physical Review Letters**, New York, v. 7, n. 4, 1961.
- GALLI, M. *et al.* Generation of deep ultraviolet sub-2-fs pulses. **Optics Letters**, New York, v. 44, n. 6, 2019.
- GARCÍA ZERECERO, G. Molecular models and scientific realism. **Foundations of Chemistry**, London, v. 22, n. 3, 2020.
- GARMIRE, E. Nonlinear optics in daily life. **Optics Express**, New York, v. 21, n. 25, 2013.
- GATES-RECTOR, S.; BLANTON, T. The Powder Diffraction File: a quality materials characterization database. **Powder Diffraction**, Cambridge, v. 34, n. 4, 2019.
- GELFAND, I. M.; SAUL, M. **Trigonometry**. Cambridge: Springer, 2001.
- GIACOVAZZO, CARMELO. **Fundamentals of crystallography**. 1st. ed. New York: OXFORD UNIVERSITY PRESS, 1992.
- GLUSKER, J. P.; TRUEBLOOD, K. N. **Crystal Structure Analysis - A Primer**. 3rd. ed. New York: Oxford Press, 2010.
- GÖPPERT-MAYER, M. Elementary processes with two quantum transitions. **Annalen der Physik**, Leipzig, v. 18, n. 7–8, 2009.
- GOTTLIEB, H. E.; KOTLYAR, V.; NUDELMAN, A. NMR Chemical Shifts of Common Laboratory Solvents as Trace Impurities. **Journal of Organic Chemistry**, New York, v. 3263, n. 3, 1997.
- GRIFFITHS, D. J. **Mecânica Quântica**. 2. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2011.
- GUIDORIZZI, H. L. **Um Curso de Cálculo**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2018. v. 1
- HARRIS, K. D. M. Powder diffraction crystallography of molecular solids. **Topics in Current Chemistry**, London, v. 315, 2012.
- HAUPRMAN, H. The Direct Methods of X-ray Crystallography. **Science**, Washington, v. 233, n. 4760, 1986.
- HAYASHI, Y. Pot economy and one-pot synthesis. **Chemical Science**, Cambridge, v. 7, n. 2, 2016.
- HE, G. S.; TAN, L. S.; ZHENG, Q.; PRASAD, P. N. Multiphoton absorbing materials: Molecular designs, characterizations, and applications. **Chemical Reviews**, Cambridge, v. 108, n. 4, 2008.
- HOFFMANN, F. **Introduction to Crystallography**. 1st. ed. Cham: Springer Nature, 2020.
- HOMMA, R.; BAKER, B. J.; JIN, L.; GARASCHUK, O.; KONNERTH, A.; COHEN, L. B.; ZECEVIC, D. Wide-field and two-photon imaging of brain activity with voltage- and

calcium-sensitive dyes. **Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences**, London, v. 364, n. 1529, 2009.

HOUSECROFT, C. E.; SHARPE, A. G. **Química Inorgânica**. 4. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013.

HUARD, S. **Polarization of Light**. 1st. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 1997.

HUHEEY, J. E.; KEITER, E. A.; KEITER, R. L. **Inorganic Chemistry**. 4th. ed. New York: Harper Collins College Publishers, 1993.

JENKINS, R.; SNYDER, R. L. **Introduction to X-ray Powder Diffractometry**. New York: John Wiley & Sons, 1996.

KADUK, J. A.; BILLINGE, S. J. L.; DINNEBIER, R. E.; HENDERSON, N.; MADSEN, I.; ČERNÝ, R.; LEONI, M.; LUTTEROTTI, L.; THAKRAL, S.; CHATEIGNER, D. Powder diffraction. **Nature Reviews Methods Primers**, London, v. 1, n. 1, 2021.

KAINO, T.; TOMARU, S. Organic Materials for Nonlinear Optics. **Advanced Materials**, London, v. 5, n. 3, 1993.

KAISER, W.; GARRETT, C. G. B. Two-Photon Excitation in  $\text{CaF}_2: \text{Eu}^{2+}$ . **Physical Review Letters**, New York, v. 7, n. 6, 1961.

KATO, N. Optical second harmonic generation microscopy: application to the sensitive detection of cell membrane damage. **Biophysical Reviews**, London, v. 11, n. 3, 2019.

KEMP, W. **NMR in Chemistry: A Multinuclear Introduction**. 1st. ed. London: Macmillan Education LTD, 1986.

KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics**. 8th. ed. New York: John Wiley & Sons, 2004.

KLEIN, Y. M.; PRESCIMONE, A.; KARPACHEVA, M.; CONSTABLE, E. C.; HOUSECROFT, C. E. Substituent effects in the crystal packing of derivatives of 40-phenyl-2,2': 6',2''-terpyridine. **Crystals**, Amsterdam, v. 9, n. 2, 2019.

LADD, M.; PALMER, R. **Structure Determination by X-ray Crystallography Analysis by X-rays and Neutrons**. 5th. ed. New York: Springer, 2013.

LANDAU, L. D.; AKHIEZER, A. I.; LIFSHITZ, E. M. **General Physics - Mechanics and Molecular Physics**. 1st. ed. Oxford: Pergamon, 1967.

LEHN, J.-M. **Supramolecular Chemistry**. 1st. ed. Weinheim: VCH, 1995.

LEVINE, I. N. **Physical Chemistry**. 6th. ed. Delhi: McGraw Hill Education, 2011.

\_\_\_\_\_. **Quantum Chemistry**. 17th. ed. New York: Pearson, 2014.

LIMA, L. S. Solvente. **Revista de Ciência Elementar**, São Paulo, v. 2, n. 1, 2014.

LIMA, M. C. DE. Sobre o surgimento das equações de Maxwell. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, São Paulo, v. 41, n. 4, 2019.

- LIN, J. T. Non-linear crystals for tunable coherent sources. **Optical and Quantum Electronics**, London, v. 22, 1990.
- LIU, D.; ZHANG, M.; DU, W.; HU, L.; LI, F.; TIAN, X.; WANG, A.; ZHANG, Q.; ZHANG, Z.; WU, J.; TIAN, Y. A Series of Zn(II) Terpyridine-Based Nitrate Complexes as Two-Photon Fluorescent Probe for Identifying Apoptotic and Living Cells via Subcellular Immigration. **Inorganic Chemistry**, New York, v. 57, n. 13, 2018.
- MACRAE, C. F.; SOVAGO, I.; COTTRELL, S. J.; GALEK, P. T. A.; MCCABE, P.; PIDCOCK, E.; PLATINGS, M.; SHIELDS, G. P.; STEVENS, J. S.; TOWLER, M.; WOOD, P. A. Mercury 4.0: From visualization to analysis, design and prediction. **Journal of Applied Crystallography**, Chester, v. 53, 2020.
- MAHAPATRA, T. S.; SINGH, H.; MAITY, A.; DEY, A.; PRAMANIK, S. K.; SURESH, E.; DAS, A. White-light-emitting lanthanide and lanthanide-iridium doped supramolecular gels: modular luminescence and stimuli-responsive behaviour. **Journal of Materials Chemistry C**, London, v. 6, n. 36, 2018.
- MAIMAN, T. H. Stimulated Optical Radiation in Ruby. **Nature**, London, v. 187, n. 4736, 1960.
- MARAVAL, V.; CAMINADE, A. M. Two-Photon Absorbing Dendrimers and Their Properties—An Overview. **International Journal of Molecular Sciences**, Basel, v. 25, n. 6, 2024.
- MARDER, S. R.; LEE, K.-S. **Photoresponsive Polymers I**. 1. ed. Berlin: Springer, 2008.
- MARQUES, M. V.; BISOL, T. B.; SÁ, M. M. Reações multicomponentes de biginelli e de mannich nas aulas de química orgânica experimental: uma abordagem didática de conceitos da química verde. **Química Nova**, São Paulo, v. 35, n. 8, 2012.
- MARTINEZ, C. R.; IVERSON, B. L. Rethinking the term “ $\pi$ -stacking”. **Chemical Science**, Cambridge, v. 3, n. 7, 2012.
- MASCARENHAS, Y. P. O Problema da Fase em Cristalografia. **Journal of Experimental and Techniques Instrumentation-JETI**, Campo Grande, v. 4, n. 3, 2021.
- MATHAI, S.; BIRD, D. K.; STYLLI, S. S.; SMITH, T. A.; GHIGGINO, K. P. **Two-photon characterization and microscopy of porphyrin photosensitisers**: Multiphoton Microscopy in the Biomedical Sciences VII. **Anais...SPIE**, 2007
- MCQUARRIE, D. A. **Quantum chemistry**. 2nd. ed. Mill Valley, California: University Science Books, 2008.
- MCQUARRIE, D. A.; SIMON, J. D. **Physical Chemistry: A Molecular Approach**. 1st. ed. Susalito: University Science Books, 1997.
- MENG, G.; LIANG, Y.; SARFIELD, S.; JIANG, W. C.; LU, R.; DUDMAN, J. T.; APONTE, Y.; JI, N. High-throughput synapse-resolving two-photon fluorescence microendoscopy for deep-brain volumetric imaging in vivo. **eLife**, Cambridge, v. 8, 2019.
- MENG, G.; ZHONG, J.; ZHANG, Q.; WONG, J. S. J.; WU, J.; TSIA, K. K.; JI, N. Ultrafast two-photon fluorescence imaging of cerebral blood circulation in the mouse brain in vivo.



**Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, New York, v. 119, n. 23, 2022.

MEYN, J.-P.; FEJER, M. M. Tunable ultraviolet radiation by second-harmonic generation in periodically poled lithium tantalate. **Optics Letters**, Washington, v. 22, n. 16, 1997.

MIESSLER, G. L.; FISCHER, P. J.; TARR, D. A. **Química Inorgânica**. 5. ed. São Paulo-SP: Pearson Education do Brasil, 2014.

MISTURE, S. T. X-Ray Powder Diffraction. *Em*: **Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses: Volume 1-3**. [s.l.: s.n.]. v. 1.

MIZUGUCHI, T.; NURIYA, M. Applications of second harmonic generation (SHG)/sum-frequency generation (SFG) imaging for biophysical characterization of the plasma membrane. **Biophysical Reviews**, London, v. 12, 2020.

MYTHILI, A.; SRINIVASAN, K. Single crystal growth of 4-aminobenzophenone (ABP) by micro-capillary Czochralski melt technique for second harmonic generation (SHG) applications. **Journal of Crystal Growth**, New York, v. 601, 2023.

NANDI, S.; JAMATIA, R.; SARKAR, R.; SARKAR, F. K.; ALAM, S.; PAL, A. K. One-Pot Multicomponent Reaction: A Highly Versatile Strategy for the Construction of Valuable Nitrogen-Containing Heterocycles. **ChemistrySelect**, Berlin, v. 7, n. 33, 2022.

NASCIMENTO NETO, J. A. DO; SILVA, C. C. DA; RIBEIRO, L.; VASCONCELOS, G. A.; GONTIJO VAZ, B.; FERREIRA, V. S.; QUEIROZ JÚNIOR, L. H. K.; MAIA, L. J. Q.; SAROTTI, A. M.; MARTINS, F. T. Probing the competition between acetate and 2,2'-bipyridine ligands to bind to d-block group 12 metals. **New Journal of Chemistry**, London, v. 41, n. 21, 2017.

NEWTON, I. **Óptica**. 1. ed. São Paulo: EDUSP, 2002.

PAPADOPOULOS, M. G.; SADLEJ, A. J.; LESZCZYNSKI, J. **Non-Linear Optical Properties of Matter: From molecules to condensed phases**. 1st. ed. Dordrecht: Springer, 2006.

PATHAK, H. K.; AGARWAL, R. P.; CHO, Y. J. **Functions of a Complex Variable**. 1st. ed. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2016.

PATTERSON, A. L. A Fourier Series Method for the Determination of the Components of Interatomic Distances in Crystals. **Phys. Rev.**, New York, v. 46, n. 5, 1934.

PAULING, L. **The Nature of The Chemical Bond**. 3rd. ed. Ithaca: Cornell University Press, 1960.

\_\_\_\_\_. **General Chemistry**. 3rd. ed. New York: Dover Publications, 1970.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à Espectroscopia**. 4. ed. São Paulo-SP: Cengage Learning, 2015.

PAWLICKI, M.; COLLINS, H. A.; DENNING, R. G.; ANDERSON, H. L. Two-photon absorption and the design of two-photon dyes. **Angewandte Chemie - International Edition**, Berlin, v. 48, n. 18, 2009.

PEARSON, R. G. Hard and Soft Acids and Bases. **Journal of the American Chemical Society**, New York, v. 265, n. 3, 1963.

PECHARSKY, V. K.; ZAVALIJ, P. Y. **Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials**. 2nd. ed. New York: Springer, 2009.

PHILLIPS, J. P. *et al.* Second and third harmonic conversion of a kilowatt average power, 100-J-level diode pumped Yb:YAG laser in large aperture LBO. **Optics Letters**, Washington, v. 46, n. 8, 2021.

PIELA, L. **Ideas of Quantum Chemistry**. 3rd. ed. Amsterdam: Elsevier, 2020. v. 1

PODLIPEC, R.; MUR, J.; PETELIN, J.; ŠTRANCAR, J.; PETKOVŠEK, R. Two-photon retinal theranostics by adaptive compact laser source. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, London, v. 126, n. 6, 2020.

RIETVELD, H. M. The Rietveld method. **Physica Scripta**, Stockholm, v. 89, n. 8, 2014.

RIGAKU. Single crystal diffraction software. CrysAlisPro. **Rigaku Journal**, Tokyo, 2016.

ROCHE, A. J.; MARCHIONE, A. A. Discrimination of pseudo-meta and pseudo-para diamino-octafluoro[2.2] paracyclophanes by <sup>1</sup>H, <sup>19</sup>F, and <sup>13</sup>C NMR. **Magnetic Resonance in Chemistry**, Weinheim, v. 50, n. 12, 2012.

SAHU, P.; MAZUMDER, N. Advances in adaptive optics-based two-photon fluorescence microscopy for brain imaging. **Lasers in Medical Science**, London, v. 35, n. 2, 2020.

SAITOVITCH, H. Cem anos da descoberta dos raios-X: caracterização estrutural de sólidos. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, São Paulo, v. 17, n. 3, 1995.

SANTOS, F. A.; ABEGÃO, L. M. G.; FONSECA, R. D.; ALCÂNTARA, A. M.; MENDONÇA, C. R.; VALLE, M. S.; ALENCAR, M. A. R. C.; KAMADA, K.; BONI, L. DE; RODRIGUES, J. J. Bromo- and chloro-derivatives of dibenzylideneacetone: Experimental and theoretical study of the first molecular hyperpolarizability and two-photon absorption. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, Amsterdam, v. 369, 2019.

SCHLAWIN, F.; DORFMAN, K. E.; MUKAMEL, S. Entangled Two-Photon Absorption Spectroscopy. **Accounts of Chemical Research**, New York, v. 51, n. 9, 2018.

SCHUBERT, U. S.; ESCHBAUMER, C.; ANDRES, P.; HOFMEIER, H.; WEIDL, C. H.; HERDTWECK, E.; DULKEITH, E.; MORTEANI, A.; HECKER, N. E.; FELDMANN, J. 2,2':6',2''-Terpyridine metal complexes as building blocks for extended functional metallo-supramolecular assemblies and polymers. **Synthetic Metals**, Amsterdam, v. 121, n. 1–3, 2001.

SÉVERY, L.; SIOL, S.; TILLEY, S. D. Design of molecular water oxidation catalysts stabilized by ultrathin inorganic overlayers-Is active site protection necessary? **Inorganics**, Basel, v. 6, n. 4, 2018.

SHCHERBAKOV, A. A.; ROOS, M.; KWON, B.; HONG, M. Two-dimensional <sup>19</sup>F–<sup>13</sup>C correlation NMR for <sup>19</sup>F resonance assignment of fluorinated proteins. **Journal of Biomolecular NMR**, London, v. 74, n. 2–3, 2020.

- SHELDRIK, G. M. Crystal structure refinement with SHELXL. **Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry**, Chester, v. 71, 2015.
- SHEN, Y. R. Recent advances in nonlinear optics. **Reviews of Modern Physics**, New York, v. 48, n. 1, 1976.
- SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 7ª ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2006.
- SIMON, S. H. **The Oxford Solid State Basics**. New York: Oxford University Press, 2013.
- SIQUEIRA-BATISTA, ROMULO; SIQUEIRA-BATISTA, RODRIGO; ANDRADE BRAGA, E.; ABDALLA HELAYÉL-NETO, J. O Atomismo de Lucrecio: Física e descontinuidade. **Revista Physicae**, Rio de Janeiro, v. 4, 2003.
- SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Principles of Instrumental Analysis**. 7th. ed. Boston: Cengage Learning, 2016.
- SMITH, W. **O Enigma Quântico**. 2. ed. Campinas: CEDET, 2011.
- \_\_\_\_\_. **Ciência e Mito**. 1. ed. Campinas: CEDET, 2014.
- \_\_\_\_\_. **A Sabedoria da Antiga Cosmologia**. 1. ed. Campinas: CEDET, 2017.
- \_\_\_\_\_. **Cosmos e Transcendência**. 1. ed. Campinas: CEDET, 2019.
- SPEK, A. L. Single-crystal structure validation with the program PLATON. **J. Appl. Cryst**, Chester, v. 36, 2003.
- SPEK, A. L. Structure validation in chemical crystallography. **Acta Crystallographica Section D: Biological Crystallography**, Chester, v. 65, n. 2, 2009.
- STEWART, JAMES. **Cálculo Volume 1**. [S.l.] Cengage Learning Edições Ltda, 2010.
- STOUT, G. H.; JENSEN, L. H. **X-Ray Structure Determination - A practical guide**. 2nd. ed. New York: John Wiley & Sons, 1989.
- SUTHERLAND, R. L. **Handbook of Nonlinear Optics**. 2nd. ed. New York: Marcel Dekker, Inc., 2003.
- TERHUNE, R. W.; MAKER, P. D.; SAVAGE, C. M. Measurements of nonlinear light scattering. **Physical Review Letters**, New York, v. 14, n. 17, 1965.
- THE NOBEL PRIZE. The Nobel Prize in Physics 1914. Disponível em: <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1914/summary/>, acessado em 10 set. 2023.
- The United States Pharmacopeial Convention**. 40th. ed. Rockville: United States Pharmacopeia, 2017.
- TILLER, W. A. **The Science of crystallization: macroscopic phenomena and defect generation**. 1st. ed. New York: Cambridge University Press, 1991.
- TILLEY, R. J. D. **Crystals and Crystal Structures**. West Sussex: John Wiley & Sons, 2006.

- VENKATRAMAN, V.; CARVALHO, P. A. On the value of popular crystallographic databases for machine learning prediction of space groups. **Acta Materialia**, Amsterdam, v. 240, 2022.
- VERBIEST, T.; CLAYS, K.; RODRIGUEZ, V. **Second-order Nonlinear Optical Characterization Techniques: An Introduction**. 1st. ed. Boca Raton: CRC Press, 2009.
- WALLACE, W. A. **Natureza e Modelo: Uma síntese de filosofia da ciência e filosofia da natureza**. 1. ed. Campinas: CEDET, 2023.
- WANG, M.; CHEN, J.; WU, W.; WANG, L.; ZHENG, X.; XU, G.; QU, J.; GAO, B. Z.; SHAO, Y. Multi-color two-photon scanning structured illumination microscopy imaging of live cells. **Journal of Biophotonics**, London, v. 16, n. 10, 2023.
- WEN, Y.; OUYANG, C.; LI, Q.; REES, T. W.; QIU, K.; JI, L.; CHAO, H. Synthesis, characterization and anticancer mechanism studies of fluorinated cyclometalated ruthenium(ii) complexes. **Dalton Transactions**, Cambridge, v. 49, n. 21, 2020.
- WILD, A.; WINTER, A.; HAGER, M. D.; GÖRLS, H.; SCHUBERT, U. S. Perfluorophenyl-terpyridine ruthenium complex as monomer for fast, efficient, and mild metallopolymerizations. **Macromolecular Rapid Communications**, London, v. 33, n. 6–7, 2012.
- WONG, V. S. S.; TAN, S. Y. Wilhelm Conrad Röntgen (1845–1923): a light in the dark. **Singapore Medical Journal**, Singapore, v. 50, n. 9, 2009.
- WOOLFSON, M. M. Direct methods in crystallography. **Rep. Prog. Phys**, Stockholm, v. 34, 1971.
- XU, X.; LI, B. X.; HUANG, L. X.; YANG, B. P.; ZHANG, G.; MAO, J. G. Growth and Optical Properties of Large-Sized NaVO<sub>2</sub>(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O) Crystals for Second-Harmonic Generation Applications. **Inorganic Chemistry**, New York, v. 62, n. 4, 2023.
- ZHANG, B.; HAO, Z.; DU, Y.; DI, D.; WANG, J.; CHEN, C.; LU, R. Improved imaging for second harmonic generation via a two-dimensional quasi-multivalued-encoding method. **Optics and Laser Technology**, Amsterdam, v. 168, 2024.
- ZHANG, X.; WANG, HONGXIA; WANG, HUI; ZHANG, Q.; XIE, J.; TIAN, Y.; WANG, J.; XIE, Y. Single-layered graphitic-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> quantum dots for two-photon fluorescence imaging of cellular nucleus. **Advanced Materials**, London, v. 26, n. 26, 2014.
- ZHAO, Y.; CUI, Y.; XIONG, Z.; JIN, J.; LIU, Z.; DONG, R.; HU, J. Machine Learning-Based Prediction of Crystal Systems and Space Groups from Inorganic Materials Compositions. **ACS Omega**, New York, v. 5, n. 7, 2020.
- ZUCOLOTTI COCCA, L. H.; PELOSI, A. G.; ABEGÃO, L. M. G.; Q. GARCIA, R. DE; MULATIER, J. C.; PITRAT, D.; BARSU, C.; ANDRAUD, C.; MENDONÇA, C. R.; VIVAS, M. G.; BONI, L. DE. Unveiling the molecular structure and two-photon absorption properties relationship of branched oligofluorenes. **Physical Chemistry Chemical Physics**, London, v. 25, n. 6, 2023.