



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

CRISLAINE MARCOVICZ

SÍNTESE DE DERIVADOS DE 1,3-DITIOL-2-TIONA-4,5-DITIOLO E
TETRATIOFULVALENO

RECIFE
2018

CRISLAINE MARCOVICZ

**SÍNTESE DE DERIVADOS DE 1,3-DITIOLO-2-TIONA-4,5-DITIOLOATO E
TETRATIOFULVALENO**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos à obtenção do título de Doutor em Química.

Área de concentração: Físico-Química

Orientadores: Prof. Dr. Eduardo Henrique Lago Falcão
Prof^ª. Dra. Ivani Malvestiti

RECIFE

2018

Catálogo na fonte
Bibliotecária Arabelly Ascoli CRB 4-2068

M321s Marcovicz, Crislaine
 Síntese de derivados de 1,3-ditiol-2-tiona-4,5-ditiolato e
 tetratiofulvaleno / Crislaine Marcovicz – 2018.
 101 f.: fig., tab.

 Orientador: Eduardo Henrique Lago Falcão
 Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco.
 CCEN. Química Fundamental. Recife, 2018.
 Inclui referências.

 1. Físico-Química. 2. Tetratiofulvaleno. 3. Eletroquímica. I.
 Falcão, Eduardo Henrique Lago (orientador). II. Título.

541

CDD (22. ed.)

UFPE-FQ 2019-03

CRISLAINE MARCOVICZ

“Síntese de derivados de 1,3-ditiol-2-tiona-4,5-ditiolato e tetratiofulvaleno”

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação no Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Química.

Aprovado em: 10 / 08 / 2018

BANCA EXAMINADORA

Prof. Eduardo Henrique Lago Falcão (orientador)

Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Paulo Henrique Menezes da Silva

Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Ricardo Oliveira da Silva

Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

Profa. Glória Maria Vinhas

Departamento de Engenharia Química
Universidade Federal de Pernambuco

Profa. Adriana Santos Ribeiro

Instituto de Química e Biotecnologia
Universidade Federal de Alagoas

AGRADECIMENTOS

A Deus por amparar nos momentos difíceis e iluminar meu caminho para seguir sempre em frente.

Agradeço, de forma muito carinhosa, a minha avó e minha mãe que mesmo longe contribuíram para o desembaraço de minhas dúvidas, incertezas e apoio incondicional.

Ao Emerson, meu esposo, pelo companheirismo, carinho, incentivo e apoio nas decisões tomadas.

Aos meus amigos e familiares pelas orações, incentivos e por entenderem a minha ausência.

Ao professor Eduardo Henrique Lago Falcão pela orientação, compreensão, disponibilidade e paciência.

À professora Ivani Malvestiti pelo acolhimento e convivência agradável no laboratório, pela disponibilidade, sugestões e suporte dados no decorrer deste trabalho.

Aos meus amigos do Laboratório de Metodologia e Síntese (LMS) pela convivência agradável e momentos de descontração.

Ao Arthur Bernardo pela orientação, disposição e boa vontade no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Mário Sérgio Silva Oliveira pela amizade, troca de experiência e pelo cálculo da energia HOMO-LUMO.

Ao professor Cid B. de Araújo, Rudson C. Ferreira e Albert Reyna pelos experimentos de *Z-scan* e elaboração do artigo científico.

Aos amigos Yarima, Nathália, Thiago, Pedro e Leonardo pelo auxílio, amizade e momentos agradáveis.

A todos os meus amigos e colegas do Dudu's Club 2.0.

À professora Simone Maria da Cruz Gonçalves pelo uso do aparelho de micro-ondas e aos alunos do laboratório pela disponibilidade, paciência e conversas sempre agradáveis.

Ao professor Dmytro Perepichka do Departamento de Química da McGill University pelo acolhimento, disponibilidade e sugestões no decorrer do estágio.

Aos alunos do grupo do professor Perepichka, em especial Yoko, Thaksen, Ehsan e Filip, pelo caloroso acolhimento, apoio, ensinamentos e momentos de descontração.

À FACEPE pelo apoio financeiro concedido ao estágio AMD e as funcionárias pela disponibilidade e competência.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

À Central Analítica do DQF/UFPE, em especial a Eliete, pela disponibilidade e competência na obtenção dos espectros.

À coordenação, corpo docente, funcionários e colegas do Programa de Pós Graduação em Química.

RESUMO

A química de sistemas heterocíclicos contendo enxofre é interessante principalmente pelas propriedades redox que essas moléculas apresentam. O 1,3-ditiol-2-tiona-4,5-ditiolato (DMIT) tem sido utilizado como principal substância de partida para a síntese do tetratiofulvaleno (TTF) e seus derivados. Entre os derivados de TTF com extensão do sistema- π , o 9,10-bis(1,3-ditiol-2-ilideno)-9,10-dihidroantraceno (TTFAQ) faz parte de uma importante classe de sistemas doadores de elétrons. O objetivo deste trabalho foi sintetizar e caracterizar derivados de DMIT a partir do complexo $[\text{Zn}(\text{dmit})_2](\text{NEt}_4)_2$, um derivado de TTF com grupo éster em uma etapa por micro-ondas, dois derivados com extensão do sistema- π (TTFAQ) e estudar por voltametria cíclica os derivados de TTF e TTFAQ. O dimetil 4,5-bis(2'-metilacetatotio)-1,3-ditiol-2-tiona **2**, um sólido amarelo, foi obtido com rendimento de 82 %. A conversão de **2** em dimetil 4,5-bis(2'-metilacetatotio)-1,3-ditiol-2-ona **3** produziu um óleo amarelo com rendimento de 55 %. A síntese do derivado 2,3,6,7-tetrakis(2'-metilacetatotio)tetratiofulvaleno **4** foi testada através do acoplamento de **2** e **3** na presença de $\text{P}(\text{OEt})_3$ utilizando aquecimento convencional e micro-ondas. Um planejamento fatorial foi realizado, sendo os melhores resultados obtidos na reação em micro-ondas a 50 W, 110 °C e 1 h. O produto **4**, sólido laranja, foi obtido após purificação com rendimento de 75 %, cujo método apresentou melhor rendimento, menor tempo reacional, sem o uso de solvente e menor excesso do triálquilfosfíto que os métodos descritos. Permitiu a síntese do TTF com grupo éster em uma etapa em menor tempo e maior rendimento. A síntese de derivados de TTF por micro-ondas não está descrita na literatura. A hidrólise de **4** forneceu 2,3,6,7-tetrakis(2'-carboxymethyltio)tetratiofulvaleno **5**, sólido marrom, com rendimento de 72 %. O derivado do TTFAQ, 9,10-bis[4,5-bis(2-cianoetiltio)-1,3-ditiol-2-ilideno]-9,10-dihidroantraceno **6**, foi obtido sob a forma de um sólido amarelo com rendimento de 57 %. O derivado 9,10-bis[4,5-bis(2'-metilacetatotio)-1,3-ditiol-2-tiona]-9,10-dihidroantraceno **7**, um sólido vermelho, foi obtido com rendimento de 45 %. A metodologia permitiu a síntese de um derivado com extensão do sistema- π inédito a partir de um derivado com grupo éster **2**. Os voltamogramas cíclicos de **4**, **6** e **7** foram obtidos e devido a sua baixa solubilidade, não foi possível obter o voltamograma de **5** sob as mesmas condições. O composto **4** apresentou dois potenciais de oxidação $E^1_{1/2} = 0,55 \text{ V}$ e $E^2_{1/2} = 0,86 \text{ V}$, correspondendo à formação das espécies $\text{TTF}/\text{TTF}^{*+}$ e $\text{TTF}^{*+}/\text{TTF}^{2+}$, respectivamente. Os potenciais de oxidação de $E^1_{1/2} = 0,52 \text{ V}$ e $E^1_{1/2} = 0,62 \text{ V}$ foram obtidos para **6** e **7**, respectivamente. A oxidação ocorre como uma única onda reversível de dois elétrons com formação de $\text{TTFAQ}/\text{TTFAQ}^{2+}$. Os compostos **4**, **6** e **7** apresentam amplo *gap* óptico (2,30 a 2,60 eV) e **4** e **6** também apresentaram baixa energia HOMO (-7,75 e -7,86 eV). Foram realizadas medidas de propriedades ópticas não lineares em **4** e **5** utilizando a técnica de *Z-scan*. Ambos os compostos apresentam comportamento alta não linearidade de terceira ordem e comportamento de limitação óptica.

Palavras-chave: Síntese. Tetratiofulvaleno. Micro-ondas. Eletroquímica.

ABSTRACT

The chemistry of heterocyclic systems containing sulfur is interesting mainly because of the redox properties these molecules present. The 1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolate (DMIT) has been used as the main starting material for the synthesis of tetrathiafulvalene (TTF) and its derivatives. Among TTF derivatives with extended π -electron systems, 9,10-bis(1,3-dithiol-2-ylidene)-9,10-dihydroanthracene (TTFAQ) forms part of an important class of electron donor systems. The objective of this work was to synthesize and characterize DMIT derivatives from the complex $[\text{Zn}(\text{dmit})_2](\text{NEt}_4)_2$, a TTF derivative with one-step ester group by microwave, two derivatives with π -system extension (TTFAQ) and to study by cyclic voltammetry the TTF and TTFAQ derivatives. Dimethyl 4,5-bis(2'-methylacetatethio)-1,3-dithiole-2-thione **2**, a yellow precipitate, was obtained in 82% yield. Conversion of **2** to dimethyl 4,5-bis(2'-methylacetatethio)-1,3-dithiole-2-one **3** afforded a yellow oil in 55% yield. The synthesis of the 2,3,6,7-tetrakis(2'-methylacetatethio)tetrathiafulvalene **4** derivative was tested by coupling **2** and **3** in the presence of $\text{P}(\text{OEt})_3$ using conventional heating and microwave. A factorial design was carried out, the best results obtained in microwave reaction at 50 W, 110 °C and 1 h. The product **4**, orange solid, was obtained after purification in 75% yield, which method had better yield, less reaction time, no solvent use and less excess of trialkylphosphite than the methods described. It allowed the synthesis of TTF with ester group in one step in a shorter time and higher yield. The synthesis of TTF derivatives by microwave is not described in the literature. The hydrolysis of **4** gave 2,3,6,7-tetrakis(2'-carboxymethylthio)tetrathiafulvalene **5**, an brown solid, in 72% yield. The TTFAQ derivative, 9,10-bis[4,5-bis(2-cyanoethylthio)-1,3-dithiole-2-ylidene]-9,10-dihydroanthracene **6**, was obtained as yellow solid in 57% yield. The 9,10-bis[4,5-bis(2'-methylacetatethio)-1,3-dithiole-2-thione]-9,10-dihydroanthracene derivative **7**, a red solid, was obtained in 45% yield. The methodology enabled the synthesis of a derivative with extension of the π -system from a derivative with ester group **2**. The cyclic voltammograms of **4**, **6** and **7** were obtained and due to their low solubility, it wasn't possible to obtain the voltammogram of **5** under the same conditions. Compound **4** presented two oxidation potentials $E^1_{1/2} = 0,55$ V and $E^2_{1/2} = 0,86$ V, corresponding to the formation of the $\text{TTF}/\text{TTF}^{*+}$ and $\text{TTF}^{*+}/\text{TTF}^{2+}$ species, respectively. The oxidation potentials of $E^1_{1/2} = 0.52$ V and $E^1_{1/2} = 0.62$ V were obtained for **6** and **7**, respectively. Oxidation is a single, two-electron, redox couple wave with $\text{TTFAQ}/\text{TTFAQ}^{2+}$ species. Compounds **4**, **6** and **7** presented a wide optical gap (2.30 to 2.60 eV) and **4** and **6** also presented low HOMO energy (-7.75 and -7.86 eV). Non-linear optical properties measurements were performed in **4** and **5** using the Z-scan technique. Both compounds exhibit high third order nonlinearity behavior and optical limiting behavior.

Keywords: Synthesis. Tetrathiafulvalene. Microwave. Electrochemistry.

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1 –	Síntese moderna do DMIT.	16
Esquema 2 –	Típico procedimento de alquilação do DMIT.	17
Esquema 3 –	Oxidação do TTF para o cátion radical $\text{TTF}^{\bullet+}$ e para o dicátion TTF^{2+} .	21
Esquema 4 –	Esquema da reação entre o DMIT e o composto de fósforo trivalente.	23
Esquema 5 –	Oxidação do TTFAQ para o dicátion TTFAQ^{2+} .	25
Esquema 6 –	Metodologia de Horner-Wadsworth-Emmons para derivados de TTFAQ.	27
Esquema 7 –	Metodologia de litiação para derivados de TTFAQ.	27
Esquema 8 –	Acoplamento cruzado entre antraquinona e tiona via fosfito para derivados de TTFAQ.	28
Esquema 9 –	Formação do complexo de zinco do DMIT 1 .	39
Esquema 10 –	Provável mecanismo de redução do dissulfeto de carbono, para formação do ânion DMIT^{2-} .	40
Esquema 11 –	Síntese do composto 2 a partir do complexo 1 .	42
Esquema 12 –	Conversão do composto 3 a partir do composto 2 .	46
Esquema 13 –	Reação de acoplamento utilizando 1,3-ditiol-2-tiona (A) ou 1,3-ditiol-2-oxona (B).	50
Esquema 14 –	Reação de acoplamento utilizando o composto 2 ou o composto 3 .	51
Esquema 15 –	Hidrólise ácida do composto 4 para obter o composto 5 .	61
Esquema 16 –	Estrutura do (a) derivado simétrico do TTF, (b) cetona e (c) TTF com a extensão do sistema- π .	65
Esquema 17 –	Reação de síntese do composto 6 .	65
Esquema 18 –	Reação de síntese do composto 7 .	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Métodos de preparação do DMIT por redução do dissulfeto de carbono e subsequente metilação.	15
Tabela 2 –	Fatores e níveis do planejamento fatorial completo 2 ⁴ .	35
Tabela 3 –	Composição elementar, calculada e encontrada, para o composto 2 .	43
Tabela 4 –	Composição elementar, calculada e encontrada, para o composto 3 .	46
Tabela 5 –	Condições experimentais adotadas e rendimentos obtidos na obtenção do composto 4 .	52
Tabela 6 –	Resultados obtidos no estudo quimiométrico da síntese de 4 .	53
Tabela 7 –	Estimativa dos efeitos principais e das interações dos efeitos calculados do planejamento 2 ⁴ .	54
Tabela 8 –	Preparação e rendimentos de alguns derivados de TTF descritos na literatura.	57
Tabela 9 –	Propriedades eletroquímicas de derivados do TTF.	76
Tabela 10 –	Dados de energia do <i>gap</i> óptico e HOMO-LUMO.	79

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Estrutura do (a) 1,3-ditiol-2-tiona-4,5-ditiolato e (b) dimetil-tetratioxalato.	15
Figura 2 –	Aplicações baseadas no DMIT em materiais.	18
Figura 3 –	Estruturas do TTF e derivados.	20
Figura 4 –	Estruturas de dois exemplos de TTF com extensão da conjugação (a e b).	23
Figura 5 –	Estruturas dos derivados de TTF com a extensão do sistema- π .	24
Figura 6 –	Espectro de infravermelho do complexo $[\text{Zn}(\text{dmit})_2](\text{NEt}_4)_2$ (1).	41
Figura 7 –	Espectro de RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto 2 .	43
Figura 8 –	Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do composto 2 .	44
Figura 9 –	Espectro de infravermelho do composto 2 .	45
Figura 10 –	Espectro de RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto 3 .	47
Figura 11 –	Espectro de RMN ^{13}C do (100 MHz, CDCl_3) do composto 3 .	48
Figura 12 –	Espectro de infravermelho do composto 3 .	49
Figura 13 –	Interpretação conjunta do efeito de interação de dois fatores.	55
Figura 14 –	Interpretação conjunta do efeito de interação de três fatores.	55
Figura 15 –	Interpretação conjunta do efeito de interação de três fatores.	56
Figura 16 –	Espectro de RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto 4 .	59
Figura 17 –	Espectro de RMN ^1H (100 MHz, CDCl_3) do composto 4 .	59
Figura 18 –	Espectro de infravermelho do composto 4 .	60
Figura 19 –	Espectro de RMN ^1H (400 MHz, $\text{DMSO}-d^6$) do composto 5 .	62
Figura 20 –	Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz, $\text{DMSO}-d^6$) do composto 5 .	63
Figura 21 –	Espectro de infravermelho do composto 5 .	64
Figura 22 –	Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) do composto 6 .	67
Figura 23 –	Espectro de RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) do composto 6 .	68
Figura 24 –	Espectro de infravermelho do composto 6 .	69
Figura 25 –	Espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) do composto 7 .	70

Figura 26 –	Espectro de RMN ^{13}C (500 MHz, CDCl_3) do composto 7 .	71
Figura 27 –	Espectro de infravermelho do composto 7 .	72
Figura 28 –	Voltamograma cíclico do composto 4 em solução de NBu_4PF_6 em CH_2Cl_2 ($1,5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$), $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$.	74
Figura 29 –	Voltamograma cíclico do composto 6 em solução de NBu_4PF_6 em CH_2Cl_2 ($1,5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$), $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$.	74
Figura 30 –	Voltamograma cíclico do composto 7 em solução de NBu_4PF_6 em CH_2Cl_2 ($1,5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$), $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$.	75
Figura 31 –	Espectro de UV-Vis dos compostos 4 e 5 .	80

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BEDT-TTF	Bis(etilenoditio)tetratiofulvaleno
COSY	Espectroscopia de correlação homonuclear
CTC	Complexo de transferência de carga
CV	Voltametria Cíclica
DB-TTF	Dibenzotetratiofulvaleno
DMF	Dimetilformamida
DMIT	1,3-ditiol-2-tiona-4,5-ditiolato
DMSO	Dimetilsulfóxido
DMT	1,2-ditiol-3-tiona-4,5-ditiolato
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
gHMBC	Correlação heteronuclear a múltiplas ligações
gHSQC	Correlação heteronuclear de <i>Single Quantum</i>
HOMO	Orbital molecular de maior energia ocupado
LUMO	Orbital molecular de menor energia desocupado
NBu ₄ PF ₆	Hexafluorofosfato de tetrabutílamônio
RMN ¹³ C	Ressonância magnética nuclear de carbono
RMN ¹ H	Ressonância magnética nuclear de hidrogênio
SCE	Eletrodo de calomelano saturado
TCNQ	Tetracianoquinodimetano
TGA	Termogravimetria
TMTSF	Hexafluorofosfato de tetrametilteselenafulvaleno
TTF	2,2'-bis(1,3-ditiolilideno) ou tetratiofulvaleno
TTFAQ	9,10-bis(1,3-ditiol-2-ilideno)-9,10-dihidroantraceno

SUMÁRIO

1	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E OBJETIVOS	14
1.1	1,3-DITIOIOL-2-TIONA-4,5-DITIOIOLATO (DMIT)	14
1.2	TETRATIOFULVALENO (TTF)	19
1.3	9,10-BIS(1,3-DITIOIOL-2-ILIDENO)-9,10-DIHIDROANTRACENO (TTFAQ)	23
1.4	OBJETIVOS	29
1.4.1	Objetivo Geral	29
1.4.2	Objetivos Específicos	29
2	SEÇÃO EXPERIMENTAL	30
2.1	REAGENTES	30
2.2	EQUIPAMENTOS	30
2.3	SÍNTESES	32
2.3.1	Síntese do complexo $[Zn(dmit)_2](NEt_4)_2$ (1)	32
2.3.2	Dimetil 4,5-bis(2'-metilacetatotio)-1,3-ditioI-2-tiona (2)	32
2.3.3	Dimetil 4,5-bis(2'-metilacetatotio)-1,3-ditioI-2-ona (3)	33
2.3.4	2,3,6,7-tetrakis(2'-metilacetatotio)tetratiofulvaleno (4)	33
2.3.4.1	Planejamento Fatorial	35
2.3.5	2,3,6,7-tetrakis(2'-carboxymethyltio)tetratiofulvaleno (5)	36
2.3.6	9,10-bis[4,5-bis(2'-cianoetiltio)-1,3-ditioI-2-ilideno]-9,10-dihidroantraceno (6)	36
2.3.7	9,10-bis[4,5-bis(2'-metilacetatotio)-1,3-ditioI-2-tiona]-9,10-dihidroantraceno (7)	37
2.4	ESTUDO DAS PROPRIEDADES	37
2.4.1	Avaliação dos Parâmetros Eletroquímicos	37
2.4.2	Óptica Não Linear	38
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
3.1	SÍNTESES	39
3.1.1	Complexo $[Zn(dmit)_2](NEt_4)_2$ (1)	39

3.1.1.1	Espectroscopia na Região do Infravermelho	40
3.1.2	Dimetil 4,5-bis(2'-metilacetatotio)-1,3-ditiol-2-tiona (2)	42
3.1.2.1	Ressonância Magnética Nuclear	43
3.1.2.2	Espectroscopia na Região do Infravermelho	44
3.1.3	Dimetil 4,5-bis(2'-metilacetatotio)-1,3-ditiol-2-ona (3)	45
3.1.3.1	Ressonância Magnética Nuclear	47
3.1.3.2	Espectroscopia na Região do Infravermelho	48
3.1.4	2,3,6,7-tetrakis(2'-metilacetatotio)tetratiofulvaleno (4)	49
3.1.4.1	Ressonância Magnética Nuclear	58
3.1.4.2	Espectroscopia na Região do Infravermelho	60
3.1.5	2,3,6,7-tetrakis(2'-carboximetiltio)tetratiofulvaleno (5)	61
3.1.5.1	Ressonância Magnética Nuclear	62
3.1.5.2	Espectroscopia na Região do Infravermelho	63
3.1.6	9,10-bis[4,5-bis(2-cianoetiltio)-1,3-ditiol-2-ilideno]-9,10-dihidroantraceno (6)	64
3.1.6.1	Ressonância Magnética Nuclear	66
3.1.6.2	Espectroscopia na Região do Infravermelho	68
3.1.7	9,10-bis[4,5-bis(2'-metilacetatotio)-1,3-ditiol-2-tiona]-9,10-dihidroantraceno (7)	69
3.1.7.1	Ressonância Magnética Nuclear	70
3.1.7.2	Espectroscopia na Região do Infravermelho	71
3.2	ESTUDO DAS PROPRIEDADES	73
3.2.1	Avaliação dos Parâmetros Eletroquímicos	73
3.2.2	Óptica Não Linear	79
4	CONSIDERAÇÕES FINAIS	81
4.1	CONCLUSÕES	81
4.2	PERSPECTIVAS	83
	REFERÊNCIAS	84
	APÊNDICE A – ARTIGO CIENTÍFICO	93
	APÊNDICE B – ESPECTROS SELECIONADOS	98

1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E OBJETIVOS

Sistemas heterocíclicos conjugados contendo enxofre apresentam interessantes propriedades redox. O tetratiafulvaleno (TTF) e vários de seus derivados, em particular aqueles com extensão do sistema- π , vêm sendo estudados como bloco de construção de sais de transferência de carga, materiais ópticos não-lineares e sensores químicos.

O TTF e seus derivados normalmente são obtidos a partir do 1,3-ditiol-2-tiona-4,5-ditiolato (DMIT) ou 1,3-ditiol-2-ona-4,5-ditiolato utilizando um composto de fósforo trivalente como agentes de acoplamento. O objetivo do nosso trabalho foi sintetizar derivados de DMIT e utilizá-los na obtenção de derivados de tetratiafulvaleno e de 9,10-bis(1,3-ditiol-2-ilideno)-9,10-dihidroantraceno (TTFAQ).

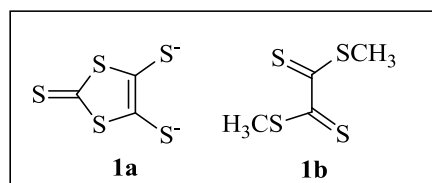
Os resultados obtidos neste trabalho mostraram que o aquecimento por micro-ondas permitiu a síntese do TTF com grupo éster em uma etapa, sem a necessidade de preparar o intermediário com grupo protetor cianoetil, em menor tempo e com maior rendimento. O trabalho se mostra inovador com a utilização de micro-ondas para síntese de derivados de TTF, sem a utilização de solvente, com menor número de etapas e maior rendimento quando comparado com a literatura. Com base na metodologia descrita por Christensen *et al.* (2007) foi possível a síntese de um derivado com extensão do sistema- π inédita a partir de um derivado com grupo éster.

1.1 1,3-DITIOL-2-TIONA-4,5-DITIOLATO (DMIT)

Os sistemas heterocíclicos baseados nos calcogênios (oxigênio, enxofre, selênio e telúrio) têm sido investigados devido às suas potenciais aplicações como, por exemplo, bloco de construção em complexos de transferência de carga (FALCONIERI *et al.*, 2001; JIANG; XU; ZENG, 2018). Entre esses sistemas, o 1,3-ditiol-2-tiona-4,5-ditiolato (DMIT), Figura 1a, se destaca na síntese de novos sólidos e pelas propriedades eletrônicas, magnéticas e ópticas (STIEFEL, 2004).

Em 1927, Fetkenheuer e colaboradores prepararam o DMIT, Figura 1a, por redução do dissulfeto de carbono (CS_2) com amálgama de sódio e subsequente metilação. Entretanto, os autores acreditavam que haviam obtido o dimetil-tetratioxalato, Figura 1b (FETKENHEUER *et al.*, 1927; OLK *et al.*, 1992).

Figura 1 – Estrutura do (a) 1,3-ditiol-2-tiona-4,5-ditiolato e (b) dimetil-tetratioxalato.



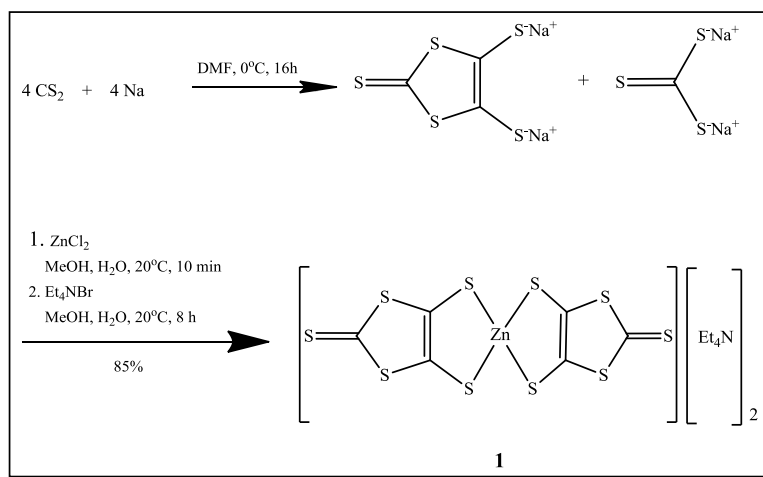
Quase meio século mais tarde (1974-1976) três laboratórios independentemente provaram que Fetkenheuer tinha de fato isolado o 1,3-ditiol-2-tiona-4,5-ditiolato ao invés de dimetil-tetratioxalato (HARTKE; HOPPE, 1974; REUTER; GATTOW, 1976; WAWZONEK *et al.*, 1974). O procedimento de redução eletrolítica do dissulfeto de carbono em dimetilformamida seguida de alquilação com iodeto de metila realizada por Wawzonek *et al.* (1974) mostrou-se pouco eficiente quanto ao rendimento e obtenção em grandes quantidades. Já o procedimento de redução química descrito por Steimecke *et al.* (1979) mostrou-se eficiente. Este procedimento foi otimizado por Hansen *et al.* (1996). A Tabela 1 apresenta um resumo desses procedimentos.

Tabela 1 – Métodos de preparação do DMIT por redução do dissulfeto de carbono e subsequente metilação.

Redutor	Solvente	Rendimento (%)	Referência
Na/Hg	DMF	1,8	WAWZONEK <i>et al.</i> , 1974
Na	$\text{NH}_3(\text{l})$	2,1	HARTKE; HOPPE, 1974
Na	Naftaleno/THF	3,4	REUTER; GATTOW, 1976
K ou Na	DMF	70	STEIMECKE <i>et al.</i> , 1979
Na	DMF	83	HANSEN <i>et al.</i> , 1996

O DMIT pode ser sintetizado por redução química ou eletroquímica do dissulfeto de carbono em dimetilformamida (DMF) e pela redução do dissulfeto de carbono por metal alcalino, Esquema 1 (STIEFEL, 2004). Como o uso de potássio pode ser explosivo, somente o uso de sódio pode ser considerado seguro. O metal alcalino deve ser adicionado em porções à mistura de CS₂, caso contrário, a reação pode prosseguir de forma violenta, podendo ocasionar explosões. Além disso, o DMIT formado pode sofrer rearranjo ao isômero 1,2-ditiol-3-tiona-4,5-ditiolato (DMT) a temperaturas mais elevadas. A reação, no entanto, não apresenta risco sob condição de baixa temperatura, atmosfera inerte, DMF e CS₂ secos. O DMIT pode ser estocado a temperatura ambiente por longos períodos sem decomposição (SVENSTRUP; BECHER, 1995; OLK *et al.*, 1992).

Esquema 1 – Síntese moderna do DMIT.



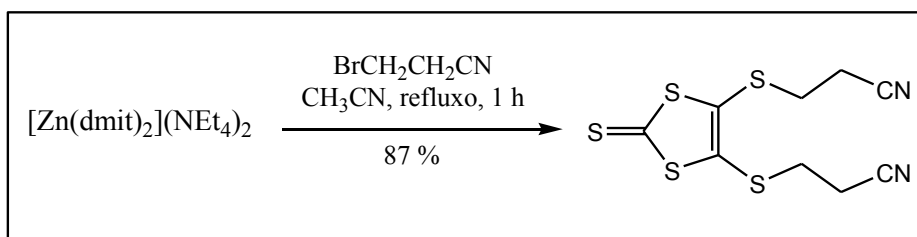
(Fonte: SVENSTRUP; BECHER, 1995)

Por este procedimento, obtém-se o sal de tetraetilamônio do seu quelato de zinco, $\text{TEA}_2[\text{Zn}(\text{DMIT})_2]$ **1**. Este método tem a vantagem adicional de o quelato de zinco ser muito mais estável do que o sal de DMIT de lítio, sódio ou potássio. O quelato de zinco puro é estável a temperatura ambiente e pode ser armazenado durante meses sem quaisquer precauções especiais para excluir oxigênio atmosférico (SVENSTRUP; BECHER, 1995). Este ânion, rico em átomos de enxofre, conjugado à sua planaridade, permite a sobreposição intermolecular dos orbitais do enxofre, o que resulta em um

sistema doador-aceptor π altamente deslocalizado de elevada condutividade (DIAS *et al.*, 2007).

Os derivados do DMIT podem ser obtidos pela funcionalização com haletos de alquila ou compostos α -halo carbonil a temperatura ambiente. A síntese do 4,5-bis(2-cianoetil)-1,3-ditio-2-tiona representa um típico procedimento de alquilação do DMIT, Esquema 2. Na reação a 3-bromopropionitrila foi empregada como espécie eletrófila, na qual os reagentes são refluxados em solução de acetonitrila por 1 h para levar ao produto com rendimento de 87 % (SVENSTRUP *et al.*, 1994).

Esquema 2 – Típico procedimento de alquilação do DMIT.



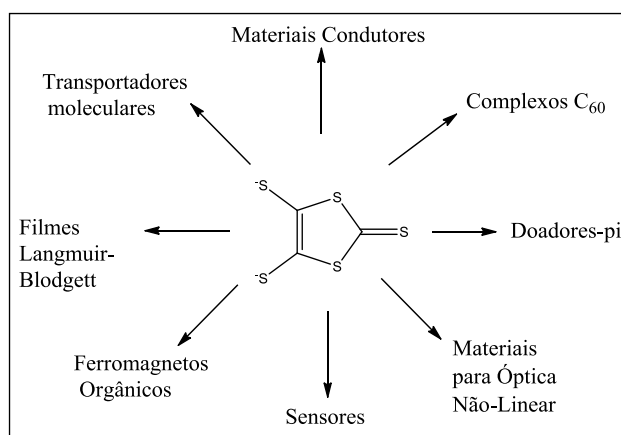
(Fonte: SVENSTRUP *et al.*, 1994)

A funcionalização é realizada normalmente em acetonitrila, acetona ou tetrahydrofurano, sendo a reação em acetonitrila a melhor opção por ocorrer mais facilmente e com maior rendimento (OLK *et al.*, 1992). Os grupos funcionais são de crucial importância, uma vez que eles podem introduzir interações adicionais não covalentes (CASSOUX, 1999; RABAÇA, 2010; PULLEN, OLK, 1999).

A química de sistemas heterocíclicos contendo enxofre é interessante principalmente pelas propriedades redox e pela polarizabilidade do átomo de enxofre (CAVA *et al.*, 1973; SVENSTRUP; BECHER, 1995). Estas características são responsáveis pelo papel fundamental que o DMIT exerce na química de coordenação, conferindo aos compostos o suporte necessário para a condução elétrica, a qual possui relação direta com as interações envolvendo os átomos de enxofre nesses complexos (PULLEN; OLK, 1999).

Nos últimos anos, diversos artigos foram publicados sobre o DMIT e seus derivados, visando a síntese de novos sólidos com propriedades eletrônicas, magnéticas e ópticas (AKUTSU; TURNER; NAKAZAWA, 2017; CRUZ; LEYVA; SIMÃO, 2018; HANSEN; BECHER, 1993; KATO, 2014; STIEFEL, 2004). A Figura 2 apresenta diferentes aplicações do DMIT, como em sensores químicos, transistores e óptica não linear.

Figura 2 – Aplicações baseadas no DMIT em materiais.



(Fonte: HANSEN; BECHER, 1993)

Kozaki *et al.* (1992) prepararam polímeros com derivados de 1,3-ditiol e estudaram suas propriedades. Os autores observaram que os polímeros apresentaram baixos potenciais de oxidação e alta condutividade. Após o armazenamento sob ar durante um mês, os polímeros permaneceram estáveis e as condutividades não foram alteradas. A estabilidade foi atribuída ao anel de 1,3-ditiol.

Mukai *et al.* (2002) relataram o primeiro exemplo de um semiconductor molecular magnético consistindo de um radical cátion doador *open-shell* verdazil e um ânion aceitador de complexo metálico. Foram sintetizados seis sais magnéticos de transferência de carga com $M(\text{dmit})_2$ ($M = \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Pd}$ e Pt) e iodeto do 3-[4-(dietilmetilamônio)fenil]-1,5-difenil-6-oxoverdazil) cátion radical ($[\text{V}]^+$) e as propriedades magnéticas e elétricas foram estudadas. Os resultados mostraram que os sais $[\text{V}]^+[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_3^-$ e $[\text{V}]_2^+[\text{Pd}(\text{dmit})]_2^{2-}$ podem ser considerados novos

semicondutores magnéticos moleculares e que ocorre ordenamento antiferromagnético para o sal $[V]^+ [Ni(dmit)_2]_3^-$ a temperatura mais baixa.

Miura *et al.* (2015) estudaram a estrutura e as propriedades do filme de Langmuir-Blodgett baseado no sal de ditetradecildimetilamônio- $Au(dmit)_2$. Os autores observaram que o filme apresentou alta condutividade (40 S/cm) a temperatura ambiente após a eletro-oxidação.

Chen *et al.* (2017) sintetizaram três novos complexos de DMIT, dois com ouro e um com níquel, e estudaram suas propriedades ópticas não lineares através da técnica de *Z-scan*. Os resultados sugeriram que os complexos $Au(dmit)^{2-}$ são promissores para aplicação em chaveamento completamente óptico, e o $Ni(dmit)^{2-}$ em laser pulsado com *Q-switch* passivo e em processamento de imagens no infravermelho.

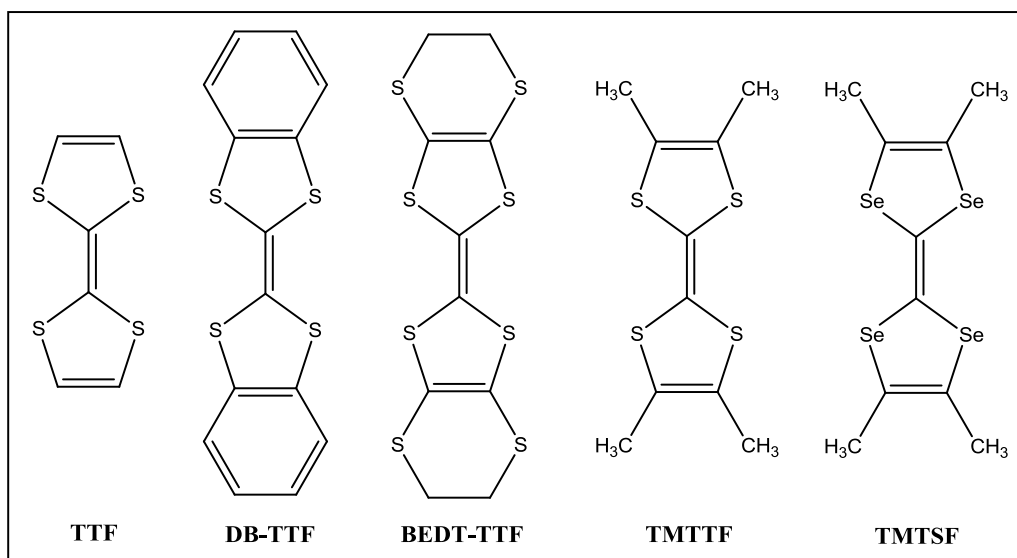
1.2 TETRATIOFULVALENO (TTF)

Historicamente, o ponto de partida da química do ditioleno está na primeira síntese do 2,2'-bis(1,3-ditiolilideno) ou tetratiofulvaleno (TTF) por Wudl *et al.* (1970), embora o dibenzotetratiofulvaleno (DB-TTF) tenha sido sintetizado em 1926 por Hurltley e Smiles, Figura 3.

A descoberta em 1973 (FERRARIS *et al.*, 1973) do complexo de transferência de carga (CTC) entre as moléculas de TTF e o tetracianoquinodimetano (TCNQ) com alta condutividade elétrica (mesma magnitude do germânio) e comportamento metálico (WUDL, 1984; TOSHIMA, 2017) estimulou a síntese de novos derivados de TTF.

Em 1974, Bechgaard *et al.* prepararam um novo doador eletrônico, o tetrametiltetraselenafulvaleno (TMTSF), em que os átomos de enxofre do tetrametiltetratiofulvaleno (TMTTF) foram substituídos por átomos de selênio. Com base no TMTSF, vários sais foram preparados e o $(TMTSF)_2PF_6$ sintetizado por Jérôme *et al.* (1980) é descrito na literatura como o primeiro supercondutor orgânico, Figura 3. Uma série de supercondutores orgânicos foi preparada com base no esqueleto do TTF e um dos mais citados devido às suas propriedades supercondutoras é o bis(etilenoditio)tetratiofulvaleno, BEDT-TTF, Figura 3 (BRYCE, 1991).

Figura 3 – Estruturas do TTF e derivados.



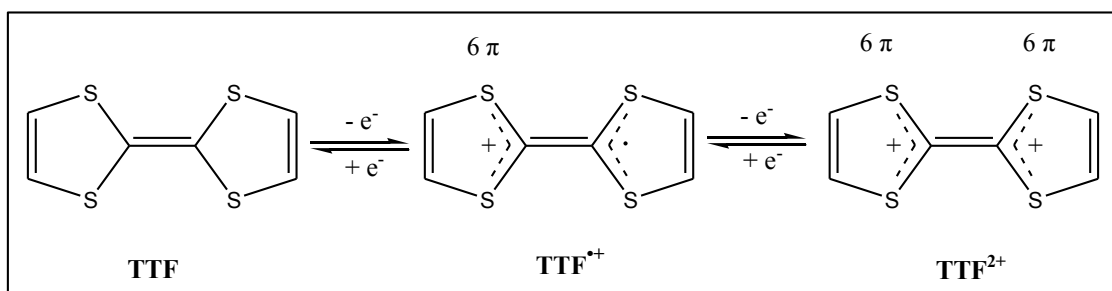
O sucesso como bloco de construção em materiais condutores é devido à propriedade π -doador do TTF e à possibilidade de estender o sistema- π por incorporação de enxofre ou outro heteroátomo na periferia molecular. Isto pode desempenhar um papel significativo na redução da repulsão de Coulomb e aumentar a força e dimensionalidade das interações no estado sólido devido a mais contatos do tipo $S \cdots S$ (BELO *et al.*, 2007; MARTÍN, 2013).

A exploração de diferentes derivados de TTF tem-se baseado em duas linhas. Primeiro, a extensão do sistema- π , em geral, torna mais acessíveis os diferentes estados de oxidação e maximiza as interações intermoleculares entre as moléculas planares. Em segundo lugar, a incorporação de enxofre e de outros heteroátomos na periferia molecular promove interações intermoleculares laterais ao longo do plano molecular, permitindo um possível caráter 2D ou 3D para as interações eletrônicas (BENDIKOV; WUDL; PEREPICHKA, 2004; RABAÇA *et al.*, 2014).

O TTF é um sistema aromático de 14 elétrons π , podendo ser reversivelmente convertido em um sistema aromático de 12 elétrons π , através de duas etapas sucessivas de oxidação do TTF neutro para o dicátion TTF^{2+} , Esquema 3. A oxidação do TTF para o cátion ocorre de forma sequencial e reversível. Os potenciais de oxidação do TTF foram medidos por voltametria cíclica (CV) e são relativamente baixos. Para o TTF, os potenciais de meia onda relatados são $E^1_{1/2} = 0,37$ V e $E^2_{1/2} = 0,67$ V em diclorometano *vs*

eletrodo de calomelano saturado (SCE). Os radicais catiônicos do TTF são termodinamicamente muito estáveis e formam dímeros ou pilhas com alto grau de ordem, estabilizados por interações intermoleculares π - π . O TTF é estável em relação a uma ampla gama de condições de reação, embora seja necessário evitar agentes oxidantes e condições fortemente ácidas (SARHAN, 2005).

Esquema 3 – Oxidação do TTF para o cátion radical $\text{TTF}^{\bullet+}$ e para o dicátion TTF^{2+} .



(Fonte: SARHAN, 2005)

O cátion radical $\text{TTF}^{\bullet+}$ e o dicátion TTF^{2+} são estáveis devido à aromatização das unidades de 1,3-ditioi quando oxidados. Isto ocorre porque, embora o TTF seja uma molécula planar com um sistema de 14 elétrons π , ele não é aromático de acordo com a definição de Hückel, uma vez que os elétrons π não estão em conjugação cíclica. Além de ser estabilizado por 6 elétrons π dos anéis 1,3-ditioi, o cátion radical $\text{TTF}^{\bullet+}$ e o dicátion TTF^{2+} também são estabilizados pelos átomos de enxofre polarizáveis. Isso torna o TTF um bom doador de elétrons com baixos potenciais de oxidação. Os substituintes doadores de elétrons fornecem potenciais de oxidação mais baixos, enquanto o oposto é verdadeiro para os grupos que retiram elétrons (BRYCE, 1995; SEGURA; MARTÍN, 2001).

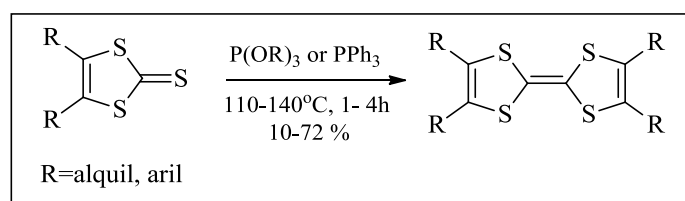
Os átomos de enxofre no núcleo do TTF são os principais responsáveis pelo acondicionamento e sobreposição entre as moléculas de TTF (SARHAN, 2005). Modificações químicas têm sido realizadas na unidade do TTF para preparar blocos de construção para a química macro- e supramolecular (BECHER *et al.*, 1997), para aumentar a condutividade elétrica e construir sistemas capazes de atuar, por exemplo, como sensores, catalisadores ou interruptores moleculares (NIELSEN; LOMHOLT;

BECHER, 2000). O primeiro supercondutor molecular contendo um complexo de metal de transição, o $[\text{TTF}][\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ foi relatado por Bousseau *et al.* (1986). Recentemente os derivados de TTF têm sido utilizados em dispositivos ópticos não lineares (ILIOPOULOS *et al.*, 2010), dispositivos moleculares (SCHRÖDER *et al.*, 2017) e transistores orgânicos de efeito de campo, OFETs (GEORGAKOPOULOS *et al.*, 2017). Isso resulta de sua boa capacidade de doação de elétrons e oxidação reversível de um elétron em potenciais acessíveis (MARTÍN, 2013).

A busca por novos condutores orgânicos baseados no tetratiofulvaleno tem estimulado o desenvolvimento de novas metodologias sintéticas na preparação de tetratiofulvalenos funcionalizados ao longo das últimas duas décadas, devido à alta condutividade elétrica, as propriedades supercondutoras e a habilidade π -doador (BERGKAMP *et al.*, 2015; FERRER-RUIZ *et al.*, 2017; JANA *et al.*, 2018; SIMONSEN *et al.*, 1996). Um grande número de métodos de síntese do TTF, com rendimentos próximos a 90 %, tem sido elaborados. O DMIT tem sido utilizado como principal substância de partida para a síntese (PÉREZ-RENTERO *et al.*, 2018; SARHAN, 2005; SCHUKAT; FANGHANEL, 1993; SVENSTRUP *et al.*, 1994, SVENSTRUP; BECHER, 1995).

O acoplamento com base, fosfito de sal de ditiol ou ditiol-2-chalcona são geralmente os caminhos mais diretos para derivados simétricos de TTF e para os não-simétricos inclui um acoplamento promovido por base de um reagente de Wittig, geralmente gerado pela reação de outro sal de ditiol com fosfino (BENDIKOV; WUDL; PEREPICHKA, 2004). Uma modificação importante deste método foi o uso de um derivado de fosfito (reagente de Wittig-Horner), que permitiu aumentar substancialmente o rendimento da reação. A reação de derivados alquilados do DMIT (ou outro 1,3-ditiol-2-calcogênio) com um composto de fósforo trivalente (triethylfosfino ou trifenilfosfino), Esquema 4, é uma das rotas mais versáteis para derivados de tetratiofulvalenos substituídos (SVENSTRUP; BECHER, 1995; PITTMAN; NARITA, LIANG, 1976).

Esquema 4 – Esquema da reação entre o DMIT e o composto de fósforo trivalente.



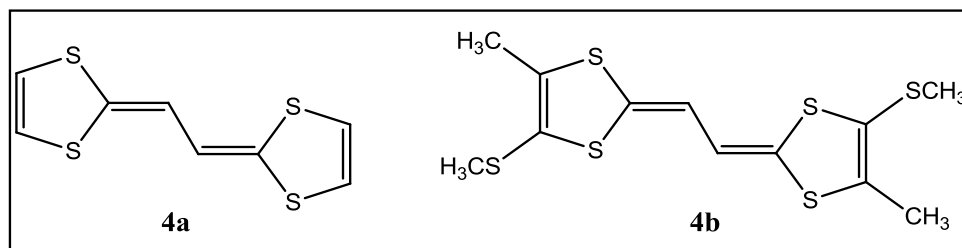
(Fonte: SVENSTRUP; BECHER, 1995)

1.3 9,10-BIS(1,3-DITHIOL-2-ILIDENO)-9,10-DIHIDROANTRACENO (TTFAQ)

Desde a descoberta do TTF uma grande variedade de modificações tem sido realizada em seu esqueleto na busca de novos compostos orgânicos com propriedades metálicas. Entre as modificações estruturais conhecidas, a extensão do sistema- π entre os anéis de 1,3-ditiois com adição de anéis benzênicos fundidos à porção central ou *p*-quinodimetano como o TTFAQ (9,10-bis(1,3-ditiois-2-ilideno)-9,10-dihidroantraceno) mostrou diferenças geométricas e eletrônicas significativas em comparação com a molécula de TTF (BENDIKOV; WUDL; PEREPICHKA, 2004).

Yoshida *et al.* (1983) relataram um análogo do TTF, Figura 4a. Este apresentou um potencial de oxidação mais baixo do que o TTF em consequência da diminuição da repulsão intramolecular Coulômbica no dicátion. O análogo substituído foi posteriormente preparado por síntese eletroquímica (LORCY *et al.*, 1995), Figura 4b.

Figura 4 – Estruturas de dois exemplos de TTF com extensão da conjugação (a e b).

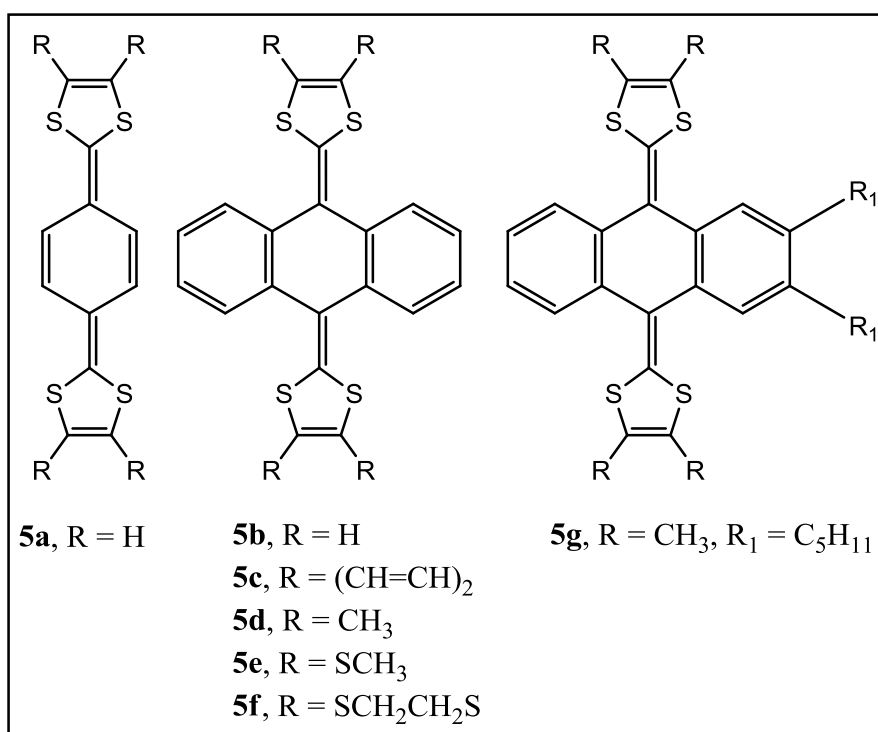


Derivados de TTF com a extensão do sistema- π são uma importante classe de sistemas de doadores de elétrons. Esses compostos apresentam diferenças notáveis em

comparação ao TTF em termos de valores de potencial de oxidação, geometria e deslocalização da carga, o que os torna blocos de construção versáteis na química supramolecular e de materiais (SEGURA; MARTÍN, 2001) e na preparação de compostos com propriedades ópticas não lineares ou semicondutores (SARHAN, 2005).

Em particular, derivados de TTF estendidos que possuem um espaçador central *p*-quinodimetano sofrem oxidação em valores de potencial mais baixos devido à deslocalização da carga e à diminuição da repulsão intramolecular Coulômbica (YAMASHITA; KOBAYASHI; MIYASHI, 1989). A molécula com um único anel aromático separando duas porções de ditiol foi relatada em por Yamashita *et al.* (1989), Figura 5a, sendo o agente redutor mais forte entre todos os derivados TTF (BENDIKOV; WUDL; PEREPICHKA, 2004).

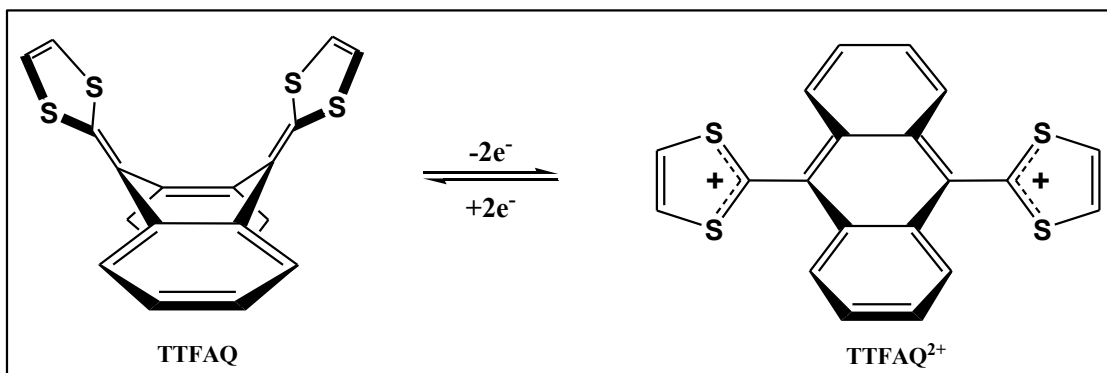
Figura 5 – Estruturas dos derivados de TTF com a extensão do sistema- π .



O TTFAQ (9,10-bis(1,3-ditiol-2-ilideno)-9,10-dihidroantraceno) **5b**, pode ser considerado como uma outra classe de TTF com extensão do sistema- π . As unidades de 1,3-ditiol separadas por um espaçador antraquinona tem efeitos sobre as propriedades

redox. Quando as porções de ditióis estão ligadas aos anéis aromáticos centrais do antraceno, fortes repulsões estéricas, devido aos átomos *peri* hidrogênios dos anéis adjacentes do benzeno no TTFAQ, reforçam a conformação em forma de sela na molécula neutra, Esquema 5, (BENDIKOV; WUDL; PEREPICHKA, 2004).

Esquema 5 – Oxidação do TTFAQ para o dicátion TTFAQ²⁺.



(Fonte: BENDIKOV; WUDL; PEREPICHKA, 2004)

O cátion radical TTFAQ^{•+} é instável em relação ao dicátion TTFAQ²⁺. Portanto, o potencial da primeira oxidação para formar o cátion radical TTFAQ^{•+} é deslocado anodicamente para coalescer com o segundo potencial de oxidação. Como consequência o voltamograma cíclico do TTFAQ mostra um único par redox de dois elétrons ($E_{pa} = 0,37$ V em acetonitrila vs Ag/AgCl). Os substituintes retiradores de elétrons deslocam o potencial de oxidação do TTFAQ para valores mais positivos, enquanto o oposto é verdadeiro para os substituintes doadores de elétrons (MARTÍN *et al.*, 1998).

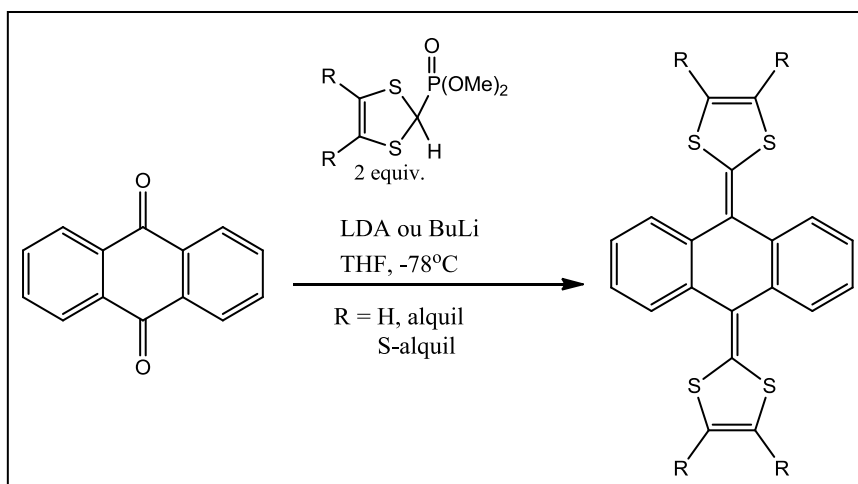
Após a oxidação do TTFAQ, o sistema antraquinonóide torna o antraceno planar e aromático, e os anéis de 1,3-ditiol estão livres para girar até ficarem quase perpendiculares ao plano do antraceno. Para superar a barreira de energia de fazer com que o TTFAQ²⁺, muito aromático e termodinamicamente estável, reverta em forma de sela, um excesso de potencial é necessário, o que explica a quase reversibilidade do sistema (BRYCE *et al.*, 1991; CHRISTENSEN; BATSANOV; BRYCE, 2007). Kurata *et al.* (1999) também observaram esse comportamento redox no derivado dibenzoanelado 3,5,3'',5''-tetra(*t*-butil)-*p*-terfenoquinona, cuja onda de redução de dois elétrons também foi quase reversível, devido à restrita mudança conformacional.

O primeiro TTFAQ, Figura 5c, foi relatado por Akiba *et al.* (1978), embora não tenha sido feita qualquer referência a derivados de TTF com extensão do sistema- π . O trabalho pioneiro dos derivados TTFAQ e das propriedades eletrônicas desses compostos foi realizado por Bryce e colaboradores no final dos anos 80. O grupo, mais tarde, sintetizou o doador de elétrons mais forte da série TTFAQ, Figura 5d, e foi o primeiro a relatar o comportamento redox dos compostos TTFAQ (BRYCE; MOORE, 1988; MOORE; BRYCE, 1991; BENDIKOV; WUDL; PEREPICHKA, 2004).

A importância destes compostos bis(1,3-ditio) com extensão do sistema- π conduziu a estudos de sua funcionalização química em ambas as unidades do ditio (Figura 5e-f) e do antraceno (Figura 5g), o que permitiu a elaboração dos mais sofisticados derivados TTF doadores de elétrons e novos sistemas eletroativos doador-aceitador (DÍAZ *et al.*, 2006). Esta notável interação de propriedade de doador de elétrons e mudança conformacional levou os derivados do TTFAQ a serem utilizados como blocos de construção para sais de transferência de carga (GARCÍA *et al.*, 2015), materiais ópticos não lineares (BRYCE *et al.*, 2001), sensores químicos (MA *et al.*, 2017), células solares (ECHEVERRY *et al.*, 2014) e *nanodots* (FERRER-RUIZ *et al.*, 2017). Dada esta ampla gama de aplicações, o desenvolvimento de metodologias que levem a novos derivados de TTFAQ é claramente importante. Bryce e colaboradores relataram uma eficiente metodologia para síntese dos derivados simétricos e não-simétricos de TTFAQ:

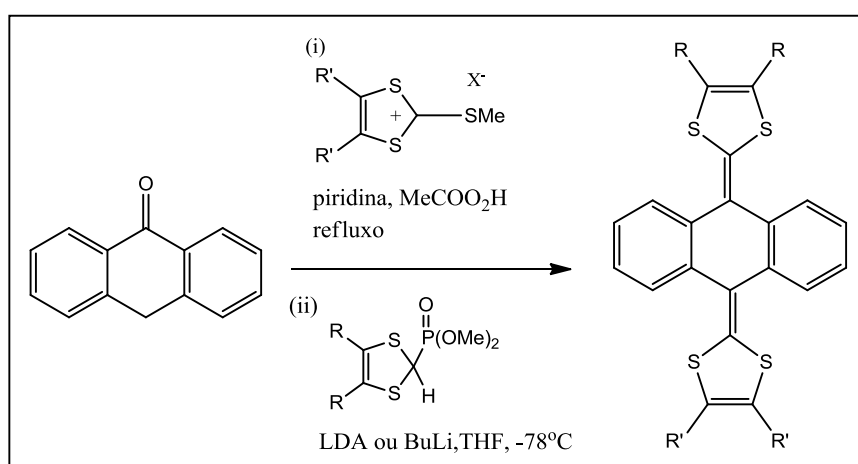
- Derivados TTFAQ simétricos: reação de Horner-Wadsworth-Emmons, olefinação entre a antraquinona e o carbânion (1,3-ditio-2-il)fosfonato pré-funcionalizado, gerado pela desprotonação com *n*-butil lítio ou diisopropilamido de lítio (LDA), Esquema 6 (BRYCE *et al.*, 1990; MOORE; BRYCE, 1991).

Esquema 6 – Metodologia de Horner-Wadsworth-Emmons para derivados de TTFAQ.

(Fonte: CHRISTENSEN *et al.*, 2007)

- Derivados TTFAQ não-simétricos: reação de litiação, o sal de 1,3-ditíol reage com antrona em uma mistura de piridina: ácido acético sob refluxo. A fonte do outro 1,3-ditíol é um fosfato éster que sofre olefinação de Horner-Wadsworth-Emmons, Esquema 7, (BRYCE *et al.*, 1990; BRYCE; FINN; MOORE, 1999).

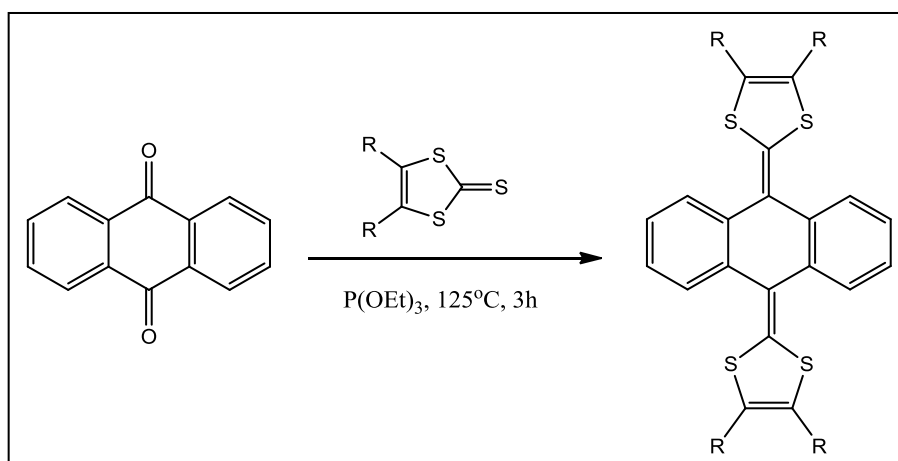
Esquema 7 – Metodologia de litiação para derivados de TTFAQ.

(Fonte: CHRISTENSEN *et al.*, 2007)

Christensen *et al.* (2007) relataram uma metodologia alternativa, mais econômica e mais simples, pois evita a síntese em múltiplos passos, Esquema 8.

Descobriram que o acoplamento cruzado, mediado por fosfito, de unidades de 1,3-ditio1-2-tiona prontamente disponíveis com antraquinona é uma rota eficiente para derivados simétricos e não-simétricos de TTFAQ.

Esquema 8 – Acoplamento cruzado entre antraquinona e tiona via fosfito para derivados de TTFAQ.



(Fonte: CHRISTENSEN *et al.*, 2007)

Os sistemas heterocíclicos baseados em enxofre são bons candidatos para investigar os fenômenos de transferência de elétrons e por isso desempenham papel importante para aplicações no domínio eletroquímico, óptico e magnético. O interesse em estudar os derivados do DMIT, TTF e TTFAQ foi motivado pelo grande número de publicações em periódicos nos últimos anos (AKUTSU; TURNER; NAKAZAWA, 2017; CRUZ; LEYVA; SIMÃO, 2018; PÉREZ-RENTERO *et al.*, 2018), bem como por desempenhar um importante papel na química de materiais, com um vasto campo de aplicações (FERRER-RUIZ *et al.*, 2017; JANA *et al.*, 2018; JIANG; XU; ZENG, 2018).

1.4 OBJETIVOS

1.4.1 Objetivo Geral

Sintetizar e caracterizar derivados de DMIT a partir do complexo $[\text{Zn}(\text{dmit})_2](\text{NEt}_4)_2$, um derivado de TTF com grupo éster em uma etapa por micro-ondas, dois derivados com extensão do sistema- π (TTFAQ) e estudar por voltametria cíclica os derivados de TTF e TTFAQ.

1.4.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar e caracterizar derivados de DMIT utilizando o grupo funcional de éster a partir do complexo $[\text{Zn}(\text{dmit})_2](\text{NEt}_4)_2$ **1**
- Sintetizar e caracterizar derivados do TTF a partir do 4,5-bis(2-metilacetatotio)-1,3-ditiol-2-tiona **2** e 4,5-bis(2-metilacetatotio)-1,3-ditiol-2-oxona **3**
- Sintetizar e caracterizar derivados de TTFAQ a partir do 4,5-bis(2-cianoetiltio)-1,3-ditiol-2-tiona e 4,5-bis(2-metilacetatotio)-1,3-ditiol-2-tiona **2**
- Estudar por voltametria cíclica os derivados de TTF contendo os grupos funcionais de éster **4** e ácido carboxílico **5** e os derivados de TTFAQ contendo os grupos funcionais de ciano **6** e éster **7** visando avaliar os vários estados redox

2 SEÇÃO EXPERIMENTAL

2.1 REAGENTES

Todos os reagentes e solventes utilizados na execução deste trabalho foram adquiridos de fornecedores comerciais e utilizados sem purificação prévia. As reações foram monitoradas por cromatografia em camada delgada, 20 x 20 cm, sílica-gel Xtra Sil G/UV₂₅₄ (Macherey-Nagel), eluídas em ciclohexano:acetato de etila (6:4) e reveladas com auxílio de uma lâmpada ultravioleta. Os produtos obtidos foram purificados por cromatografia em coluna com sílica gel (70-230 mesh ASTM, Macherey-Nagel) em ciclohexano:acetato de etila (6:4).

2.2 EQUIPAMENTOS

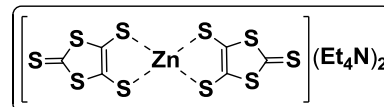
A síntese do composto **4** foi realizada em um forno micro-ondas Discovery-CEM. Os espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) dos compostos de **2** a **6** foram registrados em um espectrômetro Varian Unity Plus-300 (operando na frequência de 300 MHz para ¹H e 75 MHz para ¹³C) e Varian VNMRS-400 (operando na frequência de 400 MHz para ¹H e 100 MHz para ¹³C). Para o composto **7**, os espectros de RMN foram registrados em um AVIIIHD 500-Bruker no Departamento de Química da McGill University. As amostras para RMN foram dissolvidas em CDCl₃ ou DMSO-*d*⁶ e os deslocamentos químicos (δ) relatados em ppm em relação ao pico residual do solvente como referência interna. O método ESI (Microtof-TOF) foi utilizado para obter os espectros de massas de alta resolução. Espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) foram obtidos para os compostos de **1** a **5** em um equipamento Bruker modelo IFS660. As amostras foram misturadas com KBr seco e prensadas em pastilhas para a aquisição dos espectros. Os espectros de FT-IR dos compostos **6** e **7** foram obtidos em um equipamento Perkin Elmer UATR Two no Departamento de Química da McGill University. Os pontos de fusão foram determinados em um instrumento Melt-Templ. A composição elementar foi determinada em um Analisador Elementar Perkin-Elmer (CHNS-O) (CE Instruments EA 1110). A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada em um TGA Q500 (sTAi 1500, ISI), de

temperatura ambiente a 1000 °C, sob atmosfera inerte. A calorimetria diferencial de varredura (DSC) foi realizada usando um DSC Q20 (TA Instruments), na faixa de temperatura de 20-200 °C, em cadinho de alumina e atmosfera inerte. Os experimentos de voltametria cíclica foram realizados no laboratório do professor Dmytro Perepichka, do departamento de Química da McGill University, com três eletrodos: eletrodo de trabalho (platina), eletrodo de referência (prata) e um contra-eletrodo (platina). Os eletrodos foram colocados em uma cela de vidro de 3 mL com solução de hexafluorofosfato de tetrabutilamônio (NBu₄PF₆) em diferentes solventes (diclorometano, dimetilsulfóxido e acetonitrila). Os voltamogramas cíclicos dos compostos de **4** a **7** foram obtidos nas concentrações de 0,1 x 10⁻³ mol.L⁻¹, 0,3 x 10⁻³ mol.L⁻¹ e 1,5 x 10⁻⁴ mol.L⁻¹, velocidades de varredura de 100 mV.s⁻¹ e janelas de potencial de -2,0 a 2,0 V, 0 a 1,6 V e 0 a 1,4 V. Os eletrodos eletroquímicos foram ligados em um potenciostato Basi Cell Stand, controlado com o *Software* Electrochemical Experiment. Os espectros de absorção UV-Vis dos compostos **4** e **5** foram obtidos em DMSO, cubeta de quartzo de 1 cm, em um espectrofotômetro Cary 5000 UV-Vis-NIR. Os espectros de absorção UV-Vis dos compostos de **4** a **7** foram obtidos em CH₂Cl₂ com o espectrofotômetro Cary 50, da Varian, com lâmpada de xenônio, em cubeta de quartzo de 1 cm, entre 200 e 600 nm. As energias HOMO e LUMO foram calculadas por simulação computacional, no grupo do professor Eduardo H. L. Falcão. A partir das estruturas iniciais de **4** a **7** obtidas utilizando o *Software* de modelagem molecular, HyperChem, otimização da geometria pelo método padrão fornecido pelo programa, MM+ e re-otimização da geometria das moléculas pelo hamiltoniano RM1 (Recife Model 1) acoplado no programa MOPAC 2016. Os experimentos de *Z-scan*, para medida da refração e da absorção não lineares utilizaram o segundo harmônico de um laser *mode-locked* de Nd:YAG em 532 nm, com largura de pulso de 100 ps e com um *Q-switch* em frequência de 10 Hz. Estes experimentos foram realizados no laboratório do prof. Cid Araújo, no Departamento de Física da UFPE (MARCOVICZ *et al.*, 2018).

2.3 SÍNTESES

2.3.1 Síntese do complexo $[\text{Zn}(\text{dmit})_2](\text{NEt}_4)_2$ (**1**)

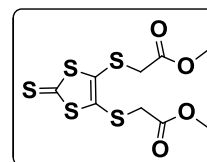
Em um balão de duas bocas, equipado com funil de adição sob atmosfera de argônio, sódio metálico (9,4 g, 0,41 mol) foi adicionado em pequenos pedaços ao dissulfeto de carbono (80 mL, 1,32 mol). Com o sistema resfriado a 0 °C, dimetilformamida seca (80 mL, 1,04 mol) foi adicionada lentamente com um funil de adição. A suspensão foi agitada a temperatura ambiente por 24 h. O sistema foi resfriado a 0 °C e o sódio residual foi destruído com adição lenta de metanol (50 mL). Em seguida uma solução de metanol e água (1:1) foi adicionada à mistura reacional. A temperatura ambiente, foi adicionada uma solução de cloreto de zinco (8,0 g, 59,0 mmol) em metanol (20 mL) e hidróxido de amônio concentrado (200 mL, 5,19 mol). A seguir, uma solução de brometo de tetraetilamônio (15 g, 71 mmol) em água (50 mL) foi adicionada lentamente com funil de adição. A reação prosseguiu sob agitação a temperatura ambiente por 24 h. O precipitado formado foi filtrado, lavado com água, isopropanol e éter etílico. O produto obtido é o complexo de zinco do DMIT (**1**), um sólido vermelho, estável ao ar e que pode ser armazenado à temperatura ambiente por longos períodos. Rendimento: 50 % (18,5 g). Ponto de fusão: 205,9 °C.



IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 1417; 1059; 1039; 995; 888; 785; 524; 462$.

2.3.2 Dimetil 4,5-bis(2'-metilacetatotio)-1,3-ditiol-2-tiona (**2**)

Em um balão de fundo redondo foram dissolvidos metilcloroacetato (3,6 g, 5 mmol) e complexo de zinco do DMIT (**1**; 4,2 g, 1 mmol) em CH_3CN (80 mL). O sistema foi mantido sob refluxo e agitação por 24 h. Em seguida a CH_3CN foi removida sob vácuo e uma filtração simples foi realizada utilizando CH_2Cl_2 . A extração da fase orgânica foi realizada com CH_2Cl_2 , solução saturada de K_2CO_3 , seca com Na_2SO_4 anidro e solvente foi concentrado sob vácuo. A reação foi purificada em coluna cromatográfica em sílica gel e eluída em



ciclohexano:acetato de etila (6:4). O produto puro **2**, um sólido amarelo, foi obtido com rendimento de 82 % (3,3 g). Ponto de fusão: 80,07 °C.

AE calculada (C₉H₁₀O₄S₅): 31,56 (% C); 2,94 (% H); 18,48 (% O); 46,73 (% S).

AE encontrada: 31,90 (% C); 2,89 (% H); 19,68 (% O); 45,01 (% S).

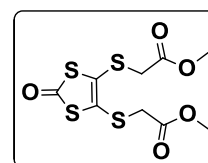
RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ: 3,63 (s, 2H); 3,76 (s, 3H).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) δ: 37,7; 53,1; 136,8; 168,5; 210,4.

IR (KBr, cm⁻¹): ν = 1727; 1461; 1436; 1299; 1201; 1158; 1060; 1002; 880; 777; 687; 566; 511.

2.3.3 Dimetil 4,5-bis(2'-metilacetatotio)-1,3-ditiol-2-ona (3)

Em um balão de fundo redondo, dimetil 4,5-bis(2'-metilacetatotio)-1,3-ditiol-2-ona (**2**; 3,5 g, 10 mmol) foi dissolvido em CHCl₃ (58 mL). A seguir, foram adicionados lentamente CH₃COOH (19 mL, 330 mmol) e Hg(OAc)₂ (8,0 g, 25 mmol). A mistura foi agitada por 6 h a temperatura ambiente. O precipitado branco foi removido por filtração com Celite e lavado com CHCl₃. A fase orgânica foi colocada em um funil de separação e cuidadosamente foi adicionada uma solução aquosa saturada de NaHCO₃, agitada, e o pH da fase aquosa medido (pH 7-8). A fase orgânica foi recolhida e seca com NaSO₄ anidro, e o solvente foi concentrado sob vácuo. O produto foi purificado por cromatografia em coluna com sílica gel e eluída em ciclohexano: acetato de etila (6:4). Um óleo amarelo (**3**) foi obtido, com rendimento de 55% (1,8 g).



AE calculada (C₁₁H₁₄O₄S₅): 33,11 (% C); 3,09 (% H); 24,51 (% O); 39,29 (% S).

AE encontrada: 33,01 (% C); 3,02 (% H); 24,59 (% O); 38,71 (% S).

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ: 3,58 (s, 2H); 3,72 (s, 3H).

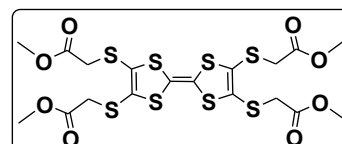
RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) δ: 37,6; 52,9; 128,2; 168,6; 188,6.

IR (KBr, cm⁻¹): ν = 1740; 1670; 1403; 1304; 1274; 1191; 1151; 1002; 883; 737; 690; 581.

2.3.4 2,3,6,7-tetrakis(2'-metilacetatotio)tetratiofulvaleno (4)

Método 1

a) Em um balão de fundo redondo foram adicionados dimetil 4,5-bis(2'-metilacetatotio)-1,3-ditiol-2-ona (**2**;



54 mg, 0,158 mmol) e $\text{P}(\text{OEt})_3$ (3 mL, 17 mmol). O sistema foi mantido a 110 °C e agitação por 17 h. A reação foi transferida para um erlenmeyer a 0 °C. Foi adicionado hexano destilado (50 mL), e o sistema foi deixado sob agitação por 1 h. Em seguida, a solução incolor foi removida, o precipitado laranja foi transferido para um balão de fundo redondo com CH_2Cl_2 , e o solvente foi removido sob vácuo. O produto puro **4** foi obtido após purificação em coluna cromatográfica de sílica com ciclohexano:acetato de etila (6:4), com rendimento de 25 % (12 mg).

b) Em um balão de fundo redondo foi adicionado dimetil 4,5-bis(2'-metilacetatotio)-1,3-ditiol-2-ona (**3**; 379 mg, 1,16 mmol) e $\text{P}(\text{OEt})_3$ (2 mL, 12 mmol). O sistema foi mantido sob agitação por 17 horas a 110 °C. A reação foi transferida para um erlenmeyer a 0 °C. Foi adicionado hexano destilado (50 mL), e o sistema foi deixado sob agitação por 1 h. Em seguida, a solução incolor foi removida, o precipitado laranja foi transferido para um balão de fundo redondo com CH_2Cl_2 , e o solvente foi removido sob vácuo. O produto puro **4** foi obtido após purificação em coluna cromatográfica de sílica com ciclohexano: acetato de etila (6:4) com rendimento de 36 % (130 mg).

Método 2

a) Foram colocados em um reator de vidro de 8 mL, dimetil 4,5-bis(2'-metilacetatotio)-1,3-ditiol-2-ona (**2**; 112 mg, 0,32 mmol) e $\text{P}(\text{OEt})_3$ (0,55 mL, 3,2 mmol). O sistema foi aquecido a 110 °C em forno de micro-ondas, por 1 h e potência de 50 W. A reação foi então transferida para um erlenmeyer a 0 °C. Adicionou-se hexano destilado (50 mL) e o sistema foi agitada por 1 h. Em seguida, a solução incolor foi removida, o precipitado laranja foi transferido para um balão de fundo redondo com CH_2Cl_2 , e o solvente foi removido sob vácuo. O produto **4** foi obtido após purificação em coluna cromatográfica de sílica eluída em ciclohexano:acetato de etila (6:4) com rendimento de 16 % (16 mg).

b) Foram colocados em um reator de vidro de 8 mL, dimetil 4,5-bis(2'-metilacetatotio)-1,3-ditiol-2-ona (**3**; 104 mg, 0,32 mmol) e $\text{P}(\text{OEt})_3$ (0,55 mL, 3,2 mmol). A mistura reacional foi mantida em micro-ondas por 1 h a 110 °C e potência de 50 W. A reação foi então transferida para um erlenmeyer a 0°C e hexano destilado adicionado (50 mL) e a mesma foi agitada por 1 hora. Em seguida, a solução incolor foi removida e o precipitado laranja transferido para um balão de fundo redondo com CH_2Cl_2 e o solvente

foi removido sob vácuo. O produto puro **4** foi obtido após purificação em coluna cromatográfica de sílica eluída em ciclohexano:acetato de etila (6:4) com rendimento de 74 % (73 mg). Ponto de fusão: 102,5 °C.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ: 3,58 (s, 2H) ; 3,76 (s, 3H).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) δ: 37,6; 53,0; 110,8; 129,1; 169,0.

IR (KBr, cm⁻¹): ν = 3412; 2947; 1737; 1432; 1297; 1161; 1001; 875; 760; 475.

HRMS (ESI, DMF/MeOH 0,1% ácido fórmico): 620,8997 (calculada m/z); 620,8997 (encontrada m/z) [(MH)⁺, 100%].

2.3.4.1 Planejamento Fatorial

Um planejamento fatorial 2⁴ (dois níveis, (-) e (+)) foi realizado para avaliar o efeito de quatro variáveis independentes (potência do aquecimento em micro-ondas, temperatura, tempo de reação e razão molar entre composto **3** e P(OEt)₃) sobre a variável dependente rendimento (%) da reação de acoplamento entre **3** e P(OEt)₃. Os ensaios foram realizados aleatoriamente, e as variáveis foram escolhidas a partir de testes preliminares. Alguns ensaios foram escolhidos de maneira aleatória e realizados em duplicata. A Tabela 2 apresenta os níveis reais e codificados das variáveis independentes do planejamento fatorial 2⁴. Os dados foram analisados utilizando-se o *Software* STATISTICA 7.0.

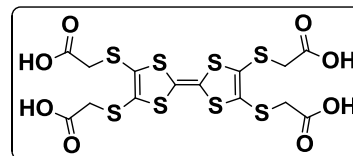
Tabela 2 – Fatores e níveis do planejamento fatorial completo 2⁴.

Fatores	Códigos	Níveis	
		(-)	(+)
1. Potência (W)	P	50	150
2. Temperatura (°C)	T	110	140
3. Tempo (min)	t	30	60
4. Razão 3 : P(OEt) ₃ ^a	R	1:5	1:10

^a A razão molar entre **3** e P(OEt)₃ utilizada no nível inferior foi de 1:5 mmol e para o nível superior foi de 1:10 mmol.

2.3.5 2,3,6,7-tetrakis(2'-carboxymethyltio)tetratiofulvaleno (5)

Em um balão de fundo redondo contendo 2,3,6,7-tetrakis(2'-metilacetatotio)tetratiofulvaleno (4; 41mg, 0,07 mmol) foi adicionada lentamente uma mistura de



HCl (1,3 mL, 42 mmol) e CH₃COOH (1,3 mL, 22 mmol). O sistema foi mantido a temperatura ambiente e agitação por 24 h. A reação foi resfriada em banho de gelo, deixada sob agitação por 1 hora e filtrada. O produto puro 5, um sólido marrom, foi obtido com rendimento de 97 % (36 mg).

RMN ¹H (400 MHz, DMSO-*d*⁶) δ: 3,69 (*s*, 2H); 12,88 (*s*, 1H).

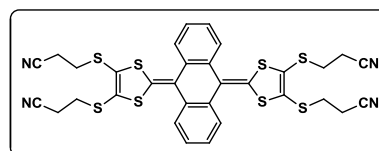
RMN ¹³C (100 MHz, DMSO-*d*⁶) δ: 37,4; 109,5; 127,6; 169,7.

IR (KBr, cm⁻¹): ν = 3439; 1700; 1420; 1386; 1195; 1137; 993; 884; 771; 657; 582.

HRMS (ESI, DMF/MeOH 0,1% ácido fórmico): 586,8179 (calculada *m/z*); 586,8179 (encontrada *m/z*) [(MH)⁺, 100%].

2.3.6 9,10-bis[4,5-bis(2-cianoetiltio)-1,3-ditio-2-ilideno]-9,10-dihidroantraceno (6)

Em um balão de duas bocas com capacidade de 25 mL, uma mistura de antraquinona (52 mg, 0,25 mmol) e trietilfosfito (4 mL, 23 mmol) foi agitada sob atmosfera



de argônio a 125 °C. Em seguida, foi adicionado 4,5-bis(2-cianoetiltio)-1,3-ditio-2-itiona* (267 mg, 0,88 mmol) em pequenas porções, usando uma seringa, contra uma pressão positiva de argônio por 2,5 h. A mistura reacional foi agitada por mais 30 minutos, resfriada a 0 °C, e adicionou-se metanol (15 mL). O precipitado foi filtrado, lavado com metanol (3 x 5 mL) e purificado por cromatografia em coluna de sílica gel, utilizando como sistema eluente uma mistura de diclorometano:acetato de etila (95:5). O produto puro 6, um sólido amarelo, foi obtido com rendimento de 57 % (0,103 g).

*Sintetizado de acordo com Christensen *et al.*, 2007.

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ: 2,72 (dt, J = 7,0, 1,5 Hz, 8H); 3,02 (ddd, J = 7,0; 7,0 e 5,5Hz, 4H); 3,12 (ddd, J = 7,0; 7,0 e 5,5Hz, 4H); 7,36 (m, J = 5,4 e 3,0 Hz, 4H) e 7,55 (m, J = 5,4 e 3,0 Hz, 4H).

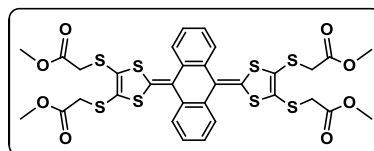
RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) δ: 18,9; 31,0; 117,4; 124,7; 125,4; 126,2; 126,9; 129,2; 134,2.

IR (cm⁻¹): ν = 2923, 2245, 1728, 1488.

HRMS (ESI, DMSO): 720,98394 (calculada m/z); 720,98445 (encontrada m/z) [(MH)⁺, 100%].

2.3.7 9,10-bis[4,5-bis(2'-metilacetatotio)-1,3-ditiol-2-tiona]-9,10-dihidroantraceno (7)

Em um balão de duas bocas com capacidade de 25 mL, uma mistura de antraquinona (69 mg, 0,33 mmol) e trietilfosfíto (3 mL, 17 mmol) foi agitada sob atmosfera



de argônio a 125 °C. Em seguida, foi adicionado 4,5-bis(2-metilacetatotio)-1,3-ditiol-2-tiona (**2**, 399 mg, 1,17 mmol) em pequenas porções, usando uma seringa, contra uma pressão positiva de argônio por 2,5 h. A mistura reacional foi agitada por mais 30 minutos, resfriada a 0 °C, e adicionou-se metanol (15 mL). O precipitado foi filtrado, lavado com metanol (3 x 5 mL) e purificado por cromatografia em coluna de sílica gel, utilizando como sistema eluente uma mistura de diclorometano:acetato de etila (95:5). O produto puro **7**, um sólido vermelho, foi obtido com rendimento de 45 % (0,120 g).

RMN ¹H (500 MHz, CDCl₃) δ : 3,60 (s, 2H) ; 3,74 (s, 3H); 7,32-7,34 (*m*, 4H); 7,55-7,56 (*m*, 4H).

RMN ¹³C (500 MHz, CDCl₃) δ : 37,39; 52,80; 124,40; 125,45; 126,44; 127,24; 130,32; 134,45; 169,25.

IR (cm⁻¹): ν = 2948, 1727, 1534, 1430, 1269.

HRMS (ESI, DMSO): 796,96226 (calculada m/z); 796,96268 (encontrada m/z) [(MH)⁺, 100%].

2.4 ESTUDO DAS PROPRIEDADES

2.4.1 Avaliação dos Parâmetros Eletroquímicos

A cela eletrolítica com capacidade de 3 mL foi previamente seca em forno. Os experimentos de voltametria cíclica foram realizados com três eletrodos: eletrodo de trabalho (platina), eletrodo de pseudo-referência (prata) e um contra-eletrodo (platina).

Os voltamogramas cíclicos dos compostos de **4** a **7** foram obtidos em solução 0,1 x 10⁻³ mol.L⁻¹, 0,3 x 10⁻³ mol.L⁻¹ e 1,5 x 10⁻⁴ mol.L⁻¹ em diferentes solventes secos

(acetonitrila, diclorometano e dimetilsulfóxido), 0,1 mol.L⁻¹ de hexafluorofosfato de tetrabutilamônio (NBu₄PF₆) como eletrólito de suporte, janelas de potencial de -2,0 a 2,0 V, 0 a 1,6 V e 0 a 1,4 V, velocidades de varredura de 75 e 100 mV.s⁻¹, temperatura ambiente e fluxo de nitrogênio. Todos os experimentos eletroquímicos foram realizados utilizando um potenciostato, Basi Cell Stand, controlado com o *Software* Electrochemical Experiment.

2.4.2 Óptica Não Linear

Após a obtenção dos espectros de UV-Vis em DMSO, como detalhado anteriormente, soluções de **4** e **5** em DMSO foram transferidas para células de vidro para as medidas de *Z-scan*.

Os experimentos de *Z-scan* foram realizados para medir a refração e a absorção não lineares utilizando o segundo harmônico de um laser *mode-locked* de Nd:YAG em 532 nm, com largura de pulso de 100 ps e com um *Q-switch* em frequência de 10 Hz.

Para a configuração experimental foi utilizado uma lente convergente, com distância focal de 5 cm, para focalizar o feixe em uma amostra com espessura de 1 mm, contida em uma célula de quartzo, semelhante à configuração descrita por Reyna e Araújo (2014).

Fotodetectores na região do campo distante, com aberturas ajustáveis, foram usados para medir a intensidade transmitida pela amostra em diferentes posições *z* ao longo da direção de propagação do feixe. Dissulfeto de carbono (CS₂) foi utilizado para calibração da montagem (índice de refração não linear considerado: + 3,1x10⁻¹⁴ cm² / W) (SHEIK-BAHAE *et al.*, 1990).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

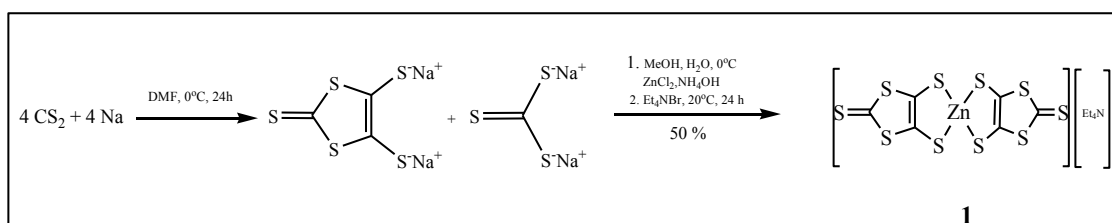
3.1 SÍNTESES

3.1.1 Complexo $[\text{Zn}(\text{dmit})_2](\text{NEt}_4)_2$ (**1**)

A literatura descreve alguns métodos para a síntese do DMIT, como a redução química ou eletroquímica do dissulfeto de carbono em DMF. No entanto, a mais utilizada é a síntese reportada por Steimecke *et al.* (1979) e otimizada por Hansen *et al.* (1996), em que a complexação dos dicalcogenolatos com zinco (II), seguida pela adição de brometo de tetrabutilamônio, resulta na formação de um bis-quelato de zinco. Este composto, estável, pode ser usado como intermediário na síntese de derivados (PULLEN; OLK, 1999).

A etapa inicial da síntese foi a obtenção do complexo de zinco do DMIT (**1**) a partir de sódio metálico e dissulfeto de carbono em DMF a 0 °C, sob atmosfera de argônio. Seguiu-se a adição de cloreto de zinco e brometo de tetraetilamônio (Et_4NBr). O Esquema 9 mostra este procedimento, adaptado de Svenstrup e Becher (1995).

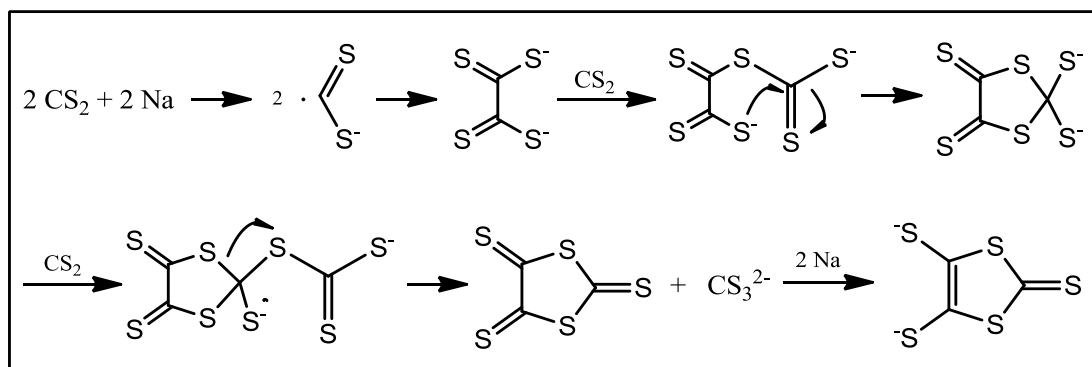
Esquema 9 – Formação do complexo de zinco do DMIT **1**.



O complexo **1** foi obtido sob a forma de um sólido vermelho, com rendimento de 50 % (18,5 g) e ponto de fusão de 205,9 °C. O rendimento relatado por Svenstrup e Becher (1995) foi de 86 % e o ponto de fusão, 206-208 °C.

O mecanismo de redução do dissulfeto de carbono tem sido estudado por vários grupos, como Lodmell *et al.* (1981), que estudou a reação e de seus intermediários por cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a espectroscopia de massas. Um provável mecanismo para a reação é mostrado no Esquema 10, adaptado de Lodmell *et al.*, (1981).

Esquema 10 – Provável mecanismo de redução do dissulfeto de carbono, para formação do ânion DMIT²⁻.

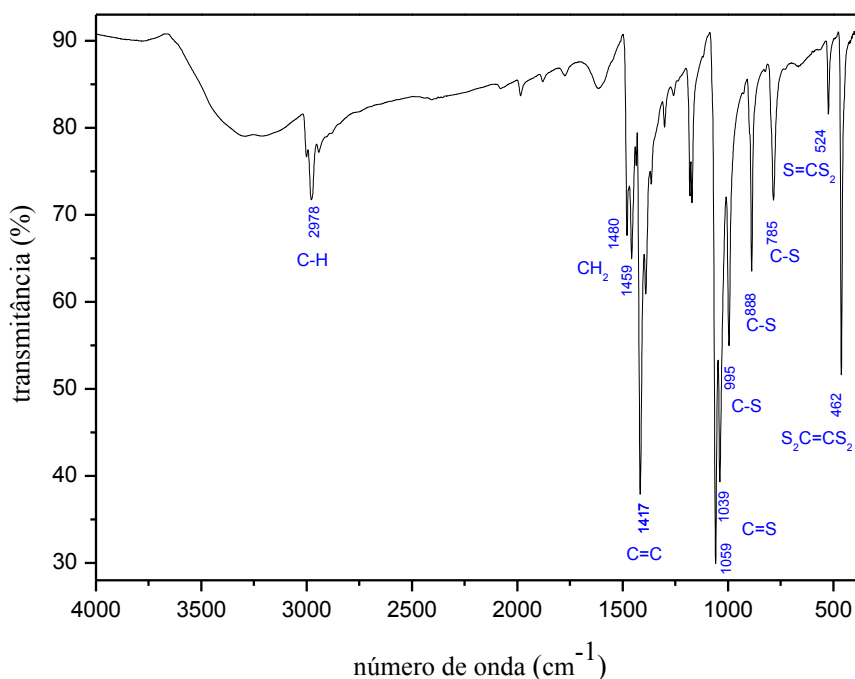


O estudo realizado por Lodmell *et al.* (1981) sugere que para obter uma mistura equimolar dos íons DMIT²⁻ e tritio carbonato, a mistura de dissulfeto de carbono e dimetilformamida deve ser tratada com sódio. A separação dos dois ânions é conseguida pela adição de uma solução aquosa de Zn²⁺ que complexa seletivamente com o DMIT²⁻. A reação prossegue via acoplamento do ânion radical CS₂^{•-}. Como a espécie C₂S₄²⁻ formada não é estável, continua reagindo para gerar o diânion tritio carbonato e outras espécies de natureza indeterminada.

3.1.1.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho

A Figura 6 mostra o espectro de infravermelho para o complexo de zinco do DMIT 1.

Figura 6 – Espectro de infravermelho do complexo $[\text{Zn}(\text{dmit})_2](\text{NEt}_4)_2$ (**1**).



No espectro de IR, o $[\text{Zn}(\text{dmit})_2](\text{NEt}_4)_2$ apresenta uma banda em 1417 cm^{-1} atribuída ao modo de vibração de estiramento da ligação $\text{C}=\text{C}$ do anel e uma banda de deformação axial de $\text{C}-\text{H}$ da porção alquila em 2978 cm^{-1} . As bandas em 1480 e 1459 cm^{-1} foram atribuídas às deformações simétrica e assimétrica do grupamento $-\text{CH}_2$. Na região de impressão digital dos derivados de DMIT, observam-se as bandas em 1059 cm^{-1} e 1039 cm^{-1} atribuídas ao deslocamento fora do plano e ao estiramento simétrico da ligação $\text{C}=\text{S}$, respectivamente. As bandas em 995 , 888 e 785 cm^{-1} também foram observadas e atribuídas ao modo vibracional de estiramento da ligação $\text{C}-\text{S}$. A banda em 524 cm^{-1} corresponde à vibração de alongamento simétrico de fragmentos de $\text{S}=\text{CS}_2$ e a banda em 462 cm^{-1} é característica do fragmento de $\text{S}_2\text{C}=\text{CS}_2$. Os modos vibracionais observados estão próximos daqueles observados por Wen *et al.* (2004) e Wang *et al.* (2008) para quelatos do ligante DMIT e serviram para identificar e caracterizar o composto quanto aos modos vibracionais predominantes.

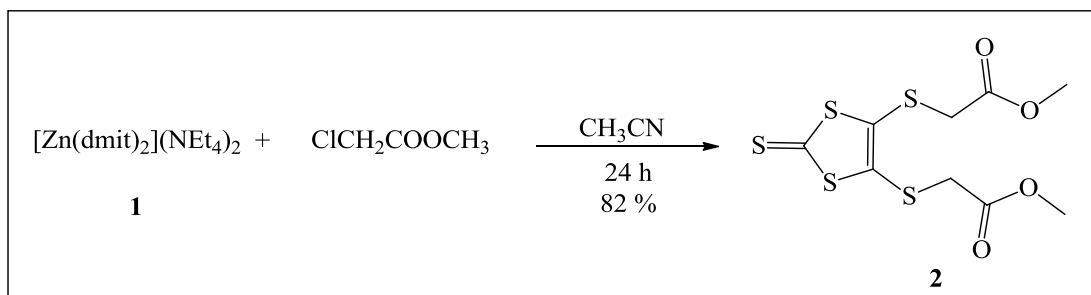
A funcionalização do DMIT, usando grupos funcionais, como ácido carboxílico, éster, amino e piridina tem sido estudada para melhorar suas propriedades eletrônicas. Quando ligantes contendo grupos funcionais reagem com íons metálicos, um processo

de automontagem ocorre e novas estruturas são formadas. Desta forma, os grupos funcionais são de crucial importância, uma vez que eles podem introduzir interações adicionais não covalentes (RABAÇA; ALMEIDA, 2010). Além disso, a presença de grupos funcionais, em particular o ácido carboxílico, deverá permitir a aplicação desse composto em química de coordenação com metais de transição e lantanídeos.

3.1.2 Dimetil 4,5-bis(2'-metilacetatotio)-1,3-ditiol-2-tiona (2)

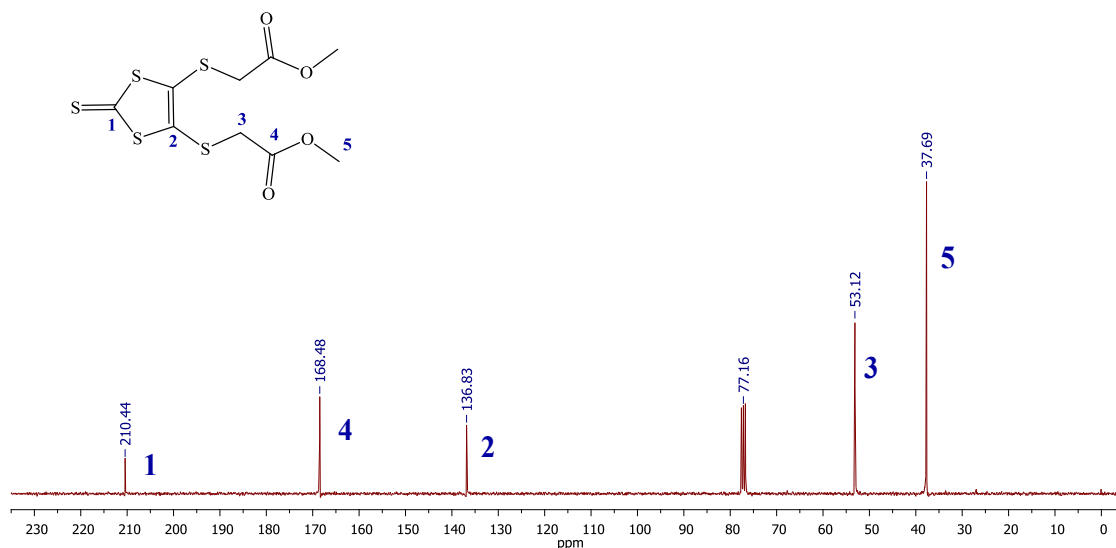
O 4,5-bis(2-metilacetatotio)-1,3-ditiol-2-tiona (**2**) foi formado a partir da reação do complexo **1** com metil cloroacetato, sob refluxo em acetonitrila. O composto **2**, um precipitado amarelo de ponto de fusão 80,07 °C, foi purificado por cromatografia em coluna, com rendimento de 82 % (3,30 g), conforme descrito no Esquema 11.

Esquema 11 – Síntese do composto **2** a partir do complexo **1**.



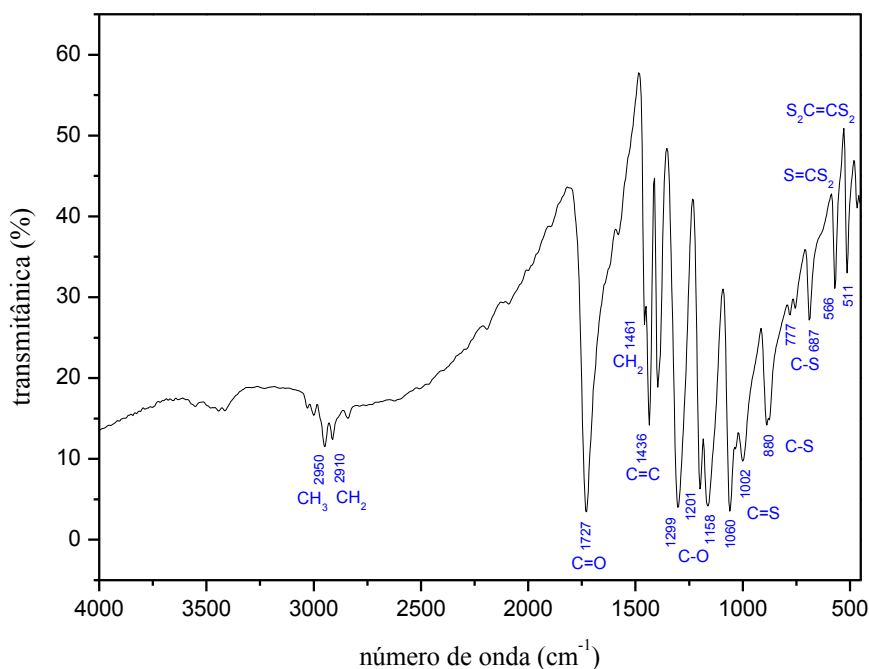
A Tabela 3 lista os valores calculados e obtidos na análise elementar (em porcentagens em massa) dos elementos químicos carbono, hidrogênio, oxigênio e enxofre presentes no composto **2**. Os teores estão em boa concordância com a fórmula mínima do composto, indicando a ausência de impurezas na amostra.

Figura 8 – Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do composto **2**.



3.1.2.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho

O espectro de IR do composto **2** (Figura 9) apresenta uma banda em 1727 cm^{-1} , região típica de deformações axiais do grupamento $\text{C}=\text{O}$. As vibrações de deformação axial de $\text{C}-\text{O}$ aparecem em 1299 , 1201 e 1158 cm^{-1} . A banda de absorção de $\text{C}=\text{O}$ de ésteres alifáticos saturados ocorre na região de 1750 e 1735 cm^{-1} . As vibrações de deformação axial de $\text{C}-\text{O}$ dos ésteres são, na verdade, duas vibrações assimétricas acopladas: $\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}$ e $\text{O}-\text{C}-\text{C}$, a primeira sendo mais importante. Estas bandas ocorrem na região de 1300 e 1000 cm^{-1} (SILVERSTEIN; BASSLER; MORRIL, 1994). As bandas em 2950 e 2910 cm^{-1} foram atribuídas à deformação axial $\text{C}-\text{H}$ do grupamento $(-\text{CH}_3)$ e $(-\text{CH}_2)$. A banda em 1461 cm^{-1} foi atribuída à deformação angular do grupamento $(-\text{CH}_2)$.

Figura 9 – Espectro de infravermelho do composto **2**.

Na região de impressão digital do DMIT, o estiramento da ligação C=C do anel aparece em 1436 cm^{-1} . A banda em 1060 cm^{-1} é atribuída ao deslocamento fora do plano da ligação C=S e a banda em 1002 cm^{-1} , ao estiramento simétrico da ligação C=S. As bandas em 880, 777 e 687 cm^{-1} foram atribuídas ao estiramento da ligação C-S. Os modos vibracionais observados estão próximos daqueles observados por Iqbal e Owen (1981), e serviram para identificar e caracterizar o composto quanto aos modos vibracionais predominantes.

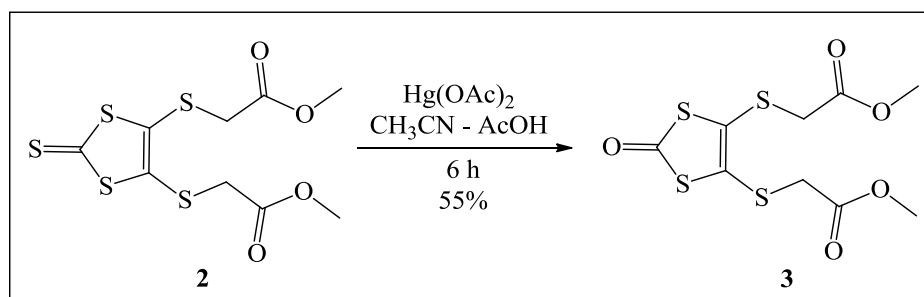
3.1.3 Dimetil 4,5-bis(2'-metilacetatotio)-1,3-ditiol-2-ona (**3**)

Os derivados de DMIT que possuem grupo tiona (C=S) também podem ser empregados nas reações de acoplamento com trialquil fosfito para gerar os derivados do TTF. Entretanto, de acordo com a literatura (SCHUKAT; RICHTER; FANGHÄNEL,

1987; BRYCE, 1995; LI *et al.*, 2000; SEGURA; MARTÍN, 2001), os rendimentos dessas reações são inferiores aos observados para o acoplamento com o grupo C=O.

A conversão do composto **2** no dimetil 4,5-bis(2'-metilacetatotio)-1,3-ditio-2-ona (**3**) foi realizada com acetato mercúrico em clorofórmio e solução de ácido acético glacial, Esquema 12, segundo procedimento descrito por Svenstrup *et al.* (1994). O procedimento da reação é geralmente fácil, devido à baixa concentração de subprodutos na mistura reacional, e as condições da reação são ajustáveis e compatíveis com a maioria dos substituintes alquila e acila (SVENSTRUP; BECHER, 1995).

Esquema 12 – Conversão do composto **3** a partir do composto **2**.



A reação produziu o composto **3**, um óleo amarelo, com rendimento de 55 % (1,80 g) após purificação em coluna. Os dados obtidos na análise elementar estão apresentados na Tabela 4. Experimentalmente, os teores estão em boa concordância com a fórmula mínima do composto, indicando a ausência de impurezas na amostra.

Tabela 4 – Composição elementar, calculada e encontrada, para o composto **3**.

Análise Elementar	% C	% H	% O	% S
Calculada	33,11	3,09	24,51	39,29
Encontrada	33,01	3,02	24,59	38,71

3.1.3.1 Ressonância Magnética Nuclear

O composto **3** foi caracterizado por RMN e apresentou os dados compatíveis com os da literatura (SVENSTRUP *et al.*, 1994). O espectro de RMN ^1H apresentou dois simpletos, um em 3,58 ppm, característico do grupo metila e o outro em 3,72 ppm, característico do grupo metileno, Figura 10. O espectro de RMN ^{13}C também apresentou os sinais característicos do composto, Figura 11.

Figura 10 – Espectro de RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto **3**.

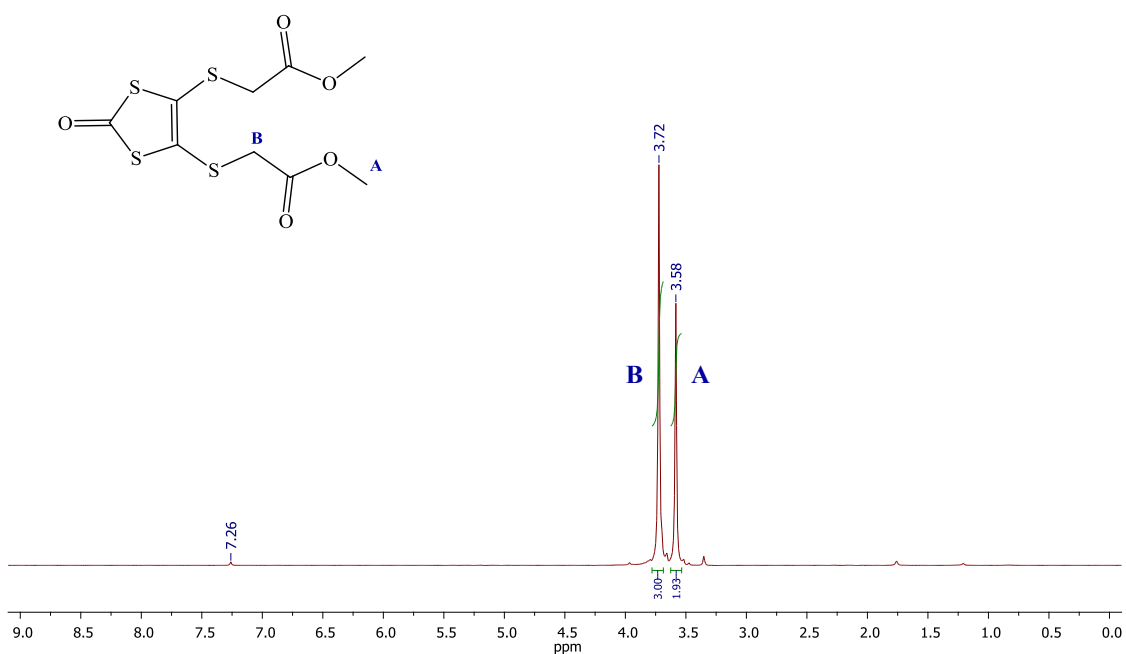
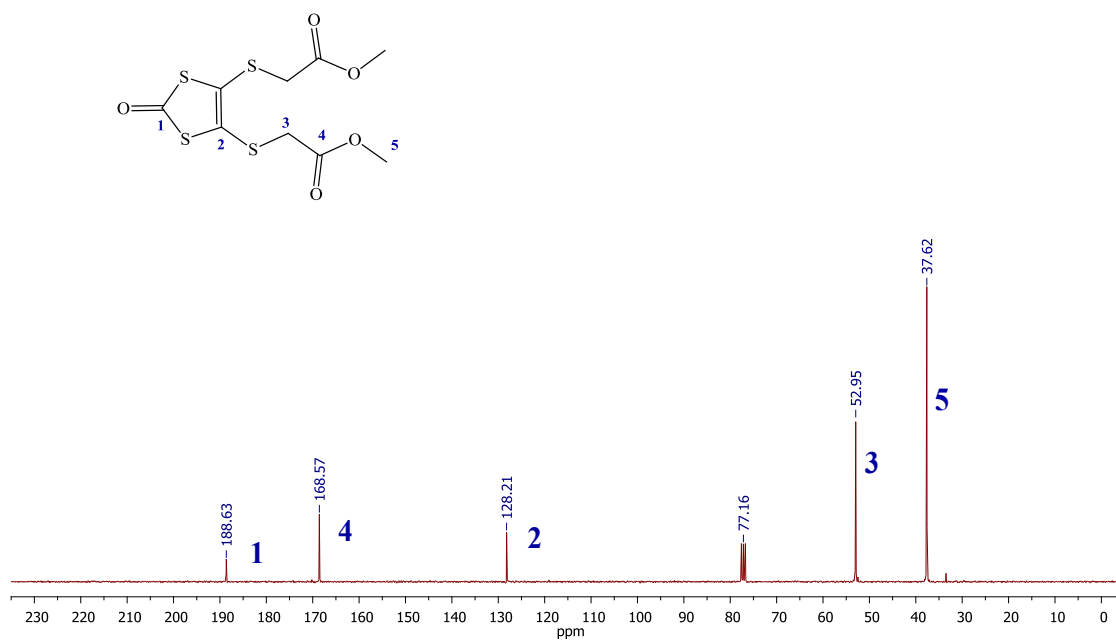
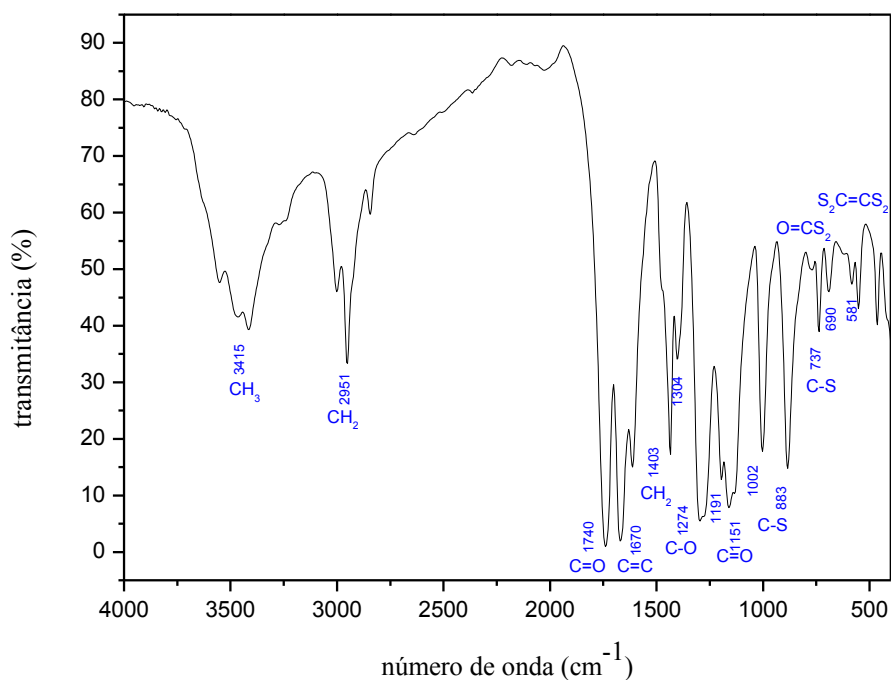


Figura 11 – Espectro de RMN ^{13}C do (100 MHz, CDCl_3) do composto **3**.



3.1.3.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho

A Figura 12 apresenta o espectro de IR do composto **3**. Observam-se as bandas em 1740 e 1670 cm^{-1} , região típica de deformações axiais do grupamento $\text{C}=\text{O}$. As vibrações de deformação axial de $\text{C}-\text{O}$ ocorrem em 1304 e 1274 cm^{-1} . As bandas em 3415 e 2951 cm^{-1} são atribuídas à deformação axial $\text{C}-\text{H}$ do grupamento $(-\text{CH}_3)$ e $(-\text{CH}_2)$. A banda em 1403 cm^{-1} é atribuída à deformação angular do grupamento $(-\text{CH}_2)$.

Figura 12 – Espectro de infravermelho do composto **3**.

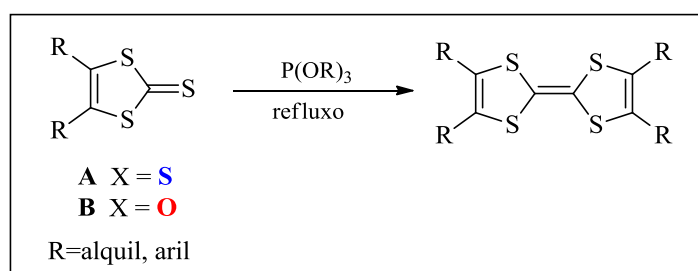
A banda em 1191 cm⁻¹ é atribuída ao deslocamento fora do plano da ligação C=O, e a banda em 1151 cm⁻¹ ao estiramento simétrico da ligação C=O. As bandas em 1002, 883 e 737 cm⁻¹ também foram observadas e atribuídas a modos de estiramento da ligação C-S. A banda em 690 cm⁻¹ corresponde ao alongamento simétrico de fragmentos de O=CS₂ e a banda em 581 cm⁻¹ é característica do fragmento de S₂C=CS₂. Os modos vibracionais observados estão próximos daqueles observados por Kumar *et al.* (1980).

3.1.4 2,3,6,7-tetrakis(2'-metilacetatotio)tetratiofulvaleno (**4**)

O TTF tem sido estruturalmente modificado por reações de acoplamento de derivados de 1,3-ditiol já funcionalizados com diferentes substituintes (SEGURA; MARTÍN, 2001). Uma das reações mais utilizadas envolve o acoplamento de duas unidades 1,3-ditiol-2-tiona (**A**) ou 1,3-ditiol-2-oxona (**B**), usando um trialquil fosfito

como o reagente de acoplamento, Esquema 13. O rendimento destas reações de acoplamento simétricas é variável, e se um derivado não-simétrico do TTF for requerido, então o acoplamento cruzado de dois diferentes compostos, por exemplo **A** com **B**, tem o rendimento ainda mais baixo. Geralmente, as reações com oxona levam a rendimentos mais elevados do que com a tiona correspondente (KRIEF, 1986; SCHUKAT, FANGHANEL, 1993; PÉREZ-RENTERO *et al.*, 2018; SARHAN, 2005; SVENSTRUP *et al.*, 1994).

Esquema 13 – Reação de acoplamento utilizando 1,3-ditiol-2-tiona (**A**) ou 1,3-ditiol-2-oxona (**B**).



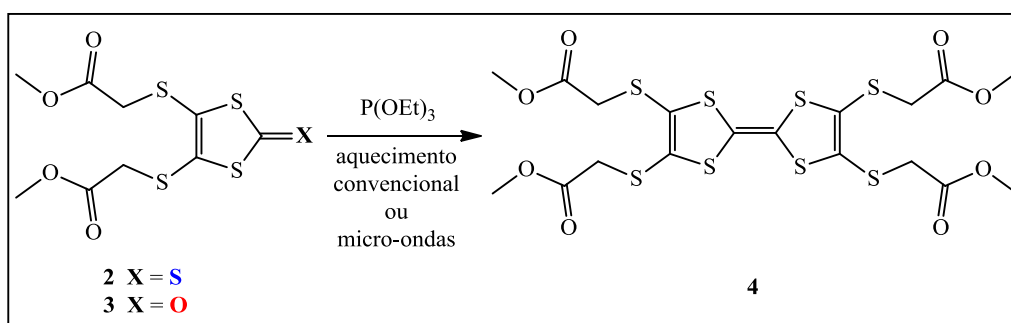
A primeira tentativa de síntese do 2,3,6,7-tetrakis(2'-metilacetatotio) tetratiofulvaleno (**4**) foi realizada segundo procedimento descrito por Pittman *et al.* (1976). Foram testadas diferentes proporções dos compostos **2** e **3** (2,7 a 5,8 mmol) e P(OEt)₃ (26 a 58 mmol), assim como variações na temperatura (100 – 65 °C), tempo de reação (18 – 24 h) e uso ou não de solvente (benzeno). Todas as reações foram realizadas utilizando o aquecimento convencional.

O produto obtido em todas as reações foi um óleo laranja com fórmula molecular C₁₈H₂₀O₈S₈ e rendimento igual ou abaixo de 1 %, utilizando ambos os compostos. Pittman *et al.* (1976) relatam rendimento de 52 % na síntese do derivado simétrico do TTF com fórmula molecular C₁₄H₁₂O₈S₄, obtido da reação entre dimetil 1,3-ditiol-2-tiona-4,5-dicarboxilato com trietilfosfito (1:1,5) em benzeno (80 mL) por 10 h, seguida de remoção do solvente sob vácuo e precipitação do produto em etanol.

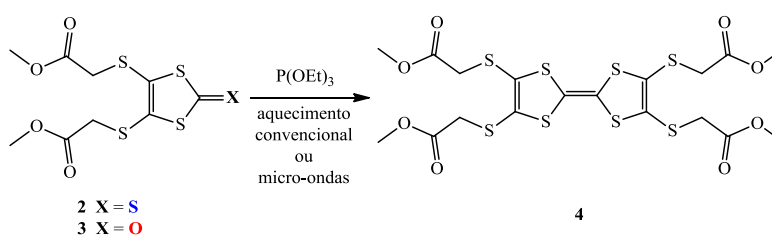
Uma segunda tentativa de síntese foi realizada para obter o composto **4**. Foi utilizada a rota de síntese descrita por Parg *et al.* (1994) para a síntese do 4,4',5,5'-

tetrakis(deciltio)tetratiofulvaleno a partir do 4,5-bis(deciltio)-1,3-ditiol-2-tiona em trietilfosfito (1:112) por 6 h a 150 °C. A rota foi modificada com a finalidade de testar diferentes compostos (**2** e **3**) e condições (aquecimento convencional e micro-ondas), e melhorar o rendimento da reação, Esquema 14. O método descrito por McCullough *et al.* (1999) para extração e purificação de derivados do TTF foi testado. O derivado de TTF puro foi obtido após extração do derivado de TTF em trietilfosfito com adição de diclorometano e pentano a 0 °C, seguida de filtração, lavagem do sólido em pentano e purificação em coluna.

Esquema 14 – Reação de acoplamento utilizando o composto **2** ou o composto **3**.



A Tabela 5 apresenta as condições experimentais testadas e os rendimentos obtidos na obtenção do composto **4**. A terceira coluna refere-se à quantidade em mmol do composto **2** ou **3** utilizada, seguida da quantidade de trietilfosfito em mmol, tempo e os rendimentos obtidos.

Tabela 5 – Condições experimentais e rendimentos para a síntese do composto **4**.

Ensaio	Aquecimento ^a	Composto (mmol)	P(OEt) ^b (mmol)	Tempo (h)	Rendimento ^c (%)
1	Convencional	2 (0,16)	17	17	25
2	Convencional	3 (1,16)	12	17	36
3	Micro-ondas	2 (0,32)	3,2	1	16
4	Micro-ondas	2 (0,32)	3,2	2	5
5	Micro-ondas	3 (0,32)	3,2	1	74

^a O método convencional se refere ao aquecimento em balão de fundo redondo com condensador, semelhante ao sistema de refluxo.

^b O reagente trietilfosfita não foi destilado.

^c As reações foram realizadas em duplicada e o rendimento da reação foi obtido após adição a 0 °C de hexano destilado sob agitação seguida de purificação em coluna, segundo procedimento descrito por McCullough *et al.* (1999).

No ensaio 1, testou-se a reação do composto **2** com trietilfosfita (1:108) por 17 h a 110 °C, obtendo-se **4** com rendimento de 25 % (12 mg). Foram testadas outras proporções entre o composto **2** e trietilfosfita (1:5; 1:10; 1:25; 1:50; 1:74) utilizando aquecimento convencional, mas nenhuma delas produziu o composto **4**.

No ensaio 2, testou-se a reação do composto **3** com trietilfosfita (1:10) por 17 h a 110 °C, obtendo-se o composto **4** com rendimento de 36 % (130 mg).

No ensaio 3, testou-se a reação do composto **2** com trietilfosfita (1:10) em micro-ondas por 1 h a 110 °C e potência de 50 W. O composto **4** foi obtido com rendimento de 16 % (16 mg). A mesma reação, ensaio 4, foi realizada em 2 h e o rendimento caiu para 5 % (5 mg).

No ensaio 5, a reação do composto **3** com trietilfosfita nas mesmas condições do ensaio 3 forneceu o composto **4** com rendimento de 74 % (73 mg).

Diante dos resultados obtidos, um estudo quimiométrico (planejamento fatorial 2^4) foi realizado para otimizar as condições experimentais da síntese do composto **4**, de acordo com a Tabela 2. A variável dependente avaliada foi o rendimento (%) da reação de acoplamento. O ensaio 13 foi realizado em triplicata e o resultado apresentado como a média obtida nos ensaios. A Tabela 6 apresenta os resultados obtidos do planejamento fatorial 2^4 , totalizando 16 experimentos.

Tabela 6 – Resultados obtidos no estudo quimiométrico da síntese de **4**.

Ensaio	Fatores				Rendimento (%)
	Potência	Temperatura	Tempo	Razão molar	
1	-	-	-	-	33
2	+	-	-	-	24
3	-	+	-	-	19
4	+	+	-	-	24
5	-	-	+	-	35
6	+	-	+	-	31
7	-	+	+	-	33
8	+	+	+	-	33
9	-	-	-	+	30
10	+	-	-	+	37
11	-	+	-	+	43
12	+	+	-	+	55
13	-	-	+	+	75
14	+	-	+	+	12
15	-	+	+	+	14
16	+	+	+	+	53

O planejamento fatorial 2^4 baseado nos rendimentos obtidos foi analisado e os efeitos principais e as interações desses efeitos estão apresentados na Tabela 7. Os efeitos com valores maiores que 8,20 foram considerados significativos baseados no intervalo de confiança de 95 %.

Na análise dos efeitos principais, a razão molar entre composto **3** e $P(OEt)_3$ foi considerada significativa e a potência do aquecimento em micro-ondas, temperatura e tempo de reação foram efeitos não significativos. Os efeitos de interação de dois fatores significativos foram potência do aquecimento em micro-ondas x temperatura e os demais foram não significativos. Os efeitos de interação de três fatores significativos foram potência do aquecimento em micro-ondas x temperatura x tempo de reação e

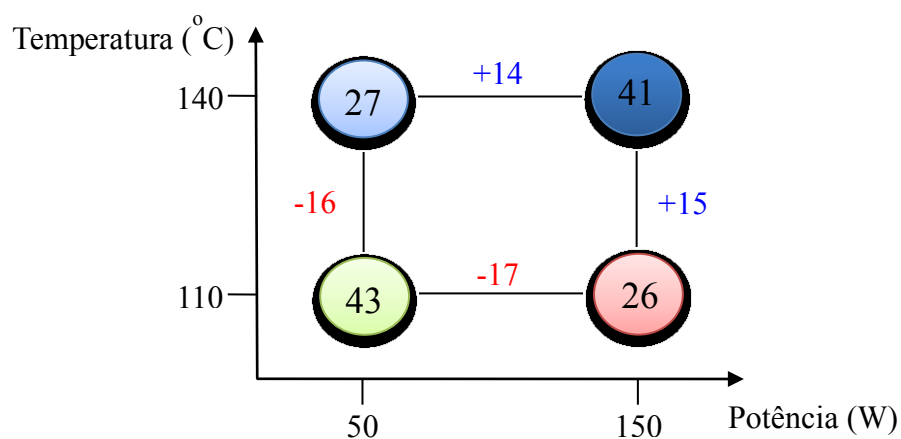
potência do aquecimento em micro-ondas x temperatura x razão molar entre composto **3** e $\text{P}(\text{OEt})_3$. Os efeitos de interação de quatro fatores foram considerados significativos.

Tabela 7 – Estimativa dos efeitos principais e das interações dos efeitos calculados do planejamento 2^4 .

Efeitos	Estimativa
Média Global	34,38
Efeitos Principais	
Potência	-1,5
Temperatura	-0,25
Tempo	2,5
Razão molar	10,75
Efeitos de interação de dois fatores	
Potência x Temperatura	15,5
Potência x Tempo	-5,25
Potência x Razão molar	0,5
Temperatura x Tempo	-4,5
Temperatura x Razão molar	3,25
tempo x Razão molar	-5,5
Efeitos de interação de três fatores	
Potência x Temperatura x Tempo	10,75
Potência x Temperatura x Razão molar	11
Potência x Tempo x Razão molar	-5,25
Temperatura x Tempo x Razão molar	-8
Efeitos de interação de quatro fatores	
Potência x Temperatura x Tempo x Razão molar	13,25
IC (efeitos, 95 %)	8,20

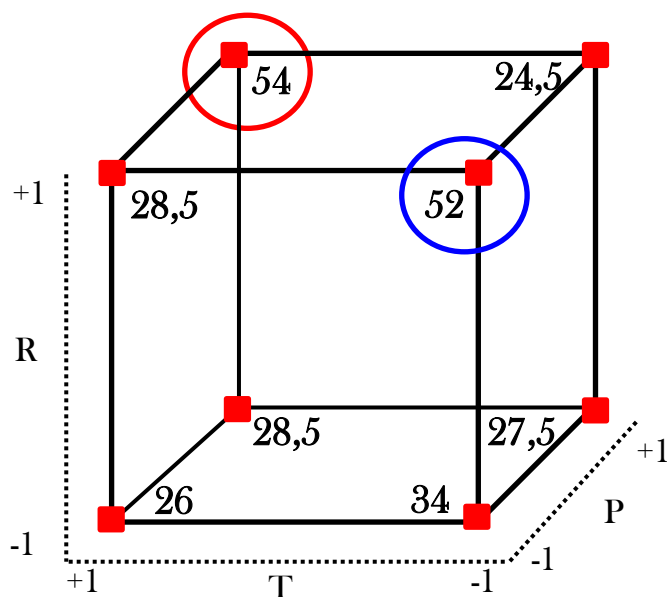
A Figura 13 apresenta a interpretação conjunta do efeito de interação de dois fatores entre temperatura x potência do aquecimento em micro-ondas. Observou-se que a elevação da temperatura de 110 °C para 140 °C diminuiu o rendimento em 16 %. O aumento da potência de 50 W para 150 W diminuiu o rendimento em 17 %. A interpretação conjunta do efeito de interação entre potência e temperatura não é conclusiva visto que têm-se dois pontos com rendimentos médios próximos.

Figura 13 – Interpretação conjunta do efeito de interação de dois fatores.



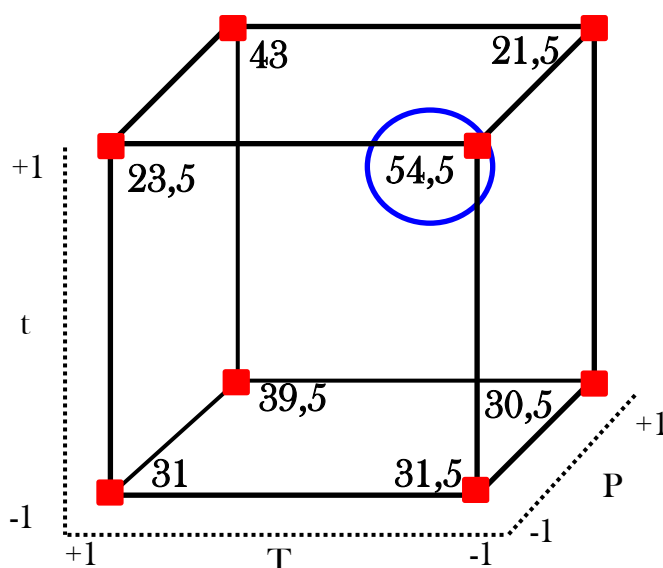
Ao analisar o efeito de interação de três fatores, Figura 14, entre potência do aquecimento em micro-ondas x temperatura x a razão molar entre composto **3** e $P(OEt)_3$, vê-se dois rendimentos próximos obtidos com potência de 150 W, temperatura de 140 °C, razão molar de 1:10 e com potência de 50 W, temperatura de 110 °C e razão molar de 1:10. A interpretação conjunta dos três fatores mostra-se não conclusiva como observado na interpretação do efeito de interação de dois fatores (Figura 13).

Figura 14 – Interpretação conjunta do efeito de interação de três fatores.



A Figura 15 apresenta a interpretação conjunta do efeito de interação de três fatores entre potência do aquecimento em micro-ondas x temperatura x tempo. Observa-se que o maior rendimento é obtido com potência de 50 W, temperatura de 110 °C e tempo de 60 minutos.

Figura 15 – Interpretação conjunta do efeito de interação de três fatores.

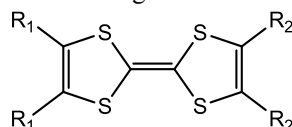


É possível concluir que a reação que produz o composto **4** que apresentou o maior rendimento (75 %) foi obtido com potência de aquecimento em micro-ondas de 50 W, temperatura de 110 °C, tempo de 60 minutos e razão molar entre composto **3** e $\text{P}(\text{OEt})_3$ de 1:10. Posteriormente, a reação foi realizada em triplicata e o rendimento médio obtido foi de 75 %.

Segundo Parg *et al.* (1994), a reação de acoplamento entre um derivado do DMIT com trietilfosfito é uma das rotas mais versáteis para obter derivados de TTF. A reação é favorecida em solução concentrada e ocorre principalmente com compostos semelhantes ao 1,3-ditioil-2-oxona. Compostos análogos ao 1,3-ditioil-2-tiona também podem ser empregados, embora o rendimento seja consideravelmente mais baixo.

Dentre os derivados simétricos do TTF descritos na literatura, alguns (Tabela 8) foram sintetizados de maneira semelhante ao aquecimento convencional descrito neste trabalho. Os rendimentos variaram de 16 a 73 % para os derivados simétricos e de 16 a 47 % para os não-simétricos. A média dos rendimentos obtida entre os derivados simétricos foi de 43 % e a média obtida neste trabalho foi de 75 %.

Tabela 8 – Preparação e rendimentos de alguns derivados de TTF descritos na literatura.



R ₁	R ₂	Rendimento (%)	Referência
COOCH ₃	COOCH ₃	52	PITTMAN <i>et al.</i> , 1976
SCH ₂ CH ₂ CN	SCH ₂ CH ₂ CN	72	SVENSTRUP <i>et al.</i> , 1994
SCH ₂ COOCH ₃	SCH ₂ COOCH ₃	16	TORMOS <i>et al.</i> , 1992
COOCH ₃	COOCH ₃	28	PARG <i>et al.</i> , 1994
S(CH ₂) ₉ CH ₃	S(CH ₂) ₉ CH ₃	22	PARG <i>et al.</i> , 1994
SCH ₂ COOH	SCH ₂ COOH	73	ZHANG <i>et al.</i> , 2016
COOCH ₃	SCH ₂ CH ₂ CN	47	SIMONSEN <i>et al.</i> , 1996
SCH ₂ CH ₃	COOCH ₃	16	McCULLOUGH <i>et al.</i> , 1999
SC ₁₄ H ₂₉	SC ₄ H ₈ P(O)(OEt) ₂	17	PETRUSKA <i>et al.</i> , 2002
SCH ₂ COOCH ₃	SCH ₂ COOCH ₃	75	ESTE TRABALHO

Entre os artigos de síntese de derivados de TTF, Pittman *et al.*, (1976) e Svenstrup *et al.*, (1994) estão entre os autores mais citados. Ambos os artigos utilizaram solvente (benzeno e tolueno) no meio reacional, aquecimento convencional e descreveram bons rendimentos, 52 % e 72 %, respectivamente. O rendimento relatado por Pittman *et al.*, (1976) foi obtido após remoção do solvente por vácuo e Svenstrup *et al.*, (1994) por precipitação em metanol seguida de filtração. A desvantagem do procedimento de Pittman *et al.*, (1976) é a remoção do solvente por vácuo, visto que o trietilfosfita tem um odor desagradável e é tóxico.

Svenstrup *et al.*, (1994) relataram também que a síntese com derivados 1,3-ditio-2-tiona ou 2-ona contendo os grupos éster, álcool, cetona e aldeído não suportam as condições da reação de acoplamento utilizando trialkilfosfita (metila ou etila). Para

obter derivados de TTF contendo esses grupos funcionais é necessário realizar a síntese em duas etapas. Primeiro um derivado de DMIT com grupo protetor como o cianoetila ($\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$) é preparado, seguido de uma reação de hidrólise e reação com haleto orgânico.

Na preparação de um derivado não-simétrico do TTF, foi obtido por Tormos *et al.* (1992) o composto **4** como um subproduto da reação entre o dihexadecil-1,3-ditio-2-ona e a 4,5-dicarbometoxi-metil-1,3-ditio-2-ona em trimetilfosfita a 100 °C por 6 h. A reação foi purificada em coluna e eluída em diclorometano, resultando em **4**, um precipitado vermelho com rendimento de 16 %.

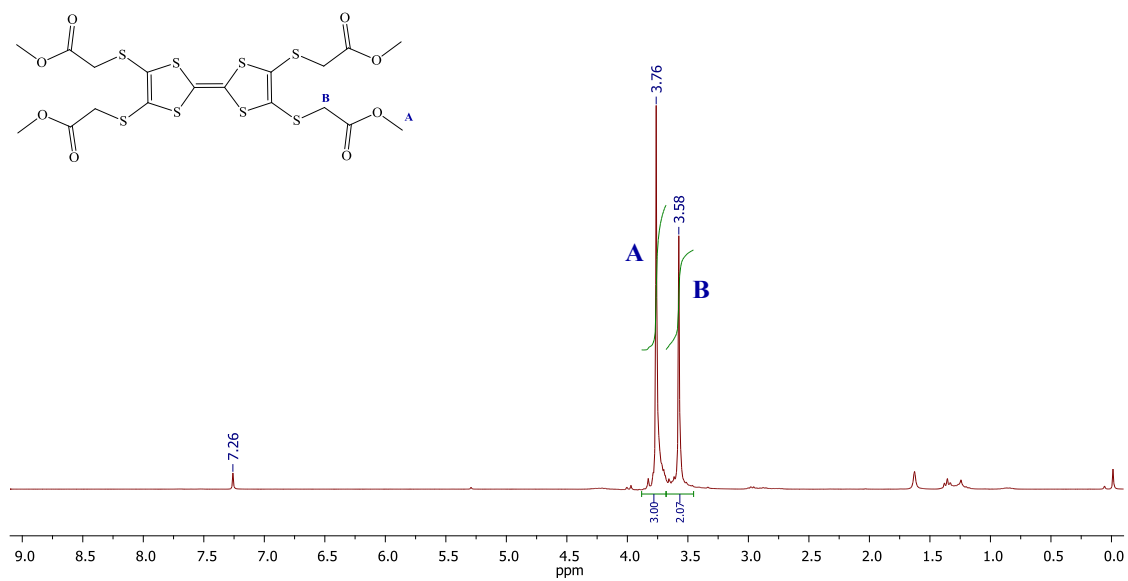
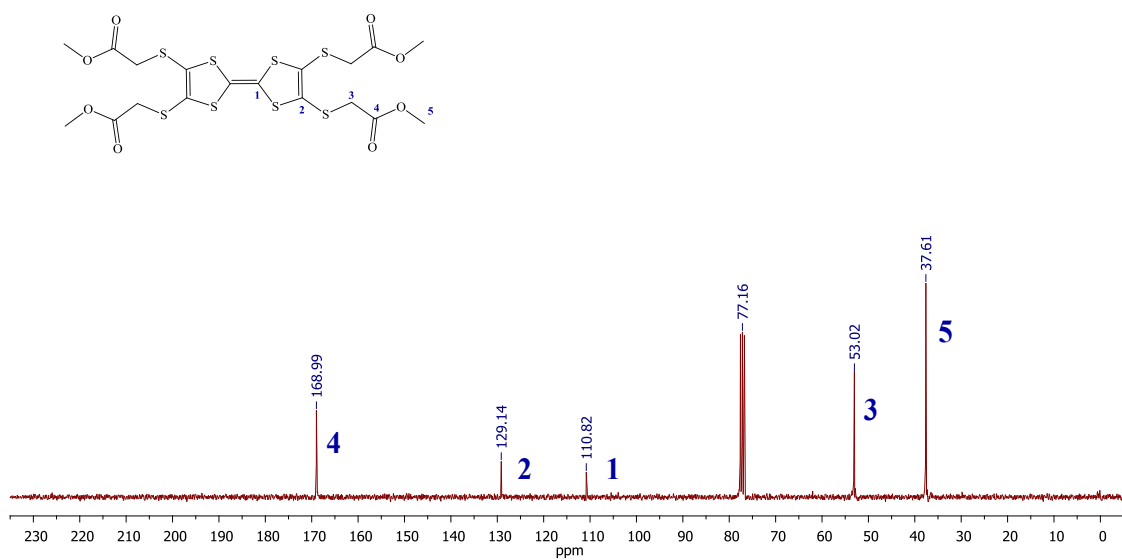
Em comparação com o procedimento descrito por Tormos *et al.* (1992), neste trabalho o composto **4** foi obtido em menor tempo (1 h) e com maior rendimento (75 %) na reação entre o composto **3** e $\text{P}(\text{OEt})_3$ a 110 °C em micro-ondas.

Neste trabalho, sugere-se que o rendimento obtido foi devido à dificuldade em isolar o produto livre do resíduo de trietilfosfita. Diferente do relatado por Svenstrup *et al.*, (1994), a utilização do aquecimento por micro-ondas permitiu a síntese de um derivado simétrico do TTF com grupo éster em uma única etapa, sem a necessidade de preparar o intermediário com grupo protetor cianoetil, em menor tempo e com maior rendimento. O composto **4** é um derivado simétrico do TTF e ainda não teve sua síntese com a utilização de micro-ondas descrita na literatura.

3.1.4.1 Ressonância Magnética Nuclear

A caracterização do composto **4** foi realizada por RMN ^1H e ^{13}C , sendo observado no RMN ^1H sinais em 3,58 ppm (metileno) e 3,76 ppm (metila), Figura 16.

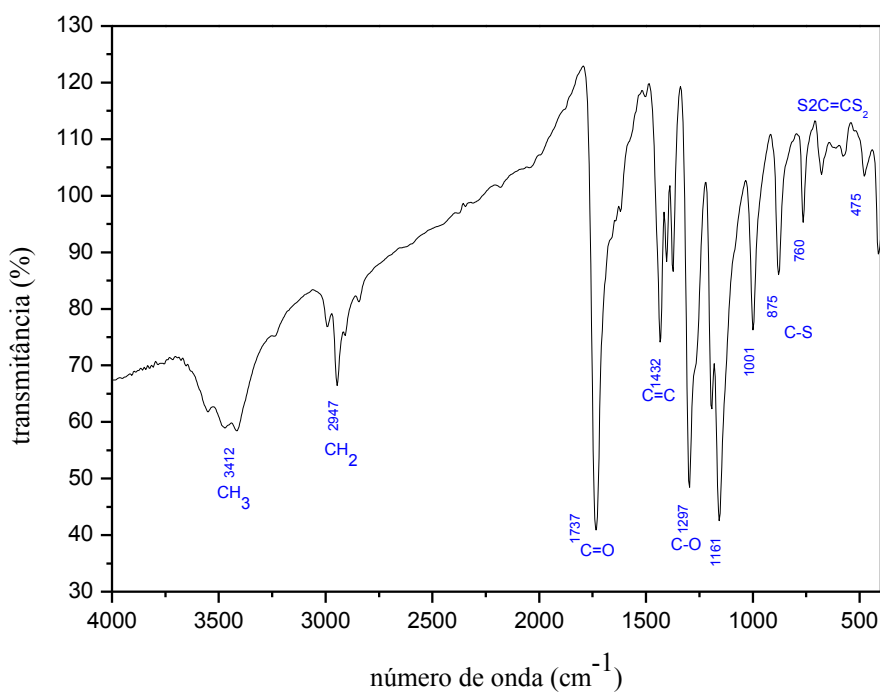
Os sinais em RMN ^{13}C apresentaram os deslocamentos químicos em 37,6 ppm (CH_3), 53,0 ppm (CH_2), 110,8 ppm ($\text{C}=\text{C}$), 129,1 ppm ($\text{C}-\text{S}$) e 169,0 ppm ($\text{C}=\text{O}$), Figura 17. A ausência do sinal em 188,6 ppm do material de partida (composto **3**), e o aparecimento do sinal em 110,8 ppm atribuído aos carbonos da nova ligação dupla do composto **4** evidenciam que a reação de acoplamento ocorreu.

Figura 16 – Espectro de RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto **4**.Figura 17 – Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do composto **4**.

3.1.4.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho

O espectro de IR do composto **4**, Figura 18, apresenta uma banda em 1432 cm^{-1} atribuída ao modo de vibração de estiramento da ligação C=C do anel. As bandas observadas em 1001 , 875 e 760 cm^{-1} foram atribuídas ao estiramento da ligação C–S. A banda em 475 cm^{-1} é característica do fragmento de $\text{S}_2\text{C}=\text{CS}_2$. A banda em 1737 cm^{-1} foi atribuída à deformação axial do grupamento C=O. As bandas 1297 e 1161 cm^{-1} são atribuídas a deformações axiais assimétricas acopladas C–C(=O)–O e O–C–C. As bandas em 3412 e 2947 cm^{-1} são atribuídas à deformação axial C–H dos grupos $-\text{CH}_3$ e $-\text{CH}_2$.

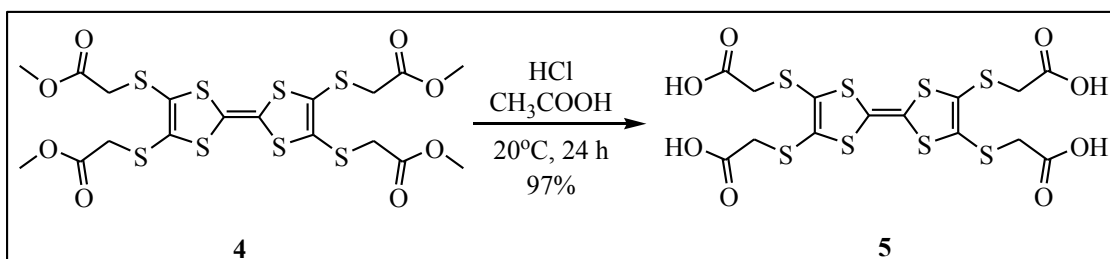
Figura 18 – Espectro de infravermelho do composto **4**.



3.1.5 2,3,6,7-tetrakis(2'-carboximetiltio)tetratiofulvaleno (5)

O 2,3,6,7-tetrakis(2'-carboximetiltio) tetratiofulvaleno (**5**) foi obtido a partir da hidrólise ácida do composto **4**, Esquema 15, segundo procedimento descrito por Neiland *et al.* (1992). A reação produziu um sólido marrom com rendimento de 97 % (36 mg) após filtração.

Esquema 15 – Hidrólise ácida do composto **4** para obter o composto **5**.



O composto **5** foi recentemente obtido por Zhang *et al.* (2016) em duas etapas via acoplamento promovido por fosfito de 4,5-bis(2'-cianoetiltiltio)-1,3-ditiol-2-ona, seguido por tratamento com base (CsOH) e reação com ácido bromoacético. O rendimento obtido nessas duas etapas foi de aproximadamente 53 %.

Esse método de reação, que envolve a hidrólise ácida ou básica de um grupo funcional, é muito utilizado (NEILAND *et al.*, 1992; SHAO *et al.*, 2013; YONEDA *et al.*, 1978). Segundo Svenstrup *et al.* (1994), este procedimento é aplicado quando o ditiol contém grupos funcionais como álcool, aldeído, cetona e éster, e que não resistem às condições da reação de acoplamento.

Neste trabalho, **5** foi obtido em duas etapas: reação de acoplamento seguida de hidrólise ácida de **4** com rendimento de 97 % e rendimento global de 72 %. O produto foi obtido de maneira mais rápida, econômica (hidrólise ácida + filtração) e com rendimento maior que o relatado por Zhang *et al.* 2016, rendimento da reação de 73 % e global de 53 %.

3.1.5.1 Ressonância Magnética Nuclear

O espectro de RMN ^1H do composto **5**, Figura 19, mostra o próton carboxílico em 12,88 ppm e um singlete em 3,69 ppm, característico da água e sobreposto ao grupo metileno. A Figura 20 apresenta o espectro de RMN ^{13}C com os deslocamentos químicos em 37,4 ppm (CH_2), 109,5 ppm ($\text{C}=\text{C}$), 127,6 ppm ($\text{C}-\text{S}$) e 169,7 ppm ($\text{C}=\text{O}$).

Os deslocamentos químicos são característicos do composto **5** e estão próximos dos valores encontrados por Zhang *et al.* (2016): 37,4 ppm (CH_2), 109,5 ppm ($\text{C}=\text{C}$), 127,6 ppm ($\text{C}-\text{S}$) e 169,7 ppm ($\text{C}=\text{O}$).

Figura 19 – Espectro de RMN ^1H (400 MHz, $\text{DMSO}-d^6$) do composto **5**.

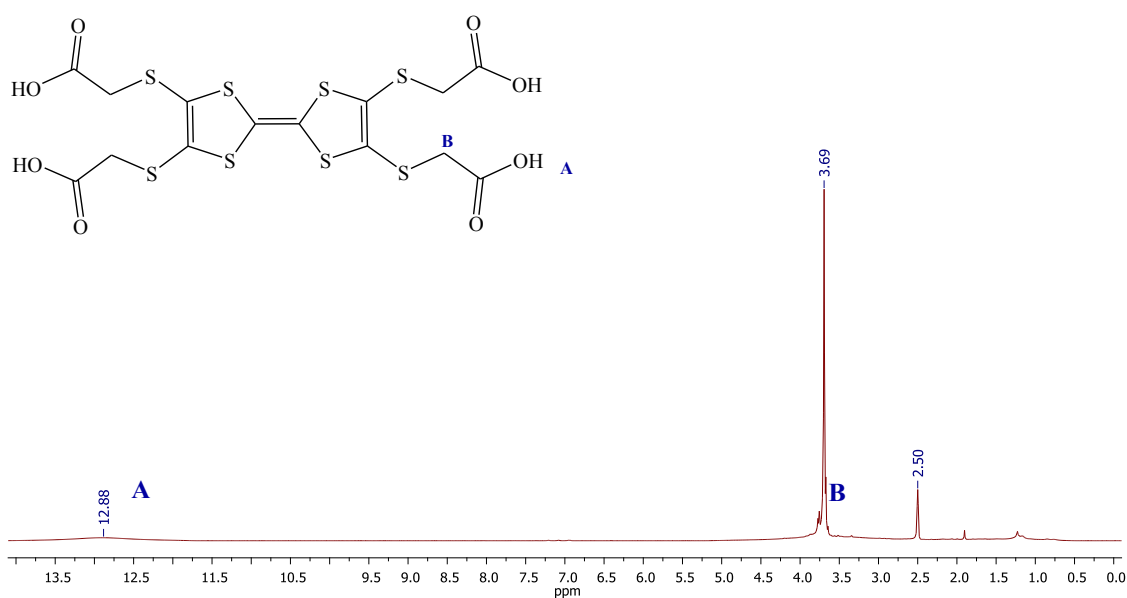
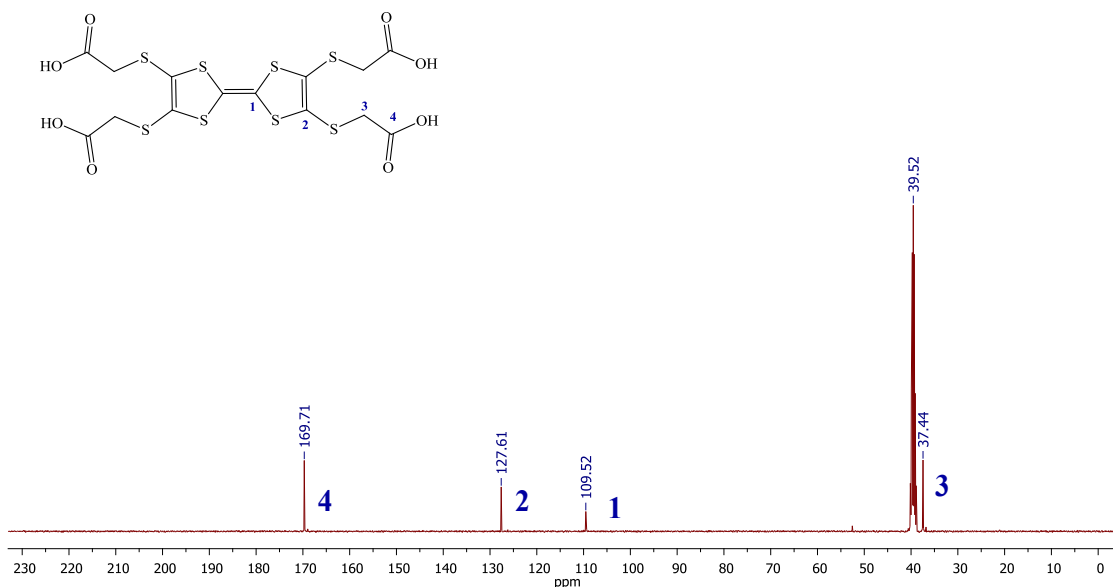


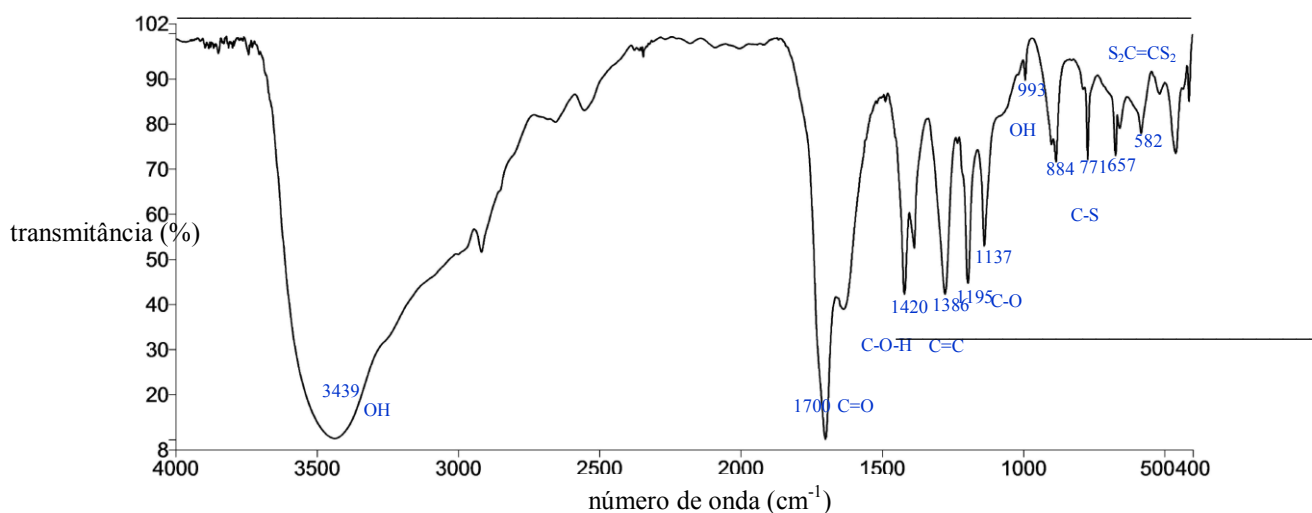
Figura 20 – Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) do composto **5**.



3.1.5.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho

A Figura 21 mostra o espectro de infravermelho obtido para o composto **5**. No espectro observa-se uma banda larga na região de $2000\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$, região típica do grupamento O–H. As bandas de deformação axial de C–H da porção alquila, mais fracas, se sobrepõem à banda larga de O–H. Uma banda intensa, característica do grupamento C=O foi observada em 1700 cm^{-1} . As bandas em 1195 e 1137 cm^{-1} foram atribuídas à deformação axial de C–O. A banda em 1420 cm^{-1} foi atribuída à deformação angular fora do plano do grupamento C–O–H e em 993 cm^{-1} , ao grupamento O–H. A banda em 1386 cm^{-1} foi atribuída ao estiramento da ligação C=C do anel. As bandas observadas em 884 , 771 e 657 cm^{-1} foram atribuídas ao modo vibracional de estiramento da ligação C–S. A banda em 582 cm^{-1} é característica do fragmento de $\text{S}_2\text{C}=\text{CS}_2$.

Figura 21 – Espectro de infravermelho do composto 5.

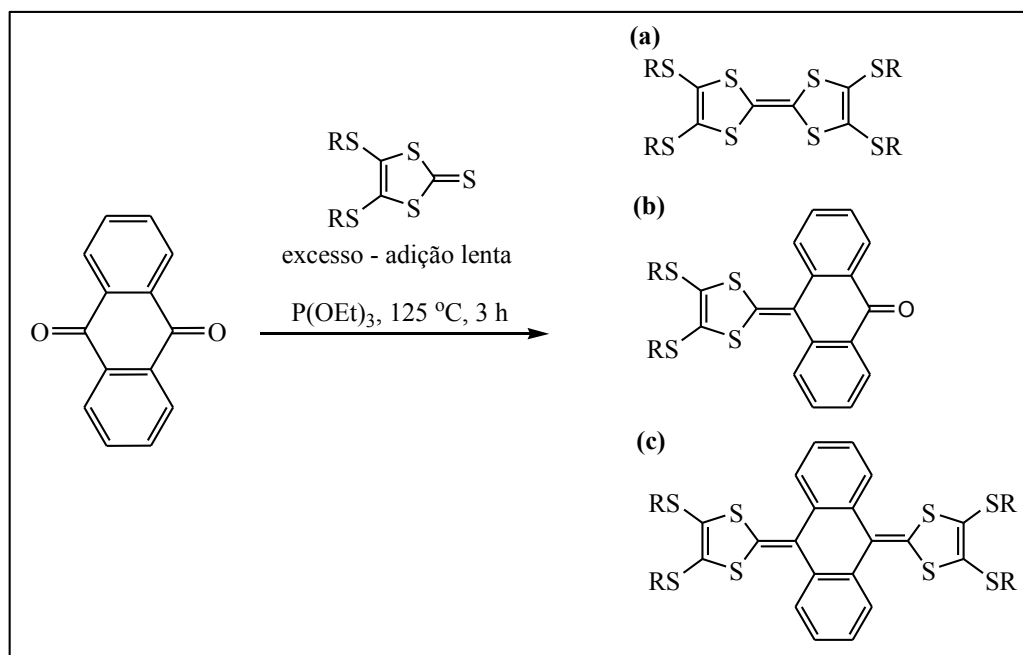


3.1.6 9,10-bis[4,5-bis(2-cianoetiltio)-1,3-ditiol-2-ilideno]-9,10-dihidroantraceno (6)

Os derivados do TTF com a extensão do sistema- π são uma importante classe de sistemas de doadores de elétrons. Em particular, os que possuem um espaçador central *p*-quinodimetano oxidam em valores de potencial mais baixos devido à deslocalização da carga e à diminuição da repulsão intramolecular Coulômbica (YAMASHITA; KOBAYASHI; MIYASHI, 1989).

Os derivados de TTFAQ podem ser sintetizados utilizando a metodologia de litiação ou fosfonato éster (BRYCE *et al.*, 1990; MOORE; BRYCE, 1991; BRYCE; FINN; MOORE, 1999; BRYCE *et al.*, 2000). Christensen *et al.* (2007) descreveram uma metodologia alternativa para sintetizar derivados TTFAQ não-simétricos e simétricos de maneira mais econômica e simples, evitando a síntese em múltiplos passos. Eles observaram que a adição lenta da tiona a um excesso de antraquinona em trietilfosfito sob aquecimento minimiza o auto-acoplamento da tiona e a formação da cetona, favorecendo a formação do TTF com a extensão do sistema- π , Esquema 16.

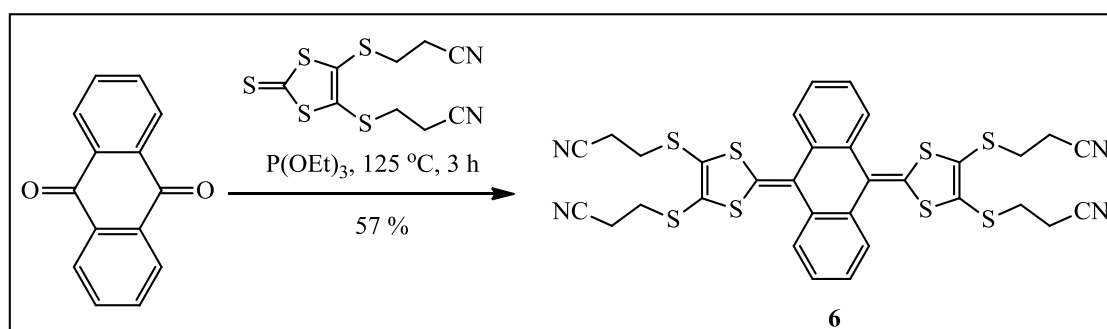
Esquema 16 – Estrutura do (a) derivado simétrico do TTF, (b) cetona e (c) TTF com a extensão do sistema- π .



(Fonte: Adaptado de Christensen *et al.*, 2007)

A síntese do composto 9,10-bis[4,5-bis(2-cianoetilto)-1,3-ditio-2-ilideno]-9,10-dihidroantraceno **6**, Esquema 17, foi reproduzida segundo procedimento descrito por Christensen *et al.* (2007), no laboratório do professor Dmytro Perepichka, do Departamento de Química da McGill University.

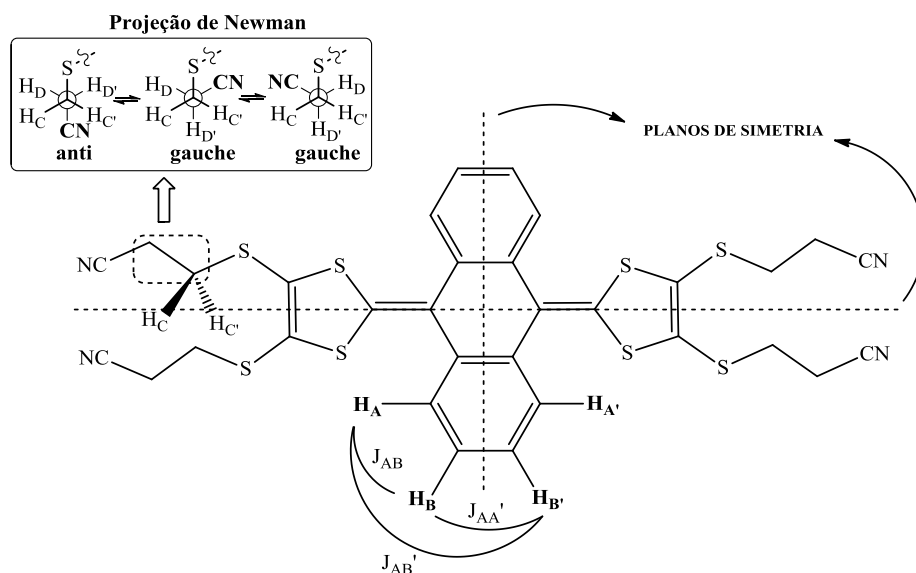
Esquema 17 – Reação de síntese do composto **6**.



A reação produziu o composto **6**, um precipitado amarelo, a partir da adição de 4,5-bis(2-cianoetilto)-1,3-ditiol-2-tiona à antraquinona, na presença de trietilfosfito, sob atmosfera de argônio. O rendimento da reação foi de 57 % (0,103 mg), próximo ao de 60 % descrito por Christensen *et al.* (2007).

3.1.6.1 Ressonância Magnética Nuclear

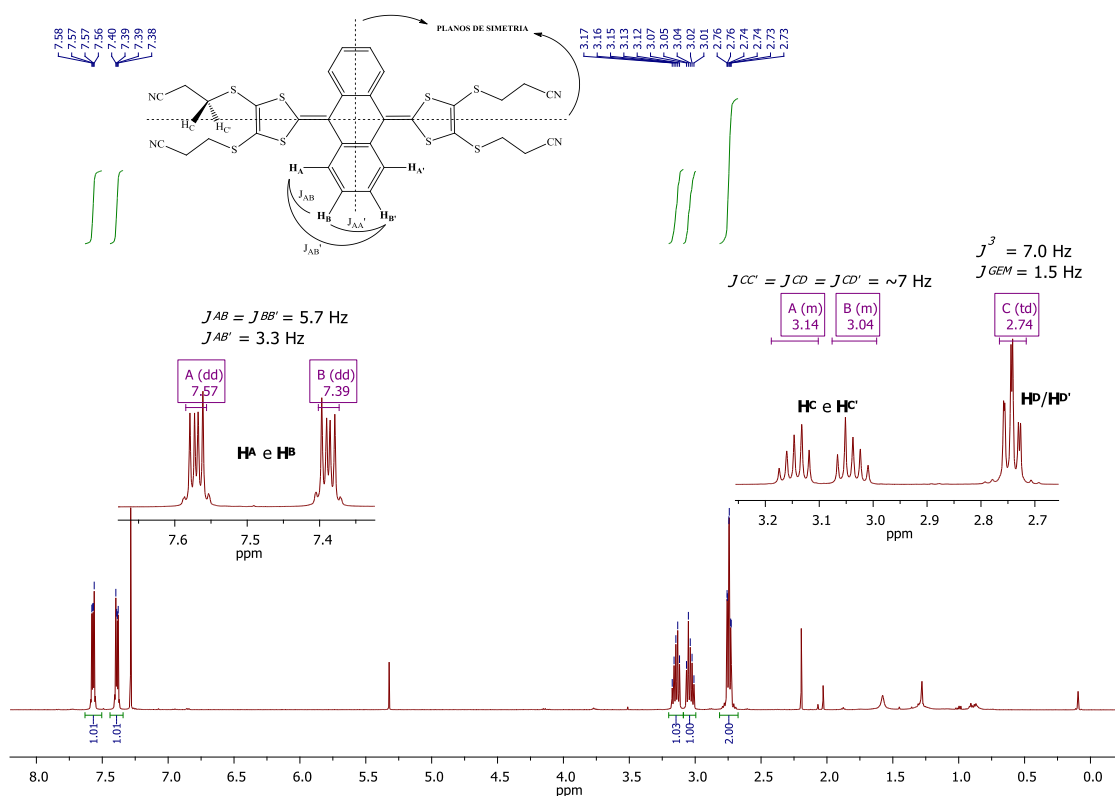
O espectro de RMN ^1H do composto **6** foi atribuído a partir dos experimentos de HMBC e HSQC, com sinais em 2,72 (dt, $J = 7,0, 1,5\text{Hz}$, 8H), 3,02 (ddd, $J = 7,0; 7,0$ e $5,5\text{Hz}$, 4H), 3,12 (ddd, $J = 7,0; 7,0$ e $5,5\text{Hz}$, 4H), 7,36 (m, $J = 5,4$ e $3,0\text{ Hz}$, 4H) e 7,55 (m, $J = 5,4$ e $3,0\text{ Hz}$, 4H), Figura 22.



Os prótons do sistema aromático do grupo antraceno apresentam-se em apenas dois sinais com δ distintos (quimicamente equivalente), mas com multiplicidade complexas (magneticamente diferentes): sistema AA'BB'. Por outro lado, na região alifática tem-se prótons geminais quimicamente distintos devido à manutenção da conformação $-\text{CH}_2-\text{S}-$ ligado diretamente ao centro rígido. Desta forma, acoplamento geminal (J^2) e acoplamento J^3 com valores próximos ($\sim 7,0\text{ Hz}$) o que reflete no

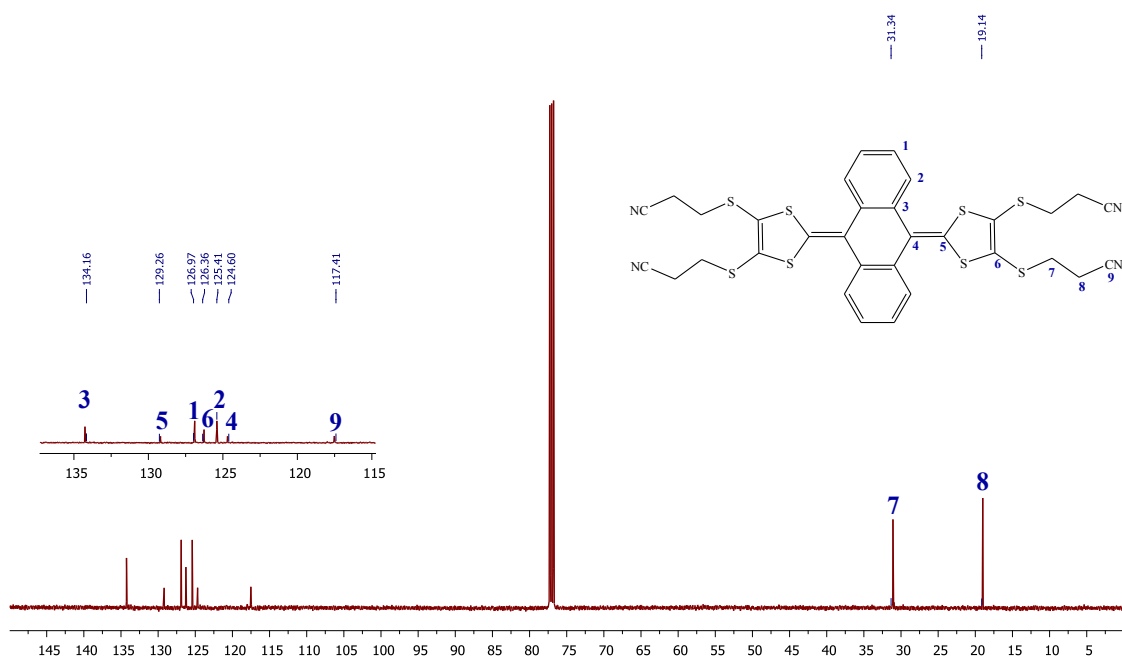
aparecimento de dois multipletos semelhantes a quintetos. Para o sinal de NC-CH₂-, mais distante do centro rígido e consequentemente com maior grau de liberdade, temos um duplo triplete com acoplamentos $J^3_{DC} = J^3_{DC'} = 7,0 \text{ Hz}$ e $J^2_{DD'} = 1,5 \text{ Hz}$.

Figura 22 – Espectro de RMN ¹H (500 MHz, CDCl₃) do composto 6.



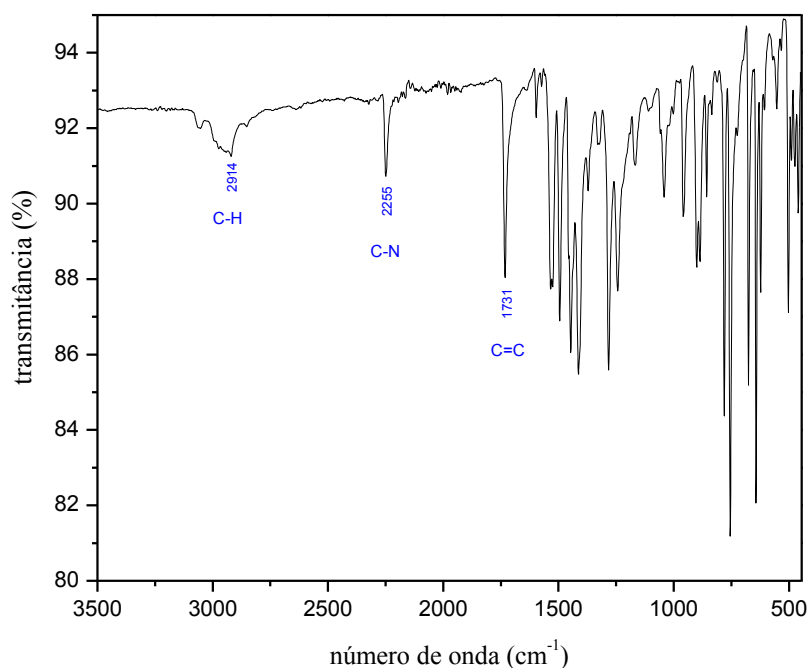
O espectro de RMN ¹³C apresentou sinais em 18,9 ppm (CH₂), 31,0 ppm (CH₂), 117,4 ppm (C≡N), 124,7 ppm (C=C), 125,4 ppm (C=C), 126,2 ppm (C-S), 126,9 ppm (C=C), 129,2 ppm (C-S) e 134,2 ppm (C-C), Figura 23. Os sinais estão de acordo com a simetria da molécula e compatíveis a literatura (Christensen *et al.*, 2007).

Figura 23 – Espectro de RMN ^{13}C (500 MHz, CDCl_3) do composto **6**.



3.1.6.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho

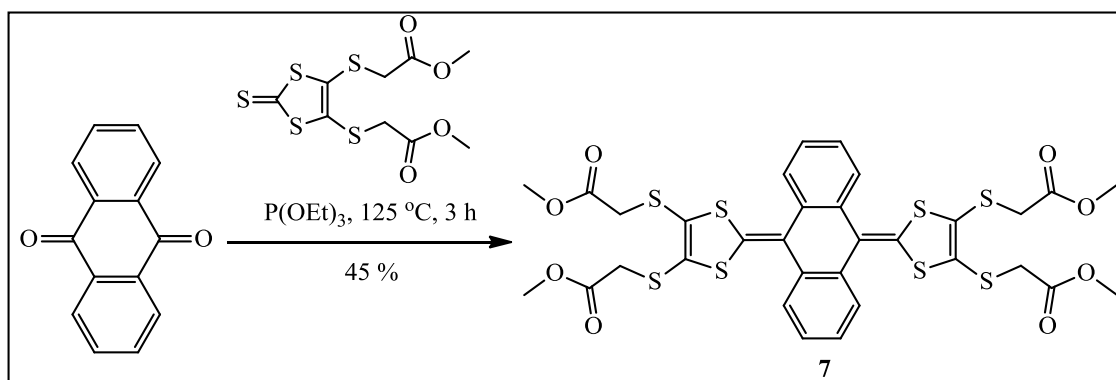
O espectro de IR do composto **6**, Figura 24, apresenta uma banda em 1731 cm^{-1} , atribuída ao estiramento da ligação $\text{C}=\text{C}$ do anel e uma banda em 2255 cm^{-1} , região típica do grupamento $\text{C}-\text{N}$. A banda em 2914 cm^{-1} foi atribuída à deformação axial $\text{C}-\text{H}$ do grupamento $-\text{CH}_2$.

Figura 24 – Espectro de infravermelho do composto **6**.

3.1.7 9,10-bis[4,5-bis(2'-metilacetatotio)-1,3-ditiol-2-tiona]-9,10-dihidroantraceno (**7**)

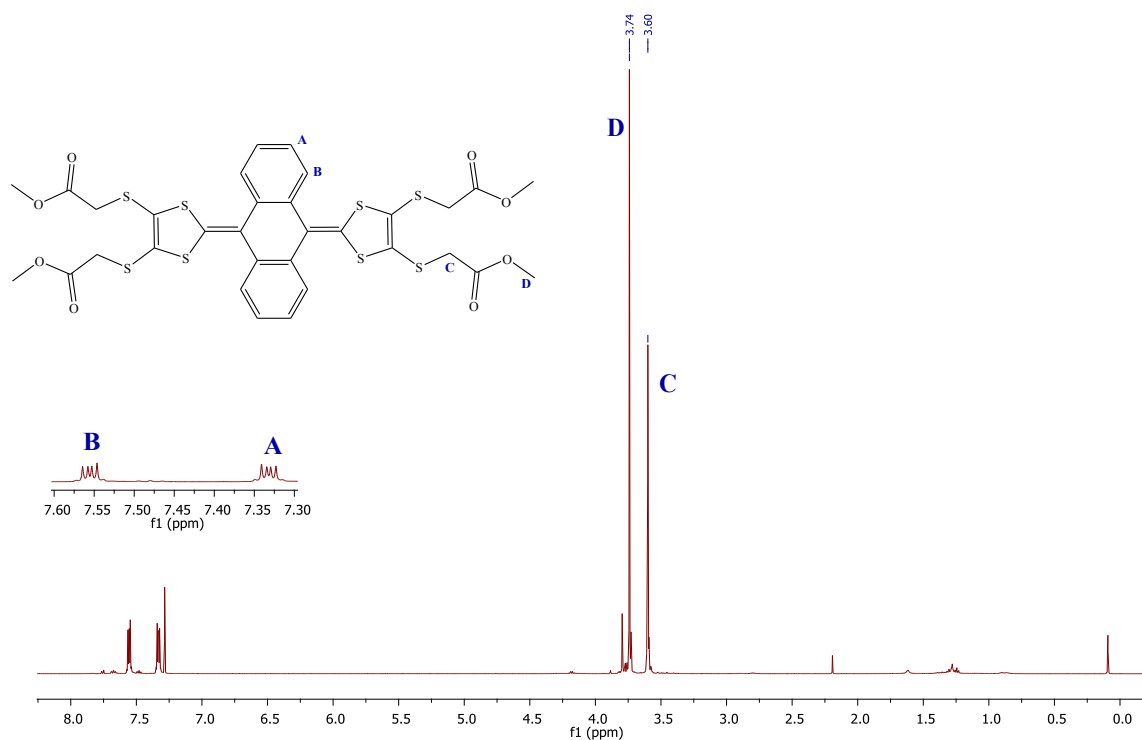
O composto 9,10-bis[4,5-bis(2'-metilacetatotio)-1,3-ditiol-2-tiona]-9,10-dihidroantraceno (**7**) foi sintetizado a partir da antraquinona em trietilfosfito sob atmosfera de argônio e adição lenta do composto **2**, previamente sintetizado, Esquema 18, seguindo o procedimento descrito por Christensen *et al.*, (2007). O composto **7** foi obtido sob a forma de um sólido vermelho, com rendimento de 45 % (0,120 g). O composto **7** é um derivado com extensão do sistema- π inédito e, portanto, ainda não teve sua síntese descrita na literatura.

Esquema 18 – Reação de síntese do composto 7.



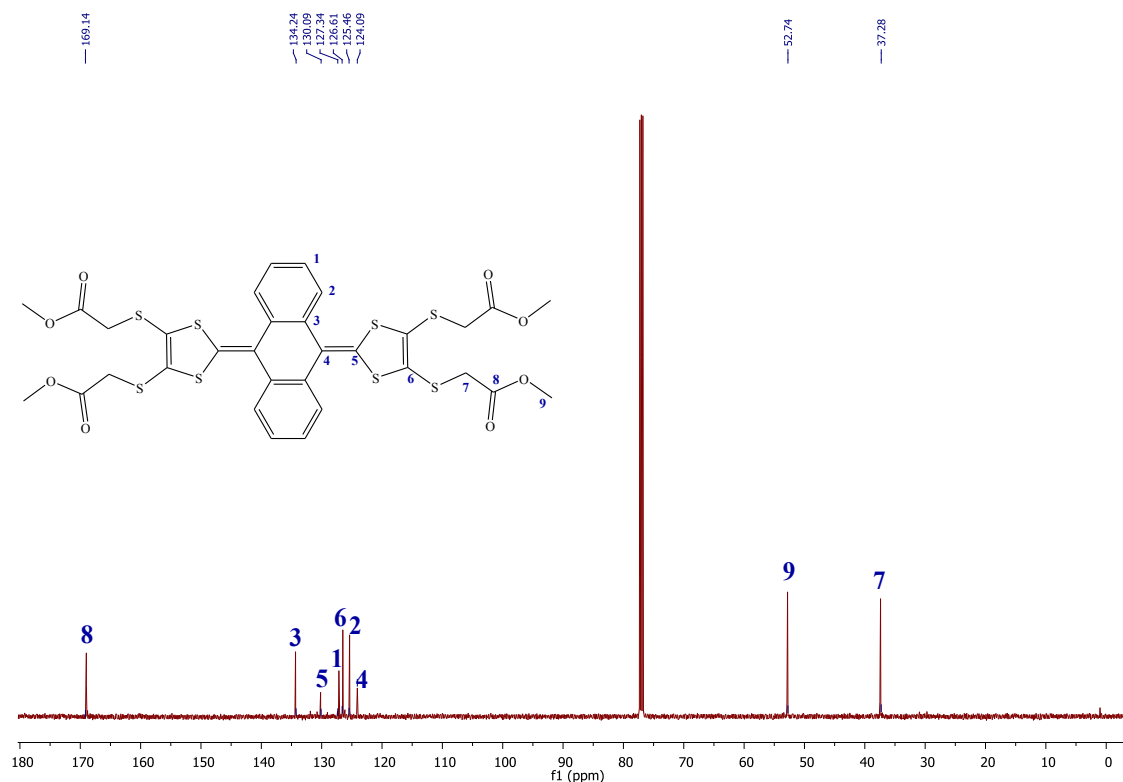
3.1.7.1 Ressonância Magnética Nuclear

O espectro de RMN ^1H do composto 7 apresentou os deslocamentos químicos são característicos do composto, dois simpletos em 3,60 ppm (metileno) e 3,74 ppm (metila), 7,32-7,34 ppm (anel) e 7,55-7,56 ppm (anel), Figura 25.

Figura 25 – Espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) do composto 7.

O espectro de RMN ^{13}C apresentou sinais característicos do composto em 37,3 ppm (CH_3), 52,7 ppm (CH_2), 124,1 ppm ($\text{C}=\text{C}$), 125,5 ($\text{C}=\text{C}$), 126,6 ppm ($\text{C}-\text{S}$), 127,3 ppm ($\text{C}-\text{C}$), 130,1 ppm ($\text{C}-\text{S}$), 134,2 ppm ($\text{C}-\text{C}$) e 169,1 ppm ($\text{C}=\text{O}$), Figura 26.

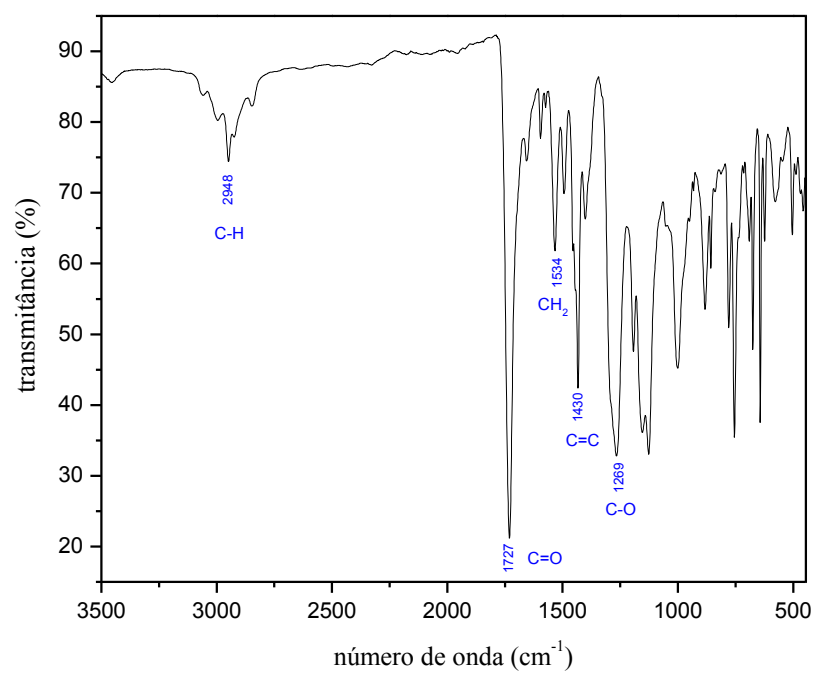
Figura 26 – Espectro de RMN ^{13}C (500 MHz, CDCl_3) do composto 7.



3.1.7.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho

A Figura 27 apresenta o espectro de IR do composto 7. A banda em 1430 cm^{-1} foi atribuída ao modo de vibração do estiramento da ligação $\text{C}=\text{C}$ do anel. As bandas em 1727 cm^{-1} e 1269 cm^{-1} foram atribuídas à deformação axial do grupamento $\text{C}=\text{O}$ e $\text{C}-\text{O}$, respectivamente. A banda em 2948 cm^{-1} foi atribuída à deformação axial $\text{C}-\text{H}$ do grupamento alquila e a banda em 1534 cm^{-1} foi atribuída à deformação angular do grupamento ($-\text{CH}_3$).

Figura 27 – Espectro de infravermelho do composto 7.



3.2 ESTUDO DAS PROPRIEDADES

3.2.1 Avaliação dos Parâmetros Eletroquímicos

Os compostos de **4** a **7** foram caracterizados por voltametria cíclica ($-2,0 \leq E \leq 2,0$ V, $0 \leq E \leq 1,6$ V, $0 \leq E \leq 1,4$ V; $v = 75$ e 100 mV.s⁻¹). Como eletrólito suporte foi utilizado hexafluorofosfato de tetrabutilamônio (NBu₄PF₆) testado em diferentes solventes (CH₃CN, CH₂Cl₂ e DMSO) e concentrações ($0,1 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹, $0,3 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹ e $1,5 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹).

Das condições testadas, os voltamogramas cíclicos que apresentaram os potenciais de pico anódico (E_{pa}) e catódico (E_{pc}) definidos foram obtidos na concentração de $1,5 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹ em diclorometano seco e velocidades de varredura de 100 mV.s⁻¹.

Os resultados de voltametria cíclica para os compostos **4**, **6** e **7** são mostrados nas Figuras 28 a 30 e os dados obtidos dos voltamogramas são sumarizados na Tabela 9. Os dados do TTF e BEDT-TTF (Figura 3) foram incluídos para comparação (SARHAN, 2005; SUN *et al.*, 2013). Devido à baixa solubilidade nos solventes testados, o composto **5** não apresentou resposta eletroquímica sob as condições experimentais descritas neste trabalho.

Figura 28 – Voltamograma cíclico do composto **4** em solução de NBu_4PF_6 em CH_2Cl_2 ($1,5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$)
 $\nu = 100 \text{ mV.s}^{-1}$.

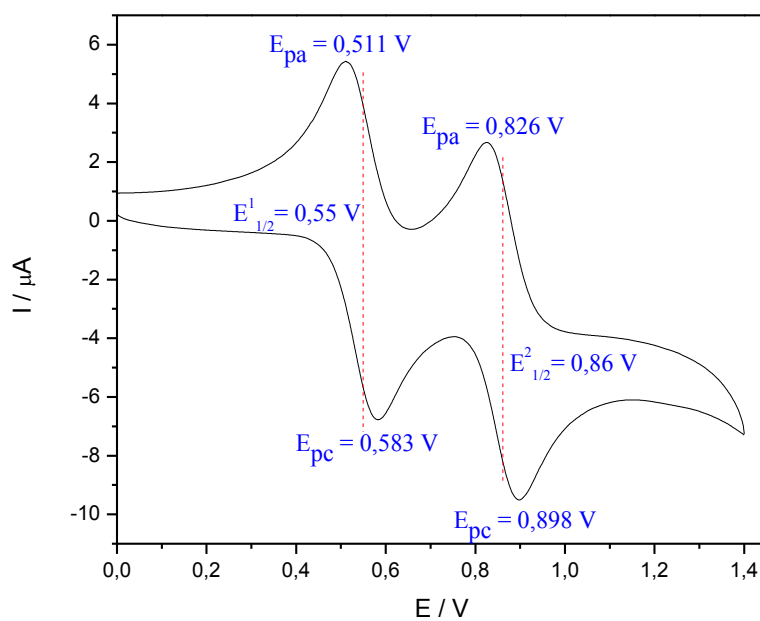


Figura 29 – Voltamograma cíclico do composto **6** em solução de NBu_4PF_6 em CH_2Cl_2 ($1,5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$)
 $\nu = 100 \text{ mV.s}^{-1}$.

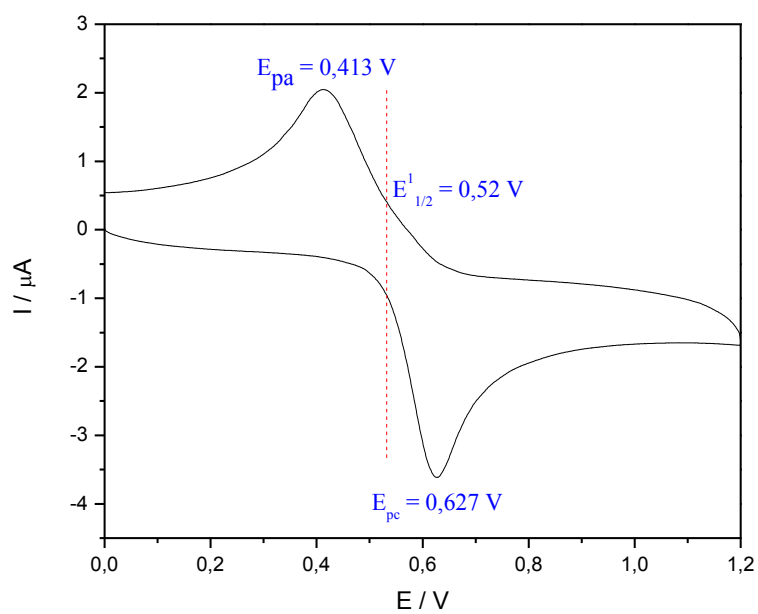


Figura 30 – Voltamograma cíclico do composto **7** em solução de NBu_4PF_6 em CH_2Cl_2 ($1,5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$)
 $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$.

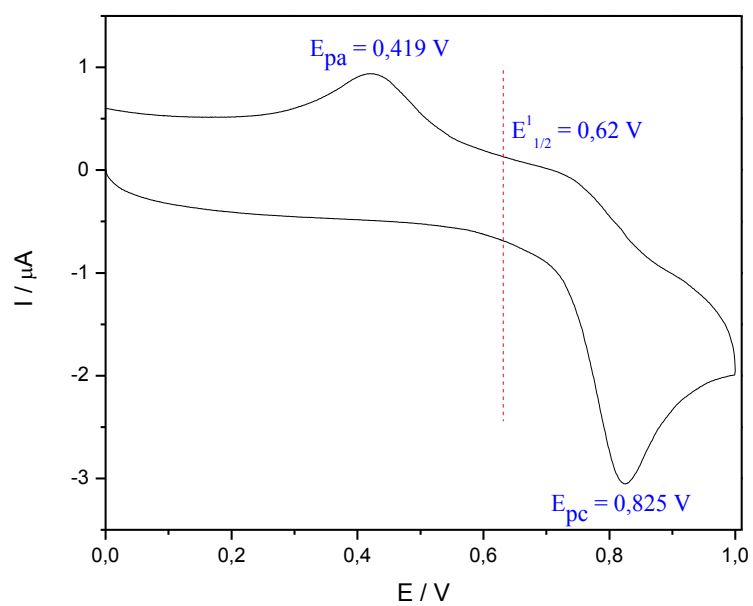
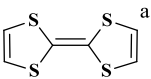
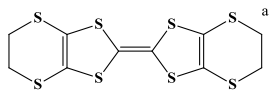
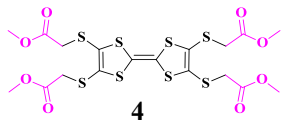
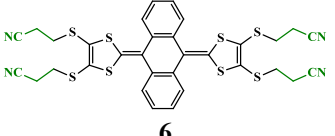
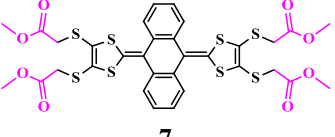


Tabela 9 – Propriedades eletroquímicas de derivados do TTF.

Composto	E_{pa}^{oxi} / V	E_{pc}^{oxi} / V	$E_{1/2}^1 / V$	$E_{1/2}^2 / V$	$\Delta E^b / V$
			0,37	0,67	0,30
			0,48	0,89	0,41
 4	0,511 0,826	0,583 0,898	0,55	0,86	0,31
 6	0,413	0,627	0,52		
 7	0,419	0,825	0,62		

^a Os potenciais de oxidação do TTF e do BEDT-TTF foram medidos por voltametria cíclica em diclorometano vs eletrodo de calomelano saturado (SARHAN, 2005; SUN *et al.*, 2013).

^b $\Delta E = (E_{1/2}^2 - E_{1/2}^1)$

O composto **4** sofre duas oxidações separadas de um elétron, $E_{1/2}^1 = 0,55 \text{ V}$ e $E_{1/2}^2 = 0,86 \text{ V}$, correspondendo à formação das espécies TTF/TTF^{•+} e TTF^{•+}/TTF²⁺, respectivamente, e em potenciais maiores do que TTF. Como esperado para derivados do TTF, a oxidação de **4** ocorreu de forma sequencial e reversível através de duas etapas sucessivas (SARHAN, 2005).

Pode-se ver que a presença dos quatro grupos retiradores de elétrons (grupos éster) diminui ligeiramente a capacidade doadora de **4** em comparação com o TTF ($E_{1/2}^1 = 0,37 \text{ V}$). A presença de grupos retiradores de elétrons em derivados de TTF desloca para valores mais anódicos os potenciais de oxidação relativos do TTF (GREEN, 1979; BATSA NOV *et al.*, 1995).

Sun *et al.* (2013) estudaram as propriedades eletroquímicas de derivados de TTF contendo o grupo arila por voltametria cíclica em diclorometano, concentração de $5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, eletrólito suporte de NBu₄PF₆ e velocidades de varredura de 50 mV.s^{-1} . Os resultados foram comparados com o BEDT-TTF ($E_{1/2}^1 = 0,48 \text{ V}$ e $E_{1/2}^2 = 0,89 \text{ V}$).

Observaram que todos os derivados do TTF exibiram dois potenciais redox reversíveis. Os valores para a maioria dos substituintes aromáticos foram comparáveis ao BEDT-TTF e as diferenças entre o primeiro e o segundo potencial redox (ΔE) foram menores que a diferença no BEDT-TTF (0,41 V). Os resultados indicaram que a incorporação de grupos arila na estrutura do TTF através de pontes de enxofre tem uma forte influência sobre o comportamento fotoquímico e eletroquímico dos derivados do TTF e que os derivados são potenciais candidatos como materiais eletrônicos, bem como blocos de construção funcionais para a montagem supramolecular.

O mesmo comportamento foi observado para o composto **4**, onde os valores de $E^1_{1/2}$ e $E^2_{1/2}$ são compatíveis com o BEDT-TTF e o valor da diferença é menor ($\Delta E = 0,31$ V).

Os potenciais de oxidação de $E^1_{1/2} = 0,52$ V e $0,62$ V foram obtidos para os compostos **6** e **7**, respectivamente. Os valores estão de acordo com a estrutura dos compostos. O derivado **7**, contendo o substituinte éster ($\text{SCH}_2\text{COOCH}_3$), é um doador mais fraco do que o derivado **6**, que possui o substituinte cianoetila ($\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$).

Uma característica dos derivados de TTF com extensão do sistema- π é a oxidação ocorrer como uma única onda, que corresponde à transferência de dois elétrons com formação de $\text{TTF}^{\text{AQ}}/\text{TTF}^{\text{AQ}^{2+}}$ (LIU *et al.*, 2000; MARTÍN *et al.*, 1998).

A segunda oxidação (isto é, radical cátion para dicátion) para os compostos **6** e **7** ocorre em um potencial significativamente menor quando comparado ao TTF ($E^2_{1/2} = 0,67$ V) devido à formação facilitada do dicátion (BRYCE, 1990).

Os potenciais de oxidação observados estão na faixa esperada para os derivados de TTF com extensão do sistema- π (CHRISTENSEN *et al.*, 2007; LIU *et al.*, 2000). Como esperado, os compostos oxidam em valores de potenciais mais baixos, em comparação com os derivados de TTF, devido à deslocalização da carga e à diminuição da repulsão intramolecular Coulômbica (MOORE; BRYCE, 1991; YAMASHITA; KOBAYASHI; MIYASHI, 1989).

Além da voltametria cíclica, as energias do *gap* óptico e eletrônico e HOMO-LUMO são utilizadas para caracterizar materiais orgânicos. Para um semicondutor

orgânico, HOMO representa a energia necessária para extrair um elétron de uma molécula (oxidação) e LUMO a energia necessária para injetar um elétron na molécula (redução). A diferença entre esses níveis de energia (o *gap*) se encontra dentro da faixa de energia correspondente à radiação UV e visível (LEONAT; SBÂRCEA; BRÂNZOI, 2013).

Batsanov *et al.* (1995) realizaram um estudo experimental e teórico em derivados de TTF monossustituídos e os dados foram comparados com o TTF. Eles observaram que a energia do HOMO do TTF (-6,81 eV) é de natureza π ($3b_{3u}$) e o LUMO (3,07 eV) é de natureza σ ($13a_g$). Tanto o HOMO como o LUMO do derivado TTF-C(O)OC₄H₉ mostraram padrões semelhantes aos dos orbitais do TTF, com energia inferior (-6,95 eV para o HOMO e 2,62 eV para o LUMO). Os cálculos teóricos sugerem que a energia do LUMO é originada da interação da ligação do grupo éster com o anel do TTF e que a primeira banda de absorção corresponde a uma transferência de carga intramolecular do TTF, que atua como um doador para o substituinte retirador de elétrons.

Os dados de energia do *gap* óptico dos compostos **4**, **6** e **7** e as energias HOMO-LUMO para **4** e **6** estão agrupados na Tabela 10. O *gap* foi calculado a partir do espectro de UV-Vis em CH₂Cl₂ de cada composto (LEONAT; SBÂRCEA; BRÂNZOI, 2013). O cálculo da energia HOMO-LUMO foi realizado no Departamento de Química no laboratório do professor Eduardo H. L. Falcão pelo aluno Mário Sérgio Silva Oliveira. A energia de HOMO-LUMO dos compostos foi obtida por simulação computacional, após otimização das geometrias das moléculas com HyperChem e reotimização pelo hamiltoniano RM1 (Recife Model 1) acoplado no programa MOPAC 2016.

Tabela 10 – Dados de energia do *gap* óptico e HOMO-LUMO.

Composto	λ_{max}^a (nm)	λ_{onset}^a (nm)	E_g óptico ^b (eV)	HOMO ^c (eV)	LUMO ^c (eV)
4	432	514	2,42	-7,751	-0,314
6	400	541	2,30	-7,867	-0,640
7	417	478	2,60		

^a Obtido do espectro de UV-Vis do composto em CH₂Cl₂.

^b Energia do *gap* óptico, obtida com a equação $E_g = 1242 / \lambda_{\text{onset}}$ (LEONAT *et al.*, 2013).

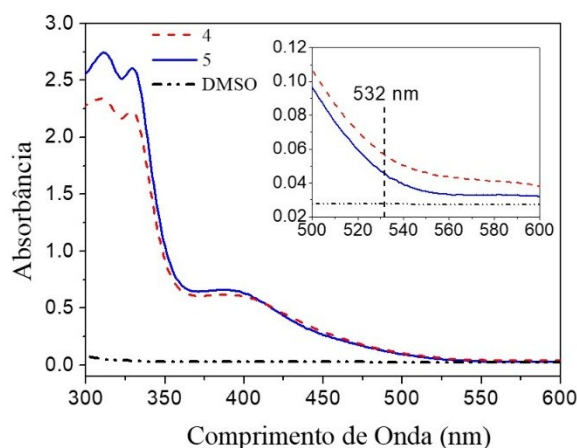
^c Energia de HOMO (orbital molecular ocupado de energia mais alta) e de LUMO (orbital molecular desocupado de energia mais baixa) obtida a partir de cálculo computacional.

Os compostos **4**, **6** e **7** apresentam amplo *gap* óptico (2,30 a 2,60 eV) e os compostos **4** e **6** também apresentaram baixa energia HOMO (-7,75 e -7,86 eV).

Entre as aplicações de compostos orgânicos com amplo *gap* óptico e baixa energia HOMO estão dispositivos emissores de luz (KOIZUMI *et al.*, 2001), sensores ópticos (DAI *et al.*, 2011), detectores (RIGUTTI *et al.*, 2010) e células solares (YANG *et al.*, 2017).

3.2.2 Óptica Não Linear

O espectro de absorção UV-Vis dos compostos **4** e **5** apresentou uma forte absorção em torno de 300-340 nm e um ombro em 380 nm, Figura 31. As absorções observadas estão de acordo com o perfil do TTF (WUDL; SMITH; HUFNAGEL, 1970). Na concentração de $1,45 \times 10^{-3}$ g.mL⁻¹, os coeficientes de absorção linear para **4** e **5** foram de 1,58 cm⁻¹ e 1,60 cm⁻¹, respectivamente.

Figura 31 – Espectro de UV-Vis dos compostos **4** e **5**.

As propriedades de óptica não linear foram estudadas através da técnica de *Z-scan* ($\lambda = 532$ nm). Os compostos apresentam alta não linearidade de terceira ordem e comportamento de limitação óptica. Os resultados e análise detalhada estão em anexo e foram publicados em artigo científico (MARCOVICZ *et al.*, 2018).

Os resultados sugerem que **4** e **5** são úteis para projetar limitadores ópticos eficientes, para pulsos de laser ultracurtos, capazes de proteger um detector de danos potenciais em altas intensidades. Medidas semelhantes estão sendo planejadas para os compostos **6** e **7**. Além disto, estudos mais detalhados em **4** e **5** são necessários, para avaliar efeitos de ordem mais alta (nossas medidas iniciais focaram em efeitos de terceira ordem apenas).

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

4.1 CONCLUSÕES

O dimetil 4,5-bis(2'-metilacetatotio)-1,3-ditiol-2-tiona **2**, um sólido amarelo, foi obtido com rendimento de 82%. A conversão de **2** em dimetil 4,5-bis(2'-metilacetatotio)-1,3-ditiol-2-ona **3** foi realizada segundo procedimento descrito por Svenstrup *et al.* (1994) com 55% de rendimento.

A síntese do derivado 2,3,6,7-tetrakis(2'-metilacetatotio)tetratiofulvaleno **4** foi testada através do acoplamento de **2** na presença de P(OEt)₃, utilizando aquecimento convencional e micro-ondas. Um planejamento fatorial foi realizado, sendo os melhores resultados obtidos na reação em micro-ondas a 50W, 110 °C e 1h. Após purificação, o produto **4** foi obtido com rendimento de 75%. O método utilizado neste trabalho apresentou melhor rendimento e menor tempo reacional, sem o uso de solventes e menor quantidade do trialkilfosfito que os métodos descritos. Permitiu a síntese do TTF com grupo éster em uma etapa (sem grupo protetor – cianoetil) em menor tempo e maior rendimento. A síntese de derivados de TTF por micro-ondas não está descrita na literatura.

A conversão de **4** em 2,3,6,7-tetrakis(2'-carboxymethyltio)tetratiofulvaleno **5** foi realizada por hidrólise ácida segundo procedimento descrito por Neiland *et al.* (1992). A reação produziu um precipitado marrom, com rendimento de 72 %, após filtração. O composto **5** foi recentemente obtido em duas etapas por Zhang *et al.* (2016) via acoplamento de 4,5-bis(2'-cianoetiltio)-1,3-ditiol-2-ona promovido por fosfito, seguido por tratamento com base (CsOH) e reação com ácido bromoacético, com rendimento de 53 %. O procedimento utilizado neste trabalho mostrou-se mais rápido e econômico comparado ao relatado por Zhang *et al.* (2016).

A reação entre a antraquinona e unidades de 1,3-ditiol-2-tiona em fosfito, utilizando o método descrito por Christensen *et al.* (2007), gerou o 9,10-bis[4,5-bis(2'-cianoetiltio)-1,3-ditiol-2-ilideno]-9,10-dihidroantraceno **6** e o 9,10-bis[4,5-bis(2'-metilacetatotio)-1,3-ditiol-2-tiona]-9,10-dihidroantraceno **7**, com rendimentos de 57 e

45%, respectivamente. A metodologia permitiu a síntese de um derivado com extensão do sistema- π inédito (**7**) a partir do derivado com grupo éster **2**.

Os voltamogramas cíclicos dos compostos **4**, **6** e **7** foram obtidos na concentração de $1.5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ e velocidades de varredura de 100 mV.s^{-1} . Devido a sua baixa solubilidade, não foi possível obter o voltamograma de **5** sob as condições experimentais deste trabalho. O composto **4** apresentou dois potenciais de oxidação, $E^1_{1/2} = 0,55 \text{ V}$ e $E^2_{1/2} = 0,86 \text{ V}$, correspondendo à formação das espécies $\text{TTF}/\text{TTF}^{+\bullet}$ e $\text{TTF}^{+\bullet}/\text{TTF}^{2+}$, respectivamente. Como esperado para derivados do TTF, a oxidação de **4** ocorreu de forma sequencial e reversível através de duas etapas sucessivas. Os potenciais de oxidação de $E^1_{1/2} = 0,52 \text{ V}$ e $E^1_{1/2} = 0,62 \text{ V}$ foram obtidos para os compostos **6** e **7**, respectivamente. A oxidação ocorre como uma única onda reversível de dois elétrons com formação de $\text{TTFAQ}/\text{TTFAQ}^{2+}$, característica dos derivados de TTF com extensão do sistema- π . Os compostos **4**, **6** e **7** apresentam amplo *gap* óptico (2,30 a 2,60 eV) e os compostos **4** e **6** também apresentaram baixa energia de HOMO (-7,75 e -7,86 eV).

Foram realizadas medidas de óptica não linear em **4** e **5** utilizando a técnica de *Z-scan*. Ambos os compostos, apresentaram alta não linearidade de terceira ordem e comportamento de limitação óptica.

4.2 PERSPECTIVAS

Como perspectivas para a continuação deste trabalho, temos:

- O estudo das propriedades eletroquímicas e magnéticas dos compostos **4** a **7**, visando possíveis aplicações.
- A reação de hidrólise de **7**, gerando um composto inédito.
- A síntese de complexos de transferência de carga entre os derivados de TTF e TTFAQ com 7,7,8,8-tetracyano-*p*-quinodimetano (TCNQ), visando aplicações.
- Estudo de óptica não linear dos derivados TTFAQ.
- A investigação de não linearidade de ordens mais altas, bem como dos processos de absorção multifotônica de **4** e **5**.
- A síntese e caracterização estrutural, elétrica e óptica de polímeros de coordenação com o derivado **5** e íons metálicos.
- Síntese de novos derivados de TTF utilizando o aquecimento por micro-ondas.

REFERÊNCIAS

AKIBA, K.; ISHIKAWA, K.; INAMOTO, N. Synthesis of 1,4-dithiafulvenes and 1,4-dithiafulvalenes by carbonyl olefination using 2-dimethoxyphosphinyl-1,3-benzodithiole. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 51, n. 9, p. 2674-2683, 1978.

AKUTSU, H.; TURNER, S. S.; NAKAZAWA, Y. New dmit-based organic magnetic conductors (PO-CONH-C₂H₄N(CH₃)₃)[M(dmit)₂]₂ (M = Ni, Pd) including an organic cation derived from a 2,2,5,5-tetramethyl-3-pyrrolin-1-oxyl (PO) radical. **Magnetochemistry**, v. 3, n. 11, p. 1-11, 2017.

BATSANOV, A. S.; BRYCE, M. R.; HEATON, J. N.; MOORE, A. J.; SKABARA, P. J.; HOWARD, J. A. K.; ORTÍ, E.; VIRUELA, P. M.; VIRUELA, R. New functionalized tetrathiafulvalenes: x-ray crystal structures and physico-chemical properties of TTF-C(O)NMe₂ and TTF-C(O)-O-C₄H₉: a joint experimental and theoretical study. **Journal of Materials Chemistry**, v. 5, n. 10, p. 1689-1696, 1995.

BECHER, J.; LI, Z. T.; BLANCHARD, P.; SVENSTRUP, N.; LAU, J.; NIELSEN, M. B.; LERICHE, P. Tetrathiafulvalenes in macrocyclic and supramolecular chemistry. **Pure and Applied Chemistry**, v. 69, n. 3, p. 465-470, 1997.

BELO, D.; FIGUEIRA, M.J.; NUNES, J.P.M.; SANTOS, I.C.; ALMEIDA, M.; CRIVILLERS, N.; ROVIRA, C. Synthesis and characterization of the novel extended TTF-type donors with thiophenic units. **Inorganica Chimica Acta**, v. 360, p. 3909-3914, 2007.

BENDIKOV M.; WUDL, F.; PEREPICHKA, D. F. Tetrathiafulvalenes, oligoacenes, and their buckminsterfullerene derivatives: the brick and mortar of organic electronics. **Chemical Reviews**, v. 104, p. 4891-4945, 2004.

BERGKAMP, J. J.; DECURTINS, S.; LIU, S. X. Current advances in fused tetrathiafulvalene donor-acceptor systems. **Chemical Society Reviews**, v. 44, p. 863-874, 2015.

BOUSSEAU, M.; VALADE, L.; LEGROS, J. P.; CASSOUX, P.; GARBAUSKAS, M.; INTERRANTE, L. V. High conducting charge-transfer compounds of tetrathiafulvalene and transition metal-“dmit” complexes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 108, n. 8, p. 1908-1916, 1986.

BRYCE, M. R. Current trends in tetrathiafulvalene chemistry: towards increased dimensionality. **Journal of Materials Chemistry**, v. 5, n. 10, p. 1481-1496, 1995.

BRYCE, M. R. Recent progress on conducting organic charge-transfer salts. **Chemical Society Reviews**, v. 1, n. 20, p. 355-390, 1991.

BRYCE, M. R.; COFFIN, M. A.; HURSTHOUSE, M. B.; KARAULOV, A. I.; MÜLLEN, K.; SCHEICH, H. Synthesis, x-ray crystal structure and multistage redox

properties of a severely-distorted tetrathiafulvalene donor. **Tetrahedron Letters**, v. 32, n. 42, p. 6029-6032, 1991.

BRYCE, M. R.; FINN, T.; MOORE, A. J. Versatile syntheses of functionalised 9,10-bis(1,3-dithiol-2-ylidene)-9,10-dihydroanthracene derivatives. **Tetrahedron Letters**, v. 40, p. 3271-3274, 1999.

BRYCE, M. R.; FINN, T.; MOORE, A. J.; BATSANOV, A. S.; HOWARD, J. A. K. Syntheses and x-ray crystal structures of functionalized 9,10-bis(1,3-dithiol-2-ylidene)-9,10-dihydroanthracene derivatives. **European Journal of Organic Chemistry**, p. 51-60, 2000.

BRYCE, M. R.; GREEN, A.; MOORE, A. J.; PEREPICHKA, D. F.; BATSANOV, A. S.; HOWARD, J. A. K.; RAK, I. L.; GONZÁLEZ, M.; MARTÍN, N.; SEGURA, J. L.; GARÍN, J.; ORDUNA, J.; ALCALÁ, R.; VILLACAMPA, B. Synthesis of conjugated tetrathiafulvalene (TTF)- π -acceptor molecules - intramolecular charge transfer and nonlinear optical properties. **European Journal of Organic Chemistry**, p. 1927-1935, 2001.

BRYCE, M. R.; MOORE, A. J. A new highly-conjugated TTF analogue: synthesis, electrochemistry and a conducting TCNQ complex of 9,10-anthracenediylidene-2,2'-bis(4,5-dimethyl-1,3-dithiole). **Synthetic Metals**, v. 25, n. 2, p. 203-205, 1988.

BRYCE, M. R.; MOORE, A. J.; LORCY, D.; DHINDSA, A. S.; ROBERT, A. Unsymmetrical and highly-conjugated tetrathiafulvalene and selenatrithiafulvalene derivatives: synthesis and reactions of novel heterocyclic Wittig-Horner reagents. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, p. 470-472, 1990.

CASSOUX, P. Molecular (super)conductors derived from bis-dithiolate metal complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, p. 213-232, 1999.

CAVA, M. P.; BEHFOROUZ, M.; HUSBANDS, G. E. M.; SRINIVASAN, M. Nonclassical condensed thiophenes. Tetraphenylthieno [3,4-*c*] thiophene. **Journal of the American Chemical Society**, v. 95, n. 8, p. 2561-2564, 1973.

CHEN, J. W.; WANG, X. Q.; REN, Q.; LI, T. B.; YANG, H. L. Investigation of third-order nonlinear optical properties of DMIT derivatives by Z-scan technique. **Journal of Nonlinear Optical Physics and Materials**, v. 26, n. 2, p. 1-13, 2017.

CHRISTENSEN, C. A.; BATSANOV, A. S.; BRYCE, M. R. Thiolated π -extended tetrathiafulvalenes: versatile multifunctional π -systems. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 72, p. 1301-1308, 2007.

CRUZ, A. G. B.; LEYVA, M. E.; SIMÃO, R. A. A new low bandgap hybrid polymer film obtained by electropolymerization of 3,4-ethylenedioxythiophene with bis(1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolate)platinate(II) dianion, PEDOT/[Pt(dmit)₂]²⁻. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 22, n. 5, p. 1459-1469, 2018.

DAI, J.; XU, C. X.; SUN, X. W. ZnO-microrod/p-GaN heterostructured whispering-gallery-mode microlaser diodes. **Advanced Materials**, v. 23, p. 4115-4119, 2011.

DIAS, M. C.; STUMPF, H. O.; SANSIVIERO, M. T. C.; PERNAUT, J. M.; MATENCIO, T.; KNOBEL, M.; CANGUSSU, D. Propriedades elétricas e magnéticas de novos compostos com o ânion condutor $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ e radicais magnéticos nitronil nitróxido. **Química Nova**, v. 30, n. 4, p. 904-908, 2007.

DÍAZ, M. C.; ILLESCAS, B. M.; MARTÍN, N.; PEREPICHKA, I. F.; BRYCE, M. R.; LEVILLAIN, E.; VIRUELA, R.; ORTÍ, E. Electronic interactions in a new π -extended tetrathiafulvalene dimer. **Chemistry: A European Journal**, v. 12, p. 2709-2721, 2006.

ECHEVERRY, C. A.; HERRANZ, M. Á.; ORTIZ, A.; INSUASTY, B.; MARTÍN, N. Rhodanine-3-acetic acid and π -extended tetrathiafulvalene (exTTF) based systems for dye-sensitized solar cells. **New Journal of Chemistry**, v. 38, p. 5801-5807, 2014.

FALCONIERI, M.; AMATO, R. D'; FURLANI, A.; RUSSO, M. V. Z-scan measurements of third-order optical non-linearities in poly(phenylacetylenes). **Synthetic Metals**, v. 124, p. 217-219, 2001.

FERRARIS, J.; COWAN, D.O.; WALATKA, V.; PERLSTEIN, J. H. Electron transfer in a new highly conducting donor-acceptor complex. **Journal of the American Chemical Society**, v. 95, n. 3, p. 948-949, 1973.

FERRER-RUIZ, A.; SCHARL, T.; HAINES, P.; RODRÍGUEZ-PÉREZ, L.; CADRANEL, A.; HERRANZ, M. Á.; GULDI, D. M.; MARTÍN, N. Exploring tetrathiafulvalene-carbon nanodots conjugates in charge transfer reactions. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 57, n. 4, p. 1001-1005, 2017.

FETKENHEUER, B.; FETKENHEUER, H.; LECUS, H. Über die einwirkung von natriumamalgam auf schwefelkohlenstoff. **Chemische Berichte**, v. 60, p. 2528-2537, 1927.

GARCÍA, R.; HERRANZ, M. Á.; LEARY, E.; GONZÁLEZ, M. T.; BOLLINGER, G. R.; BÜRKLE, M.; ZOTTI, L. A.; ASAI, Y.; PAULY, F.; CUEVAS, J. C.; AGRAÏT, N.; MARTÍN, N. Single-molecule conductance of a chemically modified, π -extended tetrathiafulvalene and its charge-transfer complex with F_4TCNQ . **Beilstein Journal of Organic Chemistry**, v. 11, p. 1068-1078, 2015.

GEORGAKOPOULOS, S.; PÉREZ-RODRÍGUEZ, A.; CAMPOS, A.; TEMIÑO, I.; GALINDO, S.; BARRENA, E.; OCAL, C.; MAS-TORRENT, M. Spray-coated contacts from an organic charge transfer complex solution for organic field-effect transistors. **Organic Electronics**, v. 48, p. 365-370, 2017.

GREEN, D. C. General method for the preparation of substituted tetrathiafulvalenes and directing effects of substituents. **Journal of Organic Chemistry**, v. 44, n. 9, p. 1476-1479, 1979.

HANSEN, T. K.; BECHER, J. Applications of the 1,3-dithiole unit in a post-TTF era. **Advanced Materials**, v. 5, n. 4, p. 288-292, 1993.

HANSEN, T. K.; BECHER, J.; JØRGENSEN, T.; VARMA, K. S.; KHEDEKAR, R.; CAVA, M. P.; HYNES, J.; SMITH, A. B. 4,5-dibenzoyl-1,3-dithiole-1-thione. **Organic Syntheses**, v. 73, p. 270-276, 1996.

HARTKE, K.; HOPPE, H. Dithionoxalester. **Chemische Berichte**, v. 107, p. 3121-3129, 1974.

HURTLEY, W. R. H.; SMILES, S. 2:2'-Bis-1:3-benzdithiolene. **Journal of the Chemical Society**, v. 129, p. 2263-2270, 1926.

ILIOPOULOS, K.; CZAPLICKI, R.; OUAZZANI, H. E.; BALANDIER, J. Y.; CHAS, M.; GOEB, S.; SALLÉ, M.; GINDRE, D.; SAHRAOUI, B. Physical origin of the third order nonlinear optical response of orthogonal pyrrolotetrathiafulvalene derivatives **Applied Physics Letters**, v. 97, n. 10, p. 1-3, 2010.

IQBAL, K.; OWEN, N. L. The vibrational spectrum of 1,3-dithiole-2-thione. **Journal of Molecular Structure**, v. 71, p. 91-95, 1981.

JANA, A.; BÄHRING, S.; ISHIDA, M.; GOEB, S.; CANEVET, D.; SALLÉ, M.; JEPPESEN, J. O.; SESSLER, J. L. Functionalised tetrathiafulvalene- (TTF-) macrocycles: recent trends in applied supramolecular chemistry. **Chemical Society Reviews**, v. 47, n. 15, p. 5614-5645, 2018.

JÉROME, D.; MAZAUD, A.; RIBAUT, M.; BECHGAARD, K. Superconductivity in a synthetic organic conductor (TMTSF)₂PF₆. **Journal de Physique Lettres**, v. 41, n. 4, p. 95-98, 1980.

JIANG, Y.; XU, K.; ZENG, C. Use of electrochemistry in the synthesis of heterocyclic structures. **Chemical Reviews**, v. 118, p. 4485-4540, 2018.

KATO, R. Development of π -electron systems based on [M(dmit)₂] (M= Ni and Pd; dmit: 1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolate) anion radicals. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 87, n. 3, p. 355-374, 2014.

KOIZUMI, S.; WATANABE, K.; HASEGAWA, M.; KANDA, H. Ultraviolet emission from a diamond pn Junction. **Science**, v. 292, p. 1899-1901, 2001.

KOZAKI, M.; TANAKA, S.; YAMASHITA, Y. Preparation and properties of poly-4-(1,3-dithiol-2-ylidene)-4H-cyclopenta[2,1-b; 3,4-b']dithiophene and its derivatives. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, p. 1137-1138, 1992.

KRIEF, A. Syntheses of tetraheterofulvalenes and of vinylene triheterocarbonates-strategy and practice. **Tetrahedron**, v. 42, n. 5, p. 1209-1252, 1986.

KUMAR, A.; IQBAL, K.; OWEN, N. L.; SHERIDAN, J. The rotational and vibrational spectra of 1,3-dithiole-2-one. **Journal of Molecular Structure**, v. 64, p. 149-155, 1980.

KURATA, H.; TANAKA, T.; ODA, M. Dibenzoannulated 3,5,3'',5''-tetra(t-butyl)-p-terphenylquinone. A reversible, photochemical-thermal switching system involving restricted conformational change. **Chemistry Letters**, v. 28, n. 8, p. 749-750, 1999.

LEONAT, L.; SBÂRCEA, G.; BRÂNZOI, I. V. Cyclic voltammetry for energy levels estimation of organic materials. **UPB Scientific Bulletin, Series B: Chemistry and Materials Science**, v. 75, n. 3, p. 111-118, 2013.

LI, H.; ZHANG, D.; ZHANG, B.; YAO, Y.; XU, W.; ZHU, D.; WANG, Z. Syntheses of new electron donors with hydroxymethyl groups and studies on their cation-radical salts. **Journal of Materials Chemistry**, v. 10, p. 2063-2067, 2000.

LIU, S. G.; PÉREZ, I.; MARTÍN, N.; ECHEGOYEN, L. Intramolecular electronic interactions in conjugated ferrocene- π -extended-tetrathiafulvalene donor- π -donor molecular hybrids. **Journal of Organic Chemistry**, v. 65, p. 9092-9102, 2000.

LODMELL, J. C.; ANDERSON, W. C.; HURLEY, M. F.; CHAMBERS, J. Q. High-performance liquid chromatography of electrolysis solutions: a study of the reduction of carbon disulfide in N,N-dimethylformamide. **Analytica Chimica Acta**, v. 129, p. 49-56, 1981.

LORCY, D.; CARLIER, R.; ROBERT, A.; TALLEC, A.; MAGUERÈS, P. L.; OUAHAB, L. Electrochemical synthesis of extended TTF. **Journal of Organic Chemistry**, v. 60, p. 2443-2447, 1995.

MA, Y.; LENG, T.; QU, Y.; WANG, C.; SHEN, Y.; ZHU, W. A dual chemosensor for Cu^{2+} and Fe^{3+} based on π -extend tetrathiafulvalene derivative. **Tetrahedron**, v. 73, n. 1, p. 14-20, 2017.

MARCOVICZ, C.; FERREIRA, R. C.; SANTOS, A. B. S.; REYNA, A. S.; ARAÚJO, C. B.; MALVESTITI, I.; FALCÃO, E. H. L. Nonlinear optical behavior of two tetrathiafulvalene derivatives in the picosecond regime. **Chemical Physics Letters**, v. 702, p. 16-20, 2018.

MARTÍN, N. Tetrathiafulvalene: the advent of organic metals. **Chemical Communications**, v. 49, p. 7025-7027, 2013.

MARTÍN, N.; SÁNCHEZ, L.; SEOANE, C.; ORTÍ, E.; VIRUELA, P. M.; VIRUELA, R. Synthesis, properties, and theoretical characterization of largely π -extended tetrathiafulvalene derivatives with quinonoid structures. **Journal of Organic Chemistry**, v. 63, p. 1268-1279, 1998.

McCULLOUGH, R. D.; PETRUSKA, M. A.; BELOT, J. A. Investigating the synthesis of unsymmetrical tetrathiafulvalene derivatives: improved yields by the hidden equivalent method. **Tetrahedron**, v. 55, p. 9979-9998, 1999.

MIURA, Y. F.; MATSUI, H.; INOUE, K.; HOSHINO, J.; IKEGAMI, K. Structure and properties of the highly conductive Langmuir-Blodgett films based on

ditetradecyldimethylammonium-Au(dmit)₂ salt. **Synthetic Metals**, v. 207, p. 54-64, 2015.

MOORE, A. J.; BRYCE, M. R. Highly conjugated π -electron donors for organic metals: synthesis and redox chemistry of new 1,3-dithiole and 1,3-selenathiole derivatives. **Journal of the Chemical Society Perkin Transactions 1**, v. 0, p. 157-168, 1991.

MUKAI, K.; HATANAKA, T.; SENBA, N.; NAKAYASHIKI, T.; MISAKI, Y.; TANAKA, K.; UEDA, K.; SUGIMOTO, T.; AZUMA, N. Magnetic semiconductor: structural, magnetic, and conducting properties of the salts of the 6-oxoverdazyl radical cation with M(dmit)₂ anions (M = Ni, Zn, Pd, and Pt, dmit = 1,3-dithiol-2-thione-4,5-dithiolate). **Inorganic Chemistry**, v. 41, p. 5066-5074, 2002.

NEILAND, O. Y.; VALTERS, R. A.; PUKITIS, G. G.; TILKA, V. Z.; EDZHINYA, A. S. Conversions of 2-thioxo-1,3-dithiol-4,5-dicarboxylic acid dimethyl ester - the path to a new heterocyclic system, (4*H*,6*H*)-1,3-dithiolo[4,5-*d*]pyrimidine-2,5,7-trione and 5,6-dimercaptouracil derivatives. **Chemistry of Heterocyclic Compounds**, v. 28, n. 9, p. 1079-1083, 1992.

NIELSEN, M. B.; LOMHOLT, C.; BECHER, J. Tetrathiafulvalenes as building blocks in supramolecular chemistry II. **Chemical Society Reviews**, v. 29, p. 153-164, 2000.

OLK, R. M.; OLK, B.; DIETZSCH, W.; KIRMSE, R.; HOYER, E. The chemistry of 1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolate (DMIT). **Coordination Chemistry Reviews**, v. 117, p. 99-113, 1992.

PARG, R. P.; KILBURN, J. D.; RYAN, T. G. A one-step synthesis of 1,3-dithiol-2-ylphosphonate esters from 1,3-dithiole-2-thiones. **Synthesis**, v. 2, p. 195-198, 1994.

PÉREZ-RENTERO, S.; ERITJA, R.; HÄRING, M.; SALDÍAS, C.; DÍAZ, D. D. Synthesis, characterization, and self-assembly of a tetrathiafulvalene (TTF)-triglycyl derivative. **Applied Sciences**, v. 8, n. 5, p. 671-687, 2018.

PETRUSKA, M. A.; WATSON, B. C.; MEISEL, M. W.; TALHAM, D. R. Organic/Inorganic langmuir-blodgett films based on metal phosphonates. 5. a magnetic manganese phosphonate film including a tetrathiafulvalene amphiphile. **Chemistry of Materials**, v. 14, p. 2011-2019, 2002.

PITTMAN Jr., C. U.; NARITA, M.; LIANG, Y. F. Preparation and reactions of bifunctionalized tetrathiafulvalenes. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 41, n. 17, p. 2855-2860, 1976.

PULLEN, A. E.; OLK, R. M. The coordination chemistry of 1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolate (dmit) and isologs. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 188, p. 211-262, 1999.

RABAÇA, S.; ALMEIDA, M. Dithiolene complexes containing N coordinating groups and corresponding tetrathiafulvalene donors. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 254, p. 1493-1508, 2010.

- RABAÇA, S.; OLIVEIRA, S.; CERDEIRA, A. C.; SIMÃO, D.; SANTOS, I. C.; ALMEIDA, M. CyanobenzeneTTF-type donors; synthesis and characterization. **Tetrahedron Letters**, v. 55, p. 6992-6997, 2014.
- REUTER, V. U.; GATTOW, G. Versuche zur darstellung von tetrathiooxalaten uber alkylthio-1,3-dithiol-2-thione. **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, v. 431, p. 143-150, 1976.
- REYNA, A. S.; ARAÚJO, C. B. Nonlinearity management of photonic composites and observation of spatial-modulation instability due to quintic nonlinearity. **Physical Review A**, v. 89, p. 1-6, 2014.
- RIGUTTI, L.; TCHERNYCHEVA, M.; BUGALLO, A. L.; JACOPIN, G.; JULIEN, F. H.; ZAGONEL, L. F.; MARCH, K.; STEPHAN, O.; KOCIAK, M.; SONGMUANG, R. Ultraviolet photodetector based on GaN/AlN quantum disks in a single nanowire. **Nano Letters**, v. 10, n. 8, p. 2939-2943, 2010.
- SARHAN, A. E. W. A. O. Synthesis and applications of tetrathiafulvalenes and ferrocene-tetrathiafulvalenes and related compounds. **Tetrahedron**, v. 61, p. 3889-3932, 2005.
- SCHRÖDER, H. V.; SOBOTTKA, S.; NÖBLER, M.; HUPATZ, H.; GAEDKE, M.; SARKAR, B.; SCHALLEY, C. A. Impact of mechanical bonding on the redoxswitching of tetrathiafulvalene in crown ether-ammonium [2]rotaxanes. **Chemical Science**, v. 8, p. 6300-6306, 2017.
- SCHUKAT, G.; FANGHANEL, E. Synthesis, reactions, and selected physico-chemical properties of 1,3- and 1,2-tetrachalcogenafulvalenes. **Sulfur Reports**, v. 14, p. 245-390, 1993.
- SCHUKAT, G.; RICHTER, A. M.; FANGHÄNEL, E. Synthesis, reactions, and selected physico-chemical properties of 1,3- and 1,2-tetrachalcogenafulvalene. **Sulfur Reports**, v. 7, n. 3, p. 155-240, 1987.
- SEGURA, J. L.; MARTÍN, N. New Concepts in tetrathiafulvalene chemistry. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 40, p. 1372-1409, 2001.
- SHAO, M. Y.; HUO, P.; SUN, Y. G.; LI, X. Y.; ZHU, Q. Y.; DAI, J. Synthetic methods and structural study of coordination polymers of Cd(II) and Co(II) with tetrathiafulvalene-tetracarboxylate. **CrystEngComm**, v. 15, p. 1086-1094, 2013.
- SHEIK-BAHAE, M.; SAID, A. A.; WEI, T. H.; HAGAN, D. J.; STRYLAND, E. W. V. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam. **IEEE Journal of Quantum Electronics**, v. 26, n. 4, p. 760-769, 1990.
- SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRIL, T. C. **Identificação espectroscópica de compostos orgânicos**, 5ª. ed., Rio de Janeiro, Ganabara Koogan, 1994, p. 81-95.

- SIMONSEN, K. B.; SVENSTRUP, N.; LAU, J.; SIMONSEN, O.; MØRK, P.; KRISTENSEN, G. J.; BECHER, J. Sequential functionalisation of bis-protected tetrathiafulvalene-dithiolates. **Synthesis**, v. 3, p. 407-418, 1996.
- STEIMECKE, G.; SIELER, H. J.; KIRMSE, R.; HOYER, E. 1,3-dithiol-2-thion-4,5-dithiolat aus schwefelkohlenstoff und alkalimetall. **Phosphorus and Sulfur**, v. 7, p. 49-55, 1979.
- STIEFEL, E. I. **Dithiolene Chemistry: Synthesis, Properties, and Applications**, v. 52, New Jersey, John Wiley & Sons, 2004, p. 1-39.
- SUN, J.; LU, X.; SHAO, J.; LI, X.; ZHANG, S.; WANG, B.; ZHAO, J.; SHAO, Y.; FANG, R.; WANG, Z.; YU, W.; SHAO, X. Molecular and crystal structure diversity, and physical properties of tetrathiafulvalene derivatives substituted with various aryl groups through sulfur bridges. **Chemistry A European Journal**, v. 19, p. 12517-12525, 2013.
- SVENSTRUP, N.; BECHER, J. The organic chemistry of 1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolate (DMIT). **Synthesis**, v. 3, p. 215-235, 1995.
- SVENSTRUP, N.; RASMUSSEN, K. M.; HANSEN, T. K.; BECHER, J. The chemistry of TTFTT; 1: new efficient synthesis and reactions of tetrathiafulvalene-2,3,6,7-tetrathiolate (TTFTT): an important building block in TTF-syntheses. **Synthesis**, v. 8, p. 809-812, 1994.
- TORMOS, G. V.; CAVA, M. P.; WU, X. L.; McKINLEY, A. J.; METZGER, R. M. Synthesis and langmuir-blodgett film properties of some bifunctional TTF derivatives. **Synthetic Metals**, v. 52, p. 131-146, 1992.
- TOSHIMA, N. Recent progress of organic and hybrid thermoelectric materials. **Synthetic Metals**, v. 225, p. 3-21, 2017.
- WANG, X.Q.; REN, Q.; ZHANG, F.J.; GUO, W.F.; SUN, X.B.; SUN, J.; YANG, H.L.; ZHANG, G.H.; HOU, X.Q.; XU D. Preparation, characterization, thermal and third-order nonlinear optical properties of bis(tetraethylammonium)bis(2-thioxo-1,3-dithiole-4,5-dithiolato)cuprate(II). **Materials Research Bulletin**, v. 43, p. 2342-2353, 2008.
- WAWZONEK, S.; HEILMAN, S. M. Electrochemical reduction of carbon disulfide in dimethylformamide. **Journal of Organic Chemistry**, v. 39, n. 4, p. 511-514, 1974.
- WEN, L. L.; PENG, Z. H.; ZHANG, B. G.; ZHOU, Y. H. Synthesis and characterisation of two dimeric mixed-ligand cadmium(II) complexes with 1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolate and diimines. **Journal of Molecular Structure**, v. 694, p. 223-227, 2004.
- WUDL, F. From organic metals to superconductors: managing conduction electrons in organic solids. **Accounts of Chemical Research**, v.17, p. 227-232, 1984.

WUDL, F.; SMITH, M.; HUFNAGEL, E. J. Bis-1,3-dithiolium chloride: an unusually stable organic radical cation. **Journal of the Chemical Society D: Chemical Communications**, v. 21, p. 1453-1454, 1970.

YAMASHITA, Y.; KOBAYASHI, Y.; MIYASHI, T. *p*-quinodimethane analogues of tetrathiafulvalene. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 28, p. 1052-1053, 1989.

YANG, L.; ZHANG, S.; HE, C.; ZHANG, J.; YAO, H.; YANG, Y.; ZHANG, Y.; ZHAO, W.; HOU, J. A new wide band gap donor for efficient fullerene free all-small-molecule organic solar cells. **Journal of the American Chemistry Society**, v. 139, n. 5, p. 1958-1966, 2017.

YONEDA, S.; KAWASE, T.; INABA, M.; YOSHIDA, Z. Syntheses of electronegative substituted tetrathiafulvalene derivatives. **Journal of Organic Chemistry**, v. 43, n. 4, p. 595-598, 1978.

YOSHIDA, Z. I.; KAWASE, T.; AWAJI, H.; SUGIMOTO, I.; SUGIMOTO, T.; YONEDA, S. Synthesis and properties of ethanediylidene-2,2'-bis(1,3-dithiole). **Tetrahedron Letters**, v. 24, n. 33, p. 3469-3472, 1983.

ZHANG, Y. C.; QIN, Y.; WANG, H.; ZHANG, D. W.; YANG, G.; LI, Z. T. Bipyridinium polymers that dock tetrathiafulvalene guests in water driven by donor-acceptor and ion pair interactions. **Chemistry An Asian Journal**, v. 11, p. 1065-1070, 2016.

APÊNCIDE A – ARTIGO CIENTÍFICO

Chemical Physics Letters 702 (2018) 16–20



Contents lists available at ScienceDirect

Chemical Physics Letters

journal homepage: www.elsevier.com/locate/cplett

Research paper

Nonlinear optical behavior of two tetrathiafulvalene derivatives in the picosecond regime

Crislaine Marcovicz^{a,1}, Rudson C. Ferreira^{b,1}, Arthur B.S. Santos^a, Albert S. Reyna^c, Cid B. de Araújo^c, Ivani Malvestiti^a, Eduardo H.L. Falcão^{a,*}^a Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Recife 50740-560, Brazil^b Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais, Universidade Federal de Pernambuco, Recife 50740-560, Brazil^c Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco, Recife 50670-901, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 19 February 2018

In final form 25 April 2018

Available online 26 April 2018

Keywords:

Tetrathiafulvalenederivative

Microwave synthesis

Nonlinear optical materials

Z-scan

ABSTRACT

We report the microwave-assisted synthesis of two symmetrical tetrathiafulvalene (TTF) derivatives via trialkyl phosphite-promoted coupling of a DMIT precursor. The microwave irradiation led to an increase in the reaction yield and significantly reduced the reaction time, affording the 2,3,6,7-tetrakis(2'-methylacetatethio)tetrathiafulvalene (**4**) in 74% isolated yield. Hydrolysis of **4** yielded the tetraacid **5** in excellent yield. The nonlinear optical properties of both TTF compounds at 532 nm were studied by using the Z-scan technique in the picosecond regime exhibiting large third-order refractive index and saturated nonlinear absorption with promising applications in optical limiting devices.

© 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Chalcogen-based heterocycles have long appealed to researchers from both fundamental and applied viewpoints. In the 1970s, Wudl *et al.* synthesized 2,2'-bis(1,3-dithiolylidene), or tetrathiafulvalene (TTF), one of the simplest symmetrical tetrachalcogenafulvalenes [1,2]. The electric conductivity of the TTF-TCNQ charge-transfer complex marked the beginning of the organic conductor revolution. The synthesis and studies of TTF derivatives and complexes have kept the field alive and vibrant [3,4], and led to a myriad of applications, particularly in organic electronics [5]. One route for the synthesis of symmetrical TTF derivatives relies on the coupling of 1,3-dithiol-2-oxone or 1,3-dithiole-2-thione molecules [4,6,7]. DMIT (1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolate), one of these molecules, also features interesting chemical, electronic, and optical properties [6].

TTF derivatives present considerable second- and third-order nonlinear optical responses, which have been studied both experimentally and theoretically [8–12]. These properties derive from the extended π -system, the presence of polarizable sulfur atoms, and the strong electron-donor character, leading to charge density redistribution within the molecule. These effects also appear on DMIT and its derivatives [12,13–15].

High negative (self-defocusing) nonlinear refractive index and high nonlinear absorption are commonly observed in such molecules. Therefore, novel molecules containing the TTF or DMIT cores carry potential for applications as optical, optoelectronic and photonic devices such as sensors, amplifiers, modulators, and optical switches.

Herein we report the synthesis, characterization, and nonlinear optical properties of two TTF derivatives with ester and acid chemical functions. Employing microwave irradiation improved the reaction yields while decreasing the reaction time, and may prove to be a viable alternative for preparing such materials.

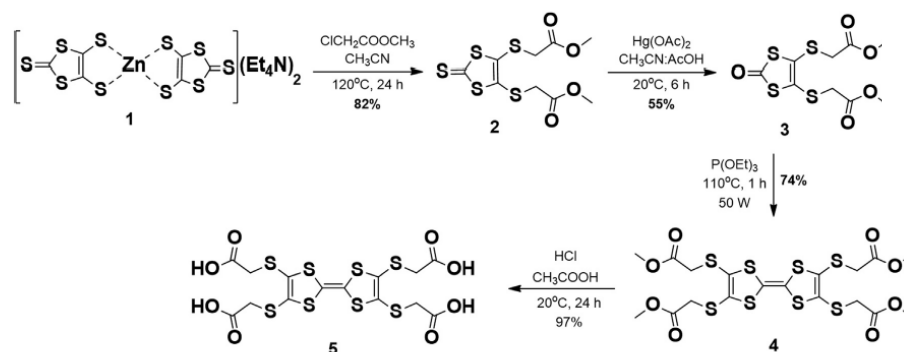
2. Materials and methods

The synthesis of 2,3,6,7-tetrakis(2'-methylacetatethio)tetrathiafulvalene (**4**) and of 2,3,6,7-tetrakis(2'-carboxymethylthio)tetrathiafulvalene (**5**) is summarized in Scheme 1 and detailed in the Supporting Information. Reagents and solvents were commercially available, and generally used without purification. Reactions were monitored by thin-layer chromatography eluted with cyclohexane/ethyl acetate (6:4) and the products were purified by column chromatography on silica gel, eluted with cyclohexane/ethyl acetate (6:4).

Complete analytical details and experimental results (¹H and ¹³C NMR, infrared spectra, elemental analysis, melting point, and high-resolution mass spectra) of **4** and **5**, as well as the intermediates, are also provided in the Supporting Information.

* Corresponding author.

E-mail address: eduardo.falcao@ufpe.br (E.H.L. Falcão).¹ These two authors contributed equally to this work.



Scheme 1. Synthetic procedure for obtaining the TTF derivatives 4 and 5.

The UV–Vis absorption spectra (linear absorption spectra) of **4** and **5** in DMSO were obtained in a Cary 5000 UV–Vis–NIR spectrophotometer, from Agilent, with a 0.1 cm glass cell.

The second harmonic of a Q-switch and mode-locked Nd:YAG laser (532 nm; 100 ps; repetition rate of 10 Hz) was used to measure the nonlinear refraction and nonlinear absorption of both TTF compounds using the Z-scan technique [16]. The experimental setup uses a converging lens, with a focal distance of 5 cm (beam waist: 20 μm), to focus the beam on a sample with thickness of 1 mm, contained in a quartz cell, similar to the setup described in a previous work [17]. Photodetectors placed in the far-field region, with adjustable apertures in front of them, were used to measure the intensity transmitted by the sample in different z positions along the beam propagation direction. Carbon disulfide (CS_2) was used for calibration of the setup and the nonlinear refractive index considered was $+3.1 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{W}$ [16].

3. Results and discussion

The synthesis of TTF derivatives is described in the literature by different methods [4,7], but the most straightforward synthetic method of symmetrical TTF derivatives is the coupling reaction of 1,3-dithiole-2-thiones or -2-ones promoted by trialkyl phosphite. The reaction conditions normally require excesses of triethyl phosphite, heating or reflux in benzene or toluene and reaction times of 30 min to 60 h, yielding the TTF derivative in 36–72% [18–20].

Scheme 1 presents the synthetic route for obtaining the ester derivative of TTF, namely, 2,3,6,7-tetrakis(2'-methylacetatethio)tetrafulvalene (**4**) and its hydrolysis product, the acid 2,3,6,7-tetrakis(2'-carboxymethylthio)tetrafulvalene (**5**).

The reaction of the zincate salt **1** with methyl chloroacetate in acetonitrile gave dimethyl 4,5-bis(2'-methylacetatethio)-1,3-dithiol-2-one (**2**) in 82% yield. Conversion of **2** into 4,5-bis(2'-methylacetatethio)-1,3-dithiol-2-one (**3**) using mercury acetate in chloroform and solution of glacial acetic acid took place with 55% yield.

In order to obtain compounds **4** and **5**, the coupling reaction of the DMIT derivative **3** with triethyl phosphite was carried out under conventional heating and under microwave irradiation. The reaction under conventional heating, using only excess triethyl phosphite, generated the product in 36% yield, which is compatible to that described in the literature for similar TTF derivatives [18–20]. Use of high concentration of trialkyl phosphite favors 1,3-dithiol-2-ylphosphonate ester from 1,3-dithiole-2-thiones instead of the symmetrical TTF derivative [20].

The use of microwaves (dielectric heating) often leads to a reduction of reaction time and minimizes the formation of by-products [21]. The MW-assisted self-coupling of **3** using triethyl phosphite, hence, required only mild conditions, namely 50 W, 100 $^\circ\text{C}$ and 1 h, affording 2,3,6,7-tetrakis(2'-methylacetatethio)tetrafulvalene (**4**) in 74% yield after purification by column chromatography. Comparing the conventional heating and the MW-assisted method, we can observe a significant increase of yield and a reduction of the reaction time.

The TTF derivative **5** was obtained in excellent yield via acid hydrolysis of **4**. Both compounds **4** and **5** were previously reported [22,23]. Compound **4** was obtained as a by-product of the reaction of preparation of an asymmetric derivative of TTF [22]. On the other hand, the acid derivative **5** was recently obtained by Li *et al.* [23] via a phosphite-promoted coupling of a 4,5-bis(2'-cyanoethylthio)-1,3-dithiol-2-one, followed by base treatment (CsOH), generating the disulphide which reacted with bromoacetic acid. The overall yield of these two steps was approximately 53%. This strategy has been described [23] and it is applied when the dithiole contains functional groups such as: alcohol, aldehyde, ketone and ester that are not able to survive the coupling reaction conditions [19].

Our methodology also involves the coupling of the DMIT derivative **2** promoted by phosphite, followed by ester group hydrolysis, in an overall yield of 71%. In addition to a higher synthetic yield, this method presents a green appeal due to atom economy. The microwave-assisted coupling reaction afforded the ester functionalized TTF derivative directly and in higher yield, suggesting that this method may be a viable alternative route to the two-step procedure. The ^1H and ^{13}C NMR, infrared spectra, elemental analysis, and high-resolution mass spectra are provided in the [Supporting Information](#).

Fig. 1 shows the UV–Vis absorption spectra of compounds **4** and **5** in dimethylsulfoxide (DMSO). The strong absorption around 300–340 nm and the shoulder around 380 nm agree well with the profile of TTF [1]. The vertical dashed line indicates the laser wavelength used in the experiments, in which both compounds exhibit very small linear absorption. For instance, at the $1.45 \times 10^{-3} \text{ g mL}^{-1}$ concentration, the linear absorption coefficients for **4** and **5** were found to be 1.58 cm^{-1} and 1.60 cm^{-1} , respectively. The solutions are stable for several days. We have often acquired additional UV–Vis spectra after the Z-scan experiments without noticing significant changes. The spectrum of pure DMSO also appears in Fig. 1, and we notice that the solvent presents very small absorption in the wavelength of interest, namely 532 nm.

Figs. 2 and 3 show the Z-scan profiles measured for both TTF compounds dissolved in DMSO (concentration: $2.9 \times 10^{-3} \text{ g}$

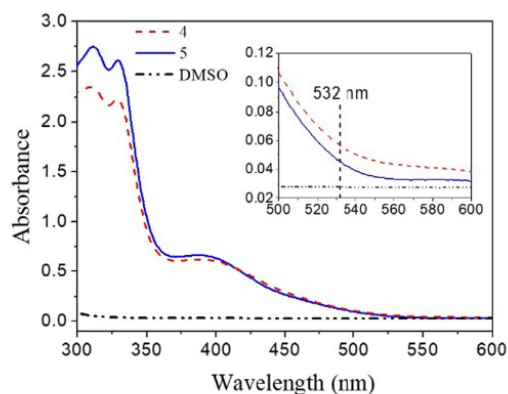


Fig. 1. UV-Vis absorption spectra of pure dimethylsulfoxide, DMSO, and the TTF derivatives 4 and 5 dissolved in DMSO (concentration 1.45×10^{-3} g mL $^{-1}$; glass cell thickness 1 mm).

mL $^{-1}$). The *closed aperture* (CA) Z-scan profiles in Fig. 2 show a defocusing nonlinearity for both compounds. The experimental data could be fitted by using the normalized transmittance expression as a function of the sample position, z , around the Gaussian beam waist [16]:

$$T(z) = 1 + \frac{4\Delta\Phi_0^{(3)}(z/z_0)}{[(z/z_0)^2 + 9][(z/z_0)^2 + 1]}, \quad (1)$$

with $\Delta\Phi_0^{(3)} = kn_2I[1 - \exp(-\alpha_0 L)]/\alpha_0$ corresponding to the third-order phase-shift. In this expression, n_2 is the third-order refractive index, $k = 2\pi/\lambda$, λ is the laser wavelength, z_0 is the Rayleigh length, α_0 is the linear absorption coefficient, I and L are the incident intensity and the sample length, respectively. The red lines represent the best experimental fit within the limit in which the induced nonlinear phase is smaller than π , corresponding to laser intensities smaller than 3.5 GW cm $^{-2}$, in both cases.

Fig. 3 shows the *open-aperture* (OA) Z-scan profiles measured in a wide range of laser intensities. In order to model the nonlinear absorption behavior observed in the experimental results, we solved a standard model for the light intensity evolution in a dissipative nonlinear medium, expressed by:

$$\frac{dI}{dz} = -[\alpha_0 + \alpha_{NL}(I)]I, \quad (2)$$

where $\alpha_{NL}(I)$ corresponds to the nonlinear absorption coefficient. The solid red lines represent the best fit, for all intensities from 1 GW cm $^{-2}$ to 10 GW cm $^{-2}$, obtained by using an inhomogeneously broadened saturated two-photon absorption: $\alpha_{NL}(I) = \alpha_2 I / \sqrt{1 + (I/I_{sat})^2}$ [24], with α_2 and I_{sat} being the two-photon absorption coefficient and the saturation intensity, respectively.

The results of the nonlinear refraction and nonlinear absorption measurements are summarized in Fig. 4, which shows a linear dependence of the CA data with the laser intensity indicating that the optical response is dominated by the third-order nonlinearity, $\Delta T \propto kn_2I[1 - \exp(-\alpha_0 L)]/\alpha_0$, in both compounds, for intensities smaller than 3.2 GW cm $^{-2}$. However, the data corresponding to the OA measurements clearly show saturated nonlinear absorption.

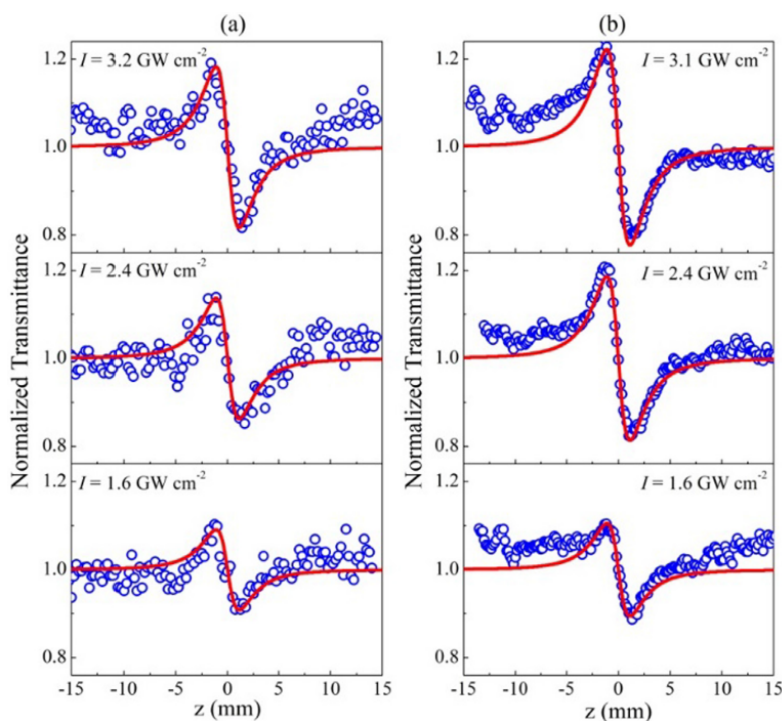


Fig. 2. Closed aperture Z-scan for compound 4 (a) and compound 5 (b) at different incident laser intensities. From bottom to top the intensities are 1.6 , 2.4 and 3.2 GW cm $^{-2}$.

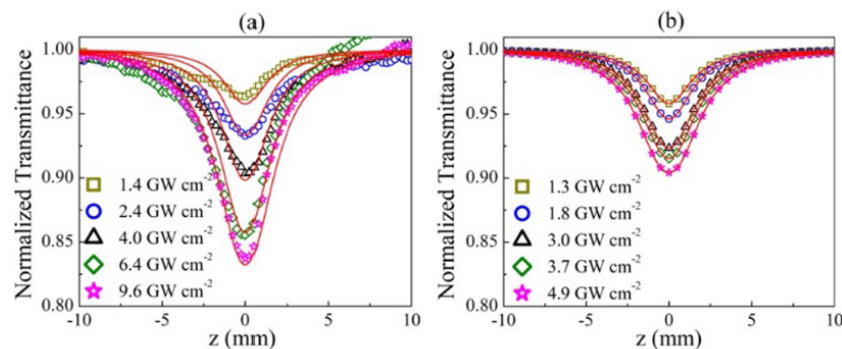


Fig. 3. Normalized transmittance obtained using the open aperture Z-scan scheme for compound 4 (a) and compound 5 (b), with incident laser intensities adjusted from 1.3 GW cm⁻² to 9.6 GW cm⁻².

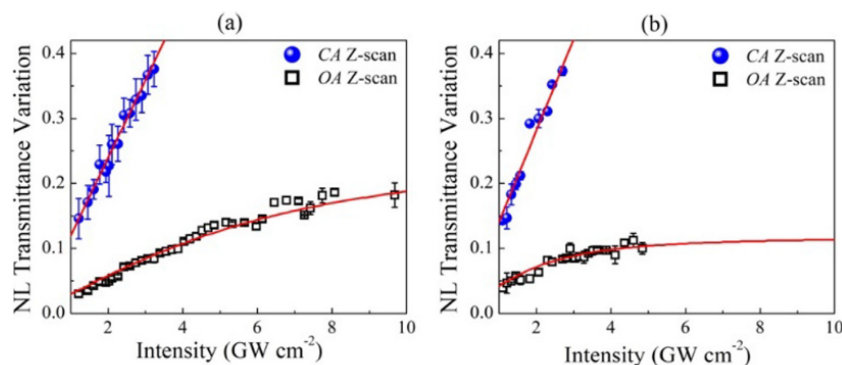


Fig. 4. Nonlinear transmittance variation obtained from the CA (blue circles) and OA (black squares) Z-scan curves as a function of the incident intensity for compound 4 (a) and compound 5 (b). The solid lines were obtained considering the third-order refractive index, n_2 , and saturated two-photon absorption for the CA and OA Z-scan schemes, respectively.

All data were checked against degradation by repeating several times the Z-scan measurements, as well as comparing the UV–Vis absorption spectra before and after each laser irradiation. The error bars were obtained by calculation of the standard deviation on the mean values of six measurements, for each intensity. The precision in the measurement of the nonlinear parameters is mainly defined by the laser intensity fluctuation ($\sim 10\%$). It is worth mentioning that it was possible to analyze a large range of intensities for the OA results because Eq. (2), valid for thin nonlinear media, is not restricted by the approximation of small nonlinear phase change, which is a necessary condition to obtain Eq. (1) [16].

Notice from Fig. 2 that the peak-to-valley amplitude is approximately equal for both TTF compounds, indicating that the extra OH– groups in compound 5 does not affect significantly the nonlinear refraction; the third-order refractive index, $n_2 = -(2.7 \pm 0.5) \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ W}^{-1}$ was determined. This is an expected result considering that Fig. 1 shows no relative wavelength shift between the absorption bands in both compounds. On the other hand, the fits of the OA data in Fig. 4 indicate different nonlinear absorption behavior of the compounds. Considering the similar concentrations for both samples, the fit of the OA data in Fig. 4 could be fitted by using $\alpha_2 = +(1.0 \pm 0.2) \times 10^{-9} \text{ cm W}^{-1}$ but with different saturation intensities: 6 GW cm⁻² (compound 4) and 1.5 GW cm⁻² (compound 5). The different saturation behavior may originate from

higher order nonlinearities and/or self-quenching, and might be related to the structure of each compound, mostly the side groups. In compound 5, the four carboxylate groups might lead to the formation of clusters through hydrogen bonding between the molecules and/or with solvent molecules. These clusters are known quenchers of excited states, either by reabsorption or by vibrational relaxation pathways [25,26]. Compound 4, on the other hand, features polar aprotic side groups. Therefore, different intermolecular contributions are expected.

4. Conclusions

In summary, we have synthesized two symmetrical TTF derivatives via MW-assisted direct coupling of a DMIT precursor containing ester functional groups. This greener approach reduced the number of steps from the traditional method. The use of microwaves improved the reaction yield and significantly reduced the reaction time, affording the tetraester derivative 4 in 74% isolated yield, which nearly quantitatively led to the tetraacid 5 after hydrolysis. The samples were characterized by NMR, FTIR, high resolution MS and linear UV–Vis spectroscopy, as well as elemental analysis and melting point determination.

The nonlinear measurements using the Z-scan technique in the picosecond regime indicated that both compounds, for the concen-

trations used, present a clear optical limiting behavior and large self-defocusing third-order nonlinearity. The corresponding third-order refractive index, two-photon absorption coefficient and saturation intensities were numerically determined from the measured data. The results revealed that the TTF derivatives investigated in the present work are useful for designing efficient optical limiters, for ultrashort laser pulses, capable of protecting a detector from potential damage at high intensities. Moreover, some preliminary measurements, not reported here, indicate that high-order nonlinearities may be observed in these compounds for intensities greater than those used in this study. The work aiming at the exploration of refractive high-order nonlinearities as well as multiphoton absorption processes is currently in progress.

Acknowledgments

This work was mainly supported by FACEPE [grants APQ-0642-1.06/10, APQ-0742-1.06/15, APQ-0900-1.06/15]. Support from CNPq (CM's fellowship) and CAPES (RCF's and ABSS's fellowships) is also gratefully acknowledged. Characterization data were obtained at the Central Analítica, Departamento de Química Fundamental, UFPE. The nonlinear optical measurements were carried out in the Departamento de Física, UFPE, also supported by FACEPE and CNPq in the framework of the National Institute of Photonics (INCT de Fotônica) project. We also thank Ms. Eliete Barros for NMR analysis.

Appendix A. Supplementary material

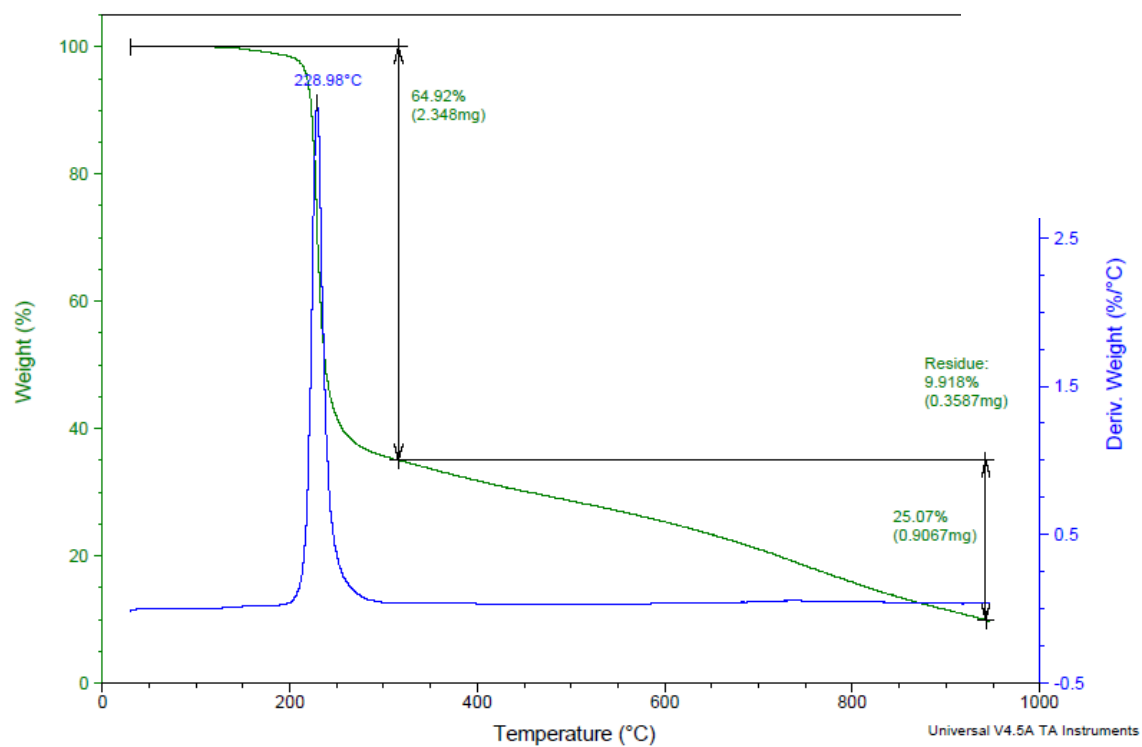
Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2018.04.053>.

References

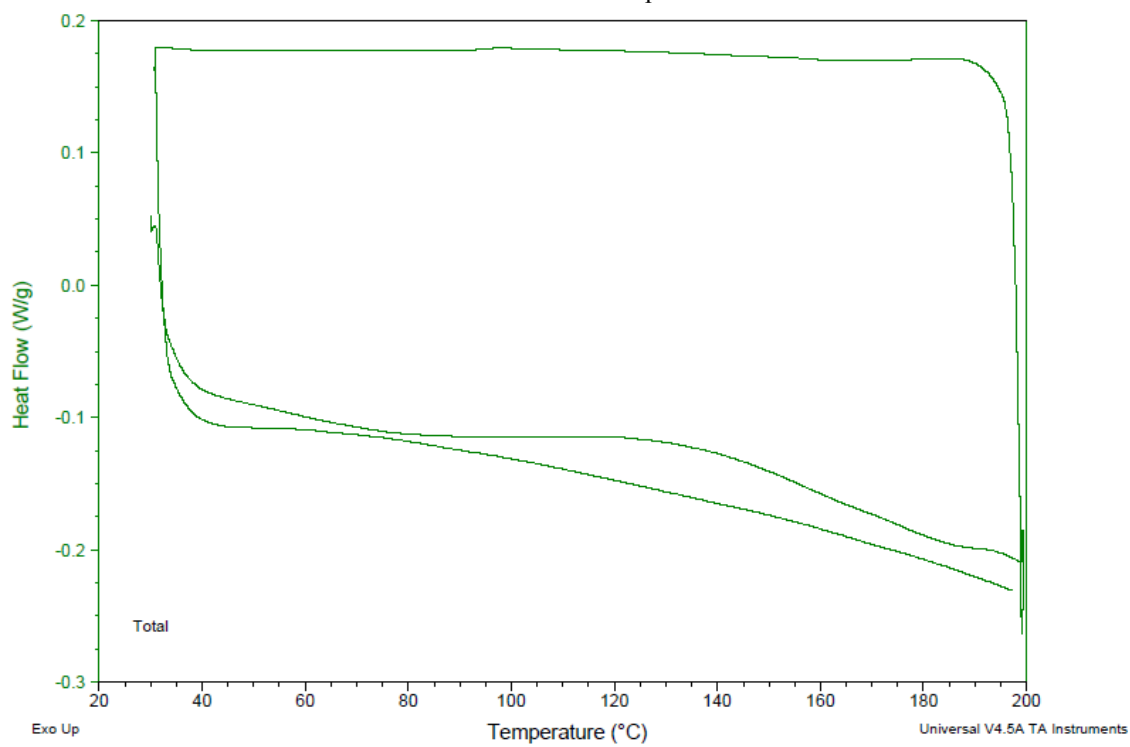
- [1] F. Wudl, G.M. Smith, E.J. Hufnagel, J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1970) 1453.
- [2] F. Wudl, D. Wobschall, E.J. Hufnagel, J. Am. Chem. Soc. 94 (1972) 670.
- [3] F. Wudl, Acc. Chem. Res. 17 (1984) 227.
- [4] M. Bendikov, F. Wudl, D.F. Perepichka, Chem. Rev. 104 (2004) 4891.
- [5] M. Mas-Torrent, C. Rovira, J. Mater. Chem. 16 (2006) 433.
- [6] N. Svenstrup, J. Becher, Synth. 9 (1995) 215.
- [7] G. Schukat, E. Fanghanel, Sulfur Rep. 14 (1993) 245.
- [8] R. Andreu, A.I. de Lucas, J. Garín, N. Martín, J. Orduna, L. Sánchez, C. Seoane, Synth. Metals 86 (1997) 1917.
- [9] M. González, J.L. Segura, C. Seoane, N. Martín, J. Garín, J. Orduna, R. Alcalá, B. Villacampa, V. Hernández, J.T. López, Navarrete, J. Org. Chem. 66 (2001) 8872.
- [10] M. Souto, J. Calbo, I. Ratera, E. Ortí, J. Veciana, Chem. Eur. J. 23 (2017) 11067.
- [11] A. Karakas, T. Dag, H. El Ouazzani, K. Sebiai, Y. Boughaleb, Opt. Quant. Electron. 46 (2014) 165.
- [12] I.V. Kityk, B. Sahraoui, G. Rivoire, J. Kasperczyk, M. Czerwinski, M. Salle, Eur. Polym. J. 34 (1998) 455.
- [13] F. Qi, J. Min-Hua, Q. Zheng, C. Jin-Hua, L. Hong, Y. Wen-Tao, Zhuo Zhuang, J. Mater. Chem. 4 (1994) 1041.
- [14] G. Li, Q. Ren, X. Wang, T. Li, H. Yang, J. Chen, J. Zhang, Appl. Phys. A 104 (2011) 1099.
- [15] J.W. Chen, X.Q. Wang, Q. Ren, T.B. Li, H.L. Yang, N.N. Cai, Optik 126 (2015) 3025.
- [16] M. Sheik-Bahae, A.A. Said, T. Hei, D.J. Hagan, E.W. van Stryland, IEEE J. Quantum Electron. 26 (1990) 760.
- [17] A.S. Reyna, C.B. de Araújo, Phys. Rev. A 89 (2014) 063803.
- [18] C.U. Pittman, M. Narita, Y.F. Liang, J. Org. Chem. 41 (1976) 2855.
- [19] N. Svenstrup, K.M. Rasmussen, T.K. Hansen, J. Becher, Synthesis (1994) 809.
- [20] R.P. Parg, J.D. Kilburn, T.G. Ryan, Synthesis (1994) 195.
- [21] (a) C.O. Kappe, Angew. Chem. Int. Ed. 43 (2004) 6250;
(b) C.O. Kappe, Chem. Soc. Rev. 37 (2008) 1127.
- [22] G.V. Tormos, M.P. Cava, X.L. Wu, A.J. McKinley, R.M. Metzger, Synth. Met. 52 (1992) 131.
- [23] Y.C. Zhang, Y. Qin, H. Wang, D.W. Zhang, G. Yang, Z.T. Li, Chem. Asian J. 11 (2016) 1065.
- [24] S.M. Kirkpatrick, R.R. Naik, M.O. Stone, J. Phys. Chem. B 105 (2001) 2867.
- [25] X. Ma, R. Sun, J. Cheng, J. Liu, F. Gou, H. Xiang, X. Zhou, J. Chem. Educ. 93 (2015) 345.
- [26] J. Herbich, J. Waluk, R.P. Thummel, C.-Y. Hung, J. Photochem. Photobiol. A: Chem 80 (1994) 157.

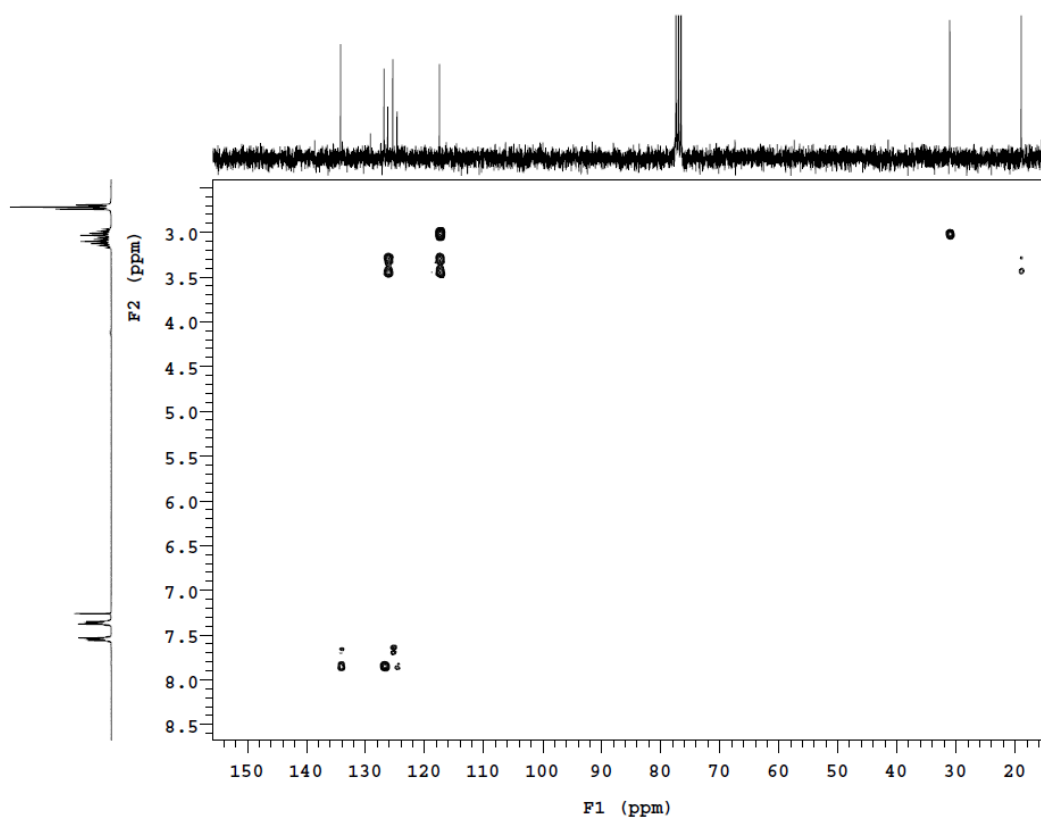
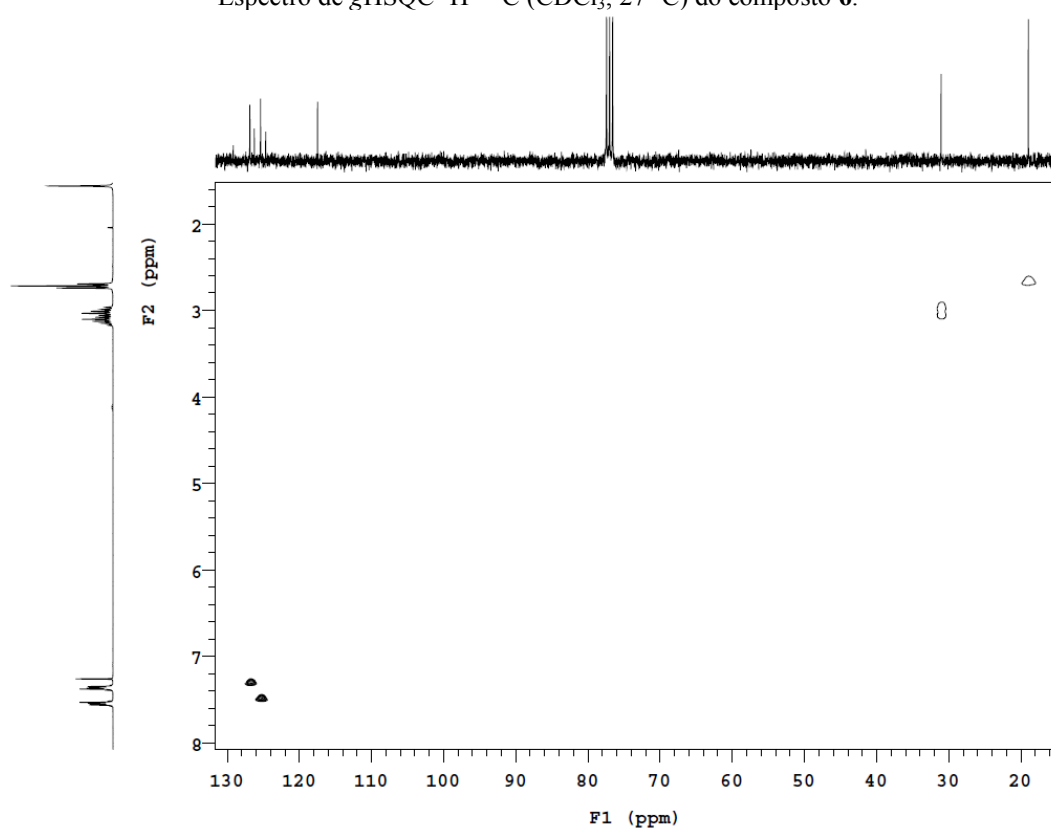
APÊNDICE B – ESPECTROS SELECIONADOS

Curva de TGA do composto 5.



Curva de DSC do composto 5.



Espectro de gHMBC ^1H - ^{13}C (CDCl_3 , 27 °C) do composto **6**.Espectro de gHSQC ^1H - ^{13}C (CDCl_3 , 27 °C) do composto **6**.

Espectro de gCOSY ^1H (CDCl_3 , 27 °C) do composto **6**.

