



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

JÚLIA SEIXAS MORAES

**NOVOS COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO COM LIGANTES TIOLADOS
DERIVADOS DO TIAZOLOTIAZOL E TETRATIOFULVALENO**

Recife

2019

JÚLIA SEIXAS MORAES

**NOVOS COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO COM LIGANTES TIOLADOS
DERIVADOS DO TIAZOLOTIAZOL E TETRATIOFULVALENO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de mestre em Química.

Área de concentração: Físico-química.

Orientador: Prof^o. Eduardo Henrique Lago Falcão.

Recife

2019

JÚLIA SEIXAS MORAES

**NOVOS COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO COM LIGANTES TIOLADOS
DERIVADOS DO TIAZOLOTIAZOL E TETRATIOFULVALENO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de mestre em Química.

Aprovada em: 23/10/2019.

BANCA EXAMINADORA

Prof^o. Eduardo Henrique Lago Falcão (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a. Ivani Malvestiti (Examinadora Interna)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a. Cintya D'Angeles do E. S. Barbosa (Examinadora Externa)
Universidade Federal de Alagoas

Prof^a. Juliana Angeiras Batista da Silva (Examinadora Externa)
Universidade Federal de Pernambuco – CAA

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus.

Agradeço aos meus pais e minha irmã por acompanharem minha jornada de pós-graduação e me dar suporte para continuar de pé. Obrigada, mainha, painho e Renata.

Agradeço pela oportunidade de ter cruzado o meu caminho com os dos meus amigos. Vocês são apoio quando preciso, companhia quando me sinto só, paciência mesmo quando nem eu mesma não me suporto, compreensão nos meus momentos de reclusão. Obrigada, amigos.

Agradeço por encontrar pessoas maravilhosas e solícitas ao chegar nessa cidade que mal conhecia. Obrigada Patrícia e Maurílio pelo apoio desde o início do mestrado até agora.

Agradeço pela minha turma de mestrado, pelo suporte dado um ao outro, com humildade, vencemos os obstáculos juntos. Obrigada, turma de 2018.1.

Agradeço ao grupo de pesquisa que me encontro, pela alegria do pessoal, união, solicitude e construção do conhecimento em conjunto. Obrigada, professor Eduardo. Obrigada, galera. Ademais, agradeço ao pessoal que tirou minhas dúvidas, me deu suporte, e me deu ideias mesmo não mais estando no grupo.

Agradeço ao CNPq pela bolsa de fomento. Ao CETENE pelas análises de DRX. Ao DF/UFPE, pelo MEV e DRX, ao laboratório do professor Celso e a Carol pelas análises de IV, e ao laboratório do professor Fernando Machado e a Suzana pelo TGA. Ao LMS, à professora Ivani e a Lourinaldo pela ajuda nas sínteses orgânicas. Ao BSTR e a Leonis pelas análises de luminescência. Aos técnicos da Central Analítica do dQF/UFPE pelas análises de IV e RMN. Agradeço ao LPQ e a Zé pelas análises de IV. Agradeço a Rodrigo pelas discussões. Agradeço a Gibaut e ao professor Luizinho pela disponibilidade. Obrigada.

Enfim, agradeço a tudo e todos que, de alguma forma, ajudaram-me a chegar até aqui.

RESUMO

O presente trabalho reporta a síntese e caracterização de 6 novos compostos de coordenação utilizando o ácido tiazolo[5,4-*d*]tiazol-2,5-dicarboxílico (H₂Thz) e íons lantanídeos, sob condições solvotermais. Foram obtidos 5 cristais, a partir da proporção metal:ligante de 1:2, com Nd³⁺, Eu³⁺, Gd³⁺ e Tb³⁺, incluindo uma fase minoritária com európio, fase B, enquanto o produto majoritário dessa reação foi denominado fase A. Utilizando a proporção metal:ligante de 1:1, foi sintetizado um novo material com La³⁺, o qual é também apresentado. Os espectros obtidos na região do infravermelho (IV) confirmam a coordenação do ligante aos metais por modos quelato e/ou bidentado em ponte. A difratometria de raios-X de pó (DRX) indica que os íons Eu³⁺ (fase A), Gd³⁺ e Tb³⁺ formam compostos isoestruturais. Já o composto com Nd³⁺ forma uma fase de estrutura parecida com a do subproduto da reação com o európio. Todas essas fases são diferentes do composto com La³⁺. Os resultados de termogravimetria (TGA) confirmaram eventos de perda de massa diferentes para os compostos de lantânio e európio, corroborando os resultados de DRX e IV. Estudos de luminescência para os compostos de európio (fases A e B) e térbio demonstraram as transições características de cada metal, e os tempos de meia-vida indicaram um comportamento inesperado. Foi observado um tempo de decaimento para o composto de Eu³⁺ (fase A), $t_1 = 0,177$ ms, e dois para o composto com Tb³⁺, $t_1 = 0,134$ ms e $t_2 = 0,388$ ms, o que parece ser inconsistente com o fato de os compostos serem isoestruturais. Possivelmente, este fato ocorre devido a uma interação entre os estados emissores dos íons Eu³⁺. Foi observado também um comportamento anormal no espectro de emissão do composto de európio (fase B), em que a intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ se equipara à da $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. Esse fenômeno pode ter ocorrido por causa da polarizabilidade do ambiente de coordenação do Eu³⁺. Além dos compostos supracitados, são apresentados dois inéditos sintetizados a partir da combinação do ligante tetrácido 2,3,6,7-tetrakis(2'-carboximetiltio)tetratiofulvaleno (H₄TTMTTF, derivado do 1,3-ditiol-2-tiona-4,5-ditiolato, o DMIT) com os íons Zn²⁺ e Cu²⁺. As bandas de estiramentos simétrico e assimétrico do carboxilato, nos espectros de IV, indicaram coordenação com o metal. Os padrões de DRX dos compostos indicaram duas espécies com estruturas diferentes, o que pode ser devido à natureza eletrônica de cada metal.

Palavras-chave: compostos de coordenação; lantanídeos; tiazolo[5,4-*d*]tiazol-dicarboxilato; 2,3,6,7-tetrakis(2'-carboximetiltio)tetratiofulvaleno.

ABSTRACT

The present work reports the synthesis and characterization of 6 new coordination compounds using thiazolo[5,4-*d*]thiazole-2,5-dicarboxylic acid (H₂Thz) and some lanthanide ions under solvothermal conditions. Five crystalline products were obtained from a metal:ligand ratio of 1:2, using Nd³⁺, Eu³⁺, Gd³⁺ and Tb³⁺, including a secondary phase in the reaction with europium, called phase B, in addition to its major product, phase A. A new La³⁺ material was also synthesized with a 1:1 metal:ligand ratio. Infrared (IR) spectra confirmed the ligand coordination to the metal ions via chelate and/or bidentate bridging modes. The X-ray powder diffractometry (XRD) showed that the ions Eu³⁺ (phase A), Gd³⁺ and Tb³⁺ form isostructural compounds. On the other hand, the Nd³⁺ compound crystallizes in a structure similar to the europium byproduct. All these structures were different from the one obtained with La³⁺. Thermogravimetric analysis (TGA) confirmed different mass loss events for the lanthanum and europium compounds, in accordance with the XRD and IR results. Fluorescence spectroscopy for europium (phases A and B) and terbium compounds showed characteristic transitions of each ion, and the lifetime decays showed an unexpected behavior. A single lifetime decay for Eu³⁺ compound (phase A) was obtained, $t_1 = 0.1774$ ms, while two values were observed for the Tb³⁺ compound, $t_1 = 0.1345$ ms and $t_2 = 0.3878$ ms. This observation may seem contradictory to their isostructurality, however a possible interaction between the Eu³⁺ emitting states could justify it. The emission spectra of europium compound (phase B) showed an abnormal behavior, in which the $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ transition intensity is comparable to the $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ one. This could be an effect of the Eu³⁺ coordination environment polarizability. In addition to the aforementioned products, two new compounds were synthesized from the combination of the tetraacid ligand 2,3,6,7-tetrakis(2'-carboxymethylthio)tetrathiafulvalene (H₄TTMTTF, which is derived from 1,3-dithiole-2-thione, DMIT) with Zn²⁺ and Cu²⁺. The asymmetric and symmetric stretching vibrations of the carboxylate confirmed the coordination to the metals, according to IR spectra. XRD patterns of these compounds showed two different structures, which can be explained by the electronic nature of zinc and copper ions.

Keywords: coordination compounds; lanthanides; thiazolo[5,4-*d*]thiazole-2,5-dicarboxylate; 2,3,6,7-tetrakis(2'-carboxymethylthio)tetrathiafulvalene.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Representação da formação de PCs usando ligantes orgânicos e íon metálico	17
Figura 2 -	Ambiente de coordenação do Zn^{2+} no polímero de coordenação e intensidades fotoluminescentes do PC em soluções de diferentes íons metálicos (10^{-3} mol/L) com excitação em 308 nm	19
Figura 3 -	Estruturas moleculares do tiazol, tiazolotiazol e de demais ligantes derivados do tiazol reportados em sínteses de polímeros de coordenação	21
Figura 4 -	Visão de uma única camada de coordenação 2-D do composto de Co(II) com ipa e dpThz	22
Figura 5 -	Possíveis modos de coordenação do ligante tiazolo[5,4- <i>d</i>]tiazol-2,5-dicarboxilato: (i) e (ii) quelato, pontes bidentadas (iii) <i>syn-syn</i> e (iv) <i>syn-anti</i> , (v) ponte adicional monoatômica, (vi) ponte bidentado <i>anti-anti</i> , (vii) ponte bidentada <i>syn-syn</i> com ponte adicional, (viii) ponte monodentada, (ix) quelato e ponte bidentada simultânea. Legenda de cores: carbono (cinza), oxigênio (vermelho), nitrogênio (azul), enxofre (amarelo) e metal (ciano)	23
Figura 6 -	Rede 2-D $[Ce_2(Thz)_3 \cdot 8H_2O] \cdot 4H_2O$ ao longo da direção [101]	24
Figura 7 -	Diagrama dos níveis de energia eletrônicos em estado excitado da série dos Ln^{3+}	26
Figura 8 -	Partes das camadas (a) (010) da estrutura do composto de Gd^{3+} (isoestrutural aos de Tb^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+}), mostrando o poliedro de coordenação do GdO_8 , e (b) (001) do composto de Eu^{3+} com os poliedros de coordenação dos $Eu1O_9$ e $Eu2O_9$	28
Figura 9 -	Diferentes aplicações de materiais derivados do DMIT	29
Figura 10 -	Diferentes modos de coordenação do ligante derivado de DMIT com o metal M	29
Figura 11 -	Estados redox reversíveis do TTF, com potenciais de $E_{1/2}^1 = 0,34$ V, $E_{1/2}^2 = 0,73$ V vs Ag/AgCl em MeCN	30
Figura 12 -	Alguns ligantes orgânicos derivados de TTF reportados na literatura	31
Figura 13 -	Estruturas dos 4 compostos (2, 3, 4 e 5) sintetizados por Chen et al. (2015) e do composto de Zn^{2+} (1) reportado por Narayan et al. (2012) e os modos de coordenação do ligante H_4TTFTB com seus respectivos centros metálicos	32
Figura 14 -	Rota de síntese do 2,3,6,7-tetrakis(2'-carboximetiltio)tetratiofulvaleno 5 , $H_4TTMTTF$	33
Figura 15 -	Etapas envolvidas nas sínteses dos ligantes H_2Thz e Na_2Thz	36
Figura 16 -	Fases obtidas na síntese do composto com európio: fase A obtida por Clementino e no presente trabalho, e fase B obtida no presente trabalho, a partir das condições da Tabela 1	38

Figura 17 -	Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra Eu(Thz) A com magnificações de (a) 2,5Kx e (b) 220x; da amostra Tb(Thz) com (c) 1,23Kx e (d) 336x, e da amostra La(Thz) com magnificações de (e) 200x e (f) 366x	43
Figura 18 -	Espectros no infravermelho do ligante em sua forma ácida (H ₂ Thz, preto) e em sua forma de sal de sódio (Na ₂ Thz, em vermelho), bem como dos compostos Eu(Thz) A (magenta), Gd(Thz) (oliva) e Tb(Thz) (azul)	45
Figura 19 -	Modos de coordenação do ligante Thz ²⁻ com o Ln ³⁺ : o primeiro sítio (a) apresenta modos quelato e monodentado (com (b) evidenciando a unidade secundária de construção); o segundo sítio (c) apresenta modo quelato (com (d) evidenciando a unidade secundária de construção)	48
Figura 20 -	Espectros no infravermelho do ligante em sua forma ácida (H ₂ Thz, preto) e em sua forma de sal de sódio (Na ₂ Thz, em vermelho), bem como dos compostos Eu(Thz) B (borgonha) e Nd(Thz) (púrpura)	49
Figura 21 -	Espectros no infravermelho do ligante em sua forma ácida (H ₂ Thz, preto) e em sua forma de sal de sódio (Na ₂ Thz, em vermelho), bem como do composto La(Thz) (laranja)	50
Figura 22 -	Difratogramas de raios-X de pó dos compostos Eu(Thz) A, Gd(Thz) e Tb(Thz), e do ligante H ₂ Thz	51
Figura 23 -	Difratogramas de raios-X de pó dos compostos Eu(Thz) B e Nd(Thz), e do ligante H ₂ Thz	52
Figura 24 -	Difratogramas de raios-X de pó do composto La(Thz) e do ligante H ₂ Thz	53
Figura 25 -	Curvas de TGA, dTG e fluxo de calor dos compostos (a) Eu(Thz) A, em magenta, e (b) La(Thz), em laranja	55
Figura 26 -	Espectro de emissão ($\lambda_{ex} = 395 \text{ nm}$) obtido à temperatura ambiente para o composto Eu(Thz) A	57
Figura 27 -	Espectro de emissão ($\lambda_{ex} = 394 \text{ nm}$) obtido à temperatura ambiente para o composto Eu(Thz) B	59
Figura 28 -	Espectro de emissão ($\lambda_{ex} = 312 \text{ nm}$) obtido à temperatura ambiente para o composto Tb(Thz)	60
Figura 29 -	Curva de decaimento para o composto Eu(Thz) A com ajuste monoexponencial	61
Figura 30 -	Curva de decaimento para o composto Eu(Thz) B com ajuste biexponencial	62
Figura 31 -	Curva de decaimento para o composto com Tb(Thz) com ajuste biexponencial	63
Figura 32 -	Síntese do complexo Zn(DMIT) ₂](NEt ₄) ₂ (1)	64
Figura 33 -	Síntese do composto 4,5-bis(2-metilacetatotio)-1,3-ditiol-2-tiona (2) a partir do complexo Zn(DMIT) ₂](NEt ₄) ₂ (1)	65
Figura 34 -	Espectros no infravermelho dos compostos com cobre, zinco, e do ligante 2,3,6,7-tetrakis(2'-carboximetiltio)tetratiofulvaleno	66

Figura 35 -	Alguns modos de coordenação do centro metálico ao TTM ⁴⁺ , em que (i) é o modo ponte bidentada syn-anti, (ii) modo quelato e ponte monodentada adicional, (iii) modo quelato, e (iv) ponte bidentada syn-syn e ponte monodentada adicional	67
Figura 36 -	DRX de pó dos compostos Zn(TTM) e Cu(TTM)	68
Figura 37 -	Imagens do produto Gd(Thz) com microscópio digital portátil	78
Figura 38 -	Imagens de (a) microscopia eletrônica de varredura da amostra Eu(Thz) A com magnificação de 10000 x, e (b) padrão de monocristal	79
Figura 39 -	Espectros no infravermelho do composto de európio e Thz ²⁻ (Eu-Thz) sintetizado por Clementino, e do ligante em sua forma ácida (H ₂ Thz) e de sal de sódio (Na ₂ Thz) (Clementino, 2018)	80
Figura 40 -	Espectros no infravermelho dos compostos sintetizados na proporção (a) 1:2 e (b) 1:1 de metal:ligante. Lantânio (laranja), neodímio (púrpura), samário (amarelo escuro), gadolínio (oliva), európio (magenta para Eu(Thz) A, borgonha para Eu(Thz) B e magenta claro para o Eu(Thz)*) e térbio (azul)	81
Figura 41 -	Imagens do produto Zn(TTM) com microscópio digital portátil	82
Figura 42 -	Espectro no infravermelho do complexo [Zn(dmit) ₂](NEt ₄) ₂ sintetizado no presente trabalho (DMIT) comparado ao obtido por Marcovicz em 2018 (DMIT_Marcovicz)	82
Figura 43 -	Espectros de RMN (a) de ¹ H e (b) de ¹³ C do produto 4,5-bis(2-metilacetato)-1,3-ditiol-2-tiona	83
Figura 44 -	Espectros no infravermelho dos compostos Cu(TTM) e Zn(TTM) a diferentes concentrações (numeração de acordo com a Tabela 8), e do ligante livre H ₄ TTM	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Parâmetros utilizados nas sínteses dos PCs com Thz^{2-}	37
Tabela 2 -	Parâmetros utilizados nas sínteses com PCs de TTMTTF^{4-}	39
Tabela 3 -	Modo de coordenação sugerido de acordo com os valores de Δ	46
Tabela 4 -	Modos de coordenação sugeridos de acordo com os valores de Δ para cada composto e Na_2Thz	47
Tabela 5 -	Faixas de temperatura e perda de massa para cada evento do composto $\text{Eu}(\text{Thz})\text{A}$	54
Tabela 6 -	Faixas de temperatura e perda de massa para cada evento do composto $\text{La}(\text{Thz})$	55
Tabela 7 -	Parâmetros utilizados nas sínteses de outros compostos com Ln^{3+} e Thz^{2-}	78
Tabela 8 -	Parâmetros extras utilizados nas sínteses com compostos com Zn^{2+} e TTMTTF^{4-} por métodos CAA (cristalização aberta sob aquecimento) e HT (cristalização solvotermal)	84

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATR	<i>Attenuated total reflection</i>
CT	<i>Charge transfer</i>
DE	Dipolo elétrico
DFT	<i>Density functional theory</i>
DM	Dipolo magnético
DMF	Dimetilformamida
DMIT	1,3-ditiol-2-tiona-4,5-ditiolato
dpThz	2,5-di(4-piridil)tiazolo[5,4- <i>d</i>]tiazol
DRX	Difração de raios-X
fdc	Furandicarboxilato
FTIR	<i>Fourier-transform infrared</i>
H ₄ TTMTF	2,3,6,7-tetrakis(2'-carboximetiltio)tetratiofulvaleno
ipa	1,3-benzenodicarboxilato
IV	Infravermelho
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
LMCT	Transferência de carga ligante-metal
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MOF	<i>Metal-organic framework</i>
NLO	<i>Nonlinear optics</i>
PC	Polímero de coordenação
PCP	<i>Porous coordination polymer</i>
RMN ¹³ C	Ressonância magnética nuclear de carbono
RMN ¹ H	Ressonância magnética nuclear de hidrogênio
tdc	2,5-tiofenodicarboxilato
TGA	<i>Thermogravimetric analysis</i>
Thz	Tiazolo[5,4- <i>d</i>]tiazol
TTF	Tetratiofulvaleno

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	14
1.1	OBJETIVOS GERAIS	15
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	16
2.1	POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO	16
2.2	APLICAÇÕES DE POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO	17
2.3	LIGANTE ÁCIDO TIAZOLO[5,4- <i>d</i>]TIAZOL-2,5-DICARBOXÍLICO	20
2.4	POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO COM LANTANÍDEOS	25
2.5	1,3-DITIOL-2-TIONA-4,5-DITIOLO (DMIT) E POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO	28
2.6	TETRATIOFULVALENO (TTF) E POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO	30
3	MATERIAIS E MÉTODOS	34
3.1	SÍNTESE DO ÁCIDO TIAZOLO[5,4- <i>d</i>]TIAZOL-2,5-DICARBOXÍLICO (H ₂ Thz)	34
3.2	SÍNTESE DOS COMPOSTOS DE Ln ³⁺ E Thz ²⁻	36
3.3	SÍNTESE DO COMPLEXO [Zn(DMIT) ₂](NEt ₄) ₂	38
3.4	SÍNTESE DO 4,5-BIS(2-METILACETATOTIO)-1,3-DITIOL-2-TIONA	39
3.5	SÍNTESE DOS COMPOSTOS DE M ²⁺ E 2,3,6,7-TETRAKIS(2'-CARBOXIMETILTIO)TETRATIOFULVALENO	39
3.4	CARACTERIZAÇÃO	40
3.4.1	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	40
3.4.2	Difração de raios-X de pó (DRX)	40
3.4.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	40
3.4.4	Espectroscopia de emissão e tempo de vida	40
3.4.5	Análise termogravimétrica (TGA-DTA-DSC)	41
3.4.6	Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	41
4	RESULTADOS DAS SÍNTESES COM LIGANTE TIAZOLOTIAZOL	42
4.1	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	42
4.2	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO	44
4.3	DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X DE PÓ	51
4.4	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	53
4.5	LUMINESCÊNCIA	56
4.5.1	Espectros de emissão	56

4.5.2	Curvas de decaimento.....	60
5	RESULTADOS DAS SÍNTESES COM LIGANTE TETRATIOFULVALENO.....	64
5.1	SÍNTESE DO COMPLEXO $[Zn(DMIT)_2](NEt_4)_2$	64
5.2	SÍNTESE DO 4,5-BIS(2-METILACETATOTIO)-1,3-DITIOLO-2-TIONA	64
5.3	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO.....	65
5.4	DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X DE PÓ	67
6	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	69
6.1	CONCLUSÕES DAS SÍNTESES COM LIGANTE TIAZOLOTIAZOL	69
6.2	CONCLUSÕES DAS SÍNTESES COM LIGANTE TETRATIOFULVALENO	70
6.3	PERSPECTIVAS.....	70
	REFERÊNCIAS.....	71
	APÊNDICE A - RESULTADOS DICIONAIS DAS SÍNTESES COM LIGANTE TIAZOLOTIAZOL	78
	APÊNDICE B - RESULTADOS ADICIONAIS DAS SÍNTESES COM LIGANTE TETRATIOFULVALENO	82

1 INTRODUÇÃO

1.1 APRESENTAÇÃO DO TRABALHO

Devido à grande versatilidade e potencial aplicação em diferentes áreas, os polímeros de coordenação (PCs) têm atraído a atenção de um grande número de pesquisadores. Suas características são provenientes não apenas da combinação das propriedades intrínsecas de cada unidade de construção, orgânica (ligante) e inorgânica (centro metálico), mas também de novas funções obtidas pela combinação desses blocos em uma estrutura de maior complexidade. Diferentes métodos e condições de síntese também geram dimensionalidades, topologias e propriedades diversas. Neste trabalho são reportadas as sínteses e caracterização de compostos de coordenação inéditos utilizando dois ligantes tiolados: o ácido tiazolo[5,4-*d*]tiazol-dicarboxílico (Thz^{2-}) e o 2,3,6,7-tetrakis(2'-carboximetiltio)tetratiofulvaleno (H_4TMTTF).

As sínteses dos materiais com o ligante H_2Thz foram influenciadas pelo trabalho de Clementino (2018). Em sua tese, o autor reportou a síntese de compostos de coordenação com o ligante tiazolo[5,4-*d*]tiazol-dicarboxilato e íons lantanídeos (La^{3+} , Ce^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} e Gd^{3+}) através de métodos de cristalização aberta e por difusão em gel. Em uma seção à parte, o autor abordou a obtenção de uma nova estrutura utilizando o ligante Thz^{2-} e o íon Eu^{3+} por meio de outro método de cristalização: o solvotermal. O autor reportou que a mudança nas condições de síntese (processo de cristalização, temperatura, pH do meio, dentre outras) levou à obtenção de uma nova fase, diferente das adquiridas através de cristalização aberta convencional e por gelatina. Dessa forma, o novo material apresentou padrão de DRX de pó e espectro na região do infravermelho diferentes dos demais compostos, sugerindo uma nova estrutura e possibilidade de novas propriedades químicas e físicas. Clementino apresentou, também, medidas de luminescência, no intuito de caracterizar o material estrutural e fisicamente.

O presente trabalho foi incentivado também pelo trabalho de Marcovicz (2018), que apresentou a síntese e caracterização de um tetrácido derivado de DMIT, o 2,3,6,7-tetrakis(2'-carboximetiltio)tetratiofulvaleno. As características físico-químicas intrínsecas de materiais que possuem centro rígido de TTF, rico em átomos de enxofre, e a presença de quatro grupamentos de ácido carboxílico, permitem a aplicação dessa espécie como ligante politópico na formação de compostos de coordenação com propriedades fotofísicas interessantes.

Dessa forma, o presente trabalho teve como objetivo a reprodução e investigação mais aprofundada da nova fase com íon európio, obtida por síntese solvotermal, apresentada por Clementino (2018). Além disso, objetivou-se expandir essa síntese para outros íons lantanídeos

(La³⁺, Nd³⁺, Gd³⁺ e Tb³⁺) e caracterizar essas novas fases de modo a realizar um estudo estrutural desses materiais, além de estudar suas propriedades físico-químicas. Concomitantemente, apresenta-se a reprodução de duas primeiras etapas da síntese para obtenção do ligante H₄TTMTTF (que possui um total de 5 etapas), relatadas inicialmente por Marcovicz (2018). Adicionalmente, objetivou-se utilizar este ligante para sintetizar polímeros de coordenação inéditos com íons de metais de transição do bloco d, Zn²⁺ e Cu²⁺. Estes íons possuem esferas de coordenação conhecidas e geometrias limitadas do poliedro de coordenação, o que poderia facilitar a predição estrutural das espécies sintetizadas. A caracterização dos materiais obtidos é apresentada.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivos gerais

Este trabalho visou a síntese e caracterização de compostos de coordenação inéditos. Foram utilizados o ligante ácido tiazolo[5,4-*d*]tiazol-dicarboxílico (H₂Thz) com os íons lantanídeos (La³⁺, Nd³⁺, Eu³⁺, Gd³⁺ e Tb³⁺), e o ligante 2,3,6,7-tetrakis(2'-carboximetiltio)tetratiofulvaleno com os íons Zn²⁺ e Cu²⁺.

1.2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar o ligante H₂Thz e, a partir dele, novas fases de compostos de coordenação contendo íons lantanídeos, através de método solvotermal.
- Sintetizar novos compostos de coordenação contendo metais de transição e o ligante 2,3,6,7-tetrakis(2'-carboximetiltio)tetratiofulvaleno, o qual foi previamente sintetizado.
- Caracterizar os compostos de coordenação por difração de raios-X (DRX) de pó e por técnicas complementares, como microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia no infravermelho (FTIR) e análise termogravimétrica (TGA).
- Estudar a luminescência dos compostos obtidos contendo Eu³⁺ e Tb³⁺ através do espectro de emissão e decaimento do tempo de vida dos emissores.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

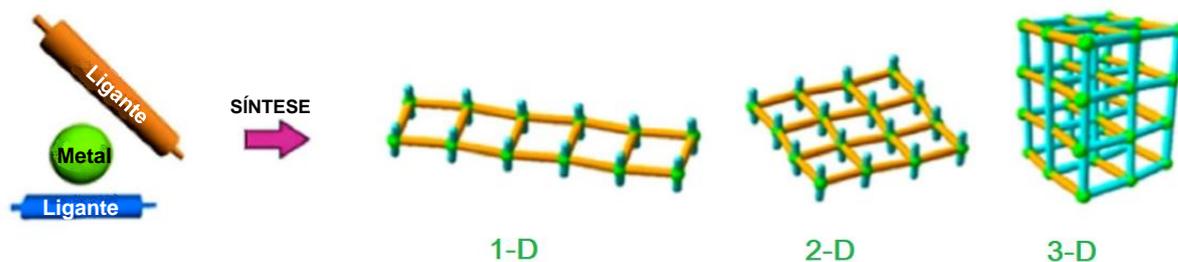
2.1 POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO

Os polímeros de coordenação (PCs) são compostos de coordenação com entidades repetitivas que se estendem em 1, 2 ou 3 dimensões (BATTEN et al., 2013). Essas entidades são formadas por um ligante orgânico politópico, geralmente contendo átomos doadores como O (como carboxilatos, sulfatos e fosfatos), S (como organossulfurados) e N (como aminas e cianatos), e uma unidade de construção inorgânica, sendo um íon metálico (geralmente metais de transição ou lantanídeos) ou um arranjo desses íons (chamado de *cluster*) (FÉREY, 2008; TRANCHEMONTAGNE et al., 2009). As redes metalorgânicas (*metal-organic frameworks*, MOFs), por sua vez, são definidas pela IUPAC como polímeros de coordenação 2- ou 3-D com poros ou poros em potencial (BATTEN et al., 2013), também conhecidas como polímeros de coordenação porosos (*porous coordination polymers*, PCPs).

O termo “polímero de coordenação” foi primeiramente usado em 1964 por Bailar (BAILAR, 1964), o qual fez uma comparação entre os compostos de caráter inorgânico e os polímeros orgânicos (KITAGAWA; KITAURA; NORO, 2004; ROBIN; FROMM, 2006). Os primeiros trabalhos para obtenção de polímeros de coordenação porosos foram reportados na literatura nos anos 1980 (AUMÜLLER et al., 1986; HOSKINS; ROBSON, 1989), enquanto que o estabelecimento das MOFs, com porosidade permanente, deu-se no final dos anos 90 (KONDO et al., 1997; LI et al., 1998), chamando a atenção de diversos pesquisadores (LIN et al., 2019).

A variedade de grupos doadores de elétrons nos diversos ligantes e esferas de coordenação de cada centro metálico acarreta a versatilidade do material e grande diversidade estrutural dos PCs (Figura 1). Além das propriedades intrínsecas de cada unidade de construção, outros parâmetros de síntese influenciam na variedade estrutural e nas propriedades das redes de coordenação, como pH, solvente, temperatura, tempo de reação e concentração das espécies. Dessa forma, características distintas dependentes das naturezas do ligante e do metal podem ser combinadas, através de diferentes métodos de síntese, e ajustadas de forma a produzir um material com propriedades específicas (fotofísicas, magnéticas, mecânicas etc.) (MEDISHETTY; ZARE; MAYER, 2017; BURTCH et al., 2018; BAI et al., 2019).

Figura 1 - Representação da formação de PCs usando ligantes orgânicos e íon metálico.



Fonte: Pettinari et al. (2017).

2.2 APLICAÇÕES DE POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO

Durante os últimos anos, a questão ambiental tem chamado atenção no campo científico, dado o aumento da poluição e a crise energética (LI et al., 2017). Tal situação impulsiona a busca por métodos mais eficazes de armazenamento e uso de fontes energéticas alternativas, como H_2 , CH_4 e C_2H_2 ; o desenvolvimento de novos métodos e materiais eficientes para a separação e captura de gases; e a pesquisa por matérias-primas mais sustentáveis para sensoriamento e remoção de espécies tóxicas presentes em águas residuais (WANG et al., 2018).

Devido à capacidade de *design* e relativo controle estrutural dos polímeros de coordenação, estes têm sido elaborados de forma a se obter uma combinação de propriedades únicas, como porosidade, alta estabilidade térmica e condutividade (LU et al., 2014). Apesar do acervo de trabalhos na literatura sobre síntese de polímeros de coordenação, o processo de predição de suas estruturas e propriedades é viabilizado quando esses PCs são sintetizados com um único tipo de ligante linear (DU et al., 2013). No entanto, é grande o número de pesquisas voltadas para a síntese de polímeros de coordenação com ligantes mistos (vários tipos), mesmo sendo de difícil previsão estrutural. Tais pesquisas objetivam estudar as propriedades físicas que surgem através do uso de unidades de construção com grupos funcionais distintos. Dessa forma, o arranjo dimensional dos polímeros de coordenação permite sua aplicação em setores energéticos e ambientais, como armazenamento e separação de gases, catálise, sensoriamento, entre outros (SAMANTA et al., 2019; WANG et al., 2018; XU et al., 2019a).

Em seu trabalho, Xu e colaboradores afirmaram que PCs porosos são catalisadores promissores por possuírem poros de natureza ajustável para modificações, em que novos sítios ativos podem ser adicionados através de metodologias pós-sintéticas (XU et al., 2019a). Além disso, as propriedades catalíticas dos PCs são alteradas pelas densidades eletrônicas heterogêneas, consequência da sua diversidade estrutural, as quais dependem das naturezas do

metal e do ligante. Adicionalmente, os autores afirmaram que outra vantagem em se usar esses materiais para tal fim é o fato que eles podem ser facilmente separados do meio reacional e reutilizados sem grande perda de eficiência catalítica. Como exemplos, podem-se encontrar trabalhos na literatura que reportam a alta atividade catalítica de PCs em diversas reações orgânicas, como em reações de Friedel-Crafts, de hétero-Diels-Alder, de isomerização, desidratação, redução do CO₂, dentre outras (YUAN et al., 2018; ZHANG; YANG; ZHOU, 2018).

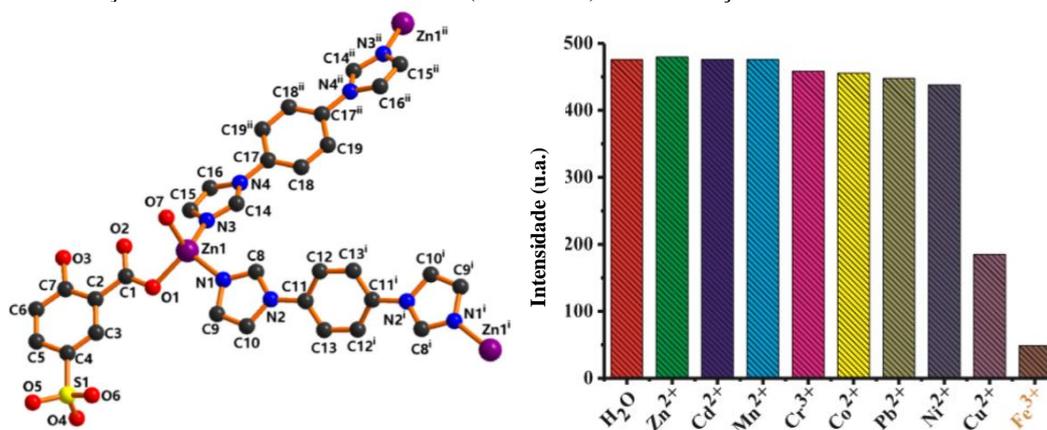
O desenvolvimento e aprimoramento das tecnologias de informação e optoeletrônica são importantes aliados na prevenção e remediação de danos ao meio ambiente. Características intrínsecas dos PCs, como luminescência, condução eletrônica e seletividade, permitem seu uso como dispositivos eletrônicos (sensores, transistores, fotovoltaicos) e abrem caminhos para pesquisas de compósitos com novas capacidades. No que tange a propriedades espectroscópicas, a estrutura de conformação rígida dos PCs geralmente resulta em uma melhora no comportamento fotofísico. Isso ocorre através da diminuição de perda energética via modo não radiativo (a exemplo de vibrações moleculares), fazendo com que esses materiais atraiam o interesse tecnológico devido a suas propriedades ópticas (MEDISHETTY; ZARE; MAYER, 2017). Já PCs com condutividade elétrica e propriedade magnética notórias são de grande interesse como materiais funcionais da nova geração (metamateriais), os quais devem atingir transporte de carga de longo alcance e caráter paramagnético intenso (JANA et al., 2019). Características como capacidade de adotar diferentes estruturas sob diferentes condições de síntese (com organizações não-centrossimétricas), fotosensibilidade, estabilidade térmica e resistência mecânica tornam os PCs promissores como plataformas para processamento óptico de dados e aplicações de informação quântica graças a efeitos ópticos não-lineares (NLO), por exemplo. Estes ocorrem com a exposição do material à radiação de laser de alta intensidade e constituem comportamentos fotofísicos interessantes na área optoeletrônica (MINGABUDINOVA et al., 2016).

PCs com propriedades luminescentes também têm sido bastante explorados para aplicações no setor ambiental. Tais propriedades são obtidas por meio do princípio de *design* de sua estrutura cristalina, em que íons lantanídeos são usados como centros metálicos, majoritariamente. Em polímeros de coordenação com centros metálicos contendo metais de transição, a luminescência é, geralmente, causada pelo ligante, o que pode gerar uma emissão significativa em estruturas com metais de configuração d¹⁰ (ALLENDORF et al., 2009). No caso dos PCs com íons lantanídeos, a emissão de luz é proveniente das transições 4f-4f, as quais

são bem definidas e fornecem linhas finas nos espectros de emissão. A emissão pode ocorrer também a partir da coordenação com um ligante orgânico, os quais podem transferir a energia radiativa absorvida para os íons Ln^{3+} (fenômeno chamado de sensibilização ou efeito antena, que será discutido posteriormente) (GALAÇO; LIMA; SERRA, 2018). Estudos sobre tais PCs envolvem o *design* de estruturas com propriedades ópticas ajustáveis para aplicações como dispositivos emissores de luz e *displays*, sensores, além do desenvolvimento de materiais multifuncionais combinando luminescência, magnetismo e biocompatibilidade para aplicações biomédicas por exemplo (CUI et al., 2012).

Aplicados como sensores, a capacidade luminescente dos PCs pode ser atenuada após sorção do analito (mecanismo conhecido como desativação ou “*turn-off*”). No entanto, pode ocorrer também o processo contrário, acarretando o aumento da luminescência do material após fenômeno de sorção (ativação ou “*turn-on*”) (FANG; ZONG; MAO, 2018). Estimulados por essas propriedades, recentemente Xu e colaboradores sintetizaram um PC 1-D fluorescente de zinco e ácido 5-sulfossilicílico e 1,4-bis(1H-imidazol-1-il)benzeno via condições solvotermiais para detecção de Fe^{3+} em meio aquoso (XU et al., 2019b). Os autores estudaram a capacidade de sorção do PC de zinco em ambientes com diferentes pHs e com diferentes concentrações do analito. Concluíram que o mecanismo de detecção acontecia por supressão (*quenching*) da propriedade óptica do material por meio de interações entre o Fe^{3+} e o ligante (Figura 2). Os autores afirmaram que tais resultados fornecem novos meios de construção de PCs luminescentes para aplicações como sensores de íons metálicos.

Figura 2 - Ambiente de coordenação do Zn^{2+} no polímero de coordenação e intensidades fotoluminescentes do PC em soluções de diferentes íons metálicos (10^{-3} mol/L) com excitação em 308 nm.



Fonte: Xu et al. (2019b).

Assim, tem-se que, a depender da natureza das unidades orgânica e inorgânica, várias propriedades físico-químicas podem ser modeladas de modo a ampliar os campos de aplicação

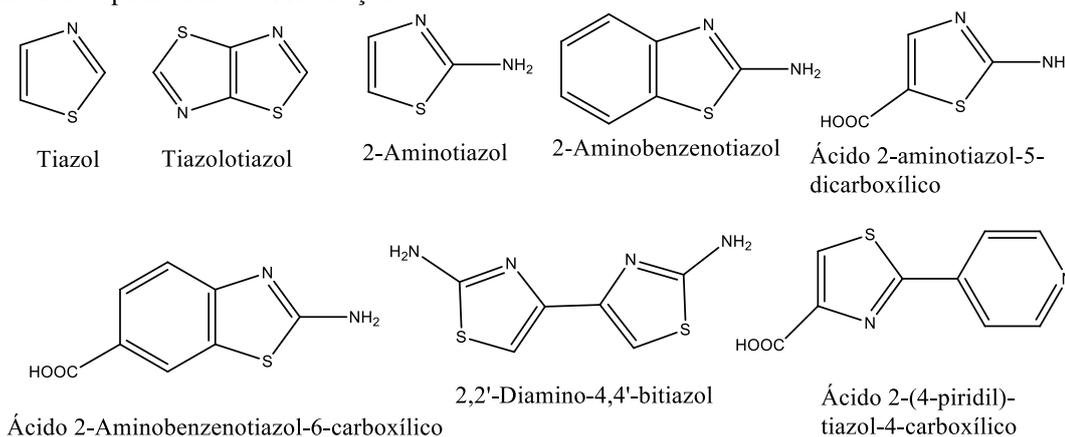
dos polímeros de coordenação. Ligantes contendo heteroátomos, como enxofre e nitrogênio, são de particular interesse por promoverem novos sítios de coordenação, acarretando uma maior diversidade estrutural e propriedades, como condutividade eletrônica. Já centros metálicos, como íons lantanídeos, são de interesse por suas propriedades ópticas e magnéticas. A seguir são apresentadas as características das unidades de construção (ligantes e íons metálicos) escolhidas para as sínteses dos polímeros de coordenação abordados neste trabalho.

2.3 LIGANTE ÁCIDO TIAZOLO[5,4-*d*]TIAZOL-2,5-DICARBOXÍLICO

O anel tiazol consiste em um heterociclo aromático de cinco membros contendo átomos de enxofre e nitrogênio, como mostra a Figura 3. Essa molécula e seus derivados têm aplicações em diversas áreas, como na química medicinal, agroquímica, produtos naturais, assim como cristais líquidos e sensores moleculares, dentre outras. Tais aplicações são possíveis por causa de suas propriedades antioxidante, analgésica, antimicrobiana e antifúngica, e fluorescente. (MAIENFISCH; EDMUNDS, 2017).

Os derivados do tiazol fornecem sítios de coordenação alternativos aos polímeros de coordenação devido à presença de heteroátomos, os quais modificam a distribuição eletrônica do ligante (MISHRA; KUMARI; TIWARI, 2015). Além disso, a presença de átomos de N e S, caracterizados como bases dura e mole, respectivamente, favorece a coordenação com centros metálicos (ácidos de Lewis) duros e moles, fazendo com que esses ligantes sejam versáteis no *design* de novas estruturas (ROSSIN; GIAMBASTIANI, 2015). Com isso, derivados do anel tiazol são reportados na literatura como ligantes na síntese de PCs, os quais se apresentam coordenados a diferentes centros metálicos por vários modos, dando origem a uma grande diversidade estrutural e topológica. A Figura 3 mostra alguns desses ligantes. Os ligantes 2-aminotiazol (SUH; KIM; KIM, 2007), 2-aminobenzenotiazol (WANG et al., 2011), 2,2'-diamino-4,4'-bitiazol (ABEDINI et al., 2005) e ácido 2-aminotiazol-5-dicarboxílico (ROSSIN et al., 2014) demonstram coordenar aos seus respectivos centros metálicos através do nitrogênio do anel tiazol. Já o ligante ácido 2-aminobenzenotiazol-6-carboxílico (GAO et al., 2012), coordena ao Cd^{2+} via N do anel e através dos oxigênios do grupo carboxilato (modo quelato). O composto formado com ácido 2-(4-piridil)-tiazol-4-carboxílico (SU et al., 2004) demonstrou coordenar ao centro metálico Cu^{2+} via nitrogênio do anel piridil e um oxigênio do carboxilato (monodentado).

Figura 3 - Estruturas moleculares do tiazol, tiazolotiazol e de demais ligantes derivados do tiazol reportados em sínteses de polímeros de coordenação.



Fonte: A autora (2019).

A condensação da ditioamida com o benzaldeído foi primeiramente reportada na literatura por Ephraim, em 1891, o qual obteve um produto contendo tiazolo[5,4-*d*]tiazol (Thz) em sua estrutura (Figura 3) (EPHRAIM, 1891). No entanto, apenas pelo trabalho de Johnson e colaboradores esse material foi caracterizado (JOHNSON; KETCHAM; ROTENBERG, 1970; KNIGHTON et al., 2010). O tiazolotiazol corresponde a uma estrutura bicíclica aromática formada pela fusão de dois anéis de tiazol, o qual foi aplicado com finalidades diversas, como em materiais semicondutores, fotovoltaicos orgânicos, dentre outras (BEVK et al., 2013; NAZIM et al., 2018; SMIRNOVA; ZAVARZIN; KRAYUSHKIN, 2006).

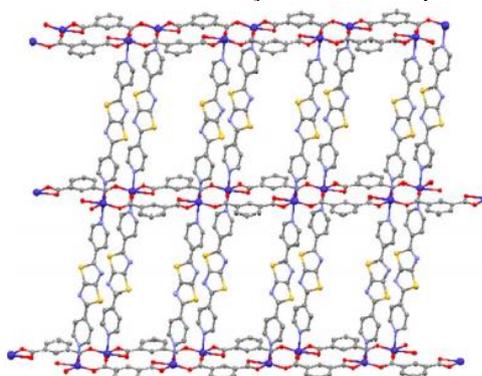
O trabalho de Millan e colaboradores, por exemplo, reportou a síntese de um PC 2-D com área superficial de 417 m²/g e seletivo para adsorção de CO₂ (MILLAN; MAKHLOUFI; JANIÁK, 2018). Os autores utilizaram Zn²⁺ e os ligantes 2,5-di(4-piridil)tiazolo[5,4-*d*]tiazol (dpThz) e 1,3-benzenodicarboxilato (ipa), em condições solvotermiais, para síntese de um material com maior capacidade de adsorção de CO₂ quando em uma mistura gasosa de CO₂/N₂. Tal seletividade é causada pelo fato do derivado de tiazolotiazol ser facilmente polarizável, de forma a alterar suas propriedades de sorção com adsorvatos polarizantes (interação com o momento quadrupolar do CO₂, ausente no N₂). Mais recentemente, Zhai e colaboradores sintetizaram dois polímeros de coordenação usando como centros metálicos os íons Zn²⁺ e Cd²⁺ e ligantes similares aos do trabalho de Millan et al. (2018), o dpThz e o 2-amino-1,4-benzenodicarboxilato (ZHAI et al., 2019). Os autores aplicaram os materiais sintetizados para adsorção de gás N₂ e CO₂, e ação catalítica. Com isso, eles reportaram que, devido à quantidade de átomos de nitrogênio presentes no centro rígido de Thz e aos grupos -NH₂ (presentes nos poros), aliados às estabilidades química e térmica dos materiais resultantes, os PCs demonstraram bom desempenho como catalisadores na reação de condensação de Knoevenagel

(a qual ocorre entre derivados de benzaldeídos e malononitrilas). Além disso, o PC com Cd^{2+} demonstrou adsorver de forma seletiva o CO_2 quando em mistura gasosa de CO_2/N_2 .

Zhai e colaboradores reportaram a síntese de três novas redes metalorgânicas com três diferentes centros metálicos (Zn^{2+} , Cd^{2+} e Co^{2+}), cada um coordenado a três ligantes: o 2,5-di(4-piridil)tiazolo[5,4-*d*]tiazol, o 1,4-benzenodicarboxilato e o DMF (ZHAI et al., 2018). Os autores observaram que as três MOFs possuíam estruturas de rede tridimensionais, e que, devido à configuração eletrônica d^{10} e ao efeito de conjugação π do ligante derivado do Thz, as redes com Cd^{2+} e Zn^{2+} demonstraram detectar de forma seletiva em meio aquoso os nitroaromáticos 2,4,6-trinitrofenol e espécies antibióticas do tipo nitrofurazona através de suas propriedades luminescentes (*quenching*).

Recentemente, baseado nos trabalhos anteriormente citados, Arici et al. sintetizaram 3 novos polímeros de coordenação com Co^{2+} , cada um com dois ligantes: 2,5-di(4-piridil)tiazolo[5,4-*d*]tiazol (dpThz) e 1,3-benzenodicarboxilato (ipa), dpThz e 2,5-furandicarboxilato (fdc), e dpThz e 2,5-tiofenodicarboxilato (tdc) (ARICI; YES; DEGE, 2019). O PC formado com ipa e dpThz possuía estrutura 2-D, enquanto os demais possuíam uma estrutura 3-D (redes de fdc com dpThz, e tdc com dpThz). Neste trabalho, os espectros de reflectância difusa mostraram que os *band gaps* ópticos dos compostos diminuíram na presença do ligante dpThz (material semiconductor), e o composto de estrutura 2-D (Figura 4) exibiu maior condutividade que os demais.

Figura 4 - Visão de uma única camada de coordenação 2-D do composto de Co(II) com ipa e dpThz.

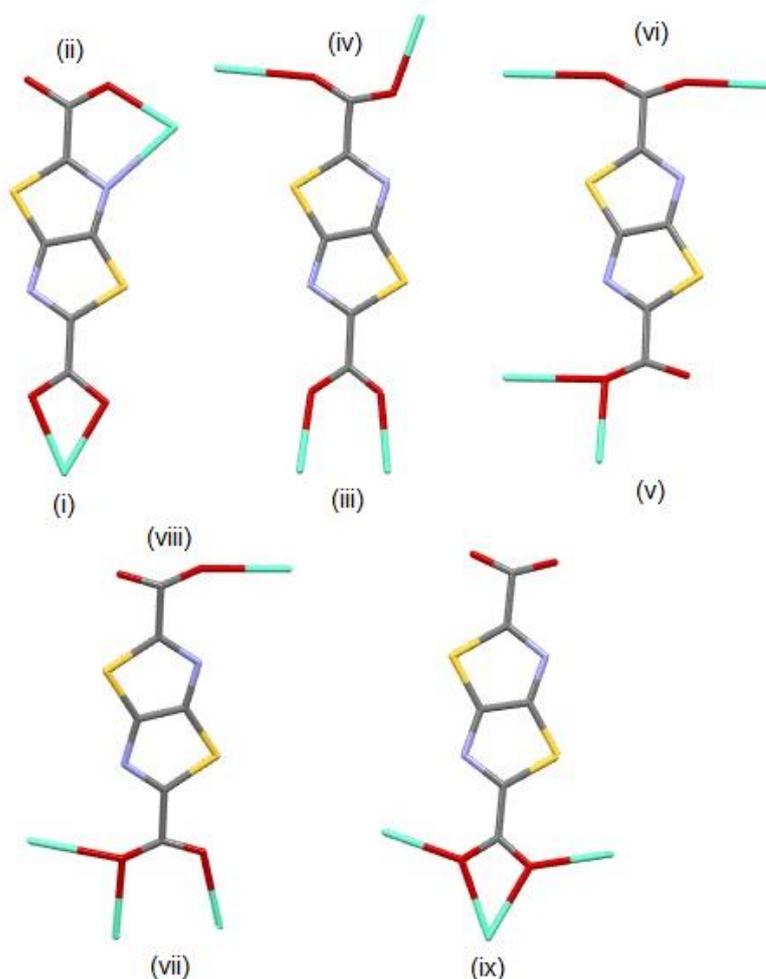


Fonte: Arici; Yes; Dege (2019).

O ácido tiazolo[5,4-*d*]tiazol-2,5-dicarboxílico (H_2Thz) foi o ligante utilizado na síntese de alguns compostos de coordenação aqui apresentados. Ao ser desprotonado, o Thz^{2-} é capaz de coordenar a centros metálicos através dos carboxilatos e, por ter um centro rígido de

tiazolotiazol, há a possibilidade de coordenação com os heteroátomos, apresentando diversos modos de coordenação (Figura 5) e maior versatilidade na formação das redes.

Figura 5 - Possíveis modos de coordenação do ligante tiazolo[5,4-*d*]tiazol-2,5-dicarboxilato: (i) e (ii) quelato, pontes bidentadas (iii) *syn-syn* e (iv) *syn-anti*, (v) ponte adicional monoatômica, (vi) ponte bidentado *anti-anti*, (vii) ponte bidentada *syn-syn* com ponte adicional, (viii) ponte monodentada, (ix) quelato e ponte bidentada simultânea. Legenda de cores: carbono (cinza), oxigênio (vermelho), nitrogênio (azul), enxofre (amarelo) e metal (ciano).

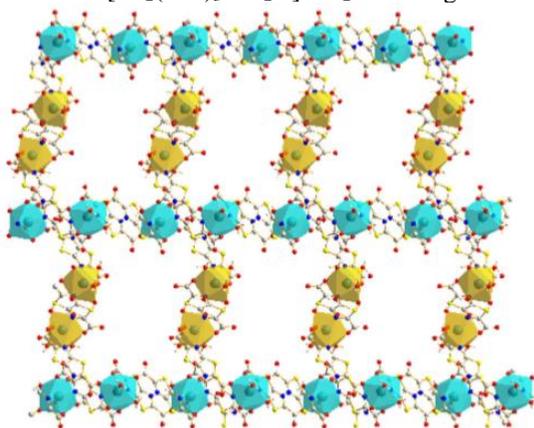


Fonte: A autora (2019).

O ligante dicarboxilato com centro rígido de Thz na síntese de polímeros de coordenação ainda é relativamente pouco relatado na literatura. A obtenção de diferentes redes de coordenação a partir desse ligante é de grande interesse para nosso grupo de pesquisa, uma vez que esses materiais têm potencial de aplicação em diversas áreas. Em 2008 foram reportadas as sínteses por métodos solvotermal e cristalização aberta de quatro polímeros de coordenação utilizando o ligante Thz^{2-} com metais alcalino terrosos (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+}) (FALCÃO et al., 2008). Os autores observaram que o aumento do raio catiônico do centro metálico acarretava um aumento da conectividade e variação dimensional, uma vez que permite que moléculas de

água atuem como ligantes-pontes na estrutura do polímero de coordenação formado. Aprea et al. reportaram as sínteses de polímeros de coordenação com ligante Thz²⁻ e metais de transição (Ag⁺, Mn²⁺, Co²⁺, Cu²⁺ e Zn²⁺) com estruturas 1-D e 3-D (rede com prata) (APREA et al., 2010). Os autores concluíram que estes materiais apresentavam propriedades semicondutora e magnética em potencial devido à presença de metais de transição do bloco d magneticamente ativos, e devido às pequenas distâncias S...S dos anéis do ligante. Mais recentemente, Clementino et al. reportaram a síntese, por métodos de cristalização aberta e difusão por gel, de uma família isoestrutural de polímeros de coordenação 2-D usando o ligante Thz²⁻ e íons lantanídeos (La³⁺, Ce³⁺, Nd³⁺, Sm³⁺, Eu³⁺ e Gd³⁺), sendo o primeiro trabalho na literatura a reportar PCs com tais unidades de construção (Figura 6) (CLEMENTINO et al., 2018). Os autores deste trabalho foram incentivados pelos estudos de Brillante et al. e de Bevk et al. Brillante e colaboradores sugeriram a aplicação do Thz como doador de energia para um íon lantanídeo (efeito antena), uma vez que seu espectro eletrônico mostrou emissão com comprimento de onda em 483 nm e absorção em 248 nm, possuindo coeficiente de absorção molar de 7600 L.mol⁻¹.cm⁻¹ (BRILLANTE et al., 1983). Já Bevk e colaboradores realizaram estudos sobre mobilidade de cargas, produto do empilhamento π - π dos seus anéis (BEVK et al., 2013). Dessa forma, Clementino e colaboradores (2018) estudaram as propriedades luminescentes e magnéticas dos PCs sintetizados. Os autores concluíram que os compostos com Ce³⁺ e Sm³⁺ demonstraram possuir um comportamento fracamente ferromagnético, enquanto o PC com Nd³⁺ apresentou uma interação fracamente antiferromagnética. Já o composto com Gd³⁺ apresentou comportamento puramente paramagnético. Adicionalmente, os espectros de luminescência dos compostos com Nd³⁺, Sm³⁺ e Eu³⁺ confirmaram o efeito antena promovido pelo ligante através do típico perfil de transições desses íons.

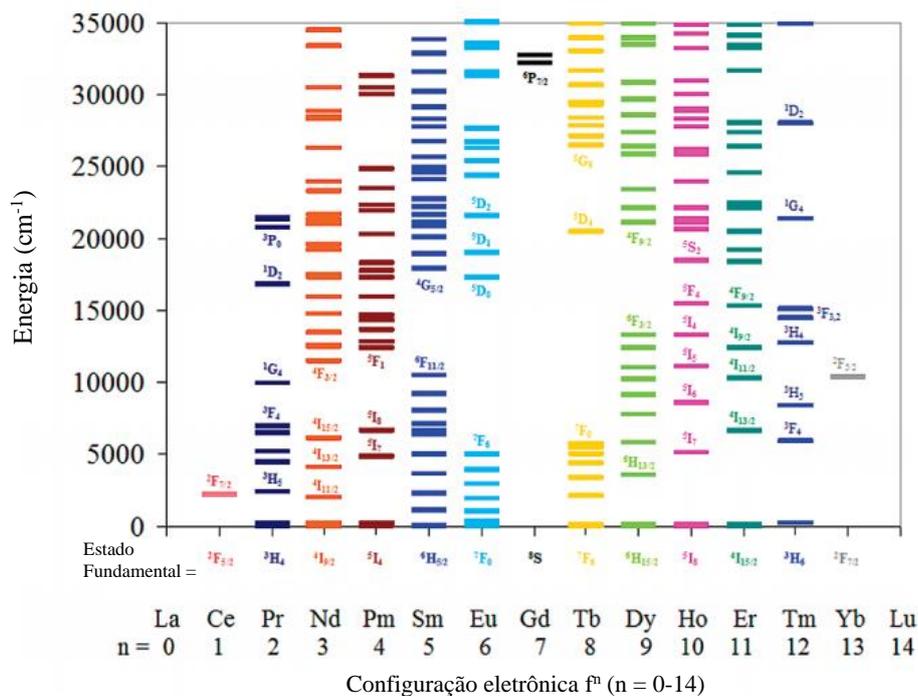
Figura 6 - Rede 2-D [Ce₂(Thz)₃·8H₂O]·4H₂O ao longo da direção [101].



Fonte: Clementino et al. (2018).

2.4 POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO COM LANTANÍDEOS

Os lantanídeos, como unidades de construção em polímeros de coordenação, são importantes no desenvolvimento da área de materiais luminescentes (ROCHA et al., 2011). Dessa forma, eles podem oferecer às redes propriedades como emissão característica bem definida, alta pureza de cor com altos rendimentos quânticos nas regiões do visível e infravermelho próximo, e tempo de vida longo (ZHAO et al., 2018). Tais características devem-se às propriedades intrínsecas dos íons Ln^{3+} , que podem ser melhoradas pelo efeito antena (sensibilização da luminescência) da subunidade orgânica. Esse efeito acontece quando o ligante (sensibilizador) é excitado e transfere energia para um dos estados excitados relativos ao subnível 4f do íon metálico (ativador) (Figura 7). Dessa forma, este emite fótons quando os elétrons retornam ao estado fundamental, caracterizando o processo radiativo (luminescência). Este processo é dependente das regras de seleção para a transição entre os estados do ligante e do íon, da diferença de energia entre o estado tripleto do ligante e o estado excitado do íon, presença ou não de estados de transferência de carga ligante-metal (LMCT), e de decaimentos não radiativos (YANG et al., 2018b). A quebra da degenerescência dos estados $^{2S+1}L_J$, a partir da perturbação do campo cristalino, gera subníveis Stark com níveis dependentes da simetria do campo ligante, em que $2S+1$ é a multiplicidade de spin, e L o número quântico de momento angular orbital do momento angular total, J . Adicionalmente, esse acoplamento realizado pelo ligante é responsável pelo embaralhamento dos estados eletrônicos (mistura de J 's), fazendo com que estes não possuam mais uma paridade bem definida. Este fenômeno faz com que as transições f-f, antes com mecanismo exclusivo de dipolo magnético, tenham transições por dipolo elétrico permitidas e regras de seleção relaxadas (regra de Laporte e regra de seleção para o spin). Esse fenômeno é, portanto, essencial no estudo da espectroscopia de íons lantanídeos (WYBOURNE, 1965).

Figura 7 - Diagrama dos níveis de energia eletrônicos em estado excitado da série dos Ln³⁺.

Fonte: Moore; Samuel; Raymond (2009).

A configuração eletrônica 4f permite que os lantanídeos apresentem acoplamento spin-órbita forte, grandes momentos magnéticos atômicos e elevado número de modos de coordenação (ZHAO et al., 2018). Os elevados números de coordenação se devem ao fato da natureza da ligação química metal-ligante ser predominantemente iônica (WYBOURNE, 1965). Tal caráter iônico das interações e ligações químicas dos íons lantanídeos trivalentes Ln³⁺ é consequência da menor extensão radial dos orbitais 4f, e da forma que os elétrons das subcamadas 5s² e 5p⁶ blindam estes 4fⁿ de interações com o meio (ligante, solvente etc.). Os subníveis 5s e 5p são radialmente mais externos que os subníveis 4f, e por estarem em subcamadas preenchidas, os elétrons 5s² e 5p⁶ praticamente não participam de ligações químicas covalentes. Assim, o número de ligantes e a geometria do poliedro de coordenação são determinados pelas propriedades conformacionais, tamanho, e natureza do grupo doador dos ligantes coordenados, e pelo tamanho do íon lantanídeo (RICHARDSON, 1982). Com isso, esses metais podem ser usados como unidade de construção de materiais com alto interesse tecnológico por possuírem propriedades elétricas, magnéticas e ópticas atraentes (FORDHAM et al., 2014).

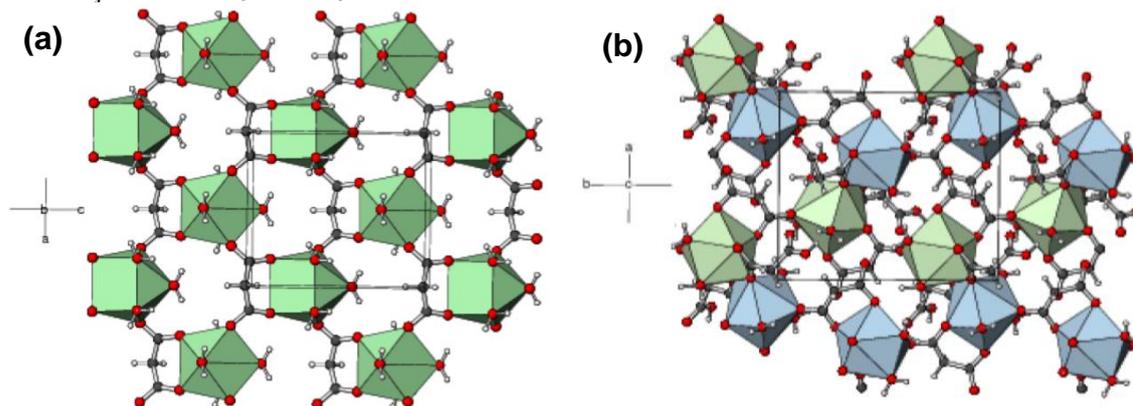
Baseados nesses princípios, Yang e colaboradores estudaram a síntese de 4 novas MOFs isoestruturais com ligante ácido 4-(1H-1,2,4-triazol-1-il) isoftálico e Ln(III) = Tb, Eu, Dy e Sm,

por síntese solvotermal (YANG et al., 2018a). Os autores estudaram as propriedades da MOF de Tb na detecção de íons Fe^{3+} e nitrobenzeno em meio aquoso através de *quenching* da propriedade luminescente do material. Os estudos magnéticos do composto com Dy mostraram fracas interações antiferromagnéticas entre íons Dy^{3+} vizinhos.

Cai et al. reportaram o preparo de eletrodos de pasta de carbono modificados a partir de grafite em pó e duas MOFs isoestruturais de Eu^{3+} e Er^{3+} (CAI et al., 2019). Estas MOFs, cuja estrutura foi reportada anteriormente por Gustafsson e colaboradores (GUSTAFSSON et al., 2010), foram sintetizadas com o ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico via síntese solvotermal. Os eletrodos obtidos foram usados para testes de sensoriamento eletroquímico e detecção, por oxidação, de um corante do tipo azo (*Sunset Yellow*). Os resultados das atividades eletroquímicas demonstraram melhor desempenho do composto com Er^{3+} em relação ao de Eu^{3+} , justificado pela morfologia de aparência mais uniforme do cristal de érbio. Um sensor com Er^{3+} foi, então, utilizado em uma aplicação prática de detecção do corante em refrigerantes e apresentou resultados comparáveis aos de testes por HPLC.

Motivados pelo interesse em estudos de polímeros de coordenação com lantanídeos e carboxilatos, Hussain et al. reportaram as sínteses, caracterizações estruturais, e propriedades luminescente e magnéticas de 5 novos compostos 2- e 3-D com $\text{Ln(III)} = \text{Eu, Gd, Tb, Ho e Er}$ e ligante malonato (HUSSAIN et al., 2019). Os autores observaram que os compostos eram mononucleares com Ln^{3+} octa-coordenado em uma geometria antiprisma quadrado (Figura 8(a)), com exceção do composto com Eu^{3+} . Este apresentou número de coordenação igual a 9 e poliedro de coordenação antiprisma quadrado mono-encapuzado (Figura 8(b)). O estudo fotoluminescente dos compostos exibiu emissões na região do espectro visível, enquanto o estudo magnético à temperatura ambiente demonstrou momentos magnéticos efetivos, para 4 compostos, em boa concordância com os esperados para os íons Ln^{3+} livres. Por outro lado, os dados para o composto com európio indicaram que estados excitados baixos contribuem para o momento observado. Alguns parâmetros ópticos foram obtidos por cálculos computacionais por DFT (*Density Functional Theory*), como índice de refração, coeficiente de extinção e espectro de absorção no estado sólido para o composto com Gd^{3+} . Os autores concluíram que os resultados obtidos são promissores para aplicação desses materiais na optoeletrônica.

Figura 8 - Partes das camadas (a) (010) da estrutura do composto de Gd^{3+} (isoestrutural aos de Tb^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+}), mostrando o poliedro de coordenação do GdO_8 , e (b) (001) do composto de Eu^{3+} com os poliedros de coordenação dos $Eu1O_9$ e $Eu2O_9$.



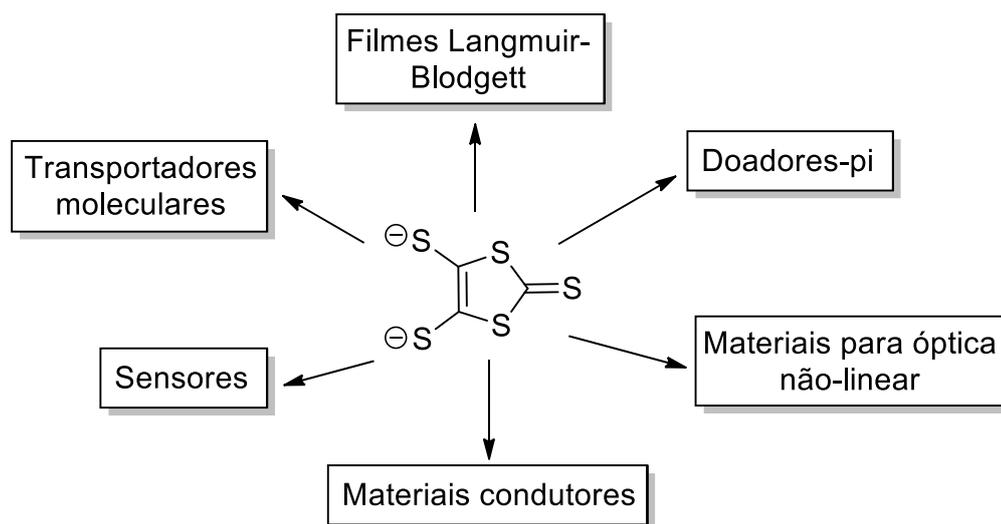
Fonte: Hussain et al. (2019).

Dessa forma, a possibilidade de formação de redes metalorgânicas com propriedades eletrônicas e ópticas, provenientes do ligante de centro rígido de Thz e de centro metálico luminescente, é de grande interesse para aplicações em áreas de desenvolvimento tecnológico, além de ter sido força motriz para a produção de parte do presente trabalho.

2.5 1,3-DITIOIOL-2-TIONA-4,5-DITIOIOLATO (DMIT) E POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO

O 1,3-ditiol-2-tiona-4,5-ditiolato, ou DMIT, é um composto heterocíclico de fórmula molecular C_3S_5 , com estrutura rica em enxofre, como mostra a Figura 9. Inicialmente reportada na literatura nos anos 1970 por Steimeck e colaboradores, a estrutura heterocíclica do DMIT proporciona a essa molécula propriedades redox e de condução eletrônica, devido às interações entre os átomos de enxofre que compõem seus complexos (STEIMECK et al., 1975; PULLEN; OLK, 1999). Portanto, alguns trabalhos relatados na literatura exploraram as propriedades eletrônica, magnética e óptica do DMIT, e também de seus derivados, além de relatarem estudos estruturais por cristalografia (TAJIMA et al., 1997; FAN et al., 2012; KATO, 2014).

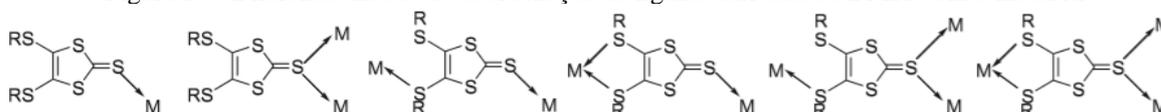
Figura 9 - Diferentes aplicações de materiais derivados do DMIT.



Fonte: Marcovicz (2018).

Hameau et al. sintetizaram polímeros de coordenação 1-D e 2-D, produtos de reações com o ligante 4,5-bis(metiltio)-1,3-ditiol-2-tiona e diferentes sais de Ag(I) e Cu(I). A partir dessas espécies, os autores estudaram os diferentes modos de coordenação que foram apresentadas em suas estruturas. Através do estudo cristalográfico, foi observado que o ligante coordenava através do grupo tiocarbonílico, e as estruturas supramoleculares eram formadas pelas combinações metal-ligante (Figura 10) e interações do tipo van der Waals ($S \cdots S$). Os autores inferiram que as propriedades desse composto resultam da planaridade do ligante derivado do DMIT e da presença de um grande número de átomos de enxofre, capazes de promover uma sobreposição intermolecular de seus orbitais de maneira efetiva (HAMEAU et al., 2012).

Figura 10 - Diferentes modos de coordenação do ligante derivado de DMIT com o metal M.



Fonte: Hameau et al. (2012).

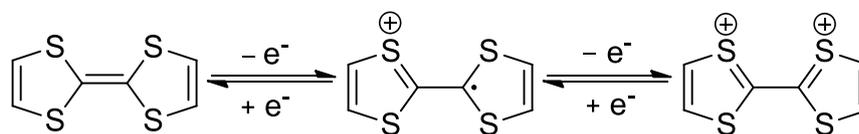
Com o objetivo de estudar os efeitos dos diferentes grupos substituintes de ligantes derivados de DMIT e TTF nos modos de coordenação e estruturas dos complexos, Zhong e colaboradores reportaram a síntese de 4 novos polímeros de coordenação 2-D com Ag(I). Foi observado que os dois PCs 2-D de Ag(I) com estruturas lamelares e com o ligante 4,5-bis(etilsulfonil)-1,3-ditiol-2-tiona possuíam arranjos diferentes devido aos ânions provenientes dos sais de prata utilizados. Os produtos com derivado de TTF, por sua vez, possuíam estruturas

de rede porosa, e de geometria tetraédrica com interações supramoleculares S \cdots S (ZHONG; DING; WANG, 2014).

2.6 TETRATIOFULVALENO (TTF) E DERIVADOS DE TTF E POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO

O tetratiofulvaleno (TTF) teve sua síntese inicialmente reportada a partir do DMIT por Wudl e colaboradores, e se trata de um composto heterocíclico não aromático, de 14 elétrons π , como ilustrado na Figura 11 (WUDL; SMITH; HUFNAGEL, 1970). Este composto pode adquirir aromaticidade através de reações de oxidação reversíveis e consecutivas para o cátion-radical, TTF $^+$, e para o dicátion, TTF $^{2+}$, a potenciais relativamente baixos (Figura 11) (SEGURA; MARTÍN, 2001).

Figura 11 - Estados redox reversíveis do TTF, com potenciais de $E_{1/2}^1 = 0,34$ V, $E_{1/2}^2 = 0,73$ V vs Ag/AgCl em MeCN.



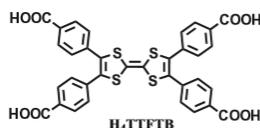
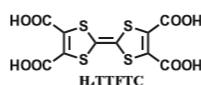
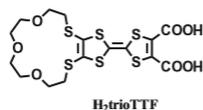
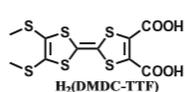
Fonte: A autora (2019).

A síntese de polímeros de coordenação com derivados de TTF tem como objetivo unir as propriedades redox e de condução eletrônica dos ligantes orgânicos com a natureza magnética do metal de modo a produzir materiais multifuncionais (WANG et al., 2017). Se a condutividade do centro rígido de TTF estiver combinada à natureza porosa das MOFs, esse polímero de coordenação pode encontrar aplicações como supercapacitores, armazenamento e separação de gases, e como sensores eletroquímicos (NARAYAN et al., 2012).

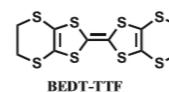
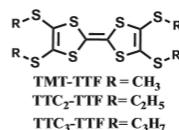
A flexibilidade química do TTF admite a inserção de substituintes R de forma simétrica ou não-simétrica, o que permite a sua integração em diversas arquiteturas moleculares e o ajuste de seus potenciais de oxidação e propriedade de doação de elétrons (AZOV, 2016). Dessa forma, diversos modos de coordenação e topologias podem ser alcançadas através do número e orientação dos pontos de ligação, distâncias relativas entre as diferentes funções orgânicas dos diferentes substituintes e entre funções orgânicas coordenadas ao metal, e natureza dessas funções (WANG et al., 2017) (Figura 12).

Figura 12 - Alguns ligantes orgânicos derivados de TTF reportados na literatura.

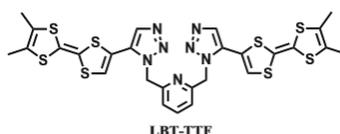
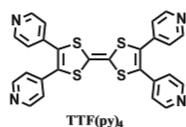
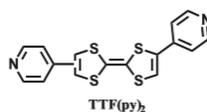
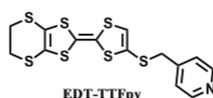
(a) Ligantes carboxilato



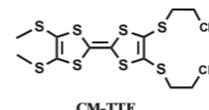
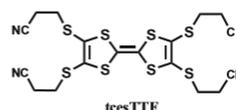
(c) Ligantes doadores S



(b) Ligantes doadores N



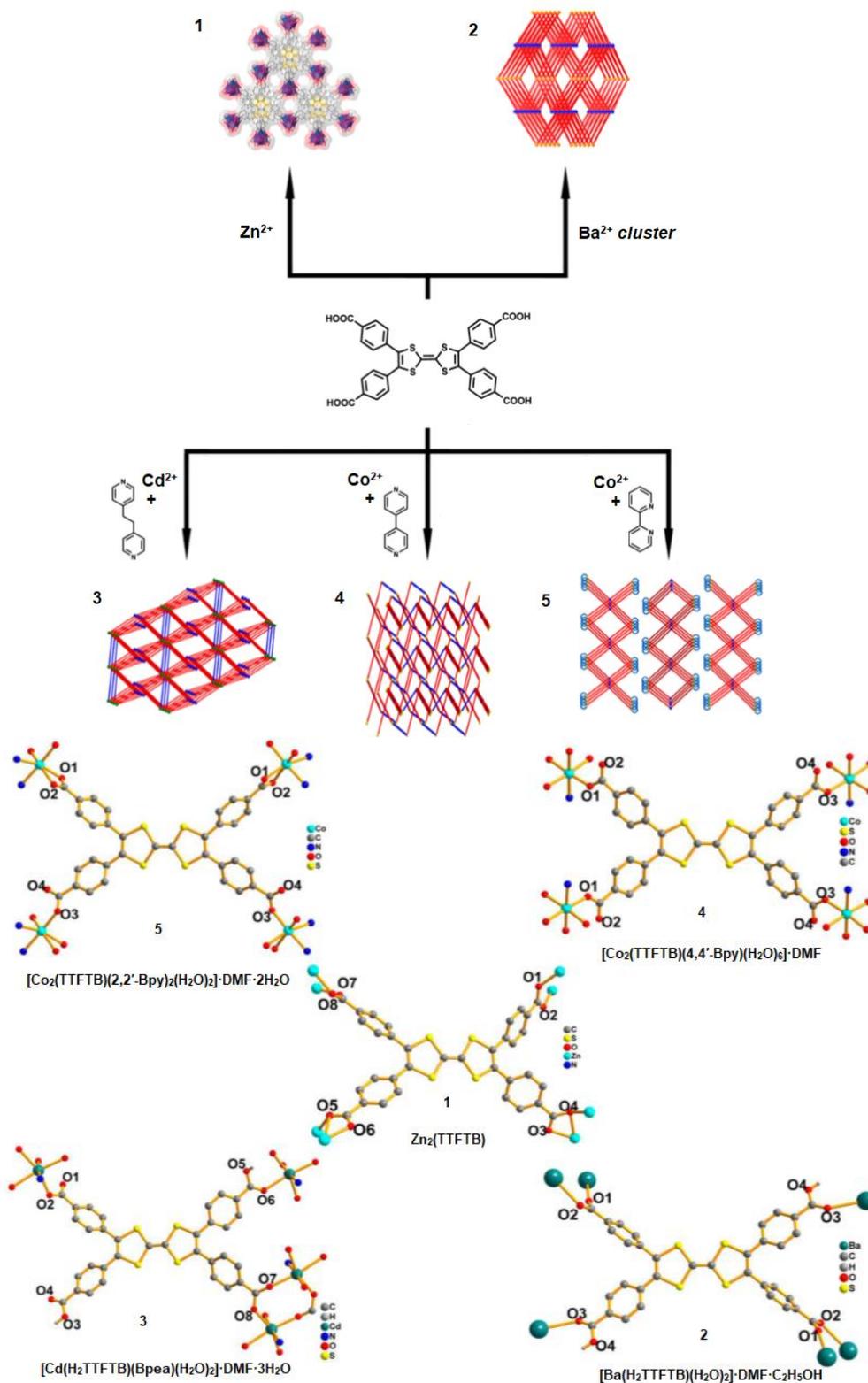
(d) Ligantes doadores CN



Fonte: Wang et al. (2017).

Incentivados pelo trabalho de Narayan et al., o qual reporta a síntese de um PC 1-D com zinco e ligante de tetrabenzoato de TTF ($H_4\text{TTFTB}$, na Figura 12) (NARAYAN et al., 2012), Chen e colaboradores reportaram o estudo de 4 novos polímeros de coordenação com o mesmo $H_4\text{TTFTB}$. Estes PCs foram sintetizados baseados nas propriedades redox do ligante derivado do tetratiofulvaleno com 3 diferentes cátions divalentes (Co^{2+} , Cd^{2+} e Ba^{2+}) e alguns coligantes neutros (Figura 13). Os autores observaram que, apesar de serem sintetizados sob semelhantes condições solvotermiais, suas estruturas diferiam devido ao potencial de desprotonação parcial ou completo dos grupos carboxílicos, e devido aos raios iônicos de cada centro metálico. Os autores reportaram que os PCs de Ba^{2+} e Cd^{2+} apresentavam dois processos oxidativos reversíveis (formação do cátion-radical e dicátion do TTF) e adsorção seletiva a CO_2 em relação a N_2 , promovendo o material a uma potencial aplicação para separação de gases (CHEN et al., 2015).

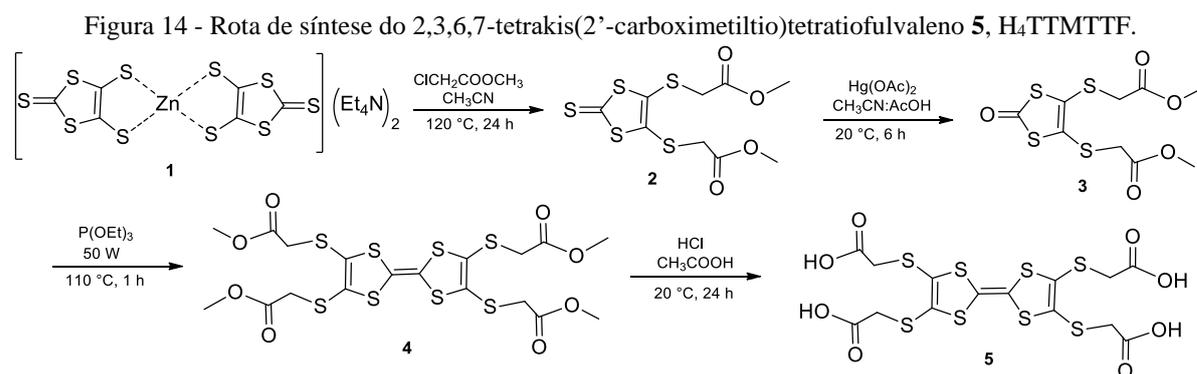
Figura 13 - Estruturas dos 4 compostos (2, 3, 4 e 5) sintetizados por Chen et al. (2015) e do composto de Zn^{2+} (1) reportado por Narayan et al. (2012) e os modos de coordenação do ligante H_4TTFTB com seus respectivos centros metálicos.



Fonte: Chen et al. (2015).

Os derivados contendo grupos carboxílicos são os mais comuns no preparo de PCs, uma vez que este grupo funcional promove uma maior variedade de modos de coordenação ao metal.

Dessa forma, Marcovicz et al. sintetizaram um tetrácido derivado do DMIT, contendo centro rígido de TTF, com uma metodologia (Figura 14) de maior rendimento e menor tempo de reação em relação às comumente encontradas na literatura. Como exemplo, Marcovicz et al. obtiveram 71% de rendimento global para obtenção do 2,3,6,7-tetrakis(2'-carboximetiltio)tetratiofulvaleno (composto **5** da Figura 14, ou H₄TTMTTF), enquanto Zhang e colaboradores obtiveram um rendimento de 53% (ZHANG et al., 2016). Os autores realizaram, adicionalmente, medidas de óptica não linear utilizando a técnica de *Z-scan*, e observaram que o ligante apresentou alta não linearidade de terceira ordem e comportamento de limitação óptica (MARCOVICZ et al., 2018).



Fonte: A autora (2019).

Devido à presença de grupamentos carboxílicos, o produto H₄TTMTTF é promissor como ligante na síntese de polímeros de coordenação. Dessa forma, o presente trabalho aplicou esse ligante orgânico na síntese de compostos de coordenação com íons de zinco e cobre. Inicialmente foi realizada a síntese do material com zinco, uma vez que este centro metálico não possui valência variável, é um ácido de Lewis mais mole que os demais metais de transição, podendo fazer ligação com átomos de oxigênio, nitrogênio e enxofre, formando compostos com geometria tetraédrica (COTTON et al., 1999). Adicionalmente, o íon Cu²⁺ foi testado. A partir dos resultados com metais de transição, tem-se o objetivo de ampliar os estudos com íon Ln³⁺. No entanto, mais estudos são necessários tanto para adaptar as condições de síntese de modo a se elucidar a estrutura desses materiais quanto no tocante a caracterizações físico-químicas.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Para as etapas de síntese do ligante ácido tiazolo[5,4-*d*]tiazol-2,5-dicarboxílico foram utilizados ditioxiâmida (Aldrich), furfuraldeído (Acros Organics), DMF (Dinâmica), piridina (Vetec), HCl (37,5%) (Dinâmica), KMnO₄ (Neon), etanol (Dinâmica) e bissulfito de sódio (Aldrich). Os reagentes não foram purificados antes de utilizados, com exceção do furfuraldeído, o qual exigiu prévio processo de destilação. Água destilada (pH = 5) foi utilizada nas etapas de síntese do ligante, e, para o processo solvotermal, água deionizada (pH = 5,5). Os sais para as sínteses dos compostos de coordenação foram LaCl₃.7H₂O (Fisher Chemical), NdCl₃.xH₂O (Alfa Aesar), e EuCl₃.6H₂O (366,41 g.mol⁻¹), GdCl₃.6H₂O (371,70 g.mol⁻¹) e TbCl₃.6H₂O (373,38 g.mol⁻¹), obtidos a partir dos óxidos Eu₂O₃ (Rhône-Poulenc), Gd₂O₃ (Rhône-Poulenc) e Tb₂O₃ (Rhône-Poulenc), respectivamente. Este último exigiu tratamento inicial com H₂O₂ (Dinâmica) (processo descrito na sessão 3.2). Para processo de lavagem dos produtos foi utilizado isopropanol (Dinâmica).

Para a síntese do DMIT (produto **1** na reação de síntese do ligante 2,3,6,7-tetrakis(2'-carboximetiltio)tetratiofulvaleno, Figura 14) foram usados dissulfeto de carbono (Dinâmica), DMF e metanol (Dinâmica). Para a formação do complexo de zinco foram usados cloreto de zinco (Aldrich), hidróxido de amônio (Dinâmica) e brometo de tetraetilamônio (Dinâmica). Água destilada foi usada para a síntese e, para lavagem do produto obtido, isopropanol e éter etílico (Dinâmica).

Para a síntese do 4,5-bis(2-metilacetatotio)-1,3-ditiol-2-tiona (produto **2**, derivado éster do DMIT na reação de síntese do ligante 2,3,6,7-tetrakis(2'-carboximetiltio)tetratiofulvaleno, Figura 14) foram utilizados acetona (Dinâmica), cloroacetato de metila (Aldrich), sulfato de sódio anidro (Neon), K₂CO₃ (Aldrich), clorofórmio (Qhemis) e ciclohexano (Dinâmica). Para a síntese solvotermal foram utilizados água deionizada e DMF, e os sais Zn(NO₃)₂.6H₂O (Aldrich) e CuCl₂.2H₂O (Aldrich).

3.1 SÍNTESE DO ÁCIDO TIAZOLO[5,4-*d*]TIAZOL-2,5-DICARBOXÍLICO (H₂Thz)

A rota sintética para obtenção do ligante foi baseada nas metodologias reportadas por Mamada e colaboradores (MAMADA et al., 2007) e Johnson e colaboradores (JOHNSON; KETCHAM; ROTENBERG, 1970), adaptadas de modo a se obter melhores rendimentos. O produto da primeira etapa de síntese, 2,5-bis(2-furil)tiazolotiazol, foi obtido a partir de

ditioamida (500 mg, 4 mmol) em 10 mL de DMF com 0,75 mL de furfural (0,87 g, 9 mmol) recentemente destilado, sob refluxo por 3,5 horas à temperatura de 155 °C. Os cristais desse produto, de coloração verde-escura, foram filtrados a vácuo e lavados com etanol. A segunda etapa da reação se baseou na oxidação dos anéis furano do 2,5-bis(2-furil)tiazolotiazol, e consequente formação do ácido carboxílico do Thz (Figura 15). A massa obtida na primeira etapa foi aquecida à temperatura de 115 °C até completa dissolução em piridina (15 mL). O sistema foi então resfriado até 70 °C para adição de 8 mL de água, o que resultou em imediata formação de um precipitado verde-claro. Após atingir temperatura ambiente, deu-se início à adição lenta de permanganato de potássio (2,6 g, 16,5 mmol) sob agitação vigorosa. Após adição de KMnO_4 , a temperatura do sistema foi ajustada para 40 °C e deixado sob agitação por 12 horas. Transcorridas as 12 horas de oxidação, uma solução de 0,4 g (3,8 mmol) de bissulfito de sódio em 4 mL de água foi adicionada para redução do permanganato residual. O sistema foi então filtrado a vácuo, e o papel de filtro com o sólido retido (óxido de manganês) foi colocado em um recipiente com 200 mL de água em ebulição. Com isso, foi feita a filtração desse volume de água com óxido por duas vezes para maior extração do sal de potássio de Thz (K_2Thz). Após esse processo, a fase líquida foi colocada em banho de gelo para adição de HCl (37,5%). A formação de precipitado de coloração amarelo-claro foi imediata, e para acelerar o processo de cristalização, o sistema foi colocado na geladeira por 20 minutos. O sistema foi, então, filtrado e lavado com água gelada para remoção do ácido clorídrico remanescente.

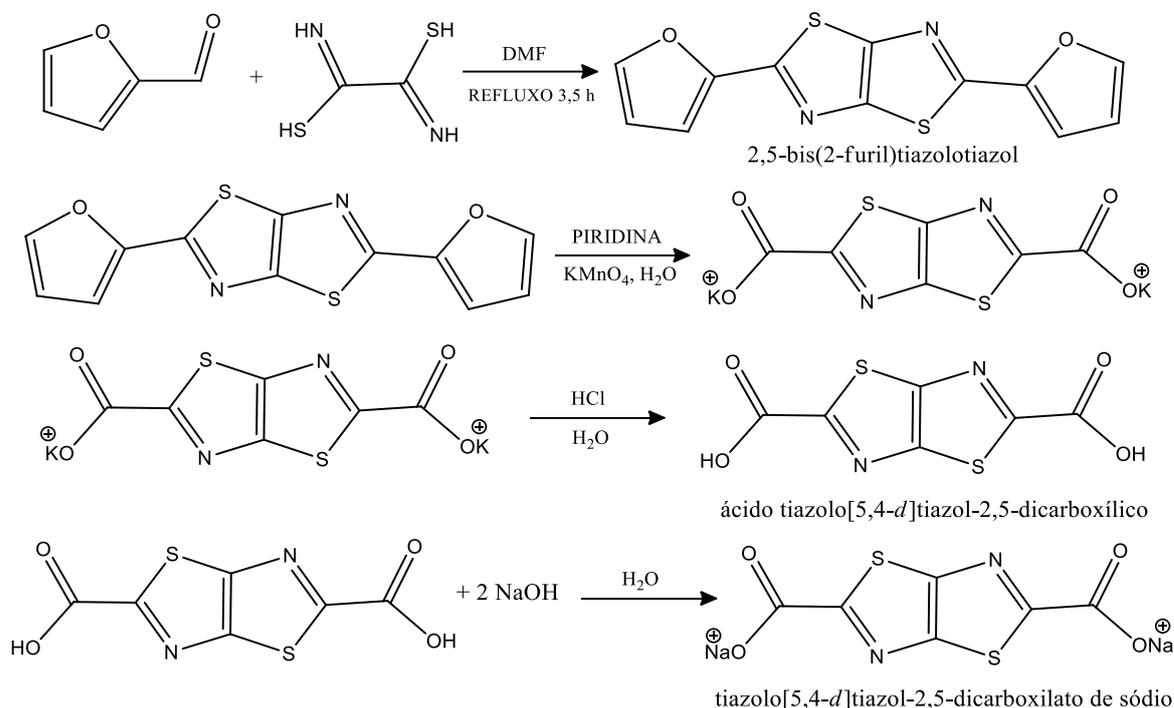
O procedimento acima descrito levou a rendimentos de 55% na etapa de síntese do 2,5-bis(2-furil)tiazolotiazol e de 70% na etapa de síntese do ácido tiazolo[5,4-*d*]tiazol-2,5-dicarboxílico.

3.1.1 Síntese do tiazol[5,4-*d*]tiazol-2,5-dicarboxilato de sódio (Na_2Thz)

O sal dissódico, usado para comparação dos estiramentos de infravermelho de Thz, foi sintetizado a partir de seu ácido, de acordo com o procedimento reportado por Clementino (2018). Em um béquer, adicionou-se uma massa de 150 mg (0,65 mmol) de H_2Thz com 100 mL de água, sob agitação. Para dissolução do material, o pH foi ajustado com aproximadamente 0,05 g NaOH até atingir valor 7. Em seguida, para evaporação da água (até 10 mL, aproximadamente), a temperatura foi aumentada para 100 °C. Então, o sistema foi deixado resfriar até temperatura ambiente e um volume de 20 mL de THF (Dinâmica) foi adicionado

para precipitação do sal Na_2Thz . O produto foi filtrado e seco à temperatura ambiente (Figura 15).

Figura 15 - Etapas envolvidas nas sínteses dos ligantes H_2Thz e Na_2Thz .



Fonte: A autora (2019).

3.2 SÍNTESE DOS SAIS DE Ln^{3+}

Os sais de lantanídeos ($\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) foram obtidos a partir de seus respectivos óxidos (Eu_2O_3 , Gd_2O_3 e Tb_2O_3) através de reação com ácido clorídrico concentrado. O procedimento se baseou na adição de aproximadamente 1 g de Ln_2O_3 em um béquer com 25 mL de água deionizada e adição lenta de ácido clorídrico, sob agitação, até completa dissolução do óxido. Então, o material foi mantido sob aquecimento (aproximadamente 100 °C) e agitação constante para evaporação do solvente. A obtenção do cloreto de lantanídeo se deu a partir dessas sucessivas evaporações e adições de água até o sistema atingir pH ~5. Apenas o óxido de térbio exigiu tratamento prévio à etapa do ácido: foi adicionado 1 g do óxido de térbio em um béquer com 15 mL de peróxido de hidrogênio e 15 mL de água deionizada. O sistema foi mantido sob agitação até o sólido perder sua coloração marrom. Então, foi adicionado o ácido, lentamente, até completa dissolução do material – etapa já descrita acima, realizada com os demais lantanídeos. A etapa prévia é necessária, pois o

térbio, em sua forma de óxido, se encontra em estado de oxidação +4, o que requer a ação do peróxido de hidrogênio para sua redução ao estado +3.

3.3 SÍNTESE DOS COMPOSTOS DE Ln^{3+} E Thz^{2-}

O método solvotermal foi utilizado para a síntese dos compostos com os sais de Ln^{3+} ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}$ e Tb) e o ligante H_2Thz . O procedimento foi realizado com autoclave de teflon de capacidade de 22 mL com recobrimento metálico. As proporções de $\text{Ln}^{3+}:\text{Thz}^{2-}$ e os demais parâmetros para cada síntese (quantidade de solvente, temperatura, tempo de síntese) estão descritos na Tabela 1. O sal do Ln^{3+} foi dissolvido em 6,5 mL de água deionizada, e o ligante dissolvido em 6,5 mL de DMF, separadamente. Na autoclave, as soluções foram misturadas e foi observada imediata turvação para os sistemas com európio, gadolínio e térbio. O sistema foi selado e colocado em estufa, e mantido sob as condições experimentais indicadas na Tabela 1.

Embora a síntese do composto de Eu^{3+} já tenha sido reportada (CLEMENTINO, 2018), condições diferentes foram testadas para obtenção dos cristais de coloração rosa em formato de prisma tetragonal no presente trabalho. Foram realizados diversos testes variando concentração do ligante, do metal, quantidade dos solventes, natureza dos solventes, temperatura e tempo de reação para obtenção dos cristais descritos na Tabela 1. A tabela mostra, também, as condições utilizadas por Clementino. Dessa forma, alguns parâmetros de síntese testados estão discriminados na Tabela 7 do Apêndice A, em que todos os produtos obtidos foram em forma de pó.

Tabela 1 - Parâmetros utilizados nas sínteses dos PCs com Thz^{2-} .

	Ln^{3+} (mmol)	Thz^{2-} (mmol)	Solvente Água + DMF (mL)	Temperatura (°C)	Tempo (h)
$\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,1	0,1	6,5 + 6,5	140	48
$\text{NdCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	0,05	0,1	6,5 + 6,5	140	48
$\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}^{\text{a}}$	0,05	0,1	6,5 + 6,5	140	48
$\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}^{\text{b}}$	0,05	0,1	7,5 + 7,5	145	24
$\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,05	0,1	6,5 + 6,5	140	48
$\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,05	0,1	6,5 + 6,5	140	72

^a Condição única de síntese de obtenção das fases A e B do composto.

^b Condição utilizada por Clementino reportada em sua tese.

Fonte: A autora (2019).

Clementino (2018) reportou a obtenção de uma única fase do produto com európio. No entanto, duas fases de coloração rosa foram obtidas com esse mesmo lantanídeo no presente trabalho, as quais foram separadas manualmente e caracterizadas individualmente. Em uma única reação foram observadas uma fase cujos cristais apresentaram forma de prisma tetragonal (reportada como Eu(Thz) A) e outra de formato esférico (chamada de Eu(Thz) B), ilustradas na Figura 16. Os cristais dos compostos com Gd^{3+} e Tb^{3+} se assemelhavam ao formato tetragonal e cor rosa dos cristais Eu(Thz) A, não sendo observada presença da morfologia esférica B (Figura 37 do Apêndice A). Cristais incolores aciculares foram obtidos para o composto com La^{3+} , e foram obtidos sólidos de formato esférico (semelhante ao composto Eu(Thz) B) e de coloração roxo-acinzentada na síntese com Nd^{3+} .

Figura 16 - Fases obtidas na síntese do composto com európio: fase A obtida por Clementino e no presente trabalho, e fase B obtida no presente trabalho, a partir das condições da Tabela 1.



Fonte: A autora (2019).

3.4 SÍNTESE DO COMPLEXO $[Zn(DMIT)_2](NEt_4)_2$ (PRODUTO 1)

A síntese do complexo de zinco de DMIT foi realizada baseada no protocolo indicado por Marcovicz (2018), em que aproximadamente 10 g de sódio metálico foram adicionados em pequenos pedaços a 80 mL de dissulfeto de carbono em um balão de duas bocas, equipado com funil de adição, sob atmosfera inerte. Com o sistema resfriado em banho de gelo, 80 mL de DMF foram adicionados lentamente com o funil de adição. O sistema foi agitado à temperatura ambiente por 24 h. Após o tempo indicado, o sistema foi colocado em banho de gelo, e o sódio residual foi consumido com adição lenta de 50 mL de metanol. Em seguida, 200 mL de uma solução de metanol e água (7:3) foram adicionados à mistura reacional. A solução de cloreto de zinco em metanol (8,0 g em 20 mL) e hidróxido de amônio concentrado (200 mL) foi adicionada ao sistema à temperatura ambiente. A seguir, uma solução de brometo de tetraetilamônio (22 g) em água (100 mL) foi adicionada lentamente e a reação prosseguiu sob agitação por 24 h. O precipitado formado foi filtrado a vácuo, lavado com água, isopropanol e éter etílico. Foi obtido um sólido (pó) vermelho como produto (complexo de zinco de DMIT).

3.5 SÍNTESE DO 4,5-BIS(2-METILACETATOTIO)-1,3-DITIOL-2-TIONA (PRODUTO 2)

A rota sintética para a síntese do 4,5-bis(2-metilacetatotio)-1,3-ditiol-2-tiona foi adaptada da reportada por Marcovicz (2018). Uma massa de 0,500 g (0,7 mmol) de DMIT (complexo $[\text{Zn}(\text{DMIT})_2](\text{NEt}_4)_2$) foi adicionada a um balão de fundo redondo com 30 mL de acetona e 0,3 mL (3,4 mmol) de cloroacetato de metila. O sistema foi mantido sob refluxo à temperatura de 50 °C por 24 horas. Transcorrido o tempo indicado, foi observada a formação de um sólido amarelo e mudança da coloração do sistema (de vermelho para laranja). O sistema foi, então, filtrado a vácuo, e o sólido retido e descartado. Uma solução saturada de K_2CO_3 foi adicionada ao sistema para lavagem da fase orgânica. Após 3-4 lavagens, a fase orgânica foi separada e a água residual foi removida com Na_2SO_4 anidro. O produto foi purificado por cromatografia em sílica em gel usando ciclohexano/acetato de etila (6:4). Um óleo de coloração alaranjada foi obtido.

3.6 SÍNTESE DOS COMPOSTOS DE M^{2+} E 2,3,6,7-TETRAKIS(2'-CARBOXIMETILTIO)TETRATIOFULVALENO

O método de síntese solvotermal foi empregado, utilizando o mesmo modelo de autoclave supracitado (22 mL). A massa de sal de M^{2+} ($\text{M} = \text{Zn}$ ou Cu) referente a 0,1 mmol foi dissolvida em 5 mL de água deionizada e 0,056 g (0,1 mmol) do ligante tetrácido foi dissolvido em 5 mL de DMF. O sistema foi colocado na estufa por 72 h a uma temperatura de 60 °C (Tabela 2). Cristais de coloração amarronzada foram obtidos para o composto com Zn^{2+} (Figura 41 do Apêndice B), e um pó de coloração esverdeada, para o de Cu^{2+} . Os produtos foram removidos do meio reacional por filtração a vácuo e lavagem com DMF e isopropanol.

Tabela 2 - Parâmetros utilizados nas sínteses com PCs de TTMTTF^{4-} .

	M^{2+} (mmol)	TTMTTF^{4-} (mmol)	Solvente Água + DMF (mL)	Temperatura (°C)	Tempo (h)
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,1	0,1	5,0 + 5,0	60	72
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,1	0,1	5,0 + 5,0	60	72

Fonte: A autora (2019).

3.7 CARACTERIZAÇÃO

3.7.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Alguns espectros no infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro Bruker IFS66 com transformada de Fourier. As amostras foram misturadas com KBr para formarem pastilhas através de uma prensa. Um segundo espectrofotômetro, IRTracer-100 da Shimadzu, também foi utilizado para obtenção de alguns espectros via reflectância total atenuada com transformada de Fourier (ATR-FTIR). Todos os espectros foram obtidos na mesma faixa de número de onda (entre 400 e 4000 cm^{-1}), com resolução de 4 cm^{-1} e 45 varreduras.

3.7.2 Difração de raios-X de pó (DRX)

Algumas análises de DRX de pó foram realizadas em um difratômetro Bruker modelo D8 Advance à temperatura ambiente com radiação $K\alpha$ do cobre (1,541 Å). Os seguintes parâmetros foram utilizados: 2θ entre 5 e 75°, incrementos de 0,02° e aquisição de 1 s por incremento. Outras análises foram realizadas em um difratômetro Rigaku Smartlab. Os parâmetros utilizados nessas análises foram: 2θ entre 5 e 75° e velocidade do detector de 5°/min. Para todas as análises, as amostras foram previamente maceradas e colocadas em porta-amostras padrão do aparelho.

3.7.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas em microscópio MIRA3 (Tescan) com fonte de efeito de campo (FEG). Os parâmetros utilizados foram: alto vácuo (6×10^{-4} Pa), tensão de aceleração de 10 kV e distância de trabalho entre 9,8 a 15 mm. A magnificação foi feita entre 200 e 2500 vezes. As amostras foram previamente colocadas em fita de carbono colada em *stub* e, em seguida, metalizada com ouro e mantidas sob vácuo até análise.

3.7.4 Espectroscopia de fotoluminescência

Os espectros foram obtidos em um espectrômetro Fluorolog Jobin Yvon modelo FL1039/40 com dupla excitação e grade de 1200 linhas, e em um espectrofotômetro de emissão

única TRIAX 320 com grade de 1200 linhas, acoplado a uma fotomultiplicadora Hamamatsu R928P. Todos os espectros de emissão foram corrigidos para a resposta espectral dos monocromadores e o detector usando espelhos de correção fornecidos pelo fabricante. A fonte de excitação foi uma lâmpada de xenônio de 450 W. Todos os espectros foram adquiridos no estado sólido com mesmo alinhamento e fendas de excitação e emissão. As amostras foram colocadas em um suporte próprio do equipamento, utilizando fita de carbono para fixação do material.

3.7.5 Análise termogravimétrica (TGA-DTA-DSC)

As análises de termogravimetria foram obtidas sob atmosfera de N₂ em um analisador termogravimétrico LABSYS EVO com vazão de 100 mL.min⁻¹. O aquecimento foi feito a uma taxa de 5 °C.min⁻¹, nas faixas de 30 a 1200 °C e 30 a 1000 °C.

3.7.6 Ressonância magnética nuclear (RMN)

Os espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) foram registrados em um espectrômetro Varian VNMR5-400 (operando na frequência de 400 MHz para ¹H e 100 MHz para ¹³C). As amostras para RMN foram dissolvidas em CDCl₃ e os deslocamentos químicos (δ) relatados em ppm em relação ao TMS (tetrametilsilano - define o ponto zero da escala, ou seja, $\delta = 0$ ppm) como referência interna.

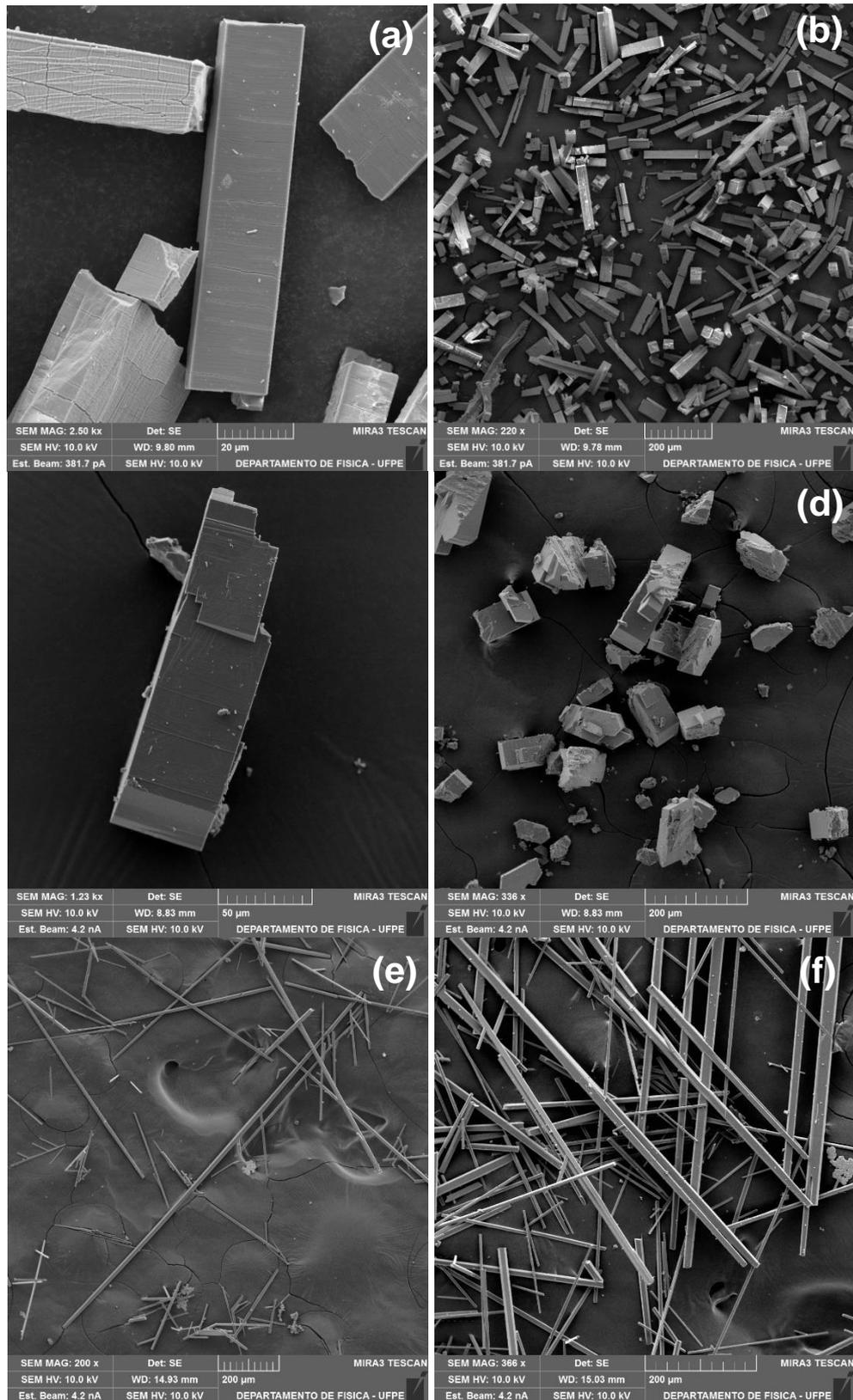
4 RESULTADOS DAS SÍNTESES COM LIGANTE TIAZOLOTIAZOL

Inicialmente, serão apresentados os resultados obtidos com as sínteses dos compostos com ligante H₂Thz, realizadas de acordo com os parâmetros descritos na Tabela 1. A partir da análise dos resultados, foram observadas características semelhantes entre alguns compostos. Os compostos Eu(Thz) A, Gd(Thz) e Tb(Thz) apresentaram morfologia, padrão de DRX e modos vibracionais no IV semelhantes. De forma análoga, as morfologias, padrões de DRX e modos vibracionais no IV para os compostos Eu(Thz) B e Nd(Thz) são também similares. Por sua vez, o composto com lantânio não apresentou comportamento semelhante a nenhum dos compostos supracitados, o que está relacionado à proporção ligante:metal usada para a sua síntese, diferente das demais (1:1 para o La(Thz) e 2:1 para os demais compostos).

4.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As imagens de MEV para os compostos com európio foram obtidas com magnificação de 2,5 mil vezes (Figura 17(a)) e de 220 vezes (Figura 17(b)). Pode-se observar que os cristais Eu(Thz) A apresentam forma de prisma tetragonal com faces regulares e, por exibirem a mesma morfologia desses, as imagens de MEV para os cristais de gadolínio não foram mostradas. Já as micrografias do composto com térbio (Figura 17(c) e (d)) revelaram cristais com uma morfologia semelhante àquela do composto Eu(Thz) A, no entanto, quebrados e de menor comprimento. As imagens do composto de lantânio (Figura 17(d) e (e)), com diferentes magnificações, mostraram cristais de hábito acicular completamente diferentes daqueles obtidos com Eu³⁺ e Tb³⁺. Os cristais de lantânio apresentaram maior comprimento e menor espessura.

Figura 17 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra Eu(Thz) A com magnificações de (a) 2,5Kx e (b) 220x; da amostra Tb(Thz) com (c) 1,23Kx e (d) 336x, e da amostra La(Thz) com magnificações de (e) 200x e (f) 366x.



Fonte: A autora (2019).

A imagem de MEV do cristal de európio (Eu(Thz) A) com magnificação de 10 kx sugere um processo de cristalização como lâminas superpostas, como apresentado na Figura 38(a) do Apêndice A. Esse fenômeno dificultou o processo de resolução estrutural do material por difração de raios-X de monocristal (tentativa mostrada na Figura 38(b) do Apêndice A). No entanto, demais caracterizações foram realizadas de modo a contornar a falta do resultado de DRX de monocristal e, assim, tentar entender a natureza desses materiais.

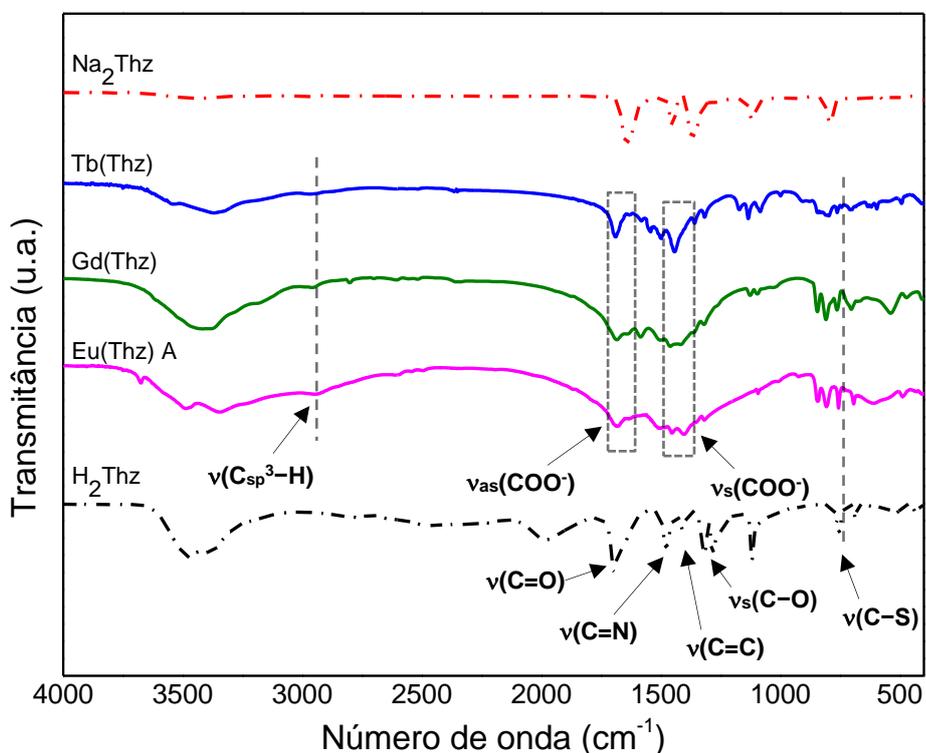
4.2 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

A partir da análise dos espectros de infravermelho, é possível afirmar que a natureza do ligante foi preservada nos compostos de európio, térbio e gadolínio (Figura 18). A coordenação do metal com o Thz²⁻ é identificada através da presença das bandas de estiramento simétrico e antissimétrico do carboxilato. Devido aos diferentes modos de coordenação do centro metálico com o ligante de Thz (Figura 5), podem ser atribuídas duas bandas de estiramento simétrico e duas de antissimétrico, sugerindo dois modos de coordenação distintos para os grupos carboxilato (GOMES et al., 2019). As bandas de estiramento antissimétrico do composto Eu(Thz) A deslocam-se para energias menores quando comparadas às do ligante livre: 1681 e 1632 cm⁻¹, em relação à banda de estiramento ν_{as} C=O do ácido de partida em 1697 cm⁻¹. As bandas de estiramento simétrico, no entanto, deslocam-se para regiões mais energéticas: 1452 e 1402 cm⁻¹, em relação à banda em 1318 cm⁻¹ (ν_s C–O) do H₂Thz. A banda em 2938 cm⁻¹, região característica de deformação axial C_{sp}³–H, pode indicar a presença de DMF na estrutura do composto, ausente no ligante livre. Assim, a presença dessa espécie faz com que a banda referente ao ν_{as} C=O (por volta de 1660 cm⁻¹) do solvente se sobreponha às de ν_{as} COO, alargando-as. A banda na região de 680 cm⁻¹ referente à δ OCN seria outra evidência da presença desse solvente no composto. No entanto, essa região no espectro dos compostos sintetizados é rica em bandas de ligações, como C–C, O–Ln³⁺ e até mesmo N–Ln³⁺ (NASCIMENTO et al., 2018). A banda em 2938 cm⁻¹ também pode ser devida à presença de isopropanol adsorvido no material durante o processo de lavagem do cristal. Ademais, bandas na região de estiramento O–H foram observadas (3300-3400 cm⁻¹), talvez relacionadas à presença de água. No ligante livre, em sua forma ácida, são observadas bandas em 1478, 1407 e 754 cm⁻¹, as quais indicam estiramentos C=N, C=C e a ligação C–S do tiazolo-tiazol, respectivamente. Nos espectros dos compostos, no entanto, os ν C=N e ν C=C se encontram em

regiões com bandas alargadas, o que impediu distinguir a ocorrência de deslocamentos. Já o ν C–S se desloca em 8 cm^{-1} do composto de európio ao térbio.

Já para o composto de gadolínio (Figura 18), tem-se que as bandas de estiramento antissimétrico e simétrico do carboxilato encontram-se em 1683 e 1641 cm^{-1} , e 1465 e 1415 cm^{-1} , respectivamente. Similarmente ao composto $\text{Eu}(\text{Thz})$ A, é observada uma banda em região característica de deformação axial $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ (2947 cm^{-1}), sugerindo presença de DMF. As bandas de estiramento do carboxilato para o composto com térbio encontram-se em 1689 e 1633 cm^{-1} (antissimétrico), e 1495 e 1443 cm^{-1} (simétrico). Similarmente aos compostos $\text{Eu}(\text{Thz})$ A e $\text{Gd}(\text{Thz})$, também é observada a presença de sinal em região de estiramento de carbono sp^3 ligado a H (provável presença de DMF) para o $\text{Tb}(\text{Thz})$.

Figura 18 - Espectros no infravermelho do ligante em sua forma ácida (H_2Thz , preto) e em sua forma de sal de sódio (Na_2Thz , em vermelho), bem como dos compostos $\text{Eu}(\text{Thz})$ A (magenta), $\text{Gd}(\text{Thz})$ (oliva) e $\text{Tb}(\text{Thz})$ (azul).



Fonte: A autora (2019).

Observa-se um deslocamento maior dos números de onda dos estiramentos simétrico e antissimétrico do carboxilato para o térbio que para o európio. Tal fenômeno ocorre devido às frequências vibracionais aproximadas das deformações axiais poderem ser estimadas pela lei de Hooke (Equação 1) (SILVERSTEIN et al., 2006):

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{f}{\frac{MxMy}{Mx+My}}} \quad (\text{Equação 1})$$

em que a frequência vibracional ν (cm^{-1}) é função de c , a velocidade da luz (cm/s), f que é a constante de força da ligação (em dyn/cm) e Mx e My que são as massas dos átomos x e y (em g). O deslocamento no número de onda das vibrações indicadas deve-se ao termo $\sqrt{\frac{f}{MxMy/Mx+My}}$

ser maior para a ligação Tb–O que para a ligação Eu–O. Apesar da maior massa do Tb^{3+} , sua constante de força de ligação é maior comparada à do Eu^{3+} , sendo de efeito primário para um maior número de onda referente à coordenação do oxigênio com esse íon.

Diversos estudos (DEACON; PHILLIPS, 1980; PALACIOS; JUÁREZ-LÓPEZ; MONHEMIUS, 2004; SUTTON; SILVA; FRANKS, 2015) indicaram uma correlação entre os deslocamentos das bandas dos estiramentos simétrico e antissimétrico do carboxilato do composto coordenado e os sinais equivalentes aos do sal de sódio do ligante. Em seu trabalho com complexos de acetato e trifluoroacetato, Deacon e Phillips propuseram essa correlação entre valores de Δ ($\nu_{\text{as}} \text{COO} - \nu_{\text{s}} \text{COO}$) e o modo de coordenação do ligante carboxilato com o metal, variando entre os modos monodentado, quelato bidentado e ponte bidentada (Tabela 3) (DEACON; PHILLIPS, 1980). A partir desta informação, pode-se supor um ou mais modos de coordenação que ocorrem nos compostos apresentados no presente trabalho.

Tabela 3 - Modo de coordenação sugerido de acordo com os valores de Δ .

Δ ($\nu_{\text{as}} \text{COO} - \nu_{\text{s}} \text{COO}$)	Modo
$\gg \Delta_{\text{LIGANTE}}$	Ponte monodentada
$\approx \Delta_{\text{LIGANTE}}$	Ponte bidentada
$\ll \Delta_{\text{LIGANTE}}$	Bidentado quelato

Fonte: A autora (2019).

Como o ligante utilizado é um dicarboxilato, e dois sinais de estiramentos simétricos e dois antissimétricos desse grupo funcional foram sugeridos, dois modos de coordenação podem ser previstos para os compostos apresentados (Tabela 4). De acordo com os valores calculados de

Δ , têm-se modos de coordenação do tipo quelato bidentado e ponte bidentada. No entanto, os estudos de Deacon e Phillips levam em consideração somente a coordenação que ocorre pelos oxigênios do carboxilato do ligante. Como o centro rígido do Thz^{2-} é composto por heteroátomos, tem-se que o nitrogênio também pode coordenar ao centro metálico através de seu par de elétrons não ligantes.

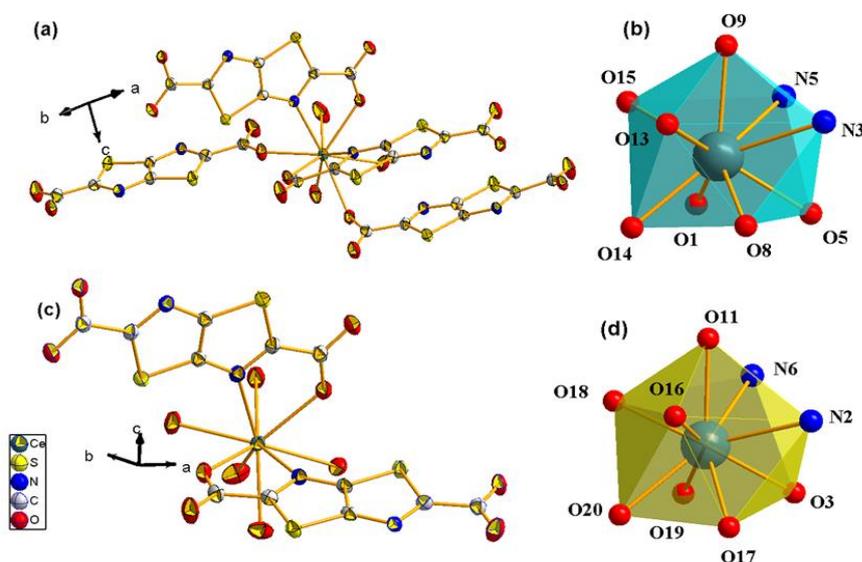
Tabela 4 - Modos de coordenação sugeridos de acordo com os valores de Δ para cada composto e Na_2Thz .

Composto	$\nu_{\text{as}} \text{COO}$	$\nu_{\text{s}} \text{COO}$	$\Delta (\nu_{\text{as}} \text{COO} - \nu_{\text{s}} \text{COO})$	Modo
Na_2Thz	1645 cm^{-1}	1367 cm^{-1}	278 cm^{-1}	-
Eu(Thz) A	1680 cm^{-1}	1452 cm^{-1}	228 e 230 cm^{-1}	Ponte bidentada
	1632 cm^{-1}	1402 cm^{-1}	278 e 180 cm^{-1}	Bidentado quelato
Gd(Thz)	1683 cm^{-1}	1465 cm^{-1}	218 e 176 cm^{-1}	Ponte bidentada
	1641 cm^{-1}	1415 cm^{-1}	268 e 226 cm^{-1}	Bidentado quelato
Tb(Thz)	1689 cm^{-1}	1495 cm^{-1}	194 e 138 cm^{-1}	Ponte bidentada
	1633 cm^{-1}	1443 cm^{-1}	246 e 190 cm^{-1}	Bidentado quelato
Eu(Thz) B	1512 cm^{-1}	1429 cm^{-1}	83 cm^{-1}	Bidentado quelato
Nd(Thz)	1499 cm^{-1}	1425 cm^{-1}	74 cm^{-1}	Bidentado quelato
La(Thz)	1585 cm^{-1}	1426 cm^{-1}	159 e 184 cm^{-1}	Bidentado quelato
	1555 cm^{-1}	1401 cm^{-1}	129 e 154 cm^{-1}	

Fonte: A autora (2019).

Esse comportamento foi observado por Clementino (2018), a partir da síntese de PCs 2-D com íons Ln^{3+} ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$ e Gd) e Thz^{2-} através de cristalização por difusão em gel e cristalização aberta convencional. A estrutura dos PCs (isoestruturais) apresentou dois centros metálicos distintos com números de coordenação iguais a 9. O primeiro sítio apresentou duas moléculas do ligante em modo quelato com o centro metálico ($\text{O-Ln}^{3+}\text{-N}$) e outras duas em modo monodentado (O-Ln^{3+}), e 3 moléculas de água. O segundo sítio apresentou duas moléculas do ligante em modo quelato, e 5 moléculas de água (Figura 19).

Figura 19 - Modos de coordenação do ligante Thz^{2-} com o Ln^{3+} : o primeiro sítio (a) apresenta modos quelato e monodentado (com (b) evidenciando a unidade secundária de construção); o segundo sítio (c) apresenta modo quelato (com (d) evidenciando a unidade secundária de construção).



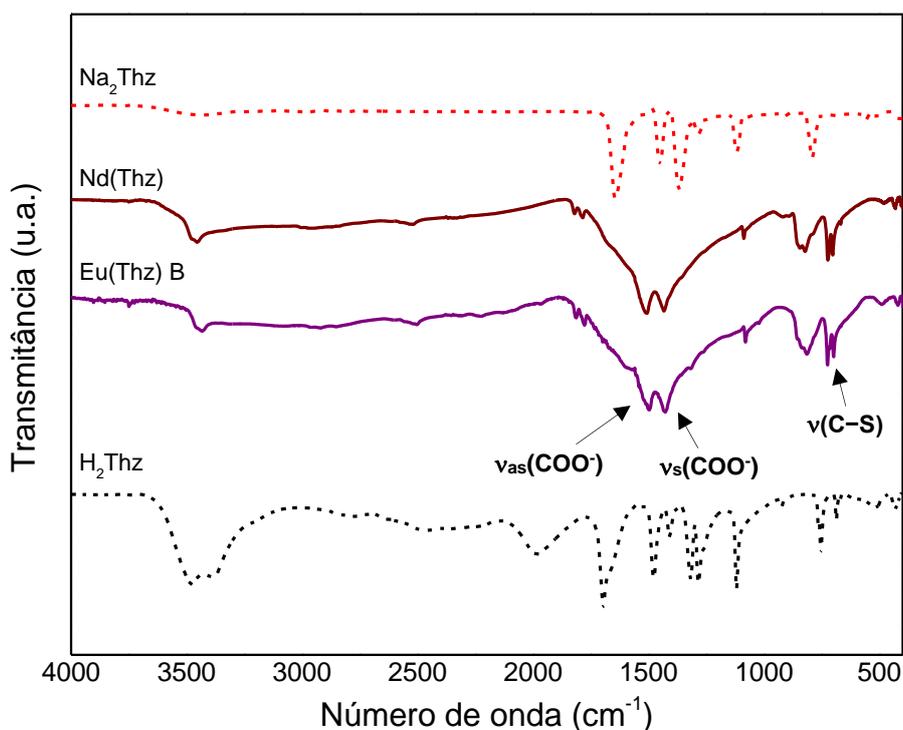
Fonte: Clementino et al. (2018).

Clementino (2018) reporta que, de acordo com os cálculos de Δ , dois modos de coordenação foram previstos para os PCs 2-D: quelato e ponte bidentada. O modo monodentado, portanto, presente na estrutura dos compostos, não pôde ser previsto a partir dos deslocamentos das bandas do carboxilato no espectro de infravermelho. Adicionalmente, o modo quelato revelado via técnica de raios-X de monocristal demonstrou ocorrer por meio de um oxigênio do carboxilato e um nitrogênio do centro rígido do ligante. Dessa forma, os resultados obtidos através dos cálculos de Δ fogem do proposto por Deacon e Phillips quando a regra é aplicada a ligantes mais complexos que aqueles do estudo.

Por meio de análise do espectro no infravermelho do PC de európio (Eu-Thz) apresentado por Clementino, tentou-se detectar a banda característica de ligação C=N (Figura 39 do Apêndice A). Esta foi atribuída, então, à banda intensa em 1454 cm^{-1} , que apresentou um deslocamento em relação a do ligante livre, em 1446 cm^{-1} . No entanto, a evidência mais clara da coordenação seria a presença da banda referente à ligação N-Ln $^{3+}$, que se encontra em uma região do espectro rica em sinais e, portanto, de difícil distinção (por volta de $400\text{-}500\text{ cm}^{-1}$) (GOMES et al., 2019; MARQUES et al., 2011). Analogamente, nos espectros dos compostos apresentados na Figura 18, também não foi possível analisar se houve ou não coordenação do metal com o N do tiazolo-tiazol através de um deslocamento nos estiramentos $\nu\text{ C=N}$ ou $\nu\text{ N-Ln}^{3+}$.

A Figura 20 mostra a semelhança entre os espectros no infravermelho da fase B do composto de európio e do composto com neodímio. Caso a natureza do ligante tenha sido mantida, é possível observar que o sinal da carbonila desaparece, dando origem a bandas de estiramento antissimétrico e simétrico do carboxilato dos dois compostos: 1512 e 1429 cm^{-1} , respectivamente para o composto $\text{Eu}(\text{Thz})$ B, e 1499 e 1425 cm^{-1} , respectivamente para o composto $\text{Nd}(\text{Thz})$. As bandas referentes aos estiramentos $\nu \text{C}=\text{N}$ e $\nu \text{C}=\text{C}$ não são observados. Estas, no entanto, podem estar superpostas nas bandas alargadas do carboxilato. Outra possibilidade é a mudança na natureza do ligante sob as condições de síntese. O perfil da região de estiramento $-\text{OH}$ (3039 a 3600 cm^{-1}) muda em relação ao encontrado para os demais compostos e para o ligante livre, indicando mudança na estrutura e possivelmente diferentes interações supramoleculares nesses compostos. Segundo os estudos de Deacon e Phillips, os Δ para os compostos $\text{Eu}(\text{Thz})$ B e $\text{Nd}(\text{Thz})$ indicam modo de coordenação do tipo bidentado quelato (Tabela 4).

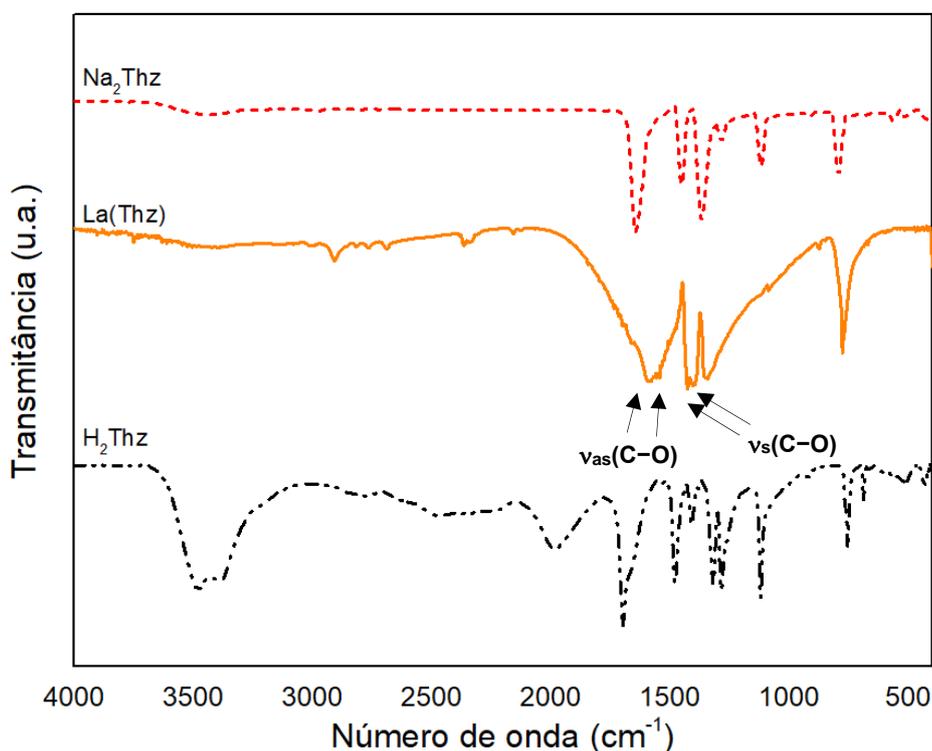
Figura 20 - Espectros no infravermelho do ligante em sua forma ácida (H_2Thz , preto) e em sua forma de sal de sódio (Na_2Thz , em vermelho), bem como dos compostos $\text{Eu}(\text{Thz})$ B (borgonha) e $\text{Nd}(\text{Thz})$ (púrpura).



Fonte: A autora (2019).

O espectro de infravermelho do composto com La^{3+} apresenta um perfil diferente dos demais compostos, vide Figura 21 (outros perfis de IV foram apresentados na Figura 40(a) e (b) do Apêndice A, os quais correspondem a compostos com proporções 1:1 e 1:2 de metal:ligante). Sinais em torno de 2900 cm^{-1} são característicos de deformação axial $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$, o que pode indicar a presença de DMF no composto com lantânio. As bandas de estiramento antissimétrico deslocam-se para energias menores em relação ao ligante: 1585 e 1555 cm^{-1} , enquanto as bandas de estiramento simétrico se deslocam para regiões mais energéticas: 1426 e 1401 cm^{-1} . Esses valores sugerem coordenação do metal ao ligante por modo quelato (Tabela 4).

Figura 21 - Espectros no infravermelho do ligante em sua forma ácida (H_2Thz , preto) e em sua forma de sal de sódio (Na_2Thz , em vermelho), bem como do composto $\text{La}(\text{Thz})$ (laranja).



Fonte: A autora (2019).

Apesar da semelhança nos perfis dos espectros de infravermelho entre os compostos $\text{Eu}(\text{Thz})$ A, $\text{Gd}(\text{Thz})$ e $\text{Tb}(\text{Thz})$, e entre os compostos $\text{Eu}(\text{Thz})$ B e $\text{Nd}(\text{Thz})$, este fenômeno isoladamente não comprova sua isoestruturalidade, apesar de ser um indício. No entanto, através do estudo de difração de raios-X de pó desses compostos foi possível detectar que os compostos de cada grupo são isoestruturais entre si, como mostrado a seguir.

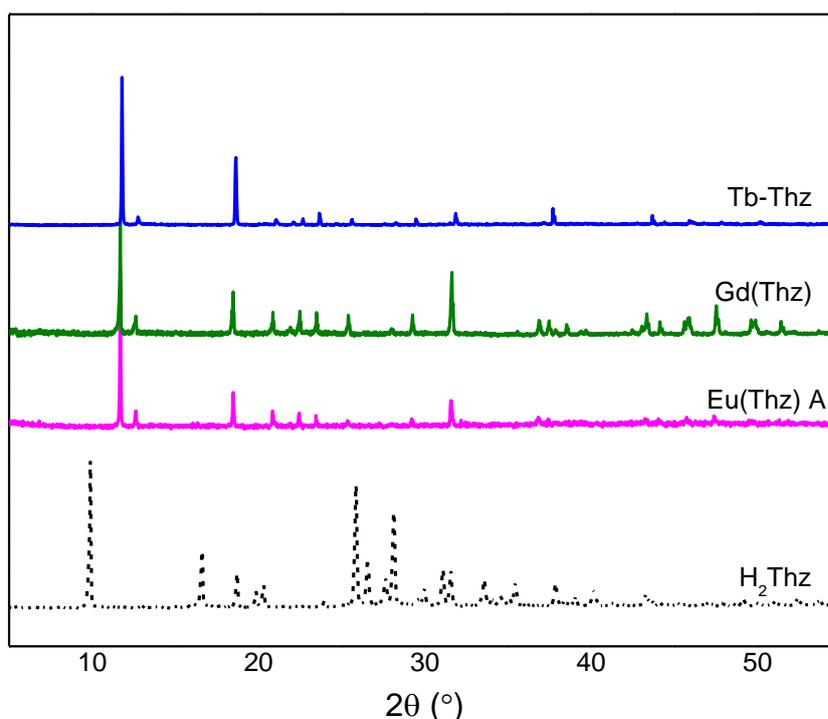
4.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X DE PÓ

A Figura 22 mostra os difratogramas de raios-X dos compostos Eu(Thz) A, Gd(Thz) e Tb(Thz), obtidos através de método solvotermal, bem como o perfil de DRX do ligante H₂Thz. É possível verificar a presença de picos de difração bem definidos e ausência de halo amorfo para esses materiais, caracterizando-os como cristalinos. Pode-se inferir também que os materiais possuem alta simetria, uma vez que são observados poucos picos de difração. O primeiro pico, também o mais intenso, em aproximadamente 11°, sugere uma cela unitária em que um dos parâmetros de rede (*a* ou *b* ou *c*) tem comprimento maior ou igual a 7,5 Å, calculado segundo a Lei de Bragg (Equação 2),

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

em que *n* é um múltiplo inteiro (de valor tido como 1) do comprimento de onda λ (1.541 Å para radiação K α do cobre), *d* é a distância interplanar e θ , o ângulo de reflexão.

Figura 22 - Difratogramas de raios-X de pó dos compostos Eu(Thz) A, Gd(Thz) e Tb(Thz), e do ligante H₂Thz.

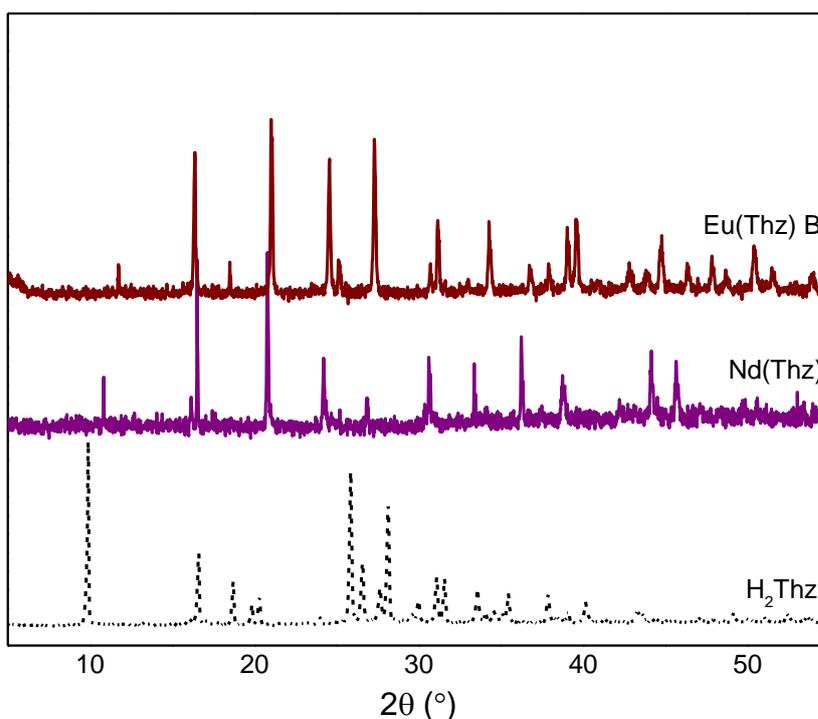


Fonte: A autora (2019).

Já a Figura 23 mostra que o perfil de difração dos compostos Nd(Thz) e Eu(Thz) B são semelhantes. Eles, no entanto, diferem por pequenos deslocamentos dos picos de difração para

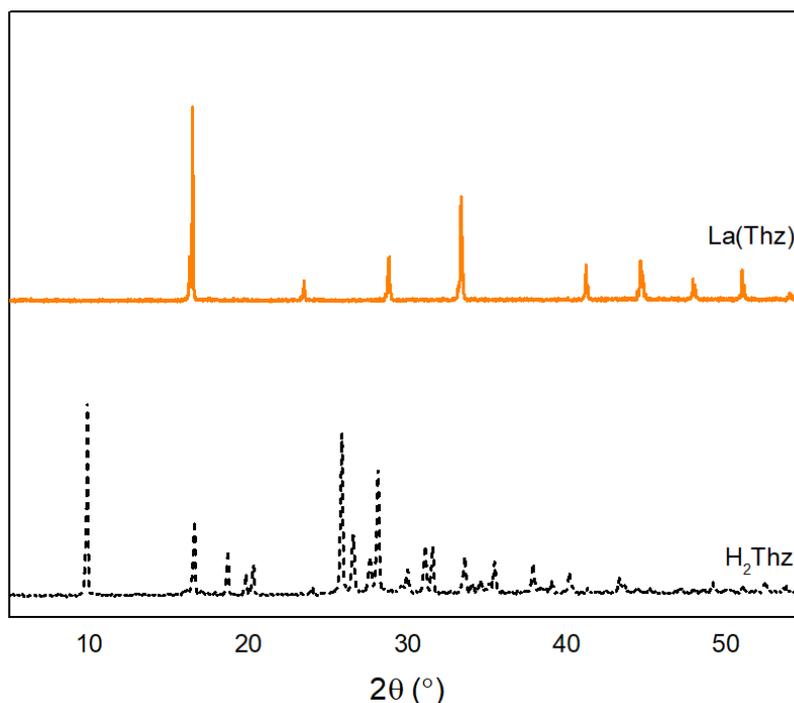
maiores, ou menores, ângulos de difração, o que pode ser atribuído a pequenas variações nas dimensões da célula unitária do cristal devidas à diferença do raio iônico dos diferentes ligantes metálicos utilizados (CALLISTER, 2007). O primeiro pico de difração também aparece por volta de 11° (como ocorre para os compostos da Figura 22). No entanto, para esses dois compostos, o pico de maior intensidade aparece por volta de 20° .

Figura 23 - Difratoformas de raios-X de pó dos compostos Eu(Thz) B e Nd(Thz), e do ligante H_2Thz .



Fonte: A autora (2019).

A Figura 24 mostra que o composto de lantânio possui padrão de DRX de pó diferente dos materiais obtidos com demais Ln^{3+} supracitados, justificando o perfil único de IV. Observa-se a presença de picos de difração bem definidos para o novo composto com La^{3+} , com primeiro pico – também o de maior intensidade – por volta de 16° . Considerando que a difração nos planos [100] seja permitida para essa estrutura, o difratograma apresentado sugere uma cela unitária menor que a dos compostos apresentados nas Figuras 22 e 23.

Figura 24 - Difratomogramas de raios-X de pó do composto La(Thz) e do ligante H₂Thz.

Fonte: A autora (2019).

4.4 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Tendo os resultados de DRX sugerido que os compostos de Eu(Thz) A, Gd(Thz) e Tb(Thz) são isoestruturais, unidos ao fato de que o composto com lantânio apresentou comportamento completamente diferente dos demais grupos, foram realizadas as análises termogravimétricas apenas dos compostos de Eu(Thz) A e La(Thz).

As curvas de análise termogravimétrica (TGA), dTG e fluxo de calor (DSC) dos compostos Eu(Thz) A e La(Thz) (Figura 25, curvas com linhas em (a) magenta e (b) laranja, respectivamente) mostram perfis de perda de massa diferentes. O TGA mostra o comportamento térmico de um material, relacionando a sua variação de massa de acordo com a variação programada de temperatura. Especificamente, o gráfico de dTG indica a curva da primeira derivada da análise termogravimétrica, exibindo os estágios de perda de massa mais acentuados característicos de cada material. Já o DSC consiste em um método calorimétrico de variação de entalpia, em que há mudança no fluxo de energia calorífica de acordo com processos endo/exotérmicos. A partir disso, tem-se que moléculas do ligante e de solventes (água e/ou DMF) estão situadas em diferentes ambientes em torno do metal, além de diferentes quantidades, para cada material.

Para a o composto com európio em sua fase A (Figura 25(a)) é possível observar 3 eventos principais (Tabela 5) no gráfico de TGA. O primeiro acontece por volta de 240 a 310 °C, com perda efetiva de massa de aproximadamente 9% (desconsiderando o aumento de massa inicial provavelmente devido ao processo de adsorção/absorção de gás durante a purga), a qual sugere a perda de solvente do material (DMF e/ou água). Esse evento corrobora as bandas no infravermelho de deformação axial $C_{sp^3}-H$ e de estiramento $-OH$, sugerindo presença de DMF e/ou água. Os demais eventos podem ser atribuídos à decomposição do ligante em duas etapas: o segundo evento ocorre entre 310 e 433 °C, com 36% de perda de massa do material, e o terceiro evento até 550 °C, com perda de massa de 25%. Pode-se admitir que aproximadamente 30% da massa inicial do composto Eu(Thz) A se refere ao óxido de európio (Ln_2O_3) formado. Os picos entre 240 e 550 °C (os quais podem ser observados na curva de dTG também) mostram eventos endotérmicos na curva de DSC (absorção de energia), em consonância com os eventos da curva de TGA, sugerindo a degradação do ligante.

Tabela 5 - Faixas de temperatura e perda de massa para cada evento do composto Eu(Thz) A.

Eventos	Faixa de T (°C)	Perda (%)
1	240–310	9
2	310–433	36
3	433–550	25

Fonte: A autora (2019).

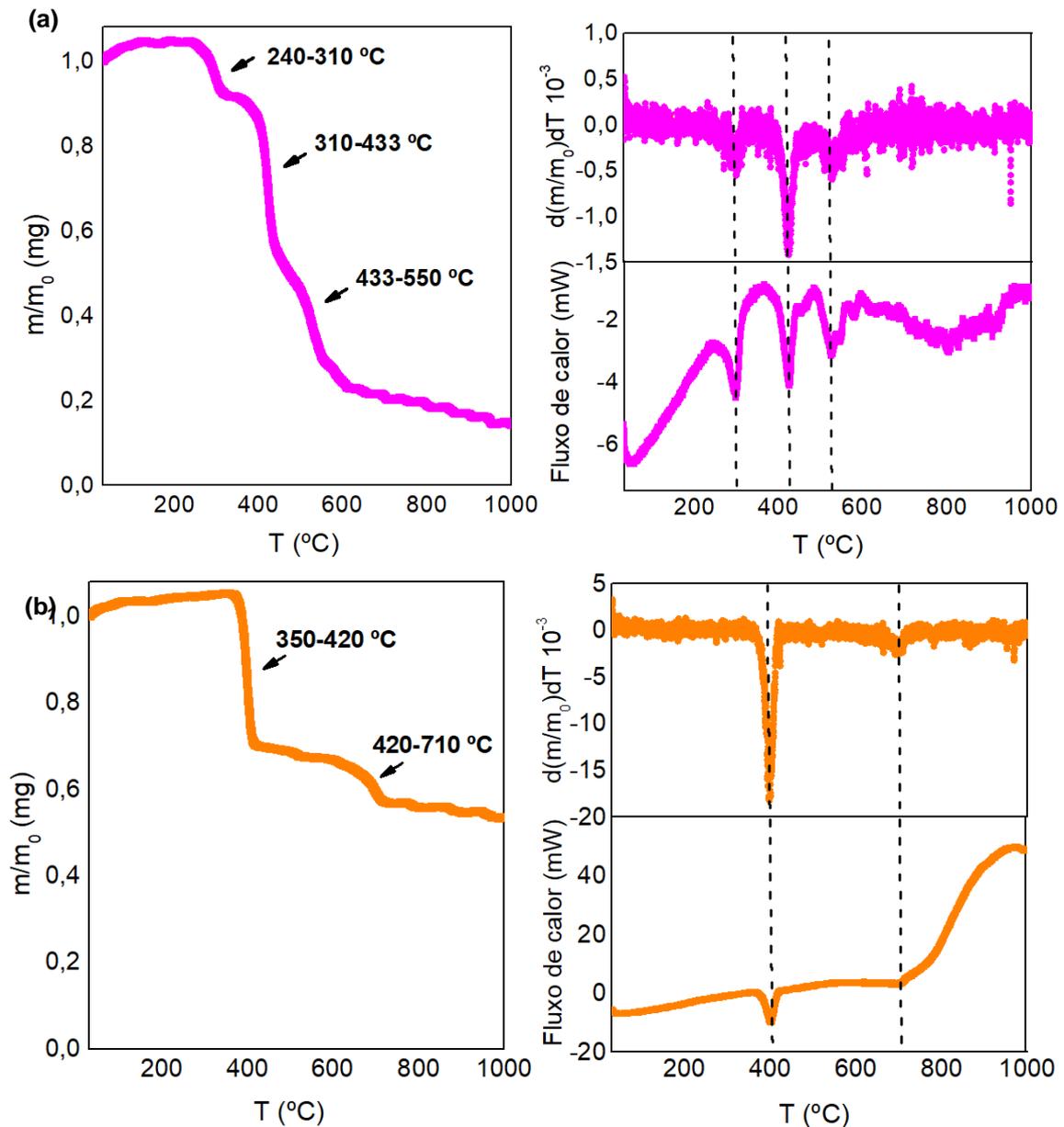
O composto La(Thz) demonstrou ser mais estável termicamente que o Eu(Thz) A, com basicamente dois eventos principais de perda de massa (Figura 25(b)). O primeiro ocorre em uma faixa de 350 a 420 °C, com 30% de perda efetiva em massa do material (desconsiderando o aumento de massa inicial devido, provavelmente, à adsorção/absorção de gás), a qual pode indicar início da decomposição do ligante junto com perda de solvente (DMF e/ou água). O evento de, aproximadamente, 420 a 710 °C equivale à perda de massa de 15%, que também pode ser atribuída à decomposição orgânica. O último evento (pico exotérmico) caracteriza o perfil de oxidação através da curva de DSC e, portanto, formação de óxido de lantânio. É observado que a 1000 °C resta, aproximadamente, 50% de massa de material (Tabela 6).

Tabela 6 - Faixas de temperatura e perda de massa para cada evento do composto La(Thz).

Eventos	Faixa de T (°C)	Perda (%)
1	350–420	30
2	420–710	15

Fonte: A autora (2019).

Figura 25 - Curvas de TGA, dTG e fluxo de calor dos compostos (a) Eu(Thz) A, em magenta, e (b) La(Thz), em laranja.



Fonte: A autora (2019).

A partir dos valores obtidos experimentalmente, pôde-se fazer os cálculos das fórmulas dos compostos baseando-se nas porcentagens finais dos materiais: 30% da massa inicial do

composto Eu(Thz) A equivale ao Eu_2O_3 , enquanto que 50% da massa inicial do La(Thz) equivale ao La_2O_3 . Assim, a fórmula genérica proposta para o material com európio foi $\text{Eu}_2(\text{Thz})_3(\text{H}_2\text{O})_x(\text{DMF})_y$. O primeiro evento de perda de massa equivaleria às moléculas de solvente, e os dois eventos seguintes correspondentes à degradação do ligante Thz. Já para o composto de lantânio, a fórmula genérica proposta foi $\text{La}_2(\text{Thz})_3(\text{H}_2\text{O})_x(\text{DMF})_y$, com degradação do ligante orgânico nos primeiro e segundo eventos, que podem estar acontecendo concomitantemente à eliminação de solvente.

Como alguns compostos sintetizados no presente trabalho apresentam centros metálicos emissores que podem relacionar seu perfil emissor com o ambiente que o Ln^{3+} se encontra, foram estudadas suas propriedades luminescentes através dos espectros de emissão, excitação e tempo de vida, mostrados a seguir.

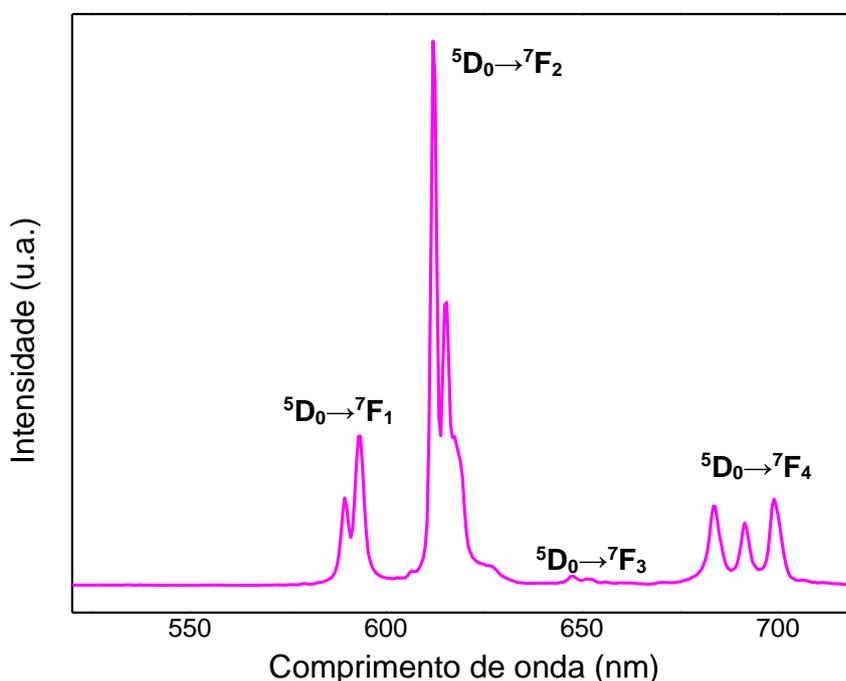
4.5 LUMINESCÊNCIA

4.5.1 Espectros de emissão

O espectro de emissão (Figura 26) para o composto Eu(Thz) A foi obtido à temperatura ambiente com comprimento de onda máximo de excitação em 395 nm, monitorando de 410 a 720 nm. Em geral, é possível observar as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2, 3$ e 4) características desse metal, no entanto, nessa amostra, a transição 0-0 não foi observada. A presença da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, em geral na região de 570-585 nm, indica ausência de centro de inversão em torno do lantanídeo. Essa transição 0-0 no espectro indica que o íon Eu^{3+} ocupa um ambiente com simetria C_{nv} , C_n ou C_s . Além disso, tal transição é geralmente utilizada na determinação da presença de sítios não-equivalentes em uma matriz cristalina, ou para indicar a presença de várias espécies diferentes de Eu^{3+} , já que os níveis $^5\text{D}_0$ e $^7\text{F}_0$ não são degenerados (BINNEMANS, 2015). No entanto, vale ressaltar que o número de bandas da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ não reflete o número de sítios distintos de íons európio em um cristal, visto que podem existir transições não observáveis, como aquelas associadas aos sítios que possuem simetrias diferentes de C_{nv} , C_n ou C_s . Dessa forma, a investigação de sítios diferentes poderia ser realizada por meio de excitação seletiva através de uma fonte de laser ajustável, e, com isso, determinar o espectro de luminescência individualmente de cada sítio (TANNER, 2013). No presente trabalho, só é possível observar transições para o composto a partir da $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, que ocorre pelo mecanismo de dipolo magnético, através de duas linhas em seu espectro de emissão

centradas em 589 e 593 nm. A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ é a mais intensa da Figura 26. Ela também é chamada de hipersensível e, de acordo com o espectro, possui três picos, com máximo em 612 nm. Essa transição é a principal responsável pela luminescência avermelhada do Eu(Thz) A, bem como de demais compostos com Eu^{3+} , e é majoritariamente governada por dipolo elétrico, intensamente influenciada pelo campo ligante em torno do íon metálico. A partir das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, é possível fazer uma relação comparativa entre suas intensidades e a microsimetria do Eu^{3+} , chamada de razão de simetria $R_{01/02}$. Dessa forma, tem-se que em ambientes com sítio local com centro de inversão, a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ perde intensidade, enquanto a ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ domina o espectro. Já em ambientes com sítios sem centro de inversão, há um relaxamento das regras de seleção para a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, fazendo com que esta domine o espectro (FILHO; JUNIOR; SIGOLI, 2022). A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ (647 nm) apresenta esperada baixa intensidade, por ser uma transição proibida pelas regras de seleção. Já a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ (683, 691 e 698 nm) tem intensidade influenciada pela simetria do centro metálico e, também, pela composição química do ambiente de coordenação do íon de európio. Com isso, baseado nas análises realizadas, tem-se que neste composto o európio pode estar em um ambiente com centro de inversão, ambiente este com simetria diferente de C_{nv} , C_n ou C_s . Adicionalmente, a razão de simetria $R_{01/02}$ corrobora o ambiente com centro de inversão, uma vez que é observada a predominância da intensidade da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$.

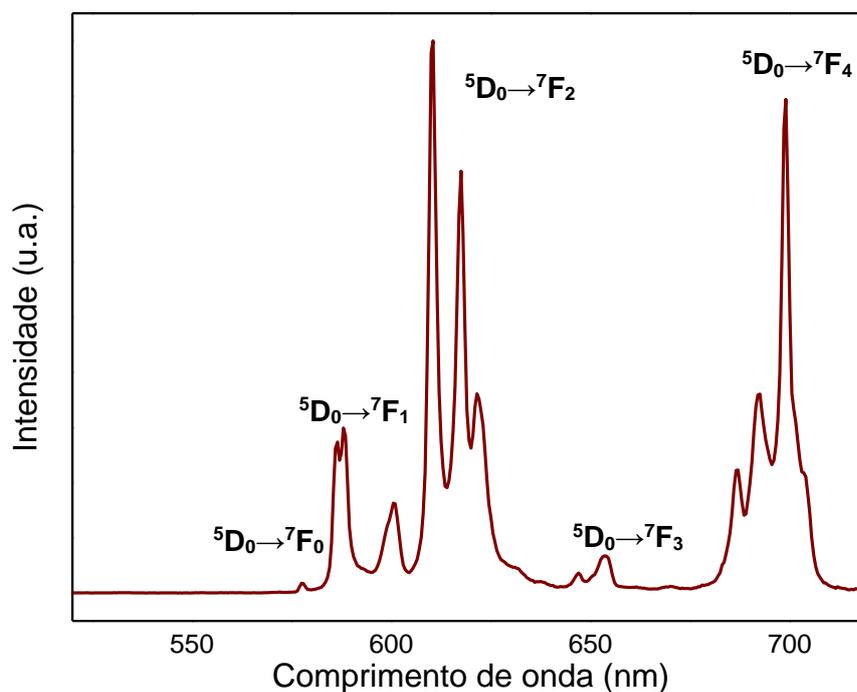
Figura 26 - Espectro de emissão ($\lambda_{\text{exc}} = 395 \text{ nm}$) obtido à temperatura ambiente para o composto Eu(Thz) A.



Fonte: A autora (2019).

O espectro de emissão para o composto Eu(Thz) B também foi obtido à temperatura ambiente (Figura 27). Foram observadas todas as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0-4$) características do európio, incluindo a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, com uma única banda, que ocorre centrada em 577 nm. Assim, pode-se inferir que neste composto o európio pode estar em um ambiente sem centro de inversão e com simetria C_{nv} , C_n ou C_s . A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ (686, 692 e 698 nm) chama atenção por apresentar intensidade próxima à da ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (610, 617 e 621 nm, característica de sua luminescência avermelhada), e maior que a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (586, 588 e 600 nm). Binnemans (2015) afirma que compostos de európio (dinitrossalicilatos de metal alcalino-európio) com esse mesmo comportamento (intensidades das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ semelhantes) já foram descritos na literatura por Zhuravlev e colaboradores (ZHURAVLEV et al., 2009). Ferreira e colaboradores (2006) observaram semelhante comportamento da transição 0-4 no composto $Na_9[EuW_{10}O_{36}] \cdot 14H_2O$ polioxometalato. Os autores justificaram o efeito em termos das intensidades dos parâmetros Ω_λ e sua dependência na natureza e simetria do ambiente químico do íon Eu^{3+} , concluindo que este ambiente era altamente polarizável, com simetria do poliedro de coordenação D_{4d} ligeiramente distorcida (SÁ FERREIRA et al., 2006). Para o presente trabalho, no entanto, os cálculos de eficiência quântica e dos parâmetros Ω_λ não foram abordados, sendo objetivo de trabalhos futuros.

Figura 27 - Espectro de emissão ($\lambda_{ex} = 394$ nm) obtido à temperatura ambiente para o composto Eu(Thz) B.

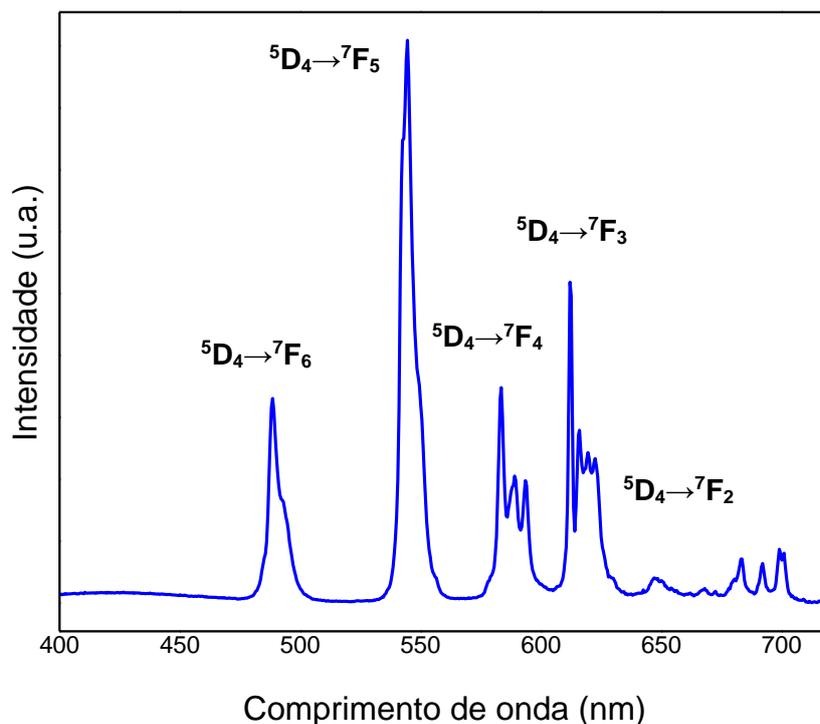


Fonte: A autora (2019).

A diferença nos espectros de emissão das duas fases dos compostos de európio (Figuras 26 e 27) indica que, além de possuírem estruturas diferentes (a partir da análise dos difratogramas de raios-X das Figuras 23 e 22), eles possuem poliedros de coordenação diferentes.

O espectro de emissão do composto Tb(Thz), Figura 28, mostra as transições características do íon Tb^{3+} . Essas transições geralmente partem do nível 5D_4 , e a emissão pode ser observada em cada região de transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ ou 6). A transição de maior intensidade é a $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, por volta de 540-555 nm (e centrada em 544 nm), principal responsável pela luminescência esverdeada deste e de demais compostos com Tb^{3+} . As bandas de emissão $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ são sensíveis à natureza do ligante, embora não forneçam informações tão precisas como sonda estrutural em comparação às transições do íon európio (RICHARDSON, 1982).

Figura 28 - Espectro de emissão ($\lambda_{exc} = 312 \text{ nm}$) obtido à temperatura ambiente para o composto Tb(Thz).



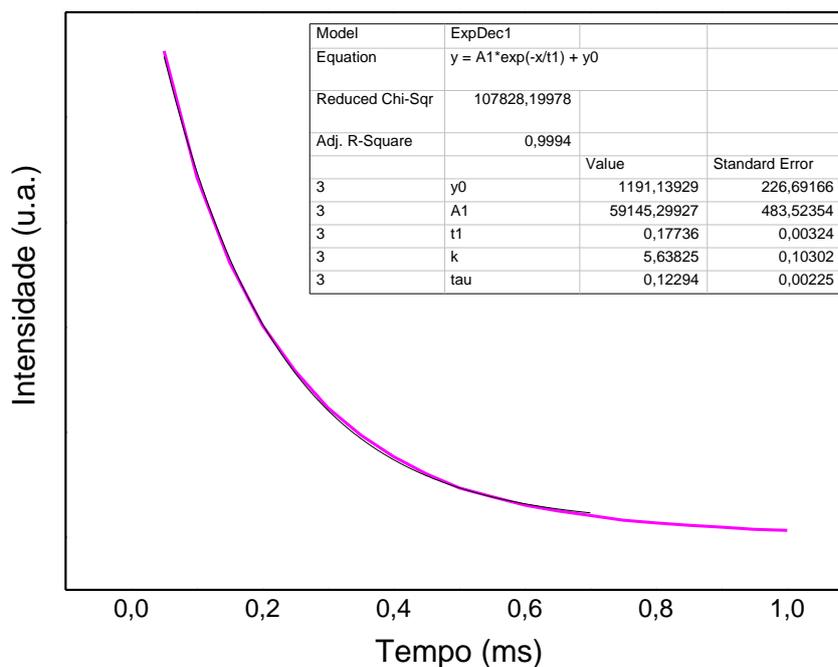
Fonte: A autora (2019).

Como sugerido pela Figura 23, espera-se que os compostos Eu(Thz) A e Tb(Thz) tenham o mesmo número de centros emissores, uma vez que são compostos isoestruturais. O composto Eu(Thz) B, no entanto, pode apresentar quantidade de sítios emissores igual ou diferente dos demais. Os estudos de tempo de vida foram realizados para quantificar esses números, e são apresentados a seguir.

4.5.2 Curvas de decaimento

O tempo de vida de luminescência é o tempo médio que o sistema permanece em estado excitado. Os modelos exponenciais das curvas de decaimento da população com o tempo foram ajustados de modo a se obter os valores de tempos de vida dos compostos de európio (fases A e B) e de térbio. A Figura 29 mostra o decaimento de tempo de vida do composto Eu(Thz) A. O ajuste monoexponencial, de equação $y = A \cdot \exp(-x/\tau) + y_0$, foi o mais adequado ($R^2 = 0,9994$), sugerindo a presença de um único estado emissor de Eu^{3+} nessa fase do cristal. O tempo de vida encontrado para essa fase foi de $\tau = 0,177 \pm 0,003 \text{ ms}$.

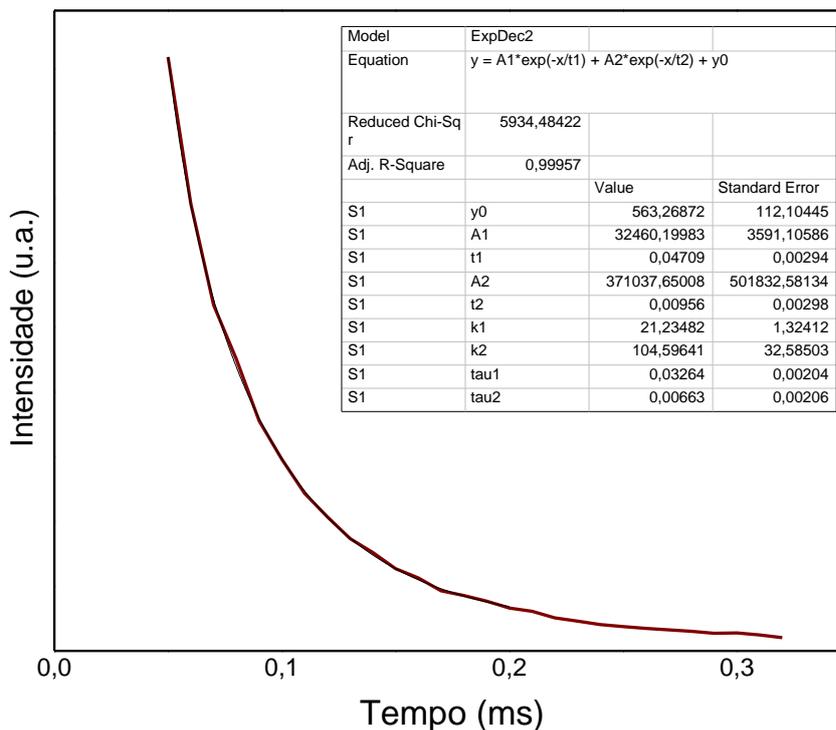
Figura 29 - Curva de decaimento para o composto Eu(Thz) A com ajuste monoexponencial.



Fonte: A autora (2019).

Para a fase B do composto de európio, apresentado na Figura 30, a função biexponencial, de equação $y = A_1 \cdot \exp(-x/t_1) + A_2 \cdot \exp(-x/t_2) + y_0$, foi a que melhor se ajustou à curva de decaimento luminescente ($R^2 = 0,9994$). Este ajuste, portanto, sugere a presença de dois ou mais centros emissores na estrutura. Os tempos de vida encontrados foram $\tau_1 = 0,047 \pm 0,003$ ms e $\tau_2 = 0,010 \pm 0,003$ ms. Estes, no entanto, foram valores mais baixos que o limite do detector do equipamento (0,05 ms) e, portanto, com maiores incertezas.

Figura 30 - Curva de decaimento para o composto Eu(Thz) B com ajuste biexponencial.

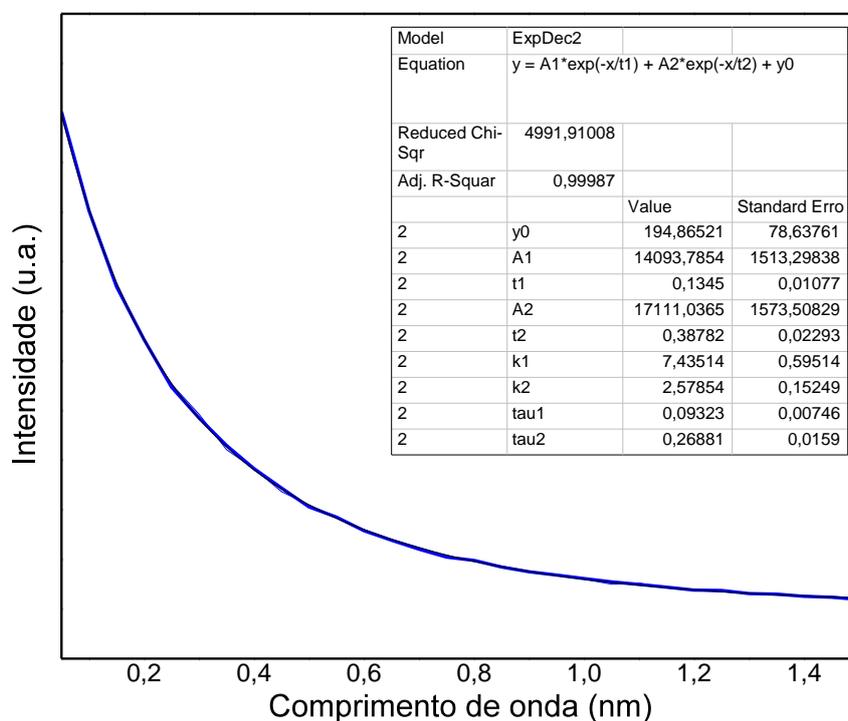


Fonte: A autora (2019).

Para o composto Tb(Thz), Figura 31, a função biexponencial de equação $y = A_1 \cdot \exp(-x/t_1) + A_2 \cdot \exp(-x/t_2) + y_0$ foi a que melhor se ajustou à curva de decaimento da população com o tempo (com valores de R^2 igual a 0,99987, respectivamente). Apesar do bom ajuste da função monoexponencial (R^2 igual a 0,99785), considerar-se-á a alta sensibilidade da técnica de luminescência e, portanto, o melhor ajuste da função biexponencial. Assim, os valores encontrados para os tempos de vida foram $\tau_1 = 0,134 \pm 0,011$ ms e $\tau_2 = 0,388 \pm 0,023$ ms, sugerindo dois ou mais centros emissores. Esperar-se-ia, de acordo com os resultados de DRX de pó dos compostos Eu(Thz) A e Tb(Thz), que ambos apresentassem semelhante número de centro emissores. No entanto, a partir do estudo do decaimento da população com o tempo, é observado o contrário. Tal fenômeno pode ocorrer devido a interações metal-metal, ou à resolução do equipamento. Um comportamento semelhante foi relatado por Oliveira et al., que apresentaram a síntese de complexos com Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+} e observaram, através do estudo fotoluminescente, que estes possuíam apenas um centro emissor, mas dois ambientes metálicos distintos a partir do estudo estrutural por DRX. Para conciliar essas observações experimentais,

os autores propuseram a ocorrência de uma forte interação entre os estados emissores desses íons lantanídeos nos dois sítios distintos, de modo a se obter apenas um valor de tempo de decaimento da luminescência (OLIVEIRA et al., 2016).

Figura 31 - Curva de decaimento para o composto com Tb(Thz) com ajuste biexponencial.



Fonte: A autora (2019).

Estudos mais aprofundados da fotoluminescência dos compostos de európio e térbio estão em curso, de modo a enriquecer trabalhos futuros, incluindo novos estudos de compostos com gadolínio.

5 RESULTADOS DAS SÍNTESES COM LIGANTE TETRATIOFULVALENO

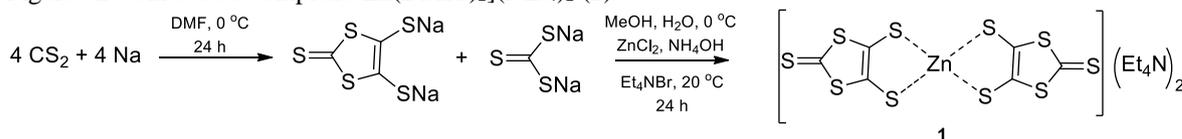
As sínteses dos dois primeiros compostos da rota sintética para obtenção do 2,3,6,7-tetrakis(2'-carboximetiltio)tetratiofulvaleno (**5**, H₄TTMTTF, da Figura 14) foram realizadas e os materiais comparados aos obtidos por Marcovicz (2018).

Dois compostos de coordenação foram sintetizados por método solvotermal a partir do ligante H₄TTMTTF (sintetizado em 2018) e sais de zinco e cobre, sob os parâmetros descritos na Tabela 2. Compostos de coordenação com o ligante 2,3,6,7-tetrakis(2'-carboximetiltio)tetratiofulvaleno nunca foram relatados anteriormente na literatura. Outros parâmetros de síntese foram testados, incluindo método de cristalização aberta sob aquecimento. Tais parâmetros e os produtos obtidos foram descritos na Tabela 8 do Apêndice B.

5.1 SÍNTESE DO COMPLEXO [Zn(DMIT)₂](NEt₄)₂

O espectro no infravermelho do complexo de zinco do DMIT (Figura 32) foi comparado ao do material sintetizado por Marcovicz (2018), e a alta similaridade entre os espectros confirma a reprodução do material (Figura 42 do Apêndice B). É possível observar a banda referente ao estiramento da ligação C=C do anel em 1413 cm⁻¹, e em 2976 cm⁻¹ uma banda referente à deformação axial da ligação C-H de carbono sp³. Em 1035 cm⁻¹, a banda referente ao estiramento simétrico da ligação C=S. As bandas em 993, 887 e 783 cm⁻¹ são referentes ao modo vibracional de estiramento da ligação C-S (WANG et al., 2008).

Figura 32 - Síntese do complexo Zn(DMIT)₂(NEt₄)₂ (**1**).



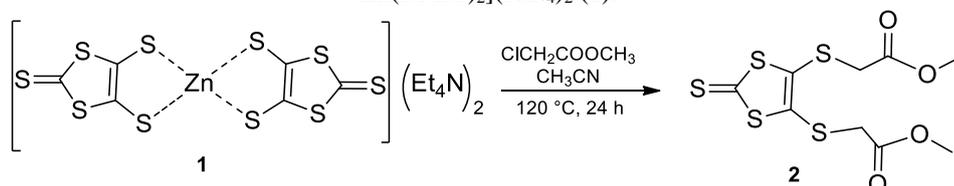
Fonte: A autora (2019).

5.2 SÍNTESE DO 4,5-BIS(2-METILACETATOTIO)-1,3-DITIOL-2-TIONA

A partir da análise do espectro de RMN ¹H, pôde-se confirmar a reprodução da síntese do composto 4,5-bis(2-metilacetatotio)-1,3-ditiol-2-tiona (**2**) a partir do complexo de DMIT (**1**) (Figura 33). É possível observar a presença de dois singletos (em 3,63 ppm e o outro em 3,76

ppm), característicos dos grupos metileno e metila, respectivamente (Figura 43(a) do Apêndice B). Os sinais em RMN ^{13}C corroboram a eficácia da síntese, apresentando os deslocamentos químicos em 37,5 ppm (CH_3), 53,0 ppm (CH_2), 136,7 ppm ($\text{C}=\text{C}$), 168,3 ppm ($\text{C}=\text{O}$) e 210,3 ppm ($\text{C}=\text{S}$) (Figura 43(b) do Apêndice B).

Figura 33 - Síntese do composto 4,5-bis(2-metilacetatotio)-1,3-ditiol-2-tiona (**2**) a partir do complexo $\text{Zn}(\text{DMIT})_2(\text{NEt}_4)_2$ (**1**).



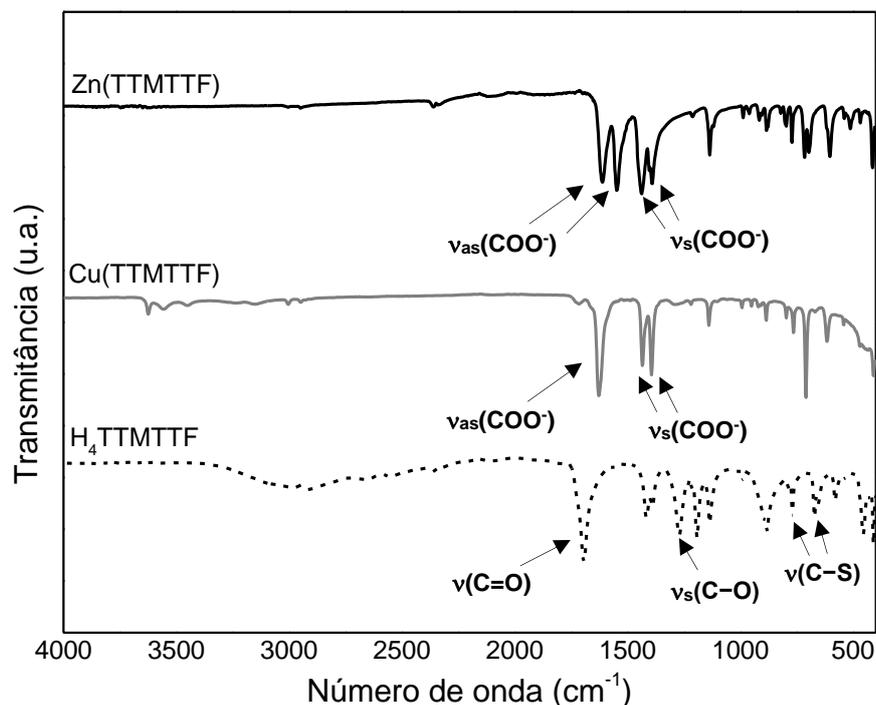
Fonte: A autora (2019).

A rota sintética do composto **2** até o ligante final, **5**, está descrita por Marcovicz (2018) na Figura 14. Esse ligante foi utilizado para a síntese dos compostos de coordenação caracterizados a seguir, com parâmetros descritos na Tabela 2.

5.3 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

Os espectros de IV dos compostos formados com sal de zinco e sal de cobre são mostrados na Figura 34, junto com o espectro do tetrácido livre derivado de TTF. Pode-se observar que as bandas dos espectros de $\text{Cu}(\text{TTMTTF})$ e $\text{Zn}(\text{TTMTTF})$ confirmam a coordenação de seus respectivos metais, e que os produtos mantiveram a natureza do ligante. Tal fato é identificado através da presença das bandas de estiramento simétrico (apresentadas em 1440 e 1392 cm^{-1} para o composto de zinco, e em 1435 e 1400 cm^{-1} para o de cobre) e de estiramento antissimétrico (em 1610 cm^{-1} e 1544 cm^{-1} para o composto $\text{Zn}(\text{TTMTTF})$, e em 1632 cm^{-1} para o de Cu^{2+}) do carboxilato. O ligante livre, sintetizado por Marcovicz em 2018, apresentou uma banda forte em 1695 cm^{-1} . Essa região é típica de estiramentos do grupamento $\text{C}=\text{O}$ (carbonila de ácido), e a ausência dela no espectro do composto com zinco e cobre sugere a desprotonação dos grupos carboxílicos do ácido. A banda em 1417 cm^{-1} refere-se à deformação angular fora do plano do grupamento $-\text{COH}$, enquanto a banda em 991 cm^{-1} ao grupamento $-\text{OH}$. Os estiramentos de $\text{C}-\text{O}$ aparecem em 1192 e 1138 cm^{-1} . Bandas nas regiões de 885 , 771 e 671 cm^{-1} foram atribuídas a estiramentos da ligação $\text{C}-\text{S}$, observadas nos três espectros, referentes à estrutura do ligante.

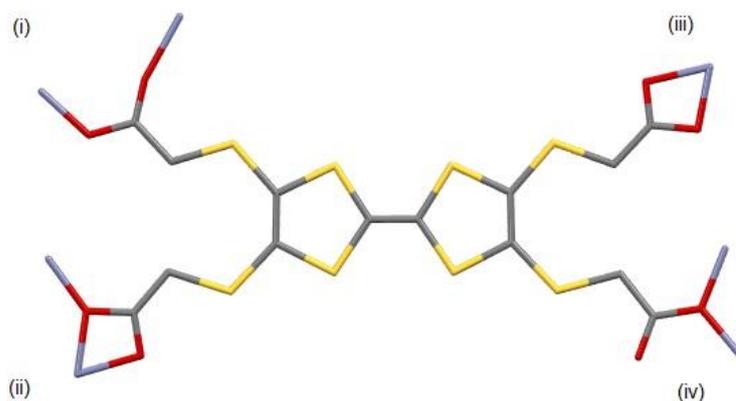
Figura 34 - Espectros no infravermelho dos compostos com cobre, zinco, e do ligante 2,3,6,7-tetrakis(2'-carboximetilto)tetratiofulvaleno.



Fonte: A autora (2019).

Por possuir quatro grupamentos carboxilato, o ligante desprotonado (TTMTTF^{4+}) é capaz de coordenar a centros metálicos M^{2+} através de diferentes modos, como já mencionado para o ligante Thz^{2-} . A Figura 35 ilustra alguns modos de coordenação possíveis do composto tetrácido com metal de transição. Apesar dos estudos de Deacon e Phillips (1980) reportarem a previsão do modo de coordenação do composto a partir do valor de Δ do sal de sódio do ligante, pode-se ter uma ideia da forma como o metal se liga ao TTMTTF^{4+} a partir do valor de Δ do ligante ácido (GOMES et al., 2019). Assim, têm-se valores Δ menores que aquele calculado para o ligante, o que sugere uma coordenação do tipo quelato (Figura 31(iii)) ao centro metálico de M^{2+} ($\text{M} = \text{Zn}$ ou Cu).

Figura 35 - Alguns modos de coordenação do centro metálico ao TTMtTF⁴⁺, em que (i) é o modo ponte bidentada syn-anti, (ii) modo quelato e ponte monodentada adicional, (iii) modo quelato, e (iv) ponte bidentada syn-syn e ponte monodentada adicional.



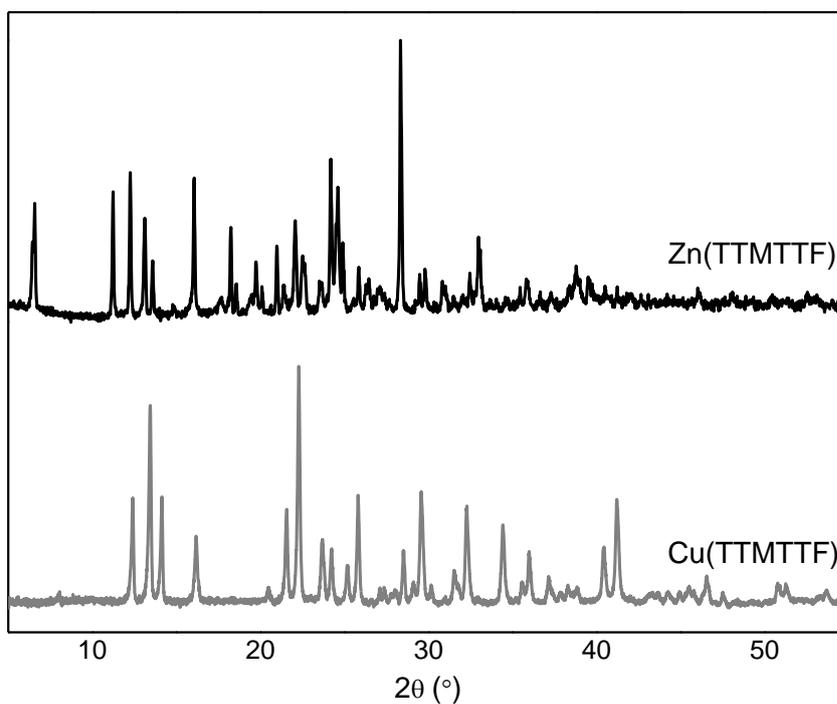
Fonte: A autora (2019).

Outras condições de síntese foram utilizadas para a obtenção de cristal de qualidade adequada para elucidação estrutural por DRX de monocristal. Concentrações menores de ligante e metal também foram testadas de modo a se obter cristais de melhor qualidade. Os espectros no infravermelho são apresentados na Figura 44 do Apêndice B e mostram os perfis de cada composto de acordo com seus respectivos parâmetros de síntese. Os parâmetros estão descritos na Tabela 8 do Apêndice B.

5.4 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X DE PÓ

A Figura 36 apresenta o DRX de pó dos compostos com zinco e cobre e mostra dois perfis de difração diferentes. Pode-se observar um pico intenso em aproximadamente 28,35° no difratograma do Zn(TTMtTF), enquanto o pico mais intenso no DRX do Cu(TTMtTF) aparece em 22°. O primeiro pico (composto com zinco) é apresentado em ângulo baixo, 6,49°, sugerindo uma cela unitária grande, em que um dos parâmetros de rede (*a* ou *b* ou *c*) tem comprimento maior ou igual a 13,6 Å (Equação 2).

Figura 36 - DRX de pó dos compostos Zn(TTMTTF) e Cu(TTMTTF).



Fonte: A autora (2019).

Apesar de iniciais, os estudos de síntese de compostos com o ligante derivado de TTF é promissor pelas propriedades magnéticas e elétricas já citadas que tais materiais podem adquirir. Adicionalmente, tais compostos foram relatados de forma inédita neste trabalho, pretendendo-se melhorar as condições de síntese para obtenção da estrutura desses e de novos compostos.

6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

6.1 CONCLUSÕES DAS SÍNTESES COM LIGANTE TIAZOLOTIAZOL

A síntese do ligante Thz^{2-} foi realizada para posterior formação de compostos de coordenação com íons lantanídeos via método solvotermal. As condições de síntese do composto de Eu^{3+} com o ligante Thz^{2-} foram adaptadas de modo a obter cristais de formato prisma tetragonal, como previamente reportado. Tal adaptação deu origem a duas fases do composto: a prismática ($\text{Eu}(\text{Thz})$ A) e a esférica ($\text{Eu}(\text{Thz})$ B). Analogamente, compostos de coordenação inéditos foram obtidos com esse mesmo ligante e outros íons lantanídeos ($\text{Ln} = \text{Nd}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$ e Tb^{3+}), com proporção metal:ligante de 1:2. Alguns testes foram realizados com proporção 1:1 (metal:ligante), como o produto de cristais com La^{3+} abordado no presente trabalho, que apresentou resultados com perfis únicos em comparação com os demais. Algumas caracterizações foram realizadas, como microscopia eletrônica de varredura, difratometria de raios-X em pó, espectroscopia vibracional no infravermelho, análise termogravimétrica, e estudos luminescentes para as duas fases do composto com európio e o para o composto com térbio.

As micrografias dos compostos $\text{Eu}(\text{Thz})$ A e $\text{Tb}(\text{Thz})$ mostraram cristais de hábitos parecidos (prisma tetragonal), mas diferentes do composto $\text{La}(\text{Thz})$, de cristais aciculares. Os espectros no infravermelho dos compostos demonstram três perfis diferentes. Os IVs do grupo $\text{Eu}(\text{Thz})$ A, $\text{Gd}(\text{Thz})$ e $\text{Tb}(\text{Thz})$ sugerem coordenação por modo quelato e/ou ponte bidentada. Já os IVs para o grupo $\text{Eu}(\text{Thz})$ B e $\text{Nd}(\text{Thz})$ (e para o composto $\text{La}(\text{Thz})$) apenas modo bidentado quelato. A semelhança no perfil dos IVs para esses grupos sugere isoestruturalidade entre eles, confirmado com os perfis de difração de raios-X de pó desses materiais. Os padrões de DRX para o primeiro grupo isoestrutural sugere alta simetria, diferentemente dos padrões de DRX do segundo grupo, que possui maior número de picos de difração. O TGA do $\text{Eu}(\text{Thz})$ B corrobora o IV, confirmando presença de solvente no composto. Já o TGA do $\text{La}(\text{Thz})$ mostra um perfil simples com dois eventos principais de perda de massa. Os espectros de emissão e curvas de decaimento para as duas fases do composto de európio foram obtidos, sugerindo um centro emissor para a fase A e dois ou mais para a fase B. O espectro de emissão para o $\text{Tb}(\text{Thz})$ foi obtido e a curva de decaimento com ajuste biexponencial sugere presença de mais de um centro emissor.

6.2 CONCLUSÕES DAS SÍNTESES COM LIGANTE TETRATIOFULVALENO

Realizaram-se as primeiras etapas da síntese do tetrácido derivado de TTF e os produtos 1,3-ditiol-2-tiona-4,5-ditiolato (DMIT) e 4,5-bis(2-metilacetatoto)-1,3-ditiol-2-tiona foram obtidos. O DMIT foi caracterizado por espectroscopia no infravermelho e comparado ao produto previamente obtido por Marcovicz em 2018, confirmando as bandas características do produto. O éster derivado do DMIT foi caracterizado por ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C , ratificando a reprodução da síntese. Dois compostos de coordenação com ligante 2,3,6,7-tetrakis(2'-carboximetiltio)tetratiofulvaleno e metais de transição foram sintetizados via método solvotermal. Um sólido amarronzado foi obtido com zinco e o produto de cobre obtido foi um sólido de coloração esverdeada. Os dois produtos foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho e difração de raios-X de pó, que mostrou tratar-se de produtos diferentes. O espectro no IV demonstrou que os produtos mantiveram a natureza do ligante, sugerindo uma coordenação via oxigênios da carboxila de modo quelato para os compostos $\text{Zn}(\text{TTMTTF})$ e $\text{Cu}(\text{TTMTTF})$. Os perfis de DRX de pó desses compostos apresentaram diversos picos de difração, sendo que, para o composto com zinco, sugere-se uma cela unitária grande, de comprimento maior ou igual a 13,6 Å.

6.3 PERSPECTIVAS

Para continuação do presente trabalho, têm-se como perspectivas as seguintes:

- Realizar difração de raios-X de monocristal dos compostos;
- Realizar análises complementares, como análise elementar dos compostos sintetizados;
- Sintetizar o ligante 2,3,6,7-tetrakis(2'-carboximetiltio)tetratiofulvaleno;
- Sintetizar novas fases com o ligante 2,3,6,7-tetrakis(2'-carboximetiltio)tetratiofulvaleno e outros metais de transição do bloco d e lantanídeos;
- Sintetizar novos PCs com ligante Thz^{2-} e combinações de íons lantanídeos;
- Estudar as propriedades dos compostos sintetizados para propor aplicação no setor ambiental.

REFERÊNCIAS

- ABEDINI, J. et al. Lead(II) complexes of 2,2'-diamino-4,4'-bithiazole (DABTZ) including crystal structure of a novel 1D chain polymer, [PB(DABTZ)(μ -SCN)(μ -NO₃)]_n. **Journal of Coordination Chemistry**, v. 58, n. 18, p. 1719–1726, 2005.
- ALLENDORF, M. D. et al. Luminescent metal-organic frameworks. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 5, p. 1330–1352, 2009.
- APREA, A. et al. Thiazolo[5,4-d]thiazole-2,5-dicarboxylic acid, C₆H₂N₂O₄S₂, and its coordination polymers. **Solid State Sciences**, v. 12, n. 5, p. 795–802, 2010.
- ARICI, M.; YES, O. Z.; DEGE, N. Three Co(II) coordination polymers constructed from 2,5-di(4-pyridyl) thiazolo[5,4-d]thiazole and V-shaped dicarboxylic acids: Syntheses, characterizations, structural diversity and optical properties. **Polyhedron**, v. 163, p. 77–83, 2019.
- AUMÜLLER, A. et al. A Radical Anion Salt of 2,5-Dimethyl-N,N'-dicyanoquinonediimine with Extremely High Electrical Conductivity. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 25, n. 8, p. 740–741, 1986.
- AZOV, V. A. Recent advances in molecular recognition with tetrathiafulvalene-based receptors. **Tetrahedron Letters**, v. 57, n. 49, p. 5416–5425, 2016.
- BAI, J. et al. Crystal structure, magnetic properties and multiplex photoluminescence of Dy-exclusive coordination polymer based on quinoline-2-carboxylic acid. **Inorganica Chimica Acta**, v. 492, p. 182–185, 2019.
- BATTEN, S. R. et al. Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013). **Pure and Applied Chemistry**, v. 85, n. 8, p. 1715–1724, 2013.
- BEVK, D. et al. Thiazolo[5,4-d]thiazoles – promising building blocks in the synthesis of semiconductors for plastic electronics. **RSC Advances**, v. 3, p. 11418–11431, 2013.
- BINNEMANS, K. Interpretation of europium (III) spectra. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 295, n. FEBRUARY, p. 1–45, 2015.
- BRILLANTE, A. et al. Electronic Spectra of Thiazolo[5,4-d]Thiazole. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 100, n. 3–4, p. 263–274, 1983.
- BURTCH, N. C. et al. Mechanical Properties in Metal-Organic Frameworks : Emerging Opportunities and Challenges for Device Functionality and Technological Applications. **Advanced Materials**, v. 1704124, p. 1–18, 2018.
- CAI, Y. et al. Electrochemical sensing performance of Eu-BTC and Er-BTC frameworks toward Sunset Yellow. **Analytica Chimica Acta**, v. 1062, p. 78–86, 2019.
- CALLISTER, W. D. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. 7th. ed. New York, NY: John Wiley & Sons, Inc., 2007. v. 26

CHEN, B. et al. Crystal structures, gas adsorption, and electrochemical properties of electroactive coordination polymers based on the tetrathiafulvalene-tetrabenzoate ligand. **Crystal Growth and Design**, v. 15, n. 4, p. 1861–1870, 2015.

CLEMENTINO, R. et al. Structural description, luminescent and magnetic properties of novel 2-D coordination polymers containing thiazolo[5,4-d]thiazole rings and trivalent lanthanide ions. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 268, p. 94–101, 2018.

CLEMENTINO, R. **Polímeros de coordenação contendo tiazolo[5,4-d]tiazol-2,5-dicarboxilato e íons lantanídeos**: estrutura, luminescência e propriedades magnéticas. Tese (Doutorado em Ciência de Materiais) - Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal de Pernambuco. Recife, p. 107, 2018.

COTTON, F. A. et al. **Advanced Inorganic Chemistry**. 6. ed. New York: John Wiley & Sons, 1999.

CUI, Y. et al. Luminescent Functional Metal–Organic Frameworks. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 2, p. 1126–1162, 2012.

DEACON, G. B.; PHILLIPS, R. J. Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 33, p. 227–250, 1980.

DU, M. et al. Design and construction of coordination polymers with mixed-ligand synthetic strategy. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 257, p. 1282–1305, 2013.

FALCÃO, E. et al. Hybrid Organic - Inorganic Framework Structures : Influence of Cation Size on Metal - Oxygen - Metal Connectivity in the Alkaline Earth Thiazolothiazoledicarboxylates. **Inorg. Chem.**, v. 47, n. 18, p. 8336–8342, 2008.

FAN, H. et al. Investigation on third-order nonlinear optical properties of two Au(dmit)2/PMMA thin films by Z-scan technique in picosecond pulse regime. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, v. 107, n. 4, p. 829–833, 2012.

FANG, X.; ZONG, B.; MAO, S. Metal – Organic Framework-Based Sensors for Environmental Contaminant Sensing. **Nano-Micro Letters**, v. 10, n. 4, p. 1–19, 2018.

FÉREY, G. Hybrid porous solids: Past, present, future. **Chemical Society Reviews**, v. 37, n. 1, p. 191–214, 2008.

FILHO, P. C. de S.; JUNIOR, A. G. B.; SIGOLI, F. A. (orgs.). **Lantanídeos**: química, luminescência e aplicações. Campinas: Átomo, 2022.

GALAÇO, A. R. B. S.; LIMA, J. F.; SERRA, O. A. Os lantanídeos nas redes metalorgânicas: uma nova classe de materiais porosos. **Química Nova**, v. 41, n. 6, p. 678–690, 2018.

GAO, D. et al. catena-Poly[[[(2-amino-1,3-benzo- thiazole-6-carboxylato-k2O,O')](2,2'-bipyridyl-k2N,N')cadmium]-u-2-amino- 1,3-benzothiazole-6-carboxylato- k3N1:O,O']. **Acta Crystallographica Section E**, 2012.

GOMES, E. M. et al. Study of energy transfer mechanism in the Eu III and Gd III homobimetallic complexes containing the anti-inflammatory drug naproxen and N,N-donors

ligands. **Journal of Luminescence**, v. 210, n. January, p. 104–118, 2019.

GUSTAFSSON, M. et al. A family of highly stable lanthanide metal-organic frameworks: Structural evolution and catalytic activity. **Chemistry of Materials**, v. 22, n. 11, p. 3316–3322, 2010.

HAMEAU, A. et al. 4,5-Bis(methylthio)-1,3-dithiole-2-thione, a versatile sulphur-rich building block for the self-assembly of Cu(I) and Ag(I) coordination polymers: Dithioether versus thiocarbonyl bonding. **Inorganica Chimica Acta**, v. 388, p. 60–70, 2012.

HUSSAIN, S. et al. Synthesis, Thermal, Structural Analyses, and Photoluminescent Properties of a New Family of Malonate-Containing Lanthanide(III) Coordination Polymers. **Frontiers in Chemistry**, v. 7, n. 260, p. 1–16, 2019.

JANA, S. et al. Influence of Axial Linkers on Polymerization in Paddle-Wheel Cu(II) Coordination Polymers for the Application of Optoelectronics Devices. **Crystal Growth and Design**, v. 19, n. 11, p. 6283–6290, 2019.

JOHNSON, J.; ROTENBERG, D.; KETCHAM, R. Thiazolothiazoles. The parent heterocycle and its carboxylic and amino derivatives. **Journal of the American Chemical Society**, v. 92, n. 13, p. 4046–4050, 1970.

KATO, R. Development of π -Electron Systems Based on $[M(\text{dmit})_2]$ (M: Ni and Pd; dmit: 1,3-Dithiole-2-thione-4,5-dithiolate) Anion Radicals. **Bull. Chem. Soc. Jpn.**, v. 87, n. 3, p. 355–374, 2014.

KITAGAWA, S.; KITAURA, R.; NORO, S. I. Functional porous coordination polymers. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 43, n. 18, p. 2334–2375, 2004.

KNIGHTON, R. C. et al. A one-step synthesis towards new ligands based on aryl-functionalised thiazolo[5,4-d]thiazole chromophores. **Tetrahedron Letters**, v. 51, n. 41, p. 5419–5422, 2010.

LI, H. et al. Establishing microporosity in open metal-organic frameworks: Gas sorption isotherms for Zn(BDC) (BDC = 1,4-benzenedicarboxylate) [28]. **Journal of the American Chemical Society**, v. 120, n. 33, p. 8571–8572, 1998.

LI, Y. et al. Advances of Metal-Organic Frameworks in Energy and Environmental Applications. **Chinese Journal of Chemistry**, v. 35, n. 10, p. 1501–1511, 2017.

LIN, R. B. et al. Our journey of developing multifunctional metal-organic frameworks. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 384, p. 21–36, 2019.

MAIENFISCH, P.; EDMUNDS, A. J. F. Thiazole and Isothiazole Ring-Containing Compounds in Crop Protection. **Advances in Heterocyclic Chemistry**, v. 121, p. 35–88, 2017.

MAMADA, M. et al. n-Type Organic Field-Effect Transistors with High Electron Mobilities Based on Thiazole-Thiazolothiazole Conjugated Molecules. **Chem. Mater.**, n. 9, p. 5404–5409, 2007.

MARCOVICZ, C. et al. Nonlinear optical behavior of two tetrathiafulvalene derivatives in the

picosecond regime. **Chemical Physics Letters**, v. 702, p. 16–20, 2018.

MARCOVICZ, C. **Síntese de derivados de 1,3-ditiol-2-tiona-4,5-ditiolato e tetratiofulvaleno**. Tese (Doutorado em Química) - Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco. Recife, p. 102. 2018.

MARQUES, L. F. et al. Synthesis and crystal structure of a cobalt(II) coordination polymer constructed from 2,6-pyridinedicarboxylate anion and 1,3-bis(4-pyridyl)propane nitrogen ligand. **Inorganica Chimica Acta**, v. 365, n. 1, p. 454–457, 2011.

MEDISHETTY, R.; ZARE, J. K.; MAYER, D. Nonlinear optical properties, upconversion and lasing in metal-organic frameworks. **Chem. Soc. Rev.**, p. 4976–5004, 2017.

MILLAN, S.; MAKHLOUFI, G.; JANIAC, C. Incorporating the Thiazolo[5, 4-d]thiazole Unit into a Coordination Polymer with Interdigitated Structure. **Crystals**, n. 8, v. 30, 2018.

MINGABUDINOVA, L. R. et al. Metal–organic frameworks as competitive materials for non-linear optics. **Chem. Soc. Rev.**, v. 45, p. 5408–5431, 2016.

MISHRA, C. B.; KUMARI, S.; TIWARI, M. European Journal of Medicinal Chemistry Thiazole : A promising heterocycle for the development of potent CNS active agents. **European Journal of Medicinal Chemistry**, v. 92, p. 1–34, 2015.

MOORE, E. G.; SAMUEL, A. P. S.; RAYMOND, K. N. ChemInform Abstract: From Antenna to Assay: Lessons Learned in Lanthanide Luminescence. **Chem. Inform.**, v. 40, n. 31, 2009.

NARAYAN, T. C. et al. High Charge Mobility in a Tetrathiafulvalene-Based Microporous Metal-Organic Framework. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, p. 4–7, 2012.

NASCIMENTO, J. F. S. do et al. Solid-state tunable photoluminescence in gadolinium-organic frameworks: Effects of the Eu³⁺ content and co-doping with Tb³⁺. **New Journal of Chemistry**, v. 42, n. 7, p. 5514–5522, 2018.

NAZIM, M. et al. Solar Energy Materials and Solar Cells Tuning electronic structures of thiazolo[5,4-d]thiazole-based hole- transporting materials for efficient perovskite solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 180, p. 334–342, 2018.

OLIVEIRA, C. K. et al. Synthesis, crystal structure and luminescent properties of lanthanide extended structure with asymmetrical dinuclear units based on 2-(methylthio)benzoic acid. **Journal of Luminescence**, v. 170, p. 528–537, 2016.

PALACIOS, E.; JUÁREZ-LÓPEZ, G.; MONHEMIUS, A. J. Infrared spectroscopy of metal carboxylates: II. Analysis of Fe(III), Ni and Zn carboxylate solutions. **Hydrometallurgy**, v. 72, p. 139–148, 2004.

PETTINARI, C. et al. Application of metal-organic frameworks. **Polymer International**, v. 66, n. 6, p. 731–744, 2017.

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

RICHARDSON, F. S. Terbium(III) and Europium(III) Ions as Luminescent Probes and Stains for Biomolecular Systems. **Chemical Reviews**, v. 82, n. 5, p. 541–552, 1982.

ROBIN, A. Y.; FROMM, K. M. Coordination polymer networks with O- and N-donors: What they are, why and how they are made. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 250, n. 15–16, p. 2127–2157, 2006.

ROCHA, J. et al. Luminescent multifunctional lanthanides-based metal-organic frameworks. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 2, p. 926–940, 2011.

ROSSIN, A.; GIAMBASTIANI, G. Structural features and applications of metal-organic frameworks containing thiazole- and thiazolidine-based spacers. **Cryst. Eng. Comm.**, v. 17, p. 218–228, 2015.

SÁ FERREIRA, R. A. et al. A theoretical interpretation of the abnormal $5D_0 \rightarrow 7F_4$ intensity based on the Eu^{3+} local coordination in the $\text{Na}_9[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ polyoxometalate. **Journal of Luminescence**, v. 121, n. 2 SPEC. ISS., p. 561–567, 2006.

SAMANTA, P. et al. Advanced Porous Materials for Sensing, Capture and Detoxification of Organic Pollutants toward Water Remediation. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 7, n. 8, p. 7456–7478, 2019.

SEGURA, J. L.; MARTÍN, N. New concepts in tetrathiafulvalene chemistry. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 40, n. 8, p. 1372–1409, 2001.

SMIRNOVA, N. G.; ZAVARZIN, I. V.; KRAYUSHKIN, M. M. Synthesis of condensed thiazoles. (Review). **Chemistry of Heterocyclic Compounds**, v. 42, n. 2, p. 144–166, 2006.

SU, C. et al. A Three-Dimensional, Noninterpenetrating Metal-Organic Framework with the Moganite Topology: A Simple $(4^2 \cdot 6^2 \cdot 8^2)(4 \cdot 6^4 \cdot 8)^2$ Net Containing Two Kinds of Topologically Nonequivalent Points. **Inorganic Chemistry Communication**, v. 43, n. 22, p. 6881–6883, 2004.

SUH, S. W.; KIM, C.; KIM, I. H. *catena*-Poly[[bis(2-aminothiazole- κ N)cadmium(II)]-di- μ -thiocyanato- κ^2 N:S; κ^2 S:N]. **Acta Cryst.**, v. E63, 2007.

SUTTON, C. C. R.; SILVA, G.; FRANKS, G. V. Modeling the IR Spectra of Aqueous Metal Carboxylate Complexes: Correlation between Bonding Geometry and Stretching Mode Wavenumber Shifts. **Chem. Euro. J.**, v. 21, p. 6801–6805, 2015.

TAJIMA, H. et al. Magnetic and transport properties of an ambient-pressure superconductor α -EDT-TTF[Ni(dmit) $_2$]. **Synthetic Metals**, v. 85, n. 1–3, p. 1585–1586, 1997.

TANNER, P. A. Some misconceptions concerning the electronic spectra of tri-positive europium and cerium. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 12, p. 5090–5101, 2013.

TRANCHEMONTAGNE, D. J. et al. Secondary building units, nets and bonding in the chemistry of metal-organic frameworks. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 5, p. 1257–1283, 2009.

WANG, B. et al. Applications of metal-organic frameworks for green energy and environment: New advances in adsorptive gas separation, storage and removal. **Green**

Energy and Environment, v. 3, n. 3, p. 191–228, 2018.

WANG, E. et al. Three 2-Aminobenzothiazole-Based Mercury Complexes Tuned by Competitive Coordination Between the Coligands: Synthesis, Structures, and Fluorescent Properties. **Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry**, v. 41, p. 791–797, 2011.

WANG, H. Y. et al. Functional coordination polymers based on redox-active tetrathiafulvalene and its derivatives. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 345, p. 342–361, 2017.

WANG, X. Q. et al. 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, n. 8–9, p. 2342–2353, 2008.

WUDL, F.; SMITH, G. M.; HUFNAGEL, J. Bis- 1,3-dithiolium Chloride: an Unusually Stable Organic Radical. **J. Chem. Soc. D**, p. 1453–1454, 1970.

WYBOURNE, B. G. **Spectroscopic Properties of Rare Earths**. [s.l.] John Wiley & Sons. Inc., 1965.

XU, C. et al. Functional metal–organic frameworks for catalytic applications. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 388, p. 268–292, 2019a.

XU, T. Y. et al. A water-stable luminescent Zn(II) coordination polymer based on 5-sulfosalicylic acid and 1,4-bis(1H-imidazol-1-yl)benzene for highly sensitive and selective sensing of Fe³⁺ ion. **Inorganica Chimica Acta**, v. 493, p. 72–80, 2019b.

YANG, F. et al. Ln(III)-MOFs (Ln = Tb, Eu, Dy, and Sm) based on triazole carboxylic ligand with carboxylate and nitrogen donors with applications as chemical sensors and magnetic materials. **Journal of Coordination Chemistry**, v. 8972, p. 1–13, 2018a.

YANG, X. et al. Recent Advances in Micro-/Nanostructured Metal–Organic Frameworks towards Photonic and Electronic Applications. **Chemistry - A European Journal**, v. 24, n. 25, p. 6484–6493, 2018b.

YUAN, S. et al. Stable Metal-Organic Frameworks: Design, Synthesis, and Applications. **Advanced Materials**, v. 30, p. 1–35, 2018.

ZHAI, Z. et al. Rational Design of Three Two-Fold Interpenetrated Metal–Organic Frameworks: Luminescent Zn/Cd-Metal–Organic Frameworks for Detection of 2,4,6-Trinitrophenol and Nitrofurazone in the Aqueous Phase. **Crystal Growth & Design**, v. 18, p. 7173–7182, 2018.

ZHAI, Z. W. et al. Amino functionalized Zn/Cd-metal-organic frameworks for selective CO₂ adsorption and Knoevenagel condensation reactions. **Dalton Transactions**, v. 48, n. 12, p. 4007–4014, 2019.

ZHANG, Y. C. et al. Bipyridinium Polymers That Dock Tetrathiafulvalene Guests in Water Driven by Donor-Acceptor and Ion Pair Interactions. **Chemistry - An Asian Journal**, v. 11, n. 7, p. 1065–1070, 2016.

ZHANG, Y.; YANG, X.; ZHOU, H. Synthesis of MOFs for heterogeneous catalysis via linker design. **Polyhedron**, v. 154, p. 189–201, 2018.

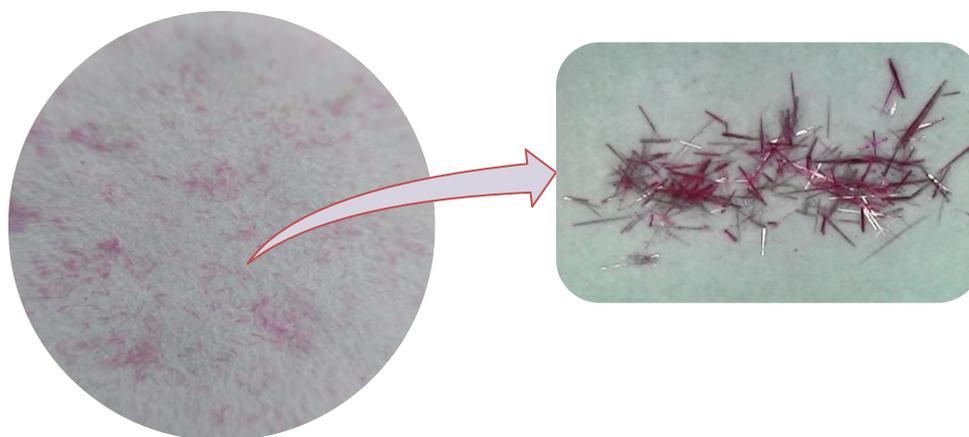
ZHAO, S. N. et al. Luminescent lanthanide MOFs: A unique platform for chemical sensing. **Materials**, v. 11, n. 4, p. 1–26, 2018.

ZHONG, J.; DING, Y.; WANG, H. Synthesis, crystal structures and properties of silver(I) complexes assembled with dmit and TTF derivatives. **Inorganica Chimica Acta**, v. 419, p. 36–44, 2014.

ZHURAVLEV, K. et al. Optical spectroscopy of europium 3,5-dinitrosalicylates—Intense red luminophores. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 72, n. 2, p. 1020–1025, 2009.

APÊNDICE A - RESULTADOS EXTRAS DAS SÍNTESES COM LIGANTE TIAZOLOTIAZOL

Figura 37 - Imagens do produto Gd(Thz) com microscópio digital portátil.



Fonte: A autora (2019).

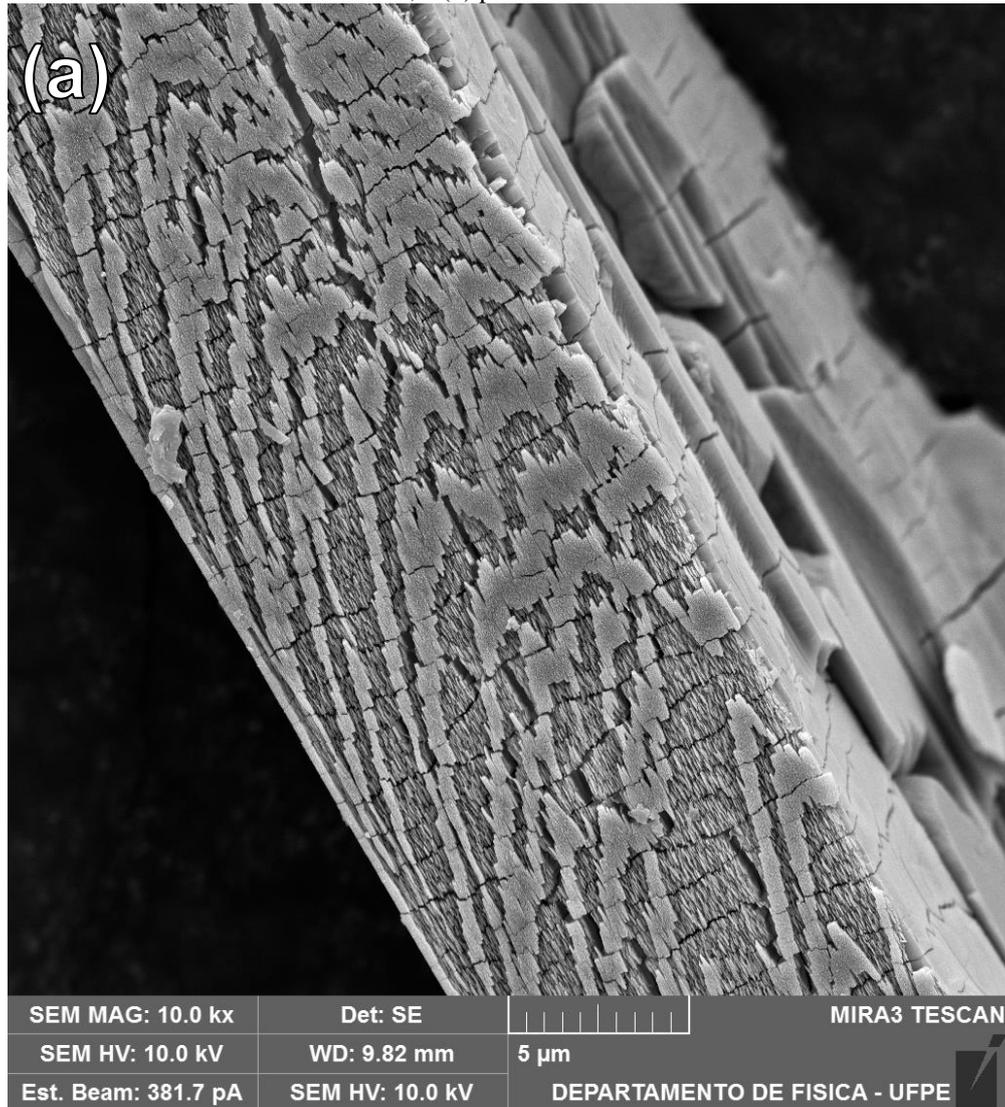
Tabela 7 - Parâmetros utilizados nas sínteses de outros compostos com Ln³⁺ e Thz²⁻.

	Ln ³⁺ (mmol)	Thz ²⁻ (mmol)	Solvente Água + DMF (mL)	Temperatura (°C)	Tempo (h)
LaCl₃.7H₂O	0,05	0,1	6,5 + 6,5	140	48
Sm(NO₃)₃.6H₂O	0,05	0,1	6,5 + 6,5	140	48
Sm(NO₃)₃.6H₂O	0,1	0,1	6,5 + 6,5	140	48
NdCl₃.xH₂O	0,1	0,1	6,5 + 6,5	140	48
NdCl₃.xH₂O	0,05	0,1	6,5 + 6,5	140	72
EuCl₃.6H₂O	0,1	0,1	6,5 + 6,5	140	48
EuCl₃.6H₂O*	0,05	0,05	4,0 + 4,0 + 1,4 (HCl 1 M)	90	24
EuCl₃.6H₂O	0,05	0,1	7,5 + 7,5	145	24
EuCl₃.6H₂O	0,05	0,1	10,1 + 2,9 (Py)	140	48
EuCl₃.6H₂O	0,05	0,1	6,5 + 6,5 (DSMO)	140	48

Composto Eu(Thz) na Figura 39.

Fonte: A autora (2019).

Figura 38 - Imagens de (a) microscopia eletrônica de varredura da amostra Eu(Thz) A com magnificação de 10000 x, e (b) padrão de monocristal.

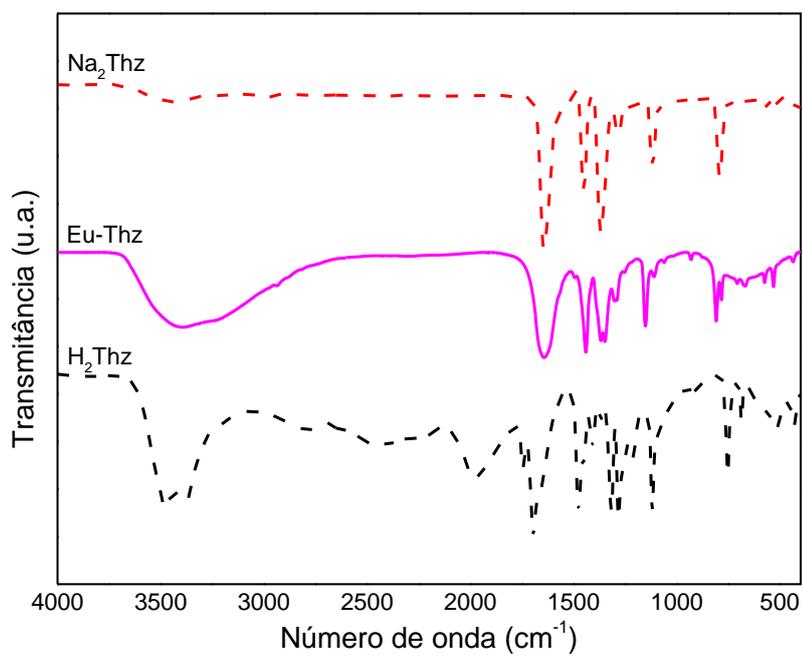


(b)



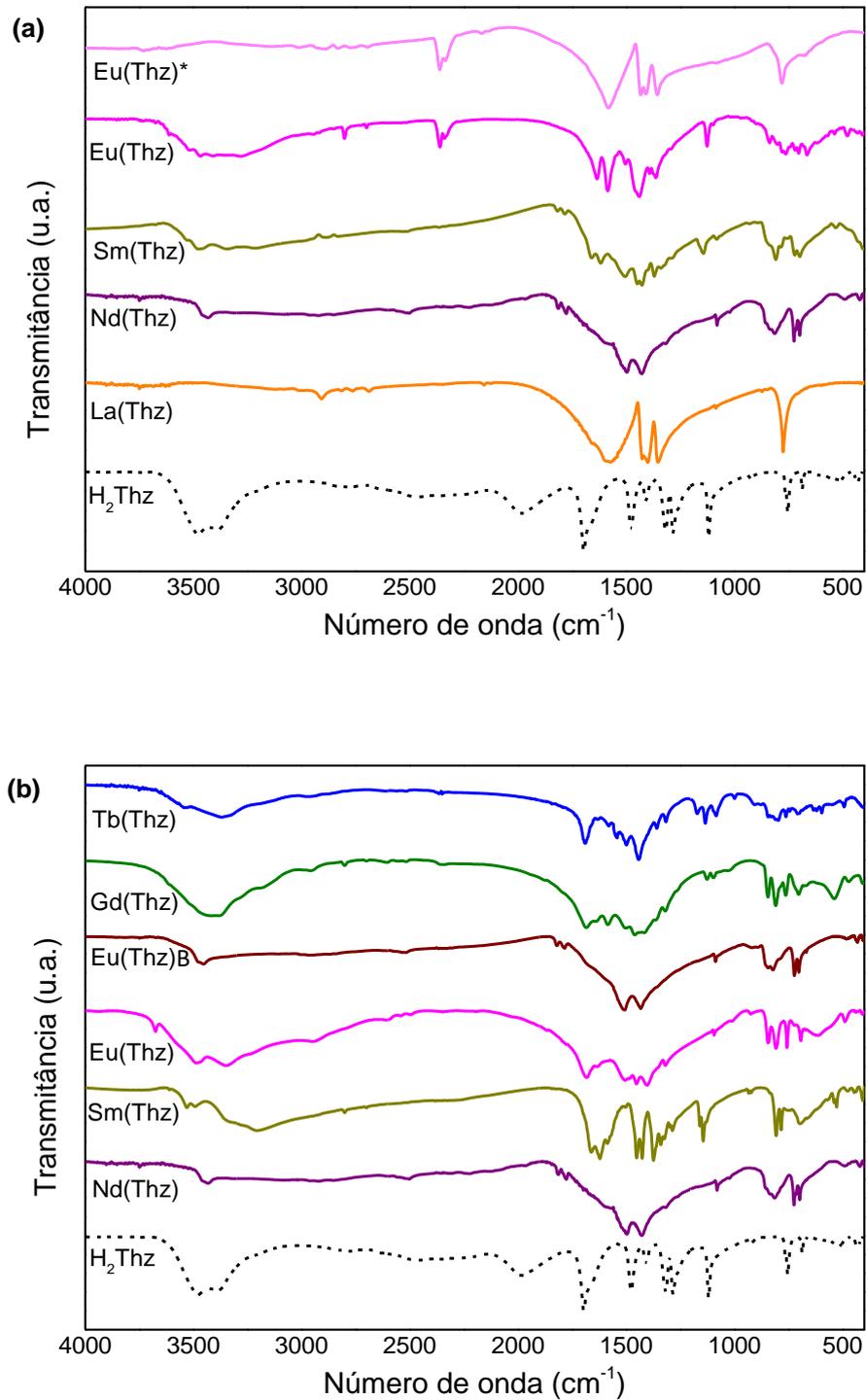
Fonte: A autora (2019).

Figura 39 - Espectros no infravermelho do composto de európio e Thz²⁻ (Eu-Thz) sintetizado por Clementino, e do ligante em sua forma ácida (H₂Thz) e de sal de sódio (Na₂Thz) (Clementino, 2018).



Fonte: A autora (2019).

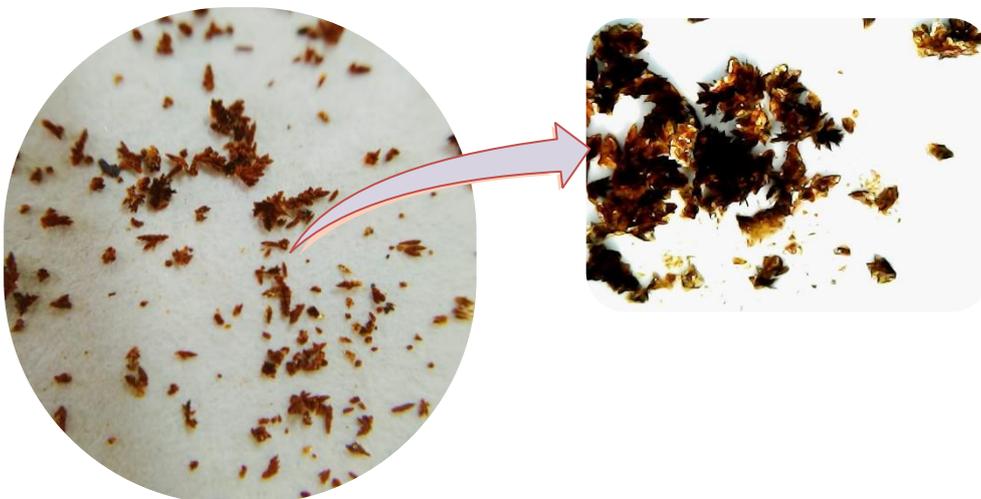
Figura 40 - Espectros no infravermelho dos compostos sintetizados na proporção (a) 1:2 e (b) 1:1 de metal:ligante. Lantânio (laranja), neodímio (púrpura), samário (amarelo escuro), gadolínio (oliva), európio (magenta para Eu(Thz) A, borgonha para Eu(Thz) B e magenta claro para o Eu(Thz)*) e térbio (azul).



Fonte: A autora (2019).

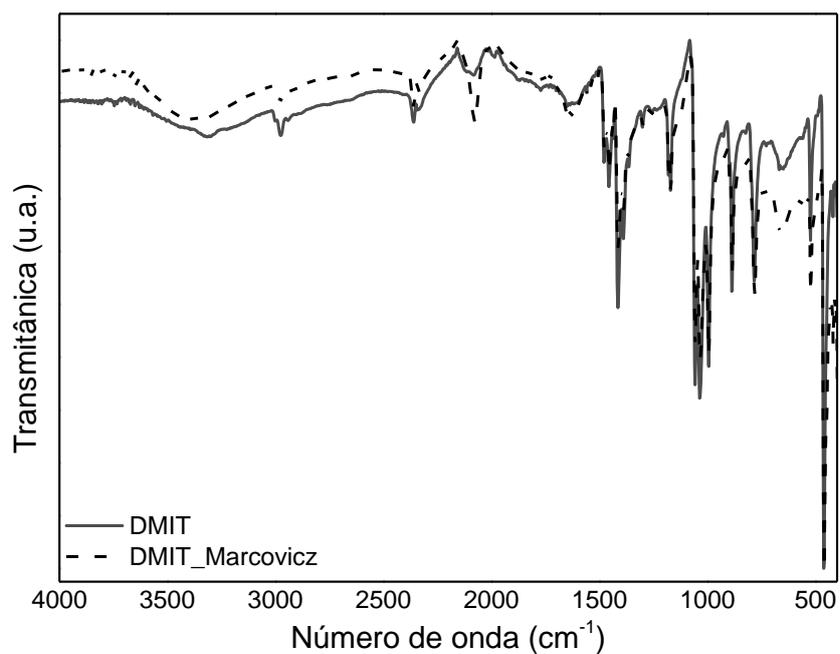
APÊNDICE B - RESULTADOS EXTRAS DAS SÍNTESES COM LIGANTE TETRATIOFULVALENO

Figura 41 - Imagens do produto Zn(TTMTTF) com microscópio digital portátil.



Fonte: A autora (2019).

Figura 42 - Espectro no infravermelho do complexo $[Zn(dmit)_2](NEt_4)_2$ sintetizado no presente trabalho (DMIT) comparado ao obtido por Marcovicz em 2018 (DMIT_Marcovicz).



Fonte: A autora (2019).

Figura 43 - Espectros de RMN (a) de ^1H e (b) de ^{13}C do produto 4,5-bis(2-metilacetatotio)-1,3-ditio-2-tiona.

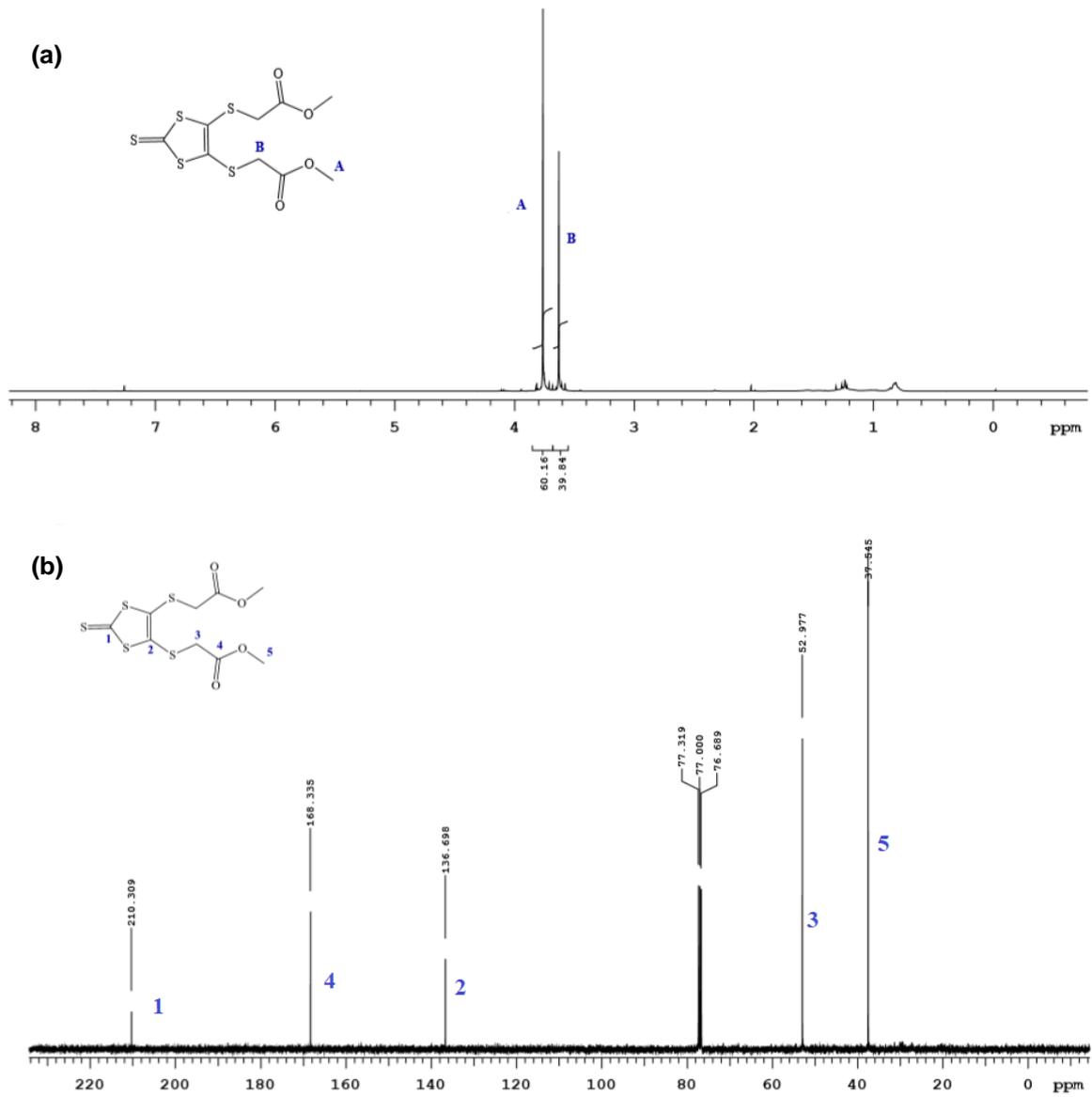


Tabela 8 - Parâmetros extras utilizados nas sínteses com compostos com Zn^{2+} e $TTMTTF^{4-}$ por métodos CAA (cristalização aberta sob aquecimento) e HT (cristalização solvotermal).

Método	Zn^{2+} (mmol)	$TTMTTF^{4-}$ (mmol)	Solvente Água + DMF (mL)	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Produto
1 CAA	0,0125	0,0125	5,0 + 5,0	60	53	Cristal ^a
2 CAA*	0,0125	0,0125	5,0 + 5,0	60	53	Pó ^b
3 HT	0,025	0,025	2,5 + 2,5	60	26	Cristal ^a
4 HT*	0,025	0,025	2,5 + 2,5	60	26	Pó ^c
5 HT	0,05	0,05	5,0 + 5,0	60	72	Cristal ^a

* Condições com adição de trietilamina, pH = 9.

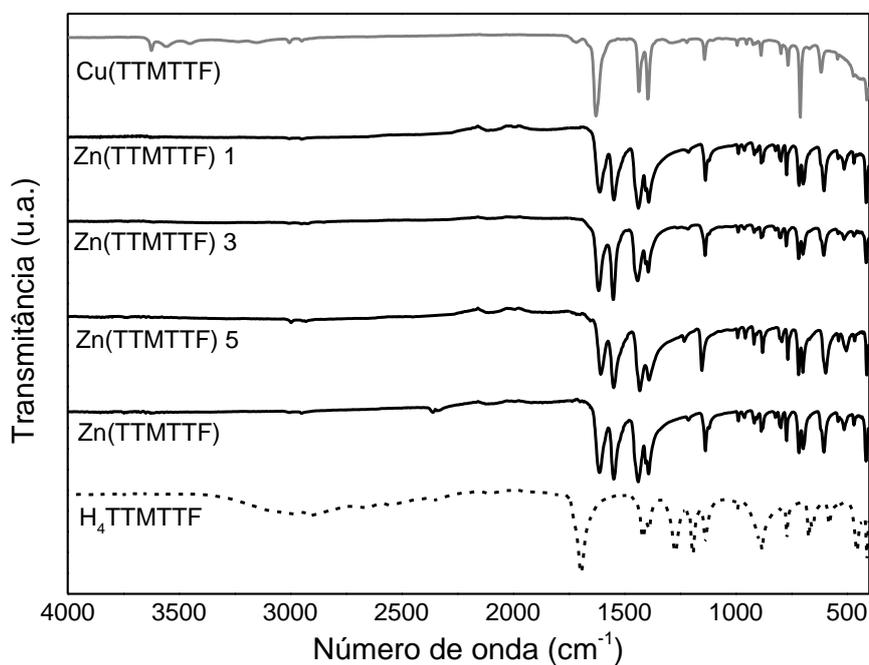
^a Cristais de coloração amarronzada.

^b Pó de coloração alaranjada.

^c Pó de coloração amarelada, não recuperado.

Fonte: A autora (2019).

Figura 44 - Espectros no infravermelho dos compostos $Cu(TTMTTF)$ e $Zn(TTMTTF)$ a diferentes concentrações (numeração de acordo com a Tabela 8), e do ligante livre $H_4TTMTTF$.



Fonte: A autora (2019).