

Caracterização Estrutural de um Radical Catiônico Derivado do Tetratíafulvaleno com Aplicações na Química de Materiais

Adriano Bof de Oliveira (PG), Johannes Beck (PQ)* (j.beck@uni-bonn.de)

Institut für Anorganische Chemie der Universität Bonn, Alemanha

Palavras Chave: Tetratíafulvaleno, Metais Moleculares, Radicais Orgânicos, Materiais Híbridos

Introdução

O tetratíafulvaleno (TTF) e seus derivados desempenham um importante papel na química de materiais [1]. Quando oxidadas, várias espécies químicas desta classe de compostos são condutoras, semi ou super condutoras. Ainda na forma oxidada, são radicais orgânicos estáveis e por isso são compostos interessantes também na área do magnetismo. O derivado em questão, o bis(4,5-dihidronafto [1,2-d])tetratíafulvaleno (DNNTF), foi sintetizado e analisado nos anos 70 [2], e posteriormente empregado em aplicações tecnológicas, por exemplo, numa patente da empresa norte-americana Eastman Kodak, sendo usado para dopar polímeros orgânicos e tornar o compósito resultante condutor [3]. O objetivo deste trabalho foi sintetizar um composto com o DNNTF e determinar sua estrutura, posto que a determinação estrutural via difração de raios-X em monocristal de radicais catiônicos deste derivado do tetratíafulvaleno é inédita e necessária ao entendimento das propriedades desta espécie química.

Resultados e Discussão

O DNNTF (Figura 1) foi dissolvido em THF anidro. Paralelamente foi preparada uma solução de iodo, também em THF anidro. As soluções foram levadas a um tubo em forma de "U", onde ficaram separadas por vidro sinterizado de porosidade 3. A difusão das soluções foi lenta e conduzida sob atmosfera inerte durante duas semanas. Cristais adequados para a análise via difração de raios-X em monocristal foram obtidos desta forma.

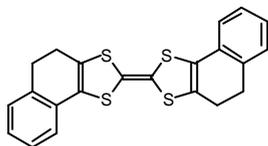


Figura 1: DNNTF

O resultado da análise estrutural revelou o composto DNNTF-I₃, com fórmula C₂₂H₁₆S₄I₃. O grupo espacial é P-1 (n° 2), triclínico, com as constantes de cela a = 7,450, b = 9,008, c = 9,843 Å, α = 108,79, β = 106,93, γ = 91,30 ° e V = 593,36 Å³. Na Figura 2 está representada a estrutura do DNNTF-I₃. A distância C1-C2, 1,385 Å, é característica para radicais catiônicos dos derivados do TTF. Para um

derivado do tetratíafulvaleno neutro, esta distância C-C é de cerca 1,30 Å. O DNNTF foi oxidado pelo iodo e o ânion triiodeto estabelece o balanço de cargas (DNNTF⁺I₃⁻).

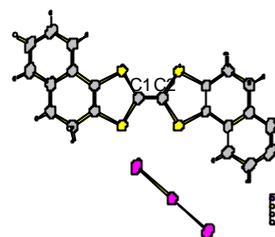


Figura 2: DNNTF-I₃

Este composto foi analisado via RPE e o resultado pode ser visto na Figura 3. A medida foi feita à 80 K e demonstra claramente que o DNNTF foi oxidado (carga +1) e que o spin desemparelhado pode ser observado, o que ocorre com esta classe de compostos, da qual fazem parte condutores orgânicos e materiais magnéticos não-metálicos [1,4].

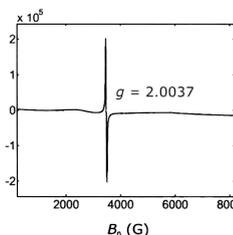


Figura 3: RPE do DNNTF-I₃

Conclusões

Pela primeira vez um radical catiônico do DNNTF foi determinado por difração de raios-X em monocristal. A espectroscopia RPE corrobora com análise estrutural deste composto, que já foi utilizado na dopagem de polímeros, entre outras aplicações.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Prof. Dr. Gunnar Jeschke, Universidade de Constança/Alemanha, pelas medidas de RPE. A. B. O. agradece ao serviço alemão de intercâmbio acadêmico (DAAD) pela bolsa de doutorado.

- 1-Yamada, J-i. e Sugimoto, T. (editores), *TTF Chemistry*, Editora Kodansha Limitada, Tóquio, Japão, 2004.
- 2-Schukat, G. e Fanghanel, E. *Journal f. Prakt. Chemie* B 321, Heft 4, **1979**, 675-679.
- 3-Perlstein, J. H. e Haley, N. F. *Patente norte-americana* n° 4.439.505, 27/03/1984.
- 4-Cavara, L., Gerson, F., Cowan, D. O. e Lerstrup, K. *Helv. Chim. Acta*, 69, **1986**, 141-151.