

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**SÍNTESE E DETERMINAÇÃO DA ESTRUTURA CRISTALINA DE UM
NOVO SEMICONDUTOR MOLECULAR COM
AMINOANTRAQUINONA (AAQ) E TETRACIANOQUINODIMETANO
(TCNQ) E UMA CONTRIBUIÇÃO À QUÍMICA DE COORDENAÇÃO
DO TCNQ COM COBRE (II) EM THF**

JACIARA NASCIMENTO SANTOS

SÃO CRISTÓVÃO
SERGIPE-BRASIL
2013

JACIARA NASCIMENTO SANTOS

**SÍNTESE E DETERMINAÇÃO DA ESTRUTURA CRISTALINA DE UM
NOVO SEMICONDUTOR MOLECULAR COM
AMINOANTRAQUINONA (AAQ) E TETRACIANOQUINODIMETANO
(TCNQ) E UMA CONTRIBUIÇÃO À QUÍMICA DE COORDENAÇÃO
DO TCNQ COM COBRE (II) EM THF**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Sergipe como um dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

ORIENTADOR: ADRIANO BOF DE OLIVEIRA

SÃO CRISTÓVÃO
SERGIPE-BRASIL
2013

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

S237s Santos, Jaciara Nascimento
Síntese e determinação da estrutura cristalina de um novo semicondutor molecular com aminoantraquinona (AAQ) e tetracianoquinodimetano (TCNQ) e uma contribuição à química de coordenação do TCNQ com cobre (II) em THF / Jaciara Nascimento Santos ; orientador Adriano Bof de Oliveira. – São Cristóvão, 2013.
87 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Sergipe, 2013.

1. Química de materiais. 2. Semicondutores moleculares. 3. Tetracianoquinodimetano. 4. Aminoantraquinona. I. Oliveira, Adriano Bof de, orient. II. Título.

CDU 544.022.51

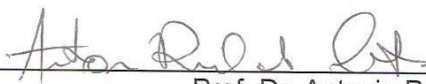
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

FOLHA DE APROVAÇÃO

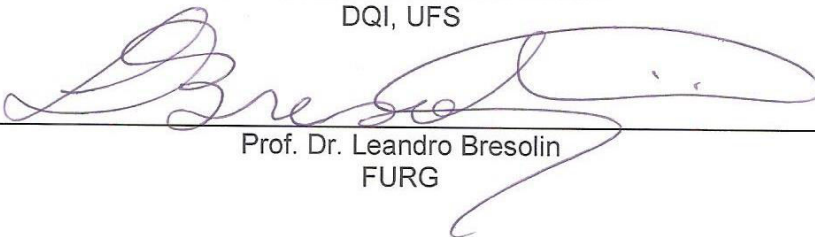
Membros da Comissão Julgadora da Dissertação de
Mestrado de Jaciara Nascimento Santos apresentada
ao Programa de Pós-Graduação em Química da
Universidade Federal de Sergipe em 15/02/2013.



Prof. Dr. Adriano Bof de Oliveira
DQI, UFS



Prof. Dr. Antonio Reinaldo Cestari
DQI, UFS



Prof. Dr. Leandro Bresolin
FURG

"É durante as fases de maior adversidade que surgem as grandes oportunidades de se fazer o bem a si mesmo e aos outros" (Dalai Lama).

A D-us por ser refúgio e fortaleza;
aos meus pais Gicelma e João; à
minha amiga-irmã Juliana; e ao
amigo Marcelo Zohio.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Adriano Bof de Oliveira pela valiosa orientação, confiança, apoio, paciência e amizade.

Ao amigo Marcelo Zohio (Prof. Dr. Marcelo Oliveira Rodrigues -UNB) pelo apoio e maior incentivo para que eu prestasse o exame de seleção de mestrado.

À amiga-irmã Juliana pela presteza em todos os momentos que precisei de ajuda, colaborando comigo em diversas situações.

Aos amigos Silvânio, Suzanne, Vaniele e Jordana pela força e por todos os bons momentos compartilhados no decorrer do curso.

À pesquisadora Bárbara Regina Santos Feitosa por toda a contribuição e auxílio na execução deste trabalho.

Aos colegas de laboratório: Mateus Carneiro, Renan Lira e Cecília Santos pela ótima convivência.

Ao Prof. Dr. Prof. Leandro Bresolin (FURG) pela colaboração neste trabalho enviando o reagente aminoantraquinona e por ter prestigiado o trabalho compondo a banca de avaliação da dissertação.

Ao Prof. Dr. Antônio Reinaldo Cestari (UFS) pelas sugestões no exame de qualificação e defesa da dissertação.

À Profa. Dra. Iara de Fátima Gimenez (UFS) pelas sugestões no exame de qualificação.

À Profa. Dra. Eliana Midori Sussuchi pelo apoio nas medidas eletroquímicas.

À Profa. Dra. Eunice Fragoso da Silva Vieira (UFS) pela doação de reagentes.

Ao Prof. Dr. Johannes Beck e ao Dr. Joerg Daniels (Instituto de Química Inorgânica da Universidade de Bonn/Alemanha) pelas medidas do AAQ-TCNQ.

À Secretária do NPGQ Carina Meneses pela eficiência e solicitude em todos os momentos em que precisei.

Ao Corpo Docente do Programa de Pós-Graduação em Química, por cumprir seu papel, contribuindo em ampliar meu aprendizado.

À CAPES pelo auxílio financeiro concedendo a bolsa de mestrado.

A todos que contribuíram direta e indiretamente para a conclusão deste trabalho, muito obrigada!

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	iii
LISTA DE TABELAS.....	vi
LISTA DE ABREVIATURAS.....	vii
RESUMO.....	viii
ABSTRACT.....	ix
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Desenvolvimento histórico dos materiais condutores e magnéticos de base molecular.....	1
1.1.1 TCNQ e moléculas orgânicas.....	3
1.2. Química da espécie polinitrilada TCNQ.....	4
1.3. Formação de Compostos com TCNQ.....	6
1.4. Preparação de Compostos com TCNQ.....	7
1.5. Polinitrilas do tipo TCNX e metais de transição na química de coordenação.....	7
1.6. Aplicações e importância dos complexos com ligantes polinitrilados.....	14
2. OBJETIVOS.....	16
2.1. Objetivo Geral.....	16
2.2. Objetivos Específicos.....	16
3. METODOLOGIA	17
3.1. Materiais.....	17
3.2. Metodologia da síntese do AAQ-TCNQ.....	17

3.3.	Metodologia de síntese do KTCNQ.....	17
3.4.	Metodologia de síntese do Cu:TCNQ.....	18
3.5.	Caracterizações dos compostos.....	19
3.5.1.	Análise Elementar	19
3.5.2.	Medida de Resistência Elétrica	19
3.5.3.	Difração de raios-X em Monocristal	19
3.5.4.	Espectroscopia de Infravermelho	19
3.5.5.	Análise Termogravimétrica	19
3.5.6.	Medidas Eletroquímicas	20
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	21
4.1.	Caracterização do Complexo AAQ-TCNQ	21
4.1.1.	Medida de Resistência Elétrica	21
4.1.2.	Análise Elementar	22
4.1.3.	Difração de raios-X por Monocristal	22
4.2.	Estudo dos compostos com TCNQ por espectroscopia de infravermelho .	25
4.2.1.	Estudo dos compostos KTCNQ e Cu:TCNQ por espectroscopia de infravermelho.....	27
4.3.	Estudo do composto Cu:TCNQ por termogravimetria.....	29
4.4..	Estudo dos compostos TCNQ e Cu:TCNQ por voltametria cíclica.....	30
4.4.1.	Comportamento eletroquímico do ligante TCNQ.....	31
4.4.2.	Comportamento eletroquímico do complexo Cu:TCNQ.....	31
4.4.3.	Estudo da reversibilidade dos compostos.....	32
5.	CONCLUSÃO	36
6.	ANEXOS.....	37
6.1	Anexo 1.....	37
6.2	Anexo 2	47
8.	REFERÊNCIAS	48

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Estrutura do 7,7,8,8 - tetracianoquinodimetano.....	2
Figura 2	Estrutura do tetratiofuvaleno (TTF).....	2
Figura 3	Modelo para o empacotamento de sais de amônio do TCNQ ⁻ . Este modelo é simplificado e não mostra as interações intermoleculares entre cátions e ânions.....	3
Figura 4	a) estrutura do tetrametil-tetraseleno-fulvaleno (TMTSF); b) estrutura cristalina do TMTSF-TCNQ vermelho vista ao longo do eixo “c”; c) estrutura cristalina do TMTSF-TCNQ preto vista ao longo do eixo “b”.....	4
Figura 5	Possíveis estruturas químicas após redução do TCNQ.....	5
Figura 6	Estruturas químicas do ligante TCNQ após reduções com comprimentos de ligações em angstrom (Å). a) definição dos parâmetros geométricos; b)TCNQ neutro (TCNQ ⁰); c) TCNQ após introdução de um elétron (TCNQ ⁻¹); d) TCNQ após a introdução de um segundo elétron (TCNQ ⁻²).....	5
Figura 7	Mecanismo de transferência de elétrons dos ligantes TCNX com centros metálicos. (a) Transferência de elétrons por esfera interna; (b) Transferência de elétrons por esfera externa.....	7
Figura 8	Coordenação metálica via nitrila.....	8
Figura 9	Ligação iônica entre o ligante e o centro metálico.....	8
Figure 10	Ligação π via anel quinonóide.....	9
Figura 11	Coordenação do TCNQ por transferência de carga via interação π - π	9
Figura 12	Estrutura genérica dos complexos com fórmula M(TCNQ) ₂	9
Figura 13	Imagens de microscopia eletrônica FESEM dos complexos (a) Mn(TCNQ) ₂ , (b) Ni(TCNQ) ₂ , (c) FeTCNQ ₂ e (d) Co(TCNQ) ₂	10
Figura 14	Padrões de difração de raios-X em pó dos complexos (a) Mn(TCNQ) ₂ , (b) Ni(TCNQ) ₂ , (c) FeTCNQ ₂ e (d) Co(TCNQ) ₂	10
Figura 15	Variação da condutividade elétrica de alguns complexos M(TCNQ) ₂ em função da temperatura recíproca.....	11
Figura 16	Relação entre a variação da temperatura e susceptibilidade magnética recíproca para alguns complexos M(TCNQ) ₂ . Os resultados das medidas têm melhor concordância com a lei de Curie-Weiss entre 60 e 300 K e apresentam um comportamento ferromagnético.....	11

Figura 17	Micrografias das seguintes espécies químicas: (a) TCNQ, (b) Cu(TCNQ) (fase I), produto da reação entre CuI e TCNQ em acetonitrila em refluxo, (c) Cu(TCNQ) (fase II), produto da reação entre CuI e TCNQ em acetonitrila em longo período de refluxo, (d) Cu(TCNQ) (fase I), (e) CuTCNQ, fase II, produto da reação entre cobre metálico e TCNQ neutro em acetonitrila.....	13
Figura 18	(a) CuTCNQ (fase I) - Coordenação de unidades de TCNQ em torno de átomos de Cu; e (b) CuTCNQ (fase II). Átomos de nitrogênio na cor azul, carbono na cor branca e cobre na cor laranja.....	14
Figura 19	Variação da resistência elétrica/ Ω do AAQ-TCNQ em função da temperatura/K.	21
Figura 20	Gráfico da equação de Arrhenius $-\ln(1/R) \times 1/T$ obtido a partir dos dados da resistência elétrica/ Ω do AAQ-TCNQ mostrando o comportamento linear.....	22
Figura 21	Unidade assimétrica do AAQ-TCNQ com as elipsóides térmicas representadas com a probabilidade de 40%.....	23
Figura 22	Interações de hidrogênio na estrutura do AAQ-TCNQ mostrando a forma dimérica.....	24
Figura 23	Empilhamento misto do AAQ-TCNQ empilhadas ao longo da direção cristalográfica a.....	25
Figura 24	Relação entre o valor da frequência da banda CN em nitrilas e o estado de oxidação da molécula (Z).....	26
Figura 25	Espectro vibracional na região do infravermelho do TCNQ neutro.....	27
Figura 26	Espectro vibracional na região do infravermelho do KTCNQ.....	27
Figura 27	Espectro vibracional na região do infravermelho do Cu:TCNQ.....	28
Figura 28	Perfil de decomposição do Cu:TCNQ e ampliação da curva termogravimétrica do Cu:TCNQ mostrando que não houve perda de massa significativa até 200°C.....	29
Figura 29	Representação esquemática dos sinais aplicados e medidos na voltametria cíclica: (a) varredura de potencial em função do tempo;(b) perfil do voltamograma de corrente vs. potencial.....	30

Figura 30	Voltamograma cíclico do ligante TCNQ (1,0 mmol.L ⁻¹) em DMSO + 0,10 mol.L ⁻¹ PTBA, eletrodo de carbono vítreo; 100 mV.s ⁻¹	31
Figura 31	Voltamograma cíclico do complexo Cu:TCNQ (1,0 mmol.L ⁻¹) em DMSO + 0,10 mol.L ⁻¹ PTBA, eletrodo de carbono vítreo; 50 mV.s ⁻¹	32
Figura 32	Voltamogramas cíclicos do ligante TCNQ e do complexo Cu:TCNQ (1,0 mmol.L ⁻¹) em DMSO + 0,10 mol.L ⁻¹ PTBA, eletrodo de carbono vítreo; 100 mV.s ⁻¹	32
Figura 33	Voltamogramas cíclico do TCNQ 1,0 mmol.L ⁻¹ em DMSO + 0,10 mol.L ⁻¹ PTBA, eletrodo de carbono vítreo. Velocidades de varredura: 50, 100, 250, 400 e 500 mV.s ⁻¹	34
Figura 34	Voltamogramas cíclicos do complexo Cu:TCNQ 1,0mmol.L ⁻¹ em DMSO + 0,10 mol. ¹ PTBA, eletrodo de carbono vítreo. Velocidades de varredura: 50, 100, 200, 250, 400 e 500 mV.s ⁻¹	35

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Lista de Reagentes.....	17
Tabela 2	Dados da análise elementar dos átomos de C, H e N do complexo AAQ-TCNQ	22
Tabela 3	Principais dados cristalográficos da molécula AAQ-TCNQ.....	23
Tabela 4	Distâncias e os ângulos de ligação para as ligações de hidrogênio do AAQ-TCNQ.....	24
Tabela 5	Relação entre o deslocamento da banda de absorção da ligação $C\equiv N$ e o estado de oxidação da molécula de TCNQ.....	29
Tabela 6	Parâmetros eletroquímicos do ligante TCNQ.....	34
Tabela 7	Parâmetros eletroquímicos do complexo Cu:TCNQ.....	35

LISTA DE ABREVIATURAS

TCNQ	Tetracianoquinodimetano
TTF	Tetratiofuvaleno
TMTSF	Tetrametil-tetraseleno-fuvaleno
TCNX	Ligantes polinitrilados TCNQ ou TCNE
LUMO	Orbital molecular vazio de menor energia
NaBH₄	Tetrahidroborato de sódio
KI	Iodeto de potássio
PTBA	Tetrabutilamônio
DMSO	Dimetilsufóxido
TGA	Análise termogravimétrica
(E_{pa})	Potencial de pico anódico
(E_{pc})	Potencial de pico catódico
(I_{pa})	Corrente de pico anódica
(I_{pc})	Corrente de pico catódica
(E_{1/2})	Potencial de meia onda
ΔE_p	Diferença de potenciais de pico
ν	Velocidade de varredura
CT	Transferência de carga
AAQ	Aminoantraquinona

RESUMO

A reação da 1-aminoantraquinona com o 7,7',8,8'-tetracianoquinodimentano em diclorometano resultou na formação de um complexo de transferência de carga com características de um semicondutor, com fórmula $C_{14}H_9NO_2 \cdot C_{12}H_4N_4$. As moléculas possuem um desvio máximo do plano ideal através dos átomos não-hidrogenóides de 0,0769(14) Å para um oxigênio do grupo oxo e de 0,1175(17) Å para um grupo ciano. O ângulo entre os planos formados pelas moléculas é de 3,55(3)°. No cristal, as moléculas estão empilhadas em colunas ao longo da direção cristalográfica *a*. Pares de interações de hidrogênio do tipo N-H...N e N-H...O conectam as moléculas de forma perpendicular à direção do empilhamento. Adicionalmente, uma ligação de hidrogênio intramolecular é observada para a 1-Aminoantraquinona. Uma transferência de carga está presente, tendo em vista que a resistência elétrica cai com o acréscimo da temperatura, indicando características de um semicondutor. A partir dos dados da resistência elétrica, a equação de Arrhenius $-\ln(1/R) \times 1/T$ fornece um comportamento preponderantemente linear, do qual uma pequena barreira térmica para o transporte de carga de 1,25 eV pode ser derivada. Cristais com coloração marrom escuro, adequados para a análise via difração de raios-X em monocristal podem ser obtidos pela lenta evaporação do solvente. Análise elementar: Calc. 73,1 C, 3,1 H, 16,4 N; encontrado experimentalmente 72,8 C, 3,4 H, 16,6 N. O ponto de fusão foi determinado via calorimetria diferencial e o valor é de 520 K. Uma decomposição exotérmica ocorre em 555 K. Os dados deste trabalho já estão publicados em Oliveira et al., *Acta Cryst.* (2013). E69, o301. A química de coordenação do tetracianoquinodimetado foi investigada com uma reação com cobre (II) em tetrahidrofurano. Os resultados foram analisados via espectroscopia no infravermelho, análise térmica e voltametria cíclica, que mostraram a coordenação através do grupo ciano do tetracianoquinodimetano com o centro metálico.

Palavras-chave: Semicondutores moleculares, 7,7',8,8'-Tetracianoquinodimentano e 1-Aminoantraquinona.

ABSTRACT

The reaction of 1-aminoanthraquinone with 7,7',8,8'-tetracyanoquinodimethane in dichloromethane yielded the charge-transfer complex with semiconducting characteristics, $C_{14}H_9NO_2 \cdot C_{12}H_4N_4$. The molecules have maximum deviations from the mean planes through the non-H atoms of 0.0769 (14) Å for an oxo O atom and 0.1175 (17) Å for a cyano N atom, respectively. The dihedral angle between the two planes is 3.55 (3)°. In the crystal, molecules are stacked into columns along the a-axis direction. Pairs of N-H...N and N-H...O interactions connect the molecules perpendicular to the stacking direction. Additionally, an intramolecular N-H O hydrogen-bond interaction is observed for 1-aminoanthraquinone. A charge transfer is present, since the electrical resistivity falls with increasing temperature indicating semiconducting characteristics. From the resistivity data, an Arrhenius development $-\ln(1/R)$ versus $1/T$ gives a mainly linear behaviour, from which a small barrier for the thermally activated transport of 1.25 eV can be derived. Dark brown crystals, suitable for X-ray analysis, were obtained by the slow evaporation of the solvent. Elemental analysis: Calc. 73.1 C, 3.1 H, 16.4 N; found 72.8 C, 3.4 H, 16.6 N. The melting point was determined by differential scanning calorimetry to 520 K. Exothermic decomposition occurs at 555 K. This work is already published (Oliveira et al., *Acta Cryst.* (2013). E69, o301). The coordination chemistry of tetracyanoquinodimethane was investigated with a reaction with Cu (II) in tetrahydrofurane. The results were analyzed with infrared, thermal analysis and cyclic voltammetry data and showed the coordination through the cyano groups of tetracyanoquinodimethane and the metal center.

Key-words: molecular semiconductor; 7,7',8,8'-tetracyanoquinodimethane and 1-aminoanthraquinone.

1. INTRODUÇÃO

Neste capítulo são abordados alguns aspectos gerais e um breve histórico sobre materiais condutores e magnéticos de base molecular. Em seguida, registra-se a uma concisa descrição das características e propriedades da espécie química TCNQ (7,7,8,8-tetracianoquinodimetano), bem como uma revisão dos antecedentes mais relevantes da literatura.

1.1 Desenvolvimento histórico dos materiais condutores e magnéticos de base molecular

Condutores orgânicos têm atraído um grande interesse em atividades de pesquisas em muitos campos devido ao seu potencial em utilidade, como, por exemplo, na aplicação de sensores, interruptores e dispositivos eletrônicos. Os materiais orgânicos são geralmente considerados como isoladores elétricos. No entanto, o progresso na síntese química trouxe uma grande variedade de materiais condutores orgânicos que apresentam baixa resistividade elétrica. Dentre as importantes classes destes materiais, inclusive magnetos moleculares, estão os polímeros sintéticos e os complexos de transferência de carga (ISHIGURO et al., 1998).

O primeiro registro de condutividade elétrica num composto orgânico foi feito em 1954 com a descoberta do complexo de transferência de carga brometo de perileno, o qual apresentou comportamento semicondutor (AKAMATU, et al., 1994). A família de complexos de haletos de perileno forneceu os primeiros condutores dentre os materiais orgânicos. Juntamente com estes estudos, a teoria de transferência de carga de R.S Mulliken (MULLIKEN, et al., 1952) promoveu o desenvolvimento de sínteses químicas na direção dos “metais moleculares”. Em sua teoria, Mulliken propõe que, para os complexos de transferência de carga, a transição envolve a excitação de um elétron do doador para um orbital vazio do receptor.

A fim de gerar o transporte de carga, a transferência de elétrons do doador para o receptor se faz necessária. Seguindo este princípio, Acker et al., sintetizaram um bom receptor orgânico: a molécula 7,7,8,8 – tetracianoquinodimetano, também conhecida pela sigla TCNQ (ACKER, et al., 1960), cuja estrutura é apresentada na Figura 1.

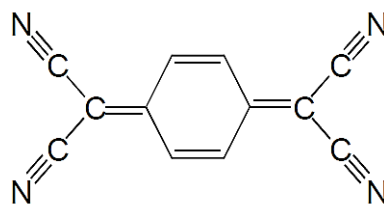


Figura 1. Estrutura do 7,7,8,8 –tetracianoquinodimetano.

Em 1970, Wudl et al., prepararam o doador orgânico tetratiofuvaleno (TTF) (WUDL et al., 1970), cuja estrutura está apresentada na Figura 2.

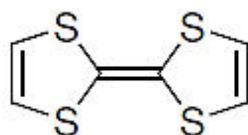


Figura 2. Estrutura do tetratiofuvaleno (TTF).

A síntese do TCNQ e do TTF possibilitou a descoberta do primeiro “metal orgânico” reportado na literatura (FERRARIS et al., 1973), por combinação do receptor TCNQ com o doador TTF de modo a se obter um composto de estequiometria 1:1 (TTF-TCNQ). As espécies formadas pela combinação de um doador e um receptor são tipicamente moléculas planares com uma densidade eletrônica π deslocalizada acima e abaixo do plano molecular. O TTF-TCNQ apresentou condutividade próxima ao valor da condutividade dos metais, igual a 10^4 S/cm a uma temperatura de 60 K. Após a descoberta deste complexo, a designação de “metais orgânicos” ou “metais moleculares” começou a ser utilizada e, desde então, diversos trabalhos vêm sendo desenvolvidos com este composto (REGEMORTER, et al., 2012; MATHIS et al., 2012). A estrutura cristalina desse sal é formada por colunas de um receptor π (TCNQ), intercaladas por colunas de um doador π (TTF), ocasionando a troca parcial de carga. Devido ao fato da condutividade ser elevada em uma única direção no cristal, o composto TTF-TCNQ é considerado um condutor unidimensional (1D) (FERRARIS et al., 1973). Recentemente, o sistema TTF-TCNQ foi utilizado em microcápsulas demonstrando que é possível a restauração da condutividade em um circuito danificado. Neste trabalho, foi sugerido que o agente de reparação não é condutor até a sua liberação após a danificação do dispositivo (ODOM et al., 2010).

1.1.1 TCNQ e moléculas orgânicas

Resultados obtidos pelo sistema TTF-TCNQ incentivaram estudos para a obtenção de novas moléculas orgânicas com características semelhantes. Exemplo disto é o estudo do sal formado por ânions TCNQ⁻ e cátions tetrametilamônio (HASANUDIN et al., 2001), como mostra a Figura 3, onde o ânion é o responsável pela condutividade elétrica.

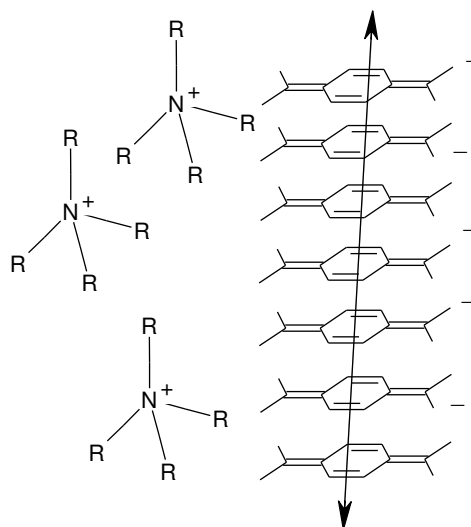


Figura 3: Modelo para o empacotamento de sais de amônio do TCNQ⁻. Este modelo é simplificado e não mostra as interações intermoleculares entre cátions e ânions.

A Figura acima ilustra uma coluna de ânions TCNQ⁻, onde ocorre a condutividade elétrica, e cátions amônio que atuam como contraíons. Sabe-se que o sal de tetrametilamônio do TCNQ, numa relação estequiométrica 2 (NR₄)⁺ : 2 TCNQ⁻ : 1 TCNQ, é semi-condutor. (HASANUDIN et al., 2001) Importante nesta estrutura é o fato do radical orgânico aniônico apresentar um empacotamento em coluna, onde as unidades TCNQ são planares e estão próximas entre si, permitindo uma sobreposição dos orbitais p, que são perpendiculares ao plano imaginário que contém os átomos desta polinitrila. Se o cátion for magnético (um complexo de Fe³⁺, por exemplo) pode-se ter na mesma cela elementar condutividade e magnetismo - o TCNQ⁻ sendo responsável pela condutividade elétrica, e o Fe³⁺ sendo responsável pelo magnetismo (KAIM et al., 1994).

A estrutura do cristal e a quantidade de transferência de carga são decisivas nas propriedades óticas e elétricas apresentadas por esses compostos. Exemplo disto é o sal

formado por TMTSF (tetrametil-tetraseleno-fulvaleno) com TCNQ (tetracianoquinodimetano) na razão de 1:1. Este composto apresenta dois tipos de estruturas de cristais, em que um deles é isolante e apresenta empacotamento alternado com transferência de carga na ordem de 0,21, e o outro segregado comportando-se como condutor com transferência de carga na ordem de 0,57. A partir de suas cores, cada cristal foi chamado de TMTSF:TCNQ vermelho e TMTSF:TCNQ preto, respectivamente (STARIKOV, 1998). A estrutura molecular do TMTSF e as estruturas cristalinas do TMTSF-TCNQ são apresentadas na Figura 4.

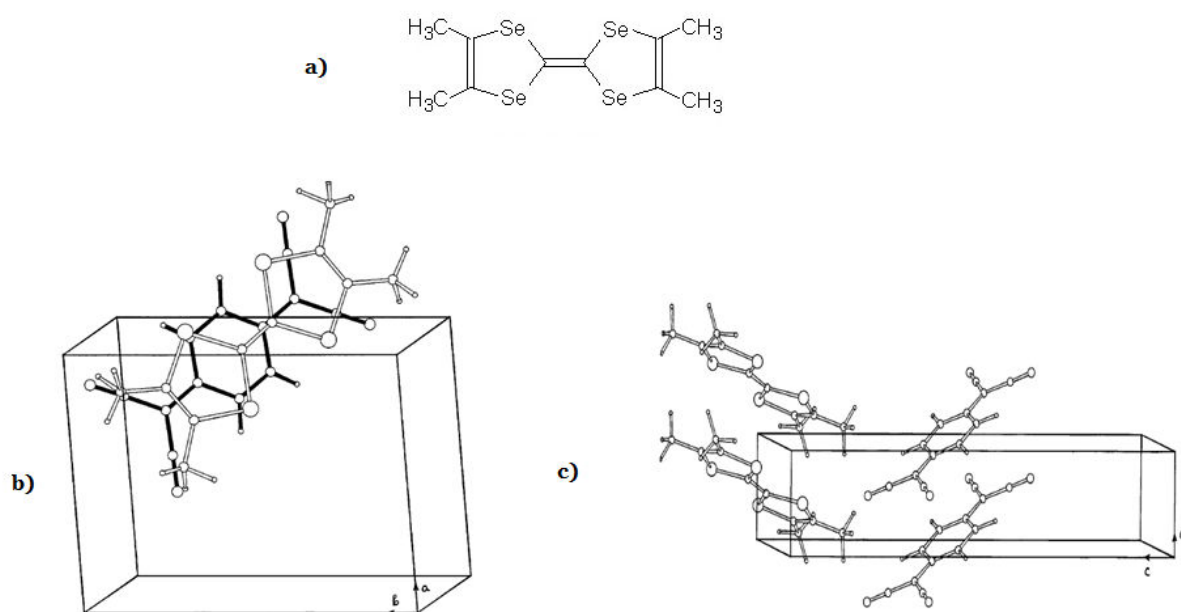


Figura 4. a) estrutura do tetrametil-tetraseleno-fulvaleno (TMTSF); b) estrutura cristalina do TMTSF-TCNQ vermelho vista ao longo do eixo “c”; c) estrutura cristalina do TMTSF-TCNQ preto vista ao longo do eixo “b”, (STARIKOV, 1998)..

1.2 Química da espécie polinitrilada TCNQ

A química de coordenação de polinitrilas do tipo TCNX, como, por exemplo, o TCNQ, apresenta peculiaridades que merecem atenção. A coordenação com centros metálicos estratégicos leva a uma mudança na densidade eletrônica do ligante, alterando suas propriedades. Da mesma forma, os ligantes influenciam a distribuição dos orbitais d dos metais em diferentes níveis de energia e alteram assim as propriedades dos metais (HARRIS et al., 2007); (MAITY et al., 2008).

TCNQ (Figura 1) é uma polinitrila insaturada extremamente versátil com características que a tornam de bastante interesse dentro da química de coordenação, tais como estruturas planares, com simetria D_{2h} , alta afinidade eletrônica, representando excelente receptor de elétron, além de possuir estabilidade e possibilidade de se coordenar a centros metálicos (KAIM et al., 1994).

Para a espécie TCNQ há a possibilidade de se apresentar em três estados de oxidação, conforme representado na Figura 5, sendo que o estado de oxidação -1 é um radical paramagnético (GERSON e HUBER, 2003; MILIÀN et al., 2004).

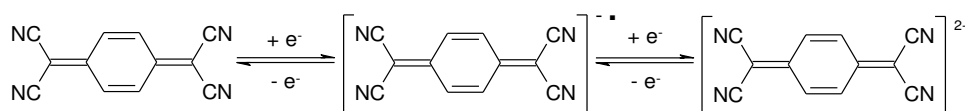


Figura 5. Possíveis estruturas químicas após redução do TCNQ.

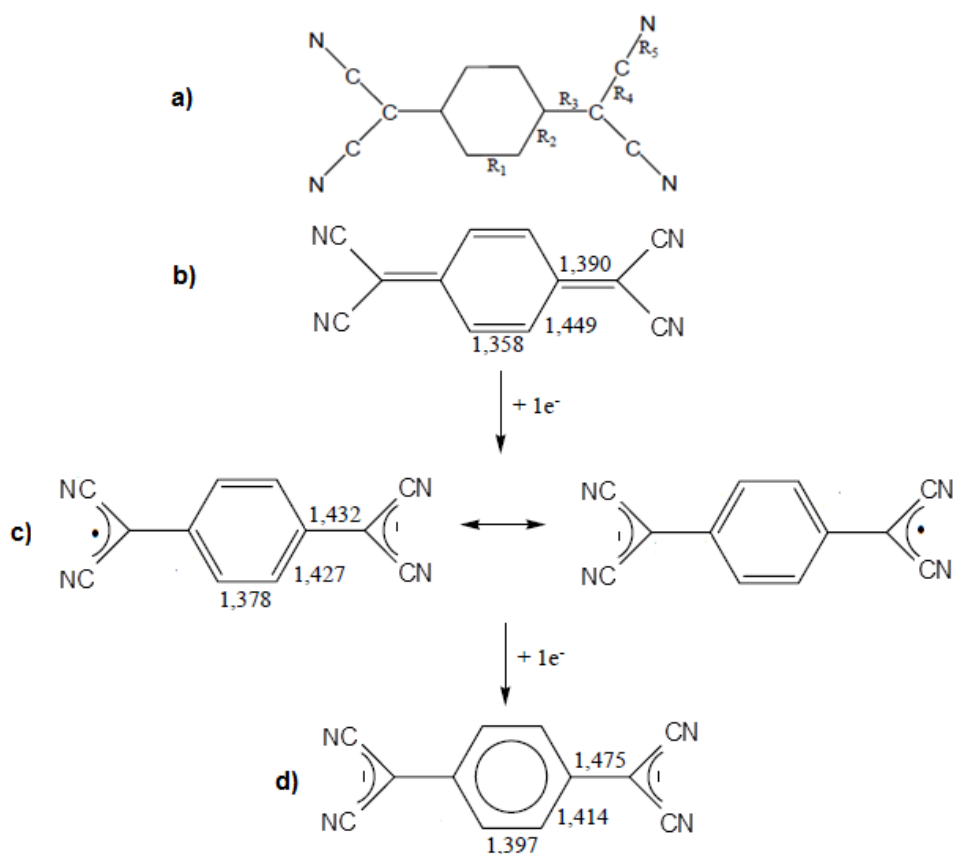


Figura 6. Estruturas químicas do ligante TCNQ após reduções com comprimentos de ligações em angstrom (Å).

a) definição dos parâmetros geométricos; b) TCNQ neutro (TCNQ^0); c) TCNQ após introdução de um elétron (TCNQ^{-1}); d) TCNQ após a introdução de um segundo elétron (TCNQ^{-2}), (MILIÀN et al., 2004) .

A estrutura molecular da espécie TCNQ neutra e reduzida, bem como sua afinidade eletrônica estudada por Milián et al., por meio de métodos computacionais, demonstra que à medida que a espécie TCNQ neutra é reduzida, sua estrutura originalmente planar e quinonóide é fortemente modificada até perder o caráter quinonóide na forma completamente reduzida TCNQ²⁻. Uma demonstração dessas alterações conformacionais pode ser visualizada na Figura 6, onde R₁, R₂, R₃ e R₄ referem-se aos comprimentos das ligações, em que R₁ e R₃ representam as ligações duplas e R₂ e R₄ correspondem às distâncias das ligações simples (MILIÁN et al., 2004).

Pela demonstração da Figura 6, percebe-se que, quando o TCNQ neutro recebe um elétron, ocorre uma aromatização parcial do anel, acarretando um aumento no comprimento da ligação R₃, levando à formação do TCNQ⁻¹. Após a introdução de um segundo elétron, na estrutura do TCNQ⁻¹, ocorre a aromatização completa da molécula e pode-se observar mais uma vez o aumento no comprimento ligação R₃, formando o TCNQ²⁻.^[16] É importante saber que para a formação da espécie reduzida do ligante TCNQ, os elétrons adicionados devem ocupar o orbital de menor energia desocupado (LUMO), que é o orbital antiligante, π^* . A introdução de elétrons na estrutura provoca uma redução na ordem de ligação C $\equiv$ N e, conseqüentemente, ocasiona um aumento no comprimento da ligação, comparativamente ao ligante na forma neutra. (KHOO et al., 1987)

1.3 Formação de Compostos com TCNQ

De acordo com Melby et al., o TCNQ forma três tipos de compostos eletricamente condutores. Assim, em consonância com seu caráter quinonóide, podem ser formados complexos de transferência de carga com hidrocarbonetos aromáticos, aminas e fenóis polihídricos. Além destes complexos, TCNQ pode formar duas séries de derivados estáveis, cada uma envolvendo transferência completa de um elétron para o TCNQ com formação de ânion radical TCNQ⁻. A primeira série é representada pela fórmula simples de um sal M⁺ⁿ(TCNQ⁻)_n, onde M pode ser um cátion metálico ou orgânico. Os membros da segunda série do sal, os sais complexos, representados pela fórmula M⁺ⁿ(TCNQ⁻)_n(TCNQ), contêm uma molécula de TCNQ formalmente neutra, além do TCNQ⁻ (MELBY et al., 1962).

1.4 Preparação de compostos com TCNQ

Os compostos com TCNQ são geralmente preparados por adição de soluções aquecidas do doador para o TCNQ em solventes orgânicos, como o THF (tetrahidrofurano), clorofórmio ou diclorometano em agitação magnética. Em muitos solventes orgânicos, os complexos de TCNQ com compostos doadores são bem menos solúveis do que qualquer um dos componentes, de maneira que uma grande variedade desses complexos pode ser facilmente isolada (MELBY et al., 1962).

Quando altamente purificados, materiais de partida são utilizados e os complexos de pureza analítica podem ser isolados diretamente. Este procedimento é geralmente necessário, desde que a maior parte dos complexos não possa ser recristalizada sem que haja alguma degradação, embora no estado sólido sejam bastante estáveis termicamente (MELBY et al., 1962).

1.5 Polinitrilas do tipo TCNX e metais de transição na química de coordenação

A possibilidade de três estados de oxidação torna possível a ocorrência de processos de transferência de elétrons envolvendo um centro metálico M^n e ligantes TCNX. Dessa forma, estes processos de transferência de elétrons possivelmente ocorrem através de dois mecanismos: (a) por esfera interna, onde o processo de transferência se dá após a coordenação, ou (b) sem a coordenação efetiva do ligante ao centro metálico, denominado de transferência de elétrons por esfera externa. Os mecanismos destes processos estão ilustrados na Figura 7.

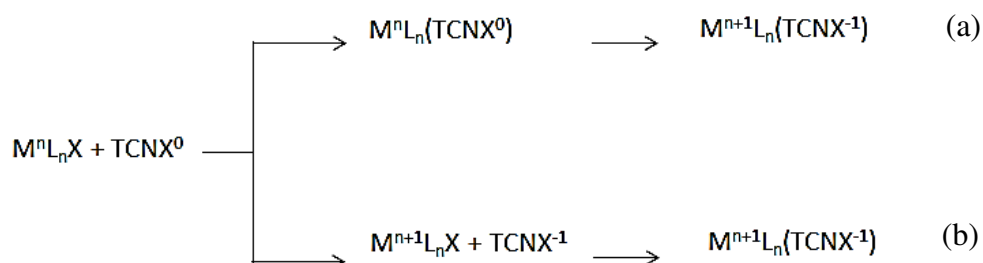


Figura 7. Mecanismos de transferência de elétrons de ligantes TCNX com centros metálicos. (a) Transferência de elétrons por esfera interna; (b) Transferência de elétrons por esfera externa.

São observadas na literatura diversas formas de coordenação a centros metálicos dos ligantes polinitrilados, que podem coordenar-se via ligações σ , envolvendo um centro metálico e as nitrilas dos ligantes TCNX (KAİM et al, 1994; KUNKELER et al, 1996). Tem-se uma representação na Figura 8. Por apresentarem quatro nitrilas em suas moléculas, é possível a obtenção de espécies mononucleares, bi, tri ou tetranucleares (HARTMANN et al., 2003; LANNERT et al., 1990).

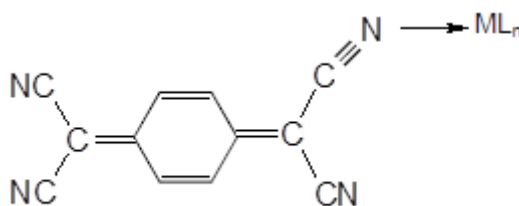


Figura 8. Coordenação metálica via nitrila.

O TCNQ⁻ⁿ na sua forma reduzida, onde n pode ser 1 ou 2, pode interagir com complexos metálicos carregados positivamente ou com moléculas em geral que contenham carga positiva atuando apenas como um contra-íon (KAİM et al., 1994), conforme está representado na Figura 9.

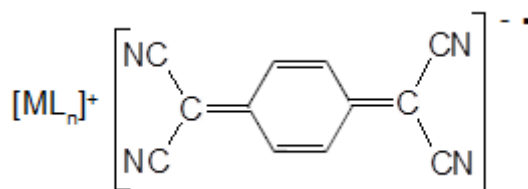


Figura 9. Ligação iônica entre o centro metálico e o ligante.

Outro modo de coordenação é a interação M-TCNQ, que pode processar-se através da interação π , via anel quinonóide (SCHIAVO et al., 1997; CHEN e WENTWORTH, 1975), como demonstrado na Figura 10.

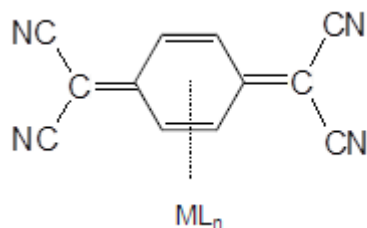


Figura 10. Ligação π via anel quinonóide

Um outro exemplo de interação destes ligantes é a formação de complexos de transferência de carga com interação receptor/doador via sistema π - π de duas moléculas (KAIM et al, 1994), conforme a Figura 11.

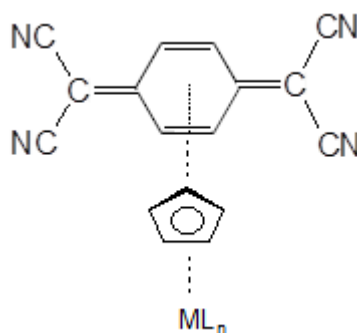


Figura 11. Coordenação do TCNQ por transferência de carga via interação π - π .

A união entre polinitrilas e os metais de transição representou um grande avanço para a química destas espécies. Assim, foi possível unir as propriedades do ligante, sendo aqui representados por TCNQ, com as propriedades dos metais de transição na mesma cela elementar (KAIM, et al., 1994; HARTMANN et al., 2000; MARTÍNES et al., 1999; CLERAC et al., 2003; FORTIN et al., 1999; FORTIN et al., 2000; RITTENBERG et al., 1999). Um exemplo são os compostos obtidos com metais de transição divalentes e o TCNQ⁻ (CLERAC et al., 2003), discutido a seguir. Os complexos possuem a fórmula genérica representada na Figura 12.

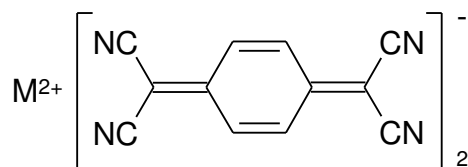


Figura 12. Estrutura genérica dos complexos com fórmula $M(\text{TCNQ})_2$.

Uma série de compostos químicos foi sintetizada com $M^{2+} = Mn^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{2+}$ e Co^{2+} , a partir dos sais de tetrafluorborato dos respectivos metais e o ânion $TCNQ^-$ em acetonitrila. A microscopia eletrônica FESEM (Field Emission Scanning Electron Microscopy) (Figura 13) mostra que esses complexos cristalizam em forma esférica (macroscópica), com grande área superficial e não há evidência da formação de mais de uma fase (CLERAC et al., 2003).

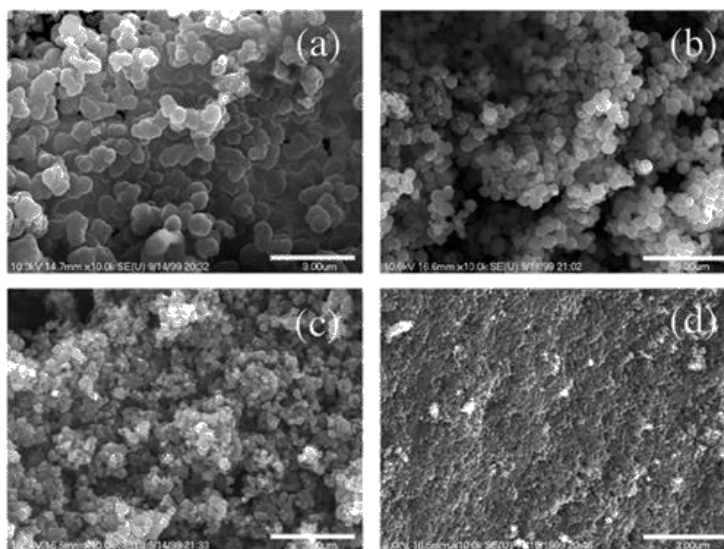


Figura 13. Imagens de microscopia eletrônica FESEM dos complexos (a) $Mn(TCNQ)_2$, (b) $Ni(TCNQ)_2$, (c) $Fe(TCNQ)_2$ e (d) $Co(TCNQ)_2$, (CLERAC et al., 2003).

A cristalinidade destes compostos pode ser observada pela difração de raios-X em pó, conforme Figura 14, o que sugere que são isoestruturais.

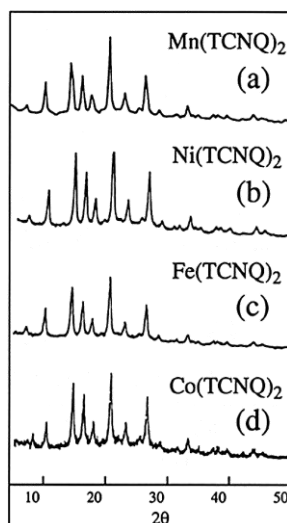


Figura 14. Padrões de difração de raios-X em pó dos complexos (a) $Mn(TCNQ)_2$, (b) $Ni(TCNQ)_2$, (c) $Fe(TCNQ)_2$ e (d) $Co(TCNQ)_2$, (CLERAC et al., 2003).

Estes compostos possuem importante característica do ponto de vista de condutividade, cujo resultado se apresenta no gráfico em escala logarítmica (SCHIAVO et al., 1997), apresentado na Figura 15.

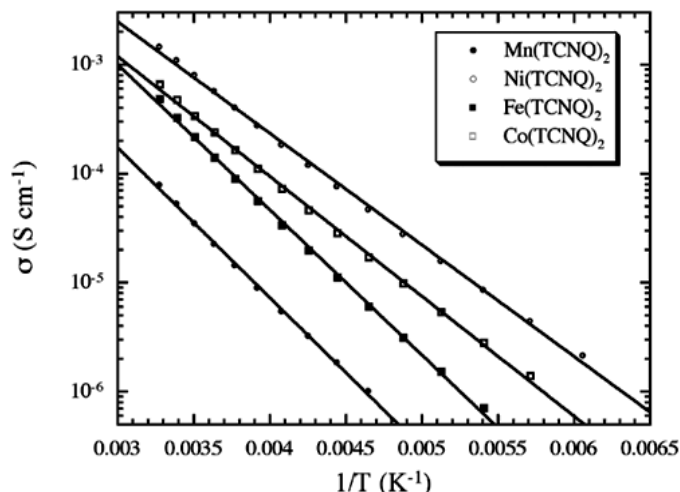


Figura 15. Variação da condutividade elétrica de alguns complexos M(TCNQ)_2 em função da temperatura recíproca (SCHIAVO et al., 1997).

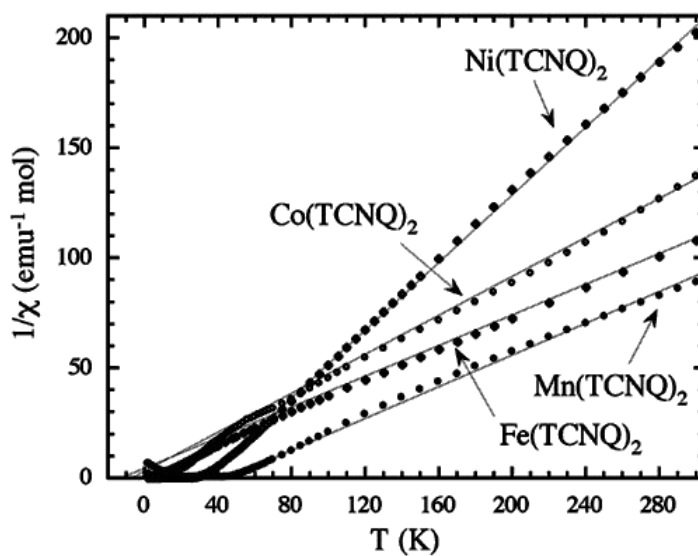


Figura 16. Relação entre a variação da temperatura e susceptibilidade magnética recíproca para alguns complexos M(TCNQ)_2 . Os resultados das medidas têm melhor concordância com a lei de Curie-Weiss entre 60 e 300 K e apresentam um comportamento ferromagnético (CLERAC et al., 2003).

Para estes quatro complexos isoestruturais, o comportamento quanto à condutividade elétrica é semelhante. Com o decréscimo da temperatura, a condutividade diminui exponencialmente, o que caracteriza o comportamento dos semicondutores. A condutividade

à temperatura ambiente (todos os valores em Scm^{-1}) é de $7,7 \times 10^{-5}$ para o $\text{Mn}(\text{TCNQ})_2$, $4,8 \times 10^{-4}$ para o $\text{Fe}(\text{TCNQ})_2$, $6,5 \times 10^{-4}$ para o $\text{Co}(\text{TCNQ})_2$ e $1,4 \times 10^{-3}$ para o $\text{Ni}(\text{TCNQ})_2$ (CLERAC et al., 2003).

Assaz importante se faz também o estudo das propriedades magnéticas destes compostos, e parte dos resultados está apresentada na Figura 16:

O estudo discutido acima sugere que a escolha do metal é sobremaneira relevante para que o complexo exiba propriedades magnéticas e condutoras, dado que o comportamento magnético encontra-se no spin do elétron. Em geral, a proximidade, a grandeza, o acoplamento e simetria dos spins eletrônicos ditam todos os comportamentos magnéticos de um composto. Metais que sejam paramagnéticos, como, por exemplo, o Cu^{2+} , contribuem no momento magnético do complexo, tornando-o diferente de zero e possibilitando a magnetização. Pelo fato do Cobre (II) possuir configuração eletrônica $[\text{Ar}] 3d^9$, com um elétron desemparelhado no subnível d, este elétron será responsável pelo magnetismo do Cobre.

Os estudos na área do magnetismo são ao mesmo tempo interessantes e complexos, devido à possibilidade de acoplamento do spin do metal com o spin do radical orgânico reduzido (TCNQ^-), devido à possibilidade de acoplamento entre os ânions TCNQ^- entre si e da possibilidade do acoplamento dos spins dos centros metálicos em si (CLERAC et al., 2003).

O método de síntese influencia drasticamente na formação dos cristais, conforme mostra a microscopia da Figura 17 (microscopia SEM - Scanning Electron Microscope) (NEUFELD et al., 2003). Cristais de TCNQ na forma de losango (Figura 17a) com comprimento entre 5 e 20 μm foram obtidos mergulhando um eletrodo de carbono vítreo numa solução 10mM de TCNQ em acetonitrila. Ao remover o eletrodo da solução, um “filme” de microcristais foi formado no eletrodo após evaporação da acetonitrila. Cristais micrométricos de CuTCNQ fase I (Figura 17b) foram formados em refluxo pela reação de CuI e TCNQ dissolvido em acetonitrila. e CuTCNQ fase II (Figura 17c) formados em um período maior de refluxo pela reação CuI e TCNQ em acetonitrila. Nestes casos é observado cristais de agulhas dispersas para a fase I e plaquetas cúbicas para a fase II.

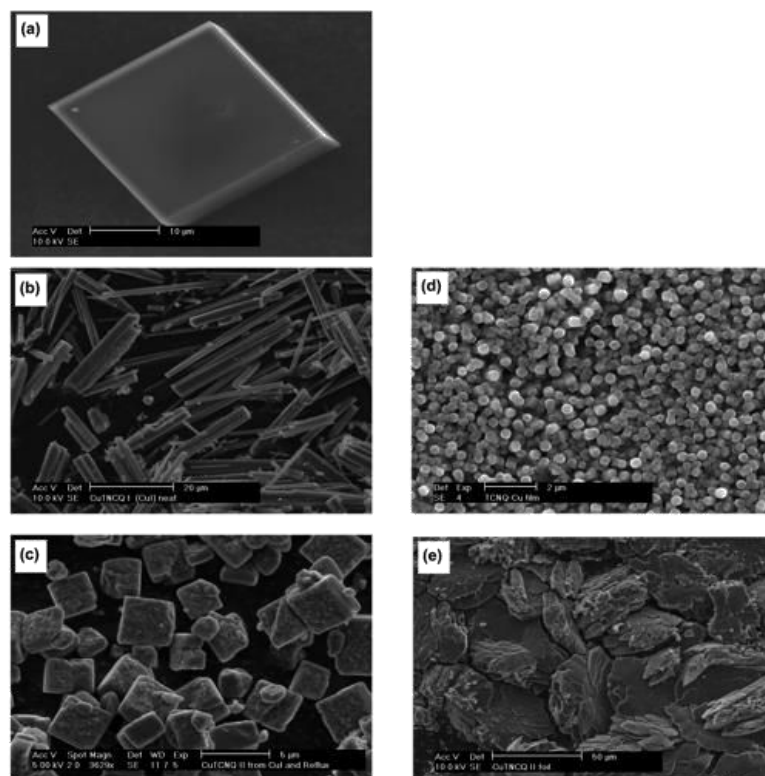


Figura 17: Micrografias das seguintes espécies químicas: (a) TCNQ, (b) Cu(TCNQ) (fase I), produto da reação entre CuI e TCNQ em acetonitrila em refluxo, (c) Cu(TCNQ) (fase II), produto da reação entre CuI e TCNQ em acetonitrila em longo período de refluxo, (d) Cu(TCNQ) (fase I), (e) CuTCNQ, fase II, produto da reação entre cobre metálico e TCNQ neutro em acetonitrila (NEUFELD et al., 2003).

Os cristais de CuTCNQ fase I (Figura 17d) e os cristais de CuTCNQ fase II (Figura 17e) diferem em tamanho significativamente e são vistos de cima para baixo nas imagens. Os cristais de fase I se apresentam em forma de agulhas como sendo orientadas perpendicularmente à superfície do metal de cobre a partir do qual elas cresceram, enquanto que a fase II pode ser observada uma estrutura em camadas. A formação destes cristais se deram pela reação de cobre metálico em contato com uma solução de TCNQ 10mM em acetonitrila (NEUFELD et al., 2003).

Em experimentos eletroquímicos, os dados de raios-X obtidos a partir dos eletrodos (modificados com partículas de TCNQ) em combinação com dados de infravermelho, sugerem que quando o TCNQ é reduzido na presença de íons Cu^{2+} é formado inicialmente CuTCNQ fase I (Figura 18 a), mas no decorrer do curso potencial cíclico CuTCNQ fase I é convertido para CuTCNQ fase II (Figura 18 b) termodinamicamente mais estável. As estruturas na Figura 18a e 18b ilustram as diferentes fases de CuTCNQ (NEUFELD et al., 2003).

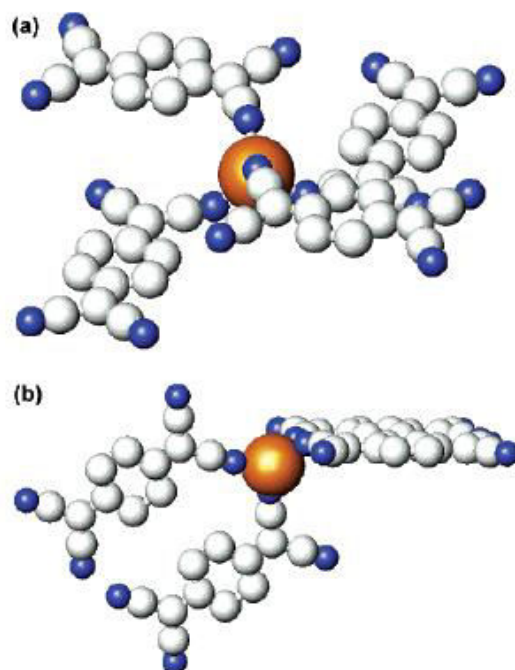


Figura 18: (a) CuTCNQ (fase I) - Coordenação de unidades de TCNQ em torno de átomos de Cu; e (b) CuTCNQ (fase II). Átomos de nitrogênio na cor azul, carbono na cor branca e cobre na cor laranja, (NEUFELD et al., 2003).

1.6 Aplicações e importância dos complexos com ligantes polinitrilados

Complexos de transferência de carga é um tema de pesquisa interessante por causa de suas características versáteis como propriedades ópticas, condutividade e magnetismo. Desde a descoberta do TCNQ, este excelente receptor de elétrons tem sido objeto de numerosos estudos que resultaram em variadas propostas de aplicações que fazem uso desta molécula, como também com os complexos de transferência de carga que ela forma com muitas espécies orgânicas e metálicas. Estas aplicações incluem o uso de complexos de transferência de carga em discos de gravação ópticos (POTEMBER et al., 1987), dispositivos de comutação e de memória (POTEMBER et al., 1979; XIAO et al., 2007).

Na literatura têm sido reportados complexos mononucleares envolvendo ligantes polinitrilados como compostos interessantes devido aos estudos de suas propriedades físicas e

transferência de elétrons, em especial no estado sólido (KAIM et al., 1994; HARTMANN et al., 2003; DIAZ et al., 2000). No entanto, as características do ligante TCNQ não estão relacionadas apenas às suas especificidades químicas e diversidades estruturais que são originadas a partir da interação com centros metálicos, mas também devido às propriedades dos complexos formados a partir destas espécies, que são normalmente relacionadas a fenômenos de condução elétrica e a efeitos magnéticos, o que tornam suas aplicações atrativas (MOSCHEROSCH et al., 1995).

Os complexos obtidos com polinitrilas do tipo TCNX possuem algumas vantagens sobre os condutores e magnetos clássicos, dentre as quais destacam-se a facilidade na aplicação, que pode ser realizada em condições ambientes de temperatura e pressão, por deposição em superfície determinada, sem a necessidade de processos metalúrgicos, ou uso de equipamentos sofisticados, como câmaras de alto-vácuo, em elevadas temperaturas. Solventes orgânicos simples, como tetrahidrofurano (THF) e acetonitrila (MELBY et al., 1962), podem ser utilizados para a deposição do condutor ou magneto molecular na superfície desejada, empregando uma solução sobre esta que formará uma camada condutora ou magnética após a evaporação lenta do solvente. Sendo assim, este método é mais fácil, rápido, economicamente acessível e ecologicamente indicado, devido à economia de energia. Recentemente, nanocristais de Cu-TCNQ, que exibem propriedades optoeletrônicas, foram sintetizadas por reprecipitação com redução química do TCNQ utilizando NaBH_4 e metanol como solvente (ONODERA et al., 2012).

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

- Sintetizar compostos químicos inéditos com o ligante TCNQ, a fim de obter um semicondutor molecular.

2.2. Objetivos Específicos

- Sintetizar e caracterizar um novo semicondutor molecular com o 7,7',8,8'-tetracianoquinodimetano.
- Estudar a química de coordenação do tetracianoquinodimetano com cobre (II) em tetrahidrofurano.

3. METODOLOGIA

No presente capítulo são apresentadas as metodologias utilizadas para a síntese dos compostos AAQ-TCNQ, KTCNQ e Cu:TCNQ.

3.1 Materiais

Tabela 1: Lista de Reagentes

Reagente	Fabricante
TCNQ	Sigma- Aldrich
AAQ	Merck
CH ₂ Cl ₂	Merck
KI	Vetec
Cu(NO ₃) ₂ • 3H ₂ O	Vetec
THF	Vetec
Hexano	Synth

3.2 Metodologia da síntese do AAQ-TCNQ

Os reagentes de partida para a síntese do AAQ-TCNQ encontram-se comercialmente disponíveis e foram utilizados sem purificação prévia. A síntese do AAQ-TCNQ foi realizada numa proporção molar 1:1 entre a 1-aminoantraquinona (Merck) e o 7,7',8,8'-tetracianoquinodimetando (Sigma-Aldrich). Dissolveu-se separadamente 200mg de AAQ (0,89mmol) e 183mg de TCNQ (0,89mmol) em diclorometano à temperatura ambiente. Após a dissolução dos reagentes, misturaram-se as duas soluções deixando-as em agitação magnética contínua durante 4 horas. Após a evaporação lenta do solvente, obtiveram-se cristais com coloração marrons escuros adequados para análise de difração de raios-X em monocristal.

3.3 Metodologia da síntese do KTCNQ

Para a síntese do sal KTCNQ foi realizada a reação 1:1 entre TCNQ (Sigma-Aldrich) e KI (Vetec) em THF (Vetec), conforme a Equação 1:



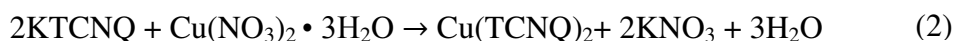
Procedeu-se à pesagem de 2503mg de TCNQ (12,25mmol) em um balão de fundo redondo, que foi dissolvido em THF. Como o TCNQ é muito solúvel em THF, o volume utilizado para dissolver o TCNQ foi o mínimo necessário. A solução obtida apresentou uma coloração verde.

Posteriormente, realizou-se a pesagem de 2033mg de KI (12,25mmol) em um balão de fundo redondo, que foi dissolvido em 20mL de THF. Por ser pouco solúvel em THF, a solução foi submetida à agitação magnética em temperatura ambiente por 10 minutos, sendo esta solução incolor. Logo após a obtenção desta solução, misturou-se à solução do TCNQ, sendo observado um aumento na intensidade da cor da solução do TCNQ, tornando-se verde mais intenso.

A solução final foi submetida à agitação magnética por 5 horas até a ocorrência da formação do precipitado, que foi filtrado a vácuo e lavado com hexano, até a remoção completa do iodo, obtendo-se assim um sólido de cor escura.

3.4 Metodologia de síntese de Cu:TCNQ

Para a obtenção do Cu:TCNQ procedeu-se às manipulações de reagentes, de acordo com a Equação 2:



Realizou-se a pesagem em balão de fundo redondo, de 5331mg do KTCNQ (2,192mmol) obtido na síntese anterior, que, em seguida, foi dissolvido em 20mL de THF, originando uma solução de cor verde escura.

Subsequentemente, dissolveu-se 264,7mg de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1,095mmol), previamente pesado em balão de fundo redondo, em 20mL de THF, sendo obtida uma solução de cor azul. Logo após, misturou-se a solução de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ na solução do KTCNQ, sendo observada a permanência da cor da solução do KTCNQ, verde-escuro. Procedeu-se, então, à agitação magnética desta mistura em temperatura ambiente por 30 minutos e, após ser deixada em repouso, ocorreu a formação de precipitado e a solução passou a ter a cor amarela.

O precipitado foi isolado do meio reacional por filtração a vácuo e lavado com THF e hexano até que o hexano passasse pelo filtro incolor, sendo obtido um sólido de cor azul.

3.5 Caracterizações dos Compostos

3.5.1 Análise Elementar

A medida de análise elementar de C, H e N do complexo AAQ-TCNQ foi realizada no Instituto de Química Inorgânica da Universidade de Bonn/Alemanha.

3.5.2 Medida de Resistência Elétrica

A medida de resistência elétrica para o complexo AAQ-TCNQ foi realizada no Instituto de Química Inorgânica da Universidade de Bonn/Alemanha.

3.5.3 Difração de raios-X em Monocristal

A coleta dos dados de difração de raios-X do complexo AAQ-TCNQ foi realizada no Instituto de Química Inorgânica da Universidade de Bonn/Alemanha em um difratômetro automático Kappa CCD da Enraf-Nonius.

3.5.4 Espectroscopia de Infravermelho

Os espectros de absorção de infravermelho dos compostos KTCNQ e Cu:TCNQ foram obtidos numa faixa de 500 a 4000 cm^{-1} um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier da Perkin Elmer, modelo BX.

3.5.5 Análise Termogravimétrica

A análise térmica para o complexo Cu:TCNQ foi realizada em um analisador termogravimétrico da Shimadzu, modelo TGA-50 sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 40 mL min^{-1} na faixa de temperatura de 30 a 900 $^{\circ}\text{C}$ com razão de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

3.5.6 Medidas Eletroquímicas

As medidas eletroquímicas dos compostos KTCNQ e Cu:TCNQ foram realizadas em um Potenciostato/Galvanostato μ Autolab, modelo Type III. Os potenciais da voltametria são medidos em relação ao eletrodo de referência prata/cloreto de prata (Ag/AgCl), com eletrodo auxiliar de platina e o de trabalho de carbono vítreo. O eletrólito suporta as soluções

eletrolíticas foi o perclorato de tetrabutylamônio (PTBA) em dimetilsulfóxido (DMSO) com concentração de 0,1 mol/L. A concentração utilizada para os compostos foi de 1,00 mmol/L. Os parâmetros eletroquímicos foram determinados através da leitura direta dos voltamogramas cíclicos, ou seja, dos potenciais e correntes de pico anódico e catódico (E_{pa} , E_{pc} , i_{pa} , i_{pc}) e potencial de meia onda ($E_{1/2}$).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são mostrados os resultados das caracterizações dos compostos obtidos com o TCNQ. Para cada técnica utilizada, os dados são apresentados e discutidos simultaneamente.

4.1 Caracterização do complexo AAQ-TCNQ

A reação da 1-aminoantraquinona com o 7,7',8,8'-tetracianoquinodimentano em diclorometano resultou na formação de um complexo de transferência de carga com características de um semicondutor, com fórmula $C_{14}H_9NO_2 \cdot C_{12}H_4N_4$ OLIVEIRA et al., 2013).

4.1.1 Medida de Resistência Elétrica

Os dados obtidos pelas medidas de resistência elétrica para o composto AAQ-TCNQ mostraram que uma transferência de carga está presente, visto que a resistência elétrica cai com o acréscimo da temperatura, indicando características de um semicondutor, como pode ser observado na Figura 19.

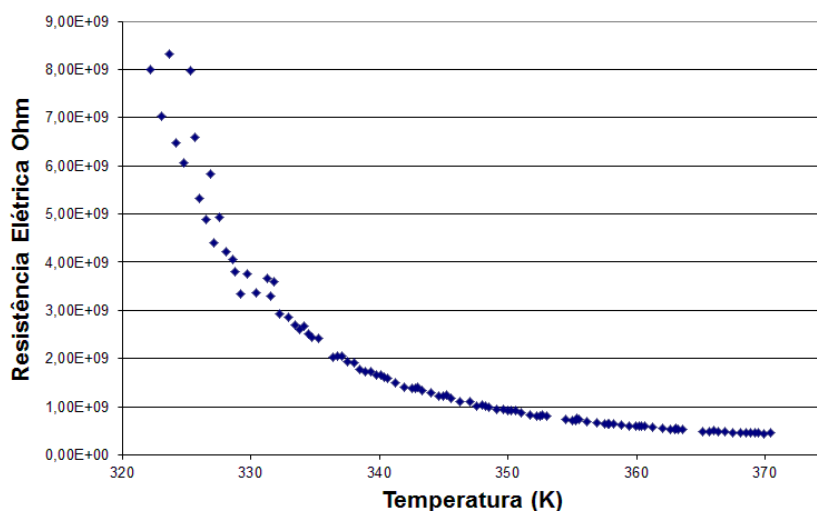


Figura 19. Variação da resistência elétrica/ Ω do AAQ-TCNQ em função da temperatura/K.

A 370 K foi observada condutividade elétrica, a qual atingiu $4,4 \times 10^{-8} S/cm$. A partir dos dados da resistência elétrica, a equação de Arrhenius $-\ln(1/R) \times 1/T$ (Figura 20) fornece um

comportamento preponderantemente linear, do qual uma pequena barreira térmica para o transporte de carga de 1,25 eV pode ser derivada.

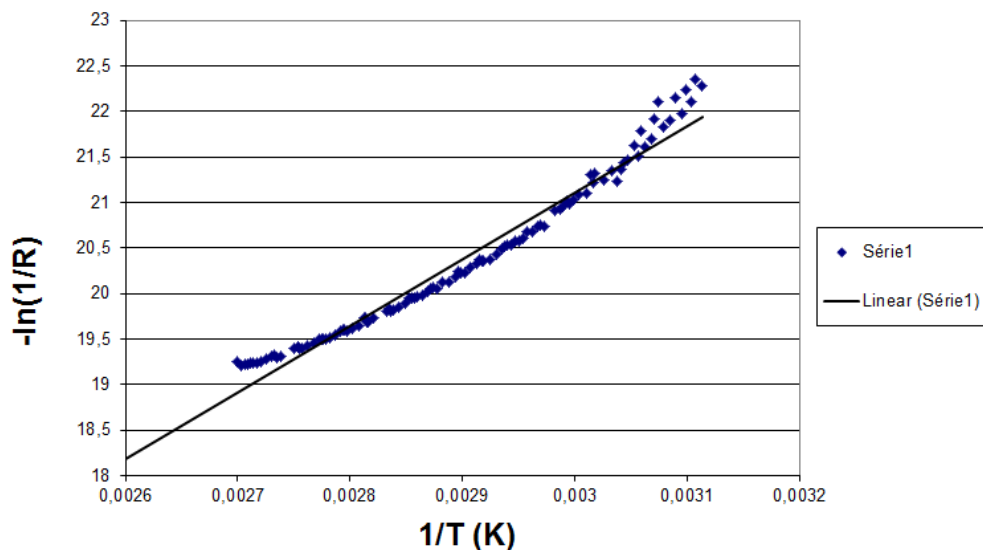


Figura 20. Gráfico da equação de Arrhenius $-\ln(1/R) \times 1/T$ obtido a partir dos dados da resistência elétrica/ Ω do AAQ-TCNQ mostrando o comportamento linear.

4.1.2 Análise Elementar

A análise elementar dos átomos de C, H e N para o complexo AAQ-TCNQ foram consistentes com as formulações propostas. Os resultados estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Dados da análise elementar dos átomos de C, H e N do complexo AAQ-TCNQ

Composição percentual	Complexo AAQ-TCNQ	
	Experimental	Teórico
% C	72,8	73,1
% N	16,6	16,4
% H	3,4	3,1

4.1.3 Difração de raios-X por Monocristal

Cristais com coloração marrom escuro, adequados para a análise via difração de raios-X em monocristal, foram obtidos pela reação da 1-aminoantraquinona com o 7,7',8,8'-tetracianoquinodimentano em diclorometano pela lenta evaporação do solvente.

Na Tabela 3 encontram-se os parâmetros cristalinos da cela unitária do complexo AAQ-TCNQ. A coleta das intensidades foi realizada a temperatura ambiente (293K), utilizando um tubo de molibdênio ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$).

Tabela 3: Principais dados cristalográficos da molécula AAQ-TCNQ.

Fórmula empírica	$C_{14}H_9NO_2 \cdot C_{12}H_4N_4$
Massa molecular	427,41
Temperatura	293K
Comprimento de onda [$K\alpha$(Mo)]	0,71073 $\text{\AA}$
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/c$
a, b, c ($\text{\AA}$)	7,4916 (2); 9,4321 (3); 28,8093 (8)
B	95,8785 (15) $^\circ$
Volume ($\text{\AA}^3$)	2025,00 (10)
Z (moléculas por cela unitária)	4
Dimensões do Cristal	0,29 $\times$ 0,05 $\times$ 0,04 mm
Forma	Agulha
Cor	Marrom escuro

Na Figura 21 encontra-se a representação da unidade assimétrica da molécula AAQ-TCNQ.

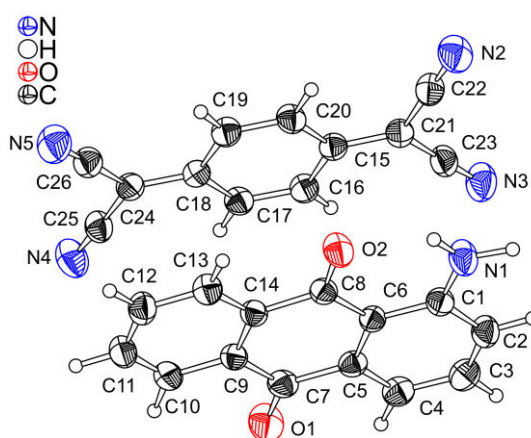


Figura 21. Unidade assimétrica do AAQ-TCNQ com as elipsóides térmicas representadas com a probabilidade de 40%.

As moléculas possuem um desvio máximo do plano ideal através dos átomos não-hidrogenóides de 0,0769(14) $\text{\AA}$ para um oxigênio do grupo oxo e de 0,1175(17) $\text{\AA}$ para um grupo ciano. O ângulo entre os planos formados pelas moléculas é de 3,55(3) $^\circ$.

O sistema cristalino foi identificado como monoclínico e o grupo espacial $P2_1/c$, com 4 moléculas por cela unitária.

Pares de interações de hidrogênio do tipo N-H...N e N-H...O conectam as moléculas de forma perpendicular à direção do empilhamento. Adicionalmente, uma ligação de hidrogênio intramolecular é observada para a 1-Aminoantraquinona (Tabela 4 e Figura 22).

Tabela 4. Distâncias e os ângulos de ligação para as ligações de hidrogênio do AAQ-TCNQ

D – H...A	D – H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	Ângulo (°) D – H...A
N1 – HN1...O2	0,93 (3)	1,96 (3)	2,654 (3)	130 (2)
N1 – HN1...O2 ⁱ	0,93 (3)	2,25 (3)	3,019 (3)	139 (2)
N1 – HN2...N3 ⁱⁱ	1,02 (3)	2,22 (3)	3,229 (3)	171 (2)

Sendo que: D = átomo doador de elétron e A = átomo aceptor de elétron. Códigos de Simetria: (i) $-x+1, -y+1, -z$; (ii) $-x+1, -y, -z$.

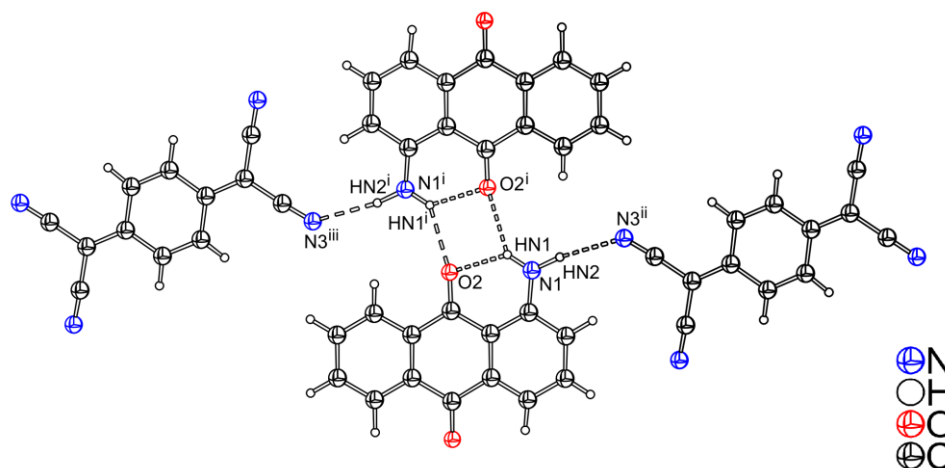


Figura 22. Interações de hidrogênio na estrutura do AAQ-TCNQ mostrando a forma dimérica.

No cristal, as moléculas estão empilhadas em colunas ao longo da direção cristalográfica *a* (Figura 23). A distância média entre as moléculas dentro do empilhamento corresponde a metade do comprimento de um eixo, isto é, 3,7456 (2) Å.

Os dados obtidos para o complexo AAQ-TCNQ já estão publicados em Oliveira et al., Acta Cryst. (2013). E69, o301. Ver Anexo 1.

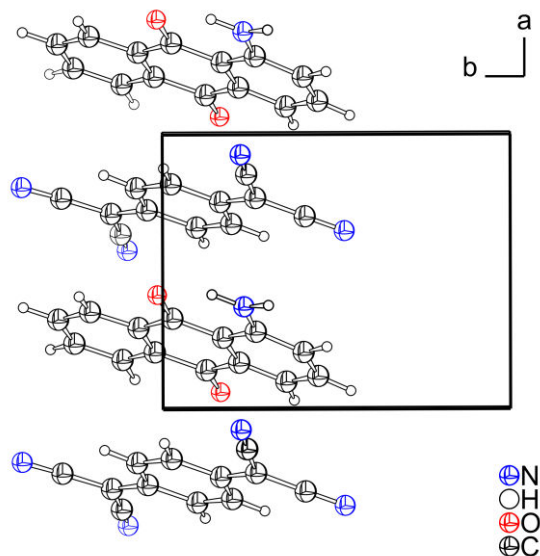


Figura 23. Empilhamento misto do AAQ-TCNQ empilhadas ao longo da direção cristalográfica a.

No Anexo 2 está o manuscrito do resumo do trabalho que será apresentado na 36ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, que será realizada no período de 25 a 28/05/2013, no Hotel Monte Real Resort, em Águas de Lindóia – SP.

4.2 Estudo dos compostos com TCNQ por espectroscopia de infravermelho

Compostos de coordenação com ligantes TCNQ podem ser caracterizados por espectroscopia vibracional na região do infravermelho de maneira bastante satisfatória, devido à sua particularidade através do estiramento do grupo nitrila da espécie TCNQ (KHOO et al., 1987), sendo possível também atribuir o estado de oxidação destes ligantes (MILIÀN et al., 2004).

Existe uma relação entre o deslocamento da banda de absorção na região do infravermelho da ligação $C\equiv N$ e o estado de oxidação do TCNQ. Como exemplo, é demonstrado na Figura 19 que a referida banda é observada na região acima de 2220 cm^{-1} para o TCNQ neutro. Já para o sal de potássio, KTCNQ, o deslocamento ocorre para 2183 cm^{-1} . Esse deslocamento pode ser explicado pelo fato da ligação da nitrila ser extremamente sensível a qualquer alteração na distribuição da densidade eletrônica da molécula (CHAPPELL et al., 1981).

Quando o TCNQ é reduzido, recebendo um elétron, essa densidade eletrônica adicional é alocada em orbitais antiligantes, o que diminui a força da ligação química da nitrila e leva ao deslocamento da banda de absorção na região do infravermelho para valores de menores frequências (CHAPPELL et al., 1981). O efeito da transferência de carga pode ser visto na Figura 24, onde o valor da frequência referente ao estiramento da nitrila sofre deslocamento conforme a carga do TCNQ.

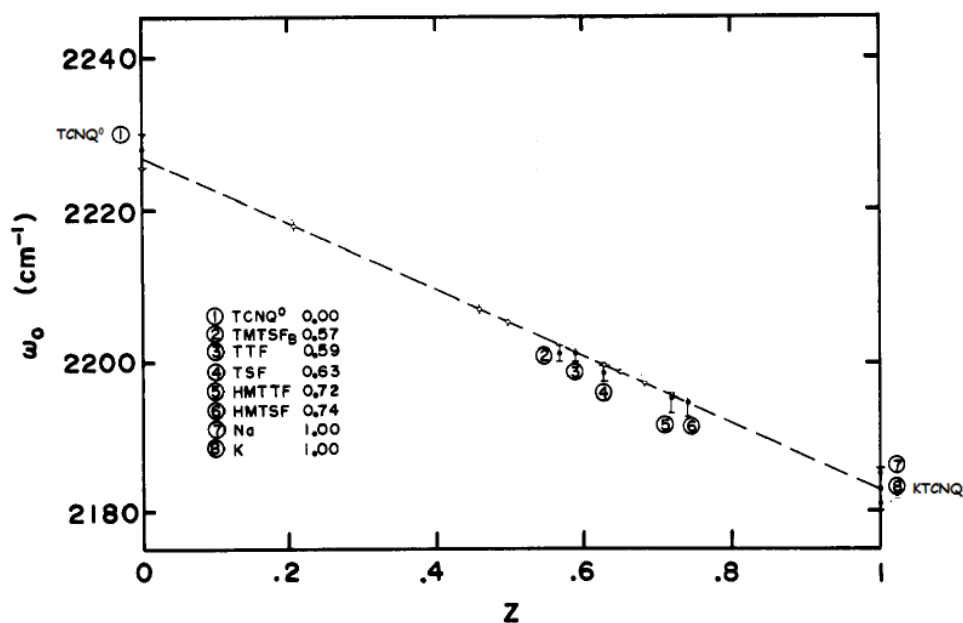


Figura 24. Relação entre o valor da frequência da banda CN em nitrilas e o estado de oxidação da molécula (Z), (CHAPPELL et al., 1981).

A ligação química $C\equiv N$ é altamente sensível a alterações no estado de oxidação das espécies químicas TCNX, por ser nessa região que a densidade eletrônica adicional é alocada (nos orbitais antiligantes). Por essa razão, o deslocamento da banda de absorção na região do infravermelho referente ao estiramento $C\equiv N$ é amplamente utilizado para estudar o estado de oxidação das espécies TCNX. Da mesma forma, na maioria dos compostos de coordenação envolvendo o TCNQ, a coordenação ocorre através dos átomos de nitrogênio. Portanto, a ligação química $C\equiv N$ é extremamente sensível a qualquer alteração que ocorra com a molécula, seja mudança no estado de oxidação, seja a coordenação com um centro metálico (SKURSKI e GUTOWSKI, 2000).

4.2.1. Estudo dos compostos KTCNQ e Cu:TCNQ por espectroscopia de infravermelho

Devido à alta simetria da molécula, o espectro do TCNQ possui poucas bandas. Em sua estrutura pode ser observada a presença de quatro grupos nitrilas pertencentes ao grupo pontual D_{2h} (KAIM et al., 1994). O espectro vibracional na região do infravermelho do ligante TCNQ⁰ (Figura 25) apresenta apenas uma banda referente ao estiramento $C\equiv N$, em 2223 cm^{-1} , a qual é uma sobreposição das bandas de estiramento nitrila da molécula (FAULQUES et al., 1997).

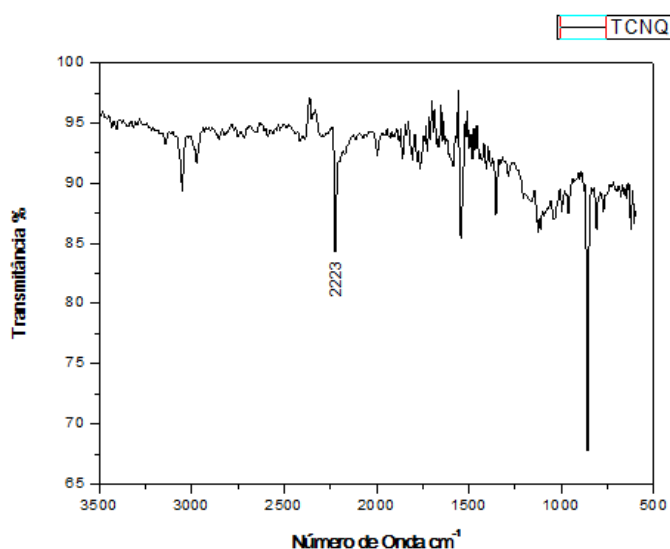


Figura 25: Espectro vibracional na região do infravermelho do TCNQ neutro.

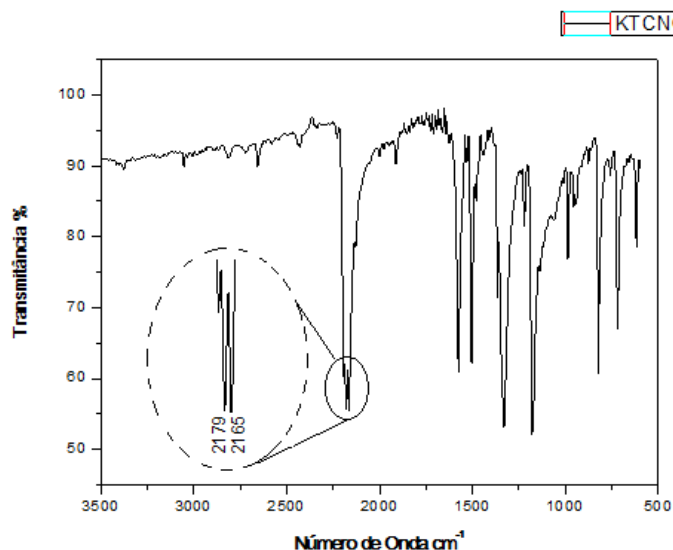


Figura 26. Espectro vibracional na região do infravermelho do KTCNQ.

No espectro vibracional de infravermelho do KTCNQ (Figura 26), onde a polinitrila TCNQ encontra-se na forma reduzida -1 são observadas duas bandas de menor energia,

quando comparados ao TCNQ em sua forma neutra, referentes a $C\equiv N$, onde ocorre em 2179 e 2165 cm^{-1} . Esse fato pode ser explicado devido ao fato de as espécies TCNX apresentarem em sua forma neutra os orbitais ligantes completamente preenchidos. Assim, para que haja formação do $TCNQ^-$, os elétrons adicionados deverão ocupar orbitais antiligantes, provocando uma redução na ordem da ligação $C\equiv N$ que ocasiona o deslocamento dessas bandas para menores valores de número de onda quando comparado ao ligante na forma neutra (KHOO et al., 1987).

A principal característica de formação de complexos com ligantes polinitrilados é a ocorrência do deslocamento das bandas referentes às nitrilas do TCNX para regiões de menor energia em relação ao ligante neutro, evidenciando a transferência de elétrons entre o doador e receptor. Nos espectros de infravermelho dos complexos Cu:TCNQ (Figura 27) é observado o deslocamento da banda referente a $C\equiv N$ para região de menor energia em relação ao ligante neutro, em 2196 cm^{-1} , sugerindo, assim, a coordenação do TCNQ ao centro metálico (KHOO et al., 1987).

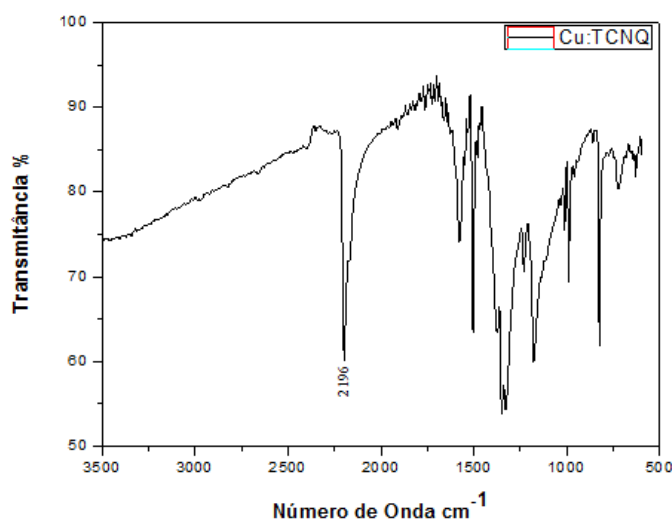


Figura 27. Espectro vibracional na região do infravermelho do Cu:TCNQ.

Na Tabela 5 estão resumidas as informações sobre deslocamento das bandas na região do infravermelho e o estado de oxidação da unidade TCNQ.

Tabela 5: Relação entre o deslocamento da banda de absorção da ligação C≡N e o estado de oxidação da molécula de TCNQ.

Composto	Frequência de absorção para a ligação C≡N, (cm ⁻¹)	Estado de oxidação da unidade molecular TCNQ
TCNQ	2223	0
KTCNQ	2179	-1
Cu:TCNQ	2196	-1

Pelo deslocamento do estiramento referente à ligação química C≡N pode-se observar que o TCNQ atua mais como um doador sigma do que como um receptor pi, uma vez que a densidade eletrônica na ligação C≡N diminuiu. A diminuição da densidade eletrônica do orbital antiligante da nitrila, por conta da doação de densidade eletrônica para o centro metálico, fortalece a ligação química C≡N e provoca um deslocamento da banda de absorção para valores de maior frequência em relação ao sal KTCNQ. Ou seja, no Cu:TCNQ, a molécula da polinitrila continua presente na sua forma aniônica radicalar, mas com uma densidade eletrônica nos orbitais antiligantes menor do que no sal potássico KTCNQ (KHOO et al., 1987).

4.3 Estudo do composto Cu:TCNQ por termogravimetria

O objetivo dessa análise foi verificar a existência de solvato de cristalização na estrutura, pois esse tipo de solvato ocorre com frequência em vários complexos com ligantes do tipo TCNX.

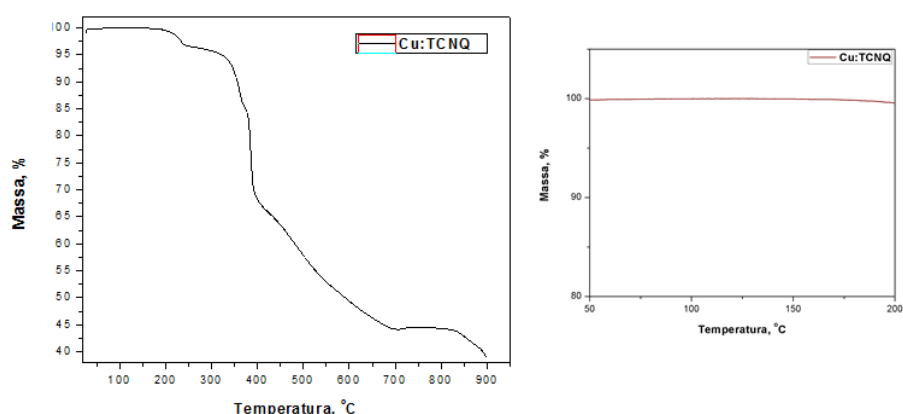


Figura 28. Perfil de decomposição do Cu:TCNQ e ampliação da curva termogravimétrica do Cu:TCNQ mostrando que não houve perda de massa significativa até 200°C.

Como a reação química foi feita em THF e o produto foi precipitado com hexano, e o aumento da temperatura até 200° C não mostrou perda de massa, como pode ser observado na Figura 28, pode-se concluir que não há solvato de cristalização na estrutura.

4.4 Estudo dos compostos TCNQ e Cu:TCNQ por voltametria cíclica

A voltametria cíclica é uma técnica eletroanalítica utilizada para auxiliar na compreensão de processos redox, apresentando grande aplicação no estudo de mecanismos de reações de transferência de elétrons, seja esta transferência reversível, irreversível ou quasi-reversível (BRETT, 1993).

O comportamento eletroquímico dos compostos foi investigado por voltametria cíclica, que se baseia na aplicação de uma variação de potencial linear na forma de onda triangular, tendo como resultado um gráfico de corrente em função do potencial (Figura 29).

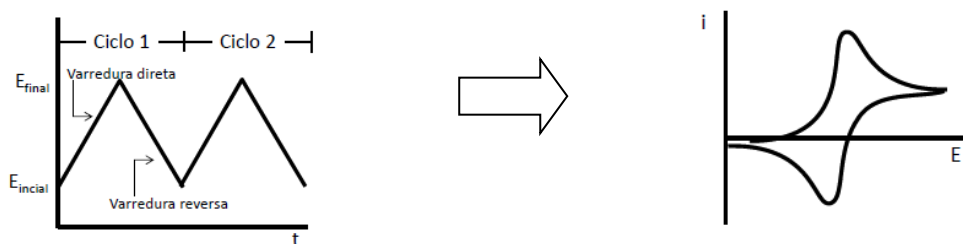


Figura 29. Representação esquemática dos sinais aplicados e medidos na voltametria cíclica: (a) varredura de potencial em função do tempo; (b) perfil do voltamograma de corrente (i) vs. Potencial(E).

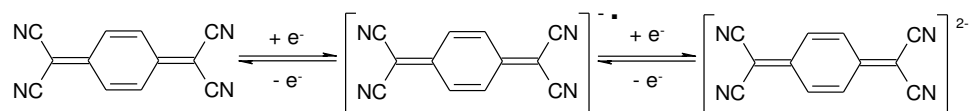
Os principais parâmetros obtidos das curvas de voltametria cíclica são potencial de pico anódico (E_{pa}), potencial de pico catódico (E_{pc}), corrente de pico anódica (I_{pa}) e corrente de pico catódica (I_{pc}) (NICHOLSON et al., 1965). Utilizando estes parâmetros, foram encontrados os valores de potencial de meia onda ($E_{1/2}$) dos ligantes e dos complexos sintetizados, calculados a partir da Equação 3 (GREFF et al., 1985) :

$$E_{1/2} = \frac{1}{2} (E_{pa} + E_{pc}) \quad (3)$$

O comportamento voltamétrico dos compostos foi estudado em solução de diferentes solventes orgânicos contendo perclorato de tetrabutilamônio (PTBA) como eletrólito suporte e em diferentes velocidades de varredura.

4.4.1 Comportamento eletroquímico do ligante TCNQ

Foram realizadas medidas eletroquímicas do ligante TCNQ livre em seu estado de oxidação neutro para efeito de comparações. O voltamograma cíclico do ligante TCNQ apresenta dois processos redox, referentes a dois processos de redução sequencial de um elétron, como representado no Esquema abaixo:



Os valores encontrados de potencial de meia onda ($E_{1/2}$) atribuídos ao primeiro e ao segundo par redox do ligante TCNQ foram de $-0,26$ e $+0,28$ V (E vs. Ag/AgCl), respectivamente. O voltamograma cíclico do TCNQ encontra-se ilustrado na Figura 30.

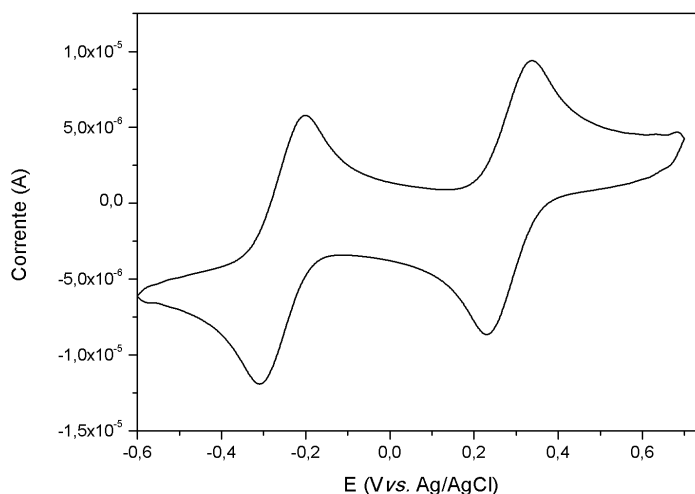


Figura 30. Voltamograma cíclico do ligante TCNQ ($1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$) em DMSO + $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ PTBA, eletrodo de carbono vítreo; 100 mV.s^{-1} .

4.4.2. Comportamento eletroquímico do complexo Cu:TCNQ

O ligante TCNQ apresenta dois pares redox atribuídos conforme a literatura (KHOO et al., 1986). A coordenação desse ligante ao íon metálico Cu^{2+} resultou na formação do composto Cu:TCNQ, que apresenta três pares redox (Figura 31), com os seguintes valores de potências de meia onda ($E_{1/2}$) de $-0,18$, $+0,15$ e $+0,37$ V (E vs. Ag/AgCl).

No voltamograma cíclico do composto Cu:TCNQ (Figura. 31) pode-se observar a presença de um par redox em $E_{1/2} = +0,15$ V, atribuído ao sistema $\text{Cu}^{\text{II/III}}$. A Figura 32 mostra o comportamento eletroquímico do complexo e do ligante TCNQ neutro.

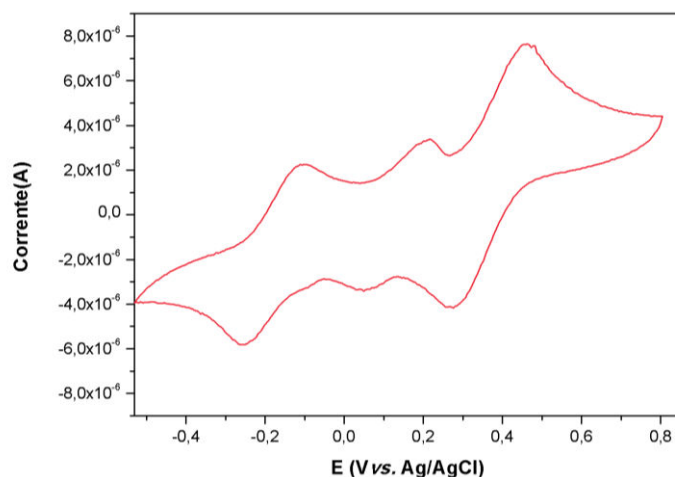


Figura 31. Voltamograma cíclico do complexo Cu:TCNQ ($1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$) em DMSO + $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ PTBA, eletrodo de carbono vítreo; 50 mV.s^{-1} .

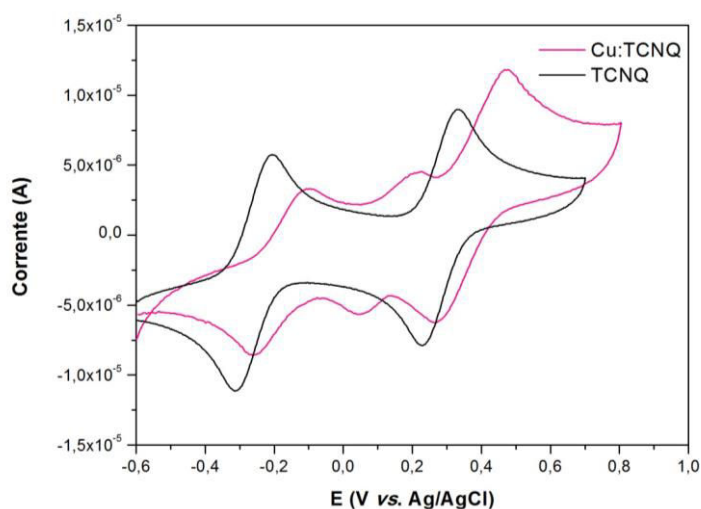


Figura 32. Voltamogramas cíclicos do ligante TCNQ e do complexo Cu:TCNQ ($1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$) em DMSO + $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ PTBA, eletrodo de carbono vítreo; 100 mV.s^{-1} .

4.4.3 Estudo da reversibilidade dos compostos

Quanto à reversibilidade, os processos eletroquímicos podem apresentar três tipos de comportamentos diferentes: reversível, quasi-reversível e irreversível (GREFF et al., 1985). Para um processo reversível, sistema cujo processo redox segue as condições previstas pela equação de Nernst (BRETT et al., 1993), têm-se como características os seguintes critérios:

1. A diferença entre os potenciais de pico ($\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$) com valores próximos a $59/n$ (mV), em diferentes velocidades de varredura;
2. A relação de correntes (i_{pa}/i_{pc}) é aproximadamente igual a 1;
3. A corrente de pico (i_p) cresce linearmente em função da raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$).
4. E_p é independente de (v).

Para um sistema ser considerado irreversível, os critérios que devem ser observados são os seguintes:

1. Ausência de pico (catódico) durante a varredura no sentido inverso;
2. Relação linear entre a corrente de pico (i_p) e a velocidade de varredura (v);
3. E_p depende da velocidade de varredura (v);
4. Em um aumento de 10 vezes na velocidade de varredura E_p desloca-se de $(30/\alpha n)$ mV na direção catódica.

Dentre os critérios que devem ser obedecidos para que um processo eletroquímico seja considerado como um processo de transferência de carga quasi-reversível, têm-se de maneira resumida os seguintes parâmetros^[46]:

1. Um aumento da separação de potencial;
2. ΔE_p maior que $59/n$ mV;
3. A diferença entre os potenciais de pico cresce com o aumento da velocidade de varredura.

A análise deve ser cautelosa para processos quasi-reversíveis, pois nestes sistemas a reação pode ser reversível a baixas velocidades de varredura e o processo quasi-reversível seja observado apenas em valores de velocidades intermediárias.

Analisando os parâmetros eletroquímicos obtidos para o ligante TCNQ (Tabela 6), nestas condições, o ligante apresenta dois pares redox quasi-reversíveis, que podem ser atribuídos aos dois processos de redução referentes aos pares $TCNQ^{0/-1}$ e $TCNQ^{-1/-2}$ (Figura 33). Uma característica observada nos sistemas quasi-reversíveis abaixo, foi a separação crescente entre E_{pa} e E_{pc} à medida que ocorre o aumento da velocidade de varredura, ou seja, o valor de ΔE_p varia com o aumento da velocidade. Além do valor de ΔE_p ser maior do que $59/n$ mV e cresce com o aumento da velocidade de varredura.

Tabela 6: Parâmetros eletroquímicos do ligante TCNQ.

Primeiro Par Redox					
λ (mV/s)	$I_{pa}10^{-6}$ (A)	E_{pa} (mV)	$I_{pc}10^{-6}$ (A)	E_{pc} (mV)	ΔE_p (mV)
50	3, 98	- 207	- 8, 47	- 303	96
100	5, 76	- 204	- 1, 20	- 310	106
250	1, 02	- 192	- 1, 90	- 323	133
400	1, 53	- 174	- 2, 28	- 343	166
500	1, 74	- 174	- 2, 62	- 342	169
Segundo Par Redox					
λ (mV/s)	$I_{pa}10^{-6}$ (A)	E_{pa} (mV)	$I_{pc}10^{-6}$ (A)	E_{pc} (mV)	ΔE_p (mV)
50	6, 36	329	- 6, 10	237	92
100	9, 39	336	- 8, 65	230	106
250	1, 58	350	- 1, 37	216	133
400	2, 28	372	-1, 57	208	171
500	2, 58	376	- 1, 83	205	164

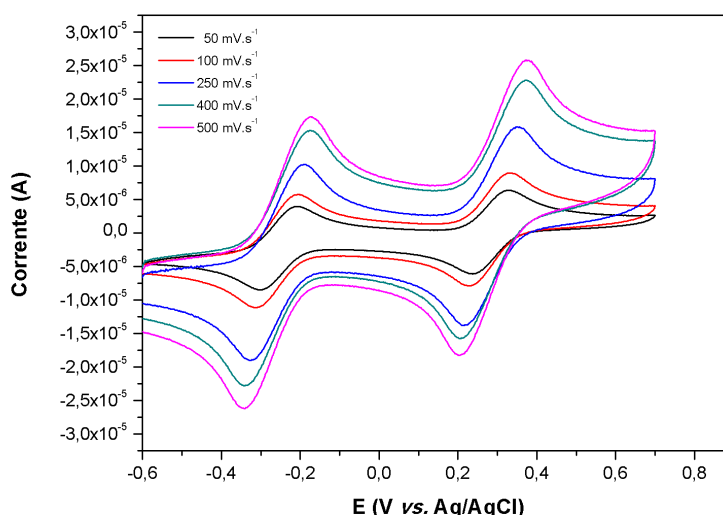


Figura 33. Voltamogramas cíclico do TCNQ 1,0 mmol.L⁻¹ em DMSO + 0,10 mol.L⁻¹ PTBA, eletrodo de carbono vítreo. Velocidades de varredura: 50, 100, 250, 400 e 500 mV.s⁻¹.

O trabalho de Khoo et al descreve o comportamento eletroquímico do ligante TCNQ em diferentes eletrólitos suporte. Observou-se que, o ligante TCNQ em determinadas condições apresenta comportamento reversível para os dois pares redox (KHOO et al., 1986).

A Figura 34 e a Tabela 7 referentes ao complexo Cu:TCNQ sugerem que os três processos redox são quasi-reversíveis nestas condições, sendo o mesmo comportamento encontrado para o ligante TCNQ livre. Observa-se para este complexo um aumento mais significativo entre os potenciais (ΔE_p) com a variação da velocidade de varredura (Tabela 4).

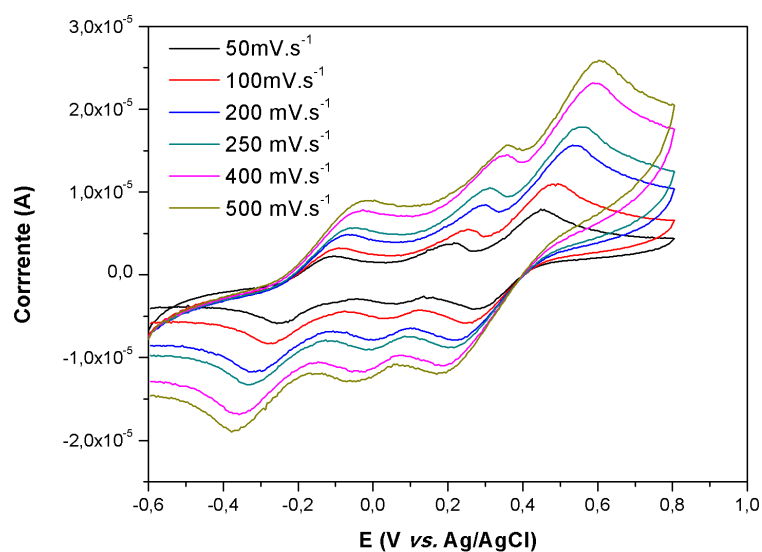


Figura 34. Voltamogramas cíclicos do complexo Cu:TCNQ $1,0\text{mmol.L}^{-1}$ em DMSO + $0,10\text{ mol.L}^{-1}$ PTBA, eletrodo de carbono vítreo. Velocidades de varredura: 50, 100, 200, 250, 400 e 500 mV.s^{-1} .

Tabela 7: Parâmetros eletroquímicos do complexo Cu:TCNQ.

Primeiro Par Redox					
$\nu(\text{mV/s})$	$I_{pa}10^{-9}(\text{A})$	$E_{pa}(\text{mV})$	$I_{pc}10^{-9}(\text{A})$	$E_{pc}(\text{mV})$	$\Delta E_P(\text{mV})$
50	2, 24	- 106	- 5, 80	- 257	151
100	3, 21	- 91	- 8, 28	- 277	186
200	4, 84	- 66	- 1, 17	- 323	257
250	5, 66	- 46	- 1, 32	- 328	282
400	7, 65	- 41	- 1, 69	- 358	317
500	8, 92	- 25	- 1, 88	- 373	348
Segundo Par Redox					
$\nu(\text{mV/s})$	$I_{pa}10^{-9}(\text{A})$	$E_{pa}(\text{mV})$	$I_{pc}10^{-9}(\text{A})$	$E_{pc}(\text{mV})$	$\Delta E_P(\text{mV})$
50	3, 34	210	- 3, 36	54	156
100	5, 45	256	- 5, 25	39	217
200	8, 42	296	- 7, 85	4	292
250	1, 05	311	- 8, 99	- 10	321
400	1, 44	356	- 1, 17	- 36	392
500	1, 57	361	- 1, 29	- 56	417
Terceiro Par Redox					
$\nu(\text{mV/s})$	$I_{pa}10^{-9}(\text{A})$	$E_{pa}(\text{mV})$	$I_{pc}10^{-9}(\text{A})$	$E_{pc}(\text{mV})$	$\Delta E_P(\text{mV})$
50	7, 65	462	- 4, 14	271	191
100	1, 09	482	- 5, 79	251	231
200	1, 56	538	- 7, 84	220	318
250	1, 78	558	- 8, 77	210	348
400	2, 31	593	- 1, 09	190	403
500	2, 59	603	- 1, 18	180	423

5. CONCLUSÃO

Foi obtido um semicondutor molecular inédito com a 1-aminoantraquinona e o 7,7',8,8'-tetracianoquinodimentano. O complexo de transferência de carga formado apresenta características de semicondutor entre 320 e 370 K. Esses resultados já foram publicados (A. B. de Oliveira, J. Beck, J. Daniels, J. N. Santos and B. R. S. Feitosa, *Acta Cryst.* (2013). E69, o301.

Além disso, foi testada com sucesso uma rota de síntese para a coordenação do 7,7',8,8'-tetracianoquinodimentano em tetrahidrofurano. A coordenação entre o tetracianoquinodimetano e o centro metálico foi comprovada através da espectroscopia no infravermelho, análise térmica e voltametria cíclica.

6. ANEXOS

6.1 Anexo 1



electronic reprint

Acta Crystallographica Section E

Structure Reports

Online

ISSN 1600-5368

Editors: W. T. A. Harrison, H. Stoeckli-Evans,

E. R. T. Tiekink and M. Weil

The charge-transfer complex 1-aminoanthraquinone–7,7',8,8'-tetracyanoquinodimethane (1/1)

Adriano Bof de Oliveira, Johannes Beck, Jörg Daniels, Jaciara Nascimento Santos and Bárbara Regina Santos Feitosa

Acta Cryst. (2013). **E69**, o301

This open-access article is distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Licence <http://creativecommons.org/licenses/by/2.0/uk/legalcode>, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original authors and source are cited.



Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online is the IUCr's highly popular open-access structural journal. It provides a simple and easily accessible publication mechanism for the growing number of inorganic, metal-organic and organic crystal structure determinations. The electronic submission, validation, refereeing and publication facilities of the journal ensure very rapid and high-quality publication, whilst key indicators and validation reports provide measures of structural reliability. The journal publishes over 4000 structures per year. The average publication time is less than one month.

Crystallography Journals **Online** is available from journals.iucr.org

Acta Cryst. (2013). **E69**, o301

Oliveira et al. · C₁₂H₆N₄·C₁₄H₉NO₂

Acta Crystallographica Section E

Structure Reports

Online

ISSN 1600-5368

The charge-transfer complex 1-amino-anthraquinone–7,7',8,8'-tetracyanoquinodimethane (1/1)

Adriano Boi de Oliveira,^{a*} Johannes Beck,^b Jörg Daniels,^b Jaciara Nascimento Santos^a and Bárbara Regina Santos Feitosa^a

^aDepartamento de Química, Universidade Federal de Sergipe, Av. Marechal Rondon s/n, Campus, 49100-000 São Cristóvão-SE, Brazil, and ^bInstitut für Anorganische Chemie, Universität Bonn, Gerhard-Domagk-Strasse 1, D-53121 Bonn, Germany
Correspondence e-mail: adriano@daad-alumni.de

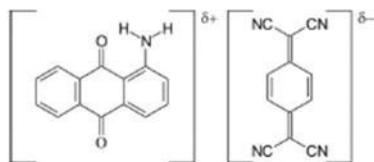
Received 21 January 2013; accepted 22 January 2013

Key indicators: single-crystal X-ray study; $T = 293$ K; mean $\sigma(\text{C}—\text{C}) = 0.003$ Å; R factor = 0.052; wR factor = 0.135; data-to-parameter ratio = 11.3.

The reaction of 1-aminoanthraquinone with 7,7',8,8'-tetracyanoquinodimethane yielded the title charge-transfer complex, $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{NO}_2 \cdot \text{C}_{12}\text{H}_4\text{N}_4$. The molecules have maximum deviations from the mean planes through the non-H atoms of 0.0769 (14) Å for an oxo O atom and 0.1175 (17) Å for a cyano N atom, respectively. The dihedral angle between the two planes is 3.55 (3)°. In the crystal, molecules are stacked into columns along the a -axis direction. Pairs of $\text{N}—\text{H} \cdots \text{N}$ and $\text{N}—\text{H} \cdots \text{O}$ interactions connect the molecules perpendicular to the stacking direction. Additionally, an intramolecular $\text{N}—\text{H} \cdots \text{O}$ hydrogen-bond interaction is observed for 1-aminoanthraquinone.

Related literature

For a revised structure of 1-aminoanthraquinone, see: Milić *et al.* (2012). For charge-transfer complexes of aromatic derivatives with 7,7',8,8'-tetracyanoquinodimethane, see: Press *et al.* (2012). For the conductivity of organic salts, see: Jérôme (2004). For the coordination chemistry of 7,7',8,8'-tetracyanoquinodimethane, see: Kaim & Moscherosch (1994).



Experimental

Crystal data

$\text{C}_{12}\text{H}_4\text{N}_4 \cdot \text{C}_{14}\text{H}_9\text{NO}_2$

$M_r = 427.41$

Monoclinic, $P2_1/c$

$a = 7.4916$ (2) Å

$b = 9.4321$ (3) Å

$c = 28.8093$ (8) Å

$\beta = 95.8785$ (15)°

$V = 2025.00$ (10) Å³

$Z = 4$

Mo $K\alpha$ radiation

$\mu = 0.09$ mm⁻¹

$T = 293$ K

$0.29 \times 0.05 \times 0.04$ mm

Data collection

Nonius KappaCCD diffractometer

Absorption correction: analytical

(Alcock, 1970)

$T_{\min} = 0.974$, $T_{\max} = 0.996$

19055 measured reflections

3972 independent reflections

2324 reflections with $I > 2\sigma(I)$

$R_{\text{int}} = 0.147$

Refinement

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.052$

$wR(F^2) = 0.135$

$S = 1.01$

3972 reflections

350 parameters

All H-atom parameters refined

$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.16$ e Å⁻³

$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.16$ e Å⁻³

Table 1

Hydrogen-bond geometry (Å, °).

$D—H \cdots A$	$D—H$	$H \cdots A$	$D \cdots A$	$D—H \cdots A$
$\text{N1}—\text{H}\cdots\text{O2}$	0.93 (3)	1.96 (3)	2.654 (3)	130 (2)
$\text{N1}—\text{H}\cdots\text{O2}^{\text{ii}}$	0.93 (3)	2.25 (3)	3.019 (3)	139 (2)
$\text{N1}—\text{H}\cdots\text{N3}^{\text{ii}}$	1.02 (3)	2.22 (3)	3.229 (3)	171 (2)

Symmetry codes: (i) $-x+1, -y+1, -z$; (ii) $-x+1, -y, -z$.

Data collection: *COLLECT* (Nonius, 1998); cell refinement: *SCALEPACK* (Otwinowski & Minor, 1997); data reduction: *DENZO* (Otwinowski & Minor, 1997) and *SCALEPACK*; program(s) used to solve structure: *SHELXS97* (Sheldrick, 2008); program(s) used to refine structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 2008); molecular graphics: *DIAMOND* (Brandenburg, 2006); software used to prepare material for publication: *publCIF* (Westrip, 2010).

We gratefully acknowledge financial support by the German Research Foundation (DFG) through the Collaborative Research Center SFB 813, Chemistry at Spin Centers, and by FAPITEC/SE/FUNTEC/CNPq through the PPP Program 04/2011. JNS also acknowledges CAPES for the award of a scholarship.

Supplementary data and figures for this paper are available from the IUCr electronic archives (Reference: BT6884).

References

- Alcock, N. W. (1970). *Crystallographic Computing*, edited by F. R. Ahmed, S. R. Hall & C. P. Huber, p. 271. Copenhagen: Munksgaard.
- Brandenburg, K. (2006). *DIAMOND*. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.
- Jérôme, D. (2004). *Chem. Rev.* **104**, 5565–5591.
- Kaim, W. & Moscherosch, M. (1994). *Coord. Chem. Rev.* **129**, 157–193.
- Milić, D., Džolić, Z., Cametti, M., Prugovečki, B. & Žinić, M. (2012). *J. Mol. Struct.* **920**, 178–182.
- Nonius (1998). *COLLECT*. Nonius BV, Delft, The Netherlands.
- Otwinowski, Z. & Minor, W. (1997). *Methods in Enzymology*, Vol. 276, *Macromolecular Crystallography*, Part A, edited by C. W. Carter Jr & R. M. Sweet, pp. 307–326. New York: Academic Press.
- Press, D. J., Back, T. G. & Sutherland, T. C. (2012). *Tetrahedron Lett.* **53**, 1603–1605.
- Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst.* **A64**, 112–122.
- Westrip, S. P. (2010). *J. Appl. Cryst.* **43**, 920–925.

supplementary materials

Acta Cryst. (2013). E69, o301 [doi:10.1107/S1600536813002195]

The charge-transfer complex 1-aminoanthraquinone–7,7',8,8'-tetracyanoquinodimethane (1/1)

Adriano Bof de Oliveira, Johannes Beck, Jörg Daniels, Jaciara Nascimento Santos and Bárbara Regina Santos Feitosa

Comment

Charge transfer compounds with 7,7',8,8'-tetracyanoquinodimethane (TCNQ) as the acceptor component have a wide range of properties, such as paramagnetism, cooperative magnetism or electrical conductivity. TCNQ can be easily reduced to the anionic form. The single unpaired electron occupies the lowest unoccupied molecular orbitals, that are mainly located at the terminal dicyanomethylene fragments. When the TCNQ units stack and the intermolecular spacings are shorter than the van der Waals distances for carbon, the π orbitals will contribute to electrical conductivity (Jérôme, 2004). Additionally, TCNQ compounds have a very interesting coordination chemistry (Kaim & Moscherosch, 1994). As part of our study of charge transfer complex structures, we report herein the synthesis and the crystal structure of a new TCNQ-acceptor compound with 1-aminoanthraquinone-donor (Milić *et al.*, 2012).

In the title compound, the molecular structure unit matches the asymmetric unit (Fig. 1). Both molecules show only a slight deviation from planarity. The maximal deviation from the least squares plane through all non-hydrogen atoms for the 1-aminoanthraquinone and the 7,7',8,8'-tetracyanoquinodimethane molecule amount to 0.0769 (14) Å for O2 and 0.1175 (17) Å for N5, respectively, and the dihedral angle between the two planes is 3.55 (03)°. The bond angles suggest sp^2 hybridization for the C atoms and explain the planarity of both molecules. The structure is built from mixed stacks of donor and acceptor molecules. The stacks run the crystallographic *a* axis (Fig. 3). The mean distance between the molecules within the stack amounts to one half of the length of the *a* axis, *i.e.* 3.7456 (2) Å. This explains the low electrical conductivity of the compound. Above room temperature, however, a detectable electrical conductivity was observed, which reaches 4.4×10^{-8} S/cm at 370 K. In the temperature range between 2 K and 300 K the title compound turned out as diamagnetic. The bond lengths within the dicyanomethylene groups suggest that the TCNQ units are neutral, comparing with crystal and infrared literature data (Kaim & Moscherosch, 1994). However, a small charge transfer is apparently present, since the electrical resistivity falls with increasing temperature indicating semiconducting characteristics. From the resistivity data, an Arrhenius development $-\ln(1/R)$ versus $1/T$ gives a mainly linear behaviour, from which a small barrier for the thermally activated transport of 1.25 eV can be derived, according with dark brown colour of the crystals.

The crystal packing is stabilized by intermolecular hydrogen interactions. The molecules are connected by pairs of centrosymmetrical N—H...O and N—H...N hydrogen interactions, building dimers (Table 1; N1—HN1...O2[‡]; N1—HN2...N3[‡] and Fig. 2). Additionally, an intramolecular N—H...O hydrogen interaction is observed for the 1-aminoanthraquinone (Table 1; N1—HN1...O2 and Fig. 2).

Experimental

Starting materials were commercially available and were used without further purification. 1-Aminoanthraquinone and 7,7',8,8'-tetracyanoquinodimethane were dissolved in CH_2Cl_2 separately at room temperature and equimolar concentrations. The solutions were combined and maintained for 4 h under continuous stirring. Dark brown crystals, suitable for X-ray analysis, were obtained by the slow evaporation of the solvent. Elemental analysis: Calc. 73.1 C, 3.1 H, 16.4 N; found 72.8 C, 3.4 H, 16.6 N. The melting point was determined by differential scanning calorimetry to 520 K. Exothermic decomposition occurs at 555 K.

Refinement

All hydrogen atoms were localized in a difference density Fourier map. Their positions and isotropic displacement parameters were refined.

Computing details

Data collection: *COLLECT* (Nonius, 1998); cell refinement: *SCALEPACK* (Otwinowski & Minor, 1997); data reduction: *DENZO* and *SCALEPACK* (Otwinowski & Minor, 1997); program(s) used to solve structure: *SHELXS97* (Sheldrick, 2008); program(s) used to refine structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 2008); molecular graphics: *DIAMOND* (Brandenburg, 2006); software used to prepare material for publication: *publCIF* (Westrip, 2010).

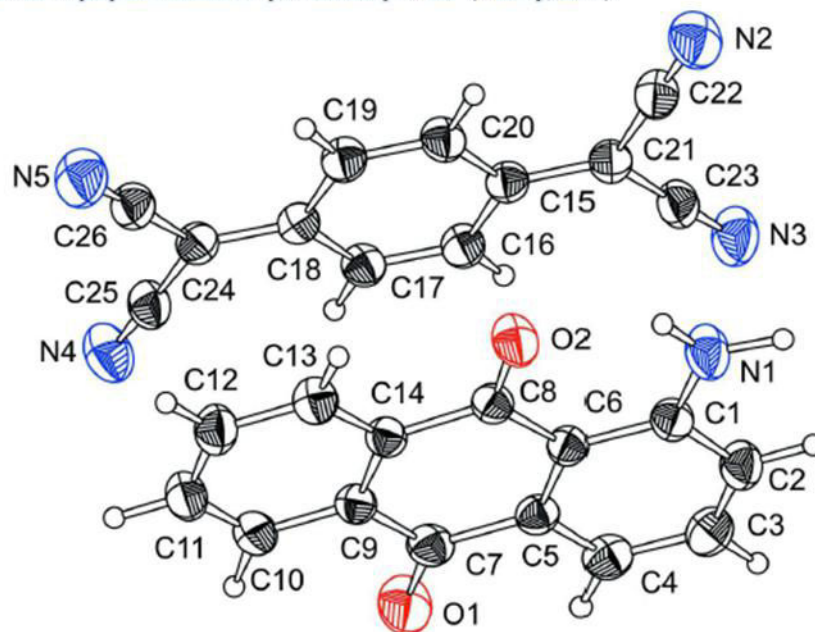
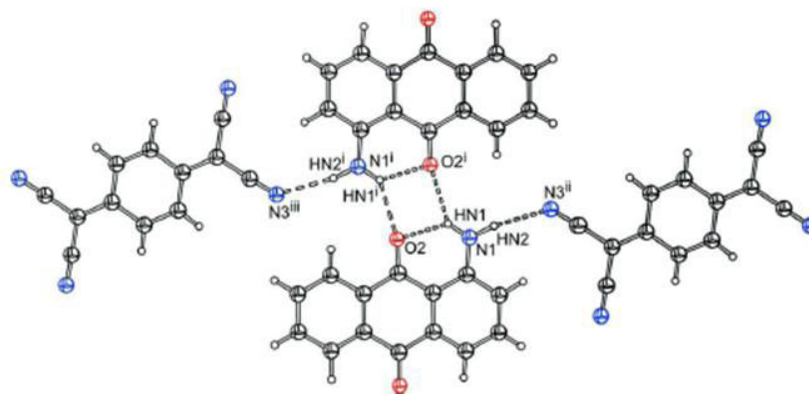
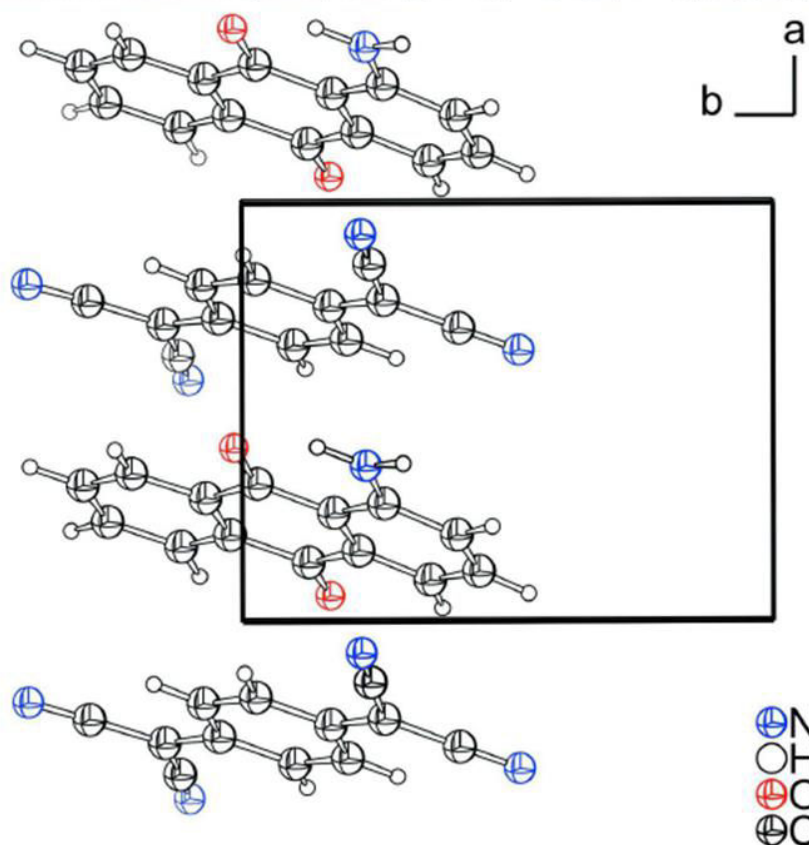


Figure 1

The molecular structure of the title compound with labelling and displacement ellipsoids drawn at the 40% probability level.

**Figure 2**

Crystal structure of the title compound showing the dimeric arrangement. Intermolecular and Intramolecular hydrogen interactions are indicated as dashed lines. Symmetry codes: (i) $-x + 1, -y + 1, -z$; (ii) $-x + 1, -y, -z$; (iii) $x, 1 + y, z$.

**Figure 3**

Crystal structure of the title compound showing the mixed stacks of donor and acceptor molecules. The stacks run the crystallographic *a* axis. The graphical representation is simplified for clarity.

6.1 Anexo 1

supplementary materials

1-Aminoanthraquinone-2-[4-(dicyanomethylidene)cyclohexa-2,5-dien-1-ylidene]propanedinitrile (1/1)

Crystal data

$C_{12}H_4N_4C_{14}H_9NO_2$

$M_r = 427.41$

Monoclinic, $P2_1/c$

Hall symbol: -P 2ybc

$a = 7.4916$ (2) Å

$b = 9.4321$ (3) Å

$c = 28.8093$ (8) Å

$\beta = 95.8785$ (15)°

$V = 2025.00$ (10) Å³

$Z = 4$

$F(000) = 880$

$D_x = 1.402$ Mg m⁻³

Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073$ Å

Cell parameters from 14532 reflections

$\theta = 2.9$ – 27.5°

$\mu = 0.09$ mm⁻¹

$T = 293$ K

Needle, dark brown

$0.29 \times 0.05 \times 0.04$ mm

Data collection

Nonius KappaCCD

diffractometer

Radiation source: fine-focus sealed tube

Graphite monochromator

Detector resolution: 9 pixels mm⁻¹

CCD rotation images, thick slices scans

Absorption correction: analytical

(Alcock, 1970)

$T_{\min} = 0.974$, $T_{\max} = 0.996$

19055 measured reflections

3972 independent reflections

2324 reflections with $I > 2\sigma(I)$

$R_{\text{int}} = 0.147$

$\theta_{\max} = 26.0^\circ$, $\theta_{\min} = 3.0^\circ$

$h = -9 \rightarrow 9$

$k = -11 \rightarrow 11$

$l = -32 \rightarrow 35$

Refinement

Refinement on F^2

Least-squares matrix: full

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.052$

$wR(F^2) = 0.135$

$S = 1.01$

3972 reflections

350 parameters

0 restraints

Primary atom site location: structure-invariant

direct methods

Secondary atom site location: difference Fourier map

Hydrogen site location: inferred from neighbouring sites

All H-atom parameters refined

$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0558P)^2 + 0.1436P]$

where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

$(\Delta/\sigma)_{\max} < 0.001$

$\Delta\rho_{\max} = 0.16$ e Å⁻³

$\Delta\rho_{\min} = -0.16$ e Å⁻³

Special details

Geometry. All e.s.d.'s (except the e.s.d. in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell e.s.d.'s are taken into account individually in the estimation of e.s.d.'s in distances, angles and torsion angles; correlations between e.s.d.'s in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell e.s.d.'s is used for estimating e.s.d.'s involving l.s. planes.

Refinement. Refinement of F^2 against ALL reflections. The weighted R -factor wR and goodness of fit S are based on F^2 , conventional R -factors R are based on F , with F set to zero for negative F^2 . The threshold expression of $F^2 > \sigma(F^2)$ is used only for calculating R -factors(gt) etc. and is not relevant to the choice of reflections for refinement. R -factors based on F^2 are statistically about twice as large as those based on F , and R -factors based on ALL data will be even larger.

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (Å²)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
N1	0.6301 (3)	0.2662 (3)	0.00915 (7)	0.0621 (6)
HN1	0.586 (3)	0.358 (3)	0.0048 (9)	0.086 (9)*
HN2	0.625 (3)	0.195 (3)	-0.0176 (11)	0.110 (10)*
N2	0.0775 (3)	0.2756 (2)	-0.02511 (7)	0.0705 (6)

6.1 Anexo 1

supplementary materials

N3	0.3548 (3)	−0.0224 (2)	0.06905 (7)	0.0707 (6)
N4	0.4265 (3)	0.6007 (2)	0.28057 (7)	0.0688 (6)
N5	0.1954 (3)	0.9047 (2)	0.17933 (8)	0.0739 (6)
O1	0.9414 (2)	0.33407 (19)	0.20941 (6)	0.0763 (5)
O2	0.58619 (19)	0.51563 (15)	0.04905 (5)	0.0586 (4)
C1	0.7206 (2)	0.2324 (2)	0.05065 (7)	0.0438 (5)
C2	0.7953 (3)	0.0950 (2)	0.05632 (8)	0.0513 (6)
H2	0.776 (3)	0.028 (2)	0.0292 (8)	0.070 (7)*
C3	0.8834 (3)	0.0533 (3)	0.09792 (8)	0.0525 (6)
H3	0.936 (3)	−0.040 (3)	0.1011 (8)	0.066 (7)*
C4	0.9037 (3)	0.1446 (2)	0.13595 (8)	0.0485 (6)
H4	0.971 (3)	0.122 (2)	0.1661 (9)	0.069 (7)*
C5	0.8342 (2)	0.2799 (2)	0.13162 (7)	0.0407 (5)
C6	0.7425 (2)	0.3273 (2)	0.08894 (7)	0.0376 (5)
C7	0.8617 (2)	0.3753 (2)	0.17276 (7)	0.0473 (5)
C8	0.6729 (2)	0.4722 (2)	0.08494 (7)	0.0397 (5)
C9	0.7950 (2)	0.5229 (2)	0.16781 (7)	0.0413 (5)
C10	0.8227 (3)	0.6157 (3)	0.20549 (8)	0.0524 (6)
H10	0.895 (2)	0.5807 (18)	0.2367 (7)	0.039 (5)*
C11	0.7634 (3)	0.7541 (3)	0.20053 (9)	0.0574 (6)
H11	0.785 (3)	0.822 (2)	0.2272 (9)	0.072 (7)*
C12	0.6755 (3)	0.8007 (3)	0.15876 (9)	0.0536 (6)
H12	0.631 (3)	0.900 (2)	0.1552 (7)	0.061 (6)*
C13	0.6477 (3)	0.7089 (2)	0.12139 (8)	0.0486 (5)
H13	0.591 (3)	0.740 (2)	0.0917 (8)	0.052 (6)*
C14	0.7067 (2)	0.5693 (2)	0.12546 (7)	0.0393 (5)
C15	0.2500 (2)	0.3339 (2)	0.09187 (7)	0.0412 (5)
C16	0.3302 (3)	0.3018 (2)	0.13811 (7)	0.0443 (5)
C17	0.3431 (3)	0.4023 (2)	0.17152 (8)	0.0429 (5)
C18	0.2788 (2)	0.5444 (2)	0.16208 (7)	0.0402 (5)
C19	0.1987 (3)	0.5751 (2)	0.11561 (7)	0.0461 (5)
C20	0.1842 (3)	0.4753 (2)	0.08236 (8)	0.0472 (5)
C21	0.2352 (2)	0.2327 (2)	0.05729 (7)	0.0450 (5)
C22	0.1486 (3)	0.2588 (2)	0.01153 (8)	0.0507 (6)
C23	0.3026 (3)	0.0910 (3)	0.06488 (7)	0.0510 (6)
C24	0.2928 (2)	0.6472 (2)	0.19600 (7)	0.0420 (5)
C25	0.3679 (3)	0.6194 (2)	0.24281 (8)	0.0491 (5)
C26	0.2367 (3)	0.7900 (3)	0.18669 (8)	0.0502 (5)
H16	0.375 (2)	0.208 (2)	0.1455 (7)	0.053 (6)*
H17	0.400 (3)	0.380 (2)	0.2023 (8)	0.055 (6)*
H19	0.152 (3)	0.668 (2)	0.1072 (7)	0.059 (6)*
H20	0.128 (3)	0.496 (2)	0.0507 (7)	0.054 (6)*

Atomic displacement parameters ($\text{\AA}^2$)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
N1	0.0828 (14)	0.0546 (14)	0.0455 (12)	0.0161 (11)	−0.0105 (10)	−0.0057 (11)
N2	0.0853 (14)	0.0770 (15)	0.0468 (12)	0.0103 (11)	−0.0045 (11)	0.0014 (11)
N3	0.0914 (14)	0.0511 (13)	0.0672 (14)	0.0174 (12)	−0.0032 (11)	−0.0074 (11)
N4	0.0893 (14)	0.0639 (14)	0.0503 (13)	−0.0007 (11)	−0.0069 (11)	−0.0034 (10)

6.1 Anexo 1

supplementary materials

N5	0.0883 (14)	0.0552 (14)	0.0758 (16)	0.0161 (12)	−0.0025 (12)	−0.0010 (12)
O1	0.0967 (12)	0.0819 (13)	0.0449 (10)	0.0278 (10)	−0.0190 (9)	0.0017 (9)
O2	0.0776 (10)	0.0491 (10)	0.0442 (9)	0.0158 (8)	−0.0171 (8)	0.0003 (7)
C1	0.0457 (11)	0.0459 (13)	0.0391 (12)	0.0034 (10)	0.0006 (9)	0.0000 (10)
C2	0.0595 (13)	0.0401 (14)	0.0534 (14)	0.0049 (10)	0.0016 (11)	−0.0044 (12)
C3	0.0567 (13)	0.0410 (14)	0.0598 (16)	0.0089 (11)	0.0060 (11)	0.0048 (12)
C4	0.0493 (12)	0.0493 (14)	0.0466 (13)	0.0059 (10)	0.0030 (10)	0.0084 (11)
C5	0.0384 (10)	0.0451 (13)	0.0383 (12)	0.0035 (9)	0.0029 (9)	0.0038 (10)
C6	0.0379 (10)	0.0387 (12)	0.0361 (11)	0.0022 (8)	0.0032 (9)	0.0009 (9)
C7	0.0444 (11)	0.0601 (15)	0.0363 (12)	0.0043 (10)	−0.0014 (9)	0.0034 (11)
C8	0.0396 (10)	0.0426 (12)	0.0363 (11)	0.0019 (9)	0.0006 (9)	0.0014 (10)
C9	0.0365 (10)	0.0484 (13)	0.0389 (12)	−0.0020 (9)	0.0040 (9)	−0.0044 (10)
C10	0.0470 (12)	0.0660 (17)	0.0432 (13)	0.0014 (11)	−0.0004 (10)	−0.0101 (12)
C11	0.0544 (13)	0.0640 (17)	0.0546 (15)	−0.0077 (12)	0.0082 (12)	−0.0193 (14)
C12	0.0574 (13)	0.0459 (15)	0.0588 (16)	−0.0040 (11)	0.0119 (12)	−0.0095 (12)
C13	0.0533 (12)	0.0455 (14)	0.0469 (14)	0.0005 (10)	0.0042 (11)	0.0012 (11)
C14	0.0372 (10)	0.0422 (13)	0.0386 (11)	−0.0023 (9)	0.0039 (9)	−0.0011 (9)
C15	0.0412 (10)	0.0406 (12)	0.0415 (12)	0.0033 (9)	0.0024 (9)	0.0020 (10)
C16	0.0485 (12)	0.0387 (13)	0.0447 (13)	0.0048 (10)	0.0000 (10)	0.0025 (11)
C17	0.0456 (11)	0.0413 (13)	0.0406 (12)	0.0030 (9)	−0.0011 (10)	0.0041 (11)
C18	0.0390 (10)	0.0396 (12)	0.0422 (12)	0.0006 (9)	0.0054 (9)	0.0006 (10)
C19	0.0511 (12)	0.0402 (13)	0.0460 (13)	0.0069 (10)	0.0005 (10)	0.0047 (11)
C20	0.0520 (12)	0.0484 (14)	0.0394 (12)	0.0052 (10)	−0.0047 (10)	0.0020 (11)
C21	0.0460 (11)	0.0444 (13)	0.0439 (12)	0.0036 (10)	0.0013 (9)	−0.0019 (10)
C22	0.0588 (13)	0.0481 (14)	0.0454 (14)	0.0050 (11)	0.0059 (11)	−0.0020 (11)
C23	0.0585 (13)	0.0515 (15)	0.0417 (12)	0.0050 (11)	−0.0016 (10)	−0.0072 (11)
C24	0.0418 (11)	0.0397 (12)	0.0441 (12)	0.0028 (9)	0.0021 (9)	0.0011 (10)
C25	0.0563 (13)	0.0400 (13)	0.0504 (14)	−0.0011 (10)	0.0028 (11)	−0.0045 (11)
C26	0.0533 (12)	0.0491 (15)	0.0473 (13)	0.0052 (11)	0.0013 (10)	−0.0023 (11)

Geometric parameters (Å, °)

N1—C1	1.351 (3)	C10—C11	1.381 (3)
N1—HN1	0.93 (3)	C10—H10	1.055 (19)
N1—HN2	1.02 (3)	C11—C12	1.383 (3)
N2—C22	1.144 (3)	C11—H11	1.00 (2)
N3—C23	1.141 (3)	C12—C13	1.380 (3)
N4—C25	1.144 (3)	C12—H12	1.00 (2)
N5—C26	1.140 (3)	C13—C14	1.390 (3)
O1—C7	1.222 (2)	C13—H13	0.96 (2)
O2—C8	1.234 (2)	C15—C21	1.376 (3)
C1—C2	1.414 (3)	C15—C16	1.436 (3)
C1—C6	1.417 (3)	C15—C20	1.438 (3)
C2—C3	1.366 (3)	C16—C17	1.347 (3)
C2—H2	1.00 (2)	C16—H16	0.96 (2)
C3—C4	1.390 (3)	C17—C18	1.441 (3)
C3—H3	0.97 (2)	C17—H17	0.97 (2)
C4—C5	1.379 (3)	C18—C24	1.373 (3)
C4—H4	0.98 (2)	C18—C19	1.439 (3)
C5—C6	1.418 (3)	C19—C20	1.340 (3)

6.1 Anexo 1

supplementary materials

C5—C7	1.485 (3)	C19—H19	0.96 (2)
C6—C8	1.463 (3)	C20—H20	0.98 (2)
C7—C9	1.481 (3)	C21—C22	1.430 (3)
C8—O2	1.234 (2)	C21—C23	1.437 (3)
C8—C14	1.485 (3)	C24—C26	1.428 (3)
C9—C10	1.393 (3)	C24—C25	1.431 (3)
C9—C14	1.398 (3)		
C1—N1—HN1	118.7 (17)	C13—C12—C11	120.0 (2)
C1—N1—HN2	119.4 (17)	C13—C12—H12	119.2 (13)
HN1—N1—HN2	121 (2)	C11—C12—H12	120.8 (13)
N1—C1—C2	118.4 (2)	C12—C13—C14	120.5 (2)
N1—C1—C6	123.2 (2)	C12—C13—H13	121.5 (12)
C2—C1—C6	118.42 (19)	C14—C13—H13	118.0 (12)
C3—C2—C1	121.0 (2)	C13—C14—C9	119.24 (19)
C3—C2—H2	121.3 (13)	C13—C14—C8	119.39 (18)
C1—C2—H2	117.6 (13)	C9—C14—C8	121.37 (18)
C2—C3—C4	121.2 (2)	C21—C15—C16	121.35 (19)
C2—C3—H3	120.2 (13)	C21—C15—C20	120.32 (19)
C4—C3—H3	118.6 (13)	C16—C15—C20	118.33 (19)
C5—C4—C3	119.5 (2)	C17—C16—C15	120.5 (2)
C5—C4—H4	115.9 (13)	C17—C16—H16	119.3 (12)
C3—C4—H4	124.6 (13)	C15—C16—H16	120.2 (12)
C4—C5—C6	120.99 (19)	C16—C17—C18	121.4 (2)
C4—C5—C7	117.90 (18)	C16—C17—H17	119.6 (12)
C6—C5—C7	121.10 (18)	C18—C17—H17	118.9 (12)
C1—C6—C5	118.88 (18)	C24—C18—C19	120.93 (19)
C1—C6—C8	121.13 (17)	C24—C18—C17	121.53 (19)
C5—C6—C8	119.99 (18)	C19—C18—C17	117.54 (19)
O1—C7—C9	120.8 (2)	C20—C19—C18	121.3 (2)
O1—C7—C5	120.8 (2)	C20—C19—H19	117.4 (13)
C9—C7—C5	118.33 (17)	C18—C19—H19	121.4 (13)
O2—C8—C6	121.95 (18)	C19—C20—C15	121.0 (2)
O2—C8—C6	121.95 (18)	C19—C20—H20	121.3 (12)
O2—C8—C14	119.13 (18)	C15—C20—H20	117.7 (12)
O2—C8—C14	119.13 (18)	C15—C21—C22	122.92 (19)
C6—C8—C14	118.91 (17)	C15—C21—C23	122.28 (19)
C10—C9—C14	120.2 (2)	C22—C21—C23	114.79 (19)
C10—C9—C7	119.60 (19)	N2—C22—C21	178.0 (2)
C14—C9—C7	120.23 (18)	N3—C23—C21	177.3 (2)
C11—C10—C9	119.5 (2)	C18—C24—C26	122.18 (19)
C11—C10—H10	121.0 (10)	C18—C24—C25	122.36 (18)
C9—C10—H10	119.4 (10)	C26—C24—C25	115.45 (18)
C10—C11—C12	120.6 (2)	N4—C25—C24	178.2 (2)
C10—C11—H11	120.1 (13)	N5—C26—C24	178.6 (2)
C12—C11—H11	119.2 (13)		
N1—C1—C2—C3	−178.0 (2)	C10—C11—C12—C13	−0.6 (3)
C6—C1—C2—C3	1.3 (3)	C11—C12—C13—C14	0.3 (3)

6.1 Anexo 1

supplementary materials

C1—C2—C3—C4	−0.4 (3)	C12—C13—C14—C9	−0.2 (3)
C2—C3—C4—C5	−0.2 (3)	C12—C13—C14—C8	179.16 (18)
C3—C4—C5—C6	0.0 (3)	C10—C9—C14—C13	0.3 (3)
C3—C4—C5—C7	−178.83 (19)	C7—C9—C14—C13	−179.00 (17)
N1—C1—C6—C5	177.71 (19)	C10—C9—C14—C8	−179.07 (17)
C2—C1—C6—C5	−1.5 (3)	C7—C9—C14—C8	1.7 (3)
N1—C1—C6—C8	−2.6 (3)	O2—C8—C14—C13	−3.1 (3)
C2—C1—C6—C8	178.24 (17)	O2—C8—C14—C13	−3.1 (3)
C4—C5—C6—C1	0.9 (3)	C6—C8—C14—C13	177.34 (16)
C7—C5—C6—C1	179.67 (17)	O2—C8—C14—C9	176.20 (17)
C4—C5—C6—C8	−178.84 (17)	O2—C8—C14—C9	176.20 (17)
C7—C5—C6—C8	−0.1 (3)	C6—C8—C14—C9	−3.3 (3)
C4—C5—C7—O1	−0.9 (3)	C21—C15—C16—C17	−179.88 (19)
C6—C5—C7—O1	−179.75 (19)	C20—C15—C16—C17	−0.1 (3)
C4—C5—C7—C9	177.21 (16)	C15—C16—C17—C18	−0.4 (3)
C6—C5—C7—C9	−1.6 (3)	C16—C17—C18—C24	−179.60 (19)
O2—O2—C8—C6	0.00 (9)	C16—C17—C18—C19	0.4 (3)
O2—O2—C8—C14	0.00 (10)	C24—C18—C19—C20	−179.88 (19)
C1—C6—C8—O2	3.2 (3)	C17—C18—C19—C20	0.1 (3)
C5—C6—C8—O2	−177.04 (18)	C18—C19—C20—C15	−0.6 (3)
C1—C6—C8—O2	3.2 (3)	C21—C15—C20—C19	−179.6 (2)
C5—C6—C8—O2	−177.04 (18)	C16—C15—C20—C19	0.6 (3)
C1—C6—C8—C14	−177.26 (17)	C16—C15—C21—C22	176.89 (18)
C5—C6—C8—C14	2.5 (3)	C20—C15—C21—C22	−2.9 (3)
O1—C7—C9—C10	−0.3 (3)	C16—C15—C21—C23	−1.7 (3)
C5—C7—C9—C10	−178.49 (17)	C20—C15—C21—C23	178.58 (18)
O1—C7—C9—C14	178.94 (19)	C19—C18—C24—C26	−2.7 (3)
C5—C7—C9—C14	0.8 (3)	C17—C18—C24—C26	177.26 (18)
C14—C9—C10—C11	−0.5 (3)	C19—C18—C24—C25	178.53 (18)
C7—C9—C10—C11	178.78 (18)	C17—C18—C24—C25	−1.5 (3)
C9—C10—C11—C12	0.6 (3)		

Hydrogen-bond geometry (Å, °)

<i>D</i> —H··· <i>A</i>	<i>D</i> —H	H··· <i>A</i>	<i>D</i> ··· <i>A</i>	<i>D</i> —H··· <i>A</i>
N1—HN1···O2	0.93 (3)	1.96 (3)	2.654 (3)	130 (2)
N1—HN1···O2 ⁱ	0.93 (3)	2.25 (3)	3.019 (3)	139 (2)
N1—HN2···N3 ⁱⁱ	1.02 (3)	2.22 (3)	3.229 (3)	171 (2)

Symmetry codes: (i) $-x+1, -y+1, -z$; (ii) $-x+1, -y, -z$.

6.2 Anexo 2

Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

Síntese e Determinação Estrutural de Um Novo Semicondutor Molecular Com Aminoantraquinona e Tetracianoquinodimetano

Adriano Bof de Oliveira¹ (PQ), Johannes Beck² (PQ), Jörg Daniels² (PQ), Jaciara Nascimento Santos¹ (PG), Bárbara Regina Santos Feltosa¹ (IC)*
barbara_iash@hotmail.com

1- Departamento de Química da Universidade Federal de Sergipe (UFS), São Cristóvão-SE

2- Institut für Anorganische Chemie der Universität Bonn, Bonn/Alemanha

Palavras Chave: Semicondutor molecular, 7,7',8,8'-Tetracianoquinodimetano, 1-Aminoantraquinona

Introdução

A reação entre a 1-aminoantraquinona (AAQ) e o 7,7',8,8'-tetracianoquinodimetano (TCNQ)[1] em CH_2Cl_2 produz um complexo de transferência de carga (CT) que se comporta como um semicondutor molecular[2]. No presente trabalho, o CT inédito AAQ-TCNQ foi sintetizado e caracterizado através da técnica de difração de raios-X em monocristal. Medidas da resistência elétrica do composto mostraram que ele se comporta como um semicondutor.

Resultados e Discussão

A síntese do AAQ-TCNQ foi realizada em CH_2Cl_2 , numa proporção molar 1:1 entre a AAQ e o TCNQ, formando uma solução que foi mantida em agitação magnética à temperatura ambiente por 4 h. Cristais adequados para a difração de raios-X foram obtidos por meio da evaporação lenta do solvente. Os dados cristalográficos do AAQ-TCNQ revelam que o sistema cristalino é monoclinico do tipo $P 2_1/c$.

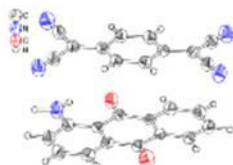


Figura 1. Unidade assimétrica do AAQ-TCNQ com as elipsóides térmicas representadas com a probabilidade de 40%

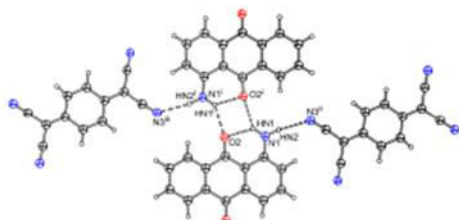


Figura 2. Interações de hidrogênio na estrutura do AAQ-TCNQ mostrando a forma dimerica

A unidade assimétrica (Fig.1) é constituída por uma molécula de AAQ e uma de TCNQ que dimerizam
36ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

conectadas entre si por interações de hidrogênio do tipo $\text{N-H}\cdots\text{N}$ e $\text{N-H}\cdots\text{O}$ através de centros de inversão (Fig.2). Foi observado, baseado nos comprimentos das ligações químicas, que as moléculas encontram-se na forma neutra[1].

Dados Cristalográficos Básicos

Fórmula: $\text{C}_{26}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_2$ $\beta = 95,88 (0)^\circ$
 $a = 7,4916 (2) \text{ \AA}$ $V = 2025,00 (10) \text{ \AA}^3$
 $b = 9,4321 (3) \text{ \AA}$ $Z = 4$
 $c = 28,8093 (8) \text{ \AA}$ Radiação: Mo, K α

A medida da resistência elétrica (Fig.3) mostra que o complexo de transferência de carga AAQ-TCNQ se comporta como um semicondutor molecular, sendo o valor necessário para a energia de ativação de 1,25 eV.

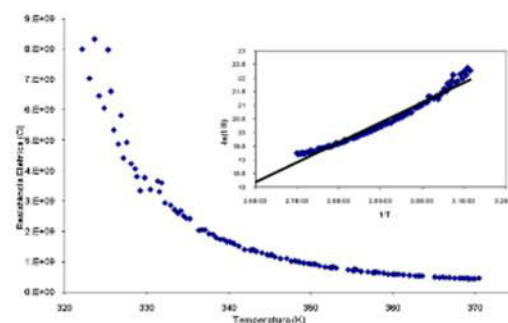


Figura 3. Variação da resistência elétrica/Ω do AAQ-TCNQ em função da temperatura/K

Conclusões

O semicondutor molecular inédito AAQ-TCNQ foi obtido e caracterizado pela técnica de difração de raios-X em monocristal e pela medida da resistência elétrica.

Agradecimentos

À Sociedade Alemã de Pesquisa (DFG), através do programa SFB 813, e à FAPITEC/SE/FUNTEC/CNPq, através do edital PPP nº 04/2011. J. N. S. agradece à CAPES pela bolsa de mestrado.

¹ Kaim, W. & Moscherosch, M., *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *129*, 157-193.

² Press, D. J.; Back, T. G. & Sutherland, T. C. *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 1603-1605.

7. REFERÊNCIAS

ACKER, D.S.; HARDER, R.J.; HERTLER, W.R; MAHLER, W.; MELBY, L.R.; BENSON, R.E.; MOCHEL, W.E.; 7, 7, 8, 8 – Tetracyanoquinodimethane and its Electrically Conducting Anion – Radical Derivatives. **Journal of The American Chemical Society**, v. 82, p. 6408-6409, 1960.

AKAMATU, H.; INOKUCHI, H.; MATSUNAGA, Y.; Electrical Conductivity of the Perylene-Bromine Complex. **Nature**, v. 173, p. 168-169, 1994.

BECHGAARD, K.; KISTENMACHER, T.J.; BLOCH, A.N.; COWAN, D.O.; The Crystal and Molecular Structure of an Organic Conductor from 4,4',5,5'-Tetramethyl- $\Delta^{2,2'}$ -bis-1,3-diselenole and 7,7,8,8-Tetracyano-p-quinodimethane [TMTSF-TCNQ]. **Acta Crystallographica Section B**, v.33, p.417-422, 1977.

BRETT, C.M.A.; BRETT, A.M.O.; **Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications**, Oxford, 1993.

CHAPPELL, J.S; BLOCH, A.N.; BRYDEN, W.A.; MAXFIELD, M.; POEHLER, T.O.; COWAN, O.D.; Degree of charge transfer in organic conductors by infrared absorption spectroscopy. **Journal of the American Chemical Society**, v. 103, p.2442-2443, 1981.

CHEN, E.C.M.; WENTWORTH, W.E.; A comparison of experimental determinations of electron affinities of pi charge transfer complex acceptors. **The Journal of Chemical Physics**, v. 63, p. 3183, 1975.

CLERAC, R.; O'KANE, S.; COWEN, J.; OUYANG, X.; HEINTZ, R.; ZHAO, H.; BAZILE, J.M.; DUNBAR, K.R.; Glassy Magnets Composed of Metals Coordinated to 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane: $M(\text{TCNQ})_2$ ($M=\text{Mn, Fe, Co, Ni}$). **Chemistry of Materials**, v. 15, p. 1840-1850, 2003.

DIAZ, C.; ARANCIBIA, A.; TCNE and TCNQ ligands as efficient bridges in mixed-valence complexes containing iron–cyclopentadienyl and other organometallic systems. **Polyhedron**, v. 19, p. 137-145, 2000.

FAULQUES, E.; LEBLANC, A.; MOLINIE, P.; DECOSTER, M.; CONAN, F.; SALA-PALA, J.; Monomer, Dimer, and Tetramer States in Molybdenum Complexes of Tetracyanoquinodimethane. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 101, p. 1561-1568, 1997.

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

FORTIN, D.; DROUIN, M.; HARVEY, P.D.; HERRING, F.G.; SUMMERS, D.A.; THOMPSON, R.C.; Chemistry of the $\text{Ag}_2(\text{dmb})_2^{2+}$ Template (dmb = 1,8-Diisocyno-p-menthane). Preparation, Characterization, and X-ray Structures of the $\text{Ag}_2(\text{dmb})_2\text{Y}_2$ Dimers ($\text{Y}=\text{NO}_3^-$, ClO_4^- , CH_3CO_2^-) and the Paramagnetic $[\text{Ag}_4(\text{dmb})_4(\text{TCNQ})_3]\text{TCNQ}$ Complex (TCNQ = 7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethane). **Inorganic Chemistry**, v.36, p. 1253-1260, 1999.

FORTIN, D.; DROUIN, M.; HARVEY, P.D.; Preparation and Characterization of $\{[\text{M}(\text{dmb})_2]\text{TCNQ} \cdot x\text{TCNQ}^\circ\}_n$ Polymers ($\text{M}=\text{Cu}, \text{Ag}$; dmb=1,8-Diisocyno-p-menthane; $x = 0, 0.5, 1.0, 1.5$; TCNQ = 7,7,8,8-Tetracyano-p-quinodimethane) and Design of New Semi- and Photoconducting Organometallic Materials. **Inorganic Chemistry**, v. 39, p. 2758-2769, 2000.

GERSON, F.; HUBER, W.; Electron Spin Resonance Spectroscopy of Organic Radicals, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, Weinheim, Alemanha, 2003.

GREFF, R.; PEAT, R.; PETER, L.M.; PLETCHER, D.; ROBINSON, J.; **Instrumental Methods in Electrochemistry**, New York, John Wiley & Sons LTD., Ellis Horwood Limited, 1985.

HARRIS, A.R.; NAFADY, A.; O'MULLAN, A.P.; BOND, A.M.; Voltammetric, Spectroscopic, and Microscopic Investigations of Electrocrystallized Forms of Semiconducting AgTCNQ (TCNQ = 7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethane) Exhibiting Different Morphologies and Colors. **Chemistry of Materials**, v. 19, p. 5499-5509, 2007.

HARTMANN, H. R., Metallorganische Komplexe der TCNX-Liganden, **Tese de Doutorado**, Universitat Stuttgart, Stuttgart, Alemanha, 2000.

HARTMANN, H.; KAIM, W.; WANNER, M.; KLEIN, A.; FRANTZ, S.; TOIA, C.D.; FIELDLER, J.; ZÁLIS, S.; Proof of Innocence for the Quintessential Noninnocent Ligand TCNQ in Its Tetranuclear Complex with Four $[\text{fac-Re}(\text{CO})_3(\text{bpy})]^+$ Groups: Unusually Different Reactivity of the TCNX Ligands (TCNX = TCNE, TCNQ, TCNB). **Inorganic Chemistry**, v. 42, p. 7018-7025, 2003.

HARTMANN, H.; SARKAR, B.; KAIM, W.; FIELDER, J.; Electron transfer reactions of $(\text{C}_5\text{R}_5)_2(\text{CO})_2\text{Ti}$ (R=H or Me) with TCNE or TCNQ: Spectroelectrochemical assignment of metal and ligand oxidation states in $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2(\text{CO})\text{Ti}(\text{TCNX})]^{2-/-/0/+}$. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 687, p. 100-107, 2003.

HASANUDIN.; KAGAYAMA, T.; NURODA, N. ;SUGIMOTO, T.; High Pressure Optical Absorption in Organic Semiconductors $(\text{NMe}_4)_2\text{TCNQ}_3$ and Cs_2TCNQ_3 . **Physica Status Solid (b)**, v. 223, p.337-342, 2001.

ISHIGURO, T.; YAMAJI, K.; SAITO, G; **Organic Superconductors**, Second Edition, Springer-Verlag, Heidelberg, Alemanha, 1998.

KHOO, S.B.; FOLEY, J.F.; KORZENIEWSKI, C.; PONS, S.; An infrared spectroelectrochemical investigation of the ion pairing reactions of the anions and dianions of TCNE and TCNQ. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, V. 233, P. 223-236, 1987.

KHOO, S.B.; FOLEY, J.K.; PONS, S.; Electrolyte effects on the cyclic voltammetry of TCNQ and TCNE. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 215, p. 273-285, 1986.

KUNKELER, P.J.; KONINGSBRUGGEN, P.J.; CORNELISEN, P.J.; HORST, A.N.; KRAAN, A.M.; SPEK, A.L.; HAASNOOT, J.G; REEDIJK, J.; Novel Hybrid Spin Systems of 7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethane (TCNQ) Radical Anions and 4-Amino-3,5-bis(pyridin-2-yl)-1,2,4-triazole(abpt). Crystal Structure of $[\text{Fe}(\text{abpt})_2(\text{TCNQ})_2]$ at 298 and 100 K, Mössbauer Spectroscopy, Magnetic Properties, and Infrared Spectroscopy of the Series $[\text{M}^{\text{II}}(\text{abpt})_2(\text{TCNQ})_2]$ (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn). **Journal of The American Chemical Society**, v. 118. p. 2190-2197, 1996.

LANNERT, R.G.; KAIM, W.; DEUSSNER, B.O.; Electron delocalization in molecule-bridged polymetallic systems. Unique neutral complexes of TCNE or TCNQ and up to four organometallic fragments $(C_5R_5)(CO)_2Mn$. **Inorganic Chemistry**, v. 29, p. 5046-5053, 1990.

MAITY, A.M.; SARKAR, B.; NIEMEYER, M.; SIEGGER, M.; DUBOC, C.; ZALIS, S.; KAIM, W.; A tetranuclear organorhenium(I) complex of the 2,3,5,6-tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyano-p-quinodimethane radical anion, $TCNQF_4^{\cdot-}$. **Dalton Transactions**, v. 42, p. 5749-5753, 2008.

MARTÍNES, J.G.R.; VALVERDE, A.S.; RAMÍREZ, J.A.; ZHE, A.; Variation of Charge Transfer in Zn-naphtholimines with TCNQ. **Molecular Engineering**, v. 8, p. 411-417, 1999.

MATHIS, T.; MATTENBERGER, K.; MOLL, P.; BATLOGG, B.; Tetrathiofulvalene and tetracyanoquinodimethane crystals: Conducting surface versus interface. **Applied Physics Letters**, v. 101, 2012. KAIM, W.; MOSCHEROSCH, M.; The coordination chemistry of TCNE, TCNQ and related polynitrile π acceptors. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 129, p. 157-193, 1994.

MELBY, L.R.; HARDER, R.J.; HERTLER, W.R.; MAHLER, W.; BENSON, R.E.; MOCHEL, W.E.; Substituted Quinodimethans. II. Anion-radical Derivatives and Complexes of 7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethan. **Journal of The American Chemical Society**, v.84, p.3374-3387, 1962.

MILIÁN, B.; AMÉRIGO, R.P.; VIRUELA, R.; ORTÍ, E.; A theoretical study of neutral and reduced tetracyano-p-quinodimethane (TCNQ). **Journal of Molecular Structure: Theochem**, v. 709, p. 97-102, 2004.

MILIÁN, B.; AMÉRIGO, R.P.; VIRUELA, R.; ORTÍ, E.; On the electron affinity of TCNQ. **Chemical Physics Letters**, v. 391, p. 148-151, 2004.

MOSCHEROSCH, M.; WALDHOER, E.; BINDER, H.; KAIM, W.; FIEDLER, J.; Tetranuclear Pentaammineruthenium Complexes Bridged by π -Conjugated Tetracyano Ligands Related to TCNE: Syntheses and Spectroscopy of Different Oxidation States. **Inorganic Chemistry**, v. 34, p. 4326-4335, 1995.

MULLIKEN, R.S.; Molecular Compounds and their Spectra. II. **Journal of The American Chemical Society**, v. 74, p. 811-824, 1952.

NEUFELD, A.; MADSEN, I.; BOND, A.M.; HOGAN, C.F.; Phase, Morphology, and Particle Size Changes Associated with the Solid–Solid Electrochemical Interconversion of TCNQ and Semiconducting CuTCNQ (TCNQ=Tetracyanoquinodimethane). **Chemistry of Materials**, v. 15, p. 3573-3585, 2003.

NICHOLSON, R. S.; SHALN, I.; Theory of Stationary Electrode Polarography for a Chemical Reaction Coupled between Two Charge Transfers. **Analytical Chemistry**, v. 37, p. 178-190, 1965.

ODOM, S.A.; CARUSO, M.M.; FINKEL, A.D.; PROPUK, A.M.; RITCHEY, J.A.; LEONARD, J.H.; WHITE, S.R.; SOTTOS, N.R.; MOORE, J.S.; Restoration of Conductivity with TTF-TCNQ Charge-Transfer Salts. **Advanced Functional Materials**, v. 20, P. 1721-1727, 2010.

OLIVEIRA, A.B.; BECK, J.; DANIELS, J.; SANTOS, J.N.; FEITOSA, B.R.S.; The charge-transfer complex 1-aminoanthraquinone-7,7',8,8'-tetracyanoquinodimethane (1/1). **Acta Crystallographica Section E**, v. 69, o301, 2013.

ONODERA, T.; MATSUO, S.; HIRAISHI, K.; MASUHARA, A.; KASAIA, H.; OIKAWAA, H.; Fabrication of doped Cu-TCNQ nanocrystals and their optoelectronic properties. **CrystEngComm**, v. 14, p. 7586-7589, 2012.

POTEMBER, R.S.; HOFFMAN, R.C.; HENRY, S..H.; COCCHIARO, J.E.; VIANDS, C.A .; MURPHY, R.A.; POEHLER, T.; Conducting organics and polymers for electronic and optical devices. **Polymer**, v. 28, p. 574-580, 1987.

POTEMBER, R.S.; POEHLER, T.O.; COWAN, D.O. ; Electrical switching and memory phenomena in Cu-TCNQ thin films. **Applied Physics Letters**, v. 34, p. 405-406, 1979.

REGEMORTER, T.V.; GUILLAUME, M.; SINI, G.; SEARS, J.S.; GESKIN, V.; BRÉDAS, J.L.; BELJONNE, D.; CORNIL, J.; Density functional theory for the description of charge-transfer processes at TTF/TCNQ interfaces. **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 131, 2012.

RITTENBERG, D.K.; SUGIURA, K.I.; SAKATA, Y.; GUZEI, L.A.; RHEINGOLD, A.L.; MILLER, J.S.; Ferrimagnetic Behavior of meso-Tetrakis(2, 3, 5, 6-tetrafluoro-4-methoxyphenyl) porphyrinatomanganese (iii) tetracyanoethenide,

[MnTF₄OMePP][tcne]·2 PhMe: Structural Evidence for a Second-Order Crystallographic Phase Transition. **Chemistry- A European Journal**, v. 5, p. 1874-1881, 1999.

SCHIAVO, S.L.; TRESOLDI, G.; MEZZASALMA, A.M.; Palladium-TCNQ-based charge-transfer complexes (TCNQ = 7,7'-8,8-tetracyanoquinodimethane). **Inorganica Chimica Acta**, v. 254, p. 251-257, 1997.

SKURSKI, P.; GUTOWSKI, M.; Excited electronic states of the anion of 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (TCNQ). **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, v. 531, p. 339-349, 2000.

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

XIAO, K. ; TAO, J. ; PAN, Z. ; PURETZKY, A.A ; IVANOV, I.N. ; PENNYCOOK, S.J. ; GEOHEGAN, D.B. ; Single-Crystal Organic Nanowires of Copper–Tetracyanoquinodimethane: Synthesis, Patterning, Characterization, and Device Applications. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 46, p. 2650-2654, 2007.