

## PROPRIEDADES ELÉTRICAS E MAGNÉTICAS DE NOVOS COMPOSTOS COM O ÂNION CONDUTOR [Ni(DMIT)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> E RADICAIS MAGNÉTICOS NITRONIL NITRÓXIDO

**Mauro Cesar Dias\***

Coordenadoria de Ciências e Tecnologias Químicas, Centro Federal de Educação Tecnológica, Av. Vitória, 1729, 29040-780 Vitória – ES, Brasil

**Humberto Osório Stumpf, Maria Terezinha Caruso Sansiviero, Jean Michel Pernaut<sup>†</sup> e Tulio Matencio**

Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, 31270-901

Belo Horizonte – MG, Brasil

**Marcelo Knobel**

Departamento de Física do Estado Sólido, Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, 13084-971 Campinas – SP, Brasil

**Danielle Cangussu**

Departamento de Química Inorgânica, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 13084-971 Campinas – SP, Brasil

Recebido em 31/5/06; aceito em 22/8/06; publicado na web em 26/3/07

ELECTRICAL AND MAGNETIC PROPERTIES OF NEW COMPOUNDS OF THE CONDUCTOR ANION [Ni(DMIT)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> AND NITRONYL NITROXIDE MAGNETIC RADICALS. Three compounds have been synthesized with formulae [3-MeRad][Ni(dmit)<sub>2</sub>] (1), [4-MeRad][Ni(dmit)<sub>2</sub>] (2) and [4-PrRad][Ni(dmit)<sub>2</sub>] (3) where [Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> is an anionic  $\pi$ -radical (dmit = 1,3-dithiol-2-thione-4,5-dithiolate) and [3-MeRad]<sup>+</sup> is 3-*N*-methylpyridinium  $\alpha$ -nitronyl nitroxide, [4-MeRad]<sup>+</sup> is 4-*N*-methylpyridinium  $\alpha$ -nitronyl nitroxide and [4-PrRad]<sup>+</sup> is 4-*N*-propylpyridinium  $\alpha$ -nitronyl nitroxide. The temperature-dependent magnetic susceptibility of **1** revealed that an antiferromagnetic interaction operates between the 3-MeRad<sup>+</sup> radical cations with exchange coupling constants of  $J_1 = -1.72 \text{ cm}^{-1}$  and antiferromagnetism assigned to the spin ladder chains of the Ni(dmit)<sub>2</sub> radical anions. Compound **1** exhibits semiconducting behavior and **3** presents capacitor behavior in the temperature range studied (4 - 300 K).

Keywords: semiconductor; magnetism; dmit.

### INTRODUÇÃO

Nos últimos 30 anos mais de 400 artigos foram publicados sobre o ligante 1,3-ditiol-2-tiona-4,5-ditiolato (dmit), cuja síntese ocorreu no final da década de 70 por Steimecke e colaboradores<sup>1</sup>, na Universidade de Leipzig, Alemanha<sup>2</sup>. Este ligante é obtido por meio de um processo de síntese que envolve atmosfera inerte e controle rígido da temperatura, a partir do dissulfeto de carbono, dimetilformamida e sódio metálico<sup>1,3</sup>. O dmit é estabilizado pela complexação com metais em diferentes estados de oxidação na forma de sal com ânion do tipo [M(dmit)<sub>2</sub>]<sup>n-</sup>, formando compostos com estados de oxidação fracionados ou neutros. Este tipo de ânion, rico em átomos de enxofre, conjugado à sua planaridade, permite a sobreposição intermolecular dos orbitais do átomo de enxofre, o que resulta em um sistema doador-aceptor  $\pi$  altamente deslocalizado de elevada condutividade. Diversos compostos de dmit e seus derivados são descritos na literatura<sup>2</sup>, visando a obtenção de novos materiais moleculares com grande variedade de propriedades físicas como condutividade, magnetismo e óptica. Isso possibilita uma atrativa geração de novos dispositivos eletrônicos<sup>4</sup> com aplicações como sensores químicos<sup>5</sup>, transistores<sup>6</sup> e óptica não-linear<sup>7</sup>. Como exemplo pode-se citar o primeiro supercondutor molecular contendo um complexo de metal de transição, o [TTF][Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (TTF = tetratiosfulvaleno) com supercondutividade a 1,62 K a 7 kbar<sup>8</sup>. Nakamura e colaboradores<sup>9</sup> apresentaram o composto [TPP][Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> (TPP = tetrafenilfosfônio) com a estequiometria 1:3, condutividade de  $10 \text{ S cm}^{-1}$  a

300 K e semicondutividade em baixas temperaturas. Charlton e colaboradores<sup>10</sup> obtiveram compostos diamagnéticos do tipo [R<sub>4</sub>N][M(dpdt)<sub>2</sub>] (M = Cu e Au, dpdt = 6,7-diidro-6-metileno-5H-1,4-ditiopeno-2,3-ditiol). Outros estudos descreveram a rota de síntese para obtenção de um sistema conjugado do tipo (Bu<sub>4</sub>N){tto[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>}, em que tto é tetratiosalato<sup>11</sup>. Filmes de Langmuir-Blodgett são produzidos com o sistema dmit e geralmente apresentam elevada condutividade, sendo o dioctadecil-dimetilamônio-Au(dmit)<sub>2</sub> descrito no final dos anos 90<sup>12</sup>. Por outro lado, o sistema [Cu(dmit)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> vem sendo estudado, o que resultou na determinação da estrutura do composto de estequiometria 2:1, o [Et<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>[Cu(dmit)<sub>2</sub>]<sup>13</sup>. Outros trabalhos abordaram o primeiro comportamento magnético 2D no composto meso-difenil-1,2-etano diammonio [18]crown-2[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub><sup>14</sup>, assim como o efeito das transições de spin baseado nas interações entre os ligantes  $\pi$ -aceptor sob efeito de luz induzida no composto [Fe(qsal)<sub>2</sub>][Ni(dmit)<sub>2</sub>].2CH<sub>3</sub>CN<sup>15</sup> e as propriedades dos complexos neutros CpNi(dmit), CpNi(dsit) e CpNi(dmid) (dsit = 1,3-ditiol-2-tiona-4,5-diselenolato; dmid = 1,3-ditiol-2-one-4,5-ditiolato)<sup>16</sup>. Um dos mais recentes trabalhos publicados sobre o sistema dmit descreve fenômenos induzidos no comportamento elétrico sobre efeito de alta pressão hidrostática em compostos do tipo beta<sup>-</sup>-(cation)[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (cation = Et<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>P e Me<sub>4</sub>P)<sup>17</sup>.

Compostos com o sistema [Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> e radicais cátions magnéticos, como TEMPO<sup>18</sup> e nitronil-nitroxido<sup>19</sup>, além de cátions paramagnéticos, como Cp<sup>\*</sup><sub>2</sub>M (Cp<sup>\*</sup> = ciclopentadienil, M = Mn, Ni)<sup>20</sup>, geram sistemas com a sinergia de magnetismo e condutividade interagindo ou não entre si. O primeiro sistema spin em escada foi obtido com a composição [4-EtRad][Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (4-EtRad<sup>+</sup> = 4-*N*-etilpiridino  $\alpha$ -nitronil nitroxido)<sup>19</sup>. Na curva  $\chi_p T$  vs T verificam-se

\*e-mail: maurocesar@cefetes.br

<sup>†</sup>in memoriam

interações ferromagnéticas nas cadeias do radical cátion, abaixo de 40 K, independente das interações antiferromagnéticas do sistema  $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ , acima de 150 K, de modo a apresentar um platô entre 40 e 150 K. O composto  $[\text{4-BuRad}][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$  ( $\text{4-BuRad}^+ = 4\text{-N-butilpiridino } \alpha\text{-nitronil nitróxido}$ ) foi obtido cinco anos depois pelo mesmo grupo de pesquisadores o qual apresentou três regiões distintas na curva de susceptibilidade magnética em função da temperatura<sup>21</sup>.

O presente trabalho apresenta a síntese, caracterização e estudos das propriedades elétricas e magnéticas de quatro novos compostos com o ânion  $\pi$ -condutor  $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$  combinados com radicais cátions magnéticos do tipo  $\alpha$ -nitronil-nitróxido<sup>22</sup>, cujas estruturas estão ilustradas na Figura 1. Os compostos obtidos a partir da reação de metátese do precursor  $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$  com os respectivos iodetos dos radicais cátions apresentaram a estequiometria 1:1 esperada, sendo eles: o  $[\text{3-MeRad}][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$  (**1**), o  $[\text{4-MeRad}][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$  (**2**) e o  $[\text{4-PrRad}][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$  (**3**).

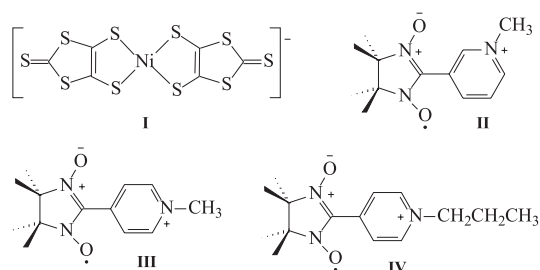


Figura 1. Estruturas do ânion  $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$  (I) e dos radicais cátions 3-MeRad<sup>+</sup> (II), 4-MeRad<sup>+</sup> (III) e 4-PrRad<sup>+</sup> (IV)

## PARTE EXPERIMENTAL

### Compostos precursores

Os iodetos dos radicais cátions  $\alpha$ -nitronil-nitróxido foram sintetizados, purificados e caracterizados previamente com análise elemental e espectroscopia no infravermelho (IV), conforme descrição na literatura<sup>23-25</sup>, inclusive com melhores rendimentos<sup>26</sup>. O composto precursor  $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$  foi obtido a partir de três compostos intermediários, o  $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Zn}(\text{dmit})_2]$ , o 4,5-bis(benzoiltio)-1,3-ditiol-2-tiona,  $(\text{PhCO})_2(\text{dmit})$ , e o  $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ , cujos processos de síntese, purificação e caracterização são descritos na literatura<sup>1,3,27</sup>.

### Síntese dos compostos 1, 2 e 3

O composto  $[\text{3-MeRad}][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$  (**1**) foi obtido pela reação de metátese entre o precursor  $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$  e o iodeto do radical cátion  $\alpha$ -nitronil-nitróxido, 3-MeRadI, na proporção 1:1. A uma solução de 0,060 g (0,10 mmol) de  $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$  em 15 mL de clorofórmio, sob agitação em frasco escuro, foi adicionada lentamente uma solução contendo 0,036 g (0,10 mmol) do 3-MeRadI dissolvido previamente em 10 mL do mesmo solvente. Após 1 h de reação à temperatura ambiente, recuperou-se o sólido por filtração a vácuo.

Os compostos  $[\text{4-MeRad}][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$  (**2**) e  $[\text{4-PrRad}][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$  (**3**) foram obtidos conforme procedimento acima, com os respectivos iodetos dos radicais cátions  $\alpha$ -nitronil-nitróxido. As reações apresentaram entre 60-90% de rendimento em relação ao  $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ . Os resultados de análise elemental confirmaram a estequiometria 1:1 esperada, segundo os valores experimentais e calculados. Composto  $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_3\text{S}_{10}\text{Ni}$  (**1**) (700,73 g/mol): %C 31,92 (32,57), %H 1,88 (2,73), %N 5,75 (6,00), %Ni 8,72

(8,38). Composto  $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_3\text{S}_{10}\text{Ni}$  (**2**) (700,73 g/mol): %C 31,36 (32,57), %H 2,81 (2,73), %N 5,86 (6,00), %Ni 7,84 (8,38). Composto  $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}_3\text{S}_{10}\text{Ni}$  (**3**) (728,78 g/mol): %C 33,04 (34,61), %H 3,06 (3,18), %N 5,78 (5,77), %Ni 8,10 (8,06).

### Medidas físicas

Os espectros vibracionais na região do infravermelho (IV) foram obtidos em equipamento do tipo interferométrico Mattson modelo Galaxy 3030 (4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ) e em espectrofotômetro dispersivo Perkin Helmer modelo 8453 (4000-200  $\text{cm}^{-1}$ ) em pastilhas de KBr. As medidas de espectroscopia Raman foram obtidas em espectrômetro micro-Raman Renishaw System 3000 equipado com detector CCD ("change coupled device") acoplado a um microscópio Olympus (BTH2) com resolução de 1  $\mu\text{m}$ . Foi usada uma radiação de excitação de 632,8 nm da linha do laser He-Ne (Spectra Physics Model 127), sendo a potência sobre a amostra de aproximadamente 5 mW.

As medidas de condutividade por corrente contínua foram feitas em um sistema de quatro pontos (Jandel acoplado a fonte de tensão Keithley 238) em contato linear com a superfície de uma pastilha do material de espessura conhecida, a 300 K<sup>28</sup>. Foram aplicados valores crescentes de corrente elétrica (I) medindo-se, em seguida, as respectivas voltagens (V) entre os dois pontos internos em diversas regiões da superfície. As pastilhas utilizadas foram confeccionadas prensando-se o material com uma carga de 5 MPa sobre uma área (A) de 1,1  $\text{cm}^2$ ; as espessuras (L) foram medidas com micrômetro. Os valores de resistividade ( $\rho$ ) e de condutividade ( $\sigma$ ) foram calculados utilizando-se as considerações do método de quatro pontos, segundo as Equações 1 e 2:

$$\rho_0 = \frac{V}{I} 2\pi s \quad (1)$$

$$\rho = \frac{\rho_0}{G_7 (L/s)} \quad (2)$$

em que  $\rho_0$  é a resistividade para volume semi-infinito, V e I são, respectivamente, tensão (volts) e corrente ( $\mu\text{A}$ ) sendo V/I igual ao inverso da tangente do gráfico I vs V,  $G_7$  é um fator de correção considerando uma fina camada não condutora<sup>30</sup>, obtido da relação  $L/s$ , s é a distância entre os eletrodos (igual a 0,1 cm) e L a espessura da pastilha. A energia de ativação ( $E_a$ ) a 300 K é obtida pela expressão  $\rho = \rho_0 e^{E_a/kT}$ , sendo k a constante de Boltzmann de valor  $8,617 \times 10^{-5} \text{ eV K}^{-1}$ . As medidas da condutividade em função da temperatura foram feitas segundo o método de corrente elétrica em função da voltagem (I x V), utilizando-se pastilhas recobertas com ouro e dimensões conhecidas. Utilizou-se uma fonte de corrente Keithley 237, aplicando-se uma tensão *dc* e medindo a corrente que flui no circuito, no qual é conectado um resistor de 10  $\Omega$  em série, de modo a limitar a corrente máxima e o ruído. O controle de temperatura, entre 300 e 4 K, foi feito por um criostato, cuja sensibilidade chega à escala de mK, em baixas temperaturas. Os valores de resistividade foram obtidos pela expressão  $\rho = R \cdot A/L$ , onde A e L são, respectivamente, a área e a espessura da pastilha e  $R = (dI/dV)^{-1}$ . Para as amostras que apresentaram regime linear na curva  $I = f(V)$ , R é uma constante e pode ser obtida por regressão linear.

As medidas de magnetização foram feitas em magnetômetro Squid Quantum Design MPM SXL7, na faixa de temperatura entre 5 a 300 K, em campos magnéticos de 1000 e 5000 Oe, usando-se uma amostra com massa de 10 mg. Foram utilizados porta-amostras de parafilme com dimensões definidas (2 x 2 cm;  $m = 27,3 \text{ mg}$ ). O sinal médio da magnetização do parafilme ( $M_{\text{média}}$ ), de acordo

com o campo aplicado na faixa de temperatura medida, foi subtraído, para obtenção das curvas de suscetibilidade magnética. O magnetômetro fornece uma resposta de medida em termos de magnetização ( $M$ ), que é uma grandeza dependente do campo magnético aplicado ( $H$ ). Deste modo, define-se um parâmetro auxiliar denominado suscetibilidade magnética ( $\chi$ ) que relaciona  $H$  com  $M$ , ou seja,  $M = \chi \cdot H$ . A suscetibilidade, então, é subtraída da contribuição diamagnética ( $\chi_{\text{dia}}$ ) calculada pelo método Pascal, obtendo-se a suscetibilidade molar ( $\chi_M$ )<sup>29</sup>. É conveniente traçar os valores experimentais de  $\chi_M$  em termos do produto  $\chi_M \cdot T$  em função da temperatura, curva  $\chi_M \cdot T$  vs  $T$ . Para um composto que obedeça a lei de Curie,  $\chi_M \cdot T = C$  (onde  $C$  é a constante de Curie), tem-se uma reta horizontal para a curva  $\chi_M \cdot T$  vs  $T$ . Para uma interação ferromagnética, os valores de  $\chi_M \cdot T$  aumentam com a diminuição da temperatura; para uma interação antiferromagnética (AF),  $\chi_M \cdot T$  diminui com a redução da temperatura.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Espectros infravermelho e Raman

Os espectros na região do infravermelho dos compostos **1**, **2** e **3** apresentam as bandas características do ânion  $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$  sem nenhuma alteração quando comparados aos composto precursor  $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ :  $\nu_{(\text{C}=\text{C})} = 1350 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{(\text{C}=\text{S})} = 1050$  e  $1030 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{(\text{C}-\text{S})} = 900 \text{ cm}^{-1}$  e  $\nu_{(\text{Ni}-\text{S})} = 305$  e  $485 \text{ cm}^{-1}$ . A substituição do grupo  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  é verificada pela presença de bandas características comuns aos radicais cátions<sup>30</sup>, como  $\nu_{(\text{C}=\text{N})} = 1580 \text{ cm}^{-1}$  e  $\nu_{(\text{N}-\text{O})} = 1370 \text{ cm}^{-1}$  e  $\nu_{(\text{C}-\text{H})_{\text{anel py}}}$  na região de  $780 \text{ cm}^{-1}$ . O espectro Raman do composto **1** (Figura 2) apresenta as principais bandas da espécie  $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$  com as seguintes atribuições<sup>31</sup>: deformação do anel de 5 membros em  $337 \text{ cm}^{-1}$  (a<sub>g</sub>7);  $\nu_{(\text{Ni}-\text{S})} = 360 \text{ cm}^{-1}$  (a<sub>g</sub>6); estiramento das ligações C=C e C=S em fase no fragmento  $\text{S}_2\text{C}=\text{CS}_2$  em  $509 \text{ cm}^{-1}$  (a<sub>g</sub>4);  $\nu_{(\text{C}-\text{S})} = 888 \text{ cm}^{-1}$  (a<sub>g</sub>3);  $\nu_{(\text{C}=\text{C})} = 1396 \text{ cm}^{-1}$  (a<sub>g</sub>1). As bandas do radical cátion no espectro Raman são de baixa intensidade e estão sobrepostas pelas bandas intensas do ânion, como na região de  $1347 \text{ cm}^{-1}$  referente à vibração da ligação O-N-C<sup>32</sup>.

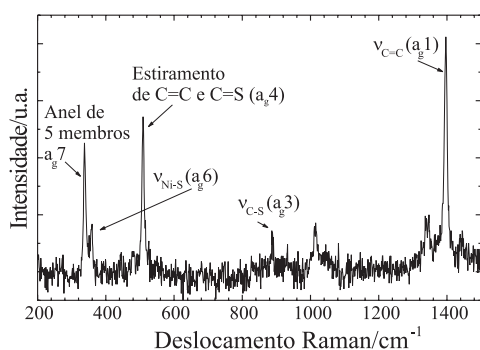


Figura 2. Espectro Raman do composto  $[\text{3-MeRad}][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$  (**1**)

### Propriedades magnéticas

Os comportamentos magnéticos dos compostos **1**, **2** e **3** estão ilustradas pelas curvas  $\chi_M \cdot T$  vs  $T$  entre 300 e 5 K (Figuras 3 e 4). O composto  $[\text{3-MeRad}][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$  (**1**) apresenta um valor de  $\chi_M \cdot T_{(300\text{K})}$  de  $0,740 \text{ emu K mol}^{-1}$  (Figura 3) praticamente igual ao valor teórico calculado pela expressão de “spin only”,  $\chi_M \cdot T = \sum [n_i(n_i+2)/8]$  ( $n_i$  = número de elétrons desemparelhados de cada espécie) de  $0,750 \text{ emu K mol}^{-1}$ , com  $n = 1$  para a contribuição de um radical cátion  $\text{3-MeRad}^+$  e também para um  $\pi$ -radical aniônico  $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ . A diferença entre

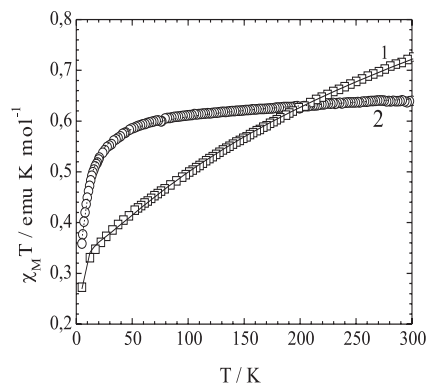


Figura 3. Curva  $\chi_M \cdot T$  vs  $T$  dos compostos  $[\text{3-MeRad}][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$  (**1**) e  $[\text{4-MeRad}][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$  (**2**);  $H = 5000 \text{ Oe}$

a contribuição do ânion  $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$  no composto precursor  $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ ,  $\chi_M \cdot T_{(300\text{K})} = 0,450 \text{ emu K mol}^{-1}$  e o valor esperado igual a  $0,375 \text{ emu K mol}^{-1}$  deve ser atribuída à contribuição orbitalar do íon  $\text{Ni}^{3+}$  de configuração  $d^7$  com spin-baixo. Se for retirado  $0,450$  do valor de  $\chi_M \cdot T = 0,740$  do  $[\text{3-MeRad}][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ , restará  $0,290$  que é relativamente próximo do esperado para um radical livre (isotrópico;  $g = 2,00$ ). Deste modo, têm-se duas contribuições independentes para o comportamento magnético, sendo uma do  $\pi$ -radical aniônico e outra do radical cátion. Ao longo da curva observa-se um desvio da Lei de Curie, onde os valores de  $\chi_M \cdot T$  apresentam uma contínua diminuição com o abaixamento da temperatura, entre 300 e 10 K, indicando um comportamento antiferromagnético. Abaixo de 10 K ocorre uma queda mais acentuada nos valores de  $\chi_M \cdot T$ , indicando o aparecimento de interações antiferromagnéticas intermoleculares. O ajuste da curva foi feito pela Equação 3, em que o primeiro termo é da contribuição de spin em escada<sup>33</sup> do  $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$  e o segundo termo é a contribuição do dímero de  $\text{3-MeRad}^+$ . O parâmetro  $\Delta$  é um “gap” magnético, a curvatura é dada por  $a = 1/2[\partial^2 \epsilon(k)/\partial k^2]_{k=\pi}$  em que  $\epsilon(k)$  é a energia de dispersão da excitação de onda na cadeia de spin em escada do  $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ ,  $C_1$  e  $C_2$  correspondem às constantes de Curie do  $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$  e do  $\text{3-MeRad}^+$ , respectivamente, o parâmetro  $J_1$  é a constante de acoplamento do  $\alpha$ -dímero do radical cátion  $\alpha$ -nitronil-nitróxido e  $k$  é a constante de Boltzman ( $k = 0,695 \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$  para valores de energia em  $\text{cm}^{-1}$ ). O melhor resultado foi obtido com  $C_1$  fixado em  $0,450$  ( $S = 1/2$ ), o que resulta em um ótimo fator de correlação  $R^2 = 0,99941$  (em que  $R^2 = [\sum[(\chi_M \cdot T)_{\text{obs}} - (\chi_M \cdot T)_{\text{calc}}]^2 / \sum[(\chi_M \cdot T)_{\text{obs}}]^2]$ ), observado pela sobreposição exata da linha cheia na curva 1 na Figura 3. Os parâmetros obtidos foram  $\Delta = 50,6 \text{ cm}^{-1}$ ,  $a = 71,4 \text{ cm}^{-1}$ ,  $C_2 = 0,383 \text{ emu K mol}^{-1}$  e  $J_1 = -1,72 \text{ cm}^{-1}$ . Neste caso o valor de  $J$  é negativo comprovando as interações AF do radical  $\text{3-MeRad}^+$  em baixas temperaturas.

$$\chi = \frac{2C_1 e^{-\Delta/kT}}{\sqrt{\pi(a/k)T}} + \frac{4C_2}{T(3 + \exp(-2J_1/kT))} \quad (3)$$

O comportamento magnético do composto  $[\text{4-MeRad}][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$  (**2**) (Figura 3) pouco difere do composto **1**, porém com valor menor de  $\chi_M \cdot T$ , igual a  $0,640 \text{ emu K mol}^{-1}$  a  $300 \text{ K}$ . Ao longo desta curva, entre 300 e 50 K, observa-se um desvio mais acentuado da Lei de Curie, o que indica um comportamento AF. Abaixo de 50 K ocorre uma queda mais acentuada nos valores de  $\chi_M \cdot T$ , aumentando as interações antiferromagnéticas. Com isso, verifica-se que a posição do grupo metil no anel piridínico do radical cátion  $\alpha$ -nitronil-nitróxido interfere pouco no comportamento, quando magnético, comparado ao composto **1**. Foi obtido um bom ajuste da curva  $\chi_M \cdot T$  vs  $T$  (linha pontilhada na curva 2 na Figura 3) pela Equação 3 com  $R^2 = 0,9970$ ,

$\Delta = 34,1 \text{ cm}^{-1}$ ,  $a = 201,3 \text{ cm}^{-1}$ ,  $C_1 = 0,061 \text{ emu K mol}^{-1}$ ,  $C_2 = 0,606 \text{ emu K mol}^{-1}$  e  $J_1 = -2,72 \text{ cm}^{-1}$ . Observa-se que o ajuste foi bem reproduzido ao longo da faixa de temperatura estudada e os valores de  $C_1$  e  $C_2$  estão bastante discrepantes em relação aos valores do composto **1**, fazendo supor que ocorrem interações (por transferência de carga) entre os núcleos paramagnéticos em altas temperaturas.

A Figura 4 ilustra a curva  $\chi_M \cdot T$  vs  $T$  do composto [4-PrRad][Ni(dmit)<sub>2</sub>] (**3**), em um campo  $H = 1000 \text{ Oe}$ . Os valores de  $\chi_M \cdot T$  aumentam gradativamente entre 300 e 40 K, o que significa interações ferromagnéticas nesta faixa de temperatura. Abaixo de 40 K os valores de  $\chi_M \cdot T$  diminuem intensivamente, devido a um comportamento antiferromagnético. O valor de  $\chi_M \cdot T = 0,455 \text{ emu K mol}^{-1}$  a 300 K é próximo do  $\pi$ -radical aniônico [Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, o que pode estar relacionado com sua contribuição predominante no comportamento magnético em altas temperaturas.

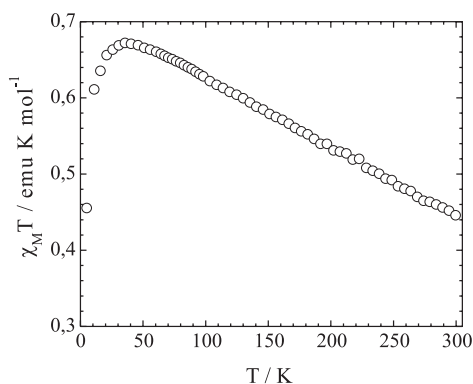


Figura 4. Curva  $\chi_M \cdot T$  vs  $T$  do composto [4-PrRad][Ni(dmit)<sub>2</sub>] (**3**);  $H = 1000 \text{ Oe}$

### Propriedades elétricas

As medidas de resistividade dos compostos **1** e **2** foram feitas em pastilhas prensadas pelo método de quatro pontos à temperatura ambiente. Os compostos apresentaram valores de resistividade na faixa de semicondutores, conforme a Tabela 1.

Tabela 1. Resistividade elétrica ( $\rho_{300K}$ ) e energia de ativação ( $E_a$ )<sup>\*</sup> dos compostos **1** e **2**

| Composto | $\rho_{300K} / \Omega \text{ cm}$ | $E_a / \text{meV}^*$ |
|----------|-----------------------------------|----------------------|
| 1        | $1,03 \cdot 10^3$                 | 36                   |
| 2        | $5,8 \cdot 10^4$                  | 36                   |

\*Calculado pela equação  $\rho = \rho_0 \cdot e^{-(E_a/kT)}$ .

O comportamento elétrico em função da temperatura dos compostos **1** e **3** foi verificado pelo método  $I$  vs  $V$  e está ilustrado nas Figuras 5 e 6, respectivamente. Utilizou-se, para o composto **1**, um capilar de vidro contendo o material levemente prensado, de modo a obter um volume definido e homogêneo. Para o composto **3**, a medida foi feita em uma pequena pastilha do material prensado em 5 MPa. Algumas dificuldades foram observadas nestas medidas, como uma não linearidade ao longo da curva  $I \times V$  para o composto **3**. Neste caso, escolheu-se uma faixa ideal de trabalho entre 1,1 e 2,8 V, onde se inicia o processo de condução, para cálculo da resistividade. O composto **1** apresenta um aumento exponencial da resistividade com a diminuição da temperatura (Figura 5), a qual varia de  $\rho = 5,8 \times 10^5 \Omega \text{ cm}$ , a 300 K, a um valor cerca de  $2 \times 10^4$  vezes maior de  $\rho = 1,0 \times 10^{10} \Omega \text{ cm}$ , a 4 K, o que caracteriza um comportamento próprio de semiconductor. A resistividade a 300 K do composto **1** obtida por este método não é comparável com o valor

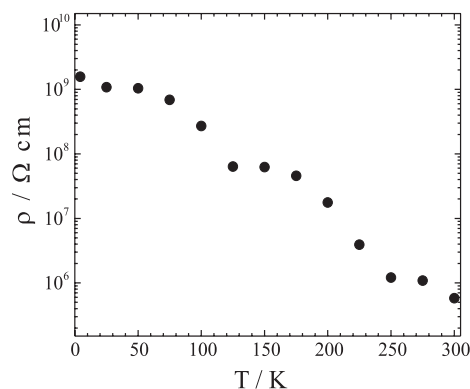


Figura 5. Condutividade do composto [3-MeRad][Ni(dmit)<sub>2</sub>] (**1**) entre 300 e 4 K

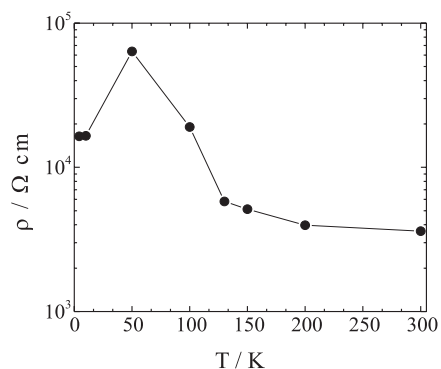


Figura 6. Condutividade do composto [4-PrRad][Ni(dmit)<sub>2</sub>] (**3**) entre 300 e 4 K

obtido pelo método de quatro pontos, devido à menor homogeneidade do tubo capilar frente à pastilha, além da aplicação de um campo elétrico maior para realização da medida.

O comportamento elétrico do composto **3**, por sua vez, apresenta grande variação frente à temperatura, como ilustra a Figura 6, entre 300 e 4 K. Os valores da resistividade aumentam em torno de 18 vezes entre 300 K,  $\rho_{300K} = 3,6 \times 10^3 \Omega \text{ cm}$ , e 50 K,  $\rho_{50K} = 6,4 \times 10^4 \Omega \text{ cm}$ . Abaixo de 50 K, observa-se uma pequena transição no comportamento elétrico, com a diminuição da resistividade, à temperatura de 4 K,  $\rho_{4K} = 1,6 \times 10^4 \Omega \text{ cm}$ , valor cerca de 4 vezes menor que aquele obtido em 50 K. Verifica-se, portanto, um comportamento de semiconductor em altas temperaturas e metálico em baixas temperaturas<sup>34</sup>. A curva  $I$  vs  $V$ , com polarização direta e inversa, do composto **3** apresentou um comportamento aproximadamente simétrico a 300 K. Deste modo, observa-se o início da condução acima de 1,1 V, polarização direta, e abaixo de -1,1 V, polarização inversa (Figura 7). A 200 K o comportamento é semelhante, porém verifica-se uma tendência à saturação da corrente acima de 5,0 V e

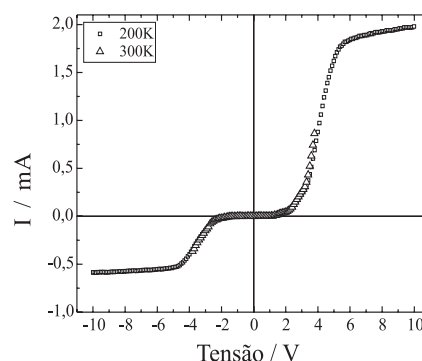


Figura 7. Curva  $I$  vs  $V$  do composto [4-PrRad][Ni(dmit)<sub>2</sub>] (**3**) a 300 e 200 K



abaixo de  $-2,0$  V. O comportamento a 300 K é característico de capacitor<sup>35</sup> e é observado em moléculas como os derivados do hexaperixabenzocoroneno (HBC)<sup>36</sup>, compostos de grande interesse em eletrônica molecular.

## CONCLUSÕES

Os compostos [3-MeRad][Ni(dmit)<sub>2</sub>] (**1**), [4-MeRad][Ni(dmit)<sub>2</sub>] (**2**) e [4-PrRad][Ni(dmit)<sub>2</sub>] (**3**) foram obtidos por reações de metátese entre os respectivos iodetos dos radicais cátions magnéticos  $\alpha$ -nitronil-nitróxido e o reagente precursor [Bu<sub>4</sub>N][Ni(dmit)<sub>2</sub>]. Os compostos **1** e **2** apresentaram comportamento antiferromagnético em toda a faixa de temperatura estudada (entre 300 e 5 K). O composto **1** apresenta dois sistemas de spin independentes, em altas e baixas temperaturas, verificado pelo ajuste da curva  $\chi_M T$  vs T com uma expressão matemática contendo os termos distintos destes comportamentos. Um desses sistemas está localizado nos radicais cátions presentes, onde cada radical cátion interage antiferromagneticamente com o outro em baixas temperaturas, cujo J =  $-1,72$  cm<sup>-1</sup>, e o outro sistema de spin em escada entre os ânions [Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> em temperaturas mais elevadas. O composto **3** apresentou interações ferromagnéticas (entre 300 e 40 K) e antiferromagnéticas (abaixo de 40 K). Os compostos obtidos apresentaram faixa de resistividade da ordem de semicondutor, a 300 K. O comportamento de semicondutor foi verificado no composto **1** devido à diminuição da resistividade, da ordem de  $3 \times 10^4$  vezes, com o aumento da temperatura de 4 a 300 K. O composto **3**, por sua vez, apresentou um comportamento elétrico variável com a resistividade, aumentando em torno de 18 vezes entre 300 e 50 K, revertendo esta tendência em temperaturas menores, com a resistividade diminuindo em cerca de 2 vezes até 4 K. Neste composto verificou-se também um comportamento de capacitor devido à simetria da curva I vs V com início da condução acima de 1,5 V e abaixo de -1,5 V (a 300 K).

## AGRADECIMENTOS

Ao CNPq e a FAPEMIG pelo apoio financeiro que permitiu a execução dessa pesquisa; à Profa. M. Temperini – IQ- USP pelos espectros Raman; ao Prof. A. G. de Oliveira e ao Pós-DS R. Rubinger pelas medidas de condutividade em baixas temperaturas.

## REFERÊNCIAS

- Steimecke, G.; Sieler, H. J.; Kirmse, R.; Hoyer, E.; *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1979**, *7*, 49.
- Pullen, A. E.; Olk, R. M.; *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *188*, 211.
- Valade, L.; Legros, J. P.; Bousseau, M.; Cassoux, P.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 783.
- Valade, L.; Caro, D.; Basso-Bert, M.; Malfant, I.; Faulman, C.; Bonneval, B. G.; Legros, J. P.; *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1986.

- Bates, J. R.; Kathirgamanathan, P.; Miles, R. W.; *Thin Solid Films* **1997**, *299*, 18.
- Pearson, C.; Moore, A. J.; Gibson, J. E.; Bryce, M. R.; Petty, M. C.; *Thin Solid Films* **1994**, *244*, 932.
- Wang, S. F.; Huang, W. T.; Zhang, T. Q.; Yang, H.; Gong, Q. H.; Okuma, Y.; Horikiri, M.; Miura, Y. F.; *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 1845.
- Bousseau, M.; Valade, L.; Legros, J. P.; Cassoux, P.; Garbaskas, M.; Iterrante, L.V.; *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1908.
- Nakamura, T.; Underhill, A. E.; Coomber, A. T.; Friend, R. H.; Tajima, H.; Kobayashi, A.; Kobayashi, H.; *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 870.
- Charlton, A.; Underhill, A. E.; Kobayashi, A.; Kobayashi, H.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 1285.
- Bai, F.; Zuo, J. L.; Shen, Z.; You, X. Z.; Fun, H. K.; Chinnakali, K.; *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1322.
- Miura, Y. F.; Kawasaki, T.; Ohnishi, H.; Okuma, Y.; Sugi, M.; *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., A* **1999**, *337*, 365.
- Wang, X. Q.; Yu, W. T.; Xu, D.; Wang, Y. L.; Li, T. B.; Zhang, G. H.; Sun, X. B.; Ren, Q.; *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2005**, *61*, M717.
- Akutagawa T.; Matsuura, K.; Hashimoto, A.; Nakamura, T.; *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4454.
- Takahashi, K.; Cui, H. B.; Kobayashi, H.; Einaga, Y.; Sato, O.; *Chem. Lett.* **2005**, *34*, 1240.
- Fournigüé, M.; Narcis, A.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2005**, *8*, 1365.
- Ishii, Y.; Tamura, M.; Kato, R.; Hedo, M.; Uwatoko, Y.; Mori, N.; *Synth. Met.* **2005**, *152*, 389.
- Aonuma, S.; Casellas, H.; Faulmann, C.; Bonneval, B.G.; Malfant, I.; Lacroix, P. G.; Cassoux, P.; Hosokoshi, Y.; Inoue, K.; *Synth. Met.* **2001**, *120*, 993.
- Imai, H.; Inabe, T.; Otsuka, T.; Okuno, T.; Awaga, K.; *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1996**, *54*, R6838.
- Faulmann, C.; Pullen, A. E.; Rivière, E.; Jpurnaux, Y.; Cassoux, P.; *Synth. Met.* **1999**, *103*, 2296.
- Imai, H.; Naito, T.; Awaga, K.; Inabe, T.; *Synth. Met.* **2001**, *120*, 951.
- Stumpf, H. O.; Ouahab, L.; Pey, Y.; Grejean, D.; Khan, O.; *Science* **1993**, *261*, 447.
- Ullman, E. F.; Call, L.; Osieki, J. H.; *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 3630.
- Vaz, M. G. F.; Pedroso, E. F.; Speziali, N. L.; Novak, M. A.; Alcântara, A. F. C.; Stumpf, H. O.; *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *326*, 65.
- Vaz, M. G. F.; Pinheiro, L. M. M.; Stumpf, H. O.; Alcântara, A. F. C.; Golhen, S.; Ouahab, L.; Cador, O.; Mathonière, C.; Kahn, O.; *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1486.
- Vaz, M. G. F.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil, 1998.
- Kirmse, R.; Stach, J.; Dietzsch, W.; Steimecke, G.; Hoyer, E.; *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2679.
- Valdes, L. B.; *Proceedings of the Institute of Radio Engineers* **1954**, *42*, 420.
- Khan, O.; *Molecular Magnetism*, VCH: New York, 1993, p. 1 - 4.
- Kopf, P. W.; Kreilick, R.; Boocock, D. G. B.; Ullman, E.F.; *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 4531.
- Pokhodnya, K. J.; Faulmann, C.; Malfant, I.; Solano, R.A.; Cassoux, P.; Mlayah, A.; Smirnov, D.; Leotin, J.; *Synth. Met.* **1999**, *103*, 2016.
- Xiao, C.; Feng, K.; Mo, Y.; Meng, Q.; Zhang, M.; Wan, M.; Zhao, J.; *Chem. Phys.* **1998**, *237*, 73.
- Troyer, M.; Tsunetsugu, H.; Würtz, D. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1994**, *50*, 13515.
- Ashcroft, N. W.; Mermin, N. D.; *Solid State Physics*, Saunder Coll Publishing: New York, 1976, p. 562 - 564.
- Malvino, A. P.; *Eletrônica*, Makron Books: São Paulo, 1997.
- Jäckel, F.; Watson, M. D.; Müllen, K.; Rabe, J. P.; *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 188303.