

Estrutura cristalina e estudo vibracional dos sais de croconato violeta de rubídio.

Lívian Ribeiro Vasconcelos de Sá¹(IC), Renata Diniz (PQ)¹, Maria Irene Yoshida(PQ)², Bernardo Lages Rodrigues (PQ)³ e Luiz Fernando Cappa de Oliveira(PQ)¹. livian_sa@yahoo.com.br

¹Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular, Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Juiz de Fora, Campus Universitário Martelos, Juiz de Fora – MG, 36036-330.

²Departamento de Química, ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais.

³Instituto de Física-São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

Palavras Chave: Croconato violeta, estrutura cristalina e espectroscopia vibracional.

Introdução

Oxocarbonos são ânions cíclicos de fórmula geral $C_nO_n^{2-}$. Um dos principais representantes dos oxocarbonos é o íon croconato ($n=5$), no qual a substituição de dois átomos de oxigênio por dois grupos dicianometileno $[-C(CN)_2]$ origina o íon bis(dicianometileno) croconato, também chamado de croconato violeta (CV^{2-}). Estudos têm sido realizados sobre as espécies oxocarbônicas, devido as suas características e simplicidade estrutural. Como propriedades marcantes dessas espécies podemos citar: alta absorvidade molar, deslocalização eletrônica, geometria planar e ainda o alto poder complexante frente a metais de transição [1]. Devido as suas habilidades coordenantes e a presença de sítios receptores de ligações de hidrogênio, essas espécies são de grande interesse para a Química Supramolecular. Este trabalho consiste na investigação e identificação das interações intermoleculares presentes no estado sólido, e a influência disto no empacotamento cristalino do sal de croconato violeta de rubídio.

Resultados e Discussão

O croconato violeta de potássio e rubídio ($RbKCV.2H_2O$) foi obtido por metátese do sal de potássio [2] em solução aquosa de $RbCl$. O croconato violeta de rubídio ($Rb_2CV.2H_2O$) foi sintetizado por meio de uma recristalização do sal misto em solução de $RbCl$. Estes compostos foram caracterizados por análise elementar, termogravimétrica, espectroscopia vibracional e difração de raios X.

As curvas termogravimétricas apresentam uma perda de massa em torno de $100^\circ C$, indicando presença de moléculas de água no estado sólido. Uma proposta para o resíduo da decomposição térmica seria o Rb_2CO_3 e K_2O para o sal misto e apenas Rb_2CO_3 para o sal puro.

Os sais de rubídio são isoestruturais ao croconato violeta de potássio [3]. O sal misto de potássio e rubídio apresenta a proporção de 1:3. A estrutura apresenta dois sítios metálicos (M1 e M2), sendo que

ambos são ocupados pelos dois cátions. O sítio M1 é rico em rubídio (83%) enquanto no sítio M2 a distribuição dos cátions é praticamente equivalente (57% de Rb). Os dados de difração de raios X mostram que o íon croconato violeta interage de três modos distintos: monodentado, bidentado e quelato. O empacotamento cristalino é formado por planos de íons croconato violeta separados por moléculas de água e cátions, formando interações eletrostáticas cátion-ânion e ligações de hidrogênio. Os ânions são receptores de duas ligações de hidrogênio distintas ($H\cdots O$ e $H\cdots N$), formando um arranjo bi-dimensional (2D). A análise topológica [4] da interação π indica que esta não é efetiva nos sais de rubídio. Embora a distância interplanar seja pequena ($\sim 3,41$ Å), a distância centróide-centróide é grande ($\sim 4,30$ Å), indicando que os anéis estão deslocados.

Os espectros vibracionais dos sais de rubídio são muito semelhantes e não ocorrem deslocamentos significativos dos números de onda das bandas observadas. Isto pode ser justificado pelo fato das distâncias CC e CO serem semelhantes, indicando que a geometria do anel não é alterada pela mudança do cátion.

Conclusões

A difração de raios X mostra que as estruturas $RbKCV.2H_2O$ e $Rb_2CV.2H_2O$ apresentam o mesmo empacotamento cristalino, e que este é influenciado pelas interações cátion-ânion e pelas ligações de hidrogênio. Os parâmetros geométricos da interação π indicam que os sais de rubídio não apresentam efetivamente este tipo de interação. A análise vibracional indicou que os espectros são muito semelhantes, e que as pequenas modificações observadas são devidas às diferentes interações cátion-ânion.

Agradecimentos

Ao CNPq, FAPESP, FAPEMIG e LEM-USP.

¹ L. F. D de Oliveira, et al., *Quim. Nova* **1992**, 15, 55.

² A. J. Fatiadi; *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 2586.

³ A. D. Mighell; *et al J. Res. Natl. Bureau. Stand.* **1980**, 85(2), 87.

⁴ D. Braga, L. Maini, F. Grepioni, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 1804.

