

Análise Estrutural e Molecular de Sais de Croconato Violeta de Césio.

Lívian Ribeiro Vasconcelos de Sá¹(IC), Renata Diniz (PQ)¹, Maria Irene Yoshida(PQ)², Nivaldo Lúcio Speziali(PQ)³ e Bernardo Lages Rodrigues (PQ)⁴ e Luiz Fernando Cappa de Oliveira(PQ)¹.
livian_sa@yahoo.com.

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.

³Departamento de Física, ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais.

⁴Instituto de Física-São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

Palavras Chave: croconato violeta, estrutura cristalina e espectroscopia.

Introdução

Oxocarbonos são espécies cíclicas de fórmula geral $C_nO_n^{-2}$, onde n varia de 3 a 6. Estes compostos têm despertado grande interesse durante os últimos anos, devido as suas características peculiares do ponto de vista eletrônico e vibracional [1]. 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 origina o íon bis(dicianometileno) croconato, também chamado de croconato violeta (CV^{-2}). O objetivo deste trabalho consiste no estudo vibracional e estrutural dos sais de croconato violeta de césio.

Resultados e Discussão

O croconato violeta de potássio foi sintetizado de acordo com a literatura [2]. O croconato violeta de césio e potássio ($CsKCV$) foi obtido a partir da metátese do sal de potássio em solução aquosa de CsI . Após inúmeras recristalizações do sal misto, foram obtidos cristais azuis e verdes de croconato violeta, os quais nomeamos como croconato violeta de césio azul (Cs_2CV-A) e croconato violeta de césio verde (Cs_2CV-V).

A caracterização dos compostos foi feita por análise elementar e termogravimétrica, espectroscopia vibracional (IV e Raman), e difração de raios X. Os espectros no infravermelho foram obtidos em um espectrômetro Bomem MB 102, e os espectros Raman em espectrômetro FT Bruker RFS 100, com excitação em 1064 nm. Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro Rigaku Geigerflex 2037, utilizando tubo de cobre ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$) e varredura de $0,1^\circ/\text{min}$. Os dados de monocristal foram coletados no difratômetro Nonius Kappa CCD com $MoK\alpha$ ($\lambda=0,71073 \text{ \AA}$). A partir das medidas analíticas foram propostas as seguintes estruturas: $CsKCV.H_2O$, Cs_2CV (azul) e $Cs_2CV.H_2O$ (verde).

Os dados de monocristal mostram que o sal misto é isoestrutural ao sal de potássio [3], enquanto o Cs_2CV-V apresenta empacotamento cristalino diferente. Os cristais do sal de césio azul, não

apresentaram qualidade adequada à difração de raios X por monocristal, portanto utilizou-se a técnica de material policristalino. O padrão de difração do sal de césio azul é semelhante ao do sal misto, indicando que os compostos são isoestruturais. O íon CV^{-2} apresenta empacotamento em camadas deslocadas no sal misto, e estas camadas estão separadas por cátions e moléculas de água. Para o sal Cs_2CV-V observa-se um empacotamento dos ânions no formato de ondas perpendiculares ao eixo cristalográfico c .

As análises dos espectros de absorção na região do infravermelho indicam que a região entre 1415 e 1580 cm^{-1} , relativa aos modos de estiramento das ligações $CC+CO+CC(CN)_2$ apresenta pequenas alterações no número de onda para o Cs_2CV-V , visto que ele apresenta estrutura cristalina diferente dos demais sais. Isto também pode ser justificado pelo fato dos comprimentos médios das ligações CC, CO e CN serem ligeiramente maiores para este sal.

Conclusões

A difração de raios X mostra que os sais $CsKCV$ e Cs_2CV-A são isoestruturais ao sal de potássio. O empacotamento cristalino dos íons CV^{-2} desses sais ocorre em camadas separadas por moléculas de água e cátions. No sal Cs_2CV-V , os ânions estão dispostos em ondas perpendiculares ao eixo cristalográfico c . O modo de estiramento das ligações $CC+CO+CC(CN)_2$ apresenta pequenas alterações no número de onda para o Cs_2CV-V , visto que ele apresenta estrutura cristalina diferente dos demais sais.

Agradecimentos

Ao CNPq, FAPESP, FAPEMIG e LEM-USP.

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

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

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