

Caracterização por espectroscopia vibracional e difração de pó de raios X das formas anidra e hidratada do croconato de potássio.

Humberto C. Garcia (IC)*¹, Carlos E. da Silva (PG)¹, Renata Diniz (PQ)¹, Nivaldo L. Speziali (PQ)², Maria I. Yoshida (PQ)³, Luiz Fernando C. de Oliveira (PQ)¹. betimquimica@yahoo.com.br

¹Departamento de Química - ICE, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora - MG, 36036-330.

²Departamento de Física - ICEX, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte - MG, 31270-901.

³Departamento de Química - ICEX, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte - MG, 31270-901

Palavras Chave: Oxocarbonos, Espectroscopia Raman, Difração de Raios X.

Introdução

O íon croconato ($C_5O_5^{2-}$) faz parte da família dos oxocarbonos, espécies cíclicas que possuem geometria plana, com alta simetria e apreciável grau de deslocalização eletrônica¹. O sal de potássio dihidratado foi sintetizado pela primeira vez por Gmelin em 1824, um material cristalino de cor laranja². A literatura reporta estudos por difração de raios X dos sais de amônio e dietilamino, bem como dos hidrogenocroconatos de rubídio e amônio. A estrutura cristalina do $K_2C_5O_5 \cdot 2H_2O$ foi apresentada por Dunitz et al³, na qual observa-se forte interação de empacotamento *p* entre os ânions, numa construção onde cada cátion encontra-se ligado a seis átomos de oxigênio de quatro ânions separados em duas camadas diferentes, e a uma molécula de água num ambiente de coordenação irregular. Cada molécula de água faz ligação de hidrogênio com dois ânions de planos adjacentes. Neste trabalho apresentamos estudo comparativo das formas anidra e hidratada do sal de potássio, através das técnicas de espectroscopia vibracional e de difração de raios X de pó. Chama a atenção o fato do sal apresentar cores diferentes para as duas formas, amarela para primeira e alaranjado para a segunda. O objetivo principal é o entendimento do papel das moléculas de água na estrutura cristalina do sal de croconato.

Resultados e Discussão

O sal $K_2C_5O_5 \cdot 2H_2O$ foi sintetizado como descrito na literatura¹, onde cristais laranjas em forma de agulha foram obtidos. Após aquecimento (60°C) o material passou a apresentar cor amarelada e aspecto opaco. Parte do material foi solubilizado em D_2O , o qual foi removido sob pressão reduzida. As medidas espectroscópicas foram feitas em um FT-RAMAN com excitação em 1064 nm. As medidas de infravermelho foram obtidas por dispersão das amostras em fluorolube. As medidas de difração de raios X foram feitas em difratômetro Rigaku utilizando tubo de cobre ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$).

O difratograma do $K_2C_5O_5 \cdot 2H_2O$ apresenta o pico mais intenso em $2\theta = 11,45^\circ$, enquanto que o

$K_2C_5O_5$ apresenta o pico de máxima intensidade em $2\theta = 24,50^\circ$, com valores de d_{hkl} em 7,72 e 3,63 Å, para o composto hidratado e anidro, respectivamente. Este resultado sugere que o croconato amarelo possui menores vetores de rede e portanto, menor rede cristalina.

De forma geral o espectro de absorção no infravermelho de ambos os compostos apresenta o mesmo perfil. As diferenças estão na região de νOH onde se observam as bandas em 3396 e 3287 cm^{-1} o que está em acordo com os dados da literatura³, e no deslocamento do modo ν_2 de simetria E_g' em 1540 cm^{-1} (νCO)⁴ que se encontra deslocado para 1531 cm^{-1} no espectro do amarelo. A banda Raman em 1240 cm^{-1} atribuída como νCC no espectro do composto laranja aparece dividida em duas no espectro do composto anidro em 1256 e 1232 cm^{-1} . Outra diferença marcante está nas bandas em 1606, 633 e 556 cm^{-1} , na qual a primeira é a mais intensa no espectro do composto anidro. No caso do croconato hidratado observa-se uma inversão nas intensidades tendo a banda em 556 cm^{-1} como a mais intensa. O espectro Raman da amostra com as águas substituídas por D_2O , apresenta o mesmo perfil da hidratada com exceção de uma banda em 2500 cm^{-1} , atribuída ao estiramento DO do solvente.

Conclusões

Tais resultados permitem inferir que a ausência das moléculas de água produz perturbação mais efetiva nos modos vibracionais relativos ao anel oxocarbônico, uma vez que o espectro Raman do $K_2C_5O_5 \cdot 2D_2O$ e do $K_2C_5O_5 \cdot 2H_2O$ são semelhantes indicando que as moléculas de água tem interação fraca com os oxigênios dos ânions na estrutura cristalina.

Agradecimentos

CNPq, FAPEMIG, CAPES, LEM-USP.

¹Oliveira, L. F. C. *Química nova*, 15, 1992, 551; ²Gmelin, L. *Ann. Phys.*, 4, 1825, 31; ³Dunitz, J. D., Seiler, P. e Czechitzky, W.

Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

Angew. Chem. 113, **2001**, 1829; ⁴Oliveira, L. F. C. *Struct. J. Mol.*, 243, **1991**, 223.