

Síntese e caracterização espectroscópica de pseudo-oxocarbonos substituídos por grupos dicianometileno

Vanessa E. de Oliveira^{1*} (PG), Maria C. R. Freitas¹ (IC), Renata Diniz¹ (PQ), Luiz Fernando C. de Oliveira¹ (PQ)

¹Núcleo de Estudos em Espectroscopia Molecular - Departamento de Química - ICE, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora - MG, 36036-330.

*vanessaenddeoliveira@yahoo.com.br

Palavras-Chave: Oxocarbonos, Espectroscopia, pseudo-oxocarbonos.

Introdução

Os oxocarbonos são compostos cíclicos de fórmula geral (C_nO_n)²⁻ e se caracterizam por alta simetria e deslocalização eletrônica.

Substituições no sistema cíclico do íon esquarato (C₄O₄²⁻) formam uma nova classe de compostos chamados de pseudo-oxocarbonos. Estas alterações aumentam significativamente a deslocalização, em um sistema do tipo doador-receptor de elétrons, gerando compostos que podem apresentar alta fluorescência¹.

Esta classe de compostos apresenta forte potencial como substrato para células fotovoltaicas, fotoreceptores e em óptica não-linear².

Neste trabalho faz-se uma breve comparação espectroscópica vibracional de dois pseudo-oxocarbonos derivados do íon esquarato duplamente substituídos por grupos dicianometileno [C(CN)₂].

Resultados e Discussão

No presente trabalho reportamos a síntese e caracterização espectroscópica dos compostos cis-bis(dicianometileno) esquarato de sódio -CDCMSQ- (Figura 1a) e trans-bis(dicianometileno) esquarato de sódio -TDCMSQ- (Figura 1b).

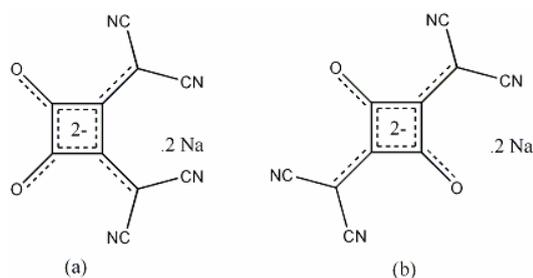
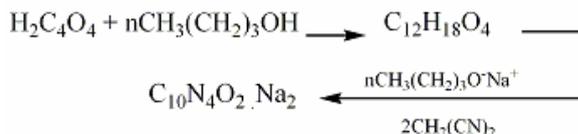


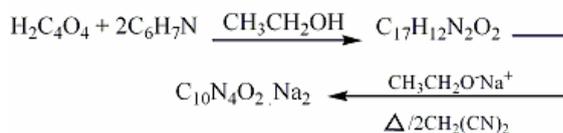
Figura 1. Íons CDCMSQ (a) e TDCMSQ (b)

Abaixo estão representados os esquemas das rotas sintéticas utilizadas para síntese das esquaraínas:

CDCMSQ (a)



TDCMSQ (b)



A simetria molecular do composto CDCMSQ é C_{2v}, enquanto o TDCMSQ pertence ao grupo D_{2h}, portanto há um aumento de simetria do composto CDCMSQ para o TDCMSQ. Isto implica em um número diferente de bandas nos espectros, tanto no infravermelho quanto no Raman; o composto CDCMSQ apresenta um maior número de bandas em relação ao TDCMSQ.

No espectro IV do composto CDCMSQ a região entre 1660 a 1420 cm⁻¹ possui mais bandas e estas são mais definidas. Este fato sugere uma menor deslocalização eletrônica no anel deste quando comparado ao ligante TDCMSQ.

Há variação na banda referente a ν(CO); no TDCMSQ é uma banda fraca em 1653 cm⁻¹ e no CDCMSQ esta banda é intensa e em 1627 cm⁻¹.

Duas bandas intensas entre 2180-2215 cm⁻¹ são atribuídas ao ν(CN); estes valores variam com o modo de substituição: trans (2184 e 2195 cm⁻¹) e cis (2199 e 2213 cm⁻¹). A atribuição de bandas na região de 1600 a 1400 cm⁻¹ é dificultada devido aos modos acoplados dos osciladores de estiramento CC e CO.

Conclusões

A simetria é determinante para compreensão dos espectros vibracionais. Não há variação significativa nos modos ν(CO) com as diferentes substituições; há variação no modo ν(CO) o deslocamento do CDCMSQ para o TDCMSQ para maiores números de onda sugere que uma

Sociedade Brasileira de Química (SBQ)
modificação na ordem de ligação GO depende do
tipo de substituição.

Agradecimentos

CAPES, CNPq, FAPEMIG e Laboratório de Espectroscopia
Molecular (IQ-USP).

¹ Seitz, G. e Imming, P., *Chem. Rev.*, **92**, **1992**, 1227.

² Law, K. Y., *J. Phys. Chem.*, **99**, **1995**, 9818.

³ Gerecht, B.; Kämpchen, T.; Köhler, K.; Massa, W.; Offermann, G.; Schmidt, R. E.; Seitz, G. e Sutrisno, R., *Chem. Ber.*, **117**, **1984**, 2714.

⁴ Fabre, P. L.; Pena, C.; Galibert, A. M.; Soula, B.; Bernadinelli, G.; Donnadieu, B. e Castan, P., *Can. J. Chem.*, **78**, **2000**, 280.