

Síntese e caracterização espectroscópica e estrutural dos sais de croconato violeta de magnésio, bário e lantânio.

Luiz Felipe de O. Faria (IC)¹, Laís F. de Castro (IC)¹, Tatiana das Chagas Almeida (IC)¹, Antônio L. Soares Jr. (IC)¹, Renata Diniz (PQ)¹, Luiz Fernando C. de Oliveira (PQ)¹.
felipeofaria@bol.com.br

*1*Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular - Departamento de Química - ICE, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, Minas Gerais, 36036-330.

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

Introdução

Oxocarbonos são espécies cíclicas e planas, de fórmula geral $(C_nO_n)^{2-}$, nos quais n varia de 3 a 6, e que apresentam alta simetria e elevada deslocalização eletrônica. Esses íons são amplamente utilizados como sondas espectroscópicas com interesse no estudo da interação com metais de transição em sistemas supramoleculares. 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).

O objetivo desse trabalho consiste no estudo vibracional e estrutural do croconato violeta de magnésio, bário e lantânio, pois o conhecimento das características de tais espécies pode auxiliar na avaliação das propriedades de sistemas supramoleculares.

Resultados e Discussão

O K_2CV foi sintetizado de acordo com o procedimento descrito por Fatiadi [2]. Os sais de magnésio e bário foram sintetizados a partir da reação de K_2CV com nitrato de prata, da qual se obtém o composto pouco solúvel Ag_2CV . Cristais violáceos de $BaCV$ e $MgCV$ foram então obtidos pela adição dos seus respectivos cloretos com o sal de prata. $La_2(CV)_3$ foi sintetizado a partir de metátese entre o $RbCV$ e o $LaCl_3$. A análise elementar dos sais obtidos sugere que os compostos possuem três a dez águas de hidratação.

O $BaCV$ cristaliza-se em sistema monoclíco cujo grupo espacial é $P2_1/n$ e a célula unitária com $a = 6,9682(3)\text{Å}$, $b = 20,6983(18)\text{Å}$, $c = 11,3079(12)\text{Å}$ e $\beta = 95,643(6)^\circ$.

Essa estrutura não apresenta interação de empacotamento π , uma vez que, a distância centróide-centróide é $4,143\text{Å}$. Em trabalhos anteriores [3, 4], utilizando os metais alcalinos (Na, K, Rb e Cs), verificou-se que todos são isoestruturais, triclinicos com grupo espacial $P1$.

Os espectros vibracionais indicam que os modos atribuídos a ν_{CN} e à respiração do anel deslocam-se para a região de maior número de onda nos compostos com maiores cátions. Tal deslocamento varia de 2215cm^{-1} para o K_2CV até 2222cm^{-1} para o La_2CV_3 , e de 914cm^{-1} para o K_2CV a 935cm^{-1} para o La_2CV_3 , respectivamente. Este fato pode ser justificado por um menor grau de interação eletrostática entre cátion e ânion na estrutura cristalina.

Conclusões

Os resultados de análise vibracional indicam que a estrutura do ânion nos sólidos é bastante perturbada pelas diferentes interações intermoleculares, as quais são moduladas pelas cargas e tamanho do cátion. Esses resultados são corroborados pelos dados de difração de raios X para o composto $BaCV$, que não apresenta interação de empacotamento π .

Agradecimentos

BIC-UFJF, CNPq, FAPEMIG, CAPES e ao LDRX- IF-UFF.

¹ L. F. C. de Oliveira *et al.*, *Quím. Nova*, **1992**, 15, 55.

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

³ L. R. V. Sá *et al.*, *Inorg. Chim. Acta*, **2006**, 359, 2296.

⁴ R. Diniz *et al.*, *J. Mol. Struct.*, **2008**, prelo.