

Estudo da Estrutura e dos Espectros Vibracionais do Croconato Violeta de Amônio.

Antônio L. Soares Jr.¹(IC)*, Heitor A. de Abreu^{1,2}(PQ), Alexandre A. Leitão²(PQ), Luiz Fernando C. de Oliveira¹(PQ) e Renata Diniz¹(PQ).

antonioleito86@yahoo.com.br

¹Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular (NEEM), DQ-Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora-MG, 36036-900; ² Grupo de Físico-Química de Sólidos e Interfaces, DQ-Universidade Federal de Juiz de Fora.

Palavras Chave: Difração de raios X, espectroscopia, croconato violeta

Introdução

Oxocarbonos são ânions cíclicos de fórmula geral $C_nO_n^{2-}$ que exibem estruturas eletrônicas deslocalizadas e geometrias planas simétricas. 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)] origina o íon bis(dicianometileno) croconato, também chamado de croconato violeta (CV^{2-}). Os oxocarbonos têm despertado grande interesse durante os últimos anos, devido às suas características peculiares do ponto de vista eletrônico e vibracional.¹

O objetivo desse trabalho é fazer uma relação entre espectro Raman e Infravermelho do croconato violeta de amônio $[(NH_4)_2CV]$, determinar a estrutura e identificar as interações intermoleculares presentes no estado sólido por difração de Raios X de monocristal e cálculos *ab initio*.

Resultados e Discussão

O $(NH_4)_2CV$ cristaliza-se no sistema triclinico e grupo espacial $P\bar{1}$. Os dados cristalográficos e os parâmetros do refinamento final estão dispostos na Tabela 1.

Tabela 1. Dados cristalográficos e parâmetros do refinamento do composto 1.

a / ?	8.8372(30)	No. Ref	24240
b / ?	9.3056(13)	Ref. Únicas	4231
c / ?	9.8979(18)	Ref. obs	2526
a / °	103.578(2)	Parâmetros	247
β / °	106.837(3)	R(F>2σ)	0.0467
γ / °	101.214(1)	wR(F ²)	0.1139
Z	2	S	1.006

No composto $(NH_4)_2CV$ a distância média das ligações C≡N são de 1,150(3) ?. A distância entre os anéis de planos paralelos do CV^{2-} é de 3,421 ?, entretanto não é observada a interação de empacotamento π uma vez que as distâncias centróide-centróide e o deslocamento horizontal dos mesmos são respectivamente 4,343 e 2,421 ?. O ânion CV^{2-} de camadas adjacentes interagem via

ligações de hidrogênio com os íons amônio. As moléculas de água estão envolvidas em ligações de hidrogênio tanto com o ânion CV^{2-} quanto com os cátions amônio. Essas interações formam um arranjo bidimensional ao longo dos eixos cristalográficos a e c. Cálculos teóricos no estado sólido confirmam que o empacotamento cristalino é estabilizado apenas através de ligações de hidrogênio. Nestes cálculos foram obtidos os seguintes parâmetros geométricos para a investigação do empacotamento π distância interplanar 3,397 Å; centróide-centróide 4,713 Å e deslocamento horizontal 3,042 Å.

Ao analisar o espectro Raman tem-se uma banda intensa em 2214 cm^{-1} atribuído ao modo $\nu(C\equiv N)$ e no Infravermelho a banda é em 2194 cm^{-1} . Na região de (1400-1700) cm^{-1} é observado um conjunto de bandas, tanto no espectro Infravermelho e Raman, são tentativas atribuídas aos modos de estiramento simétrico e assimétrico da carbonila do anel e $\nu(CO) + \nu(CC) + \nu(CCCN_2)$. No espectro Infravermelho tem-se na região (3400-3600) cm^{-1} , o modo atribuído $\nu(O-H)$, o qual não é observado no espectro Raman. O espectro deste composto é semelhante aos observados para os sais de Rb e Cs do mesmo ânion.^{2,3}

Conclusões

A difração de raios X e cálculos teóricos no estado sólido mostram que o empacotamento cristalino do $(NH_4)_2CV$ ocorre em camadas separadas por moléculas de água e o cátion (NH_4^+) conectadas por ligações de hidrogênio. Tanto a teoria quanto o experimento mostram que não ocorre interação de empacotamento π entre os anéis CV^{2-} . Os espectros Raman e Infravermelho deste composto são similares a outros espectros do ânion CV^{2-} com diferentes cátions.

Agradecimentos

CNPq, FAPEMIG e LDRX (IF-UFF).

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

² Diniz, R., et al, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, 2296.

³ Diniz, R., et al, *J. Mol. Struct.*, **2008**, in press.