

## ESTRUTURA E ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL DE OXOCARBONOS E DE SUAS ESPÉCIES DE COORDENAÇÃO

Luiz F. C. de Oliveira, Sandra R. Mutarelli, Norberto S. Gonçalves e Paulo S. Santos  
 Instituto de Química da Universidade de São Paulo - C.P. 20780, CEP 01498 - São Paulo - SP

Recebido em 9/10/91; cópia revisada em 25/11/91

In the present paper oxocarbons and some of their more usual thio-derivatives are reviewed with particular emphasis on their rather peculiar structures that provide them with a remarkable ability to coordinate to transition metal ions. The very high symmetry of the more usual members of the family, i.e., squarate, croconate and rhodizonate, make them ideal probes to investigate the coordination geometry involved in their metallic complexes, and in this respect the present paper highlights the important informations brought about by the use of Raman spectroscopy. The intriguing consequences of the substitution of oxygen by the sulfur atoms are also presented with particular emphasis in the results conveyed by resonance Raman spectroscopy. In the case of rhodizonates the outstanding effects of the intermolecular interactions in the solid state are given special attention.

Keywords: Oxocarbons; Thio-oxocarbons; Raman Spectroscopy.

## INTRODUÇÃO

Oxocarbons são espécies cíclicas contendo essencialmente carbono e oxigênio, podendo eventualmente o oxigênio ser substituído por enxofre, selênio, grupos nitrogenados, etc. Os primeiros membros dessa família a serem isolados foram os ácidos crocônico e rodizônico, e bem mais recentemente, os ácidos esquárico e deltico, em geral na forma dos seus sais. As estruturas dos íons oxocarbônicos correspondentes são mostradas na Figura 1. São espécies planares, com alta simetria e apreciável grau de deslocalização eletrônica, o que lhes confere certas propriedades interessantes e singulares. West e colaboradores foram os primeiros a desenvolver um amplo estudo sistemático da química dos oxocarbons<sup>1</sup>, o que por sua vez motivou muito dos estudos sistemáticos ao longo das últimas três décadas.

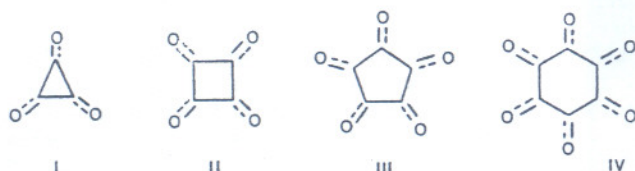


Figura 1 - Estruturas dos íons oxocarbônicos dianiônicos: deltato (I), esquarato (II), croconato (III) e rodizonato (IV).

Examinando as estruturas apresentadas na Figura 1, algumas questões surgem naturalmente: qual o grau de caráter aromático dessas espécies? As suas simetrias são efetivamente tão altas ou existem distorções significativas? Qual o grau de deslocalização envolvido? A interação com íons de metais de transição seria do tipo pi ou sigma, envolvendo os "oxigênios carbonílicos"? Essas e muitas outras questões têm motivado diversas investigações, que, se não as esclareceram completamente, fizeram com que avançasse muito nosso conhecimento acerca dessas espécies exóticas. Como curiosidade cumpre mencionar um estudo recente de pesquisadores do Instituto Espacial da Califórnia e da Nasa, em que se propõe a

existência de ácido crocônico na atmosfera amarelada de Vênus<sup>2</sup>, mostrando assim que, além de exóticas, as espécies oxocarbônicas são de certa maneira extra-terrestres. Ainda como curiosidade, o ânion croconato divide com o benzeno a distinção de ser um dos dois primeiros compostos aromáticos sintetizados, tendo sido isolado na forma pura por Gmelin, em 1825<sup>3</sup>.

Uma vez que existem na literatura ótimas revisões sobre a Química dos oxocarbons que cobrem o assunto até meados da década de 80, a nossa pretensão aqui será mais de destacar alguns aspectos mais recentes, e por outro lado enfatizar a utilização dos íons oxocarbônicos mais usuais como sondas espectroscópicas no estudo da interação coordenativa com metais de transição, procurando sempre que possível fornecer alguns exemplos provenientes da nossa experiência com esses sistemas.

## ÍONS OXOCARBÔNICOS SIMPLES: DELTATO, ESQUARATO, CROCONATO E RODIZONATO

Neste ítem discutiremos brevemente as características peculiares dos oxocarbons, ou seja, suas estruturas planares altamente simétricas, sistemas pi-deslocalizados, espectros eletrônicos peculiares e capacidade coordenante. São inúmeros os métodos existentes na literatura que descrevem a síntese dos oxocarbons, entretanto, não seria possível no espaço aqui disponível discutir a respeito dos mesmos. Cabe lembrar que os sais de esquarato e rodizonato são comerciais, o croconato pode ser sintetizado facilmente via glioxal, enquanto que o deltato envolve uma rota sintética bem mais complexa.

Logo chamou a atenção dos pesquisadores os elevados valores das constantes de dissociação dos ácidos oxocarbônicos, o que foi interpretado como uma evidência da estabilização por ressonância dos ânions correspondentes. Para o íon esquarato, os valores de pK<sub>1</sub> e pK<sub>2</sub> são, respectivamente, 0,5 e 3,5; para o íon croconato, 0,8 e 2,2 e para o íon rodizonato 4,3 e 4,7, respectivamente<sup>1</sup>.

No final da década de 50, Hirata e colaboradores<sup>4</sup> sugeriram que o íon croconato tivesse uma estrutura simétrica estabilizada por ressonância, chegando a essa conclusão pela observação do espectro infravermelho, que não apresentava bandas na região de 1700 cm<sup>-1</sup>, onde normalmente se observam bandas do grupo C=O, e sim uma banda larga centrada em



cerca de 1500 cm<sup>-1</sup>. Observações similares foram feitas por Cohen e colaboradores<sup>5</sup> para o íon esquarato, propondo também uma estrutura planar para este íon.

Um estudo mais completo dos espectros vibracionais dos íons esquarato e croconato, a partir dos espectros Raman e no infravermelho, foram feitos por Ito e West<sup>6</sup>, com uma análise de coordenadas normais dessas espécies. Com os valores de constante de força calculados os autores chegaram à conclusão de que as estruturas das duas espécies estudadas eram planares com simetrias D<sub>4h</sub> e D<sub>5h</sub>, respectivamente. Estas estruturas foram confirmadas posteriormente por Macintyre e Werkema<sup>7</sup> e por Baenziger e colaboradores<sup>8</sup> a partir de estudos de difração de raios-X dos sais destes íons. Bailey<sup>9</sup>, baseado também nos espectros Raman e infravermelho, atribuiu uma estrutura simétrica planar estabilizada por ressonância para o íon rodizonato, pertencente ao grupo de ponto D<sub>6h</sub>, sendo que Ito e colaboradores<sup>10</sup>, através de análise de coordenadas normais para as vibrações no plano, fizeram a atribuição das frequências observadas. Como podemos observar, as medidas de espectros Raman foram fundamentais para a confirmação das simetrias dos íons oxocarbonos. Na Figura 2 são apresentados os espectros Raman dos íons esquarato, croconato e rodizonato, no estado sólido, e na Tabela 1 podem ser observadas as atribuições propostas.

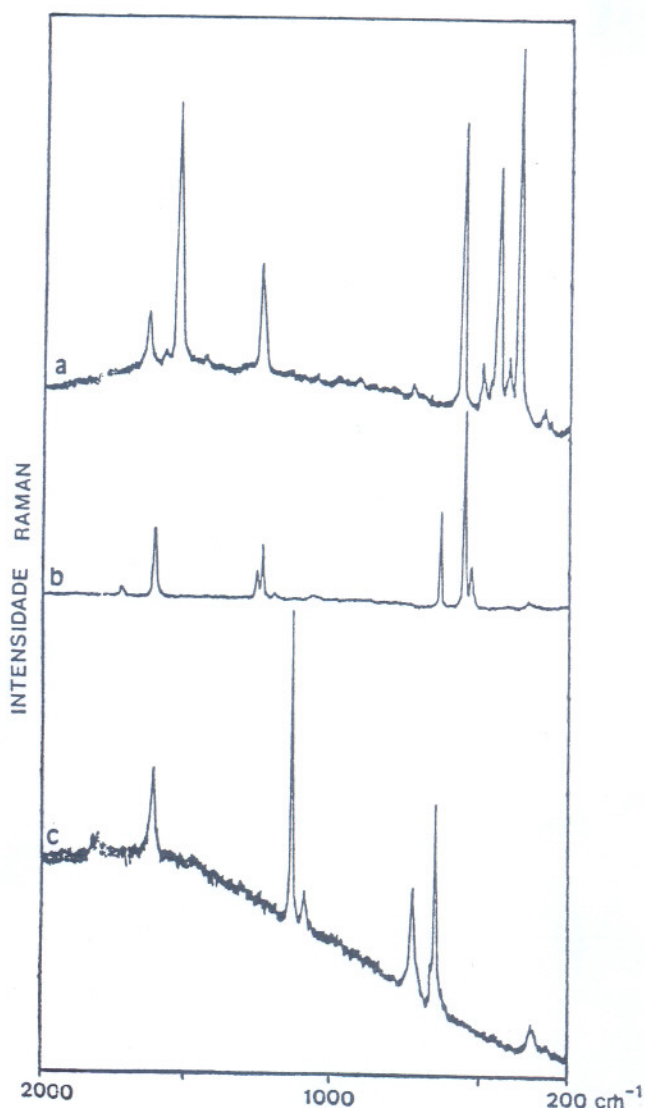


Figura 2 - Estruturas Raman no estado sólido dos íons oxocarbônicos: esquarato (a), Croconato (b) e rodizonato (c), nas formas dos sais de sódio. Radiação de excitação de 647,1 nm.

TABELA 1 - Valores de frequência Raman dos modos normais (em cm<sup>-1</sup>) dos modos fundamentais dos íons esquarato, croconato e rodizonato, no estado sólido.

C <sub>4</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	C <sub>5</sub> O <sub>5</sub> <sup>2-</sup>	C <sub>6</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	Atribuição
307	360	427	δCO i.p.
647	558	352	δanel
660	537		δCO o.p.
723	641	550	respiração do anel
1129	1246	1253	vCC
1603	1581	1553	v <sub>as</sub> CO
1794	1722	1661	v <sub>s</sub> CO

Simbologia: δ: movimento de deformação (i.p. - plano da molécula, o.p. - fora do plano); v: movimento de estiramento das ligações da molécula (v<sub>as</sub> - estiramento assimétrico, v<sub>s</sub> - estiramento simétrico).

Com relação ao caráter aromático dos íons oxocarbonos, há uma controvérsia na literatura. Inicialmente, West e colaboradores<sup>11</sup>, com base nos valores de estiramento da carbonila, consideraram estes íons como aromáticos, estabilizados por deslocalização dos elétrons pi no anel. Entretanto, dois grupos distintos<sup>12,13</sup> mostraram que a energia de estabilização extra destes compostos não se origina da conjugação cíclica no anel, e que a energia de ressonância topológica (TRE) destes íons é muito pequena, exceto para o íon deltato<sup>12</sup>, que apresenta caráter aromático com um alto valor de TRE. Jug<sup>14</sup>, associando ordens de ligação com aromaticidade, mostrou que a aromaticidade dos íons oxocarbonos diminui rapidamente com o aumento do tamanho do anel, o que explica, por exemplo, o aumento de pK<sub>1</sub> dos ácidos correspondentes ao se aumentar o tamanho do anel. Aihara<sup>15</sup> classifica os íons oxocarbonos em termos da regra de estabilização topológica de carga de Gimarc, que consiste basicamente na determinação da topologia da molécula através do padrão de densidade de cargas da mesma. Muitos exemplos mostram uma maior ocorrência de átomos de eletronegatividade elevada nas posições onde a topologia da estrutura molecular tende a acumular carga extra no hidrocarboneto isoeletrônico<sup>15</sup>. Assim, o autor classifica o íon deltato como aromático, e os demais íons oxocarbonos como "quasi-aromáticos" (o termo "quasi-aromático" é recomendado para descrever compostos conjugados que são essencialmente não-aromáticos mas que tendem a reter seus sistemas conjugados<sup>15</sup>). Em um recente trabalho, Puebla e colaboradores<sup>16</sup>, por meio de cálculos ab initio, mostraram que a ordem de aromaticidade do estado fundamental aumenta do íon croconato para o íon deltato, e que a reatividade dessas moléculas, com respeito a um ataque eletrofílico, segue a ordem inversa, isto é, aumenta do íon deltato para o íon croconato.

Stadeli e colaboradores<sup>17</sup> estudaram, através da técnica de ressonância nuclear magnética de <sup>13</sup>C, os oxocarbonos nas formas ácidas e aniônicas, sendo que os valores de deslocamentos químicos dessas espécies podem ser observados na Tabela 2. Os autores comentam que os deslocamentos químicos

TABELA 2 - Valores de deslocamentos químicos de <sup>13</sup>C dos diânions (sais de sódio) (ppm, H<sub>2</sub>O/D<sub>2</sub>O) e valores médios dos ácidos correspondentes (em parêntesis) (δ<sub>c</sub>), e diferenças correspondentes entre as duas formas (Δδ<sub>c</sub>)<sup>17</sup>.

	C <sub>4</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	C <sub>5</sub> O <sub>5</sub> <sup>2-</sup>	C <sub>6</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup>
δ <sub>c</sub>	174,2 (165,9)	189,3 (175,1)	204,2 (186,0)
Δδ <sub>c</sub>	8,3	14,2	18,2



observados para os ânions sugerem que as ligações C-O tornam-se progressivamente menos polarizadas indo do esquarato para o rodizonato, fato este comprovado através de cálculos<sup>4,11,18</sup>. As diferenças de deslocamentos químicos ( $\Delta\delta$ ) também aumentam caminhando do rodizonato para o esquarato, e esse deslocamento para altas frequências nos ânions deve originar-se da transformação dos átomos de carbono na forma enediol em átomos de carbono do tipo carbonílico. Além disso, a alta carga negativa nos átomos de oxigênio do íon esquarato origina uma carga mais positiva nos átomos de carbono do anel, quando comparado com os demais membros da série.

Estudos bastante completos sobre o comportamento eletroquímico dos ácidos esquárico, crocônico<sup>19</sup> e rodizônico<sup>20</sup> foram efetuados por Kokkinidis, Sazou e colaboradores. Nesses trabalhos, os autores estudaram a oxidação eletroquímica dos ácidos em eletrodo de platina e em solução aquosa de ácido perclórico (pH 1) através das técnicas de voltametria cíclica, eletrodo de disco rotatório, transientes potencioestáticos e eletrolise em potencial controlado, propondo um mecanismo para os processos de oxidação. O mecanismo proposto envolve duas etapas de transferência de carga dos compostos na superfície do eletrodo, seguida pela desorção do produto de oxidação, que é rapidamente desativado no eletrodo por uma reação de hidratação. Cabe lembrar que não há na literatura nenhum estudo sobre o comportamento eletroquímico dos íons oxocarbons.

Os espectros eletrônicos dos íons oxocarbons (especificamente os íons esquarato, croconato e rodizonato) em solução aquosa podem ser observados na Figura 3. Esses espectros mostram uma característica bastante peculiar, isto é, apresentam na região do visível-ultravioleta um dublete cujo valor de absorvidade molar é da ordem de  $10^4$ , sendo a separação entre os dois picos da ordem de  $3000\text{ cm}^{-1}$ . Cálculos efetuados por Sakamoto e I'Haya<sup>21</sup> para  $C_nO_n^{2-}$  ( $n=4, 5, 6$ ) mostraram que o primeiro estado excitado destes íons é duplamente degenerado, e que a ocorrência dos dois picos no espectro eletrônico é o resultado do efeito Jahn-Teller devido ao acoplamento vibrônico no estado eletrônico degenerado. Com efeito, Ito e West<sup>6</sup> mostraram nos trabalhos pioneiros de espectros vibracionais dos íons esquarato e croconato que, mesmo com excitação longe da ressonância, as intensidades de alguns modos não-totalmente simétricos eram comparáveis ou maiores do que a de modos totalmente simétricos, como podemos observar na Figura 2 e na Tabela 1. Assim, Ito e Kaya e co-

laboradores<sup>10,22,23</sup> mostraram a existência de uma relação mútua entre a intensidade de modos não-totalmente simétricos e o acoplamento vibrônico em estados eletrônicos excitados de gerados dos íons oxocarbons.

Devido às peculiaridades de planaridade e de conjugação cíclica, os primeiros trabalhos sobre a química de coordenação dos íons esquarato e croconato visavam a obtenção de complexos do tipo "sandwich"<sup>24,25</sup>. Entretanto, tais complexos não foram obtidos; obtiveram-se, por outro lado, compostos de coordenação com íons metálicos da primeira série de transição com características poliméricas, onde os íons esquarato e croconato atuam como ponte ligando-se via átomos de oxigênio e formando estruturas poliméricas de cadeias infinitas, havendo ainda moléculas de água completando a esfera de coordenação.

Do ponto de vista da química de coordenação, o íon esquarato é seguramente o mais estudado. São conhecidos complexos nos quais o íon esquarato atua como ligante bidentado<sup>26,29</sup>, como ligante ponte coordenando-se pelas posições 1 e 2 (bis-monodentado)<sup>28,30,31</sup> e pelas posições 1 e 3 (também bis-monodentado)<sup>32</sup>, como ligante ponte coordenando-se através dos quatro átomos de oxigênio, formando polímeros inorgânicos<sup>24,33,34</sup>, como ligante ponte formando dímeros<sup>28,35,36</sup>, ou ainda numa interessante estrutura tetranuclear envolvendo o íon Pt(II) e amônia como contraligante<sup>37</sup>. Reinprecht e colaboradores<sup>28</sup> sintetizaram complexos de cobre (II) envolvendo o íon esquarato e 1,10-fenantrolina e 2,2'-bipiridina como contraligantes; a análise dos espectros na região do infravermelho proporcionou aos autores definir o tipo de coordenação do íon oxocarbons nesses complexos através das posições 1 e 2; entretanto, os autores não atribuíram uma banda de absorção eletrônica de forte intensidade na região do visível desses complexos. Em um estudo similar, desenvolvido por Solans e colaboradores<sup>36</sup>, seis complexos de cobre (II) com o íon esquarato e com contraligantes nitrogenados foram analisados do ponto de vista estrutural, atribuindo-se distintos modos de coordenação para o íon oxocarbônico nos diferentes compostos. Um estudo do comportamento termogravimétrico dos polímeros de metais divalentes com o íon esquarato foi realizado por Bailey e colaboradores<sup>38</sup>, onde os autores propuseram um mecanismo para a perda das moléculas de água da estrutura polimérica dos complexos. Em um recente trabalho, Petit e colaboradores<sup>39</sup> descreveram a síntese de cinco famílias de esquaratos de lantanídeos (III), estudando-os através de determinações estruturais e comportamentos térmicos, e em outro artigo<sup>40</sup> investigaram o complexo de lantânio(III) dopado com európio(III), através de excitação seletiva. Na maioria dos trabalhos acima comentados, os autores basicamente estudaram o comportamento estrutural, magnético e eletrônico dos complexos sintetizados, com pouca ênfase na espectroscopia vibracional dos mesmos. Entretanto, cabe lembrar que vários estudos estruturais de difração de raios-X efetuados para a série polimérica dos esquaratos de metais de transição não são nada conclusivos, com os autores atribuindo as mais diferentes estruturas cristalinas para esses compostos. Por exemplo, para o complexo de níquel(II) com o íon esquarato, existem nada menos que quatro estudos cristalográficos distintos na literatura<sup>25,33,41,42</sup>, cada um deles propondo uma estrutura cristalina diferente para o complexo!

Sobre estudos específicos dos parâmetros de campo cristalino para complexos envolvendo o íon esquarato, poucos são os exemplos constantes na literatura. Ludi e Schindler<sup>41</sup> determinaram para os complexos de cobalto(II) e níquel(II) valores de parâmetros de campo ligante de  $890$  e  $860\text{ cm}^{-1}$ , e valores de parâmetros de repulsão de Racah de  $860$  e  $850\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Em um estudo posterior, Bailey e colaboradores<sup>38</sup> investigaram as propriedades de campo cristalino dos complexos poliméricos de cobalto(II), níquel(II), ferro(II) e cobre(II) com o esquarato, nas formas hidratadas e desidratadas. Apenas a título de comparação, os valores de  $D_q$  e  $B$  para

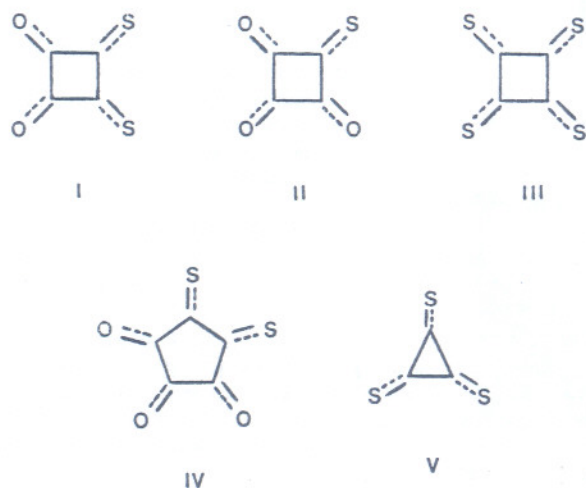


Figura 3 - Espectros eletrônicos em solução aquosa dos íons oxocarbons: esquarato (a), croconato (b) e rodizonato (c).



os complexos de cobalto(II) e níquel(II) hidratados calculados pelos autores são, respectivamente, 930 e 870  $\text{cm}^{-1}$  ( $D_4$ ) e 913 e 936  $\text{cm}^{-1}$  (B).

O íon croconato, ao contrário do íon esquarato, foi muito menos estudado, e são poucos os trabalhos na literatura que descrevem alguns aspectos da química de coordenação do mesmo. Além do trabalho pioneiro de West e Niu<sup>25</sup> sobre os polímeros de metais de transição, no qual os autores estudaram os espectros na região do infravermelho, existem os trabalhos de Glick e Dahl<sup>43,44</sup> que investigaram via difração de raios-X as estruturas dos polímeros de manganês(II), zinco(II) e cobre(II), e o estudo de complexos de ligantes mistos de manganês(II) com o íon croconato<sup>45</sup>. Reinprecht e colaboradores<sup>28</sup> descreveram apenas a síntese de complexos de cobre(II) com o íon croconato e 1,10-fenantrolina e 2,2'-bipiridina como contraligantes.

Rodizonatos de metais alcalinos e o ácido rodizônico têm sido muito utilizados como reagentes analíticos, devido à formação de complexos de metais de transição extremamente coloridos<sup>46-48</sup>. Entretanto, de nosso conhecimento apenas um artigo descrito na literatura trata da síntese e caracterização de compostos de coordenação envolvendo o íon rodizonato<sup>49</sup>, no qual os autores estudaram o comportamento termogravimétrico dos complexos de Cu(II), Ni(II), Zn(II) e Pb(II), e mostraram os espectros na região do infravermelho dos mesmos. Em um outro trabalho, Reinprecht e colaboradores<sup>28</sup> descreveram apenas a síntese dos complexos de cobre(II) com rodizonato, utilizando 1,10-fenantrolina e 2,2'-bipiridina como contraligantes, mas os autores não caracterizaram os compostos.

Com respeito ao íon deltato, existem na literatura alguns estudos sobre rotas de sínteses para obtenção do mesmo<sup>50-52</sup>, e também estudos sobre as propriedades espectroscópicas, tanto do íon como da forma ácida<sup>53,54</sup>, onde chegou-se à conclusão da existência de simetria  $D_{3h}$  para o íon em solução aquosa. Cabe lembrar que estudos *ab initio*<sup>16</sup> descreveram esse íon como tendo um acentuado caráter aromático, ou seja, da série dos íons exocarbônicos, o íon deltato é o que apresenta maior valor de TRE. Entretanto, de nosso conhecimento não existe nenhuma investigação acerca das propriedades coordenativas do íon deltato, em relação a íons de metais de transição.

## TIODERIVADOS DOS OXOCARBONOS

A estrutura eletrônica peculiar e o alto grau de simetria geraram o ímpeto de estudar o efeito que se obtém quando se substitui o oxigênio carbonílico por outros átomos como nitrogênio, enxofre, selênio ou fósforo. Essa idéia se originou da observação de que em diânicos carbonato deslocalizados os átomos de oxigênio podem ser completamente substituídos por N, C ou S para fornecer sais mais ou menos estáveis que são planares e com simetria  $D_{3h}$ <sup>55</sup>.

Transformações similares são possíveis com a série de oxocarbonos dando origem aos pseudo-oxocarbonos dianiônicos. Exemplos típicos desses compostos podem ser observados na Figura 4. Os tioderivados de oxocarbonos se assemelham aos bisditiolenos e suas espécies de coordenação aos bisditiolenos metálicos<sup>56</sup>.

O interesse no entendimento das características e comportamento químico das referidas espécies de coordenação consiste principalmente no desenho e síntese de materiais de baixa dimensão, com propriedades metálicas ou semi-condutoras<sup>56</sup>.

O íon 1,2-ditioesquarato (figura 4.I), na forma dos sais de sódio ou potássio, apresenta no espectro infravermelho bandas fortes em 1710  $\text{cm}^{-1}$ , 1625  $\text{cm}^{-1}$  e 1700  $\text{cm}^{-1}$ , 1625  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente. Esse fato sugere uma menor deslocalização eletrônica, já que a frequência de estiramento da carbonila para o ânion esquarato encontra-se em 1500  $\text{cm}^{-1}$ . O espectro eletrônico apresenta bandas em 346, 325(sh), 250 e 230(sh) nm, com valores de absorvidades molares da ordem de  $10^4$ .

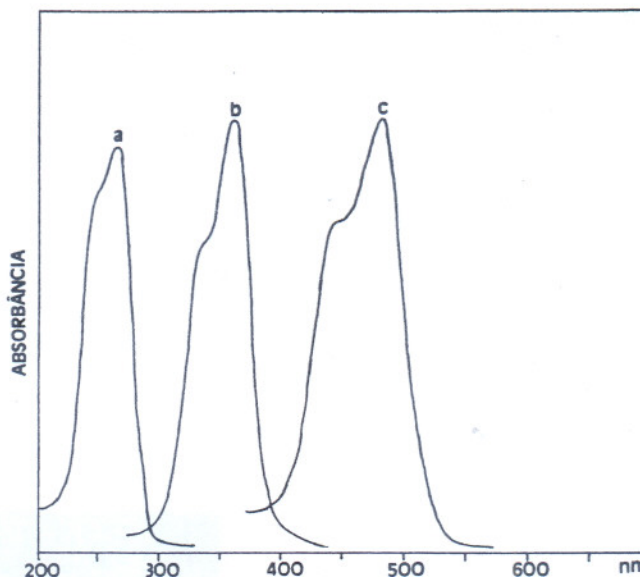


Figura 4 - Estruturas dos íons tioxocarbônicos dianiônicos: ditioesquarato (I), monotioesquarato (II), tetratioesquarato (III), ditiocroconato (IV) e tritiodeltato (V).

É relativamente simples a síntese dos complexos de metais da primeira fila de transição com o 1,2-ditioesquarato. Existem descritas na literatura as sínteses dos complexos de Mn(II), Fe(II) e Ni(II). Os espectros infravermelho dos vários complexos são muito similares, entretanto existem pequenas variações nas energias de quatro grupos de bandas que parecem depender da geometria (tetraédrica vs. planar) nos complexos. As bandas entre 1830-1700  $\text{cm}^{-1}$  e entre 1440-1340  $\text{cm}^{-1}$  foram atribuídas ao modo de estiramento da carbonila ( $\nu_{CO}$ ) e ao modo acoplado de estiramento carbono-carbono e estiramento da carbonila ( $\nu_{CC} + \nu_{CO}$ ), respectivamente. As bandas nas regiões entre 1170-1150  $\text{cm}^{-1}$  e 895-870  $\text{cm}^{-1}$  analogamente foram atribuídas a  $\nu_{CO} + \nu_{CC}$  e  $\nu_{CS}$ , respectivamente<sup>58,59</sup>.

Os espectros eletrônicos desses compostos sugerem que as estruturas planares são mantidas em solução. Parece que a estabilidade do campo ligante da forma planar compensa energeticamente a distorção não muito favorável na estrutura do ligante 1,2-ditioesquarato. As energias relativas das transições d-d nos complexos  $[\text{Cu}(\text{dts})_2]^{2-}$  e  $[\text{Ni}(\text{dts})_2]^{2-}$  ( $\text{dts}=1,2$ -ditioesquarato) são semelhantes àquelas correspondentes aos complexos  $[\text{M}(\text{mnt})_2]^{2-}$  ( $\text{mnt} = \text{maleonitriladitiolato}$ ). A transição  ${}^1A_g \rightarrow {}^1B_{1g}$  no complexo de níquel(II) (grupo de ponto  $D_{2h}$ ) observada em 833 nm é muito semelhante àquela obtida no espectro de  $[\text{Ni}(\text{mnt})_2]^{2-}$ . Formalmente o ligante 1,2-ditioesquarato pode ser classificado juntamente com os ligantes 1,2-ditiolatos. Entretanto, ao contrário do que é observado para  $[\text{Ni}(\text{mnt})_2]^{2-}$ , no processo de oxi-redução do complexo  $[\text{Ni}(\text{dts})_2]^{2-}$  não se observa a onda anódica, possivelmente devido à grande estabilidade do ligante dts em relação ao mnt. É interessante que outros complexos  $[\text{M}(\text{dts})_2]^{2-}$ , onde o íon metálico possui raio iônico maior, exibem comportamento redox reversível, provavelmente devido à inércia dos íons metálicos divalentes<sup>59</sup>.

O íon monotioesquarato (mts) (figura 4.II) apresenta bandas relativas a  $\nu_{C=O}$  deslocadas para frequências maiores em relação ao 1,2-ditioesquarato, e seu espectro eletrônico apresenta um único pico em 320 nm. Não há referências na literatura sobre síntese de complexos metálicos utilizando esse ânion como ligante.

O íon tetratioesquarato (tts - figura 4.III), na forma do sal de potássio, é obtido na forma de um sal estável laranja  $\text{K}_2\text{C}_4\text{S}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , o qual é bastante solúvel em água, e ao ser aquecido perde água de hidratação, sendo que a forma anidra



é violeta. O espectro eletrônico do sal hidratado possui máximo de absorção em 433 nm ( $\log \epsilon = 4,39$ ). O espectro infra-vermelho, apresenta uma banda de forte intensidade em  $1240 \text{ cm}^{-1}$ , atribuída aos modos  $\nu_{C-C} + \nu_{C-S}$ . Só há um pico no espectro RMN de  $^{13}\text{C}$  e o deslocamento observado é de 229,2 ppm, indicando a equivalência dos quatro átomos de carbono, ou seja, há uma grande deslocalização eletrônica que deve conferir ao íon certas características aromáticas. Esse fato pode ser confirmado com os dados de raios-X, que mostram que as ligações carbono-carbono possuem a mesma distância (1,448Å), bem como as ligações carbono-enxofre (1,663Å).

Muitos complexos do íon tetratioesquarato com cátions de metais de transição formam estruturas poliméricas com características semi-condutoras, a saber os complexos com Mn(II), Fe(II) e Ni(II). Tais complexos possuem uma banda forte no espectro vibracional em  $1250 \text{ cm}^{-1}$  atribuída ao modo de estiramento da ligação C-S<sup>56</sup>.

O ânion tts pode também formar estrutura de bisquelato com íons de metais de transição, sendo utilizado como ponte entre os centros metálicos. Os espectros infravermelho para essas espécies onde M(II) = Cr, Mo, W ou Mn estão de acordo com o esperado, supondo-se a referida estrutura. Os modos acoplados  $\nu_{C-C} + \nu_{C-S}$  são sempre observados em regiões de número de onda maiores (cerca de  $1300 \text{ cm}^{-1}$ ) do que no ligante livre ( $1240 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>56</sup>.

O íon 1,2-ditioconato (dtc - figura 4.IV) apresenta em seu espectro eletrônico bandas em 465 e 429 nm. A partir do sal pode-se sintetizar os complexos  $[\text{Ni}(\text{dtc})_2]^{2-}$ ,  $[\text{Cu}(\text{dtc})_2]^{2-}$  e  $[\text{Co}(\text{dtc})_3]^{3-}$ .

O ânion tritiodeltato (tdt, Figura 4.V) foi sintetizado na forma de sal de sódio e, da mesma forma que o análogo oxigenado, deve ser a espécie com maior caráter aromático entre os tioderivados. O espectro de ressonância magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  apresenta apenas um pico em 176,5 ppm, que confirma seu caráter deslocalizado. O espectro eletrônico exibe uma banda ( $\lambda_{\text{max}} = 268 \text{ nm}$ ;  $\log \epsilon = 4,32$ ). Os dados de raios-X mostram valores de distância de ligação carbono-carbono de 1,405Å e distância de ligação carbono-enxofre de 1,676Å, que confirmam a deslocalização eletrônica<sup>55</sup>. De nosso conhecimento, não há referência na literatura sobre síntese de complexos metálicos utilizando tdt como ligante.

## ESTUDOS DESENVOLVIDOS EM NOSSO LABORATÓRIO

Devido à alta simetria dos oxocarbonos e sua capacidade coordenante frente a íons de metais, passamos a nos interessar pela sua utilização como sondas espectroscópicas. De fato, a alta simetria leva, através do efeito Jahn Teller, a intensidades anômalas de modos não-totalmente simétricos, e por outro lado o abaixamento de simetria resultante da interação do íon oxocarbônico com o íon metálico deve conduzir a um abaixamento de simetria, com a consequente modificação do padrão de intensidades no espectro Raman. Assim, nos pareceu que oxocarbonos poderiam ser um ótimo sistema para se monitorar, através de espectroscopia Raman, a microssimetria em torno do íon metálico em seus complexos de coordenação. Por outro lado a existência de tioderivados oxocarbônicos, como por exemplo os íons ditioconato, ditioesquarato e tetratioesquarato, entre outros, oferecia a oportunidade de se utilizar novamente a espectroscopia Raman e em especial a espectroscopia Raman ressonante para investigar as consequências do abaixamento de simetria, além de possibilitar um estudo comparativo da interação de oxocarbonos e seus tioderivados com íons de metais de transição. Com essas motivações temos nos dedicado ao longo dos últimos anos à investigação desses sistemas, e procuraremos resumir no que se segue os resultados mais significativos obtidos.

## Compostos de Coordenação Poliméricos Envolvendo os Íons Oxocarbônicos<sup>60</sup>.

Os dados obtidos através de espectroscopia Raman sugerem que no caso de complexos poliméricos de esquarato a microssimetria  $D_{4h}$  do íon livre é mantida, pois o mesmo padrão de intensidades Raman do íon livre é observado no caso dos complexos de Zn(II), Ni(II), Fe(II) e Co(II). No caso do complexo de cobre(II) chama a atenção a grande intensificação do modo associado ao estiramento C=O, que foi interpretado como devido à proximidade da excitação com o estado de transferência de carga metal-ligante envolvendo um cromóforo localizado essencialmente no grupo carbonílico.

No caso dos croconatos as evidências apontam para uma redução na simetria, de  $D_{5h}$  para  $C_{2v}$ . Em ambos os casos a interação dos oxocarbonos com os íons metálicos parece ser altamente deslocalizada no estado fundamental.

A análise do espectro Raman do croconato de sódio sólido feito com alta resolução permitiu a identificação de um modo fundamental ainda não reportado previamente.

## Compostos de Coordenação Envolvendo Oxocarbonos e Contraligantes Nitrogenados<sup>61,62</sup>.

A investigação dos espectros Raman ressonantes dos complexos  $[\text{Cu}(\text{oxocarbono})(\text{bipy})]$  e  $[\text{Cu}(\text{oxocarbono})(\text{phen})]$  (oxocarbono = esquarato, croconato e rodizonato; bipy = 2,2'-bipiridina; phen = 1,10-fenantrolina) mostra claramente que os modos Raman intensificados são essencialmente os modos dos íons oxocarbônicos, não sendo praticamente visíveis os modos dos contraligantes nitrogenados. Em outras palavras, o grupo cromóforo envolvido na transição eletrônica na região do visível está essencialmente localizado na porção oxocarbônica dos complexos. Outro fato interessante observado é que com o aumento do tamanho do anel do íon oxocarbônico coordenado, isto é, substituindo-se o esquarato pelo croconato e pelo rodizonato, há o aumento do número de modos Raman intensificados desses íons, interpretado como um aumento da deslocalização no grupo cromofórico, em função do aumento do tamanho do anel.

## Espectroscopia Raman Ressonante de Íons Oxocarbônicos no Estado Sólido<sup>63</sup>.

Uma característica interessante do íon rodizonato é a diferença de seu espectro eletrônico em solução para o estado sólido. No primeiro caso, este corresponde àquele observado na Figura 3, ao passo que no sólido o máximo de absorção é deslocado para comprimentos de onda maiores, além de a banda sofrer um considerável alargamento.

Além disso, este espectro eletrônico no estado sólido apresenta uma dependência do máximo de absorção com o cátion, fato este que já mereceu a investigação prévia de Aihara<sup>64</sup>. Este autor reporta os espectros eletrônicos, obtidos ora por refletância difusa do pó, ora por transmissão das dispersões em Nujol, dos rodizonatos dos seguintes cátions: lítio, sódio, potássio, amônio, rubídio, célio, bário e estrôncio. Com o objetivo de estudar este fenômeno através da espectroscopia Raman ressonante, foram escolhidos os sais de lítio, potássio, amônio, magnésio, bário, prata e tálio(I), sendo os dois últimos incluídos devido às suas colorações anômalas. Resumidamente, Aihara propõe que as diferenças de cores são devidas a distintas distâncias inter-ânions no estado sólido. Tais distâncias, dependentes do cátion em particular, modulariam interações do tipo transferência de carga entre os ânions. Assim, a banda eletrônica observada no estado sólido seria a convolução de uma transição eletrônica de caráter intermolecular e outra de caráter intramolecular, esta situada a comprimentos de onda maiores.



Desta investigação pudemos observar que o rodizonato de bário mostra um perfil de excitação Raman muito semelhante ao obtido em solução aquosa por Ito et al.<sup>10</sup>, no que se refere às relações de intensidade entre os modos vibracionais e à observação de diversas bandas harmônicas e de combinação envolvendo os modos  $e_{2g}$  e  $a_{1g}$ , o que aparentemente confirma o que foi dito por Aihara<sup>65</sup>, ou seja, devido à sua provável estrutura polimérica, seriam desfavorecidas as interações de transferência de carga. Portanto, neste caso o íon rodizonato teria um caráter "livre" mais acentuado. Por outro lado, os rodizonatos de lítio e potássio não apresentam bandas harmônicas e de combinação de maneira tão pronunciada como no caso anterior, e portanto neste caso o íon rodizonato teria um caráter "livre" menos acentuado. Por sua vez o rodizonato de amônio constitui um caso particular, pois apresenta espectro eletrônico diferente dos outros rodizonatos. Aqui, a transição de origem intermolecular parece bastante acentuada, como evidenciado pelos espectros de absorção.

Outra possibilidade bastante atraente seria a obtenção dos espectros de ressonância magnética nuclear  $^{13}\text{C}$  no estado sólido, através da técnica de "magic angle". Com isso, seria possível racionalizar os dados obtidos em termos mais quantitativos através das interações pi-pi no estado sólido, problema este que tem merecido atenção crescente<sup>65</sup>.

#### Espectroscopia Raman Ressonante do Íon Ditiocroconato e de seus Complexos<sup>66,67</sup>.

Tivemos a oportunidade de investigar o íon ditiocroconato  $(\text{dte})^{2-}$  e as espécies de coordenação  $[\text{Ni}(\text{dte})_2]^{2-}$ ,  $[\text{Cu}(\text{dte})_2]^{2-}$  e  $[\text{Co}(\text{dte})_3]^{3-}$  através da técnica de espectroscopia Raman ressonante, o que permitiu no caso do íon ditiocroconato atribuir a banda em 465 nm do espectro eletrônico à transição pi-pi\*. Por outro lado, o modo preferencialmente intensificado no espectro Raman em ca. 1300  $\text{cm}^{-1}$  foi atribuído ao modo de estiramento carbono-enxofre.

O complexo de níquel apresenta bandas no espectro eletrônico em 645, 515, 427 (sh) e 385 nm. Os espectros Raman, obtidos em várias radiações de excitações, mostram intensificações substanciais para as bandas encontradas em 475 e 1195  $\text{cm}^{-1}$  na medida em que se aproxima a transição eletrônica em 645 nm. Observa-se ainda que não ocorrem intensificações significativas no espectro Raman obtido com excitação em 514,5 nm, o que indica tratar-se de dois estados eletrônicos de naturezas diferentes. Fazendo-se a deconvolução do espectro eletrônico chega-se aos valores das absorvidades molares em 645 e 515 nm o que permite atribuí-las a transições de transferência de carga e d-d, respectivamente. Estudos semelhantes foram feitos para  $[\text{Cu}(\text{dte})_2]^{2-}$  e  $[\text{Co}(\text{dte})_3]^{3-}$ , tendo-se atribuído as bandas em 475  $\text{cm}^{-1}$  à deformação do anel e em 1200  $\text{cm}^{-1}$  ao estiramento carbono-enxofre.

#### Espectroscopia Raman pré-Ressonante dos Íons Ditio- e Tetraioesquarato e de seus Complexos<sup>68</sup>.

Analisando-se os espectros Raman das espécies  $(\text{C}_4\text{S}_2\text{O}_2)^{2-}$  (dts),  $[\text{Co}(\text{dts})_2]^{2-}$  e  $[\text{Ni}(\text{dts})_2]^{2-}$ , percebe-se que o modo de estiramento da ligação carbono-enxofre aparece deslocado para números de onda maiores no complexo de níquel em relação às duas outras espécies, levando-se a acreditar que as transferências de carga nos compostos de cobalto e níquel devem ser dos tipos metal-ligante e ligante-metal, respectivamente, uma vez que tal deslocamento sugere um aumento da ordem da ligação C=S. Pelos espectros Raman obtidos em várias radiações excitantes pode-se observar que o modo de estiramento C-S sofre intensificação muito maior no complexo de níquel.

Pode-se elucidar, assim, alguns aspectos estruturais de tais compostos, a saber: no complexo de níquel os orbitais do enxofre contribuem bastante na formação do orbital molecular

ocupado de maior energia (HOMO), o que só é possível para microsimetria  $D_{4h}$  em torno do íon metálico. A não intensificação do modo de estiramento C-S para o complexo de cobalto pode ser explicada pela mudança da geometria em torno do íon central ( $D_{4h} \rightarrow T_d$ ), de tal forma que os orbitais do enxofre não contribuem significativamente para a formação do HOMO.

O complexo de  $(\text{C}_4\text{S}_4)^{2-}$  (tts) com Ni(II) é polimérico, e, analogamente à série anterior, observa-se para este polímero um deslocamento do modo de estiramento C-S para números de ondas maiores em relação ao ligante não coordenado, o que sugere uma transferência de carga do tipo metal-ligante. As propriedades condutoras observadas, juntamente com a grande intensificação observada para o modo de estiramento C-S, sugerem para este polímero uma estrutura altamente deslocalizada e planar.

O íon tetraioesquarato (tts) possui comportamento semelhante ao esquarato, no que diz respeito à espectroscopia Raman e visível-ultravioleta, o que sugere que o orbital molecular desocupado de menor energia (LUMO) é duplamente degenerado, pois observa-se a alta intensificação da  $\nu_{\text{C-S}}$  que é um modo não totalmente simétrico (que é um modo Jahn-Teller ativo), sugerindo assim que a banda em 430 nm com ombro em 414 nm no espectro eletrônico está relacionada a uma transição envolvendo o primeiro estado eletrônico excitado cuja degenerescência é rompida através do efeito Jahn-Teller.

#### AGRADECIMENTOS

L.F.C.O., N.S.G. e P.S.S. agradecem ao CNPq pelas bolsas concedidas.

#### REFERÊNCIAS

- West, R., "Oxocarbons", Academic, London, 1980.
- Hartley, K.K., Wolff, A.R. and Travis, L.D., *Icarus*, (1989), **77**, 382.
- Gmelin, L., *Ann. Phys. Chem.*, (1825), **4**, 3.
- Yamada, K., Mizuno, N. and Hirata, Y., *Bull. Chem. Soc. Japan*, (1958), **31**, 543.
- Cohen, S., Lacher, J.R. and Park, J.D., *J. Am. Chem. Soc.*, (1959), **81**, 3480.
- Ito, M. and West, R., *J. Am. Chem. Soc.*, (1963), **81**, 2580.
- Macintyre, M.M. and Werkema, M.S., *J. Chem. Phys.*, (1964), **40**, 3563.
- Baezinger, N.C., Hegenbarth, J.J. and Williams, D.J., *J. Am. Chem. Soc.*, (1963), **85**, 1539.
- Bailey, R.T., *J. Chem. Soc. (B)*, (1971) 627.
- Takahashi, M., Kaya, K. and Ito, M., *Chem. Phys.*, (1978), **35**, 293.
- West, R., Niu, H.Y., Powell, D.L. and Evans, M.V., *J. Am. Chem. Soc.*, (1960), **82**, 6204.
- Aihara, J., *J. Am. Chem. Soc.*, (1981), **103**, 1633.
- Moyano, A. and Serratosa, F., *J. Mol. Struct.*, (1982), **90**, 131.
- Jug, K., *J. Org. Chem.*, (1983), **48**, 1344.
- Aihara, J., *Bull. Chem. Soc. Japan*, (1987), **60**, 2268.
- Campos-Vallette, M., Figueroa, K.A. and Puebla, C., *Spectrosc. Letters*, (1988), **21**, 303.
- Stadeli, W., Hollenstein, R. and von Philipsborn, W., *Helv. Chim. Acta*, (1977), **60**, 948.
- West, R. and Powell, D.L., *J. Am. Chem. Soc.*, (1963), **85**, 2577.
- Sazou, D. and Kokkinidis, G., *Can. J. Chem.*, (1987), **65**, 397.
- Kokkinidis, G., Sazou, D. and Moutziz, I., *J. Electroanal. Chem.* (1986), **213**, 135.
- Sakamoto, K. and I'Haya, Y.J., *Bull. Chem. Soc. Japan*, (1971), **44**, 1201.
- Iijima, M., Udagawa, Y., Kaya, K. and Ito, M., *Chem.*



- Phys.*, (1975), **9**, 229.
23. Muramatsu, S., Nasu, K., Takahashi, M. and Kaya, M., *Chem. Phys. Letters*, (1977), **50**, 284.
  24. West, R. and Niu, H.Y., *J. Am. Chem. Soc.*, (1963), **85**, 2586.
  25. West, R. and Niu, H.Y., *J. Am. Chem. Soc.*, (1963), **85**, 2589.
  26. Wroblewski, J.T. and Brown, D.B., *Inorg. Chem.*, (1978), **17**, 2959.
  27. Long, G.J., *Inorg. Chem.*, (1978), **17**, 2702.
  28. Reinprecht, J.T., Miller, J. G. Voge, G.C., Haddad, M.S. and Hendrickson, D.N., *Inorg. Chem.*, (1980), **19**, 927.
  29. Chen, Q., Liu, S. and Zubieta, J., *Inorg. Chim. Acta.*, (1989), **164**, 115.
  30. Simonsen, O. and Toftlund, H., *Inorg. Chem.*, (1981), **20**, 4044.
  31. Maharaj, D.I., and Hall, L.A., *Polyhedron*, (1988), **7**, 2155.
  32. van Ooijen, J.A.C., Reedijk, J. and Spek, A.L., *Inorg. Chem.* (1978) **18**, 1184.
  33. Habenschuss, M. and Gerstein, B.C., *J. Chem. Phys.*, (1974), **61**, 852.
  34. Robl, C. and Khus, W.F., *J. Solid State Chem.* (1988), **75**, 15.
  35. Emmenegger, F.P., *J. Thermal Anal.*, (1988), **33**, 997.
  36. Solans, X., Aguiló, M., Gleizes, A., Faus, J., Julve, M. and Verdager, M., *Inorg. Chem.*, (1990), **29**, 775.
  37. Soules, R., Mosset, R., Laurent, J.-P., Castan, P., Bernardinelli, G. and Delamar, M., *Inorg. Chim. Acta.*, (1989), **155**, 105.
  38. Bailey, R.A., Mills, W.N. and Tangredi, W.J., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, (1971), **33**, 2387.
  39. Petit, J.-F., Gleizes, A. and Trombe, J.-C., *Inorg. Chim. Acta.*, (1990), **167**, 51.
  40. Piriou, B., Petit, J.-F., Trombe, J.-C. and Gleizes, A., *J. Chim. Phys.*, (1989), **86**, 1207.
  41. Ludi, A. and Schindler, P., *Angew. Chem. Internat. Ed.*, (1968), **7**, 638.
  42. Weiss, A., Riegler, E., Alt, I., Bohme, H. and Robl, C., *Z. Naturforsch.*, (1986), **41B**, 18.
  43. Glick, M.D. and Dahl, L.F., *Inorg. Chem.*, (1966), **5**, 289.
  44. Glick, M.D., Downs, G.L. and Dahl, L.F., *Inorg. Chem.*, (1964), **3**, 1712.
  45. Deguenon, D., Bernardinelli, G., Tuchagues, J.-P. and Castan, P., *Inorg. Chem.*, (199), **29**, 3031.
  46. Triebs, A. and Herrman, E., *Ann. Chem.*, (1954), **589**, 207.
  47. Feigl, F. and Suter, H.A., *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, (1942), **14**, 840.
  48. Chalmers, R.A. and Telling, G.M., *Mikrochim. Acta*, (1967), 1126.
  49. Bottei, R.S. and Greene, D.L., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, (1968), **30**, 1469.
  50. Eggerding, D. and West, R., *J. Am. Chem. Soc.*, (1976), **98**, 3641.
  51. Pericás, M.A. and Serratos, F., *Tetrahedron Lett.*, (1977), **50**, 4437.
  52. Serratos, F., *Acc. Chem. Res.*, (1983), **16**, 170.
  53. West, R., Eggerding, D., Perkins, J., Handy, D. and Tuzon, E.C., *J. Am. Chem. Soc.*, (1979), **101**, 1710.
  54. Lautié, A., Lautié, M.-F. and Novak, A., *Can. J. Chem.*, (1985), **63**, 1394.
  55. Seitz, G., *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, (1989), **34**, 311.
  56. Alvarez, S., Vicente, R. and Hoffmann, R., *J. Am. Chem. Soc.*, (1985), **107**, 6253.
  57. Coucovanis, D., Hollander, F.J., West, R. and Eggerding, D., *J. Am. Chem. Soc.*, (1974), **96**, 3006.
  58. McCleverty, J.A., *Prog. Inorg. Chem.*, (1970), **12**, 49.
  59. Coucovanis, D., Holah, D.G. and Hollander, F.J., *Inorg. Chem.*, (1975), **14**, 2657.
  60. Santos, P.S., Amaral, J.H. and de Oliveira, L.F.C., *J. Mol. Struct.*, (1991), **243**, 223.
  61. de Oliveira, L.F.C. and Santos, P.S., *J. Mol. Struct.*, (1991), **245**, 215.
  62. de Oliveira, L.F.C. and Santos, P.S., *J. Mol. Struct.*, (1991), **263**, 59.
  63. Gonçalves, N.S., Dissertação, Instituto de Química da USP (1991).
  64. Aihara, J., *Bull. Chem. Soc. Japan*, (1974), **47**, 2899.
  65. Hunter, C.A. and Sanders, J.K.M., *J. Am. Chem. Soc.*, (1990), **112**, 5525.
  66. Santos, P.S., *J. Mol. Struct.*, (1990), **216**, 1.
  67. Santos, P.S., *J. Mol. Struct.*, (1990), **220**, 137.
  68. Mutarelli, S.R. and Santos, P.S., *J. Mol. Struct.*, no prelo.

Publicação financiada pela FAPESP