

Mecanismo teórico e fortes evidências experimentais da complexação entre compostos nitrogenados cíclicos e ácidos carboxílicos

Vanessa F. Cruz(IC)*, José A. A. França(PG) e Nathália B. D. Lima(PQ)

*vanessa@ufpe.br

Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE.

Palavras Chave: GIAO, RMN de ^1H , ligações de hidrogênio, compostos nitrogenados, ab initio.

Introdução

As ligações de hidrogênio são extremamente importantes para a vida, uma vez que várias propriedades físicas estão diretamente relacionadas com a existência delas, por exemplo, o aumento na estabilidade energética. O processo de formação das ligações de hidrogênio pode ocasionar mudanças importantes nas propriedades das moléculas que estão envolvidas nela, tais como, as propriedades espectroscópicas. Neste trabalho propomos um estudo sistemático, utilizando cálculos computacionais para compreender o mecanismo da formação de complexos entre compostos nitrogenados cíclicos (1,10 fenantrolina, 2,2' bipiridina e 4,4' difenilbipiridina) e RCOOH ($\text{R}=\text{H}$, $-\text{CH}_3$ e $-\text{C}_6\text{H}_5$) por ligações de hidrogênio bem como a utilização da espectroscopia de RMN de ^1H para comprovar se de fato há a complexação entre estas moléculas.

Resultados e Discussão

Nossos resultados computacionais mostram que a formação de ligação de hidrogênio nestes sistemas ocasionaria uma blindagem eletrônica no núcleo de hidrogênio diretamente envolvido nela. Este fenômeno foi observado nos nossos experimentos de RMN de ^1H . Como mostra a tabela 1. Também realizamos a predição do mecanismo teórico mais provável para este tipo de complexação, como exemplo, na figura 1 apresentamos o mecanismo para a formação do complexo entre fenantrolina e ácido acético.

Tabela 1. Valores teóricos e experimentais do deslocamento químico (δH_1) e a diferença decido a complexação ($\Delta\delta\text{H}_1 = \delta\text{H}_1^{\text{no complexo}} - \delta\text{H}_1^{\text{no dímero acid}}$).

Complex	$\delta\text{H}_1^{\text{teo}}$ (ppm)	$\delta\text{H}_1^{\text{exp}}$ (ppm)	$\Delta\delta\text{H}_1^{\text{teo}}$ (ppm)	$\Delta\delta\text{H}_1^{\text{exp}}$ (ppm)
FEN...HOOCCH ₃	14.56	7.08	-1.14	-2.85
FEN...HOOCCH ₃	13.78	8.08	-1.62	-3.48
FEN...HOOCCH ₆ H ₅	14.41	8.38	-2.06	-4.08
BIPI...HOOCCH ₃	14.25	9.64	-1.44	-0.30
BIPI...HOOCCH ₃	13.47	10.30	-1.93	-1.26
BIPI...HOOCCH ₆ H ₅	14.17	13.09	-2.31	+0.63
DIPBIPI...HOOCCH ₃	14.40	8.22	-1.30	-0.19
DIPBIPI...HOOCCH ₃	13.65	9.71	-1.75	-1.85
DIPBIPI...HOOCCH ₆ H ₅	17.38	11.45	-2.19	-1.06

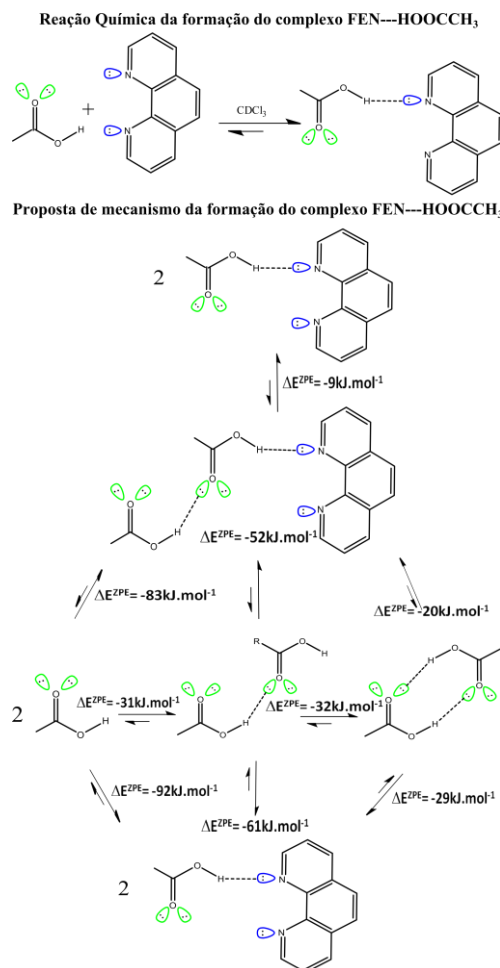


Figura 2. Reação Química e mecanismo teórico da formação do complexo FEN...HOOCCH₃.

Conclusões

Conseguimos propor o mecanismo termodinâmico mais estável da formação de complexos entre compostos nitrogenados cíclicos e ácidos carboxílicos. Posteriormente, comprovamos a existência de ligação de hidrogênio nestes sistemas por fortes efeitos em RMN de ^1H .

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, ao PET-UFPE, à FACEPE e ao PRONEX.

¹ Lima, Nathália B. D.; Belarmino, M. K. L., Journal of Theoretical and Computational Chemistry, v. 12, p. 1350044, 2013.