

Estrutura Cristalina e Espectros Vibracionais da 2-dimetilamino-4-anilino-esquaraina – Uma Esquaraina Assimétrica.

Carlos Eduardo Silva^{1*} (PG), Renata Diniz¹ (PQ), Bernardo L. Rodrigues² (PQ) e Luiz Fernando C. de Oliveira¹ (PQ). c.e.dsilva@bol.com.br

¹Departamento de Química-ICE, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora - MG, 36036-330.

²Instituto de Física – São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos-SP.

Palavras Chave: esquarainas, estrutura cristalina, espectros vibracionais.

Introdução

Oxocarbonos são espécies cíclicas de fórmula geral $C_nO_n^{-2}$, onde n varia de 3 a 6. Derivados mesoiônicos do ácido esquárico $[H_2C_4O_4]$ que apresentam átomos de nitrogênio na estrutura são denominados de esquarainas. Essas espécies também apresentam intensa banda de absorção em uma larga faixa de comprimento de onda (visível até infravermelho próximo), o que as torna sistemas interessantes em estudos fotoquímicos e físicos [1]. As esquarainas apresentam sistema conjugado de elétrons π e podem formar cristais não centro-simétrico, sendo interessantes também em estudos de óptica não linear [2].

Este trabalho visa o estudo da simetria da célula unitária e as interações intermoleculares presentes no estado sólido assim como a influência dessas interações no empacotamento cristalino e nas propriedades espectroscópicas da esquaraina assimétrica (2-dimetilamino-4-anilino)esquaraina [ADTCH3].

Resultados e Discussão

O composto ADTCH₃ foi sintetizado de acordo com o procedimento descrito por Neuse and Green [3], e caracterizado por difração de raios X e espectroscopia eletrônica e vibracional. Cristaliza-se no sistema monoclinico e no grupo especial centrossimétrico $P2_1/n$, cuja célula unitária é: $a = 5,7650(2)$ Å, $b = 8,0422(6)$ Å, $c = 22,784(1)$ e $\beta = 94,169(4)^\circ$. A Figura 1 mostra a estrutura cristalina desta esquaraina.

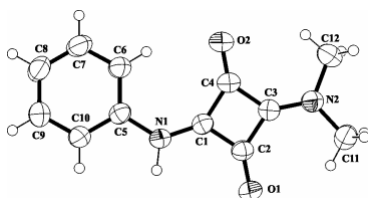


Figura 1. Estrutura Cristalina do ADTCH3.

Os anéis são planares e o ângulo entre eles é de aproximadamente 9° . O empacotamento cristalino mostra duas orientações para as moléculas de ADTCH3 formando um arranjo

ondulado ao longo do eixo cristalográfico c cujo ângulo entre os planos moleculares é de 67° . O átomo de nitrogênio da anilina está protonado e forma uma ligação de hidrogênio média $[d(N\cdots O) = 2,880(2)$ Å] com o átomo de oxigênio da molécula adjacente, formando um arranjo dimérico. Os anéis do ciclobuteno de planos adjacentes apresentam uma interação de empacotamento π , cujas distâncias centróide-centróide e interplanar são respectivamente 3,24 e 3,58 Å.

O espectro eletrônico do composto apresenta absorção em 368 nm devida provavelmente à transição $\pi\pi^*$ do anel do oxocarbono. Os espectros vibracionais apresentam várias bandas devido a baixa simetria molecular. As bandas relativas aos modos do anel anilínico e da carbonila praticamente não sofreram deslocamento devido à substituição. No espectro Raman duas bandas intensas foram observadas em 1604 e 1595 cm^{-1} atribuídas aos modos $\nu(CC) + \nu(CO)$ e $\nu(CC) + \nu(CN)$, semelhante a outras esquarainas [3]. As bandas em 1728 cm^{-1} no espectro infravermelho e em 1640 cm^{-1} no espectro Raman são tentativamente atribuídas aos modos de estiramento simétrico e assimétrico do grupo carbonila no dímero formado.

Conclusões

A substituição assimétrica dos oxigênios no anel ciclobuteno por grupos dimetilamino e anilínio leva a formação de uma estrutura cristalina centrossimétrica no sistema cristalino. Os resultados espectroscópicos mostram que o anel anilínico preserva as características espectroscópicas da anilina, com exceção dos modos de estiramento NH. Diferentemente, a introdução dos substituintes modifica consideravelmente o anel ciclobuteno, o que está também evidenciado pela espectroscopia eletrônica.

Agradecimentos

BIC-UFJF, FAPEMIG, LEM-USP e ao de Cristalografia (IFSC-USP).

¹ Nather, C. *et al. Chem. Mater.* **2002**, 14, 4536. ² Le, T. W. *et al. Polyhedron* **2004**, 23, 999. ³ Teles, W. M., *et al. Transition Met. Chem* **1999**, 24, 321.