



UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
Instituto de Ciências Exatas - Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DE COMPLEXOS DE ESQUARAÍNAS

Vanessa End de Oliveira

Juiz de Fora

2007

Dissertação de mestrado

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO
ESPECTROSCÓPICA DE COMPLEXOS
DE ESQUARAÍNAS

*Dissertação apresentada ao Departamento de
Química da Universidade Federal de Juiz de
Fora como parte dos requisitos necessários para
a colação do grau de mestre em Química.*

Vanessa End de Oliveira

Orientador: Prof. Dr. Luiz Fernando Cappa de Oliveira

Co-orientadora: Prof. Dra. Renata Diniz

*Esta dissertação é dedicada às duas pessoas
mais especiais da minha vida:
meus avós paternos
José Ribeiro de Oliveira
e Corintha Antunes de Oliveira.*

“Duvidar de tudo ou crer em tudo. São duas soluções igualmente cômodas que nos dispensam ambas de refletir”.

Henri Poincaré

Agradecimentos

Ao Luiz Fernando Cappa de Oliveira e Renata Diniz, pela dedicação, orientação, confiança e apoio incondicional.

À Maria Clara, companheira de todas as horas por todo incentivo.

Ao meu amigo Gustavo que foi fundamental em várias etapas da minha vida acadêmica.

Aos diversos companheiros do Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular por toda convivência. Aos colegas dos demais laboratórios do NUPEQ agradeço por tudo.

Aos colaboradores: Maria Irene Yoshida (DQ-UFMG), pela realização das Análises térmicas. Ao Bernardo Rodrigues pelas medidas de difração de raios X de monocristal. Ao Laboratório de Espectroscopia Molecular (IQ-USP) pelos espectros Raman.

A todos os professores e funcionários do departamento de Química da UFJF que contribuíram significativamente com este trabalho, uma vez que toda minha formação é devida a esses profissionais.

Ao Felipe Vilarde e sua família pelo apoio e confiança durante as turbulências da vida.

Aos meus avós Corintha Antunes de Oliveira e José Ribeiro de Oliveira, pelo apoio imprescindível, pela confiança durante toda a minha vida e pelo grandioso exemplo de honestidade e responsabilidade. Obrigada por terem me criado como filha e pelo amor incondicional. A toda minha família mas especialmente a minha irmã Grace por cuidar dos meus avós durante minha ausência.

À Universidade Federal de Juiz de Fora e a Capes, pelo apoio financeiro.

Índice

I-	Resumo.....	iv
II-	Abstract.....	vi
III-	Índice de Figuras	viii
IV-	Índice de Tabelas	xvi
V-	Índice de Esquemas	xviii
VI-	Lista de Siglas e Abreviações	xix

Capítulo 1. Oxocarbonos e derivados

1.1. Oxocarbonos	1
1.2. Oxocarbonos e Química de coordenação	5
1.3. Pseudo-oxocarbonos	7
1.4. Esquarainas	10
1.5. Referências	25

Capítulo 2. Técnicas Espectroscópicas

2.1. Espectroscopia Molecular	30
2.1.2. Espectroscopia Vibracional – Aspectos Gerais	31
2.1.2.1. Espectroscopia de absorção no infravermelho (IV)	31
2.1.2.2. Espectroscopia Raman	34
2.1.3. Espectroscopia Eletrônica – Aspectos Gerais	40
2.1.4. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear – Aspectos Gerais ..	42
2.2. Referências.....	47
2.3. Referências complementares.....	48

Capítulo 3. Experimental

3.1. Instrumentação	49
3.2. Reagentes	51
3.3. Descrição das sínteses das esquaraínas	51
3.3.1. Síntese do ligante Trans bis(dicianometileno) esquarato de sódio [TDCMSQ]	52
3.3.2. Síntese do ligante Cis bis(dicianometileno) esquarato de sódio [CDCMSQ]	53
3.4. Descrição das sínteses dos complexos	54
3.4.1. Coordenação das esquaraínas CDCMSQ com metais de transição	54
3.4.2. Coordenação das esquaraínas TDCMSQ com metais de transição	56
3.5. Referências	58

Capítulo 4. Resultados e discussão

4.1. Otimização e caracterização da síntese da esquaraína TDCMSQ	59
4.1.1. Estrutura cristalina do composto 1,1,3-tricianopropanona de amônio.....	63
4.2. Otimização da síntese e caracterização da esquaraína CDCMSQ.....	67
4.3. Caracterização espectroscópica dos ligantes	70
4.3.1. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ¹³ C	70
4.3.2. Espectroscopia no infravermelho e Raman	72
4.3.3. Espectroscopia Eletrônica	80
4.4. Caracterização dos complexos	83
4.4.1. Caracterização dos complexos obtidos com a esquaraína TDCMSQ	84

4.4.1.1. Difração de pó para os complexos do ligante TDCMSQ	99
4.4.2. Caracterização dos complexos obtidos com a esquaraina CDCMSQ	103
4.4.2.2. Difração de pó para os complexos do ligante CDCMSQ	120
4.5. Referências	122
Capítulo 5. Conclusões	124
Capítulo 6. Considerações Finais	127
Anexo: Comunicação Científica Apresentada em Congresso e Artigo Publicado provenientes deste Trabalho de Dissertação de Mestrado	

I – Resumo

Foram sintetizados duas esquaraínas (1,2-bis(dicianometileno)esquarato de sódio (CDCMSQ) e 1,3- bis(dicianometileno)esquarato de sódio (TDCMSQ)) derivadas do ácido esquárico (1,2-dihidroxi-3,4-ciclobuteno) e oito compostos de coordenação com metais da primeira série de transição (Mn^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} e Co^{2+}). Os ligantes foram submetidos à espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) de ^{13}C . Todos os compostos sintetizados foram analisados por técnicas espectroscópicas como as vibracionais de absorção no infravermelho (IV) e Raman e por outras técnicas como difração de raios X de pó e espectroscopia eletrônica (UV-vis). As análises de RMN de ^{13}C evidenciaram a maior deslocalização eletrônica para a esquaraína TDCMSQ em relação à CDCMSQ através da comparação dos valores de deslocamento químico dos carbonos do anel para os compostos em questão e destes com o seu precursor oxocarbônico (ácido esquárico). A maior deslocalização eletrônica também foi verificada nos espectros vibracionais Raman através da banda de ν (CC) do anel. Para as esquaraínas derivadas do ligante TDCMSQ este estiramento encontra-se como uma única banda em aproximadamente 1135 cm^{-1} e para as *cis* derivadas esta banda encontra-se desdobrada, indicando a maior assimetria deste modo no anel. Os espectros Raman e IV mostraram que todas as esquaraínas possuem centro de inversão no estado sólido. Nos complexos observa-se que os modos referentes ao ν (CN) são os que sofreram deslocamentos em relação aos ligantes, sugerindo uma coordenação dos metais pelos átomos de nitrogênios do ligante (com exceção do CDCMSQ de zinco). Os espectros eletrônicos dos respectivos ligantes e compostos de coordenação apresentam o mesmo perfil espectroscópico e a complexação não afeta as energias necessárias para a transição eletrônica $\pi \rightarrow \pi^*$ centrada no anel e as demais transições de maior energia atribuídas à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do grupo dicianometileno. As análises de difração de pó mostraram que alguns dos compostos sintetizados apresentam o mesmo padrão de difração dos utilizados para simulação. A esquaraína TDCMSQ apresentou o mesmo padrão de difração que o composto relatado na literatura, indicando que este se encontra organizado de modo análogo. Para a esquaraína CDCMSQ não foi verificada equivalência dos difratogramas simulado e experimental uma vez que o composto descrito na literatura apresenta uma molécula de dioxano e o sintetizado nesta dissertação contém somente moléculas de água

em sua estrutura. Para os compostos de coordenação *trans* derivados foram obtidos resultados diferenciados. Os padrões de difração dos complexos de cobalto e níquel são semelhantes entre si e ao padrão simulado para o composto de cobre (II) tetra hidratado relatado na literatura, sugerindo que estes compostos são isoestruturais. Para os demais compostos *trans* derivados os difratogramas são distintos. Os complexos CDCMSQ derivados apresentaram cristalinidade inferior à dos compostos de coordenação com a esquirina *trans*, o que dificultou a análise do padrão de difração dos mesmos.

II - Abstract

In this work were synthesized two squaraines, named sodium 1,2-bis(dicyanomethylene)squarate (CDCMSQ) and sodium 1,3-bis(dicyanomethylene)squarate (TDCMSQ), both derived from squaric acid (1,2-dihydroxy-3,4-cyclobutene), as well as eight new coordination compounds with each squaraine involving the transition metal ions Mn^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} and Co^{2+} . The ligands were submitted to ^{13}C nuclear magnetic resonance, whereas the ligands and all coordination compounds were submitted to vibrational spectroscopic analysis (infrared and Raman), thermogravimetry, powder X-ray diffraction and electronic spectroscopy. The ^{13}C RMN data for the ligands have shown a more delocalized electronic structure for TDCMSQ when compared to CDCMSQ, by comparing the carbon ring chemical shifts for both compounds, and also the comparison between these chemical shifts and the ones for squaric acid. This bigger electronic delocalization at TDCMSQ shows up also in the Raman spectra analysis, where the ring ν (CC), which is related to the electronic delocalization, can be seen as only one band at 1135 cm^{-1} , but appears as a doublet in the *cis* derivative, indicating the ring asymmetry in this species. Both Raman and infrared spectra obtained for all compounds strongly suggest the existence of the inversion center symmetry element, since several vibrational modes can be seen in one technique but not in other. In the vibrational spectra of the coordination compounds the ν (CN) modes are the most perturbed after coordination, suggesting the ligands are bonded to the metal ions by the nitrogen atoms present in the dicyanomethylene groups of the squaraines. The electronic spectra of the ligands and also the coordination compounds all present the same spectroscopic behaviour, suggesting the coordination does not affect the electronic transitions of the ligands, which can be assigned to a $\pi \rightarrow \pi^*$ transition centered at the oxocarbon ring and a more energetic $\pi \rightarrow \pi^*$ transition centered at the dicyanomethylene groups. The powder X-ray diffraction analyses have shown some of the investigated compounds present the same diffraction pattern when compared with literature, which were used to generate the simulation. For TDCMSQ the X-ray diffraction powder was very similar to the one whose crystal structure was described before, but the same was not observed for CDCMSQ, since the crystal structure described present one dioxane molecule in the solid state. For the coordination compounds containing the *trans* squaraine, only the cobalt (II) and nickel (II) are isostructural when compared with the

copper (II) compound describe in the literature. The complexes containing the *cis* ligand showed a much lower crystallinity when compared to the *trans* compounds, which difficult their x-ray analysis.

III - Índice de Figuras

Capítulo 2

Figura 2.1. (a) Transição vibracional no IV e (b) Transição vibrônica.[1a].....	6
Figura 2.2. Transição vibracional Raman [1b].....	8
Figura 2.3. Espalhamentos (a) Anti-Stokes, (b) Rayleigh e (c) Stokes [1b].....	10
Figura 2.4. Órbita de precessão de um núcleo de hidrogênio e movimento de rotação [6].....	16
Figura 2.5. Transição nuclear de um estado de menor energia a um estado excitado [7].....	17
Figura 2.6. Representação do efeito do campo magnético aplicado sobre os elétrons [8].....	18

Capítulo 3

Figura 3.1. Representação dos diânions (a) deltato, (b) esquarato, (c) croconato e (d) rodizonato.....	21
Figura 3.2. Espectros eletrônicos dos oxocarbonos (a) esquarato, (b) croconato e (c) rodizonato.....	22
Figura 3.3. Modos de coordenação do esquarato: (a) bidentado, (b) cis-bismonodentado, (c) trans-bismonodentado, (d) tetra-monodentado e (e) bis-bidentado.	27
Figura 3.4. Pseudo-oxocarbonos mais estudados para o íon deltato: (a) íon tris(cianoimino) deltato, (b) íon tris(dicianometileno) deltato e (c) íon tritiodeltato.	28

Figura 3.5. Pseudo-oxocarbonos mais estudados para o íon esquarato: (a) íon tetratioesquarato, (b) íon 1,2 ditioesquarato , (c) íon tetra(cianoimino) esquarato e (d) íons carboesquaratos.....	28
Figura 3.6. Pseudo-oxocarbonos mais estudados para o íon croconato: (a) íon 1,3 bis(cianoimino) croconato, (b) íon 1,2 bis(cianoimino) croconato, (c) íon 1,2,3 tris(dicianometileno) croconato, (d) íon 1,2 bis(dicianometileno) croconato e (e) íon 1,2 ditiocroconato.....	29
Figura 3.7. Pseudo-oxocarbonos mais estudados para o íon rodizonato: (a) tetra (amino)-p-benzoquinona, (b) íon hexatio rodizonato e (c) tetracianoquinodimetano.....	29
Figura 3.8. Representação geral das esquaraínas (a) ressonância de esquaraínas trans substituídas e (b) esquema geral (R: grupos contendo nitrogênio).....	31
Figura 3.9. Produto da reação entre pirrol e ácido esquárico.....	31
Figura 3.10. Esquaraínas 1,3 substituídas por grupos nitrogenados.....	31
Figura 3.11. Esquaraínas 1,3 e 1,2 substituídas por grupos nitrogenados estudadas por nosso grupo.....	32
Figura 3.12. Estrutura molecular da malononitrila.....	32
Figura 3.13. Estruturas moleculares de esquarainas substituídas: (a) íon Mono(dicianometileno) esquarato; (b) íon cis-bis(dicianometileno) esquarato; (c) íon trans-bis(dicianometileno) esquarato; (d) íon tetra(dicianometileno) esquarato; (e) íon cis-tris(dicianometileno) esquarato.....	33
Figura 3.14. Estrutura cristalina para o íon [1,3 bis(dicianometileno) esquarato]. Elipsóides térmicas com probabilidade de 50%.....	34

Figura 3.15. Empacotamento cristalino para o composto 1,3 bis (dicianometileno) esquarato de sódio, evidenciando as camadas contendo os cátions e ânions e o poliedro de coordenação sobre os íons sódio. As linhas pontilhadas indicam as ligações de hidrogênio.....	34
Figura 3.16. Estrutura aproximada das distâncias de ligação para o íon 1,3 bis (dicianometileno) esquarato.....	35
Figura 3.17. Forma canônica que indica a concentração de carga negativa sobre os elementos mais eletronegativos do íon 1,3 bis (dicianometileno) esquarato.....	35
Figura 3.18. Estrutura cristalina para o composto 1,2 bis (dicianometileno) esquarato de sódio.4H ₂ O.0.5 dioxano.. Esquema com as distâncias de ligação e ângulos.....	36
Figura 3.19. Empacotamento cristalino visto ao longo do eixo c para o composto 1,2 bis (dicianometileno) esquarato de sódio.4H ₂ O.0.5 dioxano.....	36
Figura 3.20. Empacotamento cristalino para o composto 1,2 bis(dicianometileno) esquarato de sódio.4H ₂ O.0.5 dioxano.....	37
Figura 3.21. Estrutura cristalina do complexo Cu ₂ .[1,2 bis(dicianometileno) esquarato].(CH ₃ CN) ₂ . Elipsóides térmicas com probabilidade de 50%.....	38
Figura 3.22. Empacotamento cristalino do complexo Cu ₂ .[1,2 bis(dicianometileno) esquarato].(CH ₃ CN) ₂	38
Figura 3.23. Estrutura cristalina para o íon 1,3 bis (dicianometileno) esquarato.....	39
Figura 3.24. Empacotamento cristalino do complexo Cu.[1,3 bis(dicianometileno) esquarato]. (H ₂ O) ₄	40
Figura 3.25. Representação da estrutura do diânion de {[Ph ₄ P] ₂ [1,3 bis(dicianometileno) esquarato]...2H ₂ O}.....	40

Figura 3.26. Representação da estrutura polimérica de {Cu.[1,3 bis(dicianometileno) esquarato].(H ₂ O) ₄ .2.H ₂ O} _n	41
Figura 3.27. Representação estrutural da unidade de {Cu ₂ .[1,3 bis(dicianometileno) esquarato].(CH ₃ CN) ₄ .2CH ₃ CN}.....	42
Figura 3.28. Representação da estrutura polimérica de {Cu ₂ .[1,3 bis(dicianometileno) esquarato].(CH ₃ CN) ₄ .2CH ₃ CN}.....	42

Capítulo 4

Figura 4.1. Representação do equipamento utilizado para o preparo do 1,2-dibutilesquarato.....	53
---	----

Capítulo 5

Figura 5.1. Curva TG para o ligante TDCMSQ de sódio.....	62
Figura 5.2. Curva DTA para o ligante TDCMSQ de sódio.....	62
Figura 5.3. Produto de condensação da malononitrila: 1,1,3-tricianopropanona de amônio.....	63
Figura 5.4. Estrutura cristalina do composto 1,1,3-tricianopropanona de amônio, mostrando elipsóides térmicos com probabilidade de 50%.....	66
Figura 5.5. Empacotamento cristalino do composto 1,1,3-tricianopropanona de amônio visto ao longo do eixo a.....	66
Figura 5.6. Empacotamento cristalino do composto 1,1,3-tricianopropanona de amônio visto ao longo do eixo b (em vermelho as ligações de hidrogênio).....	67
Figura 5.7. Curva TG para o ligante CDCMSQ de sódio.....	69
Figura 5.8. Curva DSC para o ligante CDCMSQ de sódio.....	69
Figura 5.9. Espectro de RMN de ¹³ C para o TDCMSQ em D ₂ O.....	71

Figura 5.10. Espectro de RMN de ^{13}C para o CDCMSQ em D_2O	71
Figura 5.11. Íons (a) TDCMSQ e (b) CDCMSQ.....	72
Figura 5.12. Forma canônica que indica a concentração de carga negativa sobre os elementos mais eletronegativos do íon 1,3 bis (dicianometileno) esquarato.....	74
Figura 5.13. Espectros no IV para o (a) TDCMSQ de sódio e (b) CDCMSQ de sódio..	75
Figura 5.14. Espectros Raman para o (a) TDCMSQ de sódio e (b) CDCMSQ de sódio.....	75
Figura 5.15. Espectro IV e espectro Raman para o TDCMSQ de sódio.....	76
Figura 5.16. Espectro IV e espectro Raman para o CDCMSQ de sódio.....	77
Figura 5.17. Espectro IV expandido para as esquaraínas TDCMSQ de sódio e CDCMSQ de sódio (em destaque os $\nu(\text{CN})$)	80
Figura 5.18. Espectro eletrônico para o TDCMSQ de sódio.....	81
Figura 5.19. Espectro eletrônico para o CDCMSQ de sódio.....	82
Figura 5.20. TG dos complexos obtidos com a esquaraína TDCMSQ: (a) $\text{Zn.TDCMSQ.5H}_2\text{O}$, (b) $\text{Na.TDCMSQ.4H}_2\text{O}$, (c) $\text{Co.TDCMSQ.6H}_2\text{O}$, (d) $\text{Ni.TDCMSQ.6H}_2\text{O}$ e (e) $\text{Mn.TDCMSQ.6H}_2\text{O}$	85
Figura 5.21. Espectros IV para os complexos com a esquaraína TDCMSQ: (a) TDCMSQ-Na, (b) TDCMSQ-Mn, (c) TDCMSQ-Co, (d) TDCMSQ-Ni e (e) TDCMSQ-Zn.....	87
Figura 5.22. Espectro IV expandido para os complexos com a esquaraína TDCMSQ: (a) TDCMSQ-Na, (b) TDCMSQ-Mn, (c) TDCMSQ-Co, (d) TDCMSQ-Ni e (e) TDCMSQ-Zn.....	89

Figura 5.23. Espectros Raman para os complexos com a esquaraína TDCMSQ: (a) TDCMSQ-Na, (b) TDCMSQ-Mn, (c) TDCMSQ-Co, (d) TDCMSQ-Ni e (e) TDCMSQ-Zn.....	90
Figura 5.24. Espectros Raman expandido para os complexos com a esquaraína TDCMSQ: (a) TDCMSQ-Na, (b) TDCMSQ-Mn, (c) TDCMSQ-Co, (d) TDCMSQ-Ni e (e) TDCMSQ-Zn.....	92
Figura 5.25. Espectro Raman e IV para o TDCMSQ de níquel.....	93
Figura 5.26. Espectro Raman e IV expandido para o TDCMSQ de níquel.....	94
Figura 5.27. Espectro Raman e IV para o TDCMSQ de cobalto.....	95
Figura 5.28. Espectros Raman e IV expandidos para o TDCMSQ de cobalto.....	95
Figura 5.29. Espectro Raman e IV para o TDCMSQ de manganês.....	96
Figura 5.30. Espectros Raman e IV expandidos para o TDCMSQ de manganês.....	96
Figura 5.31. Espectro Raman e IV para o TDCMSQ de zinco.....	97
Figura 5.32. Espectros Raman e IV expandidos para o TDCMSQ de zinco.....	97
Figura 5.33. Espectros eletrônicos dos complexos: (a) TDCMSQ-Co, (b) TDCMSQ-Na, (c) TDCMSQ-Zn, (d) TDCMSQ-Mn e (e) TDCMSQ-Ni em água.....	98
Figura 5.34. Difratoograma para o TDCMSQ de sódio (a) simulado e (b) experimental.....	101
Figura 5.35. Difratoograma para o (a) TDCMSQ-Zn, (b) TDCMSQ-Co, (c) TDCMSQ-Mn, (d) TDCMSQ-Ni e (e) complexo de cobre (II) simulado.6H ₂ O simulado [2].....	101
Figura 5.36. Difratoograma para o (a) TDCMSQ-Zn, (b) TDCMSQ-Co, (c) TDCMSQ-Mn, (d) TDCMSQ-Ni e (e) complexo de cobre (I).(C ₂ H ₃ N) ₆ simulado [2].....	102

Figura 5.37. Difratoograma para o (a) TDCMSQ-Zn, (b) TDCMSQ-Co, (c) TDCMSQ-Mn, (d) TDCMSQ-Ni e (e) complexo de cobre (II) simulado.4H ₂ O simulado [20].....	102
Figura 5.38. TG dos complexos obtidos com a esquirina CDCMSQ: (a) Zn.CDCMSQ.5H ₂ O., (b) Na.CDCMSQ.3H ₂ O (c) Co.CDCMSQ.6H ₂ O, (d) Ni.CDCMSQ.6H ₂ O.....	104
Figura 5.39. Espectro IV para os complexos CDCMSQ: (a) CDCMSQ-Na, (b) CDCMSQ-Mn, (c) CDCMSQ-Co, (d) CDCMSQ-Ni e (e) CDCMSQ-Zn.....	106
Figura 5.40. Espectro IV para o CDCMSQ: (a) CDCMSQ-Na, (b) CDCMSQ-Mn, (c) CDCMSQ-Co, (d) CDCMSQ-Ni e (e) CDCMSQ-Zn.....	109
Figura 5.41. Espectros Raman do ácido esquirico (H ₂ C ₄ O ₄) e dos sais Li ₂ C ₄ O ₄ , Na ₂ C ₄ O ₄ , K ₂ C ₄ O ₄ , Rb ₂ C ₄ O ₄ e (NH ₄) ₂ C ₄ O ₄	110
Figura 5.42. Espectro Raman e IV para o CDCMSQ de níquel.....	112
Figura 5.43. Espectro Raman e IV expandidos para o CDCMSQ de níquel.....	113
Figura 5.44. Espectro Raman e IV expandidos para o CDCMSQ de níquel.....	113
Figura 5.45. Espectro Raman e IV para o CDCMSQ de cobalto.....	114
Figura 5.46. Espectro Raman e IV expandidos para o CDCMSQ de cobalto.....	115
Figura 5.47. Espectro Raman e IV para o CDCMSQ de zinco.....	115
Figura 5.48. Espectro Raman e IV expandidos para o CDCMSQ de zinco.....	116
Figura 5.49. Espectro Raman e IV para o CDCMSQ de manganês.....	117
Figura 5.50. Espectro Raman e IV expandidos para o CDCMSQ de manganês.....	117
Figura 5.51. Espectros eletrônicos obtidos para os complexos: (a) CDCMSQ-Co, (b) CDCMSQ-Na, (c) CDCMSQ-Zn, (d) CDCMSQ-Mn e (e) CDCMSQ-Ni em água.....	118

Figura 5.52. Difratoograma para o (a) CDCMSQ de sódio experimental e (b) simulado [21]..... 120

Figura 5.53. Difratoograma para o (a) CDCMSQ-Zn, (b) CDCMSQ-Mn, (c) CDCMSQ-Ni, (d) CDCMSQ-Co e (e) simulado do complexo $\{\text{Cu}_2(\text{CDCMSQ})(\text{MeCN})_2\}_n$ [22].....121

IV - Índice de Tabelas

Capítulo 3

Tabela 3.1. Bandas previstas teoricamente e observadas para o íon esquarato nas técnicas espectroscópicas indicadas..... 27

Tabela 3.2. Bandas previstas teoricamente e observadas para o íon croconato nas técnicas espectroscópicas indicadas..... 27

Capítulo 5

Tabela 5.1. Parâmetros cristalográficos e informações referentes a coleta de dados de difração de raios X e refinamento da estrutura do composto 1,1,3-tricianopropanona de amônio..... 64

Tabela 5.2. Parâmetros geométricos das ligações indicadas (Å, °)..... 65

Tabela 5.3. Geometria das ligações de hidrogênio (Å, °)..... 65

Tabela 5.4. Valores de frequência Raman e IV para os ligantes TDCMSQ de sódio e CDCMSQ de sódio, e atribuição de bandas com suas respectivas intensidades*..... 78

Tabela 5.5. Dados de análise elementar para os compostos de coordenação *trans* substituídos..... 84

Tabela 5.6. Dados das curvas termogravimétricas para os complexos TDCMSQ..... 86

Tabela 5.7. Valores de frequência no IV para o ligante TDCMSQ de sódio e para os complexos. Atribuição tentativa de bandas com suas respectivas intensidades*..... 88

Tabela 5.8. Valores de número de onda obtidos no espectro Raman para o ligante TDCMSQ e para os complexos. Atribuição tentativa de bandas com suas respectivas intensidades*.....	91
Tabela 5.9. Valores de absorvidade molar para o ligante TDCMSQ de sódio e para os compostos de coordenação indicados.....	99
Tabela 5.10. Dados de análise elementar para os complexos TDCMSQ.....	104
Tabela 5.11. Dados das curvas termogravimétricas para os complexos CDCMSQ.....	105
Tabela 5.12. Valores de frequência no IV para o ligante CDCMSQ de sódio e para os complexos indicados. Atribuição com suas respectivas intensidades*.....	107
Tabela 5.13. Valores de frequência Raman para o para o ligante CDCMSQ de sódio e para os complexos indicados. Atribuição com suas respectivas intensidades*.....	111
Tabela 5.14. Valores de absorvidade molar para o ligante CDCMSQ de sódio e para os compostos de coordenação indicados.....	119

V - Índice de Esquemas

Capítulo 5

ESQUEMA 5.1. Rota de obtenção do aduto 1,3 dianilínio esquarato.....	60
ESQUEMA 5.2. Rota de obtenção do TDCMSQ de sódio.....	60
ESQUEMA 5.3. Rota de obtenção do intermediário dibutilesquarato.....	68
ESQUEMA 5.4. Rota de obtenção do ligante CDCMSQ de sódio.....	68
ESQUEMA 5.5. Esquema geral da rota de obtenção dos complexos.....	83

VI - Lista de Siglas e Abreviações

SQ = esquarato

CDCMSQ = cis bis(dicianometileno)esquarato

TDCMSQ = trans bis(dicianometileno)esquarato

ν = frequência vibracional

σ = deslocamento químico

IV = infravermelho

UV = ultravioleta

RMN de ^{13}C = ressonância magnética nuclear de carbono

RMN de ^1H = ressonância magnética nuclear de hidrogênio

TG = termogravimetria

DTA = *Differential Thermal Analysis*

CHN = análise percentuais de carbono, hidrogênio e nitrogênio.

KBr = Brometo de potássio

m = média

s = forte

sh = ombro

w = fraca

T = teórico

E = experimental

μ = momento de dipolo elétrico

δ = deformação angular no plano

α = polarizabilidade

λ = comprimento de onda

ν = frequência

$\bar{\nu}$ = número de onda

1. Oxocarbonos e derivados

1.1. Oxocarbonos

Oxocarbonos são compostos orgânicos formados essencialmente por carbono e oxigênio. Na forma neutra apresentam-se como diácidos e seus ânions possuem fórmula geral $C_nO_n^{2-}$ com n variando de 3 a 6, sendo respectivamente os íons deltato, esquarato, croconato e rodizonato. Os ânions croconato e rodizonato foram sintetizados no século XIX [1]. O ânion esquarato foi sintetizado por Cohen e colaboradores em 1959 [2] e o oxocarbono deltato por Eggerding e West em 1976 [3]. As estruturas moleculares destes íons estão representadas na Figura 1.1.

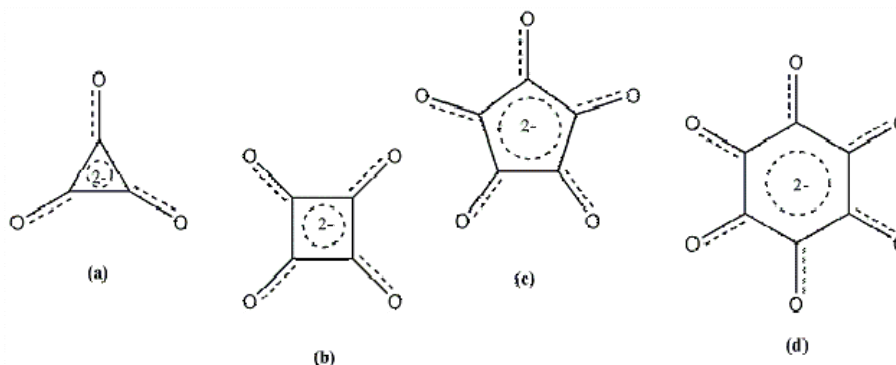


Figura 1.1. Representação dos diânions (a) deltato, (b) esquarato, (c) croconato e (d) rodizonato.

Os oxocarbonos apresentam algumas características muito particulares tais como: estruturas cíclicas planares, elevada simetria molecular, sistemas π -deslocalizados e espectros eletrônicos singulares por apresentarem o efeito Jahn-Teller [4]. De acordo com o tamanho do anel observa-se uma interessante modificação nesta deslocalização, quanto maior o anel menor a deslocalização eletrônica [5]. Deste modo, o íon deltato apresenta uma maior estabilidade, devido a maior distribuição de carga quando comparado com os demais oxocarbonos, e esta estabilidade diminui com o aumento do tamanho do anel.

Estas espécies apresentam elevado valor de constante de dissociação, evidenciando a elevada estabilidade conseguida através da ressonância de seus respectivos ânions. Por exemplo, os valores de pK_1 e pK_2 para o íon croconato são 0,8 e

2,2, respectivamente, para o íon esquarato são 0,5 e 3,5 e para o rodizonato são 4,3 e 4,7, respectivamente [6].

A alta simetria molecular também é evidenciada através de seus espectros eletrônicos, onde a presença do efeito Jahn-Teller característico de espécies com elevada simetria pode ser observada através da banda com dois máximos de absorção. O efeito Jahn Teller observado é devido à dupla degenerescência do primeiro estado eletrônico excitado destas moléculas [4,7]. Esta dupla degenerescência no primeiro estado eletrônico excitado também afeta os espectros vibracionais uma vez que medidas Raman realizadas fora da condição de ressonância apresentam bandas atribuídas a modos não totalmente simétricos com intensidade equivalente ou até mesmo superior a dos modos totalmente simétricos [8]. Chama-se a atenção para o estiramento da carbonila [ν_{CO}], modo totalmente simétrico que no espectro Raman aparece como uma banda pouca intensa se comparada com bandas referentes a modos não totalmente simétricos, tais como o estiramento CC do anel [ν_{CC}] e a deformação do anel [9].

Os espectros eletrônicos dos sais de potássio para o esquarato, croconato e rodizonato em solução aquosa (Figura 1.2) mostram bandas com altos valores de absortividade molar, da ordem de $10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, além do fato de que estes espectros apresentam um perfil semelhante, com bandas desdobradas.

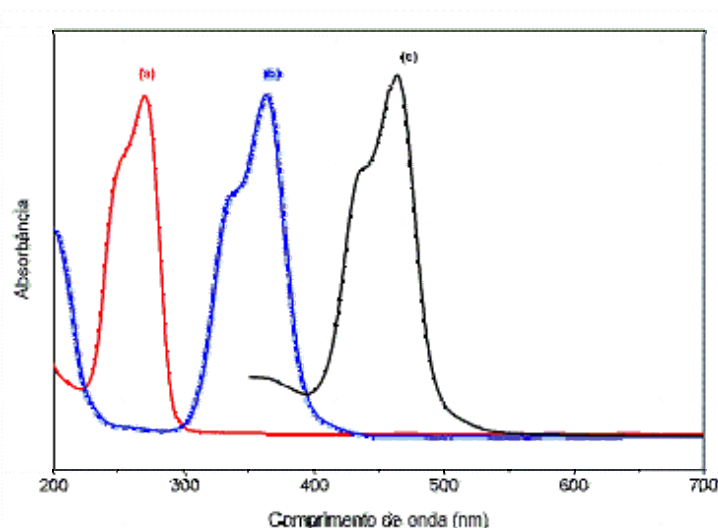


Figura 1.2. Espectros eletrônicos dos oxocarbonos (a) esquarato, (b) croconato e (c) rodizonato.

Observa-se que os máximos de absorção são sempre acompanhados de um ombro na região de menor energia com absortividade molar também elevada. Estes íons

apresentam fortes absorções nas regiões do ultravioleta e visível com exceção do derivado deltato que absorve em regiões abaixo de 200 nm [1]. Para o sal de rodizonato o máximo de absorção ocorre em aproximadamente 500 nm, para o croconato, em 350 nm e para o esquarato em 250 nm. Observa-se que o deslocamento para regiões de menor energia está diretamente relacionado com o tamanho do anel oxocarbônico.

Os espectros de ressonância magnética nuclear de ^{13}C para os diânions como sais de sódio também demonstram esta simplicidade uma vez que estes apresentam como único sinal um simpleto em região de campo fraco referente à equivalência de deslocamento químico para os “n” carbonos das carbonilas (entre 204 e 130 ppm). Observa-se que este deslocamento para o rodizonato está em campo mais fraco (204,2 ppm) que o croconato (189,3 ppm) e estes quando comparados ao esquarato (174,2 ppm) [10]. Assim, conclui-se que há uma maior deslocalização de carga sobre o anel do esquarato em relação ao croconato e deste em relação ao rodizonato. Estas características espectroscópicas singulares fazem com que estas espécies se tornem de grande interesse quando utilizadas como sondas moleculares.

A simplicidade estrutural demonstrada por estes compostos é evidenciada nos estudos de seus aspectos moleculares, uma vez que apresentam elevadas simetria molecular e planaridade, que podem ser constatadas através de estudos vibracionais utilizando as técnicas Raman e de absorção no infravermelho, além de cálculos de coordenadas normais e confirmadas através de dados obtidos por difração de raios X [11-13]. Com base nestes estudos conclui-se que o íon esquarato possui simetria D_{4h} , o croconato D_{5h} e o rodizonato D_{6h} . Em relação ao deltato também há estudos em relação às suas propriedades espectroscópicas tanto na forma iônica quanto na forma ácida onde se concluiu que o deltato possui simetria D_{3h} [14,15]. Para determinação do grupo pontual do íon esquarato [11a] foi feito um estudo analisando o número total de bandas vibracionais teóricas obtidas nas espectroscopias de absorção no infravermelho e Raman para cinco diferentes grupos pontuais: C_{2v} , C_{2h} , C_{4v} , D_{2d} e D_{4h} com o número total de bandas obtidas experimentalmente. Na Tabela 1.1 estão representados a soma total de bandas obtidas através de cálculos feitos a partir de determinado modelo de simetria e os valores encontrados experimentalmente através das diferentes técnicas espectroscópicas indicadas. Com base nestes dados fez-se a correlação entre os dados mais coincidentes e atribuíram-se as simetrias já citadas.

Tabela 1.1. Bandas previstas teoricamente e observadas para o íon esquarato nas técnicas espectroscópicas indicadas.

Técnica espectroscópica	Íon esquarato (teórico)					Íon esquarato (experimental)
	C_{2v}	C_{2h}	C_{4v}	D_{2d}	D_{4h}	
Raman polarizado	7	5	3	4	2	2
Raman total	18	9	13	13	7	7
IV	15	9	7	7	4	4

Tabela 1.2. Bandas previstas teoricamente e observadas para o íon croconato nas técnicas espectroscópicas indicadas.

Técnica espectroscópica	Íon croconato	
	(teórico)	(experimental)
	D_{5h}	
Raman polarizado	2	2
Raman total	7	5
IV	4	3 ou 4

Em 1964 foi determinada a estrutura cristalina para o esquarato de potássio monohidratado confirmando a simetria D_{4h} [12]. A confirmação da simetria D_{5h} para o croconato foi feita através da determinação da estrutura cristalina do croconato de potássio [13].

Do ponto de vista eletroquímico os íons oxocarbonos foram estudados por Patton e West [16], e neste trabalho os autores realizaram a síntese eletroquímica dos

radicais-ânions para os oxocarbonos esquarato, croconato e rodizonato, em diclorometano. A caracterização foi feita utilizando a técnica de ressonância paramagnética de elétron (EPR). Carré, Fabre e colaboradores [17,18] obtiveram os espectros eletrônicos para estes radicais-dianions sendo que neste estudo os mesmos foram gerados eletroquimicamente em dimetilformamida. Nestes trabalhos os autores estudaram a oxidação eletroquímica dos ácidos oxocarbônicos utilizando eletrodos de platina em solução de ácido perclórico e propuseram que o mecanismo para o processo oxidativo ocorre em duas etapas de transferência de carga dos compostos na superfície do eletrodo seguido de dessorção do produto de oxidação que sofre em seguida uma reação de hidratação no eletrodo [19].

Os íons oxocarbonos são muito empregados como fotorreceptores, compostos orgânicos semicondutores e em materiais com propriedades óticas não-lineares [20]. Sais de rodizonato são amplamente empregados como reagente analítico, por exemplo, na identificação de traços de chumbo em perícia criminal, em análises de rádio em águas doces além de identificar ferro (II) e bário [21]. O rodizonato também atrai bastante interesse devido às suas propriedades luminescentes [21,22]. O ácido esquárico é muito utilizado como matéria-prima de materiais necessários em processos bioquímicos e fotocondutivos [22]. A base conjugada do ácido esquárico tem uma aplicação muito interessante como mimetizador eletrostático de grupos carregados negativamente muito comuns em sistemas biológicos [23].

1.2. Oxocarbonos e Química de coordenação

Nos últimos anos houve um aumento no número de estudos envolvendo estes compostos orgânicos com interesses em investigar as interações metal-ligante [21,24]. O grupo de pesquisa em espectroscopia molecular do qual este trabalho faz parte tem grande interesse na investigação desta classe de compostos dianiônicos com peculiares características espectroscópicas. Os primeiros trabalhos [25] desenvolvidos basearam-se na tentativa de complexação destes compostos com metais de transição procurando formar compostos do tipo sanduíche [3]. O interesse seria a investigação das diversas geometrias de coordenação obtidas e suas características espectroscópicas no sentido de estudar a relação e interação entre as espécies.

Oxocarbonos são compostos extremamente importantes na química de coordenação, pois são ligantes versáteis do ponto de vista de quantidade de sítios de coordenação. É importante ressaltar as várias possibilidades de coordenação e as variadas geometrias em que estas espécies podem ser encontradas alterando suas propriedades estruturais, em particular, dos íons croconato [26] e esquarato [7,27].

Nos últimos anos, observa-se na literatura um grande interesse na investigação das propriedades cristalográficas de estruturas supramoleculares envolvendo íons oxocarbonos, uma vez que estes são muito utilizados na engenharia cristalina como blocos construtores, principalmente os íons esquarato e croconato, devido à simplicidade destas espécies cíclicas [28-30]. São conhecidos também, complexos de metais de transição envolvendo estes íons, uma vez que estes possuem interessantes propriedades magnéticas e óptico-eletrônicas [31].

Para o íon esquarato $(C_4O_4)^{2-}$, em especial, tem sido dada considerável atenção, não somente em relação à sua química de coordenação propriamente dita, mas também pelo seu emprego na chamada engenharia cristalina [32,33]. Este diânion é conhecido como um ligante capaz de propagar uma variedade de interações magnéticas e exibir variados modos de coordenação, ligando-se na forma de quelato 1,2-bidentado [34], em ponte através das posições 1,2-bis(monodentado) [35,36] e 1,3-bis(monodentado) [39-41,53b] ou ainda através dos quatro átomos de oxigênio da sua estrutura [31,37]. Variando o metal ou a síntese podem ser gerados compostos com interessantes propriedades eletrônicas e vibracionais [12,38-44].

A Figura 1.3 mostra as diferentes formas de coordenação do íon esquarato. Este íon pode ser usado na produção de variadas topologias de rede através de ligações de hidrogênio [45], possuindo características interessantes como as das zeólitas, forte luminescência e até magnetismo, no caso de complexos metálicos [46].

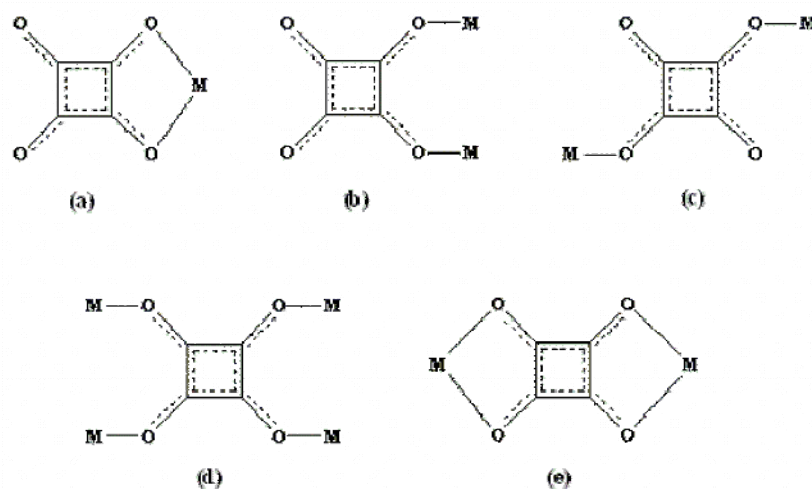


Figura 1.2. Modos de coordenação do esquarato: (a) quelato, (b) cis-bismonodentado, (c) trans-bismonodentado, (d) tetra-monodentado e (e) bis-quelato.

1.3. Pseudo-oxocarbonos

Nas últimas décadas, as reatividades dos íons oxocarbonos foram investigadas em detalhes e, como conseqüência, vários derivados foram sintetizados. Porém, poucos têm sido estudados em maiores detalhes do ponto de vista espectroscópico. A substituição completa ou parcial dos átomos de oxigênio carbonílicos por diferentes grupos substituintes leva a formação de espécies denominadas de pseudo-oxocarbonos [38]. Cada espécie pode ser considerada como originada de um precursor oxocarbônico, na qual um ou mais átomos de oxigênio são trocados por outros átomos ou grupos funcionais. Os principais pseudo-oxocarbonos encontram-se descritos em um artigo de revisão [1], onde se encontra um estudo bastante amplo a respeito da reatividade dos mesmos, além de uma infinidade de possíveis compostos que podem ser usados com o objetivo de promover a substituição dos átomos de oxigênio dos oxocarbonos [47,48].

Espécies oxocarbônicas totais ou parcialmente substituídas por átomos de fósforo, selênio ou grupos nitrogenados [37-39] são exemplos dos chamados pseudo-oxocarbonos. Dentre estes compostos encontram-se também os derivados de enxofre,

onde a natureza do grupo substituinte é tal que a deslocalização eletrônica presente é substancialmente estendida, atraindo interesse, principalmente no contexto de materiais óticos com propriedades não-lineares [20]. Os pseudo-oxocarbonos mais estudados estão esquematizados nas Figuras 1.4 a 1.7.

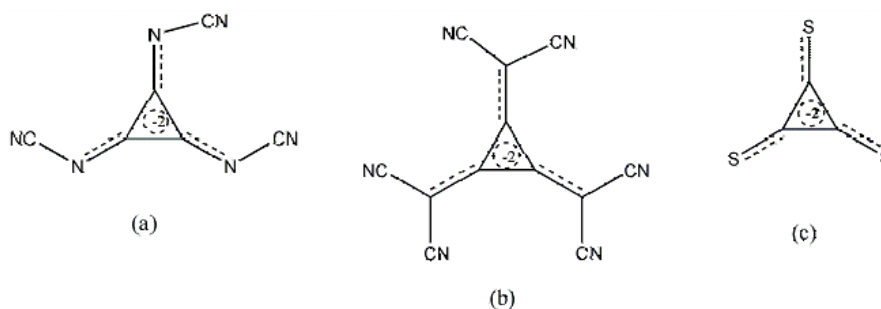


Figura 1.4. Pseudo-oxocarbonos mais estudados do íon deltato: (a) íon tris(cianoimino) deltato, (b) íon tris(dicianometileno) deltato e (c) íon tritiodeltato.

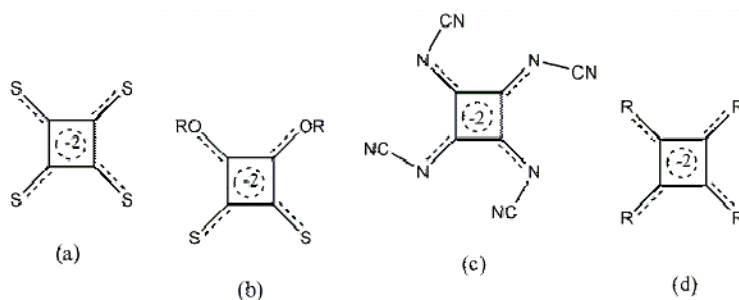


Figura 1.5. Pseudo-oxocarbonos mais estudados do íon esquarato: (a) íon tetratioesquarato, (b) íon 1,2-ditioesquarato, (c) íon tetra(cianoimino) esquarato e (d) íons carboesquaratos.

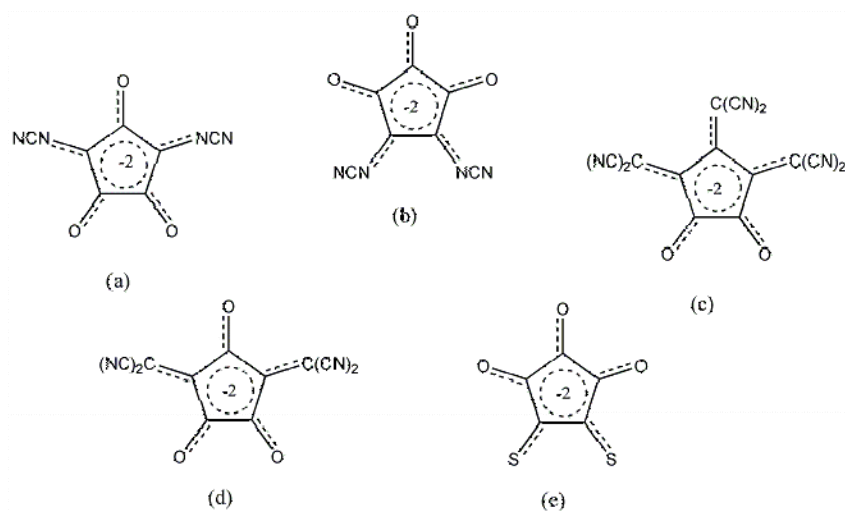


Figura 1.6. Pseudo-oxocarbonos mais estudados do íon croconato: (a) íon 1,3 bis(cianoimino) croconato, (b) íon 1,2 bis(cianoimino) croconato, (c) íon 1,2,3 tris(dicianometileno) croconato, (d) íon 1,2 bis(dicianometileno) croconato e (e) íon 1,2 ditiocroconato.

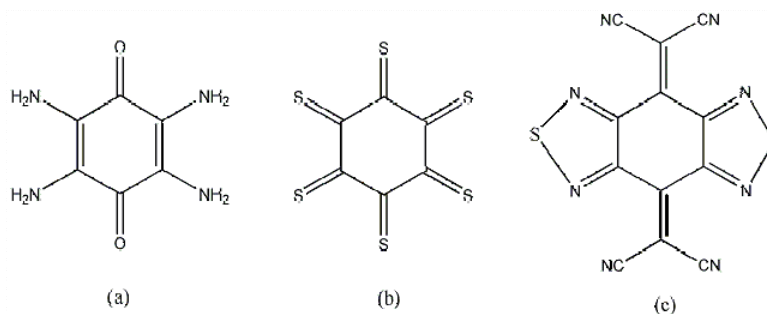


Figura 1.7. Pseudo-oxocarbonos mais estudados do íon rodizionato: (a) tetra (amino)-p-benzoquinona, (b) íon hexatio rodizionato e (c) tetracianoquinodimetano.

No caso do íon esqurato (ou na forma ácida: 1,2-dihidroxiciclobuteno-3,4-diona), além dos pseudo-oxocarbonos citados, numerosos derivados têm sido preparados com cadeias carbônicas, nitrogênio, enxofre e selênio como substituintes, com inúmeras aplicações nas mais diferentes áreas [40,41]. A síntese de espécies de coordenação com os pseudo-oxocarbonos tioderivados demonstra o interesse no entendimento das características e comportamento químico para, por exemplo, desenvolver materiais com dimensão reduzida e que demonstrem propriedades metálicas ou semicondutoras [39].

O ácido esquárico por si só possui uma estrutura muito interessante; a modificação desta estrutura primitiva pode trazer novas propriedades físico-químicas, bem como a intensificação de outras características pré-existentes, como o aumento da deslocalização eletrônica.

1.4. Esquaraínas

Para o ácido esquárico, quando ocorre a substituição de átomos de oxigênio por um ou mais grupos nitrogenados, tem-se uma nova classe de compostos denominada de esquaraínas. Esquaraínas simétricas são compostos que podem ser representados pelas fórmulas gerais esquematizadas na Figura 1.8.

As esquaraínas pertencem a uma classe de fotocondutores orgânicos. Cálculos semi-empíricos de orbitais moleculares mostram que ambos os estados fundamental e excitado das esquaraínas são estados com transferência de carga intramolecular do tipo doador-aceptor-doador [49]. Como monômeros em solução, estes compostos absorvem fortemente em regiões acima de 600 nm com altos valores de absorvidade molar (da ordem de 10^5) e intensa emissão fluorescente com pequeno deslocamento Stokes [49].

O primeiro produto desta classe de compostos foi preparado em 1965 em uma reação entre o ácido esquárico e pirróis (Figura 1.9). Estes compostos formam produtos de condensação intensamente coloridos [50]. A maioria dos estudos está concentrada nas esquaraínas do tipo 1,3 di-substituídas, cercado por dois grupos doadores de elétrons numa conformação doador-receptor-doador que permite elevado grau de transferência de carga intramolecular [51]. Geralmente, o átomo de nitrogênio está diretamente ligado ao anel (Figura 1.10) [47,52-54]. Esquaraínas 1,3 substituídas mostram altos coeficientes de absorção na região do vermelho (maior que $200.000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) e demonstram considerável fotoestabilidade [55]. As esquaraínas apresentam propriedades óticas interessantes como fotocondutividade e elevada absorção no vermelho ou infravermelho próximo. Estas propriedades possibilitam a aplicação destes compostos em xerografia ou na confecção de lasers de diodo. Estudos preliminares mostram que as esquaraína não centrossimétricas apresentam maior probabilidade de desenvolverem propriedades óticas não lineares [56].

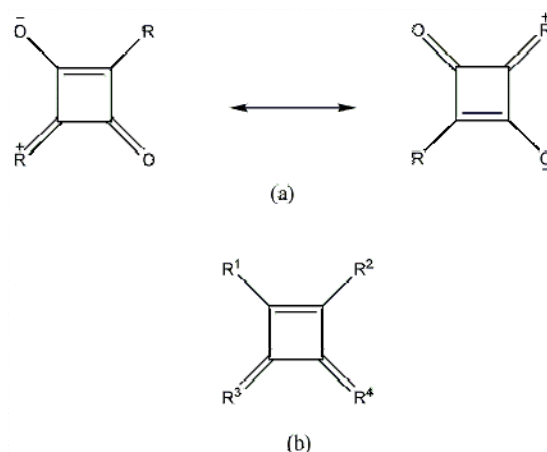


Figura 1.8. Representação geral das esquaraínas (a) ressonância de esquaraínas trans substituídas e (b) esquema geral (R: grupos nitrogenados).

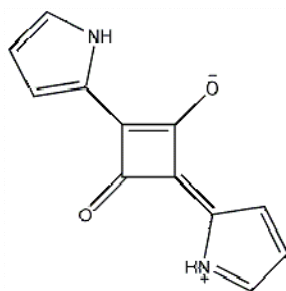


Figura 1.9. Produto da reação entre pirrol e ácido esquárico.

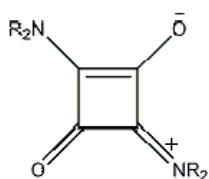


Figura 1.10. Esquaraínas 1,3 substituídas por grupos nitrogenados.

O estudo destas esquaraínas cresceu muito nos últimos anos, pois apresentam características muito particulares como materiais fluorescentes, ou ainda em aplicação em baterias fotoeletroquímicas, em elementos de conversão fotoelétrica [57], substrato para

células fotovoltaicas, fotorreceptores, fotocondutores e em materiais com propriedades ópticas não-lineares [49]. Estas aplicações têm um enorme potencial, fazendo com que os interesses por este tipo de síntese e estudo de propriedades físico-químicas tenham uma importância considerável. Dependendo do tipo de substituinte podem-se ter comportamentos diferentes, fato este que implica em grande variedade de compostos disponíveis na literatura [40,44,49,55,58-61]. Em nosso grupo de pesquisa algumas esquaraínas estão sendo estudadas [20,42], tendo como grupos substituintes a anilina e alguns compostos alifáticos (Figura 1.11).

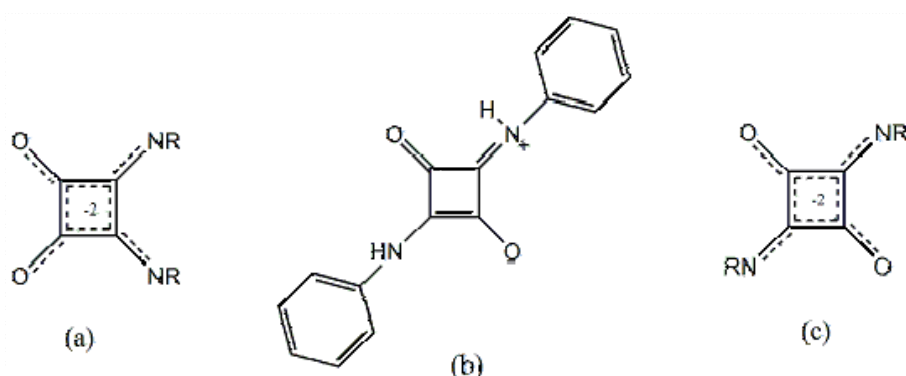


Figura 1.11. Esquaraínas 1,3 e 1,2 substituídas por grupos nitrogenados estudadas por nosso grupo.

Em particular, a síntese de compostos aniônicos derivados do ácido esquárico que apresentam uma ou mais substituições por grupos com elétrons π -deslocalizados como os grupos dicianometilenos são de bastante interesse. A introdução de grupos com elétrons π aumenta a extensão da forte deslocalização eletrônica pré-existente em um sistema do tipo doador-receptor de elétrons, gerando compostos intensamente coloridos, com elevada fluorescência [1].

Encontra-se na literatura um grande número de estudos [1,62-64] referentes à síntese de compostos substituídos por estes grupos. A partir da substituição de um ou mais átomos de oxigênio por outros grupos, como exemplo, a malononitrila (Figura 1.12), pode-se obter esquaraínas bastante interessantes (Figura 1.13).

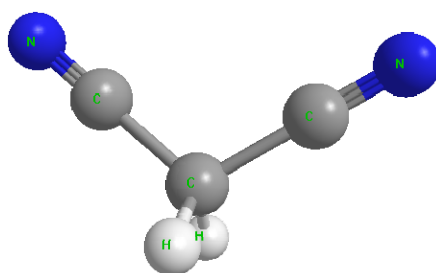


Figura 1.12. Estrutura molecular da malononitrila.

A malononitrila [43] é um composto bastante reativo, sistematicamente empregado em reações de substituição em sistemas oxocarbonos, especialmente nos íons croconato e no esquarato [68b].

Em um artigo de revisão, Gerechet e colaboradores [47] fazem uma síntese de todas as rotas utilizadas já publicadas na literatura. Neste trabalho, além do estudo da reatividade frente às várias possibilidades, os autores também reportam estudos espectroscópicos em técnicas como absorção no infravermelho e ressonância magnética nuclear de ^{13}C . Porém, existem pouquíssimos estudos em que as várias espectroscopias são discutidas em conjunto.

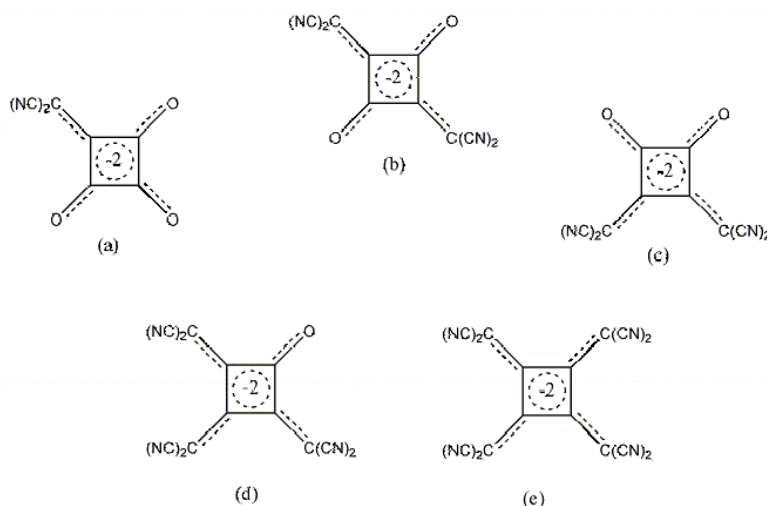


Figura 1.13. Estruturas moleculares de esquaraínas substituídas: (a) íon Mono(dicianometileno) esquarato; (b) íon trans bis(dicianometileno) esquarato; (c) íon cis bis(dicianometileno) esquarato; (d) íon tris (dicianometileno) esquarato e (e) íon tetra (dicianometileno) esquarato.

Lunelli e colaboradores [62] reportam a estrutura cristalina do 1,3 bis(dicianometileno) esquarato de sódio e a cálculos computacionais das frequências vibracionais fundamentais para o respectivo diânion. Neste trabalho, Lunelli reporta a estrutura cristalina do 1,3 bis(dicianometileno) esquarato de sódio tetrahidratado. A geometria do ânion livre é mostrada na Figura 1.14, apresenta-se na simetria D_{2h} com estrutura basicamente plana (desvios de aproximadamente $\pm 0,05$ Å). As moléculas de água são fundamentais para a arquitetura do cristal uma vez que estão coordenadas aos cátions sódio além do fato de proporcionar estabilidade ao cristal com fortes ligações de hidrogênio (Figura 1.15). O composto em questão pertence ao sistema cristalino monoclinico e ao grupo espacial $C2/c$.

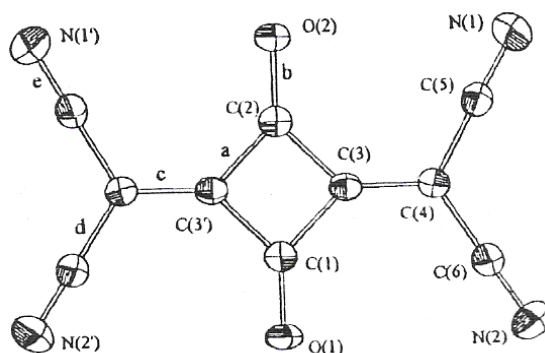


Figura 1.14. Estrutura cristalina para o íon [1,3 bis(dicianometileno) esquarato]. Elipsóides térmicas com probabilidade de 50%.

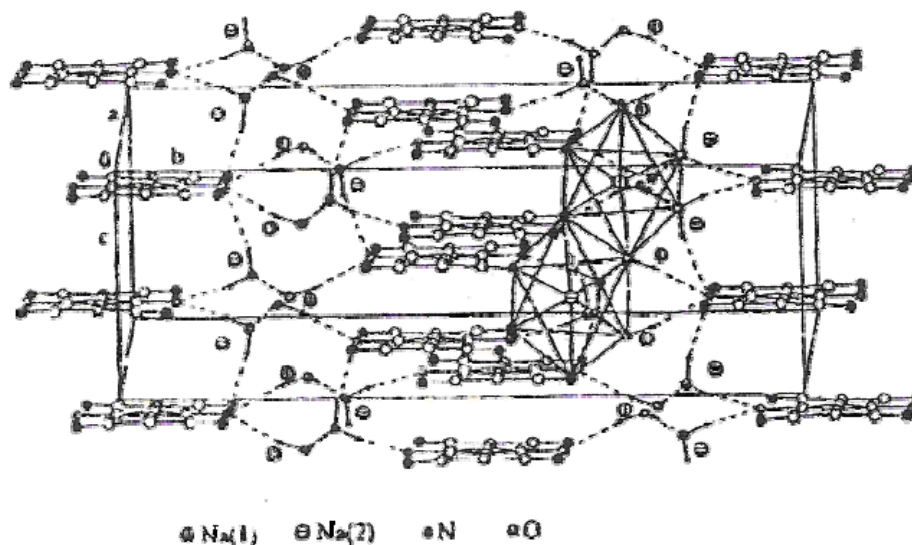


Figura 1.15. Empacotamento cristalino para o composto 1,3 bis (dicianometileno) esquarato de sódio, evidenciando as camadas contendo os cátions e ânions e o poliedro de coordenação sobre os íons sódio. As linhas pontilhadas indicam as ligações de hidrogênio.

Na Figura 1.16 está uma representação muito aproximada da estrutura do diânion. De posse das distâncias das ligações chega-se a conclusão de que a estrutura representada na Figura 1.17 representa a menor perturbação nas ligações evidenciadas pelas formas canônicas com carga negativa localizada nos átomos mais eletronegativos da molécula.

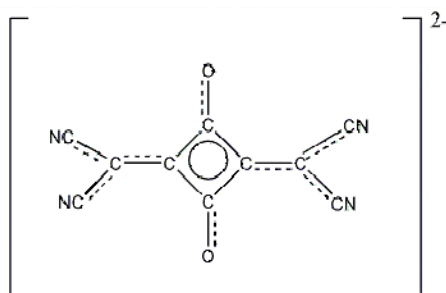


Figura 1.16. Estrutura aproximada das distâncias de ligação para o íon 1,3 bis (dicianometileno) esquarato.

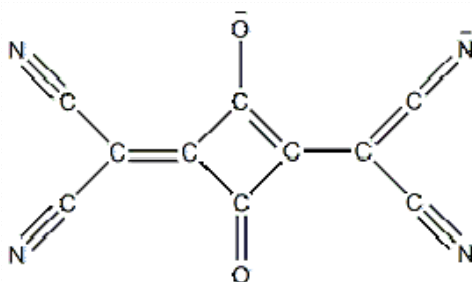


Figura 1.17. Forma canônica que indica a concentração de carga negativa sobre os elementos mais eletronegativos do íon 1,3 bis (dicianometileno) esquarato.

A estrutura cristalina da esquaraína 1,2 substituída por grupos dicianometileno de sódio com meia molécula de dioxano e quatro moléculas de água (Figura 1.18) também é reportada na literatura [63].

Pode-se observar que o anel encontra-se plano com pequenos desvios (não excedem 0,007 Å). As distâncias de ligações dos átomos de carbono pertencentes ao anel podem ser consideradas iguais com um valor de 1,422 Å, o que indica um significativo caráter residual de dupla ligação. No caso do ácido esquárico, as distâncias das ligações dos átomos de carbono do anel equivalentes possuem um valor de 1,458 e 1,454 Å. A distância de uma dupla ligação é menor que estas, cerca de 1,405 Å. Medidas de ESR confirmam que a estrutura do 1,2 bis(dicianometileno) esquarato possui uma extensão do caráter de elétrons π [63]. A molécula de dioxano está localizada sobre um centro de inversão, tem uma conformação na forma de cadeira e é um componente essencial para o crescimento do cristal.

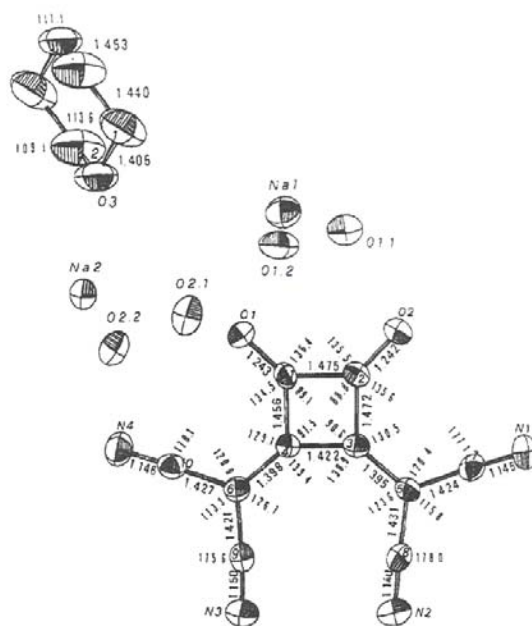


Figura 1.18. Estrutura cristalina para o composto 1,2 bis (dicianometileno) esquarato de sódio.4H₂O.0.5 dioxano. Esquema com as distâncias de ligação e ângulos.

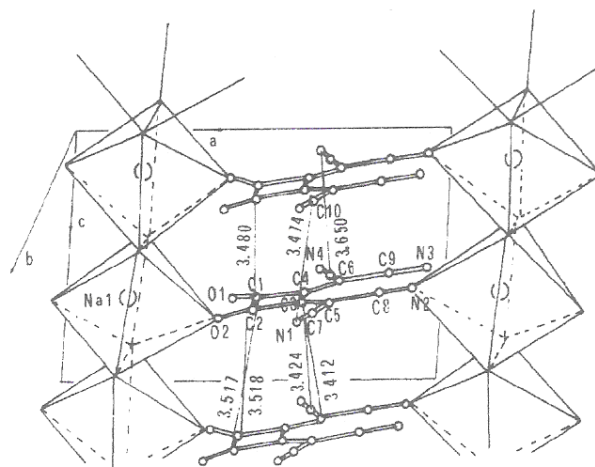


Figura 1.19. Empacotamento cristalino visto ao longo do eixo c para o composto 1,2 bis (dicianometileno) esquarato de sódio.4H₂O.0.5 dioxano.

Na Figura 1.20 pode ser visto o empacotamento cristalino do composto em questão que pertence ao sistema cristalino monoclinico e ao grupo espacial P2₁/c. Pode-se observar que dentro de uma célula unitária existem duas unidades do diânion relacionadas entre si por um centro de inversão. As várias camadas são estendidas por fortes ligações de hidrogênio.

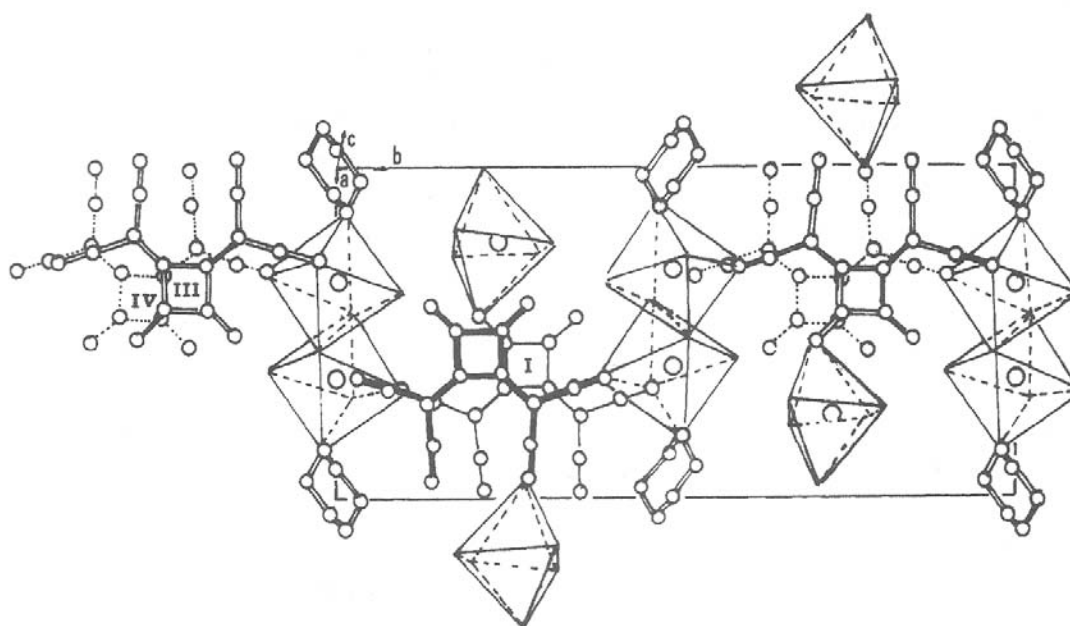


Figura 1.20. Empacotamento cristalino para o composto 1,2 bis(dicianometileno) esquarato de sódio.4H₂O.0.5 dioxano.

Compostos com metais de transição são bastante raros na literatura. A esquaraina 1,2 apresenta estrutura cristalina de um complexo com Cu (I) [64] e Galibert e colaboradores [65] sintetizaram um complexo de Cu (II) com a esquaraina 1,3. No caso do complexo obtido por Pena e colaboradores [64] com cobre (I) (Figura 1.21), tem-se a presença de um eixo de simetria posicionado entre o eixo Cu-Cu' e entre a ligação formada pelos dois átomos de carbono do anel C2-C2'. A distância Cu-Cu é suficientemente grande (5,0218 Å) para impedir qualquer interação metal-metal das duas unidades.

O anel do pseudo-oxocarbono é plano. Entretanto, os desvios dos grupos ciano do melhor plano formado pelo anel é significativo e contribui para uma perda de planaridade no complexo e, esta é acompanhada por uma perda de deslocalização π no anel. Na Figura 1.21 está representada a estrutura cristalina para o complexo de cobre (I) que apresenta um sistema cristalino monoclinico e ao grupo espacial C2/c.

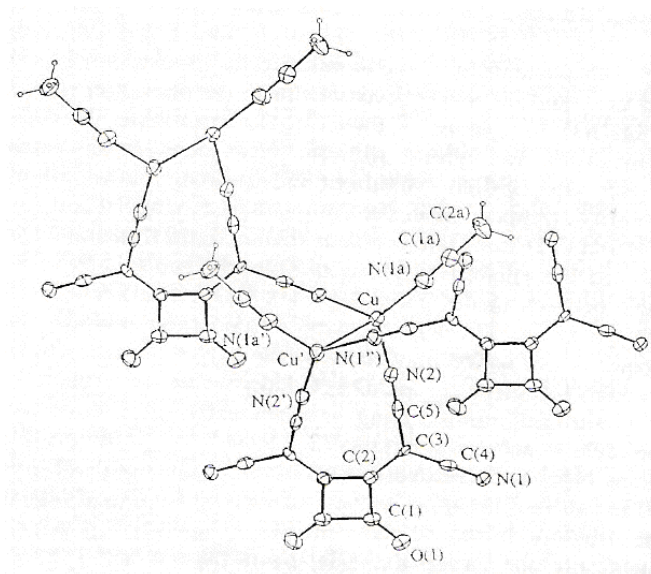


Figura 1.21. Estrutura cristalina do complexo Cu_2 [1,2 bis(dicianometileno) esquarato]. $(\text{CH}_3\text{CN})_2$.
Elipsóides térmicas com probabilidade de 50%.

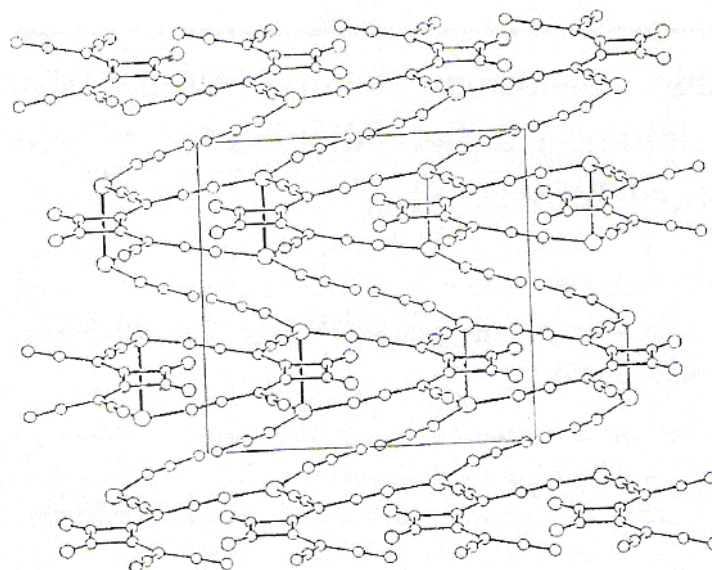


Figura 1.22. Empacotamento cristalino do complexo Cu_2 [1,2 bis(dicianometileno) esquarato]. $(\text{CH}_3\text{CN})_2$.

Na Figura 1.23 está representada a estrutura cristalina para o complexo de cobre (II) com o ligante 1,3 substituído obtido por Galibert e colaboradores [65,66]. Este composto apresenta-se num sistema cristalino monoclinico e ao grupo espacial $P2_1/n$.

A estrutura do complexo é quase plana com infinitas cadeias paralelas ao eixo b. Cada íon cobre (II) se encontra coordenado octaédricamente e está situado cristalograficamente no centro de inversão. O anel do pseudo-oxocarbono incluindo os dois oxigênios cetônicos são planos e o centro de inversão cristalográfico passa pelo centro do anel.

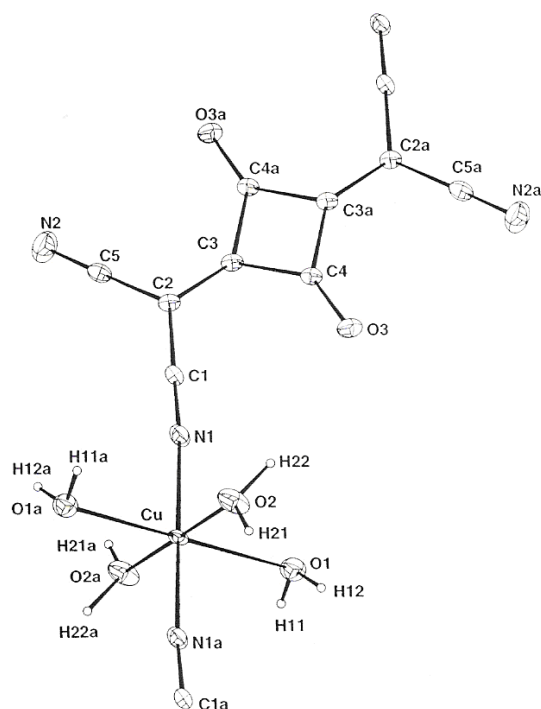


Figura 1.23. Estrutura cristalina para o íon 1,3 bis (dicianometileno) esquarato.

Os desvios observados entre os grupos cianometileno e o anel é de somente 0,82 Å. As distâncias Cu-Cu dentro da cadeia é de 12,312 Å e entre duas cadeias é de 6,168 Å suficientemente grandes para não permitir uma significativa interação metal-metal.

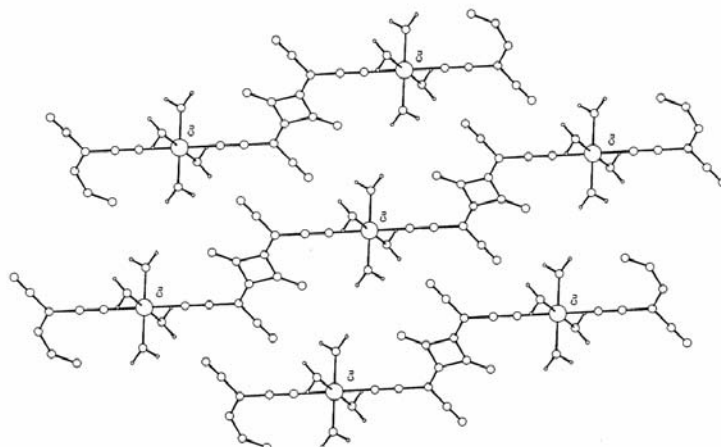


Figura 1.24. Empacotamento cristalino do complexo Cu.[1,3 bis(dicianometileno) esquarato]. (H₂O)₄.

Na Figura 1.25 está representada a estrutura cristalina para o diânion do composto 1,3 bis(dicianometileno) esquarato com duas moléculas de fenilfosfina e duas moléculas de água. Sua estrutura foi caracterizada por difração de raio X [53]. Este composto apresenta-se num sistema cristalino triclinico e ao grupo espacial $P\bar{1}$.

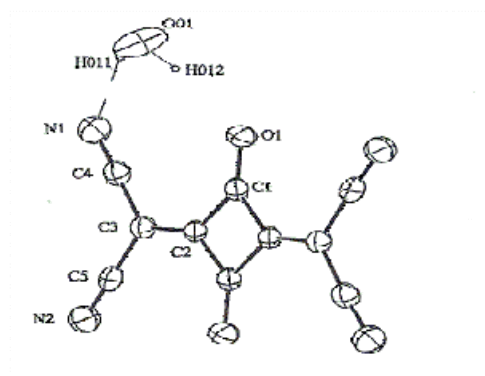


Figura 1.25. Representação da estrutura do diânion de {[Ph₄P]₂[1,3 bis(dicianometileno) esquarato]}.2H₂O}.

Com o diânion como ligante mais dois complexos foram obtidos e caracterizados por difração de raios X, espectroscopia UV-vis e ainda por medidas eletroquímicas [53]. Complexo com Cu (II) com o diânion mais quatro moléculas de água coordenadas e mais duas de hidratação forma uma cadeia polimérica com os átomos de cobre ligados a dois grupos nitrilas do ligante (Figura 1.26). Este composto apresenta-se num sistema cristalino monoclinico e ao grupo espacial $P2_1/c$.

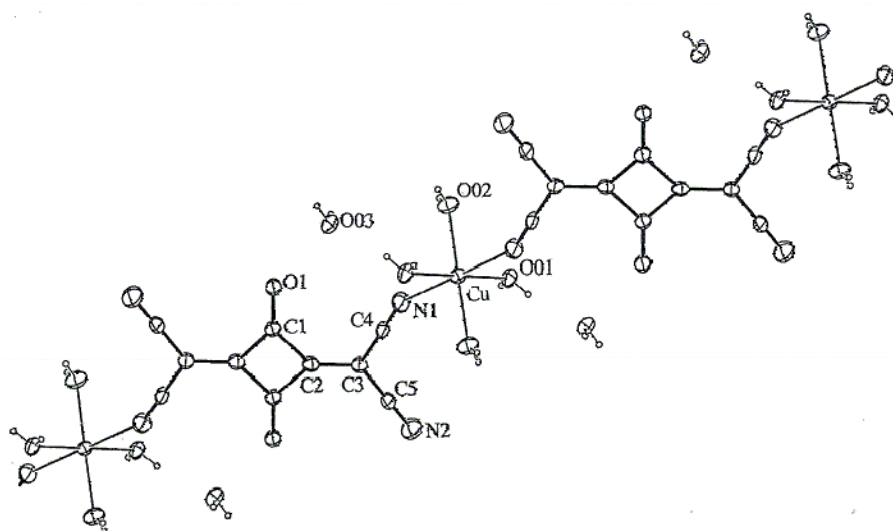


Figura 1.26. Representação da estrutura polimérica de $\{Cu.[1,3 \text{ bis(dicianometileno) esquarato}].(H_2O)_4.2 H_2O\}_n$

O complexo de cobre (I) com o ligante 1,3-substituído [53] se apresenta num sistema cristalino monoclinico e ao grupo espacial $P2_1/n$. Nesta estrutura encontram-se quatro moléculas de acetonitrila coordenadas e duas moléculas não coordenadas formando uma cadeia polimérica com os átomos de cobre ligados pelos quatro grupos nitrila do ligante (Figura 1.27). Em solução de acetonitrila, os complexos de cobre se dissociam. Além disso, o Cu (II) é reduzido a Cu (I) pelo diânion. A eletroquímica no estado sólido (polímero que reveste o eletrodo) mostra a transição redox dos diferentes compostos.

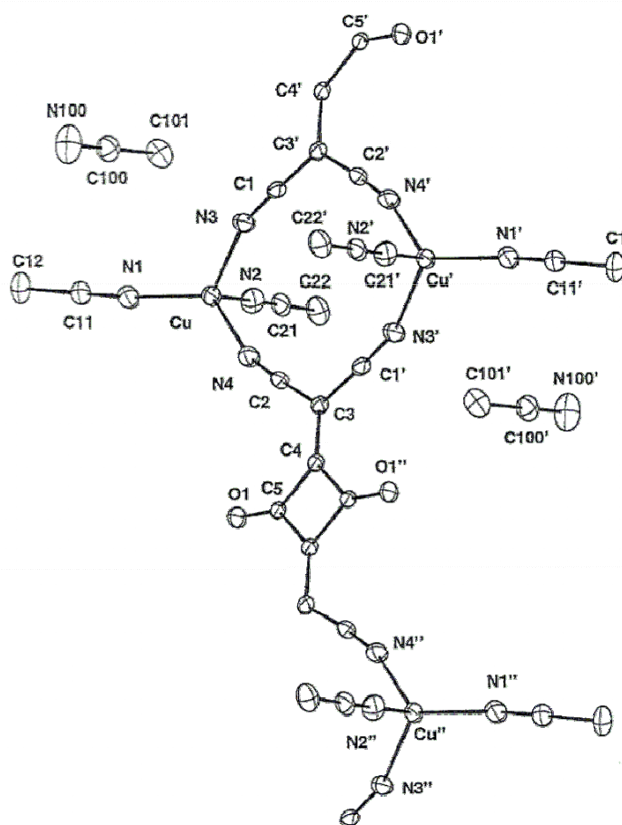


Figura 1.27. Representação estrutural da unidade de $\{Cu_2.[1,3 \text{ bis(dicianometileno) esquarato}].(CH_3CN)_4.2CH_3CN\}$.

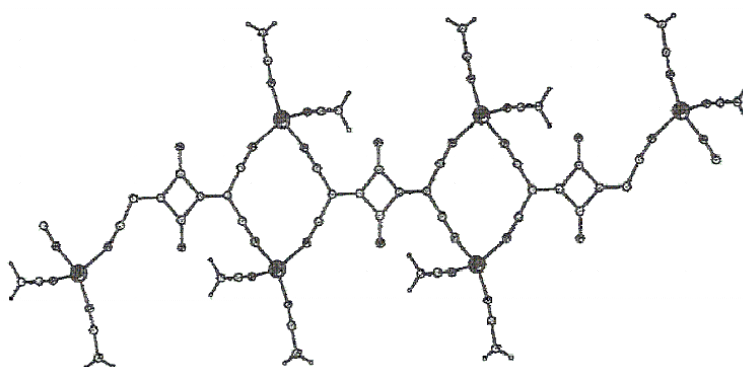


Figura 1.28. Representação da estrutura polimérica de $\{Cu_2.[1,3 \text{ bis(dicianometileno) esquarato}].(CH_3CN)_4.2CH_3CN\}$.

O único metal de transição utilizado na literatura para complexação com estes diânions 1,2 e 1,3 é o átomo de cobre. Existe uma lacuna no que diz respeito à síntese, ao estudo espectroscópico e até de estruturas cristalinas destes ligantes com os demais metais de transição.

O estudo espectroscópico destas espécies químicas é de grande importância para a compreensão dos aspectos vibracionais e eletrônicos que regem este grupo singular de esquarinas. Estudar estas características espectroscópicas dos derivados do íon esquarato faz-se necessário, uma vez que amplia o conhecimento acerca do próprio íon. A síntese de oxocarbonos substituídos por grupos dicianometileno é interessante uma vez que é possível, entre outras razões, explorar as modificações espectrais causadas pela redução de simetria.

1.5. Referências

1. Seitz, G.; Imming, P., *Chem. Rev.*, **92**, **1992**, 1227.
2. Cohen, S.; Lacher, J. R.; Park, J. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, **1959**, 3480.
3. Eggerding, D.; West, R., *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, **1976**, 3641.
4. Junqueira, G. M. A.; Rocha, W. R.; de Almeida, W. B.; dos Santos, H. F., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, **2002**, 2517.
5. Campos-Vallette, M.; Figueroa, K.A.; Puebla. C., *Spec. Letters.*, **21**, **1988**, 303.
6. West, R., *Oxocarbons*, Academic, London, 1980.
7. Junqueira, G. M. A.; Rocha, W. R.; de Almeida, W. B.; dos Santos, H.F., *J. Mol. Struct. (Theo.)* **719**, **2005**, 31.
8. Santos, P. S.; Sala, O.; Noda, L. K.; Gonçalves, N. S., *Spec. Acta A*, **56**, **2000**, 1553.
9. Takahashi, M.; Kaya, K.; Ito, M., *J. Chem. Phys.*, **35**, **1978**, 293.
10. Stadeli, W.; Hollenstein, R.; Philipsborn, W., *Helv. Chim. Acta*, **60**, **1977**, 948.
- 11a. Ito, M.; West, R., *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, **1963**, 2580.
b. Santos, P.S.; Amaral, J.H.; de Oliveira, L.F.C., *J. Mol. Struct.*, **243**, **3**, **1991**, 223.
12. Macintyre, M. M.; Werkema, M. S., *J. Chem. Phys.*, **42**, **1964**, 3563.
13. Baezinger, N. C.; Hegenbarth, J. J.; Williams, D. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, **1963**, 1539.
14. West, R.; Eggerding, D.; Perkins, J.; Handy, D.; Tuazon, E. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, **1979**, 1710.
15. Lautié, A.; Lautié, M.-F.; Novak, A., *Can. J. Chem.*, **63**, **1985**, 1394.
16. Patton, E. V.; West, R., *J. Phys. Chem.*, **77**, **1973**, 2652.

17. Carré, B.; Paris, J.; Fabre, P. L.; Jourdanaud, S.; Castan, P.; Deguenon, D.; Winner, S., *Bull Soc. Chim. Fr.*, 127, **1990**, 367.
18. Fabre, P. L.; Dumestre, F.; Soula, B.; Galibert, A. M., *Electrochim. Acta*, 45, **2000**, 2697.
19. Sant'Ana, A.C.; Santos, P.S.; M. L.A., Temperini, *J. Electroanal. Chem.*, 571, **2004**, 247.
20. Lopes, J. G. S.; Farani, R. A.; de Oliveira, L. F.; Santos, P. S., *J.Raman Spec.*, 35, 2, **2004**, 131.
21. de Oliveira, L.F.C.; Santos, P. S., *J. Mol. Struct.*, 269, **1992**, , 85.
22. Brouca-Cabarrecq, C.; Mohanu, C.A.; Millet, P.; Trombe, J.C., *J. Sol. State Chem.*, 177, **2004**, 2575.
23. Onaran, M. B.; Comeau, A. B.; Seto, C. T., *J. Org. Chem.*, 70,17, **2005**, 10792.
24. Santos, P. S.; Sala, O.; Noda, L. K.; Gonçalves, N. S., *Spectrochim. Acta*, 56A, **2000**, 1562.
25. de Oliveira, L.F.C.; *Tese de doutoramento, Instituto de Química da Universidade Federal de São Paulo*, São Paulo, **1991**.
26. Huheey, J.; Keiter, E.A.; Keiter, R.L., *Inorg. Chem.: Principles of Structure and Reactivity*, 4th ed., Harper Collins: New York, **1993**.
27. Fu, A.; Lu, J.Y.; Huang, X.; Li, J., *J. Alloys and Compounds*, 89, **2001**, 319.
28. Lam, C.K.; Mark, T.C.W., *Tetrahedron*, 56, **2000**, 6657.
29. Mathew, S.; Paul, G.; Shivasankar, K.; Choudhury, A.; Rao, C.N.R., *J. Mol. Struct.*, 641, **2002**, 263.
30. Dumestre, F.; Soula, B.; Galibert, A-M.; Fabré, P-L.; Bernardinelli, G.; Donnadiou, B.; Castan, P., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 4131.

31. Das, N.; Ghosh, A.; Arif, A.M., Stang, *Inorg. Chem.*, **44**, **2005**, 7130.
32. Köroglu, A. Bulut, A.; Uçar, I.; Nichol, G.S.; Harrington, R. W.; Clegg, W., *Acta Cryst.C*, **61**, **2005**, o678.
33. Uçar, I.; Bulut, A., *Acta Cryst. E*, **61**, **2005**, m2730.
34. Bouayad, A.; Trombe, J-C.; Gleizes, A., *Inorg. Chim. Acta*, **230**, **1995**, 1.
35. Chen, Q.; Liu, S.; Zubieta, J., *Inorg. Chim. Acta*, **175**, **1990**, , 269.
36. Castro, I.; Calatayad, M.L; Sletten, J.; Lloret, F.; Julve, M., *Inorg. Chim. Acta*, **287**, **1999**, 173.
37. Gonçalves, N. S.; Noda, L. K.; Neto, A. M. P.; Santos, P. S.; Mutarelli, S. R.; Sala, O., *J. Mol. Struc.*, **645**, **2002**, 185.
38. Fatiadi, A. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, **8**, **1978**, 2586.
39. de Oliveira, L. F.; Mutarelli, S. R.; Gonçalves, N. S.; Santos, P. S., *Quím. Nova*, **15**, **1**, **1992**, 55.
40. Tong, L.; Bi-Xian, P.; *Dyes and Pig.*, **43**, **1999**, 73.
41. Silva, M. R., *Dermat. Atual*, **4**, **4**, **1998**, 10.
42. Silva, C.E.; Diniz, R.; Rodrigues, B.L.; de Oliveira, L.F.C.; *J. Mole. Struc.*, no prelo.
43. Klewe, B., *Acta Chem. Scand.*, **25**, **6**, **1971**, 1975.
44. Park, S.-Y.; Jun, K.; Oh, S.W., *Bull. Korean Chem. Soc.* **26**, **3**, **2005**, 428.
45. Eddaoudi, M., Kim, J., Rosi, N., Vodak, D., Wachter, J., O’Keeffe, M., Yaghi, O.M., *Science*, **295**, **2002**, 469.
46. Akkari, H.; Bernard-Rocherullé, P.; Mérazig, H.; Roisnel, T.; Rocherullé, J., *Solis State Sciences*, **8**, **2006**, 704.
47. Gerecht, B.; Kämpchen, T.; Köhler, K.; Massa, W.; Offermann, G.; Schmidt, R. E.; Seitz, G.; Sutrisno, R., *Chem. Ber.*, **117**, **1984**, 2714.

48. Blinka, T. A.; West, R., *Tetrahedron Letteres*, 24, 15, **1983**, 1567.
49. Law, K. Y., *J. Phys. Chem.*, 99, **1995**, 9818.
50. Treibs, A.; Jacob, K., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 4, **1965**, 694.
51. Bigelow, R. W.; Freund, H. J., *J. Chem. Phys.*, 107, **1986**, 159.
52. Fabre, P. L.; Galibert, A. M.; Soula, B.; Dahan, F.; Castan, P., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 1529.
53. Fabre, P. L.; Pena, C.; Galibert, A. M.; Soula, B.; Bernadinelli, G.; Donnadiou, B.; Castan, P., *Can. J. Chem.*, 78, **2000**, 280.
54. Pena, C.; Galibert, A. M.; Soula, B.; Fabre, P-L.; Bernadinelli, G.; Castan, P., *J. Am. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 239.
55. Oswald, B.; Patsenker, L.; Duschl, J.; Szmecinski, H.; Wolfbeis, O. S.; Terpetschnig, E., *Bioconjugate Chem.*, 10, **1999**, 925.
56. Tran, K.; Scott, G. W.; Funk, D. J.; Moore, D. S., *J. Phys. Chem. US*, 100, **1996**, 11863.
57. Tatarets, A. L.; Fedyunyaeva, I. A.; Terpetschnig, E.; Patsenker, L. D., *Dyes . Pig.*, 64, **2005**, 125.36. Khan, M.I.; Chang, Y-D.; Chen, Q.; Salta, J.; Lee, Y-S.; O'Connor, C. J.; Zubieta, J., *Inorg. Chem.*, 33, **1994**, 6340.
58. Santos, P.F.; Reis, L.V.; Almeida, P.; Oliveira, A. S.; Vieira, L.F., *J. Photochem. And Photobiol. A: Chem.*, 160, **2003**, 159.
59. Neuse, E. W.; Green, B. R., *J. Org. Chem.*, 39, 26, **1974**, 3881.
60. Jiao, G. S.; Loudet, A.; Lee, H. B.; Kalinin, S.; Johansson, L. B-A.; Burgess, K., *Tetrahedron*, 59, **2003**, 3109.
61. Block, M. A. B.; Khan, A.; Hecht, *J. Org. Chem.*, 69, **2004**, 184.
62. Lunelli, B.; Monari, M.; Bottoni, A., *J. Phys. Chem. A*, 105, **2001**, 2257.

63. Buseti, V.; Lunelli, B., *J. Phys. Chem.*, **90**, **1986**, 2052.
64. Pena, C.; Galibert, A. M.; Soula, B.; Fabre, P-L.; Bernadinelli, G.; Castan, P., *J. Am. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 239.
65. Galibert, A. M.; Soula, B.; Donnadiou, B.; Fabre, P. L., *Inorg. Chim. Acta*, **313**, **2001**, 160.
66. Farnia, G.; Lunelli, B.; Marcuzzi, F.; Sandonà, G., *J. Electr. Chem.*, **404**, **1996**, 261.

2. Técnicas espectroscópicas

2.1. Espectroscopia Molecular

A espectroscopia é o estudo da interação entre radiação eletromagnética e matéria. A energia total molecular consiste de uma soma das energias necessárias para os movimentos translacional e rotacional, para as vibrações e para as transições eletrônicas. Em uma primeira aproximação estas contribuições para a energia total podem ser consideradas separadamente, uma vez que estas transições ocorrem em regiões muito distintas no espectro eletromagnético. As transições eletrônicas ocorrem em regiões do espectro referentes ao ultravioleta e visível. Rotações puras ocorrem na região de microondas ou infravermelho afastado enquanto as bandas referentes às transições vibracionais moleculares ocorrem na região do infravermelho do espectro.

Dentre as técnicas mais utilizadas para investigação das características vibracionais das moléculas estão a espectroscopia de absorção no infravermelho e a espectroscopia Raman (espalhamento Raman). Na espectroscopia vibracional obtêm-se informações sobre as ligações químicas através dos valores das frequências das vibrações ou ainda das constantes de força do oscilador responsável pela transição, além de informações a respeito da geometria molecular investigando o número de modos vibracionais ativos no infravermelho e Raman.

A região do espectro que compreende o visível e o ultravioleta é muito mais energética e pode promover a redistribuição dos elétrons na molécula, de modo que o potencial energético é modificado. Assim, a espectroscopia eletrônica nos permite, a partir da teoria do orbital molecular, compreender a distribuição dos elétrons na molécula; pode-se assim concluir através destas análises qual a simetria molecular envolvida.

2.1.2. Espectroscopia Vibracional – Aspectos Gerais

O espalhamento Raman e a absorção no infravermelho são técnicas que permitem a identificação das mais variadas substâncias simplesmente através do seu espectro vibracional. São consideradas técnicas complementares uma vez que ambas nos fornecem informações vibracionais, porém os princípios físicos para a obtenção destas informações são diferentes.

Em cada modo normal de vibração a molécula vibra com a mesma frequência, e os átomos passam pela posição de equilíbrio simultaneamente, tornando possível a obtenção de informações tais como número de bandas, frequências em que tais vibrações ocorrem e a intensidade relativa associada a cada modo normal de vibração. Estas variáveis nos possibilitam concluir a respeito da estrutura molecular, conformação, ambiente químico no qual aquela espécie está inserida (tipo de interações com solvente, interações de caráter intra e intermolecular).

2.1.2.1. Espectroscopia de absorção no infravermelho (IV)

Na espectroscopia de absorção no infravermelho, luz de diferentes frequências é passada através da amostra, e a intensidade da luz transmitida é medida para cada frequência. Em frequências correspondentes à energia vibracional da amostra, a luz é absorvida, enquanto que em frequências que não correspondem à energia necessária para a vibração, a luz é transmitida. Este tipo de transição envolve a interação de fótons de forma ressonante em estados vibracionais da molécula, na região do espectro eletromagnético que compreende o infravermelho (IV), entre 4000 a 100 cm^{-1} . A energia do fóton absorvido deve ser igual à diferença de energia de dois estados da molécula, como mostra a Equação 1.

$$h\nu = E_2 - E_1 \quad (1)$$

Considerando o modelo do oscilador harmônico e um tratamento mecânico-quântico para as vibrações, tem-se que as transições somente serão permitidas se a diferença entre números quânticos de dois níveis de energia (v) envolvidos seja igual a:

$$\Delta v = \pm 1 \quad (2)$$

No entanto, considerando uma molécula qualquer com N átomos tem-se que o número de graus de liberdade desta molécula é $3N$. Subtraindo o número de rotações e translações nas três direções, tem-se para uma molécula não-linear $3N - 6$ graus de liberdade e para uma molécula linear $3N - 5$. Porém, nem todos os modos normais de vibração darão origem a vibrações moleculares no espectro de infravermelho devido a uma regra de seleção específica que rege esta técnica. Esta regra impõe uma condição para a existência de atividade de qualquer modo vibracional no infravermelho: a variação de dipolo elétrico (μ) da molécula com o movimento vibracional. Este dipolo elétrico intrínseco da molécula deve acoplar com o campo elétrico da radiação incidente:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_i} \right)_0 \neq 0 \quad (3)$$

onde Q_i é a coordenada normal associada ao i -ésimo modo normal da molécula.

Assim, grupos moleculares formados por elementos muito polarizáveis resultarão em bandas com alta intensidade no espectro de infravermelho uma vez que durante no movimento vibracional, seja este de estiramento ou deformação, a relação explicitada acima terá um valor significativo. A intensidade da banda no infravermelho está diretamente relacionada com o quadrado da relação anterior, assim em vibrações formadas por grupos que formam ligações muito polarizadas terão uma relação quadrática de $\partial\mu/\partial Q_i$ que resultará em valores significativos.

O parâmetro responsável por transições em espectroscopia eletrônica e vibracional no infravermelho é o momento de dipolo elétrico de transição. Comparando as transições permitidas em ambas as técnicas, as eletrônicas apresentam um valor bem

maior para o momento de dipolo elétrico de transição do que no infravermelho. Este fato faz com que as transições eletrônicas apresentem um valor de absorvidade molar muito maior quando comparadas às transições que ocorrem na região do infravermelho. No caso de transições vibracionais no infravermelho a diferença de distribuição de carga é muito menor que a eletrônica e é causada exclusivamente pelos movimentos nucleares. Assim, no infravermelho têm-se transições vibracionais cujas intensidades são diretamente dependentes do modo de distribuição de carga no estado eletrônico fundamental. Já as transições vibrônicas envolvem simultaneamente contribuição de estados vibracionais pertencentes a estados eletrônicos diferentes (Figura 2.1).

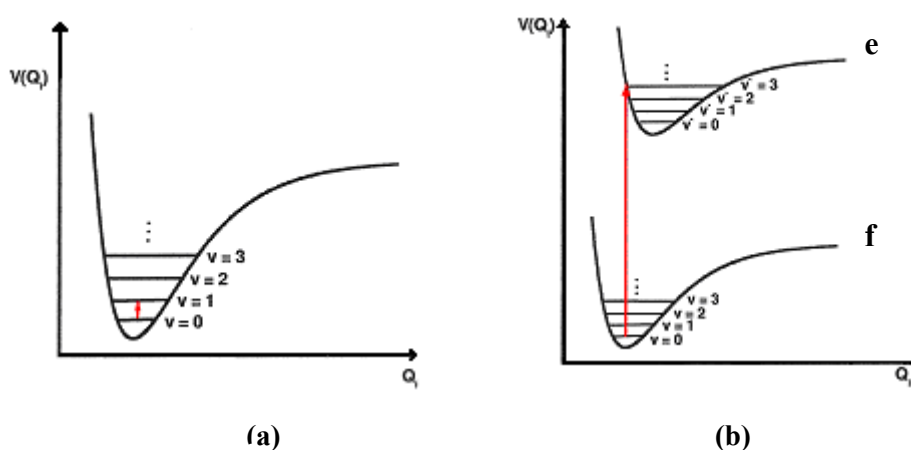


Figura 2.1. (a) Transição vibracional no IV e (b) Transição vibrônica.[1a].

A expressão que representa o momento de transição está representada na Equação 4.

$$\mu_{mn} = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_m^* \hat{\mu} \psi_n d\tau \quad (4)$$

onde ψ_m e ψ_n representam as funções de onda dos estados vibracionais (no caso de transições vibracionais) e dos estados eletrônicos (quando a transição for vibrônica) que correspondem aos estados final e inicial das respectivas transições e, μ é o operador momento de dipolo elétrico. O quadrado deste momento de transição $(\mu_{mn})^2$ está

relacionado com a absorvidade molar que é uma grandeza que pode ser medida experimentalmente.

2.1.2.2. Espectroscopia Raman

A utilização conjunta das técnicas de espectroscopia de absorção no infravermelho e Raman para determinação de propriedades moleculares como a geometria molecular, através do uso da teoria de grupo, leva a uma associação errada de que a espectroscopia Raman é uma técnica essencialmente vibracional. Embora várias vezes esta aproximação seja muito boa, as transições entre níveis de energia podem também estar ocorrendo entre estados rotacionais, eletrônicos ou mesmo de spin.

Tal como o espectro de infravermelho, o espectro Raman também fornece informações vibracionais. O fato destes espectros não serem iguais nos remete a idéia de que em cada técnica têm-se regras de seleção diferentes, fato este facilmente observado em moléculas com elevada simetria molecular.

A aproximação para o oscilador harmônico utilizada anteriormente para a absorção no infravermelho também é válida para a espectroscopia Raman (cuja regra de seleção fornece $\nu = \pm 1$). A regra de seleção específica a ser considerada para esta espectroscopia está representada pela Equação 5.

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_i} \right)_0 \neq 0 \quad (5)$$

onde α é a polarizabilidade eletrônica molecular. A polarizabilidade é uma propriedade tensorial que determina a atividade de modos vibracionais na espectroscopia Raman.

A espectroscopia Raman envolve o espalhamento de fótons de forma inelástica enquanto as espectroscopias de absorção no infravermelho e a eletrônica envolvem a absorção de fótons na forma de ressonância. Considera-se que o espalhamento Raman envolva dois fótons sendo um incidente e um espalhado. De acordo com o princípio da conservação de energia tem-se que a diferença energética de ambos os fótons deve ser

igual a diferença entre dois estados moleculares envolvidos. Porém, os fótons individualmente possuem energias que não correspondem a diferença de energia de dois quaisquer estados moleculares, como mostrado na Figura 2.2.

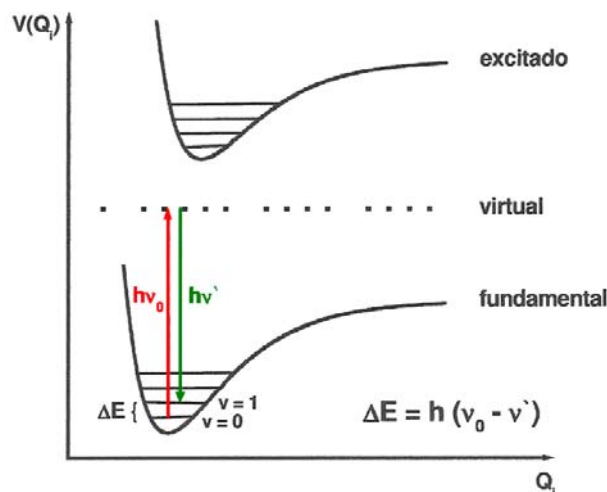


Figura 2.2. Transição vibracional Raman [1b].

Os fótons envolvidos não podem ser considerados separadamente pois não se trata de uma absorção seguida de emissão como em outros processos, por exemplo na fluorescência. Como o intervalo de tempo envolvido no espalhamento é muito pequeno, da ordem de 10^{-15} s, e que de acordo com o princípio da incerteza e a relação de tempo e energia ($\Delta E \Delta t \geq \hbar$), tem-se que a energia do estado virtual não precisa satisfazer o princípio da conservação de energia. O estado virtual recebe este nome justamente pelo fato de que o mesmo não pertence a nenhum dos estados estacionários da molécula, o estado virtual seria uma contribuição do sistema formado pela interação entre a molécula e a radiação.

O efeito Raman envolve a interação do campo eletromagnético da radiação incidente com a distribuição da nuvem eletrônica molecular. A radiação utilizada é monocromática, podendo-se escolher vários comprimentos de onda inclusive no visível para perturbar os elétrons das moléculas. Assim sendo, os elétrons respondem de forma a modificar sua organização eletrônica primitiva. A polarizabilidade eletrônica, α , seria esta resposta eletrônica. O campo elétrico oscilante induz um momento de dipolo, \vec{P} ,

que pode ser decomposto em componentes que oscilam com a mesma frequência do campo elétrico alternante (\vec{E}), além de outras componentes cujas frequências são moduladas pelas frequências vibracionais da molécula.

$$\vec{P} = \alpha \vec{E} \quad (6)$$

A polarizabilidade pode ser pensada como sendo a facilidade com que a molécula consegue modificar ou deformar sua nuvem eletrônica na presença de um campo elétrico. Na presença de radiação eletromagnética, a polarizabilidade terá seu valor modulado pela frequência da radiação incidente, e também das frequências das vibrações moleculares. Considerando uma molécula diatômica têm-se três componentes do momento de dipolo induzido com dependência temporal que variam com ν_0 , $\nu_0 + \nu_v$, $\nu_0 - \nu_v$, onde ν_v corresponde a uma das $3N - 6$ frequências vibracionais da molécula.

$$P = \underbrace{\alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t)}_{\text{I}} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 \underbrace{Q_0 E_0}_{\text{II}} \left\{ \underbrace{\cos[2\pi(\nu_0 + \nu_v)t]}_{\text{II}} + \underbrace{\cos[2\pi(\nu_0 - \nu_v)t]}_{\text{III}} \right\} \quad (7)$$

A Equação 7 possui 3 termos onde o primeiro contém somente a frequência da radiação incidente correspondendo ao espalhamento Rayleigh (espalhamento totalmente elástico). No segundo e terceiro termos têm-se radiação com frequências diferentes da radiação incidente, $\nu_0 + \nu_v$ referente ao espalhamento anti-Stokes e com frequência $\nu_0 - \nu_v$ que se refere ao espalhamento Stokes. Para que o segundo e terceiro termos tenham uma contribuição é necessário que obedecem a regra de seleção $\partial\alpha/\partial Q_i \neq 0$, ou seja, que haja variação da polarizabilidade com o deslocamento da coordenada q em torno da posição de equilíbrio. Os espalhamentos Stokes, anti-Stokes (espalhamentos inelásticos) e Rayleigh (espalhamento elástico) podem ser esquematizados como mostrado na Figura 2.3.

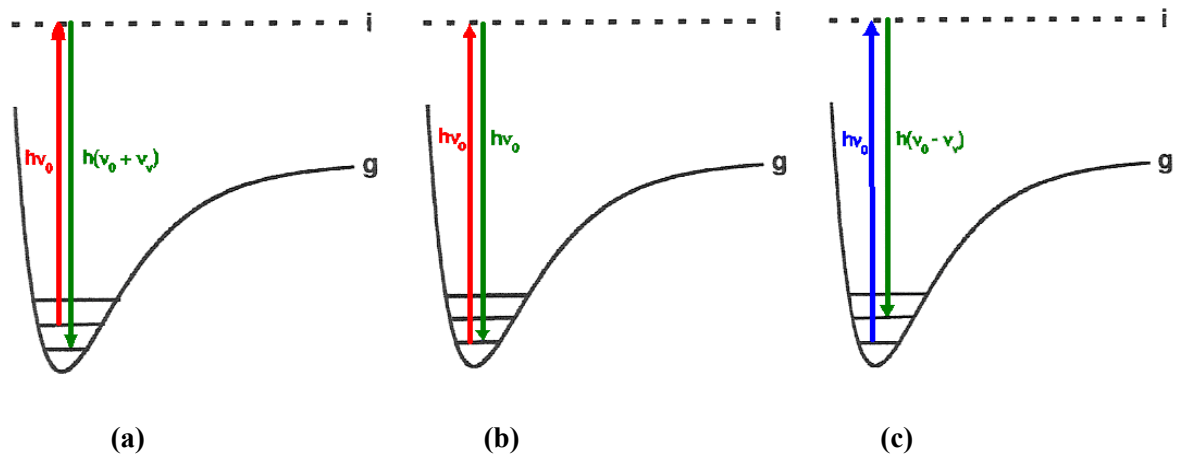


Figura 2.3. Espalhamentos (a) Anti-Stokes, (b) Rayleigh e (c) Stokes [1b].

O efeito Raman envolve estados iniciais, finais e um conjunto de estados virtuais cujas energias não possuem valor limite dificultando o cálculo da intensidade uma vez que seria necessário considerar infinitos estados virtuais para a polarizabilidade eletrônica. Em 1934, G. Placzek [2] publicou um trabalho introduzindo uma nova aproximação para o cálculo da polarizabilidade. Nesta aproximação, que ficou conhecida como aproximação de Placzek ou ainda Teoria da polarizabilidade do efeito Raman, o autor considera apenas a polarizabilidade do estado fundamental. Nesta aproximação há várias condições a serem satisfeitas dentre elas a que impõe que a energia do fóton de excitação deve ser muito menor que a energia correspondente à energia da transição eletrônica mais baixa da molécula. Para a obtenção desta energia, utilizam-se lasers de excitação na região do visível. Quando estas condições são satisfeitas o efeito Raman é chamado de efeito Raman normal ou ainda efeito Raman ordinário. No efeito Raman normal a polarizabilidade de transição pode ser expressa da seguinte maneira:

$$\alpha_{mn} = \frac{1}{ch} \sum_{r \neq g} \frac{M_{nr} M_{rm}}{\nu_{rn} - \nu_0} + \frac{M_{nr} M_{rm}}{\nu_{rm} + \nu_0} \quad (8)$$

onde h é a constante de Planck e r é qualquer nível de um conjunto de estados pertencentes à molécula sem perturbação, ν_{rn} e ν_{rm} são as frequências correspondentes aos estados m e n indicados e M_{nr} e M_{rm} são os respectivos momentos de dipolo de transição. A polarizabilidade de transição envolve um conjunto de transições virtuais, com exceção do estado fundamental. Porém, α_{mn} tem uma relação maior com o estado fundamental que está representado pela combinação linear de todos os outros estados moleculares. Assim, o conjunto de transições virtuais pode ser representado sucintamente por uma única transição do estado fundamental para um estado virtual que é muito semelhante em termos de propriedades de simetria ao próprio estado fundamental.

No caso do efeito Raman normal o parâmetro relacionado à intensidade das linhas Raman consiste na derivada da α com relação à coordenada normal (Equação 9).

$$I_i \propto \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_i} \right)_0^2 \quad (9)$$

Como já foi discutido no formalismo de Placzek onde se assume que a energia do primeiro estado eletrônico excitado é muito maior que a do fóton, tem-se que a intensidade Raman passa a ser uma propriedade apenas do estado eletrônico fundamental assim como na espectroscopia de absorção no infravermelho. Como consequência deste fato tem-se a previsão de quais modos vibracionais são mais ou menos intensificados pelo efeito Raman a partir de análises como simetria e teoria de grupo. Assim, modos totalmente simétricos serão os mais intensificados nesta espectroscopia. E ainda, a comparação de espectros de moléculas pertencentes ao mesmo grupo de ponto, tem-se que a molécula que apresentar maior polarizabilidade eletrônica molecular terá consequentemente bandas com maior intensidade. Moléculas que contém grupos como alcenos, alcinos e nitrilas apresentam bandas relativamente mais intensas nos espectros Raman devido a facilidade de polarização dos elétrons π presentes na ligação. Observa-se uma clara distinção entre polarizabilidade e polaridade da ligação, uma vez que o aumento desta implica, geralmente, em uma diminuição da

polarizabilidade. Esta distinção é importante, pois ligações muito polares (como exemplo a carbonila C=O) apresentam-se como bandas fracas no espectro Raman devido a dificuldade de interferir na nuvem eletrônica modificando sua polarizabilidade, contrariamente as mesmas apresentam bandas vibracionais bem intensas no espectro de absorção no infravermelho, devido à alta polaridade molecular.

A intensidade do espalhamento Raman (I_{mn}) em função da intensidade da radiação excitante (I_0) pode ser representada pela Equação 10.

$$I_{mn} = KI_0\nu^4 \sum_{ij} \left| (\alpha_{ij})_{mn} \right|^2 \quad (10)$$

onde ν é a frequência da radiação incidente, i e j são coordenadas espaciais dos elementos do tensor polarizabilidade, m e n são os estados vibracionais dos estados fundamental e excitado e $(\alpha_{ij})_{mn}$ são as integrais do momento de transição que rege o espalhamento Raman. Nestas integrais estão presentes os momentos de transição eletrônicos e os termos de acoplamento vibrônico destes estados eletrônicos [3].

Transições eletrônicas virtuais proibidas possuem momento de dipolo de transição aproximadamente zero o que leva a uma intensidade Raman próxima de zero.

A espectroscopia Raman apresenta uma série de vantagens que a torna bastante atrativa do ponto de vista espectroscópico. Por exemplo, amostras em solução aquosa podem ser facilmente analisadas uma vez que a água (que é problema em várias técnicas) é um péssimo espalhador, pois possui baixa secção de choque de espalhamento. A análise é feita de forma não destrutiva, conservando o material a ser analisado, além do fato de que a amostra pode apresentar-se em qualquer estado de agregação. A região espectroscópica a ser analisada pode ser expandida até regiões de baixas frequências (aproximadamente 50 cm^{-1} ou até menos), tornando a análise muito mais completa, envolvendo os chamados modos de rede.

Além do efeito Raman normal ainda existem outras técnicas de espalhamento como o Raman ressonante, em que há intensificação do efeito, e o espalhamento Raman intensificado pela superfície - SERS (*Surface-Enhanced Raman Spectroscopy*), ambas são técnicas que levam a um aumento de sensibilidade.

2.1.3. Espectroscopia Eletrônica

A radiação eletromagnética com energia suficiente para causar transições eletrônicas também promove transições vibracionais e rotacionais. Diante disto tem-se que vários dos aspectos e conceitos discutidos em espectroscopia vibracional são válidos na abordagem utilizada em espectroscopia eletrônica.

Nas espectroscopias Raman e de absorção no infravermelho têm-se que as transições entre os níveis de energia vibracional ocorrem sempre em um único estado de potencial eletrônico. Na espectroscopia eletrônica a transição ocorre entre dois níveis eletrônicos de energia. O comprimento de onda em que a absorção ocorre é uma medida dos níveis de energia dos orbitais moleculares envolvidos na transição. Na região entre 120 e 200 nm, conhecida como ultravioleta no vácuo, tem-se a excitação de elétrons de ligações σ da molécula. Na região do espectro acima de 200 nm tem-se a excitação de elétrons de orbitais π , d, p e, particularmente, de orbitais π de sistemas conjugados.

A intensidade da absorção está relacionada basicamente em duas leis empíricas [4]. A primeira é a lei conhecida como *Lei de Lambert* que diz que a intensidade de luz incidente (I_0) absorvida é independente da fonte utilizada. A segunda lei conhecida como *Lei de Beer* diz que a absorção é proporcional ao número de moléculas absorvedoras, ou seja, à concentração da amostra (c). A combinação destas leis nos fornece a relação mostrada na Equação 11.

$$\log_{10} \frac{I_0}{I} = \varepsilon.l.c \quad (11)$$

onde I é a intensidade da luz transmitida, l é o comprimento do caminho ótico (cubeta) em centímetros e c é a concentração da amostra em mol/L. A relação $\log_{10} I_0/I$ é chamada de absorbância ou densidade ótica e ε é chamada de coeficiente de extinção molar.

A excitação dos elétrons é acompanhada de mudanças de números quânticos vibracionais e rotacionais, motivo pelo qual o espectro eletrônico é representado na forma de bandas contendo estruturas finas vibracionais e rotacionais.

Para uma transição eletrônica a integral do momento de transição tem a forma da Equação 12:

$$M = \int \psi'^* \hat{\mu} \psi d\tau \quad (12)$$

onde ψ' é a função de onda do estado excitado ψ é a função de onda do estado eletrônico fundamental. O operador momento de dipolo pode ser dividido em duas componentes, sendo que uma é dependente das coordenadas nucleares (μ_n) e outra coordenada dependente dos elétrons (μ_e). É uma aproximação razoável considerar que a função de onda total da molécula seja o seguinte produto de autofunções:

$$\psi = \psi_v \psi_{es} = \psi_v \psi_e \psi_s \quad (13)$$

onde ψ_v é a função de onda vibracional (nuclear), ψ_{es} função de onda eletrônica total, ψ_e função de onda eletrônica orbital e ψ_s autofunção de spin do elétron. Esta separação das funções de onda eletrônica e nuclear é a chamada aproximação de Born-Oppenheimer [5] que considera que os núcleos são muito mais pesados que os elétrons, portanto o movimento nuclear é muito mais lento que o dos elétrons. Assim a Equação 12 toma a seguinte forma:

$$M = \int \underbrace{\psi_v^* \psi_v}_{\text{I}} d\tau_n \int \underbrace{\psi_e^* \hat{\mu}_e \psi_e}_{\text{II}} d\tau_e \int \underbrace{\psi_s^* \psi_s}_{\text{III}} d\tau_s \quad (14)$$

onde o termo *I* é o chamado fator de Frank-Condon e representa a sobreposição das funções de onda dos estados eletrônicos excitado e fundamental. A magnitude desta integral modula a intensidade da banda de absorção. O termo *II* é a base da regra de seleção orbital e o termo *III* é a base da regra de seleção de spin. Observa-se que o

operador μ_e não atua na coordenada de spin. Se uma das integrais acima for nula tem-se que a transição é dita formalmente proibida.

A espectroscopia na região do ultravioleta e visível é uma técnica muito interessante pois nesta região do espectro (~200-800 nm) somente grupos contendo insaturações são verificados, no caso de compostos orgânicos. Grupos contendo apenas ligações σ não absorvem nesta faixa tornando parte da molécula “transparente” neste tipo de análise.

2.1.4. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear é basicamente outra forma de absorção semelhante à de absorção no infravermelho e no ultravioleta no que diz respeito à abordagem dos conceitos físicos. A técnica baseia-se em aplicar um campo magnético a uma amostra, que sob determinadas condições, pode absorver radiação eletromagnética na região de radiofrequência. A absorção ocorre em função de determinados núcleos na molécula.

Todos os núcleos possuem carga que, em alguns casos, gira em torno de um eixo nuclear gerando ao redor deste eixo um dipolo magnético. O momento angular da carga em movimento pode ser descrito em termos de número de spin, I , que pode assumir valores inteiros, semi-inteiros ou ainda nulos. A magnitude do dipolo gerado é expressa em termos do momento magnético nuclear, μ . Em termos mecânico-quântico, I determina o número de orientações diferentes que um núcleo pode assumir na presença de um campo elétrico uniforme. Este número de orientações obedece a fórmula $2I + 1$.

Núcleos que possuem spin I igual a zero correspondem a núcleos que não giram ao redor do seu próprio eixo, núcleos com spin igual ou maior que 1, são núcleos que possuem uma distribuição de carga não esférica. Núcleos com spin $\frac{1}{2}$ são os que interessam nesta espectroscopia uma vez que terão apenas duas orientações possíveis, ou seja, dois níveis de energia estabelecidos. Em aplicações na espectroscopia de RMN, ^1H e ^{13}C são os núcleos mais importantes, ambos com spin $\frac{1}{2}$. Estes núcleos podem assumir duas orientações, sendo que a de menor energia está alinhada com o campo

aplicado e a orientação de maior energia em direção oposta. A diferença de energia em ambas as orientações é:

$$\Delta E = \frac{h\gamma B_0}{2\pi} \quad (15)$$

onde B_0 é a força do campo magnético aplicado, γ é a razão giromagnética, uma constante de proporcionalidade entre o momento magnético, μ , e o número de spin I . O valor de γ é diferente para cada núcleo e pode ser calculado pela equação 16.

$$\gamma = \frac{2\pi\mu}{hI} \quad (16)$$

Considerando N_1 (α) como o número de núcleos no estado de menor energia e N_2 (β) como o número de núcleos no estado de energia maior, tem-se, de acordo com a distribuição de Boltzmann, a seguinte relação:

$$\frac{N_2}{N_1} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (17)$$

Quando um sinal de radiofrequência é aplicado sobre um sistema, a população de átomos nos respectivos estados pode ser modificada se a frequência aplicada se igualar à frequência com que o magneto nuclear entra em precessão no campo B_0 . A Figura 2.4 mostra um esquema de precessão do spin nuclear.

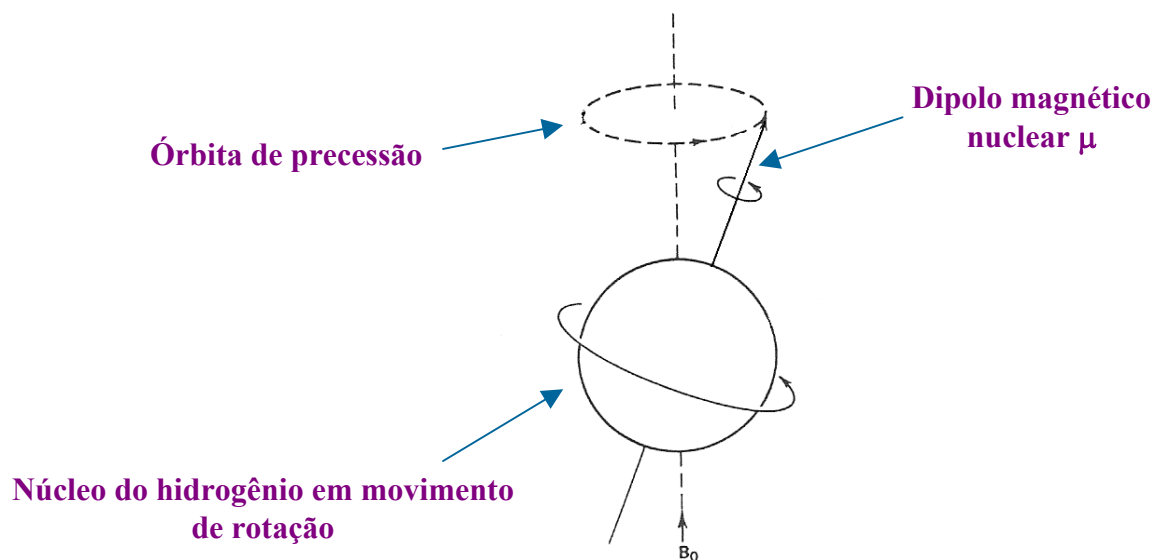


Figura 2.4. Órbita de precessão de um núcleo de hidrogênio e movimento de rotação [6].

Aumenta-se a população do estado excitado N_2 (β) e a frequência da ressonância é conhecida como a equação fundamental da RMN e relaciona a frequência da radiação eletromagnética (ν) com um campo eletromagnético de força B_0 (Equação 18).

$$\nu = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \quad (18)$$

Esta equação demonstra a dependência da frequência de ressonância com o campo aplicado e com a natureza do núcleo (em γ). A Figura 2.5 representa o efeito da transição observada na técnica de RMN.

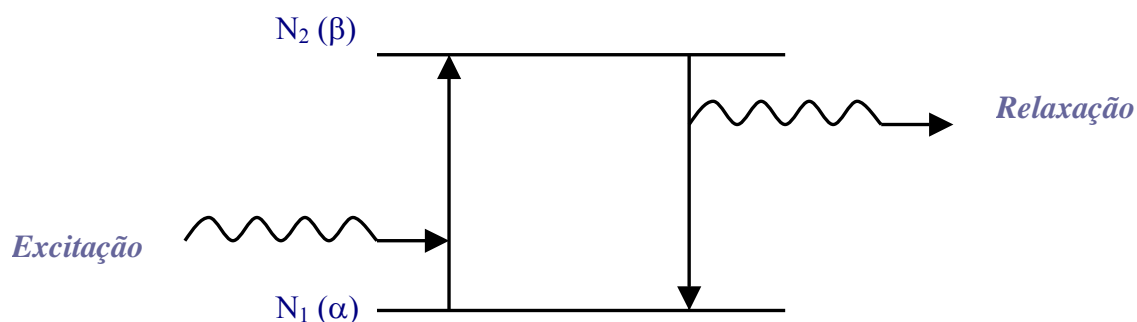


Figura 2.5. Transição nuclear de um estado de menor energia a um estado excitado [7].

De acordo com a equação básica da RMN apenas um sinal deveria ser observado a partir da interação da energia de radiofrequência com o B_0 e estes com os respectivos núcleos. Porém, os núcleos encontram-se blindados pelas nuvens eletrônicas que os cercam, cuja densidade varia com o ambiente químico, ou seja, depende do local que o núcleo se encontra na molécula, como representado na Figura 2.6. É esta variação que dá origem a sinais cujas absorções ocorrem em posições diferentes no espectro.

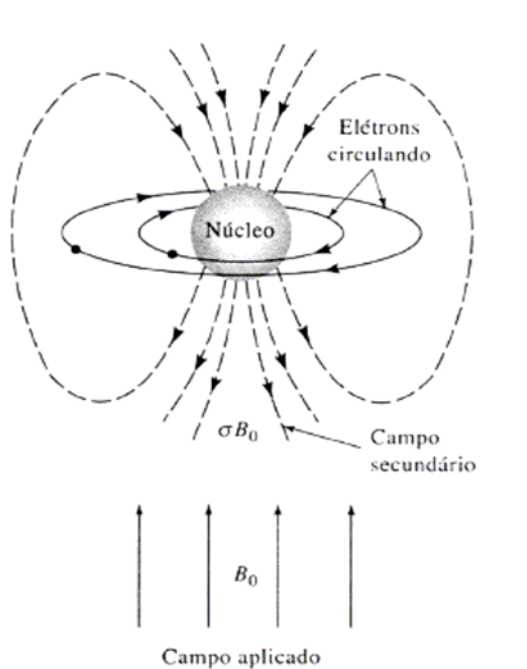


Figura 2.6. Representação do efeito do campo magnético aplicado sobre os elétrons.

Portanto, os elétrons ao se movimentarem, sob a ação de um campo magnético, dão origem a campo magnético próprio que atua em oposição ao campo aplicado. Isto resulta em um efeito conhecido como blindagem eletrônica, que pode contribuir para um diamagnetismo muito comum em compostos orgânicos. Caso as moléculas apresentem elétrons desemparelhados este paramagnetismo associado é muito maior que o efeito de diamagnetismo atribuído ao movimento dos elétrons sob ação do campo magnético.

A blindagem gerada será maior ou menor dependendo da densidade eletrônica em circulação. A posição em que ocorre a absorção de determinado núcleo em relação a um núcleo de referência dá origem aos deslocamentos químicos que quando medidos em Hz são diretamente proporcionais à força do campo aplicado B_0 .

Um fenômeno bastante comum em RMN são os acoplamentos spin-spin. Estes acoplamentos podem ser descritos como sendo o acoplamento indireto dos spins dos núcleos através da interveniência dos elétrons responsáveis pela ligação. Este acoplamento ocorre devido a tendência do elétron ligante emparelhar seu spin com o spin dos elétrons dos núcleos vizinhos.

A três principais características da técnica de RMN são os diferentes deslocamentos químicos observados, a intensidade do sinal e os acoplamentos spin-spin. Estas propriedades permitem a atribuição dos sinais obtidos e a caracterização da amostra.

2.2. Referências

- 1a.** Alberty, R.A.; Silbey, R.J., John Wiley& Sons, Inc., 2º edição, United States of America, **1996**, [pag. 490].
- 1b.** Alberty, R.A.; Silbey, R.J., John Wiley& Sons, Inc., 2º edição, United States of America, **1996**, [pag. 491].
- 2.** Placzek, G., Rayleigh-Streuung und Raman-Effekt, in: Marx, E., Handbuch of Radiologie, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, Volume 6, **1934**, 205.
- 3.** Clark, R.J.H.; Dines, T.J., *Angew. Chem.Int. Ed. Engl.*, **25**, **1986**, 131.
- 4.** Williams, D.H.; Fleming, I., Spectroscopic Methods in Organic Chemistry, McGraw-Hill, 5º edição, England, **1995**.
- 5.** McHale, J.L., Molecular Spectroscopy, Prentice-Hall, Inc, United States of America, **1999**, [pag. 71]
- 6.** Silverstein, R.M.; Bassler, G.C.; Morrill, T.C., Spectrometric Identification of Organic Compounds, John Wiley& Sons, Inc., 5º edição, Canadá, **1991**, [pag. 160].
- 7.** McHale, J.L., Molecular Spectroscopy, Prentice-Hall, Inc, United States of America, **1999**, [pág. 64].

2.3. Referências complementares

1. Sala, O., Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho, Editora Unesp, São Paulo, **1995**.
2. Rao, C. N. R., Ultra-Violet and Visible Spectroscopy – Chemical Applications, Butterworth, London, **1975**.
3. Harris, D. C., Symmetry and Spectroscopy – An Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy, Dover Publications, Inc., New York, **1978**.
4. Colthup, N.B.; Daly, L.H.; Wiberley, S.E., Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, 3º edição, Academic Press, United States of America, **1990**.
5. Atkins, P.W., Physical Chemistry, 3º edição, Oxford University Press, Inglaterra, **1986**.
6. Nakamoto, K., Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, John Wiley & Sons, Inc., 4º edição, United States of America, **1986**.
7. Bishop, D.M., Group Theory and Chemistry, Dover Publications, Inc., United States of America, **1993**.
8. Tinoco, Jr. I.; Sauer, K.; Wang, J.C., Physical Chemistry – Principles and Applications in Biological Sciences, 3º edição, Prentice-Hall, Inc, United States of America, **1995**.
9. Bertolotti, M.D., *Symmetry and spectroscopy*, Oxford University Press, New York, **1978**.

3. Parte Experimental

3.1. Instrumentação

◆ Espectroscopia Vibracional no Infravermelho

Os compostos sintetizados foram submetidos à análise de absorção na região do infravermelho em um espectrômetro Bomem FTIR MB 102, na região de 4000 - 400 cm^{-1} com número médio de varreduras de 64 e resolução espectral de 4 cm^{-1} . As amostras dos compostos no estado sólido foram preparadas em pastilhas com KBr e as amostras oleosas foram preparadas na forma de emulsão com Nujol em janela de KRS5.

◆ Espectroscopia Raman

Medidas preliminares foram efetuadas em espectrômetro Raman modelo USB 2000 da Ocean Optics, com excitação em 532,2 nm, monocromador simples, equipado com detector CCD. As análises Raman com excitação no infravermelho foram feitas em colaboração com o Laboratório de Espectroscopia Molecular do Instituto de Química da USP- São Paulo utilizando um espectrômetro FT-Raman modelo RFS-100 da Bruker equipado com detector CCD refrigerado por N_2 , radiação de excitação de 1064 nm Innova 400 da Coherent, média de 1000 espectros com resolução espectral de 4 cm^{-1} .

◆ Espectroscopia Eletrônica

Os espectros eletrônicos foram obtidos em um espectrofotômetro Shimadzu UVPC 1601, com lâmpada de halogênio (infravermelho próximo e visível) e de deutério (ultravioleta), com detectores do tipo fotomultiplicadora (ultravioleta e visível) e cela de PbS (infravermelho próximo). Para tomada dos espectros foram utilizadas cubetas de quartzo com caminho óptico de 10 mm.

◆ Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C de ^1H

Os espectros de ressonância magnética nuclear de ^1H e de ^{13}C foram registrados em equipamento Bruker AC-300, operando nas frequências de 300,13 e 75,43 MHz, respectivamente, pertencente ao Departamento de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora.

◆ Análises termogravimétricas

Análises preliminares de ponto de fusão foram realizadas em um aparelho digital MICROQUÍMICA, modelo MQAPF-301, pertencente ao Departamento de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora. As análises termogravimétricas foram realizadas em equipamento TG-50 Mettler STARe. As amostras foram aquecidas a partir da temperatura ambiente até 800 °C, em uma faixa de 10 °C/min em atmosfera de fluxo dinâmico de ar, em colaboração com o Laboratório de Análises Térmicas coordenado pela Professora Maria Irene Yoshida do Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais.

◆ Análise elementar

As análises dos teores percentuais de C, H e N foram realizadas em aparelho Perkin Elmer modelo 2400 na Central analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

◆ Difração de raios X de material policristalino (pó)

Foram efetuadas medidas de raios X de pó para alguns compostos obtidos. As medidas foram realizadas em um difratômetro RIGAKU GEIGERFLEX 2037, utilizando monocromador de grafite [0002], $2d = 6.708 \text{ \AA}$, detector sintilador de NaI, radiação $K\alpha$ Cu ($\lambda = 1,541 \text{ \AA}$) e varredura de $0,1 \text{ }^\circ \text{ min}^{-1}$. Este aparelho pertence ao Departamento de

Física da UFMG em Minas Gerais e as medidas foram realizadas em colaboração com o Professor Nivaldo Lúcio Speziali.

◆ Raios X de monocristal

Foi efetuada medida de raios X de monocristal para um dos compostos obtidos. As medidas foram realizadas em um difratômetro Nonius Kappa CCD utilizando radiação $K\alpha$ Mo ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) em temperatura igual a 298 K. A coleta dos dados, redução e os programas de refinamento da célula unitária foram realizados utilizando os programas COLLECT e SCALEPACK [2]. A estrutura foi resolvida e refinada usando o pacote de programas SHELX-97 [3]. Foi refinado o parâmetro empírico x de correção de extinção isotrópico, de acordo com o método descrito por Larson [4]. Os desenhos da estrutura cristalina foram realizados utilizando os programas ORTEP-3 para Windows e Mercury [5]. O aparelho foi gentilmente cedido pelos professores Eduardo Castellano e Javier Hellena do Instituto de Física da USP de São Carlos, em colaboração com o Doutor Bernardo Lajes Rodrigues.

3.2. Reagentes e solventes

Todos os solventes envolvidos são produtos comerciais sendo especificado como de alto teor de pureza (PA).

O ácido esquárico produto da Aldrich®, os solventes deuterados utilizados para a espectroscopia de ressonância magnética nuclear são produtos da Atédia. Os solventes (etanol e butanol) utilizados nas sínteses foram purificados segundo a literatura [1] e a anilina utilizada foi bidestilada.

3.3. Descrição das sínteses das esquarainas

Ambos os ligantes foram sintetizados em reações que ocorrem em duas etapas. As reações foram acompanhadas por cromatografia em camada delgada utilizando como

eluentes acetato/metanol (8:2). A seguir estão descritas as rotas sintéticas utilizadas para a obtenção dos respectivos ligantes.

3.3.1. Síntese do ligante Trans bis(dicianometileno) esquarato de sódio [TDCMSQ]

1ª Etapa:

PROCEDIMENTO:

Em um balão de 50 mL foram adicionados 5 mL de dimetilformamida, 570 mg (5,0 mmol) de ácido esquárico e 930 mg (10,0 mmol) de anilina bidestilada. Este conjunto foi mantido sob agitação constante em uma aparelhagem com condensador mantido em uma temperatura de 95 °C por 90 minutos. Após este período, houve formação de um precipitado amarelo, que com a adição de água (25 °C) levou a uma maior formação do sólido amarelo.

O precipitado foi lavado sucessivamente com os seguintes solventes (nesta ordem): água (50 °C); acetonitrila (25 °C); metanol (60 °C); acetona (25 °C); diclorometano (25 °C). O intermediário 1,3-dianilinoesquarato foi isolado através de lavagens (com cerca de 200 mL) com dimetilformamida (40 °C). O sólido foi armazenado no dessecador. Rendimento: 67%.

2ª Etapa:

PROCEDIMENTO:

Em um balão de 100 mL contendo 50 mL de etanol anidro, adicionou-se 200 mg (76,3 mmol) de dianilínio esquarato e 100 mg (1,53 mmol) malonitrila previamente solubilizada em 15 mL de etanol anidro. Após término da efervescência resultante da reação entre o sódio metálico 50 mg (2,17 mmol) (excesso de 50 %) e etanol (10 mL) este é adicionado ao balão. O sólido amarelo solubiliza tornando a solução esverdeada e imediatamente inicia-se a formação de uma coloração alaranjada. A mistura foi mantida sob agitação em aparelhagem acoplada a um condensador e mantida em uma temperatura constante de 70 °C por 90 minutos. Após este período, houve formação de um precipitado alaranjado. Esta solução foi resfriada e filtrada em funil de placa sinterizada. O sólido obtido foi recristalizado solubilizando-o em 40 mL de água destilada à aproximadamente

50 °C, conservada em geladeira por 24 horas e novamente filtrada. O sólido foi armazenado no dessecador. Rendimento: 53 %.

3.3.2. Síntese do ligante *Cis* bis(dicianometileno) esquarato de sódio [CDCMSQ]

1ª Etapa:

PROCEDIMENTO:

Em um balão de 50 mL foram adicionados 30 mL de butanol bidestilado, 1,00 g (8,77 mmol) de ácido esquárico. A solução foi mantida sob agitação em aparelhagem contendo uma trap acoplada a um condensador à uma temperatura de aproximadamente 135 °C (Figura 3.1). No interior da trap foi colocada peneira molecular. A reação foi mantida nestas condições por 24 h resultando em uma solução alaranjada. O produto obtido foi rota-evaporado resultando em um óleo. A solução foi purificada da seguinte forma: a solução é rota-evaporada e com o resfriamento o ácido esquárico não reagente precipita; o óleo (intermediário 1,2-dibutilesquarato) é retirado verificando-se a sua pureza por placa cromatográfica e pesado. Rendimento: 73 %.

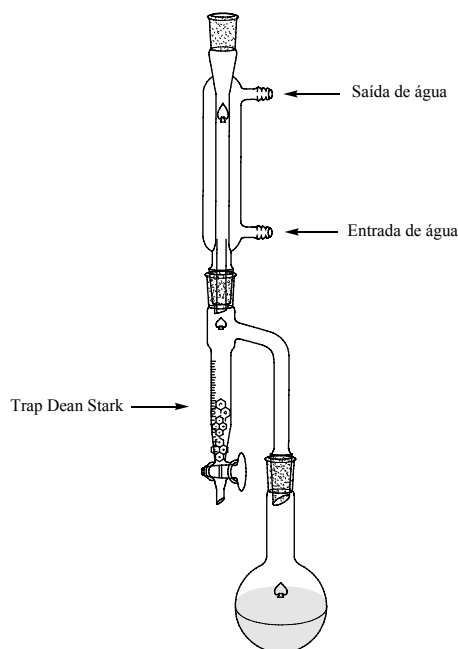


Figura 3.1. Representação do equipamento utilizado para o preparo do 1,2-dibutilesquarato.

2ª Etapa:**PROCEDIMENTO:**

A segunda etapa desta reação é processada, sob agitação constante e em temperatura ambiente, com a adição de sódio metálico 50 mg (2,17 mmol) (excesso de 5 %) a 10 mL de butanol anidro e após cessar a reação (efervescência) este é adicionado a 1,4 g (6,2 mmol) do dibutilesquarato obtido na primeira etapa. Imediatamente adiciona-se um excesso de 3 % de malonitrila: 630 mg (9,5 mmol) solubilizado em 25 mL de butanol anidro. Imediatamente iniciou-se a precipitação de um composto amarelo bem fino. Após 10 minutos este foi filtrado em um filtro de papel de faixa azul e lavado com butanol. Esta etapa foi feita em temperatura ambiente. Rendimento: 93,8%.

3.4. Descrição das sínteses dos complexos

Os complexos foram sintetizados em quantidades estequiométricas (1:1) de metal e ligante nas quantidades indicadas na próxima seção.

3.4.1. Coordenação das esquarainas CDCMSQ com metais de transição

I) Em um béquer solubilizou-se 25 mg (984 mmol) o ligante CDCMSQ em 25 mL de água. Em seguida, adicionou-se lentamente 19,5 mg (984 mmol) de cloreto de manganês tetra hidratado previamente solubilizado em 15 mL de etanol, observando-se uma coloração amarelada. A solução resultante foi mantida em repouso por 55 dias à temperatura ambiente. Pequenos cristais na forma de finíssimas agulhas esverdeadas foram obtidos pela evaporação do solvente. Os cristais foram lavados com água e se mostraram estáveis ao longo do tempo. A solução remanescente foi novamente colocada em repouso para recristalização.

II) Em um béquer solubilizou-se 25 mg (984 mmol) do ligante CDCMSQ em 25 mL de água. Em seguida, adicionou-se lentamente 23,4 mg (984 mmol) de cloreto de cobalto hexa hidratado previamente solubilizado em 15 mL de etanol, observou-se

instantaneamente uma mudança de coloração da solução amarelada do ligante para alaranjado bem claro. A solução resultante foi mantida em repouso por 20 dias à temperatura ambiente. Pequenos cristais na forma de finíssimas agulhas amareladas foram obtidos pela evaporação do solvente. Os cristais foram lavados com água e se mostraram estáveis ao longo do tempo. A solução remanescente foi novamente colocada em repouso para recristalização.

III) Em um béquer solubilizou-se 25 mg (984 mmol) do ligante CDCMSQ em 25 mL de água. Em seguida, adicionou-se lentamente 13,4 mg (984 mmol) de cloreto de zinco previamente solubilizado em 15 mL de etanol, observando-se uma coloração amarelada. A solução resultante foi mantida em repouso por 26 dias à temperatura ambiente. Pequenos cristais na forma de finíssimas agulhas amareladas foram obtidas pela evaporação do solvente. Os cristais foram lavados com etanol e se mostraram estáveis ao longo do tempo. A solução remanescente foi novamente mantida para recristalização.

IV) Em um béquer solubilizou-se 25 mg (984 mmol) do ligante CDCMSQ em 25 mL de água. Em seguida, adicionou-se lentamente 23,8 mg (984 mmol) de nitrato de cobre (três moléculas de água de hidratação) previamente solubilizado em 15 mL de etanol, observando-se instantaneamente uma mudança de coloração da solução amarelada do ligante para um azul claro. As tentativas com cobre (II) não foram bem sucedidas.

V) Em um béquer solubilizou-se 25 mg (984 mmol) do ligante CDCMSQ em 25 mL de água. Em seguida, adicionou-se lentamente 12,8 mg (984 mmol) de nitrato de níquel previamente solubilizado em 15 mL de etanol, observando-se instantaneamente uma mudança de coloração da solução amarelada do ligante para um amarelo esverdeado. Foi obtido um pó esverdeado pela evaporação do solvente após 29 dias. Este foi lavado com água.

3.4.2. Coordenação das esquarainas TDCMSQ com metais de transição

I) Em um béquer solubilizou-se 25 mg (984 mmol) do ligante TDCMSQ em 25 mL de água. Em seguida, adicionou-se lentamente 19,5 mg (984 mmol) de cloreto de manganês tetra hidratado previamente solubilizado em 15 mL de etanol, observando-se uma coloração alaranjada. A solução resultante foi mantida em repouso por 26 dias à temperatura ambiente. Pequenos cristais na forma de finíssimas agulhas amareladas foram obtidas pela evaporação do solvente. Os cristais foram lavados com água e se mostraram estáveis ao longo do tempo. A solução remanescente foi novamente mantida para recristalização.

II) Em um béquer solubilizou-se 25 mg (984 mmol) do ligante TDCMSQ em 25 mL de água. Em seguida, adicionou-se lentamente 23,4 mg (984 mmol) de cloreto de cobalto hexa hidratado previamente solubilizado em 15 mL de etanol, observando-se uma coloração alaranjada. A solução resultante foi mantida em repouso por 16 dias à temperatura ambiente. Pequenos cristais arredondados de cor roxa foram obtidos pela evaporação do solvente. Os cristais foram filtrados lavados com acetona e se mostraram estáveis ao longo do tempo. A solução remanescente foi novamente mantida para recristalização.

III) Em um béquer solubilizou-se 25 mg (984 mmol) do ligante TDCMSQ em 25 mL de água. Em seguida, adicionou-se lentamente 13,4 mg (984 mmol) de cloreto de zinco previamente solubilizado em 15 mL de etanol, observando-se uma coloração amarelada. A solução resultante foi mantida em repouso por 26 dias à temperatura ambiente. Pequenos cristais na forma de finíssimas agulhas amareladas foram obtidas pela evaporação do solvente. Os cristais foram lavados com água e se mostraram estáveis ao longo do tempo. A solução remanescente foi novamente mantida para recristalização.

IV) Em um béquer solubilizou-se 25 mg (984 mmol) do ligante TDCMSQ em 25 mL de água. Em seguida, adicionou-se lentamente 23,8 mg (984 mmol) de nitrato de cobre (três moléculas de água de hidratação) previamente solubilizado em 15 mL de

etanol, observando-se instantaneamente mudança de coloração da solução alaranjada do ligante para um azul claro. As tentativas com cobre (II) não foram bem sucedidas.

V) Em um béquer solubilizou-se 25 mg (984 μ mol) do ligante TDCMSQ em 25 mL de água. Em seguida, adicionou-se lentamente 12,8 mg (984 μ mol) de nitrato de níquel previamente solubilizado em 15 mL de etanol, observando-se instantaneamente uma mudança de coloração da solução amarelada do ligante para um azul claro. Após 23 dias pequenos cristais arredondados de cor azul foram obtidos pela evaporação do solvente. Os cristais foram lavados com acetona e se mostraram estáveis ao longo do tempo. A solução remanescente foi novamente mantida para recristalização.

3.5. Referências

1. Vogel, A.I, *Química Orgânica I – Análise Orgânica Qualitativa.*, 3º edição, **1966**, Longmans Green & Co, London.
2. Otwinowski, Z.; Minor, W., *Methods in Enzymology*, 276, **1997**, 307.
3. Sheldrick, G.M., *SHELXL-97 - A Program for Crystal Structure Refinement*, **1997**, University of Goettingen: Germany.
4. Larson, A.C., *Crystallogr. Comp.*, **1970**, 291.
5. Farrugia, L.J., *J. Appl. Crystallogr.*, 30, **1997**, 565.

4. Resultados e discussão

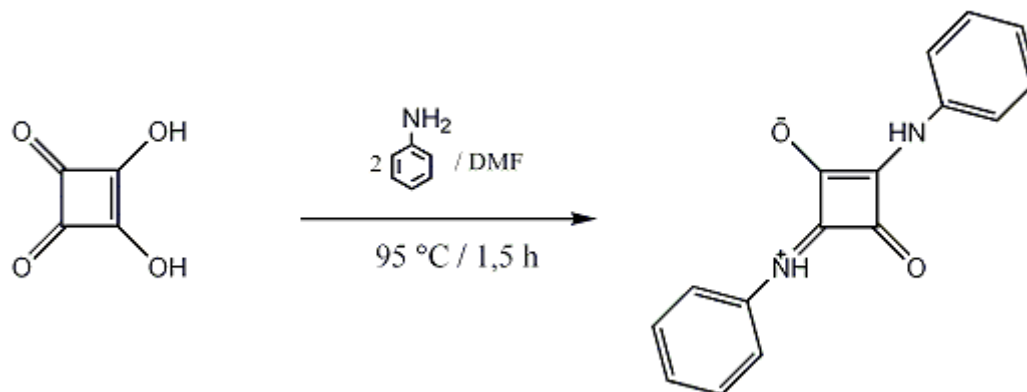
A determinação da seqüência correta de reagentes, o tempo de processamento, quais etapas eram determinantes para a síntese, entre outros, foram passos fundamentais para dar seqüência a este trabalho. Em ambos os casos, foram necessários intermediários para a obtenção das esquaraínas de interesse. Algumas das rotas utilizadas para a síntese do ligante CDCMSQ de sódio descritas no capítulo 4 (seção 4.3) foram baseadas em um estudo feito por Gerecht e colaboradores [1], e a síntese do ligante TDCMSQ de sódio também se encontra disponível na literatura [2]. Os referidos ligantes e intermediários foram caracterizados por espectroscopia vibracional (IV e Raman), bem como por ressonância magnética nuclear de ^{13}C e ^1H .

4.1. Otimização e caracterização da síntese da esquaraína TDCMSQ

Gerecht [1] obteve esquaraína TDCMSQ de sódio a partir do intermediário 1,3-dimetilamino esquarato na presença de etóxido de sódio. O autor não remete a detalhes da síntese como ordem de adição dos reagentes, tempo de processamento e temperatura reacional, razão esta que motivou todo um estudo das condições ótimas para o processamento.

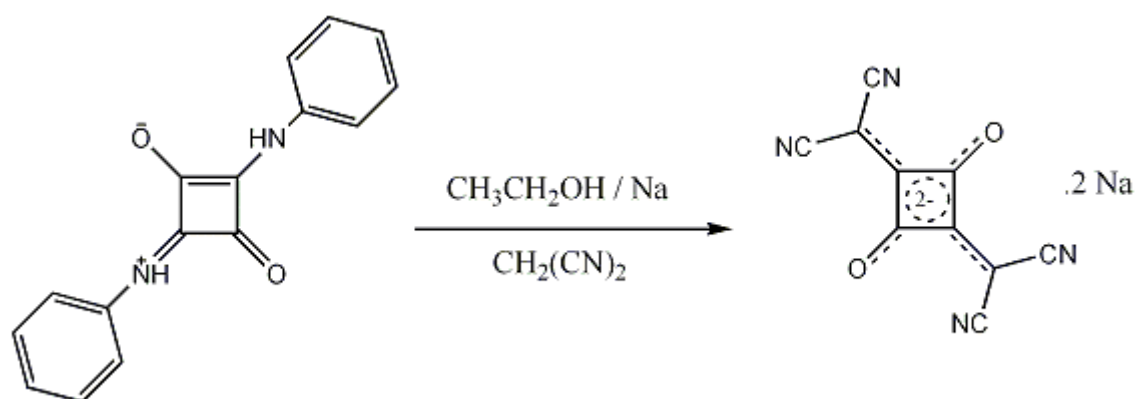
A esquaraína TDCMSQ de sódio descrita neste trabalho foi sintetizada numa reação que ocorre nas etapas indicadas nos esquemas 4.1 e 4.2. A primeira etapa é uma reação já descrita na literatura [3], nesta rota há formação do aduto 1,3 dianilínio esquarato, espécie que se apresenta na forma de um *zwitterion*. Esta reação ocorre com a formação de vários subprodutos, dentre eles o esquarato substituído nas posições *cis* por moléculas de anilina. O aduto 1,3 dianilínio esquarato foi isolado através da lavagem do sólido obtido à exaustão com os seguintes solventes: água, acetonitrila, metanol, acetona, diclorometano e dimetilformamida (DMF) (Capítulo 4 – seção 4.3.1). Este gradiente de polaridade elimina todos os demais subprodutos, uma vez que estes são solúveis e o intermediário de interesse apresenta baixa solubilidade nos solventes utilizados. Sua caracterização por RMN de ^{13}C e ^1H não foi possível pelo fato do mesmo não ser solúvel

nos solventes convencionais (metanol, água, acetona, dimetilsulfóxido e diclorometano) utilizados para esta técnica.



ESQUEMA 4.1. Rota de obtenção do aduto 1,3 dianilínio esquarato.

A síntese da esquaraína TDCMSQ de sódio a partir deste primeiro composto está representada no esquema 4.2, conforme síntese descrita na seção 4.3.1 do capítulo 4. Trata-se de uma reação de substituição nucleofílica envolvendo a malonitrila. Nesta etapa os dois grupos anilínio presentes na estrutura do intermediário são substituídos por grupos dicianometileno do reagente malonitrila em presença de sódio metálico.



ESQUEMA 4.2. Rota de obtenção do TDCMSQ de sódio.

A solução de malononitrila foi adicionada lentamente à solução contendo o aduto 1,3 dianilínio esquarato. Neste momento iniciou-se a adição lenta e gradual de etóxido de sódio. O sólido amarelo característico do trans dianilínio foi desaparecendo e formou-se

uma solução de cor esverdeada. O conjunto foi mantido sob aquecimento e após cerca de 10 minutos a solução esverdeada tornou-se alaranjada, formando uma grande quantidade de sólido alaranjado. O tempo reacional não deve exceder 90 minutos e a temperatura deve ser mantida constante em 70 °C. Um excesso de tempo com esta temperatura relativamente elevada favorece a auto condensação da malononitrila e a formação de subprodutos. Por outro lado, a ordem dos reagentes é essencial para um rendimento satisfatório. O etóxido de sódio deve ser adicionado após a malononitrila estar em contato com o intermediário pois a base (etóxido de sódio) se encontra em excesso, favorecendo a formação de um sal com a malononitrila, tornando-a indisponível para a reação de substituição.

Os dados de análise elementar para o composto TDCMSQ concordam com a seguinte formulação: $\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{N}_4\text{O}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Valores experimentais (entre parênteses os valores esperados): C: 37,13 (36,82); H: 2,45 (2,47) e N: 15,90 (17,18).

A curva termogravimétrica para o pseudo-oxocarbono TDCMSQ de sódio é apresentada na Figura 4.1, onde podem ser observadas três perdas de massa. O primeiro evento ocorre entre 35 e 85 °C, que condiz com a perda das quatro moléculas de água (observado 21,76 % e esperado 21,49 %). As perdas das moléculas de água em uma temperatura inferior a 100 °C sugerem que estas não se encontram coordenadas. O composto demonstra muita estabilidade, pois verifica-se um patamar de estabilidade até temperaturas acima de 370 °C, onde inicia-se a decomposição do fragmento pseudo-oxocarbono. A última perda ocorre em aproximadamente 500 °C e condiz com um resíduo de carbonato de sódio (observado 31,08 % e esperado: 32,51 %).

A curva DTG para o ligante TDCMSQ de sódio está representada na Figura 4.2. Notam-se três eventos endotérmicos, o primeiro em 65 °C referente à perda das quatro moléculas de água de hidratação. O segundo evento endotérmico ocorre em 455 °C e refere-se ao início da decomposição da estrutura do pseudo-oxocarbono.

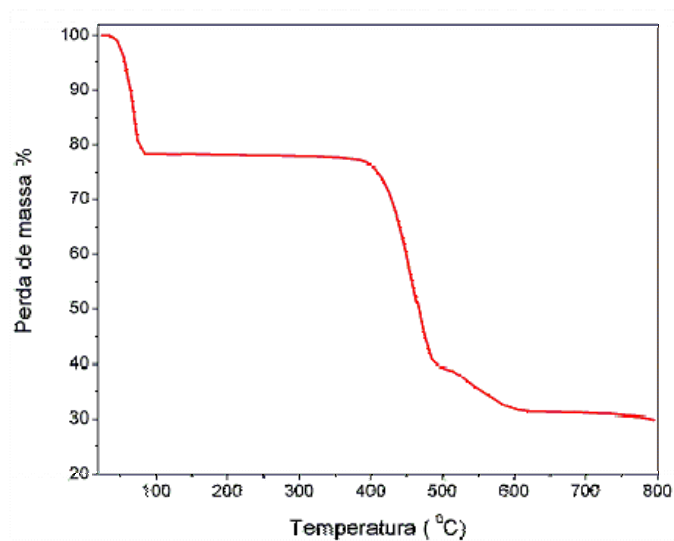


Figura 4.1. Curva TG para o ligante TDCMSQ de sódio.

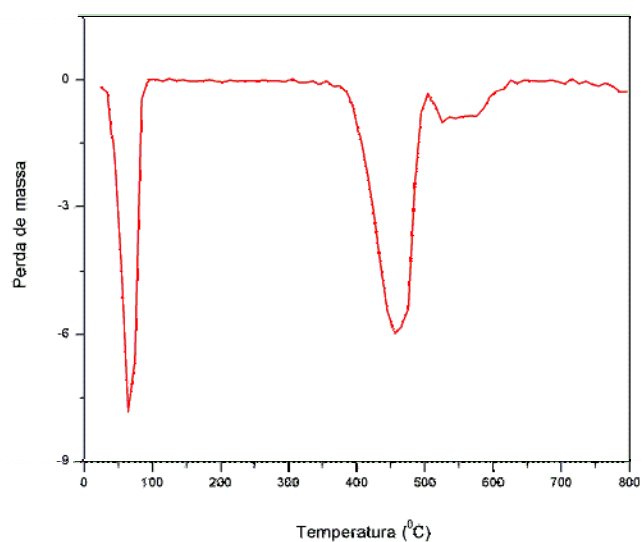


Figura 4.2. Curva DTG para o ligante TDCMSQ de sódio.

A esquadraína TDCMSQ de sódio obtida por método descrito na literatura [16] também se apresenta tetrahidratada. As moléculas de água são de fundamental importância para a arquitetura do cristal obtido pelos autores, uma vez que se encontram coordenadas aos cátions sódio e aos oxigênios de um dos diânions independentes. Lunelli e colaboradores observaram a forte interação dos hidrogênios da molécula de água com a estrutura do diânion e do cátion sódio e procederam com a troca das moléculas de água por

água deuterada de forma a investigar as diferentes interações sofridas pelo composto, como será detalhado adiante. O composto obtido por Gerecht e colaboradores [1] não apresentava moléculas de água ou outros solventes.

4.1.1. Estrutura cristalina do composto 1,1,3-tricianopropanona de amônio

Uma das dificuldades da síntese descrita anteriormente é o fato de que na literatura não há discussão sobre a rota sintética, ou melhor, sobre como a reação se processa. Durante as várias tentativas de entendimento da segunda etapa da rota de síntese do ligante TDCMSQ de sódio, uma temperatura superior a ideal e por longo tempo fez com que a reação não se processasse de forma satisfatória.

Nesta tentativa o sódio metálico foi adicionado a uma mistura do reagente *trans* dianilínio esquarato com um excesso de malononitrila (1:20) em etanol. A mistura foi mantida sob refluxo por 48 h e obteve-se cerca de 9 compostos. Durante o aquecimento em uma temperatura elevada (90 °C) ocorreu a auto condensação da malononitrila e a formação de vários subprodutos. Estes foram separados em uma coluna cromatográfica (acetato de etila/metanol – 8:2) e na fração 5 um dos compostos cristalizou no próprio tubo de ensaio. O derivado cristalino foi submetido à análise de difração de raios X e sua estrutura (Figura 4.4) foi publicada [4]. Este é mais um dos produtos de auto condensação da malononitrila [5].

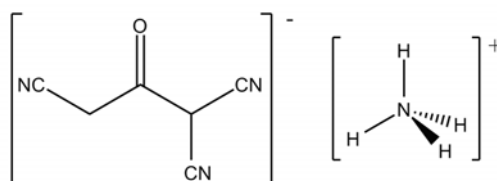


Figura 4.3. Produto de condensação da malononitrila: 1,1,3-tricianopropanona de amônio

Na Tabela 4.1 encontram-se os parâmetros cristalográficos e todas as informações coletadas durante o processo de difração, bem como os dados obtidos no refinamento da estrutura.

Tabela 4.1. Parâmetros cristalográficos e informações referentes a coleta de dados de difração de raios X e refinamento da estrutura do composto 1,1,3-tricianopropanona de amônio.

Fórmula Molecular	H ₄ N ⁺ .C ₆ H ₂ N ₃ O ⁻
Massa molecular / g.mol ⁻¹	150,15
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /c
a / Å	8,3642 (6)
b / Å	12,0104 (9)
c / Å	7,6033 (4)
β / °	101,790 (4)
V / Å ³	747,69 (9)
Z	4
Tamanho do cristal / mm	0,30 x 0,08 x 0,08
Densidade calculada / g.cm ⁻³	1,334
Coefficiente de absorção μ(MoKα) / cm ⁻¹	-
Fator de transmissão (min/max)	-0,17/ 0,31
Refl. Coletadas / Independentes	8956/ 1707
Refl. Observadas [I _o ² > 2σ(I _o ²)]	1164
Número de parâmetros refinados	103
R	0,0067
wR	0,142
S	0,94

Z = número de moléculas presentes na célula unitária; I_o = intensidade observada; σ = erro da medida de intensidade

$$R = \frac{\sum F_o^2 - k F^2}{\sum F_o^2}; wR = \frac{[\sum w(F_o^2 - kF^2)^2]^{1/2}}{wF_c^4}; S = \frac{[\sum w(F_o^2 - kF^2)^2]^{1/2}}{(r_o - np)^{1/2}}; w = \frac{1}{[\sigma_o^2 + (C_2 * I_o)^2]}$$

Este produto é isoestrutural ao sal de potássio do 1,1,3-tricianopropanona [6]. A parte aniônica da molécula se encontra no plano, com exceção de um grupo ciano (C1-N1) que se encontra distorcido em relação ao plano formando um ângulo de 10(1)°. O plano molecular é paralelo ao eixo cristalográfico *a* e forma ângulos de 87.6 e 66.7° com o eixo *b* e *c*, respectivamente. A distancia da ligação C-C (exceto C2-C3 1.521(3) Å) é menor que comprimento da ligação C-C indicando uma discreta deslocalização eletrônica da carga negativa do ânion. As ligações CO e CN se encontram do mesmo modo que as

ligações observadas para outros produtos de condensação da malononitrila [7,8], e os ângulos C-C-N estão próximos a 180°, como esperado (Tabela 4.2).

Tabela 4.2. Parâmetros geométricos das ligações indicadas (Å, °).

C3-O1	1,249(2)
C1-N1	1,139(3)
C2-C1-N1	178,7(3)
C4-C5-N2	178,3(3)
C4-C6-N3	179,3(3)
C5-N2	1,149(3)
C6-N3	1,149(3)

O cátion amônio está envolvido em dois tipos de ligação intramolecular com o ânion (Tabela 4.3) com uma média de distâncias N...O e N...N iguais a 2,843(2) e 3,025(3) Å, respectivamente. O empacotamento cristalino ao longo do eixo *a* mostra um desenho na forma de zig-zag paralelo ao eixo *b* com camadas aniônicas formando ligações de hidrogênio média a fraca em uma estrutura tridimensional (Figuras 4.4 a 4.6).

Tabela 4.3. Geometria das ligações de hidrogênio (Å, °).

<i>D-H...A</i>	<i>D-H</i>	<i>H...A</i>	<i>D...A</i>	<i>D-H...A</i>
N4-H4A-N2	1,09	1,93	3,017(3)	173
N4-H4B-O1	1,02	2,05	2,869(2)	135
N4-H4C-O1	1,01	1,83	2,817(2)	163
N4-H4D-N3	1,03	2,19	3,033(2)	138

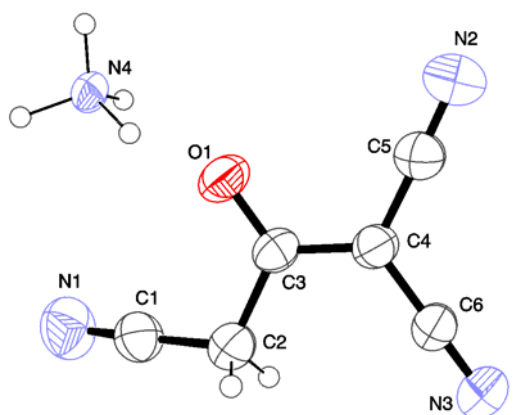


Figura 4.4. Estrutura cristalina do composto 1,1,3-tricianopropanona de amônio, mostrando elipsóides térmicos com probabilidade de 50%.

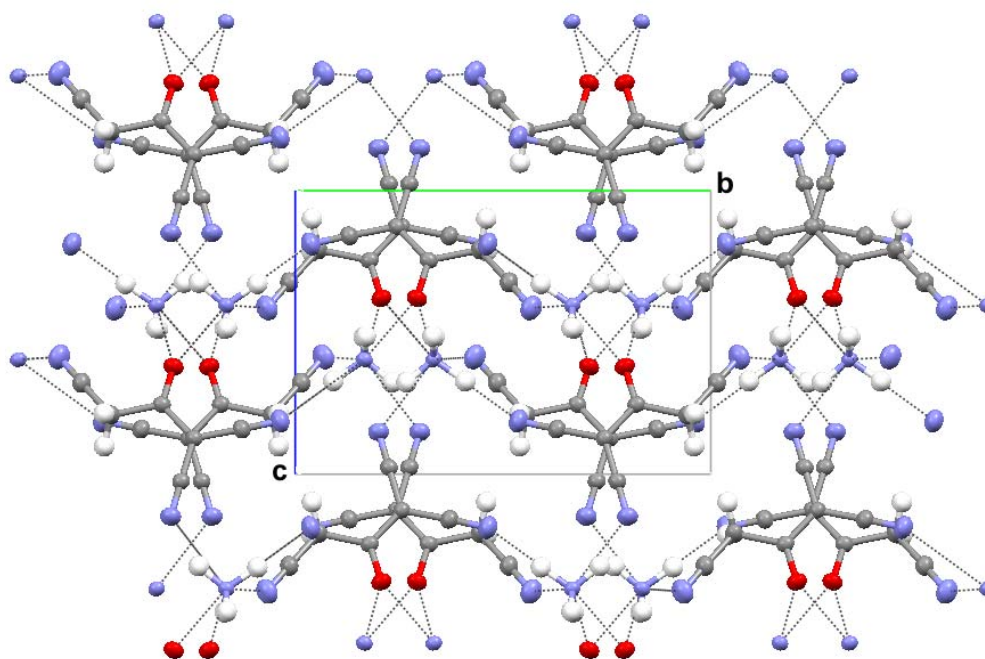


Figura 4.5. Empacotamento cristalino do composto 1,1,3-tricianopropanona de amônio visto ao longo do eixo *a*.

A Figura 4.6 mostra o empacotamento cristalino do composto sintetizado visto ao longo do eixo cristalográfico *b*.

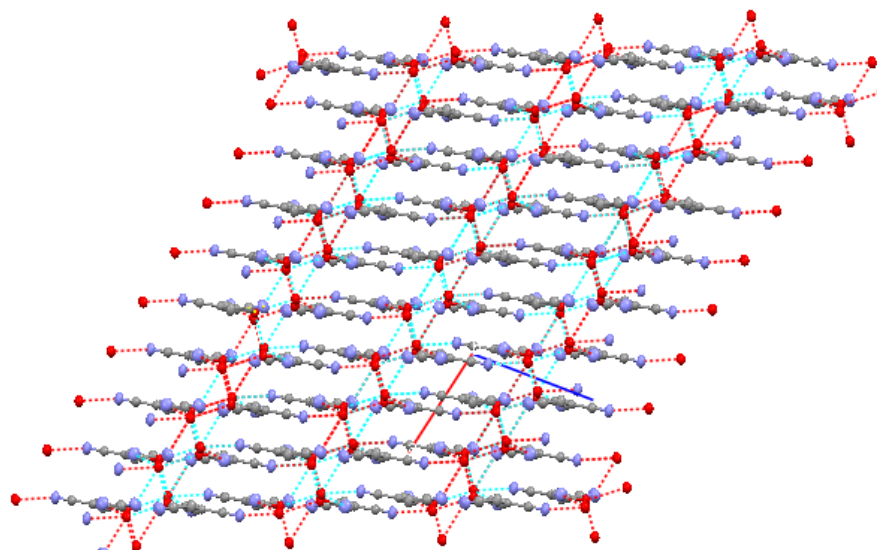
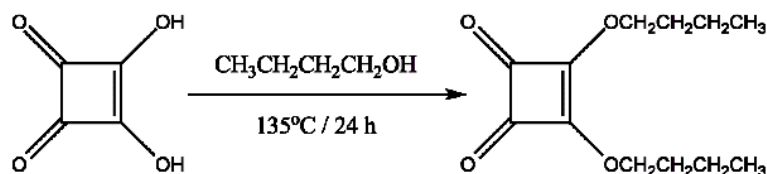


Figura 4.6. Empacotamento cristalino do composto 1,1,3-tricianopropanona de amônio visto ao longo do eixo *b* (em vermelho as ligações de hidrogênio).

As demais análises não foram possíveis pois esta reação originou poucos cristais do composto em questão. Tentativas de obtenção deste subproduto foram feitas, porém, estas não se mostraram reprodutivas.

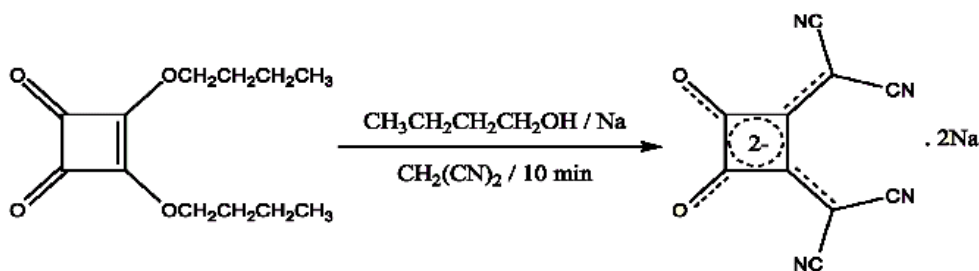
5.1. Otimização da síntese e caracterização da esquaraína CDCMSQ

O ligante CDCMSQ de sódio foi obtido em duas etapas, sendo a primeira para obtenção do intermediário, o dibutilesquarato. A síntese deste composto está representada no Esquema 4.3. A reação desta primeira etapa é relativamente simples e ocorre com eliminação de duas moléculas de água para cada mol de ácido esquárico. Encontram-se na literatura [17] várias alternativas para a obtenção deste mesmo intermediário, e neste trabalho optou-se por um sistema contendo uma armadilha do tipo Dean-Stark, tanto pela facilidade de manuseio quanto pela dispensa de outros reagentes. No interior da armadilha foi colocada peneira molecular para captura da água produzida no meio reacional. O uso desta armadilha é fundamental, pois esta primeira etapa é uma reação reversível na presença de água (Figura 4.1 do capítulo 4).



ESQUEMA 4.3. Rota de obtenção do intermediário dibutilesquarato.

O óleo obtido foi recristalizado em geladeira por 24 h (balão mantido sob vácuo) para eliminação de traços de ácido esquárico que não reagiu. No Esquema 4.4 está representada a segunda etapa para obtenção do composto CDCMSQ de sódio.



ESQUEMA 4.4. Rota de obtenção do ligante CDCMSQ de sódio.

Observa-se que somente para a obtenção do intermediário dibutilesquarato foram necessárias condições reacionais mais drásticas. A segunda etapa não necessita de aquecimento.

Os dados de análise elementar para o composto CDCMSQ de sódio concordam com a seguinte formulação: $\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{N}_4\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Valores experimentais (entre parênteses os valores esperados): C: 38,39 (38,98); H: 1,91 (1,96) e N: 17,47 (18,18).

A curva termogravimétrica para o pseudo-oxocarbono CDCMSQ de sódio é apresentada na Figura 4.7. Observam-se cinco perdas de massa. O primeiro evento ocorre entre 30 e 95 °C e é condizente com a saída de três moléculas água (observado 20,0 % e esperado: 17,5 %). A perda das moléculas de água em uma temperatura inferior a 100 °C sugere que estas não se encontram coordenadas e são somente águas de hidratação. Esta esquaraína CDCMSQ de sódio demonstra muita estabilidade assim como a TDCMSQ de sódio, pois sua decomposição inicia-se na mesma temperatura, cerca de 350 °C; a última

perda ocorre acima de 500 °C e o resíduo de carbonato de sódio é condizente com o modelo proposto (observado 36,7 % e esperado: 34,4 %).

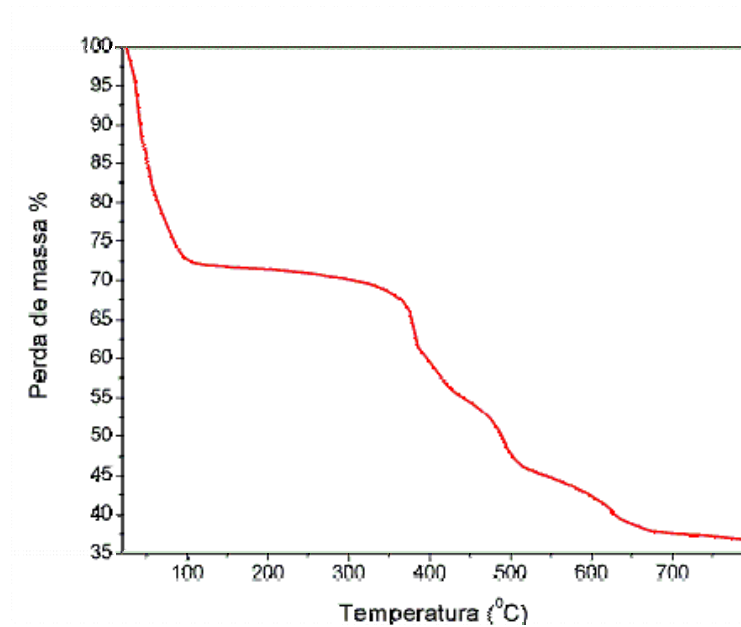


Figura 4.7. Curva TG para o ligante CDCMSQ de sódio.

A curva DTG para o ligante CDCMSQ de sódio é exibida na Figura 4.8.

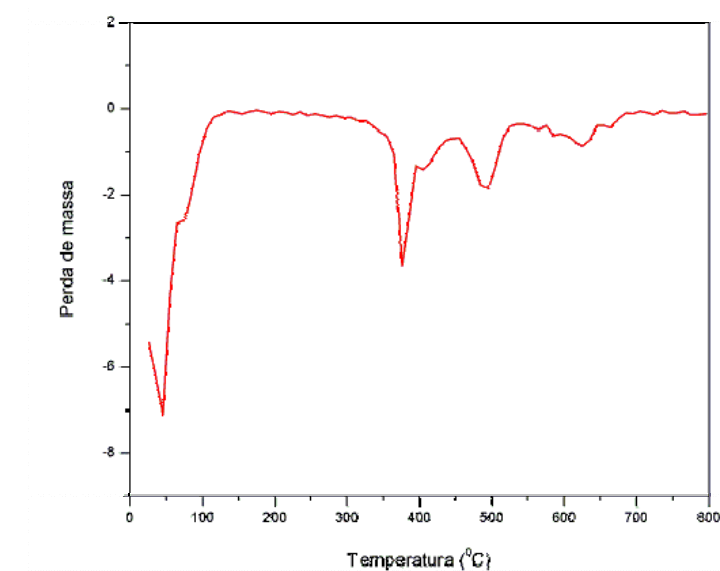


Figura 4.8. Curva DTG para o ligante CDCMSQ de sódio.

Notam-se três eventos endotérmicos bem definidos; o primeiro em 65 °C refere-se à perda das três moléculas de água de hidratação. O segundo evento endotérmico ocorre em 455 °C e refere-se à termodecomposição do pseudo-oxocarbono.

A esquaraína CDCMSQ de sódio obtido na literatura [21] se encontrava na forma cristalina, hidratado com quatro moléculas de água e meia molécula de dioxano por célula unitária. Devido à dificuldade em se obter cristais destas esquaraínas nos solventes mais convencionais, os autores optaram pelo solvente dioxano.

Ambos os ligantes TDCMSQ e CDCMSQ apresentam o mesmo comportamento do ponto de vista térmico. São compostos muito estáveis quando submetidos a altas temperaturas, o que permite planejar aplicações em sistemas que necessitem de materiais que suportem temperaturas relativamente elevadas (aproximadamente 300 °C) .

4.3. Caracterização espectroscópica dos ligantes

Ambos ligantes foram submetidos às seguintes análises espectroscópicas: ressonância magnética nuclear de ^{13}C e ^1H , espectroscopia vibracional no infravermelho (IV) e Raman e ainda por espectroscopia eletrônica no ultravioleta e visível.

4.3.1. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C

A literatura [1] documenta os valores de deslocamento químico para os carbonos das duas esquaraínas sintetizadas. A aquisição dos referidos espectros foi feita utilizando como solvente água deuterada e como agente marcador o tetrametilsilano (TMS) para referência 0. Os espectros foram feitos utilizando D_2O uma vez os dados da literatura foram obtidos neste solvente. Porém, devido ao fato dos ligantes serem pouco solúveis em água fria as amostras se encontravam bastante diluídas no tubo o que dificultou a obtenção dos espectros.

Os espectros de RMN ^{13}C estão representados nas Figuras 4.9 e 4.10, bem como o esquema molecular indicando os átomos de carbono referentes aos picos observados nos espectros de RMN. A caracterização por RMN de ^1H constatou, como esperado, a ausência de átomos de hidrogênio nas estruturas de ambos os ligantes.

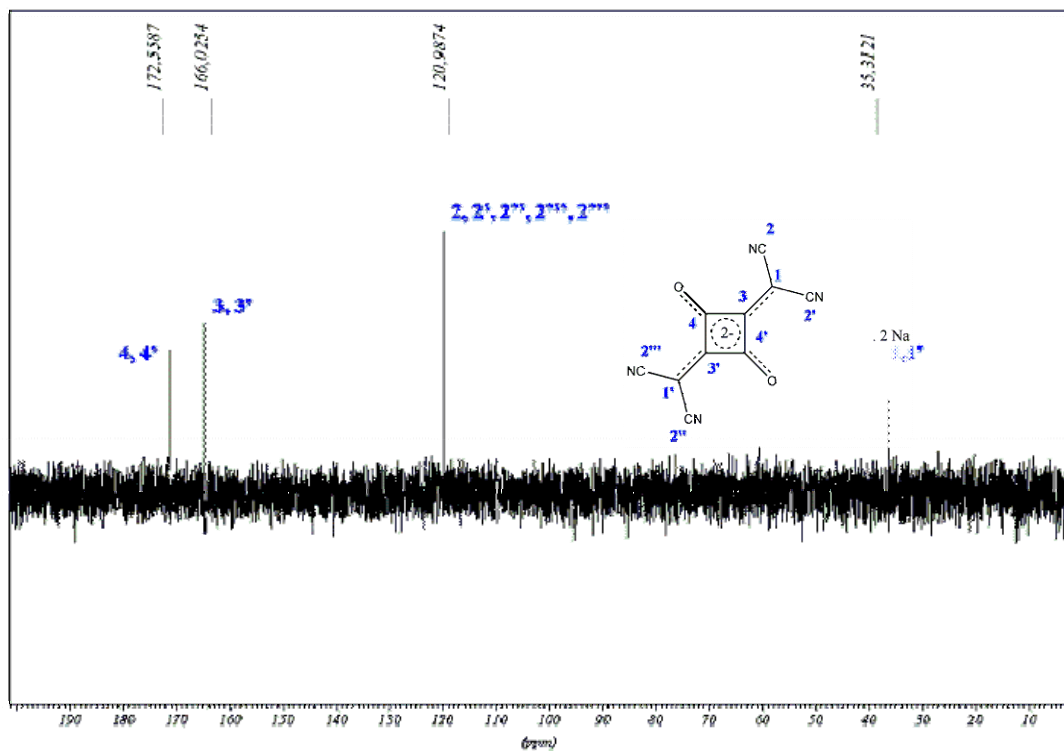


Figura 4.9. Espectro de RMN de ^{13}C para o TDCMSQ em D_2O .

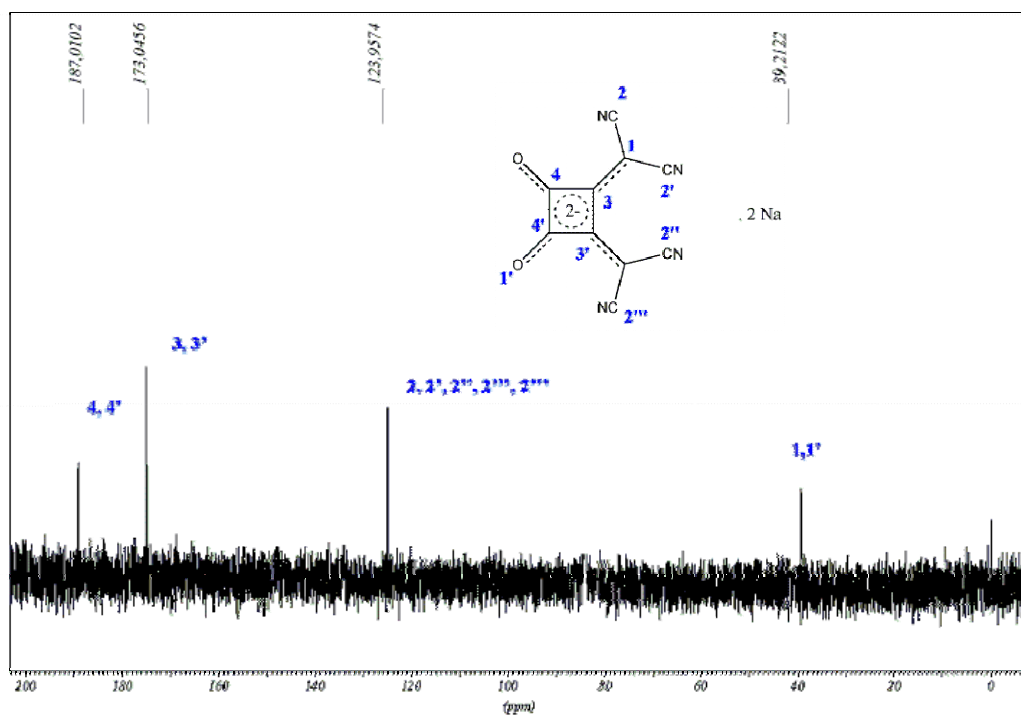


Figura 4. 10. Espectro de RMN de ^{13}C para o CDCMSQ em D_2O .

Pode-se observar com clareza os sinais referentes ao deslocamento químico dos carbonos. Como era de se esperar, em ambos os espectros são observados apenas quatro sinais indicando a equivalência química dos carbonos indicados. Os espectros de RMN ^{13}C sugerem que o grupo funcional dicianometileno é um aceptor de elétrons muito mais fraco que o oxigênio presente na estrutura do precursor. Este fato pode ser explicado observando os valores de deslocamento químico para os carbonos do ácido esquárico que ocorrem em 204,2 ppm e nos compostos sintetizados ocorre em 172 ppm para o ligante *trans* e em 187 ppm para o *cis*. Esta comparação sugere que a esquaraína *trans* tenha maior deslocalização distribuída por toda a molécula diferentemente da *cis* substituída.

4.3.2. Espectroscopia no IV e Raman

O tipo de simetria molecular que os íons apresentam é determinante para uma melhor discussão sobre os espectros vibracionais, uma vez que variações na simetria provocam mudanças no número bandas observadas nos espectros. Efetuando os cálculos das representações irreduzíveis para os ligantes (considerando-os como diânions livres – Figura 4.11) encontra-se 42 modos vibracionais ($3N-6$):

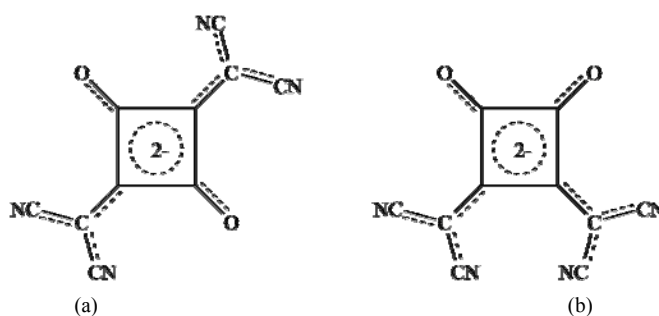


Figura 4.11. Íons (a) TDCMSQ e (b) CDCMSQ.

TDCMSQ – simetria D_{2h}

Representações irreduzíveis (diânion livre):

$$\Gamma = 8A_g + 7B_{1g} + 3B_{2g} + 3B_{3g} + 7B_{2u} + 2A_u + 7B_{3u} + 5B_{1u} \Rightarrow \text{Total de 42 modos vibracionais}$$

$$\Gamma_{IV} = 2A_u + 7B_{2u} + 7B_{3u} + 5B_{1u} \Rightarrow 21 \text{ representações.}$$

$$\Gamma_{\text{Raman}} = 8A_g + 7B_{1g} + 3B_{2g} + 3B_{3g} \Rightarrow 21 \text{ representações.}$$

$$\left. \begin{array}{l} \Gamma_{IV} = 2A_u + 7B_{2u} + 7B_{3u} + 5B_{1u} \Rightarrow 21 \text{ representações.} \\ \Gamma_{\text{Raman}} = 8A_g + 7B_{1g} + 3B_{2g} + 3B_{3g} \Rightarrow 21 \text{ representações.} \end{array} \right\} IV_{21} + \text{Raman}_{21} = 42 \text{ modos}$$

CDCMSQ – simetria C_{2v}

Representações irredutíveis (diânion livre):

$$\Gamma = 15A_1 + 7A_2 + 6B_1 + 14B_2 \Rightarrow \text{Total de 42 modos vibracionais.}$$

$$\left. \begin{array}{l} \Gamma_{IV} = 15A_1 + 7A_2 + 6B_1 \Rightarrow 28 \text{ representações} \\ \Gamma_{Raman} = 15A_1 + 14B_2 + 6B_1 \Rightarrow 35 \text{ representações} \end{array} \right\} IV_{28} + Raman_{35} = 63 \text{ modos}$$

Assim, tem-se o CDCMSQ pertencente ao grupo de ponto C_{2v} e o TDCMSQ ao grupo D_{2h} . Deve-se esperar que experimentalmente haja um número maior de bandas nos espectros do composto CDCMSQ em relação ao composto TDCMSQ; tal fato pode ser verificado nos respectivos espectros de IV (Figuras 4.13 e 4.14).

Esta aproximação é válida no sentido de sugerir que várias diferenças espectroscópicas são esperadas para ambos ligantes, como, por exemplo, uma diferença significativa no número de bandas no espectro de IV e Raman. Além disso, espera-se observar, para o sal TDCMSQ de sódio, bandas ativas em uma técnica vibracional e inativas em outra, devido à presença do elemento de simetria inversão.

Lunelli e colaboradores [16] realizaram um estudo das coordenadas normais para o diânion TDCMSQ; os autores obtiveram a estrutura cristalina do diânion e observaram que o mesmo se apresenta estritamente plana (cujos desvios não excedem 0,05 %) e os grupos carbonílicos estão colocados ao longo do eixo de simetria de ordem 2. Considerando que os átomos de oxigênio e nitrogênio não estão totalmente envolvidos em interações de ligações diferentes chega-se a uma simetria D_{2h} para o diânion. As distâncias das ligações C-C entre os quatro átomos de carbono do anel são aproximadamente similares e com um significativo caráter de dupla ligação (média de 1,457 Å). As distâncias C (anel)- C(CN) são muito próximas de uma ligação dupla pura (média 1,381 Å). As pequenas diferenças entre as distâncias CC do anel não são negligenciáveis em termos de desvio padrão e estão relacionadas à assimetria observada nas distâncias C-O e C(CN). Estes desvios da idealidade para a simetria D_{2h} são considerados pequenos mas significativos e podem ser atribuídos às diferentes distribuições de carga que se encontram acumuladas nos oxigênios e nitrogênios indicados na Figura 4.12.

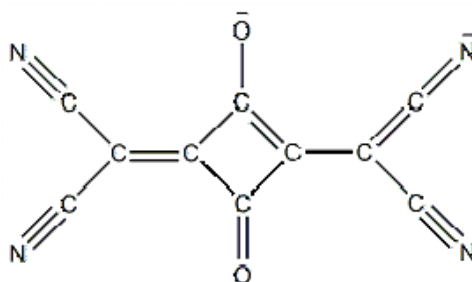


Figura 4.12. Forma canônica em está representada a concentração de carga negativa sobre os elementos mais eletronegativos do íon 1,3 bis (dicianometileno) esquarato.

Para o diânion *cis* este estudo cita que a distribuição de carga elétrica nas ligações é claramente diferente. As distâncias CC (anel) e as distâncias destes aos grupos $C(CN)_2$ são de 1,422 Å, portanto, menores que na esquaraína *trans*. A distância de separação CO – CO (entre as duas carbonilas) no *cis* é maior que no *trans* (igual a 1,475 Å). Por outro lado, a interação $CC(CN)_2$ (a distância de ligação entre o átomo de carbono do anel e o átomo de carbono do grupo dicianometileno) demonstra um caráter de dupla ligação significativo (1,380 Å), como observado no diânion *trans*.

Nas Figuras 4.13 e 4.14 estão representados os espectros vibracionais de IV e Raman, respectivamente, para os ligantes sintetizados. Observa-se que a região do espectro do ligante *cis* referente aos números de onda de 1660 a 1420 cm^{-1} é muito mais rica em bandas, e estas são mais intensas e definidas. Este fato sugere, em uma primeira aproximação, uma menor deslocalização eletrônica para o ligante CDCMSQ de sódio, uma vez que há um aumento no número de bandas referentes a modos diferentes de vibração do anel para esta esquaraína. Bandas na região de baixos números de onda também são observadas, apesar das baixas intensidades para ambos ligantes, porém a esquaraína *cis* apresenta mais bandas nesta região.

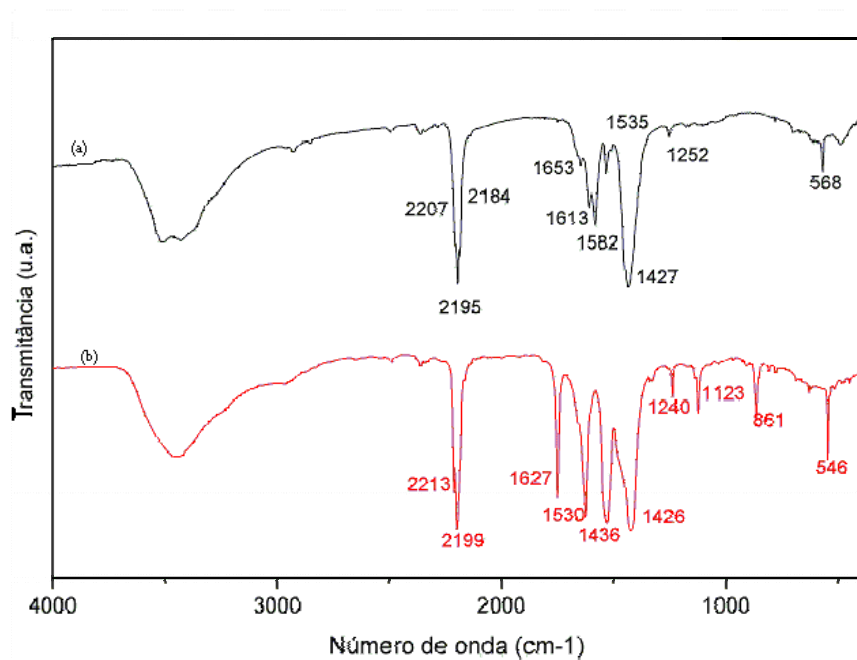


Figura 4.13. Espectros no IV para o (a) TDCMSQ de sódio e (b) CDCMSQ de sódio.

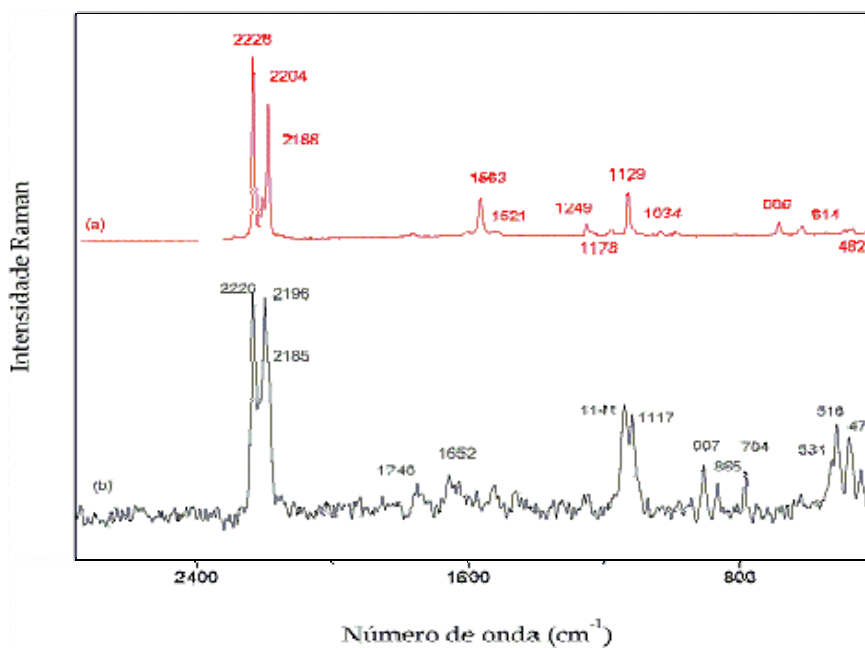


Figura 4.14. Espectros Raman para o (a) TDCMSQ de sódio e (b) CDCMSQ de sódio.

Na Figura 4.15 estão representados os espectros Raman e IV para a esquaraína TDCMSQ de sódio.

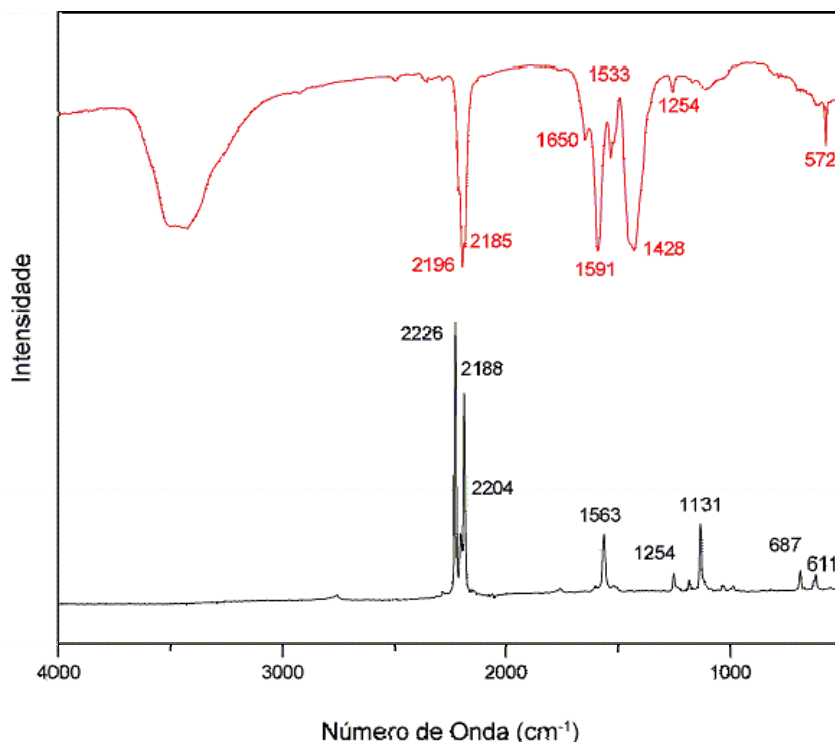


Figura 4.15. Espectro IV e espectro Raman para o TDCMSQ de sódio.

Uma constatação interessante na análise destes espectros é a região entre 1750 e 1420 cm^{-1} , que apresenta bandas intensas no espectro de IV e inativas no espectro Raman. Isto ocorre devido à presença de elementos de simetria na molécula que fazem com que modos presentes em uma técnica não sejam ativos em outra. Neste composto constata-se a existência de centro de inversão (através da observação dos espectros vibracionais), como esperado pelos cálculos feitos anteriormente, demonstrando que a aproximação feita é válida para prever informações espectroscópicas.

O espectro vibracional do diânion *trans* substituído foi brevemente discutido na literatura [16]. Duas bandas intensas entre 2184 e 2213 cm^{-1} são, inequivocamente, atribuídas ao modo de estiramento CN; observa-se que estes valores se modificam dependendo do modo de substituição do grupo dicianometileno. As bandas na região de 1650 a 1400 cm^{-1} são atribuídas aos modos acoplados C=C, C=O e $\text{CC}(\text{CN})_2$.

Na aproximação feita para os cálculos teóricos utilizando teoria de grupo, a análise do grupo para o diânion livre CDCMSQ (C_{2v}) mostrou que este não apresenta o elemento de simetria centro de inversão; porém, a análise em conjunto dos espectros

Raman e IV demonstram sua presença. Na Figura 4.16 estão representados os espectros Raman e IV para esta esquaraína.

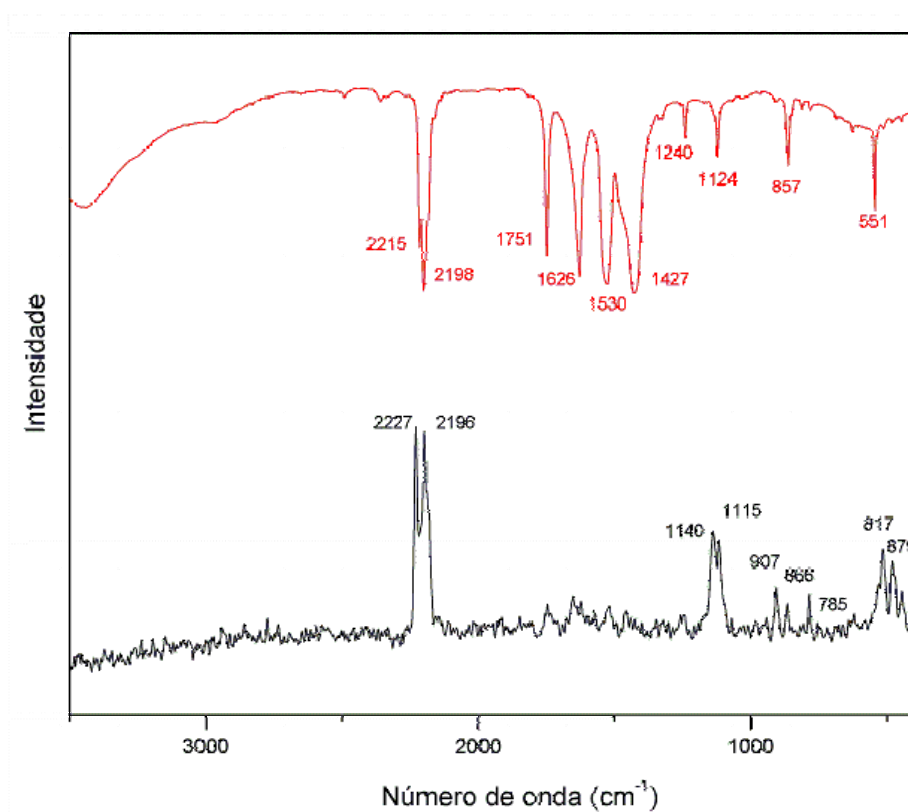


Figura 4.16. Espectro IV e espectro Raman para o CDCMSQ de sódio.

Observa-se nitidamente que bandas ativas no IV na região entre 1750 e 1427 cm^{-1} encontram-se inativas ou pouco permitidas no espectro Raman. Na região de menores números de onda também são observadas bandas que apresentam esta característica. O centro de inversão não verificado na aproximação para simetria molecular poderia ser confirmado por análise de difração de raios X, que demonstraria a presença deste elemento de simetria na célula unitária envolvendo mais de uma molécula; porém, a obtenção de monocristais não foi bem sucedida, impossibilitando esta análise.

Por outro lado, através do difratograma de pó obtido para o composto *trans* (Capítulo 5 – seção 4.4.1.1) conclui-se que o composto obtido encontra-se organizado de forma equivalente ao composto difratado na literatura por Lunelli e colaboradores [16].

A Tabela 4.4 lista os valores de números de onda correspondentes das bandas vibracionais com as respectivas atribuições tentativas, baseadas em dados disponíveis [1,16] para os ligantes.

Tabela 4.4. Valores de frequência Raman e IV para os ligantes *trans* e *cis*, e atribuição de bandas com suas respectivas intensidades relativas*.

IV		Raman		Atribuição
TDCMSQ	CDCMSQ	TDCMSQ	CDCMSQ	
-	446 w	469 w	443 w	δ do anel no plano
-	472 w	482 w	469 sh	δ do anel no plano
482 w	482 w	494 w	479 m	δ do anel no plano
-	513 w	-	516 m	
568 m	546 m	-	531 sh	
609 w	626 w	614 w	-	Respiração do anel
683 w	688 w	686 w	-	Respiração do anel
699 w	-	-	-	Respiração do anel
781 w	779 w	-	784 m	
-	810 w	-	865 w	
-	860 m	-	-	
-	908 w	-	907 w	
-	-	988 w	-	
-	-	1034 w	-	
1109 w	1122 m	1129 m	-	
1164 w	-	1178 w	1141 m	v (CC)
1252 w	1241 w	1249 w	-	
-	1327 w	-	-	
1358 sh	1338 w	-	-	
1386 sh	-	-	-	
1427 s	1427 s	-	-	v[(CC)+(CO)+(CC(CN))]
1449 sh	1469 sh	-	-	v[(CC)+(CO)+(CC(CN))]
1510 sh	-	-	-	v[(CC)+(CO)+(CC(CN))]
1519 sh	-	1521 w	-	v[(CC)+(CO)+(CC(CN))]
1533 m	1528 s	-	-	v[(CC)+(CO)+(CC(CN))]

1591 s	-	1563 m	-	$\nu[(CC)+(CO)+(CC(CN))]$
1650 w	1626 s	-	1652 w	$\nu[(CC)+(CO)+(CC(CN))]$
-	1750 s	-	1748 w	$\nu(CO)$
2184 sh	2163 sh	2188 s	2185 sh	$\nu(CN)$
2195 s	2199 s	2204 s	2196 s	$\nu(CN)$
2211 sh	2213 s	2226 s	2226 s	$\nu(CN)$

* s: forte, m: média, w: fraca e sh: ombro.

Observa-se que não há variação significativa nos valores dos números de onda dos estiramentos CC e CO, em função das diferentes substituições. A esquaraína *trans* apresenta um número menor de bandas pouco intensas nesta região, sugerindo maior deslocalização eletrônica no anel deste pseudo-oxocarbono. Há uma interessante variação na banda referente ao estiramento CO: na esquaraína *trans* tem-se uma banda fraca em 1650 cm^{-1} (além do $\nu(CO)$ os demais modos acoplados) e na *cis* esta banda se encontra em 1750 cm^{-1} e é relativamente intensa.

A modificação na posição dos substituintes de *trans* para *cis* implica em poucas modificações no valor do número de onda do $\nu(CN)$. Para ambos ligantes têm-se valores próximos para estes estiramentos, com exceção da banda que ocorre 2211 cm^{-1} para a esquaraína TDCMSQ de sódio que é uma banda relativamente intensa e de melhor definição que esta banda para a esquaraína *cis*, que ocorre em 2213 cm^{-1} (Figura 4.17). A banda em 2184 cm^{-1} para o ligante *trans* que aparece como um ombro no espectro de IV no espectro Raman se encontra bem definida.

Observa-se que a banda referente ao $\nu(CO)$ em 1750 cm^{-1} ocorre em ambos espectros IV e Raman para o ligante CDCMSQ de sódio, e não é observada para o *trans* em nenhuma das duas técnicas. No caso do não aparecimento desta banda para o ligante TDCMSQ de sódio, sugere-se que a contribuição deste modo seja muito maior para os modos acoplados do anel $\nu[(CC)+(CO)+(CC(CN))]$ devido a sua maior deslocalização eletrônica, o que justificaria o fato deste modo $\nu(CO)$ puro não se apresentar nos respectivos espectros. A diminuição da deslocalização eletrônica para o CDCMSQ de sódio justificaria o aparecimento de uma banda intensa e definida para o modo puro de $\nu(CO)$ nos espectros vibracionais.

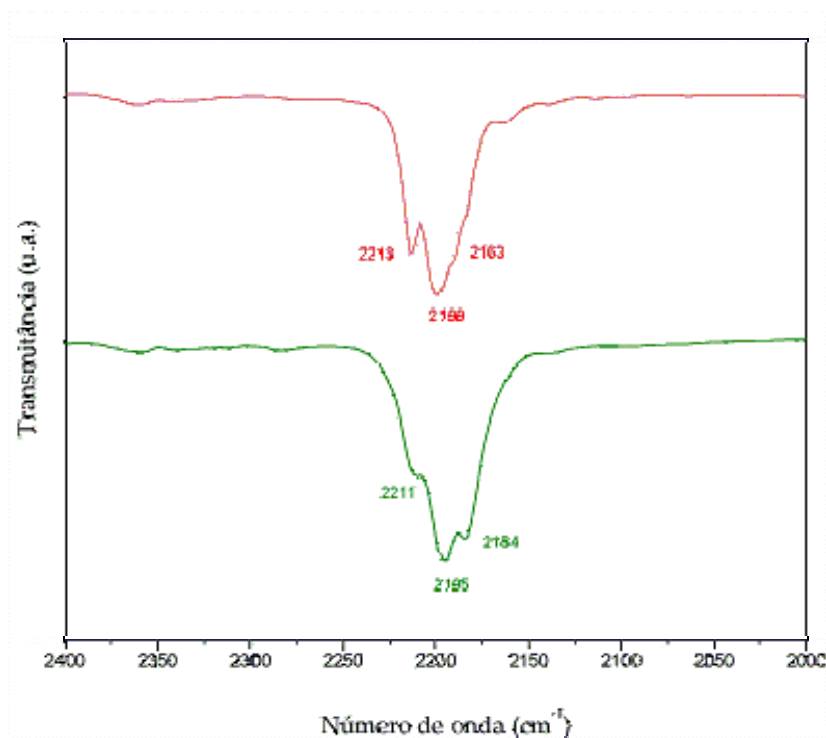


Figura 4.17. Espectro IV expandido para as esquirainas TDCMSQ de sódio (em vermelho) e CDCMSQ de sódio (em destaque os $\nu(\text{CN})$).

4.3.3. Espectroscopia Eletrônica

O espectro eletrônico para os ligantes TDCMSQ de sódio e CDCMSQ de sódio obtidos em solução aquosa estão representados nas Figuras 4.18 e 4.19, respectivamente.

Para o ligante TDCMSQ.4H₂O observam-se três transições bem distintas, sendo a primeira em 423 nm ($\epsilon = 2,4 \cdot 10^5 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$), outra em 304 nm ($\epsilon = 5,0 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$) e uma terceira em 223 nm ($\epsilon = 1,6 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$).

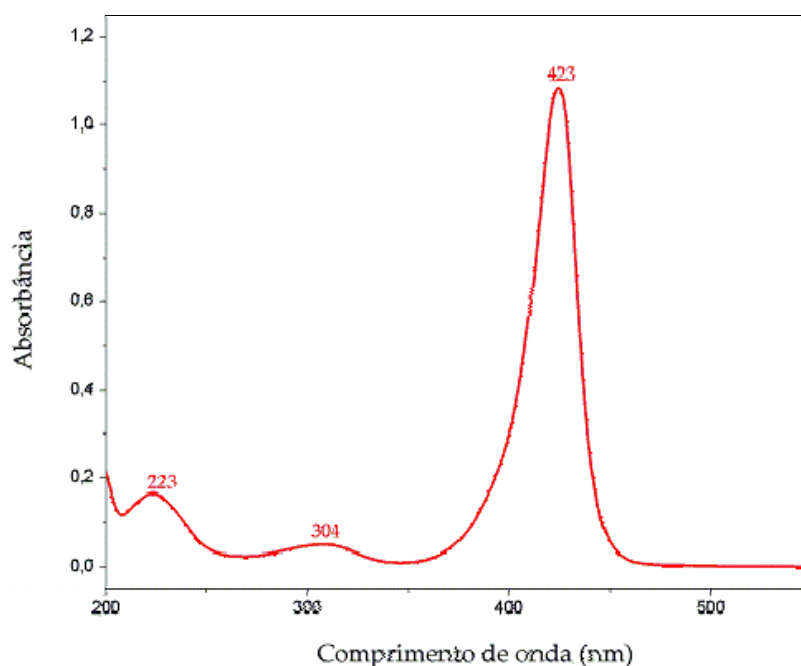


Figura 4.18. Espectro eletrônico para o TDCMSQ de sódio.

Como citado no capítulo 3, uma característica marcante dos espectros eletrônicos dos íons oxocarbonos é a observação de um máximo de absorção sempre associado com um ombro em regiões de maior energia. Este perfil espectroscópico ocorre devido ao acoplamento vibrônico em estados eletrônicos excitados degenerados que é uma característica do espectro eletrônico destes compostos [23,24]. No caso dos compostos sintetizados verifica-se que há uma diminuição da simetria molecular devido à introdução de novos grupos em substituição ao átomo de oxigênio do oxocarbono precursor. Pode-se observar através do espectro eletrônico que a banda mais forte não mostra o duplete, sugerindo que o efeito Jahn-Teller não se manifesta, como esperado, em consequência da redução de simetria.

O espectro eletrônico do ligante CDCMSQ de sódio em solução aquosa está representado na Figura 4.19. Três transições bem distintas são observadas com o máximo de absorção em 381 nm ($\epsilon = 4,2 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$) com um ombro em 346 nm ($\epsilon = 3,1 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$), a segunda em 263 nm ($\epsilon = 2,0 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$) e uma terceira em 228 nm ($\epsilon = 2,6 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$).

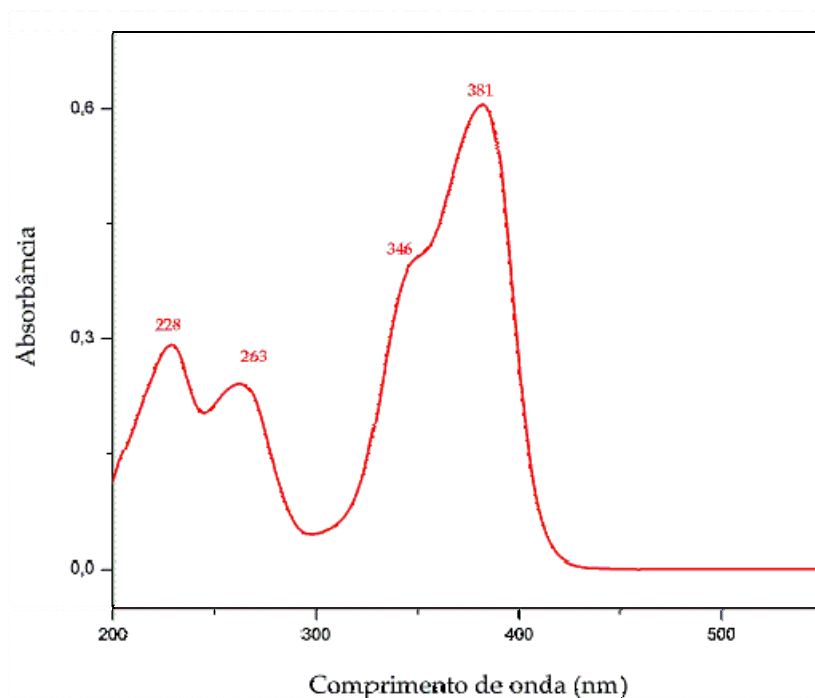


Figura 4.19. Espectro eletrônico para o CDCMSQ de sódio.

No caso do ligante CDCMSQ.3H₂O observa-se a presença de um ombro com alta absorvidade molar (da ordem de 10⁴) tornando difícil sugerir um único grupo cromofórico na molécula responsável por esta transição eletrônica. Pode-se afirmar que não se trata do efeito Jahn-Teller, uma vez que este ligante apresenta simetria ainda menor que o *trans* e deste quando comparado ao íon esquadro.

Ao comparar os espectros eletrônicos das esquadraínas sintetizadas observa-se um deslocamento batocrômico do ligante *cis* para o *trans* com uma variação de aproximadamente 40 nm dos seus respectivos máximos de absorção e com um aumento no valor da absorvidade molar da ordem de 10 vezes do ligante *trans* para o *cis*.

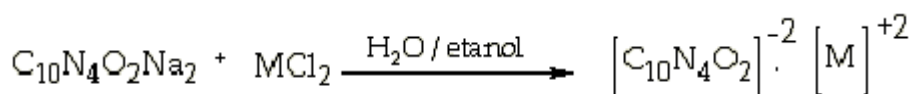
A literatura [12] documenta que o croconato violeta de potássio (pseudo-oxocarbono análogo derivado do croconato substituído por grupos dicianometileno nas posições 1,3) exibe duas absorções intensas em 534 e 445 nm, sendo que a primeira banda possui um valor extremamente elevado de absorvidade molar, da ordem de 10⁵ mol⁻¹.L.cm⁻¹. Estudos de espectroscopia Raman na região de pré-ressonância e cálculos semi-empíricos para o diânion, sugerem que o sistema eletrônico π deslocalizado sobre o anel pentacíclico é o principal cromóforo responsável pela absorção mais intensa, indicando

uma transição do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ e que os grupos dicianometileno são os principais responsáveis pela transição na região de maior energia em 445 nm [13-15].

Fazendo uma analogia ao estudo feito para absorções eletrônicas do pseudo-oxocarbono croconato violeta, pode-se sugerir que a presença dos dois grupos dicianometileno na posição *cis* exerça um novo tipo de interação molecular devido à proximidade dos grupos substituintes. Esta mesma interação não ocorreria no caso do ligante *trans*, uma vez que a distância dos mesmos não favorece uma interação efetiva significativa. A maior deslocalização eletrônica para a esquaraína TDCMSQ de sódio justificaria uma única transição eletrônica envolvendo os orbitais $\pi \rightarrow \pi^*$ centrada no anel e as demais seriam referentes a transições $\pi \rightarrow \pi^*$ do novo grupo cromofórico. A menor deslocalização eletrônica também explicaria o fato de que no espectro eletrônico do ligante CDCMSQ é observado um ombro próximo ao máximo de absorção atribuído à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do anel, sendo que estes orbitais estariam sofrendo uma interferência mais efetiva de orbitais dos grupos substituintes. Para uma confirmação destas atribuições de grupos cromofóricos e região de absorção (λ), seria necessário proceder com análises por espectroscopia Raman ressonante.

5.4. Caracterização dos complexos

As duas esquaraínas obtidas de acordo com os procedimentos descritos no capítulo 4 na seção 4.3 foram utilizadas como ligantes na coordenação com vários metais de transição. Os metais utilizados foram alguns da primeira série de transição: manganês, cobalto, níquel, cobre e zinco. Todas as complexações foram feitas segundo procedimento descrito no capítulo 4 na seção 4.4 na forma de metátese. Procedeu-se da mesma forma para ambos os ligantes: este foi solubilizado em água e o sal do metal em etanol (1:1). As soluções foram colocadas em contato pela adição lenta e gradual do metal ao ligante na forma de difusão. O Esquema 4.5 representa, de forma geral, a rota utilizada na obtenção destes complexos.



ESQUEMA 4.5. Esquema geral da rota de obtenção dos complexos.

Quatro complexos para cada ligante foram obtidos, porém nenhum com qualidade cristalográfica ideal. Os compostos de coordenação se apresentaram na forma de pó cristalino. Todos os complexos foram submetidos à difração de raio X de pó.

Tentativa de síntese com íons cobre (II) foram feitas sem êxito. O pó obtido na complexação de ambos ligantes com cobre era muito fino, o que tornava difícil sua recuperação após filtração.

Os complexos foram caracterizados por várias técnicas espectroscópicas além das técnicas analíticas descritas na seção 4.7. As técnicas espectroscópicas empregadas foram a eletrônica (UV-vis) e as vibracionais (IV e Raman).

4.4.1. Caracterização dos complexos obtidos com a esquaraína TDCMSQ

A Tabela 4.5 mostra os resultados de análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio obtidos para todos os complexos sintetizados com a esquaraína *trans*.

Tabela 4.4. Dados de análise elementar para os compostos de coordenação *trans* substituídos.

Composto	C %		H %		N %	
	T	E	T	E	T	E
MnTDCMSQ. 6H ₂ O	32,36	33,54	3,26	2,99	15,09	14,87
CoTDCMSQ. 6H ₂ O	32,02	32,49	3,22	3,37	14,93	15,52
NiTDCMSQ. 6H ₂ O	32,04	31,83	3,23	2,96	14,94	14,18
ZnTDCMSQ. 5H ₂ O	33,03	32,49	2,77	3,13	15,41	15,22

As curvas termogravimétricas para os compostos Na₂TDCMSQ.4H₂O, MnTDCMSQ.6H₂O, NiTDCMSQ.6H₂O, ZnTDCMSQ.5H₂O e CoTDCMSQ.6H₂O são exibidas na Figura 4.20 e se mostram em acordo com os dados obtidos para o modelo proposto na análise elementar de CHN.

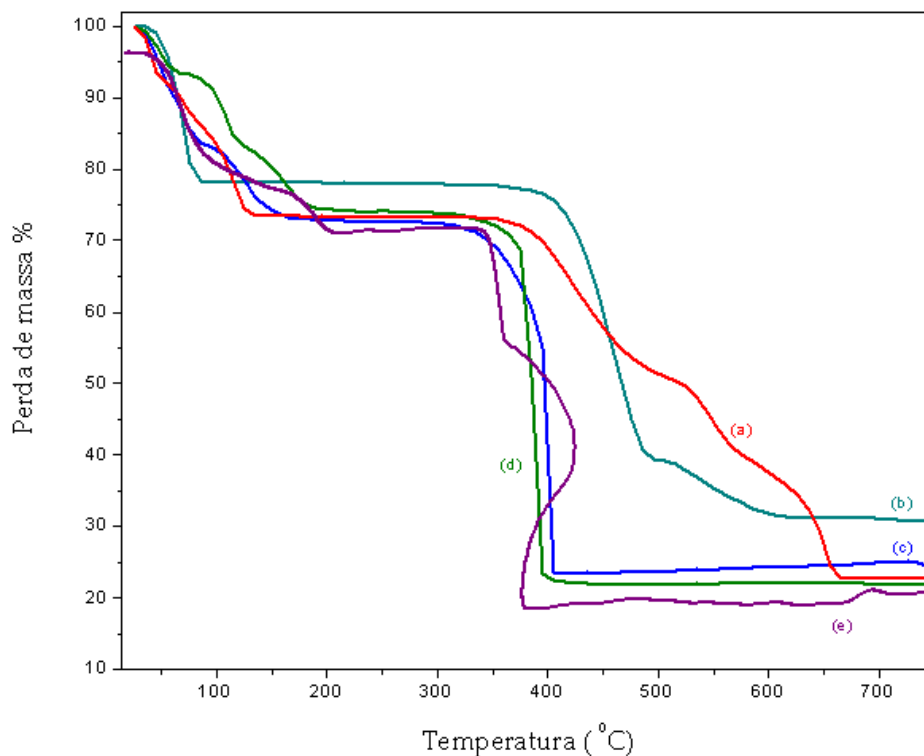


Figura 4.20. TG dos complexos obtidos com a esquiraina TDCMSQ: (a) Zn.TDCMSQ.5H₂O, (b) Na.TDCMSQ.4H₂O, (c) Co.TDCMSQ.6H₂O, (d) Ni.TDCMSQ.6H₂O e (e) Mn.TDCMSQ.6H₂O.

Na Tabela 4.6 encontram-se resumidos os dados obtidos a partir da análise das curvas termogravimétricas e das curvas DTG para os respectivos complexos.

Os complexos apresentam muitas semelhanças quanto ao comportamento térmico, com exceção do complexo de manganês. O complexo formado pela esquiraina *trans* com o manganês apresenta seis moléculas de água de hidratação, sua decomposição inicia em temperaturas inferiores as dos demais complexos e o resíduo é condizente com o óxido do metal. Os complexos de cobalto, níquel e zinco apresentam perdas de massa em temperaturas inferiores a 100 °C, indicando a perda das respectivas moléculas de água. Para o composto de coordenação *trans* com níquel observa-se a presença de 2,5 moléculas de água coordenadas ao composto (perda inicia-se em 104 °C). A estabilidade dos compostos citados é semelhante, ocorrendo um patamar de estabilidade verificado em temperaturas acima de 340 °C para o complexo com zinco e acima de 380 °C para os demais compostos. Todos os resíduos são condizentes com o óxido do respectivo metal.

Tabela 4.6. Dados das curvas termogravimétricas para os complexos TDCMSQ.

Perdas %	MnTDCMSQ. 6H ₂ O		CoTDCMSQ. 6H ₂ O		NiTDCMSQ. 6H ₂ O		ZnTDCMSQ. 5H ₂ O	
	T	E	T	E	T	E	T	E
1	4,0H ₂ O		2,0H ₂ O		1,5H ₂ O		1,5H ₂ O	
	18 °C		47 °C		45 °C		45 °C	
	18,5	19,4	9,2	9,4	7,2	6,6	7,5	8,1
2	2,0H ₂ O		1,5H ₂ O		2,5H ₂ O		1,0H ₂ O	
	47 °C		71 °C		104 °C		73 °C	
	7,6	9,7	8,1	7,6	12,0	10,5	5,0	5,5
3	Decomposição 342 °C		2,5H ₂ O		2H ₂ O		2,5H ₂ O	
			127 °C		165 °C		116 °C	
			8,9	9,4	9,6	8,8	12,4	13,0
4			Decomposição 395 °C		Decomposição 384 °C		Decomposição 415 °C	
Resíduo	MnO		CoO		NiO		ZnO	
	382 °C		405 °C		386 °C		665 °C	
	20,2	19,1	23,0	26,4	19,9	21,9	22,8	23,2

Uma observação interessante é o formato da curva TG para o composto Mn.TDCMSQ.6H₂O. A curva mostra um evento super-exotérmico em cerca de 350 °C e demonstra um comportamento somente observado em amostras com características explosivas [25].

Os espectros de IV para todos os compostos obtidos a partir da esquirina *trans* estão representados na Figura 4.21.

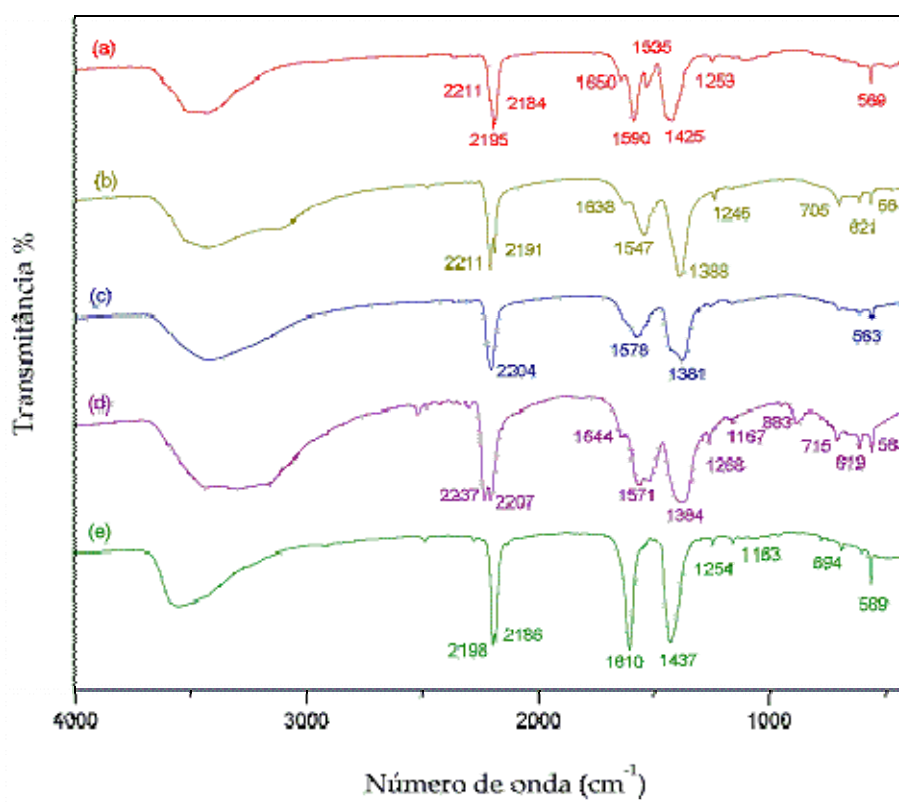


Figura 4.21. Espectros IV para os complexos com a esquaraína TDCMSQ: (a) TDCMSQ-Na, (b) TDCMSQ-Mn, (c) TDCMSQ-Co, (d) TDCMSQ-Ni e (e) TDCMSQ-Zn.

Os espectros apresentam muitas semelhanças espectroscópicas quando comparados ao seu precursor (a). As absorções atribuídas ao $\nu(\text{CN})$ são afetadas pela coordenação de maneiras diferentes dependendo do metal; entretanto, bandas referentes aos modos acoplados $\nu[\text{CO}+\text{CC}+\text{CC}(\text{CN})]$, presentes na região entre 1650 e 1350 cm^{-1} são significativamente modificadas. Adicionalmente, observa-se a diminuição no número de bandas atribuídas a estes modos, comparativamente ao espectro de seu precursor (a). Essa simplificação sugere uma maior simetria local sobre o anel da esquaraína quando coordenada a qualquer um dos metais utilizados.

Na Tabela 4.7 observa-se os modos vibracionais ativos observados no IV com suas respectivas atribuições.

Tabela 4.7. Valores de frequência no IV para o ligante TDCMSQ de sódio e para os complexos. Atribuição tentativa de bandas com suas respectivas intensidades relativas*.

IV					
Na ₂ CDCMSQ.	MnTDCMSQ.	CoTDCMSQ.	NiTDCMSQ.	ZnTDCMSQ.	Atribuição
4H ₂ O	6H ₂ O	6H ₂ O	6H ₂ O	5H ₂ O	
569 m	570 w	564 m	563 w	570 m	δ do anel no plano
616 w	621 w	620 w	619 w	611 w	δ do anel no plano
683 w	-	-	-	695 w	δ do anel no plano
700 w	704 w	706 w	715 w	-	δ do anel no plano
782 w	-	-	787 w	784 w	
801 w	-	-	-	-	Respiração do anel
-	-	-	884 w	-	Respiração do anel
-	947 w	-	954 w	968 w	
1030 w	-	-	-	-	
1113 w	-	1123 w	-	-	
1166 w	-	1167 w	1167 w	1160 w	v (CC)
-	-	-	1184 w	-	
1252 w	1246 w	-	1246 w	1251 w	
-	-	1265 w	1269 w	-	
1358 sh	1353 sh	-	-	1358 sh	v[(CC)+(CO)+(CC(CN))]
1384 sh	-	1384 s	1385 s	-	v[(CC)+(CO)+(CC(CN))]
1398 sh	1390 s	-	-	1400 sh	v[(CC)+(CO)+(CC(CN))]
1427 s	1431 sh	1428 sh	-	1437 s	v[(CC)+(CO)+(CC(CN))]
1451 sh	-	-	-	-	v[(CC)+(CO)+(CC(CN))]
1471 sh	-	-	-	-	v[(CC)+(CO)+(CC(CN))]
1509 sh	1512 sh	-	-	-	v[(CC)+(CO)+(CC(CN))]
1518 m	-	-	1523 s	-	v[(CC)+(CO)+(CC(CN))]
1535 m	1545 m	1542 sh	-	-	v[(CC)+(CO)+(CC(CN))]
1561 sh	-	1560 sh	-	-	v[(CC)+(CO)+(CC(CN))]
1585 sh	1575 sh	1578 m	1571 s	-	v[(CC)+(CO)+(CC(CN))]
1592 s	-	-	-	-	v[(CC)+(CO)+(CC(CN))]
-	-	1615 sh	-	1610 s	v[(CC)+(CO)+(CC(CN))]
-	1631 w	1637 sh	1642 w	-	v[(CC)+(CO)+(CC(CN))]
1650 w	-	-	-	-	v[(CC)+(CO)+(CC(CN))]
-	-	-	2157 w	2135 w	v(CN)

2185 sh	2190 s	2188 sh	2184 sh	2184 s	v(CN)
2196 s	-	2204 s	2208 s	2198 s	v(CN)
2211 sh	2211 s	2218 sh	-	-	v(CN)
-	2228 sh	-	2236 s	-	v(CN)

* s: forte, m: média, w: fraca e sh: ombro.

No espectro IV representado na Figura 4.22 estão evidenciadas as bandas referentes ao modo v(CN). Os complexos de manganês, níquel e zinco apresentam duas bandas bem nítidas referentes a este modo vibracional. Para o complexo de cobalto observa-se uma diferença mais significativa, pois seu espectro apresenta uma única banda alargada com dois ombros, sugerindo uma coordenação do metal com o nitrogênio.

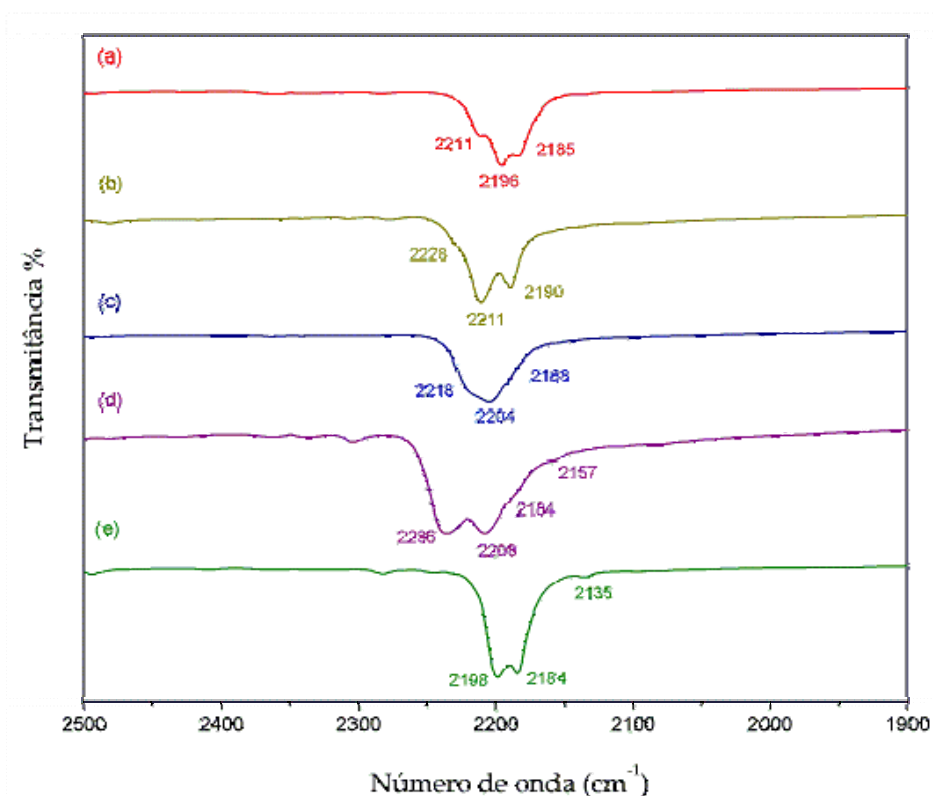


Figura 4.22. Espectro IV expandido para os complexos com a esquiraina TDCMSQ: (a) TDCMSQ-Na, (b) TDCMSQ-Mn, (c) TDCMSQ-Co, (d) TDCMSQ-Ni e (e) TDCMSQ-Zn.

Os dados obtidos pela técnica de difração de pó (Capítulo 5 – seção 4.4.2.2) indicam que os complexos da esquiraina *trans* com os íons metálicos níquel e cobalto

possuem o mesmo padrão de difração e, portanto, uma mesma organização no estado sólido. Assim, os íons estão coordenados pelos átomos de nitrogênio do ligante.

Os espectros Raman para todos os complexos obtidos a partir da esquaraína *trans* estão representados na Figura 4.23. Na Tabela 4.8 observa-se os modos vibracionais ativos observados para a espectroscopia Raman com suas respectivas atribuições. Os espectros Raman estão dispostos em ordem crescente de número atômico e, como nos espectros de IV, sugerindo uma dependência de determinados modos vibracionais com o tamanho do metal.

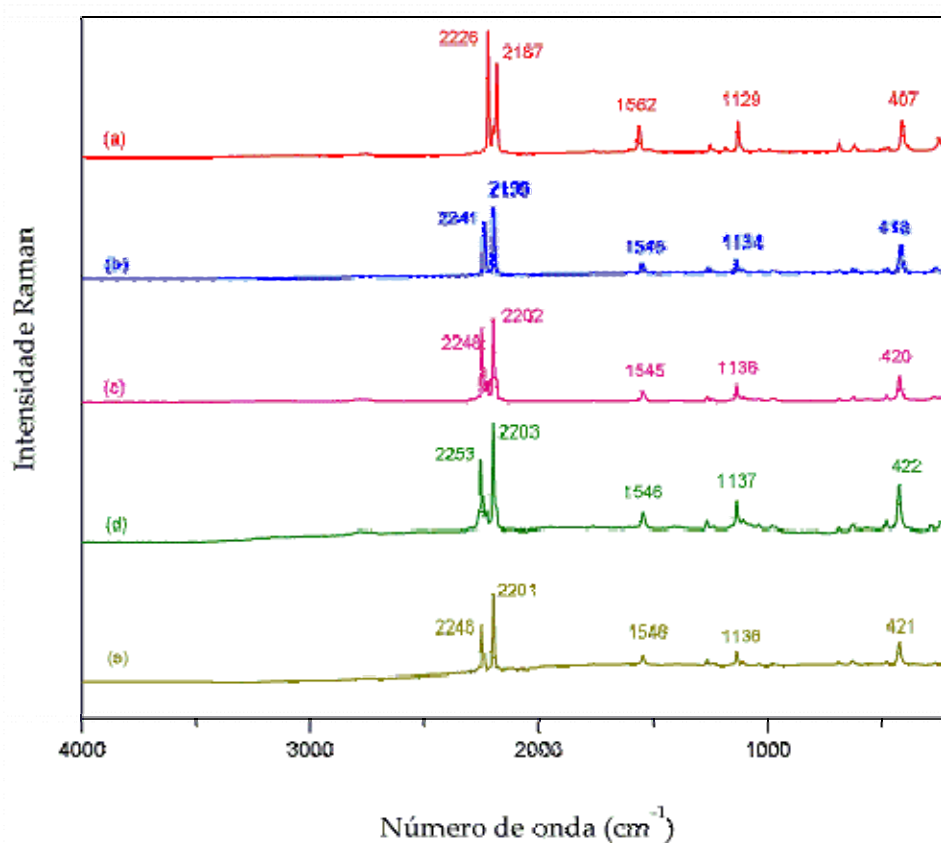


Figura 4.23. Espectros Raman para os complexos com a esquaraína TDCMSQ: (a) TDCMSQ-Na, (b) TDCMSQ-Mn, (c) TDCMSQ-Co, (d) TDCMSQ-Ni e (e) TDCMSQ-Zn.

Tabela 4.8. Valores de número de onda obtidos no espectro Raman para o ligante TDCMSQ e para os complexos. Atribuição tentativa de bandas com suas respectivas intensidades relativas*.

Raman					Atribuição
Na ₂ CDCMSQ.	MnTDCMSQ.	CoTDCMSQ.	NiTDCMSQ.	ZnTDCMSQ.	
3H₂O	3H₂O	6H₂O	H₂O	5H₂O	
408 m	418 m	420 w	422 m	421 m	δ do anel no plano
470 w	475 w	476 w	478 w	476 w	δ do anel no plano
482 w	-	-	-	-	Respiração do anel
494 w	-	-	-	-	Respiração do anel
614 w	-	-	-	-	Respiração do anel
623 w	624 w	622 w	626 w	626 w	Respiração do anel
686 w	686 w	681 w	687 w	687 w	Respiração do anel
-	942 w	-	-	-	
987 w	974 w	972 w	975 w	975 w	
1032 w	1033 w	1035 w	1035 w	1034 w	
-	-	1066 w	-	-	
	1105 w	1103 w	1104 w	1104 w	
1129 m	1135 m	1136 m	1135 m	1135 m	v (CC)
1179 w	1162 w	1164 sh	-	-	
1222 w	-	-	-	-	
-	1234 w	1235 w	1232 w	1237 w	
1249 w	-	-	-	-	
-	1262 m	1262 w	1264 w	1264 w	
1562 m	1546 m	1546 m	1546 m	1546 m	v (C=C) + v (C=O)
1603 w	-	-	-	-	v (C=C) + v (C=O)
1759 w	-	1764 w	-	-	v (C=O)
2187 s	-	2188 sh	2188 sh	-	v(CN)
2203 m	2199 s	2202 s	2203 s	2202 s	v(CN)
2227 s	-	2228 w	2231 sh	-	v(CN)
-	2240 s	2248 s	2254 s	2248 s	v(CN)

* s: forte, m: média, w: fraca e sh: ombro.

Nos espectros Raman encontram-se variações significativas para os valores de número de onda para as bandas atribuídas ao $\nu(\text{CN})$, como pode ser observado na Figura 4.24. No espectro Raman observa-se um deslocamento de número de onda que é dependente do massa do íon metálico, com valores crescentes a partir do precursor até o complexo de níquel. A dependência crescente não é observada para o composto com zinco, porém há modificação dos valores de número de onda quando comparados ao ligante *trans* com sódio. Outra observação interessante é a presença de um ombro em 2188 cm^{-1} para os complexos com cobalto e níquel; isto enfatiza que estes metais devem estar coordenados pelos átomos de nitrogênio dos ligantes, enquanto que os complexos com íons manganês e zinco encontram-se na forma de sais do tipo $\text{MnTDCMSQ}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e $\text{ZnTDCMSQ}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, respectivamente.

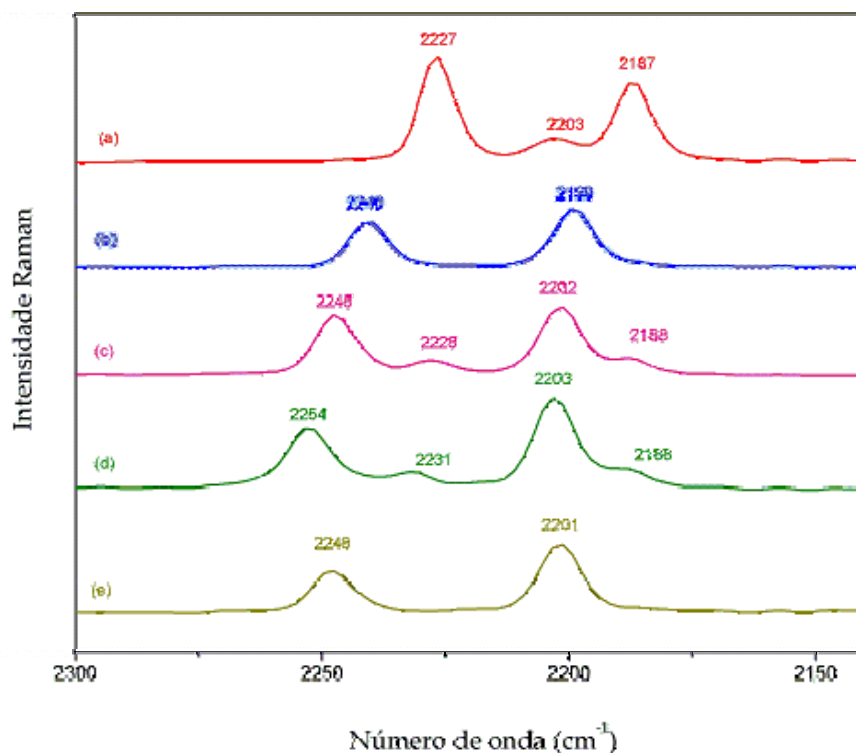


Figura 4.24. Espectros Raman expandido para os complexos com a esquaraína TDCMSQ: (a) TDCMSQ-Na, (b) TDCMSQ-Mn, (c) TDCMSQ-Co, (d) TDCMSQ-Ni e (e) TDCMSQ-Zn.

Uma observação feita anteriormente para o ligante TDCMSQ de sódio e também verificada nos espectros vibracionais dos complexos é a presença de centro de inversão, operação de simetria que quando existente na molécula faz com que modos ativos no IV

sejam inativos no espectro Raman ou vice-versa. Os espectros IV e Raman para os complexos estão representados nas Figuras 4.25 a 4.29. Nestes espectros são verificados com mais clareza a presença do centro de inversão.

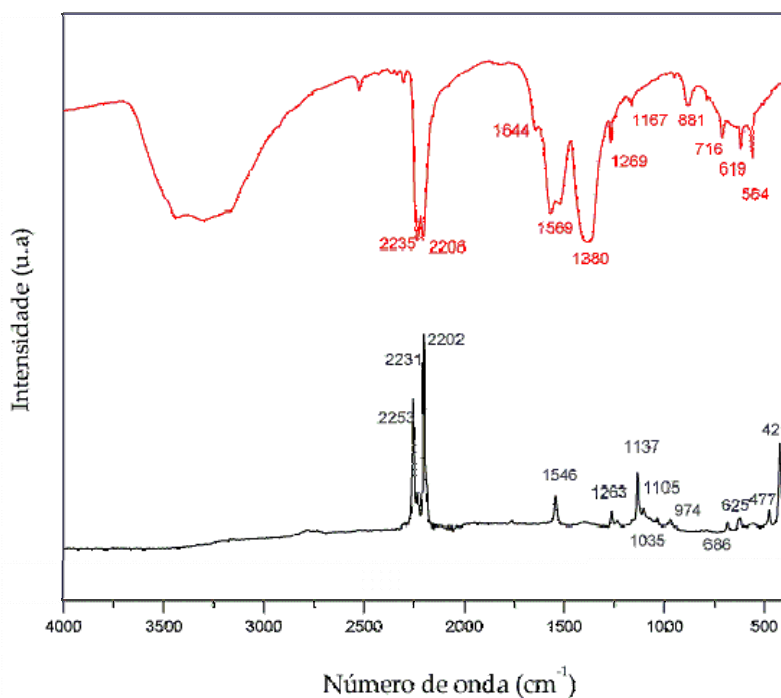


Figura 4.25. Espectros Raman e IV para o TDCMSQ de níquel.

Na Figura 4.26 podem ser observados os espectros Raman e IV expandidos na região entre 2300 e 1200 cm^{-1} . A expansão desta faixa do espectro nos permite analisar com mais clareza as regiões possivelmente mais afetadas pela coordenação. Observa-se a presença de uma única banda no espectro Raman na região referente a modos atribuídos ao anel, ocorrendo em 1546 cm^{-1} . Já no espectro de IV verificam-se nesta mesma região várias bandas alargadas com vários ombros. Portanto, os espectros vibracionais indicam a existência de centro de inversão no estado sólido.

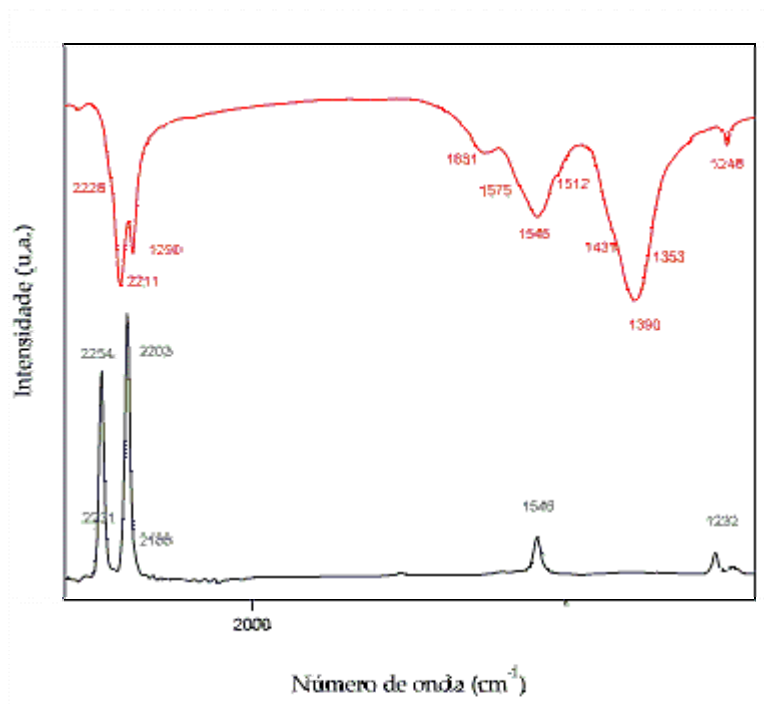


Figura 4.26. Espectros Raman e IV expandido para o TDCMSQ de níquel.

Para o complexo com cobalto (Figuras 4.27 e 4.28) observa-se comportamento espectroscópico semelhante ao observado para o TDCMSQ de níquel. Verifica-se a existência do centro de inversão, uma vez que na região de 1700 a 1300 cm^{-1} somente uma banda larga em 1546 cm^{-1} é ativa na técnica Raman. Este alargamento sugere fortes ligações de hidrogênio presentes na molécula. Para os complexos de cobalto e níquel os maiores alargamentos observados referem-se aos modos acoplados do anel $\nu(\text{CC}+\text{CO}+\text{CC}(\text{CN})_2)$. Uma explanação seria devido às fortes interações de hidrogênio observadas para a estrutura cristalina usada na simulação dos difratogramas de raios X de pó (que será discutido mais à frente) e cujo padrão de difração equivale aos dos compostos em questão. Adicionalmente observa-se que a banda atribuída ao $\nu(\text{CN})$ sofre um desdobramento (4 bandas) no espectro Raman quando comparado ao IV (1 banda alargada). Nas Figuras 4.29 a 4.32 estão apresentados os espectros Raman e IV para os demais compostos de coordenação.

Para os demais complexos o comportamento observado foi semelhante: existência de centro de inversão, desdobramento da banda $\nu(\text{CN})$ no espectro Raman e somente uma banda atribuída a modos do anel presente nesta técnica. Observa-se a

presença de bandas pouco definidas e muito alargadas no espectro de IV nas regiões atribuídas aos modos acoplados $\nu(\text{CC}+\text{CO}+\text{CC}(\text{CN})_2)$.

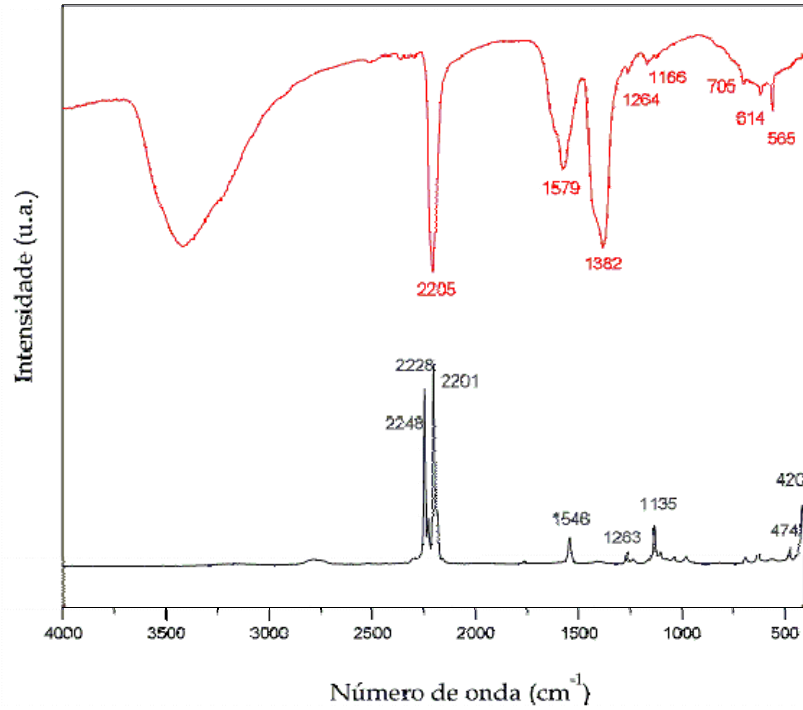


Figura 4.27. Espectros Raman e IV para o TDCMSQ de cobalto.

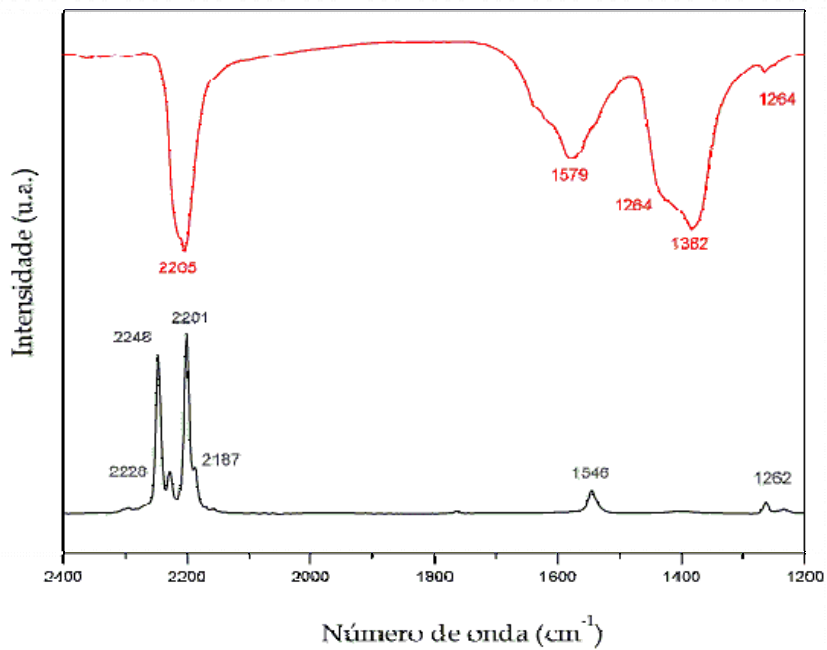


Figura 4.28. Espectros Raman e IV expandidos para o TDCMSQ de cobalto.

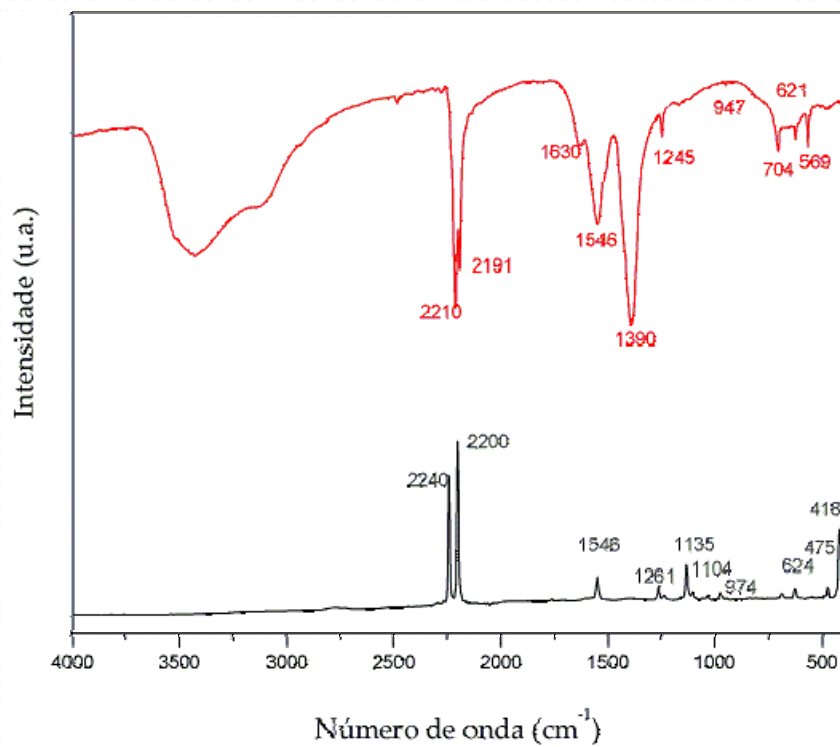


Figura 4.29. Espectros Raman e IV para o TDCMSQ de manganês.

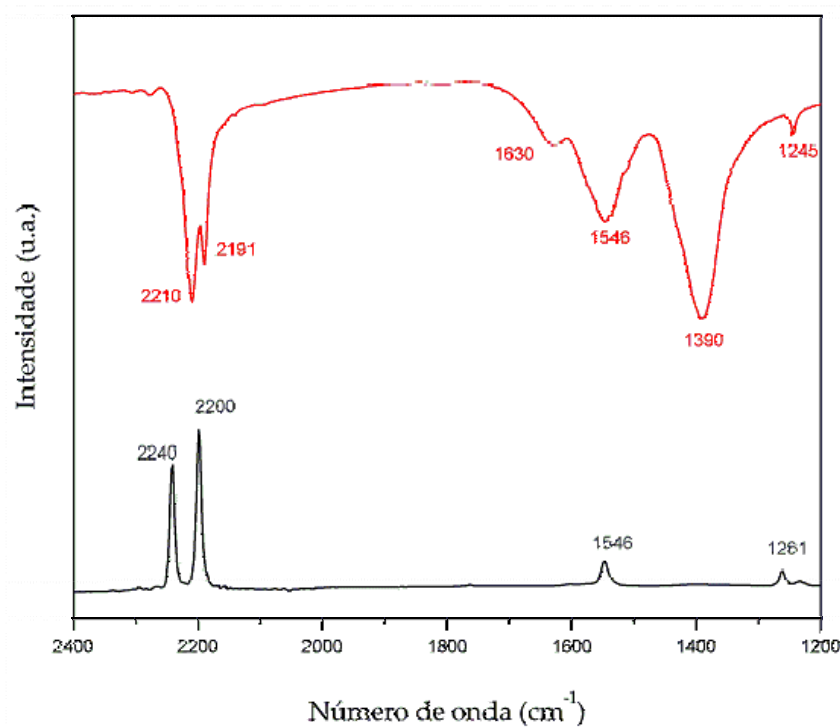


Figura 4.30. Espectros Raman e IV expandidos para o TDCMSQ de manganês.

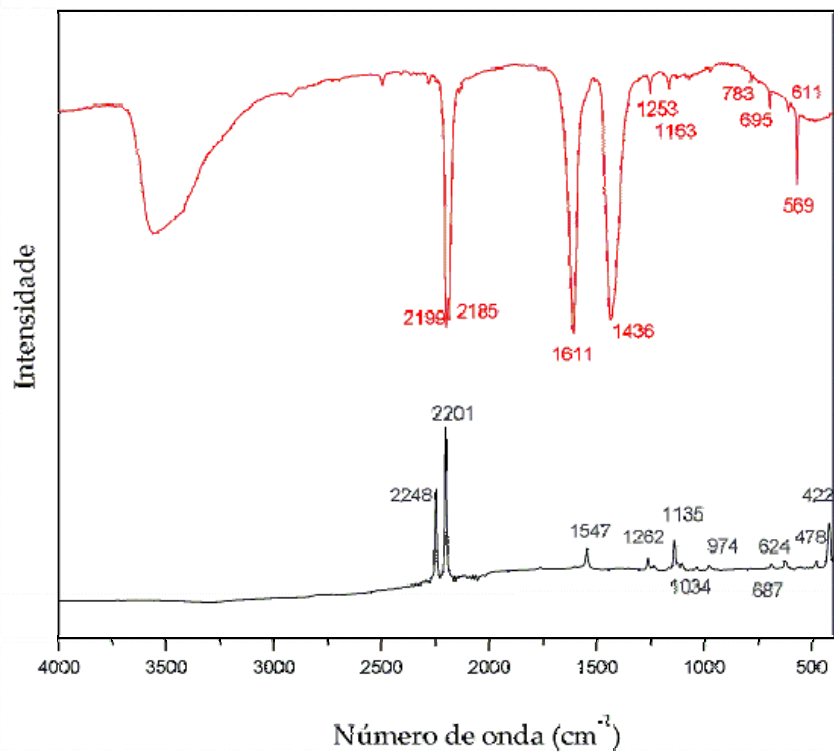


Figura 4.31. Espectros Raman e IV para o TDCMSQ de zinco.

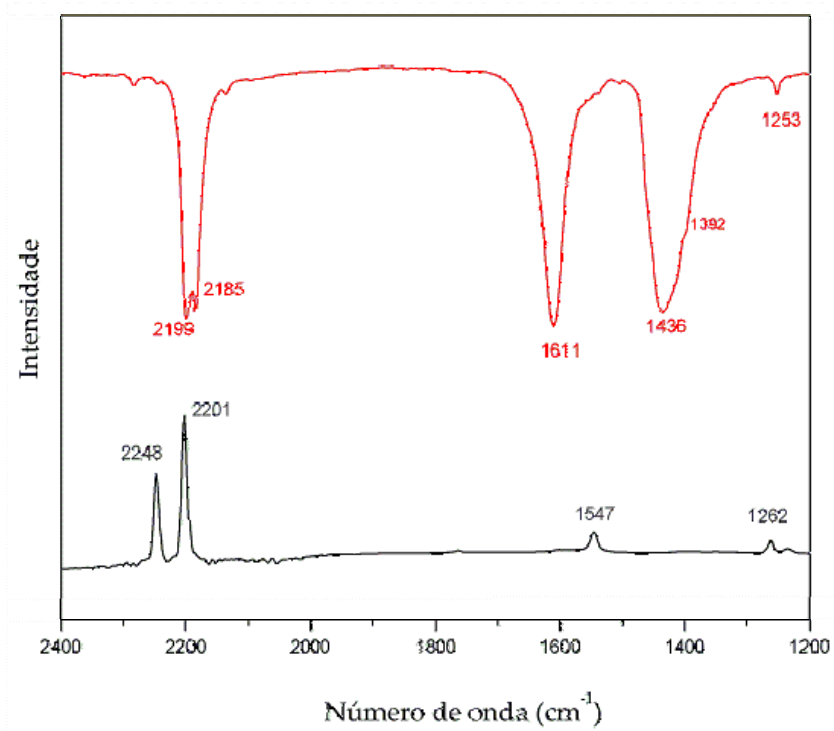


Figura 4.32. Espectros Raman e IV expandidos para o TDCMSQ de zinco.

Todos os complexos foram submetidos à análise de absorção no ultravioleta e visível em solução aquosa. Os espectros obtidos estão representados na Figura 4.33.

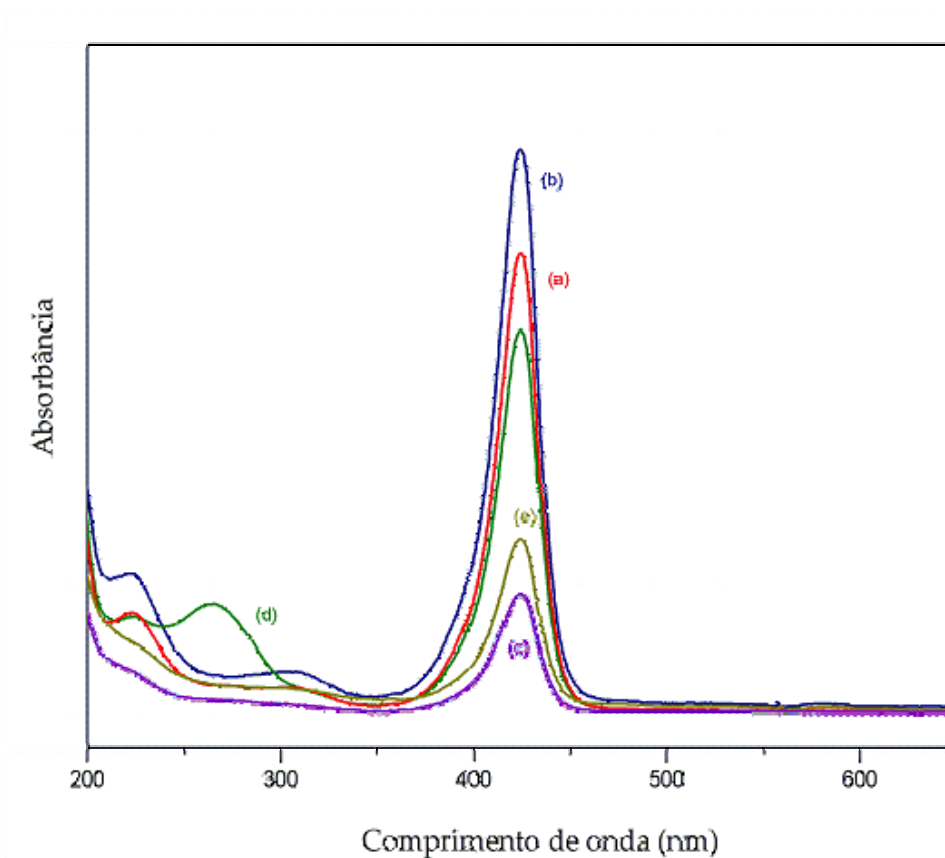


Figura 4.33. Espectros eletrônicos dos complexos: (a) TDCMSQ-Co, (b) TDCMSQ-Na, (c) TDCMSQ-Zn, (d) TDCMSQ-Mn e (e) TDCMSQ-Ni em água.

Os espectros eletrônicos dos complexos obtidos com a esquaraína *trans* demonstraram o mesmo perfil espectroscópico que seu precursor (b), evidenciando que as transições observadas independem do metal. Os valores encontrados de absorvidade molar para os complexos estão descritos a seguir na Tabela 4.9.

Todos os complexos apresentam três bandas de absorção. A alta deslocalização eletrônica verificada na análise do ligante se mantém. As complexações não afetam as energias necessárias para as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ centrada no anel e para as transições mais energéticas associadas aos orbitais $\pi \rightarrow \pi^*$ do grupo substituinte CN.

Tabela 4.9. Valores de absorvidade molar para o ligante TDCMSQ de sódio e para os compostos de coordenação indicados.

Composto	λ_1^{*1}	λ_2^{*1}	λ_3^{*1}
	ϵ_1^{*2}	ϵ_2^{*2}	ϵ_3^{*2}
	424	307	225
Na ₂ TDCMSQ. 3H ₂ O	$2,4 \cdot 10^5$	$5,0 \cdot 10^4$	$16,4 \cdot 10^4$
	424	309	222
CoTDCMSQ. 6H ₂ O	$1,2 \cdot 10^5$	$3,0 \cdot 10^4$	$5,2 \cdot 10^4$
	424	309	222
ZnTDCMSQ. 5H ₂ O	$3,6 \cdot 10^5$	$4,2 \cdot 10^4$	$3,1 \cdot 10^4$
	424	309	222
MnTDCMSQ. 3H ₂ O	$1,6 \cdot 10^5$	$2,6 \cdot 10^4$	$2,3 \cdot 10^4$
	424	309	222
NiTDCMSQ. 6H ₂ O	$1,4 \cdot 10^5$	$5,1 \cdot 10^4$	$4,5 \cdot 10^4$

*¹ nm

*² mol⁻¹.L.cm⁻¹

Com exceção do complexo MnTDCMSQ.6H₂O, que apresenta uma das bandas mais energéticas deslocada em relação às demais cerca de 44 nm para menor comprimento de onda, as demais bandas ocorrem sempre com a mesma energia e com pequenas variações no valor de absorvidade. Pode-se sugerir que a modificação causada pela complexação do ligante com os orbitais do átomo de manganês cause uma perturbação nos orbitais responsáveis pela transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do grupo substituinte CN devido a uma possível coordenação deste metal ao nitrogênio. O átomo de manganês é o que possui o menor número atômico dos elementos utilizados o que proporcionaria uma interação mais efetiva dos orbitais deste com os orbitais do grupo cromofórico provocando o deslocamento.

4.4.1.1. Difração de pó para os complexos do ligante TDCMSQ

A cristalografia compreende as várias técnicas que utilizam os raios X para determinação estrutural de cristais. Dentre as várias técnicas destacam-se a difração de

raios X e de nêutrons. Através das várias técnicas cristalográficas pode-se obter informações a respeito do arranjo atômico, calcular distâncias interatômicas, ângulos de ligação e outras informações a respeito da geometria molecular, como planos, torções, etc.

Para se obter um padrão de difração com o objetivo de se determinar o arranjo atômico é necessário que os átomos que constituem as moléculas estejam arranjados de maneira regular como fendas em uma rede de difração. Os raios X são espalhados basicamente por elétrons, assim sendo estes nos fornecem um padrão de difração. O tamanho e as formas destes pontos de difração estão intimamente associados ao arranjo cristalino dos centros espalhadores e sua intensidade depende da natureza e orientação destes centros no cristal, ou seja com o ângulo de espalhamento.

Os complexos e os ligantes sintetizados neste trabalho não originaram cristais com condições favoráveis para difração de raios X de monocristal. Um cristal considerado adequado para esta técnica não deve conter ranhuras, deve apresentar uma forma definida e ter dimensões adequadas. Os cristais obtidos eram muito finos e de cristalinidade considerada baixa, impossibilitando a medida.

Todos os compostos foram submetidos a uma técnica conhecida como difração de pó. Nesta técnica o material deve ser cristalino, pois mesmo não fornecendo um monocristal este apresenta um mínimo de organização interna que permitirá a obtenção de um difratograma. Uma medida padrão de difração de raios X de pó não permite a resolução de estrutura, porém pode-se comparar o padrão de difração obtido com os mesmos simulados para estruturas cristalinas de compostos semelhantes, pois estruturas com o mesmo empacotamento cristalino apresentam o mesmo padrão de difração.

Como dito no capítulo 3, seção 3.4, tem-se na literatura algumas estruturas resolvidas para ambos ligantes com sódio [19,21]; com cobre (I) e (II) para a esquaraína *trans* [2,20] e com cobre (I) para a esquaraína *cis* [22]. Com base nestes trabalhos é possível comparar o padrão de difração obtido através do difratograma de pó de cada amostra com os difratogramas simulados dos compostos com estrutura resolvidas da literatura.

Na Figura 4.34 estão apresentados os difratogramas de pó simulado e experimental para o ligante TDCMSQ de sódio. Os difratogramas obtidos para os complexos envolvendo a esquaraína *trans* substituída estão representados nas Figuras 4.35 a 4.37.

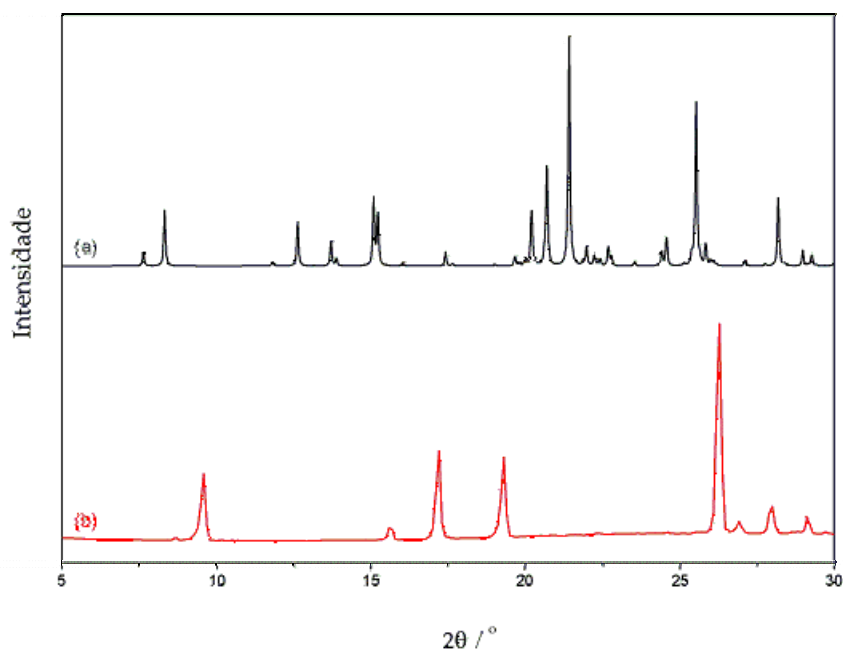


Figura 4.34. Difratoograma para o TDCMSQ de sódio (a) simulado e (b) experimental [19].

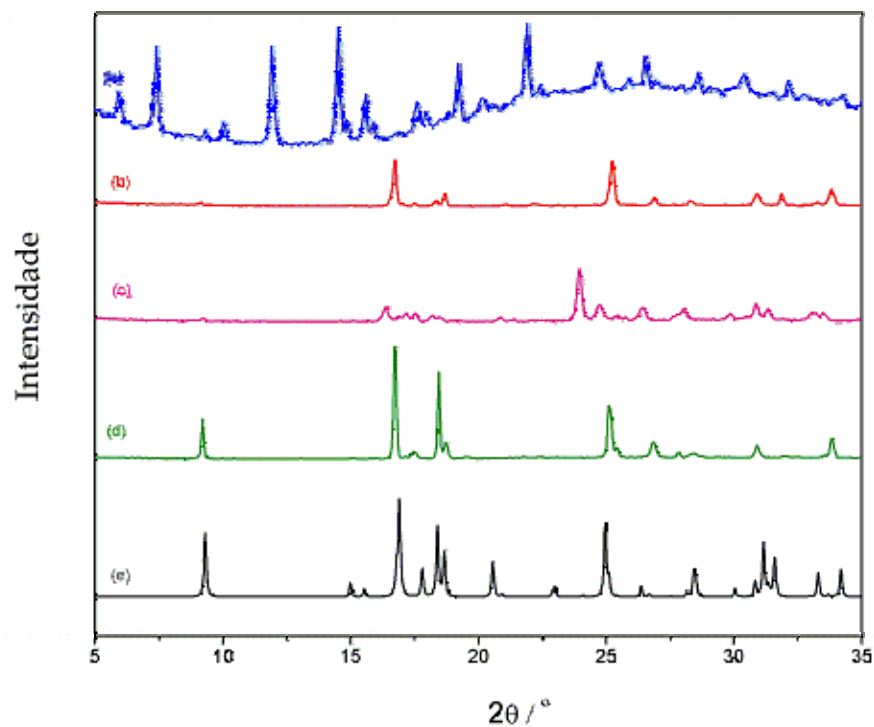


Figura 4.35. Difratoograma para o (a) TDCMSQ-Zn, (b) TDCMSQ-Co, (c) TDCMSQ-Mn, (d) TDCMSQ-Ni e (e) complexo de cobre (II) simulado.6H₂O simulado [2].

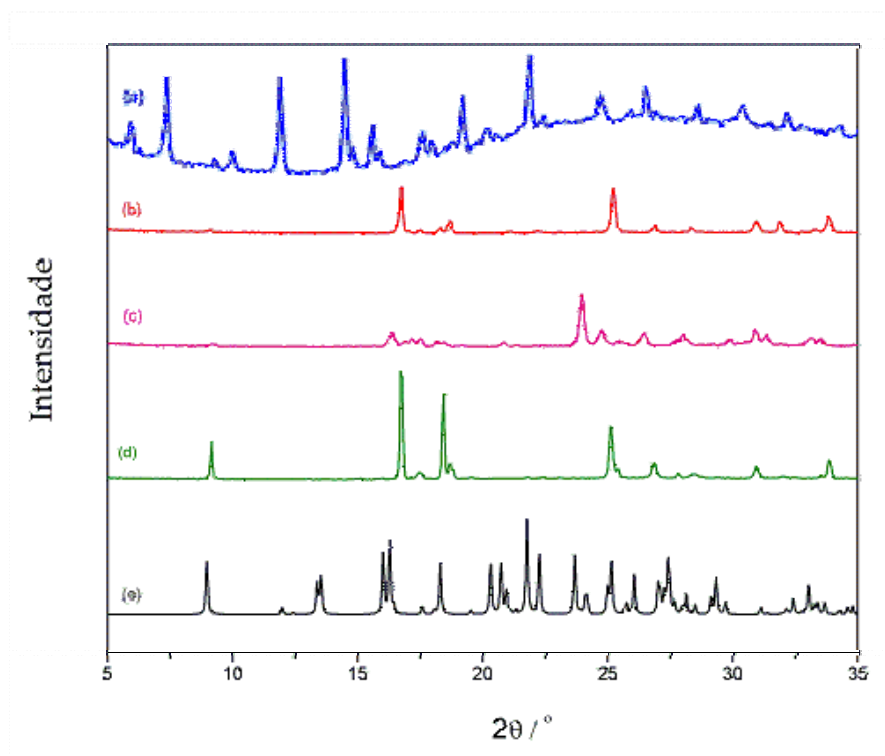


Figura 4.36. Difratoograma para o (a) TDCMSQ-Zn, (b) TDCMSQ-Co, (c) TDCMSQ-Mn, (d) TDCMSQ-Ni e (e) complexo de cobre (I). $(C_2H_3N)_6$ simulado [2].

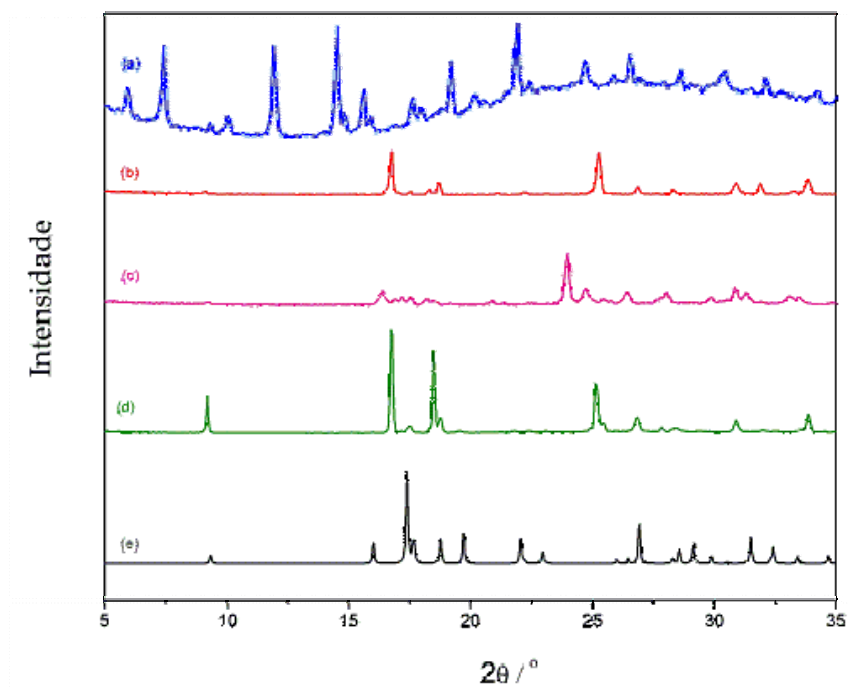


Figura 4.37. Difratoograma para o (a) TDCMSQ-Zn, (b) TDCMSQ-Co, (c) TDCMSQ-Mn, (d) TDCMSQ-Ni e (e) complexo de cobre (II) simulado. $4H_2O$ simulado [20].

O difratograma do ligante TDCMSQ de sódio mostra o mesmo padrão do simulado para a estrutura cristalina descrita na literatura [19], indicando que o sal de sódio obtido tem a mesma estrutura cristalina descrita na literatura. A esquaraína obtida se encontra tetrahidratada como a do composto relatado na literatura e estas águas são fundamentais para a arquitetura do cristal uma vez que as diferentes camadas se encontram unidas devido às fortes ligações de hidrogênio existentes na estrutura (Capítulo 3 – seção 3.4).

Na Figura 4.35 observa-se que os complexos da esquaraína *trans* com os metais cobalto e níquel apresentam o mesmo padrão de difração, o que indica que os compostos em questão se encontram com os átomos dispostos da mesma maneira que o cristal difratado do diânion com cobre (II) e seis moléculas de água relatado na literatura [2]. Observa-se equivalência no ângulo de ocorrência de picos indicando que os compostos em questão se encontram dispostos estruturalmente do mesmo modo que o complexo de cobre utilizado para simulação dos difratogramas de pó (Figuras 3.14 e 3.15 – Capítulo 3). Porém, para os compostos de coordenação com zinco e manganês não é possível a mesma associação, somente a conclusão de que estes compostos não se encontram organizados da mesma maneira que o complexo simulado. Contrariamente, a análise dos difratogramas para os complexos apresentados nas Figuras 4.36 e 4.37 mostra que nenhum dos complexos sintetizados apresenta o mesmo padrão de difração simulado para o complexo de cobre (I) com acetonitrila e de cobre (II) com 4 moléculas de água [2,20].

4.4.2. Caracterização dos complexos obtidos com a esquaraína CDCMSQ

A Tabela 4.10 mostra os resultados de análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio obtidos para todos os complexos sintetizados com a esquaraína CDCMSQ de sódio. Todos os compostos apresentaram erros medidos entre os dados obtidos e experimentais dentro de uma faixa aceitável de aproximadamente 5 %.

Tabela 4.10. Dados de análise elementar para os complexos CDCMSQ.

Composto	C %		H %		N %	
	T	E	T	E	T	E
MnCDCMSQ. 3H ₂ O	30,86	31,13	3,63	3,12	14,40	14,28
CoCDCMSQ. 6H ₂ O	32,02	32,12	3,22	2,47	14,93	15,52
NiCDCMSQ.6H ₂ O	32,04	32,12	3,23	3,11	14,94	14,80
ZnCDCMSQ. 5H ₂ O	33,03	33,60	2,77	2,79	15,41	15,80

As curvas termogravimétricas para os compostos Na₂CDCMSQ.3H₂O, MnCDCMSQ.3H₂O, NiCDCMSQ.6H₂O, ZnCDCMSQ.5H₂O e CoCDCMSQ.6H₂O são exibidas na Figura 4.38 e se mostram em acordo com os dados obtidos para o modelo proposto na análise de CHN.

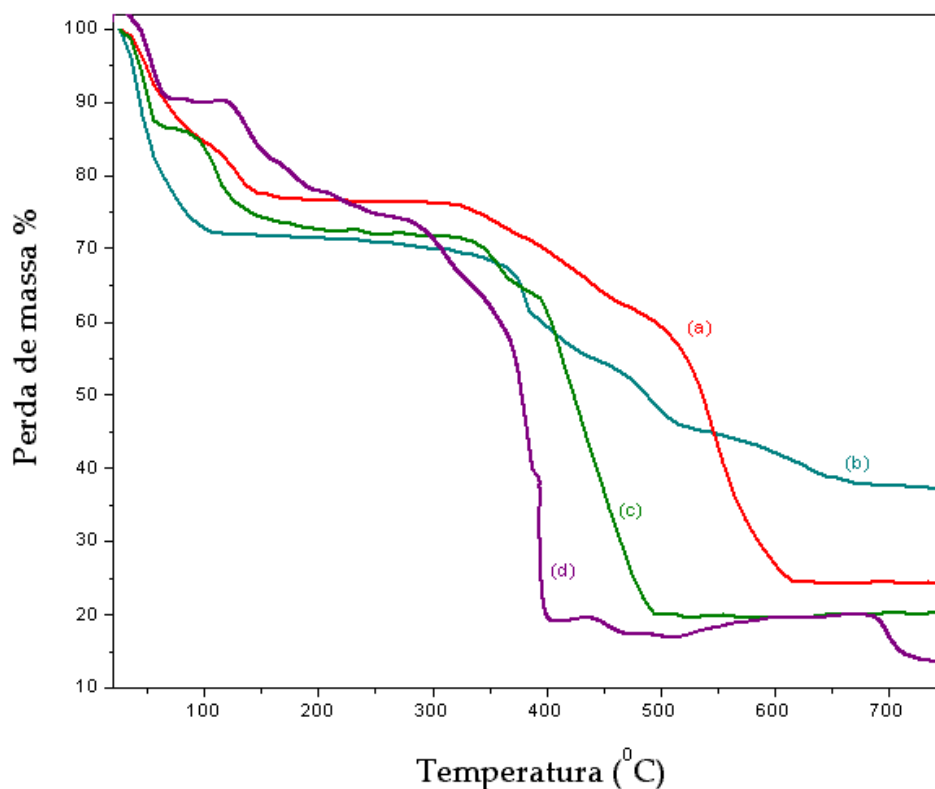


Figura 4.38. TG dos complexos obtidos com a esquarina CDCMSQ: (a) Zn.CDCMSQ.5H₂O., (b) Na.CDCMSQ.3H₂O (c) Co.CDCMSQ.6H₂O, (d) Ni.CDCMSQ.6H₂O.

Na Tabela 4.11 encontram-se resumidos os dados obtidos nas curvas termogravimétricas representadas na Figura 4.38.

Tabela 4.11. Dados das curvas termogravimétricas para os complexos CDCMSQ.

Perdas %	CoCDCMSQ. 6H ₂ O		NiCDCMSQ. 6H ₂ O		ZnCDCMSQ. 5H ₂ O	
	T	E	T	E	T	E
1	2,0 H ₂ O		2,5 H ₂ O		3,0 H ₂ O	
	45 °C		51 °C		45 °C	
	13,5	15,1	11,0	10,5	15,1	14,9
2	1,5 H ₂ O		3,5 H ₂ O		2,0 H ₂ O	
	112 °C		142 °C		127 °C	
	14,1	9,9	17,0	16,8	9,9	8,0
3	Decomposição		Decomposição		Decomposição	
	358 °C		394 °C		327 °C	
Resíduo	CoO		NiO		ZnO	
	490 °C		403 °C		620 °C	
	19,7	26,7	13,41	21,9	26,7	24,3

Todos os compostos submetidos a esta análise apresentaram moléculas de água de hidratação e de coordenação. A decomposição dos compostos de coordenação com níquel, cobalto e zinco demonstraram início em temperaturas bem próximas, aproximadamente 360 °C para o cobalto e 330 °C para o zinco. O complexo com níquel foi o composto que apresentou melhor estabilidade térmica, com início de decomposição da estrutura do pseudo-oxocarbono em cerca de 400 °C. O complexo de zinco

apresentou fim desta decomposição em 620 °C, contrastando com os demais onde esta perda findou em temperaturas inferiores a 500 °C. Todos os resíduos são condizentes com o óxido do respectivo metal.

Os espectros vibracionais na região do IV para os complexos da esquaraína *cis* com os metais de transição são exibidos na Figura 4.39. Pode-se observar que os referidos espectros apresentam grande semelhança na região de 1750 a 1420 cm^{-1} .

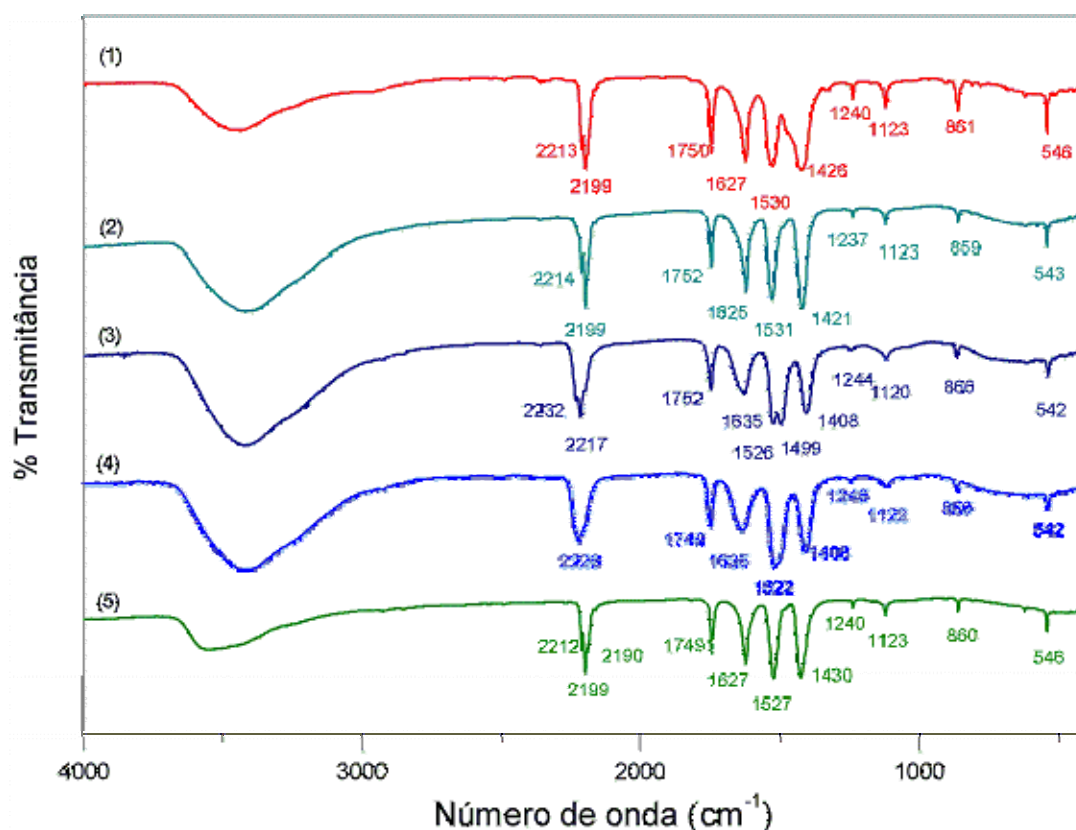


Figura 4.39. Espectro IV para os complexos CDCMSQ: (a) CDCMSQ-Na, (b) CDCMSQ-Mn, (c) CDCMSQ-Co, (d) CDCMSQ-Ni e (e) CDCMSQ-Zn.

Os aspectos mais relevantes presentes nos espectros de IV desses complexos com o ligante pseudo-oxocarbono consistem nas absorções com forte intensidade relativas em

2230 e 2190 cm^{-1} , atribuídas ao $\nu(\text{CN})$, bem como as bandas em aproximadamente 1750 e 1630 cm^{-1} , referentes aos $\nu(\text{CO})$. Finalmente, a região entre 1600 e 1400 cm^{-1} compreende os modos acoplados $\nu[\text{CO}+\text{CC}+\text{CC}(\text{CN})]$, que nos fornece informações a respeito de que modo a troca do metal interfere nos modos referentes ao anel.

A análise dos dados de IV para o composto de coordenação com o cobalto sugere sua coordenação pelos átomos de nitrogênio do ligante CDCMSQ, uma vez que estes apresentam uma variação, para modos menos energéticos, de aproximadamente 20 cm^{-1} quando comparados aos mesmos estiramentos no ligante. Este fato sugere que há uma mudança no modo de coordenação dependente do tipo de metal. Esta variação não é observada para o complexo CDCMSQ com zinco, sugerindo que este forme sais do tipo $\text{ZnC}_{10}\text{N}_4\text{O}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. A Tabela 4.12 lista os valores de número de onda correspondentes das bandas vibracionais no IV com as respectivas atribuições para o CDCMSQ e alguns de seus complexos.

Tabela 4.12. Valores de frequência no IV para o ligante CDCMSQ de sódio e para os complexos indicados. Atribuição com suas respectivas intensidades relativas*.

IV					
$\text{Na}_2\text{CDCMSQ} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{MnCDCMSQ} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{CoCDCMSQ} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{NiCDCMSQ} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{ZnCDCMSQ} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Atribuição
516 w	-	-	-	-	δ do anel no plano
546 m	546 m	542 m	541 m	548 m	δ do anel no plano
627 w	627 w	-	-	626 w	δ do anel no plano
686 w	-	-	-	-	
779 w	-	-	-	-	
809 w	-	-	-	810 w	Respiração do anel
860 m	861 m	867 m	867 m	862 m	Respiração do anel
907 w	-	-	-	-	
965 w	-	-	-	-	
1123 m	1125 m	1118 m	1120 m	1122 m	$\nu(\text{CC})$
1138 sh	-	-	-	-	

1241 m	1240 m	1246 w	1250 m	1241 m	
1332 w	1384 sh	1384 sh		1384 sh	$\nu[(CC)+(CO)+(CC(CN))]$
1426 s	1421 s	1407 s	1407 s	1428 s	$\nu[(CC)+(CO)+(CC(CN))]$
-	1491 sh	1500 s	-	-	$\nu[(CC)+(CO)+(CC(CN))]$
1459 sh	-	-	-	-	$\nu[(CC)+(CO)+(CC(CN))]$
1476 sh	-	-	-	-	$\nu[(CC)+(CO)+(CC(CN))]$
-	-	-	1503 sh	-	$\nu[(CC)+(CO)+(CC(CN))]$
1532 s	1533 s	1527 s	1519 s	1526 s	$\nu[(CC)+(CO)+(CC(CN))]$
-	-	-	-	1603 sh	$\nu[(CC)+(CO)+(CC(CN))]$
1627 s	1627 s	-	-	1626 s	$\nu[(CC)+(CO)+(CC(CN))]$
1640 sh	1638 sh	1637 s	1638 s	-	$\nu[(CC)+(CO)+(CC(CN))]$
1651 sh	-	-	-	-	$\nu[(CC)+(CO)+(CC(CN))]$
1750 s	1752 s	1753 s	1753 s	1750 s	$\nu(CO)$
2163 w	-	2167 sh	-	2162 w	$\nu(CN)$
2184 sh	2181 sh	-	-	2181 sh	$\nu(CN)$
2191 sh	2189 sh	2201 s	-	2190 s	$\nu(CN)$
2199 s	2199 s	-	2200 sh	2199 s	$\nu(CN)$
2213 s	2214 s	2217 s	-	2212 s	$\nu(CN)$
-	2228 sh	-	2226 s	-	$\nu(CN)$
-	-	2232 s	2239 sh	-	$\nu(CN)$

*s: forte, m: média, w: fraca e sh: ombro.

Constata-se que somente o complexo de zinco não sofre alterações nos valores de número de onda encontrados para o $\nu(CN)$ quando comparado ao ligante, sugerindo que este não se encontra coordenado. Para os demais complexos esta alteração é observada, sugerindo uma coordenação.

Na Figura 4.41 estão representados os espectros Raman para as esquarainas *cis* derivadas.

A banda referente ao modo estiramento $\nu(CC)$ do anel presente no espectro do ligante aparece como uma banda desdobrada (em 1142 e 1111 cm^{-1}). Nos espectros dos seus respectivos complexos estas bandas aparecem cada vez mais próximas, até se apresentar na forma de um ombro.

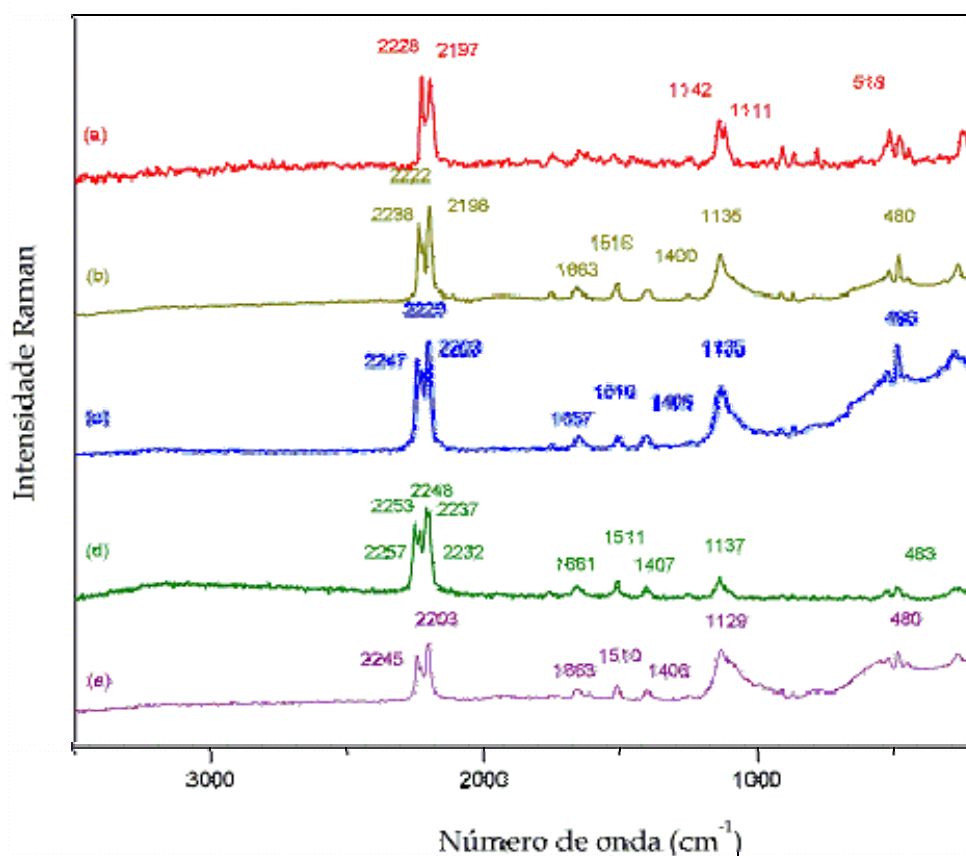


Figura 4.40. Espectros Raman para as esquaraínas *cis* derivadas: (a) CDCMSQ-Na, (b) CDCMSQ-Mn, (c) CDCMSQ-Co, (d) CDCMSQ-Ni e (e) CDCMSQ-Zn.

Em um estudo [18] desenvolvido por nosso grupo envolvendo diferentes metais alcalinos (íons lítio, sódio, potássio, rubídio e o íon amônio) e o íon oxocarbono esquarato constatou-se, através de análise de seus respectivos espectros Raman, que havia uma dependência da banda de estiramento CC (anel) com o tamanho do cátion. Observou-se que no espectro do sal cujo metal tinha o menor número atômico a banda referente a este estiramento ocorre desdobrada em outras duas (Figura 4.41).

De acordo com o aumento do tamanho do metal observa-se uma menor distância entre estas bandas até que com um cátion bastante volumoso esta banda se tornava uma só. Sugeriu-se que com cátions volumosos as interações entre os anéis de diferentes moléculas do oxocarbono eram diminuídas devido a um maior deslocamento horizontal dos anéis oxocarbônicos. Este afastamento entre os diferentes centróides era tal que o sal se

comportava no estado sólido, como se estivesse livre de interferências (como em solução), com alta deslocalização eletrônica.

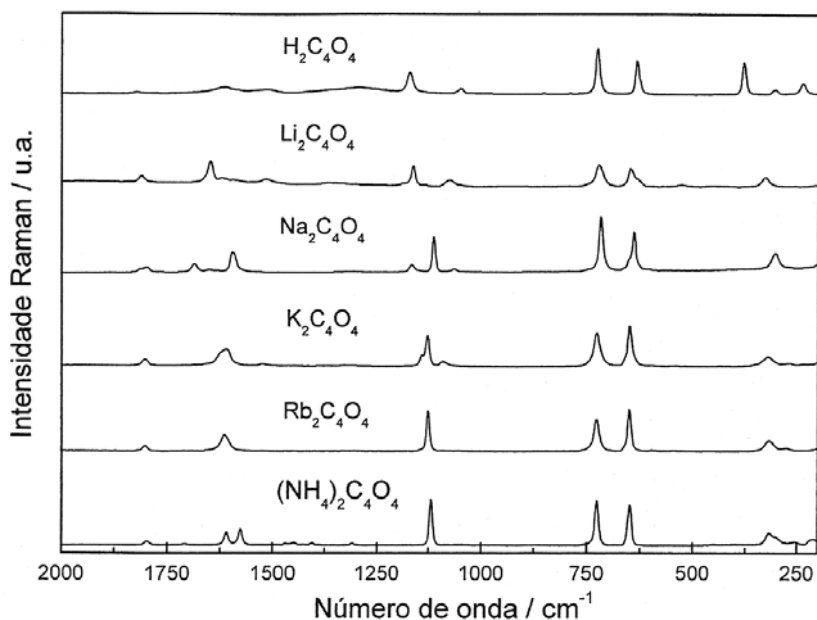


Figura 4.41. Espectros Raman do ácido esquárico ($\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$) e dos sais $\text{Li}_2\text{C}_4\text{O}_4$, $\text{Na}_2\text{C}_4\text{O}_4$, $\text{K}_2\text{C}_4\text{O}_4$, $\text{Rb}_2\text{C}_4\text{O}_4$ e $(\text{NH}_4)_2\text{C}_4\text{O}_4$ [18].

Fazendo uma aproximação entre este estudo e os diferentes complexos sintetizados, observa-se que estas bandas também se encontram muito mais próximas (na forma de um ombro) em relação ao precursor. O aumento do tamanho do metal favorece a deslocalização eletrônica do pseudo-oxocarbono uma vez que o aumento do cátion sugere uma interação mais dificultada a entre os respectivos anéis eletrônicos entre os respectivos ligantes.

Tabela 4.13. Valores de frequência Raman para o para o ligante CDCMSQ de sódio e para os complexos indicados. Atribuição com suas respectivas intensidades relativas*.

Raman					Atribuição
Na ₂ CDCMSQ.	MnCDCMSQ.	CoCDCMSQ.	NiCDCMSQ.	ZnCDCMSQ.	
3H ₂ O	3H ₂ O	6H ₂ O	H ₂ O	5H ₂ O	
444 w	448 w	449 w	-	449 w	δ do anel no plano
-	-	451 w	450 w	450 w	δ do anel no plano
478 m	482 m	485 m	483 w	483 m	δ do anel no plano
470 sh	-	-	-	-	δ do anel no plano
518 m	519 w	521 w	527 w	520 w	
533 w	-	-	-	552 w	
782 w	-	-	-	-	
864 m	866 w	867 w	-	-	Respiração do anel
907 m	912 w	913 w	-	-	
1098 sh	1095 sh	-	-	1094 sh	
1117 m	-	-	-	-	v (CC)
1141 m	1134 m	1132 s	1137 m	1131 s	
1250 w	1253 w	1245 w	1252 w	-	v (CC)
-	1403 w	1408 w	1407 w	1403 m	v(CC+CO+CC(CN))
1520 w	1510 w	1509 w	1511 m	1511 m	v(CC+CO+CC(CN))
1621 w	-	-	-	1616 w	v(CC+CO+CC(CN))
1653 w	1663 w	1653 w	1661 w	1661 m	v(CC+CO+CC(CN))
1748 w	1755 w	1752 w	1757 w	1757 w	v (CO)
-	-	-	2180 sh		v(CN)
2186 sh	2186 sh	2188 sh	2188 sh -	2188 sh	v(CN)
2196 s	2198 s	2205 s	2198 s	2203 s	v(CN)
-	-	-	2210 s	-	v(CN)
-	-	-	2217 s	-	v(CN)
2227 s	2222 s	2228 s	2232 s	2229 s	v(CN)
-	2238 s	-	2237 s	-	v(CN)
-	-	2246 s	2248 sh	2245 s	v(CN)
-	-	-	2253 s	-	v(CN)
-	-	-	2257 sh	-	v(CN)

* s: forte, m: média, w: fraca e sh: ombro.

Nas Figuras 4.42 a 4.48 estão representados os espectros Raman e IV para os complexos CDCMSQ derivados. Todos os espectros estão representados com suas respectivas expansões destacando a região referente aos modos de estiramento $\nu(\text{CO})$, $\nu(\text{CC})$, $\nu(\text{CC}(\text{CN})_2)$ e $\nu(\text{CN})$.

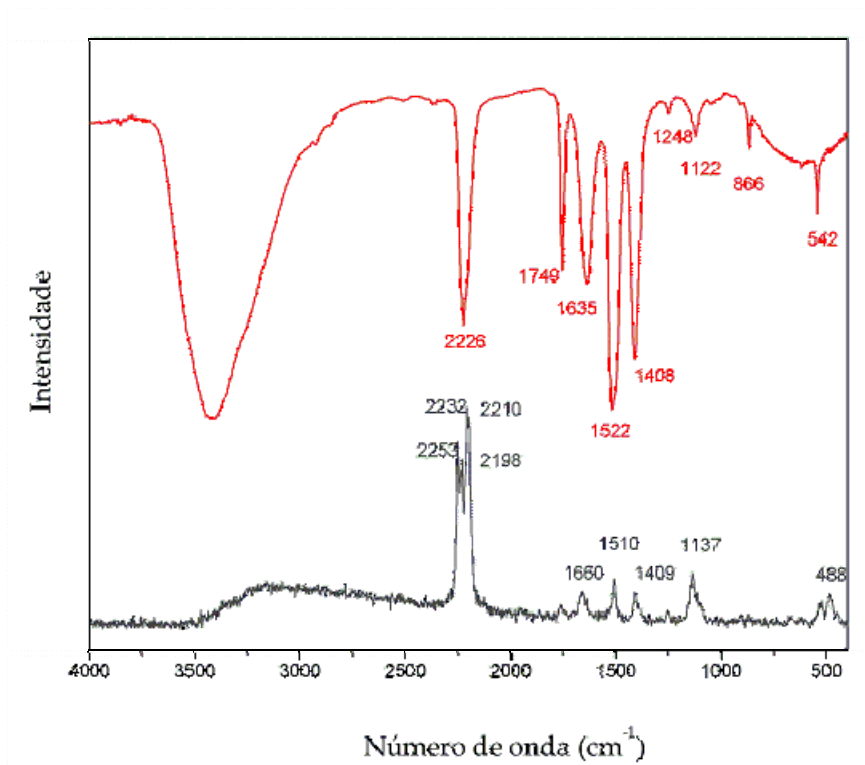


Figura 4.42. Espectro Raman e IV para o CDCMSQ de níquel.

Para o complexo de níquel são observadas várias bandas referentes ao $\nu(\text{CN})$ no espectro Raman, já no espectro de IV observa-se uma única banda alargada com dois ombros. Na Figura 4.44 está representado a região de $\nu(\text{CN})$ de forma expandida, o que melhora a visualização do desdobramento da única banda alargada existente no espectro IV. Observa-se cerca de 10 bandas para o $\nu(\text{CN})$, o aumento no número de bandas sugere a coordenação do átomo de níquel pelos nitrogênios do ligante.

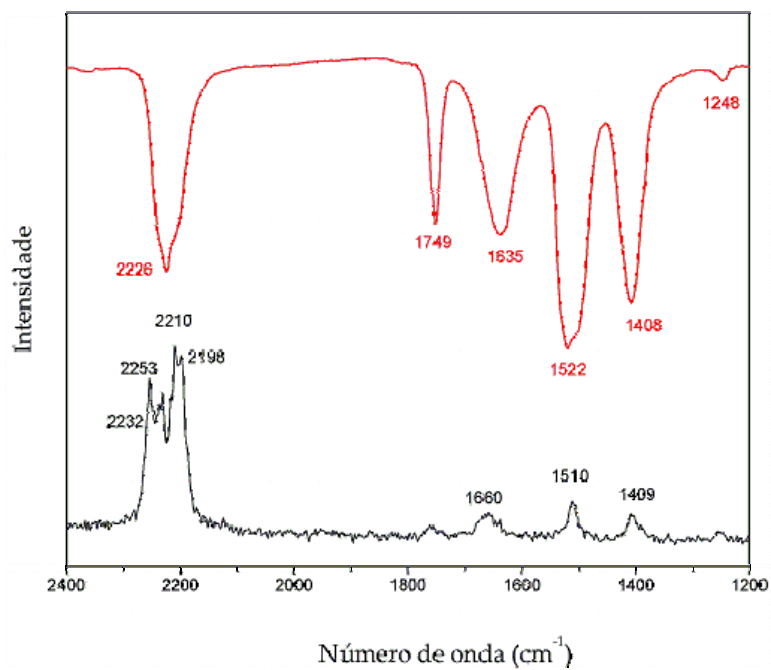


Figura 4.43. Espectro Raman e IV expandidos para o CDCMSQ de níquel.

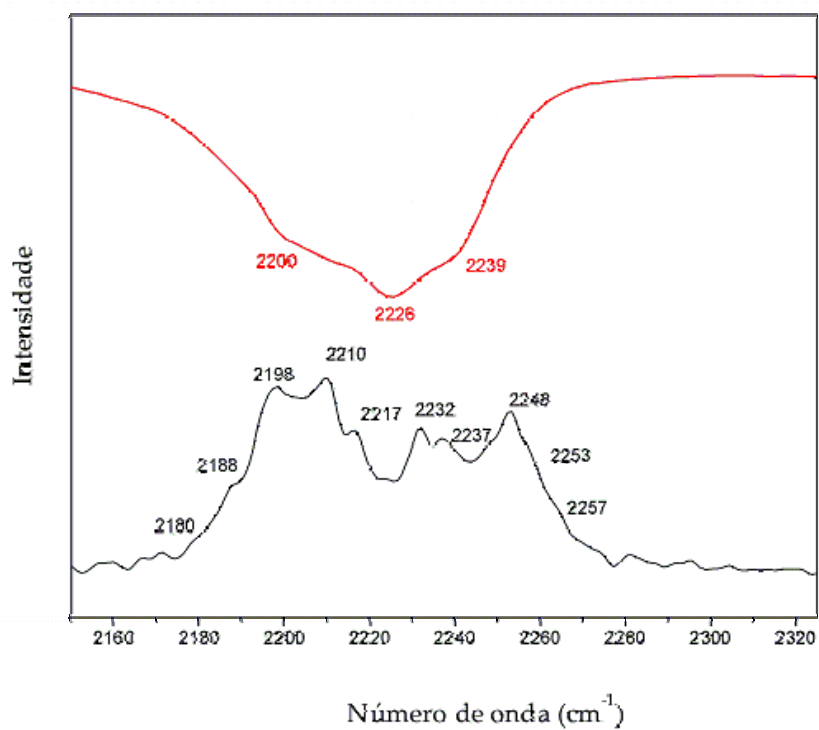


Figura 4.44. Espectro Raman e IV expandidos para o CDCMSQ de níquel.

Para o complexo de cobalto representado na Figura 4.45 e 4.46 são observadas modificações tanto nos valores de $\nu(\text{CN})$ quanto nos modos atribuídos às vibrações do anel que apresenta bandas desdobradas. Uma característica interessante na comparação entre estes dois espectros é a intensificação da banda atribuída ao $\nu(\text{CC})$ do anel no espectro Raman em comparação ao IV. A troca do sódio pelo íon cobalto afeta igualmente todas as vibrações da molécula de forma que uma sugestão a respeito do modo de coordenação do ligante torna-se difícil.

Na Figura 4.47 estão representados os espectros Raman e IV para o complexo com zinco. Ao contrário do observado para o complexo de cobalto o espectro do complexo de zinco não demonstra significativos deslocamentos de bandas quando comparado ao precursor. Na expansão deste espectro verificam-se bandas intensas na região de 2300 a 1200 cm^{-1} no espectro de IV e que aparecem com intensidade relativa baixa no espectro Raman.

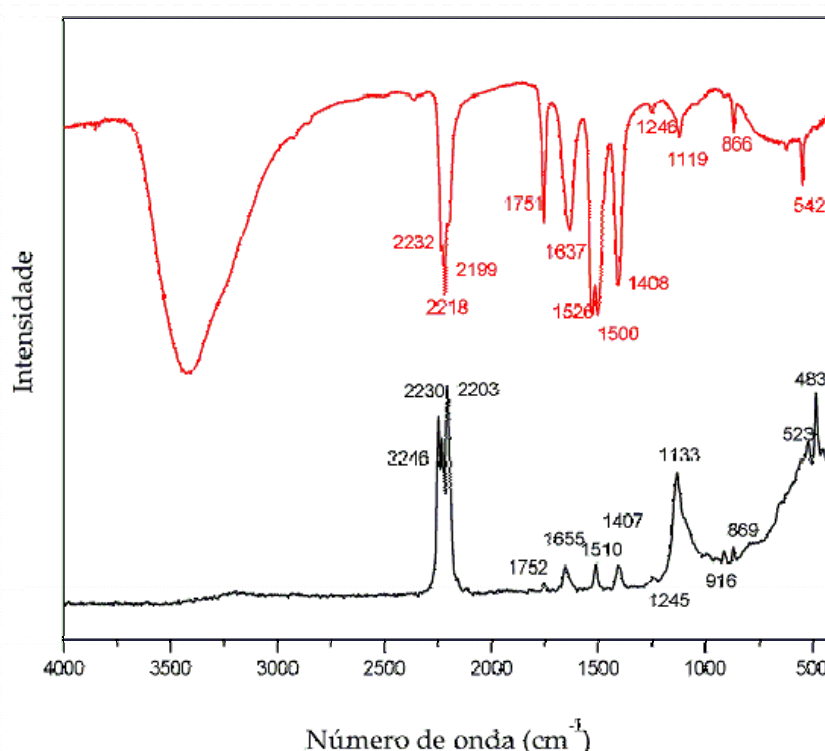


Figura 4.45. Espectros Raman e IV para o CDCMSQ de cobalto.

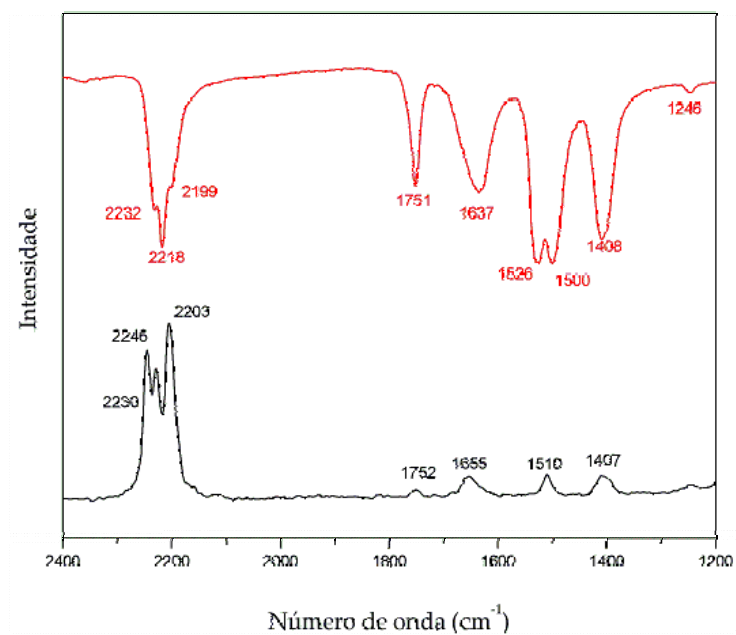


Figura 4.46. Espectros Raman e IV expandidos para o CDCMSQ de cobalto.

Na Figura 4.47 está representado os espectros Raman e IV para o complexo com zinco. Ao contrário do observado para o complexo de cobalto o espectro do composto de zinco não demonstra significativos deslocamentos de bandas quando comparado ao precursor.

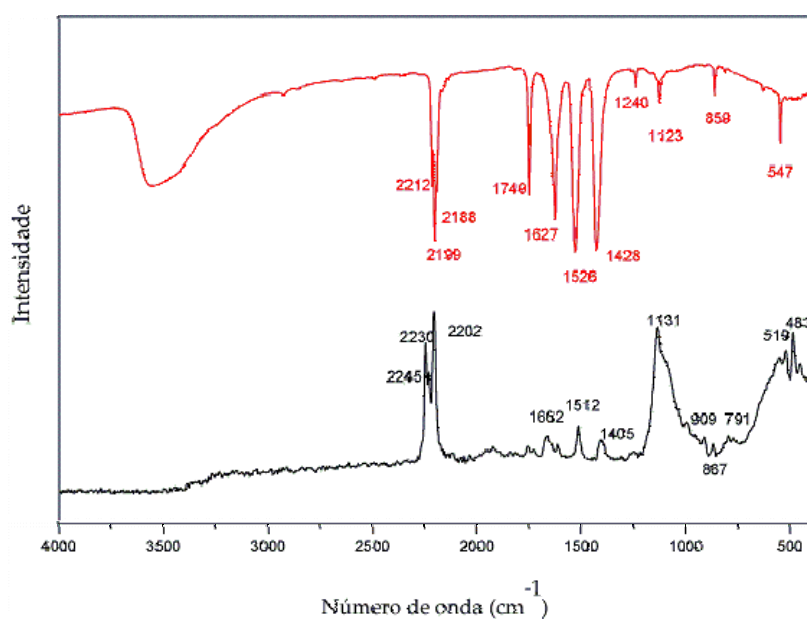


Figura 4.47. Espectro Raman e IV para o CDCMSQ de zinco.

Na expansão deste espectro verifica-se que as bandas na região de 2300 a 1200 cm^{-1} fortemente apresentadas no espectro de IV aparecem com intensidade relativa baixa no espectro Raman.

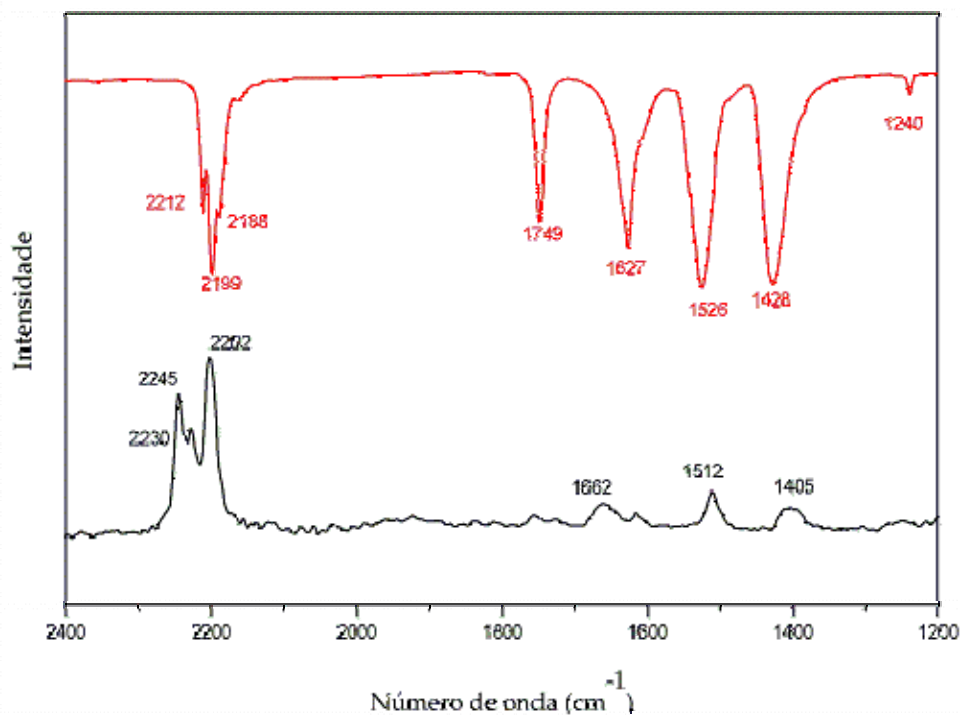


Figura 4.48. Espectro Raman e IV expandidos para o CDCMSQ de zinco.

O mesmo comportamento espectroscópico encontrado para o complexo de zinco também é verificado para o complexo de manganês representado nas Figuras 4.49 e 4.50. Bandas de fraca intensidade relativa na região atribuída a modos acoplados e o desdobramento de bandas no espectro Raman quando comparados ao espectro de IV. Pode-se observar que os referidos espectros apresentam grandes semelhanças. Todos os espectros evidenciam a presença de bandas vibracionais de fortes intensidades na região entre 2180 e 2240 cm^{-1} , atribuídas aos $\nu(\text{CN})$ em ambas as técnicas vibracionais. Adicionalmente, todos os espectros evidenciam a presença de um centro de inversão, uma vez que modos característicos de estiramentos do anel $\nu(\text{CC}$ e $\text{CC}(\text{CN})_2$) acoplados com o estiramento $\nu(\text{CO})$ aparecem como bandas intensas e com alta definição nos espectros de IV e, nos espectros Raman estas mesmas bandas apresentam fraca intensidade. Todos os espectros estão representados com suas respectivas expansões destacando a região entre 2400 – 1200 cm^{-1} .

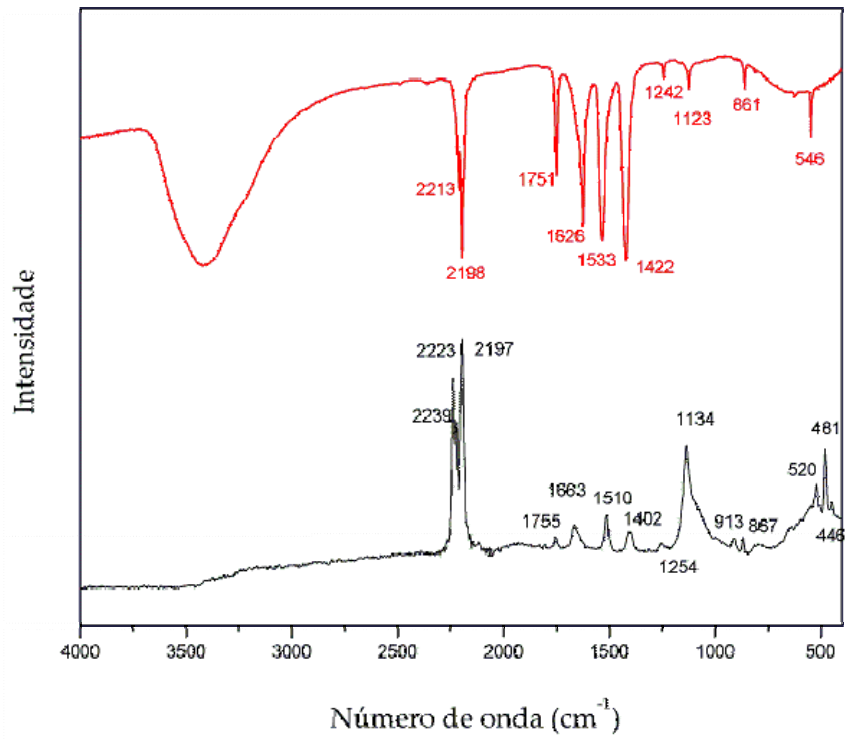


Figura 4.49. Espectro Raman e IV para o CDCMSQ de manganês.

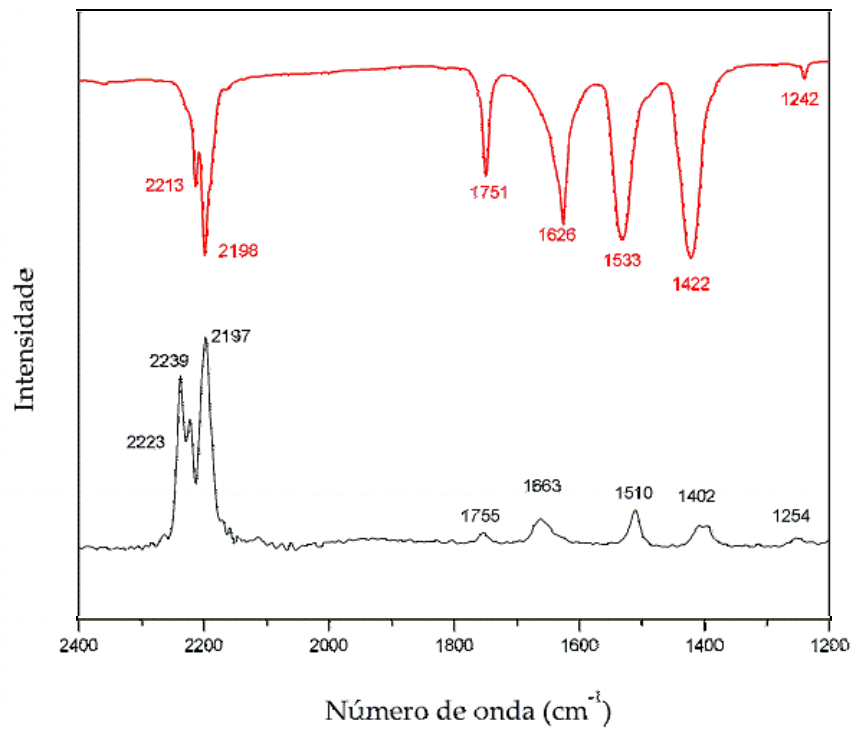


Figura 4.50. Espectro Raman e IV expandidos para o CDCMSQ de manganês.

Pode-se observar que os referidos espectros apresentam grandes semelhanças. Todos os espectros evidenciam a presença de absorções de fortes intensidades na região entre 2180 e 2240 cm^{-1} atribuídas aos $\nu(\text{CN})$ em ambas as técnicas vibracionais. Adicionalmente, os espectros vibracionais de todos os compostos de coordenação evidenciam a presença de um centro de inversão, uma vez que modos característicos de estiramentos do anel $\nu(\text{CC})$ acoplados com os estiramentos $\nu(\text{CO}+\text{CC}(\text{CN}))$ aparecem como bandas intensas e com alta definição nos espectros de IV e, nos espectros Raman estas mesmas bandas apresentam fraca intensidade relativa.

Os complexos CDCMSQ derivados foram submetidos a espectroscopia de absorção no ultravioleta e visível. Os espectros eletrônicos obtidos estão representados na Figura 4.51.

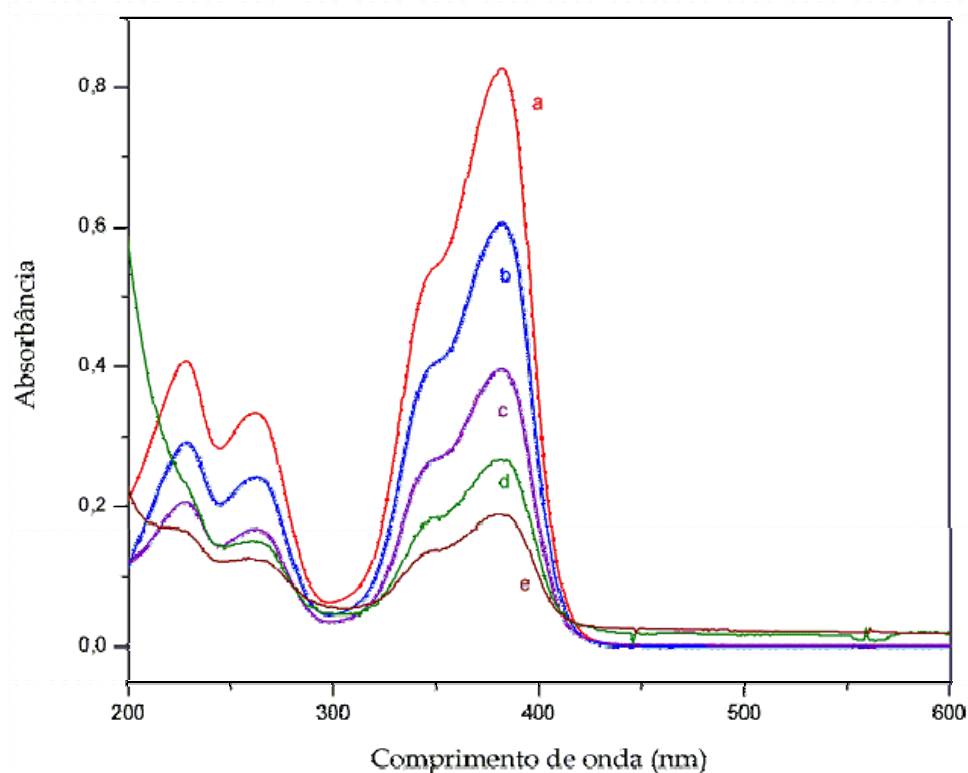


Figura 4.51. Espectros eletrônicos obtidos para os complexos: (a) CDCMSQ-Co, (b) CDCMSQ-Na, (c) CDCMSQ-Zn, (d) CDCMSQ-Mn e (e) CDCMSQ-Ni em água.

Os espectros eletrônicos dos complexos obtidos com o ligante CDCMSQ de sódio apresentam um perfil idêntico ao do seu precursor, evidenciando que as transições observadas independem da natureza do metal assim como observado para os espectros eletrônicos dos complexos com a esquaraína *trans*. O duplete apresentado no espectro eletrônico do ligante também é observado nos espectros dos complexos, além de apresentarem as mesmas três transições que o ligante, com um ombro em regiões de menores números de onda. Os valores encontrados de absorvidade molar para os complexos estão descritos na Tabela 4.14.

Tabela 4.14. Valores de absorvidade molar para o ligante CDCMSQ de sódio e para os compostos de coordenação indicados.

Composto	λ_1^{*1}	λ_2^{*1}	λ_3^{*1}	λ_4^{*1}
	ϵ_1^{*2}	ϵ_2^{*2}	ϵ_3^{*2}	ϵ_4^{*2}
Na₂CDCMSQ. 3H₂O	381	347	228	228
	$4,2 \cdot 10^4$	$3,1 \cdot 10^4$	$2,0 \cdot 10^3$	$2,6 \cdot 10^3$
CoCDCMSQ. 6H₂O	381	347	247	228
	$2,0 \cdot 10^4$	$1,9 \cdot 10^4$	$9,2 \cdot 10^3$	$1,2 \cdot 10^3$
ZnCDCMSQ. 5H₂O	381	347	263	228
	$3,8 \cdot 10^5$	$1,5 \cdot 10^5$	$5,4 \cdot 10^3$	$1,9 \cdot 10^3$
MnCDCMSQ. H₂O	381	347	262	227
	$2,0 \cdot 10^4$	$1,6 \cdot 10^4$	$6,0 \cdot 10^3$	$1,5 \cdot 10^3$
NiCDCMSQ. 6H₂O	381	347	262	227
	$2,0 \cdot 10^4$	$1,1 \cdot 10^4$	$2,3 \cdot 10^3$	$1,4 \cdot 10^3$

*¹ nm

*² mol⁻¹.L.cm⁻¹

Como as energias necessárias para a transição eletrônica não foi afetada pela troca do metal as atribuições de grupo cromofórico responsável pela transição também não sofre modificação. As absorções, portanto, são atribuídas a transições $\pi \rightarrow \pi^*$ centradas no anel (absorção em 381 nm) e a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ atribuída ao grupo ciano (demais transições mais energéticas).

4.4.2.2. Difração de pó para os complexos do ligante CDCMSQ

O ligante *cis* substituído foi submetido a análise de difração de pó e seu difratograma encontra-se representado na Figura 4.52 juntamente com o difratograma de pó simulado obtido a partir dos dados de resolução de estrutura do monocristal para o respectivo composto com meia molécula de dioxano e quatro moléculas de água [21]. Os complexos obtidos com a esquaraína *cis* foram submetidos à difração de pó e seus difratogramas estão representados nas Figuras 4.53. O difratograma de pó simulado para os complexos da esquaraína *cis* foi obtido a partir dos dados de resolução de estrutura do monocristal para o complexo deste ligante com cobre (I) com duas moléculas de acetonitrila relatado na literatura [22].

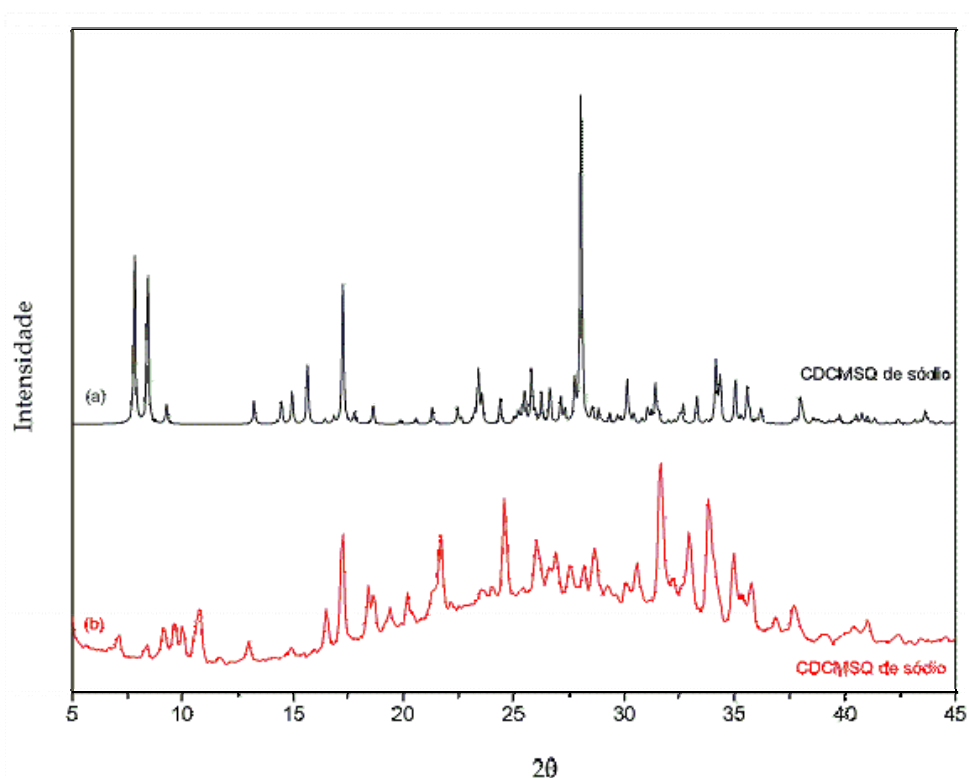


Figura 4.52. Difratograma para o (a) CDCMSQ de sódio experimental e (b) simulado [21].

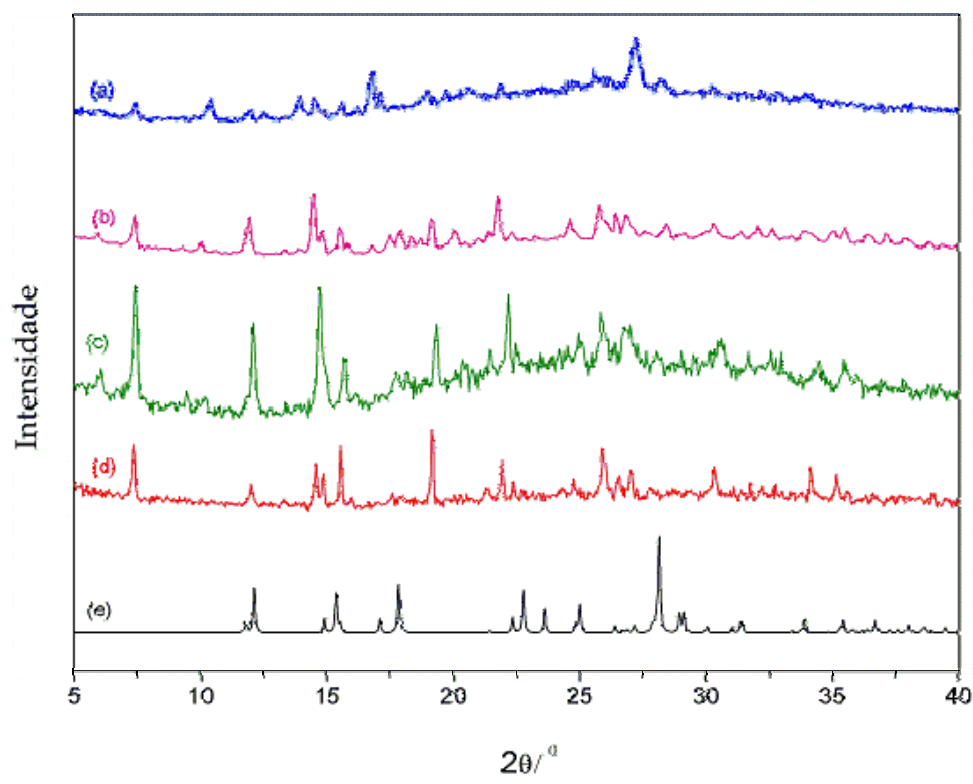


Figura 4.53. Difratoograma para o (a) CDCMSQ-Zn, (b) CDCMSQ-Mn, (c) CDCMSQ-Ni, (d) CDCMSQ-Co e (e) simulado do complexo $\{Cu_2.(CDCMSQ).(MeCN)_2\}_n$ [22].

Assim, constata-se através da análise dos difratogramas apresentados para as esquaraínas cis bis(dicianometileno) esquarato derivadas que não se verifica a equivalência no padrão de difração (ou do ângulo de ocorrência de picos) obtidos, experimentalmente e simulado. A única informação que pode ser retirada deste estudo é que os compostos em questão não se encontram dispostos do mesmo modo que o complexo de cobre utilizado para simulação dos difratogramas de pó.

4.5. Referências

1. Gerecht, B.; Kämpchen, T.; Köhler, K.; Massa, W.; Offermann, G.; Schmidt, R. E.; Seitz, G.; Sutrisno, R., *Chem. Ber.*, **117**, **1984**, 2714.
2. Fabre, P. L.; Pena, C.; Galibert, A. M.; Soula, B.; Bernadinelli, G.; Donnadiou, B.; Castan, P., *Can. J. Chem.*, **78**, **2000**, 280.
3. Neuse, E. W.; Green, B. R., *J. Org. Chem.*, **39**, **26**, **1974**, 3881.
4. de Oliveira, V. E.; Diniz, R.; Rodrigues, B.L.; de Oliveira, L.F.C.; *Acta Crystallographica Section E*, **62**, **2006**, 3358.
5. Klewe, B., *Acta Chem. Scand.*, **25**, **6**, **1971**, 1975.
6. Klewe, B., *Acta Chem. Scand.*, **25**, **1971**, 1988.
7. Klewe, B., *Acta Chem. Scand.*, **25**, **1971**, 1975.
8. Klewe, B., *Acta Chem. Scand.*, **25**, **1971**, 1998.
9. Diniz, R.; de Sá, L. R. V.; Rodrigues, B. L.; Yoshida, M. I.; de Oliveira, L. F. C., *Inorg. Chim. Acta*, **359**, **2006**, 2296.
10. Fatiadi, A. J., *J. Org. Chem.*, **45**, **1980**, 1338.
11. Freeman, F., *Chem. Rev.*, **69**, **1969**, 591.
12. Fatiadi, A. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, **1978**, 2586.
13. de Oliveira, L.F.C.; Lopes, J.G.S.; Barone, P.M.V.B.; Ribeiro, M.C.C.; Santos, P.S., *J. Mol. Struct.*, **510**, **1999**, 97.
14. Makowski, M.; Pawlikowski, M.T.; *Chem. Phys. Letters*, **376**, **2003**, 631.
15. Smart, L.; Moore, E., *Solid State Chemistry: An Introduction*, 2^o edição, Chapman and Hall: London, **1995**.
16. Lunelli, B.; Monari, M.; Bottoni, A., *J. Phys. Chem. A*, **105**, **2001**, 2257.

17. Tatars, A. L.; Fedunyaeva, I. A.; Terpetschnig, E.; Patsenker, L. D., *Dyes Pig.*, **64**, **2005**, 125.
18. Georgopoulos S.L.; Diniz, R.; Yoshida, M.I.; Speziali, N.L.; dos Santos, H.F.; Junqueira, G.M.A.; de Oliveira, L.F.C., *J. Mol. Struct.*, **794**, **2006**, 63.
19. Lunelli, B.; Monari, M.; Bottoni, A., *J. Phys. Chem. A*, **105**, **2001**, 2257.
20. Galibert, A. M.; Soula, B.; Donnadieu, B.; Fabre, P. L., *Inorg. Chim. Acta*, **313**, **2001**, 160.
21. Buseti, V.; Lunelli, B., *J. Phys. Chem.*, **90**, **1986**, 2052.
22. Pena, C.; Galibert, A. M.; Soula, B.; Fabre, P-L.; Bernadinelli, G.; Castan, P., *J. Am. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 239.
23. Junqueira, G. M. A.; Rocha, W. R.; de Almeida, W. B.; dos Santos, H. F., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, **2002**, 2517.
24. Junqueira, G. M. A.; Rocha, W. R.; de Almeida, W. B.; dos Santos, H. F., *J. Mol. Struct. (Theo.)* **719**, **2005**, 31.
25. Riga, A., *Thermoch. Acta*, **324**, **1998**, 151.

5. Conclusões

O estudo das etapas determinantes e das condições reacionais ideais para as sínteses dos ligantes foi determinante para o prosseguimento do trabalho.

Foram sintetizados oito compostos de coordenação com as esquaraínas CDCMSQ de sódio e TDCMSQ de sódio, todos inéditos na literatura.

Ambos os compostos TDCMSQ de sódio e CDCMSQ de sódio apresentam o mesmo comportamento do ponto de vista térmico; são compostos estáveis até aproximadamente 350 °C.

Como era de se esperar, o espectro de RMN de ^{13}C para estes ligantes é bem simples e apresenta apenas quatro deslocamentos químicos, demonstrando a equivalência química destes carbonos. Através da análise dos deslocamentos químicos das duas esquaraínas observa-se que a *trans* substituída apresenta maior deslocalização eletrônica que a esquaraína substituída na posição *cis*. Esta conclusão foi feita baseando-se no valor de deslocamento químico para o carbono da carbonila: para o ligante TDCMSQ de sódio este deslocamento ocorre em 170 ppm, para o CDCMSQ de sódio em 180 ppm e para o seu precursor oxocarbônico ácido esquárico ocorre em 204. Verifica-se claramente o aumento de blindagem deste carbono em ordem crescente do ácido esquárico para o TDCMSQ, o que indica uma maior deslocalização de carga elétrica centrada no anel deste composto em relação aos demais.

O entendimento da simetria molecular dos ligantes é determinante para compreensão dos espectros vibracionais. O íon CDCMSQ pertence ao grupo de ponto C_{2v} e o TDCMSQ ao grupo D_{2h} , devendo-se observar que há uma maior simetria do íon CDCMSQ quando comparado ao TDCMSQ, o que implica em uma diferença no número de bandas nos espectros. Mesmo se tratando de uma aproximação, o estudo dos espectros vibracionais mostrou que estas aproximações são válidas para predizer informações espectroscópicas. Para os cálculos feitos para o diânion da esquaraína *cis* não foi verificada a presença do centro de inversão observado nos espectros através da atividade e inatividade de modos nas técnicas Raman e IV. Como sugestão deve ser verificada a presença desta simetria no estado sólido, e não molecular. Esta suposição

seria comprovada através da obtenção da estrutura cristalina por difração de raios X de monocristal. Para a esquiraina TDCMSQ de sódio foi verificado através da aproximação e dos dados experimentais a presença do centro de inversão constatado na análise dos espectros vibracionais.

A análise dos dados de IV para os complexos dos dois ligantes mostra através dos espectros vibracionais que todos os complexos sintetizados apresentam o elemento de simetria inversão. A complexação não afeta a simetria molecular (para o caso do íon TDCMSQ) e no estado sólido (para o íon CDCMSQ). Para o caso das esquirainas *cis* com íons cobalto, manganês e níquel, sugere-se a coordenação do metal pelos átomos de nitrogênio do ligante, devido a uma modificação no valor dos $\nu(\text{CN})$ presentes no grupo dicianometileno. Para o caso dos complexos com cobalto e níquel pode-se afirmar esta coordenação uma vez que a análise de raios X de pó para estes compostos convergiram com os valores obtidos através dos complexos de cobre utilizados para simulação dos difratogramas. O mesmo não pode ser afirmado para o complexo de CDCMSQ com íons zinco e manganês, pois a coordenação não afetou diferentemente os modos referentes ao estiramento CN e nem os modos atribuídos aos estiramentos do anel, sugerindo que estes encontram-se na forma de um sal.

A análise do espectro eletrônico para o ligante TDCMSQ e dos seus compostos de coordenação derivados não mostram um duplete, assim pode-se supor que o efeito Jahn-Teller não se manifesta como consequência da redução de simetria. O mesmo não ocorre no espectro de absorção do ligante CDCMSQ e dos complexos derivados. O duplete observado na banda de maior absorção é algo inesperado uma vez que este composto apresenta uma simetria ainda menor que o ligante TDCMSQ. Este ombro deve ser causado pela proximidade dos grupos substituintes, o que acarretaria em uma nova transição eletrônica causada pela interação entre os orbitais moleculares envolvidos na transição $\pi \rightarrow \pi^*$ centrada nos grupos ciano.

No espectro eletrônico dos ligantes observa-se que a substituição de átomos de oxigênio por grupos $-\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2$ resulta em uma substancial deslocalização na energia da transição $\pi \rightarrow \pi^*$, devido a introdução de uma nova transição que envolve os grupos diciano. Estas transições ocorrem em uma região de menor comprimento de onda e também apresentam um elevado valor de absortividade molar. Outro fato importante é

que a esquaraína *trans* substituída possui um maior valor de absorvidade molar, fato este atribuído há não interferências entre os orbitais $\pi \rightarrow \pi^*$ do anel e os orbitais $\pi \rightarrow \pi^*$ dos grupos ciano e a distribuição de carga uniforme, fazendo com que as transições sejam totalmente independentes. O mesmo não ocorre para a esquaraína CDCMSQ e seus derivados, pois há uma concentração de carga distribuída não uniformemente pela estrutura molecular, fato este que justificaria a presença do duplete no espectro eletrônico. Para os complexos observa-se que a troca do metal não afeta a energia necessária para as transições. Verificam-se somente pequenas alterações no valor da absorvidade molar. A atribuição destas absorções a um grupo cromóforo poderia ser feita empregando a técnica de Raman ressonante.

A técnica de difração de raios X de pó foi útil para inferir que o ligante TDCMSQ de sódio apresenta-se organizado da mesma maneira que o composto de sódio obtido na literatura e utilizado na obtenção do difratograma de pó. Para os complexos da esquaraína *trans* com os íons cobalto e níquel conclui-se que estes são isoestruturais entre si e apresentam o mesmo padrão de difração que o composto de cobre (II) tetra hidratado relatado na literatura. Para os compostos *trans* com zinco e manganês a única informação válida é a de que os complexos obtidos não se apresentam na mesma conformação cristalográfica que os compostos cujas estruturas cristalinas estão descritas na literatura. Os complexos CDCMSQ derivados apresentaram cristalinidade inferior aos compostos de coordenação com a esquaraína *trans*, não sendo possível a equivalência dos picos (devido a um alto ruído) entre o difratograma simulado e os experimentais.

O estudo espectroscópico feito em variadas técnicas trouxe informações relevantes do ponto de vista de estabilidade e reatividade.

6. Considerações finais

O entendimento das rotas de síntese dos ligantes foi determinante para o desenvolvimento deste trabalho. Porém, muito ainda pode ser desenvolvido para completar todas as lacunas que existem acerca deste grupo tão particular de esquaraínas.

Nesta dissertação foi sintetizado um total de oito compostos de coordenação tendo como ligantes as esquaraínas *cis* e *trans* substituídas. A obtenção de monocristais em boas condições para a resolução de estrutura através da técnica de difração de raios X é fundamental para um estudo completo destas esquaraínas e é um dos objetivos a serem alcançados em trabalhos posteriores. Além das tentativas de obtenção de monocristais, também serão feitas medidas de fluorescência e ainda estudo do espectro Raman Ressonante para melhor atribuição das bandas observadas no espectro de ultravioleta.

As esquaraínas sintetizadas neste trabalho fazem parte de uma família de cinco compostos possíveis através da substituição do oxigênio do oxocarbono esquarato por grupos dicianometileno (todos compostos dianiônicos): mono(dicianometileno) esquarato; *cis* e *trans* bis(dicianometileno) esquarato, tris(dicianometileno) esquarato e ainda tetra(dicianometileno) esquarato. Em estudos posteriores serão estudadas as demais espécies para um entendimento completo desta família que apresenta características espectroscópicas bastante interessantes.

O entendimento da simetria molecular dos diferentes ligantes é determinante para compreensão de aspectos vibracionais como o número de bandas, pois mesmo se tratando de uma aproximação o estudo de suas características vibracionais envolvendo teoria de grupo mostrou que estas são válidas para predizer informações espectrais.

No espectro eletrônico dos ligantes estudados observa-se que a substituição de átomos de oxigênio por grupos $-C=C(CN)_2$ resulta em uma substancial deslocalização na energia da transição $\pi \rightarrow \pi^*$, devido a introdução de uma nova transição que envolve os grupos diciano. Estudar como é o comportamento eletrônico e vibracional das demais espécies constituintes desta família; quais as características modificadas nos respectivos espectros e que são dependentes da posição do grupo substituinte; como é a reatividade

destes compostos. Estas são algumas das questões que os próximos estudos têm a pretensão de responder.

ANEXOS

Comunicação científica apresentada em congresso e provenientes deste trabalho de dissertação de mestrado:

de Oliveira, V.E.; Freitas, M.C.R.; Diniz, R.; de Oliveira, L.F.C., “Síntese e caracterização espectroscópica de pseudo-oxocarbonos substituídos por grupos dicianometileno”. Trabalho apresentado na forma de pôster na 30^o Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, São Paulo, maio de 2007.

Artigo científico publicado proveniente deste trabalho de dissertação de mestrado:

de Oliveira, V.E.; Diniz, R.; Rodrigues, B.L.; de Oliveira, L.F.C., “Ammonium dicyano(cyanoacetyl)methanide: one condensation product of malononitrile”, Acta Crystallographica Section E, 62, 2006, 3358.

Outros artigos estão em fase de redação e serão submetidos oportunamente para publicação.