

**COMPLEXOS SUPRAMOLECULARES: INTERAÇÃO ENTRE O  
ÁCIDO ESQUÁRICO E BASES NITROGENADAS.**

***SUPRAMOLECULAR COMPLEXES: INTERACTION BETWEEN  
SQUARIC ACID AND BASES NITROGENADAS.***

Elgte Elmin Borges de Paula<sup>1</sup>, Renata Diniz<sup>2</sup>,

Luiz Fernando Cappa de Oliveira<sup>3</sup> e Flávia Cavalieri Machado<sup>4</sup>

---

<sup>1</sup>Graduação em Química e aluna de mestrado na UFJF, [elgteelmin@yahoo.com.br](mailto:elgteelmin@yahoo.com.br), Rua Waltencyr Santos, 27, Bela Aurora, Juiz de Fora- MG, Brasil.

<sup>2</sup>[renata.diniz@ufjf.edu.br](mailto:renata.diniz@ufjf.edu.br), Professora Adjunta -Depto de Química-ICE/UFJF.

<sup>3</sup>Pós Doutor, [luiz.oliveira@ufjf.edu.br](mailto:luiz.oliveira@ufjf.edu.br), Professor Associado - Depto de Química-ICE/UFJF.

<sup>4</sup>Doutora, [flavia.machado@ufjf.edu.br](mailto:flavia.machado@ufjf.edu.br), Ladeira Alexandre Leonel 876/302, Cascatinha, Juiz de Fora- MG, Professora Adjunta IV-Depto de Química-ICE/UFJF.

## Resumo

Este trabalho envolve o estudo de sistemas moleculares baseados na transferência de prótons de um centro doador para um centro receptor. Foram utilizados os ligantes nitrogenados derivados piridínicos: 2,3,5,6-tetraquis( $\alpha$ -piridil)pirazina(TPP) e 4,4'-dimetil-2,2''-bipiridina(MBP), bem como o ácido esquárico (AES) de fórmula  $H_2C_4O_4$  que pertence a uma classe de compostos denominados oxocarbonos. O complexo molecular AES/TPP foi sintetizado por difusão de uma solução aquosa contendo AES sobre solução etanólica contendo o ligante TPP o que deu origem à cristais de coloração alaranjada com rendimento de 77 %. Já o complexo AES/MBP foi obtido através de agitação de ambos os ligantes previamente solubilizados em  $H_2O$  e metanol, respectivamente, o que deu origem à cristais amarelos com rendimento de 22 %. Os resultados obtidos por espectroscopia vibracional, IV e Raman, sugerem a formação de um sistema com transferência de prótons através de bandas em torno de  $2440-2530\text{ cm}^{-1}$  atribuídas à vibração  $(N-H\cdots O) + (O-H\cdots O)$ , em  $1800\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao  $\nu(C-O)$  e na região de  $1635\text{ cm}^{-1}$  referente à  $\delta(N-H)$ . Através dos dados obtidos por difração de raios X de monocristal foi comprovada a presença da interação  $(N-H\cdots O)$  em ambos os complexos, sendo que no AES/MBP houve dimerização do AES e apenas um nitrogênio do ligante MBP foi protonado. Por sua vez, no complexo AES/TPP o ligante TPP se conecta pelo modo bis-tridentado, havendo formação de dímero do AES por ligação de hidrogênio além de uma unidade de AES totalmente desprotonada formando ligação de hidrogênio com o ligante TPP.

**Palavras chave:** transferência de prótons, ligantes nitrogenados, ácido esquárico e caracterização espectroscópica.

**Abstract**

This work involves the study of molecular systems based on the transfer of protons from one donor center to a receiving one. It was used the pyridine derivatives 2,3,5,6-*tetrakis*( $\alpha$ -pyridyl)pyrazine (TPP) and 4,4'-dimethyl-2,2''-bipyridine (MBP), as well as the Squaric acid (SQ) of  $H_2C_4O_4$  formulae, which belongs to a class of compounds named oxocarbons. The molecular compound SQ/TPP was synthesized by diffusion of an aqueous solution containing SQ on an ethanolic solution containing TPP, giving orange crystals (Yield: 77 %). The compound SQ/MBP was obtained stirring both precursors solubilized in  $H_2O$  and methanol, respectively, giving yellow crystals (Yield: 22%). The vibrational spectroscopy (IR and Raman) results suggest the formation of a proton transference system with absorption bands around 2440- 2530  $cm^{-1}$  attributed to the stretching (N-H  $\cdots$ O) + (O-H  $\cdots$ O), at 1800  $cm^{-1}$  attributed to the  $\nu$ (C-O) and at 1635  $cm^{-1}$  assigned to  $\delta$ (N-H). The single crystal X-ray diffraction analysis confirms the presence of the interaction (N-H  $\cdots$ O) in both compounds. In SQ/MBP system, the SQ forms a dimer and just one nitrogen atom of the MBP ligand was protonated. In the compound SQ/TPP, the TPP is connected in a bistridentate fashion through hydrogen bonding with a totally deprotonated SQ unit. The dimer of partially deprotonated SQ units was also observed.

**Keywords:** transfer of protons, vibrational spectroscopy.

## 1. INTRODUÇÃO

Em diversos sistemas químicos e biológicos, é indiscutível a importância do processo de reconhecimento molecular. Um exemplo, particularmente interessante, é o enovelamento de proteínas. Segundo Desiraju (2001, p 397) e Mitani (1989, p. 343) dentre os vários tipos de reconhecimento molecular, uns dos mais importantes presentes na maioria de sistemas químicos são as ligações de hidrogênio. Oliveira e colaboradores (2005, p.2023-2025) estudaram modelos que propõem diversos mecanismos de formação de ligações de hidrogênio, no entanto, neste trabalho voltamos nossa atenção apenas a sistemas moleculares mais simples envolvendo a transferência de prótons. Nestes sistemas nenhuma ligação química é rompida ou formada durante o processo, sendo o próton transferido espontaneamente de um centro doador para um centro receptor por mecanismos que são quânticos em sua origem e fundamentais para vários processos físicos e químicos, bem como para ampliar o estudo de sistemas mais complexos. Estes sistemas vêm sendo relatados na literatura ( Mitani,1989, p.343; Farani, 2002), envolvendo o ácido esquárico e diferentes bases nitrogenadas.

Neste trabalho foram utilizados oxocarbonos, compostos cujos estudos pioneiros foram realizados por Ito (1960, p. 1227). Tais compostos são ânions orgânicos cíclicos de fórmula geral  $(C_nO_n)^{2-}$ , planos, com alta simetria e apreciável grau de deslocalização eletrônica, o que lhes confere certas propriedades interessantes e singulares ( Oliveira, 1992, 55-56). Foi utilizado, entretanto, apenas o ácido esquárico ( AES ), fig. 1, de fórmula  $(C_4O_4)^{2-}$ , devido ao seu elevado caráter ácido (  $pK_1 = 0,55$  e  $pK_2 = 2,30$ ).

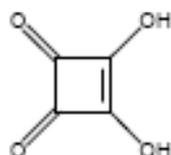


Figura 1: representação esquemática do oxocarbono denominado ácido esquárico.

Este ácido pode se dissociar completamente dando origem ao íon esquarato ou parcialmente dando origem ao íon hidrogenoesquarato, sendo que este pode formar ligações de hidrogênio entre si de três formas distintas: cadeia linear, dímero cíclico e tetrâmero cíclico. Um estudo realizado por Matheus e colaboradores (2002, p. 263-279) envolvendo íons esquarato, hidrogenoesquarato e aminas orgânicas, revelou a formação de um composto bidimensional através das interações O<sup>+</sup>...H-N, entre o íon hidrogenoesquarato e a amina orgânica, além de interações O-H...O entre os íons oxocarbonos. Adicionalmente, um trabalho realizado no nosso grupo de pesquisa por Georgopoulos e colaboradores (2005, p. 61-66) envolvendo hidrogenoesquarato de Rubídio, revelou a presença de interações de hidrogênio na forma de cadeia linear estabilizando a estrutura do composto.

No presente trabalho utilizaram-se além do ácido esquárico, ligantes nitrogenados derivados piridínicos, os quais são denominados: 2,3,5,6-tetraquis( $\alpha$ -piridil)pirazina, (TPP) e 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina (MBP), representadas na figura 2.

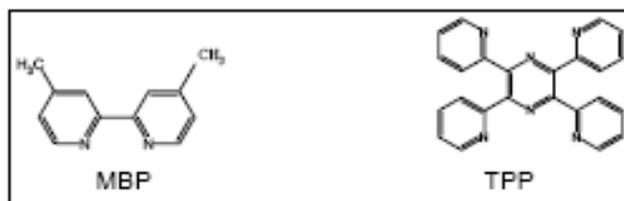


Figura 2: Representação esquemática dos ligantes nitrogenados utilizados nestes trabalho.

## 2. METODOLOGIA

Inicialmente foi feita a síntese do ligante TPP a partir do reagente  $\alpha$ -piridoína e acetato de amônio tal como é descrito na literatura (Godwin, 1959, p. 6415-6422).

De posse dos ligantes, já que o MBP é comercial, partiu-se para a tentativa de formar os complexos. Para tanto, 30,0 mg de ácido esquárico ( $2,6 \times 10^{-4}$  mol) foram solubilizados em 7 mL de  $H_2O$  por 10 minutos no ultrassom. Em seguida, foram adicionados por difusão 20 mL de solução de etanol contendo 51,083 mg ( $1,3 \times 10^{-4}$  mol) de TPP que foram solubilizados durante 7hs de aquecimento sob uma temperatura de  $72^\circ C$ . A solução final apresentou coloração amarelada e após 17 dias foi obtido 50,9 mg de um sólido cristalino na forma de agulha, de coloração alaranjada com rendimento de 77 %.

A síntese envolvendo o AES e o ligante MBP apresentou a seguinte metodologia: em um balão contendo 0,5 g ( $4,4 \times 10^{-3}$  mol) de ácido esquárico, foram adicionados 20 mL de  $H_2O$ . A seguir adicionaram-se 30 mL de uma solução de etanol, contendo 0,81 g ( $4,4 \times 10^{-3}$  mol) de MBP. Esta solução foi levada a agitação e como não houve a formação de precipitado, a mesma foi reservada para

recristalização, a qual resultou após 20 dias em 0,2858 g de um sólido amarelo cristalino. Os cristais apresentaram forma retangular e dimensões apropriadas para difração de raios X de monocristal. O rendimento foi de 22 %.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As análises termogravimétricas foram realizadas no equipamento TG-50 Mettler STARe, sendo que as curvas revelam a ausência de solvente na rede cristalina evidenciada pelo patamar de estabilidade até 220°C para o complexo AES/MBP e 280 °C para o complexo AES/TPP. Em seguida, para o complexo AES/MBP na faixa de temperatura de 225°C a 290°C ocorre um evento de perda de massa de 62,256 %, atribuída à perda do ligante nitrogenado MBP (erro de 0,797%). Após 340°C ocorre a fragmentação do ácido esquárico em duas etapas consecutivas, sendo uma delas o resíduo, totalizando uma perda de massa de 112,624 g/mol (erro 1,26%). Já para o complexo molecular AES/TPP, na faixa de temperatura de 280°C a 340°C, ocorre um evento de perda de massa 55,806 % (280,4149 g/mol), condizente com a decomposição de dois anéis piridínicos juntamente com o ácido esquárico ( erro de 3,76%), a segunda perda é de 46,90 % (235,6740 g/mol) sendo atribuída à perda de dois anéis piridínicos e um anel pirazínico (erro de 1,48%). As medidas de Calorimetria Diferencial Exploratória foram realizadas em um equipamento Shimadzu DSC50, sendo que tais curvas estão em perfeito acordo com os dados obtidos na TG. Destaca-se, na curva referente ao AES/ MBP, a presença de um evento endotérmico em 220°C referente à fusão do composto em 260°C ocorre a decomposição do composto, caracterizada por um evento exotérmico. Para o complexo molecular AES/TPP, ocorre um evento

exotérmico em torno de 270°C, referente à mudança de fase do composto, e outro em torno de 360°C referente à decomposição do mesmo.

As medidas de espectroscopia vibracional no infravermelho foram obtidas em um espectrofotômetro Bomem MB102 com transformada de Fourier, com as amostras dispersas em pastilha de KBr, com média de 64 varreduras e resolução espectral de 4  $\text{cm}^{-1}$ , na região de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ . Através desta técnica foram possíveis as identificações de alguns modos vibracionais característicos de sistemas com transferência de próton como evidenciado nas Figura 3 e 4.

Os resultados espectroscópicos sugerem a formação de um sistema com transferência de próton, o que pode ser evidenciado por bandas largas em torno de 2440-2530  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas à vibração (N-H $\cdots$ O) + (O-H $\cdots$ O). Alterações significativas podem ser observadas na região de 1670-1620  $\text{cm}^{-1}$ , relativas à deformação N-H e em torno de 1800  $\text{cm}^{-1}$ , referente  $\nu(\text{CO})$ .

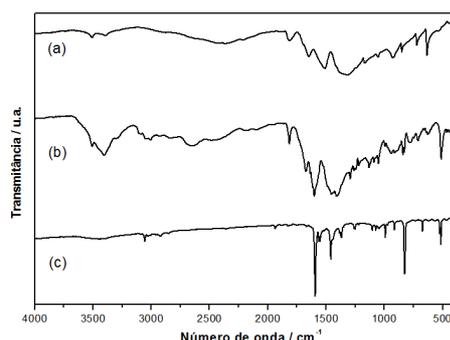


Figura 3: Espectros vibracionais na região do infravermelho para: (a) AES, (b) AES/MBP e (c) MBP.

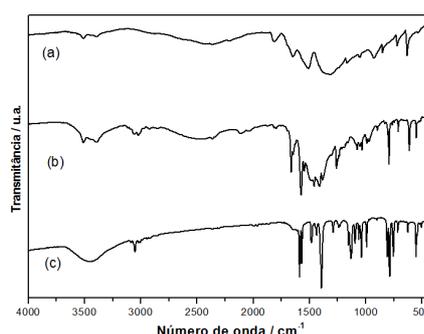


Figura 4: Espectros vibracionais na região do infravermelho para: (a) AES, (b) AES/TPP e (c) TPP.

Os resultados das medidas de espalhamento Raman foram obtidos em um equipamento Bruker RF100 com transformada de Fourier, com linha de excitação em 1064 nm, resolução espectral de 4  $\text{cm}^{-1}$ , tendo no mínimo 250

varreduras de acumulações. Esta técnica possibilita então a observação de modos vibracionais muitas vezes inativos na espectroscopia no infravermelho desta forma observa-se nos espectros Raman expostos nas figuras 5 (para AES/MBP) e 6 (para AES/TPP), o surgimento de um modo vibracional nas regiões de  $1660\text{ cm}^{-1}$  e  $1653\text{ cm}^{-1}$  respectivamente, atribuídos ao estiramento (N-H...O), fornecendo fortes indícios da presença de ligações de hidrogênio nos compostos em questão. Adicionalmente, observa-se a ausência do modo de absorção na região de  $1800\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento (C-O) do oxocarbono, no composto AES/TPP, sendo que este mesmo modo é inativo para a espécie oxocarbono totalmente desprotonado.

As medidas de espectroscopia eletrônica (UV-Vis) foram realizadas em um espectrofotômetro Shimadzu PC 1601, na região entre 200 e 600 nm, em suporte de KBr. Foi obtido o espectro de absorção eletrônica para os complexos AES/MBP e AES/TPP; tais medidas, em conjunto com os resultados por espectroscopia vibracional IV e Raman, sugerem a obtenção de sistemas moleculares por transferência de carga, que neste caso foi evidenciada pelo surgimento de um ombro na região de 340 nm, no AES/MBP, e de uma banda de absorção em 362 nm para o AES/TPP.

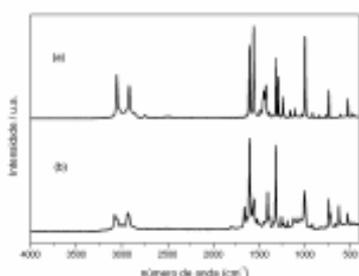


Figura 5: Espectros Raman (a) Mebpy e (b) AES / Meby.

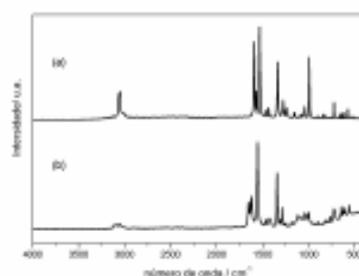


Figura 6 Espectros Raman (a) TPP e (b) AES / TPP.

A estrutura cristalina dos compostos AES/MBP e AES/TPP, foram determinadas por difração de raios X de monocristal, em um equipamento Bruker Kappa CCD com radiação Mo K $\alpha$  ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) sendo que os principais dados cristalográficos, bem como algumas informações relativas à coleta de dados e refinamento da estrutura são apresentados na tabela 1.

Os dados cristalográficos obtidos por difração de raios X de monocristal comprovaram a presença da interação (N-H $\cdots$ O), enfatizando a transferência de prótons e um sistema que consiste de infinitas cadeias conectadas por ligação de hidrogênio formando um composto supramolecular.

A TPP é um ligante bastante versátil, que no sistema AES/TPP (figura 7), se conecta pelo modo bis-tridentado. A estrutura deste complexo revelou a formação de um dímero do ácido esquárico por ligação de hidrogênio (distância O $\cdots$ O de  $2,470(2) \text{ \AA}$ ) (conforme Fig.8) e a presença de uma unidade do ácido, totalmente desprotonado, que forma ligação de hidrogênio com o ligante TPP, cuja média das distâncias O $\cdots$ N é de  $2,693(2)$ .

De modo análogo, no complexo AES/MBP (figura 9), houve a dimerização do ácido esquárico (Fig.10). As distâncias O $\cdots$ O e O $\cdots$ N das ligações de hidrogênio são respectivamente  $2,474(2)$  e  $2,736(2) \text{ \AA}$ .

Tabela 1- Parâmetros cristalográficos e informações referentes à coleta de dados de difração de raios X dos compostos: AES/MBP e AES/TPP.

Composto	AES/mebpy C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	AES/TPP C <sub>36</sub> H <sub>22</sub> N <sub>6</sub> O <sub>12</sub>
Massa molecular	298,29	730,60
Cor	amarelo	alaranjado
Sistema Cristalino	triclínico	triclínico
Grupo Espacial	P-1	P-1
a/Å	8,0320(16)	6,675(13)
b/ Å	9,1817(18)	10,988(2)
c/ Å	10,354(2)	11,023(2)
α/°	100,0(3)	110,43(2)
β/°	106,03(3)	92,11(3)
γ/°	94,95(3)	92,28(3)
V/cm <sup>3</sup>	715,4(2)	756,4(3)
Z	2	1

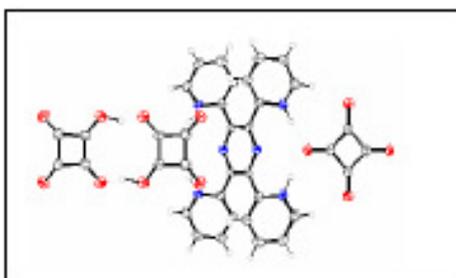


Figura 7: Representação ORTEP do complexo molecular AES / TPP.

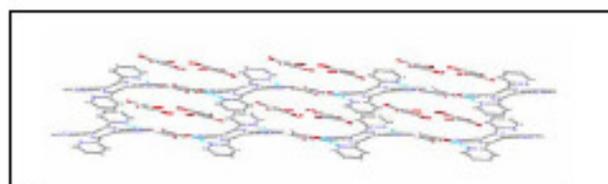


Figura 8: Extensão do polímero com a presença de dímeros de hidrogenoesquarato entre as cadeias 1D.

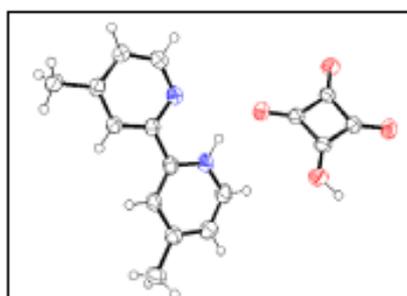


Figura 9: Representação ORTEP do complexo molecular AES / Mebpy

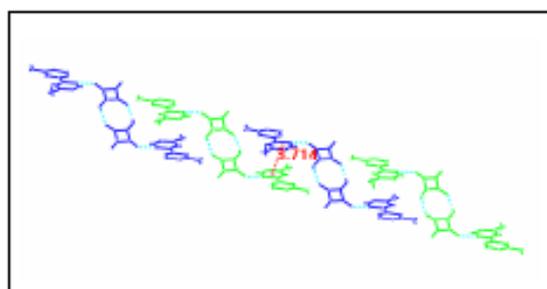


Figura 10: Extensão 1D da bicamada do complexo AES / MBP.

#### 4. CONCLUSÕES

Os compostos obtidos apresentam características pertinentes relacionadas à formação de complexos moleculares. Sendo assim, foi possível confirmar a versatilidade das técnicas espectroscópicas utilizadas na caracterização dos compostos obtidos, as quais forneceram fortes indícios da presença de interações de hidrogênio. Deve-se enfatizar que os resultados referentes à espectroscopia eletrônica no estado sólido foram muito promissores quanto à formação de compostos envolvendo transferência de carga.

Todos os resultados obtidos foram confirmados pela difração de raios X de monocristal, a qual evidenciou a presença de interações de hidrogênio, levando a formação de novos compostos supramoleculares envolvendo ácido esquárico e bases nitrogenadas.

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Desiraju, G. R.; Nature, p.397-400, 2001.

25ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Farani, R. De A.; Yoshida, M.I.; de Oliveira, L. F. C.; Machado, F. C.; Rocha, W. R.; Teles W. M., Poços de Caldas, 2002.

Georgopoulos S. L., Diniz R., Rodrigues B. L., de Oliveira L. F. C., Journal of Molecular Structure, p. 61-66, 741, 2005.

Godwin H. A., Lions F., J. Chem. Rev. Soc., p. 6415-6422, 81, 1959.

Ito M., West R., Niu H. Y., Powell D. L., Evans M. V., J. Am. Chem. Soc., p. 6201, 82, 1960.

Matheus S., Paul G., Shivasankar K., Choudhury A., Rao C. N. R., J. Mol. Struct., p. 263-279, 641, 2002.

Mitani T., Mol. Cryst. Liq. Cryst., p. 343, 171, 1989.

Oliveira L. F. C.; Mutarelli, S. R.; Gonçalves, N. S.; Santos, P. S., *Química Nova*, p.55-61, 15(1), 1992.

Oliveira de, L. F. C.; *et al.*, *Spectrochimica Acta Part A*, p. 2023-2028, 61, 2005.

Reetz, M. T.; Hoger, /s.; Harms, K.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, n.2, p. 33, 1994.

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