

Estrutura Cristalina e Supramolecular do pseudo-oxocarbono 1,2-dianilinoesquaraína.

C. E. Silva^a, R. Diniz^a, Nivaldo L. Speziali^b, L. F. C. De Oliveira^a.

^aNúcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular, Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora – MG, Brasil. ^b Departamento de Física - ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte – MG, Brasil.

Oxocarbonos são diânions (ou ácidos) cíclicos compostos exclusivamente por átomos de carbono e oxigênio ($C_nO_n^{2-}$). Estas espécies químicas, bem como seus derivados (pseudooxocarbonos), são conhecidas por suas aplicações em fotônica e em óptica não linear (NLO) [1]. Esta classe de compostos também tem chamado a atenção pela versatilidade com que atuam nas interações intermoleculares, o que as torna extremamente atraentes no estudo de estruturas supramoleculares, materiais nanoestruturados e principalmente na engenharia de cristais. A considerável reatividade dos ácidos esquárico ($H_2C_4O_4$) e crocônico ($H_2C_5O_5$) produz derivados nos quais estas interações podem ser moduladas, potencializadas ou suprimidas, fazendo destes os oxocarbonos mais investigados.

O presente trabalho apresenta a estrutura cristalina e a investigação sob uma perspectiva supramolecular de um derivado do ácido esquárico obtido a partir da substituição das hidroxilas por anilinas. A esquaraína 1,2-dianilino-ciclobuteno-3,4-diona (ACSQ) cristaliza-se no grupo espacial Pbcn, cuja a célula unitária é: $a = 26,5911(8)$ Å, $b = 6,1445(10)$ Å e $c = 7,5515(5)$ Å. A Figura 1 apresenta a estrutura cristalina desta esquaraína. Os comprimentos de ligação C1-O1 [$1,226(1)$ Å] e C2-N2 [$1,332(1)$ Å] mostram caráter de dupla ligação. A distância média da ligação CC no anel

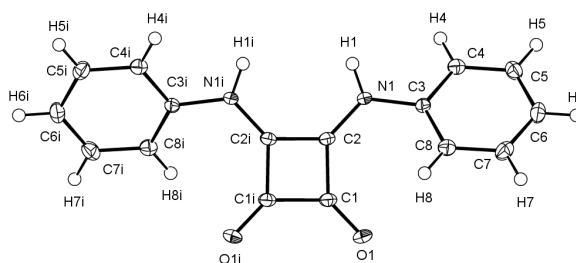


Figura 1: Estrutura cristalina do ACSQ ($i = -x, y, \frac{1}{2} - z$).

oxocarbônico é de $1,461$ Å indicando também um caráter de dupla ligação para estas entretanto, a diferença entre a maior e a menor ligação C-C ($\Delta_{CC} = 0,0667$ Å) é maior que as relatadas para os esquaratos de sódio e potássio. Este resultado indica um menor grau de equalização nas distâncias de ligação dessa esquaraína [2]. Os anéis fenílicos encontram-se torcidos em relação à unidade oxocarbônica e o ângulo observado entre o melhor plano ajustado a cada um dos anéis é de $37,2(9)^\circ$. Cada molécula está conectada à outra por ligações de hidrogênio médias envolvendo os átomos N-H...O cuja a distância doador/receptor é de $2,826(1)$ Å formando fitas em um arranjo unidimensional [$C(5)R_2^2(10)$] ao longo do eixo cristalográfico b . Estas fitas estão sobrepostas e conectadas por interações de empacotamento π entre unidades oxocarbônicas adjacentes ao longo do eixo c cuja distância entre os centróides é de $3,27$ Å. Cada anel fenílico encontra-se circundado por outros quatro que estão conectados por interações do tipo CH- π , cuja menor distância C/H (ambos constituintes do anel fenílico) é de $2,858$ e $2,868$ Å para os pares C3/H4 e C6/H7, respectivamente. Estes são menores que o valor adotado como referência na literatura [$D_{max} = 2,9 (1,2 \text{ Å} - \text{hidrogênio} + 1,7 \text{ Å} - Csp^2) \times 1,05 = 3,05$ Å] [3]. Esta interação também gera fitas semelhantes à ligação de hidrogênio, mas neste caso, cada molécula é um ponto de intercessão cruzada entre as interações. Por fim, a conjunção destas três interações produzem camadas paralelas ao plano (011) as quais geram uma intrigante estrutura ondulada observada ao longo do eixo a .

[1] G. Seitz, P. Imming, *Chem. Rev.* **92** 1227-1260 (1992)

[2] S. L. Georgopoulos, R. Diniz, B. L. Rodrigues, M. I. Yoshida, L. F. C. de Oliveira, *J. Mol. Struct.* **753** 157-163 (2005).

[3] H. Suezawa et al. *CrystEngComm* **98** 1867-1873 (2004)

Agradecimentos: FAPEMIG, CAPES e CNPQ.