

Synthesis and spectroscopic characterization of a new squaraine from the bis-hydrazide dipicolinic acid

Marina A. Costa^{1*}(PG)*, Claudio L. Donnici¹(PQ), Mariana R. Almeida²(PG), Luiz Fernando C. de Oliveira²(PQ) *marina.avilacosta@hotmail.com

¹Departamento de Química/ICEX, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Belo Horizonte, MG.

²Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular, Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF), Juiz de Fora, MG.

Palavras Chave: ácido esquárico, esquaraína, ácido dipicolínico.

Abstract

In this study the synthesis and the spectroscopic characterization of a new squaraine obtained from the reaction between squaric acid and bis-hydrazide dipicolinic acid are presented.

Introdução

O ácido esquárico (3,4-di-hidroxi-3-ciclobuteno-1,2-diona) (**1**), descoberto em 1959, é classificado como oxocarbono ($C_nO_n^{2-}$) de elevada simetria molecular, sistema π -deslocalizado e espectros eletrônicos singulares cujo interesse vem crescendo especialmente quanto aos seus imino-derivados, obtidos através de uma reação de condensação com aminas primárias ou secundárias, chamados de esquaraínas, que atualmente são matéria prima crucial para obtenção de novos agentes com importantes aplicações tecnológicas, tais como: fotocondutores e óptica não linear, células fotovoltaicas solares orgânicas, discos ópticos e agentes fluorescentes para testes biológicos específicos para a região do espectro entre o vermelho e infravermelho.^{1,2} O ácido esquárico se tornou um "building block" de extrema importância para o planejamento racional e ao desenvolvimento de novas esquaraínas, obtidas a partir de hidrazidas estruturalmente determinadas, que geram propriedades óptico- eletrônicas específicas e que produzam aplicações tecnológicas relevantes em materiais ópticos-eletrônicos.¹

Resultados e Discussão

No presente trabalho, a esquaraína **2** foi sintetizada a partir da rota descrita na Figura 1 (reação entre **1** e a 2,6-bis-hidrazido-piridina (**3**) em dioxano sob refluxo por 9 h, rendimento de 73%). O derivado bis-hidrazo-dipicolínico **3** foi preparado partindo-se do ácido dipicolínico (**4**) e através do intermediário dietil-éster **5**, com técnicas modernas de irradiação por micro-ondas e ultrassom. Todos os intermediários e produtos foram estruturalmente identificados através das técnicas espectroscópicas usuais (espectroscopias na região do infravermelho e Raman, Ressonância Magnética Nuclear e Ultravioleta-visível). Nos espectros vibracionais a banda referente ao estiramento da ligação C-O do ácido esquárico aparece em 1820 cm^{-1} , enquanto

que para **2** há um deslocamento e esta banda surge em 1795 cm^{-1} : a banda atribuída ao $\nu(CC)$ para o ácido esquárico aparece em 1617 cm^{-1} , esta mesma banda aparece deslocada em 1642 cm^{-1} para **2**. Em 1360 cm^{-1} , com atribuição para a deformação do grupo NH, a banda aparece intensa no espectro de Raman e fraca no espectro de IV. Uma banda de intensidade média aparece em 1545 cm^{-1} , atribuída ao estiramento CN, confirma a substituição do O pelo N e a obtenção da esquaraína dipicolínica **2**.

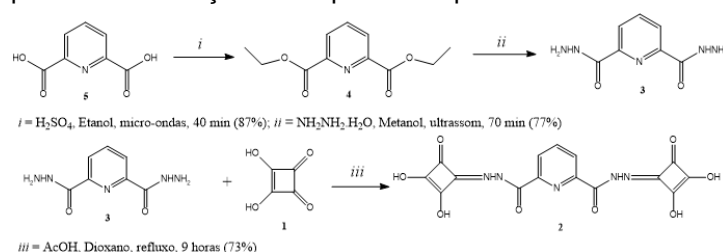


Figura 1. Rota sintética de obtenção da esquaraína **2**

Na Tabela 1 estão apresentados os resultados obtidos dos espectros de RMN ¹³C do intermediário **3** e da esquaraína **2**.

Tabela 1. Dados de RMN ¹³C obtidos para os compostos **3** e **2**.

Composto	3	2
RMN δ (ppm)	123,73;139,36; 148,43;161,97	66,89; 87,82; 125,36;140,50; 147,87;162,62;194,36

Os deslocamentos químicos obtidos confirmam as estruturas moleculares propostas para o intermediário **3** e para o produto desejado, a esquaraína **2**. Na espectroscopia de absorção UV/Vis, observou-se λ_{max} em 352 nm. Análises por TG-DSC, RMN em estado sólido e outros estudos estão em andamento.

Conclusões

A obtenção da esquaraína bis-hidrazo-picolínica **2** através da rota sintética proposta foi comprovada e a absorção na região do UV-VIs mostra alta conjugação.

Agradecimentos

FAPEMIG, CNPq, CAPES

¹Reis, F.D.; Gatti, I.C.; Garcia, H.C.; De Oliveira, V.E.; De Oliveira, L.F.C. *J. Phys. Chem. A*, **2014**, *118*, 1151.

²Wurm, F.R.; Klok, H. *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, *42*, 8220.