

Efeito do substituinte no Empacotamento Cristalino de 5-aryl-3-trifluormetil-1-(2,4-difluorfenil)-1H-pirazóis

Mara R. B. Marzari (PG)*¹, Kelvis Longhi (PG)¹, Alexandre Meyer (PG)¹, Patrick T. Campos (PQ)², Marciléia Zanatta (IC)¹, Marcos A. P. Martins (PQ)¹ *e-mail: maramarzari@hotmail.com*

¹Núcleo de Química de Heterociclos (NUQUIMHE), Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria, 97105-900 Santa Maria RS Brasil.

²Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Farroupilha, 98130-000 Júlio de Castilhos RS Brasil.

Palavras Chave: *pirazóis, lone pair...π, σ-hole*.

Introdução

A Química Supramolecular, ou química "além da molécula", tem sido um dos campos de maior crescimento da pesquisa química descrevendo seus vários tipos de interações como, ligação de hidrogênio, $\pi \cdots \pi$, *lone-pair...π* (interação de um átomo neutro rico em elétrons e um anel π pobre em elétron), *via σ-hole* (interação entre dois átomos dos grupos 14-17, onde em moléculas R-X têm regiões de potencial eletrostático positivo na sua superfície externa, na extensão da ligação R-X, com o restante da superfície deste átomo com potencial eletrostático negativo), etc.¹

Neste trabalho nós relatamos o efeito do substituinte no empacotamento cristalino através das diferentes interações intermoleculares presente em de três 5-aryl-1-(2,4-difluorfenil)-1H-pirazóis.

Resultados e Discussão

O composto **1** apresentou a ligação de hidrogênio C(15)-H(15)···N(2) formando um dímero supramolecular. A distância interatômica encontrada foi de 3.525(4) Å para C(15)···N(2) (-x, y+1, -z). Estes dímeros estão conectados pelas ligações de hidrogênio C(55)-H(55)···F(3) (-x, y+1, -z+1/2) e C(541)-H(54C)···N(2) (x, -y+1, z+1/2) formando infinitas cadeias ao longo do plano bc (**Figura 1**). A distância interatômica encontrada foi de 3.550(4) e 3.651(4) Å para C(55)···F(3) e C(541)···N(2), respectivamente.

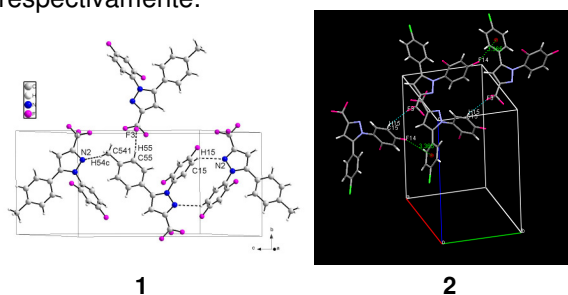


Figura 2. Empacotamento cristalino dos compostos **1** e **2**.

O composto **2** mostrou a ligação de hidrogênio C(15)-H(15)···F(3) (-x+2, y+1, -z+3/2) formando infinitas cadeias ao longo do plano bc (**Figura 1**). A distância interatômica encontrada foi de 3.237(5) Å para C(15)···F(3). Estas cadeias estão conectadas pela interação F(14)··· π (4-Cl-fenil), conhecida como *lone pair...π*², com distância interatômica de 3.365 Å entre o F(14) e o centróide da fenila [C(51)-C(56)].

O composto **3** apresentou a ligação de hidrogênio C(16)-H(16)···N(2) (-x, y, -z+1/2) formando um dímero supramolecular. A distância interatômica encontrada foi de 3.618(6) Å para C(16)···N(2). Estes dímeros estão conectados pela interação F(12)···I (-x+1/2, y+1/2, -z+3/2) *via σ-hole*³, formando cadeias infinitas ao longo do plano ab (**Figura 2**). A distância interatômica encontrada foi de 3.437(3) Å entre o F(14) e o iodo (I), com os ângulos de interação de 108.5° para C(12)-F(12)-I e de 168.79° para F(12)-I-C(54). Em adição, o composto **3** mostrou a interação F(14)··· π do tipo *lone pair...π*, formando infinitas cadeias ao longo do plano bc (**Figura 2**). A distância interatômica encontrada foi de 3.239 Å entre o átomo de flúor F(14) e o centróide da fenila [C(51)-C(56)].

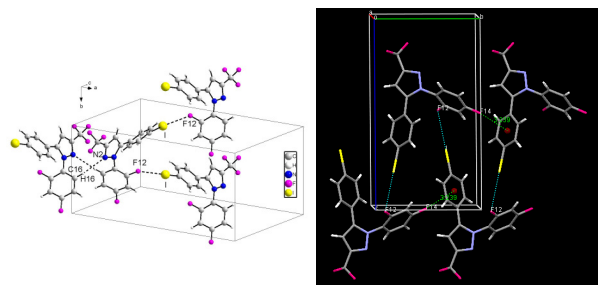


Figura 2. Empacotamento cristalino do composto **3**.

Conclusões

Os compostos **2** e **3** por apresentarem halogênio, os quais exercem um efeito retirador de elétrons na fenila [C(51)-C(56)] provocaram a formação de interações do tipo *lone pair...π*, o que não foi observado em **1** devido a presença da metila que exerce um efeito doador de elétrons. Além disso, a interação *via σ-hole* foi apenas observada em **3** devido o átomo de iodo ser maior e mais polarizável quando comparado com o átomo de cloro.

Agradecimentos

CNPq, CAPES e FAPERGS pelo apoio financeiro.

¹ *Encyclopedia of Supramolecular Chemistry*, Atwood, J. L.; Steed, J. W., Ed. CRC Press, Taylor & Francis Group: New York, **2004**, Vol. 1, pp. 1.

² Mooibroek, T. J.; Gamez, P.; Reedijk, J. *Cryst. Eng. Comm.* **2008**, *10*, 1501.

³ Clark, T.; Hennemann, M.; Murray, J. S.; Politzer, P. *J. Mol. Model.* **2007**, *13*, 291;