

# Estrutura Supramolecular de 5-aryl-1-*t*-butil-3-trifluormetil-1*H*-pirazóis por difratometria de Raios-X: Halogênios em *lone pair*... $\pi$ e $\sigma$ -hole... $\pi$

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

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

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

Palavras Chave: pirazóis, *lone pair*... $\pi$ ,  $\sigma$ -hole... $\pi$ .

## Introdução

A química supramolecular visa à criação de sistemas químicos altamente complexos a partir de componentes que interagem através de forças intermoleculares. Assim, a Química Supramolecular tem sido definida como "a química além da molécula".<sup>1</sup>

Devido à importância da Química Supramolecular, como por exemplo, para a indústria farmacêutica nas interações biológicas e projeto de drogas, na química de materiais e na engenharia de cristais, neste trabalho nós relatamos os resultados da determinação estrutural supramolecular por difração de Raios-X de três 1-*t*-butil-1*H*-pirazóis.

## Resultados e Discussão

As estruturas cristalinas de **1** e **2** foram estabilizadas por fracas ligações de hidrogênio (C-H...N e C-H... $\pi$ ) e interações do tipo *lone pair*... $\pi$  (C-F... $\pi$ ) mostrando um padrão no empacotamento cristalino.

As duas estruturas mostraram a ligação de hidrogênio C(53)-H(53)...N(2) entre o anel fenil e o átomo de nitrogênio do anel pirazol com distância interatômica para C(53)...N(2) de 3,464(2) Å em **1** (-x+1/2,-y+1/2,z-1/2) e 3,491(2) Å em **2** (-x+1/2,-y+1/2,z-1/2) formando cadeias infinitas ao longo do plano *ac* (Figura 1). Além disso, os compostos **1** e **2** tem estas cadeias conectadas por interações do tipo C-F... $\pi$  conhecidas por *lone pair*... $\pi$ <sup>2</sup> com distância interatômica para F(2)... $\pi$ (fenil) de 3,160 Å em **1** e 3,159 Å em **2** (Figura 1). Em adição, os dois compostos apresentaram uma interação do tipo C-H... $\pi$ , envolvendo o grupo *t*-butil e o anel fenila com distância interatômica para H(13)... $\pi$ (fenil) de 3,243 Å em **1** e 3,100 Å em **2**.

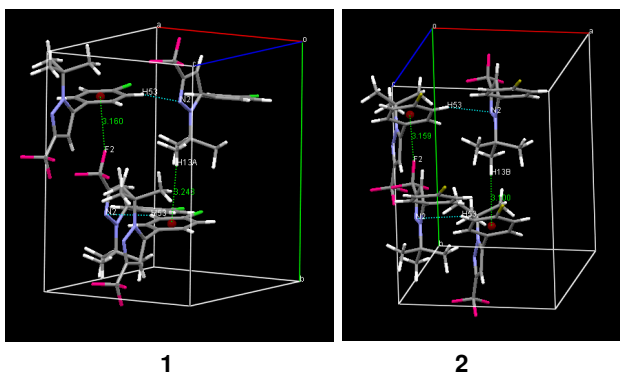


Figura 2. Empacotamento cristalino dos compostos **1** e **2**.

Em **3**, foi observado a ligação de hidrogênio C(52)-H(52)... $\pi$ (pirazol) com distância de 2,794 Å para H(52)... $\pi$ , formando dímeros supramoleculares (Figura 2). Estes dímeros estão conectados pela ligação de hidrogênio C(12)-H(12c)...F(2) (x+1/2,-y+1/2,-z+3/2) com uma distância interatômica de 3,147(7) Å para C(12)...F(2) formando cadeias infinitas ao longo de um plano. Em adição, esta estrutura apresenta uma interação entre o anel fenila e o átomo de iodo via  $\sigma$ -hole... $\pi$ (fenil) com distância de 3,579 Å entre o centróide da fenila e o iodo, e ângulo de 163,7° para C-I... $\pi$ (fenil).

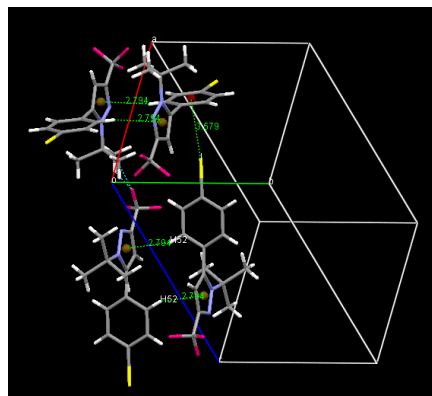


Figura 2. Empacotamento cristalino do composto **3**.

## Conclusões

A diferença no empacotamento cristalino deve estar associada a maior eletronegatividade dos átomos de cloro e bromo. Isto deixa o centro do anel benzeno com menor densidade eletrônica, o que provoca a interação do tipo *lone pair*... $\pi$ . Já o átomo de iodo, por ser menos eletronegativo e maior, apresenta um potencial positivo mais acentuado em seu  $\sigma$ -hole provocando a interação via  $\sigma$ -hole... $\pi$ .

## Agradecimentos

CNPq, CAPES e FAPERGS pelo apoio financeiro.

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

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

<sup>3</sup> Frizzo, C. P.; Meyer, A. R.; Caleffi, G. S.; Rodrigues, L. V.; Marzari, M. R. B.; Campos, P. T.; Moreira, D. N.; Bonaccorso, H. G.; Zanatta, N.; Martins, M. A. P. J. Mol. Struct. **2011**, 1004, 45.