

# Estudo QTAIM/NBO das Interações Estabilizante do Empacotamento do (E)-1,1,1-Tricloro-5,5-Difenil-4-Metoxipent-3-en-2-ona (CL<sub>3</sub>ONA)

José A. S. de Freitas<sup>2</sup>, Mariano A. Pereira, Alex F. C. Flores, Davi A. C. Ferreira & Tatiane L. Balliano

## Introdução

O estudo espectroscópico com a finalidade de investigar as organizações intrínsecas da matéria foi um marco para a ciência moderna, pois ampliou os horizontes da aplicação dos modelos matemáticos do comportamento da matéria<sup>1</sup>. Dentre estas técnicas, a Difração de Raios-X se destaca na determinação estrutural. Esta se baseia na interação da densidade eletrônica com um campo externo incidente, resultando em padrões de difração, concentração pontual das flutuações eletrônicas<sup>2</sup>. Assim, a densidade eletrônica é o parâmetro experimental que determina a propriedade do material.

Mesmo assim, a densidade eletrônica é considerada um parâmetro físico-químico polêmico, devido às flutuações na descrição da densidade de carga<sup>3,4</sup>. Informação importante na descrição das interações em sistemas cristalinos e transferência de carga no seio do cristal o que determinam a topologia eletrônica do sistema. Para tratar deste problema, Bader desenvolveu uma teoria que descreve o comportamento atômico em uma molécula, ligação química estabilidade e estrutura molecular a partir das propriedades topológicas da densidade monoelétrica  $\rho$ . Ou seja, as propriedades topológicas de  $\rho$  adquirem um significado físico<sup>5,6</sup>. Desta forma, a Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (QTAIM) descreve o comportamento da matéria mediante da descrição das propriedades contida na densidade eletrônica; onde define a ligação química como “caminho de ligação” (bond path

- BP) onde a distribuição da densidade eletrônica no ponto crítico (critical point - CP) – região onde há mudança abrupta da densidade eletrônica – é um mínimo entre atratores e máximo na direção perpendicular ao BP, tendo o gradiente da densidade eletrônica o agente determinante da topologia molecular<sup>7</sup>. Atribuindo ao sistema uma aparência de “grafo” molecular.

A abordagem de grafo molecular, formado pelos atratores a partir de caminho de ligação, para definir a ligação química de um sistema apresenta corroboração experimental na análise de densidade em cristais<sup>8-10</sup>. A QTAIM se apresenta como uma poderosa ferramenta para a investigação das interações estabilizantes de sistemas moleculares<sup>11</sup> e cristalinos<sup>12</sup>. Neste trabalho, aplicamos o modelo QTAIM<sup>13</sup> de descrição de estrutura eletrônica para compreender as interações intermoleculares no empacotamento molecular no cristal de CL3ONA.

## Métodos

Neste estudo, as estruturas determinadas pela caracterização de difração de Raios-X foram eletronicamente analisadas pela aplicação da Teoria do Funcional de Densidade, através do funcional PBE1PBE e base atômica cc-pVDZ implementados no pacote de programas Gaussian09. A análise QTAIM das interações do cristal foi realizada usando o pacote de programa AIMAll. A análise NBO para as interações estabilizadoras ainda se encontra em fase de finalização.

## Resultados e Discussão

O sistema molecular CL3ONA apresenta um arranjo cristalino monoclinico com grupo de simetria P 21/n. Cujos dados da cela unitária (Figura 1) é:  $a = 6,0493(2)$  Å,  $b = 12,3443(5)$  Å e  $c = 23,4876(9)$  Å;  $\beta = 95,654(3)^\circ$ ;  $Z = 4$  moléculas/cela unitária;  $V = 1745,39(3)$  Å<sup>3</sup>;  $F(000) = 759,9$ . E, o experimento apresentou os seguintes dados: 11935 reflexões coletadas; 3683 reflexões independentes; 208 parâmetros refinados;  $S = 0,9330$ ;  $R(\text{int}) = 0,0711$ ,  $R_{\text{obs}} = 0,0529$  e  $R_{\text{all}} = 0,1163$ .

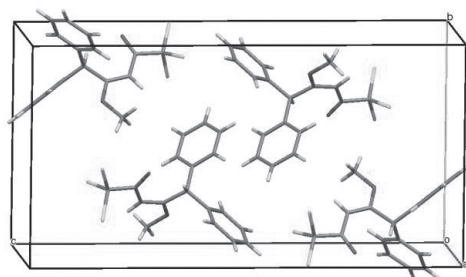


Figura 1. Cella unitária da CL3ONA.

A análise da topologia da densidade eletrônica da cela unitária do cristal de CL3ONA mostrou duas regiões intermoleculares, região formada pela interação de quatro moléculas de CL3ONA no empacotamento (Figura 2). Onde cada grupo R é uma molécula de CL3ONA distinta no empacotamento.

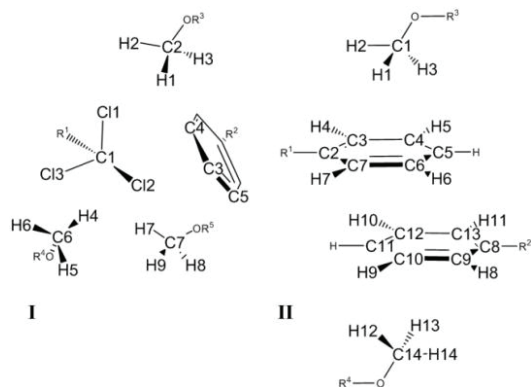


Figura 2. Interações estabilizadoras no cristal de CL3ONA: I) vizinhança da região tri-halogenada do CL3ONA; II) empilhamento- $\pi$ .

Numa tentativa de compreender a natureza das interações estabelecidas entre as moléculas no empacotamento, realizamos análises QTAIM para extração de propriedades topológicas da densidade eletrônica nos pontos críticos de ligação (BCP) destacados na Figura 3.

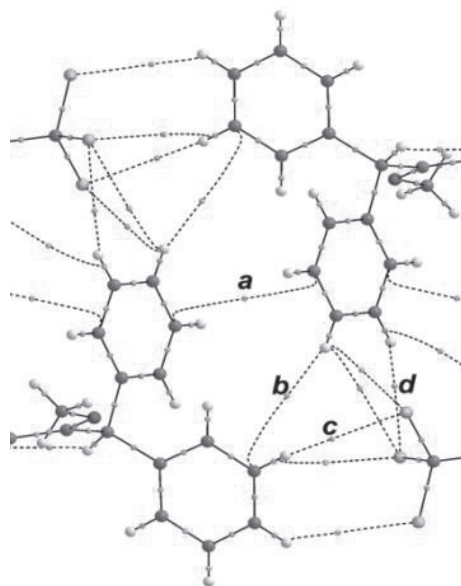


Figure 3. BCP's na cela unitária CL3ONA

Nesta análise, verificamos que há uma rede de interações não-convencionais que auxiliam no empacotamento da CL3ONA. Esta rede de interações foi caracterizada através da determinação de densidade eletrônica ( $\rho$ ), laplaciana de densidade eletrônica ( $\nabla^2 \rho$ ), elipticidade da densidade eletrônica no ponto crítico ( $\epsilon$ ), e densidade de energia potencial ( $V$ ); estas propriedades foram catalogadas (em a.u.) na Tabela 1.

Tabela 1. Propriedades QTAIM da cela da CL3ONA.

BCP	$\rho$	$\nabla^2 \rho$	$\epsilon$	V
a	0.001107	+0.003285	5.519133	-0.000456
b	0.001000	+0.003244	2.777557	-0.000367
c	0.004218	+0.013040	0.040367	-0.002158
d	0.003961	+0.013848	0.111278	-0.001998

Como pode ser observado na Figura 3, a existência do BP, com CP a, indica a ocorrência de uma interação do tipo empilhamento- $\pi$ , de magnitude semelhante à da interação delineada pelo BP e CP b. As interações descritas pelos CP's a e b são topologicamente correspondentes à uma interação fraca, cada uma equivalente à metade da força de uma ligação de hidrogênio convencional ( $\rho = 0.002$  a.u. a  $0.035$  a.u.;  $\nabla^2 \rho = +0.024$  a.u. a  $-0.139$  a.u.). Já as interações descritas por c e d são expressivas o suficiente para entrar na classificação de ligação de hidrogênio segundo a QTAIM, além de apresentar valores de  $V$  que indicam pontos de maior estabilização eletrônica com relação aos pontos  $a$  e  $b$ .

## Conclusão

Cálculos QTAIM indicaram que as interações responsáveis pelo empacotamento molecular da CL3ONA se baseiam em sucessivos empilhamentos- $\pi$  e ligações de hidrogênio não convencionais, topologicamente caracterizadas, envolvendo fragmentos moleculares do tipo C-H...Cl-C.

## Agradecimentos

CAPES e CNPq.

## Referências

1. A. Messiah, Quantum Mechanics, Dover Publications Inc. (1999).
2. B. E. Warren, X-ray diffraction, Dover Publications Inc. (1969).
3. R. G. Parr, P. W. Ayers, R. F. Nalewajski, J. Phys. Chem. A, 110F. W. Bader, T. T. Nguyen-Dang, Y. Tal, Rep. Prog. Phys., 44, 893 (1981).
4. R. F. W. Bader, M. T. Carroll, J. R. Cheeseman, C. Chang, J. Am. Chem. Soc., 109, 7968 (1987).
5. R. F. W. Bader, T. T. Nguyen-Dang, Y. Tal, Rep. Prog. Phys., 44, 893 (1981).
6. R. F. W. Bader, M. T. Carroll, J. R. Cheeseman, C. Chang, J. Am. Chem. Soc., 109, 7968 (1987).
7. P. L. A. Popelier, Coord. Chem. Rev., 197, 169 (2000).
8. T. S. Koritsanszky, P. Coppens, Chem. Rev., 101, 1583 (2001).
9. R. Flaig, T. Koritsanszky, B. Dittrich, A. Wagner, P. Luger, J. Am. Chem. Soc., 124, 3407 (2002).
10. E. Espinosa, E. Molins, C. Leconte, Chem. Phys. Lett., 285, 170 (1998).
11. P. L. A. Popelier, J. Phys. Chem. A, 102, 1873, (1998).
12. G. V. Gibbs, R. T. Downs, D. F. Cox, K. M. Rosso, N. L. Ross, A. Kirfel, T. Lippmann, W. Morgenroth, T. D. Crawford, J. Phys. Chem. A, 112, 8811, (2008).
13. R. F. W. Bader, Chem. Rev., 1991, 91, 893-928

---

José A. S. de Freitas<sup>1\*</sup>,  
Mariano A. Pereira<sup>1</sup>, Alex  
F. C. Flores<sup>3</sup>, Daví A. C.  
Ferreira<sup>2</sup>, Tatiane L. Balliano<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratório de Cristalografia e Modelagem Molecular - LabCriMM, Instituto de Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Av. Lourival Melo Mota, s/n, Cidade Universitária, Maceió - Al, CEP: 57072-900.

<sup>2</sup>Laboratório de Modelagem de Sistemas Complexos - LMSC, Instituto de Química, Universidade de Brasília, Campus Darcy Ribeiro, Asa Norte, Brasília-DF, CP: 04478, CEP:70910-000

<sup>3</sup>Laboratório de Química Orgânica, Escola de Química e Alimento, Universidade Federal do Rio Grande, Av. Itália s/n Carreiros, Rio Grande-RS, CEP: 96203-900.

\*E-mail:anderson\_jasf@hotmail.com