

# Estudo Energético e Topológico Supramolecular com proposta de nucleação de Fenóis Halogenados

PE06200620/100

Prof. Dra. Rubia Mara Siqueira da Silva (Docente Orientador - IFSul Câmpus Pelotas – Engenharia Química - [rubiasilva@ifsul.edu.br](mailto:rubiasilva@ifsul.edu.br))  
Prof. Dr. Patrick Teixeira Campos (Docente – IFSul Câmpus Pelotas – Engenharia Química – [patrickcampos@pelotas.ifsul.edu.br](mailto:patrickcampos@pelotas.ifsul.edu.br))  
Mariana Karkow Bones (Discente - IFSul Câmpus Pelotas – Engenharia Química – [marianabones.pl329@academico.ifsul.edu.br](mailto:marianabones.pl329@academico.ifsul.edu.br))

Pelotas

## Introdução

A cristalização tem um impacto crucial em vários âmbitos, como na formulação de fármacos ou na concepção de novas nanoestruturas.<sup>1</sup> Num processo de cristalização, todas as moléculas e suas interações são importantes e tem um papel na nucleação.<sup>2</sup>

## Objetivo

O trabalho teve como objetivo realizar cálculos teóricos com intuito de determinar as áreas de contatos entre as moléculas, as energias de interações intermoleculares, a energia da primeira esfera de coordenação e propor como ocorre o processo de nucleação.

## Metodologia

Os dados cristalográficos de difração de raios-X foram obtidos do banco de dados estrutural de Cambridge (CSD) usando CONQUEST 1.19. O Número de Coordenação Molecular (MCN) e as superfícies de contato foram determinadas através do poliedro de Voronoi-Dirichlet (VDP) usando o programa ToposPro. As figuras foram feitas pelo ToposPro e Mercury. As energias foram determinadas por cálculos de fase gasosa de single point no nível  $\omega$ B97X-D3 usando o conjunto de base def2-TZVP e aproximação RIJCOSX no programa ORCA 4.0. Após a coleta dos dados, houve a avaliação destes a proposta de nucleação.

## Apresentação e Discussão dos Resultados

Os compostos selecionados para o estudo supramolecular são 10 fenóis mono-halogenados. Os valores de MCN foram de 14 moléculas para os compostos 1A, 1B, 2, 3, 4, 8B; para os compostos 5A, 7, 8A e 9, os valores de MCN foram de 12 moléculas; para o composto 5B, o valor de MCN foi de 16 moléculas; e para o composto 10 o valor de MCN foi de 15. Nos compostos estudados, a classe mais relevante para a estabilização da energia do cluster foi a O–H ... O, ocorre 28 vezes e contribui com mais de 28% da energia de estabilização de todos os compostos.

Avaliamos as interações intermoleculares do composto 2, em que sete moléculas estão ao redor da molécula central no mesmo plano, quatro moléculas estão no plano superior e três moléculas no plano inferior.

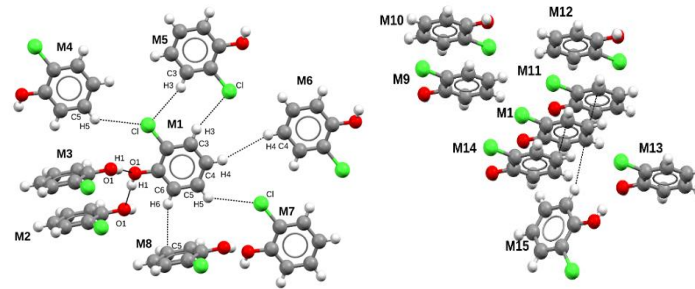


Figura 2. Plano Central e Plano Superior e Inferior do composto 2.

Tabela 1. Energia de M1...Mn e superfície de contato de M1...Mn para o cluster supramolecular do composto 2 (orto cloro).

Dimer	Interaction	Distance	GMI...Mn	GcM1...Mn	CM1...Mn
M1...M2	O1-H1...O1	1.978	-5.52	-4.96	12.69
M1...M3	O1...H1-O1	1.978	-5.82	-4.97	12.69
M1...M4	Cl...H5-C5	3.186	-1.69	-1.30	7.21
M1...M5	Cl...H3-C3	2.978	-3.14	-2.31	16.7
M1...M6	C4-H4...H4-C4	2.976	-0.32	-0.31	6.22
M1...M7	C5-H5...Cl1	3.186	-2.05	-1.30	7.21
M1...M8	C6-H6... $\pi$	2.843	-3.08	-2.71	15.62
M1...M9	O1-H1...H5-C5	2.877	-1.41	-1.12	12.22
M1...M10	Cl...Cl	4.274	-0.92	-0.19	1.49
M1...M11	$\pi$ ... $\pi$	3.538	-4.58	-3.87	15.76
M1...M12	$\pi$ ... $\pi$	3.298	-4.64	-4.11	20.14
M1...M13	C5-H5...H1-O1	2.877	-1.66	-1.12	12.22
M1...M14	$\pi$ ... $\pi$	3.538	-4.47	-3.87	15.76
M1...M15	$\pi$ ...H6-C6	2.844	-3.37	-2.71	15.62

Com base nos dados do estudo supramolecular, propomos uma possível nucleação em que as moléculas se aproximam da molécula central respeitando a ordem decrescente de cada interação intermolecular. O composto 2 foi utilizado como exemplo. O primeiro estágio ocorre com a formação da interação intermolecular O–H...O and  $\pi$ ... $\pi$  simultaneamente. O segundo estágio deve ocorrer através de interação C–H... $\pi$  e C–H...Cl.

O terceiro estágio se torna mais desafiador de dizer como ocorre, mas acreditamos que seja possivelmente pela interação intermolecular de dímeros C–H ...Cl/Cl ... H–C. Esses três estágios sugerem o crescimento infinito do cristal nas três direções. Em geral, as interações O – H ... O e  $\pi$  ...  $\pi$  são mais relevantes no processo de nucleação para a formação do cluster, pois possuem maior energia de estabilização.

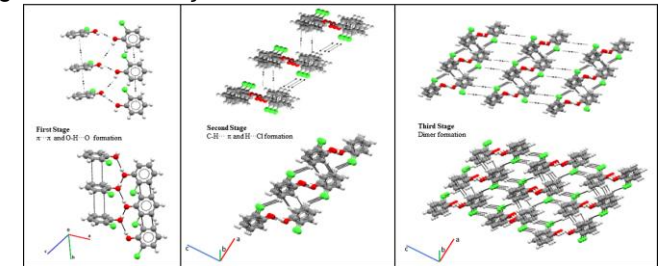


Figura 3. Proposta de nucleação para o composto 2.

## Conclusão

Nesse trabalho conseguimos realizar os cálculos teóricos, determinar as áreas de contatos entre as moléculas, as energias de interações intermoleculares, a energia da primeira esfera de coordenação e propor como ocorre o processo de nucleação. Pode-se concluir também que as interações O–H ... O e  $\pi$  ...  $\pi$  são as mais relevantes no processo de nucleação para a formação do cluster.

## Referências Bibliográficas

- Blow, K. E., Quigley, D., & Sosso, G. C. (2021). The seven deadly sins: When computing crystal nucleation rates, the devil is in the details. *The Journal of Chemical Physics*, 155(4), 040901.
- Campos, P.T.; Rosa, B.F.C.; Saija, H.H.; Milani, M.A.; Krüger, V.U. Supramolecular Energetic and Topological Study of Halogenated Aryl Carboxylic Acids. *Cryst. Growth Des.*, 2020, 20, 10, 6382–6399.

14<sup>o</sup>  
JIC  
IFSul

JORNADA DE  
INICIAÇÃO CIENTÍFICA DO  
INSTITUTO FEDERAL  
SUL-RIO-GRANDENSE

2021

INSTITUTO  
FEDERAL  
Sul-rio-grandense

CNPq  
FAPERGS  
Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul

propesp

INSTITUTO FEDERAL  
Sul-rio-grandense