SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA DO IFG

ESTUDO DOS ARRANJOS SUPRAMOLECULARES DA METILTIUREIA COMO POTENCIAL HERBICIDA POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X E TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

PINHO, Mariane Silva Serpa Reis1

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás, Câmpus Goiânia,

p.mariane@estudantes.ifg.edu.br.

AGUIAR, Antônio Sérgio Nakao2

Universidade Evangélica de Goiás (UniEVANGÉLICA), Câmpus Anápolis,

toninho.quimica@gmail.com

COSTA, Rogério Ferreira3

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás, Câmpus Goiânia,

rogerio.costa@ifg.edu.br.

Resumo

A busca por defensivos agrícolas eficientes e sustentáveis impulsiona a investigação contínua de novas moléculas heterocíclicas no setor agroquímico. Entre essas estruturas, os derivados de metilureia substituídas e compostos contendo anéis piridínicos destacam-se devido às suas promissoras atividades biológicas, como a inibição fotossintética, e à sua versatilidade sintética. Compreender as propriedades estruturais, eletrônicas e supramoleculares dessas moléculas é um passo fundamental para desvendar seus mecanismos de reatividade e de empacotamento cristalino, os quais influenciam diretamente a solubilidade, a estabilidade e a interação com alvos biológicos. Nesse contexto, a modificação de substituintes em anéis aromáticos surge como uma estratégia eficaz para ajustar o perfil físico-químico de compostos bioativos. Diante disso, este trabalho objetivou caracterizar e comparar detalhadamente a estrutura cristalina, as propriedades eletrônicas, os descritores de reatividade química e o

padrão de interações supramoleculares dos compostos derivados de metilureias: N-(4-picolilmetil)-2-(4- bromofenil)tiazol-4-carboxamida (PMMT) e N-(4-picolilmetil)-2-(4-metoxifenil)tiazol-4- carboxamida (PMBT). Buscou-se investigar o impacto direto promovido pela substituição do átomo de bromo, um halo-substituinte com efeito retirador de elétrons no PMBT, pelo grupo metoxi ($–OCH_3$), doador de densidade eletrônica por ressonância no PMMT, no anel fenílico. Para a execução do estudo, as estruturas cristalinas dos compostos PMMT e PMBT foram obtidas do banco de dados *Cambridge Structural Database* (CSD). As otimizações de geometria e os cálculos de propriedades eletrônicas foram realizados via Teoria do Funcional da Densidade (DFT), empregando o funcional B3LYP com o conjunto de bases 6-311G(d,p) no software *Gaussian 09*. Adicionalmente, foram gerados os Mapas de Potencial Eletrostático Molecular (MEP) e realizadas análises quantitativas de Superfícies de Hirshfeld e gráficos de *fingerprint* 2D no software *CrystalExplorer*, permitindo mapear os contatos intermoleculares e os ambientes supramoleculares no estado sólido. A comparação geométrica revelou concordância entre os dados teóricos obtidos por DFT e os dados experimentais de difração de raios X para os comprimentos de ligação, apresentando um erro relativo médio de apenas 0,08%. No entanto, os ângulos de ligação apresentaram maiores desvios teóricos devido à flexibilidade conformacional intrínseca introduzida pela rotação do grupo metoxi na estrutura do PMMT. As análises por Superfície de Hirshfeld demonstraram que ambos os cristais são predominantemente estabilizados por contatos van der Waals do tipo H...H. Contudo, a presença do grupo metoxi no PMMT favoreceu significativamente as interações do tipo C...H e O...H, incluindo ligações de hidrogênio N–H...O e C–H...O promovidas pelo fragmento ureia, enquanto no PMBT destacaram-se os contatos Halogênio...Hidrogênio (Br...H). Do ponto de vista eletrônico, o PMMT apresentou menor *gap* de energia HOMO-LUMO e maior suavidade química (*softness*) em comparação ao PMBT, indicando maior reatividade. A análise do MEP confirmou que o grupo $–OCH_3$ intensificou a carga negativa sobre a região aromática e os heteroátomos, alterando os sítios eletrofílicos e nucleofílicos. Conclui-se que a substituição do bromo pelo metoxi modifica a distribuição de carga, a reatividade e o empacotamento supramolecular das metilureias investigadas. O uso combinado de DFT e Superfícies de Hirshfeld provou ser uma metodologia robusta para prever

propriedades físico-químicas, fornecendo subsídios para o planejamento racional de novos agroquímicos.

Palavras - Chave:

Herbicida; Arranjo Supramolecular; Difração de Raios-X; Teoria do Funcional da Densidade Eletrônica.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás (IFG) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro e pelas bolsas de pesquisa.