

INFLUENCIA DEL ÁTOMO DE BROMO EN EL EMPAQUETAMIENTO DEL *TRANS*-1,4-DIBROMO-1,4-DICARBOXIMETILCICLOHEXANO

Fernando García Reyes^{1*}; Adolfo C. Fantoni¹; Graciela M. Punte¹; Gustavo A. Echeverría^{1,2}

¹*IFLP (CONICET, CCT-La Plata), Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas-UNLP, 115 y 49. -1900, La Plata, Argentina.*

²*Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata. 115 y 49. 1900 La Plata, Argentina.*

*fgreyes@fisica.unlp.edu.ar

Las interacciones intermoleculares puentes de hidrógeno (PH) y de halógeno se caracterizan por tener propiedades direccionales que originan arreglos estructurales característicos con implicancias en biología, química y ciencia de materiales [1]. En este trabajo investigamos la influencia de la presencia competitiva del átomo de Br y el grupo COOCH₃ en la estabilización del empaquetamiento del compuesto del título (**I**), p.f. 422 K. En un trabajo anterior [2] mostramos que los grupos carboximetilo (COOCH₃) en el *Trans*-1,4-dicarboximetilciclohexano (**II**), p.f. 342 K, interactúan entre sí por medio de contactos débiles del tipo PH C–H···O, entre hidrógenos del grupo CH₃ y oxígenos de los grupos carbonilo o metoxi; interacciones débiles que dan lugar a la formación de patrones estructurales: anillos, $R_2^2(10)$ y $R_2^2(6)$, y arreglos extendidos, C(5), similares a los observados en los grupos carboxílicos y carboxamidos, reconocidos por establecer PHs fuertes. El Br, al igual que otros halógenos, puede actuar como aceptor nucleofílico o electrofílico originando interacciones intermoleculares PHs y halógenas [3] que estabilizan la estructura cristalina [4]. Sin embargo, debido a su gran tamaño también puede dar lugar a interacciones estéricas que desestabilicen al sistema. Es este comportamiento dual del átomo de Br en la estabilización de la estructura cristalina lo que nos motiva a estudiar su efecto en el empaquetamiento molecular en presencia de otros grupos voluminosos como el COOCH₃, capaces de formar interacciones débiles que puedan competir con él. En **I** las moléculas se disponen con los COOCH₃ antiparalelos ubicados sobre planos [5], mostrando geometrías de contacto que difieren de los patrones esperados [2].

Para discernir el rol y la naturaleza de las interacciones intermoleculares que operan en **I**, generando un p.f. notablemente mayor que en **II**, hemos empleado distintos métodos cuyos resultados se presentan: análisis de la superficie de Hirshfeld [6], estudio de la topología de la densidad de carga electrónica [7], determinación de la energía de interacción intermolecular obtenida a partir de cálculos *ab-initio* empleando el programa *Gaussian 03* [8] y el análisis de las contribuciones (Coulombiana, de polarización, dispersiva y repulsiva) a la energía de interacción entre pares de moléculas interactuantes empleando el programa PIXEL [9].

Palabras clave: Puente de hidrógeno; enlace halógeno; carboximetilo; superficie de Hirshfeld; energía de interacción.

[1] G. R. Desiraju, T. Steiner, *The Weak Hydrogen Bond: In Structural Chemistry and Biology*, Vol. 9, Oxford University Press, International Union of Crystallography, 1999.

[2] F. García Reyes, *et al.*, VII Reunión Anual de la Asociación Argentina de Cristalografía, Bariloche, Argentina, 2011, p.116.

[3] S. Grabowski, *Molecules*, 22 (2017) 2150.

[4] G. Cavallo, *et al.*, *Chem. Rev.*, 116 (2016) 2478–2601.

[5] G. Echeverría, M. Barón, G. Punte, *Struct. Chem.*, 11 (2000) 35–40.

[6] M. A. Spackman, J. J. McKinnon, D. Jayatilaka, *Cryst. Eng. Comm.*, 10, (2008) 377–388.

[7] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Clarendon Press, Oxford Science Publications: Oxford (1990).

[8] M. J. Frisch, *et al.*, (2004). GAUSSIAN03. Gaussian Inc., Wallingford, CT, USA.

[9] A. Gavezzotti, *J. Phys.Chem.*, B107 (2003) 2344–2353.