

ARRANJOS SUPRAMOLECULARES EM DERIVADOS DE DITIOCARBAMATOS

Ana Carolina Mafud (PG)^{a*}; Milena Palhares Maríngolo (PG)^a; Maria Teresa P. Gambardella (PQ)^a; Regina Helena A. Santos (PQ)^a mafud@iqsc.usp.br

^a Instituto de Química de São Carlos, USP, Brasil.

Palavras Chave: Ditiocarbamatos, Difração de Raios-X, Arranjos Supramoleculares, Ligações de hidrogênio

Introdução

Ditiocarbamatos (DTC) tem uma vasta gama de aplicação. Na indústria são usados como aditivos para vulcanização da borracha¹; lubrificantes e anticorrosivos² para trabalhos em alta pressão³. Na medicina, eles também são aplicados como potenciais inibidores do fator nuclear kappa B (NF - κ B)⁴; como inibidor da protease do HIV-1⁵; e indutores de apoptose em vários tipos de células carcinogênicas⁶, além de serem ótimos agentes antimicrobianos⁷ e antifúngicos⁸.

As estruturas inéditas de dois derivados de ditiocarbamatos, morfoliditiocarbamato de morfolina (MorMor) e hexametenoditiocarbamato de hexametileno (HexHex), foram determinadas por difração de raios-X e os resultados usados para analisar as interações no estado sólido.

Resultados e Discussão

A estrutura molecular de MorMor é construída a partir de uma ligação de hidrogênio intramolecular, a 3,28(1)Å. Duas unidades assimétricas independentes compõem um dímero através de um pseudo centro de simetria [1-x, -y, 2-z], aproximadamente na posição [½,0,1] (Fig. 1). A presença de um centro de simetria em grupos espaciais não centrossimétricos, como neste caso, é incomum⁹.

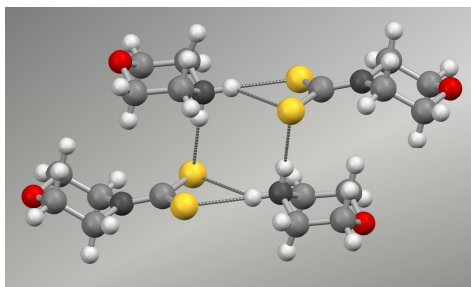


Figura 1. Perspectiva¹⁰ do dímero de MorMor.

As ligações intradiméricas do tipo N--H...S originam uma cadeia de ligações de hidrogênio bifurcadas, paralela ao plano (011), que geram a estrutura supramolecular. O empacotamento cristalino forma camadas não ligadas mantidas por contatos intermoleculares, C--H...O.

A estrutura molecular de HexHex é construída através de ligações de hidrogênio, a 3,24(6) Å. Uma cadeia infinita unidimensional é formada por ligações de hidrogênio do tipo N--H...S. A estrutura polimérica é formada por uma rede helicoidal (Fig.2) que se estende ao longo do eixo cristalográfico b.

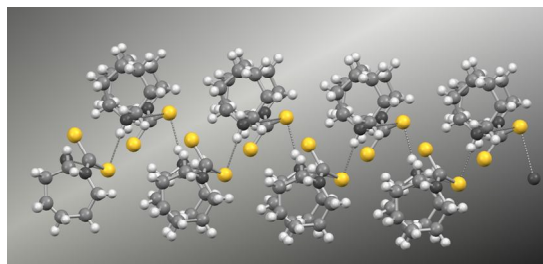


Figura 2. Perspectiva¹⁰ do dímero de HexHex.

Comparando-se as estruturas de MorMor e HexHex a estruturas de dois ditiocarbamatos cíclicos, o piperidinoditiocarbamato de piperidina (PipPip)¹¹ e pirrolidinoditiocarbamato de pirrolidina (PyrPyr)¹², observou-se que, apesar das cadeias se formarem por ligações distintas, o empacotamento cristalino é mantido pelos mesmo tipo de ligação.

As cadeias diméricas de MorMor e PipPip apresentam supramolecularidade 2D, sendo que o caráter bifurcado¹³ das ligações duplas dos átomos de enxofre determina suas conformações.

Em HexHex e PyrPyr, as cadeias helicoidais tem supramolecularidade 3D, todas mantidas por ligações de hidrogênio não convencionais e os átomos de enxofre da dupla fazem apenas ligações monodentadas.

Conclusões

Através dos dados estruturais, pode-se afirmar que o caráter da ligação bidentada dos átomos de enxofre tem influência direta na formação do empacotamento cristalino e na reatividade desses compostos.

¹ Nieuwenhuizen, P. J.; Ehlers, A. W.; Haasnoot, J. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *21*, 163.

² Haque, T.; Morina, A.; Neville, A. *Surface & Coatings Technology* **2010**, 204,4001–4011.

³ Agarwal, C. V.; Verma, V. K.; Singh, R. S. *Wear*, **1980**, 64, 33.

⁴ Pang, H.; Chen, D.; Cui, Q. C.; Dou, Q. P. *International Journal of Molecular Medicine* **2007**, 19: 809-816.

⁵ Yu, Z.; Wang, F.; Milacic, V.; Zhang, B.; Yan, B.; Dou, Q. P. *International Journal Of Molecular Medicine* **2007**, 20: 919-925.

⁶ Wang, F.; Zhai, S.; Liu, X.; Li, L.; Wu, S.; Dou, Q. P.; Yan, B. *Cancer Letters* **2007**, 300, 87–95.

⁷ D'Cruz, O. J.; Uckun, F. M. *Toxicologic Pathology* **2007**, 35, 910–927.

⁸ John, J. L. S. Pesticides. *Analytical Chemistry* **1953**, 25, 1, 42-47.

⁹ Müller, U. *Acta. Cryst. B.* **1978**, 34, 1044-1046.

¹⁰ Macrae, C. F.; Bruno, I. J.; Chisholm, J. A. *J. Appl. Crystallogr.* **2008**, 41, 466–470.

¹¹ Wahlberg, A. *Acta Cryst. B* **1979**, 35, 485-487.

¹² Wahlberg, A. *Acta Cryst. B* **1980**, 36, 2099-2103.

¹³ Cavalheiro, E.T.G.; Ionashiro, M.; Marino, G.; Breviglieri, S.T.; Chierice, G.O. *J. Braz. Chem. Soc.* **1999**, 10, 65-75.