

Estudo Estrutural de Pirrolidinoditiocarbamato de Sódio (NaPyr)

Ana Carolina Mafud Landgraff (PG)^{a*}, Maria Teresa do Prado Gambardella (PQ)^a

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

Como colaboração ao Prof. Dr. Éder Tadeu Gomes Cavalheiro (LATEQS - IQSC), tem sido realizada a caracterização dos ditiocarbamatos (DTC) por difração de raios-X, utilizando-se um difratômetro automático CAD-4, a 293K, e radiação de $K\alpha Mo$ ($0,71073\text{\AA}$). Tais estudos são de grande interesse, já que derivados de DTC podem ser usados em vasta gama de produtos agrícolas, como fungicidas e repelentes; na indústria, como aditivos em vulcanização da borracha; e, ainda, como lubrificantes [1-2]. Em sínteses orgânicas, podem ser usados como precursores [3], além de serem ótimos complexantes. Sua obtenção dá-se pela reação de CS_2 com aminas primárias e secundárias. A síntese do derivado pirrolidinoditiocarbamato de sódio (NaPyr), lubrificante não-oleofínico, muito solúvel em água, foi realizada utilizando-se uma solução de isopropanol/água 1/3 (v/v), $0,1\text{ mol L}^{-1}$ da amina pirrolidina e $0,1\text{ mol L}^{-1}$ de NaOH. Em seguida, foi adicionado lentamente $0,1\text{ mol L}^{-1}$ de CS_2 . Um monocristal, com dimensões $0,05 \times 0,50 \times 0,20\text{ mm}$, foi obtido em solução aquosa por evaporação lenta [4].

Dados Cristalográficos: Grupo espacial $P 2_1/a$, sistema monoclínico, $a=12,104(5)$, $b=5,786(5)$, $c=13,982(5)\text{\AA}$, $\beta = 98,59(3)^\circ$, $V = 968,23(45)\text{\AA}^3$, $D = 1,38\text{ Mg.m}^{-3}$ e $Z=4$. A análise das extinções sistemáticas mostrou a presença de um eixo de rotação de ordem 2 e um glide na direção a em cela primitiva. A estrutura (Figura 1) foi resolvida por Métodos Diretos [5] e refinada por Mínimos Quadrados [6]. Foram realizadas 2927 reflexões e a concordância entre o modelo real e o obtido foi avaliada através dos fatores de discordância $R(F)$ e $R_w(F^2)$, os quais foram de 8,6 e 27,4 % respectivamente, e $S = 1,007$. As distâncias e ângulos interatômicos estão em perfeito acordo com valores esperados.

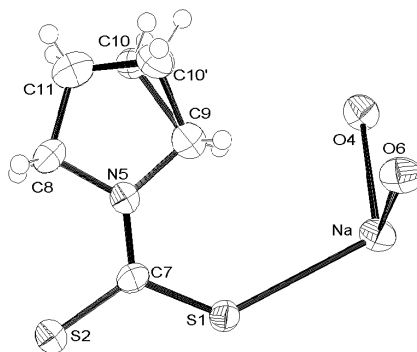


Fig. 1: Representação ORTEP [7] de NaPyr

Um dos carbonos do anel (C10) está distorcido em dois sítios, com fator de ocupação 0,737. O empacotamento cristalino dá origem a uma estrutura supramolecular, cuja cadeia infinita se desenvolve na direção $[0\ 1\ 0]$, ao longo do eixo a cristalográfico (Figura 2). Os átomos de sódio apresentam geometria bi-piramidal invertida [8], graças às interações com os átomos de enxofre e oxigênio de moléculas adjacentes, por operações de simetria, $1 = [-x+1/2, y+1/2, -z+1]$, $2 = [-x, -y, -z+1]$, $3 = [-x, -y+1, -z+1]$ e $4 = [-x+1/2, y-1/2, -z+1]$. Estas interações intermoleculares formam camadas não ligadas que reiteram a característica lubrificante do composto.

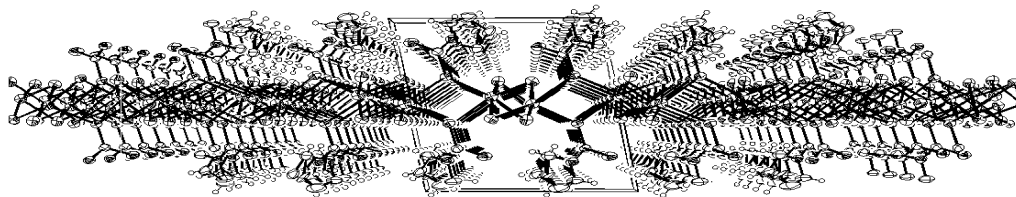


Fig. 2: Representação ORTEP [7] da cadeia supramolecular de NaPyr.

[1] Len, C. J. Agric. Food Chem. 44, 2856 (1996). [2] Nieuwenhuize, P.J. *et al.* J. Am. Chem. Soc. 121, 163 (1999). [3] Vasilicv, A.N. Molecules, 5, 1014 (2000). [4] Ramos, L. A. Thermal Anal. and Colorimetry. 79, 349-353 (2005). [5] Sheldrick, G. M. SHELXS-86. Acta Cryst. A46, 467-473 (1990). [6] Sheldrick, G. M. SHELXL-97. Univ. of Göttingen, Germany (1997). [7] Farrugia, L. J. ORTEP-3 for Windows, J. Appl. Cryst. 30, 565 (1997). [8] Zhang, Q. F.; Bao, M. T. J. Chem. Soc. Dalton Trans., 605-610 (2000).

Agradecimentos: Ao CNPq. Ao Prof. Dr. Éder T. G. Cavalheiro e LATEQS - Laboratório de Análise Térmica e Química de Solução, pela concessão das amostras. À MSc. Lidiane Maria de Andrade.