

**LEANDRO DE CARVALHO ALVES**

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO, ATIVIDADE  
ACELERADORA NA VULCANIZAÇÃO DA BORRACHA  
NATURAL E ANTIFÚNGICA DE DISSULFETOS E  
COMPLEXOS DE ZINCO COM DITIOCARBIMATOS**

Dissertação apresentada à  
Universidade Federal de Viçosa, como  
parte das exigências do Programa de Pós-  
Graduação em Agroquímica, para obtenção  
do título de *Magister Scientiae*.

**VIÇOSA  
MINAS GERAIS – BRASIL  
2009**

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e  
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

A474s  
2009

Alves, Leandro de Carvalho, 1984-

Síntese, caracterização, atividade aceleradora na vulcanização da borracha natural e antifúngica de dissulfetos e complexos de zinco com ditiocarbimatos / Leandro de Carvalho Alves. – Viçosa, MG, 2009.  
xv, 272f.: il. (algumas col.) ; 29cm.

Inclui anexos.

Orientador: Mayura Marques Magalhães Rubinger.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f. 263-272.

1. Fungicidas. 2. *Colletotrichum gloeosporioides*.  
3. Fungos fitopatogênicos. 4. Borracha. I. Universidade Federal de Viçosa. II. Título.

CDD 22.ed. 632.952

LEANDRO DE CARVALHO ALVES

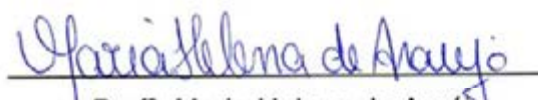
**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO, ATIVIDADE  
ACELERADORA NA VULCANIZAÇÃO DA BORRACHA  
NATURAL E ANTIFÚNGICA DE DISSULFETOS E  
COMPLEXOS DE ZINCO COM DITIOCARBIMATOS**

Dissertação apresentada à  
Universidade Federal de Viçosa, como parte  
das exigências do Programa de Pós-  
Graduação em Agroquímica, para obtenção  
do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 31 de julho de 2009.




Prof. Laércio Zambolim



Profª. Maria Helena de Araújo



Prof. Marcelo Ribeiro Leite de Oliveira  
(Co-orientador)



Profª. Leila Léa Yuan Visconte  
(Co-orientadora)



Profª. Mayura Marques Magalhães Rubinger  
(Orientadora)

Este trabalho foi desenvolvido nos Departamentos de Química e Fitopatologia da Universidade Federal de Viçosa e no Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, com o apoio da Coordenação de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e do Programa Nacional de Coordenação Acadêmica (PROCAD).

*“Um raciocínio lógico leva você de A a B. A imaginação leva você a qualquer lugar que você quiser.”*

Albert Einstein

*Dedico este trabalho aos meus pais, Maria Aparecida e Elton, pelo amor e apoio incondicionais. Aos meus avós, Ednéia e Francisco, Amélia e Bento Cassiano (in memoriam), pelos valiosos conselhos e presença constante em minha vida.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por sempre estar ao meu lado. Por me mostrar o caminho a seguir quando tudo parece confuso. Por ser meu alimento espiritual, de onde tiro minha força e meu sustento.

A toda minha família. Em especial aos meus pais Elton e Maria Aparecida e ao meu irmão Gustavo, pelo amor, carinho e apoio durante toda minha caminhada. Pelas palavras de incentivo quando me sentia fraquejar perante as dificuldades.

À professora Mayura Marques Magalhães Rubinger pela orientação, incentivo, amizade e pelos ensinamentos não apenas acadêmicos, mas para a vida.

Ao professor Marcelo Ribeiro Leite de Oliveira pela orientação, amizade, apoio e excelentes sugestões durante o desenvolvimento do trabalho.

À professora Leila Léa Yuan Visconte pela orientação, amizade e por ter possibilitado a realização dos ensaios de vulcanização da borracha natural.

Ao professor Laércio Zambolim pela amizade, sugestões e por ter me acolhido tão bem desde a primeira vez que fui ao Laboratório de Proteção de Plantas.

Ao professor Jan Janczac pela obtenção dos dados de difração de raios-X.

À professora Maria Helena de Araújo pela disponibilidade para a composição da banca.

Ao amigo Leandro Marcos Gomes Cunha pelo apoio quando estive no Rio de Janeiro e pela fundamental ajuda nos ensaios de vulcanização.

À Carolina Gondim pela amizade, companheirismo, pelas palavras de apoio e por todos os momentos felizes que passamos juntos.

Aos amigos e colegas de mestrado Éder, Lucas, Guilherme, Ricardo Montanari, Katalin, Tiago Lage, Natália e Juliana pelo apoio, incentivo, sugestões e pelas horas de distração.

Aos companheiros de república, Heitor, Carlos, Daniel, Bruno e Guilherme pela boa convivência, amizade, descontração e apoio.

Aos amigos de Viçosa Francisco Salles e Leonardo pelo companheirismo e horas de descontração.

Aos colegas de laboratório Gabriela, Thayane, Marcelo, Simone e Tiago pela boa convivência e pelos momentos de distração.

Aos colegas do Laboratório de Proteção de Plantas DFP-UFV, Ueder, Henrique, Alessandro, Jonas, Pedro, Sérgio Milagres e Toninho pela ajuda nos ensaios biológicos.

As colegas de laboratório no IMA-UFRJ, Viviane, Roberta, Iara, Renata e Carmem pelo auxílio no desenvolvimento dos testes de vulcanização.

À chefe de seção e secretária da pós-graduação em Agroquímica Marisa, pela presteza, atenção e amizade.

Aos técnicos Márcio e Onesina pela disponibilidade e presteza.

À Universidade Federal de Viçosa, ao Departamento de Química e ao Departamento de Fitopatologia por possibilitarem o desenvolvimento desse trabalho.

Ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano (IMA-UFRJ) por possibilitar a realização dos testes de vulcanização da borracha.

À Coordenação de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de estudos.

A todos que contribuíram de alguma forma para o desenvolvimento deste trabalho.



## **BIOGRAFIA**

LEANDRO DE CARVALHO ALVES, filho de Elton Bento Alves e Maria Aparecida de Carvalho Alves, nasceu no dia 03 de julho de 1984, na cidade de Formiga, Minas Gerais.

Em agosto de 2003, ingressou na Universidade Federal de Viçosa, onde obteve os títulos de Bacharel e Licenciado em Química em julho de 2007.

Em agosto do mesmo ano, ingressou no Programa de Pós-Graduação em Agroquímica da Universidade Federal de Viçosa, no nível de Mestrado, submetendo-se a defesa em julho de 2009.

## SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS .....	x
RESUMO .....	xii
ABSTRACT .....	xiv
INTRODUÇÃO GERAL .....	1
1 CAPÍTULO 1 .....	3
1.1 INTRODUÇÃO .....	3
1.2 MATERIAL E MÉTODOS .....	9
1.2.1 Reagentes e Solventes .....	9
1.2.2 Espectroscopia no Infravermelho .....	9
1.2.3 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear .....	9
1.2.4 Difração de Raios-X .....	10
1.2.5 Análise Elementar .....	10
1.2.6 Temperaturas de Fusão .....	10
1.2.7 Outros equipamentos .....	11
1.2.8 Cromatografia em Camada Delgada (CCD) .....	11
1.2.9 Sínteses .....	11
1.2.9.1 Síntese das Sulfonamidas ( <b>2b</b> , <b>2e</b> , <b>2h</b> e <b>2i</b> ) .....	13
1.2.9.2 Síntese dos <i>N</i> -( <i>R</i> -sulfonil)ditiocarbimatos de Potássio ( <b>3a</b> , <b>3b</b> , <b>3c</b> , <b>3d</b> , <b>3e</b> , <b>3f</b> , <b>3g</b> , <b>3h</b> , <b>3i</b> ) .....	17
1.2.9.3 Síntese dos Complexos de Zinco ( <b>4a</b> , <b>4b</b> , <b>4c</b> , <b>4d</b> , <b>4e</b> ) .....	24
1.2.9.4 Síntese dos Dissulfetos ( <b>5a</b> , <b>5b</b> , <b>5c</b> , <b>5d</b> , <b>5e</b> , <b>5g</b> , <b>5h</b> ) e do Trissulfeto ( <b>5f</b> ) .....	30
1.3 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS .....	40
1.3.1 Síntese das Sulfonamidas ( <b>2b</b> , <b>2e</b> , <b>2h</b> , <b>2i</b> ) .....	40
1.3.2 Síntese dos <i>N</i> -( <i>R</i> -sulfonil)ditiocarbimatos de Potássio ( <b>3a</b> , <b>3b</b> , <b>3c</b> , <b>3d</b> , <b>3e</b> , <b>3f</b> , <b>3g</b> , <b>3h</b> , <b>3i</b> ) .....	50
1.3.3 Síntese dos bis( <i>N</i> - <i>R</i> -sulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio ( <b>4a</b> , <b>4b</b> , <b>4c</b> , <b>4d</b> , <b>4e</b> ) .....	61
1.3.4 Síntese dos bis( <i>N</i> - <i>R</i> -sulfoniltiocarbimoil)dissulfetos de tetrabutilamônio ( <b>5a</b> , <b>5b</b> , <b>5c</b> , <b>5d</b> ), dos bis( <i>N</i> - <i>R</i> - sulfoniltiocarbimoil)dissulfetos de tetrafenilfosfônio ( <b>5e</b> , <b>5g</b> , <b>5h</b> ) e do bis(metilsulfoniltiocarbimoil)trissulfeto de tetrafenilfosfônio ( <b>5f</b> ) .....	70
1.4 CONCLUSÕES .....	85
2 CAPÍTULO 2 .....	88
2.1 INTRODUÇÃO .....	88
2.2 Material e Métodos .....	97
2.2.1 Meio de Cultivo .....	97
2.2.2 Equipamentos .....	97
2.2.3 Preparo do Meio de Cultura .....	97
2.2.4 Repicagem dos Fungos .....	98
2.2.5 Montagem dos Ensaios Biológicos .....	99
2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	100
2.4 CONCLUSÕES .....	111
3 CAPÍTULO 3 .....	112
3.1 INTRODUÇÃO .....	112
3.1.1 Borracha Natural (NR) – Aspectos Históricos e Econômicos .....	113

3.1.2	Vulcanização .....	117
3.1.3	O Papel dos Aceleradores na Vulcanização da Borracha .....	123
3.1.4	Nitrosaminas na Indústria da Borracha Natural – Formação e Implicações Biológicas .....	128
3.2	MATERIAL E MÉTODOS .....	133
3.2.1	Reagentes e Solventes .....	133
3.2.2	Aparelhos e Equipamentos .....	134
3.2.3	Preparo das Misturas .....	134
3.2.4	Cura ou Vulcanização da Massa Polimérica .....	137
3.2.5	Obtenção dos Corpos de Prova .....	137
3.2.6	Propriedades Reométricas .....	138
3.2.7	Propriedades Mecânicas .....	139
3.2.7.1	Dureza .....	139
3.2.7.2	Resistência à Tração .....	139
3.2.7.3	Resistência ao Rasgamento .....	140
3.2.8	Propriedades Físicas .....	140
3.2.8.1	Densidade Relativa .....	140
3.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	142
3.3.1	Normas Técnicas .....	142
3.3.2	Preparo das Misturas .....	143
3.3.3	Propriedades Reométricas .....	144
3.3.4	Propriedades Mecânicas .....	164
3.3.4.1	Dureza .....	165
3.3.4.2	Resistência à Tração e ao Rasgamento .....	170
3.3.5	Propriedades Físicas .....	176
3.3.5.1	Densidade Relativa .....	177
3.4	CONCLUSÕES .....	179
4	CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	181
5	ANEXO I: ESPECTROS VIBRACIONAIS .....	182
6	ANEXO II: ESPECTROS DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE <sup>13</sup> C E <sup>1</sup> H .....	196
7	ANEXO III: MATERIAL SUPLEMENTAR – EXPERIMENTOS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X .....	211
8	ANEXO IV: CURVAS DE CRESCIMENTO FÚNGICO .....	251
9	ANEXO V: ARTIGO PUBLICADO .....	254
10	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	263

## LISTA DE ABREVIATURAS

Ac – grupo acetila

ADADC - dialquilditiocarbamato de amônio

ATP – adenosina trifosfato

BDA – batata dextrose ágar

Bu – grupo butila

CBS – *N*-cicloexilbenzotiazol-2-sulfenamida

CCD – cromatografia em camada delgada

CDCl<sub>3</sub> – clorofórmio deuterado

CRI – índice de velocidade de cura

d – duplete

D<sub>2</sub>O – água deuterada

DMD's – dimetilditiocarbamatos

DMF – *N,N*-dimetilformamida

DMSO-D<sub>6</sub> - dimetilsulfóxido deuterado

DPG – *N,N'*-difetilguanidina

DTC's – ditiocarbamatos

EBD's – etileno-bisditiocarbamatos

Et – grupo etila

FM – fórmula molecular

*J* – constante de acoplamento

*M* – massa molar

m – multiplete

MBT - 2-mercaptobenzotiazol

MBTS – dissulfeto de 2,2'-dibenzotiazol

Me – grupo metila

*M<sub>H</sub>* – torque máximo

*M<sub>L</sub>* – torque mínimo

NR – borracha natural

PBD's – propileno-bisditiocarbamatos

Ph – grupo fenila

phr – *per hundred resin* (para cada cem partes, em massa, de borracha)

PLC – precursores de ligação cruzada

q – quarteto

quint – quinteto

RMN – ressonância magnética nuclear  
s – simpleto  
sext – sexteto  
t – tripleto  
 $t_{90}$  – tempo para a formação de 90% das ligações cruzadas  
TBBS – *N-terc*-butilbenzotiazol-2-sulfenamida  
 $T_f$  – temperatura de fusão  
TMS – tetrametilsilano  
TMTD - dissulfeto de tetrametiltiuram  
TMTM – monossulfeto de tetrametiltiuram  
 $ts_1$  – tempo de pré-cura ou *scorch*  
ZDMC – bis(dimetilditiocarbamato) de zinco  
 $\rho$  – densidade ( $\text{g.cm}^{-3}$ )  
 $\bar{\nu}_{m\acute{a}x}$  – número de onda máximo  
 $\delta$  – deslocamento químico  
 $\lambda$  – comprimento de onda

## RESUMO

ALVES, Leandro de Carvalho, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2009. **Síntese, caracterização, atividade aceleradora na vulcanização da borracha natural e antifúngica de dissulfetos e complexos de zinco com ditiocarbimatos.** Orientadora: Mayura Marques Magalhães Rubinger. Co-orientadores: Marcelo Ribeiro Leite de Oliveira e Leila Léa Yuan Visconte.

Este trabalho envolve a síntese de doze compostos derivados de sulfonilditiocarbimatos: Quatro complexos de zinco(II), sete dissulfetos e um trissulfeto.

As sínteses foram feitas em três etapas: a primeira consistiu na obtenção de sulfonamidas ( $\text{RSO}_2\text{NH}_2$ ) pela reação dos cloretos de sulfonila adequados com solução de amônia concentrada. A segunda compreendeu a obtenção dos sulfonilditiocarbimatos de potássio ( $\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2$ ) através da reação das sulfonamidas com um equivalente de dissulfeto de carbono e dois equivalentes de hidróxido de potássio, em dimetilformamida. Os sulfonilditiocarbimatos foram os intermediários comuns dos complexos, dissulfetos e trissulfeto sintetizados.

Os complexos de zinco foram obtidos pela reação de dois equivalentes dos ditiocarbimatos de potássio com um equivalente de acetato de zinco(II) diidratado e dois equivalentes de brometo de tetrabutilamônio em uma solução de metanol:água 1:1. Foram obtidos complexos de fórmula geral  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Zn}(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$  ( $\text{Bu}_4\text{N}$  = tetrabutilamônio) (R = fenil, 4-fluorofenil, 4-clorofenil, 4-bromofenil, 4-iodofenil).

Os dissulfetos foram obtidos pela reação de dois equivalentes dos ditiocarbimatos de potássio com um equivalente de iodo molecular ( $\text{I}_2$ ) e dois equivalentes de brometo de tetrabutilamônio ou cloreto de tetrafenilfosfônio em acetato de etila. Foram obtidos dissulfetos de fórmula geral  $\text{A}_2[(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$  (A = tetrabutilamônio ou tetrafenilfosfônio) (R = fenil, 4-fluorofenil, 4-clorofenil, 4-bromofenil, 4-iodofenil, etil, butil).

Quando a mesma metodologia de síntese dos dissulfetos foi utilizada com o metilsulfonilditiocarbimato de potássio diidratado, um trissulfeto foi obtido  $(\text{Ph}_4\text{P})_2\{[\text{CH}_3\text{SO}_2\text{N}=\text{C}(\text{S})\text{SSS}(\text{S})\text{C}=\text{NO}_2\text{SCH}_3]\}$ .

As análises elementares de CHN e os dados de espectroscopias no infravermelho e de ressonância magnética nuclear de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  foram consistentes com as estruturas propostas. Estudos por difração de raios-X confirmaram as estruturas dos dissulfetos e mostraram uma geometria tetraédrica distorcida em torno do átomo de zinco nos complexos.

A atividade antifúngica dos complexos de zinco, exceto R = fenil, foi testada *in vitro* contra *Colletotrichum gloeosporioides*, um fungo fitopatogênico que causa doenças em plantas, principalmente fruteiras e hortaliças. Todos os complexos foram ativos, porém menos ativos que o fungicida comercial Folicur. O complexo mais ativo foi o bis(4-iodofenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrafenilfosfônio.

Os complexos de zinco e dissulfetos aromáticos mostraram-se ativos como aceleradores na vulcanização da borracha natural, porém mais lentos que os aceleradores comerciais testados: TBBS, ZDMC e TMTD. Os complexos apresentaram maior atividade que os dissulfetos. Quando adicionados em quantidades equimolares, os dissulfetos e complexos proporcionaram maior processabilidade, dureza e resistência à tração aos vulcanizados que os aceleradores comerciais.

## ABSTRACT

ALVES, Leandro de Carvalho, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, July, 2009. **Synthesis, characterization, accelerating activity in the vulcanization of natural rubber and antifungal activity of disulfides and zinc complexes with dithiocarbimates.** Adviser: Mayura Marques Magalhães Rubinger. Co-advisers: Marcelo Ribeiro Leite de Oliveira and Leila Léa Yuan Visconte.

This work describes the syntheses of twelve compounds derived of sulfonyldithiocarbimates: Four zinc(II) complexes, seven disulfides and one trisulfide. The syntheses were made in three stages: In the first one sulfonamides ( $\text{RSO}_2\text{NH}_2$ ) were obtained through the reaction of adequate sulfonyl chlorides with a concentrated ammonia solution. In the second one potassium dithiocarbimates ( $\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2\text{K}_2$ ) were prepared from the sulfonamides in reaction with one equivalent of carbon disulfide and two equivalents of potassium hydroxide, in dimethylformamide. The potassium dithiocarbimates were common intermediates in the syntheses of the complexes, disulfides and trisulfide.

The zinc complexes were obtained through the reaction of two equivalents of the potassium dithiocarbimates with one equivalent of zinc(II) acetate dihydrate and two equivalents of tetrabutylammonium bromide in methanol:water 1:1. Thus, were synthesized complexes with general formula  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Zn}(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$  ( $\text{Bu}_4\text{N}$  = tetrabutylammonium) ( $\text{R}$  = phenyl, 4-fluorophenyl, 4-chlorophenyl, 4-bromophenyl, 4-iodophenyl).

The disulfides were obtained through the reaction of two equivalents of potassium dithiocarbimates with one equivalent of molecular iodine ( $\text{I}_2$ ) and two equivalents of tetrabutylammonium bromide or tetraphenylphosphonium chloride in ethyl acetate. Thus, were obtained disulfides with the general formula  $\text{A}_2[(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$  ( $\text{A}$  = tetrabutylammonium or tetraphenylphosphonium) ( $\text{R}$  = phenyl, 4-fluorophenyl, 4-chlorophenyl, 4-bromophenyl, 4-iodophenyl, ethyl, butyl). When the same methodology was applied to the potassium methylsulfonyldithiocarbimato dihydrate, the trisulfide  $(\text{Ph}_4\text{P})_2\{[\text{CH}_3\text{SO}_2\text{N}=\text{C}(\text{S})\text{SSS}(\text{S})\text{C}=\text{NO}_2\text{SCH}_3]\}$  was obtained.



The elemental analyses, IR and NMR of  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  data are consistent with proposed structures. Studies of X-rays diffraction confirmed the structures of disulfides and showed distorted tetrahedral geometry around the zinc(II) in the complexes.

The antifungal activity of zinc complexes, except R = phenyl, was tested *in vitro* against *Colletotrichum gloeosporioides*, a phytopathogenic fungus that causes diseases on vegetables and fruit crops. All complexes were active, even so less active than the commercial fungicide Folicur. The tetraphenylphosphonium bis(4-iodophenylsulfonyldithiocarbimato)zincate(II) was the most active complex.

All the aromatic complexes and disulfides were active as accelerators in the vulcanization of natural rubber, but they were slower than the commercial accelerators: TBBS, ZDMC and TMTD. The complexes showed higher activity than the disulfides. When added in equimolar amounts the disulfides and the complexes gave higher processability, hardness and tensile strength to the vulcanizates than the commercial accelerators.

## INTRODUÇÃO GERAL

Os ditiocarbamatos (Figura 1) são uma classe de compostos químicos amplamente estudados e têm muitas aplicações. Na agricultura, por exemplo, são usados como fungicidas desde a década de 1940 até os dias atuais (ZAMBOLIM *et al.*, 2008). Têm ampla aplicação na indústria da borracha, onde alguns derivados são utilizados no processo de vulcanização da borracha natural (COSTA *et al.*, 2003).

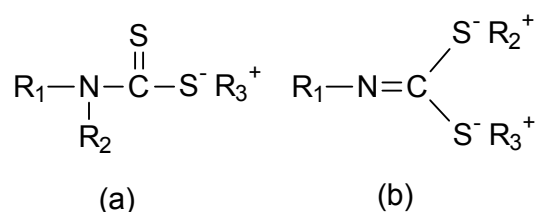


Figura 1: Estrutura geral para (a) ditiocarbamatos e (b) ditiocarbimatos

Os ditiocarbimatos (Figura 1) possuem uma estrutura química semelhante à dos ditiocarbamatos. A principal diferença é o tipo de ligação existente entre o átomo de carbono e o de nitrogênio, que nos ditiocarbamatos é simples, enquanto nos ditiocarbimatos é dupla. Tal diferença provoca mudanças na configuração eletrônica dos compostos, tornando os ditiocarbamatos ânions monovalentes e os ditiocarbimatos ânions bivalentes. Essa diferença proporciona aos ditiocarbimatos propriedades físico-químicas diferentes em relação aos ditiocarbamatos.

Ainda são raros estudos sistemáticos envolvendo os ditiocarbimatos e por isso essa é uma classe de compostos merecedora de estudo. Os ditiocarbimatos de potássio podem ser oxidados pelo iodo molecular ( $\text{I}_2$ ) formando dissulfetos (HUMMEL *et al.*, 1989). Podem ainda formar complexos estáveis em contato com íons metálicos como Zn(II), Ni(II), Pt(II) (OLIVEIRA *et al.*, 2007; FRANCA *et al.*, 2006; AMIN *et al.*, 2008) (Figura 2).

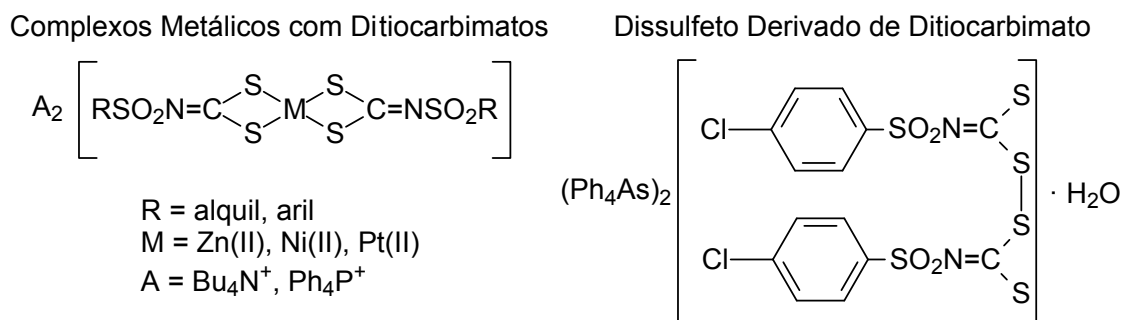


Figura 2: Estruturas químicas gerais de alguns dissulfetos e complexos metálicos derivados de ditiocarbimatos

Alguns complexos metálicos com ditiocarbimatos exibem atividades antifúngica (LINDEMANN, 2004; AMIN, 2007; REIS, 2009) e aceleradora na vulcanização da borracha natural (MARIANO *et al.*, 2007 e 2008; CUNHA, 2008). Ainda não existem estudos de aplicações de dissulfetos derivados de ditiocarbimatos.

Esse trabalho compreende a síntese e caracterização química de alguns complexos de Zn(II) e de dissulfetos derivados de ditiocarbimatos e o estudo de suas atividades antifúngica e aceleradora da vulcanização da borracha natural.

No primeiro capítulo estão descritas as sínteses e caracterizações dos compostos obtidos. O segundo capítulo relata o estudo da atividade antifúngica de alguns dos compostos sintetizados. Esse estudo foi feito a partir dos resultados de ensaios biológicos *in vitro* com o fungo fitopatogênico *Colletotrichum gloeosporioides* isolado de tecidos doentes de mamão. O terceiro capítulo traz a avaliação do potencial acelerador da vulcanização da borracha natural de alguns dos compostos obtidos.

Com isso, espera-se contribuir com novos dados a respeito da síntese, atividade biológica e propriedades da borracha natural vulcanizada com derivados de ditiocarbimatos.

# 1 CAPÍTULO 1

## SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE ZINCO(II) E DE DISSULFETOS DERIVADOS DE DITIOCARBIMATOS

### 1.1 INTRODUÇÃO

Dentre os ligantes que se coordenam através de átomos de enxofre, os ditiocarbamatos (DTC's) são uma das classes mais estudadas. Uma busca simples no sítio de pesquisa científica Sciencedirect (SCIENCEDIRECT, 1999), com a palavra chave ditiocarbamato retorna mais de oito mil resultados. Dentre eles encontram-se artigos em periódicos e livros.

Os ditiocarbamatos são compostos com o grupo N-CSS. São derivados do ácido ditiocarbâmico (Figura 1.1), obtido através da reação de aminas, primárias ou secundárias, com dissulfeto de carbono (CS<sub>2</sub>) em meio básico.

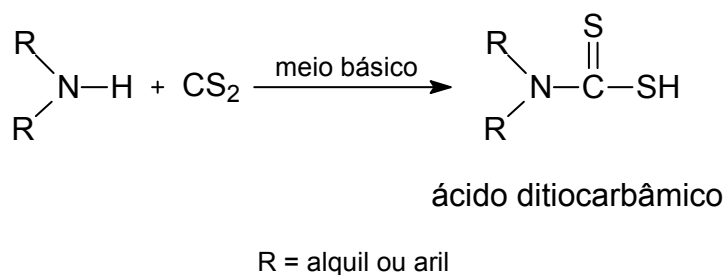


Figura 1.1: Esquema de obtenção do ácido ditiocarbâmico

O primeiro registro da obtenção de ácidos ditiocarbâmicos data de 1850. Debus descreveu no "*Liebig's Annalen der Chemie*" a síntese de alguns ácidos ditiocarbâmicos (DEBUS *et al.*, 1850). Tais ácidos podem ser precipitados em solução aquosa pela adição de um ácido mineral forte, mas devido à sua

instabilidade, duram apenas um curto período de tempo. Em geral são isolados como sais ditiocarbamatos metálicos (THORN e LUDWIG, 1962).

Devido a sua alta capacidade de complexação com cátions metálicos, os ditiocarbamatos são amplamente usados na área de análise inorgânica. Por exemplo, Tiwari e Bajpai (2005) extraíram íons metálicos, com grande eficiência, de uma solução aquosa através da complexação com ditiocarbamatos mobilizados em uma fase polimérica de poliácridamida.

Outra atividade importante dos ditiocarbamatos é a sua ação na diminuição dos efeitos colaterais de drogas, especialmente antitumorais como a *cis-platina*. Atuam removendo, através de complexação, a platina residual do organismo (MARZANO *et al.*, 2002).

Ditiocarbamatos tetrametálicos ( $M_4DTC$ ) são utilizados como antioxidantes na indústria de óleos lubrificantes (FACKLER *et al.*, 1998).

Alguns DTC's têm sido usados como fungicidas na agricultura por mais de 70 anos e o consumo anual chega a 25-30 mil toneladas (SZOLAR, 2006). Dependendo do seu esqueleto carbônico, podem ser categorizados em três classes, dimetilditiocarbamatos (DMD's), etileno-bisditiocarbamatos (EBD's) e propileno-bisditiocarbamatos (PBD's) (CRNOGORAC e SCHWACK, 2009). A Figura 1.2 mostra as fórmulas químicas gerais para cada classe desses ditiocarbamatos.

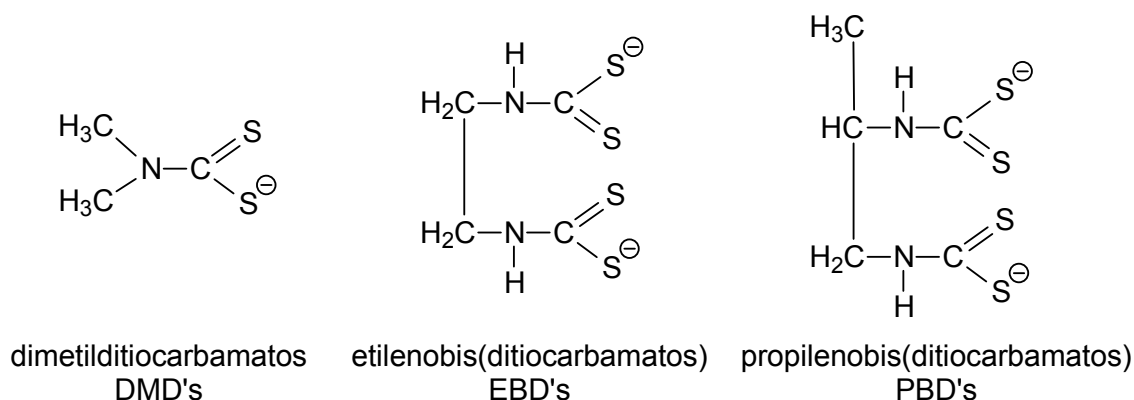


Figura 1.2: Estruturas químicas das classes de ditiocarbamatos mais comuns

Compostos com esqueletos carbônicos dos tipos mostrados na Figura 1.2 e cátions metálicos como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Fe}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  são amplamente utilizados como fungicidas em lavouras e também na proteção de sementes (ZAMBOLIM, 2006). A Figura 1.3 mostra as estruturas químicas dos princípios ativos encontrados nas formulações de fungicidas utilizados para a proteção de lavouras de diversas culturas.

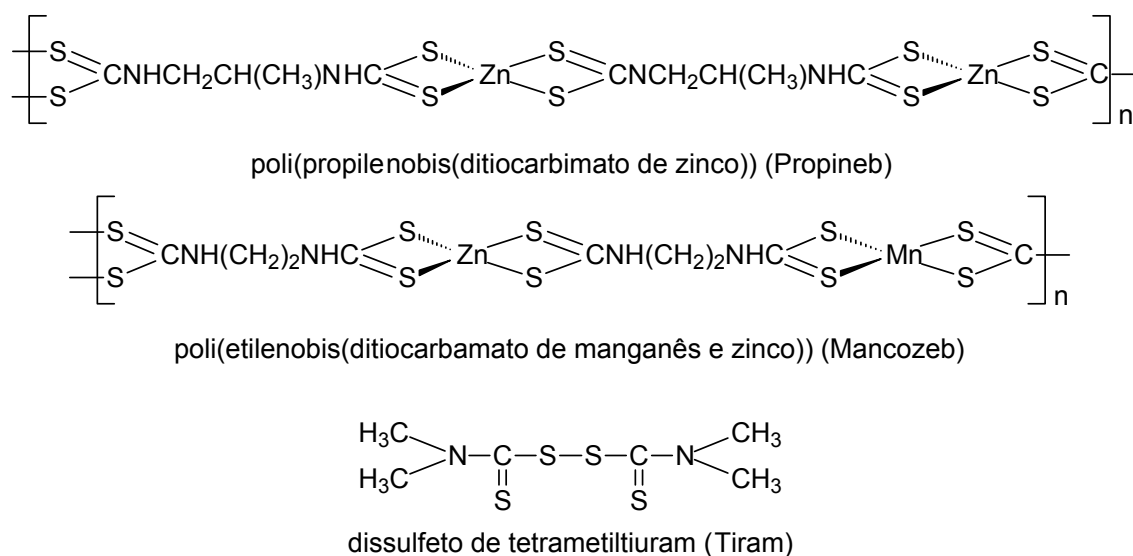


Figura 1.3: Princípios ativos de alguns fungicidas comerciais

Os ditiocarbamatos possuem um amplo espectro de ação contra as mais diversas espécies de fungo. O Mancozeb, por exemplo, é registrado no Brasil para combater doenças de cerca de vinte e quatro culturas (ZAMBOLIM, 2006).

São utilizados amplamente também na indústria da borracha, onde atuam como aceleradores no processo de vulcanização. A vulcanização é o termo usado para descrever o processo pelo qual a borracha reage com enxofre para formar uma rede tridimensional de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas (COSTA *et al.*, 2003). O dissulfeto de tetrametiltiuram (Tiram) (Figura 1.3) é um exemplo de ditiocarbamato que possui atividade fungicida e aceleradora na vulcanização da borracha natural.

Devido à versatilidade e importância dessa classe de substâncias, existem muitos estudos sobre sua degradação em solos (ROBERTS e HUTSON, 1999) e o efeito de seus metabólitos na saúde humana. Geralmente os DTC's são considerados pouco tóxicos. No entanto sua toxicidade aumenta com a presença de um metal pesado na molécula. A exposição em curto prazo pode causar irritação nos olhos pele e vias respiratórias, e em longo prazo causam dermatites e sensibilização da pele (KAZOS *et al.*, 2007). Alguns ditiocarbamatos podem se degradar no processo de vulcanização formando aminas, que por sua vez, reagem com óxidos de nitrogênio formando nitrosaminas, conhecidas pelo seu potencial carcinogênico (HELGUERA *et al.*, 2008).

Enquanto existem milhares de estudos sobre os ditiocarbamatos, pouca referência é feita aos ditiocarbimatos. A Figura 1 (p. 1) mostra a diferença básica entre as duas classes de substâncias.

Os sulfonilditiocarbimatos podem ser obtidos a partir da reação de sulfonamidas com dissulfeto de carbono em meio alcalino. Como os ditiocarbimatos são necessariamente diânions, são gastos dois equivalentes de base para cada equivalente de sulfonamida. Os sulfonilditiocarbimatos de potássio são, geralmente, sólidos amarelos diidratados (FRANCA *et al.*, 2006). A Figura 1.4 mostra o esquema geral de obtenção dos sulfonilditiocarbimatos.



Figura 1.4: Esquema geral de obtenção dos sulfonilditiocarbimatos

As sulfonamidas podem ser obtidas pela reação dos respectivos cloretos de sulfonila com amônia. As chamadas sulfas, compostos que contém o grupo  $\text{SO}_2\text{NH}$ , apresentam vasta aplicação farmacêutica e veterinária. São utilizadas como antibióticos de amplo espectro e afetam tanto bactérias Gram positivas quanto negativas, e ainda mostram-se eficientes no controle de alguns

protozoários. Algumas sulfonamidas exibem citotoxicidade *in vitro* a células pulmonares cancerosas (BADAWI *et al.*, 2008).

O primeiro complexo metálico com ligantes ditiocarbimatos foi obtido por Fackler e Coucovanis em 1965. Esse trabalho descreve a síntese de um complexo de níquel  $[\text{Ni}(\text{NCN}=\text{CS}_2)]^{2-}$ , mas somente em 1968 a estrutura foi resolvida por difração de raios-X (COTTON e HARRIS, 1968).

Em 1989, Hummel e colaboradores estudando a oxidação de alguns sulfonilditiocarbimatos sintetizaram o primeiro dissulfeto com grupos ditiocarbimato.

Os primeiros complexos de sulfonilditiocarbimatos com zinco começaram a ser estudados em 2003. Os dois primeiros complexos obtidos tiveram fórmula geral  $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Zn}(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$ , onde  $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$  e  $4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$  (PERPÉTUO *et al.*, 2003). O trabalho descreve as sínteses dos compostos e as estruturas obtidas por difração de raios-X.

Até então os estudos sobre ditiocarbimatos se resumiam a síntese e caracterização química. No entanto, a atividade biológica de algumas substâncias pertencentes a essa classe de foi avaliada quando, em 2004, Lindemann comprovou que estas substâncias possuíam atividade antifúngica contra *Colletotrichum gloeosporioides* (LINDEMANN, 2004)

Em 2007 Oliveira e colaboradores obtiveram o primeiro complexo de zinco com um ligante tritiocarbimato (OLIVEIRA *et al.*, 2007). No mesmo ano, foi publicado o primeiro artigo trazendo um estudo da atividade aceleradora da vulcanização da borracha natural de um complexo de zinco com ditiocarbimato (MARIANO *et al.*, 2007). Em 2008, Cunha sintetizou alguns complexos de zinco e níquel com ditiocarbimatos e concluiu que estes também eram ativos como aceleradores da vulcanização da borracha natural (CUNHA, 2008).

Assim, estudos das atividades biológicas e aceleradora da vulcanização da borracha de compostos contendo o grupo ditiocarbimato existem, mas ainda são bastante restritos. Os objetivos do primeiro capítulo desse trabalho são a apresentação das sínteses de alguns dissulfetos e complexos de zinco(II) derivados de *N-R*-sulfonilditiocarbimatos e a comprovação das estruturas químicas propostas para substâncias através de caracterizações por análise elementar de CHN, espectroscopias no infravermelho e de ressonância



magnética nuclear de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ . Algumas das substâncias sintetizadas foram caracterizadas, ainda, por estudos de difração de raios-X.

Com esse trabalho espera-se contribuir para a expansão dos estudos sobre os ditiocarbimatos.

## 1.2 MATERIAL E MÉTODOS

### 1.2.1 Reagentes e Solventes

Para a síntese dos compostos, foram adquiridos da Sigma-Aldrich os seguintes reagentes: cloreto de 4-fluorobenzenossulfonila, cloreto de 4-iodobenzenossulfonila, cloreto de butanossulfonila, cloreto de octanossulfonila, benzenossulfonamida, 4-clorobenzenossulfonamida, 4-bromobenzenossulfonamida, metanossulfonamida, etanossulfonamida, cloreto de tetrafenilfosfônio, brometo de tetrabutilamônio e acetato de zinco diidratado.

Os seguintes solventes e reagentes (grau analítico) foram adquiridos da Vetec-Química Fina: acetona, solução de amônia (25%,  $\rho = 0,91 \text{ g.cm}^{-3}$ ), hidróxido de potássio, dissulfeto de carbono, *N,N*-dimetilformamida, dimetilsulfóxido, hexano, éter dietílico.

Foram utilizados ainda, os seguintes reagentes e solventes (fornecedor): etanol P.A. (Synth), acetato de etila P.A. (Merck), iodo molecular (Isofar).

### 1.2.2 Espectroscopia no Infravermelho

Os espectros no infravermelho foram registrados a partir de pastilhas de KBr na região de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  ou CsI na região de 4000 a 200  $\text{cm}^{-1}$  em espectrômetro Perkin Elmer *FT-IR 1000* do Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa.

### 1.2.3 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

Os espectros de RMN foram obtidos nos aparelhos Bruker *AVANCE DRX 400* ( $^1\text{H}$ : 400 MHz;  $^{13}\text{C}$ : 100 MHz) do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais ou Varian *MERCURY 300* ( $^1\text{H}$ : 300 MHz;  $^{13}\text{C}$ : 75 MHz) do Departamento de Química da Universidade Federal de

Viçosa. Os solventes utilizados foram D<sub>2</sub>O, CDCl<sub>3</sub> (Cambridge Isotope Lab) ou DMSO-D<sub>6</sub> (Sigma-Aldrich).

#### 1.2.4 Difração de Raios-X

Os experimentos de difração de raios-X foram feitos utilizando-se um difratômetro quatro-círculos geometria-κ Kuma modelo *KM4*, equipado com detector CCD bidimensional do *Institute of Low Temperature and Structure Research* em Wrocław, Polônia.

Foi utilizada radiação K $\alpha$ -Mo ( $\lambda=0.71073$  Å). A coleta dos dados, a resolução das estruturas e o preparo das figuras foram feitas utilizando-se, respectivamente, os pacotes de software CrysAlis<sup>®</sup> (OXFORD DIFFRACTION, 2006), SHELXS-97<sup>®</sup> (SHELDRICK, 1997) e Diamond 3.0<sup>®</sup> (BRANDENBURG e PUTZ, 2006).

#### 1.2.5 Análise Elementar

Os experimentos de análise elementar das substâncias obtidas foram realizados em um aparelho Perkin Elmer 2400 do Departamento de Solos da Universidade Federal de Viçosa.

#### 1.2.6 Temperaturas de Fusão

As temperaturas de fusão foram determinadas em aparelho Microquímica *MQAPF-301*, sem correção.

### 1.2.7 Outros equipamentos

Durante o desenvolvimento da rota sintética foram utilizados evaporador rotatório para concentrar fases orgânicas sob pressão reduzida, dessecador com sílica gel acoplado a bomba de vácuo para secagem de produtos, estufa para secagem de vidrarias, agitador/aquecedor magnético, balança de precisão 0,0001g (Mettler Toledo AB200).

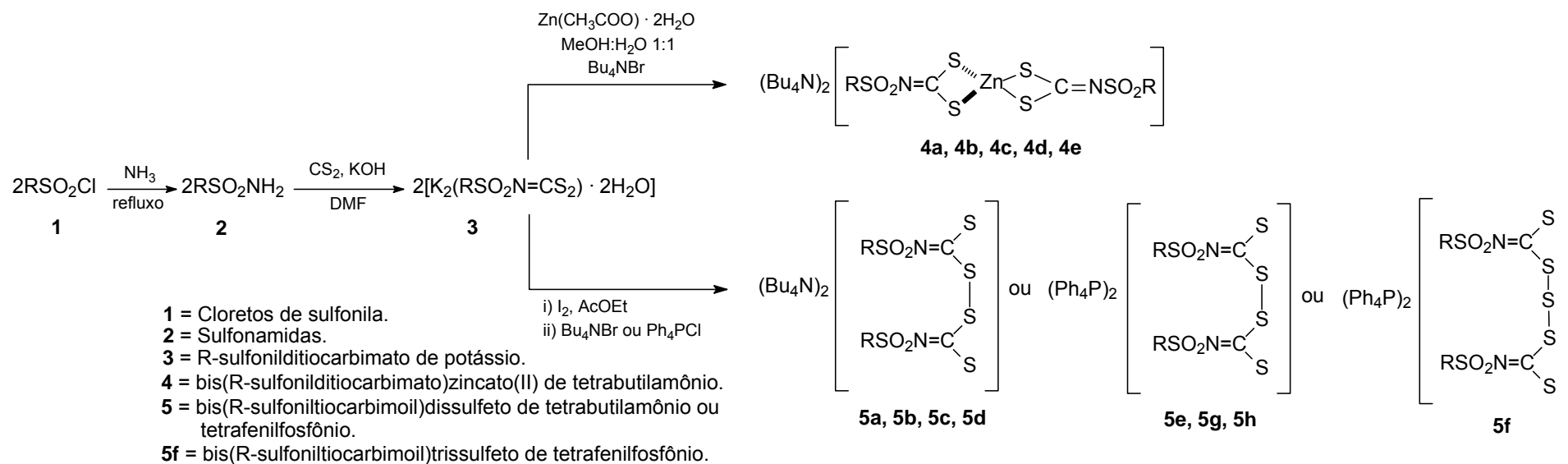
### 1.2.8 Cromatografia em Camada Delgada (CCD)

Foram utilizadas placas prontas de sílica gel 60 da Sigma-Aldrich (espessura de 250  $\mu\text{m}$ ) sobre vidro.

Como reveladores foram utilizados câmara de luz UV de  $\lambda = 254 \text{ nm}$  e solução alcoólica de ácido fosfomolibdico (12 g de ácido/500 mL de etanol).

### 1.2.9 Sínteses

A Figura 1.5 mostra o esquema geral para obtenção dos complexos de zinco (**4a-e**), dissulfetos (**5a-e**; **5g-h**) e do trissulfeto (**5f**).



## Grupos R utilizados:

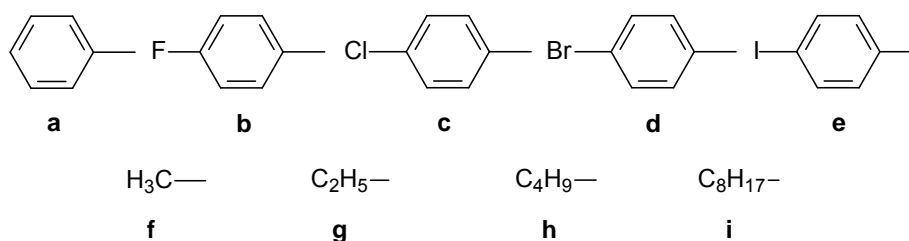


Figura 1.5: Esquema geral para obtenção dos complexos de zinco e dissulfetos

## 1.2.9.1 Síntese das Sulfonamidas (2b, 2e, 2h e 2i)

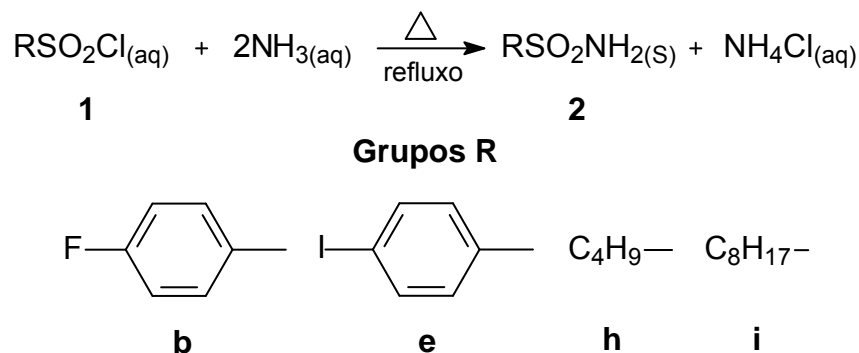


Figura 1.6: Reação de formação das sulfonamidas

A um balão de fundo redondo contendo 10,0 mL de solução de  $\text{NH}_3$  concentrada (25%;  $d = 0,91 \text{ g cm}^{-3}$ ), sob agitação magnética, adicionaram-se 25,0 mmol do cloreto de sulfonila apropriado. Um condensador foi adaptado ao balão e adicionaram-se mais 40,0 mL de solução concentrada de  $\text{NH}_3$ . Aqueceu-se e deixou-se sob refluxo por 20 minutos em banho de glicerina. Em seguida, deixou-se esfriar e adicionou-se 100,0 mL de água destilada fria, ocorrendo a precipitação das sulfonamidas **2b**, **2e** e **2i**. Filtrou-se em funil de vidro sinterizado sob vácuo e lavou-se o material com água destilada fria (5 x 15,0 mL).

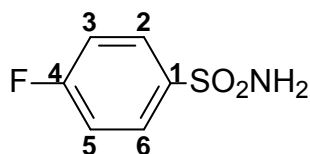
Para a obtenção da sulfonamida **2h**, evaporou-se 2/3 da solução aquosa no próprio banho de glicerina. Após resfriamento até a temperatura ambiente, realizou-se extração líquido-líquido com acetato de etila (10 x 15 mL), secou-se a fase orgânica com sulfato de sódio anidro, filtrou-se e evaporou-se o solvente em evaporador rotatório.

Foram obtidos sólidos brancos caracterizados como as sulfonamidas **2b**, **2e**, **2h** e **2i**. A Tabela 1.1 mostra as quantidades de reagentes gastos, produtos obtidos bem como os rendimentos das reações.

Tabela 1.1: Quantidades de reagentes, produtos e rendimentos obtidos na síntese das sulfonamidas

Sulfonamida	Quantidade de Reagente	Quantidade de Produto	Rendimento (%)
<b>2b</b>	4,86 g; 25,0 mmol	2,15 g; 12,3 mmol	49
<b>2e</b>	7,56 g; 25,0 mmol	6,65 g; 23,5 mmol	94
<b>2h</b>	3,92 g; 25,0 mmol	3,43 g; 25,0 mmol	100
<b>2i</b>	5,32 g; 25,0 mmol	2,90 g; 15,0 mmol	60

A seguir são mostrados os dados obtidos para cada produto.

Figura 1.7: 4-fluorobenzenossulfonamida (**2b**)

**Produto:** 4-fluorobenzenossulfonamida (**2b**).

**FM:** C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>NSO<sub>2</sub>F

**M:** 175,18 g.mol<sup>-1</sup>

**Aspecto:** Sólido branco.

**CCD:** R<sub>f</sub> = 0,35 (Hexano/AcOEt 2:1).

**T<sub>f</sub>:** 122,8-124,1°C.

**Solubilidade:** Solúvel em etanol, acetona, acetato de etila, éter dietílico e dimetilsulfóxido. Insolúvel em água e clorofórmio.

**Infravermelho (KBr,  $\bar{\nu}_{\text{máx}}/cm^{-1}$ ):** 3361, 3260, 3110, 3075, 1912, 1781, 1587, 1493, 1410, 1390, 1337, 1292, 1237, 1177, 1150, 1101, 1093, 1013, 950, 914, 841, 833, 815, 766, 707, 685, 670, 613, 558, 539, 490, 461.

**RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz) DMSO- $\text{D}_6$**   $\delta$ : 116,12 (d,  $^2J_{\text{C3,C5-F}} = 22,5$  Hz, C3,C5), 128,64 (d,  $^3J_{\text{C2,C6-F}} = 9,0$  Hz, C2,C6), 140,64 (d,  $^4J_{\text{C1-F}} = 3,0$  Hz, C1), 163,78 (d,  $^1J_{\text{C4-F}} = 248,3$  Hz, C4).

**RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz) DMSO- $\text{D}_6$**   $\delta$ : 7,34-7,50 (m, 4H, H3,H5,NH $_2$ ), 7,83-7,94 (m, 2H, H2,H6).

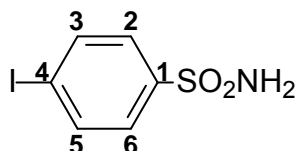


Figura 1.8: 4-iodobenzenossulfonamida (**2e**)

**Produto:** 4-iodobenzenossulfonamida (**2e**).

**FM:**  $\text{C}_6\text{H}_6\text{NSO}_2\text{I}$

**M:**  $283,09 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

**Aspecto:** Sólido branco.

**CCD:**  $R_f = 0,44$  (Hexano/AcOEt 2:1).

**T<sub>f</sub>:**  $186,7\text{-}187,8^\circ\text{C}$ .

**Solubilidade:** Solúvel em etanol, acetona e acetato de etila. Insolúvel em água, clorofórmio e éter dietílico.

**Infravermelho (KBr,  $\bar{\nu}_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$ ):** 3360, 3255, 3073, 1910, 1646, 1571, 1560, 1514, 1471, 1384, 1295, 1271, 1171, 1158, 1113, 1093, 1057, 1006, 925, 816, 780, 731, 700, 624, 575, 558, 533, 501.

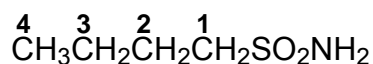


Figura 1.9: Butanossulfonamida (**2h**)

**Produto:** Butanossulfonamida (**2h**).



**FM:** C<sub>4</sub>H<sub>11</sub>NSO<sub>2</sub>

**M:** 137,20 g.mol<sup>-1</sup>

**Aspecto:** Sólido branco.

**CCD:** R<sub>f</sub>: 0,29 (Hexano/AcOEt 2:1).

**T<sub>f</sub>:** 35,0-36,1°C.

**Solubilidade:** Solúvel em água, etanol, acetona, acetato de etila, clorofórmio e éter dietílico.

**Infravermelho (KBr,  $\bar{\nu}_{\text{máx}}/cm^{-1}$ ):** 3342, 3254, 2955, 2934, 2875, 1637, 1543, 1467, 1421, 1400, 1381, 1299, 1273, 1244, 1138, 1100, 1060, 936, 898, 885, 809, 703, 638, 606, 573, 513, 457, 421.

**RMN <sup>13</sup>C (75 MHz) CDCl<sub>3</sub>  $\delta$ :** 13,53 (C4), 21,42 (C3), 25,87 (C2), 55,03 (C1).

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz) CDCl<sub>3</sub>  $\delta$ :** 0,96 (t, <sup>3</sup>J<sub>H4-H3</sub> = 7,5 Hz, 3H, H4), 1,48 (sext, <sup>3</sup>J<sub>H3-H4</sub> = <sup>3</sup>J<sub>H3-H2</sub> = 7,5 Hz, 2H, H3), 1,75-1,95 (m, 2H, H2), 3,05-3,20 (m, 2H, H1), 4,79 (slargo, 2H, NH<sub>2</sub>).

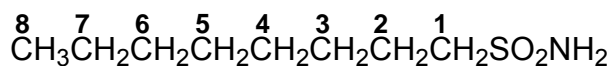


Figura 1.10: Octanossulfonamida (2i)

**Produto:** Octanossulfonamida (2i).

**FM:** C<sub>8</sub>H<sub>19</sub>NSO<sub>2</sub>

**M:** 193,31 g.mol<sup>-1</sup>

**Aspecto:** Sólido branco.

**CCD:** R<sub>f</sub> = 0,51 (Hexano/AcOEt 2:1).

**T<sub>f</sub>:** 69,1-69,5°C.

**Solubilidade:** Parcialmente solúvel em água. Solúvel em etanol, acetona, acetato de etila, clorofórmio e éter dietílico.

**Infravermelho (KBr,  $\bar{\nu}_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$ ):** 3356, 3247, 2992, 2955, 2920, 2847, 1653, 1542, 1460, 1401, 1338, 1308, 1289, 1259, 1218, 1140, 1099, 1046, 911, 897, 792, 746, 726, 668, 614, 591, 513, 478, 447.

### 1.2.9.2 Síntese dos *N*-(*R*-sulfonil)ditiocarbimatos de Potássio (3a, 3b, 3c, 3d, 3e, 3f, 3g, 3h, 3i).

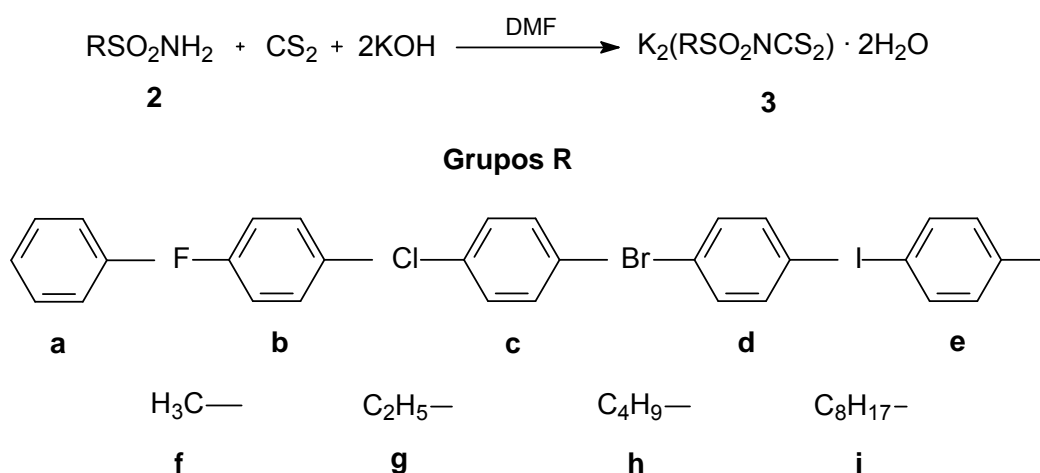


Figura 1.11: Obtenção dos *N*-*R*-sulfonilditiocarbimatos de potássio

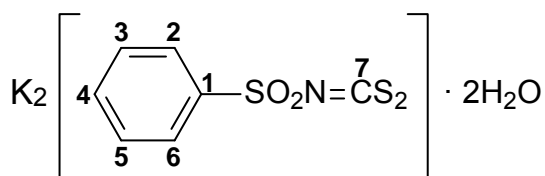
A um balão de fundo redondo contendo 15,0 mmol da sulfonamida apropriada adicionaram-se 15,0 mL de *N,N*-dimetilformamida, 0,90 mL (15,0 mmol) de dissulfeto de carbono e metade da quantidade necessária de pastilhas de hidróxido de potássio (0,84 g; 15,0 mmol). Deixou-se sob agitação até a total dissolução das pastilhas. Em seguida, adicionou-se a outra metade da quantidade de hidróxido de potássio deixando-se sob agitação por mais 1 hora, quando se verificou o total consumo do hidróxido de potássio. Os sólidos obtidos apresentaram coloração amarela e foram purificados por filtração a vácuo e lavados com etanol gelado, acetato de etila e éter etílico (5 x 10 mL).

A Tabela 1.2 mostra as quantidades de reagentes gastos, produtos obtidos e rendimentos das reações acima descritas.

Tabela 1.2: Quantidades de reagentes, produtos e rendimentos das reações para obtenção dos ditiocarbimatos de potássio

Ditiocarbimatos	Quantidade de Sulfonamida	Quantidade de Produto	Rendimento (%)
<b>3a</b>	2,36 g; 15,0 mmol	4,25 g; 12,3 mmol	82
<b>3b</b>	2,63 g; 15,0 mmol	3,76 g; 10,4 mmol	69
<b>3c</b>	2,87 g; 15,0 mmol	3,65 g; 9,60 mmol	64
<b>3d</b>	3,54 g; 15,0 mmol	5,41 g; 12,8 mmol	85
<b>3e</b>	4,54 g; 15,0 mmol	4,38 g; 9,30 mmol	62
<b>3f</b>	1,43 g; 15,0 mmol	2,55 g; 9,0 mmol	60
<b>3g</b>	1,64 g; 15,0 mmol	3,12 g; 10,5 mmol	70
<b>3h</b>	2,06 g; 15,0 mmol	4,05 g; 12,5 mmol	83
<b>3i</b>	2,90 g; 15,0 mmol	1,89 g; 5,0 mmol	33

A seguir são mostrados os dados obtidos para cada produto.


 Figura 1.12: *N*-(fenilsulfonil)ditiocarbimato de potássio diidratado (**3a**)

**Produto:** *N*-(fenilsulfonil)ditiocarbimato de potássio diidratado (**3a**).

**FM:**  $K_2C_7H_5NS_3O_2 \cdot 2H_2O$

**M:**  $345,54 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

**Aspecto:** Sólido amarelo.

**T<sub>f</sub>:** Fusão com decomposição em torno de 220°C.

**Solubilidade:** Solúvel em água e dimetilsulfóxido. Insolúvel em etanol, acetona, acetato de etila, clorofórmio e éter etílico.

**Infravermelho (Csl,  $\bar{\nu}_{máx}/cm^{-1}$ ):** 3490, 3360, 3248, 3166, 3082, 1652, 1619, 1451, 1392, 1266, 1207, 1182, 1170, 1135, 1101, 1083, 1023, 971, 840, 751, 724, 683, 607, 576, 563, 489, 446, 327, 315, 295, 254, 226.

**RMN  $^{13}C$  (100 MHz)  $D_2O$   $\delta$ :** 126,46 (C2,C6), 128,85 (C3,C5), 131,73 (C4), 141,96 (C1), 225,07 (C7).

**RMN  $^1H$  (400 MHz)  $D_2O$   $\delta$ :** 7,47-7,60 (m, 3H, H3,H5,H4), 7,72-7,82 (m, 2H, H2,H6).

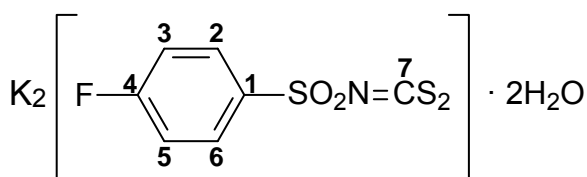


Figura 1.13: *N*-(4-fluorofenilsulfonyl)ditiocarbimato de potássio diidratado (**3b**)

**Produto:** *N*-(4-fluorofenilsulfonyl)ditiocarbimato de potássio diidratado (**3b**).

**FM:**  $K_2C_7H_4NS_3O_2F \cdot 2H_2O$

**M:**  $363,52 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

**Aspecto:** Sólido amarelo.

**T<sub>f</sub>:** Fusão com decomposição em torno de  $244^\circ\text{C}$ .

**Solubilidade:** Solúvel em água e dimetilsulfóxido. Insolúvel em etanol, acetona, acetato de etila, clorofórmio e éter etílico.

**Infravermelho (Csl,  $\bar{\nu}_{máx}/cm^{-1}$ ):** 3485, 3330, 3249, 3177, 2030, 1899, 1651, 1591, 1494, 1403, 1297, 1259, 1217, 1195, 1154, 1135, 1097, 1081, 978, 947, 855, 825, 687, 649, 628, 600, 563, 551, 514, 505, 452, 433, 409, 382, 306, 294, 265, 250, 239.

**RMN  $^{13}C$  (100 MHz)  $D_2O$   $\delta$ :** 115,79 (d,  $^2J_{C3,C5-F} = 22,6 \text{ Hz}$ , C3,C5), 129,30 (d,  $^3J_{C2,C6-F} = 9,4 \text{ Hz}$ , C2,C6), 138,04 (d,  $^4J_{C1-F} = 3,0 \text{ Hz}$ , C1), 164,27 (d,  $^1J_{C4-F} = 249,7 \text{ Hz}$ , C4), 225,15 (C7).

**RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz)  $\text{D}_2\text{O}$   $\delta$ :** 7,18-7,28 (m, 2H, H3,H5), 7,75-7,88 (m, 2H, H2,H6).

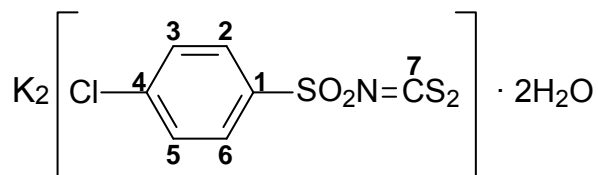


Figura 1.14: *N*-(4-clorofenilsulfonil)ditiocarbimato de potássio diidratado (**3c**)

**Produto:** *N*-(4-clorofenilsulfonil)ditiocarbimato de potássio diidratado (**3c**).

**FM:**  $\text{K}_2\text{C}_7\text{H}_4\text{NS}_3\text{O}_2\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

***M*:**  $379,98 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

**Aspecto:** Sólido amarelo.

**$T_f$ :** Decomposição entre  $216$  e  $286^\circ\text{C}$ .

**Solubilidade:** Solúvel em água e dimetilsulfóxido. Insolúvel em etanol, acetona, acetato de etila, clorofórmio e éter etílico.

**Infravermelho (Csl,  $\bar{\nu}_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$ ):** 3480, 3353, 3252, 3179, 3066, 1651, 1614, 1582, 1477, 1393, 1282, 1261, 1210, 1174, 1136, 1083, 1013, 975, 848, 815, 753, 678, 622, 593, 564, 503, 476, 444, 362, 303, 245, 224.

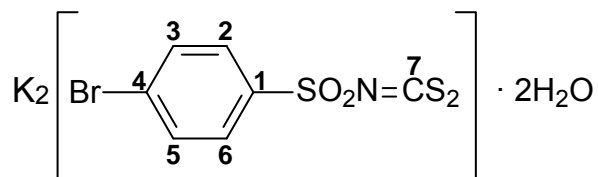


Figura 1.15: *N*-(4-bromofenilsulfonyl)ditiocarbimato de potássio diidratado (**3d**)

**Produto:** *N*-(4-bromofenilsulfonyl)ditiocarbimato de potássio diidratado (**3d**).

**FM:**  $K_2C_7H_4NS_3O_2Br \cdot 2H_2O$

**M:** 424,74 g.mol<sup>-1</sup>

**Aspecto:** Sólido amarelo.

**T<sub>f</sub>:** Decomposição entre 220 e 258°C.

**Solubilidade:** Solúvel em água e dimetilsulfóxido. Insolúvel em etanol, acetona, acetato de etila, clorofórmio e éter etílico.

**Infravermelho (Csl,  $\bar{\nu}_{máx}/cm^{-1}$ ):** 3481, 3354, 3250, 3177, 3068, 2962, 2918, 2852, 1682, 1651, 1615, 1575, 1471, 1388, 1283, 1261, 1197, 1177, 1132, 1082, 1069, 1009, 973, 951, 847, 811, 740, 700, 675, 615, 587, 563, 499, 442, 414, 357, 309, 291, 255, 233.

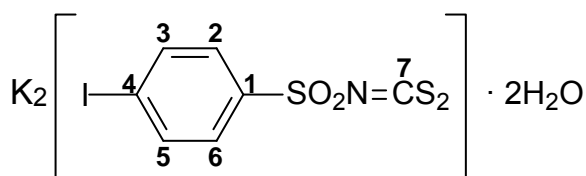


Figura 1.16: *N*-(4-iodofenilsulfonyl)ditiocarbimato de potássio diidratado (**3e**)

**Produto:** *N*-(4-iodofenilsulfonyl)ditiocarbimato de potássio diidratado (**3e**).

**FM:**  $K_2C_7H_4NS_3O_2I \cdot 2H_2O$

**M:** 471,23 g.mol<sup>-1</sup>

**Aspecto:** Sólido amarelo.

**T<sub>f</sub>:** Decomposição entre 215 e 260°C.

**Solubilidade:** Solúvel em água e dimetilsulfóxido. Insolúvel em etanol, acetona, acetato de etila, clorofórmio e éter etílico.

**Infravermelho (Csl,  $\bar{\nu}_{\text{máx}}/cm^{-1}$ ):** 3440, 3278, 3198, 2918, 1635, 1616, 1567, 1471, 1383, 1279, 1255, 1178, 1134, 1080, 1056, 1004, 969, 948, 854, 805, 732, 697, 664, 610, 587, 565, 494, 456, 433, 389, 350, 302, 249, 225.

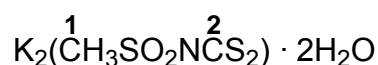


Figura 1.17: *N*-(metilsulfonyl)ditiocarbimato de potássio diidratado (**3f**)

**Produto:** *N*-(metilsulfonyl)ditiocarbimato de potássio diidratado (**3f**).

**FM:**  $K_2C_2H_3NS_3O_2 \cdot 2H_2O$

**M:** 283,47 g.mol<sup>-1</sup>

**T<sub>f</sub>:** Decomposição entre 200 e 258°C.

**Aspecto:** Sólido amarelo.

**Solubilidade:** Solúvel em água. Insolúvel em etanol, acetona, acetato de etila, clorofórmio e éter etílico.

**Infravermelho (Csl,  $\bar{\nu}_{\text{máx}}/cm^{-1}$ ):** 3527, 3354, 3236, 3015, 2992, 2915, 1635, 1557, 1417, 1325, 1269, 1231, 1081, 973, 869, 757, 644, 523, 489, 467, 419, 366, 264, 202.

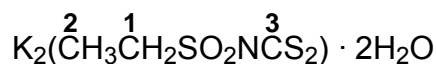


Figura 1.18: *N*-(etilsulfonyl)ditiocarbimato de potássio diidratado (**3g**)

**Produto:** *N*-(etilsulfonyl)ditiocarbimato de potássio diidratado (**3g**).

**FM:**  $K_2C_3H_5NS_3O_2 \cdot 2H_2O$

**M:** 297,50 g.mol<sup>-1</sup>

**T<sub>f</sub>:** Decomposição entre 80 e 258°C.

**Aspecto:** Sólido amarelo.

**Solubilidade:** Solúvel em água e dimetilsulfóxido. Insolúvel em etanol, acetona, acetato de etila, clorofórmio e éter etílico.

**Infravermelho (KBr,  $\bar{\nu}_{máx}/cm^{-1}$ ):** 3422, 2975, 2936, 2877, 1697, 1631, 1557, 1455, 1408, 1372, 1297, 1261, 1244, 1213, 1125, 1111, 1051, 967, 860, 773, 726, 643, 573, 557, 517.

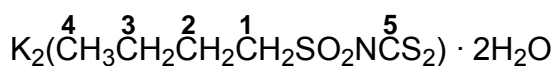


Figura 1.19: *N*-(butilsulfonil)ditiocarbimato de potássio diidratado (**3h**)

**Produto:** *N*-(butilsulfonil)ditiocarbimato de potássio diidratado (**3h**).

**FM:**  $K_2C_5H_9NS_3O_2 \cdot 2H_2O$

**M:** 325,55 g.mol<sup>-1</sup>

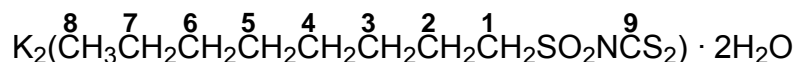
**T<sub>f</sub>:** Decomposição entre 80 e 260°C.

**Aspecto:** Sólido amarelo.

**Solubilidade:** Solúvel em água e dimetilsulfóxido. Insolúvel em etanol, acetona, acetato de etila, clorofórmio e éter etílico.

**Infravermelho (KBr,  $\bar{\nu}_{máx}/cm^{-1}$ ):** 3421, 2960, 2935, 2873, 1634, 1458, 1407, 1389, 1282, 1257, 1227, 1109, 965, 858, 758, 646, 597, 574, 522, 459.



Figura 1.20: *N*-(octilsulfonil)ditiocarbimato de potássio diidratado (**3i**)

**Produto:** *N*-(octilsulfonil)ditiocarbimato de potássio diidratado (**3i**).

**FM:**  $\text{K}_2\text{C}_9\text{H}_{17}\text{NS}_3\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

**M:** 381,66 g.mol<sup>-1</sup>

**T<sub>f</sub>:** Decomposição entre 100 e 250°C.

**Aspecto:** Sólido amarelo.

**Solubilidade:** Solúvel em água e dimetilsulfóxido. Insolúvel em etanol, acetona, acetato de etila, clorofórmio e éter etílico.

**Infravermelho (KBr,  $\bar{\nu}_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$ ):** 3382, 3176, 2955, 2919, 2855, 1652, 1634, 1456, 1403, 1373, 1284, 1273, 1255, 1236, 1202, 1113, 979, 862, 833, 757, 729, 703, 652, 603, 567, 527, 458.

### 1.2.9.3 Síntese dos Complexos de Zinco (4a, 4b, 4c, 4d e 4e)

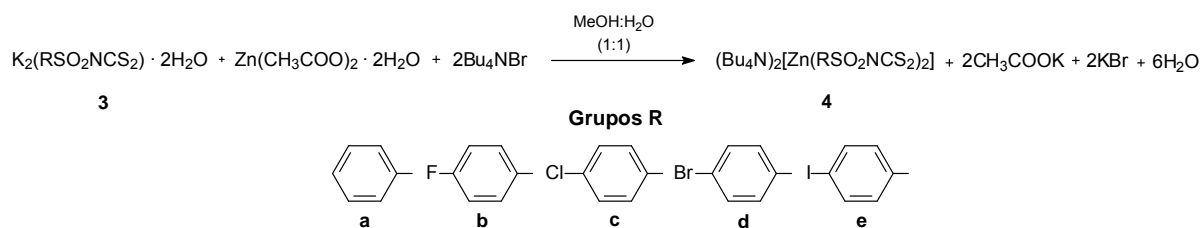


Figura 1.21: Reação de obtenção dos complexos de zinco(II) com ditiocarbimatos

A um balão de fundo redondo contendo o 10,0 mmol do ditiocarbimato de potássio apropriado dissolvidos em 50,0 mL de uma solução metanol:água (1:1), foram adicionados 1,24 g (5,0 mmol) de acetato de zinco diidratado e 3,22 g (10,0 mmol) de brometo de tetrabutilamônio. A mistura ficou sob agitação por 1 hora, à temperatura ambiente. O precipitado branco obtido foi

filtrado em funil de vidro sinterizado, lavado com água e secado em dessecador na presença de agente dessecante e sob pressão reduzida, até que a massa do sólido atingisse constância. A Tabela 1.3 mostra as quantidades de reagentes gastos e produtos obtidos, bem como os rendimentos das reações.

Tabela 1.3: Quantidades de reagentes, produtos e rendimentos obtidos na síntese dos complexos de zinco

Complexos de Zinco(II)	Quantidade de Ditiocarbimato	Quantidade de Produto	Rendimento (%)
<b>4a</b>	3,46 g; 10,0 mmol	4,58 g; 4,5 mmol	90
<b>4b</b>	3,64 g; 10,0 mmol	4,51 g; 4,3 mmol	86
<b>4c</b>	3,80 g; 10,0 mmol	4,54 g; 4,2 mmol	84
<b>4d</b>	4,24 g; 10,0 mmol	4,39 g; 3,8 mmol	76
<b>4e</b>	4,71 g; 10,0 mmol	4,55 g; 3,6 mmol	72

A seguir são mostrados os dados obtidos para cada produto.

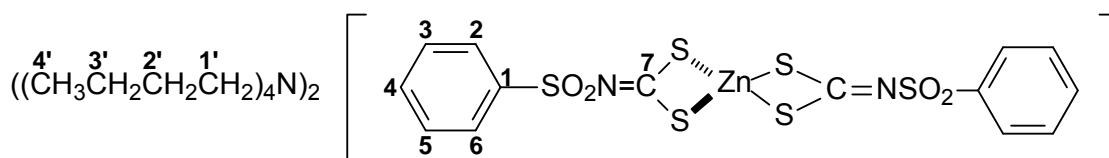


Figura 1.22: bis(*N*-fenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio (**4a**)

**Produto:** bis(*N*-fenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio (**4a**).

**FM:**  $\text{ZnC}_{46}\text{H}_{82}\text{N}_4\text{S}_6\text{O}_4$

**M:**  $1012,96 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

**Aspecto:** Sólido branco.

**CCD:**  $R_f = 0,36$  (AcOEt/Acetona 5:1).

**T<sub>f</sub>:** 125,2-126,3°C.

**Análise Elementar: Calculado:** 54,54% C; 8,16% H; 5,53% N.

**Experimental:** 53,58% C; 7,66% H; 5,65% N.

**Solubilidade:** solúvel em acetona. Parcialmente solúvel em clorofórmio. Insolúvel em água, etanol, acetato de etila e éter etílico.

**Infravermelho (Csl,  $\bar{\nu}_{máx}/cm^{-1}$ ):** 3460, 3066, 2958, 2935, 2875, 1652, 1558, 1481, 1458, 1445, 1390, 1264, 1174, 1134, 1084, 1067, 1029, 936, 879, 843, 757, 738, 716, 692, 637, 593, 560, 525, 455, 419, 345, 315, 287, 250.

**RMN <sup>13</sup>C (75 MHz) em DMSO-D<sub>6</sub>  $\delta$ :** 13,77 (C4'), 19,70 (C3'), 23,95 (C2'), 58,66 (C1'), 127,68 (C2,C6), 127,74 (C3,C5), 130,81 (C4), 142,99 (C1), 208,89 (C7).

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz) em DMSO-D<sub>6</sub>  $\delta$ :** 0,96 (t, 24H,  $^3J_{H4'-H3'} = 7,5$  Hz, H4'), 1,42 (sext, 16H,  $^3J_{H3'-H4'} = ^3J_{H3'-H2'} = 7,5$  Hz, H3'), 1,51-1,70 (m, 16H, H2'), 3,15-3,30 (m, 16H, H1'), 7,20-7,50 (m, 6H, H3,H4,H5), 7,85-8,15 (m, 4H, H2,H6).

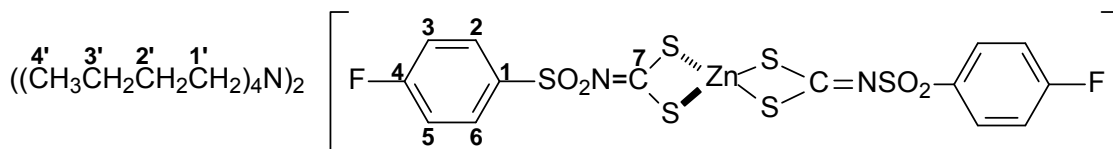


Figura 1.23: bis(*N*-4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio (**4b**)

**Produto:** bis(*N*-4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio (**4a**).

**FM:**  $ZnC_{46}H_{80}N_4S_6O_4F_2$

**M:** 1048,94 g.mol<sup>-1</sup>

**Aspecto:** Sólido branco.

**CCD:**  $R_f = 0,48$  (AcOEt/Acetona 5:1).

**T<sub>f</sub>:** 144,2-144,6°C.

**Análise Elementar: Calculado:** 52,67% C; 7,69% H; 5,34% N.

**Experimental:** 52,25% C; 7,24% H; 5,36% N.

**Solubilidade:** Solúvel em acetona. Parcialmente solúvel em clorofórmio. Insolúvel em água, etanol, acetato de etila e éter etílico.

**Infravermelho (Csl,  $\bar{\nu}_{\text{máx}}/cm^{-1}$ ):** 3445, 3074, 2963, 2937, 2875, 1652, 1593, 1558, 1493, 1482, 1457, 1370, 1295, 1265, 1232, 1154, 1136, 1084, 1029, 1015, 940, 885, 850, 813, 741, 711, 677, 610, 556, 513, 475, 410, 374, 325, 277, 254.

**RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz) em  $\text{CDCl}_3$   $\delta$ :** 13,73 (C4'), 19,71 (C3'), 23,96 (C2'), 58,72 (C1'), 114,70 (d,  $^2J_{\text{C3,C5-F}} = 21,8$  Hz, C3,C5), 130,36 (d,  $^3J_{\text{C2,C6-F}} = 9,0$  Hz, C2,C6), 138,85 (d,  $^4J_{\text{C1-F}} = 2,3$  Hz, C1), 164,13 (d,  $^1J_{\text{C4-F}} = 249,0$  Hz, C4), 209,38 (C7).

**RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz) em  $\text{CDCl}_3$   $\delta$ :** 0,98 (t, 24H,  $^3J_{\text{H4'-H3'}} = 7,5$  Hz, H4'), 1,44 (sext, 16H,  $^3J_{\text{H3'-H4'}} = ^3J_{\text{H3'-H2'}} = 7,5$  Hz, H3'), 1,55-1,75 (m, 16H, H2'), 3,15-3,40 (m, 16H, H1'), 6,95-7,10 (m, 4H, H3,H5), 7,87-8,03 (m, 4H, H2,H6).

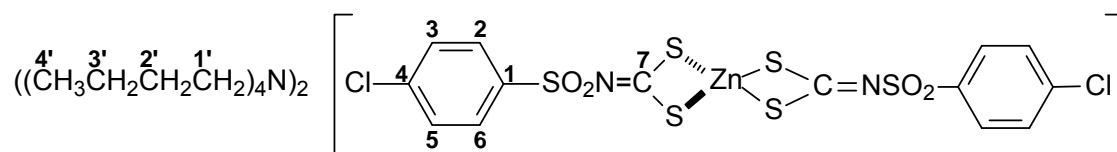


Figura 1.24: bis(*N*-4-clorofenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio (**4c**)

**Produto:** bis(*N*-4-clorofenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio (**4c**).

**FM:**  $\text{ZnC}_{46}\text{H}_{80}\text{N}_4\text{S}_6\text{O}_4\text{Cl}_2$

**M:** 1081,85 g.mol<sup>-1</sup>

**Aspecto:** Sólido branco.

**CCD:**  $R_f = 0,52$  (AcOEt/Acetona 5:1).

**T<sub>f</sub>:** 152,0-152,3°C.

**Análise Elementar: Calculado:** 51,07% C; 7,45% H; 5,17% N.

**Experimental:** 50,03% C; 7,22% H; 5,12% N.

**Solubilidade:** Solúvel em acetona. Parcialmente solúvel em clorofórmio. Insolúvel em água, etanol, acetato de etila e éter etílico.

**Infravermelho (Csl,  $\bar{\nu}_{máx}/cm^{-1}$ ):** 3452, 3074, 2961, 2935, 2874, 1585, 1557, 1479, 1366, 1308, 1265, 1170, 1135, 1085, 1029, 1016, 941, 884, 844, 825, 749, 707, 654, 574, 541, 513, 473, 419, 363, 341, 314, 289, 269, 241.

**RMN  $^{13}C$  (75 MHz) em  $CDCl_3$   $\delta$ :** 13,73 (C4'), 19,72 (C3'), 23,97 (C2'), 58,75 (C1'), 127,90 (C2,C6), 129,39 (C3,C5), 136,89 (C4), 141,47 (C1), 209,73 (C7).

**RMN  $^1H$  (300 MHz) em  $CDCl_3$   $\delta$ :** 0,97 (t, 24H,  $^3J_{H4'-H3'} = 7,5$  Hz, H4'), 1,43 (sext, 16H,  $^3J_{H3'-H4'} = ^3J_{H3'-H2'} = 7,5$  Hz, H3'), 1,54-1,67 (m, 16H, H2'), 3,18-3,26 (m, 16H, H1'), 7,33 (d, 4H,  $^3J_{H3-H2} = ^3J_{H5-H6} = 9,0$  Hz, H3,H5), 7,88 (d, 4H,  $^3J_{H2-H3} = ^3J_{H6-H5} = 9,0$  Hz, H2,H6).

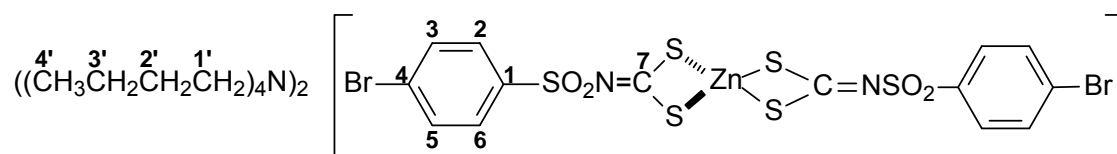


Figura 1.25: bis(*N*-4-bromofenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio (**4d**)

**Produto:** bis(*N*-4-bromofenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio (**4d**).

**FM:**  $ZnC_{46}H_{80}N_4S_6O_4Br_2$

**M:** 1170,76 g.mol $^{-1}$

**Aspecto:** Sólido branco.

**CCD:**  $R_f = 0,64$  (AcOEt/Acetona 5:1).

**T<sub>f</sub>:** 145,7-146,2°C.

**Análise Elementar: Calculado:** 47,19% C; 6,89% H; 4,79% N.

**Experimental:** 46,21% C; 6,73% H; 4,72% N.

**Solubilidade:** Solúvel em acetona. Parcialmente solúvel em clorofórmio. Insolúvel em água, etanol, acetato de etila e éter etílico.

**Infravermelho (Csl,  $\bar{\nu}_{máx}/cm^{-1}$ ):** 3453, 3078, 2961, 2935, 2873, 1577, 1481, 1365, 1265, 1173, 1135, 1083, 1069, 1028, 1012, 941, 883, 844, 817, 736, 704, 649, 604, 567, 533, 512, 461, 405, 357, 329, 275, 226.

**RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz) em  $\text{CDCl}_3$   $\delta$ :** 13,74 (C4'), 19,73 (C3'), 23,98 (C2'), 58,77 (C1'), 125,39 (C4), 129,59 (C2,C6), 130,86 (C3,C5), 142,02 (C1), 209,76 (C7).

**RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz) em  $\text{CDCl}_3$   $\delta$ :** 0,98 (t, 24H,  $^3J_{\text{H4}'-\text{H3}'} = 7,5$  Hz, H4'), 1,44 (sext, 16H,  $^3J_{\text{H3}'-\text{H4}'} = ^3J_{\text{H3}'-\text{H2}'} = 7,5$  Hz, H3'), 1,56-1,72 (m, 16H, H2'), 3,18-3,38 (m, 16H, H1'), 7,49 (d, 4H,  $^3J_{\text{H3}-\text{H2}} = ^3J_{\text{H5}-\text{H6}} = 9,0$  Hz, H3,H5), 7,82 (d, 4H,  $^3J_{\text{H2}-\text{H3}} = ^3J_{\text{H6}-\text{H5}} = 9,0$  Hz, H2,H6).

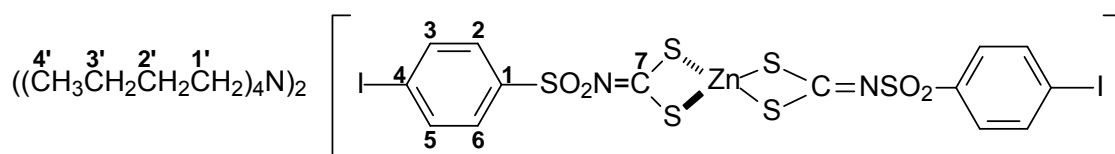


Figura 1.26: bis(*N*-4-iodofenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio (**4e**)

**Produto:** bis(*N*-4-iodofenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio (**4e**).

**FM:**  $\text{ZnC}_{46}\text{H}_{80}\text{N}_4\text{S}_6\text{O}_4\text{I}_2$

**M:**  $1264,75 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

**Aspecto:** Sólido branco.

**CCD:**  $R_f = 0,65$  (AcOEt/Acetona 5:1).

**T<sub>f</sub>:** 121,3-122,1°C.

**Análise Elementar: Calculado:** 43,68% C; 6,38% H; 4,43% N.

**Experimental:** 39,95% C, 5,63% H, 4,13% N.

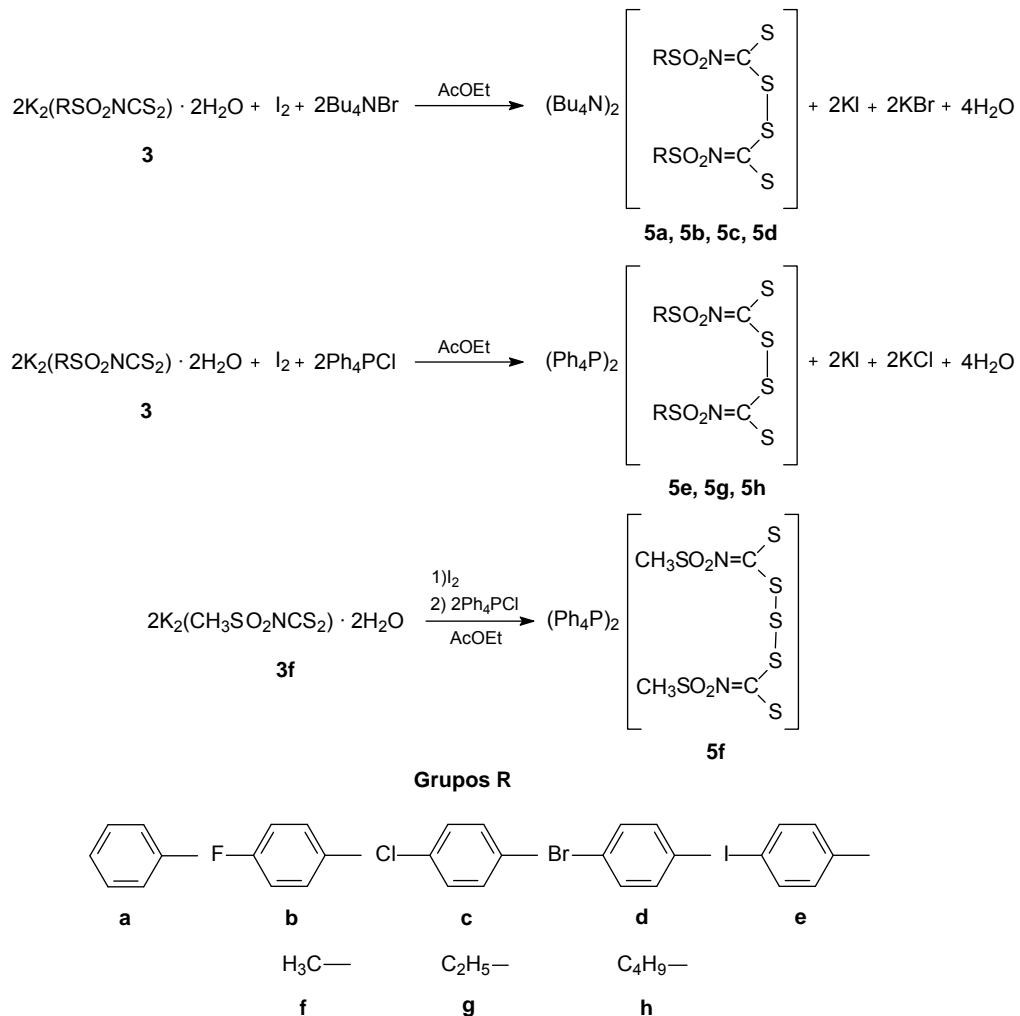
**Solubilidade:** Solúvel em acetona. Insolúvel em água, etanol, acetato de etila clorofórmio e éter etílico.

**Infravermelho (Csl,  $\bar{\nu}_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$ ):** 3480, 3066, 2960, 2840, 2872, 1636, 1569, 1505, 1471, 1393, 1364, 1381, 1295, 1286, 1279, 1266, 1177, 1143, 1112, 1081, 1054, 1007, 945, 937, 880, 842, 834, 815, 728, 701, 636, 623, 599, 573, 561, 528, 473, 418, 385, 337, 313, 257, 237.

**RMN <sup>13</sup>C (75 MHz) em DMSO-D<sub>6</sub> δ:** 13,49 (C4'), 19,20 (C3'), 23,06 (C2'), 57,53 (C1'), 98,63 (C4), 129,16 (C2,C6), 136,87 (C3,C5), 142,54 (C1), 207,07 (C7).

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz) em DMSO-D<sub>6</sub>:** 0,85-0,97 (m, 24H, H4'), 1,20-1,38 (m, 16H, H3'), 1,44-1,64 (m, 16H, H2'), 3,04-3,25 (m, 16H, H1'), 7,78-7,88 (m, 4H, H2,H6), 7,43-7,54 (m, 4H, H3,H5).

### 1.2.9.4 Síntese dos Dissulfetos (5a, 5b, 5c, 5d, 5e, 5g, 5h) e do Trissulfeto (5f)



A um balão contendo 10,0 mmol do ditiocarbimato de potássio apropriado suspenso em 10,0 mL de acetato de etila, foi adicionado vagarosamente iodo molecular ( $I_2$ ) dissolvido em 10,0 mL de acetato de etila. A mistura ficou sob agitação por 20 minutos, à temperatura ambiente. Após esse tempo foram adicionados, vagarosamente, para obtenção de **5a-d**, 3,38 g (10,5 mmol) de brometo de tetrabutilamônio ou, para obtenção de **5e-h**, 3,93g (10,5 mmol) cloreto de tetrafenilfosfônio. Após a adição do contra-íon, colocou-se o balão em banho de gelo e deixou-se por mais 20 minutos. Os precipitados foram filtrados e lavados, em funil com placa de vidro sinterizado, com água destilada, etanol gelado e éter etílico (5 x 10,0 mL), obtendo-se sólidos amarelados.

A Tabela 1.4 mostra as quantidades de reagentes gastos e produtos obtidos, bem como os rendimentos das reações.

Tabela 1.4: Quantidades de reagentes, produtos e rendimentos obtidos na síntese dos dissulfetos

Dissulfetos	Quantidade de Ditiocarbimato	Quantidade de Produto	Rendimento (%)
<b>5a</b>	3,46 g; 10,0 mmol	4,07 g; 4,3 mmol	86
<b>5b</b>	3,64 g; 10,0 mmol	4,18 g; 4,3 mmol	85
<b>5c</b>	3,80 g; 10,0 mmol	3,71 g; 3,7 mmol	73
<b>5d</b>	4,24 g; 10,0 mmol	4,15 g; 3,8 mmol	75
<b>5e</b>	4,71 g; 10,0 mmol	6,00 g; 4,3 mmol	86
<b>*5f</b>	2,19 g; 10,0 mmol	4,88 g; 4,8 mmol	96
<b>5g</b>	2,98 g; 10,0 mmol	3,97 g; 3,8 mmol	76
<b>5h</b>	3,26 g; 10,0 mmol	3,80 g; 3,8 mmol	69

\*Trissulfeto

A seguir, são mostrados os dados obtidos para cada composto.



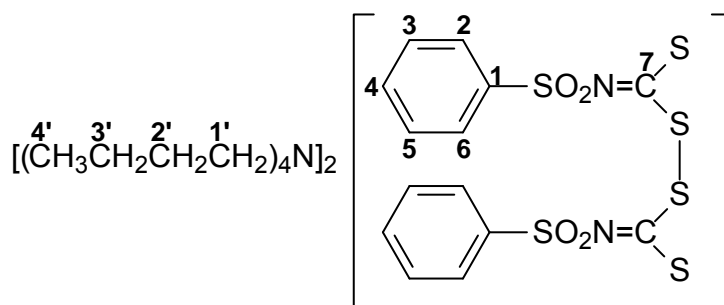


Figura 1.28: bis(fenilsulfoniltiocarbimoi)disulfeto de tetrabutilamônio (**5a**)

**Produto:** bis(fenilsulfoniltiocarbimoi)disulfeto de tetrabutilamônio (**5a**).

**FM:**  $C_{46}H_{82}N_4S_6O_4$

**M:**  $947,56 \text{ g.mol}^{-1}$

**Aspecto:** Sólido amarelo.

**CCD:**  $R_f = 0,57$  (AcOEt/EtOH 9:1).

**T<sub>f</sub>:**  $130,8\text{-}131,5^\circ\text{C}$ .

**Análise Elementar: Calculado:** 58,31% C, 8,72% H, 5,91% N;

**Experimental:** 56,37% C, 8,53% H, 5,95% N.

**Solubilidade:** Solúvel em acetona, clorofórmio. Insolúvel em água, etanol, acetato de etila e éter etílico.

**Infravermelho (Csl,  $\bar{\nu}_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$ ):** 3448, 3066, 2961, 2934, 2874, 1620, 1473, 1446, 1401, 1281, 1180, 1146, 1085, 1068, 1027, 914, 806, 753, 722, 687, 662, 590, 559, 464, 289, 276, 249.

**RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz) em  $\text{CDCl}_3$   $\delta$ :** 13,75 (C4'), 19,72 (C3'), 24,14 (C2'), 59,04 (C1'), 127,42 (C2,C6), 127,77 (C3,C5), 130,26 (C4), 143,63 (C1), 198,09 (C7).

**RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz) em  $\text{CDCl}_3$   $\delta$ :** 0,93 (t, 24H,  $^3J_{\text{H4}'\text{-H3}'} = 7,5 \text{ Hz}$ , H4'), 1,39 (sext, 16H,  $^3J_{\text{H3}'\text{-H4}'} = ^3J_{\text{H3}'\text{-H2}'} = 7,5$ , H3'), 1,55-1,73 (m, 16H, H2'), 3,20-3,35 (m, 16H, H1'), 7,28-7,40 (m, 6H, H3,H4,H5), 7,93-8,05 (m, 4H, H2,H6).

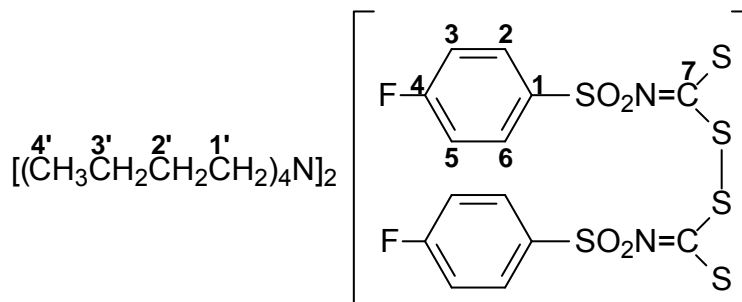


Figura 1.29: bis(4-fluorofenilsulfonilthiocarbimoi)dissulfeto de tetrabutilamônio (**5b**)

**Produto:** bis(4-fluorofenilsulfonilthiocarbimoi)dissulfeto de tetrabutilamônio (**5b**).

**FM:** C<sub>46</sub>H<sub>80</sub>N<sub>4</sub>S<sub>6</sub>O<sub>4</sub>F<sub>2</sub>

**M:** 983,54 g.mol<sup>-1</sup>

**Aspecto:** Sólido amarelo.

**CCD:** R<sub>f</sub> = 0,61 (AcOEt/EtOH 9:1).

**T<sub>f</sub>:** 131,8-132,3°C.

**Análise Elementar: Calculado:** 56,18% C, 8,20% H, 5,70% N;

**Experimental:** 54,37% C, 8,06% H, 5,89% N.

**Solubilidade:** Solúvel em acetona, clorofórmio. Insolúvel em água, etanol, acetato de etila e éter etílico.

**Infravermelho (Csl,  $\bar{\nu}_{max}/cm^{-1}$ ):** 3459, 3095, 3064, 3035, 2961, 2939, 2875, 1921, 1597, 1586, 1487, 1463, 1410, 1398, 1381, 1346, 1269, 1217, 1155, 1141, 1097, 1080, 1030, 1007, 935, 915, 877, 841, 820, 805, 754, 739, 694, 638, 576, 565, 537, 505, 452, 365, 328, 289, 238.

**RMN <sup>13</sup>C (75 MHz) em CDCl<sub>3</sub>  $\delta$ :** 13,76 (C4'), 19,76 (C3'), 24,18 (C2'), 59,12 (C1'), 114,73 (d, <sup>2</sup>J<sub>C3,C5-F</sub> = 21,8 Hz, C3,C5), 130,16 (d, <sup>3</sup>J<sub>C2,C6-F</sub> = 8,3 Hz, C2,C6), 139,52 (d, <sup>4</sup>J<sub>C1-F</sub> = 3,0 Hz, C1), 163,89 (d, <sup>1</sup>J<sub>C4-F</sub> = 248,3 Hz, C4), 198,29 (C7).

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz) em CDCl<sub>3</sub>  $\delta$ :** 0,96 (t, 24H, <sup>3</sup>J<sub>H4'-H3'</sub> = 7,5 Hz, H4'), 1,41 (sext, 16H, <sup>3</sup>J<sub>H3'-H4'</sub> = <sup>3</sup>J<sub>H3'-H2'</sub> = 7,5, H3'), 1,62-1,73 (m, 19H, H2'+H<sub>2</sub>O<sub>residual</sub>), 3,22-3,37 (m, 16H, H1') 6,95-7,07 (m, 4H, H3,H5), 7,93-8,07 (m, 4H, H2,H6).

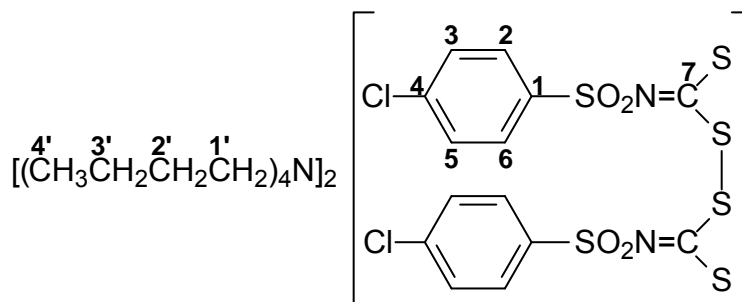


Figura 1.30: bis(4-clorofenilsulfoniltiocarbimoi)disulfeto de tetrabutílamônio (**5c**)

**Produto:** bis(4-clorofenilsulfoniltiocarbimoi)disulfeto de tetrabutílamônio (**5c**).

**FM:** C<sub>46</sub>H<sub>80</sub>N<sub>4</sub>S<sub>6</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>

**M:** 1016,45 g.mol<sup>-1</sup>

**Aspecto:** Sólido amarelo.

**CCD:** R<sub>f</sub> = 0,61 (AcOEt/EtOH 9:1).

**T<sub>f</sub>:** 127,9-128,6°C.

**Análise Elementar: Calculado:** 54,36% C, 7,93% H, 5,51% N.

**Experimental:** 50,59% C, 7,41% H, 5,50% N.

**Solubilidade:** Solúvel em acetona, clorofórmio. Insolúvel em água, etanol, acetato de etila e éter etílico.

**Infravermelho (Csl,  $\bar{\nu}_{\max}/\text{cm}^{-1}$ ):** 3454, 3076, 2961, 2937, 2875, 1577, 1484, 1475, 1407, 1393, 1281, 1266, 1143, 1099, 1081, 1029, 1008, 937, 911, 877, 834, 809, 751, 679, 606, 561, 497, 471, 367, 343, 296, 279, 254, 226.

**RMN <sup>13</sup>C (75 MHz) em CDCl<sub>3</sub>  $\delta$ :** 13,74 (C4'), 19,76 (C3'), 24,14 (C2'), 59,06 (C1'), 128,02 (C2,C6), 129,17 (C3,C5), 136,45 (C4), 142,04 (C1), 198,46 (C7).

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz) em CDCl<sub>3</sub>  $\delta$ :** 0,96 (t, 24H, <sup>3</sup>J<sub>H4'-H3'</sub> = 7,5 Hz, H4'), 1,41 (sext, 16H, <sup>3</sup>J<sub>H3'-H4'</sub> = <sup>3</sup>J<sub>H3'-H2'</sub> = 7,5 Hz, H3'), 1,60-1,71 (m, 17H, H2'+H<sub>2</sub>O<sub>(CDCl<sub>3</sub>)</sub>), 3,22-3,35 (m, 16H, H1') 7,24-7,36 (m, 5H, H3,H5+CHCl<sub>3</sub>residual), 7,86-7,97 (m, 4H, H2,H6).

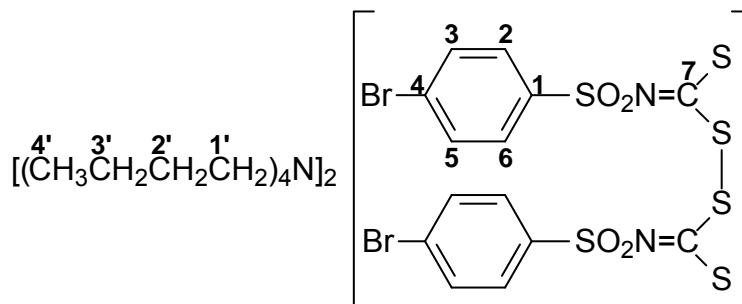


Figura 1.31: bis(4-bromofenilsulfoniltiocarbimoi)disulfeto de tetrabutilamônio (**5d**)

**Produto:** bis(4-bromofenilsulfoniltiocarbimoi)disulfeto de tetrabutilamônio (**5d**).

**FM:** C<sub>46</sub>H<sub>80</sub>N<sub>4</sub>S<sub>6</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>

**M:** 1105,35 g.mol<sup>-1</sup>

**Aspecto:** Sólido amarelo.

**CCD:** R<sub>f</sub> = 0,64 (AcOEt/EtOH 9:1).

**T<sub>f</sub>:** 129,6-129,8°C.

**Análise Elementar: Calculado:** 49,98% C, 7,29% H, 5,06% N.

**Experimental:** 49,33% C, 7,08% H, 5,22% N.

**Solubilidade:** Solúvel em acetona, clorofórmio. Insolúvel em água, etanol, acetato de etila e éter etílico.

**Infravermelho (Csl,  $\bar{\nu}_{max}/cm^{-1}$ ):** 3468, 3071, 2961, 2937, 2875, 1571, 1484, 1467, 1407, 1393, 1346, 1280, 1266, 1140, 1111, 1097, 1080, 1062, 1029, 1005, 936, 913, 877, 829, 807, 739, 699, 675, 597, 560, 550, 490, 443, 412, 337, 280, 269, 260, 222.

**RMN <sup>13</sup>C (75 MHz) em CDCl<sub>3</sub>  $\delta$ :** 13,74 (C4'), 19,71 (C3'), 24,09 (C2'), 58,95 (C1'), 124,94 (C4), 129,30 (C2,C6), 130,95 (C3,C5), 142,58 (C1), 198,34 (C7).

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz) em CDCl<sub>3</sub>  $\delta$ :** 0,96 (t, 24H, <sup>3</sup>J<sub>H4'-H3'</sub> = 7,5 Hz, H4'), 1,40 (sext, 16H, <sup>3</sup>J<sub>H3'-H4'</sub> = <sup>3</sup>J<sub>H3'-H2'</sub> = 7,5, H3'), 1,57-1,75 (m, 16H, H2'), 3,17-3,34 (m, 16H, H1') 7,37-7,55 (m, 4H, H3,H5), 7,80-7,94 (m, 4H, H2,H6).

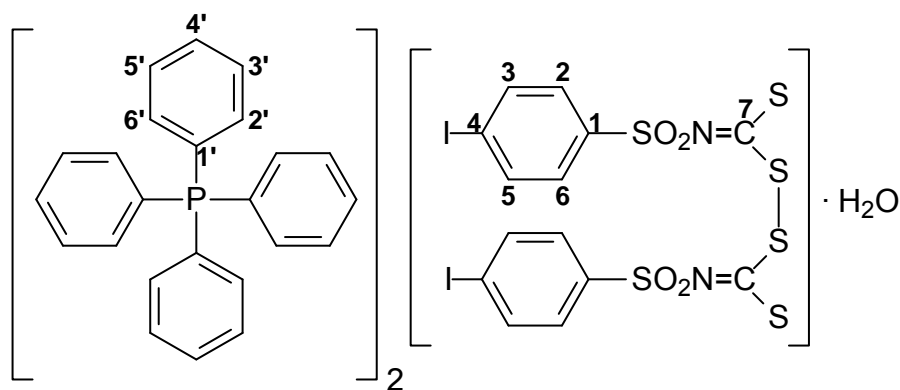


Figura 1.32: bis(4-iodofenilsulfoniltiocarbimoi) dissulfeto de tetrafenilfosfônio monoidratado (**5e**)

**Produto:** bis(4-iodofenilsulfoniltiocarbimoi) dissulfeto de tetrafenilfosfônio monoidratado (**5e**).

**FM:**  $C_{62}H_{48}N_2S_6O_4P_2I_2 \cdot H_2O$

**M:**  $1411,23 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

**Aspecto:** Sólido amarelo.

**CCD:**  $R_f = 0,42$  (AcOEt/Acetona 5:1).

**T<sub>f</sub>:** Mudança na coloração entre 214-260°C.

**Análise Elementar: Calculado:** 52,77% C, 3,43% H, 1,99% N.

**Experimental:** 48,93% C, 3,05% H, 1,77% N.

**Solubilidade:** Solúvel em dimetilsufóxido. Parcialmente solúvel em acetona e clorofórmio. Insolúvel em água, etanol, acetato de etila e éter etílico.

**Infravermelho (Csl,  $\bar{\nu}_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$ ):** 3482, 3090, 3060, 1636, 1568, 1481, 1436, 1400, 1388, 1336, 1287, 1267, 1182, 1145, 1108, 1083, 1005, 997, 919, 809, 752, 723, 689, 601, 560, 527, 453, 390, 312, 282, 248.

**RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz) em DMSO- $d_6$   $\delta$ :** 97,64 (C4), 117,67 (d,  $^1J_{\text{C1'-P}} = 88,5$  Hz, C1'), 129,05 (C2,C6), 130,45 (d,  $^2J_{\text{C2',C6'-P}} = 12,8$  Hz, C2',C6'), 134,55 (d,  $^3J_{\text{C3',C5'-P}} = 10,5$  Hz, C3',C5'), 135,35 (C4'), 136,56 (C3,C5), 143,44 (C1), 196,77 (C7).

**RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz) em DMSO- $d_6$   $\delta$ :** 7,48-7,56 (m, 4H, H2,H6), 7,61-7,67 (m, 4H, H3,H5), 7,68-7,87 (m, 32H, H2',H6', H3',H5'), 7,92-8,02 (m, 8H, H4').

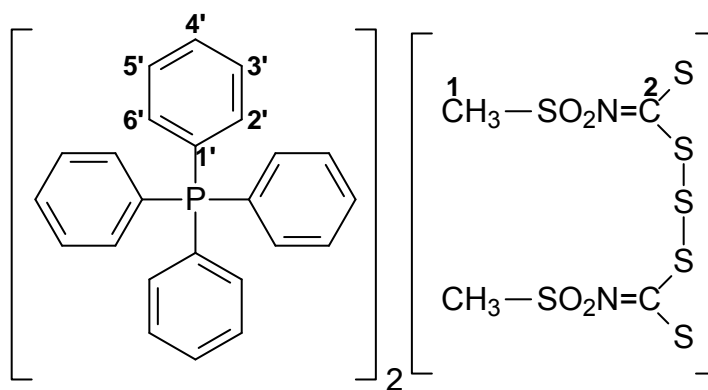


Figura 1.33: bis(metilsulfoniltiocarbimoi)l)trissulfeto de tetrafenilfosfônio (**5f**)

**Produto:** bis(metilsulfoniltiocarbimoi)l)trissulfeto de tetrafenilfosfônio (**5f**).

**FM:**  $C_{52}H_{46}N_2S_7O_4P_2$

**M:**  $1049,35 \text{ g.mol}^{-1}$

**Aspecto:** Sólido amarelo.

**CCD:**  $R_f = 0,04$  (AcOEt/Acetona 5:1).

**T<sub>f</sub>:** Mudança na coloração entre 220-260°C.

**Análise Elementar: Calculado:** 59,52% C, 4,42% H, 2,67% N.

**Experimental:** 60,48% C, 4,26% H, 1,88% N.

**Solubilidade:** Solúvel clorofórmio. Parcialmente solúvel em acetona. Insolúvel em água, etanol, acetato de etila e éter etílico.

**Infravermelho (KBr,  $\bar{\nu}_{\text{máx}}/cm^{-1}$ ):** 3445, 3084, 3057, 3016, 1634, 1585, 1481, 1434, 1413, 1339, 1307, 1289, 1189, 1159, 1131, 1107, 1024, 997, 969, 956, 909, 852, 785, 761, 748, 723, 691, 657, 615, 567, 526, 502, 456, 403.

**RMN  $^{13}C$  (75 MHz) em  $CDCl_3$   $\delta$ :** 38,77 (C1), 117,34 (d,  $^1J_{C1'-P} = 89,3$  Hz, C1'), 130,81 (d,  $^2J_{C2',C6'-P} = 12,8$  Hz, C2',C6'), 134,38 (d,  $^3J_{C3',C5'-P} = 10,5$  Hz, C3',C5'), 135,72 ( $^1J_{C4'-P} = 3,0$  Hz, C4'), 198,54 (C2).

**RMN  $^1H$  (300 MHz) em  $CDCl_3$   $\delta$ :** 1,75 (s, 6H, H1), 7,59-7,69 (m, 16H, H2', H3'), 7,76-7,85 (m, 16H, H3',H5'), 7,87-7,95 (m, 8H, H4').

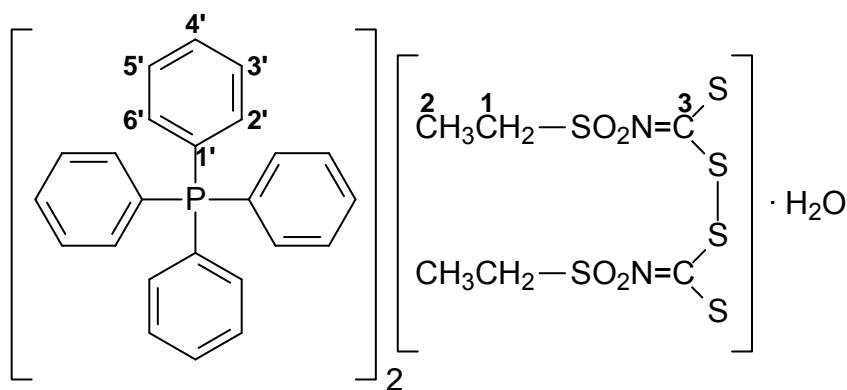


Figura 1.34: bis(etilsulfoniltiocarbimoi) dissulfeto de tetrafenilfosfônio (**5g**)

**Produto:** bis(etilsulfoniltiocarbimoi) dissulfeto de tetrafenilfosfônio monoidratado (**5g**).

**FM:**  $C_{54}H_{50}N_2S_6O_4P_2 \cdot H_2O$

**M:**  $1063,36 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

**Aspecto:** Sólido amarelo.

**CCD:**  $R_f = 0,18$  (AcOEt/Acetona 5:1).

**T<sub>f</sub>:** Mudança na coloração entre 220-260°C.

**Análise Elementar: Calculado:** 60,99% C; 4,93% H; 2,63% N.

**Experimental:** 61,32% C; 4,52% H; 1,67% N.

**Solubilidade:** Solúvel clorofórmio. Parcialmente solúvel em acetona. Insolúvel em água, etanol, acetato de etila e éter etílico.

**Infravermelho (Csl,  $\bar{\nu}_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$ ):** 3422, 3167, 3067, 1616, 1585, 1481, 1435, 1413, 1337, 1311, 1293, 1266, 1235, 1188, 1163, 1126, 1108, 1026, 997, 906, 848, 805, 751, 723, 689, 616, 567, 527, 497, 447, 421, 396, 356.

**RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz) em  $\text{CDCl}_3$   $\delta$ :** 8,37 (C2), 45,60 (C1), 117,38 (d,  $^1J_{\text{C1'-P}} = 89,3 \text{ Hz}$ , C1'), 130,82 (d,  $^2J_{\text{C2',C6'-P}} = 12,8 \text{ Hz}$ , C2',C6'), 134,43 (d,  $^3J_{\text{C3',C5'-P}} = 9,8 \text{ Hz}$ , C3',C5'), 135,71 ( $^1J_{\text{C4'-P}} = 3,0 \text{ Hz}$ , C4'), 197,54 (C3).

**RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz) em  $\text{CDCl}_3$   $\delta$ :** 1,25 (t, 6H,  $^3J_{\text{H2-H1}} = 6,0 \text{ Hz}$ , H2), 3,37 (q, 4H,  $^3J_{\text{H1-H2}} = 6,0 \text{ Hz}$ , H1), 7,59-7,72 (m, 32H, H2',H6'), 7,75-7,85 (m, 32H, H3',H5'), 7,87-7,95 (m, 16H, H4').

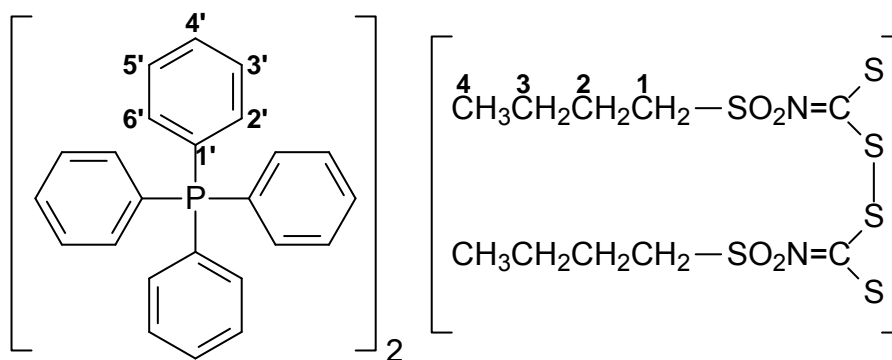


Figura 1.35: bis(butilsulfoniltiocarbimoi) dissulfeto de tetrafenilfosfônio (**5h**)

**Produto:** bis(butilsulfoniltiocarbimoi) dissulfeto de tetrafenilfosfônio (**5h**).

**FM:**  $C_{58}H_{58}N_2S_6O_4P_2$

**M:**  $1101,44 \text{ g.mol}^{-1}$

**Aspecto:** Sólido amarelo.

**CCD:**  $R_f = 0,29$  (AcOEt/Acetona 5:1).

**T<sub>f</sub>:** 114,7-116,6°C.

**Análise Elementar: Calculado:** 63,25% C; 5,31% H; 2,54% N.

**Experimental:** 60,18% C; 5,06% H; 2,34% N.

**Solubilidade:** Solúvel clorofórmio. Parcialmente solúvel em acetona. Insolúvel em água, etanol, acetato de etila e éter etílico.

**Infravermelho (KBr,  $\bar{\nu}_{\text{máx}}/cm^{-1}$ ):** 3446, 3052, 2960, 1735, 1654, 1584, 1480, 1435, 1402, 1336, 1307, 1288, 1266, 1187, 1163, 1127, 1107, 1026, 996, 909, 848, 784, 751, 722, 688, 615, 583, 575, 526, 448.

**RMN  $^{13}C$  (75 MHz) em  $CDCl_3$   $\delta$ :** 13,78 (C4), 21,87 (C3), 25,47 (C2), 51,00 (C1), 117,42 (d,  $^1J_{C1'-P} = 89,3$  Hz, C1'), 130,79 (d,  $^2J_{C2',C6'-P} = 12,8$  Hz, C2',C6'), 134,48 (d,  $^3J_{C3',C5'-P} = 9,8$  Hz, C3',C5'), 135,68 ( $^1J_{C4'-P} = 2,3$  Hz, C4'), 197,71 (C5).

**RMN  $^1H$  (300 MHz) em  $CDCl_3$   $\delta$ :** 0,82 (t, 6H,  $^3J_{H4-H3} = 7,5$  Hz, H4), 1,33 (sext, 4H,  $^3J_{H3-H4} = ^3J_{H3-H2} = 7,5$  Hz, H3), 1,70-1,85 (m, 8H, H2+H<sub>2</sub>O( $CDCl_3$ )), 3,30-3,50 (m, 4H, H1), 7,60-7,70 (m, 16H, H2',H6'), 7,75-7,85 (m, 16H, H3',H5'), 7,85-7,95 (m, 8H, H4').



### 1.3 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Nesta seção, serão discutidos os resultados obtidos nas sínteses das substâncias descritas na seção 1.2.9 da dissertação.

Os dados das espectroscopias no infravermelho e de ressonância magnética nuclear, bem como os dados de difração de raios-X, serão analisados de modo a confirmar as estruturas químicas dos compostos sintetizados.

#### 1.3.1 Síntese das Sulfonamidas (2b, 2e, 2h, 2i)

As sulfonamidas obtidas nesse trabalho (2b, 2e, 2h e 2i) (Figura 1.36) foram sintetizadas a partir dos respectivos cloretos de sulfonila em reação com solução de amônia em excesso (VOGEL, 1956; HUMMEL e KORN, 1989a).

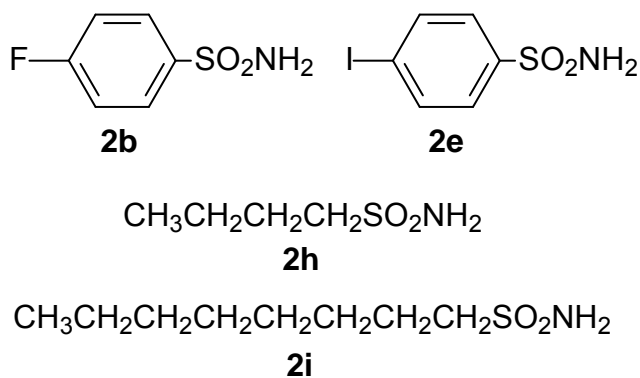


Figura 1.36: Estruturas químicas das sulfonamidas sintetizadas

Uma proposta mecanística para a obtenção de sulfonamidas a partir de cloretos de sulfonila pode ser vista na Figura 1.37.

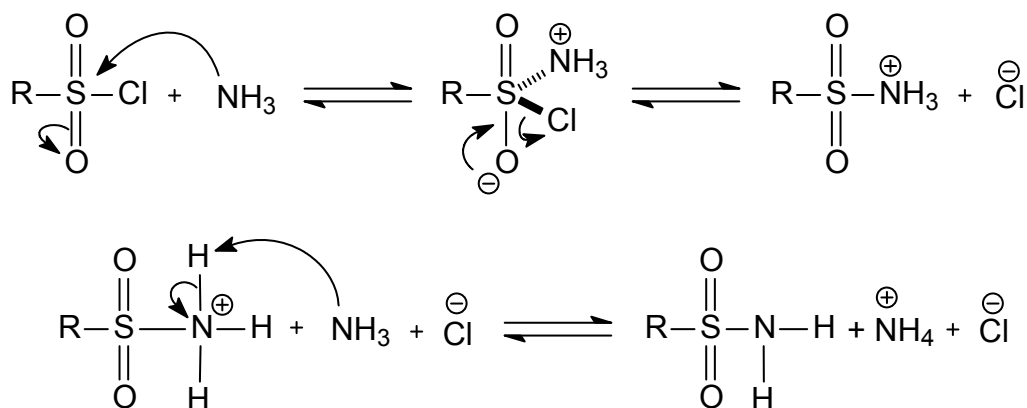


Figura 1.37: Proposta mecanística para a formação das sulfonamidas

São necessários dois equivalentes de amônia para um equivalente do cloreto de sulfonila. Enquanto uma molécula de amônia age como nucleófilo deslocando o cloreto, outra age como base, abstraindo um próton ligado ao nitrogênio do cátion resultante da primeira reação. O excesso de amônia visou garantir, prioritariamente, a ocorrência da reação entre amônia e o cloreto de sulfonila, evitando a reação entre este composto e a água.

Não foi necessária a síntese das demais sulfonamidas (Figura 1.38), pois essas são comercialmente disponíveis e foram adquiridas da Sigma-Aldrich.

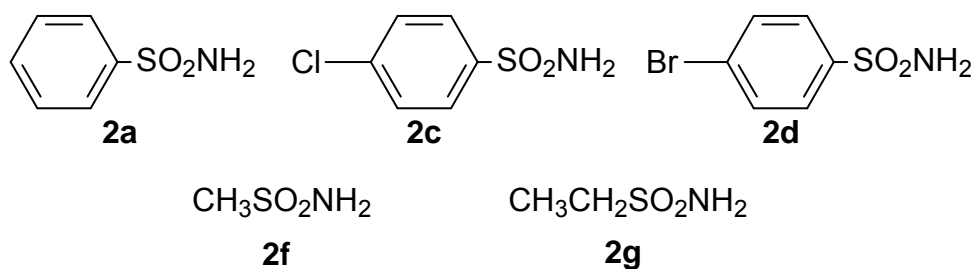


Figura 1.38: Estruturas químicas das sulfonamidas adquiridas da Sigma-Aldrich

As sulfonamidas **2b**, **2e** e **2i** foram insolúveis em água e a elaboração da reação para o isolamento dessas sulfonamidas foi feita diretamente por

filtração após a reação entre o cloreto de sulfonila e a amônia, seguida de lavagem com água para remoção do cloreto de amônio e excesso de amônia. A sulfonamida **2h**, solúvel em água, foi obtida por extração líquido-líquido da solução aquosa, após evaporação de 2/3 do seu volume, com acetato de etila (10 x 15 mL). Esse número de extrações garantiu que a maior parte do produto ficasse na fase orgânica e pudesse ser recuperado posteriormente por evaporação do solvente.

As diferenças na solubilidade de compostos, incluindo as sulfonamidas, podem ser explicadas pela energia de solvatação. Para um soluto dissolver-se em um solvente, uma redução na energia livre de Gibbs deve ocorrer. Alguns eventos podem ser considerados como contribuintes para a mudança na energia livre de Gibbs, no entanto eles não ocorrem separadamente durante a dissolução (ANSLYN e DOUGHERTY, 2006). Primeiramente, deve ocorrer a formação de cavidades no solvente, o que é entálpicamente desfavorável, pois, algumas ligações intermoleculares solvente-solvente devem ser quebradas. Segundo, moléculas do soluto devem se separar do restante do soluto. Um “preço” entálpico deve ser pago, pois ligações intermoleculares soluto-soluto devem se desfazer. Terceiro, as moléculas do soluto devem ocupar as cavidades do solvente, o que é entrópica e entálpicamente favorável. Novas ligações intermoleculares soluto-solvente serão formadas, liberando energia que pode ser usada para suprir os dois primeiros eventos (ANSLYN e DOUGHERTY, 2006). Assim, se a energia das ligações intermoleculares soluto-soluto for semelhante à energia das ligações intermoleculares solvente-solvente, o resultado será uma alta solubilidade do soluto naquele solvente.

A cadeia carbônica da sulfonamida **2h** é pequena o bastante, em relação às outras sulfonamidas, para que ocorra o predomínio das ligações de hidrogênio com as moléculas de água, tornando-a solúvel nesse solvente. O que está de acordo com a teoria da energia de solvatação, pois a interação intermolecular predominante tanto entre moléculas de água, quanto entre moléculas da sulfonamida é do tipo ligação de hidrogênio. As sulfonamidas **2f** e **2g**, respectivamente com 1 e 2 átomos de carbono, também são solúveis em água (CUNHA, 2008), pelo mesmo motivo.

Em contrapartida, as sulfonamidas **2b**, **2e** e **2i** foram insolúveis em água. O maior número de átomos de carbono da sulfonamida **2i** e o fato das sulfonamidas **2b** e **2e** possuírem anéis aromáticos aumenta a força de ligação entre as moléculas das sulfonamidas por interações de London. Por outro lado, entre as sulfonamidas e a água, além das ligações de hidrogênio, haverá interações mais fracas de van der Waals. A incompatibilidade das energias das ligações intermoleculares soluto-soluto e solvente-solvente com as novas interações soluto-solvente explica a baixa solubilidade dessas sulfonamidas em água.

As sulfonamidas obtidas apresentaram coloração branca e suas purezas foram confirmadas por cromatografia em camada delgada (CCD) e faixa de fusão. As placas de CCD apresentaram somente uma mancha, indicando a obtenção de apenas um produto e o consumo total dos reagentes (LI *et al.*, 2007).

A Tabela 1.5 apresenta os valores das temperaturas de fusão para as sulfonamidas sintetizadas e os valores encontrados na literatura para as mesmas sulfonamidas.

Tabela 1.5: Faixas de fusão observadas e encontradas na literatura para as sulfonamidas sintetizadas (sem correção)

<b>Produtos</b>	<b>Faixa de Fusão Observada (°C)</b>	<b>Faixa de Fusão Encontrada na Literatura (°C)</b>
<b>2b</b>	122,8 - 124,1	125,0 - 125,0***
<b>2e</b>	186,7 - 187,8	182,2 - 184,4**
<b>2h</b>	35,0 - 36,1	36,1 - 39,2*
<b>2i</b>	69,1 - 69,5	70,7 - 71,4*

\*Dados obtidos de Cunha (2008), \*\*Dados obtidos de Lindemann (2004), \*\*\*Dados obtidos de Gowda e colaboradores (2002)

Os valores das faixas de temperaturas de fusão (Tabela 1.5) foram próximos àqueles encontrados na literatura (CUNHA, 2008; LINDEMANN,

2004; e GOWDA *et al.*, 2002). As pequenas diferenças podem ser atribuídas aos diferentes aparelhos usados para a medição das temperaturas, que não foram corrigidas. As faixas de fusão variaram entre 0,4 e 1,3 °C indicando um grau de pureza satisfatório das sulfonamidas sintetizadas.

Foram obtidos, para fins de comparação, os espectros vibracionais das sulfonamidas sintetizadas e também daquelas adquiridas da Sigma-Aldrich. A Figura 1.39 mostra um exemplo dos espectros vibracionais de duas sulfonamidas aromáticas (**2a** e **2b**), enquanto a Figura 1.40 mostra os espectros na região do infravermelho de duas sulfonamidas alifáticas (**2g** e **2h**). Os espectros vibracionais de todas as sulfonamidas podem ser vistos no Anexo I.

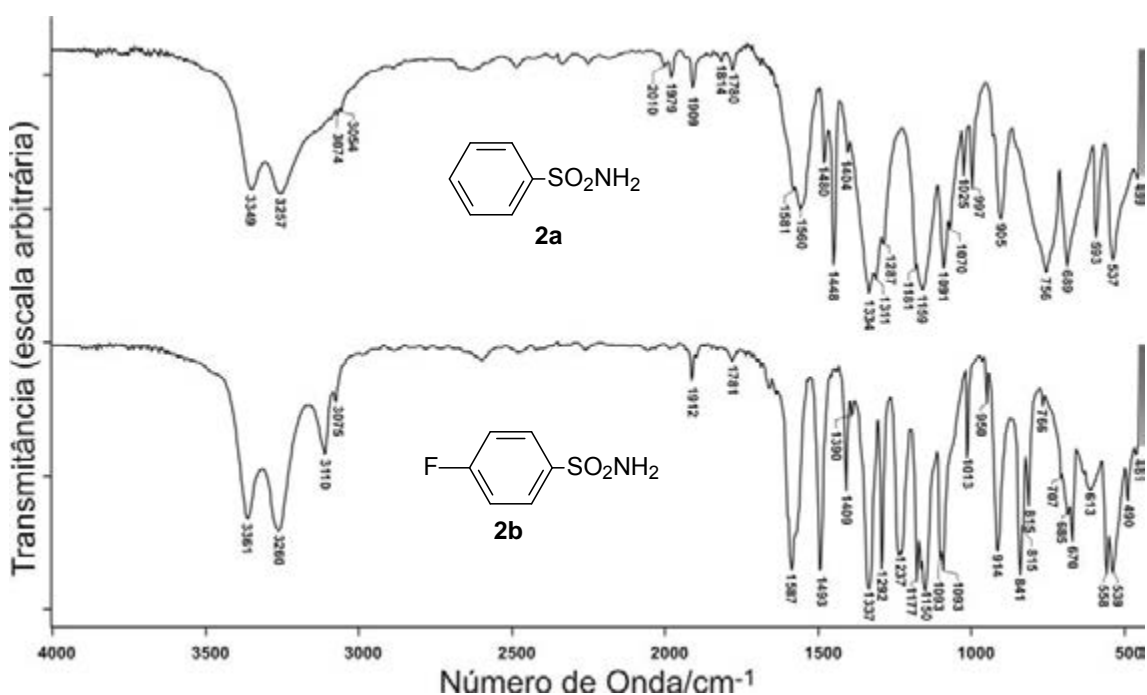


Figura 1.39: Espectro vibracional das sulfonamidas aromáticas **2a** e **2b** (pastilha de KBr)

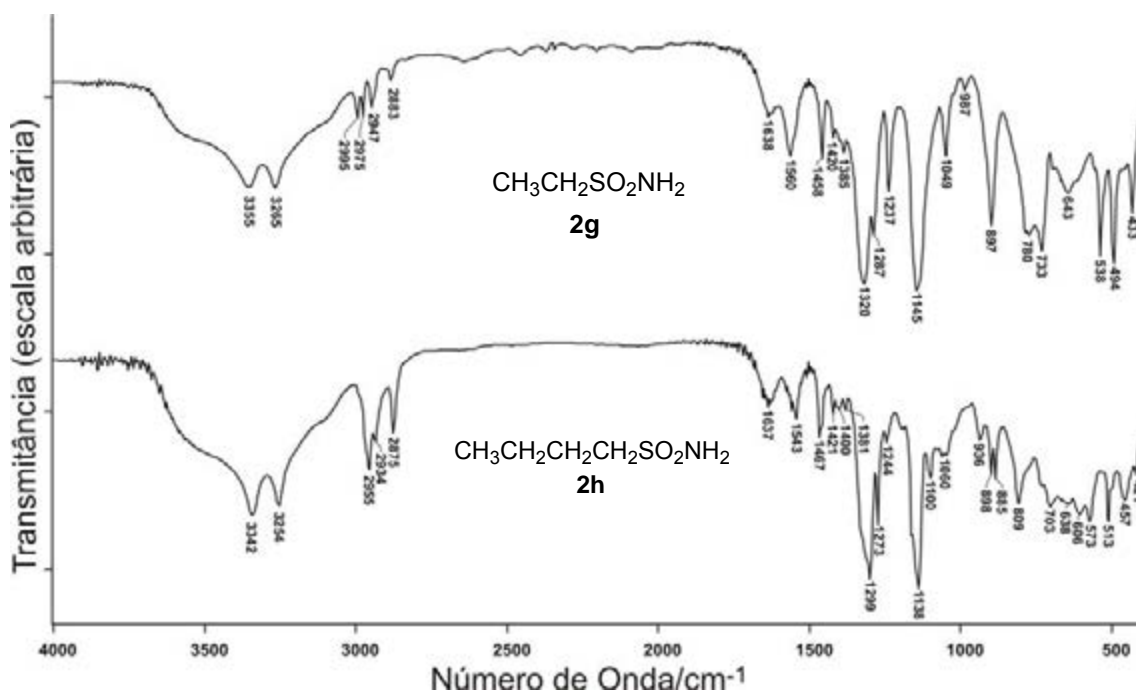


Figura 1.40: Espectros vibracionais das sulfonamidas alifáticas **2g** e **2h** (pastilha de KBr)

Os valores das principais bandas de estiramentos axiais e deformações no plano e fora do plano para as sulfonamidas aromáticas e alifáticas podem ser vistos, respectivamente, na Tabela 1.6 e Tabela 1.7.

Os números de onda para o estiramento axial assimétrico e simétrico de N-H em sulfonamidas varia, respectivamente, entre  $3390\text{-}3330\text{ cm}^{-1}$  e  $3300\text{-}3247\text{ cm}^{-1}$  (SILVERSTEIN e WEBSTER, 2000). Os valores obtidos para as sulfonamidas sintetizadas estão de acordo com os dispostos na literatura, pois, variaram entre  $3361\text{-}3342\text{ cm}^{-1}$  e  $3260\text{-}3254\text{ cm}^{-1}$ .

Bandas muito intensas de estiramento assimétrico e simétrico de  $\text{SO}_2$  de sulfonamidas no estado sólido geralmente são observadas, respectivamente, entre  $1350\text{-}1315$  e  $1150\text{-}1135\text{ cm}^{-1}$  (SILVERSTEIN e WEBSTER, 2000). Nos espectros das sulfonamidas obtidas essas bandas foram observadas entre  $1338\text{-}1295\text{ cm}^{-1}$  e  $1158\text{-}1138\text{ cm}^{-1}$ .

Outra banda que indica a ocorrência da reação de conversão dos cloretos de sulfonila em sulfonamidas é a banda de estiramento de ligação S-N, que, de acordo com Gowda e colaboradores (2002), aparece entre 924 e 947

$\text{cm}^{-1}$  para sulfonamidas aromáticas. Os valores encontrados variaram de 925-905  $\text{cm}^{-1}$  para as sulfonamidas aromáticas e 897-898  $\text{cm}^{-1}$  para as alifáticas.

Tabela 1.6: Números de onda máximos ( $\text{cm}^{-1}$ ) de estiramento axial, deformação no plano e fora do plano encontrados para as sulfonamidas aromáticas

Atribuições	2a	2b	2c	2d	2e
<b>N-H</b>					
Estiramento assimétrico	3349	3361	3331	3328	3360
Estiramento simétrico	3257	3260	3239	3237	3255
Deformação angular no plano	1560	1587	1571	1575	1571
<b>C-H (anel aromático)</b>					
Estiramento	3074	3110	3117	3117	3073
	3054	3075	3089	3092	-
Bandas de combinação	1979	-	-	-	-
	1909	1912	1916	1914	1910
	1814	-	-	-	-
	1780	1781	-	-	-
Deformação angular no plano	-	1101	1116	1114	1113
	1091	1093	1089	1091	1093
	1070	1013	1013	1068	1057
	1025	-	-	1011	1006
Deformação angular fora do plano	-	841	823	819	816
	756	815	756	742	731
	689	685	-	-	-
	-	670	-	-	-
<b>C=C (anel aromático)</b>					
Estiramento	1581	1587	1571	1575	1571
	1560	-	-	-	1560
	1480	1493	1475	1470	1514
	1448	-	-	-	1471
<b>SO<sub>2</sub></b>					
Estiramento assimétrico	1334	1337	1331	1329	1295
Estiramento simétrico	1159	1150	1151	1148	1158
<b>S-N</b>					
Estiramento	905	914	913	911	925

Tabela 1.7: Números de onda máximos ( $\text{cm}^{-1}$ ) de estiramento axial, deformação no plano e fora do plano encontrados para as sulfonamidas alifáticas

Atribuições	2f	2g	2h	2i
<b>N-H</b>				
Estiramento assimétrico	3333	3355	3342	3356
Estiramento simétrico	3264	3265	3254	3247
Deformação angular no plano	1579	1560	1543	1542
<b>C-H (alifático)</b>				
Estiramento	2937	2995	-	2992
	-	2975	2955	2955
	-	2947	2934	2920
	-	2883	2875	2847
Deformação angular no plano	-	1458	1467	1460
	1417	1420	1421	-
	-	1385	1400	1401
<b>SO<sub>2</sub></b>				
Estiramento assimétrico	1315	1320	1299	1338
Estiramento simétrico	1146	1145	1138	1140
<b>S-N</b>				
Estiramento	881	897	898	897

Como as sulfonamidas descritas nesse trabalho já foram estudadas e suas temperaturas de fusão, fatores de retenção em CCD e espectros vibracionais foram coincidentes com a literatura (CUNHA, 2008; LINDEMANN, 2004; GOWDA, 2002), obtiveram-se somente os espectros de RMN para as sulfonamidas **2b** e **2h**, cujos dados ainda não tinham sido relatados.

As Figura 1.41 e 1.42 mostram, respectivamente, os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  e de  $^1\text{H}$  da sulfonamida **2b**. As Figuras 1.43 e 1.44 mostram os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  e de  $^1\text{H}$  da sulfonamida **2h**.



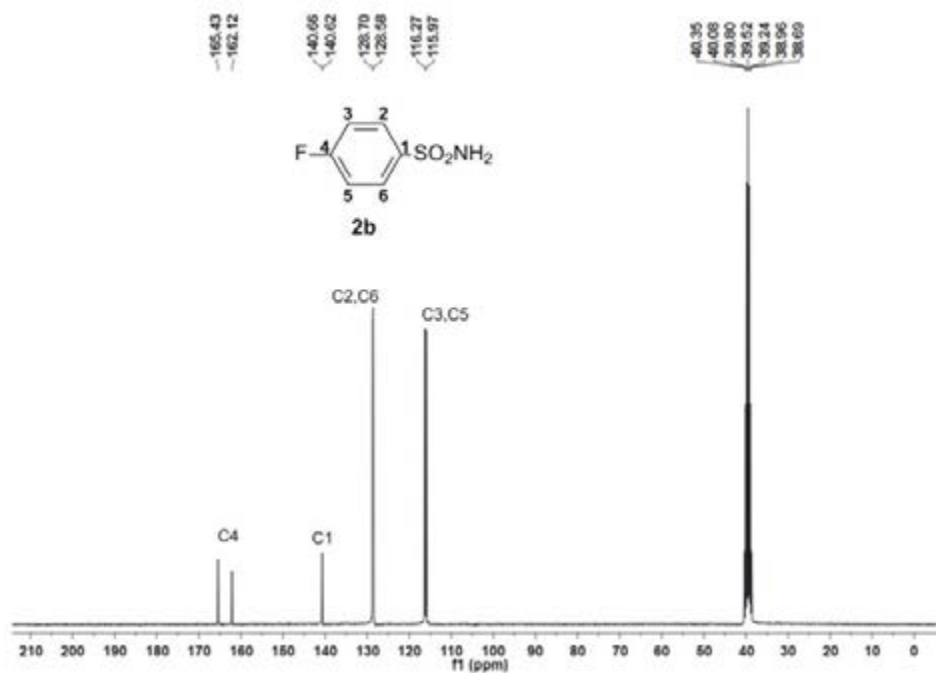


Figura 1.41: Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  da 4-fluorobenzenossulfonamida **2b** em  $\text{DMSO-}D_6$  (75 MHz)

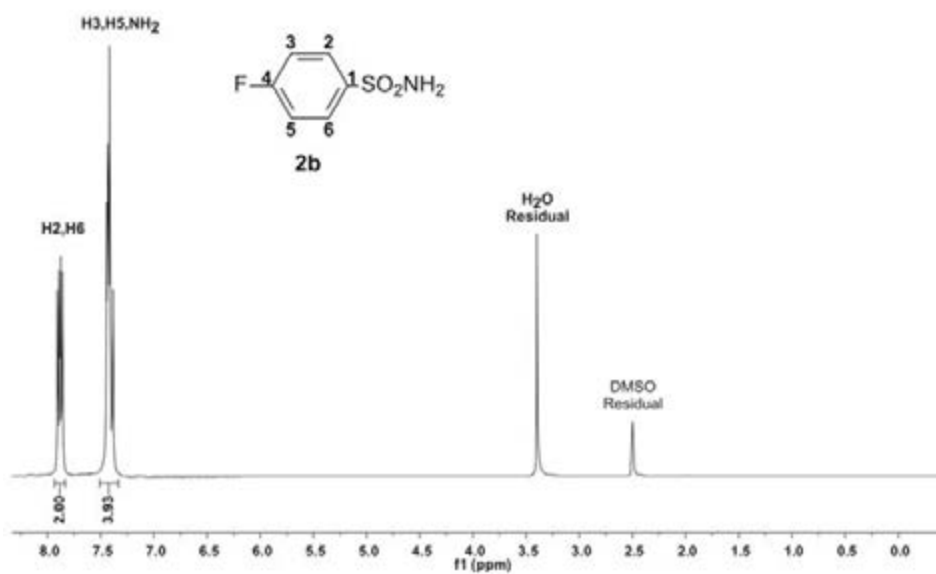


Figura 1.42: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  da 4-fluorobenzenossulfonamida **2b** em  $\text{DMSO-}D_6$  (300 MHz)

Foram observados sinais em  $\delta$  116,12 (C3,C5), 128,64 (C2,C6), 140,64 (C1) e 163,78 (C4) ppm, no espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  da sulfonamida **2b** (Figura 1.41). No espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (Figura 1.42) observaram-se dois multipletos, na região de hidrogênios aromáticos, em  $\delta$  7,34-7,50 e 7,83-7,94 ppm. O primeiro sinal possui integração correspondente a 4H e foi atribuído aos H3, H5 e ao  $\text{NH}_2$ . O segundo sinal integra para 2H e foi atribuído aos H2 e H6, em total acordo com os dados da literatura (GOWDA *et al.*, 2002).

É possível observar o acoplamento dos  $^{13}\text{C}$  e dos  $^1\text{H}$  aromáticos com o  $^{19}\text{F}$ . Esse acoplamento é devido ao  $^{19}\text{F}$  possuir spin nuclear  $\frac{1}{2}$  assim como o  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$ , e a sequencia de pulsos do aparelho de RMN não incluir o desacoplamento do  $^{19}\text{F}$ . Assim, os sinais do espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  aparecem como dupletos e os do espectro de RMN de  $^1\text{H}$  como multipletos. As constantes de acoplamento C-F estão de acordo com a literatura,  $^1J_{\text{C,F}} \cong 250$  Hz,  $^2J_{\text{C,F}} \cong 25$  Hz e  $^3J_{\text{C,F}} \cong 9$  Hz e  $^4J_{\text{C,F}} \cong 3$  Hz (SILVERSTEIN e WEBSTER, 2000).

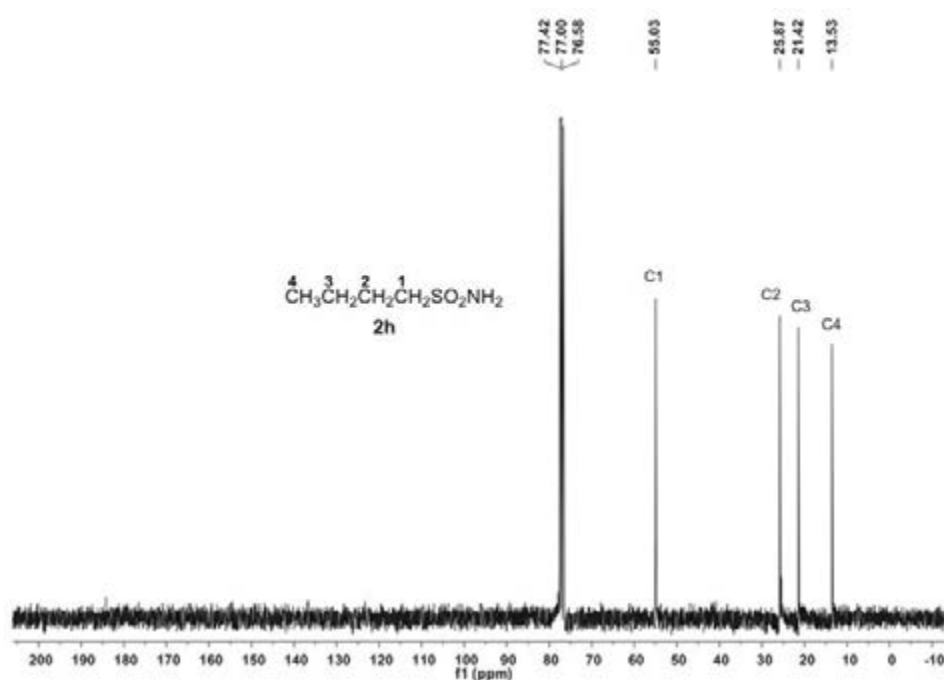


Figura 1.43: Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  da butanossulfonamida **2h** ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz)

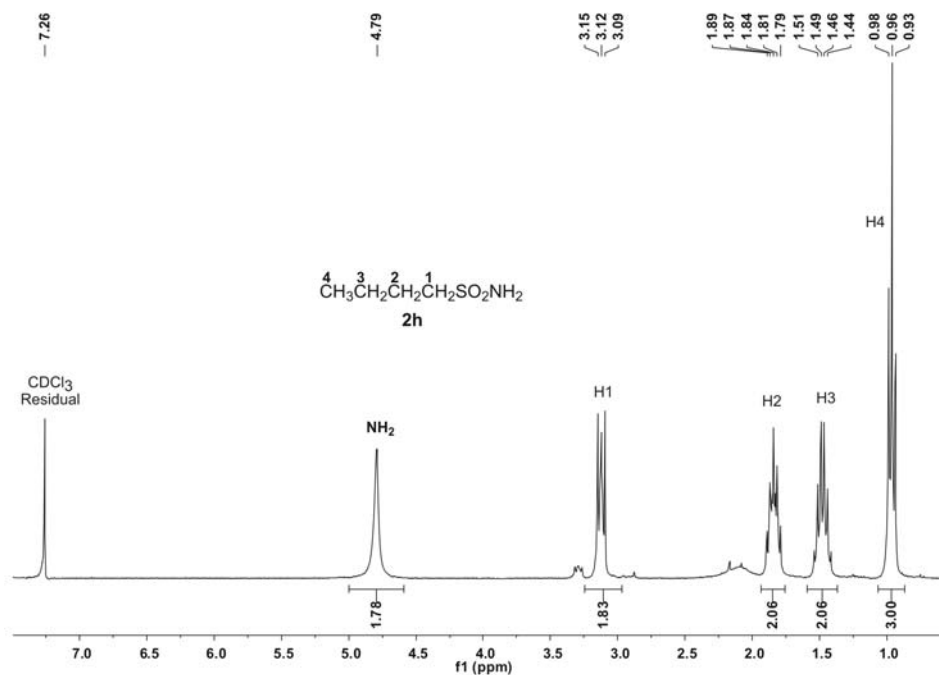


Figura 1.44: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  da butanossulfonamida **2h** ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)

Foram observados sinais em  $\delta$  13,53 (C4), 21,42 (C3), 25,87 (C2), 55,03 (C1) ppm, no espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  da sulfonamida **2h** (Figura 1.43). No espectro de RMN de  $^1\text{H}$  da sulfonamida **2h** (Figura 1.44) foram observados um tripleto em  $\delta$  0,96 com constante de acoplamento  $J = 7,5$  Hz e integração correspondente a 3H atribuído aos H4. Um sexteto em  $\delta$  1,48 com  $J = 7,5$  Hz e integração correspondente a 2H atribuído aos H3. Dois multipletos em  $\delta$  1,75-1,95 e 3,05-3,20, ambos com integração correspondente a 2H atribuídos, respectivamente, aos H2 e H1. Foi observado um simpleto largo com integração correspondente a 2H em  $\delta$  4,79, o sinal foi atribuído aos hidrogênios do grupo  $\text{NH}_2$ .

### 1.3.2 Síntese dos *N*-(*R*-sulfonil)ditiocarbimatos de Potássio (**3a**, **3b**, **3c**, **3d**, **3e**, **3f**, **3g**, **3h**, **3i**).

Os *N*-(*R*-sulfonil)ditiocarbimatos de potássio, obtidos nesse trabalho (**3a**, **3b**, **3c**, **3d**, **3e**, **3f**, **3g**, **3h**, **3i**) (Figura 1.45), foram preparados de acordo com a

síntese de compostos semelhantes encontradas na literatura (AMIN *et al.*, 2008; CUNHA, 2008; FRANCA *et al.*, 2006). As sulfonamidas reagiram com um equivalente de dissulfeto de carbono, na presença de hidróxido de potássio, em *N,N*-dimetilformamida (Figura 1.46).

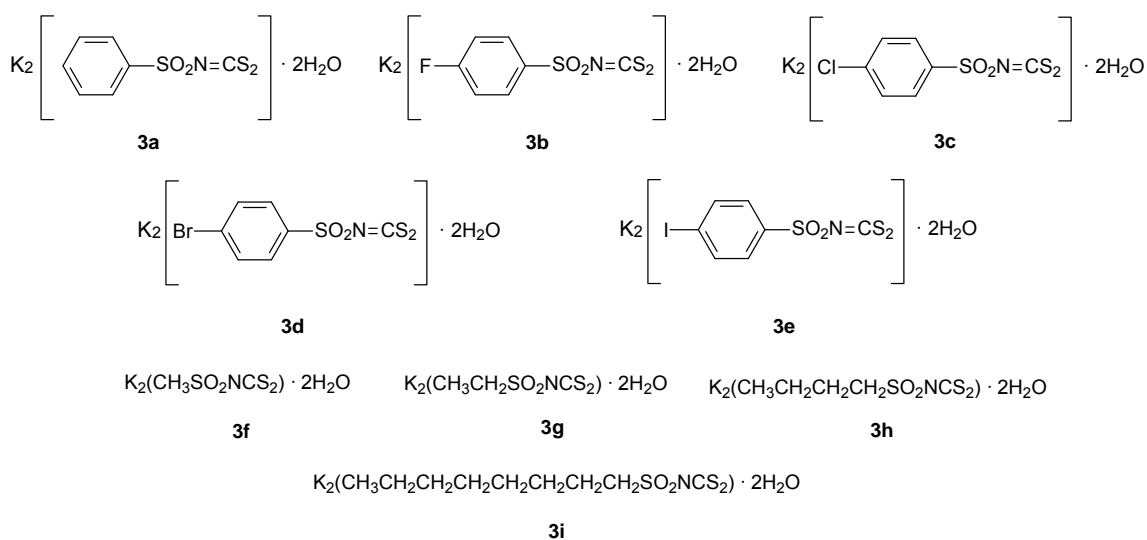


Figura 1.45: Estruturas químicas dos ditiocarbimatos de potássio sintetizados

Uma proposta mecanística para a obtenção dos ditiocarbimatos pode ser vista na Figura 1.46. É importante observar que são necessários dois equivalentes de base, pois do contrário, seriam formados os ditiocarbamatos correspondentes. Para maior clareza, os elétrons não participantes da reação foram omitidos.

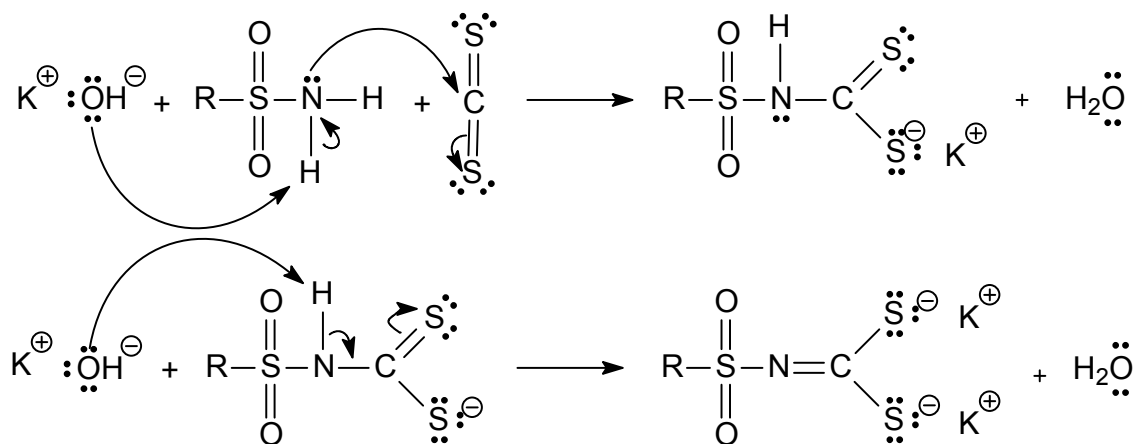


Figura 1.46: Proposta mecanística para a formação dos ditiocarbimatos de potássio

Todos os ditiocarbimatos de potássio obtidos apresentaram coloração amarela. Foram solúveis em água e dimetilsulfóxido e insolúveis em clorofórmio, hexano, acetona, diclorometano, éter etílico, tetraidrofurano e acetato de etila.

Não foi possível determinar um eluente adequado para deslocar os ditiocarbimatos nas placas de CCD. O grau de pureza também não pôde ser constatado pelas temperaturas de fusão, pois, uma mudança de coloração é observada durante o aquecimento, indicando a degradação dos sais antes ou durante a fusão.

Na literatura já existem alguns estudos sobre os ditiocarbimatos sintetizados (AMIN, *et al.*, 2008; CUNHA, 2008; LINDEMANN, 2004). Portanto, sua obtenção foi confirmada pela comparação dos espectros no infravermelho dos ditiocarbimatos sintetizados e aqueles existentes na literatura. Para os ditiocarbimatos **3a** e **3b** foram obtidos os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ . Foram obtidos ainda, para os compostos **3d** e **3e**, monocristais adequados para difração de raios-X, cujos dados serão discutidos mais adiante.

Os resultados foram satisfatórios e confirmaram as fórmulas esperadas, sendo que, em geral, os ditiocarbimatos de potássio são sólidos diidratados.

Os espectros para todos os ditiocarbimatos de potássio podem ser vistos no Anexo I. A Figura 1.47 mostra, como exemplo, a comparação dos espectros da sulfonamida **2a** e do ditiocarbimato **3a**.

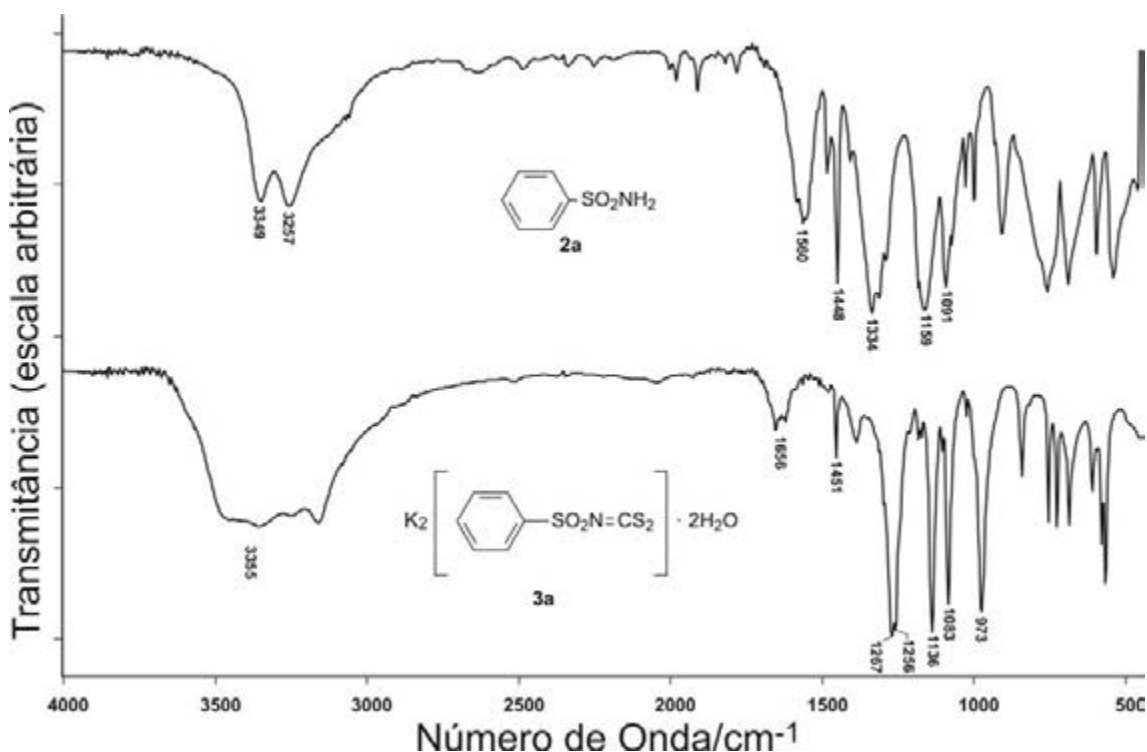


Figura 1.47: Comparação dos espectros no infravermelho da sulfonamida **2a** e do ditiocarbimato **3a** (pastilha de KBr)

Observa-se na Figura 1.47 que a banda referente a deformações angulares das ligações N-H no plano, presente no espectro da sulfonamida ( $1560\text{ cm}^{-1}$ ), não está presente no espectro do ditiocarbimato correspondente.

É um fato conhecido que alguns ditiocarbimatos de potássio possuem  $n$  moléculas de água em sua estrutura cristalina ( $n$  geralmente igual a 1 ou 2). Observa-se, nos espectros dos ditiocarbimatos **3a-i**, uma banda intensa e larga característica de estiramento de O-H, em ligação de hidrogênio, na região de  $3100\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ . Essa banda associada com outra de intensidade média na região de  $1656\text{ cm}^{-1}$ , indica a hidratação desses sais (FRANCA *et al.*, 2006; CUNHA, 2008).

Uma banda em  $1267\text{ cm}^{-1}$ , ausente no espectro da sulfonamida, aparece parcialmente encoberta pela banda de estiramento assimétrico de  $\text{SO}_2$  no espectro de **3a**, e foi atribuída ao estiramento da ligação C=N.

O valor do estiramento de uma ligação dupla C=N, como por exemplo em uma imina  $\text{RHC}=\text{NH}$ , aparece entre  $1690\text{-}1640\text{ cm}^{-1}$ . Se for uma imina  $\alpha,\beta$ -

insaturada, onde há a possibilidade de deslocalização de elétrons, a faixa é de  $1660\text{-}1630\text{ cm}^{-1}$  (BARBOSA, 2007). Ambas as faixas estão muito acima da banda atribuída ao estiramento das ligações C=N dos ditiocarbimatos que variou entre  $1261$  e  $1283\text{ cm}^{-1}$ .

A Figura 1.48 apresenta três estruturas de deslocalização de elétrons (formas canônicas de ressonância) que podem ser construídas para os ânions ditiocarbimato.

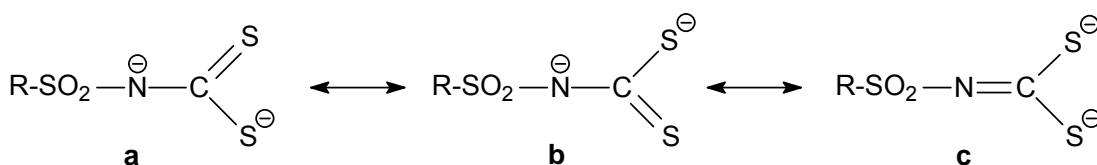


Figura 1.48: Estruturas de deslocalização de elétrons construídas para os ânions ditiocarbimato

A ligação entre o carbono e o nitrogênio é formalmente uma ligação dupla. No entanto, por causa do efeito indutivo do grupo SO<sub>2</sub>, as estruturas **a** e **b** (Figura 1.48) contribuem apreciavelmente para o híbrido de ressonância (OLIVEIRA *et al.*, 2004; AMIN *et al.*, 2008). Observa-se que nas estruturas **a** e **b** (Figura 1.48) a ligação entre carbono e nitrogênio é do tipo simples. Desse modo, espera-se que no híbrido de ressonância a ligação entre carbono e nitrogênio possua um maior caráter de ligação simples que de dupla. Esse fato é confirmado pelo aparecimento da banda de estiramento de C=N em número de onda abaixo do usual.

Outra banda, também ausente no espectro das sulfonamidas, aparece em  $973\text{ cm}^{-1}$  (Figura 1.47) e foi atribuída ao estiramento de ligações CS<sub>2</sub>.

O aparecimento de novas bandas, devidas ao estiramento de C=N e CS<sub>2</sub>, juntamente com a ausência das bandas de deformação de N-H, confirmam a ocorrência da reação de conversão das sulfonamidas em ditiocarbimatos de potássio.

A Tabela 1.8 mostra um resumo das principais bandas nos espectros dos ditiocarbimatos obtidos em pastilhas de CsI.

Tabela 1.8: Principais bandas ( $\text{cm}^{-1}$ ) dos espectros no infravermelho dos ditiocarbimatos de potássio obtidos (pastilhas de CsI)

Atribuições	3a	3b	3c	3d	3e	3f	3g*	3h*	3i*
<b>O-H (água de hidratação)</b>									
Estiramento (em ligação de hidrogênio)	3500-3100	3500-3100	3500-3100	3500-3100	3600-3100	3550-3200	3540-3200	3550-3300	3550-3100
Deformação angular no plano	1652	1651	1651	1651	1635	1635	1631	1634	1652
<b>C=N</b>									
Estiramento	1266	1297	1282	1283	1279	1269	1261	1282	1283
<b>CS<sub>2</sub></b>									
Estiramento	971	978	975	973	969	973	967	965	979
<b>SO<sub>2</sub></b>									
Estiramento assimétrico	1256	1259	1261	1261	1255	1269	1244	1257	1254
Estiramento simétrico	1135	1135	1136	1132	1134	1231	1111	1109	1113

\*Dados obtidos a partir de pastilhas de KBr

As Tabelas 1.9 e 1.10 resumem, respectivamente, os dados obtidos dos espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$  dos ditiocarbimatos utilizados nesse trabalho. Foram obtidos somente os espectros de RMN dos ditiocarbimatos **3a** e **3b** cujos dados ainda não tinham sido relatados. As Tabelas 1.9 e 1.10 incluem, para fins de comparação, dados obtidos da literatura (LINDEMANN, 2004; CUNHA, 2008) dos demais ditiocarbimatos sintetizados.

 Tabela 1.9: Dados de RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$  ppm, multiplicidade e  $J$ ) dos ditiocarbimatos de potássio obtidos

Ditiocarbimatos Aromáticos	C1	C2,C6	C3,C5	C4	C7				
<b>3a</b>	141,96	126,46	128,85	131,73	225,07				
<b>3b</b>	138,04 (d, $^4J_{\text{C1-F}} = 3,0$ Hz)	129,30 (d, $^3J_{\text{C2,C6-F}} = 9,4$ Hz)	115,79 (d, $^2J_{\text{C3,C5-F}} = 22,6$ Hz)	164,27 (d, $^1J_{\text{C4-F}} = 249,7$ Hz)	225,15				
<b>*3c</b>	140,51	128,17	128,88	137,18	225,02				
<b>*3d</b>	141,15	128,72	131,98	125,80	225,50				
<b>*3e</b>	141,71	128,12	137,93	98,18	225,18				
Ditiocarbimatos Alifáticos	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9
<b>*3f</b>	38,87	224,31							
<b>*3g</b>	45,43	7,59	223,86						
<b>**3h</b>	50,20	25,00	21,10	13,00	223,60	-	-	-	-
<b>**3i</b>	50,40	31,10	28,30	28,30	27,70	22,80	22,00	13,50	223,60

\*Dados obtidos de Lindemann (2004); \*\*Dados obtidos de Cunha (2008)



Tabela 1.10: Dados de RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$  ppm, multiplicidade,  $J$  e integração) dos ditiocarbimatos de potássio obtidos

Ditiocarbimatos Aromáticos	H2,H6	H3,H5	H3,H4,H5	H2,H6,H3,H5		
<b>3a</b>	7,72-7,82 (m, 2H)	-	7,47-7,60 (m, 2H)	-		
<b>3b</b>	7,75-7,88 (m, 2H)	7,18-7,28 (m, 2H)	-	-		
<b>*3c</b>	7,55-7,60 (m, 2H)	7,33-7,37 (m, 2H)				
<b>*3d</b>	-	-	-	7,52 (s <sub>largo</sub> , 4H)		
<b>*3e</b>	7,94 (d, 2H, $^3J_{\text{H2-H3}} = 8,6$ Hz)	7,58 (d, 2H, $^3J_{\text{H3-H2}} = 8,6$ Hz)	-	-		
Ditiocarbimatos Alifáticos	H1	H2	H3	H4	H7 a H3	H8
<b>*3f</b>	3,12 (s, 1H)	-	-	-	-	-
<b>*3g</b>	3,41 (q, 2H, $^3J_{\text{H1-H2}} = 13,8$ Hz)	1,19 (t, 3H, $^3J_{\text{H2-H1}} = 13,8$ Hz)	-	-	-	-
<b>**3h</b>	3,49 (t, 2H, $^3J_{\text{H1-H2}} = 7,4$ Hz)	1,66 (quint, 2H, $^3J_{\text{H2-H3}} = 7,4$ Hz)	1,41 (sext, 2H, $^3J_{\text{H3-H4}} = 7,4$ Hz)	0,89 (t, 3H, $^3J_{\text{H4-H3}} = 7,4$ Hz)	-	-
<b>**3i</b>	3,42 (t, 2H, $^3J_{\text{H1-H2}} = 8,1$ Hz)	1,50-1,70 (m, 2H)	-	-	1,10-1,41 (m, 10H)	0,73-0,78 (m, 3H)

\*Dados obtidos de Lindemann (2004); \*\*Dados obtidos de Cunha (2008)

Observa-se na Tabela 1.9, que o sinal do átomo de carbono C4 nos espectros dos ditiocarbimatos aromáticos sofre um deslocamento para campo mais alto de **3b** a **3e**. O mesmo ocorre no caso das sulfonamidas. Este fato é consequência da diminuição da eletronegatividade do grupo substituinte (F, Cl, Br, I), o que acaba provocando um aumento da blindagem do átomo de carbono a ele ligado.

As Figuras 1.49 e 1.50, apresentam como exemplos, os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  e de  $^1\text{H}$  do fenilsulfonilditiocarbimato de potássio diidratado (**3a**). Os espectros de **3b** podem ser vistos no Anexo II.

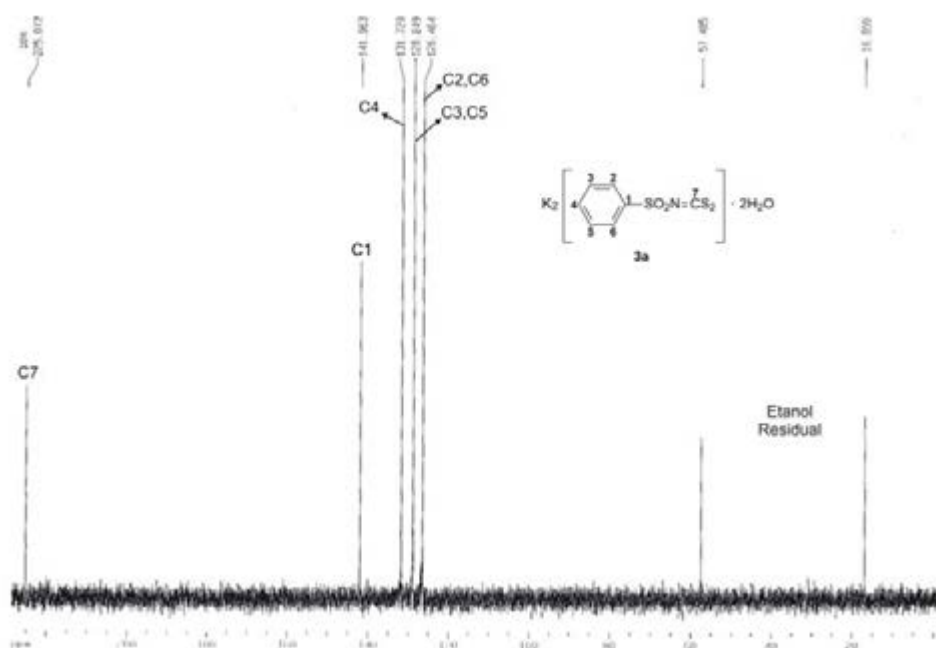


Figura 1.49: Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do fenilsulfoniditiocarbimato de potássio diidratado **3a** em  $\text{D}_2\text{O}$  (100 MHz)

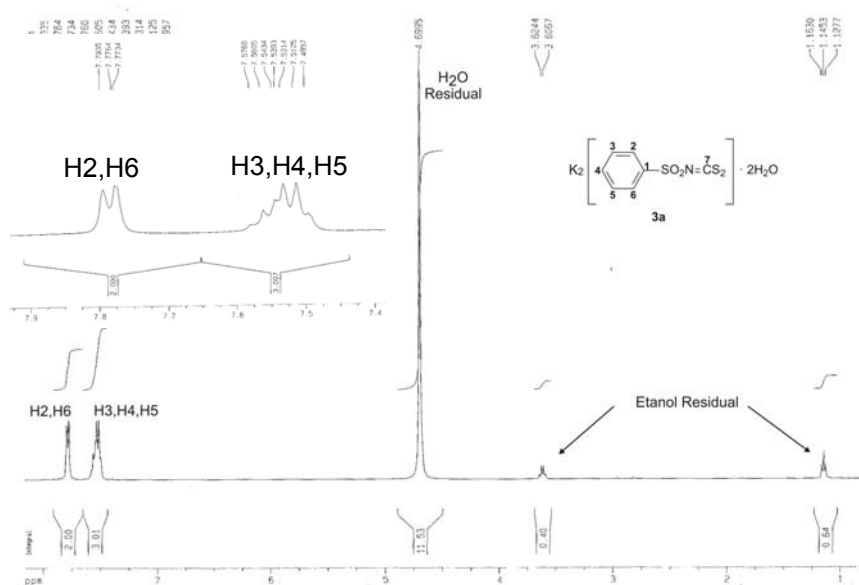


Figura 1.50: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do fenilsulfoniditiocarbimato de potássio diidratado **3a** em  $\text{D}_2\text{O}$  (400 MHz)

Nos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  dos compostos **3a** e **3b**, observou-se um sinal em torno de  $\delta$  225 ppm, que foi atribuído ao átomo de carbono não hidrogenado do grupo ditiocarbimato (C7). Esse sinal também aparece nos espectros dos ditiocarbimatos descritos na literatura e sua presença confirma a ocorrência da reação esperada (LINDEMANN, 2004; CUNHA, 2008). O restante dos sinais foi atribuído a partir da soma de incrementos devido a grupos substituintes no anel benzênico (GOWDA *et al.*, 2002; SILVERSTEIN e WEBSTER, 2000).

Os sinais em  $\delta$  57,49 e 16,86 ppm (Figura 1.49) foram atribuídos ao etanol proveniente da lavagem do composto na elaboração da reação. A atribuição foi feita de acordo com uma tabela de solventes residuais encontrada na literatura (GOTTLIEB *et al.*, 1997).

É possível observar no espectro de RMN de  $^1\text{H}$  da substância **3a** (Figura 1.50) dois multipletos, na região de hidrogênios aromáticos, um em torno de  $\delta$  7,72-7,82 ppm com integração correspondente a 2H e outro em torno de  $\delta$  7,47-7,60 ppm com integração correspondente a 3H. O primeiro corresponde aos H2 e H6 e é de menor complexidade em relação ao segundo, que corresponde aos H3, H5 e H4. É possível visualizar no espectro os sinais correspondentes ao etanol residual.

Os primeiros estudos por difração de raios-X de sulfonilditiocarbimatos de potássio foram feitos por Hummel e colaboradores (1989 e 1989a). A estrutura de 4-fluorosulfonilditiocarbimato de potássio diidratado (**3b**) foi descrita por Amin e colaboradores (2008).

Foram obtidos monocristais adequados para estudos de difração de raios-X dos compostos **3d** e **3e**. Os monocristais foram obtidos por recristalização em etanol a quente.

A Figura 1.51 mostra a unidade assimétrica (Diamond 3.0<sup>®</sup>) do 4-bromofenilsulfonilditiocarbimato de potássio diidratado (**3d**).

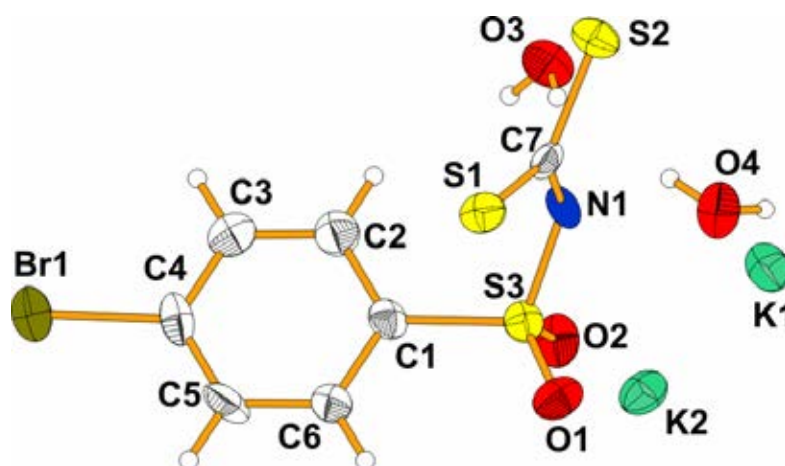


Figura 1.51: Vista molecular obtida por difração de raios-X para o composto **3d**

A substância **3d** se cristaliza no sistema monoclinico e se encaixa no grupo espacial  $P2_1/c$ . A cela unitária possui 4 unidades assimétricas e as seguintes medidas:  $a = 6,1869 (12) \text{ \AA}$ ,  $b = 7,2241 (14) \text{ \AA}$ ,  $c = 31,941 (6) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90,42 (3)^\circ$ , volume =  $1427,6 (5) \text{ \AA}^3$ . Material suplementar pode ser visto no Anexo III.

A Figura 1.52 mostra a unidade assimétrica (Diamond 3.0<sup>®</sup>) do 4-iodofenilsulfonilditiocarbimato de potássio diidratado (**3e**)

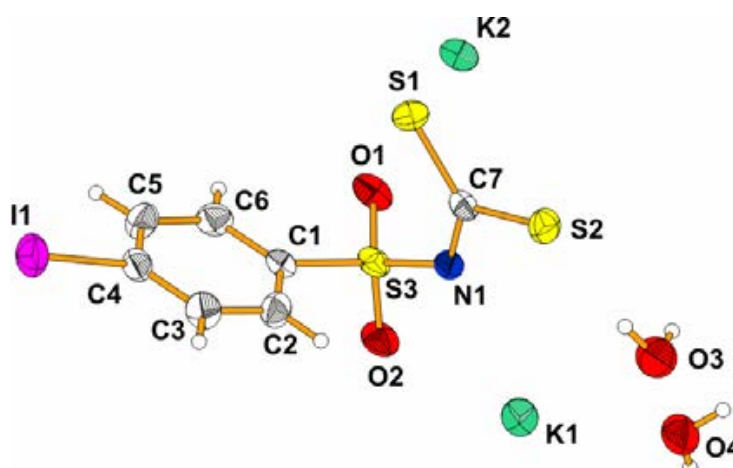


Figura 1.52: Vista molecular obtida por difração de raios-X para o composto **3e**

O composto **3e** forma cristais monocínicos do grupo espacial  $P2_1/c$ . A cela unitária possui 4 unidades assimétricas e as seguintes medidas:  $a = 16,155 (3) \text{ \AA}$ ,  $b = 6,3794 (13) \text{ \AA}$ ,  $c = 14,549 (3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 91,86 (3)^\circ$ , volume =  $1498,7 (5) \text{ \AA}^3$ . Material suplementar pode ser visto no Anexo III.

É possível observar (Figura 1.51 e Figura 1.52) que o grupo ditiocarbimato ( $\text{N}=\text{CS}_2$ ), junto com o enxofre do grupo  $\text{SO}_2$  (fragmento S1S2C7N1S3) são planares e aproximadamente perpendiculares ao anel aromático. O ângulo diedro definido pelo plano dos átomos S1S2C7N1S3 e o plano dos átomos de carbono do anel aromático é de  $107,8 (3)^\circ$  para o composto **3d** e  $108,07 (12)^\circ$  para o composto **3e**. O mesmo acontece para o composto 4-fluorofenilditiocarbimato de potássio diidratado (**3b**) descrito na literatura. O grupo ditiocarbimato ( $\text{N}=\text{CS}_2$ ), junto com o enxofre do grupo  $\text{SO}_2$  (fragmento S1S2C1N1S3, Figura 1.53) é planar e aproximadamente perpendicular ao anel aromático. O ângulo diedro definido pelo plano dos átomos S1S2C1N1S3 e o plano dos átomos de carbono do anel aromático é de  $98,9(1)^\circ$  (AMIN, *et al.*, 2008).

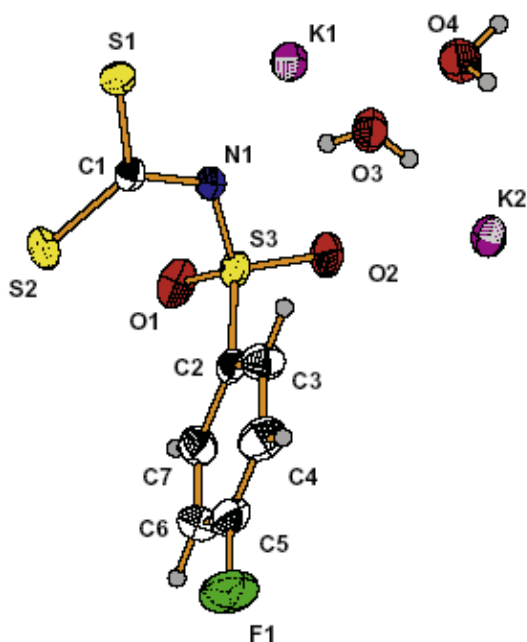


Figura 1.53: Vista molecular do composto **3b**, (deslocamentos das elipses desenhados num nível de 50% de probabilidade)

### 1.3.3 Síntese dos bis(*N*-R-sulfonilditiocarbimato)zincato(II) de Tetrabutilamônio (4a, 4b, 4c, 4d, 4e).

Os complexos de zinco(II) foram sintetizados pela reação dos ditiocarbimatos de potássio, acetato de zinco diidratado e brometo de tetrabutilamônio em uma mistura de metanol:água (1:1) de acordo com a síntese de compostos semelhantes descritos na literatura (LINDEMANN, 2004; OLIVEIRA *et al.*, 2007; PERPÉTUO *et al.*, 2003). Os dados referentes às sínteses dos complexos **4b-e** foram publicados no decorrer do trabalho (ALVES *et al.*, 2009, ANEXO V). A Figura 1.54 mostra as estruturas químicas dos complexos de zinco(II) obtidos.

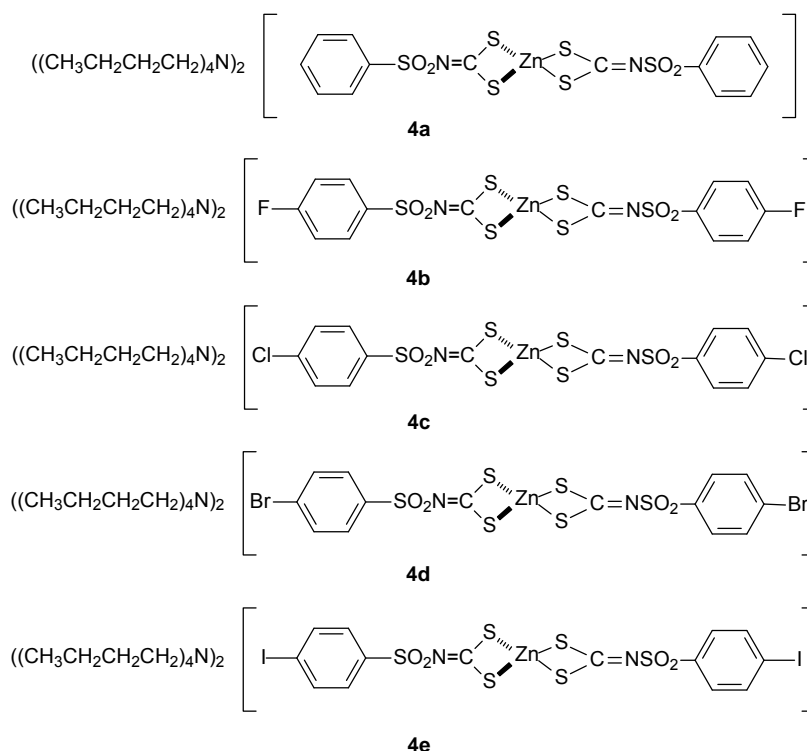


Figura 1.54: Complexos de zinco(II) com ditiocarbimatos obtidos neste trabalho

Os complexos **4a-e** são sólidos brancos solúveis em acetona, parcialmente solúveis em clorofórmio e insolúveis em água, etanol, acetato de

etila e éter etílico. A pureza dos compostos foi comprovada pelas faixas de fusão, por cromatografia em camada delgada e pelas análises de composição percentual de CHN. As faixas de fusão tiveram variação de 0,5 a 1,4 °C, as placas de CCD apresentaram apenas uma mancha, e as análises de composição percentual estão de acordo com as fórmulas propostas para os compostos.

Os espectros de todos os complexos podem ser vistos no Anexo I. Como exemplo, a Figura 1.55 mostra uma comparação entre os espectros no infravermelho para o composto **4a** e o ditiocarbimato correspondente **3a**.

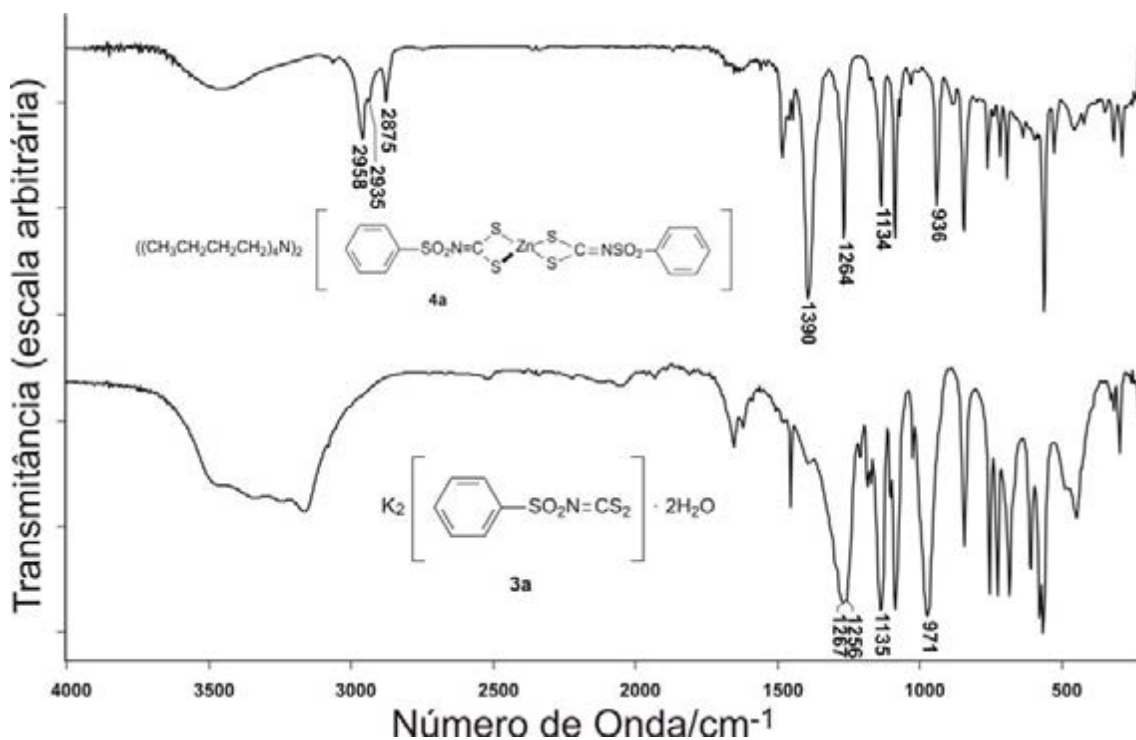


Figura 1.55: Comparação dos espectros no infravermelho dos compostos **4a** e **3a** (pastilhas de CsI)

Aparecem no espectro do composto **4a** (Figura 1.55) bandas características de estiramentos axiais de ligações C-H de compostos alifáticos em 2958, 2935 e 2875 cm<sup>-1</sup>. Tais bandas foram atribuídas ao contra-íon tetrabutilamônio e não estão presentes no espectro do ditiocarbimato correspondente.

Observa-se, na Figura 1.55, que há um deslocamento das bandas no infravermelho do complexo, em relação ao ditiocarbimato. A banda referente ao estiramento C=N aumenta de 1267 para 1390  $\text{cm}^{-1}$ , a de estiramento assimétrico de  $\text{SO}_2$  aumenta de 1256 para 1264  $\text{cm}^{-1}$  e a banda referente ao estiramento  $\text{CS}_2$  diminui de 971 para 936  $\text{cm}^{-1}$ .

Esses deslocamentos podem ser explicados com base nas mesmas estruturas de deslocalização de elétrons desenhadas anteriormente para os ânions ditiocarbimato (Figura 1.56).

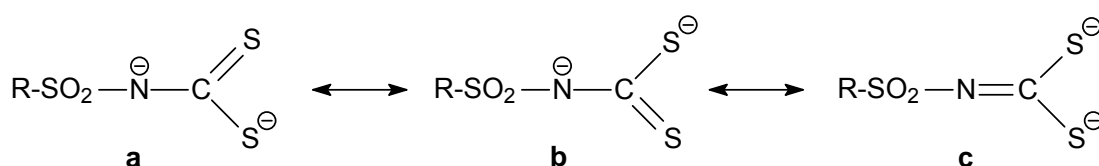


Figura 1.56: Estruturas de deslocalização de elétrons construídas para os ânions ditiocarbimato

Quando ocorre a complexação, a estrutura **c** (Figura 1.56) passa a ter uma maior importância para o híbrido de ressonância, se comparado ao ditiocarbimato de potássio. As cargas sobre os átomos de enxofre podem agora ser compartilhadas com o átomo de zinco. Na estrutura **c** a ligação entre carbono e nitrogênio é do tipo dupla e as ligações entre carbono e enxofre são do tipo simples, o que explica o aumento da energia do estiramento C=N e a diminuição da energia do estiramento  $\text{CS}_2$ . A banda referente ao estiramento assimétrico de  $\text{SO}_2$  no complexo, além de aparecer em maior número de onda, tem aspecto mais fino que no espectro do ditiocarbimato, indicando não haver associação com água por ligação de hidrogênio.

A Tabela 1.11 mostra um resumo das principais bandas nos espectros vibracionais dos complexos de zinco com ditiocarbimatos.



Tabela 1.11: Principais bandas ( $\text{cm}^{-1}$ ) observadas nos espectros no infravermelho dos complexos de zinco obtidos

Atribuições	4a	4b	4c	4d	4e
<b>C-H (tetrabutilamônio)</b>					
Estiramento	2958	2963	2961	2961	2960
	2935	2937	2935	2935	2940
	2875	2875	2874	2873	2872
<b>C=N</b>					
Estiramento	1390	1370	1366	1365	1364
<b>CS<sub>2</sub></b>					
Estiramento	936	940	941	941	945
<b>SO<sub>2</sub></b>					
Estiramento assimétrico	1264	1265	1265	1265	1266
Estiramento simétrico	1134	1136	1135	1135	1143

Outra importante banda para a comprovação da reação de conversão dos ditiocarbimatos em complexos de zinco é a banda referente ao estiramento Zn-S. Essa banda aparece com intensidade fraca na região de 313 a 328  $\text{cm}^{-1}$  (ALVES et al., 2009). A Figura 1.57 mostra uma expansão da região de aparecimento dessa banda para os complexos em comparação com os ditiocarbimatos.

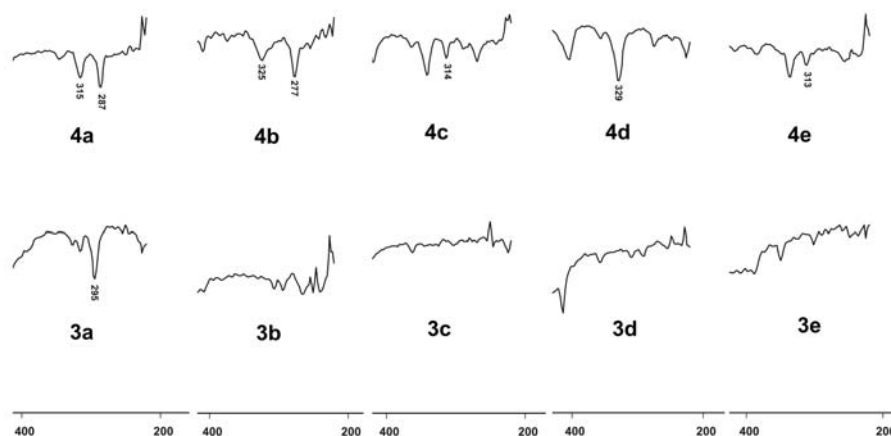


Figura 1.57: Expansão da região de aparecimento da banda de estiramento Zn-S para os complexos em comparação com os ditiocarbimatos correspondentes

Observa-se na Figura 1.57 que as bandas de estiramento Zn-S não existiam nos espectros dos ditiocarbimatos **3** e aparecem nos espectros dos complexos **4**.

Os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$  para os complexos de zinco com ditiocarbimatos podem ser vistos no Anexo II. Como exemplo, a Figura 1.58 apresenta o espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  para o bis(*N*-fenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio (**4a**). A Figura 1.59 apresenta o espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para esse mesmo composto.

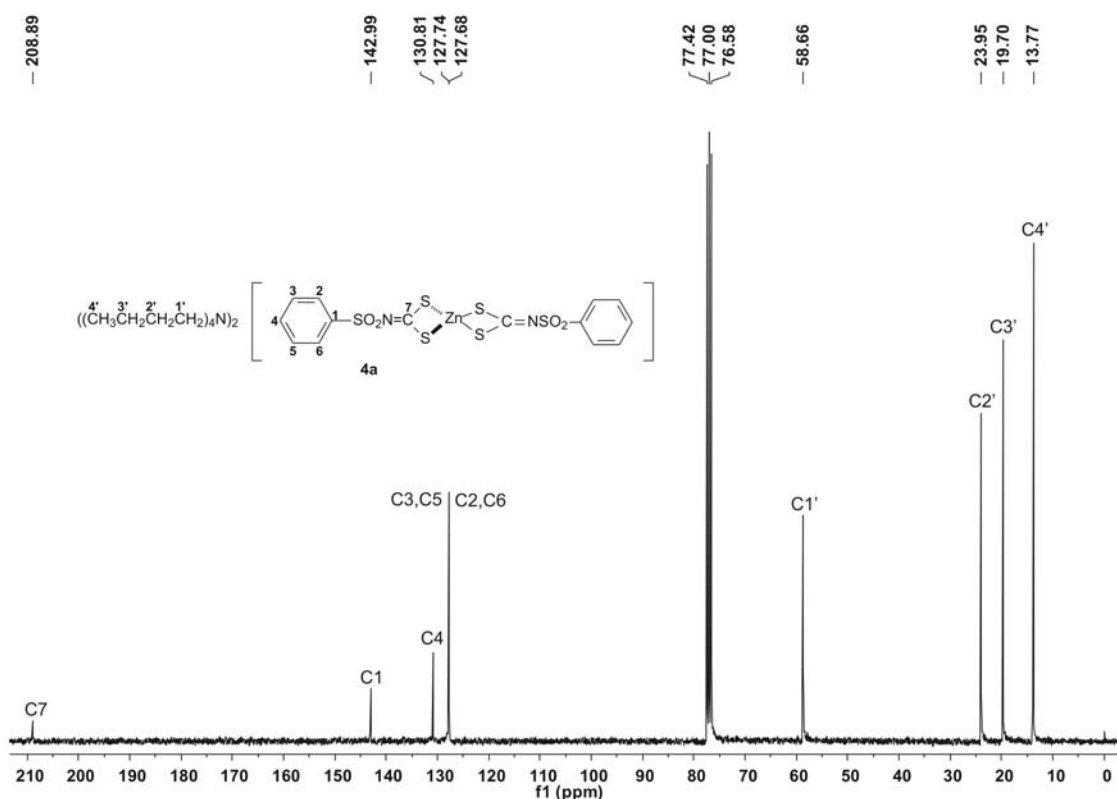


Figura 1.58: Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do bis(*N*-fenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio **4a** em  $\text{CDCl}_3$  (75 MHz)

O sinal do carbono C7 do grupo ditiocarbimato ( $\text{N}=\text{CS}_2$ ) foi observado em torno de  $\delta$  208 ppm (Figura 1.58) no espectro do composto **4a**, em menor deslocamento químico que o sinal desse mesmo carbono no espectro do ditiocarbimato de potássio precursor (aproximadamente  $\delta$  225 ppm). Isto

também pode ser explicado pelo aumento da importância da estrutura canônica **c** (Figura 1.56) para o híbrido de ressonância dos complexos (ALVES *et al.*, 2009). Esse fenômeno acontece também com os outros complexos (**4b-e**), confirmando o acontecimento da reação de complexação dos ditiocarbimatos com o zinco(II).

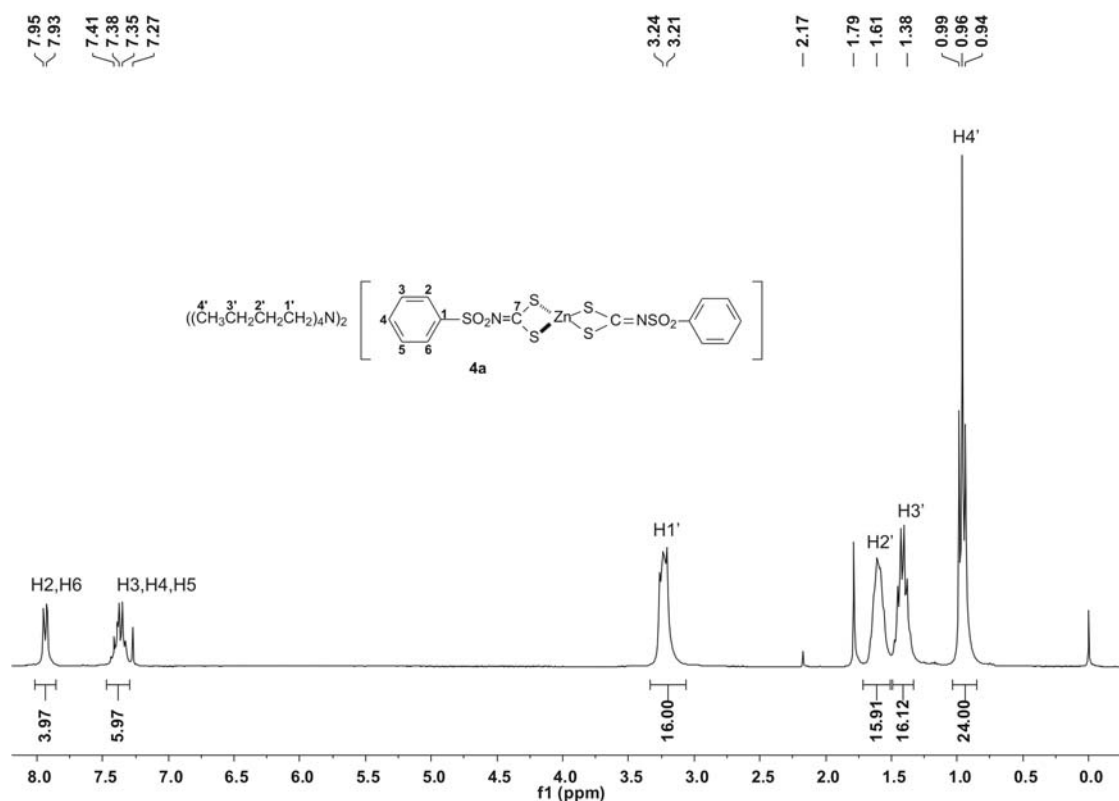


Figura 1.59: Espectro de RMN de <sup>1</sup>H do bis(*N*-fenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio **4a** em CDCl<sub>3</sub> (300 MHz)

No espectro de RMN de <sup>1</sup>H do complexo **4a** (Figura 1.59), são observados os sinais dos cátions tetrabutilamônio, cujas áreas confirmam a proporção de 2:1 entre os cátions e os ânions complexos. O mesmo ocorreu nos demais complexos (Anexo II).

A Tabela 1.12 mostra os deslocamentos químicos, multiplicidades e constantes de acoplamento dos átomos de carbono dos ânions ditiocarbimato nos espectros de RMN dos complexos de zinco.

Tabela 1.12: Dados de RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$  ppm, multiplicidade e  $J$ ) dos ânions ditiocarbimato nos complexos de zinco obtidos

Complexos de Zinco	C1	C2,C6	C3,C5	C4	C7
4a	142,99	127,68	127,74	130,81	208,89
4b	138,85 (d, $^4J_{\text{C1-F}} = 2,3$ Hz)	130,36 (d, $^3J_{\text{C2,C6-F}} = 9,0$ Hz)	114,70 (d, $^2J_{\text{C3,C5-F}} = 21,8$ Hz)	164,13 (d, $^1J_{\text{C4-F}} = 249,0$ Hz)	209,38
4c	141,47	127,90	129,39	136,90	209,73
4d	142,02	129,59	130,86	125,39	209,76
4e	142,54	126,16	136,87	98,63	207,07

A Tabela 1.13 mostra os deslocamentos químicos, multiplicidades, constantes de acoplamento e integração dos sinais dos hidrogênios dos ânions ditiocarbimato nos espectros de RMN dos complexos de zinco.

 Tabela 1.13: Dados de RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$  ppm, multiplicidade,  $J$  e integração) dos ânions ditiocarbimato nos complexos de zinco obtidos

Complexos de Zinco	H2,H6	H3,H4,H5	H3,H5
4a	7,85-8,15 (m, 4H)	7,20-7,50 (m, 6H)	-
4b	7,87-8,03 (m, 4H)	-	6,95-7,10 (m, 2H)
4c	7,88 (d, 4H, $^3J_{\text{H2-H3}} = ^3J_{\text{H6-H5}} = 9,0$ Hz)	-	7,33 (d, 4H, $^3J_{\text{H3-H2}} = ^3J_{\text{H5-H6}} = 9,0$ Hz)
4d	7,82 (d, 4H, $^3J_{\text{H2-H3}} = ^3J_{\text{H6-H5}} = 8,7$ Hz)	-	7,49 (d, 4H, $^3J_{\text{H3-H2}} = ^3J_{\text{H5-H6}} = 8,7$ Hz)
4e	7,78-7,88 (m, 4H)	-	7,43-7,54 (m, 4H)

Foram obtidos monocristais apropriados para experimentos de difração de raios-X de bis(4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio (**4b**) e bis(4-iodofenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio (**4e**). Os monocristais foram obtidos por recristalização lenta em etanol:clorofórmio (1:1).

As Figura 1.60 e 1.61 mostram, respectivamente, as unidades assimétricas dos compostos **4b** e **4e**.

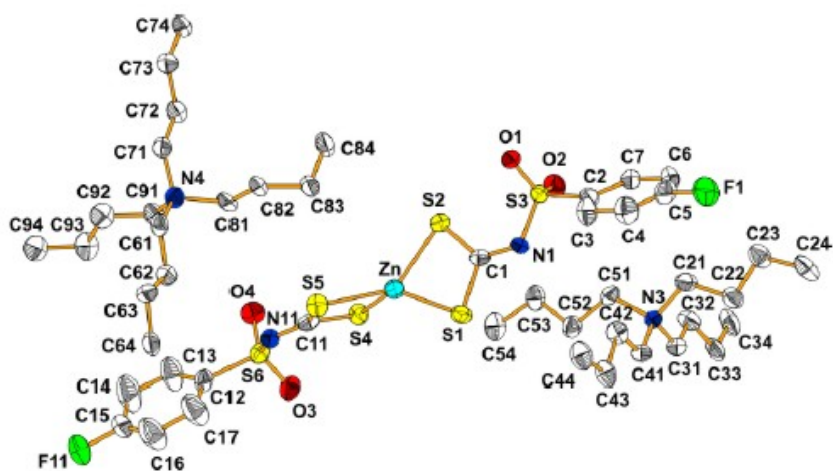


Figura 1.60: Unidade assimétrica do bis(4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio **4b**

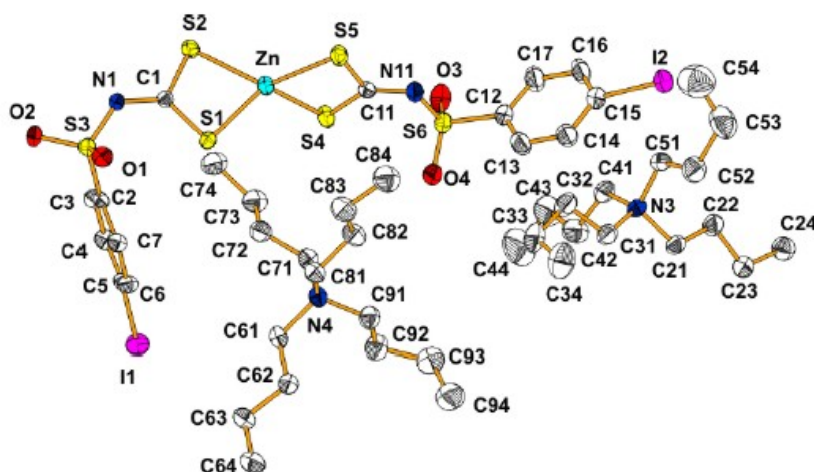


Figura 1.61: Unidade assimétrica do bis(4-iodofenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio **4e**

O estudo por difração de raios-X dessas duas substâncias (**4b** e **4e**) foi publicado no decorrer deste trabalho (ALVES *et al.*, 2009, Anexo V). Apesar dos dois compostos diferirem apenas nos substituintes do anel aromático (flúor no composto **4b** e iodo no **4e**) os complexos não são isoestruturais. O composto **4b** cristaliza no sistema monoclinico e o **4e** no sistema triclinico. O átomo de zinco, em ambos compostos, se coordena aos dois átomos de enxofre de cada grupo ditiocarbimato, formando uma geometria tetraédrica distorcida em torno do zinco.

A geometria dos ânions ditiocarbimato é diferente nos dois compostos. No composto **4b** a conformação é quase linear com ângulos de torção C1-N1-S3-C2 e C11-N11-S6-C12, respectivamente, iguais a 173,7(2) e 172,0(2)°. No composto **4e** os respectivos ângulos são -68,2(2) e -175,4(2)°. As diferentes conformações dos ânions ditiocarbimato implicam em diferentes conformações das cadeias carbônicas dos cátions tetrabutilamônio (Figura 1.60 e Figura 1.61).

A Figura 1.62 e a Figura 1.63 apresentam, respectivamente, os arranjos moleculares em celas unitárias dos compostos **4b** e **4e**.

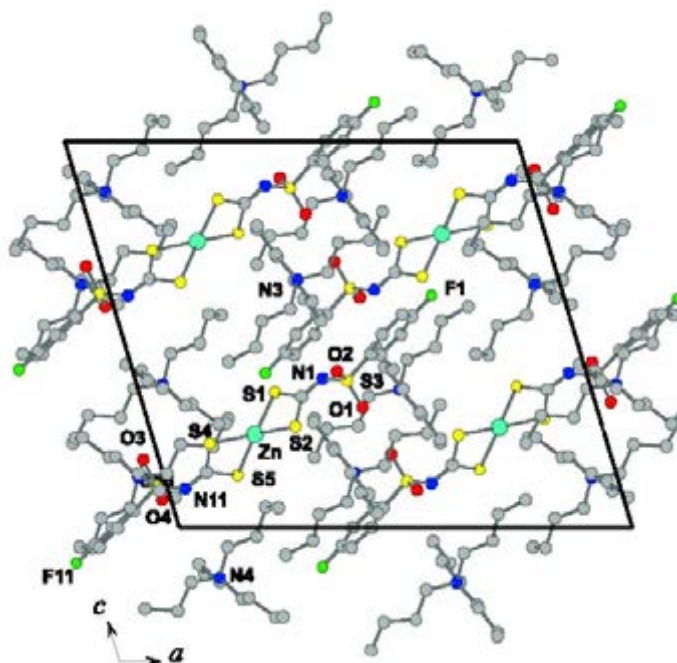


Figura 1.62: Arranjo molecular em célula unitária do composto **4b**

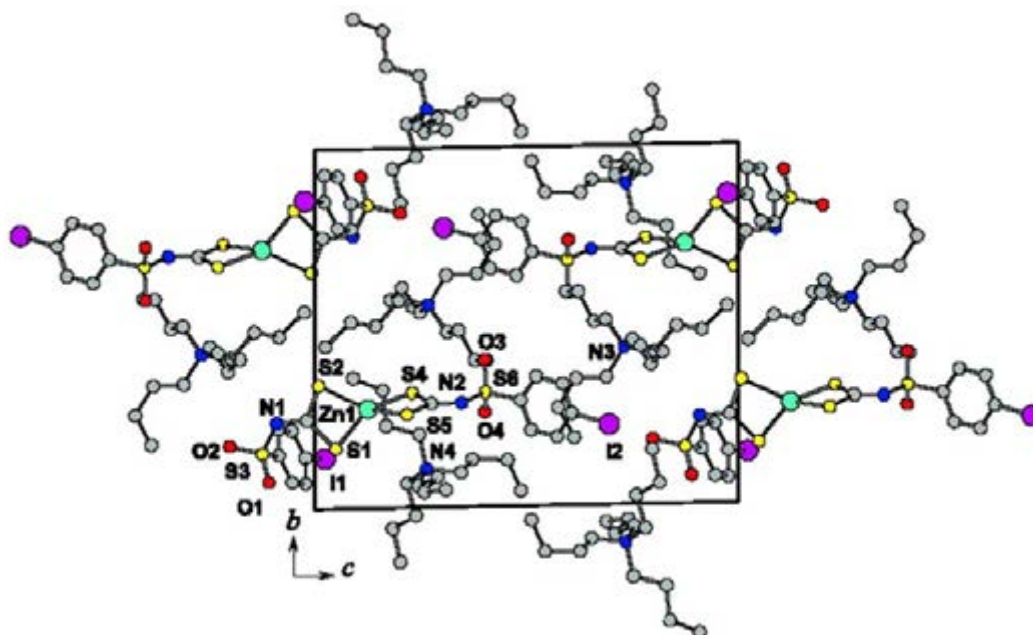


Figura 1.63: Arranjo molecular em cela unitária do composto **4e**

Os arranjos moleculares dos cristais dos compostos **4b** e **4e** (Figura 1.62 e Figura 1.63) são determinados, principalmente, pelas interações eletrostáticas dos grupos com cargas opostas e pelas forças de van der Waals. Não foram observadas ligações de hidrogênio nas estruturas (ALVES *et al.*, 2009).

#### 1.3.4 Síntese dos bis(*N*-*R*-sulfoniltiocarbimoi) dissulfetos de Tetrabutilamônio (5a, 5b, 5c, 5d), dos bis(*N*-*R*-sulfoniltiocarbimoi) dissulfetos de Tetrafenilfosfônio (5e, 5g, 5h) e do bis(metilsulfoniltiocarbimoi) trissulfeto de Tetrafenilfosfônio (5f).

Os dissulfetos de tetrabutilamônio e tetrafenilfosfônio foram preparados a partir dos ditiocarbimatos de potássio pela oxidação com iodo ( $I_2$ ). Foram gastos dois equivalentes do ditiocarbimato para cada equivalente de iodo. As reações foram feitas de acordo com o procedimento para obtenção de produtos semelhantes descritos na literatura (HUMMEL *et al.* 1989). Na rota proposta por Hummel e colaboradores (1989) a reação de oxidação do ditiocarbimato é

feita em acetato de etila e após o seu término, o solvente é evaporado e adiciona-se acetona como solvente e cloreto de tetrafenilarsônio como contra-íon. Diferentemente do que se descreve na literatura, o tetrafenilarsônio foi substituído por tetrabutilamônio ou tetrafenilfosfônio. Além disso, neste trabalho foi feita a reação de oxidação em acetato de etila e a adição do sal do contra-íon no mesmo solvente, pois do contrário não seria possível a obtenção dos produtos desejados, por causa da alta solubilidade dos compostos em acetona.

Foram obtidos sólidos amarelos solúveis em acetona e clorofórmio e insolúveis em água (**5a**, **5b**, **5c**, **5d**, **5f**, **5g**, **5h**, Figura 1.64), o composto **5e** foi solúvel apenas em dimetilsulfóxido.

A pureza da maioria dos dissulfetos obtidos pôde ser confirmada pelas faixas de fusão e pelas manchas nas placas de CCD. As temperaturas de fusão puderam ser observadas para os compostos com o contra-íon tetrabutilamônio e variaram entre 0,5 e 1,2°C. Os compostos com tetrafenilfosfônio degradavam-se antes de fundir, exceto **5h** onde foi observada uma faixa de fusão de 1,9°C. Observou-se, nas placas de CCD, que os dissulfetos deixavam um rastro característico, não observado sob luz UV. O produto eluia quase todo para o topo do rastro, permitindo o cálculo dos fatores de retenção. Os resultados das análises elementares de CHN e os espectros no infravermelho e de RMN de  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$ , confirmaram as estruturas propostas.

Inicialmente a intenção era obter todos os dissulfetos com o mesmo contra-íon (tetrabutilamônio). Quando foi realizada a reação com o ditiocarbimato com o substituinte iodo (**3e**), o produto não precipitou com a adição de água. O mesmo aconteceu quando foram feitas as reações com os ditiocarbimatos alifáticos. A substituição do contra-íon pelo cátion tetrafenilfosfônio, que aumenta lipofilicidade dos produtos da reação, deixou-os insolúveis em meio aquoso (ANSLYN e DOUGHERTY, 2006). Foi utilizado o cloreto de tetrafenilfosfônio, pois o excesso dessa substância poderia ser facilmente removido do produto da reação por lavagem com água.

Os compostos **5a**, **5b**, **5c**, **5d**, **5e**, **5g** e **5h** (Figura 1.64) são inéditos. Não foi possível a caracterização completa do composto **5i**. O produto da reação tinha aspecto muito viscoso, semelhante a uma goma de mascar e era muito higroscópico. Por causa de sua cadeia carbônica de oito átomos e do



grupo sulfonilditiocarbimato a substância se comportava como um surfactante, se dissolvendo tanto em água, quanto em solventes orgânicos (ANSLYN e DOUGHERTY, 2006).

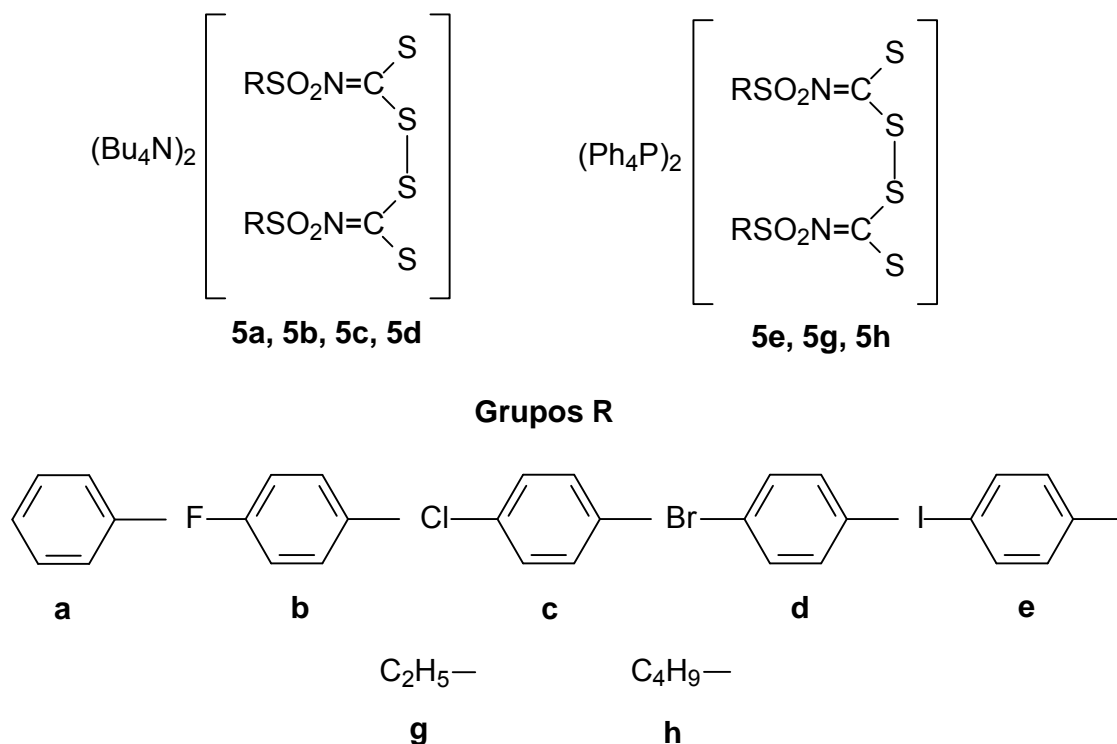


Figura 1.64: Dissulfetos obtidos pela oxidação dos ditiocarbimatos de potássio com iodo

Foram obtidos monocristais adequados para experimentos de difração de raios-X, através da recristalização em água/acetona 1:1, para a maioria dos dissulfetos obtidos. A obtenção dos cristais só não foi possível para o composto **5h**. Não se conseguiu fazer a recristalização, pois o produto degradava-se rapidamente em solução durante as tentativas de recristalização. Material suplementar para os dissulfetos **5b**, **5c**, **5d**, **5e**, pode ser visto no Anexo III. Os dados para **5a**, **5f** e **5g** ainda estão sendo refinados.

O experimento de difração de raios-X para o composto **5f** mostrou que não se tratava de um dissulfeto, e sim de um trissulfeto (Figura 1.65). Esse

composto também é inédito na literatura. Não há relatos de compostos ao semelhantes a esse. É o primeiro trissulfeto obtido a partir de ditiocarbimatos.

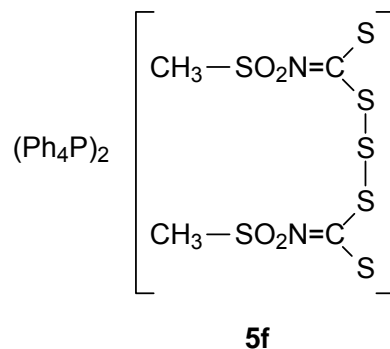


Figura 1.65: bis(metilsulfoniltiocarbimoi)trissulfeto de tetafenilfosfônio **5f**

A Figura 1.66 mostra a vista molecular obtida pelo estudo de difração de raios-X para o composto **5f**. Para maior clareza o segundo contra-íon tetrafenilfosfônio foi omitido (Diamond 3.0).

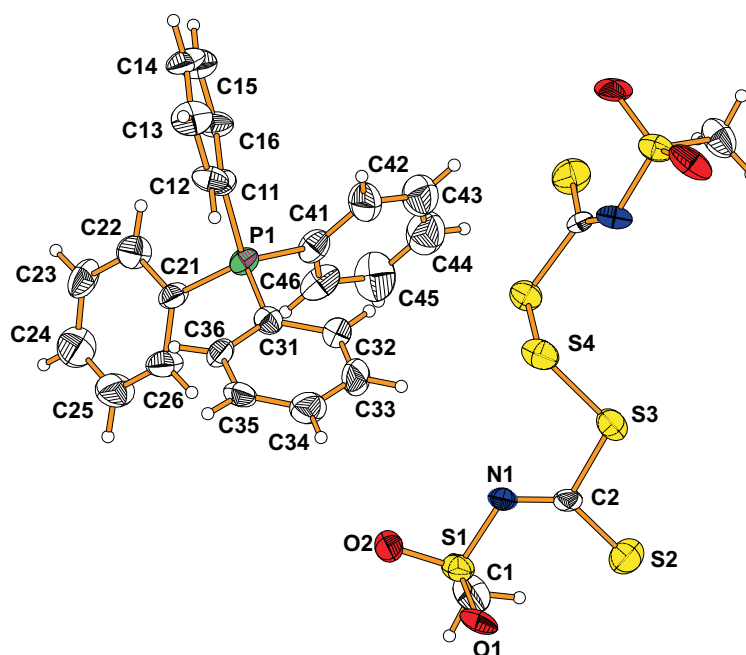


Figura 1.66: Vista molecular da unidade assimétrica do trissulfeto **5f**

Trissulfetos simétricos têm sido encontrados em várias fontes naturais como cebolas, algas marrons e vários animais. Alguns desses trissulfetos apresentam significativa importância biológica. Por exemplo, o bis(2-hidroxiethyl)trissulfeto (Figura 1.67) foi isolado da bactéria *Bacillus stearothermophilus* e apresenta atividades citotóxica, antitumoral e imunoestimulante (HOU, *et. al.*, 2001).



Figura 1.67: bis(2-hidroxiethyl)trissulfeto

Outra classe de trissulfetos, os diaminotrissulfetos (Figura 1.68), podem ser usados como aceleradores da reação de formação de ligações cruzadas na borracha natural (HOU, *et. al.*, 2001).



Figura 1.68: Diaminotrissulfetos (R = alquil)

Trissulfetos simétricos podem ser preparados pela reação entre cloreto de enxofre e tióis ou pela reação de cloreto de trifenilmetanosulfenila com dissulfetos acíclicos (Figura 1.69) (HOU, *et al.*, 2001).

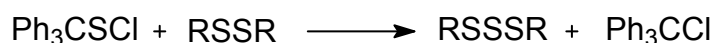


Figura 1.69: Formação dos trissulfetos a partir dos dissulfetos e cloreto de trifenilmetanosulfenila

Observa-se pela metodologia descrita na literatura que há uma transferência do enxofre do cloreto de trifenilmetanosulfenila para o dissulfeto (Figura 1.69). Uma explicação para a formação do trissulfeto **5f** é justamente a presença de enxofre no meio reacional.

Os ditiocarbimatos de potássio não são muito estáveis e um sólido branco é obtido de suas soluções aquosas após alguns dias à temperatura ambiente. Os ditiocarbimatos de potássio sólidos (amarelos) também se convertem em sólidos brancos após alguns meses (AMIN *et al.*, 2008; FRANCA *et al.*, 2006).

A degradação dessa classe de compostos ainda não foi estudada, mas a oxidação de sais análogos, por exemplo, fenilsulfonilditiocarbimato de potássio, parece envolver a dimerização do ânion com a formação de ligações S-S, seguida de uma ciclização intramolecular com eliminação de enxofre (Figura 1.70) (HUMMEL *et al.*, 1989).

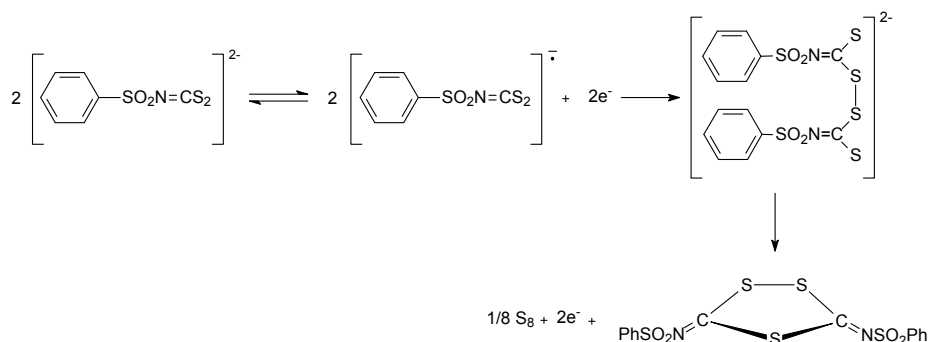


Figura 1.70: Eletroxidação do fenilsulfonilditiocarbimato de potássio

O primeiro tritiocarbimato de zinco descrito na literatura foi obtido por Oliveira e colaboradores (2007). Na tentativa de obtenção do bis(metilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrafenilfosfônio, foi obtido também o bis(metilsulfoniltritiocarbimato)zincato(II) de tetrafenilfosfônio (Figura 1.71).

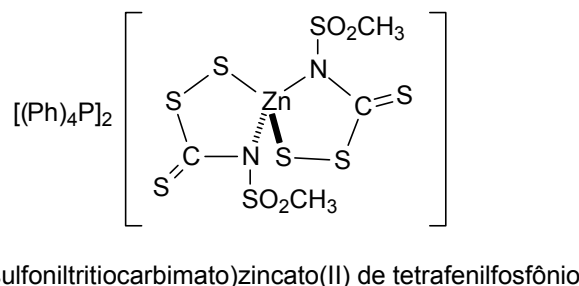
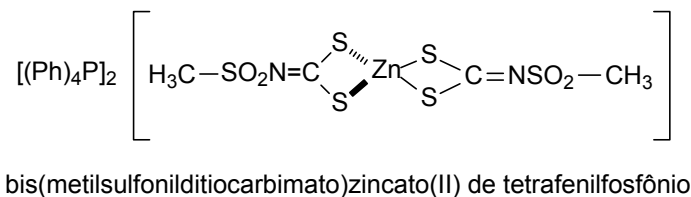


Figura 1.71: Estruturas químicas do bis(metilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrafenilfosfônio e do bis(metilsulfoniltritiocarbimato)zincato(II) de tetrafenilfosfônio.

O complexo de zinco com o ânion tritiocarbimato (Figura 1.71) foi obtido de maneira semelhante àquela utilizada para a preparação dos complexos de zinco descritos no item 1.2.9.3 deste trabalho. Provavelmente devido à degradação do ditiocarbimato e consequente presença de enxofre no meio obteve-se o complexo com tritiocarbimato ao invés do complexo com ditiocarbimato. De maneira semelhante, ao reagir o fenilsulfonilditiocarbimato de potássio com iodo na presença de enxofre, proveniente da degradação do próprio reagente, obteve-se o trissulfeto **5f** (Figura 1.65).

Os espectros no infravermelho de todos dissulfetos obtidos podem ser vistos no Anexo I. A Figura 1.72 mostra, como exemplo, o espectro no infravermelho obtido para o bis(*N*-fenilsulfoniltiocarbimato)dissulfeto de tetrabutylamônio **5a**, em comparação com o ditiocarbimato de potássio precursor **3a**.

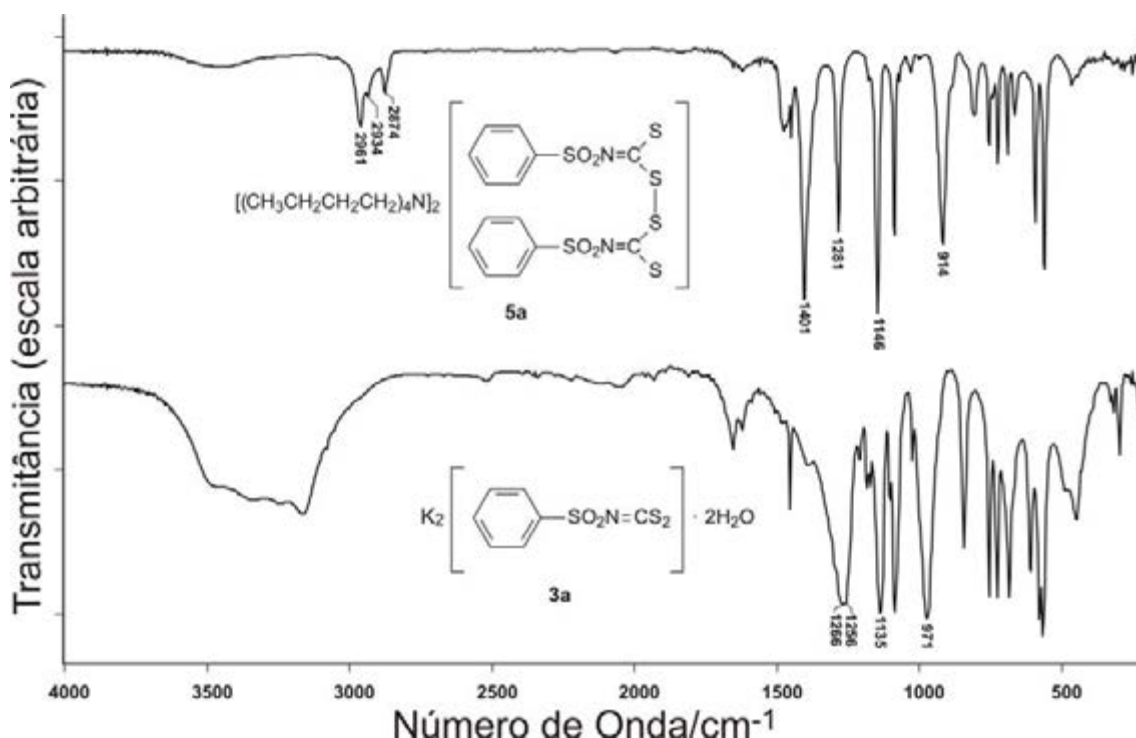


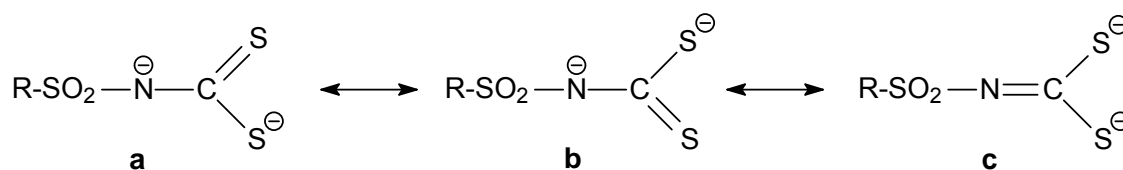
Figura 1.72: Comparação dos espectros no infravermelho dos compostos **5a** e **3a** (pastilhas de CsI)

Assim como no espectro do complexo de zinco correspondente (Figura 1.55), aparecem no espectro do composto **5a** (Figura 1.72) bandas características de estiramentos axiais de ligações C-H de compostos alifáticos em 2961, 2934 e 2874  $\text{cm}^{-1}$ . Tais bandas foram atribuídas ao contra-íon tetrabutilamônio e não estão presentes no espectro do ditiocarbimato correspondente.

Observa-se um deslocamento das bandas no infravermelho dos dissulfetos, em relação ao ditiocarbimato de potássio precursor. A banda referente ao estiramento C=N aumenta de 1266 para 1401  $\text{cm}^{-1}$ , a de estiramento assimétrico de  $\text{SO}_2$  aumenta de 1256 para 1281  $\text{cm}^{-1}$ , enquanto a de estiramento simétrico de  $\text{SO}_2$  aumenta de 1135 para 1146  $\text{cm}^{-1}$ . A banda referente ao estiramento  $\text{CS}_2$  diminui de 971 para 914  $\text{cm}^{-1}$ .

A Figura 1.73 mostra algumas estruturas de deslocalização de elétrons que podem ser feitas para os ânions dissulfeto em comparação com as estruturas feitas para os ânions ditiocarbimato.

## Estruturas de ressonância para os ânions ditiocarbimato



## Estruturas de ressonância para os ânions dissulfeto

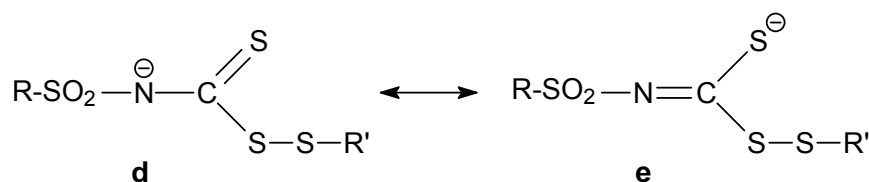


Figura 1.73: Estruturas de deslocalização de elétrons construídas para os ânions dissulfeto em comparação com as estruturas feitas para os ânions ditiocarbimato

Os deslocamentos das bandas, em relação aos ditiocarbimatos de potássio, foram mais pronunciados para os dissulfetos que para os complexos de zinco. A estrutura **e** dos dissulfetos (Figura 1.73), cuja ligação entre o carbono e nitrogênio é do tipo dupla, possui uma maior importância para o híbrido em relação à estrutura **c**. Esse fato é evidente, pois no caso dos complexos existe maior contribuição das estruturas **a** e **b**, e no caso dos dissulfetos a contribuição da estrutura **d**. A ligação entre carbono e nitrogênio possui, portanto, maior caráter de dupla nos dissulfetos em relação aos ditiocarbimatos e aos complexos de zinco. O resultado é o aumento da energia do estiramento C=N e a diminuição da energia do estiramento CS<sub>2</sub>.

A Tabela 1.14 mostra um resumo das principais bandas observadas nos espectros dos dissulfetos e trissulfeto obtidos.

Tabela 1.14: Principais bandas ( $\text{cm}^{-1}$ ) dos espectros no infravermelho dos dissulfetos

Atribuições	5a	5b	5c	5d	5e	*5f	5g	5h
<b>C-H</b>								
Estiramento	-	3095	-	-	3090	3084	-	-
	3066	3064	3076	3071	3060	3057	3067	3052
	-	3035	-	-	-	3016	-	-
	2961	2961	2961	2961	-	-	-	2960
	2934	2939	2937	2937	-	-	-	-
	2874	2875	2875	2875	-	-	-	-
<b>C=N</b>								
Estiramento	1401	1410	1407	1407	1400	1413	1413	1402
<b>CS<sub>2</sub></b>								
Estiramento	914	915	911	913	919	909	906	909
<b>SO<sub>2</sub></b>								
Estiramento assimétrico	1281	1269	1266	1266	1267	1289	1266	1266
Estiramento simétrico	1146	1141	1143	1140	1145	1131	1108	1107

\*Trissulfeto

Os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$  para os compostos **5a-h** podem ser vistos no Anexo II. A Figura 1.74 apresenta, como exemplo, o espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  para o bis(*N*-fenilsulfoniltiocarbimoi)dissulfeto de tetrabutilamônio (**5a**). A Figura 1.75 apresenta o espectro de  $^1\text{H}$  para esse mesmo composto.

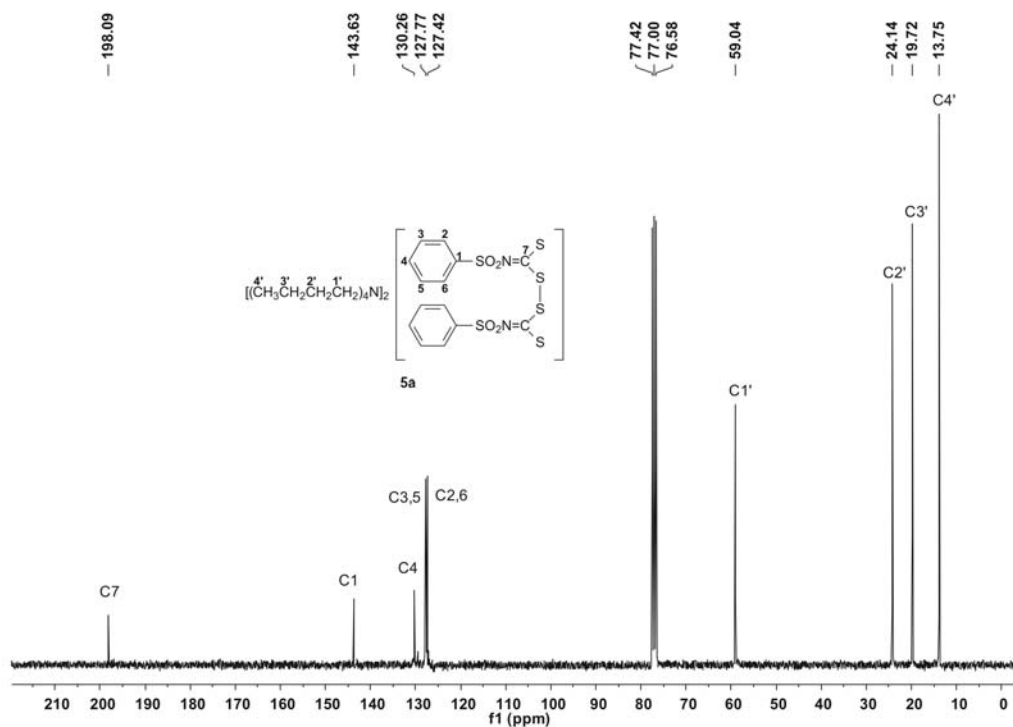


Figura 1.74: Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do bis(*N*-fenilsulfoniltiocarbimoi)dissulfeto de tetrabutilamônio **5a** em  $\text{CDCl}_3$  (75 MHz)



Os sinais do carbono do grupo CS<sub>2</sub> (C7) dos dissulfetos aromáticos apareceram em deslocamentos ainda menores, em torno de  $\delta$  198 ppm, que os sinais dos mesmos carbonos nos espectros dos complexos de zinco, em torno de  $\delta$  210 ppm. Esse fato está de acordo com a teoria de que a ligação entre CN nos dissulfetos possui maior caráter de ligação dupla em relação aos ditiocarbimatos de potássio e aos complexos de zinco. O deslocamento do sinal do carbono C7 comprova que a reação de oxidação dos ditiocarbimatos de potássio ocorreu.

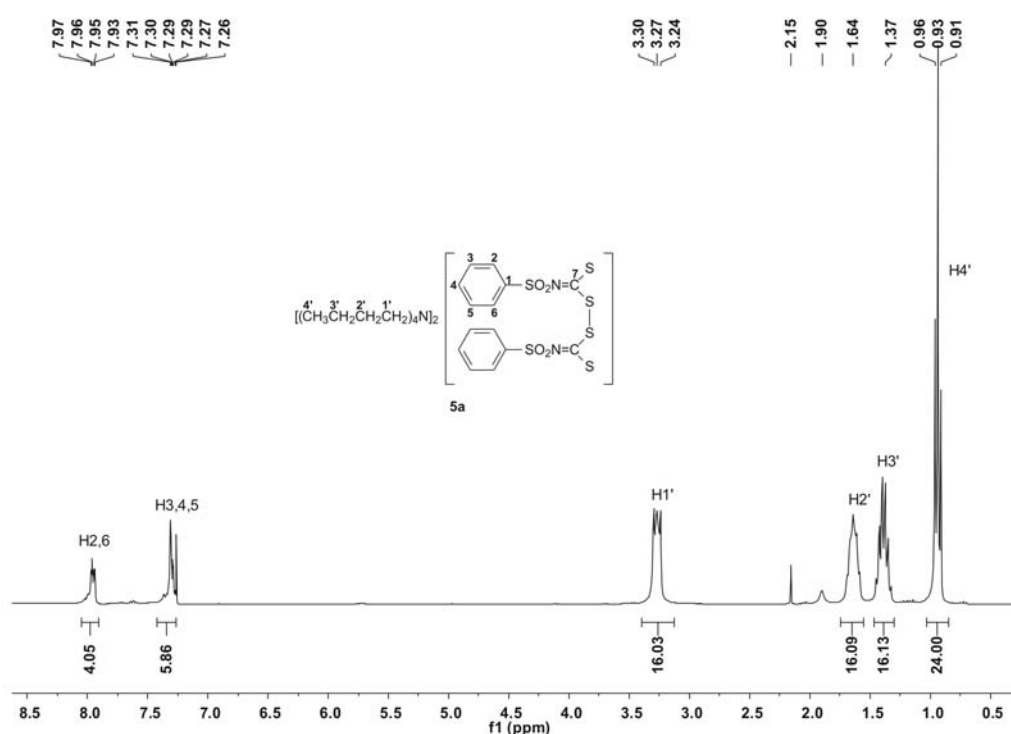


Figura 1.75: Espectro de RMN de <sup>1</sup>H bis(*N*-fenilsulfonilthiocarbimoyl)dissulfeto de tetrabutilamônio **5a** em CDCl<sub>3</sub> (300 MHz)

No espectro de RMN de <sup>1</sup>H do complexo **5a** (Figura 1.75) são observados os sinais dos cátions tetrabutilamônio, cujas áreas confirmam a proporção de 2:1 entre os cátions e os ânions complexos.

Os sinais dos contra-íons tetrabutilamônio e tetrafenilfosfônio dos compostos **5a-d** e **5e-h**, respectivamente, apareceram em deslocamentos

coerentes com aqueles encontrados na literatura para esses cátions, tanto nos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  quanto nos de  $^1\text{H}$  (LINDEMANN, 2004 e OLIVEIRA *et al.*, 2007).

A integração dos sinais dos hidrogênios no espectro de RMN do composto **5g** mostrou uma proporção de 4:1 entre cátions e ânions. Mesmo após sucessivas lavagens e recristalizações, não foi possível a remoção do cloreto de tetrafenilfosfônio em excesso. Entretanto, a difração de raios-X (Figura 1.78) confirma a estrutura do composto **5g**.

A Tabela 1.15 mostra os deslocamentos químicos, multiplicidades e constantes de acoplamento dos carbonos nos ânions dos compostos **5a-h**.

Tabela 1.15: Dados de RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$  ppm, multiplicidade e  $J$ ) dos ânions de **5a-h**

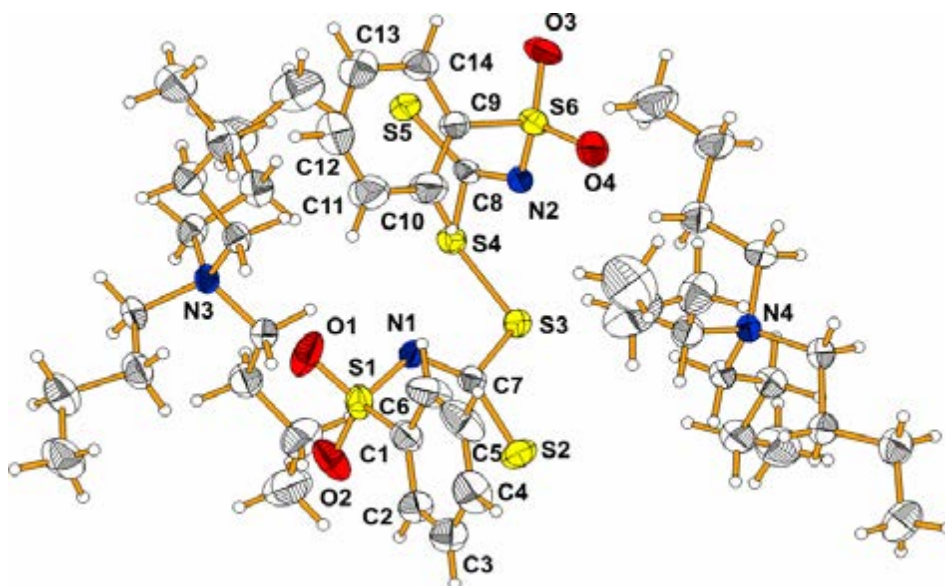
Compostos	C1	C2,C6	C3,C5	C4	C7
<b>5a</b>	143,63	127,42	127,77	130,26	198,09
<b>5b</b>	139,52 (d, $^4J_{\text{C1-F}} = 3,0$ Hz)	130,16 (d, $^3J_{\text{C2,C6-F}} =$ 8,3 Hz)	114,73 (d, $^2J_{\text{C3,C5-F}} =$ 21,8 Hz)	163,89 (d, $^1J_{\text{C4-F}} =$ 248,3 Hz)	198,29
<b>5c</b>	142,04	128,02	129,17	136,45	198,46
<b>5d</b>	142,58	129,30	130,95	124,94	198,34
<b>5e</b>	143,44	129,05	136,56	97,64	196,77
Compostos	C1	C2	C3	C4	C5
<b>5f</b>	38,77	198,54	-	-	-
<b>5g</b>	45,60	8,37	197,54	-	-
<b>5h</b>	51,00	25,47	21,87	13,78	197,71

A Tabela 1.16 mostra os deslocamentos químicos, multiplicidades, constantes de acoplamento e integração dos sinais dos hidrogênios nos ânions dos compostos **5a-h**.

Tabela 1.16: Dados de RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$  ppm, multiplicidade,  $J$  e integração) dos ânions dos de **5a-h**

Compostos	H2,H6	H3,H5	H3,H4,H5	
<b>5a</b>	7,93-8,05 (m, 4H)	-	7,28-7,40 (m, 6H)	
<b>5b</b>	7,93-8,07 (m, 4H)	6,95-7,07 (m, 4H)	-	
<b>5c</b>	7,86-7,97 (m, 4H)	7,24-7,36 (m, 5H, H3,H5+CDCl <sub>3</sub> )	-	
<b>5d</b>	7,80-7,94 (m, 4H)	7,37-7,55 (m, 4H)	-	
<b>5e</b>	7,48-7,56 (m, 4H)	7,61-7,67 (m, 4H)	-	
Compostos	H1	H2	H3	H4
<b>5f</b>	1,75 (s, 6H)	-	-	-
<b>5g</b>	3,37 (q, 4H, $^3J_{\text{H1-H2}} = 6,0$ Hz)	1,25 (t, 6H, $^3J_{\text{H2-H1}} = 6,0$ Hz)	-	-
<b>5h</b>	3,30-3,50 (m, 4H)	1,70-1,85 (m, 8H, H2+H <sub>2</sub> O <sub>CDCl<sub>3</sub></sub> )	1,33 (sext, 4H, $^3J_{\text{H4-H3}} = 7,5$ Hz)	0,82 (t, 6H, $^3J_{\text{H3-H4}} = 7,5$ Hz)

A Figura 1.72 mostra a unidade assimétrica (Diamond 3.0<sup>®</sup>) do bis(fenilsulfoniltiocarbimoi) dissulfeto de tetrabutilamônio (**5a**)

Figura 1.76: Vista molecular obtida por difração de raios-X para o composto **5a**

A substância **5a** se cristaliza no sistema monoclinico e se encaixa no grupo espacial  $P2_1/n$ . A cela unitária possui 4 unidades assimétricas e as seguintes medidas:  $a = 11,9191 (19) \text{ \AA}$ ,  $b = 31,326 (6) \text{ \AA}$ ,  $c = 14,370 (3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90,70 (1)^\circ$ , volume =  $5365,1 (5) \text{ \AA}^3$ .

A Figura 1.73 mostra a unidade assimétrica do bis(4-iodofenilsulfoniltiocarbimoi) dissulfeto de tetrafenilfosfônio monohidratado (**5e**).

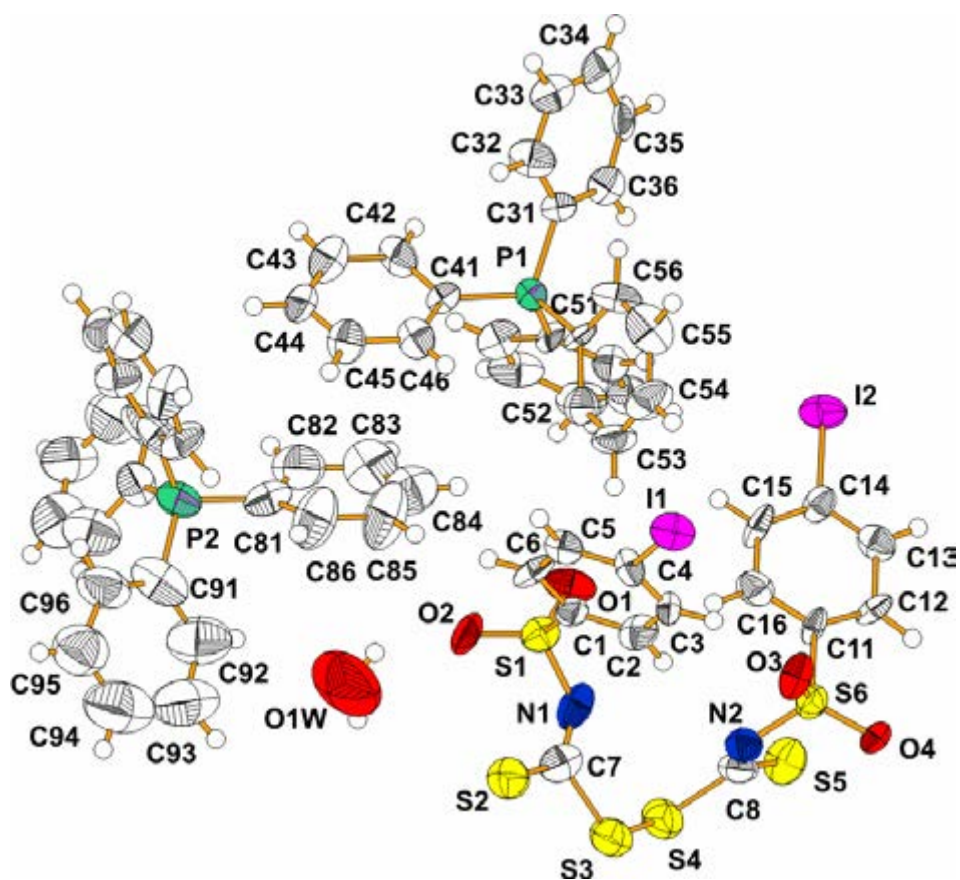


Figura 1.77: Vista molecular obtida por difração de raios-X para o composto **5e**

O dissulfeto **5e** cristaliza no sistema triclinico e se encaixa no grupo espacial  $P\bar{1}$ . A cela unitária possui 2 unidades assimétricas e as seguintes medidas:  $a = 11,072 (2) \text{ \AA}$ ,  $b = 12,439 (3) \text{ \AA}$ ,  $c = 23,8000 (5) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 86,17 (1)^\circ$ ,  $\beta = 77,74 (1)^\circ$ ,  $\gamma = 70,68 (1)^\circ$ , volume =  $3022,7 (9) \text{ \AA}^3$ . É possível notar que no cristal existe uma molécula de água de hidratação. O hidrogênio H1 da água

está direcionado para o oxigênio O2 do dissulfeto **5e** (Figura 1.77). A distância entre esses dois átomos é de 2,16 Å.

Uma molécula de água de hidratação foi também encontrada no cristal do bis(etilsulfoniltiocarbamoil)dissulfeto de tetrafenilfosfônio monoidratado (**5g**). A Figura 1.78 mostra a vista molecular da unidade assimétrica do composto **5g**.

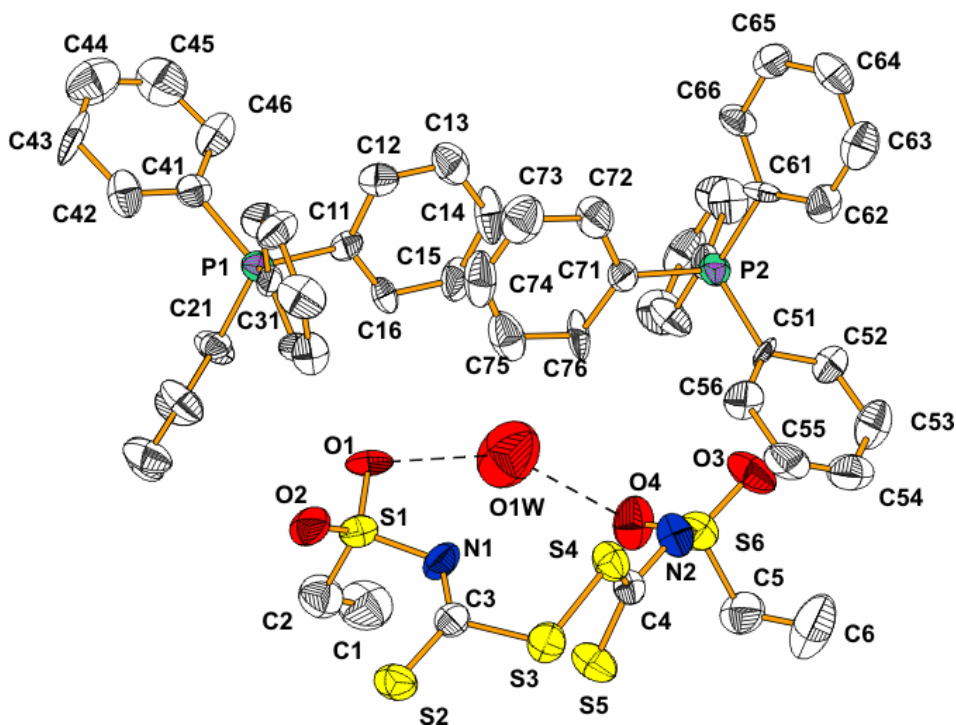


Figura 1.78: Vista molecular da unidade assimétrica do composto **5g**

É notado que os hidrogênios da água estão direcionados para os oxigênios O1 e O4 do dissulfeto **5g**. A distância entre o H1 da água e o oxigênio O4 desse dissulfeto foi de 2,26 Å.

## 1.4 CONCLUSÕES

No desenvolvimento desse trabalho foram sintetizados e caracterizados os seguintes compostos (Figura 1.5):

**Sulfonamidas:** 4-fluorobenzenossulfonamida (**2b**); 4-iodobenzenossulfonamida (**2e**); butanossulfonamida (**2h**); octanossulfonamida (**2i**).

**Sulfonilditiocarbimatos de Potássio:** fenilsulfonilditiocarbimato de potássio diidratado (**3a**); 4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato de potássio diidratado (**3b**); 4-clorofenilsulfonilditiocarbimato de potássio diidratado (**3c**); 4-bromofenilsulfonilditiocarbimato de potássio diidratado (**3d**); 4-iodofenilsulfonilditiocarbimato de potássio diidratado (**3e**); metilsulfonilditiocarbimato de potássio diidratado (**3f**); etilsulfonilditiocarbimato de potássio diidratado (**3g**); butilsulfonilditiocarbimato de potássio diidratado (**3h**); octilsulfonilditiocarbimato de potássio diidratado (**3i**).

**Complexos de Zinco com Sulfonilditiocarbimatos:** bis(*N*-fenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio (**4a**); bis(4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio (**4b**); bis(4-clorofenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio (**4c**); bis(4-bromofenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio (**4d**); bis(4-iodofenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio (**4e**).

**Dissulfetos:** bis(fenilsulfoniltiocarbimoil)dissulfeto de tetrabutilamônio (**5a**); bis(4-fluorofenilsulfoniltiocarbimoil)dissulfeto de tetrabutilamônio (**5b**); bis(4-clorofenilsulfoniltiocarbimoil)dissulfeto de tetrabutilamônio (**5c**); bis(4-bromofenilsulfoniltiocarbimoil)dissulfeto de tetrabutilamônio (**5d**); bis(4-iodofenilsulfoniltiocarbimoil)dissulfeto de tetrafenilfosfônio monoidratado (**5e**); bis(etilsulfoniltiocarbimoil)dissulfeto de tetrafenilfosfônio monoidratado (**5g**); bis(butilsulfoniltiocarbimoil)dissulfeto de tetrafenilfosfônio (**5h**).

**Trissulfeto:** bis(metilsulfoniltiocarbimoil)trissulfeto de tetrafenilfosfônio (**5f**).

As sulfonamidas foram obtidas a pela reação dos respectivos cloretos de sulfonila com amônia. As demais sulfonamidas (**2a**, **2c**, **2d**, **2f**, **2g**) foram adquiridas comercialmente. O grau de pureza dos produtos foi confirmado

pelas faixas de fusão e por cromatografia em camada delgada. Os espectros no infravermelho e de RMN  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$  estão de acordo com os encontrados na literatura (LINDEMANN, 2004, CUNHA, 2008, AMIN, 2007).

Os sulfonilditiocarbimatos de potássio (**3a-i**) foram obtidos pela reação das respectivas sulfonamidas com dissulfeto de carbono em meio básico. Os espectros no infravermelho e de RMN  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$  obtidos para os compostos estão de acordo com os encontrados na literatura (LINDEMANN, 2004, CUNHA, 2008, AMIN, 2007). Para os ditiocarbimatos **3d** e **3e**, foram feitos estudos por difração de raios-X. Já existiam na literatura estudos de difração dos ditiocarbimatos **3a-c** (HUMMEL 1989 e 1989a, OLIVEIRA *et al.*, 2004; AMIN *et al.*, 2008). Com os novos estudos foi possível completar os dados de difração para a série de ditiocarbimatos de potássio aromáticos com os substituintes halogênicos na posição 4 do anel.

Os bis(*N*-R-sulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio foram obtidos a partir da reação dos respectivos ditiocarbimatos com acetato de zinco e brometo de tetrabutilamônio. Os espectros de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  dos complexos de zinco apresentaram os sinais esperados. As áreas dos sinais dos hidrogênios tiveram integração consistente com a proporção de 2:1 entre o cátion tetrabutilamônio e o ânion complexo.

A banda referente ao estiramento das ligações CN nos complexos aparece em números de onda superiores quando comparada à banda para o mesmo estiramento nos espectros no infravermelho dos ditiocarbimatos de potássio correspondentes. Por outro lado, a banda de estiramento de ligações  $\text{CS}_2$  aparece em números de onda inferiores quando a mesma comparação é feita. Esses deslocamentos indicam a complexação dos ligantes ditiocarbimato com o zinco através dos átomos de enxofre. A complexação faz aumentar o caráter de dupla ligação entre o nitrogênio e o carbono, e o de ligação simples entre o carbono e os átomos de enxofre do grupo  $\text{CS}_2$ . A formação dos complexos também foi confirmada pelo surgimento de uma banda de estiramento da ligação Zn-S nos espectros vibracionais dos complexos.

O sinal de RMN de  $^{13}\text{C}$  para o carbono do grupo  $\text{N}=\text{CS}_2$  aparece em deslocamento químico inferior nos espectros dos complexos de zinco em relação ao sinal para o mesmo carbono no espectro dos ditiocarbimatos de

potássio. Essa variação no  $\delta$  confirma a ocorrência da complexação com o zinco.

Os dados de difração de raios-X para os complexos **4b** e **4e** confirmaram as estruturas propostas para estas substâncias e mostraram uma geometria tetraédrica em torno do átomo de zinco.

Os ânions dissulfetos são inéditos na literatura, exceto o de **5c**, que já foi isolado na forma de seu sal de tetrafenilarsônio (HUMMEL *et al.*, 1989). Os deslocamentos de bandas e sinais que acontecem nos espectros dos complexos em comparação com os ditiocarbimatos precursores ocorrem também para os dissulfetos. No entanto, esses deslocamentos são mais pronunciados no caso dos dissulfetos, devido à diminuição da conjugação do sistema, após a reação de oxidação dos ditiocarbimatos precursores. Nos espectros de RMN de  $^1\text{H}$ , as áreas dos sinais dos hidrogênios mostraram a proporção de 2:1 entre os cátions e o ânion dissulfeto, exceto para o composto **5g**. Os estudos cristalográficos feitos com os dissulfetos confirmaram as estruturas propostas.

Na tentativa de se obter o dissulfeto com o grupo metila, foi isolado o bis(metilsulfoniltiocarbimato)trissulfeto de tetrafenilfosfônio (**5f**). Provavelmente, a presença de enxofre no meio reacional, devida à degradação do próprio ditiocarbimato precursor, fez com que fosse obtido o trissulfeto e não o dissulfeto. A obtenção do trissulfeto **5f** foi confirmada pelo estudo de cristais dessa substância por difração de raios-X.



## 2 CAPÍTULO 2

### AVALIAÇÃO DO POTENCIAL ANTIFÚNGICO DOS COMPLEXOS DE ZINCO E DOS DISSULFETOS DERIVADOS DE DITIOCARBIMATOS

#### 2.1 INTRODUÇÃO

Em 1969 Wittaker propôs a organização dos organismos em cinco reinos. Os procariontes, que não possuem um núcleo celular verdadeiro, constituíram um reino chamado *Monera*. Os eucariontes, cujas células possuem um núcleo verdadeiro contendo o material genético, foram divididos em quatro reinos distintos. Eucariontes unicelulares formavam o reino *Protista*. Os eucariontes multicelulares foram divididos nos reinos *Plantae*, *Fungi* e *Animalia*. As plantas foram classificadas como organismos autotróficos, por produzem seu próprio alimento através da fotossíntese. Os fungos e animais foram ditos heterotróficos, devido sua sobrevivência depender, respectivamente, da absorção ou ingestão de alimentos (CARLILE *et al.*, 2006).

Com o avanço da tecnologia, foi possível a diferenciação dos organismos em nível molecular. Desse modo, foi proposta uma nova divisão. A vida na Terra pode ser classificada em três grupos, chamados domínios: *Bacteria*, *Achaea* e *Eucaria* (Figura 2.1).

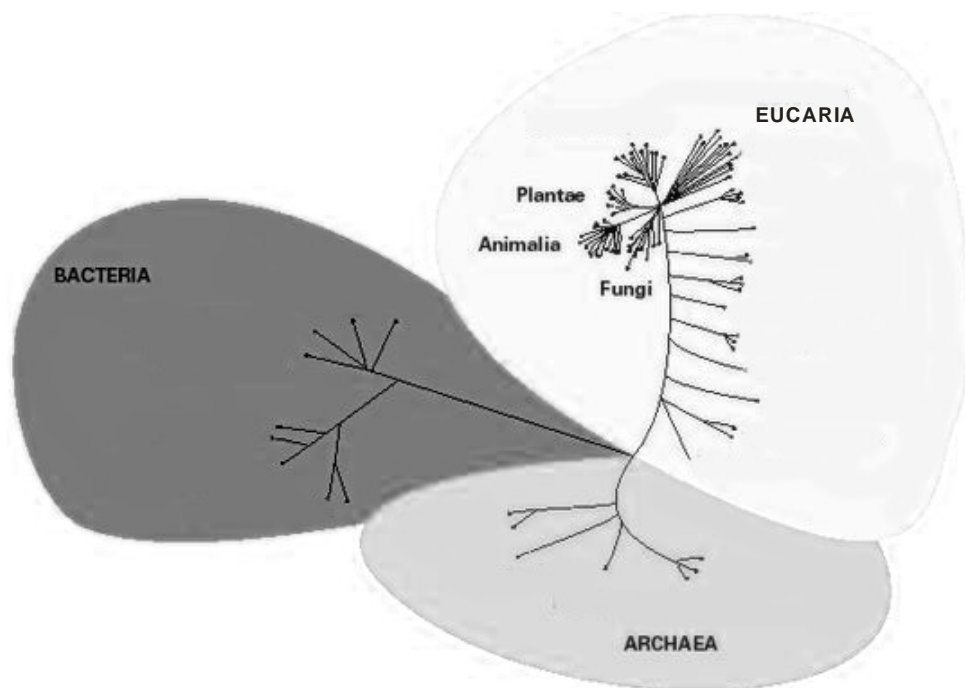


Figura 2.1: Árvore filogenética mostrando a relação entre os três domínios: *Bacteria*, *Archaea* e *Eucaria*

Em acordo com a classificação atual, o reino *Fungi* compreende organismos eucariontes, heterotróficos, com espécies multicelulares e unicelulares. São divididos em três classes fundamentais: leveduras, filamentosos (bolores ou mofos) e macroscópicos (cogumelos).

Os fungos são fundamentais na manutenção do equilíbrio natural dos ecossistemas e, juntamente com as bactérias, decompõem os cadáveres e os resíduos de seres vivos. Desse modo, os decompositores colaboram na reciclagem de materiais no solo e na água e exercem um papel essencial nas cadeias e teias alimentares (CARLILE, 2006).

Alguns fungos são usados na alimentação como, por exemplo, o *Agaricus campestris*. Leveduras como o *Saccharomyces cerevisiae* são usadas na fabricação de pão e bebidas alcoólicas, e outras são usadas na fabricação de queijos. A penicilina, um dos primeiros antibióticos a ser empregado com sucesso no combate a infecções causadas por bactérias, foi extraída do ascomiceto *Penicillium chrysogenum*. Hoje, com a tecnologia do DNA recombinante é possível levar os fungos a produzir hormônios e vacinas

(CARLILE *et al.*, 2006). Entretanto, algumas espécies de fungo podem ser patogênicas a animais e plantas.

Os fungos estão entre os principais causadores de doenças que afetam as espécies de plantas cultivadas, tanto nos períodos pré como pós-colheita. A doença requeima da batata, dizimou os batatais da Irlanda em 1845. A brusone do arroz causou (e ainda causa) grandes perdas nessa cultura na Índia. No Sri Lanka, a cultura do café foi substituída pela de chá, devido à ferrugem do cafeeiro (ZAMBOLIM *et al.*, 2008).

O fungo *Microcyclus ulei* é o principal causador do chamado mal-das-folhas da seringueira. O mal-das-folhas é uma doença severa que ataca, principalmente nos períodos chuvosos, indivíduos da espécie *Hevea brasiliensis* (seringueira). Causa necrose de folhas e galhos, deformação das folhas, desfolhagem prematura. A árvore doente não tem um desenvolvimento normal e a produção do látex acaba sendo comprometida (GUYOT *et al.*, 2001; FERNANDO *et al.*, 2001; RIPPEL e BRAGANÇA, 2009).

O gênero *Colletotrichum* se destaca como o mais importante agente causador de doenças, tanto pré como pós-colheita, em frutos e hortaliças. Seu desenvolvimento, geralmente é favorecido por umidade e temperatura alta (CARLILE *et al.*, 2006). O gênero *Colletotrichum* causa antracnose em diversas culturas de importância econômica. Por exemplo, *C. gloeosporioides* ataca banana, mamão, melancia, manga, goiaba e uva (BERGAMIN-FILHO *et al.*, 1995; ZAMBOLIM *et al.*, 1997; KIMATI *et al.*, 2005). No mamoeiro, por exemplo, o complexo antracnose, podridão peduncular e mancha chocolate, causado por *C. gloeosporioides* nas épocas chuvosas, pode reduzir a produção em até 80% (ZAMBOLIM *et al.*, 2008).

Uma maneira rápida e eficiente de se controlar doenças em plantas, causada por fungos, é com o uso de agroquímicos. O controle químico pode prevenir infecções de patógenos, ou erradicar o agente causal já instalado nos tecidos da planta hospedeira. Além disso, pode atuar rapidamente, reduzindo a penetração e a infecção dos patógenos no interior da planta. Para o controle de muitas doenças em curto prazo, o uso de agroquímicos tem sido a única medida viável (ZAMBOLIM *et al.*, 2008).

Os agentes químicos de controle de doenças e pragas podem ser produtos de origem natural ou sintética, compostos orgânicos ou inorgânicos. Novos agroquímicos podem ser obtidos a partir do estudo das características dos compostos ativos conhecidos e da preparação e avaliação da atividade de compostos análogos. Antes que esses novos compostos cheguem ao mercado, é necessário um estudo minucioso de suas propriedades físico-químicas, suas atividades biológicas, toxicidade a outros seres vivos e impactos ambientais.

O processo de criação de um novo produto comercial envolve muitas etapas, ao longo de vários anos de pesquisa e ao custo de dezenas de milhões de dólares. A Tabela 2.1 mostra um esquema das fases de desenvolvimento de um agroquímico, bem como o tempo mínimo de duração, a taxa de sucesso e o custo estimado.

Tabela 2.1: Esquema das fases de desenvolvimento de um novo agroquímico

Fase de Desenvolvimento	Tempo Mínimo (anos)	Taxa de Sucesso (1/n)	Custo Total (US\$ milhões)
1 - Síntese das primeiras moléculas e testes biológicos preliminares	1	150	68
2 - Síntese de novos compostos e testes de campo	2	20	16,5
3 - Otimização do processo de síntese, testes de campo em larga escala e avaliação da segurança do produto	2	5	10,5
4 - Desenvolvimento final e registro	3	1,5	14
Do laboratório para o campo	8	22.500	94

Fonte: Barbosa (2004)

A taxa de sucesso ( $1/n$ ) é uma estimativa do número médio de compostos que precisam ser sintetizados em cada fase para resultar em um composto para a fase seguinte. Em média, é necessária a obtenção e avaliação de 22.500 novos compostos, para que apenas um chegue ao mercado.

O mercado mundial de agroquímicos movimenta bilhões de dólares por ano. Em 2005 o mercado atingiu a marca de quase U\$ 32 bilhões em vendas (AGROW, 2009). Nesse ano, o Brasil ficou com uma fatia de aproximadamente 13,1% do mercado, com um montante de U\$ 4,2 bilhões em vendas de agroquímicos. Atualmente o Brasil, com um montante de investimentos na ordem de U\$ 7 bilhões, ultrapassou os Estados Unidos U\$ 6,7 bilhões, e é o país que mais investe nesse mercado (SINDAG, 2009).

As vendas de fungicidas representam aproximadamente 22% do mercado de agroquímicos, ficando atrás dos herbicidas (48%) e inseticidas (25%) (AGROW, 2009). Apesar de estar em terceiro lugar no montante de vendas, o mercado dos fungicidas está em expansão no Brasil, com crescimento de 21% de 2007 para 2008 (SINDAG, 2009).

Entretanto, apesar do mercado de fungicidas ser crescente, o insucesso no controle de patógenos, muitas vezes, é atribuído ao princípio ativo. Existem muitas outras causas que devem ser levadas em consideração, como por exemplo, diagnose incorreta do agente causal, clima extremamente favorável a doenças, emprego do controle químico como única medida para redução da severidade das doenças, emprego de um único fungicida para o controle da doença. Esse último fator pode levar ao que é denominado resistência. Com a repetição das aplicações de um mesmo princípio ativo, os agentes causadores das pragas e doenças, são forçados a uma pressão de seleção e por algum mecanismo de variabilidade, como por exemplo a mutação, adquirem resistência ao agroquímico. Alguns produtos perdem totalmente a sua função, sendo necessária a sua substituição. Assim, mesmo que estejam disponíveis no mercado produtos químicos eficazes, a pesquisa de novos compostos ativos é de fundamental importância. (ZAMBOLIM, *et al.*, 2009).

Os ditiocarbamatos (Figura 2.2a), introduzidos no mercado como fungicidas nas décadas de 1930-40, são um grupo de substâncias muito

estudado. Além de inibidores no crescimento de fungos e bactérias, os ditiocarbamatos têm aplicações como aceleradores e antioxidantes no processo de vulcanização da borracha (NIEUWENHUIZEN *et al.*, 1999; KRUGER e MCGILL, 1992). Alguns ditiocarbamatos são farmacologicamente ativos e são utilizados no tratamento do alcoolismo, câncer, e AIDS (SZOLAR, 2007; GÜZEL e SALMAN, 2006).

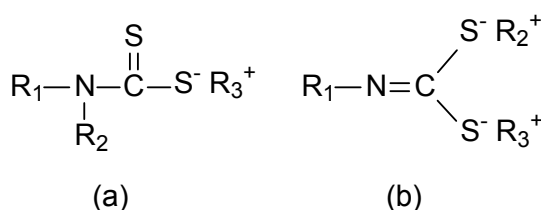


Figura 2.2: Estruturas químicas genéricas dos ditiocarbamatos (a) e dos ditiocarbimatos (b)

A introdução dos ditiocarbamatos como inibidores do crescimento de fungos marcou o começo do uso dos produtos químicos orgânicos para o controle de doenças de plantas em grande escala.

Antes dos ditiocarbamatos foram utilizadas várias formulações de agroquímicos contendo enxofre, cobre, arsênio, e até mercúrio. Hoje a utilização de compostos a base de arsênio e mercúrio têm seu uso proibido no Brasil. O grupo dos triazóis foi introduzido no final da década de 1980 e em 1990 chegaram ao mercado as estrobilurinas (ZAMBOLIM *et al.*, 2008).

Até a década de 1960 os fungicidas eram, quase que exclusivamente, classificados como protetores de partes externas de plantas. No final da década de 60 surgiram os fungicidas sistêmicos. Esses possuíam a propriedade de se translocarem através do sistema vascular da planta protegendo-a e erradicando uma infecção fúngica já estabelecida (ZAMBOLIM, 2006 e 2006a).

Os fungicidas protetores, dentre eles os ditiocarbamatos, são considerados os mais importantes e os mais empregados no controle de doenças de plantas, devido ao baixo custo, baixa toxicidade a seres humanos e

animais, amplo espectro de ação, baixa fitotoxicidade. Além disso, eles raramente induzem resistência ou provocam seleção no surgimento de mutantes resistentes na população dos fungos (ZAMBOLIM, 2006).

A Figura 2.3 mostra alguns exemplos de ditiocarbamatos e derivados empregados no controle de fungos.

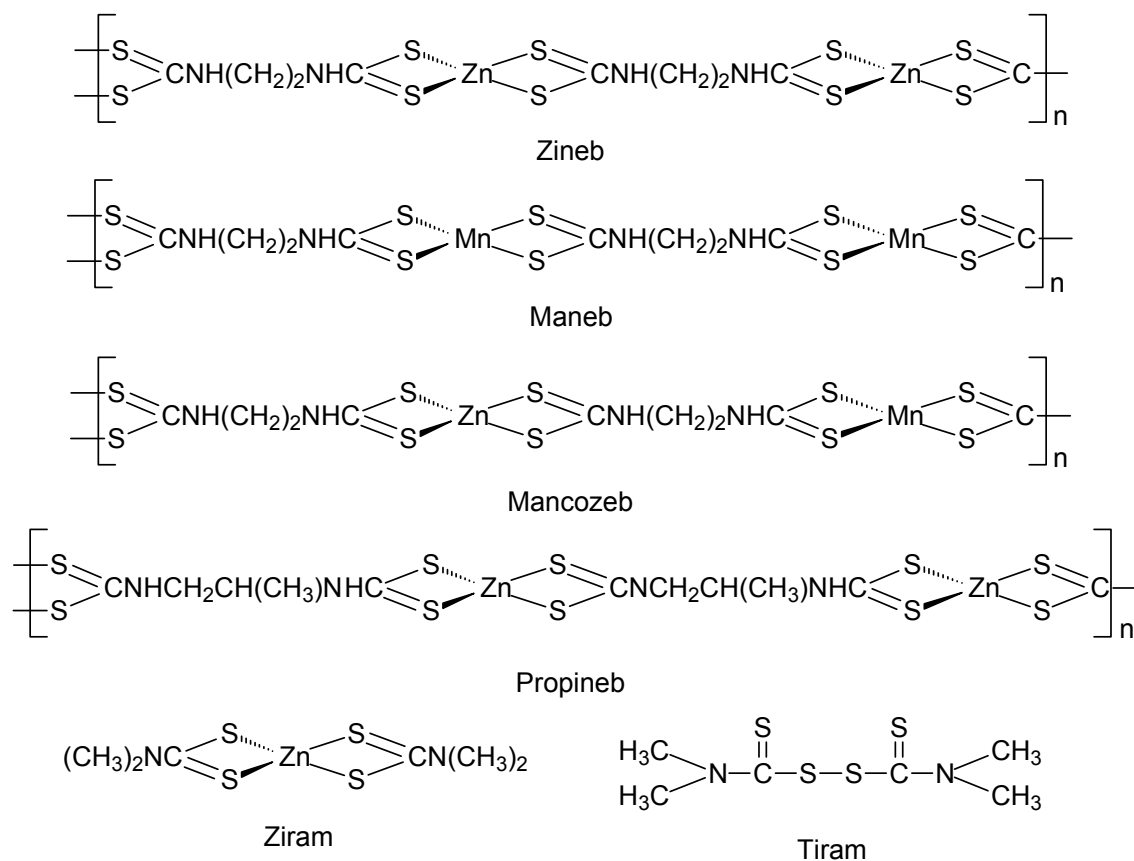


Figura 2.3: Estruturas químicas de alguns ditiocarbamatos e derivados utilizados como fungicidas

Os ditiocarbamatos são susceptíveis a decomposição em condições normais de estocagem, exposição à umidade, luz e alta temperatura. A degradação desses compostos em água, solo, plantas e animais, parece seguir o mesmo caminho. Pode ocorrer a degradação do complexo metálico e reações de oxidação levando a formação de dissulfeto de carbono,

etilenodiamina, etilenotiuréia, dissulfeto de etilenotiuram, monossulfeto de etilenotiuram, isotiocianatos, sulfetos metálicos e enxofre elementar (ZAMBOLIM, 2006; ROBERTS e HUTSON, 1999).

Os fungicidas a base de enxofre possuem propriedades erradicantes externamente ao vegetal e atuam na cadeia transportadora de elétrons, impedindo formação de ATP e causando acúmulo de H<sub>2</sub>S e SO<sub>2</sub>. Os isotiocianatos podem se ligar a proteínas e enzimas, afetando os processos metabólicos. Também podem formar quelatos com íons metálicos essenciais ao metabolismo como Cu<sup>2+</sup> ou Zn<sup>2+</sup>. O resultado é a inibição do crescimento ou a morte do fungo (ZAMBOLIM *et al.*, 2008).

A Figura 2.4 mostra um exemplo da formação de alguns produtos devidos à degradação do Mancozeb (ROBERTS e HUTSON, 1999).

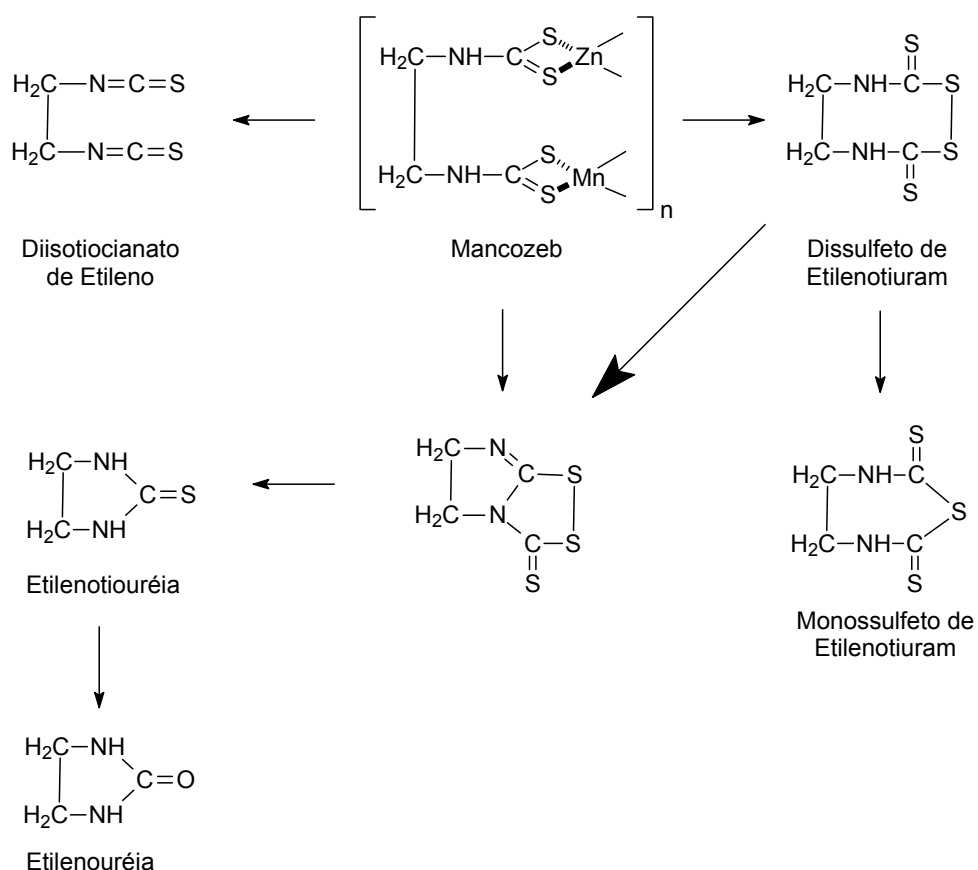


Figura 2.4: Alguns produtos que podem ser formados devido a degradação do Mancozeb



Os ditiocarbimatos (Figura 2.2b) são pouco relatados na literatura, apesar de apresentarem relativa semelhança estrutural com os ditiocarbamatos. Estudos apontam que complexos de zinco(II), platina(II) e estanho(IV), com ditiocarbimatos possuem atividades antifúngica (LINDEMANN, 2004; AMIN, 2007; REIS, 2009). Outros estudos mostram que ditiocarbimatos de zinco(II) e níquel (II) podem ser usados como aceleradores no processo de vulcanização da borracha natural (MARIANO *et al.*, 2007 e 2008; CUNHA, 2008). Embora sejam comercializados dissulfetos derivados de ditiocarbamatos (Figura 2.3) para uso como agroquímicos ou como aceleradores de vulcanização da borracha, ainda não existem estudos de atividades biológicas ou aceleradora da vulcanização envolvendo dissulfetos derivados de ditiocarbimatos, os sais bis(R-sulfoniltiocarbimoil)dissulfetos obtidos nesse trabalho.

Assim sendo, o objetivo desse trabalho é a avaliar a atividade antifúngica de alguns dos compostos sintetizados (**4b-4e** e **5b-5e**) (Figura 2.5) contra *Colletotrichum gloeosporioides*, patógeno de hortaliças e fruteiras, verificando a influência dos halogênios substituintes no anel aromático na inibição do crescimento fúngico. Assim, espera-se contribuir com novos dados a respeito da atividade biológica de complexos de zinco com ditiocarbimatos e de bis(sulfoniltiocarbimoil)dissulfetos.

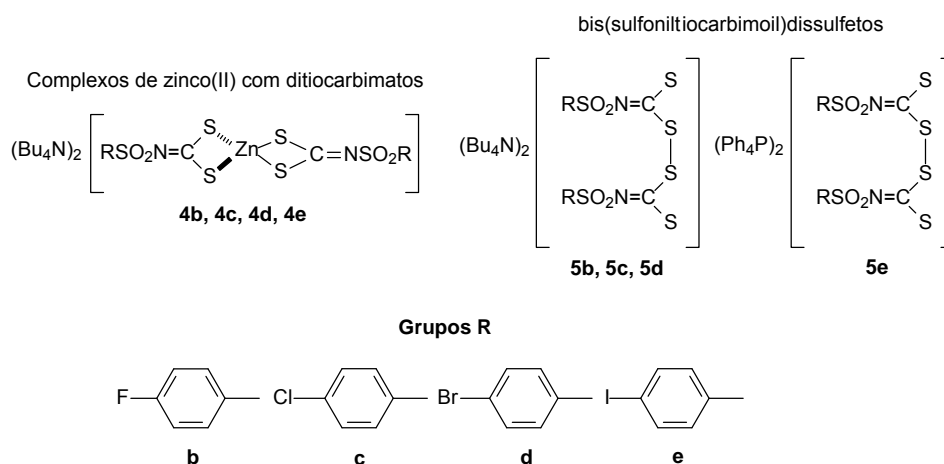


Figura 2.5: Compostos avaliados quanto a ação antifúngica contra *Colletotrichum gloeosporioides*

## 2.2 Material e Métodos

Os ensaios biológicos foram feitos no Laboratório de Proteção de Plantas do Departamento de Fitopatologia da Universidade Federal de Viçosa.

O método aplicado foi o *Poison Food* (CHUTIA *et al.*, 2009; SINGH *et al.*, 2006; SRIDHAR *et al.*, 2003) contra fungos da espécie *Colletotrichum gloeosporioides*, isolados de tecidos de mamão (*Carica papaya L.*) com sintomas de antracnose.

### 2.2.1 Meio de Cultivo

O meio de cultura utilizado foi o BDA (Batata, Dextrose, Ágar) da Difco. Utilizou-se ainda o antibiótico sulfato de estreptomicina (Sigma-Aldrich), dimetilsulfóxido (Vetec Química Fina), formaldeído (Merck) e etanol comercial (70%). Como controle foi utilizado o fungicida comercial Folicur 200 CE<sup>®</sup> (Bayer), cujo princípio ativo é o tebuconazol (20% m/v).

### 2.2.2 Equipamentos

A esterilização por vapor úmido foi feita em autoclave vertical (Fanem MOD. 415). O manuseio do material biológico foi feito em câmara de fluxo laminar equipada com luz ultravioleta (Veco). Foram utilizados ainda forno de microondas (Brastemp), câmara incubadora B.O.D (Nova Etica) e lupa estereoscópica (Zeiss).

### 2.2.3 Preparo do Meio de Cultura

O meio de cultura foi preparado dissolvendo-se 39 g de BDA (Batata-Dextrose-Ágar) em 1000 mL de água destilada. A mistura foi agitada

vigorosamente por cerca de 3 minutos. O meio foi dividido igualmente em 20 erlenmeyers de 125 mL, sendo 50 mL de meio para cada um. Vedaram-se os erlenmeyers com bucha de algodão e papel alumínio.

Após esse processo, os erlenmeyers contendo os meios de cultura foram autoclavados por vapor úmido, a 121°C e pressão de 1,2 kgf.cm<sup>-2</sup> durante 20 minutos. Os meios de cultura assim preparados foram armazenados em local limpo e seco no laboratório.

#### 2.2.4 Repicagem dos Fungos

O meio de cultura BDA preparado como descrito no item 2.2.3 foi fundido em forno microondas. Após o aquecimento, foi agitado até que a temperatura do sistema estivesse próxima de 45°C.

Em uma capela de fluxo laminar, as buchas de algodão foram removidas e adicionaram-se cerca de 25 mg de sulfato de estreptomicina para cada 50 mL de meio. Cerca de 10 mL de meio foram transferidos para placas de Petri, preparando-se um total de 10 placas. Após a solidificação do BDA, isolados de fungos de *Colletotrichum gloeosporioides* (Penz e Sacc.), foram repicados sobre as placas. Estas foram vedadas com papel filme e transferidas para uma câmara incubadora B.O.D. à temperatura de 25°C, sob um regime diário de oito horas de luz.

Os esporos do *C. gloeosporioides* são de uma cor alaranjada característica. Na primeira tentativa de repicagem, não foi observada essa cor, e sim uma cor negra. Observaram-se, então, as colônias com o uso da lupa estereoscópica e descobriu-se que haviam sido contaminadas por ácaros. As colônias contaminadas foram descartadas.

Como não se sabia a origem da contaminação, foi feita uma desinfecção na capela de fluxo laminar e na incubadora. A capela foi desinfetada com álcool 70% e luz ultravioleta. A desinfecção da incubadora foi feita por formaldeído. Retiraram-se todas as placas da incubadora e deixou-se um recipiente aberto, contendo formaldeído, por 24 horas. Após esse período retirou-se o formaldeído e após 72 horas utilizou-se a incubadora normalmente. Uma nova

tentativa de repicagem foi feita e dessa vez as colônias de *C. gloeosporioides* não apresentaram contaminação por ácaros.

### 2.2.5 Montagem dos Ensaios Biológicos

Discos de micélio do fungo *C. gloeosporioides*. (6 mm de diâmetro) foram colocados no centro de placas de Petri contendo 10 mL de meio de cultura (BDA), dimetilsulfóxido (1 mL/100 mL de meio), as substâncias teste **4b-4e** nas concentrações de 0,4, 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0 mmol/L e **5b-5e** nas concentrações de 0,5, 1,0, 1,5, 2,0 e 2,5 mmol/L. Sulfato de estreptomicina (25 mg/50 mL de meio) foi adicionado para evitar a contaminação por bactérias.

É usual a expressão da atividade de fungicidas em massa (partes por milhão). Entretanto, a adição de uma massa igual dos fungicidas, acarreta em adição de quantidades de matéria diferentes, devido às diferentes massas molares das substâncias testadas. Assim, uma substância pode se mostrar mais ativa, não por sua atividade intrínseca, mas por estar presente em maior concentração molar que outra.

Neste trabalho, a atividade foi expressa em quantidade de matéria por litro. Assim puderam-se avaliar, com precisão, as atividades intrínsecas a cada substância, eliminando a variável massa.

Cada amostra foi preparada em 5 repetições e as placas foram mantidas em incubadora a 25 °C por 10 dias. Os halos de crescimento fúngico foram medidos a cada 24 horas a partir do segundo dia.

Através dos dados de crescimento fúngico no último dia de experimento, foi possível a obtenção das curvas dose-inibição. Essas curvas foram obtidas por regressão linear no programa Microsoft-Excel (MICROSOFT, 2007).

Além dos complexos **4b-4e** e dos dissulfetos **5a-5e**, foi testado o tebuconazol contido na formulação do fungicida comercial. As doses do fungicida comercial foram feitas com base na quantidade molar de tebuconazol. Foi preparado um branco (5 repetições) contendo apenas BDA, dimetilsulfóxido e o antibiótico. Testou-se também o brometo de tetrabutylamônio 3,1 mmol/L (1000 ppm).

### 2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os ensaios biológicos foram feitos pelo método *Poison Food*. Essa técnica desempenha um importante papel dentre os ensaios biológicos para descobrir a bioeficácia de um composto (SINGH *et al.*, 2006). A técnica envolve o crescimento do patógeno (fungo) em um meio de cultura sintético, no qual foi incorporado o composto cujo potencial antifúngico se quer avaliar. Uma estimativa do potencial antifúngico daquele princípio ativo é obtida através da medida do diâmetro do halo da colônia em comparação com o controle negativo (branco), preparado na ausência da substância testada.

O crescimento fúngico foi avaliado medindo-se os halos em quatro direções e obtendo-se o valor médio do crescimento ao longo de dez dias de ensaio (Figura 2.6).

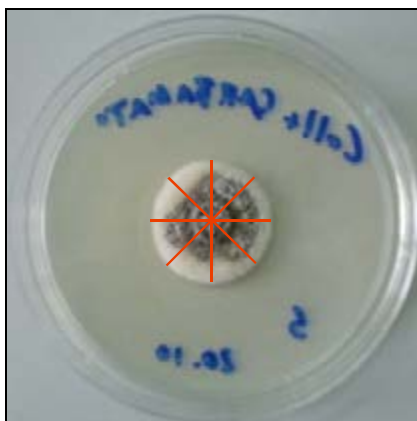


Figura 2.6: Representação da medição dos halos de crescimento durante o teste

As porcentagens de inibição foram calculadas substituindo-se os valores obtidos na Equação 2.1, onde  $C_b$  é a média de crescimento do controle (branco) e  $C_s$  é a média de crescimento do fungo em contato com as substâncias do teste.

$$\% \text{Inibição} = \frac{(C_b - C_s)}{C_b} 100\% \quad \text{Equação 2.1}$$

A avaliação da atividade antifúngica para os compostos **4b-e** foi publicada durante o desenvolvimento desse trabalho (ALVES *et al.*, 2009, Anexo V).

O Folicur é um fungicida sistêmico de largo espectro de ação com efeito erradicante. Contém o princípio ativo tebuconazol, do grupo dos triazóis, e alguns aditivos, como óleos minerais e emulsificantes. Fungicidas do grupo dos triazóis inibem a síntese do ergosterol, um importante componente da membrana plasmática dos fungos (ZAMBOLIM *et al.*, 2008). O tebuconazol inibiu completamente o crescimento de *C. gloeosporioides* em todas as concentrações testadas, comprovando a alta eficácia do produto. É importante lembrar que os aditivos presentes na formulação do produto comercial tornam o fungicida ainda mais eficaz.

A Figura 2.7 mostra o crescimento fúngico do controle ao longo dos dez dias de experimento em comparação com o crescimento do fungo em contato com os complexos de zinco (**4b-e**) na concentração de 2,0 mmol/L. O crescimento fúngico em todas as concentrações testadas pode ser visto no Anexo IV.

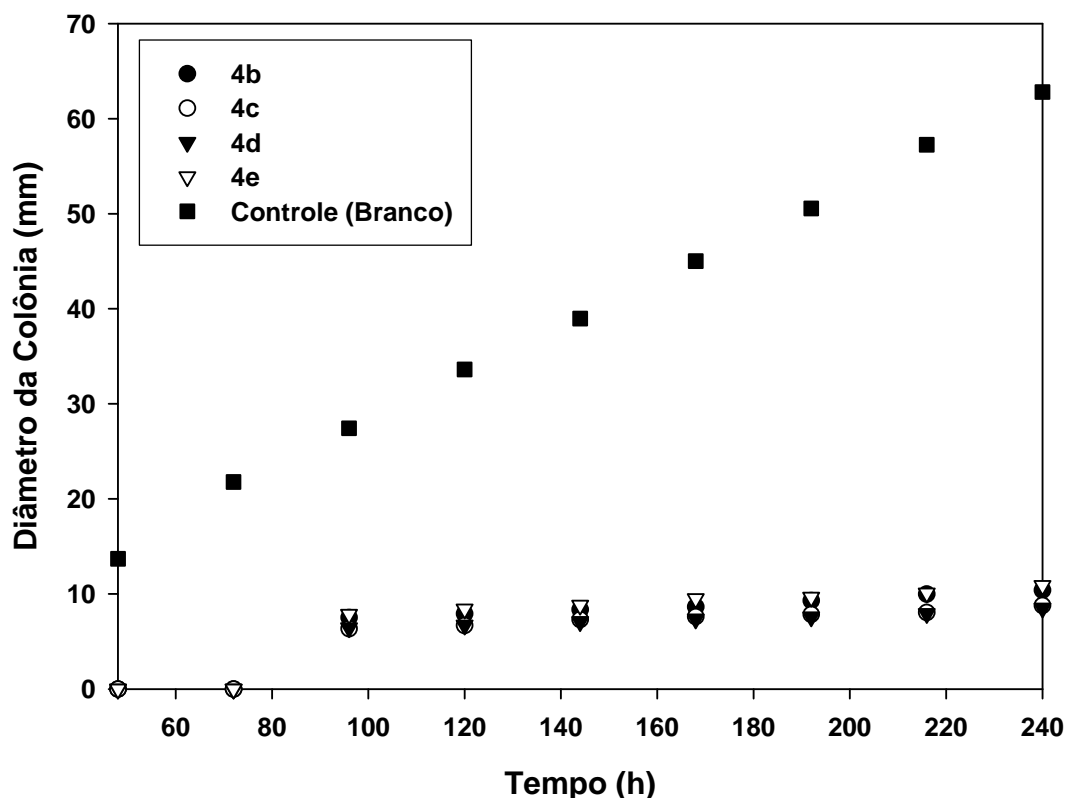


Figura 2.7: Diâmetro da colônia de *C. gloeosporioides* durante dez dias de incubação a 25 °C quando tratadas com os compostos **4b-e** (2,0 mmol/L) em comparação com o controle (100% de crescimento)

É possível observar na Figura 2.7, que todos os compostos, na concentração de 2,0 mmol/L, foram ativos contra o fungo *C. gloeosporioides*. Nessa concentração o crescimento fúngico só foi observado a partir do quarto dia de avaliação e não houve diferença na percentagem de inibição entre os compostos. Após o quarto dia, o crescimento ficou estático até o último dia de observação. No controle, o fungo cresceu linearmente do primeiro ao décimo dia.

A Figura 2.8 mostra o crescimento fúngico do controle em comparação com o crescimento do fungo em contato com as substâncias **4b-e** na concentração de 1,0 mmol/L.

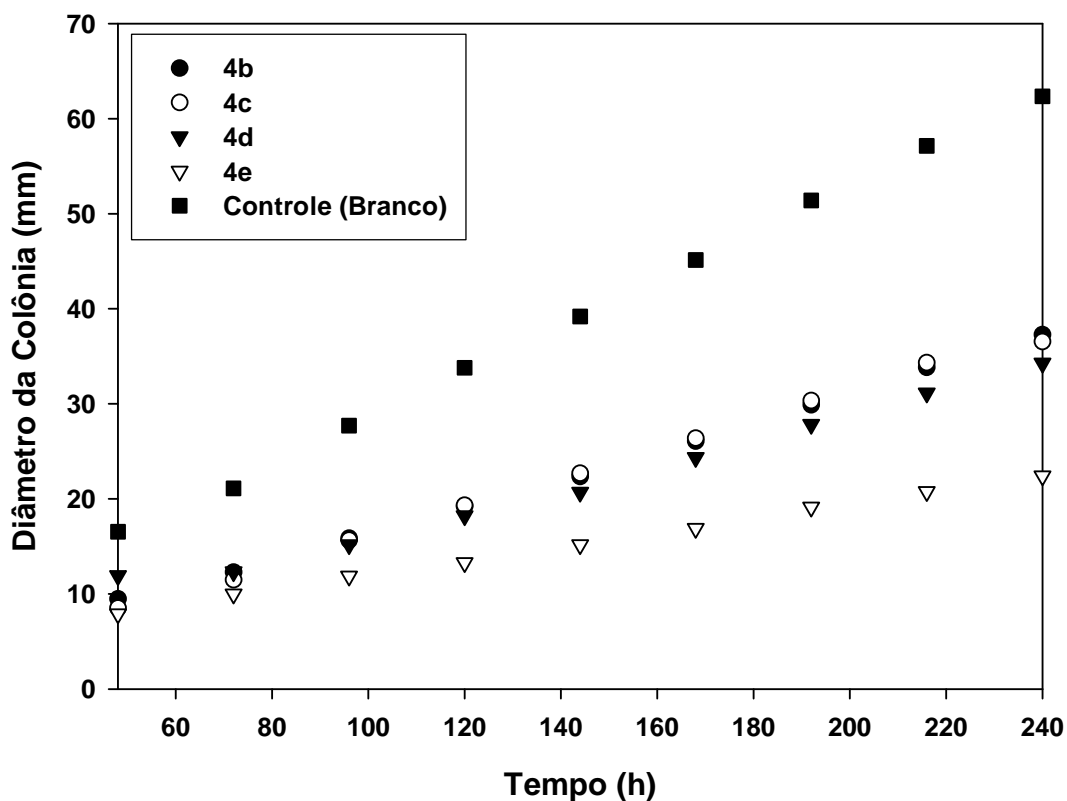


Figura 2.8: Diâmetro da colônia de *C. gloeosporioides* durante dez dias de incubação a 25 °C quando tratadas com os compostos **4b-e** (1,0 mmol/L) em comparação com o controle (100% de crescimento)

É possível notar na Figura 2.8, que houve uma diferenciação na inibição do crescimento do fungo pelas substâncias teste. O que diferencia os compostos **4b-e** são os halogênios substituintes no anel benzênico nas estruturas químicas das substâncias (Figura 2.5). Observou-se a 1,0 mmol/L um aumento na inibição com o aumento do tamanho do haleto (Figura 2.8). Isso pode ser explicado pelo aumento da lipofilicidade das substâncias com os substituintes de flúor a iodo na posição 4 do anel aromático, permitindo uma maior interação com a parede celular do fungo (CARLILE *et al.*, 2006). Assim, provavelmente a substância que conseguiu penetrar mais na parede celular (hifas) do fungo foi a que mais inibiu o seu crescimento. No entanto, isso acontece somente em baixas concentrações das substâncias (0,4 a 1,0



mmol/L) (Anexo IV). A partir de 1,5 mmol/L a inibição do crescimento fúngico se tornou praticamente igual para as substâncias avaliadas (Anexo IV).

A Figura 2.9 mostra o crescimento fúngico na presença de brometo de tetrabutilamônio na concentração de 3,1 mmol/L em comparação com o controle.

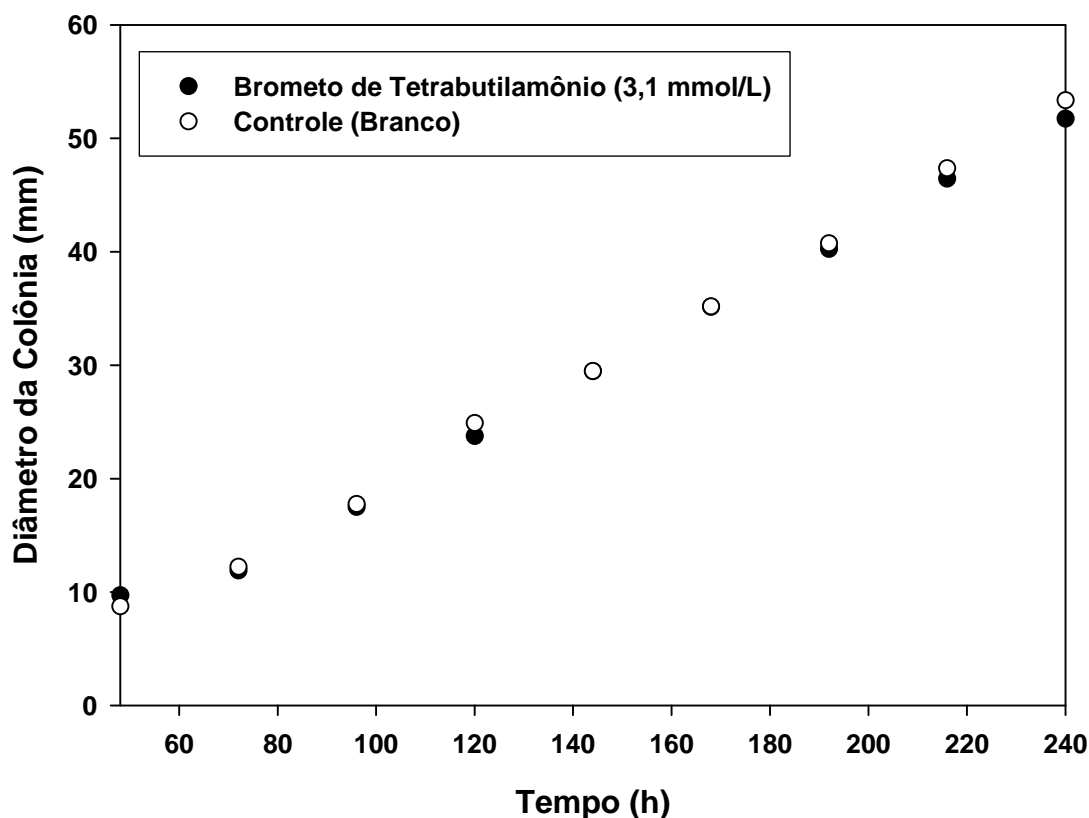


Figura 2.9: Crescimento da colônia do de *C. gloeosporioides* na presença de  $\text{Bu}_4\text{NBr}$  na concentração de 3,1 mmol/L em comparação com o controle (Branco)

Observou-se que o crescimento do fungo não foi alterado na presença do brometo de tetrabutilamônio. Logo, essa substância não tem ação antifúngica contra *Colletotrichum gloeosporioides*. Assim sendo, o potencial fungicida dos compostos (**4b-e**) foi devido somente aos ânions complexos, pois o cátion é inativo. Uma maneira de aumentar a atividade desses complexos seria, então, a substituição do tetrabutilamônio por um cátion ativo, ou por cátions que facilitem a penetração dos complexos nas células do fungo.

Foram feitos ao todo 31 tratamentos, incluindo os compostos **4b-e**, os controles positivo (branco) e negativo (tebuconazol) nas concentrações de 0,4, 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0 mmol/L e o brometo de tetrabutilamônio na concentração de 3,1 mmol/L.

A Tabela 2.2 mostra as medidas dos halos fúngicos e as percentagens de inibição em relação ao controle (branco), no décimo dia de observação, para os compostos **4b-e** nas concentrações testadas.

Tabela 2.2: Crescimento fúngico e inibição em relação ao controle no décimo dia de observação

Concentração (mmol/L)	Compostos Testados					Controle (Branco)
	4b	4c	4d	4e		
0,4	Crescimento (mm)	48,0 ± 1,7	47,1 ± 0,8	42,1 ± 1,7	32,2 ± 1,4	52,1 ± 1,0
	Inibição (%)	7,9	9,6	19,2	38,1	
0,5	Crescimento (mm)	48,9 ± 1,1	47,1 ± 2,2	42,4 ± 1,3	33,1 ± 1,4	62,3 ± 1,4
	Inibição (%)	21,5	24,4	31,9	46,9	
1	Crescimento (mm)	36,5 ± 2,6	34,3 ± 1,8	22,4 ± 1,1	18,3 ± 2,7	62,3 ± 1,4
	Inibição (%)	41,4	44,9	64	70,6	
1,5	Crescimento (mm)	15,7 ± 0,9	12,9 ± 2,2	10,0 ± 0,7	10,9 ± 0,8	40,8 ± 1,8
	Inibição (%)	61,5	68,4	75,5	73,3	
2	Crescimento (mm)	8,8 ± 0,6	8,5 ± 0,8	10,9 ± 1,3	9,7 ± 1,2	62,8 ± 1,3
	Inibição (%)	86,0	86,5	82,6	84,6	

Média ± Desvio Padrão (cinco repetições)

Para melhor visualização dos dados dispostos na Tabela 2.2, a Figura 2.10 mostra um gráfico com as percentagens de inibição do crescimento

fúngico na presença das substâncias teste **4b-e** nas cinco concentrações, em relação ao controle (branco), considerado como 100% de crescimento.

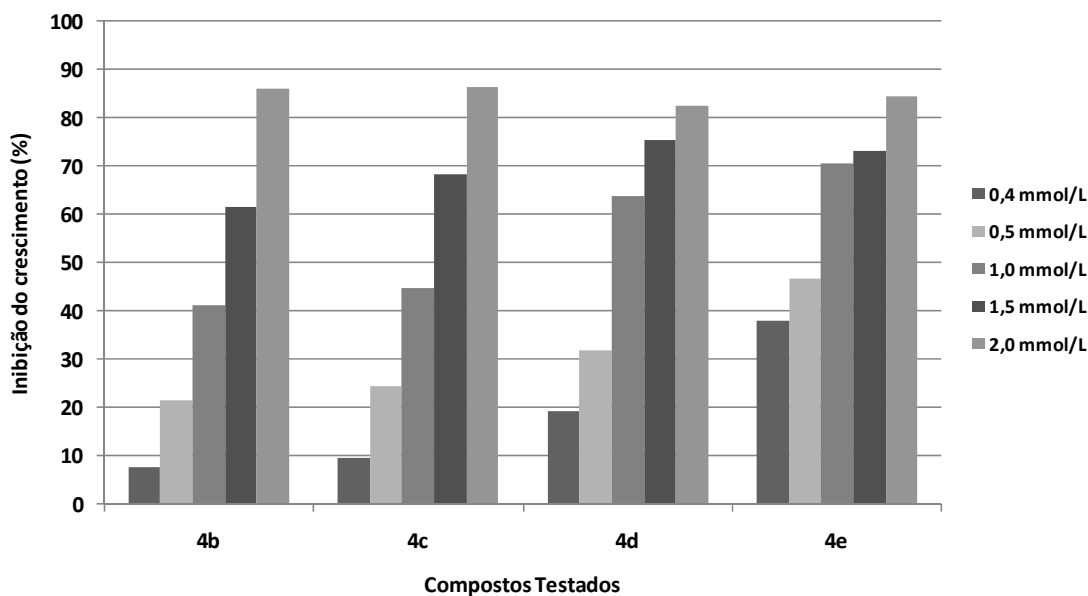


Figura 2.10: Inibição do crescimento fúngico no décimo dia de incubação para os complexos de zinco **4b-e** em comparação como crescimento no controle (100% de crescimento)

Dentre os compostos testados, o mais ativo foi o **4e** (substituinte iodo). Pode-se observar que houve um aumento na inibição do crescimento fúngico com o aumento da dose (de 0,4 a 2,0 mmol/L). Esse aumento foi aproximadamente linear.

A Figura 2.11 apresenta as curvas dose-inibição obtidas para os compostos testados, bem como as equações de regressão linear e os coeficientes de correlação obtidos das curvas.

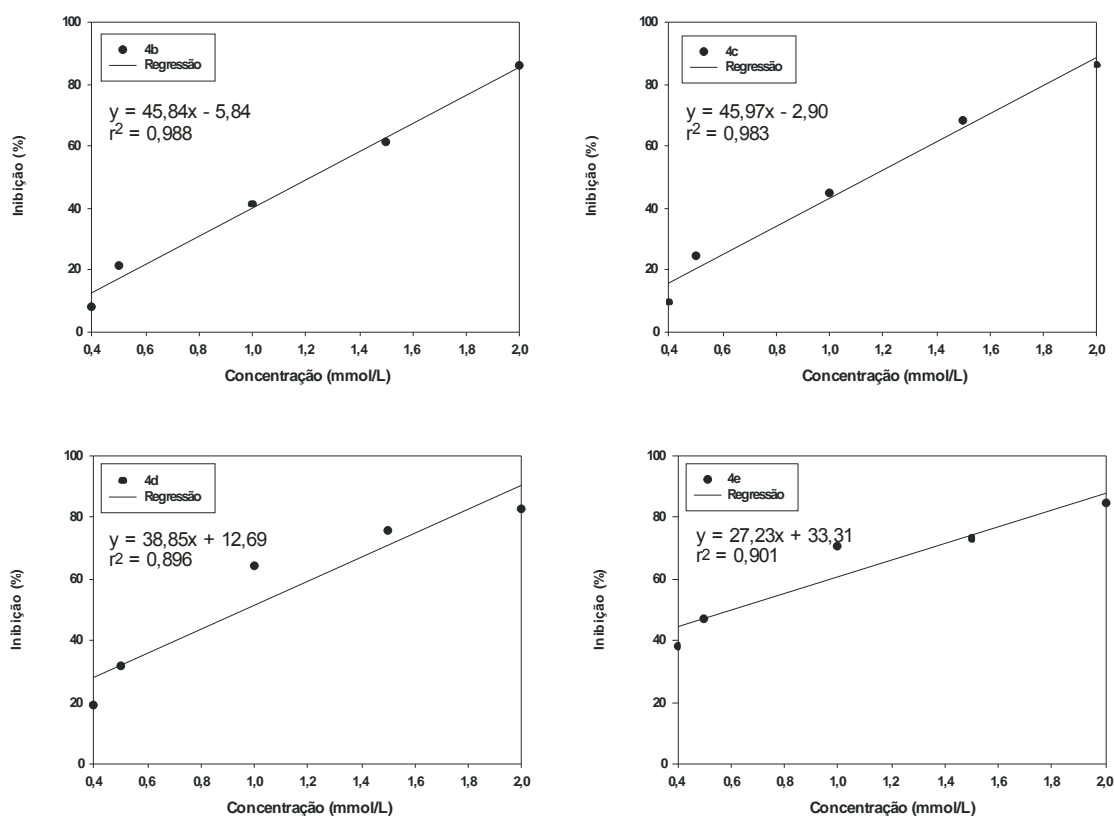


Figura 2.11: Curvas dose-inibição obtidas

Com os dados das curvas dose-inibição foi possível o cálculo do  $IC_{50}$ . O  $IC_{50}$  é a dose mínima necessária para inibir 50% do crescimento do fungo e nos dá uma estimativa do potencial antifúngico de uma determinada substância. Quanto menor o  $IC_{50}$  mais ativo é o produto.

A Tabela 2.3 mostra os  $IC_{50}$  obtidos para os complexos de zinco testados (ALVES *et al.*, 2009).

Tabela 2.3: Dose mínima para inibição de 50% do crescimento fúngico em relação ao controle

Complexo de Zinco	IC <sub>50</sub> (mmol/L)
<b>4b</b>	1,2
<b>4c</b>	1,2
<b>4d</b>	0,96
<b>4e</b>	0,61

Com os dados da IC<sub>50</sub>, comprovou-se que o composto **4e** foi aproximadamente duas vezes mais ativo que os compostos **4b** e **4c**, e uma vez e meia mais ativo que o composto **4d**. No entanto, todos os compostos foram menos ativos que o tebuconazol, que inibiu 100% do crescimento fúngico nas doses testadas.

O mesmo método de avaliação foi aplicado para os bis(sulfoniltiocarbimoi)disulfetos (**5b-e**). No entanto, diferentemente dos complexos de zinco, com o aumento da dose o que se observou foi uma manutenção ou até mesmo diminuição inibição (Figura 2.12). Esse fenômeno não foi devido à diminuição da eficácia dos produtos com o aumento da dose, mas sim a um problema operacional do teste empregado.

Os compostos **5b-e** apresentaram menor solubilidade em meio aquoso que os complexos de zinco. Com o aumento da dose, formavam-se pequenas aglomerações de partículas (grumos), indicando que os produtos não se dispersaram eficientemente no meio. O resultado foi a manutenção da inibição para alguns compostos e a diminuição para outros.

Além do mais, suspeitou-se que o fungo utilizado no ensaio estava contaminado, não com ácaros, mas com fungos de outra espécie. Observou-se o crescimento de hifas de cor amarelada e não branca. Devido a esses problemas, decidiu-se terminar o ensaio no quinto dia de observação.

A Figura 2.12 mostra o gráfico das curvas dose-inibição, no quinto dia de observação, para os compostos **5b-e**.

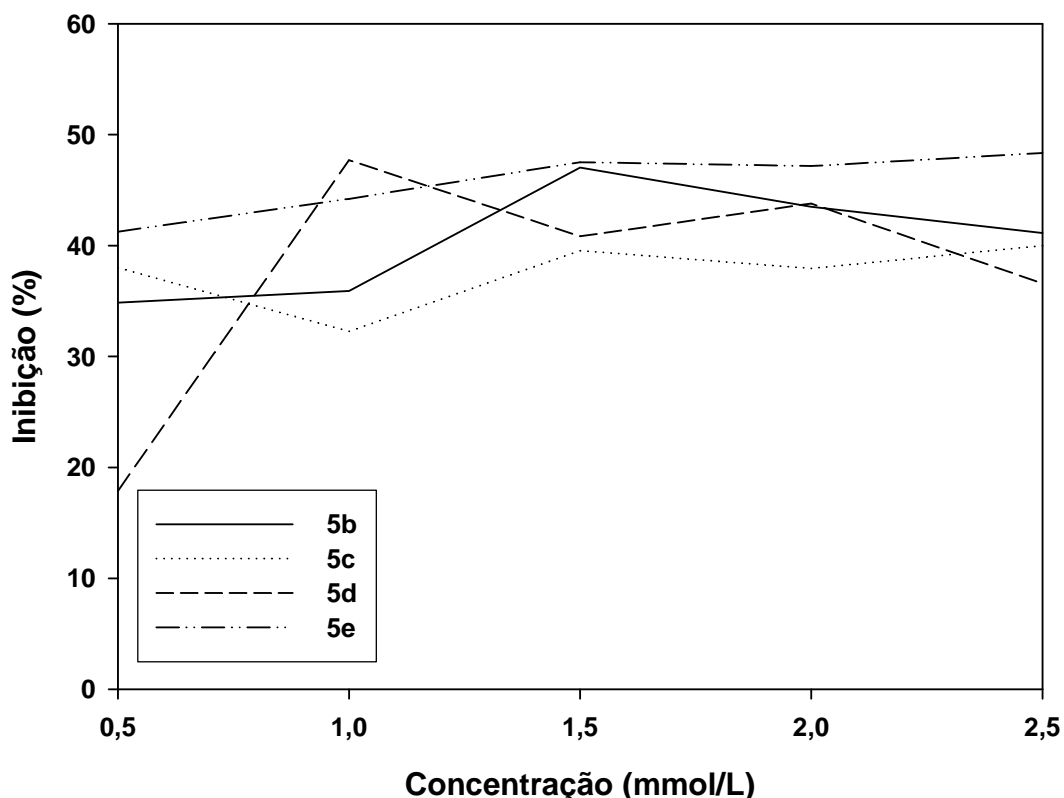


Figura 2.12: Curvas dose-inibição para os compostos **5b-e** no quinto dia de incubação a 25 °C

É possível notar que os dissulfetos **5b-e**, possuem alguma atividade antifúngica. Inibiram de 20 a 45% o crescimento do fungo. Mas não foi possível avaliar, com precisão, a inibição em relação às diferentes dosagens aplicadas, nem comparar a atividade dos diferentes dissulfetos testados. Desse modo, uma nova metodologia deve ser empregada para a avaliação do potencial antifúngico dos novos dissulfetos.

Uma metodologia aplicável poderia ser a da difusão em meio semi-sólido. O método consiste em aplicar um pequeno volume, em geral não mais que 10  $\mu\text{L}$ , de uma solução de concentração conhecida da substância teste sobre um disco de papel estéril. O disco já estaria previamente colocado sobre o meio de cultura solidificado, contendo esporos do fungo. Todo o conjunto estaria acomodado em uma placa de Petri. A substância iria se difundir radialmente pelo meio e o que se observaria seria um halo de inibição. A

comparação com o controle nos daria uma estimativa do potencial antifúngico da substância. As diferentes doses poderiam ser feitas a partir de diferentes concentrações das soluções das substâncias teste (MAGALDI *et al.*, 2004).

## 2.4 CONCLUSÕES

O potencial antifúngico, para *Colletotrichum gloeosporioides*, dos complexos de zinco (**4b-e**) foi avaliado pelo método *Poison Food*. Observou-se que há um aumento na inibição do crescimento do fungo com o aumento da dose. As porcentagens de inibição variaram de 7,9 a 86,5% nos tratamentos. O contra-íon tetrabutílamônio não se mostrou ativo na concentração de 3,1 mmol/L (1000 ppm). A escolha de outros contra-íons que sejam ativos (talvez até com outros mecanismos de ação) poderá aumentar a potencial aplicação dessa classe de substâncias.

Através das curvas dose-inibição foi possível o cálculo do IC<sub>50</sub> para cada composto. O composto **4e** foi duas vezes mais ativo que os compostos **4b** e **4c**, e uma vez e meia mais ativo que o composto **4d**.

O mesmo método foi aplicado para os dissulfetos **5b-e**. Observou-se que estas substâncias são ativas contra *C. gloeosporioides*, mas não foi possível a avaliação precisa da atividade.

Todos os compostos foram menos ativos que o tebuconazol.



### 3 CAPÍTULO 3

## **AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE DOS COMPLEXOS DE ZINCO E DOS DISSULFETOS, DERIVADOS DE DITIOCARBIMATOS, NO PROCESSO DE VULCANIZAÇÃO DA BORRACHA NATURAL**

### 3.1 INTRODUÇÃO

Materiais elastoméricos são de amplo uso nas indústrias automobilística, aeroespacial e de energia (SHAW *et al.*, 2005), além de estarem presentes em nosso dia-a-dia como nas solas de calçados, luvas de procedimentos, bicos de chupeta e mamadeiras, elásticos para aparelhos ortodônticos, etc. Sem a vulcanização da borracha, a obtenção desses materiais não seria possível.

A borracha natural crua não possui as mesmas propriedades da vulcanizada. A primeira é pegajosa e facilmente deformável, enquanto a segunda é resistente e com propriedades elásticas. Sem a vulcanização o uso de artefatos de borracha seria bastante limitado (COSTA *et al.*, 2003). A produção de novos materiais a partir de produtos naturais, como o látex da seringueira, é uma área de grande importância, pois, agrega valor aos produtos agrícolas e disponibiliza à sociedade novos produtos.

A vulcanização é um processo que consiste em aquecer a borracha na presença de enxofre para que se formem ligações sulfídicas cruzadas entre as suas cadeias poliméricas. Por fim, a borracha que antes possuía propriedades plásticas passa a possuir propriedades elásticas. O processo de vulcanização é conhecido pela sociedade moderna desde 1840, mas somente com o advento dos aceleradores orgânicos, a partir de 1900, é que o processo tornou-se economicamente viável (COSTA *et al.*, 2003).

Para que a formação das ligações cruzadas ocorra mais rapidamente sem a necessidade da utilização de altas temperaturas ou grandes quantidades de enxofre, há a necessidade do uso de aceleradores. Dentre os aceleradores

mais utilizados atualmente, estão as sulfenamidas, as guanidinas, os ditiocarbamatos e também compostos derivados dessas três classes (COSTA *et al.*, 2003).

Os aceleradores podem se degradar no processo de vulcanização formando aminas, que por sua vez, reagem com óxidos de nitrogênio formando nitrosaminas. Nitrosaminas são conhecidas pelo seu potencial carcinogênico e representam perigo aos usuários de produtos elastoméricos (HELGUERA *et al.*, 2008).

Assim, mesmo que estejam disponíveis aceleradores eficientes, a pesquisa de novos princípios ativos é de fundamental importância, buscando compostos que sejam mais eficientes, menos tóxicos e que atribuam propriedades diferenciadas à borracha natural, agregando valor aos produtos e possibilitando novas aplicações industriais e tecnológicas.

### **3.1.1 Borracha Natural (NR) – Aspectos Históricos e Econômicos**

A borracha faz parte de um grupo de materiais industriais conhecidos como materiais de engenharia, que inclui também, metais, fibras, concreto, madeira, plásticos, vidros, dos quais depende parte da tecnologia moderna (COSTA *et al.* 2003). É ainda um material estratégico, pois, não pode ser substituída por borrachas sintéticas em algumas aplicações. A fabricação de pneumáticos de caminhões, ônibus e aviões, por exemplo, não pode ser feita com borracha sintética devido à drástica diminuição de suas propriedades (RIPPEL e BRAGANÇA, 2009).

A borracha natural (NR) é o mais importante polímero produzido pelas plantas. É obtida do látex, uma emulsão aquosa presente em minúsculos vasos no córtex interno da casca das árvores produtoras. Mais de 2.500 espécies de plantas são conhecidas por produzir a NR, mas atualmente a mais importante fonte é da seringueira brasileira *Hevea brasiliensis* (PUSKAS *et al.*, 2006). Além da seringueira, somente outras duas espécies produzem a NR com as propriedades desejáveis: um arbusto chamado guaiule (*Parthenium*

*argentatum*) e o dente-de-leão russo (*Taraxacum koksaghyz*) (RIPPEL e BRAGANÇA, 2009).

Apesar de extensiva pesquisa, a exata constituição e estrutura química da NR continuam desconhecidas. Inicialmente, estudos por difração de raios-X indicaram que a borracha natural era um produto isoprenóide, e as ligações duplas se repetiam na configuração *cis* (*cis*-poliisopreno) (Figura 3.1).

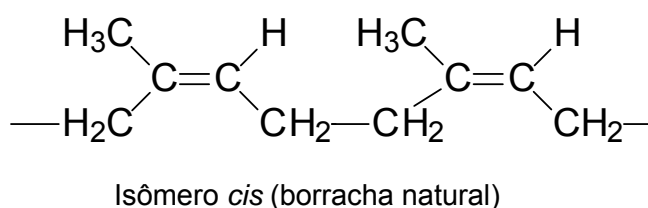


Figura 3.1: Monômeros do que se acreditava ser a constituição da borracha natural

Recentemente, estudos com o uso de espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , mostraram que a segunda e a terceira unidades isoprênicas da borracha da *Hevea* estão na configuração *trans*, seguidas de repetitivos grupos na configuração *cis*. Acredita-se que os grupos terminais sejam  $-\text{CH}_2\text{OH}$  ou ésteres de ácidos graxos (Figura 3.2) (PUSKAS *et al.*, 2006).

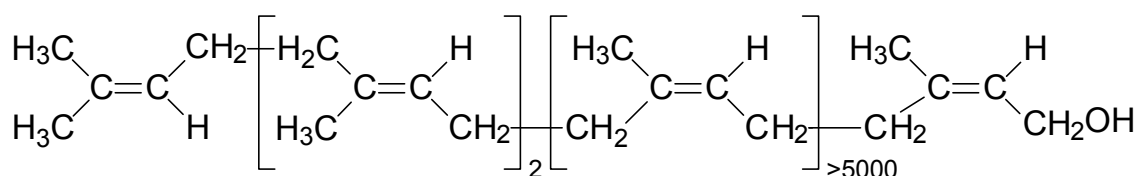


Figura 3.2: Estrutura química do que, atualmente, se acredita ser a borracha natural

A Tabela 3.1 mostra as principais fontes de produção da borracha natural, bem como algumas características de cada cultivo (RIPPEL e BRAGANÇA 2009).

Tabela 3.1: Principais fontes de produção da borracha natural

Fonte	País de Origem	Conteúdo de sólido/% (massa molar média/kDa)	Produção (toneladas/ano)	Produção (kg.ha <sup>-1</sup> .ano <sup>-1</sup> )
<i>Hevea brasiliensis</i>	Brasil	30-50 (1310)	9.789.000 (2007)	500-3000
<i>Parthenium argentatum</i>	México e sudeste dos Estados Unidos	3-12 (1280)	2.600.000 (1988)	300-2000
<i>Manihot glaziovii</i> (maniçoba)	Brasil	3-12 (1000-1500)	-	-
<i>Ficus elastica</i> , <i>F. ovata</i> , <i>F. pumila</i> , <i>F. volguelii</i> (figueira-da-borracha ou figueira indiana)	Nigéria	15-28 (-)	-	-
<i>Taraxacum koksaghyz</i> (dente-de-leão)	Rússia	até 30 (2180)	3000 (1943)	150-500
<i>Solidago altissima</i>	Estados Unidos	5-12 na raiz (160-240)	-	110-155

Fonte: Rippel e Bragança (2009)

Uma planta de borracha ideal deve produzir o ano todo, ter um crescimento rápido e ser capaz de produzir uma grande quantidade de borracha. Como já foi dito, a espécie que mais se encaixa nesse padrão é seringueira *Hevea brasiliensis*. Apesar de ser uma árvore genuinamente brasileira, o Brasil utiliza atualmente para a produção de borracha clones trazidos da Malásia e importa mais da metade da borracha que consome. Entre 1992 e 2002 foram importados 1,2 milhões de toneladas de borracha natural, a um custo de mais de U\$ 1 bilhão, enquanto a produção interna foi de 693,5 mil toneladas. Em 2007 o valor das importações chegou a U\$ 489 milhões (RIPPEL e BRAGANÇA).

A produção da borracha é muito afetada por doenças causadas principalmente por fungos. No Brasil o fungo *Microcyclus ulei*, causador do mal-das-folhas, uma doença severa que ataca indivíduos da espécie *H. brasiliensis*, acelerou o fim da produção em larga escala na Amazônia. O mal-das-folhas causa necrose de folhas e galhos, deformação das folhas, desfolhagem prematura. Assim a árvore atacada pela doença não tem um desenvolvimento

normal e a produção do látex acaba sendo comprometida (GUYOT *et al.*, 2001; FERNANDO *et al.*, 2001). Coincidentemente, os novos aceleradores em estudo nesse trabalho, apresentam atividade antifúngica, como relata o Capítulo 2.

Os índios americanos já conheciam e usavam a borracha desde antes do século XVI. Entretanto, a borracha natural no seu estado bruto, não vulcanizado, apresentava alguns problemas como: dificuldade em se trabalhar na sua forma sólida; artefatos feitos com esse material eram sensíveis à temperatura, pois se tornavam pegajosos no verão e duros no inverno e ainda exalavam odores desagradáveis (COSTA *et al.*, 2003).

A solução para esses problemas veio com a vulcanização, palavra derivada da mitologia romana (*Vulcano*, Deus do fogo e do trabalho com metais), que descreve o processo no qual os hidrogênios alílicos da cadeia polimérica são substituídos por pontes sulfídicas (Figura 3.3). Se um número suficiente dessas ligações é formado, o artefato adquire uma forma fixa, não mais moldável, mas com propriedades elásticas. No entanto, se um número grande de ligações cruzadas é formado, o elastômero se torna um sólido rígido (COSTA *et al.*, 2003). O processo de vulcanização foi patenteado em 1840 simultaneamente por Charles Goodyear, nos Estados Unidos, e Thomas Hancock, na Inglaterra.

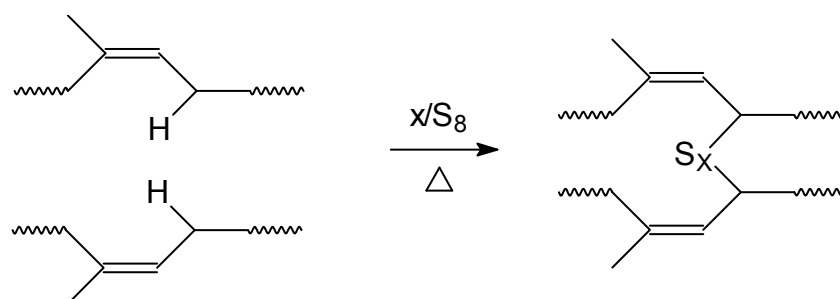


Figura 3.3: Formação de ligações sulfídicas cruzadas

O modelo de vulcanização proposto por Goodyear e Hancock explicava a melhora pronunciada observada nas propriedades químicas e físicas do vulcanizado em relação ao material bruto, não vulcanizado. Observou-se um

comportamento predominantemente elástico e o vulcanizado já não era tão sensível à temperatura, além disso, tornou-se quimicamente mais resistente.

No entanto, os artefatos fabricados estavam longe do ideal. Grandes quantidades de enxofre e tempos de cura relativamente longos eram necessários e ocorria o fenômeno da reversão, deterioração do material com a perda de propriedades físicas desejáveis. Além disso, os vulcanizados apresentavam coloração intensa, afloramento (migração do enxofre para a superfície) e exibiam pouca resistência ao envelhecimento (COSTA *et al.* 2003).

Com a descoberta dos aceleradores orgânicos, em 1900, o processo de vulcanização passou a ser economicamente viável. Além de aumentarem a velocidade da vulcanização, esses aditivos trouxeram outras vantagens como o emprego de temperaturas mais baixas e tempos de cura menores. Consequentemente, não havia a necessidade de submeter a borracha a condições drásticas, diminuindo a degradação térmica e oxidativa. Além disso, houve uma redução na quantidade de enxofre necessária para a vulcanização sem prejuízo para as propriedades físicas do vulcanizado (COSTA *et al.* 2003).

Atualmente, são muitas as formulações para a produção da borracha vulcanizada e as propriedades desejadas para a borracha estão diretamente relacionadas com a formulação empregada no processo de vulcanização. Enxofre e acelerador são os dois componentes que estão presentes na maioria das formulações.

### 3.1.2 Vulcanização

Historicamente o termo vulcanização se refere ao processo de aquecimento da borracha e enxofre. Na indústria da borracha a terminologia se refere ao processo de formação das ligações cruzadas envolvendo a utilização de enxofre ou compostos que contém enxofre (Figura 3.4). O termo cura significa a formação de ligações cruzadas baseadas na reação com outras substâncias que não contenham enxofre (AKIBA e HASHIM, 1997).

A vulcanização é um processo químico, geralmente acompanhado da formação de ligações cruzadas entre as cadeias do polímero (Figura 3.4). Isso faz com que haja um aumento na elasticidade e diminuição na plasticidade da borracha (CORAN, 2005).

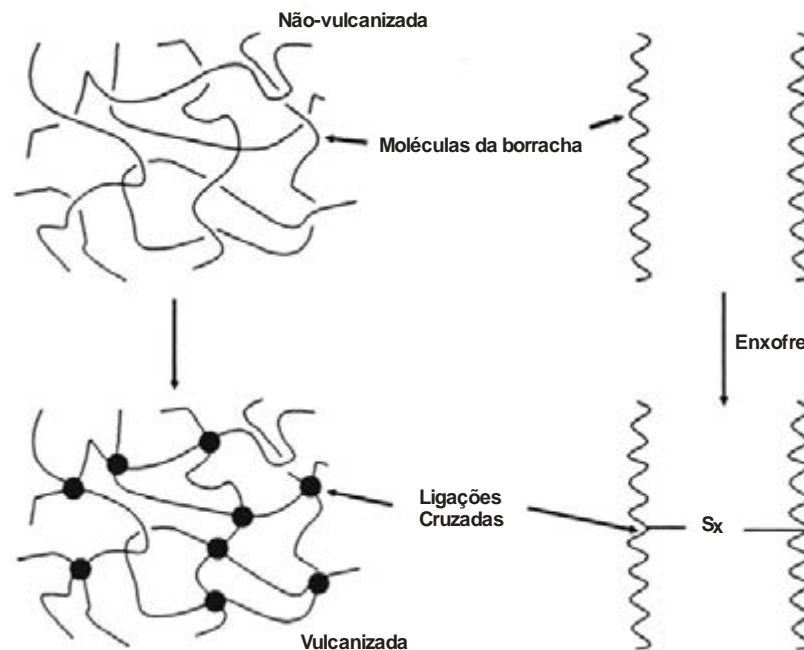


Figura 3.4: Esquema do processo de vulcanização da borracha

Com a formação das redes tridimensionais, há uma melhora significativa nas propriedades da borracha. No entanto, esta se torna praticamente insolúvel em qualquer solvente e não pode ser mais processada. De acordo com a teoria da elasticidade da borracha, a força retrativa à deformação é proporcional ao número de ligações cruzadas por volume do elastômero. Mas o aumento indefinido na quantidade de ligações cruzadas não é acompanhado pela melhora indefinida das propriedades. A Figura 3.5 mostra como são as mudanças em algumas propriedades da borracha com o aumento da quantidade de ligações cruzadas (CORAN, 2005).

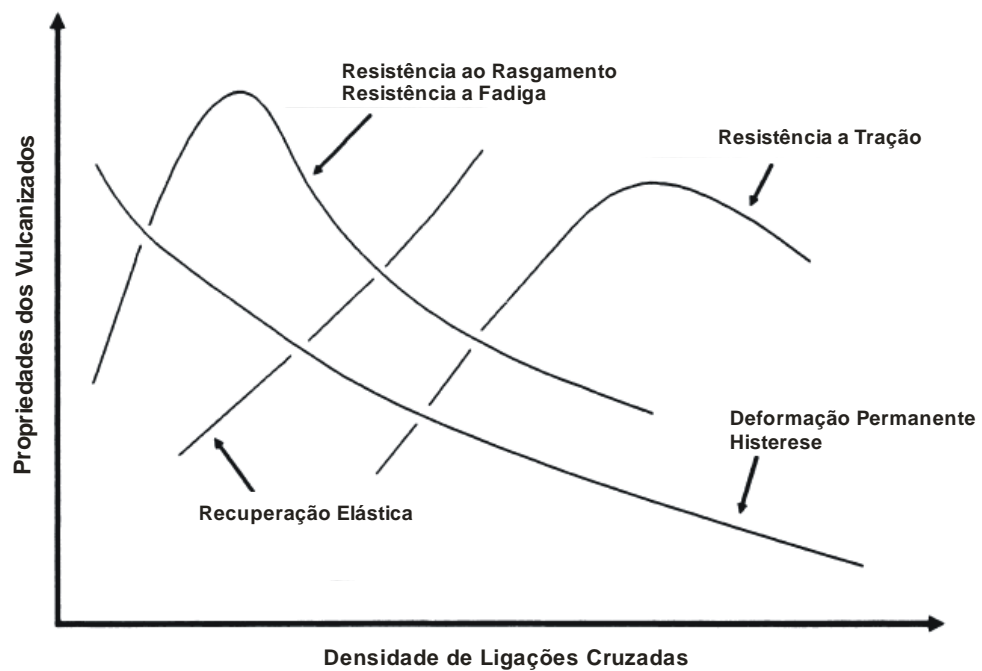


Figura 3.5: Variação das propriedades em função do teor de ligações cruzadas formadas

Algumas propriedades, como por exemplo resistência à tração e ao rasgamento, melhoram com o aumento da densidade de ligações cruzadas até um patamar máximo, depois decaem com o aumento na densidade de ligações cruzadas.

Os componentes químicos necessários para a vulcanização incluem o polímero, com hidrogênios alílicos, enxofre elementar ou uma fonte de enxofre e o sistema de vulcanização. O sistema de vulcanização compreende os aceleradores e ativadores. Quando necessário, utiliza-se ainda retardantes e inibidores de pré-vulcanização.

Os mais importantes aceleradores são aqueles pertencentes às classes das sulfenamidas (derivado dos benzotiazóis), guanidinas e ditiocarbamatos (Figura 3.6) (COSTA *et al.*, 2003).



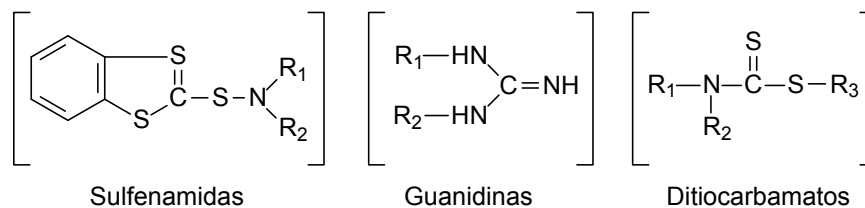


Figura 3.6: Estruturas químicas gerais das classes de aceleradores mais importantes

Os ativadores, algumas vezes chamados de aceleradores secundários, são usados para aumentar o potencial dos aceleradores. Incluem os óxidos metálicos, geralmente óxido de zinco, ácidos graxos como o ácido esteárico. Retardantes e inibidores de pré-vulcanização são adicionados para obtenção de maiores tempos de processamento. Além desses, outros aditivos ainda podem ser adicionados, como por exemplo, um antioxidante que protege o vulcanizado da oxidação pelo ar ou umidade (AKIBA e HASHIM, 1997).

Os aditivos podem incluir também as chamadas cargas reforçadoras. Geralmente é utilizado negro de fumo ou sílica. A utilização da carga provoca um aumento na resistência à tração e ao rasgamento, além de influenciar também os valores de torque máximo e tempo de vulcanização. Uma discussão sobre a carga reforçadora de negro de fumo é feita no item 3.3.3 desse capítulo.

Os sistemas de vulcanização são classificados em convencional, semi eficiente (semi-EV) e eficiente (EV), baseados nas quantidades relativas de enxofre e acelerador (Tabela 3.2).

Tabela 3.2: Comparação entre os sistemas de vulcanização convencional, semi-eficiente e eficiente

<b>Tipo</b>	<b>Quantidade de Enxofre (S) (phr)</b>	<b>Quantidade de Acelerador (A) (phr)</b>	<b>Proporção A/S</b>
<b>Convencional</b>	2,0-3,5	0,4-1,2	0,1-0,6
<b>Semi-EV</b>	1,0-1,7	1,2-2,5	0,7-2,5
<b>EV</b>	0,4-0,8	2,0-5,0	2,5-12

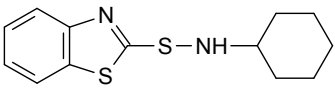
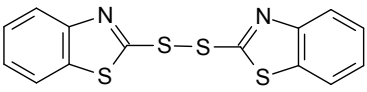
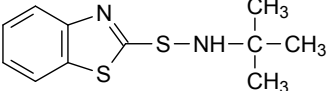
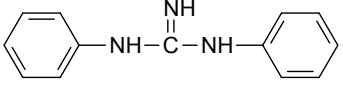
phr = *per hundred resin*, indica quantas partes da substância para cada 100 partes de borracha  
 Fonte: Akiba e Hashim (1997)

Sistemas eficientes utilizam baixos teores de enxofre e altos teores de acelerador. As ligações cruzadas, da borracha vulcanizada nesse sistema, são principalmente monossulfídicas e exibem baixo grau de modificação da cadeia principal. O vulcanizado final exibe alta resistência térmica e oxidativa (AKIBA e HASHIM, 1997).

Os tiurams são aceleradores derivados dos ditiocarbamatos. Tanto os tiurams quanto os ditiocarbamatos são considerados aceleradores ultrarápidos. São utilizados em pequenas quantidades no processo de vulcanização.

Os benzotiazóis são aceleradores mais lentos que, usados em conjunto com outros aceleradores produzem maiores tempos de “*scorch*” (período de tempo durante o qual a borracha, à temperatura de vulcanização, ainda não apresenta quantidade apreciáveis de ligações cruzadas). Os nomes, as siglas e as estruturas químicas de alguns aceleradores podem ser vistos na Tabela 3.3.

Tabela 3.3: Estruturas de alguns aceleradores utilizados atualmente

Acelerador	Sigla	Estrutura
<b>Ditiocarbamatos (ultra-rápidos)</b>		
Dialquilditiocarbamato de amônio	ADADC	$R_2N-C(=S)-S^- NH_4^+$
Dimetilditiocarbamato de zinco	ZDMC	$Zn \left[ \begin{array}{c} S \\    \\ H_3C-N-C-S \\   \\ CH_3 \end{array} \right]_2$
<b>Sulfetos de Tiuram (ultra-rápidos)</b>		
Dissulfeto de tetrametiltiuram	TMTD	$\begin{array}{c} H_3C \\ \diagdown \\ N-C(=S)-S-S-C(=S)-N \\ \diagup \\ H_3C \end{array} \begin{array}{c} S \\    \\ CH_3 \\ \diagdown \\ N \\ \diagup \\ CH_3 \end{array}$
Monossulfeto de tetrametiltiuram	TMTM	$\begin{array}{c} H_3C \\ \diagdown \\ N-C(=S)-S-C(=S)-N \\ \diagup \\ H_3C \end{array} \begin{array}{c} S \\    \\ CH_3 \\ \diagdown \\ N \\ \diagup \\ CH_3 \end{array}$
<b>Benzotiazóis (rápidos)</b>		
<i>N</i> -cicloexil-2-benzotiazol sulfenamida	CBS	
dissulfeto de 2,2'-dibenzotiazol	MBTS	
<i>N</i> - <i>tert</i> -butilbenzotiazol-2-sulfenamida	TBBS	
<b>Guanidinas (lentos)</b>		
<i>N,N'</i> -difetilguanidina	DPG	

Existe uma variedade muito grande de aceleradores e a melhor escolha deve levar em conta as propriedades desejadas do vulcanizado final e aquelas necessárias ao processamento. A Figura 3.7 mostra as curvas reométricas a partir de composições de borracha natural utilizando diferentes aceleradores.

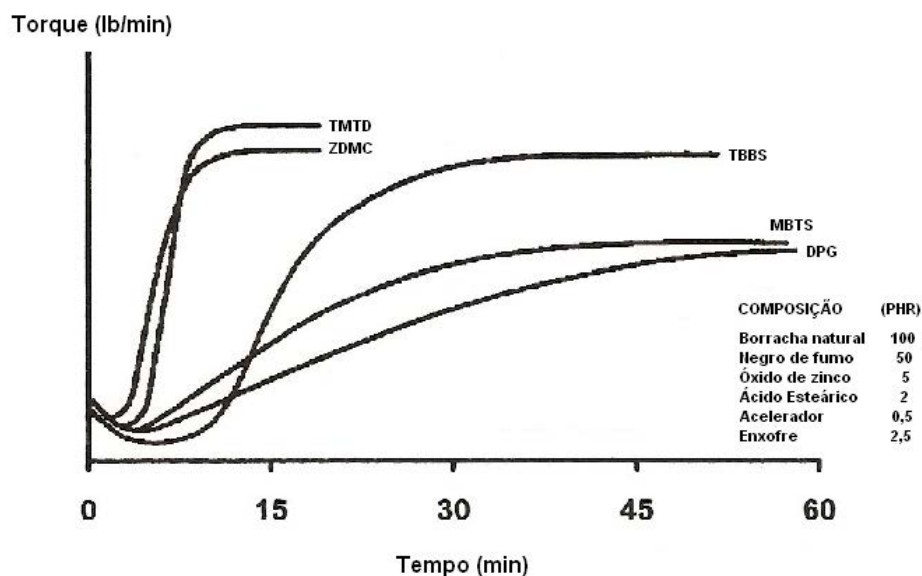


Figura 3.7: Curvas reométricas obtidas de composições de borracha natural a partir de diferentes aceleradores (CUNHA, 2008)

Na comparação da Figura 3.7, TMTD e ZDMC são os aceleradores que provocam uma maior resistência ao torque, no entanto, são os que têm o menor tempo de *scorch*. O MBTS e o DPG provocam o menor torque máximo, e os que levam mais tempo para vulcanizar a borracha. O TBBS provoca no vulcanizado um valor de torque máximo intermediário e é o que tem maior tempo de segurança (*scorch*). Assim sendo, a escolha de um determinado acelerador depende da finalidade do vulcanizado.

### 3.1.3 O Papel dos Aceleradores na Vulcanização da Borracha

A vulcanização com a utilização de aceleradores é a chave da tecnologia industrial para produzir uma grande variedade de borrachas. No entanto, mesmo com décadas de extensiva pesquisa, tanto fundamental quanto aplicada, alguns aspectos essenciais sobre o mecanismo da vulcanização acelerada permanecem desconhecidos (NIEUWENHUIZEN *et al.*, 1998). Este fato pode ser atribuído a grande complexidade das reações envolvidas e a

dificuldade da análise dos intermediários em uma matriz tão complexa quanto a borracha.

Uma rota geral para o processo de vulcanização pode ser vista na Figura 3.8 (COSTA *et al.*, 2003; KREJSA e KOEING, 1993).

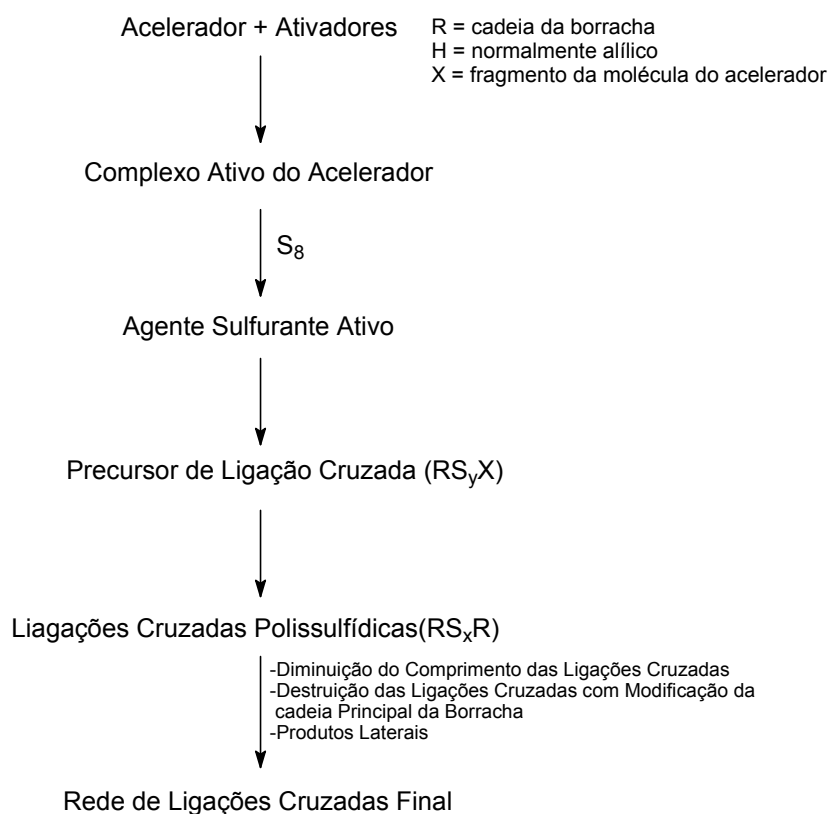


Figura 3.8: Esquema geral da vulcanização

Inicialmente os aceleradores reagem com os ativadores. A reação leva a formação de complexos de zinco. Esses complexos podem reagir com o enxofre, provocando a abertura do anel S<sub>8</sub> para a formação dos agentes sulfurantes ativos. No caso de serem usados ditiocarbamatos como aceleradores, os agentes sulfurantes ativos são os complexos politiocarbamatozincato(II) (NIEUWENHUIZEN *et al.*, 1999).

Posteriormente os agentes sulfurantes ativos reagem com as cadeias poliméricas da borracha para formar os precursores de ligação cruzada (PLC). Os precursores já foram detectados como polissulfetos ligados a um fragmento

da molécula do acelerador, presente como grupo pendente na cadeia principal da borracha (COSTA *et al.*, 2003).

Os PLC podem reagir entre si ou com a cadeia principal da borracha formando inicialmente ligações cruzadas polissulfídicas. As ligações polissulfídicas podem sofrer dessulfurização (perda de enxofre) o que pode levar a diminuição do comprimento ou até mesmo destruição de algumas ligações cruzadas. Desse modo obtém-se a rede de ligações cruzadas final.

É inferido que os complexos politiocarbamatozincato(II) são importantes intermediários catalíticos na vulcanização acelerada da borracha e são formados quando o ditiocarbamato de zinco incorpora um ou mais átomos de enxofre presentes na mistura reacional (NIEUWENHUIZEN *et al.*, 1998). A Figura 3.9 mostra alguns politiocarbamatozincato(II) que, teoricamente, podem ser obtidos pela reação do ZDMC com enxofre.

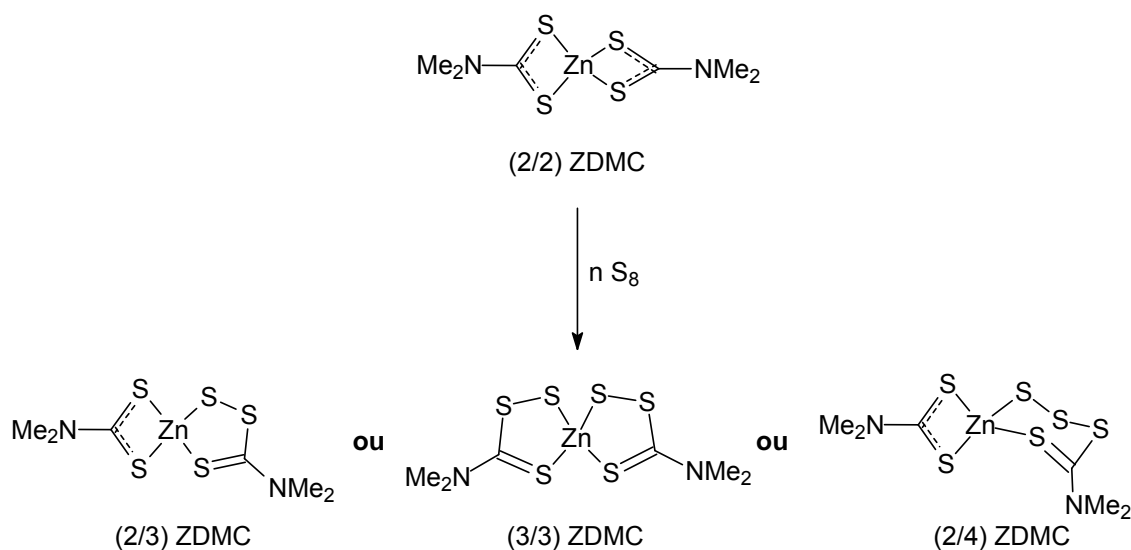


Figura 3.9: Alguns agentes sulfurados ativos que podem ser obtidos pela reação com ZDMC

Cálculos computacionais mostram que a inserção não simétrica de dois átomos de enxofre formando o (ditiocarbamato)(tetratiocarbamato)zincato(II), (2/4) ZDMC (Figura 3.9) parece ser mais favorável que a adição simétrica em torno de 10 kJ.mol<sup>-1</sup>. Então a partir da reação do (2/4) ZDMC com a porção

alífica da borracha pode-se ter a formação de dois tipos de precursor de ligação cruzada: o precursor de ligação cruzada clássico (Figura 3.10) e um não-clássico, no qual o zinco forma uma espécie pentacoordenada (Figura 3.11).

Quando o mecanismo se passa por essa espécie pentacoordenada é chamado de mecanismo via formação de pertiol (NIEUWENHUIZEN *et al.*, 1999).

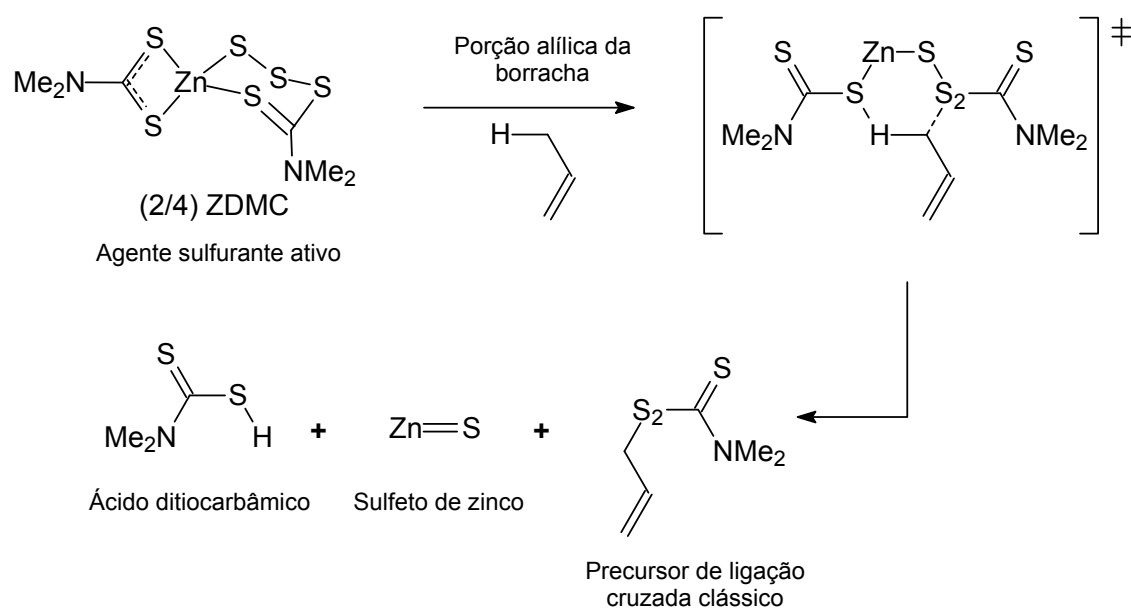


Figura 3.10: Formação do precursor de ligação cruzada clássico

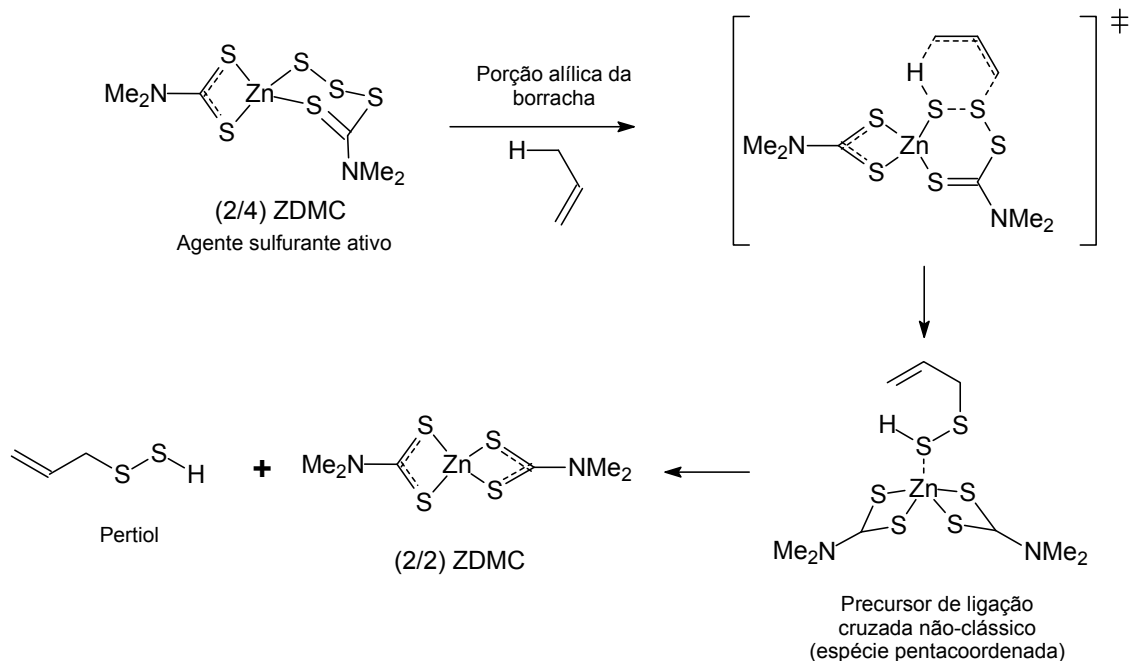


Figura 3.11: Formação do precursor de ligação cruzada não clássico

O precursor de ligação cruzada clássico (Figura 3.10) pode formar as ligações cruzadas de dois modos: desproporcionamento ou substituição alílica (Figura 3.12) (CUNHA, 2008).

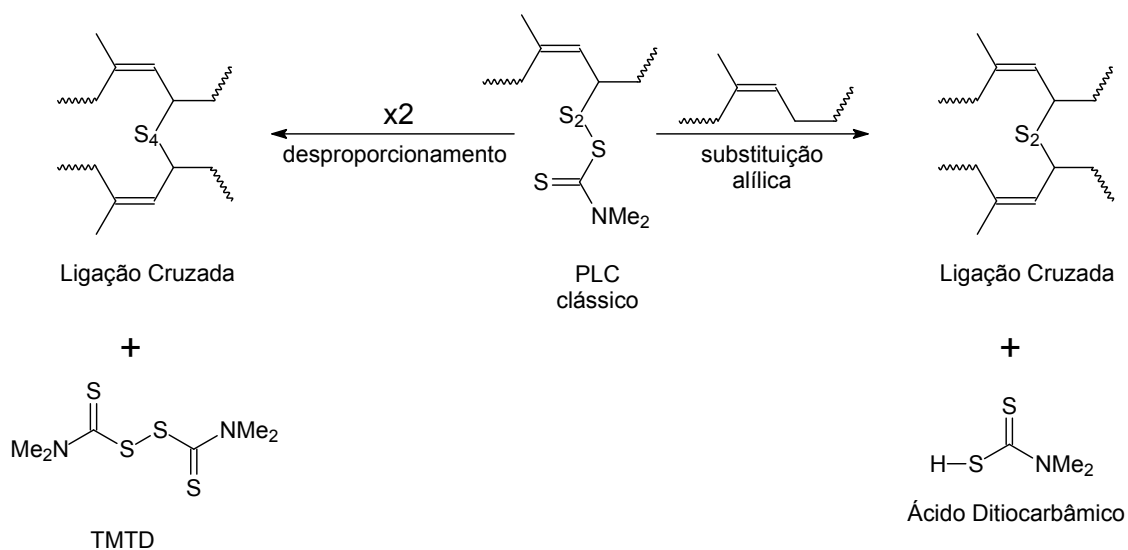


Figura 3.12: Formação das ligações cruzadas a partir de um PLC clássico



Os pertióis formados a partir dos PLC não-clássicos reagem entre si por reações de metátese e formam as ligações cruzadas (Figura 3.13) (NIEUWENHUIZEN, 1999).

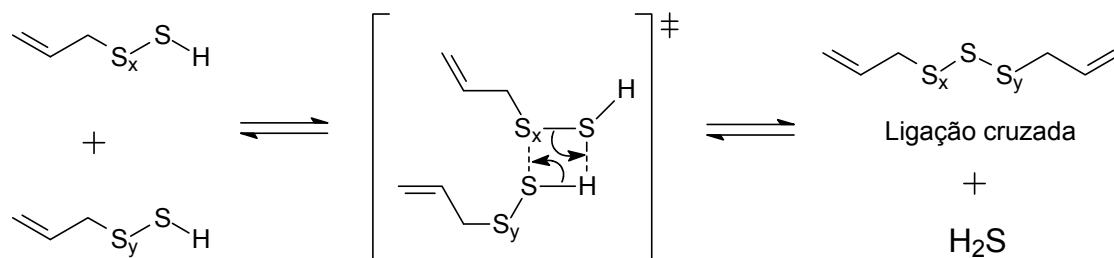


Figura 3.13: Formação das ligações cruzadas a partir dos pertióis

A obtenção de compostos como o trissulfeto **5f** (Capítulo1) ou o bis(metilsulfoniltritiocarbimato)zincato(II) de tetrafenilfosfônio (OLIVEIRA *et al.*, 2007) reforçam a teoria do mecanismo de vulcanização se passar por espécies com ligações polissulfídicas.

### 3.1.4 Nitrosaminas na Indústria da Borracha Natural – Formação e Implicações Biológicas

A maioria dos aceleradores atualmente empregados, incluindo os ditiocarbamatos, pode sofrer decomposição dando origem a aminas secundárias. A Figura 3.14 mostra um exemplo geral de como os ditiocarbamatos podem se degradar.

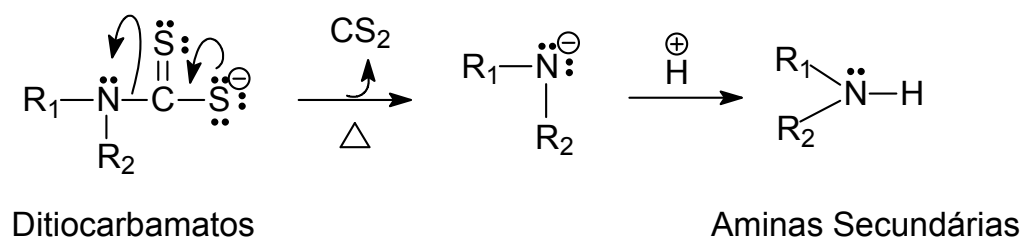
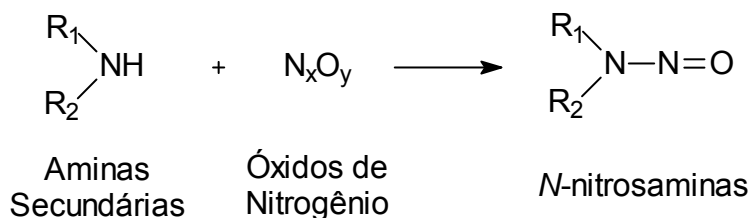


Figura 3.14: Degradação dos ditiocarbamatos

As aminas secundárias reagem com agentes nitrosantes formando as *N*-nitrosaminas (Figura 3.15).

Figura 3.15: Formação das *N*-nitrosaminas

São considerados agentes nitrosantes espécies que são fontes do cátion nitrosila ( $\text{N}=\text{O}^+$ ). Alguns óxidos de nitrogênio, presentes no ar ou nas superfícies porosas de aditivos como ZnO e negro de fumo, podem sofrer reações e formar o cátion nitrosila. A Figura 3.16 mostra os equilíbrios químicos que ocorrem com os óxidos de nitrogênio para a formação do cátion nitrosila (CHALLIS e KYTOPOULOS, 1979).

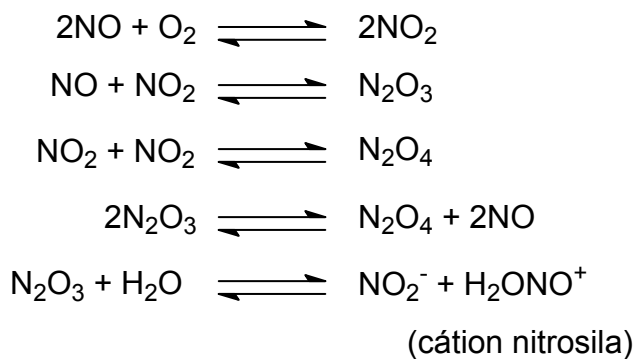


Figura 3.16: Equilíbrios químicos envolvendo óxidos de nitrogênio para a formação do cátion nitrosila

Mecanicamente é proposto que uma amina secundária age como nucleófilo atacando o nitrogênio do cátion nitrosila (Figura 3.17), e a espécie intermediária perde um próton formando a nitrosamina (CAREY, 2000).

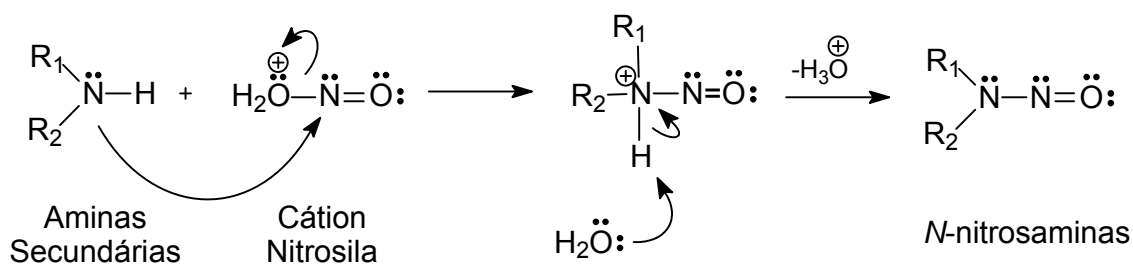


Figura 3.17: Mecanismo proposto para a formação das *N*-nitrosaminas

Aminas primárias também podem formar nitrosaminas, entretanto essas se decompõem facilmente formando íons diazônio e conseqüentemente nitrogênio (Figura 3.18). Aminas terciárias não formam tais compostos (CAREY, 2000).

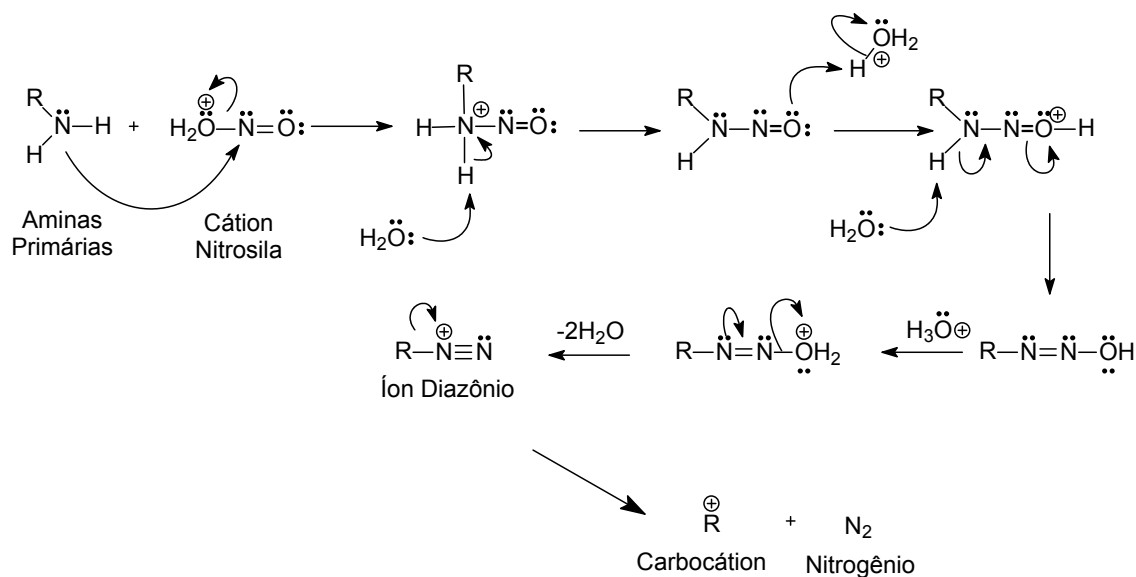


Figura 3.18: Formação dos sais de diazônio a partir de nitrosaminas primárias

As nitrosaminas são muito investigadas devido ao seu potencial efeito carcinogênico. Já foram investigadas mais de 300 nitrosaminas e 90% delas mostraram atividade carcinogênica em cobaias (LOEPKY e MICHEJDA, 1994; HELGUERA *et al.*, 2008) e, portanto, representam perigo aos usuários de produtos elastoméricos.

As nitrosaminas não são agentes carcinogênicos diretos, necessitam de ativação bioquímica dentro do organismo. O modo de ativação não é conhecido para todas as nitrosaminas, mas parece se passar por oxidações no citocromo P-450. Um tipo de oxidação que pode ocorrer é a  $\alpha$ -oxidação da nitrosamina (LOEPKY e MICHEJDA, 1994). A Figura 3.19 mostra a  $\alpha$ -oxidação no citocromo P-450.

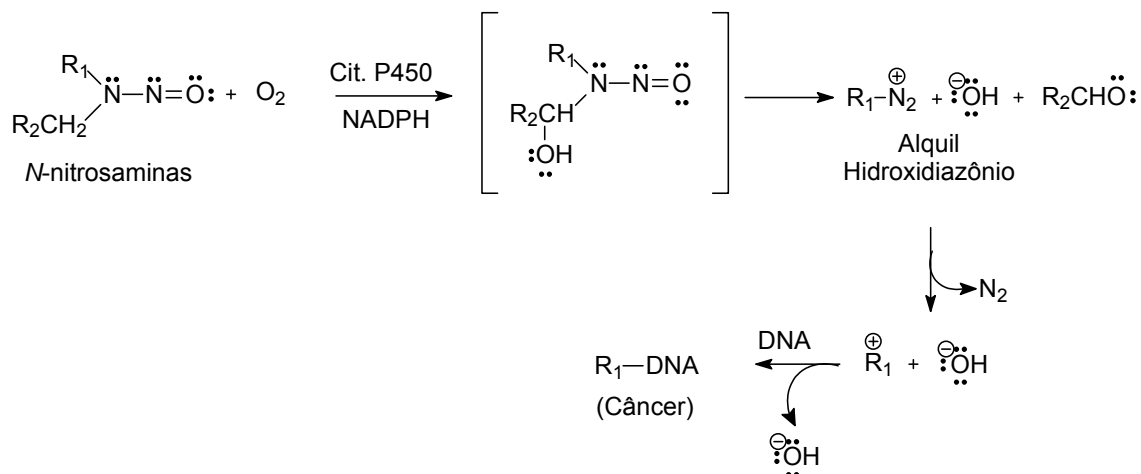


Figura 3.19:  $\alpha$ -oxidação das nitrosaminas no citocromo P-450

Após a oxidação, ocorre a formação do alquilhidroxidiazônio que em seguida forma nitrogênio gasoso liberando um carbocátion e um íon hidróxido. O carbocátion pode alquilar qualquer molécula que estiver por perto, inclusive moléculas de DNA e desse modo provocar câncer.

Os ditiocarbimatos sintetizados nesse trabalho, assim como os dissulfetos a que dão origem (Capítulo 1), não são potenciais formadores de nitrosaminas, pois, não existem grupos alquila ou arila ligados ao átomo de nitrogênio.

São raros na literatura estudos sobre a química dos ditiocarbimatos (OLIVEIRA, *et al.*, 2007 e 2004), e ainda mais raro o seu estudo na vulcanização da borracha (CUNHA, 2008; MARIANO, *et al.*, 2007 e 2008).

Enquanto os ditiocarbimatos são ânions monovalentes os ditiocarbimatos são diânions. Essa diferença pode proporcionar propriedades físico-químicas diferenciadas e atividade aceleradora da vulcanização interessante. O objetivo do Capítulo 3 desse trabalho é a avaliação da atividade aceleradora da vulcanização da borracha natural, utilizando como aceleradores alguns complexos de zinco com ditiocarbimatos e alguns dissulfetos descritos no Capítulo 1, bem como a comparação, das propriedades obtidas para os vulcanizados, com dados existentes na literatura (CUNHA, 2007; MARIANO, 2007; MARIANO *et al.*, 2007).

## 3.2 MATERIAL E MÉTODOS

Os experimentos para o estudo do potencial dos compostos descritos nesse trabalho como aceleradores da vulcanização da borracha natural, bem como as propriedades reométricas e mecânicas das amostras vulcanizadas obtidas foram desenvolvidos no Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano (IMA) da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). O trabalho é parte de um projeto apoiado pelo Programa Nacional de Cooperação Acadêmica (PROCAD) firmado entre o IMA e o Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa (DEQ/UFV), tendo como responsáveis os professores Leila Léa Yuan Visconte (IMA), Marcelo Ribeiro Leite de Oliveira e Mayura Marques Magalhães Rubinger (UFV).

### 3.2.1 Reagentes e Solventes

O elastômero utilizado foi a borracha natural coagulada (NR), gentilmente cedida pela Sociedade Michelin de Participações, Indústria e Comércio Ltda. Viscosidade Mooney 75 ML 1 + 4 (100°C).

Os aditivos utilizados foram: Estearina granulada P.A., obtida da Cia. Estearina Paranaense, Aminox pastilhas (antioxidante – produto da reação, a baixa temperatura, entre difenilamina e acetona) P.A., lote n° AD562C2, obtida da Uniroyal Chemical, Negro de Fumo CABOT SP 4000 P.A., V7H DBE MA, lote 908424/2007, obtido da Cabot Brasil Ind. e Comércio Ltda, Enxofre Mesh 100 P.A., obtido da Vetec Química Fina, Óxido de Zinco P.A. obtido da Uniroyal Chemical.

Os compostos **4a-e** e **5a-e** sintetizados nesse trabalho (Capítulo 1) foram testados quanto ao potencial vulcanizador para a borracha natural. Os aceleradores comerciais utilizados para comparação foram: TBBS (*N-terc*-butilbenzotiazol-2-sulfenamida), TMTD (Dissulfeto de Tetrametiltiuram), ZDMC (Dimetilditiocarbamato de Zinco) obtidos da Bann Química Ltda.

Utilizou-se álcool etílico absoluto P.A., obtidos da Vetec Química Fina Ltda.

### 3.2.2 Aparelhos e Equipamentos

As misturas foram feitas em um misturador de rolos aberto Berstorff modelo *90-3-WO.1335/69*. As propriedades reométricas foram medidas em um curômetro de disco oscilatório Tecnología Industrial modelo *TI-100*. A cura do material elastomérico foi feita em uma prensa hidráulica aquecida Marconi modelo *MA 098*. As propriedades mecânicas foram medidas em uma máquina universal de ensaios Emic Equipamentos e Sistemas de Ensaio Ltda modelo *DL3000* com célula de carga de 30kN e a dureza foi medida em um durômetro Shore tipo A2.

Utilizaram-se ainda, balança precisão 0,01g AE modelo *ADP2100* para a medida da massa do elastômero e aditivos, balança precisão 0,0001g Gehaka modelo *AG200* para medida da massa dos corpos de prova para os ensaios de densidade relativa, peneirador automático Produtest e peneira de análise granulométrica Bronzinox malha 70 mesh para a pulverização do Aminox, termômetro digital Novus modelo *305* com precisão de 0,1°C para o controle da temperatura do misturador de rolos, paquímetro Mitutoyo com sensibilidade de 0,05 mm e micrômetro Peacock Upright Dial Gauge modelo *L-468* com sensibilidade de 0,01 mm para a medida da largura e espessura, respectivamente, dos corpos de prova para os ensaios de tensão e rasgamento.

### 3.2.3 Preparo das Misturas

As misturas de borracha natural foram preparadas no misturador de rolos com velocidade dos rolos 0,4/0,5 rad/s ou 24/30 rpm e razão de fricção de 1:1,25, de acordo com a norma ASTM D 3182 – 07. A adição dos componentes ao elastômero foi feita de acordo com as normas ASTM D 3184 – 07, para as

composições do tipo goma pura (sem carga de negro de fumo), e ASTM D 3192 – 09 para as composições com carga reforçadora de negro de fumo.

Misturaram-se os ingredientes à temperatura ambiente. Os rolos foram mantidos a uma temperatura de  $50 \pm 5^\circ\text{C}$  com duração de aproximadamente 18 minutos para as composições sem carga e 24 minutos para as composições com carga de negro de fumo.

As composições em massa foram preparadas segundo a formulação apresentada na Tabela 3.4. A unidade phr (*per hundred resin*) indica a quantidade em massa de cada aditivo para cada 100 gramas de borracha natural.

Tabela 3.4: Formulação em massa utilizada no preparo das composições de borracha natural

<b>Ingrediente</b>	<b>Teor (phr)</b>
Borracha Natural	100,00
Estearina	2,50
Óxido de Zinco	3,50
Enxofre	2,50
Acelerador	0,80 ou 1,20
Aminox	2,00
Negro de Fumo	0 ou 20,00

Além das composições em massa, foi feita também uma formulação em quantidade molar dos aceleradores correspondente a 0,57 mmol de cada acelerador testado, inclusive os aceleradores comerciais. Os teores em phr dos aceleradores para a formulação molar estão dispostos na Tabela 3.5.



Tabela 3.5: Teores em phr correspondentes a 0,57 mmol de cada acelerador testado

<b>Acelerador</b>	<b>Teor (phr) do Acelerador</b>
<b>4a</b>	0,58
<b>4b</b>	0,60
<b>4c</b>	0,62
<b>4d</b>	0,67
<b>4e</b>	0,72
<b>5a</b>	0,54
<b>5b</b>	0,56
<b>5c</b>	0,58
<b>5d</b>	0,63
<b>5e</b>	0,80
<b>TBBS</b>	0,14
<b>ZDMC</b>	0,17
<b>TMTD</b>	0,14

Deixou-se passar a borracha crua entre os rolos por aproximadamente 3 minutos em um processo denominado mastigação. Após esse período adicionou-se a estearina, deixou-se mastigar por mais 2 minutos até a obtenção de uma massa marrom homogênea. Misturou-se, em um recipiente plástico, o óxido de zinco, aminox, acelerador e enxofre, em seguida adicionaram-se os ingredientes à massa polimérica, que ficou no processo de mastigação até a obtenção de uma massa amarelada. Por último, nas composições com carga, foi adicionado o negro de fumo, misturou-se e obteve-se uma massa homogênea de cor preta. A adição dos componentes e a retirada da borracha foram feitas respeitando-se o critério homogeneidade visual da massa.

Antes da retirada definitiva de cada composição, retirou-se a massa do misturador e enrolou-se de modo a formar uma espécie de charuto, colocou-se novamente a massa entre os rolos do misturador na direção longitudinal do charuto, tal processo foi repetido três vezes. Ao final, ajustou-se a distância de separação entre os rolos do misturador de modo a obter composições poliméricas com direções longitudinal e transversal bem definidas, ainda assim marcou-se a direção longitudinal da massa com caneta marcadora permanente.

### 3.2.4 Cura ou Vulcanização da Massa Polimérica

A vulcanização das composições foi feita na prensa hidráulica aquecida imediatamente após a obtenção dos dados reométricos, de acordo com a norma ASTM D 3182 – 07.

Ligou-se a prensa, colocou-se o molde, deixou-se aquecer até a temperatura de 150°C. O molde consiste em duas placas quadradas de aço de aproximadamente 18 cm de lado, sendo uma delas lisa e a outra com uma cavidade quadrada de aproximadamente 17 cm de lado e 0,5 cm de altura.

Após aquecimento e estabilização da temperatura, com auxílio de luvas térmicas, retirou-se o molde, colocou-se a massa polimérica a ser vulcanizada entre as placas e o conjunto na prensa. A colocação da massa no molde não foi feita ao acaso, respeitou-se a direção longitudinal da massa. Para isso, utilizou-se como guia uma marca existente no molde.

Prensou-se o material até a pressão de 97,5 kgf.cm<sup>-2</sup> (9,56 MPa), e imediatamente aliviou-se a pressão. Esse processo, chamado degasagem, foi repetido cinco vezes. Após a degasagem prensou-se o material e deixou-se por um tempo. O tempo de vulcanização foi diferente para cada composição e igual ao tempo ótimo de cura ( $t_{90}$ ) obtido através das curvas reométricas.

### 3.2.5 Obtenção dos Corpos de Prova

Após a obtenção das borrachas cunharam-se os corpos de prova com o auxílio de cunhas específicas para tração (norma ASTM D 412 – 06a<sup>ε2</sup>) e rasgamento [norma ASTM D 624 - 00 (2007)] ambas do tipo C. Obtiveram-se cinco corpos de prova para cada ensaio. Respeitou-se também a direção longitudinal da borracha, visualizada através da marca que foi impressa pelo molde.

Os corpos de prova, para as determinações das densidades relativas foram obtidos pelo corte, com auxílio de uma tesoura, de placas quadradas de

aproximadamente 20 mm de lado de cada composição. Obtiveram-se três corpos de prova para cada ensaio.

### 3.2.6 Propriedades Reométricas

Os dados reométricos foram obtidos no curômetro de disco oscilatório 24 horas depois das misturas terem sido preparadas, à temperatura de 150°C, com arco de oscilação 1°, de acordo com a norma ASTM D 2084 – 07.

O curômetro foi ligado e ajustou-se a temperatura para 150°C, aguardando-se sua estabilização. Um filme de poliéster de 80 x 80 mm foi colocado entre o rotor e o prato inferior do curômetro. Cerca de 8g da massa polimérica obtida anteriormente foram depositadas sobre o rotor. Outro pedaço de filme de poliéster foi colocado entre a amostra e o prato superior do curômetro. Fecharam-se os pratos, ligou-se o rotor e deixou-se por 1 hora para registro do torque em função do tempo.

Os parâmetros obtidos diretamente das curvas reométricas foram:

$M_L$  – torque mínimo; é o ponto mínimo da curva reométrica.

$M_H$  – torque máximo; é o ponto máximo da curva reométrica.

$t_{s1}$  – tempo de pré-cura, *scorch*, ou tempo de segurança.

$t_{90}$  – tempo ótimo de vulcanização.

De posse dos dados reométricos, foi possível a realização dos cálculos para a obtenção da Variação no Torque ( $\Delta M$ ) e do Índice de Velocidade de Cura (CRI), obtidos conforme as Equações 3.1 e 3.2.

$$\Delta M = M_H - M_L \quad \text{Equação 3.1}$$

$$CRI = 100/t_{90} - t_{s1} \quad \text{Equação 3.2}$$

### **3.2.7 Propriedades Mecânicas**

#### **3.2.7.1 Dureza**

A dureza das amostras foi determinada em durômetro Shore A, de acordo com a norma utilizada para a determinação da dureza de amostras flexíveis ASTM D 2240 – 05.

Três corpos de prova de rasgamento foram colocados um sobre o outro, sendo que o primeiro foi aquele onde se realizaram as medidas. Foram feitas três medidas, em pontos aleatórios, sendo que a dureza daquele corpo de prova foi determinada pela mediana dos três valores obtidos. O mesmo procedimento foi realizado com os demais corpos de prova.

A dureza da composição foi expressa pela mediana dos valores obtidos para cada um dos cinco corpos de prova.

#### **3.2.7.2 Resistência à Tração**

Os ensaios de resistência à tração e alongamento na ruptura foram realizados na máquina universal de ensaios, de acordo com a norma ASTM D 412 – 06a<sup>ε2</sup>.

Os corpos de prova foram preparados 24 horas antes de serem testados e as propriedades mecânicas medidas ao longo da direção longitudinal das misturas. A velocidade de separação das garras foi de 500 mm/min e a faixa de carga utilizada de 50 kg.

As larguras dos corpos de prova foram medidas com o auxílio do paquímetro e as espessuras, com o micrômetro. O comprimento entre as marcas ao longo da área de teste é ajustado automaticamente pelo equipamento EMIC quando o extensômetro é colocado. Os corpos de prova cunhados apresentavam largura, espessura e comprimento entre as marcas do pescoço de aproximadamente 5,0 mm, 2,0 mm e 25,0 mm, respectivamente.

O resultado dos ensaios foi expresso como a mediana de cinco corpos de prova testados para cada composição.

### 3.2.7.3 Resistência ao Rasgamento

Os ensaios de resistência ao rasgamento foram realizados de acordo com a norma ASTM D 624 – 00 (2007). O equipamento utilizado para este ensaio foi o mesmo adotado para a determinação da resistência à tração, nas mesmas condições de operação.

As espessuras dos corpos de prova foram medidas com o auxílio de um micrômetro, e apresentaram valores em torno de 2,0 mm. As propriedades mecânicas foram medidas ao longo da direção longitudinal das misturas.

Os resultados dos ensaios foram expressos como a mediana dos valores obtidos a partir dos cinco corpos de prova testados para cada composição.

## 3.2.8 Propriedades Físicas

### 3.2.8.1 Densidade Relativa

A densidade das misturas vulcanizadas foi obtida segundo a norma ASTM D 297 – 93 (2006).

Mediu-se a massa dos corpos de prova obtidos suspensos no ar e no etanol. Utilizou-se um equipamento para medida de densidade adaptado à balança analítica. O experimento foi feito em triplicata e à temperatura de 22°C. O valor da densidade para cada repetição é obtido aplicando-se os dados à Equação 3.3 o valor tomado como real é expresso como a média das três repetições.

$$\rho = \frac{\rho_{\text{etanol}} \cdot m_a}{m_a - m_b} \quad \text{Equação 3.3}$$

Onde:

$\rho$  = densidade da amostra ( $\text{g cm}^{-3}$ )

$\rho_{\text{etanol}}$  = densidade do etanol na temperatura de análise ( $\text{g/cm}^3$ )

$m_a$  = massa da amostra suspensa no ar

$m_b$  = massa da amostra suspensa no etanol

### 3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.3.1 Normas Técnicas

O trabalho de avaliação do potencial de vulcanização da borracha natural foi feito seguindo o padrão de normas técnicas americanas ASTM (*American Standards for Testing and Materials*). Existem outros padrões internacionais que podem ser adotados como, por exemplo, o alemão DIN (*Deutsches Institut für Normung*), mas como o objetivo foi a comparação dos dados obtidos com dados já existentes na literatura para aceleradores com estruturas químicas semelhantes aos testados (MARIANO *et al.*, 2007 e CUNHA, 2008), optou-se pelo padrão americano. As normas utilizadas estão dispostas na Tabela 3.6.

Tabela 3.6: Normas técnicas utilizadas na avaliação do potencial de vulcanização da borracha natural

Norma	Nome
ASTM D 3182 – 07	Práticas Padrão para Borracha – Material, Equipamentos e Procedimentos para Mistura Padronizada de Compostos e Preparação Padrão de Placas Vulcanizadas
ASTM D 3184 – 07	Métodos de Teste Padrões para Estudo de Borracha Natural (NR)
ASTM D 3192 – 09	Métodos de Teste Padrões para Estudo de Negro de Fumo em NR
ASTM D 2084 – 07	Métodos de Teste Padrões para Propriedades da Borracha – Vulcanização Utilizando Curômetro de Disco Oscilante
ASTM D 412 – 06a <sup>e2</sup>	Métodos de Teste Padrões para Borracha Vulcanizada e Elastômeros Termoplásticos – Tensão
ASTM D 624 – 00 (2007)	Métodos de Teste Padrões para Resistência ao Rasgamento de Borracha Vulcanizada Convencionalmente e Elastômeros Termoplásticos
ASTM D 2240 – 05	Métodos de Teste Padrões para Propriedades da Borracha – Dureza
ASTM D 297 - 93 (2006)	Métodos de Teste Padrões para Produtos da Borracha – Análise Química

As normas ASTM são descritas através de uma designação fixa como, por exemplo, ASTM D 624. O número imediatamente seguido à designação indica o ano da adoção da norma ou de sua última revisão (Exemplo: ASTM D 624 – 00). O número entre parêntesis indica o ano da última re-aprovação. O superescrito  $\varepsilon$  (épsilon) indica o número de mudanças editoriais desde a última re-aprovação.

### 3.3.2 Preparo das Misturas

O preparo das composições testadas foi feito de modo a permitir a comparação das propriedades físicas, reométricas e mecânicas das borrachas obtidas, entre si e com dados existentes na literatura (MARIANO *et al.*, 2007 e CUNHA, 2008). As quantidades misturadas de elastômero, aditivos e dos aceleradores foram iguais às descritas na literatura. Os aceleradores foram testados em teores de massa na proporção de 0,80 e 1,20 phr. O teor phr, do inglês *per resin hundred*, significa partes por cem partes (em massa) da resina. Nesse trabalho, os teores phr expressam a quantidade em gramas de determinado composto por cada cem gramas de borracha natural coagulada.

Percebeu-se que a comparação das propriedades feita considerando a massa dos aceleradores (0,80 e 1,20 phr) não era suficiente, pois, os aceleradores inéditos possuem ligeira diferença de massa molar entre si, mas uma grande diferença em relação aos aceleradores comerciais utilizados. Então, decidiu-se acrescentar uma comparação em quantidade equimolar para os aceleradores testados, inclusive os comerciais. Utilizou-se o acelerador de maior massa molecular (**5e**) como padrão: 0,80 g de **5e** equivalem a  $0,57 \times 10^{-3}$  mol ou 0,57 mmol. Esta foi a quantidade molar padrão utilizada para a comparação entre os aceleradores, conforme mostrado na Tabela 3.5. Os teores em phr para os aditivos foram mantidos. Este procedimento permitiu associar variações nas propriedades das borrachas às diferenças estruturais de cada acelerador.

As composições foram misturadas de modo que, ao final, possuíssem direções longitudinal e transversal bem definidas. As cadeias poliméricas da



borracha tendem a ter uma ligeira orientação na direção longitudinal e essa orientação molecular tem significativo efeito sobre os valores de resistência à tração. Uma solicitação de tensão aplicada paralelamente à direção da orientação molecular permite maiores valores de resistência do que se aplicada perpendicularmente à direção de orientação. Efeito oposto ocorre em relação ao alongamento. (LOVISON *et al.*, 2003).

### 3.3.3 Propriedades Reométricas

Este item tem por objetivo a discussão dos parâmetros reométricos obtidos para as misturas poliméricas feitas com os diferentes teores dos novos aceleradores, com ou sem a adição de carga reforçadora de negro de fumo, bem como a comparação desses parâmetros com os obtidos para os aceleradores comerciais testados e aceleradores semelhantes já descritos na literatura (MARIANO *et al.*, 2007 e CUNHA 2008).

A reologia é a ciência que estuda o escoamento e a deformação da matéria sob a ação de uma força, ou mais frequentemente, um campo de forças (GUERRA *et al.*, 2004). As propriedades reométricas podem ser usadas no controle de qualidade ou na pesquisa e desenvolvimento de matérias primas usadas no preparo de compostos vulcanizáveis de borracha (LOVISON *et al.*, 2003).

A processabilidade de elastômeros puros ou composições não vulcanizadas depende da resistência desses materiais à força aplicada durante o processamento. O método desenvolvido por Melvin Mooney tornou-se padrão na indústria e determina a viscosidade do elastômero puro e/ou da composição não vulcanizada, em função da resistência ao cisalhamento. A viscosidade é diretamente proporcional à massa molecular média do polímero. O viscosímetro Mooney é constituído, essencialmente, de um rotor de metal que gira a uma velocidade constante. O rotor é envolvido por dois pratos metálicos aquecidos e o corpo de prova é depositado acima e abaixo do rotor. Uma figura esquemática do viscosímetro Mooney pode ser vista na Figura 3.20 (GUERRA *et al.*, 2004).

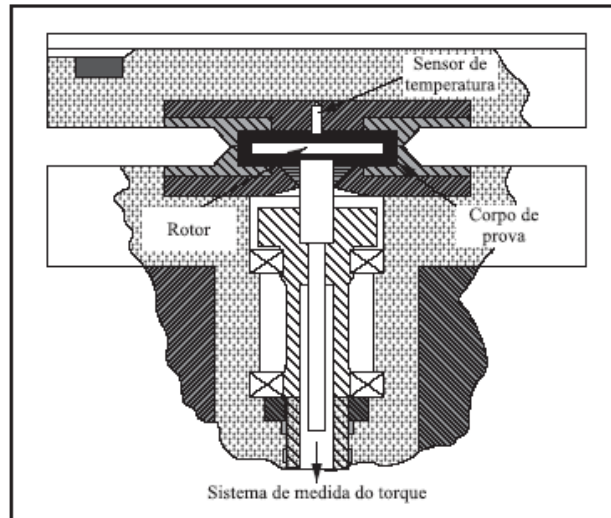


Figura 3.20: Corte transversal esquemático de um viscosímetro Mooney

O elastômero utilizado possui viscosidade Mooney 75 ML 1 + 4 (100°C).

Onde:

75 – indica a viscosidade (unidades Mooney)

M – Indica a unidade Mooney

L – Indica o tipo de rotor utilizado (grande)

1 – Indica o tempo de pré-aquecimento (em minutos)

4 – Indica o tempo do ensaio após a partida do rotor (em minutos)

(100°C) – Indica a temperatura do ensaio.

O processo de vulcanização consiste em unir quimicamente as cadeias poliméricas individuais, por meio de ligações cruzadas de átomos de enxofre, visando obter uma rede tridimensional. Embora o processo de vulcanização seja basicamente de natureza química, os ensaios usados são baseados em mudanças físicas que ocorrem na borracha. Estas mudanças geralmente ocorrem em três estágios: indução, cura ou vulcanização, reversão ou sobrecura.

As medidas das características de cura são obtidas em um curômetro ou reômetro. Esse aparelho é muito parecido com o viscosímetro Mooney, também possui um rotor e dois pratos aquecidos. A diferença básica está no tempo de ensaio. As medidas de viscosidade têm de ser feitas antes que a

amostra comece a vulcanizar, as medidas reométricas são feitas antes, durante e até após a total vulcanização da composição.

A Figura 3.21 mostra um desenho esquemático de um curômetro de disco oscilante (A) e, em detalhe, as ranhuras do rotor (B) (GUERRA *et al.*, 2004, ASTM 2084 – 07).

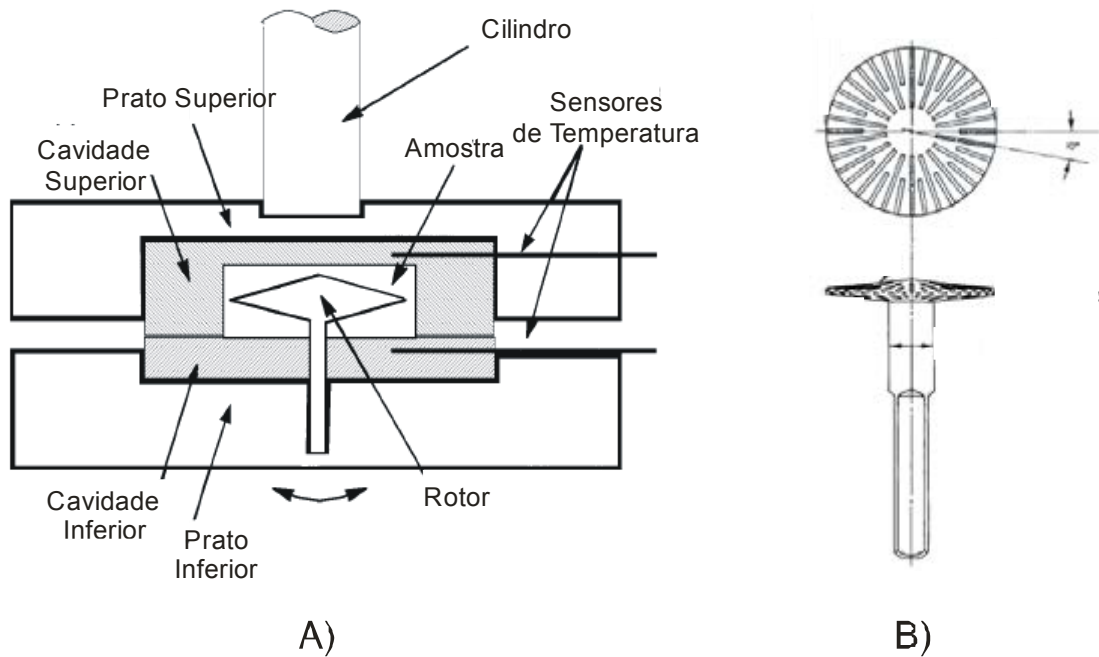


Figura 3.21: (A) Corte transversal esquemático de um curômetro de disco oscilante. (B) Detalhes das ranhuras do rotor

A Figura 3.22 mostra uma curva reométrica típica. Podem ser vistos os três estágios da vulcanização bem como as medidas reométricas que podem ser obtidas diretamente da curva.

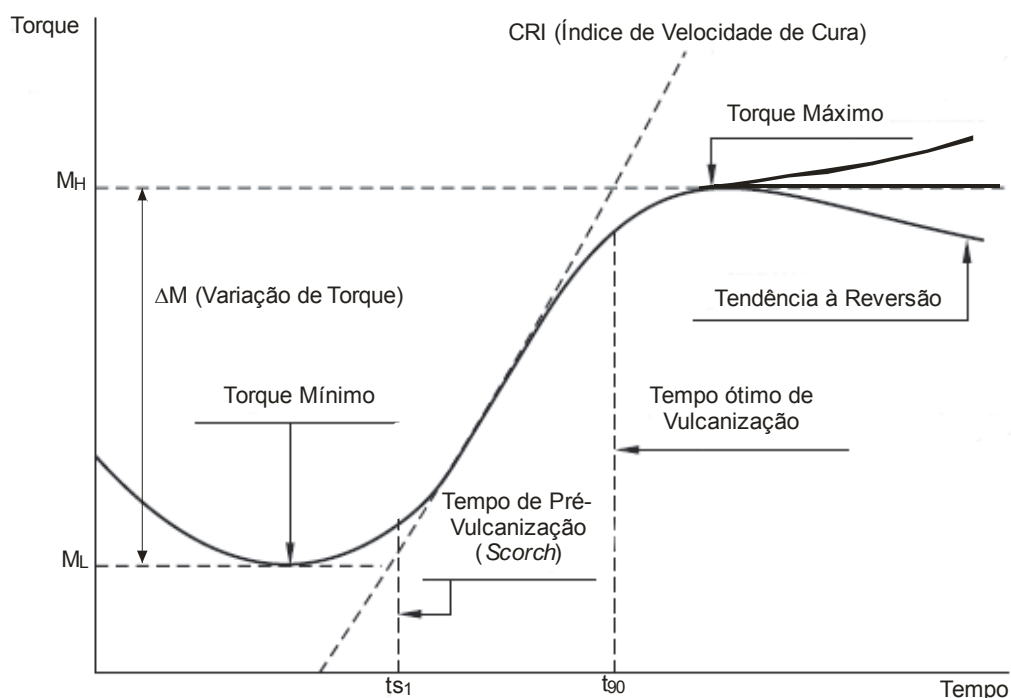


Figura 3.22: Curva reométrica estilizada típica

A indução representa o tempo no qual não ocorre formação das ligações cruzadas e observa-se uma diminuição do torque. Após esse tempo as ligações cruzadas começam a se formar e um aumento no torque é observado, até que os aditivos vão sendo consumidos e a borracha adquire uma rigidez ótima. Este ponto representa a vulcanização total. Aquecimento adicional pode resultar em aumento muito lento da rigidez ou seu decréscimo, dependendo do tipo de borracha e de acelerador. Essas mudanças são conhecidas como sobrecura ou reversão, e significam a perda das propriedades viscoelásticas da borracha (COHEN e D'SIDOCKY, 2005).

O torque mínimo ( $M_L$ ) reflete razoavelmente a viscosidade do material elastomérico, na temperatura considerada, antes de se iniciar o processo de vulcanização, ou seja, é a mínima resistência que o material oferece à força de cisalhamento aplicada pelo curômetro (GUERRA *et al.*, 2004).

O torque máximo ( $M_H$ ) indica o módulo do vulcanizado, ou seja, é a medida da rigidez ou módulo de cisalhamento da amostra completamente

vulcanizada na temperatura considerada e está associado à quantidade de ligações cruzadas formadas. (GUERRA *et al.*, 2004; LOVISON *et al.*, 2003).

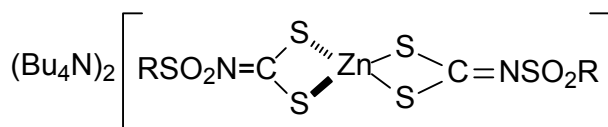
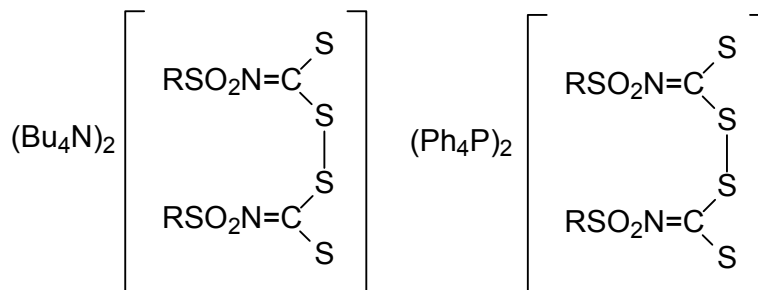
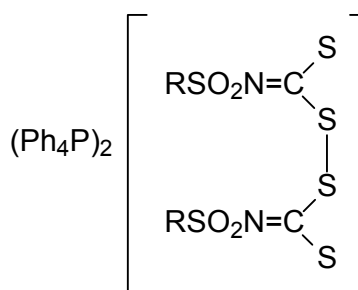
O tempo de pré-cura ou *scorch* ( $t_{s1}$ ) é o tempo para que ocorra 1 lbf.in acima do torque mínimo quando se utiliza arco equivalente a 1° de amplitude. Esse parâmetro é de grande importância, especialmente no caso de misturas destinadas à extrusão ou calandragem, pois indica o grau de segurança do processo (GUERRA *et al.*, 2004).

O tempo ótimo de vulcanização ( $t_{90}$ ) é definido como o tempo necessário à formação de 90% das ligações cruzadas. A vulcanização não para logo que a borracha é retirada da prensa aquecida, a temperatura vai diminuindo à medida que a energia é transferida, na forma de calor, para o ambiente. A vulcanização continua ocorrendo enquanto a temperatura não atinge 100°C ou menos. Desse modo, o tempo ótimo de vulcanização não é o tempo necessário para a formação de 100% das ligações cruzadas ( $t_{100}$ ), pois, há necessidade de uma faixa de segurança, do contrário sempre haveria reversão, ou sobrecura no processo de vulcanização (GUERRA *et al.*, 2004).

Os valores de Variação de Torque ( $\Delta M$ ) exibem o desempenho de cada acelerador incorporado às misturas. O aumento no número de ligações cruzadas leva ao aumento no torque máximo e, conseqüentemente, a um aumento na variação de torque, se o torque mínimo não aumentar nas mesmas proporções. O  $\Delta M$  pode ser entendido como uma medida da eficiência na formação das ligações cruzadas que um acelerador proporciona a um elastômero (MARIANO, 2007).

O Índice de Velocidade de Cura (CRI) indica a influência de um determinado acelerador na velocidade de cura do processo de vulcanização.

A Figura 3.23 mostra as estruturas químicas dos novos aceleradores testados.


**4a, 4b, 4c, 4d, 4e**

**5a, 5b, 5c, 5d**

**5e**

**Grupos R utilizados:**

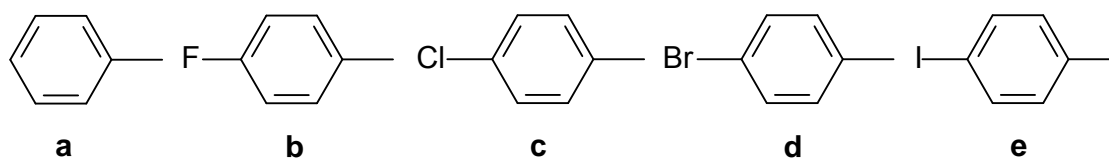


Figura 3.23: Estruturas químicas dos novos aceleradores testados

Os valores dos parâmetros reométricos obtidos para as composições feitas com os novos aceleradores e com aceleradores comerciais, na proporção de 0,80 phr, estão dispostos na Tabela 3.7.

Tabela 3.7: Dados reométricos a 150°C das composições de borracha natural com teor de 0,80 phr de acelerador

Acelerador	Carga (phr)	M <sub>L</sub> (dN.m)	M <sub>H</sub> (dN.m)	ΔM (dN.m)	ts <sub>1</sub> (min)	t <sub>90</sub> (min)	CRI (min <sup>-1</sup> )
4a	0	2,7	22,6	19,9	3,0	37,8	2,9
	20	2,9	32,6	29,6	1,8	25,8	4,2
4b	0	1,9	22,5	20,6	3,0	36,0	3,0
	20	3,1	33,3	30,3	1,8	26,4	4,1
4c	0	2,5	23,2	20,7	3,0	39,0	2,8
	20	3,3	33,6	30,3	1,8	25,8	4,2
4d	0	3,2	23,5	20,3	2,4	40,2	2,6
	20	4,0	34,2	30,3	1,8	27,0	4,0
4e	0	2,0	18,1	16,1	4,8	46,8	2,4
	20	3,4	27,8	24,4	2,4	33,6	3,2
5a	0	3,2	21,0	17,9	3,0	37,8	2,9
	20	6,3	33,3	27,0	1,8	26,4	4,1
5b	0	1,6	21,6	20,0	3,0	36,6	3,0
	20	3,4	34,5	31,1	1,8	25,8	4,2
5c	0	2,7	21,5	18,8	3,0	40,2	2,7
	20	2,9	33,5	30,5	1,8	27,6	3,9
5d	0	2,0	21,7	19,7	3,0	40,8	2,6
	20	3,4	33,0	29,6	2,4	28,2	3,9
5e	0	1,5	18,6	17,2	3,6	43,8	2,5
	20	3,2	27,9	24,8	2,4	29,4	3,7
TBBS	0	0,6	22,6	22,0	6,6	12,6	16,7
	20	1,0	28,3	27,2	5,4	10,8	18,5
ZDMC	0	2,9	26,4	23,5	1,2	3,0	55,6
	20	5,0	37,5	32,6	1,2	3,0	55,6
TMTD	0	1,5	26,0	24,5	3,6	5,4	55,6
	20	2,8	38,1	35,3	2,4	4,8	41,7
CBS*	0	2,8	21,3	18,5	4,8	12,0	13,9
	20	4,3	26,4	22,1	3,6	12,0	11,9
MBTS*	0	3,4	25,5	22,1	2,4	4,8	41,7
	20	6,1	29,1	23,0	2,2	4,4	45,5

M<sub>L</sub> = torque mínimo, M<sub>H</sub> = torque máximo, ΔM = M<sub>H</sub> - M<sub>L</sub>, ts<sub>1</sub> = tempo de pré vulcanização ou scorch, t<sub>90</sub> = tempo ótimo de cura, CRI = índice de velocidade de cura, \* dados obtidos por Mariano et al. (2007)

Notou-se um ligeiro aumento nos valores de M<sub>L</sub> e um considerável aumento para os valores de M<sub>H</sub>, para um mesmo acelerador, quando a carga de negro de fumo foi adicionada. Uma das consequências da incorporação de negro de fumo a um polímero é a criação de uma interface entre uma fase sólida rígida e uma fase polimérica macia. A fase sólida de negro de fumo é formada por agregados de compostos de carbono que interagem entre si formando espaços vazios. Esses espaços podem ser preenchidos com a fase macia da matriz polimérica, de modo que, o comportamento do polímero, naquele ponto, se parece mais com da fase sólida que com o comportamento da fase macia. A parte da matriz polimérica oclusa é impedida de participar da

deformação a que o corpo está sujeito, o que reflete em maiores valores de  $M_L$  e  $M_H$  (FRÖLICH *et al.*, 2005; WANG *et al.*, 2005). O reforço é resultado do desenvolvimento de certo grau de interação entre a carga e a matriz elastomérica, o que leva a uma restrição da mobilidade do componente polimérico, aumentando a viscosidade (MARIANO, 2007).

Os valores de  $M_L$ , para as composições cujos aceleradores foram os complexos de zinco com ditiocarbimatos (**4a-e**), no teor 0,80 phr, são semelhantes (Carga = 0 phr), ou inferiores (Carga = 20 phr), quando comparados aos valores de  $M_L$  da composição cujo acelerador foi o ZDMC (ditiocarbamato). Isso significa que a borracha natural, vulcanizada com os aceleradores ditiocarbimatos possui a mesma processabilidade que o acelerador comercial ZDMC promove, quando não se utiliza carga de negro de fumo, e uma melhor processabilidade quando negro de fumo é incorporado à matriz polimérica.

Os valores de  $M_H$ ,  $\Delta M$  e CRI, quando é feita a mesma comparação, são inferiores, enquanto os valores de  $ts_1$  e  $t_{90}$  são superiores, tanto nas composições do tipo goma pura, quanto nas com carga de negro de fumo. Então, pode-se dizer que a NR vulcanizada com os complexos (**4a-e**), oferece uma menor rigidez (propriedade associada ao  $M_H$ ), menor eficiência na formação de ligações cruzadas (propriedade relacionada ao  $\Delta M$ ), menor velocidade de cura (propriedade relacionada ao CRI) e um maior tempo de vulcanização (propriedade associada ao  $t_{90}$ ), se comparada à NR vulcanizada, nas mesmas condições, com o acelerador comercial ZDMC. Porém, a NR vulcanizada com os compostos (**4a-e**), possui um maior tempo de *scorch* que a NR vulcanizada, nas mesmas condições, com o acelerador comercial ZDMC, significando que, a primeira oferece um tempo maior para ser processada.

Na verdade, a processabilidade é uma propriedade associada aos valores  $M_L$  e  $ts_1$ , e é inversamente proporcional ao primeiro e diretamente proporcional ao segundo (PARK *et al.*, 2005).

Em resumo, a NR vulcanizada com os complexos de zinco com ditiocarbimatos (**4a-e**), no teor de 0,80 phr, possui maior processabilidade, menor rigidez, maior tempo de vulcanização, menor eficiência na formação das ligações cruzadas e menor velocidade de cura se comparada com a NR



vulcanizada na presença do acelerador comercial ZDMC, nas mesmas condições.

O Quadro 3.1 mostra uma comparação, em termos gerais, da processabilidade, rigidez, tempo de vulcanização e eficiência na formação das ligações cruzadas dos novos aceleradores, no teor de 0,80 phr, em relação aos aceleradores comerciais testados nesse trabalho e aqueles descritos na literatura (MARIANO *et al.*, 2007).

A comparação foi feita com base nos valores de  $M_L$ ,  $M_H$ ,  $\Delta M$ ,  $t_{s1}$  e  $t_{90}$ . Os parâmetros que diferiram entre si por um valor maior que 0,5, metade da menor medida exata, foram considerados diferentes.

Quadro 3.1: Comparação das propriedades descritas pelos parâmetros reométricos dos novos aceleradores em relação aos aceleradores comerciais no teor de 0,80 phr

	Processabilidade	Rigidez	Tempo de Vulcanização	Eficiência na Formação da Ligações Cruzadas
Complexos (4a-e) X TBBS	menor	maior	maior	SC = menor CC = maior
Complexos (4a-e) X ZDMC	maior	menor	maior	menor
Complexos (4a-e) X TMTD	igual	menor	maior	menor
Complexos (4a-e) X CBS*	igual	maior	maior	maior
Complexos (4a-e) X MBTS*	maior	SC = menor CC = maior	maior	SC = menor CC = maior
Dissulfetos (5a-e) X TBBS	igual	SC = menor CC = maior	maior	SC = menor CC = maior
Dissulfetos (5a-e) X ZDMC	maior	menor	maior	menor
Dissulfetos (5a-e) X TMTD	menor	menor	maior	menor
Dissulfetos (5a-e) X CBS*	igual	maior	maior	SC = igual CC = maior
Dissulfetos (5a-e) X MBTS*	maior	SC = menor CC = maior	maior	SC = menor CC = maior

SC = sem carga, CC = com carga, \* dados obtidos por Mariano *et al.* (2007)

O CRI para todos os novos aceleradores testados foram bem menores que para os aceleradores comerciais, porém a eficiência na formação das ligações cruzadas para alguns aceleradores novos é superior a de alguns

aceleradores comerciais como, por exemplo, o CBS. Isso indica que, apesar desses novos aceleradores serem lentos, são mais eficientes na formação das ligações cruzadas, essa propriedade pode ser confirmada pelo aumento na rigidez das composições.

A Figura 3.24 mostra as estruturas químicas de aceleradores descritos na literatura semelhantes aos novos aceleradores estudados neste trabalho (CUNHA, 2008 e MARIANO *et al.*, 2007). Todos esses compostos possuem o grupo sulfonilditiocarbimato ( $-\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2$ ) e foram isolados na forma de sais, tendo como contra-íons tetrabutilamônio ou tetrafenilfosfônio. Os compostos ZnR e NiR (R = A, B, C e D) são complexos de zinco e níquel, respectivamente, com ditiocarbimatos alifáticos, e ZnIBu é um análogo aromático assim como os complexos **4a-e** (Figura 3.23) estudados nesse trabalho.

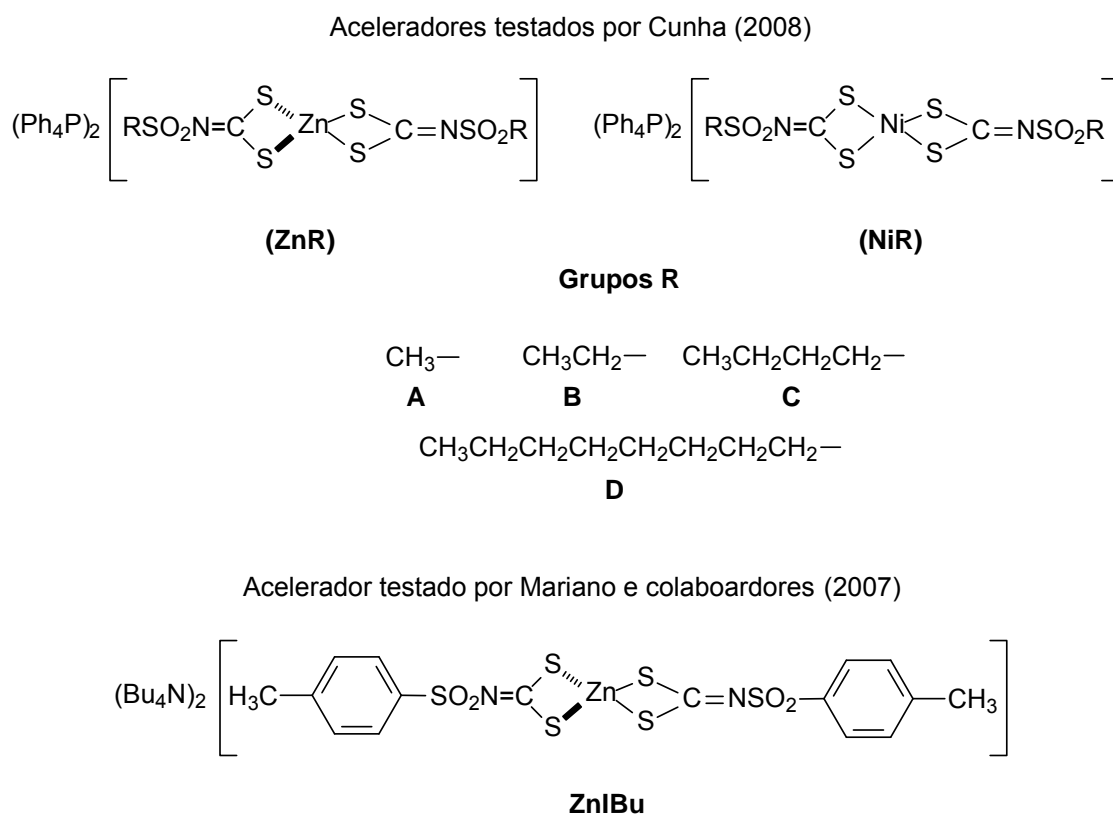


Figura 3.24: Estruturas químicas dos aceleradores testados por Cunha (2008) e Mariano *et al.* (2007)

A Tabela 3.8 apresenta os dados reométricos para composições vulcanizadas com os aceleradores descritos na literatura.

Tabela 3.8: Dados reométricos a 150°C de composições de borracha natural com teor de 0,80 phr de acelerador obtidos por Cunha (2008) e Mariano *et al.*(2007)

Acelerador	Carga (phr)	M <sub>L</sub> (dN.m)	M <sub>H</sub> (dN.m)	ΔM (dN.m)	ts <sub>1</sub> (min)	t <sub>90</sub> (min)	CRI (min <sup>-1</sup> )
ZnA	0	2,5	21,7	19,2	3,0	41,4	2,6
	20	2,1	27,6	25,5	1,8	27,0	4,0
ZnB	0	1,8	18,9	17,1	4,2	43,2	2,6
	20	2,0	22,8	20,8	3,6	33,6	3,3
ZnC	0	1,5	18,2	16,7	3,6	40,2	2,7
	20	2,3	23,7	21,4	2,4	30,0	3,6
ZnD	0	1,5	19,6	18,1	3,0	35,4	3,1
	20	3,2	25,3	22,1	1,8	25,8	4,2
NiA	0	1,4	21,0	19,6	6,0	46,2	2,5
	20	2,6	25,7	23,1	4,8	38,4	3,0
NiB	0	2,1	20,1	18,0	7,2	49,8	2,3
	20	1,8	25,2	23,4	5,4	40,2	2,9
NiC	0	1,7	21,2	19,5	3,0	38,4	2,8
	20	2,9	26,9	24,0	2,4	30,0	3,6
NiD	0	2,0	20,7	18,7	3,6	42,6	2,6
	20	3,6	27,2	23,6	2,4	30,0	3,6
ZnIBu	0	4,8	25,3	20,5	1,8	35,4	3,0
	20	6,7	31,7	25,0	1,2	29,4	3,5

M<sub>L</sub> = torque mínimo, M<sub>H</sub> = torque máximo, ΔM = M<sub>H</sub> - M<sub>L</sub>, ts<sub>1</sub> = tempo de pré vulcanização ou *scorch*, t<sub>90</sub> = tempo ótimo de cura, CRI = índice de velocidade de cura

O Quadro 3.2 mostra uma comparação geral dos dados reológicos dos novos aceleradores **4a-e** e **5a-e** (Figura 3.23) em relação aos dados reológicos descritos na literatura (Figura 3.24), e qual a implicação das suas diferenças nas propriedades da borracha obtida. É importante lembrar que, as comparações feitas com dados existentes na literatura são comparações gerais, semi-quantitativas. A borracha natural utilizada nesse trabalho é de um lote diferente daquele utilizado pelos outros autores, de modo que, as propriedades observadas podem diferir, não pela ação dos aceleradores, mas, pela diferença de viscosidade Mooney entre as borrachas.

Quadro 3.2: Comparação dos dados reológicos e propriedades da NR vulcanizada com 0,80 phr dos novos aceleradores frente aos aceleradores descritos na literatura

	Processabilidade	Rigidez	Tempo de Vulcanização	Eficiência na Formação da Ligações Cruzadas
Complexos (4a-e) X *ZnR	igual	maior	menor	maior
Complexos (4a-e) X *NiR	menor	maior	menor	maior
Complexos (4a-e) X **ZnIBu	maior	SC = menor CC = maior	SC = maior CC = menor	maior
Dissulfetos (5a-e) X *ZnR	menor	maior	menor	maior
Dissulfetos (5a-e) X *NiR	menor	maior	menor	maior
Dissulfetos (5a-e) X **ZnIBu	maior	SC = menor CC = maior	SC = maior CC = menor	maior

SC = sem carga, CC = com carga, \* dados obtidos por Cunha (2008), \*\* dados obtidos por Mariano *et al.* (2007)

Os novos aceleradores **4a-e** e **5a-e**, no teor de 0,80 phr, proporcionam menor ou igual processabilidade da borracha no início do processo de vulcanização, mas induzem maior rigidez na borracha vulcanizada, com menor tempo de vulcanização se comparados aos aceleradores ZnR e NiR descritos na literatura (CUNHA, 2008). A NR vulcanizada com os novos aceleradores **4a-e** e **5a-e** possui maior processabilidade se comparada à NR vulcanizada com o ZnIBu. A rigidez proporcionada pelos novos aceleradores ao vulcanizado só é menor àquela proporcionada pelo ZnIBu quando não é utilizada carga de negro de fumo. O tempo de cura, para os novos aceleradores, é maior apenas quando comparado ao ZnIBU na ausência de carga.

Os valores dos parâmetros reométricos obtidos para as composições, feitas com os novos aceleradores **4a-e** e **5a-e** em comparação com os aceleradores comerciais na proporção de 1,20 phr estão dispostos na Tabela 3.9.

Tabela 3.9: Dados reométricos a 150°C das composições de borracha natural com teor de 1,20 phr de acelerador

Acelerador	Carga (phr)	M <sub>L</sub> (dN.m)	M <sub>H</sub> (dN.m)	ΔM (dN.m)	ts <sub>1</sub> (min)	t <sub>90</sub> (min)	CRI (min <sup>-1</sup> )
4a	0	2,3	22,3	20,0	2,4	31,2	3,5
	20	3,4	34,8	31,4	1,8	21,0	5,2
4b	0	2,6	23,1	20,5	2,4	33,0	3,3
	20	3,1	35,6	32,6	1,8	21,0	5,2
4c	0	2,5	19,3	16,8	2,4	35,4	3,0
	20	4,7	36,5	31,8	1,8	21,0	5,2
4d	0	2,3	21,2	19,0	2,4	37,2	2,9
	20	4,2	36,4	32,2	1,2	22,2	4,8
4e	0	2,3	20,8	18,5	3,6	45,0	2,4
	20	3,6	29,4	25,8	2,4	31,8	3,4
5a	0	2,0	21,8	19,8	2,4	31,8	3,4
	20	3,4	34,7	31,3	1,2	22,2	4,8
5b	0	2,1	23,6	21,5	2,4	31,8	3,4
	20	3,4	35,4	32,0	1,8	20,4	5,4
5c	0	2,7	20,9	18,2	2,4	35,4	3,0
	20	3,7	34,2	30,5	1,8	22,8	4,8
5d	0	2,5	22,3	19,8	2,4	36,0	3,0
	20	3,5	35,0	31,5	1,8	23,4	4,6
5e	0	2,0	20,6	18,5	3,6	42,6	2,6
	20	2,8	31,2	28,4	2,4	25,2	4,4
TBBS	0	0,5	24,5	24,1	7,2	11,4	23,8
	20	1,1	31,1	30,0	4,8	9,0	23,8
ZDMC	0	3,2	27,1	24,0	1,2	3,0	55,6
	20	4,2	37,6	33,5	1,2	3,0	55,6
TMTD	0	1,6	28,3	26,7	3,0	4,8	55,6
	20	3,2	40,5	37,3	2,4	4,2	55,6
CBS*	0	2,9	27,1	24,2	4,6	8,7	24,4
	20	6,2	34,0	27,8	4,4	8,3	25,6
MBTS*	0	0,8	23,1	22,3	4,0	8,2	23,8
	20	6,3	27,5	21,2	3,3	10,2	14,5

M<sub>L</sub> = torque mínimo, M<sub>H</sub> = torque máximo, ΔM = M<sub>H</sub> - M<sub>L</sub>, ts<sub>1</sub> = tempo de pré vulcanização ou *scorch*, t<sub>90</sub> = tempo ótimo de cura, CRI = índice de velocidade de cura, \* dados obtidos por Mariano *et al.* (2007)

Assim como nas composições com teor de acelerador 0,80 phr, observa-se um aumento nos valores de M<sub>L</sub> e M<sub>H</sub> e uma diminuição nos valores de ts<sub>1</sub> e t<sub>90</sub>, para um mesmo acelerador com a adição de negro de fumo. O aumento da viscosidade da massa polimérica, provocado pelo negro de fumo leva ao aumento dos torques das composições, como dito anteriormente. Acredita-se que a diminuição dos tempos de vulcanização e do *scorch* esteja relacionada às características da superfície da carga, no entanto, o mecanismo desse fenômeno ainda está bastante obscuro. Observa-se que, em geral, cargas com superfícies básicas ou neutras promovem um aumento na velocidade e

diminuição do tempo no processo de vulcanização (PARK *et al.*, 2005; DONNET e CUSTODERO, 2005).

O Quadro 3.3 apresenta a comparação das propriedades da NR vulcanizada com os novos aceleradores, em relação à NR vulcanizada com os aceleradores comerciais, no teor de 1,20 phr. Consideraram-se diferentes os parâmetros que diferiram entre si por um valor maior que 0,5.

Quadro 3.3: Comparação das propriedades descritas pelos parâmetros reométricos dos novos aceleradores em relação aos aceleradores comerciais no teor de 1,20 phr

	Processabilidade	Rigidez	Tempo de Vulcanização	Eficiência na Formação da Ligações Cruzadas
<b>Complexos (4a-e) X TBBS</b>	menor	SC = menor CC = maior	maior	SC = menor CC = maior
<b>Complexos (4a-e) X ZDMC</b>	maior	menor	maior	menor
<b>Complexos (4a-e) X TMTD</b>	menor	menor	maior	menor
<b>Complexos (4a-e) X CBS*</b>	ligeiramente menor	SC = menor CC = maior	maior	SC = menor CC = maior
<b>Complexos (4a-e) X MBTS*</b>	SC = menor CC = igual	SC = menor CC = maior	maior	SC = menor CC = maior
<b>Dissulfetos (5a-e) X TBBS</b>	menor	SC = menor CC = maior	maior	SC = menor CC = maior
<b>Dissulfetos (5a-e) X ZDMC</b>	maior	menor	maior	menor
<b>Dissulfetos (5a-e) X TMTD</b>	menor	menor	maior	menor
<b>Dissulfetos (5a-e) X CBS*</b>	SC = menor CC = igual	SC = menor CC = maior	maior	SC = menor CC = maior
<b>Dissulfetos (5a-e) X MBTS*</b>	SC = menor CC = igual	SC = menor CC = maior	maior	SC = menor CC = maior

SC = sem carga, CC = com carga, \* dados obtidos por Mariano *et al.* (2007)

Em geral, observou-se uma menor processabilidade da massa polimérica para os novos aceleradores no teor de 1,20 phr, exceto se comparados ao ZDMC. No entanto, ao observarmos o Quadro 3.1 percebe-se que a processabilidade é igual ou maior se os aceleradores estão presentes no teor de 0,80 phr. Essa aparente contradição será discutida mais adiante quando a análise for feita com o uso de quantidades equimolares do acelerador.

Uma maior eficiência na formação das ligações cruzadas e, conseqüentemente, maior rigidez, foi observada para as composições com carga, independentemente do teor de acelerador adicionado, indicando que a interação desenvolvida entre a carga e a matriz polimérica não é afetada negativamente pela presença dos novos aceleradores. Isso só não ocorreu quando as composições foram comparadas ao ZDMC e TMTD.

O processo de cura da NR foi mais lento com os novos aceleradores, em relação aos aceleradores comerciais, independentemente do teor phr utilizado.

A Tabela 3.10 apresenta os dados reométricos obtidos na literatura para os aceleradores ZnR, NiR e ZnIBu no teor de 1,20 phr.

Tabela 3.10: Dados reométricos a 150°C de composições de borracha natural com teor de 1,20 phr de acelerador obtidos por Cunha (2008) e Mariano *et al.* (2007)

Acelerador	Carga (phr)	M <sub>L</sub> (dN.m)	M <sub>H</sub> (dN.m)	ΔM (dN.m)	ts <sub>1</sub> (min)	t <sub>90</sub> (min)	CRI (min <sup>-1</sup> )
ZnA	0	1,7	22,4	20,7	2,4	29,4	3,7
	20	2,7	28,9	26,2	1,8	22,4	4,9
ZnB	0	2,3	19,1	16,8	3,6	40,2	2,7
	20	2,8	25,6	22,8	3,0	30,0	3,7
ZnC	0	1,1	21,6	20,5	3,0	33,0	3,3
	20	1,5	26,8	25,3	2,4	24,0	4,6
ZnD	0	3,4	23,8	20,4	1,8	28,8	3,7
	20	4,5	30,3	25,8	1,8	20,4	5,4
NiA	0	2,0	21,6	19,6	6,0	44,4	2,6
	20	2,9	28,1	25,2	4,2	32,4	3,5
NiB	0	2,6	21,9	19,3	6,0	42,2	2,8
	20	2,1	26,8	24,7	5,4	36,0	3,3
NiC	0	1,4	20,9	19,5	3,0	34,2	3,2
	20	2,9	29,0	26,1	2,4	25,2	4,4
NiD	0	3,4	22,8	19,4	3,0	36,6	3,0
	20	4,4	27,8	23,4	1,8	25,8	4,2
ZnIBu	0	5,5	25,1	19,6	2,4	30,0	3,6
	20	5,3	32,1	26,8	1,8	21,0	5,2

M<sub>L</sub> = torque mínimo, M<sub>H</sub> = torque máximo, ΔM = M<sub>H</sub> - M<sub>L</sub>, ts<sub>1</sub> = tempo de pré vulcanização ou *scorch*, t<sub>90</sub> = tempo ótimo de cura, CRI = índice de velocidade de cura

O Quadro 3.4 mostra uma comparação geral dos dados reológicos dos novos aceleradores em relação aos aceleradores semelhantes descritos na literatura (1,20 phr), e a implicação das diferenças nas propriedades da borracha obtida.

Quadro 3.4: Comparação dos dados reológicos e implicação nas propriedades da NR vulcanizada com 1,20 phr dos novos aceleradores frente aos aceleradores descritos na literatura

	Processabilidade	Rigidez	Tempo de Vulcanização	Eficiência na Formação da Ligações Cruzadas
Complexos (4a-e) X *ZnR	igual	maior	igual	SC = menor CC = maior
Complexos (4a-e) X *NiR	menor	maior	menor	SC = igual CC = maior
Complexos (4a-e) X **ZnIBu	maior	SC = menor CC = maior	SC = maior CC = igual	SC = igual CC = maior
Dissulfetos (5a-e) X *ZnR	igual	maior	igual	SC = menor CC = maior
Dissulfetos (5a-e) X *NiR	igual	maior	menor	SC = menor CC = maior
Dissulfetos (5a-e) X **ZnIBu	maior	SC = menor CC = maior	maior	maior

SC = sem carga, CC = com carga, \* dados obtidos por Cunha (2008), \*\* dados obtidos por Mariano *et al.* (2007)

Em geral, os novos aceleradores **4a-e** e **5a-e** (Figura 3.23) proporcionam ao elastômero uma menor ou igual processabilidade, porém uma maior rigidez, se comparados aos aceleradores alifáticos ZnR e NiR testados por Cunha (2008) (Figura 3.24), tanto no teor de 0,80 quanto 1,20 phr. Se comparados ao ZnIBu, os novos aceleradores promovem maior processabilidade e maior rigidez ao elastômero, essa última somente na presença de negro de fumo.

A comparação das propriedades reométricas feitas até aqui não levaram em conta a quantidade de matéria de cada acelerador nas composições, pois, tais composições foram feitas em termos de massa. Como os novos aceleradores possuem altas massas molares, quando comparados aos aceleradores comerciais, uma quantidade de matéria menor dos primeiros foi adicionada, o que pode ter efeito significativo nas propriedades do elastômero.

A solução foi realizar experimentos (Tabela 3.5) com base em concentrações equimolares dos aceleradores (0,57 mmol). Desse modo, as comparações das propriedades do elastômero puderam ser feitas de maneira mais adequada. Os valores dos parâmetros reométricos obtidos para as composições feitas com os novos aceleradores e com aceleradores comerciais na proporção de 0,57 mmol estão dispostos na Tabela 3.11.



Tabela 3.11: Dados reométricos a 150°C das composições de borracha natural feitas na proporção 0,57 mmol dos aceleradores

Acelerador	Teor (phr)	Carga (phr)	M <sub>L</sub> (dN.m)	M <sub>H</sub> (dN.m)	ΔM (dN.m)	ts <sub>1</sub> (min)	t <sub>90</sub> (min)	CRI (min <sup>-1</sup> )
4a	0,57	0	1,5	20,8	19,3	3,6	41,4	2,6
		20	3,5	32,1	28,6	2,4	29,4	3,7
4b	0,60	0	2,4	22,6	20,2	3,0	41,4	2,6
		20	3,2	31,9	28,7	1,8	28,8	3,7
4c	0,62	0	2,8	22,7	19,9	3,0	37,2	2,9
		20	4,2	33,2	29,0	1,8	28,8	3,7
4d	0,67	0	3,2	23,6	20,5	2,4	39,6	2,7
		20	4,5	33,3	28,8	1,8	28,8	3,7
4e	0,72	0	2,6	18,4	15,8	4,8	46,8	2,4
		20	3,3	27,2	24,0	2,4	34,8	3,1
5a	0,54	0	4,4	21,8	17,4	3,0	42,0	2,6
		20	3,4	31,2	27,8	2,4	30,0	3,6
5b	0,56	0	2,5	23,1	20,6	3,0	40,2	2,7
		20	3,2	32,8	29,6	1,8	28,8	3,7
5c	0,58	0	2,5	21,6	19,1	3,0	43,2	2,5
		20	3,6	32,4	28,8	2,4	30,6	3,5
5d	0,63	0	2,3	22,5	20,2	3,0	43,2	2,5
		20	3,2	32,2	29,0	2,4	30,6	3,5
5e	0,80	0	1,5	18,6	17,2	3,6	43,8	2,5
		20	3,2	27,9	24,8	2,4	29,4	3,7
TBBS	0,14	0	2,1	15,9	13,8	6,0	34,8	3,5
		20	3,3	21,1	17,9	4,8	31,2	3,8
ZDMC	0,17	0	2,7	18,3	15,6	1,2	7,2	16,7
		20	4,2	25,3	21,1	1,8	7,8	16,7
TMTD	0,14	0	2,5	17,2	14,7	3,6	10,8	13,9
		20	3,3	20,1	16,8	2,4	10,2	12,8

M<sub>L</sub> = torque mínimo, M<sub>H</sub> = torque máximo, ΔM = M<sub>H</sub> - M<sub>L</sub>, ts<sub>1</sub> = tempo de pré vulcanização ou *scorch*, t<sub>90</sub> = tempo ótimo de cura, CRI = índice de velocidade de cura

Observa-se, também nesse caso, aumento nos valores de M<sub>L</sub> e M<sub>H</sub> e uma diminuição nos valores de ts<sub>1</sub> e t<sub>90</sub>, para um mesmo acelerador, quando negro de fumo é adicionado. O aumento no torque é devido ao aumento da viscosidade e a diminuição dos tempos de vulcanização é devida à interação da matriz polimérica com a superfície da carga (PARK *et al.*, 2005; DONNET e CUSTODERO, 2005).

O Quadro 3.5 apresenta a comparação das propriedades da NR vulcanizada com os novos aceleradores, em relação à NR vulcanizada com os aceleradores comerciais, na quantidade molar de 0,57 mmol. Consideraram-se diferentes os parâmetros que diferiram entre si por um valor maior que 0,5.

Quadro 3.5: Comparação dos dados reológicos e implicação nas propriedades da NR vulcanizada com 0,57 mmol dos novos aceleradores e dos aceleradores comerciais

	Processabilidade	Rigidez	Tempo de Vulcanização	Eficiência na Formação da Ligações Cruzadas
Complexos (4a-e) X TBBS	igual	maior	maior	maior
Complexos (4a-e) X ZDMC	maior	maior	maior	maior
Complexos (4a-e) X TMTD	maior	maior	maior	maior
Dissulfetos (5a-e) X TBBS	igual	maior	maior	maior
Dissulfetos (5a-e) X ZDMC	igual	maior	maior	maior
Dissulfetos (5a-e) X TMTD	igual	maior	maior	maior

Ao observar o Quadro 3.5, nota-se que a processabilidade proporcionada pelos novos aceleradores à borracha, é maior ou igual gerada pelos aceleradores comerciais. Além disso, os novos compostos proporcionam maior rigidez e maior eficiência na formação das ligações cruzadas, se forem utilizados na mesma quantidade molar. No entanto o tempo de vulcanização é maior, se comparado com os aceleradores comerciais.

O maior tempo de vulcanização pode estar ligado às complexas estruturas dos novos aceleradores (Figura 3.23). Uma rápida formação dos precursores de ligações cruzadas ocorreu, explicando os valores de  $ts_1$  baixos, mas a formação das ligações cruzadas em si foi lenta, provavelmente devido ao impedimento espacial proporcionado pelos grupos volumosos dos novos aceleradores (MARIANO *et al.*, 2008).

Outra explicação pode ser atribuída à formação de íons sulfeto ( $S^{2-}$ ). Sistemas que usam aceleradores que formam altas concentrações de íons  $S^{2-}$ , na forma de ZnS, são lentos na formação das ligações cruzadas, em comparação com sistemas que possuem baixa concentração desses íons. (SHUMANE *et al.*, 2002; KRUGER e MCGILL, 1992; MOORE e TREGO, 1964).

É importante lembrar que as propriedades descritas não são uma medida da qualidade de um artefato de borracha produzido com esses novos aceleradores. O uso de um determinado agente de vulcanização depende da

aplicação a que se destina o artefato. Dependendo da finalidade, a borracha deve ser mais rígida, ou mais macia. Se o molde não for complicado, não há necessidade de a borracha possuir alta processabilidade, já que o molde é de fácil preenchimento.

A seguir são discutidas algumas propriedades proporcionadas pelos novos aceleradores ao elastômero. A Figura 3.25, ilustra uma tendência dos valores de  $M_H$ , para uma mesma série de compostos em proporção molar, na presença ou ausência de carga.

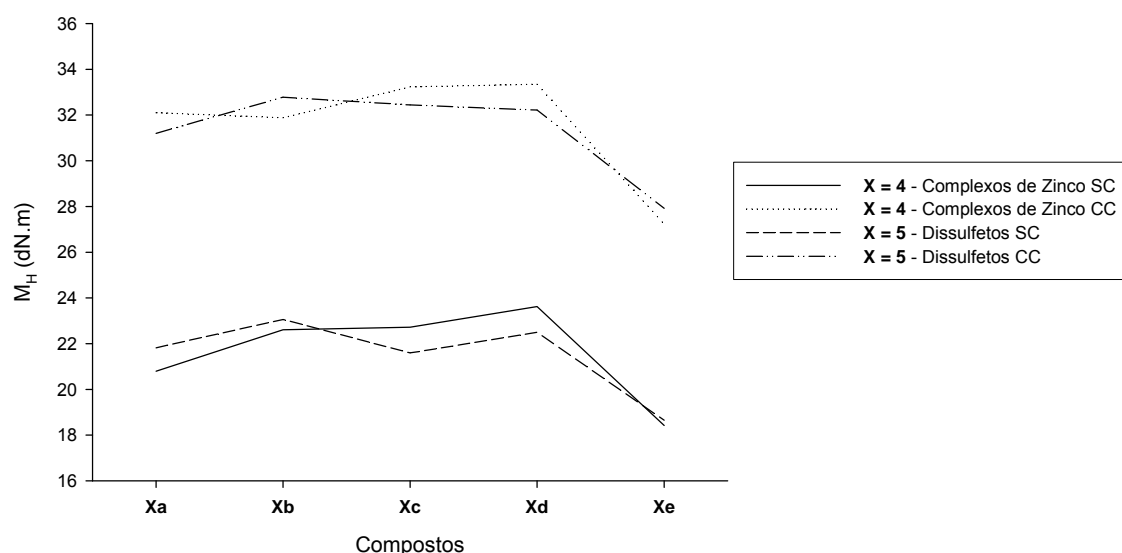


Figura 3.25: Valores de  $M_H$  para os compostos **4a-e** e **5a-e** (onde X = 4 ou 5)

Para os complexos de zinco com ditiocarbimatos (**4a-e**), os torques, na presença ou ausência de carga, aumentam, de maneira geral, de **4a** para **4d**, e diminuem de **4d** para **4e**. Esse comportamento também pode ser percebido quando se observam as curvas para os dissulfetos (**5a-5e**). Então, pode-se dizer que, os aceleradores **4b-4d** e **5b-5d**, promovem uma maior rigidez no elastômero, ou seja, uma maior quantidade de ligações cruzadas, que os aceleradores **4a**, **4e** e **5a**, **5e**.

Os complexos com ditiocarbimatos, em geral, promovem maior rigidez ao elastômero, que os dissulfetos, sendo que, o composto **4d** foi o que proporcionou maior rigidez, tanto na presença, quanto na ausência de carga reforçante de negro de fumo.

A Figura 3.26 mostra a tendência dos valores de  $\Delta M$ , para uma mesma série de compostos em proporção molar, na presença ou ausência de carga.

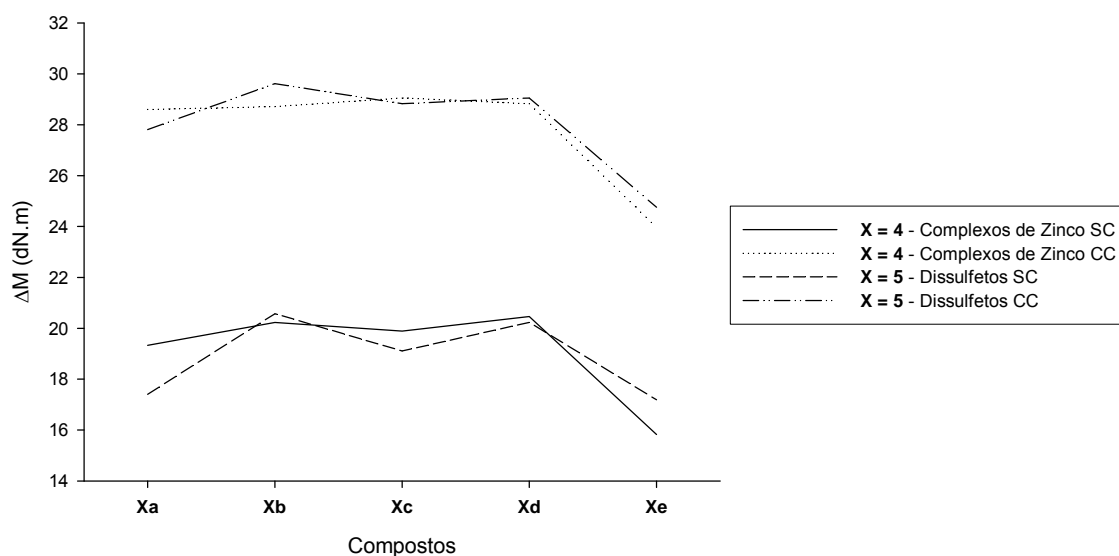


Figura 3.26: Valores de  $\Delta M$  para os compostos **4a-e** e **5a-e** (onde X = 4 ou 5)

A mesma tendência dos valores de  $M_H$  é observada para os valores  $\Delta M$ , confirmando então que os complexos são mais eficientes, na formação das ligações cruzadas, que os dissulfetos.

A Figura 3.27 mostra a tendência dos valores de  $t_{90}$ , para uma mesma série de compostos em proporção molar, na presença ou ausência de carga.

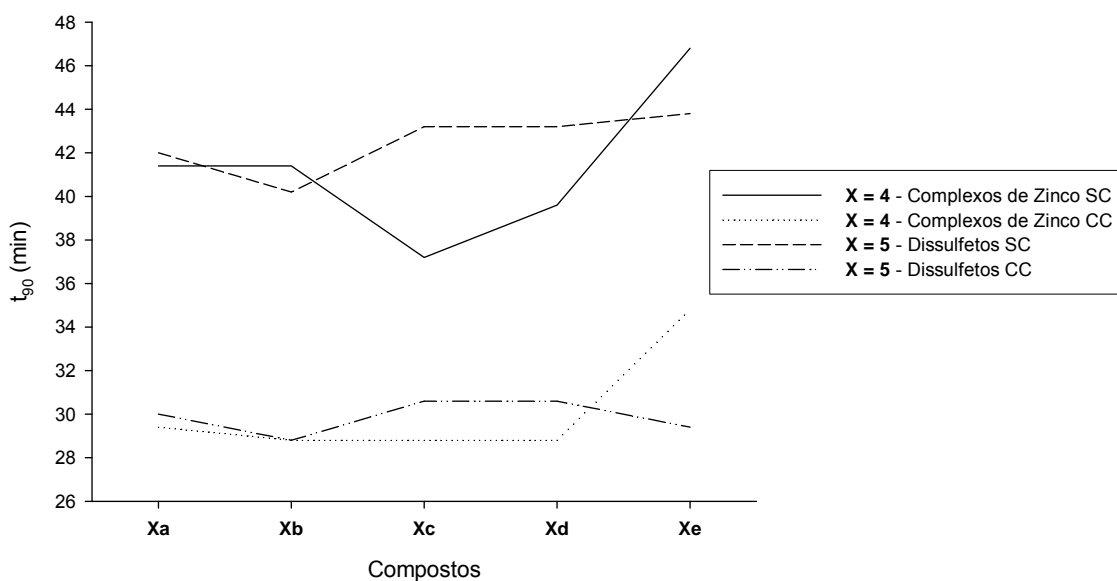


Figura 3.27: Valores de  $t_{90}$  para os compostos **4a-e** e **5a-e** (onde X = 4 ou 5)

Observa-se uma tendência de diminuição dos tempos de vulcanização do elastômero de **4a** para **4c** e aumento de **4c** para **4e**. No caso dos dissulfetos, ocorre diminuição nos tempos de vulcanização de **5a** para **5b** e aumento de **5b** a **5e**. Os complexos de zinco com ditiocarbimatos, em geral, promovem vulcanizações mais rápidas que os dissulfetos sendo o composto **4c** o mais rápido acelerador, na presença ou ausência de carga.

### 3.3.4 Propriedades Mecânicas

Algumas propriedades mecânicas dos elastômeros, vulcanizados com os novos aceleradores e alguns aceleradores comerciais, foram estudadas. Ainda foram feitas comparações com alguns dados encontrados na literatura para um ditiocarbimato de zinco (MARIANO *et al.*, 2007).

### 3.3.4.1 Dureza

A dureza é a resistência que o material oferece à penetração de um corpo de forma determinada, sob uma carga de compressão. Os durômetros são equipamentos capazes de medir a dureza de uma amostra. A Figura 3.28 mostra um desenho esquemático de um durômetro, indicando seus componentes principais (ASTM D 2240 – 05).

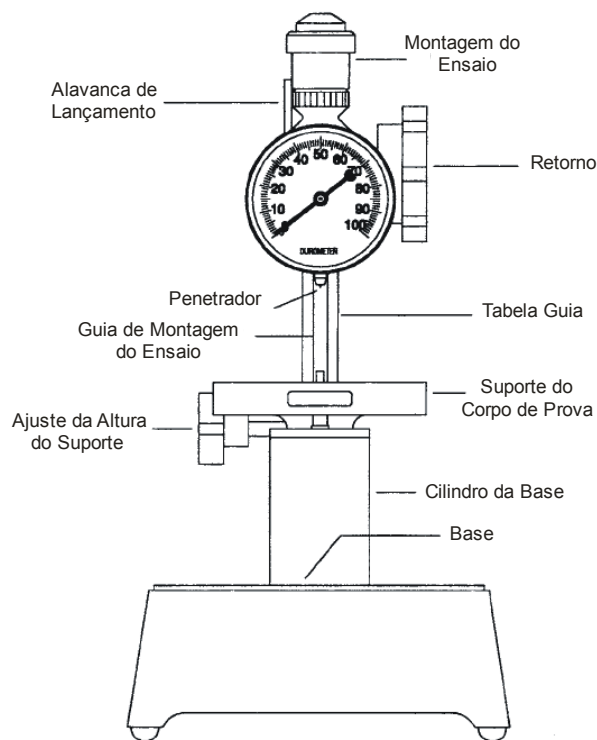


Figura 3.28: Desenho esquemático de um durômetro

Existem vários tipos de durômetros, os mais comumente usados na medição de dureza de polímeros são: Shore A, para materiais macios, com durezas de 20 a 90 e Shore D para materiais com dureza acima de 90 Shore A. A diferença entre os dois tipos é ponta do penetrador. A Figura 3.29 mostra os desenhos esquemáticos dos penetradores Shore A e Shore D (ASTM D 2240 – 05).

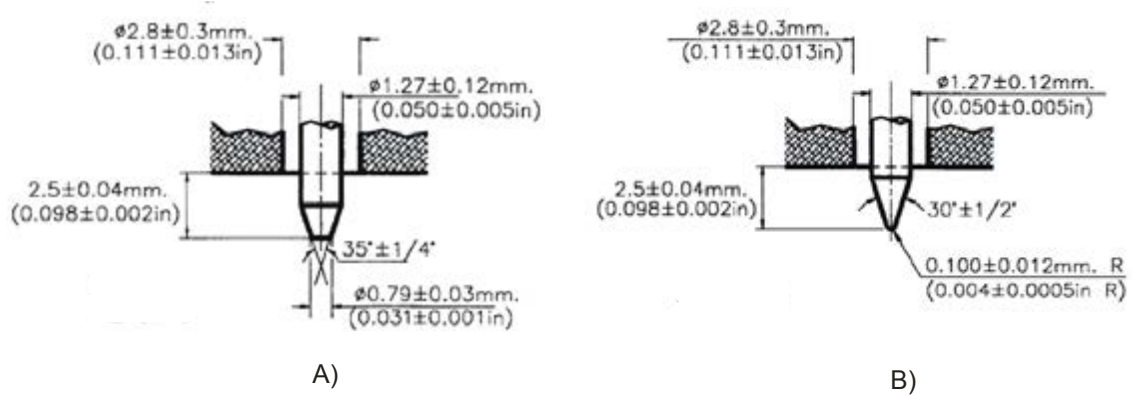


Figura 3.29: Desenhos esquemáticos dos penetradores Shore A (A) e Shore D (B)

O penetrador do durômetro do tipo D possui a ponta mais fina que o do tipo A, o que proporciona ao primeiro maior poder de penetração, por isso é utilizado em amostras mais duras.

O empilhamento de três corpos de prova para a realização das medidas é importante, pois, o valor da dureza pode ser influenciado pelo suporte do corpo de prova (LOVISON *et al.*, 2003).

A Tabela 3.12 mostra os valores das durezas obtidas para os elastômeros vulcanizados com os novos aceleradores e para os aceleradores comerciais.

Tabela 3.12: Durezas dos elastômeros vulcanizados na presença dos novos aceleradores e dos aceleradores comerciais nos teores de 0,80 phr, 1,20 phr e 0,57 mmol.

Acelerador	Carga (phr)	Dureza (Shore A)		
		0,8 phr	1,20 phr	0,57 mmol
4a	0	35,0	38,0	36,0
	20	52,5	55,5	51,5
4b	0	36,0	36,0	34,0
	20	51,0	54,0	50,5
4c	0	34,0	36,0	33,0
	20	52,0	51,5	51,0
4d	0	34,5	36,0	34,5
	20	50,0	52,0	50,0
4e	0	28,5	30,5	29,5
	20	45,0	44,0	43,0
5a	0	36,0	36,0	35,5
	20	54,0	55,0	51,5
5b	0	35,0	38,0	36,0
	20	52,0	53,0	51,5
5c	0	35,0	37,0	34,0
	20	52,0	50,5	51,0
5d	0	35,5	37,0	34,0
	20	51,5	53,0	51,5
5e	0	32,0	34,0	32,0
	20	50,0	51,5	50,0
TBBS	0	35,0	36,0	26,0
	20	43,0	47,0	41,5
ZDMC	0	38,0	39,0	27,0
	20	55,0	54,0	41,0
TMTD	0	39,0	40,0	26,0
	20	55,0	57,0	39,0
CBS*	0	43,0	47,0	-
	20	53,0	53,0	-
MBTS*	0	42,0	41,0	-
	20	50,0	47,0	-

\* dados obtidos por Mariano et al. (2007)

Os resultados de dureza para os elastômeros vulcanizados com os aceleradores nos teores 0,80 e 1,20 phr, na presença ou ausência e carga podem se melhor visualizados na Figura 3.30.



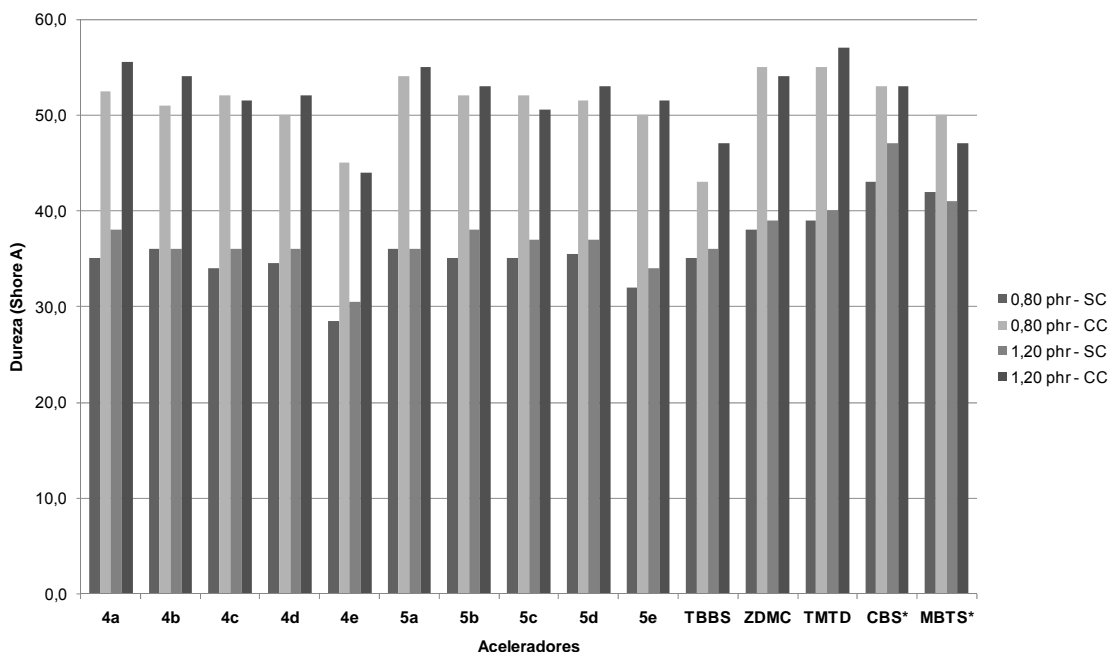


Figura 3.30: Dureza das composições vulcanizadas com 0,80 ou 1,20 phr de acelerador, sem carga (SC) e com carga (CC), \* dados obtidos por Mariano *et al.* (2007)

Pela análise da Figura 3.30, é possível notar que, de um modo geral, as durezas aumentam com o aumento do teor do acelerador e com a adição da carga de negro de fumo. Isso já era esperado, pois como discutido, o torque também aumenta nessas condições, por causa do aumento do número de ligações cruzadas ou pelo aumento na viscosidade provocado pela carga.

Em geral, a dureza proporcionada ao elastômero pelos novos aceleradores é semelhante àquela proporcionada por aceleradores comerciais, nas mesmas condições, exceto CBS e MBTS. Tal fato é suportado pelos torques máximos dos novos aceleradores serem semelhantes aos dos aceleradores comerciais.

Ao compararmos uma mesma série dos novos aceleradores, a dureza é aproximadamente constante de **4a** a **4d** para os complexos, e de **5a** a **5d** para os dissulfetos e caem quando o acelerador é **4e** ou **5e**. Essa tendência já era esperada, pois, como foi discutido, os aceleradores **4e** e **5e**, foram os que tiveram menor eficiência na formação das ligações cruzadas, fato que pode ser confirmado pela análise de seus valores de  $\Delta M$ .

A Figura 3.31 mostra a comparação das medidas feitas com a borracha obtida com quantidades equimolares dos novos aceleradores e aceleradores comerciais.

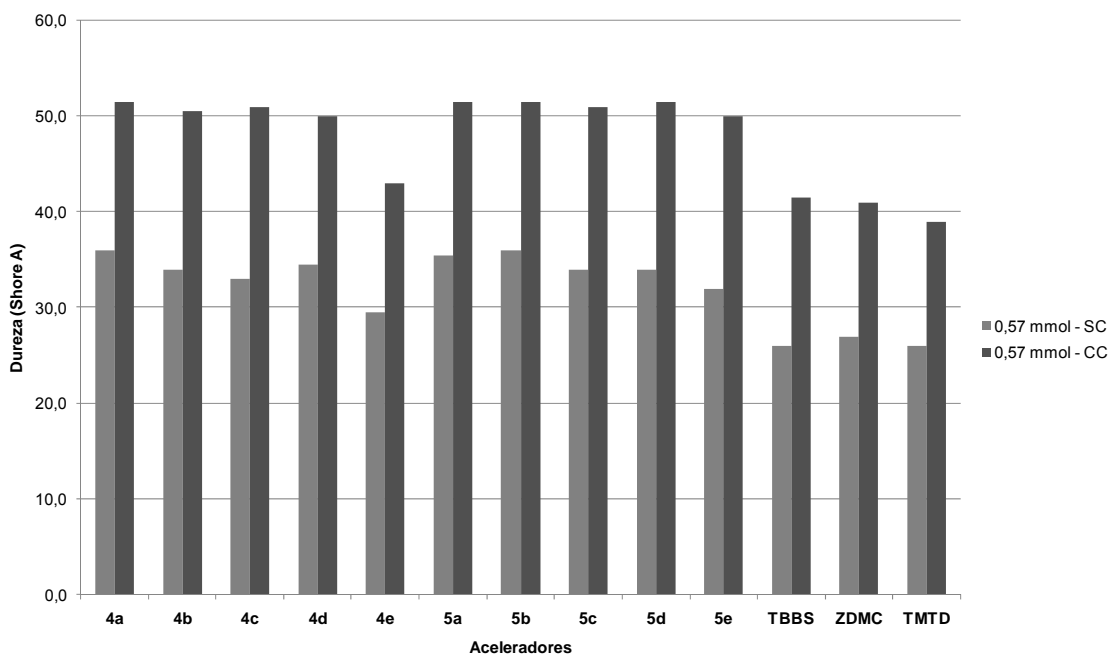


Figura 3.31: Dureza das composições vulcanizadas com 0,57 mmol de acelerador, sem carga (SC) e com carga (CC).

É possível notar que a dureza proporcionada pelos novos aceleradores, em quantidades equimolares, é maior que aquela causada pelos aceleradores comerciais, nas mesmas condições.

Em uma mesma série de aceleradores a dureza do elastômero segue aproximadamente a tendência dos valores de  $M_H$ , descrita anteriormente, indicando que as duas propriedades são consequências do mesmo fenômeno, a formação das ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas.

### 3.3.4.2 Resistência à Tração e ao Rasgamento

O ensaio de tração é a “impressão digital” de uma composição de borracha. Indica se os componentes foram bem misturados e qual composição é a mais adequada. Através de um simples teste pode-se obter, por exemplo, o módulo a 300%, que é a tensão quando o corpo de prova atinge três vezes seu tamanho, e os valores de tensão e estiramento na ruptura. Esses dados são usados amplamente no controle de qualidade de composições elastoméricas (LOVISON *et al.*, 2003).

Os ensaios são conduzidos com o auxílio de um dinamômetro (máquina universal de ensaios). O corpo de prova é preso entre as garras do dinamômetro. Uma das garras é fixa e a outra é móvel. Ao se realizar o ensaio a garra se move e o corpo de prova é esticado até a ruptura. Os dados de força e de alongamento são adquiridos automaticamente pelo aparelho, através de um dispositivo chamado extensômetro, e registrados no computador.

O módulo é a força de tração por unidade de área da seção transversal original do corpo de prova, correspondente a um dado alongamento. A tensão na ruptura é definida como a força por unidade de área da seção transversal original do corpo de prova no instante da ruptura. O alongamento na ruptura é a deformação percentual do corpo de prova no instante da ruptura (ASTM D 412 – 06a<sup>e2</sup>).

A Figura 3.32 mostra um desenho esquemático do corpo de prova utilizado para ensaios de tração. As medidas estão em milímetros (ASTM D 412 – 06a<sup>e2</sup>).

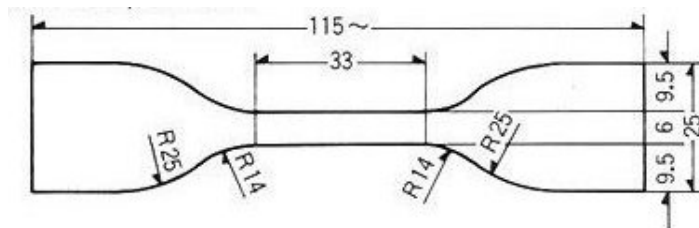


Figura 3.32: Corpo de prova para ensaios de tração

No Congresso de Akron de 1950 ficou decidido que se adotaria o modelo C do método ASTM D 412 como padrão internacional. O formato de gravata evita o rompimento nos agarradores e provoca o rompimento na região estreita central do corpo de prova, pois, nela há a menor área de seção transversal e, portanto, maior tensão (LOVISON *et al.*, 2003).

Os ensaios de rasgamento são amplamente determinados na indústria de borracha. Os valores obtidos são somente medidas de resistência ao rasgamento para esse teste específico, e não tem relação direta com o comportamento dos artefatos de borracha em serviço. Apenas fornecem uma ideia da qualidade do material, especialmente quando este é reconhecidamente fraco.

A Figura 3.33 mostra um desenho esquemático do corpo de prova utilizado para ensaios de rasgamento. As medidas estão em milímetros [ASTM D 624 – 00 (2007)].

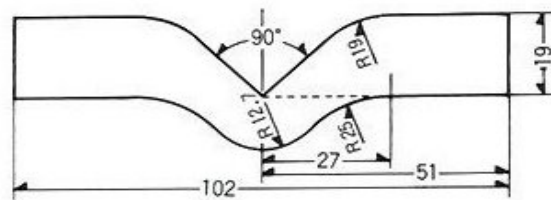


Figura 3.33: Corpo de prova para ensaios de rasgamento

A Tabela 3.13 apresenta os valores das propriedades mecânicas para as composições de borracha natural vulcanizadas com os novos aceleradores nos teores de 0,80 e 1,20 phr na ausência de carga reforçadora de negro de fumo.

Tabela 3.13: Propriedades mecânicas das composições do tipo goma pura

Propriedades	Resistência à Tração (MPa)		Alongamento na Ruptura (%)		Módulo à 300% (MPa)		Resistência ao Rasgamento (kN/m)		
	0,80	1,20	0,80	1,20	0,80	1,20	0,80	1,20	
Teor de Acelerador (phr)									
Aceleradores	4a	21,9	23,6	795	752	1,66	1,97	50,4	30,6
	4b	21,6	23,1	784	808	1,66	1,76	27,6	29,1
	4c	22,9	21,3	792	750	1,64	1,83	54,0	54,4
	4d	21,3	22,9	852	813	1,51	1,66	50,3	52,7
	4e	18,7	20,2	876	795	1,30	1,62	47,7	49,4
	5a	22,7	22,0	834	823	1,65	1,67	50,4	27,9
	5b	13,9	20,9	741	782	1,49	1,78	27,0	28,6
	5c	21,1	21,9	833	800	1,54	1,76	56,4	57,3
	5d	23,3	22,3	856	821	1,56	1,73	53,3	57,7
	5e	10,2	13,2	810	814	1,17	1,34	36,0	43,6
	TBBS	-	-	-	-	-	-	30,3	33,0
	ZDMC	20,8	23,6	726	714	2,09	2,29	66,3	64,3
	TMTD	22,7	14,4	726	594	2,10	2,55	62,9	76,2
	CBS*	19,8	14,9	670	600	2,20	2,10	34,7	33,9
MBTS*	19,3	18,1	780	730	1,60	1,60	30,8	33,9	

\* dados obtidos por Mariano *et al.*, (2007)

A partir da análise da Tabela 3.13 é possível notar que, em geral, há um incremento nos valores das propriedades mecânicas, exceto alongamento na ruptura, quando o teor do acelerador aumenta de 0,80 para 1,20 phr.

Esse fenômeno já era esperado. Quando há aumento no teor do acelerador, espera-se que haja um aumento no número de ligações cruzadas do artefato e maior resistência à tração e ao rasgamento. Se o vulcanizado fica mais resistente fica também menos elástico, isso é confirmado pela diminuição do valor no alongamento na ruptura.

Os valores de resistência à tração para os novos aceleradores foram semelhantes aqueles obtidos com o uso dos aceleradores comerciais ZDMC e TMTD e maiores que os valores para CBS e MBTS, independente dos teores dos aceleradores. Foram observados valores de resistência mais altos para os complexos de zinco em relação aos obtidos com o uso dos dissulfetos.

Os valores de alongamento na ruptura foram maiores para os novos aceleradores que para os aceleradores comerciais. Os artefatos vulcanizados

com os novos aceleradores foram, na ausência de carga, mais resistentes e mais elásticos que os vulcanizados com os aceleradores comerciais.

Os valores do módulo a 300% para os novos aceleradores foram mais baixos que os valores para os aceleradores comerciais, exceto MBTS, cujos valores foram semelhantes.

A resistência ao rasgamento dos vulcanizados com os novos aceleradores foi semelhante a resistência dos vulcanizados com os aceleradores comerciais, exceto TMTD, cuja resistência ao rasgamento é maior.

A Tabela 3.14 apresenta os valores das propriedades mecânicas para as composições de borracha natural vulcanizadas com os novos aceleradores nos teores de 0,80 e 1,20 phr na presença de carga reforçante de negro de fumo.

Tabela 3.14: Propriedades mecânicas das composições com carga reforçante de negro de fumo

Propriedades	Resistência à Tração (MPa)		Alongamento na Ruptura (%)		Módulo à 300% (MPa)		Resistência ao Rasgamento (kN/m)		
	0,80	1,20	0,80	1,20	0,80	1,20	0,80	1,20	
Teor de Acelerador (phr)									
Aceleradores	4a	25,0	23,9	664	622	6,00	6,11	47,9	73
	4b	23,7	25,5	664	660	5,52	5,87	79,1	64,7
	4c	21,8	25,2	592	683	6,08	5,27	69,6	73,9
	4d	24,3	26,4	681	693	5,36	5,65	94,7	114,3
	4e	18,3	22,5	680	688	3,93	4,79	83,8	92,2
	5a	26,2	22,3	703	655	5,51	5,51	69,0	65,2
	5b	25,1	28,0	695	753	4,92	5,22	70,6	66,5
	5c	25,6	19,2	721	602	4,98	5,24	109,0	112,9
	5d	23,0	23,1	688	690	4,81	5,06	100,4	110,2
	5e	17,7	18,0	635	663	4,17	3,72	76,0	90,6
	TBBS	-	-	-	-	-	-	40,5	43,1
	ZDMC	25,8	29,6	629	687	6,47	5,81	116,9	121,1
	TMTD	25,4	25,0	616	597	6,61	6,78	116,7	114,9
CBS*	21,8	19,9	600	550	3,90	3,70	39,1	39,9	
MBTS*	21,4	21,0	700	620	2,20	2,90	33,7	34,4	

\* dados obtidos por Mariano *et al.* (2007)

Nas composições com carga observa-se a mesma tendência geral que é observada nas composições sem carga. Há incremento nos valores das

propriedades com o aumento da concentração do acelerador. Além disso, a adição de carga leva a um aumento geral nos valores das propriedades mecânicas, exceto alongamento.

Os valores do módulo a 300% que eram inferiores sem a carga, tornaram-se semelhantes e até maiores, quando se utiliza a carga no processo de vulcanização. Isso mostra que a carga de negro de fumo interage mais com a borracha na presença dos novos aceleradores que na presença dos aceleradores comerciais.

As propriedades mecânicas discutidas anteriormente não levaram em conta a quantidade de matéria dos aceleradores presente no processo. Assim, as comparações podem ter incoerências pelo pouco refinamento do processo e pelo fato das misturas serem feitas com iguais massas dos aceleradores.

A Tabela 3.15 mostra as propriedades mecânicas dos elastômeros vulcanizados na presença dos novos aceleradores e dos aceleradores comerciais quando utilizados em quantidade equimolar. As misturas foram feitas utilizando 0,57 mmol de cada acelerador.

Tabela 3.15: Propriedades mecânicas das composições quando é usado 0,57 mmol dos aceleradores

Propriedades	Resistência à Tração (MPa)		Alongamento na Ruptura (%)		Módulo à 300% (MPa)		Resistência ao Rasgamento (kN/m)		
	0	20	0	20	0	20	0	20	
Aceleradores	4a	20,4	21,8	823	669	1,53	4,97	27,2	63,8
	4b	18,9	24,4	656	626	1,57	6,22	27,3	63,5
	4c	22,6	23,7	836	683	1,61	4,60	49,2	110
	4d	21,8	22,9	820	656	1,61	5,31	55,1	107,3
	4e	18,7	18,3	876	680	1,30	3,93	47,7	83,8
	5a	19,4	25,3	785	707	1,57	4,84	26,8	46,7
	5b	20,2	23,9	812	714	1,60	4,87	26,6	47,7
	5c	22,1	23,1	868	696	1,46	4,69	48,2	101,3
	5d	21,8	23,2	844	694	1,57	4,82	51,4	98,3
	5e	12,3	13,4	828	599	1,14	3,61	40,4	76,3
	TBBS	11,2	13,2	856	636	1,00	2,67	29,0	44,9
	ZDMC	17,6	18,0	953	710	1,01	2,71	36,3	81,7
	TMTD	14,0	13,5	912	681	0,98	2,28	37,2	48,5

A partir da análise dos dados dispostos na Tabela 3.15, percebe-se que os valores referentes ao módulo a 300% para os novos aceleradores são

maiores em relação aos obtidos com os aceleradores comerciais. Os valores do alongamento na ruptura são semelhantes ao fazermos a mesma comparação.

Os valores de resistência à tração podem ser mais bem visualizados na Figura 3.34.

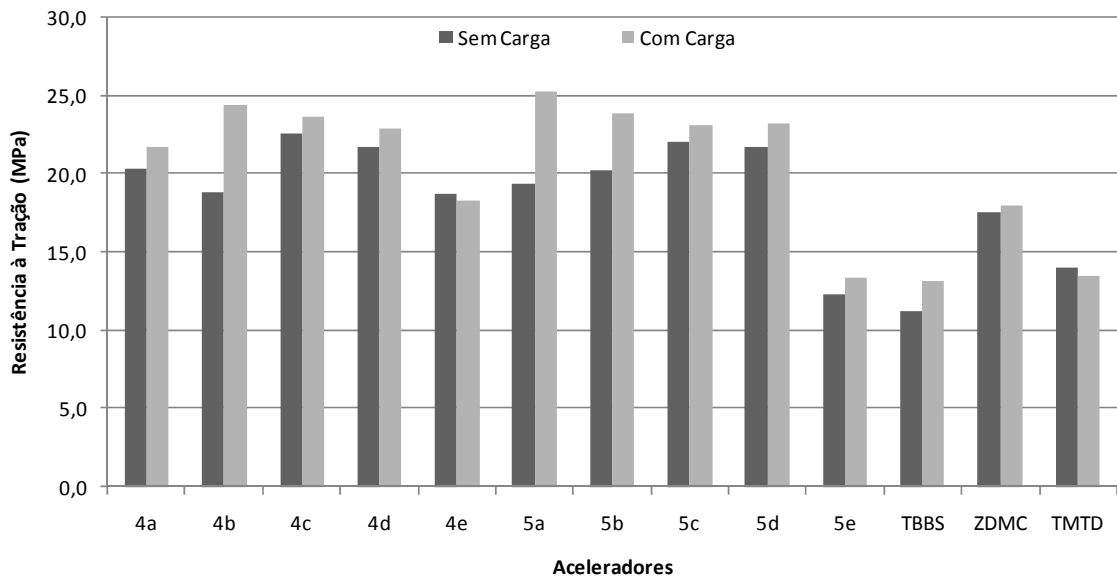


Figura 3.34: Resistência à tração dos vulcanizados na presença de 0,57 mmol dos aceleradores

A resistência à tração pode ser afetada pelo grau de ligações cruzadas formadas, o grau de adesão da carga à matriz polimérica e também pelo tamanho da partícula da carga (PARK *et al.*, 2005; DONNET e CUSTODERO, 2005).

Nota-se que os novos aceleradores, exceto **5e**, proporcionaram maior resistência à tração que os aceleradores comerciais. Este aumento na resistência pode estar ligado à maior adesão da carga ou maior grau de ligações cruzadas proporcionadas pelos novos aceleradores.



A Figura 3.35 mostra os valores da resistência ao rasgamento dos elastômeros vulcanizados com os novos aceleradores e com os aceleradores comerciais utilizados em quantidade equimolar.

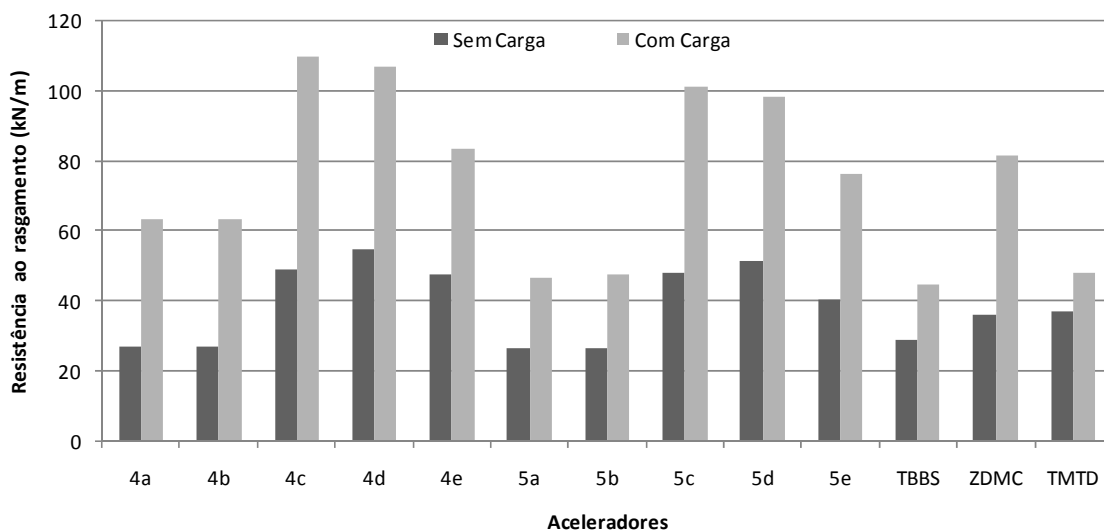


Figura 3.35: Resistência ao rasgamento dos vulcanizados obtidos com 0,57 mmol dos aceleradores

O comportamento dos vulcanizados com os complexos de zinco é semelhante ao dos dissulfetos. O elastômero vulcanizado na presença do complexo **4d** foi o que teve maior resistência ao rasgamento, em comparação com os vulcanizados na presença dos outros aceleradores, inclusive os comerciais.

### 3.3.5 Propriedades Físicas

A densidade relativa foi determinada para os elastômeros vulcanizados com os novos aceleradores e com os aceleradores comerciais. Ainda foram feitas comparações com dados encontrados na literatura para aceleradores semelhantes (MARIANO *et al.*, 2007; CUNHA, 2008).

### 3.3.5.1 Densidade Relativa

A Tabela 3.16 apresenta os valores de densidade relativa das composições de borracha natural vulcanizadas na ausência ou presença de carga, nos teores de 0,80 ou 1,20 phr de acelerador. A tabela traz ainda os dados obtidos na literatura para aceleradores com estruturas químicas semelhantes.

Tabela 3.16: Densidades relativas das composições elastoméricas vulcanizadas na presença ou ausência de carga e com teores de acelerador 0,80 e 1,20 phr

Acelerador	Carga (phr)	Densidade Relativa (g.cm <sup>-3</sup> )			
		0,80 phr de acelerador	Desvio Padrão	1,20 phr de acelerador	Desvio Padrão
4a	0	0,955	0,001	0,958	0,004
	20	1,032	0,000	1,033	0,001
4b	0	0,954	0,000	0,955	0,000
	20	1,031	0,000	1,031	0,000
4c	0	0,949	0,007	0,954	0,000
	20	1,033	0,000	1,030	0,000
4d	0	0,953	0,001	0,955	0,000
	20	1,031	0,001	1,030	0,001
4e	0	0,952	0,001	0,954	0,001
	20	1,031	0,000	1,030	0,001
5a	0	0,954	0,000	0,956	0,002
	20	1,030	0,000	1,029	0,000
5b	0	0,951	0,001	0,952	0,002
	20	1,028	0,001	1,029	0,001
5c	0	0,951	0,000	0,953	0,000
	20	1,026	0,002	1,029	0,004
5d	0	0,952	0,000	0,952	0,000
	20	1,024	0,004	1,021	0,010
5e	0	0,940	0,010	0,942	0,003
	20	1,026	0,000	1,020	0,001
ZnA*	0	0,93	0,00	0,93	0,00
	20	1,01	0,00	1,01	0,00
ZnB*	0	0,93	0,00	0,93	0,00
	20	1,00	0,00	1,01	0,00
ZnC*	0	0,93	0,00	0,93	0,00
	20	1,00	0,00	1,00	0,00
NiA*	0	0,93	0,00	0,93	0,00
	20	1,01	0,00	1,01	0,00
NiB*	0	0,93	0,00	0,93	0,00
	20	1,01	0,00	1,01	0,00
NiC*	0	0,93	0,00	0,93	0,00
	20	1,00	0,00	1,01	0,00
ZnIBu**	0	0,881	0,006	0,813	0,006
	20	0,954	0,001	0,874	0,005
TBBS	0	0,959	0,001	0,959	0,001
	20	1,035	0,001	1,039	0,000
ZDMC	0	0,955	0,002	0,958	0,002
	20	1,033	0,000	1,030	0,004
TMTD	0	0,961	0,001	0,963	0,000
	20	1,036	0,000	1,035	0,000
CBS**	0	0,866	0,000	0,807	0,006
	20	1,000	0,002	0,864	0,002
MBTS**	0	0,929	0,000	0,824	0,005
	20	1,006	0,001	0,886	0,002

\*Dados obtidos de Cunha (2008), \*\*Dados obtidos de Mariano *et al.* (2007)

A partir da análise dos dados da Tabela 3.16, observa-se que a vulcanização com os novos aceleradores leva a obtenção de composições com densidades semelhantes àsquelas obtidas com os aceleradores comerciais. É possível notar ainda que densidade aumenta com a adição da de negro de fumo.

A Tabela 3.17 apresenta os valores de densidade relativa das composições de borracha natural vulcanizadas na ausência ou presença de carga, quando é utilizado 0,57 mmol de acelerador.

Tabela 3.17: Densidades relativas das composições elastoméricas vulcanizadas na presença ou ausência de carga quando utilizado 0,57 mmol de acelerador

Acelerador	Carga (phr)	Densidade Relativa (g.cm <sup>-3</sup> )	
		0,57 mmol de acelerador	Desvio Padrão
4a	0	0,952	0,001
	20	1,029	0,000
4b	0	0,952	0,000
	20	1,030	0,001
4c	0	0,952	0,001
	20	1,027	0,001
4d	0	0,952	0,001
	20	1,028	0,001
4e	0	0,950	0,001
	20	1,024	0,003
5a	0	0,955	0,000
	20	1,030	0,000
5b	0	0,954	0,000
	20	1,032	0,000
5c	0	0,954	0,000
	20	1,029	0,000
5d	0	0,954	0,001
	20	1,030	0,001
5e	0	0,952	0,001
	20	1,031	0,000
TBBS	0	0,955	0,000
	20	1,030	0,000
ZDMC	0	0,953	0,000
	20	1,029	0,003
TMTD	0	0,957	0,000
	20	1,031	0,001

As densidades dos vulcanizados com os novos aceleradores são semelhantes àsquelas dos vulcanizados com os aceleradores comerciais. A densidade parece não ser afetada pela quantidade de acelerador utilizado.

### 3.4 CONCLUSÕES

Todas as substâncias testadas apresentaram atividade aceleradora no processo de vulcanização da borracha natural. De um modo geral, os novos aceleradores mostraram-se ser de ação lenta.

Os novos aceleradores proporcionam ao elastômero maior rigidez, se comparados aos aceleradores complexos de zinco com ditiocarbimatos com grupos alifáticos (ZnR e NiR) descritos na literatura. Se comparados a um complexo de zinco derivado de um ditiocarbimato aromático (ZnIBu), os novos aceleradores promovem maior processabilidade e maior rigidez ao elastômero, essa última somente na presença de negro de fumo. Quando são utilizadas quantidades equimolares dos aceleradores (0,57 mmol) observou-se que os novos aceleradores provocam maior processabilidade, maior rigidez e maior eficiência na formação das ligações cruzadas, se comparados aos aceleradores comerciais testados (TBBS, ZDMC, TMTD). Porém, o tempo de vulcanização é maior, quando é feita a mesma comparação. De uma maneira geral os complexos de zinco **4a-e** promoveram nos vulcanizados maiores valores de torque máximo que os dissulfetos **5a-e**. A mesma tendência foi observada nos valores de  $\Delta M$ , indicando que os complexos de zinco são mais eficientes na formação das ligações cruzadas.

Quando é adicionada a mesma massa dos aceleradores ao sistema de vulcanização, a dureza da borracha vulcanizada com os novos aceleradores é semelhante à dureza dos vulcanizados com os aceleradores comerciais. No entanto, quando a vulcanização é feita com quantidade equimolar dos aceleradores, os primeiros proporcionam maior dureza em comparação com os últimos.

Os novos aceleradores proporcionaram ao vulcanizado, na ausência de carga, maior resistência à tração e maior elasticidade que os aceleradores comerciais. Em concentrações equimolares, os valores referentes ao módulo a 300% para os novos aceleradores são maiores em relação aos obtidos com os aceleradores comerciais. Os valores do alongamento na ruptura são semelhantes ao fazermos a mesma comparação.

As densidades dos vulcanizados a partir de composições com os novos aceleradores são semelhantes àsquelas proporcionadas aos vulcanizados com os aceleradores comerciais.

## 4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

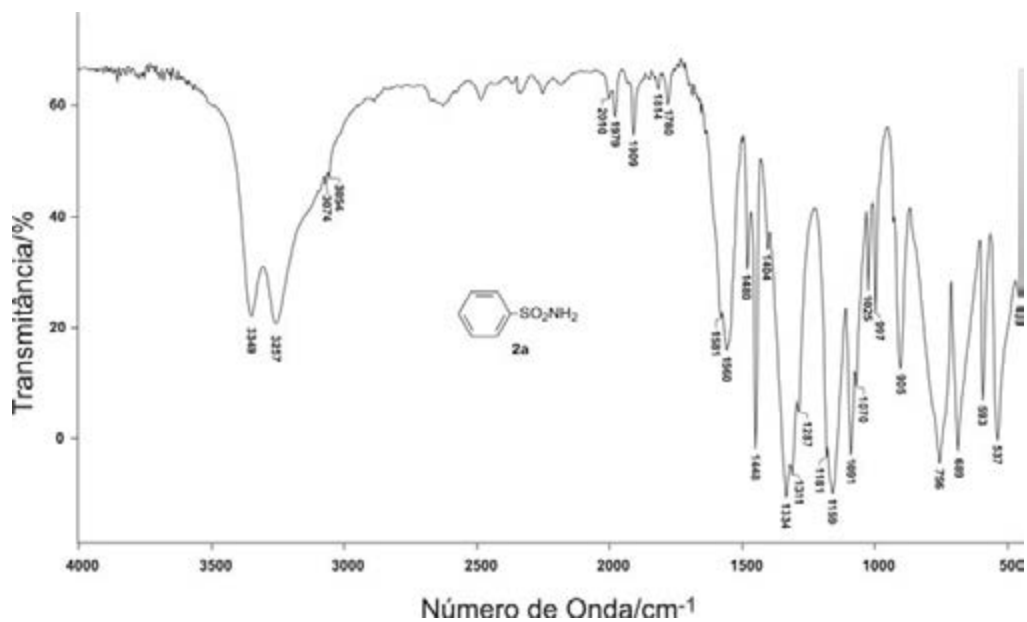
Neste trabalho foram sintetizados e caracterizados cinco complexos de zinco(II) com ditiocarbimatos, seis dissulfetos e um trissulfeto derivados de ditiocarbimatos. Os complexos de zinco tiveram fórmula geral  $[(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2\text{Zn}]^{2-}$  [R = fenil (**4a**), 4-fluorofenil (**4b**), 4-clorofenil (**4c**), 4-bromofenil (**4d**), 4-iodofenil (**4e**)] e foram isolados na forma de sais de tetrabutilamônio. Os dissulfetos tiveram fórmula geral  $[(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$  [R = fenil (**5a**), 4-fluorofenil (**5b**), 4-clorofenil (**5c**), 4-bromofenil (**5d**), 4-iodofenil (**5e**), etil (**5g**), butil (**5h**)] isolados na forma de sais de tetrabutilamônio (**5a-d**) ou tetrafenilfosfônio (**5e-h**). O trissulfeto obtido teve seguinte fórmula  $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{CH}_3\text{SO}_2\text{N}=\text{C}(\text{S})\text{SSS}(\text{S})\text{C}=\text{NO}_2\text{SCH}_3]$ .

Os compostos foram caracterizados por análise elementar de C, H, N, espectroscopias no infravermelho e de ressonância magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$ . Para alguns dos compostos ainda foram realizados estudos por difração de raios-X (**4b**, **4e**, **5a-g**).

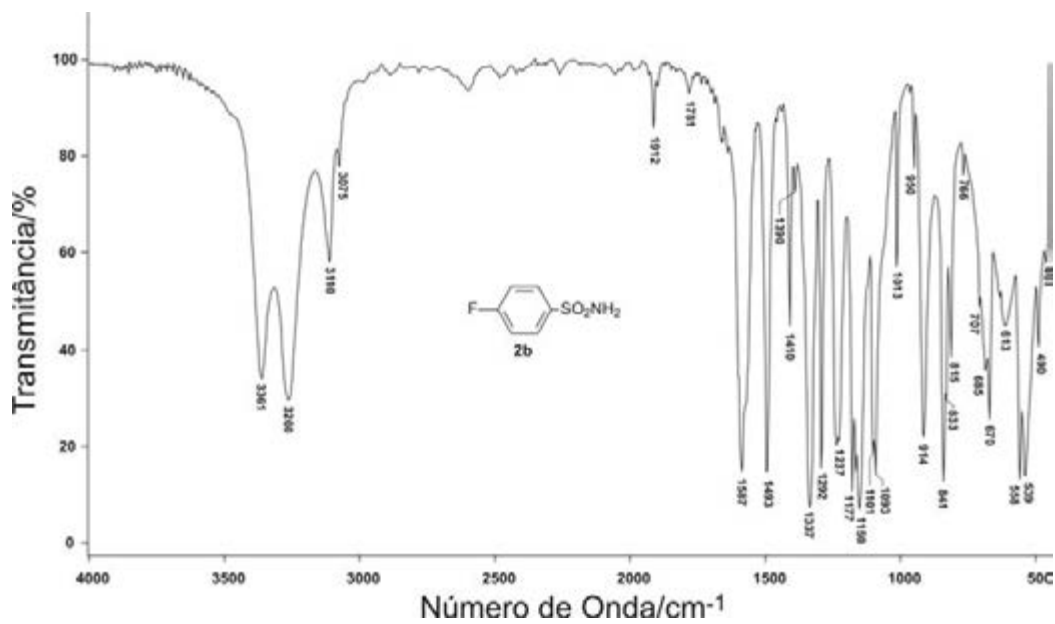
O potencial antifúngico, para *Colletotrichum gloeosporioides*, dos complexos (**4b-e**) foi avaliado. Todos os compostos testados foram ativos. O composto **4e** foi duas vezes mais ativo que os compostos **4a** e **4b**, e uma vez e meia mais ativo que o composto **4c**. No entanto, todos os complexos testados foram menos ativos que o fungicida comercial Folicur.

Os compostos **4a-e** e **5a-e** foram testados quanto à sua atividade aceleradora da vulcanização da borracha natural. Todos os compostos testados tiveram atividade. Quando são utilizadas quantidades equimolares dos aceleradores (0,57 mmol) observou-se que os compostos **4a-e** e **5a-e**, proporcionam maior processabilidade, maior rigidez e maior eficiência na formação das ligações cruzadas, se comparados aos aceleradores comerciais testados (TBBS, ZDMC, TMTD). Porém, o tempo de vulcanização é maior, quando é feita a mesma comparação. Os complexos de zinco mostraram-se mais ativos que os dissulfetos.

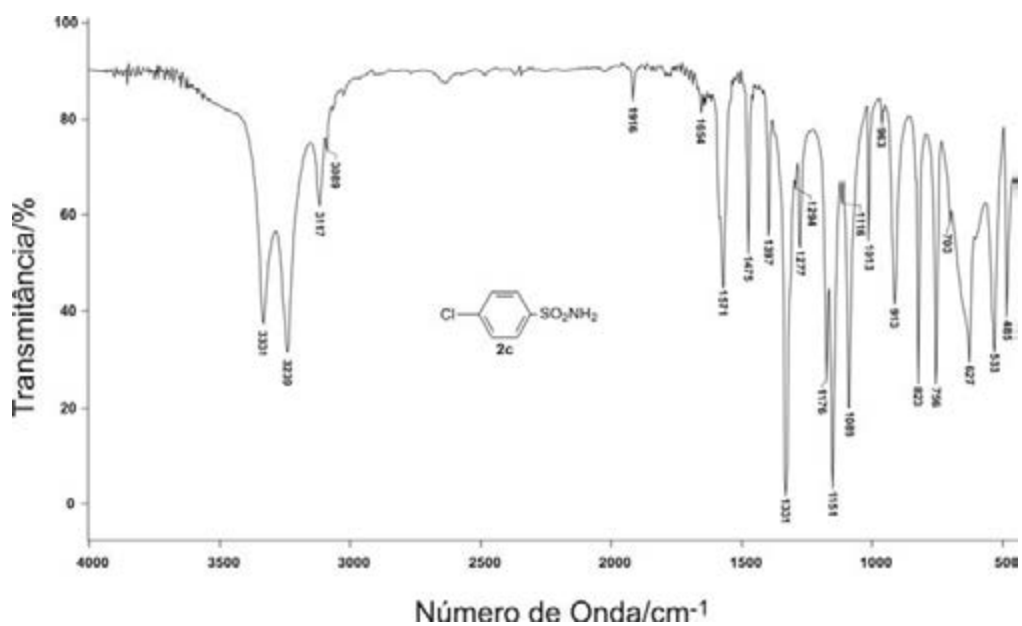
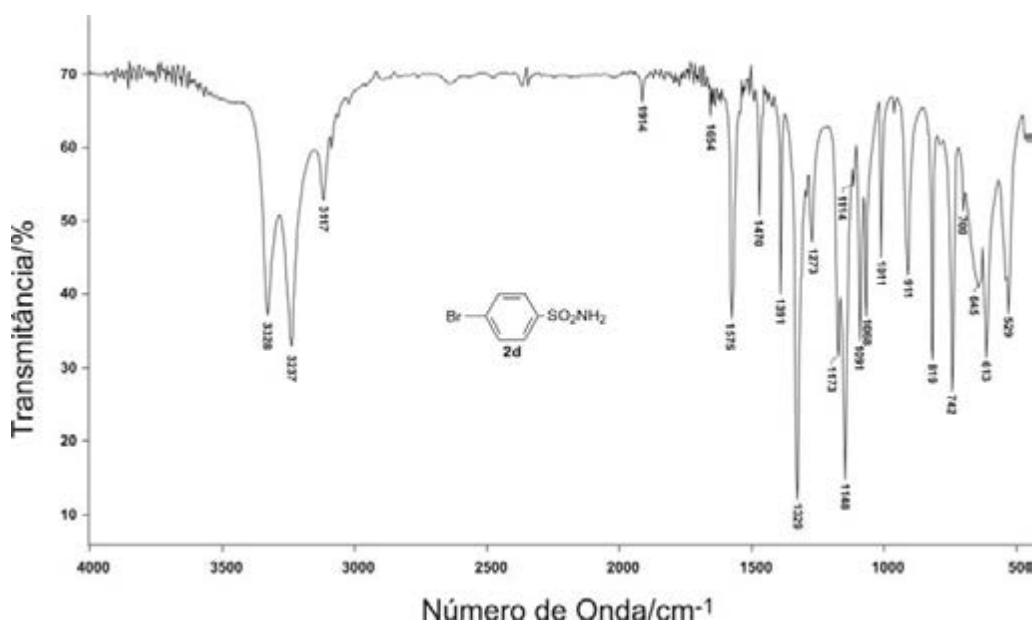
## 5 ANEXO I: ESPECTROS VIBRACIONAIS



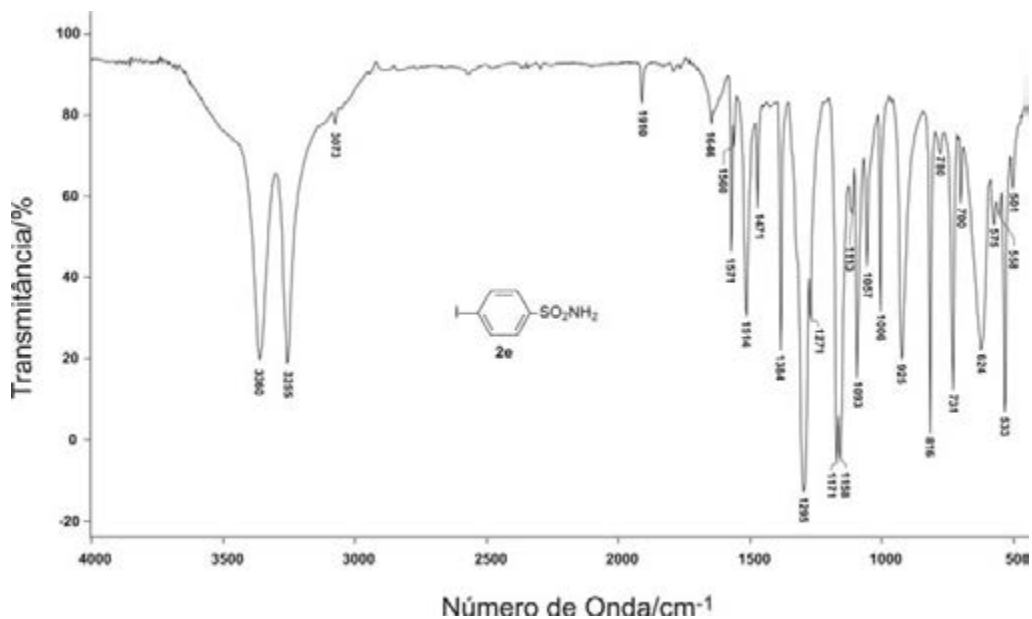
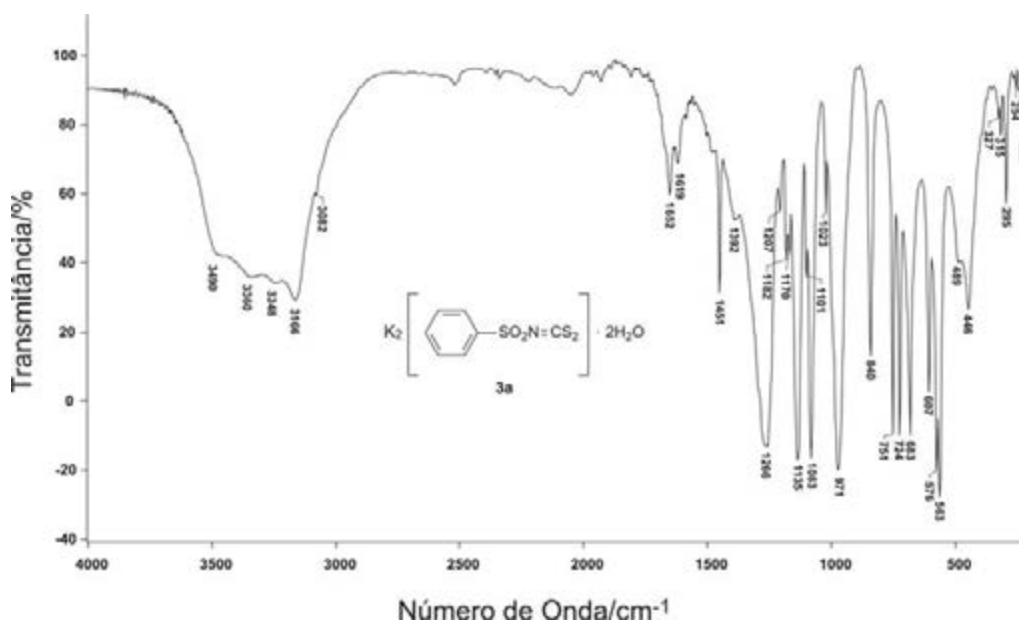
Espectro no infravermelho da benzenossulfonamida **2a** (pastilha KBr)

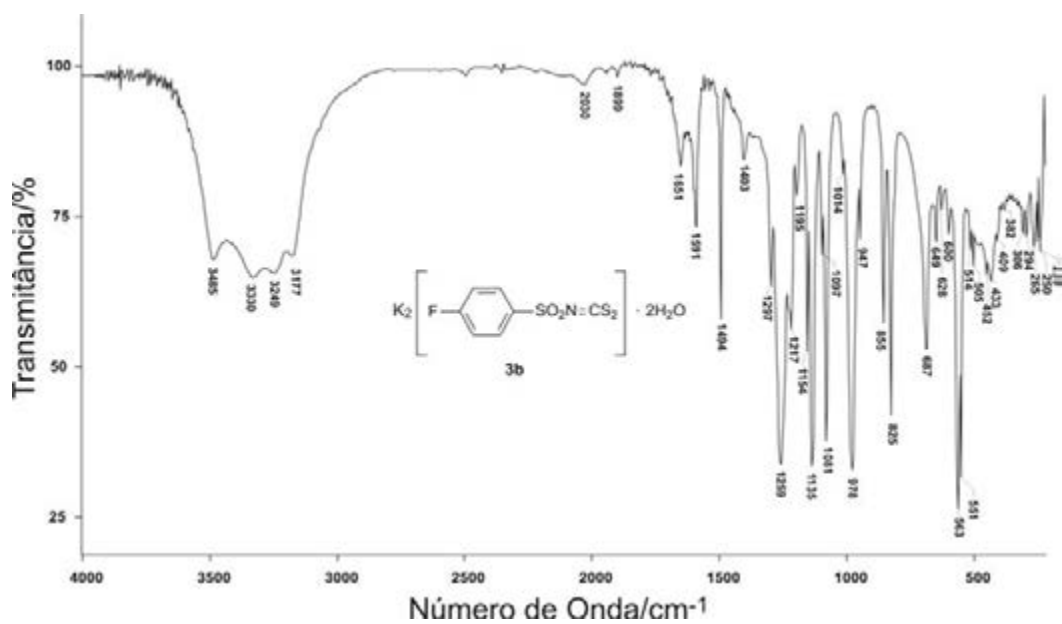


Espectro no infravermelho da 4-fluorobenzenossulfonamida **2b** (pastilha KBr)

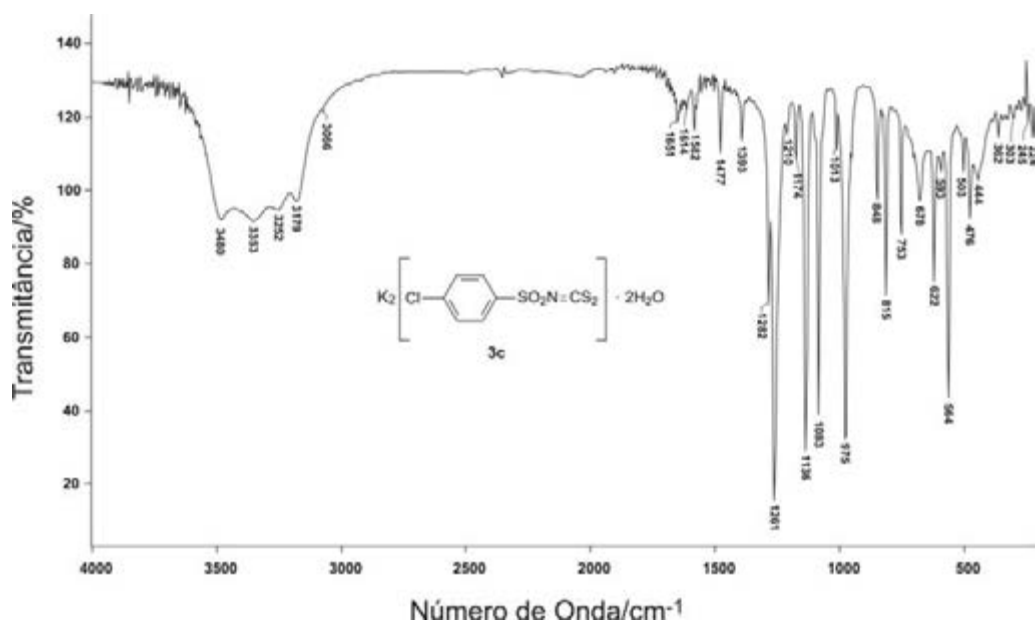
Espectro no infravermelho da 4-clorobenzenossulfonamida **2c** (pastilha KBr)Espectro no infravermelho da 4-bromobenzenossulfonamida **2d** (pastilha KBr)



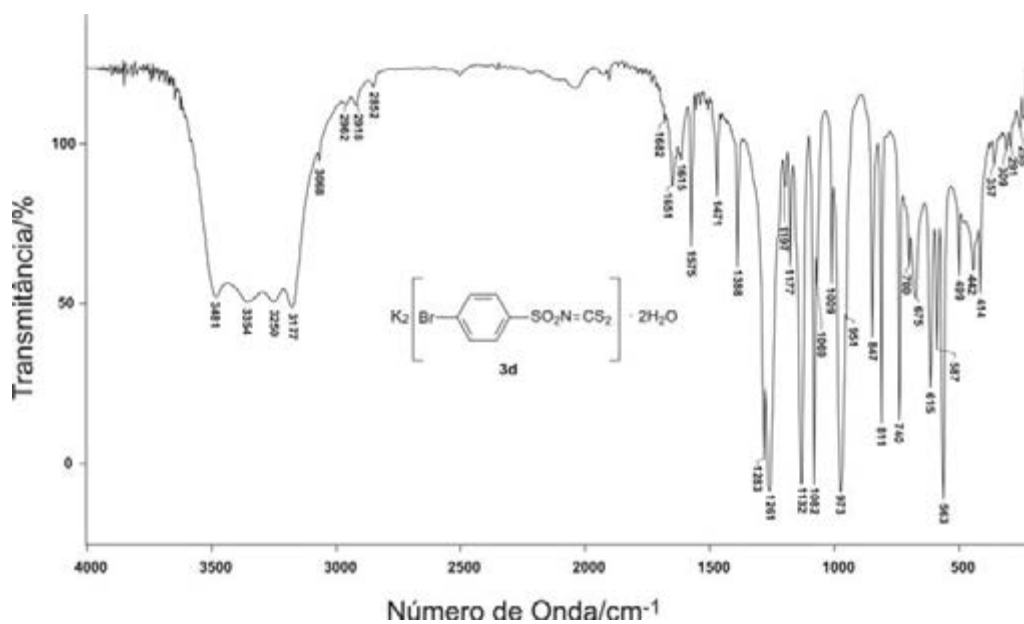
Espectro no infravermelho da 4-iodobenzenossulfonamida **2e** (pastilha KBr)Espectro no infravermelho do benzenossulfonilditiocarbimato de potássio diidratado **3a** (pastilha de CsI)



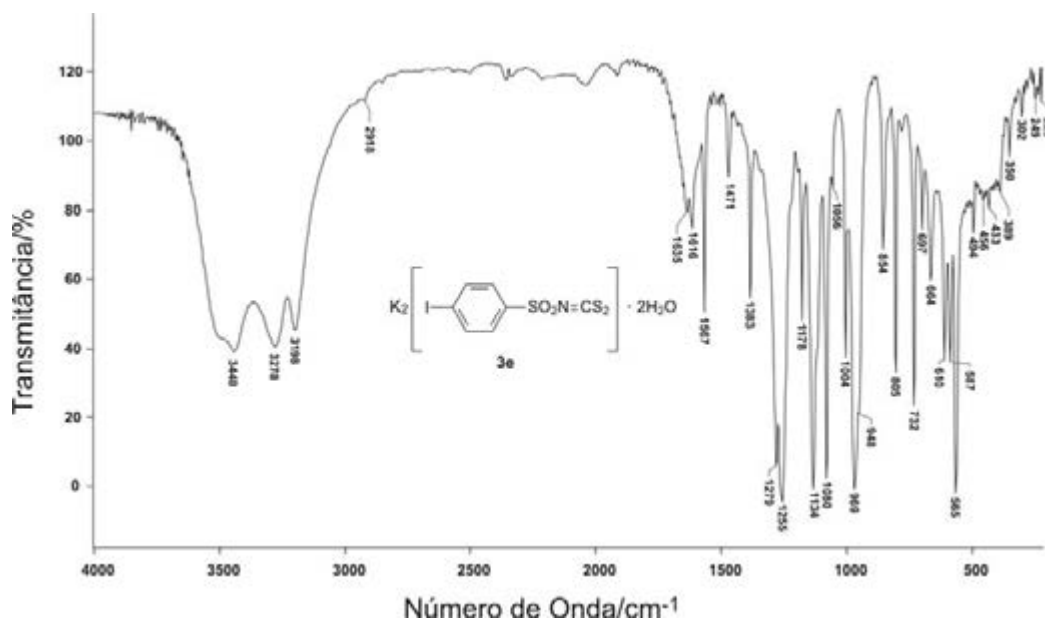
Espectro no infravermelho do 4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato de potássio diidratado **3b** (pastilha de CsI)



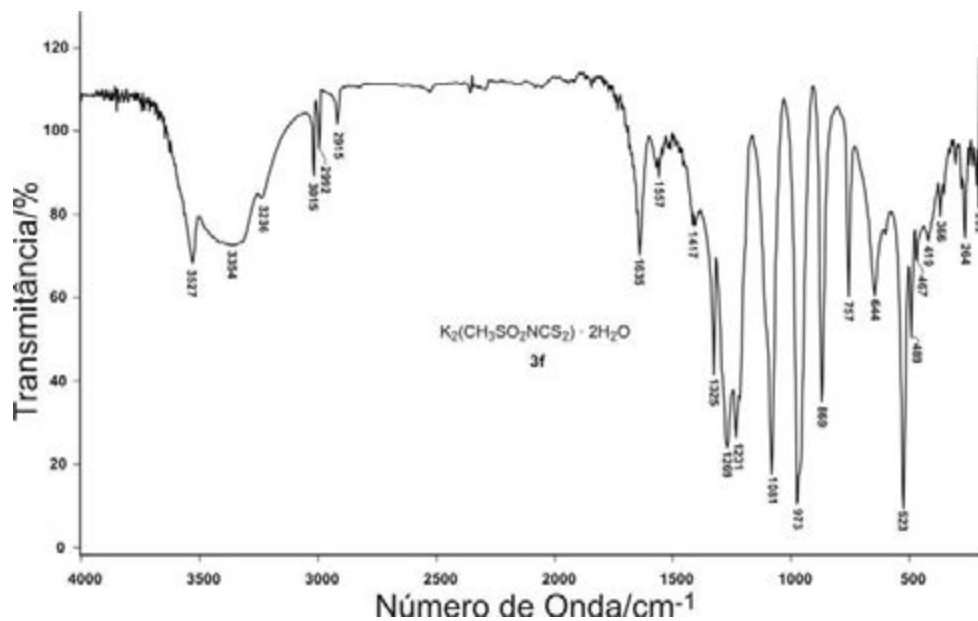
Espectro no infravermelho do 4-clorofenilsulfonilditiocarbimato de potássio diidratado **3c** (pastilha de CsI)



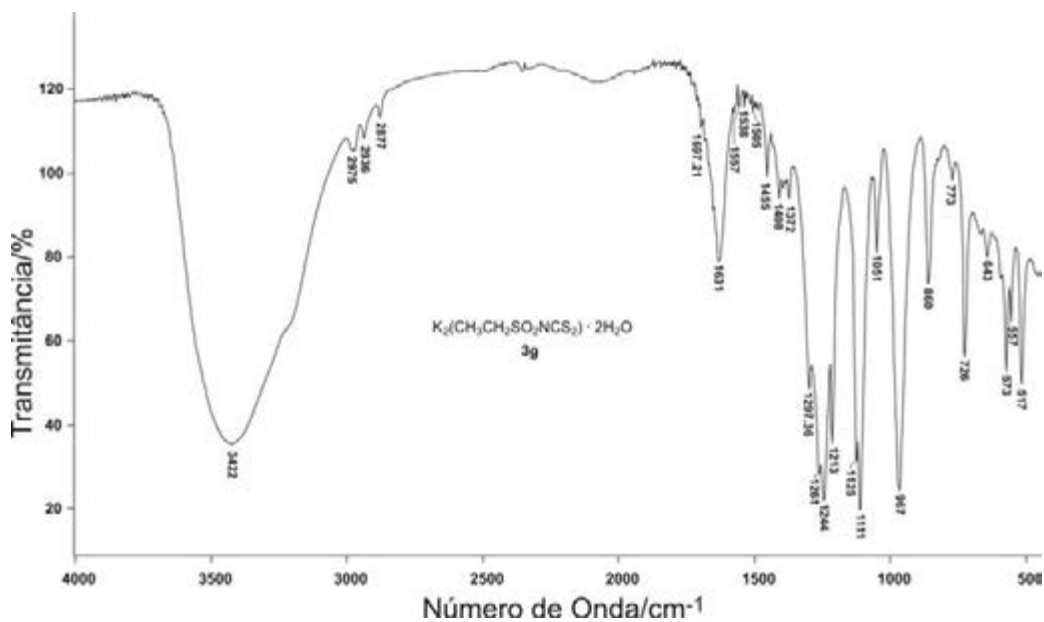
Espectro no infravermelho do 4-bromofenilsulfoniliditiocarbimato de potássio diidratado **3d** (pastilha de CsI)



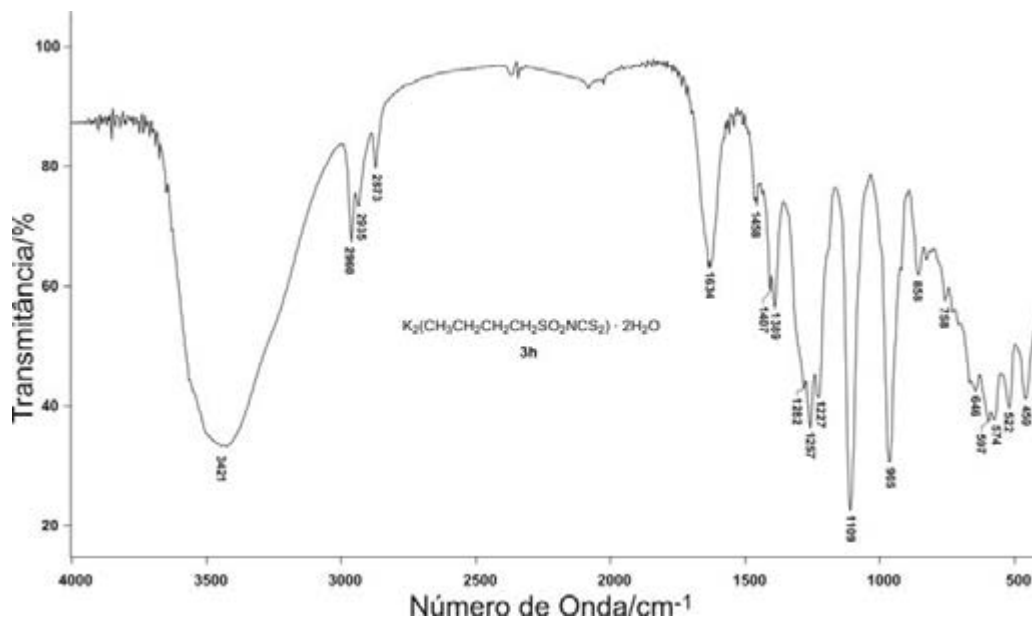
Espectro no infravermelho do 4-iodofenilsulfoniliditiocarbimato de potássio diidratado **3e** (pastilha de CsI)



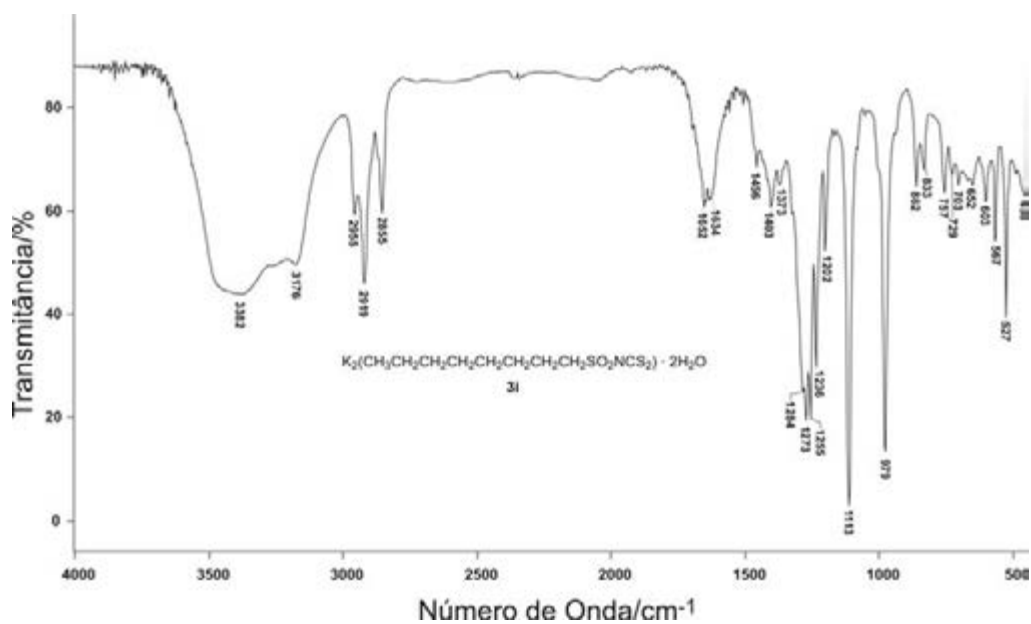
Espectro no infravermelho do metilsulfoniditiocarbimato de potássio diidratado **3f** (pastilha de CsI)



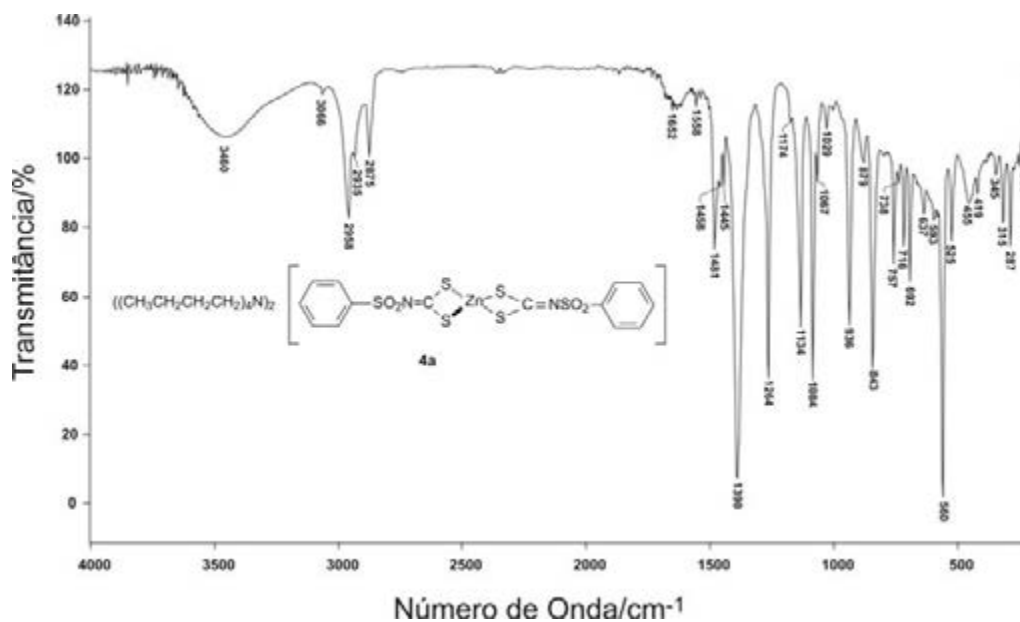
Espectro no infravermelho do etilsulfoniditiocarbimato de potássio diidratado **3g** (pastilha de CsI)



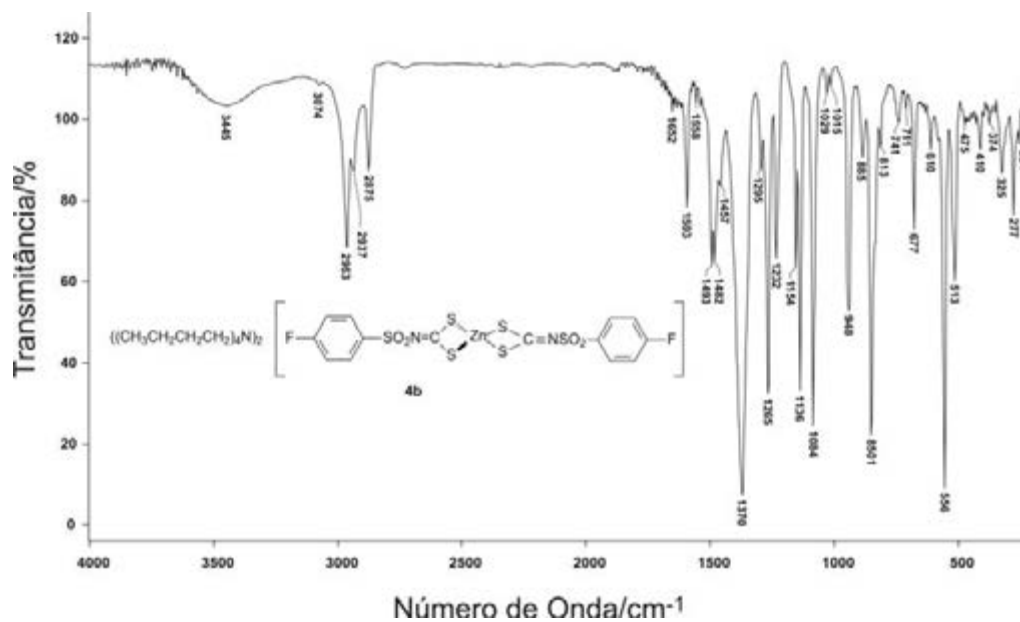
Espectro no infravermelho do butilsulfonilditiocarbimato de potássio diidratado **3h** (pastilha de KBr)



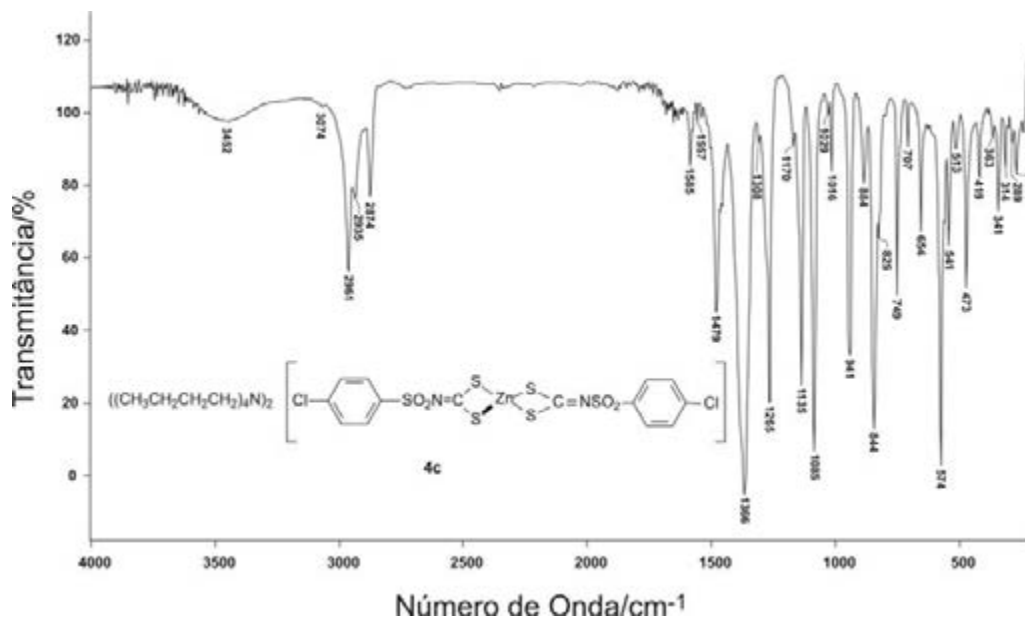
Espectro no infravermelho do octilsulfonilditiocarbimato de potássio diidratado **3i** (pastilha de KBr)



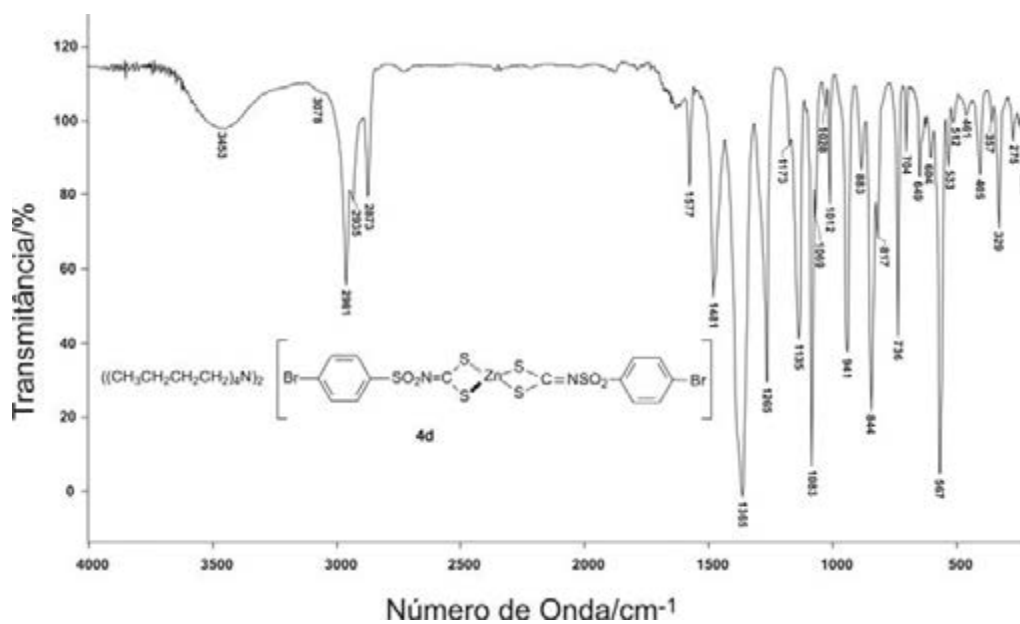
Espectro no infravermelho do bis(fenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio **4a** (pastilha de CsI)



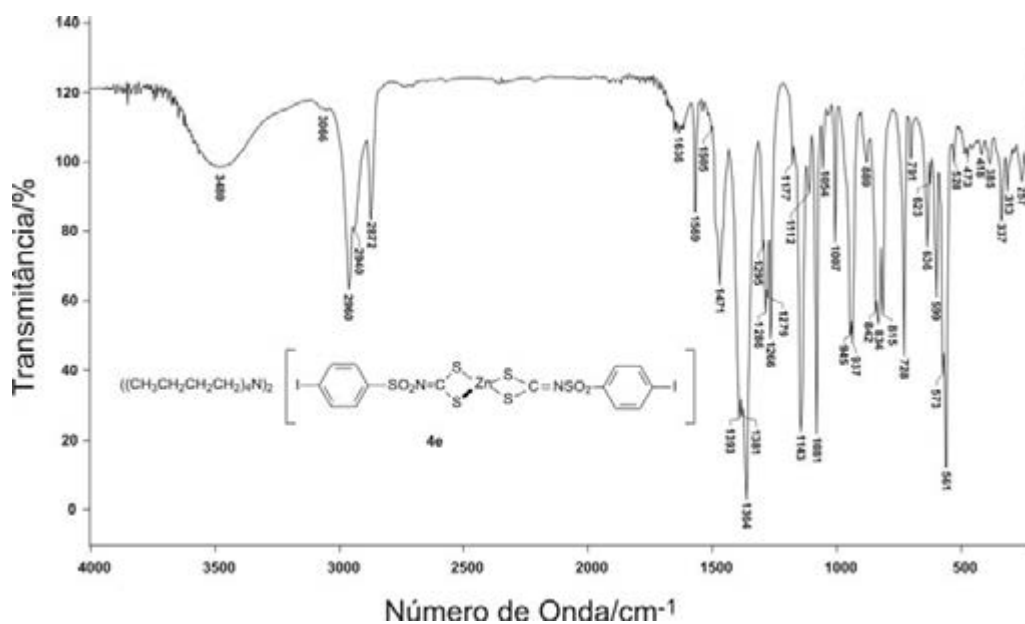
Espectro no infravermelho do bis(4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio **4b** (pastilha de CsI)



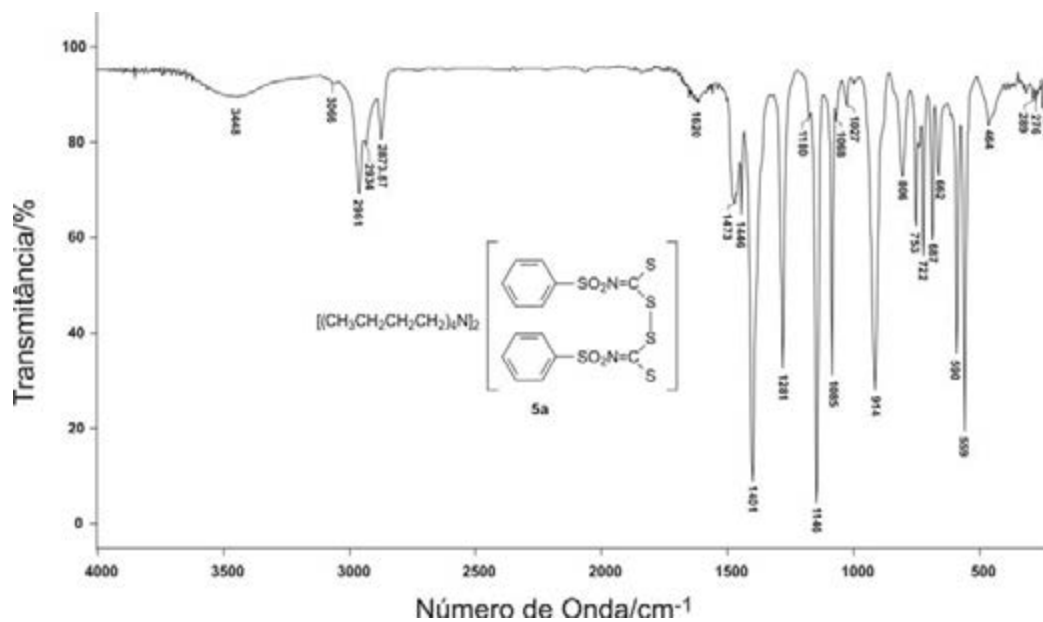
Espectro no infravermelho do bis(4-clorofenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio **4c** (pastilha de CsI)



Espectro no infravermelho do bis(4-bromofenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio **4d** (pastilha de CsI)

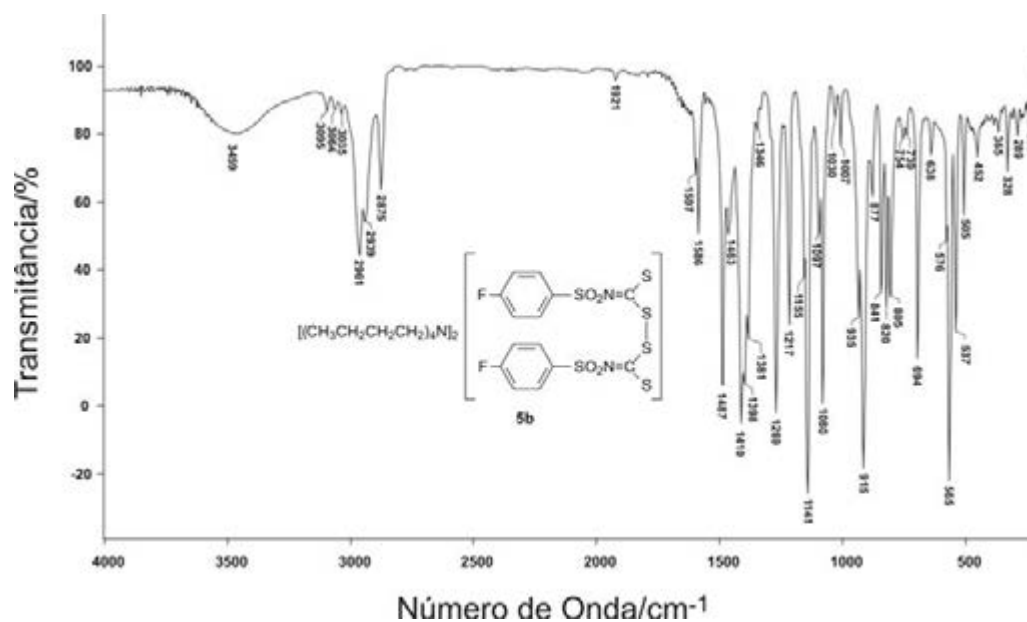


Espectro no infravermelho do bis(4-iodofenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio **4e** (pastilha de CsI)

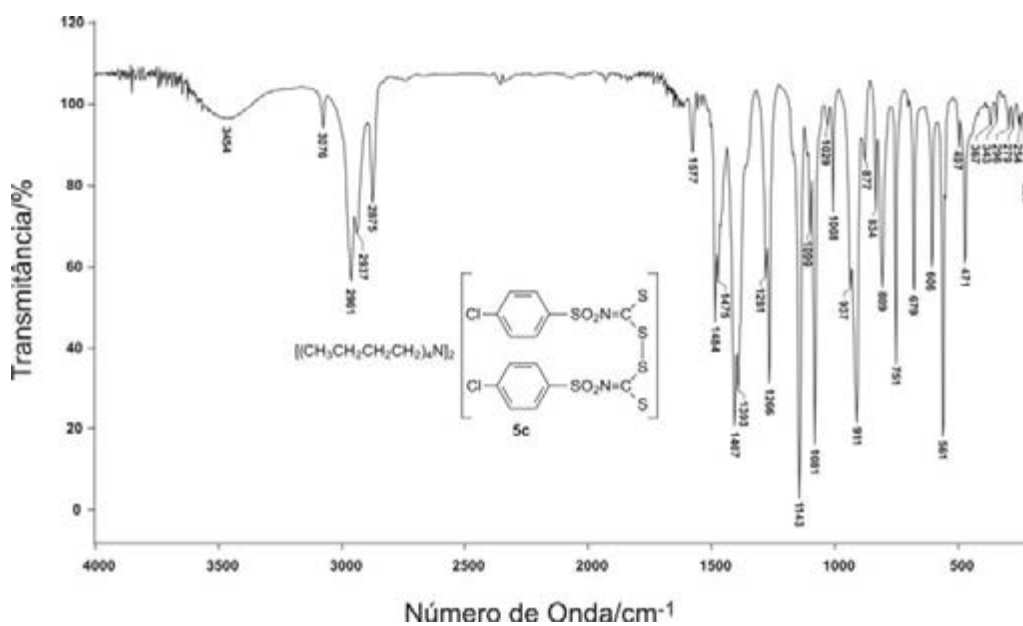


Espectro no infravermelho do bis(fenilsulfoniltiocarbimato)dissulfeto de tetrabutilamônio **5a** (pastilha de CsI)

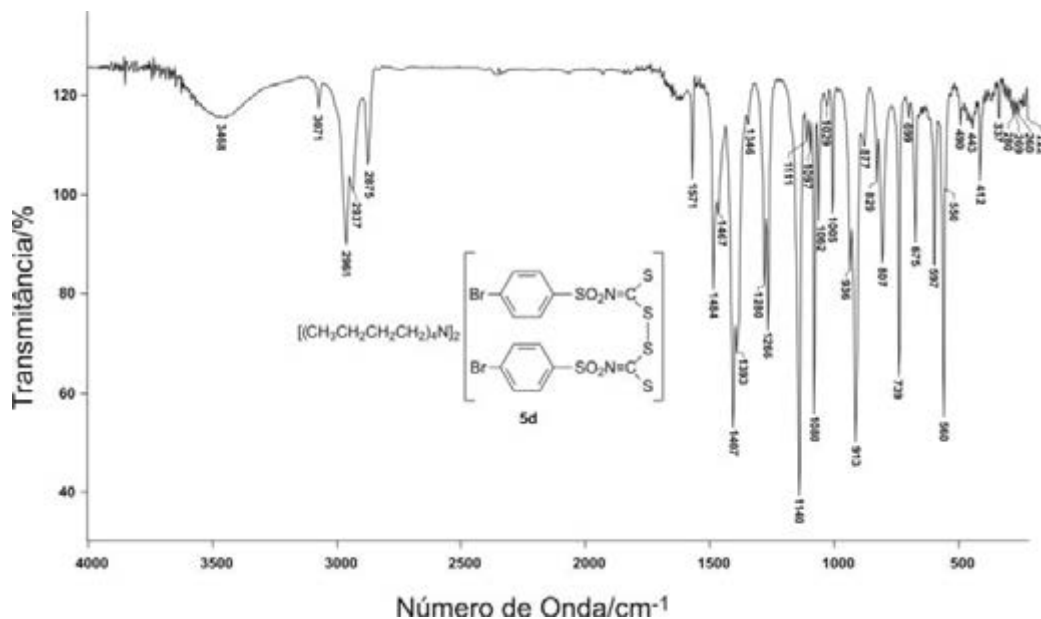




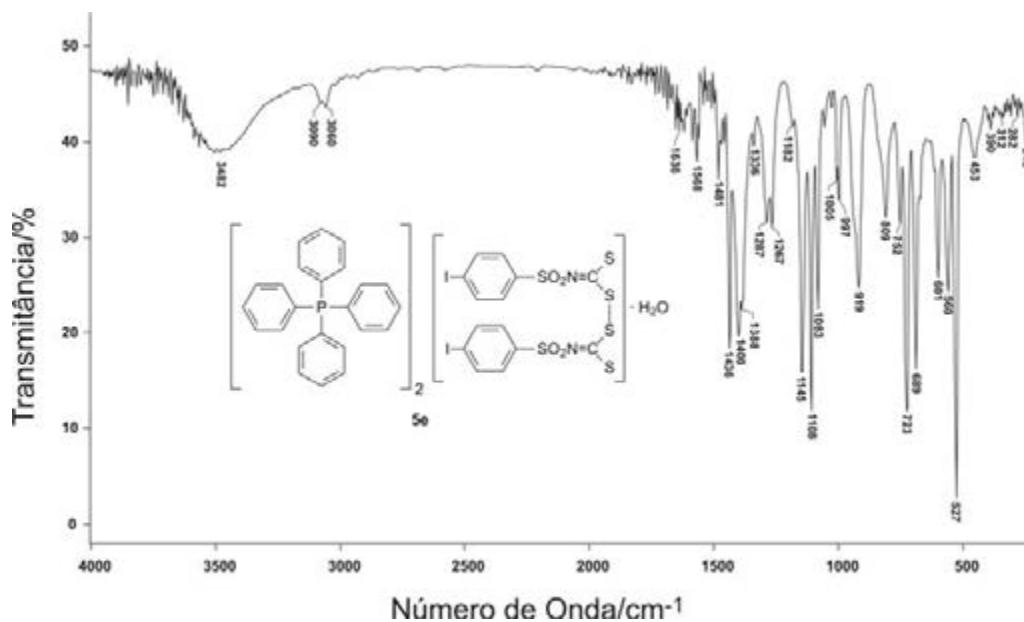
Espectro no infravermelho do bis(4-fluorofenilsulfonilthiocarbimoyl)dissulfeto de tetrabutylamônio **5b** (pastilha de CsI)



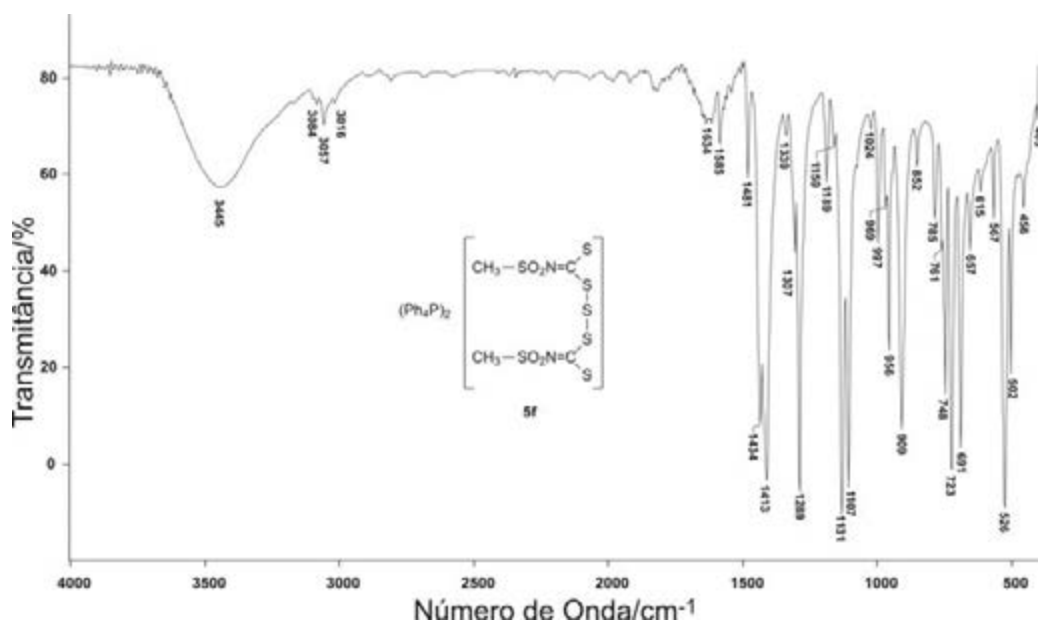
Espectro no infravermelho do bis(4-clorofenilsulfonilthiocarbimoyl)dissulfeto de tetrabutylamônio **5c** (pastilha de CsI)



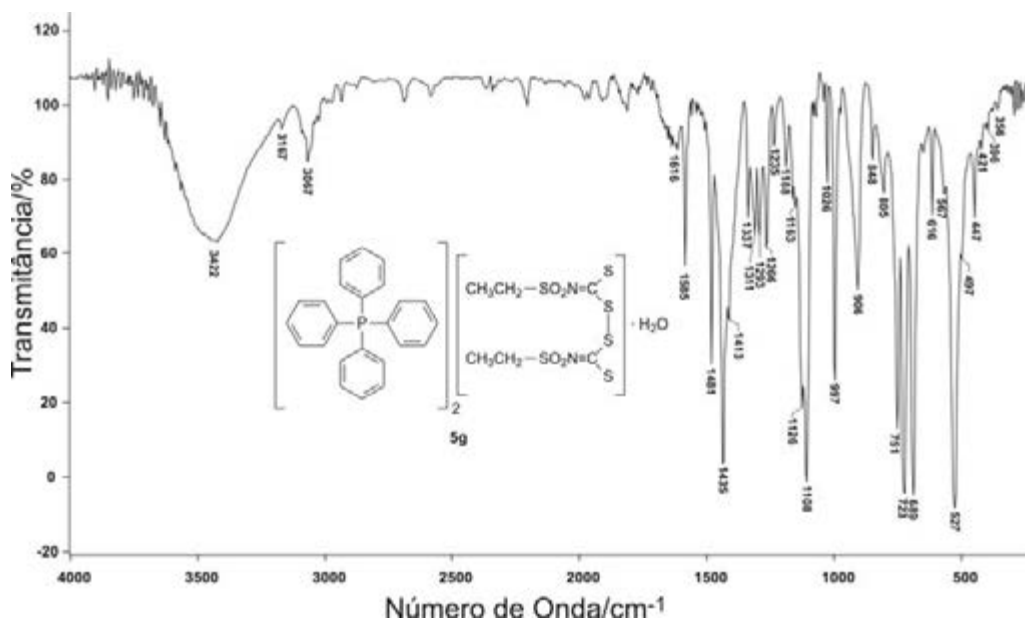
Espectro no infravermelho do bis(4-bromofenilsulfoniltiocarbimoi) dissulfeto de tetrabutilamônio **5d** (pastilha de CsI)



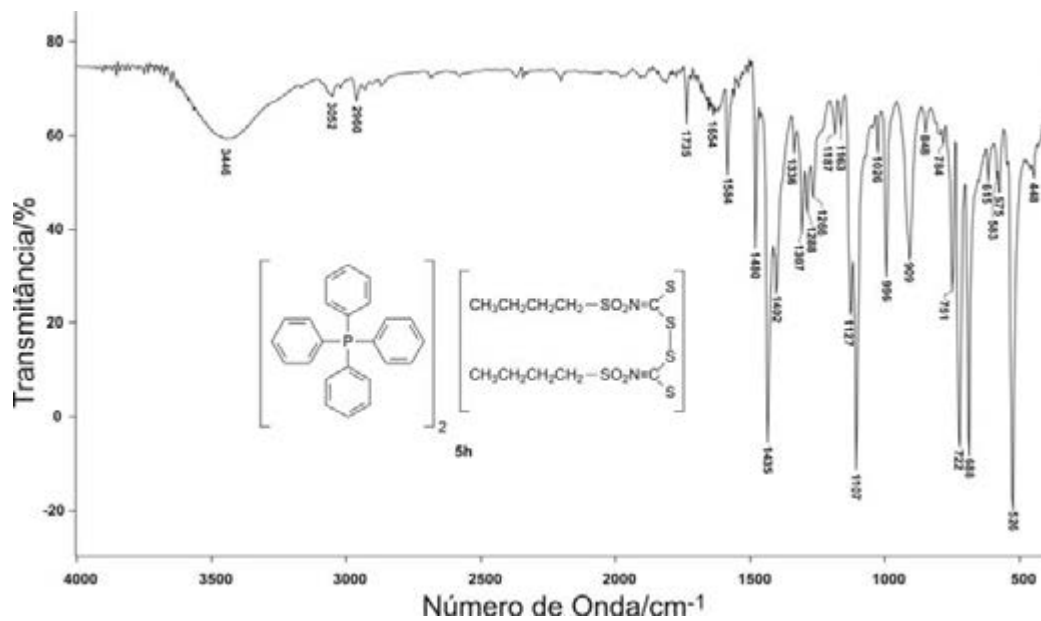
Espectro no infravermelho do bis(4-iodofenilsulfoniltiocarbimoi) dissulfeto de tetrafenilfosfônio monohidratado **5e** (pastilha de CsI)



Espectro no infravermelho do bis(metilsulfoniiltiocarbimoi)trissulfeto de tetrafenilfosfônio **5f** (pastilha de KBr)

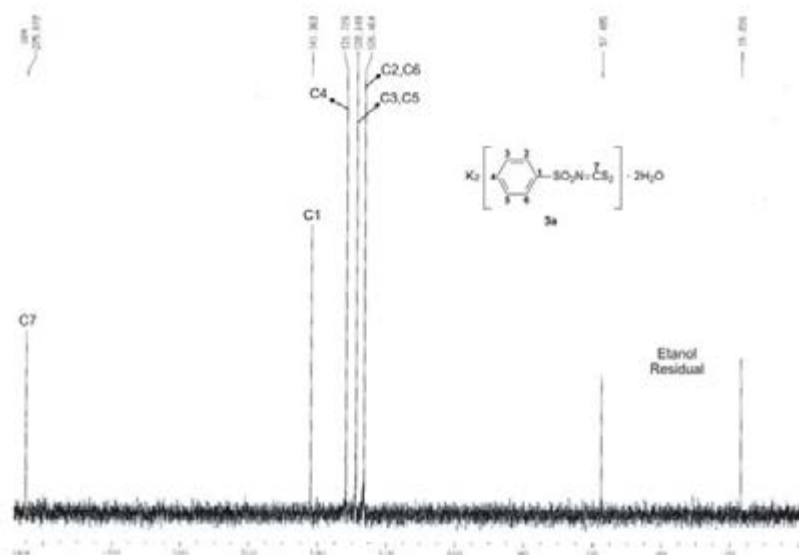


Espectro no infravermelho do bis(etilsulfoniiltiocarbimoi)dissulfeto de tetrafenilfosfônio monohidratado **5g** (pastilha de CsI)

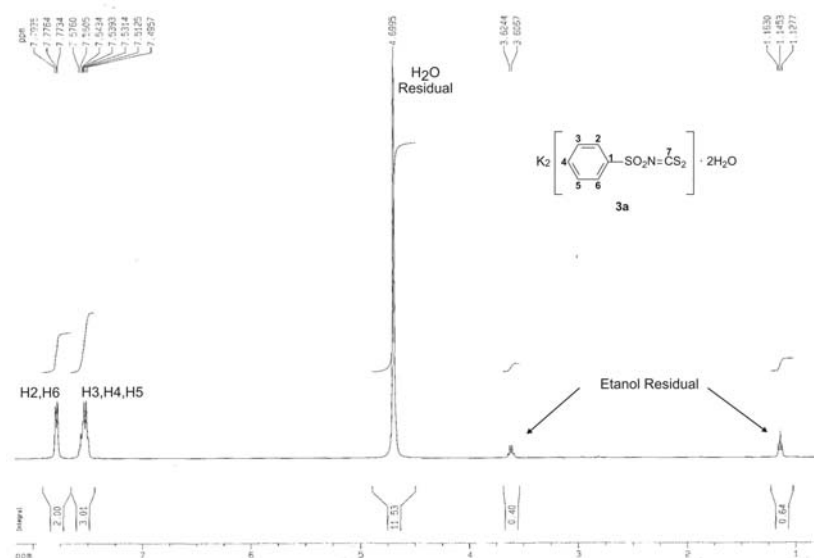


Espectro no infravermelho do bis(butilsulfonilthiocarbimoi)dissulfeto de tetrafenilfosfônio **5h** (pastilha de KBr)

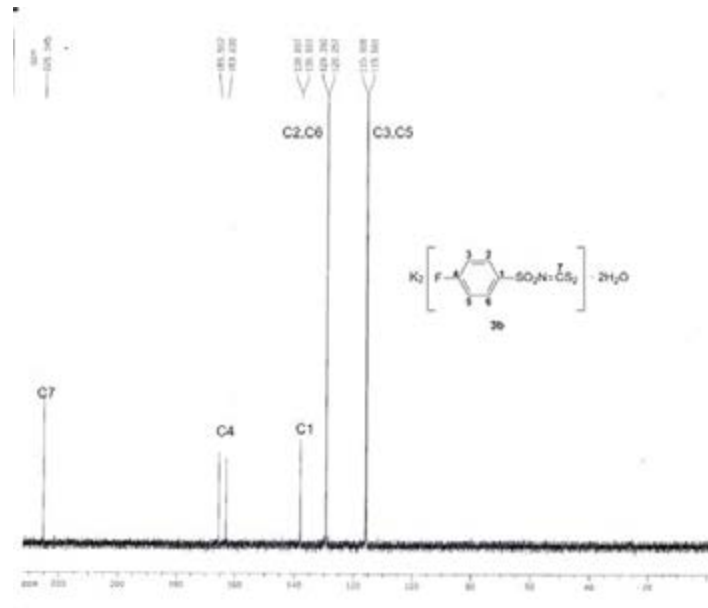
## 6 ANEXO II: ESPECTROS DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE $^{13}\text{C}$ E $^1\text{H}$



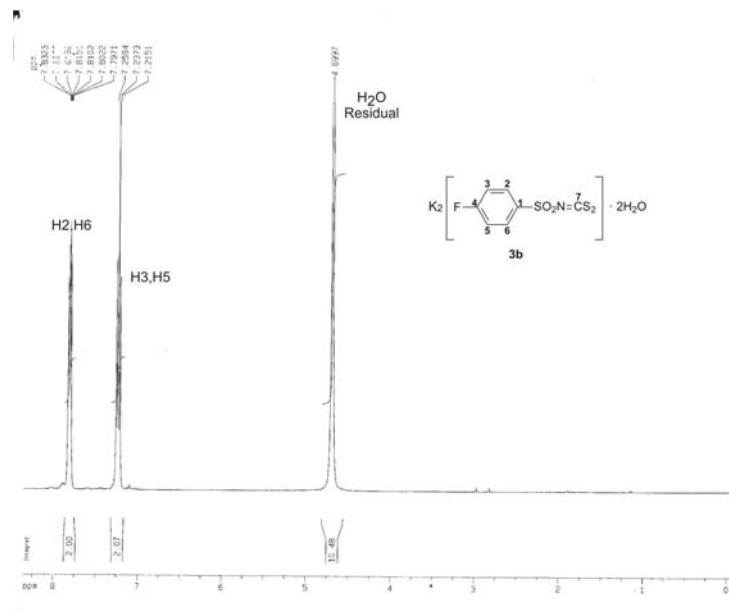
Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do fenilsulfonilditiocarbamato de potássio diidratado **3a** (D<sub>2</sub>O, 100 MHz)



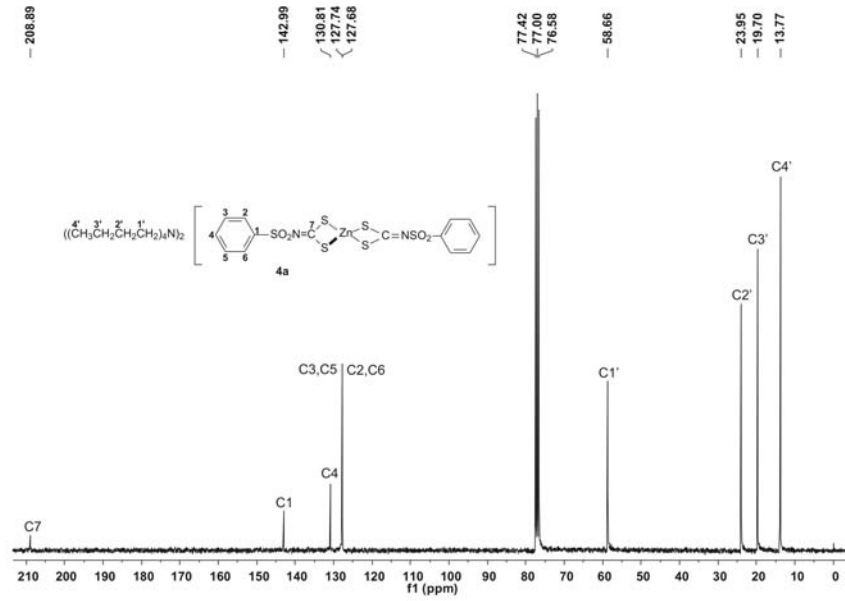
Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do fenilsulfonilditiocarbamato de potássio diidratado **3a** (D<sub>2</sub>O, 400 MHz)



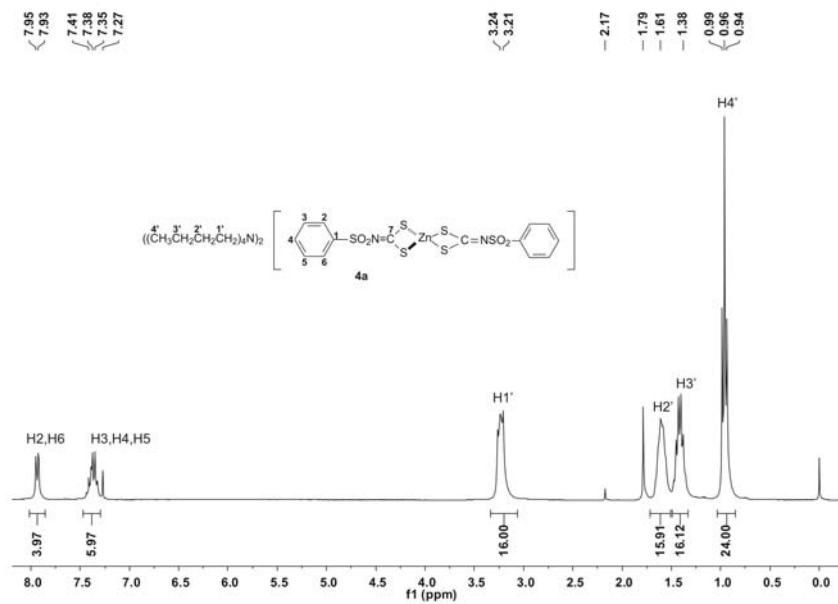
Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do 4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato de potássio diidratado **3b** ( $\text{D}_2\text{O}$ , 100 MHz)



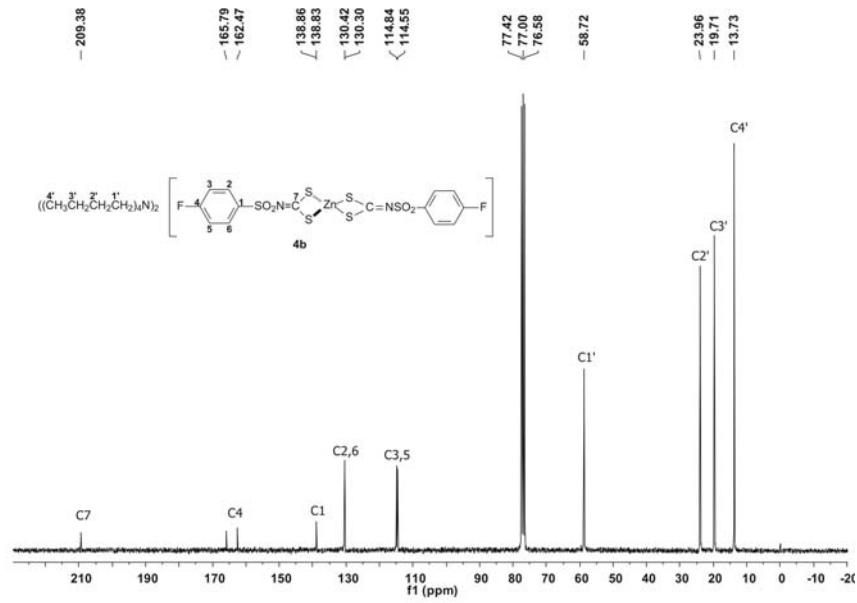
Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do 4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato de potássio diidratado **3b** ( $\text{D}_2\text{O}$ , 400 MHz)



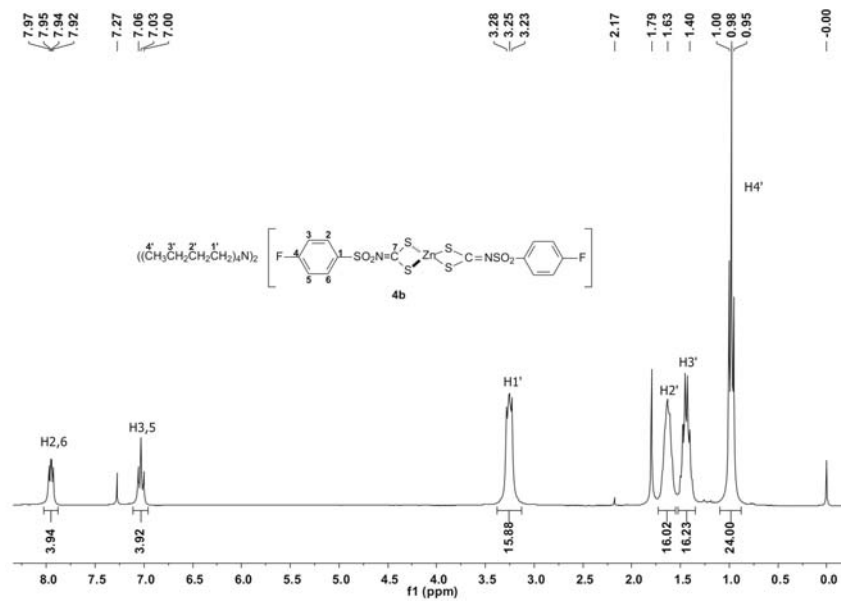
Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do bis(fenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio **4a** ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz)



Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do bis(fenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio **4a** ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)

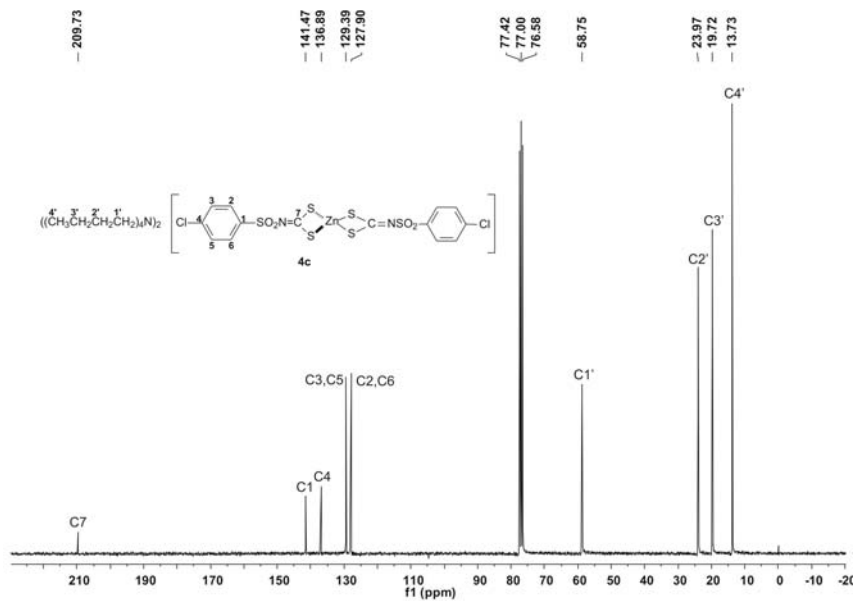


Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do bis(4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio **4b** ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz)

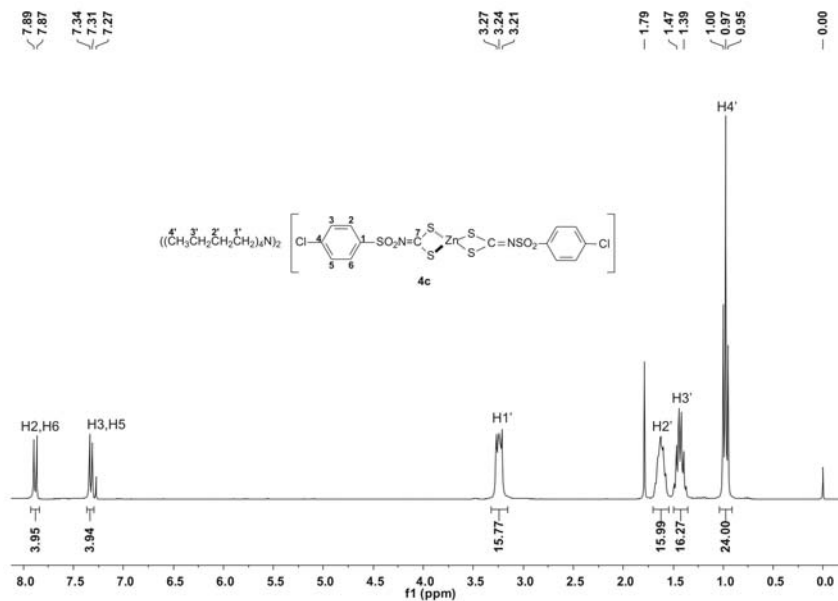


Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do bis(4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio **4b** ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)

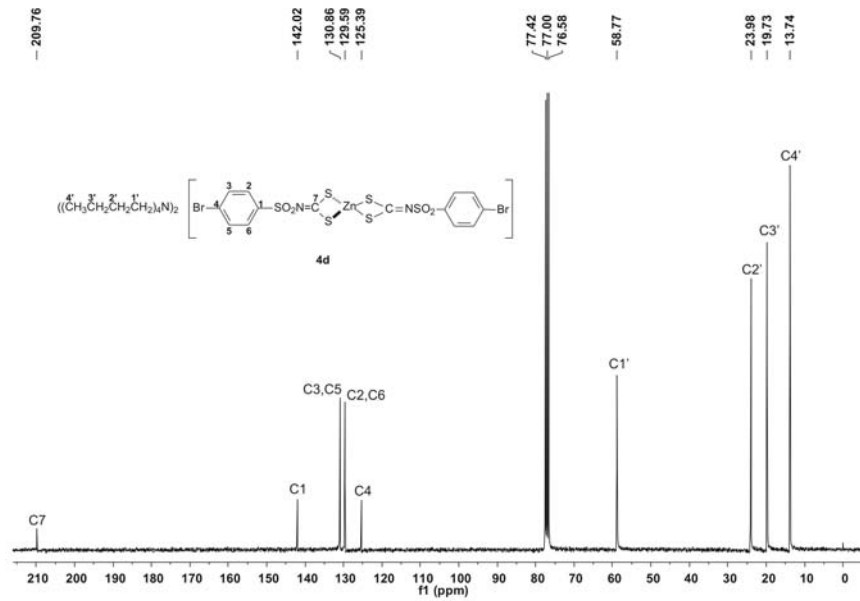




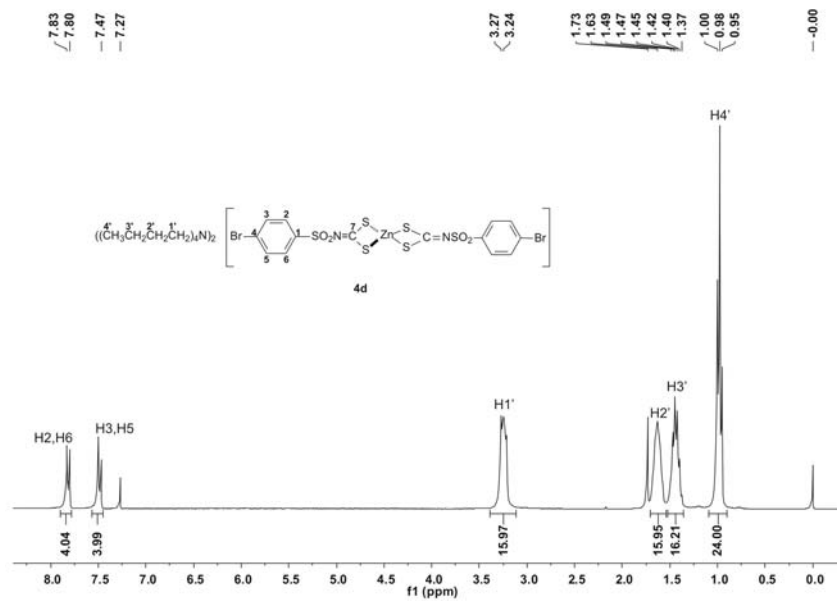
Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do bis(4-clorofenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio **4c** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz)



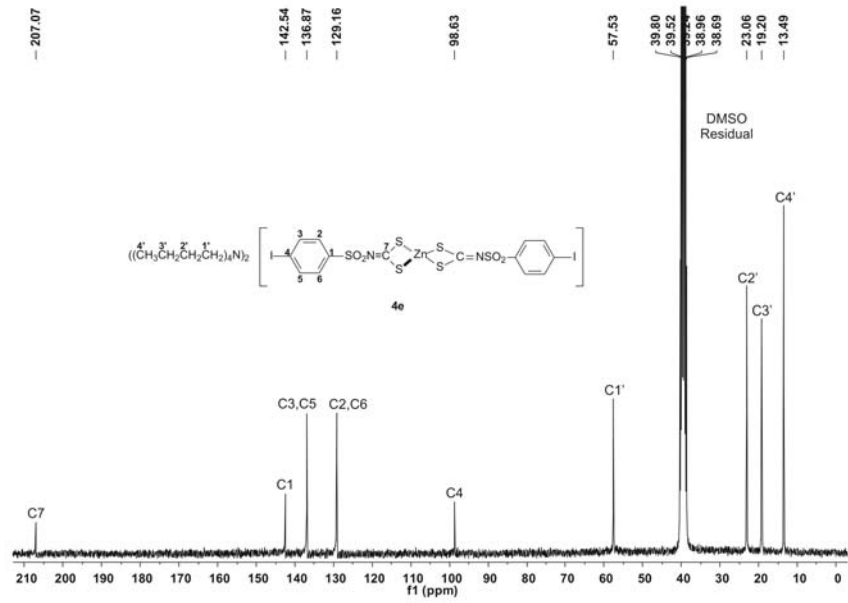
Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do bis(4-clorofenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio **4c** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz)



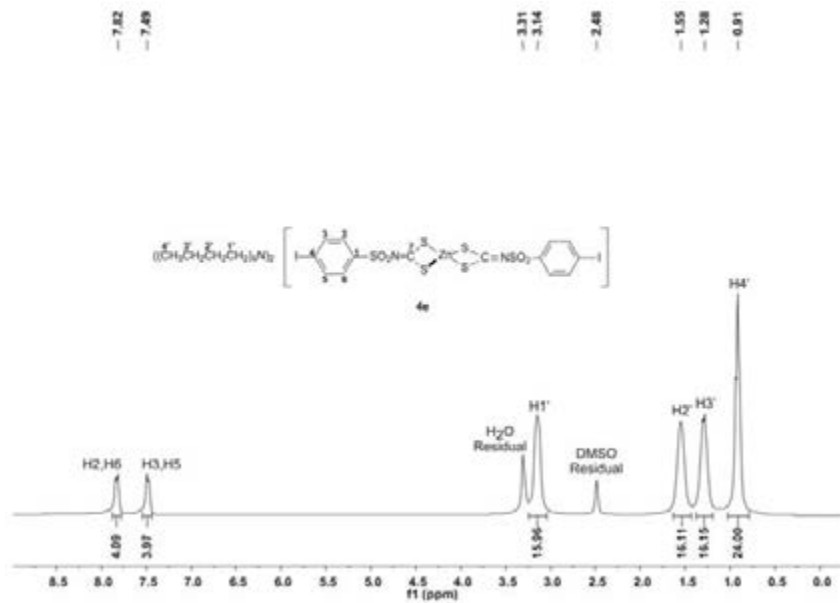
Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do bis(4-bromofenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio **4d** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz)



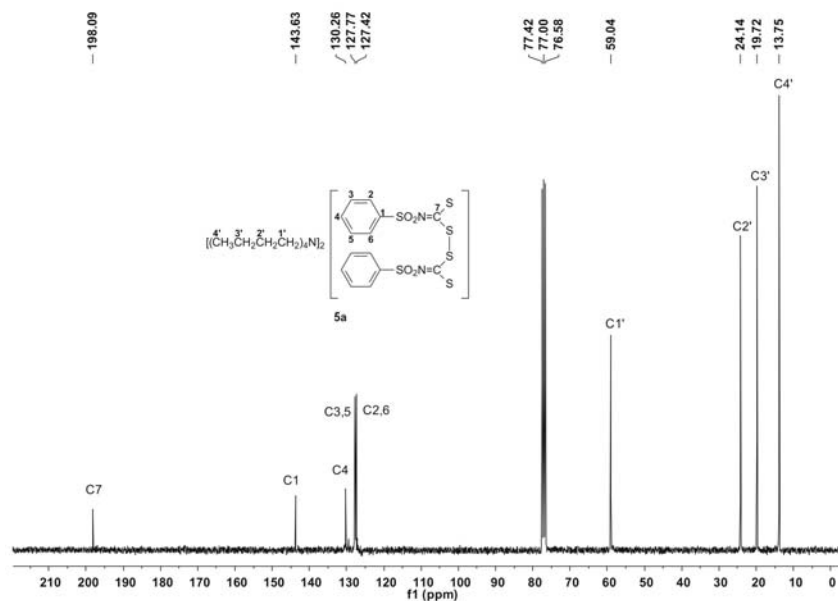
Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do bis(4-bromofenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio **4d** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz)



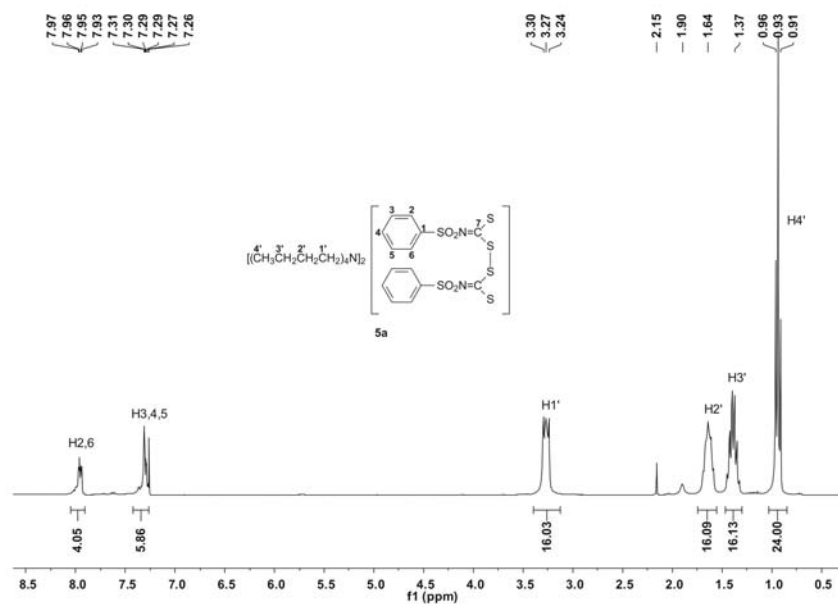
Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do bis(4-iodofenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio **4e** (DMSO- $\text{D}_6$ , 75 MHz)



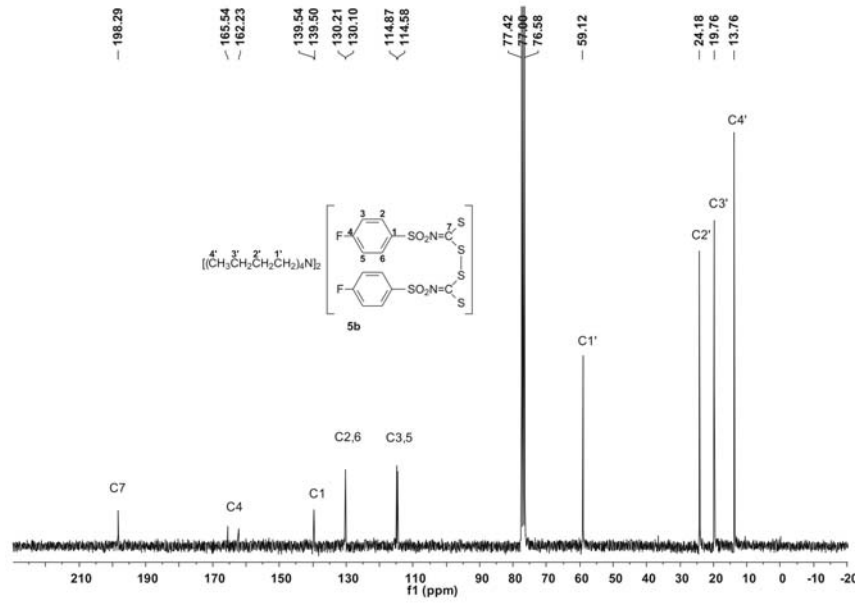
Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do bis(4-iodofenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio **4e** (DMSO- $\text{D}_6$ , 300 MHz)



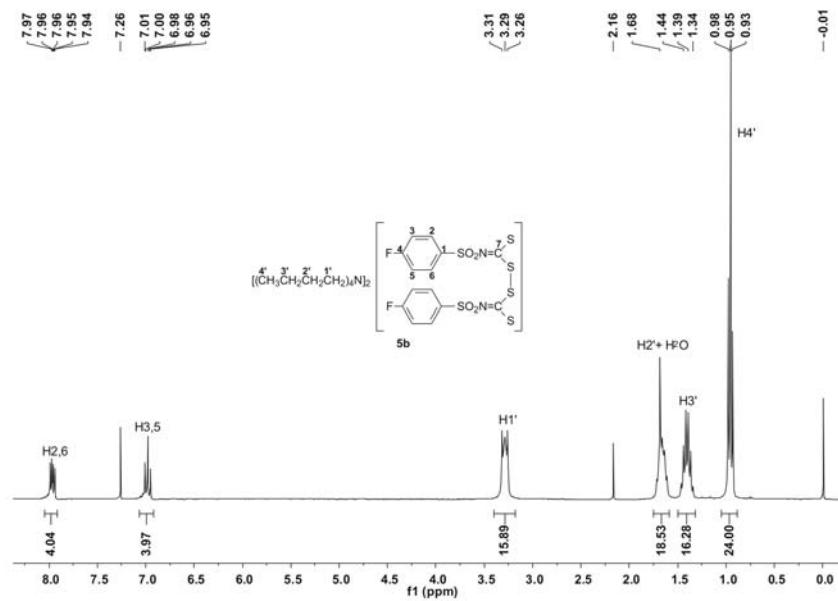
Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do bis(fenilsulfonilcarbimoi)dissulfeto de tetrabutilamônio **5a** ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz)



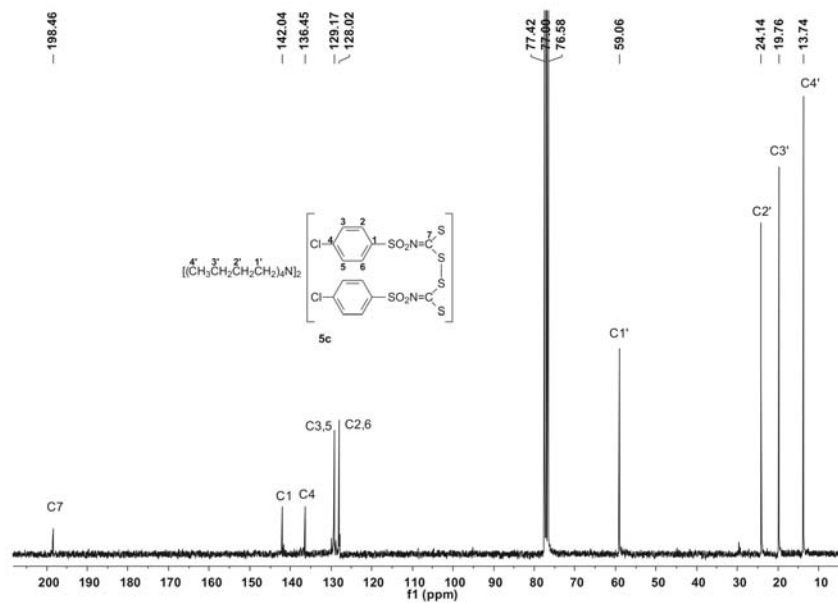
Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do bis(fenilsulfonilcarbimoi)dissulfeto de tetrabutilamônio **5a** ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)



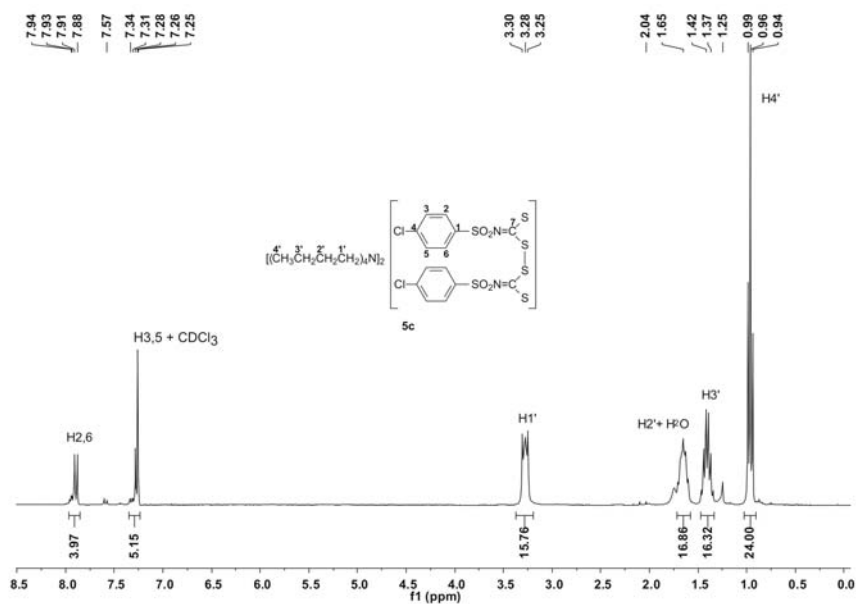
Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do bis(4-fluorofenilsulfoniltiocarbimóil)dissulfeto de tetrabutilamônio **5b** ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz)



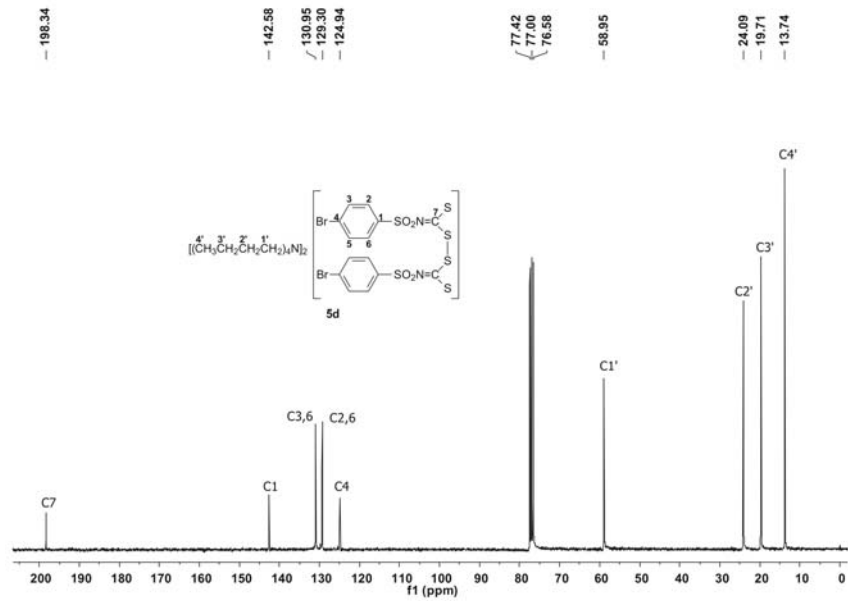
Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do bis(4-fluorofenilsulfoniltiocarbimóil)dissulfeto de tetrabutilamônio **5b** ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)



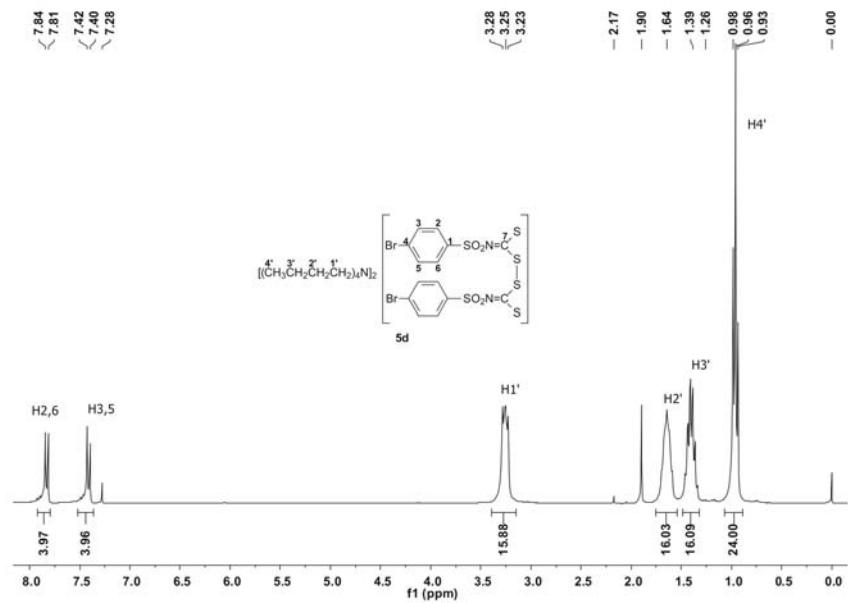
Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do bis(4-clorofenilsulfoniltiocarbimoi)disulfeto de tetrabutilamônio **5c** ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz)



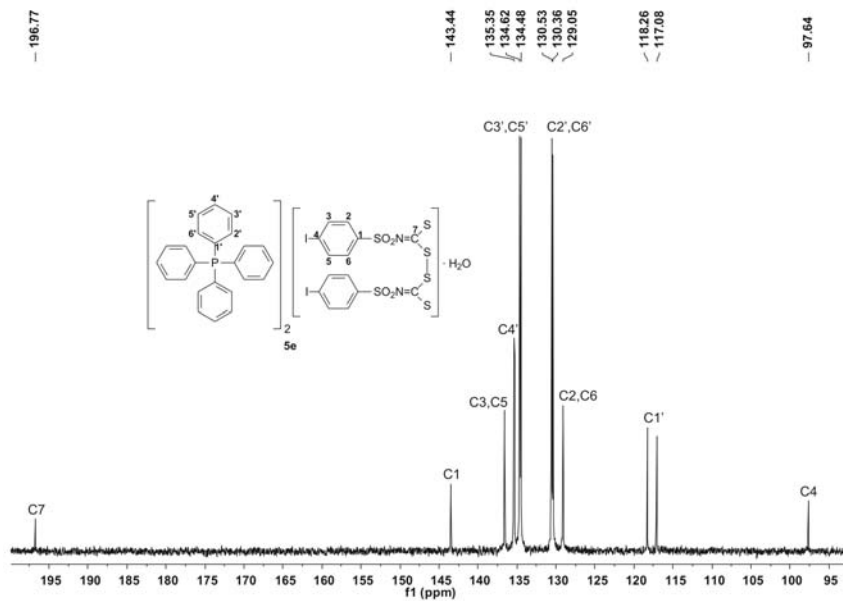
Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do bis(4-clorofenilsulfoniltiocarbimoi)disulfeto de tetrabutilamônio **5c** ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)



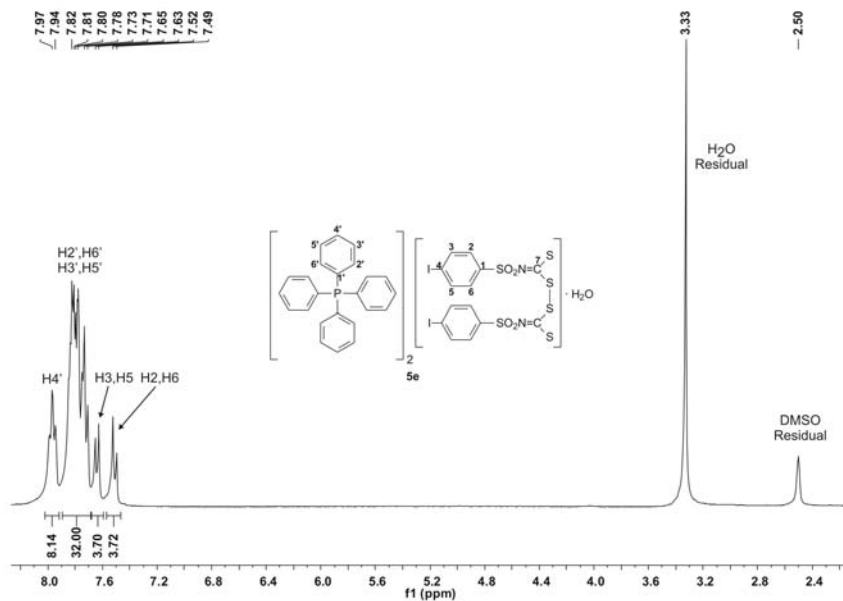
Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do bis(4-bromofenilsulfoniltiocarbimoi) dissulfeto de tetrabutilamônio **5d** ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz)



Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do bis(4-bromofenilsulfoniltiocarbimoi) dissulfeto de tetrabutilamônio **5d** ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)

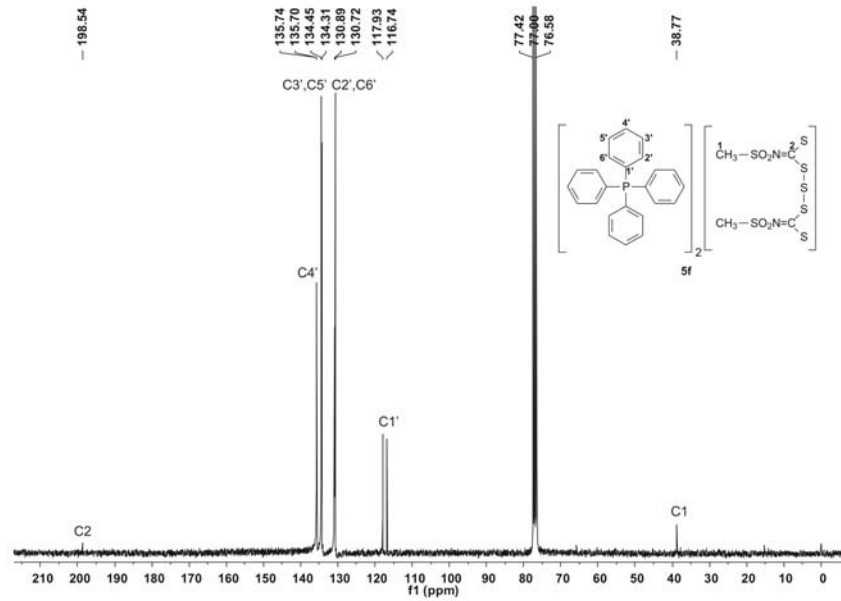


Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do bis(4-iodofenilsulfoniiltiocarbimoi)dissulfeto de tetrafenilfosfônio monidratado **5e** (DMSO- $\text{D}_6$ , 75 MHz)

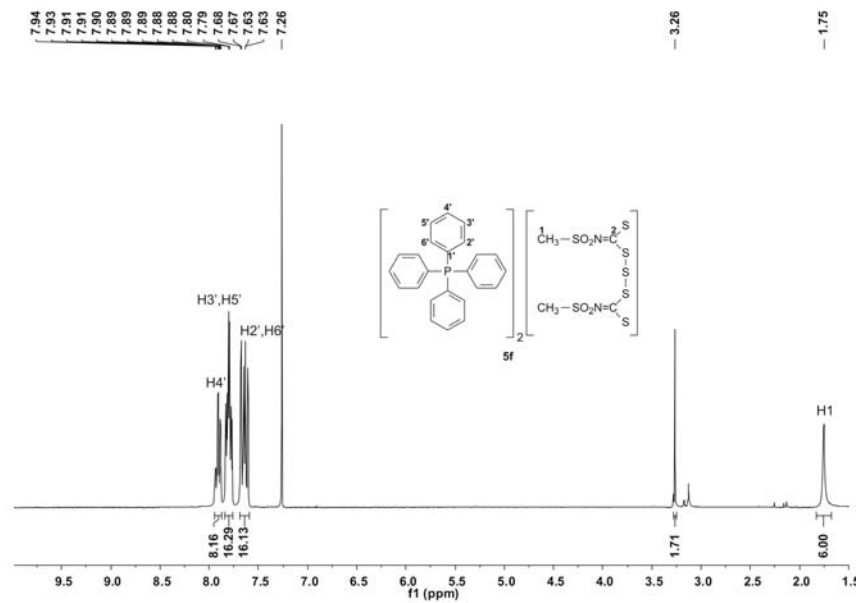


Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do bis(4-iodofenilsulfoniiltiocarbimoi)dissulfeto de tetrafenilfosfônio monidratado **5e** (DMSO- $\text{D}_6$ , 300 MHz)

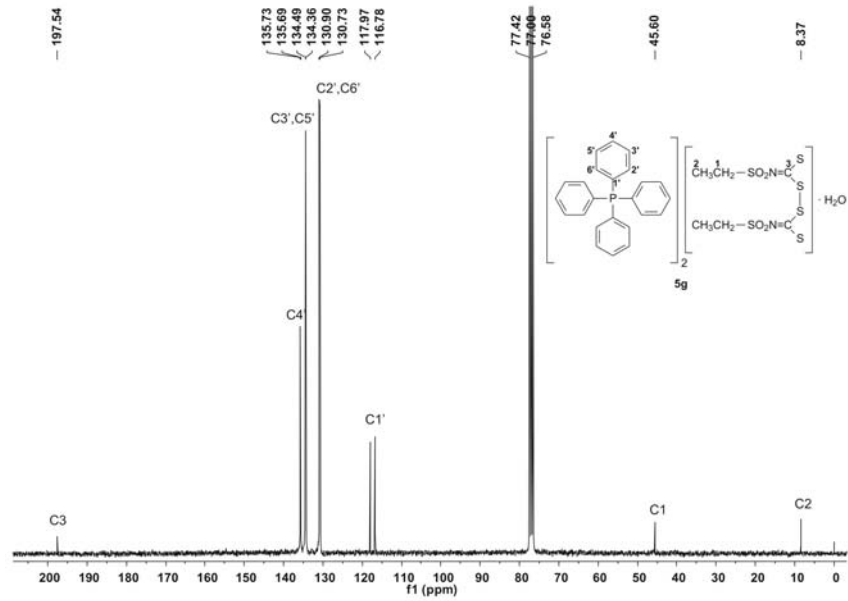




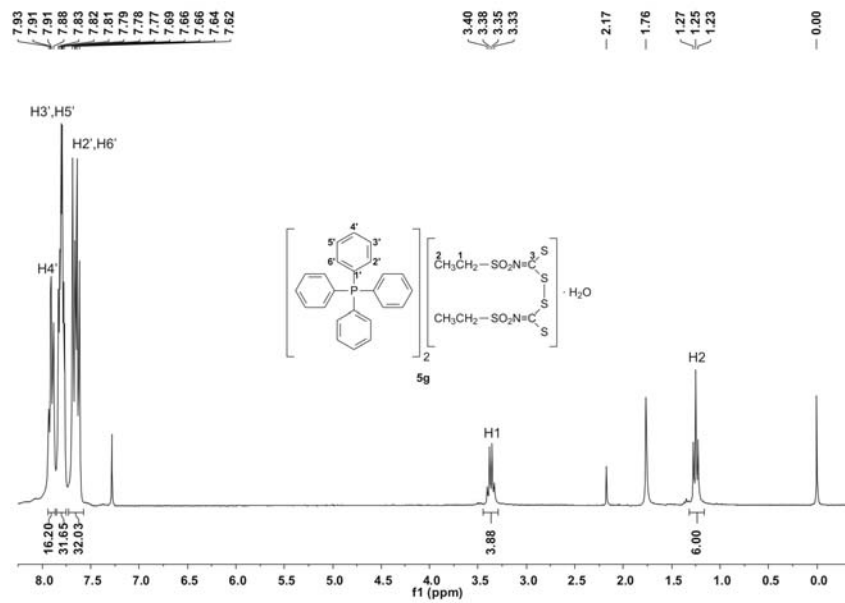
Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do bis(metilsulfonilcarbimoi)trissulfeto de tetrafenilfosfônio **5f** ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz)



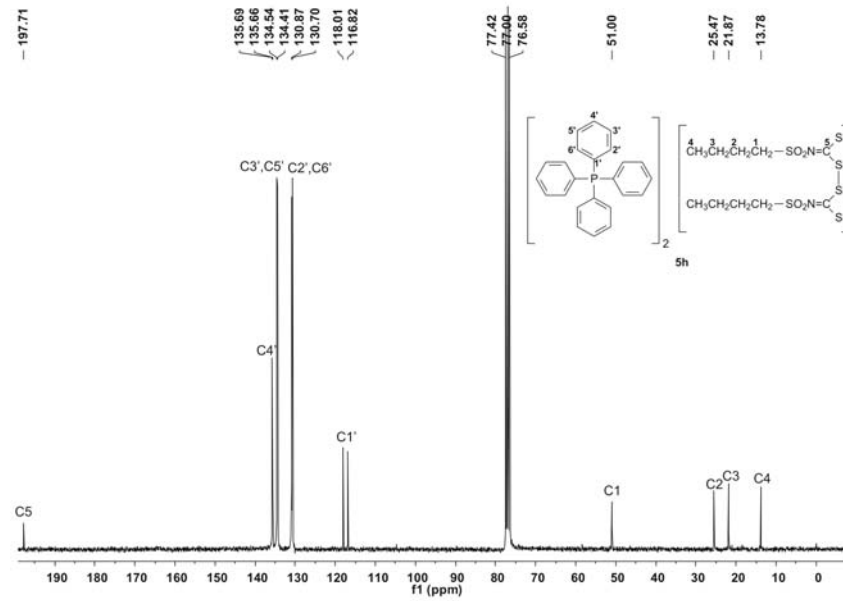
Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do bis(metilsulfonilcarbimoi)trissulfeto de tetrafenilfosfônio **5f** ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)



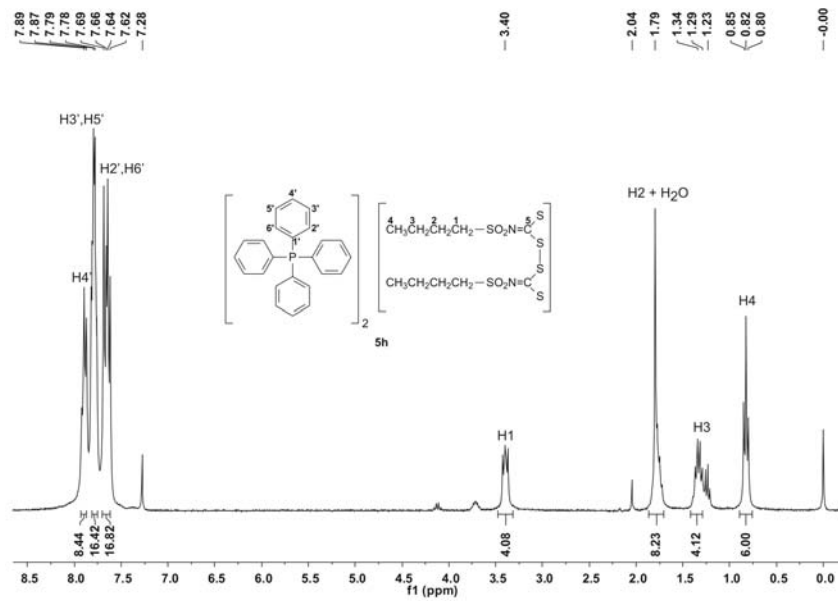
Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do bis(etilsulfoniltiocarbimoi)dissulfeto de tetrafenilfosfônio monidratado **5g** ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz)



Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do bis(etilsulfoniltiocarbimoi)dissulfeto de tetrafenilfosfônio monidratado **5g** ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)



Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do bis(butilsulfoniltiocarbimol)dissulfeto de tetrafenilfosfônio **5h** ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz)



Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do bis(butilsulfoniltiocarbimol)dissulfeto de tetrafenilfosfônio **5h** ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)

## 7 ANEXO III: MATERIAL SUPLEMENTAR – EXPERIMENTOS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Material suplementar do 4-bromofenilditiocarbimato de potássio diidratado **3d**

supplementary materials

### NOT FOUND

(k2c)

#### Crystal data

$C_7H_8BrK_2NO_4S_3$

$M_r = 424.43$

Monoclinic,  $P2_1/c$

Hall symbol: -P 2ybc

$a = 6.1869$  (12) Å

$b = 7.2241$  (14) Å

$c = 31.941$  (6) Å

$\beta = 90.42$  (3)°

$V = 1427.6$  (5) Å<sup>3</sup>

$Z = 4$

$F_{000} = 840$

$D_x = 1.975$  Mg m<sup>-3</sup>

$D_m = 1.97$  Mg m<sup>-3</sup>

$D_m$  measured by floatation

Mo  $K\alpha$  radiation

$\lambda = 0.71073$  Å

Cell parameters from 1272 reflections

$\theta = 2.9$ – $28.6^\circ$

$\mu = 3.90$  mm<sup>-1</sup>

$T = 295$  (2) K

Parallelepiped, yellow

$0.28 \times 0.14 \times 0.11$  mm

#### Data collection

KUMA KM-4 with area CCD detector diffractometer

Radiation source: fine-focus sealed tube

Monochromator: graphite

Detector resolution: 1024x1024 with blocks 2x2 pixels mm<sup>-1</sup>

$T = 295$ (2) K

$\omega$ -scan

Absorption correction: numerical

CrysAlis CCD, Version 171.31.8 (Oxford Diffraction, 2006)

$T_{\min} = 0.418$ ,  $T_{\max} = 0.676$

16622 measured reflections

3365 independent reflections

1905 reflections with  $I > 2\sigma(I)$

$R_{\text{int}} = 0.082$

$\theta_{\max} = 28.6^\circ$

$\theta_{\min} = 2.9^\circ$

$h = -8 \rightarrow 8$

$k = -9 \rightarrow 9$

$l = -43 \rightarrow 43$

#### Refinement

Refinement on  $F^2$

Least-squares matrix: full

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.074$

$wR(F^2) = 0.130$

$S = 1.03$

Secondary atom site location: difference Fourier map

Hydrogen site location: inferred from neighbouring sites

H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement

$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.020P)^2 + 1.680P]$

where  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.002$

sup-1

## supplementary materials

3365 reflections	$\Delta\rho_{\max} = 0.72 \text{ e \AA}^{-3}$
175 parameters	$\Delta\rho_{\min} = -0.54 \text{ e \AA}^{-3}$
Primary atom site location: structure-invariant direct methods	Extinction correction: none

### Special details

**Geometry.** All e.s.d.'s (except the e.s.d. in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell e.s.d.'s are taken into account individually in the estimation of e.s.d.'s in distances, angles and torsion angles; correlations between e.s.d.'s in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell e.s.d.'s is used for estimating e.s.d.'s involving l.s. planes.

**Refinement.** Refinement of  $F^2$  against ALL reflections. The weighted  $R$ -factor  $wR$  and goodness of fit  $S$  are based on  $F^2$ , conventional  $R$ -factors  $R$  are based on  $F$ , with  $F$  set to zero for negative  $F^2$ . The threshold expression of  $F^2 > \sigma(F^2)$  is used only for calculating  $R$ -factors(gt) etc. and is not relevant to the choice of reflections for refinement.  $R$ -factors based on  $F^2$  are statistically about twice as large as those based on  $F$ , and  $R$ -factors based on ALL data will be even larger.

### Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ )

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
K1	-0.2690 (3)	0.3535 (3)	0.02775 (5)	0.0387 (4)
K2	-0.3310 (3)	-0.2302 (2)	0.10736 (6)	0.0361 (4)
Br1	0.50257 (14)	0.35100 (13)	0.29026 (3)	0.0429 (3)
C1	0.0823 (11)	0.2668 (10)	0.1709 (2)	0.0271 (17)
C2	0.2910 (12)	0.3383 (12)	0.1680 (2)	0.038 (2)
H2	0.3488	0.3683	0.1421	0.045*
C3	0.4098 (12)	0.3637 (11)	0.2039 (2)	0.0348 (19)
H3	0.5477	0.4144	0.2024	0.042*
C4	0.3260 (13)	0.3144 (10)	0.2423 (2)	0.0319 (19)
C5	0.1233 (13)	0.2438 (12)	0.2451 (2)	0.037 (2)
H5	0.0674	0.2131	0.2712	0.045*
C6	0.0010 (12)	0.2176 (11)	0.2096 (2)	0.0338 (19)
H6	-0.1367	0.1668	0.2116	0.041*
S3	-0.0792 (3)	0.2480 (3)	0.12515 (6)	0.0277 (4)
O1	-0.2499 (8)	0.1167 (7)	0.13243 (16)	0.0358 (13)
O2	-0.1557 (8)	0.4321 (7)	0.11501 (16)	0.0370 (14)
N1	0.0779 (9)	0.1961 (8)	0.08674 (16)	0.0267 (15)
C7	0.1832 (10)	0.0323 (10)	0.0847 (2)	0.0236 (17)
S1	0.1697 (3)	-0.1428 (3)	0.12082 (6)	0.0310 (5)
S2	0.3423 (3)	0.0047 (3)	0.04096 (6)	0.0336 (5)
O3	0.3393 (10)	0.5087 (8)	0.05540 (17)	0.0398 (14)
H1O3	0.273 (13)	0.413 (7)	0.061 (3)	0.060*
H2O3	0.326 (14)	0.584 (9)	0.0744 (19)	0.060*
O4	-0.1204 (10)	0.7209 (9)	0.02627 (11)	0.0461 (15)
H1O4	-0.009 (9)	0.771 (12)	0.035 (3)	0.069*
H2O4	-0.174 (14)	0.790 (11)	0.009 (2)	0.069*

## supplementary materials

*Atomic displacement parameters (Å<sup>2</sup>)*

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
K1	0.0470 (10)	0.0377 (11)	0.0314 (9)	0.0074 (10)	-0.0004 (8)	-0.0012 (9)
K2	0.0284 (9)	0.0315 (10)	0.0483 (11)	0.0053 (8)	-0.0010 (8)	-0.0052 (9)
Br1	0.0519 (5)	0.0447 (6)	0.0321 (4)	-0.0024 (5)	-0.0087 (4)	-0.0048 (4)
C1	0.032 (4)	0.025 (4)	0.024 (4)	0.005 (4)	0.001 (3)	-0.007 (3)
C2	0.037 (5)	0.041 (5)	0.035 (4)	-0.005 (4)	0.001 (4)	0.000 (4)
C3	0.031 (4)	0.029 (5)	0.044 (5)	0.001 (4)	0.001 (4)	0.000 (4)
C4	0.047 (5)	0.025 (5)	0.023 (4)	0.007 (4)	-0.011 (4)	-0.002 (3)
C5	0.048 (5)	0.045 (5)	0.019 (4)	-0.006 (4)	0.012 (4)	0.001 (4)
C6	0.030 (4)	0.045 (5)	0.026 (4)	-0.006 (4)	0.003 (3)	0.001 (4)
S3	0.0309 (10)	0.0249 (11)	0.0275 (10)	0.0039 (9)	-0.0006 (8)	-0.0019 (9)
O1	0.028 (3)	0.029 (3)	0.051 (3)	0.001 (3)	0.002 (2)	-0.011 (3)
O2	0.046 (3)	0.025 (3)	0.040 (3)	0.015 (3)	-0.009 (3)	-0.001 (3)
N1	0.037 (4)	0.026 (4)	0.016 (3)	0.004 (3)	-0.001 (3)	-0.002 (3)
C7	0.015 (3)	0.028 (5)	0.028 (4)	-0.004 (3)	-0.005 (3)	-0.003 (3)
S1	0.0285 (10)	0.0279 (11)	0.0366 (11)	0.0043 (9)	0.0026 (8)	0.0078 (10)
S2	0.0392 (11)	0.0319 (12)	0.0297 (10)	0.0054 (10)	0.0091 (9)	-0.0010 (9)
O3	0.051 (4)	0.032 (4)	0.037 (3)	0.001 (3)	0.007 (3)	-0.001 (3)
O4	0.047 (4)	0.049 (4)	0.042 (4)	-0.003 (3)	-0.012 (3)	-0.001 (3)

*Geometric parameters (Å, °)*

K1—O4	2.809 (7)	C2—H2	0.9300
K1—O3 <sup>i</sup>	2.818 (6)	C3—C4	1.381 (10)
K1—O3 <sup>ii</sup>	2.866 (6)	C3—H3	0.9300
K1—O2	2.925 (5)	C4—C5	1.357 (10)
K1—O4 <sup>ii</sup>	3.022 (7)	C5—C6	1.372 (10)
K1—N1	3.064 (6)	C5—H5	0.9300
K1—S3	3.404 (3)	C6—H6	0.9300
K1—S2 <sup>iii</sup>	3.421 (3)	S3—O1	1.440 (5)
K1—S2 <sup>i</sup>	3.511 (3)	S3—O2	1.447 (5)
K1—K2 <sup>iv</sup>	3.959 (3)	S3—N1	1.615 (6)
K1—K1 <sup>v</sup>	3.964 (4)	O2—K2 <sup>iv</sup>	2.681 (5)
K1—K1 <sup>ii</sup>	4.334 (4)	N1—C7	1.353 (9)
K2—O1	2.677 (5)	C7—S1	1.714 (7)
K2—O2 <sup>vi</sup>	2.681 (5)	C7—S2	1.727 (7)
K2—O4 <sup>vi</sup>	2.929 (7)	S1—K2 <sup>vi</sup>	3.185 (2)
K2—S1 <sup>i</sup>	3.185 (2)	S2—K2 <sup>vi</sup>	3.376 (3)
K2—S1	3.187 (3)	S2—K1 <sup>iii</sup>	3.421 (3)
K2—O3 <sup>vii</sup>	3.228 (6)	S2—K1 <sup>vi</sup>	3.511 (3)
K2—S2 <sup>i</sup>	3.376 (3)	O3—K1 <sup>vi</sup>	2.818 (6)
K2—Br1 <sup>viii</sup>	3.495 (2)	O3—K1 <sup>ii</sup>	2.866 (6)
K2—K1 <sup>vi</sup>	3.959 (3)	O3—K2 <sup>viii</sup>	3.228 (6)

sup-3

## supplementary materials

K2—K1 <sup>ix</sup>	5.038 (3)	O3—H1O3	0.82 (4)
Br1—C4	1.894 (7)	O3—H2O3	0.82 (4)
Br1—K2 <sup>x</sup>	3.495 (2)	O4—K2 <sup>iv</sup>	2.929 (7)
C1—C6	1.386 (9)	O4—K1 <sup>ii</sup>	3.022 (7)
C1—C2	1.394 (10)	O4—H1O4	0.82 (5)
C1—S3	1.769 (7)	O4—H2O4	0.82 (5)
C2—C3	1.369 (10)		
O4—K1—O3 <sup>i</sup>	84.93 (18)	O2 <sup>vi</sup> —K2—K1 <sup>vi</sup>	47.63 (11)
O4—K1—O3 <sup>ii</sup>	72.78 (17)	O4 <sup>vi</sup> —K2—K1 <sup>vi</sup>	45.13 (13)
O3 <sup>i</sup> —K1—O3 <sup>ii</sup>	91.56 (16)	S1 <sup>i</sup> —K2—K1 <sup>vi</sup>	109.63 (7)
O4—K1—O2	75.90 (17)	S1—K2—K1 <sup>vi</sup>	97.96 (6)
O3 <sup>i</sup> —K1—O2	79.91 (16)	O3 <sup>vii</sup> —K2—K1 <sup>vi</sup>	44.75 (11)
O3 <sup>ii</sup> —K1—O2	148.14 (17)	S2 <sup>i</sup> —K2—K1 <sup>vi</sup>	92.21 (6)
O4—K1—O4 <sup>ii</sup>	84.0 (2)	Br1 <sup>viii</sup> —K2—K1 <sup>vi</sup>	139.46 (6)
O3 <sup>i</sup> —K1—O4 <sup>ii</sup>	160.18 (18)	O1—K2—K1	48.69 (12)
O3 <sup>ii</sup> —K1—O4 <sup>ii</sup>	69.45 (17)	O2 <sup>vi</sup> —K2—K1	142.26 (13)
O2—K1—O4 <sup>ii</sup>	113.08 (16)	O4 <sup>vi</sup> —K2—K1	67.12 (13)
O4—K1—N1	97.63 (17)	S1 <sup>i</sup> —K2—K1	88.82 (6)
O3 <sup>i</sup> —K1—N1	123.70 (17)	S1—K2—K1	79.71 (6)
O3 <sup>ii</sup> —K1—N1	143.07 (17)	O3 <sup>vii</sup> —K2—K1	106.57 (11)
O2—K1—N1	47.47 (14)	S2 <sup>i</sup> —K2—K1	45.27 (5)
O4 <sup>ii</sup> —K1—N1	74.18 (16)	Br1 <sup>viii</sup> —K2—K1	111.33 (5)
O4—K1—S3	96.66 (13)	K1 <sup>vi</sup> —K2—K1	108.03 (5)
O3 <sup>i</sup> —K1—S3	95.41 (13)	O1—K2—K1 <sup>ix</sup>	120.77 (12)
O3 <sup>ii</sup> —K1—S3	166.81 (14)	O2 <sup>vi</sup> —K2—K1 <sup>ix</sup>	96.49 (12)
O2—K1—S3	24.99 (10)	O4 <sup>vi</sup> —K2—K1 <sup>ix</sup>	55.96 (12)
O4 <sup>ii</sup> —K1—S3	102.17 (12)	S1 <sup>i</sup> —K2—K1 <sup>ix</sup>	71.34 (6)
N1—K1—S3	28.29 (11)	S1—K2—K1 <sup>ix</sup>	128.42 (6)
O4—K1—S2 <sup>iii</sup>	138.22 (14)	O3 <sup>vii</sup> —K2—K1 <sup>ix</sup>	31.99 (10)
O3 <sup>i</sup> —K1—S2 <sup>iii</sup>	113.07 (14)	S2 <sup>i</sup> —K2—K1 <sup>ix</sup>	42.50 (5)
O3 <sup>ii</sup> —K1—S2 <sup>iii</sup>	69.50 (13)	Br1 <sup>viii</sup> —K2—K1 <sup>ix</sup>	132.88 (5)
O2—K1—S2 <sup>iii</sup>	141.98 (12)	K1 <sup>vi</sup> —K2—K1 <sup>ix</sup>	50.57 (5)
O4 <sup>ii</sup> —K1—S2 <sup>iii</sup>	66.53 (12)	K1—K2—K1 <sup>ix</sup>	75.50 (4)
N1—K1—S2 <sup>iii</sup>	101.70 (12)	C4—Br1—K2 <sup>x</sup>	123.8 (2)
S3—K1—S2 <sup>iii</sup>	117.40 (7)	C6—C1—C2	119.7 (7)
O4—K1—S2 <sup>i</sup>	154.78 (15)	C6—C1—S3	120.8 (6)
O3 <sup>i</sup> —K1—S2 <sup>i</sup>	69.92 (13)	C2—C1—S3	119.5 (6)
O3 <sup>ii</sup> —K1—S2 <sup>i</sup>	105.13 (13)	C3—C2—C1	119.1 (7)
O2—K1—S2 <sup>i</sup>	100.62 (12)	C3—C2—H2	120.4
O4 <sup>ii</sup> —K1—S2 <sup>i</sup>	119.39 (14)	C1—C2—H2	120.4
N1—K1—S2 <sup>i</sup>	97.88 (13)	C2—C3—C4	120.4 (7)

sup-4

## supplementary materials

S3—K1—S2 <sup>i</sup>	87.80 (6)	C2—C3—H3	119.8
S2 <sup>iii</sup> —K1—S2 <sup>i</sup>	56.40 (7)	C4—C3—H3	119.8
O4—K1—K2 <sup>iv</sup>	47.65 (14)	C5—C4—C3	120.6 (7)
O3 <sup>i</sup> —K1—K2 <sup>iv</sup>	53.75 (13)	C5—C4—Br1	121.7 (6)
O3 <sup>ii</sup> —K1—K2 <sup>iv</sup>	108.46 (13)	C3—C4—Br1	117.7 (6)
O2—K1—K2 <sup>iv</sup>	42.62 (10)	C4—C5—C6	120.0 (7)
O4 <sup>ii</sup> —K1—K2 <sup>iv</sup>	125.68 (13)	C4—C5—H5	120.0
N1—K1—K2 <sup>iv</sup>	87.57 (11)	C6—C5—H5	120.0
S3—K1—K2 <sup>iv</sup>	67.51 (5)	C5—C6—C1	120.1 (7)
S2 <sup>iii</sup> —K1—K2 <sup>iv</sup>	166.82 (7)	C5—C6—H6	120.0
S2 <sup>i</sup> —K1—K2 <sup>iv</sup>	113.48 (6)	C1—C6—H6	120.0
O4—K1—K1 <sup>v</sup>	73.93 (13)	O1—S3—O2	113.7 (3)
O3 <sup>i</sup> —K1—K1 <sup>v</sup>	46.28 (12)	O1—S3—N1	114.6 (3)
O3 <sup>ii</sup> —K1—K1 <sup>v</sup>	45.28 (12)	O2—S3—N1	103.9 (3)
O2—K1—K1 <sup>v</sup>	119.31 (12)	O1—S3—C1	109.1 (3)
O4 <sup>ii</sup> —K1—K1 <sup>v</sup>	114.51 (13)	O2—S3—C1	107.2 (3)
N1—K1—K1 <sup>v</sup>	166.51 (13)	N1—S3—C1	107.8 (3)
S3—K1—K1 <sup>v</sup>	140.44 (8)	O1—S3—K1	92.7 (2)
S2 <sup>iii</sup> —K1—K1 <sup>v</sup>	91.45 (7)	O2—S3—K1	58.7 (2)
S2 <sup>i</sup> —K1—K1 <sup>v</sup>	86.83 (7)	N1—S3—K1	64.1 (2)
K2 <sup>iv</sup> —K1—K1 <sup>v</sup>	78.97 (6)	C1—S3—K1	157.9 (3)
O4—K1—K1 <sup>ii</sup>	43.89 (14)	S3—O1—K2	134.8 (3)
O3 <sup>i</sup> —K1—K1 <sup>ii</sup>	126.77 (14)	S3—O2—K2 <sup>iv</sup>	171.1 (3)
O3 <sup>ii</sup> —K1—K1 <sup>ii</sup>	64.11 (13)	S3—O2—K1	96.4 (2)
O2—K1—K1 <sup>ii</sup>	96.63 (13)	K2 <sup>iv</sup> —O2—K1	89.75 (15)
O4 <sup>ii</sup> —K1—K1 <sup>ii</sup>	40.13 (13)	C7—N1—S3	122.1 (5)
N1—K1—K1 <sup>ii</sup>	84.03 (12)	C7—N1—K1	129.1 (4)
S3—K1—K1 <sup>ii</sup>	102.84 (7)	S3—N1—K1	87.6 (2)
S2 <sup>iii</sup> —K1—K1 <sup>ii</sup>	101.86 (7)	N1—C7—S1	126.0 (5)
S2 <sup>i</sup> —K1—K1 <sup>ii</sup>	158.18 (8)	N1—C7—S2	114.6 (5)
K2 <sup>iv</sup> —K1—K1 <sup>ii</sup>	88.28 (6)	S1—C7—S2	119.4 (4)
K1 <sup>v</sup> —K1—K1 <sup>ii</sup>	96.30 (8)	C7—S1—K2 <sup>iii</sup>	90.2 (2)
O1—K2—O2 <sup>vi</sup>	138.57 (16)	C7—S1—K2	96.2 (2)
O1—K2—O4 <sup>vi</sup>	107.08 (17)	K2 <sup>iii</sup> —S1—K2	152.26 (10)
O2 <sup>vi</sup> —K2—O4 <sup>vi</sup>	77.78 (17)	C7—S2—K2 <sup>iii</sup>	83.8 (2)
O1—K2—S1 <sup>i</sup>	87.37 (12)	C7—S2—K1 <sup>iii</sup>	122.2 (3)
O2 <sup>vi</sup> —K2—S1 <sup>i</sup>	124.08 (13)	K2 <sup>iii</sup> —S2—K1 <sup>iii</sup>	95.67 (7)
O4 <sup>vi</sup> —K2—S1 <sup>i</sup>	125.56 (13)	C7—S2—K1 <sup>iii</sup>	114.2 (3)
O1—K2—S1	66.06 (11)	K2 <sup>iii</sup> —S2—K1 <sup>iii</sup>	91.65 (7)
O2 <sup>vi</sup> —K2—S1	77.04 (13)	K1 <sup>iii</sup> —S2—K1 <sup>iii</sup>	123.60 (7)
O4 <sup>vi</sup> —K2—S1	72.84 (12)	K1 <sup>iii</sup> —O3—K1 <sup>ii</sup>	88.44 (16)

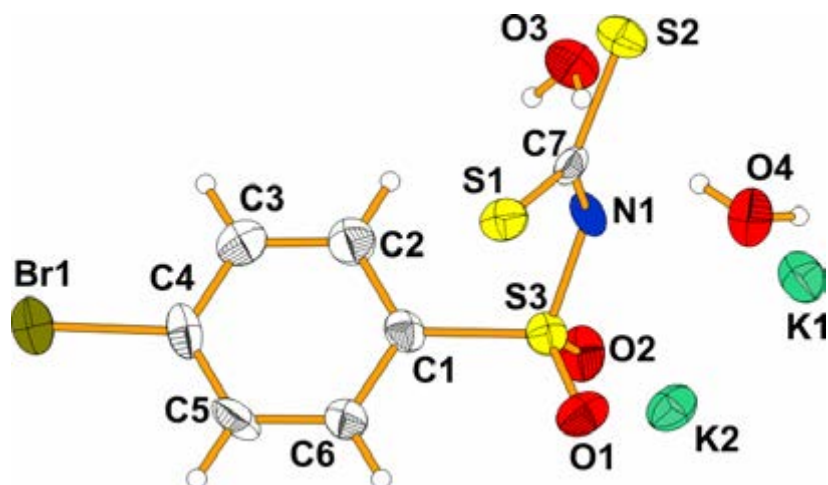
sup-5



supplementary materials

S1 <sup>i</sup> —K2—S1	152.26 (10)	K1 <sup>xi</sup> —O3—K2 <sup>xii</sup>	81.50 (16)
O1—K2—O3 <sup>vii</sup>	144.79 (16)	K1 <sup>ii</sup> —O3—K2 <sup>xii</sup>	111.38 (19)
O2 <sup>vi</sup> —K2—O3 <sup>vii</sup>	76.63 (16)	K1 <sup>xi</sup> —O3—H1O3	99 (6)
O4 <sup>vi</sup> —K2—O3 <sup>vii</sup>	76.02 (16)	K1 <sup>ii</sup> —O3—H1O3	115 (7)
S1 <sup>i</sup> —K2—O3 <sup>vii</sup>	64.89 (11)	K2 <sup>xii</sup> —O3—H1O3	134 (7)
S1—K2—O3 <sup>vii</sup>	142.63 (12)	K1 <sup>xi</sup> —O3—H2O3	126 (7)
O1—K2—S2 <sup>i</sup>	80.08 (12)	K1 <sup>ii</sup> —O3—H2O3	116 (6)
O2 <sup>vi</sup> —K2—S2 <sup>i</sup>	139.00 (13)	K2 <sup>xii</sup> —O3—H2O3	45 (6)
O4 <sup>vi</sup> —K2—S2 <sup>i</sup>	76.91 (13)	H1O3—O3—H2O3	110 (9)
S1 <sup>i</sup> —K2—S2 <sup>i</sup>	53.74 (6)	K1—O4—K2 <sup>iv</sup>	87.22 (18)
S1—K2—S2 <sup>i</sup>	124.20 (8)	K1—O4—K1 <sup>ii</sup>	96.0 (2)
O3 <sup>vii</sup> —K2—S2 <sup>i</sup>	66.27 (12)	K2 <sup>iv</sup> —O4—K1 <sup>ii</sup>	152.6 (2)
O1—K2—Br1 <sup>viii</sup>	67.71 (12)	K1—O4—H1O4	133 (7)
O2 <sup>vi</sup> —K2—Br1 <sup>viii</sup>	101.12 (12)	K2 <sup>iv</sup> —O4—H1O4	92 (7)
O4 <sup>vi</sup> —K2—Br1 <sup>viii</sup>	170.98 (13)	K1 <sup>ii</sup> —O4—H1O4	66 (7)
S1 <sup>i</sup> —K2—Br1 <sup>viii</sup>	62.55 (5)	K1—O4—H2O4	117 (7)
S1—K2—Br1 <sup>viii</sup>	98.16 (6)	K2 <sup>iv</sup> —O4—H2O4	111 (7)
O3 <sup>vii</sup> —K2—Br1 <sup>viii</sup>	112.58 (11)	K1 <sup>ii</sup> —O4—H2O4	92 (7)
S2 <sup>i</sup> —K2—Br1 <sup>viii</sup>	108.60 (6)	H1O4—O4—H2O4	107 (10)
O1—K2—K1 <sup>vi</sup>	152.17 (13)		

Symmetry codes: (i)  $x-1, y, z$ ; (ii)  $-x, -y+1, -z$ ; (iii)  $-x, -y, -z$ ; (iv)  $x, y+1, z$ ; (v)  $-x-1, -y+1, -z$ ; (vi)  $x, y-1, z$ ; (vii)  $x-1, y-1, z$ ; (viii)  $-x, y-1/2, -z+1/2$ ; (ix)  $-x-1, -y, -z$ ; (x)  $-x, y+1/2, -z+1/2$ ; (xi)  $x+1, y, z$ ; (xii)  $x+1, y+1, z$ .



Material suplementar do 4-iodofenilsulfonilditiocarbimato de potássio **3e**

## supplementary materials

## NOT FOUND

## (k2b)

## Crystal data

C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>IK<sub>2</sub>NO<sub>4</sub>S<sub>3</sub>M<sub>r</sub> = 471.42Monoclinic, P2<sub>1</sub>/c

Hall symbol: -P 2ybc

a = 16.155 (3) Å

b = 6.3794 (13) Å

c = 14.549 (3) Å

β = 91.86 (1)°

V = 1498.7 (5) Å<sup>3</sup>

Z = 4

F<sub>000</sub> = 912D<sub>x</sub> = 2.089 Mg m<sup>-3</sup>D<sub>m</sub> = 2.09 Mg m<sup>-3</sup>D<sub>m</sub> measured by floatation

Mo Kα radiation

λ = 0.71073 Å

Cell parameters from 1276 reflections

θ = 3.0–29.0°

μ = 3.11 mm<sup>-1</sup>

T = 295 (2) K

Parallelepiped, yellow

0.28 × 0.14 × 0.11 mm

## Data collection

KUMA KM-4 with area CCD detector diffractometer

Radiation source: fine-focus sealed tube

Monochromator: graphite

Detector resolution: 1024x1024 with blocks 2x2 pixels mm<sup>-1</sup>

T = 295(2) K

ω-scan

Absorption correction: numerical

CrysAlis Red, Version 171.31.8 (Oxford Diffraction, 2006)

T<sub>min</sub> = 0.480, T<sub>max</sub> = 0.728

18295 measured reflections

3712 independent reflections

2653 reflections with I &gt; 2σ(I)

R<sub>int</sub> = 0.044θ<sub>max</sub> = 29.0°θ<sub>min</sub> = 3.0°

h = -21→21

k = -8→5

l = -18→19

## Refinement

Refinement on F<sup>2</sup>

Least-squares matrix: full

R[F<sup>2</sup> > 2σ(F<sup>2</sup>)] = 0.032wR(F<sup>2</sup>) = 0.059

S = 1.02

Secondary atom site location: difference Fourier map

Hydrogen site location: inferred from neighbouring sites

H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement

w = 1/[σ<sup>2</sup>(F<sub>o</sub><sup>2</sup>) + (0.024P)<sup>2</sup>]where P = (F<sub>o</sub><sup>2</sup> + 2F<sub>c</sub><sup>2</sup>)/3(Δ/σ)<sub>max</sub> = 0.001

## supplementary materials

3712 reflections	$\Delta\rho_{\max} = 0.89 \text{ e \AA}^{-3}$
175 parameters	$\Delta\rho_{\min} = -0.87 \text{ e \AA}^{-3}$
Primary atom site location: structure-invariant direct methods	Extinction correction: none

### Special details

**Geometry.** All e.s.d.'s (except the e.s.d. in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell e.s.d.'s are taken into account individually in the estimation of e.s.d.'s in distances, angles and torsion angles; correlations between e.s.d.'s in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell e.s.d.'s is used for estimating e.s.d.'s involving l.s. planes.

**Refinement.** Refinement of  $F^2$  against ALL reflections. The weighted  $R$ -factor  $wR$  and goodness of fit  $S$  are based on  $F^2$ , conventional  $R$ -factors  $R$  are based on  $F$ , with  $F$  set to zero for negative  $F^2$ . The threshold expression of  $F^2 > \sigma(F^2)$  is used only for calculating  $R$ -factors(gt) etc. and is not relevant to the choice of reflections for refinement.  $R$ -factors based on  $F^2$  are statistically about twice as large as those based on  $F$ , and  $R$ -factors based on ALL data will be even larger.

### Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ )

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
K1	0.94257 (4)	0.17068 (12)	0.67672 (5)	0.0474 (2)
K2	0.78812 (4)	-0.84708 (10)	0.39109 (4)	0.03358 (16)
I1	0.425236 (13)	0.02844 (3)	0.628118 (16)	0.04449 (8)
C1	0.66741 (16)	-0.4155 (4)	0.62400 (18)	0.0258 (6)
C2	0.67517 (18)	-0.2122 (4)	0.6565 (2)	0.0326 (7)
H2	0.7268	-0.1596	0.6747	0.039*
C3	0.60517 (18)	-0.0882 (5)	0.6615 (2)	0.0349 (7)
H3	0.6095	0.0488	0.6830	0.042*
C4	0.52888 (17)	-0.1692 (4)	0.63451 (19)	0.0295 (7)
C5	0.52129 (18)	-0.3744 (5)	0.6059 (2)	0.0363 (7)
H5	0.4693	-0.4297	0.5909	0.044*
C6	0.59097 (18)	-0.4973 (4)	0.5996 (2)	0.0336 (7)
H6	0.5864	-0.6349	0.5790	0.040*
S3	0.75653 (4)	-0.57513 (11)	0.61686 (5)	0.02758 (17)
O1	0.73724 (13)	-0.7485 (3)	0.55664 (13)	0.0367 (5)
O2	0.78083 (12)	-0.6374 (3)	0.70952 (13)	0.0386 (5)
N1	0.83203 (13)	-0.4296 (3)	0.58598 (15)	0.0273 (5)
C7	0.83280 (16)	-0.3288 (4)	0.50487 (18)	0.0250 (6)
S1	0.75896 (5)	-0.34739 (11)	0.41794 (5)	0.02992 (17)
S2	0.91817 (5)	-0.16878 (12)	0.49107 (5)	0.03322 (18)
O3	1.05780 (15)	-0.3528 (4)	0.63188 (15)	0.0516 (6)
H31	1.066 (2)	-0.469 (3)	0.611 (2)	0.077*
H32	1.0202 (17)	-0.304 (5)	0.600 (2)	0.077*
O4	1.09709 (15)	-0.7274 (4)	0.75363 (16)	0.0523 (6)
H41	1.114 (2)	-0.802 (5)	0.7963 (19)	0.078*
H42	1.1329 (18)	-0.726 (6)	0.715 (2)	0.078*

sup-2

---

**supplementary materials**
*Atomic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ )*

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
K1	0.0381 (4)	0.0672 (5)	0.0371 (4)	0.0023 (4)	0.0034 (3)	0.0012 (4)
K2	0.0437 (4)	0.0319 (4)	0.0254 (3)	0.0013 (3)	0.0048 (3)	-0.0016 (3)
I1	0.03128 (12)	0.04814 (15)	0.05433 (15)	0.00670 (10)	0.00566 (10)	-0.00461 (11)
C1	0.0279 (15)	0.0307 (16)	0.0191 (14)	0.0005 (13)	0.0059 (12)	-0.0010 (12)
C2	0.0250 (15)	0.0348 (17)	0.0379 (18)	-0.0052 (13)	0.0018 (13)	-0.0021 (14)
C3	0.0355 (17)	0.0277 (17)	0.0417 (19)	-0.0019 (14)	0.0042 (14)	-0.0046 (14)
C4	0.0267 (15)	0.0346 (18)	0.0273 (16)	0.0033 (13)	0.0046 (12)	0.0037 (13)
C5	0.0274 (16)	0.0421 (19)	0.0392 (18)	-0.0065 (14)	-0.0018 (14)	-0.0008 (16)
C6	0.0379 (17)	0.0293 (17)	0.0334 (17)	-0.0042 (14)	0.0003 (13)	-0.0080 (14)
S3	0.0326 (4)	0.0304 (4)	0.0201 (4)	0.0028 (3)	0.0062 (3)	0.0044 (3)
O1	0.0505 (13)	0.0281 (11)	0.0323 (12)	-0.0014 (10)	0.0133 (10)	-0.0025 (9)
O2	0.0445 (13)	0.0469 (13)	0.0246 (11)	0.0084 (11)	0.0064 (9)	0.0115 (10)
N1	0.0255 (12)	0.0343 (14)	0.0221 (12)	0.0005 (11)	0.0024 (10)	0.0034 (11)
C7	0.0261 (14)	0.0253 (15)	0.0241 (14)	0.0045 (12)	0.0061 (12)	-0.0024 (12)
S1	0.0351 (4)	0.0284 (4)	0.0260 (4)	-0.0014 (3)	-0.0042 (3)	0.0024 (3)
S2	0.0278 (4)	0.0399 (5)	0.0321 (4)	-0.0052 (3)	0.0029 (3)	0.0048 (4)
O3	0.0490 (15)	0.0631 (17)	0.0425 (15)	0.0203 (13)	-0.0011 (11)	0.0039 (12)
O4	0.0431 (15)	0.0783 (19)	0.0358 (15)	0.0120 (14)	0.0060 (11)	0.0126 (13)

*Geometric parameters ( $\text{\AA}$ ,  $^\circ$ )*

K1—O4 <sup>i</sup>	2.779 (3)	C2—H2	0.9300
K1—O3 <sup>ii</sup>	2.789 (2)	C3—C4	1.382 (4)
K1—O4 <sup>iii</sup>	2.816 (3)	C3—H3	0.9300
K1—O2 <sup>i</sup>	2.939 (2)	C4—C5	1.378 (4)
K1—N1 <sup>i</sup>	3.359 (2)	C5—C6	1.377 (4)
K1—S2 <sup>iiii</sup>	3.3732 (14)	C5—H5	0.9300
K1—S2	3.4744 (12)	C6—H6	0.9300
K1—S3 <sup>i</sup>	3.5003 (12)	S3—O1	1.439 (2)
K1—K2 <sup>iv</sup>	4.2104 (15)	S3—O2	1.4474 (19)
K1—K1 <sup>ii</sup>	4.2316 (12)	S3—N1	1.608 (2)
K1—K1 <sup>v</sup>	4.2316 (12)	S3—K1 <sup>viii</sup>	3.5003 (12)
K1—K2 <sup>i</sup>	4.7786 (17)	O2—K2 <sup>vi</sup>	2.643 (2)
K2—O2 <sup>vi</sup>	2.643 (2)	O2—K1 <sup>viii</sup>	2.939 (2)
K2—O1	2.646 (2)	N1—C7	1.345 (3)
K2—O3 <sup>vii</sup>	2.826 (3)	N1—K1 <sup>viii</sup>	3.359 (2)
K2—S2 <sup>viii</sup>	3.2471 (12)	C7—S1	1.714 (3)
K2—S1	3.2478 (11)	C7—S2	1.733 (3)
K2—S1 <sup>viii</sup>	3.2516 (11)	S1—K2 <sup>i</sup>	3.2516 (11)
K2—I1 <sup>ix</sup>	3.6380 (10)	S2—K2 <sup>i</sup>	3.2471 (12)
K2—S3	3.7642 (11)	S2—K1 <sup>iii</sup>	3.3732 (14)

---

**supplementary materials**


---

K2—K1 <sup>x</sup>	4.2104 (15)	O3—K1 <sup>v</sup>	2.789 (2)
K2—K1 <sup>viii</sup>	4.7786 (17)	O3—K2 <sup>vii</sup>	2.826 (3)
K2—K1 <sup>vii</sup>	4.9441 (13)	O3—H31	0.81 (3)
I1—C4	2.096 (3)	O3—H32	0.82 (3)
I1—K2 <sup>ix</sup>	3.6380 (10)	O4—K1 <sup>viii</sup>	2.779 (3)
C1—C6	1.377 (4)	O4—K1 <sup>v</sup>	2.816 (3)
C1—C2	1.384 (4)	O4—H41	0.82 (3)
C1—S3	1.769 (3)	O4—H42	0.82 (3)
C2—C3	1.384 (4)		
O4 <sup>i</sup> —K1—O3 <sup>ii</sup>	69.00 (7)	I1 <sup>ix</sup> —K2—S3	93.36 (3)
O4 <sup>i</sup> —K1—O4 <sup>ii</sup>	106.14 (7)	O2 <sup>vi</sup> —K2—K1 <sup>x</sup>	43.75 (5)
O3 <sup>ii</sup> —K1—O4 <sup>ii</sup>	65.44 (7)	O1—K2—K1 <sup>x</sup>	145.08 (5)
O4 <sup>i</sup> —K1—O2 <sup>i</sup>	128.97 (7)	O3 <sup>vii</sup> —K2—K1 <sup>x</sup>	41.09 (5)
O3 <sup>ii</sup> —K1—O2 <sup>i</sup>	80.18 (7)	S2 <sup>viii</sup> —K2—K1 <sup>x</sup>	96.34 (3)
O4 <sup>ii</sup> —K1—O2 <sup>i</sup>	95.94 (7)	S1—K2—K1 <sup>x</sup>	85.33 (2)
O4 <sup>i</sup> —K1—N1 <sup>i</sup>	116.10 (7)	S1 <sup>viii</sup> —K2—K1 <sup>x</sup>	116.29 (2)
O3 <sup>ii</sup> —K1—N1 <sup>i</sup>	114.51 (7)	I1 <sup>ix</sup> —K2—K1 <sup>x</sup>	127.66 (3)
O4 <sup>ii</sup> —K1—N1 <sup>i</sup>	134.57 (7)	S3—K2—K1 <sup>x</sup>	128.59 (3)
O2 <sup>i</sup> —K1—N1 <sup>i</sup>	44.21 (5)	O2 <sup>vi</sup> —K2—K1 <sup>viii</sup>	151.09 (5)
O4 <sup>i</sup> —K1—S2 <sup>iii</sup>	71.39 (5)	O1—K2—K1 <sup>viii</sup>	51.07 (5)
O3 <sup>ii</sup> —K1—S2 <sup>iii</sup>	138.21 (6)	O3 <sup>vii</sup> —K2—K1 <sup>viii</sup>	69.83 (5)
O4 <sup>ii</sup> —K1—S2 <sup>iii</sup>	114.97 (6)	S2 <sup>viii</sup> —K2—K1 <sup>viii</sup>	46.64 (2)
O2 <sup>i</sup> —K1—S2 <sup>iii</sup>	137.43 (5)	S1—K2—K1 <sup>viii</sup>	86.89 (2)
N1 <sup>i</sup> —K1—S2 <sup>iii</sup>	94.41 (5)	S1 <sup>viii</sup> —K2—K1 <sup>viii</sup>	89.57 (2)
O4 <sup>i</sup> —K1—S2	122.44 (6)	I1 <sup>ix</sup> —K2—K1 <sup>viii</sup>	122.75 (3)
O3 <sup>ii</sup> —K1—S2	137.64 (6)	S3—K2—K1 <sup>viii</sup>	46.525 (19)
O4 <sup>ii</sup> —K1—S2	72.31 (5)	K1 <sup>x</sup> —K2—K1 <sup>viii</sup>	109.43 (3)
O2 <sup>i</sup> —K1—S2	107.87 (5)	O2 <sup>vi</sup> —K2—K1 <sup>vii</sup>	78.21 (5)
N1 <sup>i</sup> —K1—S2	97.02 (5)	O1—K2—K1 <sup>vii</sup>	125.61 (5)
S2 <sup>iii</sup> —K1—S2	59.78 (3)	O3 <sup>vii</sup> —K2—K1 <sup>vii</sup>	51.73 (5)
O4 <sup>i</sup> —K1—S3 <sup>i</sup>	138.13 (7)	S2 <sup>viii</sup> —K2—K1 <sup>vii</sup>	42.67 (2)
O3 <sup>ii</sup> —K1—S3 <sup>i</sup>	104.10 (6)	S1—K2—K1 <sup>vii</sup>	124.46 (2)
O4 <sup>ii</sup> —K1—S3 <sup>i</sup>	107.68 (6)	S1 <sup>viii</sup> —K2—K1 <sup>vii</sup>	75.28 (2)
O2 <sup>i</sup> —K1—S3 <sup>i</sup>	24.01 (4)	I1 <sup>ix</sup> —K2—K1 <sup>vii</sup>	133.60 (2)
N1 <sup>i</sup> —K1—S3 <sup>i</sup>	27.02 (4)	S3—K2—K1 <sup>vii</sup>	120.78 (3)
S2 <sup>iii</sup> —K1—S3 <sup>i</sup>	114.15 (3)	K1 <sup>x</sup> —K2—K1 <sup>vii</sup>	54.35 (2)
S2—K1—S3 <sup>i</sup>	91.17 (3)	K1 <sup>viii</sup> —K2—K1 <sup>vii</sup>	75.25 (3)
O4 <sup>i</sup> —K1—K2 <sup>iv</sup>	100.69 (6)	C4—I1—K2 <sup>ix</sup>	124.45 (8)
O3 <sup>ii</sup> —K1—K2 <sup>iv</sup>	41.76 (6)	C6—C1—C2	120.9 (3)
O4 <sup>ii</sup> —K1—K2 <sup>iv</sup>	80.05 (5)	C6—C1—S3	119.4 (2)
O2 <sup>i</sup> —K1—K2 <sup>iv</sup>	38.45 (4)	C2—C1—S3	119.6 (2)

---

**sup-4**

## supplementary materials

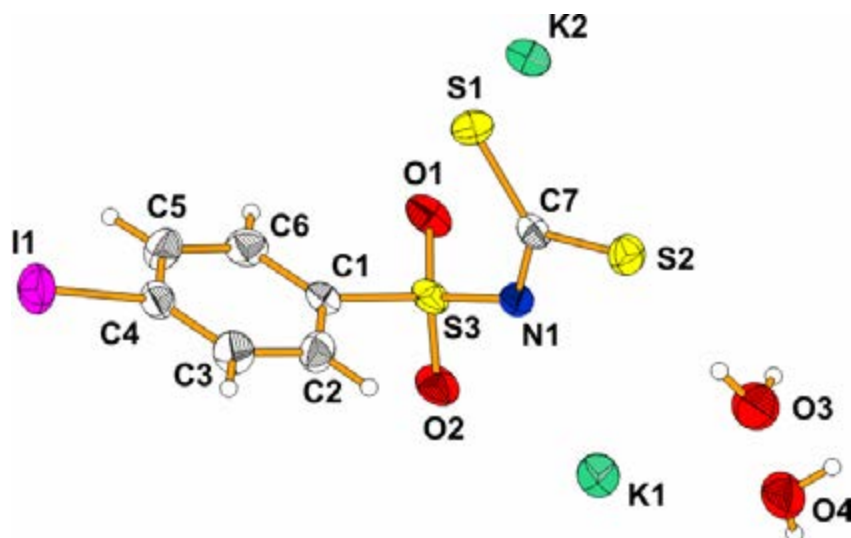
N1 <sup>i</sup> —K1—K2 <sup>iv</sup>	76.58 (4)	C3—C2—C1	119.2 (3)
S2 <sup>iii</sup> —K1—K2 <sup>iv</sup>	164.23 (3)	C3—C2—H2	120.4
S2—K1—K2 <sup>iv</sup>	133.43 (3)	C1—C2—H2	120.4
S3 <sup>i</sup> —K1—K2 <sup>iv</sup>	62.34 (2)	C4—C3—C2	119.6 (3)
O4 <sup>i</sup> —K1—K1 <sup>ii</sup>	41.19 (6)	C4—C3—H3	120.2
O3 <sup>ii</sup> —K1—K1 <sup>ii</sup>	63.41 (6)	C2—C3—H3	120.2
O4 <sup>ii</sup> —K1—K1 <sup>ii</sup>	126.85 (6)	C5—C4—C3	120.7 (3)
O2 <sup>i</sup> —K1—K1 <sup>ii</sup>	88.95 (5)	C5—C4—I1	119.7 (2)
N1 <sup>i</sup> —K1—K1 <sup>ii</sup>	81.06 (4)	C3—C4—I1	119.5 (2)
S2 <sup>iii</sup> —K1—K1 <sup>ii</sup>	94.33 (3)	C6—C5—C4	119.7 (3)
S2—K1—K1 <sup>ii</sup>	153.95 (3)	C6—C5—H5	120.1
S3 <sup>i</sup> —K1—K1 <sup>ii</sup>	97.76 (3)	C4—C5—H5	120.1
K2 <sup>iv</sup> —K1—K1 <sup>ii</sup>	71.70 (2)	C1—C6—C5	119.7 (3)
O4 <sup>i</sup> —K1—K1 <sup>v</sup>	66.42 (6)	C1—C6—H6	120.1
O3 <sup>ii</sup> —K1—K1 <sup>v</sup>	58.10 (6)	C5—C6—H6	120.1
O4 <sup>ii</sup> —K1—K1 <sup>v</sup>	40.54 (5)	O1—S3—O2	113.77 (12)
O2 <sup>i</sup> —K1—K1 <sup>v</sup>	127.58 (5)	O1—S3—N1	115.14 (12)
N1 <sup>i</sup> —K1—K1 <sup>v</sup>	171.56 (5)	O2—S3—N1	103.49 (12)
S2 <sup>iii</sup> —K1—K1 <sup>v</sup>	94.02 (3)	O1—S3—C1	108.53 (13)
S2—K1—K1 <sup>v</sup>	87.63 (3)	O2—S3—C1	107.45 (12)
S3 <sup>i</sup> K1 K1 <sup>v</sup>	146.46 (3)	N1—S3—C1	108.07 (12)
K2 <sup>iv</sup> —K1—K1 <sup>v</sup>	95.10 (3)	O1—S3—K1 <sup>viii</sup>	87.85 (9)
K1 <sup>ii</sup> —K1—K1 <sup>v</sup>	97.84 (4)	O2—S3—K1 <sup>viii</sup>	55.69 (8)
O4 <sup>i</sup> —K1—K2 <sup>i</sup>	142.42 (6)	N1—S3—K1 <sup>viii</sup>	71.58 (8)
O3 <sup>ii</sup> —K1—K2 <sup>i</sup>	148.11 (6)	C1—S3—K1 <sup>viii</sup>	161.05 (9)
O4 <sup>ii</sup> —K1—K2 <sup>i</sup>	99.96 (5)	O2—S3—K2	130.24 (9)
O2 <sup>i</sup> —K1—K2 <sup>i</sup>	73.09 (5)	N1—S3—K2	84.07 (9)
N1 <sup>i</sup> —K1—K2 <sup>i</sup>	54.57 (4)	C1—S3—K2	116.76 (9)
S2 <sup>iii</sup> —K1—K2 <sup>i</sup>	73.27 (3)	K1 <sup>viii</sup> —S3—K2	82.18 (3)
S2—K1—K2 <sup>i</sup>	42.802 (19)	S3—O1—K2	132.02 (11)
S3 <sup>i</sup> —K1—K2 <sup>i</sup>	51.30 (2)	S3—O2—K2 <sup>xi</sup>	160.63 (12)
K2 <sup>iv</sup> —K1—K2 <sup>i</sup>	110.20 (3)	S3—O2—K1 <sup>viii</sup>	100.30 (10)
K1 <sup>ii</sup> —K1—K2 <sup>i</sup>	131.61 (2)	K2 <sup>xi</sup> —O2—K1 <sup>viii</sup>	97.80 (7)
K1 <sup>v</sup> —K1—K2 <sup>i</sup>	128.93 (2)	C7—N1—S3	123.37 (19)
O2 <sup>vi</sup> —K2—O1	156.05 (7)	C7—N1—K1 <sup>viii</sup>	133.50 (17)
O2 <sup>vi</sup> —K2—O3 <sup>vii</sup>	84.80 (7)	S3—N1—K1 <sup>viii</sup>	81.40 (9)
O1—K2—O3 <sup>vii</sup>	107.54 (7)	N1—C7—S1	126.0 (2)
O2 <sup>vi</sup> —K2—S2 <sup>viii</sup>	115.55 (5)	N1—C7—S2	114.4 (2)
O1—K2—S2 <sup>viii</sup>	87.59 (5)	S1—C7—S2	119.52 (16)
O3 <sup>vii</sup> —K2—S2 <sup>viii</sup>	77.21 (5)	C7—S1—K2	93.24 (9)
O2 <sup>vi</sup> —K2—S1	98.92 (5)	C7—S1—K2 <sup>i</sup>	85.44 (9)

sup-5

supplementary materials

O1—K2—S1	66.84 (5)	K2—S1—K2 <sup>i</sup>	157.94 (3)
O3 <sup>vii</sup> —K2—S1	72.74 (5)	C7—S2—K2 <sup>i</sup>	85.32 (9)
S2 <sup>viii</sup> —K2—S1	131.36 (3)	C7—S2—K1 <sup>iii</sup>	129.34 (9)
O2 <sup>vi</sup> —K2—S1 <sup>viii</sup>	94.67 (5)	K2 <sup>i</sup> —S2—K1 <sup>iii</sup>	96.61 (3)
O1—K2—S1 <sup>viii</sup>	94.21 (5)	C7—S2—K1	110.35 (9)
O3 <sup>vii</sup> —K2—S1 <sup>viii</sup>	126.06 (5)	K2 <sup>i</sup> —S2—K1	90.56 (3)
S2 <sup>viii</sup> —K2—S1 <sup>viii</sup>	54.55 (2)	K1 <sup>iii</sup> —S2—K1	120.22 (3)
S1—K2—S1 <sup>viii</sup>	157.94 (3)	K1 <sup>v</sup> —O3—K2 <sup>vii</sup>	97.15 (8)
O2 <sup>vi</sup> —K2—I1 <sup>ix</sup>	84.26 (5)	K1 <sup>v</sup> —O3—H31	115 (3)
O1—K2—I1 <sup>ix</sup>	79.86 (5)	K2 <sup>vii</sup> —O3—H31	102 (3)
O3 <sup>vii</sup> —K2—I1 <sup>ix</sup>	166.00 (5)	K1 <sup>v</sup> —O3—H32	122 (3)
S2 <sup>viii</sup> —K2—I1 <sup>ix</sup>	115.53 (3)	K2 <sup>vii</sup> —O3—H32	114 (3)
S1—K2—I1 <sup>ix</sup>	100.41 (2)	H31—O3—H32	105.4 (16)
S1 <sup>viii</sup> —K2—I1 <sup>ix</sup>	63.671 (18)	K1 <sup>viii</sup> —O4—K1 <sup>v</sup>	98.27 (8)
O2 <sup>vi</sup> —K2—S3	152.48 (5)	K1 <sup>viii</sup> —O4—H41	116 (3)
O1—K2—S3	16.50 (4)	K1 <sup>v</sup> —O4—H41	109 (3)
O3 <sup>vii</sup> —K2—S3	92.31 (6)	K1 <sup>viii</sup> —O4—H42	112 (3)
S2 <sup>viii</sup> —K2—S3	90.26 (3)	K1 <sup>v</sup> —O4—H42	114 (3)
S1—K2—S3	54.43 (2)	H41—O4—H42	107 (4)
S1 <sup>viii</sup> —K2—S3	108.86 (3)		

Symmetry codes: (i)  $x, y+1, z$ ; (ii)  $-x+2, y+1/2, -z+3/2$ ; (iii)  $-x+2, -y, -z+1$ ; (iv)  $x, -y-1/2, z+1/2$ ; (v)  $-x+2, y-1/2, -z+3/2$ ; (vi)  $x, -y-3/2, z-1/2$ ; (vii)  $-x+2, -y-1, -z+1$ ; (viii)  $x, y-1, z$ ; (ix)  $-x+1, -y-1, -z+1$ ; (x)  $x, -y-1/2, z-1/2$ ; (xi)  $x, -y-3/2, z+1/2$ .



sup-6

Material suplementar do bis(4-fluorofenilsulfoniltiocarbimoi)dissulfeto de tetrabutilamônio **5b**

## supplementary materials

## NOT FOUND

(kku)

## Crystal data

 $C_{16}H_{36}N_{0.5}(C_{14}H_8F_2N_2O_4S_6)$  $M_r = 491.78$ Monoclinic,  $C2/c$ Hall symbol:  $-C\ 2yc$  $a = 20.489\ (4)\ \text{\AA}$  $b = 15.339\ (3)\ \text{\AA}$  $c = 18.584\ (4)\ \text{\AA}$  $\beta = 109.84\ (1)^\circ$  $V = 5494\ (2)\ \text{\AA}^3$  $Z = 8$  $F_{000} = 2120$  $D_x = 1.189\ \text{Mg m}^{-3}$  $D_m = 1.19\ \text{Mg m}^{-3}$  $D_m$  measured by floatationMo  $K\alpha$  radiation $\lambda = 0.71073\ \text{\AA}$ 

Cell parameters from 1265 reflections

 $\theta = 2.7\text{--}29.4^\circ$  $\mu = 0.30\ \text{mm}^{-1}$  $T = 295\ (2)\ \text{K}$ 

Parallelepiped, colourless

 $0.28 \times 0.22 \times 0.14\ \text{mm}$ 

## Data collection

KUMA KM-4 with area CCD detector diffractometer

Radiation source: fine-focus sealed tube

Monochromator: graphite

Detector resolution:  $1024 \times 1024$  with blocks  $2 \times 2$  pixels  $\text{mm}^{-1}$  $T = 295\ (2)\ \text{K}$  $\omega$ -scan

Absorption correction: numerical

CrysAlis Red, Version 171.31.8 (Oxford Diffraction, 2006)

 $T_{\min} = 0.923$ ,  $T_{\max} = 0.961$ 

35111 measured reflections

7045 independent reflections

3600 reflections with  $I > 2\sigma(I)$  $R_{\text{int}} = 0.073$  $\theta_{\max} = 29.4^\circ$  $\theta_{\min} = 2.7^\circ$  $h = -27 \rightarrow 27$  $l = -25 \rightarrow 21$ 

## Refinement

Refinement on  $F^2$ 

Least-squares matrix: full

 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.071$  $wR(F^2) = 0.181$  $S = 1.01$ 

Secondary atom site location: difference Fourier map

Hydrogen site location: inferred from neighbouring sites

H-atom parameters constrained

 $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.080P)^2 + 0.110P]$ where  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$  $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.006$ 

sup-1



## supplementary materials

7045 reflections  $\Delta\rho_{\max} = 0.45 \text{ e \AA}^{-3}$   
 284 parameters  $\Delta\rho_{\min} = -0.23 \text{ e \AA}^{-3}$   
 Primary atom site location: structure-invariant direct methods Extinction correction: none

### Special details

**Geometry.** All e.s.d.'s (except the e.s.d. in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell e.s.d.'s are taken into account individually in the estimation of e.s.d.'s in distances, angles and torsion angles; correlations between e.s.d.'s in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell e.s.d.'s is used for estimating e.s.d.'s involving l.s. planes.

**Refinement.** Refinement of  $F^2$  against ALL reflections. The weighted  $R$ -factor  $wR$  and goodness of fit  $S$  are based on  $F^2$ , conventional  $R$ -factors  $R$  are based on  $F$ , with  $F$  set to zero for negative  $F^2$ . The threshold expression of  $F^2 > \sigma(F^2)$  is used only for calculating  $R$ -factors(gt) etc. and is not relevant to the choice of reflections for refinement.  $R$ -factors based on  $F^2$  are statistically about twice as large as those based on  $F$ , and  $R$ -factors based on ALL data will be even larger.

### Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ )

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
F1	0.40737 (14)	0.55876 (18)	-0.04723 (14)	0.1312 (9)
C1	0.37492 (16)	0.70067 (19)	0.12278 (17)	0.0576 (8)
C2	0.31952 (16)	0.6786 (2)	0.05874 (18)	0.0621 (8)
H2	0.2749	0.6960	0.0546	0.075*
C3	0.3300 (2)	0.6309 (2)	0.0011 (2)	0.0811 (10)
H3	0.2932	0.6158	-0.0425	0.097*
C4	0.3962 (3)	0.6064 (2)	0.0099 (2)	0.0867 (11)
C5	0.4519 (2)	0.6254 (3)	0.0721 (2)	0.0883 (11)
H5	0.4961	0.6060	0.0765	0.106*
C6	0.44030 (19)	0.6753 (2)	0.12931 (19)	0.0755 (10)
H6	0.4775	0.6913	0.1722	0.091*
S1	0.36137 (4)	0.75957 (5)	0.19848 (4)	0.0609 (3)
O1	0.29033 (11)	0.78558 (15)	0.17499 (13)	0.0772 (7)
O2	0.38476 (12)	0.70394 (15)	0.26440 (12)	0.0822 (7)
N1	0.41410 (12)	0.84119 (16)	0.21805 (13)	0.0550 (6)
C7	0.41280 (14)	0.89855 (18)	0.16468 (17)	0.0532 (7)
S2	0.47526 (4)	0.98459 (5)	0.19177 (5)	0.0620 (3)
S3	0.36597 (5)	0.90702 (6)	0.07173 (5)	0.0808 (3)
N2	0.20519 (13)	0.53203 (18)	0.20331 (15)	0.0687 (8)
C11	0.15554 (19)	0.4570 (2)	0.1696 (2)	0.0810 (11)
H11A	0.1763	0.4035	0.1949	0.121*
H11B	0.1132	0.4666	0.1807	0.121*
C12	0.1370 (3)	0.4452 (3)	0.0838 (2)	0.138 (2)
H12A	0.1758	0.4185	0.0734	0.208*
H12B	0.1287	0.5018	0.0591	0.208*
C13	0.0710 (4)	0.3869 (5)	0.0490 (4)	0.176 (4)
H13A	0.0357	0.4008	0.0712	0.261*
H13B	0.0516	0.3934	-0.0061	0.261*

sup-2

## supplementary materials

C14	0.0978 (7)	0.3019 (6)	0.0697 (5)	0.188 (9)
H14A	0.1384	0.3049	0.1147	0.272*
H14B	0.1097	0.2767	0.0285	0.272*
H14C	0.0634	0.2664	0.0800	0.272*
C21	0.27421 (18)	0.5192 (2)	0.1921 (2)	0.0862 (11)
H21A	0.3037	0.5685	0.2145	0.129*
H21B	0.2666	0.5195	0.1377	0.129*
C22	0.3130 (3)	0.4356 (3)	0.2264 (3)	0.140 (2)
H22A	0.2899	0.3854	0.1969	0.210*
H22B	0.3143	0.4284	0.2787	0.210*
C23	0.3890 (4)	0.4440 (7)	0.2240 (5)	0.179 (7)
H23A	0.4071	0.5028	0.2352	0.259*
H23B	0.4208	0.4030	0.2580	0.259*
C24	0.3733 (4)	0.4215 (6)	0.1445 (7)	0.193 (6)
H24A	0.3769	0.3595	0.1398	0.290*
H24B	0.4055	0.4500	0.1250	0.290*
H24C	0.3269	0.4399	0.1158	0.290*
C31	0.21403 (19)	0.5347 (3)	0.28760 (19)	0.0849 (11)
H31A	0.1692	0.5463	0.2927	0.127*
H31B	0.2292	0.4778	0.3096	0.127*
C32	0.2647 (3)	0.6017 (4)	0.3325 (2)	0.1272 (19)
H32A	0.2530	0.6582	0.3081	0.191*
H32B	0.3111	0.5864	0.3341	0.191*
C33	0.2621 (3)	0.6057 (4)	0.4141 (3)	0.152 (2)
H33A	0.2564	0.5476	0.4318	0.228*
H33B	0.3049	0.6302	0.4488	0.228*
C34	0.2029 (5)	0.6610 (5)	0.4122 (4)	0.215 (4)
H34A	0.1981	0.7073	0.3760	0.322*
H34B	0.2107	0.6852	0.4620	0.322*
H34C	0.1614	0.6265	0.3972	0.322*
C41	0.17634 (17)	0.6171 (2)	0.16364 (19)	0.0701 (9)
H41A	0.2098	0.6629	0.1856	0.105*
H41B	0.1717	0.6120	0.1101	0.105*
C42	0.10704 (18)	0.6450 (2)	0.1683 (2)	0.0877 (11)
H42A	0.1106	0.6503	0.2215	0.131*
H42B	0.0724	0.6010	0.1447	0.131*
C43	0.0847 (2)	0.7316 (3)	0.1281 (3)	0.1055 (13)
H43A	0.1202	0.7748	0.1511	0.158*
H43B	0.0806	0.7255	0.0748	0.158*
C44	0.0167 (2)	0.7632 (3)	0.1325 (3)	0.1353 (18)
H44A	-0.0177	0.7184	0.1144	0.203*
H44B	0.0022	0.8144	0.1013	0.203*
H44C	0.0221	0.7771	0.1846	0.203*

Atomic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ )

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
F1	0.160 (2)	0.133 (2)	0.1134 (19)	-0.0013 (18)	0.0629 (17)	-0.0464 (17)

---

**supplementary materials**


---

C1	0.0542 (19)	0.0540 (18)	0.0606 (19)	-0.0066 (15)	0.0144 (16)	0.0072 (15)
C2	0.058 (2)	0.0576 (19)	0.064 (2)	-0.0059 (15)	0.0126 (17)	-0.0001 (17)
C3	0.084 (3)	0.082 (3)	0.068 (2)	-0.015 (2)	0.012 (2)	-0.010 (2)
C4	0.118 (4)	0.071 (3)	0.075 (3)	-0.005 (2)	0.037 (3)	-0.015 (2)
C5	0.072 (3)	0.099 (3)	0.096 (3)	0.010 (2)	0.030 (2)	-0.005 (2)
C6	0.066 (2)	0.089 (3)	0.066 (2)	-0.0032 (19)	0.0152 (18)	-0.005 (2)
S1	0.0608 (5)	0.0595 (5)	0.0602 (5)	-0.0111 (4)	0.0143 (4)	-0.0066 (4)
O1	0.0583 (14)	0.0891 (17)	0.0916 (17)	-0.0235 (12)	0.0353 (12)	-0.0157 (13)
O2	0.1070 (19)	0.0794 (16)	0.0630 (14)	-0.0322 (14)	0.0327 (13)	0.0078 (12)
N1	0.0547 (15)	0.0553 (16)	0.0530 (14)	-0.0145 (12)	0.0123 (12)	-0.0036 (13)
C7	0.0441 (17)	0.0504 (17)	0.069 (2)	0.0037 (13)	0.0245 (15)	0.0029 (16)
S2	0.0531 (5)	0.0499 (5)	0.0839 (6)	-0.0025 (4)	0.0246 (4)	0.0100 (4)
S3	0.0836 (7)	0.0822 (7)	0.0664 (6)	-0.0060 (5)	0.0121 (5)	0.0149 (5)
N2	0.0715 (19)	0.0729 (19)	0.0665 (18)	-0.0155 (15)	0.0297 (14)	0.0115 (14)
C11	0.093 (3)	0.067 (2)	0.093 (3)	-0.024 (2)	0.044 (2)	0.007 (2)
C12	0.211 (6)	0.122 (4)	0.085 (3)	-0.088 (4)	0.053 (3)	-0.030 (3)
C13	0.206 (6)	0.209 (8)	0.122 (6)	-0.063 (8)	0.059 (6)	-0.074 (6)
C14	0.220 (6)	0.208 (7)	0.116 (6)	-0.137 (15)	0.034 (9)	0.003 (8)
C21	0.076 (2)	0.092 (3)	0.100 (3)	0.005 (2)	0.042 (2)	0.030 (2)
C22	0.122 (4)	0.127 (4)	0.171 (5)	0.035 (3)	0.042 (4)	0.033 (4)
C23	0.179 (13)	0.171 (12)	0.173 (4)	0.021 (11)	0.034 (11)	0.024 (11)
C24	0.181 (8)	0.171 (9)	0.190 (3)	0.013 (7)	0.015 (12)	0.015 (13)
C31	0.089 (3)	0.101 (3)	0.067 (2)	-0.025 (2)	0.029 (2)	0.009 (2)
C32	0.132 (4)	0.125 (5)	0.121 (3)	-0.045 (4)	0.035 (3)	-0.018 (3)
C33	0.184 (6)	0.136 (5)	0.124 (5)	-0.039 (4)	0.037 (4)	-0.016 (4)
C34	0.318 (12)	0.183 (7)	0.147 (6)	-0.013 (7)	0.084 (7)	-0.046 (5)
C41	0.068 (2)	0.069 (2)	0.079 (2)	-0.0117 (17)	0.0320 (18)	0.0135 (18)
C42	0.076 (3)	0.085 (3)	0.104 (3)	-0.010 (2)	0.034 (2)	0.012 (2)
C43	0.087 (3)	0.101 (3)	0.125 (4)	0.008 (3)	0.031 (3)	0.000 (3)
C44	0.114 (4)	0.126 (4)	0.149 (4)	0.024 (3)	0.022 (3)	-0.019 (3)

*Geometric parameters (Å, °)*

F1—C4	1.371 (4)	C21—H21A	0.9700
C1—C6	1.360 (4)	C21—H21B	0.9700
C1—C2	1.379 (4)	C22—C23	1.579 (7)
C1—S1	1.771 (3)	C22—H22A	0.9700
C2—C3	1.373 (5)	C22—H22B	0.9700
C2—H2	0.9300	C23—C24	1.443 (8)
C3—C4	1.363 (5)	C23—H23A	0.9700
C3—H3	0.9300	C23—H23B	0.9700
C4—C5	1.350 (5)	C24—H24A	0.9600
C5—C6	1.394 (5)	C24—H24B	0.9600
C5—H5	0.9300	C24—H24C	0.9600
C6—H6	0.9300	C31—C32	1.496 (5)
S1—O1	1.427 (2)	C31—H31A	0.9700
S1—O2	1.435 (2)	C31—H31B	0.9700
S1—N1	1.613 (2)	C32—C33	1.537 (5)
N1—C7	1.319 (3)	C32—H32A	0.9700

---

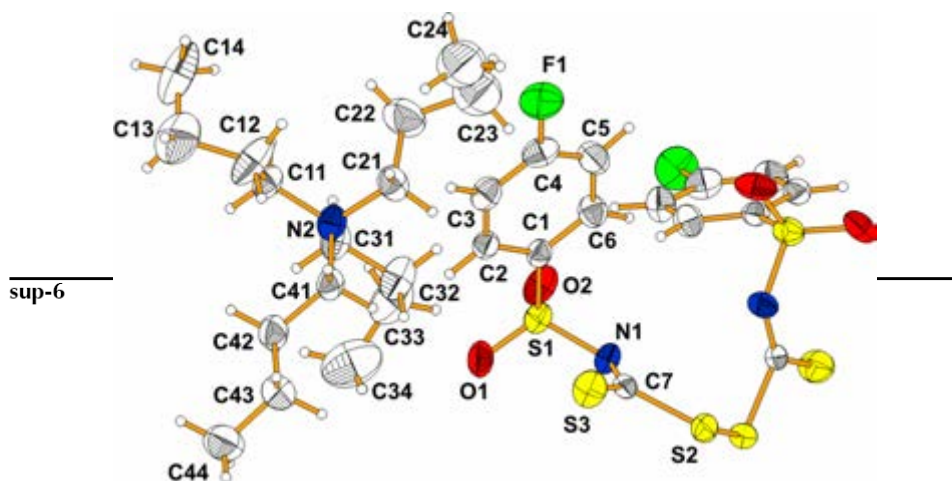
**sup-4**

## supplementary materials

C7—S3	1.672 (3)	C32—H32B	0.9700
C7—S2	1.788 (3)	C33—C34	1.470 (7)
S2—S2 <sup>i</sup>	2.0548 (18)	C33—H33A	0.9700
N2—C21	1.510 (4)	C33—H33B	0.9700
N2—C31	1.515 (4)	C34—H34A	0.9600
N2—C41	1.517 (4)	C34—H34B	0.9600
N2—C11	1.522 (4)	C34—H34C	0.9600
C11—C12	1.520 (5)	C41—C42	1.513 (4)
C11—H11A	0.9700	C41—H41A	0.9700
C11—H11B	0.9700	C41—H41B	0.9700
C12—C13	1.565 (7)	C42—C43	1.516 (5)
C12—H12A	0.9700	C42—H42A	0.9700
C12—H12B	0.9700	C42—H42B	0.9700
C13—C14	1.417 (8)	C43—C44	1.504 (5)
C13—H13A	0.9700	C43—H43A	0.9700
C13—H13B	0.9700	C43—H43B	0.9700
C14—H14A	0.9600	C44—H44A	0.9600
C14—H14B	0.9600	C44—H44B	0.9600
C14—H14C	0.9600	C44—H44C	0.9600
C21—C22	1.529 (5)		
C6—C1—C2	120.2 (3)	C21—C22—H22A	110.3
C6—C1—S1	119.4 (2)	C23—C22—H22A	110.3
C2—C1—S1	120.4 (3)	C21—C22—H22B	110.3
C3—C2—C1	120.2 (3)	C23—C22—H22B	110.3
C3—C2—H2	119.9	H22A—C22—H22B	108.5
C1—C2—H2	119.9	C24—C23—C22	97.5 (8)
C4—C3—C2	117.8 (3)	C24—C23—H23A	112.3
C4—C3—H3	121.1	C22—C23—H23A	112.3
C2—C3—H3	121.1	C24—C23—H23B	112.3
C5—C4—C3	124.0 (4)	C22—C23—H23B	112.3
C5—C4—F1	117.6 (4)	H23A—C23—H23B	109.9
C3—C4—F1	118.3 (4)	C23—C24—H24A	109.5
C4—C5—C6	117.3 (4)	C23—C24—H24B	109.5
C4—C5—H5	121.4	H24A—C24—H24B	109.5
C6—C5—H5	121.4	C23—C24—H24C	109.5
C1—C6—C5	120.4 (3)	H24A—C24—H24C	109.5
C1—C6—H6	119.8	H24B—C24—H24C	109.5
C5—C6—H6	119.8	C32—C31—N2	114.3 (3)
O1—S1—O2	115.96 (14)	C32—C31—H31A	108.7
O1—S1—N1	112.80 (13)	N2—C31—H31A	108.7
O2—S1—N1	105.37 (13)	C32—C31—H31B	108.7
O1—S1—C1	108.55 (14)	N2—C31—H31B	108.7
O2—S1—C1	106.13 (14)	H31A—C31—H31B	107.6
N1—S1—C1	107.54 (13)	C31—C32—C33	109.2 (4)
C7—N1—S1	120.5 (2)	C31—C32—H32A	109.8
N1—C7—S3	133.4 (2)	C33—C32—H32A	109.8
N1—C7—S2	116.8 (2)	C31—C32—H32B	109.8
S3—C7—S2	109.78 (17)	C33—C32—H32B	109.8

## supplementary materials

C7—S2—S2 <sup>i</sup>	110.28 (11)	H32A—C32—H32B	108.3
C21—N2—C31	110.9 (3)	C34—C33—C32	107.6 (6)
C21—N2—C41	105.9 (2)	C34—C33—H33A	110.2
C31—N2—C41	111.7 (3)	C32—C33—H33A	110.2
C21—N2—C11	111.8 (3)	C34—C33—H33B	110.2
C31—N2—C11	106.0 (2)	C32—C33—H33B	110.2
C41—N2—C11	110.8 (2)	H33A—C33—H33B	108.5
C12—C11—N2	114.6 (3)	C33—C34—H34A	109.5
C12—C11—H11A	108.6	C33—C34—H34B	109.5
N2—C11—H11A	108.6	H34A—C34—H34B	109.5
C12—C11—H11B	108.6	C33—C34—H34C	109.5
N2—C11—H11B	108.6	H34A—C34—H34C	109.5
H11A—C11—H11B	107.6	H34B—C34—H34C	109.5
C11—C12—C13	112.0 (4)	C42—C41—N2	115.7 (3)
C11—C12—H12A	109.2	C42—C41—H41A	108.4
C13—C12—H12A	109.2	N2—C41—H41A	108.4
C11—C12—H12B	109.2	C42—C41—H41B	108.4
C13—C12—H12B	109.2	N2—C41—H41B	108.4
H12A—C12—H12B	107.9	H41A—C41—H41B	107.4
C14—C13—C12	102.3 (8)	C41—C42—C43	110.6 (3)
C14—C13—H13A	111.3	C41—C42—H42A	109.5
C12—C13—H13A	111.3	C43—C42—H42A	109.5
C14—C13—H13B	111.3	C41—C42—H42B	109.5
C12—C13—H13B	111.3	C43—C42—H42B	109.5
H13A—C13—H13B	109.2	H42A—C42—H42B	108.1
C13—C14—H14A	109.5	C44—C43—C42	112.8 (4)
C13—C14—H14B	109.5	C44—C43—H43A	109.0
H14A—C14—H14B	109.5	C42—C43—H43A	109.0
C13—C14—H14C	109.5	C44—C43—H43B	109.0
H14A—C14—H14C	109.5	C42—C43—H43B	109.0
H14B—C14—H14C	109.5	H43A—C43—H43B	107.8
N2—C21—C22	115.5 (3)	C43—C44—H44A	109.5
N2—C21—H21A	108.4	C43—C44—H44B	109.5
C22—C21—H21A	108.4	H44A—C44—H44B	109.5
N2—C21—H21B	108.4	C43—C44—H44C	109.5
C22—C21—H21B	108.4	H44A—C44—H44C	109.5
H21A—C21—H21B	107.5	H44B—C44—H44C	109.5
C21—C22—C23	107.3 (4)		

Symmetry codes: (i)  $-x+1, y, -z+1/2$ .

## Material suplementar do bis(4-clorofenilsulfoniltiocarbimoi)dissulfeto de tetrabutilamônio 5c

## supplementary materials

## NOT FOUND

## (eebu)

## Crystal data

 $2(\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N})(\text{C}_{14}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_6)$  $F_{000} = 2184$  $M_r = 1016.40$  $D_x = 1.203 \text{ Mg m}^{-3}$  $D_m = 1.20 \text{ Mg m}^{-3}$  $D_m$  measured by floatationMonoclinic,  $C2/c$ Mo  $K\alpha$  radiation $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ Hall symbol:  $-C 2yc$ 

Cell parameters from 1523 reflections

 $a = 20.456 (3) \text{ \AA}$  $\theta = 3.1\text{--}29.3^\circ$  $b = 15.522 (3) \text{ \AA}$  $\mu = 0.38 \text{ mm}^{-1}$  $c = 18.791 (3) \text{ \AA}$  $T = 295 (2) \text{ K}$  $\beta = 109.801 (10)^\circ$ 

Parallelepiped, colourless

 $V = 5613.9 (17) \text{ \AA}^3$  $0.28 \times 0.24 \times 0.15 \text{ mm}$  $Z = 4$ 

## Data collection

KUMA KM-4 with area CCD detector diffractometer

7199 independent reflections

Radiation source: fine-focus sealed tube

3811 reflections with  $I > 2\sigma(I)$ 

Monochromator: graphite

 $R_{int} = 0.060$ Detector resolution:  $1024 \times 1024$  with blocks  $2 \times 2$  pixels  $\text{mm}^{-1}$  $\theta_{max} = 29.3^\circ$  $T = 295(2) \text{ K}$  $\theta_{min} = 3.1^\circ$  $\omega$ -scan $h = -27 \rightarrow 26$ 

Absorption correction: numerical

CrysAlis Red, Version 171.31.8 (Oxford Diffraction, 2006)

 $k = -20 \rightarrow 21$  $T_{min} = 0.901, T_{max} = 0.945$  $l = -23 \rightarrow 25$ 

36361 measured reflections

## Refinement

Refinement on  $F^2$ 

Secondary atom site location: difference Fourier map

Least-squares matrix: full

Hydrogen site location: inferred from neighbouring sites

 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.063$ 

H-atom parameters constrained

 $wR(F^2) = 0.170$  $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.080P)^2 + 0.110P]$ where  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$  $S = 1.01$  $(\Delta/\sigma)_{max} = 0.002$ 

sup-1

## supplementary materials

7199 reflections	$\Delta\rho_{\max} = 0.51 \text{ e \AA}^{-3}$
284 parameters	$\Delta\rho_{\min} = -0.26 \text{ e \AA}^{-3}$
Primary atom site location: structure-invariant direct methods	Extinction correction: none

### Special details

**Geometry.** All e.s.d.'s (except the e.s.d. in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell e.s.d.'s are taken into account individually in the estimation of e.s.d.'s in distances, angles and torsion angles; correlations between e.s.d.'s in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell e.s.d.'s is used for estimating e.s.d.'s involving l.s. planes.

**Refinement.** Refinement of  $F^2$  against ALL reflections. The weighted  $R$ -factor  $wR$  and goodness of fit  $S$  are based on  $F^2$ , conventional  $R$ -factors  $R$  are based on  $F$ , with  $F$  set to zero for negative  $F^2$ . The threshold expression of  $F^2 > \sigma(F^2)$  is used only for calculating  $R$ -factors(gt) etc. and is not relevant to the choice of reflections for refinement.  $R$ -factors based on  $F^2$  are statistically about twice as large as those based on  $F$ , and  $R$ -factors based on ALL data will be even larger.

### Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ )

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
C11	0.41193 (6)	0.55059 (7)	-0.05857 (5)	0.1100 (4)
C1	0.37346 (14)	0.70566 (17)	0.12461 (14)	0.0517 (7)
C2	0.31851 (14)	0.68268 (18)	0.06175 (14)	0.0556 (7)
H2	0.2736	0.6992	0.0573	0.067*
C3	0.33030 (17)	0.6345 (2)	0.00469 (16)	0.0657 (8)
H3	0.2935	0.6186	-0.0381	0.079*
C4	0.39606 (19)	0.6113 (2)	0.01244 (16)	0.0689 (9)
C5	0.45238 (16)	0.6343 (2)	0.07495 (18)	0.0729 (9)
H5	0.4971	0.6175	0.0790	0.088*
C6	0.44073 (16)	0.6828 (2)	0.13124 (16)	0.0665 (8)
H6	0.4778	0.7000	0.1733	0.080*
S1	0.35940 (4)	0.76374 (5)	0.19963 (4)	0.0558 (2)
O1	0.28802 (10)	0.78932 (15)	0.17607 (12)	0.0764 (6)
O2	0.38241 (12)	0.70816 (14)	0.26446 (10)	0.0766 (6)
N1	0.41199 (11)	0.84477 (14)	0.21892 (12)	0.0503 (6)
C7	0.41211 (13)	0.89926 (17)	0.16585 (15)	0.0480 (6)
S2	0.47505 (4)	0.98433 (5)	0.19230 (4)	0.0576 (2)
S3	0.36532 (5)	0.90799 (6)	0.07377 (4)	0.0759 (3)
N2	0.20554 (13)	0.53013 (16)	0.19927 (13)	0.0633 (7)
C11	0.15636 (19)	0.4552 (2)	0.16617 (16)	0.0946 (9)
H11A	0.1773	0.4027	0.1918	0.112*
H11B	0.1136	0.4646	0.1765	0.112*
C12	0.1387 (3)	0.4425 (3)	0.0813 (2)	0.1590 (18)
H12A	0.1776	0.4147	0.0722	0.233*
H12B	0.1321	0.4984	0.0569	0.233*
C13	0.0717 (4)	0.3867 (6)	0.0449 (4)	0.168 (5)
H13A	0.0354	0.4014	0.0652	0.264*
H13B	0.0540	0.3923	-0.0098	0.264*

sup-2

## supplementary materials

C14	0.0989 (7)	0.3040 (7)	0.0676 (4)	0.173 (10)
H14A	0.1350	0.3076	0.1161	0.279*
H14B	0.1176	0.2810	0.0311	0.279*
H14C	0.0626	0.2669	0.0713	0.279*
C21	0.27507 (18)	0.5183 (2)	0.18740 (18)	0.0817 (10)
H21A	0.2672	0.5213	0.1336	0.125*
H21B	0.3049	0.5663	0.2111	0.125*
C22	0.3137 (2)	0.4352 (3)	0.2178 (3)	0.1385 (14)
H22A	0.2865	0.3863	0.1918	0.189*
H22B	0.3208	0.4299	0.2713	0.189*
C23	0.3844 (3)	0.4362 (5)	0.2054 (4)	0.185 (4)
H23A	0.4070	0.4912	0.2216	0.281*
H23B	0.4139	0.3914	0.2356	0.281*
C24	0.3753 (4)	0.4228 (5)	0.1280 (5)	0.228 (5)
H24A	0.3600	0.3647	0.1142	0.342*
H24B	0.4186	0.4322	0.1198	0.342*
H24C	0.3410	0.4622	0.0975	0.342*
C31	0.21458 (18)	0.5325 (2)	0.28363 (16)	0.0779 (9)
H31A	0.1694	0.5415	0.2886	0.119*
H31B	0.2315	0.4768	0.3056	0.119*
C32	0.2635 (2)	0.6012 (3)	0.32852 (19)	0.1218 (12)
H32A	0.3107	0.5873	0.3320	0.153*
H32B	0.2514	0.6563	0.3030	0.153*
C33	0.2591 (3)	0.6073 (3)	0.4069 (2)	0.1343 (16)
H33A	0.2566	0.5498	0.4259	0.216*
H33B	0.3008	0.6347	0.4404	0.216*
C34	0.1975 (4)	0.6573 (5)	0.4070 (4)	0.186 (3)
H34A	0.1869	0.7001	0.3679	0.277*
H34B	0.2072	0.6850	0.4552	0.277*
H34C	0.1586	0.6193	0.3981	0.277*
C41	0.17589 (16)	0.6139 (2)	0.16076 (18)	0.0734 (9)
H41A	0.2094	0.6593	0.1818	0.103*
H41B	0.1700	0.6090	0.1075	0.103*
C42	0.10723 (18)	0.6405 (2)	0.1676 (2)	0.0923 (11)
H42A	0.1119	0.6441	0.2207	0.131*
H42B	0.0723	0.5973	0.1440	0.131*
C43	0.0840 (2)	0.7268 (3)	0.1303 (3)	0.1086 (13)
H43A	0.0790	0.7227	0.0772	0.155*
H43B	0.1195	0.7694	0.1534	0.155*
C44	0.0155 (2)	0.7569 (3)	0.1368 (3)	0.1325 (17)
H44A	-0.0186	0.7122	0.1193	0.199*
H44B	0.0000	0.8076	0.1065	0.199*
H44C	0.0220	0.7699	0.1887	0.199*

*Atomic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ )*

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
C11	0.1290 (9)	0.1143 (9)	0.0839 (6)	0.0277 (7)	0.0322 (6)	-0.0336 (6)



## supplementary materials

C1	0.0561 (17)	0.0477 (16)	0.0494 (15)	-0.0064 (13)	0.0156 (13)	-0.0012 (12)
C2	0.0519 (16)	0.0520 (17)	0.0556 (16)	-0.0006 (13)	0.0088 (13)	-0.0001 (13)
C3	0.062 (2)	0.065 (2)	0.0570 (18)	0.0028 (16)	0.0041 (15)	-0.0086 (15)
C4	0.090 (3)	0.058 (2)	0.0534 (18)	0.0114 (17)	0.0175 (17)	-0.0092 (14)
C5	0.0569 (19)	0.084 (2)	0.074 (2)	0.0145 (17)	0.0166 (16)	-0.0100 (18)
C6	0.0527 (18)	0.081 (2)	0.0571 (17)	-0.0012 (16)	0.0077 (14)	-0.0110 (16)
S1	0.0591 (5)	0.0593 (5)	0.0536 (4)	-0.0173 (4)	0.0253 (3)	-0.0076 (3)
O1	0.0584 (13)	0.0908 (17)	0.0889 (15)	-0.0207 (12)	0.0364 (11)	-0.0275 (12)
O2	0.1046 (17)	0.0722 (14)	0.0564 (12)	-0.0302 (13)	0.0316 (11)	0.0022 (10)
N1	0.0536 (14)	0.0519 (14)	0.0509 (12)	-0.0108 (11)	0.0249 (10)	-0.0054 (11)
C7	0.0436 (15)	0.0447 (16)	0.0573 (16)	0.0047 (12)	0.0192 (12)	0.0015 (13)
S2	0.0520 (4)	0.0459 (4)	0.0756 (5)	-0.0008 (3)	0.0225 (4)	0.0101 (4)
S3	0.0800 (6)	0.0774 (6)	0.0601 (5)	-0.0030 (5)	0.0104 (4)	0.0149 (4)
N2	0.0653 (17)	0.0609 (17)	0.0608 (15)	-0.0058 (13)	0.0117 (13)	0.0121 (12)
C11	0.101 (2)	0.088 (2)	0.085 (2)	-0.0109 (19)	0.0119 (18)	0.0056 (16)
C12	0.162 (5)	0.156 (4)	0.132 (3)	-0.0105 (4)	0.0119 (13)	-0.004 (3)
C13	0.183 (6)	0.173 (9)	0.117 (6)	-0.028 (9)	0.012 (7)	-0.080 (6)
C14	0.189 (7)	0.170 (12)	0.133 (5)	-0.018 (15)	0.018 (8)	0.008 (7)
C21	0.083 (2)	0.079 (2)	0.076 (2)	0.0042 (19)	0.0102 (19)	0.0103 (18)
C22	0.137 (3)	0.128 (4)	0.130 (3)	0.017 (3)	0.010 (3)	0.011 (3)
C23	0.172 (5)	0.176 (5)	0.166 (5)	0.010 (4)	0.012 (4)	0.012 (4)
C24	0.210 (5)	0.217 (5)	0.214 (6)	0.017 (5)	0.013 (5)	0.013 (5)
C31	0.092 (2)	0.074 (2)	0.0591 (19)	-0.0091 (19)	0.0135 (17)	0.0074 (16)
C32	0.129 (3)	0.114 (3)	0.107 (2)	-0.022 (3)	0.012 (2)	-0.008 (2)
C33	0.127 (5)	0.126 (4)	0.128 (3)	-0.020 (3)	0.012 (3)	-0.010 (3)
C34	0.190 (9)	0.165 (7)	0.170 (7)	0.002 (7)	0.019 (7)	-0.020 (6)
C41	0.074 (2)	0.061 (2)	0.074 (2)	-0.0058 (16)	0.0110 (17)	0.0164 (16)
C42	0.076 (2)	0.088 (3)	0.097 (3)	0.000 (2)	0.013 (2)	0.018 (2)
C43	0.088 (3)	0.095 (3)	0.128 (3)	0.014 (2)	0.016 (2)	0.016 (3)
C44	0.116 (3)	0.122 (4)	0.137 (4)	0.033 (3)	0.013 (3)	-0.005 (3)

*Geometric parameters (Å, °)*

C11—C4	1.752 (3)	C21—H21A	0.9700
C1—C2	1.374 (3)	C21—H21B	0.9700
C1—C6	1.385 (4)	C22—C23	1.541 (6)
C1—S1	1.777 (3)	C22—H22A	0.9700
C2—C3	1.394 (4)	C22—H22B	0.9700
C2—H2	0.9300	C23—C24	1.417 (7)
C3—C4	1.352 (4)	C23—H23A	0.9700
C3—H3	0.9300	C23—H23B	0.9700
C4—C5	1.385 (4)	C24—H24A	0.9600
C5—C6	1.383 (4)	C24—H24B	0.9600
C5—H5	0.9300	C24—H24C	0.9600
C6—H6	0.9300	C31—C32	1.509 (4)
S1—O1	1.431 (2)	C31—H31A	0.9700
S1—O2	1.436 (2)	C31—H31B	0.9700
S1—N1	1.614 (2)	C32—C33	1.509 (5)
N1—C7	1.308 (3)	C32—H32A	0.9700

---

**supplementary materials**

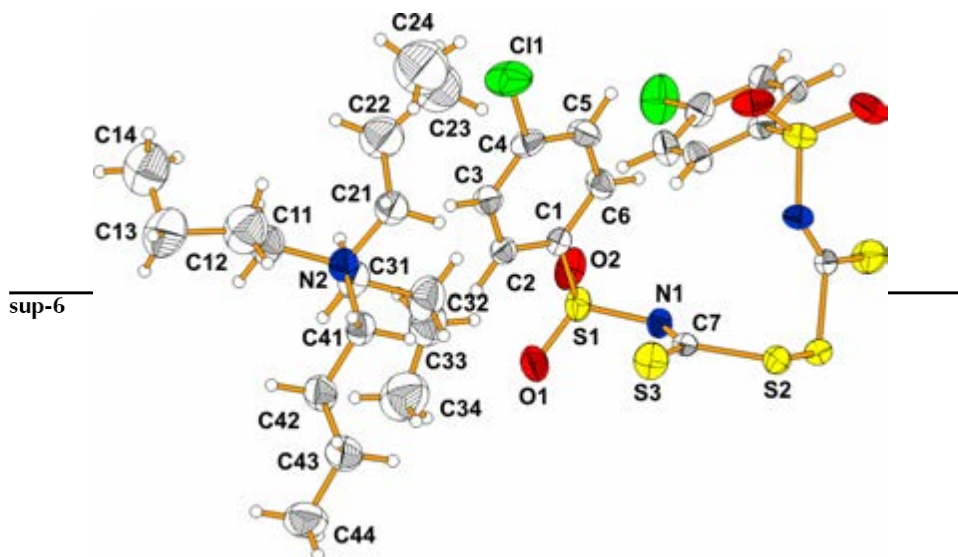

---

C7—S3	1.675 (3)	C32—H32B	0.9700
C7—S2	1.793 (3)	C33—C34	1.479 (6)
S2—S2 <sup>i</sup>	2.0604 (15)	C33—H33A	0.9700
N2—C41	1.511 (4)	C33—H33B	0.9700
N2—C21	1.524 (4)	C34—H34A	0.9600
N2—C11	1.525 (4)	C34—H34B	0.9600
N2—C31	1.533 (4)	C34—H34C	0.9600
C11—C12	1.523 (4)	C41—C42	1.511 (4)
C11—H11A	0.9700	C41—H41A	0.9700
C11—H11B	0.9700	C41—H41B	0.9700
C12—C13	1.570 (7)	C42—C43	1.512 (5)
C12—H12A	0.9700	C42—H42A	0.9700
C12—H12B	0.9700	C42—H42B	0.9700
C13—C14	1.407 (8)	C43—C44	1.519 (5)
C13—H13A	0.9700	C43—H43A	0.9700
C13—H13B	0.9700	C43—H43B	0.9700
C14—H14A	0.9600	C44—H44A	0.9600
C14—H14B	0.9600	C44—H44B	0.9600
C14—H14C	0.9600	C44—H44C	0.9600
C21—C22	1.519 (4)		
C2—C1—C6	120.6 (3)	C21—C22—H22A	109.8
C2—C1—S1	120.6 (2)	C23—C22—H22A	109.8
C6—C1—S1	118.8 (2)	C21—C22—H22B	109.8
C1—C2—C3	119.8 (3)	C23—C22—H22B	109.8
C1—C2—H2	120.1	H22A—C22—H22B	108.3
C3—C2—H2	120.1	C24—C23—C22	110.5 (6)
C4—C3—C2	119.0 (3)	C24—C23—H23A	109.6
C4—C3—H3	120.5	C22—C23—H23A	109.6
C2—C3—H3	120.5	C24—C23—H23B	109.6
C3—C4—C5	122.3 (3)	C22—C23—H23B	109.6
C3—C4—C11	119.7 (2)	H23A—C23—H23B	108.1
C5—C4—C11	118.0 (3)	C23—C24—H24A	109.5
C6—C5—C4	118.7 (3)	C23—C24—H24B	109.5
C6—C5—H5	120.7	H24A—C24—H24B	109.5
C4—C5—H5	120.7	C23—C24—H24C	109.5
C5—C6—C1	119.6 (3)	H24A—C24—H24C	109.5
C5—C6—H6	120.2	H24B—C24—H24C	109.5
C1—C6—H6	120.2	C32—C31—N2	114.8 (3)
O1—S1—O2	115.85 (14)	C32—C31—H31A	108.6
O1—S1—N1	112.69 (13)	N2—C31—H31A	108.6
O2—S1—N1	106.00 (12)	C32—C31—H31B	108.6
O1—S1—C1	108.53 (12)	N2—C31—H31B	108.6
O2—S1—C1	105.88 (13)	H31A—C31—H31B	107.5
N1—S1—C1	107.38 (12)	C33—C32—C31	110.0 (3)
C7—N1—S1	120.38 (18)	C33—C32—H32A	109.7
N1—C7—S3	133.8 (2)	C31—C32—H32A	109.7
N1—C7—S2	116.84 (19)	C33—C32—H32B	109.7
S3—C7—S2	109.39 (15)	C31—C32—H32B	109.7

supplementary materials

C7—S2—S2 <sup>i</sup>	110.18 (9)	H32A—C32—H32B	108.2
C41—N2—C21	106.0 (2)	C34—C33—C32	111.6 (5)
C41—N2—C11	111.0 (2)	C34—C33—H33A	109.3
C21—N2—C11	111.6 (3)	C32—C33—H33A	109.3
C41—N2—C31	111.3 (2)	C34—C33—H33B	109.3
C21—N2—C31	111.3 (2)	C32—C33—H33B	109.3
C11—N2—C31	105.8 (2)	H33A—C33—H33B	108.0
C12—C11—N2	114.5 (3)	C33—C34—H34A	109.5
C12—C11—H11A	108.6	C33—C34—H34B	109.5
N2—C11—H11A	108.6	H34A—C34—H34B	109.5
C12—C11—H11B	108.6	C33—C34—H34C	109.5
N2—C11—H11B	108.6	H34A—C34—H34C	109.5
H11A—C11—H11B	107.6	H34B—C34—H34C	109.5
C11—C12—C13	113.0 (4)	C42—C41—N2	115.4 (2)
C11—C12—H12A	109.0	C42—C41—H41A	108.4
C13—C12—H12A	109.0	N2—C41—H41A	108.4
C11—C12—H12B	109.0	C42—C41—H41B	108.4
C13—C12—H12B	109.0	N2—C41—H41B	108.4
H12A—C12—H12B	107.8	H41A—C41—H41B	107.5
C14—C13—C12	100.0 (8)	C41—C42—C43	111.0 (3)
C14—C13—H13A	111.8	C41—C42—H42A	109.4
C12—C13—H13A	111.8	C43—C42—H42A	109.4
C14—C13—H13B	111.8	C41—C42—H42B	109.4
C12—C13—H13B	111.8	C43—C42—H42B	109.4
H13A—C13—H13B	109.5	H42A—C42—H42B	108.0
C13—C14—H14A	109.5	C42—C43—C44	112.9 (4)
C13—C14—H14B	109.5	C42—C43—H43A	109.0
H14A—C14—H14B	109.5	C44—C43—H43A	109.0
C13—C14—H14C	109.5	C42—C43—H43B	109.0
H14A—C14—H14C	109.5	C44—C43—H43B	109.0
H14B—C14—H14C	109.5	H43A—C43—H43B	107.8
C22—C21—N2	116.1 (3)	C43—C44—H44A	109.5
C22—C21—H21A	108.3	C43—C44—H44B	109.5
N2—C21—H21A	108.3	H44A—C44—H44B	109.5
C22—C21—H21B	108.3	C43—C44—H44C	109.5
N2—C21—H21B	108.3	H44A—C44—H44C	109.5
H21A—C21—H21B	107.4	H44B—C44—H44C	109.5
C21—C22—C23	109.2 (4)		

Symmetry codes: (i)  $-x+1, y, -z+1/2$ .



Material suplementar do bis(4-bromofenilsulfoniltiocarbimoi)dissulfeto de tetrabutilamônio **5d**

## supplementary materials

## NOT FOUND

(ccbu)

## Crystal data

 $C_{16}H_{16}N_0.5(C_{14}H_8Br_2N_2O_4S_6)$  $M_r = 552.68$ Monoclinic,  $C2/c$ Hall symbol:  $-C\ 2yc$  $a = 20.371\ (3)\ \text{\AA}$  $b = 15.637\ (3)\ \text{\AA}$  $c = 18.715\ (3)\ \text{\AA}$  $\beta = 108.88\ (1)^\circ$  $V = 5640.8\ (17)\ \text{\AA}^3$  $Z = 8$  $F_{000} = 2328$  $D_x = 1.302\ \text{Mg m}^{-3}$  $D_m = 1.30\ \text{Mg m}^{-3}$  $D_m$  measured by floatationMo  $K\alpha$  radiation $\lambda = 0.71073\ \text{\AA}$ 

Cell parameters from 1526 reflections

 $\theta = 2.6\text{--}29.4^\circ$  $\mu = 1.70\ \text{mm}^{-1}$  $T = 295\ (2)\ \text{K}$ 

Parallelepiped, colourless

 $0.25 \times 0.21 \times 0.15\ \text{mm}$ 

## Data collection

KUMA KM-4 with area CCD detector diffractometer

7241 independent reflections

Radiation source: fine-focus sealed tube

3838 reflections with  $I > 2\sigma(I)$ 

Monochromator: graphite

 $R_{int} = 0.081$ Detector resolution:  $1024 \times 1024$  with blocks  $2 \times 2$  pixels  $\text{mm}^{-1}$  $\theta_{max} = 29.4^\circ$  $T = 295\ (2)\ \text{K}$  $\theta_{min} = 2.6^\circ$  $\omega$ -scan $h = -27 \rightarrow 27$ 

Absorption correction: numerical

CrysAlis Red, Version 171.31.8 (Oxford Diffraction, 2006)

 $k = -21 \rightarrow 20$  $T_{min} = 0.678$ ,  $T_{max} = 0.786$  $l = -20 \rightarrow 25$ 

37159 measured reflections

## Refinement

Refinement on  $F^2$ 

Secondary atom site location: difference Fourier map

Least-squares matrix: full

Hydrogen site location: inferred from neighbouring sites

 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.051$ 

H-atom parameters constrained

 $wR(F^2) = 0.099$  $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.028P)^2 + ]$ where  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$  $S = 1.01$  $(\Delta/\sigma)_{max} = 0.001$ 

sup-1

## supplementary materials

7241 reflections	$\Delta\rho_{\max} = 0.39 \text{ e \AA}^{-3}$
284 parameters	$\Delta\rho_{\min} = -0.38 \text{ e \AA}^{-3}$
Primary atom site location: structure-invariant direct methods	Extinction correction: none

### Special details

**Geometry.** All e.s.d.'s (except the e.s.d. in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell e.s.d.'s are taken into account individually in the estimation of e.s.d.'s in distances, angles and torsion angles; correlations between e.s.d.'s in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell e.s.d.'s is used for estimating e.s.d.'s involving l.s. planes.

**Refinement.** Refinement of  $F^2$  against ALL reflections. The weighted  $R$ -factor  $wR$  and goodness of fit  $S$  are based on  $F^2$ , conventional  $R$ -factors  $R$  are based on  $F$ , with  $F$  set to zero for negative  $F^2$ . The threshold expression of  $F^2 > \sigma(F^2)$  is used only for calculating  $R$ -factors(gt) etc. and is not relevant to the choice of reflections for refinement.  $R$ -factors based on  $F^2$  are statistically about twice as large as those based on  $F$ , and  $R$ -factors based on ALL data will be even larger.

### Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ )

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Br1	0.41179 (3)	0.54900 (3)	-0.06619 (2)	0.1178 (2)
C1	0.37245 (19)	0.70680 (19)	0.12509 (18)	0.0532 (9)
C2	0.31810 (17)	0.6845 (2)	0.06311 (19)	0.0575 (9)
H2	0.2733	0.7009	0.0595	0.069*
C3	0.3296 (2)	0.6379 (2)	0.0061 (2)	0.0699 (11)
H3	0.2927	0.6225	-0.0363	0.084*
C4	0.3953 (2)	0.6145 (2)	0.0123 (2)	0.0706 (11)
C5	0.4513 (2)	0.6362 (2)	0.0742 (2)	0.0779 (11)
H5	0.4960	0.6191	0.0780	0.094*
C6	0.4389 (2)	0.6839 (2)	0.13044 (19)	0.0700 (10)
H6	0.4758	0.7007	0.1722	0.084*
S1	0.35892 (5)	0.76313 (6)	0.20124 (5)	0.0634 (3)
O1	0.28721 (12)	0.78846 (15)	0.17892 (13)	0.0823 (8)
O2	0.38225 (12)	0.70744 (14)	0.26568 (12)	0.0828 (8)
N1	0.41193 (12)	0.84358 (17)	0.21999 (14)	0.0540 (7)
C7	0.41120 (15)	0.89730 (19)	0.16629 (19)	0.0517 (9)
S2	0.47532 (4)	0.98095 (5)	0.19278 (5)	0.0637 (3)
S3	0.36591 (5)	0.90588 (6)	0.07556 (5)	0.0821 (3)
N2	0.20408 (15)	0.52798 (18)	0.19589 (15)	0.0664 (8)
C11	0.15546 (19)	0.4543 (2)	0.16318 (19)	0.0805 (11)
H11A	0.1124	0.4637	0.1736	0.121*
H11B	0.1760	0.4021	0.1888	0.121*
C12	0.1390 (3)	0.4416 (3)	0.0786 (2)	0.1359 (19)
H12A	0.1780	0.4140	0.0691	0.198*
H12B	0.1322	0.4970	0.0539	0.198*
C13	0.0714 (4)	0.3851 (5)	0.0439 (4)	0.197 (4)
H13A	0.0349	0.4029	0.0636	0.296*
H13B	0.0545	0.3896	-0.0107	0.296*

sup-2

## supplementary materials

C14	0.0914 (6)	0.3077 (6)	0.0650 (4)	0.217 (8)
H14A	0.1402	0.3076	0.0925	0.325*
H14B	0.0825	0.2718	0.0212	0.325*
H14C	0.0663	0.2864	0.0967	0.325*
C21	0.27446 (19)	0.5171 (2)	0.18356 (19)	0.0844 (11)
H21A	0.2673	0.5213	0.1299	0.118*
H21B	0.3041	0.5643	0.2081	0.118*
C22	0.3125 (2)	0.4341 (3)	0.2124 (2)	0.1154 (15)
H22A	0.2872	0.3864	0.1830	0.164*
H22B	0.3157	0.4253	0.2647	0.164*
C23	0.3868 (4)	0.4387 (5)	0.2054 (4)	0.161 (4)
H23A	0.4078	0.4940	0.2220	0.230*
H23B	0.4164	0.3946	0.2358	0.230*
C24	0.3777 (4)	0.4263 (5)	0.1295 (5)	0.232 (5)
H24A	0.3648	0.3679	0.1163	0.349*
H24B	0.4202	0.4388	0.1199	0.349*
H24C	0.3417	0.4635	0.0998	0.349*
C31	0.21357 (19)	0.5306 (2)	0.27995 (19)	0.0748 (11)
H31A	0.1683	0.5365	0.2860	0.112*
H31B	0.2328	0.4763	0.3020	0.112*
C32	0.2595 (2)	0.6010 (3)	0.3235 (2)	0.1038 (14)
H32A	0.2453	0.6553	0.2982	0.156*
H32B	0.3072	0.5903	0.3265	0.156*
C33	0.2537 (3)	0.6043 (4)	0.4029 (3)	0.161 (2)
H33A	0.2444	0.5474	0.4177	0.246*
H33B	0.2975	0.6234	0.4383	0.246*
C34	0.2006 (6)	0.6600 (5)	0.4062 (5)	0.190 (8)
H34A	0.1781	0.6838	0.3571	0.271*
H34B	0.2201	0.7052	0.4414	0.271*
H34C	0.1673	0.6289	0.4225	0.271*
C41	0.17508 (18)	0.6115 (2)	0.15784 (19)	0.0722 (11)
H41A	0.2086	0.6565	0.1786	0.108*
H41B	0.1693	0.6069	0.1045	0.108*
C42	0.1066 (2)	0.6373 (3)	0.1664 (2)	0.0991 (13)
H42A	0.0717	0.5949	0.1424	0.141*
H42B	0.1111	0.6393	0.2196	0.141*
C43	0.0839 (2)	0.7223 (3)	0.1318 (3)	0.1304 (16)
H43A	0.0791	0.7200	0.0785	0.194*
H43B	0.1193	0.7643	0.1554	0.194*
C44	0.0148 (2)	0.7509 (3)	0.1403 (3)	0.161 (2)
H44A	-0.0202	0.7088	0.1183	0.252*
H44B	0.0011	0.8047	0.1151	0.252*
H44C	0.0201	0.7572	0.1929	0.252*

Atomic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ )

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Br1	0.1331 (5)	0.1259 (4)	0.0862 (3)	0.0363 (3)	0.0242 (3)	-0.0340 (3)

## supplementary materials

C1	0.048 (2)	0.058 (2)	0.052 (2)	-0.003 (2)	0.013 (2)	-0.0008 (18)
C2	0.049 (2)	0.062 (2)	0.055 (2)	0.0029 (19)	0.008 (2)	-0.0021 (19)
C3	0.064 (3)	0.073 (3)	0.059 (3)	0.004 (2)	0.001 (2)	-0.011 (2)
C4	0.090 (3)	0.064 (3)	0.055 (3)	0.009 (2)	0.020 (3)	-0.0097 (19)
C5	0.059 (3)	0.098 (3)	0.069 (3)	0.018 (2)	0.009 (2)	-0.012 (2)
C6	0.065 (3)	0.084 (3)	0.054 (2)	-0.006 (2)	0.008 (2)	-0.013 (2)
S1	0.0690 (7)	0.0667 (7)	0.0596 (6)	-0.0198 (6)	0.0281 (6)	-0.0106 (5)
O1	0.0568 (17)	0.098 (2)	0.1016 (19)	-0.0174 (14)	0.0385 (15)	-0.0281 (15)
O2	0.113 (2)	0.0811 (18)	0.0582 (15)	-0.0322 (16)	0.0325 (14)	0.0045 (14)
N1	0.0560 (19)	0.0545 (18)	0.0555 (18)	-0.0122 (15)	0.0235 (15)	-0.0053 (15)
C7	0.048 (2)	0.052 (2)	0.061 (2)	0.0044 (18)	0.0248 (19)	-0.0005 (19)
S2	0.0565 (6)	0.0525 (6)	0.0830 (7)	-0.0019 (5)	0.0137 (5)	0.0099 (5)
S3	0.0873 (8)	0.0837 (7)	0.0651 (7)	-0.0004 (6)	0.0104 (6)	0.0143 (6)
N2	0.074 (2)	0.068 (2)	0.061 (2)	-0.0070 (19)	0.0180 (17)	0.0118 (17)
C11	0.090 (3)	0.079 (3)	0.067 (3)	-0.022 (2)	0.013 (2)	-0.001 (2)
C12	0.180 (5)	0.140 (4)	0.072 (3)	-0.079 (4)	0.016 (3)	-0.025 (3)
C13	0.200 (7)	0.194 (8)	0.168 (6)	-0.059 (9)	0.019 (6)	-0.063 (6)
C14	0.211 (7)	0.215 (10)	0.174 (6)	-0.022 (12)	-0.001 (8)	0.016 (6)
C21	0.077 (3)	0.088 (3)	0.080 (3)	0.003 (2)	0.019 (2)	0.016 (2)
C22	0.110 (4)	0.108 (4)	0.111 (4)	0.011 (3)	0.011 (3)	0.015 (3)
C23	0.157 (7)	0.157 (8)	0.148 (7)	0.011 (7)	0.018 (7)	0.018 (6)
C24	0.219 (8)	0.213 (9)	0.219 (14)	0.014 (8)	0.010 (11)	0.010 (10)
C31	0.090 (3)	0.082 (3)	0.059 (2)	-0.011 (2)	0.033 (2)	0.007 (2)
C32	0.136 (4)	0.101 (4)	0.071 (3)	-0.014 (3)	0.029 (3)	-0.012 (3)
C33	0.241 (7)	0.129 (5)	0.091 (4)	-0.016 (5)	0.026 (4)	-0.037 (3)
C34	0.180 (5)	0.169 (8)	0.185 (11)	0.012 (10)	0.016 (15)	0.005 (7)
C41	0.072 (3)	0.069 (3)	0.079 (3)	-0.003 (2)	0.019 (2)	0.017 (2)
C42	0.078 (3)	0.086 (3)	0.120 (3)	0.002 (3)	0.015 (3)	0.020 (3)
C43	0.094 (4)	0.109 (4)	0.166 (5)	0.018 (3)	0.015 (3)	0.014 (3)
C44	0.123 (4)	0.146 (5)	0.185 (5)	0.016 (4)	0.015 (4)	-0.005 (4)

*Geometric parameters (Å, °)*

Br1—C4	1.907 (3)	C21—H21A	0.9700
C1—C2	1.364 (4)	C21—H21B	0.9700
C1—C6	1.373 (4)	C22—C23	1.564 (6)
C1—S1	1.771 (3)	C22—H22A	0.9700
C2—C3	1.374 (4)	C22—H22B	0.9700
C2—H2	0.9300	C23—C24	1.385 (7)
C3—C4	1.356 (4)	C23—H23A	0.9700
C3—H3	0.9300	C23—H23B	0.9700
C4—C5	1.380 (4)	C24—H24A	0.9600
C5—C6	1.377 (4)	C24—H24B	0.9600
C5—H5	0.9300	C24—H24C	0.9600
C6—H6	0.9300	C31—C32	1.504 (4)
S1—O2	1.438 (2)	C31—H31A	0.9700
S1—O1	1.439 (2)	C31—H31B	0.9700
S1—N1	1.621 (3)	C32—C33	1.528 (5)
N1—C7	1.306 (3)	C32—H32A	0.9700

sup-4

---

**supplementary materials**


---

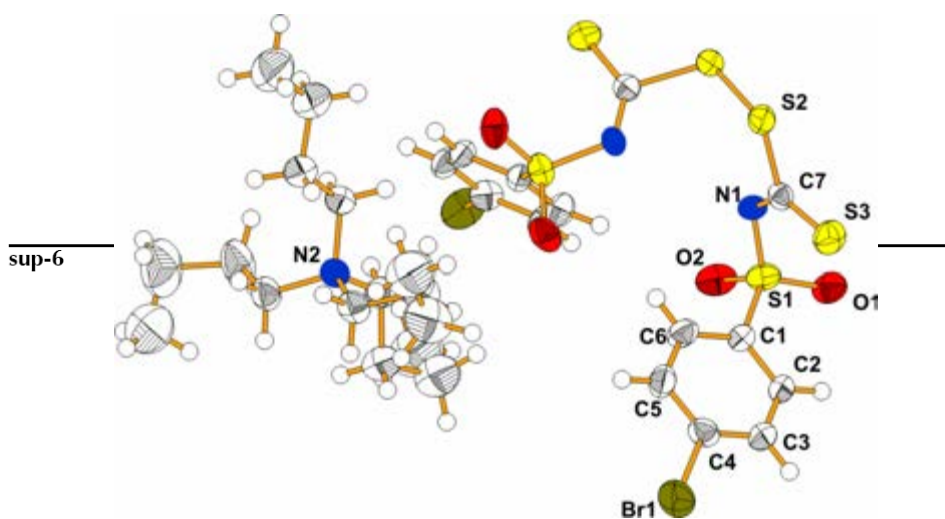
C7—S3	1.655 (3)	C32—H32B	0.9700
C7—S2	1.801 (3)	C33—C34	1.405 (7)
S2—S2 <sup>1</sup>	2.0507 (19)	C33—H33A	0.9700
N2—C41	1.513 (4)	C33—H33B	0.9700
N2—C11	1.514 (4)	C34—H34A	0.9600
N2—C31	1.522 (4)	C34—H34B	0.9600
N2—C21	1.534 (4)	C34—H34C	0.9600
C11—C12	1.520 (4)	C41—C42	1.510 (4)
C11—H11A	0.9700	C41—H41A	0.9700
C11—H11B	0.9700	C41—H41B	0.9700
C12—C13	1.588 (7)	C42—C43	1.485 (5)
C12—H12A	0.9700	C42—H42A	0.9700
C12—H12B	0.9700	C42—H42B	0.9700
C13—C14	1.298 (7)	C43—C44	1.534 (5)
C13—H13A	0.9700	C43—H43A	0.9700
C13—H13B	0.9700	C43—H43B	0.9700
C14—H14A	0.9600	C44—H44A	0.9600
C14—H14B	0.9600	C44—H44B	0.9600
C14—H14C	0.9600	C44—H44C	0.9600
C21—C22	1.518 (4)		
C2—C1—C6	120.4 (3)	C21—C22—H22A	109.9
C2—C1—S1	121.1 (3)	C23—C22—H22A	109.9
C6—C1—S1	118.5 (3)	C21—C22—H22B	109.9
C1—C2—C3	120.1 (3)	C23—C22—H22B	109.9
C1—C2—H2	120.0	H22A—C22—H22B	108.3
C3—C2—H2	120.0	C24—C23—C22	105.4 (7)
C4—C3—C2	119.2 (3)	C24—C23—H23A	110.7
C4—C3—H3	120.4	C22—C23—H23A	110.7
C2—C3—H3	120.4	C24—C23—H23B	110.7
C3—C4—C5	122.0 (3)	C22—C23—H23B	110.7
C3—C4—Br1	119.6 (3)	H23A—C23—H23B	108.8
C5—C4—Br1	118.4 (3)	C23—C24—H24A	109.5
C6—C5—C4	118.0 (3)	C23—C24—H24B	109.5
C6—C5—H5	121.0	H24A—C24—H24B	109.5
C4—C5—H5	121.0	C23—C24—H24C	109.5
C1—C6—C5	120.3 (3)	H24A—C24—H24C	109.5
C1—C6—H6	119.8	H24B—C24—H24C	109.5
C5—C6—H6	119.8	C32—C31—N2	115.4 (3)
O2—S1—O1	116.05 (15)	C32—C31—H31A	108.4
O2—S1—N1	105.79 (14)	N2—C31—H31A	108.4
O1—S1—N1	113.08 (14)	C32—C31—H31B	108.4
O2—S1—C1	106.16 (15)	N2—C31—H31B	108.4
O1—S1—C1	108.12 (16)	H31A—C31—H31B	107.5
N1—S1—C1	107.10 (14)	C31—C32—C33	108.8 (3)
C7—N1—S1	119.4 (2)	C31—C32—H32A	109.9
N1—C7—S3	134.9 (3)	C33—C32—H32A	109.9
N1—C7—S2	115.4 (2)	C31—C32—H32B	109.9
S3—C7—S2	109.73 (19)	C33—C32—H32B	109.9



supplementary materials

C7—S2—S2 <sup>i</sup>	110.76 (12)	H32A—C32—H32B	108.3
C41—N2—C11	111.2 (3)	C34—C33—C32	111.5 (6)
C41—N2—C31	111.3 (3)	C34—C33—H33A	109.3
C11—N2—C31	106.6 (2)	C32—C33—H33A	109.3
C41—N2—C21	105.5 (3)	C34—C33—H33B	109.3
C11—N2—C21	112.1 (3)	C32—C33—H33B	109.3
C31—N2—C21	110.3 (3)	H33A—C33—H33B	108.0
N2—C11—C12	114.5 (3)	C33—C34—H34A	109.5
N2—C11—H11A	108.6	C33—C34—H34B	109.5
C12—C11—H11A	108.6	H34A—C34—H34B	109.5
N2—C11—H11B	108.6	C33—C34—H34C	109.5
C12—C11—H11B	108.6	H34A—C34—H34C	109.5
H11A—C11—H11B	107.6	H34B—C34—H34C	109.5
C11—C12—C13	111.6 (4)	C42—C41—N2	114.5 (3)
C11—C12—H12A	109.3	C42—C41—H41A	108.6
C13—C12—H12A	109.3	N2—C41—H41A	108.6
C11—C12—H12B	109.3	C42—C41—H41B	108.6
C13—C12—H12B	109.3	N2—C41—H41B	108.6
H12A—C12—H12B	108.0	H41A—C41—H41B	107.6
C14—C13—C12	104.5 (8)	C43—C42—C41	111.1 (3)
C14—C13—H13A	110.9	C43—C42—H42A	109.4
C12—C13—H13A	110.9	C41—C42—H42A	109.4
C14—C13—H13B	110.9	C43—C42—H42B	109.4
C12—C13—H13B	110.9	C41—C42—H42B	109.4
H13A—C13—H13B	108.9	H42A—C42—H42B	108.0
C13—C14—H14A	109.5	C42—C43—C44	112.4 (4)
C13—C14—H14B	109.5	C42—C43—H43A	109.1
H14A—C14—H14B	109.5	C44—C43—H43A	109.1
C13—C14—H14C	109.5	C42—C43—H43B	109.1
H14A—C14—H14C	109.5	C44—C43—H43B	109.1
H14B—C14—H14C	109.5	H43A—C43—H43B	107.8
C22—C21—N2	115.8 (3)	C43—C44—H44A	109.5
C22—C21—H21A	108.3	C43—C44—H44B	109.5
N2—C21—H21A	108.3	H44A—C44—H44B	109.5
C22—C21—H21B	108.3	C43—C44—H44C	109.5
N2—C21—H21B	108.3	H44A—C44—H44C	109.5
H21A—C21—H21B	107.4	H44B—C44—H44C	109.5
C21—C22—C23	109.1 (4)		

Symmetry codes: (i)  $-x+1, y, -z+1/2$ .



Material suplementar do bis(4-iodofenilsulfoniltiocarbimoi) dissulfeto de tetrafenilfosfônio monoidratado **5e**

## supplementary materials

## NOT FOUND

## (bbph)

## Crystal data

 $2(\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{P})\text{C}_{14}\text{H}_8\text{I}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_6\text{H}_2\text{O}$  $M_r = 1411.14$ Triclinic, *PT*Hall symbol:  $-P1$  $a = 11.072 (2) \text{ \AA}$  $b = 12.439 (3) \text{ \AA}$  $c = 23.8000 (5) \text{ \AA}$  $\alpha = 86.17 (1)^\circ$  $\beta = 77.74 (1)^\circ$  $\gamma = 70.68 (1)^\circ$  $V = 3022.7 (9) \text{ \AA}^3$  $Z = 2$  $F_{000} = 1416$  $D_x = 1.550 \text{ Mg m}^{-3}$  $D_m = 1.55 \text{ Mg m}^{-3}$  $D_m$  measured by floatationMo *K* $\alpha$  radiation $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ 

Cell parameters from 1275 reflections

 $\theta = 2.5\text{--}28.7^\circ$  $\mu = 1.35 \text{ mm}^{-1}$  $T = 295 (2) \text{ K}$ 

Parallelepiped, colourless

 $0.18 \times 0.16 \times 0.11 \text{ mm}$ 

## Data collection

KUMA KM-4 with area CCD detector diffractometer

13966 independent reflections

Radiation source: fine-focus sealed tube

6843 reflections with  $I > 2\sigma(I)$ 

Monochromator: graphite

 $R_{\text{int}} = 0.079$ Detector resolution: 1024x1024 with blocks 2x2 pixels  $\text{mm}^{-1}$  $\theta_{\text{max}} = 28.7^\circ$  $T = 295(2) \text{ K}$  $\theta_{\text{min}} = 2.5^\circ$  $\omega$ -scan $h = -14 \rightarrow 14$ 

Absorption correction: numerical

CrysAlis Red, Version 171.31.8 (Oxford Diffraction, 2006)

 $k = -14 \rightarrow 16$  $T_{\text{min}} = 0.795, T_{\text{max}} = 0.867$  $l = -31 \rightarrow 31$ 

36041 measured reflections

## Refinement

Refinement on  $F^2$ 

Secondary atom site location: difference Fourier map

Least-squares matrix: full

Hydrogen site location: inferred from neighbouring sites

 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.066$ 

H-atom parameters constrained

 $wR(F^2) = 0.135$  $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.020P)^2]$ where  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

## supplementary materials

$S = 0.98$	$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.007$
13966 reflections	$\Delta\rho_{\max} = 0.72 \text{ e \AA}^{-3}$
718 parameters	$\Delta\rho_{\min} = -0.53 \text{ e \AA}^{-3}$
Primary atom site location: structure-invariant direct methods	Extinction correction: none

### Special details

**Geometry.** All e.s.d.'s (except the e.s.d. in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell e.s.d.'s are taken into account individually in the estimation of e.s.d.'s in distances, angles and torsion angles; correlations between e.s.d.'s in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell e.s.d.'s is used for estimating e.s.d.'s involving l.s. planes.

**Refinement.** Refinement of  $F^2$  against ALL reflections. The weighted  $R$ -factor  $wR$  and goodness of fit  $S$  are based on  $F^2$ , conventional  $R$ -factors  $R$  are based on  $F$ , with  $F$  set to zero for negative  $F^2$ . The threshold expression of  $F^2 > \sigma(F^2)$  is used only for calculating  $R$ -factors(gt) etc. and is not relevant to the choice of reflections for refinement.  $R$ -factors based on  $F^2$  are statistically about twice as large as those based on  $F$ , and  $R$ -factors based on ALL data will be even larger.

### Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ )

	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
I1	0.66254 (8)	-0.13880 (7)	0.45952 (6)	0.0595 (5)
C1	0.757 (2)	0.0630 (7)	0.2833 (8)	0.041 (5)
C2	0.856 (2)	0.0108 (7)	0.3135 (7)	0.054 (6)
H2	0.9397	0.0140	0.2995	0.065*
C3	0.8296 (9)	-0.0465 (7)	0.3651 (9)	0.046 (5)
H3	0.8938	-0.0794	0.3865	0.055*
C4	0.706 (1)	-0.0522 (8)	0.3828 (7)	0.041 (5)
C5	0.6075 (9)	-0.0031 (7)	0.3537 (9)	0.045 (5)
H5	0.5242	-0.0075	0.3679	0.054*
C6	0.6339 (9)	0.0540 (6)	0.3022 (9)	0.050 (6)
H6	0.5691	0.0855	0.2810	0.060*
S1	0.7899 (6)	0.1475 (4)	0.2239 (2)	0.0512 (15)
O1	0.7783 (8)	0.2541 (9)	0.2475 (5)	0.066 (4)
O2	0.7006 (8)	0.1521 (9)	0.1880 (5)	0.063 (4)
N1	0.9425 (9)	0.0946 (7)	0.1958 (7)	0.064 (5)
C7	0.9870 (9)	-0.0108 (8)	0.1725 (7)	0.058 (6)
S2	0.9168 (6)	-0.1007 (5)	0.1613 (2)	0.0707 (19)
S3	1.1617 (6)	-0.0643 (5)	0.1499 (2)	0.0747 (18)
S4	1.2388 (5)	0.0637 (5)	0.1517 (2)	0.0698 (18)
C8	1.2485 (9)	0.0853 (8)	0.2242 (7)	0.058 (6)
S5	1.3275 (6)	0.1767 (4)	0.2253 (2)	0.0705 (18)
N2	1.1936 (7)	0.0282 (7)	0.2634 (7)	0.053 (5)
S6	1.2019 (6)	0.0375 (4)	0.3297 (2)	0.0470 (15)
O3	1.1161 (6)	-0.0209 (5)	0.3612 (5)	0.053 (4)
O4	1.3324 (6)	0.0041 (6)	0.3398 (5)	0.049 (3)
I2	0.89013 (7)	0.56450 (6)	0.42291 (6)	0.0680 (5)
C11	1.1233 (9)	0.1838 (7)	0.3512 (6)	0.037 (5)

sup-2

## supplementary materials

C12	1.1844 (7)	0.2311 (7)	0.3797 (6)	0.043 (5)
H12	1.2690	0.1930	0.3849	0.051*
C13	1.111 (1)	0.3463 (16)	0.4026 (6)	0.052 (6)
H13	1.1479	0.3820	0.4243	0.062*
C14	0.991 (1)	0.3999 (14)	0.3919 (6)	0.046 (6)
C15	0.9372 (8)	0.3499 (7)	0.3595 (6)	0.057 (6)
H15	0.8560	0.3898	0.3511	0.069*
C16	1.004 (1)	0.2378 (7)	0.3385 (6)	0.055 (6)
H16	0.9669	0.2022	0.3169	0.066*
P1	0.3509 (5)	0.6423 (4)	0.3596 (2)	0.0375 (14)
C21	0.4693 (8)	0.6926 (7)	0.3178 (7)	0.038 (5)
C22	0.438 (1)	0.7662 (5)	0.2690 (5)	0.059 (6)
H22	0.3573	0.7820	0.2588	0.070*
C23	0.529 (1)	0.8120 (5)	0.2384 (5)	0.068 (7)
H23	0.5095	0.8624	0.2084	0.081*
C24	0.653 (1)	0.781 (1)	0.2530 (6)	0.081 (9)
H24	0.7187	0.8061	0.2304	0.097*
C25	0.677 (1)	0.718 (2)	0.2984 (10)	0.074 (8)
H25	0.7561	0.7027	0.3096	0.088*
C26	0.585 (1)	0.6766 (15)	0.3288 (8)	0.048 (6)
H26	0.6054	0.6320	0.3606	0.058*
C31	0.263 (1)	0.7378 (7)	0.4179 (6)	0.040 (5)
C32	0.142 (1)	0.7324 (8)	0.4478 (7)	0.062 (6)
H32	0.1081	0.6803	0.4363	0.074*
C33	0.075 (1)	0.7999 (6)	0.4921 (8)	0.059 (7)
H33	-0.0057	0.7948	0.5105	0.071*
C34	0.120 (1)	0.8770 (6)	0.5120 (6)	0.068 (7)
H34	0.0741	0.9222	0.5442	0.082*
C35	0.238 (1)	0.8829 (5)	0.4809 (6)	0.064 (7)
H35	0.2689	0.9377	0.4917	0.076*
C36	0.3116 (5)	0.8144 (6)	0.4357 (6)	0.053 (6)
H36	0.3927	0.8193	0.4175	0.063*
C41	0.2415 (5)	0.6222 (5)	0.3206 (5)	0.034 (5)
C42	0.148 (1)	0.7195 (4)	0.3046 (5)	0.057 (6)
H42	0.1425	0.7916	0.3154	0.069*
C43	0.063 (1)	0.7067 (5)	0.2727 (5)	0.064 (7)
H43	-0.0011	0.7715	0.2634	0.077*
C44	0.069 (1)	0.602 (1)	0.2538 (5)	0.066 (7)
H44	0.0131	0.5943	0.2313	0.080*
C45	0.160 (1)	0.512 (1)	0.2701 (5)	0.071 (7)
H45	0.1669	0.4406	0.2580	0.085*
C46	0.2431 (9)	0.5198 (7)	0.3036 (6)	0.055 (6)
H46	0.3019	0.4535	0.3149	0.066*
C51	0.4359 (7)	0.5062 (7)	0.3880 (6)	0.038 (5)
C52	0.532 (1)	0.4240 (5)	0.3541 (6)	0.058 (6)
H52	0.5561	0.4408	0.3155	0.069*
C53	0.594 (1)	0.3227 (5)	0.3723 (4)	0.068 (7)
H53	0.6602	0.2697	0.3476	0.082*
C54	0.558 (1)	0.2981 (5)	0.4292 (4)	0.077 (8)

sup-3

---

**supplementary materials**


---

H54	0.5996	0.2270	0.4433	0.092*
C55	0.460 (1)	0.377 (1)	0.4661 (6)	0.075 (7)
H55	0.4344	0.3587	0.5043	0.090*
C56	0.4010 (6)	0.4811 (5)	0.4460 (4)	0.054 (6)
H56	0.3377	0.5359	0.4707	0.065*
P2	0.2307 (4)	0.4893 (3)	0.0629 (2)	0.0601 (17)
C61	0.085 (1)	0.482 (1)	0.1080 (5)	0.056 (6)
C62	0.092 (1)	0.3881 (5)	0.1445 (4)	0.064 (7)
H62	0.1719	0.3309	0.1439	0.077*
C63	-0.016 (1)	0.380 (1)	0.1808 (6)	0.085 (9)
H63	-0.0131	0.3158	0.2034	0.102*
C64	-0.132 (1)	0.469 (1)	0.1839 (5)	0.077 (8)
H64	-0.2048	0.4653	0.2108	0.092*
C65	-0.143 (1)	0.561 (1)	0.1484 (6)	0.077 (7)
H65	-0.2233	0.6170	0.1485	0.093*
C66	-0.032 (1)	0.569 (1)	0.1130 (6)	0.071 (7)
H66	-0.0355	0.6348	0.0916	0.085*
C71	0.196 (1)	0.6128 (6)	0.0189 (4)	0.072 (6)
C72	0.147 (1)	0.713 (1)	0.0427 (4)	0.109 (10)
H72	0.1324	0.7230	0.0823	0.131*
C73	0.119 (1)	0.8077 (5)	0.0052 (4)	0.118 (11)
H73	0.0810	0.8796	0.0221	0.142*
C74	0.140 (1)	0.803 (1)	-0.0493 (6)	0.101 (10)
H74	0.1177	0.8684	-0.0716	0.121*
C75	0.198 (1)	0.696 (1)	-0.0734 (5)	0.116 (12)
H75	0.2225	0.6878	-0.1132	0.133*
C76	0.221 (1)	0.596 (1)	-0.0382 (6)	0.107 (10)
H76	0.2514	0.5234	-0.0541	0.130*
C81	0.3410 (9)	0.497 (1)	0.1039 (5)	0.069 (6)
C82	0.359 (1)	0.598 (1)	0.1151 (6)	0.107 (6)
H82	0.3108	0.6655	0.0998	0.129*
C83	0.447 (1)	0.601 (1)	0.1487 (6)	0.129 (6)
H83	0.4671	0.6672	0.1516	0.155*
C84	0.503 (1)	0.504 (1)	0.1772 (5)	0.099 (10)
H84	0.5563	0.5066	0.2023	0.119*
C85	0.485 (1)	0.413 (1)	0.1705 (6)	0.115 (12)
H85	0.5296	0.3475	0.1886	0.138*
C86	0.401 (1)	0.407 (1)	0.1368 (6)	0.113 (11)
H86	0.3841	0.3385	0.1360	0.147*
C91	0.307 (1)	0.3606 (6)	0.0230 (4)	0.089 (9)
C92	0.443 (1)	0.311 (1)	0.0068 (6)	0.122 (6)
H92	0.4973	0.3483	0.0145	0.146*
C93	0.497 (1)	0.205 (1)	-0.0207 (5)	0.144 (7)
H93	0.5850	0.1635	-0.0246	0.179*
C94	0.408 (1)	0.162 (1)	-0.0431 (5)	0.158 (8)
H94	0.4428	0.1005	-0.0684	0.189*
C95	0.277 (1)	0.210 (1)	-0.0279 (4)	0.118 (7)
H95	0.2207	0.1799	-0.0404	0.142*
C96	0.229 (1)	0.306 (1)	0.0072 (7)	0.101 (5)

---

**sup-4**

## supplementary materials

H96	0.1397	0.3350	0.0208	0.121*
O1W	0.596 (1)	0.029 (1)	0.1252 (4)	0.227 (5)
H1W	0.590	0.068	0.153	0.341*
H2W	0.670	0.020	0.103	0.341*

*Atomic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ )*

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
I1	0.0720 (12)	0.0466 (9)	0.0554 (10)	-0.0201 (8)	-0.0035 (9)	0.0061 (7)
C1	0.037 (1)	0.031 (1)	0.052 (7)	-0.005 (11)	-0.010 (13)	-0.009 (10)
C2	0.037 (1)	0.059 (1)	0.071 (8)	-0.026 (13)	-0.001 (14)	-0.008 (13)
C3	0.038 (1)	0.053 (1)	0.048 (7)	-0.005 (11)	-0.023 (13)	-0.011 (12)
C4	0.049 (1)	0.057 (1)	0.031 (6)	-0.035 (13)	-0.009 (11)	0.005 (10)
C5	0.049 (1)	0.041 (1)	0.052 (7)	-0.028 (12)	0.000 (13)	-0.007 (11)
C6	0.018 (1)	0.039 (1)	0.084 (8)	-0.006 (11)	0.000 (12)	0.001 (12)
S1	0.048 (2)	0.050 (4)	0.052 (4)	-0.015 (3)	-0.005 (3)	0.006 (3)
O1	0.088 (2)	0.038 (8)	0.059 (9)	-0.020 (8)	0.010 (8)	-0.003 (7)
O2	0.040 (2)	0.069 (9)	0.074 (10)	-0.001 (8)	-0.031 (8)	0.012 (8)
N1	0.042 (3)	0.086 (13)	0.068 (13)	-0.031 (12)	-0.015 (11)	0.034 (11)
C7	0.057 (4)	0.061 (13)	0.042 (13)	-0.005 (13)	-0.003 (11)	0.028 (11)
S2	0.074 (2)	0.071 (4)	0.068 (5)	-0.015 (4)	-0.017 (4)	-0.003 (4)
S3	0.068 (3)	0.092 (4)	0.062 (4)	-0.027 (4)	-0.003 (4)	-0.018 (3)
S4	0.066 (2)	0.091 (4)	0.053 (4)	-0.032 (4)	-0.003 (3)	-0.007 (3)
C8	0.055 (5)	0.060 (14)	0.043 (13)	0.002 (12)	-0.002 (11)	-0.012 (11)
S5	0.065 (2)	0.071 (4)	0.086 (5)	-0.036 (4)	-0.017 (4)	0.011 (3)
N2	0.054 (6)	0.047 (11)	0.055 (13)	-0.014 (9)	-0.009 (10)	-0.004 (9)
S6	0.042 (2)	0.040 (3)	0.059 (4)	-0.007 (3)	-0.019 (3)	-0.003 (3)
O3	0.052 (5)	0.042 (7)	0.075 (10)	-0.026 (7)	-0.031 (8)	0.032 (7)
O4	0.023 (5)	0.064 (8)	0.058 (9)	-0.006 (7)	-0.009 (7)	-0.012 (7)
I2	0.0691 (4)	0.0472 (9)	0.0776 (12)	-0.0118 (9)	-0.0004 (9)	-0.0147 (8)
C11	0.033 (4)	0.016 (4)	0.068 (15)	-0.005 (10)	-0.031 (12)	0.007 (10)
C12	0.021 (3)	0.031 (5)	0.069 (15)	0.000 (10)	-0.006 (11)	0.002 (11)
C13	0.059 (4)	0.052 (7)	0.053 (15)	-0.031 (13)	-0.006 (13)	-0.009 (12)
C14	0.038 (4)	0.035 (5)	0.070 (16)	-0.013 (12)	-0.018 (13)	-0.001 (11)
C15	0.035 (4)	0.051 (7)	0.088 (18)	-0.003 (13)	-0.037 (13)	0.017 (13)
C16	0.060 (5)	0.049 (6)	0.059 (15)	-0.019 (13)	-0.011 (13)	-0.015 (12)
P1	0.041 (3)	0.039 (3)	0.036 (3)	-0.018 (3)	-0.006 (3)	0.001 (3)
C21	0.017 (1)	0.039 (1)	0.066 (3)	-0.015 (10)	-0.010 (12)	-0.014 (11)
C22	0.058 (1)	0.051 (2)	0.071 (4)	-0.018 (13)	-0.007 (14)	0.007 (13)
C23	0.090 (1)	0.051 (2)	0.053 (3)	-0.010 (16)	0.017 (17)	0.014 (11)
C24	0.070 (1)	0.100 (2)	0.070 (4)	-0.024 (19)	0.014 (19)	-0.013 (17)
C25	0.064 (1)	0.100 (2)	0.062 (4)	-0.026 (17)	0.001 (15)	-0.013 (15)
C26	0.046 (3)	0.073 (3)	0.036 (3)	-0.028 (13)	-0.002 (13)	0.011 (11)
C31	0.037 (5)	0.036 (3)	0.043 (4)	-0.010 (11)	-0.001 (12)	-0.002 (10)
C32	0.080 (2)	0.037 (3)	0.074 (4)	-0.026 (13)	-0.006 (15)	-0.010 (13)
C33	0.054 (4)	0.053 (4)	0.061 (5)	-0.013 (15)	-0.002 (15)	0.015 (13)
C34	0.070 (3)	0.068 (4)	0.054 (4)	-0.011 (17)	-0.027 (16)	0.034 (14)
C35	0.070 (3)	0.060 (3)	0.065 (4)	-0.001 (15)	-0.055 (16)	0.002 (14)

## supplementary materials

C36	0.054 (5)	0.045 (3)	0.060 (4)	-0.017 (13)	-0.014 (14)	0.007 (12)
C41	0.030 (4)	0.019 (3)	0.053 (3)	-0.014 (10)	-0.005 (10)	0.005 (10)
C42	0.069 (5)	0.058 (3)	0.063 (3)	-0.044 (15)	-0.011 (14)	-0.013 (13)
C43	0.056 (4)	0.066 (4)	0.072 (4)	-0.024 (14)	-0.019 (14)	0.030 (14)
C44	0.037 (3)	0.084 (4)	0.080 (4)	-0.013 (15)	-0.020 (14)	-0.019 (16)
C45	0.052 (4)	0.089 (5)	0.089 (4)	-0.044 (16)	-0.015 (15)	-0.016 (16)
C46	0.057 (3)	0.069 (4)	0.052 (3)	-0.042 (13)	-0.006 (13)	0.004 (12)
C51	0.015 (3)	0.029 (3)	0.061 (3)	0.002 (10)	-0.006 (11)	-0.002 (12)
C52	0.057 (4)	0.063 (4)	0.044 (3)	-0.003 (14)	-0.020 (14)	0.006 (14)
C53	0.066 (5)	0.055 (4)	0.050 (4)	0.022 (14)	-0.004 (15)	-0.003 (14)
C54	0.061 (5)	0.037 (4)	0.120 (3)	-0.001 (14)	-0.020 (18)	-0.010 (17)
C55	0.120 (3)	0.052 (4)	0.060 (3)	-0.043 (16)	-0.022 (17)	0.025 (15)
C56	0.072 (3)	0.031 (3)	0.050 (3)	-0.024 (12)	0.020 (13)	-0.006 (12)
P2	0.074 (2)	0.052 (2)	0.055 (2)	-0.027 (4)	0.001 (4)	-0.008 (3)
C61	0.080 (2)	0.052 (3)	0.045 (3)	-0.038 (8)	-0.011 (7)	-0.013 (5)
C62	0.030 (3)	0.065 (3)	0.10 (2)	-0.021 (6)	-0.002 (7)	-0.006 (6)
C63	0.080 (2)	0.090 (2)	0.100 (2)	-0.036 (7)	-0.040 (6)	0.026 (8)
C64	0.070 (2)	0.100 (2)	0.086 (3)	-0.070 (7)	0.000 (8)	-0.002 (7)
C65	0.060 (2)	0.077 (4)	0.100 (2)	-0.019 (7)	-0.031 (9)	-0.016 (7)
C66	0.060 (2)	0.074 (4)	0.073 (4)	-0.021 (8)	0.000 (16)	-0.004 (6)
C71	0.084 (4)	0.074 (3)	0.065 (4)	-0.028 (6)	-0.024 (14)	-0.003 (6)
C72	0.190 (2)	0.050 (3)	0.080 (3)	-0.016 (8)	-0.04 (2)	-0.023 (8)
C73	0.140 (2)	0.098 (3)	0.100 (3)	-0.005 (8)	-0.04 (2)	-0.002 (6)
C74	0.110 (2)	0.085 (4)	0.083 (3)	-0.010 (8)	-0.003 (18)	0.018 (5)
C75	0.120 (2)	0.110 (2)	0.109 (5)	-0.040 (6)	-0.020 (5)	0.020 (4)
C76	0.120 (2)	0.090 (3)	0.100 (3)	-0.040 (5)	0.000 (2)	-0.012 (8)
C81	0.052 (3)	0.054 (3)	0.085 (2)	0.001 (6)	-0.003 (13)	-0.001 (4)
C82	0.100 (2)	0.110 (2)	0.090 (2)	-0.010 (5)	-0.011 (2)	-0.010 (2)
C83	0.125 (2)	0.134 (2)	0.120 (2)	-0.030 (4)	-0.030 (2)	-0.010 (2)
C84	0.094 (2)	0.100 (2)	0.099 (2)	-0.030 (4)	-0.008 (17)	0.010 (2)
C85	0.110 (2)	0.117 (2)	0.127 (2)	-0.040 (2)	-0.070 (2)	0.080 (2)
C86	0.102 (2)	0.113 (2)	0.126 (2)	-0.029 (18)	-0.060 (2)	0.050 (2)
C91	0.140 (2)	0.074 (3)	0.062 (2)	-0.060 (5)	0.004 (19)	0.000 (14)
C92	0.110 (2)	0.120 (2)	0.120 (2)	-0.040 (5)	0.020 (4)	-0.010 (3)
C93	0.123 (2)	0.127 (2)	0.135 (2)	0.000 (5)	0.010 (3)	-0.010 (3)
C94	0.170 (3)	0.155 (2)	0.120 (2)	-0.030 (4)	0.010 (3)	-0.020 (2)
C95	0.130 (2)	0.110 (2)	0.100 (2)	-0.020 (5)	-0.020 (3)	0.000 (2)
C96	0.130 (2)	0.070 (2)	0.080 (2)	0.010 (4)	-0.023 (19)	-0.015 (17)
O1W	0.190 (2)	0.310 (2)	0.220 (2)	-0.130 (4)	-0.007 (19)	-0.14 (2)

*Geometric parameters (Å, °)*

II—C4	2.104 (16)	C43—H43	0.9300
C1—C6	1.380 (17)	C44—C45	1.330 (15)
C1—C2	1.390 (17)	C44—H44	0.9300
C1—S1	1.754 (18)	C45—C46	1.370 (15)
C2—C3	1.40 (2)	C45—H45	0.9300
C2—H2	0.9300	C46—H46	0.9300
C3—C4	1.370 (16)	C51—C52	1.360 (15)

sup-6

## supplementary materials

C3—H3	0.9300	C51—C56	1.400 (16)
C4—C5	1.360 (17)	C52—C53	1.310 (15)
C5—C6	1.400 (18)	C52—H52	0.9300
C5—H5	0.9300	C53—C54	1.371 (16)
C6—H6	0.9300	C53—H53	0.9300
S1—O2	1.424 (12)	C54—C55	1.390 (16)
S1—O1	1.430 (11)	C54—H54	0.9300
S1—N1	1.606 (16)	C55—C56	1.350 (16)
N1—C7	1.349 (19)	C55—H55	0.9300
C7—S2	1.620 (17)	C56—H56	0.9300
C7—S3	1.797 (19)	P2—C81	1.750 (15)
S3—S4	2.046 (7)	P2—C61	1.761 (15)
S4—C8	1.795 (17)	P2—C91	1.770 (15)
C8—N2	1.304 (18)	P2—C71	1.780 (15)
C8—S5	1.650 (17)	C61—C66	1.380 (15)
N2—S6	1.615 (15)	C61—C62	1.390 (15)
S6—O4	1.433 (11)	C62—C63	1.350 (18)
S6—O3	1.440 (11)	C62—H62	0.9300
S6—C11	1.795 (16)	C63—C64	1.370 (18)
I2—C14	2.079 (17)	C63—H63	0.9300
C11—C12	1.330 (17)	C64—C65	1.370 (15)
C11—C16	1.360 (17)	C64—H64	0.9300
C12—C13	1.470 (17)	C65—C66	1.360 (17)
C12—H12	0.9300	C65—H65	0.9300
C13—C14	1.351 (16)	C66—H66	0.9300
C13—H13	0.9300	C71—C72	1.301 (15)
C14—C15	1.350 (17)	C71—C76	1.350 (15)
C15—C16	1.410 (17)	C72—C73	1.420 (17)
C15—H15	0.9300	C72—H72	0.9300
C16—H16	0.9300	C73—C74	1.271 (19)
P1—C21	1.733 (18)	C73—H73	0.9300
P1—C41	1.760 (17)	C74—C75	1.380 (18)
P1—C31	1.781 (18)	C74—H74	0.9300
P1—C51	1.809 (17)	C75—C76	1.430 (18)
C21—C26	1.310 (17)	C75—H75	0.9300
C21—C22	1.460 (17)	C76—H76	0.9300
C22—C23	1.370 (17)	C81—C86	1.390 (17)
C22—H22	0.9300	C81—C82	1.390 (17)
C23—C24	1.411 (17)	C82—C83	1.400 (18)
C23—H23	0.9300	C82—H82	0.9300
C24—C25	1.311 (17)	C83—C84	1.370 (15)
C24—H24	0.9300	C83—H83	0.9300
C25—C26	1.351 (16)	C84—C85	1.240 (19)
C25—H25	0.9300	C84—H84	0.9300
C26—H26	0.9300	C85—C86	1.370 (16)
C31—C36	1.371 (15)	C85—H85	0.9300
C31—C32	1.401 (15)	C86—H86	0.9300
C32—C33	1.321 (15)	C91—C96	1.380 (17)
C32—H32	0.9300	C91—C92	1.403 (17)



supplementary materials

C33—C34	1.360 (15)	C92—C93	1.397 (17)
C33—H33	0.9300	C92—H92	0.9300
C34—C35	1.380 (18)	C93—C94	1.467 (17)
C34—H34	0.9300	C93—H93	0.9300
C35—C36	1.360 (16)	C94—C95	1.351 (17)
C35—H35	0.9300	C94—H94	0.9300
C36—H36	0.9300	C95—C96	1.390 (17)
C41—C46	1.350 (16)	C95—H95	0.9300
C41—C42	1.400 (17)	C96—H96	0.9300
C42—C43	1.380 (16)	O1W—H1W	0.83
C42—H42	0.9300	O1W—H2W	0.86
C43—C44	1.390 (16)		
C6—C1—C2	120.4 (18)	C44—C43—H43	118.6
C6—C1—S1	121.3 (17)	C45—C44—C43	116 (2)
C2—C1—S1	118.2 (17)	C45—C44—H44	122.2
C1—C2—C3	120.2 (18)	C43—C44—H44	122.2
C1—C2—H2	119.9	C44—C45—C46	124 (2)
C3—C2—H2	119.9	C44—C45—H45	118.0
C4—C3—C2	117.5 (18)	C46—C45—H45	118.0
C4—C3—H3	121.3	C41—C46—C45	121.3 (9)
C2—C3—H3	121.2	C41—C46—H46	119.5
C5—C4—C3	123.5 (17)	C45—C46—H46	119.5
C5—C4—I1	117.8 (16)	C52—C51—C56	117.7 (16)
C3—C4—I1	118.8 (16)	C52—C51—P1	122.1 (7)
C4—C5—C6	119.0 (18)	C56—C51—P1	120.1 (7)
C4—C5—H5	120.5	C53—C52—C51	124 (2)
C6—C5—H5	120.5	C53—C52—H52	117.8
C1—C6—C5	119.4 (18)	C51—C52—H52	117.8
C1—C6—H6	120.3	C52—C53—C54	117.5 (9)
C5—C6—H6	120.3	C52—C53—H53	121.3
O2—S1—O1	115.6 (8)	C54—C53—H53	121.3
O2—S1—N1	116.5 (8)	C53—C54—C55	121.3 (8)
O1—S1—N1	104.2 (9)	C53—C54—H54	119.4
O2—S1—C1	107.1 (9)	C55—C54—H54	119.3
O1—S1—C1	105.3 (7)	C56—C55—C54	119 (2)
N1—S1—C1	107.3 (9)	C56—C55—H55	120.3
C7—N1—S1	118.7 (14)	C54—C55—H55	120.3
N1—C7—S2	133.8 (16)	C55—C56—C51	119.7 (18)
N1—C7—S3	113.4 (15)	C55—C56—H56	120.1
S2—C7—S3	112.8 (12)	C51—C56—H56	120.1
C7—S3—S4	110.1 (7)	C81—P2—C61	110.3 (9)
C8—S4—S3	109.4 (7)	C81—P2—C91	105.9 (6)
N2—C8—S5	134.4 (14)	C61—P2—C91	108.5 (12)
N2—C8—S4	115.5 (15)	C81—P2—C71	108.7 (11)
S5—C8—S4	110.0 (11)	C61—P2—C71	110.0 (12)
C8—N2—S6	119.5 (13)	C91—P2—C71	113.4 (5)
O4—S6—O3	117.6 (7)	C66—C61—C62	118 (2)
O4—S6—N2	114.4 (8)	C66—C61—P2	123.0 (9)
O3—S6—N2	104.5 (8)	C62—C61—P2	118.2 (9)

sup-8

supplementary materials

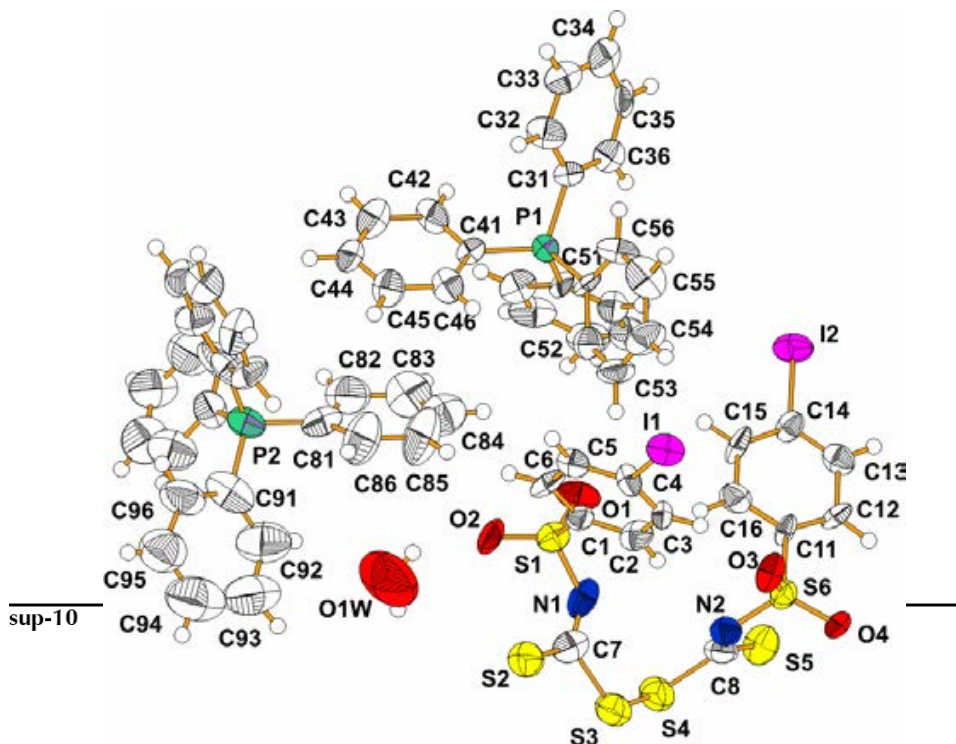
O4—S6—C11	107.5 (8)	C63—C62—C61	120 (2)
O3—S6—C11	104.6 (8)	C63—C62—H62	119.9
N2—S6—C11	107.5 (8)	C61—C62—H62	119.9
C12—C11—C16	124.6 (17)	C62—C63—C64	119 (2)
C12—C11—S6	117.9 (15)	C62—C63—H63	120.4
C16—C11—S6	117.5 (15)	C64—C63—H63	120.3
C11—C12—C13	116.6 (17)	C65—C64—C63	122 (2)
C11—C12—H12	121.7	C65—C64—H64	119.0
C13—C12—H12	121.7	C63—C64—H64	119.0
C14—C13—C12	119.5 (18)	C66—C65—C64	118 (2)
C14—C13—H13	120.3	C66—C65—H65	121.2
C12—C13—H13	120.3	C64—C65—H65	121.1
C13—C14—C15	121.0 (18)	C65—C66—C61	122 (2)
C13—C14—I2	119.1 (16)	C65—C66—H66	119.1
C15—C14—I2	119.8 (16)	C61—C66—H66	119.1
C14—C15—C16	120.6 (18)	C72—C71—C76	123.4 (9)
C14—C15—H15	119.7	C72—C71—P2	119.6 (8)
C16—C15—H15	119.7	C76—C71—P2	116.7 (8)
C11—C16—C15	117.4 (18)	C71—C72—C73	116.7 (8)
C11—C16—H16	121.3	C71—C72—H72	121.7
C15—C16—H16	121.3	C73—C72—H72	121.7
C21—P1—C41	113.3 (9)	C74—C73—C72	125.9 (8)
C21—P1—C31	109.5 (9)	C74—C73—H73	117.0
C41—P1—C31	109.8 (9)	C72—C73—H73	116.9
C21—P1—C51	106.8 (9)	C73—C74—C75	116 (2)
C41—P1—C51	108.5 (8)	C73—C74—H74	122.1
C31—P1—C51	108.8 (9)	C75—C74—H74	122.1
C26—C21—C22	115.6 (18)	C74—C75—C76	121 (2)
C26—C21—P1	124.9 (18)	C74—C75—H75	119.5
C22—C21—P1	119.3 (15)	C76—C75—H75	119.5
C23—C22—C21	119 (2)	C71—C76—C75	117 (2)
C23—C22—H22	120.4	C71—C76—H76	121.6
C21—C22—H22	120.5	C75—C76—H76	121.6
C22—C23—C24	119 (2)	C86—C81—C82	113 (2)
C22—C23—H23	120.4	C86—C81—P2	123.4 (9)
C24—C23—H23	120.5	C82—C81—P2	123.4 (9)
C25—C24—C23	120 (2)	C81—C82—C83	121.8 (11)
C25—C24—H24	120.0	C81—C82—H82	119.2
C23—C24—H24	120.0	C83—C82—H82	119.2
C24—C25—C26	120 (2)	C84—C83—C82	118.2 (11)
C24—C25—H25	120.1	C84—C83—H83	120.8
C26—C25—H25	120.1	C82—C83—H83	120.9
C21—C26—C25	126 (2)	C85—C84—C83	121.8 (13)
C21—C26—H26	116.9	C85—C84—H84	119.1
C25—C26—H26	116.9	C83—C84—H84	119.1
C36—C31—C32	118.6 (17)	C84—C85—C86	121.1 (12)
C36—C31—P1	122.0 (18)	C84—C85—H85	119.4
C32—C31—P1	119.3 (17)	C86—C85—H85	119.4
C33—C32—C31	121 (2)	C85—C86—C81	123.4 (11)

supplementary materials

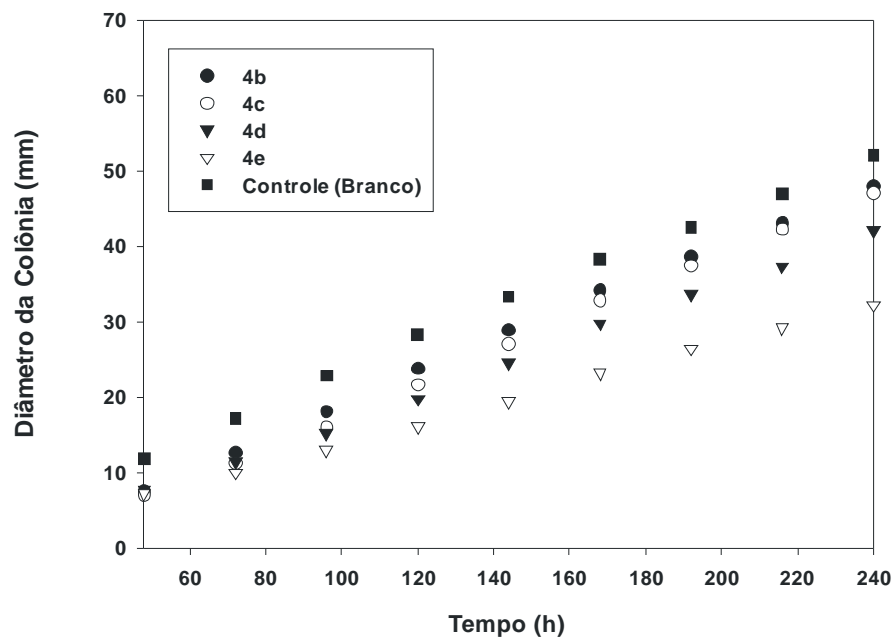
C33—C32—H32	119.4	C85—C86—H86	118.4
C31—C32—H32	119.4	C81—C86—H86	118.4
C32—C33—C34	123 (2)	C96—C91—C92	118.2 (10)
C32—C33—H33	118.7	C96—C91—P2	118.6 (9)
C34—C33—H33	118.7	C92—C91—P2	123.2 (9)
C33—C34—C35	115 (2)	C93—C92—C91	120.3 (11)
C33—C34—H34	122.4	C93—C92—H92	119.7
C35—C34—H34	122.4	C91—C92—H92	119.6
C36—C35—C34	124.9 (9)	C92—C93—C94	117.0 (11)
C36—C35—H35	117.7	C92—C93—H93	121.5
C34—C35—H35	117.7	C94—C93—H93	121.6
C35—C36—C31	117.9 (9)	C95—C94—C93	121.4 (11)
C35—C36—H36	121.1	C95—C94—H94	119.3
C31—C36—H36	121.1	C93—C94—H94	119.3
C46—C41—C42	117.4 (17)	C94—C95—C96	117.7 (11)
C46—C41—P1	125.0 (7)	C94—C95—H95	121.3
C42—C41—P1	117.5 (6)	C96—C95—H95	121.3
C43—C42—C41	118.9 (6)	C91—C96—C95	123.8 (11)
C43—C42—H42	120.5	C91—C96—H96	117.9
C41—C42—H42	120.5	C95—C96—H96	117.9
C42—C43—C44	123.0 (8)	H1W—O1W—H2W	109
C42—C43—H43	118.5		

Hydrogen-bond geometry (Å, °)

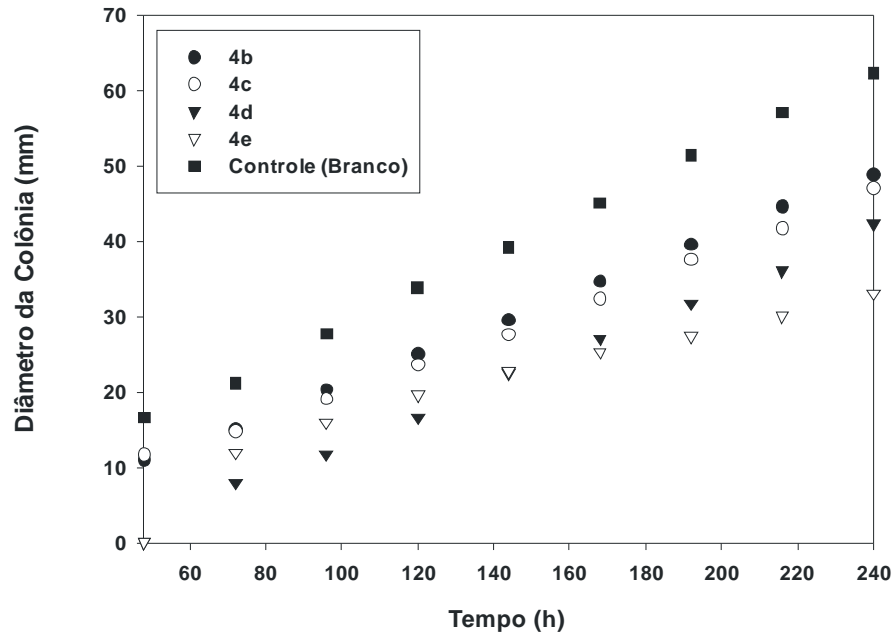
<i>D</i> —H··· <i>A</i>	<i>D</i> —H	H··· <i>A</i>	<i>D</i> ··· <i>A</i>	<i>D</i> —H··· <i>A</i>
O1W—H1W···O2	0.83	2.16	2.85 (2)	141



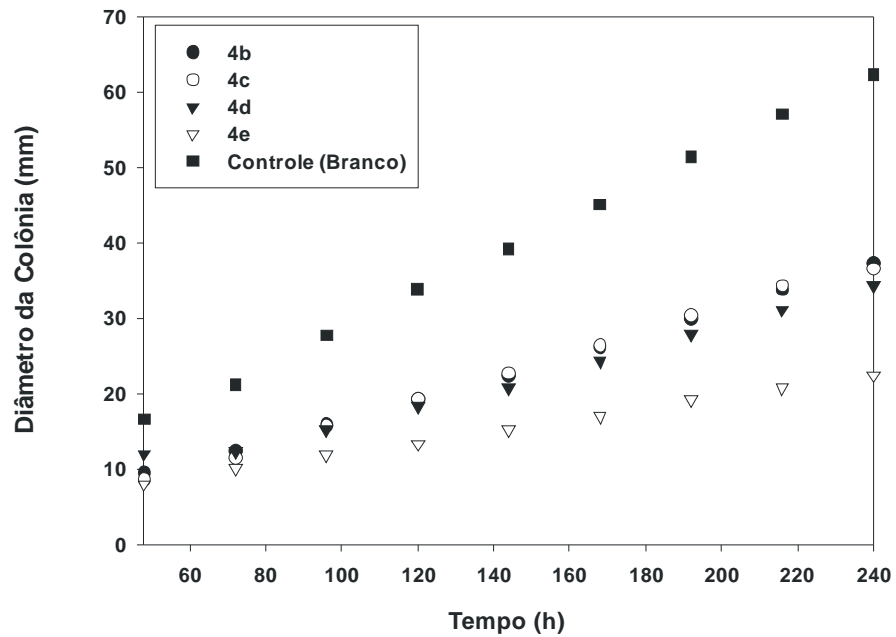
## 8 ANEXO IV: CURVAS DE CRESCIMENTO FÚNGICO



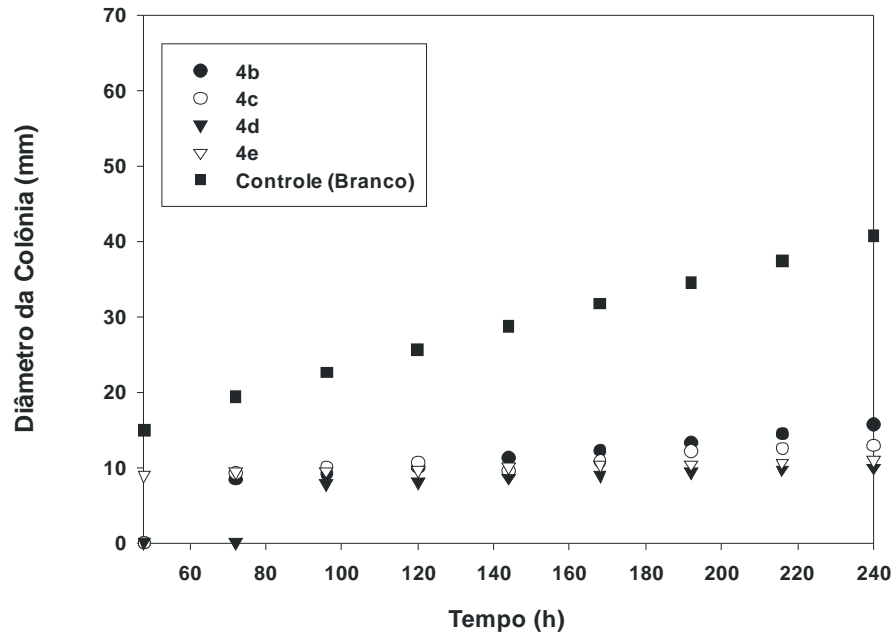
Diâmetro da colônia de *C. gloeosporioides* durante dez dias de incubação a 25 °C quando tratadas com os compostos **4b-e** (0,4 mmol/L) em comparação com o controle (100% de crescimento)



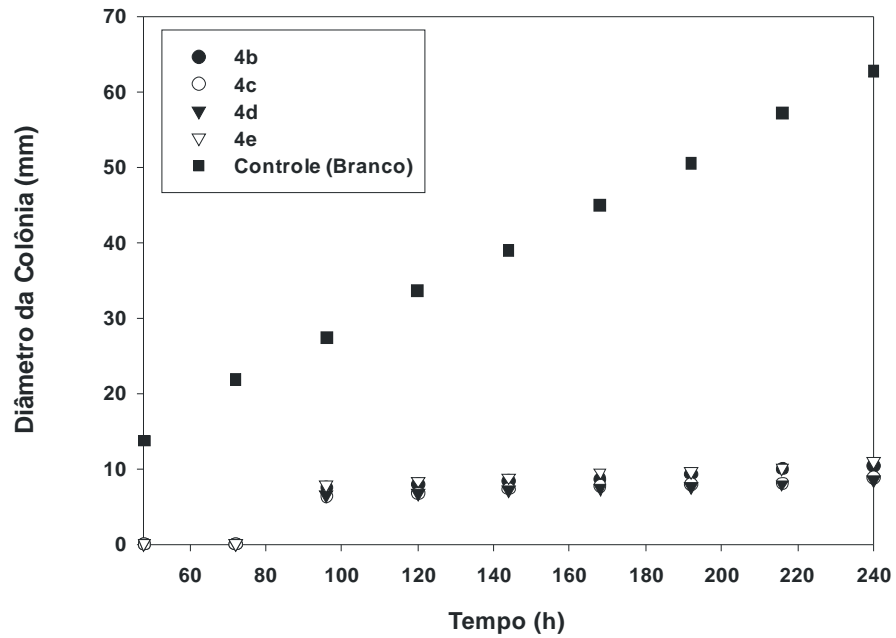
Diâmetro da colônia de *C. gloeosporioides* durante dez dias de incubação a 25 °C quando tratadas com os compostos **4b-e** (0,5 mmol/L) em comparação com o controle (100% de crescimento)



Diâmetro da colônia de *C. gloeosporioides* durante dez dias de incubação a 25 °C quando tratadas com os compostos **4b-e** (1,0 mmol/L) em comparação com o controle (100% de crescimento)



Diâmetro da colônia de *C. gloeosporioides* durante dez dias de incubação a 25 °C quando tratadas com os compostos **4b-e** (1,5 mmol/L) em comparação com o controle (100% de crescimento)



Diâmetro da colônia de *C. gloeosporioides* durante dez dias de incubação a 25 °C quando tratadas com os compostos **4b-e** (2,0 mmol/L) em comparação com o controle (100% de crescimento)

## 9 ANEXO V: ARTIGO PUBLICADO

Author's personal copy

Journal of Inorganic Biochemistry 103 (2009) 1045–1053



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Inorganic Biochemistry

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jinorgbio

Syntheses, crystal structure, spectroscopic characterization and antifungal activity of new *N*-*R*-sulfonyldithiocarbamate metal complexesLeandro C. Alves<sup>a</sup>, Mayura M.M. Rubinger<sup>a</sup>, Renata H. Lindemann<sup>a</sup>, Genivaldo J. Perpétuo<sup>b</sup>, Jan Janczak<sup>c</sup>, Liany D.L. Miranda<sup>a</sup>, Laércio Zambolim<sup>d</sup>, Marcelo R.L. Oliveira<sup>a,\*</sup><sup>a</sup> Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa MG, CEP 36570-000, Brazil<sup>b</sup> Departamento de Física, Instituto de Ciências Exatas e Biológicas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto MG, CEP 35400-000, Brazil<sup>c</sup> Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Science, P.O. Box 1410, 50-950 Wrocław, Poland<sup>d</sup> Departamento de Fitopatologia, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa MG, CEP 36570-000, Brazil

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 19 November 2008

Received in revised form 26 March 2009

Accepted 30 April 2009

Available online 13 May 2009

## Keywords:

Dithiocarbamates

Metal complexes

Crystal structures

Antifungal activity

## ABSTRACT

Five new compounds with the general formula of  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{M}(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$ , where  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  = tetrabutylammonium cation, ( $\text{M} = \text{Ni}$ ,  $\text{R} = 4\text{-FC}_6\text{H}_4$ ) (1), ( $\text{M} = \text{Zn}$ ,  $\text{R} = 4\text{-FC}_6\text{H}_4$ ,  $4\text{-ClC}_6\text{H}_4$ ,  $4\text{-BrC}_6\text{H}_4$ ,  $4\text{-IC}_6\text{H}_4$ ) (2), (3), (4) and (5), respectively, were obtained by the reaction of the appropriate potassium *N*-*R*-sulfonyldithiocarbamate  $(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2\text{K})_2$  with nickel(II) chloride hexahydrate or zinc(II) acetate dihydrate in methanol:water 1:1. The elemental analyses and the IR data are consistent with the formation of the expected bis(dithiocarbamate)metal(II) complexes. The  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra showed the signals for the tetrabutylammonium cation and the dithiocarbamate moieties. The compounds 1, 2 and 5 were also characterized by X-ray diffraction techniques. The nickel(II) is coordinated by two *N*-4-fluorophenylsulfonyldithiocarbamate(2-) ligands forming a planar coordination. The zinc(II) exhibits distorted tetrahedral configuration in compounds 2 and 5 due to the chelation effect of two sulfur atoms of the *N*-*R*-sulfonyldithiocarbamate ligands. The antifungal activities of the compounds were tested *in vitro* against *Colletotrichum gloeosporioides*, an important fungus that causes the plant disease known as anthracnose in fruit trees. All the complexes were active.

© 2009 Elsevier Inc. All rights reserved.

## 1. Introduction

Zn(II)-dithiocarbamate complexes are world-wide used in the rubber vulcanization process [1–5]. Several dithiocarbamate and *N*-substituted dithiocarbamate complexes and salts have been used as agrochemicals mainly due to their high efficiency in controlling plant fungal diseases, and relatively low toxicity [1,2,6–9]. It is interesting to note that many zinc-dithiocarbamate complexes are used simultaneously as fungicide and vulcanization accelerators. A classical example is the bis(dimethyldithiocarbamate)zinc(II) (Ziran) [2]. Zinc and nickel dithiocarbamates are also used in metal organic chemical vapour deposition (MOCVD) processes for the growth of ZnS [10–13] or NiS films [14,15].

The bis(dithiocarbamate)metal(II) complexes are necessarily anionic species. The use of anionic zinc-sulfur compounds shall provide an interesting possibility of modulation of the above mentioned applications. For example, the improvement of the antifungal activity should be possible either by the use of active counter ions, or by the variation on the solubility of the salts of the complexes due to the use of different cations.

The synthesis of a nickel(II) complex with a dithiocarbamate derived from a sulfonamide was first reported in 1989 [16]. Since then several other metal(II) complexes (including Co, Au, Zn, Pt and Pd, for example) have been described [17–22]. However, apart from  $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$ , which was shown to be a good accelerator of vulcanization for the natural rubber [19], no other applications were described for these new compounds.

Our interest in the syntheses and characterization of dithiocarbamate metal complexes, in special dithiocarbamate ligands derived from sulfonamides, is due to their similarities with the dithiocarbamate complexes and the possibility of the sulfonyl group to improve their biological activity. Five new compounds of the general formula:  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{M}(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$  where  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  = tetrabutylammonium cation, ( $\text{M} = \text{Ni}$ ,  $\text{R} = 4\text{-FC}_6\text{H}_4$ ) (1), ( $\text{M} = \text{Zn}$ ,  $\text{R} = 4\text{-FC}_6\text{H}_4$ ,  $4\text{-ClC}_6\text{H}_4$ ,  $4\text{-BrC}_6\text{H}_4$ ,  $4\text{-IC}_6\text{H}_4$ ) (2), (3), (4) and (5), respectively, were obtained and characterized by elemental analyses, and by IR,  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopies. The compounds 1, 2 and 5 were also characterized by X-ray diffraction techniques.

*Colletotrichum gloeosporioides* is known to infect a wide variety of hosts, including vegetables, field and forage crops, fruit trees and ornamentals. For example, it is the causal agent of anthracnose, the main post-harvest disease of papaya [20]. Here we investigate the

\* Corresponding author. Fax: +55 31 3899 3065.  
E-mail address: marcelor@ufv.br (M.R.L. Oliveira).

## Author's personal copy

1046

L.C. Alves et al. / Journal of Inorganic Biochemistry 103 (2009) 1045–1053

antifungal activities of the complexes **1–5** against *C. gloeosporioides* isolated from infected papaya fruits.

## 2. Experimental

### 2.1. Methods and materials

The solvents, carbon disulfide, concentrated ammonia aqueous solution and potassium hydroxide were purchased from Vetec. The *N*-4-bromophenylsulfonyl and *N*-4-iodophenylsulfonyl chlorides, 4-fluorobenzenesulfonamide, 4-chlorobenzenesulfonamide, zinc acetate dihydrate, nickel(II) chloride hexahydrate and tetrabutylammonium bromide were purchased from Alfa Aesar. The 4-bromo- and 4-iodobenzenesulfonamides were prepared by the reaction of the respective sulfonyl chlorides with concentrated ammonia aqueous solution, according to the methodology applied for the syntheses of similar compounds [23]. The *N*-*R*-sulfonyldithiocarbamate potassium salts dihydrate were prepared in dimethylformamide from the sulfonamides as described in the literature [24,25]. Their formations were confirmed by IR and comparison with published data [22,26,27]. These salts are soluble in water and insoluble in most of the organic solvents. Melting points were determined with a Mettler FP5 equipment. Microanalyses for C, H and N were obtained from a Perkin–Elmer 2400 CHN Elemental Analyzer. Zinc and nickel were analyzed by atomic absorption with a Hitachi Z-8200 Atomic Absorption Spectrophotometer. The IR spectra were recorded with a Perkin–Elmer 283 B infrared spectrophotometer using CsI pellets. The  $^1\text{H}$  (400 MHz) and  $^{13}\text{C}$  (100 MHz) NMR spectra were recorded with a Bruker Avance RX-400 spec-

trophotometer in  $\text{CDCl}_3$  with TMS as internal standard. NMR abbreviations: d = doublet, m = multiplet. For the biological tests, *C. gloeosporioides* were isolated from infected papaya tissues and incubated for 10 days at 25 °C. The culture medium PDA (Potato Dextrose Agar) was purchased from Difco and was previously sterilized in autoclave for 20 min at 121 °C. Glassware and spatulas were sterilized at 140 °C for 3.5 h.

### 2.2. Syntheses

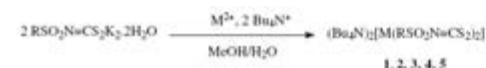
The syntheses of the nickel(II) and zinc(II) *N*-*R*-sulfonyldithiocarbamate complexes were performed as shown in the scheme 1. A mixture of nickel(II) chloride hexahydrate or zinc(II) acetate dihydrate (1.0 mmol) and tetrabutylammonium bromide (2.0 mmol) was added to a solution of the appropriated potassium *N*-*R*-sulfonyldithiocarbamate dihydrate (2.0 mmol) in water:methanol 1:1 (10 mL). The mixture was stirred for 1 h at room temperature. The solid obtained was filtered, washed with distilled water, ethanol, diethyl ether and dried under reduced pressure for 3 days, yielding  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Ni}(4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$  or  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Zn}(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$  (ca. 70%). Single crystals of **1** (green), **2** and **5** (colourless) suitable for X-ray structure analyses were obtained after slow evaporation of the solutions of the compound **1** in methanol/water 1:1 and the compounds **2** and **5** in ethanol/chloroform 1:1.

#### 2.2.1. Tetrabutylammonium bis(*N*-4-fluorophenylsulphonyldithiocarbamate)nickelate(II), $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Ni}(4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$ : (**1**)

Elemental analysis: Found (calculated for  $\text{C}_{40}\text{H}_{60}\text{F}_2\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_6\text{Ni}$ ): C, 53.42 (53.01); H, 7.67 (7.74); N, 5.42 (5.38) and Ni, 5.48 (5.63)%. mp (°C): 101.3–102.2. IR (most important bands) ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1386  $\nu(\text{C}=\text{N})$ ; 1281  $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ ; 1143  $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ ; 942  $\nu_{\text{as}}(\text{CS}_2)$  and 390  $\nu(\text{NiS})$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\delta$ ): 7.95 (m, 4H); 7.01 (m, 4H).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\delta$ ): 211.9 (N= $\text{CS}_2$ ), 164.4 (C4, d,  $J_{\text{CF}} = 249$  Hz), 139.8 (C1), 130.6 (C2 and C6, d,  $J_{\text{CF}} = 8.8$  Hz), 115.1 (C3 and C5, d,  $J_{\text{CF}} = 22$  Hz).

#### 2.2.2. Tetrabutylammonium bis(*N*-4-fluorophenylsulphonyldithiocarbamate)zincate(II), $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Zn}(4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$ : (**2**)

Elemental analysis: Found (calculated for  $\text{C}_{40}\text{H}_{60}\text{F}_2\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_6\text{Zn}$ ): C, 52.35 (52.67); H, 7.42 (7.69); N, 5.38 (5.34) and Zn, 5.97 (6.23)%. mp (°C): 144.2–144.6. IR (most important bands) ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1371



**1** (M = Ni, R = FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), **2** (M = Zn, R = FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), **3** (M = Zn, R = ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)

**4** (M = Zn, R = BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), **5** (M = Zn, R = IC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)

Scheme 1. Syntheses of **1–5**.

Table 1  
Crystallographic data and structure refinement parameters.

Compound	1	2	5
Formula	$\text{C}_{40}\text{H}_{60}\text{F}_2\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_6\text{Ni}$	$\text{C}_{40}\text{H}_{60}\text{F}_2\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_6\text{Zn}$	$\text{C}_{40}\text{H}_{60}\text{F}_2\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_6\text{Zn}$
Molecular weight	1042.21	1048.87	1264.67
Temperature (K)	295(2)	295(2)	295(2)
Crystal system	Triclinic	Monoclinic	Triclinic
Space group	$P\bar{1}$ (No. 2)	$P2_1/c$ (No. 14)	$P\bar{1}$ (No. 2)
a (Å)	9.929(3)	21.048(4)	10.309(2)
b (Å)	15.042(3)	15.197(3)	16.058(3)
c (Å)	19.654(4)	18.722(3)	18.404(4)
$\alpha$ (°)	100.00(2)		86.45(3)
$\beta$ (°)	101.01(2)	106.49(2)	80.81(3)
$\gamma$ (°)	94.38(1)		74.34(3)
V (Å <sup>3</sup> )	2219.3(12)	5742.2(18)	2895.3(10)
Z	2	4	2
$D_{\text{calc}}$ [ $\text{g cm}^{-3}$ ]	1.228	1.213	1.451
$D_{\text{obs}}$ [ $\text{g cm}^{-3}$ ]	1.23	1.21	1.45
$\mu$ ( $\text{mm}^{-1}$ )	0.614	0.693	1.748
Crystal size ( $\text{mm}^3$ )	0.42022 × 0.12	0.28 × 0.23 × 0.23	0.28 × 0.24 × 0.12
Total/unique/observed	35,785/13,501/6978	76,060/14,914/8285	35,408/14,604/7828
Reflections ( $R_{\text{int}}$ )	(0.039)	(0.071)	(0.029)
$R$ [ $I^2 > 2\sigma(I)$ ]	0.0685	0.0673	0.0392
$wR$ [ $I^2$ all reffs] <sup>a</sup>	0.1774	0.1813	0.0938
S	1.146	1.070	1.001
$\Delta\rho_{\text{max}}$ , $\Delta\rho_{\text{min}}$ ( $\text{e Å}^{-3}$ )	+0.563, −0.331	+0.363, −0.237	+0.889, −0.616

<sup>a</sup>  $w = 1/[\sigma^2(I_0^2) + (0.05P)^2 + 0.5P]$  for **1**,  $w = 1/[\sigma^2(I_0^2) + (0.045P)^2 + 1.05P]$  for **2** and  $w = 1/[\sigma^2(I_0^2) + (0.0387P)^2]$  for **5**, where  $P = [I_0^2 + 2I_0^2]/3$ .



$\nu(\text{C}=\text{N})$ ; 1266  $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ ; 1137  $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ ; 941  $\nu_{\text{as}}(\text{CS}_2)$  and 325  $\nu(\text{ZnS})$ .  $^1\text{H NMR}$  ( $\delta$ ): 7.93 (m, 4H), 7.00 (m, 4H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\delta$ ): 212.0 (N=CS<sub>2</sub>), 164.4 (C4, d,  $J_{\text{CF}} = 237$  Hz), 139.0 (C1), 130.6 (C2 and C6, d,  $J_{\text{CF}} = 8.4$  Hz), 115.0 (C3 and C5, d,  $J_{\text{CF}} = 22$  Hz).

**2.2.3. Tetrabutylammonium bis(N-4-chlorophenylsulphonyl-dithiocarbimato)zincate(II), (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>Zn(4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>C=NS<sub>2</sub>)<sub>2</sub>: (3)**

**Elemental analysis:** Found (calculated for C<sub>46</sub>H<sub>80</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S<sub>6</sub>Zn): C, 50.67(51.07); H, 7.34 (7.45); N, 5.05 (5.18) and Zn, 5.94 (6.04)%. **mp** (°C): 150.0–152.3. **IR (most important bands)** (cm<sup>-1</sup>): 1366  $\nu(\text{C}=\text{N})$ ; 1265  $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ ; 1135  $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ ; 940  $\nu_{\text{as}}(\text{CS}_2)$  and 313  $\nu(\text{ZnS})$ .  $^1\text{H NMR}$  ( $\delta$ ): 7.80 (d, 4H,  $J = 8.4$ ), 7.47 (d, 4H,  $J = 8.4$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\delta$ ): 209.6 (N=CS<sub>2</sub>), 141.6 (C4), 139.0 (C1), 129.6 (C2 and C6), 137.0 (C3 and C5).

**2.2.4. Tetrabutylammonium bis(N-4-bromophenylsulphonyl-dithiocarbimato)zincate(II), (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>Zn(4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>C=NS<sub>2</sub>)<sub>2</sub>: (4)**

**Elemental analysis:** Found (calculated for C<sub>46</sub>H<sub>80</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S<sub>6</sub>Zn): C, 46.92(47.19); H, 6.90 (6.89); N, 4.62 (4.79) and Zn, 5.58 (5.59)%. **mp** (°C): 145.7–146.2. **IR (most important bands)** (cm<sup>-1</sup>): 1365  $\nu(\text{C}=\text{N})$ ; 1265  $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ ; 1134  $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ ; 940  $\nu_{\text{as}}(\text{CS}_2)$  and 328  $\nu(\text{ZnS})$ .  $^1\text{H NMR}$  ( $\delta$ ): 7.80 (d, 4H,  $J = 8.4$  Hz), 7.46 (d, 4H,  $J = 8.4$  Hz).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\delta$ ): 209.7 (N=CS<sub>2</sub>), 125.6 (C4), 142.1 (C1), 129.8 (C2 and C6), 131.0 (C3 and C5).

**2.2.5. Tetrabutylammonium bis(N-4-iodophenylsulphonyl-dithiocarbimato)zincate(II), (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>Zn(4-IC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>C=NS<sub>2</sub>)<sub>2</sub>: (5)**

**Elemental analysis:** Found (calculated for C<sub>46</sub>H<sub>80</sub>I<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S<sub>6</sub>Zn): C, 43.37 (43.68); H, 6.36 (6.38); N, 4.43 (4.43) and Zn, 4.98 (5.17)%. **mp** (°C): 121.3–122.1. **IR (most important bands)** (cm<sup>-1</sup>): 1363  $\nu(\text{C}=\text{N})$ ; 1286, 1279, 1266  $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ ; 1143  $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ ; 945, 937  $\nu_{\text{as}}(\text{CS}_2)$  and 337, 313  $\nu(\text{ZnS})$ .  $^1\text{H NMR}$  ( $\delta$ ): 7.67 (m, 8H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\delta$ ): 209.7 (N=CS<sub>2</sub>), 137.0 (C1), 142.7 (C3 and C5), 129.8 (C2 and C6); 98.1 (C4).

All infrared spectra showed the bands due to the vibrations of the tetrabutylammonium cation at ca. 2960, 2870 and 1490 cm<sup>-1</sup> (most important bands). All  $^1\text{H NMR}$  spectra presented the expected signals for the tetrabutylammonium cation at ca.  $\delta$  3.5 (CH<sub>2</sub>N), 1.8 (CH<sub>2</sub>), 1.4 (CH<sub>2</sub>) and 1.0 (CH<sub>3</sub>). The corresponding  $^{13}\text{C}$  NMR signals were observed at ca.  $\delta$  59, 24, 20 and 14.

### 2.3. X-ray crystallography

The single crystals of (1), (2) and (5) were used for data collection on a four-circle  $\kappa$ -geometry KUMA KM4 diffractometer equipped with two-dimensional area CCD (Charge-Coupled Device) detector. The graphite monochromatized Mo-K $\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.71073$  Å) and the  $\omega$ -scan technique ( $\Delta\omega = 1^\circ$ ) were used for data collection. The 960 images for six different runs covering over 95% of the Ewald sphere were performed. One image was used as a standard after every 40 images for monitoring of the crystal's stability as well as for monitoring the data collection, and no correction on the relative intensity variation was necessary. Data collection and reduction along with absorption correction were performed using CrysAlis software package [28]. The max. and min. transmission factors are 0.932 and 0.786 for 1, 0.923 and 0.8815 for 2 and 0.822 and 0.644 for 5. The structures were solved by direct methods using SHELXS-97 giving positions of almost all non-hydrogen atoms. The remaining atoms were located from subsequent difference Fourier syntheses. The structures were refined using SHELXL-97 [29] with the anisotropic thermal displacement parameters. Hydrogen atoms of the aromatic rings were located from the difference Fourier maps, but in the final refinement the positions of all hydrogen atoms were constrained; thermal parameters and distances. Details of the data collection parameters, crys-

**Table 2**  
Selected geometrical parameters (Å, °).

Compound 1			
N1–S1	2.227(3)	N12–S4	2.147(3)
N1–S1	2.221(3)	N12–S5	2.227(3)
C1–S1	1.734(10)	C11–S4	1.756(11)
C1–S2	1.744(10)	C11–S5	1.687(10)
C1–N1	1.329(12)	C11–N2	1.297(12)
N1–S3	1.628(8)	N2–S6	1.582(9)
S3–O1	1.412(7)	S6–O11	1.434(9)
S3–O2	1.464(7)	S6–O12	1.451(9)
S3–C2	1.728(11)	S6–C12	1.781(11)
C5–F1	1.336(15)	C15–F2	1.377(14)
S1–Ni1–S2	77.7(1)	S4–Ni2–S5	79.6(1)
S1–Ni1–S2'	102.3(1)	S4–Ni2–S5'	100.4(1)
S1–C1–S2	106.6(6)	S4–C11–S5	108.8(6)
C1–N1–S3	123.5(7)	C11–N2–S6	121.9(8)
Compound 2			
Zn–S1	2.364(2)	Zn–S2	2.370(2)
Zn–S4	2.335(2)	Zn–S5	2.386(2)
C1–S1	1.758(4)	C1–S2	1.772(4)
C1–N1	1.293(5)	N1–S3	1.620(3)
S3–O1	1.420(3)	S3–O2	1.453(3)
S3–C2	1.749(5)	F1–C5	1.383(7)
C11–S4	1.768(5)	C11–S5	1.759(4)
C11–N11	1.273(5)	N11–S6	1.593(4)
S6–O3	1.414(3)	S6–O4	1.431(3)
S6–C12	1.764(6)	F11–C15	1.424(9)
S1–Zn–S2	77.55(5)	S4–Zn–S5	76.68(5)
S1–Zn–S4	131.39(5)	S5–Zn–S2	133.84(5)
S1–C1–S2	113.5(3)	S4–C11–S5	112.3(3)
C1–N1–S3	121.0(3)	C11–N11–S6	122.4(3)
Compound 5			
Zn–S1	2.363(2)	Zn–S2	2.325(1)
Zn–S4	2.347(1)	Zn–S5	2.343(1)
C1–S1	1.739(3)	C1–S2	1.738(3)
C1–N1	1.318(3)	N1–S3	1.616(2)
S3–O1	1.437(2)	S3–O2	1.446(2)
S3–C2	1.766(3)	I1–C5	2.099(3)
C11–S4	1.730(3)	C11–S5	1.758(3)
C11–N2	1.304(4)	N2–S6	1.623(3)
S6–O3	1.437(3)	S6–O4	1.430(3)
S6–C12	1.771(3)	I2–C15	2.102(3)
S1–Zn–S2	77.78(4)	S4–Zn–S5	77.48(3)
S1–Zn–S4	119.85(4)	S5–Zn–S2	133.30(4)
S1–C1–S2	115.65(16)	S4–C11–S5	114.59(16)
C1–N1–S3	122.7(2)	C11–N2–S6	120.7(2)

tallographic data and final agreement parameters are collected in Table 1. Selected geometrical parameters are listed in Table 2. The figures were prepared using the Diamond 3.0 program [30].

### 2.4. Biological assay

The antifungal activity of the new compounds was evaluated by the *Poison food* technique [31] against *C. gloeosporioides*. Discs of mycelia of the fungus (diameter of 6 mm) were placed on the center of Petri dishes containing 10 mL of the culture medium (PDA) homogeneously mixed with the tested compounds 1–5 at the concentrations of 0.4; 0.5; 1.0; 1.5 and 2.0 mM, dimethylsulfoxide (0.1 mL), and the antibiotic chloramphenicol (Pfizer) (1000 ppm). Each treatment consisted of five repetitions and the dishes were incubated at 25 °C for 10 days. The diameter of the fungus colony was observed with the aid of a stereoscopic microscope, and measured every 24 h from the second day of incubation. The effects of the parent potassium dithiocarbimates were also tested, under the same conditions. The control (negative check treatment, five repetitions) was prepared with PDA, dimethylsulfoxide and chloramphenicol only. Tetrabutylammonium bromide (five repetitions) was inactive at the concentration of 3.0 mM.

## Author's personal copy

1048

L.C. Alves et al./Journal of Inorganic Biochemistry 103 (2009) 1045–1053

## 3. Results and discussion

A molecular view of the compound **1** is illustrated in Fig. 1. The asymmetric unit of **1** consists of two tetrabutylammonium cations and two halves of bis(*N*-4-fluorophenylsulphonyldithiocarbamate)nickelate(II) anions. The Ni atoms are *S,S*-chelated by two *N*-4-fluorophenylsulphonyldithiocarbamate ligands forming

a planar configuration. Due to the chelating effect, the *S*-Ni-*S* angles containing the sulfur atoms of one dithiocarbamate ligand is significantly smaller than those containing the sulfur atoms from two ligands (Table 2). The crystal building is made up of discrete oppositely charged units, i.e. tetrabutylammonium cations and bis(*N*-4-fluorophenylsulphonyldithiocarbamate)nickelate(II) anions, which interact mainly by the ionic interactions

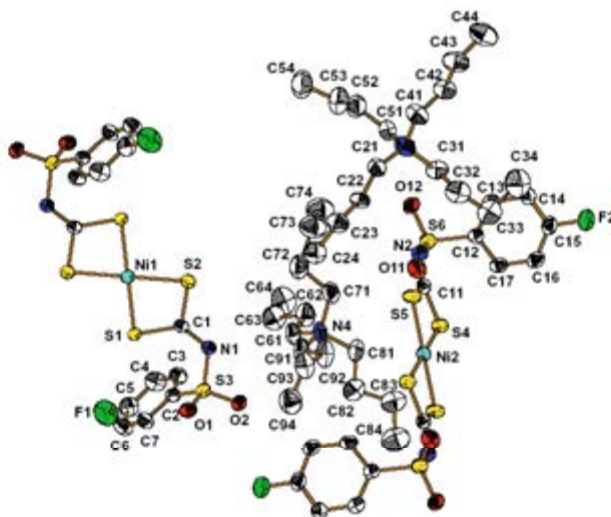


Fig. 1. View of the molecular structure of **1** with the labelling scheme and the thermal ellipsoids at the 30% probability level. Hydrogen atoms are omitted for clarity.

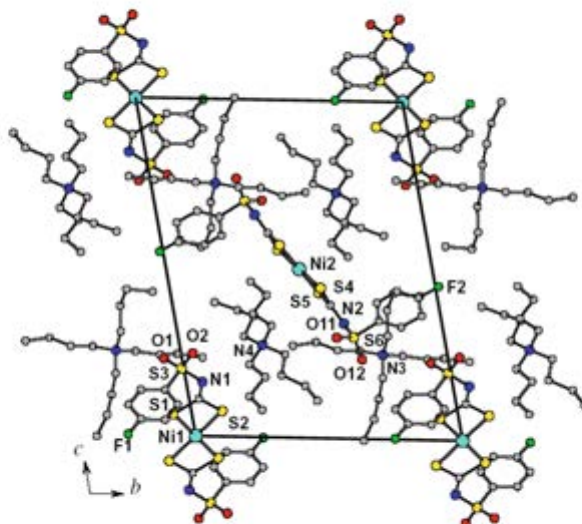


Fig. 2. Molecular arrangements of the compound **1** in the unit cells.

## Author's personal copy

L.C. Alves et al. / Journal of Inorganic Biochemistry 103 (2009) 1045–1053

1049

and by the van der Waals forces. The centrosymmetric bis(*N*-4-fluorophenylsulphonyldithiocarbamate)nickelate(II) anions containing Ni1 and Ni2 are located in the unit cell at the inversion centers of (0 0 0) and (1/2 1/2 1/2), respectively, and by translation along the *a* and *b* directions forming layers parallel to the (0 0 1) crystallographic plane. Two independent tetrabutylammonium cations form layers that are also parallel to (0 0 1) plane and are located at  $z = 1/4$  and  $3/4$  (Fig. 2). There are no direction-specific interactions such as hydrogen bonds between the layers, but the butyl groups of the  $[N(C_4H_9)_4]^+$  cations of one layer are interdigitated with the 4-fluorophenyl rings of the other layer.

The molecular structures of compounds **2** and **5** are illustrated in Figs. 3 and 5, respectively. Although the compounds **2** and **5** are different only at the ring substituents (F in **2** and I in **5**) the complexes are not isostructural. Compound **2** crystallises in the monoclinic space group while compound **5** crystallises in the triclinic space group. However, the zinc(II) in both compounds exhibits similar coordination environment. The Zn atom coordinates via the two sulfur atoms of each dithiocarbamate group in **2** and **5**, forming a distorted tetrahedral coordination. The Zn–S bond lengths are comparable in both compounds (Table 2). As in compound **1**, the S–M–S angles containing the sulfur atoms of one dithiocarbamate ligand in **2** and **5** are significantly smaller than

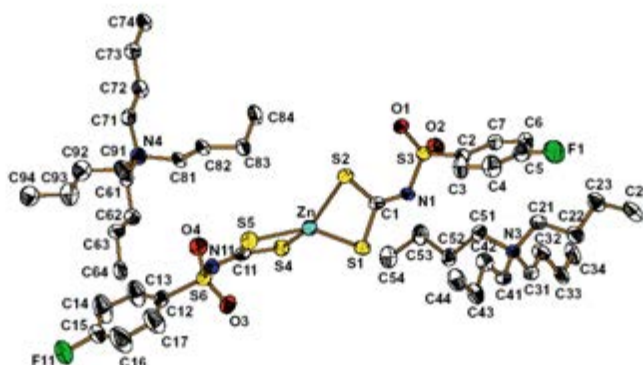


Fig. 3. View of the molecular structure of **2** with labeling of the atoms and the thermal ellipsoids at the 30% probability level. Hydrogen atoms are omitted for clarity.

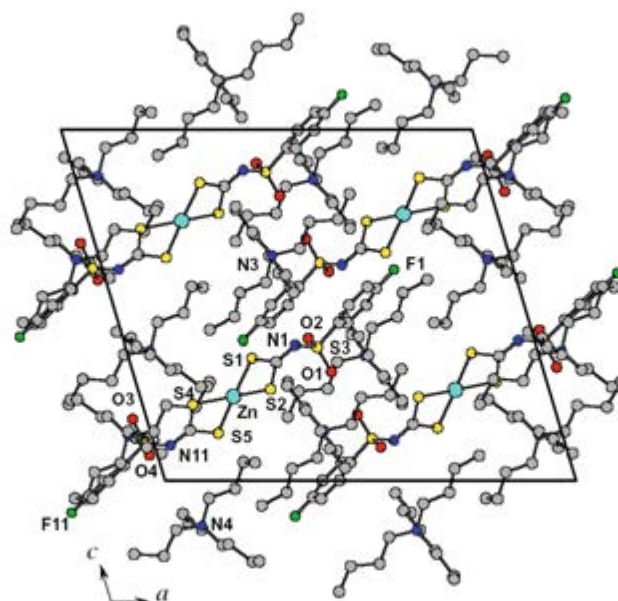


Fig. 4. Molecular arrangements of the compound **2** in the unit cells.

Author's personal copy

1050

L.C. Alves et al. / Journal of Inorganic Biochemistry 103 (2009) 1045–1053

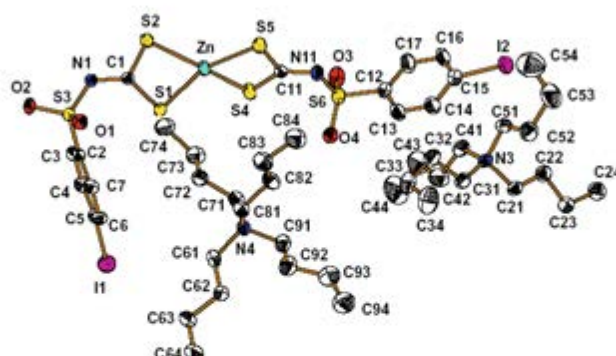


Fig. 5. View of the molecular structure of **5** with the labelling of the atoms and the thermal ellipsoids at the 30% probability level. Hydrogen atoms are omitted for clarity.

**Table 3**  
Comparison of the conformation of tetrabutylammonium cation carbon chains in the crystals of **2** and **5**.

Torsion angle	<b>2</b>	<b>5</b>
C21–C22–C23–C24	–175.9(4)	–175.6(3)
C31–C32–C33–C34	–176.5(4)	63.9(4)
C41–C42–C43–C44	–179.6(4)	179.0(4)
C51–C52–C53–C54	–175.7(4)	67.8(4)
C61–C62–C63–C64	177.8(4)	176.1(3)
C71–C72–C73–C74	179.6(4)	–167.0(3)
C81–C82–C83–C84	83.0(4)	168.6(3)
C91–C92–C93–C94	–178.1(4)	67.9(4)

those containing the sulfur atoms of two ligands (Table 2). The geometries of the whole Zn-bis(dithiocarbamate) anions in **2** and in **5** are different. In **2** the  $[\text{Zn}(\text{FC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NCS}_2)_2]^{2-}$  anion adopts an almost linear conformation. The torsion angles of C1–N1–S3–C2 and C11–N11–S6–C12 describing the conformation of the ligands are almost equal: 173.7(2)° and 172.0(2)°, respectively. This

is in contrast to the conformation of the  $[\text{Zn}(\text{FC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NCS}_2)_2]^{2-}$  anion in **5**, in which the respective angles are –68.2(2)° (C1–N1–S3–C2) and –175.4(2)° (C11–N11–S6–C12). Thus in **5** one of the two phenyl rings is turned by ~100° in relation to that in **2**. Different conformations of Zn-dithiocarbamate anions in **2** and in **5** imply different conformations of the carbon chains of the tetrabutylammonium cations (Table 3). In their crystals the molecular arrangements are mainly determined by the electrostatic interactions between the oppositely charged units and by the van der Waals forces. In both structures there are no observed hydrogen bonds (Figs. 4 and 6).

The compounds **1–5** are stable at the ambient conditions. The compound **1** is insoluble in water and soluble in most of the organic solvents. The zinc compounds **2–5** are slightly soluble in water, methanol and ethanol, and are soluble in chloroform and dichloromethane.

There is a strong band in the 1300–1400  $\text{cm}^{-1}$  region in the IR spectra of the compounds. This band is in the same region of the spectra of other metal(II)-dithiocarbamate complexes [22,26,27], and was assigned to  $\nu\text{CN}$  band vibration of the  $\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2$  group.

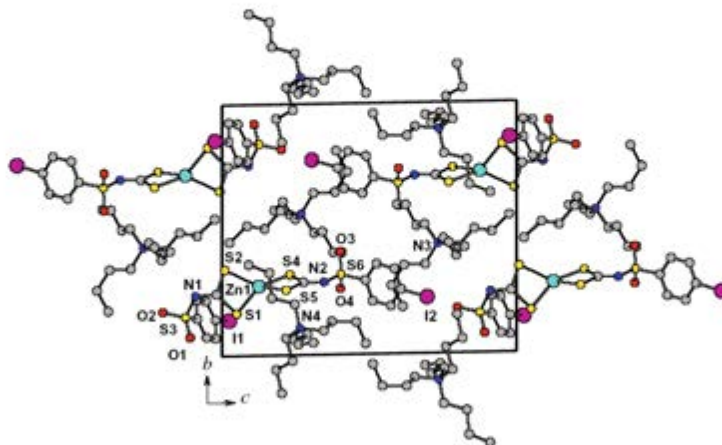


Fig. 6. Molecular arrangements of the compound **5** in the unit cells.

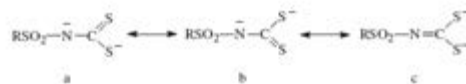


They are shifted to higher wavenumbers with respect to the spectra of the ligands [22,26,27]. The spectral region of 1000–900  $\text{cm}^{-1}$  is characteristic for the disulfuric chelation [32]. A medium band at ca. 940  $\text{cm}^{-1}$  was observed in the spectra of all compounds. This band is assigned to the  $\nu_{\text{as}}\text{CS}_2$  and is shifted to lower wavenumbers with respect to the spectra of the ligands [22,26,27]. The positions observed for the  $\nu_{\text{as}}\text{CS}_2$  and  $\nu_{\text{CN}}$  bands in the spectra of the compounds here studied are consistent with the complexation of the dithiocarbamate group by two sulfur atoms [26], and with the increased importance of the canonical form (c) after complexation (Scheme 2). The spectra of the compounds also show the expected band of medium intensity in the 300–400  $\text{cm}^{-1}$  range assigned to the M–S stretching vibration indicating the chelation by two sulfur atoms [33].

The NMR spectra showed the expected signals for the compounds. The  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  spectra of the compound 1 are typical for diamagnetic species, consistent with a square plane geometry for the fragment  $\text{NiS}_4$ . The  $^1\text{H}$  NMR spectra of all the compounds showed the signals for the hydrogen atoms of the tetrabutylammonium cation. The remaining signals could be assigned to the aromatic moiety. The integration curves on the  $^1\text{H}$  NMR spectra were consistent with a 2:1 proportion between the tetrabutylammonium cation and the metal(II)–dithiocarbamate complexes. The  $^{13}\text{C}$  NMR spectra showed the expected signals for the tetrabutylammonium cation and the pertinent carbon atoms in the complexes anions. The spectroscopic data are in agreement with the single crystal X-ray analyses (Table 4).

Anthraco-nose, caused by *C. gloeosporioides*, is a major post-harvest disease in many fruits such as citrus, mango, papaya and grapes. The control of fungal diseases on plants often requires the use of fungicides and there is a continuous need for new classes of antifungal agents due to the development of resistant strains. Compounds 1–5 were able to inhibit the growth of *C. gloeosporioides* in the *in vitro* test Poison Food. The lack of activity of tetrabutylammonium bromide even at a higher concentration (3 mM) indicated that the activity presented by the new compounds 1–5 was due to the complex anions. To the best of our knowledge these results are the first confirmation of antifungal activities of metal-sulfonyldithiocarbamate complexes.

Fig. 7 shows the colony growth of *C. gloeosporioides* (diameter of the colony halo) over the 10 days of incubation at 25 °C (control) in



Scheme 2. Three canonical forms for the N-R-sulfonyldithiocarbamate anion.

Table 4

Comparison between crystallographic and spectroscopic data for the CN bond in the dithiocarbamate anions.

Compounds	$\nu_{\text{CN}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$^{13}\text{C}$ NMR (NCS <sub>2</sub> ) (ppm)	CN length (Å)
4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub> N=C(S) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O <sup>a</sup>	1259	225.3	1.351(2)
[Ni(4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub> N=C(S) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup> (1)	1386	211.9	1.329(12), 1.297(12)
[Zn(4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub> N=C(S) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup> (2)	1371	212.0	1.293(5)
4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub> N=C(S) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O <sup>a</sup>	1261	225.0	1.354(5)
[Zn(4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub> N=C(S) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup> (3)	1366	209.6	–
4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub> N=C(S) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O <sup>a</sup>	1259	225.5	–
[Zn(4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub> N=C(S) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup> (4)	1365	209.7	–
4-IC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub> N=C(S) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O <sup>a</sup>	1280	223.9	–
[Zn(4-IC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub> N=C(S) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup> (5)	1363	209.7	1.318(3)

<sup>a</sup> Ref. [27].

<sup>b</sup> Ref. [25].

<sup>c</sup> Ref. [22].

<sup>d</sup> Ref. [26].

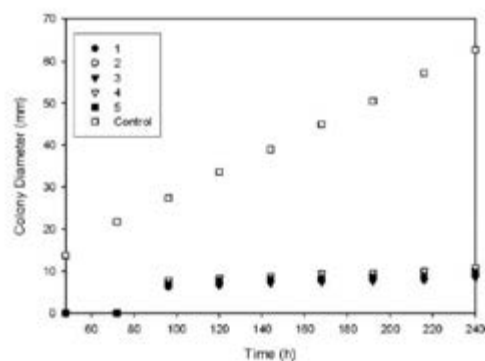


Fig. 7. Colony diameter of *C. gloeosporioides* over the 10 days of incubation at 25 °C when treated with compounds 1–5 (at 2 mmol L<sup>-1</sup>) in comparison with the control (100% growth).

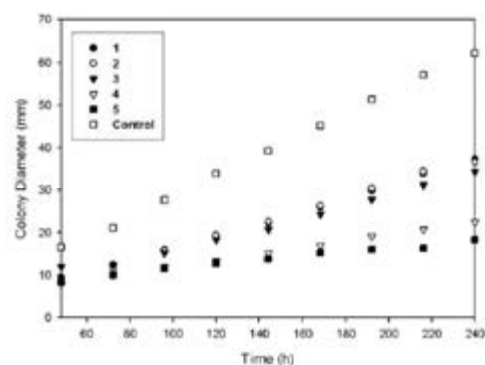


Fig. 8. Colony diameter of *C. gloeosporioides* over the 10 days of incubation at 25 °C when treated with compounds 1–5 (at 1 mmol L<sup>-1</sup>) in comparison with the control (100% growth).

comparison with the growth in the presence of compounds 1–5 at 2 mM. It is interesting to note that, in the presence of compounds 1–5, some growth could only be noted on the fourth day of incubation, while it was quite visible from the second day on the control

**Table 5**Inhibition of *C. gloeosporioides* growth by the complexes 2–5 at different concentrations on the 10th day of incubation at 25 °C, and IC<sub>50</sub> (mM) of the complexes.

Substances	Inhibition (%), concentration (mM)					IC <sub>50</sub>
	0.4	0.5	1.0	1.5	2.0	
(Bu <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> [Zn(4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub> N=CS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] (2)	7.9	21.5	41.4	61.5	86.0	1.2
(Bu <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> [Zn(4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub> N=CS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] (3)	9.6	24.4	44.9	68.4	86.5	1.2
(Bu <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> [Zn(4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub> N=CS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] (4)	19.2	31.9	64.0	75.5	82.6	0.96
(Bu <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> [Zn(4-IC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub> N=CS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] (5)	38.2	46.9	70.6	73.3	84.6	0.61

Petri dishes. From the fourth day up to the end of the experiment the growth was negligible for the five treatments, while *C. gloeosporioides* continued to develop linearly in the control dishes. At this concentration, there were no significant differences in the activity of the new compounds, but at lower concentrations, the increase on the size of the halide substituent from fluorine to bromine, and especially to iodine substantially increased the activity of the metal complex (Fig. 8). The increase in the lipophilicity from the complex 2 to 5 might enable stronger interactions with the cellular walls.

Table 5 shows the inhibition percentage of the fungus colony on the 10th day of incubation at the different concentrations tested for compounds 2–5. The concentrations of the compounds to inhibit 50% of the colony growth (IC<sub>50</sub>) were calculated from the equations obtained from the dose–response curves. Compound 5 was the most active, showing approximately half the IC<sub>50</sub> dose when compared to compounds 2 and 3, with fluorine and chlorine substituents. The same methodology was applied to compound 1, but at higher concentrations it could be noted that the mixtures on the Petri dishes were not completely homogeneous, due to the much smaller solubility of compound 1 in the medium, when compared to the zinc complexes. Due to this low solubility, the dose–response curve for compound 1 was not linear enough to enable a precise calculation of its IC<sub>50</sub>. However, it seems to be as active as the analogous zinc complex 2.

Differently from their metal complexes, the potassium dithiocarbamates (R<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>N=CS<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O) are not very stable under the ambient conditions. Their solutions show white solid deposits on standing at the room temperature for a few days, and when kept in the solid state at ambient temperature, these potassium salts are also converted in white solids after several months [26]. Consequently, although the potassium dithiocarbamate were also active, the complexation with metals such as zinc or nickel seems to be important to give the necessary stability in order to allow any future applications in the control of pathogenic fungi. Furthermore, the potassium dithiocarbamate would show less applicability, especially in field crops, as water soluble fungicides are easily leached out.

Probably due to their instability, the dose–response curves were not always linear for the potassium dithiocarbamates, and the data were not satisfactorily reproducible when the tests were repeated in different days. So, the IC<sub>50</sub> were not calculated for these salts, but it can be pointed out that in almost all concentrations the potassium salts were less active than the corresponding complexes. For example, at 0.4, 1.0 and 1.5 mM, 4-IC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>N=CS<sub>2</sub>K<sub>2</sub> inhibited *C. gloeosporioides* mycelial growth in approximately 15%, 45% and 65% while the compound 5 inhibited in 38.2%, 70.6% and 84.6%, respectively. Different methodologies are necessary for a more precise evaluation of the activity of the potassium dithiocarbamates and of the less soluble nickel complexes. These studies will be carried out in due course.

#### 4. Conclusion

New nickel(II) (1) and zinc(II) (2–5) anionic bis(dithiocarbamate) complexes were obtained as tetrabutylammonium salts.

The complexes were isolated and characterized by elemental analyses, IR, <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR. The 1, 2 and 5 complexes were analyzed by single crystal X-ray diffraction techniques. The wavenumbers of the IR ν(C=N) vibration observed in the spectra of the compounds are greater than that observed for the free ligands. The NMR spectra are in agreement with the suggestion that upon complexation the double character of the CN bond increases [22,26,27]. This fact is in accordance with an increase of the contribution of the canonical form (c) (Scheme 2) to the resonance hybrid from the free ligands to the metal complexes. This suggestion is supported by the single crystal X-ray analysis. All the new substances were active against *C. gloeosporioides*. Larger substituents on the aromatic ring enhance their activity, which is due to the anionic complex only. Changing the cation by other counter ion might enhance the activity of these new fungicides, either by improving their physicochemical properties, or by adding a new mode of action (in the case of the use of an active cation). Further studies are being carried out in order to determine their mode of action and to modulate their activities. Their application in the control of other fungal classes, including plant and human pathogenic fungi and mould growth on various surfaces, shall be investigated.

#### Acknowledgements

This work has been supported by CNPq, CAPES and FAPEMIG (Brazil).

#### Appendix A. Supplementary material

Crystallographic data for the structural analysis have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre, CCDC 702964, 702965 and 702966 for 1, 2 and 5, respectively. These data can be obtained free of charge at <http://www.ccdc.cam.ac.uk> or from the Cambridge Crystallographic Data Centre, 12, Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: +44 1223/336 033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk. Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.jinorgbio.2009.04.018.

#### References

- [1] D. Coucouvanis, *Prog. Inorg. Chem.* 11 (1969) 233–371.
- [2] D. Hogarth, *Prog. Inorg. Chem.* 53 (2005) 71–561.
- [3] L. Bateman, C.G. Moore, M. Porter, B. Saville, *The Chemistry and Physics of Rubber-like Substances*, Maclaren & Sons Ltd, London, 1963.
- [4] P.J. Nieuwenhuizen, S. Timal, J.G. Haasnoot, A.L. Spek, *J. Reedijk, Chem. Eur. J.* 3 (1997) 1846–1851.
- [5] P.J. Nieuwenhuizen, A.W. Ehlers, J.G. Haasnoot, S.R. Janse, J. Reedijk, E.J. Baerends, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 163–168.
- [6] M.J. Burkitt, H.S. Bishop, L. Milne, S.Y. Tsang, G.J. Provan, C.S.I. Nobel, S. Orrenius, A.F.G. Slater, *Arch. Biochem. Biophys.* 353 (1998) 73–84.
- [7] A.K. Malik, W. Faubel, *Pestic. Sci.* 55 (1999) 965–970.
- [8] E. Humeres, N.A. Debucher, M.M.S. Sierra, *J. Org. Chem.* 64 (1999) 1807–1813.
- [9] T. Kamenosono, H. Shimada, T. Funakoshi, S. Kojima, *Toxicology* 170 (2002) 103–110.
- [10] M. Motevalli, P. O'Brien, J.R. Walsh, I.M. Watson, *Polyhedron* 15 (1996) 2801–2808.
- [11] D.M. Frigo, O.F.Z. Khan, P. O'Brien, *J. Cryst. Growth* 96 (1989) 989–992.
- [12] B.L. Druz, A.I. Dyadenko, Yu.N. Evtukhov, M.Ya. Kakhlin, A.E. Rodionov, *Inorg. Mater.* 26 (1990) 24–26.

## Author's personal copy

L.C. Alves et al. / Journal of Inorganic Biochemistry 103 (2009) 1045–1053

1053

- [13] R.D. Pike, H. Cui, R. Kershaw, K. Dwight, A. Wold, T.N. Blanton, A.A. Wernburg, H.J. Gysling, *Thin Solid Films* 224 (1993) 221–226.
- [14] R. Nomura, H. Hayata, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* 26 (2001) 1283–1286.
- [15] P. O'Brien, J.H. Park, J. Waters, *Thin Solid Films* 431 (2003) 502–505.
- [16] H.U. Hummel, U. Korn, *Z. Naturforsch.* 44B (1989) 29–34.
- [17] M.R.L. Oliveira, V.M. De Bellis, *Trans. Metal. Chem.* 24 (1999) 127–130.
- [18] R.S. Amim, M.R.L. Oliveira, J. Amim Jr., *Trans. Metal Chem.* 31 (2006) 1071–1074.
- [19] R.M. Mariano, M.R.L. Oliveira, M.M.M. Rubinger, L.L.Y. Visconte, *Eur. Polym. J.* 43 (2007) 4706–4711.
- [20] F.L. Palhano, T.T.B. Vilches, R.B. Santos, M.T.D. Orlando, J.A. Ventura, P.M.B. Fernandes, *Int. J. Food Microbiol.* 15 (2004) 61–66.
- [21] R.S. Amim, M.R.L. Oliveira, G.J. Perpétuo, J. Janczak, L.D.L. Miranda, M.M.M. Rubinger, *Polyhedron* 27 (2008) 1891–1897.
- [22] M.R.L. Oliveira, V.M. De Bellis, *Trans. Metal. Chem.* 24 (1999) 127–130.
- [23] A.I. Vogel, *A Textbook of Practical Organic Chemistry Including Qualitative Organic Analysis*, Longmans, London, 1956.
- [24] K. Hartke, *Archiv der Pharmazie* 299 (1966) 174–178.
- [25] H.U. Hummel, U. Korn, *Z. Naturforsch.* 44B (1989) 24–28.
- [26] E.F. Franca, M.R.L. Oliveira, S. Guillard, R.P. Andrade, R.H. Lindemann, J. Amim Jr., J. Ellena, V.M. De Bellis, M.M.M. Rubinger, *Polyhedron* 25 (2006) 2119–2126.
- [27] R.S. Amim, M.R.L. Oliveira, G.J. Perpétuo, J. Janczak, L.D.L. Miranda, M.M.M. Rubinger, *Polyhedron* 27 (2008) 1891–1897.
- [28] Oxford Diffraction Poland (2006). *CrysAlis CCD and CrysAlis Red*, Version 171.32.6, Wrocław, Poland.
- [29] G.M. Sheldrick, *SHELXS-97 and SHELXL-97*, Programs for the Solution and Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, Göttingen, Germany, 1997.
- [30] K. Brandenburg, H. Putz, *Diamond 3.0. Crystal and Molecular Structure Visualization*, University of Bonn, Germany, 2006.
- [31] G. Singh, P. Marimuthu, C.S. Heluani, C.A.N. Catalan, *J. Agri. Food Chem.* 54 (2006) 174–181.
- [32] D.A. Brown, W.K. Glass, M.A. Burke, *Spectrochim. Acta A32* (1976) 137–143.
- [33] K. Nakamoto, *Infrared and Raman of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1978.

## 10 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGROW - World Crop Protection News. **Agrow's Top 20: 2007 Edition**. Disponível em: <[http://www.agrow.com/reports/agrow\\_top20\\_2007\\_chapter1.shtml](http://www.agrow.com/reports/agrow_top20_2007_chapter1.shtml)>. Acesso em: 26 de jul. de 2009.

AKIBA, M.; HASHIM, A. S. Vulcanization and crosslinking in elastomers, **Progress in Polymer Science**, v. 22, p. 475-521, 1997.

ALVES, L. C.; RUBINGER, M. M. M.; LINDEMANN, R. H.; PERPÉTUO, G. J.; JANCZAK, J.; MIRANDA, L. D. L.; ZAMBOLIM, L.; OLIVEIRA, M. R. L. Syntheses, crystal structure, spectroscopic characterization and antifungal activity of new *N*-R-sulfonyldithiocarbamate metal complexes, **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 103, p. 1045-1053, 2009.

AMIN, R. S. **Síntese, caracterização e estudo da atividade biológica de complexos metálicos com ditiocarbimatos**. 2007. 121 p.. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, 2007.

AMIN, R. S.; OLIVEIRA, M. R. L.; PERPÉTUO, G. J.; JANCZAK, J.; MIRANDA, L. D. L.; RUBINGER, M. M. M. Syntheses, crystal structure and spectroscopic characterization of new platinum(II) dithiocarbamate complexes. **Polyhedron**, v. 27, p. 1891-1897, 2008.

ANSLYN, E. V.; DOUGHERTY, D. A. **Modern physical organic chemistry**, Sausalito: University Science Books, 1099 p., 2006.

**ASTM D 297 – 93 (2006)**, American Society for Testing and Materials, "Standard Test Methods for Rubber Products-Chemical Analysis". Disponível em: <[http://enterprise.astm.org/SUBSCRIPTION/filtrexx40.cgi?/usr6/htdocs/newpilot.com/SUBSCRIPTION/REDLINE\\_PAGES/D297.htm](http://enterprise.astm.org/SUBSCRIPTION/filtrexx40.cgi?/usr6/htdocs/newpilot.com/SUBSCRIPTION/REDLINE_PAGES/D297.htm)>. Acesso em: 13 de mai 09.



**ASTM D 412 – 06a<sup>62</sup>**, American Society for Testing and Materials, “Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers—Tension”. Disponível em:

<[http://enterprise.astm.org/SUBSCRIPTION/filtrexx40.cgi?/usr6/htdocs/newpilot.com/SUBSCRIPTION/REDLINE\\_PAGES/D412.htm](http://enterprise.astm.org/SUBSCRIPTION/filtrexx40.cgi?/usr6/htdocs/newpilot.com/SUBSCRIPTION/REDLINE_PAGES/D412.htm)>. Acesso em: 13 de mai 09.

**ASTM D 624 – 00 (2007)**, American Society for Testing and Materials, “Standard Test Method for Tear Strength of Conventional Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers”. Disponível em:

<[http://enterprise.astm.org/SUBSCRIPTION/filtrexx40.cgi?/usr6/htdocs/newpilot.com/SUBSCRIPTION/REDLINE\\_PAGES/D624.htm](http://enterprise.astm.org/SUBSCRIPTION/filtrexx40.cgi?/usr6/htdocs/newpilot.com/SUBSCRIPTION/REDLINE_PAGES/D624.htm)>. Acesso em: 13 de mai 09.

**ASTM D 2084 – 07**, American Society for Testing and Materials, “Standard Test Method for Rubber Property-Vulcanization Using Oscillating Disk Cure Meter”. Disponível em:

<[http://enterprise.astm.org/SUBSCRIPTION/filtrexx40.cgi?/usr6/htdocs/newpilot.com/SUBSCRIPTION/REDLINE\\_PAGES/D2084.htm](http://enterprise.astm.org/SUBSCRIPTION/filtrexx40.cgi?/usr6/htdocs/newpilot.com/SUBSCRIPTION/REDLINE_PAGES/D2084.htm)>. Acesso em: 13 de mai 09.

**ASTM D 2240 – 05**, American Society for Testing and Materials, “Standard Test Method for Rubber Property—Durometer Hardness”. Disponível em:

<[http://enterprise.astm.org/SUBSCRIPTION/filtrexx40.cgi?/usr6/htdocs/newpilot.com/SUBSCRIPTION/REDLINE\\_PAGES/D2240.htm](http://enterprise.astm.org/SUBSCRIPTION/filtrexx40.cgi?/usr6/htdocs/newpilot.com/SUBSCRIPTION/REDLINE_PAGES/D2240.htm)>. Acesso em: 13 de mai 09.

**ASTM D 3182 – 07**, American Society for Testing and Materials, “Standard Practice for Rubber-Materials, Equipment, and Procedures for Mixing Standard Compounds and Preparing Standard Vulcanized Sheets”. Disponível em:

<[http://enterprise.astm.org/SUBSCRIPTION/filtrexx40.cgi?/usr6/htdocs/newpilot.com/SUBSCRIPTION/REDLINE\\_PAGES/D3182.htm](http://enterprise.astm.org/SUBSCRIPTION/filtrexx40.cgi?/usr6/htdocs/newpilot.com/SUBSCRIPTION/REDLINE_PAGES/D3182.htm)>. Acesso em: 13 de mai 09.

**ASTM D 3184 – 07**, American Society for Testing and Materials, “Standard Test Methods for Rubber—Evaluation of NR (Natural Rubber)”. Disponível em:

<[http://enterprise.astm.org/SUBSCRIPTION/filtrexx40.cgi?/usr6/htdocs/newpilot.com/SUBSCRIPTION/REDLINE\\_PAGES/D3184.htm](http://enterprise.astm.org/SUBSCRIPTION/filtrexx40.cgi?/usr6/htdocs/newpilot.com/SUBSCRIPTION/REDLINE_PAGES/D3184.htm)>. Acesso em: 13 de mai 09.

**ASTM D 3192 – 09**, American Society for Testing and Materials, “Standard Test Methods for Carbon Black Evaluation in NR (Natural Rubber)”. Disponível em:

<<http://enterprise.astm.org/SUBSCRIPTION/filtrexx40.cgi?/usr6/htdocs/newpilot>

.com/SUBSCRIPTION/REDLINE\_PAGES/D3192.htm>. Acesso em: 13 de mai 09.

BADAWI, A. M.; EL-SHARKAWY, H.; ISMAIL, D. A. Synthesis, characterization, and antitumor activity of four sulphonamide compounds, **Australian Journal of Basic and Applied Sciences**, v. 2, n. 2, p. 301-309, 2008.

BARBOSA, L. C. A. **Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. Viçosa: ed. UFV, 189 p., 2007.

BARBOSA, L. C. A. **Os pesticidas, o homem e o meio ambiente**. Viçosa: ed. UFV, 215 p., 2004.

BERGAMIN-FILHO, A.; KIMATI, H.; AMORIM, L. **Manual de Fitopatologia – Princípios e Conceitos**. São Paulo: ed. Ceres, v1, 919p., 1995.

BRANDERBURG, K.; PUTZ, H. **Diamond 3.0**. Crystal and molecular structure visualization, University of Bonn, Germany, 2006.

CAREY, F. A. **Organic Chemistry**. Boston: Mc Graw Hill. 2000

CARLILE, M. J.; WATKINSON, S. C.; GOODAY, G. W. **The fungi**, London: Academic Press, 2<sup>nd</sup> ed., 588p., 2006.

CHALLIS, B. C.; KYRTOPOULOS, S. The chemistry of nitroso compounds. Part 11. Nitrosation of amines by the two-phase interaction of amines solution with gaseous oxides of nitrogen. **Journal of Chemistry Society Perkin 1**, p. 299-304, 1979.

CHUTIA, M.; BHUYAN, D.; PATHAK, M. G.; SARMA, T. C.; BORUAH, P. Antifungal activity and chemical composition of *Citrus reticulata* Blanco essential oil against phytopathogens from north east India, **LWT - Food Science and Technology**, v. 42, p. 777-780, 2009.

COHEN, M. P.; D'SIDOCKY, R. Rubber Chemicals. Em: **Encyclopedia of Polymer Science and Technology**, John Wiley & Sons, Inc., v. 11, p. 577-612, 2005.

- CORAN, A. Y.; Vulcanization. Em: MARK, J. E.; ERMAN, B.; EIRILICH, F. R. **Science and Technology of Rubber Third edition**. Amsterdam: Academic Press, cap. 7, p. 322-366, 2005.
- COSTA, H. M. da; VISCONTE, L. L.Y; NUNES, R. C. R. Aspectos Históricos da Vulcanização. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.13, n.2, p.125-129, 2003.
- COTTON, F. A.; HARRIS, C. B. **Inorganic Chemistry**, v. 7, p. 2140, 1968.
- CRNOGORAC, G.; SCHWACK, W. Residue analysis of dithiocarbamate fungicides, **Trends in Analytical Chemistry**, v. 28, n. 1, p. 40-50, 2009.
- CUNHA, L. M. G. **Síntese de complexos de metais com ditiocarbimatos e estudo de sua atividade como aceleradores na vulcanização da borracha natural**. 2008. 171 p.. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, 2008.
- DEBUS, H. Über die verbindungen der sulfocarbaminsäure. *Annalen der Chemie (Liebig's)*, v. 73, 1850. Em: THORN, G. D.; LUDWIG, R. A. **The dithiocarbamates and related compounds**, Amsterdam: Elsevier Publishing Company, 298 p., 1962.
- DONNET, J-D; CUSTODERO, E. Reinforcement of elastomers by particulate fillers. Em: MARK, J. E; ERMAN, B.; EIRILICH, F. R.. **Science and Technology of Rubber**, San Diego: Academic Press, cap. 8, p. 367-400, 2005.
- FACKLER, J. P.; STAPLES, R. J.; LIU, C. W.; STUBBS, R. T.; LOPEZ, C.; PITTS, J. T. Tetrahedral, octahedral, cubal and centered cubal dithiolate clusters and cages of Cu(I) and Ag(I), **Pure and Applied Chemistry**, v. 70, n. 4, p. 839-844, 1998.
- FERNANDO, T. H. P. S.; JAYASINGHE, C. K.; WIJESUNDERA, R. L. C. Cell wall degrading enzyme secretion by *Colletotrichum acutatum*, the causative fungus of secondary leaf fall of *Hevea brasiliensis*, **Mycology Research**, v. 105, p. 195-201, 2001.
- FRANCA, E. F.; OLIVEIRA, M. R. L.; GUILARDI, S.; ANDRADE, R. P.; LINDEMANN, R. H.; AMIM JR., J.; ELLENA, J.; BELLIS, V. M.; RUBINGER, M.

M. M.; Preparation, crystal structure and spectroscopic characterization of nickel(II) complexes with dithiocarbamate derivated of sulfonamides. **Polyhedron**, v.25, p.2119-2126, 2006.

FRÖLICH, J.; NIEDERMEIER, W. LUGINSLAND, H-D. The effect of filler-filler and filler-elastomer interaction on rubber reinforcement. **Composites: Part A**, v. 36, p. 449-460, 2005.

GOTTILEB, H. E.; KOTLYAR, V.; NUDELMAN, A. NMR chemical shifts of common laboratory solvents as trace impurities. **Journal of Organic Chemistry**, v. 62, f. 21, p. 7512-7515, 1997.

GOWDA, B. T.; JYOTHI, K. D'SOUZA, J. D. Infrared and NMR spectra of arylsulphonamides, 4-X-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> and i-X, j-YC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> (X=CH<sub>3</sub>; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; F; Cl; Br; I; or NO<sub>2</sub> and i-X, j-Y=2,3-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; 2,4-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; 2,5-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; 2-CH<sub>3</sub>, 4-Cl; 2-CH<sub>3</sub>, 5-Cl; 3-CH<sub>3</sub>, 4-Cl; 2,4-Cl<sub>2</sub> or 3,4-Cl<sub>2</sub>. **Zeitschrift für Naturforschung**, v.57a, p. 967-973, 2002.

GUERRA, B. B.; FURTADO, C. R. G.; COUTINHO, F. M. B. Avaliação reológica de elastômeros e suas composições. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14(4), p. 289-294, 2004.

GUYOT, J.; OMANDA, E. N.; NDOUTOME, A.; OUTSAGHE, A-A. M.; ENJALRIC, F.; ASSOUMOU, H-G. G. N. Effect of controlling *Colletotrichum* leaf fall of rubber tree on epidemic development and rubber production, **Crop Protection**, v. 20, p. 581-590, 2001.

GÜZEL, O.; SALMAN, A. Synthesis, antimycobacterial and antitumor activities of new (1,1-dioxido-3-oxo-1,2-benzisothiazol-2(3H)-yl)methyl *N,N*-disubstituted dithiocarbamate *O*-alkyldithiocarbonate derivatives, **Bioorganic & Medicinal Chemistry**, v. 14, p. 7804-7815, 2006.

HELGUERA, A. M.; GONZÁLEZ, M. P.; CORDEIRO, M. N. D. S.; PÉREZ, M. A. C. Quantitative structure – carcinogenicity relationship for detecting structural alerts in nitroso compounds: species, rat; sex, female; route of administration, gavage. **Chemical Reserch in Toxicology**, v. 21, p. 633-642, 2008.

HOU, Y.; ABU-YOURSEF, I. A.; DOUNG, Y.; HARPP, D. N. Sulfur-atom insertion into S-S bond-formation of symmetric trisulfides. **Tetrahedron Letters**, v. 42, p. 8607-8610, 2001.

HUMMEL, H. U.; KORN, U. Dithiocarbimates from sulfonamides, Part 1: Preparation and X-ray crystal structure of  $K_2[S_2C=N-SO_2-C_6H_5] \cdot 2H_2O$  and  $K_2[S_2C=N-SO_2-C_6H_4-Cl] \cdot 2H_2O$ . **Zeitschrift für Naturforschung**, v. 44B, p. 24-28, 1989a.

HUMMEL, H. U.; KORN, U.; OTTO, P. Dithiocarbimates from sulfonamides Part 3\*. The crystal structure of bis(tetraphenylarsonium)-*N*-(*p*-chlorophenylsulphonyl)-dithiocarbimatosulfide hydrate and an ab MO study on characteristic S-S dihedral angle in dinegative model system  $[HN=C(S)C-S(S)C=NH]^{2-}$ . **Inorganica Chimica Acta**, v.165, p. 99-104, 1989.

KAZOS, E. A.; STALIKAS, C. D.; NANOS, C. G.; KONIDARI, C. N. Determination of dithiocarbamate fungicide propineb and its main metabolite propylenethiourea in airborne samples. **Chemosphere**, v.68, p. 2104-2110, 2007.

KIMATI, H.; AMORIM, L.; BERGAMIN-FILHO, A.; CAMARGO, L. E. A.; REZENDE, J. A. M. **Manual de fitopatologia - Doenças de plantas cultivadas**. São Paulo: Agronômica Ceres,v.2, 663p., 2005.

KREJSA, M. R.; KOEING, J. L. A review of sulfur crosslinking fundamental for accelerated and unaccelerated vulcanization, **Rubber Chemistry and Technology**, v. 66, p. 376-410, 1993.

KRUGER, F. W. H.; MCGILL, W. J., A study of curative interactions in *cis*-1,4-polyisoprene X the *cis*-1,4-polyisoprene/sulfur/zinc dimethyldithiocarbamate and *cis*-1,4-polyisoprene/sulfur/zinc dimethyldithiocarbamate/ZnO systems. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 45, p. 755-763, 1992.

LI, J. J.; LIMBERAKIS, C.; PFLUM, D. A. **Modern organic synthesis in the laboratory a collection of standard experimental procedures**, New York: Oxford University Press Inc. 198 p., 2007.

LINDEMANN, R. H. **Síntese, caracterização e avaliação da atividade fungicida de complexos de zinco (II) com ditiocarbimatos derivados de sulfonamidas**. 2004. 169 p.. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, 2004.

LOEPPKY, R. N.; MICHEJDA, C. J. **Nitrosamines and Related Compounds Chemistry and Biochemistry**. Washington DC: ACS 1994.

LOVISON, V. M. H.; BRITO, K. J. S.; PACHECO, G. S. **Metrologia e ensaios básicos na indústria da borracha**. São Leopoldo: Centro Tecnológico de Polímeros SENAI, 332 p., 2003.

MAGALDI, S.; MATA-ESSAYAGA, S.; CAPRILES, C. H.; PEREZ, C.; COLELLA, M. T.; OLAIZOLA, C.; ONTIVEROS, Y. Well diffusion for antifungal susceptibility testing, **International Journal of Infectious Diseases**, v. 8, p. 39-45, 2004.

MARIANO, R. M. **Avaliação do potencial do composto [bis(4-metilfenilditiocarbimato)zincato-2 de tetrabutilamônio] como acelerador de vulcanização para composições de borracha natural (NR)**. 2007. 104 p.. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros, Instituto de Macromoléculas (IMA), UFRJ, Rio de Janeiro-RJ, 2007.

MARIANO, R. M.; COSTA, H. M. da; OLIVEIRA, M. R. L.; RUBINGER, M. M. M.; VISCONTE, L. L. Y. The behavior of dithiocarbamate derivative as safety accelerator of natural rubber compounds. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 110, p. 1938-1944, 2008.

MARIANO, R. M.; OLIVEIRA, M. R. L.; RUBINGER, M. M. M.; VISCONTE, L. L. Y. Synthesis, spectroscopic characterization and vulcanization activity of a new compound containing the anion bis(4-methylphenylsulfonylditiocarbimato)zincate(II). **European Polymer Journal**, v. 43, p. 4706-4711, 2007.

MARZANO, C.; TREVISAN, A.; GIOVAGNINIC, L.; FREGONA, D. Synthesis of a new platinum(II) complex: anticancer activity and nephrotoxicity *in vitro*, **Toxicology in Vitro**. v. 16, p. 413-419, 2002.

MICROSOFT, **Office Excel**, parte do Microsoft Office Enterprise 2007, 2007.

MOORE, C. G.; TREGO, B. R., Structural characterization of vulcanizates part IV use of triphenylphosphine and sodium di-n-butyl phosphite to determine the structures of sulfur linkages in natural rubber, *cis*-1,4-polyisoprene, and ethylene-propylene rubber vulcanizate networks, **Journal of Applied Polymer Science**, v. 8, p. 1957-1983, 1964.

NIEUWENHUIZEN, P. J.; EHLERS, A.; HAASNOOT, J. G.; JANSE, S. R.; REEDIJK, J.; BAERENDS, E-J. Mechanism of zinc(II) dithiocarbamate accelerated vulcanization uncovered: theoretical and experimental evidence, **Journal of American Chemistry Society**, v. 121, p. 163-168, 1999.

NIEUWENHUIZEN, P. J.; EHLERS, A.; HOFSTRAAT, J. W.; JANSE, S. R.; NIELEN, M. W. F.; REEDIJK, J.; BAERENDS, E-J. The first theoretical and experimental proof of polythiocarbamatozinc(II) complexes, catalysts for sulfur vulcanization, **Chemistry A European Journal**, v 4, n. 9, p. 1816-1821, 1998.

OLIVEIRA, M. R. L.; PERPÉTUO, G. J.; JANCZAK, J; RUBINGER, M. M. M. Synthesis, structural and spectroscopic characterization of novel zinc(II) complexes with *N*-methylsulfonildithiocarbimato and *N*-methylsulfoniltrithiocarbimato ligands. **Polyhedron**, v. 26, p. 163-168, 2007.

OLIVEIRA, M. R. L.; RUBINGER, M. M. M.; GUILARDI, S.; FRANCA, E. F.; ELLENA, J.; DE BELLIS, V. M. Preparation, crystal structure and spectroscopic characterization of novel *N*-R-sulfonildithiocarbimate platinum (II) complexes. **Polyhedron**, v. 23, p. 1153-1158, 2004.

OXFORD DIFFRACTION POLAND. CrysAlis CCD e CrysAlis Red, Versão 171.32.6, Wrocław, Poland, 2006.

PARK, S-J.; SEO, M-K.; NAH, C. Influence of surface characteristics of carbon black on cure and mechanical behaviors of rubber matrix compoundings. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 291, p. 229-235, 2005.

PERPÉTUO, G, J.; OLIVEIRA, M. R. L.; JANCZAK, J.; VIEIRA, H. P.; AMARAL, F. F.; DE BELLIS, V. M. Syntheses, crystal structure and spectroscopic characterization of novel *N*-R-sulfonyldithiocarbimate zinc(II) complexes. **Polyhedron**, v. 22, p. 3355–3362, 2003.

REIS, J. P. B. **Síntese, caracterização de complexos de estanho com ditiocarbimatos derivados de sulfonamidas, e estudo de sua atividade biológica antifúngica para *Colletotrichum gloeosporioides***. 2009. 141 p.. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, 2009.

RIPPEL, M. M.; BRAGANÇA, F. C. Borracha natural e nanocompósitos com argila, **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 818-826, 2009.

ROBERTS, T. R.; HUTSON, D. H. Methabolic pathways of agrochemicals, part 2: insecticides and fungicides. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1475 p., 1999.

SCIENCEDIRECT – Motor de busca digital da Elsevier. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 30 de jun. de 2009.

SHAW, J. A.; JONES, A. S.; WINEMAN, A. S. Chemorheological response of elastomers at elevated temperatures: experiments and simulations. **Journal of the Mechanics and Physics of Solids**, v. 53, p 2758-2793, 2005.

SHELDRIK, G. M. **SHEXS-97** E **SHELXL-97**, Programs for the solution and refinement of crystal structures, University of Göttingen, Göttingen, Germany, 1997.

SHUMANE, M.; GRADWELL, M. H. S. & MCGILL, W. J., Effect of water and hydrogen sulfide in zinc dimethyldithiocarbamate accelerated sulfur vulcanization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 86, p. 1516-1531, 2002.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 6ª ed. 2000.

SINDAG – Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola. **Mercados de agroquímicos 2007**. Disponível em: <<http://www.sindag.com.br>>. Acesso em: 26 de jul. de 2009.

SINGH, G.; MARIMUTHU, P.; DE HELUANI, C. S.; CATALAN, C. A. N. Antioxidant and biocidal activities of *Carum nigrum* (seed) essential oil, oleoresin, and their selected components, **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, p. 174-181, 2006.

SRIDHAR, S. R.; RAJAGOPAL R. V.; RAJAVEL, R.; MASILAMANI, S.; NARASIMHAN, S. Antifungal activity of some essential oils, **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, p. 7596-7599, 2003.

SZOLAR, O. H. J. Environmental and pharmaceutical analysis of dithiocarbamates, **Analytica Chimica Acta**, v. 582, p. 191-200, 2007.



THORN, G. D.; LUDWIG, R. A. **The dithiocarbamates and related compounds**, Amsterdam: Elsevier Publishing Company, 298 p., 1962.

TIWARI, S.; BAJPAI, A. Metal ion extraction by dithiocarbamate function supported on polyacrylamide, **Reactive & Functional Polymers**, v. 64, p. 47-54, 2005.

VOGEL, A. I. **A textbook of practical organic chemistry including qualitative organic analysis**, London: Longmans, 3ª ed, p. 543, 1956.

WANG, M-J.; GRAY, C. A.; REZNEK, S. R.; MAHMUD, K.; KUTSOVSKY, Y. Carbon Black. Em: **Encyclopedia of Polymer Science and Technology**, John Wiley & Sons, Inc., v. 9, p. 52-91, 2005.

ZAMBOLIM, L. VALE, F. X. R. PEREIRA, A. A. CHAVES, G. M. Controle de doenças causadas por fungos, bactérias e vírus”, Em: VALE, F. X. R. ZAMBOLIM, L. **Controle de doenças de plantas cultivadas: Grandes culturas**”. Viçosa: Editora UFV, v.1, 1997.

ZAMBOLIM, L.; PICANÇO, M. C.; SILVA, A. A. da; FERREIRA, L. R.; FERREIRA, F. A. **Produtos fitossanitários (fungicidas, inseticidas, acaricidas e herbicidas)**, Viçosa: DFP, 652 p., 2008.

ZAMBOLIM, L. **Fungicidas de contato, modo de ação e usos**. Associação Brasileira de Educação Agrícola Superior – ABEAS. Brasília, DF: ABEAS; Viçosa, MG: UFV, 2006.

ZAMBOLIM, L. **Fungicidas sistêmicos, modo de ação, translocação e usos**. Associação Brasileira de Educação Agrícola Superior – ABEAS. Brasília, DF: ABEAS; Viçosa, MG: UFV, 2006a.