

CAMILA VARGAS GARCIA

**COMPLEXOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO COM LIGANTES DITIO E
TRITIOCARBIMATOS: SÍNTESE, ATIVIDADES ANTIFÚNGICA E
ACELERADORA DA VULCANIZAÇÃO DA BORRACHA NATURAL**

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
2013

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

T

G216c
2013

Garcia, Camila Vargas, 1987-

Complexos de metais de transição com ligantes ditio e tritiocarbimatos: síntese, atividades antifúngica e aceleradora da vulcanização da borracha natural / Camila Vargas Garcia. – Viçosa, MG, 2013.

156f. : il. (algumas color.) ; 29cm.

Inclui anexos.

Orientador: Marcelo Ribeiro Leite de Oliveira

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f. 109-115

1. Fungicidas. 2. Fungos fitopatogênicos. 3. *Botrytis cinerea*. 4. Borracha. 5. Zinco. 6. Níquel. I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Química. Programa de Pós-Graduação em Agroquímica. II. Título.

CDD 22. ed. 632.952

CAMILA VARGAS GARCIA

**COMPLEXOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO COM LIGANTES DITIO E
TRITIOCARBIMATOS: SÍNTESE, ATIVIDADES ANTIFÚNGICA E
ACELERADORA DA VULCANIZAÇÃO DA BORRACHA NATURAL**

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: 20 de fevereiro de 2013.

Márcio Santos Rocha

Daniele Cristiane Menezes

Mayura Marques Magalhães Rubinger
(Coorientadora)

Laércio Zambolim
(Coorientador)

Marcelo Ribeiro Leite de Oliveira
(Orientador)

Este trabalho foi desenvolvido nos laboratórios dos Departamentos de Química e de 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 Aconselhamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

Dedico este trabalho aos meus pais
Vanderlei e Ilma, exemplos de força,
perseverança e humildade.

AGRADECIMENTOS

À minha família: Pai, Mãe e Nando, pelo amor, compreensão e confiança. Tenho orgulho de vocês!

À toda família Maia, em especial Paulo Maia pelo amor, carinho, torcida e compreensão. Muito obrigada por estar ao meu lado nessa reta final do mestrado!

À Rosana Maia pela amizade, cumplicidade e pela companhia na jornada de longas horas de estudos na biblioteca da UFV.

Ao querido amigo Alexandre Almeida pela calma, atenção, discussões e trocas de ideias imprescindíveis durante a realização deste trabalho. Agradeço também pelos bons momentos que passamos juntos.

À querida amiga Thalita Mendonça, sempre presente em minha vida, me dando conselhos e força pra enfrentar os problemas.

Às amigas da república: Bárbara Siqueira, Lara Ribeiro e Luciana Alfenas, pelos incontáveis momentos de aprendizado, distração, boas risadas e confidências.

Ao meu companheiro Bolinha por fazer os meus dias mais alegres com suas brincadeiras nos momentos de maior ansiedade e estresse.

Às amigas do coração: Livia Leite, Lorene Hott e Nayara Miranda, que sempre me incentivaram e ficaram na torcida pelas minhas conquistas.

Ao amigo Lucius Bomfim pelos conselhos e pelos ótimos momentos compartilhados no laboratório e nas reuniões de final de semana.

Ao amigo Antônio Vidigal, exemplo de dedicação, sempre prestativo e atencioso.

Aos colegas de laboratório e da UFV: Fernanda Bottega, Carlos Henrique, Mayara Modenesi, Eclair Venturini, Giovanna Nobile, Emiliana Bortoloti, Ulisses Pereira e Simone Mairink, pelo apoio e bons momentos de convivência. Em especial agradeço ao Eder, pela companhia no Rio de Janeiro e principalmente pelas realizações dos experimentos de RMN.

Ao Rodrigo Antunes, que, assim como Antônio e Lucius, me auxiliou na realização dos testes biológicos.

Ao professor Marcelo Ribeiro pela confiança, orientação e suporte durante a realização deste trabalho.

À professora Mayura Rubinger que sempre se mostrou atenciosa e disposta a ajudar no que fosse preciso. Obrigada também pela cobrança nessa reta final do mestrado!

Ao professor Laércio Zambolim e a todos os alunos e técnicos do Laboratório de Proteção de Plantas do Departamento de Fitopatologia da UFV pelo apoio na realização dos ensaios biológicos.

Ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA-UFRJ) pela oportunidade de realização dos experimentos de vulcanização.

Ao querido amigo Felipe Pereira pela ajuda com a realização dos testes de vulcanização e ao Leandro Marcos pela ajuda com o tratamento dos dados obtidos. Aos demais colegas do IMA: Vera, Viviane, Luciana, Jaqueline, Roberta e Mirna pela receptividade. Foi um prazer conhecer todos vocês!

À professora Leila Visconti pela orientação e apoio necessário para a realização dos experimentos de vulcanização.

À professora Regina Célia pelo exemplo de humildade e competência.

Ao colega da Universidade Federal de Minas Gerais, Lucas Arantes, pela realização dos experimentos de massa exata.

À querida Marly Moreira por ter me acolhido de maneira tão carinhosa em sua casa durante a minha estadia no Rio de Janeiro.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Química por possibilitarem a realização do mestrado em Agroquímica.

À Capes pelo apoio financeiro.

Para finalizar, o agradecimento maior: a Deus, que sempre iluminou o meu caminho dando forças pra segui-lo.

“Não tentes ser bem sucedido, tenta antes ser um homem de valor.”

Albert Einstein

RESUMO

GARCIA, Camila Vargas, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2013. **Complexos de metais de transição com ligantes ditio e tritiocarbimatos: síntese, atividades antifúngica e aceleradora da vulcanização da borracha natural.** Orientador: Marcelo Ribeiro Leite de Oliveira. Coorientadores: Mayura Marques Magalhães Rubinger e Laércio Zambolim.

O **Capítulo 1** dessa dissertação descreve a síntese e a caracterização de ditio e tritiocarbimatos de zinco(II) e de níquel(II) isolados sob a forma de sais de tetrafenilfosfônio (PPh_4^+): $(\text{PPh}_4)_2[\text{M}(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$ ($\text{M} = \text{Zn}$ ou Ni , $\text{R} = 4\text{-FC}_6\text{H}_4$, $4\text{-ClC}_6\text{H}_4$, $4\text{-BrC}_6\text{H}_4$, $4\text{-IC}_6\text{H}_4$); $(\text{PPh}_4)_2[\text{Zn}(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_3)_2]$, ($\text{R} = 4\text{-FC}_6\text{H}_4$, $4\text{-ClC}_6\text{H}_4$, $4\text{-BrC}_6\text{H}_4$, $4\text{-IC}_6\text{H}_4$) e $(\text{PPh}_4)_2[\text{Ni}(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_3)]$ ($\text{R} = 4\text{-FC}_6\text{H}_4$, $4\text{-ClC}_6\text{H}_4$, $4\text{-BrC}_6\text{H}_4$, $4\text{-IC}_6\text{H}_4$). Estes compostos foram caracterizados por análise elementar, espectrometria de massas de alta resolução, condutividade molar e espectroscopias na região do infravermelho e do ultravioleta-visível, além de ressonância magnética nuclear (^{13}C e ^1H). As estruturas dos compostos $(\text{PPh}_4)_2[\text{Ni}(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_3)]$ ($\text{R} = 4\text{-ClC}_6\text{H}_4$ e $4\text{-BrC}_6\text{H}_4$) e $(\text{PPh}_4)_2[\text{Ni}(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$ ($\text{R} = 4\text{-BrC}_6\text{H}_4$) foram determinadas por difração de raios-X. O **Capítulo 2** trata da atividade dos compostos sintetizados como aceleradores da vulcanização da borracha natural. Os resultados foram obtidos usando ensaios reométricos. Além disso, testes mecânicos (resistência à tração e ao rasgamento) e físicos (densidade de ligações cruzadas) foram realizados com o intuito de verificar a influência dos novos aceleradores nas propriedades do vulcanizado. Todos os compostos sintetizados foram ativos como aceleradores na vulcanização da borracha natural, mas quando comparados aos aceleradores comerciais (ZDMC, MBTS, TMTD e TBBS), se mostraram aceleradores mais lentos. O **Capítulo 3** descreve os estudos da atividade dos compostos obtidos contra o fungo *Botrytis cinerea* isolado de morangos com sintomas de mofo cinzento. Os ensaios biológicos foram realizados através da técnica *Poison Food*. A atividade inibitória desses compostos foi avaliada através dos valores de porcentagem de inibição e IC_{50} . Os resultados obtidos mostraram que os compostos testados foram mais ativos do que o fungicida dimetilditiocarbamato de zinco.

ABSTRACT

GARCIA, Camila Vargas, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February 2013. **Transition metals complexes with dithio and trithiocarbimates: synthesis, activities antifungal and accelerators of the natural rubber vulcanization.** Adviser: Marcelo Ribeiro Leite de Oliveira. Co-advisers: Mayura Marques Magalhães Rubinger and Laércio Zambolim.

Chapter 1 describes the syntheses and characterization of zinc(II) and nickel(II) complexes with dithio and trithiocarbimates, isolated as tetraphenylphosphonium (PPh_4^+) salts: $(\text{PPh}_4)_2[\text{M}(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$ ($\text{M} = \text{Zn}$ or Ni , $\text{R} = 4\text{-FC}_6\text{H}_4$, $4\text{-ClC}_6\text{H}_4$, $4\text{-BrC}_6\text{H}_4$, $4\text{-IC}_6\text{H}_4$); $(\text{PPh}_4)_2[\text{Zn}(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_3)_2]$ ($\text{R} = 4\text{-FC}_6\text{H}_4$, $4\text{-ClC}_6\text{H}_4$, $4\text{-BrC}_6\text{H}_4$, $4\text{-IC}_6\text{H}_4$); and $(\text{PPh}_4)_2[\text{Ni}(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_3)]$ ($\text{R} = 4\text{-FC}_6\text{H}_4$, $4\text{-ClC}_6\text{H}_4$, $4\text{-BrC}_6\text{H}_4$, $4\text{-IC}_6\text{H}_4$). These compounds were characterized by elemental analysis, high resolution mass spectrometry, conductimetric analysis and by infrared and ultraviolet-visible, beyond nuclear magnetic resonance (^1H and ^{13}C) spectroscopies. The structures of $(\text{PPh}_4)_2[\text{Ni}(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_3)]$ ($\text{R} = 4\text{-ClC}_6\text{H}_4$ and $4\text{-BrC}_6\text{H}_4$) and $(\text{PPh}_4)_2[\text{Ni}(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$ ($\text{R} = 4\text{-BrC}_6\text{H}_4$) were determined by X-ray diffraction. **Chapter 2** describes a study of the activity of the compounds as vulcanization accelerators of natural rubber. The results were obtained using rheometric tests. Moreover, mechanical (tensile and tear strength) and physical (crosslink density) tests were performed in order to check the influence of new accelerators in the properties of the vulcanized artifact. All the synthesized compounds were active as accelerators in the vulcanization of natural rubber. However, they were slower than the commercial accelerators ZDMC, MBTS, TMTD and TBBS. **Chapter 3** describes a study of the activity of the compounds against *Botrytis cinerea* isolated from strawberries with symptoms of the gray mold disease. The biological tests were carried out using the *Poison Food* technique. The inhibitory activity of these compounds was evaluated using the values of percentage inhibition and IC_{50} . The results showed that compounds were more active than the commercial fungicide zinc dimethylcarbamate.

LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

ρ – densidade

δ – deslocamento químico

λ – comprimento de onda

u - estiramento ou deformação axial de ligação

Λ_M – condutividade molar

BDA – batata, dextrose e ágar

CBS – *N*-cicloexilbenzotiazolsulfenamida

$CDCl_3$ – clorofórmio deuterado

CRI - índice de velocidade de cura

d – duplete

dd – duplo duplete

DMSO – dimetilsulfóxido

DMSO- d_6 – dimetilsulfóxido deuterado

F – intensidade forte

f – intensidade fraca

FM – fórmula molecular

J – constante de acoplamento

L – largura da banda

L – ligante

M – intensidade média

M – metal

m – multiplete

MBTS – disulfeto de 2,2'-dibenzotiazol

M_H – torque máximo

M_L – torque mínimo

MM – massa molar

ODR – reômetro de disco oscilatório

Ph – grupo fenila

phr – per hundred resin

ppm – partes por milhão

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

t – tripleto

t_{90} - tempo necessário para a formação de 90% das ligações cruzadas

T_f – temperatura de fusão

TBBS – *N*-(1,1-dimetiletil)benzotiazolsulfenamida

TC – transferência de carga

TMS – tetrametilsilano

TMTD – dissulfeto de tetrametiltiuram

t_{s1} – tempo de pré-cura ou scorch

UV – ultravioleta

ZDMC – bis(dimetilditiocarbamato) de zinco(II)

ZDEC – bis(dietilditiocarbamato) de zinco(II)

ZNIBU – bis(4-metilfenilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutylamônio

$Zn(DMDC)_2$ – bis(dimetilditiocarbamato) de zinco(II)

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Capítulo 1

Figura 1.1: Ânions ditiocarbamato (a) e ditiocarbimato (b).	1
Figura 1.2: Ataque nucleofílico ao dissulfeto de carbono.	2
Figura 1.3: Possíveis modos de coordenação para ligantes tritioarbimatos.	3
Figura 1.4: Formas canônicas para o ânion <i>N</i> -metilsulfoniltritioarbimato.	4
Figura 1.5: Estrutura do complexo aniônico bis(<i>N</i> -feniltritioarbimato)níquelato(II).	5
Figura 1.6: Esquema de síntese dos compostos.	11
Figura 1.7: Esquema de síntese das sulfonamidas.	9
Figura 1.8: Estruturas das sulfonamidas utilizadas nesse trabalho.	12
Figura 1.9: Esquema de síntese dos sais ditiocarbimatos de potássio diidratados.	13
Figura 1.10: Estruturas dos sais ditiocarbimatos de potássio diidratados.	13
Figura 1.11: Esquema de síntese dos compostos contendo ânions complexos ditiocarbimatos de Zn(II).	14
Figura 1.12: Estrutura geral dos compostos contendo ânions complexos ditiocarbimatos de Zn(II).	14
Figura 1.13: Esquema de síntese dos compostos contendo ânions complexos tritioarbimatos de Zn(II).	15
Figura 1.14: Esquema de síntese dos compostos (2,3)politioarbimatos de Ni(II).	18
Figura 1.15: Esquema de síntese dos compostos contendo ditiocarbimatos de Ni(II).	21
Figura 1.16: Complexos de níquel(II) com ligantes ditioaril ricos em enxofre (FACKLER <i>et al.</i> , 1968).	27
Figura 1.17: Diagramas de energia: desdobramentos do campo cristalino e a ocupação dos orbitais <i>d</i> para complexos quadráticos (d^8) e tetraédricos (d^{10}).	31
Figura 1.18: Comparação dos espectros na região do infravermelho da sulfonamida 1d em KBr e do ditiocarbimato 2d em CsI.	33
Figura 1.19: Espectro na região do infravermelho, de 4000 a 200 cm^{-1} , do	34

sal PPh₄Cl, em CsI.

Figura 1.20: Espectro na região do infravermelho, de 4000 a 200 cm⁻¹, do ligante **2d** e do composto **6d**, em CsI. 36

Figura 1.21: Estruturas de ressonância para o ânion *N*-sulfonilditiocarbimato. 36

Figura 1.22: Fragmentos dos espectros na região do infravermelho, de 4000 a 200 cm⁻¹, dos compostos **3a-d** e **4a-d**, em CsI. 38

Figura 1.23: Fragmentos dos espectros na região do infravermelho, de 4000 a 200 cm⁻¹, dos compostos **5a-d** e **6a-d** em CsI. 38

Figura 1.24: Espectro de RMN de ¹³C do composto **6c** em dimetilsulfóxido deuterado. 41

Figura 1.25: Espectro ampliado do composto **6a** evidenciando os deslocamentos químicos (δ) dos dupletos bem como as constantes de acoplamento *J* / Hz. 43

Figura 1.26: Ampliação do espectro de RMN de ¹³C do composto **5a**. 45

Figura 1.27: Ampliação do espectro de RMN de ¹³C do composto **5b**. 46

Figura 1.28: Ampliação do espectro de RMN de ¹³C do composto **5c**. 47

Figura 1.29: Ampliação do espectro de RMN de ¹³C do composto **5d**. 48

Figura 1.30: Ampliação do espectro de RMN de ¹H do composto **4a**. 50

Figura 1.31: Ampliação dos sinais H3 e H5 observados nos espectros de RMN de ¹H de alguns compostos sintetizados. 50

Figura 1.32: Espectro eletrônico obtido para o sal PPh₄Cl (acetonitrila, C = 1 x 10⁻⁵ mol.L⁻¹). 52

Figura 1.33: Espectros eletrônicos dos compostos **5a** e **6a** nas concentrações: **a)** 1 x 10⁻⁵ mol.L⁻¹ e **b)** 1 x 10⁻³ mol.L⁻¹. 53

Figura 1.34: Espectros eletrônicos dos compostos **3a**, **4a** e do sal PPh₄Cl (C = 1 x 10⁻⁵ mol.L⁻¹). 54

Figura 1.35: Espectro de massa (modo negativo) do composto **5a**. 56

Figura 1.36: Estrutura cristalográfica do composto **6c**. 58

Figura 1.37: Estrutura cristalográfica do composto **5b**. 59

Figura 1.38: Estrutura cristalográfica do composto **5c**. 59

Capítulo 2

Figura 2.1: Unidade repetitiva do *cis*-1,4-poliisopreno. 62

Figura 2.2: Formação de redes sulfídicas entre duas cadeias poliméricas adjacentes.	63
Figura 2.3: Aceleradores do tipo ditiocarbamato (ZDMC), tiazóis (TMTD) e tiurans (MBTS).	64
Figura 2.4: Etapas do processo de formação das ligações cruzadas. Adaptada de Nieuwenhuizen <i>et al.</i> , 2001.	65
Figura 2.5: Mecanismo sugerido para a formação de complexos politiocarbamatos de zinco(II) a partir do ZDMC e enxofre.	66
Figura 2.6: Curva reométrica de uma determinada composição de borracha (adaptada de Coran, 1989).	68
Figura 2.7: Propriedade do vulcanizado em função da densidade de ligação cruzada (adaptada de Coran, 1989).	69
Figura 2.8: Corpos de prova para os ensaios de rasgamento (a) e tração (b).	73
Figura 2.9: Tempos ótimos de vulcanização para as composições de borracha natural com compostos de Zn(II).	78
Figura 2.10: Curvas reométricas obtidas para as composições dos compostos de Zn(II).	79
Figura 2.11: Curvas reométricas obtidas para as composições dos aceleradores comerciais.	80
Figura 2.12: Tempos ótimos de vulcanização para as composições de borracha natural com compostos de Ni(II).	81
Figura 2.13: Curvas reométricas obtidas para as composições dos compostos de Ni(II).	82
Figura 2.14: Resistência à tração das composições da borracha com ditios e (2,3)politios de Ni(II).	85
Figura 2.15: Alongamento na ruptura das composições da borracha com ditios e (2,3)politios de Ni(II).	85
Figura 2.16: Resistência à tração para as composições de borracha com aceleradores de Zn(II) e Ni(II).	86
Figura 2.17: Resistência ao rasgamento para as composições de borracha com aceleradores de Zn(II) e Ni(II).	86
Figura 2.18: Alongamento na ruptura para as composições de borracha com aceleradores de Zn(II) e Ni(II).	87

Capítulo 3

- Figura 3.1:** Mofo cinzento no morango (Foto: Ueder Lopes). 91
- Figura 3.2:** Ciclo do mofo cinzento (*B.cinerea*) em hortaliças (TOFOLI *et al.*, 2011). 92
- Figura 3.3:** (a) Esporulação de *Botrytis cinerea* sobre tecido doente (TOFOLI *et al.*, 2011); (b) *Botrytis cinerea*, imagem captada por um microscópio óptico de luz (Foto: Camila V. Garcia). 93
- Figura 3.4:** Princípios ativos de fungicidas comerciais a base de compostos bis(ditiocarbamato) de zinco(II). 94
- Figura 3.5:** Compostos sintetizados e testados contra *Botrytis cinerea*. 99
- Figura 3.6:** Diâmetro da colônia de *Botrytis cinerea* durante 3 dias de incubação a 25 °C quando tratadas com os compostos testados na concentração **0,1 mmol.L⁻¹**. 100
- Figura 3.7:** Diâmetro da colônia (3º dia) de *Botrytis cinerea* em função da dose testada. 102
- Figura 3.8:** Fotografia obtida no 3º dia de avaliação do crescimento do fungo tratado com o composto **4a**. 102
- Figura 3.9:** Diâmetro da colônia de *Botrytis cinerea* durante 3 dias de incubação a 25 °C quando tratada com o PPh₄Cl na concentração **0,1 mmol.L⁻¹**. 103
- Figura 3.10:** Inibição do crescimento fúngico no terceiro dia de incubação para os compostos de Zn(II) e Ni(II), em comparação com os ligantes precursores, PPh₄Cl e Zn(DMDC)₂ na concentração 0,1 mmol.L⁻¹. 104
- Figura 3.14:** Curvas dose-inibição para os compostos (2,3)politios de Ni(II) (**5a-d**). 105

LISTA DE TABELAS

Capítulo 1

Tabela 1.1: Faixas de temperatura de fusão (T_f) e rendimentos das reações	25
Tabela 1.2: Faixas de temperatura de fusão (T_f) dos compostos sintetizados. Os valores entre parênteses foram retirados da literatura	28
Tabela 1.3: Valores experimentais (teóricos) de % de C, H, N, S e Ni e os valores de erro percentual (E) considerando as diversas possibilidades para a estrutura molecular dos politiocarbimatos de Ni(II)	30
Tabela 1.4: Números de onda máximos / cm^{-1} das principais bandas observadas nos espectros das sulfonamidas sintetizadas	32
Tabela 1.5: Números de onda máximos / cm^{-1} das principais bandas observadas nos espectros vibracionais dos sais ditiocarbimatos de potássio diidratados (2a-d)	32
Tabela 1.6: Números de onda máximos / cm^{-1} das principais bandas observadas nos espectros vibracionais dos complexos de zinco(II)	35
Tabela 1.7: Números de onda máximos / cm^{-1} das principais bandas observadas nos espectros vibracionais dos complexos de níquel(II)	35
Tabela 1.8: Deslocamento químico / δ e constante de acoplamento (J / Hz) dos sinais dos carbonos aromáticos dos grupos ditios e tritocarbimatos presentes nos espectros de RMN de ^{13}C dos complexos de Zn(II) e Ni(II)	42
Tabela 1.9: Deslocamento químico (δ C=N) observado nos espectros de RMN de ^{13}C dos compostos de Zn(II) e Ni(II) e dos ligantes ditiocarbimatos precursores*	44
Tabela 1.10: Deslocamento químico / δ e constante de acoplamento (J / Hz) obtidos a partir dos espectros de RMN de ^1H dos compostos de Zn(II) e Ni(II)	49
Tabela 1.11: Valores de comprimento de onda máximo e coeficiente de absorvidade molar máxima obtidos dos espectros eletrônicos dos compostos de Ni(II)	51
Tabela 1.12: Valores máximos de comprimento de onda e coeficiente de	54

absortividade molar obtidos dos espectros eletrônicos do sal PPh_4Cl e dos compostos de Zn(II)

Tabela 1.13: Condutividade molar ($\Lambda_M/\text{ohm}^{-1}.\text{mol}^{-1}.\text{cm}^2$) dos compostos de Zn(II) e Ni(II) 55

Tabela 1.14: Valores de m/z (modo negativo) obtidos do espectro de massa dos ânions complexos de Zn(II) e Ni(II) com ligantes ditio e tritio carbimato 56

Tabela 1.15: Distâncias / Å e ângulos de ligação / ° obtidos nos experimentos de difração de raios-X 57

Capítulo 2

Tabela 2.1: Formulação utilizada nas composições de borracha natural 71

Tabela 2.2: Parâmetros reométricos obtidos a 160 °C para composições de borracha natural com compostos de Zn(II) e aceleradores comerciais 77

Tabela 2.3: Parâmetros reométricos obtidos a 160 °C para composições de borracha natural com compostos de Ni(II) e aceleradores comerciais 81

Tabela 2.4: Propriedades mecânicas das composições de borracha natural com compostos de Zn(II) e aceleradores comerciais 84

Tabela 2.5: Propriedades mecânicas das composições de borracha natural com compostos de Ni(II) e aceleradores comerciais 84

Tabela 2.6: Densidade relativa e densidade de ligações cruzadas das composições da borracha natural 87

Capítulo 3

Tabela 3.1: Dados obtidos das curvas dose-inibição para os compostos de Zn(II) 105

Tabela 3.2: Dados obtidos das curvas dose-inibição para os compostos de Ni(II) 106

SUMÁRIO

1. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS DE ZINCO(II) E NÍQUEL(II) COM LIGANTES DITIO E TRITIOCARBIMATOS	1
1.1. INTRODUÇÃO	1
1.2. METODOLOGIA	6
1.2.1. Reagentes e solventes.....	6
1.2.2. Técnicas de caracterização	6
1.2.3. Sínteses.....	11
1.2.3.1. Sulfonamidas (1a-d)	12
1.2.3.2. <i>N-R</i> -sulfonilditiocarbimatos de potássio diidratados (2a-d).....	13
1.2.3.3. Bis(<i>N-R</i> -sulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrafenilfosfônio (3a-d)	14
1.2.3.4. Bis(<i>N-R</i> -sulfoniltritiocarbimato)zincato(II) de tetrafenilfosfônio (4a-d)	15
1.2.3.5. (<i>N-R</i> -sulfonilditiocarbimato)(<i>N-R</i> -sulfoniltritiocarbimato) níquelato(II) de tetrafenilfosfônio (5a-d).....	17
1.2.3.6. Bis(<i>N-R</i> -sulfonilditiocarbimato)níquelato(II) de tetrafenilfosfônio (6a-d).....	21
1.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
1.3.1. Propriedades físicas dos compostos sintetizados: análise elementar, faixas de temperatura de fusão e espectroscopia de absorção atômica	25
1.3.2. Estruturas moleculares dos compostos de Zn(II) e Ni(II)	30
1.3.3. Espectroscopia vibracional.....	31
1.3.3.1. Sulfonamidas.....	31
1.3.3.2. <i>N-R</i> -sulfonilditiocarbimatos de potássio diidratados.....	32
1.3.3.3. Compostos contendo ânions complexos de zinco(II) e níquel(II) derivados de ligantes ditio e tritiocarbimatos	33
1.3.4. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)	40
1.3.5. Espectroscopia eletrônica.....	51
1.3.6. Medidas de condutividade molar	55
1.3.7. Massa exata	55

1.3.8. Difração de raios-X.....	56
1.4. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	60
2. AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE DOS COMPOSTOS DE ZINCO(II) E NÍQUEL(II) COMO ACELERADORES DA VULCANIZAÇÃO DA BORRACHA NATURAL	62
2.1. INTRODUÇÃO	62
2.2. METODOLOGIA	70
2.2.1. Reagentes e solventes.....	70
2.2.2. Equipamentos.....	70
2.2.3. Métodos.....	71
2.2.3.1. Preparação das misturas	71
2.2.3.2. Determinação de parâmetros reométricos.....	72
2.2.3.3. Obtenção dos corpos de prova	72
2.2.3.4. Resistência à tração e alongamento na ruptura	73
2.2.3.5. Resistência ao rasgamento	74
2.2.3.6. Densidade relativa.....	74
2.2.3.6. Densidade ligação cruzada.....	74
2.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	76
2.3.1. Parâmetros reométricos	76
2.3.1.1. Compostos de zinco(II).....	76
2.3.1.2. Compostos de níquel(II).....	80
2.3.1.1. Comparação entre a atividade de compostos de Zn(II) e Ni(II) ...	82
2.3.2. Propriedades mecânicas	83
2.3.3. Propriedades físicas	87
2.4. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	89
3. AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FUNGICIDA DOS COMPOSTOS DE ZINCO(II) E NÍQUEL(II) A <i>Botrytis cinerea</i>	90
3.1. INTRODUÇÃO	90
3.2. METODOLOGIA	96
3.2.1. Reagentes e Solventes	96
3.2.2. Materiais e equipamentos.....	96

3.2.3. Preparo do meio de cultura	96
3.2.4. Repicagem dos fungos	96
3.2.5. Ensaio biológico.....	97
3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	99
3.4. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	107
CONCLUSÕES GERAIS.....	108
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	109
ANEXOS.....	116
Anexo I: Espectros de infravermelho	116
Anexo II: Espectros de RMN de ¹³ C e ¹ H.....	124
Anexo III: Espectros eletrônicos.....	136
Anexo IV: Espectros de massa	138
Anexo V: Dados de difração de raios-X	141
Anexo VI: Curvas reométricas.....	144
Anexo VII: Curvas de crescimento fúngico.....	147
Anexo VIII: Porcentagens de inibição	150
Anexo IX: Curvas dose-inibição.....	152
Anexo X: Estrutura proposta para os compostos sintetizados	154

CAPÍTULO 1: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS DE ZINCO(II) E NÍQUEL(II) COM LIGANTES DITIO E TRITIOCARBIMATOS

1.1. INTRODUÇÃO

A síntese e caracterização de compostos derivados de ligantes ditiocarbimatos tem despertado grande interesse devido a sua semelhança estrutural com os ligantes ditiocarbamatos (Figura 1.1.), os quais já foram extensivamente estudados e possuem diversas aplicações, principalmente como agroquímicos e aceleradores da vulcanização da borracha (HOGARTH, 2005).

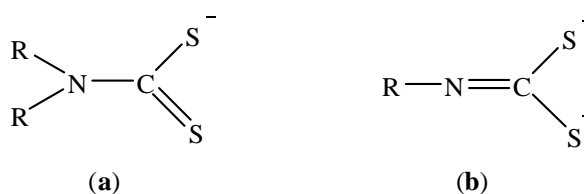


Figura 1.1.: Ânions ditiocarbamato (a) e ditiocarbimato (b).

Os ligantes ditiocarbamato e ditiocarbimato pertencem à classe dos 1,1-ditioalatos. Esses ligantes são formados quando um nucleófilo (Nu) se liga ao dissulfeto de carbono como mostrado na Figura 1.2 (COUCOVANIS, 1979).

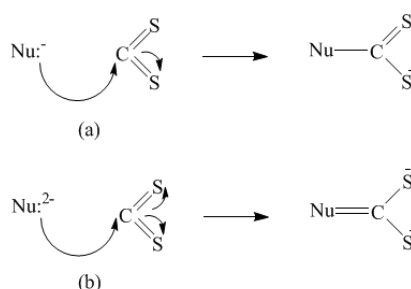


Figura 1.2: Ataque nucleofílico ao dissulfeto de carbono.

Os compostos que contêm ligação metal-enxofre possuem muitas aplicações tanto na indústria como na agricultura. Os ditiocarbamatos de zinco(II), por exemplo, são complexos amplamente estudados. Alguns destes são usados simultaneamente como fungicidas e aceleradores de vulcanização. Um exemplo clássico é o bis(dimetilditiocarbamato)zinco(II) conhecido como fungicida Ziran e acelerador ZDMC. Além disso, os ditiocarbamatos de zinco(II) são utilizados como agentes quelantes de metais pesados em ambientes aquáticos e precursores de sulfetos de interesse semicondutor (HOGARTH, 2005).

Compostos contendo ânions complexos bis(*N*-*R*-sulfonilditiocarbimato) metálicos isolados na forma de sais de tetrafenilfosfônio ou tetrabutylamônio têm sido estudados nos últimos anos. Modificações estruturais nos sais complexos, a fim de alterar propriedades físicas tais como solubilidade e ponto de fusão, podem melhorar a atividade desses compostos. Essa modificação tem sido feita pelo uso de diferentes grupos *R* e diferentes contraíons (MARIANO *et al.*, 2007).

Compostos contendo ânions complexos ditiocarbimatos de zinco(II)

Em 2003, foram determinadas as estruturas de raios-X dos dois primeiros ditiocarbimatos de zinco(II) com ânions *N*-*R*-sulfonilditiocarbimatos (PPh₄)₂[Zn(R-SO₂N=CS₂)₂], onde *R* = C₆H₅ e 4-CH₃C₆H₄ (PERPÉTUO, 2003). Desde então, vários trabalhos realizados com essa classe de compostos foram publicados (ALVES *et al.*, 2009; AMIM *et al.*, 2011; CUNHA *et al.*, 2012; OLIVEIRA *et al.*, 2007).

As estruturas de raios-X obtidas para compostos de zinco(II) mostram que o ligante (RSO₂C=NCS₂)²⁻ se coordena ao metal de maneira bidentada pelos dois átomos de enxofre formando um anel quelato de quatro membros, sendo a configuração resultante em torno do átomo de zinco(II) tetraédrica distorcida (ALVES *et al.*, 2009; AMIM *et al.*, 2011; CUNHA *et al.*, 2012).

Os ditiocarbimatos de zinco(II) despertam um interesse especial principalmente devido à sua aplicação como fungicidas e aceleradores da vulcanização da borracha natural. O primeiro exemplo dessa classe de compostos com atividade vulcanizadora foi o bis(4-metilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) com a fórmula $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Zn}(\text{4-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$ (Bu_4N = cátion tetrabutilamônio), ZNIBU (MARIANO *et al.*, 2007). A atividade antifúngica dos ditiocarbimatos metálicos $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{M}(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$ ($\text{M} = \text{Ni}(\text{II})$ e $\text{R} = \text{4-FC}_6\text{H}_4$; $\text{M} = \text{Zn}(\text{II})$ e $\text{R} = \text{4-FC}_6\text{H}_4, \text{4-ClC}_6\text{H}_4, \text{4-BrC}_6\text{H}_4, \text{4-IC}_6\text{H}_4$) foi confirmada pela primeira vez através de testes biológicos realizados com o fungo *Colletotrichum gloeosporioides* (ALVES *et al.*, 2009).

Compostos contendo ânions complexos tritiocarbimatos de zinco(II)

Alguns estudos realizados com ditiocarbimatos de Zn(II) mostraram que estes formam tritiocarbimatos de Zn(II) como intermediários durante o processo de vulcanização (NIEUWENHUIZEN *et al.*, 1997). Sendo assim, a determinação de estruturas de compostos contendo o ânion tritiocarbimato torna-se interessante.

O complexo de fórmula $(\text{PPh}_4)_2[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_3)_2]$ foi o primeiro exemplo de complexo tritiocarbimato de zinco(II) e o primeiro exemplo de complexo com tritiocarbimato no qual o metal é coordenado pelos átomos de enxofre e nitrogênio (Figura 1.3b). Esse composto foi obtido acidentalmente como um subproduto da reação de obtenção do ditiocarbimato análogo $(\text{PPh}_4)_2[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$ (OLIVEIRA *et al.*, 2007). Este mesmo complexo, $(\text{PPh}_4)_2[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_3)_2]$, foi preparado intencionalmente a partir da reação do complexo ditiocarbimato de zinco(II) correspondente com enxofre (TAVARES *et al.*, 2012).

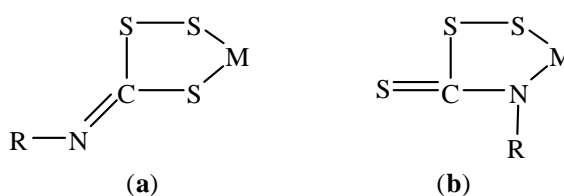


Figura 1.3: Possíveis modos de coordenação para ligantes tritiocarbimatos.

Recentemente foram sintetizados quatro complexos tritiocarbimatos de zinco(II) com fórmula geral $(\text{A})_2[\text{Zn}(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_3)_2]$ (onde $\text{R} = \text{CH}_3$ (**1**) ou C_6H_5 (**2**); $\text{A} = \text{P Ph}_4^+$ ou N Bu_4^+), sendo possível verificar que o tamanho do grupo R influencia no modo de coordenação (TAVARES *et al.*, 2012). No composto **1** o ligante tritiocarbimato se coordena via átomos de

Compostos contendo ânions complexos tritioarbimatos de níquel(II)

É conhecido que ditiocarbimatos de níquel(II) também podem reagir com enxofre formando compostos ricos em enxofre. Um exemplo é o complexo aniônico bis(*N*-feniltritioarbimato)níquelato(II) cuja estrutura é representada na Figura 1.5 (FACKLER & COUCOUVANIS, 1967). Compostos tritioarbimatos de Ni(II) não são obtidos diretamente pela adição de enxofre ao ditiocarbimato de Ni(II) análogo. Neste trabalho será apresentada a síntese de compostos de Ni(II) inéditos contendo ligantes tritioarbimatos por meio da reação de troca de centro metálico a partir de tritioarbimatos de Zn(II).

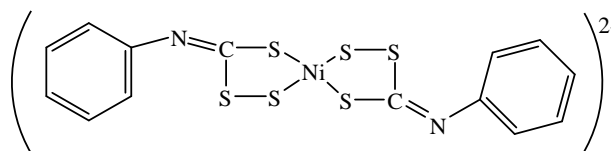


Figura 1.5: Estrutura do complexo aniônico bis(*N*-feniltritioarbimato)níquelato(II).

1.2. METODOLOGIA

1.2.1. Reagentes e solventes

Para a realização do trabalho foram utilizados reagentes e solventes fornecidos pelas indústrias listadas abaixo:

- Sigma Aldrich: cloreto de 4-iodobenzenossulfonila, cloreto de 4-bromobenzenossulfonila, cloreto de 4-fluorbenzenossulfonila, 4-clorobenzenossulfonamida e clorofórmio deuterado.
- Vetec Química Fina: solução aquosa de amônia (30%), hidróxido de potássio em pó, acetato de zinco diidratado, enxofre elementar, ácido nítrico, ácido sulfúrico, etanol, metanol, tolueno, diclorometano, hexano, acetonitrila e *N,N*-dimetilformamida;
- Alfa Aesar: cloreto de tetrafenilfosfônio;
- Merck: sulfato de níquel hexaidratado e acetato de etila;
- Synth: peróxido de hidrogênio;
- Cambridge Isotope Laboratories, Inc: dimetilsulfóxido deuterado;
- Proquímicos: dimetilsulfóxido, éter dietílico, acetona e clorofórmio.

1.2.2. Técnicas de caracterização

As determinações de ponto de fusão, condutividade molar, análise de metais e as análises espectroscópicas (ressonância magnética nuclear, vibracional e eletrônica) foram realizadas no Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa. As análises elementares de C, H, N e S foram realizadas no Departamento de Solos da Universidade Federal de Viçosa e na Universidade de São Paulo. A análise de espectrometria de massas de alta resolução foi realizada no Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). Os experimentos de difração de raios-X foram realizados no Departamento de Física da Universidade Federal de Goiás.

1.2.2.1. Ponto de fusão

As faixas de temperatura de fusão/decomposição foram determinadas com o aparelho digital Microquímica Equipamentos Ltda MQAPF-302, sem correção. O objetivo dessa

caracterização é a determinação de uma propriedade física dos compostos sintetizados que se trata de sua faixa de temperatura de fusão, a qual pode nos dar informações relacionadas à pureza do composto, sendo considerados puros aqueles compostos com faixa de temperatura de fusão menor do que 2 °C. As medidas foram obtidas mediante o aquecimento do sólido (cerca de 1 mg) com taxa de aquecimento 3 °C/min até a observação da completa fusão do material.

1.2.2.2. Análise elementar

A análise percentual de carbono, hidrogênio e nitrogênio dos compostos sintetizados foi realizada no equipamento Perkin-Elmer CHN 2400. No procedimento experimental cerca de 2 mg de amostra são introduzidas no reator de combustão conjuntamente com determinada quantidade de oxigênio. Após a combustão, os gases produzidos (N₂, CO₂, H₂O e SO₂) são separados por coluna de cromatografia gasosa e detectados por condutividade térmica. São considerados resultados satisfatórios aqueles que representam erros percentuais em relação aos valores esperados de até 5%.

1.2.2.3. Condutividade molar

As medidas de condutividade molar dos compostos sintetizados foram realizadas a 25 °C em soluções de acetonitrila (1,00 x 10⁻³ mol.L⁻¹) no aparelho Jenway 4010 Conductivity Meter.

A condutividade molar eletrolítica (Λ_M) é uma propriedade intrínseca de uma solução, uma medida fundamental para o estudo do movimento de íons em solução. Valores de Λ_M podem ser utilizados como parâmetro de caracterização estrutural dos compostos sintetizados, uma vez que há dados na literatura que correlacionam Λ_M com o número de íons liberado pelos eletrólitos em solução.

1.2.2.4. Massa exata

A massa exata foi determinada a partir da solução dos compostos em acetonitrila utilizando o aparelho Shimatzu LCMS-IT-TOF Liquid Chromatography Mass Spectrometry. Com essa técnica é possível obter espectros contendo picos correspondentes a massa de

fragmentos de uma molécula ou à própria molécula, os quais podem confirmar a identidade de determinado composto. O princípio básico de funcionamento do aparelho utilizado consiste na geração de íons do composto a ser analisado com fonte de ionização por eletrospray (ESI). Os resultados do experimento são representados através de um espectro no qual são mostrados picos que correspondem à razão carga-massa (m/z) do fragmento.

1.2.2.5. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho dos complexos e ligantes (4000 a 200 cm^{-1} , janela de CsI) e espectros das sulfonamidas ($4000 - 400\text{ cm}^{-1}$, janela de KBr) foram obtidos em um espectrofotômetro Perkin Elmer FT-IR 1000 utilizando o método de transmitância.

O espectro vibracional na região do infravermelho de determinado composto é obtido através da exposição da amostra à radiação infravermelha e medição da variação da luz transmitida com o número de onda desta radiação. Este método implica a análise dos movimentos de rotação e vibração dos átomos em uma molécula, sendo este utilizado para evidenciar grupos funcionais. Como os grupos funcionais das moléculas orgânicas incluem átomos ligados por arranjos específicos, a absorção da energia infravermelha por uma molécula orgânica ocorrerá de modo característico dos tipos de ligações e de átomos presentes nos grupos funcionais específicos daquela molécula. Lembrando que, para que uma molécula absorva radiação infravermelha ela deve sofrer uma variação no momento de dipolo durante seu movimento rotacional ou vibracional.

1.2.2.6. Espectroscopia eletrônica na região UV-Vis

Espectros eletrônicos ($200 - 1200\text{ nm}$, células de quartzo com caminho óptico de 1 cm) foram obtidos em um espectrômetro Agilent UV 8453. As soluções dos compostos foram preparadas em acetonitrila nas concentrações de 10^{-3} e $10^{-5}\text{ mol.L}^{-1}$.

A espectroscopia eletrônica (UV-Vis) baseia-se em transições eletrônicas atômicas ou moleculares, responsáveis pela absorção de energia luminosa na região do ultravioleta ($200 - 400\text{ nm}$) e no visível ($400 - 800\text{ nm}$). Quando a radiação passa através da solução contendo o composto a ser analisado essa radiação é absorvida fazendo com que os átomos ou moléculas passem de um estado de menor energia para um estado de maior energia. Em função dessa

absorção é gerado um espectro eletrônico de absorbância versus comprimento de onda, sendo a absorbância diretamente proporcional à concentração da amostra. O comprimento de onda bem como a intensidade da banda gerada no espectro eletrônico é característico de determinado grupo de átomos.

1.2.2.7. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C

Os espectros de RMN de ^1H (300 MHz) e de ^{13}C (75 MHz) foram obtidos em um espectrômetro VARIAN (MERCURY 300). Todos os experimentos foram realizados a 25 °C utilizando soluções de DMSO- d_6 ou CDCl_3 , e TMS como padrão interno de referência. Os deslocamentos químicos foram expressos em ppm.

A ressonância magnética nuclear (RMN) baseia-se na medição de absorção da radiação eletromagnética pelo núcleo de certos elementos e isótopos em um campo magnético forte. A absorção da radiação faz com que o spin nuclear se alinhe ou gire em direção à maior energia. Essa absorção de energia é quantizada e produz um espectro característico para o composto analisado. A energia de uma transição RMN depende da força do campo magnético sendo assim, o ambiente local ao redor do núcleo em uma molécula perturbará levemente o campo magnético local exercido sobre o núcleo e afetará sua energia exata de transição. Esta dependência da energia de transição na posição de um átomo, em particular em uma molécula, faz com que a espectroscopia RMN seja de muita utilidade para determinar a estrutura de moléculas.

1.2.2.8. Difração de raios-X de monocristais

As estruturas cristalográficas dos compostos $(\text{PPh}_4)_2[\text{Ni}(4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)(4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_3)]$ (**5b**), $(\text{PPh}_4)_2[\text{Ni}(4\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)(4\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_3)]$ (**5c**) e $(\text{PPh}_4)_2[\text{Ni}(4\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$ (**6c**) foram obtidos no difratômetro Kappa CCD utilizando-se radiação $\text{K}\alpha$ (Mo). Os dados foram coletados utilizando-se programas como Denzo-Scalepack e Sortav. As estruturas foram refinadas pelo método de mínimos quadrados de matriz completa utilizando o programa SHELX.

O fenômeno do espalhamento da radiação eletromagnética, provocado pela interação entre o feixe de raio-X incidente e os elétrons do átomo componentes de um monocristal possibilita a determinação experimental da estrutura cristalina de um composto.

1.2.2.9. Outros equipamentos

Durante o desenvolvimento deste trabalho foram utilizados dessecador acoplado a bomba de vácuo (agente dessecante cloreto de cálcio anidro e sílica gel azul como indicador de umidade) para secagem e armazenamento dos compostos e estufa para secagem de vidrarias. Foi também utilizada placa de agitação e aquecimento para desenvolvimento das reações e balanças semi-analítica (0,001g) e analítica (0,0001 g) para pesagem dos reagentes e produtos.

1.2.2.10. Análise de metais

As análises de metais foram realizadas utilizando-se um espectrofotômetro de absorção atômica VARIAN (Spectra AA-200), sendo todas as amostras digeridas utilizando-se ácido nítrico (65%). As soluções dos compostos de zinco(II) foram preparadas de forma a obter uma concentração final em torno de 0,25 ppm. A concentração final das soluções dos compostos de níquel(II) foi de 2 ppm (VARIAN, 1989).

1.2.3. Sínteses

A Figura 1.6 apresenta um esquema geral de síntese dos compostos.

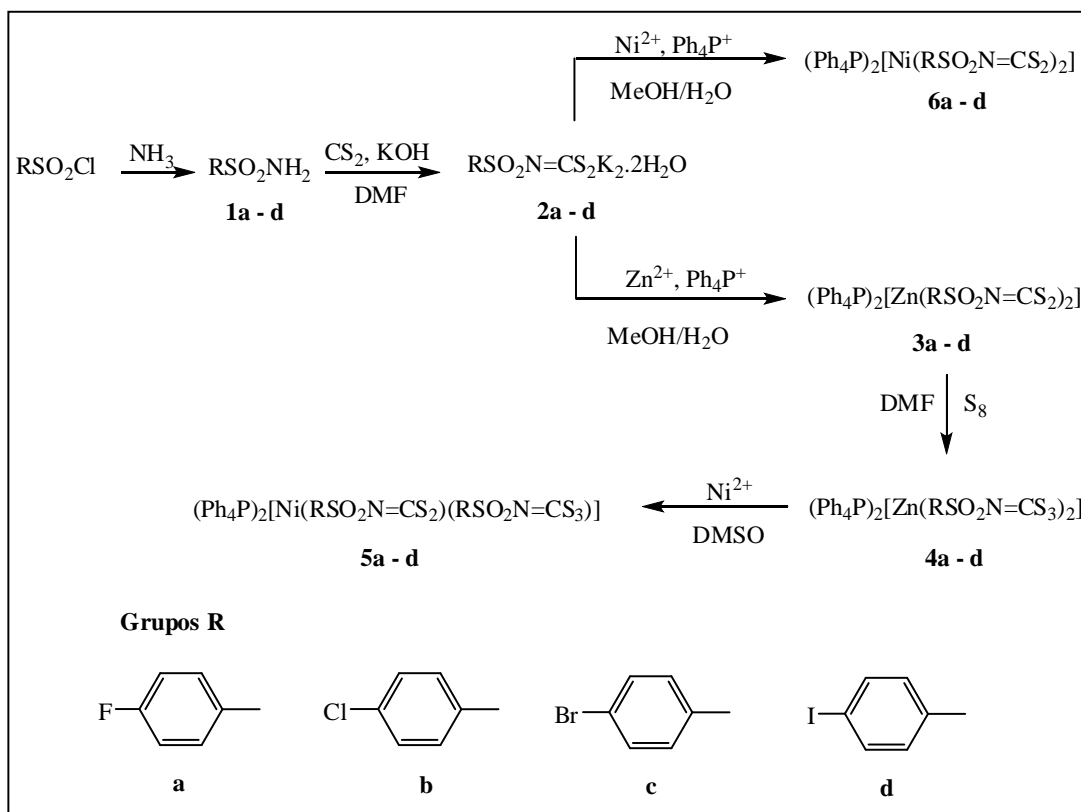


Figura 1.6: Esquema de síntese dos compostos

Neste trabalho foram sintetizados oito compostos contendo ânions complexos derivados de ligantes ditiocarbimatos, isolados na forma de sais de tetrafenilfosfônio, sendo que apenas os compostos de Ni(II) **6a**, **6c** e **6d** são inéditos. Os outros compostos já foram descritos na literatura: **3a**, **3b**, **3c** e **3d** (AMIM *et al.*, 2011); **6b** (HUMMEL & KORN, 1989b). Foram sintetizados também quatro compostos análogos de Zn(II) contendo ligantes tritiocarbimatos (**4a–d**) e quatro compostos contendo ânions complexos heterolépticos de Ni(II) (**5a–d**) com ligantes ditio e tritiocarbimato na mesma molécula, obtendo-se assim um total de oito compostos inéditos. Todos os compostos contendo ânions complexos ditiocarbimatos de Ni(II) e Zn(II) já foram isolados na forma de sais de tetrabutilamônio (OLIVEIRA *et al.*, 2003; FRANCA *et al.*, 2006; ALVES *et al.*, 2009).

As estruturas de todos os compostos utilizados neste trabalho podem ser vistas no Anexo X.

1.2.3.1. Sulfonamidas (1a-d)

As sulfonamidas 4-fluorbenzenossulfonamida (**1a**), 4-bromobenzenossulfonamida (**1c**) e 4-iodobenzenossulfonamida (**1d**) foram sintetizadas seguindo procedimento similar ao descrito na literatura (OLIVEIRA *et al.*, 1999). A sulfonamida 4-clorobenzenossulfonamida (**1b**) foi adquirida da Aldrich. Na Figura 1.7 está apresentado o esquema de síntese das sulfonamidas.

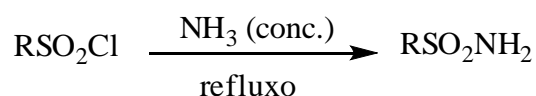


Figura 1.7: Esquema de síntese das sulfonamidas.

A um balão contendo 15 mmol do cloreto de sulfonila apropriado adicionaram-se 25 mL de solução de amônia concentrada (30%; $\rho = 0,91 \text{ g.cm}^{-3}$). Adaptou-se um condensador de refluxo ao balão e, em seguida, a mistura foi submetida a aquecimento e agitação durante 25 minutos após atingir o refluxo, obtendo-se um precipitado branco. Em seguida, a mistura foi retirada do aquecimento e após a evaporação do excesso de amônia foi mantida a baixa temperatura por 24 horas, sendo posteriormente filtrada e o produto lavado com água destilada gelada.

As reações apresentaram rendimentos, em relação aos cloretos de sulfonila, de 78,8, 83,1 e 97,3 % para as sulfonamidas **1a**, **1c** e **1d**, respectivamente. As estruturas desses compostos estão representadas na Figura 1.8.

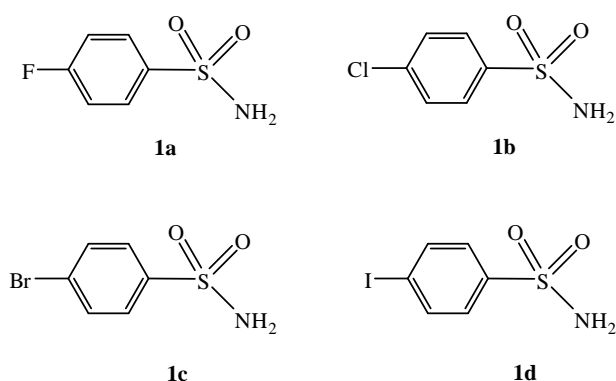


Figura 1.8: Estruturas das sulfonamidas utilizadas nesse trabalho.

1.2.3.2. N-R-sulfonilditiocarbimatos de potássio diidratados (2a-d)

Os sais de ditiocarbimatos obtidos nesse trabalho foram sintetizados segundo procedimento descrito na literatura (HUMMEL *et al.*, 1989a; ALVES, 2009). Na figura 1.9 está apresentado o esquema de síntese desses ligantes.

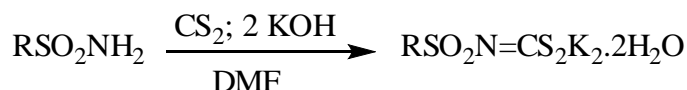


Figura 1.9: Esquema de síntese dos sais ditiocarbimatos de potássio diidratados.

A um balão de 100 mL limpo e seco contendo 0.01 mol da sulfonamida apropriada adicionaram-se 10 mL de dimetilformamida, 0.01 mol de dissulfeto de carbono e 0.01 mol de hidróxido de potássio. A mistura foi deixada sob agitação até o consumo total do hidróxido de potássio (KOH), verificando-se a formação de uma mistura laranja-avermelhada. Após o consumo total de KOH, foram adicionados mais 0.01 mol de KOH e o sistema ficou sob agitação até o consumo total das pastilhas, obtendo-se uma solução alaranjada. Em seguida, dobrou-se o volume com etanol gelado e o sistema foi mantido em banho de gelo sob agitação por trinta minutos. Obteve-se um precipitado amarelo vivo que foi filtrado, lavado com etanol, acetato de etila e éter dietílico e seco à pressão reduzida.

As reações apresentaram rendimentos, em relação à sulfonamida, de 64,5; 80,6; 75,2 e 79,7 % para os ditiocarbimatos **2a**, **2b**, **2c** e **2d**, respectivamente. Todos os ligantes sintetizados foram acondicionados sob refrigeração durante o desenvolvimento deste trabalho para evitar a decomposição. Na Figura 1.10 estão apresentadas as estruturas moleculares dos ligantes sintetizados.

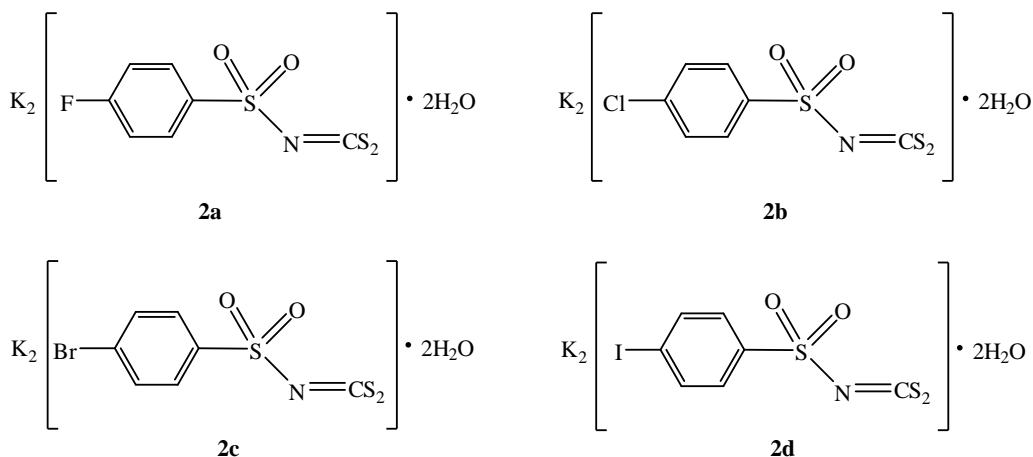


Figura 1.10: Estruturas dos sais ditiocarbimatos de potássio diidratados.

1.2.3.3. Bis(*N-R-sulfonilditiocarbimato*)zincato(II) de tetrafenilfosfônio (3a-d)

A síntese e caracterização de compostos contendo ânions complexos ditiocarbimatos de Zn(II) já está descrita na literatura (AMIM *et al.*, 2011). Na Figura 1.11 está apresentado o esquema de síntese desses compostos.

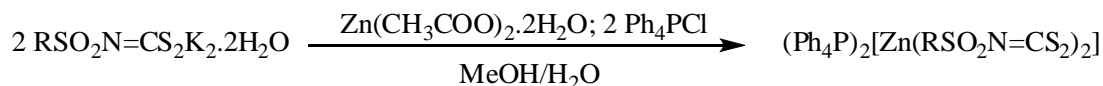


Figura 1.11: Esquema de síntese dos compostos contendo ânions complexos ditiocarbimatos de Zn(II).

A um balão de fundo redondo contendo 6 mmol do sal ditiocarbimato de potássio apropriado dissolvidos em 80 mL de uma solução metanol/água (1:1), foram adicionados 3 mmol de acetato de zinco diidratado e 6 mmol de cloreto de tetrafenilfosfônio. A mistura foi agitada por 2 h à temperatura ambiente obtendo-se um precipitado branco que foi filtrado em funil de vidro sinterizado, lavado com água e éter dietílico e seco à pressão reduzida.

As reações apresentaram rendimentos de 93,1, 94,4, 88,4 e 66,7 % (baseado no acetato de zinco didratado) para **3a**, **3b**, **3c** e **3d**, respectivamente. Foram sintetizados os seguintes compostos contendo ânions complexos ditiocarbimatos de zinco(II):

Bis(N-4-fluorfenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrafenilfosfônio (3a);

Bis(N-4-clorofenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrafenilfosfônio (3b);

Bis(N-4-bromofenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrafenilfosfônio (3c);

Bis(N-4-iodofenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrafenilfosfônio (3d).

A estrutura geral desses compostos está representada na Figura 1.12. As demais estruturas estão apresentadas no Anexo X.

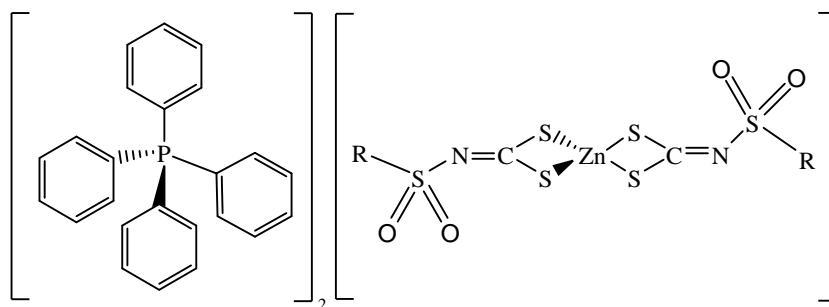


Figura 1.12: Estrutura geral dos compostos contendo ânions complexos ditiocarbimatos de Zn(II).

1.2.3.4. Bis(*N-R-sulfoniltritiocarbimato*)zincato(II) de tetrafenilfosfônio (4a-d)

Os compostos contendo ânions complexos tritiocarbimatos de Zn(II) foram sintetizados de acordo com o procedimento descrito na literatura para compostos análogos (TAVARES *et al.*, 2012). Na Figura 1.13 está apresentado o esquema de síntese desses compostos.

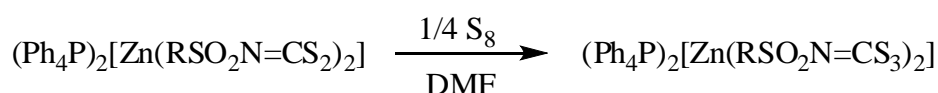
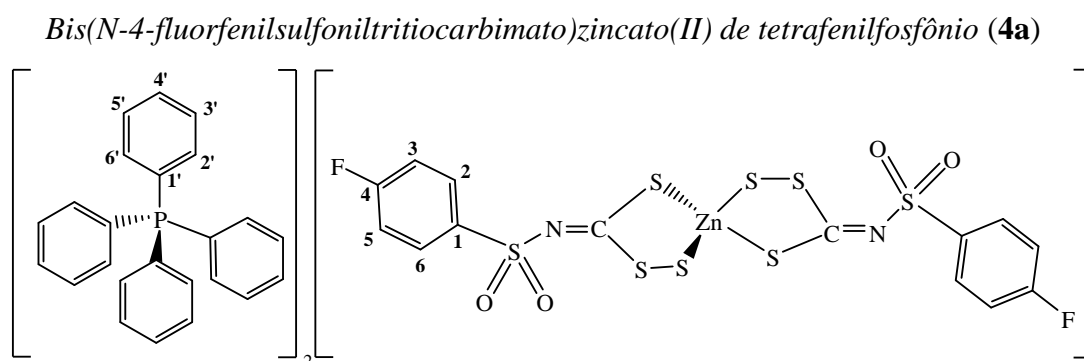


Figura 1.13: Esquema de síntese dos compostos contendo ânions complexos tritiocarbimatos de Zn(II).

Enxofre (0.5 mmol) foi adicionado a uma solução de bis(*N-R-sulfonilditiocarbimato*)zincato(II) de tetrafenilfosfônio (**3a-d**) (2 mmol) em 10 mL de DMF. O consumo de enxofre foi observado de imediato formando uma solução de coloração amarela intensa, à qual foram adicionados 20 mL de água destilada obtendo-se um precipitado amarelo. A mistura ficou sob agitação durante 1 hora e o sólido obtido foi filtrado, lavado com água, etanol e éter etílico e seco em pressão reduzida.

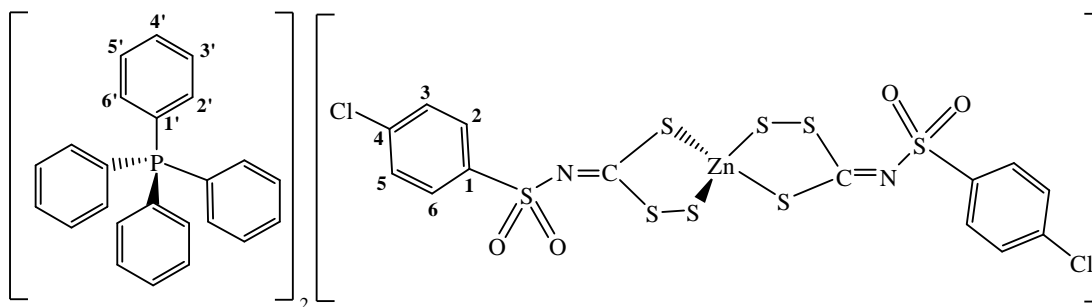
As reações apresentaram rendimentos (baseado nos compostos **3a-d**) de 88,1; 96,1; 92,2 e 90,3 % para **4a**, **4b**, **4c** e **4d**, respectivamente.



FM: $\text{C}_{62}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{S}_8\text{O}_4\text{P}_2\text{ZnF}_2$. **MM / g.mol⁻¹:** 1306.9298. **Análise elementar: experimental (teórico):** C, 55.79 (56.98); H, 3.61 (3.70); N, 1.95 (2.14); Zn, 5.09 (5.00). **LC-MS (-) [m/z experimental (teórico)]:** 312.8809 (312.8755). **Temperatura de fusão / °C:** 87,9 – 89,5. **Condutividade molar ($\Lambda_M / \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$):** 222. **UV/Vis (λ / nm , $\epsilon / \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$):** 269 (28061) [$\pi \rightarrow \pi^*$ (SCS)]; 276 (27896) [$\pi \rightarrow \pi^*$ (S)]; 366 (8609) (TC). **Infravermelho (bandas principais) ($\nu_{\text{máx.}} / \text{cm}^{-1}$):** 1373 (ν C=N); 1283 ($\nu_{\text{ass}}\text{SO}_2$); 1145 ($\nu_s \text{SO}_2$); 989 e 941 ($\nu_{\text{ass}} \text{CS}_3$); 336 (ν ZnS). **RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃), δ :** 7.87 - 7.78 (m, 44H, H2, H6 e PPh₄⁺); 6.86

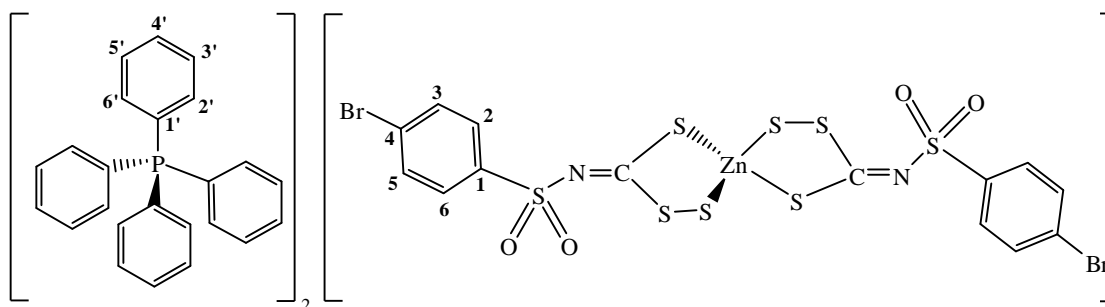
- 6.55 (m, 4H, H3 and H5). **RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3), δ (J / Hz):** 211.20 (N=CS₃); 164.20 (d, $J_{\text{CF}} = 249,0$; C4); 138.86 (d, $J_{\text{CF}} = 2,25$; C1); 132.58 (C2 e C6); 114.89 (d, $J_{\text{CF}} = 21,75$; C3 e C5). Sinais do cátion tetrafenilfosfônio: 135.87 (d, $J_{\text{CP}} = 3,0$; C4'); 134.71 (d, $J_{\text{CP}} = 10,5$; C3' e C5'); 130.59 (d, $J_{\text{CP}} = 12,8$; C2' e C6'); 117.64 (d, $J_{\text{CP}} = 89,3$; C1').

Bis(N-4-clorofenilsulfonyltritiocarbimato)zincato(II) de tetrafenilfosfônio (4b)



FM: C₆₂H₄₈N₂S₈O₄P₂ZnCl₂. **MM / g.mol⁻¹:** 1339.8390. **Análise elementar: experimental (teórico):** C, 54.66 (55.58); H, 3.57 (3.61); N, 1.92 (2.09); Zn, 4.70 (4.88). **LC-MS (-) [m/z experimental (teórico)]:** 328,8520 (328.8459). **Temperatura de fusão / °C:** 153,8 – 154,5. **Condutividade molar ($\Lambda_{\text{M}} / \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$):** 208. **UV/Vis (λ / nm , $\epsilon / \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$):** 269 (27879) [$\pi \rightarrow \pi^*$ (SCS)]; 276 (27857) [$\pi \rightarrow \pi^*$ (S)]; 367 (8547) (TC). **Infravermelho (bandas principais) ($\nu_{\text{máx.}} / \text{cm}^{-1}$):** 1391 e 1368 (ν C=N); 1283 e 1272 (ν_{ass} SO₂); 1154 (ν_{s} SO₂); 990 e 943 (ν_{ass} CS₃); 343 (ν ZnS). **RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3), δ (J / Hz):** 7.69 - 7.56 (m, 44H, H2, H6 e PPh₄⁺); 7.15 (d, $J = 9,0$; 4H, H3 and H5). **RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3), δ (J / Hz):** 211.49 (N=CS₃); 136.96 (C4); 141.50 (C1); 128.10 (C2 e C6); 129.82 (C3 e C5). Sinais do cátion tetrafenilfosfônio: 135.84 (d, $J_{\text{CP}} = 2,9$; C4'); 134.73 (d, $J_{\text{CP}} = 10,3$; C3' e C5'); 130.91 (d, $J_{\text{CP}} = 12,8$; C2' e C6'); 117.67 (d, $J_{\text{CP}} = 89,3$; C1').

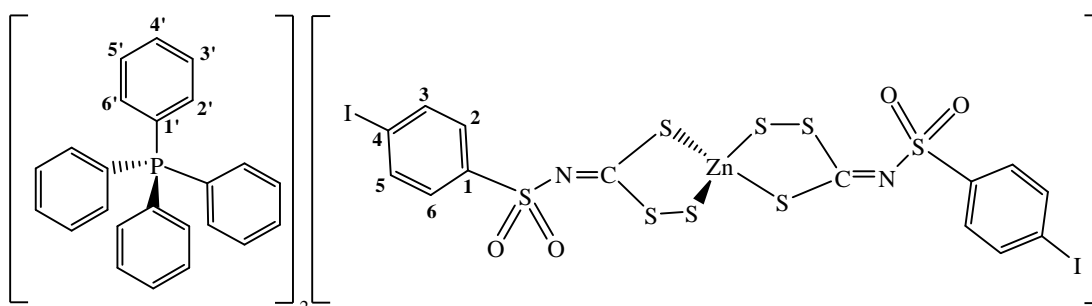
Bis(N-4-bromofenilsulfonyltritiocarbimato)zincato(II) de tetrafenilfosfônio (4c)



FM: C₆₂H₄₈N₂S₈O₄P₂ZnBr₂. **MM / g.mol⁻¹:** 1428.7410. **Análise elementar: experimental (teórico):** C, 50.25 (52.12); H, 3.16 (3.39); N, 2.14 (1.96); Zn, 4.37 (4.58). **LC-MS (-) [m/z experimental (teórico)]:** 372.8015 (372.7954). **Temperatura de fusão / °C:** 154,6 – 155,9.

UV/Vis (λ / nm, ϵ / $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$): 269 (8379) [$\pi \rightarrow \pi^*$ (SCS)]; 276 (28264) [$\pi \rightarrow \pi^*$ (S)]; 367 (8367) (TC). **Condutividade molar** (Λ_M / $\Omega^{-1}.\text{cm}^2.\text{mol}^{-1}$): 211. **Infravermelho (bandas principais)** ($\nu_{\text{máx.}}$ / cm^{-1}): 1385 e 1367 (ν C=N); 1285 e 1271 (ν_{ass} SO₂); 1154 (ν_s SO₂); 988 e 942 (ν_{ass} CS₃); 341 (ν ZnS). **RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃)**, δ : 7.83 - 7.56 (m, 44H, H₂, H₆ e PPh₄⁺); 7.33 (d, 4H, H₃ and H₅). **RMN de ¹³C (75 MHz, CDCl₃)**, δ (J / Hz): 211.53 (N=CS₃); 125.60 (C₄); 141.90 (C₁); 130.04 (C₂ e C₆); 131.08 (C₃ e C₅). Sinais do cátion tetrafenilfosfônio: 135.83 (d, $J_{\text{CP}} = 2,9$; C₄[']); 134.75 (d, $J_{\text{CP}} = 10,3$; C₃['] e C₅[']); 131.46 (d, $J_{\text{CP}} = 12,7$; C₂['] e C₆[']); 117.65 (d, $J_{\text{CP}} = 89,3$; C₁[']).

Bis(N-4-iodofenilsulfoniltritiocarbimato)zincato(II) de tetrafenilfosfônio (4d)



FM: C₆₂H₄₈N₂S₈O₄P₂ZnI₂. **MM** / g.mol^{-1} : 1522.7420. **Análise elementar: experimental (teórico):** C, 48.59 (48.90); H, 2.99 (3.18); N, 1.71 (1.84); Zn, 4.35 (4.30). **LC-MS (-) [m/z experimental (teórico)]:** 420.7873 (420.7816). **Temperatura de decomposição (°C):** 143. **Condutividade molar** (Λ_M / $\Omega^{-1}.\text{cm}^2.\text{mol}^{-1}$): 211. **UV/Vis** (λ / nm, ϵ / $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$): 269 (32375) [$\pi \rightarrow \pi^*$ (SCS)]; 276 (31539) [$\pi \rightarrow \pi^*$ (S)]; 367 (8568) (TC). **Infravermelho (bandas principais)** ($\nu_{\text{máx.}}$ / cm^{-1}): 1381 3 1364 (ν C=N); 1283 e 1269 (ν_{ass} SO₂); 1153 (ν_s SO₂); 985 e 941 (ν_{ass} CS₃); 338 (ν ZnS). **RMN de ¹H (300 MHz, DMSO-d₆)**, δ (J / Hz): 7.97 - 7.69 (m, 44H, H₂, H₆ e PPh₄⁺); 7.59 - 7.44 (m, 4H, H₃ and H₅). **RMN de ¹³C (75 MHz, DMSO-d₆)**, δ (J / Hz): 209.13 (N=CS₃); 99.95 (C₄); 142.46 (C₁); 129.97 (C₂ e C₆); 137.82 (C₃ e C₅). Sinais do cátion tetrafenilfosfônio: 136.04 (d, $J_{\text{CP}} = 2,8$; C₄[']); 135.25 (d, $J_{\text{CP}} = 10,5$; C₃['] e C₅[']); 131.15 (d, $J_{\text{CP}} = 12,8$; C₂['] e C₆[']); 118.34 (d, $J_{\text{CP}} = 89,3$; C₁[']).

1.2.3.5. (N-R-sulfonilditiocarbimato)(N-R-sulfoniltritiocarbimato) níquelato(II) de tetrafenilfosfônio (5a-d)

As sínteses descritas abaixo foi realizada na tentativa de obter compostos tritiocarbimatos de Ni(II), do tipo (3,3)politiocarbimatos, a partir dos compostos

tritiocarbimatos de Zn(II) por meio da reação de troca de centro metálico. No entanto, os dados obtidos pelas análises realizadas, que serão apresentadas nas próximas seções, indicam a perda de um átomo de enxofre durante a reação. Logo, algumas evidências apontam para a obtenção de compostos contendo ânions complexos de Ni(II) heteroléticos do tipo (2,3)politiocarbimatos, contendo apenas cinco átomos de enxofre envolvidos na ligação metal-ligante. Ao longo desse capítulo serão discutidas outras possíveis estruturas para os compostos obtidos por meio do procedimento descrito logo abaixo.

O esquema de síntese dos compostos (2,3)politiocarbimatos de Ni(II) está apresentado na Figura 1.14.

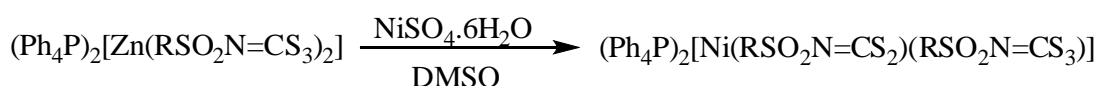


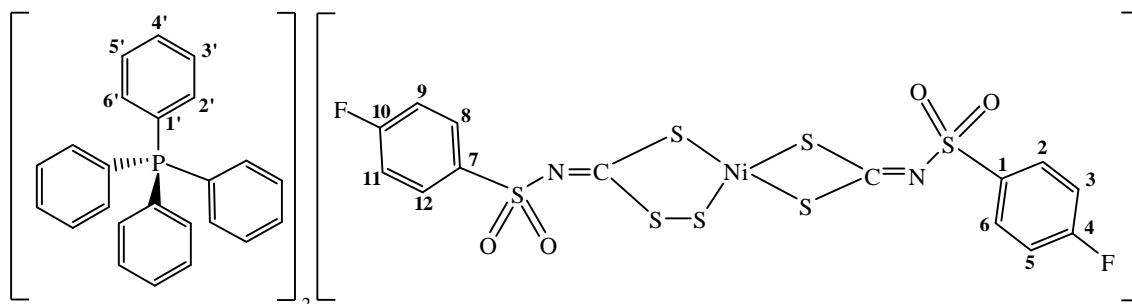
Figura 1.14: Esquema de síntese dos compostos (2,3)politiocarbimatos de Ni(II).

Para a obtenção dos compostos (2,3)politiocarbimatos de Ni(II), sulfato de níquel hexaidratado (0,7 mmol) foi adicionado a uma solução de bis(*N*-*R*-sulfoniltritiocarbimato)zincato(II) de tetrafenilfosfônio (**4a-d**) (0.7 mmol) em 65 mL de DMSO. A mistura foi mantida sob agitação à temperatura ambiente durante 5 horas. Em seguida, adicionaram-se 70 mL de água destilada gelada e manteve-se a mistura em agitação por uma hora em banho de gelo, obtendo-se um precipitado de cor verde que foi filtrado, lavado com água e éter dietílico e posteriormente seco em pressão reduzida.

As reações apresentaram rendimentos de 95,0; 99,1; 98,0 e 97,1 % (baseados nos compostos **4a-d**) para **5a**, **5b**, **5c** e **5d**, respectivamente.

(*N*-4-fluorfenilsulfonilditiocarbimato)

(*N*-4-fluorfenilsulfoniltritiocarbimato)niquelato(II) de tetrafenilfosfônio (**5a**)

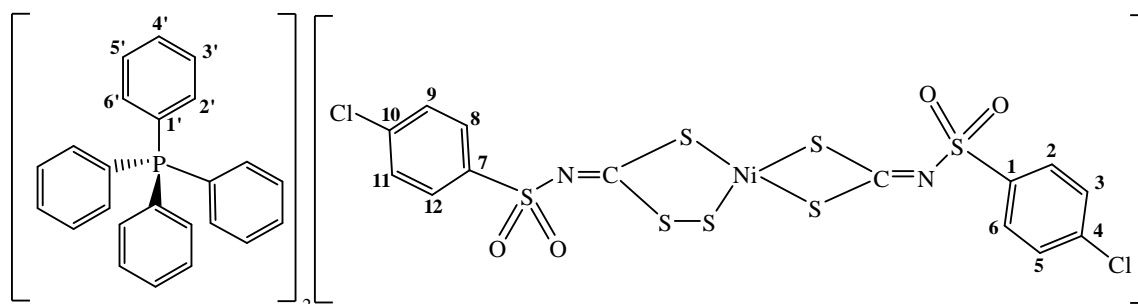


FM: C₆₂H₄₈N₂S₇O₄P₂NiF₂. **MM / g.mol⁻¹:** 1268,1482. **Análise elementar: experimental (teórico):** C, 55.81(58.72); H, 3.72 (3.82); N, 2.14 (2.21); S, 15.59 (17.7); Ni, 4.87 (4.63).

LC-MS (-) [m/z experimental (teórico)]: 293,8969 (293,8925). **Temperatura fusão/decomposição / °C:** 175 - 176. **Condutividade molar ($\Lambda_M / \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$):** 214. **UV/Vis ($\lambda / \text{nm}, \epsilon / \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$):** 198 (210349) [$\pi \rightarrow \pi^*$ (C_6H_4)]; 226 (91763) [$\pi \rightarrow \pi^*$ (NCS e C_6H_4)]; 328 (35823) [$n \rightarrow \pi^*$ (S)]; 399 (10288) (TC); 599 (124) (d \rightarrow d). **Infravermelho (bandas principais) ($\nu_{\text{máx.}} / \text{cm}^{-1}$):** 1359 ($\nu \text{ C=N}$); 1301 e 1283 ($\nu_{\text{ass}} \text{ SO}_2$); 1140 ($\nu_s \text{ SO}_2$); 946, 926 ($\nu_{\text{ass}} \text{ CS}_2, \nu \text{ CS}_3$); 387 ($\nu \text{ NiS}$). **RMN de ^1H (300 MHz, DMSO- d_6), δ (J / Hz):** 7.95 - 7.77 (m, 44H, H2, H6, H9, H11 e PPh_4^+); 7.44 - 7.59 (4H, H3, H5, H8 e H12). **RMN de ^{13}C (75 MHz, DMSO- d_6), δ (J / Hz):** 207.11 (N= CS_2); 165.87 (d, $J_{\text{CF}} = 249,1$; C4); 139.41 (C1); 130.28 (d, $J_{\text{CF}} = 248,3$; C2 e C6); 116.01 ($J_{\text{CF}} = 22,5$; C3 e C5); 217.71 (N= CS_3); 162.57 ($J_{\text{CF}} = 248,3$; C10); 140.09 (C7); 130.40 (d, $J_{\text{CF}} = 6,6$; C8 e C12); 116.16 ($J_{\text{CF}} = 22,5$; C9 e C11). Sinais do cátion tetrafenilfosfônio: 136.04 (d, $J_{\text{CP}} = 2,5$; C4'); 135.25 (d, $J_{\text{CP}} = 10,5$; C3' e C5'); 131.15 (d, $J_{\text{CP}} = 12,8$; C2' e C6'); 118.35 (d, $J_{\text{CP}} = 89,2$; C1').

(*N*-4-clorofenilsulfonilditiocarbimato)

(*N*-4-clorofenilsulfoniltritiocarbimato)níquelato(II) de tetrafenilfosfônio (**5b**)

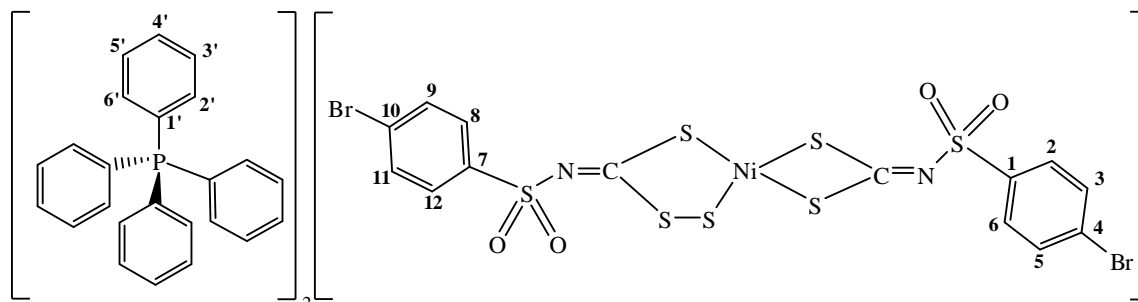


FM: $\text{C}_{62}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{S}_7\text{O}_4\text{P}_2\text{NiCl}_2$. **MM / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$:** 1301.0574. **Análise elementar: experimental (teórico):** C, 54.81 (57.24); H, 3.66 (3.72); N, 2.07 (2.15); S, 14.66 (17.25); Ni, 4.24 (4.51). **LC-MS (-) [m/z experimental (teórico)]:** 309,8685 (309,863). **Temperatura fusão/decomposição / °C:** 175,4 - 177,8. **Condutividade molar ($\Lambda_M / \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$):** 201. **UV/Vis ($\lambda / \text{nm}, \epsilon / \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$):** 198 (208278) [$\pi \rightarrow \pi^*$ (C_6H_4)]; 226 (103148) [$\pi \rightarrow \pi^*$ (NCS)]; 328 (35347) [$n \rightarrow \pi^*$ (S)]; 399 (10338) (TC); 599 (124) (d \rightarrow d). **Infravermelho (bandas principais) ($\nu_{\text{máx.}} / \text{cm}^{-1}$):** 1424, 1394 e 1357 ($\nu \text{ C=N}$); 1299 e 1273 ($\nu_{\text{ass}} \text{ SO}_2$); 1141 ($\nu_s \text{ SO}_2$); 947, 926 ($\nu_{\text{ass}} \text{ CS}_2, \nu \text{ CS}_3$); 382 ($\nu \text{ NiS}$). **RMN de ^1H (300 MHz, DMSO- d_6), δ (J / Hz):** 7.97 - 7.69 (m, 44H, H2, H6, H9, H11 e PPh_4^+); 7.53 (d, $J = 7,3$; 4H, H3, H5, H8 e H12). **RMN de ^{13}C (75 MHz, DMSO- d_6), δ (J / Hz):** 207.53 (N= CS_2); 136.73 (C4); 141.86 (C1); 129.10 (C2 e C6); 129.42 (C3 e C5). 218.02 (N= CS_3); 137.02 (C10); 142.52 (C7); 129.23 (C8 e C12); 129.46 (C9 e C11). Sinais do cátion tetrafenilfosfônio: 136.04 (d, $J_{\text{CP}} = 2,4$; C4');

135.24 (d, $J_{CP} = 10,5$; C3' e C5'); 131.14 (d, $J_{CP} = 12,8$; C2' e C6'); 118.34 (d, $J_{CP} = 89,2$; C1').

(*N*-4-bromofenilsulfonilditiocarbimato)

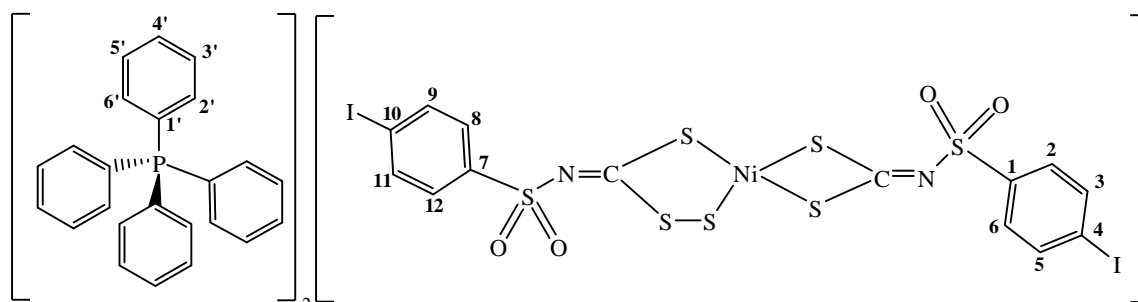
(*N*-4-bromofenilsulfoniltritiocarbimato)niquelato(II) de tetrafenilfosfônio (**5c**)



FM: $C_{62}H_{48}N_2S_7O_4P_2NiBr_2$. **MM / $g \cdot mol^{-1}$:** 1389,95954. **Análise elementar: experimental (teórico):** C, 52.19 (53.57); H, 3.65 (3.48); N, 2.03 (2.02); Ni, 4.20 (4.22). **LC-MS (-) [m/z experimental (teórico)]:** 353,8165 (353,81245). **Temperatura fusão/decomposição / °C:** 179-180. **Condutividade molar ($\Lambda_M / \Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$):** 199. **UV/Vis ($\lambda / nm, \epsilon / Lmol^{-1}cm^{-1}$):** 198 (244178) [$\pi \rightarrow \pi^*$ (C_6H_4)]; 228 (110251) [$\pi \rightarrow \pi^*$ (NCS)]; 328 (37951) [$n \rightarrow \pi^*$ (S)]; 399 (11338) (TC); 599 (114) (d \rightarrow d). **Infravermelho (bandas principais) ($\nu_{m\acute{a}x.} / cm^{-1}$):** 1420, 1386 e 1351 (ν C=N); 1297 e 1273 (ν_{ass} SO_2); 1139 (ν_s SO_2); 949, 928 (ν_{ass} CS_2, ν CS_3); 386 (ν NiS). **RMN de 1H (300 MHz, DMSO- d_6), δ (J / Hz):** 7.97 - 7.60 (m, 48H, H2, H6, H3, H5, H9, H11, H8, H12 e PPH_4^+). **RMN de ^{13}C (75 MHz, DMSO- d_6), δ (J / Hz):** 207.56 (N= CS_2); 125.83 (C4); 142.33 (C1); 129.57 (C2 e C6); 132.03 (C3 e C5); 218.03 (N= CS_3); 125.92 (C10); 142.97 (C7); 129.61 (C8 e C12); 132.16 (C9 e C12). Sinais do cátion tetrafenilfosfônio: 136.04 (d, $J_{CP} = 3,0$; C4'); 135.25 (d, $J_{CP} = 10,5$; C3' e C5'); 131.15 (d, $J_{CP} = 12,9$; C2' e C6'); 118.36 (d, $J_{CP} = 89,2$; C1').

(*N*-4-iodofenilsulfonilditiocarbimato)

(*N*-4-iodofenilsulfoniltritiocarbimato)niquelato(II) de tetrafenilfosfônio (**5d**)



FM: C₆₂H₄₈N₂S₇O₄P₂NiI₂. **MM / g.mol⁻¹:** 1483.9604. **Análise elementar: experimental (teórico):** C, 49.01 (50.18); H, 3.30 (3.26); N, 1.85 (1.89); S, 13.73 (15.13); Ni, 3.87 (3.96). **LC-MS (-) [m/z experimental (teórico)]:** 401,8054 (401,7986). **Temperatura fusão/decomposição / °C:** 185,3 – 188,6. **Condutividade molar (Λ_M / Ω⁻¹.cm².mol⁻¹):** 160. **UV/Vis (λ / nm, ε / L.mol⁻¹.cm⁻¹):** 196 (151731) [π→π* (C₆H₄)]; 227 (100099) [π→π* (NCS)]; 328 (38460) [n→π* (S)]; 402 (11353,01) (TC). **Infravermelho (bandas principais) (ν_{máx.} / cm⁻¹):** 1417, 1380 e 1353 (ν C=N); 1297 e 1268 (ν_{ass} SO₂); 1143 (ν_s SO₂); 948, 926 (ν_{ass} CS₂, ν CS₃); 388 (ν NiS). **RMN de ¹H (300 MHz, DMSO-d₆), δ (J / Hz):** 7.96 - 7.73 (m, 44H, H2, H6, H9, H11 e PPh₄⁺); 7.49 – 7.44 (4H, H3, H5, H8 e H12). **RMN de ¹³C (75 MHz, DMSO-d₆), δ (J / Hz):** 207.45 (N=CS₂); 99.60 (C4); 142.69 (C1); 129.29 (C2 e C6); 137.86 (C3 e C5). 217.91 (N=CS₃); 99.87 (C10); 142.69 (C7); 129.36 (C8 e C12); 137.98 (C9 e C11). Sinais do cátion tetrafenilfosfônio: 136.04 (d, J_{CP} = 2,5; C4'); 135.26 (d, J_{CP} = 10,5; C3' e C5'); 131.16 (d, J_{CP} = 12,8; C2' e C6'); 118.36 (d, J_{CP} = 89,2; C1').

1.2.3.6. Bis(*N-R-sulfonilditiocarbimato*)níquelato(II) de tetrafenilfosfônio (6a-d)

Os compostos contendo ânions complexos ditiocarbimatos de Ni(II) foram sintetizados seguindo-se o mesmo procedimento descrito para os compostos contendo ânions complexos ditiocarbimatos de Zn(II). Na Figura 1.15 está apresentado o esquema de síntese desses compostos.

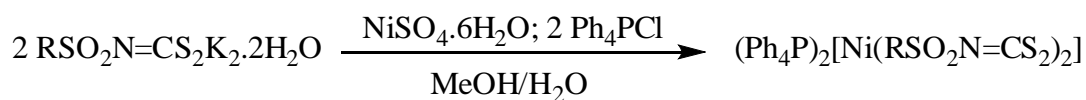
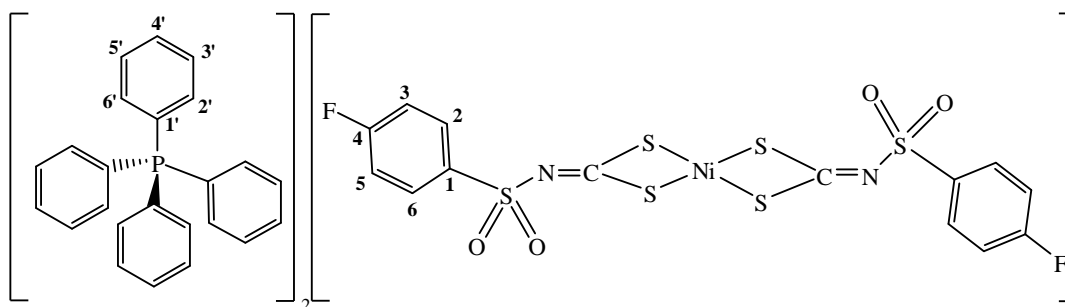


Figura 1.15: Esquema de síntese dos compostos contendo ditiocarbimatos de Ni(II).

A um balão de fundo redondo contendo 6 mmol do sal ditiocarbimato de potássio apropriado dissolvidos em 80 mL de uma solução metanol/água (1:1), foram adicionados 3 mmol de sulfato de níquel hexaidratado e 6 mmol de cloreto de tetrafenilfosfônio. A mistura foi agitada por 2 h à temperatura ambiente obtendo-se um precipitado verde que foi filtrado em funil de vidro sinterizado, lavado com água e éter dietílico e seco à pressão reduzida.

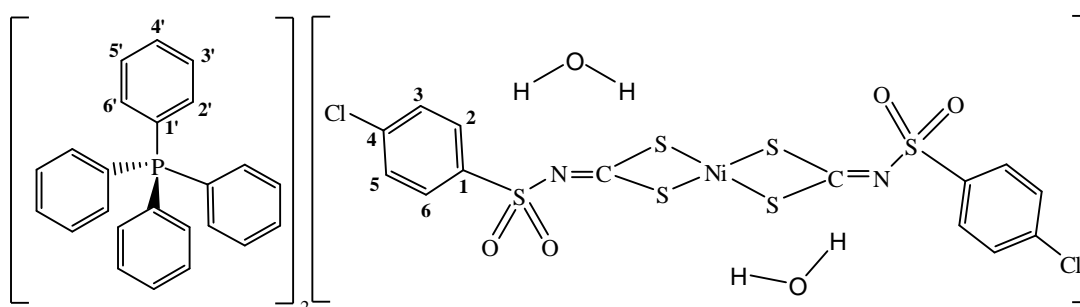
As reações apresentaram rendimentos de 95,4; 98,6; 99,3 e 93,3 % (baseados no sulfato de níquel hexaidratado) para **6a**, **6b**, **6c** e **6d**, respectivamente.

Bis(N-4-fluorfenilsulfonilditiocarbimato)níquelato(II) de tetrafenilfosfônio (6a)



FM: $C_{62}H_{48}N_2S_6O_4P_2NiF_2$. **MM / $g \cdot mol^{-1}$:** 1236.0735. **Análise elementar: experimental (teórico):** C, 59.88 (60.24); H, 3.80 (3.91); N, 2.10 (2.27); Ni, 4.82 (4.75). **Temperatura de decomposição / °C:** 215. **Condutividade molar ($\Lambda_M / \Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$):** 214. **UV/Vis (λ / nm , $\epsilon / L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$):** 201 (114893) [$\pi \rightarrow \pi^*$ (C_6H_4)]; 223 (88198) [$\pi \rightarrow \pi^*$ (NCS)]; 256 (35450) [$\pi \rightarrow \pi^*$ (SCS)]; 331 (34985) [$n \rightarrow \pi^*$ (S)]; 428 (8479,42) (TC); 614 (100) (d \rightarrow d). **Infravermelho (bandas principais) ($\nu_{máx.} / cm^{-1}$):** 1385 (ν C=N); 1301 e 1281 (ν_{ass} SO_2); 1143 (ν_s SO_2); 945 (ν_{ass} CS_2); 387 (ν NiS). **RMN de 1H (300 MHz, DMSO- d_6), δ (J / Hz):** 7.95 - 7.69 (m, 44H, H2, H6 e PPh_4^+); 7.28 - 7.23 (t, $J = 8,4$; 4H, H3 e H5). **RMN de ^{13}C (75 MHz, DMSO- d_6), δ (J / Hz):** 210.83 (N=CS₂); 164.16 ($J_{CF} = 247,5$; C4); 140.27 ($J_{CF} = 2,3$; C1); 130.49 ($J_{CF} = 9,0$; C2 e C6); 115.81 ($J_{CF} = 22,5$; C3 e C5). Sinais do cátion tetrafenilfosfônio: 136.03 (d, $J_{CP} = 3,0$; C4'); 135.25 (d, $J_{CP} = 10,5$; C3' e C5'); 131.15 (d, $J_{CP} = 12,8$; C2' e C6'); 118.87 (d, $J_{CP} = 87,0$; C1').

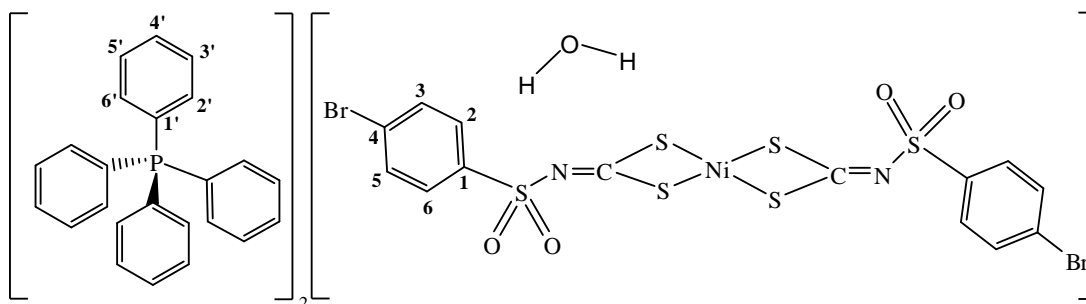
Bis(N-4-clorofenilsulfonilditiocarbimato)níquelato(II) de tetrafenilfosfônio (6b)



FM: $C_{62}H_{48}N_2S_6O_4P_2NiCl_2 \cdot 2H_2O$. **MM / $g \cdot mol^{-1}$:** 1305.0230. **Análise elementar: experimental (teórico):** C, 57.02 (57,06); H, 3.85 (4,02); N, 1.96 (2.15); Ni, 4.47 (4.50). **Temperatura de decomposição / °C:** 223.6. **Condutividade molar ($\Lambda_M / \Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$):** 224. **UV/Vis (λ / nm , $\epsilon / L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$):** 202 (114593) [$\pi \rightarrow \pi^*$ (C_6H_4)]; 225 (88681) [$\pi \rightarrow \pi^*$ (NCS)]; 257 (34839) [$\pi \rightarrow \pi^*$ (SCS)]; 332 (31899) [$n \rightarrow \pi^*$ (S)]; 430 (7891) (TC); 610 (88) (d \rightarrow d). **Infravermelho (bandas principais) ($\nu_{máx.} / cm^{-1}$):** 3594 e 3530 (ν O-H); 1640 (δ O-H); 1379 (ν C=N); 1298, 1288, e 1272 (ν_{ass} SO_2); 1146 (ν_s SO_2); 943 (ν_{ass} CS_2); 396 (ν NiS).

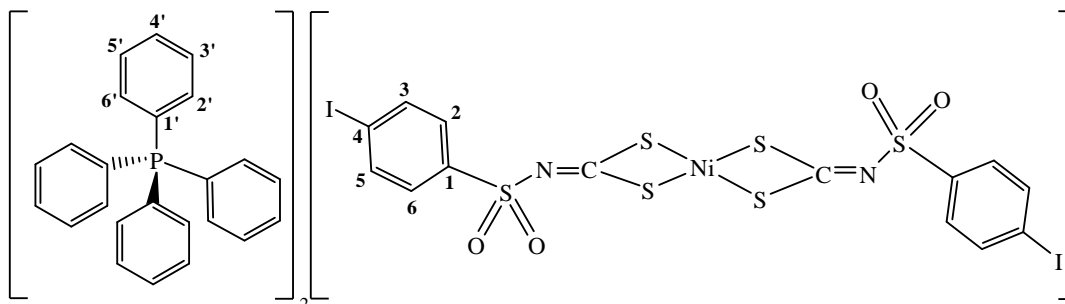
RMN de ^1H (300 MHz, DMSO- d_6), δ (J / Hz): 7.95 - 7.70 (m, 44H, H2, H6 e PPh_4^+); 7.49 (d, $J = 6.0$, 4H, H3 e H5). **RMN de ^{13}C (75 MHz, DMSO- d_6), δ (J / Hz):** 211.28 ($\text{N}=\text{CS}_2$); 136.69 (C4); 142.76 (C1); 128.92 (C2 e C6); 129.60 (C3 e C5). Sinais do cátion tetrafenilfosfônio: 136.05 (d, $J_{\text{CP}} = 2,3$; C4'); 135.25 (d, $J_{\text{CP}} = 10,5$; C3' e C5'); 131.16 (d, $J_{\text{CP}} = 12,8$; C2' e C6'); 118.35 (d, $J_{\text{CP}} = 88,5$; C1').

Bis(N-4-bromofenilsulfonilditiocarbimato)níquelato(II) de tetrafenilfosfônio (6c)



FM: $\text{C}_{62}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{S}_6\text{O}_4\text{P}_2\text{NiBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. **MM / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$:** 1375.9097. **Análise elementar: experimental (teórico):** C, 54.62 (54.12); H, 3.48 (3.66); N, 1.90 (2.04); Ni, 4.19 (4.27). **Temperatura de decomposição / $^\circ\text{C}$:** 216. **Condutividade molar ($\Lambda_{\text{M}} / \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$):** 209. **UV/Vis (λ / nm , $\epsilon / \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$):** 610 (88) [$\pi \rightarrow \pi^*$ (C_6H_4)]; 224 (101031) [$\pi \rightarrow \pi^*$ (NCS)]; 257 (40600) [$\pi \rightarrow \pi^*$ (SCS)]; 257 (40600) [$n \rightarrow \pi^*$ (S)]; 430 (8689) (TC); 611 (88) (d \rightarrow d). **Infravermelho (bandas principais) ($\nu_{\text{máx.}} / \text{cm}^{-1}$):** 3600 e 3529 (ν O-H); 1640 (δ O-H); 1420 e 1379 (ν C=N); 1298, 1287 e 1271 (ν_{ass} SO_2); 1143 (ν_{s} SO_2); 947 (ν_{ass} CS_2); 394 (ν NiS). **RMN de ^1H (300 MHz, DMSO- d_6), δ (J / Hz):** 7.95 - 7.63 (m, 48H, H2, H6, H3, H5 e PPh_4^+). **RMN de ^{13}C (75 MHz, DMSO- d_6), δ (J / Hz):** 211.28 ($\text{N}=\text{CS}_2$); 125.61 (C4); 143.17 (C1); 129.76 (C2 e C6); 131.86 (C3 e C5). Sinais do cátion tetrafenilfosfônio: 136.04 (d, $J_{\text{CP}} = 2,3$; C4'); 135.26 (d, $J_{\text{CP}} = 10,5$; C3' e C5'); 131.15 (d, $J_{\text{CP}} = 12,8$; C2' e C6'); 118.35 (d, $J_{\text{CP}} = 88,5$; C1').

Bis(N-4-iodofenilsulfonilditiocarbimato)níquelato(II) de tetrafenilfosfônio (6d)



FM: $C_{62}H_{48}N_2S_6O_4P_2NiI_2$. **MM / $g \cdot mol^{-1}$:** 1451.8954. **Análise elementar:** experimental (teórico): C, 50,32 (51.29); H, 3.10 (3.33); N, 2.15 (1.93); Ni, 3.92 (4.04). **Temperatura de decomposição / $^{\circ}C$:** 165,8. **Condutividade molar ($\Lambda_M / \Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$):** 195. **UV/Vis (λ / nm , $\epsilon / Lmol^{-1}cm^{-1}$):** 205 (113896) [$\pi \rightarrow \pi^*$ (C_6H_4)]; 232 (91559) [$\pi \rightarrow \pi^*$ (NCS)]; 258 (45048) [$\pi \rightarrow \pi^*$ (SCS)]; 331 (33694) [$n \rightarrow \pi^*$ (S)]; 430 (8300) (TC); 611 (101) (d \rightarrow d). **Infravermelho (bandas principais) ($\nu_{m\acute{a}x.} / cm^{-1}$):** 1420 e 1379 ($\nu C=N$); 1299, 1285 e 1267 ($\nu_{ass} SO_2$); 1145 ($\nu_s SO_2$); 949 ($\nu_{ass} CS_2$); 391 (νNiS). **RMN de 1H (300 MHz, DMSO- d_6) δ (J / Hz):** 7.94 - 7.68 (m, 44H, H2, H6 e PPh_4^+); 7.44 (d, $J = 7,4$; 4H, H3 e H5). **RMN de ^{13}C (75 MHz, DMSO- d_6) δ (J / Hz):** 211.20 (N= CS_2); 99.64 (C4); 143.45 (C1); 129.52 (C2 e C6); 137.71 (C3 e C5). Sinais do c\acaron tetrafenilfosf\acaronio: 136.07 (C4'); 135.21 (d, $J_{CP} = 10,5$; C3' e C5'); 131.15 (d, $J_{CP} = 12,8$; C2' e C6'); 118.31 (d, $J_{CP} = 89,3$; C1').

1.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na seção 1.2.3 foram descritas as sínteses dos compostos contendo ânions complexos bis(*N*-*R*-sulfonilditiocarbimato) de zinco(II) e níquel(II) e compostos contendo ânions complexos bis(*N*-*R*-sulfoniltritiocarbimato) de zinco(II) e níquel(II), bem como dos compostos intermediários presentes nas rotas sintéticas. As estruturas propostas para esses compostos podem ser vistas no Anexo X. Estas foram confirmadas pelos dados de análise elementar, condutividade molar, espectrometria de massas, espectroscopias vibracional, eletrônica e de ressonância magnética nuclear e por difração de raios-X, cujos dados serão discutidos no decorrer deste capítulo.

1.3.1. Propriedades físicas dos compostos sintetizados: análise elementar, faixas de temperatura de fusão e espectroscopia de absorção atômica

Sulfonamidas

Todas as sulfonamidas sintetizadas (**1a**, **1c** e **1d**) bem como a sulfonamida **1b** adquirida comercialmente são sólidos brancos, os quais tiveram sua natureza confirmada pela comparação das faixas de temperatura de fusão e bandas de absorção na região do infravermelho com dados disponíveis na literatura. Na Tabela 1.1 estão apresentadas as faixas de temperatura de fusão e rendimento das reações. Os rendimentos das reações foram calculados a partir do número de mols do cloreto de sulfonila apropriado considerando a estequiometria da reação. Os dados de espectroscopia vibracional das sulfonamidas serão apresentados na seção 1.3.3.1.

Tabela 1.1: Faixas de temperatura de fusão (T_f) e rendimento das reações

Sulfonamidas	T_f / °C	T_f / °C (literatura)	Rendimento das reações / %
1a	125,1 – 125,7	125,0 (GOWDA <i>et al.</i> , 2002)	78,8
1c	158,1 – 159,0	162,0 (GOWDA <i>et al.</i> , 2002)	83,1
1d	185,0 – 186,0	186,7 - 187,8 (ALVES, 2009)	97,3

N-R-sulfonilditiocarbimatos de potássio diidratados

Os ligantes ditiocarbimatos de potássio diidratados **2a**, **2b**, **2c** e **2d** foram preparados a partir da reação das sulfonamidas apropriadas com dissulfeto de carbono e hidróxido de potássio em solução de dimetilformamida. Os compostos obtidos são sólidos amarelos, solúveis em água e insolúveis na maioria dos solventes orgânicos. Estes foram caracterizados por espectroscopia vibracional, cujos dados obtidos, em concordância com os disponíveis na literatura, serão apresentados na seção 1.3.3.2.

Compostos contendo ânions complexos ditio e tritiocarbimatos de níquel(II) e zinco(II)

Ao longo desse trabalho os compostos bis(*N-R*-sulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrafenilfosfônio (**3a-d**) e bis(*N-R*-sulfonilditiocarbimato)níquelato(II) de tetrafenilfosfônio (**6a-d**) serão denominados de ditios de Zn(II) e ditios de Ni(II), respectivamente. Os análogos contendo o ligante tritiocarbimato, bis(*N-R*-sulfoniltritiocarbimato)zincato(II) de tetrafenilfosfônio (**4a-d**) serão denominados tritios de Zn(II).

Os compostos (2,3)politiocarbimatos, (*N-R*-sulfonilditiocarbimato)(*N-R*-sulfoniltritiocarbimato)níquelato(II) de tetrafenilfosfônio (**5a-d**), serão denominados (2,3)politios de Ni(II). Como já foi dito, os compostos (2,3)politiocarbimato de Ni(II) foram obtidos acidentalmente a partir da tentativa de síntese dos compostos (3,3)politiocarbimato de Ni(II). Trabalhos anteriores já relataram a obtenção de complexos politios de Ni(II) contendo anéis quelatos de quatro e cinco membros (FACKLER *et al.*, 1968, 1972).

A estrutura geral de complexos de Ni(II) com ligantes ditioaril ricos em enxofre está apresentada na Figura 1.16. Complexos de Ni(II) contendo ligantes mistos devem sua estabilidade à existência de um equilíbrio entre os efeitos opostos de tamanho do anel e estabilização por ressonância. A perda de energia devido à redução de deslocalização de elétrons pelo anel é compensada pelo ganho de energia resultante da formação de anéis de cinco membros menos tensos. Dessa forma, é mais estável que apenas um anel seja expandido pela adição de enxofre (FACKLER *et al.*, 1968).

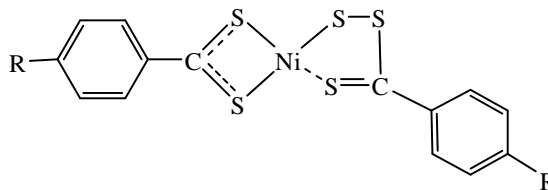


Figura 1.16: Complexos de níquel(II) com ligantes ditioaril ricos em enxofre (FACKLER *et al.*, 1968).

Estudos realizados a partir de espectros de massas de compostos aos quais foi adicionado enxofre elementar contendo 32,2% do isótopo ^{34}S para formar politios com anel de cinco membros mostram que o átomo de enxofre é adicionado na posição adjacente ao carbono, ou seja, a inserção na ligação C-S parece ser mais energeticamente favorável do que a inserção na ligação M-S no complexo (FACKLER *et al.*, 1972). Esse estudo foi realizado com os seguintes compostos de Zn(II) e Ni(II): Ni(*p*-dtb), Ni(*p*-dtb)S, Ni(*p*-dtb) S_2 , Zn(*p*-dtb) e Zn(*p*-dtb) S_2 (dtb = ditiobenzoato).

Parece comum que complexos de Ni(II) formem espécies (2,3)politios e complexos de Zn(II) formem espécies (3,3)politios. Um exemplo é mostrado para os compostos ditioacumato(tritioperoxicumato)níquel(II) [Ni(*p*-dtc)S] e bis(tritioperoxicumato)zinco(II) [Zn(*p*-dtc) S_2], os quais tiveram suas estruturas determinadas por difração de raios-X (FACKLER *et al.*, 1972).

Os ditios de Zn(II) são sólidos brancos e os tritios de Zn(II) são amarelos. A mudança de coloração é uma indicação da inserção de enxofre na ligação Zn-S dos ditios de Zn(II). Já os complexos de Ni(II) possuem coloração verde. A mudança de coloração de amarelo para verde dos tritios de Zn(II) para os (2,3)politios de Ni(II) é uma indicação que houve a reação de troca de centro metálico.

Todos os compostos são solúveis em dimetilsulfóxido, clorofórmio, diclorometano e acetonitrila, sendo que o composto **4d** possui baixa solubilidade nesses solventes. Os compostos são insolúveis em éter dietílico, acetato de etila, hexano, tolueno e água. Os tritios de Zn(II) são solúveis em acetona e insolúveis em etanol e metanol, e os compostos de Ni(II) são pouco solúveis nestes solventes.

Foram determinadas as faixas de temperaturas de fusão para os compostos sintetizados (Tabela 1.2). Os valores das medidas para o composto **6b** estão consistentes com os valores descritos na literatura (valores entre parênteses).

Tabela 1.2: Faixas de temperatura de fusão (T_f) dos compostos sintetizados. Os valores entre parênteses foram retirados da literatura*

Compostos de Zn(II)	$T_f / ^\circ\text{C}$	Compostos de Ni(II)	$T_f / ^\circ\text{C}$
3a	157,2 – 158,9 (167,2 – 168,3) ¹	5a	175,0 – 176,0 (f/d)
3b	172,4 – 173,6 (172,0 – 173,6) ¹	5b	175,4 – 177,8 (f/d)
3c	186,8 – 188,0 (179,7 – 180,8) ¹	5c	179,0 – 180,0 (f/d)
3d	180,2 – 182,5 (185,6 – 186,7) ¹	5d	185,3 – 188,6 (f/d)
4a	87,9 – 89,5	6a	211,5 – 213,0 (f/d)
4b	153,8 – 154,5	6b	223,6 – 227,7 (f/d) (d = 216,0) ²
4c	154,6 – 155,9	6c	211,0 (f/d)
4d	176,0 – 176,9	6d	175,0 (f/d)

As designações **f/d** e **d** referem-se à fusão com decomposição e decomposição, respectivamente. ¹AMIM *et al.*, 2011; ²HUMMEL & KORN, 1989b.

Os compostos de Zn(II) (**3a-d** e **4a-d**) apresentaram faixas de temperatura de fusão inferiores dois graus celsius, sendo este um dos parâmetros indicadores da pureza dos compostos obtidos. Já os compostos de Ni(II) (**5a-d** e **6a-d**) sofrem decomposição durante a fusão.

Os compostos **5a**, **5b** e **5c** foram recristalizados em uma solução diclorometano/metanol (2:1) à baixa temperatura. Cristais dos compostos **6b** e **6c** foram obtidos da evaporação lenta da solução dos mesmos em acetonitrila. Para o composto **6a** foram obtidos cristais a partir da solução clorofórmio/etanol a baixa temperatura. Apenas os cristais do composto **6c** foram adequados para os estudos por difração de raios-X. Os dados cristalográficos obtidos para esse composto serão apresentados na seção 1.3.6.

Na seção 1.2.3 foram apresentados os resultados de análise elementar para os compostos das classes **4**, **5** e **6**. Para os ditios de Ni(II) e tritios de Zn(II), os dados de análise elementar estão consistentes com as estruturas propostas. Para os (2,3)politios de Ni(II) foi considerada uma estrutura molecular com cinco átomos de enxofre. No entanto, como os valores teóricos e experimentais da análise elementar, principalmente para análise de enxofre, foram bastante discrepantes, torna-se necessária a consideração da formação de outras estruturas moleculares bem como a presença de impurezas.

Observa-se na Tabela 1.3 os resultados de análise elementar considerando as seguintes possibilidades para a estrutura molecular dos compostos da classe **5**:

- Formação de um composto contendo o ânion complexo tritiocarbimato de Ni(II) (denominados compostos (3,3)politiocarbimato) no qual existem seis átomos de enxofre envolvidos na ligação metal-ligante (**S₃-Ni-S₃**);

- b) Formação do composto contendo o ânion complexo ditiocarbimato de Ni(II) correspondente ($\text{S}_2\text{-Ni-S}_2$), considerando a perda de dois átomos de enxofre do tritio de Zn(II) durante a reação de troca de centro metálico (seção 1.2.3.5);
- c) Formação do composto contendo o ânion complexo de Ni(II) contendo ligantes mistos (denominados compostos (2,3)politiocarbimato). Neste caso, considera-se que houve a perda de apenas um átomo de enxofre do tritio de Zn(II) durante a reação de troca de centro metálico ($\text{S}_2\text{-Ni-S}_3$).

De acordo com os dados apresentados na Tabela 1.3 a estrutura contendo o grupo $\text{S}_3\text{-Ni-S}_3$ resulta em valores de erro percentual bem elevados (20%) para a análise de enxofre e valores acima de 5% para a análise dos outros átomos. A estrutura contendo o grupo $\text{S}_2\text{-Ni-S}_2$ é a que possui valores mais coerentes com o esperado para a análise de enxofre. No entanto, a estrutura no qual os valores experimentais e teóricos de todos os átomos analisados estão mais próximos, e que melhor representa os politiocarbimatos formados, é a estrutura $\text{S}_2\text{-Ni-S}_3$. Uma possível explicação para os erros da análise elementar é a presença de impureza proveniente do tritio de Zn(II) de partida. Nas próximas sessões serão apresentados dados que confirmam a presença dessa impureza.

Tabela 1.3: Valores experimentais (teóricos) de % de C, H, N, S e Ni, e os valores de erro percentual (E) considerando as diversas possibilidades para a estrutura molecular dos politiocarbimatos de Ni(II)

		%C	E	%H	E	%N	E	%S	E	%Ni	E
5a	S₃-Ni-S₃	55,81 (57,27)	2,55	3,72 (3,72)	0	2,14 (2,15)	0,47	15,59 (19,73)	20,98	4,87 (4,51)	7,98
	S₂-Ni-S₂	55,81 (60,24)	7,35	3,72 (3,91)	4,86	2,14 (2,27)	5,73	15,59 (15,56)	0,19	4,87 (4,75)	2,53
	S₃-Ni-S₂	55,81 (58,7)	4,96	3,72 (3,82)	2,62	2,14 (2,21)	3,17	15,59 (17,7)	11,92	4,87 (4,63)	5,18
5b	S₃-Ni-S₃	54,81 (55,86)	1,88	3,66 (3,63)	0,83	2,07 (2,1)	1,43	14,66 (19,24)	23,80	4,24 (4,4)	3,64
	S₂-Ni-S₂	54,81 (58,68)	6,60	3,66 (3,81)	3,94	2,07 (2,21)	6,33	14,66 (15,16)	3,30	4,24 (4,63)	8,42
	S₃-Ni-S₂	54,81 (57,24)	4,25	3,66 (3,72)	1,61	2,07 (2,15)	3,72	14,66 (17,25)	15,01	4,24 (4,51)	5,99
5c	S₃-Ni-S₃	52,19 (52,37)	0,34	3,65 (3,4)	7,35	2,03 (1,97)	3,05	---	---	4,2 (4,13)	1,69
	S₂-Ni-S₂	52,19 (54,84)	4,83	3,65 (3,56)	2,53	2,03 (2,06)	1,46	---	---	4,2 (4,32)	2,78
	S₃-Ni-S₂	52,19 (53,57)	2,58	3,65 (3,48)	4,89	2,03 (2,02)	0,50	---	---	4,2 (4,22)	0,47
5d	S₃-Ni-S₃	49,01 (49,12)	0,22	3,3 (3,19)	3,45	1,85 (1,85)	0,00	13,73 (16,92)	18,85	3,87 (3,87)	0,00
	S₂-Ni-S₂	49,01 (51,29)	4,45	3,3 (3,33)	0,90	1,85 (1,93)	4,15	13,73 (13,25)	3,62	3,87 (4,04)	4,21
	S₃-Ni-S₂	49,01 (50,18)	2,33	3,3 (3,26)	1,23	1,85 (1,89)	2,12	13,73 (15,13)	9,25	3,87 (3,96)	- 2,27

1.3.2. Estruturas moleculares dos compostos de Zn(II) e Ni(II)

Na seção 1.2.3 foram apresentadas as estruturas propostas para os compostos sintetizados. Para os compostos de Ni(II) foi proposto um arranjo geométrico quadrático no centro metálico devido à quelação bidentada por dois átomos de enxofre dos ligantes ditio ou tritiocarbimato. Para os compostos de Zn(II) foi proposta uma estrutura na qual os centros metálicos estão tetracoordenados em um arranjo de tetraedro distorcido. A coordenação quadrática é favorecida para complexos de metais de transição com configuração d^8 , pois nesse caso, segundo a Teoria do Campo Cristalino (TCC), é vantajoso o preenchimento total dos quatro orbitais de energia mais baixa, ficando vazio o orbital $d_{x^2-y^2}$ de energia mais

elevada (Figura 1.17) (HOUSECROFT & SHARPE, 2008). A geometria quadrática em torno do átomo de níquel indica que ânions ditiocarbimatos são ligantes de campo forte o suficiente para provocar o emparelhamento de spin necessário para a estabilização do arranjo quadrático. Isso torna os complexos de Ni(II) quadráticos espécies diamagnéticas. Os complexos de Ni(II) com ligantes ditiocarbimatos e tritiocarbimatos apresentados na literatura possuem geometria quadrática (ALVES *et al.*, 2009; CUNHA *et al.*, 2011; FRANCA *et al.*, 2006; OLIVEIRA *et al.*, 2003).

Já os complexos de Zn(II), configuração d^{10} , possuem geometria tetraédrica. Essa geometria é favorecida para centros metálicos pequenos e ligantes grandes, pois proporciona menor repulsão ligante-ligante. Os complexos de Zn(II) com ligantes ditiocarbimatos e tritiocarbimatos apresentam uma configuração tetraédrica distorcida em torno do zinco(II) (PERPÉTUO *et al.*, 2003; ALVES *et al.*, 2009; AMIM *et al.*, 2011; TAVARES *et al.*, 2012).

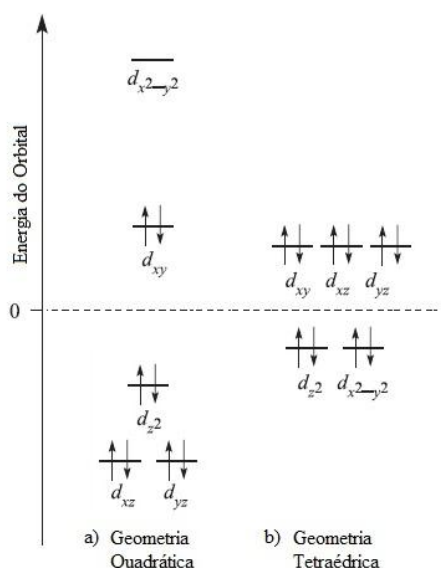


Figura 1.17: Diagramas de energia: desdobramentos do campo cristalino e a ocupação dos orbitais d para complexos quadráticos (d^8) e tetraédricos (d^{10}).

1.3.3. Espectroscopia vibracional

Todos os espectros obtidos encontram-se no Anexo I.

1.3.3.1. Sulfonamidas

Na Tabela 1.4 estão apresentados os números de onda das principais bandas observadas nos espectros das sulfonamidas **1a**, **1c** e **1d**.

Tabela 1.4: Números de onda máximos / cm^{-1} das principais bandas observadas nos espectros das sulfonamidas sintetizadas

Composto	$\nu_{\text{ass}} \text{NH}$	$\nu_{\text{s}} \text{NH}$	$\nu_{\text{ass}} \text{SO}_2$	$\nu_{\text{s}} \text{SO}_2$	νSN
1a	3360 (m)	3259 (m)	1337 (F)	1149 (F)	913 (F)
1c	3327 (m)	3236 (m)	1328 (F)	1147 (F)	910 (F)
1d	3360 (m)	3254 (m)	1295 (F)	1157 (F)	924(F)

As designações **F** e **m** referem-se às bandas de intensidades forte e média, respectivamente.

Os espectros vibracionais de benzenossulfonamidas monosubstituídas (F, Cl, Br e I) apresentam bandas intensas de deformação axial assimétrica de N-H em $3361 - 3329 \text{ cm}^{-1}$ e simétrica em $3265 - 3247 \text{ cm}^{-1}$. Bandas fortes características dos estiramentos assimétricos e simétricos do SO_2 são observadas entre $1344 - 1327 \text{ cm}^{-1}$ e $1157 - 1147 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente. Bandas de intensidade variada na região de $923 - 910 \text{ cm}^{-1}$ são atribuídas à ligação S-N. Os números de ondas das bandas presentes nos espectros das sulfonamidas **1a**, **1c** e **1d**, apresentados na Tabela 1.4, estão todos condizentes com os valores descritos na literatura (GOWDA *et al.*, 2002).

1.3.3.2. N-R-sulfonilditiocarbimatos de potássio diidratados

Na Tabela 1.5 estão apresentados os valores de número de ondas das principais bandas observadas nos espectros dos sais ditiocarbimatos de potássio diidratados **2a-d**.

Tabela 1.5: Números de onda máximos / cm^{-1} das principais bandas observadas nos espectros vibracionais dos sais ditiocarbimatos de potássio diidratados (**2a-d**)

Composto	νOH	$\nu \text{C}=\text{C}$	$\nu \text{C}=\text{N}$	$\nu_{\text{ass}} \text{SO}_2$	$\nu_{\text{s}} \text{SO}_2$	$\nu_{\text{ass}} \text{CS}_2$
2a	3482 (L-m)	1591(f), 1494(m), 1403(f)	1298(m)	1260(F)	1136(F)	979(F)
2b	3482 (L-m)	1582(f), 1477(f), 1394(f)	1283(m)	1262(F)	1136(F)	975(F)
2c	3482 (L-m)	1575(f), 1471(f), 1388 (f)	1283(F)	1260(F)	1132(F)	973(F)
2d	3482 (L-m)	1567(M), 1471(f), 1384(m)	1281(F)	1254(F)	1135(F)	969(F)

As designações **F**, **m** e **f** referem-se às bandas de intensidades forte, média e fraca, respectivamente. A designação L refere-se ao alargamento da banda.

Nos espectros dos sais ditiocarbimatos de potássio diidratados foi possível observar duas bandas intensas, sendo que, a de maior número de onda aparece em torno de $1300 - 1269 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu \text{C}=\text{N}$) e a de menor número de onda em torno de $1246 - 1255 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{ass}} \text{SO}_2$) (FRANCA *et al.*, 2006; CUNHA *et al.*, 2010).

Na Figura 1.18 estão apresentados os espectros da sulfonamida **1d** e do ligante ditiocarbimato **2d**. No espectro do ligante observa-se o surgimento das bandas em 1254 e 969

cm^{-1} , relativas aos estiramentos das ligações C=N e C-S, respectivamente. As bandas de estiramento assimétrico e simétrico de SO_2 aparecem deslocadas para menores números de onda em relação às mesmas bandas presentes no espectro da sulfonamida precursora. Essas bandas se deslocaram de 1295 para 1254 cm^{-1} ($\nu_{\text{ass}} \text{SO}_2$) e de 1157 para 1135 cm^{-1} ($\nu_s \text{SO}_2$). O aparecimento de bandas novas bem como o deslocamento de bandas já existentes nos espectros de sulfonamidas indica a ocorrência da reação.

As estruturas de raios-X obtidas para os ligantes $(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)^{2-}$ e $(4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)^{2-}$ mostram que os sais de potássio com esses ligantes cristalizam com duas águas de hidratação (HUMMEL & KORN, 1989a). A presença de água nesses compostos também pôde ser confirmada pela presença da banda intensa e larga característica de estiramento O-H na região de $3650 - 3300 \text{ cm}^{-1}$ (PAVIA *et al.*, 2009).

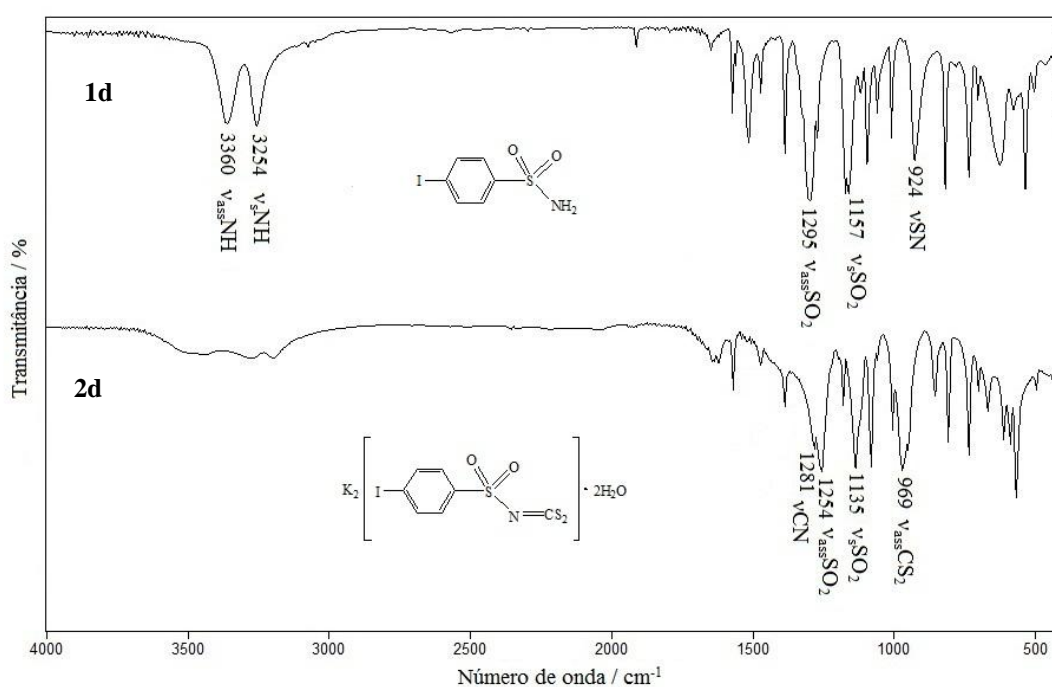


Figura 1.18: Comparação dos espectros na região do infravermelho da sulfonamida **1d** em KBr e do ditiocarbimato **2d** em CsI.

1.3.3.3. Compostos contendo ânions complexos de zinco(II) e níquel(II) derivados de ligantes ditio e tritiocarbimatos

Todas as bandas de vibração do cátion tetrafenilfosfônio (PPh_4^+) estão presentes nos espectros dos compostos sintetizados. A Figura 1.19 apresenta o espectro obtido para o sal PPh_4Cl .

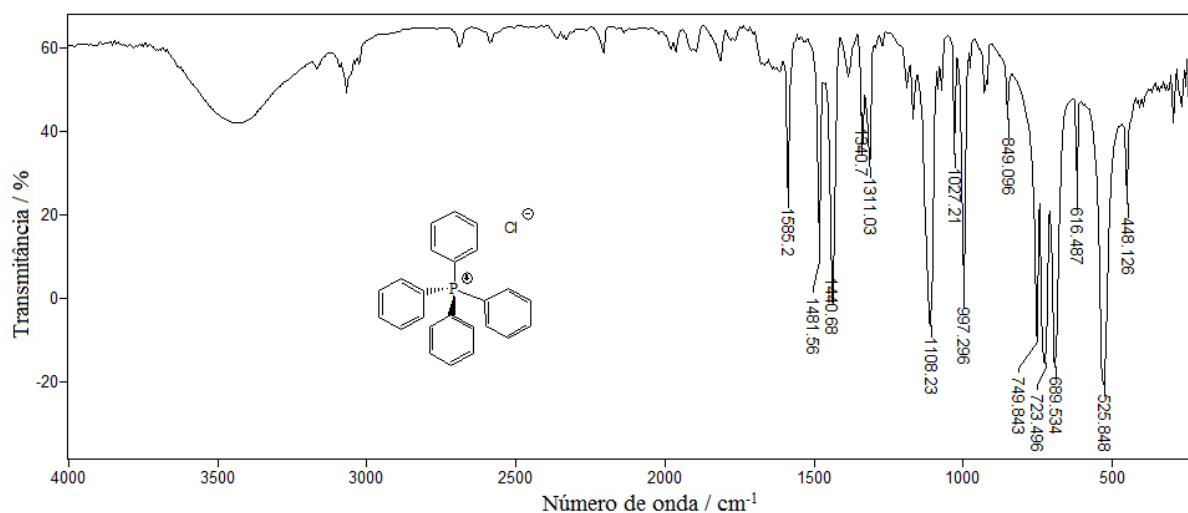


Figura 1.19: Espectro na região do infravermelho, de 4000 a 200 cm^{-1} , do sal PPh_4Cl , em CsI.

Nas Tabelas 1.6 e 1.7 estão apresentados os números de onda máximos das bandas mais importantes observadas nos espectros dos complexos aniônicos de zinco(II) e níquel(II) com os ligantes ditio e tritio carbimatos.

Nos espectros dos ânions ditiocarbimatos metálicos são observadas quatro bandas referentes aos estiramentos C=N, S-C-S (assimétrico) e O=S=O (simétrico e assimétrico) que são de grande importância uma vez que através da interpretação destas, em comparação com as mesmas observadas nos espectros dos ligantes ditiocarbimatos de potássio precursores, é possível concluir que houve a reação de formação dos complexos.

Ao analisar os dados das Tabelas 1.5, 1.6 e 1.7, para todos os compostos, observa-se que a banda atribuída à ligação C-S está deslocada para menor número de onda e a banda referente à ligação C=N está deslocada para maior número de onda em relação aos ditiocarbimatos precursores. Em alguns casos aparece mais de uma banda de estiramento C=N.

Tabela 1.6: Números de onda máximos / cm^{-1} das principais bandas observadas nos espectros vibracionais dos complexos de zinco(II)

Compostos	$\nu \text{C=N}$	$\nu_{\text{ass}} \text{SO}_2$	$\nu_s \text{SO}_2$	$\nu_{\text{ass}} \text{CS}_2$	$\nu_{\text{ass}} \text{CS}_3$	νZnS
3a	1372 (F-L)	1281 (m), 1300 (f)	1144 (F)	935 (m)	-	336 (f)
3b	1369 (F-L)	1274 (m), 1303 (m)	1146 (F)	935 (m)	-	342 (f)
3c	1370 (F), 1397 (F)	1299 (F), 1289 (m), 1271 (m)	1143 (F)	931 (F)	-	339 (f)
3d	1368 (o), 1395 (F-L)	1297 (F), 1267 (m)	1146 (F)	936 (F)	-	339 (f)
4a	1373 (F-L)	1283 (m)	1145 (F)	-	941(m) 989 (m)	336 (f)
4b	1368 (m), 1391 (m)	1272 (F), 1283 (m)	1154 (F)	-	943 (f) 990 (F)	343 (f)
4c	1367 (m), 1385 (m)	1285 (F), 1271 (F)	1154 (F)	-	942 (f) 988 (F)	341 (f)
4d	1364 (m), 1381 (m)	1283 (F), 1269 (m),	1153 (F)	-	941 (f) 985 (F)	338 (f)

As designações **F**, **m** e **f** referem-se às bandas de intensidades forte, média, fraca, e **L**, à largura das bandas. A designação **o** refere-se à banda em formato de ombro.

Tabela 1.7: Números de onda máximos / cm^{-1} das principais bandas observadas nos espectros vibracionais dos complexos de níquel(II)

Compostos	$\nu \text{C=N}$	$\nu_{\text{ass}} \text{SO}_2$	$\nu_s \text{SO}_2$	$\nu_{\text{ass}} \text{CS}_2$	$\nu_{\text{ass}} \text{CS}_3$	νNiS
6a	1385 (F)	1301 (f), 1281 (m)	1143 (F)	945 (m)	---	387 (f)
6b	1379 (F)	1298 (f), 1288 (m), 1272 (m)	1146 (F)	943 (m)	---	396 (f)
6c	1420 (m) 1379 (F)	1298 (m), 1287 (m), 1271 (m)	1143 (F)	947 (m)	---	394 (f)
6d	1417 (m) 1379 (F)	1299 (m), 1285 (m), 1267 (m)	1145 (F)	949 (m)	---	391 (f)
5a	1359 (F)	1301 (m), 1283 (F)	1140 (F)	946 (m)	926 (o)	387 (f)
5b	1357 (F), 1394 (m) 1424 (m)	1299 (m), 1273 (m)	1141 (F)	947 (m)	926 (o)	386 (f)
5c	1351 (F), 1386 (m), 1420 (m)	1297 (m), 1273 (m)	1139 (F)	949 (m)	928 (o)	386 (f)
5d	1353 (F), 1380 (m), 1417 (m)	1297 (m), 1267 (m)	1143 (F)	948 (m)	926 (o)	388 (f)

As designações **F**, **m** e **f** referem-se às bandas de intensidades forte, média, fraca, e **L**, à largura das bandas. A designação **o** refere-se à banda em formato de ombro.

Na Figura 1.20 estão apresentados os espectros no infravermelho do ligante **2d** e do ditio de Ni(II) **6d**, na qual observa-se o deslocamento da banda de estiramento C=N de 1281 cm^{-1} no espectro de **2d** para 1379 cm^{-1} no espectro de **6d**. A banda de estiramento C-S desloca-se de 969 cm^{-1} no espectro de **2d** para 949 cm^{-1} no espectro de **6d**. A presença de apenas uma banda referente à ligação C-S indica a coordenação ao íon metálico (BONATI & UGO, 1967).

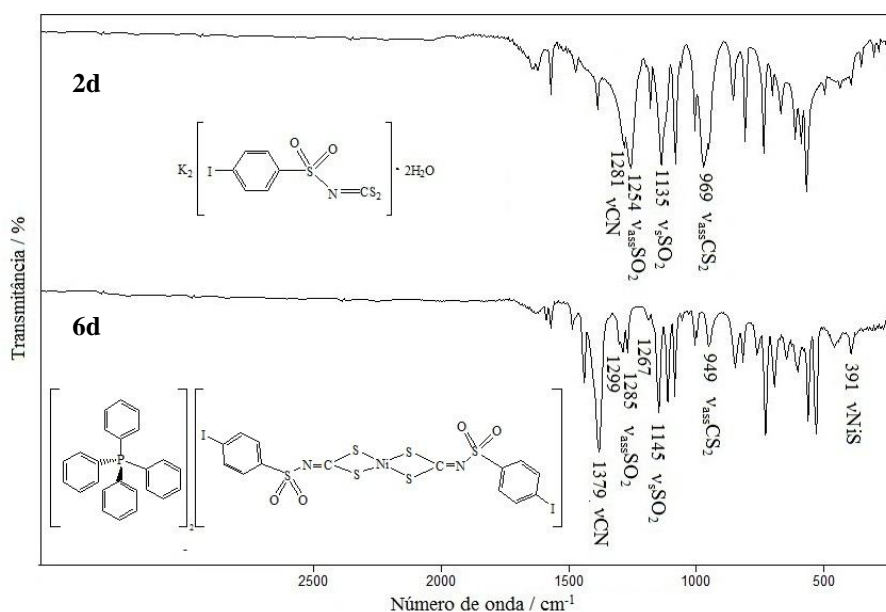


Figura 1.20: Espectro na região do infravermelho, de 4000 a 200 cm^{-1} , do ligante **2d** e do composto **6d**, em CsI.

Na Figura 1.21 estão apresentadas as estruturas de ressonância para o ânion *N*-sulfonilditiocarbimato. Quando o metal se coordena ao ditiocarbimato ocorre um aumento da contribuição da estrutura de ressonância III aumentando o caráter de dupla ligação do carbono-nitrogênio e o caráter de ligação simples das ligações carbono-enzofre no grupo CS_2 . O aumento da contribuição da estrutura de ressonância III explica os deslocamentos das bandas de estiramento relativas às ligações C=N e C-S.

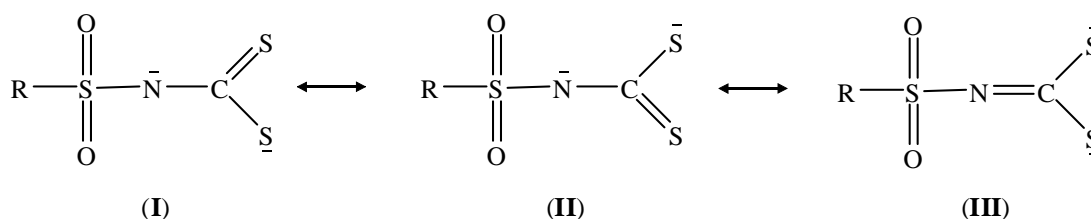


Figura 1.21: Estruturas de ressonância para o ânion *N*-sulfonilditiocarbimato.

As bandas de estiramentos simétrico e assimétrico do grupo O=S=O também apresentaram um deslocamento para maiores números de onda com a complexação. Para o complexo **6b**, por exemplo, as bandas de estiramento assimétrico apareceram em 1299, 1285 e 1267 cm^{-1} , e a banda de estiramento simétrico em 1145 cm^{-1} . Já no ditiocarbimato precursor (**2b**) essas bandas apareceram em 1254 e 1135 cm^{-1} , respectivamente (Figura 1.20). Esse deslocamento também pode ser explicado pelo aumento da contribuição da estrutura de ressonância (III), na qual as ligações enxofre-oxigênio possuem maior caráter de ligação dupla, adquirido por efeito indutivo.

Outra banda importante, de baixa intensidade, que não estava presente nos espectros dos ligantes, aparece na região de 300-400 cm^{-1} dos espectros dos complexos metálicos, sendo esta atribuída ao estiramento da ligação metal-enxofre (BRADLEY & GITLITZ, 1969; NAKAMOTO, 2009). A banda relativa à ligação metal-ligante aparece em torno de 336-342 e 382-396 cm^{-1} (Tabelas 1.3.6 e 1.3.7) para Zn-S e Ni-S, respectivamente.

Na Tabela 1.6 estão apresentadas as principais bandas dos compostos de Zn(II). De um modo geral, não há diferenças significativas nas frequências de vibração das ligações C=N, S=O e Zn-S quando os espectros desses compostos são comparados. Para os ditios de Zn(II) (**3a-d**) a banda de estiramento assimétrico do grupo CS₂ aparece em torno de 935 cm^{-1} . Nos espectros dos tritios de Zn(II) (**4a-d**) aparece uma banda nova intensa em torno de 989 cm^{-1} , que, juntamente com a banda em torno de 942 cm^{-1} , foi atribuída ao estiramento assimétrico do grupo CS₃. A presença de duas bandas nessa região indica a coordenação bidentada assimétrica do ligante N=CS₃ ao centro metálico (COUCOVANIS, 1979). As bandas de estiramento assimétrico CS₂ e CS₃ dos compostos de Zn(II) estão ilustradas na Figura 1.22.

Nos espectros dos compostos (2,3)politios de Ni(II) (**5a-d**) esperava-se observar duas bandas para a ligação C-S, uma atribuída ao grupo CS₂ do ligante *N*-R-sulfonilditiocarbimato e outra atribuída ao grupo CS₃ do ligante *N*-R-sulfoniltritocarbimato. O que foi observado no espectro desses compostos foi uma banda (ombro) nova em torno de 926 cm^{-1} que foi atribuída ao estiramento do grupo CS₃ (Figura 1.23).

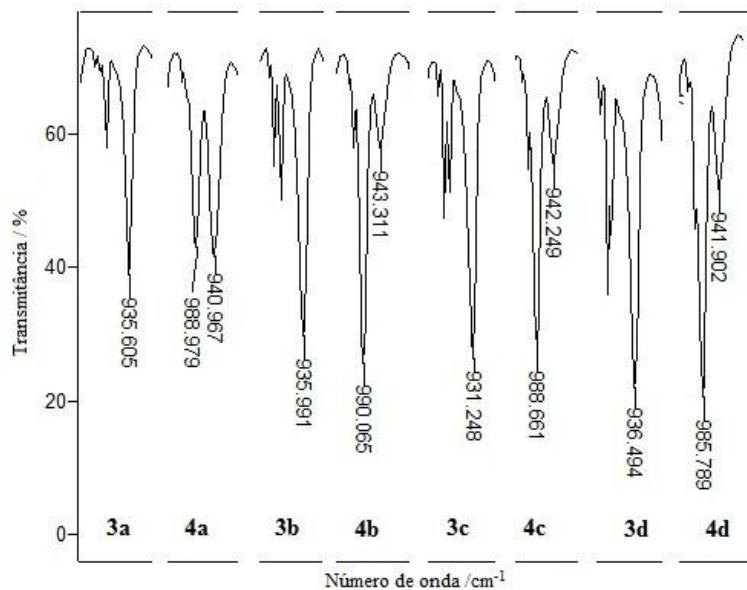


Figura 1.22: Fragmentos dos espectros na região do infravermelho, de 4000 a 200 cm^{-1} , dos compostos **3a-d** e **4a-d**, em CsI.

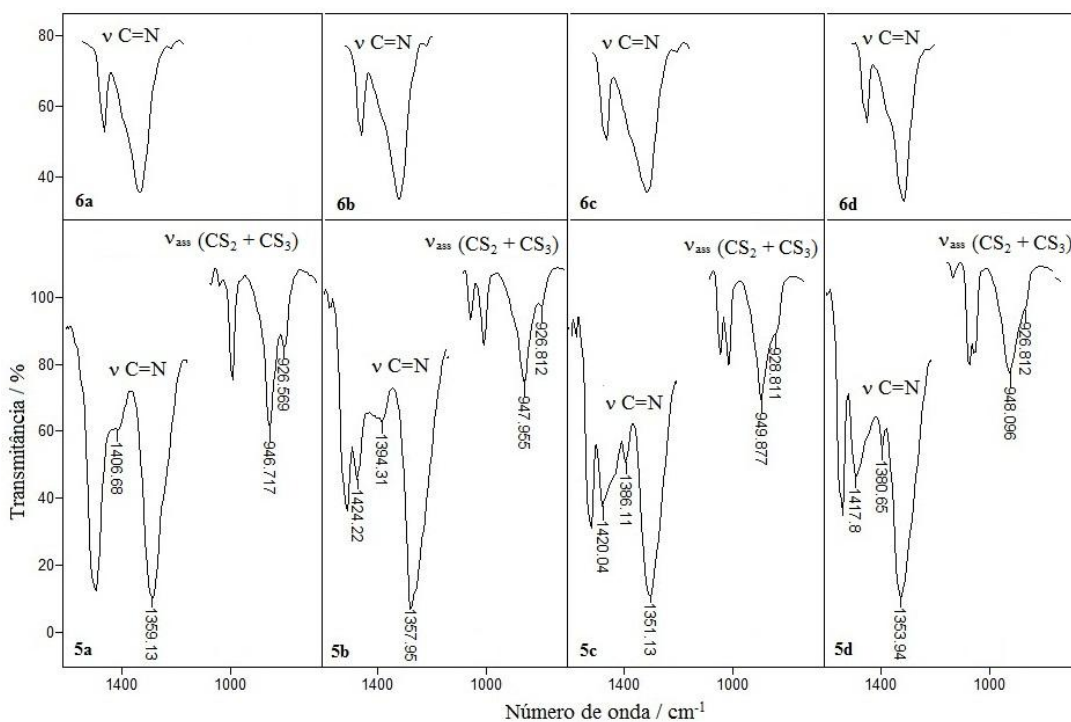


Figura 1.23: Fragmentos dos espectros na região do infravermelho, de 4000 a 200 cm^{-1} , dos compostos **5a-d** e **6a-d** em CsI.

Nos espectros de complexos contendo ligantes politios é comum a presença da banda de vibração S-S em torno de 430 – 490 cm^{-1} (COUCOVANIS & FACKLER, 1968), no entanto, nos espectros obtidos não foi possível identificar essa banda, pois o contraíon tetrafenilfosfônio absorve nessa região (Figura 1.19).

De um modo geral, os espectros no infravermelho dos compostos (2,3)políticos de Ni(II) são bem complicados sugerindo que o complexo é assimétrico. Como pode ser visto na Figura 1.23 existe uma complexidade na região de frequências de vibração da ligação C=N de 1350 - 1450 cm^{-1} dos compostos **5a-d** em comparação aos compostos **6a-d**. Esse padrão está consistente com o esperado, uma vez que existem dois tipos de ligação C=N (N=CS₂ e N=CS₃) presentes nos ligantes mistos *N*-R-sulfonilditiocarbimato e *N*-R-sulfoniltritiocarbimato.

Fazendo-se uma comparação entre as Tabelas 1.6 e 1.7 observa-se que existe uma variação significativa nos valores de frequência de vibração da ligação metal-ligante com a troca do centro metálico. A banda atribuída à ligação Ni-S aparece em maior número de onda do que a banda atribuída à ligação Zn-S. Isto pode ser explicado pelo maior caráter ácido do níquel(II) quando comparado ao zinco(II), resultando em um comprimento de ligação metal-enxofre menor para os complexos de níquel(II) (HOGARTH, 2005). Fato que pode ser comprovado pelos dados de comprimento de ligação M-S obtidos por difração de raios-X dos compostos de Ni(II) e Zn(II). Para o ditio de Ni(II) **6c** as distâncias Ni-S são de 2,1963(5) e 2,2053(5) Å e para o ditio de Zn(II) análogo **3c** as distâncias são 2,335(5) e 2,357(2) Å (AMIM *et al.*, 2011). Os dados de difração de raios-X obtidos para o composto **6c** serão apresentados na seção 1.3.6.

Segundo Coucouvanis (1979) as frequências de estiramento C=N de complexos 1,1-ditiolatos variam de acordo com o arranjo de enxofre em volta do átomo central, de forma que os valores de frequência de vibração de compostos quadráticos são maiores que para compostos tetraédricos. Sendo assim, esperava-se que os compostos de Ni(II) apresentassem maiores frequências de vibração da ligação C=N do que os compostos de Zn(II). No entanto, a complicação apresentada nos espectros dos compostos de Ni(II) na região 1350-1450 cm^{-1} dificulta essa análise.

Segundo a literatura, para compostos bis(ditiobenzoato) e bis(tritioperoxibenzoato) de Ni(II), a distância de ligação Ni-S no anel de cinco membros (2,161 Å) é menor do que a distância Ni-S no anel de quatro membros (2,22 Å). Isso ocorre, pois, em anéis de cinco membros existe uma melhor condição para hibridização sp^2 do enxofre, principalmente por causa do maior ângulo de quelação. Com isso, o ângulo tende a valores maiores (120°) e a ligação Ni-S torna-se menor (BONAMICO *et al.*, 1971). Levando isso em consideração, para os compostos (2,3)políticos de Ni(II), esperava-se observar duas frequências de vibração na região metal-ligante: uma para a vibração Ni-S e outra para a vibração Ni-SS. No entanto, como mostrado na Tabela 1.7, foi possível atribuir apenas uma banda Ni-S em torno de 388

cm^{-1} . O que pode estar acontecendo é que a outra banda que seria atribuída à ligação Ni-SS esteja sendo encoberta pela banda do contraíon tetrafenilfosfônio em torno de 448 cm^{-1} .

Já para os compostos de Zn(II) não se observa diferença significativa entre as distâncias Zn-S comparando-se ligantes ditios e trítios (BONAMICO *et al.*, 1971). O mesmo pode ser observado nos espectros dos compostos de Zn(II) cuja frequência da vibração Zn-S aparece na faixa $336 - 342 \text{ cm}^{-1}$ (Tabela 1.6).

Para os ditios de Ni(II) **6b** e **6c** foram propostas estruturas contendo água de hidratação. Os dados de raios-X obtidos para o composto **6b** indicam a presença de duas águas de hidratação em sua estrutura (HUMMEL & KORN, 1989b). A estrutura de raios-X obtida para o ditio de Ni(II) **6c**, que será apresentada na seção 1.3.6, indica a presença de apenas uma água de hidratação. Os espectros obtidos para esses compostos indicam a hidratação através da presença de duas bandas em torno de 3600 e 3530 cm^{-1} que foram atribuídas ao estiramento assimétrico e simétrico respectivamente da ligação O-H. Associada a estas bandas aparece outra em torno de 1640 cm^{-1} que é atribuída à deformação angular fora do plano de H-O-H (NAKAMOTO, 2009).

1.3.4. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)

Todos os espectros de RMN de ^{13}C obtidos apresentaram quatro sinais intensos referentes aos átomos de carbono do contraíon tetrafenilfosfônio. Esses sinais aparecem como dupletos devido ao acoplamento carbono-fósforo. Na Figura 1.24 está apresentado o espectro ampliado do ditio de Ni(II) **6c** no qual foram observados os seguintes deslocamentos químicos / δ : 118.35 (C1', $J_{CP} = 89,1 \text{ Hz}$), 131.15 (C2' e C6', $J_{CP} = 12,8 \text{ Hz}$), 135.26 (C3' e C5', $J_{CP} = 10,5 \text{ Hz}$) e 136.04 (C4', $J_{CP} = 2,4 \text{ Hz}$), sendo estes consistentes com os dados apresentados na literatura para outros compostos contendo o cátion PPh_4^+ (AMIM *et al.*, 2011).

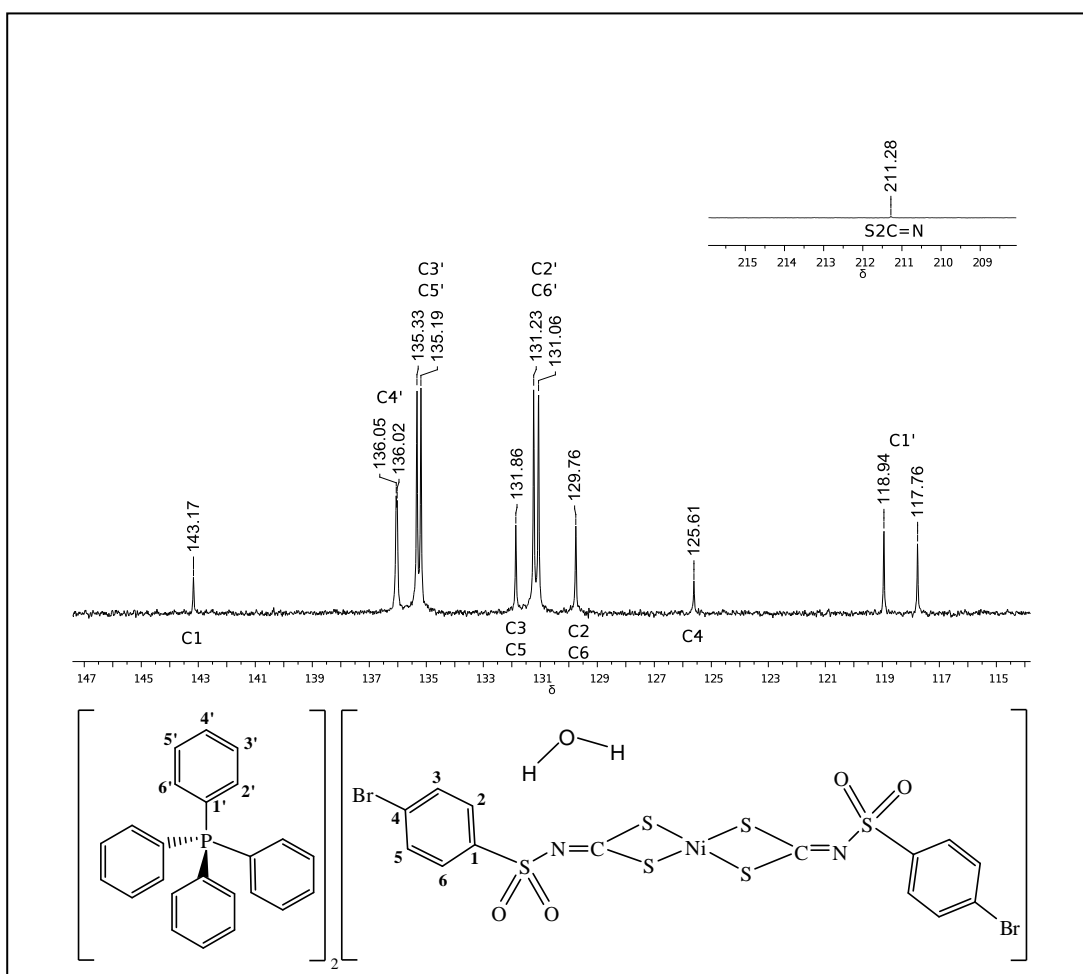


Figura 1.24: Espectro de RMN de ^{13}C do composto **6c** em dimetilsulfóxido deuterado.

Na Tabela 1.8 estão apresentados os valores de deslocamento químico observados nos espectros de RMN de ^{13}C obtidos para os ditios e trítios de Zn(II) e para os ditios de Ni(II). Os valores de deslocamento químico do cátion tetrafenilfosfônio foram omitidos. Os espectros dos compostos **4a-c** foram obtidos em CDCl_3 e os demais em DMSO-d_6 . Todos os espectros obtidos encontram-se no Anexo II.

Na Tabela 1.8 observa-se que não há diferenças significativas nos valores de deslocamentos químicos dos sinais referentes aos átomos de carbono aromáticos dos compostos **3a-d**, **4a-d**, **5a-d** e **6a-d** considerando os mesmos grupos R dos ditios e tritiocarbimatos.

Tabela 1.8: Deslocamento químico / δ e constante de acoplamento (J / Hz) dos sinais dos carbonos aromáticos dos grupos ditios e tritiocarbimatos presentes nos espectros de RMN de ^{13}C dos complexos de Zn(II) e Ni(II)

Deslocamento químico / δ				
Compostos	C2 e C6	C3 e C5	C4	C1
3a*	130.45	114.31	163.76	139.48
	(d, $J_{\text{CF}}=10,1$)	(d, $J_{\text{CF}}=22,0$)	(d, $J_{\text{CF}}=249,0$)	
3b*	127.55	128.48	136.28	141.88
3c*	129.82	135.66	124.95	142.56
3d*	129.18	136.87	98.69	142.49
4a	132,58	114.89	164.20	138.86
		(d, $J_{\text{CF}}=21,8$)	(d, $J_{\text{CF}}=249,0$)	(d, $J_{\text{CF}}=2,25$)
4b	128.10	129.82	136.96	141.50
4c	130.04	131.08	125.60	141.90
4d	129.97	137.82	99.95	142.46
6a	130.49	115.81	164.16	140.27
	(d, $J=9,0$)	(d, $J_{\text{CF}}=22,5$)	(d, $J_{\text{CF}}=24,5$)	(d, $J_{\text{CF}}=2,25$)
6b	128.92	129.60	136.69	142.76
6c	129.76	131.86	125.61	143.17
6d	129.52	137.71	99.64	143.45
5a	C2 e C6	C3 e C5	C4	C1
	130.28	116.01	165.87	139.41
	(d, $J_{\text{CF}}=6,5$)	(d, $J_{\text{CF}}=22,5$)	(d, $J_{\text{CF}}=248,3$)	
	C8 e C12	C9 e C11	C10	C7
130.40	116.16	162.57	140.09	
	(d, $J_{\text{CF}}=6,6$)	(d, $J_{\text{CF}}=22,5$)	(d, $J_{\text{CF}}=248,3$)	
5b	C2 e C6	C3 e C5	C4	C1
	129.10	129.42	136.73	141.86
	C8 e C12	C9 e C11	C10	C7
129.23	129.46	137.02	142.52	
5c	C2 e C6	C3 e C5	C4	C1
	129.57	132.03	125.83	142.33
	C8 e C12	C9 e C11	C10	C7
129.61	132.16	125.92	142.97	
5d	C2 e C6	C3 e C5	C4	C1
	129.29	137.86	99.60	142.69
	C8 e C12	C9 e C11	C10	C7
129.36	137.98	99.87	143.35	

*Dados retirados de AMIM *et al.*, 2011.

Nos espectros dos compostos de Zn(II) e Ni(II) com os ligantes nos quais R = 4-FC₆H₄ os sinais de carbono do anel aromático aparecem duplicados devido ao acoplamento carbono-flúor (C-F) (SILVERSTEIN *et al.*, 2005). Na Figura 1.25 está apresentado o espectro ampliado do composto **6a** evidenciando os deslocamentos químicos (δ) dos dupletos bem como as constantes de acoplamento (J / Hz). Para o composto **4a** (Tabela 1.8) não foi possível calcular a constante de acoplamento C-F para os átomos de carbono C2 e C6 devido à baixa resolução dos sinais.

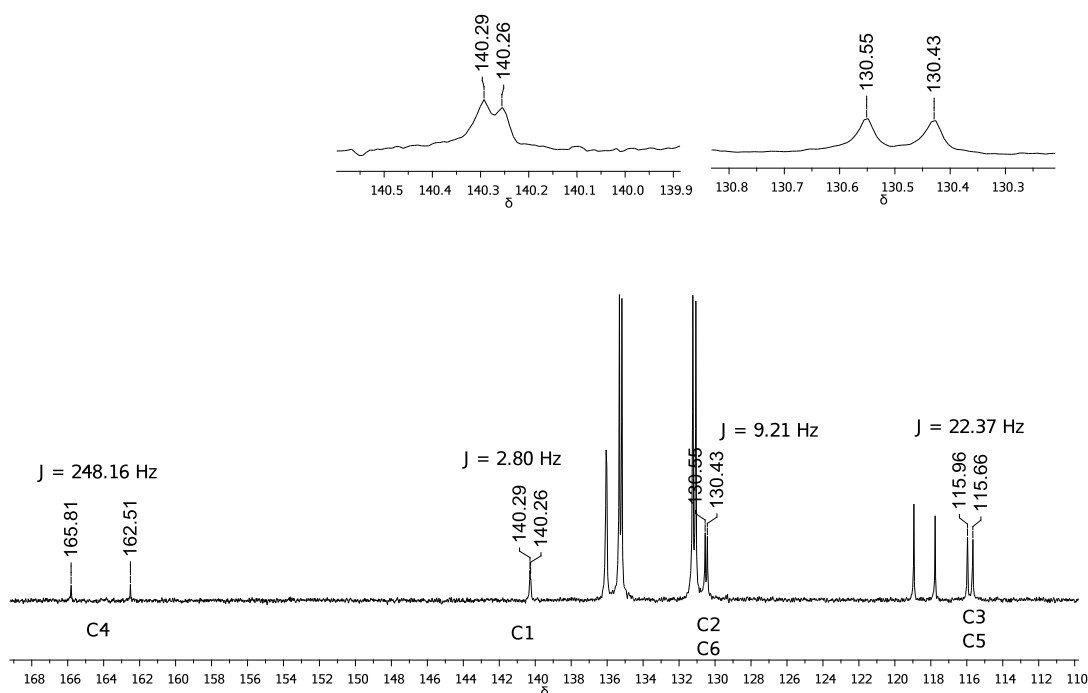


Figura 1.25: Espectro ampliado do composto **6a** evidenciando os deslocamentos químicos (δ) dos dupletos bem como as constantes de acoplamento J / Hz.

Na Tabela 1.9 estão representados os valores de deslocamento químico atribuídos aos sinais referentes ao átomo de carbono C=N dos compostos de Zn(II) e Ni(II) e dos ditiocarbimatos de potássio precursores. Observa-se uma grande diferença no deslocamento químico desse sinal que, nos espectros dos ligantes ditiocarbimatos aparece em torno de δ 225 e no espectro dos complexos em torno de δ 210 – 211. Essa diferença pode ser explicada pelo aumento da contribuição da estrutura de ressonância III (Figura 1.21) com a complexação, tornando o átomo de carbono da ligação C=N mais blindado.

Tabela 1.9: Deslocamento químico (δ C=N) observado nos espectros de RMN de ^{13}C dos compostos de Zn(II) e Ni(II) e dos ligantes ditiocarbimatos precursores*

Grupos R	δ C=N				
	Ligantes	Ditios de	Tritios de	(2,3)politios	Ditios de
	Ditios** (2a-d)	Zn(II)** (3a-d)	Zn(II) (4a-d)	de Ni(II) (5a-d)	Ni(II) (6a-d)
4-FC ₆ H ₄	-	210.12	211.20	217.71, 207.11	210.83
4-ClC ₆ H ₄	225.02	210.55	211.49	218.02, 207.53	211.28
4-BrC ₆ H ₄	225.50	210.00	211.53	218.03, 207.53	211.28
4-IC ₆ H ₄	225.18	207.17	-	217.91, 207.45	211.20

*Espectros obtidos em água deuterada; **Dados obtidos de AMIM *et al.*, 2011.

Na Tabela 1.9, comparando-se os ditios de Zn(II) (**3a-d**) com os análogos de Ni(II) (**6a-d**), verifica-se um ligeiro aumento de deslocamento do sinal de carbono do grupo C=N dos ditios de Zn(II) (δ 210) para os ditios de Ni(II) (δ 211). Isso indica que o metal Ni(II) está mais fortemente coordenado aos enxofres dos ligantes ditiocarbimato do que o Zn(II). O aumento do δ resultou da diminuição na blindagem sobre o átomo de carbono do C=N, causada pelo deslocamento da densidade eletrônica do ligante para o metal. Como já foi dito, dados de difração de raios-X de compostos de Ni(II) e Zn(II) com ditiocarbimatos mostraram que a distância da ligação Ni-S é menor do que a distância da ligação Zn-S (AMIM *et al.*, 2011).

Da mesma forma que o centro metálico influencia a posição do sinal do átomo de carbono da ligação C=N, a inserção de enxofre também o faz. A inserção de enxofre nos complexos ditios de Zn(II) também provoca o deslocamento da densidade de nuvem eletrônica do ligante para o metal, fazendo com que o sinal referente ao carbono C=N dos tritios de Zn(II) (δ 211) apareça mais desblindados em relação aos dos ditios de Zn(II) (δ 210) (Tabela 1.9).

Os sinais de carbono dos grupos S₃C=N e S₂C=N (Tabela 1.9) foram observados em torno de δ 217 e 207, respectivamente, nos espectros dos compostos **5a-d** contendo os complexos heteroléticos de Ni(II) com tritio e ditiocarbimatos.

As Figuras 1.26 – 1.29 apresentam fragmentos dos espectros dos (2,3)politios de Ni(II). Para o composto **5a** (Figura 1.26) observa-se que os sinais de todos os átomos de carbono apareceram duplicados devido ao acoplamento C-F. Os valores de constante de acoplamento para ligantes ditio e tritiocarbimato são próximos (Tabela 1.8). O sinal em δ 139.02 (d, $J = 3,0$ Hz) denominado **C1(4a)** na Figura 1.26 foi atribuído à presença de impureza do tritio de Zn(II) **4a**. No espectro do composto **4a** esse sinal é observado em δ

138.86 (d, $J_{CF} = 2,3$ Hz). Nos espectros de todos os compostos (2,3)politios aparecem sinais do trítio de Zn(II) precursor.

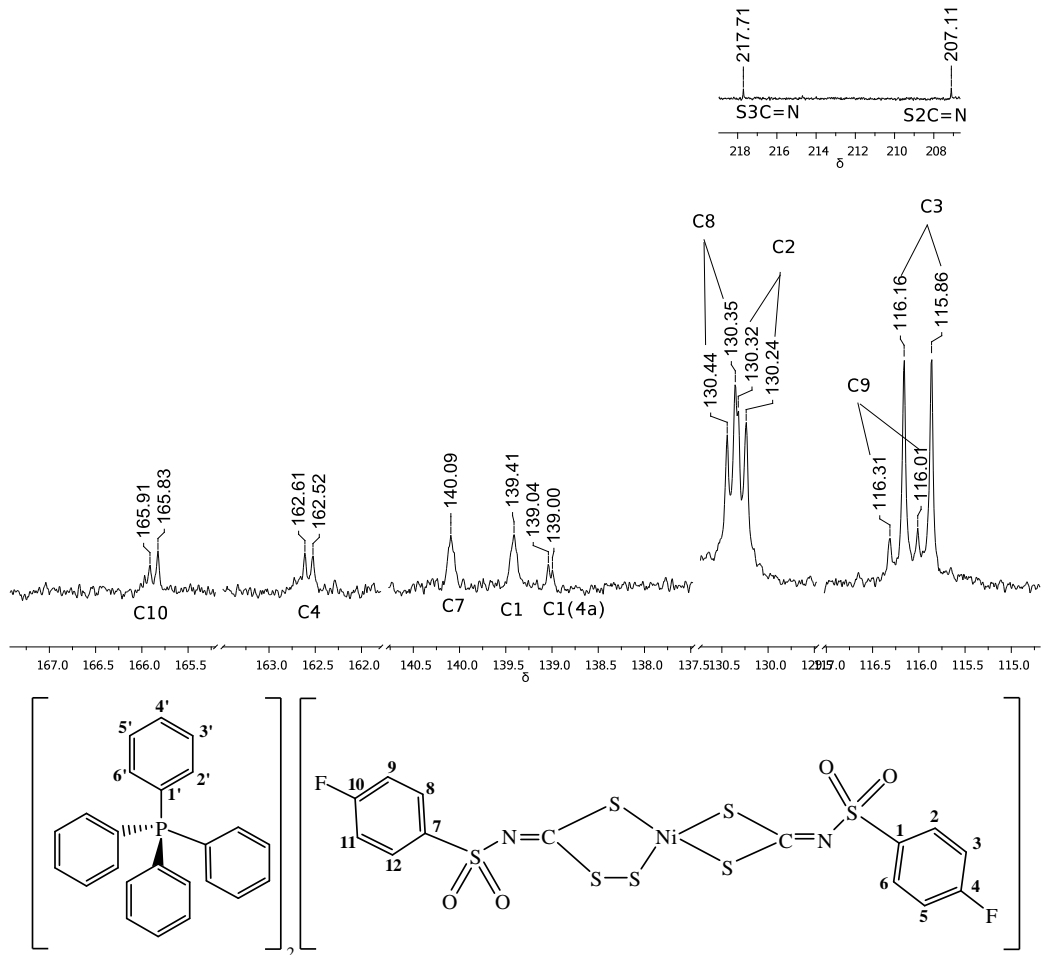


Figura 1.26: Ampliação do espectro de RMN de ^{13}C do composto **5a**.

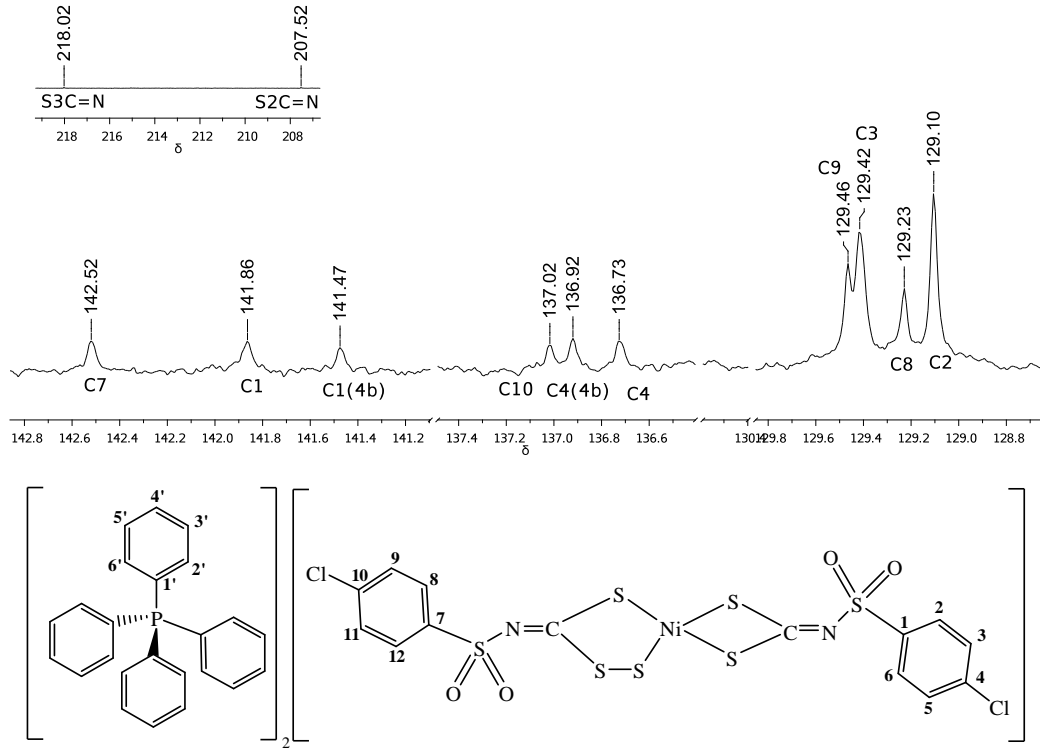


Figura 1.27: Ampliação do espectro de RMN de ^{13}C do composto **5b**.

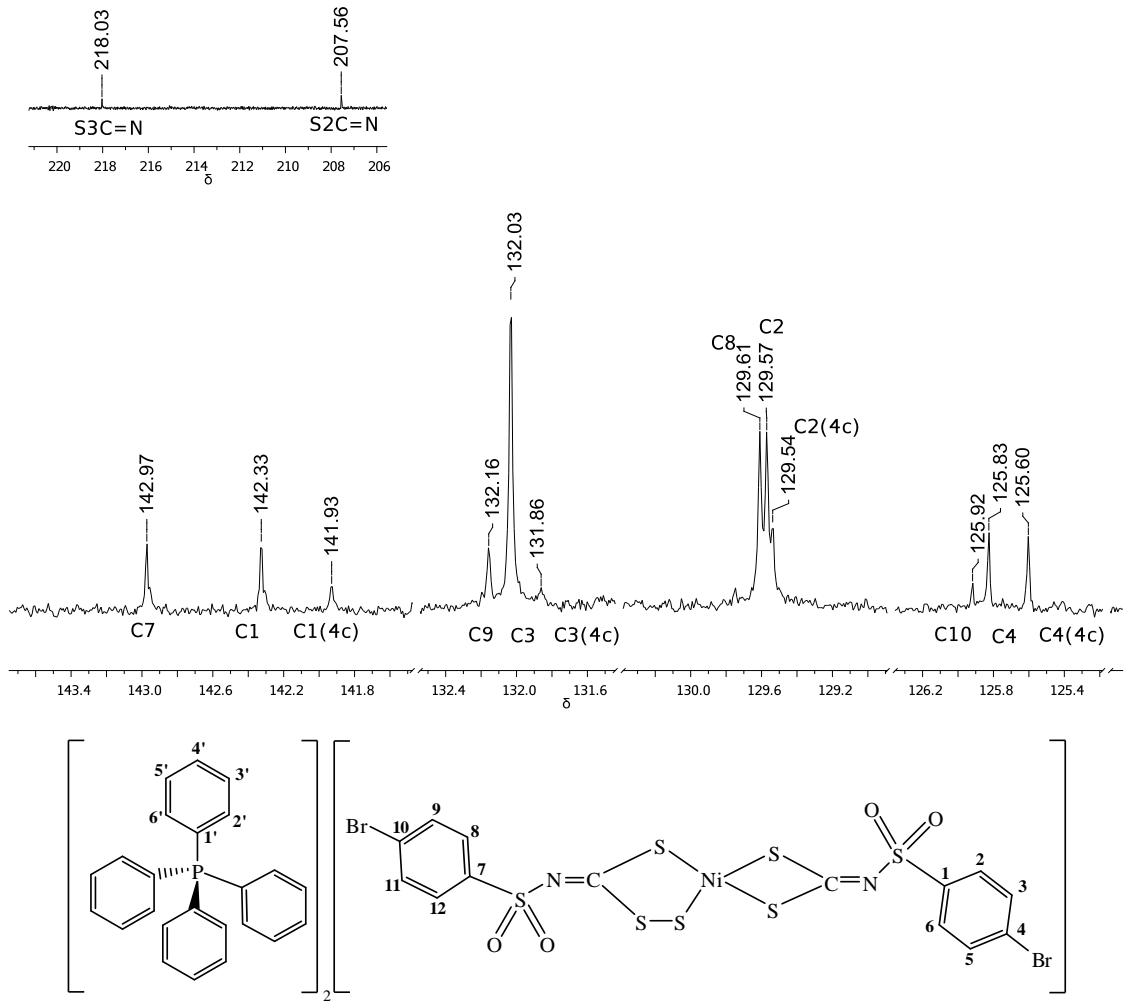


Figura 1.28: Ampliação do espectro de RMN de ^{13}C do composto **5c**.

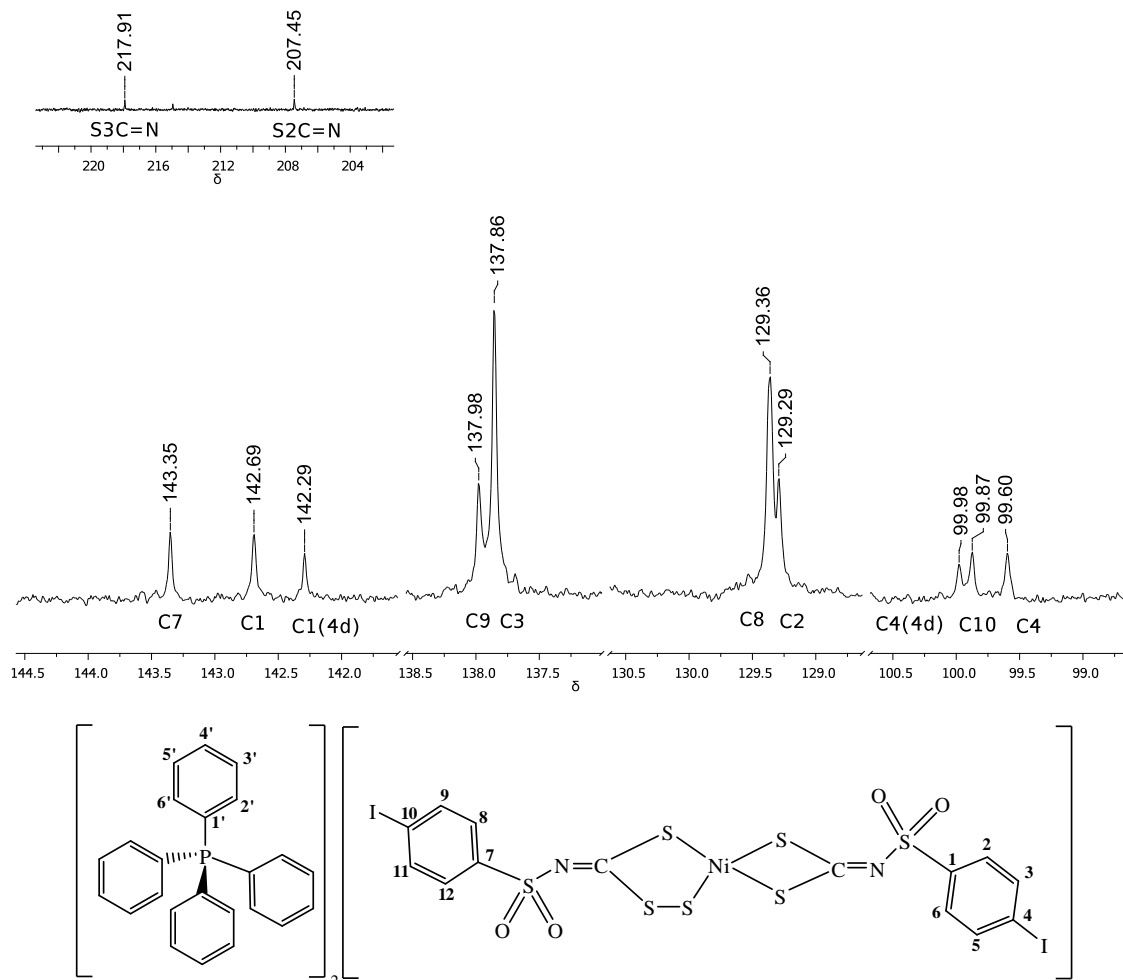


Figura 1.29: Ampliação do espectro de RMN de ^{13}C do composto **5d**.

No espectro do composto **5c** (Figura 1.28) foi possível observar todos os sinais de átomos de carbono aromáticos do tritio de Zn(II) precursor (**4c**) como sinais de impureza: δ 141.93, 131.86, 129.54 e 125.60. No espectro do tritio de Zn(II) precursor esses sinais apareceram em: δ 141.90, 131.08, 130.04 e 125.60.

A presença dos sinais de impurezas provenientes dos tritios de Zn(II) no espectro dos (2,3)politios de Ni(II) está consistente com os valores discrepantes de análise elementar apresentados na Tabela 3.3.

A Tabela 1.10 apresenta os sinais de deslocamento químico observados nos espectros de RMN de ^1H obtidos para os compostos de Zn(II) e Ni(II). Os espectros dos compostos **4a-c** foram obtidos em CDCl_3 e os demais espectros foram obtidos em DMSO-d_6 . Todos os espectros de RMN de ^1H obtidos estão apresentados no Anexo II.

Tabela 1.10: Deslocamento químico / δ e constante de acoplamento (J / Hz) obtidos a partir dos espectros de RMN de ^1H dos compostos de Zn(II) e Ni(II)

Compostos de Zn(II)	Deslocamento químico (δ)	Compostos de Ni(II)	Deslocamento químico (δ)
3a*	7.72 – 7.60 (m, 44H, H2, H6, PPh ₄ ⁺)	6a	7.95 – 7.69 (m, 44H, H2, H6, PPh ₄ ⁺)
	6.88 – 6.80 (m, 4H, H3 e H5)		7.28 – 7.23 (t, $J = 8,4$; 4H, H3 e H5)
3b*	7.85 – 7.56 (m, 44H, H2, H6, PPh ₄ ⁺)	6b	7.95 – 7.70 (m, 44H, H2, H6, PPh ₄ ⁺)
	7.14 (d, $J = 8,5$; 4H, H3, H5)		7.49 (d, $J = 6,0$; 4H, H3, H5)
3c*	7.78 – 7.57 (m, 44H, H2, H6, PPh ₄ ⁺)	6c	7.63 - 7.95
	7.30 (d, $J = 8,0$; 4H, H3,H5)		(m, 48H, H2, H6, H3, H5, PPh ₄ ⁺)
3d*	7.99 – 7.67 (m, 44H, H2, H6 PPh ₄ ⁺)	6d	7.94 – 7.68 (m, 44H, H2, H6, PPh ₄ ⁺)
	7.47 (d, $J = 8,4$; 4H, H3, H5)		7.44 (d, $J = 7,4$; 4H, H3, H5)
4a	7.81 – 7.56 (m, 44H, H2, H6, PPh ₄ ⁺)	5a	7.95 – 7.77 (m, 44H, H2, H6, PPh ₄ ⁺)
	6.89 – 6.80 (m, 4H, H3, H5)		7.44 – 7.59 (m, 4H, H3 e H5)
4b	7.81 – 7.56 (m, 44H, H2, H6, PPh ₄ ⁺)	5b	7.97 – 7.69 (m, 44H, H2, H6, PPh ₄ ⁺)
	7.15 (d, $J = 9,0$; 4H, H3, H5)		7.53 (d, $J = 7,3$; 4H, H3, H5)
4c	7.83 – 7.56 (m, 44H, H2, H6, PPh ₄ ⁺)	5c	7.60 - 7.97
	7.33 (d, $J = 6,0$; 4H, H3, H5)		(m, 48H, H2, H6, H3, H5 PPh ₄ ⁺)
4d	7.97 - 7.69 (m, 44H, H2, H6 e PPh ₄ ⁺)	5d	7.96 – 7.73 (m, 44H, H2, H6, PPh ₄ ⁺)
	7.59 - 7.44 (m, 4H, H3 and H5)		7.49 – 7.44 (m, 4H, H3 e H5)

*Dados retirados de AMIM *et al.*, 2011. As designações **d**, **t** e **m** referem-se à duplete, tripleto e multipleteo, respectivamente.

Nos espectros de RMN de ^1H não foi possível atribuir os sinais de todos os átomos de hidrogênio devido à superposição dos sinais do cátion tetrafenilfosfônio e dos ânions complexos. Esses sinais são observados na região de grupo aromático em torno de δ 8 (SILVERSTEIN *et al.*, 2005). Através dos valores apresentados na Tabela 1.10 percebe-se que não existe uma variação significativa na posição dos sinais dos hidrogênios aromáticos considerando diferentes centros metálicos e ligantes.

Para todos os compostos apresentados na Tabela 1.10, exceto para os compostos **5c** e **6c**, os sinais de integração estão consistentes com a proporção de um complexo aniônico para dois cátions tetrafenilfosfônio. Para os compostos **5c** e **6c** houve total superposição dos sinais de cátions e ânions.

Na Figura 1.30 está apresentada a ampliação do espectro do tritio de Zn(II) **4a** na qual observam-se dois multipletos com as seguintes atribuições: δ 7.56 – 7.90 (m, 44H, H2, H6, PPh₄⁺) e 6.77 – 6.89 (m, 4H, H3 e H5). Normalmente o sinal referente aos hidrogênios H3 e H5 aparece como um duplete resultante do acoplamento H2 – H3 e H6 – H5 ($J_{orto} = 8.0$ Hz) (PAVIA *et al.*, 2009), como pode ser visto na Figura 1.31 para os compostos **4b**, **4c**, **6b** e **6d**.

Para o composto **6a**, derivado do ligante bis(*N*-4-fluorfenilsulfonilditiocarbimato), foi observado um pseudo triploto atribuído aos hidrogênios H3 e H5. Isso ocorre devido ao acoplamento H3-F ($J_{\text{orto}} = 6,0 - 10,0$ Hz) que possui valor de constante de acoplamento bem próximo ao observado para os hidrogênios aromáticos (SILVERSTEIN *et al.*, 2005).

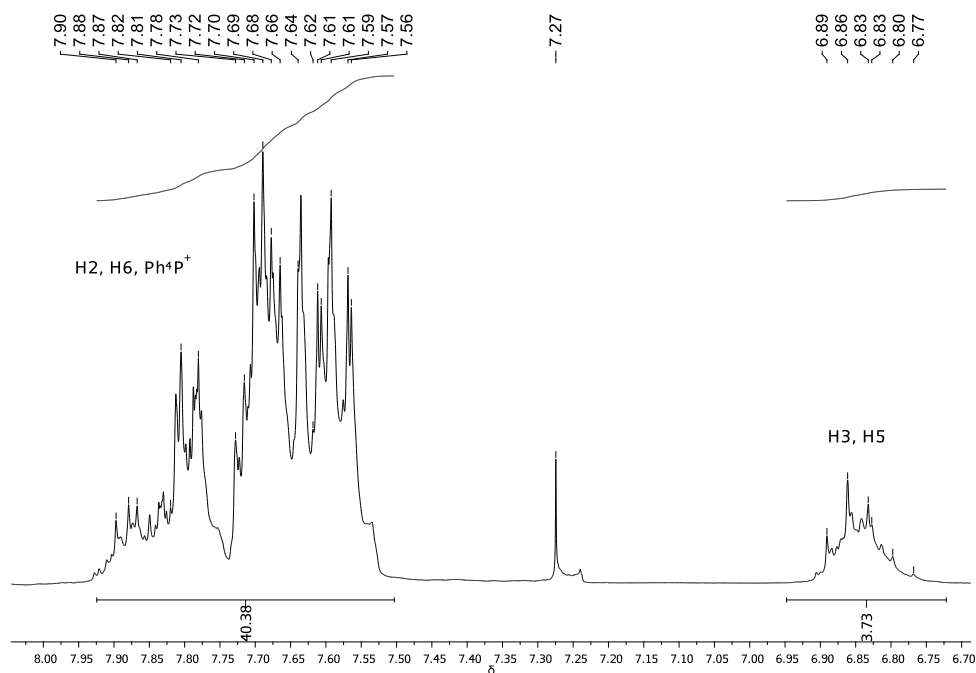


Figura 1.30: Ampliação do espectro de RMN de ^1H do composto **4a**.

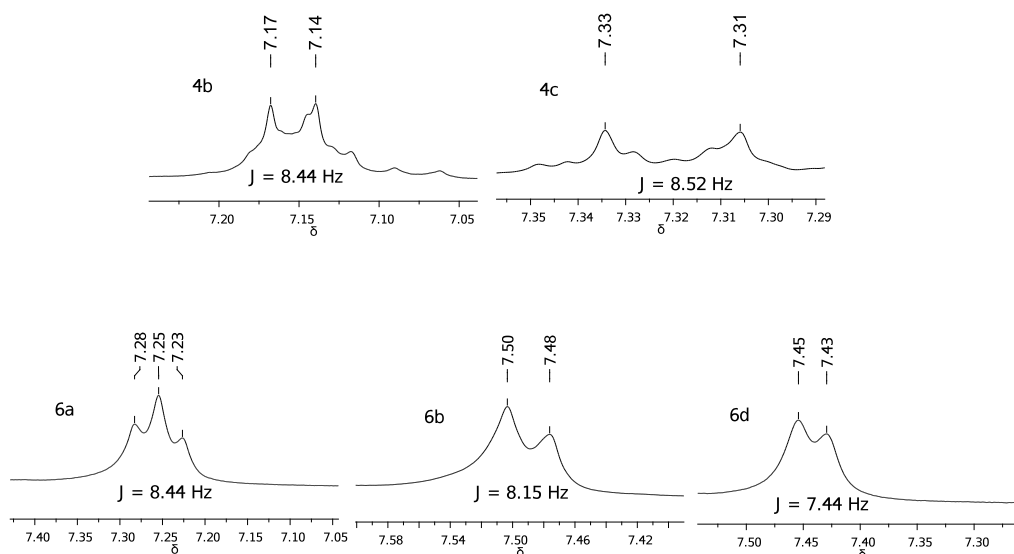


Figura 1.31: Ampliação dos sinais H3 e H5 observados nos espectros de RMN de ^1H de alguns compostos sintetizados

1.3.5. Espectroscopia eletrônica

Nos espectros eletrônicos dos compostos estudados é possível encontrar bandas de absorção devidas a quatro diferentes tipos de transições: $d \rightarrow d$, $L \rightarrow M$, $M \rightarrow L$ e transições intraligantes ($L \rightarrow L^*$).

Os valores máximos de comprimento de onda e coeficientes de absorvidade molar das bandas observadas no espectro eletrônico dos compostos de Ni(II) estão apresentados na Tabela 1.11. As bandas I-V foram observadas nos espectros obtidos a partir da leitura da solução dos compostos em acetonitrila na concentração de $1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. A banda VI foi observada utilizando-se soluções na concentração $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Os espectros eletrônicos obtidos estão apresentados no Anexo III.

Tabela 1.11: Valores de comprimento de onda máximo e coeficiente de absorvidade molar máxima obtidos dos espectros eletrônicos dos compostos de Ni(II)

Compostos	$\lambda_{\text{máx}} / \text{nm} (\epsilon_{\text{máx}} / \text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1})$					
	Banda I $\pi \rightarrow \pi^*$ (C_6H_4)	Banda II $\pi \rightarrow \pi^*$ (NCS e C_6H_4)	Banda III $\pi \rightarrow \pi^*$ (SCS)	Banda IV $n \rightarrow \pi^*$ (S)	Banda V TC	Banda VI $d \rightarrow d$
5^a	198	226	---	328	399	599
	(210349)	(91763)		(35823)	(10288)	(124)
5b	198	226	---	328	399	599
	(208278)	(103148)		(35347)	(10338)	(124)
5c	198	228	---	328	399	599
	(244178)	(110251)		(37951)	(11338)	(114)
5d	196	227	---	328	402	---
	(151731)	(100099)		(38460)	(11353)	
6^a	201	223	256	331	428	614
	(114893)	(88198)	(35450)	(34985)	(8479)	(100)
6b	202	225	257	332	430	610
	(114593)	(88681)	(34839)	(31899)	(7891)	(88)
6c	202	224	257	331	430	611
	(130289)	(101031)	(40600)	(35330)	(8689)	(88)
6d	205	232	258	331	430	611
	(113896)	(91559)	(45048)	(33694)	(8300)	(101)

As bandas abaixo de 300 nm são difíceis de serem atribuídas devido ao fato de o contraíon tetrafenilfosfônio absorver nessa região (Figura 1.32). Compostos aromáticos apresentam duas bandas intensas em torno de 200 e 230 nm que podem ser atribuídas às

transições $\pi \rightarrow \pi^*$ do grupo fenila (TISIPS *et al.*, 1984). Para os compostos em questão essas bandas apareceram em torno de 200 e 225 nm e são referentes aos anéis aromáticos do contraíon tetrafenilfosfônio e do ligante. O cromóforo SO_2 normalmente absorve em torno de 180 - 210 nm, no entanto, não foi possível identificar esta banda devido à sobreposição com as bandas I-IV (OLIVEIRA *et al.*, 1999).

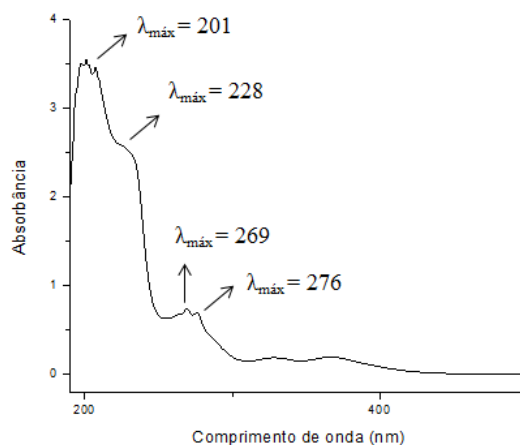


Figura 1.32: Espectro eletrônico obtido para o sal PPh_4Cl (acetonitrila, $C = 1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$)

As bandas II, III e IV são atribuídas às transições intraligantes $L \rightarrow L^*$. As bandas II e III são devidas às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ localizadas nos grupos $\text{N}=\text{CS}$ e SCS . Para os (2,3)polítios de Ni(II) (**5a-d**) não foi possível atribuir um valor de comprimento de onda máximo referente à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ (SCS). A banda IV é referente à transição $n \rightarrow \pi^*$ localizada no átomo de enxofre.

A banda V, em torno de 400 - 430 nm, é atribuída à transferência de carga (TC) entre ligante e metal, $L \rightarrow M$ ou $M \rightarrow L$ (Figura 1.33a). A banda pouco intensa em torno de 600 nm é atribuída à transição d-d dos complexos de Ni(II) (Figura 1.33b). Essa banda geralmente é apresentada por complexos de Ni(II) diamagnéticos que contém o grupo cromóforo NiS_4^{2-} (DINGLE, 1971; OLIVEIRA *et al.*, 2003). A presença dessa banda indica a geometria quadrática em torno dos átomos de Ni(II) , fato que é confirmado pelos dados cristalográficos do composto **6c** que serão apresentados na seção 1.3.6. Não foi possível a obtenção do espectro eletrônico do composto **5d** na concentração $1 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$ devido à sua baixa solubilidade.

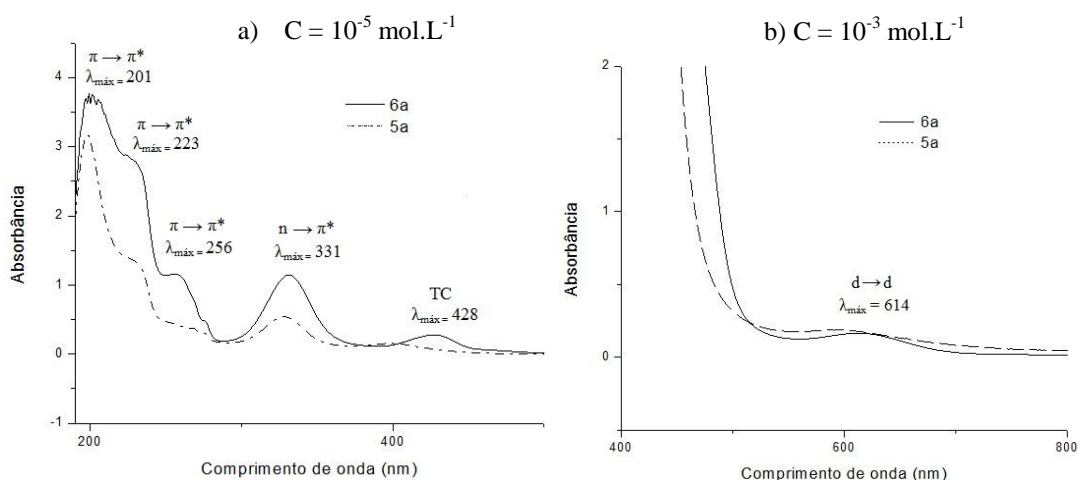


Figura 1.33: Espectros eletrônicos dos compostos **5a** e **6a** nas concentrações: **a)** $1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ e **b)** $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Na Figura 1.33 estão apresentados os espectros eletrônicos dos compostos **5a** e **6a** nas concentrações 10^{-5} e $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Os valores de $\lambda_{\text{m\acute{a}x}}$ apresentados na figura são relativos ao composto **6a**. Através da análise da Tabela 1.12 e da Figura 1.33 observa-se que todas as bandas dos (2,3)polítios de Ni(II) estão deslocadas para menor comprimento de onda em relação às bandas dos ditios de Ni(II). Não foi possível observar nenhuma banda nova referente ao enxofre extra presente na estrutura dos (2,3)polítios de Ni(II).

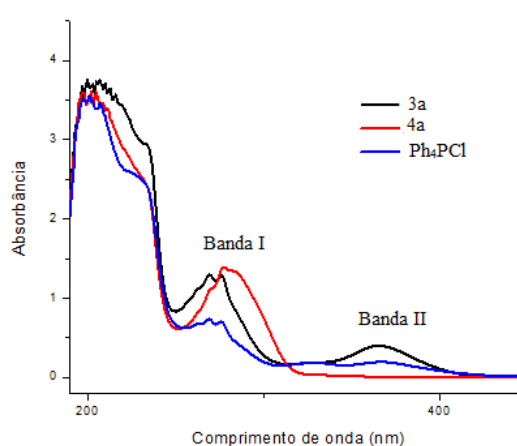
Na Tabela 1.12 estão apresentados os valores máximos de comprimento de onda e coeficiente de absorvidade molar de algumas bandas observadas no espectro eletrônico do sal PPh_4Cl e dos compostos de Zn(II), obtidos utilizando-se soluções em acetonitrila na concentração $1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

As bandas de absorção dos compostos de Zn(II) são de difícil atribuição devido à sobreposição com as bandas do contraíon PPh_4^+ . Nos espectros dos compostos de Zn(II) foi possível destacar uma banda intensa na região de 277 nm, provavelmente devida à transição envolvendo o átomo de enxofre ($\pi \rightarrow \pi^*$ do grupo SCS ou $n \rightarrow \pi^*$ do átomo de enxofre). Apesar de essas transições absorverem na mesma região de absorção do contraíon PPh_4^+ foi possível destacá-las pelo aumento de intensidade observado (Tabela 1.12).

Tabela 1.12: Valores máximos de comprimento de onda e coeficiente de absorvidade molar obtidos dos espectros eletrônicos do sal PPh₄Cl e dos compostos de Zn(II)

Compostos	$\lambda_{\text{máx}} / \text{nm}$ ($\epsilon_{\text{máx}} / \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)	
	Banda I [$\pi \rightarrow \pi^*$ (SCS) e $n \rightarrow \pi^*$ (S)]	Banda II (TC)
PPh ₄ Cl	270 (13591); 276 (13193)	---
3a	277 (40708)	---
3b	277 (38370)	---
3c	277 (36839)	---
3d	277 (29007)	---
4a	269 (28061); 276 (27896)	366 (8609)
4b	269 (27879); 276 (27857)	367 (8547)
4c	269 (28379); 276 (28264)	367 (8367)
4d	269 (32375); 276 (31539)	367 (8568)

Na Figura 1.34 estão apresentados os espectros eletrônicos do ditio de Zn(II) (**3a**) e do tritio de Zn(II) (**4a**). No espectro do tritio de Zn(II) é possível observar uma banda na região de 330 - 430 nm que não estava presente no espectro do ditio de Zn(II). Essa banda é atribuída à transferência de carga entre ligante e metal, L→M ou M→L. A presença dessa banda nova está intrinsecamente relacionada com a mudança de coloração dos ditios de Zn(II) que são brancos para os tritios de Zn(II) que são amarelos, uma vez que a região de 400 – 750 nm no espectro eletromagnético corresponde à região do visível.

**Figura 1.34:** Espectros eletrônicos dos compostos **3a**, **4a** e do sal PPh₄Cl ($C = 1 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

1.3.6. Medidas de condutividade molar

As medidas condutimétricas foram realizadas a partir da leitura das soluções dos compostos em acetonitrila na concentração $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. As análises foram realizadas à temperatura ambiente. Os valores de condutividade molar dos compostos estão apresentados na Tabela 1.13.

Tabela 1.13: Condutividade molar ($\Lambda_M/\text{ohm}^{-1}.\text{mol}^{-1}.\text{cm}^2$) dos compostos de Zn(II) e Ni(II)

Composto	Λ_M	Composto	Λ_M	Composto	Λ_M	Composto	Λ_M
3a	228	4a	222	6a	214	5a	214
3b	205	4b	208	6b	224	5b	201
3c	214	4c	211	6c	209	5c	199

Quanto maior o número de íons maior a condutividade molar da solução. De acordo com os dados disponíveis na literatura os valores obtidos para a condutividade $\Lambda_M(\text{ohm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2)$ de compostos de coordenação em soluções de acetonitrila e suas respectivas proporções iônicas nas condições em que o experimento foi realizado são: 120 – 160 (1:1), 220 – 300 (2:1), 340 – 420 (3:1) e 500 (4:1) (GEARY, 1971).

Os valores de condutividade molar apresentados na Tabela 1.13 estão consistentes com a estrutura proposta para os compostos de Zn(II) e Ni(II) confirmando a proporção de dois cátions tetrafenilfosfônio para um ânion complexo ditio ou tritio carbimato metálico.

Para os compostos contendo o grupo R = 4-IC₆H₄ (**3d**, **4d**, **5d** e **6d**) não foi possível realizar a medida de condutividade molar devido à baixa solubilidade desses compostos em acetonitrila.

1.3.7. Massa exata

No espectro de massas o íon mais abundante formado é denominado de pico base. A intensidade do pico base é equivalente a 100% e a intensidade dos demais picos é calculada a partir dessa porcentagem, sendo então denominada intensidade relativa. O pico do íon molecular (modo negativo) é denominado M⁻ e, normalmente, apresenta o maior valor de m/z do espectro de massa (PÁVIA, 2009). Os espectros de massa dos compostos analisados foram obtidos a partir de soluções em acetonitrila. A técnica utilizada para a obtenção dos espectros foi Ionização por Eletrospray (Eletrospray Ionization – ESI). Os dados de massa exata

apresentados na Tabela 1.14 são referentes aos ânions complexos de Zn(II) e Ni(II) com o ligantes ditio e tritiocarbimatos.

Tabela 1.14: Valores de m/z (modo negativo) obtidos do espectro de massa dos ânions complexos de Zn(II) e Ni(II) com ligantes ditio e tritiocarbimato

Composto	m/z (teo.)	m/z M^- (exp.)	I^r / %	Erro % / ppm
4a	312,8755	312,8809	100	17,2593
4b	328,8459	328,8520	53	18,5497
4c	372,7954	372,8015	26	16,3629
4d	420,7816	420,7873	88	13,5462
5a	293,8926	293,8969	100	14,8013
5b	309,8630	309,8685	72	17,7498
5c	353,8125	353,8165	35	11,4467
5d	401,7986	401,8054	100	16,9239

I^r refere-se à intensidade relativa; Os termos **teo.** e **exp.** referem-se aos valores de m/z teóricos e experimentais, respectivamente.

Os resultados contidos na Tabela 1.14 estão de acordo com as estruturas propostas para os compostos sintetizados. Observa-se que para os compostos **4a**, **5a** e **5d** o pico do íon molecular M^- é também o pico base. Os valores de erro percentual estão dentro do limite do valor aceitável de 20 ppm. Na Figura 1.35 está apresentado o espectro de massa (modo negativo) do composto **5a**. Os outros espectros obtidos podem ser vistos no Anexo IV.

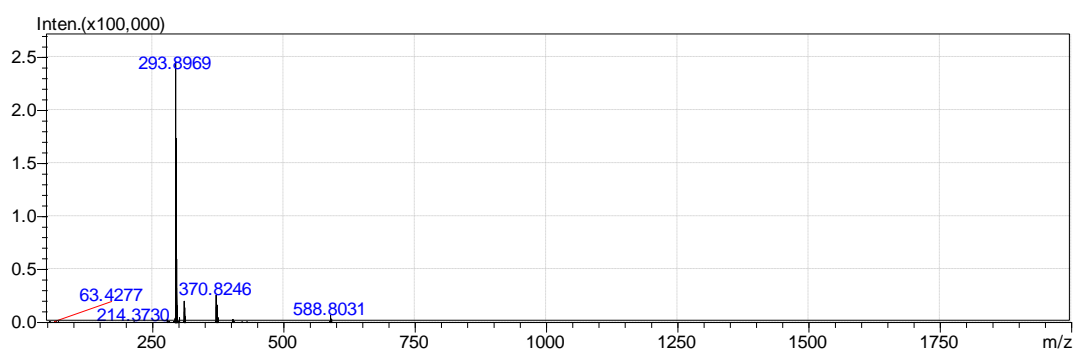


Figura 1.35: Espectro de massa (modo negativo) do composto **5a**.

1.3.8. Difração de raios-X

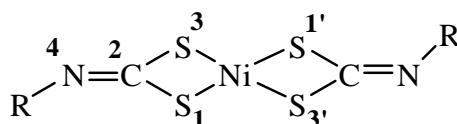
Estruturas cristalográficas dos compostos **5b**, **5c** e **6c** foram determinadas por difração de raios-X. No entanto, os dados cristalográficos dos compostos **5b** e **5c** ainda não foram completamente interpretados pelo cristalógrafo. Cristais verdes do composto **6c** foram obtidos a partir da evaporação lenta, à temperatura ambiente, de sua solução em acetonitrila.

Os dados de difração de raios-X para o composto **6b** já foram descritos na literatura (HUMMEL & KORN, 1989b).

A Tabela 1.15 apresenta as distâncias e ângulos de ligação e na Figura 1.36 está apresentada a estrutura molecular obtida através dos experimentos de difração de raios-X para o composto **6c**.

Tabela 1.15: Distâncias / Å e ângulos de ligação / ° obtidos nos experimentos de difração de raios-X

Distâncias / Å		Ângulos / °	
Ni-S(1)	2.1903(5)	S(1')-Ni-S(1)	180.0
Ni-S(3)	2.2053(5)	S(3)-Ni-S(3')	180.000(1)
Ni-S(1')	2.1903(5)	S(1)-Ni-S(3)	78.942(19)
Ni-S(3')	2.2053(5)	S(1')-Ni-S(3')	78.943(19)
S(1)-C(2)	1.7285(18)	S(1')-Ni-S(3)	101.057(19)
S(3)-C(2)	1.730(2)	S(1)-Ni-S(3')	101.057(19)
C(2)-N(4)	1.307(2)		



As distâncias interatômicas e ângulos de ligação apresentados na Tabela 1.15 estão de acordo com resultados obtidos para o composto **6b** e por ânion complexos ditiocarbimatos de Ni(II) análogos, isolados na forma de sais de tetrabutylamônio (OLIVEIRA *et al.*, 2003; FRANCA, *et al.*, 2006; ALVES *et al.*, 2009). A estrutura molecular para o composto **6b** foi proposta com duas águas de hidratação e os dados cristalográficos do composto **6c** aponta apenas uma água de hidratação (Figura 1.36).

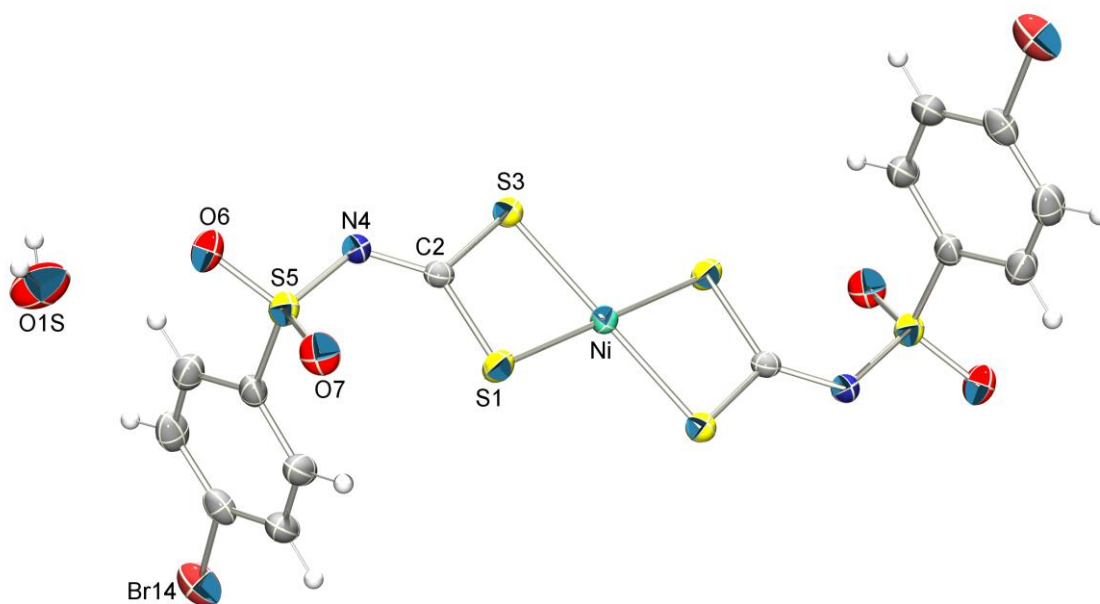


Figura 1.36: Estrutura cristalográfica do composto **6c**.

De acordo com os dados de difração de raios-X o átomo de níquel se encontra coordenado por dois ligantes *N*-4-bromofenilsulfonilditiocarbimato, através dos quatro átomos de enxofre, formando uma estrutura quadrática, que pode ser confirmada pela soma dos ângulos formados pelas ligações S-M-S ($78.942 + 78.942 + 101.057 + 101.057$), resultando num total de 360° . As distâncias das ligações Ni-S para o composto **6c** são 2,1903(5) e 2,2053(5) Å, valores bem próximos às distâncias das ligações Ni-S do composto $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{Ni}(4\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$, 2,201(3) e 2,211(2) Å (OLIVEIRA *et al.*, 2003). O ângulo da ligação S(1)-C-S(3) (78.942°) possui a mesma dimensão do ângulo da ligação S(1')-C-S(3'), ao contrário do composto $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{Ni}(4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$, no qual o ângulo S(1)-C-S(3) (77.7°) é significativamente menor do que o ângulo S(1')-C-S(3') (79.6°) (ALVES *et al.*, 2009).

As ligações C(2)-S(1) e C(2)-S(3) possuem o mesmo valor de comprimento de ligação (1,73 Å) mostrando que o átomo de níquel se coordena de maneira simétrica aos dois átomos de enxofre. O comprimento da ligação C(2)-N(4) apresenta valor característico de ligação C=N, 1,307 Å, sendo este menor do que aquele apresentado para ligantes ditiocarbimatos de potássio (1,35 Å), confirmando mais uma vez a ocorrência da complexação. Os valores do comprimento da ligação C=N para os ditiocarbimatos de potássio $\text{K}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)$, $\text{K}_2(4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)$ e $\text{K}_2(4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)$ são 1,342(9), 1,354(5) e 1,351(2) Å, respectivamente (HUMMEL & KORN, 1989a; AMIM *et al.*, 2008).

Os dados de difração de raios-X estão consistentes com a estrutura proposta para o composto **6c** e com os dados apresentados pelas espectroscopias: vibracional e de ressonância magnética nuclear. As estruturas moleculares dos compostos **6a** e **6d** foram consideradas similares à estrutura obtida para o composto **6c**. As Tabelas com os demais parâmetros obtidos pelo experimento de difração de raios-X para o composto **6c** encontram-se no Anexo V.

Nas Figuras 1.37 e 1.38 estão apresentadas as estruturas obtidas através dos experimentos de raios-X para os compostos **5b** e **5c**. Esses dados indicam que, de fato, esses compostos apresentam um grupo ditio e um grupo tritioarbimato em suas estruturas.

Ainda estão sendo realizados os cálculos para refinamento dos dados de difração de raios-X.

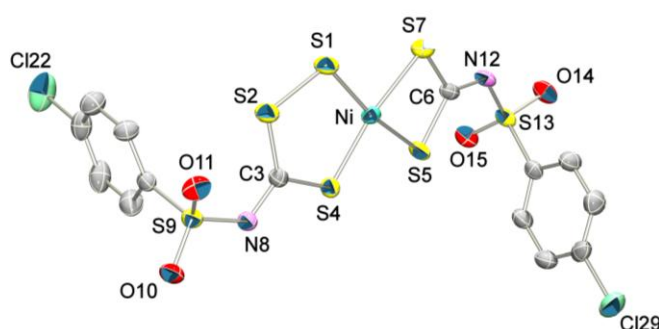


Figura 1.37: Estrutura cristalográfica do composto **5b**

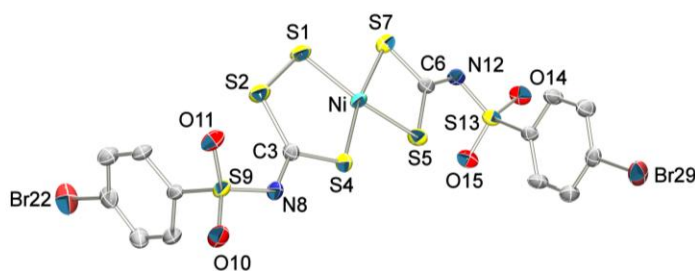


Figura 1.38: Estrutura cristalográfica do composto **5c**.

1.4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho foram sintetizados dezesseis compostos contendo ânions complexos derivados de ligantes ditio e tritiocarbimatos, isolados na forma de sais de tetrafenilfosfônio. Os compostos bis(*N-R*-sulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrafenilfosfônio (**3a-d**) já foram descritos na literatura (AMIM *et al.*, 2011). Dos compostos análogos de Ni(II), bis(*N-R*-sulfonilditiocarbimato)níquelato(II) de tetrafenilfosfônio (**6a-d**), apenas o composto **6b** não é inédito (HUMMEL & KORN, 1989b). Foram sintetizados quatro compostos inéditos de Zn(II) contendo ligantes tritiocarbimatos, os bis(*N-R*-sulfoniltritiocarbimato)zincato(II) de tetrafenilfosfônio (**4a-d**), e quatro compostos heteroléticos inéditos de Ni(II) contendo ânions complexos, os (*N-R*-sulfonilditiocarbimato)(*N-R*-sulfoniltritiocarbimato)níquelato(II) (**5a-d**).

Os dados de espectroscopia vibracional estão consistentes com a formação de complexos nos quais o centro metálico se coordena via dois átomos de enxofre de cada ligante. Todos os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C obtidos para os compostos exibiram os sinais característicos dos ligantes ditio ou tritiocarbimatos e do contraíon tetrafenilfosfônio, estando as integrais dos sinais de ^1H em boa concordância com as estruturas propostas baseadas na proporção 2:1 contraíon / complexo aniônico. Essa proporção é reforçada por dados obtidos de condutividade molar, cujos valores encontram-se dentro da faixa esperada para complexos 2:1 em soluções de acetonitrila. Os espectros eletrônicos dos compostos de Ni(II) mostram a banda de transição d-d esperada para complexos de Ni(II) diamagnéticos que contêm o grupo cromóforo NiS_4^{2-} .

Todos os dados obtidos evidenciam a formação de compostos contendo politiocarbimatos de Zn(II) e Ni(II). Para os tritios de Zn(II) (**4a-d**) chegou-se à conclusão de que houve a inserção de dois átomos de enxofre formando diânions simétricos contendo dois anéis de cinco membros. Essa estrutura está em concordância com a presença de uma banda nova nos espectros eletrônicos dos tritios de Zn(II) (**4a-d**) que não estava presente nos ditios de Zn(II) precursores (**3a-d**). Já para os (2,3)politios de Ni(II) (**5a-d**) houve a perda de um átomo de enxofre durante a reação de troca metálica formando uma estrutura assimétrica contendo um anel quelato de cinco membros e outro de quatro membros. Os dados obtidos pelos experimentos de difração de raios-X confirmaram as estruturas propostas para os compostos de Ni(II). Na estrutura do ditio de Ni(II) **6c** o metal se encontra coordenado pelos

átomos de enxofre do ligante ditiocarbimato formando uma geometria quadrática. Para os (2,3)politios de Ni(II) **5b** e **5c** a estrutura determinada por difração de raios-X está consistente com a formação dos complexos heteroléticos. Os valores de massas exatas para os compostos de Zn(II) e Ni(II) ricos em enxofre corroboram as estruturas propostas, sendo que, em alguns casos, o pico base é equivalente ao pico do íon molecular. Para uma melhor compreensão das estruturas propostas para os compostos de Ni(II) ricos em enxofre seria necessária a determinação dos valores de distância e ângulo de ligação obtidos por meio dos experimentos de raios-X. Para os tritios de Zn(II) seria interessante a obtenção de cristais apropriados para a difração de raios-X.

CAPÍTULO 2: AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE DOS COMPOSTOS DE ZINCO(II) E NÍQUEL(II) COMO ACELERADORES DA VULCANIZAÇÃO DA BORRACHA NATURAL

2.1. INTRODUÇÃO

A borracha natural é um polímero obtido da seiva (látex) da seringueira (*Hevea brasilienses*). O látex é constituído principalmente do hidrocarboneto metilbuta-1,3-dieno (C₅H₈) comercialmente conhecido como isopreno, o monômero da borracha. A borracha natural é um polímero chamado poliisopropeno. As unidades monoméricas da borracha são ligadas formando uma configuração *cis*. As propriedades da borracha natural, tais como elasticidade e deformação, resultam da regularidade micro-estrutural desse polímero. A Figura 2.1 mostra a unidade repetitiva da borracha (KOWALSKI, 2006).

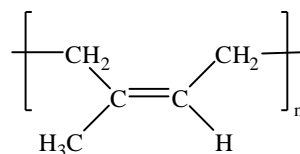


Figura 2.1: Unidade repetitiva do *cis*-1,4-poliisopropeno.

Os índios americanos foram os primeiros a descobrirem e fazerem uso da borracha natural. Eles a utilizavam para jogar bola, fazer roupas impermeáveis, produzir botinas e vasilhames flexíveis. No entanto, os artefatos de borracha utilizados eram bem primitivos e apresentavam dois problemas: quando submetidos ao calor se tornavam moles e pegajosos, e quando submetidos a baixas temperaturas tornavam-se progressivamente duros e rígidos. Além disso, após um determinado tempo de uso essa borracha tornava-se mal-cheirosa (COSTA *et al.*, 2003).

Em torno de 1800 os problemas relacionados à borracha natural começaram a ser resolvidos a partir da descoberta do processo de vulcanização que melhora as propriedades da borracha tornando-a mais flexível e elástica (COSTA *et al.*, 2003).

A borracha vulcanizada é uma das chaves da tecnologia moderna. Os materiais vulcanizados são conhecidos como elastômeros. O processo de vulcanização envolve o aquecimento da borracha natural juntamente com enxofre formando uma rede tridimensional de ligações cruzadas (ligações sulfídicas) entre as cadeias poliméricas (Figura 2.2). O material vulcanizado possui a característica de voltar ao seu estado original após sofrer uma deformação imposta mecanicamente (CORAN, 1989).



Figura 2.2: Formação de redes sulfídicas entre duas cadeias poliméricas adjacentes.

Apesar de o processo de vulcanização poder ser alcançado por outras técnicas tal como a reação da borracha com óxidos metálicos ou peróxidos, o método de vulcanização com enxofre é o mais conhecido por fornecer borrachas com excelentes propriedades mecânicas (NIEUWENHUIZEN, 2001). Quando o processo de formação de ligações cruzadas em borrachas envolve compostos de enxofre o processo é chamado de vulcanização. Por outro lado, quando as ligações cruzadas são formadas por meio da reação da borracha com outras substâncias diferentes de enxofre, utiliza-se a denominação genérica de cura (AKIBA & HASHIM, 1997).

No entanto, na vulcanização processada apenas com enxofre o processo era dispendioso pela grande quantidade de enxofre gasto e tempos de cura longos, tornando-se assim desinteressante comercialmente (AKIBA & HASHIM, 1997). No início do século XX começaram a serem descobertos os aceleradores orgânicos, os quais reduzem o tempo de vulcanização através do aumento da velocidade da reação entre o enxofre e a borracha e reduzem a quantidade de enxofre necessária para a realização do processo (CORAN, 1989). Os aceleradores comerciais mais importantes podem ser divididos em três classes principais: ditiocarbamatos (ZDMC), tiazóis (TMTD) e tiurans (MBTS) (Figura 2.3).

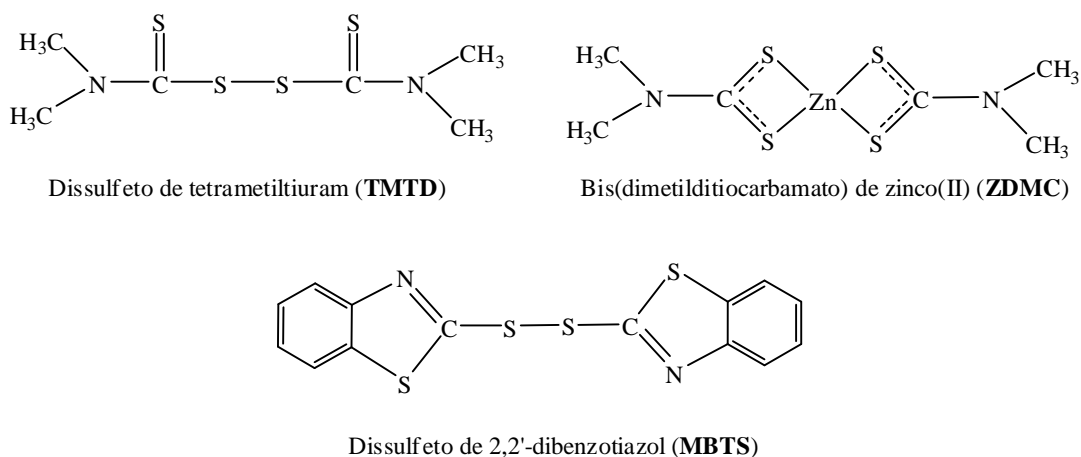


Figura 2.3: Aceleradores do tipo ditiocarbamato (ZDMC), tiazóis (TMTD) e tiurans (MBTS).

Os ditiocarbamatos de zinco(II) surgiram da necessidade de moderar a velocidade de aceleração dos ditiocarbamatos que são conhecidos como ultra-aceleradores devido a sua propriedade de aceleração extremamente rápida. Mas devido ao fato desse sal também reagir de maneira rápida para a maioria das finalidades, as explorações adicionais resultaram no desenvolvimento de sulfetos de tiuram (Figura 2.3) (NIEUWENHUIZEN *et al.*, 1997).

Na mesma época do desenvolvimento dos aceleradores orgânicos também foram desenvolvidos os ativadores do sistema. As principais funções dos ativadores são: facilitar a abertura do anel contendo átomos de enxofre para formar íons polissulfídicos e aumentar a concentração de complexos de zinco aceleradores solúveis os quais são responsáveis por diversas etapas do processo (AKIBA & HASHIM, 1997). O óxido de zinco, por exemplo, é um ativador utilizado para reduzir o tempo de vulcanização e juntamente com ácidos graxos, tal como o ácido esteárico, facilita a solubilidade do zinco no sistema. Essa combinação aumenta a taxa e extensão das ligações cruzadas e conseqüentemente altera as propriedades físicas do produto (NIEUWENHUIZEN *et al.*, 1997).

Apesar do constante avanço alcançado na tecnologia de vulcanização da borracha baseada em um sistema enxofre/acelerador, o mecanismo envolvido nesse processo ainda não está completamente esclarecido. Vários estudos realizados por Nieuwenhuizen e colaboradores na década de 90 foram feitos no sentido de esclarecer esses mecanismos. Desde então, tem sido aceito que a vulcanização passa por estágios conforme é mostrado na Figura 2.4.

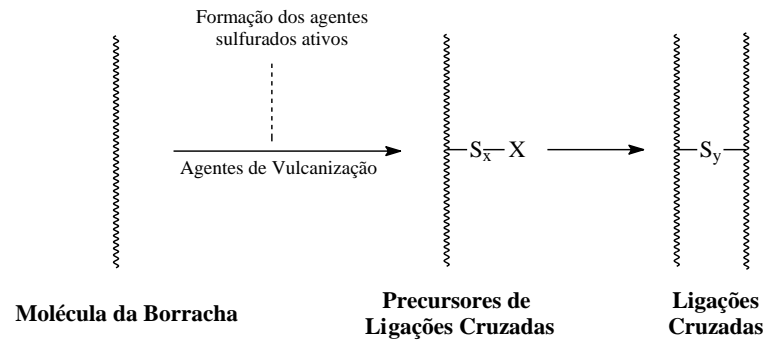


Figura 2.4: Etapas do processo de formação das ligações cruzadas. Adaptada de NIEUWENHUIZEN *et al.*, 2001.

O processo de vulcanização pode ser dividido em três etapas. Primeiramente os ingredientes de vulcanização, também chamados de curativos, são misturados com o polímero da borracha. Nessa primeira etapa, que ocorre sob aquecimento (em torno de 140°C), os aceleradores de vulcanização reagem com enxofre formando os agentes sulfurantes ativos, que nada mais são do que os aceleradores acrescidos de um ou mais átomos de enxofre. Os agentes sulfurantes ativos reagem com a molécula do polímero levando à formação dos precursores de ligação cruzada, que consistem em parte da molécula do acelerador ligada à cadeia do polímero. A última etapa consiste na transformação dos precursores de ligação cruzada em ligações cruzadas de enxofre, que são os polissulfetos (NIEUWENHUIZEN *et al.*, 1997).

Os estudos de mecanismos foram extensivamente realizados para os aceleradores do tipo tiurans, tiazóis e ditiocarbamatos. Para os aceleradores dialquilcarbamatos de zinco(II) (ZDACs), por exemplo, os estudos mostraram que estes funcionam como catalisadores homogêneos em três estágios importantes da vulcanização: formação, degradação e dessulfuração (ou encurtamento das ligações cruzadas) (NIEUWENHUIZEN *et al.*, 1998a, 1998b, 1998c e 1999a).

Dentre os ZDACs o bis(dimetilditiocarbamato) de zinco(II) (ZDMC) é o mais utilizado nas misturas para vulcanização. Este pode ser adicionado como acelerador diretamente na mistura ou então, este é formado durante a vulcanização com TMTD/ZnO (NIEUWENHUIZEN *et al.*, 1998a). A ação do ZDMC envolve a formação de um complexo politiocarbamato de zinco(II) que reage com a borracha formando o precursor de ligação cruzada, ácido ditiocarbâmico e sulfeto de zinco, como mostrado na Figura 2.5. A formação dos politiocarbamatos de zinco(II) pode ocorrer através da inserção simétrica de dois átomos de enxofre ao ZDMC originando o bis(dimetiltritiocabamato) de zinco(II) (3/3 ZDMC). Ou então, como mostrado na Figura 2.5, através da inserção não simétrica dos dois átomos de

enxofre, fornecendo o (dimetilditiocarbamato)(dimetiltetratiocarbamato) de zinco(II) (2/4 ZDMC). Sendo esta, ligeiramente mais favorável (10 KJ.mol^{-1}) do que a inserção simétrica (NIEUWENHUIZEN *et al.*, 1998d e 1999b).

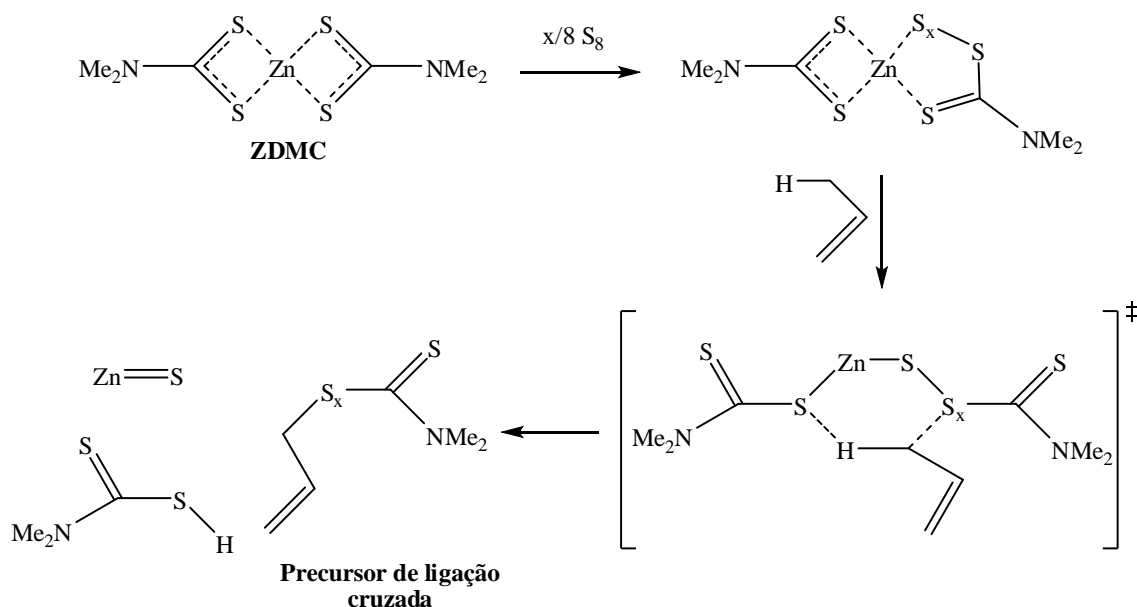


Figura 2.5: Mecanismo sugerido para a formação de complexos politiocarbamatos de zinco(II) a partir do ZDMC e enxofre.

Apesar das grandes vantagens na utilização de aceleradores para a vulcanização da borracha, como a redução no tempo de cura e a melhora nas propriedades do material, o uso destes compostos pode ser prejudicial à saúde humana. Resíduos de ditiocarbamatos de zinco(II) e seus produtos de degradação, tiuran e tiouréia, são comumente encontrados em produtos do látex, principalmente materiais cirúrgicos (luvas e cateteres) e preservativos (TINKLER *et al.*, 1998).

Um estudo realizado em 1998 utilizando principalmente luvas de exame e luvas cirúrgicas investigou o potencial carcinogênico e genotóxico do ZDMC e ZDEC (bis(dietilditiocarbamato) de zinco(II)). Os resultados obtidos indicaram que ambos aceleradores apresentaram um alto efeito genotóxico, sendo que o ZDMC foi considerado potencial agente cancerígeno (TINKLER *et al.*, 1998).

Aceleradores derivados de aminas secundárias, tal como os ditiocarbamatos, podem sofrer decomposição formando aminas secundárias que por sua vez reagem com óxido nítrico gerando *N*-nitrosaminas carcinogênicas (TRAVAS-SEJDIC *et al.*, 1996).

Uma das maneiras para sanar esse problema é a eliminação de aceleradores a base de aminas secundárias. Desta forma, torna-se ainda mais relevante a pesquisa envolvendo

compostos derivados de sulfonamidas que forneçam artefatos com propriedades semelhantes ou melhores do que aqueles obtidos com o uso de ditiocarbamatos, e que, não produzam *N*-nitrosaminas. Uma ideia é a substituição dos aceleradores contendo ligantes ditiocarbamatos por aceleradores contendo o grupo ditiocarbimato, que por serem derivados de aminas primárias não produzem nitrosaminas estáveis.

Em um trabalho de doutorado realizado por Mendes (2011) foram feitas determinações de nitrosaminas em amostras de borracha nitrílica vulcanizada com os aceleradores do tipo ditiocarbamato (ZDMC) e ditiocarbimato (ZNIBU). Os resultados mostraram que a composição vulcanizada com o acelerador comercial ZDMC apresentou níveis detectáveis de *N*-nitrosamina. Como era de se esperar, os resultados obtidos para as análises realizadas com a amostra vulcanizada com ZNIBU não apontaram a presença de *N*-nitrosamina.

Outra vantagem apresentada por composto contendo o ligante ditiocarbimato, tal como o complexo bis(ditiocarbimato)zinco(II) de fórmula geral $[\text{Zn}(\text{R}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$, é que são espécies aniônicas. Segundo McClaverty (1980) e colaboradores o sistema de vulcanização com enxofre é facilitado na presença de espécies aniônicas. Levando em consideração essas características dos complexos $[\text{Zn}(\text{R}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$ torna-se possível o aumento da atividade vulcanizadora por meio da modificação da solubilidade dos sais complexos com o uso de diferentes cátions ou diferentes grupos R (MARIANO *et al.*, 2007).

Outra proposta é a utilização de ânions complexos contendo ligantes tritiocarbimatos, tal como bis(tritiocarbimato)zinco(II) de fórmula geral $[\text{Zn}(\text{R}_2\text{N}=\text{CS}_3)_2]^{2-}$, que possuem as mesmas características citadas para os compostos contendo ligantes ditiocarbimatos. Além disso, como já foi dito, os complexos tritiocarbimatos de Zn(II) são formados durante a vulcanização e são responsáveis por mediar as reações de troca de enxofre que ocorrem durante este processo. Portanto, o estudo da atividade vulcanizadora dos tritiocarbimatos de zinco(II) torna-se interessante.

Nos últimos anos sais contendo complexos aniônicos ditio e tritiocarbimatos de zinco(II) e níquel(II), de fórmula geral $(\text{A})_2[\text{M}(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_n)_2]$, têm sido estudados. Compostos com diversos grupos R (alquilas e fenilas monosubstituídas com os halogênios F, Cl, Br e I) e diferentes contraíons (tetrabutylamônio e tetrafenilfosfônio) têm sido testados a fim de verificar a influência dessas mudanças estruturais na atividade desses novos compostos como aceleradores na vulcanização da borracha natural (MARIANO *et al.*, 2007; CUNHA *et al.*, 2012)

Características do Processo de Vulcanização da Borracha Natural e Propriedades do Material Vulcanizado

O desenvolvimento do Reômetro de Disco Oscilatório foi o início da vulcometria moderna, tornando-se prática padrão na indústria. Este é utilizado para medir as características do processo de vulcanização que são dadas pelos parâmetros reométricos. Para tanto, a borracha é colocada em um disco de metal aquecido que oscila senoidalmente no seu plano em torno do seu eixo. A vulcanização é medida pelo aumento do torque requerido para manter uma dada amplitude (graus de arco) de oscilação a uma dada temperatura. O aumento do torque durante a vulcanização é diretamente proporcional ao número de reticulações (ligações cruzadas) formadas por unidade de volume de borracha. O gráfico reométrico (ou curva reométrica) é obtido pelo registro do torque em função do tempo (CORAN, 1989). A curva reométrica mostrada Figura 2.6 fornece uma imagem da cinética da formação de ligações cruzadas.

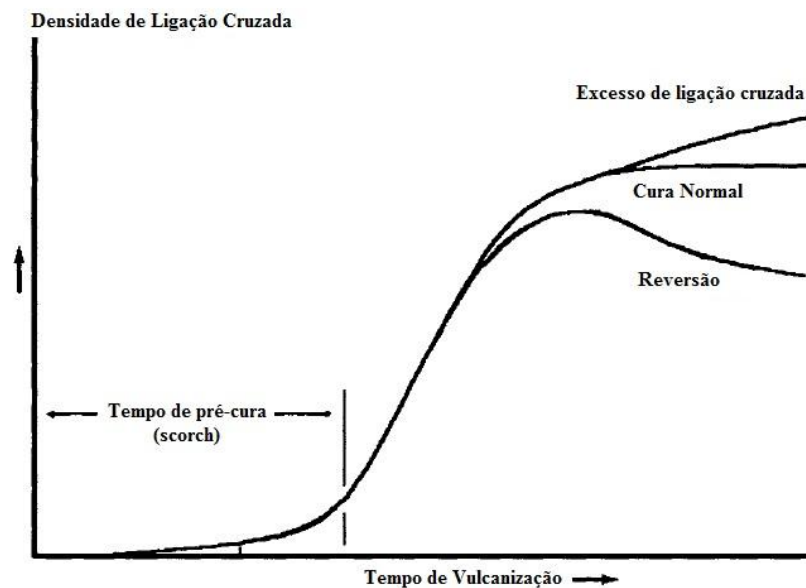


Figura 2.6: Curva reométrica de uma determinada composição de borracha (adaptada de CORAN, 1989).

Existem algumas características importantes que devem ser levadas em consideração durante a cura. O tempo de pré-cura (*scorch*) deve ser longo o suficiente para impedir a vulcanização prematura, a taxa de formação de ligações cruzadas deve ser rápida e a extensão de ligações cruzadas no final do processo deve ser controlada para evitar fenômenos indesejáveis tal como a reversão. No processo de reversão ocorre a ruptura das ligações

cruzadas provocando uma diminuição na extensão da rede polissulfídica. Em alguns casos, em vez do processo de reversão, o inverso pode ocorrer, ou seja, um excesso de formação de ligações cruzadas (CORAN, 1989).

As propriedades da borracha vulcanizada variam em função da densidade de ligações cruzadas formadas na matriz polimérica. Quanto maior o número de ligações cruzadas na matriz polimérica maior é a rigidez e menor é a elasticidade. Sendo que, o comportamento elástico aumenta mais do que o comportamento viscoso (ou plástico) com a vulcanização. Procura-se um balanço ideal entre essas duas características para a obtenção de um vulcanizado de qualidade (CORAN, 1989).

Os principais efeitos causados pela vulcanização sobre as propriedades da borracha estão ilustrados na Figura 2.7. Para algumas propriedades, tais como resistência ao rasgamento e à tração, os valores aumentam com pequenas quantidades de reticulações, mas diminuem por meio da formação de ligações cruzadas adicionais.

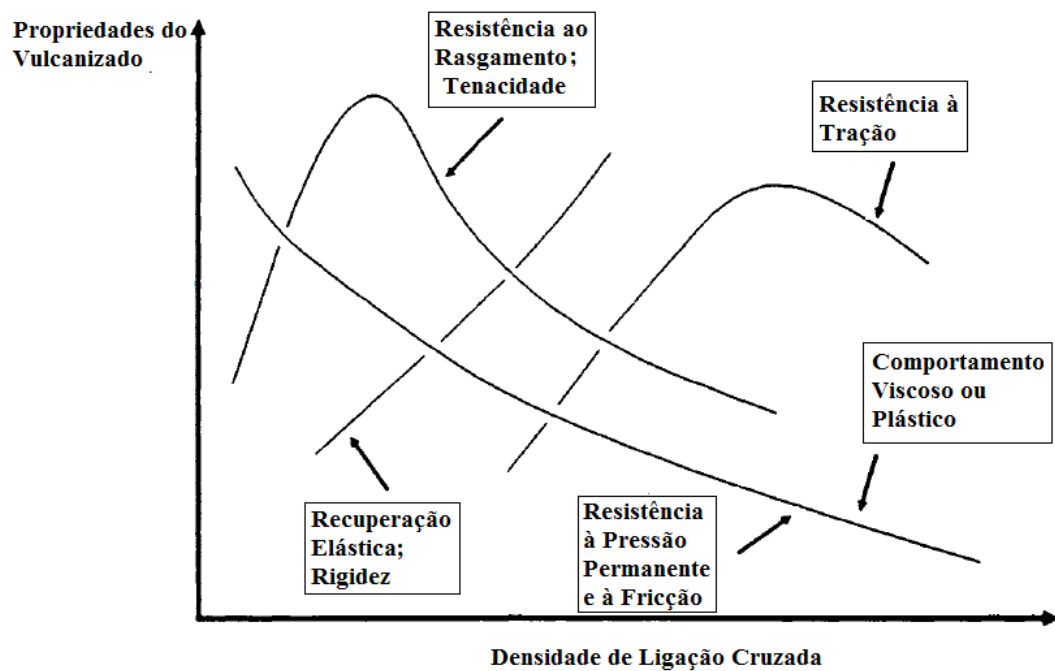


Figura 2.7: Propriedade do vulcanizado em função da densidade de ligação cruzada (adaptada de CORAN, 1989).

2.2. METODOLOGIA

2.2.1. Reagentes e solventes

- Borracha Natural (NR) – Origem: Teadit Ind e Comércio.
- Estearina dupla granulada P.A. – Origem: Cia. Estearina Paranaense.
- Irganox – Origem: Teadit Ind e Comércio.
- Enxofre super ventilado Mesh 100 P.A. – Origem: Intercuf Ltda.
- Óxido de zinco P.A. – Origem: Uniroyal.
- Heptano P.A. – Origem: Vetec Química Fina Ltda.
- Álcool etílico absoluto P.A. – Origem: Vetec Química Fina Ltda.
- Bis(dimetilditiocarbamato) de zinco(II) (ZDMC) – Origem: Bann Química Ltda.
- Dissulfeto de 2,2'-dibenzotiazol (MBTS) – Origem: DSM Elastômeros Ltda.
- Dissulfeto de tetrametiltiuram (TMTD) – Origem: Teadit Ind e Comércio.
- *N*-1,1-dimetilbenzotiazolssulfonamida (TBBS) – Origem: Teadit Ind e Comércio.

2.2.2. Equipamentos

- Misturador de Rolos Berstorff.
- Reômetro de Disco Oscilatório (ODR) RHEO-LINE.
- Prensa Hidráulica Schutz.
- Prensa CARVER Modelo 3851-0.
- Máquina de Ensaio Universal Instron modelo 5569.
- Máquina de Ensaio EMIC linha DL.
- Paquímetro Mitutoyo, com sensibilidade de 0,05 mm.
- Micrômetro Peacock Upright Dial Gauge I-468, com sensibilidade de 0,01 mm.
- Balança Analítica AG-200 Gehaka Ind. Comercial. Eletro-Eletrônica, sensibilidade 0,0001 g.

Todos os equipamentos utilizados pertencem ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA) / UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.

2.2.3. Métodos

Todos os métodos que serão descritos neste item foram aplicados aos compostos, cuja síntese está descrita no Capítulo 1 dessa dissertação, e aos aceleradores comerciais: bis(dimetilditiocarbamato) de zinco(II) (ZDMC), disulfeto de 2,2'-dibenzotiazol (MBTS), dissulfeto de tetrametiltiuram (TMTD) e *N*-1,1-dimetiletilbenzotiazolssulfonamida (TBBS).

2.2.3.1. Preparação das misturas

As misturas contendo a borracha natural, o acelerador e outros aditivos foram preparadas em um misturador de rolos aberto, a temperatura ambiente, com razão de fricção de 1:1,25 e velocidade dos rolos de 24/30 rpm, segundo as normas ASTM D 3184-89. As misturas foram realizadas com duração de aproximadamente 10 minutos. A Tabela 2.1 apresenta a formulação utilizada nas misturas. A unidade phr (per hundred resin) indica a quantidade em massa de cada aditivo a 100 gramas de borracha natural.

Tabela 2.1: Formulação utilizada nas composições de borracha natural

Aditivos	Teor / phr	Teor / mmol
Borracha Natural	100	-
Estearina	2,50	-
Óxido de Zinco	3,50	-
Enxofre	2,50	-
Irganox	2,0	-
Acelerador	-	0,6

Nota-se na Tabela 2.1 que foram utilizadas quantidades equimolares de aceleradores ao invés de quantidades em phr para o preparo das formulações. Essa escolha foi feita devido a grande diferença existente entre os valores de massa molar dos compostos testados (1200 – 1500 g.mol⁻¹) e dos aceleradores comerciais (ZDMC 306 g.mol⁻¹; MBTS 332 g.mol⁻¹; TMTD 240 g.mol⁻¹ e TBBS 238 g.mol⁻¹). Neste caso, os valores de massa pesados em phr para esses

compostos não seriam proporcionais desfavorecendo a atividade para os aceleradores com maiores massas molares (MARIANO *et al.*, 2007).

A mistura foi realizada seguindo-se uma determinada ordem e tempo de adição dos reagentes a fim de se obter uma mistura homogênea. Primeiramente, a borracha natural crua foi inserida no rolo e submetida a um processo chamado mastigação durante cerca de 3 minutos. Em seguida adicionou-se a estearina e após 1 minuto adicionou-se uma mistura contendo óxido de zinco, acelerador e enxofre. Por último, após 2 minutos, adicionou-se o Irganox.

2.2.3.2. Determinação dos parâmetros reométricos

As composições de borracha natural foram analisadas em um Reômetro de Disco Oscilatório (ODR), operando a 160 °C, arco 1° e durante 60 minutos, segundo a norma ASTM D 2084-95. Os parâmetros reométricos obtidos através das curvas reométricas, foram:

M_L – torque mínimo, resistência mínima oferecida pelo material às oscilações do rotor.

M_H – torque máximo, resistência máxima oferecida pelo material às oscilações do rotor.

t_{S1} – tempo de pré-cura, ou *scorch*, conhecido também como tempo de segurança. É o tempo para que ocorra 1 dN.m de aumento do torque mínimo.

t_{90} – tempo ótimo de vulcanização, definido como o tempo necessário à formação de 90% das ligações cruzadas.

A partir desses parâmetros e pela Equação 2.1 é possível obter o índice de velocidade de cura (CRI).

$$CRI = \frac{100}{(t_{90} - t_{S1})} \quad (2.1)$$

2.2.3.3. Obtenção dos corpos de prova

Após a obtenção dos parâmetros reométricos as amostras foram submetidas a um processo de modelagem por compressão em prensa à temperatura de 160 °C e sob pressão de 9,56 MPa, obtendo-se assim os tapetes das composições de borracha natural. O tempo em que a composição permanece na prensa é definido pelo valor do tempo ótimo de cura (t_{90}) obtido da curva reométrica.

Após a obtenção dos corpos de prova (tapetes) estes foram cortados em uma prensa hidráulica Schutz levando em consideração a direção longitudinal em que a mistura foi retirada do rolo, obtendo-se cinco corpos de prova para o ensaio de rasgamento (Figura 2.8a) e cinco corpos de prova para o ensaio de tração (Figura 2.8b).

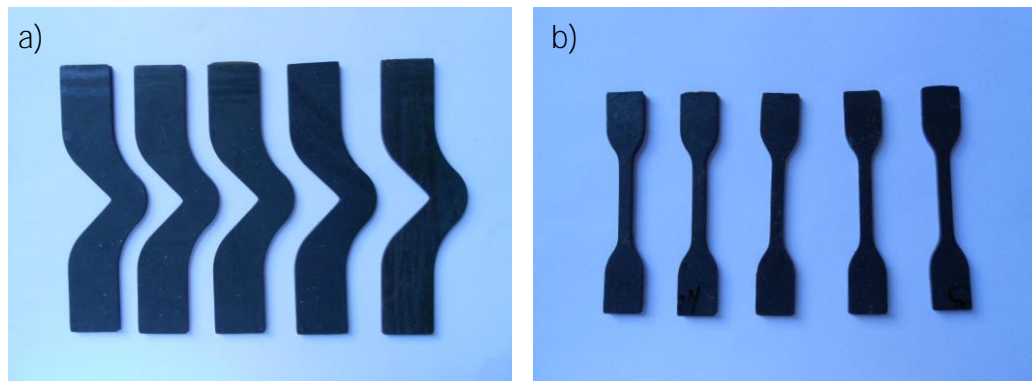


Figura 2.8: Corpos de prova para os ensaios de rasgamento (a) e tração (b).

As medidas de largura e espessura dos corpos de prova foram feitas com um paquímetro e um micrômetro, respectivamente. As dimensões ao longo da área de teste dos corpos de prova (seção reta) (Figura 2.8b) são aproximadamente: 6 mm de largura, 2.0 mm de espessura e 25.5 mm de comprimento. As espessuras dos corpos de prova da Figura 2.8a foram medidas em três regiões diferentes dos mesmos com o auxílio de um micrômetro apresentando valores de aproximadamente 2 mm. As propriedades mecânicas foram medidas ao longo da direção do fluxo da mistura.

2.2.3.4. Resistência à tração e alongamento na ruptura

Os ensaios de resistência à tração e alongamento na ruptura foram realizados na Máquina de Ensaio Universal Instron, seguindo-se a norma ASTM D 412-98a. A velocidade utilizada na separação das garras foi de 200 mm/min e a faixa de carga utilizada foi de 50N. Os corpos de prova foram preparados 24 horas antes dos testes. Os resultados dos ensaios foram expressos pelo valor mediano obtido considerando os cinco corpos de prova testados para cada composição.

2.2.3.5. Resistência ao rasgamento

Os ensaios de resistência ao rasgamento foram realizados na Máquina de Ensaio Universal EMIC, seguindo-se a norma ASTM D 624-00, utilizando-se corpos de prova modelo C (Figura 2.8a). A velocidade utilizada na separação das garras foi de 500 mm/min e a faixa de carga utilizada foi de 100N. Os resultados dos ensaios foram expressos pelo valor mediano obtido considerando os cinco corpos de prova testados para cada composição.

2.2.3.6. Densidade relativa

A densidade relativa das misturas vulcanizadas foi obtida através da medida da massa da amostra no ar e no álcool etílico, seguindo-se a norma ASTM D 297-93. A determinação das massas foi feita utilizando-se um equipamento para medida de densidade adaptado à balança analítica. As medidas foram realizadas em triplicata e o valor da densidade expresso pela média dos três valores obtidos. O valor da densidade é calculado através da Equação 2.2. O valor utilizado para a densidade do etanol foi $0,7878 \text{ g.cm}^{-3}$.

$$\rho = \frac{(\rho_{\text{etanol}} \times m_a)}{(m_a - m_b)} \quad (2.2)$$

Na qual,

ρ = densidade da amostra

ρ_{etanol} = densidade do etanol na temperatura de análise

m_a = massa da amostra no ar

m_b = massa da amostra no etanol

2.2.3.7. Densidade de ligação cruzada

A densidade de ligação cruzada é obtida mediante o inchamento dos materiais imersos em solventes orgânicos. Primeiramente, cada amostra de composição da borracha natural foi cortada obtendo-se corpos de prova de dimensão $2,0 \times 2,0 \times 0,2 \text{ cm}$. Estes foram então pesados, imersos em heptano e mantidos em ambiente escuro, a temperatura ambiente, durante sete dias (tempo necessário para que a massa do corpo de prova atingisse valor

constante). As amostras foram preparadas em triplicada e os valores de densidade de ligação cruzada foram expressos pela média dos três valores obtidos.

A fração de volume de borracha na rede inchada (V_r) pode ser obtida através da Equação 2.3 (APREM et al., 2003):

$$V_r = (D \rho_p^{-1}) / (D \rho_p^{-1} + A_0 \rho_s^{-1}) \quad (2.3)$$

Na qual,

D = peso da amostra inchada

A_0 = peso do solvente absorvido

ρ_s = densidade do solvente

ρ_p = densidade do polímero

A correlação entre o inchamento no equilíbrio e a densidade de ligações cruzadas (M_c) é determinada através da Equação 2.4 (FLORY & REHNER, 1943).

$$M_c = \frac{-\rho_p V_s (V_r)^{1/3}}{[\ln(1 - V_r) + V_r + \chi V_r^2]} \quad (2.4)$$

Na qual,

V_s = volume molar do solvente

χ = parâmetro de interação entre a borracha e o solvente

O termo V_r depende da capacidade de inchamento do solvente, isto é, quanto mais alta a capacidade de inchamento, tanto mais baixo será o valor de V_r . Este termo também está diretamente relacionado à densidade de ligações cruzadas. Densidade de ligações cruzadas mais altas resulta em menor inchamento, isto é, mais alto valor de V_r para o mesmo solvente (FLORY & REHNER, 1943).

Neste trabalho utilizou-se o heptano com volume molar $V_0 = 146,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ e densidade de $0,68 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Como parâmetro de interação borracha-heptano foi utilizado o valor 0,52.

2.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.3.1. Parâmetros reométricos

Neste item será investigada a eficiência dos compostos de Zn(II) e Ni(II) como aceleradores na vulcanização da borracha natural. Este estudo será feito através da interpretação das curvas de torque *versus* tempo, das quais podem ser extraídos os parâmetros reométricos t_{s1} , t_{90} , torque mínimo, torque máximo, entre outros. Estes parâmetros serão comparados com os parâmetros encontrados para as composições contendo os aceleradores comerciais MBTS, TMTD, ZDMC e TBBS, que foram misturadas nas mesmas condições experimentais.

Os parâmetros reométricos estão diretamente relacionados com a estrutura dos aceleradores utilizados na composição da borracha natural. Neste trabalho avaliou-se a atividade de compostos nos quais as estruturas estão variando de acordo com o haleto (F, Cl, Br e I) substituinte do grupo fenil dos ligantes. Sendo assim, existem dois fatores antagônicos associados à atividade desses compostos. O primeiro deles é a compatibilidade com a matriz polimérica que é favorecida por grupos haletos grandes e o outro fator é a mobilidade na composição da borracha natural que é favorecida por grupos haletos pequenos (CUNHA *et al.*, 2012).

2.3.1.1. Compostos de zinco(II)

A Tabela 2.2 apresenta os valores dos parâmetros reométricos encontrados para as formulações da borracha natural com os compostos de zinco(II) testados e também com os aceleradores comerciais.

Os valores t_{90} indicam o tempo ótimo de vulcanização, definido como o tempo necessário à formação de 90% das ligações cruzadas. Pelos valores de t_{90} e CRI (definido pela Equação 2.1) apresentados na Tabela 2.2 nota-se que o processo de vulcanização ocorre de maneira mais lenta com os compostos de Zn(II) quando comparado aos aceleradores comerciais.

Tabela 2.2: Parâmetros reométricos obtidos a 160 °C para composições de borracha natural com compostos de Zn(II) e aceleradores comerciais

Aceleradores	M_L (dN.m)	M_H (dN.m)	ΔM ($M_H - M_L$)	ts_1 (min)	t_{90} (min)	CRI
3a	4,92	60,70	55,78	1,55	22,51	4,77
3b	5,62	58,73	53,11	1,70	22,92	4,71
3c	4,92	58,85	53,93	1,48	23,64	4,51
3d	5,12	55,98	50,86	1,54	26,90	3,94
4a	5,25	57,50	52,25	1,61	25,10	4,26
4b	5,00	61,53	56,53	1,47	23,15	4,61
4c	4,72	61,04	56,32	1,51	22,11	4,85
4d	5,00	57,87	52,87	1,96	26,04	4,15
ZDMC	5,54	46,25	40,71	1,19	5,65	22,42
TBBS	5,03	40,10	35,07	2,44	20,62	5,50
TMTD	3,77	47,30	43,53	1,88	6,11	23,64
MBTS	5,26	42,19	36,93	2,94	20,16	5,81

M_L = torque mínimo; M_H = torque máximo; $\Delta M = (M_H - M_L)$; ts_1 = tempo de *scorch*; t_{90} = tempo ótimo de cura; CRI = índice de velocidade de cura.

Para os compostos **3a-d** os valores de t_{90} aumentaram do flúor para o iodo, o que pode ser explicado pela diminuição da mobilidade do composto na cadeia polimérica com o aumento do tamanho do grupo haleto. Já para os compostos **4a-d** observou-se que os compostos com maiores (**4d**) e menores (**4a**) haletos foram mais ativos (Figura 2.9). Neste caso, o efeito do grupo haleto do ligante na atividade dos compostos parece ser governado por dois fatores antagônicos. O primeiro deles é a compatibilidade com a matriz polimérica que é favorecida por grupos haletos grandes e o outro fator é a mobilidade na composição de borracha natural que é favorecida por grupos haletos pequenos (CUNHA *et al.*,2012).

Uma das características importantes relacionadas com o processo de vulcanização é o tempo decorrido antes de iniciar a formação de ligações cruzadas, representado pelos valores de ts_1 . O início da formação de ligações cruzadas é indicado por um súbito aumento no valor do torque, causado pelo aumento da viscosidade da composição. Esse tempo deve ser longo o suficiente para permitir que a mistura seja moldada antes de iniciar o processo de vulcanização (CORAN, 1989). Exceto quando comparado ao ZDMC, os compostos de Zn(II) apresentam menores valores de ts_1 quando comparados aos aceleradores comerciais. Essa ligeira desvantagem é compensada pelos valores de torque máximo (M_H).

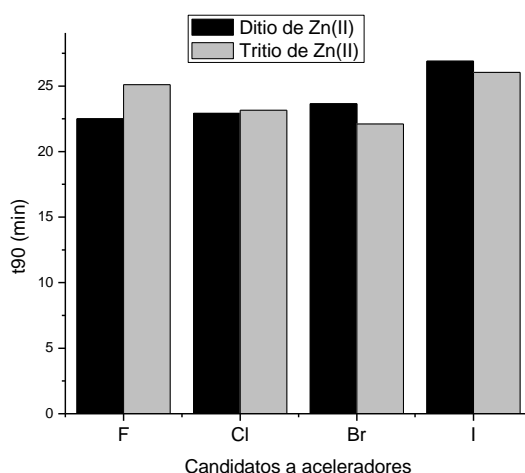


Figura 2.9: Tempos ótimos de vulcanização para as composições de borracha natural com compostos de Zn(II).

O parâmetro M_H está associado ao grau de vulcanização, ou seja, indica o número de ligações cruzadas formadas durante a vulcanização (MARIANO *et al.*, 2007). Sendo assim, os valores de M_H apresentados na Tabela 2.2 indicam que as composições com aceleradores de Zn(II) possuem maior grau de reticulação quando comparadas às composições dos aceleradores comerciais, fato esse reforçado pelos valores de ΔM . Os valores de ΔM , diferença entre torque máximo e mínimo, representam o aumento de torque resultante das ligações cruzadas formadas durante a vulcanização. Estes valores variam de 50,86 a 56,36 dN.m para os compostos de Zn(II), enquanto que para os aceleradores comerciais o maior valor observado foi de 43,53 dN.m (TMTD).

O torque mínimo (M_L) está relacionado com a viscosidade da composição não vulcanizada e consequentemente com a sua processabilidade (MARIANO *et al.*, 2007). Os valores de M_L dos compostos de Zn(II) são similares aos valores de M_L dos aceleradores comerciais ZDMC, TBBS e MBTS. Dentre as composições analisadas o TMTD é o de mais fácil processabilidade, ou seja, possui menor valor de M_L .

Como já foi dito na seção 2.1, compostos tritio-carbamatos de Zn(II) são considerados intermediários essenciais nas reações que ocorrem durante o processo de vulcanização. Levando isso em consideração esperava-se que as composições contendo complexos tritio-carbimato de Zn(II) apresentassem melhores parâmetros reométricos. No entanto, quando comparamos os parâmetros reométricos dos compostos ditiocarbimatos de Zn(II) (**3a-d**) com os compostos tritio-carbamatos de Zn(II) (**4a-d**) não observamos diferenças significativas. Essa similaridade encontrada para a atividade dos compostos de Zn(II) pode ser melhor visualizada através das curvas reométricas apresentadas na Figura 2.10.

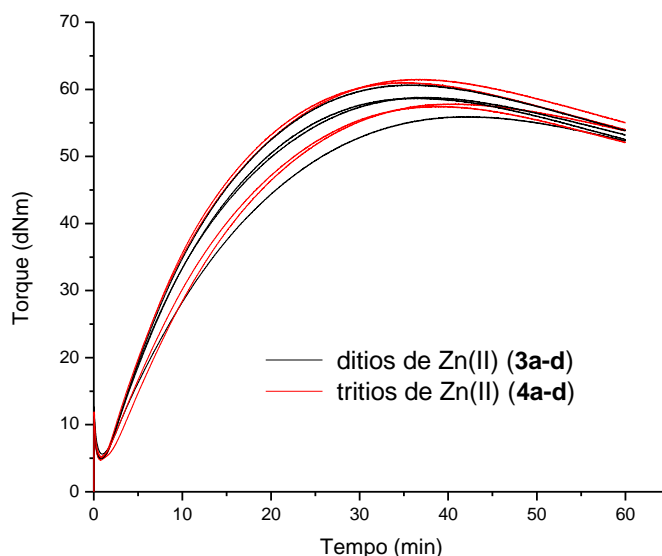


Figura 2.10: Curvas reométricas obtidas para as composições dos compostos de Zn(II).

Na Figura 2.11 estão apresentadas as curvas reométricas obtidas para os aceleradores comerciais. Comparando as curvas das Figuras 2.10 e 2.11 podemos notar que o comportamento das composições dos compostos de Zn(II) é similar ao comportamento apresentado pelos aceleradores MBTS e TBBS. Através da curva e dos parâmetros reométricos (Tabela 2.2) obtidos para os aceleradores TMTD e ZDMC concluímos que estes são mais rápidos que os aceleradores MBTS e TBBS, e que os compostos de Zn(II) estudados. Isso pode ser comprovado pelos baixos valores de t_{90} (~ 6 min) e altos valores de CRI (~ 23), mostrando que a cura ocorre de maneira rápida. Além disso, estes apresentam altos valores de M_H (~ 46) e ΔM (~ 42), compatíveis com a formação de um maior grau de reticulações.

No entanto, apesar dos aceleradores TMTD e ZDMC serem eficientes, observamos uma grande tendência do processo de reversão das ligações cruzadas da borracha vulcanizada, uma vez que o torque máximo, uma vez alcançado, começa a diminuir com a continuação do aquecimento.

As vantagens dos novos aceleradores de Zn(II) com ditio e tritio carbimatos são a obtenção de elastômeros com maior número de ligações cruzadas que com os aceleradores comerciais e baixa ocorrência de reversão. Além disso, esses aceleradores não são formadores potenciais de nitrosaminas.

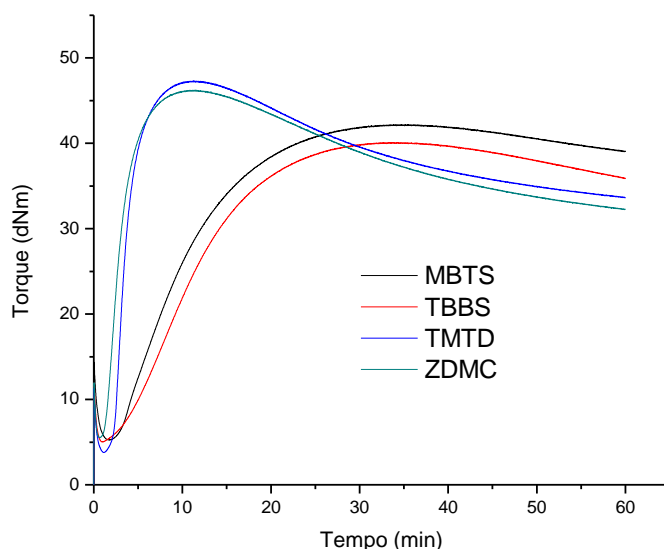


Figura 2.11: Curvas reométricas obtidas para as composições dos aceleradores comerciais.

As curvas reométricas obtidas para todas as composições analisadas neste trabalho podem ser vistas no Anexo VI.

2.3.1.2. Compostos de níquel(II)

A Tabela 2.3 apresenta os valores dos parâmetros reométricos encontrados para as formulações da borracha natural com os compostos de níquel(II) testados e também com os aceleradores comerciais.

As composições dos compostos de Ni(II) apresentaram valores de t_{90} acima dos valores observados para os aceleradores comerciais e também acima dos valores observados para os compostos de Zn(II), fazendo desses compostos aceleradores extremamente lentos. Analisando os valores de t_{90} da Tabela 2.3 nota-se que para os compostos **5a-d** houve um aumento do flúor para o iodo, o que pode ser explicado pela diminuição da mobilidade do complexo na cadeia polimérica com o aumento do tamanho do grupo haleto. Já para os compostos **6a-d**, observou-se que os compostos com maiores e menores haletos foram mais ativos (Figura 2.12). Como já foi explicado para os compostos de Zn(II), esse efeito é governado pelos fatores antagônicos da compatibilidade com a matriz polimérica versus mobilidade na composição de borracha natural.

Tabela 2.3: Parâmetros reométricos obtidos a 160 °C para composições de borracha natural com compostos de Ni(II) e aceleradores comerciais

Aceleradores	M_L (dN.m)	M_H (dN.m)	ΔM ($M_H - M_L$)	ts_1 (min)	t_{90} (min)	CRI
5a	4,33	50,97	46,64	2,74	34,90	3,11
5b	4,46	50,75	46,29	2,86	35,21	3,09
5c	4,71	42,26	37,51	3,11	38,93	2,79
5d	4,80	40,54	35,74	3,03	39,63	2,73
6a	4,43	54,35	49,92	2,63	31,77	3,43
6b	4,71	57,18	52,47	2,14	25,83	4,22
6c	4,95	54,73	49,78	2,47	28,48	3,84
6d	4,43	53,67	49,24	2,46	28,74	3,81
ZDMC	5,54	46,25	40,71	1,19	5,65	22,42
TBBS	5,03	40,10	35,07	2,44	20,62	5,50
TMTD	3,77	47,30	43,53	1,88	6,11	23,64
MBTS	5,26	42,19	36,93	2,94	20,16	5,81

M_L = torque mínimo; M_H = torque máximo; $\Delta M = (M_H - M_L)$; ts_1 = tempo de *scorch*; t_{90} = tempo ótimo de cura; CRI = índice de velocidade de cura.

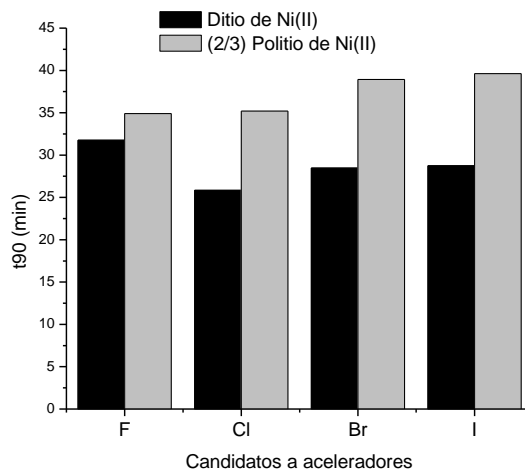


Figura 2.12: Tempos ótimos de vulcanização para as composições de borracha natural com compostos de Ni(II).

Ainda com relação aos valores de t_{90} observa-se que há um aumento significativo desses valores dos dítios de Ni(II) (**6a-d**) para os (2,3)polítios de Ni(II) (**5a-d**) (Figura 2.13). Fato que está em concordância com a diminuição dos valores de M_H dos dítios para os (2,3)polítios, isto é, as composições dos dítios possui um número maior de ligações cruzadas do que as composições dos (2,3)polítios. De um modo geral, as composições com compostos de Ni(II) apresentam maior grau de ligações cruzadas (maiores valores de M_H e ΔM) do que as composições dos aceleradores comerciais (Tabela 2.3).

Apesar de os compostos de Ni(II) serem considerados aceleradores extremamente lentos estes possuem a vantagem de apresentarem altos valores de t_{s1} . Todos os compostos de Ni(II) possuem valores de t_{s1} maiores do que os valores apresentados pelos aceleradores ZDMC e TMTD. Dentre os compostos de Ni(II), observa-se claramente o aumento de valor de t_{s1} dos ditios para os (2,3)politios.

A melhor atividade apresentada pelos ditios de Ni(II) em relação aos (2,3)politios de Ni(II) pode ser visualizada pelas curvas reométricas obtidas para esses compostos (Figura 2.13). Como já foi dito, o torque é diretamente proporcional ao número de reticulações formadas por unidade de volume da borracha.

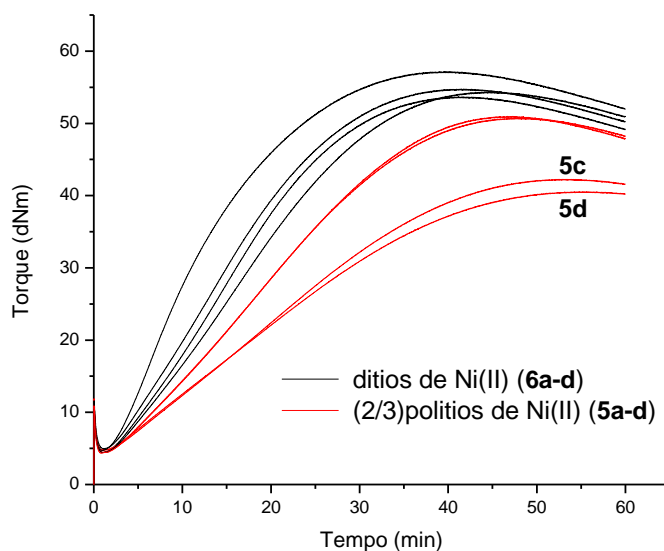


Figura 2.13: Curvas reométricas obtidas para as composições dos compostos de Ni(II).

Um detalhe interessante que pode ser observado na Figura 2.13 é que, para os compostos **5c** e **5d**, durante o experimento o torque máximo somente é estabilizado no final da corrida. As composições obtidas para esses compostos exibiram os maiores valores de t_{90} (~ 39) e menores valores de CRI (~ 2,75) (Tabela 2.3.2).

2.3.1.3. Comparação entre a atividade dos compostos de Zn(II) e Ni(II)

Fazendo-se uma comparação entre os parâmetros apresentados nas Tabelas 2.2 e 2.3 concluiu-se que os compostos de Ni(II) são menos ativos como aceleradores da vulcanização dos que os compostos de Zn(II). Isso é evidenciado pelos altos valores de t_{90} e baixos valores de M_H , fazendo dos compostos de Ni(II) mais lentos e com vulcanizados com menor extensão

de ligações cruzadas do que os compostos de Zn(II). Isto se deve provavelmente à alta labilidade dos complexos de Zn(II) para a formação de intermediários ricos em enxofre quando comparados aos complexos de Ni(II).

Por outro lado, as composições com compostos de Ni(II) possuem algumas vantagens em relação às composições dos compostos de Zn(II): valores de ts_1 notavelmente maiores e menores valores de M_L , ou seja, as composições dos compostos de Ni(II) são de mais fácil processabilidade.

2.3.2. Propriedades mecânicas

Uma das principais características da borracha vulcanizada é sua capacidade de voltar ao seu estado original após sofrer uma deformação imposta mecanicamente. Essa capacidade é medida através de testes mecânicos de resistência à tração e resistência ao rasgamento. A tração é definida como a força por unidade de área da seção original do corpo de prova, necessária para esticá-lo a um determinado alongamento ou para arrebentá-lo.

Os resultados dos testes mecânicos realizados com as composições de borracha com compostos de Zn(II) e Ni(II) estão apresentados nas Tabelas 2.4 e 2.5, respectivamente. Estes resultados serão comparados com os resultados obtidos utilizando-se os aceleradores comerciais. Na Tabela 2.4 pode-se observar que os valores de resistência à tração das composições de borracha natural vulcanizada com os compostos de Zn(II) (**3a-d**; **4a-d**) são maiores do que os valores obtidos com TBBS e MBTS, comparáveis aos valores obtidos com o ZDMC e relativamente menores que os valores com TMTD. O mesmo comportamento é observado para os aceleradores de Ni(II) (**5a-d**; **6a-d**) quando estes são comparados aos aceleradores comerciais (Tabela 2.5).

O módulo a 300 % é a resistência à tração quando a borracha alcança um comprimento três vezes maior que seu tamanho original. Pelos valores desse parâmetro (Tabela 2.4) fica mais evidente que os compostos de Zn(II) conferem melhor resistência à tração às composições da borracha quando comparados aos aceleradores comerciais. Essa melhora também é observada para a propriedade de resistência ao rasgamento. Para os compostos de Zn(II) os valores de resistência ao rasgamento variam de 24.3 a 26.8 KN.m^{-1} , enquanto que para os aceleradores comerciais, o melhor valor obtido foi de 23.8 KN.m^{-1} (TMTD).

Comparando os valores de resistência à tração entre ditios e (2,3)politios de Ni(II) observa-se uma diminuição de aproximadamente 1 Mpa. Essa variação pode ser melhor

visualizada pelo gráfico de barras apresentado na Figura 2.14. Uma diminuição nos valores de resistência ao rasgamento também pode ser observada dos ditios para os (2,3)polítios (Tabela 2.5). Isso significa que a utilização dos compostos de Ni(II) ricos em enxofre na composição da borracha natural não contribui para a melhora dessas propriedades.

Tabela 2.4: Propriedades mecânicas das composições de borracha natural com compostos de Zn(II) e aceleradores comerciais

Amostras	Resistência à tração / MPa	Alongamento na ruptura / %	Módulo a 300 %	Resistência ao Rasgamento / KN.m⁻¹
3a	6.81	1390	1.22	26.8
3b	7.58	1418	1.11	25.9
3c	6.45	1386	1.04	26.7
3d	6.66	1435	1.07	25.6
4a	7.66	1420	1.15	24.5
4b	6.19	1436	0.99	26.2
4c	6.98	1404	1.12	24.8
4d	7.52	1495	1.19	24.3
ZDMC	6.48	1662	0.84	22.7
TBBS	4.48	1630	0.69	18.5
TMTD	8.12	1795	0.83	23.8
MBTS	4.85	1605	0.68	17.9

Ditios de Zn(II) (**3a-d**); Tritios de Zn(II) (**4a-d**).

Tabela 2.5: Propriedades mecânicas das composições de borracha natural com compostos de Ni(II) e aceleradores comerciais

Amostras	Resistência à tração / MPa	Alongamento na ruptura / %	Módulo a 300 %	Resistência ao Rasgamento / KN.m⁻¹
5a	4.87	1583	0.77	20.2
5b	5.40	1666	0.77	20.5
5c	4.82	1562	0.76	19.4
5d	4.24	1638	0.63	16.4
6a	5.44	1518	0.89	22.3
6b	6.17	1418	1.05	23.5
6c	5.71	1503	0.94	22.4
6d	5.57	1453	0.94	22.1
ZDMC	6.48	1662	0.84	22.7
TBBS	4.48	1630	0.69	18.5
TMTD	8.12	1795	0.83	23.8
MBTS	4.85	1605	0.68	17.9

Ditios de Ni(II) (**6a-d**); (2,3)Polítios de Ni(II) (**5a-d**).

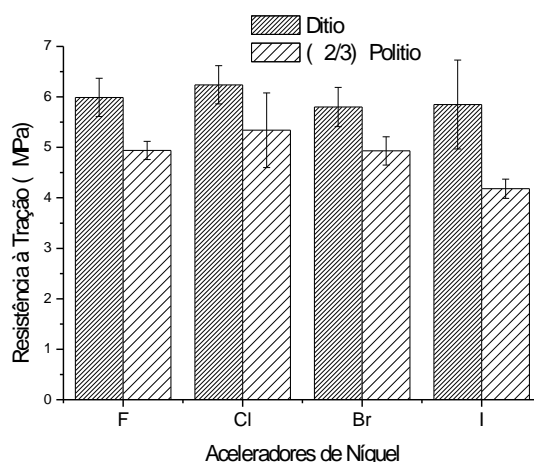


Figura 2.14: Resistência à tração das composições da borracha com ditios e (2,3)politios de Ni(II).

Já para a propriedade alongamento na ruptura, observou-se um ligeiro aumento dos ditios para os (2,3)politios de Ni(II) (Figura 2.15). De um modo geral, os aceleradores comerciais apresentam valores de alongamento na ruptura maiores do que os valores observados para os novos aceleradores testados, com exceção dos compostos **5b** (1666 %) e **5d** (1638 %) que apresentaram valores comparáveis aos comerciais (□ 1600 %).

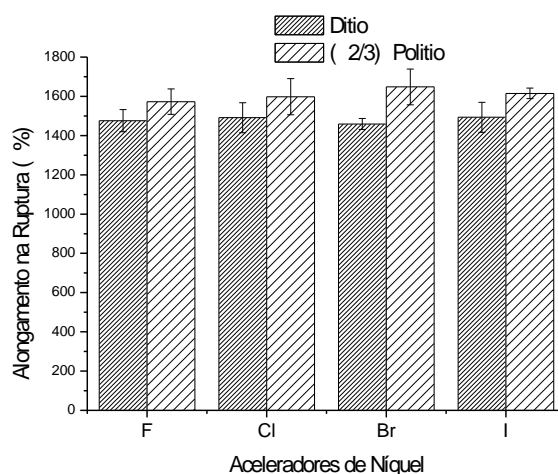


Figura 2.15: Alongamento na ruptura das composições da borracha com ditios e (2,3)politios de Ni(II).

Considerando as propriedades mecânicas apresentadas na Tabela 2.4 nota-se que não houve uma diferença significativa comparando-se os valores apresentados pelos ditios e tritios de Zn(II). Esse mesmo comportamento foi observado nos valores dos parâmetros reométricos obtidos para as composições desses compostos.

Uma comparação interessante pode ser feita com as propriedades mecânicas das composições da borracha com os compostos de Zn(II) e Ni(II). Para a resistência a tração e a resistência ao rasgamento, as composições de Zn(II) apresentaram melhores resultados. Já para a propriedade de alongamento na ruptura, o inverso foi observado, ou seja, as composições de Ni(II) foram melhores. Essas diferenças de comportamento para os aceleradores de Zn(II) e Ni(II) podem ser melhor visualizadas nas Figuras 2.16, 2.17 e 2.18.

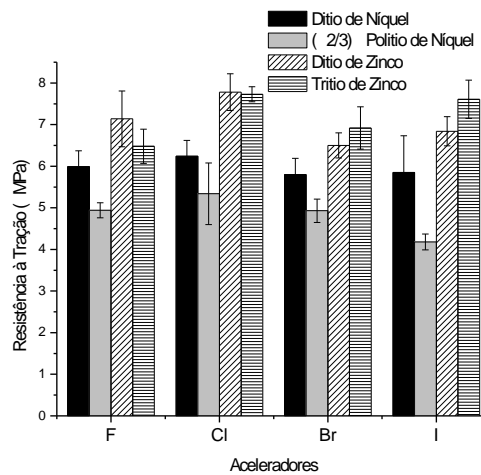


Figura 2.16: Resistência à tração para as composições de borracha com aceleradores de Zn(II) e Ni(II).

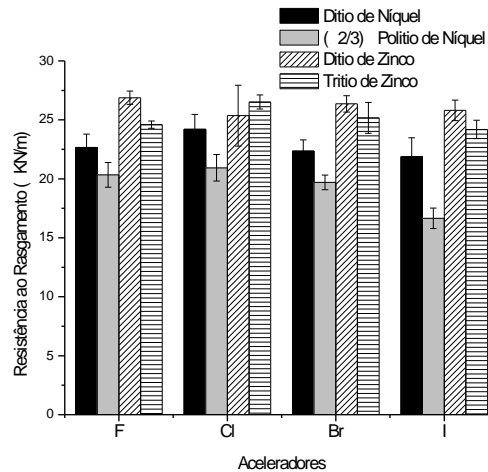


Figura 2.17: Resistência ao rasgamento para as composições de borracha com aceleradores de Zn(II) e Ni(II).

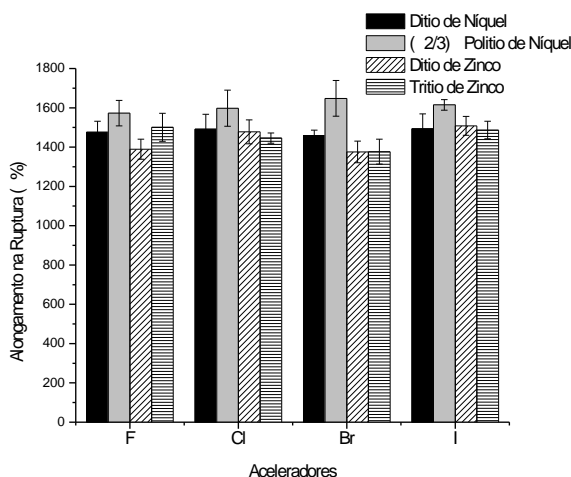


Figura 2.18: Alongamento na ruptura para as composições de borracha com aceleradores de Zn(II) e Ni(II).

2.3.3. Propriedades físicas

A densidade relativa e a densidade de ligações cruzadas foram determinadas para as composições com os compostos de Zn(II) e Ni(II) e dos aceleradores comerciais. Os valores foram obtidos a partir da Equação 2.2 (seção 2.2.3.6) e da Equação 2.3 (seção 2.2.3.7), respectivamente. A Tabela 2.6 apresenta os valores dessas duas propriedades físicas para as composições de borracha natural.

Tabela 2.6: Densidade relativa e densidade de ligações cruzadas das composições da borracha natural

Amostras	Densidade relativa / g.cm ⁻³	Densidade de ligações cruzadas / mol.cm ⁻³ (x 10 ⁴)	Amostras	Densidade relativa / g.cm ⁻³	Densidade de ligações cruzadas / mol.cm ⁻³ (x 10 ⁴)
3a	0,94 (±0,00)	1,10 (±0,09)	5a	0,93 (±0,00)	0,91 (±0,10)
3b	0,93 (±0,00)	0,95 (±0,11)	5b	0,92 (±0,00)	0,96 (±0,03)
3c	0,93 (±0,00)	1,10 (±0,02)	5c	0,93 (±0,00)	0,75 (±0,11)
3d	0,93 (±0,00)	0,96 (±0,06)	5d	0,93 (±0,00)	0,62 (±0,08)
4a	0,93 (±0,00)	1,00 (±0,07)	6a	0,93 (±0,00)	1,00 (±0,07)
4b	0,93 (±0,00)	1,07 (±0,08)	6b	0,93 (±0,00)	1,02 (±0,09)
4c	0,93 (±0,00)	1,19 (±0,01)	6c	0,93 (±0,00)	0,95 (±0,14)
4d	0,93 (±0,00)	1,12 (±0,02)	6d	0,93 (±0,00)	1,03 (±0,03)
ZDMC	0,95 (±0,00)	0,86 (±0,10)	TMTD	0,96 (±0,00)	0,94 (±0,11)
TBBS	0,95 (±0,00)	0,72 (±0,16)	MBTS	0,96 (±0,00)	0,63 (±0,11)

Ditios de Zn(II) (**3a-d**); Tritios de Zn(II) (**4a-d**); Ditios de Ni(II) (**6a-d**); (2,3)Politios de Ni(II) (**5a-d**).

A densidade relativa do elastômero é uma característica importante uma vez que oferece uma ideia da homogeneidade de sua constituição. De acordo com os dados da Tabela 2.6 observa-se que as composições com os novos aceleradores apresentam valores de densidade relativamente semelhantes, mas ligeiramente menores que os obtidos para as composições dos aceleradores comerciais.

Borrachas vulcanizadas são insolúveis em solventes orgânicos. Sendo assim, durante o teste de inchamento a borracha absorve o solvente, neste caso o heptano, aumentando de volume. A capacidade da amostra de inchar depende do número de ligações cruzadas entre as cadeias do polímero. Quanto maior o número de ligações cruzadas, maior será a dificuldade de difusão do solvente entre as cadeias elastoméricas e, portanto, menor será a capacidade de inchamento.

De um modo geral, através da análise dos resultados apresentados na Tabela 2.6, observa-se que as composições com os novos aceleradores apresentaram maiores valores de densidade de ligação cruzada quando comparadas às composições dos aceleradores comerciais. Dentre os compostos de Ni(II) verificou-se uma diminuição nos valores dos ditios ($0,95-1,03 \text{ mol.cm}^{-3}$) para os (2,3)politios ($0,62-0,96 \text{ mol.cm}^{-3}$).

Outra análise importante é feita pela comparação dos compostos testados considerando os diferentes centros metálicos. Pelos dados apresentados na Tabela 2.6, observa-se que os valores de densidade de ligação cruzada das composições com compostos de Ni(II) são ligeiramente menores quando comparados aos valores obtidos para as composições dos compostos de Zn(II). Estes resultados estão concordantes com os valores dos parâmetros reométricos relacionados com a formação de ligações cruzadas, M_H e ΔM , que estão apresentados nas Tabelas 2.2 e 2.3.

2.4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir dos parâmetros reométricos t_{90} e CRI foi possível concluir que os compostos de Zn(II) são aceleradores mais lentos do que os aceleradores comerciais ZDMC, TBBS, MBTS e TMTD. Por outro lado, os parâmetros reométricos M_H e ΔM bem como os resultados de densidade de ligação cruzada mostraram que as composições de borracha natural com os novos aceleradores de Zn(II) possuem um maior grau de reticulação do que as composições com aceleradores comerciais, além disso, os aceleradores de Zn(II) são mais seguros do ponto de vista toxicológico.

Uma vez que compostos politiocarbamato de zinco são considerados intermediários chaves durante o processo de vulcanização, era esperado que os compostos politiocarbimatos apresentassem melhor atividade como aceleradores da vulcanização da borracha do que os compostos ditiocarbimatos metálicos. Para os compostos de Ni(II) um comportamento inverso foi observado, ou seja, os (2,3)politios de Ni(II) se mostraram menos ativos do que os ditios de Ni(II). Já para os compostos de Zn(II) não houveram diferenças significativas na atividade de ditios e tritios. Esses comportamentos foram notados levando em consideração tanto os parâmetros reométricos quanto os resultados das propriedades mecânicas. Isso significa que a utilização dos compostos ricos em enxofre na composição da borracha natural não contribui de maneira relevante para uma melhora nas propriedades do vulcanizado.

Os resultados obtidos confirmaram que os compostos de Ni(II) são aceleradores mais lentos (altos valores de t_{90}), formando vulcanizados com menor grau de ligações cruzadas (baixos valores de M_H e de densidade de ligação cruzada) quando comparados aos compostos de Zn(II). Esse resultado já era esperado devido à alta labilidade dos compostos de Zn(II) para a formação de intermediários ricos em enxofre quando comparados aos compostos de Ni(II).

De um modo geral, foi possível concluir que os novos aceleradores levaram à obtenção de vulcanizados com propriedades mecânicas semelhantes às obtidas com o uso dos aceleradores comerciais. Foi observado um ligeiro aumento nos valores de módulo a 300% e resistência ao rasgamento das composições de Zn(II), comparando-se às composições dos aceleradores comerciais. Sendo assim, levando em consideração a baixa toxicidade dos compostos testados bem como as propriedades mecânicas e físicas do material vulcanizado concluiu-se que os novos compostos são bons candidatos a aceleradores da vulcanização da borracha natural.

CAPÍTULO 3: AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FUNGICIDA DOS COMPOSTOS DE ZINCO(II) E NÍQUEL(II) *A Botrytis cinerea*

3.1. INTRODUÇÃO

Os fungos representam um grupo de organismos que desempenham um papel fundamental na manutenção do equilíbrio ecológico, sendo decompositores da cadeia alimentar e responsáveis pela reciclagem da matéria viva. Muitos são usados na alimentação humana, tais como champignon, cogumelos e leveduras (produção de pães, cervejas e vinhos). Outros são utilizados para a obtenção de importantes substâncias na medicina, um exemplo bem conhecido é o uso do antibiótico penicilina, sintetizado a partir de metabólitos do fungo *Penicillium chrysogenum* (WEBSTER & WEBER, 2007).

Apesar da importância dos fungos para os seres vivos, estudos demonstram que estes estão entre os principais causadores de doenças em plantas, gerando perdas principalmente em culturas oleráceas (ex.: tomate, pimentão, morango), frutíferas (ex.: uva, maçã, manga) e ornamentais (ex.: rosa, cravo, orquídeas) (TOFOLI *et al.*, 2011). Aliado a esse problema existe a questão do aumento da população mundial, que em 2011 foi contabilizada em 7 bilhões de habitantes. De acordo com a previsão feita a partir de dados divulgados pelo Fundo de População das Nações Unidas (UNFPA) a população mundial segue aumentando com estimativa de 8 bilhões e 900 mil habitantes para 2050, fato este que implica na necessidade do aumento na produção de alimentos.

Diversos agroquímicos vêm sendo empregados na agricultura com o intuito de conter a proliferação de pragas e doenças visando manter o potencial produtivo das culturas por meio de um manejo integrado adequado. Dentre as diversas substâncias empregadas no controle químico de doenças de plantas, destacam-se os fungicidas (DELANEY *et al.*, 2006).

Alguns fungicidas possuem simultaneamente efeitos bactericidas, inseticidas ou outros efeitos biocidas. São relatados diversos modos bioquímicos de ação para os fungicidas: inibição da respiração das células fúngicas, inibição da biossíntese de polissacarídeos, inibição de divisão celular, rompimento da membrana celular fúngica, inativação de enzimas, entre outros (ZAMBOLIM *et al.*, 2008).

A produtividade e qualidade de diversos frutos de importância comercial são influenciadas principalmente por doenças causadas por fitopatógenos como fungos, bactérias, fitoplasmas, vírus e nematóides. Um cultivo de grande interesse no Brasil é o do morango, cujo principal fator limitante de qualidade é a infecção pelo fungo *Botrytis cinerea* causador do mofo cinzento (Figura 3.1), doença caracterizada inicialmente por pequenas manchas de cor castanho-clara que se espalham por todo o fruto tornando-se uma podridão cinzenta. *Botrytis cinerea* é considerado um dos fitopatógenos mais destrutivos atacando o fruto em qualquer estágio de amadurecimento, sendo mais evidente na colheita e pós-colheita. Este fungo é responsável pela infecção de flores, frutos e tecidos vegetativos. Outra doença relacionada à colheita de morango é a antracnose, causada pelas espécies *Colletotrichum fragariae* (podridão de rizoma) e *Colletotrichum acutatum* (flor-preta) (UENO, 2004; ELAD, 2007; TOFOLI *et al.*, 2011).



Figura 3.1: Mofo cinzento no morango (Foto: Ueder Lopes)

As condições climáticas que favorecem o mofo cinzento (*B. cinerea*) são temperatura (22 a 25° C) e umidade (90 a 100%), situação na qual o processo de germinação de conídios é favorecido. O ciclo da doença inicia-se pela germinação dos escleródios em plantas doentes. Em seguida, ocorre a esporulação, ou seja, o fungo produz conídios que são transportados

para novos hospedeiros por correntes de ar, originando novos ciclos da doença (Figura 3.2) (TOFOLI *et al.*, 2011).

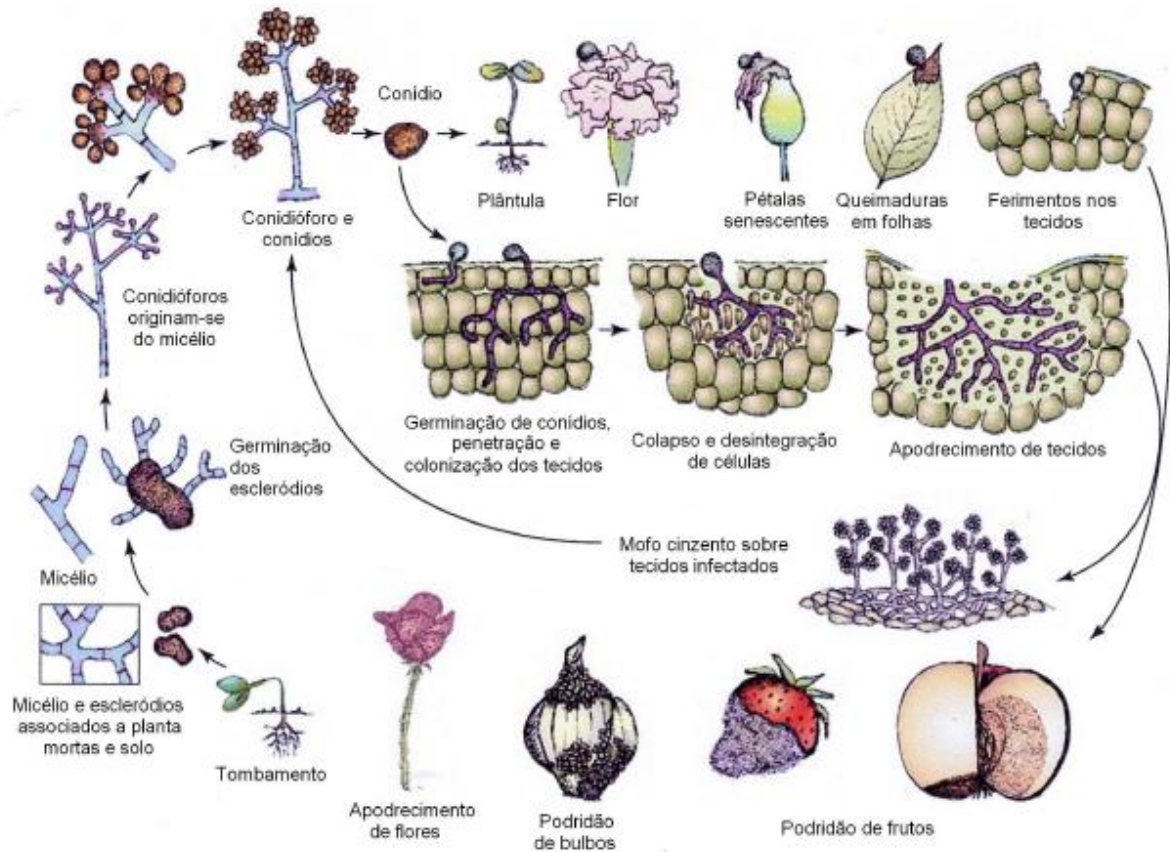


Figura 3.2: Ciclo do mofo cinzento (*B. cinerea*) em hortaliças (TOFOLI *et al.*, 2011).

Os micélios produzidos pelo gênero *Botrytis* são acinzentados, compostos por hifas e conidióforos ramificados que possuem no ápice conídios unicelulares, ovoides, incolores ou acinzentados (Figura 3.3a). Os tecidos infectados por esse fungo apresentam escleródios negros, duros e irregulares. Os escleródios são capazes de produzir hifas infectivas e conídios, que podem penetrar diretamente no hospedeiro (TOFOLI *et al.*, 2011). Na Figura 3.3b está mostrada uma micrografia de *Botrytis cinerea* isolado da folha da mamão. Nesta é possível observar a formação estrutural (hifas, conidióforos e conídios) do fungo.

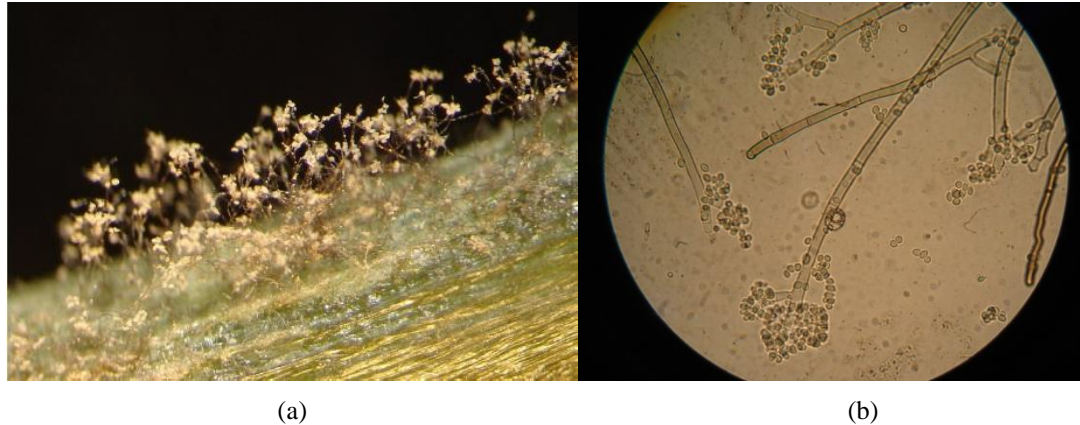


Figura 3.3: (a) Esporulação de *Botrytis cinerea* sobre tecido doente (TOFOLI *et al.*, 2011); (b) *Botrytis cinerea*, imagem captada por um microscópio óptico de luz (Foto: Camila V. Garcia).

O controle químico de doenças de plantas começou a se desenvolver na segunda metade do século XIX. Os fungicidas orgânicos ditiocarbamatos, tais como Maneb, Ziram e Thiram, começaram a ser utilizados em 1930 para prevenir doenças foliares de plantas. Esta classe de compostos detém registro para praticamente todas as frutas e hortaliças estando entre as mais utilizadas no mundo atualmente (GULLINO *et al.*, 2010; TRIGIANO, 2010). Um estudo realizado em 2010 nos Estados Unidos indicou que fungicidas ditiocarbamatos representam 28% dos fungicidas mais utilizados. Dentre os ditiocarbamatos, o Mancozeb corresponde a 70% desse valor (CARISSE, 2010).

Compostos de zinco(II) com ditiocarbamatos constituem o princípio ativo de fungicidas comerciais denominados Mancozeb, Zineb e Ziram (Figura 3.4). O Mancozeb (polímero de etilenobisditiocarbamato de manganês e zinco) foi considerado como um dos 12 agrotóxicos mais vendidos no Brasil em 2007 sendo ainda muito utilizado atualmente (GULLINO *et al.*, 2010).

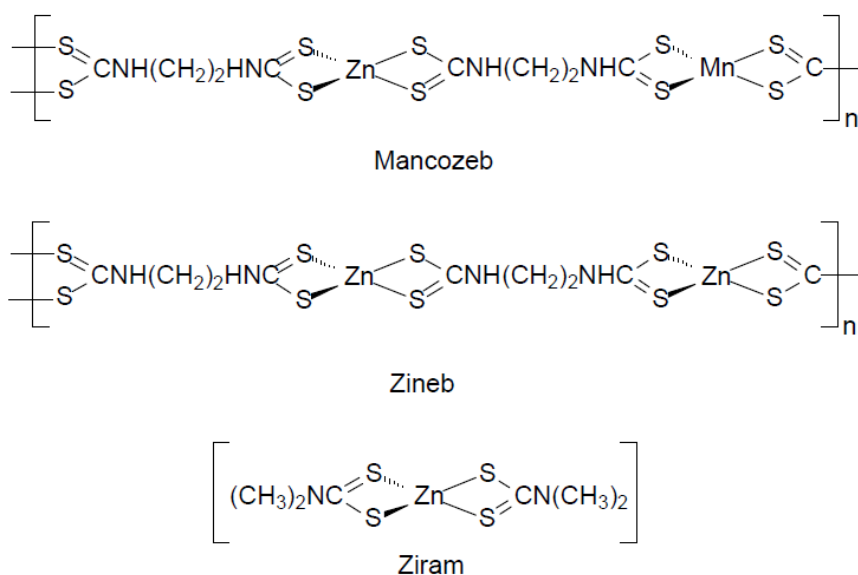


Figura 3.4: Princípios ativos de fungicidas comerciais a base de compostos bis(ditiocarbamato) de zinco(II).

O gênero *Botrytis* apresenta relatos em ocorrência de resistência a certas classes de fungicidas, principalmente os pertencentes aos grupos químicos benzimidazóis e dicarboximidas. Com o objetivo de limitar o aparecimento de linhagens resistentes de *B. cinerea*, alguns fungicidas têm sido formulados em mistura com mancozeb (TOFOLI *et al.*, 2011). Diante do exposto, torna-se interessante a busca por novos agroquímicos objetivando dosagens de alta eficiência, baixa toxicidade e alta seletividade.

Nos últimos anos, complexos de metais de transição contendo o ligante ditiocarbimato, compostos estruturalmente semelhantes aos ditiocarbamatos, têm sido sintetizados e testados contra fungos fitopatogênicos (ALVES *et al.*, 2009; AMIM *et al.*, 2011; DIAS *et al.*, 2012). A atividade antifúngica de ditiocarbimatos metálicos, $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{M}(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$ ($\text{M} = \text{Ni}$ e $\text{R} = 4\text{-FC}_6\text{H}_4$; $\text{M} = \text{Zn}$ e $\text{R} = 4\text{-FC}_6\text{H}_4$, $4\text{-ClC}_6\text{H}_4$, $4\text{-BrC}_6\text{H}_4$, $4\text{-IC}_6\text{H}_4$) foi confirmada pela primeira vez através de testes biológicos realizados com o fungo *Colletotrichum gloeosporioides* (ALVES *et al.*, 2009). Este fungo é responsável pela infecção de uma variedade de hospedeiros, incluindo vegetais, árvores frutíferas e plantas ornamentais (ZAMBOLIM *et al.*, 1997).

Complexos de zinco com ditiocarbimatos do tipo $(\text{A})_2[\text{Zn}(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$ ($\text{A} =$ cátion tetrabutilamônio ou tetrafenilfosfônio; $\text{R} = 4\text{-FC}_6\text{H}_4$, $4\text{-ClC}_6\text{H}_4$, $4\text{-BrC}_6\text{H}_4$ e $4\text{-IC}_6\text{H}_4$) possuem atividade contra o fungo *Colletotrichum gloeosporioides*, sendo que os complexos $(\text{PPh}_4)_2[\text{Zn}(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$ (PPh_4^+ = cátion tetrafenilfosfônio) se mostraram menos ativos do que os seus análogos sais de tetrabutilamônio, provavelmente devido a sua menor

solubilidade em água (ALVES *et al.*, 2009; AMIM *et al.*, 2011). Tendo em vista a atividade biológica dessa classe de compostos, torna-se interessante o estudo de novos complexos derivados de ditiocarbimatos contendo grupos halogêneos a fim de se verificar a possibilidade de sua aplicação como agroquímicos. Neste trabalho será testada a atividade dos sais complexos de zinco(II) e níquel(II) contendo ligantes ditio e tritiocarbimatos contra o fungo da espécie *Botrytis cinerea* isolado de tecido de morango com sintomas de mofo cinzento.

3.2. METODOLOGIA

A atividade dos compostos de zinco(II) e níquel(II) foi avaliada frente ao fungo *Botrytis cinerea* utilizando-se a técnica *Poison Food* (SINGH *et al.*, 2006). Os experimentos foram realizados no Laboratório de Proteção de Plantas do Departamento de Fitopatologia da Universidade Federal de Viçosa.

3.2.1. Reagentes e solventes

Para a realização dos testes biológicos foram utilizados os seguintes reagentes / solventes (fornecedor): etanol comercial, dimetilsulfóxido (Vetec Química Fina), água destilada, meio de cultura BDA (Fluka), tween (Isifar) e dimetilditiocarbamato de zinco (Sigma Aldrich).

3.2.2. Materiais e equipamentos

Autoclave vertical (Fanem MOD. 415); Câmara de fluxo laminar equipada com luz ultravioleta (Veco); Forno de microondas (Brastemp); Câmara incubadora B.O.D (Nova Etica).

3.2.3. Preparo do meio de cultura

Para a obtenção do meio de cultura adicionaram-se 2,34 g de BDA (Batata, Dextrose e Ágar) e 60 mL de água destilada em erlenmeyers de 250 mL, que foram tampados com algodão e papel alumínio e esterilizados em autoclave, a 120 °C por 20 minutos. Os meios de cultura preparados foram utilizados tanto para a realização dos experimentos quanto para a repicagem dos fungos.

3.2.4. Repicagem dos fungos

A repicagem de *Botrytis cinerea* foi feita a partir de isolados do fungo fornecidos pelo Laboratório de Proteção de Plantas da UFV. A primeira etapa para a repicagem dos fungos

consiste na esterilização da câmara de fluxo laminar com álcool 70% e luz ultravioleta. Em seguida, o meio de cultura previamente preparado foi fundido em microondas e levado à câmara de fluxo laminar, sendo então distribuído (aproximadamente 15 mL) em quatro placas de petri (9 x 15 mm). As tampas das placas ficaram entreabertas para evitar a umidade em sua superfície interna. Após a solidificação do meio de cultura, foi adicionado um disco de aproximadamente 25 mm contendo o isolado *Botrytis cinerea* em cada placa, sendo esta vedada com papel filme e incubada a 25°C.

3.2.5. Ensaio biológico

Para a realização dos testes biológicos foi utilizada a técnica *Poison Food*. Neste método o microrganismo é colocado em contato com o meio de cultura contendo a substância biologicamente ativa na concentração desejada. A atividade da substância testada será então quantificada através da medida do tamanho da zona de crescimento do microrganismo (SINGH *et al.*, 2006). As concentrações testadas neste trabalho foram as seguintes: 0,1; 0,08; 0,05; 0,02; 0,01 e 0,005 mmol.L⁻¹.

A montagem do ensaio biológico foi realizada 5 dias após a repicagem do fungo. Para tanto, as substâncias a serem testadas foram previamente pesadas em erlenmeyeres de 125 mL e dissolvidas em 600 µL de dimetilsulfóxido. Para as concentrações menores (0,01 e 0,005 mmol.L⁻¹) foi necessário preparar uma solução mais concentrada sendo esta posteriormente diluída de forma a obter a concentração desejada. Em seguida foram adicionados 600 µL de tween e 60 mL de meio de cultura fundido obtendo-se uma mistura que foi agitada e vertida em quatro placas de petri (aproximadamente 15 mL por placa), obtendo-se assim quatro repetições para cada concentração. As tampas das placas ficaram entreabertas para evitar a umidade em sua superfície interna. Após a solidificação do meio de cultura foi adicionado um disco (aproximadamente 25 mm de diâmetro) contendo o isolado *B. cinerea* no centro de cada placa, sendo esta, por fim, vedada com papel filme e incubada a 25°C.

O crescimento do fungo foi observado 24, 48 e 72 horas após a montagem do experimento e quantificado por meio da medida do diâmetro do crescimento o qual é medido a partir do centro até a margem limite de crescimento. As medidas do diâmetro foram feitas com o auxílio de um paquímetro digital em quatro direções (horizontal, vertical e diagonal) obtendo-se um valor médio a partir do qual, por meio da Equação 3.1, é possível calcular as porcentagens de inibição dos compostos.

$$\% \text{ Inibição} = \frac{(C_b - C_s)}{C_b} \times 100 \% \quad (3.1)$$

Na Equação 3.1 **C_b** representa a média de crescimento do controle (branco) e **C_s** representa a média de crescimento do fungo em contato com a substância teste.

3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O capítulo 1 dessa dissertação descreve a síntese de dezesseis compostos contendo ânions complexos ditio e tritio carbimatos metálicos, para os quais a atividade fungicida contra *Botrytis cineria* está sendo investigada pela primeira vez. Estudos realizados por Amim (2011) e colaboradores mostraram que os compostos **3a-d** inibem o crescimento de *Colletotrichum gloesporioides*.

Para efeito de comparação, testou-se também a atividade dos ligantes precursores (**2a-d**), do sal cloreto de tetrafenilfosfônio e do bis(dimetilditiocarbamato) de zinco(II), Zn(DMDC)₂ (controle positivo). O bis(dimetilditiocarbamato) de zinco(II), também conhecido como Ziram, pertence à classe dos dialquilditiocarbamatos que constituem o princípio ativo de fungicidas comerciais (Figura 3.4). A Figura 3.5 apresenta as estruturas dos compostos testados.

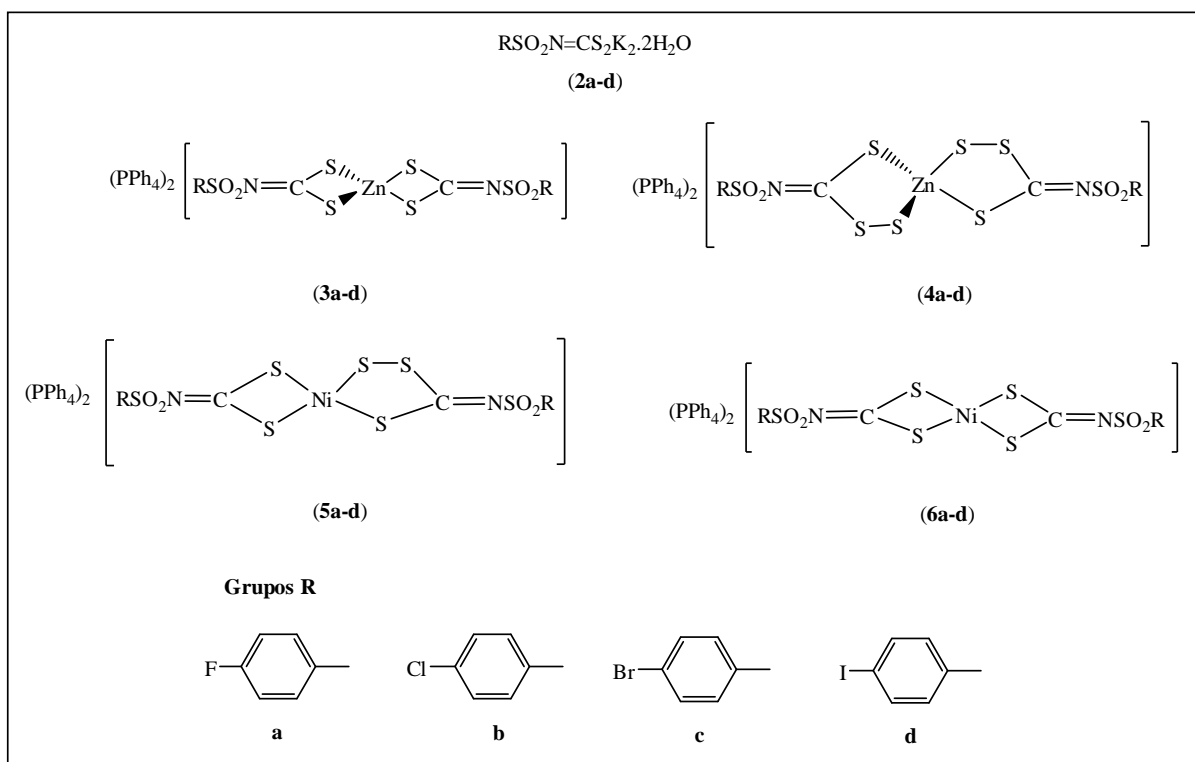


Figura 3.5: Compostos sintetizados e testados contra *Botrytis cinerea*.

A atividade dos compostos de Zn(II) e Ni(II) foi avaliada por meio da interpretação dos valores do diâmetro da colônia em comparação com o controle negativo (branco). O crescimento da colônia em contato com os compostos testados, na concentração $0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$,

pode ser visualizado através dos gráficos diâmetro da colônia versus tempo mostrados na Figura 3.6. Os gráficos obtidos indicam que todos os compostos testados foram ativos contra *B. cinerea*. As curvas de crescimento obtidas para as demais concentrações testadas podem ser vistas no Anexo VII.

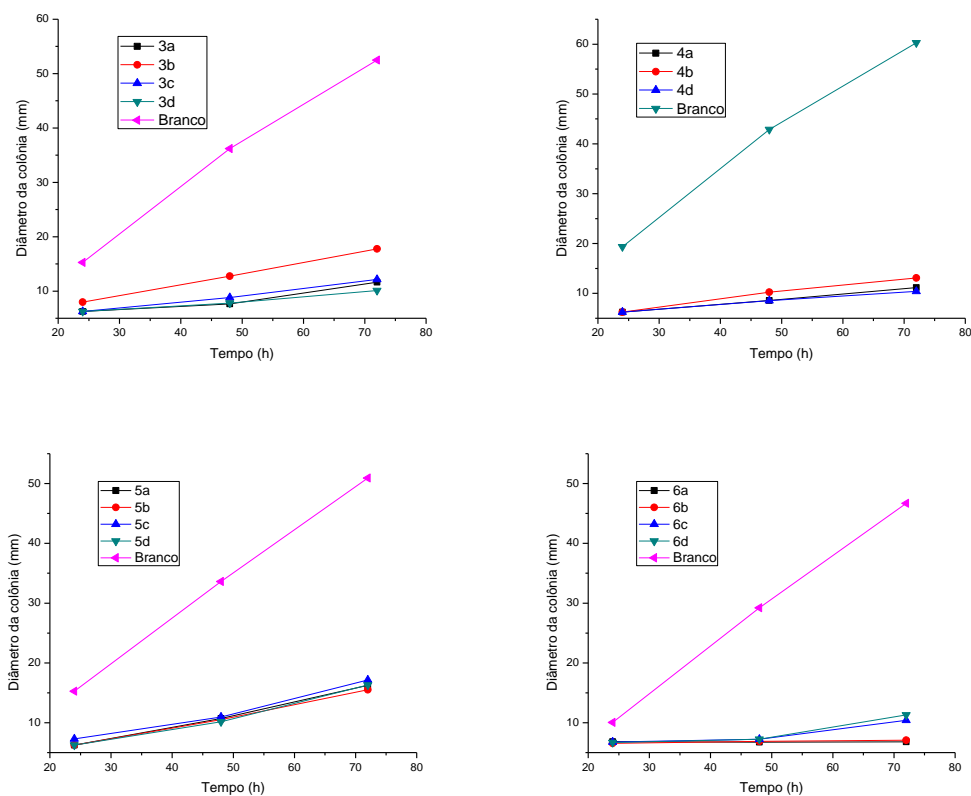


Figura 3.6: Diâmetro da colônia de *Botrytis cinerea* durante 3 dias de incubação a 25 °C quando tratadas com os compostos testados na concentração $0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$.

Através das curvas de crescimento mostradas na Figura 3.6 não foi possível observar nenhum comportamento regular correlacionando às estruturas dos compostos com a sua atividade biológica. Estudos de atividade contra *C. gloesporioides* realizados com compostos análogos aos compostos testados neste trabalho, de fórmula geral $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Zn}(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$ ($\text{R} = 4\text{-FC}_6\text{H}_4$, $4\text{-ClC}_6\text{H}_4$, $4\text{-BrC}_6\text{H}_4$ e $4\text{-IC}_6\text{H}_4$), mostraram que o aumento do tamanho do substituinte haleto provoca um aumento na atividade dos ânions complexos ditiocarbimatos metálicos. Tal comportamento pode estar associado com a lipofilicidade das substâncias, ou seja, quanto maior o tamanho do grupo halogênio maior é a lipofilicidade das substâncias testadas e consequentemente melhor é a interação com a parede celular fúngica (ALVES *et al.*, 2009). Para todos os compostos testados contra *B. cinerea*, mesmo em concentrações menores do que $0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$, não foi possível observar essa relação estrutura/lipofilicidade/atividade.

É importante ressaltar que existem vários fatores que influenciam na atividade dos compostos contendo substituintes halogênicos. O átomo de flúor (devido à alta eletronegatividade) possui a característica de ser pequeno e um bom aceptor de H. Já o iodo, um elemento com maior polarizabilidade, interage mais fortemente com moléculas apolares. Existem outros fatores tais como, efeitos estéricos e eletrônicos que irão governar a atividade destes compostos. Além disso, a relação entre estrutura do fungicida e sua atividade irá depender do mecanismo de ação envolvido no processo de inibição do crescimento do microrganismo. Como por exemplo, alguns fungicidas contendo substituintes clorofenil, tais como da classe dos triazóis, agem como inibidores da biossíntese de esterol. Outros fungicidas, conhecidos como estrobilurina, no qual o substituinte flúor representa uma importante influência na fitotoxicidade, agem como inibidores da cadeia respiratória (JESCHKE, 2009).

Os compostos de Zn(II) e Ni(II) foram testadas em seis concentrações diferentes: 0,1; 0,08; 0,05; 0,02; 0,01 e 0,005 mmol.L⁻¹. Através da curva diâmetro de crescimento versus concentração (Figura 3.7) podemos observar que, de acordo com o esperado, houve um aumento na inibição do crescimento fúngico com o aumento da dose de 0,005 para 0,1 mmol.L⁻¹.

A atividade dos compostos testados, bem como o aumento da inibição do crescimento fúngico com o aumento da dose, podem ser melhor visualizados através da Figura 3.8 que apresenta a fotografia obtida no 3º dia de avaliação do halo de crescimento do fungo tratado com o composto **4a**.

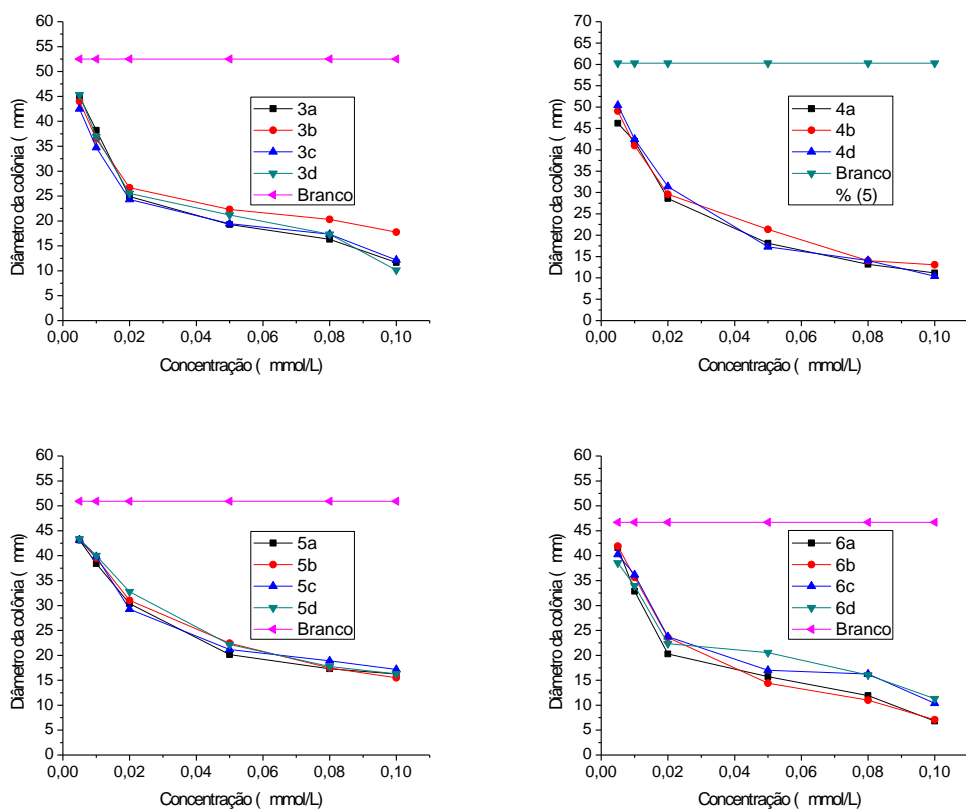


Figura 3.7: Diâmetro da colônia (3º dia) de *Botrytis cinerea* em função da dose testada.

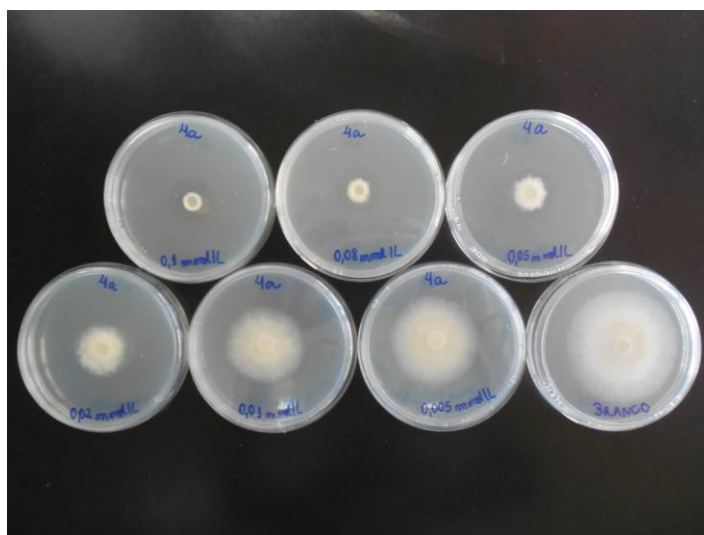


Figura 3.8: Fotografia obtida no 3º dia de avaliação do crescimento do fungo tratado com o composto 4a.

Na Figura 3.9 está apresentada a curva de crescimento da colônia em contato com o sal do contraíon tetrafenilfosfônio na concentração $0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$, na qual podemos observar que o contraíon também inibe o crescimento fúngico. O fato de o contraíon tetrafenilfosfônio

ser ativo contra *B. cinerea* dificulta a análise da relação estrutura do ânion complexo e a atividade dos compostos testados.

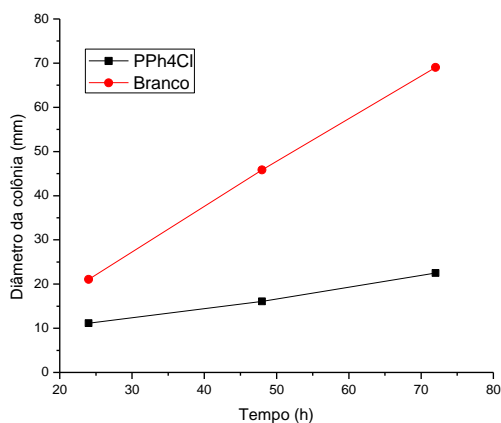


Figura 3.9: Diâmetro da colônia de *Botrytis cinerea* durante 3 dias de incubação a 25 °C quando tratada com o PPh₄Cl na concentração 0,1 mmol.L⁻¹.

Através da Equação 3.1 (Seção 3.2.5) foram calculadas as porcentagens de inibição para os compostos de Zn(II) e Ni(II), PPh₄Cl e Zn(DMDC)₂. As Tabelas contendo os valores dos diâmetros do crescimento fúngico e da porcentagem de inibição em relação ao controle após 72 horas de incubação estão apresentadas no Anexo VIII.

Na Figura 3.10 estão apresentados os gráficos de barras comparando, por meio das porcentagens de inibição, a atividade dos compostos de zinco(II) e níquel(II) com os ligantes precursores, com o sal PPh₄Cl e com o Zn(DMDC)₂, na concentração 0,1 mmol.L⁻¹. Através dos gráficos podemos concluir que os compostos de Zn(II) e Ni(II) que apresentam porcentagens de inibição entre 60,0 e 87,0 % são bem mais ativos do que os ligantes precursores cujas porcentagens de inibição variam entre 6,6 e 15,7 %. Além disso, podemos concluir que, todos os compostos de Zn(II) e Ni(II) testados são mais ativos do que o complexo Zn(DMDC)₂ cuja porcentagem de inibição é 47,1 %.

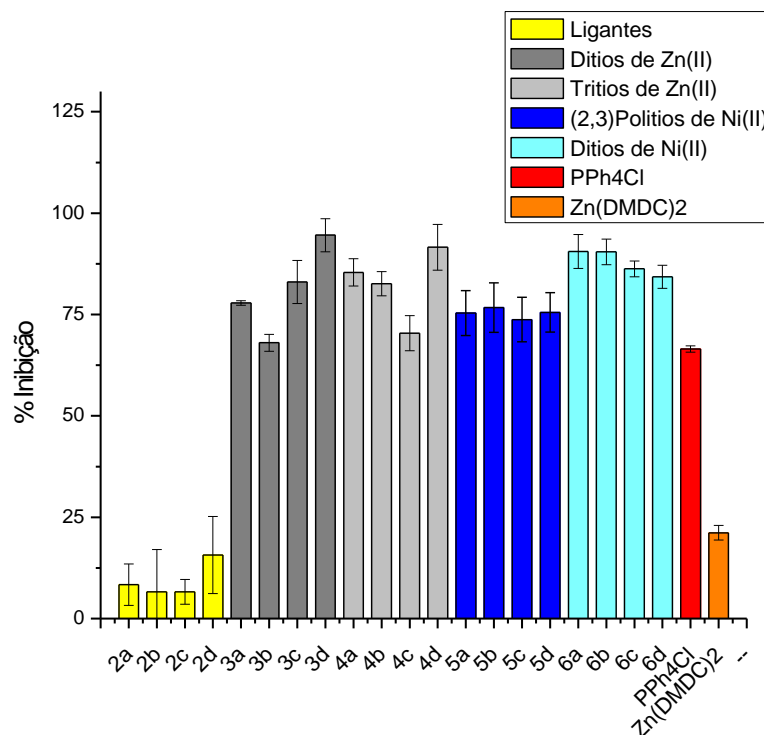


Figura 3.10: Inibição do crescimento fúngico no terceiro dia de incubação para os compostos de Zn(II) e Ni(II), em comparação com os ligantes precursores, PPh₄Cl e Zn(DMDC)₂ na concentração 0,1 mmol.L⁻¹.

De um modo geral pode-se observar que a porcentagem de inibição do sal do contraíon tetrafenilfosfônio (PPh₄Cl) possui valor similar ao observado para os compostos testados. Isso indica que a atividade apresentada pelos compostos testados pode ser devida principalmente ao contraíon tetrafenilfosfônio. Entretanto a aplicação do cloreto de tetrafenilfosfônio como fungicida em campo não é viável devido à sua elevada solubilidade em água.

O potencial antifúngico de uma determinada substância pode ser medido por um parâmetro denominado IC₅₀ sendo este a dose mínima necessária para inibir 50% do crescimento do fungo. Isso significa que quanto menor o valor de IC₅₀ maior é a atividade do composto testado. O cálculo de IC₅₀ foi feito por meio das curvas dose-inibição, que estão apresentadas na Figura 3.13 para os (2,3)polítios de Ni(II), as demais curvas são similares e podem ser vistas no Anexo IX. Lembrando que, as porcentagens de inibição foram calculadas pelos valores de halo de crescimento fúngico medidos no 3º dia de incubação.

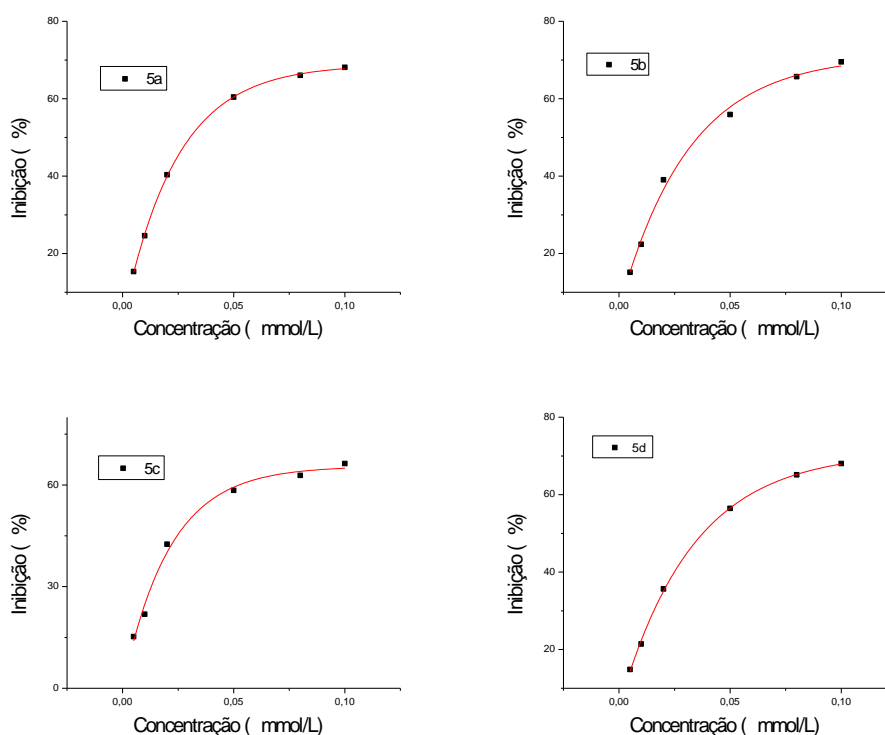


Figura 3.13: Curvas dose-inibição para os compostos (2,3)politios de Ni(II) (**5a-d**).

As Tabelas 3.1 e 3.2 contêm a equação exponencial, os coeficientes de correlação e os valores de IC_{50} obtidos para todos os compostos estudados.

Tabela 3.1: Dados obtidos das curvas dose-inibição para os compostos de Zn(II)

Compostos de Zn(II)	Equação exponencial	Coefficiente de correlação (r^2)	IC_{50} ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)
3a	$y = -78,74 * \exp(-x / 0,017) + 72,26$	0,954	$20,9 \pm 11,0$
3b	$Y = -67,96 * \exp(-x / 0,013) + 62,50$	0,974	$22,1 \pm 7,9$
3c	$Y = -70,67 * \exp(-x / 0,015) + 70,51$	0,943	$18,9 \pm 10,9$
3d	$Y = -74,65 * \exp(-x / 0,018) + 72,24$	0,903	$22,2 \pm 17,9$
4a	$Y = -72,41 * \exp(-x / 0,025) + 81,41$	0,986	$20,5 \pm 7,3$
4b	$Y = -71,76 * \exp(-x / 0,023) + 77,52$	0,976	$21,7 \pm 9,5$
4c	$y = -84,73 * \exp(-x / 0,010) + 61,97$	0,992	$19,6 \pm 3,7$
4d	$y = -79,90 * \exp(-x / 0,024) + 81,67$	0,995	$22,0 \pm 4,6$
PPh₄Cl	$y = -65,11 * \exp(-x / 0,024) + 67,52$	0,988	$31,5 \pm 9,8$
Zn(DMDC)₂	$y = 26,54 * \exp(-x / -0,18) - 21,34$	0,973	$178,0 \pm 114,8$

Através dos valores de IC_{50} apresentados na Tabela 3.1 observamos que os tritios de Zn(II) (**4a-d**) possuem atividade similar aos ditios de Zn(II) (**3a-d**). Dentre os compostos de Zn(II), aquele contendo o substituinte bromo é o mais ativo ($IC_{50} \approx 19$), seguido do flúor (IC_{50}

≈ 21) e, com maiores valores de IC₅₀, cloro e iodo (IC₅₀ ≈ 22). Além disso, podemos concluir que estes são aproximadamente dez vezes mais ativos do que o bis(dimetilcarbamato) de zinco(II).

Tabela 3.2: Dados obtidos das curvas dose-inibição para os compostos de Ni(II)

Compostos de Ni(II)	Equação exponencial	Coefficiente de correlação (r ²)	IC ₅₀ (μmol.L ⁻¹)
5a	$y = -66,06 * \exp(-x / 0,024) + 68,84$	0,9995	30,1 ± 2,1
5b	$y = -65,53 * \exp(-x / 0,031) + 71,17$	0,992	35,0 ± 10,8
5c	$y = -65,26 * \exp(-x / 0,021) + 65,52$	0,986	30,2 ± 9,6
5d	$y = -65,96 * \exp(-x / 0,033) + 71,12$	0,999	37,6 ± 4,1
6a	$y = -81,92 * \exp(x / 0,015) + 80,01$	0,940	15,1 ± 9,4
6b	$y = -79,55 * \exp(-x / 0,022) + 83,47$	0,980	18,7 ± 7,5
6c	$y = -68,37 * \exp(-x / 0,019) + 74,95$	0,943	19,3 ± 12,3
6d	$y = -59,44 * \exp(-x / 0,019) + 72,46$	0,887	18,4 ± 17,0
PPh₄Cl	$y = -65,11 * \exp(-x / 0,024) + 67,52$	0,988	31,5 ± 9,8
Zn(DMDC)₂	$y = 26,54 * \exp(-x / -0,18) - 21,34$	0,973	178,0 ± 114,8

Dentre os compostos de Ni(II), cujos valores de IC₅₀ estão apresentados na Tabela 3.2, observamos que os ditios (IC₅₀ < 20) são mais ativos do que os (2,3)politios (IC₅₀ □ 30). Dentre os ditios de Ni(II), o composto **6a**, que contém o substituinte flúor, mostrou-se mais ativo (IC₅₀ ≈ 15) do que os demais (IC₅₀ ≈ 19).

Fazendo uma comparação entre os compostos de Zn(II) e Ni(II) concluí-se que os ditios de Ni(II) são os mais ativos e que os (2,3)politios de Ni(II) são os menos ativos. Dentre todos os compostos testados o ditio de Ni(II) **6a** foi o que se mostrou mais ativo na inibição do crescimento de *B. cinerea*.

3.4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A atividade de dezesseis ânions complexos contendo ditio e tritio carbimatos de Zn(II) e Ni(II), isolados na forma de sais de tetrafenilfosfônio, foi avaliada pela primeira vez frente a *Botrytis cinerea* por meio da técnica *Poison Food*. As curvas de crescimento versus tempo, obtidas por meio dos valores do diâmetro da colônia ao longo de três dias, mostraram que todos os compostos testados foram ativos contra *B. cinerea*. Além disso, de acordo com o esperado, foi observado um aumento da atividade dos compostos em função do aumento da dose testada. Para efeito de comparação, testou-se também a atividade dos ligantes ditiocarbimatos precursores, do sal cloreto de tetrafenilfosfônio e do bis(dimetilditiocarbamato) de zinco(II) (controle positivo). Os valores de porcentagens de inibição mostraram que os compostos de Zn(II) e Ni(II), que apresentam porcentagens de inibição entre 60 e 87, são bem mais ativos do que os ligantes precursores cujas porcentagens de inibição variam entre 6,6 e 15,7. Além disso, os compostos testados possuem uma atividade significativamente maior do que o complexo bis(dimetilditiocarbamato) de zinco(II) cuja porcentagem de inibição é 47,1. O potencial antifúngico das substâncias testadas foi confirmado pelos valores de IC₅₀ que mostraram que estas são aproximadamente dez vezes mais ativas do que o controle positivo bis(dimetilcarbamato) de zinco(II). Dentre todos os compostos testados, o ditio de Ni(II) **6a** foi o que se mostrou mais ativo na inibição do crescimento de *B. cinerea*.

CONCLUSÕES GERAIS

Neste trabalho foram sintetizados dezesseis compostos contendo ânions complexos derivados de ligantes ditio e tritio-carbimatos, isolados na forma de sais de tetrafenilfosfônio. Os compostos bis(*N-R*-sulfonilditio-carbimato)zincato(II) de tetrafenilfosfônio (**3a-d**) já foram descritos na literatura (AMIM *et al.*, 2011). Dos compostos análogos de Ni(II), bis(*N-R*-sulfonilditio-carbimato)níquelato(II) de tetrafenilfosfônio (**6a-d**), apenas o composto **6b** não é inédito (HUMMEL & KORN, 1989b). Foram sintetizados quatro compostos inéditos de Zn(II) contendo ligantes tritio-carbimatos, bis(*N-R*-sulfoniltritio-carbimato)zincato(II) de tetrafenilfosfônio (**4a-d**), e quatro compostos inéditos de Ni(II) contendo ânions complexos heteroléticos, (*N-R*-sulfonilditio-carbimato)(*N-R*-sulfoniltritio-carbimato)níquelato(II) (**5a-d**).

Os dados de espectroscopias (vibracional, eletrônica e ressonância magnética nuclear - ^{13}C e ^1H), condutividade molar, massa exata e difração de raios-X estão consistentes com a formação de complexos nos quais o centro metálico se coordena via dois átomos de enxofre de cada ligante formando complexos de zinco(II) com geometria tetraédrica distorcida e complexos de níquel(II) com geometria quadrática. Além disso, todos os dados obtidos evidenciam a formação de compostos de Zn(II) e Ni(II) ricos em enxofre.

A atividade dos compostos de Zn(II) e Ni(II) como aceleradores da vulcanização da borracha foi avaliada a partir de ensaios reométricos e comparados à atividade de aceleradores comerciais. Os resultados obtidos mostraram os compostos de Ni(II) se comportam de maneira mais lenta do que os compostos de Zn(II), sendo ambos mais lentos do que os aceleradores comerciais. A partir dos testes mecânicos e físicos realizados foi possível concluir que os elastômeros contendo os compostos de Zn(II) e Ni(II) são bons candidatos a aceleradores da vulcanização da borracha natural. Quanto a atividade de compostos ricos em enxofre, foi possível concluir que os (2,3)politios de Ni(II) mostraram-se pouco ativos. Já para os compostos de Zn(II) não houve diferenças significativas entre as atividades de ditios e tritios.

A atividade dos dezesseis compostos de Zn(II) e Ni(II) sintetizados foi avaliada pela primeira vez frente *Botrytis cinerea* por meio da técnica *Poison Food*. Os valores de porcentagem de inibição e valores de IC_{50} mostraram que os compostos testados possuem uma atividade significativamente maior do que o controle positivo (complexo dimetilditio-carbamato de zinco). Dentre todos os compostos testados, o ditio de Ni(II) **6a** foi o que se mostrou mais ativo na inibição do crescimento de *B. cinerea*.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

American Society for Testing and Materials. **ASTM D 3184-89**: “Standart Test Methods for Rubber – Evaluation of NR (Natural Rubber)”, vol.9.01, Philadelphia, 1989.

American Society for Testing and Materials. **ASTM D 2084-95**: “Standart Test Method for Rubber Property –Vulcanization Using Oscillation Disk Cure Meter”, vol.9.01, Philadelphia, 1995.

American Society for Testing and Materials. **ASTM D 297-93**: “Standard Test Methods for Rubber Products – Chemical Analysis”, vol.9.01, Philadelphia, 1993.

American Society for Testing and Materials. **ASTM D 412-98a**: “Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Termoplastic Elastomers – Tension”, vol.9.01, Philadelphia, 1998.

American Society for Testing and Materials. **ASTM D 624-00**: “Standard Test Method for Tear Strength of Conventional Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers¹”, vol.9.01, Philadelphia, 2000.

AKIBA, M.; HASHIM, A. S.. Vulcanization and Crosslinking in Elastomers. **Progress in Polymer Science**, 22, 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**, 103, 1045–53, 2009.

AMIM, R. S.; OLIVEIRA, M. R. L.; PERPÉTUO, G. J.; JANCZAK, J.; MIRANDA, L. L. D.; RUBINGER, M. M. M. Syntheses, crystal structure and spectroscopic characterization of new platinum(II) dithiocarbamate complexes. **Polyhedron**, 27, 1891-7, 2008.

AMIM, R. S.; OLIVEIRA, M. R. L.; JANCZAK, J.; RUBINGER, M. M. M.; VIEIRA, L. M. M.; ALVES, A. C.; ZAMBOLIM, L. Syntheses, characterization, crystal structure and antifungal activity of four tetraphenylphosphonium bis(N-R-sulfonyldithiocarbamate)zincate(II) salts. **Polyhedron**, 30, 683-9, 2011.

ALVES, L. C. **Síntese, caracterização, atividade aceleradora na vulcanização da borracha natural e antifúngica de dissulfetos e complexos de zinco com ditiocarbimatos**. 2009. 272 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, 2009.

APREM, A. S.; JOSEPH, K.; MATHEW, T.; ALTSTAEDT, V.; THOMAS, S.. Studies on accelerated sulphur vulcanization of natural rubber using 1-phenyl-2, 4-dithiobiuret/tertiary butyl benzothiazole sulphenamide. **European Polymer Journal**, 29, 1451-60, 2003.

BONAMICO, M.; DESSEY, G.; FARES, V.; SCARAMUZZA, L.. Crystal and Molecular Structures of Nickel(II) and Zinc(II) Bis(trithioperoxybenzoates). **Journal of the Chemical Society (A)**, 3191-5, 1971.

BONATI, F; UGO, R. Organotin(IV) N,N-disubstituted dithiocarbamates. **Journal of Organometallic Chemistry**, 10, 257-68, 1967.

BRADLEY, D. C.; GITLITZ, M. H. Preparation and Properties of NN-Dialkyldithiocarbamates of Early Transition Elements. **Journal of the Chemical Society**, A, 1152, 1969.

CARISSE, O. **Fungicides**. Croatia: Intech, 538p, 2010.

CORAN, A. Y.. **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**. 2^a ed. Flórida: John Wiley & Sons, Inc. 1989.

COSTA, H. M.; VISCONTE, L. L. Y.; NUNES, R. C. R., FURTADO, C. R. G.. Aspectos Históricos da Vulcanização. **Polímeros: Ciência e tecnologia**, 13 (2), 125-9, 2003.

COUCOUVANIS, D. The Chemistry of the Dithioacid and 1,1-Dithiolate Complexes, 1968 – 1977. **Progress in Inorganic Chemistry**, 22, 301-469, 1979.

CUNHA, L. M. G.; RUBINGER, M. M. M.; OLIVEIRA, M. R. L.; SABINO, J. R. Bis(tetraphenylphosphonium)bis[N-(octylsulfonyl)dithiocarbimato(2-)- 2S,S']nickelate(II). **Acta Crystallographica Section E**, 64, 148-9, 2008.

CUNHA, L. M. G.; RUBINGER, M. M. M.; SABINO, J. R.; VISCONTE, L. L. Y.; OLIVEIRA, M. R. L. Syntheses, crystal structure and spectroscopic characterization of bis(dithiocarbimato)-nickel(II)-complexes: A new class of vulcanization accelerators. **Polyhedron**, 29, 2278–82, 2010.

CUNHA, L. M. G.; RUBINGER, M. M. M.; OLIVEIRA, M. R. L.; TAVARES, E. C.; SABINO, J. R.; PACHECO, E. B. A. V.; VISCONTE, L. L. Y. Syntheses, crystal structure and spectroscopic characterization of bis(dithiocarbimato)zinc(II) complexes: A new class of vulcanization accelerators. **Inorganica Chimica Acta**, 383, 194–8, 2012.

DELANEY, J.; CLARKE, E.; HUGHES, D.; RICE, M., Modern agrochemical research: a missed opportunity for drug discovery? **Drug Discovery Today**, 11, 17/18, 839-845, 2006.

DETHLEFSEN, J. R.; DØSSING A. Preparation of a ZnS Shell on CdSe Quantum Dots Using a Single-Molecular ZnS Precursor. **American Chemical Society**, 11, 1964–9, 2011.

DIAS, L. C.; RUBINGER, M. M. M.; BAROLLI, J. P.; ARDISSON, J. D.; MENDES, I. C.; LIMA, G. M.; ZAMBOLIN, L.; OLIVEIRA, M. R. L. Syntheses, crystal structure, spectroscopic characterization and antifungal activity of novel dibutylbis(N-R-sulfonyldithiocarbimato)stannate(IV) complexes. **Polyhedron**, 47(1), 30-6, 2012.

DINGLE, R. The Electronic Spectrum of Crystalline Bis(diethyldithiocarbamato)nickel(II). **Inorganic Chemistry**, 10, 6, 1141-4, 1971.

ELAD, Y.; WILLIAMSON, B.; TUDZYNSKI, P.; DELEN, N. **Botrytis: Biology, Pathology and Control**. Netherlands: Springer, 403p, 2007.

FACKLER Jr., J. P.; COUCOUVANIS, D. Further on the Myth of Nickel(IV)-Sulfur Chelates. **Journal of American Chemistry Society**, 89, 1745-7, 1967.

FACKLER Jr., J. P.; COUCOUVANIS, D.; FETCHIN, J. A.; SEIDEL, W. C. Sulfur Chelates. VIII. Oxidative Addition of Sulfur to Dithioaryl Acid Complexes of Nickel(II) and Zn(II). **Journal of American Chemistry Society**, 89, 1784-8, 1968.

FACKLER Jr., J. P.; COUCOUVANIS, D.; FETCHIN, J. A.; FRIES, D. C.. Sulfur Chelates. XV. Sulfur addition and abstraction reactions of dithioaryl acid complexes of zinc(II), nickel(II), palladium(II), and platinum(II) and the x-ray crystal structures of bis(trithioperoxycumato)zinc(II) and dithiocumato(trithioperoxycumato)nickel(II). **Journal of American Chemistry Society**, 94, 7323-33, 1972.

FLORY, P. J.; REHNER, J. J.. Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks I. Rubberlike Elasticity. **The Journal of Chemical Physics**, 11, 512-20, 1943.

FRANCA, E. F.; OLIVEIRA, M. R. L.; GUILARDI, S.; ANDRADE, R. P.; LINDEMANN, R. H.; AMIM, A. JR; ELLENA, J.; DE BELLIS, V. M.; RUBINGER, M. M. M. Preparation, crystal structure and spectroscopic characterization of nickel(II) complexes with dithiocarbamate derivated of sulfonamides. **Polyhedron**, 25, 2119-26, 2006.

GEARY, W. J. The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterization of coordination compounds. **Coordination Chemistry Reviews**, 7, 81-122, 1971.

GOWDA, B. T.; JYOTHI, K.; D' SOUZA, J. D., Infrared and NMR Spectra of Arylsulphonamides, 4-XC₆H₄SO₂NH₂ and *i*-X, *j* Y+2,3-(CH₃)₂; 2,4-(CH₃)₂; 2,5-(CH₃)₂; 2-CH₃, 4-Cl; 2-CH₃, 5-Cl; 3-CH₃, 4-Cl; 2,4-Cl₂ or 3,4-Cl₂. **Zeitschoift für Naturforsschung**, 57a, 967-73, 2002.

GULLINO, M. L.; TINIVELLA, F.; GARIBALDI, A.; KEMMITT, G. M.; BACCI, L.; SHEPPARD, B.. Mancozeb Past, Present, and Future. **Plant Disease**, 94 (9), 1076-87, 2010.

HOGARTH, G.; Transition Metal Dithiocarbamates: 1973-2003. **Progress in Inorganic Chemistry**, 53, 71, 2005.

HOUSECROFT, C. E.; SHARPE, A. G.. **Inorganic Chemistry**. 3^a ed. England: Pearson Education Limited, 685p, 2008.

HUMMEL, H. U.; KORN, U. Z. Dithiocarbimates from sulfonamides, Part 1: Preparation and X-Ray Crystal Structures of K₂[S₂C=N-SO₂-C₆H₅].2H₂O and K₂[S₂C=N-SO₂-C₆H₄-Cl].2H₂O. **Erlangen Z. Naturforsch**, 44b, 24-8, 1989a.

HUMMEL, H. U.; KORN, U. Z. Dithiocarbimates from sulfonamides, Part 2: Preparation and X-Ray Crystal Structures of (PPh₄)₂[Ni(S₂C=N-SO₂-Ph)₂] and (PPh₄)₂[Ni(S₂C=N-SO₂-C₆H₄-Cl)₂].2H₂O. **Erlangen Z. Naturforsch**, 44b, 29-34, 1989b.

JESCHKE, P. The unique role of halogen substituents in the design of modern agrochemicals. **Past Management Science**, 666, 10-27, 2009.

KOWALSKI, E. L., **Estudo da borracha natural por meio de técnicas de caracterização de dielétricos**. 2006. 199 p. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2006.

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-methylphenyldithiocarbamate)zincate(II). **European Polymer Journal**, 43, 4706-11, 2007.

MARIANO, R. M.; OLIVEIRA, M. R. L.; RUBINGER, M. M. M.; VISCONTE, L. L. Y. Avaliação de Bis(4-metilfenilditiocarbimato)Zincato(II) de Tetrabutilamônio como Acelerador em Composições de Borracha Natural. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 18(4), 297-301, 2008.

McCLEVERTY, J. A.; SPENCER, N.; BAILEY, N. A.; SHACKLETON, S. L.. Aspects of the Inorganic Chemistry of Rubber Vulcanisation. Part 1. Reactions of Zinc Bis(dithiocarbamates) and Bis(benzothiazole-2-thiolates) with Carboxylates, and the Structure of $[\text{NBu}^n_4][\{\text{Zn}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_2\}_2(\mu\text{OCOMe})]$. **Journal of the Chemical Society, Dalton Trans**, 10, 1939-44, 1980.

MENDES, I. T. D. O. **Avaliação do Bis(4-metilfenilsulfonilditiocarbimato)zincato-II de Tetrabutilamônio como Acelerador em Composições de Borracha Nitrílica**. 2011. 116f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) - Instituto de Macromoléculas Professora Heloísa Mano (IMA), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro – RJ, 2011.

MOTEVALLI, M.; O'BRIEN, P.; WALSH, J. R.; WATSON, I. M. Synthesis, characterization and x-ray crystal structures of asymmetric bis(dialkyldithiocarbamates) of zinc: potential precursors for ZnS deposition. **Polyhedron**, 15(16), 2801-8, 1996.

NAKAMOTO, K.. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds Part B**. 6^a ed. United States of America: John Wiley & Sons, Inc., 402p, 2009.

NIEUWENHUIZEN, P. J.; REEDIJK, J.; VAN DUINM M.; MC GILL, W. J. Thiuram- and dithiocarbamate-accelerated sulfur vulcanization from the chemist's perspective; methods, materials and mechanisms reviewed. **Rubber Chemical Technology**, 70, 368- 429, 1997.

NIEUWENHUIZEN, P.J.; TIMAL, S.; VEEN VAN, J. M.; HAASNOOT, J. G.; REEDIJK, J.. Homogeneous Catalysis by Zinc Complexes During Accelerated Vulcanization. **KGK-Kautschuk und Gummi Kunststoffe**, 51(5), 336-41, 1998a.

NIEUWENHUIZEN, P.J.; TIMAL, S.; VEEN VAN, J. M.; HAASNOOT, J. G.; REEDIJK, J.. Homogeneous Zinc(II) Catalysis in Accelerated Vulcanization I. Reaction-Stage Modeling and Cross-Link Formation. **Rubber Chemistry and Technology**, 71(4), 750-65, 1998b.

NIEUWENHUIZEN, P.J.; VEEN VAN, J. M.; HAASNOOT, J. G.; REEDIJK, J.. Homogeneous Zinc(II) Catalysis in Accelerated Vulcanization III. Degradation Modes of Mono- and Dissulfidic Cross-Links. **KGK-Kautschuk und Gummi Kunststoffe**, 67, 27-42, 1998c.

NIEUWENHUIZEN, P.J.; EHLERS, A. W.; 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**, 4(9), 1816-21, 1998d.

NIEUWENHUIZEN, P.J.; VEEN VAN, J. M.; HAASNOOT, J. G.; REEDIJK, J.. Homogeneous Zinc(II) Catalysis in Accelerated Vulcanization IV. The Mechanism of Cross-Link (De)Sulfuration. **Rubber Chemistry and Technology**, 72, 43-54, 1999a.

NIEUWENHUIZEN, P.J.; EHLERS, A. W.; HAASNOOT, J. G.; JANSE, S. R.; REEDIJK, J.; BAERENDS, E. J.. The Mechanism of Zinc(II)-Dithiocarbamate-Accelerated Vulcanization Uncovered; Theoretical and Experimental Evidence. **Journal of American Chemical Society**, 121, 163-8, 1999b.

NIEUWENHUIZEN, P. J., Zinc accelerator complexes. Versatile homogenous catalysts in sulfur vulcanization. **Applied Catalysis A: General**, 207, 55-68, 2001.

OLIVEIRA, M. R. L.; DE BELLIS, V. M.; FERNANDES, N. G. Preparation and X-Ray Crystal Structure of a Novel Nickel(II) Complex with Dithiocarbamate. **Structural Chemistry**, 8(3), 205-9, 1997.

OLIVEIRA, M. R. L.; GRAUDO, J. E. J. C.; SPEZIALI, N. L.; DE BELLIS, V. M. Synthesis of a Novel Nickel(II) Complex with Dithiocarbamate from Sulfonamide. **Structural Chemistry**, 10(1), 41-5, 1999.

OLIVEIRA, M. R. L.; VIEIRA, H. P.; PERPÉTUO, G. J.; JANCZAK, J.; DE BELLIS, V. M. Syntheses, crystal structure and spectroscopic characterization of novel N-R-sulfonyldithiocarbamate and triphenylphosphine nickel(II) complexes. **Polyhedron**, 21, 2243-50, 2002.

OLIVEIRA, M. R. L.; DINIZ, R.; DE BELLIS, V. M.; FERNANDES, N. G. Nickel(II) complexes of dithiocarbamates from sulfonamides: syntheses and crystal structures. **Polyhedron**, 22, 1561-6, 2003.

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-methylsulfonyldithiocarbamate and N-methylsulfonyltrithiocarbamate ligands. **Polyhedron**, 26, 163–8, 2007.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introduction to Spectroscopy**. 4^a ed. United States of America: Brooks/Cole, 656p, 2009.

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-sulfonyldithiocarbamate zinc(II) complexes. **Polyhedron**, 22, 3355-62, 2003.

SÁ, A. B.; MALLOZI, M. C.; SOLÉ, D.. **Revista Brasileira de Alergia e Imunopatologia**, 30, 214-9, 2007.

SADEQUL, A. M.; ISHIAKU, U. S.; ISMAIL, H.; POH, B. T. The effect of accelerator/sulphur ratio on the scorch time of epoxidized natural rubber. **European Polymer Journal**, 34(1), 51-7, 1998.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. 7^a ed. United States of America: John Wiley & Sons, Inc, 502 p, 2005.

TAVARES, E. C.; OLIVEIRA, M. R. L.; JANCZAK, J.; VIEIRA, C. G.; ALVES, L. C.; CASTRO, R. A.; VIEIRA, L. M. M.; LINDEMANN, R. H.; PERPÉTUO, G. J.; VISCONTE, L. L. Y.; RUBINGER, M. M. M. Syntheses, structural and spectroscopic characterization of novel zinc(II)-bis(trithiocarbimato) complexes and bis(N-methylsulfonyldithiocarbimato)-sulfide. **Polyhedron**, 31, 494–501, 2012.

TINKLER, J.; GOTTI, D.; BOOTMAN, J.. Risk Assessment of Dithiocarbamate Accelerator Residues in Latex-based Medical Devices: Genotoxicity Considerations. **Food and Chemical Toxicology**, 36, 849-66, 1998.

TOFOLI, J. G.; FERRARI, J. T.; DOMINGUES, R. J.; NOGUEIRA, E. M. C. *Botrytis* sp. em espécies hortícolas: hospedeiros, sintomas e manejo. **Biológico**, 73(1), 11-20, 2011.

TRAVAS-SEJDIC, J.; JELENCIC, J.; BRAVAR M.; FRÖBE, Z. Characterization of the natural rubber vulcanizates obtained by different accelerators. **European Polymer Journal**, 32(12), 1395-1401, 1996.

TRIGIANO, R. N.; WINDHAM, M. T.; WINDHAM, A. S. **Fitopatologia – Conceitos e Exercícios de Laboratório**. 2^a ed. Porto Alegre: Artmed, 575p, 2010.

TSIPIS, C. A.; MELEZIADIS, I. J.; KESSISSOGLU, D. P.; KATSOULOS, G. A.. Synthesis and Characterization of Nickel(II) N-Alkyl-iminodithiocarbonato Complexes Obtained via Deprotonation of N-Alkyldithiocarbamate Complexes. **Inorganica Chimica Acta**, 90, L19-L22, 1984.

UENO, B. Manejo Integrado de Doenças do Morango. 1^o Encontro de pequenas frutas e futas nativas - 2^o Simpósio Nacional do Morango – Palestras – Embrapa – Documentos 124, p 69. Pelotas, RS, 2004.

VARIAN ANALYTICAL METHODS. Flame Atomic Absorption Spectrometry. Publication no. 85-100009-00. Mulgrave, Victoria: Varian Australia Pty Ltd, 1989.

ZAMBOLIM, L.; PIKANÇO, M. C.; SILVA, A. A.; FERREIRA, L. R.; FERREIRA, F. A.; WALDIR CINTRA DE JESUS JR, W. C. **Produtos Fitossanitários (Fungicidas, Inseticidas, Acaricidas e Herbicidas)**. 1^a ed. Viçosa: Departamento de Fitopatologia – UFV, 652p, 2008.

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.

WEBSTER, J.; WEBER, R. W. S. **Introduction to Fungi**. 3^a ed. United States of America: Cambridge University Press, 841p, 2007.

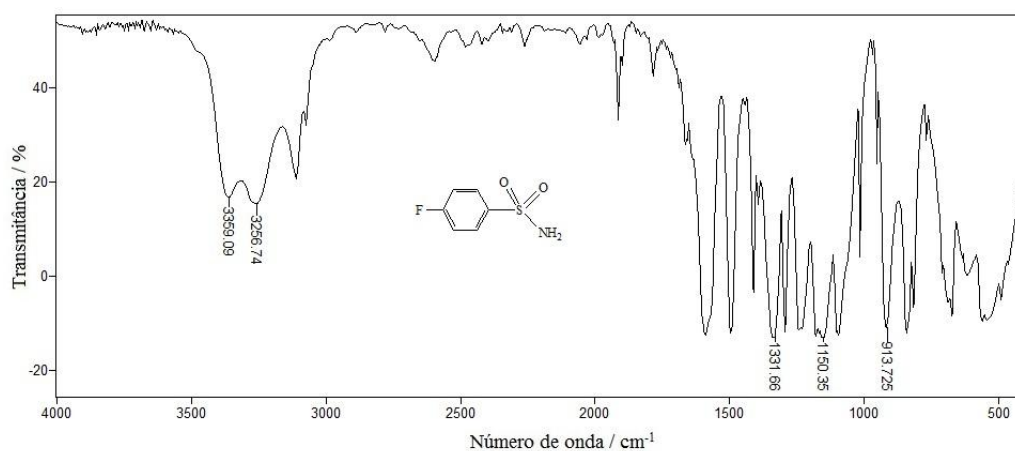
Site

Fundo de População das Nações Unidas (UNFPA) – População.

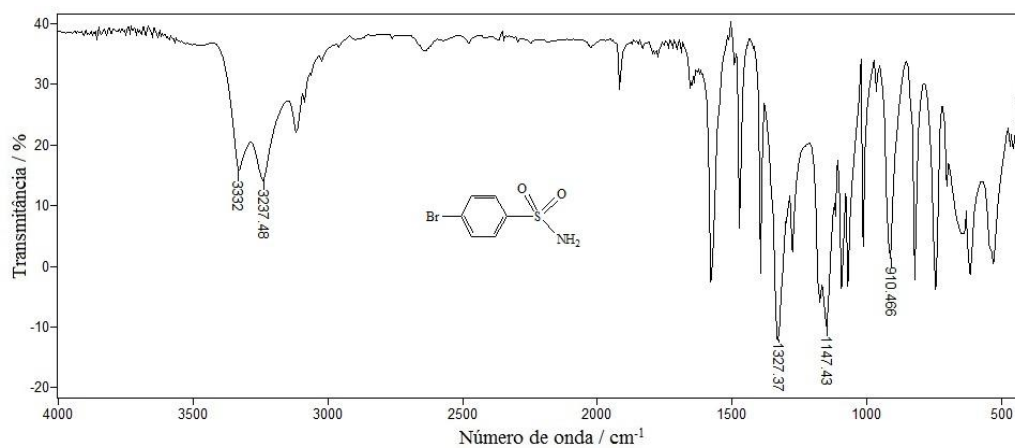
<http://www.unfpa.org.br/novo/index.php/populacao>

Acessado em 12/01/2013.

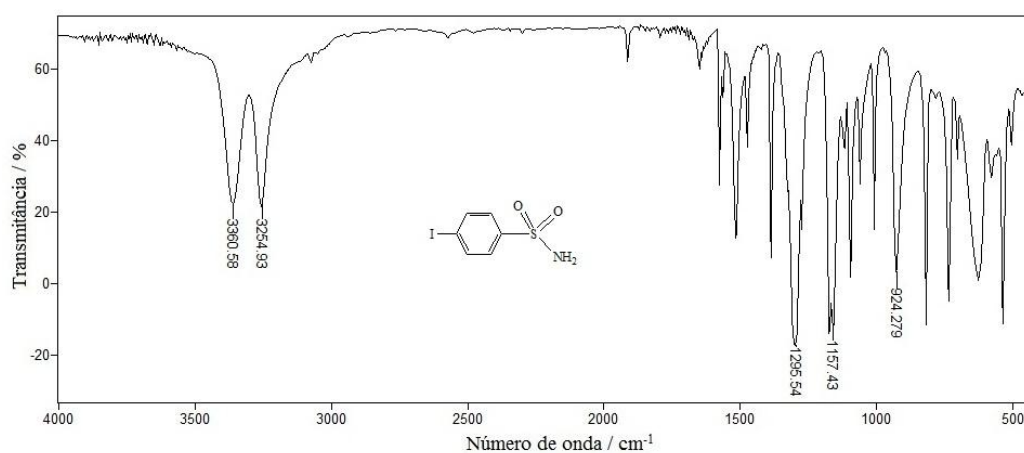
ANEXO I: ESPECTROS DE INFRAVERMELHO



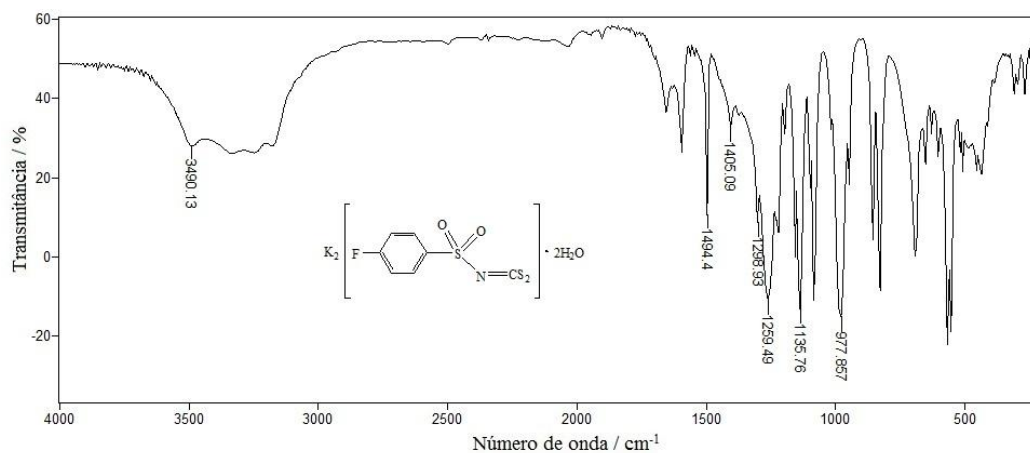
Espectro na região do infravermelho, 4000 a 400 cm^{-1} , método de transmitância e pastilha de KBr, para sulfonamida **1a**.



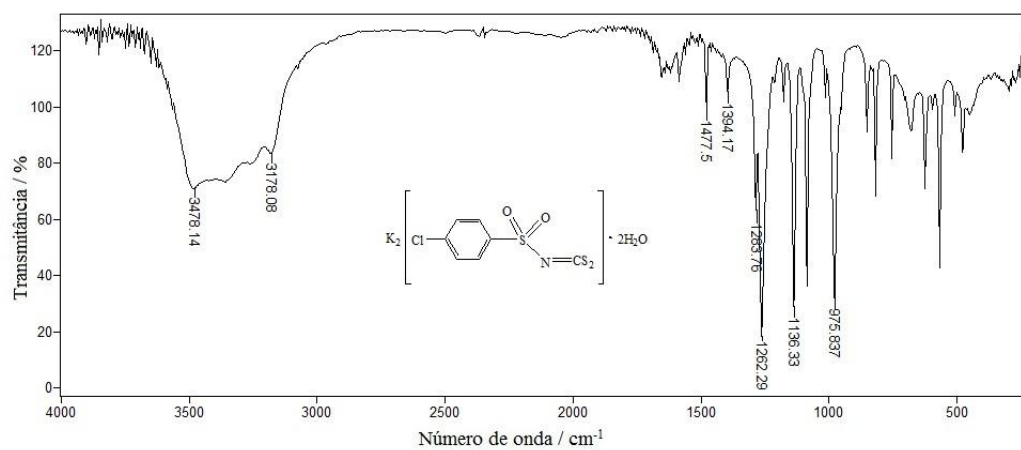
Espectro na região do infravermelho, 4000 a 400 cm^{-1} , método de transmitância e pastilha de KBr, para sulfonamida **1c**.



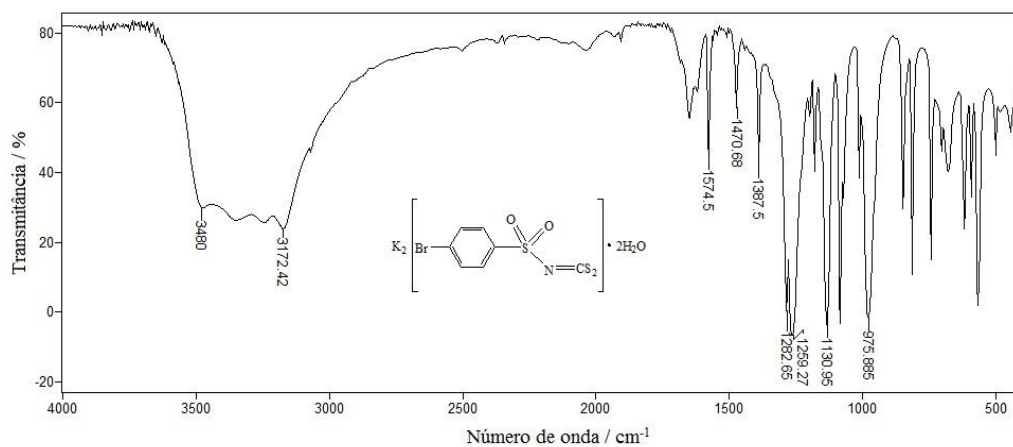
Espectro na região do infravermelho, 4000 a 400 cm^{-1} , método de transmitância e pastilha de KBr, para sulfonamida **1d**.



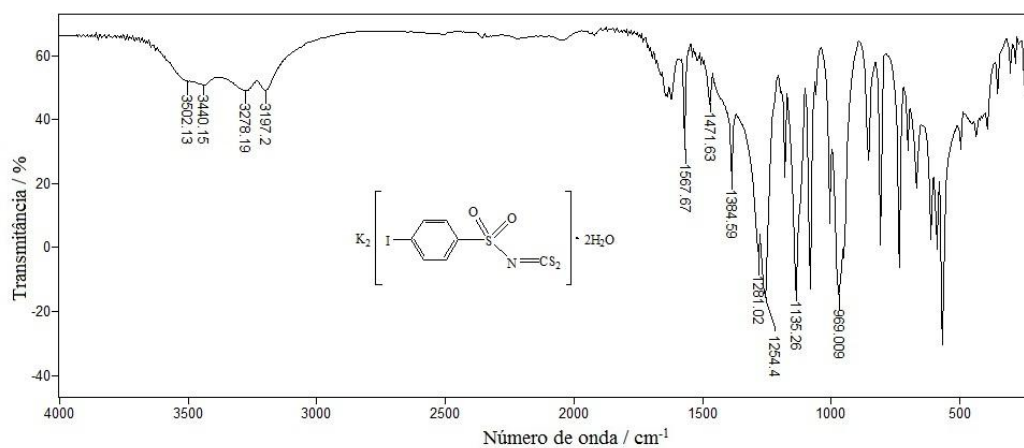
Espectro na região do infravermelho, 4000 a 200 cm^{-1} , método de transmitância e janela de CsI, para o ligante **2a**.



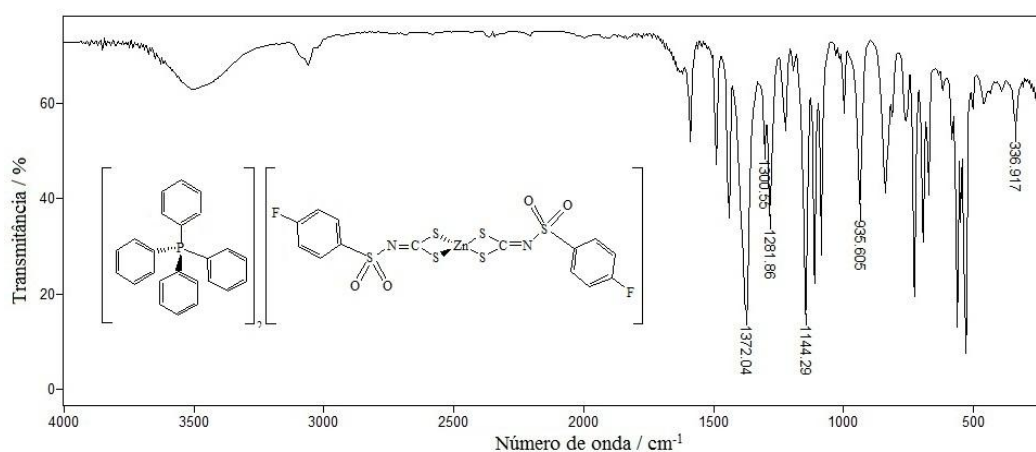
Espectro na região do infravermelho, 4000 a 200 cm^{-1} , método de transmitância e janela de CsI, para o ligante **2b**.



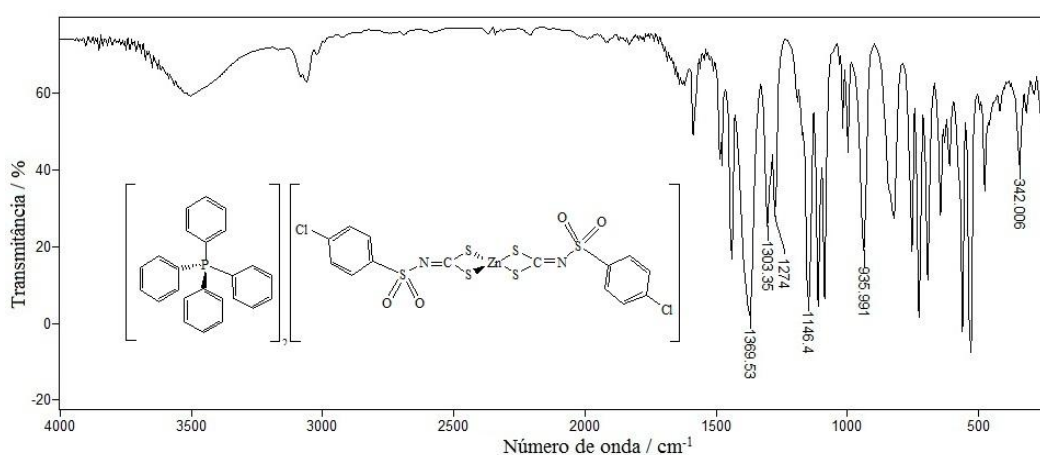
Espectro na região do infravermelho, 4000 a 200 cm^{-1} , método de transmitância e janela de CsI, para o ligante **2c**.



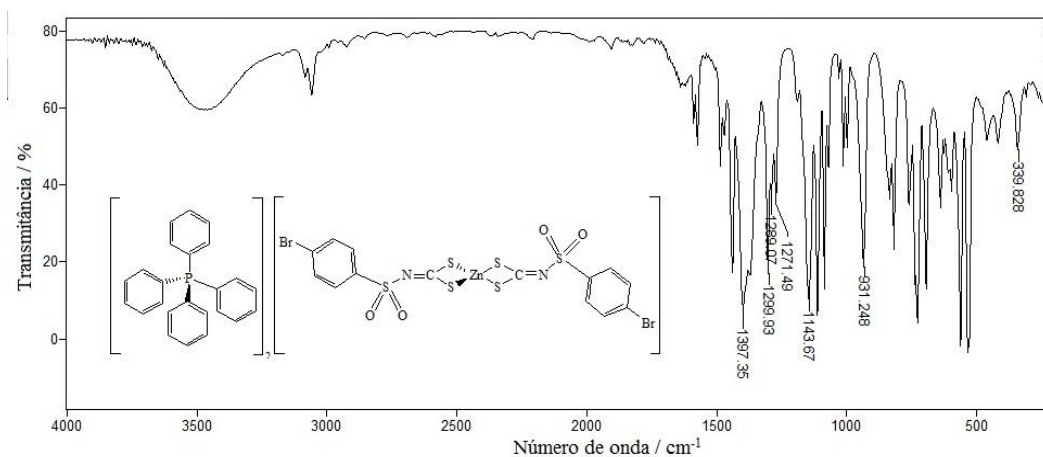
Espectro na região do infravermelho, 4000 a 200 cm^{-1} , método de transmitância e janela de CsI, para o ligante **2d**.



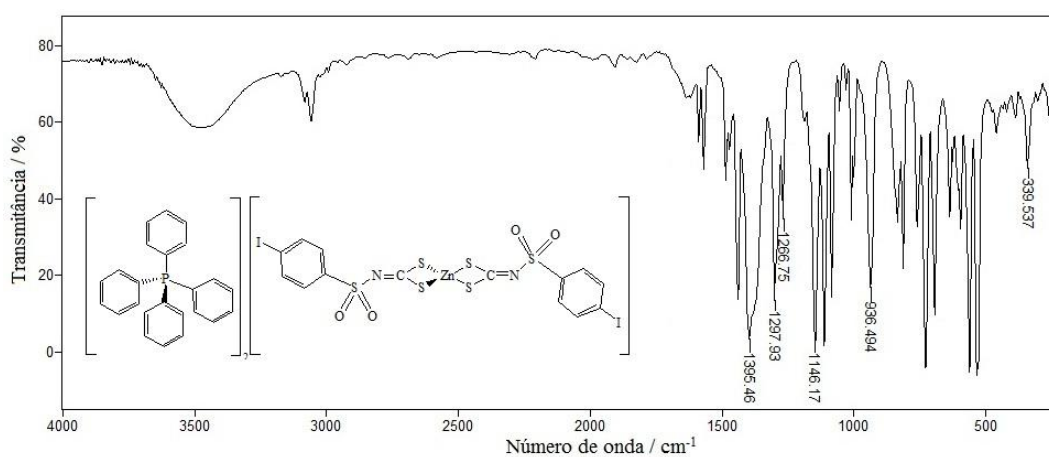
Espectro na região do infravermelho, 4000 a 200 cm^{-1} , método de transmitância e janela de CsI, para o composto **3a**.



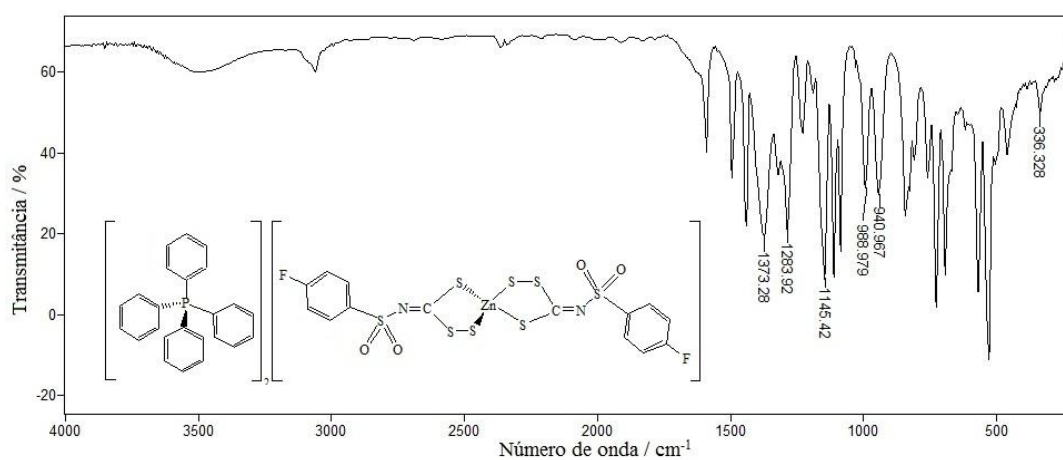
Espectro na região do infravermelho, 4000 a 200 cm^{-1} , método de transmitância e janela de CsI, para o composto **3b**.



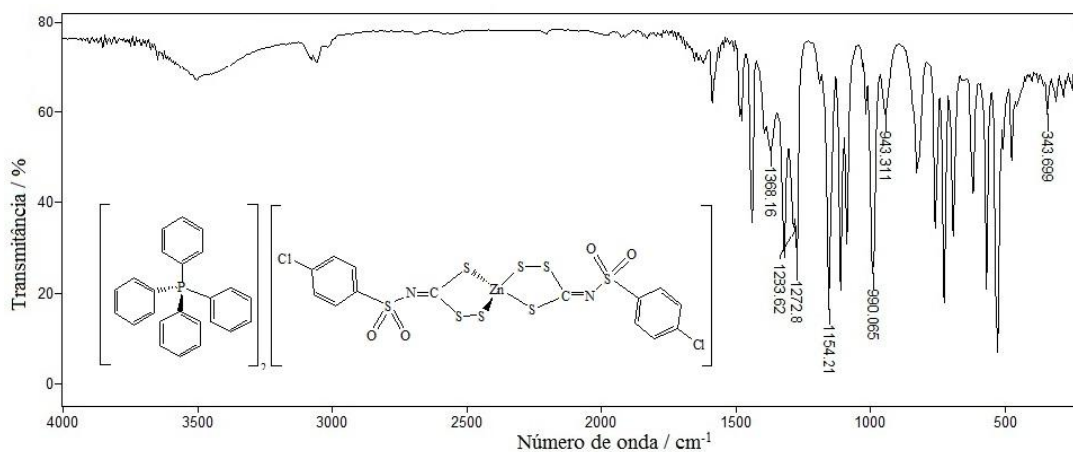
Espectro na região do infravermelho, 4000 a 200 cm⁻¹, método de transmitância e janela de CsI, para o composto **3c**



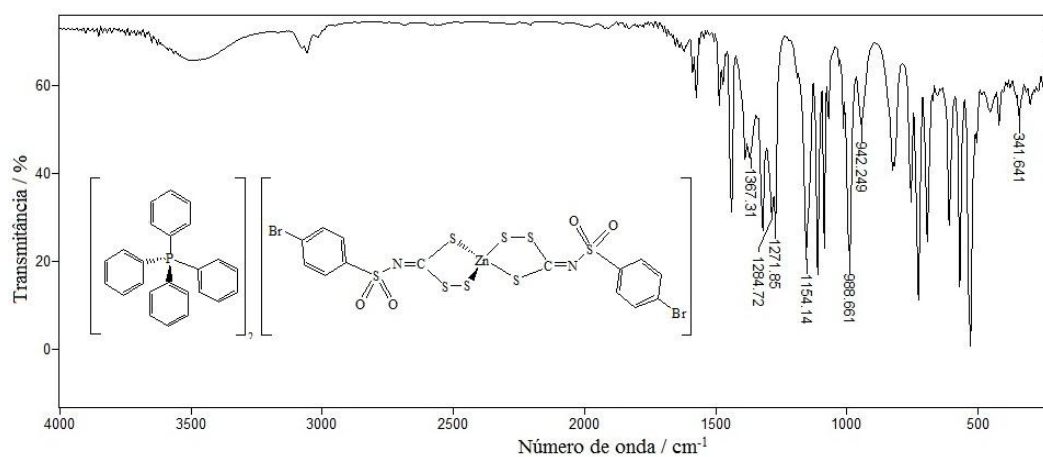
Espectro na região do infravermelho, 4000 a 200 cm⁻¹, método de transmitância e janela de CsI, para o composto **3d**



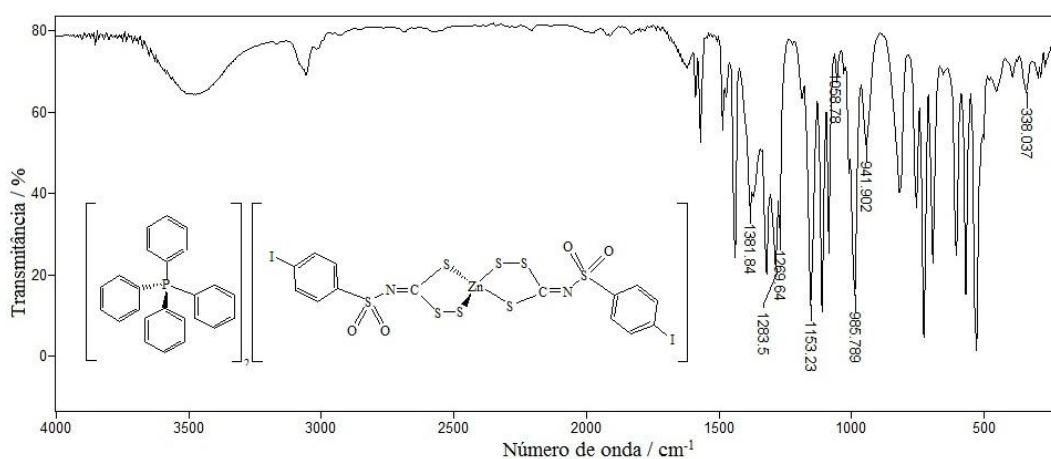
Espectro na região do infravermelho, 4000 a 200 cm⁻¹, método de transmitância e janela de CsI, para o composto **4a**



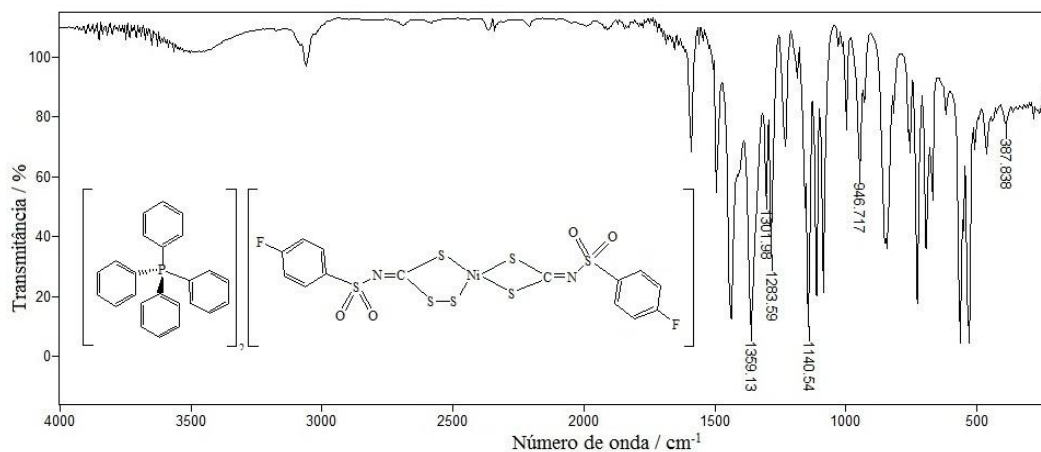
Espectro na região do infravermelho, 4000 a 200 cm⁻¹, método de transmitância e janela de CsI, para o composto **4b**



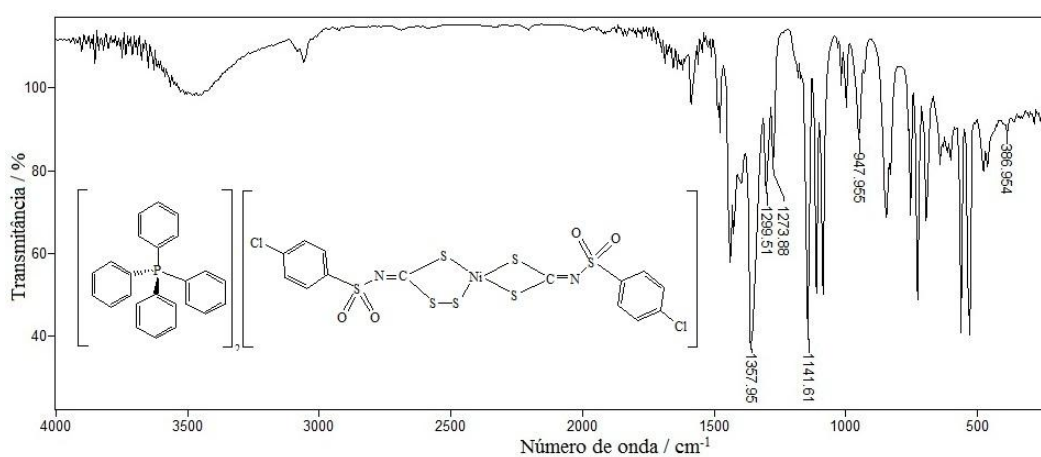
Espectro na região do infravermelho, 4000 a 200 cm⁻¹, método de transmitância e janela de CsI, para o composto **4c**



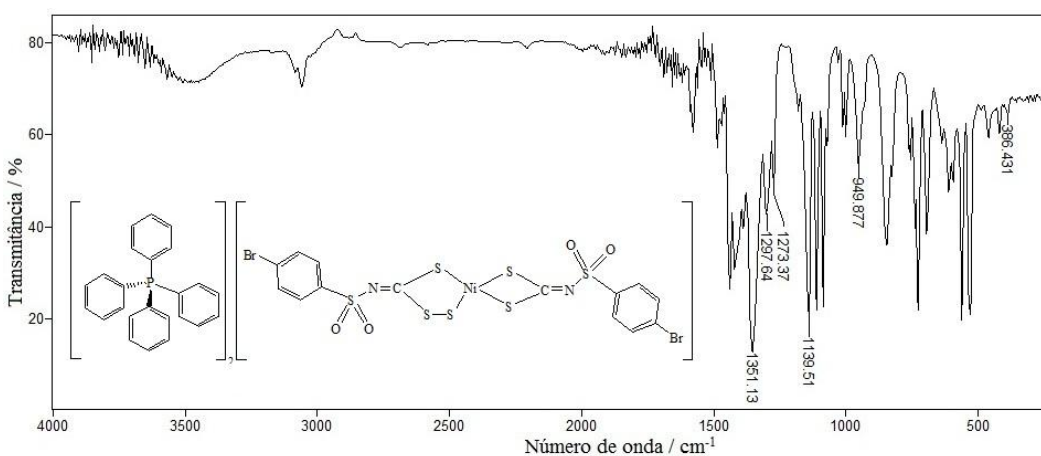
Espectro na região do infravermelho, 4000 a 200 cm⁻¹, método de transmitância e janela de CsI, para o composto **4d**



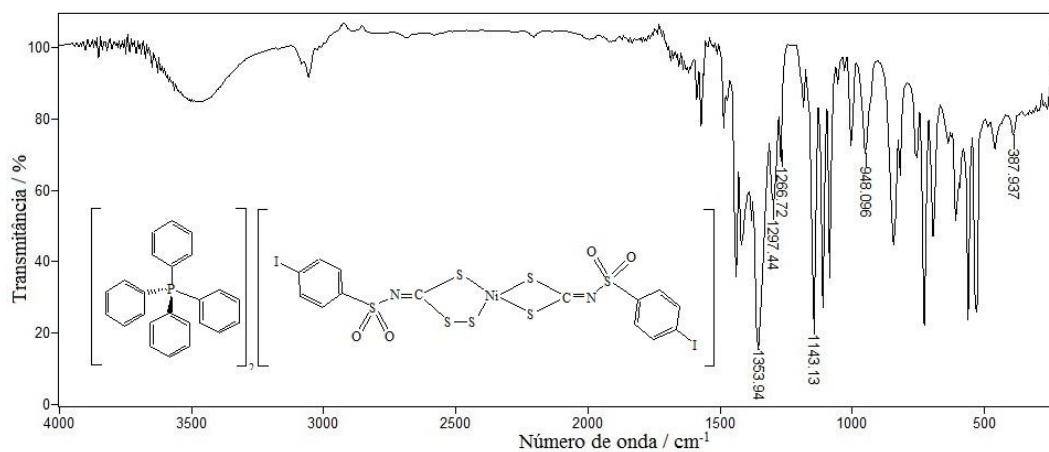
Espectro na região do infravermelho, 4000 a 200 cm^{-1} , método de transmitância e janela de CsI, para o composto **5a**



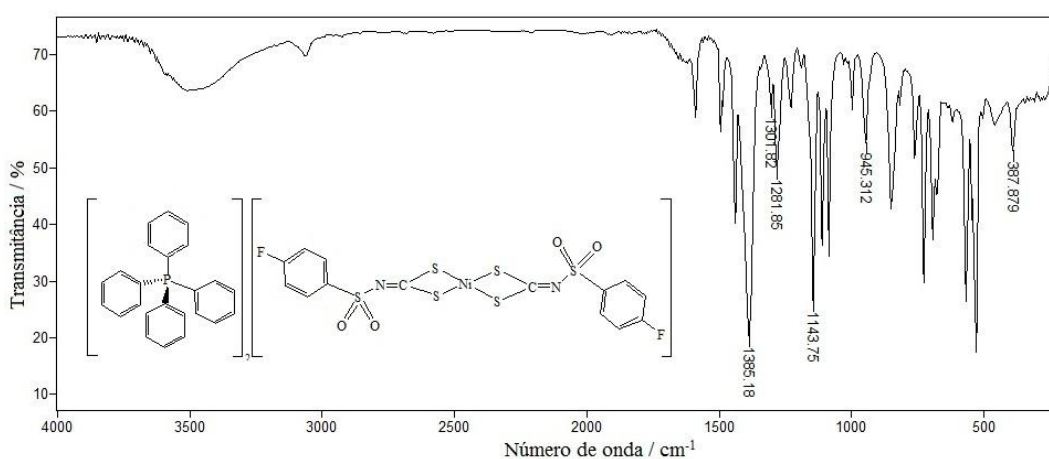
Espectro na região do infravermelho, 4000 a 200 cm^{-1} , método de transmitância e janela de CsI, para o composto **5b**



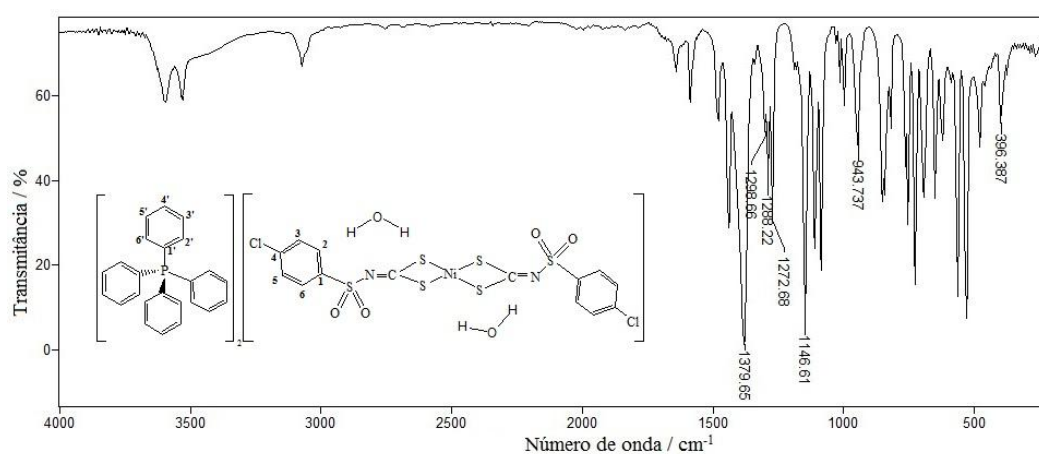
Espectro na região do infravermelho, 4000 a 200 cm^{-1} , método de transmitância e janela de CsI, para o composto **5c**



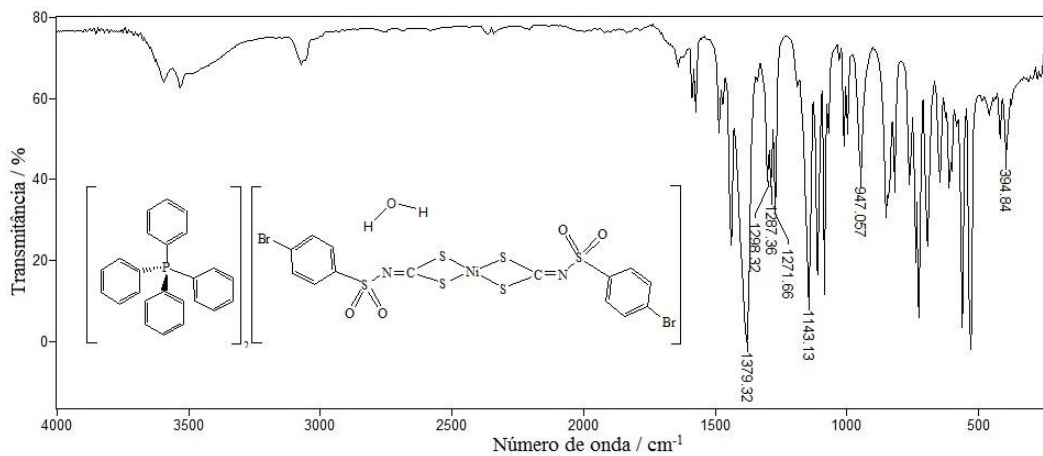
Espectro na região do infravermelho, 4000 a 200 cm^{-1} , método de transmitância e janela de CsI, para o composto **5d**



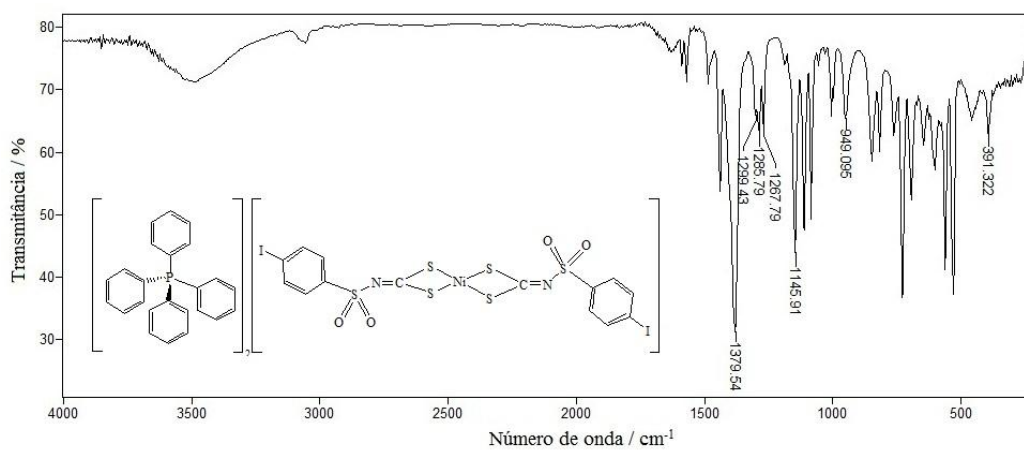
Espectro na região do infravermelho, 4000 a 200 cm^{-1} , método de transmitância e janela de CsI, para o composto **6a**



Espectro na região do infravermelho, 4000 a 200 cm^{-1} , método de transmitância e janela de CsI, para o composto **6b**

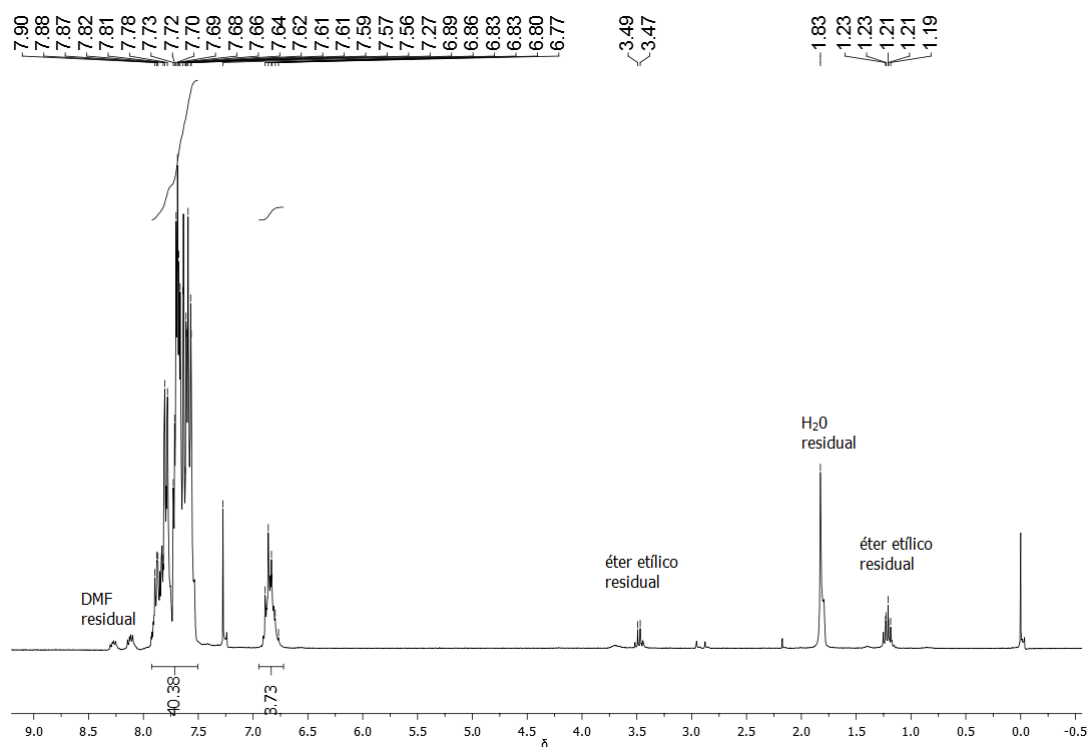
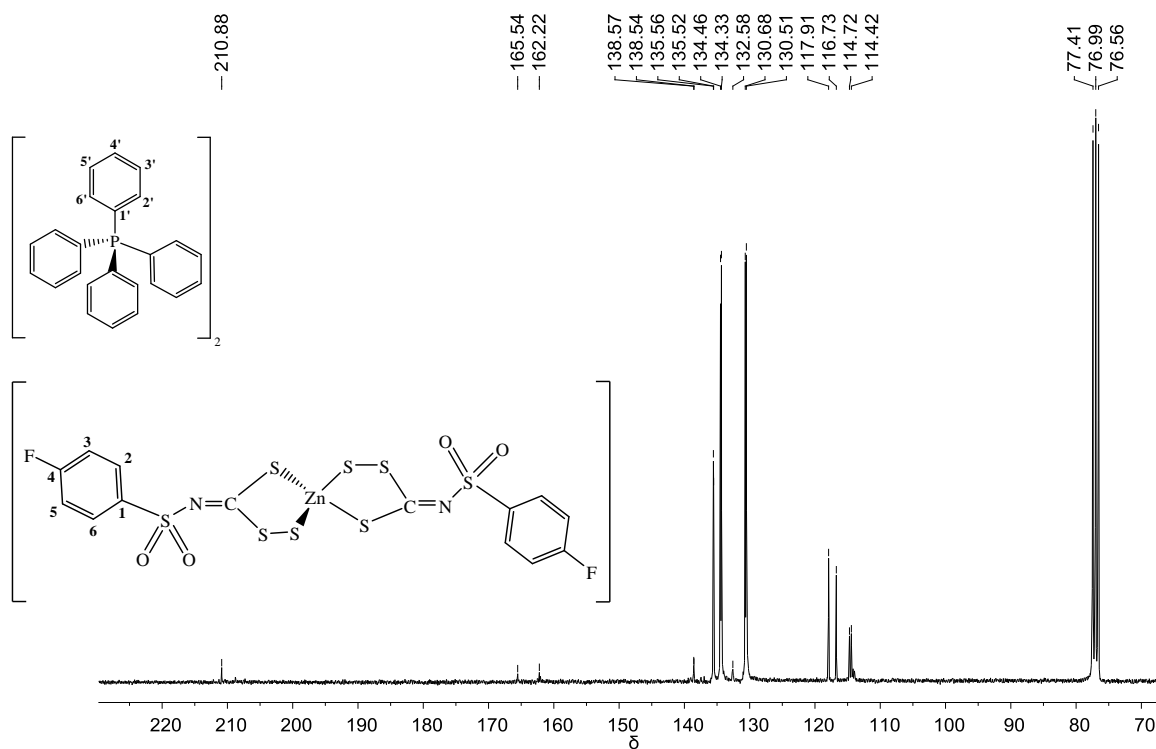


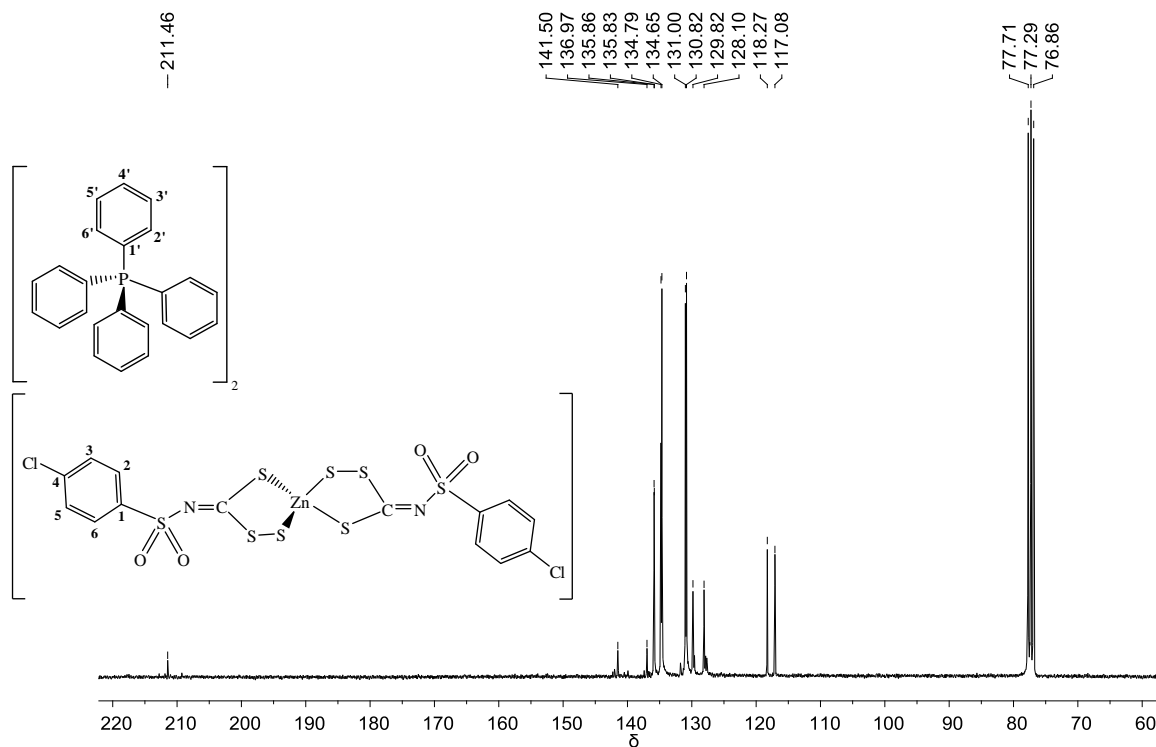
Espectro na região do infravermelho, 4000 a 200 cm⁻¹, método de transmitância e janela de CsI, para o composto **6c**



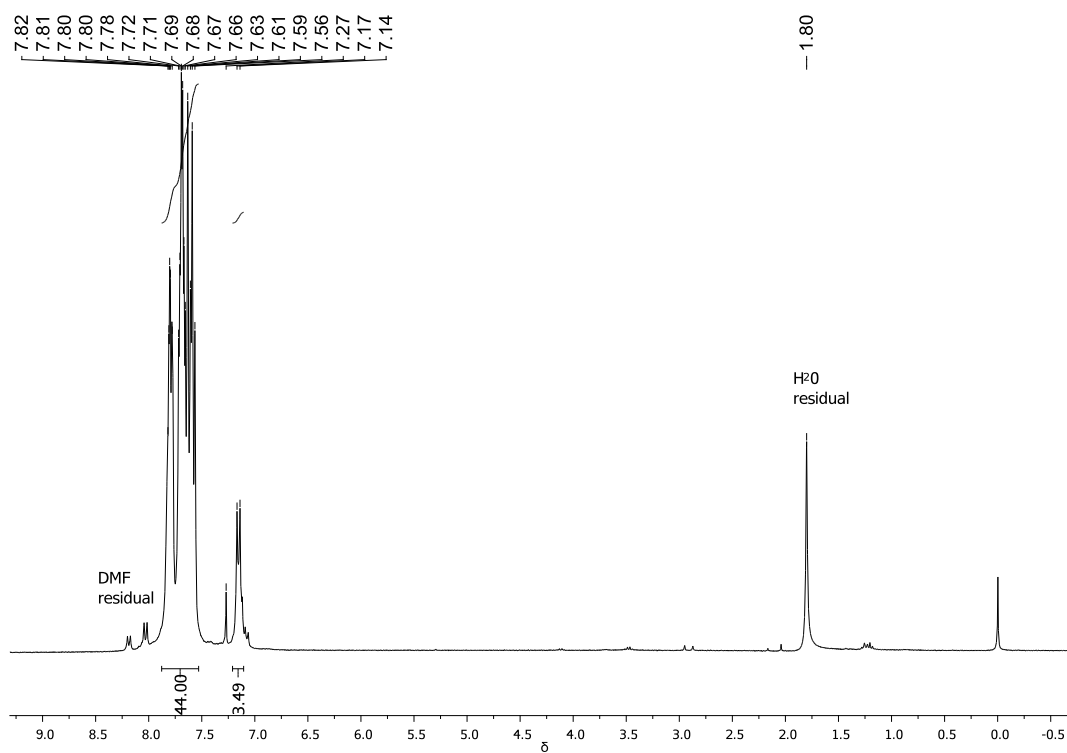
Espectro na região do infravermelho, 4000 a 200 cm⁻¹, método de transmitância e janela de CsI, para o composto **6d**

ANEXO II: ESPECTROS DE RMN DE ^{13}C E ^1H

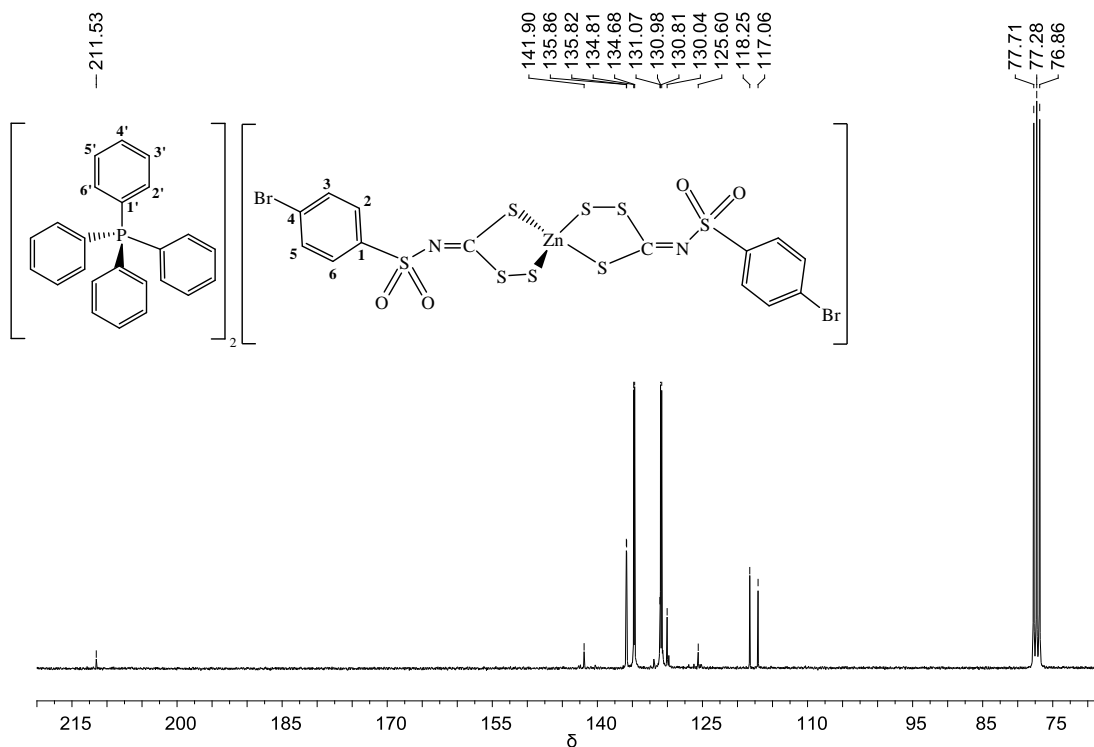




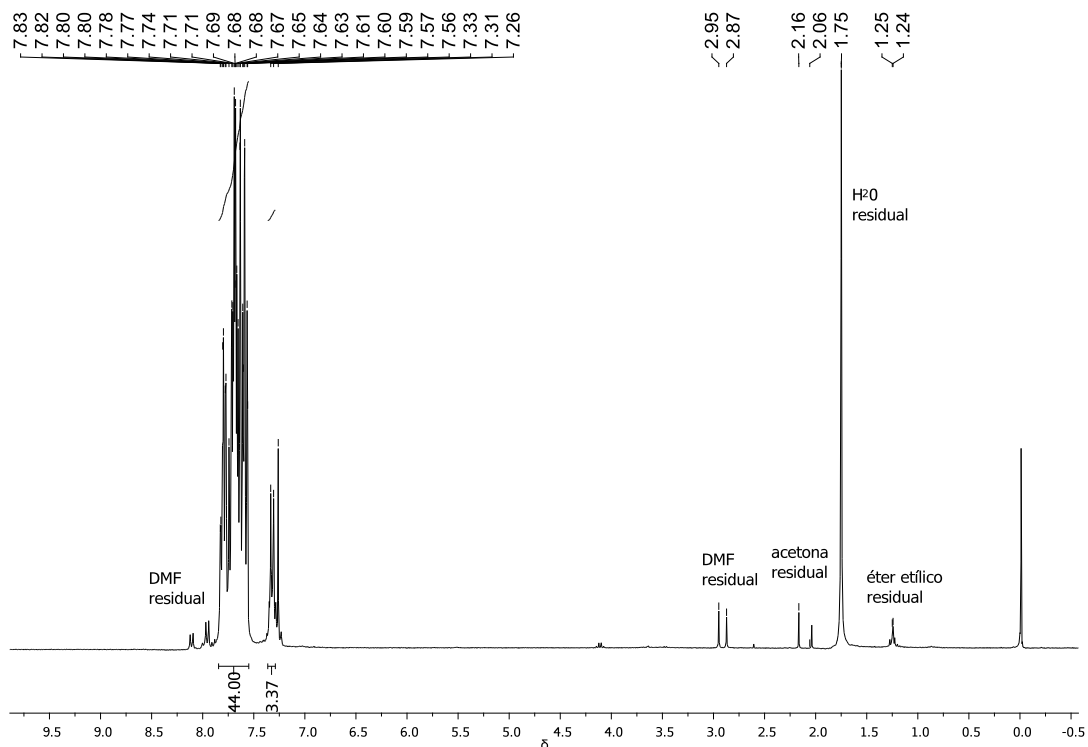
Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz) para o composto bis(N-4-clorofenilsulfoniltritiocarbimato)zincato(II) de tetrafenilfosfônio (**4b**), em CDCl_3



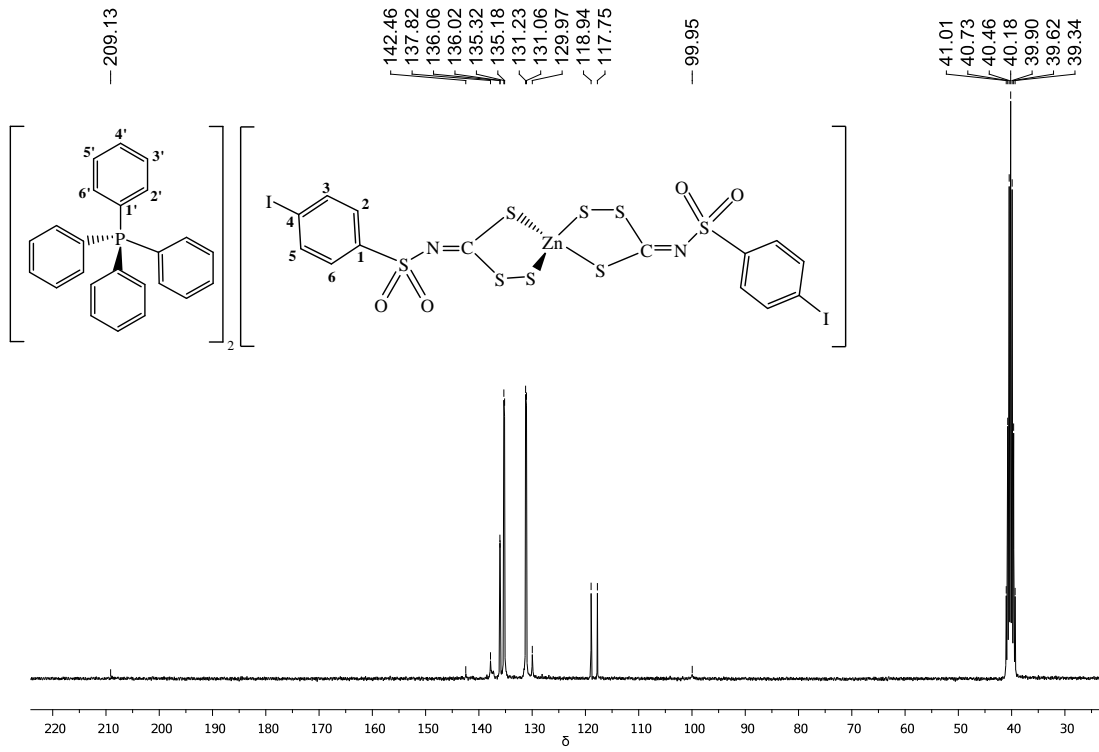
Espectro de RMN de ^1H (300 MHz) para o composto bis(N-4-clorofenilsulfoniltritiocarbimato)zincato(II) de tetrafenilfosfônio (**4b**) em CDCl_3



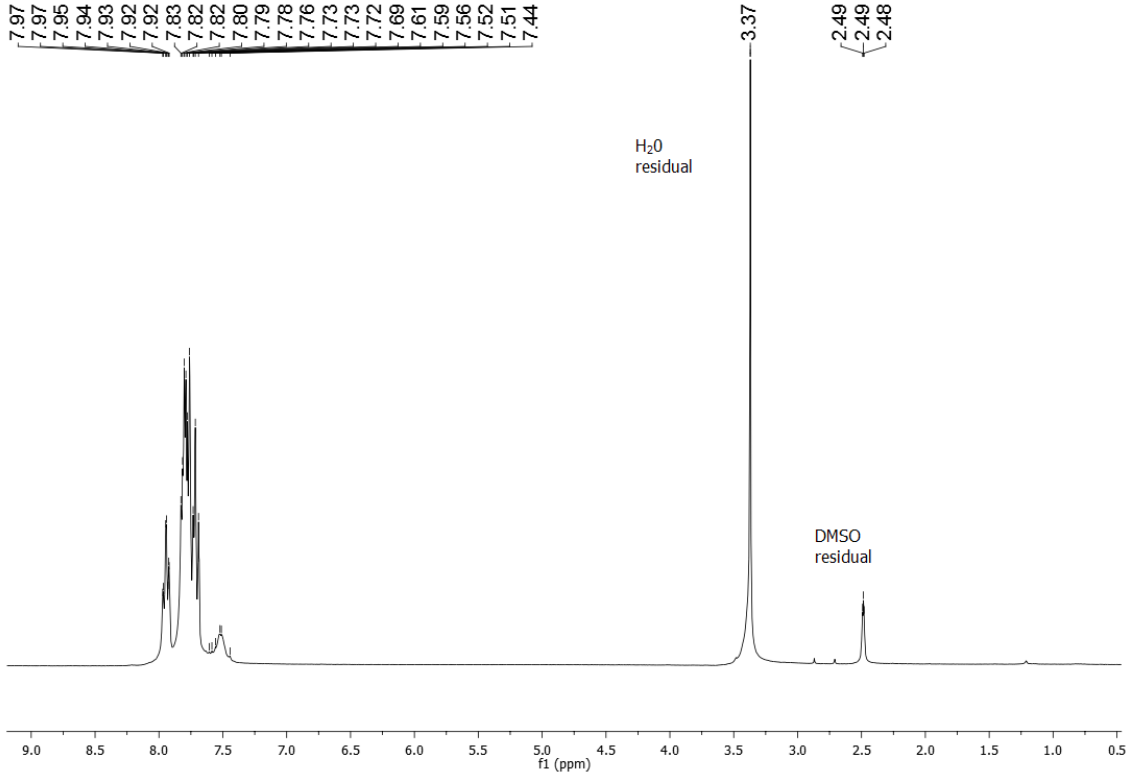
Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz) para o composto bis(*N*-4-bromofenilsulfoniltritiocarbimato)zincato(II) de tetrafenilfosfônio (**4c**) em CDCl_3



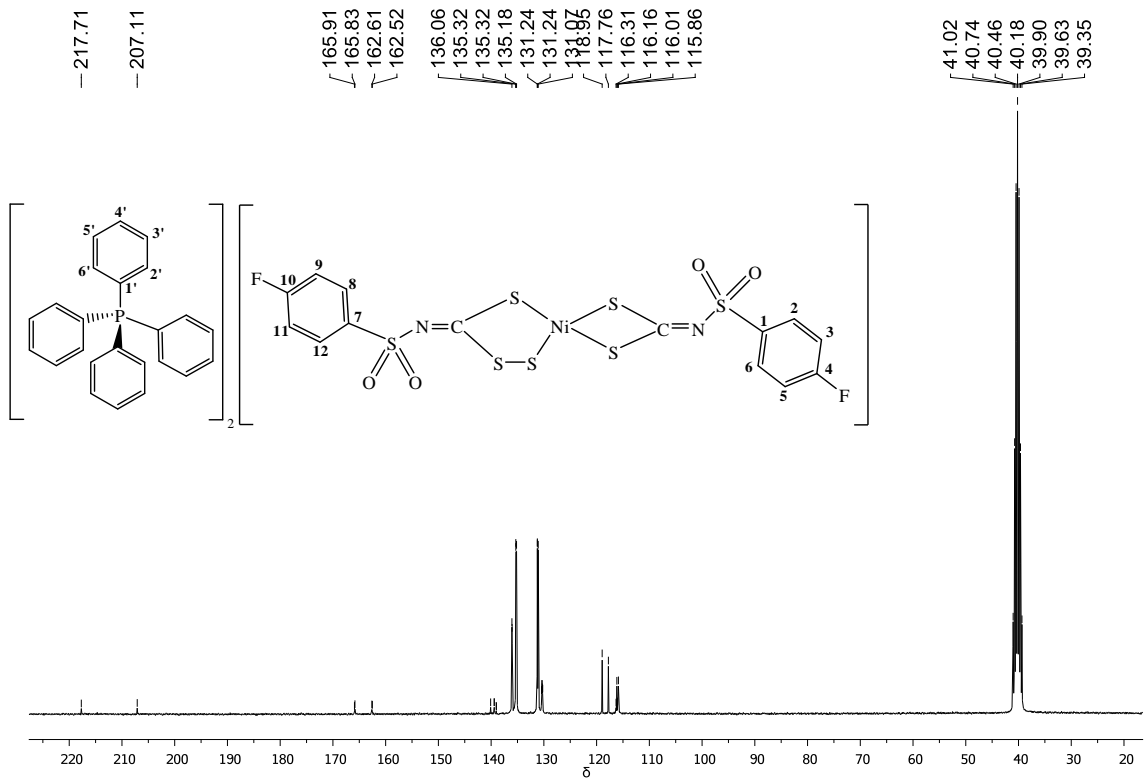
Espectro de RMN de ^1H (300 MHz) para o composto bis(*N*-4-bromofenilsulfoniltritiocarbimato)zincato(II) de tetrafenilfosfônio (**4c**) em CDCl_3



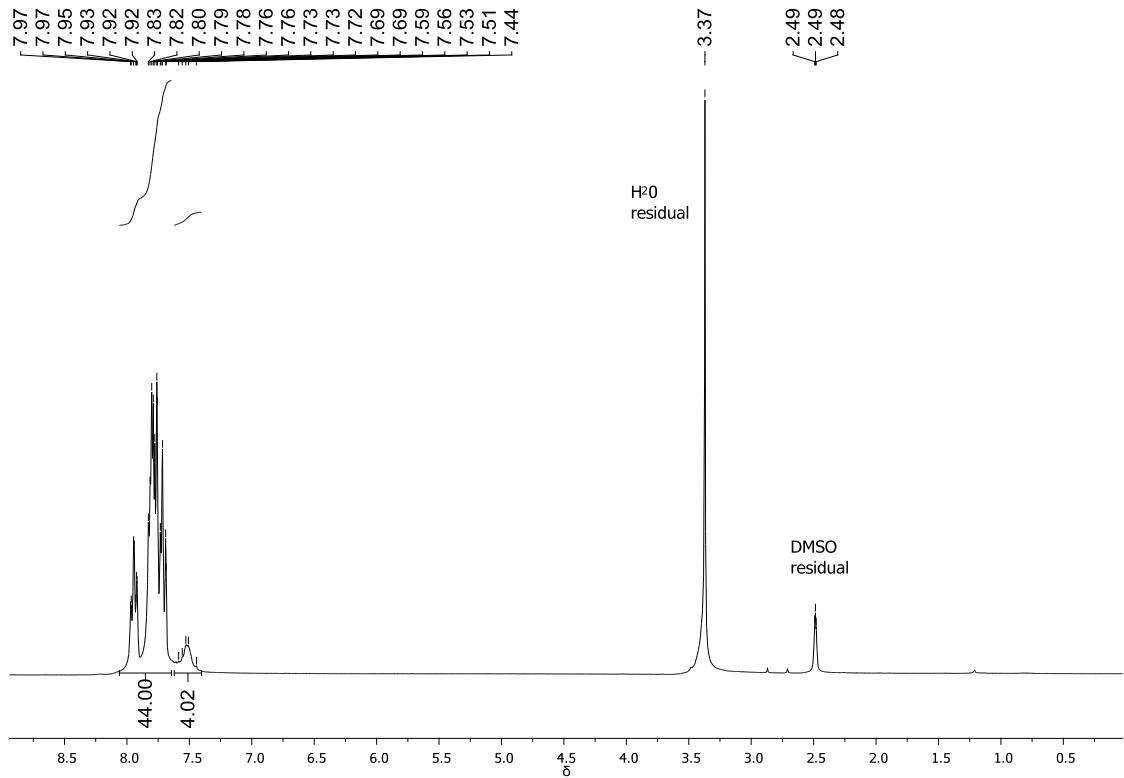
Espectro de RMN de ^{13}C para o composto bis(*N*-4-iodofenilsulfonyltritiocarbimato)zincato(II) de tetrafenilfosfônio (**4d**) em DMSO-d_6



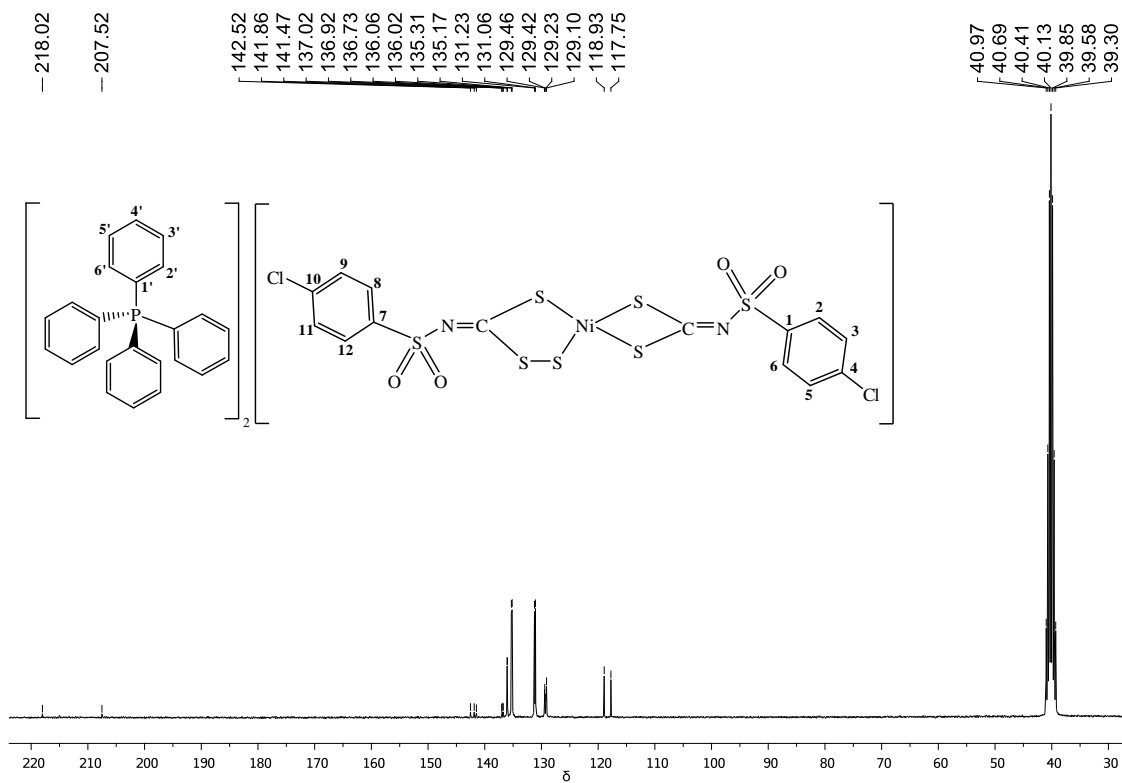
Espectro de RMN de ^1H para o composto bis(*N*-4-iodofenilsulfonyltritiocarbimato)zincato(II) de tetrafenilfosfônio (**4d**) em DMSO-d_6



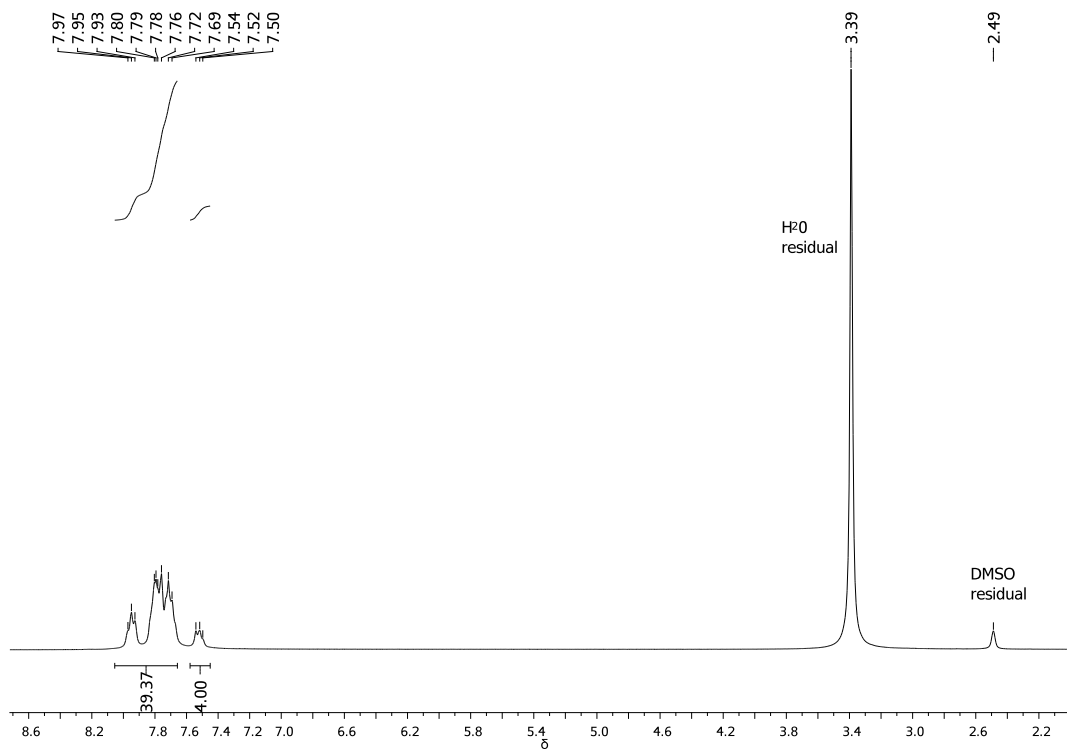
Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz) para o composto (*N*-4-fluorfenilsulfonilditiocarbimato) (*N*-4-fluorfenilsulfoniltritiocarbimato)níquelato(II) de tetrafenilfosfônio (**5a**) em $\text{DMSO-}d_6$



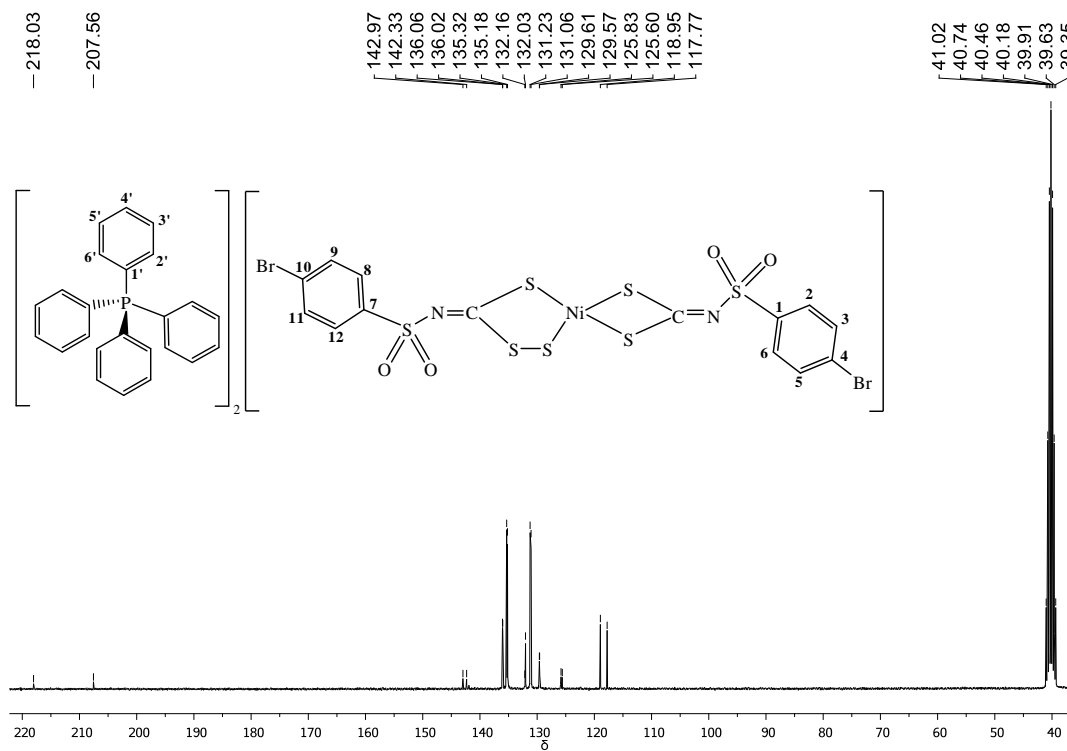
Espectro de RMN de ^1H (300 MHz) para o composto (*N*-4-clorofenilsulfonilditiocarbimato) (*N*-4-clorofenilsulfoniltritiocarbimato)níquelato(II) de tetrafenilfosfônio (**5a**) em $\text{DMSO-}d_6$



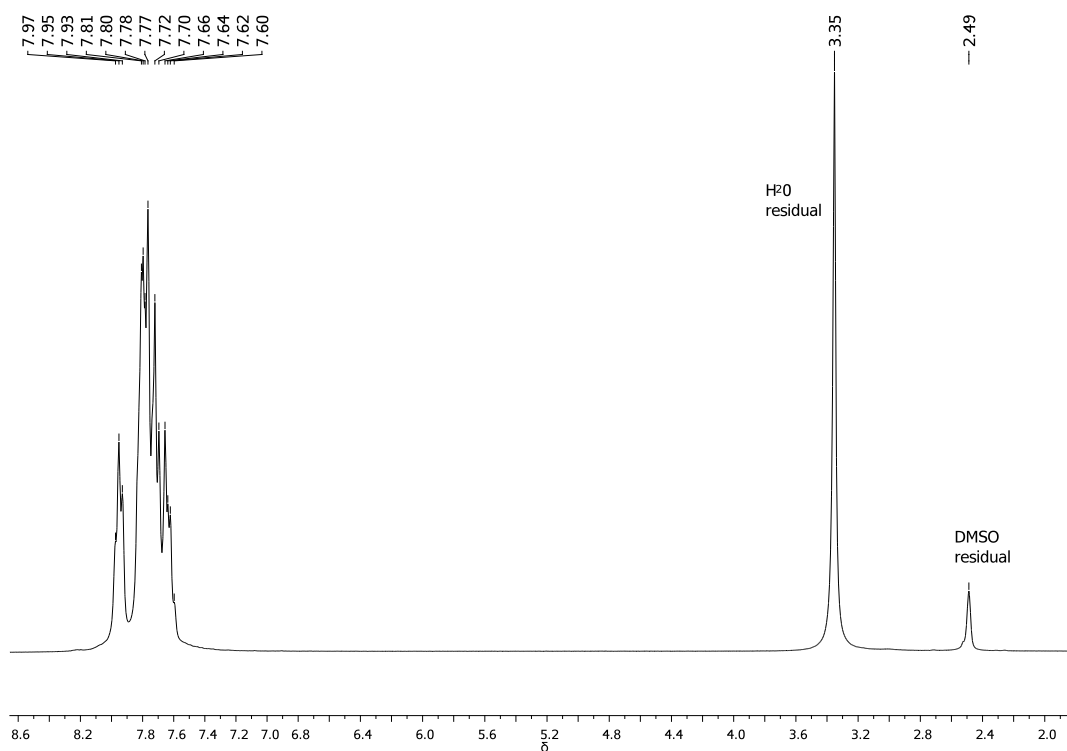
Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz) para o composto (*N*-4-bromofenilsulfonilditiocarbimato) (*N*-4-bromofenilsulfoniltritioicarbimato)níquelato(II) de tetrafenilfosfônio (**5b**) em DMSO-d_6



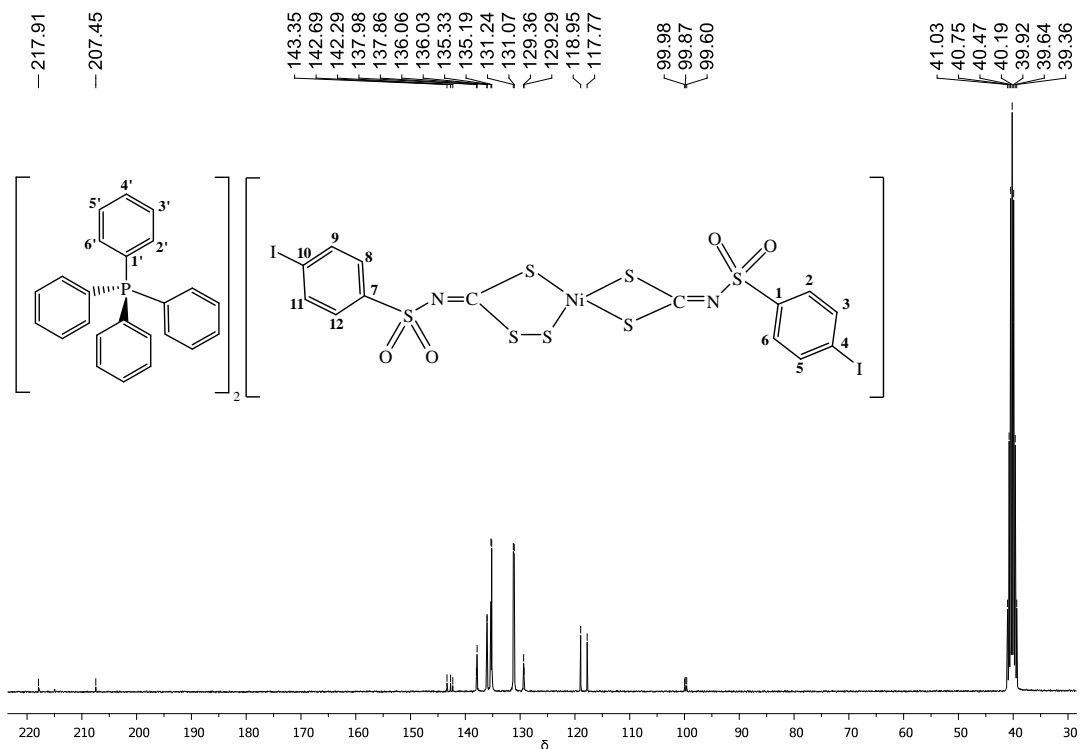
Espectro de RMN de ^1H (300 MHz) para o composto (*N*-4-bromofenilsulfonilditiocarbimato) (*N*-4-bromofenilsulfoniltritioicarbimato)níquelato(II) de tetrafenilfosfônio (**5b**) em DMSO-d_6



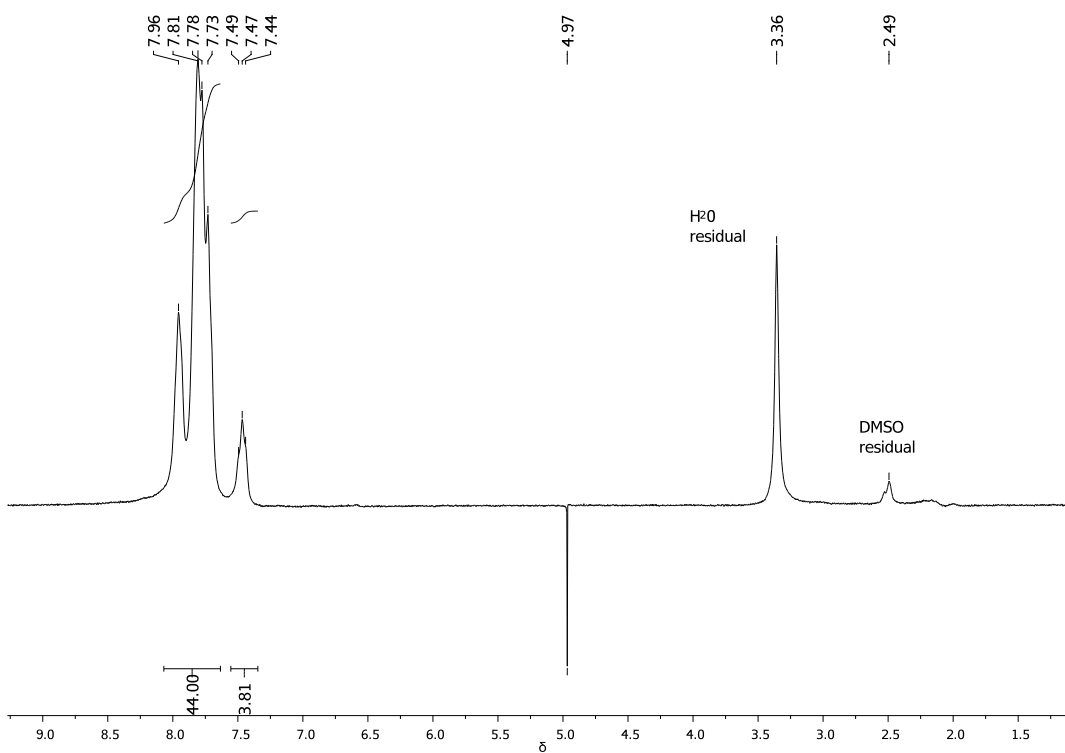
Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz) para o composto (*N*-4-bromofenilsulfonilditiocarbimato) (*N*-4-bromofenilsulfoniltritiocarbimato)níquelato(II) de tetrafenilfosfônio (**5c**) em DMSO-d_6



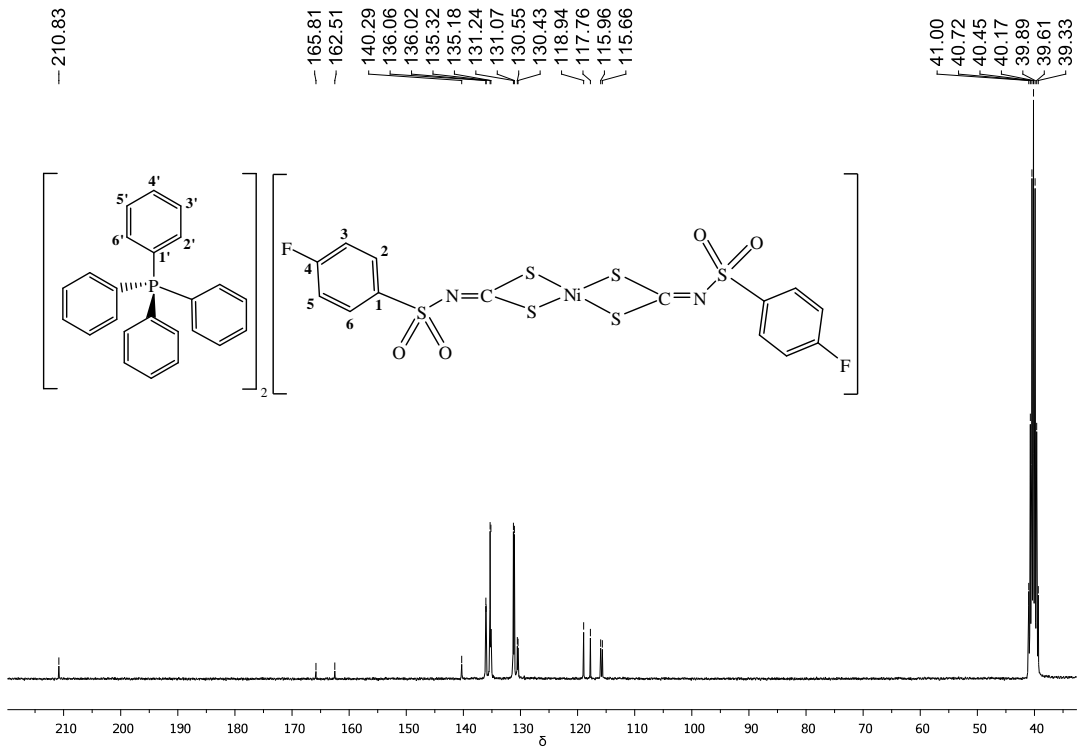
Espectro de RMN de ^1H (300 MHz) para o composto (*N*-4-bromofenilsulfonilditiocarbimato) (*N*-4-bromofenilsulfoniltritiocarbimato)níquelato(II) de tetrafenilfosfônio (**5c**) em DMSO-d_6



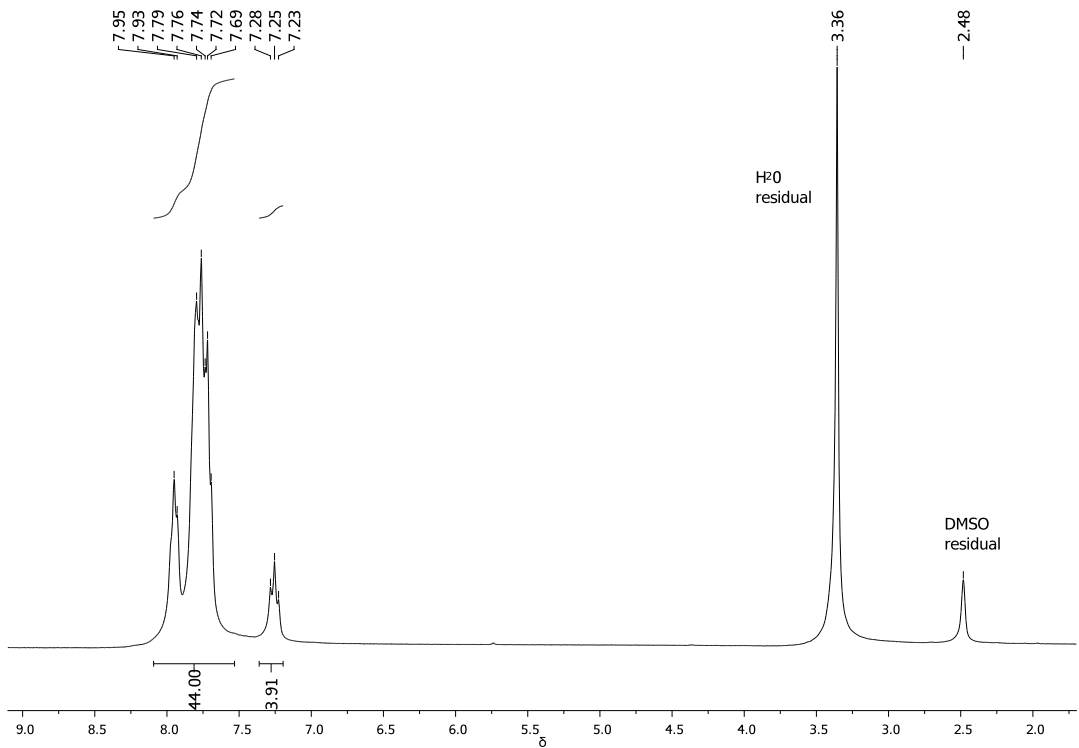
Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz) para o composto (*N*-4-iodofenilsulfonil-ditiocarbimato) (*N*-4-iodofenilsulfonil-tritiocarbimato)níquelato(II) de tetrafenilfosfônio (**5d**) em DMSO-d_6



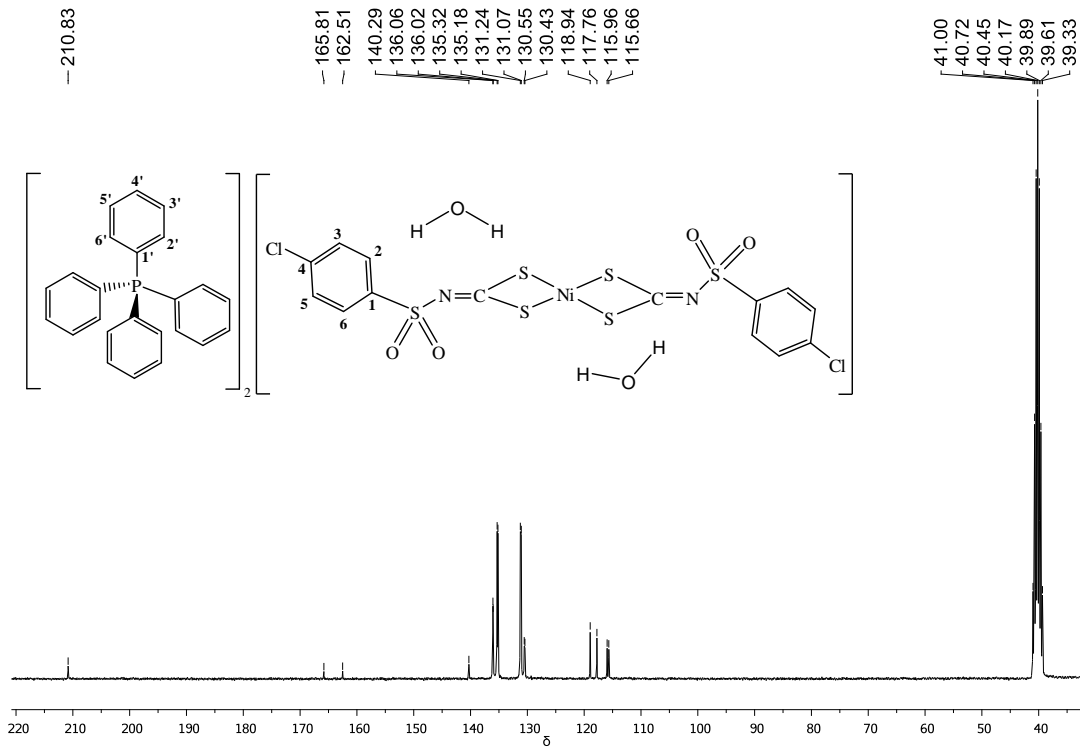
Espectro de RMN de ^1H (300 MHz) para o composto (*N*-4-iodofenilsulfonil-ditiocarbimato) (*N*-4-iodofenilsulfonil-tritiocarbimato)níquelato(II) de tetrafenilfosfônio (**5d**) em DMSO-d_6



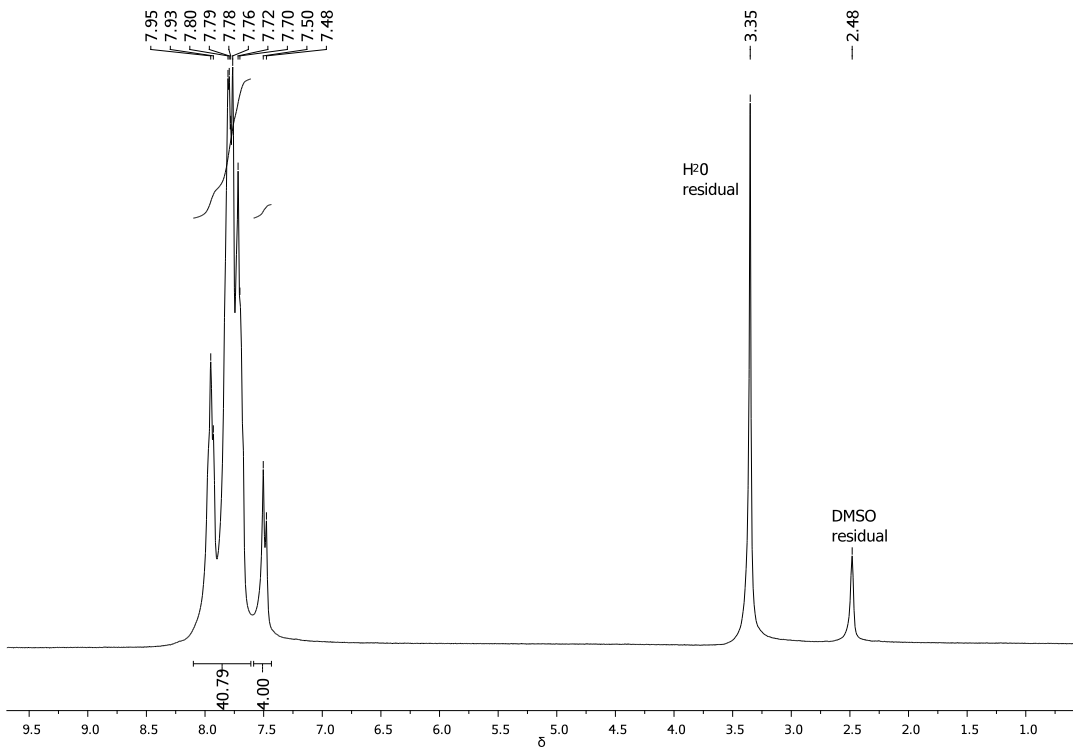
Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz) para o composto bis(*N*-4-fluorfenilsulfonildititiocarbimato)níquelato(II) de tetrafenilfosfônio (**6a**) em DMSO-d_6



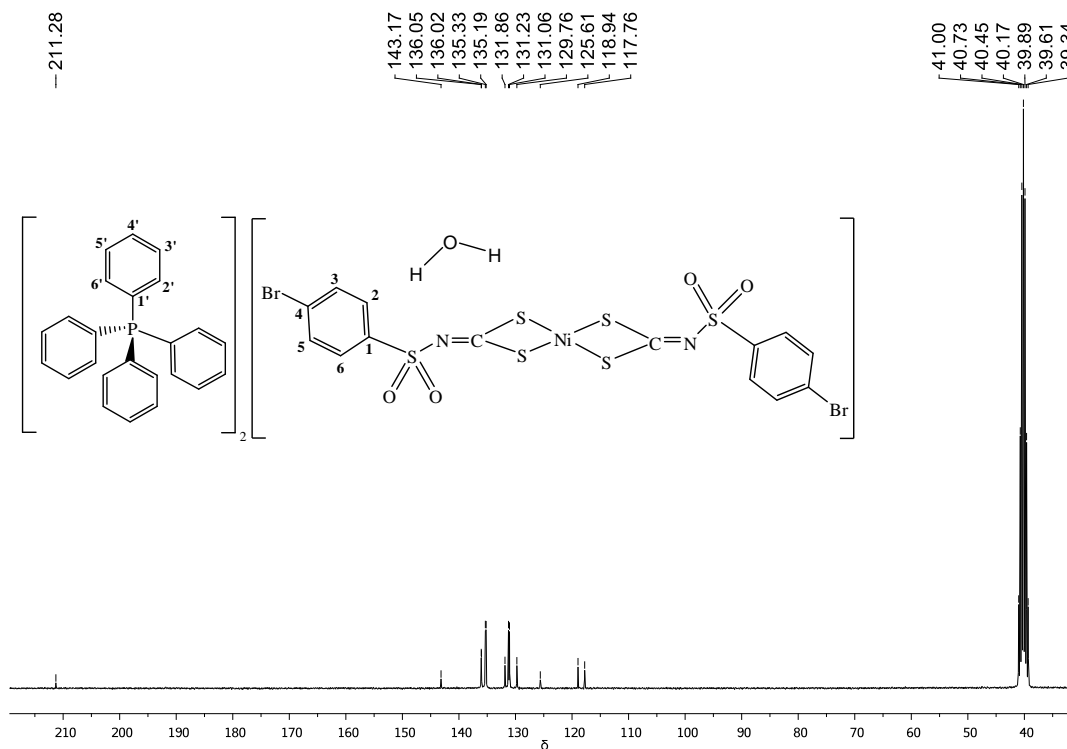
Espectro de RMN de ^1H (300 MHz) para o composto bis(*N*-4-fluorfenilsulfonildititiocarbimato)níquelato(II) de tetrafenilfosfônio (**6a**) em DMSO-d_6



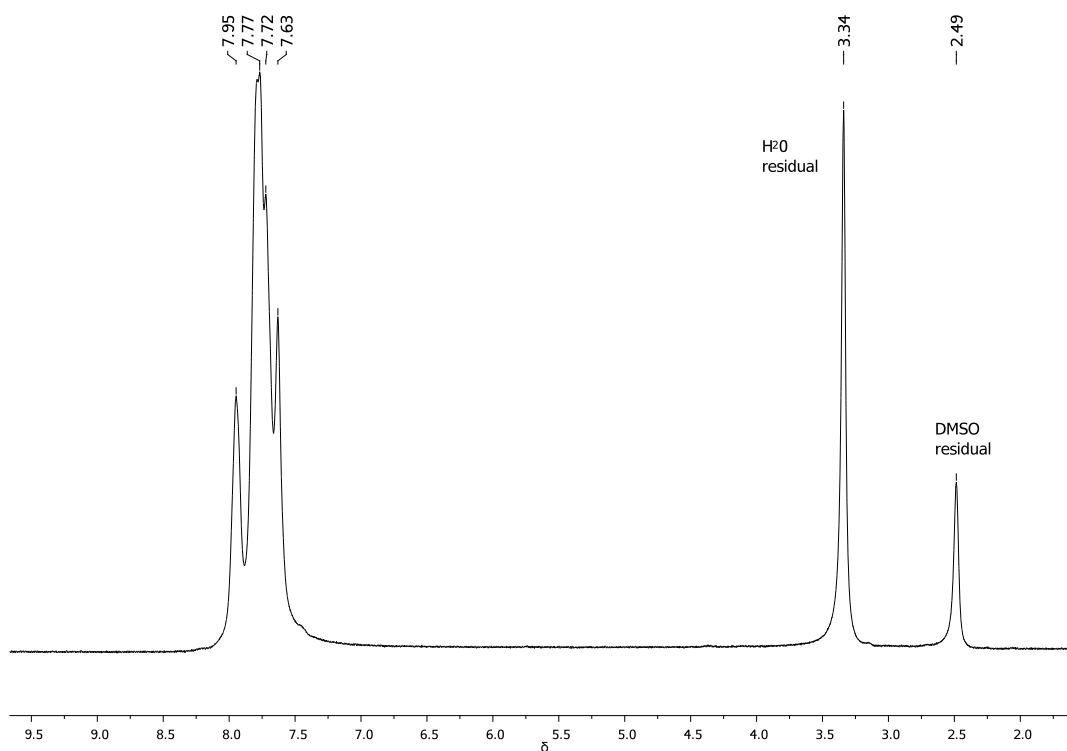
Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz) para o composto bis(*N*-4-clorofenilsulfonildititiocarbimato)níquelato(II) de tetrafenilfosfônio (**6b**) em DMSO- d_6



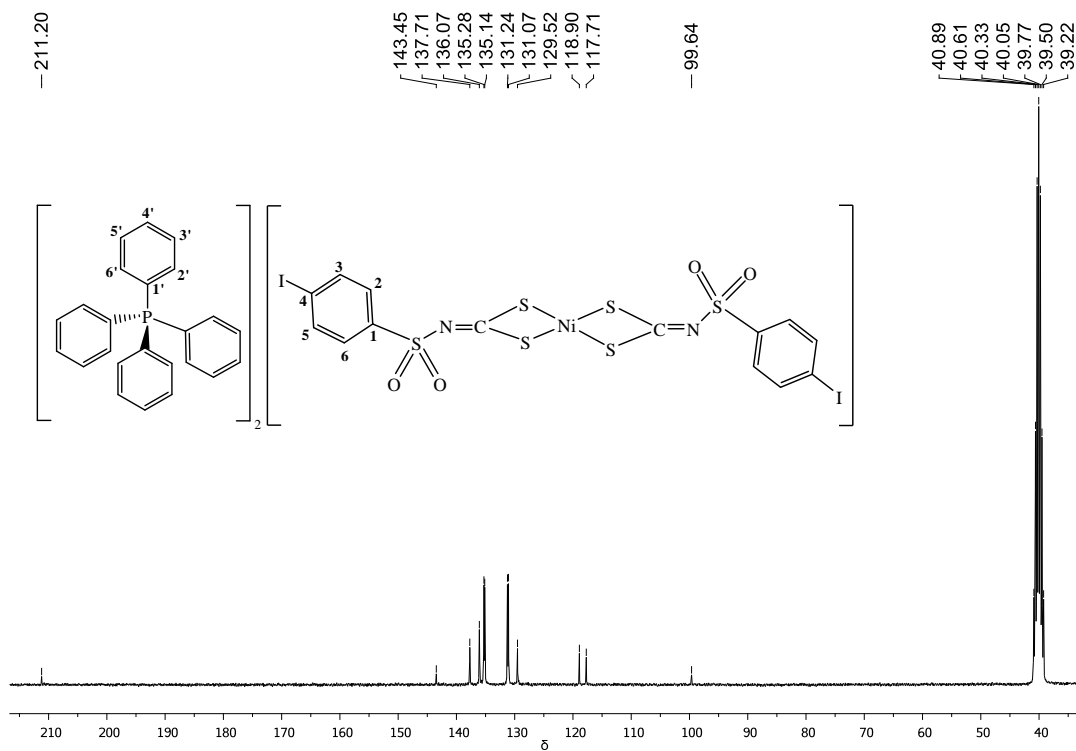
Espectro de RMN de ^1H (300 MHz) para o composto bis(*N*-4-clorofenilsulfonildititiocarbimato)níquelato(II) de tetrafenilfosfônio (**6b**) em DMSO- d_6



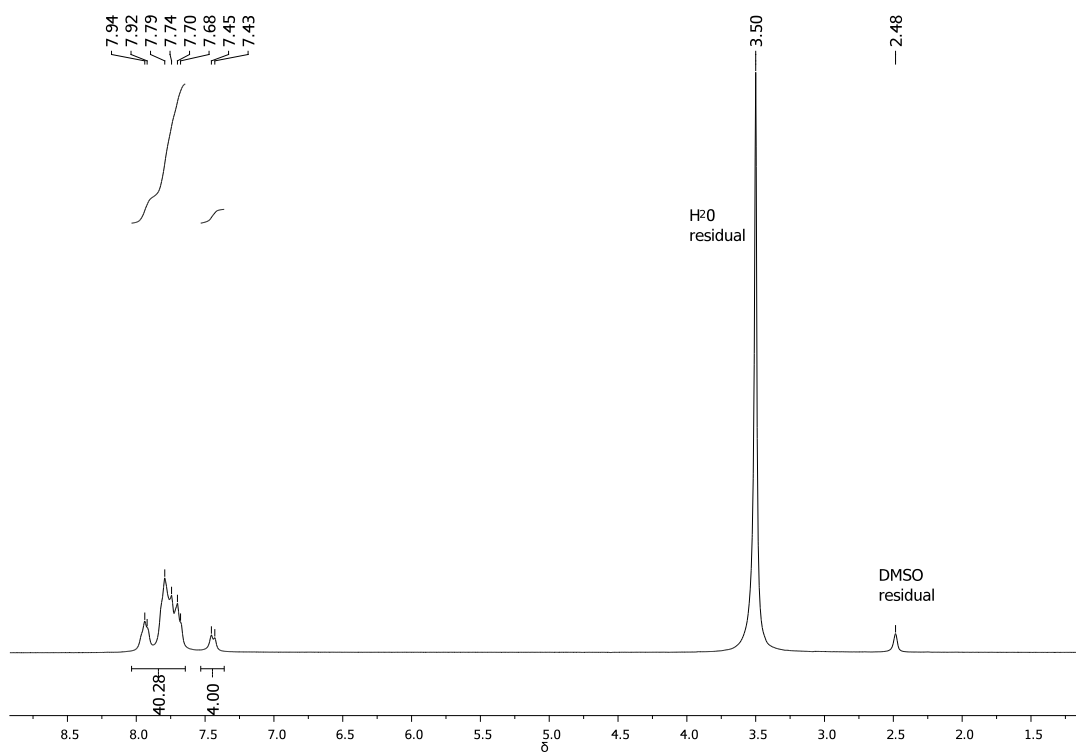
Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz) para o composto bis(*N*-4-bromofenilsulfonilditiocarbimato)níquelato(II) de tetrafenilfosfônio (6c) em DMSO- d_6



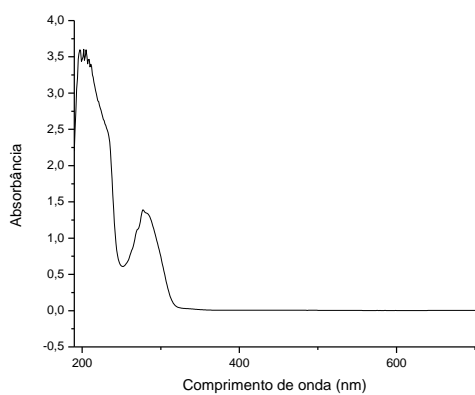
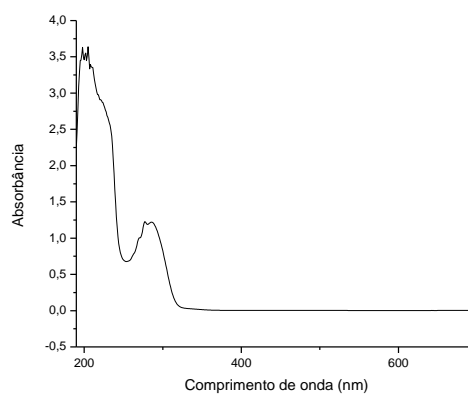
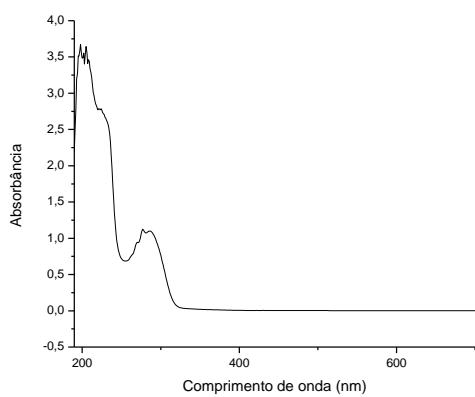
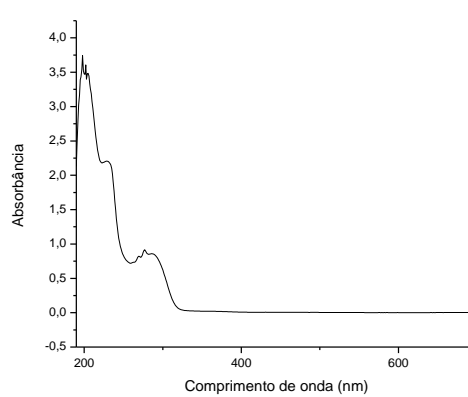
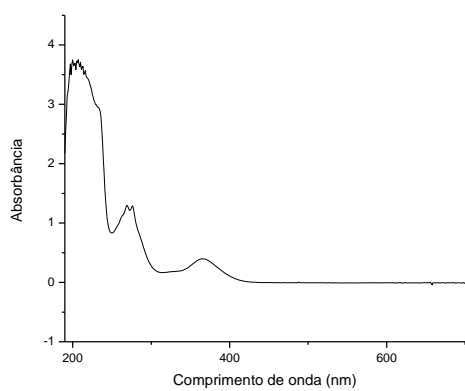
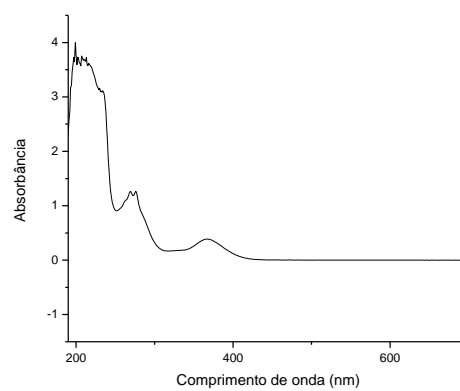
Espectro de RMN de ^1H (300 MHz) para o composto bis(*N*-4-bromofenilsulfonilditiocarbimato)níquelato(II) de tetrafenilfosfônio (6c) em DMSO- d_6

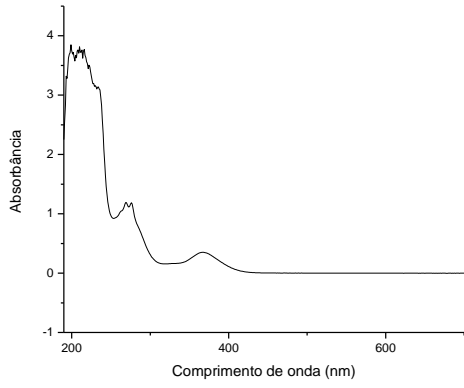


Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz) para o composto bis(*N*-4-iodofenilsulfonilditiocarbimato)níquelato(II) de tetrafenilfosfônio (**6d**) em DMSO- d_6

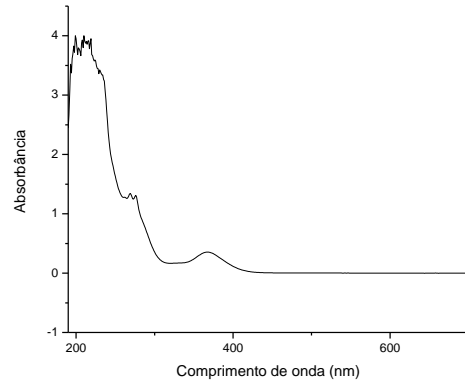


Espectro de RMN de ^1H (300 MHz) para o composto bis(*N*-4-iodofenilsulfonilditiocarbimato)níquelato(II) de tetrafenilfosfônio (**6d**) em DMSO- d_6

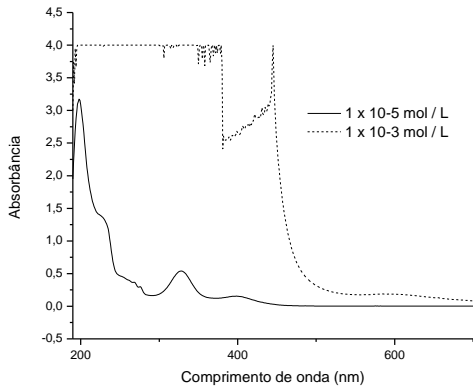
ANEXO III: ESPECTROS ELETRÔNICOSComposto **3a** ($C = 1 \times 10^{-5}$ mol/L)Composto **3b** ($C = 1 \times 10^{-5}$ mol/L)Composto **3c** ($C = 1 \times 10^{-5}$ mol/L)Composto **3d** ($C = 1 \times 10^{-5}$ mol/L)Composto **4a** ($C = 1 \times 10^{-5}$ mol/L)Composto **4b** ($C = 1 \times 10^{-5}$ mol/L)



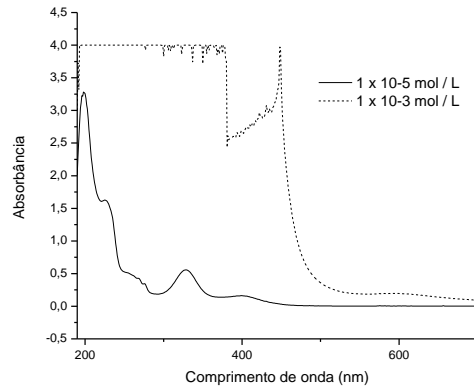
Composto **4c** ($C = 1 \times 10^{-5}$ mol/L)



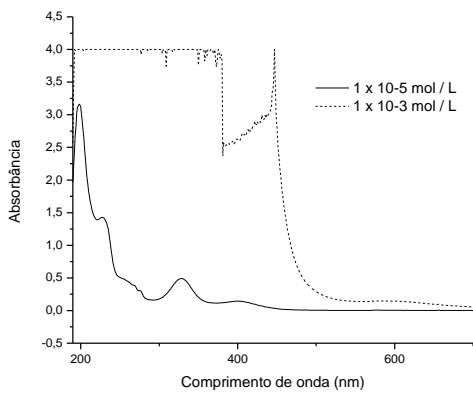
Composto **4d** ($C = 1 \times 10^{-5}$ mol/L)



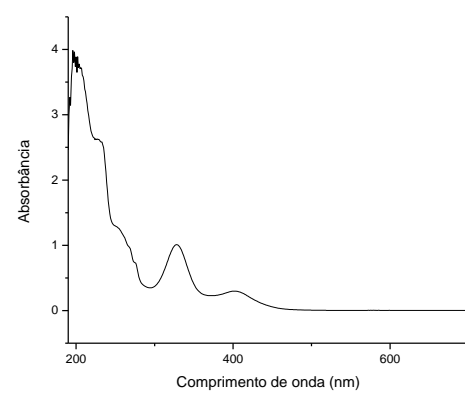
Composto **5a**



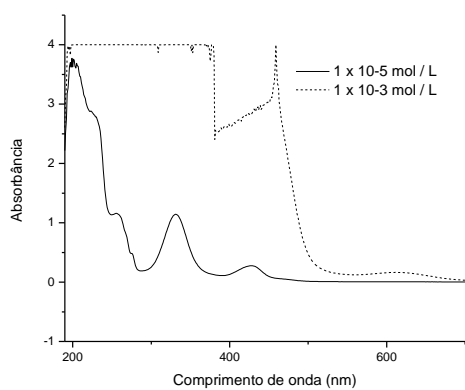
Composto **5b**



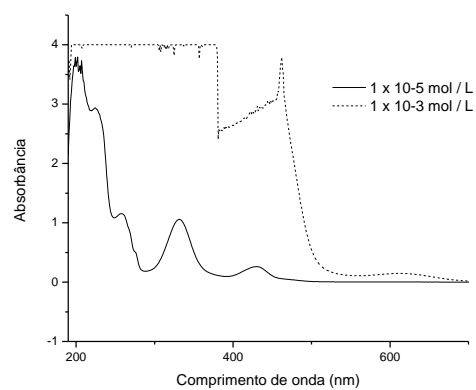
Composto **5a**



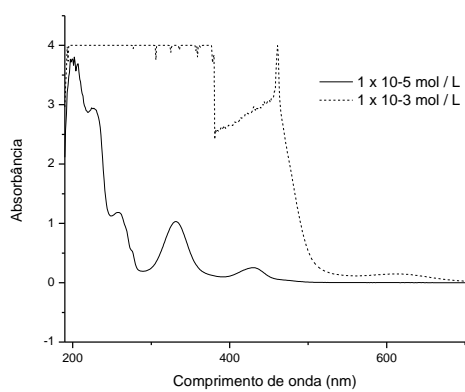
Composto **5d**



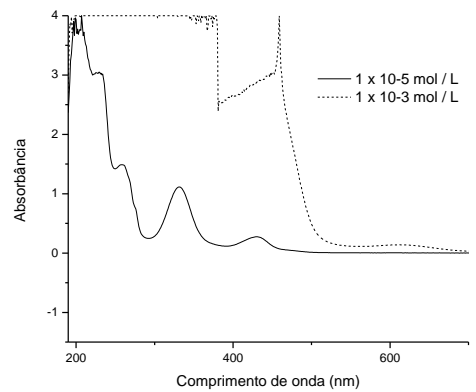
Composto 6a



Composto 6b

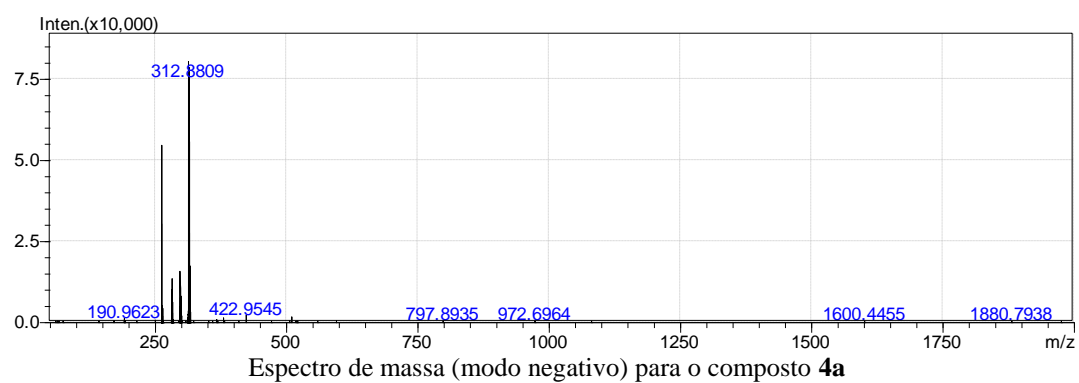


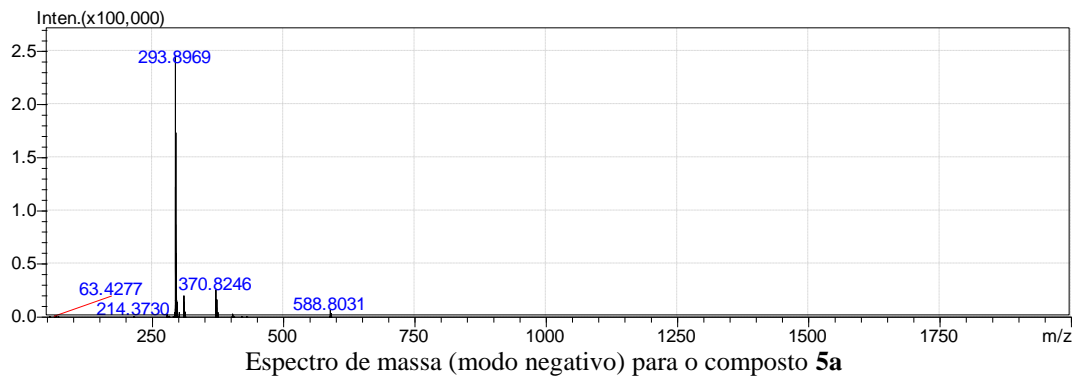
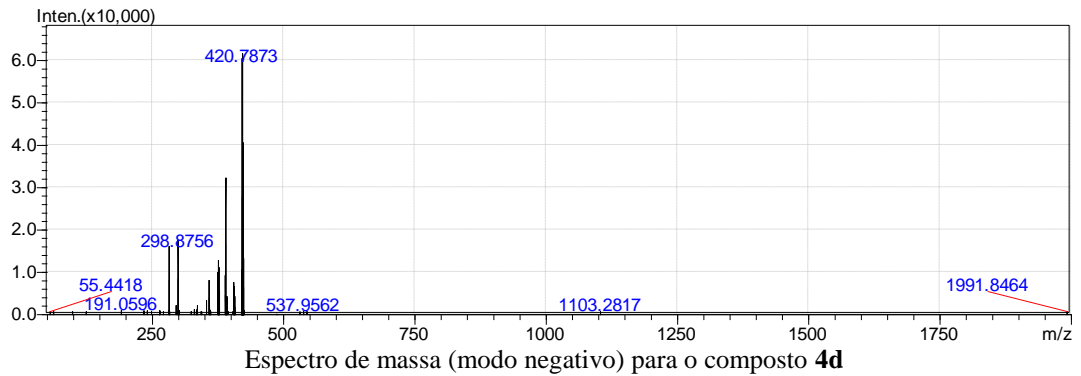
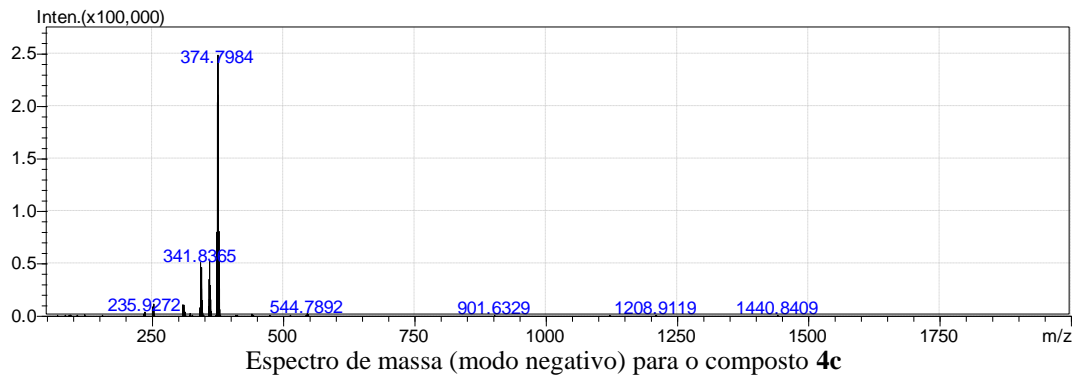
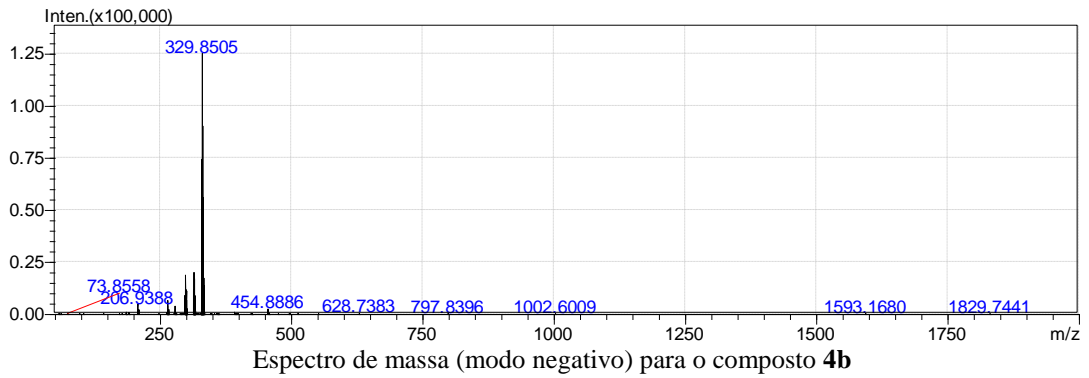
Composto 6c

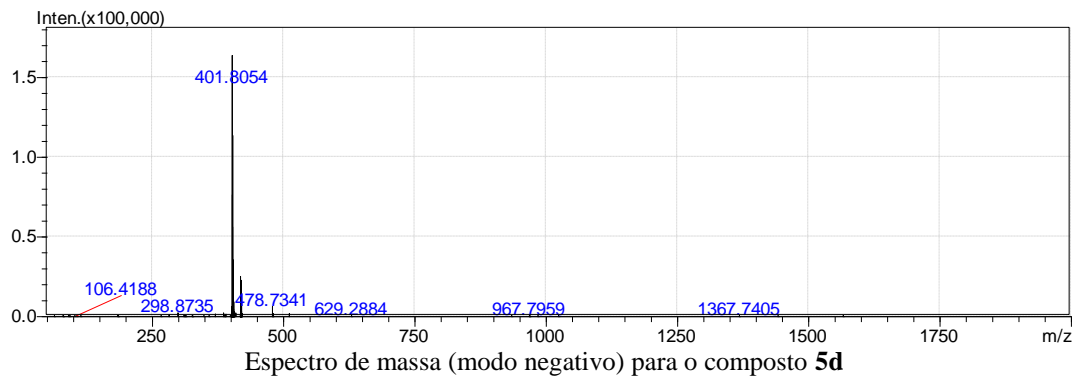
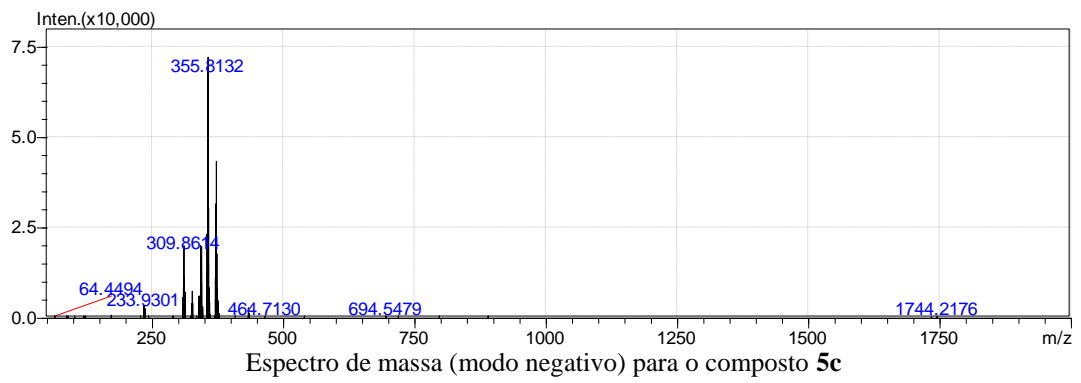
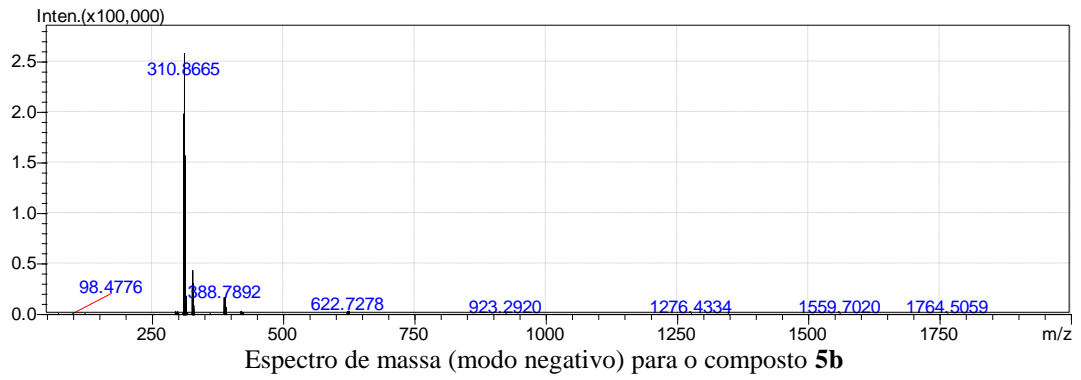


Composto 6d

ANEXO IV: ESPECTROS DE MASSA







ANEXO V: DADOS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Tabela 1: Informações cristalográficas para o composto **6c**

Empirical formula	C ₃₁ H ₂₆ Br N Ni _{0.50} O ₃ P S ₃	
Formula weight	696.94	
Temperature	296(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 9.5683(2) Å	α = 62.1220(10)°
	b = 13.6412(2) Å	β = 69.9610(10)°
	c = 13.7652(2) Å	γ = 79.6750(10)°
Volume	1491.63(4) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.552 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.982 mm ⁻¹	
F(000)	710	
Theta range for data collection	1.69 to 30.53°.	
Index ranges	-13<=h<=13, -19<=k<=19, -19<=l<=18	
Reflections collected	32664	
Independent reflections	9101 [R(int) = 0.0832]	
Completeness to theta = 30.53°	99.5 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	9101 / 2 / 373	
Goodness-of-fit on F ²	1.095	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0417, wR2 = 0.1205	
R indices (all data)	R1 = 0.0608, wR2 = 0.1261	
Largest diff. peak and hole	1.039 and -1.000 e.Å ⁻³	

Tabela 2: Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamento ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

	x	y	z	U(eq)
Br(14)	2889(1)	10143(1)	10095(1)	75(1)
Ni	0	15000	5000	36(1)
S(1)	-180(1)	13236(1)	5509(1)	48(1)
S(3)	2200(1)	14647(1)	3986(1)	46(1)
P(1)	2376(1)	4096(1)	8524(1)	33(1)
S(5)	2190(1)	11205(1)	5231(1)	46(1)
N(4)	2597(2)	12506(1)	4534(1)	41(1)
C(16)	3438(2)	6206(2)	7146(2)	42(1)
C(18)	1960(3)	7840(2)	6441(2)	59(1)
C(32)	2977(2)	4706(2)	9996(2)	40(1)
C(31)	3318(2)	4485(2)	10986(2)	52(1)
C(27)	2889(2)	3841(2)	9764(2)	36(1)
C(29)	3502(3)	2558(2)	11500(2)	57(1)
C(28)	3144(3)	2755(2)	10529(2)	49(1)
C(30)	3581(3)	3428(2)	11716(2)	55(1)
C(38)	-136(2)	2913(2)	10177(2)	48(1)
O(7)	700(2)	10994(2)	5377(2)	61(1)
O(6)	3351(2)	10654(1)	4663(2)	67(1)
C(11)	2689(3)	10407(2)	8661(2)	52(1)
C(10)	3909(3)	10292(2)	7827(2)	58(1)
C(9)	3756(2)	10499(2)	6784(2)	54(1)
C(8)	2374(2)	10811(2)	6604(2)	43(1)
C(2)	1654(2)	13283(2)	4679(1)	35(1)
C(12)	1321(3)	10702(2)	8500(2)	60(1)
C(13)	1150(3)	10899(2)	7465(2)	56(1)
C(33)	637(2)	3438(2)	9010(2)	37(1)
C(21)	3803(2)	3582(2)	7615(2)	36(1)
C(26)	4984(2)	2916(2)	7961(2)	45(1)
C(25)	6034(2)	2521(2)	7238(2)	51(1)
C(24)	5925(2)	2794(2)	6172(2)	52(1)
C(23)	4764(3)	3451(2)	5829(2)	62(1)
C(22)	3714(3)	3860(2)	6531(2)	54(1)
C(17)	3321(3)	7337(2)	6548(2)	54(1)
C(19)	702(3)	7206(2)	6955(2)	56(1)
C(20)	801(2)	6062(2)	7592(2)	45(1)
C(15)	2174(2)	5561(2)	7689(1)	34(1)
C(37)	-1490(3)	2439(2)	10535(2)	56(1)
C(34)	22(2)	3467(2)	8216(2)	51(1)
C(36)	-2082(3)	2482(2)	9740(2)	52(1)
C(35)	-1344(3)	3002(2)	8586(2)	56(1)
O(1S)	7758(3)	10095(3)	6763(3)	118(1)

Tabela 3: Comprimentos de ligação / Å

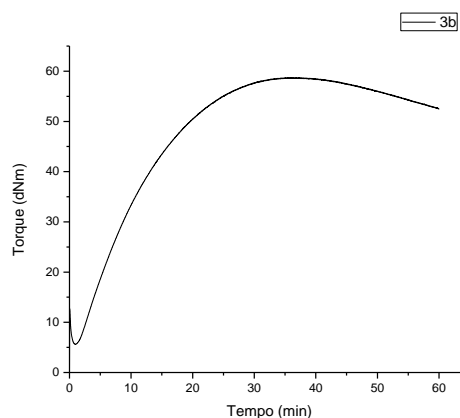
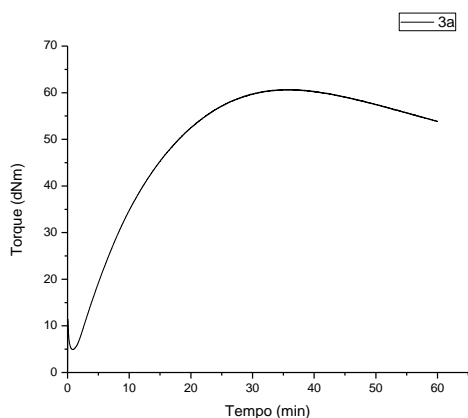
Br(14)-C(11)	1.905(2)	C(16)-C(17)	1.373(3)	C(8)-C(13)	1.386(3)
Ni-S(1)	2.1903(5)	C(16)-C(15)	1.394(3)	C(12)-C(13)	1.384(3)
Ni-S(1)#1	2.1903(5)	C(18)-C(17)	1.379(4)	C(33)-C(34)	1.392(2)
Ni-S(3)	2.2053(5)	C(18)-C(19)	1.384(4)	C(21)-C(22)	1.387(2)
Ni-S(3)#1	2.2053(5)	C(32)-C(27)	1.382(3)	C(21)-C(26)	1.387(3)
S(1)-C(2)	1.7285(18)	C(32)-C(31)	1.392(3)	C(26)-C(25)	1.383(3)
S(3)-C(2)	1.730(2)	C(31)-C(30)	1.357(4)	C(25)-C(24)	1.371(3)
P(1)-C(15)	1.793(2)	C(27)-C(28)	1.397(3)	C(24)-C(23)	1.367(3)
P(1)-C(21)	1.7965(18)	C(29)-C(30)	1.371(4)	C(23)-C(22)	1.376(3)
P(1)-C(27)	1.7977(17)	C(29)-C(28)	1.386(3)	C(19)-C(20)	1.391(3)
P(1)-C(33)	1.7980(19)	C(38)-C(37)	1.380(3)	C(20)-C(15)	1.388(3)
S(5)-O(7)	1.4327(18)	C(38)-C(33)	1.392(3)	C(37)-C(36)	1.370(3)
S(5)-O(6)	1.4376(15)	C(11)-C(12)	1.360(3)	C(34)-C(35)	1.382(3)
S(5)-N(4)	1.6186(18)	C(11)-C(10)	1.375(3)	C(36)-C(35)	1.372(3)
S(5)-C(8)	1.771(2)	C(10)-C(9)	1.383(3)		
N(4)-C(2)	1.307(2)	C(9)-C(8)	1.384(3)		

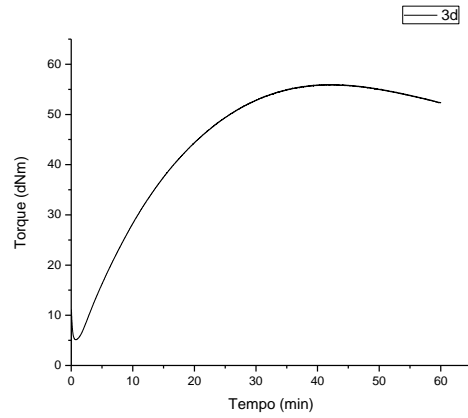
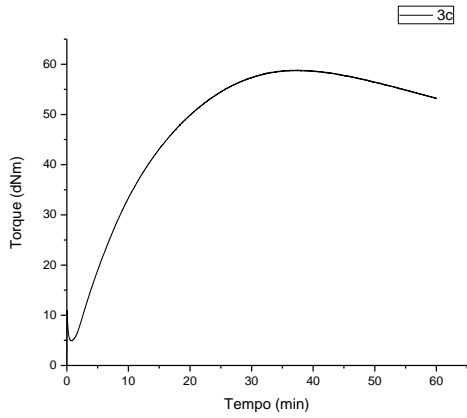
Tabela 4: Ângulos / °

S(1)-Ni-S(1)#1	180.0	C(17)-C(18)-C(19)	120.0(2)	C(12)-C(13)-C(8)	119.7(2)
S(1)-Ni-S(3)	78.942(19)	C(27)-C(32)-C(31)	119.7(2)	C(34)-C(33)-C(38)	118.64(18)
S(1)#1-Ni-S(3)	101.057(19)	C(30)-C(31)-C(32)	120.5(2)	C(34)-C(33)-P(1)	120.12(14)
S(1)-Ni-S(3)#1	101.057(19)	C(32)-C(27)-C(28)	119.34(17)	C(38)-C(33)-P(1)	121.23(14)
S(1)#1-Ni-S(3)#1	78.943(19)	C(32)-C(27)-P(1)	120.67(15)	C(22)-C(21)-C(26)	119.04(17)
S(3)-Ni-S(3)#1	180.000(1)	C(28)-C(27)-P(1)	119.94(14)	C(22)-C(21)-P(1)	118.63(16)
C(2)-S(1)-Ni	86.70(7)	C(30)-C(29)-C(28)	119.9(2)	C(26)-C(21)-P(1)	122.34(13)
C(2)-S(3)-Ni	86.19(6)	C(29)-C(28)-C(27)	119.9(2)	C(25)-C(26)-C(21)	120.00(18)
C(15)-P(1)-C(21)	107.37(8)	C(31)-C(30)-C(29)	120.71(18)	C(24)-C(25)-C(26)	120.4(2)
C(15)-P(1)-C(27)	109.74(8)	C(37)-C(38)-C(33)	120.61(18)	C(23)-C(24)-C(25)	119.75(19)
C(21)-P(1)-C(27)	110.61(9)	C(12)-C(11)-C(10)	121.9(2)	C(24)-C(23)-C(22)	120.83(19)
C(15)-P(1)-C(33)	109.68(9)	C(12)-C(11)-Br(14)	118.24(18)	C(23)-C(22)-C(21)	120.0(2)
C(21)-P(1)-C(33)	111.00(8)	C(10)-C(11)-Br(14)	119.84(19)	C(16)-C(17)-C(18)	120.3(2)
C(27)-P(1)-C(33)	108.43(8)	C(11)-C(10)-C(9)	119.4(2)	C(18)-C(19)-C(20)	120.2(2)
O(7)-S(5)-O(6)	115.79(11)	C(10)-C(9)-C(8)	119.3(2)	C(15)-C(20)-C(19)	119.5(2)
O(7)-S(5)-N(4)	113.96(10)	C(9)-C(8)-C(13)	120.5(2)	C(20)-C(15)-C(16)	119.70(19)
O(6)-S(5)-N(4)	105.76(10)	C(9)-C(8)-S(5)	119.92(16)	C(20)-C(15)-P(1)	121.89(15)
O(7)-S(5)-C(8)	108.47(10)	C(13)-C(8)-S(5)	119.44(17)	C(16)-C(15)-P(1)	118.39(15)
O(6)-S(5)-C(8)	108.43(11)	N(4)-C(2)-S(1)	131.87(15)	C(36)-C(37)-C(38)	119.9(2)
N(4)-S(5)-C(8)	103.65(9)	N(4)-C(2)-S(3)	120.31(14)	C(35)-C(34)-C(33)	120.17(19)
C(2)-N(4)-S(5)	122.55(14)	S(1)-C(2)-S(3)	107.81(10)	C(37)-C(36)-C(35)	120.5(2)
C(17)-C(16)-C(15)	120.3(2)	C(11)-C(12)-C(13)	119.2(2)	C(36)-C(35)-C(34)	120.2(2)

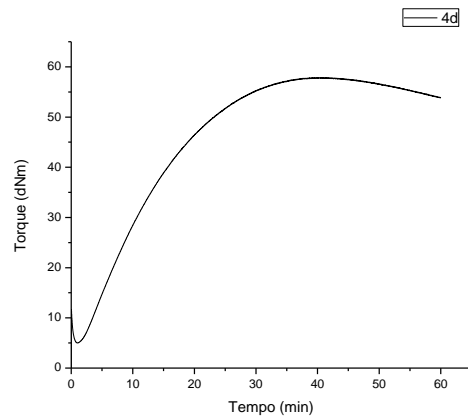
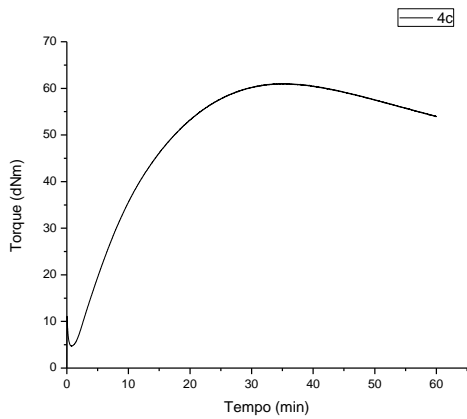
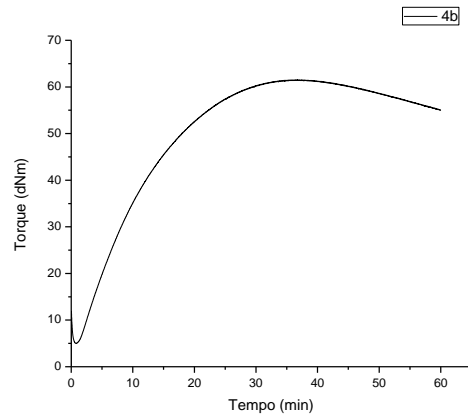
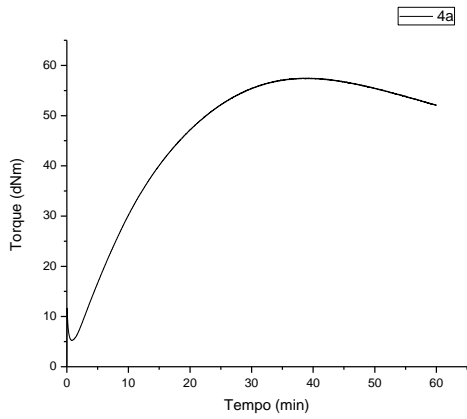
Tabela 5: Ângulos torcionais / °

S(1)#1-Ni-S(1)-C(2)	73(100)	N(4)-S(5)-C(8)-C(9)	-84.83(19)	P(1)-C(21)-C(26)-C(25)	178.50(17)
S(3)-Ni-S(1)-C(2)	3.97(6)	O(7)-S(5)-C(8)-C(13)	-31.1(2)	C(21)-C(26)-C(25)-C(24)	0.8(3)
S(3)#1-Ni-S(1)-C(2)	-176.03(6)	O(6)-S(5)-C(8)-C(13)	-157.58(19)	C(26)-C(25)-C(24)-C(23)	-0.7(4)
S(1)-Ni-S(3)-C(2)	-3.97(6)	N(4)-S(5)-C(8)-C(13)	90.4(2)	C(25)-C(24)-C(23)-C(22)	1.2(4)
S(1)#1-Ni-S(3)-C(2)	176.03(6)	S(5)-N(4)-C(2)-S(1)	-3.2(3)	C(24)-C(23)-C(22)-C(21)	-1.8(4)
S(3)#1-Ni-S(3)-C(2)	-59(100)	S(5)-N(4)-C(2)-S(3)	175.31(10)	C(26)-C(21)-C(22)-C(23)	1.8(4)
O(7)-S(5)-N(4)-C(2)	39.17(19)	Ni-S(1)-C(2)-N(4)	173.47(19)	P(1)-C(21)-C(22)-C(23)	-178.0(2)
O(6)-S(5)-N(4)-C(2)	167.50(16)	Ni-S(1)-C(2)-S(3)	-5.22(8)	C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	-2.5(3)
C(8)-S(5)-N(4)-C(2)	-78.51(18)	Ni-S(3)-C(2)-N(4)	-173.68(15)	C(19)-C(18)-C(17)-C(16)	1.1(3)
C(27)-C(32)-C(31)-C(30)	0.8(3)	Ni-S(3)-C(2)-S(1)	5.19(8)	C(17)-C(18)-C(19)-C(20)	0.9(3)
C(31)-C(32)-C(27)-C(28)	0.0(3)	C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	-0.3(4)	C(18)-C(19)-C(20)-C(15)	-1.4(3)
C(31)-C(32)-C(27)-P(1)	177.47(16)	Br(14)-C(11)-C(12)-C(13)	179.94(19)	C(19)-C(20)-C(15)-C(16)	-0.1(3)
C(15)-P(1)-C(27)-C(32)	4.10(18)	C(11)-C(12)-C(13)-C(8)	-1.1(4)	C(19)-C(20)-C(15)-P(1)	178.55(15)
C(21)-P(1)-C(27)-C(32)	122.39(16)	C(9)-C(8)-C(13)-C(12)	1.8(4)	C(17)-C(16)-C(15)-C(20)	2.1(3)
C(33)-P(1)-C(27)-C(32)	-115.68(16)	S(5)-C(8)-C(13)-C(12)	-173.39(19)	C(17)-C(16)-C(15)-P(1)	-176.65(14)
C(15)-P(1)-C(27)-C(28)	-178.43(16)	C(37)-C(38)-C(33)-C(34)	-0.6(3)	C(21)-P(1)-C(15)-C(20)	127.77(14)
C(21)-P(1)-C(27)-C(28)	-60.15(18)	C(37)-C(38)-C(33)-P(1)	178.11(18)	C(27)-P(1)-C(15)-C(20)	-111.96(15)
C(33)-P(1)-C(27)-C(28)	61.78(18)	C(15)-P(1)-C(33)-C(34)	63.08(19)	C(33)-P(1)-C(15)-C(20)	7.06(16)
C(30)-C(29)-C(28)-C(27)	1.0(3)	C(21)-P(1)-C(33)-C(34)	-55.4(2)	C(21)-P(1)-C(15)-C(16)	-53.56(15)
C(32)-C(27)-C(28)-C(29)	-0.9(3)	C(27)-P(1)-C(33)-C(34)	-177.10(17)	C(27)-P(1)-C(15)-C(16)	66.71(15)
P(1)-C(27)-C(28)-C(29)	-178.36(17)	C(15)-P(1)-C(33)-C(38)	-115.58(18)	C(33)-P(1)-C(15)-C(16)	-174.27(12)
C(32)-C(31)-C(30)-C(29)	-0.6(4)	C(21)-P(1)-C(33)-C(38)	125.94(18)	C(33)-C(38)-C(37)-C(36)	0.2(4)
C(28)-C(29)-C(30)-C(31)	-0.2(4)	C(27)-P(1)-C(33)-C(38)	4.2(2)	C(38)-C(33)-C(34)-C(35)	1.4(3)
C(12)-C(11)-C(10)-C(9)	1.0(4)	C(15)-P(1)-C(21)-C(22)	-50.14(19)	P(1)-C(33)-C(34)-C(35)	-177.33(19)
Br(14)-C(11)-C(10)-C(9)	-179.24(18)	C(27)-P(1)-C(21)-C(22)	-169.86(17)	C(38)-C(37)-C(36)-C(35)	-0.6(4)
C(11)-C(10)-C(9)-C(8)	-0.3(4)	C(33)-P(1)-C(21)-C(22)	69.73(19)	C(37)-C(36)-C(35)-C(34)	1.4(4)
C(10)-C(9)-C(8)-C(13)	-1.1(4)	C(15)-P(1)-C(21)-C(26)	130.02(17)	C(33)-C(34)-C(35)-C(36)	-1.8(4)
C(10)-C(9)-C(8)-S(5)	174.06(18)	C(27)-P(1)-C(21)-C(26)	10.3(2)		
O(7)-S(5)-C(8)-C(9)	153.72(18)	C(33)-P(1)-C(21)-C(26)	-110.11(18)		
O(6)-S(5)-C(8)-C(9)	27.2(2)	C(22)-C(21)-C(26)-C(25)	-1.3(3)		

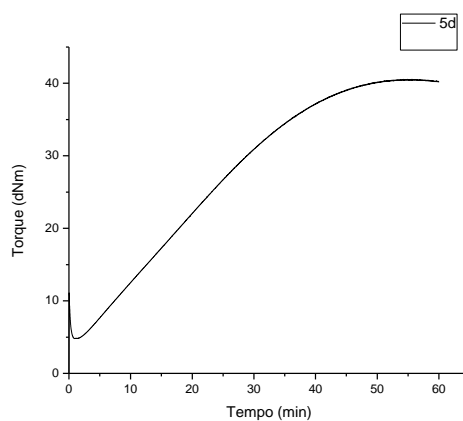
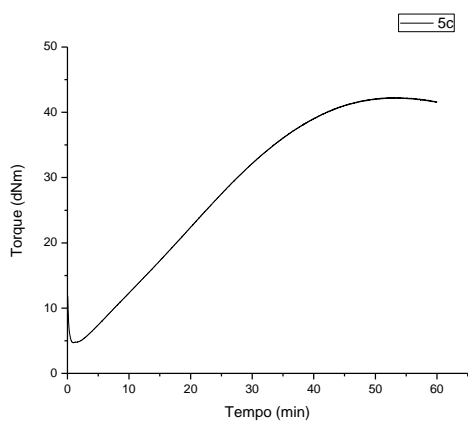
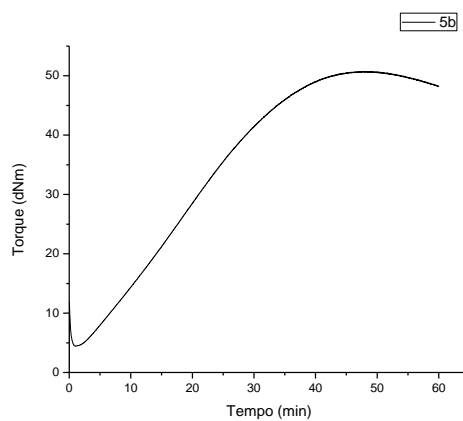
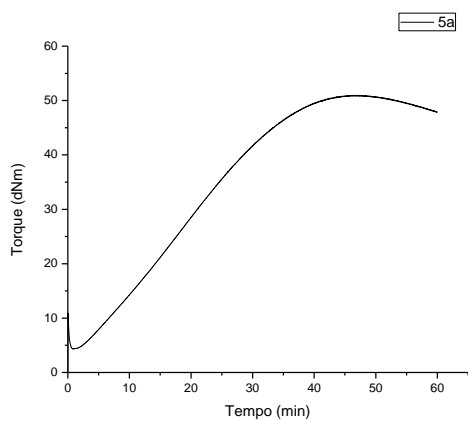
ANEXO VI: CURVAS REOMÉTRICAS



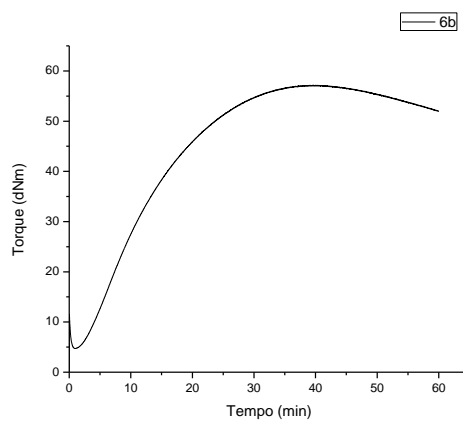
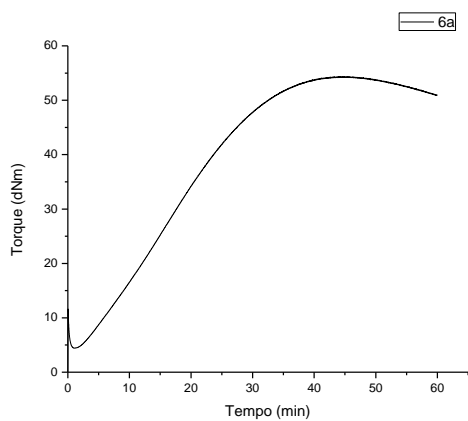
Curvas reométricas obtidas de uma composição de borracha natural utilizando 0,6 mmol dos compostos **3a-d**

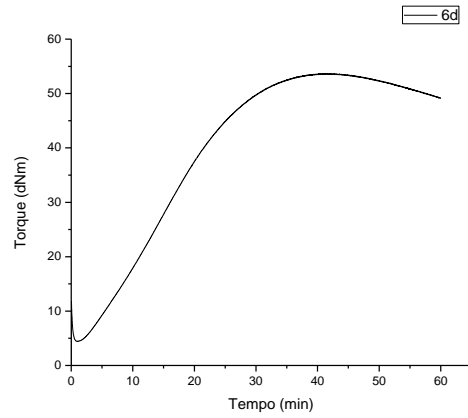
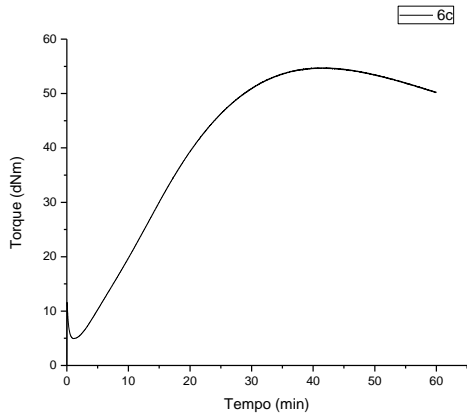


Curvas reométricas obtidas de uma composição de borracha natural utilizando 0,6 mmol dos compostos **4a-d**



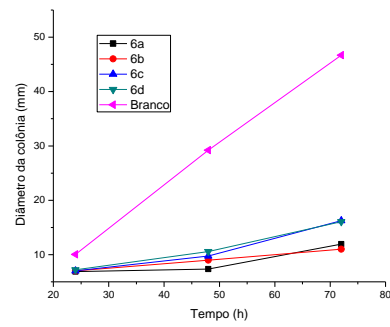
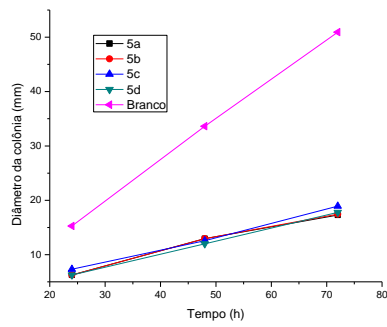
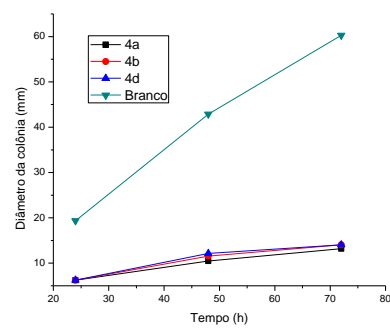
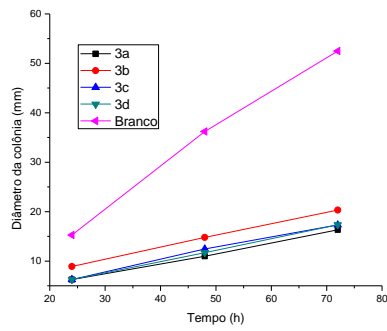
Curvas reométricas obtidas de uma composição de borracha natural utilizando 0,6 mmol dos compostos **5a-d**



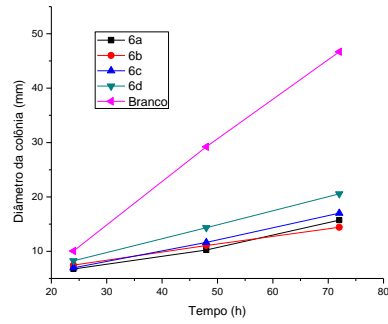
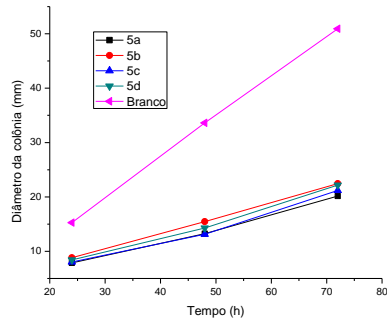
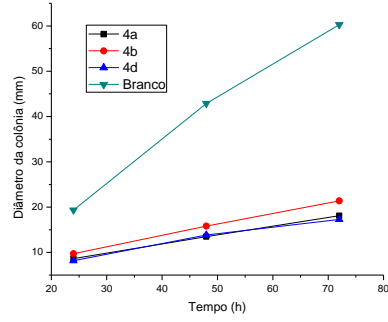
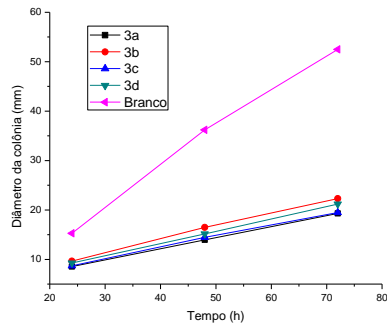


Curvas reométricas obtidas de uma composição de borracha natural utilizando 0,6 mmol dos compostos **6a-d**

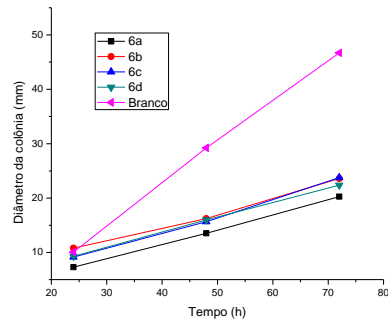
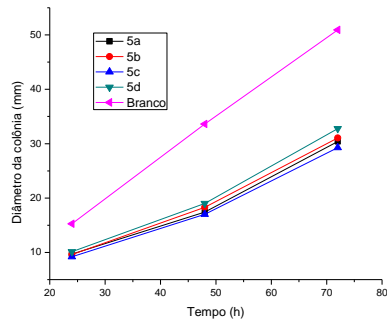
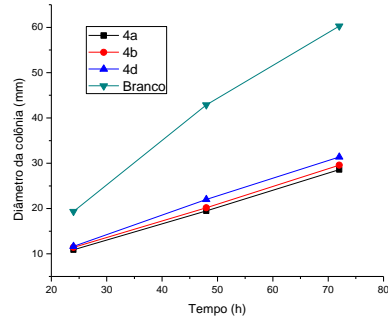
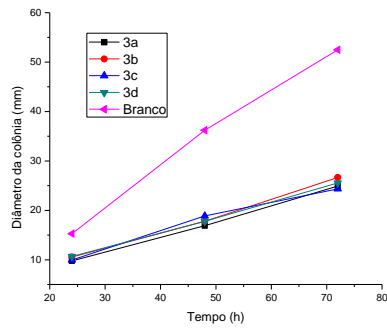
ANEXO VII: CURVAS DE CRESCIMENTO FÚNGICO



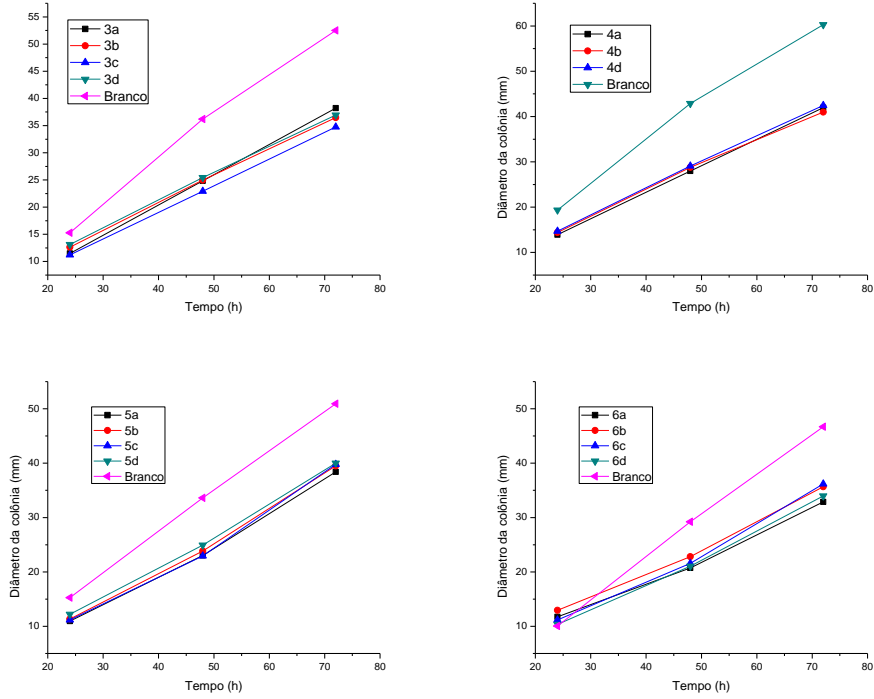
Diâmetro da colônia de *Botrytis cinerea* durante 3 dias de incubação a 25 °C quando tratadas com os compostos testados na concentração **0,08 mmol.L⁻¹**.



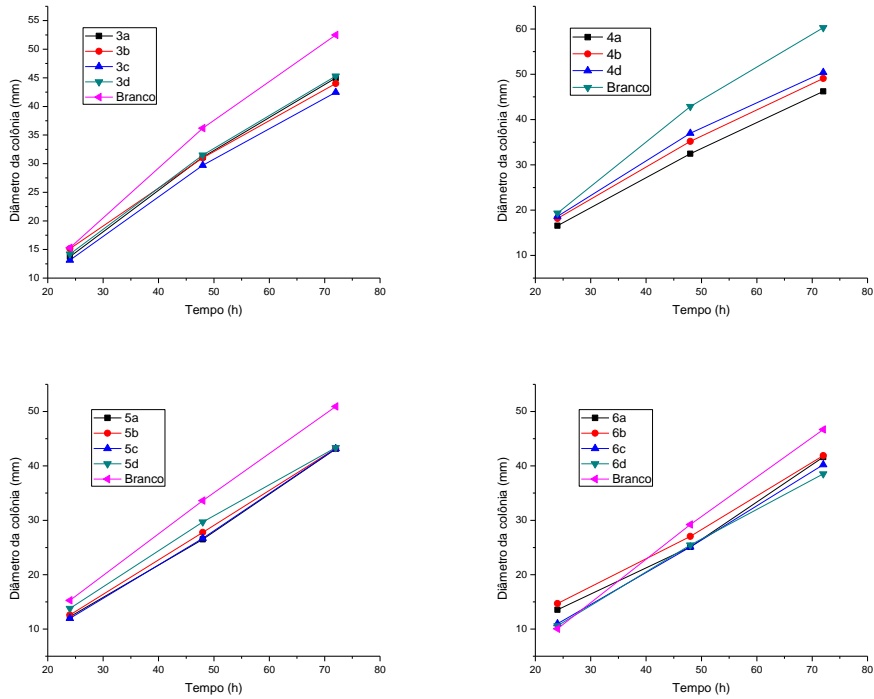
Diâmetro da colônia de *Botrytis cinerea* durante 3 dias de incubação a 25 °C quando tratadas com os compostos testados na concentração 0,05 mmol.L⁻¹.



Diâmetro da colônia de *Botrytis cinerea* durante 3 dias de incubação a 25 °C quando tratadas com os compostos testados na concentração 0,02 mmol.L⁻¹.



Diâmetro da colônia de *Botrytis cinerea* durante 3 dias de incubação a 25 °C quando tratadas com os compostos testados na concentração 0,01 mmol.L⁻¹.



Diâmetro da colônia de *Botrytis cinerea* durante 3 dias de incubação a 25 °C quando tratadas com os compostos testados na concentração 0,005 mmol.L⁻¹.

ANEXO VIII: PORCENTAGENS DE INIBIÇÃO

Tabela 6: Crescimento fúngico e inibição em relação ao controle após 72 horas para os ditios de Zn(II) **3a-d**

Concentração / mmol.L ⁻¹		3a	3b	3c	3d	Controle (Branco)
0,1	Crescimento / mm	11,65 ± 0,3	17,77 ± 1,7	12,15 ± 1,9	10,11 ± 0,3	52,5 ± 1,1
	Inibição / %	77,82	66,15	76,85	80,74	---
0,08	Crescimento / mm	16,31 ± 0,6	20,32 ± 1,0	17,32 ± 1,2	17,34 ± 1,2	52,5 ± 1,1
	Inibição / %	68,94	61,29	67,02	66,98	---
0,05	Crescimento / mm	19,29 ± 0,8	22,31 ± 1,3	19,48 ± 0,5	21,2 ± 1,1	52,5 ± 1,1
	Inibição / %	63,25	57,51	62,89	59,62	---
0,02	Crescimento / mm	24,91 ± 0,2	26,67 ± 0,3	24,33 ± 0,4	25,54 ± 0,5	52,5 ± 1,1
	Inibição / %	52,55	49,2	53,66	51,35	---
0,01	Crescimento / mm	38,22 ± 0,4	36,46 ± 1,0	34,75 ± 1,0	36,93 ± 0,4	52,5 ± 1,1
	Inibição / %	27,2	30,55	33,81	29,66	---
0,005	Crescimento / mm	44,97 ± 1,5	44,02 ± 1,7	42,49 ± 1,0	45,32 ± 0,6	52,5 ± 1,1
	Inibição / %	14,33	16,15	19,07	13,68	---

Tabela 7: Crescimento fúngico e inibição em relação ao controle após 72 horas para os tritios de Zn(II) **4a-d**

Concentração / mmol.L ⁻¹		4a	4b	4d	Branco 4a, 4b e 4d	4c	Branco 4c
0,1	Crescimento / mm	11,15 ± 0,8	13,09 ± 0,9	10,40 ± 1,6	60,30 ± 1,1	18,82 ± 0,7	50,93 ± 2,9
	Inibição / %	81,51	78,29	82,75	---	63,05	---
0,08	Crescimento / mm	13,18 ± 0,6	14,03 ± 1,3	14,05 ± 1,1	60,30 ± 1,1	19,03 ± 0,4	50,93 ± 2,9
	Inibição / %	78,13	76,72	76,70	---	62,43	---
0,05	Crescimento / mm	18,12 ± 1,2	21,38 ± 1,0	17,29 ± 1,0	60,30 ± 1,1	20,87 ± 0,4	50,93 ± 2,9
	Inibição / %	69,95	64,54	71,32	---	59,02	---
0,02	Crescimento / mm	28,61 ± 0,6	29,59 ± 0,7	31,39 ± 0,4	60,30 ± 1,1	24,86 ± 0,7	50,93 ± 2,9
	Inibição / %	52,56	50,93	47,94	---	51,19	---
0,01	Crescimento / mm	41,97 ± 0,8	41,00 ± 1,2	42,47 ± 0,4	60,30 ± 1,1	36,46 ± 3,9	50,93 ± 2,9
	Inibição / %	30,39	32,00	29,56	---	28,42	---
0,005	Crescimento / mm	46,23 ± 2,5	49,07 ± 0,7	50,41 ± 0,6	60,30 ± 1,1	45,75 ± 0,5	50,93 ± 2,9
	Inibição / %	23,33	18,61	16,40	---	10,17	---

Tabela 8: Crescimento fúngico e inibição em relação ao controle após 72 horas para os comostos **5a-d**

Concentração / mmol.L ⁻¹		5a	5b	5c	5d	Controle (Branco)
0,1	Crescimento / mm	16,25 ± 0,5	15,51 ± 1,1	17,16 ± 0,5	16,29 ± 0,9	50,93 ± 2,9
	Inibição / %	68,10	69,54	66,32	68,02	---
0,08	Crescimento / mm	17,29 ± 2,3	17,46 ± 2,0	18,92 ± 0,6	17,77 ± 0,8	50,93 ± 2,9
	Inibição / %	66,05	65,72	62,85	65,11	---
0,05	Crescimento / mm	20,16 ± 0,3	22,46 ± 0,5	21,18 ± 1,4	22,18 ± 0,3	50,93 ± 2,9
	Inibição / %	60,42	55,90	58,40	56,46	---
0,02	Crescimento / mm	30,38 ± 0,8	31,04 ± 0,5	29,27 ± 0,6	32,77 ± 0,8	50,93 ± 2,9
	Inibição / %	40,34	39,05	42,53	35,65	---
0,01	Crescimento / mm	38,40 ± 1,3	39,53 ± 1,1	39,80 ± 0,4	40,02 ± 0,9	50,93 ± 2,9
	Inibição / %	24,61	22,39	21,85	21,43	---
0,005	Crescimento / mm	43,11 ± 1,2	43,21 ± 1,1	43,16 ± 1,5	43,36 ± 0,8	50,93 ± 2,9
	Inibição / %	15,35	15,16	15,25	14,87	---

Tabela 9: Crescimento fúngico e inibição em relação ao controle após 72 horas para os ditios de Ni(II) **6a-d**

Concentração / mmol.L ⁻¹		6a	6b	6c	6d	Controle (Branco)
0,1	Crescimento / mm	6,81 ± 0,4	7,08 ± 0,7	10,40 ± 2,9	11,31 ± 1,5	46,71 ± 1,3
	Inibição / %	87,03	86,52	80,18	78,46	--
0,08	Crescimento / mm	11,94 ± 1,9	11,02 ± 0,5	16,26 ± 1,3	16,06 ± 1,2	46,71 ± 1,3
	Inibição / %	77,25	79,00	69,03	69,41	--
0,05	Crescimento / mm	15,72 ± 0,6	14,43 ± 0,6	17,02 ± 1,2	20,56 ± 1,1	46,71 ± 1,3
	Inibição / %	70,06	72,51	67,57	60,84	--
0,02	Crescimento / mm	20,27 ± 0,5	23,59 ± 0,3	23,76 ± 0,8	22,36 ± 0,4	46,71 ± 1,3
	Inibição / %	61,40	55,06	54,74	57,41	--
0,01	Crescimento / mm	32,87 ± 0,5	35,66 ± 1,1	36,19 ± 0,6	33,96 ± 0,7	46,71 ± 1,3
	Inibição / %	37,40	32,08	31,07	35,31	--
0,005	Crescimento / mm	41,63 ± 0,8	41,90 ± 0,9	40,23 ± 1,9	38,54 ± 0,9	46,71 ± 1,3
	Inibição / %	20,71	20,18	23,37	26,58	--

Tabela 10: Crescimento fúngico e inibição em relação ao controle após 72 horas para os ligantes **2a-2d**

Concentração / mmol.L ⁻¹		2a	2b	2c	2d	Controle (Branco)
0,1	Crescimento / mm	46,66 ± 2,6	47,57 ± 5,3	47,57 ± 1,5	42,95 ± 4,8	50,93 ± 2,9
	Inibição / %	8,38	6,59	6,60	15,68	---

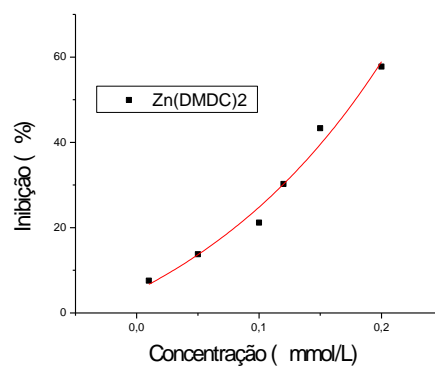
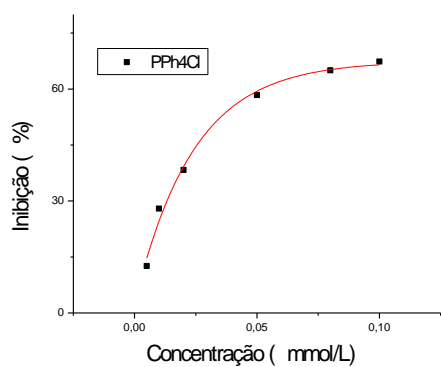
Tabela 11: Crescimento fúngico e inibição em relação ao controle após 72 horas para **PPh₄Cl**

Concentração / mmol.L ⁻¹		PPh ₄ Cl	Controle (Branco)
0,1	Crescimento / mm	22,52 ± 0,7	69,02 ± 2,0
	Inibição / %	67,37	---
0,08	Crescimento / mm	24,14 ± 0,4	69,02 ± 2,0
	Inibição / %	65,03	---
0,05	Crescimento / mm	28,73 ± 0,6	69,02 ± 2,0
	Inibição / %	58,38	---
0,02	Crescimento / mm	42,58 ± 0,7	69,02 ± 2,0
	Inibição / %	38,31	---
0,01	Crescimento / mm	49,73 ± 1,4	69,02 ± 2,0
	Inibição / %	27,94	---
0,005	Crescimento / mm	60,33 ± 1,7	69,02 ± 2,0
	Inibição / %	12,59	---

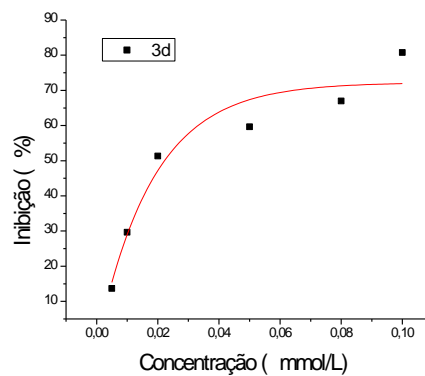
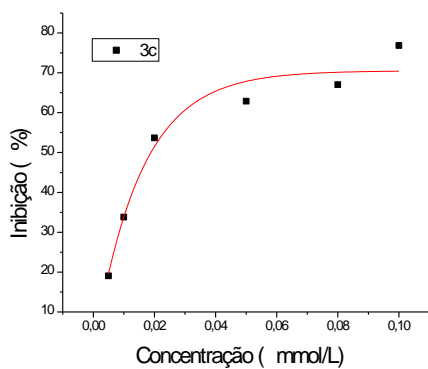
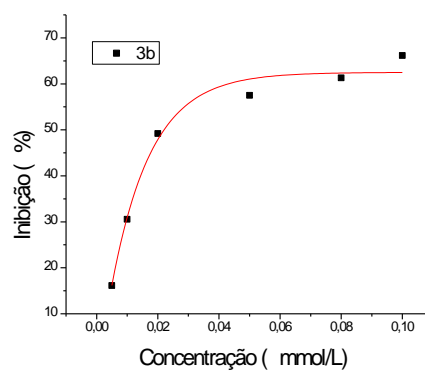
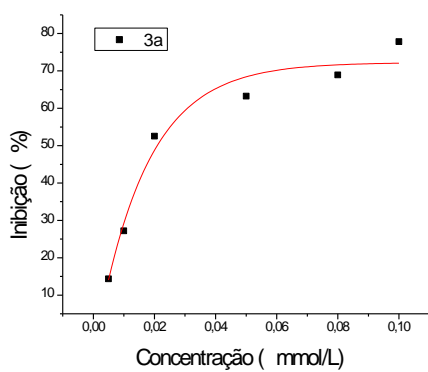
Tabela 12: Crescimento fúngico e inibição em relação ao controle após 72 horas para **Zn(DMDC)₂**

Concentração / mmol.L ⁻¹		Zn(DMDC) ₂	Controle (Branco)
0,1	Crescimento / mm	25,25 ± 1,2	59,81 ± 5,3
	Inibição / %	57,78	---
0,08	Crescimento / mm	33,91 ± 2,2	59,81 ± 5,3
	Inibição / %	43,31	---
0,05	Crescimento / mm	41,72 ± 1,1	59,81 ± 5,3
	Inibição / %	30,24	---
0,02	Crescimento / mm	47,15 ± 1,1	59,81 ± 5,3
	Inibição / %	21,17	---
0,01	Crescimento / mm	51,57 ± 1,9	59,81 ± 5,3
	Inibição / %	13,77	---
0,005	Crescimento / mm	55,28 ± 1,5	59,81 ± 5,3
	Inibição / %	7,57	---

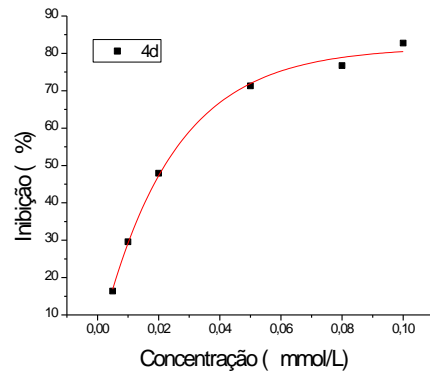
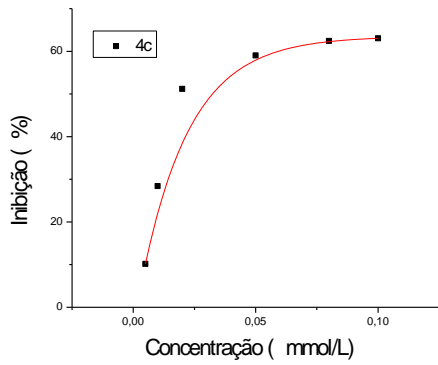
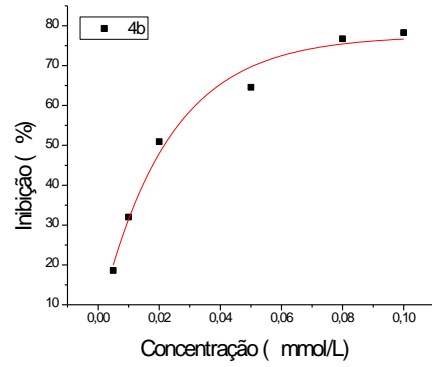
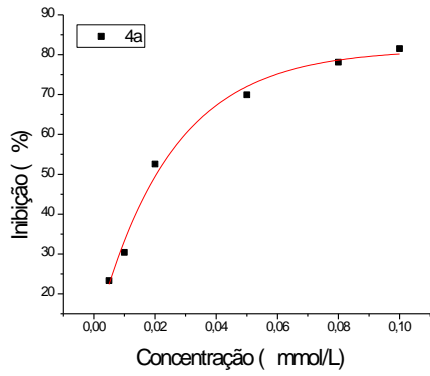
ANEXO IX: CURVAS DOSE-INIBIÇÃO



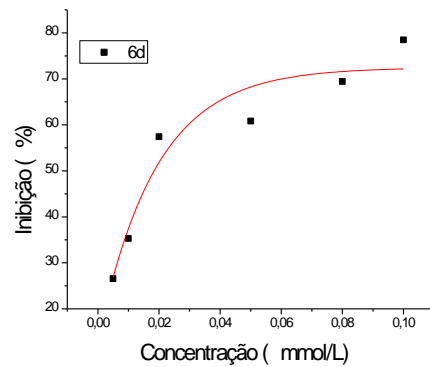
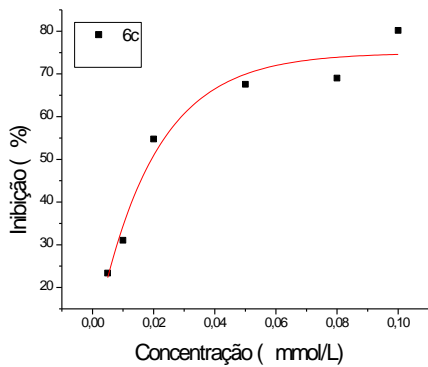
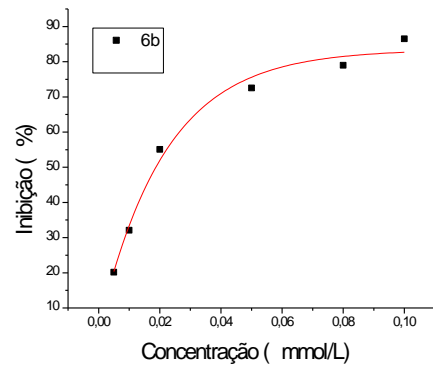
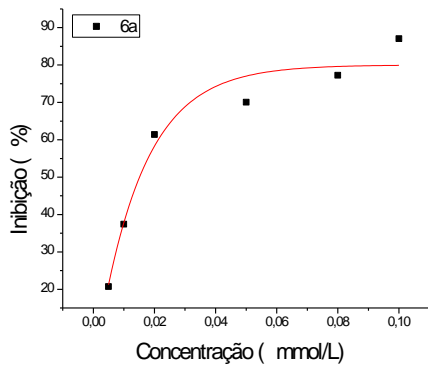
Curvas dose-inibição para PPh₄Cl e Zn(DMDC)₂



Curvas dose-inibição para os ditios de Zn(II) (3a-d)



Curvas dose-inibição para os tritios de Zn(II) (4a-d)



Curvas dose-inibição para os ditios de Ni(II) (6a-d)

ANEXO X: ESTRUTURA PROPOSTA PARA OS COMPOSTOS SINTETIZADOS

1a		2a	K_2 $\cdot 2H_2O$
1b		2b	K_2 $\cdot 2H_2O$
1c		2c	K_2 $\cdot 2H_2O$
1d		2d	K_2 $\cdot 2H_2O$
3a			
3b			
3c			

