

LEANDRO MARCOS GOMES CUNHA

**SÍNTESE DE COMPLEXOS DE METAIS COM
DITIOCARBIMATOS E ESTUDO DE SUA ATIVIDADE
COMO ACELERADORES NA 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
2008**

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

T

C972s
2008

Cunha, Leandro Marcos Gomes, 1983-

Síntese de complexos de metais com ditiocarbimatos e estudo de sua atividade como aceleradores na vulcanização da borracha natural / Leandro Marcos Gomes Cunha. – Viçosa, MG, 2007.
xvi, 172f.: il. ; 29cm.

Inclui anexo.

Orientador: Mayura Marques Magalhães Rubinger.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f. 162.169.

1. Complexos metálicos - Análise. 2. Complexos metálicos - Síntese. 3. Síntese inorgânica. 4. Compostos complexos. 5. Borracha. 6. Borracha - Indústria.

I. Universidade Federal de Viçosa. II. Título.

CDD 22.ed. 546.6

LEANDRO MARCOS GOMES CUNHA

**SÍNTESE DE COMPLEXOS DE METAIS COM
DITIOCARBIMATOS E ESTUDO DE SUA ATIVIDADE
COMO ACELERADORES NA 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: 07 de fevereiro de 2008.

Prof. Márcio José da Silva

Prof. José Roberto da Silveira Maia

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

Prof^a. Leila Léa Yuan Visconte
(Co-orientadora)

Prof^a. Mayura Marques Magalhães Rubinger
(Orientadora)

Este trabalho foi desenvolvido nos laboratórios do Departamento de Química na Universidade Federal de Viçosa e no Instituto de Macromoléculas da Universidade Federal do Rio de Janeiro, com o apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

“A cada dia que vivo, mais me convenço que o desperdício da vida está no amor que não damos, nas forças que não usamos, na prudência egoísta que nada arrisca, e que, esquivando-se do sofrimento, perdemos também a felicidade.”

Carlos Drummond de Andrade

Dedico este trabalho aos meus pais, Hermes e Hilda, pelo carinho, incentivo e apoio incondicional.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela vida e presença constante na minha caminhada. A Ele que tem sido minha coragem, minha força, meu sustento e meu amigo nas horas em que tudo parecia mais difícil.

Aos meus pais, Hermes e Hilda, pelo carinho, força e incentivo demonstrados durante toda a vida.

Aos meus irmãos e melhores amigos, Déborah e Felipe, pela força, carinho, amizade, união e por sempre sofrerem, torcerem e vibrarem junto comigo.

À professora Mayura M. M. Rubinger, pela orientação, incentivo, apoio e paciência demonstrada durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao professor Marcelo R. L. Oliveira, pela orientação e sempre disponibilidade em atender nas vezes em que se fez necessário.

À professora Leila L. Y. Visconte pelo apoio, orientação e por ter possibilitado a realização dos testes de vulcanização.

Ao professor José R. Sabino pela obtenção dos dados de difração de raios-X.

Ao amigo Rodrigo, pelo companheirismo, amizade, apoio, incentivo e pelas muitas risadas.

À amiga Cássia, pelo carinho, apoio, amizade e pelas muitas orações.

Ao Anderson, Elisa e Tiago, pela amizade, apoio e pelas horas de distração.

À Nanda e Shisley, pela amizade, carinho e incentivo.

Aos amigos Aline, Camila, David, Érica, Jack e Kamila pelas muitas risadas e horas de distração.

Aos amigos de laboratório, Pauline, Diego, Leandro Carvalho, Gabriela, Isabel, Rafaela e Liany, pela boa convivência e troca de idéias durante o desenvolvimento deste trabalho.

Às amigas de laboratório no IMA – UFRJ, Roberta, Viviane e Renata, que foram de fundamental importância na realização dos testes de vulcanização.

À secretária da pós-graduação em Agroquímica Marisa, pela presteza, atenção, conselhos e risadas.

Aos técnicos da UFV, Márcio, Onesina e Lucinha pela presteza e atenção.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Química por possibilitarem o desenvolvimento deste trabalho.

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

Ao CNPq pela concessão da bolsa de estudos.

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

BIOGRAFIA

LEANDRO MARCOS GOMES CUNHA, filho de Hermes da Fonseca Cunha e Hilda Gomes Cunha, nasceu no dia 10 de maio de 1983, na cidade de Conselheiro Lafaiete, Minas Gerais.

Em junho de 2002, ingressou na Universidade Federal de São João Del-Rei, onde obteve o título de Licenciado em Química em janeiro de 2006.

Em fevereiro do mesmo ano, iniciou o curso de mestrado em Agroquímica, na Universidade Federal de Viçosa, submetendo-se à defesa em fevereiro de 2008.

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS.....	xi
RESUMO.....	xiii
ABSTRACT	xv
INTRODUÇÃO GERAL	1
CAPÍTULO 1:	3
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE ZINCO E NÍQUEL COM DITIOCARBIMATOS.....	3
1.1. INTRODUÇÃO.....	3
1.2. MATERIAIS E MÉTODOS	9
1.2.1. Reagentes e Solventes	9
1.2.2. Aparelhos e Equipamentos	9
1.2.3. Cromatografia em Camada Delgada (CCD).....	10
1.2.4. Análise de Metais	10
1.2.5. Sínteses	11
1.2.6. Preparação de Sulfonamidas	12
1.2.7. Síntese de N-R-sulfonilditiocarbimatos de potássio	14
1.2.8. Síntese dos complexos de zinco.....	17
1.2.9. Síntese dos complexos de níquel	21
1.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
1.3.1. Espectroscopia Vibracional	29
1.3.1.1. Sulfonamidas	29
1.3.1.2. Ditiocarbimatos de Potássio	30
1.3.1.3. Complexos Metálicos.....	32
1.3.2. Ressonância Magnética Nuclear.....	37
1.3.2.1. Sulfonamidas	37
1.3.2.2. Ditiocarbimatos de potássio.....	39

1.3.2.3. Complexos metálicos.....	42
1.3.3. Espectroscopia Eletrônica.....	46
1.3.4. Difração de raios X.....	48
1.4. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	53
CAPÍTULO 2:	55
AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DOS COMPLEXOS DE ZINCO E NÍQUEL COMO ACELERADORES DE VULCANIZAÇÃO PARA COMPOSIÇÕES DE BORRACHA NATURAL	55
2.1. INTRODUÇÃO.....	55
2.1.1. Borracha: Aspectos históricos.....	55
2.1.2. Borracha Natural (NR).....	57
2.1.3. Vulcanização.....	59
2.1.4. Aceleradores e a vulcanização	61
2.1.4.1. O papel dos aceleradores na formação das ligações cruzadas.....	65
2.1.5. Mecanismos reacionais de vulcanização para o ZDMC.....	66
2.1.5.1. Mecanismo via formação do precursor de ligação cruzada	68
2.1.5.2. Mecanismo via formação de pertiol	69
2.1.6. O risco à saúde oferecido pelos aceleradores	70
2.2. MATERIAIS E MÉTODOS	73
2.2.1. Materiais.....	73
2.2.2. Equipamentos	73
2.2.3. Métodos	74
2.2.3.1. Preparação das misturas.....	74
2.2.3.2. Determinação dos dados reométricos	75
2.2.3.3. Obtenção dos corpos de prova.....	76
2.2.3.4. Dureza	76
2.2.3.5. Resistência à tração e alongamento na ruptura	77
2.2.3.6. Resistência ao rasgamento	77
2.2.3.7. Densidade relativa	78
2.2.3.8. Densidade de ligação cruzada.....	79
2.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	81
2.3.1. Propriedades reométricas	81
2.3.1.1 Comparação da atividade dos novos aceleradores.....	86
2.3.2. Propriedades mecânicas.....	94

2.3.2.1. Dureza	94
2.3.2.2. Resistência à tração e ao rasgamento	96
2.3.3. Propriedades físicas.....	101
2.3.3.1. Densidade relativa	101
2.3.3.2. Densidade de ligações cruzadas	103
2.4. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	106
CONCLUSÕES GERAIS.....	108
Anexo I: Espectros Vibracionais.....	109
Anexo II: Espectros de RMN de ^1H e ^{13}C	116
Anexo III: Espectros Vibracionais.....	126
Anexo IV: Curvas Reométricas	129
Anexo V: Apresentação em Congresso	146
Anexo VI: Artigo Publicado.....	149
Referências Bibliográficas	162
Estruturas dos Compostos Sintetizados.....	171

LISTA DE ABREVIATURAS

- δ – deslocamento químico
- λ – comprimento de onda
- ν – estiramento ou deformação axial de ligação
- $\bar{\nu}$ – número de onda
- ρ - densidade (g.cm^{-3})
- ADADC - dialquilditiocarbamato de amônio
- ADTC - alquil ditiocarbamato
- CBS – *N*-cicloexilbenzotiazol-2-sulfenamida
- CCD – cromatografia em camada delgada
- CRI – índice de velocidade de cura
- DCM – diclorometano
- DEDTC - dietilditiocarbamatos
- DMSO- d_6 - dimetilsulfóxido deuterado
- DPG – *N,N'*-difetilguanidina
- DPMTT - tetrassulfeto de dipentametilenotiamina
- EBDC - etileno-bisditiocarbamatos
- ETU - etilenotioúria
- F – intensidade forte
- FM – fórmula molecular
- M – intensidade média
- MBT - 2-mercaptobenzotiazol
- MBTS – dissulfeto de 2,2'-dibenzotiazol
- M_H – torque máximo
- M_L – torque mínimo
- MM – massa molar

NR – borracha natural

Ph – grupo fenila

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

PLC – precursores de ligação cruzada

R – grupo alquila

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

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

TCH - tiocarbohidrazida

Tf – temperatura de fusão

TMS - tetrametilsilano

TMTD - dissulfeto de tetrametiltiuram

TMTM - monossulfeto de tetrametiltiuram

ts_1 – tempo de pré-cura ou *scorch*

ZDADC – dialquilditiocarbamato de zinco

ZDEC – bis(dietilditiocarbamato) de zinco

ZDMC – bis(dimetilditiocarbamato) de zinco

ZMBT – mercaptobenzotiazol de zinco

RESUMO

CUNHA, Leandro Marcos Gomes, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2008. **Síntese de complexos de metais com ditiocarbimatos e estudo de sua atividade como aceleradores na vulcanização da borracha natural.** Orientadora: Mayura Marques Magalhães Rubinger. Co-orientadores: Marcelo Ribeiro Leite de Oliveira e Leila Léa Yuan Visconte.

Este trabalho envolve a síntese de oito complexos de metais com ditiocarbimatos, sendo quatro de zinco e quatro de níquel. Os ditiocarbimatos são compostos estruturalmente semelhantes aos ditiocarbamatos, porém muito menos estudados. As sínteses dos complexos foram feitas em três etapas: a primeira consistiu na obtenção das sulfonamidas (RSO_2NH_2) pela reação dos cloretos de sulfonila adequados com solução de amônia concentrada. A segunda compreendeu a obtenção dos ditiocarbimatos de potássio ($\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2\text{K}_2$) através da reação das sulfonamidas com um equivalente de dissulfeto de carbono e dois equivalentes de hidróxido de potássio, em dimetilformamida. A terceira etapa consistiu na obtenção dos complexos pela reação de dois equivalentes dos ditiocarbimatos de potássio com um equivalente de um sal do metal apropriado e dois equivalentes do brometo de tetrafenilfosfônio em solução de metanol:água 1:1. Foram obtidos, assim, complexos de fórmula geral $[\text{M}(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$, ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Ni}$), ($\text{R} =$ metila, etila, butila, octila) isolados na forma de sais de tetrafenilfosfônio, $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{M}(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$. Dados de difração de raios-X mostram uma geometria tetraédrica em torno do cátion zinco(II) e uma geometria quadrática em torno do cátion níquel(II). Todos os complexos sintetizados mostraram-se ativos como aceleradores na vulcanização da borracha natural, porém mais lentos do que os aceleradores comerciais: CBS, TMTD e MBTS. Dentre os

complexos sintetizados, os de zinco apresentaram uma melhor atividade do que os de níquel. O tamanho da cadeia alifática do ligante mostrou ser um fator importante na atividade dos compostos, sendo que aqueles com maior cadeia alifática mostraram-se mais ativos.

ABSTRACT

CUNHA, Leandro Marcos Gomes, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2008. **Synthesis of metal complexes with dithiocarbimates and study of their activity as accelerators in the vulcanization of natural rubber.** Adviser: Mayura Marques Magalhães Rubinger. Co-advisers: Marcelo Ribeiro Leite de Oliveira and Leila Léa Yuan Visconte.

This work describes the syntheses of eight metals complexes with dithiocarbimates, four of them of zinc and four of nickel. Dithiocarbimates are compounds structurally similar to dithiocarbamates, but less studied. The syntheses of the complexes were made in three stages: In the first one sulfonamides (RSO_2NH_2) were obtained through the reaction of adequate sulfonyl chlorides with a concentrated ammonia solution. In the second one potassium dithiocarbimates ($\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2\text{K}_2$) were prepared through the reaction of sulfonamides with an equivalent of carbon disulfide and two equivalents of potassium hydroxide, in dimethylformamide. The third step consisted in the syntheses of the complexes through the reaction of two equivalents of potassium dithiocarbimates with an equivalent of an appropriate metal salt and two equivalents of tetraphenylphosphonium bromide in methanol:water 1:1. Thus, complexes with general formula $[\text{M}(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$, ($\text{M}=\text{Zn}, \text{Ni}$), ($\text{R} = \text{methyl, ethyl, butyl, octyl}$) were obtained and isolated in the form of tetraphenylphosphonium salts, $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{M}(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$. Data from X-ray diffraction showed a tetrahedral geometry around the zinc(II) cation and a quadratic geometry around the nickel(II) cation. All the synthesized complexes were active as accelerators in the vulcanization of natural rubber, but they were slower than the commercial accelerators: CBS, TMTD and MBTS. Among the synthesized complexes, the zinc ones showed higher activity than the nickel ones. The size of the aliphatic chain of the ligand is an important factor in the

activity of the compounds, whereas those with longer aliphatic chains were more active.

INTRODUÇÃO GERAL

Artefatos de borracha comumente usados no nosso dia-a-dia, tais como pneus e solas de sapato, não poderiam ser feitos sem a vulcanização. Isto porque a borracha não vulcanizada não é muito resistente, deforma-se com facilidade quando sobre ela é aplicada uma força, além de ser bastante pegajosa. Dessa forma, o uso da borracha antes da descoberta do processo de vulcanização era extremamente limitado (MARK, 1994).

A descoberta da vulcanização, processo pelo qual a borracha é aquecida na presença de enxofre, é atribuída simultaneamente ao norte americano Charles Goodyear e ao inglês Thomas Hancock. Ambos desenvolveram patentes sobre esse assunto em 1840. Com a descoberta desse processo foi possível uma melhoria considerável nas propriedades da borracha, quando comparadas às do material não vulcanizado (COLE, 1987). Entretanto, antes do advento dos aceleradores de vulcanização orgânicos em 1900 eram necessários grandes quantidades de enxofre e tempos de cura relativamente longos (GARVEY, 1987).

Dentre os compostos utilizados atualmente como aceleradores, encontram-se os ditiocarbamatos (Figura 1a) (NIEUWENHUIZEN, 1999). Além de sua aplicação como aceleradores na vulcanização, os ditiocarbamatos são empregados também como fungicidas, agentes flocculantes, lubrificantes entre outros. As pesquisas sobre o uso de complexos derivados de ditiocarbamatos resultaram em um grande número de patentes (COUCOUVANIS, 1969).

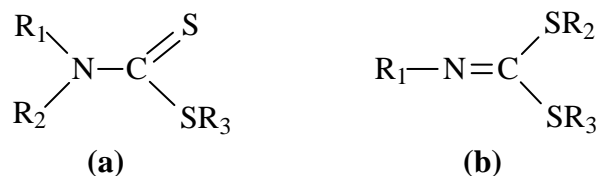


Figura 1.1: Estrutura geral dos ditiocarbamatos (a) e ditiocarbimatos (b)

Apesar da vasta gama de aplicações, os ditiocarbamatos, quando utilizados como aceleradores na vulcanização da borracha, podem sofrer decomposição dando origem a aminas secundárias, que reagem com óxidos de nitrogênio dando origem às *N*-nitrosaminas, que são compostos conhecidos pelo seu potencial efeito carcinogênico (TRAVAS-SEJDIC, 1996).

Os ditiocarbimatos (Figura 1.1b) são substâncias estruturalmente semelhantes aos ditiocarbamatos. Entretanto a descrição na literatura desses compostos e de seus complexos com metais é bem mais restrita e, portanto, merecedora de atenção e estudo (OLIVEIRA, 2004). Este trabalho compreende a síntese, caracterização e o estudo da atividade aceleradora de vulcanização de complexos de zinco e níquel com ditiocarbimatos. Espera-se que os ditiocarbimatos apresentem propriedades semelhantes às dos ditiocarbamatos, mas que sejam menos tóxicos, pois não são potenciais formadores de *N*-nitrosaminas.

No primeiro capítulo deste trabalho estão descritas as sínteses e caracterizações de complexos de zinco e níquel com ditiocarbimatos. No segundo, estão apresentados os resultados dos ensaios com os novos aceleradores em composições de borracha natural, bem como a discussão da atividade e propriedades alcançadas por essas composições vulcanizadas.

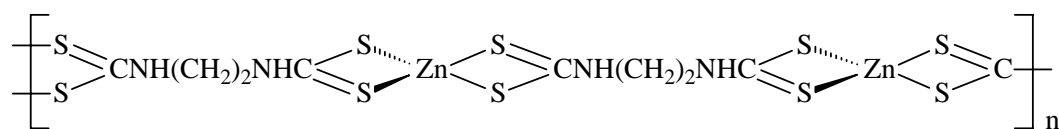
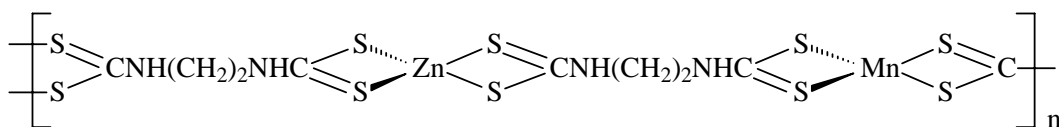
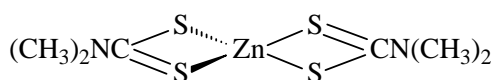
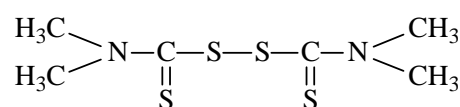
CAPÍTULO 1:

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE ZINCO E NÍQUEL COM DITIOCARBIMATOS

1.1. INTRODUÇÃO

São inúmeras as aplicações de sais, tioésteres e complexos de ditiocarbamatos. Mas seu uso como fungicidas na agricultura destaca-se das demais aplicações.

Desde 1930, fungicidas do tipo ditiocarbamatos, como o zineb, mancozeb, ziram, tiram e outros (Figura 1.2), são usados em culturas importantes para o consumo humano, tais como cereais, frutas e legumes. Atualmente, o consumo mundial desses compostos está entre 25.000 e 35.000 toneladas por ano (SZOLAR, 2007).

**Zineb****Mancozeb****Ziram****Tiram****Figura 1.2:** Ditiocarbamatos mais utilizados como fungicidas

Os ditiocarbamatos não são considerados muito tóxicos. No entanto, sua toxicidade aumenta com a presença de metais pesados na molécula. É sabido, que a exposição em curto prazo aos ditiocarbamatos causa irritação na pele, olhos e problemas respiratórios, enquanto que em longo prazo pode causar dermatites e sensibilização da pele (KAZOS, 2007).

Os ditiocarbamatos usados como defensivos agrícolas podem ser divididos em dois grupos: os alquilditiocarbamatos (ADTCs) e os etileno-bisditiocarbamatos (EBDCs). Em ratos, altos níveis de EBDCs, mas não de ADTCs, produzem um aumento no tamanho da tireóide, provocam hiperplasia e bócio nodular. A diferença na toxicidade das duas classes pode estar relacionada a fatores metabólicos. Os produtos do metabolismo dos ADTCs incluem dissulfeto de carbono, formaldeído, sulfatos e dialquilaminas. Em contrapartida, mamíferos metabolizam os EBDCs em dissulfeto de carbono, etilenodiamina, sulfeto de hidrogênio, etileno, bisticianato e etilenotiouréia (MARINOVICH, 1997). A etilenotiouréia (ETU) é suspeita por seus efeitos carcinogênicos, mutagênicos e teratogênicos (KAZOS, 2007).

A maioria das pesquisas de síntese de novos ditiocarbamatos tem por objetivo seu uso medicinal. Um exemplo interessante (GÜZEL, 2006) é a síntese e a comparação da atividade antitumoral e bactericida de diversos

compostos, entre eles ésteres de ditiocarbamatos. Dos compostos testados, os ditiocarbamatos apresentaram grande atividade *in vitro* contra bactérias do gênero *Mycobacterium* causadoras da tuberculose, especialmente os compostos mostrados na figura 1.3.

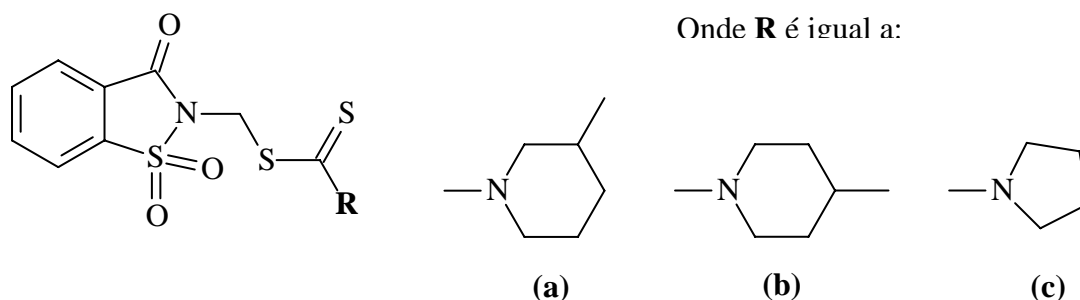


Figura 1.3: Ésteres de ditiocarbamatos que apresentam atividade antituberculose

A busca por novos medicamentos tem motivado a síntese de compostos inorgânicos mais elaborados. Por exemplo, SIDDIQI e colaboradores realizaram a síntese de complexos trinucleares com ditiocarbamatos do tipo $\text{Sn}(\text{TCH})_2\{\text{M}_2(\text{DEDTC})_4\}$, onde TCH = tiocarbohidrazida, DEDTC = dietilditiocarbamato e $\text{M} = \text{Mn}(\text{II}), \text{Fe}(\text{II}), \text{Co}(\text{II}), \text{Ni}(\text{II})$ e $\text{Cu}(\text{II})$, como mostrado na figura 1.4.

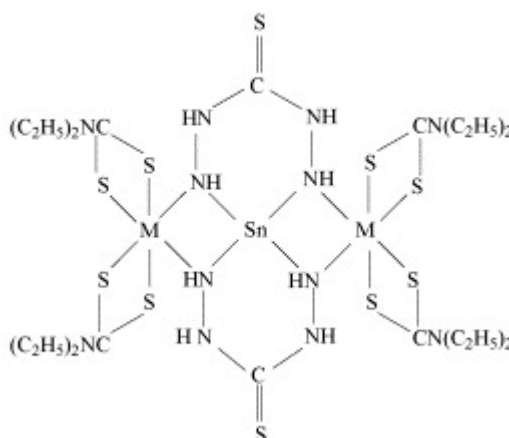


Figura 1.4: Complexos trinucleares com metais de transição: $\text{M} = \text{Mn}(\text{II}), \text{Fe}(\text{II}), \text{Co}(\text{II}), \text{Ni}(\text{II})$ e $\text{Cu}(\text{II})$.

Esses complexos foram ativos contra bactérias do tipo *Escherichia coli* e *Salmonella typhi*, (SIDDIQI, 2007).

Além das aplicações citadas, os ditiocarbamatos também têm mostrado efeito na desintoxicação por metais pesados, provendo um interessante método para a retirada do organismo do excesso de Pt(II) derivado de terapias de combate ao câncer (LEKA, 2006).

São raros trabalhos recentes descrevendo a síntese de novos ditiocarbamatos com o objetivo de testá-los como aceleradores de vulcanização. Essa classe de aceleradores vem sendo utilizada desde 1920. Estão incluídos, juntamente com os sulfetos de tiuram, na classe de aceleradores derivados do ácido ditiocarbâmico. Por provocarem uma vulcanização extremamente rápida são classificados como ultra-aceleradores. São obtidos através da reação de uma amina secundária com dissulfeto de carbono em meio básico. Os dialquilditiocarbamatos de amônio e os bis(dialquilditiocarbamatos) de zinco (Figura 1.5) são ainda bastante usados nos processos de vulcanização da borracha, mas, por serem solúveis em água, são mais utilizados na vulcanização do látex (KLINGENSMITH, 2004).

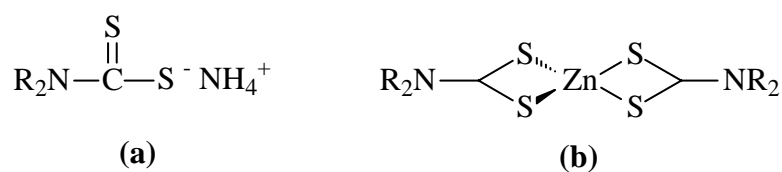


Figura 1.5: Ditiocarbamatos utilizados como aceleradores: (a) dialquilditiocarbamato de amônio; (b) bis(dialquilditiocarbamato) de zinco

Também tem sido descrito na literatura, que o uso de aceleradores para a vulcanização da borracha, principalmente aqueles derivados de aminas secundárias, geram *N*-nitrosaminas, compostos conhecidos por serem potencialmente mutagênicos e carcinogênicos (RECHE, 2002). A discussão sobre a geração de *N*-nitrosaminas a partir de aceleradores será aprofundada no capítulo 2 desta dissertação.

As atividades biológicas e os riscos à saúde decorrentes de seu uso apresentados até aqui dizem respeito aos ditiocarbamatos e seus complexos. Já os ditiocarbimatos, que são estruturalmente semelhantes aos ditiocarbamatos (ver figura 1.1), são muito menos estudados. A tabela 1.1

mostra um histórico relativo à síntese de complexos de zinco e níquel com ditiocarbimatos.

É importante destacar que muito pouco se conhece sobre os complexos metálicos com ânions ditiocarbimato obtidos a partir de sulfonamidas (OLIVEIRA, 1999). Os estudos desenvolvidos com estes compostos são na grande maioria sobre o preparo de complexos e caracterização de estruturas (HUMMEL, 1989; OLIVEIRA, 1999). Apenas um dos artigos citados na tabela 1 faz referência à sua atividade como aceleradores na vulcanização da borracha (MARIANO, 2007).

Tabela 1.1: Complexos de zinco e níquel com ditiocarbimatos descritos na literatura.

Compostos	Ano	Referências
$[\text{Ni}(\text{NCN}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$	1965	Fackler <i>et. al.</i>
$[\text{M}(\text{NCN}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$; M = Ni, Pd, Pt	1966	Fackler <i>et. al.</i>
$[\text{M}(\text{NCN}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$; M = Ni, Pd, Cu, Zn e Pt $[\text{M}(\text{NCN}=\text{CS}_2)_2]^-$; M = Au e Tl	1967	Cotton <i>et. al.</i>
$[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{CS}_2)]^{2-}$	1970	Coucovanis <i>et. al.</i>
$[\text{Ni}(\text{PhSO}_2\text{CS}_2)_2]^{2-}$; $[\text{Ni}(4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$	1989	Hummel <i>et. al.</i>
$[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$	1997	Oliveira <i>et. al.</i>
$[\text{Ni}(4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$	1997	Schougaard <i>et. al.</i>
$[\text{Ni}(4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$	1999	Oliveira <i>et. al.</i>
$[\text{Ni}(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)]$; R = 2- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, 4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, 4- BrC_6H_4	2002	Oliveira <i>et. al.</i>
$[\text{Zn}(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$; R = C_6H_5 , 4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	2003	Perpétuo <i>et. al.</i>
$[\text{Ni}(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$; R = C_6H_5 , 2- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, 4- ClC_6H_4 , 4- BrC_6H_4	2003	Oliveira <i>et. al.</i>
$[\text{Ni}(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$; R = CH_3CH_2 , 4- IC_6H_4 , 2,5- $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$	2006	Franca <i>et. al.</i>
$[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$	2007	Oliveira <i>et. al.</i>
$[\text{Zn}(4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$	2007	Mariano <i>et. al.</i>
$\{\text{Ni}[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2]_2\}^{2-}$	2008	Cunha <i>et. al.</i>

Neste capítulo serão apresentadas as sínteses e as caracterizações por análise elementar, espectroscopia no infravermelho, eletrônica e de ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono, de complexos de zinco e níquel com ânions *N-R*-sulfonilditiocarbimatos. Os compostos para os

quais puderam ser obtidos cristais adequados, foram também caracterizados por difração de raios-X.

Os ditiocarbimatos preparados neste trabalho são todos derivados de sulfonamidas. As sulfonamidas apresentam uma vasta aplicação farmacêutica, sendo utilizadas no combate a doenças na tireóide, além de serem utilizadas como antitumorais, antimicrobiais, atuarem na liberação da insulina, entre outras atividades biológicas. As sulfonamidas estão entre os agentes bactericidas mais usados devido ao seu baixo custo, baixa toxicidade e exibem excelente atividade contra doenças provocadas pelas bactérias mais comuns (ÖZBEK, 2007). Em países da Europa, as sulfonamidas representam o grupo de compostos mais largamente empregados como antibióticos para o tratamento de doenças em animais domésticos (RAICH-MONTIU, 2007).

As sulfonamidas utilizadas nesse trabalho que não estavam disponíveis comercialmente foram preparadas a partir de cloretos de sulfonila em reação com solução de amônia em excesso.

Uma vez que a classe de compostos a que nos propusemos sintetizar é pouco estudada, espera-se que este trabalho contribua para um aprofundamento nos estudos das propriedades físico-químicas de complexos de metais com ditiocarbimatos e da atividade desses compostos na aceleração da vulcanização da borracha.

1.2. MATERIAIS E MÉTODOS

1.2.1. Reagentes e Solventes

Para a síntese dos compostos foram utilizados os seguintes reagentes (fornecedor): metanossulfonamida (Aldrich), cloreto de etanossulfonila (Aldrich), cloreto de butanossulfonila (Aldrich), cloreto de octanossulfonila (Aldrich), amônia (Vetec), hidróxido de potássio (Vetec), dissulfeto de carbono (Vetec), brometo de tetrafenilfosfônio (Aldrich), acetato de zinco diidratado (Aldrich), cloreto de níquel hexaidratado (Aldrich) e sulfato de sódio anidro (Vetec).

Foram utilizados, ainda, os seguintes solventes (fornecedor): dimetilformamida (Vetec), metanol (Ecibra), etanol (Próquimios), acetona (Chemco), acetato de etila (Dinâmica), diclorometano (CRQ), clorofórmio (Isofar), hexano (CRQ), éter dietílico (Quimex), e dimetilsulfóxido (CQ).

1.2.2. Aparelhos e Equipamentos

Os espectros no infravermelho foram registrados na região de 4000 a 200 cm^{-1} . Os experimentos foram feitos utilizando-se um espectrofotômetro Perkin-Elmer 283 B.

Os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C foram obtidos utilizando-se os espectrômetros Bruker DRX-400 e Bruker DPX-200-AVANCE. Os experimentos foram realizados no Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais utilizando soluções em D_2O , CDCl_3 e DMSO-d_6 , e TMS como padrão interno.

Os espectros eletrônicos foram obtidos através de um espectrofotômetro Varian Cary 50 utilizando soluções em acetonitrila ou dimetilsulfóxido, nas concentrações de 10^{-4} e 10^{-5} mol.L⁻¹, em células de quartzo.

As análises de metais foram realizadas utilizando-se um espectrofotômetro de absorção atômica VARIAN (Spectra AA-200) no Departamento de Solos da Universidade Federal de Viçosa.

As análises de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram realizadas utilizando-se Elemental Analyzer 2400 CHN Perkin-Elmer na Central Analítica da USP.

As temperaturas de fusão foram determinadas sem correção, no aparelho Microquímica MQAPF302 Mettler.

Os experimentos de difração de raios-X foram feitos utilizando um difratômetro Enraf-Nonius CAD-4 na Universidade Federal de Goiás (CUNHA, 2008).

1.2.3. Cromatografia em Camada Delgada (CCD)

Para a realização das cromatografias em camada delgada foram utilizadas placas ALDRICH de sílica-gel 60 (espessura de 250 µm) sobre vidro. As placas foram reveladas com solução alcoólica de ácido fosfomolibdico (12 g/250 mL de etanol) e sob luz ultravioleta de λ 254 nm.

1.2.4. Análise de Metais

As análises de metais foram realizadas em triplicata, fazendo-se a digestão ácida dos compostos e a determinação dos metais por absorção atômica.

A um béquer de 100 mL foram adicionados 100 mg de amostra, 15 mL de ácido nítrico, 15 mL de ácido clorídrico e 15 mL de ácido perclórico à temperatura ambiente. A mistura foi, então, aquecida a aproximadamente 200°C até a total abertura da amostra e a redução do volume da solução para cerca de 10 mL. O branco foi preparado pelo aquecimento de uma solução

contendo 15 mL de ácido nítrico, 15 mL de ácido clorídrico e 15 mL de ácido perclórico, sob as mesmas condições descritas acima. As soluções obtidas foram transferidas quantitativamente para balões volumétricos de 250 mL cujos volumes foram completados com água destilada.

As amostras de zinco foram diluídas para que as concentrações finais ficassem em torno de 1,0 ppm, obedecendo a faixa ótima de leitura do metal por absorção atômica, entre 0 e 2 ppm.

As amostras de níquel foram diluídas para que as concentrações finais ficassem em torno de 2,0 ppm, ficando assim dentro da faixa ótima de leitura para esse metal, entre 0 e 10 ppm.

1.2.5. Sínteses

A Figura 1.6 mostra um esquema simplificado das sínteses dos compostos a serem estudados:

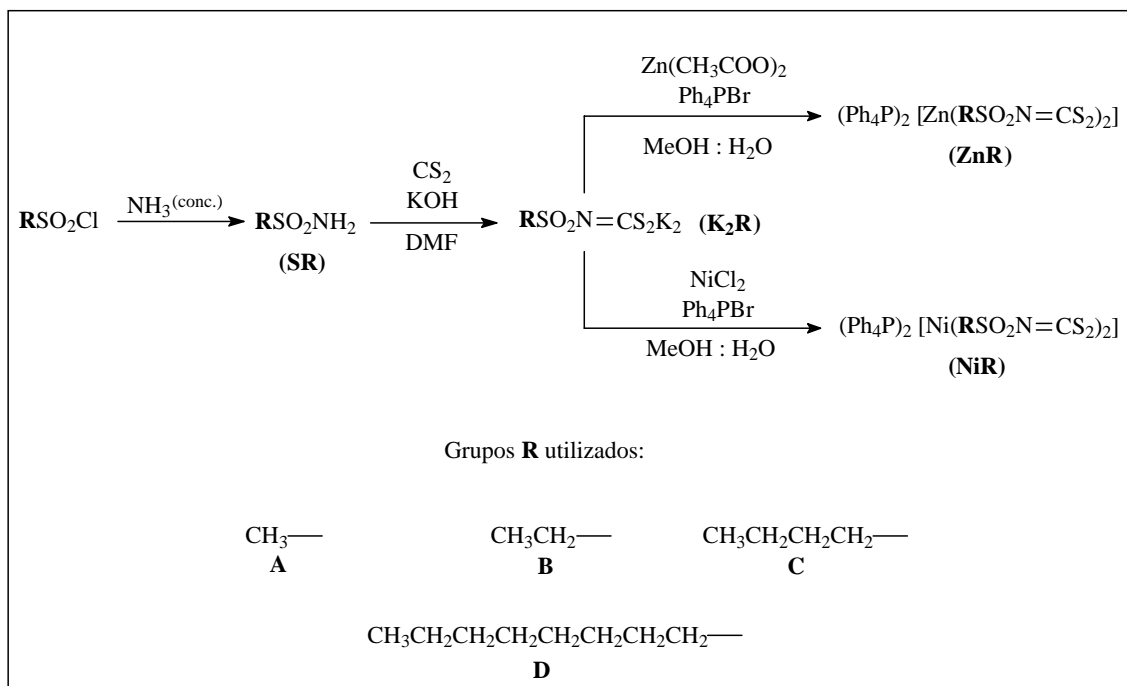


Figura 1.6 – Rota sintética para a síntese dos complexos

Para facilitar a referência aos compostos nesse trabalho, serão utilizados os seguintes códigos: As sulfonamidas terão códigos do tipo SR; os sais de ditiocarbimatos de potássio, K_2R ; os complexos de zinco, ZnR, e os de níquel,

NiR, onde R = A, B, C, ou D referem-se aos grupos metila, etila, butila ou octila ligados ao grupo sulfonila dos compostos. Às páginas 171 e 172 dessa dissertação podem ser encontradas as estruturas de todos esses compostos.

1.2.6. Preparação de Sulfonamidas

Seguindo procedimento semelhante ao descrito na literatura (OLIVEIRA, 1999) foram sintetizadas as seguintes sulfonamidas (código): etanossulfonamida (SB), butanossulfonamida (SC) e octanossulfonamida (SD). A metanossulfonamida (SA) foi adquirida da Aldrich. A figura 1.7 mostra um esquema da síntese das sulfonamidas.

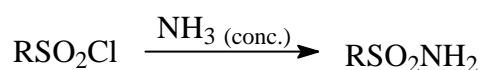
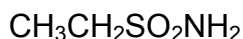


Figura 1.7: Esquema de síntese das sulfonamidas

A um balão contendo 5 mL do cloreto de alquilsulfonila apropriado, foram adicionados 50 mL de solução de amônia concentrada (25%; $d = 0,91 \text{ g.cm}^3$). A mistura foi, então, aquecida sob agitação até a temperatura de refluxo. Após 10 minutos em refluxo deixou-se evaporar cerca da metade da solução.

Para a obtenção da etanossulfonamida e da butanossulfonamida, foram feitas 10 extrações com 15 mL de acetato de etila cada. Aos extratos reunidos foi adicionado sulfato de sódio anidro. Após filtração e remoção do acetato de etila em evaporador rotatório, as sulfonamidas foram obtidas como sólidos brancos.

No caso da octanossulfonamida, não foram feitas extrações. À solução aquosa concentrada obtida foram adicionados 100 mL de água destilada gelada, obtendo-se por precipitação um sólido branco, que foi filtrado e lavado com água.

Etanossulfonamida (SB)

FM: $\text{C}_2\text{H}_7\text{NSO}_2$

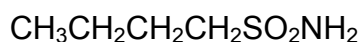
MM: $109,15 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

CCD: $R_f = 0,21$ (hexano/acetato de etila 1:1)

$T_f = 52,4 - 54,7^\circ\text{C}$

Solubilidade: Solúvel água, metanol, etanol, diclorometano, clorofórmio e acetato de etila. Insolúvel em hexano.

Infravermelho (KBr, $\bar{\nu}_{\text{máx.}}/\text{cm}^{-1}$): 3353(M), 3265(M), 2994(M), 2974(M), 2947(M), 2883(f), 1561(M), 1457(M), 1319(F), 1286(M), 1237(M), 1144(F), 1049(f), 897(M), 776(M), 733(M), 538(M), 494(M).

Butanossulfonamida (SC)

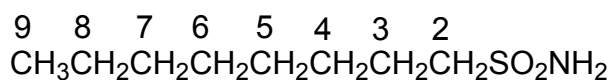
FM: $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NSO}_2$

MM: $137,20 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

$T_f = 36,1 - 39,2^\circ\text{C}$

Solubilidade: Solúvel em água, metanol, etanol, diclorometano, clorofórmio, acetona e acetato de etila. Insolúvel em hexano.

Infravermelho (Filme/CsI, $\bar{\nu}_{\text{máx.}}/\text{cm}^{-1}$): 3343(F), 3255(F), 2955(M), 2935(M), 2876(M), 1545(M), 1467(M), 1315(F), 1300(F), 1273(F), 1139(F), 897(M), 885(M), 573(M), 513(M), 419(M).

Octanossulfonamida (SD)

FM: $\text{C}_8\text{H}_{19}\text{NSO}_2$

MM: $193,30 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

CCD: $R_f = 0,60$ (hexano/acetato de etila 1:1)

$T_f = 70,7 - 71,4$ °C

Solubilidade: Solúvel em metanol, etanol, diclorometano, clorofórmio, éter etílico e acetona. Insolúvel em água.

Infravermelho (Filme/CsI, $\bar{\nu}_{\text{máx.}}/\text{cm}^{-1}$): 3353(F), 3247(F), 2955(F), 2921(F), 2848(F), 1461(M), 1337(F), 1139(F), 911(M), 899(M), 794(F), 747(M), 727(M), 672(M), 592(F), 514(F)

RMN ^1H (200 MHz) CDCl_3 δ : 0,85-0,88(m, 3H, H9); 1,28-1,42(m, 10H, H8 a H4); 1,80-1,91 (m, 2H, H3); 3,08-3,16(m, 2H, H2); 4,94 (sinal largo, 2H, NH_2).

RMN ^{13}C (50 MHz) CDCl_3 δ : 55,3(C2); 31,7(C3); 29,1(C4); 29,0 (C5); 28,2(C6); 23,9(C7); 22,6(C8); 14,1(C9).

1.2.7. Síntese de N-R-sulfonilditiocarbimatos de potássio

A síntese desses compostos foi feita segundo procedimentos descritos na literatura (OLIVEIRA, 1999) para compostos semelhantes, como mostrado na figura 1.8. Foram preparados quatro compostos (código) sendo os dois primeiros já descritos na literatura e os dois últimos inéditos. São eles: *N*-metilsulfonilditiocarbimato de potássio (K_2A); *N*-etilsulfonilditiocarbimato de potássio (K_2B); *N*-butilsulfonilditiocarbimato de potássio (K_2C); *N*-octilsulfonilditiocarbimato de potássio (K_2D). As reações para obtenção do K_2A e K_2B foram feitas em banho de gelo (LINDEMANN, 2004) e as demais à temperatura ambiente.

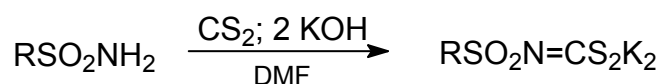


Figura 1.8: Esquema geral de síntese dos sais de ditiocarbimatos

A sulfonamida apropriada (0,01 mol) foi dissolvida em dimetilformamida (Tabela 1.2). A essa solução foram adicionados 0,01 mol de CS_2 e 0,01 mol de hidróxido de potássio. Deixou-se sob agitação até o total consumo das pastilhas de KOH. Feito isto, uma segunda porção de KOH (0,01 mol) foi

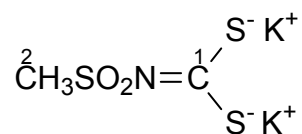
adicionada e mantida a agitação até seu total consumo, o que indicou o fim da reação. A adição de 10 mL de etanol à solução, levou à precipitação de um sólido amarelo, que foi filtrado, lavado com etanol, acetato de etila e éter dietílico. O sólido foi então secado sob pressão reduzida até massa constante. A Tabela 1.2 apresenta as condições e os tempos de reação dos respectivos sais obtidos.

Tabela 1.2: Condições para a síntese dos *N*-R-sulfonilditiocarbimatos de potássio

Composto obtido	Tempo de reação (minutos)	Sulfonamida utilizada (mmol)	Volume de DMF (mL)	Rendimento reportado na literatura*	Rendimento obtido
K ₂ A	180	200	100	44%	66%
K ₂ B	360	100	50	36%	91%
K ₂ C	240	70	70	-	69%
K ₂ D	270	30	30	-	62%

* Resultados obtidos por LINDEMANN, 2004

N-metilsulfonilditiocarbimato de potássio (K₂A)

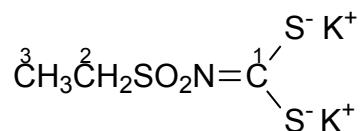


FM: C₂H₃NO₂S₃K₂

MM: 247,44 g.mol⁻¹

Solubilidade: Solúvel em água e dimetilformamida. Insolúvel em clorofórmio, hexano, acetona, diclorometano, éter dietílico e acetato de etila.

Infravermelho (Csl, $\bar{\nu}_{\text{máx.}}/\text{cm}^{-1}$): 3343(M), 3014(f), 2992(f), 2915(f), 1636(M), 1325(F), 1269(F), 1231(F), 1215(F), 1081(F), 973(F), 869(F), 756(M), 644(M), 523(F), 489(M).

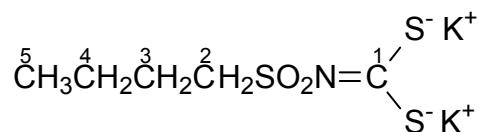
N-etilsulfonilditiocarbimato de potássio (K₂B)

FM: C₃H₅NO₂S₃K₂

MM: 261,45 g.mol⁻¹

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

Infravermelho (KBr, $\bar{\nu}_{\text{máx.}}/\text{cm}^{-1}$): 3353(F), 2967(M), 2935(M), 1629(F), 1454(M), 1407(F), 1393(F), 1373(F), 1298(F), 1244(F), 1213(F), 1113(F), 1051(M), 968(F), 859(M), 726(M).

N-butilsulfonilditiocarbimato de potássio (K₂C)

FM: C₅H₉NO₂S₃K₂

MM: 289,51 g.mol⁻¹

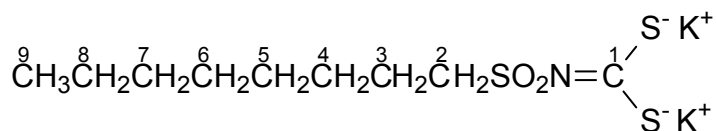
Solubilidade: Solúvel em água. Insolúvel em diclorometano, clorofórmio, etanol e acetato de etila.

Infravermelho (CsI, $\bar{\nu}_{\text{máx.}}/\text{cm}^{-1}$): 3418(M), 2961(f), 2937(f), 2873(f), 1633(M), 1043(M), 1283(F), 1263(F), 1255(F), 1106(F), 966(F), 859(f), 572(M), 525(F), 456(M).

RMN ¹H (400 MHz) D₂O δ: 0,89 (t, J=7,4 Hz, 3H, H5); 1,41 (sext, J=7,4 Hz, 2H, H4); 1,66 (quint, J=7,4 Hz, 2H, H3); 3,49 (t, J=8,0 Hz, 2H, H2).

RMN ¹³C (100 MHz) D₂O δ: 223,6(C1); 50,2(C2); 25,0(C3); 21,1(C4); 13,0(C5).

N-octilsulfonilditiocarbimato de potássio (K₂D)



FM: C₉H₁₇NO₂S₃K₂

MM: 345,62 g.mol⁻¹

Solubilidade: Solúvel em água. Insolúvel em etanol, acetona, diclorometano e éter etílico.

Infravermelho (Csl, $\bar{\nu}_{\text{máx.}}/\text{cm}^{-1}$): 3451(M), 3178(M), 2957(f), 2921(M), 2856(f), 1650(f), 1628(f), 1285(F), 1272(F), 1255(F), 1236(F), 1202(M), 1112(F), 979(F), 527(F).

RMN ¹H (200 MHz) D₂O δ: 0,73-0,78 (m, 3H, H9); 1,1-1,4 (m, 10H, H8 a H4); 1,5-1,7 (m, 2H, H3); 3,42 (t, J=8,1 Hz, H2).

RMN ¹³C (50 MHz) D₂O δ: 223,6(C1); 50,4(C2); 31,1(C3); 28,3(C4 e C5); 27,7(C6); 22,8(C7); 22,0(C8); 13,5(C9).

1.2.8. Síntese dos complexos de zinco

A síntese dos complexos de zinco foi feita seguindo procedimentos semelhantes aos descritos na literatura (OLIVEIRA, 2007). A Figura 1.9 mostra um esquema geral para a síntese desses compostos.

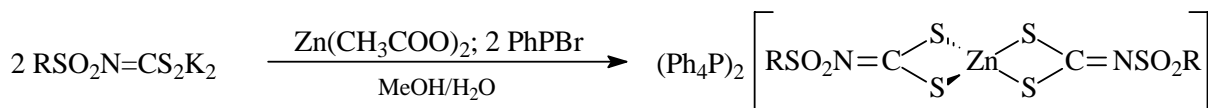


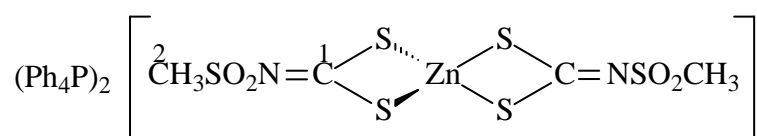
Figura 1.9: Esquema geral de síntese dos complexos de zinco

O ditiocarbimato de potássio apropriado (2,0 mmol) foi dissolvido em 10 mL de MeOH:H₂O (1:1). A esta solução foram adicionados 1,0 mmol de acetato de zinco diidratado e 2,0 mmol de brometo de tetrafenilfosfônio. A mistura ficou sob agitação por 1 hora à temperatura ambiente. O sólido branco

obtido foi filtrado, lavado com água destilada e secado em dessecador sob pressão reduzida.

Foram sintetizados os seguintes complexos de zinco (código):
 bis(*N*-metilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrafenilfosfônio (ZnA);
 bis(*N*-etilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrafenilfosfônio (ZnB);
 bis(*N*-butilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrafenilfosfônio (ZnC);
 bis(*N*-octilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrafenilfosfônio (ZnD).

bis(*N*-metilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrafenilfosfônio (ZnA)



FM: $\text{C}_{52}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_6\text{Zn}$

MM: $1082,64 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

CCD: $R_f = 0,74$ (acetato de etila : acetona 1:1)

$T_f = 177,6 - 178,5 \text{ }^\circ\text{C}$

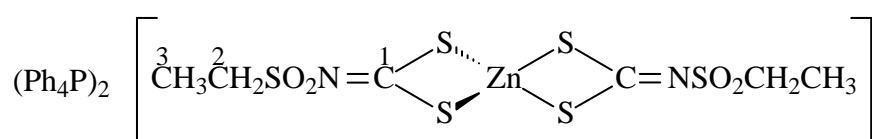
Solubilidade: Solúvel em metanol, diclorometano, clorofórmio e dimetilformamida. Insolúvel em água, etanol, éter dietílico, acetato de etila e acetona.

Infravermelho (Csl , $\bar{\nu}_{\text{máx.}}/\text{cm}^{-1}$): 3454(M), 3054(f), 1584(f), 1482(f), 1435(M), 1374(F), 1285(M), 1273(M), 1130(F), 1115(F), 1109(F), 995(f), 935(f), 925(f), 846(f), 750(f), 723(M), 689(M), 527(F), 515(M), 329(f).

RMN ^1H (200 MHz) CDCl_3 δ : 7,89-7,29 (m, 40H, Ph_4P^+); 2,95 (s, H2)

RMN ^{13}C (50 MHz) CDCl_3 δ : 208,8 (C1); 39,3 (C2). Ph_4P^+ : 135,7(d, $J=2,9$ Hz); 134,5 (d, $J=10,3$ Hz); 130,8 (d, $J=12,8$ Hz); 117,4 (d, $J=88,9$ Hz).

bis(*N*-etilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrafenilfosfônio (ZnB)



FM: C₅₄H₅₀N₂O₄ P₂S₆Zn

MM: 1110,69 g.mol⁻¹

CCD: Rf = 0,63 (acetato de etila : acetona 1:1)

Tf = 169,3 – 170,8 °C.

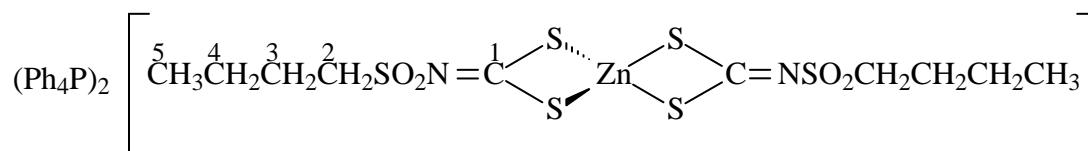
Solubilidade: Solúvel em metanol, diclorometano e clorofórmio. Insolúvel em água, etanol e éter dietílico.

Infravermelho (Csl, $\bar{\nu}_{\text{máx.}}/\text{cm}^{-1}$): 3467(M), 2989(f), 2938(f), 1585(f), 1436(M), 1393(F), 1291(f), 1266(M), 1109(F), 997(f), 936(M), 847(M), 723(F), 689(M), 566(M), 527(F), 502(f), 455(f), 400(f), 320(f).

RMN ¹H (200 MHz) CDCl₃ δ: 7,89-7,28 (m, 40H, Ph₄P⁺); 3,16 (q, J=7,4 Hz, 4H, H2); 1,24 (t, J=7,4 Hz, 6H, H3).

RMN ¹³C (100 MHz) CDCl₃ δ: 208,4 (C1); 45,8 (C2); 8,4 (C3). Ph₄P⁺: 135,7 (d, J=3,0 Hz); 134,5 (d, J=10,3 Hz); 130,8 (d, J=12,7 Hz); 117,4 (d, J=88,9 Hz).

bis(N-butilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrafenilfosfônio (ZnC)



FM: C₅₈H₅₈N₂O₄ P₂S₆Zn

MM: 1166,80 g.mol⁻¹

CCD: Rf = 0,77 (acetato de etila : acetona 1:1)

Tf = 163,1 – 164,3°C

Solubilidade: Solúvel em metanol, diclorometano, clorofórmio e dimetilformamida. Insolúvel em água, éter dietílico e acetato de etila. Parcialmente solúvel em etanol.

Análise Elementar (%): valor encontrado (calculado): C, 59,32 (59,70); H, 4,72 (5,01); N, 2,68 (2,40); Zn, 5,53 (5,60).

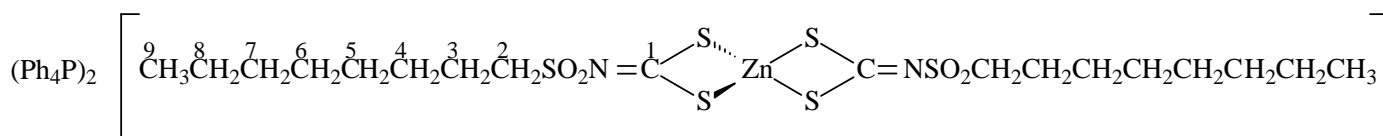
Infravermelho (Csl, $\bar{\nu}_{\text{máx.}}/\text{cm}^{-1}$): 3473(f), 3061(f), 2959(f), 2871(f), 1585(f), 1482(M), 1436(F), 1421(F), 1399(F), 1282(M), 1265(M),

1129(F), 1109(F), 997(f), 929(M), 833(f), 757(f), 723(F), 689(F), 527(F), 403(f), 339(f), 279(f), 249(f).

RMN ^1H (400 MHz) DMSO- d_6 δ : 8,00-7,75 (m, 40H, Ph_4P^+); 3,1(t, $J=7,8$ Hz, H2); 1,6(quint, $J=7,4$ Hz, 4H, H3); 1,36(sext, $J=7,5$ Hz, 4H, H4); 0,87 (t, $J=7,28$ Hz, 6H, H5).

RMN ^{13}C (100 MHz) DMSO- d_6 δ : 204,8 (C1); 51,0 (C2); 25,8 (C3); 21,6 (C4); 14,1 (C5). Ph_4P^+ : 135,8(d, $J=2,7$ Hz); 135,0(d, $J=10,4$ Hz); 130,9(d, $J=12,7$ Hz); 118,2(d, $J=88,6$ Hz).

bis(N-octilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrafenilfosfônio (ZnD)



FM: $\text{C}_{66}\text{H}_{74}\text{N}_2\text{O}_4 \text{P}_2\text{S}_6\text{Zn}$

MM: $1279,01 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

CCD: $R_f = 0,82$ (acetato de etila/acetona 1:1)

$T_f = 135,2 - 136,9^\circ\text{C}$

Solubilidade: Solúvel em metanol, etanol, clorofórmio e diclorometano.

Insolúvel em água e acetato de etila.

Análise Elementar (%): valor encontrado (calculado): C, 58,32 (61,98); H, 5,38 (5,83); N, 2,58 (2,19); Zn, 5,36 (5,40).

Infravermelho (Csl, $\bar{\nu}_{\text{máx.}}/\text{cm}^{-1}$): 3473(M), 3060(f), 2925(M), 2853(M), 1585(f), 483(f), 1436(F), 1409(F), 1393(F), 1268(M), 1120(F), 1108(F), 997(f), 927(M), 826(f), 762(M), 723(F), 690(F), 527(F), 458(f), 343(f).

RMN ^1H (200 MHz) DMSO- d_6 δ : 7,99-7,68 (m, 40H, Ph_4P^+); 3,03 (t, $J=7,4$ Hz, 4H, H2); 1,53 (quint, $J=7,4$ Hz, 4H, H3); 1,17-1,35 (m, 20H, H8 a H4); 0,82 (t, $J=6,7$ Hz, 6H, H9).

RMN ^{13}C (50 MHz) DMSO- d_6 δ : 204,3 (C1); 50,6 (C2); 31,2 (C3); 28,6 (C4); 28,4 (C5); 27,8 (C6); 23,2 (C7); 22,0 (C8); 13,9 (C9); Ph_4P^+ : 135,3

(d, $J=3,0$ Hz); 134,5 (d, $J=10,4$ Hz); 130,4 (d, $J=12,7$ Hz); 117,6 (d, $J=88,6$ Hz).

1.2.9. Síntese dos complexos de níquel

A síntese desses compostos foi feita segundo procedimentos descritos na literatura (FRANCA, 2006), como mostrado na figura 1.10.

A uma solução (2,0 mmol) do ditiocarbimato de potássio apropriado em 10 mL de metanol:água (1:1), foram adicionados 1,0 mmol de cloreto de níquel hexaidratado e 2,0 mmol de brometo de tetrafenilfosfônio. A mistura foi agitada por 1 hora e foi obtido um sólido verde que foi filtrado, lavado com água destilada e secado em dessecador sob pressão reduzida. Os complexos foram recristalizados em metanol:água (1:1).

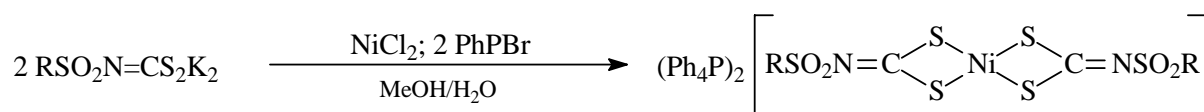
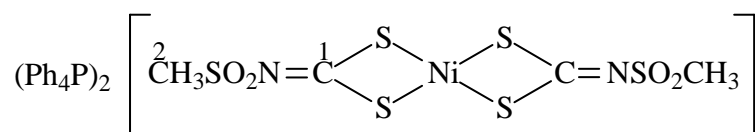


Figura 1.10: Esquema geral de síntese dos complexos de níquel

Foram sintetizados os seguintes complexos de níquel (código):
 bis(*N*-metilsulfonilditiocarbimato)niquelato(II) de tetrafenilfosfônio (NiA);
 bis(*N*-etilsulfonilditiocarbimato)niquelato(II) de tetrafenilfosfônio (NiB);
 bis(*N*-butilsulfonilditiocarbimato)niquelato(II) de tetrafenilfosfônio (NiC);
 bis(*N*-octilsulfonilditiocarbimato)niquelato(II) de tetrafenilfosfônio (NiD).

bis(*N*-metilsulfonilditiocarbimato)niquelato(II) de tetrafenilfosfônio (NiA)



FM: C₅₂H₄₆N₂O₄P₂S₆Ni

MM: 1075,95 g.mol⁻¹

CCD: Rf = 0,45 (acetato de etila : acetona 1:1)

Tf: 211,8 – 213,4 °C

Solubilidade: Solúvel em diclorometano. Insolúvel em água, etanol, acetona, hexano e éter dietílico. Parcialmente solúvel em metanol e clorofórmio.

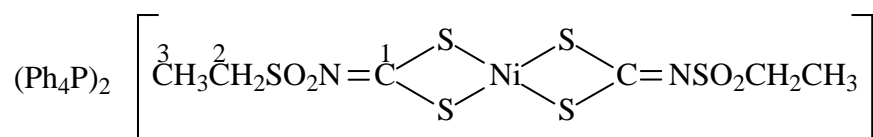
Análise Elementar (%): valor encontrado (calculado): C, 57,72 (58,05); H, 4,04 (4,31); N, 2,81 (2,60); Ni, 5,16 (5,45).

Infravermelho (Csl, $\bar{\nu}_{\text{máx.}}/\text{cm}^{-1}$): 3472(f), 3066(f), 1585(f), 1483(f), 1435(M), 1403(F), 1285(F), 1129(F), 1107(F), 996(f), 950(M), 926(M), 835(M), 827(M), 755(M), 726(F), 689(M), 527(F), 503(f), 396(f).

RMN ¹H (200 MHz) CDCl₃ δ: 7,89-7,31 (m, 40H, Ph₄P⁺); 3,1 (s, H₂)

RMN ¹³C (50 MHz) CDCl₃ δ: 210,3 (C1); 40,1 (C2). Ph₄P⁺: 135,8 (d, J=3,0 Hz); 134,6 (d, J=10,2 Hz); 130,8 (d, J=12,8 Hz); 118,5 (d, J=88,9 Hz).

bis(N-etilsulfonilditiocarbimato)niquelato(II) de tetrafenilfosfônio (NiB)



FM: C₅₄H₅₀N₂O₄ P₂S₆Ni

MM: 1104,00 g.mol⁻¹

CCD: Rf = 0,42 (acetato de etila : acetona 1:1)

Tf: 192,7 – 193,9 °C

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

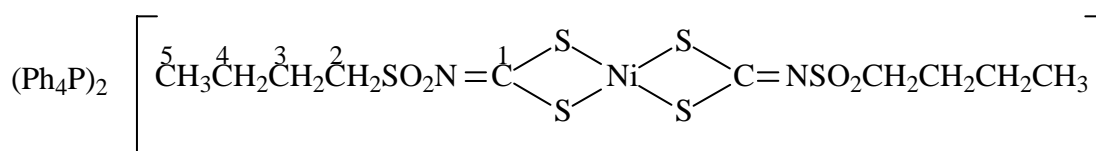
Análise Elementar (%): valor encontrado (calculado): C, 58,62 (58,75); H, 4,54 (4,56); N, 2,84 (2,54); Ni, 5,43 (5,32).

Infravermelho (Csl, $\bar{\nu}_{\text{máx.}}/\text{cm}^{-1}$): 3057(f), 2932(f), 1429(F), 1280(F), 1115(F), 1108(F), 996(f), 936(f), 843(F), 722(F), 691(F), 567(F), 532(F), 525(F), 394(f).

RMN ^1H (200 MHz) CDCl_3 δ : 7,86-7,27(m, 40H, Ph_4P^+); 1,21 (t, $J=7,4$ Hz, 6H, H3); 3,13 (q, $J=7,4$ Hz, 4H, H2).

RMN ^{13}C (50 MHz) CDCl_3 δ : 212,0(C1); 46,7(C2); 8,4(C3). Ph_4P^+ : 135,7(d, $J=2,9$ Hz); 134,5(d, $J=10,3$ Hz); 130,9(d, $J=12,8$ Hz); 117,5(d, $J=88,9$ Hz).

bis(N-butilsulfonilditiocarbimato)níquelato(II) de tetrafenilfosfônio (NiC)



FM: $\text{C}_{58}\text{H}_{58}\text{N}_2\text{O}_4 \text{P}_2\text{S}_6\text{Ni}$

MM: $1160,11 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

CCD: $R_f = 0,66$ (acetato de etila : acetona 1:1)

$T_f = 184,4 - 185,9 \text{ }^\circ\text{C}$

Solubilidade: Solúvel em diclorometano e clorofórmio. Insolúvel em água, etanol, éter dietílico, acetato de etila, acetona e dimetil formamida. Parcialmente solúvel em metanol.

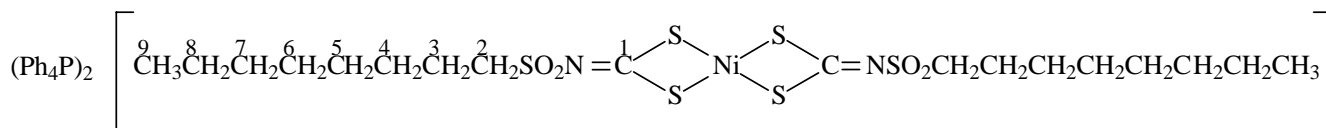
Análise Elementar (%): valor encontrado (calculado): C, 59,45 (60,05); H, 4,77 (5,04); N, 2,56 (2,41); Ni, 4,87 (5,06).

Infravermelho (Csl, $\bar{\nu}_{\text{máx.}}/\text{cm}^{-1}$): 3054(f), 2959(f), 2930(f), 2870(f), 1585(f), 1483(f), 1435(F), 1425(F), 1267(M), 1109(F), 996(f), 935(f), 837(F), 761(M), 723(F), 689(M), 528(F), 506(M), 393(f).

RMN ^1H (400 MHz) CDCl_3 δ : 7,95-7,72 (m, 40H, Ph_4P^+); 3,16(t, $J=8,0$ Hz, 4H, H2); 1,75(quint, $J=7,4$ Hz, 4H, H3); 1,33(sext, $J=7,4$ Hz, 4H, H4); 0,84 (t, $J=7,3$ Hz, 6H, H5).

RMN ^{13}C (100 MHz) CDCl_3 δ : 211,8 (C1); 52,4 (C2); 25,6 (C3); 21,9 (C4); 13,7 (C5). Ph_4P^+ : 135,7 (d, $J=2,8$ Hz); 134,6 (d, $J=10,3$ Hz); 130,9 (d, $J=12,8$ Hz); 117,6 (d, $J=88,9$ Hz).

bis(N-octilsulfonilditiocarbimato)niquelato(II) de tetrafenilfosfônio (NiD)



FM: $\text{C}_{66}\text{H}_{74}\text{N}_2\text{O}_4 \text{P}_2\text{S}_6\text{Ni}$

MM: $1272,32 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

CCD: $R_f = 0,73$ (acetato de etila : acetona 1:1)

$T_f = 154,3 - 155,9 \text{ }^\circ\text{C}$

Solubilidade: Solúvel em metanol, diclorometano e clorofórmio. Insolúvel em água.

Análise Elementar (%): valor encontrado (calculado): C, 62,43 (62,30); H, 5,81 (5,86); N, 2,42 (2,20); Ni, 4,57 (4,61).

Infravermelho (Csl , $\bar{\nu}_{\text{máx.}}/\text{cm}^{-1}$): 3076(f), 2934(M), 2853(f), 1585(f), 1436(F), 1399(F), 1283(M), 1268(M), 1123(F), 1109(F), 997(f), 936(M), 830(M), 762(M), 723(M), 690(M), 529(F), 381(f).

RMN ^1H (200 MHz) CDCl_3 δ : 7,87-7,86(m, 40H, Ph_4P^+); 3,13 (t, $J=8$ Hz, 4H, H2); 1,6-1,9 (m, 4H, H3); 1,1-1,5 (m, 20H, H8 a H4); 0,7-1,0 (m, 6H, H9).

RMN ^{13}C (50 MHz) CDCl_3 δ : 211,7 (C1); 52,7 (C2); 31,8 (C3); 29,3 (C4); 29,1 (C5); 28,8 (C6); 23,6(C7); 22,6 (C8); 14,12(C9). Ph_4P^+ : 135,7(s); 134,6 (d, $J=10,3$ Hz); 130,9 (d, $J=12,8$ Hz); 117,5 (d, $J=88,9$ Hz).

1.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

No item 1.2 desta dissertação (Materiais e Métodos) foram apresentados os resultados de caracterização dos compostos sintetizados segundo a rota sintética proposta na figura 1.6, item 1.2.5. Neste item serão discutidos e aprofundados os resultados de modo a elucidar as estruturas propostas para os compostos sintetizados. As estruturas de todos esses compostos estão mostradas também nas páginas 171 e 172.

À exceção da sulfonamida SA, que foi obtida comercialmente (Aldrich), as restantes (SB, SC e SD) foram obtidas pela reação do cloreto de sulfonila apropriado com solução de amônia em excesso. A figura 1.11 mostra o mecanismo para a obtenção das sulfonamidas. As sulfonamidas foram todas obtidas como sólidos brancos, sendo que a SB e SC, por serem bastante solúveis em água, foram obtidas através da extração em acetato de etila seguida da evaporação do solvente em evaporador rotatório. Contudo, a sulfonamida SD, por ser pouco solúvel em água, foi obtida por precipitação seguida de filtração. A mudança na solubilidade das sulfonamidas pode ser explicada pela diferença no tamanho da cadeia alifática ligada ao grupo sulfonilditiocarbimato. No caso das sulfonamidas SB e SC, por possuírem cadeia alifática pequena, dois e quatro carbonos respectivamente, quando em solução aquosa, há o predomínio das ligações de hidrogênio, o que as tornam solúveis em água. Entretanto, a sulfonamida SD, devido a sua extensa cadeia

alifática, de oito carbonos, apresenta baixa solubilidade em água, o que permitiu sua obtenção por precipitação.

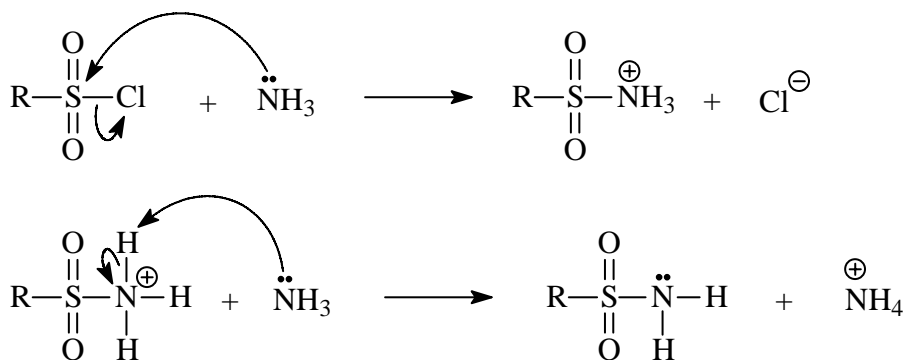


Figura 1.11: Proposta de mecanismo para a síntese das sulfonamidas

Foram sintetizados quatro ditiocarbimatos de potássio, sendo os dois primeiros descritos na literatura e dois últimos inéditos, são eles: K₂A (LINDEMANN, 2004); K₂B (LINDEMANN, 2004); K₂C e K₂D. A figura 1.12 mostra o mecanismo para a síntese dos ditiocarbimatos de potássio. Os compostos apresentaram coloração amarela e foram obtidos através da reação de um equivalente da sulfonamida apropriada, com um equivalente de dissulfeto de carbono e dois equivalentes de hidróxido de potássio em DMF. Estes foram solúveis apenas em água e insolúveis nos solventes orgânicos testados. Nas sínteses dos ditiocarbimatos de potássio K₂A e K₂B descritas na literatura (LINDEMANN, 2004) foi utilizada uma proporção de 1 mL de DMF para cada 1 mmol de sulfonamida. Uma vez que os ditiocarbimatos de potássio são parcialmente solúveis em DMF, neste trabalho utilizou-se uma proporção de 0,5 mL de DMF para cada 1 mmol de sulfonamida, o que resultou numa melhora considerável nos rendimentos das reações para a obtenção destes compostos, como pode ser verificado na tabela 1.2, item 1.2.7 dessa dissertação.

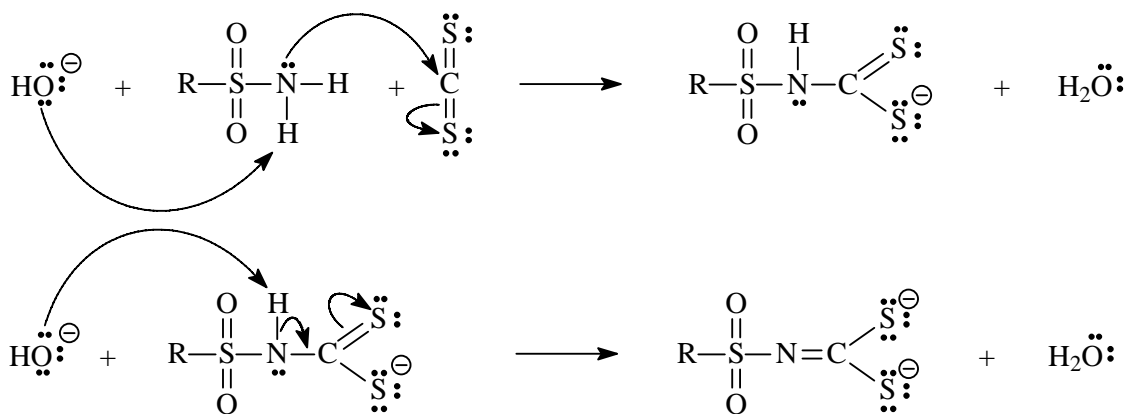


Figura 1.12: Proposta de mecanismo para a obtenção de ditiocarbimatos a partir de sulfonamidas.

Com o objetivo de purificar os ditiocarbimatos obtidos, tentou-se de várias maneiras proceder à sua recristalização. No entanto, isto não foi possível uma vez que durante as tentativas de recristalização foram obtidos sólidos brancos insolúveis em água, e que ainda apresentaram espectros no infravermelho diferentes daqueles característicos dos ditiocarbimatos de potássio indicando que esses sais não são muito estáveis. Essa instabilidade também foi verificada para outros ditiocarbimatos de potássio derivados de sulfonamidas (FRANCA, 2006).

Foram realizadas as sínteses de quatro complexos de zinco e quatro de níquel, todos com ditiocarbimatos tendo o cátion tetrafenilfosfônio como contra íon (Figura 1.13).

Dos quatro complexos de zinco, os dois primeiros estão descritos na literatura e dois últimos são inéditos, são eles: ZnA (OLIVEIRA, 2007); ZnB (LINDEMANN, 2004); ZnC e ZnD. Os complexos de níquel com os ligantes butila e octila (NiC e NiD) são inéditos. Os sais de tetrafenilfosfônio NiA e NiB também são inéditos, embora os ânions complexos com os grupos metila e etila já tenham sido sintetizados e cristalizados na forma de sais de tetrabutilamônio (LINDEMANN, 2004).

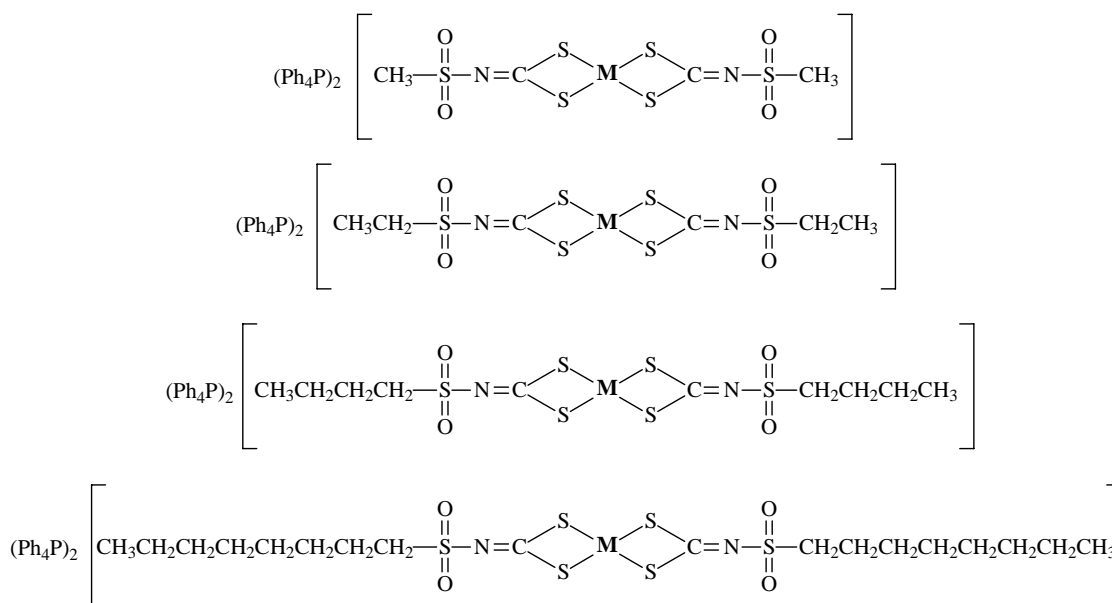


Figura 1.13: Compostos sintetizados, onde M = Zn ou Ni

As sínteses desses complexos foram feitas a partir da reação de dois equivalentes dos ditiocarbimatos de potássio correspondentes com um equivalente do sal metálico apropriado e dois equivalentes de brometo de tetrafenilfosfônio em solução de metanol/água 1:1. Esses complexos por serem insolúveis em água, foram obtidos por precipitação seguida de filtração. Os complexos de zinco apresentaram cor branca, enquanto que os níquel são verdes. Os dados de análises elementares estão consistentes com as estruturas propostas. As estruturas dos compostos foram ainda confirmadas por espectroscopias no infravermelho, ultravioleta e também de RMN, cujos dados serão detalhadamente discutidos nos itens a seguir.

Para os compostos ZnB, NiB, NiC e NiD obtiveram-se cristais, os quais possibilitaram a determinação das estruturas dos compostos por difração de raios-X, cujos dados serão discutidos no item 1.3.3 a seguir.

1.3.1. Espectroscopia Vibracional

1.3.1.1. Sulfonamidas

Os espectros vibracionais obtidos para as sulfonamidas encontram-se relacionados no anexo I. Como exemplo, a figura 1.14 apresenta o espectro da sulfonamida SD no infravermelho.

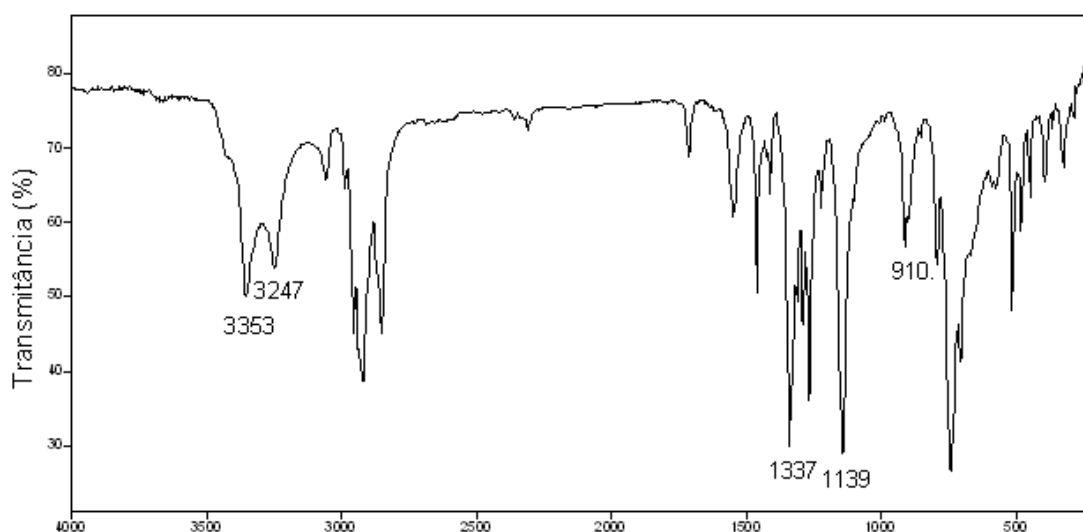


Figura 1.14: Espectro no infravermelho da sulfonamida SD (Filme / CsI)

Não foi necessário preparar a sulfonamida SA, que é disponível comercialmente (Aldrich). Na tabela 1.3 são mostradas as principais bandas obtidas dos espectros das sulfonamidas SB, SC e SD.

Tabela 1.3: Dados obtidos de espectros vibracionais das sulfonamidas (cm^{-1})

Composto	$\nu_{\text{ass}}\text{NH}$	$\nu_{\text{sim}}\text{NH}$	$\nu_{\text{ass}}\text{SO}_2$	$\nu_{\text{sim}}\text{SO}_2$	νSN
SB	3353 (F)	3265 (F)	1319 (F)	1144 (F)	897 (M)
SC	3343 (F)	3265 (F)	1328 (F)	1145 (F)	903 (M)
SD	3353 (F)	3247 (F)	1337 (F)	1139 (F)	911 (M)

Nos espectros vibracionais de sulfonamidas do tipo $\text{R-SO}_2\text{-NH}_2$ normalmente são observadas duas bandas de intensidade forte entre 3390 e

3245 cm^{-1} devido aos estiramentos assimétrico e simétrico de NH_2 (BARBOSA, 2007). Nos espectros das sulfonamidas SB, SC e SD essas bandas foram observadas entre 3353 e 3263 cm^{-1} (Tabela 3).

Bandas muito intensas de estiramento simétrico e assimétrico de SO_2 geralmente são observadas entre 1360 e 1315 cm^{-1} e 1180 e 1140 cm^{-1} , respectivamente (SOCRATES, 1997). Nos espectros das sulfonamidas SB, SC e SD essas bandas foram observadas entre 1337 e 1319 cm^{-1} e entre 1144 e 1139 cm^{-1} (Tabela 3).

Ainda, com respeito aos espectros vibracionais de sulfonamidas, Gowda *et al.* (2002) atribuem bandas de intensidade variada na região de 905 a 947 cm^{-1} ao estiramento da ligação S-N de sulfonamidas aromáticas. Nos espectros das sulfonamidas SB, SC e SD essas bandas foram observadas entre 897 e 911 cm^{-1} (Tabela 3).

Assim, é possível concluir que os valores dos estiramentos apresentados na tabela 1.3 estão condizentes com a literatura.

1.3.1.2. Ditiocarbimatos de Potássio

Em todos os espectros obtidos para os sais de ditiocarbimato sintetizados pode-se observar uma banda larga e de intensidade média em torno de 3430 cm^{-1} , como mostra a figura 1.15. Esta banda, associada a uma outra, de intensidade média-fraca, em torno de 1630 cm^{-1} indica a hidratação desses sais, assim como é usual ocorrer com outros ditiocarbimatos de potássio (FRANCA, 2006).

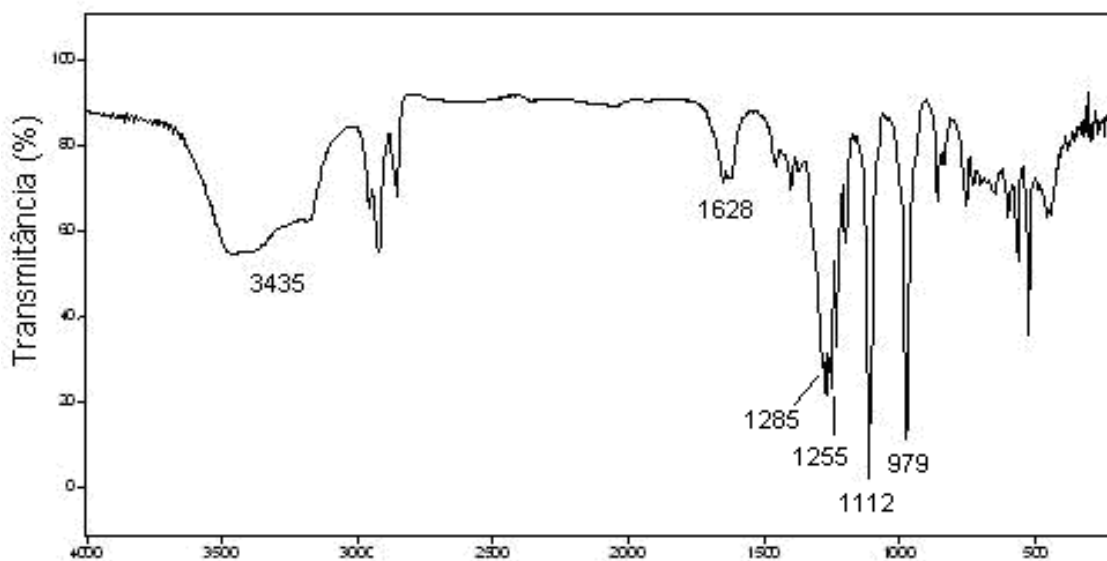


Figura 1.15: Espectro no infravermelho do K_2D

As bandas mais relevantes observadas nos espectros vibracionais dos ditiocarbimatos de potássio sintetizados são apresentadas na tabela 1.4.

Tabela 1.4: Dados obtidos de espectros vibracionais dos sais de ditiocarbimatos

Composto	ν_{CN}	$\nu_{ass}SO_2$	$\nu_{sim}SO_2$	ν_{CS_2}
K_2A	1269 (F)	1231 (F)	1081 (F)	973 (F)
K_2B	1283 (F)	1244 (F)	1113 (F)	968 (F)
K_2C	1283 (F)	1255 (F)	1106 (F)	966 (F)
K_2D	1285 (F)	1255 (F)	1112 (F)	979 (F)

Nos espectros dos sais de ditiocarbimatos de potássio observou-se um deslocamento para menores números de onda nas bandas correspondentes aos estiramentos simétrico e assimétrico de SO_2 em relação às sulfonamidas precursoras, como pode ser observado pela comparação dos valores nas tabelas 1.3 e 1.4.

Nos espectros dos ditiocarbimatos de potássio surgem duas bandas importantes não presentes nos espectros das sulfonamidas precursoras devidas aos estiramentos de CN e de CS_2 (Tabela 1.4), confirmando a ocorrência da reação.

1.3.1.3. Complexos Metálicos

Nos espectros no infravermelho de ditiocarbimatos de zinco e de níquel, há quatro regiões que merecem maior destaque: as bandas referentes ao estiramento de CN, de CS₂, SO₂ e aquela correspondente à ligação metal-enxofre (FRANCA, 2006; OLIVEIRA, 2007).

As tabelas 1.5 e 1.6 mostram as bandas mais relevantes observadas nos espectros obtidos para os sais de tetrafenilfosfônio dos complexos de zinco e níquel com os ditiocarbimatos estudados neste trabalho.

Tabela 1.5: Dados obtidos de espectros vibracionais das dos complexos de zinco (cm⁻¹)

Composto	vCN	v _{ass} SO ₂	v _{sim} SO ₂	vCS ₂	vZnS
ZnA	1374	1285, 1273	1130	935	329
ZnB	1393	1291, 1266	1109	936	320
ZnC	1399	1282, 1265	1129	929	339
ZnD	1393	1268	1120	927	343

Tabela 1.6: Dados obtidos de espectros vibracionais das dos complexos de níquel (cm⁻¹)

Composto	vCN	v _{ass} SO ₂	v _{sim} SO ₂	vCS ₂	vNiS
NiA	1403	1285	1129	926	396
NiB	1429	1280	1115	936	394
NiC	1425	1267	1109	935	393
NiD	1399	1268	1123	936	381

Uma primeira alteração observada nos espectros dos complexos em relação aos espectros dos ditiocarbimatos de potássio precursores é o surgimento da banda de estiramento metal-S (Tabelas 1.5 e 1.6). A figura 1.16 mostra como exemplo, uma comparação entre os espectros de K₂D e do complexo de níquel correspondente NiD, onde a referida banda foi observada em 381 cm⁻¹.

A atribuição das bandas de estiramento da ligação CN nos espectros vibracionais dos complexos é complicada uma vez que muitas bandas do cátion tetrafenilfosfônio aparecem na mesma região característica de ν_{CN} . A figura 1.17 mostra o espectro no infravermelho do brometo de tetrafenilfosfônio utilizado na síntese dos complexos, com destaque para o conjunto de bandas em torno de 1435 cm^{-1} que muitas vezes se sobrepõem à do estiramento da ligação CN nos complexos (Exemplo na figura 1.16).

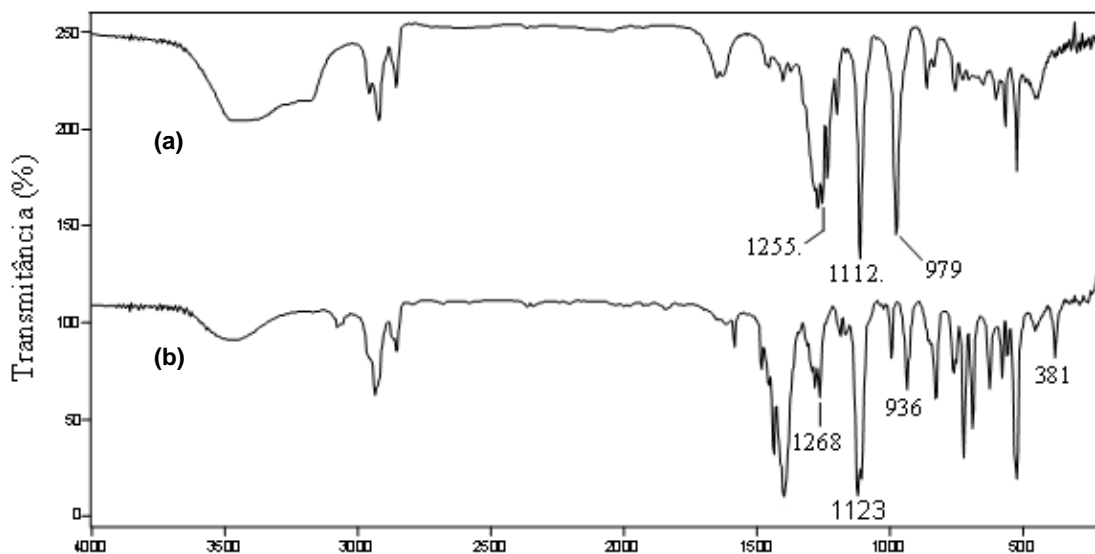


Figura 1.16: Espectros no infravermelho dos compostos (a) K_2D e (b) NiD em pastilhas de CsI

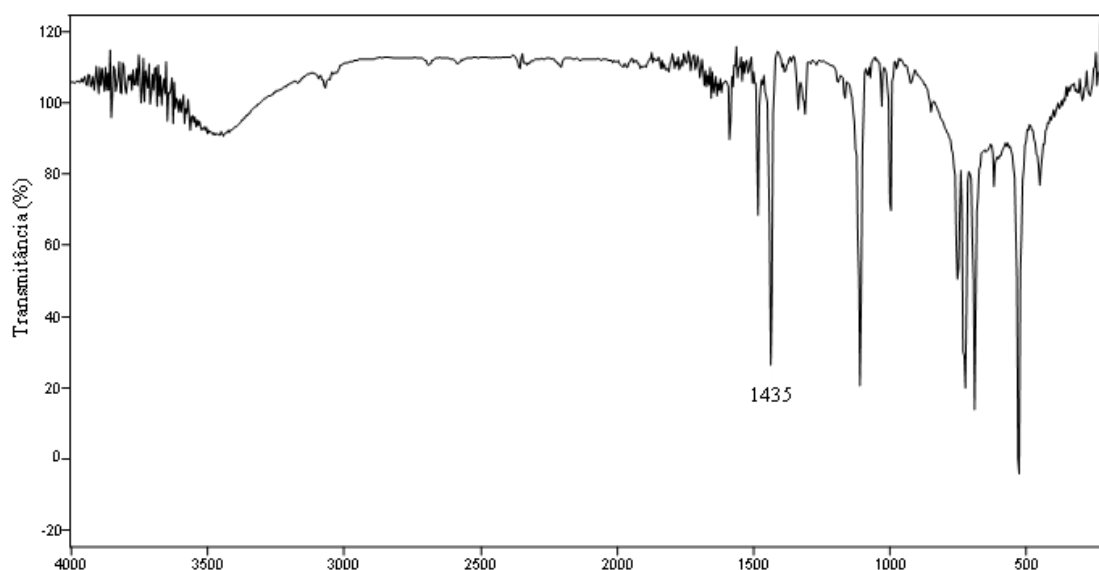


Figura 1.17: Espectro no infravermelho do Ph_4PBr em CsI .

Outras alterações marcantes são os deslocamentos das bandas atribuídas aos estiramentos das ligações CN e CS₂, quando se comparam os espectros dos complexos (Tabelas 1.5 e 1.6) com aqueles obtidos para os sais de potássio dos ditiocarbimatos correspondentes (Tabela 1.4). Em todos os casos observa-se um deslocamento para maiores números de onda das bandas de ν_{CN} , acompanhado de um deslocamento oposto da banda de ν_{CS_2} . Por exemplo, na figura 1.17 pode-se visualizar melhor nas ampliações dos espectros do K₂D e do NiD os deslocamentos das bandas de estiramento da ligação CN de 1285 para 1399 cm⁻¹, e de CS₂, de 979 para 936 cm⁻¹.

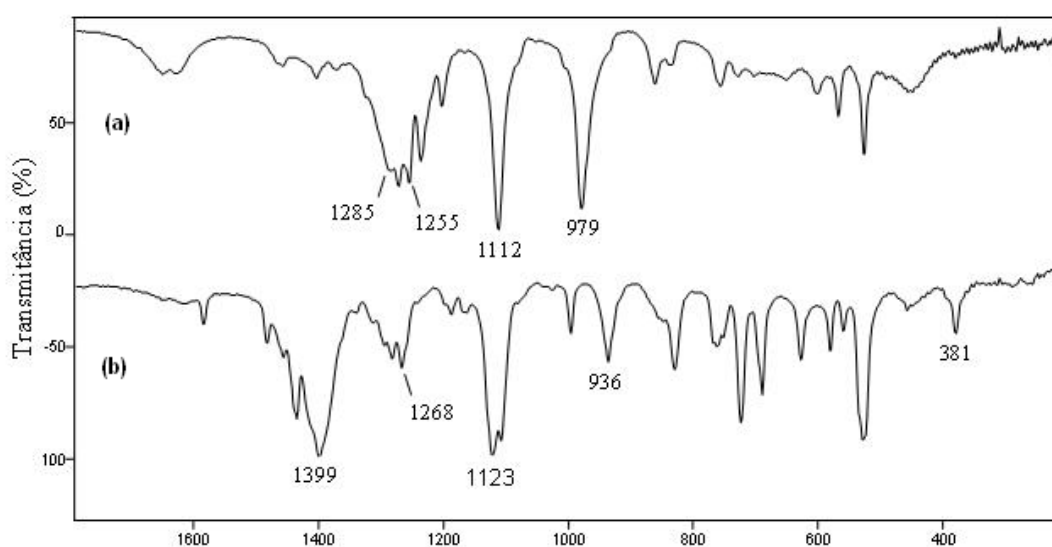


Figura 1.17: Ampliação dos espectros no infravermelho dos compostos (a) K₂D e (b) NiD em CsI

A figura 1.18 mostra três estruturas canônicas para o ânion *N*-R-sulfonilditiocarbimato. Os deslocamentos de bandas observados podem ser explicados pelo aumento da contribuição da forma canônica III com a complexação, indicando um maior caráter de dupla ligação entre o nitrogênio e o carbono, e um maior caráter de ligação simples entre carbono e enxofre no grupo CS₂.

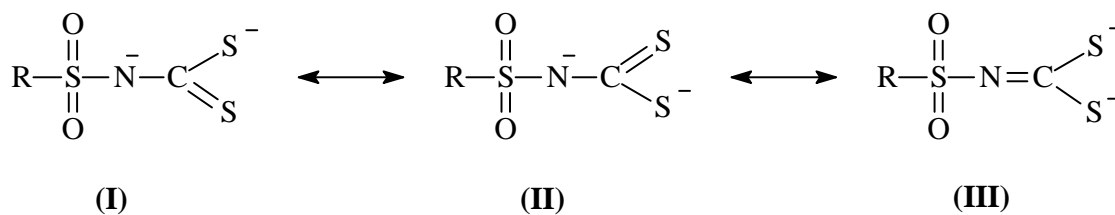


Figura 1.18: Três possíveis estruturas canônicas para o ânion *N*-R-sulfonilditiocarbimato

Para o estiramento assimétrico e simétrico das ligações no grupo SO_2 foram encontrados valores de número de onda entre $1291\text{-}1265\text{ cm}^{-1}$ e $1130\text{-}1109\text{ cm}^{-1}$, respectivamente nos espectros dos complexos. Esses valores encontram-se de acordo com aqueles apontados na literatura (SILVERSTEIN, 2000). Essas bandas também tiveram um deslocamento para maiores números de onda nos espectros dos complexos em comparação àquelas observadas nos espectros dos ditiocarbimatos de potássio precursores. Isto também pode ser explicado pelo favorecimento da forma canônica III que, por efeito indutivo, confere um maior caráter de dupla à ligação enxofre-oxigênio. Ou seja, quanto maior a importância da forma canônica III mais curta deve ser a ligação enxofre-oxigênio.

As bandas correspondentes ao estiramento das ligações no grupo CS_2 , nos espectros dos complexos de zinco e de níquel apareceram em números de onda próximos, variando entre 936 e 926 cm^{-1} . A literatura reporta que as bandas de estiramento assimétrico de CS_2 para os ditiocarbimatos costumam aparecer em números de onda que variam entre 1000 e 900 cm^{-1} , e que o desdobramento desta banda pode indicar a coordenação de apenas um dos átomos de enxofre do ligante ao centro metálico (COUCOVANIS, 1969). Entretanto, o que se observou na maioria dos espectros vibracionais obtidos foi o aparecimento de uma única banda nessa região, o que indica que a coordenação com o centro metálico se dá através dos dois átomos de enxofre.

A tabela 1.7 faz uma comparação dos valores de números de onda para o estiramento da ligação metal-enxofre nos espectros dos complexos de zinco e níquel. É possível observar que, utilizando o mesmo ligante, a banda de $\nu_{\text{Ni-S}}$ aparece em maior número de onda que a banda de $\nu_{\text{Zn-S}}$. Isto pode ser explicado pelo maior caráter ácido do níquel em relação ao zinco, o que deve resultar em um comprimento de ligação metal-enxofre menor para os

complexos de níquel do que para os complexos de zinco. A literatura fornece informações estruturais de complexos de diversos metais de transição com o ânion dietilditiocarbamato, onde se pode observar que, de fato, as distâncias de ligação metal-enxofre são maiores para os complexos de zinco do que para os complexos de níquel (HOGARTH, 2005). Como será visto mais adiante (Item 1.3.4), as distâncias de ligação metal-enxofre no ZnC, por exemplo, também são um pouco maiores que as distâncias correspondentes no NiC.

Tabela 1.7: Estiramentos das ligações metal-enxofre (cm^{-1}) nos espectros dos complexos de zinco e níquel

Ligante	Complexos	
	ZnS	NiS
A	334	396
B	320	394
C	339	393
D	343	381

Ao se compararem as tabelas 1.5 e 1.6 verifica-se que os números de onda correspondentes aos estiramentos das ligações CN nos complexos de níquel também apresentam valores maiores do que aqueles apresentados pelos complexos de zinco com o mesmo ligante. Isto também pode ser explicado pelo maior caráter ácido do cátion metálico níquel em relação ao zinco, o que resultará num maior favorecimento da forma canônica III para os complexos de níquel (Figura 1.18). Isto deve também resultar em um comprimento de ligação menor da ligação CN nesses complexos em comparação aos de zinco.

Os menores números de onda para os estiramentos da ligação CN nos complexos de zinco quando comparados a complexos de cobre e níquel com o ligante dietilditiocarbamato também já haviam sido reportados na literatura (HOGARTH, G, 2005). Hogarth e colaboradores constataram que os valores dos números de onda do estiramento da ligação CN cresciam com o aumento do caráter ácido do centro metálico (ν_{CN} : Ni>Cu>Zn).

Assim, conclui-se que os espectros no infravermelho confirmaram a obtenção dos complexos planejados, cujos dados estão em acordo com a literatura.

1.3.2. Ressonância Magnética Nuclear

1.3.2.1. Sulfonamidas

Uma vez que as sulfonamidas utilizadas neste trabalho não são inéditas, optou-se por caracterizá-las somente por espectroscopia vibracional. No entanto, o espectro de RMN de ^{13}C do ditiocarbimato de potássio K_2D , apresentou superposição de sinais dos carbonos, o que levou-nos a realizar os experimentos de RMN também para a sulfonamida precursora SD.

O espectro de RMN de ^1H da octanossulfonamida (SD) foi caracterizado pela presença de quatro multipletos (Ver anexo II) referentes aos hidrogênios da cadeia carbônica. A atribuição dos sinais pôde ser feita com base nos deslocamentos químicos e nas curvas de integração (Tabela 1.8), estando os dados obtidos de acordo com a formação do composto esperado. O sinal do grupo NH_2 foi observado em seu formato característico (um sinal largo) em torno de 4,9 ppm, com integração equivalente a dois hidrogênios, confirmando a obtenção de uma sulfonamida primária.

Tabela 1.8: Sinais de RMN ^1H da sulfonamida SD em CDCl_3 (200 MHz)

Atribuição	Sinais	Deslocamento (δ)
NH_2	sinal largo	4,94
H2	multiplete	3,08 - 3,16
H3	multiplete	1,80 - 1,91
H4 - H8	multiplete	1,28 - 1,42
H9	multiplete	0,85 - 0,88

O espectro de RMN de ^{13}C (Anexo II) apresentou os oito sinais correspondentes a cada carbono presente na sulfonamida SD (Tabela 1.9). A numeração utilizada para a atribuição dos sinais observados no espectro da sulfonamida SD foi adotada de forma a facilitar a comparação com o espectro do K₂D. A figura 1.19 mostra uma ampliação de parte do espectro, que possibilitou a distinção dos sinais muito próximos referentes aos carbonos 4 e 5.

Tabela 1.9: Sinais de RMN ^{13}C da sulfonamida SD em CDCl_3 (50 MHz)

Atribuição	Deslocamento (δ)
C2	55,3
C3	31,7
C4	29,1
C5	29,0
C6	28,2
C7	23,9
C8	22,6
C9	14,1

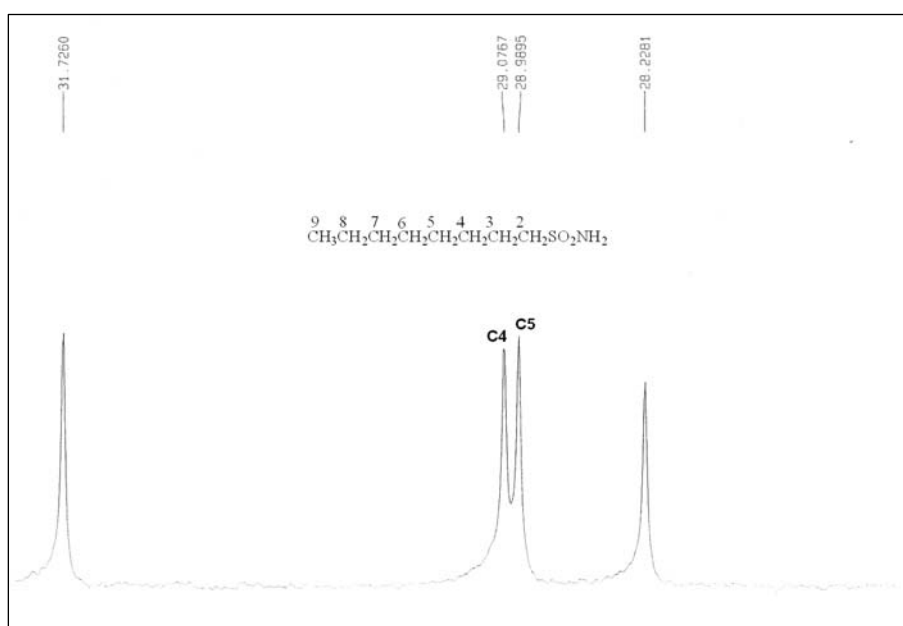


Figura 1.19: Ampliação de um fragmento do espectro de RMN de ^{13}C da octanossulfonamida (SD)

1.3.2.2. Ditiocarbimatos de potássio

As figuras 1.20 e 1.21 mostram os espectros de RMN de ^1H do K_2C e K_2D , a 400 e 200 MHz, respectivamente. Não foram realizados experimentos de RMN para os ditiocarbimatos K_2A e K_2B uma vez que estes compostos não são inéditos, podendo assim ser caracterizados por comparação de seus espectros no infravermelho com aqueles apresentados na literatura (LINDEMANN, 2004; FRANCA, 2006).

O espectro de RMN de ^1H do K_2C apresentou um pseudo-triplete (na verdade um duplo duplete com constantes de acoplamento muito próximas, iguais a cerca de 8 Hz) em $\delta 3,49$ referente aos hidrogênios H2. Além disso, foram observados um quinteto correspondente aos hidrogênios H3 ($\delta 1,66$, $J = 7,4$ Hz), um sexteto referente aos hidrogênios H4 ($\delta 1,41$, $J = 7,4$ Hz) e um triplete em $\delta 0,89$ correspondente ao CH_3 . As curvas de integração estão consistentes com a estrutura proposta para K_2C .

O experimento de RMN de ^1H para K_2D por apresentar um maior número de hidrogênios e ainda por ter sido realizado em um equipamento com uma potência menor que a do anterior, 200 MHz, não apresentou boa separação de sinais, resultando num espectro caracterizado pela presença de multipletos e sinais largos (Figura 1.21). Entretanto, as áreas relativas dos sinais estão de acordo com estrutura proposta para o K_2D . À semelhança do espectro de K_2C , no espectro de K_2D os hidrogênios metilênicos H2 e os hidrogênios do grupo CH_3 (H9) foram responsáveis pelos multipletos centrados em $\delta 3,42$ e $0,77$, respectivamente. Completam o espectro de K_2D um multiplete em $\delta 1,60$ - $1,67$ correspondente a um grupo CH_2 (H3), e um sinal largo em $\delta 1,21$ - $1,28$ com integração correspondente a 10 hidrogênios (5 CH_2 , H4 a H8).

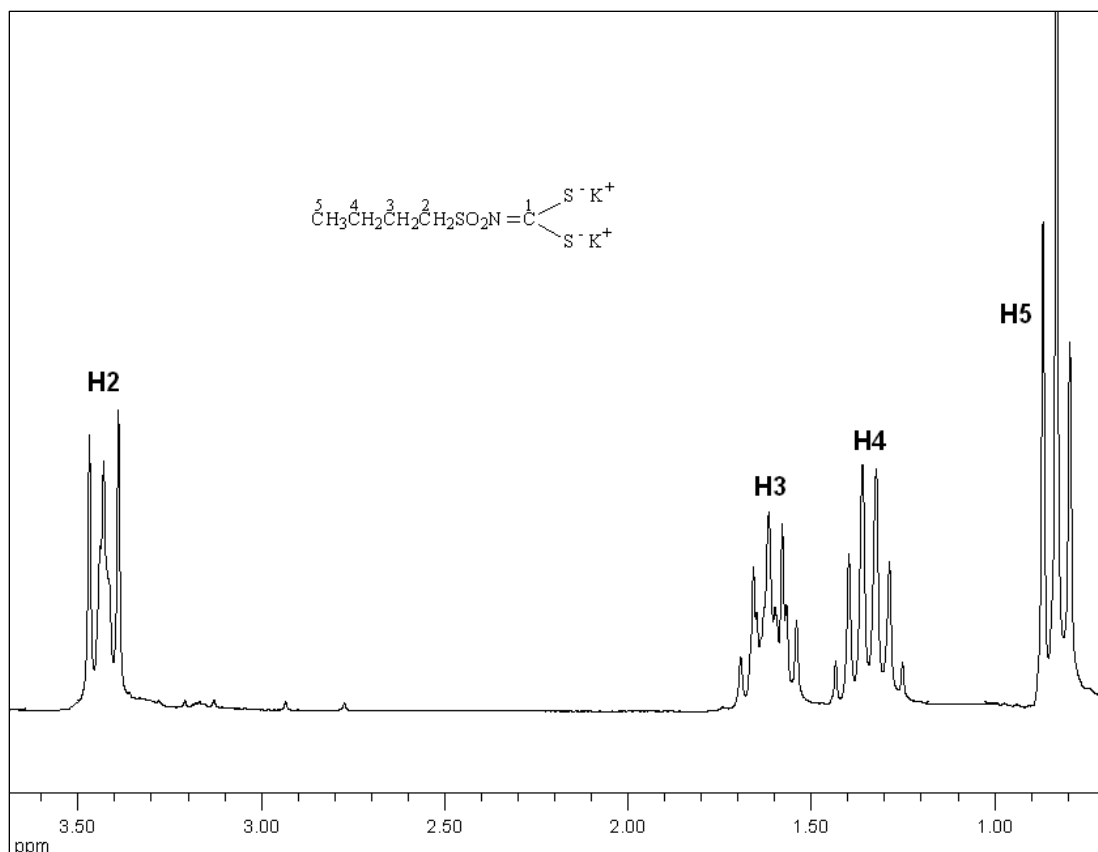


Figura 1.20: Espectro de RMN de ${}^1\text{H}$ para o K_2C em D_2O (400 MHz)

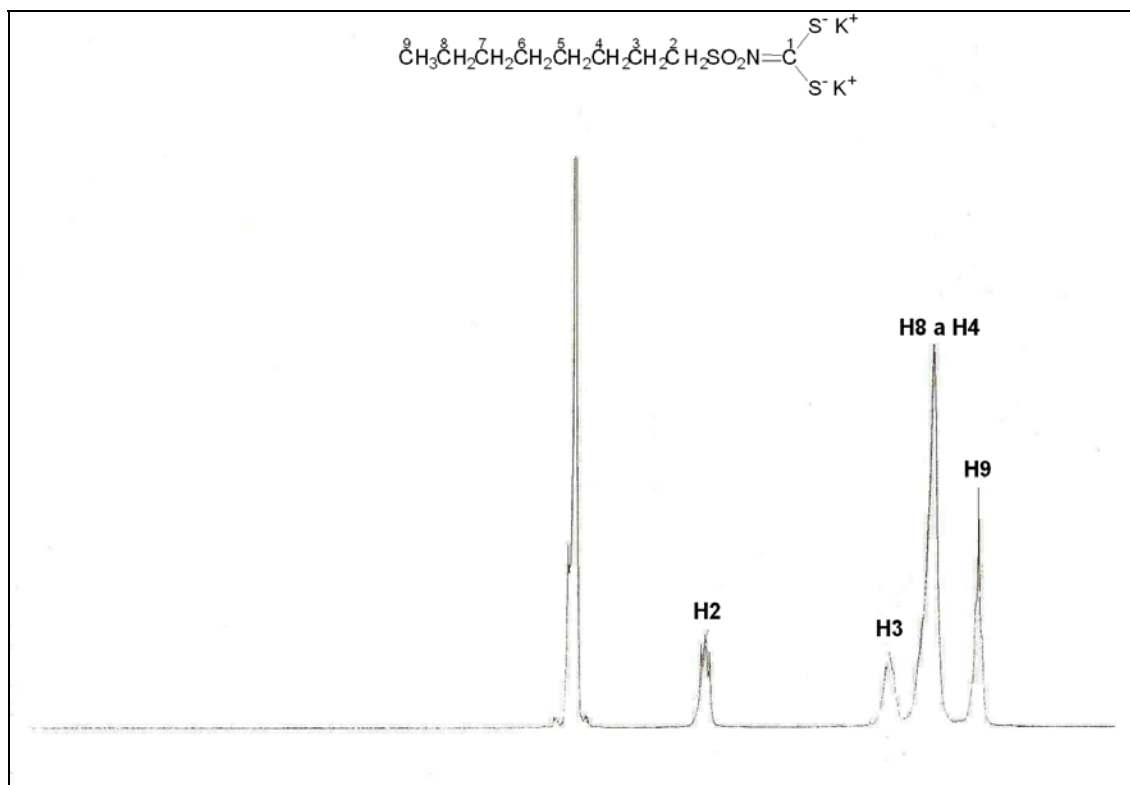


Figura 1.21: Espectro de RMN de ${}^1\text{H}$ para o K_2D em D_2O (200 MHz)

Nos espectros de RMN de ^{13}C de K_2C e de K_2D foi observado um sinal em $\delta 223,6$, que foi atribuído ao carbono do grupo ditiocarbimato ($\text{N}=\text{CS}_2$). A presença desse sinal confirma a ocorrência da reação esperada.

A figura 1.22 mostra como exemplo o espectro de RMN de ^{13}C do K_2C . Nesse espectro foi possível observar ainda os quatro sinais dos carbonos do grupo butila: C2 em $\delta 50,2$; C3 em $\delta 25,0$; C4 em $\delta 21,1$ e C5 (CH_3) em $\delta 13,0$. No espectro de K_2D (Anexo 2), os sinais do carbono metilênico C2 e do grupo metila (C9) foram observados praticamente com os mesmos deslocamentos químicos que no espectro de K_2C ($\delta 50,4$ para o C2 e $\delta 13,4$ para o C9). Os demais sinais presentes no espectro de K_2D referem-se aos grupos metilenos da cadeia alifática: $\delta 31,1$ (C3); $\delta 28,2$ (C4 e C5); $\delta 27,7$ (C6); $\delta 22,8$ (C7) e $\delta 22,0$ (C8).

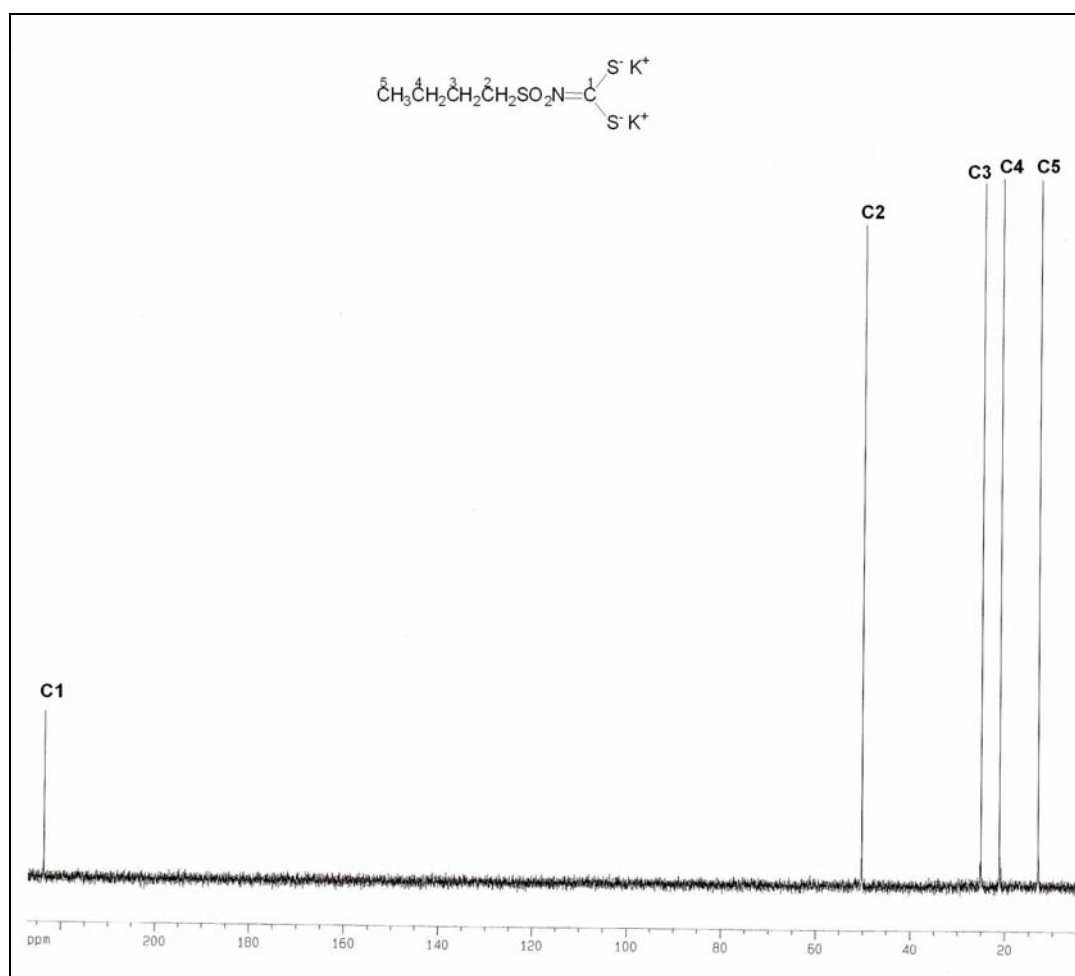


Figura 1.22: Espectro de RMN de ^{13}C para o K_2C em D_2O (100 MHz)

1.3.2.3. Complexos metálicos.

A tabela 1.10 mostra os deslocamentos químicos dos sinais observados nos espectros de RMN de ^1H obtidos para os complexos de zinco e níquel. Nessa tabela, para uma melhor exposição dos resultados, os valores dos deslocamentos correspondentes ao cátion tetrafenilfosfônio foram omitidos. Pela análise da tabela 1.10 é possível observar que os deslocamentos correspondentes aos sinais dos hidrogênios são pouco afetados pelo centro metálico.

Tabela 1.10: Sinais δ (ppm) de RMN ^1H dos complexos de zinco e níquel

Composto	Deslocamento químico (δ)							
	H2	H3	H4	H5	H6	H7	H8	H9
ZnA	2,95	*	*	*	*	*	*	*
NiA	3,12	*	*	*	*	*	*	*
ZnB	3,16	1,24	*	*	*	*	*	*
NiB	3,13	1,21	*	*	*	*	*	*
ZnC	3,10	1,60	1,36	0,87	*	*	*	*
NiC	3,16	1,75	1,36	0,84	*	*	*	*
ZnD [#]	3,03	1,53	1,17 - 1,35					0,82
NiD	3,13	1,60 - 1,90	1,10 - 1,50					0,70 - 1,00

* Hidrogênios não existentes; [#] Espectro em DMSO- d_6 ; demais espectros em CDCl_3

A figura 1.23 mostra como exemplo o espectro de RMN de ^1H obtido para o ZnC. Os demais espectros podem ser encontrados no anexo II.

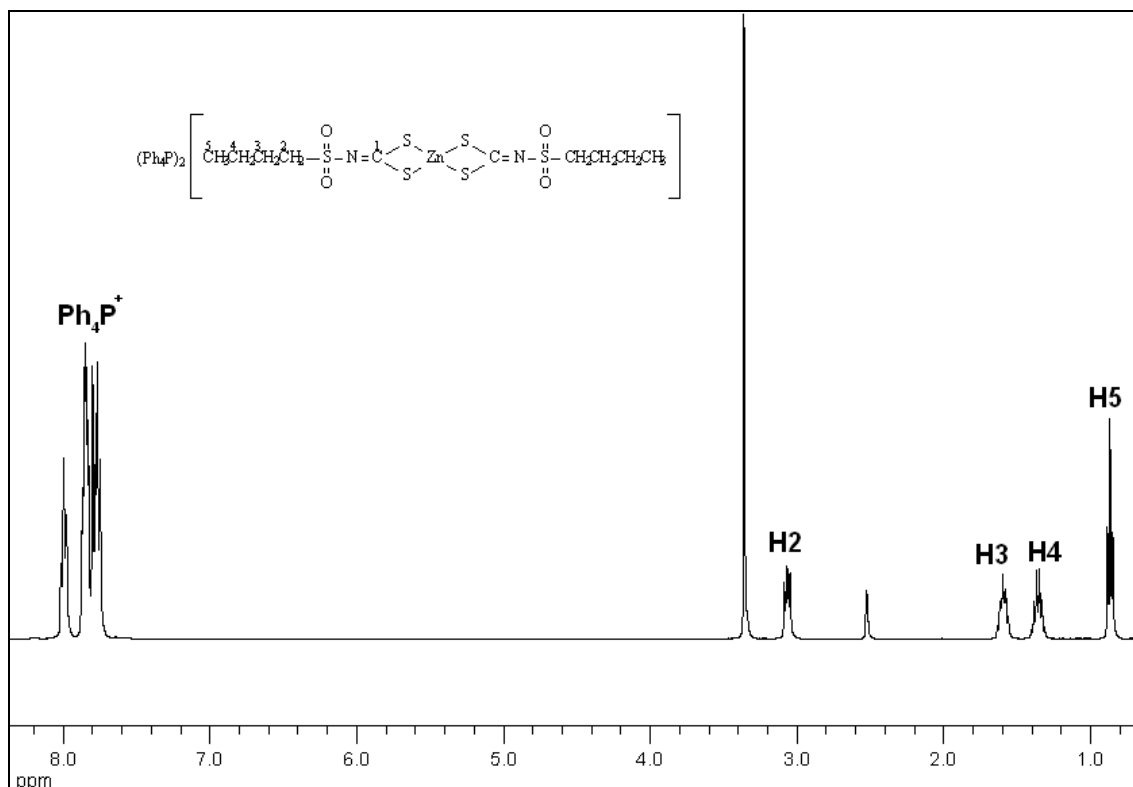
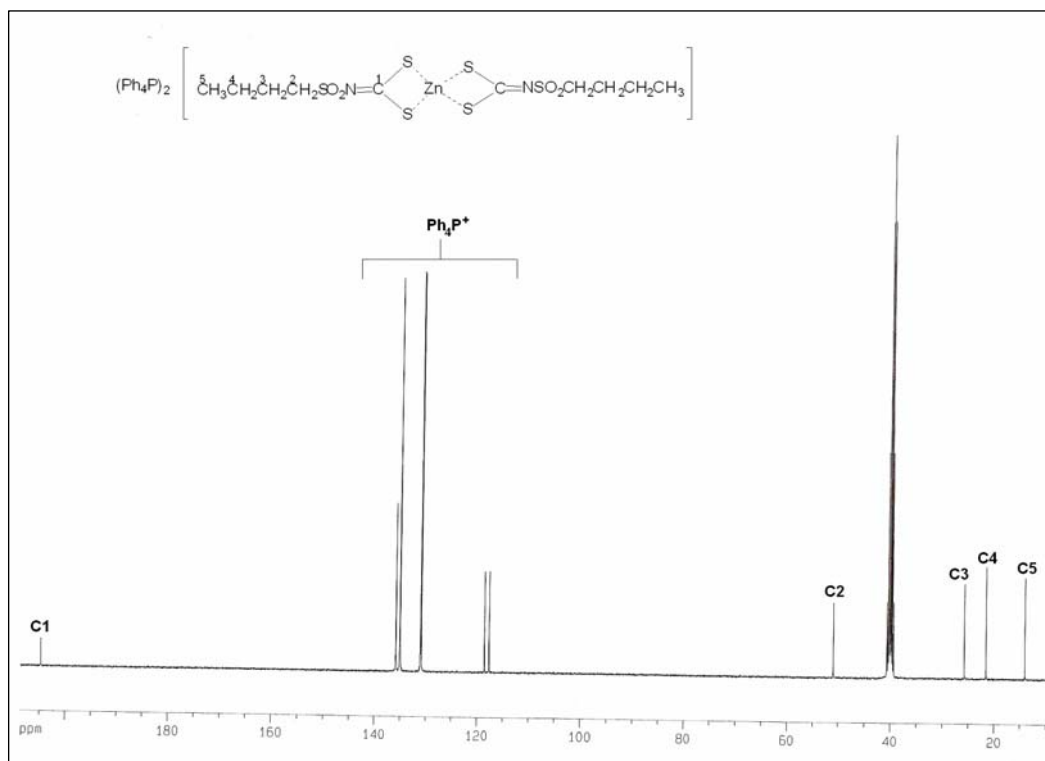


Figura 1.23: Espectro de RMN ^1H para o ZnC em CDCl_3 (400 MHz)

Os sinais do cátion tetrafenilfosfônio, tanto nos complexos zinco quanto nos de níquel apareceram em torno de δ 8 como pode-se observar na figura 1.23. Em todos os espectros, as curvas de integração são consistentes com a proporção 2:1 entre os cátions tetrafenilfosfônio e o ânion complexo.

Lindemann realizou a síntese dos mesmos ânions complexos do ZnA e do ZnB, porém cristalizando-os com cátions tetrabutilamônio e encontrou valores para os deslocamentos dos hidrogênios alifáticos em valores de δ mais altos do que os observados nesse trabalho, que utilizam como cátion o tetrafenilfosfônio. Isso mostra que o cátion utilizado na síntese dos complexos influencia nos deslocamentos químicos dos sinais dos hidrogênios do grupo alquila e ainda que o cátion tetrafenilfosfônio provoca uma maior blindagem nesses hidrogênios (LINDEMANN, 2004).

Os espectros de RMN de ^{13}C dos complexos de zinco e de níquel encontram-se relacionados no anexo II. Como exemplo, podem ser vistas as atribuições dos sinais no espectro do complexo ZnC na figura 1.24.


 Figura 1.24: Espectro de RMN ^{13}C do ZnC

A tabela 1.11 mostra as atribuições dos sinais dos espectros de RMN de ^{13}C para os complexos de zinco e níquel. Para uma melhor exposição dos dados, os valores dos deslocamentos referentes aos sinais do cátion tetrafenilfosfônio foram omitidos da tabela.

 Tabela 1.11: Sinais δ (ppm) de RMN de ^{13}C dos complexos de zinco e níquel

Composto	Deslocamento químico (δ)								
	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9
ZnA	208,8	39,2	*	*	*	*	*	*	*
NiA	210,3	40,1	*	*	*	*	*	*	*
ZnB	208,4	45,8	8,4	*	*	*	*	*	*
NiB	212,0	46,7	8,4	*	*	*	*	*	*
ZnC	204,8	51,0	25,8	21,6	14,1	*	*	*	*
NiC	211,8	52,4	25,6	21,9	13,7	*	*	*	*
ZnD [#]	204,3	50,6	31,2	28,6	28,4	27,8	23,2	22,0	13,9
NiD	211,7	52,7	31,8	29,3	29,1	28,8	23,6	22,6	14,1

* Carbonos não existentes; [#]Espectro em DMSO-d₆; demais espectros em CDCl₃

Ao serem comparados os valores dos deslocamentos dos sinais de carbono nos complexos (tabelas 1.11), com aqueles encontrados para os ditiocarbimatos de potássio precursores, é possível observar que não houve mudança significativa na posição dos sinais da cadeia alifática com a complexação. Contudo, quando se comparam as posições dos sinais de carbono do grupo ditiocarbimato ($N=CS_2$), observam-se, tanto para os complexos de zinco quanto para os de níquel, uma diminuição nos valores de deslocamento desses carbonos quando comparados aos ditiocarbimatos correspondentes (Tabela 1.12). Essa mudança está de acordo com o aumento da importância da estrutura canônica III (figura 1.18) quando ocorre a complexação do ligante ao cátion metálico.

Tabela 1.12: Deslocamentos químicos referentes ao carbono do grupo ditiocarbimato ($N=CS_2$) nos espectros de RMN de ^{13}C dos complexos e dos ditiocarbimatos de potássio precursores.

Grupo R	Ditiocarbimato de potássio	Complexos de zinco	Complexos de níquel
A	224,3*	208,8	210,3
B	223,9*	208,4	212
C	223,6	204,8	211,8
D	223,6	204,3	211,7

* Dados obtidos por LINDEMANN, 2004

Em todos os espectros de RMN de ^{13}C dos complexos (ver anexo 2), os sinais do cátion tetrafenilfosfônio aparecem como dupletos devido ao acoplamento carbono-fósforo. Como exemplo, a figura 1.25 mostra uma ampliação da região do espectro do NiC, compreendendo os sinais do cátion tetrafenilfosfônio. Nesta figura é possível notar a presença de quatro dupletos em δ : 117,6 ($J_{C1P} = 88,9$ Hz); 130,9 ($J_{C2P} = 12,8$ Hz); 134,6 ($J_{C3P} = 10,3$ Hz); 135,7 ($J_{C4P} = 2,8$ Hz). Os valores para as constantes de acoplamento estão consistentes com aqueles encontrados para um complexo similar descrito na literatura (OLIVEIRA, 2007).

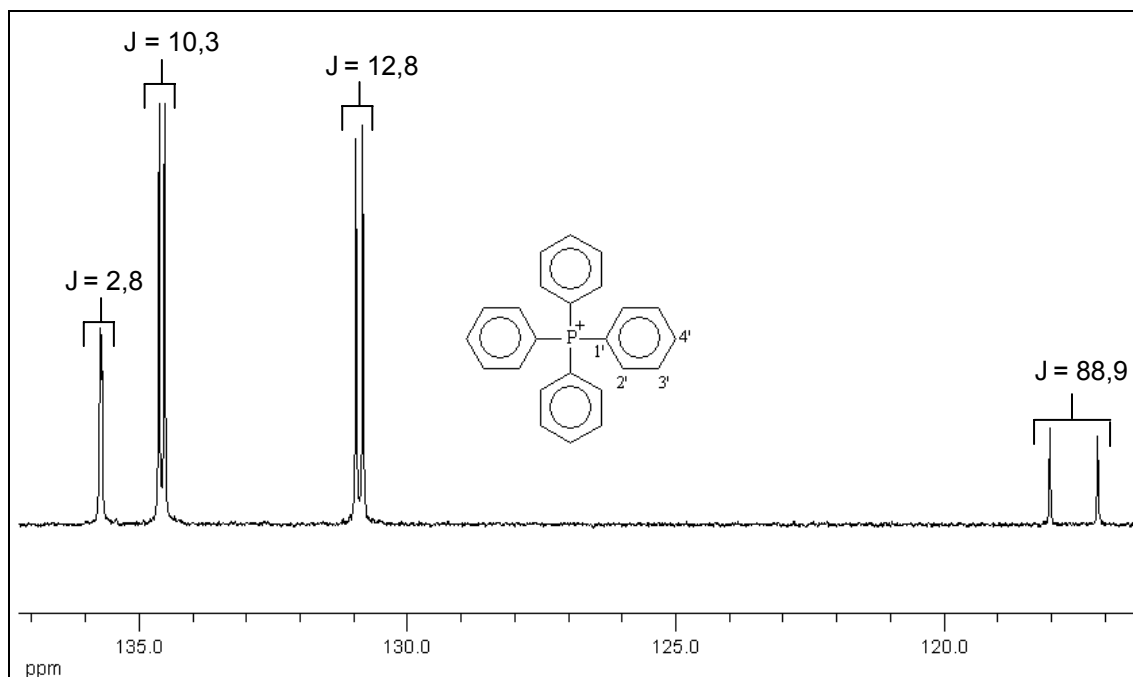


Figura 1.25: Parte do espectro de RMN de ^{13}C para o NiC, mostrando uma ampliação para os sinais do cátion tetrafenilfosfônio.

Os espectros de RMN de hidrogênio e de carbono do complexo ZnA, já descrito na literatura, mostraram sinais idênticos aos relatados por Oliveira e colaboradores, o que também confirma a sua obtenção (OLIVEIRA, 2007).

1.3.3. Espectroscopia Eletrônica

Espectros eletrônicos de complexos de níquel com ditiocarbimato apresentam quatro ou cinco bandas. Uma banda em torno 600 nm é atribuída às transições d-d do metal. Essa banda é pouco intensa e nem sempre é observada nos espectros. Em torno de 415 nm é comum aparecer uma banda atribuída a transferências de carga. As outras bandas, de menor comprimento de onda, são chamadas bandas de transição interna, correspondentes ao ligante, que também têm sido observadas em muitos outros espectros de complexos planares diamagnéticos de níquel do tipo NiS_4^{2-} (FRANCA, 2006).

As posições das bandas presentes nos espectros eletrônicos dos complexos de níquel estão reportadas na tabela 1.13:

Tabela 1.13: Bandas observadas nos espectros eletrônicos de níquel em soluções de acetonitrila. Comprimento de onda (λ) em nm; Absorvidades molares (ϵ) entre parênteses, L mol⁻¹.

Complexos	Banda I *	Banda II *	Banda III **	Banda IV **
NiA	230 (115000)	271 (31697)	325 (29286)	415 (7490)
NiB	230 (105470)	270 (40067)	325 (33897)	415 (6566)
NiC	225 (116440)	272 (28348)	330 (31549)	415 (6566)
NiD	229 (71100)	-	328 (25400)	414 (6300)

Soluções com concentração de: * 1×10^{-5} mol.L⁻¹; ** 1×10^{-4} mol.L⁻¹.

A atribuição das bandas I e II é difícil, uma vez que o cátion tetrafenilfosfônio também absorve em toda a região abaixo de 280 nm (AMIM, 2007). As bandas observadas em torno de 325 nm correspondem a transições do tipo $n \rightarrow \pi^*$ no átomo de enxofre. As bandas em torno de 415 nm, como já dito, correspondem a bandas de transferência de carga (FRANCA, 2006). Nas concentrações em que os espectros eletrônicos foram obtidos, não foi possível observar as bandas de transição d-d do metal.

A figura 1.26 mostra o espectro eletrônico obtido a partir de uma solução do complexo NiC a 1×10^{-5} mol L⁻¹. Os demais espectros podem ser encontrados no anexo III.

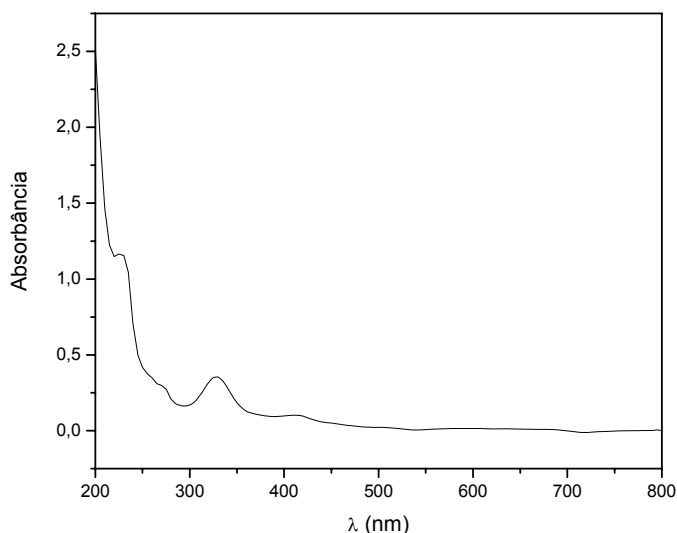


Figura 1.26: Espectro eletrônico do NiC em acetonitrila ($C = 1 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹).

Não foram obtidos espectros eletrônicos para os complexos de zinco, por não serem solúveis em acetonitrila ou em outro solvente transparente na região desejada.

1.3.4. Difração de raios X

Quatro compostos tiveram suas estruturas determinadas por difração de raios-X. São eles: ZnC, NiB, NiC e NiD.

Os cristais para as análises de difração de raios-X foram obtidos por evaporação de solvente, sendo que a recristalização do ZnC foi feita em solução de clorofórmio:etanol 1:1, enquanto que as dos outros compostos foram feitas em solução de metanol:água 1:1. Os dados de difração de raios-X para o complexo ZnA já estavam disponíveis na literatura (OLIVEIRA, 2007), enquanto que para os outros complexos não foi possível a obtenção de cristais adequados, e estes, muitas vezes se decompunham em solução.

A tabela 1.13 apresenta os ângulos de ligação enxofre-metal-enxofre. Para uma maior clareza na exposição dos dados de difração de raios-X, os átomos nos complexos foram numerados segundo a figura 1.27.

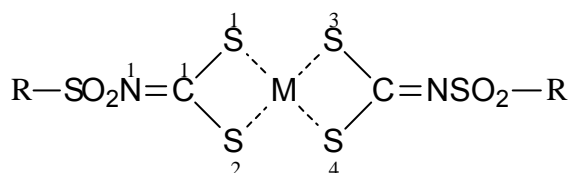


Figura 1.27: Numeração adotada para os experimentos de difração de raios-X

Tabela 1.13: Ângulos de ligação obtidos nos experimentos de difração de raios-X

Ângulos	Compostos			
	NiB	ZnC	NiC	NiD
S(1)-M-S(2)	78,84 (4)	78,09 (4)	79,12 (4)	78,52 (4)
S(2)-M-S(4)	101,06 (4)	121,19 (5)	100,88 (4)	101,31 (4)
S(1)-M-S(3)	101,06 (4)	128,27 (4)	100,88 (4)	101,31 (4)
S(3)-M-S(4)	78,94 (4)	78,46 (4)	79,12 (4)	78,52 (4)

Os dados de difração de raios-X confirmam a coordenação do centro metálico a quatro átomos de enxofre. Como era esperado, o complexo de zinco ZnC encontra-se numa geometria tetraédrica distorcida que pode ser confirmada pela soma dos seus ângulos de ligação S-M-S, resultando num total de 406,01°. Os complexos de níquel por sua vez, encontram-se numa geometria quadrática, que pode também ser confirmada pela soma dos ângulos formados pelas ligações S-M-S, resultando num total de 360°. Apenas o composto NiD encontra-se numa geometria quadrática distorcida, o que resultou numa soma dos ângulos ligeiramente menor que 360°.

A tabela 1.14 contém algumas distâncias de ligação obtidas através das análises de difração de raios-X.

Tabela 1.14: Distâncias de ligação (Å) obtidas nos experimentos de difração de raios-X

Ligação	Compostos			
	NiB	ZnC	NiC	NiD
M-S(1)	2,2014 (10)	2,3228 (11)	2,1937 (11)	2,2048 (12)
M-S(2)	2,1941 (10)	2,3482 (11)	2,1993 (12)	2,2075 (11)
M-S(3)	2,1941 (10)	2,3144 (11)	2,1993 (12)	2,2075 (11)
M-S(4)	2,2014 (10)	2,3498 (11)	2,1937 (11)	2,2048 (12)
C(1)-S(1)	1,721 (4)	1,742 (4)	1,7444 (5)	1,731 (4)
C(1)-S(2)	1,738 (4)	1,749 (4)	1,744 (4)	1,743 (4)
C(1)-N(1)	1,300 (5)	1,298 (5)	1,284 (6)	1,294 (5)

Como é possível notar, as distâncias de ligação metal-enxofre nos complexos de níquel são menores do que aquelas apresentadas para o complexo de zinco, ZnC. Como já havia sido discutido no tópico 1.3.1.3 desta

dissertação, esse fato já era esperado devido ao maior caráter ácido do centro metálico níquel em relação ao zinco, o que resulta numa diminuição nos comprimentos de ligação metal-enxofre nos complexos de níquel. Esses menores comprimentos de ligação também caracterizam ligações mais fortes metal-enxofre nos complexos de níquel do que nos de zinco.

Ao se compararem as distâncias de ligação carbono-nitrogênio nos complexos ZnC e NiC, contendo o mesmo ligante, observam-se valores maiores no complexo de zinco. Isto também está relacionado ao maior caráter ácido do níquel em relação ao zinco, o que resultará num maior favorecimento da forma canônica III (Figura 1.18), levando a uma diminuição nos comprimentos da ligação CN nos primeiros.

Os dados de difração de raios-X obtidos estão de acordo com as estruturas propostas e confirmam as análises dos espectros no infravermelho e de ressonância magnética nuclear. Os dados obtidos para o composto NiD foram publicados no decorrer deste trabalho (CUNHA, 2008). As figuras a seguir representam as estruturas resultantes dos estudos de difração de raios-X para os complexos, ZnC, NiB, NiC e NiD, respectivamente.

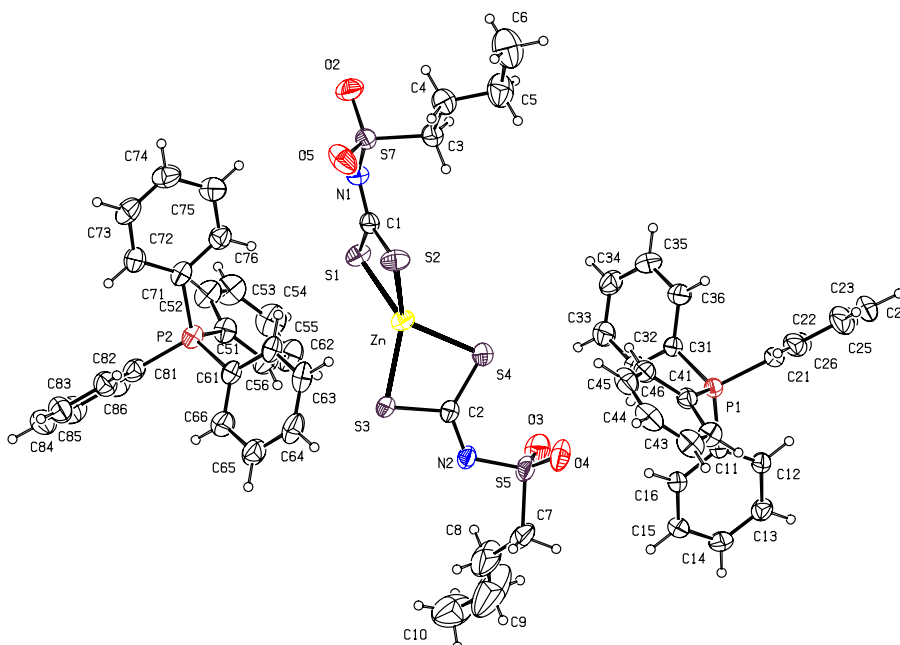


Figura 1.28: Estrutura do ZnC

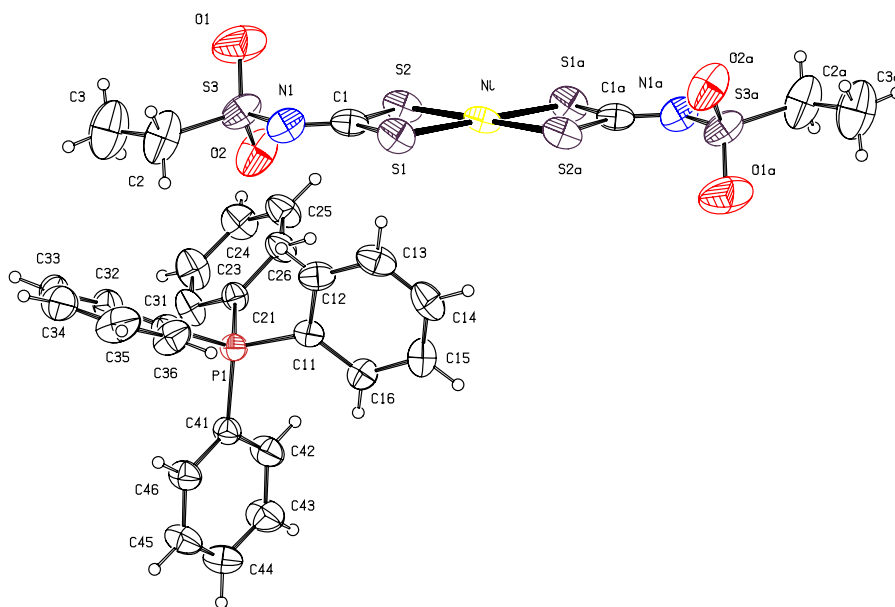


Figura 1.29: Estrutura do NiB

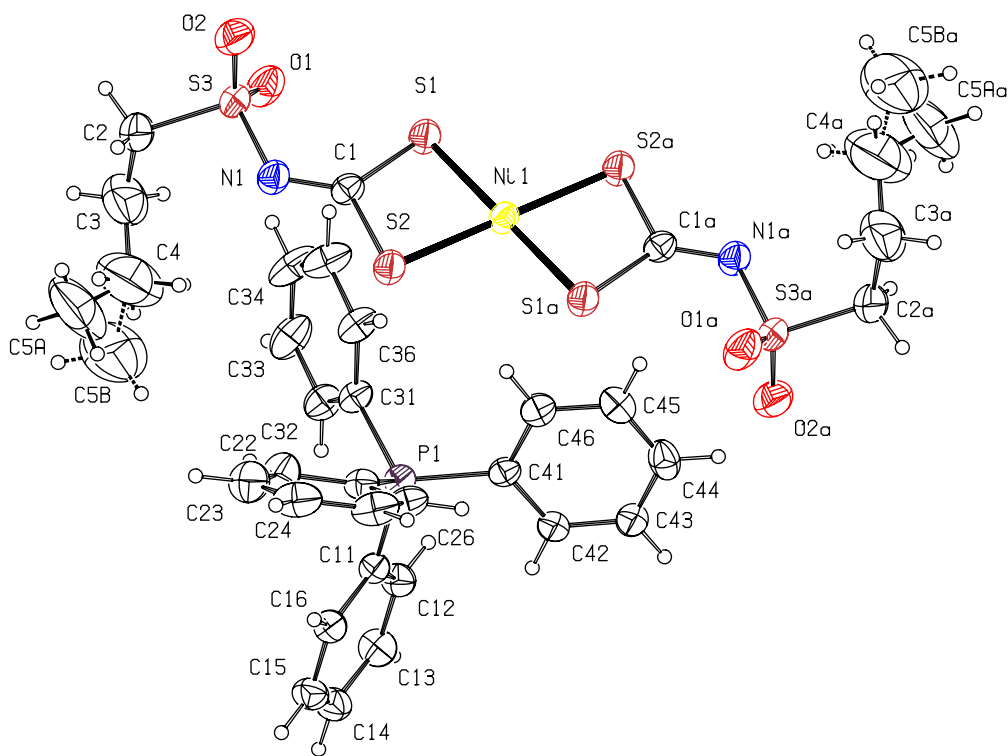


Figura 1.30: Estrutura do NiC

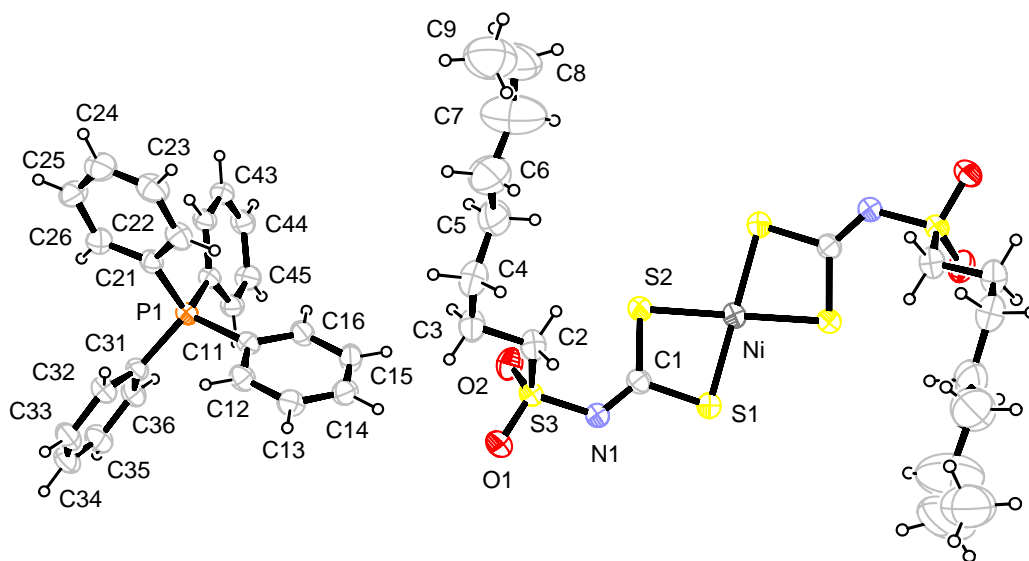


Figura 1.31: Estrutura do NiD

1.4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho foram sintetizados e caracterizados quatro *N*-R-sulfonilditiocarbimatos de potássio, sendo que destes o *N*-metilsulfonilditiocarbimato de potássio (K_2A) (OLIVEIRA, 2003) e o *N*-etilsulfonilditiocarbimato de potássio (K_2B) (FRANCA, 2006) já estão descritos na literatura, enquanto que o *N*-butilsulfonilditiocarbimato de potássio (K_2C) e o *N*-octilsulfonilditiocarbimato de potássio (K_2D), são inéditos.

Foram também sintetizados e caracterizados dois novos complexos de zinco(II) com ditiocarbimatos, o bis(*N*-butilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrafenilfosfônio (ZnC) e o bis(*N*-octilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrafenilfosfônio (ZnD), e dois outros já descritos na literatura, o bis(*N*-metilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrafenilfosfônio (ZnA) (OLIVEIRA, 2007) e o bis(*N*-etilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrafenilfosfônio (ZnB) (AMIM, 2007).

Foram ainda sintetizados e caracterizados quatro novos complexos de níquel(II) com ditiocarbimatos, bis(*N*-metilsulfonilditiocarbimato)níquelato(II) de tetrafenilfosfônio (NiA), bis(*N*-etilsulfonilditiocarbimato)níquelato(II) de tetrafenilfosfônio (NiB), bis(*N*-butilsulfonilditiocarbimato)níquelato(II) de tetrafenilfosfônio (NiC) e bis(*N*-octilsulfonilditiocarbimato)níquelato(II) de tetrafenilfosfônio (NiD).

Os espectros de RMN 1H dos ditiocarbimatos de potássio e também dos complexos de níquel e de zinco correspondentes apresentaram os sinais esperados. No caso dos complexos, obtiveram-se curvas de integração consistentes com a proporção de 2:1 entre o cátion tetrafenilfosfônio e o ânion complexo.

Nos espectros vibracionais dos complexos, a banda de estiramento da ligação CN aparece em números de onda maiores do que a banda correspondente nos espectros dos ditiocarbimatos de potássio precursores. Por outro lado, a banda de estiramento das ligações no grupo CS₂ nos espectros dos complexos aparece em números de onda menores do que nos espectros dos ditiocarbimatos de potássio correspondentes. Estes deslocamentos indicam a complexação dos ligantes ao centro metálico, que aumenta o caráter de dupla ligação entre o nitrogênio e o carbono, e o de ligação simples entre o carbono e os átomos de enxofre do grupo CS₂. O deslocamento do sinal do carbono do grupo N=CS₂ de cerca de δ 223 nos espectros de RMN de ¹³C dos ditiocarbimatos de potássio para δ 204 a 209 nos espectros dos complexos de zinco ou cerca de δ 212 nos complexos de níquel também é resultante de um aumento na blindagem desse carbono com a ocorrência da complexação.

A formação dos complexos também foi confirmada pelo surgimento de uma banda de estiramento da ligação metal-enxofre nos espectros no infravermelho dos complexos. Foi observado ainda, que as bandas correspondentes à ligação metal-enxofre nos complexos de níquel aparecem em números de onda maiores do que nos complexos de zinco, o que reflete o maior caráter ácido do níquel em relação ao zinco.

Dados de difração de raios-X para os complexos ZnC, NiB, NiC e NiD confirmam as estruturas propostas para os complexos sintetizados e mostram uma geometria tetraédrica distorcida para o ZnC e quadrática para os complexos de níquel. Os dados de difração de raios-X confirmaram ainda uma menor distância de ligação enxofre-metal nos complexos de níquel do que nos zinco.

CAPÍTULO 2:

AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DOS COMPLEXOS DE ZINCO E NÍQUEL COMO ACELERADORES DE VULCANIZAÇÃO PARA COMPOSIÇÕES DE BORRACHA NATURAL

2.1. INTRODUÇÃO

2.1.1. Borracha: Aspectos históricos

Até o descobrimento da América, a borracha era uma substância totalmente desconhecida do Velho Mundo. Não há registro algum de seu conhecimento antes da chegada de Cristóvão Colombo (HILL, 1971). Os índios americanos foram os primeiros a descobrir e fazer uso das propriedades especiais da borracha. Os espanhóis, no princípio do século XVI, os encontraram praticando um jogo com uma bola que saltava melhor do que qualquer outro material encontrado na Europa até então (COSTA, 2003). Além da bola, os índios espalhavam o látex sobre suas roupas para torná-las impermeáveis, usavam moldes de argila sobre os quais moldavam espécies primitivas de botinas, vasilhames flexíveis e seringas para o armazenamento de líquidos (RICHARDS, 1997).

No entanto, esse material apresentava dois problemas: devido ao seu comportamento plástico, os artefatos tornavam-se moles e pegajosos em dias quentes. Em tempo frio, tornavam-se progressivamente duros e rígidos, até que no rigor do inverno, tornavam-se quase completamente inflexíveis. Além disso, desenvolviam odores desagradáveis após um período curto de tempo (COSTA, 2003).

Somente em 1839, com a descoberta da vulcanização, é que a borracha ganhou aceitação universal. Vulcanização, palavra derivada da mitologia romana (Vulcano, Deus do Fogo e do trabalho com metais) é o termo usado para descrever o processo através do qual a borracha reage com enxofre para produzir uma rede de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas (COSTA, 2003). Significando assim, que na vulcanização, tanto o calor quanto o enxofre, que é de origem vulcânica, são necessários ao processo.

Através da vulcanização, a borracha passa do estado plástico ao predominantemente elástico. Com a vulcanização não há mais o amolecimento do material com o aumento da temperatura ou o congelamento em dias frios, além de torná-lo mais resistente quimicamente (COSTA, 2003; FURTADO, 2001).

Embora os artefatos de borracha desenvolvidos a partir de formulações de Goodyear fossem superiores quando comparados com a borracha não vulcanizada, eles ainda estavam longe do ideal. Grandes quantidades de enxofre e tempos de cura relativamente longos eram necessários e ocorria, ainda, a reversão, com deterioração das propriedades físicas. Além disso, os vulcanizados apresentavam coloração intensa, afloramento (migração do enxofre para a superfície) e exibiam pouca resistência ao envelhecimento (COSTA, 2003).

O passo mais importante com relação à química da vulcanização ocorreu com a descoberta dos aceleradores orgânicos, em 1900. Além de aumentarem a velocidade de vulcanização, esses aditivos trouxeram outras vantagens. O uso de aceleradores permite o emprego de temperaturas mais baixas e tempos de cura menores. Conseqüentemente, não há a necessidade de submeter a borracha a condições drásticas e, desse modo, a possibilidade de degradação térmica e oxidativa é minimizada. Além disso, há uma redução

na quantidade de enxofre necessária para a vulcanização sem prejuízo para as propriedades físicas do vulcanizado (COSTA, 2003).

A primeira patente para aceleradores orgânicos foi desenvolvida pela firma alemã Bayer e cobria o uso de aminas alifáticas, cicloalifáticas e heterocíclicas. A figura 2.1 mostra alguns aceleradores utilizados no início do século XX.

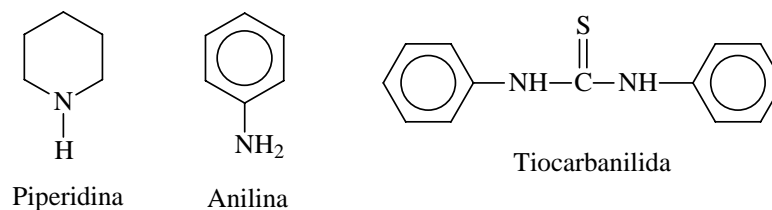


Figura 2.1: Primeiros compostos orgânicos usados como aceleradores

Houve um grande avanço no campo dos aceleradores químicos após a Primeira Guerra mundial. Três classes principais de aceleradores foram desenvolvidas e ainda hoje são usadas: Aceleradores baseados em (1) guanidinas; (2) sais metálicos e de amônio do ácido ditiocarbâmico e derivados; e (3) 2-mercaptobenzotiazol (COSTA, 2003). Aceleradores representantes de cada classe são apresentados no item 2.1.4 dessa dissertação.

2.1.2. Borracha Natural (NR)

A borracha faz parte de um grupo industrialmente conhecido como Materiais de Engenharia e forma com o aço e o petróleo um dos alicerces industriais da humanidade (COSTA, 2003; IAPAR, 2001). Cerca de 80% da produção mundial de borracha natural é proveniente de pequenas propriedades rurais do sudeste asiático (Tailândia, Indonésia e Malásia), e aproximadamente 70% da produção total vão para a indústria de pneumáticos. O Brasil, de primeiro e único exportador de borracha natural no início do século XX, hoje importa 63% do seu consumo interno, produzindo apenas 1% do total mundial (IAPAR, 2001).

Quimicamente, a borracha natural é quase toda um produto isoprenóide (*cis*-poliisopreno) conhecido de longa data e com múltiplas aplicações tecnológicas (MARINHO, 2005). Os compostos isoprenóides participam de caminhos metabólicos em plantas. Todas as espécies vegetais sintetizam poliprenóis, que são compostos isoprenóides oligoméricos de massa molecular entre 400 e 1.000 u, que participam da síntese de glicoproteínas. De todas as espécies que pertencem ao reino *Plantae* (cerca de 248.000 espécies), 5% produzem látex com compostos isoprenóides, mas menos de 0,8% das dicotiledôneas fornecem *cis*-poliisoprenos (figura 2.2), ou seja, látex de borracha, em quantidades relativamente grandes. Algumas espécies sintetizam *trans*-poliisoprenos (figura 2.2), que não é um elastômero, e outras, ambos os isômeros, *cis* e *trans* (MARINHO, 2005).

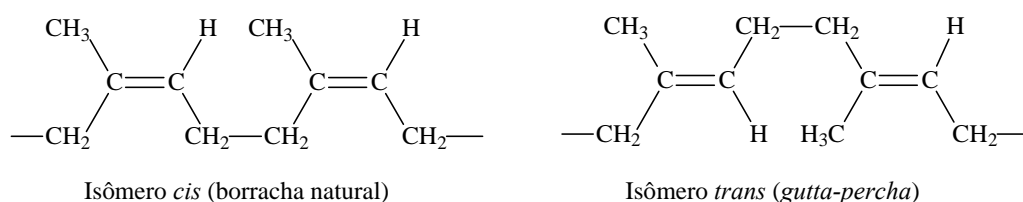


Figura 31: Estruturas isoméricas de poliisoprenos naturais

As borrachas em forma bruta (látex) se obtêm de uma grande variedade de árvores e plantas que se encontram nas regiões tropicais. As árvores do gênero *Hevea* (família das euforbiáceas) são as fontes mais importantes de borracha natural, sendo que a seringueira (*Hevea brasiliensis*) é a mais plantada comercialmente, devido ao seu alto rendimento e à superior qualidade de seu látex (KLINGENSMITH, 2004).

A composição do látex de borracha natural proveniente da *Hevea brasiliensis* é bastante complexa. Estima-se que seja constituído de 60 a 70% de água, 40 a 30% de borracha, além de pequenas quantidades de proteínas, lipídeos, carboidratos, aminoácidos, ácidos orgânicos, manganês, fósforo, cobre e ferro. O pH do látex situa-se entre 6,5 e 7,0 (BLACKLEY, 1987; SIRQUEIRA, 2005).

O látex pode ser comercializado na sua forma líquida ou coagulado e vendido na forma de fardos. Noventa por cento do látex coletado é

comercializado na forma de fardos para ser usado na indústria de pneus, calçados e artefatos técnicos. Os outros dez por cento são comercializados na sua forma líquida e têm como principal destino aplicações na medicina, como a fabricação luvas cirúrgicas e preservativos (S. VARGHESE, 1999 *apud* SIRQUEIRA, 2005).

A borracha natural apresenta excelentes propriedades mecânicas, como abrasão, resistência à tração e ao rasgamento. Em contrapartida, o grande número de ligações duplas presentes na estrutura química do polímero é responsável pela baixa resistência ao envelhecimento, principalmente quando exposta a ação do calor, oxigênio, ozônio e luz solar (KLINGENSMITH, 2004).

Apesar de existirem atualmente um grande número de borrachas sintéticas disponíveis, a borracha natural não pode ser inteiramente substituída pelas sintéticas, uma vez que estas, durante sua utilização geram grande quantidade de calor. Dessa forma, em pneus de ônibus e caminhões por exemplo, a borracha natural participa em maiores proporções (MONTENEGRO, 2007).

2.1.3. Vulcanização

Basicamente, a vulcanização é uma reação química que resulta na formação de uma rede de ligações cruzadas entre as cadeias do polímero, fazendo com que a borracha passe de um estado plástico a um predominantemente elástico, o que resulta em um aumento das forças retrativas e à diminuição da deformação permanente, quando o material é submetido a uma tensão (FURTADO, 2001).

O processo de formação de ligações cruzadas é chamado também de cura. Quando o enxofre é o composto utilizado para realizar a reticulação, o processo é particularmente denominado vulcanização. A vulcanização leva à formação de ligações sulfídicas entre as cadeias poliméricas da borracha. Mais especificamente, a vulcanização consiste na substituição dos hidrogênios alílicos do polímero, por uma ligação sulfídica (Figura 2.3).

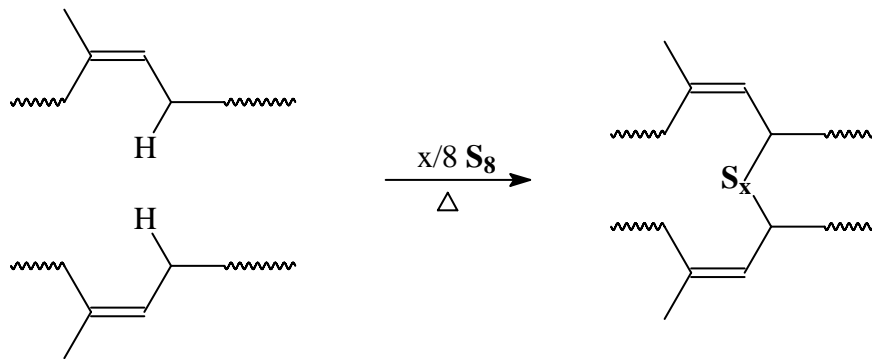


Figura 2.3: Formação das ligações cruzadas sulfídicas

Sabe-se que a vulcanização melhora as propriedades físicas da borracha. Contudo, o aumento indefinido na densidade das ligações cruzadas não é acompanhado por uma melhora em todas as propriedades, como pode ser observado pela figura 2.4 (IGNATZ-HOOVER, 2004).

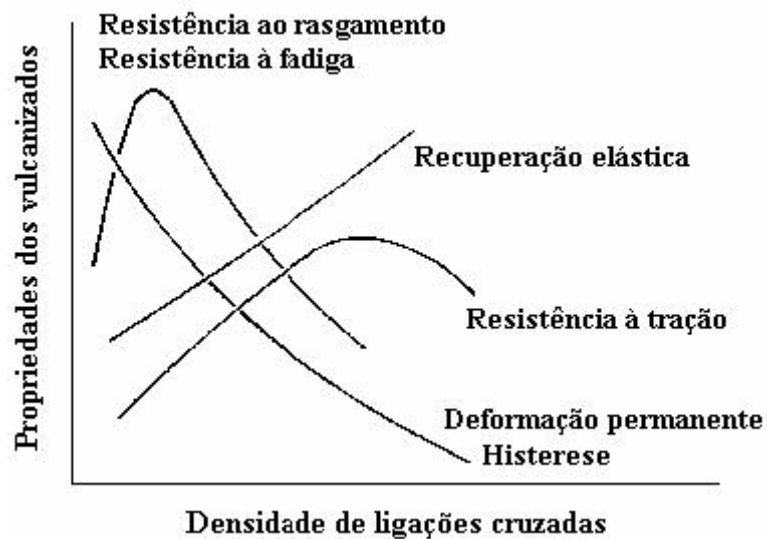


Figura 2.4: Variação das propriedades em função do teor de ligações cruzadas formadas

Além da densidade de ligações cruzadas, o comprimento das ligações formadas entre as cadeias poliméricas também exerce influência sobre as propriedades finais do vulcanizado. As ligações monossulfídicas, por serem curtas, não são capazes de sofrer rearranjo ou rompimento para aliviar uma tensão aplicada, a não ser pelo rompimento da cadeia principal. Por outro lado, são bastante resistentes a temperatura. As ligações polissulfídicas por sua vez,

por serem mais longas e flexíveis, se rearranjam sob tensão, rompendo-se e reorganizando-se sem atingir a cadeia principal, proporcionando uma maior resistência mecânica. Entretanto, as ligações polissulfídicas são mais fracas o que confere ao material uma menor resistência térmica (TRAVAS-SEJDIC, 1995).

2.1.4. Aceleradores e a vulcanização

Atualmente sabe-se que a rede de ligações cruzadas formadas na ausência de aceleradores é muito complexa. Isso porque os vulcanizados apresentam, além das ligações cruzadas sulfídicas, uma grande proporção de modificações na cadeia principal tais como: ciclizações sulfídicas, insaturações conjugadas, e isomerização *cis/trans*. A vulcanização com enxofre na ausência de aceleradores é, portanto, um processo pouco eficaz (COSTA, 2003).

Os aceleradores de vulcanização são divididos em três classes principais: (1) guanidinas e derivados; (2) sais metálicos e de amônio do ácido ditiocarbâmico e derivados; e (3) 2-mercaptobenzotiazol e derivados (COSTA, 2003).

A Figura 2.5 mostra três aceleradores do tipo guanidina disponíveis comercialmente, dos quais o mais importante é a *N,N'*-difetilguanidina (DPG). Seu uso atual principal é como acelerador secundário quando um elevado Módulo ou Esforço de Tração (força necessária para conseguir que um corpo de prova apresente um alongamento determinado) é desejado. A DPG e seus análogos não têm sido usados como aceleradores primários uma vez que os artefatos produzidos a partir desses aceleradores apresentam problemas de envelhecimento (GARVEY, 1987; COSTA, 2003).

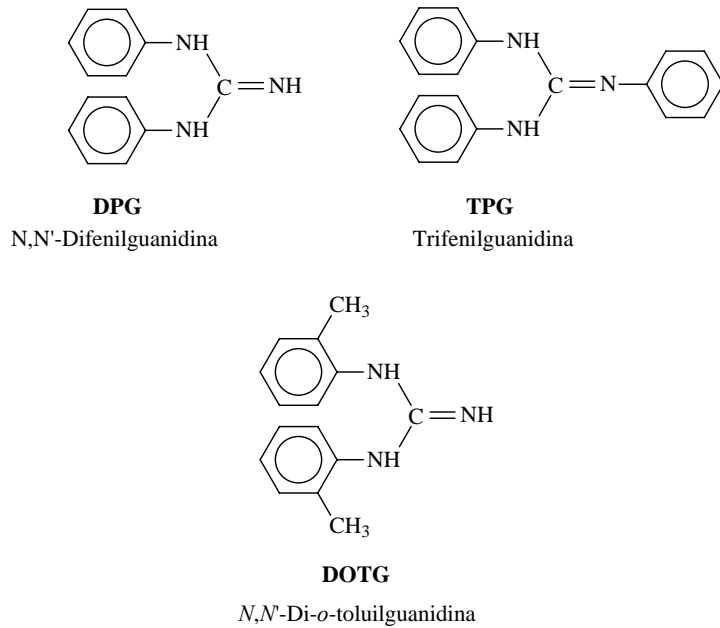


Figura 2.5: Aceleradores do tipo guanidina

A Figura 2.6 mostra estruturas do ácido carbâmico e derivados usados como aceleradores da vulcanização. Os ditiocarbamatos, por provocarem uma vulcanização extremamente rápida, são classificados como ultra-aceleradores. De fato, a vulcanização com enxofre acelerada por dialquilditiocarbamato de amônio (ADADC) é tão rápida que ocasiona problemas sérios de “scorch” (vulcanização prematura durante a composição).

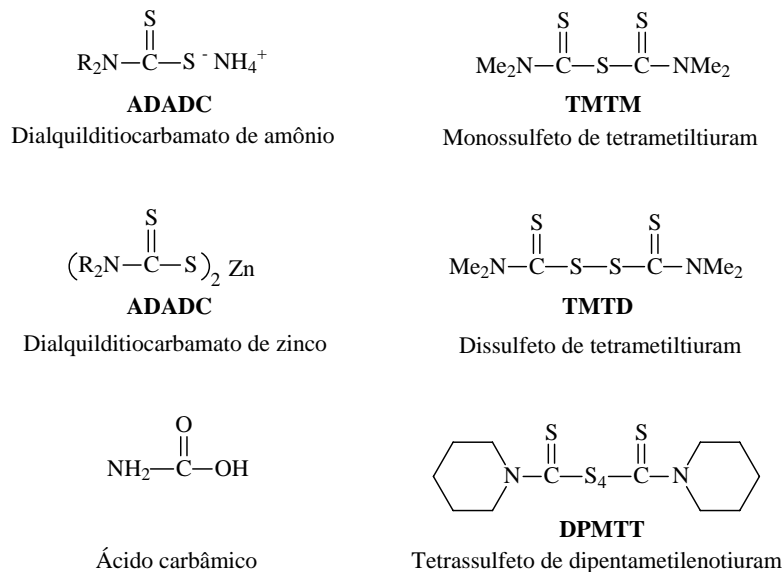


Figura 2.6: Aceleradores derivados do ácido carbâmico

Pesquisas com o objetivo de moderar a rapidez do ADADC resultaram na descoberta dos sais metálicos, especialmente o complexo de zinco (ZDADC), o qual promove a cura em velocidade muito mais lenta. Contudo, a vulcanização com ZDADC é ainda muito rápida e não resolve totalmente os problemas de controle de “scorch”. Já os sulfetos de tiuram como, por exemplo, dissulfeto de tetrametiltiuram (TMTD), monossulfeto de tetrametiltiuram (TMTM) e o tetrassulfeto de dipentametileno tiuram (DPMTT), foram resultados de posteriores pesquisas para substituir o enxofre do grupo mercaptano do ácido ditiocarbâmico a fim de se obter uma velocidade de cura mais satisfatória (COSTA, 2003).

Aceleradores da classe do 2-mercaptobenzotiazol (MBT) (Figura 2.7) são um importante grupo de aceleradores usados industrialmente. O derivado dissulfeto (MBTS), e os sais metálicos (Exemplo: ZMBT), são aceleradores muito efetivos e com importantes vantagens sobre os derivados do ácido ditiocarbâmico. A maior vantagem que os aceleradores do tipo MBT oferecem é um maior tempo para a pré-cura, o que é um fator importante na manufatura de artefatos de borracha. Esforços para otimizar o aumento do tempo de pré-cura dos aceleradores do tipo MBT levaram ao desenvolvimento das sulfenamidas, que consistiu na substituição do enxofre do grupo mercaptano presente no MBT por uma amina, o que resultou em um retardo da vulcanização (COSTA, 2003). Um exemplo de sulfenamida muito utilizada é o CBS (Figura 2.7).

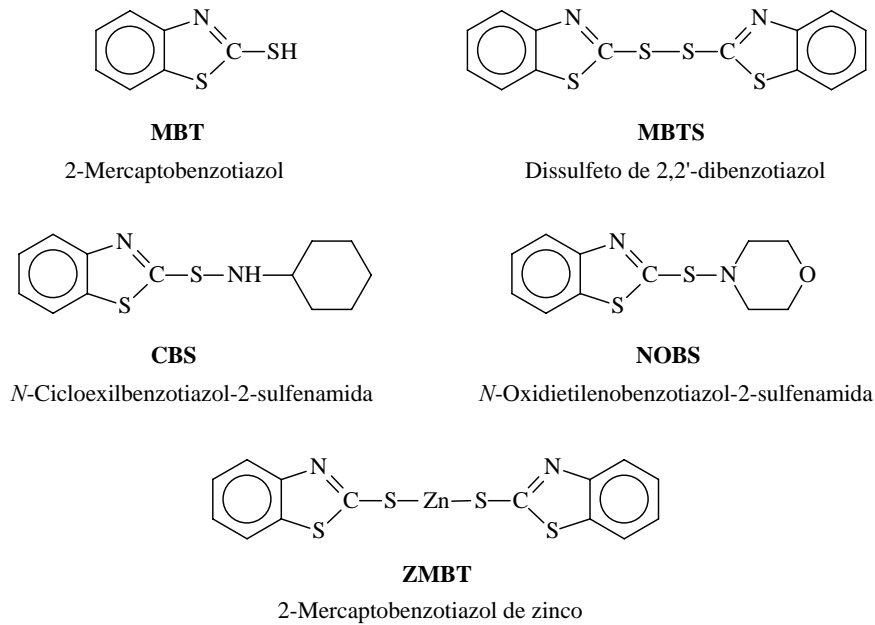


Figura 2.7: Aceleradores do grupo do 2-mercaptobenzotiazol

Diante da variedade de aceleradores disponíveis comercialmente, a escolha do acelerador deve levar em conta as propriedades desejadas no produto final e também aquelas necessárias ao processamento. A figura 2.8 mostra reogramas obtidos a partir de uma composição de borracha natural utilizando diferentes aceleradores.

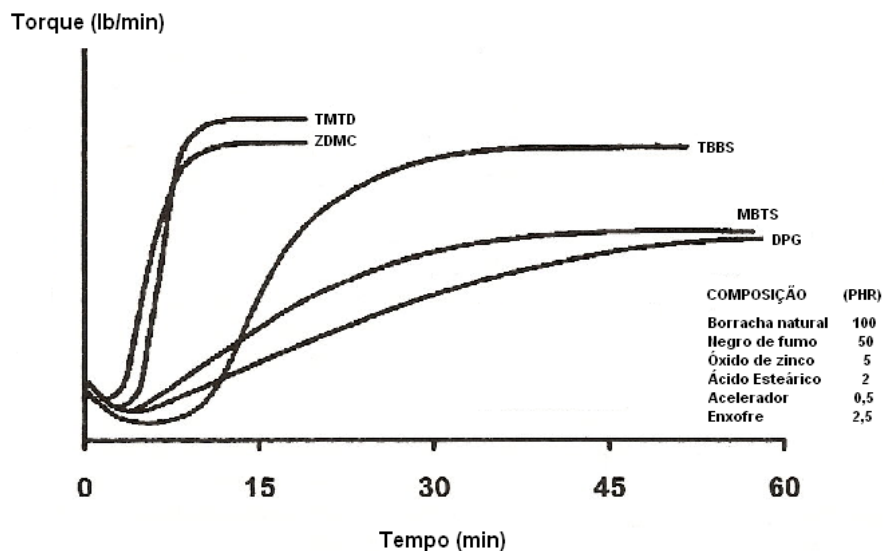


Figura 2.8: Curvas reométricas obtidas de composições de borracha natural a partir de diferentes aceleradores (IGNATZ-HOOVER, 2004)

Na figura 2.8 é possível notar que os aceleradores MBTS e DPG são aqueles em que se obtém um menor valor de torque máximo, e também aqueles que levam mais tempo para vulcanizar a composição de borracha natural. O TMTD e o ZDMC são os aceleradores em que se obtém os maiores valores de torque máximo e também os menores valores de t_{90} (tempo ótimo de vulcanização). Entretanto, os tempos de pré-vulcanização obtidos a partir desses aceleradores são muito curtos. O TBBS, apesar de alcançar um valor de torque máximo menor, e apresentar tempo de vulcanização maior que os anteriores, é aquele em que se obtém o maior tempo de pré-vulcanização dos cinco aceleradores comparados.

2.1.4.1. O papel dos aceleradores na formação das ligações cruzadas

Apesar de já se terem passados 150 anos da descoberta da vulcanização, o seu mecanismo ainda não é totalmente compreendido, fato este que pode ser atribuído à grande complexidade de reações que estão envolvidas durante a vulcanização.

A tecnologia de vulcanização baseada em um sistema enxofre/acelerador foi desenvolvida conjuntamente com o avanço das teorias químicas, e uma razoável compreensão científica começou a emergir somente a partir de 1940. No final dos anos 70 as mais importantes reações já eram compreendidas, e desde esta época tem sido aceito que a vulcanização passa por estágios conforme é mostrado na figura 2.9. Primeiramente os aceleradores de vulcanização reagem com enxofre, formando os chamados agentes sulfurantes ativos, que nada mais são do que os aceleradores acrescidos de átomos de enxofre. Os agentes sulfurantes ativos reagem com a molécula do polímero levando à formação dos precursores de ligação cruzada (PLC), que consistem de parte da molécula do acelerador pendente à cadeia do polímero.

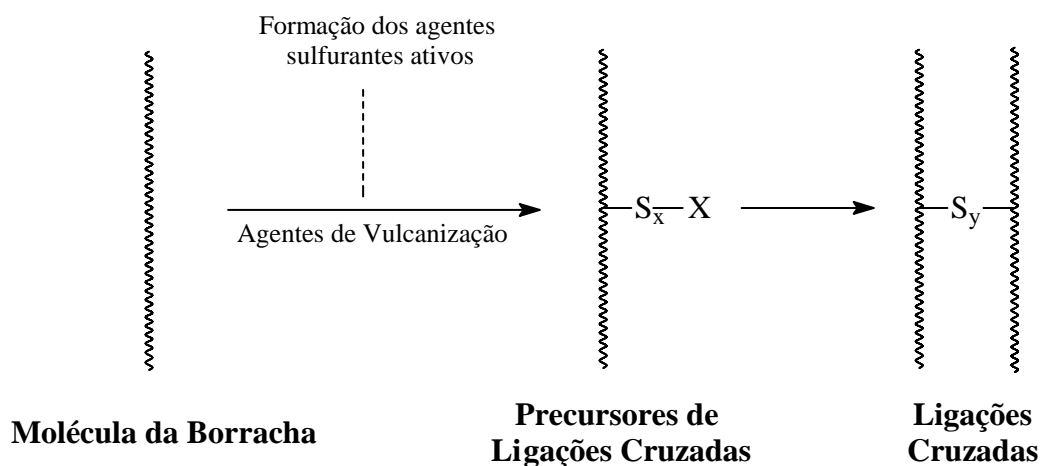


Figura 2.9: Etapas no processo de formação da ligação cruzada

A etapa seguinte consiste na formação das ligações cruzadas propriamente ditas. Esta pode ocorrer de duas maneiras: por desproporcionamento ou por substituição alílica.

Por desproporcionamento, duas moléculas dos PLCs reagem entre si para dar origem à ligação cruzada sulfídica. Por substituição alílica, uma molécula do PLC reage com uma molécula do polímero para dar origem a ligações cruzadas sulfídicas.

Uma vez que os compostos que nos propusemos sintetizar, os ditiocarbimatos, são semelhantes estruturalmente aos ditiocarbamatos, o mecanismo de ação do bis(dimetildimetildiocarbamato) de zinco (ZDMC) será apresentado a seguir.

2.1.5. Mecanismos reacionais de vulcanização para o ZDMC

Como dito no item anterior, a primeira etapa para a formação da ligação cruzada sulfídica, quando se utiliza o ZDMC, passa pela formação dos agentes sulfurantes ativos, conforme mostrado na figura 2.10.

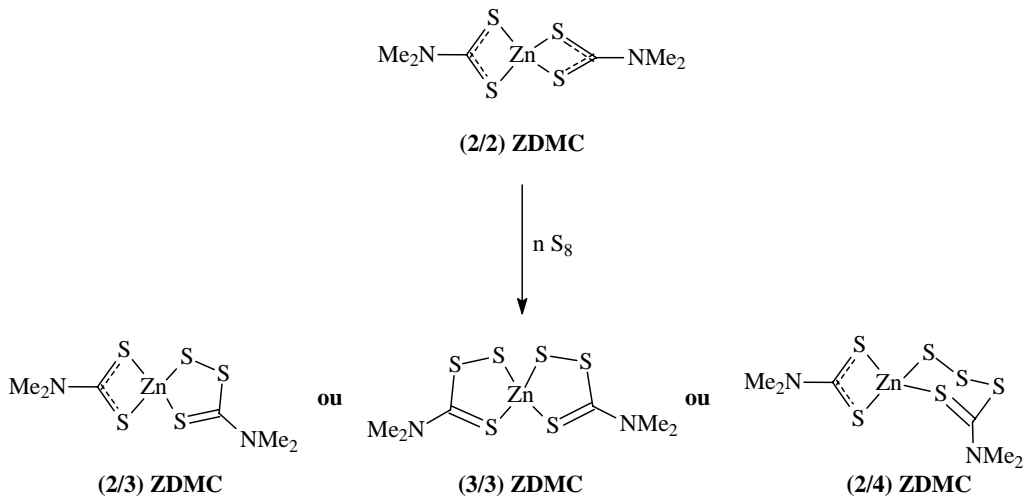


Figura 2.10: Agentes sulfurados ativos formados a partir do ZDMC (NIEUWENHUIZEN, 1997)

A inserção dos átomos de enxofre para a formação dos agentes sulfurantes ativos deve ocorrer como mostrado na figura 2.11.

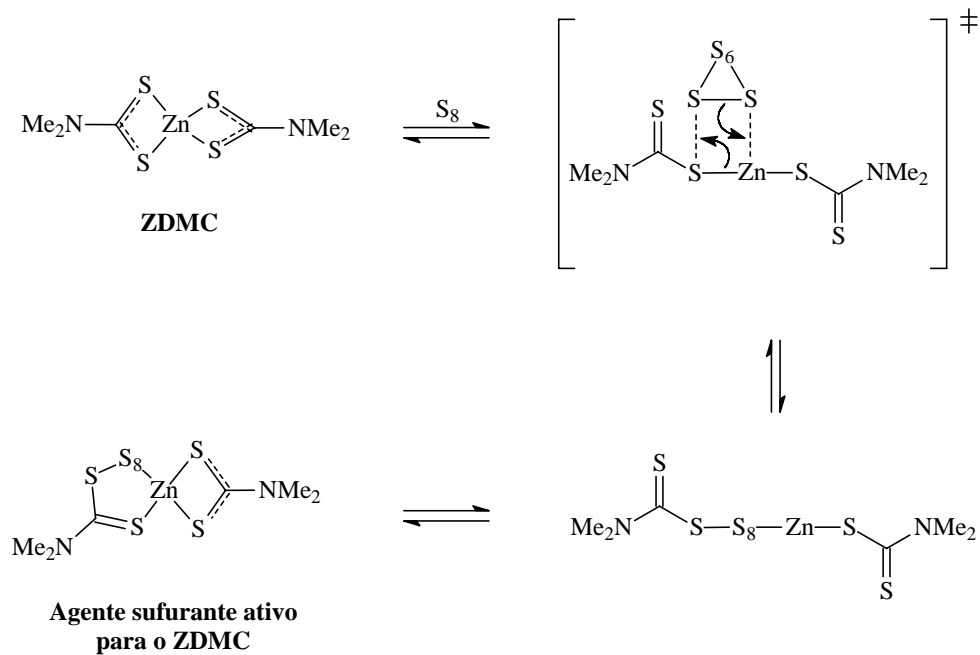


Figura 2.11: Inserção do enxofre ao ZDMC para formação do agente sulfurante ativo correspondente

Apesar de ter sido mostrada, na figura 2.11, a inserção de oito átomos de enxofre ao ZDMC, podem ser adicionados números menores de átomos de enxofre durante a formação do agente sulfurante ativo. A literatura reporta que

o mais comum de ocorrer é a inserção de um ou dois átomos de enxofre em cada anel quelato, como mostrado na figura 2.10. Isto porque a inserção de um número maior de átomos de enxofre deve produzir anéis bastante lábeis o que torna difícil a identificação destes compostos. No entanto, a priori, não há nenhuma razão para que estes compostos não possam ser formados (NIEUWENHUIZEN, 1997).

Tendo sido formado o agente sulfurante ativo, a partir de então, duas são as vias apontadas para o mecanismo reacional de vulcanização com o ZDMC. Uma passa pela formação dos precursores de ligação cruzada e outra pela formação de pertióis.

2.1.5.1. Mecanismo via formação do precursor de ligação cruzada

A reação do agente sulfurante ativo com a borracha leva a um estado de transição, que por sua vez dá origem ao precursor de ligação cruzada (PLC) (Figura 2.12) (NIEUWENHUIZEN, 1999).

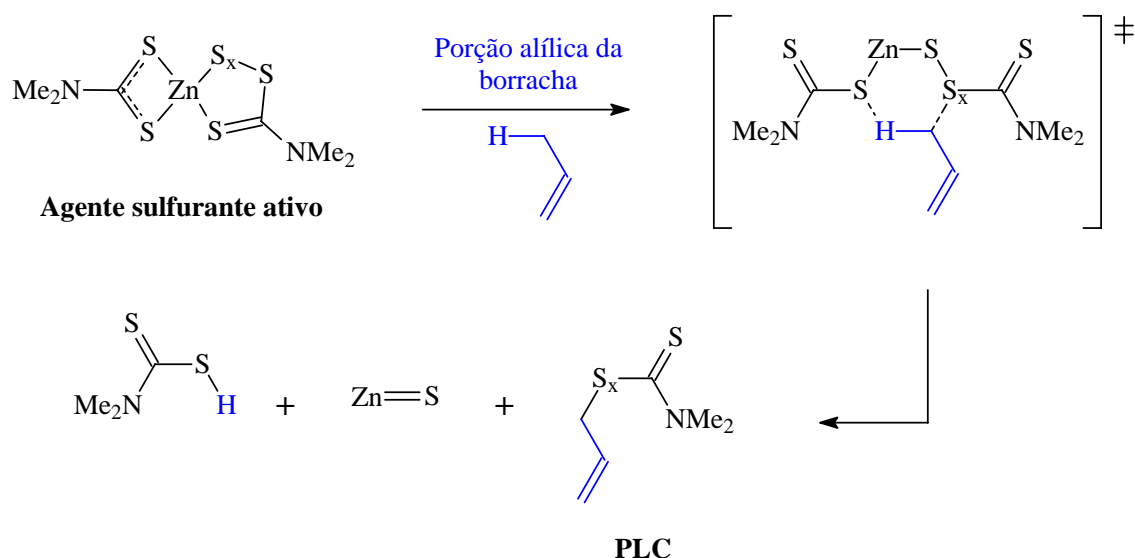


Figura 2.12: Formação do PLC (precursor de ligação cruzada)

Tendo sido formado o PLC, a etapa seguinte será a formação da ligação cruzada, que como dito, ocorrerá por desproporcionamento ou por substituição alílica, conforme ilustrado na figura 2.13.

É possível notar na figura 2.13, que a formação da ligação cruzada por desproporcionamento leva à formação do dissulfeto de tetrametiluram (TMTD), que também é um acelerador, enquanto que por substituição alílica é gerado o ácido ditiocarbâmico.

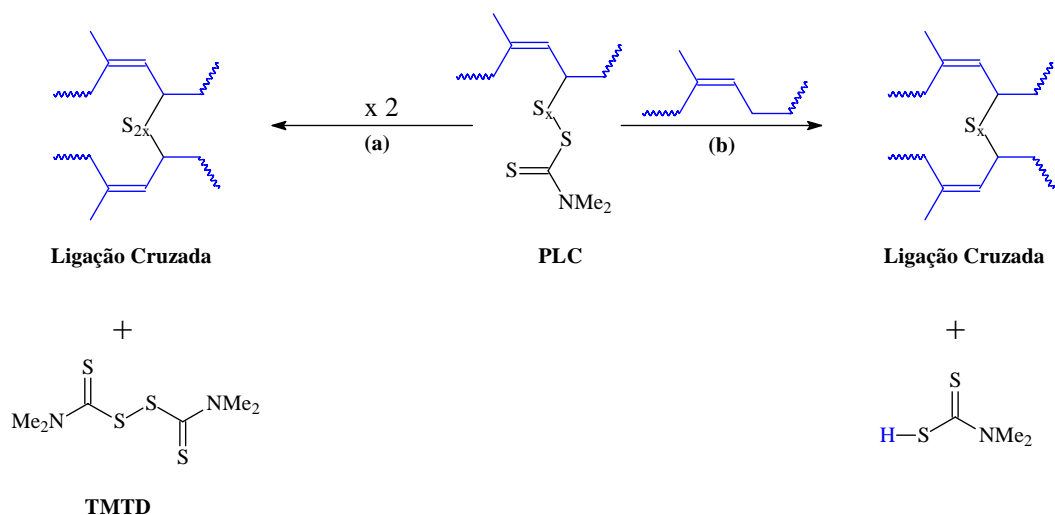


Figura 2.13: Formação das ligações cruzadas sulfídicas; (a)desproporcionamento; (b) substituição alílica

2.1.5.2. Mecanismo via formação de pertiol

O mecanismo de formação de ligação cruzada via pertiol ocorre através da reação do agente sulfurante ativo com a porção alílica da borracha, passando por um estado de transição que irá gerar um complexo com o zinco penta-coordenado, que por dissociação levará à formação do ZDMC e do pertiol (Figura 2.14).

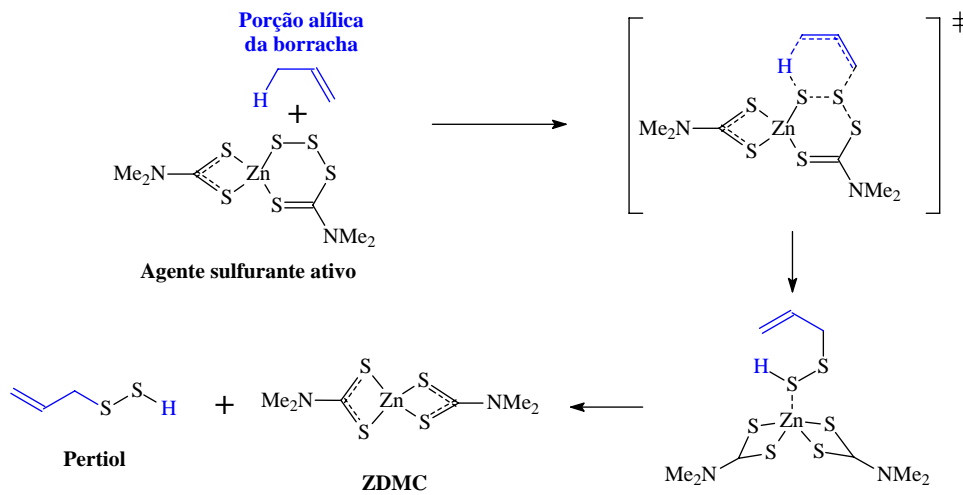


Figura 2.14: Mecanismo de formação do pertioli

Os pertióis reagem entre si para dar origem à ligação cruzada sulfídica e H₂S, como mostrado na figura 2.15 (NIEUWENHUIZEN, 1999).

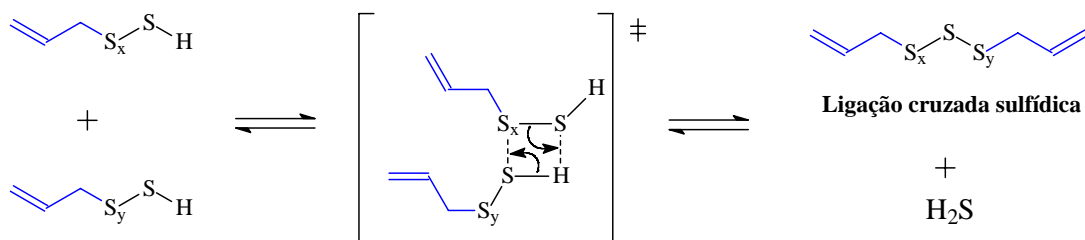


Figura 2.15: Formação da ligação cruzada sulfídica a partir do pertioli

2.1.6. O risco à saúde oferecido pelos aceleradores

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 elastômero, o uso destes compostos pode ser nocivo à saúde, principalmente aqueles derivados de amins secundárias. Isto porque esses aceleradores podem sofrer decomposição resultando na formação de amins secundárias. As amins podem reagir com os chamados “agentes nitrosantes” (Figura 2.16), que são geralmente óxidos de nitrogênio, presentes no ar ou na

composição do elastômero, gerando as *N*-nitrosaminas, conhecidas pelo seu potencial carcinogênico, mesmo em baixíssimas concentrações (INCAVO, 2006; RECHE, 2002).

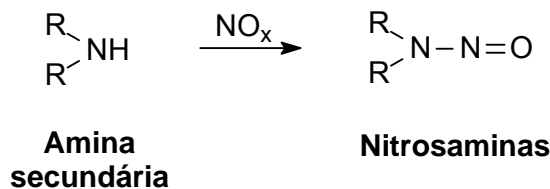


Figura 2.16: Formação de nitrosaminas a partir de aminas secundárias

Aminas primárias podem gerar nitrosaminas, mas estas são muito instáveis e se decompõem rapidamente. Aminas terciárias não formam nitrosaminas (CAREY, 2000).

De fato, aminas primárias reagem com ácido nitroso, formando sais de diazônio que são muito instáveis e se decompõem rapidamente liberando nitrogênio gasoso. As aminas secundárias ao reagirem com ácido nitroso geram nitrosaminas estáveis, enquanto as aminas terciárias, normalmente se dissolvem no ácido formando sais de amônio (MARCH, 1992).

Infelizmente, a maioria das famílias de aceleradores incorporados às composições de borracha são derivadas de aminas secundárias e por isso, potenciais geradoras de *N*-nitrosaminas. Estas famílias incluem os ditiocarbamatos, sulfenamidas e tiurans (ROBACCHEMICALS).

O uso de chupetas, bicos de mamadeira e outros materiais elastoméricos preparados com o uso desses aceleradores pode apresentar risco à saúde dos seus usuários, uma vez que a saliva, quando em contato com estes materiais, pode deles extrair *N*-nitrosaminas. Daka e colaboradores (1996) identificaram *N*-nitrosaminas em vários elásticos usados em aparelhos ortodônticos no Canadá, e simularam em laboratório a extração desses compostos pela saliva. Foi observado que todas as seis marcas testadas apresentavam altas concentrações de *N*-nitrosaminas, apresentando valores de 5 a 14 vezes maiores que os índices permitidos para estes compostos naquele país (DAKA, 1996).

Complexos de zinco com ditiocarbamatos são extensivamente usados na vulcanização do látex e também da borracha devido às excelentes propriedades alcançadas pelos vulcanizados. Travas e colaboradores (1995), em estudos realizados com borracha natural vulcanizada com diferentes aceleradores, relataram que o elastômero vulcanizado com o ZDEC, bis(dietilditiocarbamato)zinco(II), continha as maiores concentrações de *N*-nitrosaminas. Esses pesquisadores propuseram a substituição do ZDEC por uma mistura de ZMBT/DPG (mercaptobenzotiazol de zinco/difenilguanidina), uma vez que o vulcanizado assim obtido apresentava propriedades muito semelhantes às obtidas com o ZDEC, sem no entanto, originar grandes concentrações de *N*-nitrosaminas (TRAVAS-SEJDIC, 1996).

Diante dos riscos apresentados à saúde pelo uso de aceleradores na vulcanização da borracha, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) adotou a resolução número 123 de 19 de junho de 2001, estabelecendo que os aceleradores não devem exceder a 1,5% em massa do elastômero.

Espera-se que os complexos com ditiocarbimatos descritos neste trabalho sejam úteis na vulcanização da borracha sem, no entanto, gerar *N*-nitrosaminas, uma vez que são derivados de sulfonamidas primárias.

2.2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.2.1. Materiais

- Elastômero, borracha natural (NR) – Origem: Sociedade MICHELIN de Participações, Indústria e Comércio Ltda. Mooney 75 MML (1+4) 100°C.
- Estearina dupla granulada P.A. – Origem: Cia. Estearina Paranaense.
- Aminox pastilhas (antioxidante – produto da reação, a baixa temperatura, entre difenilamina e acetona) P.A. Origem: Crompton Ltda Especificações: Lote n° AO57OI2.
- Negro de Fumo CABOT SP 4000 P.A. Origem: Cabot Brasil Ind. e Comércio Ltda. 2001/428
- Enxofre super ventilado Mesh 100 P.A. – Origem: Intercuf Ltda.
- Óxido de zinco P.A. – Origem: Uniroyal
- Heptano P.A. – Origem: Tedia Brazil, produtos para laboratórios Ltda. Especificações: 96%, lote 012025R, Origem USA.
- Álcool etílico absoluto P.A. – Origem: Vetec Química Fina Ltda.

2.2.2. Equipamentos

- Misturador de rolos Berstorff
- Reômetro de disco oscilatório modelo Tecnologia Industrial – TI-100
- Prensa hidráulica CARVER modelo MA 098

- Máquina Universal de Ensaio Instron, modelo 1101; célula de carga de 1kN – Instron Corporation, Boston, Massachusetts, USA
- Durômetro Shore, tipo A2
- Paquímetro Mitutoyo, com sensibilidade de 0,05 mm
- Micrômetro Peacock Upright Dial Gauge L-468, com sensibilidade de 0,01 mm.
- Balança Analítica AG-200 Gehaka Ind. Com. Eletro-Eletrônica, sensibilidade 0,0001 g

2.2.3. Métodos

2.2.3.1. Preparação das misturas

As composições de borracha natural foram preparadas em misturador de rolos, com razão de fricção de 1:1,25 e velocidade dos rolos 24/30 rpm, segundo as normas ASTM D 3184-80, para as composições sem negro de fumo, e ASTM D 3192-85 para as composições com negro de fumo. As misturas foram realizadas a temperatura ambiente, com duração de aproximadamente 10 minutos para as composições sem carga e 15 minutos para as composições com carga.

As composições foram preparadas segundo a formulação apresentada na tabela 2.1. 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 no preparo das composições de borracha natural

Ingrediente	Teor (phr)
Borracha Natural	100
Óxido de zinco	3,5
Negro de Fumo	0 ou 20,0
Estearina	2,5
Aminox	2,0
Acelerador	0,8 ou 1,2
Enxofre	2,5

Durante a mistura, a borracha natural crua foi deixada mastigar no rolo por cerca de 3 minutos. Após este período adicionou-se a estearina seguida de uma mistura de óxido de zinco, aminox, acelerador e enxofre. Nas composições com negro de fumo, este componente foi adicionado por último. A adição dos componentes e a retirada da borracha do misturador foi sempre feita respeitando-se o critério da boa homogeneidade da mistura e não o tempo de adição de cada componente, resultando assim num tempo de mistura de aproximadamente 10 minutos para as composições sem carga e 15 minutos para as composições com carga.

A figura 2.17 mostra o processo de mastigação e adição dos componentes à borracha natural.

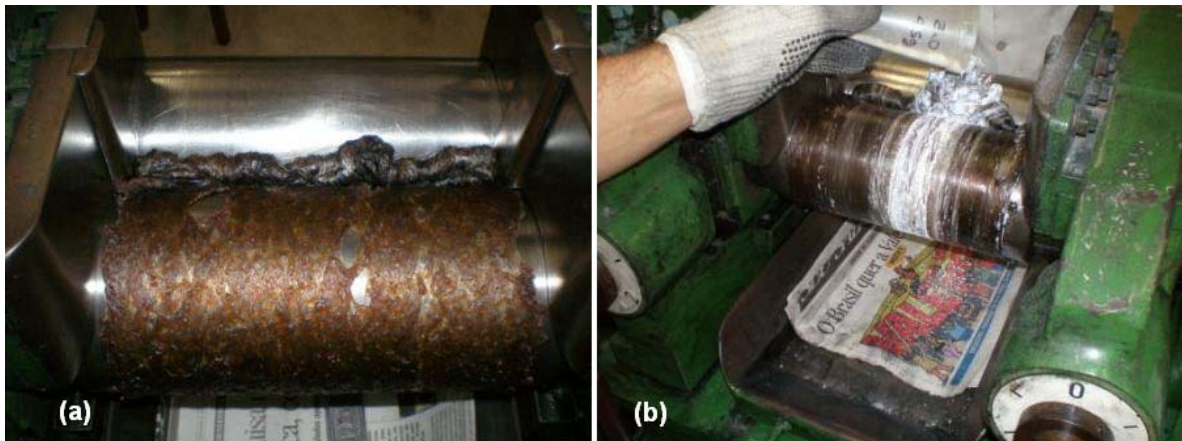


Figura 2.17: Processamento e mistura da borracha natural: (a) processo de mastigação; (b) adição dos componentes a borracha

2.2.3.2. Determinação dos dados reométricos

As propriedades reométricas foram determinadas segundo a norma ASTM D 2084-81, em Reômetro de disco oscilatório a 150°C, com arco de oscilação 1°. Os parâmetros obtidos foram:

M_L – toque 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.

Os parâmetros mencionados anteriormente são todos obtidos diretamente da curva reométrica. A partir desses resultados também é possível obter outros parâmetros como o índice de velocidade de cura (CRI).

2.2.3.3. Obtenção dos corpos de prova

Para a obtenção dos corpos de prova específicos a cada ensaio, as amostras foram submetidas ao processo de moldagem por compressão em prensa à temperatura de 150°C, sob pressão de 20 toneladas, no tempo ótimo de cura (t_{90}) determinado pela análise reométrica.

Os corpos de prova foram cortados, obtendo-se cinco corpos de prova para ensaios de tração e cinco para ensaios de rasgamento, todos no modelo C.

2.2.3.4. Dureza

A dureza das amostras foi determinada em durômetro Shore A, de acordo com a norma utilizada para a determinação da dureza de amostras flexíveis (ASTM D 2240, 1986). Para cada corpo de prova, foram feitas 5 medidas em pontos aleatórios, sendo que a dureza do corpo de prova foi determinada pela mediana dos 5 valores obtidos. A dureza da composição foi expressa pela mediana dos valores obtidos para cada um dos cinco corpos de prova.

2.2.3.5. Resistência à tração e alongamento na ruptura

Os ensaios de resistência à tração e alongamento na ruptura foram realizados em uma Máquina Universal de Ensaio Instron, com célula de carga de 1kN de acordo com a norma ASTM D 412. A velocidade de separação das garras foi de 50 cm/min, a velocidade de registro de 5 cm/min, e a faixa de carga utilizada de 50 kg. Os corpos de prova foram preparados 24 horas antes de serem testados e as propriedades mecânicas medidas ao longo da direção do fluxo da mistura. As dimensões dos corpos de prova foram medidas com o auxílio de um paquímetro e um micrômetro. Os corpos de prova cunhados apresentavam largura, espessura e comprimento entre as marcas do pescoço de aproximadamente 6,0 mm, 2,0 mm e 25,4 mm, respectivamente.

O resultado dos ensaios foi expresso como a mediana de cinco corpos de prova testados para cada composição.

A figura 2.18 mostra os corpos de prova para ensaios de tração.

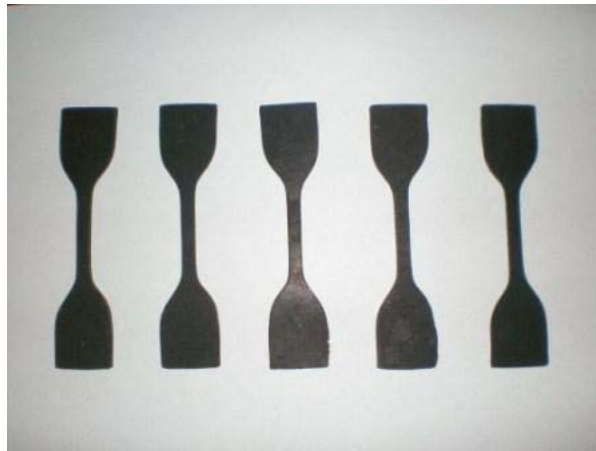


Figura 2.18: Corpos de prova para ensaios de resistência à tração

2.2.3.6. Resistência ao rasgamento

Os ensaios de resistência ao rasgamento foram realizados de acordo com a norma ASTM D 624, utilizando corpos de prova modelo C (Figura 2.19). O equipamento utilizado para este ensaio foi o mesmo adotado para a determinação da resistência à tração, nas mesmas condições de operação.

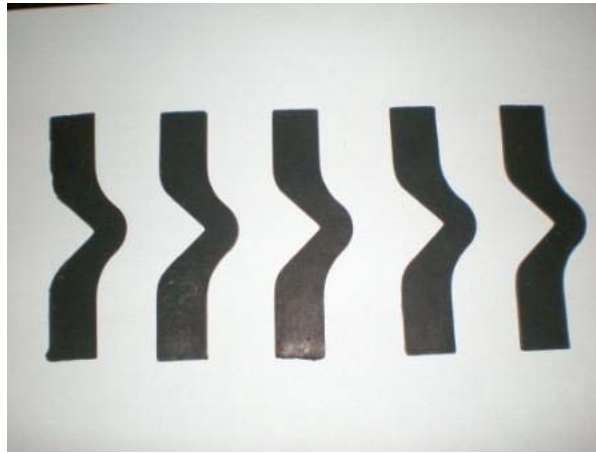


Figura 2.19: Corpos de prova para ensaios de resistência ao rasgamento

As espessuras dos corpos de prova foram medidas com o auxílio de um micrômetro e estas apresentaram valores em torno de 2 mm. Os corpos de prova foram condicionados 24 horas antes de serem testados e as propriedades mecânicas medidas ao longo da direção do fluxo da mistura. Os resultados dos ensaios foram expressos como a mediana dos valores obtidos a partir dos cinco corpos de prova testados para cada composição.

2.2.3.7. Densidade relativa

A densidade das misturas vulcanizadas foi obtida segundo a norma ASTM D 297-81. Este método consiste em determinar o peso da amostra vulcanizada no ar e no álcool etílico. Para tanto foi utilizado um equipamento para medida de densidade adaptado à balança analítica. O valor da densidade é obtido aplicando-se os dados à equação 1.

$$\rho = \frac{\rho_{\text{etanol}} \cdot m_a}{m_a - m_b} \quad \text{Equação 1}$$

Onde:

ρ = densidade da amostra (g/cm^3)

ρ_{etanol} = densidade do etanol na temperatura de análise (g/cm^3)

m_a = massa da amostra no ar

m_b = massa da amostra no etanol

A análise foi feita em triplicata e o valor da densidade expresso pela média dos três valores obtidos.

2.2.3.8. Densidade de ligação cruzada

Os cálculos de densidade de ligação cruzada ou grau de reticulação foram realizados segundo a equação de Flory-Rehner (equação 2)

$$n = - \frac{[\ln(1 - V_r) + V_r + \chi \cdot V_r^2]}{[V_0(V_0^{1/3} - V_r/2)]} \quad \text{Equação 2}$$

Onde:

n = número de cadeias que participam do retículo (mol/cm^3)

χ = parâmetro de interação polímero/solvente

V_0 = volume molar do solvente ($\text{cm}^3/\text{g} \cdot \text{mol}$)

M_1 = massa da amostra antes do inchamento (g)

M_2 = massa da amostra após o inchamento (g)

M_3 = massa da amostra seca após o inchamento (g)

V_1 = volume do solvente retido = $(M_2 - M_3)/\rho_1$

ρ_1 = densidade do solvente

V_2 = volume da amostra usada

ρ_2 = densidade da amostra

V_3 = volume de carga da amostra = peso da carga na amostra/densidade da carga

V_4 = volume de borracha pura = $V_2 - V_3$

V_5 = volume da borracha inchada = $V_4 + V_1$

V_r = fração de volume de borracha inchada = V_4/V_5

Tal equação é baseada no inchamento dos materiais imersos em solventes orgânicos. Para tanto, corpos de prova de 20 x 20 mm (amostras das composições de borracha natural) previamente pesados foram imersos em heptano até que esses atingissem o equilíbrio, ou seja, apresentassem massa constante. O equilíbrio para as amostras de borracha natural foi atingido após 7 dias. Durante este período as amostras permaneceram em ambiente escuro, a temperatura ambiente. Os experimentos foram realizados em triplicata e os valores de densidade de ligação cruzada foram expressos pela média dos três valores obtidos.

2.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.3.1. Propriedades reométricas

Este item tem o objetivo de discutir a atividade dos complexos sintetizados como aceleradores na vulcanização da borracha natural e mostrar sua influência sobre as propriedades reométricas dessas composições. Além dos complexos, foram também preparadas composições com os sais de ditiocarbimatos K_2A e K_2B , e a atividade desses sais também encontra-se discutida nesse item.

Os parâmetros reométricos das composições de borracha natural foram analisados em função da variação no tipo e teor de acelerador (complexos) e na variação no teor de carga incorporada, negro de fumo. Os valores dos parâmetros reométricos encontrados para as composições feitas a partir dos novos aceleradores foram então comparados com aqueles encontrados na literatura (MARIANO, 2007) quando se utilizam aceleradores comerciais (CBS, MBTS e TMTD).

Para efeito de comparação, as formulações utilizadas nesse trabalho foram idênticas àquelas utilizadas por Mariano (2007) e encontram-se descritas no capítulo 2, item 2.2.3.1 desta dissertação.

Os valores dos parâmetros reométricos encontrados para as formulações de borracha natural com os novos aceleradores e também com os aceleradores comerciais na proporção de 0,8 phr encontram-se na tabela 2.2.

Tabela 2.2: Dados reométricos a 150°C das composições de borracha natural com 0,8 phr de acelerador.

Acelerador	Carga (phr)	M _L (dN.m)	M _H (dN.m)	ΔM (dN.m)	ts ₁ (min)	t ₉₀ (min)	CRI (min ⁻¹)
K ₂ A	0	3,73	10,61	6,89	4,2	39,0	2,9
	20	-	-	-	-	-	-
K ₂ B	0	1,81	14,56	12,76	4,8	58,2	1,9
	20	-	-	-	-	-	-
ZnA	0	2,48	21,68	19,19	3,0	41,4	2,6
	20	2,14	27,55	25,40	1,8	27,0	4,0
NiA	0	1,35	21,00	19,64	6,0	46,2	2,5
	20	2,60	25,74	23,14	4,8	38,4	3,0
ZnB	0	1,81	18,97	17,16	4,2	43,2	2,6
	20	2,03	22,80	20,77	3,6	33,6	3,3
NiB	0	2,14	20,09	17,95	7,2	49,8	2,3
	20	1,81	25,18	23,37	5,4	40,2	2,9
ZnC	0	1,47	19,64	18,18	3,6	40,2	2,7
	20	2,26	25,97	23,71	2,4	30,0	3,6
NiC	0	1,69	21,22	19,53	3,0	38,4	2,8
	20	2,94	26,87	23,93	2,4	30,0	3,6
ZnD	0	1,47	21,11	19,64	3,0	35,4	3,1
	20	3,16	28,45	25,29	1,8	25,8	4,2
NiD	0	2,03	20,66	18,63	3,6	42,6	2,6
	20	3,61	27,21	23,59	2,4	30,0	3,6
CBS*	0	2,82	25,51	22,69	6,0	11,7	17,6
	20	4,29	30,59	26,3	5,4	11,4	16,7
MBTS*	0	3,39	21,34	17,95	4,8	12,0	13,9
	20	6,10	26,41	20,31	3,6	12,0	11,9
TMTD*	0	3,05	25,51	22,46	2,4	4,8	41,7
	20	5,30	29,13	23,83	2,2	4,4	46,1

M_L = torque mínimo, M_H = torque máximo, ΔM = M_H - M_L, ts₁ = tempo de pré vulcanização ou *scorch*, t₉₀ = tempo ótimo de cura, CRI = índice de velocidade de cura, * dados obtidos por Mariano (2007)

A processabilidade das composições não vulcanizadas está diretamente relacionada à sua viscosidade, parâmetro este que pode ser verificado pelos valores de torque mínimo (M_L) (MARIANO, 2007). Pode-se observar, pela análise da tabela 2.2, que todas as composições realizadas com a adição dos complexos como aceleradores, tanto as composições com carga, como as sem carga, apresentaram valores de torque mínimo (M_L) mais baixos do que aqueles encontrados por MARIANO quando realizadas com os aceleradores comerciais CBS, MBTS e TMTD. Isto confere uma maior facilidade de

processamento às composições feitas a partir dos complexos do que aquelas obtidas a partir dos aceleradores comerciais. Entretanto, para o ditiocarbimato de potássio K_2A , pode-se observar um valor de torque mínimo mais alto do que aqueles encontrados para os aceleradores comerciais, o que denota uma maior dificuldade no processamento da composição feita a partir desse acelerador e uma conseqüente desvantagem no seu uso.

Ainda com respeito aos valores de torque mínimo, segundo Mariano (2007), a adição de negro de fumo deve levar a um aumento nos valores desse parâmetro, o que está relacionado com o caráter reforçante desta carga. Contudo, pela análise da tabela 2.2, é possível notar que para o ZnA e o NiB há uma diminuição nos valores de torque mínimo quando o negro de fumo é adicionado.

O parâmetro torque máximo (M_H) está diretamente associado à quantidade de ligações cruzadas formadas e conseqüentemente à rigidez da amostra vulcanizada (ZINE, 2005). Ao serem verificados os valores de torque máximo tanto para as composições tipo goma pura, quanto naquelas com negro de fumo, é possível notar que os valores obtidos para os torques máximos estão comparáveis ou ligeiramente menores do que aqueles obtidos para as composições com MBTS. Contudo, os valores de M_H obtidos para as composições com os novos aceleradores são menores do que aqueles obtidos para o CBS e para o TMTD, sendo que o ZnD é aquele que apresenta os melhores valores de M_H quando comparado aos aceleradores de referência. É possível notar ainda que as composições obtidas com o uso dos ditiocarbimatos de potássio, K_2A e K_2B , possuem valores de torque máximo extremamente baixos, o que indica uma baixa quantidade de ligações cruzadas formadas.

Os valores observados para o torque máximo, assim como os de torque mínimo, apresentaram um acréscimo nas composições com negro de fumo quando comparadas àquelas de goma pura. Isto, assim como para os valores de torque mínimo, pode ser explicado pelo caráter reforçante do negro de fumo quando presente na matriz polimérica.

Quando se faz a escolha dos aditivos que compõem a formulação da borracha, procuram-se aqueles que promovam uma vulcanização de forma rápida. Entretanto, o início da formação das ligações cruzadas não deve

ocorrer precocemente, como por exemplo, durante o processo de mistura. Assim, devem ser obtidos tempos de pré-vulcanização (t_{s1}) adequados às necessidades de manipulação do material (ZINE, 2005). Nota-se, pela análise da tabela 2.2 que todos os complexos testados apresentaram valores de tempo de pré-vulcanização melhores do que aqueles obtidos para o TMTD, que é um acelerador caracterizado por apresentar dificuldades de processamento devido aos seus baixos valores de t_{s1} . Os valores de t_{s1} obtidos com o uso do NiA e NiB foram tão bons quanto os dos aceleradores comerciais sendo o do NiB melhor até que o do CBS. Os valores de tempo de pré-vulcanização encontrados para o K₂A e para o K₂B também são comparáveis aos obtidos para os aceleradores comerciais.

Ao serem analisados os tempos ótimos de cura (t_{90}) para os complexos sintetizados (Tabela 2.2), observa-se que estes proporcionam tempos de vulcanização maiores do que aqueles obtidos por Mariano (2007) para os aceleradores CBS, MBTS e TMTD. Esses resultados, juntamente com os valores do índice de velocidade de cura (CRI), mostram que, nas condições utilizadas, os novos aceleradores são bastante lentos, ou seja, levam muito tempo para vulcanizar as composições de borracha natural. É possível notar, ainda, que a presença de negro de fumo leva a uma diminuição nos valores de t_{90} para todas as composições. Isso pode estar relacionado ao pH da superfície do negro de fumo. Meios ácidos tendem a retardar a cura, enquanto que meios neutros ou básicos tendem a acelerar esse processo (FRISSEL, 1964). Segundo Medalia (1994), 95% do total de negro de fumo produzido no mundo é do tipo fornalha, que se caracteriza por uma superfície neutra ou alcalina, explicando assim os menores tempos de vulcanização obtidos pelas composições com negro de fumo (MEDALIA, 1994).

A tabela 2.3 apresenta os dados reométricos das composições de borracha natural vulcanizadas com 1,2 phr de acelerador, tanto para as do tipo goma pura, como aquelas com negro de fumo, vulcanizadas a 150°C.

Ao se analisar a tabela 18 observa-se, para todos os parâmetros listados, um comportamento muito parecido àquele observado para as composições com 0,8 phr de acelerador, mostrado na tabela 17.

Assim como nas composições com 0,8 phr de acelerador, é possível constatar para as composições com 1,2 phr, que os valores de torque mínimo

encontrados são em geral mais baixos do que aqueles encontrados para os aceleradores de referência, o que confere uma melhor processabilidade às composições vulcanizadas com os novos aceleradores.

Tabela 2.3: Dados reométricos a 150°C das composições de borracha natural com 1,2 phr de acelerador.

Acelerador	Carga (phr)	M _L (dN.m)	M _H (dN.m)	ΔM (dN.m)	ts ₁ (min)	t ₉₀ (min)	CRI (min ⁻¹)
ZnA	0	1,69	22,35	20,66	2,4	29,4	3,7
	20	2,71	28,90	26,19	1,8	22,2	4,9
NiA	0	2,03	21,56	19,53	6,0	44,4	2,6
	20	2,94	28,11	25,18	4,2	32,4	3,5
ZnB	0	2,26	19,08	16,82	3,6	40,2	2,7
	20	2,82	25,63	22,80	3,0	30,0	3,7
NiB	0	2,60	21,90	19,30	6,0	46,2	2,5
	20	2,14	26,76	24,61	5,4	36,0	3,3
ZnC	0	1,13	21,56	20,43	3,0	33,0	3,3
	20	1,47	26,76	25,29	2,4	24,0	4,6
NiC	0	1,47	20,89	19,42	3,0	34,2	3,2
	20	2,94	29,01	26,08	2,4	25,2	4,4
ZnD	0	3,39	23,82	20,43	1,8	28,8	3,7
	20	4,52	30,03	25,51	1,8	20,4	5,4
NiD	0	3,39	22,80	19,42	3,0	36,6	3,0
	20	4,40	27,77	23,37	1,8	25,8	4,2
CBS*	0	2,94	27,10	24,16	4,6	8,7	24,4
	20	6,21	34,00	27,79	4,4	8,3	25,8
MBTS*	0	0,79	23,10	22,31	4,0	8,2	24,0
	20	6,32	27,50	21,18	3,3	10,2	14,5
TMTD*	0	4,63	27,50	22,87	1,5	3,6	48,3
	20	6,55	34,40	27,85	1,9	3,8	52,4

M_L = torque mínimo, M_H = torque máximo, ΔM = M_H - M_L, ts₁ = tempo de pré vulcanização ou *scorch*, t₉₀ = tempo ótimo de cura, CRI = índice de velocidade de cura, dados obtidos por MARIANO, 2007

Quanto aos valores de torque máximo (M_H), nas composições de goma pura, com 1,2 phr de acelerador, os complexos testados apresentaram valores mais baixos do que aqueles encontrados para os aceleradores de referência, exceto o ZnD, que apresentou um valor de torque máximo ligeiramente maior do que o encontrado para o MBTS, no entanto, ainda menor do que aqueles encontrados para os outros dois aceleradores, CBS e o TMTD.

Resultados similares para o torque máximo foram observados para as composições com negro de fumo e 1,2 phr de acelerador. De forma geral, os valores encontrados para as composições com os novos aceleradores foram

menores do que os obtidos pelos aceleradores comerciais nas mesmas condições. No entanto, os valores de M_H encontrados para NiC, ZnD e NiD foram ligeiramente maiores do que os obtidos para as composições com MBTS e menores do que aqueles obtidos para o TMTD e para o CBS.

Com respeito ao tempo de pré-vulcanização (ts_1), as composições com 1,2 phr dos novos aceleradores apresentaram valores ligeiramente maiores quando comparados ao TMTD, acelerador caracterizado por apresentar um curto tempo de pré-vulcanização. No entanto, se comparados com o MBTS e com o CBS, os complexos testados, apresentaram no geral, valores consideravelmente menores do que aqueles encontrados por Mariano (2007). Uma ressalva precisa ser feita, uma vez que os aceleradores NiA e NiB apresentaram valores de ts_1 melhores do que aqueles encontrados para todos os aceleradores comerciais comparados.

Os valores de tempo ótimo de cura (t_{90}) e índice de velocidade de cura (CRI) para as composições de borracha natural utilizando 1,2 phr de acelerador, assim como naqueles apresentados na tabela 2.2, mostraram que os complexos testados são aceleradores mais lentos do que os comerciais usados para comparação.

Ao serem comparados os dados das tabelas 2.2 e 2.3, observa-se que o aumento no teor de acelerador leva a um aumento no valor de M_H , o que já era esperado, uma vez que uma maior quantidade de acelerador leva a um aumento na quantidade de ligações cruzadas formadas, provocando assim um aumento na rigidez da composição. O aumento no teor de acelerador provoca também uma diminuição nos valores de ts_1 , o que configura um menor tempo disponível para o processamento dessas composições. Além disso, observa-se também uma diminuição nos tempos ótimos de vulcanização, obtidos nas composições com 1,2 phr de acelerador em relação àquelas com 0,8 phr.

2.3.1.1 Comparação da atividade dos novos aceleradores

Ao se compararem as atividades dos novos aceleradores, três fatores precisam ser levados em conta:

- (a) A quantidade em mols de acelerador adicionado à borracha;
- (b) O efeito do centro metálico;
- (c) O efeito da estrutura do ligante.

A quantidade em mols de acelerador adicionada à borracha deve exercer influência sobre os resultados de tempo ótimo de vulcanização obtidos por esses compostos, uma vez que os complexos sintetizados possuem massas moleculares diferentes e foram adicionados numa mesma proporção em massa e não em mols à borracha. Segundo a literatura, para borrachas sólidas, a razão enxofre/acelerador produz estruturas sulfídicas dependentes da concentração molar dos agentes de cura (SIRQUEIRA, 2005). Assim, a tabela 2.4 mostra a quantidade em mols de acelerador adicionado às composições de borracha natural.

Tabela 2.4: Quantidade em mol de acelerador adicionado às composições de borracha natural

Acelerador	Quantidade de acelerador 10^{-3} mol	
	0,8 phr	1,2 phr
ZnA	0,74	1,11
NiA	0,74	1,12
ZnB	0,72	1,08
NiB	0,73	1,09
ZnC	0,69	1,02
NiC	0,69	1,03
ZnD	0,63	0,94
NiD	0,63	0,94
CBS	3,03	4,54
MBTS	2,41	3,61
TMTD	3,33	4,99

Pode-se perceber, através da análise da tabela 2.4, que a comparação da atividade entre complexos com diferentes metais e mesmos ligantes não ficou prejudicada, pois as percentagens em massa e a quantidade em mol são praticamente equivalentes. Entretanto, quando se faz a comparação dos complexos que contêm ligantes diferentes, deve-se levar em conta a quantidade em mol de acelerador adicionado à borracha, uma vez que estas correspondem a valores diferentes, principalmente se forem comparados os

complexos com o ligante D, com aqueles de menor tamanho, como os que contêm o ligante A. É importante observar ainda que os aceleradores comerciais, por possuírem uma massa molecular muito menor do que os complexos sintetizados, foram adicionados em quantidades até quase cinco vezes maiores do que os complexos. Isso explica, em parte, os melhores resultados obtidos pelos aceleradores comerciais.

Como relatado nos itens 2.1.4.1 e 2.1.5 deste capítulo, o mecanismo de ação dos complexos de zinco com ditiocarbamatos passam pela formação de agentes sulfurantes ativos, que se originam através da inserção de átomos de enxofre à ligação enxofre-zinco. A adição desses átomos de enxofre se processará pela quebra da ligação metal-enxofre e a formação de ligações enxofre-enxofre e enxofre-zinco. Como já dito no capítulo 1 desta dissertação, o níquel apresenta um maior caráter ácido do que o zinco. Desta forma, as ligações metal-enxofre nos complexos de níquel são mais curtas e mais fortes do que nos complexos de zinco, o que deve resultar numa maior dificuldade de formação dos agentes sulfurantes nos primeiros do que nos últimos. Assim, é de se esperar que os complexos de zinco tenham uma maior atividade, ou seja, obtenham tempos ótimos de vulcanização (t_{90}) mais curtos que os de níquel (Tabelas 2.2 e 2.3). A comparação direta dos resultados obtidos para os complexos de zinco e de níquel com os mesmos ligantes é válida, pois tanto as percentagens em massa quanto as quantidades em mol adicionadas foram semelhantes (Tabela 2.4).

Foram sintetizados complexos com quatro ligantes diferentes, em que se variou o tamanho da cadeia alifática ligada ao grupo ditiocarbimato. Dessa forma, o efeito da estrutura do ligante sobre a atividade dos complexos deve ser regido por dois fatores antagônicos: a solubilidade e a mobilidade dos complexos na matriz polimérica.

A borracha natural, devido a sua estrutura química, é dita bastante apolar. Assim, a polaridade dos compostos adicionados à borracha deve influenciar nas suas solubilidades na matriz polimérica. Os complexos sintetizados, por serem iônicos, devem ter sua solubilidade reduzida na borracha natural. No entanto, o aumento no tamanho da cadeia alifática ligada ao grupo ditiocarbimato deve aumentar as forças de van der Waals entre as cadeias carbônicas dos complexos e as moléculas de polímero, aumentando a

afinidade entre esses componentes, tornando o complexo mais solúvel na borracha natural.

Por outro lado, o aumento na cadeia alifática ligada ao grupo ditiocarbimato produz espécies maiores o que deve, de certa forma, reduzir a mobilidade desses compostos na matriz polimérica.

A solubilidade dos agentes de cura é um fator importante nas composições, uma vez que dependendo desta característica eles difundir-se-ão ou não nos elastômeros. De modo geral, os aceleradores mais comuns se solubilizam bem em elastômeros diênicos, como a NR, mesmo em temperaturas baixas (SIRQUEIRA, 2005).

A figura 2.20 faz uma comparação dos tempos ótimos de vulcanização (t_{90}) para as diversas composições de borracha natural utilizando os complexos de zinco como aceleradores e também aqueles encontrados na literatura para os aceleradores comerciais (MARIANO, 2007).

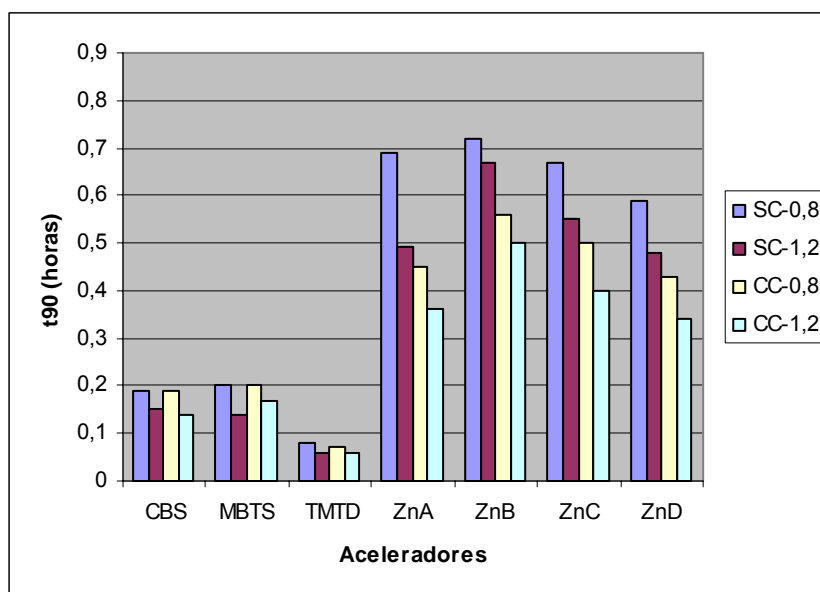


Figura 2.20: Tempos ótimos de vulcanização para as composições de borracha natural utilizando os complexos de zinco e os aceleradores comerciais. SC: sem carga; CC: com carga

Ao serem comparados, na figura 2.20, os tempos ótimos de vulcanização (t_{90}) dos aceleradores ZnB, ZnC, ZnD, observa-se uma diminuição no tempo necessário para a vulcanização à medida que se aumenta o número de carbonos na cadeia alifática ligada ao grupo ditiocarbimato, ou seja, dos três aceleradores, o ZnD é aquele em que se obtém os menores

valores de t_{90} . Este fato é bastante interessante, uma vez que dentre os aceleradores, o ZnD possui a maior massa molecular, e assim, foi adicionado em menor quantidade em mol do que os outros (Tabela 2.4). Isto leva a crer que o fator determinante para o melhor desempenho obtido por este composto não está relacionado à sua concentração, mas sim à sua maior solubilidade na matriz polimérica. Tendo em vista este raciocínio, era de se esperar que o acelerador ZnA tivesse o maior valor de t_{90} dos quatro aceleradores, no entanto, o que se observa é uma diminuição desse valor se comparado ao ZnB. Neste caso, os fatores que possivelmente devem estar contribuindo para os melhores resultados obtidos pelo ZnA em relação ao ZnB devem ser, além da maior concentração, uma maior mobilidade desse acelerador, que é dos quatro, aquele que possui menor tamanho. É possível notar ainda que os novos aceleradores levam à obtenção de valores de t_{90} maiores do que aqueles obtidos para os aceleradores comerciais (MARIANO, 2007). Como foi dito, isso pode em parte ser explicado pela maior concentração dos aceleradores comerciais adicionados à borracha se comparado aos complexos de zinco.

A figura 2.21 mostra uma comparação dos tempos ótimos de vulcanização (t_{90}) utilizando os diversos aceleradores de níquel.

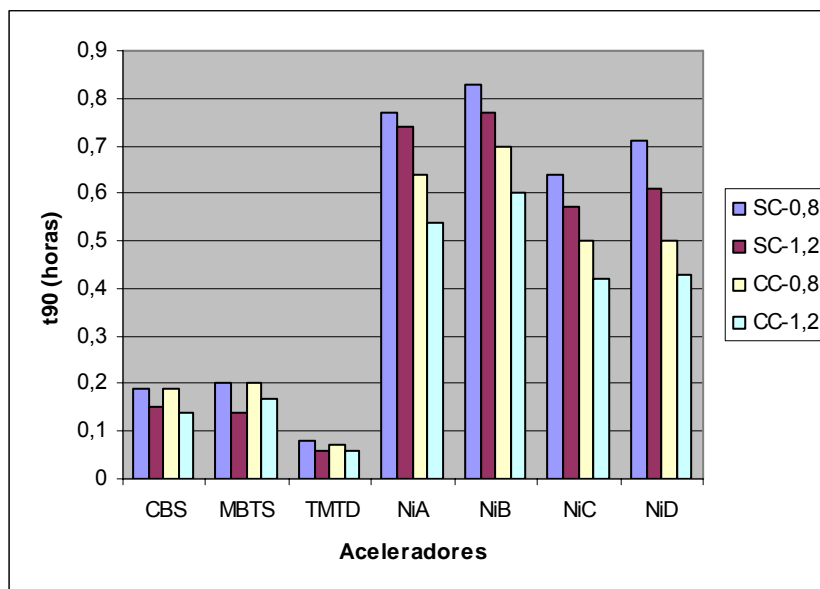


Figura 2.21: Tempos ótimos de vulcanização para as composições de borracha natural utilizando os complexos de níquel e os aceleradores comerciais. SC: sem carga; CC: com carga

Pela análise da figura 2.21, observa-se, que para os aceleradores de níquel, diferentemente dos de zinco, o complexo com o ligante C é aquele em que se obtêm os melhores resultados para o tempo ótimo de vulcanização. Também para os aceleradores de níquel é possível observar maiores valores de t_{90} obtidos quando comparados aos aceleradores comerciais.

Aparentemente, no caso dos complexos de zinco, solubilidade e mobilidade são fatores que têm uma maior influência na velocidade de vulcanização. Entretanto, no caso dos complexos de níquel, a dificuldade de inserção do enxofre na molécula dos complexos deve exercer grande influência já que, quando aumenta-se o teor de acelerador, observa-se um decréscimo mais discreto nos valores de t_{90} obtidos nas composições vulcanizadas com estes aceleradores do que para as composições vulcanizadas com os complexos de zinco.

As figuras 2.22, 2.23, 2.24 e 2.25 fazem uma comparação, para as quatro composições, dos tempos ótimos de vulcanização entre os aceleradores de zinco e níquel.

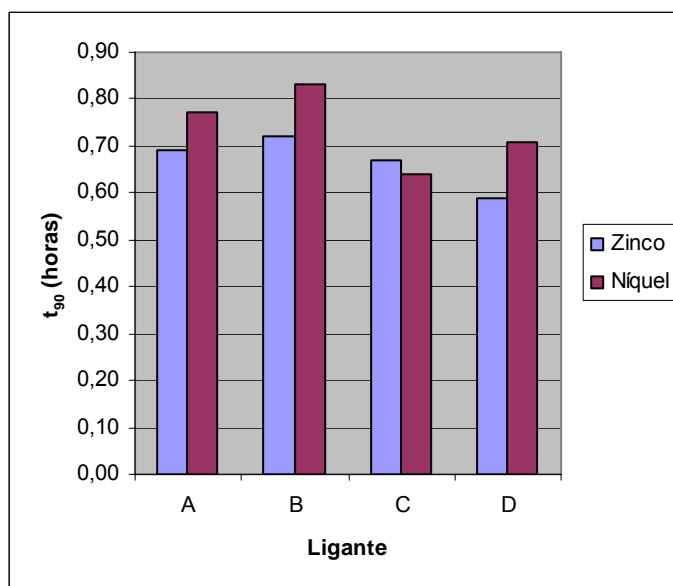


Figura 2.22: Tempos ótimos de vulcanização para as composições do tipo goma pura, utilizando 0,8 phr de acelerador

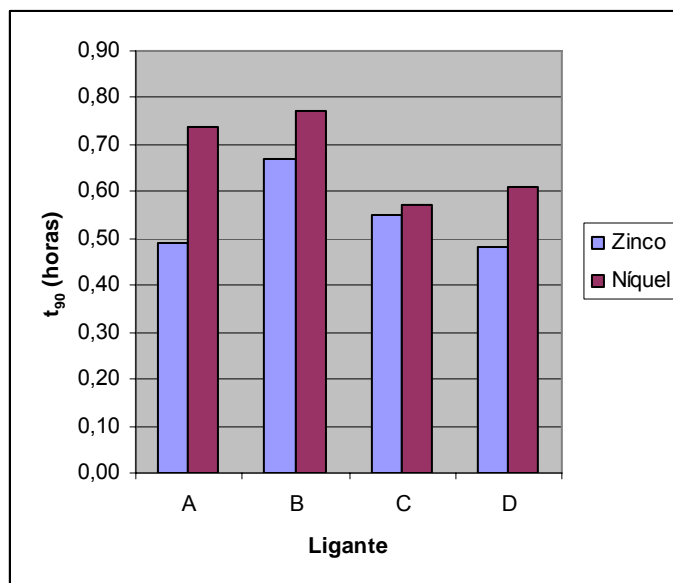


Figura 2.23: Tempos ótimos de vulcanização para as composições do tipo goma pura, utilizando 1,2 phr de acelerador

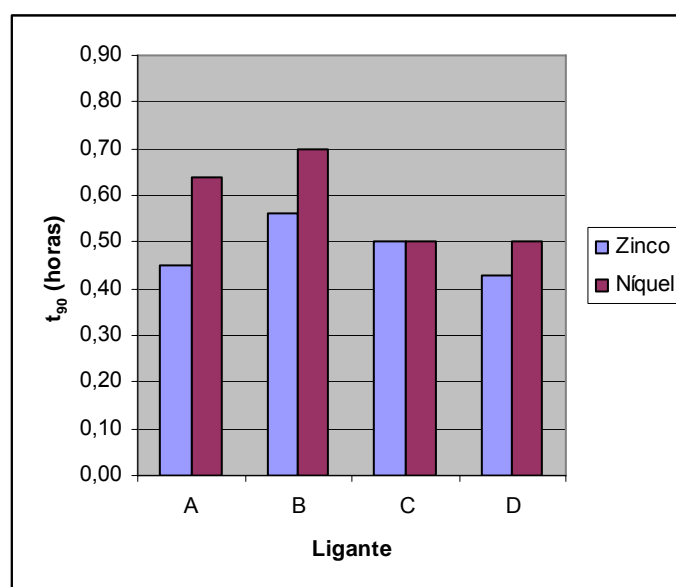


Figura 2.24: Tempos ótimos de vulcanização para as composições com negro de fumo, utilizando 0,8 phr de acelerador

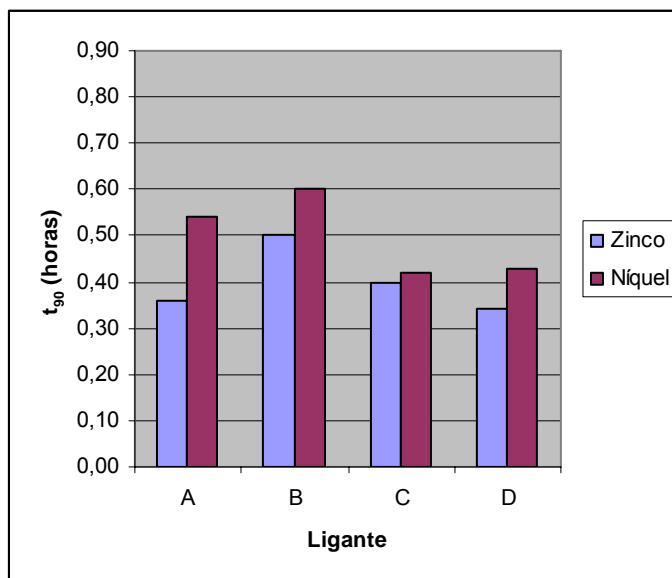


Figura 2.25: Tempos ótimos de vulcanização para as composições com negro de fumo, utilizando 1,2 phr de acelerador

Pela análise das figuras 2.22 a 2.25 é possível notar que para quase todas as composições, os aceleradores de zinco resultaram em um menor valor de tempo ótimo de vulcanização (t_{90}) do que os aceleradores de níquel. Como já dito, este resultado era esperado devido ao maior caráter ácido do centro metálico níquel em relação ao zinco, o que leva a formação de ligações metal-enxofre mais fortes, resultando numa maior dificuldade de formação dos agentes sulfurantes ativos nos primeiros. Exceto para as composições com 0,8 phr, tanto as de goma pura quanto as com negro de fumo, em que se obtiveram valores de t_{90} menores ou iguais para o acelerador NiC em relação ao ZnC.

No entanto, não são de todo estranhos os resultados discrepantes apresentados, uma vez que se torna difícil, diante dos muitos fatores que influenciam a ação dos aceleradores, dizer os motivos pelos quais uns são mais ativos que outros.

Os sais de ditiocarbimato K_2A e K_2B , como é possível notar na tabela 17, apresentaram valores de tempo ótimo de vulcanização muito altos. Como pode ser verificado no capítulo 1, item 1.2.6 desta dissertação, esses sais são insolúveis na maioria dos solventes orgânicos, apresentando boa solubilidade somente em água. Isto deve ter dificultado a sua solubilização na matriz polimérica, explicando assim o baixo desempenho por eles apresentados.

2.3.2. Propriedades mecânicas

Com o objetivo de estudar o efeito dos novos aceleradores sobre as propriedades mecânicas das composições de borracha natural foram realizados testes de dureza, resistência à tração e resistência ao rasgamento. Esses dois últimos testes foram feitos apenas para os aceleradores ZnD e NiD.

2.3.2.1. Dureza

A tabela 2.5 apresenta os resultados dos ensaios de dureza para as composições de borracha natural como goma pura e com negro de fumo.

Tabela 2.5: Dureza das composições de borracha natural tipo goma pura

Acelerador	Carga (phr)	Dureza (Shore A)	
		0,8 phr	1,2 phr
K ₂ B	0	25	-
	20	-	-
ZnA	0	32	35
	20	40	43
NiA	0	34	34
	20	41	43
ZnB	0	31	31
	20	40	41
NiB	0	31	32
	20	40	41
ZnC	0	31	35
	20	41	41
NiC	0	32	33
	20	41	43
ZnD	0	31	34
	20	41	45
NiD	0	30	31
	20	40	41
CBS*	0	43	47
	20	53	53
MBTS*	0	42	41
	20	50	47
TMTD*	0	45	45
	20	53	52

* Dados obtidos por MARIANO, 2007

Os resultados dos ensaios de dureza podem ser melhor visualizados através das figuras 2.26 e 2.27.

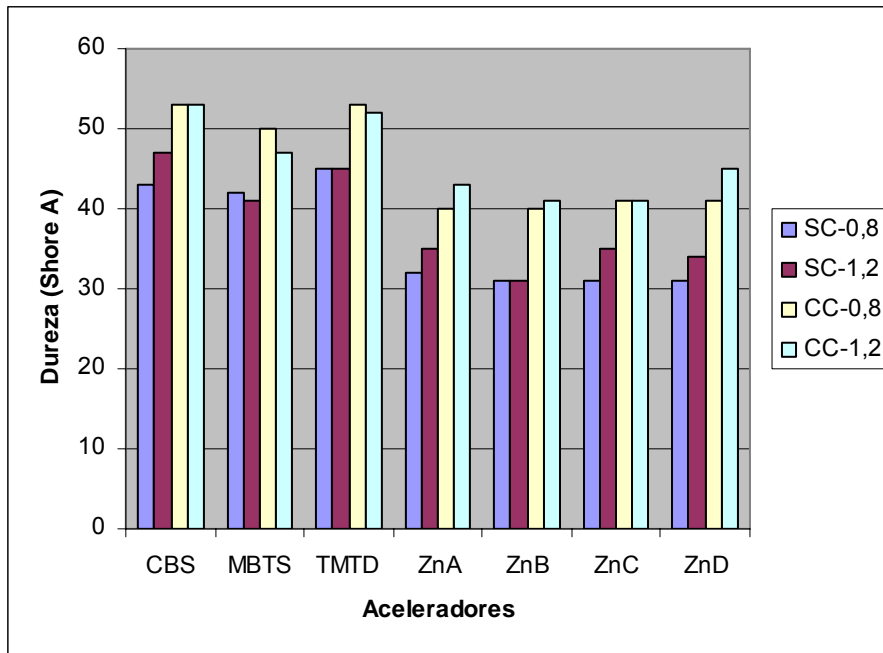


Figura 2.26: Comparação dos valores de dureza para as composições de borracha natural com os aceleradores comerciais e complexos de zinco; SC = sem carga; CC = com carga.

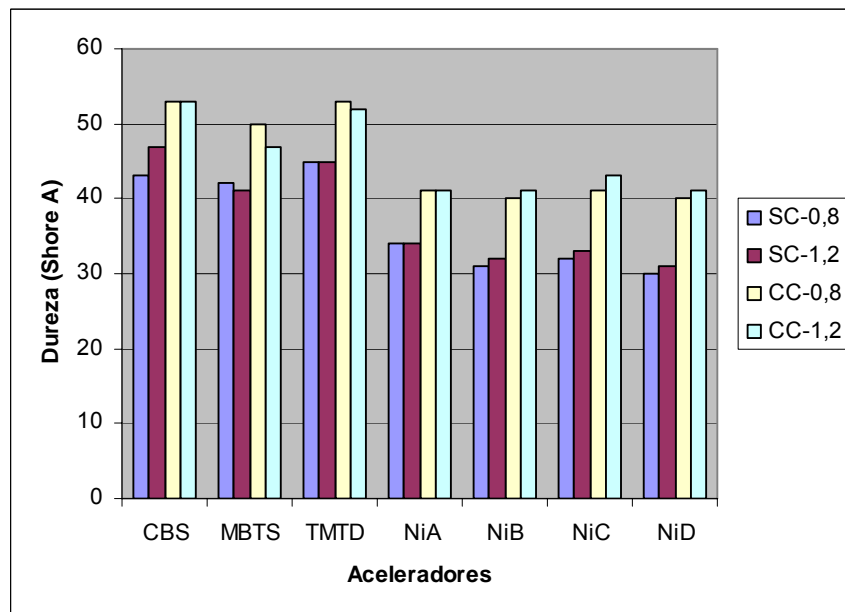


Figura 2.27: Comparação dos valores de dureza para as composições de borracha natural com os aceleradores comerciais e complexos de níquel; SC = sem carga; CC = com carga.

Pela análise da tabela 2.5, e também pelas figuras 2.26 e 2.27 é possível notar que tanto os aceleradores de zinco quanto os de níquel levam à obtenção de composições com valores de dureza menores do que as obtidas para os aceleradores comerciais (MARIANO, 2007). Isto está de acordo com os

valores de torque máximo obtidos para os novos aceleradores, que também foram menores do que aqueles obtidos para os aceleradores comerciais.

Também é possível constatar pela análise das figuras 2.26 e 2.27, tanto para os aceleradores de zinco como os de níquel, que o aumento no teor de acelerador leva a um aumento nos valores de dureza. Esses resultados já eram esperados, uma vez que o aumento no teor de acelerador deve levar a uma maior formação de ligações cruzadas, o que resulta em composições com módulo elástico mais alto. O fato dos aceleradores comerciais terem sido adicionados em maiores quantidades molares às composições de borracha explica, em parte, a maior dureza alcançada por essas composições em comparação àquelas contendo os novos aceleradores.

O caráter reforçante do negro de fumo também pode ser constatado pelos ensaios de dureza. Observa-se, pela análise das figuras 2.26 e 2.27 que as composições com negro de fumo possuem valores de dureza maiores do que as do tipo goma pura.

2.3.2.2. Resistência à tração e ao rasgamento

A resistência à tração pode ser 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 (SUDHEVEA, 1988).

As tabelas 2.6, 2.4, 2.5 e 2.6 apresentam os valores das propriedades mecânicas segundo o tipo e o teor de acelerador utilizados nas composições de borracha natural como goma pura e reforçada com negro de fumo.

Tabela 2.6: Propriedades mecânicas das composições de borracha natural tipo goma pura utilizando acelerador na proporção de 0,8 phr

Propriedades	Acelerador				
	CBS*	MBTS*	TMTD*	ZnD	NiD
Resistência à tração (MPa)	19,80	19,32	17,20	18,77	16,28
Alongamento na ruptura (%)	670	780	620	720	790
Módulo a 300% (MPa)	2,17	1,61	2,29	0,39	0,38
Resistência ao rasgamento (kN/m)	34,72	30,85	30,24	26,42	23,12

* dados obtidos de MARIANO, 2007

Tabela 2.7: Propriedades mecânicas das composições de borracha natural tipo goma pura utilizando acelerador na proporção de 1,2 phr

Propriedades	Acelerador				
	CBS [*]	MBTS [*]	TMTD [*]	ZnD	NiD
Resistência à tração (MPa)	14,93	18,05	16,41	19,08	20,44
Alongamento na ruptura (%)	600	730	600	750	730
Módulo a 300% (MPa)	2,08	1,62	1,81	1,53	1,79
Resistência ao rasgamento (kN/m)	33,86	33,13	31,20	26,53	26,76

* dados obtidos de MARIANO, 2007

Tabela 2.8: Propriedades mecânicas das composições de borracha natural com negro de fumo utilizando acelerador na proporção de 0,8 phr

Propriedades	Acelerador				
	CBS [*]	MBTS [*]	TMTD [*]	ZnD	NiD
Resistência à tração (MPa)	21,77	21,45	19,27	19,15	17,57
Alongamento na ruptura (%)	600	700	510	650	660
Módulo a 300% (MPa)	3,92	2,22	4,50	2,42	2,15
Resistência ao rasgamento (kN/m)	39,14	33,73	38,39	28,71	31,78

* dados obtidos de MARIANO, 2007

Tabela 2.9: Propriedades mecânicas das composições de borracha natural com negro de fumo utilizando acelerador na proporção de 1,2 phr

Propriedades	Acelerador				
	CBS [*]	MBTS [*]	TMTD [*]	ZnD	NiD
Resistência à tração (MPa)	19,89	20,96	5,99	19,48	22,25
Alongamento na ruptura (%)	550	620	320	630	700
Módulo a 300% (MPa)	3,67	2,92	4,58	2,53	2,58
Resistência ao rasgamento (kN/m)	39,86	34,44	34,6	20,86	32,28

* dados obtidos de MARIANO, 2007

Pode ser observado pela análise da tabela 2.6, que a resistência à tração das composições de borracha natural tipo goma pura, vulcanizadas com 0,8 phr dos novos aceleradores, apresentou valores semelhantes àqueles obtidos com o uso dos aceleradores comerciais, sendo intermediários entre os valores obtidos com o TMTD e com o MBTS e CBS. O alongamento na ruptura para as composições com o ZnD e NiD apresentaram valores melhores do que aqueles obtidos para o CBS e TMTD.

A figura 2.28 mostra uma comparação dos resultados dos ensaios de tração para as composições do tipo goma pura utilizando os aceleradores ZnD e NiD na proporção de 0,8 phr. Pode-se verificar que para este tipo de composição o acelerador ZnD obtém um maior valor de resistência a tração do que o NiD. No entanto, este último alcança um maior valor de alongamento na ruptura do que o primeiro.

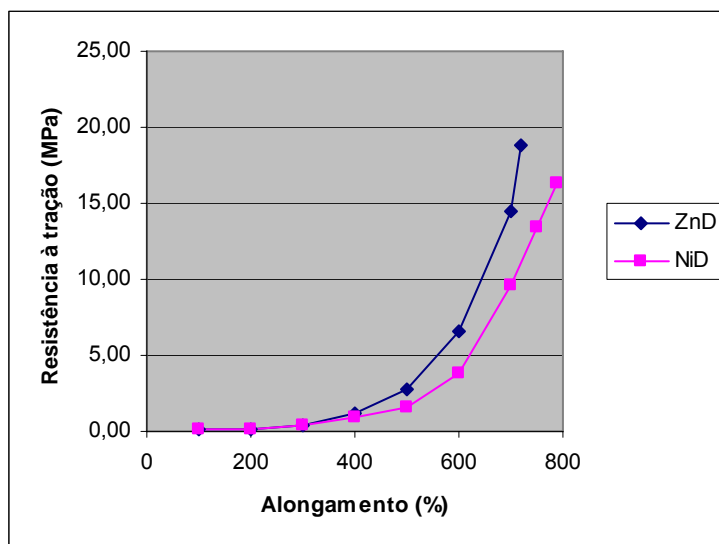


Figura 2.28: Resultados dos ensaios de resistência à tração das composições tipo goma pura vulcanizadas com 0,8 phr de acelerador.

Os vulcanizados obtidos a partir de composições de borracha natural, tipo goma pura, utilizando 0,8 phr dos novos aceleradores apresentaram valores bem menores de resistência ao rasgamento do que aqueles obtidos com os aceleradores de referência (Tabela 2.6).

A tabela 2.7 mostra os resultados para as composições de borracha natural, tipo goma pura, quando se utilizam 1,2 phr de acelerador. Ao se compararem os resultados da tabela 2.7 com aqueles apresentados na tabela 2.6, constata-se que o aumento no teor de acelerador, nas composições em que foram utilizados o ZnD e o NiD, levou à obtenção de valores de resistência à tração e alongamento na ruptura melhores do que os obtidos para os aceleradores comerciais. No entanto, quando se analisam os resultados para os ensaios de resistência ao rasgamento, observa-se que os valores obtidos pelos novos aceleradores ainda estão aquém dos obtidos pelos comerciais.

A figura 2.29 faz a comparação dos resultados obtidos pelas composições de borracha natural tipo goma pura, utilizando os novos aceleradores na proporção de 1,2 phr. É possível notar, que o ZnD e o NiD apresentam comportamentos muito semelhantes.

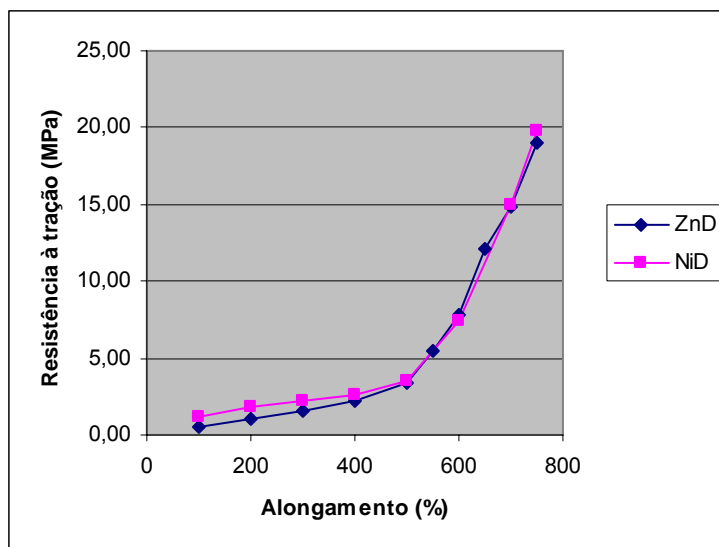


Figura 2.29: Resultados dos ensaios de resistência à tração das composições tipo goma pura vulcanizadas com 1,2 phr de acelerador.

A tabela 2.8 mostra os resultados para os ensaios de tração e rasgamento para as composições de borracha natural com negro de fumo utilizando 0,8 phr de acelerador. É possível notar, que a adição de carga leva a uma melhora nos resultados obtidos pelas composições com 0,8 phr dos novos aceleradores, quando comparadas às composições sem carga. Isso pode ser verificado pela menor diferença encontrada entre os valores do módulo a 300% entre os aceleradores comerciais e os novos aceleradores nas composições com carga em relação às composições com goma pura. O módulo a 300% é a resistência à tração quando a borracha alcança um comprimento três vezes maior que seu tamanho original. Para o MBTS por exemplo, nas composições com goma pura, o valor do módulo a 300% é até quatro vezes maior do que os encontrados para os novos aceleradores. Entretanto, na composição com carga, os novos aceleradores alcançam valores bastante semelhantes ao alcançado pelo MBTS nas mesmas condições.

A figura 2.30 apresenta uma comparação dos resultados obtidos nos testes de resistência à tração para as composições de borracha natural com

negro de fumo utilizando o ZnD e o NiD na proporção de 0,8 phr. É possível notar que o vulcanizado com o ZnD oferece uma maior resistência à tração que o NiD, e que ambos os aceleradores levam a valores de alongamento muito parecidos.

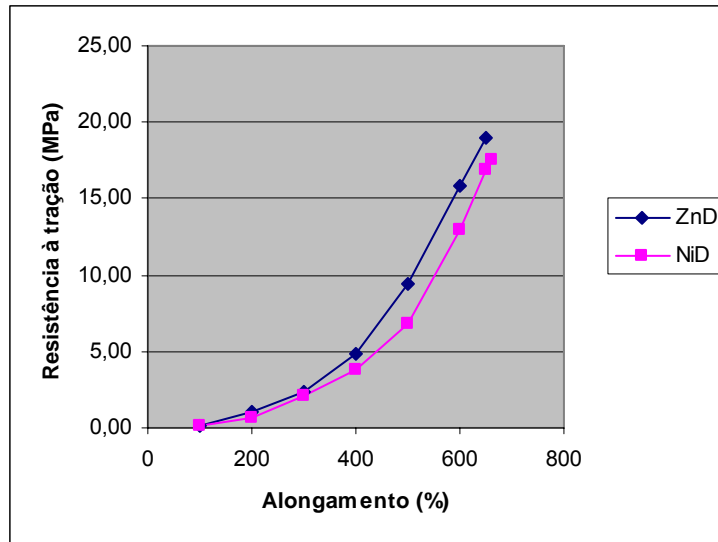


Figura 2.30: Resultados dos ensaios de resistência à tração das composições com negro de fumo vulcanizadas com 0,8 phr de acelerador.

A tabela 2.9 mostra que o aumento no teor de acelerador e a adição de negro de fumo levaram a uma melhora considerável nos resultados de resistência à tração e alongamento na ruptura apresentados pelas composições de borracha natural quando se utilizam os aceleradores ZnD e NiD. Nessas condições os novos aceleradores apresentaram valores de resistência à tração e alongamento na ruptura melhores ou comparáveis aos obtidos para as composições com os aceleradores comerciais (MARIANO, 2007). Contudo, para os resultados de resistência ao rasgamento, somente as composições com o NiD alcançaram valores comparáveis aos aceleradores comerciais, enquanto que o ZnD é bem inferior nesse quesito.

A figura 2.31 faz uma comparação dos resultados obtidos nos testes de tração para as composições de borracha natural com negro de fumo utilizando os aceleradores ZnD e NiD na proporção de 1,2 phr. É possível notar que, nas condições apresentadas, os aceleradores têm comportamento bastante semelhante. Entretanto, a composição com o NiD alcança maior resistência à tração e maior alongamento na ruptura que a composição com o ZnD.

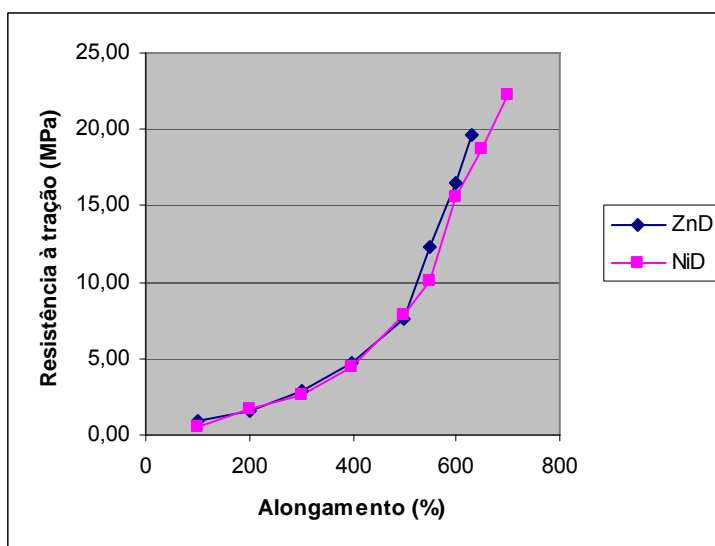


Figura 2.31: Resultados dos ensaios de resistência à tração das composições com negro de fumo vulcanizadas com 1,2 phr de acelerador.

2.3.3. Propriedades físicas

Algumas propriedades, como densidade relativa e densidade de ligação cruzada foram determinadas para as composições de borracha natural utilizando os aceleradores ZnA, NiA, ZnB, NiB, ZnC e NiC.

2.3.3.1. Densidade relativa

A densidade relativa do elastômero é uma característica importante uma vez que oferece uma idéia de sua constituição e ainda, permite o cálculo do custo por unidade de volume (SUDHEVEA, 1988).

A tabela 2.10 apresenta os valores de densidade relativa das composições de borracha natural vulcanizadas como goma pura e com negro de fumo, nos teores de 0,8 e 1,2 phr de acelerador. A tabela traz, ainda, uma comparação com dados da literatura (MARIANO, 2007) para composições com os aceleradores comerciais CBS, MBTS e TMTD.

Tabela 2.10: Resultados de densidade relativa das composições de borracha natural vulcanizadas com 0,8 e 1,2 phr de acelerador

Acelerador	Carga (phr)	Densidade Relativa (g/cm ³)	
		0,8 phr de acelerador	1,2 phr de acelerador
K ₂ B	0	0,93 ± 0,00	-
	20	-	-
ZnA	0	0,93 ± 0,00	0,93 ± 0,00
	20	1,01 ± 0,00	1,01 ± 0,00
NiA	0	0,93 ± 0,00	0,93 ± 0,00
	20	1,01 ± 0,00	1,01 ± 0,00
ZnB	0	0,93 ± 0,00	0,93 ± 0,00
	20	1,00 ± 0,00	1,01 ± 0,00
NiB	0	0,93 ± 0,00	0,93 ± 0,00
	20	1,01 ± 0,00	1,01 ± 0,00
ZnC	0	0,93 ± 0,00	0,93 ± 0,00
	20	1,00 ± 0,00	1,00 ± 0,00
NiC	0	0,93 ± 0,00	0,93 ± 0,00
	20	1,00 ± 0,00	1,01 ± 0,00
CBS*	0	0,87 ± 0,00	0,81 ± 0,01
	20	1,00 ± 0,00	0,86 ± 0,00
MBTS*	0	0,93 ± 0,00	0,82 ± 0,00
	20	1,01 ± 0,00	0,89 ± 0,00
TMTD*	0	0,93 ± 0,00	0,82 ± 0,01
	20	1,01 ± 0,00	0,87 ± 0,00

* dados obtidos por MARIANO, 2007

Pela análise da tabela 2.10 observa-se que a vulcanização com os novos aceleradores leva à obtenção de composições com densidades relativas semelhantes às aquelas obtidas com os aceleradores comerciais (MARIANO, 2007). Contudo, é de se notar que para os aceleradores comerciais o aumento no teor de acelerador implica numa diminuição na densidade relativa do elastômero, enquanto que com os novos aceleradores há uma manutenção desses valores. É possível notar ainda que para todas as composições a adição de negro de fumo leva a um aumento nos valores de densidade relativa, como também havia sido observado por MARIANO (2007) para os aceleradores comerciais.

2.3.3.2. Densidade de ligações cruzadas

As borrachas não vulcanizadas são solúveis em certos solventes enquanto que as vulcanizadas são insolúveis. Isto porque a presença das ligações cruzadas formadas durante a vulcanização impede que as moléculas da borracha sejam rodeadas pelo solvente e restringe a expansão da borracha. Contudo, todas as borrachas vulcanizadas podem absorver líquidos, em maior ou menor grau, o que levará a um aumento de volume do artefato, conhecido como fenômeno do inchamento em solventes (HARWOOD *apud* ZINE, 2005).

Pelo método do inchamento no equilíbrio por solvente orgânico é possível determinar a fração volumétrica de borracha na rede inchada (V_r), que está relacionada com a densidade de ligações cruzadas, e é determinada pela equação de Flory e Rehner, conforme descrito no ítem 2.2.3.8 deste capítulo (ZINE, 2005).

O valor de V_r dependerá do poder de inchamento do solvente e da densidade de ligação cruzada do material. Para um mesmo solvente, o maior valor de V_r significa uma maior densidade de ligações cruzadas, o que resultará em um menor inchamento (NUNES, 1989).

Os valores de densidade de ligações cruzadas obtidos a partir das formulações com os novos aceleradores encontram-se listados na tabela 2.11. Para comparação foram incluídos valores da literatura (MARIANO, 2007) obtidos para aceleradores comerciais nas mesmas condições.

Tabela 2.11: Resultados dos ensaios de densidade de ligação cruzada das composições de borracha natural

Acelerador	Carga (phr)	Densidade de ligações cruzadas ($\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$) $\times 10^4$	
		0,8 phr de acelerador	1,2 phr de acelerador
K ₂ B	0	0,95 ± 0,17	-
	20	-	-
ZnA	0	1,12 ± 0,05	1,29 ± 0,02
	20	1,39 ± 0,08	1,45 ± 0,04
NiA	0	1,21 ± 0,05	1,29 ± 0,06
	20	1,40 ± 0,03	1,59 ± 0,10
ZnB	0	2,01 ± 0,02	1,86 ± 0,28
	20	2,55 ± 0,04	2,63 ± 0,06
NiB	0	1,99 ± 0,06	2,19 ± 0,06
	20	2,32 ± 0,04	2,68 ± 0,04
ZnC	0	1,15 ± 0,03	1,31 ± 0,06
	20	1,73 ± 0,00	1,84 ± 0,04
NiC	0	1,97 ± 0,01	2,14 ± 0,14
	20	2,53 ± 0,09	0,97 ± 0,03
CBS*	0	2,71 ± 0,03	3,67 ± 0,09
	20	3,10 ± 0,06	4,10 ± 0,01
MBTS*	0	2,02 ± 0,00	2,85 ± 0,00
	20	3,66 ± 0,00	3,23 ± 0,01
TMTD*	0	2,76 ± 0,01	3,63 ± 0,02
	20	3,24 ± 0,01	4,07 ± 0,03

* Dados obtidos por MARIANO, 2007

É possível notar, através da análise da tabela 2.11, que os valores obtidos para os ensaios de ligação cruzada sofrem um acréscimo com o aumento no teor de acelerador e também com a adição de negro de fumo. Entretanto, para as composições do tipo goma pura vulcanizadas com o ZnB, e para as composições com negro de fumo para o NiC, o aumento no teor de acelerador levou a uma diminuição na densidade de ligações cruzadas. Essas discrepâncias podem ser atribuídas a erros experimentais. Observa-se ainda que os valores de densidade de ligação cruzada para os novos aceleradores são menores do que aqueles obtidos para as composições vulcanizadas com os aceleradores comerciais. Estes resultados estão de acordo com os dados apresentados nas tabelas 2.2 e 2.3, que mostram o mesmo comportamento para os valores de torque máximo (M_H). Como dito no item 2.1.3 do capítulo 2 dessa dissertação, algumas propriedades, como a resistência à tração e ao

rasgamento, atingem um valor máximo a um determinado teor de ligações cruzadas e então decrescem. Contudo, o que se observa para as composições vulcanizadas com o ZnD e NiD, é que o aumento no teor de acelerador levou a uma melhora nas propriedades físicas (resistência à tração e ao rasgamento) dos vulcanizados. Isto demonstra que o aumento no teor de acelerador ainda não levou à obtenção de composições em que o ponto ótimo de densidade de ligações cruzadas tenha sido alcançado.

É preciso levar-se em conta que composições elastoméricas são sistemas extremamente complexos e que muitas influências, às vezes antagônicas, agem sobre as propriedades do elastômero. No caso dos novos aceleradores, o fato de se ter usado uma quantidade molar bem inferior às quantidades usadas dos aceleradores comerciais, e o fato de serem menos solúveis, o que dificulta sua dispersão na massa polimérica, pode ter dado origem a misturas não totalmente homogêneas. Chama-se a atenção que o processo de incorporação dos ingredientes à borracha é um processo pouco refinado e que os aditivos são colocados em teores muito baixos. Desse modo a falta de uma completa homogeneidade pode ser responsável pelas inconsistências observadas.

2.4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados dos parâmetros reométricos obtidos mostram que os complexos sintetizados são aceleradores de ação lenta, quando comparados a quantidades iguais em massa de aceleradores comerciais CBS, MBTS e TMTD. Os novos aceleradores apresentaram valores de torque mínimos mais baixos do que os aceleradores comerciais, o que deveria lhes conferir uma maior facilidade de processamento. Contudo, essa vantagem é contrabalanceada pelos baixos valores obtidos para o tempo de pré-vulcanização.

Os dados reométricos indicaram que os complexos em que a cadeia alifática do ligante possui mais carbonos são aqueles que possuem uma melhor atividade, provavelmente devido à sua maior solubilidade no meio. Foi possível notar ainda, que no geral, os complexos de zinco são mais ativos que os de níquel, o que é reflexo de um menor comprimento de ligação níquel-enxofre e uma conseqüente maior força de ligação, o que deve estar dificultando a formação dos agentes sulfurantes ativos, reduzindo assim as suas atividades.

Os valores encontrados para os ensaios de dureza das composições obtidas com os novos aceleradores mostraram-se mais baixos do que aqueles obtidos para os aceleradores comerciais.

Os ensaios de resistência à tração apresentaram valores semelhantes aos obtidos com os aceleradores comerciais.

Os ensaios de resistência ao rasgamento das composições de borracha natural com os novos aceleradores apresentaram valores cerca de 20% mais baixos do que os obtidos para os aceleradores comerciais.

Como os compostos estudados neste trabalho são sais, sua atividade vulcanizadora pode ser modulada pela troca do contra-íon catiônico. Pode-se utilizar, por exemplo, um cátion que também seja ativo, ou que proporcione propriedades desejáveis ao vulcanizado de acordo com sua aplicação. Também o uso de cátions menores pode permitir a adição de maiores quantidades em mol dos aceleradores (mantendo a massa de substância adicionada), o que deve diminuir o t_{90} . Estudos nessa direção podem ser vantajosos, uma vez que os complexos aqui apresentados não devem ser formadores de *N*-nitrosaminas.

CONCLUSÕES GERAIS

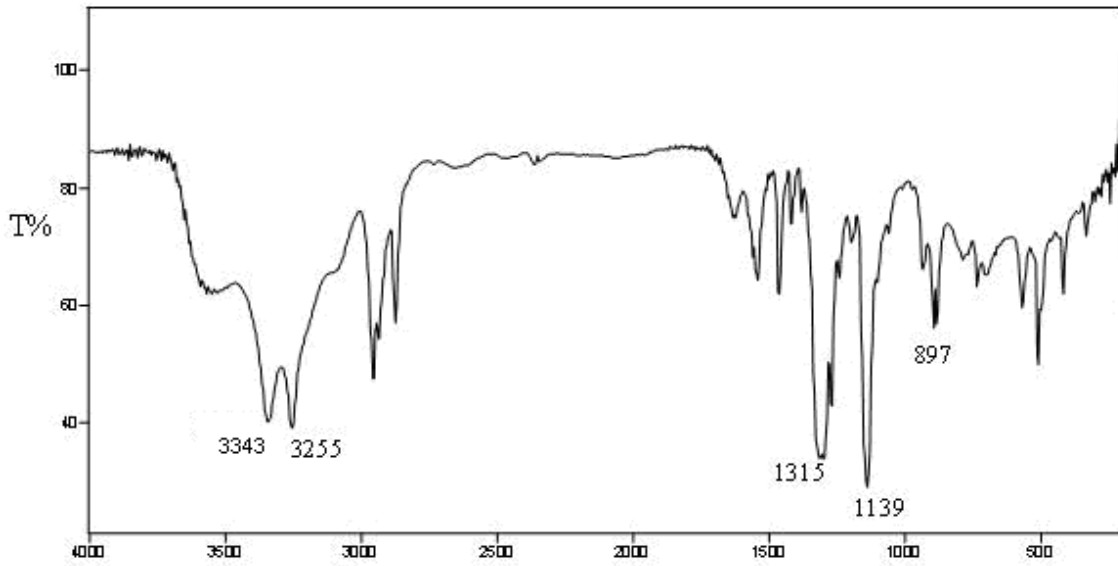
Neste trabalho foram sintetizados oito complexos metálicos com ditiocarbimatos: $[(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2\text{M}]^{2-}$, (M = Zn, Ni), (R = metila, etila, butila, octila) isolados na forma de sais de tetrafenilfosfônio.

Os compostos foram caracterizados por análise elementar de C, H, N e dos metais, espectroscopias vibracional, eletrônica, e de RMN de ^1H e de ^{13}C , e por difração de raios X dos compostos para os quais foi possível obter monocristais (NiB, ZnC, NiC e NiD).

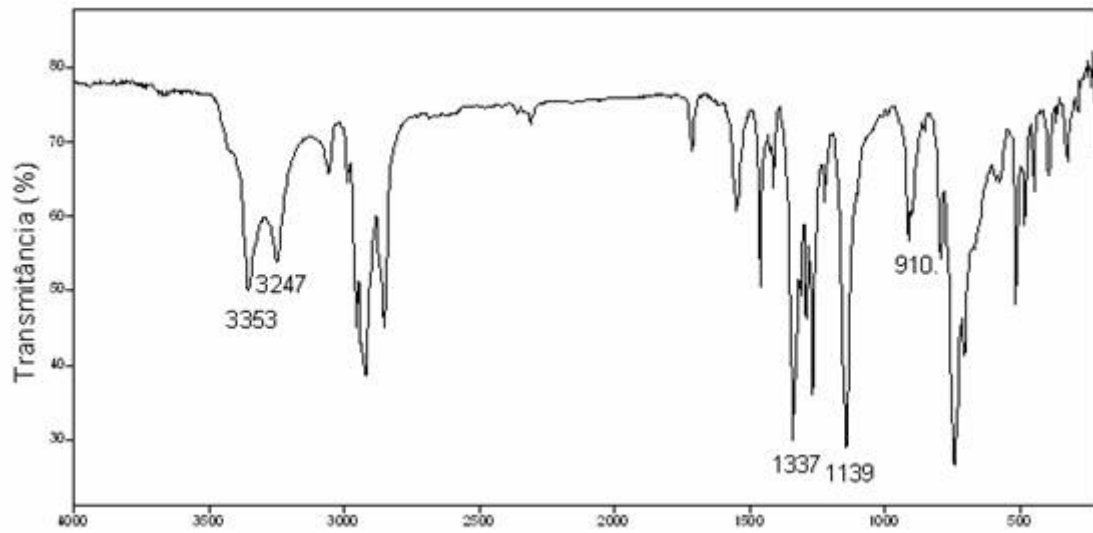
Os dados de difração de raios X mostram uma geometria tetraédrica para os compostos de zinco, enquanto que os de níquel são quadráticos.

Foi avaliada a atividade dos compostos como aceleradores na vulcanização da borracha natural. Os complexos de zinco mostraram-se mais ativos do que os de níquel. Houve aumento na velocidade da vulcanização com o aumento da cadeia alifática, sendo que dentre os compostos estudados, o ZnD foi aquele que mostrou melhor atividade.

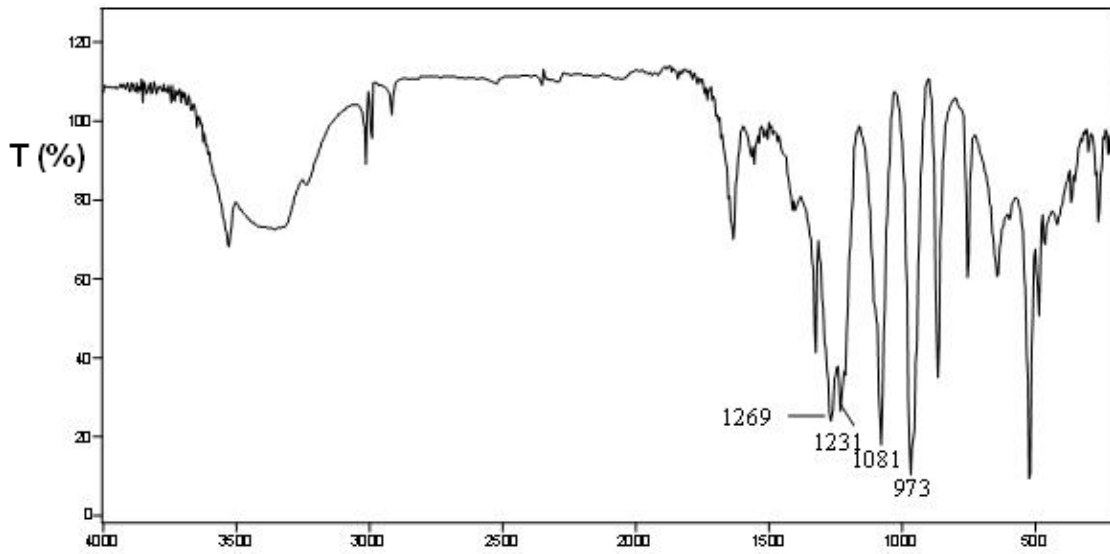
Anexo I: Espectros Vibracionais



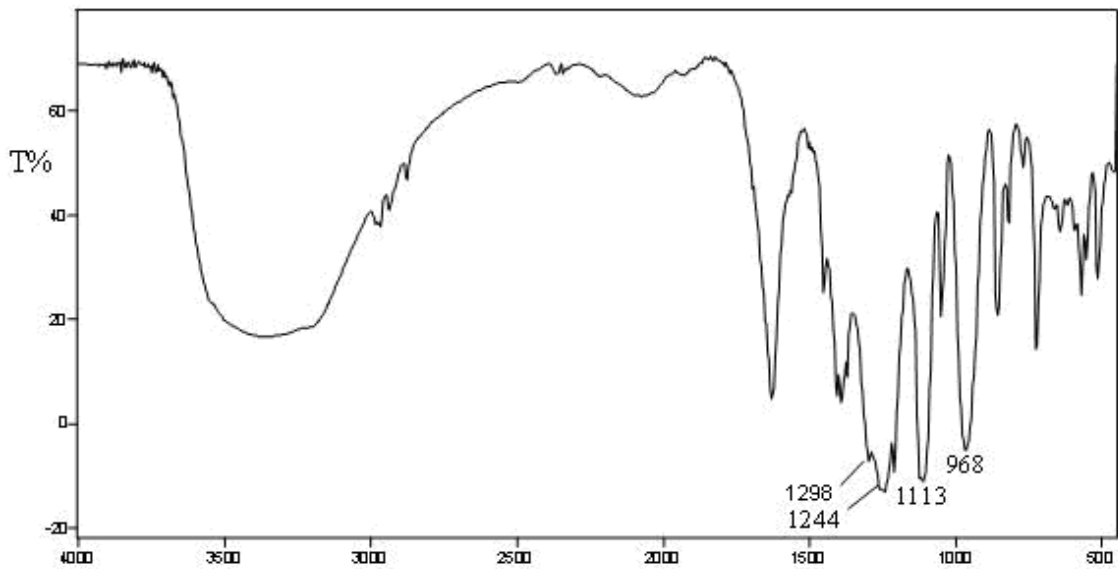
Espectro no infravermelho da SC (Filme / Csl)



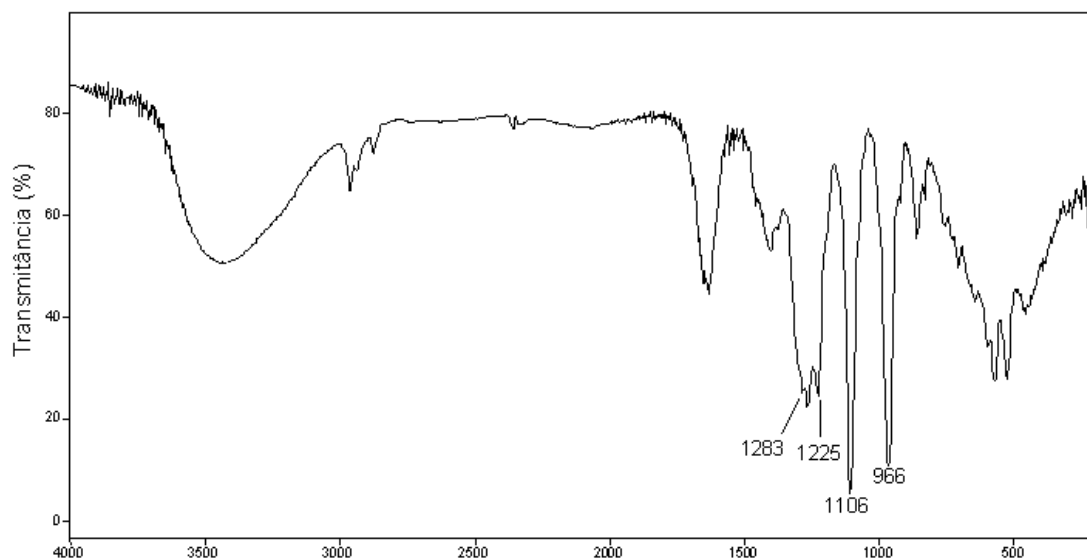
Espectro no infravermelho da SD (pastilha de Csl)



Espectro no infravermelho do K₂A (pastilha de CsI)



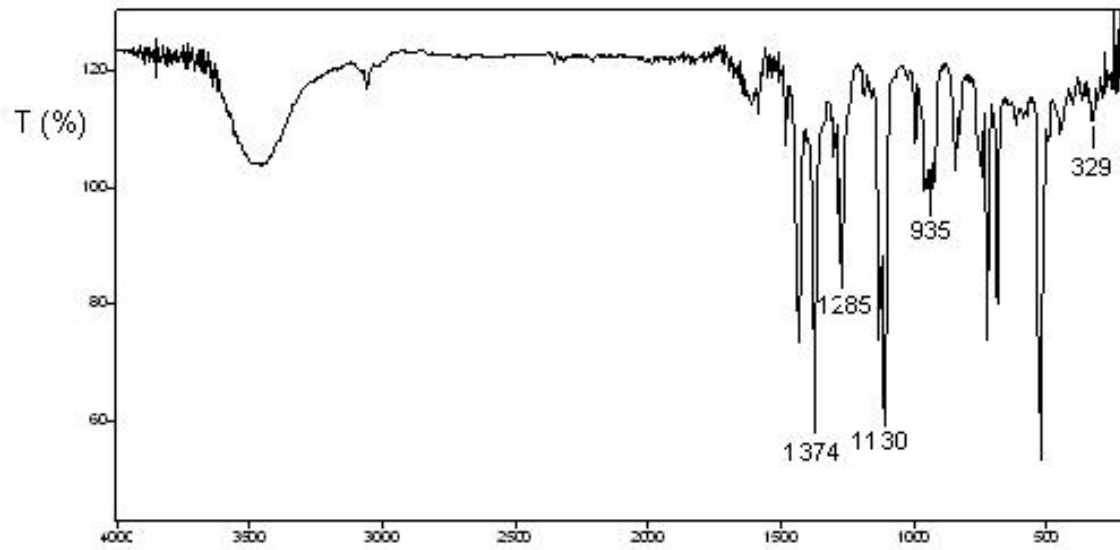
Espectro no infravermelho do K₂B (pastilha de CsI)



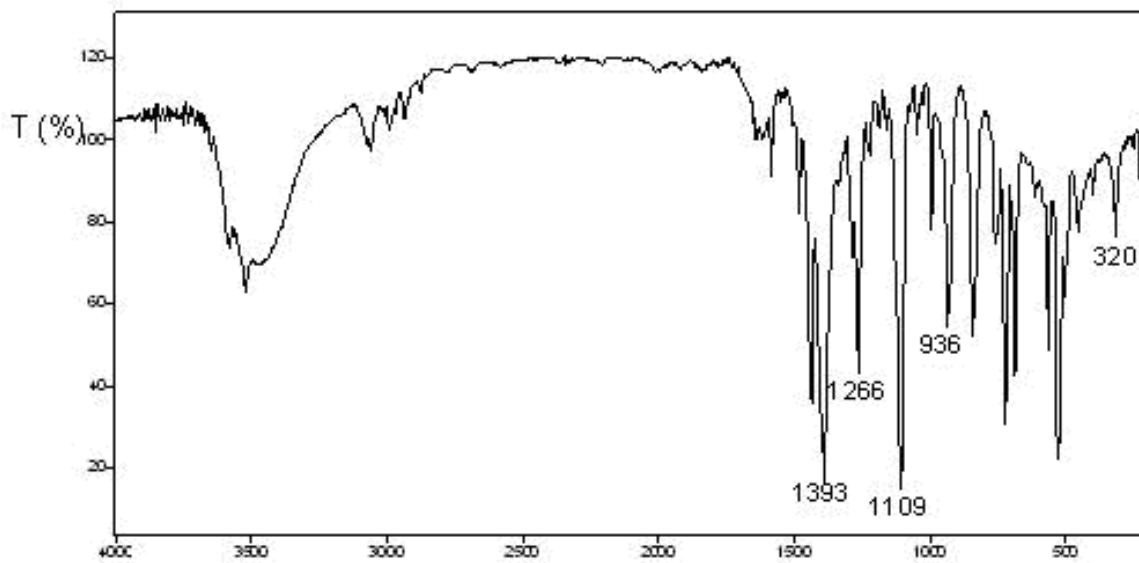
Espectro no infravermelho do K_2C (nujol/pastilha de CsI)



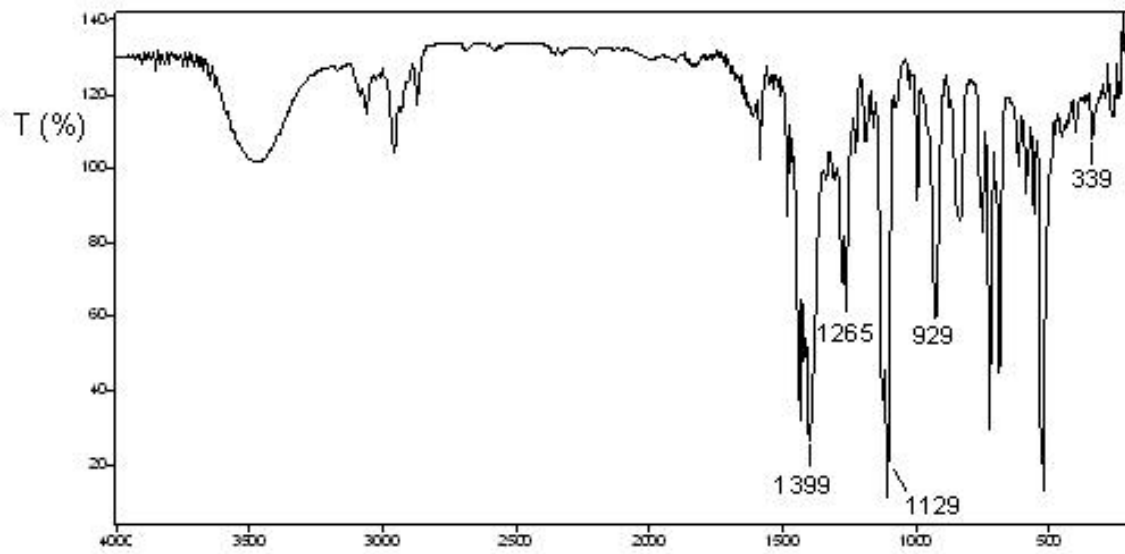
Espectro no infravermelho do K_2D (pastilha de CsI)



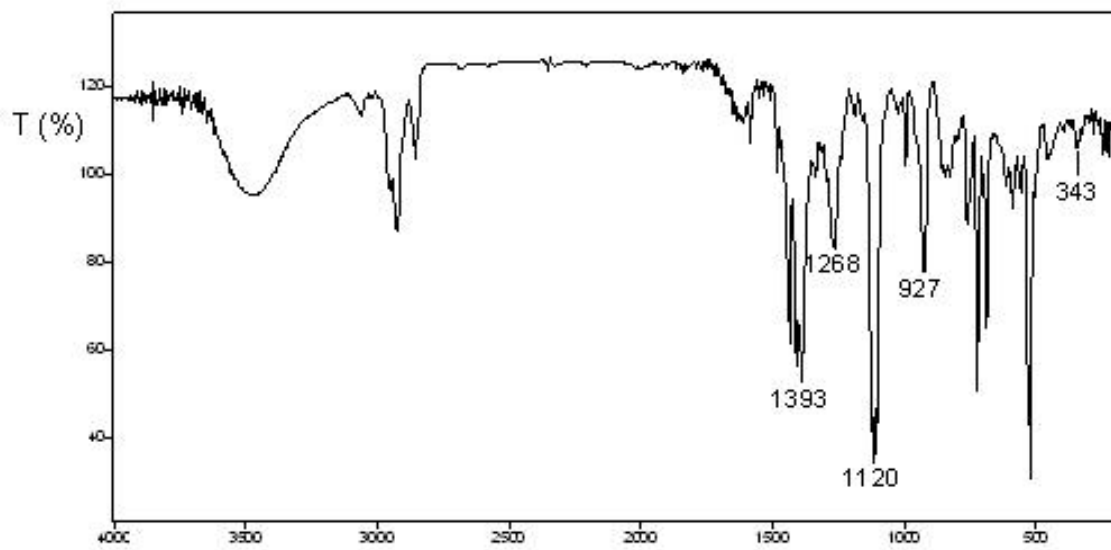
Espectro no infravermelho do ZnA (pastilha de CsI)



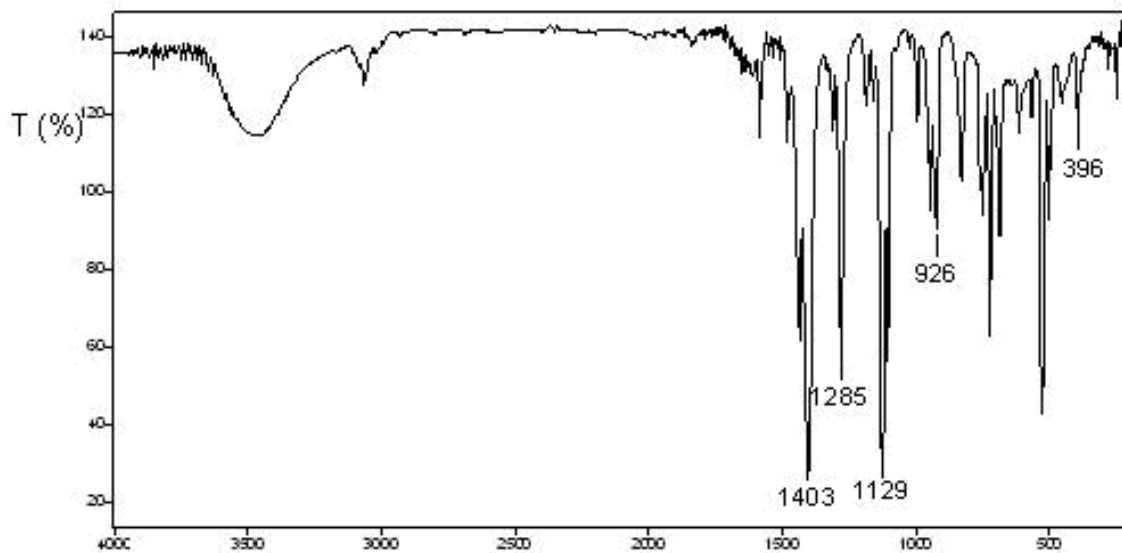
Espectro no infravermelho do ZnB (pastilha de CsI)



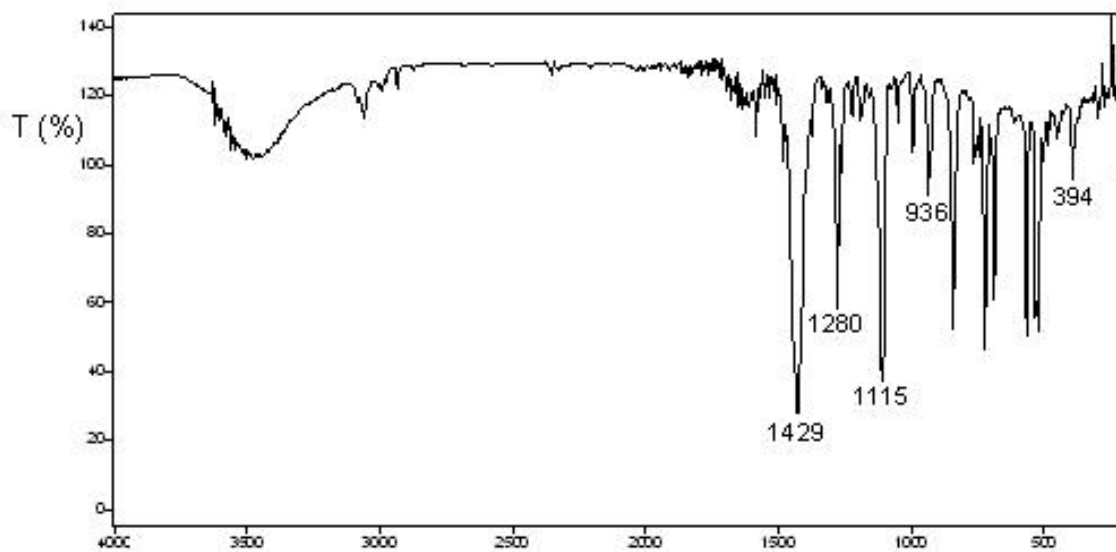
Espectro no infravermelho do ZnC (pastilha de CsI)



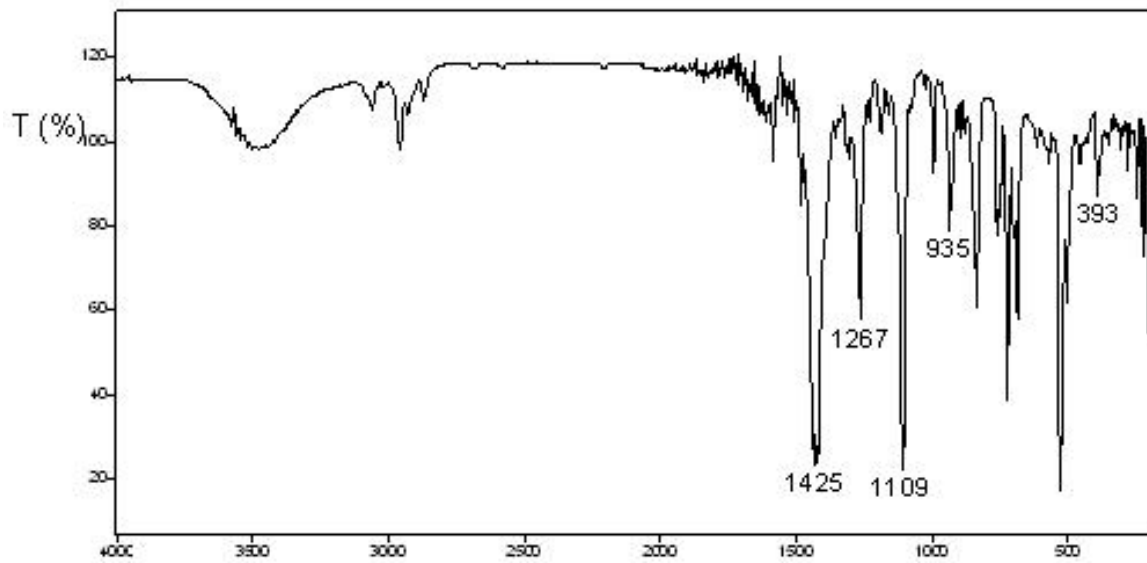
Espectro no infravermelho do ZnD (pastilha de CsI)



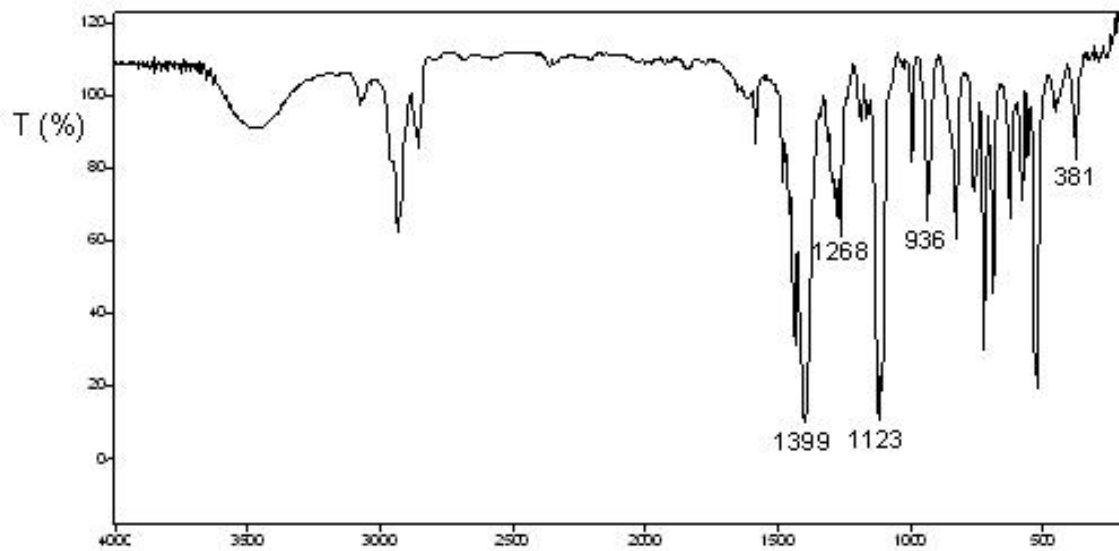
Espectro no infravermelho do NiA (pastilha de CsI)



Espectro no infravermelho do NiB (pastilha de CsI)

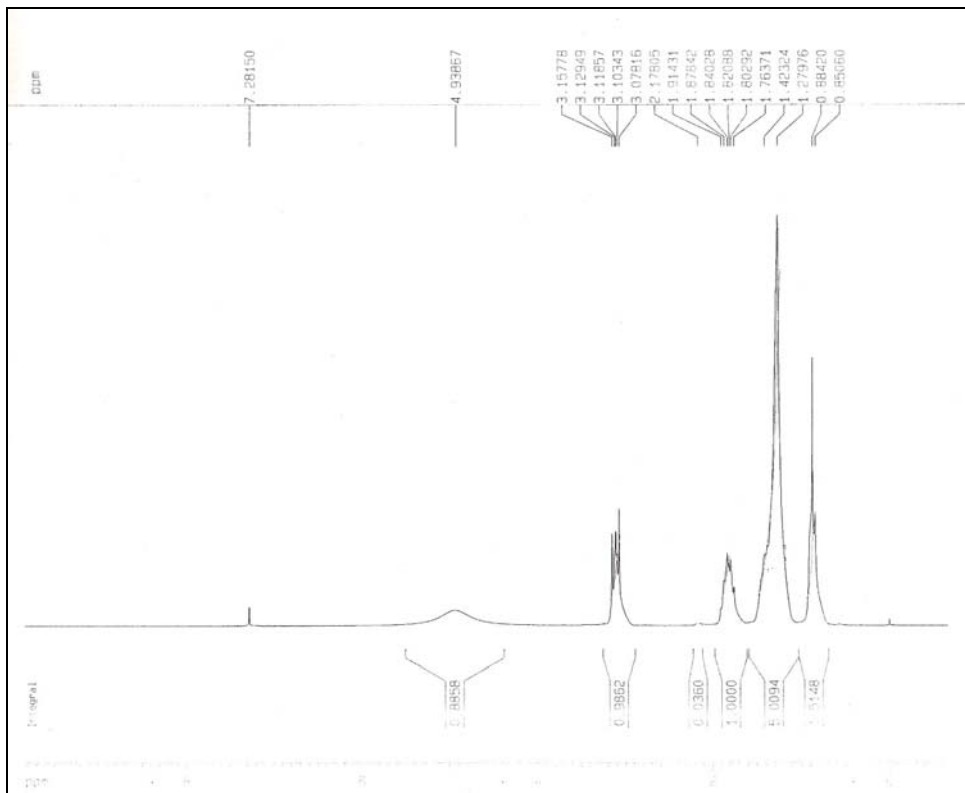


Espectro no infravermelho do NiC (pastilha de CsI)

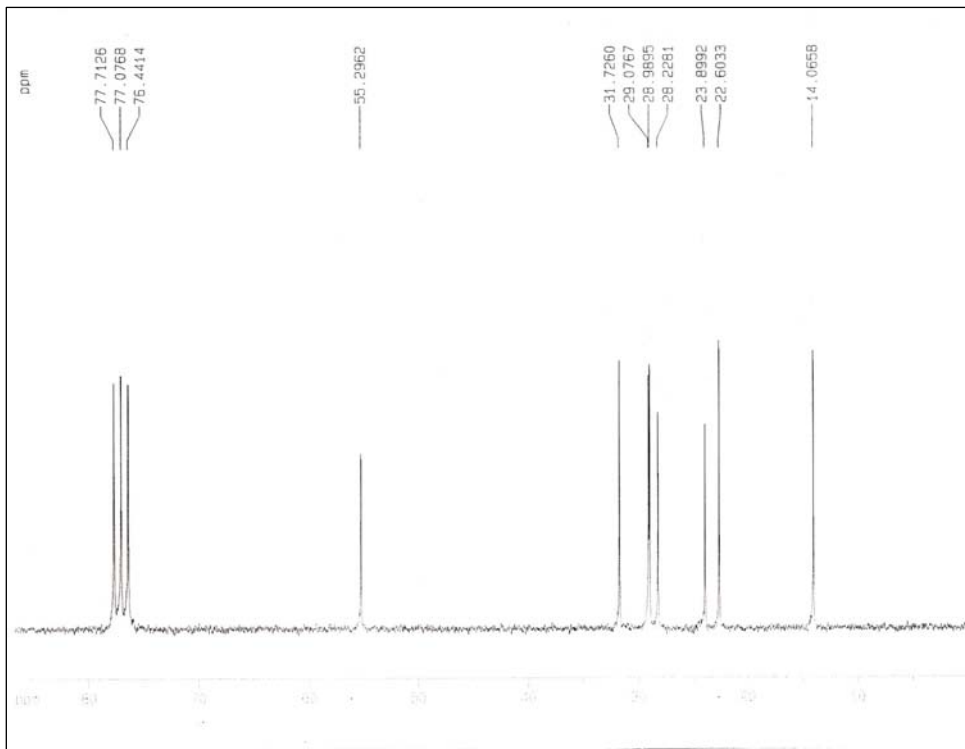


Espectro no infravermelho do NiD (pastilha de CsI)

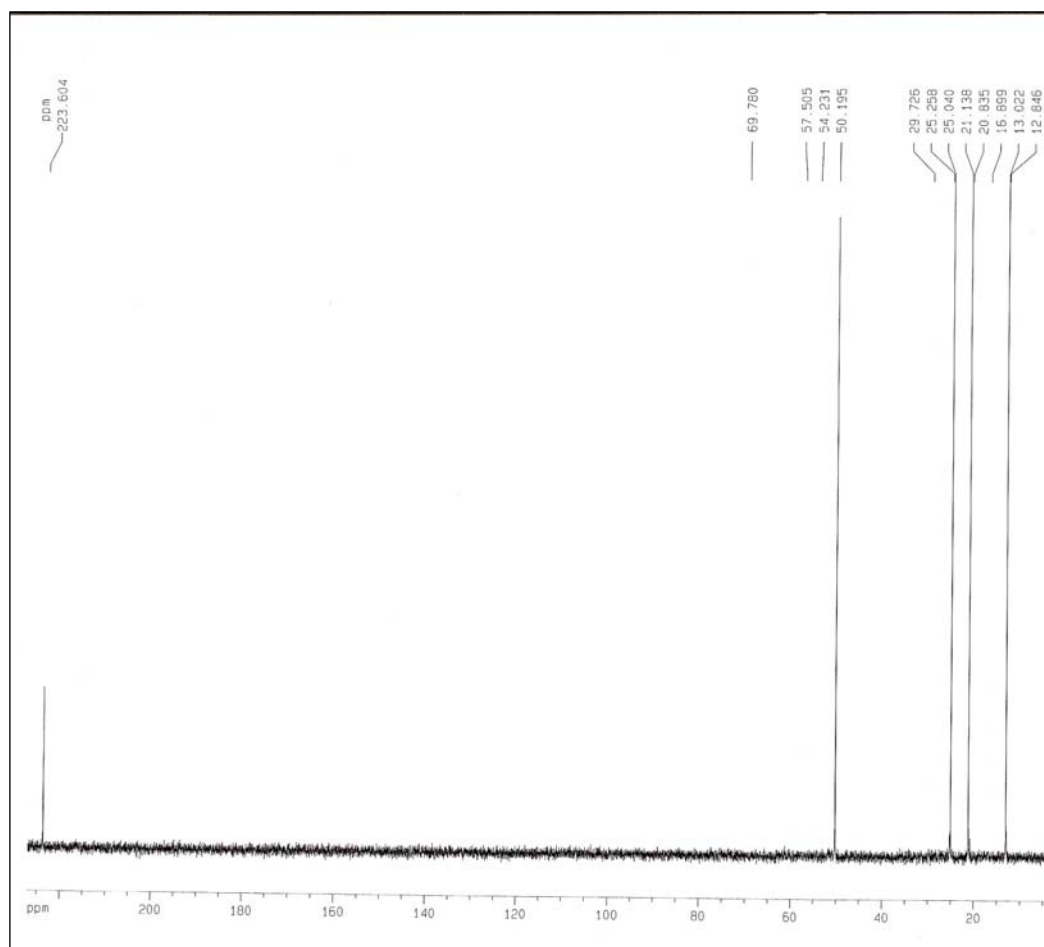
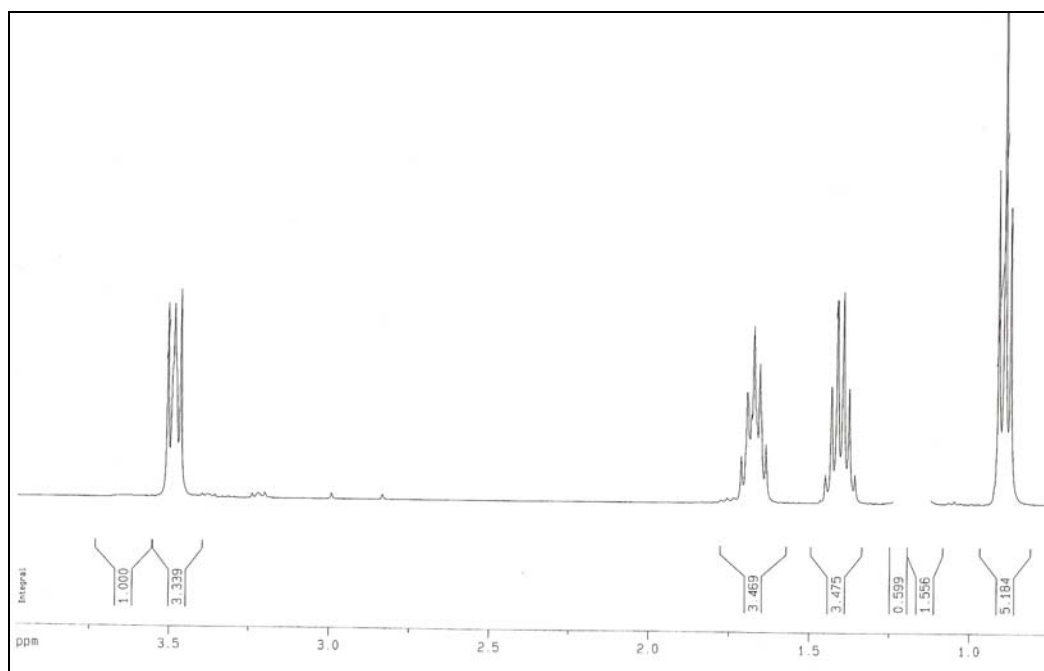
Anexo II: Espectros de RMN de ^1H e ^{13}C

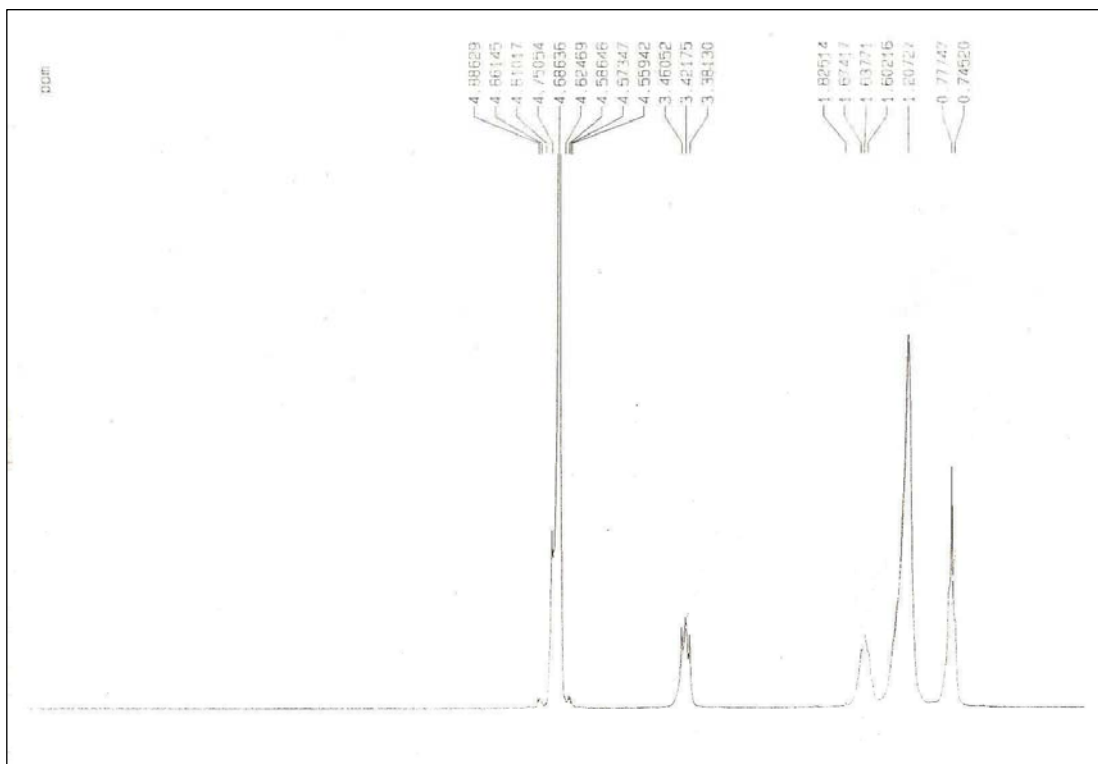


Espectro de RMN de ^1H do SD em CDCl₃ (200 MHz)

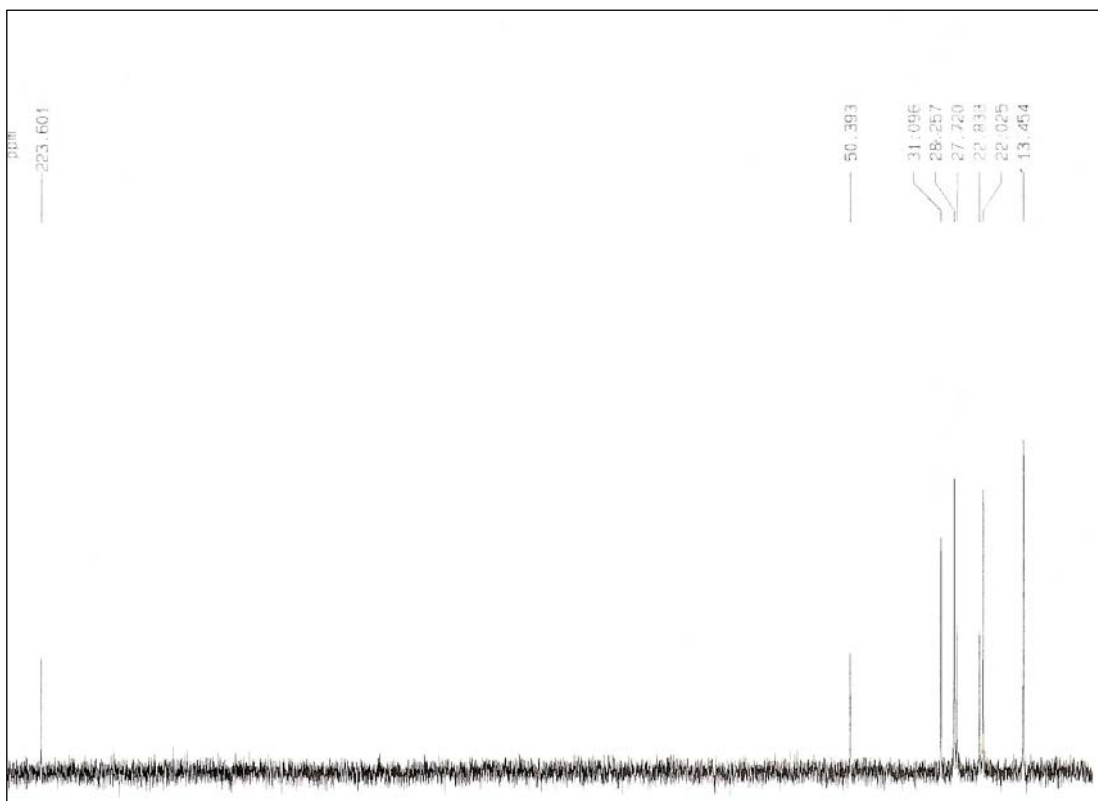


Espectro de RMN de ^{13}C do SD em CDCl₃ (50 MHz)

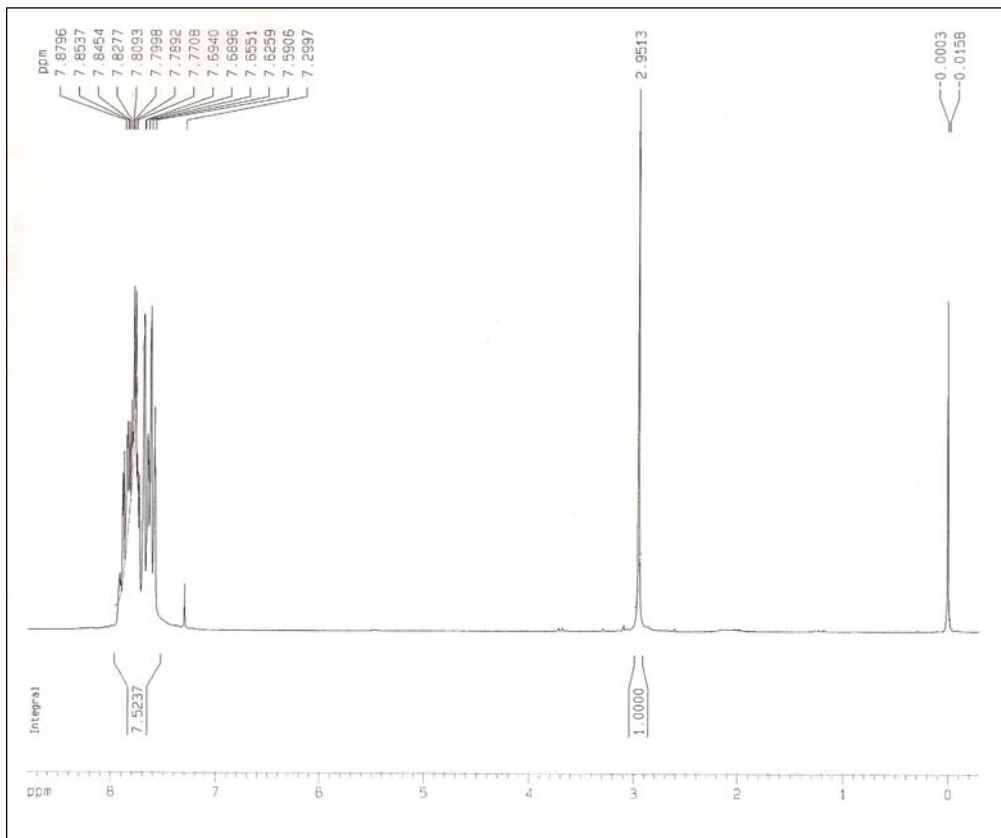




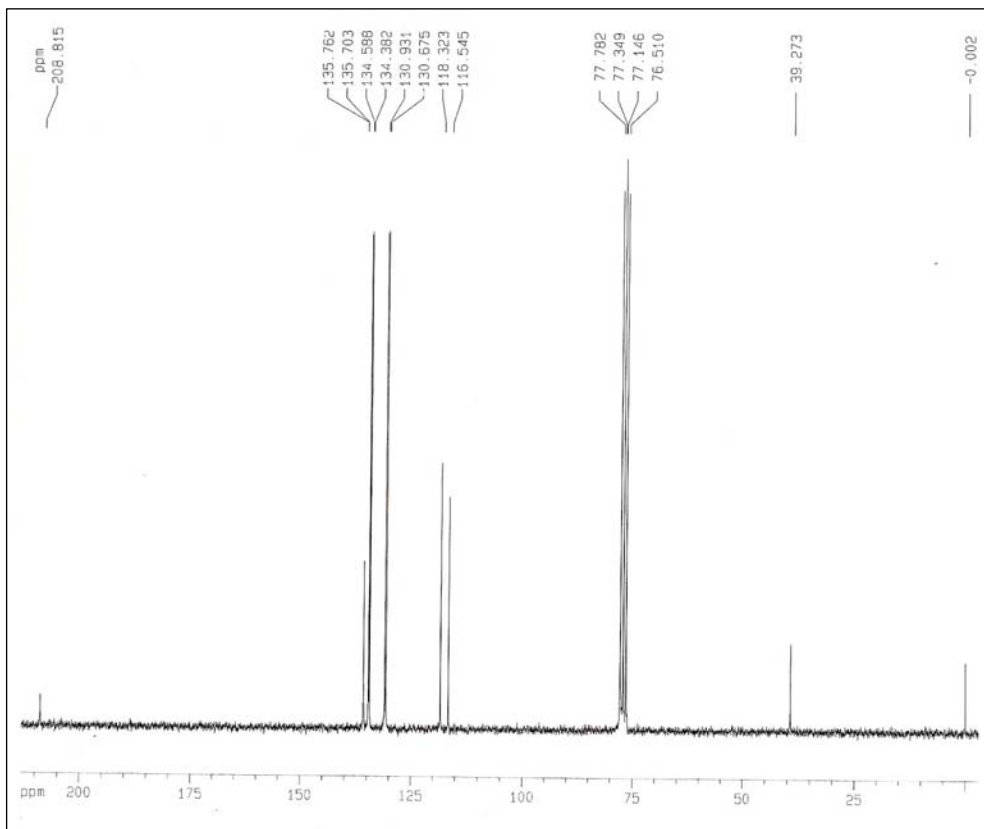
Espectro de RMN de ^1H do K_2D em D_2O (200 MHz)



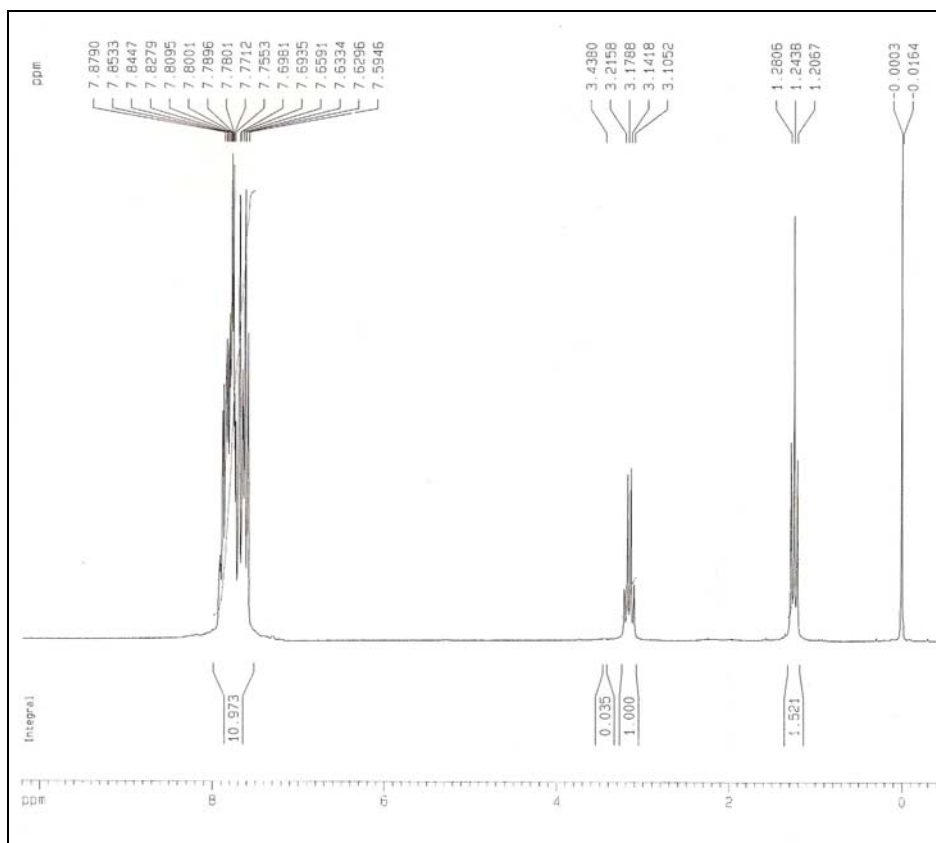
Espectro de RMN de ^{13}C do K_2D em D_2O (50 MHz)



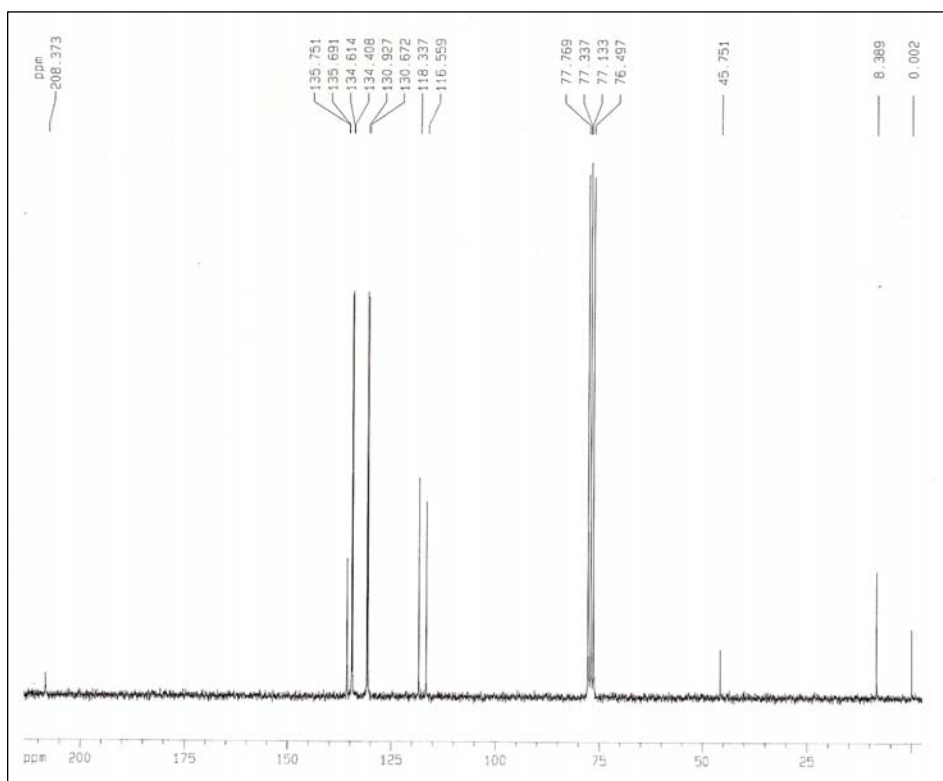
Espectro de RMN de ^1H do ZnA em CDCl_3 (200 MHz)



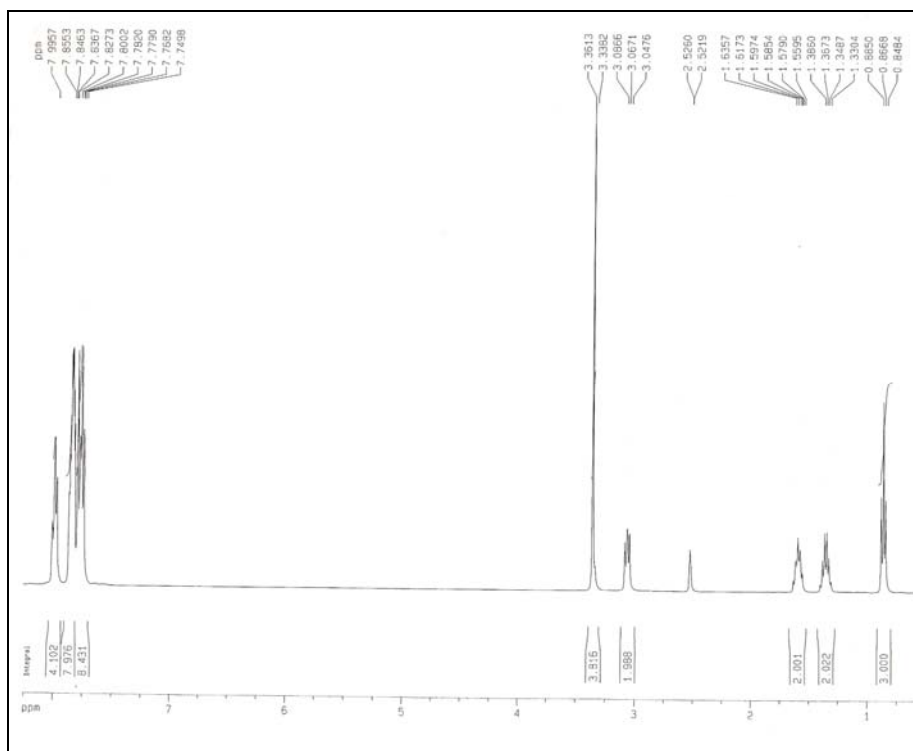
Espectro de RMN de ^{13}C do ZnA em CDCl_3 (50 MHz)



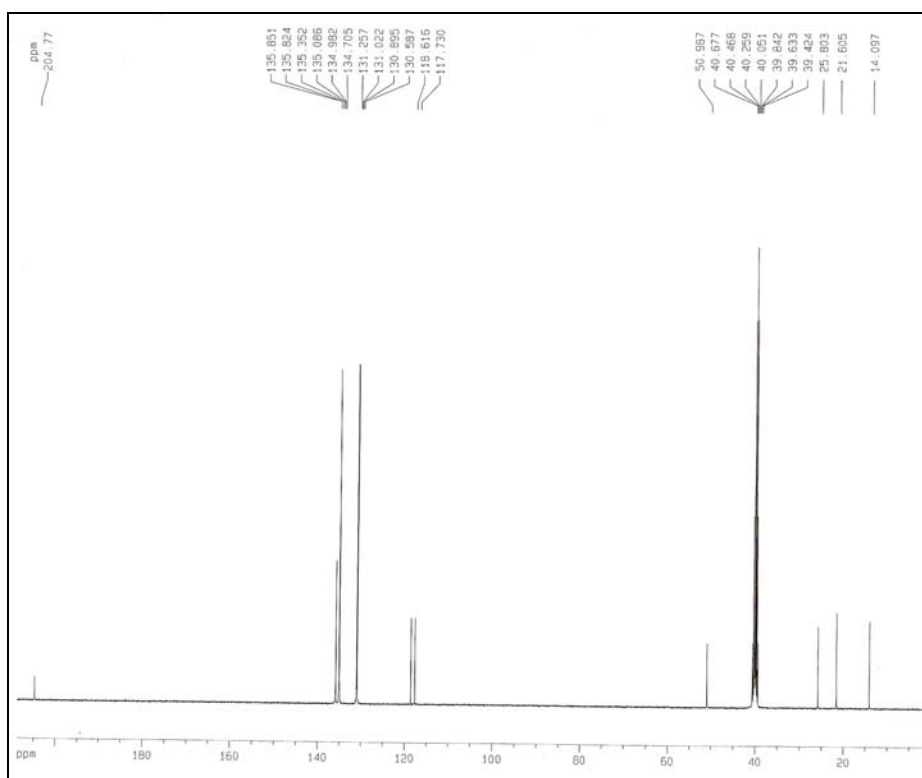
Espectro de RMN de ^1H do ZnB em CDCl_3 (200 MHz)



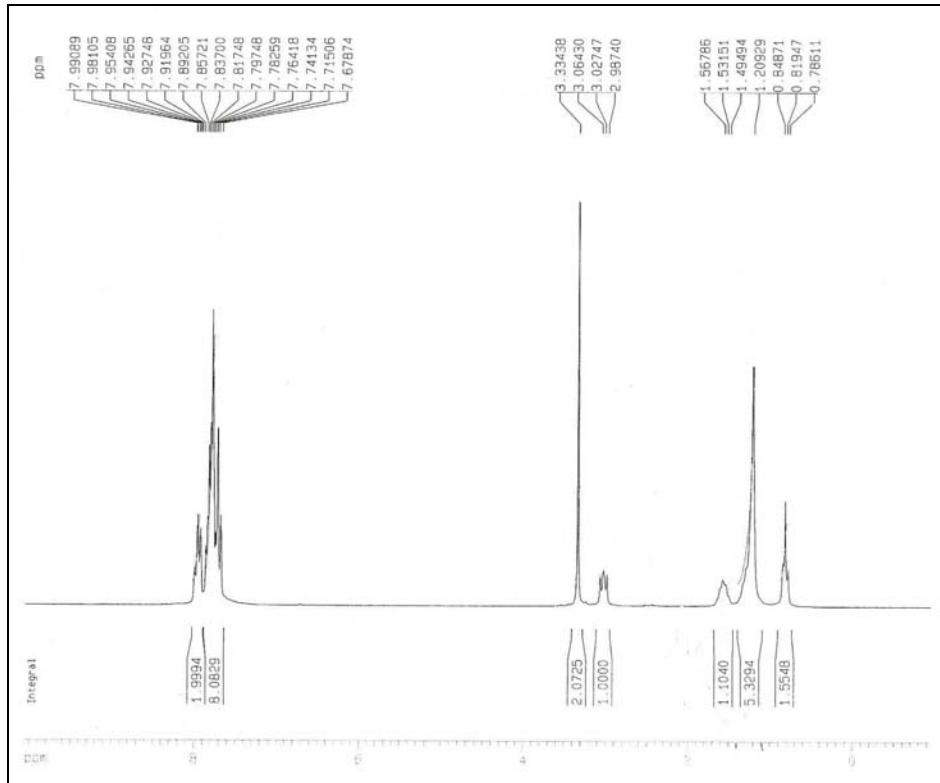
Espectro de RMN de ^{13}C do ZnB em CDCl_3 (50 MHz)



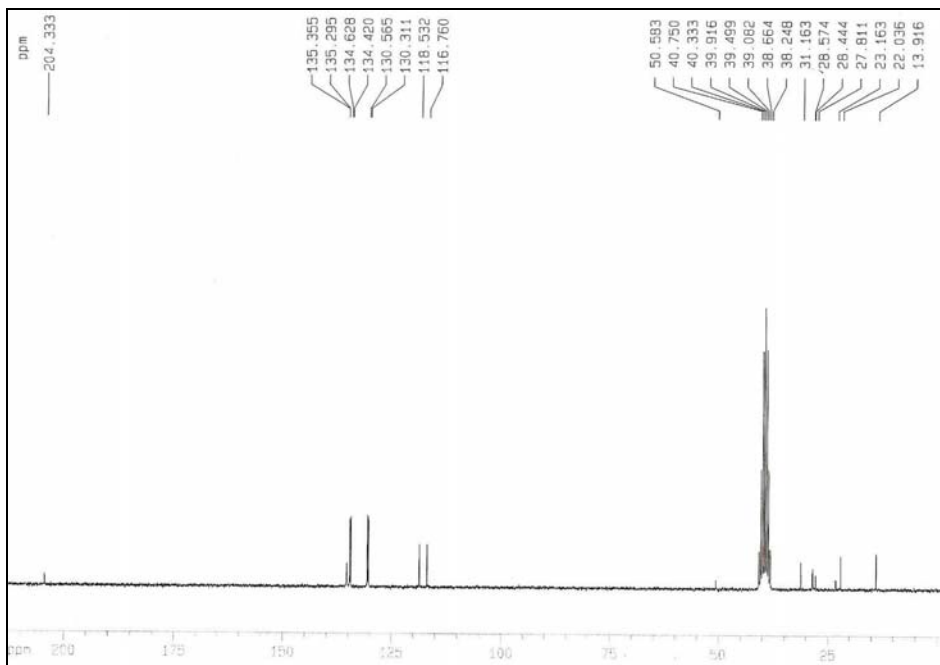
Espectro de RMN de ^1H do ZnC em DMSO-d_6 (400 MHz)



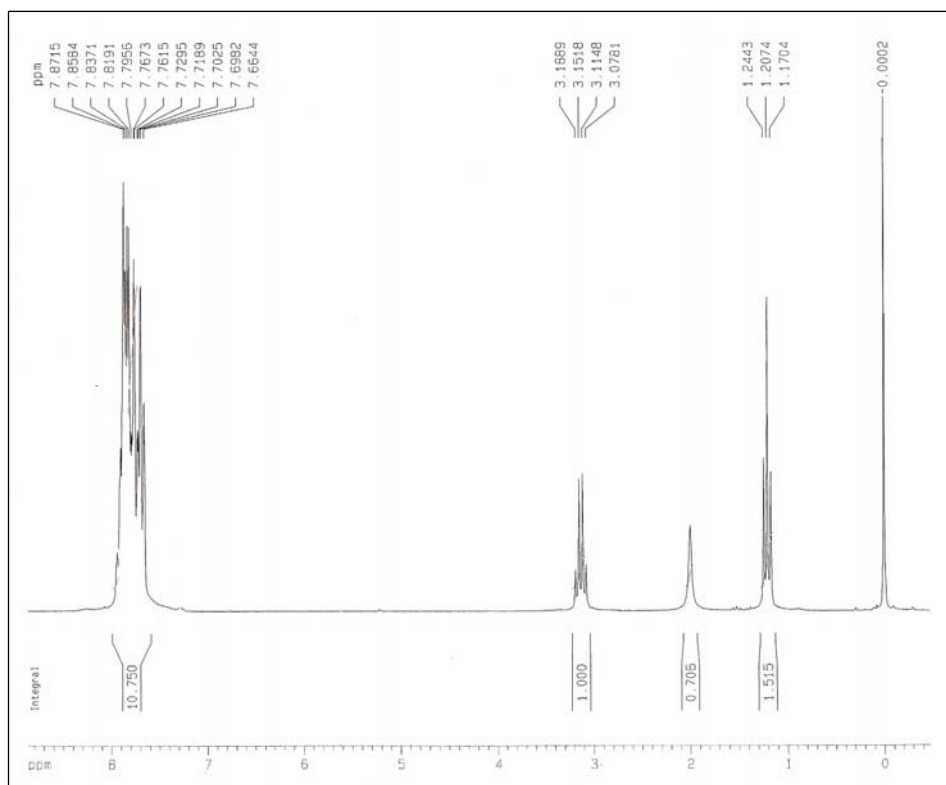
Espectro de RMN de ^{13}C do ZnC em DMSO-d_6 (100 MHz)



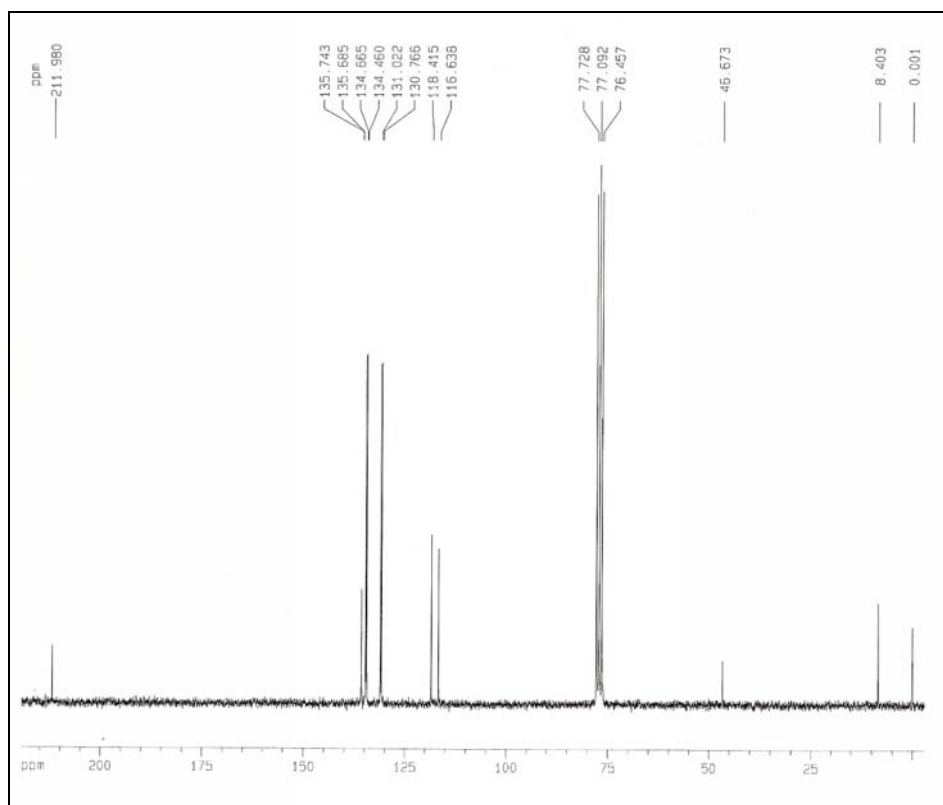
Espectro de RMN de ¹H do ZnD em DMSO-d₆ (200 MHz)



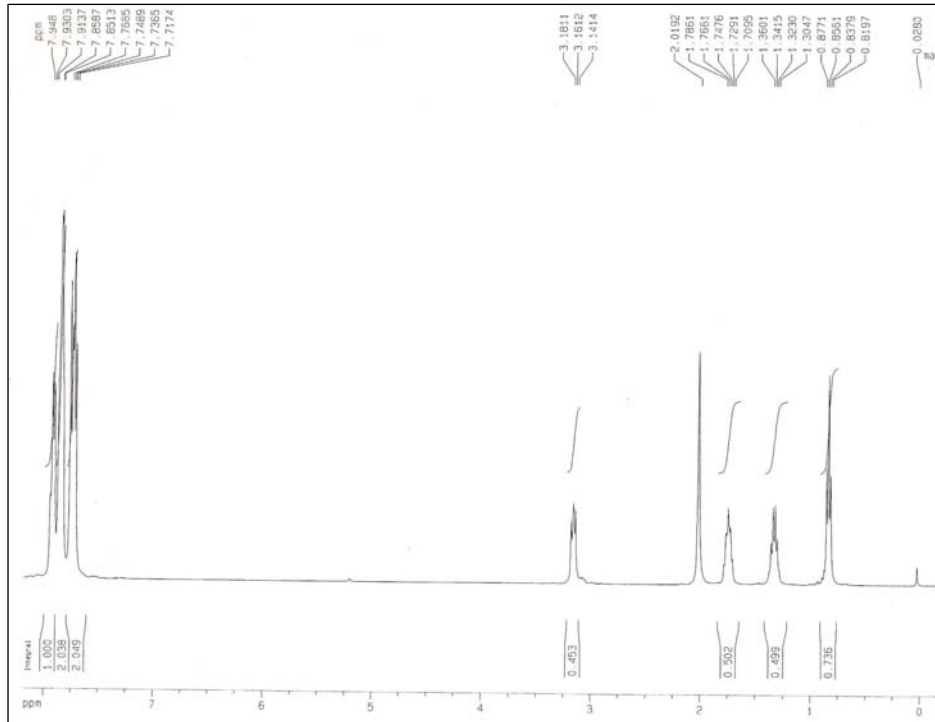
Espectro de RMN de ¹³C do ZnD em DMSO-d₆ (50 MHz)



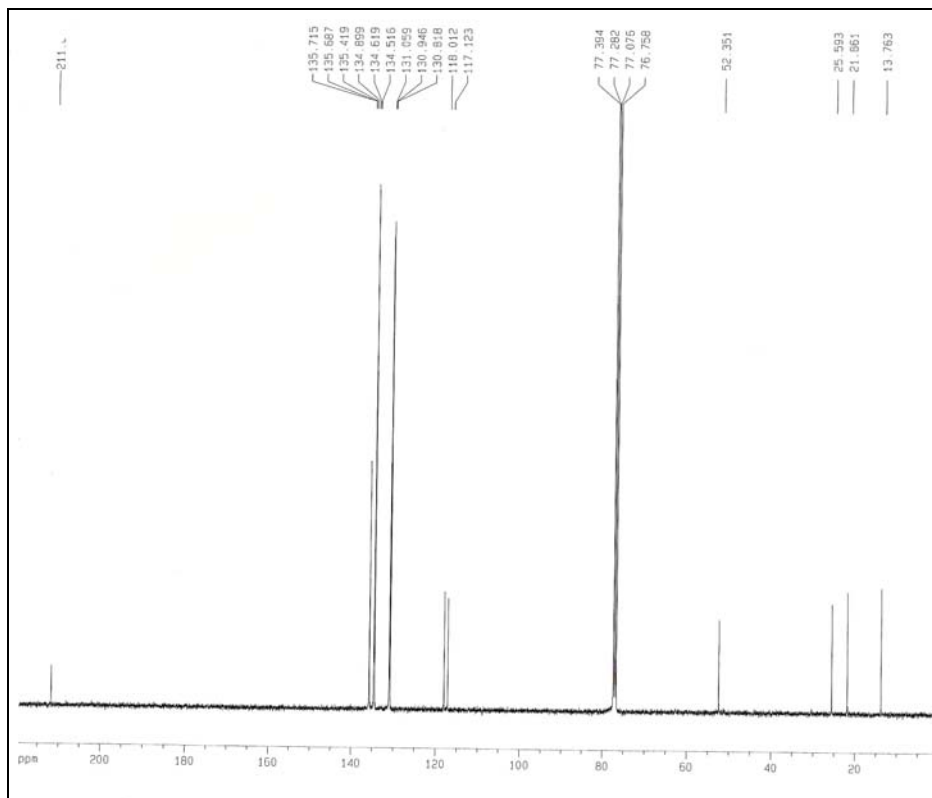
Espectro de RMN de ^1H do NiB em CDCl_3 (200 MHz)



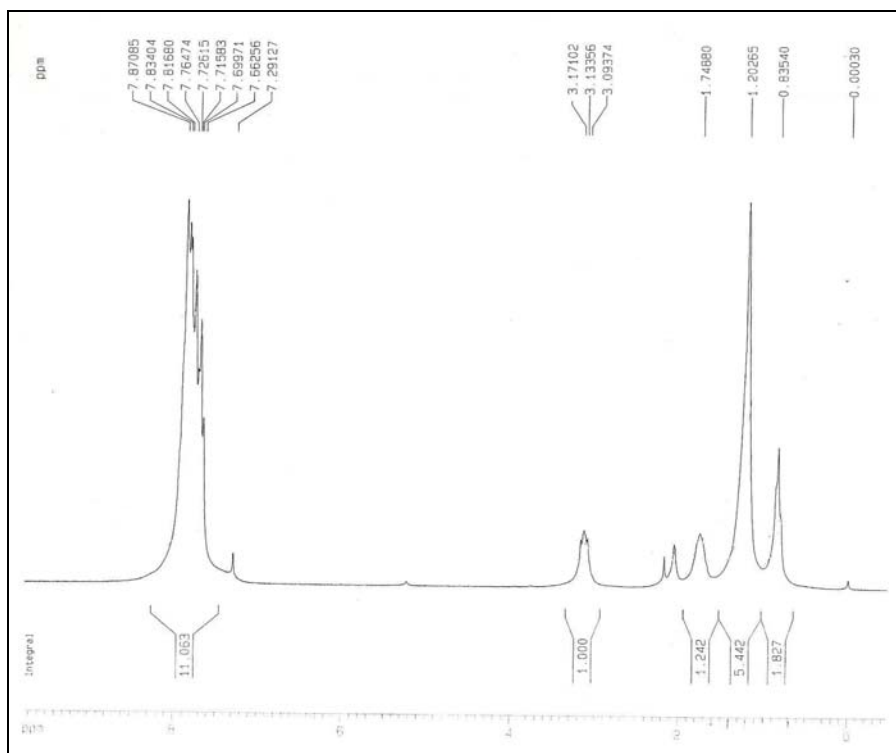
Espectro de RMN de ^{13}C do NiB em CDCl_3 (50 MHz)



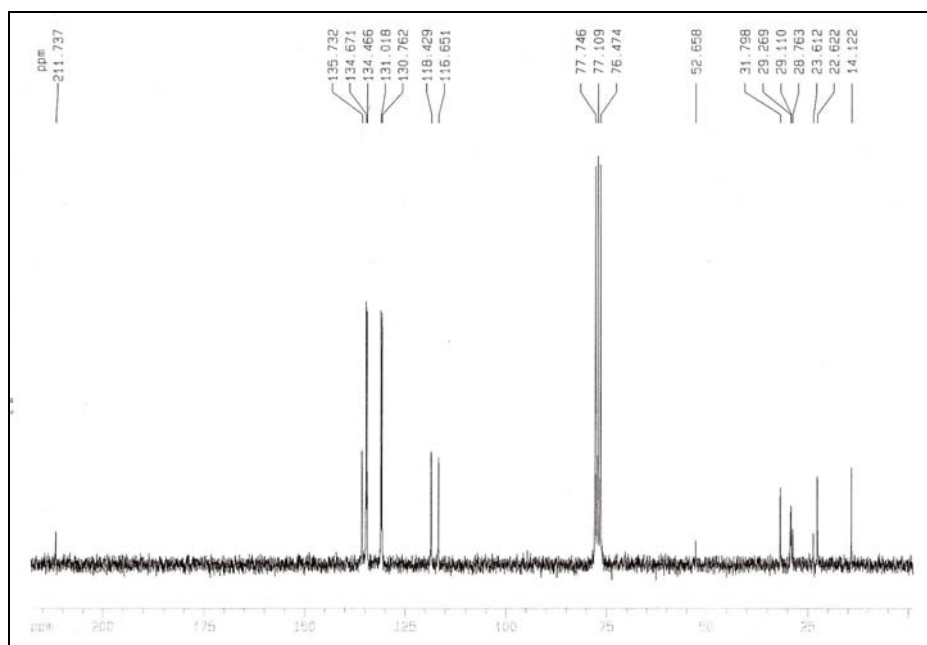
Espectro de RMN de ^1H do NiC em CDCl_3 (400 MHz)



Espectro de RMN de ^{13}C do NiC em CDCl_3 (100 MHz)

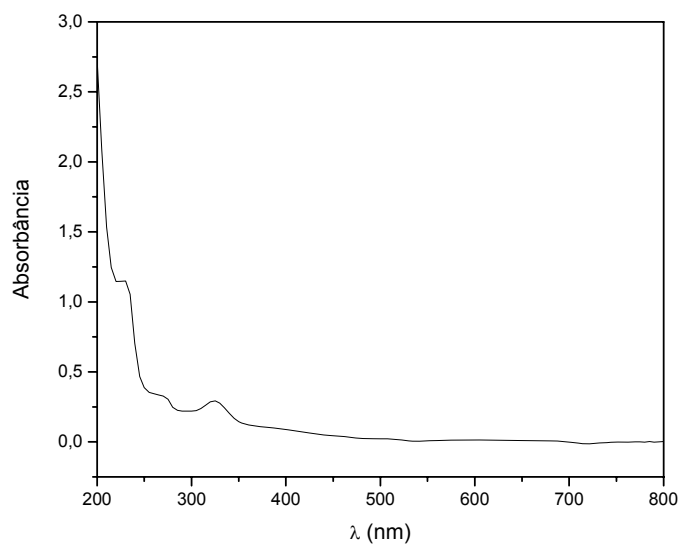


Espectro de RMN de ^1H do NiD em CDCl_3 (200 MHz)

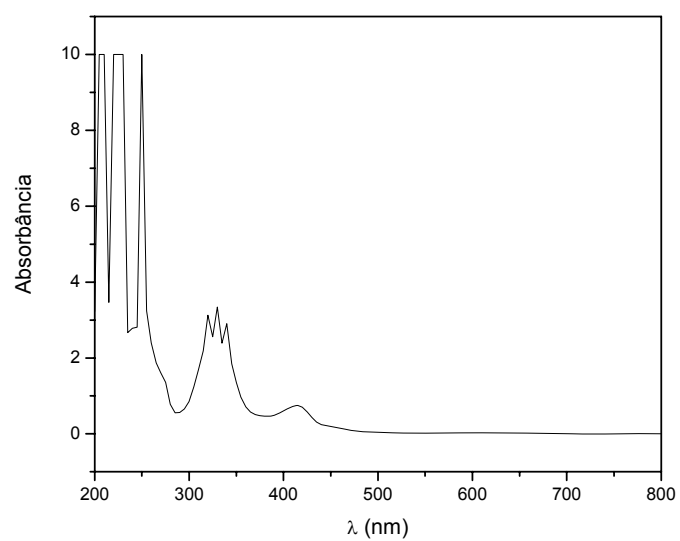


Espectro de RMN de ^{13}C do NiD em CDCl_3 (50 MHz)

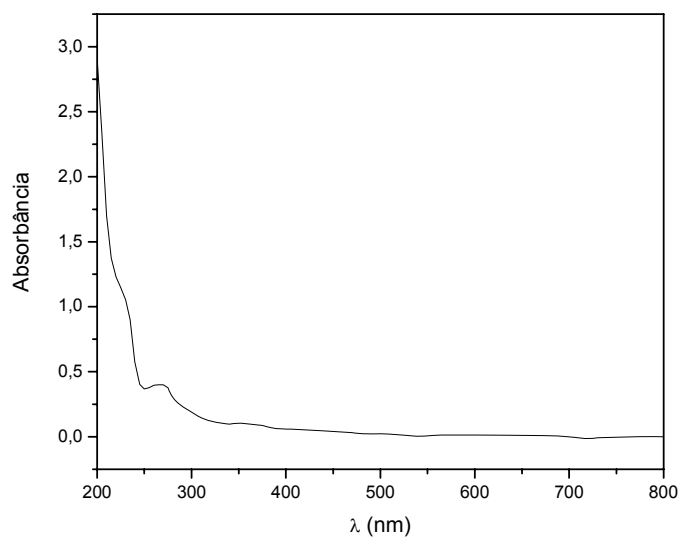
Anexo III: Espectros Vibracionais



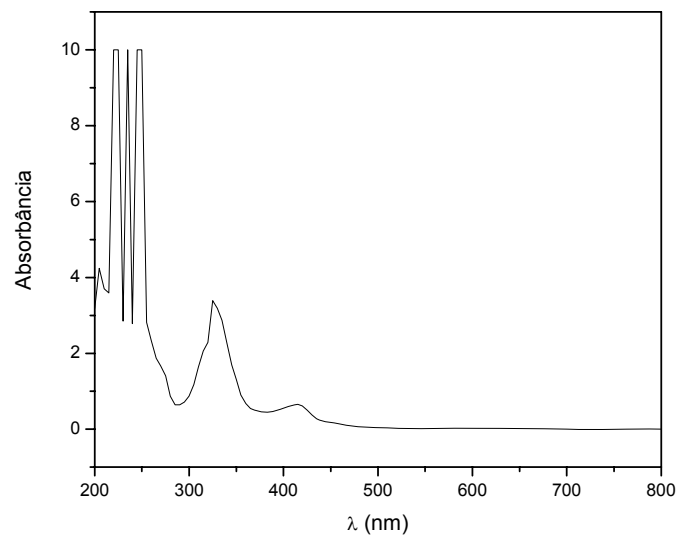
Espectro eletrônico do NiA em acetonitrila ($C \approx 10^{-5}$)



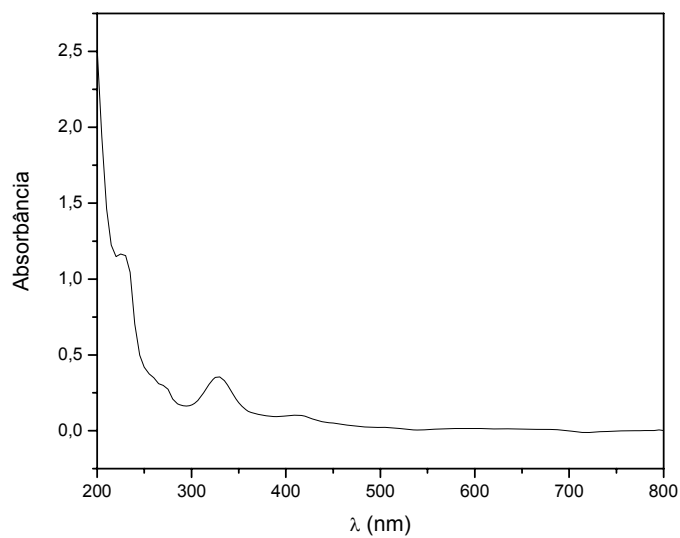
Espectro eletrônico do NiA em acetonitrila ($C \approx 10^{-4}$)



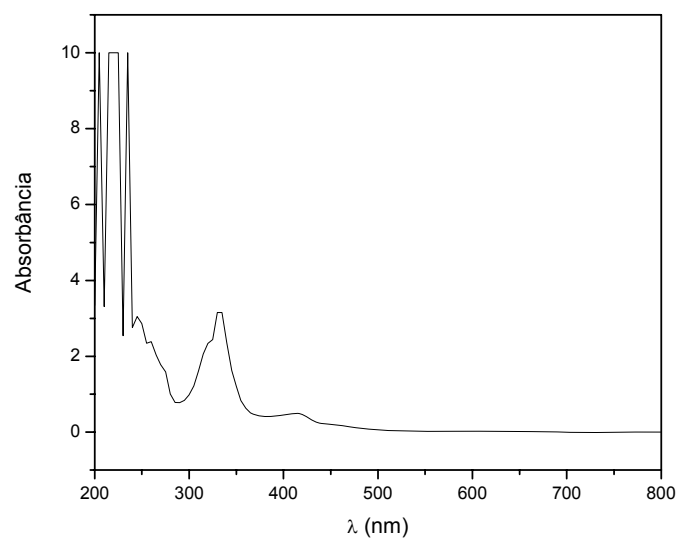
Espectro eletrônico do NiB em acetonitrila ($C \approx 10^{-5}$)



Espectro eletrônico do NiB em acetonitrila ($C \approx 10^{-4}$)

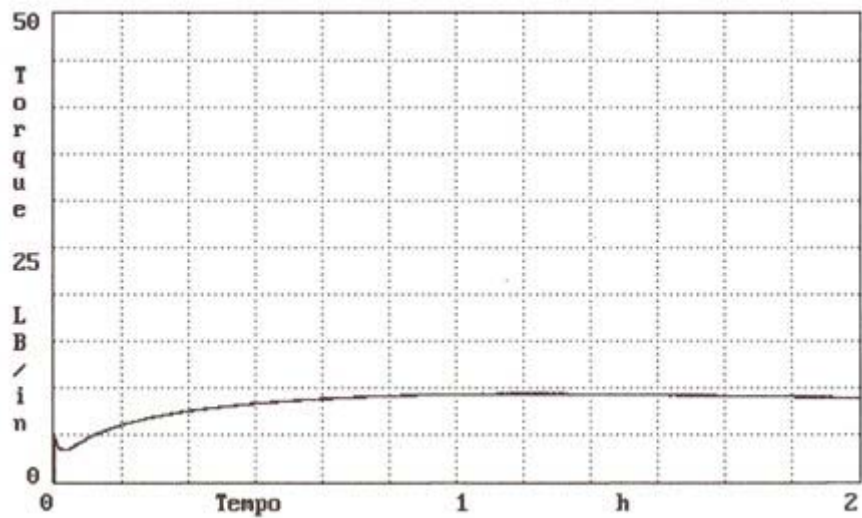


Espectro eletrônico do NiC em acetonitrila ($C \approx 10^{-5}$)

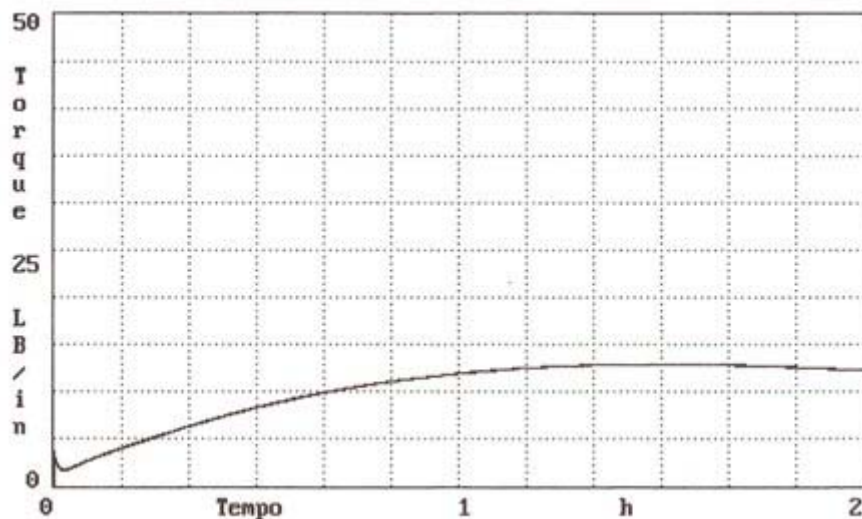


Espectro eletrônico do NiC em acetonitrila ($C \approx 10^{-4}$)

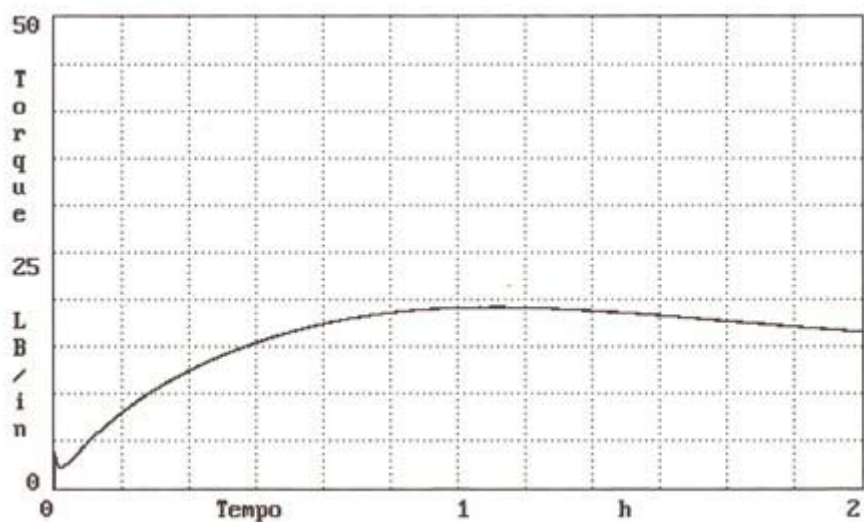
Anexo IV: Curvas Reométricas



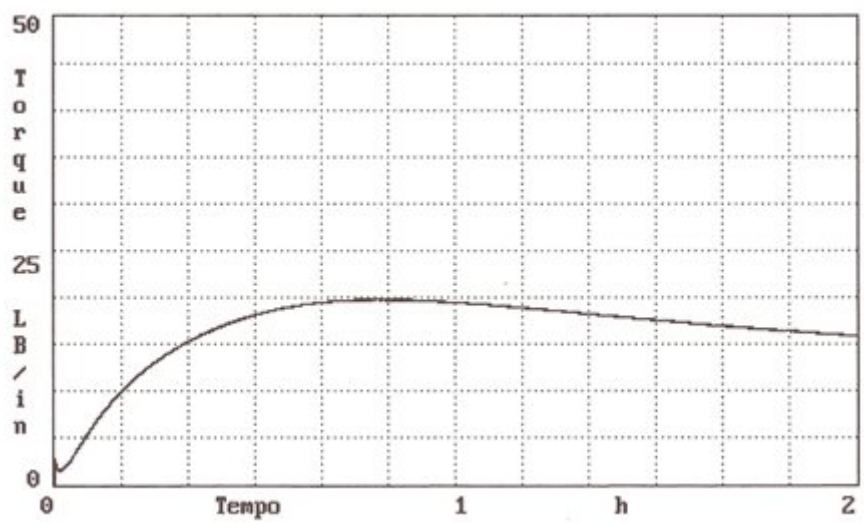
Curva reométrica obtida de uma composição de borracha natural tipo goma pura utilizando 0,8 phr do K₂A



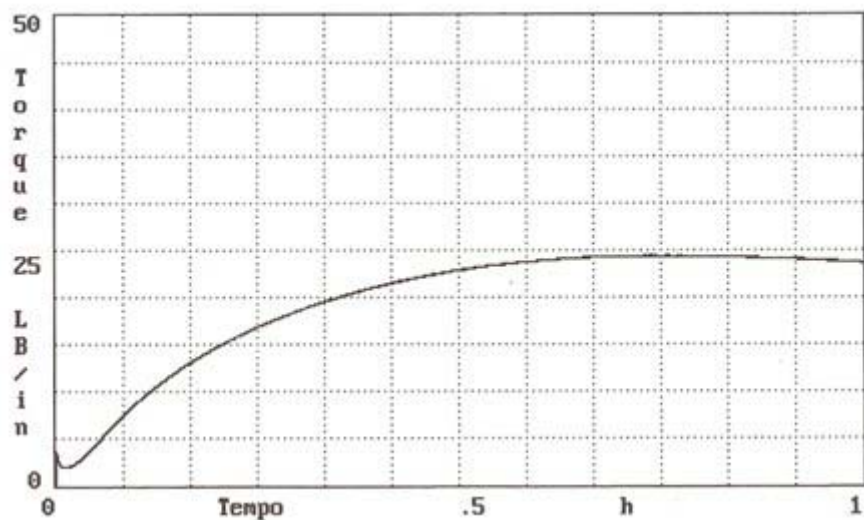
Curva reométrica obtida de uma composição de borracha natural tipo goma pura utilizando 0,8 phr do K₂B



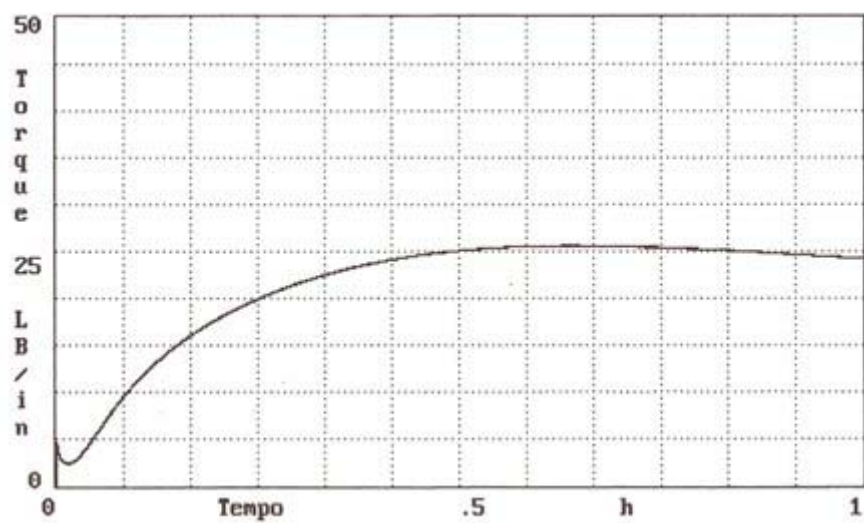
Curva reométrica obtida de uma composição de borracha natural tipo goma pura utilizando 0,8 phr do ZnA



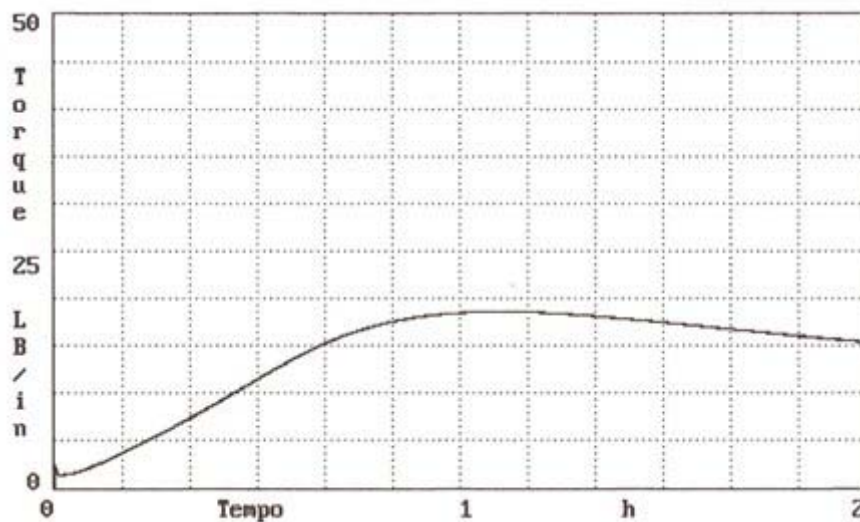
Curva reométrica obtida de uma composição de borracha natural tipo goma pura utilizando 1,2 phr do ZnA



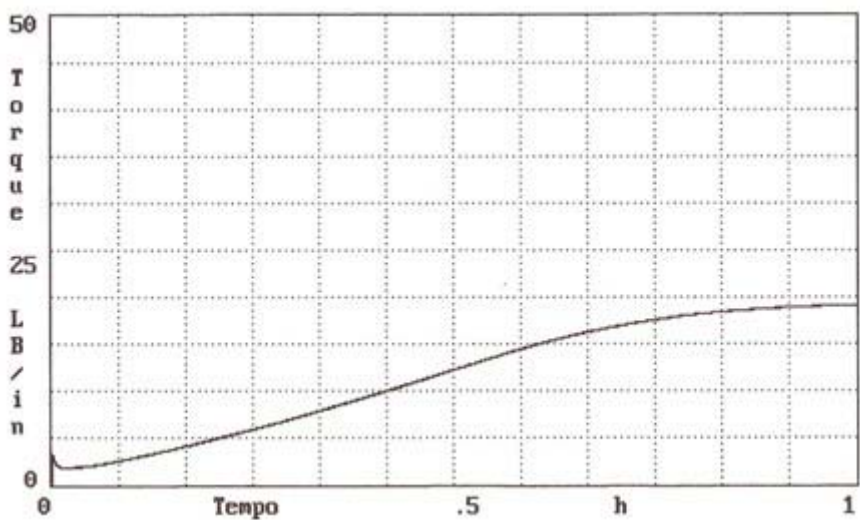
Curva reométrica obtida de uma composição de borracha natural com negro de fumo utilizando 0,8 phr do ZnA



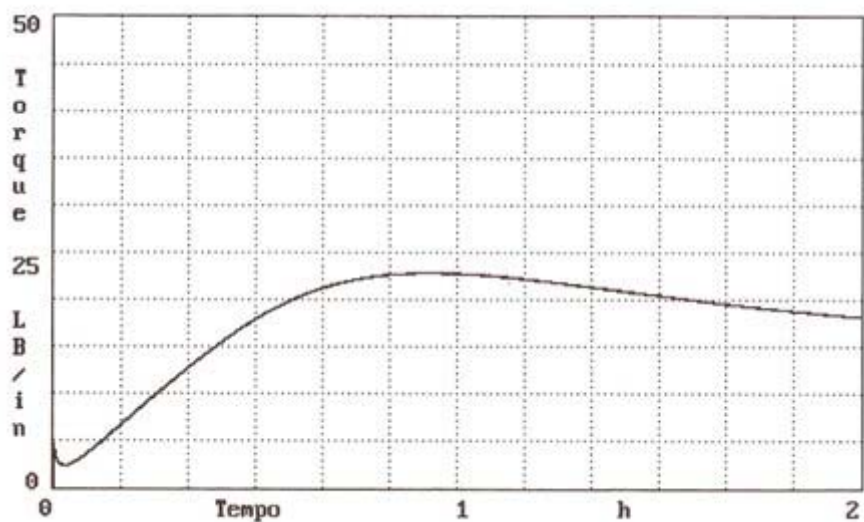
Curva reométrica obtida de uma composição de borracha natural com negro de fumo utilizando 1,2 phr do ZnA



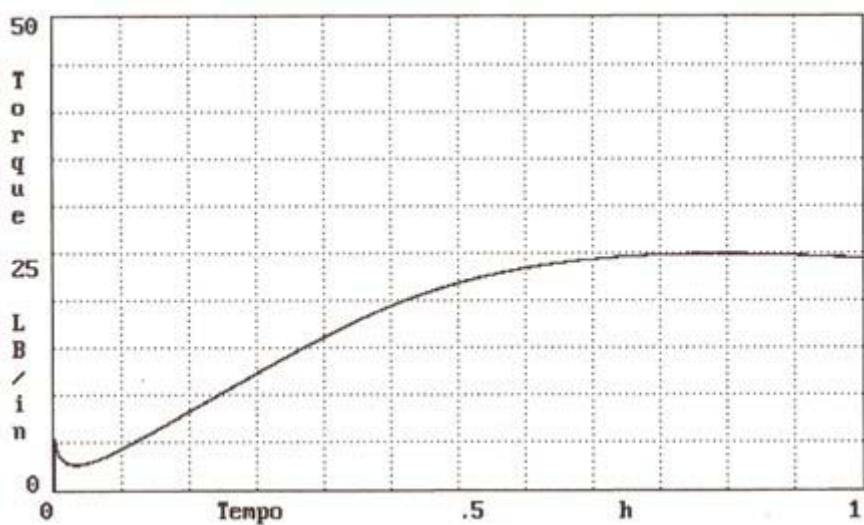
Curva reométrica obtida de uma composição de borracha natural tipo goma pura utilizando 0,8 phr do NiA



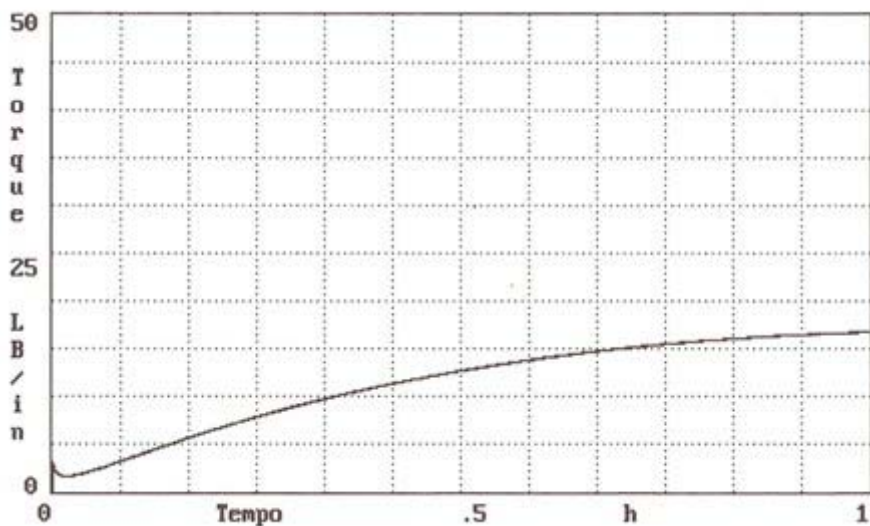
Curva reométrica obtida de uma composição de borracha natural tipo goma pura utilizando 1,2 phr do NiA



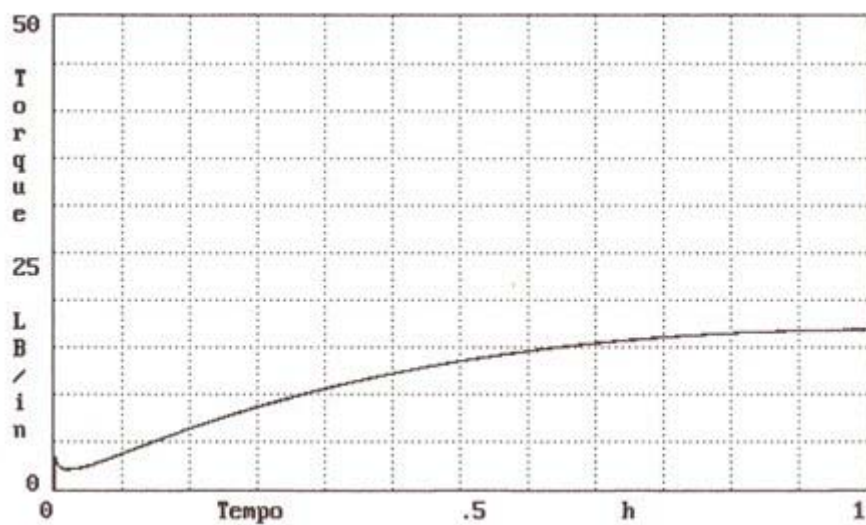
Curva reométrica obtida de uma composição de borracha natural com negro de fumo utilizando 0,8 phr do NiA



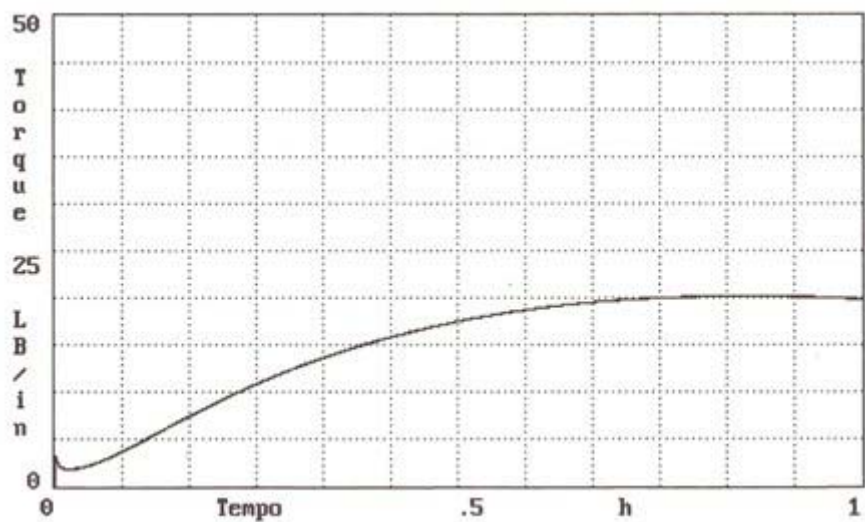
Curva reométrica obtida de uma composição de borracha natural com negro de fumo utilizando 1,2 phr do NiA



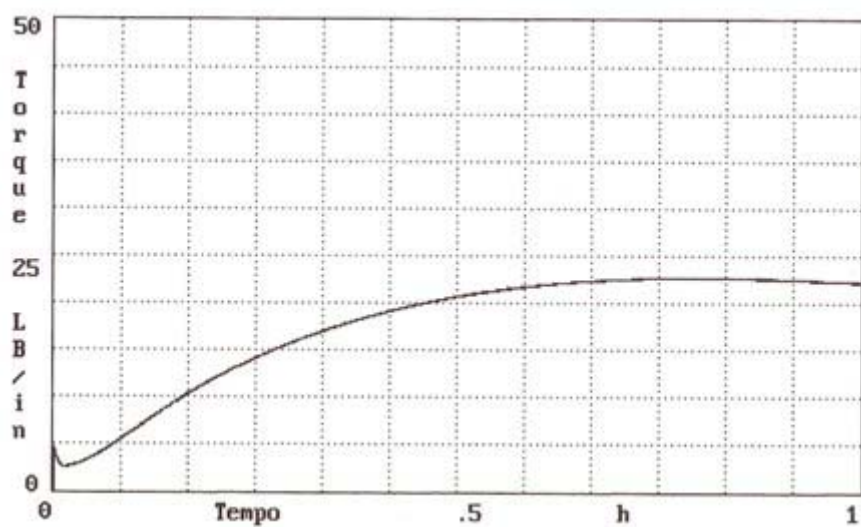
Curva reométrica obtida de uma composição de borracha natural tipo goma pura utilizando 0,8 phr do ZnB



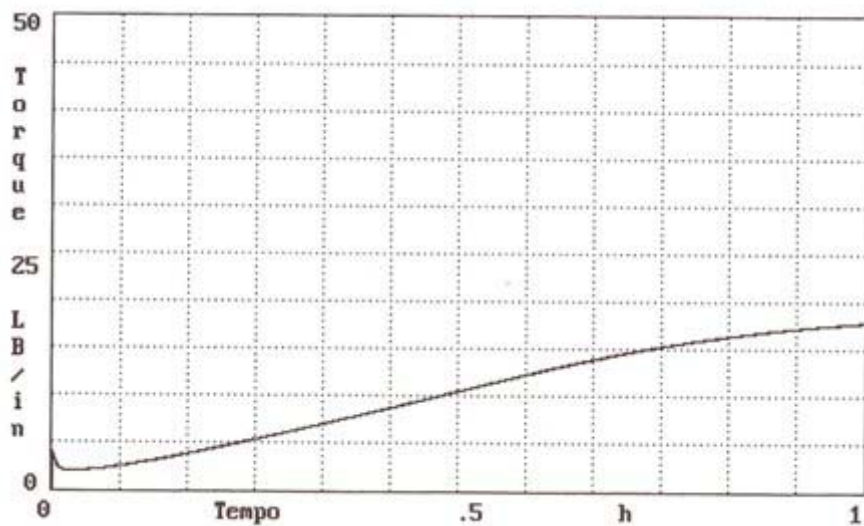
Curva reométrica obtida de uma composição de borracha natural tipo goma pura utilizando 1,2 phr do ZnB



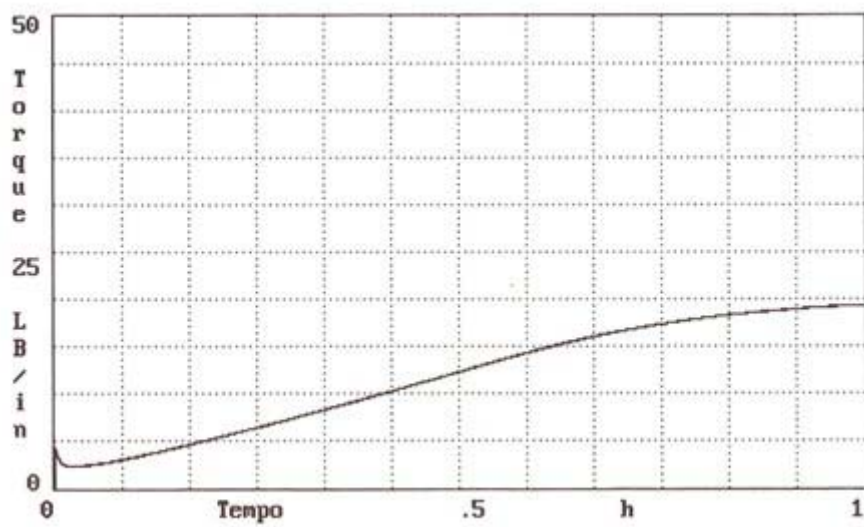
Curva reométrica obtida de uma composição de borracha natural com negro de fumo utilizando 0,8 phr do ZnB



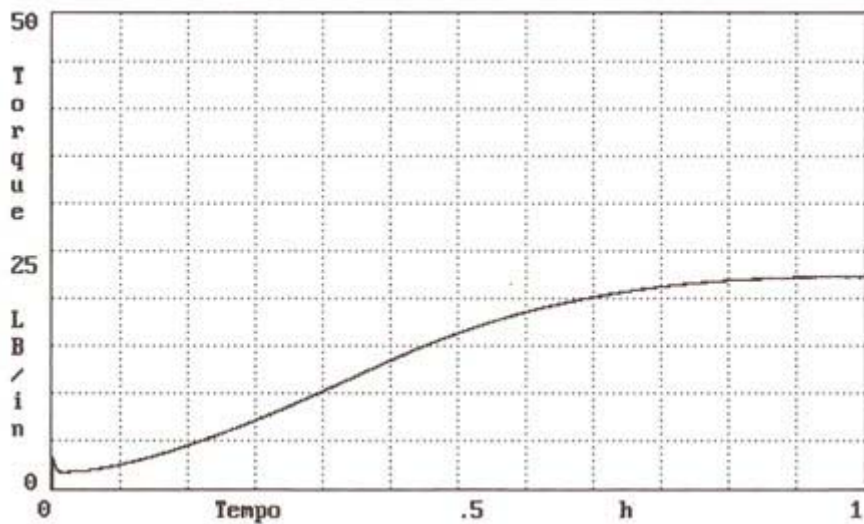
Curva reométrica obtida de uma composição de borracha natural com negro de fumo utilizando 1,2 phr do ZnB



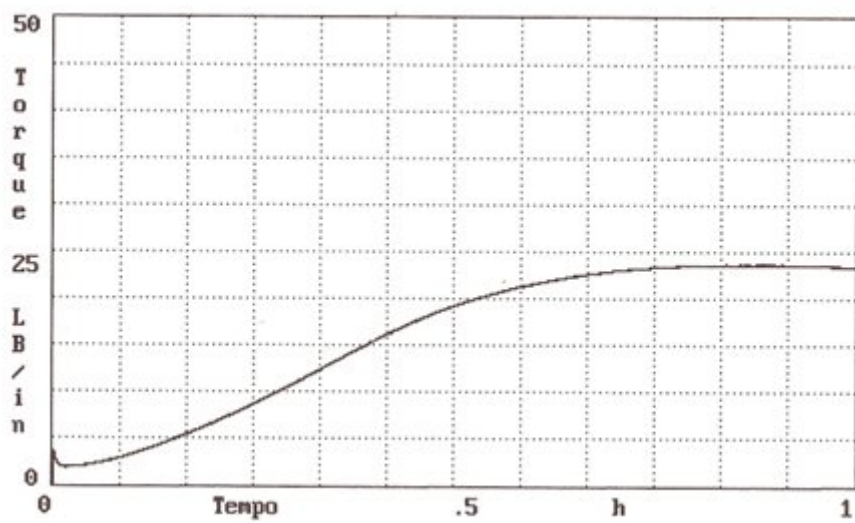
Curva reométrica obtida de uma composição de borracha natural tipo goma pura utilizando 0,8 phr do NiB



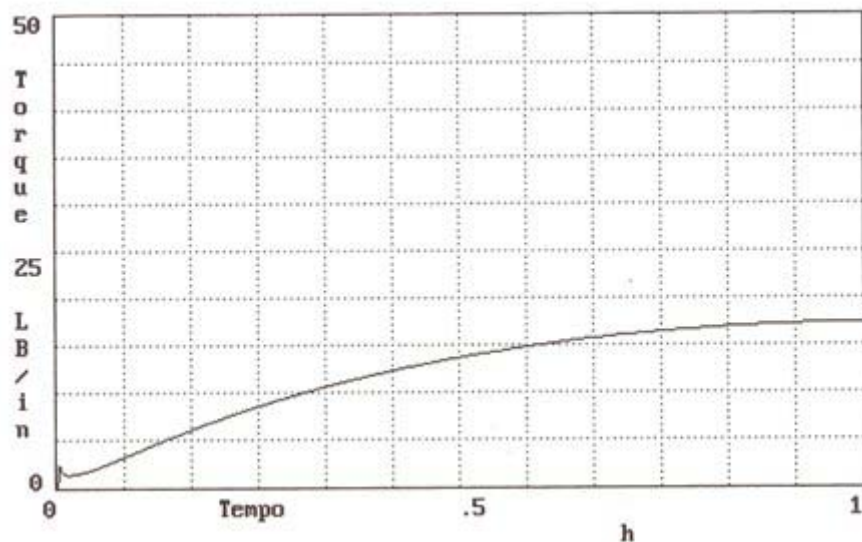
Curva reométrica obtida de uma composição de borracha natural tipo goma pura utilizando 1,2 phr do NiB



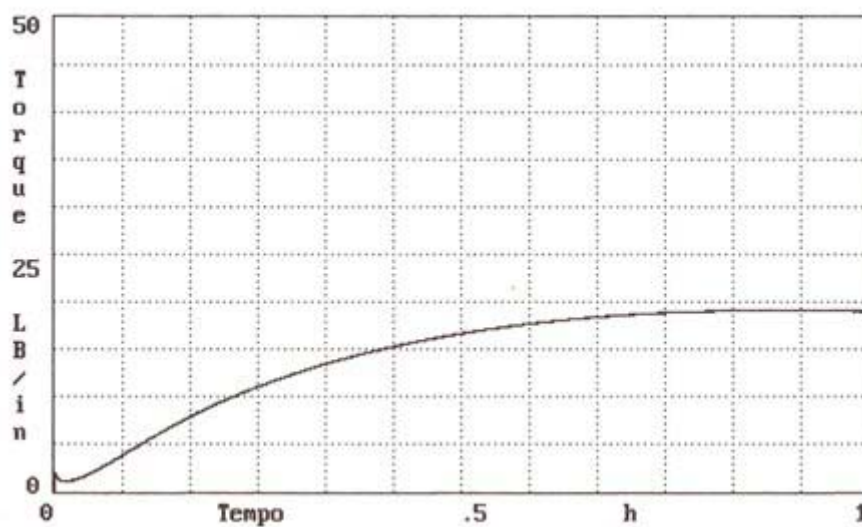
Curva reométrica obtida de uma composição de borracha natural com negro de fumo utilizando 0,8 phr do NiB



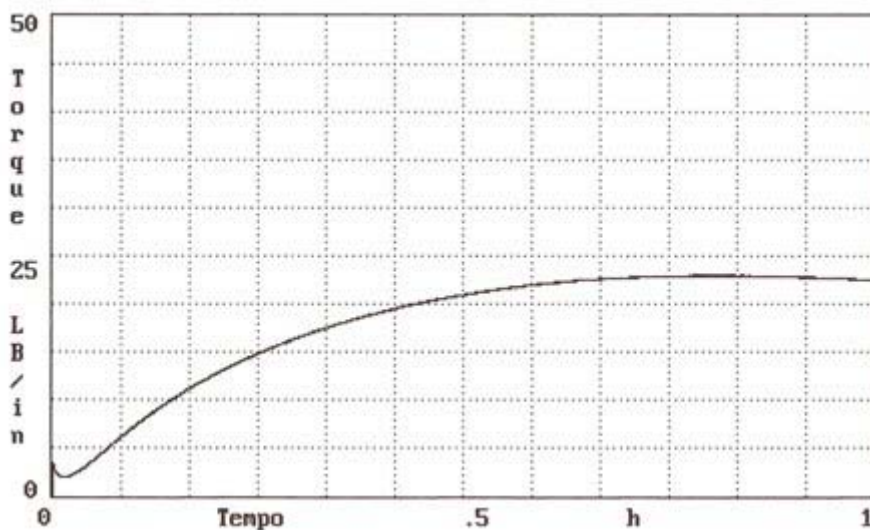
Curva reométrica obtida de uma composição de borracha natural com negro de fumo utilizando 1,2 phr do NiB



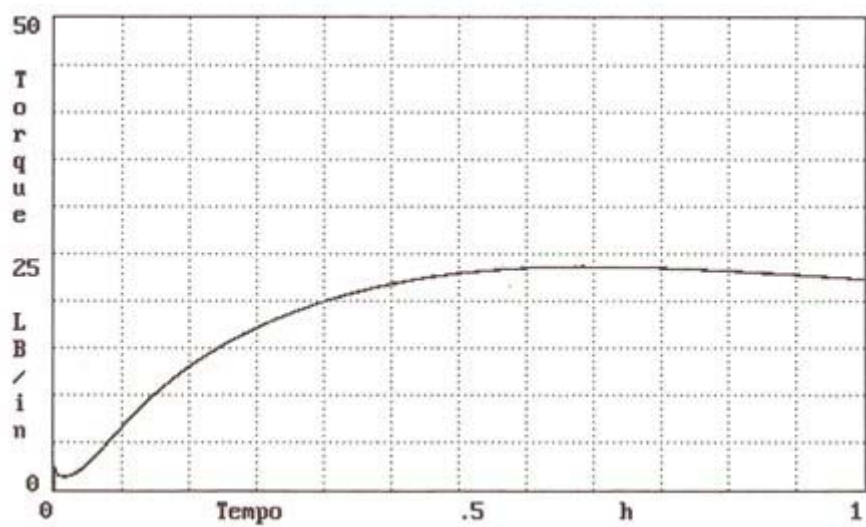
Curva reométrica obtida de uma composição de borracha natural tipo goma pura utilizando 0,8 phr do ZnC



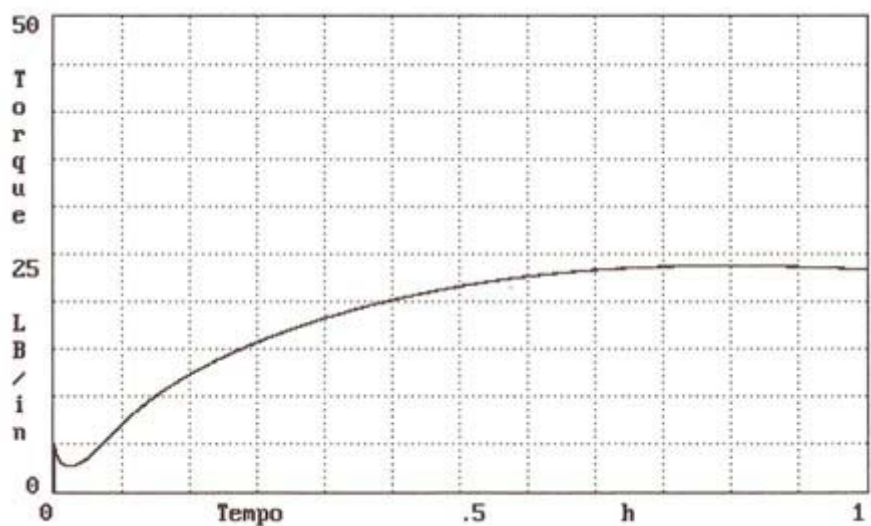
Curva reométrica obtida de uma composição de borracha natural tipo goma pura utilizando 1,2 phr do ZnC



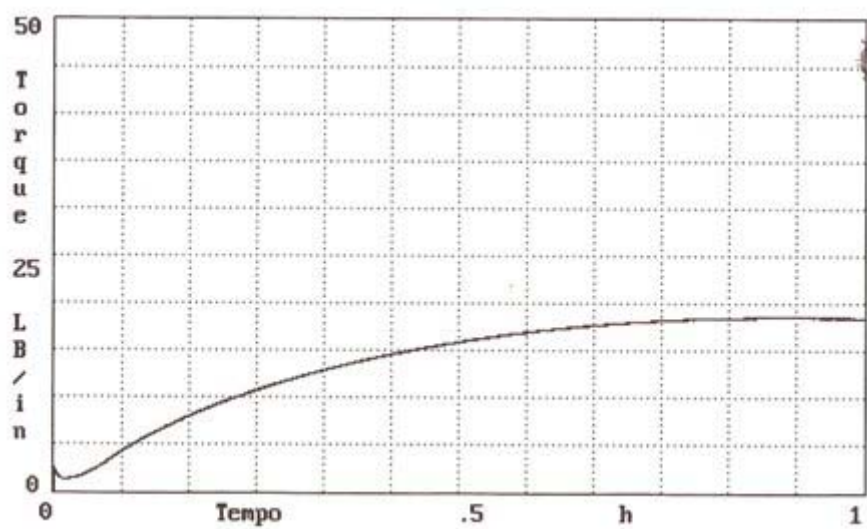
Curva reométrica obtida de uma composição de borracha natural com negro de fumo utilizando 0,8 phr do ZnC



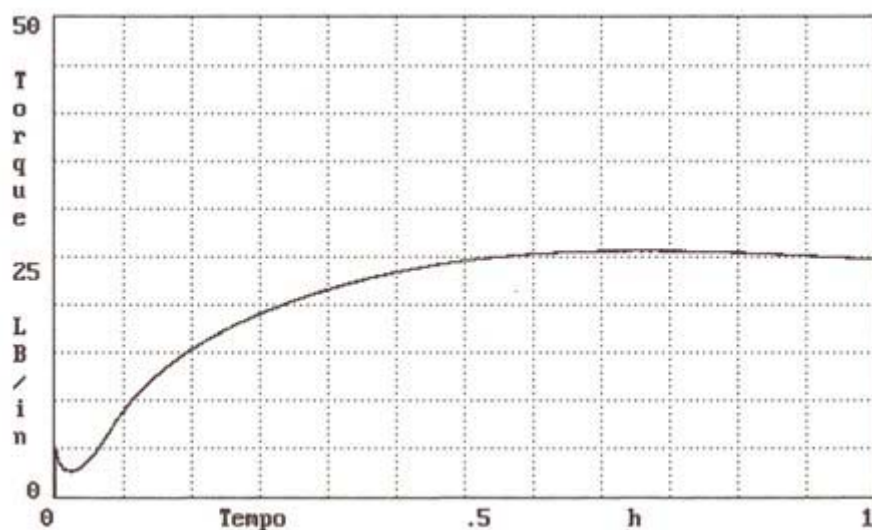
Curva reométrica obtida de uma composição de borracha natural com negro de fumo utilizando 1,2 phr do ZnC



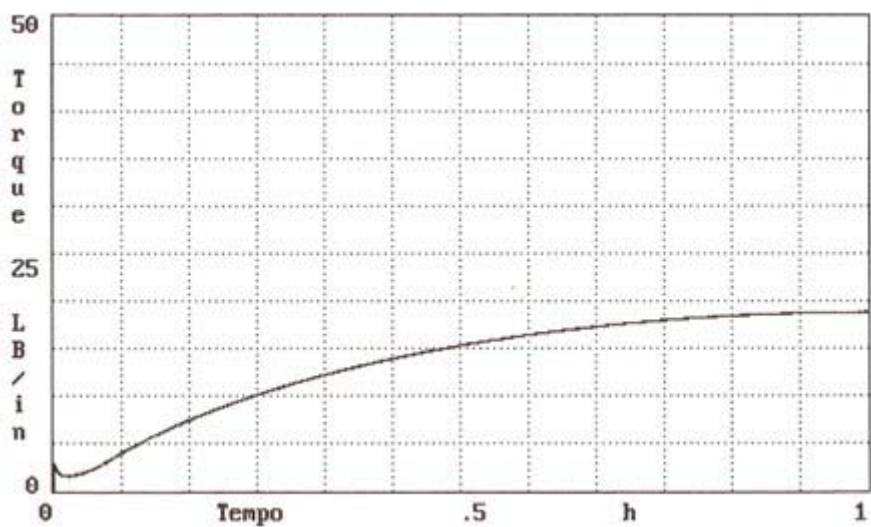
Curva reométrica obtida de uma composição de borracha natural tipo goma pura utilizando 0,8 phr do NiC



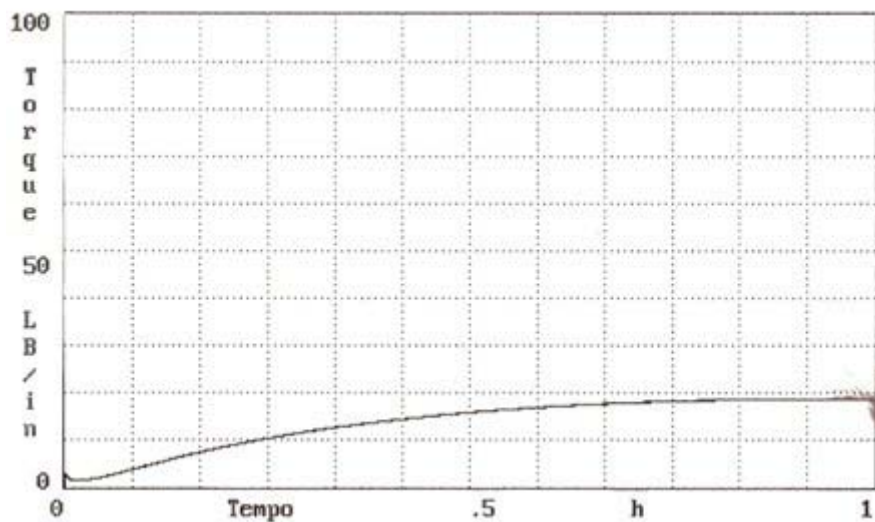
Curva reométrica obtida de uma composição de borracha natural tipo goma pura utilizando 1,2 phr do NiC



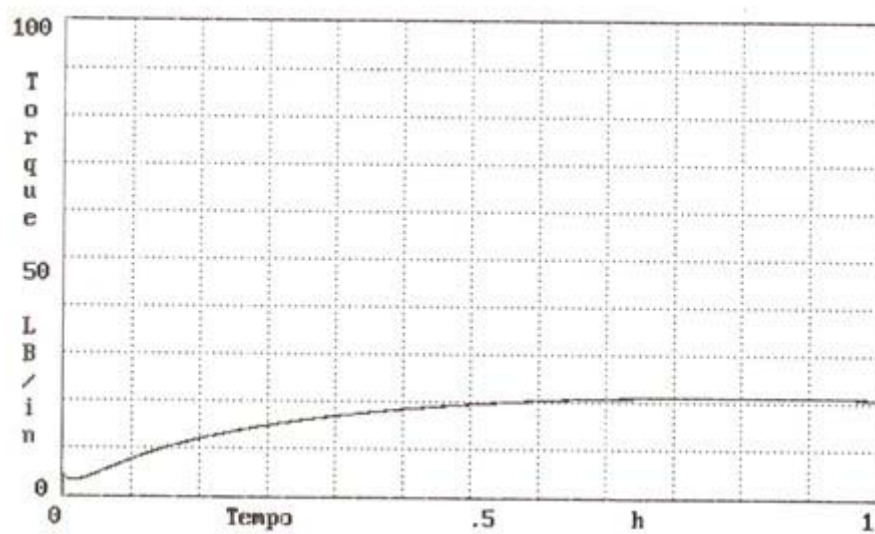
Curva reométrica obtida de uma composição de borracha natural com negro de fumo utilizando 0,8 phr do NiC



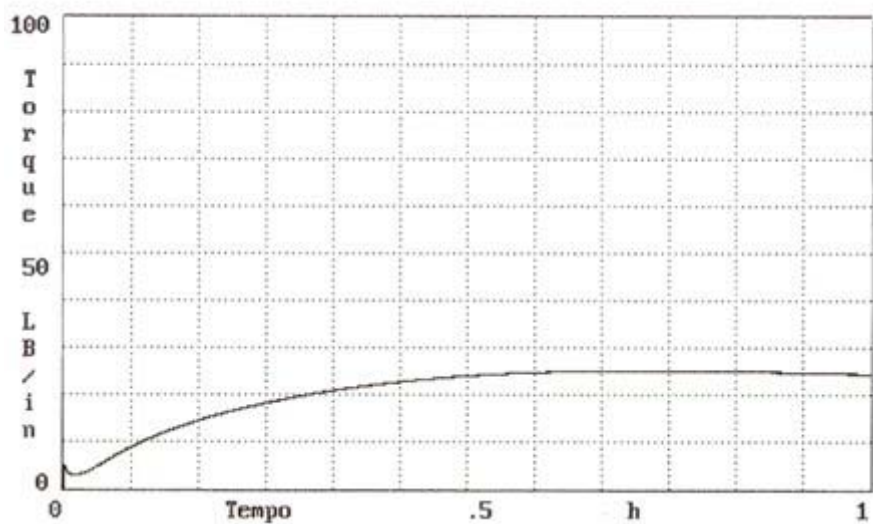
Curva reométrica obtida de uma composição de borracha natural com negro de fumo utilizando 1,2 phr do NiC



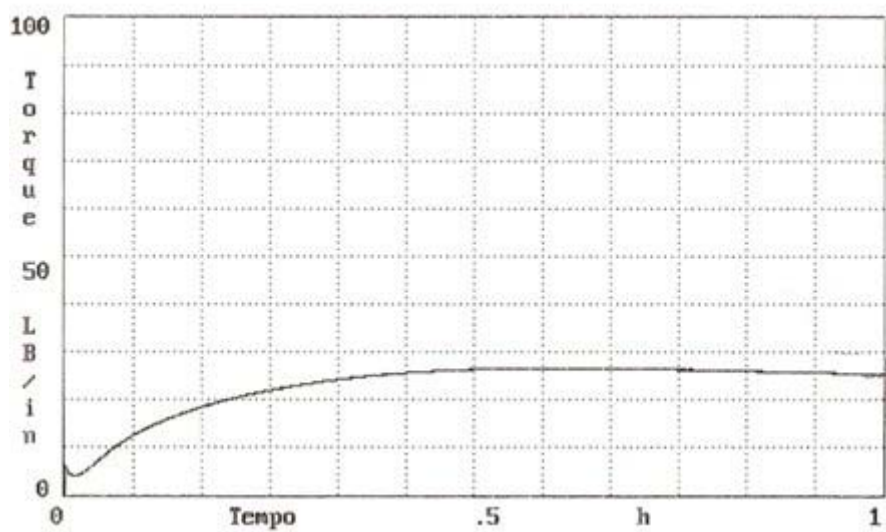
Curva reométrica obtida de uma composição de borracha natural tipo goma pura utilizando 0,8 phr do ZnD



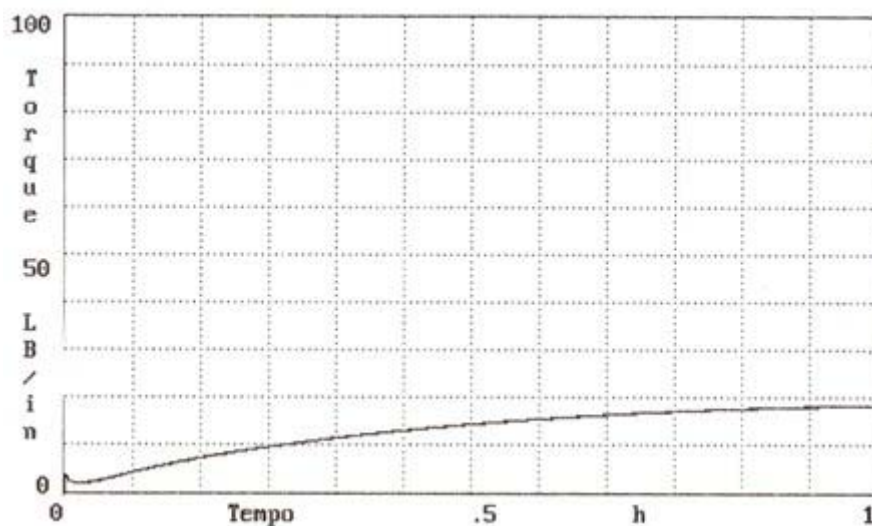
Curva reométrica obtida de uma composição de borracha natural tipo goma pura utilizando 1,2 phr do ZnD



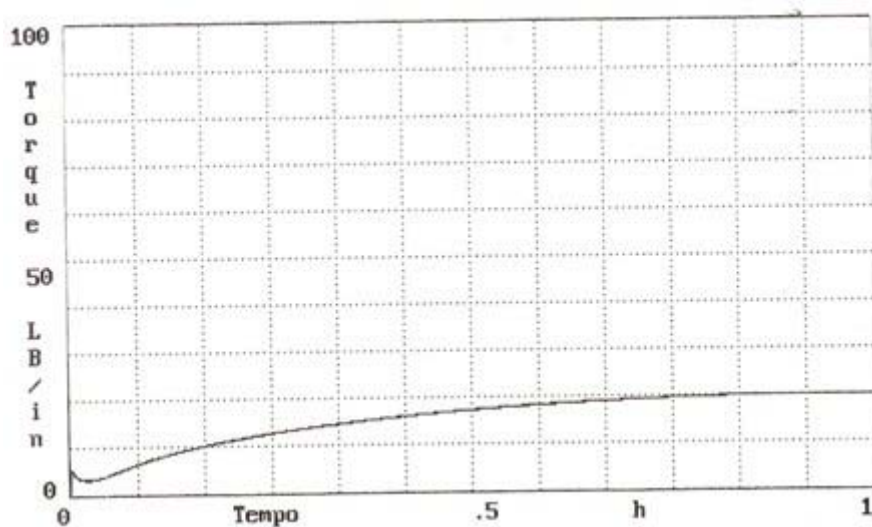
Curva reométrica obtida de uma composição de borracha natural com negro de fumo utilizando 0,8 phr do ZnD



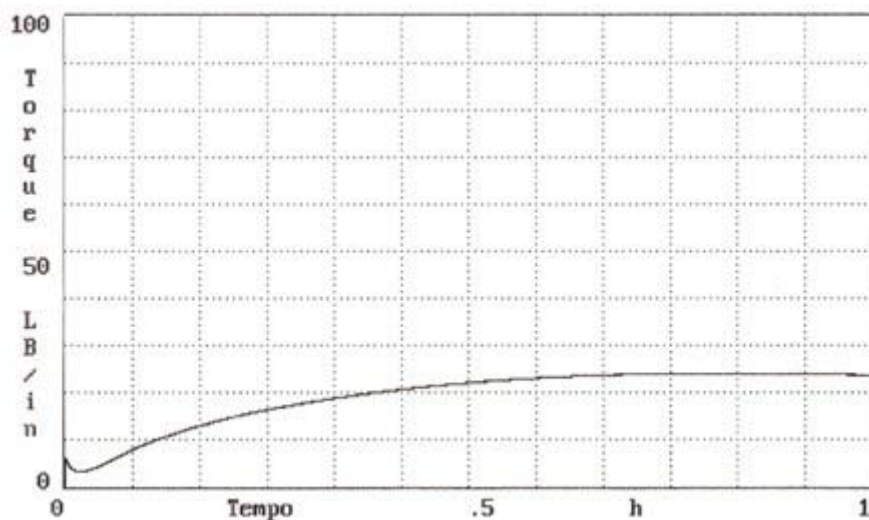
Curva reométrica obtida de uma composição de borracha natural com negro de fumo utilizando 1,2 phr do ZnD



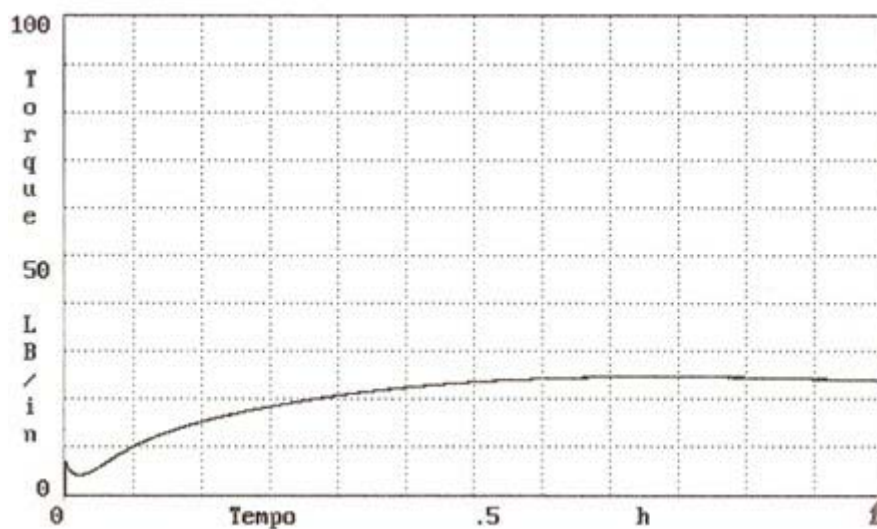
Curva reométrica obtida de uma composição de borracha natural tipo goma pura utilizando 0,8 phr do NiD



Curva reométrica obtida de uma composição de borracha natural tipo goma pura utilizando 1,2 phr do NiD



Curva reométrica obtida de uma composição de borracha natural com negro de fumo utilizando 0,8 phr do NiD



Curva reométrica obtida de uma composição de borracha natural com negro de fumo utilizando 1,2 phr do NiD

Anexo V: Apresentação em Congresso



ÁREA: Química Orgânica

TÍTULO: SÍNTESE DE UM NOVO COMPLEXO DE NÍQUEL(II) COM DITIOCARBIMATO DERIVADO DE SULFONAMIDA

AUTORES: CUNHA, L.M.G. (UFV) ; RUBINGER, M.M.M. (UFV) ; OLIVEIRA, M.R.L. (UFV) ; SABINO, J.R. (UFG)

RESUMO: N-octilsulfonilditiocarbimato de potássio reage com brometo de tetrafenilfosfônio e cloreto de níquel hexahidratado formando o sal complexo bis(N-octilsulfonilditiocarbimato)níquelato(II) de tetrafenilfosfônio. O novo complexo foi caracterizado por espectroscopia vibracional; espectroscopia eletrônica; análise elementar de C, H, N e Ni; espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C ; e difração de raios X. Os resultados das análises foram consistentes com a formação de um complexo diamagnético, quadrático plano, contendo o grupo NiS_4 .

PALAVRAS CHAVES: *ditiocarbimato, níquel, sulfonamida.*

INTRODUÇÃO: Sais de ditiocarbamatos e seus complexos são compostos bem conhecidos e apresentam um extenso campo de aplicações. Por exemplo, são aceleradores da vulcanização da borracha e apresentam atividades biológicas, sendo usados como fungicidas e bactericidas (OLIVEIRA, et al., 2003, 2004). O interesse na síntese de sais de ditiocarbamatos deve-se ao fato de estes serem estruturalmente semelhantes aos ditiocarbamatos, porém muito menos estudados. Este trabalho tem como objetivo a síntese e caracterização do bis(N-octilsulfonilditiocarbimato)níquelato(II) de tetrafenilfosfônio.

MATERIAL E MÉTODOS: A síntese foi realizada de acordo com a equação: $2\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2\text{K}_2 + \text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 2\text{Ph}_4\text{PBr} \rightarrow (\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Ni}(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2] + 2\text{KCl} + 6\text{H}_2\text{O}$. Adicionou-se o sal de potássio (1,0 mmol) a uma mistura (10,0 mL) de metanol:água (1:1). Em seguida, adicionou-se cloreto de níquel(II) hexahidratado (0,5 mmol) e brometo de tetrafenilfosfônio (1,0 mmol). A mistura foi agitada por uma hora. Obteve-se um precipitado verde que foi filtrado e lavado em água. Obtiveram-se cristais por recristalização do sólido obtido em metanol:água (1:1) à temperatura ambiente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO: Comparando-se os espectros vibracionais do complexo sintetizado e do ditiocarbimato de partida, observa-se que a banda de estiramento da ligação CN está deslocada para números de ondas maiores, enquanto que a banda de estiramento do grupo CS_2 está deslocada para números de onda menores no espectro do produto. Isto pode ser explicado pelo favorecimento da forma canônica II (Figura 1) quando o ligante se liga ao níquel pelos 2 átomos de enxofre. Além disso, observa-se uma banda devida à ligação NiS (Tabela 1). O espectro eletrônico apresenta uma banda na região de 600 nm atribuída a transições d-d. De acordo com a literatura (OLIVEIRA, et al., 1999), é comum a presença de bandas nessa região para complexos diamagnéticos quadráticos planos de níquel(II) que

possuem o grupo NiS₄. O espectro apresenta, ainda, duas bandas de maior energia em 134 nm e 228 nm, características de transições internas do ligante, e outra em 414 nm, que pode ser explicada pela transição de transferência de carga. O espectro de RMN ¹H apresentou todos os sinais esperados para os átomos de H do cátion tetrafenilfosfônio e também os sinais de H alifáticos do complexo (curvas de integração consistentes com a presença de 2 cátions para 1 ânion complexo). O espectro de RMN ¹³C apresentou os sinais do cátion tetrafenilfosfônio, de C alifáticos e do grupo ditiocarbimato (deslocamento = 212, N=C). Os espectros de RMN apresentam sinais estreitos e bem definidos característicos de compostos diamagnéticos. Os resultados para a análise elementar foram consistentes com a fórmula proposta: Encontrado (calculado): C, 62.43 (62.30); H, 5.81 (5.86); N, 2.42 (2.20) e Ni, 4.59 (4.61) %. Os resultados dos experimentos de difração de raios-X confirmam a geometria quadrática plana em torno do átomo de níquel (Figura 2).

Tabela 1: Bandas observadas no espectro de infravermelho para o sal de potássio e seu complexo (cm⁻¹)

COMPOSTO	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{CS}_2)$	$\nu(\text{NiS})$
Sal de potássio	1285	978	-
Complexo	1398	936	381

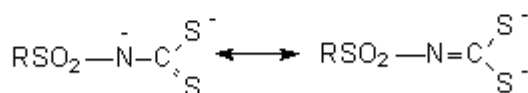


Figura 1: Formas Canônicas possíveis para os ânions ditiocarbimatos

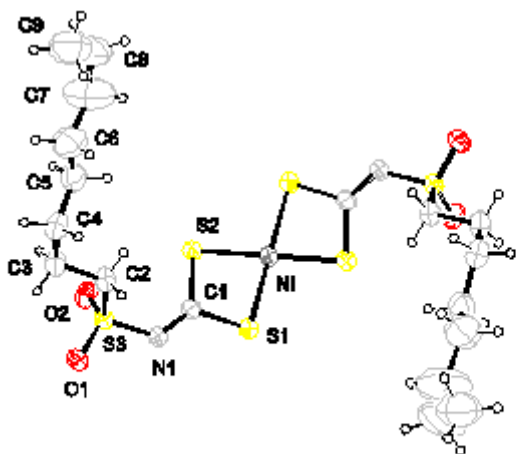


Figura 2: Diagrama do ânion bis(octilsulfonilditiocarbimato)niquelato(II).

CONCLUSÕES: Todos os resultados obtidos estão consistentes com a síntese de um novo complexo aniônico e quadrático plano de níquel(II) com octilsulfonilditiocarbimato.

AGRADECIMENTOS: CNPq, DEQ/UFV.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA: OLIVIERA, M. R. L.; GRAÚDO, J. E. J. C.; SPEZIALI, N. L.; De BELLIS, V. M. (1999) Structural Chemistry, 10.

OLIVEIRA, M.R. L.; RUBINGER, M. M. M.; De BELLIS, V. M.(2003) Transition Metal Chemistry, 28, 455-459

Associação Brasileira de Química - Seção Regional do Rio Grande do Norte (ABQ-RN)
Av. Senador Salgado filho, 3000 Campus Universitário - Lagoa Nova - Lagoa Nova NATAL -
RN – Brasil

Telefone:(84) 3205-2583

Anexo VI: Artigo Publicado

metal-organic compounds

Acta Crystallographica Section E

Structure Reports

Online

ISSN 1600-5368

Bis(tetraphenylphosphonium) bis[N-(octylsulfonyl)dithiocarbamate(2-)- κ^2 S,S']nickelate(II)Leandro M. G. Cunha,^a Mayura M. M. Rubinger,^a Marcelo R. L. Oliveira^a and Jose R. Sabino^{b*}^aDepartamento de Química, UFV, 36570-000 Viçosa, MG, Brazil, and ^bInstituto de Física, UFG, Caixa Postal 131, 74001-970 Goiânia, Brazil

Correspondence e-mail: jsabino@f.ufg.br

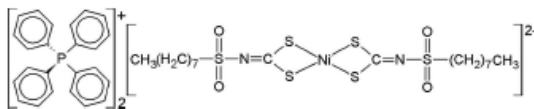
Received 28 November 2007; accepted 2 December 2007

Key indicators: single-crystal X-ray study; $T = 297$ K; mean $\sigma(\text{C}-\text{C}) = 0.008$ Å; R factor = 0.061; wR factor = 0.208; data-to-parameter ratio = 15.5.

The Ni atom in the title complex, $(\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{P})_2[\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}-\text{O}_2\text{S}_2)_2]$, lies on a twofold axis within a square-planar geometry defined by four S atoms derived from two dithiocarbamate dianions, each forming a four-membered chelate ring. A small distortion, described by a deviation of the Ni^{II} atom by 0.083 (1) Å from the plane through the four S atoms, and also by the torsion angles about the Ni—S bonds, implies a folded conformation for the chelate ring.

Related literature

The title complex is a new member of the class of Ni complexes with general formula $[\text{Ni}(\text{R}-\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$ (Hummel *et al.*, 1989; Franca *et al.*, 2006; Oliveira *et al.*, 1997, 1999, 2003). The literature describes only two other complexes of this class having tetraphenylphosphonium as counter-ion (Hummel & Korn, 1989; Allen, 2002). For other related literature, see: Hogarth (2005); Vogel (1966); Cremer & Pople (1975).



Experimental

Crystal data

$(\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{P})_2[\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_{17}\text{NO}_2\text{S}_2)_2]$
 $M_r = 1272.32$
 Monoclinic, $C2/c$
 $a = 29.113$ (4) Å
 $b = 10.425$ (2) Å
 $c = 22.966$ (3) Å
 $\beta = 115.50$ (1)°

$V = 6291.3$ (18) Å³
 $Z = 4$
 Cu $K\alpha$ radiation
 $\mu = 3.17$ mm⁻¹
 $T = 297$ (2) K
 $0.16 \times 0.16 \times 0.08$ mm

Data collection

Enraf-Nonius CAD-4
 diffractometer
 Absorption correction: Gaussian
 (Spek, 2003)
 $T_{\min} = 0.629$, $T_{\max} = 0.787$
 11798 measured reflections

5696 independent reflections
 3927 reflections with $I > 2\sigma(I)$
 $R_{\text{int}} = 0.079$
 2 standard reflections
 frequency: 120 min
 intensity decay: 1%

Refinement

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.061$
 $wR(F^2) = 0.208$
 $S = 1.05$
 5696 reflections
 367 parameters

5 restraints
 H-atom parameters constrained
 $\Delta\rho_{\max} = 0.59$ e Å⁻³
 $\Delta\rho_{\min} = -0.61$ e Å⁻³

Table 1
 Selected geometric parameters (Å, °).

Ni—S1	2.2048 (12)	Ni—S2	2.2075 (11)
S1—Ni—S2	78.52 (4)		
S2 ¹ —Ni—S1—Cl1	169.45 (15)	C2—S3—N1—Cl1	−63.9 (4)
S1 ¹ —Ni—S2—Cl1	−169.41 (15)		

Symmetry code: (i) $-x, y, -z + \frac{1}{2}$

Table 2
 Hydrogen-bond geometry (Å, °).

$D-H \cdots A$	$D-H$	$H \cdots A$	$D \cdots A$	$D-H \cdots A$
C2—H2B \cdots S2	0.97	2.83	3.490 (5)	126
Cl3—H13 \cdots O2 ^a	0.93	2.58	3.276 (6)	132

Symmetry code: (ii) $-x + \frac{1}{2}, y - \frac{1}{2}, -z + \frac{1}{2}$

Data collection: *CAD-4-PC* (Enraf-Nonius, 1993); cell refinement: *CAD-4-PC*; data reduction: *XCAD4* (Harms & Wocadlo, 1995); program(s) used to solve structure: *SHELXS97* (Sheldrick, 1997); program(s) used to refine structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 1997); molecular graphics: *PLATON* (Spek, 2003); software used to prepare material for publication: *WinGX* (Farrugia, 1999).

The authors are grateful to PRPPG-UFG and CNPq for financial support and LMGC acknowledges a fellowship from CNPq.

Supplementary data and figures for this paper are available from the IUCr electronic archives (Reference: TK2230).

References

- Allen, F. H. (2002). *Acta Cryst.* **B58**, 380–388.
 Cremer, D. & Pople, J. A. (1975). *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1354–1358.
 Enraf-Nonius (1993). *CAD-4-PC*. Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands.
 Farrugia, L. I. (1999). *J. Appl. Cryst.* **32**, 837–838.
 Franca, E. F., Oliveira, M. R. L., Guillard, S., Andrade, R. P., Lindemann, R. H., Amim, A. Jr, Ellena, J., De Bellis, V. M. & Rubinger, M. M. M. (2006). *Polyhedron*, **25**, 2119–2126.
 Harms, K. & Wocadlo, S. (1995). *XCAD4*. University of Marburg, Germany.
 Hogarth, G. A. (2005). *Prog. Inorg. Chem.* **53**, 71–561.
 Hummel, H. U. & Korn, U. Z. (1989). *Z. Naturforsch. B Chem. Sci.* **44**, 29–34.
 Oliveira, M. R. L., De Bellis, V. M. & Fernandes, N. G. (1997). *Struct. Chem.* **8**, 205–209.

metal-organic compounds

Oliveira, M. R. L., Diniz, R., De Bellis, V. M. & Fernandes, N. G. (2003). *Polyhedron*, **22**, 1561–1566.
Oliveira, M. R. L., Graúdo, J. E. J. C., Speziali, N. L. & De Bellis, V. M. (1999). *Struct. Chem.* **10**, 41–45.

Sheldrick, G. M. (1997). *SHELXS97* and *SHELXL97*. University of Göttingen, Germany.
Spek, A. L. (2003). *J. Appl. Cryst.* **36**, 7–13.
Vogel, A. I. (1966). *A Textbook of Practical Organic Chemistry Including Qualitative Organic Analysis*, p. 543. London: Logmans, Green and Co. Ltd.

 supplementary materials

Acta Cryst. (2008). E64, m148-m149 [doi:10.1107/S1600536807065014]

Bis(tetraphenylphosphonium) bis[*N*-(octylsulfonyl)dithiocarbimato(2-)- λ^2 -*S,S'*]nickelate(II)

L. M. G. Cunha, M. M. M. Rubinger, M. R. L. Oliveira and J. R. Sabino

Comment

We became interested in the syntheses and characterization of nickel(II) dithiocarbimato complexes due to their similarity with the dithiocarbamates, which have been used as molecular precursors for various nickel sulfides by MOCVD techniques (Hogarth, 2005). Some anionic nickel-dithiocarbimato complexes with general formula $[\text{Ni}(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$ ($R = \text{aryl}$ or alkyl groups) have had their structures determined by X-ray diffraction techniques (Oliveira *et al.*, 1997; Oliveira *et al.*, 1999; Oliveira *et al.*, 2003). However, only two of these complexes have the tetraphenylphosphonium as the counterion (Hummel & Korn, 1989) and only two were aliphatic (Oliveira *et al.*, 1997; Franca *et al.*, 2006). Variations in the counter-ions and in the R group can be important to modulate the volatility of these compounds favouring their application in MOCVD techniques. The title complex, (I), which is quite stable under ambient conditions, comprises a complex dianion and two tetraphenylphosphonium cations, with the formula $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Ni}(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$, Figs 1 & 2.

The Ni^{II} ion is located in a twofold axis of symmetry being coordinated by four sulfur atoms from the dithiocarbimato dianion in a square planar coordination environment, Fig. 1 & Table 1. The Ni centre is located at 0.083 (1) Å out of the plane through the 4 S atoms. The resultant 4-membered Ni/S1/C1/S2 chelate ring shows a folded conformation [C&P Q(2) of 0.113 (3) Å; (Cremer & Pople, 1975)], giving the torsion angles $\text{S1}^i\text{—Ni—S2—C1}$ and $\text{S2}^i\text{—Ni—S1—C1}$ of 169.5 (2)° and -169.4 (2)°, respectively [symmetry code: (i) $-x, y, -z + 1/2$]. These values are outside the range from 174° to 180° observed in the related structures, with the smaller value found in $(\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{NiO}_4\text{S}_6)^{2-} \cdot 2(\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{P})^+$ (Hummel & Korn, 1989), showing an higher distortion of the chelate ring in (I). This might be caused by the requirements of the packing of the counterion.

The conformation of (I) is stabilized by a weak intra-molecular H-bond of type $\text{C2—H2B}\cdots\text{S2}$ (Table 2), which defines the torsion angle C1—N1—S3—C2 of -63.9 (4)°. Due to the flexibility of the long C chain, disorder was evident [see Experimental] so that the only bond distances determined reliably were C2—C3 [1.517 (7) Å] and C3—C4 [1.507 (7) Å]. The other C—C bonds were restrained to 1.54 Å and the chain conformation might be described, starting from the torsion angle about the C2—C3 bond, as: *trans, gauche, trans, trans, cis*, respectively. The actual torsion angles deviate from the ideal 0°, 60° and 180° due to repulsion due to the neighbouring molecules' C chains.

Experimental

The octanesulfonamide was prepared from octanesulfonyl chloride in a similar procedure as described elsewhere (Vogel, 1966). Potassium *N*-(octylsulfonyl)dithiocarbimato was prepared from the sulfonamide using procedures described in the literature for analogous compounds. Complex (I) was prepared in 1:1 (10 ml) methanol:water mixture from $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.0 mmol), potassium *N*-(octylsulfonyl)dithiocarbimato dihydrate (1.0 mmol) and tetraphenylphosphonium bromide (2 mmol). The reaction mixture was stirred for 1 h at room temperature. The green solid obtained was filtered, washed with distilled water and dried under reduced pressure for 1 day. Suitable crystals of (I) were obtained by slow evaporation of the solvent

 sup-1

supplementary materials

water/methanol (1:1 v/v); m. pt. 427.5–429.1 K. Analysis found: C 62.43, H 5.81, N 2.42, Ni 4.59; $C_{66}H_{74}N_2NiO_4P_2S_6$ requires: C 62.30, H 5.86, N 2.20, Ni 4.61%. IR (most important bands, cm^{-1}): 1398 $\nu(C=N)$; 1268 $\nu_{asym}(SO_2)$; 1123 $\nu_{sym}(SO_2)$; 936 $\nu_{asym}(CS_2)$ and 381 $\nu(NiS)$.

Refinement

All H atoms were positioned geometrically and allowed to ride on their parent atoms with C—H distances in the range 0.93–0.97 Å, and with $U_{iso}(H) = 1.5 U_{eq}(C)$ for methyl-H atoms and $U_{iso}(H) = 1.2 U_{eq}(C)$ for other atoms. The bond distances C4–C5, C5–C6, C6–C7, C7–C8 and C8–C9 were restrained to 1.54 Å. The atoms C5 to C9 are very disordered and any attempt to model this disorder over multiple sites was not reliable.

Figures

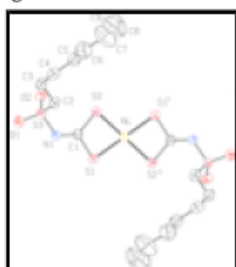


Fig. 1. View of the dianion in (I) with 30% probability displacement ellipsoids showing atom labelling scheme. Symmetry operation (i): $-x, y, -z + 1/2$.



Fig. 2. H-bonding in (I). The **b** axis is oriented upward and the **a** axis points to the right. Symmetry operation (iii): $x+1/2, y-1/2, z$; (iv): $-x+1, y, -z+1/2$. Only the hydrogen atoms participating in the interactions are shown.

Bis(tetraphenylphosphonium) bis[*N*-(octylsulfonyl)dithiocarbimato(2-)- κ^2S,S']nickelate(II)

Crystal data

$(C_{24}H_{20}P)_2[Ni(C_9H_{17}NO_2S_3)_2]$

$M_r = 1272.32$

Monoclinic, $C2/c$

Hall symbol: $-C 2yc$

$a = 29.113$ (4) Å

$b = 10.425$ (2) Å

$c = 22.966$ (3) Å

$\beta = 115.50$ (1)°

$F_{000} = 2680$

$D_x = 1.343$ Mg m $^{-3}$

Melting point: 428 K

Cu $K\alpha$ radiation

$\lambda = 1.54180$ Å

Cell parameters from 25 reflections

$\theta = 16.2$ – 30.1 °

$\mu = 3.17$ mm $^{-1}$

$T = 297$ (2) K

sup-2

supplementary materials

$V = 6291.3 (18) \text{ \AA}^3$
 $Z = 4$

Prism, dark-yellow
 $0.16 \times 0.16 \times 0.08 \text{ mm}$

Data collection

Enraf-Nonius CAD-4 diffractometer
 Radiation source: fine-focus sealed tube
 Monochromator: graphite
 $T = 298(2) \text{ K}$
 non-profiled $\omega/2\theta$ scans
 Absorption correction: Gaussian (Spek, 2003)
 $T_{\min} = 0.629, T_{\max} = 0.787$
 11798 measured reflections
 5696 independent reflections
 3927 reflections with $I > 2\sigma(I)$

$R_{\text{int}} = 0.079$
 $\theta_{\max} = 68^\circ$
 $\theta_{\min} = 3.4^\circ$
 $h = -34 \rightarrow 34$
 $k = -12 \rightarrow 12$
 $l = -18 \rightarrow 27$
 2 standard reflections every 120 min
 intensity decay: 1%

Refinement

Refinement on F^2
 Least-squares matrix: full
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.061$
 $wR(F^2) = 0.208$
 $S = 1.05$
 5696 reflections
 367 parameters
 5 restraints
 Secondary atom site location: difference Fourier map

Hydrogen site location: inferred from neighbouring sites
 H-atom parameters constrained
 $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1159P)^2 + 8.6294P]$
 where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
 $(\Delta\sigma)_{\max} < 0.001$
 $\Delta\rho_{\max} = 0.59 \text{ e \AA}^{-3}$
 $\Delta\rho_{\min} = -0.61 \text{ e \AA}^{-3}$
 Extinction correction: SHELXL97,
 $F_c^* = kF_c[1 + 0.001x F_c^2 \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1.4}$
 Extinction coefficient: 0.00064 (8)

Special details

Geometry. All e.s.d.'s (except the e.s.d. in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell e.s.d.'s are taken into account individually in the estimation of e.s.d.'s in distances, angles and torsion angles; correlations between e.s.d.'s in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell e.s.d.'s is used for estimating e.s.d.'s involving l.s. planes.

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Ni	0	0.82980 (10)	0.25	0.0545 (3)
S1	0.07020 (4)	0.82179 (13)	0.34078 (6)	0.0654 (4)
S2	0.05891 (4)	0.82194 (12)	0.21372 (5)	0.0622 (3)
S3	0.18146 (4)	0.73175 (12)	0.27711 (5)	0.0574 (3)
O2	0.17880 (14)	0.8302 (3)	0.23259 (18)	0.0748 (9)

sup-3

supplementary materials

O1	0.23151 (12)	0.6954 (4)	0.32300 (17)	0.0849 (11)
N1	0.15016 (13)	0.7668 (4)	0.31917 (17)	0.0590 (9)
C1	0.10265 (16)	0.7992 (4)	0.2937 (2)	0.0555 (10)
C2	0.15171 (18)	0.5925 (5)	0.2332 (3)	0.0697 (12)
H2A	0.1498	0.5287	0.2628	0.084*
H2B	0.1172	0.6136	0.2028	0.084*
C3	0.1798 (2)	0.5359 (5)	0.1968 (3)	0.0793 (15)
H3A	0.1839	0.6016	0.1695	0.095*
H3B	0.2134	0.509	0.2275	0.095*
C4	0.1522 (2)	0.4229 (6)	0.1558 (3)	0.0872 (16)
H4A	0.1425	0.3646	0.1816	0.105*
H4B	0.1752	0.3773	0.1426	0.105*
C5	0.1043 (2)	0.4607 (7)	0.0953 (3)	0.113 (2)
H5A	0.1126	0.5196	0.0686	0.136*
H5B	0.0792	0.5003	0.1069	0.136*
C6	0.0845 (4)	0.3320 (8)	0.0602 (5)	0.186 (5)
H6A	0.109	0.2948	0.0468	0.224*
H6B	0.0783	0.2716	0.0881	0.224*
C7	0.0349 (5)	0.3651 (11)	0.0013 (6)	0.271 (9)
H7A	0.0424	0.4276	-0.0246	0.325*
H7B	0.012	0.4056	0.0164	0.325*
C8	0.0069 (5)	0.2514 (11)	-0.0422 (6)	0.241 (8)
H8A	-0.0262	0.2494	-0.0414	0.289*
H8B	0.0005	0.2784	-0.0855	0.289*
C9	0.0228 (4)	0.1100 (10)	-0.0385 (5)	0.191 (5)
H9A	-0.0051	0.0606	-0.0687	0.286*
H9B	0.0321	0.0783	0.0044	0.286*
H9C	0.0513	0.1029	-0.0488	0.286*
P1	0.36685 (3)	0.78525 (10)	0.07711 (5)	0.0464 (3)
C21	0.35663 (14)	0.6605 (4)	0.0188 (2)	0.0511 (9)
C22	0.32109 (16)	0.5653 (4)	0.0083 (2)	0.0635 (11)
H22	0.3055	0.5556	0.0359	0.076*
C23	0.3090 (2)	0.4840 (5)	-0.0440 (3)	0.0807 (15)
H23	0.285	0.4197	-0.0514	0.097*
C24	0.3315 (2)	0.4963 (6)	-0.0847 (3)	0.0868 (17)
H24	0.3226	0.4411	-0.1197	0.104*
C25	0.3678 (2)	0.5917 (6)	-0.0740 (2)	0.0788 (15)
H25	0.3834	0.6006	-0.1016	0.095*
C26	0.38034 (18)	0.6729 (5)	-0.0218 (2)	0.0664 (12)
H26	0.4048	0.7361	-0.0138	0.08*
C31	0.43463 (14)	0.8089 (4)	0.12143 (19)	0.0496 (9)
C32	0.46464 (16)	0.7003 (4)	0.1410 (2)	0.0606 (11)
H32	0.4504	0.6194	0.1282	0.073*
C33	0.51645 (17)	0.7136 (5)	0.1802 (2)	0.0703 (13)
H33	0.5369	0.641	0.1939	0.084*
C34	0.53720 (17)	0.8314 (5)	0.1985 (3)	0.0727 (14)
H34	0.5718	0.8387	0.2253	0.087*
C35	0.50824 (18)	0.9399 (5)	0.1782 (3)	0.0746 (14)
H35	0.5231	1.0203	0.1906	0.09*

sup-4

supplementary materials

C36	0.45635 (16)	0.9291 (4)	0.1388 (2)	0.0621 (11)
H36	0.4364	1.0023	0.1242	0.075*
C41	0.33391 (14)	0.9246 (4)	0.03316 (18)	0.0474 (9)
C42	0.30224 (14)	0.9135 (4)	-0.03291 (19)	0.0520 (9)
H42	0.299	0.835	-0.0535	0.062*
C43	0.27604 (15)	1.0182 (4)	-0.0673 (2)	0.0556 (10)
H43	0.2546	1.0099	-0.111	0.067*
C44	0.28115 (16)	1.1355 (5)	-0.0377 (2)	0.0618 (11)
H44	0.2638	1.2066	-0.0615	0.074*
C45	0.31226 (17)	1.1474 (4)	0.0278 (2)	0.0634 (11)
H45	0.3157	1.2266	0.0479	0.076*
C46	0.33794 (15)	1.0433 (4)	0.0630 (2)	0.0546 (10)
H46	0.3582	1.0517	0.1071	0.065*
C11	0.34119 (14)	0.7416 (4)	0.13264 (19)	0.0488 (9)
C12	0.36240 (16)	0.6398 (4)	0.1756 (2)	0.0601 (11)
H12	0.3891	0.5926	0.1744	0.072*
C13	0.34362 (17)	0.6096 (5)	0.2196 (2)	0.0639 (11)
H13	0.3582	0.5432	0.2488	0.077*
C14	0.30335 (18)	0.6772 (5)	0.2207 (2)	0.0675 (13)
H14	0.2907	0.6549	0.2503	0.081*
C15	0.28174 (17)	0.7762 (5)	0.1792 (2)	0.0649 (12)
H15	0.2547	0.8216	0.1806	0.078*
C16	0.30044 (16)	0.8092 (4)	0.1344 (2)	0.0589 (11)
H16	0.2857	0.8763	0.1057	0.071*

Atomic displacement parameters (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Ni	0.0469 (5)	0.0568 (6)	0.0611 (6)	0	0.0243 (5)	0
S1	0.0547 (6)	0.0852 (9)	0.0590 (7)	0.0010 (5)	0.0271 (5)	-0.0024 (6)
S2	0.0493 (6)	0.0812 (8)	0.0548 (6)	0.0051 (5)	0.0213 (5)	0.0067 (5)
S3	0.0461 (5)	0.0688 (7)	0.0559 (6)	0.0026 (4)	0.0206 (5)	-0.0007 (5)
O2	0.088 (2)	0.065 (2)	0.087 (2)	-0.0014 (17)	0.054 (2)	0.0053 (17)
O1	0.0511 (18)	0.126 (3)	0.069 (2)	0.0167 (18)	0.0180 (16)	-0.006 (2)
N1	0.0489 (18)	0.076 (2)	0.0522 (19)	0.0010 (17)	0.0215 (15)	0.0001 (18)
C1	0.052 (2)	0.054 (2)	0.059 (2)	-0.0034 (18)	0.0225 (19)	-0.0018 (19)
C2	0.065 (3)	0.066 (3)	0.086 (3)	0.000 (2)	0.041 (3)	-0.003 (3)
C3	0.075 (3)	0.080 (4)	0.097 (4)	-0.006 (3)	0.051 (3)	-0.011 (3)
C4	0.103 (4)	0.078 (4)	0.104 (4)	-0.005 (3)	0.066 (4)	-0.006 (3)
C5	0.102 (5)	0.131 (6)	0.117 (6)	-0.024 (4)	0.058 (5)	-0.019 (5)
C6	0.151 (9)	0.249 (14)	0.147 (9)	0.014 (9)	0.054 (7)	-0.079 (9)
C7	0.259 (18)	0.29 (2)	0.175 (12)	-0.043 (14)	0.007 (13)	-0.060 (14)
C8	0.154 (10)	0.306 (19)	0.185 (12)	0.055 (12)	0.000 (9)	-0.129 (13)
C9	0.182 (11)	0.218 (14)	0.141 (9)	-0.021 (10)	0.040 (8)	0.020 (9)
P1	0.0402 (5)	0.0469 (6)	0.0489 (6)	0.0006 (4)	0.0164 (4)	0.0005 (4)
C21	0.0459 (19)	0.049 (2)	0.055 (2)	0.0075 (16)	0.0184 (17)	0.0009 (18)
C22	0.056 (2)	0.051 (2)	0.079 (3)	-0.0062 (19)	0.025 (2)	-0.004 (2)
C23	0.070 (3)	0.060 (3)	0.094 (4)	-0.005 (2)	0.018 (3)	-0.019 (3)

sup-5

supplementary materials

C24	0.087 (4)	0.076 (4)	0.083 (4)	0.015 (3)	0.022 (3)	-0.028 (3)
C25	0.082 (3)	0.090 (4)	0.060 (3)	0.011 (3)	0.027 (3)	-0.013 (3)
C26	0.062 (3)	0.070 (3)	0.067 (3)	-0.001 (2)	0.028 (2)	-0.005 (2)
C31	0.0409 (19)	0.055 (2)	0.050 (2)	-0.0031 (16)	0.0177 (17)	0.0007 (18)
C32	0.048 (2)	0.061 (3)	0.069 (3)	0.0011 (19)	0.021 (2)	0.002 (2)
C33	0.047 (2)	0.083 (3)	0.078 (3)	0.008 (2)	0.023 (2)	0.014 (3)
C34	0.043 (2)	0.096 (4)	0.073 (3)	-0.010 (2)	0.019 (2)	0.007 (3)
C35	0.056 (2)	0.076 (3)	0.089 (4)	-0.020 (2)	0.028 (2)	-0.002 (3)
C36	0.049 (2)	0.062 (3)	0.075 (3)	-0.0077 (19)	0.027 (2)	0.003 (2)
C41	0.0435 (18)	0.049 (2)	0.047 (2)	0.0023 (16)	0.0167 (16)	0.0017 (17)
C42	0.047 (2)	0.052 (2)	0.051 (2)	-0.0022 (17)	0.0163 (17)	-0.0052 (18)
C43	0.052 (2)	0.060 (3)	0.050 (2)	0.0046 (19)	0.0181 (18)	0.004 (2)
C44	0.058 (2)	0.057 (3)	0.066 (3)	0.013 (2)	0.023 (2)	0.009 (2)
C45	0.068 (3)	0.050 (2)	0.067 (3)	0.008 (2)	0.024 (2)	-0.007 (2)
C46	0.053 (2)	0.054 (2)	0.053 (2)	0.0023 (18)	0.0191 (18)	-0.0032 (19)
C11	0.0417 (19)	0.049 (2)	0.051 (2)	-0.0034 (16)	0.0154 (17)	-0.0023 (17)
C12	0.054 (2)	0.057 (2)	0.067 (3)	0.0031 (19)	0.023 (2)	0.007 (2)
C13	0.061 (2)	0.065 (3)	0.063 (3)	-0.008 (2)	0.024 (2)	0.007 (2)
C14	0.063 (3)	0.084 (3)	0.060 (3)	-0.021 (2)	0.030 (2)	-0.008 (2)
C15	0.056 (2)	0.075 (3)	0.073 (3)	0.002 (2)	0.037 (2)	-0.002 (3)
C16	0.048 (2)	0.064 (3)	0.063 (3)	0.0029 (18)	0.0214 (19)	0.004 (2)

Geometric parameters (Å, °)

Ni—S1	2.2048 (12)	C22—H22	0.93
Ni—S1 ¹	2.2048 (12)	C23—C24	1.359 (8)
Ni—S2 ¹	2.2075 (11)	C23—H23	0.93
Ni—S2	2.2075 (11)	C24—C25	1.394 (8)
S1—C1	1.731 (4)	C24—H24	0.93
S2—C1	1.743 (4)	C25—C26	1.383 (7)
S3—O2	1.427 (3)	C25—H25	0.93
S3—O1	1.434 (3)	C26—H26	0.93
S3—N1	1.629 (4)	C31—C32	1.381 (6)
S3—C2	1.766 (5)	C31—C36	1.382 (6)
N1—C1	1.294 (5)	C32—C33	1.391 (6)
C2—C3	1.517 (7)	C32—H32	0.93
C2—H2A	0.97	C33—C34	1.353 (7)
C2—H2B	0.97	C33—H33	0.93
C3—C4	1.507 (7)	C34—C35	1.367 (7)
C3—H3A	0.97	C34—H34	0.93
C3—H3B	0.97	C35—C36	1.392 (6)
C4—C5	1.537 (9)	C35—H35	0.93
C4—H4A	0.97	C36—H36	0.93
C4—H4B	0.97	C41—C46	1.396 (6)
C5—C6	1.543 (11)	C41—C42	1.400 (6)
C5—H5A	0.97	C42—C43	1.370 (6)
C5—H5B	0.97	C42—H42	0.93
C6—C7	1.534 (17)	C43—C44	1.376 (6)
C6—H6A	0.97	C43—H43	0.93

sup-6

supplementary materials

C6—H6B	0.97	C44—C45	1.388 (7)
C7—C8	1.538 (17)	C44—H44	0.93
C7—H7A	0.97	C45—C46	1.367 (6)
C7—H7B	0.97	C45—H45	0.93
C8—C9	1.536 (18)	C46—H46	0.93
C8—H8A	0.97	C11—C16	1.395 (6)
C8—H8B	0.97	C11—C12	1.399 (6)
C9—H9A	0.96	C12—C13	1.377 (6)
C9—H9B	0.96	C12—H12	0.93
C9—H9C	0.96	C13—C14	1.377 (7)
P1—C11	1.792 (4)	C13—H13	0.93
P1—C41	1.793 (4)	C14—C15	1.362 (7)
P1—C21	1.796 (4)	C14—H14	0.93
P1—C31	1.806 (4)	C15—C16	1.399 (6)
C21—C22	1.378 (6)	C15—H15	0.93
C21—C26	1.385 (6)	C16—H16	0.93
C22—C23	1.386 (7)		
S1—Ni—S1 ¹	175.66 (8)	C22—C21—C26	120.2 (4)
S1—Ni—S2 ¹	101.31 (4)	C22—C21—P1	121.6 (3)
S1 ¹ —Ni—S2 ¹	78.52 (4)	C26—C21—P1	117.6 (3)
S1—Ni—S2	78.52 (4)	C21—C22—C23	118.9 (5)
S1 ¹ —Ni—S2	101.31 (4)	C21—C22—H22	120.5
S2 ¹ —Ni—S2	175.75 (8)	C23—C22—H22	120.5
C1—S1—Ni	87.00 (15)	C24—C23—C22	121.4 (5)
C1—S2—Ni	86.61 (15)	C24—C23—H23	119.3
O2—S3—O1	116.2 (2)	C22—C23—H23	119.3
O2—S3—N1	113.0 (2)	C23—C24—C25	120.0 (5)
O1—S3—N1	105.9 (2)	C23—C24—H24	120
O2—S3—C2	108.7 (2)	C25—C24—H24	120
O1—S3—C2	107.2 (2)	C26—C25—C24	119.1 (5)
N1—S3—C2	105.1 (2)	C26—C25—H25	120.5
C1—N1—S3	123.6 (3)	C24—C25—H25	120.5
N1—C1—S1	121.2 (3)	C25—C26—C21	120.4 (5)
N1—C1—S2	131.7 (4)	C25—C26—H26	119.8
S1—C1—S2	107.0 (2)	C21—C26—H26	119.8
C3—C2—S3	112.7 (3)	C32—C31—C36	120.1 (4)
C3—C2—H2A	109.1	C32—C31—P1	117.1 (3)
S3—C2—H2A	109.1	C36—C31—P1	122.6 (3)
C3—C2—H2B	109.1	C31—C32—C33	119.2 (4)
S3—C2—H2B	109.1	C31—C32—H32	120.4
H2A—C2—H2B	107.8	C33—C32—H32	120.4
C4—C3—C2	112.4 (4)	C34—C33—C32	120.4 (5)
C4—C3—H3A	109.1	C34—C33—H33	119.8
C2—C3—H3A	109.1	C32—C33—H33	119.8
C4—C3—H3B	109.1	C33—C34—C35	121.2 (4)
C2—C3—H3B	109.1	C33—C34—H34	119.4
H3A—C3—H3B	107.9	C35—C34—H34	119.4
C3—C4—C5	113.4 (5)	C34—C35—C36	119.5 (5)

sup-7

supplementary materials

C3—C4—H4A	108.9	C34—C35—H35	120.3
C5—C4—H4A	108.9	C36—C35—H35	120.3
C3—C4—H4B	108.9	C31—C36—C35	119.6 (4)
C5—C4—H4B	108.9	C31—C36—H36	120.2
H4A—C4—H4B	107.7	C35—C36—H36	120.2
C4—C5—C6	103.8 (6)	C46—C41—C42	118.8 (4)
C4—C5—H5A	111	C46—C41—P1	122.1 (3)
C6—C5—H5A	111	C42—C41—P1	119.1 (3)
C4—C5—H5B	111	C43—C42—C41	120.2 (4)
C6—C5—H5B	111	C43—C42—H42	119.9
H5A—C5—H5B	109	C41—C42—H42	119.9
C7—C6—C5	105.2 (7)	C42—C43—C44	120.5 (4)
C7—C6—H6A	110.7	C42—C43—H43	119.7
C5—C6—H6A	110.7	C44—C43—H43	119.7
C7—C6—H6B	110.7	C43—C44—C45	119.7 (4)
C5—C6—H6B	110.7	C43—C44—H44	120.1
H6A—C6—H6B	108.8	C45—C44—H44	120.1
C6—C7—C8	115.7 (9)	C46—C45—C44	120.4 (4)
C6—C7—H7A	108.4	C46—C45—H45	119.8
C8—C7—H7A	108.4	C44—C45—H45	119.8
C6—C7—H7B	108.4	C45—C46—C41	120.3 (4)
C8—C7—H7B	108.4	C45—C46—H46	119.8
H7A—C7—H7B	107.4	C41—C46—H46	119.8
C9—C8—C7	129.8 (11)	C16—C11—C12	119.1 (4)
C9—C8—H8A	104.8	C16—C11—P1	120.8 (3)
C7—C8—H8A	104.8	C12—C11—P1	120.1 (3)
C9—C8—H8B	104.8	C13—C12—C11	119.8 (4)
C7—C8—H8B	104.8	C13—C12—H12	120.1
H8A—C8—H8B	105.8	C11—C12—H12	120.1
C8—C9—H9A	109.5	C12—C13—C14	120.5 (5)
C8—C9—H9B	109.5	C12—C13—H13	119.8
H9A—C9—H9B	109.5	C14—C13—H13	119.8
C8—C9—H9C	109.5	C15—C14—C13	121.0 (4)
H9A—C9—H9C	109.5	C15—C14—H14	119.5
H9B—C9—H9C	109.5	C13—C14—H14	119.5
C11—P1—C41	108.68 (18)	C14—C15—C16	119.5 (4)
C11—P1—C21	111.12 (19)	C14—C15—H15	120.2
C41—P1—C21	106.86 (19)	C16—C15—H15	120.2
C11—P1—C31	108.82 (19)	C11—C16—C15	120.1 (4)
C41—P1—C31	113.36 (18)	C11—C16—H16	119.9
C21—P1—C31	108.01 (18)	C15—C16—H16	119.9
S2 ¹ —Ni—S1—C1	169.45 (15)	C11—P1—C31—C36	-99.4 (4)
S2—Ni—S1—C1	-6.21 (15)	C41—P1—C31—C36	21.7 (4)
S1—Ni—S2—C1	6.17 (15)	C21—P1—C31—C36	139.9 (4)
S1 ¹ —Ni—S2—C1	-169.41 (15)	C36—C31—C32—C33	2.3 (7)
O2—S3—N1—C1	54.5 (5)	P1—C31—C32—C33	-174.3 (4)
O1—S3—N1—C1	-177.2 (4)	C31—C32—C33—C34	-0.4 (8)
C2—S3—N1—C1	-63.9 (4)	C32—C33—C34—C35	-1.1 (8)

 sup-8

supplementary materials

S3—N1—C1—S1	174.3 (2)	C33—C34—C35—C36	0.9 (8)
S3—N1—C1—S2	-2.7 (7)	C32—C31—C36—C35	-2.5 (7)
Ni—S1—C1—N1	-169.6 (4)	P1—C31—C36—C35	173.9 (4)
Ni—S1—C1—S2	8.07 (19)	C34—C35—C36—C31	0.9 (8)
Ni—S2—C1—N1	169.3 (5)	C11—P1—C41—C46	66.4 (4)
Ni—S2—C1—S1	-8.06 (19)	C21—P1—C41—C46	-173.6 (3)
O2—S3—C2—C3	65.5 (4)	C31—P1—C41—C46	-54.8 (4)
O1—S3—C2—C3	-60.8 (5)	C11—P1—C41—C42	-112.2 (3)
N1—S3—C2—C3	-173.2 (4)	C21—P1—C41—C42	7.8 (4)
S3—C2—C3—C4	-175.9 (4)	C31—P1—C41—C42	126.7 (3)
C2—C3—C4—C5	73.1 (6)	C46—C41—C42—C43	0.3 (6)
C3—C4—C5—C6	177.4 (6)	P1—C41—C42—C43	179.0 (3)
C4—C5—C6—C7	176.9 (10)	C41—C42—C43—C44	1.1 (6)
C5—C6—C7—C8	-179.6 (12)	C42—C43—C44—C45	-1.4 (7)
C6—C7—C8—C9	-5(3)	C43—C44—C45—C46	0.2 (7)
C11—P1—C21—C22	17.5 (4)	C44—C45—C46—C41	1.2 (7)
C41—P1—C21—C22	-100.9 (4)	C42—C41—C46—C45	-1.5 (6)
C31—P1—C21—C22	136.8 (3)	P1—C41—C46—C45	179.9 (3)
C11—P1—C21—C26	-171.4 (3)	C41—P1—C11—C16	2.8 (4)
C41—P1—C21—C26	70.1 (4)	C21—P1—C11—C16	-114.5 (4)
C31—P1—C21—C26	-52.1 (4)	C31—P1—C11—C16	126.7 (3)
C26—C21—C22—C23	-1.1 (7)	C41—P1—C11—C12	-176.3 (3)
P1—C21—C22—C23	169.7 (4)	C21—P1—C11—C12	66.4 (4)
C21—C22—C23—C24	0.2 (7)	C31—P1—C11—C12	-52.4 (4)
C22—C23—C24—C25	0.4 (8)	C16—C11—C12—C13	-1.4 (6)
C23—C24—C25—C26	-0.1 (8)	P1—C11—C12—C13	177.8 (3)
C24—C25—C26—C21	-0.8 (8)	C11—C12—C13—C14	1.4 (7)
C22—C21—C26—C25	1.4 (7)	C12—C13—C14—C15	-1.0 (7)
P1—C21—C26—C25	-169.7 (4)	C13—C14—C15—C16	0.5 (7)
C11—P1—C31—C32	77.1 (4)	C12—C11—C16—C15	0.9 (6)
C41—P1—C31—C32	-161.9 (3)	P1—C11—C16—C15	-178.3 (3)
C21—P1—C31—C32	-43.6 (4)	C14—C15—C16—C11	-0.5 (7)

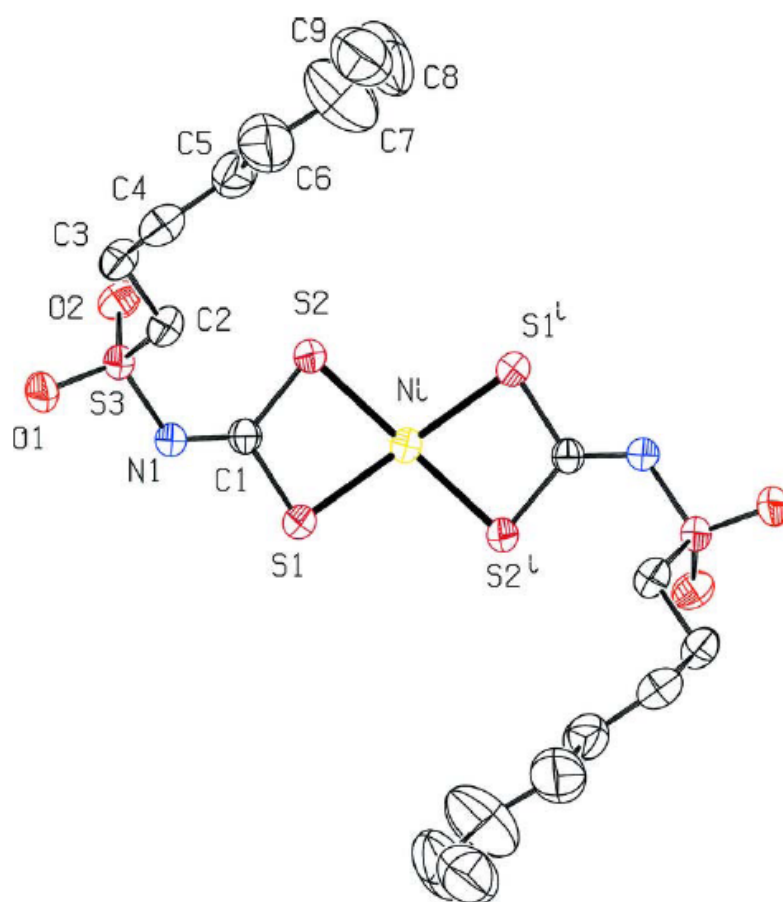
Symmetry codes: (i) $-x, y, -z+1/2$.*Hydrogen-bond geometry* ($\text{\AA}, ^\circ$)

<i>D</i> —H \cdots <i>A</i>	<i>D</i> —H	H \cdots <i>A</i>	<i>D</i> \cdots <i>A</i>	<i>D</i> —H \cdots <i>A</i>
C2—H2B \cdots S2	0.97	2.83	3.490 (5)	126
C13—H13 \cdots O2 ⁱⁱ	0.93	2.58	3.276 (6)	132

Symmetry codes: (ii) $-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$.

supplementary materials

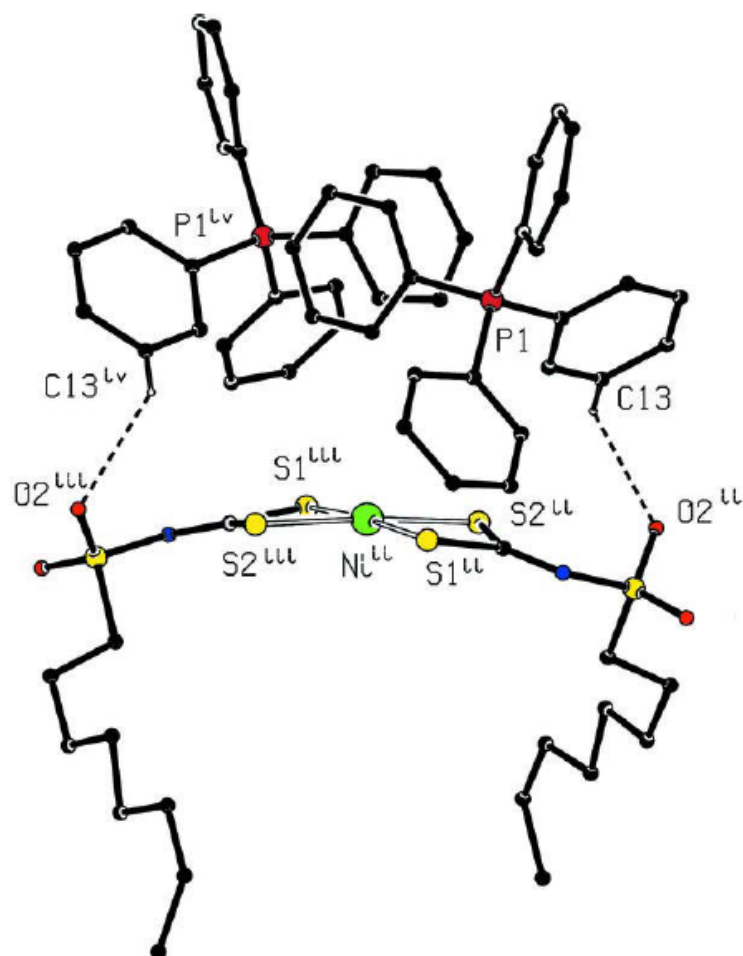
Fig. 1



sup-10

supplementary materials

Fig. 2



sup-11

Referências Bibliográficas

AMIM, R.S. **Síntese, caracterização e estudo da atividade biológica de complexos metálicos com ditiocarbimatos**. 2007. 126 f.. Dissertação – Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, 2007.

ANVISA, Ministério da Saúde, **Resolução nº 123, de 19 de junho de 2001 D.O. de 26/6/2001**. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/123_01re.htm>. Acesso em: 30 dez. 2007.

ASTM D 2084-81, American Society for Testing and Materials, “Vulcanization characteristics using oscillation disk cure meter”, vol.9.01, Philadelphia, 1981.

ASTM D 2240-86, American Society for Testing and Materials, “Standard test method for rubber property — Durometer hardness”, vol.9.01, Philadelphia, 1986.

ASTM D 297-81, American Society for Testing and Materials, “Standard methods for rubber products – Chemical analysis”, vol.9.01, Philadelphia, 1981.

ASTM D 3184-80, American Society for Testing and Materials, “Rubber - Evaluation of NR”, vol.9.01, Philadelphia, 1980.

ASTM D 3192-85, American Society for Testing and Materials, “Carbon Black in NR – Formulation and Evaluation Procedures”, vol.9.01, Philadelphia, 1985.

ASTM D 412-87, American Society for Testing and Materials, “Standard test method for rubber properties in tension”, vol.9.01, Philadelphia, 1986.

ASTM D 624-86, American Society for Testing and Materials, “Standard test method for rubber property — Tear resistance”, vol.9.01, Philadelphia, 1986.

BLACKLEY, D. C. *Latices*. In: MARK, H.F.; BIKALES, N. M.; OVERBERGER, C.G.; MENDES, G. **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**. New York: John Wiley & Sons, 1985, 17 v., v. 8, p. 647.

CAREY, F. A.. **Organic Chemistry**. Boston: Mc Graw Hill. 2000. 1108 p..

COLE, O. D. J. Natural Rubber, In: MORTON, M. **Rubber Technology**. New York: Van Nostrand Reinhold, 1987, 638 p., cap.5.

COSTA, H. M.; VISCONTE, L. L.Y; NUNES, R. C. R. Aspectos Históricos da Vulcanização. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.13, n.2, p.125-129, 2003.

COTTON, F. A.; MECLEVERTY, J.A., **Inorganic Chemistry**, n. 6, p. 229, 1967.

COUCOUVANIS, D., **Progress Inorganic Chemistry**, n. 22, p.301, 1970.

COUCOVANIS, D. The chemistry of the dithioacid and 1,1 dithiolate complex. **Progress in inorganic chemistry (II)**. p.233-272, 1969.

CUNHA, L. M. G.; RUBINGER, M. M. M.; OLIVEIRA, M. R. L.; SABINO, J. R. S.; Bis(tetraphenylphosphonium) bis[N-(octylsulfonyl)dithiocarbimato (2-)- K^2S,S']nickelate(II). **Acta Crystallographica Section E**, E64, m149-m149, 2008.

DAKA, J.N., et al.. Analysis of migration of nitrosamines from orthodontic elastics into simulated saliva. **Health Canada**. p.181-183, 1996.

FACKLER, J.P.; COUCOUVANIS, D.; **Chemical Communications**, n. 21, p. 556, 1965.

FACKLER, J.P.; COUCOUVANIS, D.; **Journal of the American Chemical Society**, v.88, p. 3913, 1966.

FRANCA, E. F.; OLIVEIRA, M. R. L.; GUILARDI, S.; ANDRADE, R. P.; LINDEMANN, R. H.; AMIM JR., J.; ELLENA, J.; BELLIS, V. M.; RUBINGER, M. M.; Preparation, crystal structure and spectroscopic characterization of nickel(II) complexes with dithiocarbamate derivated of sulfonamides. **Polyhedron**, v.25, p.2119-2126, 2006.

FRISSEL, W. J. Fillers. In: MARK, H. F.; GAYLORD, N. G.; BIKALES, N. M. **Encyclopedia of Polymer Science and Technology**. New York: Interscience Publishers, 1964. p. 740 – 763.

FURTADO, A. M. et al. Avaliação do Processo de Cura da Borracha Nitrílica (NBR) pela Resina Fenólica através do Cálculo da Constante de Cura. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.11(1), p. 9-15, 2001.

GARVEY, B. S. J. Accelerators of Vulcanization, In: MORTON, M. **Rubber Technology**, New York: Van Nostrand Reinhold, 1987, 638 p.

GOWDA, B. T., et. al., Infrared and NMR spectra of arylsulphonamides, 4-X-C₆H₄SO₂NH₂ 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**. v. 57a, p. 967-973, 2002.

GÜZEL, O.; SALMAN, A. Synthesis, antimycobacterial and antitumor activities of new (1,1-dioxido-3-oxo-1,2-benzisothiazol-2(3H)-yl)methyl N,Ndisubstituted dithiocarbamate/O-alkyldithiocarbonate derivatives. **Bioorganic & Medicinal Chemistry**, v. 14, p. 7804–7815, 2006.

HILL, D.A. **Heat transfer and vulcanization of rubber**. Londres, Applied Science Publishers Ltd, 1971.

HOGARTH, G. Transition Metal Dithiocarbamates:1978-2003 In: KARLIN, K. D. **Progress in Inorganic Chemistry**, New York: John Wiley & Sons, 2005. cap.2.

HUMMEL, H. U.; KORN, U. Dithiocarbimates from sulfonamides, Part 2: Preparation and X-ray crystal structures of $(PPh_4)_2[Ni(S_2C=N-SO_2-Ph)_2]$ and $(PPh_4)_2[Ni(S_2C=N-SO_2-C_6H_4-Cl)_2] \cdot 2 H_2O$. **Naturforsch**, 44B, p. 29-34, 1989.

IAPAR – Instituto Agrônômico do Paraná. **O Cultivo da Seringueira**. Governo do Paraná, Brasil, 2001.

IGNATZ-HOOVER, F.; TO, B.H. Vulcanization, In: RODGERS, B. **Rubber Compounding**, New York: Marcel Dekker, 2004. cap. 1, p. 1-50.

INCAVO, J. A; SCHAFER, M. A. Simplified method for the determination of N-nitrosamines in rubber vulcanizates. **Analytica Chimica Acta**, v.557, p.256-261, 2006.

KAZOS, E. A.; STALIKAS, C. D.; NANOS, C. G.; KONIDARI, C. N. Determination of dithiocarbamate fungicide propineb and its main metabolite propylenethiourea in airborne samples. **Chemosphere**, v.68, p. 2104–2110, 2007.

KLINGENSMITH, W; RODGERS, B. Natural Rubber and Recycled Materials. In: B. Rodgers. **Rubber Compounding**. New York: Marcel Dedder Inc, 2004. cap.1, p. 1-50.

LEKA, Z. B.; LEOVAC, V. M.; LUKIC, S.; SABO, T. J.; TRIFUNOVIC, S. R.; SZÉCSÉNYI, K. M. Synthesis and physico-chemical characterization of new dithiocarbamate ligand and its complexes with copper(II), nickel(II) and palladium(II). **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.83, p. 687-691, 2006.

LINDEMANN, R. H. **Síntese, caracterização e avaliação da atividade fungicida de complexos de zinco(II) com ditiocarbimatos derivados de sulfonamidas**. 2004. 169 f.. Dissertação – Programa de Pós-Graduação em

Agroquímica, Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, 2004.

MARCH, J. **Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structure**. New York: John Wiley & Sons. 1992. 1495 p.

MARCK. J. E.; ERMAN B.; EIRICH F. R. **Science and technology of rubber**. 2^aed. San Diego: Academic Press, 1994. 751 p.

MARIANO, R. M. **Avaliação do potencial do composto [bis(4-metilfenilditiocarbimato)zincato-2 de tetrabutílamônio] como acelerador de vulcanização para composições de borracha natural (NR)**. 2007. 104 p.. Dissertação – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros, Instituto de Macromoléculas (IMA), UFRJ, Rio de Janeiro-RJ, 2007.

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-methylphenylsulfonyldithiocarbimato)zincate(II). **European Polymer Journal**, v.43, p. 4706-4711, 2007.

MARINHO, J. R. D. Borrachas, In: MARINHO, J. R. D. **Macromoléculas e Polímeros**, Barueri: Ed. Manole, 2005. cap.4, p. 189-215.

MARINOVICH, M.; GUIZZETTI, M.; GHILARDI, F.; VIVIANI, B.; CORSINI, E.; GALLI, C. L. Thyroid peroxidase as toxicity target for dithiocarbamates. **Archives of Toxicology**, v.71, p. 508-512, 1997.

MEDALIA, A. I; KRAUS, G. Reinforcement of Elastomers by Particulate Fillers. In: MARK, J. E. **Science and Technology of Rubber**, San Diego: Academic Press, 1994. cap.8, p. 387-418.

MONTENEGRO, R. S. P; PAN, S. S. K. **Panorama do setor de borrachas**. Disponível em: <<http://www.bndes.gov.br/conhecimento/bnset/borrach2.pdf>>. Acesso em 28 nov. 2007.

n. 88, p. 3913, 1966.

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. **American Chemical Society**, v.121, p.163-168, 1999.

NIEUWENHUIZEN, P.J; REEDIJK, J. Thiuram and dithiocarbamate-accelerated sulfúfur vulcanization from the chemist's perspective; methods, materials and mechanisms reviewed. **Rubber Chemical Technology**. v.70, n.3, p.368-429, 1997.

NUNES, R. C. R. **Celulose regenerada em compósitos elastoméricos**. 1989. 145 p.. Dissertação Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros, Instituto de Macromoléculas Professora (IMA), UFRJ, Rio de Janeiro-RJ, 1989.

OLIVEIRA, M. R. L.; BELLIS, V. M.; FERNANDES, N. G.; Preparation and X-ray crystal structure of a novel nickel(II) complex with dithiocarbamate. **Structural Chemistry**, v.8, n.3, p.205, 1997.

OLIVEIRA, M. R. L.; BELLIS, V. M.; Preparation of novel cobalt (III) complexes with dithiocarbimates derived from sulfonamides. **Transition Metal Chemistry**, v.24, n. 2, p.127-130,1999.

OLIVEIRA, M. R. L.; DINIZ, R.; BELLIS, V. M.; FERNANDES, N. G.; Nickel(II) complexes of dithiocarbimates from sulfonamides: syntheses and crystal structures. **Polyhedron**, v.22, p.1561-1566, 2003.

OLIVEIRA, M. R. L.; GRAÚDO, J. E. J. C.; SPEZIALI, N. L.; BELLIS, V. M.; Synthesis of a novel nickel(II) complex with dithiocarbamate from sulfonamide. **Strutural Chemistry**, v.10, n.1, 1999.

OLIVEIRA, M. R. L.; GUILARDI, S.; FRANCA, E. F. F.; ELLENA, J.; BELLIS, V. M. Preparation, crystal structure and spectroscopic characterization of novel N-R-sulfonyldithiocarbamate platinum (II) complexes. **Polyhedron**, v.23, p.1153-1158, 2004.

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**, v.26, p.163-168, 2007.

OLIVEIRA, M. R. L.; RUBINGER, M. M. M.; BELLIS, V. M.; Preparation of novel palladium(II) complexes with dithiocarbamates from sulfonamides. **Transition Metal Chemistry**, v.28, p.455-459, 2003.

OLIVEIRA, M. R. L.; VIEIRA, H. P.; PERPÉTUO, G. J.; JANEZAK, J.; BELLIS, V. M.; Syntheses, crystal structure and spectroscopic characterization of novel N-R-sulfonyldithiocarbamate and triphenylphosphine nickel(II) complexes. **Polyhedron**, v.21, p.2243-2250, 2002.

ÖZBEK, N.; KATIRCIOGLU, H.; KARACAN, N.; BAYKAL, T. Synthesis, characterization and antimicrobial activity of new aliphatic sulfonamide. **Bioorganic & Medicinal Chemistry**, v.15, p. 5105-5109, 2007.

PERPÉTUO, G. J.; OLIVEIRA, M. R. L.; JANCZAK, J.; VIEIRA, H. P.; AMARAL, F. F.; BELLIS, V. M.; Syntheses, crystal structure and spectroscopic characterization of novel N-R-sulfonyldithiocarbamate zinc(II) complexes. **Polyhedron**, v.22, p.3355-3362, 2003.

RAICH-MONTIU, J.; FOLCH, J.; COMPAÑÓ, R.; GRANADOS, M.; PRAT, M. D. Analysis of trace levels of sulfonamides in surface water and soil samples by liquid chromatography-fluorescence. **Journal of Chromatography A**, v.1172, p. 186-193, 2007.

RECHE, F.; GARRIGÓS, M. C.; MARÍN, M. L.; CANTÓ, A.; JIMÉNEZ, A. Optimization of parameters for the supercritical fluid extraction in the determination of N-nitrosamines in rubbers. **Journal of Chromatography A**, v.963, p. 419-426, 2002.

RICHARDS, Y. P. **Borracha Natural – Compêndio Pireli de Tecnologia**, 1997.

ROBACCHEMICALS, **Nitrosamine Solutions**. Disponível em: <http://www.robac.co.uk/DOC/Nitrosamines_solutions.pdf>. Acesso em: 30 dez. 2007.

SCHOUGAARD, S. B.; GREVE, D. R.; GEISLER, T.; PETERSEN, J. C.; BJORNHOLM, T.; Large nonlinear optical response of acceptor substituted bis(N-phenyldithiocarbimato) Nickel (II) complexes and the relation to intramolecular charge transfer transition. **Synthetic Metals**, v.86, p.2179-2180, 1997.

SIDDIQI, K. S.; KHAN, S.; NAMI, S. A. A.; EL-AJAILY, M. M. Polynuclear transition metal complexes with thiocarbohydrazide and dithiocarbamates. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 67, p.995-1002, 2007.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. Rio de Janeiro: LTC, 2000, 460 p.

SIRQUEIRA, A. S. **Estudo de propriedades mecânicas e reológicas de misturas de borracha natural e EPDM: efeito da compatibilização**. Tese – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros, Instituto de Macromoléculas (IMA), UFRJ, Rio de Janeiro-RJ, 2005.

SOCRATES, G. **Infrared characteristic group frequencies**. Tables and charts. London: Jhon Willey & Sons, 1997.

SUDHEVEA – Superintendência da Borracha. **Apostila Curso Básico em Tecnologia de Elastômeros**. Ministério da Indústria e do Comércio, Conselho Nacional da Borracha, Brasília: Controle de qualidade, 1988.

SZOLAR, O. H. J., Environmental and pharmaceutical analysis of dithiocarbamates. **Analytica Chimica Acta**, v.582, p.191-200, 2007.

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

ZINE, C. L. G. **Borracha natural (NR) e elastômero de butadieno-estireno (SBR) em misturas elastoméricas: modos de preparação e propriedades**. 2005. 88 p.. Dissertação – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros, Instituto de Macromoléculas (IMA), UFRJ, Rio de Janeiro-RJ, 2005.

Estruturas dos Compostos Sintetizados

Códigos	Estrutura dos compostos
SA	$\text{CH}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$
SB	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SO}_2\text{NH}_2$
SC	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{NH}_2$
SD	$\begin{array}{cccccccc} 9 & 8 & 7 & 6 & 5 & 4 & 3 & 2 \\ \text{CH}_3 & \text{CH}_2 & \text{CH}_2 & \text{CH}_2 & \text{CH}_2 & \text{CH}_2 & \text{CH}_2 & \text{CH}_2 & \text{SO}_2\text{NH}_2 \end{array}$
K_2A	$\begin{array}{c} \text{S}^- \text{K}^+ \\ \diagup \\ \overset{2}{\text{C}}\text{H}_3\text{SO}_2\text{N}=\overset{1}{\text{C}} \\ \diagdown \\ \text{S}^- \text{K}^+ \end{array}$
K_2B	$\begin{array}{c} \text{S}^- \text{K}^+ \\ \diagup \\ \overset{3}{\text{C}}\text{H}_3\overset{2}{\text{C}}\text{H}_2\text{SO}_2\text{N}=\overset{1}{\text{C}} \\ \diagdown \\ \text{S}^- \text{K}^+ \end{array}$
K_2C	$\begin{array}{c} \text{S}^- \text{K}^+ \\ \diagup \\ \overset{5}{\text{C}}\text{H}_3\overset{4}{\text{C}}\text{H}_2\overset{3}{\text{C}}\text{H}_2\overset{2}{\text{C}}\text{H}_2\text{SO}_2\text{N}=\overset{1}{\text{C}} \\ \diagdown \\ \text{S}^- \text{K}^+ \end{array}$
K_2D	$\begin{array}{c} \text{S}^- \text{K}^+ \\ \diagup \\ \overset{9}{\text{C}}\text{H}_3\overset{8}{\text{C}}\text{H}_2\overset{7}{\text{C}}\text{H}_2\overset{6}{\text{C}}\text{H}_2\overset{5}{\text{C}}\text{H}_2\overset{4}{\text{C}}\text{H}_2\overset{3}{\text{C}}\text{H}_2\overset{2}{\text{C}}\text{H}_2\text{SO}_2\text{N}=\overset{1}{\text{C}} \\ \diagdown \\ \text{S}^- \text{K}^+ \end{array}$

