

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

ESTUDO ESTRUTURAL E ESTEREOQUÍMICO DE
DERIVADOS DE DITIOCARBAMATOS:
SUPRAMOLECULARIDADE

ANA CAROLINA MAFUD

TESE APRESENTADA AO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS,
COMO PARTE DOS REQUISITOS
PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
DOUTOR EM CIÊNCIAS

PROF. DR. MARIA TERESA DO P. GAMBARDILLA

São Carlos, maio de 2011.

DEDICO ESTE TRABALHO

À MINHA PEQUENA

LOUISE

AGRADECIMENTOS

À PROF. DR. MARIA TERESA DO PRADO GAMBARDELLA, pela orientação e contribuições diversas para meu crescimento pessoal e profissional.

AO PROF. DR. ALBÉRICO BORGES FERREIRA DA SILVA, pelos ensinamentos em Química Teórica.

À PROF. DR. REGINA HELENA DE ALMEIDA SANTOS, pela colaboração no desenvolvimento deste trabalho.

AO PROF. DR. JAVIER ALCIDES ELLENA; AO PROF. DR. CARLOS ALBERTO DE SIMONE E À PROF. DR. VALERIA RODRIGUES DOS SANTOS MALTA, pela coleta de dados.

AO PROF. DR. ÉDER TADEU GOMES CAVALHEIRO, pela concessão das amostras.

AOS TÉCNICOS DE LABORATÓRIO VÂNIA CARDOSO E JOEL MARCONDES.

AOS COLEGAS DE LABORATÓRIO.

À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO E AO INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS.

AO CNPQ, pelo suporte financeiro.

**"E AQUELES QUE FORAM VISTOS DANÇANDO
FORAM JULGADOS INSANOS POR
AQUELES QUE NÃO PODIAM
ESCUTAR A MÚSICA."**

FRIEDRICH NIETZSCHE

ÍNDICE

RESUMO	9
ABSTRACT	10
1. INTRODUÇÃO.....	11
1.1. OS DITIOCARBAMATOS	12
2. OBJETIVOS.....	17
3. MÉTODOS DE ANÁLISE	19
3.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	19
3.2. ANÁLISE SUPRAMOLECULAR.....	19
3.3. MECÂNICA QUÂNTICA	22
3.4. SUPERFÍCIE DE HIRSHFELD	24
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	26
4.1. ANÁLISE CRISTALOGRÁFICA.....	26
4.1.1. OBTENÇÃO DE MONOCRISTAIS	26
4.1.2. COLETA DE DADOS	27
4.1.3. RESOLUÇÃO DE DADOS	28
4.2. ESTRUTURAS CRISTALINAS E SUPRAMOLECULARES.....	32
4.2.1. MORFOLINODITIOCARBAMATO DE MORFOLINA.....	32
4.2.2. PIPERIDINODITIOCARBAMATO DE B-PIPERIDINA.....	35
4.2.3. HEXAMETILENODITIOCARBAMATO DE HEXAMETILAMINA.....	39
4.2.5. PIRROLIDINODITIOCARBAMATO DE SÓDIO	45
4.2.6. PIPERIDINODITIOCARBAMATO DE AMÔNIO.....	48
4.2.7. MORFOLINODITIOCARBAMATO DE POTÁSSIO	51
4.2.8. PIPERIDINODITIOCARBAMATO DE POTÁSSIO	54
4.3. SUPERFÍCIES DE HIRSHFELD	57
4.4. CÁLCULOS TEÓRICOS	65
5. CONCLUSÃO	70
6. REFERÊNCIAS.....	75

Índice de Figuras

Figura 1. Estrutura do ânion 1,1-ditiolato.	12
Figura 2. Estrutura do ânion ditiocarbamato.	13
Figura 3. Estrutura cristalina de MorMor, com os átomos indicados.	32
Figura 4. Vista do dímero de MorMor.	33
Figura 5. Contatos curtos intermoleculares em MorMor.	34
Figura 6. Cadeia supramolecular em MorMor.	35
Figura 7. Estrutura cristalina de β-PipPip, com os átomos indicados.	36
Figura 8. Interações intermoleculares em β-PipPip, com os dímeros identificados.	37
Figura 9. Contatos intermoleculares do tipo C–H...S.	38
Figura 10. Cadeia supramolecular em β-PipPip.	38
Figura 11. Estrutura cristalina de HexHex, com os átomos indicados.	39
Figura 12. Rede helicoidal em HexHex.	40
Figura 13. Outra vista de rede helicoidal em HexHex.	41
Figura 14. Empacotamento cristalino em HexHex.	41
Figura 15. Estrutura cristalina de NaPip, com os átomos identificados.	42
Figura 16. Estrutura polimérica de NaPip.	43
Figura 17. Interações das camadas não ligadas em NaPip.	44
Figura 18. Empacotamento cristalino em NaPip.	45
Figura 19. Estrutura cristalina de NaPyr, com os átomos indicados.	45
Figura 20. Estrutura polimérica de NaPip.	46
Figura 21. Interações das camadas não ligadas em NaPyr.	47
Figura 22. Empacotamento cristalino em NaPyr.	48
Figura 23. Estrutura cristalina de NH₄Pip com os átomos identificados.	49
Figura 24. Geometria das ligações hidrogênio em torno do ânion. .	49
Figura 25. Empacotamento cristalino em Nh₄Pip.	50
Figura 26. Estrutura cristalina de KMor com os átomos indicados. .	51
Figura 27. Geometria em torno dos átomos de potássio em KMor. .	52
Figura 28. Interações intermoleculares em KMor.	52
Figura 29. Empacotamento cristalino em KMor.	53
Figura 30. Estrutura cristalina de KPip com os átomos indicados. .	54
Figura 31. Geometria em torno dos átomos de potássio, em KPip. .	55
Figura 32. Contatos entre as camadas de KPip.	56
Figura 33. Empacotamento cristalino em KPip.	57
Figura 34. Superfícies de Hirshfeld normalizadas.	58
Figura 35. Projeção bidimensional dos contatos intermoleculares. .	59

Figura 36. Projeções bidimensionais dos contatos recorrentes em MorMor.	60
Figura 37. Projeções bidimensionais dos contatos recorrentes em β-PipPip.	61
Figura 38. Projeções bidimensionais dos contatos recorrentes em HexHex.	61
Figura 39. Projeções bidimensionais dos contatos recorrentes em NH₄Pip.	61
Figura 40. Projeções bidimensionais dos contatos recorrentes em KMor.	63
Figura 41. Projeções bidimensionais dos contatos recorrentes em KPip.	63
Figura 42. Projeções bidimensionais dos contatos recorrentes em NaPip.	64
Figura 43. Projeções bidimensionais dos contatos recorrentes em NaPyr.	64
Figura 44. Mapa de potencial eletrostático molecular.	66
Figura 45. Vetores momento dipolo por DFT para MorMor, β-PipPip e HexHex.	68
Figura 46. Vetor momento dipolo para Nh₄Pip por DFT.	68
Figura 47. Vetor momento dipolo por DFT para KMor e KPip.	69

Índice de Tabelas

Tabela 1. Principais parâmetros e dados cristalográficos (PARTE 1)	29
Tabela 1. Principais parâmetros e dados cristalográficos (PARTE 2)	30
Tabela 1. Principais parâmetros e dados cristalográficos (PARTE 3)	31
Tabela 2. Ligações hidrogênio selecionadas	33
Tabela 3. Distâncias entre os contatos	34
Tabela 4. Ligações hidrogênio selecionadas	36
Tabela 5. Distâncias entre os contatos	37
Tabela 6. Ligações hidrogênio selecionadas	40
Tabela 7. Geometria em torno de Na₁	43
Tabela 8. Distâncias entre os contatos	44
Tabela 9. Geometria em torno de Na	46
Tabela 10. Distâncias entre os contatos	47
Tabela 11. Ligações hidrogênio selecionadas	50
Tabela 12. Geometria em torno de K₁	51
Tabela 13. Distâncias entre os contatos	53
Tabela 14. Geometria em torno de K₁	55
Tabela 15. Distâncias entre os contatos	56
Tabela 16. Valores das energias e momentos dipolo, pelos métodos DFT e ab initio	67

RESUMO

Ditiocarbamatos (DTC) tem uma vasta gama de aplicação. Na indústria são usados como ativos para vulcanização da borracha; lubrificantes e anticorrosivos para trabalhos em alta pressão. Na medicina são estudados como potenciais inibidores do fator nuclear kappa β (NF-KB) e da protease do HIV-1; além da aplicação como indutores da apoptose em vários tipos de células carcinogênicas e como agentes antimicrobianos e antifúngicos. Derivados cíclicos de ditiocarbamatos são capazes de formar extensos arranjos no estado sólido mantidos por ligações de hidrogênio, interações do tipo $\pi - \pi$, interações metal - π e interações de van der Waals. No presente trabalho, determinou-se a natureza dessas interações em ditiocarbamatos derivados da própria amina substituinte e de metais alcalinos. Foram calculados mapas de potencial eletrostático molecular e momentos dipolo, a fim de entender quais fatores regem o empacotamento cristalino. Os átomos de enxofre nessas moléculas apresentam ligações mono ou bidentadas e ligações hidrogênio intramoleculares, que formam arranjos poliméricos. Essas interações são fracas, com distâncias da ordem da soma de seus raios de van der Waals, semelhante ao grafite.

ABSTRACT

Dithiocarbamates (DTC) are applied in several areas such as agricultural products, pesticides and repellents; industry, as additives for vulcanization of rubber; organic synthesis as precursors; chelating agents; lubricants and antiwear at high pressure. In medical fields, they have also been applied as a potential nuclear factor kappa B (NF - κ B) inhibitor; transcription factor heat shock factor 1 (HSF1); HIV-1 protease inhibitor; co-adjuvant agent in the treatment of opportunistic infections in AIDS patients; inducer of apoptosis activity in several types of cancer cells, e.g. renal cell carcinoma, breast cancer; besides being great antimicrobial and antifungal agents. Cyclic dithiocarbamate derivatives are capable of forming extended hydrogen bonded arrays in the solid state. They are kept in the solid state by hydrogen bonds, $\pi - \pi$ interactions stacking, $\pi - \text{metal}$ interactions and van der Waals interactions. This work presents eight dithiocarbamates derivatives, their syntheses and recrystallization. The analysis of the dithiocarbamates salts was performed by X-ray diffraction which has given the influence of the ligand in the crystalline arrangement, and molecular electrostatic potential maps, by DFT calculations. The sulphur atoms in these molecules have mono or bidentate bonds and intramolecular hydrogen bonds, forming polymeric arrangements. These interactions are weak, with distances of the order of the sum of their van der Waals radii, similar to graphite.

1. INTRODUÇÃO

A classe dos ditiocarbamatos (**DTC**) tem sido vastamente utilizada nas mais diversas áreas de aplicação. Na indústria química são aditivos para a vulcanização da borracha; anticorrosivos e lubrificantes não oleofínicos para trabalhos em alta pressão; aditivos para lubrificantes; precursores na síntese orgânica e de fármacos; na agricultura, com fungicidas e pesticidas; na medicina, como coadjuvantes no tratamento de doenças como AIDS e alguns tipos de câncer; antimicrobianos e antialérgicos; no tratamento do alcoolismo; além de serem ótimos agentes quelantes.

O comportamento químico dos DTC é determinado por seu substituinte amínico, que pode ser cíclico ou alifático [1]. A maioria das propriedades analíticas interessantes ocorre nos DTC dissustituídos, por serem mais estáveis. Os compostos monossustituídos têm menor estabilidade por causa de sua tendência à decomposição em solução.

Neste sentido, tem-se estudado a estrutura molecular de derivados cíclicos de ditiocarbamatos (DTC), suas estruturas tridimensionais e interações no estado cristalino, a fim de estabelecer uma relação entre as propriedades tribológicas [2-4] de uma série de compostos derivados de sódio, potássio, amônio e da própria amina protonada e suas estruturas supramoleculares, de acordo com o caráter do ligante [5].

1.1. OS DITIOCARBAMATOS

Desde o início dos estudos em química de coordenação, ligantes contendo átomos de enxofre como doadores de elétrons- π foram estudados e atraíram o interesse em diversos campos. Os ligantes do tipo 1,1-ditiolato constituem uma classe conhecida, na química, estudada e aplicada em diferentes situações.

O dissulfeto de carbono (CS_2) submete-se à adição nucleofílica no átomo do carbono, produzindo uma variedade dos ânions do tipo 1,1-ditiolato (Figura 1) [6].

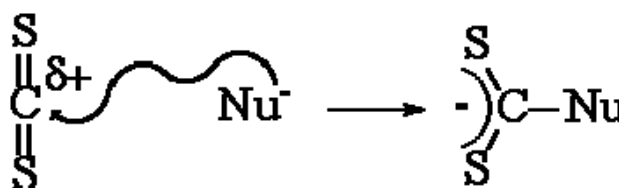


Figura 1. Estrutura do ânion 1,1-ditiolato.

Os ditiocarbamatos (DTC) derivam da reação de uma amina com dissulfeto de carbono, na presença de uma base. Esta síntese começou a ser estudada em 1850, quando foi realizada por H. DEBUS [7].

Os DTC apresentam estrutura química na qual R1 e R2 (Figura 2) denotam os substituintes orgânicos, que sofrem influência na ligação do enxofre com o metal, e que podem determinar as propriedades analíticas dos complexos. As propriedades complexantes dos DTC estão diretamente ligadas à presença de

dois átomos de enxofre doadores de elétrons- π , que determinam a natureza dos metais a que podem ligar-se, além da estabilidade do complexo formado [8-9].

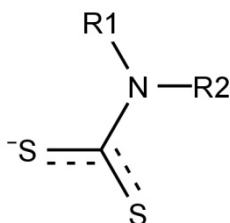


Figura 2. Estrutura do ânion ditiocarbamato.

Em 2001, Larionov [9] revisou a síntese de complexos metálicos de zinco, cádmio, manganês, cobre, prata, índio e lantanídeos, com DTC como ligantes, aos quais foram descritos estudos cristalográficos das estruturas moleculares e propriedades térmicas dos compostos, visando a possibilidade do uso destes compostos como precursores de sulfetos metálicos [10], especificamente, para filmes de sulfeto de cádmio.

Em 1999, Cavalheiro [5] relatou a influência do substituinte amínico na decomposição térmica dos DTC cíclicos em sais de amônio e sódio, e em complexos metálicos de zinco, cádmio e chumbo; foi verificada a influência do caráter bidentado ou monodentado do ligante na decomposição.

As primeiras investigações do uso de derivados do ácido ditiocarbâmico como pesticidas foram realizadas pela Du Pont Company em 1931 [11]. Foram estudados derivados alquil e dialquil, tiuram e complexos metálicos de transição de DTC, com resultados bastante eficientes como inseticidas e fungicidas [12].

O ácido do dietilditiocarbâmico é um tiol e sua forma reduzida é o dissulfeto do tetraetiltiuram (TETD), empregado terapêuticamente no tratamento do alcoolismo crônico, como a droga Antabuse [13]. Seu efeito é explicado por uma inibição irreversível da enzima dehidrogenase do aldeído. A reação geralmente agradável ao etanol é mudada para um modo desagradável, devido a reações do organismo que envolve o acetaldeído.

Os complexos metálicos de DTC com ferro são utilizados no tratamento da AIDS e de doenças neurodegenerativas. Estudos com estes complexos mostram que os DTC podem inibir a ativação do fator nuclear kappa beta (NF- κ B) [14], um fator da transcrição (HSF1) [15] envolvido na expressão humana do vírus do tipo 1 da imunodeficiência (HIV-1), sinalizando a ativação adiantada do gene durante processos inflamatórios [16].

Também são aplicados com potentes inibidores da protease do HIV-1 [17-19] assim como agentes coadjuvantes no tratamento de infecções oportunistas em pacientes com síndrome da imunodeficiência adquirida [20]. Além de serem ótimos indutores de apoptose em diversos tipos de células cancerígenas [21-22], como câncer renal e de mama [23-24]. São ótimos agentes antimicrobianos [25-26] e antifúngicos [27].

Compostos de vanádio com DTC vêm sendo citados na literatura como potenciais mimetizadores da insulina que podem ser administrados por via oral [28].

Na indústria os DTC estão presentes, por exemplo, no processo de vulcanização da borracha. O termo vulcanização foi sugerido por Thomas

Hancock [29], que realizou a primeira reação com enxofre, aplicando calor. Charles Goodyear foi um dos introdutores da vulcanização nos Estados Unidos quando, em 1839, acidentalmente deixou cair enxofre em um preparado de borracha [30]. Na língua inglesa apareceu a palavra “cure”, para designar a operação em que o material sofre uma transformação através deste processo por ação do calor. Assim sendo, na prática, a vulcanização é o termo que indica a mudança do material que passa do estado plástico ao estado elástico [31]. DTC como aditivos para a vulcanização foram descritos por Nieuwenhuizen [32].

Complexos metálicos de DTC também são importantes na indústria como: lubrificantes para trabalhos em altas pressões [2, 33-35], como anticorrosivos [36], antioxidantes e aditivos para óleos lubrificantes [37].

O uso dos DTC como reagente analítico para reações espectrofotométricas também é bem difundido na literatura [38].

Outra aplicação destes compostos é na pré-concentração de espécies metálicas [39]. Há relatos de aplicações dos DTC como reagentes quelantes em colunas cromatográficas em métodos de separação [40].

Particularmente em química orgânica os sais de DTC servem como intermediários para a síntese de moléculas sulfuradas [41], bem como precursores para obtenção de isotiocianato. Estes são uma classe importante em química orgânica, na síntese de fármacos [42].

Devido à baixa estabilidade do ácido ditiocarbâmico em meio aquoso, a reação do CS_2 com uma amina é realizada na presença de uma base, obtendo-se os sais dos DTC.

A purificação destes sais é conseguida através de recristalização, mas o rendimento pode ser muito baixo devido a sua alta solubilidade, também pode ocorrer a decomposição do sal sintetizado. Os procedimentos e os rendimentos destas sínteses não são, geralmente, relatados na literatura, ao menos de maneira sistemática.

No caso dos sais de potássio, estas sínteses são difíceis por causa da baixa solubilidade dos reagentes de partida nos solventes apropriados. Além destes fatores, a reação entre a amina e o dissulfeto de carbono pode ser catalisada por uma base forte em meio de etanol, em que vários equilíbrios podem não favorecer as reações [43].

2. OBJETIVOS

Este trabalho é parte de uma colaboração entre os grupos de pesquisa dos Profs. Drs. Éder Tadeu Gomes Cavalheiro, do Laboratório de Análise Térmica, Eletroanalítica e Química de Soluções (LATEQS) e Maria Teresa do Prado Gambardella, do Laboratório de Cristalografia, ambos do Departamento de Química e Física Molecular, do Instituto de Química de São Carlos, USP. Os derivados de ditiocarbamatos (DTC) estudados foram sintetizados pelo Mestre Luiz Antonio Ramos.

Serão aqui apresentados os resultados das recristalizações, estruturas cristalinas e moleculares dos seguintes derivados de ditiocarbamatos:

- ❖ Pirrolidinoditiocarbamato de Sódio (NaPyr)
- ❖ Piperidinoditiocarbamato de Sódio (NaPip)
- ❖ Morfolinoditiocarbamato de Potássio (KMor)
- ❖ Piperidinoditiocarbamato de Potássio (KPip)
- ❖ Morfolinoditiocarbamato de Morfolina (MorMor)
- ❖ Piperidinoditiocarbamato de Piperidina (β -PipPip)
- ❖ Piperidinoditiocarbamato de Amônio (NH₄Pip)
- ❖ Hexametenoditiocarbamato de Hexametilamina (HexHex)

assim como a análise das estruturas supramoleculares e a influência do substituinte amínico no comportamento destes compostos no estado sólido.

Estudos prévios têm demonstrado que o comportamento químico dos DTC é determinado por seu substituinte amínico, que pode ser cíclico ou alifático [44].

A influência do substituinte amínico na decomposição térmica dos DTC cíclicos em sais de amônio e sódio foi verificada segundo o caráter bidentado ou monodentado do ligante na decomposição por Cavalheiro e colaboradores [5].

Essa classe de compostos apresenta também interações no estado sólido que possibilitam a formação de arranjos supramoleculares 1D, 2D e 3D, dependendo dos íons complexantes e dos substituintes amínicos. Além de ligações hidrogênio, tem-se observado em alguns complexos, interações do tipo metal-areno π [45] e ligações covalentes não convencionais, entre metais alcalinos e não-metais [46].

Tais tipos de interações são ferramentas extremamente importantes tanto na química supramolecular quanto na engenharia de cristais e na elucidação das propriedades físico-químicas de materiais [47-49].

3. MÉTODOS DE ANÁLISE

3.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A cristalografia de raios-X fornece informações sobre a estrutura molecular e geométrica que são importantes para a compreensão do comportamento físico, químico, biológico e farmacológico de uma determinada substância.

Trata-se de uma técnica física que fornece grande número de informações que vão desde a presença de interações não ligadas, vibrações térmicas, conformação e, em certos casos, a configuração absoluta de moléculas opticamente ativas, usando para isso, uma amostra de tamanho mínimo.

3.2. ANÁLISE SUPRAMOLECULAR

Desde a síntese da uréia por Friedrich Wöhler em 1828, há quase 200 anos, a química molecular desenvolveu um vasto conjunto de métodos muito sofisticados e poderosos para a construção de estruturas moleculares cada vez mais complexas, através do formar ou romper de ligações covalentes entre átomos, de um modo preciso e controlado [50-51].

A síntese orgânica cresceu rápida e magistralmente, conduzindo a uma série de resultados brilhantes, as grandes sínteses dos últimos 50 anos, onde a elegância estratégica se combinou com a eficácia e seletividade notáveis. Há um

longo caminho desde a síntese da uréia até a síntese da vitamina B12 por Robert B, Woodward e Albert Eschenmoser.

Assim a química molecular estabeleceu o seu poder sobre a ligação covalente. É para além da química molecular que se estende o domínio da química supramolecular, cujo objetivo é adquirir controle sobre a ligação intermolecular. Esta se dedica ao grau de complexidade superior, para além da molécula, à supramolécula e aos sistemas polimoleculares organizados, mantidos por interações não-covalentes.

As interações moleculares são o fundamento de processos muito específicos de reconhecimento, reação, transporte, regulação, etc., que ocorrem em biologia, tais como a ligação de um substrato a uma proteína receptora, as reações enzimáticas, a associação imunológica antígeno-anticorpo, o reconhecimento celular, assim por diante [50]. A concepção de sistemas abióticos artificiais, capazes de levar a cabo processos muito eficientes e seletivos requer saber manipular corretamente as propriedades energéticas e estereoquímicas das forças intermoleculares não covalentes de uma dada arquitetura molecular.

A química supramolecular é um domínio científico interdisciplinar que cobre as características química, físicas e biológicas de espécies químicas de maior complexidade que as moléculas, ligadas entre si e organizadas por ligações intermoleculares. As suas raízes mergulham na química orgânica e nos procedimentos sintéticos de construção molecular, na química de coordenação e nos complexos iônicos, na físico-química e no estudo experimental e teórico das

interações, na bioquímica e processo biológicos que são todos fundamentados na fixação e no reconhecimento do substrato, na ciência dos materiais e das propriedades mecânicas dos sólidos [50].

As associações moleculares foram reconhecidas e estudadas há muito tempo [52] e o termo “Übermolekule” foi gravado em meados dos anos 1930 para descrever entidades de organização superior, como o dímero do ácido acético, resultantes de associações de espécies coordenativamente insaturadas.

Os processos seletivos de reconhecimento molecular são de natureza estereoquímica. Assim, pode-se definir uma estereoquímica supramolecular, que se estende das supramoléculas às associações polimoleculares. Diferentes disposições espaciais de componentes de uma supramolécula em relação uns aos outros dão origem a estereoisômeros supramoleculares. As eventuais interconversões dependerão das propriedades que os unem, isto é, da variação de energia de interação intermolecular com as distâncias e ângulos. Há assim uma análise conformacional tanto inter como intramolecular. Os aspectos específicos da quiralidade supramolecular envolvem a discriminação quiral da ligação receptor-substrato e também da quiralidade associada à formação de supramoléculas e associações supramoleculares [50].

O processo de reconhecimento mais simples é o dos substratos esféricos; estes podem ser cátions metálicos – metais alcalinos, alcalino-terrosos e lantanídeos – ou ânions halogenetos. Embora fossem reconhecidos alguns exemplos isolados de ligações de cátions alcalinos e que observações anteriores tivessem sugerido que os poliéteres interagiam com eles, a química de

coordenação de cátions alcalinos só se desenvolveu nos últimos 50 anos com as descobertas de vários tipos de ligantes cíclicos e acíclicos poderosos e seletivos [53-55].

A ligação seletiva de substratos tetraédricos exige a construção de um receptor molecular com um sítio de reconhecimento tetraédrico. Pode conseguir-se isto colocando quatro sítios de ligação apropriados nos vértices de um tetraedro, e unindo-os por seis contatos. O cátion tetraédrico amônio de modo extraordinariamente forte e seletivo comparado o potássio, apresentando um alto grau de complementaridade estrutural (de forma e tamanho). O íon amônio forma uma rede tetraédrica de ligações hidrogênio e interações eletrostáticas com seis oxigênios [56-57]. Essa interação forte resulta num pKa efetivo para o amônio ligado cerca de seis vezes mais alto que o do amônio livre, isso demonstra quão elevadas podem ser as alterações introduzidas nas propriedades pela ligação.

3.3. MECÂNICA QUÂNTICA

Métodos de mecânica quântica têm sido muito utilizados para obtenção de propriedades moleculares relevantes para a descrição das interações moleculares [58-59]. Em geral, fornecem dados relacionados com a estrutura eletrônica das moléculas, ou seja, informações sobre orbitais moleculares, energias relativas a estes orbitais e vários outros índices eletrônicos.

Um dado relevante obtido dos métodos de mecânica quântica é a representação tridimensional dos mapas de potencial eletrostático, os quais

fornecem informações sobre as possíveis regiões de interação entre a substância em estudo e o receptor biológico [60-62].

Métodos ab initio, contidos no programa Gaussian [63], são usados para obtenção das propriedades moleculares de interesse, tais como energias totais dos orbitais de fronteira, momento de dipolo, e cargas atômicas. Os métodos de cálculos baseados em mecânica quântica utilizam o princípio de que todo o fenômeno de ação de ligantes se deve às estruturas moleculares e eletrônicas que estes possuem e as suas interações no meio em que se encontra. Estes métodos consideram uma espécie química como um conjunto de núcleos e elétrons, caracterizado por uma função de onda, Ψ_i , e suas respectivas energias, E_i [64], e a partir da resolução da equação de Schrödinger são obtidas as propriedades eletrônicas das moléculas de interesse.

O método baseado na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) [65], implementado no programa Gaussian09 [63] tem sido utilizado intensamente no auxílio da interpretação de resultados experimentais, bem como no estudo de caminhos de reações, barreiras de reação, influência de ligantes em compostos de coordenação, espectroscopia, etc. Com o avanço computacional, a DFT vem ocupando um espaço ainda maior, tornando-se também uma ferramenta de grande utilidade no estudo de sistemas bioquímicos, como a interações ligante-receptor e mecanismos de atividade biológica bem como de interações no estado sólido [66].

Também podem ser calculados parâmetros empíricos como área superficial e área de acesso do solvente. Os cálculos são realizados considerando

as características das moléculas estudadas, grupos substituintes e estereoquímica de grupos importantes na estrutura molecular, a fim de avaliar a estabilidade conformacional desses compostos [67-68].

3.4 SUPERFÍCIE DE HIRSHFELD

Várias propriedades físicas e químicas de materiais no estado sólido estão relacionadas à suas interações intermoleculares. Os contatos dependem intimamente dos substituintes e complexantes, sendo que interações polares influenciam o caráter hidrofóbico enquanto as ligações de hidrogênio determinam o caráter hidrofílico dos contatos.

Uma ferramenta complementar no estudo desses contatos é a superfície de Hirshfeld, que tem sido utilizada na caracterização de estruturas desde 1997 [69]. Hirshfeld deduziu a teoria da partição de cristais em regiões, com objetivo de integrar a densidade eletrônica dos átomos [70]. Assim, a superfície de Hirshfeld é calculada através da densidade eletrônica de uma molécula em relação às moléculas adjacentes dentro do cristal, de modo que a distribuição das moléculas no espaço seja fundamental para determinar as características do mesmo.

Esta superfície pode, então, predizer várias informações relacionadas aos contatos intermoleculares [71].

Neste trabalho, o mapeamento da superfície normalizada de Hirshfeld é utilizado para descrever os contatos intermoleculares, independente se a região for doadora ou receptora, em função do raio de van der Waals (vdW). Outra

análise pode ser feita pela projeção bidimensional da superfície de Hirshfeld em função de d_e e d_i , que representam a distância entre a superfície e o átomo mais próximo exteriormente em relação a mesma e o átomo mais próximo interiormente, respectivamente.

A *fingerprint* que descreve os contatos em torno da molécula identifica contatos do tipo O...H e S...H, indicativos de ligações de hidrogênio, e também C...H e C...C, interações de van der Waals [72] através de um gráfico da distribuição entre d_e versus d_i .

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. ANÁLISE CRISTALOGRÁFICA

4.1.1. OBTENÇÃO DE MONOCRISTAIS

A cristalização é um processo de purificação utilizado na fase final de obtenção de diversos compostos, que depende intimamente da nucleação do sistema.

Em cristalografia experimental, diversas técnicas são utilizadas para a obtenção de monocristais adequados e sua escolha deve ser baseada nas propriedades físicas e químicas dos compostos em questão.

A maior dificuldade na realização deste trabalho foi, sem dúvida, a obtenção de monocristais adequados.

Por se tratar de compostos com alta solubilidade em água, a primeira tentativa de recristalização foi por evaporação lenta, a temperatura ambiente, de uma solução saturada em um tubo com fundo em forma de balão arredondado e gargalo estreito. Foram obtidas agulhas, muito finas e quebradiças, grudadas na parede do balão, difíceis de serem manipuladas.

Uma nova tentativa foi feita usando tubos de ensaio comuns (tubo de ensaio 0,8 x 12 cm), vedado com parafilme. Foram obtidas agulhas adequadas que, desta vez, puderam ser separadas, para as amostras de MorMor, KMor, β -PipPip, Nh4Pip e HexHex.

Para os sais de potássio, os monocristais foram obtidos por evaporação lenta em câmara fria a aproximadamente 10°C, em tubo de ensaio vedado por parafilme.

Como os sais de sódio não apresentaram monocristais foi tentada uma mistura metanol/água 3:1 (v/v), mantida em câmara fria.

Não foram obtidos monocristais KPyr e NaMor, em nenhuma das tentativas de recristalização.

4.1.2. COLETA DE DADOS

Todas as amostras foram analisadas com o auxílio de um microscópio óptico, de luz polarizada, e os melhores monocristais foram selecionados.

Os dados para as amostras de MorMor, HexHex, NH₄Pip, NaPyr, KMor e β -PipPip foram coletados em difratômetro automático CAD-4, Enraf Nonius [CAD-4 Software: Enraf-Nonius (1989). CAD-4 Software (or CAD-4 EXPRESS). Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands.], do Instituto de Química de São Carlos, e para as amostras de KPip e NaPip, em um Kappa CCD [COLLECT: Nonius [or Hooft, R. W. W.] (1998). COLLECT. Nonius BV, Delft, The Netherlands.], do Instituto de Física de São Carlos, ambos no modo $\omega - 2\theta$, com radiação MoK α ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$), monocromatizada por grafite.

As intensidades dos feixes de raios-X difratados, corrigidos pelos fatores de Lorentz e polarização, foram reduzidas a módulos de fator de estrutura. As

absorções foram corrigidas por método semi-empírico PSI-SCAN [73] e pelo método numérico Gaussian [74] para NaPyr.

4.1.3. RESOLUÇÃO DE DADOS

Todas as estruturas foram resolvidas por Métodos Diretos, através do sistema SIR-92 [75] e do programa SHELXS [76].

O refinamento dos modelos obtidos foi realizado por Mínimos Quadrados com matriz completa acompanhados do cálculo de sínteses de Fourier-diferença, através do sistema computacional SHELXL-97 [77], com a análise simultânea dos parâmetros geométricos da estrutura feita através do sistema PLATON [78].

As representações gráficas das moléculas foram obtidas através do programa Mercury 2.2 [79].

Os principais dados cristalográficos, para todas as moléculas, estão listados na Tabela 1.

Tabela 1. Principais parâmetros e dados cristalográficos (PARTE 1)

Composto	MorMor	β -PipPip	HexHex
Fórmula molecular	$C_9H_{18}N_2O_2S_2$	$C_{11}H_{22}N_2S_2$	$C_{13}H_{26}N_2S_2$
Massa molecular	250,37	246,43	274,48
Temperatura (K)	293(2)	290	293(2)
Comprimento de onda (Å)	0,71073	0,71073	0,71073
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P 2 ₁ /c	P 2 ₁	P 1 2 ₁ /c 1
a (Å)	7,938(5)	12,3972(6)	10,513(3)
b (Å)	18,323(1)	15,4709(17)	6,8776(10)
c (Å)	8,826(1)	14,3205(10)	21,135(6)
β	110,02(1)	93,32(5)	21,135(6)
Volume (Å ³)	1206,2(2)	2742,0(4)	1520,3(7)
Z	4	8	4
Densidade calc(Mg/m ⁻³)	1,379	1,194	1520,3
Coefficiente de absorção (mm ⁻¹)	0,425	0,363	0,334
F(000)	536	1072	600
Dimensões do cristal (mm)	0,3 x 0,15 x 0,15	0,4 x 0,35 x 0,15	0,2 x 0,175 x 0,1
θ (°)	2,7; 29,96	2,49; 29,97	2,6; 24,64
Índices	0 < h < 11	-17 < h < 17	-17 < h < 0
	0 < k < 25	0 < k < 21	0 < k < 8
	-12 < l < 11	0 < l < 20	-24 < l < 24
Reflexões coletadas / únicas	3487/2021	8242/3850	2568/1034
R(int)	0,0411	0,0397	0,334
Coefficiente de correção	Psi-Scan	Psi-Scan	-
Max. e min. transmissão	0,7965 and 0,8932	0,7605 and 0,9447	-
Método de refinamento	Matriz completa, Mínimos quadrados	Matriz completa, Mínimos quadrados	Matriz completa, Mínimos quadrados
Dados / restrições / parâmetros	3487/0/190	8242/1/542	2568/0/174
S(F ²)	0,995	0,974	0,952
R _I , wR ₂ [I > 2 σ (I)]	0,0504; 0,1272	0,0544; 0,1797	0,0642; 0,255
R _I , wR ₂ (todas)	0,1175; 0,1447	0,1185; 0,1543	0,1453; 0,2093
Densidade eletrônica residual Max. e mín. (e, Å ⁻³)	0,561; -0,386	0,334; -0,271	0,63; -0,378

Tabela 1. Principais parâmetros e dados cristalográficos (PARTE 2)

Composto	NaPip	NaPyr
Fórmula molecular	$C_6H_{10}NNaO_2S_2$	$C_5H_8NNa_2O_2S_2$
Massa molecular	219,29	201,23
Temperatura (K)	290	290
Comprimento de onda (Å)	0,71073	0,71073
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/a$	$P2_1/a$
a (Å)	12,241(5)	12,103(5)
b (Å)	5,909(5)	5,780(5)
c (Å)	14,690(5)	13,993(5)
β	95,519(5)	98,58(3)
Volume (Å ³)	1057,6(11)	967,93(1)
Z	4	4
Densidade calc(Mg/m ⁻³)	1,377	1,381
Coefficiente de absorção (mm ⁻¹)	0,508	0,548
F(000)	646	416
Dimensões do cristal (mm)	0,02x0,02x0,02	0,05x0,05x0,05
θ (°)	2,91; 26,73	2,94; 29,97
Índices	-14 < h < 15	0 < h < 17
	-7 < k < 6	-8 < k < 0
	-18 < l < 17	-19 < l < 19
Reflexões coletadas / únicas	2140/1626	2927/ 985
R(int)	0,1459	0,0981
Coefficiente de correção	-	Gaussian
Max. e min. transmissão	-	0,8253; 0,7897
Método de refinamento	Matriz completa, Mínimos quadrados	Matriz completa, Mínimos quadrados
Dados / restrições / parâmetros	2140/0/159	2798/0/109
S(F ²)	1,023	0,925
$R_1, wR_2 [I > 2\sigma(I)]$	0,0709; 0,197	0,0873; 0,2845
R_1, wR_2 (todas)	0,0918; 0,2204	0,2259; 0,3181
Densidade eletrônica residual Max. e mín. (e, Å ⁻³)	0,476; -0,428	0,884; -0,603

Tabela 1. Principais parâmetros e dados cristalográficos (PARTE 3)

Composto	NH ₄ Pip	KMor	KPip
Fórmula molecular	C ₆ H ₁₀ NS ₂ ·NH ₄	C ₅ H ₁₀ KNO ₂ S ₂	C ₆ H ₁₂ KNO ₂ S ₂
Massa molecular	178,31	219,36	233,39
Temperatura (K)	290	290	290
Comprimento de onda (Å)	0,71073	0,71073	0,71073
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P ₂ ₁ /a	P ₂ ₁ /c	P ₂ ₁ /a
a (Å)	8,8812(9)	6,7235(10)	11,5251(4)
b (Å)	9,0025(9)	17,260(4)	6,5598(2)
c (Å)	11,8995(5)	8,1904(10)	15,1552(4)
β	104,318(5) ^o	108,994(10)	96,238(2)
Volume (Å ³)	921,85(14)	898,7(3)	1138,98(6)
Z	4	4	4
Densidade calc(Mg/m ³)	1,285	1,621	1,35
Coefficiente de absorção (mm ⁻¹)	0,51	1,007	0,799
F(000)	384	456	488
Dimensões do cristal (mm)	0,40x0,35x0,13	0,45x0,3x0,2	0,1x0,05x0,05
θ (°)	2,9; 30,0	2,36; 29,96	2,91; 27,878
	0 < h < 12	-9 < h < 8	-12 < h < 15
	-12 < k < 0	0 < k < 24	-8 < k < 8
Índices	-16 < l < 16	0 < l < 11	-19 < l < 19
Reflexões coletadas / únicas	2847/2684	2618/1615	2719/2066
R(int)	0,015	0,0981	0,095
Coefficiente de correção	Psi-Scan	-	-
Max. e min. transmissão	0,582 e 0,936	-	-
Método de refinamento	Matriz completa, Mínimos quadrados	Matriz completa, Mínimos quadrados	Matriz completa, Mínimos quadrados
Dados / restrições / parâmetros	2847/0/153	2618/0/106	2719/0/151
S(F ²)	1,06	1,05	1,107
R ₁ , wR ₂ [I > 2σ(I)]	0,042; 0,112	0,047; 0,1157	0,0707; 0,1845
R ₁ , wR ₂ (todas)	0,061; 0,123	0,1099; 0,1346	0,0905; 0,1996
Densidade eletrônica residual Max. e mín. (e, Å ⁻³)	0,57, -0,29	0,497; -0,613	0,567; -0,32

4.2. ESTRUTURAS CRISTALINAS E SUPRAMOLECULARES

4.2.1. MORFOLINODITIOCARBAMATO DE MORFOLINA

A unidade molecular de MorMor é constituída por uma ligação hidrogênio intramolecular, entre o cátion e o ânion, envolvendo nitrogênio da amina e o enxofre do grupo ditiolato, a 3,28(1)Å. A estrutura cristalina está mostrada na Figura 3.

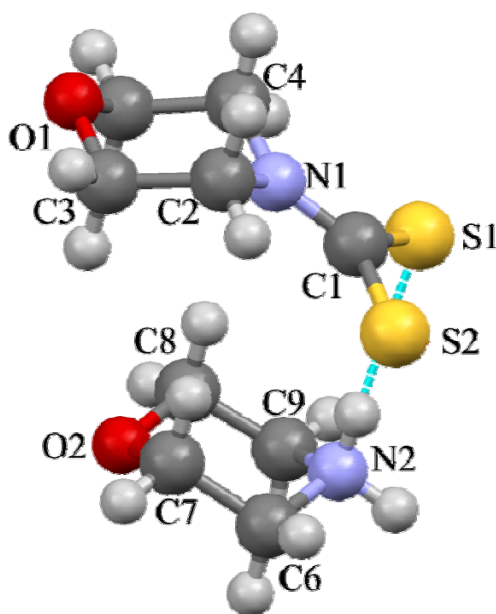


Figura 3. Estrutura cristalina de MorMor, com os átomos indicados.

Os anéis de seis membros aparecem em conformação de cadeira, com parâmetros de Puckering [80]: $Q=0,554(3)\text{Å}$, $\theta=176,5(3)^\circ$, $\varphi_2=169,04^\circ$ para o ânion, e $Q=0,566\text{Å}$, $\theta=1,34(4)^\circ$, $\varphi_2=60,09^\circ$ para o cátion.

Duas fórmulas unitárias estruturalmente independentes compõem um dímero, mostrado na Figura 4, através de uma operação de simetria $[1-x, -y, 2-z]$, em que um átomo de enxofre apresenta ligações bidentadas.

Esse dímero é aproximadamente centrossimétrico e possui um pseudo centro de simetria na posição $\frac{1}{2}, 0, 1$.

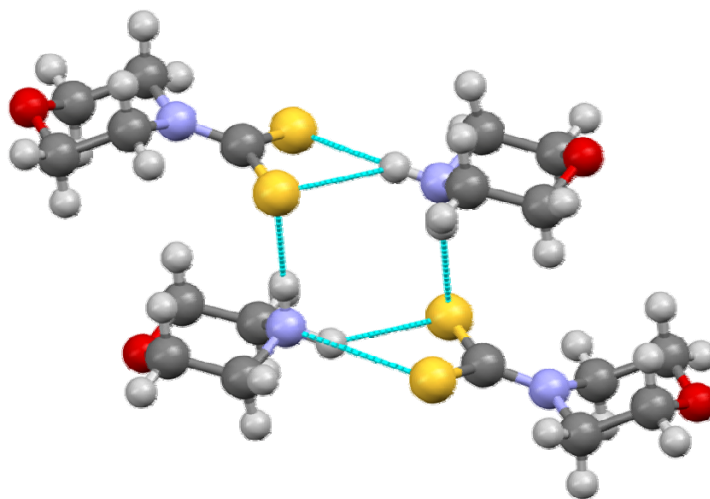


Figura 4. Vista do dímero de MorMor.

A ocorrência de grupamentos moleculares centrossimétricos em grupos de simetria não centrossimétrico é incomum e foi descrita por MÜLLER em 1978 [81]. A geometria das ligações hidrogênio intradiméricas para em MorMor é mostrada na Tabela 2.

Tabela 2. Ligações hidrogênio selecionadas

D—H...A	d(D—H) [Å]	d(H...A) [Å]	d(D...A)[Å]	D—H...A [°]
N2—H1N...S1	0,86(4)	2,47(4)	3,284(3)	158(3)
N2—H2N...S2i	0,91(4)	2,39(3)	3,221(2)	151(3)
N2—H2N...S1i	0,91(4)	2,75(4)	3,453(2)	135(3)

(i) 1-x, -y, 2-z,

O empacotamento cristalino apresenta uma cadeia de ligações hidrogênio bifurcadas que gera camadas supramoleculares ao longo do cristal.

Os dímeros formam camadas não ligadas paralelas ao plano (001), mantidas coesas por contatos intermoleculares curtos mostrados na Tabela 3. Uma representação do arranjo das camadas é mostrada na Figura 5.

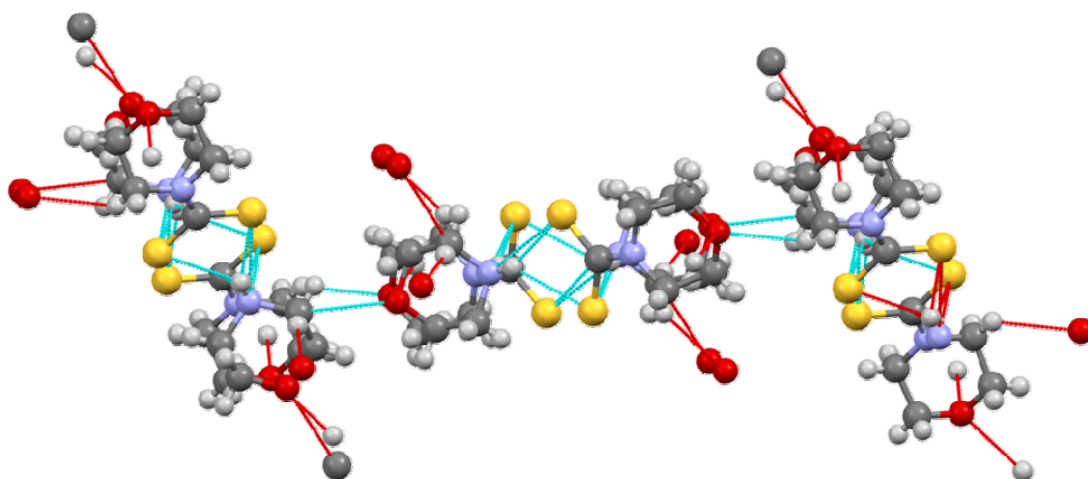


Figura 5. Contatos curtos intermoleculares em MorMor.

Tabela 3. Distâncias entre os contatos

Átomos 1...2	d (Å)
C1...H1N	2,81 (3)
C8...O2i	3,219 (4)
H4B...O1i	2,717 (3)
O1...H4Bii	2,717 (3)
O2...C8ii	3,219 (4)

(i) $x, 1/2-y, 1/2+z$
(ii) $x, 1/2-y, -1/2+z,$

As cadeias supramoleculares podem ser observadas na Figura 6.

As distâncias e ângulos interatômicos estão em perfeito acordo com valores teoricamente esperados. Os valores de vibração térmica, coordenadas dos átomos e informações sobre distâncias, ângulos e ângulos de torção encontram-se no ANEXO 1 e foram analisadas através do programa DIAMOND [82]. Essa

estrutura foi depositada no Cambridge Crystallographic Data Centre, CCDC-806901.

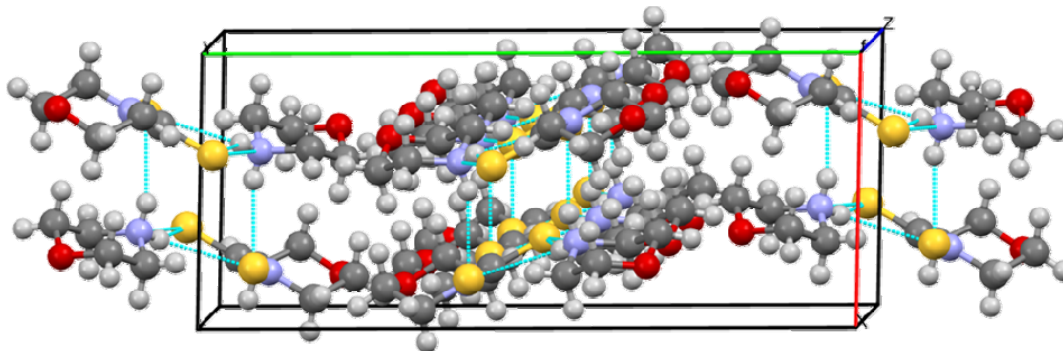


Figura 6. Cadeia supramolecular em MorMor.

4.2.2. PIPERIDINODITOCARBAMATO DE B-PIPERIDINA

A estrutura molecular de β -PipPip é construída por uma ligação hidrogênio intramolecular, entre o cátion e o ânion, através do nitrogênio da amina e o enxofre do ditiolato, a 3,43(1) Å e um contato curto intramolecular do tipo N—H...S, a 3,78(2) Å. A estrutura cristalina está mostrada na Figura 7.

Os anéis de seis membros aparecem em conformação cadeira, com parâmetros de Puckering [80]: $Q=0.548(6)$ Å, $\theta=176.1(6)^\circ$, $\varphi_2=158.3(9.4)^\circ$ para o ânion, e $Q=0.011(6)$ Å, $\theta=1.8(6)^\circ$, $\varphi_2=218(33)^\circ$ para o cátion.

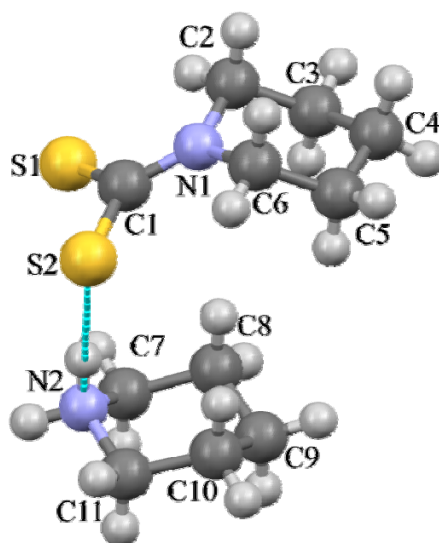


Figura 7. Estrutura cristalina de β -PipPip, com os átomos indicados.

Oito fórmulas compõem dois dímeros. Cada dímero pseudo centrossimétrico é composto por dois cátions e dois ânions, conectados por oito ligações hidrogênio N—H...S, com um pseudo centro de simetria mostrados na Figura 8. As distâncias intradiméricas estão listadas na Tabela 4.

Tabela 4. Ligações hidrogênio selecionadas

D—H...A	d(D—H) [Å]	d(H...A) [Å]	d(D...A)[Å]	D—H...A [°]
N2—H1N2...S6	0.9000	2.4900	3.336(4)	156.200
N2—H1N2...S5	0.9000	2.7600	3.447(4)	134.100
N2—H2N2...S2	0.9000	2.5300	3.364(4)	153.900
N2—H2N2...S1	0.9000	2.8900	3.627(4)	140.100
N4—H1N4...S8	0.9000	2.4700	3.252(4)	145.100
N4—H1N4...S7	0.9000	2.7700	3.549(4)	145.600
N4—H2N4...S3	0.9000	2.4200	3.288(4)	163.100
N6—H1N6...S2	0.9000	2.5500	3.352(4)	149.600
N6—H1N6...S1	0.9000	2.6900	3.426(4)	140.200
N6—H2N6...S6	0.9000	2.5700	3.383(4)	150.400
N6—H2N6...S5	0.9000	2.7900	3.547(5)	142.600
N8—H1N8...S8	0.9000	2.6700	3.479(4)	150.600
N8—H1N8...S7	0.9000	2.7600	3.522(5)	143.500
N8—H2N8...S4	0.9000	2.3100	3.178(4)	161.100

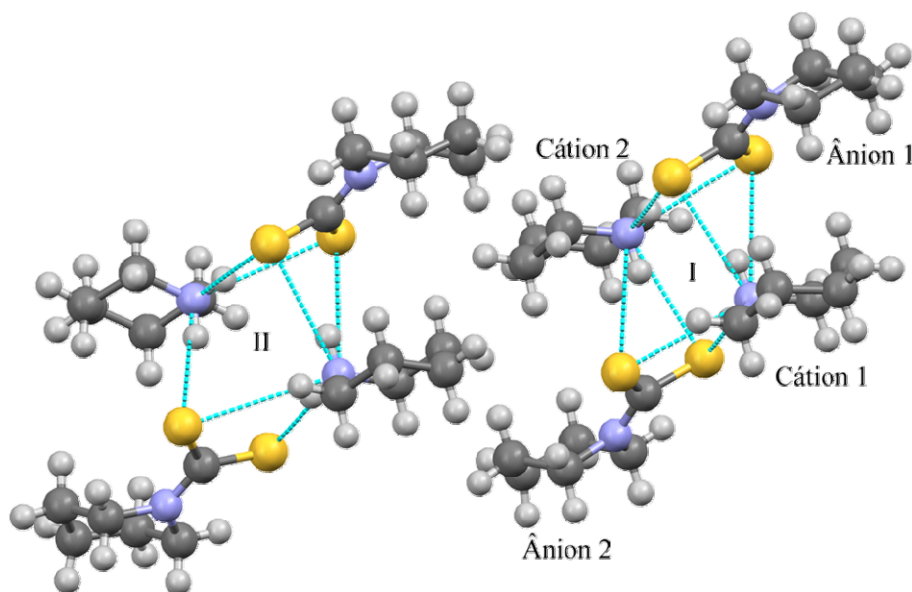


Figura 8. Interações intermoleculares em β -PipPip, com os dímeros identificados.

A posição aproximada do pseudo centro de simetria no dímero I é (0,388; 0,341; 0,622) e no dímero II (0,891; 0,342; 0,124). Os dímeros são paralelos ao plano (101) e as camadas não ligadas formam pilhas, como em MorMor, mantidas coesas por contatos curtos intermoleculares do tipo C—H...S (Tabela 5 e Figura 9).

Tabela 5. Distâncias entre os contatos

Átomos 1,2	d (Å)
C1...H2N2	2.739
C6...H22A i	2.816
C23...H2N6	2.768
C34...H1N8	2.781
H22A...C6 ii	2.816
H11A...H31B iii	2.400
H31B...H11A iii	2.400
H4B...H10A iv	2.398
H10A...H4Bv	2.398

(i) $x, y, 1+z$ (ii) $x, y, -1+z$
 (iii) $1-x, -1/2+y, 1-z$ (iv) $1-x, -1/2+y, 2-z$
 (v) $1-x, 1/2+y, 2-z$

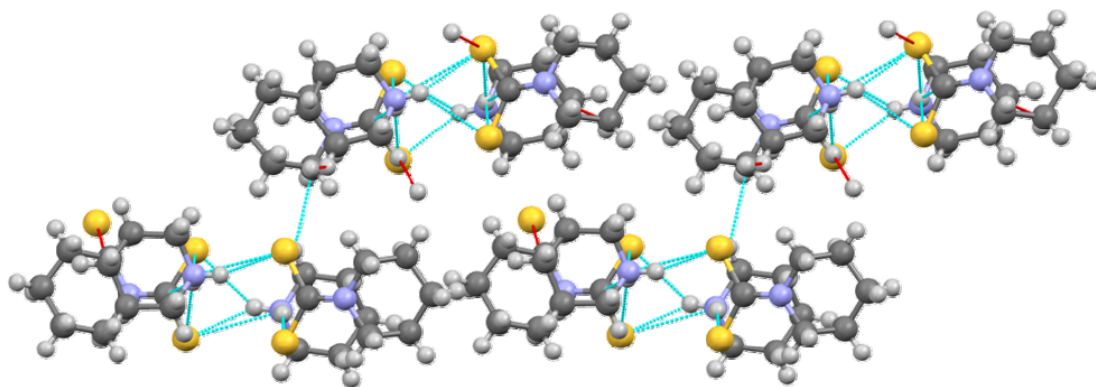


Figura 9. Contatos intermoleculares do tipo C—H...S.

Ligações de hidrogênio bifurcadas originam um arranjo supramolecular ao longo do cristal, , mostrado na Figura 10.

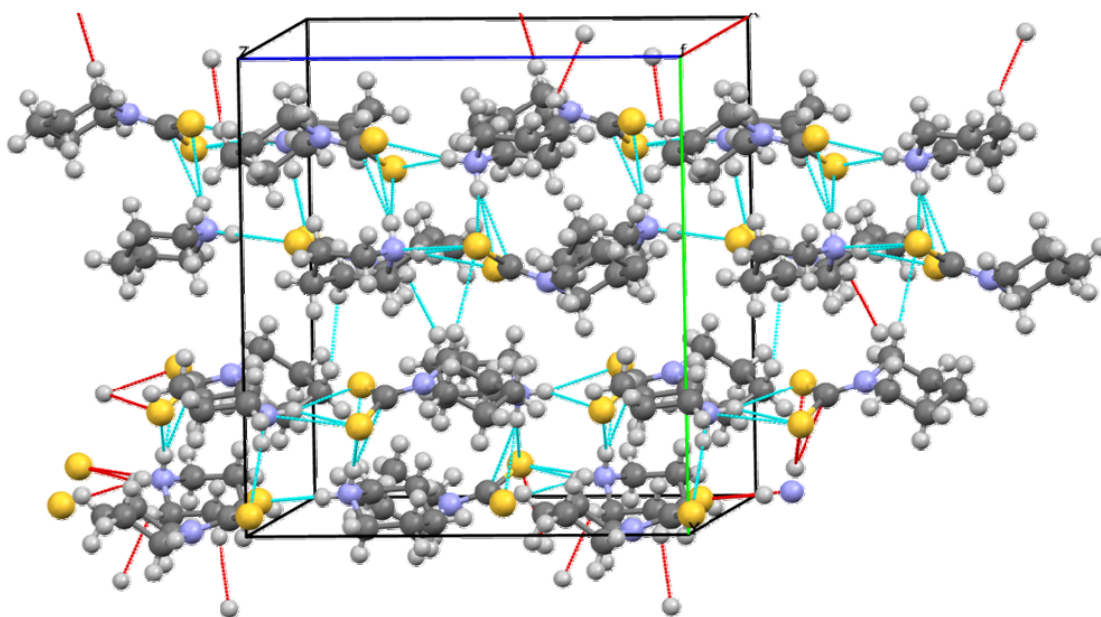


Figura 10. Cadeia supramolecular em β -PipPip.

As distâncias e ângulos interatômicos estão em perfeito acordo com valores teóricos esperados. Os valores de vibração térmica, coordenadas dos átomos e informações sobre distâncias, ângulos e ângulos de torção encontram-se

no ANEXO 2 e foram analisadas através do programa DIAMOND [82]. Essa estrutura foi depositada no Cambridge Crystallographic Data Centre, CCDC-812031.

4.2.3. HEXAMETILENODITIOCARBAMATO DE HEXAMETILAMINA

A estrutura molecular de HexHex é constituída por uma ligação hidrogênio envolvendo o nitrogênio da amina e um enxofre do ditiolato, a 3,24(6)Å. A estrutura cristalina está mostrada na Figura 11.

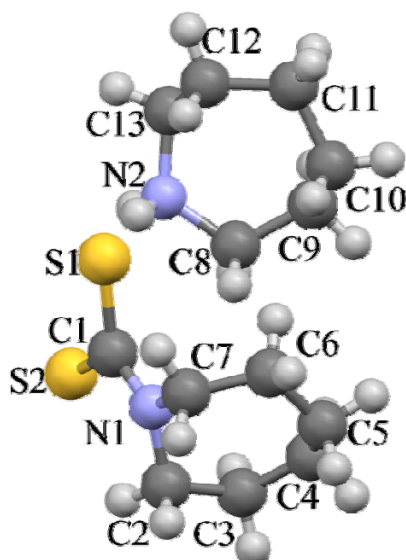


Figura 11. Estrutura cristalina de HexHex, com os átomos indicados.

Os átomos C3 e C4 apresentam desordem estrutural e encontram-se divididos em dois sítios, com fator de ocupação igual a 0,5.

Os anéis de sete membros aparecem em conformação aproximadamente cadeira, com parâmetros de Puckering: $Q=0.611(1)\text{\AA}$, $\theta=29.9(1)^\circ$, $\varphi_2=39.09^\circ$ para o ânion, e $Q=0.767\text{\AA}$, $\theta=35.28(7)^\circ$, $\varphi_2=104.66^\circ$ para o cátion.

A estrutura polimérica é formada por um arranjo helicoidal, conectado através de ligações hidrogênio N—H...S, que se estende ao longo de b, como pode ser visto na Figura 12.

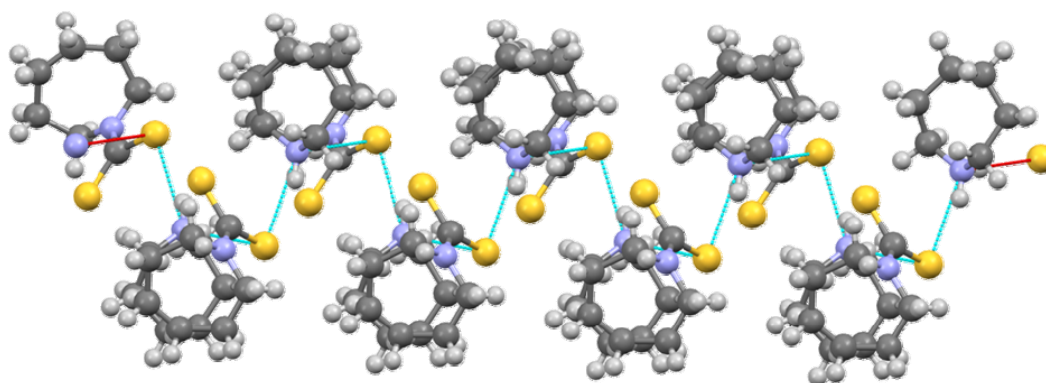


Figura 12. Rede helicoidal em HexHex.

A Figura 13 apresenta outra perspectiva da rede helicoidal. A geometria das ligações hidrogênio é descrita na Tabela 6.

Tabela 6. Ligações hidrogênio selecionadas

D—H...A	d(D—H) [Å]	d(H...A) [Å]	d(D...A)[Å]	D—H...A [°]
N2—H1N—S2	0,9000	2,9500	3,506(7)	121,700
N2—H2N—Si	0,9000	2,3700	3,250(6)	166,200

(i) $2-x, 1/2+y, 1/2-z$.

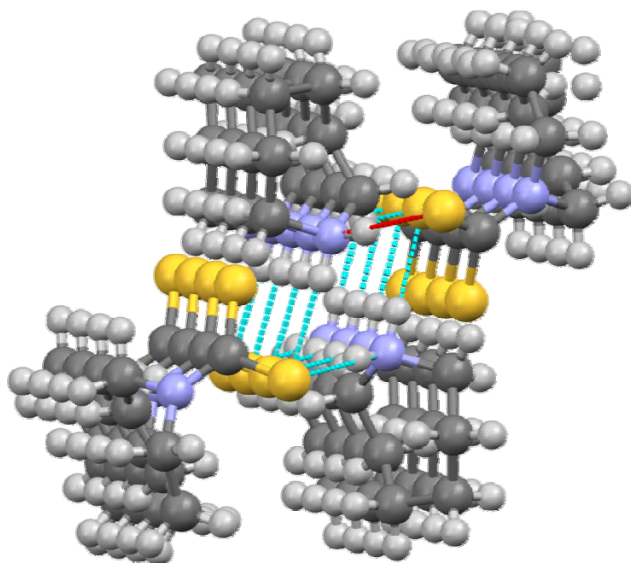


Figura 13. Outra vista de rede helicoidal em HexHex.

A cadeia supramolecular está mostrada na Figura 14.

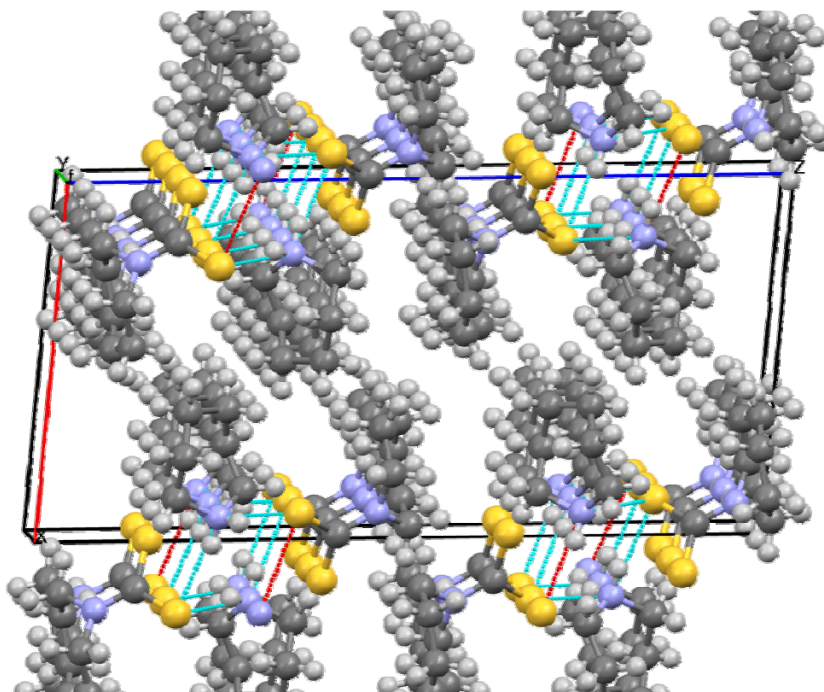


Figura 14. Empacotamento cristalino em HexHex.

As distâncias e ângulos interatômicos estão em perfeito acordo com valores esperados. Os valores de vibração térmica, coordenadas atômicas e informações sobre distâncias, ângulos interatômicos e de torção encontram-se no ANEXO 3 e foram analisadas através do programa DIAMOND [82]. Essa estrutura foi depositada no Cambridge Crystallographic Data Centre, CCDC-807783.

4.2.4. PIPERIDINODITIOCARBAMATO DE POTÁSSIO

A unidade assimétrica é composta por um ânion ditiolato em contato com um átomo de potássio, que por sua vez, está em contato com duas águas. A estrutura molecular está mostrada na Figura 15.

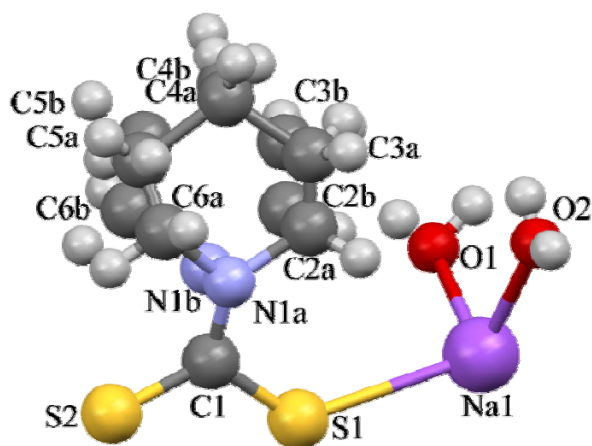


Figura 15. Estrutura cristalina de NaPip, com os átomos identificados.

Os átomos C2, C3, C4, C5 e N1 do anel apresentam desordem estrutural e encontram-se divididos em dois sítios, com fator de ocupação igual a 0,545 /0,455.

O anel de seis membros aparece em conformação aproximadamente planar, com parâmetros de Puckering: $Q=0,379(2)\text{Å}$, $\theta=71(2)^\circ$, $\varphi_2=-70(3)^\circ$.

A estrutura polimérica está mostrada na Figura 16. Os átomos de sódio estão coordenados a dois átomos de enxofre e quatro de oxigênio (Tabela 7) com geometria bi-piramidal invertida [83-84].

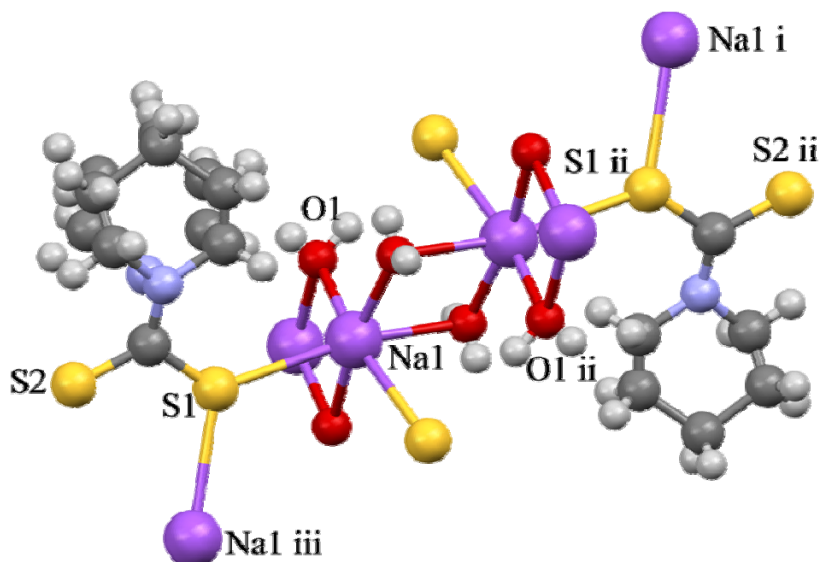


Figura 16. Estrutura polimérica de NaPip.

Tabela 7. Geometria em torno de Na1

Átomo 1	d Na1...1(Å)
O1	2,394(3)
O1i	2,419(3)
O2	2,375(3)
O2ii	2,571(3)
S1	3,066(2)
S1iii	2,964(2)

(i) $^{3/2-x, 1/2+y, 1-z}$; (ii) $x, -1+y, z$; (iii) $-1-x, -1-y, 1-z$

Essa conformação gera camadas não ligadas, que se mantêm coesas no empacotamento cristalino por interações de van der Waals (Figura 17), listadas

na Tabela 8. As distâncias entre esses contatos são aproximadamente 0,2Å maiores que a soma dos raios de van der Waals.

Tabela 8. Distâncias entre os contatos

Átomos 1...2	d (Å)(+VdW)
H5A...H4Bi	2,505(+0,105)
H6A...H4Bi	2,580(+0,180)

(i)³/₂-x, 1/2+y, -z

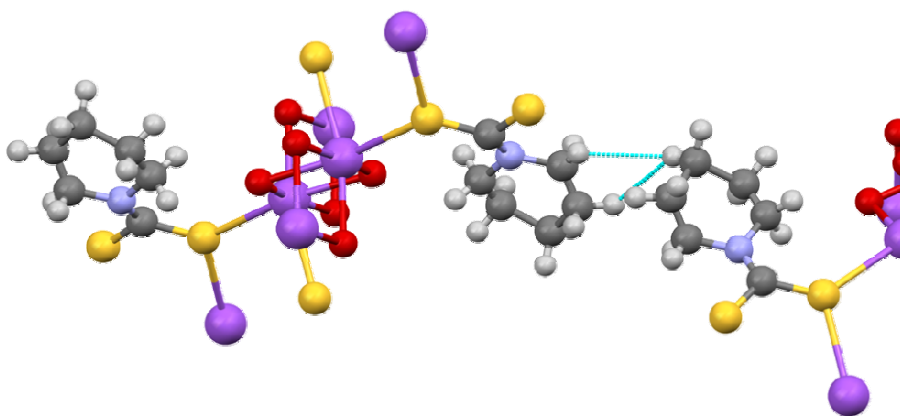


Figura 17. Interações das camadas não ligadas em NaPip.

O empacotamento cristalino dá origem a uma estrutura supramolecular, cujas cadeias poliméricas infinitas se desenvolvem paralelas à direção [0 0 1] (Figura 18).

As distâncias e ângulos interatômicos estão em perfeito acordo com valores esperados. Os valores de vibração térmica, coordenadas dos átomos e informações sobre distâncias, ângulos e ângulos de torção encontram-se no ANEXO 4 e foram analisadas através do programa DIAMOND [82].

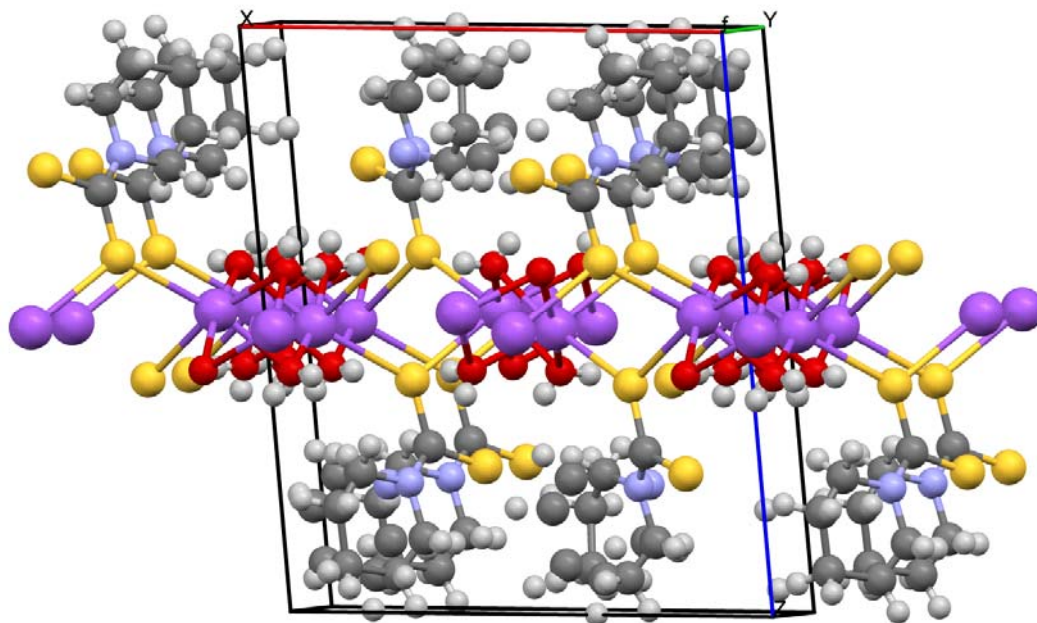


Figura 18. Empacotamento cristalino em NaPip.

4.2.5. PIRROLIDINODITIOCARBAMATO DE SÓDIO

A unidade assimétrica é composta por um ditiolato em contato, pelo enxofre, com um átomo de sódio, que por sua vez, está em contato com dois átomos de oxigênio (Figura 19).

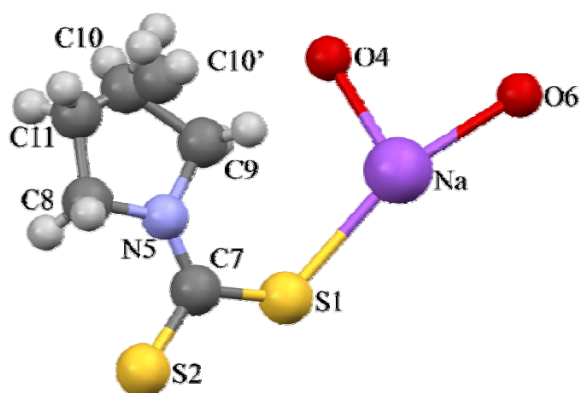


Figura 19. Estrutura cristalina de NaPyr, com os átomos indicados.

O átomo C10 apresenta desordem estrutural e encontram-se divididos em dois sítios, com fator de ocupação igual a 0,26 /0,74.

Os átomos de sódio apresentam geometria bi-piramidal invertida [83-84], com interações covalentes bidentadas entre os átomos de enxofre e oxigênio de moléculas adjacentes. A estrutura polimérica é semelhante a do NaPip, com o sódio coordenado a dois átomos de enxofre e quatro de oxigênio (Tabela 9, Figura 20).

Tabela 9. Geometria em torno de Na

Átomo 1	d Na...1(Å)
S1	2,991(3)
O4	2,367(2)
O6	2,381(4)
O6i	2,425(5)
S1ii	2,947(5)
O4iii	2,517(1)

(i)-x,-y1-z;(ii) 1/2-x, 1/2+y,1-z (iii) -x,1-y,1-z

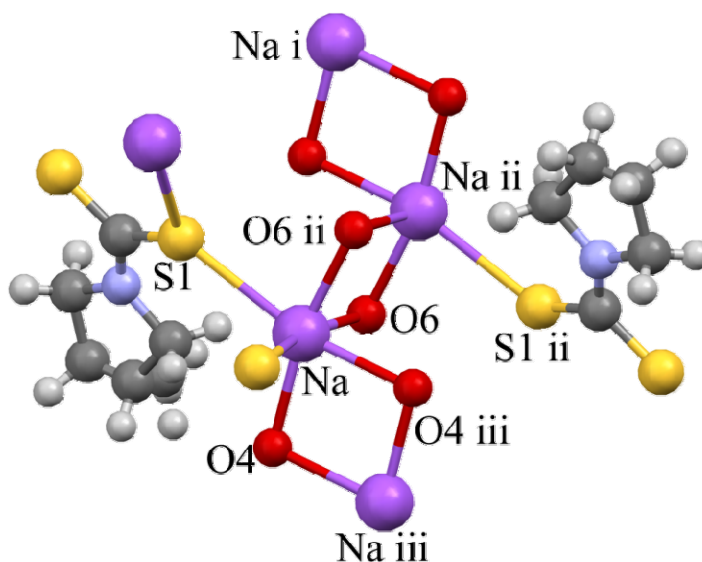


Figura 20. Estrutura polimérica de NaPip.

Essa conformação gera camadas não ligadas, que se mantêm coesas no empacotamento cristalino por interações de van der Waals (Figura 21), listadas na Tabela 10. As distâncias entre esses contatos são da ordem da soma dos raios de van der Waals.

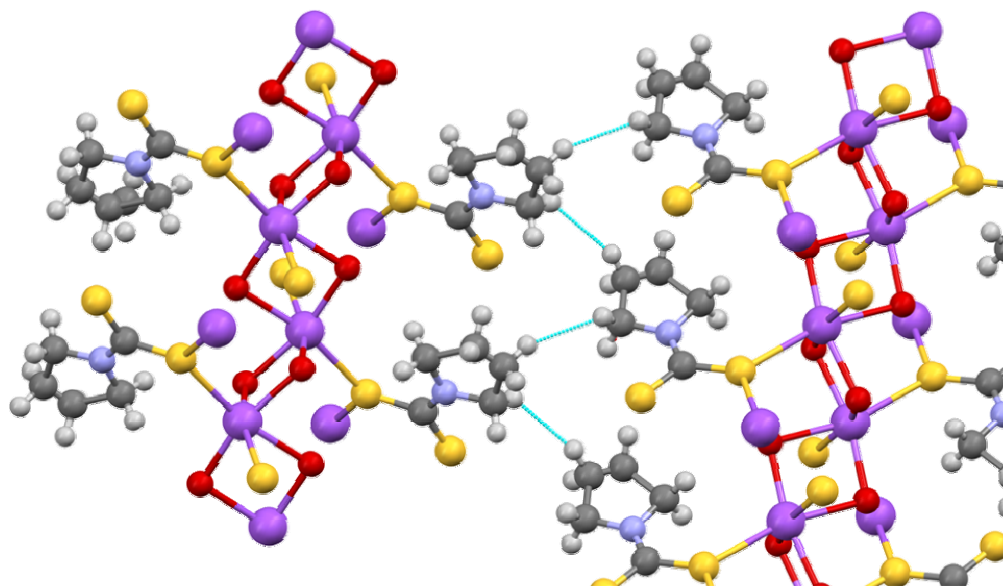


Figura 21. Interações das camadas não ligadas em NaPyr.

Tabela 10. Distâncias entre os contatos

Átomos 1...2	d (Å)
H8Bi...H11Aii	2,490
H11Ai...H8Biii	2,264
(i)-x,-y,1-z (ii)-1/2+x,3/2-y,1+z (iii)-1/2+x,-1/2-y,1+z	

O empacotamento cristalino dá origem a uma estrutura supramolecular, cujas cadeias poliméricas infinitas se desenvolvem na direção [0 1 0] (Figura 22).

As distâncias e ângulos interatômicos estão em perfeito acordo com valores esperados. Os valores de vibração térmica, coordenadas dos átomos e informações sobre distâncias, ângulos e ângulos de torção encontram-se no ANEXO 5 e foram analisadas através do programa DIAMOND [82].

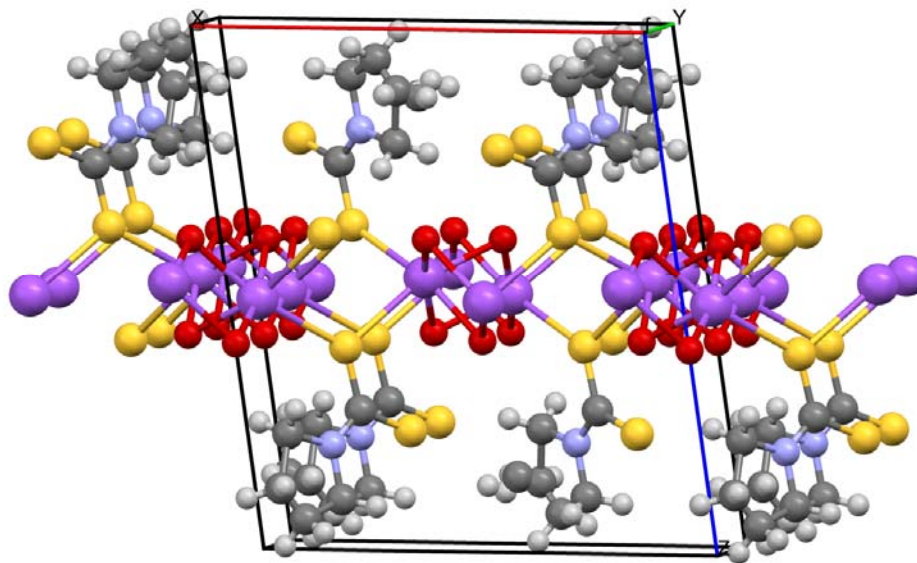


Figura 22. Empacotamento cristalino em NaPyr.

4.2.6. PIPERIDINODITIOCARBAMATO DE AMÔNIO

A estrutura molecular de NH_4Pip é constituída por uma ligação hidrogênio envolvendo o nitrogênio da amônia e o enxofre do ditiolato, a $3,35(6)\text{Å}$. A estrutura cristalina está mostrada na Figura 23.

Os átomos do anel apresentam desordem estrutural e encontram-se divididos em dois sítios, com fator de ocupação igual a $0,584/0,416$.

Os anéis de seis membros aparecem em conformação aproximadamente cadeira, com parâmetros de Puckering [80]: $Q=0,656(1)\text{Å}$, $\theta=168,51(7)^\circ$, $\varphi_2=-47(4)^\circ$, para o anel A, e $Q=0,783(1)\text{Å}$, $\theta=2,83(8)^\circ$, $\varphi_2=-118(23)^\circ$, para o anel B.

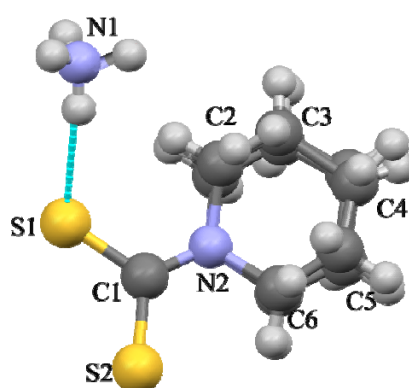


Figura 23. Estrutura cristalina de NH₄Pip com os átomos identificados.

O empacotamento cristalino é mantido por ligações de hidrogênio N—H...S entre o cátion e quatro ânions (Figura 24).

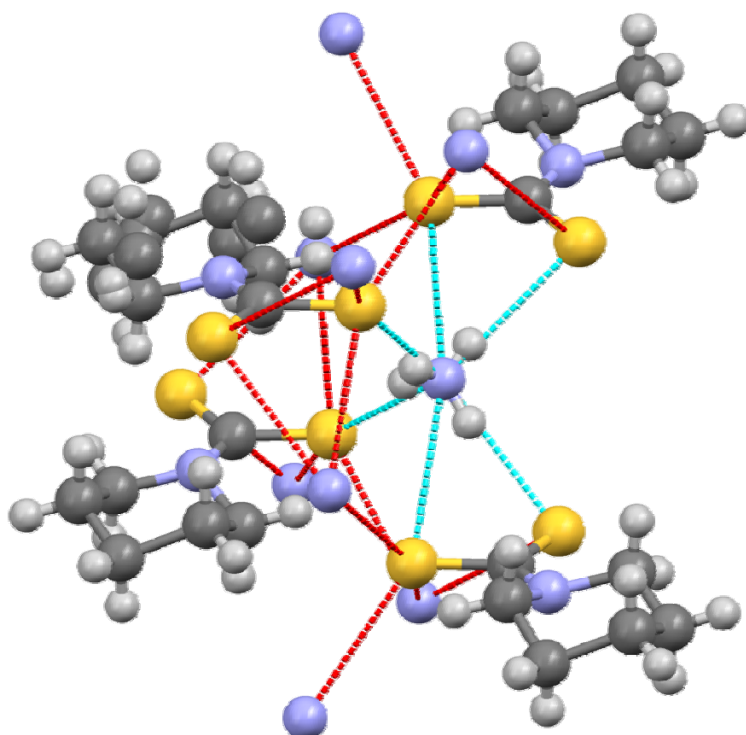


Figura 24. Geometria das ligações hidrogênio em torno do ânion.

Essas interações, cujas geometrias estão listadas na Tabela 11, conduzem à formação de uma rede bidimensional, ao longo de $[1\ 0\ 0]$, mostrada na Figura 25.

Tabela 11. Ligações hidrogênio selecionadas

D—H...A	d(D—H) [Å]	d(H...A) [Å]	d(D...A)[Å]	D—H...A [°]
N1—H1—S2 ⁱ	0.78(3)	2.64(3)	3.4029(19)	167.(2)
N1—H2—S1	0.89(3)	2.49(3)	3.3565(19)	164.(2)
N1—H3—S1 ⁱⁱ	0.93(3)	2.51(3)	3.3967(19)	159.(2)
N1—H4—S2 ⁱⁱⁱ	0.89(3)	2.48(3)	3.3632(19)	170.(3)

(i) $1.5-x, \frac{1}{2}+y, 1-z$; (ii) $-\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, z$; (iii) $1-x, -y, 1-z$.

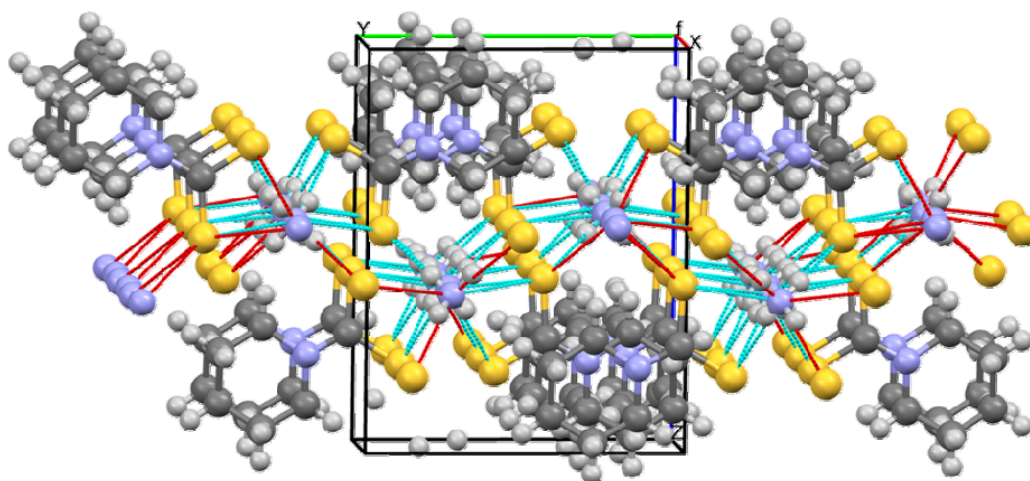


Figura 25. Empacotamento cristalino em Nh4Pip.

As distâncias e ângulos interatômicos estão em perfeito acordo com valores esperados. Os valores de vibração térmica, coordenadas dos átomos e informações sobre distâncias, ângulos e ângulos de torção encontram-se no ANEXO 6 e foram analisadas através do programa DIAMOND [82]. Essa estrutura foi publicada na Acta Crystallographica E, v. 67, p. o879-o879, 2011 [85].

4.2.7. MORFOLINODITIOCARBAMATO DE POTÁSSIO

A unidade assimétrica é composta por um ânion ditiolato em contato com um átomo de potássio, que por sua vez, está em contato com uma molécula de água (Figura 26).

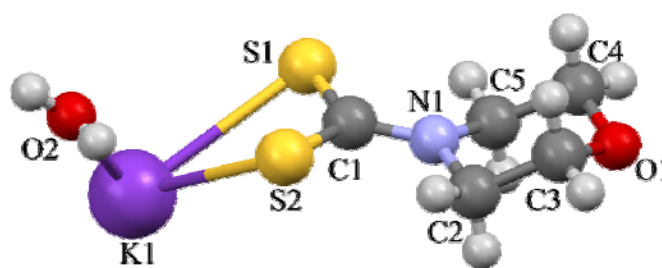


Figura 26. Estrutura cristalina de KMor com os átomos indicados.

O anel de seis membros aparece em conformação de cadeira, com parâmetros de Puckering [80]: $Q=0,548(3)\text{Å}$, $\theta=173,3(3)^\circ$, $\varphi_2=2,6(3,4)^\circ$.

A estrutura polimérica está mostrada na Figura 27. Os átomos de potássio apresentam geometria bi-piramidal invertida [83-84], coordenado a quatro átomos de enxofre e quatro de oxigênio (Tabela 12).

Tabela 12. Geometria em torno de K1

Átomo 1	d K1...1(Å)
O1	3,002(2)
O2	2,841(3)
O1ii	3,005(2)
O2ii	2,841(3)
S1i	3,266(1)
S2i	3,362(1)
S1iii	3,380(2)
S2iii	3,372(1)

(i)-x,-y,1-z (ii)-x,1/2+y,3/2-z (iii)x,1/2-y,-1/2+z

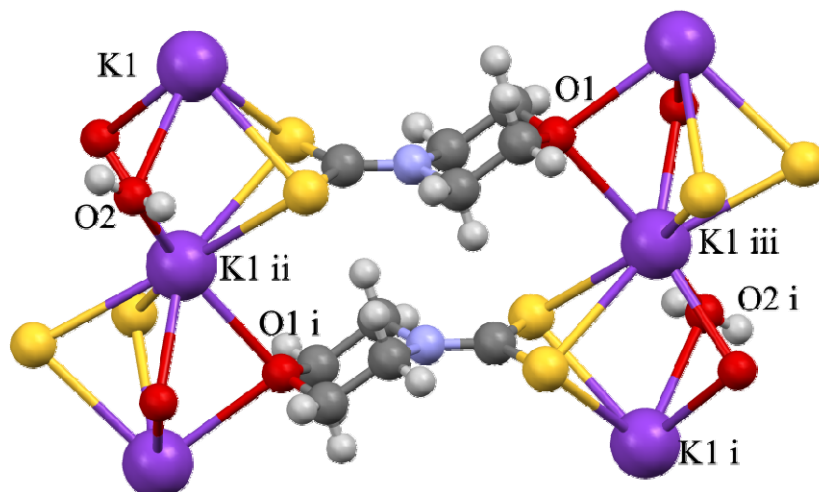


Figura 27. Geometria em torno dos átomos de potássio em KMor.

Essa conformação gera camadas não ligadas, que se mantêm coesas no empacotamento cristalino por interações de van der Waals (Figura 28), listadas na Tabela 13. As distâncias entre esses contatos são aproximadamente 0,1Å menores que o raio de van der Waals.

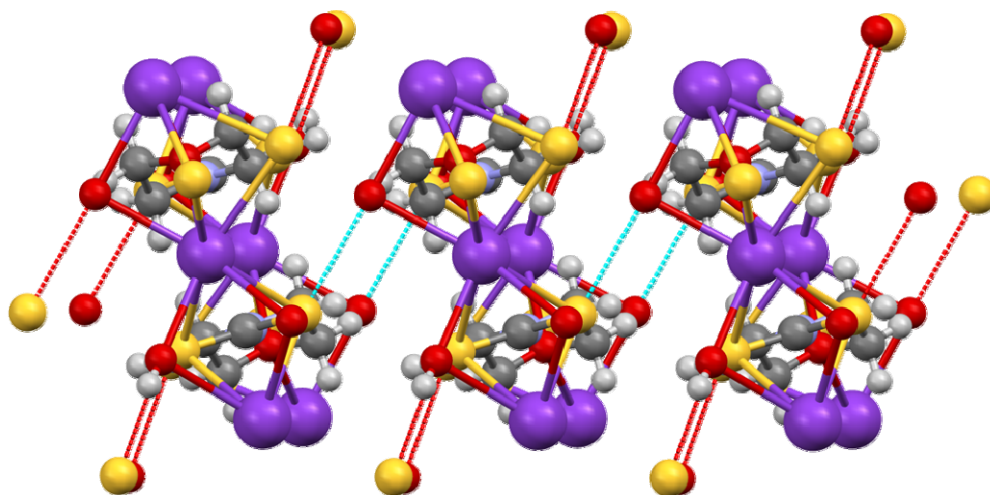


Figura 28. Interações intermoleculares em KMor.

O empacotamento cristalino dá origem a uma estrutura supramolecular, cujas cadeias poliméricas infinitas se desenvolvem paralela a direção $[0\ 0\ 1]$ (Figura 29).

Tabela 13. Distâncias entre os contatos

Átomos 1...2	d (Å)
S1...O2i	3,208(3)
O2...S1ii	3,208(3)
S1iii...O2iv	3,208(3)
O2v...S1vi	3,208(3)
S1 vii...O2viii	3,208(3)
O2 vii...S1ix	3,208(3)
S1x...O2xi	3,208(3)
O2xii...S1xiii	3,208(3)
(i)-1-x,-1/2+y,1/2-z	(viii)1+x,1/2-y,1/2+z
(ii)-1-x,1/2+y,1/2-z	(ix)1+x,-1/2-y,1/2+z
(iii)x,-1/2-y,-1/2+z	(x)-x,1/2+y,3/2-z
(iv)1-x,-y,-z	(xi)1+x,y,1+z
(v)x,1/2-y,1/2+z	(xii)-x,-1/2+y,1/2-z
(vi)-1-x,-y,1-z	(xiii)1+x,y,z
(vii)-x,-y,1-z	

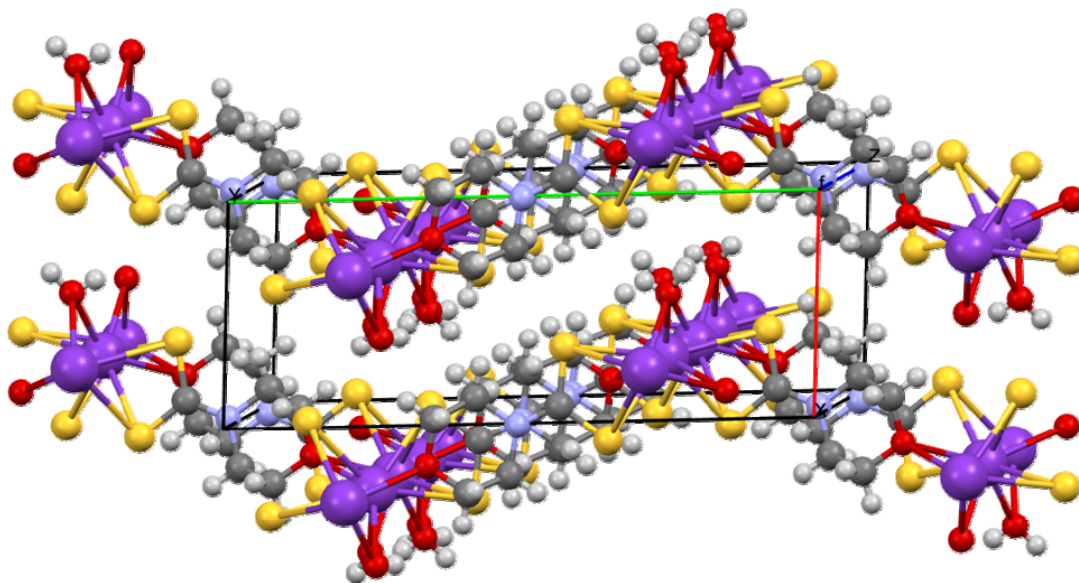


Figura 29. Empacotamento cristalino em KMor.

As distâncias e ângulos interatômicos estão em perfeito acordo com valores esperados. Os valores de vibração térmica, coordenadas dos átomos e informações sobre distâncias, ângulos e ângulos de torção encontram-se no

ANEXO 7 e foram analisadas através do programa DIAMOND [82]. Essa estrutura foi depositada no Cambridge Crystallographic Data Centre, CCDC-811796.

4.2.8. PIPERIDINODITIOCARBAMATO DE POTÁSSIO

A unidade assimétrica é composta por um ânion ditiolato em contato com um átomo de potássio, que por sua vez, está em contato com dois átomos de oxigênio (Figura 30).

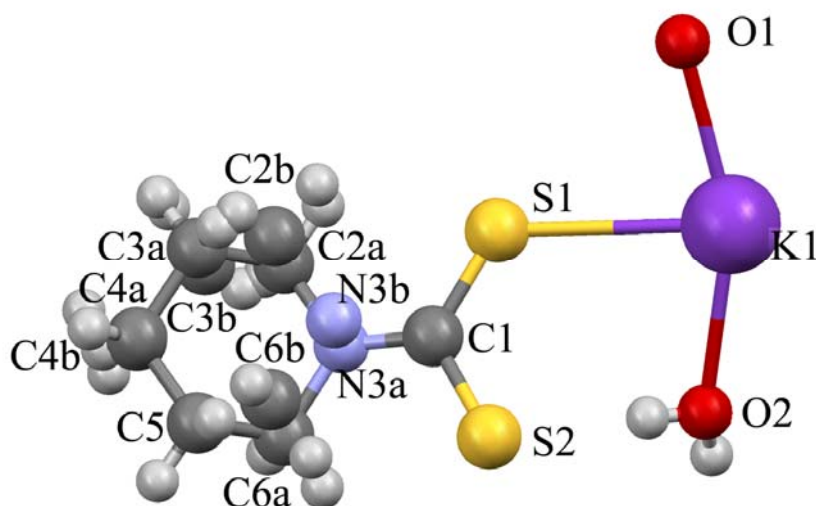


Figura 30. Estrutura cristalina de KPip com os átomos indicados.

Os átomos C2, C6 e N1 do anel apresentam desordem estrutural e encontram-se divididos em dois sítios, com fator de ocupação igual a 0,773 /0,227.

O anel de seis membros aparece em conformação de cadeira, com parâmetros de Puckering [80]: $Q=0,302(2)\text{Å}$, $\theta=51(2)^\circ$, $\phi_2=-68(3)^\circ$, para o anel

A, e conformação aproximadamente planar, com parâmetros de Puckering [80]: $Q=0,527(8)\text{\AA}$, $\theta=174,9(9)^\circ$, $\varphi_2=-152(10)^\circ$, para o anel B.

A estrutura polimérica está mostrada na Figura 31. Os átomos de potássio apresentam geometria bi-piramidal [83-84], com interações covalentes bidentadas entre os átomos de enxofre e oxigênio (Tabela 14).

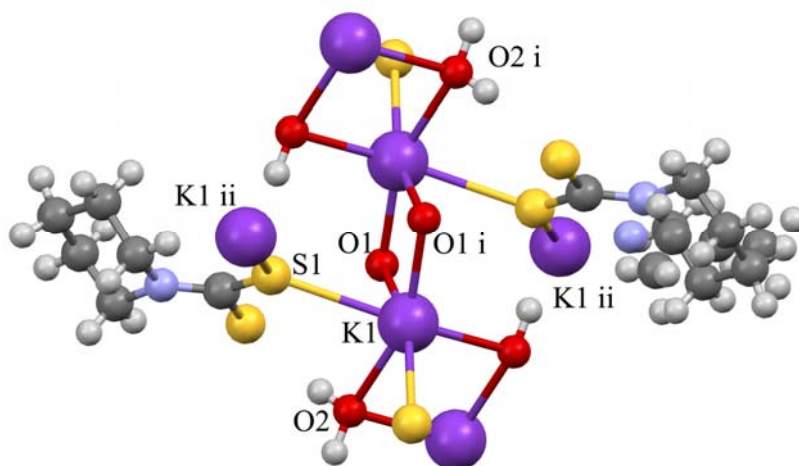


Figura 31. Geometria em torno dos átomos de potássio, em KPip.

Tabela 14. Geometria em torno de K1

Átomo 1	d K1...1(Å)
O1	2,712(3)
O2	2,756(1)
S1	3,235(1)
O1i	2,837(3)
O2i	2,751(4)
Si	3,243(1)

(i) $^{1/2-x, 1/2+y, -z}$

Essa conformação gera camadas não ligadas, que se mantêm coesas no empacotamento cristalino por interações de van der Waals (Figura 32), listadas na Tabela 15. As distâncias entre esses contatos são aproximadamente $0,2\text{\AA}$ maiores que a soma dos raios de van der Waals.

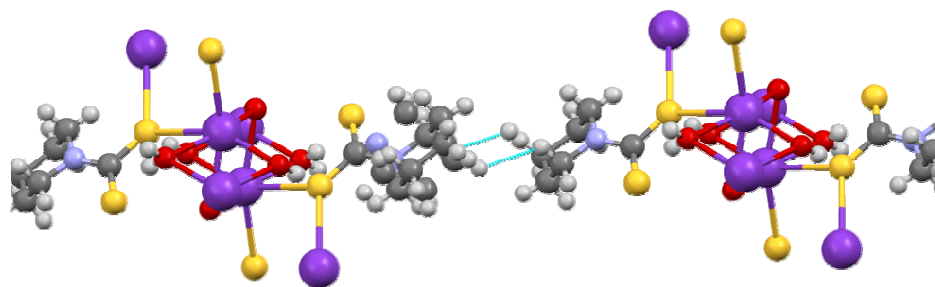


Figura 32. Contatos entre as camadas de KPip.

Tabela 15. Distâncias entre os contatos

Átomos 1...2	d (Å)(+VdW)
H4B...H6'B	2,511(+0,111)
C5...H6B	3,090(+0,190)
	(i) ^{1/2-x} , - ^{1/2+y} , 1-z

O empacotamento cristalino dá origem a uma estrutura supramolecular, cujas cadeias poliméricas infinitas se desenvolvem na direção [0 1 0] (Figura 33).

As distâncias e ângulos interatômicos estão em perfeito acordo com valores esperados. Os valores de vibração térmica, coordenadas dos átomos e informações sobre distâncias, ângulos e ângulos de torção encontram-se no ANEXO 8 e foram analisadas através do programa DIAMOND [82]. Essa estrutura foi depositada no Cambridge Crystallographic Data Centre, CCDC-812030.

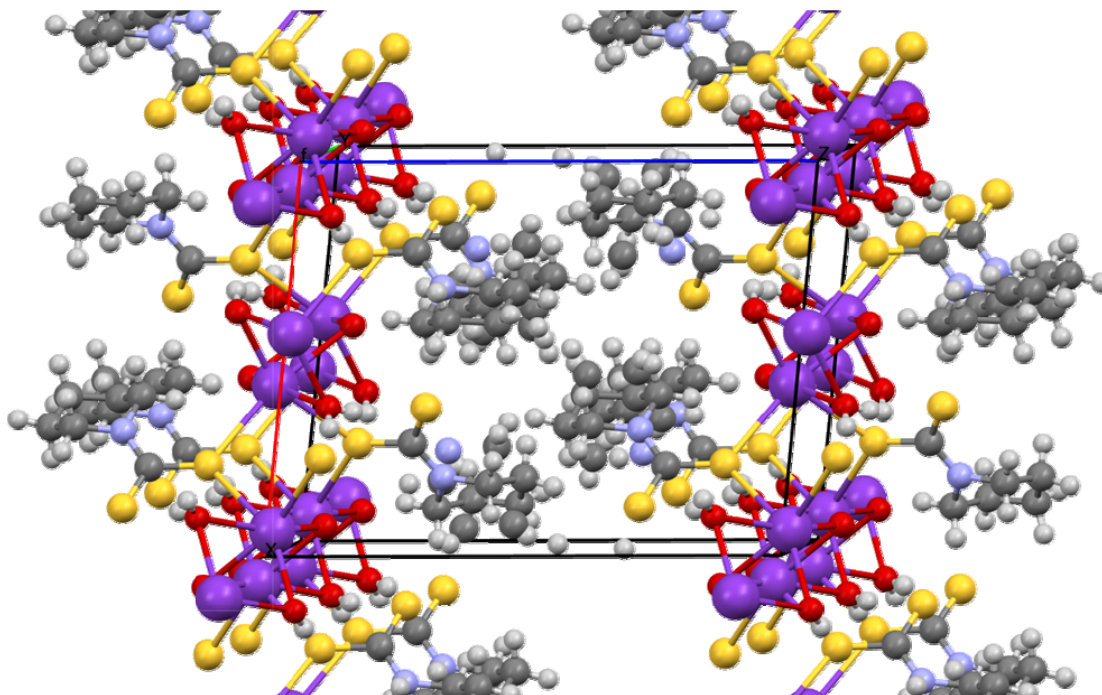


Figura 33. Empacotamento cristalino em KPip.

4.3. SUPERFÍCIES DE HIRSHFELD

Para analisar as interações intermoleculares simultaneamente, as distâncias d_e e d_i são calculadas para cada ponto da superfície e os contatos mais próximos são combinados na mesma escala de d_e e d_i , independentemente da natureza do átomo. Os pontos no gráfico representam um par (d_e, d_i) de dimensão $0,01\text{\AA}$, sendo que as funções de fração de pontos da superfície estão em cores diferentes: branco representa a ausência de pontos, azul para baixa concentração de pontos e vermelho onde a concentração de pontos é máxima.

As superfícies de Hirshfeld normalizadas em função do raio de van der Waals, calculadas com o programa CRYSTAL EXPLORER [71], estão

ilustradas na Figura 34. Pode-se ver que as regiões onde os contatos intermoleculares são mais intensos estão em vermelho e representam as distâncias de vdW mais curtas.

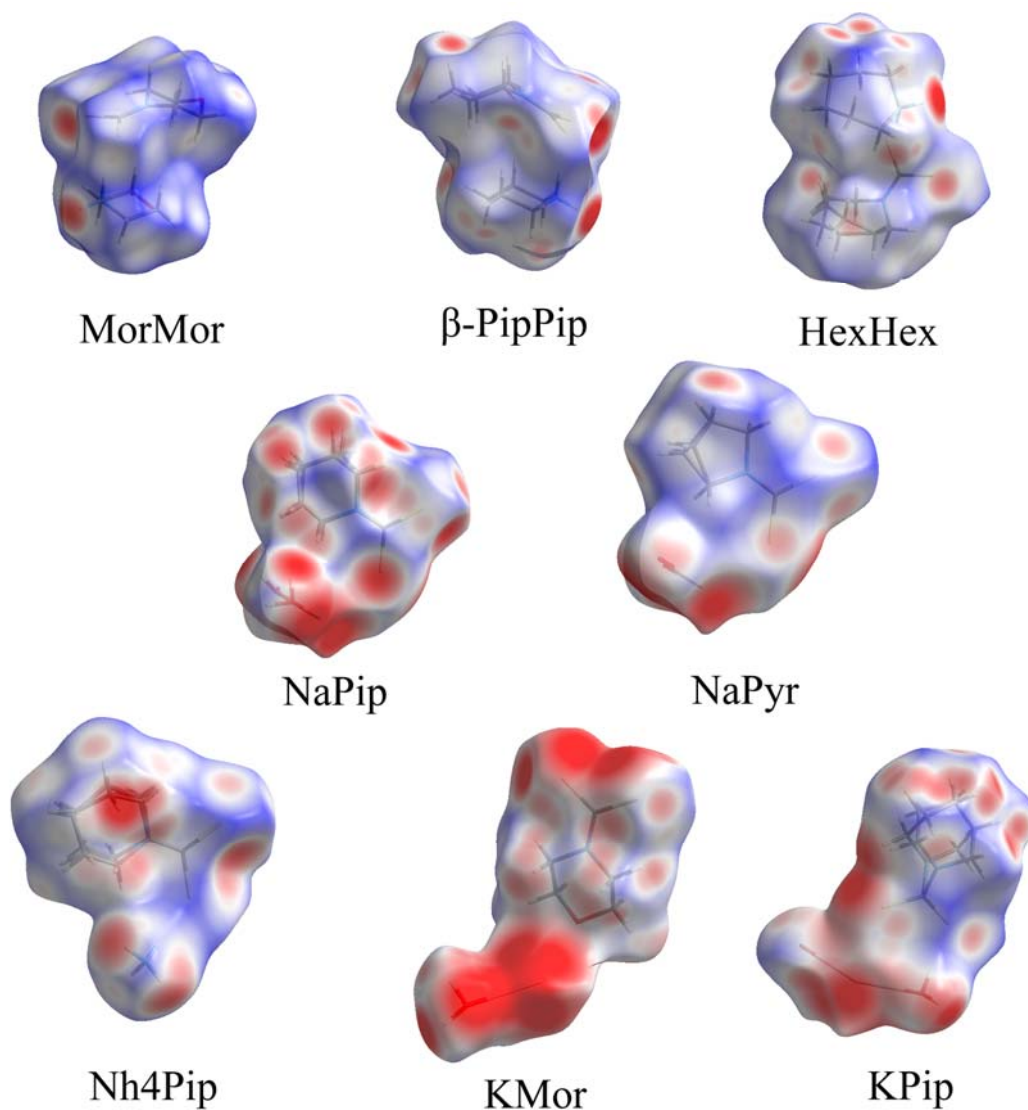


Figura 34. Superfícies de Hirshfeld normalizadas.

A análise detalhada dessas regiões prediz o tipo de contatos que ocorrem nesse grupo de DTC. Os pontos em vermelho são correspondentes às regiões hidrofóbicas das moléculas, onde se tem uma maior disposição de hidrogênios,

em alguns casos, e também para as regiões metálicas e hidrofílicas. Assim, é difícil elucidar quais contatos correspondem a quais regiões. Para solucionar essa ambigüidade, fez-se uma projeção bidimensional das superfícies, a *fingerprint* [71-72], que ilustra claramente a presença ou ausência de um dado tipo de contato. A Figura 35 mostra a projeção bidimensional da análise de todos os contatos presentes na superfície de Hirshfeld para cada composto, inclusive os recíprocos.

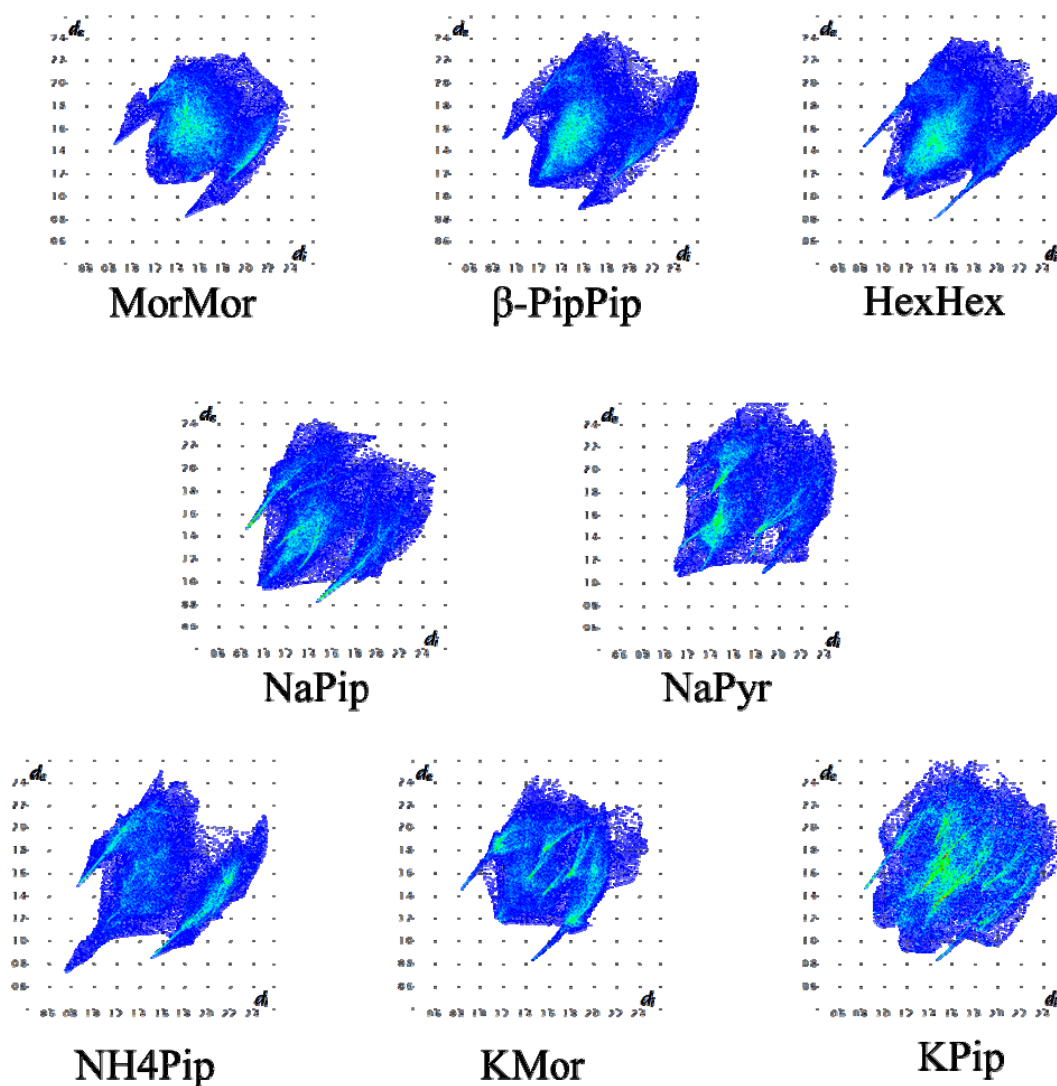


Figura 35. Projeção bidimensional dos contatos intermoleculares.

O mapeamento da projeção bidimensional em relação aos contatos que podem existir em cada composto releva quais tipos de contatos ocorrem. Esses contatos podem ser dos tipos: ligação de hidrogênio, metal-metal, π - π , entre outros, e foram analisados caso a caso, com base nos dados cristalográficos e são representados por porcentagem.

Nos DTC estudados neste trabalho, o foco foram as ligações de hidrogênio, responsáveis pela interação entre o cátion e o ânion, que dão origem à estrutura molecular, e as interações dos metais com átomos de oxigênio e enxofre.

Para as amostras de MorMor, β -PipPip, HexHex e NH4Pip, a análise feita revelou que a maioria dos contatos, incluindo os contatos recíprocos, são entre hidrogênios e os demais átomos da molécula, sendo que os contatos com enxofre representam um alto percentual dessas ligações, que estão explicitas nos *fingerprints* (Figuras 36 a 39), o que corrobora as análises cristalográficas.

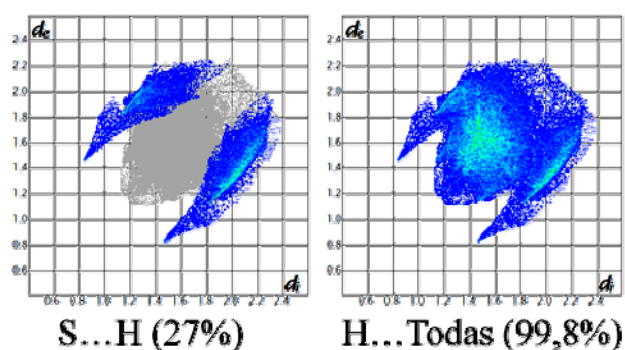


Figura 36. Projeções bidimensionais dos contatos recorrentes em MorMor.

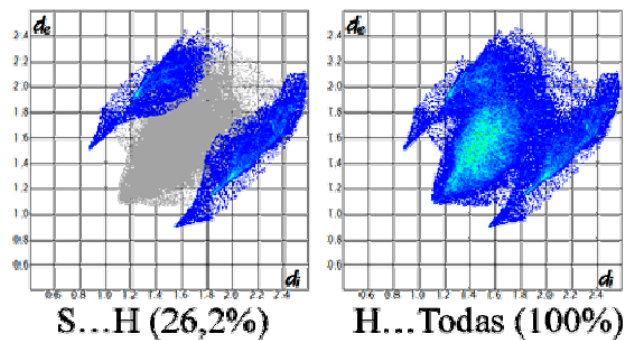


Figura 37. Projeções bidimensionais dos contatos recorrentes em β -PipPip.

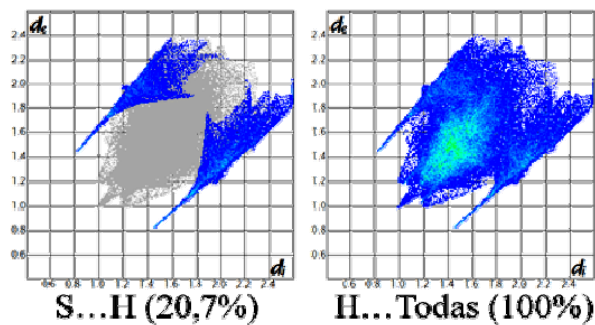


Figura 38. Projeções bidimensionais dos contatos recorrentes em HexHex.

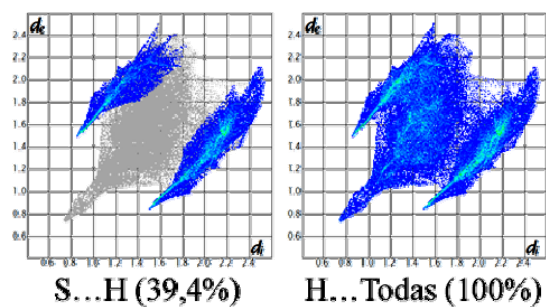


Figura 39. Projeções bidimensionais dos contatos recorrentes em NH4Pip.

Para as amostras de KMor, KPip, NaPyr e NaPip, a construção dos *fingerprints* foi feita da mesma maneira e os contatos foram estudados levando-se em consideração os metais alcalinos, incluindo os contatos recíprocos, e suas interações com oxigênios e enxofres, além das ligações de hidrogênios e os demais átomos da molécula.

Através desses dados pode-se concluir que a maioria das interações correspondem às ligações de hidrogênio, para todos os DTC estudados. Também se pode inferir pelo estudo dos *fingerprints* que, mais importante que as interações relacionadas aos metais alcalinos, são as interações dos enxofres, cuja característica nesses casos é hidrofílica.

As interações C...C não existem para todos os caso, assim como O...O, S...S ou N...N. As interações H...C representam uma porcentagem significativa do total de interações, porém não foram estudadas profundamente por serem fracas em relação às demais interações existentes nesse conjunto de compostos. A ausência de interações do tipo C...C nos indica que não há qualquer tipo de interação entre os anéis, o que também apenas corrobora os dados cristalográficos.

Os *fingerprints* para KMor, KPip, NaPip, e NaPyr estão mostrado nas Figuras 40 a 43.

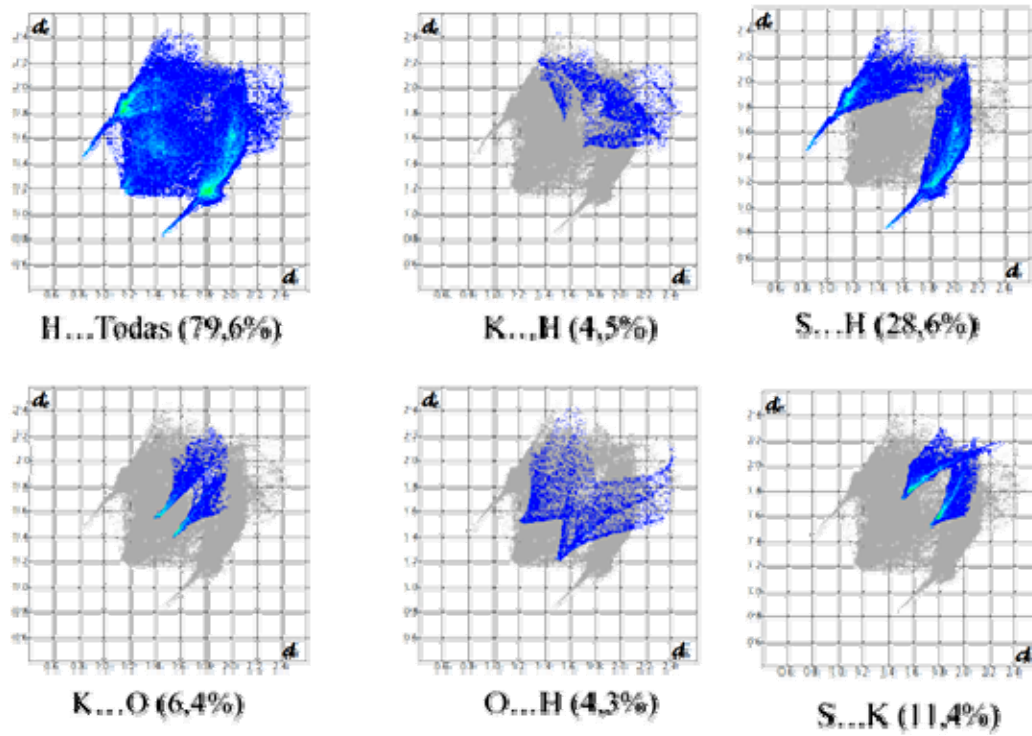


Figura 40. Projeções bidimensionais dos contatos recorrentes em KMor.

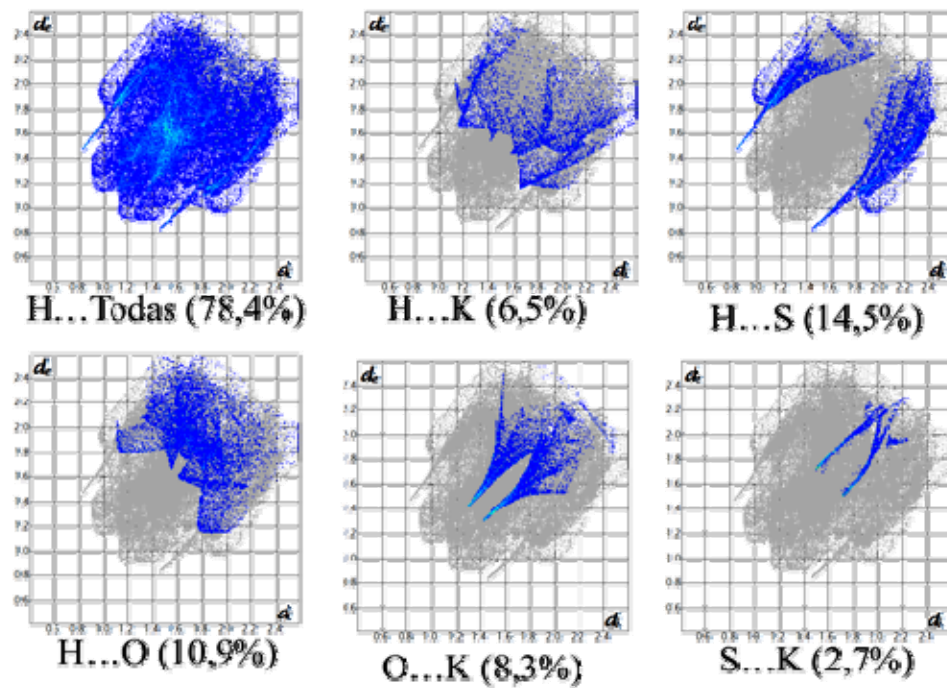


Figura 41. Projeções bidimensionais dos contatos recorrentes em KPip.

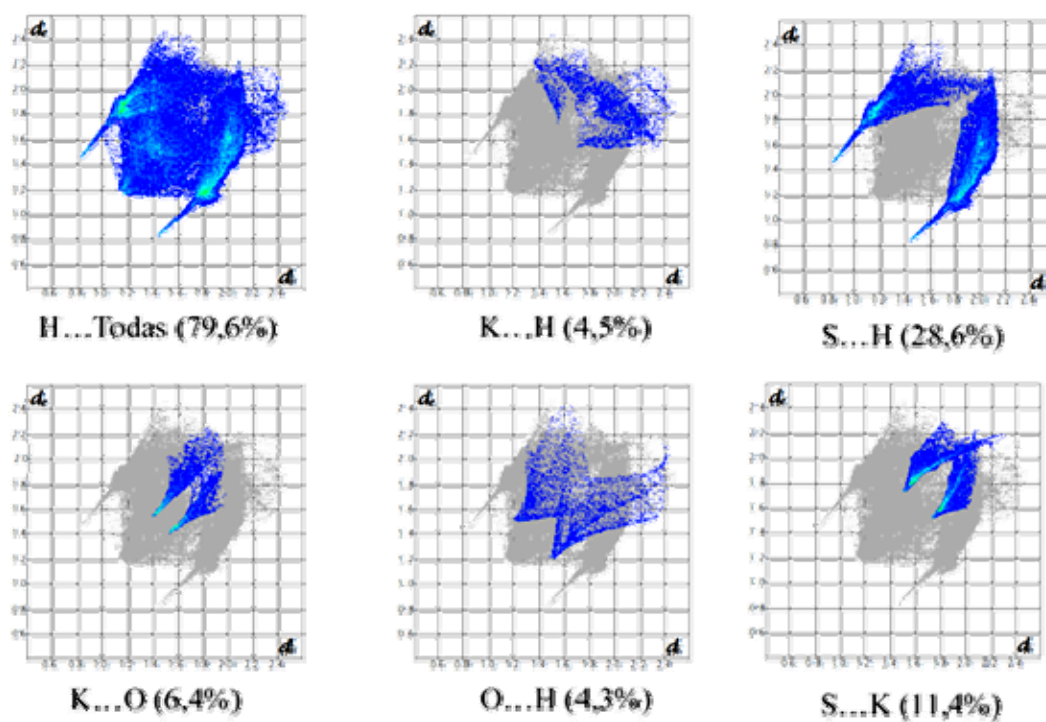


Figura 42. Projeções bidimensionais dos contatos recorrentes em NaPip.

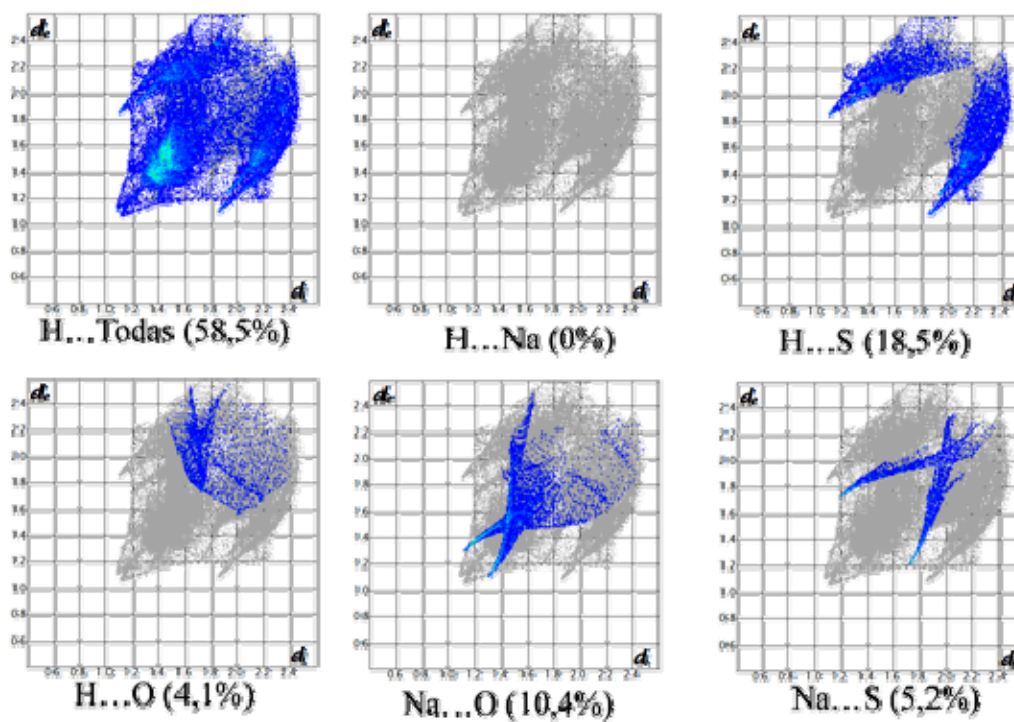


Figura 43. Projeções bidimensionais dos contatos recorrentes em NaPyr.

4.4. CÁLCULOS TEÓRICOS

Os cálculos teóricos foram feitos usando o pacote Gaussian 09 [86], em um processador Intel Core i3 (4M/2,93 GHz) com 4GB/RAM.

As estruturas foram desenhadas com o auxílio do programa HyperChem [87] e otimizadas geometricamente com o Model Bulding, uma ferramenta básica do sistema, que utiliza como regras de conversão da geometria 2D para 3D as referências padrão de ligações, ângulos, ângulos de torção e estereoquímica de cada átomo. Também atribui aos átomos campos de força e valências para dar origem a uma geometria aproximadamente otimizada.

Assim, foram efetuados cálculos de energia, considerando o sistema molecular no vácuo, através da Teoria do Funcional de Densidade (DFT) [88], com o operador de correlação de Lee-Yang-Parr (B3LYP) [89], na base 6-31G++, implementando duas funções de polarização (d, p), que são fundamentais para aumentar a precisão dos cálculos para estruturas polares, como complexos catiônicos [90].

A visualização dos mapas de potencial eletrostático molecular (MEP) através da superfície de acesso do solvente foi feita através do programa MOLEKEL 5.4 [91] e está mostrada na Figura 44.

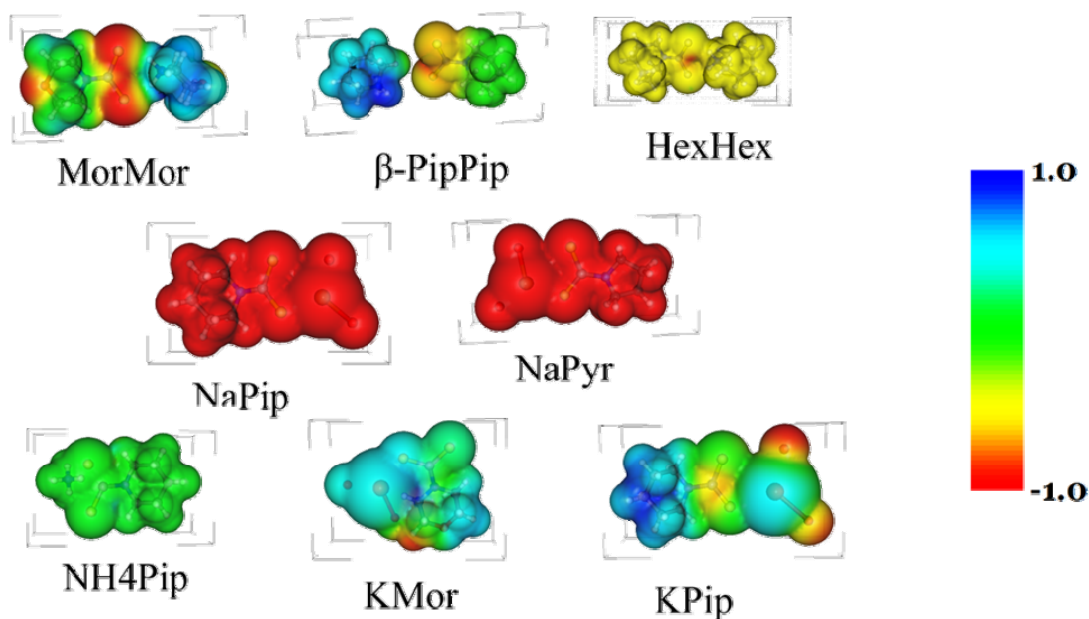


Figura 44. Mapa de potencial eletrostático molecular.

Também foram realizados cálculos das energias dos orbitais moleculares usando o método *ab initio* Hartree-Fock [92], com a base de cálculo 6-31G++ e implementado com duas funções de polarização (d, p), a fim de comparar as possíveis diferenças.

Os resultados estão mostrados na Tabela 16. A análise das energias de formação, tanto pelo método DFT quanto pelo método *ab initio* mostra que as moléculas derivadas das aminas cíclicas têm menores energias de formação, sendo que a piperidina é a menor delas, seguida pela morfolina e hexametilamina. Em comparação com os anéis de seis membros, o de sete é o que demanda a maior energia de formação, seguido pelo anel que possui o heteroátomo.

De todo esse conjunto de dados, a amostra que possui a menor energia de formação é a de NH₄Pip.

Em relação às amostras derivadas de metais alcalinos, as de sódio são menos dispendiosas que as de potássio, sendo que a NaPyr demanda menos energia que a NaPip, novamente explicado pelo menor número de átomos no anel. Já a comparação entre KMor e KPip matem a mesma relação energética apresentada anteriormente, em que a presença do heteroátomo aumenta a demanda energética.

Tabela 16. Valores das energias e momentos dipolo, pelos métodos DFT e *ab initio*

Molécula	DFT		<i>Ab initio</i>	
	B3LYP 6-31++ (d, p) Energia (Hartrees)	Momento Dipolo (Debye)	HF 6-31++ (d, p) Energia (Hartrees)	Momento dipolo (Debye)
MorMor	-1409,88515842	3,6465	-1404,61983700	4,4847
β -PipPip	-1338,09894127	4,2025	-1333,00585746	5,0336
HexHex	-1416,84172784	20,8091	-1411,22310599	21,1939
NaPip	-1398,20493616	-	-1393,72756213	6,2182
NaPyr	-1354,68968797	-	-1358,88434022	-
NH4Pip	-1142,49269101	2,5780	-1138,70970031	1,8172
KMor	-1871,57382679	5,3486	-1866,62076553	12,9788
KPip	-1835,77806805	9,7086	-1830,94867175	6,3092

De acordo com o método de cálculos DFT, as moléculas de NaPip e NaPyr possuem apenas regiões anódicas. Há um excesso de cargas negativas, provenientes dos enxofres e dos oxigênios que não foram suficientemente estabilizadas pelo átomo de sódio, o que não ocorre com as amostras derivadas de potássio, já que este tem um caráter eletrofilico maior.

A análise da direção do vetor momento dipolo, calculado pelo método DFT mostra que a formação das moléculas dá-se do ânion para o cátion, para as amostras de MorMor com vetor (2,8959; 1-1323; 1,9048) e cargas de Mulliken

variando de -0,360 a 0,360, β -PipPip com vetor (3,3919; -1,3484; 2,0828) e cargas de Mulliken variando de -0,485 a 0,485 e HexHex com vetor (-20,3026; -2,9572; 3,4756) e cargas de Mulliken variando de -0,569 a 0,569, como mostrado na Figura 45.

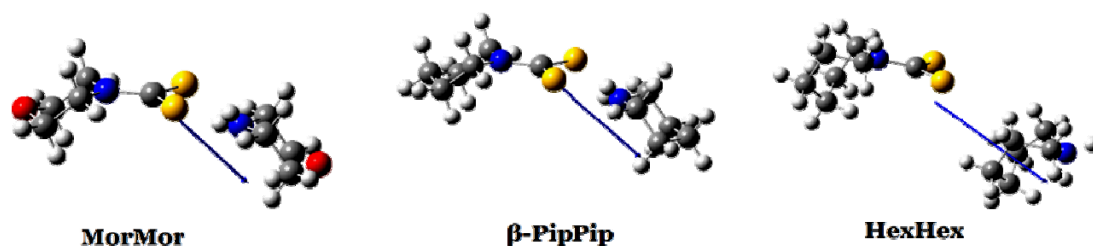


Figura 45. Vetores momento dipolo por DFT para MorMor, β -PipPip e HexHex.

Para a amostra de NH₄Pip, a análise do mapa de potencial eletrostático molecular e do vetor momento dipolo com coordenadas (1,5611; -1,7453; 1,0785) indica a neutralidade da molécula, além de ter, em relação as demais, a menor energia de formação (Figura 46). Neste caso é interessante notar que o vetor momento dipolo tem origem próxima ao centro de gravidade da molécula. As cargas de Mulliken variam de -0,867 e 0,867.

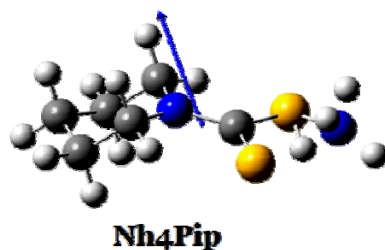


Figura 46. Vetor momento dipolo para Nh4Pip por DFT.

Para as amostras derivadas de potássio, o vetor momento dipolo indica que a formação das moléculas vai dos átomos de potássio para os de enxofre, como mostrado na Figura 47. Para KMor, o vetor tem coordenadas (5,1998, -1,1973, 0,3684) e as cargas de Mulliken variam de -0,784 a 0,784, enquanto que para KPip, o vetor tem coordenadas (-9,5046, -1,8909, -0,5863) e as cargas de Mulliken variam de -0,713 a 0,713.

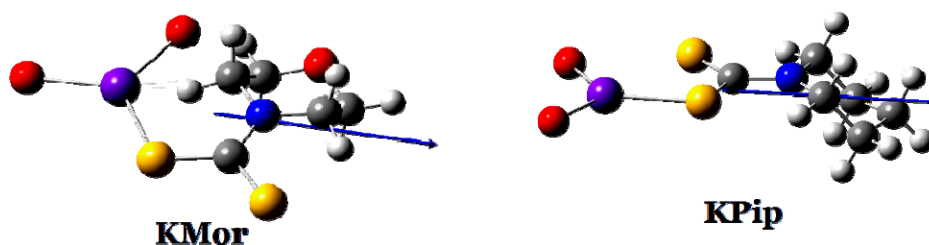


Figura 47. Vetor momento dipolo por DFT para KMor e KPip.

No caso da amostras de KMor, há uma distorção muito grande na otimização da geometria em relação ao KPip e isso se deve à presença do heteroátomo no anel.

5. CONCLUSÃO

Uma busca no banco de dados **Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC)** mostrou que seis das oito estruturas estudadas são inéditas e β -PipPip foi aceita como redeterminação.

Para organizar as discussões os ditiocarbamatos aqui estudados foram divididos em dois grupos. O primeiro engloba os compostos cuja estrutura intramolecular se dá por ligações de hidrogênio e o segundo os compostos que tem metais alcalinos como ligantes.

Grupo 1- MorMor, β -PipPip, HexHex e NH₄Pip

As estruturas de MorMor e β -PipPip são muito parecidas, sendo a única diferença a presença do heteroátomo no anel. Em ambos os casos, todos os anéis apresentam conformação cadeira. Ambas as estruturas moleculares se formam por ligações de hidrogênio intramoleculares entre o átomo de nitrogênio da amina e um enxofre do ânion. Os contatos intermoleculares em ambas dão origem à dímeros pseudo-centrossimétricos. A estrutura supramolecular se dá por contatos C–H...S para β -PipPip e C–H...O para MorMor.

A estrutura supramolecular de HexHex forma uma cadeia helicoidal infinita conectada por ligações de hidrogênio, não apresentando contato entre cadeias adjacentes.

Na estrutura do NH₄Pip as ligações de hidrogênio são responsáveis pela formação de redes infinitas bidimensionais e da estrutura supramolecular tridimensional.

Os mapas de potencial eletrostático molecular, calculados usando DFT e *ab initio*, mostram claramente para o Grupo 1 a separação das regiões catiônicas e aniônicas. As regiões positivas estão localizadas onde os hidrogênios estão disponíveis e as regiões negativas são observadas em torno dos átomos de enxofre, regiões nucleofílicas das moléculas. Assim, os mapas mostram o domínio de interações intermoleculares do tipo ligações de hidrogênio.

As superfícies de Hirshfeld corroboram os resultados apresentados pelos resultados cristalográficos e quânticos, mostrando onde ocorrem os contatos e quais são os tipos.

No MorMor e β -PipPip os átomos de enxofre estão conectados de modo bidentado, enquanto no HexHex e NH₄Pip aparecem em modo monodentado.

É interessante notar que no empacotamento cristalino desses compostos, as moléculas geram camadas paralelas ou aproximadamente paralelas entre si, gerando uma arquitetura lamelar no estado sólido. As distâncias entre as camadas não ligadas são equivalentes a soma dos raios de van der Waals, dos átomos envolvidos.

Em 1931, William Lawrence Bragg, em seu artigo “A arquitetura do estado sólido” diz sobre a propriedade lubrificante do grafite: “Dois átomos de carbonos vizinhos em qualquer uma das camadas (de grafite) estão dispostos mais proximamente que dois átomos de carbono no diamante. Mas a grande

distância entre as camadas é naturalmente associada às suas fracas interações. É justamente essa peculiaridade que faz com que o grafite seja um perfeito lubrificante. Uma camada desliza livremente sobre a outra” - W. L. Bragg. [93].

Dentre os vários empregos dos ditiocarbamatos, os que se baseiam nas propriedades tribológicas, podem ser justificados pela sua semelhança com o grafite. As camadas não-ligadas permitem que haja deslizamento entre os planos, característica lamelar, dando-lhes propriedades muito semelhantes às do grafite, como lubrificantes, anticorrosivos, aditivos para lubrificantes.

Grupo 2 - NaPip, NaPyr, KMor e KPip

As estruturas moleculares de KMor e KPip se formam através de contatos curtos entre os átomos de enxofre, potássio e oxigênio, num arranjo intrincado, denominado catena, com geometria bi-piramidal invertida em torno dos átomos de potássio. O empacotamento cristalino dá origem a estruturas supramoleculares, cujas cadeias infinitas se desenvolvem nas direções $[0\ 1\ 0]$, para KPip, e $[0\ 0\ 1]$, KMor.

Para NaPip e NaPyr, o empacotamento cristalino dá origem a estruturas supramoleculares, cujas cadeias infinitas se desenvolvem nas direções $[0\ 1\ 0]$, para ambas. Os átomos de sódio também apresentam geometria bi-piramidal invertida e interações covalentes bidentadas, com os átomos de enxofre e oxigênio de moléculas adjacentes, também como catena. As interações intermoleculares formam camadas não ligadas.

As buscas no banco de dados CCDC à procura de arranjos feitos por sódio e potássio revelou dois tipos: catena e “crown”. Desses, 13 estruturas foram encontrados para sódio e 31 para potássio e as referências dessas estruturas estão listadas no ANEXO 9. Nas amostras estudadas no presente trabalho, todos os arranjos são do tipo catena.

É interessante notar que no empacotamento cristalino desses compostos, as moléculas geram camadas paralelas ou aproximadamente paralelas entre si, gerando uma arquitetura lamelar no estado sólido. As distâncias entre as camadas não ligadas são equivalentes a soma dos raios de van der Waals, dos átomos envolvidos.

Em 1931, William Lawrence Bragg, em seu artigo “A arquitetura do estado sólido” diz sobre a propriedade lubrificante do grafite: “Dois átomos de carbonos vizinhos em qualquer uma das camadas (de grafite) estão dispostos mais proximamente que dois átomos de carbono no diamante. Mas a grande distância entre as camadas é naturalmente associada às suas fracas interações. É justamente essa peculiaridade que faz com que o grafite seja um perfeito lubrificante. Uma camada desliza livremente sobre a outra” - W. L. Bragg. [93].

Dentre os vários empregos dos ditiocarbamatos, os que se baseiam nas propriedades tribológicas, podem ser justificados pela sua semelhança com o grafite. As camadas não-ligadas permitem que haja deslizamento entre os planos, característica lamelar, dando-lhes propriedades muito semelhantes às do grafite, como lubrificantes, anticorrosivos, aditivos para lubrificantes.

O fato de possuírem duas regiões eletricamente distintas lhes confere características especiais como, por exemplo, serem ótimos agentes quelantes, tanto para colunas cromatográficas quanto na medicina.

6. REFERÊNCIAS

1. Reid, E.E., *Organic chemistry of bivalent sulfur*. 1958, New York: Chemical Pub. Co. v.
2. Agarwal, C.V., V.K. Verma, and R.S. Singh, *The Assessment of Dithiocarbamates as Extreme Pressure Lubricant Additives*. *Wear*, 1980. **64**(1): p. 33-38.
3. Huang, W.J., et al., *Tribological properties of the film formed by borated dioctyl dithiocarbamate as an additive in liquid paraffin*. *Tribology International*, 2002. **35**(11): p. 787-791.
4. Sun, Y.B., L.T. Hu, and Q.J. Xue, *Hydrolytic stability of S-hydroxyethyl N,N-dialkyl dithiocarbamate-derived borates and their tribological behavior as additives in PAO*. *Industrial Lubrication and Tribology*, 2010. **62**(2-3): p. 70-77.
5. Cavalheiro, E.T.G., et al., *The effect of the aminic substituent on the thermal decomposition of cyclic dithiocarbamates*. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 1999. **10**(1): p. 65-75.
6. Galindo, A., D. Miguel, and J. Perez, *Phosphine-carbon disulfide adducts, S2CPR3: versatile ligands in coordination chemistry*. *Coordination Chemistry Reviews*, 1999. **195**: p. 643-690.
7. Thorn, G.D. and R.A. Ludwig, *Dithiocarbamates and Related Compounds*. 1962, [S.I.]: Elsevier Publishing Company.
8. Hulanick.A, *Complexation Reactions of Dithiocarbamates*. *Talanta*, 1967. **14**(12): p. 1371-&.
9. Larionov, S.V., *Metal complexes of 1,1-dithio ligands as molecular precursors for metal sulfides*. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2001. **46**: p. S66-S85.
10. Vasiliev, A.N. and A.D. Polackov, *Synthesis of potassium (1,1-Dioxothiolan-3-yl)-dithiocarbamate*. *Molecules*, 2000. **5**(8): p. 1014-1017.
11. Tisdale, W.H. and A.L. Flenner, *Derivatives of dithiocarbamic acid as pesticides*. *Industrial and Engineering Chemistry*, 1942. **34**: p. 501-502.
12. Pandey, O.P., S.K. Sengupta, and S.C. Tripathi, *Synthesis, Characterization, Antifungal and Antiviral Activity of Some Transition-Metal Complexes of Cycloalkyl Dithiocarbamates*. *Revue Roumaine De Chimie*, 1987. **32**(2): p. 145-150.
13. Petersen, E.N., *The Pharmacology and Toxicology of Disulfiram and Its Metabolites*. *Acta Psychiatrica Scandinavica*, 1992. **86**: p. 7-13.
14. Zhang, J.J., et al., *Application of the nuclear factor-kappa B inhibitor pyrrolidine dithiocarbamate for the treatment of endometriosis: an in vitro study*. *Fertility and Sterility*, 2010. **94**(7): p. 2942-2944.
15. Song, S., et al., *Activation of heat shock factor 1 plays a role in pyrrolidine dithiocarbamate-mediated expression of the co-chaperone BAG3*. *Int J Biochem Cell Biol*, 2010. **42**(11): p. 1856-63.
16. Schreck, R., K. Albermann, and P.A. Baeuerle, *Nuclear factor kappa B: an oxidative stress-responsive transcription factor of eukaryotic cells (a review)*. *Free Radic Res Commun*, 1992. **17**(4): p. 221-37.
17. Pang, H., et al., *Sodium diethyldithiocarbamate, an AIDS progression inhibitor and a copper-binding compound, has proteasome-inhibitory and apoptosis-inducing activities in cancer cells*. *Int J Mol Med*, 2007. **19**(5): p. 809-16.

18. Yu, Z., et al., *Evaluation of copper-dependent proteasome-inhibitory and apoptosis-inducing activities of novel pyrrolidine dithiocarbamate analogues*. Int J Mol Med, 2007. **20**(6): p. 919-25.
19. Ibrahim, M., et al., *Structural and electronic properties of new fullerene derivatives and their possible application as HIV-1 protease inhibitors*. Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc, 2010. **75**(2): p. 702-9.
20. Djurkovic-Djakovic, O., et al., *Combined effect of atovaquone and pyrrolidine dithiocarbamate in the treatment of acute murine toxoplasmosis*. Chemotherapy, 2004. **50**(3): p. 155-6.
21. Guirgis, A.A., et al., *Effect of thalidomide dithiocarbamate analogs on the intercellular adhesion molecule-1 expression*. Int Immunopharmacol, 2010. **10**(7): p. 806-11.
22. Huang, W., et al., *Synthesis and antitumor activity of novel dithiocarbamate substituted chromones*. Eur J Med Chem, 2009. **44**(9): p. 3687-96.
23. Wang, F., et al., *A novel dithiocarbamate analogue with potentially decreased ALDH inhibition has copper-dependent proteasome-inhibitory and apoptosis-inducing activity in human breast cancer cells*. Cancer Lett, 2011. **300**(1): p. 87-95.
24. Oh da, H., et al., *Fetal bovine serum requirement for pyrrolidine dithiocarbamate-induced apoptotic cell death of MCF-7 breast tumor cells*. European Journal of Pharmacology, 2010. **649**(1-3): p. 135-9.
25. Dacruz, O.J. and F.M. Uckun, *Preclinical evaluation of a dual-acting microbicidal prodrug WHI-07 in combination with vanadocene dithiocarbamate in the female reproductive tract of rabbit, pig, and cat*. Toxicologic Pathology, 2007. **35**(7): p. 910-927.
26. Behalo, M.S. and A.A. Aly, *Facile, Three-Component Synthesis of Dithiocarbamate Derivatives With Potent Antimicrobial Activity*. Phosphorus Sulfur and Silicon and the Related Elements, 2010. **185**(11): p. 2194-2200.
27. Shahzadi, S., et al., *Bis(4-methyl-piperidinium) hexa-chlorido-stannate(IV)*. Acta Crystallogr Sect E Struct Rep Online, 2008. **64**(Pt 4): p. m573.
28. Sakurai, H., et al., *Insulin-mimetic vanadyl-dithiocarbamate complexes*. Inorganica Chimica Acta, 1998. **283**(1): p. 175-183.
29. White, J.L., *US Rubber/Uniroyal Tire Company: Extrusion innovators*. International Polymer Processing, 1996. **11**(3): p. 198-198.
30. Kitson, T.M., *Thiocyanate and Isothiocyanates*. Biochemical Education, 1985. **13**(2): p. 85-85.
31. Svetlik, J.F., et al., *N-Substituted Alkylsulfenyl Dithiocarbamates as Vulcanization Accelerators*. Industrial and Engineering Chemistry, 1955. **47**(2): p. 352-356.
32. Nieuwenhuizen, P.J., et al., *Homogeneous zinc(II) catalysis in accelerated vulcanization III. Degradation modes of mono- and disulfidic cross-links*. Rubber Chemistry and Technology, 1999. **72**(1): p. 27-42.
33. Hague, T., A. Morina, and A. Neville, *Influence of friction modifier and antiwear additives on the tribological performance of a non-hydrogenated DLC coating*. Surface & Coatings Technology, 2010. **204**(24): p. 4001-4011.
34. Haque, T., A. Morina, and A. Neville, *Effect of Friction Modifiers and Antiwear Additives on the Tribological Performance of a Hydrogenated DLC Coating*. Journal of Tribology-Transactions of the Asme, 2010. **132**(3): p. -.

35. Mistry, K., A. Morina, and A. Neville, *Tribo-Chemistry of Lubricated DLC Coatings for Engineering Components under Extreme-Pressure Contact Conditions*. Tribology & Lubrication Technology, 2010. **66**(5): p. 16-17.
36. Kumar, S. and N.N. Roy, *Studies to evaluate the extreme pressure and anti-wear activity of some thiuram disulphides, xanthogens and dithiocarbamates*. Wear, 1997. **209**(1-2): p. 1-7.
37. Huang, W.J., et al., *Study of the tribological behavior of S-(carboxylpropyl)-N-dialkyl dithiocarbamic acid as additives in water-based fluid*. Wear, 2002. **252**(3-4): p. 306-310.
38. Alvarezcoque, M.C.G., et al., *Spectrophotometric Determination of Mercury(II) and Silver(I) with Copper(II) and Diethyldithiocarbamate in the Presence of Triton X-100*. Talanta, 1986. **33**(8): p. 697-699.
39. Chen, S.Y., Z.F. Zhang, and H.M. Yu, *Dithione as chelator in the flow injection separation and pre-concentration system of trace metals in biological samples*. Analytica Chimica Acta, 2002. **451**(2): p. 305-311.
40. Arain, M.A., M.Y. Khuhawar, and M.I. Bhangar, *Gas and liquid chromatography of metal chelates of pentamethylene dithiocarbamate*. Journal of Chromatography A, 2002. **973**(1-2): p. 235-241.
41. Alberti, A., et al., *A new facile synthesis of tertiary dithioesters*. Journal of Organic Chemistry, 2002. **67**(22): p. 7911-7914.
42. Mesharam, H.M., S. Dale, and J.S. Yadav, *A general synthesis of isothiocyanates from dithiocarbamates using claycop*. Tetrahedron Letters, 1997. **38**(50): p. 8743-8744.
43. Castro, E.A., et al., *Kinetics and Mechanism of the Addition of Amines to Carbon-Disulfide in Ethanol*. Journal of Organic Chemistry, 1984. **49**(5): p. 863-866.
44. Reid, E.E., *Organic chemistry of bivalent sulfur volume IV*. 1962, [S.I.]: Chemical Publishing Co Inc.
45. Ferdani, R., et al., *Solid-state evidence for alkali metal to arene Pi-complexation*. Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry, 2001. **41**(1-4): p. 7-12.
46. Klaui, W., U. Schilde, and M. Schmidt, *Fluoro[eta(3)-hydrotris(3-R-5-methylpyrazol-1-yl)borato]zinc(II): The first TpZnF complexes, convenient precursors to zinc hydride complexes*. Inorganic Chemistry, 1997. **36**(8): p. 1598-1601.
47. Brammer, L., et al., *Design of hydrogen-bonded materials based on perhalometallates*. Abstracts of Papers of the American Chemical Society, 2000. **219**: p. U824-U824.
48. Brammer, L., J.C.M. Rivas, and C.D. Spilling, *An intramolecular N-H center dot center dot center dot Co hydrogen bond and a structure correlation study of the pathway for protonation of the Co(CO)(3)L- anion (L = CO, PR3)*. Journal of Organometallic Chemistry, 2000. **609**(1-2): p. 36-43.
49. Roesky, H.W. and M. Andruh, *The interplay of coordinative, hydrogen bonding and pi-pi stacking interactions in sustaining supramolecular solid-state architectures. A study case of bis(4-pyridyl)- and bis(4-pyridyl-N-oxide) tectons*. Coordination Chemistry Reviews, 2003. **236**(1-2): p. 91-119.
50. Lehn, J.-M., *Supramolecular chemistry : concepts and perspectives*. 1995, Weinheim ; Cambridge: VCH. x,271p.
51. *Supramolecular science [electronic resource]*. 1994; Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/journal/09685677>.

52. Pfeiffer, P., O. Angein, and L. Wang, *Molecular compounds of amino acids and dioxo-piperazines II*. Hoppe-Seylers Zeitschrift Fur Physiologische Chemie, 1927. **164**(4/6): p. 182-206.
53. Poonia, N.S., et al., *Coordination Chemistry of Alkali and Alkaline-Earth Cations .I. Lower Glycols as Ligands*. Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry, 1979. **41**(12): p. 1759-1763.
54. Truter, E.V. and P.J. Wakelyn, *Constitution of Epicuticle of Wool .2. Purification of Allworden Membranes by Physical Methods*. Journal of the Textile Institute, 1973. **64**(8): p. 480-485.
55. Down, J.L., et al., *The Solubility of Alkali Metals in Ethers*. Journal of the Chemical Society, 1959(Dec): p. 3767-3772.
56. Lehn, J.M., B. Dietrich, and M.W. Hosseini, *Anion Coordination Chemistry - Molecular Recognition and Catalysis by Anion Receptor Molecules*. Abstracts of Papers of the American Chemical Society, 1987. **193**: p. 174-ORGN.
57. Graf, E., et al., *Molecular Recognition - Selective Ammonium Cryptates of Synthetic Receptor Molecules Possessing a Tetrahedral Recognition Site*. Journal of the American Chemical Society, 1982. **104**(6): p. 1672-1678.
58. Friesner, R.A. and M.D. Beachy, *Quantum mechanical calculations on biological systems*. Current Opinion in Structural Biology, 1998. **8**(2): p. 257-262.
59. Morreale, A., et al., *Ligand-receptor interaction at the neural nicotinic acetylcholine binding site: a theoretical model*. Journal of Molecular Graphics & Modelling, 2002. **21**(2): p. 111-118.
60. Zwaans, R. and C. Thomson, *Ab initio calculations on 2-, 3- and 4-substituted quinolines in relation with their activity as protein tyrosine kinase inhibitors*. Theochem-Journal of Molecular Structure, 1996. **362**(1): p. 51-68.
61. Menezes, C.M.S., et al., *Molecular modeling of novel 1H-pyrazolo[3,4-b]pyridine derivatives designed as isosters of the antimalarial mefloquine*. Journal of Molecular Structure-Theochem, 2002. **579**: p. 31-39.
62. Nakajima, H. and O. Kikuchi, *Analysis of electrostatic and hydrophobic complementarities between trypsin and Cucurbita maxima trypsin inhibitor I using molecular electrostatic potential*. Theochem-Journal of Molecular Structure, 1996. **365**(1): p. 39-45.
63. Curtiss, L.A., et al., *Gaussian-3X (G3X) theory using coupled cluster and Brueckner energies*. Chemical Physics Letters, 2002. **359**(5-6): p. 390-396.
64. Schrodinger, E., *What is life? : the physical aspects of the living cell and Mind & matter*. 1967, Cambridge, Eng.: Cambridge University Press. 178p.,illus.,bibl.
65. Kohn, W., A.D. Becke, and R.G. Parr, *Density functional theory of electronic structure*. Journal of Physical Chemistry, 1996. **100**(31): p. 12974-12980.
66. Mennucci, B., E. Cancès, and J. Tomasi, *Evaluation of solvent effects in isotropic and anisotropic dielectrics and in ionic solutions with a unified integral equation method: Theoretical bases, computational implementation, and numerical applications*. Journal of Physical Chemistry B, 1997. **101**(49): p. 10506-10517.
67. Weinhold, F., *Chemistry - A new twist on molecular shape*. Nature, 2001. **411**(6837): p. 539-541.
68. Pophristic, V. and L. Goodman, *Hyperconjugation not steric repulsion leads to the staggered structure of ethane*. Nature, 2001. **411**(6837): p. 565-568.
69. Hirshfeld, F.L., *Bonded-Atom Fragments for Describing Molecular Charge-Densities*. Theoretica Chimica Acta, 1977. **44**(2): p. 129-138.
70. Spackman, M.A. and P.G. Byrom, *A novel definition of a molecule in a crystal*. Chemical Physics Letters, 1997. **267**(3-4): p. 215-220.

71. McKinnon, J.J., M.A. Spackman, and A.S. Mitchell, *Novel tools for visualizing and exploring intermolecular interactions in molecular crystals*. Acta Crystallographica Section B-Structural Science, 2004. **60**: p. 627-668.
72. Spackman, M.A. and D. Jayatilaka, *Hirshfeld surface analysis*. Crystengcomm, 2009. **11**(1): p. 19-32.
73. North, A.C.T., D.C. Phillips, and F.S. Mathews, *A Semi-Empirical Method of Absorption Correction*. Acta Crystallographica Section a-Crystal Physics Diffraction Theoretical and General Crystallography, 1968. **A 24**: p. 351-&.
74. Coppens, P., Leiserow.L, and Rabinovi.D, *Calculation of Absorption Corrections for Camera and Diffractometer Data*. Acta Crystallographica, 1965. **18**: p. 1035-&.
75. Altomare, A., et al., *Early Finding of Preferred Orientation - a New Method*. Journal of Applied Crystallography, 1994. **27**: p. 1045-1050.
76. Sheldrick, G.M., *A short history of SHELX*. Acta Crystallographica Section A, 2008. **64**: p. 112-122.
77. Sheldrick, G.M. and T.R. Schneider, *SHELXL: High-resolution refinement*. Macromolecular Crystallography, Pt B, 1997. **277**: p. 319-343.
78. Spek, A.L., *Structure validation in chemical crystallography*. Acta Crystallographica Section D-Biological Crystallography, 2009. **65**: p. 148-155.
79. Macrae, C.F., et al., *Mercury CSD 2.0 - new features for the visualization and investigation of crystal structures*. Journal of Applied Crystallography, 2008. **41**: p. 466-470.
80. Cremer, D. and J.A. Pople, *General Definition of Ring Puckering Coordinates*. Journal of the American Chemical Society, 1975. **97**(6): p. 1354-1358.
81. Muller, U., *Crystallization of Centrosymmetric Molecules in Centrosymmetric Space Groups - a Statistical-Survey*. Acta Crystallographica Section B-Structural Science, 1978. **34**(Mar): p. 1044-1046.
82. Bergerhoff, G., M. Berndt, and K. Brandenburg, *Evaluation of crystallographic data with the program DIAMOND*. Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology, 1996. **101**(3): p. 221-225.
83. Zhang, Q.F., et al., *Syntheses, crystal structures and non-linear optical responses of two new heteroselenometallic cluster compounds containing dithiocarbamate ligands*. Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions, 2000(4): p. 605-610.
84. Zhang, Q.F., et al., *Dioxo- and nitrido-osmium complexes with imidodiphosphinochalcogenido ligands [N(QPR(2))(2)](-) (Q = S or Se; R = Ph or Pr-i)*. Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions, 2000(17): p. 3027-3033.
85. Mafud, A.C. and M.T.P. Gambardella, *Ammonium piperidine-1-carbodithioate*. Acta Crystallographica Section E-Structure Reports Online, 2011. **67**: p. O879-U561.
86. Frisch, M.J., *Optimizing large molecules with Gaussian 03*. Chemicke Listy, 2006. **100**(4): p. A9-A9.
87. Drasar, P., *HyperChem*. Chemicke Listy, 2007. **101**(7): p. 618-619.
88. Parr, R. and W. Yang, *Density-functional theory of atoms and molecules*. 1989, New York, N.Y.: OUP. 333p.
89. Lee, C.T., W.T. Yang, and R.G. Parr, *Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron-Density*. Physical Review B, 1988. **37**(2): p. 785-789.
90. Vasconcellos, K.L.P. and L.M.Z. Fernandez, *Influence analysis with homogeneous linear restrictions*. Computational Statistics & Data Analysis, 2009. **53**(11): p. 3787-3794.
91. Portmann, S. and H.P. Luthi, *MOLEKEL: An interactive molecular graphics tool*. Chimia, 2000. **54**(12): p. 766-770.
92. Newton, M.D., *Ab-Initio Hartree-Fock Calculations with Inclusion of a Polarized Dielectric - Formalism and Application to Ground-State Hydrated Electron*. Journal of Chemical Physics, 1973. **58**(12): p. 5833-5835.
93. Bragg, W.L., *The architecture of the solid state*. Nature, 1931. **128**: p. 210-+.

ANEXO 1 – MORMOR

Tabela 1. Parâmetros atômicos					
Átomo	Sítio	x/a	y/b	z/c	U [Å ²]
S1	1	0,2066(1)	0,07840	0,8425(1)	
S2	1	0,3411(1)	-0,02990	0,6604(1)	
O2	1	0,7186(3)	0,2028(1)	0,8050(3)	
O1	1	0,1390(3)	0,1949(1)	0,2852(2)	
N1	1	0,1685(3)	0,0915(1)	0,5323(2)	
N2	1	0,6455(3)	0,0908(1)	0,9933(3)	
C1	1	0,2314(3)	0,0499(1)	0,6648(3)	
C2	1	0,1739(4)	0,0687(2)	0,3746(3)	
C3	1	0,2422(4)	0,1308(2)	0,2981(4)	
C4	1	0,0698(4)	0,1599(2)	0,5227(3)	
C5	1	0,1441(5)	0,2180(2)	0,4412(4)	
C6	1	0,7585(5)	0,0775(2)	0,8933(4)	
C7	1	0,7033(5)	0,1291(2)	0,7531(4)	
C8	1	0,6555(5)	0,1680(2)	1,0443(4)	
C9	1	0,6074(5)	0,2164(2)	0,8988(4)	
H1N	1	0,537(5)	0,079(2)	0,936(4)	0,0670
H2N	1	0,681(4)	0,063(2)	1,085(4)	0,0670
H2A	1	0,050(4)	0,053(2)	0,304(4)	0,0670
H2B	1	0,248(4)	0,027(2)	0,394(4)	0,0670
H3A	1	0,368(4)	0,1441(19)	0,369(4)	0,0670
H3B	1	0,229(4)	0,1177(19)	0,187(4)	0,0670
H4A	1	-0,053(5)	0,1527(19)	0,457(4)	0,0670
H4B	1	0,088(5)	0,1751(18)	0,628(4)	0,0670
H5A	1	0,274(5)	0,2265(19)	0,512(4)	0,0670
H5B	1	0,073(4)	0,261(2)	0,419(4)	0,0670
H6A	1	0,887(5)	0,0884(19)	0,966(4)	0,0670
H6B	1	0,748(4)	0,031(2)	0,863(4)	0,0670
H7A	1	0,582(5)	0,1189(19)	0,685(4)	0,0670
H7B	1	0,786(4)	0,125(2)	0,697(4)	0,0670
H8A	1	0,791(5)	0,1709(19)	1,118(4)	0,0670
H8B	1	0,590(5)	0,1737(19)	1,108(4)	0,0670
H9A	1	0,481(5)	0,2048(19)	0,826(4)	0,0670
H9B	1	0,628(5)	0,265(2)	0,933(4)	0,0670

Tabela 2. Parâmetros de deslocamento anisotrópico, em Å²

Átomo	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
S1	0,0437(4)	0,0446(4)	0,0318(3)	0,0029(3)	0,0197(3)	0,0001(3)
S2	0,0620(5)	0,0378(4)	0,0438(4)	0,0134(3)	0,0300(3)	0,0079(3)
O2	0,0626(14)	0,0449(12)	0,0676(13)	-0,0052(10)	0,0324(11)	0,0156(10)
O1	0,0774(15)	0,0474(12)	0,0479(11)	0,0132(10)	0,0324(10)	0,0173(9)
N1	0,0462(13)	0,029(1)	0,0307(10)	0,0011(8)	0,0165(9)	0,0002(8)
N2	0,0395(12)	0,0350(11)	0,0336(10)	-0,0027(9)	0,0157(9)	0,0043(8)
C1	0,0302(11)	0,0313(11)	0,0309(11)	-0,0057(9)	0,0131(9)	-0,0006(9)
C2	0,0670(19)	0,0366(14)	0,0269(12)	-0,0020(13)	0,0199(12)	-0,0014(10)
C3	0,0606(19)	0,0446(16)	0,0388(14)	0,0013(14)	0,0254(13)	0,0046(12)
C4	0,0445(16)	0,0373(14)	0,0382(13)	0,0062(11)	0,0180(12)	0,0031(11)
C5	0,0602(19)	0,0332(14)	0,0537(17)	0,0073(13)	0,0267(14)	0,0094(12)
C6	0,0612(19)	0,0389(15)	0,0571(17)	0,0089(14)	0,0379(15)	0,0054(13)
C7	0,0625(19)	0,0549(18)	0,0460(16)	-0,0029(15)	0,0336(15)	0,0057(13)
C8	0,071(2)	0,0428(16)	0,0476(16)	0,0035(14)	0,0285(15)	-0,0029(12)
C9	0,071(2)	0,0342(15)	0,069(2)	0,0078(15)	0,0329(17)	0,0062(14)

Tabela 3. Informações geométricas

Átomos 1,2	d 1,2 [Å]	Átomos 1,2	d 1,2 [Å]
S1—C1	1,728(2)	C3—H3B	0,98(4)
S2—C1	1,709(2)	C4—C5	1,512(4)
O2—C7	1,418(4)	C4—H4A	0,96(3)
O2—C9	1,423(4)	C4—H4B	0,93(3)
O1—C3	1,414(3)	C5—H5A	1,02(3)
O1—C5	1,428(3)	C5—H5B	0,94(4)
N1—C1	1,341(3)	C6—C7	1,498(4)
N1—C4	1,466(3)	C6—H6A	1,02(3)
N1—C2	1,468(3)	C6—H6B	0,89(4)
N2—C6	1,478(3)	C7—H7A	0,96(3)
N2—C8	1,480(4)	C7—H7B	0,95(4)
N2—H1N	0,86(4)	C8—C9	1,498(4)
N2—H2N	0,91(4)	C8—H8A	1,05(3)
C2—C3	1,515(4)	C8—H8B	0,90(3)
C2—H2A	1,01(3)	C9—H9A	1,01(3)
C2—H2B	0,94(4)	C9—H9B	0,94(4)

Tabela 4. Ângulos interatômicos

Átomos 1,2,3	Ângulo 1,2,3 [°]	Átomos 1,2,3	Ângulo 1,2,3 [°]
C7—O2—C9	110,7(2)	H4A—C4—H4B	115,(3)
C3—O1—C5	110,1(2)	O1—C5—C4	111,3(2)
C1—N1—C4	124,7(2)	O1—C5—H5A	108,8(19)
C1—N1—C2	122,8(2)	C4—C5—H5A	107,2(19)
C4—N1—C2	112,2(2)	O1—C5—H5B	103,(2)
C6—N2—C8	111,0(2)	C4—C5—H5B	112,(2)
C6—N2—H1N	107,(2)	H5A—C5—H5B	114,(3)
C8—N2—H1N	111,(2)	N2—C6—C7	108,9(2)
C6—N2—H2N	112,(2)	N2—C6—H6A	106,0(19)
C8—N2—H2N	107,(2)	C7—C6—H6A	109,9(19)
H1N—N2—H2N	109,(3)	N2—C6—H6B	109,(2)
N1—C1—S2	120,49(17)	C7—C6—H6B	113,(2)
N1—C1—S1	119,70(18)	H6A—C6—H6B	110,(3)
S2—C1—S1	119,79(13)	O2—C7—C6	111,4(3)
N1—C2—C3	109,9(2)	O2—C7—H7A	110,(2)
N1—C2—H2A	109,1(19)	C6—C7—H7A	110,(2)
C3—C2—H2A	111,(2)	O2—C7—H7B	104,(2)
N1—C2—H2B	106,(2)	C6—C7—H7B	109,(2)
C3—C2—H2B	113,(2)	H7A—C7—H7B	112,(3)
H2A—C2—H2B	108,(3)	N2—C8—C9	109,5(2)
O1—C3—C2	111,9(2)	N2—C8—H8A	100,0(19)
O1—C3—H3A	106,(2)	C9—C8—H8A	114,1(19)
C2—C3—H3A	109,6(19)	N2—C8—H8B	109,(2)
O1—C3—H3B	105,(2)	C9—C8—H8B	116,(2)
C2—C3—H3B	109,(2)	H8A—C8—H8B	107,(3)
H3A—C3—H3B	115,(3)	O2—C9—C8	111,6(3)
N1—C4—C5	110,0(2)	O2—C9—H9A	105,6(19)
N1—C4—H4A	109,(2)	C8—C9—H9A	109,2(19)
C5—C4—H4A	107,(2)	O2—C9—H9B	106,(2)
N1—C4—H4B	107,(2)	C8—C9—H9B	109,(2)
C5—C4—H4B	108,(2)	H9A—C9—H9B	116,(3)

Tabela 5. Ângulos de torção interatômicos

Átomos 1,2,3,4	Ang. torção 1,2,3,4 [°]	Átomos 1,2,3,4	Ang. torção 1,2,3,4 [°]
C4—N1—C1—S2	178,8(2)	C2—N1—C4—C5	-53,1(3)
C2—N1—C1—S2	5,9(3)	C3—O1—C5—C4	-60,0(3)
C4—N1—C1—S1	-3,0(3)	N1—C4—C5—O1	56,4(3)
C2—N1—C1—S1	-175,9(2)	C8—N2—C6—C7	-55,7(4)
C1—N1—C2—C3	-133,9(3)	C9—O2—C7—C6	-60,0(4)
C4—N1—C2—C3	52,4(3)	N2—C6—C7—O2	58,1(4)
C5—O1—C3—C2	59,7(3)	C6—N2—C8—C9	54,9(4)
N1—C2—C3—O1	-55,7(3)	C7—O2—C9—C8	59,0(4)
C1—N1—C4—C5	133,4(3)	N2—C8—C9—O2	-56,2(4)

ANEXO 2 – PIPPIP

Tabela 1. Parâmetros atômicos					
Átomo	Sítio	x/a	y/b	z/c	U [Å ²]
S1	1	0,32810(11)	0,19954(11)	0,74758(9)	
S2	1	0,54698(10)	0,27578(9)	0,73915(8)	
N1	1	0,4740(3)	0,2034(3)	0,8907(3)	
N2	1	0,3569(3)	0,4304(3)	0,7125(2)	
H1N2	1	0,33890	0,43580	0,65100	0,0600
H2N2	1	0,38770	0,37820	0,72170	0,0600
C1	1	0,4512(4)	0,2237(3)	0,8004(3)	
C2	1	0,3993(4)	0,1564(4)	0,9485(3)	
H2C	1	0,43220	0,10240	0,96960	0,0770
H2D	1	0,33360	0,14290	0,91130	0,0770
C3	1	0,3717(5)	0,2101(4)	1,0326(4)	
H3A	1	0,32750	0,17590	1,07240	0,0850
H3B	1	0,32970	0,26000	1,01140	0,0850
C4	1	0,4721(5)	0,2404(4)	1,0892(4)	
H4A	1	0,45180	0,28120	1,13660	0,0870
H4B	1	0,50720	0,19150	1,12040	0,0870
C5	1	0,5490(4)	0,2829(4)	1,0261(3)	
H5A	1	0,61590	0,29610	1,06180	0,0860
H5B	1	0,51810	0,33710	1,00330	0,0860
C6	1	0,5737(4)	0,2269(4)	0,9437(4)	
H6A	1	0,62080	0,25800	0,90360	0,0800
H6B	1	0,61100	0,17500	0,96580	0,0800
C7	1	0,2589(4)	0,4353(4)	0,7646(4)	
H7A	1	0,21070	0,38840	0,74540	0,0820
H7B	1	0,22200	0,48930	0,75040	0,0820
C8	1	0,2855(4)	0,4295(4)	0,8683(3)	
H8A	1	0,31560	0,37310	0,88350	0,0890
H8B	1	0,21990	0,43640	0,90140	0,0890
C9	1	0,3665(4)	0,4995(4)	0,8995(3)	
H9A	1	0,33390	0,55600	0,88990	0,0820
H9B	1	0,38630	0,49290	0,96560	0,0820
C10	1	0,4659(4)	0,4926(4)	0,8443(3)	
H10A	1	0,51590	0,53850	0,86290	0,0820
H10B	1	0,50140	0,43770	0,85770	0,0820
C11	1	0,4369(4)	0,4992(4)	0,7416(3)	
H11A	1	0,50140	0,49270	0,70700	0,0750
H11B	1	0,40610	0,55570	0,72740	0,0750
S3	1	0,99687(12)	0,45789(9)	0,00706(9)	
S4	1	0,75704(12)	0,44707(14)	-0,00862(9)	
N3	1	0,8743(3)	0,4998(3)	-0,1455(3)	
N4	1	0,9507(3)	0,2512(3)	0,0403(3)	
H1N4	1	0,94180	0,24270	0,10150	0,0630
H2N4	1	0,94770	0,30850	0,02960	0,0630
C12	1	0,8766(4)	0,4714(3)	-0,0571(3)	
C13	1	0,9717(4)	0,5157(4)	-0,1969(4)	
H13A	1	1,03560	0,50380	-0,15660	0,0890
H13B	1	0,97400	0,57590	-0,21570	0,0890
C14	1	0,9710(4)	0,4589(5)	-0,2817(4)	
H14A	1	1,03250	0,47350	-0,31750	0,1030
H14B	1	0,97900	0,39920	-0,26180	0,1030
C15	1	0,8704(4)	0,4674(4)	-0,3430(4)	
H15A	1	0,87020	0,42390	-0,39190	0,0880

H15B	1	0,86880	0,52380	-0,37260	0,0880
C16	1	0,7719(5)	0,4565(5)	-0,2881(4)	
H16A	1	0,70810	0,47040	-0,32760	0,1060
H16B	1	0,76630	0,39670	-0,26860	0,1060
C17	1	0,7765(5)	0,5137(5)	-0,2035(4)	
H17A	1	0,77300	0,57370	-0,22320	0,1020
H17B	1	0,71440	0,50220	-0,16720	0,1020
C18	1	1,0594(4)	0,2186(4)	0,0177(4)	
H18A	1	1,06620	0,15810	0,03500	0,0920
H18B	1	1,11510	0,25070	0,05320	0,0920
C19	1	1,0742(5)	0,2287(5)	-0,0856(4)	
H19A	1	1,07790	0,28980	-0,10050	0,1070
H19B	1	1,14210	0,20240	-0,10040	0,1070
C20	1	0,9845(5)	0,1882(4)	-0,1443(3)	
H20A	1	0,98640	0,12600	-0,13580	0,0940
H20B	1	0,99400	0,20040	-0,20970	0,0940
C21	1	0,8765(5)	0,2226(5)	-0,1177(4)	
H21A	1	0,81900	0,19300	-0,15370	0,0940
H21B	1	0,87160	0,28370	-0,13240	0,0940
C22	1	0,8627(4)	0,2094(4)	-0,0140(4)	
H22A	1	0,79430	0,23370	0,00250	0,0850
H22B	1	0,86230	0,14810	0,00010	0,0850
S5	1	0,45232(12)	0,47704(12)	0,49684(10)	
S6	1	0,22738(11)	0,41293(9)	0,50257(9)	
N5	1	0,3051(4)	0,4916(3)	0,3549(3)	
N6	1	0,4119(3)	0,2525(3)	0,5310(3)	
H1N6	1	0,42640	0,24550	0,59290	0,0600
H2N6	1	0,38650	0,30650	0,52170	0,0600
C23	1	0,3265(4)	0,4640(3)	0,4431(3)	
C24	1	0,3824(5)	0,5382(4)	0,3005(4)	
H24A	1	0,44900	0,54710	0,33820	0,0950
H24B	1	0,35320	0,59450	0,28280	0,0950
C25	1	0,4055(5)	0,4883(5)	0,2143(4)	
H25A	1	0,45340	0,52180	0,17710	0,0900
H25B	1	0,44240	0,43500	0,23240	0,0900
C26	1	0,3048(5)	0,4672(5)	0,1563(4)	
H26A	1	0,32200	0,42820	0,10620	0,0930
H26B	1	0,27500	0,51970	0,12830	0,0930
C27	1	0,2225(5)	0,4257(5)	0,2152(4)	
H27A	1	0,15500	0,41980	0,17810	0,0900
H27B	1	0,24710	0,36820	0,23290	0,0900
C28	1	0,2028(5)	0,4755(5)	0,3009(4)	
H28A	1	0,16860	0,53020	0,28390	0,0900
H28B	1	0,15430	0,44340	0,33890	0,0900
C29	1	0,5132(5)	0,2423(5)	0,4819(4)	
H29A	1	0,54550	0,18670	0,49750	0,0940
H29B	1	0,56400	0,28710	0,50230	0,0940
C30	1	0,4904(5)	0,2484(5)	0,3775(4)	
H30A	1	0,46640	0,30640	0,36150	0,0980
H30B	1	0,55660	0,23750	0,34650	0,0980
C31	1	0,4056(4)	0,1846(4)	0,3431(4)	
H31A	1	0,38940	0,19260	0,27660	0,0810
H31B	1	0,43210	0,12610	0,35300	0,0810
C32	1	0,3055(4)	0,1978(4)	0,3948(3)	
H32A	1	0,25190	0,15500	0,37440	0,0790
H32B	1	0,27590	0,25450	0,38020	0,0790
C33	1	0,3281(4)	0,1902(4)	0,4988(3)	
H33A	1	0,26240	0,20120	0,53050	0,0750

H33B	1	0,35210	0,13200	0,51430	0,0750
S7	1	0,79679(13)	0,20029(11)	0,23432(10)	
S8	1	1,01815(12)	0,26945(11)	0,26230(9)	
N7	1	0,9160(4)	0,1890(3)	0,3936(3)	
N8	1	0,8225(3)	0,4256(3)	0,2080(2)	
H1N8	1	0,85000	0,37280	0,22070	0,0620
H2N8	1	0,82100	0,43330	0,14570	0,0620
C34	1	0,9108(4)	0,2168(3)	0,3046(3)	
C35	1	0,8267(6)	0,1470(5)	0,4383(4)	
H35A	1	0,84760	0,08860	0,45610	0,1150
H35B	1	0,76460	0,14350	0,39410	0,1150
C36	1	0,7961(5)	0,1958(6)	0,5235(4)	
H36A	1	0,76650	0,25150	0,50460	0,1110
H36B	1	0,74050	0,16400	0,55380	0,1110
C37	1	0,8909(5)	0,2090(5)	0,5915(4)	
H37A	1	0,91280	0,15400	0,61890	0,1040
H37B	1	0,87040	0,24690	0,64150	0,1040
C38	1	0,9847(6)	0,2485(5)	0,5434(4)	
H38A	1	0,96690	0,30770	0,52610	0,1090
H38B	1	1,04760	0,24990	0,58690	0,1090
C39	1	1,0118(5)	0,2001(5)	0,4585(4)	
H39A	1	1,06730	0,23100	0,42700	0,0990
H39B	1	1,04030	0,14380	0,47650	0,0990
C40	1	0,7125(5)	0,4297(5)	0,2387(4)	
H40A	1	0,67010	0,38340	0,20920	0,0910
H40B	1	0,67990	0,48420	0,21890	0,0910
C41	1	0,7096(5)	0,4218(5)	0,3425(4)	
H41A	1	0,73410	0,36460	0,36190	0,1020
H41B	1	0,63590	0,42880	0,36060	0,1020
C42	1	0,7803(5)	0,4889(5)	0,3905(3)	
H42A	1	0,78120	0,48050	0,45760	0,0970
H42B	1	0,75130	0,54590	0,37640	0,0970
C43	1	0,8942(5)	0,4830(6)	0,3587(4)	
H43A	1	0,92610	0,42820	0,37830	0,1150
H43B	1	0,93790	0,52910	0,38710	0,1150
C44	1	0,8928(5)	0,4905(5)	0,2532(4)	
H44A	1	0,86780	0,54770	0,23440	0,0950
H44B	1	0,96560	0,48340	0,23300	0,0950

Tabela 2. Parâmetros de deslocamento anisotrópico, em Å²

Átomo	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
S1	0,0710(9)	0,0844(11)	0,0473(7)	-0,0208(9)	-0,0081(6)	0,0047(8)
S2	0,0612(8)	0,0552(8)	0,0492(6)	-0,0023(7)	0,0074(6)	0,0042(6)
N1	0,060(2)	0,068(3)	0,045(2)	-0,005(2)	-0,0002(18)	0,011(2)
N2	0,065(3)	0,045(3)	0,0403(19)	0,004(2)	0,0015(18)	-0,0032(18)
C1	0,063(3)	0,039(3)	0,040(2)	0,006(2)	0,005(2)	-0,003(2)
C2	0,071(4)	0,066(4)	0,054(3)	-0,015(3)	0,001(3)	0,013(3)
C3	0,078(4)	0,075(4)	0,062(3)	0,001(3)	0,022(3)	0,012(3)
C4	0,104(5)	0,065(4)	0,050(3)	0,003(3)	0,011(3)	0,004(3)
C5	0,084(4)	0,075(4)	0,055(3)	-0,015(3)	-0,007(3)	0,006(3)
C6	0,054(3)	0,093(5)	0,051(3)	-0,008(3)	-0,007(2)	0,012(3)
C7	0,048(3)	0,080(5)	0,076(4)	-0,001(3)	0,006(3)	-0,002(3)
C8	0,076(4)	0,084(5)	0,065(3)	-0,007(3)	0,031(3)	0,005(3)
C9	0,086(4)	0,069(4)	0,051(3)	0,001(3)	0,015(3)	-0,013(3)
C10	0,072(4)	0,064(4)	0,067(3)	-0,007(3)	-0,006(3)	-0,017(3)
C11	0,072(4)	0,057(3)	0,060(3)	-0,007(3)	0,019(3)	0,002(3)
S3	0,0656(7)	0,0576(8)	0,0539(7)	-0,0065(7)	-0,0088(6)	0,0046(7)
S4	0,0620(8)	0,1334(16)	0,0485(7)	0,0061(10)	0,0094(6)	0,0188(9)
N3	0,063(3)	0,075(3)	0,048(2)	0,009(2)	0,002(2)	0,015(2)
N4	0,066(3)	0,050(3)	0,044(2)	0,006(2)	0,0101(19)	-0,001(2)
C12	0,070(3)	0,038(3)	0,042(2)	0,008(2)	0,007(2)	0,002(2)
C13	0,076(4)	0,086(5)	0,060(3)	-0,018(3)	0,005(3)	0,018(3)
C14	0,070(4)	0,124(6)	0,064(3)	0,018(4)	0,011(3)	0,017(4)
C15	0,082(4)	0,085(5)	0,053(3)	0,017(4)	-0,001(3)	0,000(3)
C16	0,067(4)	0,119(6)	0,074(4)	-0,005(4)	-0,020(3)	0,027(4)
C17	0,071(4)	0,130(6)	0,056(3)	0,035(4)	0,010(3)	0,035(4)
C18	0,062(3)	0,103(5)	0,064(3)	0,025(4)	0,000(3)	-0,011(4)
C19	0,079(4)	0,120(6)	0,069(4)	0,010(4)	0,026(3)	-0,018(4)
C20	0,110(5)	0,079(4)	0,047(3)	0,022(4)	0,007(3)	-0,012(3)
C21	0,083(4)	0,092(5)	0,059(3)	0,005(4)	-0,015(3)	-0,028(3)
C22	0,066(3)	0,080(4)	0,065(3)	-0,008(3)	0,004(3)	-0,011(3)
S5	0,0784(10)	0,0983(14)	0,0534(8)	-0,0317(9)	-0,0037(7)	0,0037(8)
S6	0,0648(8)	0,0602(8)	0,0474(7)	0,0004(7)	0,0107(6)	0,0045(7)
N5	0,077(3)	0,060(3)	0,040(2)	-0,004(2)	0,010(2)	0,007(2)
N6	0,062(3)	0,048(3)	0,040(2)	0,004(2)	0,0001(18)	0,0019(19)
C23	0,070(3)	0,038(3)	0,041(2)	0,004(3)	0,010(2)	-0,006(2)
C24	0,113(5)	0,068(4)	0,056(3)	-0,030(4)	0,008(3)	0,015(3)
C25	0,084(4)	0,086(5)	0,057(3)	-0,018(4)	0,018(3)	0,014(3)
C26	0,102(5)	0,081(5)	0,050(3)	0,000(4)	0,015(3)	0,009(3)
C27	0,074(4)	0,100(5)	0,048(3)	-0,010(4)	-0,005(3)	0,007(3)
C28	0,069(4)	0,100(5)	0,057(3)	0,014(4)	0,003(3)	0,015(4)
C29	0,054(3)	0,092(5)	0,090(5)	-0,008(3)	0,009(3)	-0,022(4)
C30	0,080(4)	0,098(5)	0,070(4)	-0,021(4)	0,031(3)	-0,016(4)
C31	0,077(4)	0,075(4)	0,053(3)	-0,005(3)	0,020(3)	-0,019(3)
C32	0,068(3)	0,071(4)	0,059(3)	-0,010(3)	0,009(3)	-0,022(3)
C33	0,072(3)	0,057(3)	0,062(3)	-0,009(3)	0,022(3)	-0,005(3)
S7	0,0828(10)	0,0797(11)	0,0574(8)	-0,0277(9)	-0,0095(7)	0,0036(8)
S8	0,0647(8)	0,0773(10)	0,0493(7)	-0,0078(8)	0,0038(6)	0,0030(7)
N7	0,075(3)	0,066(3)	0,051(2)	-0,006(3)	0,004(2)	0,012(2)
N8	0,064(3)	0,050(3)	0,041(2)	0,008(2)	0,0072(19)	-0,0006(19)
C34	0,070(3)	0,034(3)	0,044(3)	0,004(2)	0,001(2)	-0,002(2)
C35	0,123(6)	0,096(5)	0,067(4)	-0,051(5)	-0,004(4)	0,026(4)
C36	0,066(4)	0,136(7)	0,078(4)	-0,007(4)	0,020(3)	0,047(5)
C37	0,094(4)	0,111(6)	0,058(3)	0,009(5)	0,023(3)	0,009(4)
C38	0,086(5)	0,131(7)	0,056(4)	0,000(4)	-0,001(3)	0,002(4)
C39	0,070(4)	0,126(6)	0,052(3)	0,031(4)	0,002(3)	0,015(4)

C40	0,068(4)	0,106(6)	0,055(3)	-0,005(4)	0,004(3)	-0,013(3)
C41	0,082(4)	0,114(6)	0,061(3)	-0,007(4)	0,025(3)	0,007(4)
C42	0,110(5)	0,090(5)	0,043(3)	0,022(4)	0,008(3)	-0,012(3)
C43	0,098(5)	0,116(6)	0,071(4)	-0,018(5)	-0,012(4)	-0,033(4)
C44	0,075(4)	0,086(5)	0,079(4)	-0,029(4)	0,017(3)	-0,013(4)

Tabela 3. Informações geométricas

Átomos 1,2	d 1,2 [Å]	Átomos 1,2	d 1,2 [Å]
S1—S1	0,000(5)	S5—S5	0,000(4)
S1—C1	1,705(5)	S5—C23	1,711(5)
S2—S2	0,000(4)	S6—S6	0,000(4)
S2—C1	1,718(5)	S6—C23	1,726(5)
N1—C1	1,344(5)	N5—C23	1,345(6)
N1—C6	1,459(6)	N5—C24	1,462(7)
N1—C2	1,470(6)	N5—C28	1,468(7)
N2—C7	1,464(6)	N6—C33	1,471(6)
N2—C11	1,498(6)	N6—C29	1,483(7)
N2—H1N2	0,9000	N6—H1N6	0,9000
N2—H2N2	0,9000	N6—H2N6	0,9000
C1—S1	1,705(5)	C23—S5	1,711(5)
C1—S2	1,718(5)	C23—S6	1,726(5)
C2—C3	1,518(7)	C24—C25	1,497(8)
C2—H2C	0,9700	C24—H24A	0,9700
C2—H2D	0,9700	C24—H24B	0,9700
C3—C4	1,520(8)	C25—C26	1,495(7)
C3—H3A	0,9700	C25—H25A	0,9700
C3—H3B	0,9700	C25—H25B	0,9700
C4—C5	1,503(7)	C26—C27	1,505(7)
C4—H4A	0,9700	C26—H26A	0,9700
C4—H4B	0,9700	C26—H26B	0,9700
C5—C6	1,509(7)	C27—C28	1,482(8)
C5—H5A	0,9700	C27—H27A	0,9700
C5—H5B	0,9700	C27—H27B	0,9700
C6—H6A	0,9700	C28—H28A	0,9700
C6—H6B	0,9700	C28—H28B	0,9700
C7—C8	1,504(7)	C29—C30	1,507(8)
C7—H7A	0,9700	C29—H29A	0,9700
C7—H7B	0,9700	C29—H29B	0,9700
C8—C9	1,526(8)	C30—C31	1,505(8)
C8—H8A	0,9700	C30—H30A	0,9700
C8—H8B	0,9700	C30—H30B	0,9700
C9—C10	1,505(7)	C31—C32	1,496(7)
C9—H9A	0,9700	C31—H31A	0,9700
C9—H9B	0,9700	C31—H31B	0,9700
C10—C11	1,497(6)	C32—C33	1,504(7)
C10—H10A	0,9700	C32—H32A	0,9700
C10—H10B	0,9700	C32—H32B	0,9700
C11—H11A	0,9700	C33—H33A	0,9700
C11—H11B	0,9700	C33—H33B	0,9700
S3—S3	0,000(5)	S7—S7	0,000(3)
S3—C12	1,718(5)	S7—C34	1,707(5)
S4—S4	0,000(4)	S8—S8	0,000(5)
S4—C12	1,715(5)	S8—C34	1,701(5)
N3—C12	1,339(5)	N7—C34	1,342(6)
N3—C17	1,446(6)	N7—C35	1,463(7)
N3—C13	1,471(6)	N7—C39	1,475(7)
N4—C22	1,454(6)	N8—C44	1,456(7)
N4—C18	1,492(6)	N8—C40	1,459(6)
N4—H1N4	0,9000	N8—H1N8	0,9000
N4—H2N4	0,9000	N8—H2N8	0,9000
C12—S4	1,715(5)	C34—S8	1,701(5)
C12—S3	1,718(5)	C34—S7	1,707(5)
C13—C14	1,498(8)	C35—C36	1,501(9)

C13—H13A	0,9700	C35—H35A	0,9700
C13—H13B	0,9700	C35—H35B	0,9700
C14—C15	1,489(7)	C36—C37	1,496(8)
C14—H14A	0,9700	C36—H36A	0,9700
C14—H14B	0,9700	C36—H36B	0,9700
C15—C16	1,500(7)	C37—C38	1,515(8)
C15—H15A	0,9700	C37—H37A	0,9700
C15—H15B	0,9700	C37—H37B	0,9700
C16—C17	1,498(9)	C38—C39	1,483(8)
C16—H16A	0,9700	C38—H38A	0,9700
C16—H16B	0,9700	C38—H38B	0,9700
C17—H17A	0,9700	C39—H39A	0,9700
C17—H17B	0,9700	C39—H39B	0,9700
C18—C19	1,509(7)	C40—C41	1,494(7)
C18—H18A	0,9700	C40—H40A	0,9700
C18—H18B	0,9700	C40—H40B	0,9700
C19—C20	1,493(8)	C41—C42	1,500(8)
C19—H19A	0,9700	C41—H41A	0,9700
C19—H19B	0,9700	C41—H41B	0,9700
C20—C21	1,509(7)	C42—C43	1,511(8)
C20—H20A	0,9700	C42—H42A	0,9700
C20—H20B	0,9700	C42—H42B	0,9700
C21—C22	1,518(7)	C43—C44	1,514(8)
C21—H21A	0,9700	C43—H43A	0,9700
C21—H21B	0,9700	C43—H43B	0,9700
C22—H22A	0,9700	C44—H44A	0,9700
C22—H22B	0,9700	C44—H44B	0,9700

Tabela 4. Ângulos interatômicos

Átomos 1,2,3	Ângulo 1,2,3 [°]	Átomos 1,2,3	Ângulo 1,2,3 [°]
S1-S1-C1	0,(10)	S5-S5-C23	0,(10)
S2-S2-C1	0,(10)	S6-S6-C23	0,(10)
C1-N1-C6	124,5(4)	C23-N5-C24	123,9(5)
C1-N1-C2	123,6(4)	C23-N5-C28	124,0(5)
C6-N1-C2	111,9(4)	C24-N5-C28	112,1(4)
C7-N2-C11	112,1(4)	C33-N6-C29	112,5(4)
C7-N2-H1N2	109,200	C33-N6-H1N6	109,100
C11-N2-H1N2	109,200	C29-N6-H1N6	109,100
C7-N2-H2N2	109,200	C33-N6-H2N6	109,100
C11-N2-H2N2	109,200	C29-N6-H2N6	109,100
H1N2-N2-H2N2	107,900	H1N6-N6-H2N6	107,800
N1-C1-S1	120,6(4)	N5-C23-S5	120,7(4)
N1-C1-S1	120,6(4)	N5-C23-S5	120,7(4)
S1-C1-S1	0,00(11)	S5-C23-S5	0,00(9)
N1-C1-S2	119,2(4)	N5-C23-S6	120,1(4)
S1-C1-S2	120,2(3)	S5-C23-S6	119,3(3)
S1-C1-S2	120,2(3)	S5-C23-S6	119,3(3)
N1-C1-S2	119,2(4)	N5-C23-S6	120,1(4)
S1-C1-S2	120,2(3)	S5-C23-S6	119,3(3)
S1-C1-S2	120,2(3)	S5-C23-S6	119,3(3)
S2-C1-S2	0,0(1)	S6-C23-S6	0,0(1)
N1-C2-C3	110,8(4)	N5-C24-C25	110,3(5)
N1-C2-H2C	109,500	N5-C24-H24A	109,600
C3-C2-H2C	109,500	C25-C24-H24A	109,600
N1-C2-H2D	109,500	N5-C24-H24B	109,600
C3-C2-H2D	109,500	C25-C24-H24B	109,600
H2C-C2-H2D	108,100	H24A-C24-H24B	108,100
C2-C3-C4	112,1(5)	C26-C25-C24	112,1(5)
C2-C3-H3A	109,200	C26-C25-H25A	109,200
C4-C3-H3A	109,200	C24-C25-H25A	109,200
C2-C3-H3B	109,200	C26-C25-H25B	109,200
C4-C3-H3B	109,200	C24-C25-H25B	109,200
H3A-C3-H3B	107,900	H25A-C25-H25B	107,900
C5-C4-C3	110,1(4)	C25-C26-C27	110,6(4)
C5-C4-H4A	109,600	C25-C26-H26A	109,500
C3-C4-H4A	109,600	C27-C26-H26A	109,500
C5-C4-H4B	109,600	C25-C26-H26B	109,500
C3-C4-H4B	109,600	C27-C26-H26B	109,500
H4A-C4-H4B	108,200	H26A-C26-H26B	108,100
C4-C5-C6	112,5(5)	C28-C27-C26	113,1(6)
C4-C5-H5A	109,100	C28-C27-H27A	109,000
C6-C5-H5A	109,100	C26-C27-H27A	109,000
C4-C5-H5B	109,100	C28-C27-H27B	109,000
C6-C5-H5B	109,100	C26-C27-H27B	109,000
H5A-C5-H5B	107,800	H27A-C27-H27B	107,800
N1-C6-C5	110,3(4)	N5-C28-C27	110,2(5)
N1-C6-H6A	109,600	N5-C28-H28A	109,600
C5-C6-H6A	109,600	C27-C28-H28A	109,600
N1-C6-H6B	109,600	N5-C28-H28B	109,600
C5-C6-H6B	109,600	C27-C28-H28B	109,600
H6A-C6-H6B	108,100	H28A-C28-H28B	108,100
N2-C7-C8	111,1(4)	N6-C29-C30	110,5(5)
N2-C7-H7A	109,400	N6-C29-H29A	109,600
C8-C7-H7A	109,400	C30-C29-H29A	109,600
N2-C7-H7B	109,400	N6-C29-H29B	109,600

C8—C7—H7B	109,400	C30—C29—H29B	109,600
H7A—C7—H7B	108,000	H29A—C29—H29B	108,100
C7—C8—C9	110,5(5)	C31—C30—C29	111,8(5)
C7—C8—H8A	109,600	C31—C30—H30A	109,300
C9—C8—H8A	109,600	C29—C30—H30A	109,300
C7—C8—H8B	109,600	C31—C30—H30B	109,300
C9—C8—H8B	109,600	C29—C30—H30B	109,300
H8A—C8—H8B	108,100	H30A—C30—H30B	107,900
C10—C9—C8	109,9(5)	C32—C31—C30	109,4(5)
C10—C9—H9A	109,700	C32—C31—H31A	109,800
C8—C9—H9A	109,700	C30—C31—H31A	109,800
C10—C9—H9B	109,700	C32—C31—H31B	109,800
C8—C9—H9B	109,700	C30—C31—H31B	109,800
H9A—C9—H9B	108,200	H31A—C31—H31B	108,200
C11—C10—C9	110,7(4)	C31—C32—C33	111,6(5)
C11—C10—H10A	109,500	C31—C32—H32A	109,300
C9—C10—H10A	109,500	C33—C32—H32A	109,300
C11—C10—H10B	109,500	C31—C32—H32B	109,300
C9—C10—H10B	109,500	C33—C32—H32B	109,300
H10A—C10—H10B	108,100	H32A—C32—H32B	108,000
C10—C11—N2	110,0(4)	N6—C33—C32	110,4(4)
C10—C11—H11A	109,700	N6—C33—H33A	109,600
N2—C11—H11A	109,700	C32—C33—H33A	109,600
C10—C11—H11B	109,700	N6—C33—H33B	109,600
N2—C11—H11B	109,700	C32—C33—H33B	109,600
H11A—C11—H11B	108,200	H33A—C33—H33B	108,100
S3—S3—C12	0,(10)	S7—S7—C34	0,(10)
S4—S4—C12	0,(10)	S8—S8—C34	0,(10)
C12—N3—C17	124,2(4)	C34—N7—C35	124,3(5)
C12—N3—C13	123,7(4)	C34—N7—C39	123,6(5)
C17—N3—C13	112,0(4)	C35—N7—C39	112,2(4)
C22—N4—C18	113,1(4)	C44—N8—C40	112,5(5)
C22—N4—H1N4	109,000	C44—N8—H1N8	109,100
C18—N4—H1N4	109,000	C40—N8—H1N8	109,100
C22—N4—H2N4	109,000	C44—N8—H2N8	109,100
C18—N4—H2N4	109,000	C40—N8—H2N8	109,100
H1N4—N4—H2N4	107,800	H1N8—N8—H2N8	107,800
N3—C12—S4	118,9(4)	N7—C34—S8	119,8(4)
N3—C12—S4	118,9(4)	N7—C34—S8	119,8(4)
S4—C12—S4	0,00(16)	S8—C34—S8	0,00(13)
N3—C12—S3	121,0(4)	N7—C34—S7	120,2(4)
S4—C12—S3	120,0(3)	S8—C34—S7	120,0(3)
S4—C12—S3	120,0(3)	S8—C34—S7	120,0(3)
N3—C12—S3	121,0(4)	N7—C34—S7	120,2(4)
S4—C12—S3	120,0(3)	S8—C34—S7	120,0(3)
S4—C12—S3	120,0(3)	S8—C34—S7	120,0(3)
S3—C12—S3	0,00(12)	S7—C34—S7	0,00(12)
N3—C13—C14	109,9(5)	N7—C35—C36	111,5(5)
N3—C13—H13A	109,700	N7—C35—H35A	109,300
C14—C13—H13A	109,700	C36—C35—H35A	109,300
N3—C13—H13B	109,700	N7—C35—H35B	109,300
C14—C13—H13B	109,700	C36—C35—H35B	109,300
H13A—C13—H13B	108,200	H35A—C35—H35B	108,000
C15—C14—C13	113,1(5)	C37—C36—C35	111,9(6)
C15—C14—H14A	109,000	C37—C36—H36A	109,200
C13—C14—H14A	109,000	C35—C36—H36A	109,200
C15—C14—H14B	109,000	C37—C36—H36B	109,200
C13—C14—H14B	109,000	C35—C36—H36B	109,200

H14A—C14—H14B	107,800	H36A—C36—H36B	107,900
C14—C15—C16	111,1(4)	C36—C37—C38	110,7(5)
C14—C15—H15A	109,400	C36—C37—H37A	109,500
C16—C15—H15A	109,400	C38—C37—H37A	109,500
C14—C15—H15B	109,400	C36—C37—H37B	109,500
C16—C15—H15B	109,400	C38—C37—H37B	109,500
H15A—C15—H15B	108,000	H37A—C37—H37B	108,100
C17—C16—C15	111,4(6)	C39—C38—C37	112,7(6)
C17—C16—H16A	109,400	C39—C38—H38A	109,100
C15—C16—H16A	109,300	C37—C38—H38A	109,100
C17—C16—H16B	109,400	C39—C38—H38B	109,100
C15—C16—H16B	109,400	C37—C38—H38B	109,100
H16A—C16—H16B	108,000	H38A—C38—H38B	107,800
N3—C17—C16	111,6(5)	N7—C39—C38	111,3(5)
N3—C17—H17A	109,300	N7—C39—H39A	109,400
C16—C17—H17A	109,300	C38—C39—H39A	109,400
N3—C17—H17B	109,300	N7—C39—H39B	109,400
C16—C17—H17B	109,300	C38—C39—H39B	109,400
H17A—C17—H17B	108,000	H39A—C39—H39B	108,000
N4—C18—C19	109,9(5)	N8—C40—C41	111,9(5)
N4—C18—H18A	109,700	N8—C40—H40A	109,200
C19—C18—H18A	109,700	C41—C40—H40A	109,200
N4—C18—H18B	109,700	N8—C40—H40B	109,200
C19—C18—H18B	109,700	C41—C40—H40B	109,200
H18A—C18—H18B	108,200	H40A—C40—H40B	107,900
C20—C19—C18	112,3(5)	C40—C41—C42	110,6(5)
C20—C19—H19A	109,100	C40—C41—H41A	109,500
C18—C19—H19A	109,100	C42—C41—H41A	109,500
C20—C19—H19B	109,100	C40—C41—H41B	109,500
C18—C19—H19B	109,100	C42—C41—H41B	109,500
H19A—C19—H19B	107,900	H41A—C41—H41B	108,100
C19—C20—C21	110,6(5)	C41—C42—C43	110,6(5)
C19—C20—H20A	109,500	C41—C42—H42A	109,500
C21—C20—H20A	109,500	C43—C42—H42A	109,500
C19—C20—H20B	109,500	C41—C42—H42B	109,500
C21—C20—H20B	109,500	C43—C42—H42B	109,500
H20A—C20—H20B	108,100	H42A—C42—H42B	108,100
C20—C21—C22	110,6(5)	C42—C43—C44	109,8(5)
C20—C21—H21A	109,500	C42—C43—H43A	109,700
C22—C21—H21A	109,500	C44—C43—H43A	109,700
C20—C21—H21B	109,500	C42—C43—H43B	109,700
C22—C21—H21B	109,500	C44—C43—H43B	109,700
H21A—C21—H21B	108,100	H43A—C43—H43B	108,200
N4—C22—C21	109,9(5)	N8—C44—C43	111,3(5)
N4—C22—H22A	109,700	N8—C44—H44A	109,400
C21—C22—H22A	109,700	C43—C44—H44A	109,400
N4—C22—H22B	109,700	N8—C44—H44B	109,400
C21—C22—H22B	109,700	C43—C44—H44B	109,400
H22A—C22—H22B	108,200	H44A—C44—H44B	108,000

Tabela 5. Ângulos de torção interatômicos

Átomos 1,2,3,4	Ang. torção [°]	Átomos 1,2,3,4	Ang. torção [°]
C6-N1-C1-S1	-175,3(4)	C24-N5-C23-S5	-3,7(7)
C2-N1-C1-S1	2,9(7)	C28-N5-C23-S5	173,9(4)
C6-N1-C1-S1	-175,3(4)	C24-N5-C23-S5	-3,7(7)
C2-N1-C1-S1	2,9(7)	C28-N5-C23-S5	173,9(4)
C6-N1-C1-S2	3,8(7)	C24-N5-C23-S6	177,6(4)
C2-N1-C1-S2	-178,0(4)	C28-N5-C23-S6	-4,8(7)
C6-N1-C1-S2	3,8(7)	C24-N5-C23-S6	177,6(4)
C2-N1-C1-S2	-178,0(4)	C28-N5-C23-S6	-4,8(7)
S1-S1-C1-N1	0,00(14)	S5-S5-C23-N5	0,00(17)
S1-S1-C1-S2	0,00(19)	S5-S5-C23-S6	0,00(12)
S1-S1-C1-S2	0,00(19)	S5-S5-C23-S6	0,00(12)
S2-S2-C1-N1	0,00(11)	S6-S6-C23-N5	0,00(6)
S2-S2-C1-S1	0,00(7)	S6-S6-C23-S5	0,0(1)
S2-S2-C1-S1	0,00(7)	S6-S6-C23-S5	0,0(1)
C1-N1-C2-C3	-120,4(5)	C23-N5-C24-C25	119,2(6)
C6-N1-C2-C3	58,0(6)	C28-N5-C24-C25	-58,7(7)
N1-C2-C3-C4	-53,9(6)	N5-C24-C25-C26	55,3(7)
C2-C3-C4-C5	51,0(7)	C24-C25-C26-C27	-51,2(8)
C3-C4-C5-C6	-52,4(7)	C25-C26-C27-C28	51,2(8)
C1-N1-C6-C5	119,4(5)	C23-N5-C28-C27	-119,8(6)
C2-N1-C6-C5	-59,0(6)	C24-N5-C28-C27	58,1(7)
C4-C5-C6-N1	56,6(6)	C26-C27-C28-N5	-54,1(7)
C11-N2-C7-C8	-56,9(6)	C33-N6-C29-C30	55,4(7)
N2-C7-C8-C9	55,8(7)	N6-C29-C30-C31	-55,0(7)
C7-C8-C9-C10	-55,8(6)	C29-C30-C31-C32	55,7(7)
C8-C9-C10-C11	57,2(7)	C30-C31-C32-C33	-56,6(7)
C9-C10-C11-N2	-57,4(6)	C29-N6-C33-C32	-56,3(6)
C7-N2-C11-C10	57,5(6)	C31-C32-C33-N6	57,1(7)
C17-N3-C12-S4	1,6(7)	C35-N7-C34-S8	176,8(5)
C13-N3-C12-S4	-174,7(4)	C39-N7-C34-S8	-1,0(7)
C17-N3-C12-S4	1,6(7)	C35-N7-C34-S8	176,8(5)
C13-N3-C12-S4	-174,7(4)	C39-N7-C34-S8	-1,0(7)
C17-N3-C12-S3	-179,3(5)	C35-N7-C34-S7	-2,8(8)
C13-N3-C12-S3	4,5(7)	C39-N7-C34-S7	179,5(5)
C17-N3-C12-S3	-179,3(5)	C35-N7-C34-S7	-2,8(8)
C13-N3-C12-S3	4,5(7)	C39-N7-C34-S7	179,5(5)
S4-S4-C12-N3	0,000(16)	S8-S8-C34-N7	0,00(7)
S4-S4-C12-S3	0,00(6)	S8-S8-C34-S7	0,00(2)
S4-S4-C12-S3	0,00(6)	S8-S8-C34-S7	0,00(2)
S3-S3-C12-N3	0,00(5)	S7-S7-C34-N7	0,00(4)
S3-S3-C12-S4	0,000(9)	S7-S7-C34-S8	0,00(9)
S3-S3-C12-S4	0,000(9)	S7-S7-C34-S8	0,00(9)
C12-N3-C13-C14	119,4(6)	C34-N7-C35-C36	-121,6(6)
C17-N3-C13-C14	-57,3(7)	C39-N7-C35-C36	56,4(8)
N3-C13-C14-C15	54,0(7)	N7-C35-C36-C37	-54,8(8)
C13-C14-C15-C16	-51,5(8)	C35-C36-C37-C38	51,9(9)
C14-C15-C16-C17	50,9(8)	C36-C37-C38-C39	-51,8(8)
C12-N3-C17-C16	-118,1(6)	C34-N7-C39-C38	122,2(6)
C13-N3-C17-C16	58,6(7)	C35-N7-C39-C38	-55,8(8)
C15-C16-C17-N3	-54,9(7)	C37-C38-C39-N7	53,5(8)
C22-N4-C18-C19	56,2(7)	C44-N8-C40-C41	-56,0(7)
N4-C18-C19-C20	-53,5(8)	N8-C40-C41-C42	55,2(8)
C18-C19-C20-C21	54,4(8)	C40-C41-C42-C43	-55,5(8)
C19-C20-C21-C22	-55,6(7)	C41-C42-C43-C44	55,7(8)
C18-N4-C22-C21	-58,3(7)	C40-N8-C44-C43	56,2(7)

C20—C21—C22—N4 57,3(7)

C42—C43—C44—N8 -55,8(8)

ANEXO 3 – HEXAMETILENODITIOCARBAMATO DE HEXAMETILAMINA

Tabela 1. Parâmetros atômicos

Átomo	Sítio	F,O,	x/a	y/b	z/c	U [Å ²]
S1	1		0,35342(17)	-0,1223(3)	0,32445(9)	
S2	1		0,55009(17)	0,1724(3)	0,36834(9)	
N2	1		0,3745(5)	0,2398(7)	0,2201(3)	
H1N	1		0,37350	0,15580	0,25170	0,0510
H2N	1		0,45420	0,24550	0,20880	0,0510
N1	1		0,3601(5)	0,0661(7)	0,4339(2)	
C1	1		0,4020(6)	0,2110(9)	0,4823(3)	
H1A	1		0,49350	0,22990	0,48260	0,0550
H1B	1		0,38570	0,16180	0,52370	0,0550
C2	1		0,3356(7)	0,4048(10)	0,4712(4)	
H2A	1		0,33690	0,47010	0,51200	0,0660
H2B	1		0,38600	0,48290	0,44480	0,0640
C3	1	0,5	0,201(2)	0,405(4)	0,4413(12)	
H3A	1	0,5	0,15650	0,49280	0,46710	0,0570
H3B	1	0,5	0,20500	0,46940	0,40080	0,0570
C4	1	0,5	0,122(2)	0,257(5)	0,4288(13)	
H4A	1	0,5	0,09050	0,27810	0,38460	0,1130
H4B	1	0,5	0,05040	0,29040	0,45250	0,1130
C3'	1	0,5	0,189(3)	0,383(4)	0,4770(13)	
H3C	1	0,5	0,17960	0,43270	0,51920	0,0860
H3D	1	0,5	0,15070	0,47980	0,44780	0,0860
C4'	1	0,5	0,118(2)	0,254(3)	0,4715(12)	
H4C	1	0,5	0,03800	0,31210	0,45430	0,0620
H4D	1	0,5	0,10630	0,21650	0,51470	0,0620
C5	1		0,1265(8)	0,0523(14)	0,4336(5)	
H5A	1		0,08870	0,00030	0,39330	0,1070
H5B	1		0,07130	0,01450	0,46550	0,1070
C6	1		0,2485(7)	-0,046(1)	0,4489(3)	
H6A	1		0,24690	-0,16800	0,42570	0,0660
H6B	1		0,25810	-0,07660	0,49390	0,0660
C7	1		0,4174(6)	0,0416(8)	0,3810(3)	
C8	1		0,3190(7)	0,1588(10)	0,1582(3)	
H8A	1		0,38250	0,07710	0,14110	0,0630
H8B	1		0,30000	0,26540	0,12860	0,0630
C9	1		0,1981(7)	0,0404(11)	0,1618(4)	
H9A	1		0,18790	-0,04640	0,12550	0,0720
H9B	1		0,20920	-0,03960	0,19980	0,0720
C10	1		0,0778(7)	0,1560(12)	0,1631(4)	
H10A	1		0,00680	0,06620	0,16390	0,0710
H10B	1		0,06400	0,22990	0,12400	0,0710
C11	1		0,0755(7)	0,2961(13)	0,2189(4)	
H11A	1		-0,00750	0,35880	0,21590	0,0920
H11B	1		0,08440	0,22120	0,25800	0,0920
C12	1		0,1765(7)	0,4508(11)	0,2235(4)	
H12A	1		0,18520	0,49880	0,18100	0,0740
H12B	1		0,14720	0,55830	0,24800	0,0740
C13	1		0,3037(6)	0,3909(11)	0,2526(3)	
H13A	1		0,29400	0,34440	0,29520	0,0640
H13B	1		0,35700	0,50610	0,25700	0,0640

Tabela 2. Parâmetros de deslocamento anisotrópico, em Å²

Átomo	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
S1	0,0585(11)	0,032(1)	0,0516(11)	-0,0049(9)	0,0091(9)	-0,0090(9)
S2	0,0500(11)	0,0373(11)	0,0617(13)	-0,0067(9)	0,0107(9)	0,0015(9)
N2	0,048(3)	0,036(3)	0,048(4)	0,005(3)	0,020(3)	0,005(3)
N1	0,051(3)	0,023(3)	0,035(3)	-0,003(3)	0,005(3)	0,001(2)
C1	0,057(4)	0,040(4)	0,039(4)	0,004(4)	0,000(3)	-0,007(4)
C2	0,062(5)	0,029(4)	0,069(5)	0,004(4)	0,006(4)	-0,010(4)
C3	0,039(11)	0,034(10)	0,070(15)	-0,006(9)	0,006(13)	0,013(13)
C4	0,055(14)	0,13(3)	0,089(19)	0,037(17)	-0,025(15)	-0,020(19)
C3'	0,081(18)	0,044(16)	0,091(19)	0,037(15)	0,007(17)	-0,034(16)
C4'	0,067(12)	0,024(10)	0,071(14)	-0,005(9)	0,041(13)	-0,015(11)
C5	0,069(6)	0,056(6)	0,146(10)	-0,018(5)	0,033(6)	-0,028(6)
C6	0,080(6)	0,032(4)	0,057(5)	-0,014(4)	0,023(4)	0,005(4)
C7	0,047(4)	0,023(3)	0,037(4)	0,001(3)	0,005(3)	0,003(3)
C8	0,062(5)	0,040(4)	0,056(5)	0,006(4)	0,010(4)	-0,006(4)
C9	0,069(5)	0,042(4)	0,066(5)	-0,011(4)	-0,006(4)	-0,001(4)
C10	0,047(4)	0,072(6)	0,059(5)	-0,011(4)	0,002(4)	0,009(4)
C11	0,064(5)	0,077(6)	0,093(6)	-0,010(5)	0,031(5)	-0,030(6)
C12	0,061(5)	0,044(5)	0,084(6)	0,002(4)	0,028(4)	-0,009(4)
C13	0,053(4)	0,044(4)	0,062(5)	0,006(4)	0,004(4)	-0,019(4)

Tabela 3. Informações geométricas

Átomos 1,2	d 1,2 [Å]	Átomos 1,2	d 1,2 [Å]
S1—C7	1,729(6)	C3—C4	1,33(3)
S2—C7	1,704(7)	C4—C5	1,41(3)
N2—C8	1,486(8)	C3'—C4'	1,16(3)
N2—C13	1,487(8)	C4'—C5	1,61(2)
N1—C7	1,333(8)	C5—C6	1,457(11)
N1—C1	1,463(8)	C8—C9	1,518(9)
N1—C6	1,465(8)	C9—C10	1,497(10)
C1—C2	1,512(9)	C10—C11	1,525(10)
C2—C3	1,49(3)	C11—C12	1,499(10)
C2—C3'	1,56(3)	C12—C13	1,473(9)

Tabela 4. Ângulos interatômicos

Átomos 1,2,3	Ângulo 1,2,3 [°]	Átomos 1,2,3	Ângulo 1,2,3 [°]
C8-N2-C13	119,9(5)	C4-C5-C4'	34,1(11)
C7-N1-C1	122,8(5)	C6-C5-C4'	112,3(12)
C7-N1-C6	123,6(5)	C5-C6-N1	114,5(6)
C1-N1-C6	113,5(5)	N1-C7-S2	120,8(5)
N1-C1-C2	113,0(5)	N1-C7-S1	119,0(5)
C3-C2-C1	117,9(11)	S2-C7-S1	120,2(4)
C3-C2-C3'	30,0(9)	N2-C8-C9	114,4(6)
C1-C2-C3'	110,2(12)	C10-C9-C8	115,4(6)
C4-C3-C2	129,8(19)	C9-C10-C11	115,5(6)
C3-C4-C5	137,0(19)	C12-C11-C10	115,6(7)
C4'-C3'-C2	134,2(19)	C13-C12-C11	115,8(7)
C3'-C4'-C5	130,1(17)	C12-C13-N2	118,6(6)
C4-C5-C6	120,2(12)		

Tabela 5. Ângulos de torção interatômicos

Átomos 1,2,3,4	Ang. torção 1,2,3,4 [°]	Átomos 1,2,3,4	Ang. torção 1,2,3,4 [°]
C2 N1 C1 S1	175,7(5)	C3-C-C5-C6	42(2)
C2 N1 C1 S2	3,4(10)	C4-C5-C6-C7	41(2)
C7 N1 C1 S1	2,8(9)	C5-C6-C7-N1	48,8(13)
C7 N1 C1 S2	178,1(6)	N2-C8-C9-C10	63,3(10)
C1 N1 C2 C3	91,0(9)	C8-C9-C10-C11	80,9(10)
C7 N1 C2 C3	87,7(8)	C8-N2-C13-C12	67,9(9)
C1 N1 C7 C6	97,5(9)	C9-C10-C11-C12	60,1(11)
C2 N1 C7 C6	81,1(9)	C10-C11-C12-C13	60,3(10)
N1-C2-C3-C4	44,7(11)	C11-C12-C13-N2	80,6(9)
C2-C3-C4-C5	9,5(19)	C13-N2-C8-C9	4,1(10)

ANEXO 4 – PIPERIDINODITIOCARBAMATO DE SÓDIO

Tabela 1. Parâmetros atômicos						
Átomo	Sítio	F,O,	x/a	y/b	z/c	U [Å ²]
N1	1	0,491	0,7355(5)	-0,1114(12)	0,2186(4)	
C2	1	0,491	0,6508(7)	-0,2749(14)	0,2374(6)	0,0500
H2A	1	0,491	0,68360	-0,38200	0,28210	0,0600
H2B	1	0,491	0,59430	-0,19390	0,26610	0,0600
C3	1	0,491	0,6090(7)	-0,375(2)	0,1782(7)	
H3A	1	0,491	0,53280	-0,39020	0,19040	0,0920
H3B	1	0,491	0,64010	-0,52630	0,18330	0,0920
C4	1	0,491	0,6073(9)	-0,309(3)	0,0764(10)	
H4A	1	0,491	0,53510	-0,25190	0,05470	0,0960
H4B	1	0,491	0,62160	-0,44170	0,04060	0,0960
C5	1	0,491	0,6958(10)	-0,123(4)	0,0625(12)	
H5A	1	0,491	0,73080	-0,15440	0,00740	0,1070
H5B	1	0,491	0,66110	0,02440	0,05600	0,1070
C6	1	0,491	0,7596(6)	-0,1227(18)	0,1239(5)	
H6A	1	0,491	0,80800	0,00370	0,11500	0,0680
H6B	1	0,491	0,80290	-0,25860	0,11870	0,0680
N1'	1	0,509	0,6820(6)	0,0065(15)	0,2142(5)	
C2'	1	0,509	0,5924(8)	-0,160(2)	0,2296(7)	
H2'A	1	0,509	0,62720	-0,28470	0,26400	0,0930
H2'B	1	0,509	0,54490	-0,08590	0,26970	0,0930
C3'	1	0,509	0,5432(8)	-0,2283(18)	0,1780(8)	
H3'A	1	0,509	0,47410	-0,14800	0,17880	0,0880
H3'B	1	0,509	0,52920	-0,38090	0,19830	0,0880
C4'	1	0,509	0,5590(9)	-0,252(3)	0,0810(11)	
H4'A	1	0,509	0,49200	-0,21210	0,04370	0,1220
H4'B	1	0,509	0,57760	-0,40700	0,06750	0,1220
C5'	1	0,509	0,6498(9)	-0,097(4)	0,0606(8)	
H5'A	1	0,509	0,71590	-0,18670	0,05810	0,1020
H5'B	1	0,509	0,63160	-0,03280	0,00030	0,1020
C6'	1	0,491	0,6718(8)	0,067(2)	0,1173(7)	
H6'A	1	0,509	0,61450	0,17990	0,10700	0,0950
H6'B	1	0,509	0,74000	0,13650	0,10350	0,0950
S1	1		0,74862(6)	0,03089(18)	0,39219(6)	
S2	1		0,86582(8)	0,24265(18)	0,24403(7)	
Na1	1		0,57808(11)	-0,2421(2)	0,48574(11)	
O2	1		0,5515(2)	-0,5921(5)	0,4095(2)	
O1	1		0,4126(2)	-0,0833(5)	0,4143(2)	
C1	1		0,7695(3)	0,0594(7)	0,2784(3)	
H1O	1		0,514(4)	-0,607(9)	0,370(3)	0,0670
H3O	1		0,398(4)	-0,044(10)	0,372(3)	0,0670
H2O	1		0,603(4)	-0,700(9)	0,404(3)	0,0670
H6O	1		0,361(4)	-0,183(9)	0,411(3)	0,0670

Tabela 2. Parâmetros de deslocamento anisotrópico, em Å²

Átomo	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
N1	0,05000	0,048(4)	0,040(3)	-0,005(3)	0,006(3)	-0,005(3)
C3	0,05000	0,084(7)	0,097(7)	-0,020(5)	0,010(4)	-0,008(6)
C4	0,05000	0,112(11)	0,078(7)	-0,033(7)	0,005(6)	-0,030(7)
C5	0,05000	0,119(11)	0,103(10)	-0,041(9)	0,032(7)	-0,021(8)
C6	0,05000	0,075(6)	0,046(4)	-0,018(4)	0,009(3)	-0,014(4)
N1'	0,05000	0,079(5)	0,056(4)	-0,014(4)	0,002(3)	0,004(4)
C2'	0,05000	0,104(9)	0,082(6)	-0,031(5)	0,021(4)	-0,022(6)
C3'	0,05000	0,072(7)	0,095(7)	-0,019(4)	-0,005(5)	0,009(5)
C4'	0,05000	0,142(14)	0,105(10)	-0,032(8)	-0,031(7)	0,044(9)
C5'	0,05000	0,152(13)	0,051(5)	-0,050(9)	-0,009(5)	0,019(7)
C6'	0,05000	0,103(9)	0,084(7)	-0,011(5)	-0,003(4)	0,000(6)
S1	0,0419(5)	0,0556(7)	0,0477(6)	0,0003(4)	0,0057(4)	-0,0030(4)
S2	0,0590(6)	0,0587(8)	0,0564(6)	-0,0124(4)	0,0091(5)	-0,0007(4)
Na1	0,0464(8)	0,045(1)	0,0613(9)	0,0002(6)	0,0053(6)	-0,0007(6)
O2	0,0532(15)	0,0506(18)	0,0582(17)	0,0059(13)	0,0050(12)	-0,0030(14)
O1	0,0536(15)	0,0489(18)	0,0603(17)	-0,0031(12)	-0,0042(13)	0,0055(14)
C1	0,059(2)	0,057(3)	0,051(2)	-0,0099(18)	0,0027(16)	-0,0051(18)

Tabela 3. Informações geométricas

Átomos 1,2	d 1,2 [Å]	Átomos 1,2	d 1,2 [Å]
N1—C1	1,376(7)	C4'—C5'	1,492(17)
N1—C6	1,452(9)	C4'—H4'A	0,9700
N1—C2	1,463(10)	C4'—H4'B	0,9700
C2—C3	1,134(12)	C5'—C6'	1,29(2)
C2—H2A	0,9700	C5'—H5'A	0,9700
C2—H2B	0,9700	C5'—H5'B	0,9700
C3—C4	1,545(18)	C6'—H6'A	0,9700
C3—H3A	0,9700	C6'—H6'B	0,9700
C3—H3B	0,9700	S1—C1	1,723(4)
C4—C5	1,570(18)	S1—Na1 ⁱ	2,9638(19)
C4—H4A	0,9700	S1—Na1	3,066(2)
C4—H4B	0,9700	S2—C1	1,712(4)
C5—C6	1,134(18)	Na1—O2	2,360(4)
C5—H5A	0,9700	Na1—O1	2,382(3)
C5—H5B	0,9700	Na1—O1 ⁱⁱ	2,415(4)
C6—H6A	0,9700	Na1—O2 ⁱⁱⁱ	2,513(3)
C6—H6B	0,9700	Na1—S1 ^{iv}	2,9638(19)
N1'—C1	1,393(7)	Na1—Na1 ⁱⁱ	3,488(3)
N1'—C6'	1,461(12)	Na1—Na1 ⁱⁱⁱ	3,644(4)
N1'—C2'	1,505(11)	O2—Na1 ⁱⁱⁱ	2,513(3)
C2'—C3'	1,007(12)	O2—H1O	0,71(5)
C2'—H2'A	0,9700	O2—H2O	0,91(5)
C2'—H2'B	0,9700	O1—Na1 ⁱⁱ	2,415(4)
C3'—C4'	1,464(19)	O1—H3O	0,67(5)
C3'—H3'A	0,9700	O1—H6O	0,87(5)
C3'—H3'B	0,9700		

(i) 1,5-x, 0,5+y, 1-z; (ii) 1-x, -y, 1-z; (iii) 1-x, -1-y, 1-z; (iv) 1,5-x, -0,5+y, 1-z,

Tabela 4. Ângulos interatômicos

Átomos 1,2,3	Ângulo 1,2,3 [°]	Átomos 1,2,3	Ângulo 1,2,3 [°]
C1—N1—C6	124,7(6)	C4'—C5'—H5'B	108,200
C1—N1—C2	122,7(6)	H5'A—C5'—H5'B	107,400
C6—N1—C2	111,3(6)	C5'—C6'—N1'	116,1(11)
C3—C2—N1	118,5(9)	C5'—C6'—H6'A	108,300
C3—C2—H2A	107,700	N1'—C6'—H6'A	108,300
N1—C2—H2A	107,700	C5'—C6'—H6'B	108,200
C3—C2—H2B	107,700	N1'—C6'—H6'B	108,300
N1—C2—H2B	107,700	H6'A—C6'—H6'B	107,400
H2A—C2—H2B	107,100	C1—S1—Na1 ⁱ	112,22(14)
C2—C3—C4	124,9(11)	C1—S1—Na1	131,09(14)
C2—C3—H3A	106,100	Na1 ⁱ —S1—Na1	116,46(4)
C4—C3—H3A	106,100	O2—Na1—O1	93,63(12)
C2—C3—H3B	106,100	O2—Na1—O1 ⁱⁱ	169,32(12)
C4—C3—H3B	106,100	O1—Na1—O1 ⁱⁱ	86,73(11)
H3A—C3—H3B	106,300	O2—Na1—O2 ⁱⁱⁱ	83,27(11)
C3—C4—C5	111,(1)	O1—Na1—O2 ⁱⁱⁱ	82,14(12)
C3—C4—H4A	109,400	O1 ⁱⁱ —Na1—O2 ⁱⁱⁱ	86,21(12)
C5—C4—H4A	109,400	O2—Na1—S1 ^{iv}	87,05(10)
C3—C4—H4B	109,400	O1—Na1—S1 ^{iv}	166,78(10)
C5—C4—H4B	109,400	O1 ⁱⁱ —Na1—S1 ^{iv}	90,19(9)
H4A—C4—H4B	108,000	O2 ⁱⁱⁱ —Na1—S1 ^{iv}	84,84(9)
C6—C5—C4	109,2(16)	O2—Na1—S1	108,47(9)
C6—C5—H5A	109,800	O1—Na1—S1	100,5(1)
C4—C5—H5A	109,800	O1 ⁱⁱ —Na1—S1	81,91(9)
C6—C5—H5B	109,800	O2 ⁱⁱⁱ —Na1—S1	167,63(9)
C4—C5—H5B	109,800	S1 ^{iv} —Na1—S1	91,76(5)
H5A—C5—H5B	108,300	O2—Na1—Na1 ⁱⁱ	136,36(11)
C5—C6—N1	125,1(9)	O1—Na1—Na1 ⁱⁱ	43,73(8)
C5—C6—H6A	106,100	O1 ⁱⁱ —Na1—Na1 ⁱⁱ	42,99(8)
N1—C6—H6A	106,100	O2 ⁱⁱⁱ —Na1—Na1 ⁱⁱ	82,0(1)
C5—C6—H6B	106,100	S1 ^{iv} —Na1—Na1 ⁱⁱ	131,85(8)
N1—C6—H6B	106,100	S1—Na1—Na1 ⁱⁱ	91,55(7)
H6A—C6—H6B	106,300	O2—Na1—Na1 ⁱⁱⁱ	43,24(8)
C1—N1'—C6'	126,4(6)	O1—Na1—Na1 ⁱⁱⁱ	86,94(10)
C1—N1'—C2'	124,7(7)	O1 ⁱⁱ —Na1—Na1 ⁱⁱⁱ	126,21(11)
C6'—N1'—C2'	108,1(7)	O2 ⁱⁱⁱ —Na1—Na1 ⁱⁱⁱ	40,03(8)
C3'—C2'—N1'	122,8(11)	S1 ^{iv} —Na1—Na1 ⁱⁱⁱ	84,53(7)
C3'—C2'—H2'A	106,600	S1—Na1—Na1 ⁱⁱⁱ	151,52(7)
N1'—C2'—H2'A	106,600	Na1 ⁱⁱ —Na1—Na1 ⁱⁱⁱ	111,88(9)
C3'—C2'—H2'B	106,600	Na1—O2—Na1 ⁱⁱⁱ	96,73(11)
N1'—C2'—H2'B	106,600	Na1—O2—H1O	123,(5)
H2'A—C2'—H2'B	106,600	Na1 ⁱⁱⁱ —O2—H1O	94,(4)
C2'—C3'—C4'	130,2(10)	Na1—O2—H2O	126,(3)
C2'—C3'—H3'A	104,700	Na1 ⁱⁱⁱ —O2—H2O	106,(3)
C4'—C3'—H3'A	104,700	H1O—O2—H2O	104,(5)
C2'—C3'—H3'B	104,700	Na1—O1—Na1 ⁱⁱ	93,27(11)
C4'—C3'—H3'B	104,700	Na1—O1—H3O	133,(5)
H3'A—C3'—H3'B	105,700	Na1 ⁱⁱ —O1—H3O	106,(5)
C3'—C4'—C5'	107,9(12)	Na1—O1—H6O	110,(3)
C3'—C4'—H4'A	110,100	Na1 ⁱⁱ —O1—H6O	125,(3)
C5'—C4'—H4'A	110,100	H3O—O1—H6O	93,(5)
C3'—C4'—H4'B	110,100	N1—C1—N1'	40,3(4)
C5'—C4'—H4'B	110,100	N1—C1—S2	116,7(4)
H4'A—C4'—H4'B	108,400	N1'—C1—S2	116,7(4)
C6'—C5'—C4'	116,3(13)	N1—C1—S1	118,9(4)

C6'—C5'—H5'A	108,200	N1'—C1—S1	117,3(4)
C4'—C5'—H5'A	108,200	S2—C1—S1	121,2(2)
C6'—C5'—H5'B	108,200		
(i) 1,5-x, 0,5+y, 1-z; (ii) 1-x, -y, 1-z; (iii) 1-x, -1-y, 1-z; (iv) 1,5-x, -0,5+y, 1-z,			

Tabela 5. Ângulos de torção interatômicos

Átomos 1,2,3,4	Ang. torção 1,2,3,4 [°]	Átomos 1,2,3,4	Ang. torção 1,2,3,4 [°]
C1-N1-C2-C3	161,9(10)	O1-Na1-O2-Na1 ⁱⁱⁱ	-81,63(12)
C6-N1-C2-C3	-5,7(13)	O1-Na1-O2-Na1 ⁱⁱⁱ	10,0(7)
N1-C2-C3-C4	-19,3(17)	O2-Na1-O2-Na1 ⁱⁱⁱ	0,000
C2-C3-C4-C5	15,2(19)	S1-Na1-O2-Na1 ⁱⁱⁱ	85,15(9)
C3-C4-C5-C6	19,5(18)	S1-Na1-O2-Na1 ⁱⁱⁱ	176,02(9)
C4-C5-C6-N1	-51,(2)	Na1-Na1-O2-Na1 ⁱⁱⁱ	-70,92(16)
C1-N1-C6-C5	-118,8(17)	O2-Na1-O1-Na1 ⁱⁱ	169,30(12)
C2-N1-C6-C5	48,5(18)	O1-Na1-O1-Na1 ⁱⁱ	0,000
C1-N1'-C2'-C3'	-162,0(13)	O2-Na1-O1-Na1 ⁱⁱ	86,62(12)
C6'-N1'-C2'-C3'	7,7(18)	S1-Na1-O1-Na1 ⁱⁱ	76,8(5)
N1'-C2'-C3'-C4'	21,(3)	S1-Na1-O1-Na1 ⁱⁱ	-81,14(10)
C2'-C3'-C4'-C5'	-16,(2)	Na1-Na1-O1-Na1 ⁱⁱ	126,56(11)
C3'-C4'-C5'-C6'	-20,4(18)	C6-N1-C1-N1'	88,8(9)
C4'-C5'-C6'-N1'	47,4(16)	C2-N1-C1-N1'	-77,1(8)
C1-N1'-C6'-C5'	127,9(11)	C6-N1-C1-S2	-11,8(10)
C2'-N1'-C6'-C5'	-41,5(13)	C2-N1-C1-S2	-177,6(6)
C1-S1-Na1-O2	38,9(2)	C6-N1-C1-S1	-172,2(6)
Na1-S1-Na1-O2	-135,04(10)	C2-N1-C1-S1	22,0(9)
C1-S1-Na1-O1	-58,6(2)	C6'-N1'-C1-N1	-91,8(11)
Na1-S1-Na1-O1	127,50(9)	C2'-N1'-C1-N1	76,(1)
C1-S1-Na1-O1 ⁱⁱ	-143,7(2)	C6'-N1'-C1-S2	8,9(12)
Na1-S1-Na1-O1 ⁱⁱ	42,38(9)	C2'-N1'-C1-S2	176,7(7)
C1-S1-Na1-O2 ⁱⁱⁱ	-159,9(4)	C6'-N1'-C1-S1	164,7(8)
Na1-S1-Na1-O2 ⁱⁱⁱ	26,2(4)	C2'-N1'-C1-S1	-27,5(11)
C1-S1-Na1-S1 ^{iv}	126,3(2)	Na1-S1-C1-N1	148,5(4)
Na1-S1-Na1-S1 ^{iv}	-47,56(8)	Na1-S1-C1-N1	-25,6(5)
C1-S1-Na1-Na1 ⁱⁱ	-101,7(2)	Na1-S1-C1-N1'	-165,6(5)
Na1-S1-Na1-Na1 ⁱⁱ	84,40(7)	Na1-S1-C1-N1'	20,3(6)
C1-S1-Na1-Na1 ⁱⁱⁱ	44,6(3)	Na1-S1-C1-S2	-11,0(3)
Na1-S1-Na1-Na1 ⁱⁱⁱ	-129,32(15)	Na1-S1-C1-S2	174,87(15)

(i) 1,5-x, 0,5+y, 1-z; (ii) 1-x, -y, 1-z; (iii) 1-x, -1-y, 1-z; (iv) 1,5-x, -0,5+y, 1-z,

ANEXO 5 – PIRROLIDINODITIOCARBAMATO DE SÓDIO

Tabela 1. Parâmetros atômicos

Átomo	Sítio	F.O.	x/a	y/b	z/c	U [Å ²]
C10	1	0,32	0,078(4)	0,329(13)	0,121(3)	
H10A	1	0,32	-0,00160	0,31610	0,10120	0,0970
H10B	1	0,32	0,09530	0,49280	0,12700	0,0970
C10'	1	0,68	0,032(2)	0,291(6)	0,1307(15)	
H10C	1	0,68	0,00500	0,44810	0,13160	0,0880
H10D	1	0,68	-0,03000	0,18530	0,11470	0,0880
S1	1		0,24026(17)	-0,0379(3)	0,38654(14)	
S2	1		0,3437(2)	-0,2521(4)	0,22495(15)	
Na	1		0,0783(3)	0,2401(5)	0,4810(2)	
O4	1		0,0403(5)	0,5991(9)	0,4014(4)	
N5	1		0,1864(5)	0,0624(12)	0,2009(4)	
O6	1		-0,0961(4)	0,0844(8)	0,4079(4)	
C7	1		0,2514(6)	-0,0684(13)	0,2657(5)	
C8	1		0,1913(8)	0,0639(17)	0,0974(5)	
H8A	1		0,16260	-0,07940	0,06730	0,0630
H8B	1		0,26710	0,08750	0,08480	0,0630
C9	1		0,1033(8)	0,2269(18)	0,2240(6)	
H9A	1		0,13410	0,34010	0,27180	0,0650
H9B	1		0,03870	0,15220	0,24400	0,0650
C11	1		0,1182(12)	0,264(2)	0,0623(8)	
H11A	1		0,16260	0,38480	0,03870	0,1070
H11B	1		0,06180	0,21460	0,00950	0,1070

Tabela 2. Parâmetros de deslocamento anisotrópico, em Å²

Átomo	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
C10	0,03000	0,15(5)	0,06(2)	0,08(3)	0,02(2)	0,06(3)
C10'	0,03000	0,127(19)	0,065(11)	0,047(13)	0,020(9)	0,028(11)
S1	0,0366(11)	0,0257(9)	0,0304(9)	0,0005(9)	0,0073(7)	0,0016(8)
S2	0,0580(15)	0,0426(13)	0,035(1)	0,0204(12)	0,0089(10)	-0,0003(10)
Na	0,0422(19)	0,0182(14)	0,0432(18)	-0,0007(14)	0,0059(14)	-0,0014(14)
O4	0,042(3)	0,024(3)	0,048(3)	-0,003(3)	0,008(3)	-0,002(2)
N5	0,042(4)	0,039(4)	0,030(3)	0,014(3)	0,008(3)	0,000(3)
O6	0,045(3)	0,019(3)	0,041(3)	0,000(2)	0,000(2)	-0,002(2)
C7	0,033(4)	0,027(4)	0,029(4)	-0,002(3)	0,005(3)	0,006(3)
C8	0,076(7)	0,055(6)	0,025(4)	0,025(5)	0,008(4)	0,006(4)
C9	0,055(6)	0,068(7)	0,038(4)	0,026(5)	0,006(4)	-0,001(5)
C11	0,119(11)	0,105(10)	0,047(6)	0,065(9)	0,020(7)	0,026(7)

Tabela 3. Informações geométricas

Átomos 1,2	d 1,2 [Å]	Átomos 1,2	d 1,2 [Å]
C10—C11	1,08(5)	Na—S1 ^{iv}	2,947(4)
C10—C9	1,54(4)	Na—Na ⁱⁱ	3,447(6)
C10—H10A	0,9700	Na—Na ⁱⁱⁱ	3,634(6)
C10—H10B	0,9700	O4—Na ⁱⁱⁱ	2,517(6)
C10'—C9	1,50(2)	N5—C7	1,342(9)
C10'—C11	1,52(2)	N5—C9	1,455(10)
C10'—H10C	0,9700	N5—C8	1,459(9)
C10'—H10D	0,9700	O6—Na ⁱⁱ	2,425(6)
S1—C7	1,725(7)	C8—C11	1,492(14)
S1—Na ⁱ	2,947(4)	C8—H8A	0,9700
S1—Na	2,991(4)	C8—H8B	0,9700
S2—C7	1,700(8)	C9—H9A	0,9700
Na—O4	2,368(6)	C9—H9B	0,9700
Na—O6	2,381(6)	C11—H11A	0,9700
Na—O6 ⁱⁱ	2,425(6)	C11—H11B	0,9700
Na—O4 ⁱⁱⁱ	2,517(6)		

(i) 0,5-x, -0,5+y, 1-z; (ii) -x, -y, 1-z; (iii) -x, 1-y, 1-z; (iv) 0,5-x, 0,5+y, 1-z,

Tabela 4. Ângulos interatômicos

Átomos 1,2,3	Ângulo 1,2,3 [°]	Átomos 1,2,3	Ângulo 1,2,3 [°]
C11—C10—C9	122,(4)	O4 ⁱⁱⁱ —Na—Na ⁱⁱⁱ	40,38(13)
C11—C10—H10A	106,800	S1 ^{iv} —Na—Na ⁱⁱⁱ	84,50(11)
C9—C10—H10A	106,800	S1—Na—Na ⁱⁱⁱ	154,08(15)
C11—C10—H10B	106,800	Na ⁱⁱ —Na—Na ⁱⁱⁱ	109,40(17)
C9—C10—H10B	106,800	Na—O4—Na ⁱⁱⁱ	96,1(2)
H10A—C10—H10B	106,700	C7—N5—C9	125,0(6)
C9—C10'—C11	99,7(14)	C7—N5—C8	124,6(7)
C9—C10'—H10C	111,800	C9—N5—C8	110,4(6)
C11—C10'—H10C	111,800	Na—O6—Na ⁱⁱ	91,6(2)
C9—C10'—H10D	111,800	N5—C7—S2	118,3(5)
C11—C10'—H10D	111,800	N5—C7—S1	118,7(6)
H10C—C10'—H10D	109,600	S2—C7—S1	123,0(4)
C7—S1—Na ⁱ	114,3(3)	N5—C8—C11	102,8(7)
C7—S1—Na	129,8(3)	N5—C8—H8A	111,200
Na ⁱ —S1—Na	115,58(9)	C11—C8—H8A	111,200
O4—Na—O6	91,8(2)	N5—C8—H8B	111,200
O4—Na—O6 ⁱⁱ	166,4(2)	C11—C8—H8B	111,200
O6—Na—O6 ⁱⁱ	88,4(2)	H8A—C8—H8B	109,100
O4—Na—O4 ⁱⁱⁱ	83,9(2)	N5—C9—C10'	107,0(12)
O6—Na—O4 ⁱⁱⁱ	82,2(2)	N5—C9—C10	95,1(18)
O6 ⁱⁱ —Na—O4 ⁱⁱⁱ	82,6(2)	C10'—C9—C10	24,(2)
O4—Na—S1 ^{iv}	89,34(17)	N5—C9—H9A	112,700
O6—Na—S1 ^{iv}	164,67(19)	C10'—C9—H9A	123,200
O6 ⁱⁱ —Na—S1 ^{iv}	86,99(16)	C10—C9—H9A	112,700
O4 ⁱⁱⁱ —Na—S1 ^{iv}	82,68(16)	N5—C9—H9B	112,700
O4—Na—S1	110,91(18)	C10'—C9—H9B	88,900
O6—Na—S1	101,78(17)	C10—C9—H9B	112,700
O6 ⁱⁱ —Na—S1	82,35(16)	H9A—C9—H9B	110,200
O4 ⁱⁱⁱ —Na—S1	164,30(18)	C10—C11—C8	109,(2)
S1 ^{iv} —Na—S1	92,07(10)	C10—C11—C10'	20,(4)
O4—Na—Na ⁱⁱ	134,9(2)	C8—C11—C10'	107,4(13)
O6—Na—Na ⁱⁱ	44,69(14)	C10—C11—H11A	109,900
O6 ⁱⁱ —Na—Na ⁱⁱ	43,67(14)	C8—C11—H11A	109,900
O4 ⁱⁱⁱ —Na—Na ⁱⁱ	79,41(17)	C10'—C11—H11A	127,200
S1 ^{iv} —Na—Na ⁱⁱ	128,99(15)	C10—C11—H11B	109,900
S1—Na—Na ⁱⁱ	92,71(13)	C8—C11—H11B	109,900
O4—Na—Na ⁱⁱⁱ	43,53(15)	C10'—C11—H11B	92,300
O6—Na—Na ⁱⁱⁱ	85,80(17)	H11A—C11—H11B	108,300
O6 ⁱⁱ —Na—Na ⁱⁱⁱ	122,96(19)		

(i) 0,5-x, -0,5+y, 1-z; (ii) -x, -y, 1-z; (iii) -x, 1-y, 1-z; (iv) 0,5-x, 0,5+y, 1-z,

Tabela 5. Ângulos de torção interatômicos

Átomos 1,2,3,4	Ang. torção 1,2,3,4 [°]	Átomos 1,2,3,4	Ang. torção 1,2,3,4 [°]
C7-S1-Na-O4	-38,4(4)	Na-Na-O6-Na ⁱⁱ	-123,22(19)
Na-S1-Na-O4	135,17(19)	C9-N5-C7-S2	179,8(7)
C7-S1-Na-O6	58,1(4)	C8-N5-C7-S2	-2,0(11)
Na-S1-Na-O6	-128,30(16)	C9-N5-C7-S1	-1,7(11)
C7-S1-Na-O6 ⁱⁱ	144,8(4)	C8-N5-C7-S1	176,5(7)
Na-S1-Na-O6 ⁱⁱ	-41,59(17)	Na-S1-C7-N5	-167,2(5)
C7-S1-Na-O4 ⁱⁱⁱ	161,6(7)	Na-S1-C7-N5	6,4(8)
Na-S1-Na-O4 ⁱⁱⁱ	-24,9(7)	Na-S1-C7-S2	11,2(6)
C7-S1-Na-S1 ^{iv}	-128,5(3)	Na-S1-C7-S2	-175,1(3)
Na-S1-Na-S1 ^{iv}	45,09(15)	C7-N5-C8-C11	-170,5(9)
C7-S1-Na-Na ⁱⁱ	102,3(4)	C9-N5-C8-C11	8,0(12)
Na-S1-Na-Na ⁱⁱ	-84,11(13)	C7-N5-C9-C10'	-166,7(15)
C7-S1-Na-Na ⁱⁱⁱ	-46,8(5)	C8-N5-C9-C10'	14,9(17)
Na-S1-Na-Na ⁱⁱⁱ	126,8(3)	C7-N5-C9-C10	172,(3)
O6-Na-O4-Na ⁱⁱⁱ	82,0(2)	C8-N5-C9-C10	-6,(3)
O6-Na-O4-Na ⁱⁱⁱ	-8,4(10)	C11-C10'-C9-N5	-30,(2)
O4-Na-O4-Na ⁱⁱⁱ	0,000	C11-C10'-C9-C10	32,(7)
S1-Na-O4-Na ⁱⁱⁱ	-82,71(16)	C11-C10-C9-N5	2,(7)
S1-Na-O4-Na ⁱⁱⁱ	-174,67(18)	C11-C10-C9-C10'	-119,(14)
Na-Na-O4-Na ⁱⁱⁱ	68,5(3)	C9-C10-C11-C8	3,(8)
O4-Na-O6-Na ⁱⁱ	-166,4(2)	C9-C10-C11-C10'	91,(12)
O6-Na-O6-Na ⁱⁱ	0,000	N5-C8-C11-C10	-6,(5)
O4-Na-O6-Na ⁱⁱ	-82,8(2)	N5-C8-C11-C10'	-27,8(16)
S1-Na-O6-Na ⁱⁱ	-72,3(7)	C9-C10'-C11-C10	-62,(7)
S1-Na-O6-Na ⁱⁱ	81,83(17)	C9-C10'-C11-C8	36,(2)

(i) 0,5-x, -0,5+y, 1-z; (ii) -x, -y, 1-z; (iii) -x, 1-y, 1-z; (iv) 0,5-x, 0,5+y, 1-z,

ANEXO 6 – PIPERIDINODITIOCARBAMATO DE AMÔNIO

Átomo	Sítio	F.O.	x/a	y/b	z/c	U [Å ²]
S1	1		0,77666(5)	0,04141(4)	0,55813(3)	
S2	1		0,83657(6)	-0,11212(5)	0,78409(4)	
N2	1		0,8144(3)	0,17995(18)	0,76181(14)	
C1	1		0,80997(19)	0,05002(17)	0,70767(14)	
C2A	1	0,584	0,7452(6)	0,3162(4)	0,6942(3)	
C3A	1	0,584	0,8316(9)	0,4502(5)	0,7551(5)	
C4A	1	0,584	0,7868(18)	0,4519(18)	0,8807(15)	
C5A	1	0,584	0,8614(7)	0,3215(5)	0,9445(4)	
C6A	1	0,584	0,7972(9)	0,1813(7)	0,8853(5)	
C6B	1	0,416	0,8811(14)	0,1978(9)	0,8936(6)	
C3B	1	0,416	0,753(1)	0,4409(9)	0,7391(7)	
C4B	1	0,416	0,816(3)	0,472(3)	0,866(2)	
C2B	1	0,416	0,8552(8)	0,3244(5)	0,7066(4)	
C5B	1	0,416	0,7715(14)	0,3116(13)	0,9232(7)	
N1	1		0,47677(19)	0,24531(19)	0,40932(17)	
H2A2	1	0,584	0,75640	0,31040	0,61520	0,0660
H3A1	1	0,584	0,79720	0,54060	0,71210	0,0750
H2A1	1	0,584	0,63550	0,32370	0,69170	0,0660
H6A1	1	0,584	0,68830	0,17260	0,88500	0,0800
H6A2	1	0,584	0,85200	0,09700	0,92730	0,0800
H3A2	1	0,584	0,94280	0,43950	0,76510	0,0750
H4A1	1	0,584	0,82450	0,54210	0,92290	0,0920
H4A2	1	0,584	0,67500	0,44680	0,86980	0,0920
H5A1	1	0,584	0,84560	0,32270	1,02230	0,0750
H5A2	1	0,584	0,97240	0,32560	0,95090	0,0750
H2B1	1	0,416	0,96390	0,34930	0,73690	0,0610
H2B2	1	0,416	0,83420	0,31450	0,62300	0,0610
H3B1	1	0,416	0,75430	0,53050	0,69410	0,0740
H3B2	1	0,416	0,64680	0,40540	0,72460	0,0740
H4B1	1	0,416	0,76550	0,55630	0,89120	0,0950
H4B2	1	0,416	0,92780	0,48860	0,88470	0,0950
H5B1	1	0,416	0,78720	0,32050	1,00650	0,1150
H5B2	1	0,416	0,66410	0,28440	0,88930	0,1150
H6B1	1	0,416	0,87760	0,10500	0,93420	0,0870
H6B2	1	0,416	0,98710	0,23420	0,91150	0,0870
H1	1		0,522(3)	0,290(3)	0,372(2)	0,068(8)
H2	1		0,542(3)	0,184(3)	0,4556(19)	0,055(6)
H3	1		0,448(3)	0,308(3)	0,463(2)	0,081(8)
H4	1		0,393(4)	0,201(3)	0,365(3)	0,090(9)

Tabela 2. Parâmetros de deslocamento anisotrópico, em Å²

Átomo	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
S1	0,0487(2)	0,0370(2)	0,0367(2)	0,0034(2)	0,0126(2)	0,0006(1)
S2	0,0722(3)	0,0415(2)	0,0449(2)	-0,0032(2)	0,0132(2)	0,0091(2)
N2	0,1274(16)	0,0387(8)	0,0397(7)	0,0076(9)	0,0302(9)	-0,0007(6)
C1	0,0447(8)	0,0371(7)	0,0379(7)	-0,0001(6)	0,0150(6)	0,0017(6)
C2A	0,071(3)	0,0412(16)	0,0505(17)	0,0079(16)	0,0113(16)	-0,0034(12)
C3A	0,077(3)	0,0394(17)	0,068(3)	-0,001(2)	0,012(3)	-0,0056(16)
C4A	0,105(6)	0,067(8)	0,063(5)	0,019(6)	0,030(4)	-0,021(4)
C5A	0,071(3)	0,072(3)	0,0455(18)	0,000(2)	0,014(2)	-0,0168(17)
C6A	0,101(4)	0,066(3)	0,0404(19)	-0,004(3)	0,032(3)	-0,0098(17)
C6B	0,122(7)	0,059(3)	0,039(3)	-0,011(5)	0,024(4)	0,000(2)
C3B	0,058(4)	0,059(3)	0,067(4)	0,016(3)	0,014(3)	-0,011(3)
C4B	0,130(11)	0,050(4)	0,067(7)	-0,008(6)	0,043(6)	-0,017(4)
C2B	0,070(4)	0,0338(19)	0,052(2)	0,007(2)	0,022(2)	0,0016(16)
C5B	0,097(6)	0,144(9)	0,058(4)	-0,023(6)	0,040(4)	-0,038(5)
N1	0,0396(8)	0,0394(7)	0,0623(9)	-0,0031(6)	0,0141(7)	0,0027(7)

Tabela 3. Informações geométricas

Átomos 1,2	d 1,2 [Å]	Átomos 1,2	d 1,2 [Å]
S1—C1	1,7319(17)	C2A—H2A2	0,9700
S2—C1	1,7050(16)	C2B—H2B1	0,9700
N2—C1	1,331(2)	C2B—H2B2	0,9700
N2—C2A	1,512(4)	C3A—H3A1	0,9700
N2—C6A	1,515(6)	C3A—H3A2	0,9700
N2—C2B	1,540(5)	C3B—H3B1	0,9700
N2—C6B	1,542(7)	C3B—H3B2	0,9700
N1—H4	0,89(3)	C4A—H4A1	0,9700
N1—H3	0,93(3)	C4A—H4A2	0,9700
N1—H1	0,78(3)	C4B—H4B2	0,9700
N1—H2	0,89(3)	C4B—H4B1	0,9700
C2A—C3A	1,515(7)	C5A—H5A1	0,9700
C2B—C3B	1,499(10)	C5A—H5A2	0,9700
C3A—C4A	1,639(18)	C5B—H5B1	0,9700
C3B—C4B	1,50(2)	C5B—H5B2	0,9700
C4A—C5A	1,465(17)	C6A—H6A2	0,9700
C4B—C5B	1,69(3)	C6A—H6A1	0,9700
C5A—C6A	1,489(8)	C6B—H6B1	0,9700
C5B—C6B	1,514(16)	C6B—H6B2	0,9700
C2A—H2A1	0,9700		

Tabela 4. Ângulos interatômicos

Átomos 1,2,3	Ângulo 1,2,3 [°]	Átomos 1,2,3	Ângulo 1,2,3 [°]
C1-N2-C2A	119,73(19)	C4A-C3A-H3A2	111,000
C1-N2-C6A	118,6(3)	C2A-C3A-H3A1	111,000
C1-N2-C2B	121,2(2)	C4B-C3B-H3B2	110,000
C1-N2-C6B	122,8(3)	C2B-C3B-H3B1	110,000
C2A-N2-C6A	112,6(3)	C2B-C3B-H3B2	110,000
C2B-N2-C6B	105,9(4)	C4B-C3B-H3B1	110,000
H1-N1-H2	109,(3)	H3B1-C3B-H3B2	109,000
H1-N1-H3	110,(3)	C3A-C4A-H4A1	110,000
H1-N1-H4	111,(3)	C3A-C4A-H4A2	110,000
H2-N1-H3	102,(2)	C5A-C4A-H4A2	110,000
H2-N1-H4	114,(3)	H4A1-C4A-H4A2	109,000
H3-N1-H4	110,(3)	C5A-C4A-H4A1	110,000
S2-C1-N2	120,70(13)	C5B-C4B-H4B1	112,000
S1-C1-S2	118,40(9)	H4B1-C4B-H4B2	110,000
S1-C1-N2	120,91(13)	C3B-C4B-H4B2	111,000
N2-C2A-C3A	107,5(3)	C5B-C4B-H4B2	112,000
N2-C2B-C3B	105,0(5)	C3B-C4B-H4B1	112,000
C2A-C3A-C4A	103,6(7)	C6A-C5A-H5A2	109,000
C2B-C3B-C4B	106,9(12)	C4A-C5A-H5A1	109,000
C3A-C4A-C5A	106,5(10)	C4A-C5A-H5A2	109,000
C3B-C4B-C5B	100,4(15)	C6A-C5A-H5A1	109,000
C4A-C5A-C6A	111,3(8)	H5A1-C5A-H5A2	108,000
C4B-C5B-C6B	104,9(12)	C4B-C5B-H5B2	111,000
N2-C6A-C5A	110,3(5)	C6B-C5B-H5B1	111,000
N2-C6B-C5B	101,5(7)	C4B-C5B-H5B1	111,000
C3A-C2A-H2A2	110,000	H5B1-C5B-H5B2	109,000
N2-C2A-H2A1	110,000	C6B-C5B-H5B2	111,000
N2-C2A-H2A2	110,000	N2-C6A-H6A2	110,000
C3A-C2A-H2A1	110,000	C5A-C6A-H6A1	110,000
H2A1-C2A-H2A2	108,000	H6A1-C6A-H6A2	108,000
N2-C2B-H2B1	111,000	C5A-C6A-H6A2	110,000
N2-C2B-H2B2	111,000	N2-C6A-H6A1	110,000
C3B-C2B-H2B2	111,000	H6B1-C6B-H6B2	109,000
H2B1-C2B-H2B2	109,000	N2-C6B-H6B1	111,000
C3B-C2B-H2B1	111,000	N2-C6B-H6B2	112,000
C4A-C3A-H3A1	111,000	C5B-C6B-H6B1	111,000
H3A1-C3A-H3A2	109,000	C5B-C6B-H6B2	111,000
C2A-C3A-H3A2	111,000		

Tabela 5. Ângulos de torção interatômicos

Átomos 1,2,3,4	Ang. torção 1,2,3,4 [°]	Átomos 1,2,3,4	Ang. torção 1,2,3,4 [°]
C2A-N2-C1-S1	17,9(4)	C1-N2-C6A-C5A	159,2(4)
C2A-N2-C1-S2	-161,9(3)	C2A-N2-C6A-C5A	-53,7(6)
C6A-N2-C1-S1	162,6(4)	N2-C2A-C3A-C4A	-65,1(8)
C6A-N2-C1-S2	-17,3(4)	C2A-C3A-C4A-C5A	68,2(10)
C1-N2-C2A-C3A	-152,3(4)	C3A-C4A-C5A-C6A	-64,0(11)
C6A-N2-C2A-C3A	61,1(6)	C4A-C5A-C6A-N2	56,6(10)

ANEXO 7 – MORFOLINODITIOCARBAMATO DE POTÁSSIO

Tabela 1. Parâmetros atômicos

Átomo	Sítio	F.O.	x/a	y/b	z/c	U [Å ²]
K1	1		-0,28086(12)	0,24636(4)	0,48217(10)	
S1	1		-0,06276(13)	-0,16683(4)	0,69256(11)	
S2	1		0,36659(13)	-0,09854(5)	0,80129(12)	
O1	1		-0,1500(4)	0,13220(12)	0,7743(3)	
O2	1		-0,5953(4)	0,27531(17)	0,1618(4)	
H1O	1		-0,695(8)	0,305(3)	0,082(7)	0,0740
H2O	1		-0,653(8)	0,236(3)	0,145(7)	0,0740
N1	1		0,0172(4)	-0,01515(13)	0,7295(3)	
C1	1		0,1003(5)	-0,08663(16)	0,7399(4)	
C2	1		0,1460(5)	0,05524(16)	0,7583(4)	
H2A	1		0,14210	0,07690	0,64800	0,0350
H2B	1		0,29090	0,04240	0,82240	0,0350
C3	1		0,0661(5)	0,11437(18)	0,8575(4)	
H3A	1		0,08450	0,09460	0,97240	0,0400
H3B	1		0,14860	0,16140	0,86960	0,0400
C4	1		-0,2720(5)	0,06304(18)	0,7624(5)	
H4A	1		-0,41990	0,07520	0,70900	0,0420
H4B	1		-0,25250	0,04350	0,87760	0,0420
C5	1		-0,2096(5)	0,00129(17)	0,6582(4)	
H5A	1		-0,28840	-0,04570	0,65900	0,0340
H5B	1		-0,24390	0,01840	0,53940	0,0340

Tabela 2. Parâmetros de deslocamento anisotrópico, em Å²

Átomo	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
K1	0,0409(4)	0,0356(4)	0,0340(4)	-0,0006(3)	0,0130(3)	-0,0026(3)
S1	0,0383(4)	0,0206(3)	0,0365(4)	-0,0059(3)	0,0116(3)	-0,0032(3)
S2	0,0297(4)	0,0269(4)	0,0453(5)	0,0033(3)	0,0140(3)	-0,0004(3)
O1	0,0371(13)	0,0219(10)	0,0550(15)	0,0039(9)	0,0209(11)	-0,0032(10)
O2	0,0438(15)	0,0401(15)	0,0543(17)	-0,0003(12)	0,0013(13)	0,0039(14)
N1	0,0270(12)	0,0203(12)	0,0337(14)	-0,0009(9)	0,0141(10)	-0,0036(10)
C1	0,0313(14)	0,0201(13)	0,0231(14)	-0,0009(11)	0,0123(12)	-0,0031(11)
C2	0,0311(15)	0,0204(13)	0,0401(18)	-0,0044(11)	0,0166(14)	-0,0020(12)
C3	0,0357(17)	0,0276(15)	0,0384(18)	-0,0040(13)	0,0141(15)	-0,0073(13)
C4	0,0326(16)	0,0266(15)	0,051(2)	0,0003(12)	0,0220(16)	-0,0026(14)
C5	0,0266(14)	0,0253(14)	0,0348(16)	-0,0005(11)	0,0108(13)	-0,0006(12)

Tabela 3. Informações geométricas

Átomos 1,2	d 1,2 [Å]	Átomos 1,2	d 1,2 [Å]
K1—O2	2,827(3)	O1—K1 ⁱ	3,007(2)
K1—O2 ⁱ	2,966(3)	O2—K1 ⁱⁱ	2,966(3)
K1—O1	3,002(3)	O2—H1O	0,93(6)
K1—O1 ⁱⁱ	3,007(2)	O2—H2O	0,77(5)
K1—S1 ⁱⁱⁱ	3,2670(12)	N1—C1	1,346(3)
K1—S2 ⁱⁱⁱ	3,3630(12)	N1—C2	1,466(4)
K1—S2 ^{iv}	3,3705(12)	N1—C5	1,472(4)
K1—S1 ^{iv}	3,3796(12)	C2—C3	1,508(4)
K1—H2O	3,07(6)	C2—H2A	0,9700
S1—C1	1,730(3)	C2—H2B	0,9700
S1—K1 ^v	3,2670(12)	C3—H3A	0,9700
S1—K1 ^{iv}	3,3796(12)	C3—H3B	0,9700
S2—C1	1,707(3)	C4—C5	1,508(4)
S2—K1 ^v	3,3630(12)	C4—H4A	0,9700
S2—K1 ^{iv}	3,3705(12)	C4—H4B	0,9700
O1—C3	1,423(4)	C5—H5A	0,9700
O1—C4	1,434(4)	C5—H5B	0,9700

(i) x, 0,5-y, 0,5+z; (ii) x, 0,5-y, -0,5+z; (iii) -x, 0,5+y, 1,5-z; (iv) -x, -y, 1-z;
(v) -x, -0,5+y, 1,5-z,

Tabela 4. Ângulos interatômicos

Átomos 1,2,3	Ângulo 1,2,3 [°]	Átomos 1,2,3	Ângulo 1,2,3 [°]
O2—K1—O2 ⁱ	92,54(9)	S1 ^{iv} —K1—H2O	93,7(10)
O2—K1—O1	142,41(8)	K1 ⁱⁱ —K1—H2O	50,7(10)
O2 ⁱ —K1—O1	65,99(7)	K1 ⁱ —K1—H2O	129,5(10)
O2—K1—O1 ⁱⁱ	67,63(8)	C1—S1—K1 ^v	87,46(10)
O2 ⁱ —K1—O1 ⁱⁱ	139,10(8)	C1—S1—K1 ^{iv}	87,1(1)
O1—K1—O1 ⁱⁱ	147,67(9)	K1 ^v —S1—K1 ^{iv}	76,09(2)
O2—K1—S1 ⁱⁱⁱ	142,42(7)	C1—S2—K1 ^v	84,71(10)
O2 ⁱ —K1—S1 ⁱⁱⁱ	94,73(6)	C1—S2—K1 ^{iv}	87,74(10)
O1—K1—S1 ⁱⁱⁱ	72,84(5)	K1 ^v —S2—K1 ^{iv}	74,96(2)
O1 ⁱⁱ —K1—S1 ⁱⁱⁱ	83,25(5)	C3—O1—C4	108,9(2)
O2—K1—S2 ⁱⁱⁱ	98,28(7)	C3—O1—K1	120,82(19)
O2 ⁱ —K1—S2 ⁱⁱⁱ	64,32(6)	C4—O1—K1	118,7(2)
O1—K1—S2 ⁱⁱⁱ	99,10(5)	C3—O1—K1 ⁱ	108,72(17)
O1 ⁱⁱ —K1—S2 ⁱⁱⁱ	82,86(5)	C4—O1—K1 ⁱ	110,66(18)
S1 ⁱⁱⁱ —K1—S2 ⁱⁱⁱ	53,27(2)	K1—O1—K1 ⁱ	85,98(6)
O2—K1—S2 ^{iv}	65,54(7)	K1—O2—K1 ⁱⁱ	89,98(8)
O2 ⁱ —K1—S2 ^{iv}	104,86(6)	K1—O2—H1O	155,(3)
O1—K1—S2 ^{iv}	89,56(5)	K1 ⁱⁱ —O2—H1O	101,(3)
O1 ⁱⁱ —K1—S2 ^{iv}	98,84(5)	K1—O2—H2O	101,(4)
S1 ⁱⁱⁱ —K1—S2 ^{iv}	145,67(3)	K1 ⁱⁱ —O2—H2O	101,(4)
S2 ⁱⁱⁱ —K1—S2 ^{iv}	161,01(4)	H1O—O2—H2O	99,(5)
O2—K1—S1 ^{iv}	94,96(7)	C1—N1—C2	122,6(2)
O2 ⁱ —K1—S1 ^{iv}	148,72(6)	C1—N1—C5	123,9(2)
O1—K1—S1 ^{iv}	90,43(5)	C2—N1—C5	112,7(2)
O1 ⁱⁱ —K1—S1 ^{iv}	71,16(5)	N1—C1—S2	120,2(2)
S1 ⁱⁱⁱ —K1—S1 ^{iv}	97,59(3)	N1—C1—S1	120,0(2)
S2 ⁱⁱⁱ —K1—S1 ^{iv}	143,59(3)	S2—C1—S1	119,80(16)
S2 ^{iv} —K1—S1 ^{iv}	52,27(2)	N1—C2—C3	110,6(2)
O2—K1—K1 ⁱⁱ	46,38(7)	N1—C2—H2A	109,500
O2 ⁱ —K1—K1 ⁱⁱ	137,01(6)	C3—C2—H2A	109,500
O1—K1—K1 ⁱⁱ	136,18(5)	N1—C2—H2B	109,500
O1 ⁱⁱ —K1—K1 ⁱⁱ	46,96(5)	C3—C2—H2B	109,500
S1 ⁱⁱⁱ —K1—K1 ⁱⁱ	124,82(3)	H2A—C2—H2B	108,100
S2 ⁱⁱⁱ —K1—K1 ⁱⁱ	123,95(3)	O1—C3—C2	112,1(3)
S2 ^{iv} —K1—K1 ⁱⁱ	52,44(2)	O1—C3—H3A	109,200
S1 ^{iv} —K1—K1 ⁱⁱ	50,72(2)	C2—C3—H3A	109,200
O2—K1—K1 ⁱ	132,77(7)	O1—C3—H3B	109,200
O2 ⁱ —K1—K1 ⁱ	43,64(6)	C2—C3—H3B	109,200
O1—K1—K1 ⁱ	47,06(4)	H3A—C3—H3B	107,900
O1 ⁱⁱ —K1—K1 ⁱ	129,77(6)	O1—C4—C5	111,6(3)
S1 ⁱⁱⁱ —K1—K1 ⁱ	53,20(2)	O1—C4—H4A	109,300
S2 ⁱⁱⁱ —K1—K1 ⁱ	52,60(2)	C5—C4—H4A	109,300
S2 ^{iv} —K1—K1 ⁱ	131,00(3)	O1—C4—H4B	109,300
S1 ^{iv} —K1—K1 ⁱ	131,15(3)	C5—C4—H4B	109,300
K1 ⁱⁱ —K1—K1 ⁱ	176,48(4)	H4A—C4—H4B	108,000
O2—K1—H2O	14,2(10)	N1—C5—C4	110,8(3)
O2 ⁱ —K1—H2O	86,3(10)	N1—C5—H5A	109,500
O1—K1—H2O	128,5(10)	C4—C5—H5A	109,500
O1 ⁱⁱ —K1—H2O	80,4(10)	N1—C5—H5B	109,500
S1 ⁱⁱⁱ —K1—H2O	155,9(10)	C4—C5—H5B	109,500
S2 ⁱⁱⁱ —K1—H2O	106,9(10)	H5A—C5—H5B	108,100
S2 ^{iv} —K1—H2O	55,3(10)		

(i) x, 0,5-y, 0,5+z; (ii) x, 0,5-y, -0,5+z; (iii) -x, 0,5+y, 1,5-z; (iv) -x, -y, 1-z;
(v) -x, -0,5+y, 1,5-z,

Tabela 5. Ângulos de torção interatômicos

Átomos 1,2,3,4	Ang. torção 1,2,3,4 [°]	Átomos 1,2,3,4	Ang. torção 1,2,3,4 [°]
O2-K1-O1-C3	142,4(2)	S1-K1-O2-K1 ⁱⁱ	93,15(11)
O2-K1-O1-C3	-157,5(2)	S2-K1-O2-K1 ⁱⁱ	129,85(6)
O1-K1-O1-C3	-10,0(3)	S2-K1-O2-K1 ⁱⁱ	-60,55(6)
S1-K1-O1-C3	-54,12(19)	S1-K1-O2-K1 ⁱⁱ	-16,13(6)
S2-K1-O1-C3	-101,02(19)	K1-K1-O2-K1 ⁱⁱ	175,32(6)
S2-K1-O1-C3	96,0(2)	C2-N1-C1-S2	4,0(4)
S1-K1-O1-C3	43,7(2)	C5-N1-C1-S2	172,4(2)
K1-K1-O1-C3	68,6(2)	C2-N1-C1-S1	-176,4(2)
K1-K1-O1-C3	-109,4(2)	C5-N1-C1-S1	-8,0(4)
O2-K1-O1-C4	3,2(3)	K1-S2-C1-N1	141,2(2)
O2-K1-O1-C4	63,3(2)	K1-S2-C1-N1	-143,7(2)
O1-K1-O1-C4	-149,20(17)	K1-S2-C1-S1	-38,33(16)
S1-K1-O1-C4	166,7(2)	K1-S2-C1-S1	36,76(17)
S2-K1-O1-C4	119,79(19)	K1-S1-C1-N1	-140,1(2)
S2-K1-O1-C4	-43,23(19)	K1-S1-C1-N1	143,7(2)
S1-K1-O1-C4	-95,50(19)	K1-S1-C1-S2	39,52(17)
K1-K1-O1-C4	-70,5(2)	K1-S1-C1-S2	-36,67(17)
K1-K1-O1-C4	111,4(2)	C1-N1-C2-C3	-140,6(3)
O2-K1-O1-K1 ⁱ	-108,16(12)	C5-N1-C2-C3	49,8(3)
O2-K1-O1-K1 ⁱ	-48,10(7)	C4-O1-C3-C2	60,9(3)
O1-K1-O1-K1 ⁱ	99,42(14)	K1-O1-C3-C2	-81,7(3)
S1-K1-O1-K1 ⁱ	55,31(5)	K1-O1-C3-C2	-178,4(2)
S2-K1-O1-K1 ⁱ	8,41(6)	N1-C2-C3-O1	-55,8(4)
S2-K1-O1-K1 ⁱ	-154,61(5)	C3-O1-C4-C5	-60,7(4)
S1-K1-O1-K1 ⁱ	153,12(5)	K1-O1-C4-C5	82,9(3)
K1-K1-O1-K1 ⁱ	178,08(2)	K1-O1-C4-C5	179,8(2)
O2-K1-O2-K1 ⁱⁱ	-165,73(11)	C1-N1-C5-C4	140,7(3)
O1-K1-O2-K1 ⁱⁱ	-113,33(12)	C2-N1-C5-C4	-49,9(3)
O1-K1-O2-K1 ⁱⁱ	51,15(7)	O1-C4-C5-N1	55,4(4)

(i) x, 0,5-y, 0,5+z; (ii) x, 0,5-y, -0,5+z; (iii) -x, 0,5+y, 1,5-z; (iv) -x, -y, 1-z;
(v) -x, -0,5+y, 1,5-z,

ANEXO 8 – PIPERIDINODITIOCARBAMATO DE POTÁSSIO

Tabela 1. Parâmetros atômicos						
Átomo	Sítio	F.O.	x/a	y/b	z/c	U [Å ²]
N3	1	0,745	0,3187(5)	-0,0068(7)	0,2964(3)	
C2	1	0,745	0,4032(6)	-0,1638(11)	0,2786(4)	
H2A	1	0,745	0,48170	-0,11030	0,29160	0,0940
H2B	1	0,745	0,39200	-0,20040	0,21630	0,0940
C6	1	0,745	0,3333(6)	0,0530(11)	0,3902(4)	
H6A	1	0,745	0,40850	0,11830	0,40400	0,0900
H6B	1	0,745	0,27320	0,15060	0,40100	0,0900
C3	1	0,745	0,3899(7)	-0,3454(10)	0,3328(5)	
H3A	1	0,745	0,45030	-0,44320	0,32280	0,0980
H3B	1	0,745	0,31490	-0,40810	0,31450	0,0980
C4	1	0,745	0,3978(8)	-0,2956(14)	0,4294(6)	
H4A	1	0,745	0,37210	-0,41210	0,46160	0,1030
H4B	1	0,745	0,47840	-0,26780	0,45140	0,1030
N3'	1	0,255	0,2566(9)	-0,1109(19)	0,2943(7)	
C6'	1	0,255	0,2458(12)	-0,100(4)	0,3887(9)	
H6'1	1	0,255	0,21040	0,03110	0,39860	0,1060
H6'2	1	0,255	0,18890	-0,20260	0,40050	0,1060
C2'	1	0,255	0,3379(12)	-0,278(3)	0,2765(11)	
H2'1	1	0,255	0,34610	-0,28220	0,21350	0,0690
H2'2	1	0,255	0,30560	-0,40720	0,29300	0,0690
C3'	1	0,255	0,4598(14)	-0,247(3)	0,3293(14)	
H3'1	1	0,255	0,51200	-0,35500	0,31480	0,0910
H3'2	1	0,255	0,49250	-0,11790	0,31290	0,0910
C4'	1	0,255	0,4495(16)	-0,249(5)	0,4250(15)	
H4'1	1	0,255	0,51770	-0,18560	0,45670	0,1230
H4'2	1	0,255	0,44510	-0,38850	0,44550	0,1230
S1	1		0,23270(9)	-0,00200(14)	0,12527(6)	
S2	1		0,13389(10)	0,23325(15)	0,26727(7)	
K1	1		0,07487(8)	0,24783(12)	-0,02780(6)	
O1	1		0,0711(2)	-0,1284(5)	-0,10255(18)	
O2	1		0,1195(3)	0,5442(5)	0,0992(2)	
HOA	1		0,169(6)	0,665(11)	0,114(4)	0,1180
HOB	1		0,134(6)	0,469(10)	0,142(4)	0,1180
C1	1		0,2305(3)	0,0591(6)	0,2357(2)	
C5	1		0,3258(7)	-0,1182(11)	0,4459(3)	
H5A	1		0,24500	-0,16190	0,44100	0,1470
H5B	1		0,34670	-0,07470	0,50670	0,1470

Tabela 2. Parâmetros de deslocamento anisotrópico, em Å²

Átomo	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
N3	0,07000	0,069(3)	0,042(2)	0,011(2)	0,0027(19)	0,0025(19)
C2	0,07000	0,104(5)	0,062(3)	0,030(4)	0,008(3)	0,007(3)
C6	0,07000	0,093(4)	0,060(3)	0,012(3)	-0,004(2)	-0,007(3)
C3	0,07000	0,079(4)	0,096(5)	0,023(3)	0,002(4)	0,001(4)
C4	0,07000	0,099(5)	0,089(5)	0,023(5)	0,016(5)	0,034(4)
N3'	0,03000	0,064(7)	0,052(6)	0,000(5)	-0,001(4)	0,002(5)
C6'	0,03000	0,19(2)	0,048(8)	0,038(9)	0,011(5)	0,026(10)
C2'	0,03000	0,069(9)	0,071(9)	0,000(6)	-0,004(6)	0,007(7)
C3'	0,03000	0,086(13)	0,109(14)	0,018(7)	0,001(8)	-0,001(10)
C4'	0,03000	0,20(3)	0,067(12)	0,042(13)	-0,024(9)	-0,035(15)
S1	0,0694(6)	0,0525(6)	0,0453(5)	0,0067(4)	0,0043(4)	0,0013(3)
S2	0,0720(7)	0,0619(6)	0,0580(6)	0,0135(5)	0,0087(4)	-0,0034(4)
K1	0,0769(6)	0,0517(5)	0,0609(6)	-0,0023(4)	0,0103(4)	0,0056(3)
O1	0,0612(15)	0,077(2)	0,0673(17)	0,0041(13)	0,0065(12)	-0,0141(13)
O2	0,101(2)	0,0613(18)	0,0697(19)	-0,0134(16)	-0,0112(16)	0,0057(14)
C1	0,065(2)	0,059(2)	0,0494(19)	0,0117(17)	0,0061(16)	0,0064(15)
C5	0,162(6)	0,144(6)	0,061(3)	0,064(5)	0,012(3)	0,016(3)

Tabela 3. Informações geométricas

Átomos 1,2	d 1,2 [Å]	Átomos 1,2	d 1,2 [Å]
N3—C1	1,366(6)	C3'—C4'	1,47(3)
N3—C2	1,462(7)	C3'—H3'1	0,9700
N3—C6	1,466(7)	C3'—H3'2	0,9700
C2—C3	1,465(10)	C4'—C5	1,72(2)
C2—H2A	0,9700	C4'—H4'1	0,9700
C2—H2B	0,9700	C4'—H4'2	0,9700
C6—C5	1,414(9)	S1—C1	1,724(4)
C6—H6A	0,9700	S1—K1	3,2341(12)
C6—H6B	0,9700	S1—K1 ⁱ	3,2411(13)
C3—C4	1,494(11)	S2—C1	1,700(4)
C3—H3A	0,9700	K1—O1	2,714(3)
C3—H3B	0,9700	K1—O2 ⁱⁱ	2,743(3)
C4—C5	1,465(10)	K1—O2	2,745(3)
C4—H4A	0,9700	K1—O1 ⁱⁱⁱ	2,841(3)
C4—H4B	0,9700	K1—S1 ^{iv}	3,2411(13)
N3'—C1	1,437(12)	K1—K1 ⁱⁱⁱ	3,8179(16)
N3'—C6'	1,451(18)	K1—K1 ⁱⁱ	3,8665(17)
N3'—C2'	1,484(19)	K1—HOB	2,96(6)
C6'—C5	1,201(15)	O1—K1 ⁱⁱⁱ	2,841(3)
C6'—H6'1	0,9700	O2—K1 ⁱⁱ	2,743(3)
C6'—H6'2	0,9700	O2—HOA	0,99(7)
C2'—C3'	1,55(2)	O2—HOB	0,81(6)
C2'—H2'1	0,9700	C5—H5A	0,9700
C2'—H2'2	0,9700	C5—H5B	0,9700

(i) 0,5-x, -0,5+y, -z; (ii) -x, 1-y, -z; (iii) -x, -y, -z; (iv) 0,5-x, 0,5+y, -z,

Tabela 4. Ângulos interatômicos

Átomos 1,2,3	Ângulo 1,2,3 [°]	Átomos 1,2,3	Ângulo 1,2,3 [°]
C1-N3-C2	124,1(4)	O2 ⁱⁱ -K1-O1 ⁱⁱⁱ	83,77(10)
C1-N3-C6	124,5(4)	O2-K1-O1 ⁱⁱⁱ	77,74(10)
C2-N3-C6	111,1(4)	O1-K1-S1	79,68(6)
N3-C2-C3	110,9(5)	O2 ⁱⁱ -K1-S1	155,04(8)
N3-C2-H2A	109,500	O2-K1-S1	78,93(7)
C3-C2-H2A	109,500	O1 ⁱⁱⁱ -K1-S1	72,00(6)
N3-C2-H2B	109,500	O1-K1-S1 ^{iv}	104,53(7)
C3-C2-H2B	109,500	O2 ⁱⁱ -K1-S1 ^{iv}	97,95(8)
H2A-C2-H2B	108,000	O2-K1-S1 ^{iv}	82,85(8)
C5-C6-N3	111,0(6)	O1 ⁱⁱⁱ -K1-S1 ^{iv}	160,54(7)
C5-C6-H6A	109,400	S1-K1-S1 ^{iv}	102,95(3)
N3-C6-H6A	109,400	O1-K1-K1 ⁱⁱⁱ	47,98(6)
C5-C6-H6B	109,400	O2 ⁱⁱ -K1-K1 ⁱⁱⁱ	98,12(8)
N3-C6-H6B	109,400	O2-K1-K1 ⁱⁱⁱ	120,21(8)
H6A-C6-H6B	108,000	O1 ⁱⁱⁱ -K1-K1 ⁱⁱⁱ	45,21(6)
C2-C3-C4	111,9(6)	S1-K1-K1 ⁱⁱⁱ	69,06(3)
C2-C3-H3A	109,200	S1 ^{iv} -K1-K1 ⁱⁱⁱ	151,63(4)
C4-C3-H3A	109,200	O1-K1-K1 ⁱⁱ	151,87(7)
C2-C3-H3B	109,200	O2 ⁱⁱ -K1-K1 ⁱⁱ	45,22(7)
C4-C3-H3B	109,200	O2-K1-K1 ⁱⁱ	45,19(7)
H3A-C3-H3B	107,900	O1 ⁱⁱⁱ -K1-K1 ⁱⁱ	76,84(7)
C5-C4-C3	111,4(6)	S1-K1-K1 ⁱⁱ	120,45(4)
C5-C4-H4A	109,300	S1 ^{iv} -K1-K1 ⁱⁱ	90,56(3)
C3-C4-H4A	109,300	K1 ⁱⁱⁱ -K1-K1 ⁱⁱ	117,22(5)
C5-C4-H4B	109,300	O1-K1-HOB	143,0(13)
C3-C4-H4B	109,300	O2 ⁱⁱ -K1-HOB	101,5(13)
H4A-C4-H4B	108,000	O2-K1-HOB	15,8(13)
C1-N3'-C6'	122,4(13)	O1 ⁱⁱⁱ -K1-HOB	68,3(13)
C1-N3'-C2'	123,7(10)	S1-K1-HOB	64,4(13)
C6'-N3'-C2'	109,8(12)	S1 ^{iv} -K1-HOB	92,4(13)
C5-C6'-N3'	124,4(11)	K1 ⁱⁱⁱ -K1-HOB	107,0(13)
C5-C6'-H6'1	106,200	K1 ⁱⁱ -K1-HOB	57,2(13)
N3'-C6'-H6'1	106,200	K1-O1-K1 ⁱⁱⁱ	86,81(8)
C5-C6'-H6'2	106,200	K1 ⁱⁱ -O2-K1	89,59(9)
N3'-C6'-H6'2	106,200	K1 ⁱⁱ -O2-HOA	97,(4)
H6'1-C6'-H6'2	106,400	K1-O2-HOA	142,(3)
N3'-C2'-C3'	111,3(13)	K1 ⁱⁱ -O2-HOB	135,(5)
N3'-C2'-H2'1	109,400	K1-O2-HOB	98,(5)
C3'-C2'-H2'1	109,400	HOA-O2-HOB	104,(6)
N3'-C2'-H2'2	109,400	N3-C1-N3'	41,2(4)
C3'-C2'-H2'2	109,400	N3-C1-S2	119,1(3)
H2'1-C2'-H2'2	108,000	N3'-C1-S2	116,6(5)
C4'-C3'-C2'	110,0(15)	N3-C1-S1	119,5(3)
C4'-C3'-H3'1	109,700	N3'-C1-S1	113,3(5)
C2'-C3'-H3'1	109,700	S2-C1-S1	120,6(2)
C4'-C3'-H3'2	109,700	C6'-C5-C6	65,2(12)
C2'-C3'-H3'2	109,700	C6'-C5-C4	111,1(13)
H3'1-C3'-H3'2	108,200	C6-C5-C4	117,2(6)
C3'-C4'-C5	109,6(13)	C6'-C5-C4'	120,2(11)
C3'-C4'-H4'1	109,800	C6-C5-C4'	100,4(12)
C5-C4'-H4'1	109,800	C4-C5-C4'	22,9(12)
C3'-C4'-H4'2	109,800	C6'-C5-H5A	47,000
C5-C4'-H4'2	109,800	C6-C5-H5A	108,000
H4'1-C4'-H4'2	108,200	C4-C5-H5A	108,000

C1-S1-K1	120,80(13)	C4'-C5-H5A	130,300
C1-S1-K1 ⁱ	130,03(13)	C6'-C5-H5B	138,400
K1-S1-K1 ⁱ	106,80(3)	C6-C5-H5B	108,000
O1-K1-O2 ⁱⁱ	108,2(1)	C4-C5-H5B	108,000
O1-K1-O2	158,45(10)	C4'-C5-H5B	101,300
O2 ⁱⁱ -K1-O2	90,41(9)	H5A-C5-H5B	107,200
O1-K1-O1 ⁱⁱⁱ	93,19(8)		

(i) 0,5-x, -0,5+y, -z; (ii) -x, 1-y, -z; (iii) -x, -y, -z; (iv) 0,5-x, 0,5+y, -z,

Tabela 5. Ângulos de torção interatômicos

Átomos 1,2,3,4	Ang. torção 1,2,3,4 [°]	Átomos 1,2,3,4	Ang. torção 1,2,3,4 [°]
C1-N3-C2-C3	-114,4(7)	O1-K1-O2-K1 ⁱⁱ	-83,53(10)
C6-N3-C2-C3	59,3(8)	S1-K1-O2-K1 ⁱⁱ	-157,29(10)
C1-N3-C6-C5	118,1(6)	S1-K1-O2-K1 ⁱⁱ	97,96(8)
C2-N3-C6-C5	-55,5(7)	K1-K1-O2-K1 ⁱⁱ	-99,65(9)
N3-C2-C3-C4	-55,0(9)	C2-N3-C1-N3'	78,4(9)
C2-C3-C4-C5	46,8(10)	C6-N3-C1-N3'	-94,4(9)
C1-N3'-C6'-C5	-117,(2)	C2-N3-C1-S2	176,6(5)
C2'-N3'-C6'-C5	41,(3)	C6-N3-C1-S2	3,8(7)
C1-N3'-C2'-C3'	99,9(16)	C2-N3-C1-S1	-14,0(8)
C6'-N3'-C2'-C3'	-57,7(19)	C6-N3-C1-S1	173,2(5)
N3'-C2'-C3'-C4'	61,(2)	C6'-N3'-C1-N3	78,9(12)
C2'-C3'-C4'-C5	-40,(3)	C2'-N3'-C1-N3	-76,0(11)
C1-S1-K1-O1	-146,82(18)	C6'-N3'-C1-S2	-25,8(13)
K1-S1-K1-O1	48,97(7)	C2'-N3'-C1-S2	179,3(9)
C1-S1-K1-O2 ⁱⁱ	-35,7(3)	C6'-N3'-C1-S1	-172,4(10)
K1-S1-K1-O2 ⁱⁱ	160,14(18)	C2'-N3'-C1-S1	32,7(13)
C1-S1-K1-O2	30,57(18)	K1-S1-C1-N3	-162,1(3)
K1-S1-K1-O2	-133,64(9)	K1-S1-C1-N3	-2,0(5)
C1-S1-K1-O1 ⁱⁱⁱ	-50,00(17)	K1-S1-C1-N3'	152,2(5)
K1-S1-K1-O1 ⁱⁱⁱ	145,79(7)	K1-S1-C1-N3'	-47,7(6)
C1-S1-K1-S1 ^{iv}	110,49(16)	K1-S1-C1-S2	7,1(3)
K1-S1-K1-S1 ^{iv}	-53,72(5)	K1-S1-C1-S2	167,22(14)
C1-S1-K1-K1 ⁱⁱⁱ	-98,03(17)	N3'-C6'-C5-C6	64,(2)
K1-S1-K1-K1 ⁱⁱⁱ	97,76(3)	N3'-C6'-C5-C4	-47,(3)
C1-S1-K1-K1 ⁱⁱ	12,04(18)	N3'-C6'-C5-C4'	-24,(3)
K1-S1-K1-K1 ⁱⁱ	-152,17(5)	N3-C6-C5-C6'	-52,1(10)
O2-K1-O1-K1 ⁱⁱⁱ	-84,49(10)	N3-C6-C5-C4	49,9(9)
O2-K1-O1-K1 ⁱⁱⁱ	64,1(3)	N3-C6-C5-C4'	66,4(10)
O1-K1-O1-K1 ⁱⁱⁱ	0,000	C3-C4-C5-C6'	26,4(14)
S1-K1-O1-K1 ⁱⁱⁱ	71,04(6)	C3-C4-C5-C6	-45,7(11)
S1-K1-O1-K1 ⁱⁱⁱ	171,89(6)	C3-C4-C5-C4'	-92,(2)
K1-K1-O1-K1 ⁱⁱⁱ	-67,71(16)	C3'-C4'-C5-C6'	24,(3)
O1-K1-O2-K1 ⁱⁱ	-150,3(2)	C3'-C4'-C5-C6	-43,(2)
O2-K1-O2-K1 ⁱⁱ	0,000	C3'-C4'-C5-C4	96,(3)

(i) 0,5-x, -0,5+y, -z; (ii) -x, 1-y, -z; (iii) -x, -y, -z; (iv) 0,5-x, 0,5+y, -z,

ANEXO 9 – RESULTADOS DA BUSCA**DIQKOD**

A.J.Blake, J.A.Darr, S.M.Howdle, M.Poliakoff, Wan-Sheung Li, P.B.Webb

J.Chem.Cryst. (1999), 29, 547

(Tetraphenyldithioimidodiphosphinato)-(triglyme)-sodium

DIQKUJ

A.J.Blake, J.A.Darr, S.M.Howdle, M.Poliakoff, Wan-Sheung Li, P.B.Webb

J.Chem.Cryst. (1999), 29, 547

(Tetraphenyldithioimidodiphosphinato)-(tetraglyme)-sodium

EBAFUJ

H.Noth, M.Warchhold

Eur.J.Inorg.Chem. (2004), 1115

(18-Crown-6)-trans-bis(tetrahydropyran)-sodium bis(N-(9-boratabicyclo(3.3.0)nonan-9-yl)thiocyanato)-tetrakis(tetrahydropyran)-sodium

HIQQAA

A.Rothenberger, R.Langer

Acta Crystallogr.,Sect.E:Struct.Rep.Online (2007), 63, m3093

catena-((m4-Benzenesulfonothioato-O,O,O',O',S,S)-sodium)

IKUPUZ

F.Teixidor, J.Pedrajas, I.Rojo, C.Vinas, R.Kivekas, R.Sillanpaa, I.Sivaev, V.Bregadze, S.Sjoberg

Organometallics (2003), 22, 3414

(1,1'-(3,6,9-Trioxaundecan-1,11-dithiolato)-3,3'-commo-bis(3-cobalta-1,2-dicarba-closo-dodecaborate))-acetone-sodium chloroform dichloromethane solvate

MUXNUO

F.Cecconi, C.A.Ghilardi, S.Midollini, A.Orlandini

Inorg.Chim.Acta (2003), 343, 377

catena-((m2-2,4,6-Trimercaptotriazine-S,S')-(m2-aqua)-diaqua-sodium)

MUXNUOo1

M.F.Mahon, K.C.Molloy, M.M.Venter, I.Haiduc

Inorg.Chim.Acta (2003), 348, 75

catena-((m2-aqua)-(m2-trithiocyanuric acid)-diaqua-sodium)

RALGOA

T.Rottgers, W.S.Sheldrick

Z.Anorg.Allg.Chem. (2001), 627, 1976

catena-((m3-1,10-dithia-18-crown-6)-tetrakis(m3-iodo)-(m2-thiocyanato)-bis(acetonitrile)-tetra-copper(i)-sodium)

UGUFAD

A.D.Bond

Acta Crystallogr.,Sect.E:Struct.Rep.Online (2002), 58, m492

catena-(Hexaaqua-bis(1-hydroxypyridine-2(1H)-thiolate)-tri-sodium 1-hydroxypyridine-2(1H)-thiolate)

XOPYAD

Show-Jen Chiou, Chien-Chu Wang, Chih-Ming Chang

J.Organomet.Chem. (2008), 693, 3582

catena-(bis(m4-N,N-Dimethyl-2-sulfanylacetamidato-O,O,O,S,S)-bis(m3-1,3-benzothiazole-2-thiolato-N,S,S,S)-dinitrosyl-bis(tetrahydrofuran)-iron-tri-sodium)

CUTDOL

C.Pohlker, I.Schellenberg, R.Pottgen, S.Dehnen

catena-(bis(m2-sulfido)-tetrakis(m4-sulfido)-tetrakis(m3-sulfido)-tetrakis(m2-acetone)-hexakis(m2-aqua)-tetradecakis(m2-sulfido)-tetrakis(acetone)-hexaaqua-dodecakis(ferrocenyl)-dodeca-tin-dodeca-sodium)

CUTFED

C.Pohlker, I.Schellenberg, R.Pottgen, S.Dehnen

Chem.Commun. (2010), 46, 2605

octakis(m3-sulfido)-octakis(m2-sulfido)-heptakis(tetrahydrofuran)-octakis(ferrocenyl)-tri-nickel-octa-tin-di-sodium tetrahydrofuran solvate

YUHXIJ

P.V.Ioannou, D.G.Vachliotis, V.Nastopoulos, A.J.Tasiopoulos

Z.Anorg.Allg.Chem. (2009), 635, 2203

catena-((m2-dimethylarsinodithioato)-bis(m2-aqua)-sodium)

AQUYUG

Da-Qi Wang, Jian-Min Dou, Mei-Ju Niu, Da-Cheng Li, Ying Liu

Huaxue Xuebao(Chin.)(Acta Chim.Sinica) (2003), 61, 551

catena-(Tetra-n-butylammonium bis(m3-4,5-dimercapto-1,3-dithiole-2-thione-S,S,S',S')-bis(m3-4,5-dimercapto-1,2-dithiole-3-thione-S,S,S',S'')-(m2-4,5-dimercapto-1,2-dithiole-3-thione-S,S,S',S'')-(18-crown-6)-tetra-cadmium-potassium)

COTXOZ

A.N.Chekhlov

Koord.Khim.(Russ.)(Coord.Chem.) (2008), 34, 272

catena-(tris(m2-thiocyanato-N,S)-(m2-aqua)-tris(18-crown-6)-bis(isothiocyanato)-aqua-manganese(ii)-potassium)

EMUWAK

Da-Qi Wang, Jian-Min Dou, Mei-Ju Niu, Da-Cheng Li, Ying Liu

Huaxue Xuebao(Chin.)(Acta Chim.Sinica) (2002), 60, 2145

catena-(bis(m2-4,5-Dimercapto-1,3-dithiole-2-thione-S,S',S'')-bis(m2-4,5-dimercapto-1,3-dithiole-2-thione-S,S,S')-bis(18-crown-6)-di-nickel-di-potassium)

FIMQOI

Y.Kondo, K.Endo, F.Hamada

Chem.Commun. (2005), 711

catena-((m6-5,11,17,23,29,35,41,47-Octa-t-butyl-2,8,14,20,26,32,38,44-octathia-49,50,53,54-tetrahydroxy-51,52,55,56-tetraoxycalix(8)arene)-tetrakis(m2-methanol)-tetrakis(methanol)-tetra-potassium)

HOCMUI

M.Yamada, Y.Kondo, N.Iki, C.Kabuto, F.Hamada

Tetrahedron Lett. (2008), 49, 3906

catena-[(m2-5,11,17,23-Tetra-t-butyl-25,26,27-trihydroxy-2,8,14,20-tetrathiacalix(4)arene-28-oxide-O,O',S,S')-(m2-methanol)-methanol-potassium]

HOSQAH

S.Pascu, L.Silaghi-Dumitrescu, A.J.Blake, I.Haiduc, D.B.Sowerby

Polyhedron (1998), 17, 4115

catena-(tetrakis(m2-Aqua)-bis(m2-dimethylarsinodithioato-S,S)-di-potassium)

KIYCOL

R.S.Amim, M.R.L.Oliveira, G.J.Perpetuo, J.Janczak, L.D.L.Miranda, M.M.M.Rubinger

Polyhedron (2008), 27, 1891

catena-[(m6-N-(4-Fluorophenylsulfonyl)dithiocarbimato)-bis(m3-aqua)-di-potassium]

KOLLIH

R.A.Howie, G.M.de Lima, D.C.Menezes, J.L.Wardell, S.M.S.V.Wardell, D.J.Young, E.R.T.Tiekink

CrystEngComm (2008), 10, 1626

catena-((m6-N,N-bis(2-Hydroxyethyl)dithiocarbamato)-potassium)

LUZGUI

P.D.Beer, A.R.Cowley, J.C.Jeffery, R.L.Paul, W.W.H.Wong

Polyhedron (2003), 22, 795

catena-((m3-13-Hydroxy-2,5,8,11-tetraoxatridecanedithiato)-potassium)

MAZVUF

M.Fleck, L.Bohaty

Acta Crystallogr.,Sect.C:Cryst.Struct.Commun. (2006), 62, m22

catena-((m6-Thiosulfato)-(m4-glycinato-O,O',O')-di-potassium(i))

MERXOX

Weifeng Shi, M.Shafaei-Fallah, C.E.Anson, A.Rothenberger

Dalton Trans. (2006), 3257

catena-((m3-Anisyl(O-t-butyl)dithiophosphonato)-(1,2-dimethoxyethane)-potassium)

MIBXIE

Hongping Zhu, Changneng Chen, Xiaofeng Zhang, Qiutian Liu, Daizheng Liao, Lichun Li

Inorg.Chim.Acta (2002), 328, 96

tris(Tetraethylammonium) bis(m3-sulfido)-bis(m2-sulfido)-tetrakis(m2-oxo)-tetrakis(diethyldithiocarbamate)-potassium-tetra-vanadium acetonitrile solvate

MUXPAW

F.Cecconi, C.A.Ghilardi, S.Midollini, A.Orlandini

Inorg.Chim.Acta (2003), 343, 377

catena-(bis((m4-2,4,6-Trimercaptotriazine)-(m3-2,4,6-trimercaptotriazine))-hexakis(m2-aqua)-tri-potassium)

NEDMIT

M.N.Xanthopoulou, S.K.Hadjikakou, N.Hadjiliadis, A.Michaelides, S.Skoulika, N.Kourkoumelis, T.Bakas

Inorg.Chim.Acta (2006), 359, 215

catena-[bis(m2-Aqua)-bis(m2-hydroxo)-diaqua-bis(3-carboxypyridine-2-thione)-di-potassium]

POZHOB

S.Chadwick, K.Ruhlandt-Senge

Chem.-Eur.J. (1998), 4, 1768

catena((m2-15-Crown-5)-bis(m2-pyridine-2-thiolato-N,N,S,S)-di-potassium)

QADLOX

Da-Qi Wang, Qing-Jiang Yu, Jian-Min Dou

Chin.J.Chem. (2002), 20, 191

catena-(tetrakis((m3-1,2-Dicyanoethene-1,2-dithiolato)-(18-crown-6))-di-cadmium-tetra-potassium)

QADLOXo1

Da-qi Wang, Guo-fang He, Lin-lin Qiu, Jian-min Dou

Chem.Res.Chin.Univ. (2003), 19, 263

catena-(tetrakis((m3-1,2-Dicyanoethene-1,2-dithiolato)-(18-crown-6))-di-cadmium-tetra-potassium)

QAFXEA

T.Labahn, A.Mandel, J.Magull

Z.Anorg.Allg.Chem. (1999), 625, 1273

catena(bis(m2-Thiocyanato-N,S)-(18-crown-6)-potassium-bis(h5-pentamethyl-cyclopentadienyl)-ytterbium(iii))

RALGAM

T.Rottgers, W.S.Sheldrick

Z.Anorg.Allg.Chem. (2001), 627, 1976

catena-((m3-1,10-Dithia-18-crown-6)-(m3-thiocyanato-S,S,N)-bis(m2-thiocyanato)-(acetonitrile)-di-copper(i)-potassium)

RAPVAFo2

J.M.Harrington, S.B.Jones, P.H.White, R.D.Hancock

Inorg.Chem. (2004), 43, 4456

catena-(bis(m3-Isothiocyanato)-(m2-isothiocyanato)-(18-crown-6)-cadmium(ii)-potassium)

RUJPUI

H.D.Arman, P.Poplauhkhin, E.R.T.Tiekink

Acta Crystallogr.,Sect.E:Struct.Rep.Online (2009), 65, 03202

catena-(bis(m3-2-[(2-carboxyphenyl)disulfanyl]benzoate-2,2'-disulfanediyldibenzoic acid)-potassium)

TAMBAL

M.Gjikaj, A.Adam, M.Duewel, W.Brockner

Z.Kristallogr.-New Cryst.Struct. (2005), 220, 67

(m2-Hexathiodiphosphato-S,S',S'',S''')-bis(18-crown-6)-di-potassium acetonitrile solvate

TAMBALo1

M.Gjikaj, W.Brockner

Vibrational Spectroscopy (2005), 39, 262

(m2-Hexathiodiphosphato-S,S',S'',S''')-bis(18-crown-6)-di-potassium acetonitrile solvate

ULABAK

M.Heller, W.S.Sheldrick

Z.Anorg.Allg.Chem. (2003), 629, 1589

catena-((m4-Iodo)-(m3-1,7-dithia-18-crown-6)-tris(m2-iodo)-tri-copper-potassium)

WOQYOQ

T.Rottgers, W.S.Sheldrick

J.Solid State Chem. (2000), 152, 271

catena-(bis(m3-1,10-Dithia-18-crown-6)-bis(m3-iodo)-tris(m2-iodo)-tetra-copper(i)-potassium)

WOZGOH

T.Rottgers, W.S.Sheldrick

Z.Anorg.Allg.Chem. (2002), 628, 1305

catena-((m6-1,10-Dithia-18-crown-6)-bis(m3-1,10-dithia-18-crown-6)-hexakis(m3-cyano-C,C,N)-octakis(m2-cyano-C,N)-dodeca-copper-di-potassium acetonitrile solvate)

XESSET

K.A.Arnold, A.M.Viscariello, MinSook Kim, R.D.Gandour, F.R.Fronczek, G.W.Gokel

Tetrahedron Lett. (1988), 29, 3025

catena-((m2-Isothiocyanato-N,S)-(m2-thiocyanato-N,S)-bis(N,N'-bis(propargyl)-4,13-diaza-18-crown-6)-di-potassium)

XESSOD

K.A.Arnold, A.M.Viscariello, MinSook Kim, R.D.Gandour, F.R.Fronczek, G.W.Gokel

Tetrahedron Lett. (1988), 29, 3025

catena-((m2-Isothiocyanato-N,S)-(m2-thiocyanato-N,S)-bis(N,N'-dibenzyl-4,13-diaza-18-crown-6)-di-potassium)

XOFZOI

J.Beck, Y.Ben-Amer

Z.Anorg.Allg.Chem. (2008), 634, 1522

catena-[bis(m4-Tetrathiosquarato-S,S,S',S'',S''')-(m4-tetrathiosquarato-S,S,S',S')-bis(m3-tetrathiosquarato-S,S,S',S'')-hexadecakis(m2-aqua)-tetra-barium(ii)-di-potassium]

ELOTAB

A.B.Ilyukhin, S.P.Petrosyants

Koord.Khim.(Russ.)(Coord.Chem.) (2009), 35, 576

catena-(tetrakis(m2-thiocyanato)-bis(18-crown-6)-thiocyanato-methanol-indium(iii)-di-potassium)

TAJLUN

R.Sahu, V.Manivannan

Inorg.Chim.Acta (2010), 363, 4008

catena-(bis(m3-N-(Pyridin-2-ylcarbonyl)pyridine-2-carboxamido)-(m2-aquo)-bis(m2-N-(pyridin-2-ylcarbonyl)pyridine-2-carboxamido)-tetrakis(m2-thiocyanato)-tetrathiocyanate-tetra-cobalt-di-potassium)