

FERNANDA CHRISTINA BOTTEGA

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO, ATIVIDADES FUNGICIDA E
ACELERADORA DA VULCANIZAÇÃO DA BORRACHA NITRÍLICA DE
ORGANOMETÁLICOS DE ESTANHO(IV) COM DITIOCARBIMATOS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para a obtenção do título de Doctor Scientiae.

VIÇOSA
MINAS GERAIS – UFV
2016

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da
Universidade Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

B751s
2016 Bottega, Fernanda Christina, 1988-
Síntese, caracterização, atividades fungicida e
aceleradora da vulcanização da borracha nitrílica de
organometálicos de estanho (IV) com ditiocarbimatos /
Fernanda Christina Bottega. - Viçosa, MG, 2016.
xi, 249f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui anexo.

Orientador : Marcelo Ribeiro Leite de Oliveira.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Borracha. 2. Fungicidas. 3. Compostos
organometálicos. I. Universidade Federal de Viçosa.
Departamento de Química. Programa de Pós-graduação em
Agroquímica. II. Título.

CDD 22. ed. 546.6

FERNANDA CHRISTINA BOTTEGA

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO, ATIVIDADES FUNGICIDA E
ACELERADORA DA VULCANIZAÇÃO DA BORRACHA NITRÍLICA DE
ORGANOMETÁLICOS DE ESTANHO(IV) COM DITIOCARBIMATOS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para a obtenção do título de Doctor Scientiae.

APROVADA: 23 de março de 2016.

Carlos Roberto Bellato

Cynthia Peres Demicheli

Laercio Zambolim

Mayura Marques Magalhães Rubinger

Marcelo Ribeiro Leite de Oliveira
(Orientador)

AGRADECIMENTOS

Ao professor Marcelo Ribeiro Leite de Oliveira, pela oportunidade concedida, por compartilhar seu conhecimento e pela paciência ao longo da realização deste trabalho.

À professora, Mayura pela orientação, apoio e força de vontade no solucionar de dúvidas ao decorrer do desenvolvimento deste trabalho.

Ao professor Laercio Zambolim, que há anos contribui com o nosso grupo de pesquisa. Obrigada pela oportunidade concedida para realização dos testes biológicos, por contribuir durante a qualificação deste trabalho e pela disponibilidade em participar da banca de defesa desta tese.

À professora Cynthia Peres Demicheli, da Universidade Federal de Minas Gerais, que contribuiu ao compor a banca de qualificação desse trabalho e pela disponibilidade em novamente compor a banca, agora de defesa desta tese.

Ao professor Carlos Roberto Bellato, que contribuiu ao longo do desenvolvimento desse trabalho com os experimentos de análise de metais, sempre a disposição para esclarecer dúvidas. Obrigada pela contribuição ao compor a banca de qualificação deste trabalho e pela disponibilidade em participar da banca de defesa desta tese.

Ao professor e amigo Eder do Couto Tavares, pelo profissionalismo ao esclarecer de dúvidas ao longo do desenvolvimento desse trabalho.

Às professoras Leila Léa Yuan Viscontee Regina Célia Reis Nunes e a aluna de doutorado Luciana Honorato, do Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Manoda Universidade Federal do Rio de Janeiro, pela excelente acolhida, oportunidade e ensinamentos durante a realização dos ensaios de vulcanização da borracha.

Ao Dr. José Domingos Ardisson por ter realizado as análises de Mössbauer de ^{119}Sn .

Às queridas amigas Monize, Mari, Andreza, Ana, Gabi, Ane, Vanessa e Rayani pela ótima convivência, pelo apoio nas horas difíceis e pelos momentos de descontração.

Aos amigos e colegas de laboratório, Digão, Emiliana, Giovanna, Nathália, Édipo, Anderson, Antonio, Arthur, Marcelo, Flora, Bruno, Brian, Iam, Lucas e Bárbara por todo companheirismo, apoio e ajuda, pelos momentos de felicidade e por insistirem em mim, não me deixando desanimar.

Às minhas queridas “nenês” Bárbara e Vanessa, por me ajudarem a crescer profissionalmente, pela paciência, ajuda, risadas e ótimos dias de trabalho e diversão.

Aos secretários da Agroquímica, Jorge César de Arruda, Karl Henzel e Gabriel Tavares Ribeiro e aos técnicos, Márcio José Gomes Alvarenga, Cristiane Isaac Cerceau, Ricardo Martins Oliveirae Fernando Duque Reis pela atenção e eficiência.

Aos colegas do Laboratório de Proteção de plantas, Sérgio, Lucas, Manuel, Alessandro, André, Elaine, Nayara, Gabriela e Laís pela atenção e colaboração nos ensaios biológicos e ótima convivência.

Aos Departamentos de Química e Fitopatologia da UFV que tornaram a realização deste trabalho possível.

À coordenação de Pessoal de Nível Superior – CAPES, pela bolsa de estudos.

À FAPEMIG por conceder apoio financeiro ao projeto de pesquisa.

Em especial:

A DEUS, o principal responsável por esta conquista, por todos os dias da minha existência e por encher o meu caminho de desafios. Sem ele, nada teria sentido.

Aos meus queridos pais, Danilo e Solange Bottega, que amorosamente me criaram, educaram e fizeram de tudo para me proporcionar uma vida digna. Obrigada pelo amor, paciência, dedicação e confiança. Com o apoio de vocês me sinto mais forte e capaz.

Aos meus irmãos, Simone e Eduardo que me incentivaram desde o princípio. Obrigada pelas trocas de conhecimento e apoio sempre.

Ao Maurício, que nos últimos dois anos tem me escutado, pacientemente, a falar sobre complexos e fungos por muitas e muitas vezes. Obrigada pelo amor, confiança, amizade, conselhos, ajuda e ótimos momentos.

BIOGRAFIA

FERNANDA CHRISTINA BOTTEGA, filha de Danilo José Bottega e Solange Inês Bottega, nasceu no dia 13 de setembro de 1988, na cidade de Santa Helena, Paraná.

Em dezembro de 2009 concluiu o curso de Licenciatura em Química na Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul.

Em fevereiro de 2012, concluiu o mestrado em Agroquímica – área de concentração, Química Inorgânica – na Universidade Federal de Viçosa

Em março de 2012, iniciou o curso de Doutorado em Agroquímica, área de concentração Química Inorgânica, na Universidade Federal de Viçosa, submetendo-se à defesa de tese em março de 2016.

SUMÁRIO

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES	viii
RESUMO	x
ABSTRACT.....	Error! Bookmark not defined.
INTRODUÇÃO GERAL.....	1
CAPÍTULO 1.....	5
1. INTRODUÇÃO	5
2. MATERIAL E MÉTODOS	11
2.1. Reagentes e Solventes.....	Error! Bookmark not defined.
2.2. Temperaturas de fusão	Error! Bookmark not defined.
2.3. Análise Elementar	11
2.4. Espectrometria de massas de alta resolução.....	12
2.5. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho	12
2.6. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear	12
2.7. Espectroscopia Mössbauer de ¹¹⁹ Sn e ⁵⁷ Fe.....	12
2.8. Sínteses	13
2.8.1. Síntese das sulfonamidas	13
2.8.2. Síntese dos N-(R-sulfonil)ditiocarbimatos de potássio di-hidratados	16
2.8.3. Síntese dos sais organometálicos de estanho(IV) com diferentes ligantes ditiocarbimatos e contra-íons.....	21
2.8.3.1. Síntese dos sais contendo o ânion Dibutilbis(N-R- sulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) e os cátions, tetrafenilfosfônio e tris(1,10- fenantrolina)ferro(II).....	22
2.8.3.2. Síntese dos sais: Triciclo-hexil(N-R-sulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) de tetrafenilfosfônio.....	32
2.8.3.3. Síntese dos sais de Triciclo-hexil(N-4-clorofenilsulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) com diversos contra-íons.	41
2.8.3.4. Síntese dos sais contendo o ânion Trifenil(N-R-sulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) e os cátions tetrafenilfosfônio e tris(1,10-fenantrolina)ferro(II).	46
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
3.1. Síntese das sulfonamidas	57
3.2. Síntese dos ditiocarbimatos de potássio di-hidratados.....	59
3.3. Síntese dos sais contendo o ânion Dibutilbis(N-R-sulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) e os cátions, tetrafenilfosfônio e tris(1,10-fenantrolina)ferro(II).....	61
3.4. Síntese de Triciclo-hexil(N-R-sulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) de tetrafenilfosfônio. 73	

3.5. Síntese de sais de Triciclo-hexil(N-4-clorofenilsulfonilditiocarbimato)estanato(IV)com vários contra-íons.....	87
3.6. Síntese dos sais contendo o ânion Trifenil(N-R-sulfonilditiocarbimato)estanato(IV)e os cátions tetrafenilfosfônio e tris(1,10-fenantrolina)ferro(II).	96
4. CONCLUSÃO	114
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	116
CAPÍTULO 2.....	124
1. INTRODUÇÃO	124
2. MATERIAL E MÉTODOS	128
2.1. Reagentes e solventes.....	130
2.2. Aparelhos e equipamentos	130
2.3. Preparo do meio de cultura	130
2.4. Repicagem dos fungos	130
2.5. Montagem dos ensaios biológicos pelo método Poison Food	131
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	133
3.1. Avaliação da atividade antifúngica dos compostos das séries 3 e 4 frente as espécies Botrytis cinerea e Colletotrichum acutatum.....	133
3.2. Avaliação da atividade antifúngica dos compostos das séries 5 frente as espécies Botrytis cinerea e Colletotrichum acutatum.....	143
3.2.1. Avaliação da atividade antifúngica dos compostos 5a-g frente às espécies Botrytis cinerea e Colletotrichum acutatum.....	143
3.2.2. Avaliação da atividade antifúngica dos compostos 5c1-5c4 frente às espécies Botrytis cinerea e Colletotrichum acutatum.....	155
3.3. Avaliação da atividade antifúngica dos compostos da série 7 (7a-e) frente as espécies Botrytis cinerea e Colletotrichum acutatum.....	164
4. CONCLUSÃO	165
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	167
CAPÍTULO 3.....	169
1. INTRODUÇÃO	169
2. MATERIAIS E MÉTODOS	176
2.1. Reagentes e Solventes.....	176
2.2. Equipamentos.....	176
2.3. Métodos.....	178
2.3.1. Preparação das misturas.....	178
2.3.2. Determinação dos parâmetros reométricos	179
2.3.3. Vulcanização da massa polimérica e obtenção dos corpos de prova	180
2.3.4. Determinação das propriedades mecânicas.....	180
2.3.4.1. Resistência a tração e alongamento na ruptura	180
2.3.4.2. Resistência ao rasgamento	181

3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	181
3.1.	Parâmetros reométricos e propriedades mecânicas da borracha nitrílica vulcanizada com os compostos 3a-3e	181
3.2.	Parâmetros reométricos e propriedades mecânicas da borracha nitrílica vulcanizada com os compostos 5a-5f	184
4.	CONCLUSÃO	187
5.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	188
	ANEXOS	190

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

δ - Deslocamento químico

ρ - densidade (g.cm^{-3})

ν - Estiramento axial

d - Duplete

dd - Duplete duplo

m - Multiplete

s - Singleto

t- Tripleto

$[\text{Sn}(\text{Cy})_3]$ = triciclo-hexilestanho(IV)

BDA - Batata Dextrose ágar

DMF - N,N-Dimetilformamida

DMSO - Dimetilsulfóxido

FM - Fórmula molecular

IV - Infravermelho

MM - Massa molar

RMN de ^1H - Ressonância magnética nuclear de hidrogênio 1

RMN de ^{13}C - Ressonância magnética nuclear de carbono 13

Td- Temperatura de decomposição

Tf - Temperatura de fusão

TMS - Tetrametilsilano

Phen - 1,10-fenantrolina

UFV – Universidade Federal de Viçosa

UFMG – Universidade Federal de Minas Gerais

IC₅₀ – Concentração necessária para inibição de 50% do crescimento

Ph₄PCl = Cloreto de tetrafenilsfosfônio

Ph₄PMeBr – Brometo de metiltrifenisfosfônio

Ph₄PEtCl – Cloreto de etiltrifenisfosfônio

Ph₄PBuBr – Brometo de butiltrifenisfosfônio

Bu₄NBr – Brometo de tetrabutilamônio

TBBS – N-1,1-dimetilbenzotiazolssulfonamida

TMTD - Dissulfeto de tetrametiltiuram

ZEDC - bis(dietilditiocarbamato)zinco

NBR – BorrachaNitrílica

phr – Per hundred rubber

C. acutatum – Colletotrichum acutatum

B. cinerea – Botrytis cinerea

RESUMO

BOTTEGA, Fernanda Christina, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, março de 2016. **Síntese, caracterização, atividades fungicida e aceleradora da vulcanização da borracha nitrílica de organometálicos de estanho(IV) com ditiocarbimatos.** Orientador: Marcelo Ribeiro Leite de Oliveira.

Este trabalho descreve a síntese de 34 organometálicos de estanho(IV) derivados de N-R-sulfonilditiocarbimatos de potássio, com as seguintes fórmulas gerais: $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Sn}(\text{Bu})_2(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$, $[\text{Ph}_4\text{P} = \text{cátion tetrafenilfosfônio}, \text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ (**3a**), 4- FC_6H_4 (**3b**), 4- ClC_6H_4 (**3c**), 4- BrC_6H_4 (**3d**), 4- IC_6H_4 (**3e**), CH_3 (**3f**), C_2H_5 (**3g**) e C_4H_9 (**3h**); $[\text{Fe}(\text{phen})_3][\text{Sn}(\text{Bu})_2(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$, $[\text{Fe}(\text{phen})_3 = \text{cátion tris}(1,10\text{-fenantrolina})\text{ferro(II)}, \text{R} = \text{CH}_3$ (**4f**), C_2H_5 (**4g**) e C_4H_9 (**4h**); $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)]$, $[\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ (**5a**), 4- FC_6H_4 (**5b**), 4- ClC_6H_4 (**5c**), 4- BrC_6H_4 (**5d**), 4- IC_6H_4 (**5e**), CH_3 (**5f**) e CH_2CH_3 (**5g**); $(\text{A})[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3(4\text{-ClC}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)]$ $[\text{A} = \text{metiltrifenilfosfônio}$ (**5c1**), etiltrifenilfosfônio (**5c2**), butiltrifenilfosfônio (**5c3**) e tetrabutylamônio (**5c4**); $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{Sn}(\text{Ph})_3(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$ $[\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ (**6a**), 4- FC_6H_4 (**6b**), 4- ClC_6H_4 (**6c**), 4- BrC_6H_4 (**6d**), 4- IC_6H_4 (**6e**), CH_3 (**6f**)] e $[\text{Fe}(\text{phen})_3][\text{Sn}(\text{Ph})_3(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$ $[\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ (**7a**), 4- FC_6H_4 (**7b**), 4- ClC_6H_4 (**7c**), 4- BrC_6H_4 (**7d**), 4- IC_6H_4 (**7e**), CH_3 (**7f**)]. As técnicas utilizadas na caracterização dos compostos incluem: análises elementares de C, H, N, Fe e Sn, espectrometria de massa de alta resolução, espectroscopias vibracional, de ressonância magnética nuclear de ^1H , ^{13}C e ^{119}Sn ; e Mössbauer. A atividade antifúngica dos organometálicos de estanho, **3f-h**, **4f-h**, **5a-g**, **5c1-c4** e **7a-e**, foi testada in vitro frente às espécies de fungos, *Colletotrichum acutatum* e *Botrytis cinerea*, ambas isoladas de frutos doentes de morango. Os resultados foram analisados por regressão não linear, utilizando a concentração versus o percentual de inibição. Todos os compostos avaliados se mostraram ativos, inibindo o crescimento de ambas as espécies de fungo. No teste com *B. cinerea*, **3g**, **3h**, **4g**, **5a-g** foram os que apresentaram os menores valores de IC_{50} e no teste com *C. acutatum*, destacaram-se os compostos **3g**, **4g**, **5b**, **5d** e **5f**. Os complexos **3a-e** e **5a-f** mostraram-se ativos como aceleradores no processo de vulcanização da borracha nitrílica. Os compostos **3a**, **3b**, **3c**, **3d**, **5d** e **5e**, se destacaram por apresentarem menores valores de t_{90} que os demais organoestânicos testados e que os aceleradores comerciais TBBS e TMTD.

ABSTRACT

BOTTEGA, Fernanda Christina, D.Sc., Federal University of Viçosa, March 2016. **Synthesis, characterization, fungicidal activity and accelerator in the vulcanization of nitrile rubber of tin (IV) organometallic compounds with dithiocarbimates.** Advisor: Marcelo Ribeiro Leite de Oliveira.

This work describes the synthesis of 34 tin(IV) organometallic compounds derived from potassium N-R-sulfonyldithiocarbimates, having the following general formula: $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Sn}(\text{Bu})_2(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$, [Ph_4P = tetraphenylphosphoniumcation, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ (**3a**), 4- FC_6H_4 (**3b**), 4- ClC_6H_4 (**3c**), 4- BrC_6H_4 (**3d**), 4- IC_6H_4 (**3e**), CH_3 (**3f**), C_2H_5 (**3g**) e C_4H_9 (**3h**); $[\text{Fe}(\text{phen})_3][\text{Sn}(\text{Bu})_2(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$, [$\text{Fe}(\text{phen})_3$ = tris(1,10-phenanthroline)iron(II)cation, $\text{R} = \text{CH}_3$ (**4f**), C_2H_5 (**4g**) and C_4H_9 (**4h**)]; $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)]$, [$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ (**5a**), 4- FC_6H_4 (**5b**), 4- ClC_6H_4 (**5c**), 4- BrC_6H_4 (**5d**), 4- IC_6H_4 (**5e**), CH_3 (**5f**) and CH_2CH_3 (**5g**)]; $(\text{A})[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3(4\text{-ClC}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2[\text{A} = \text{methyltriphenylphosphonium}(\mathbf{5c1})$, ethyltriphenylphosphonium (**5c2**), butyltriphenylphosphonium(**5c3**) and tetrabutylammonium (**5c4**)], $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{Sn}(\text{Ph})_3(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$, [$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ (**6a**), 4- FC_6H_4 (**6b**), 4- ClC_6H_4 (**6c**), 4- BrC_6H_4 (**6d**), 4- IC_6H_4 (**6e**), CH_3 (**6f**)] and $[\text{Fe}(\text{phen})_3][\text{Sn}(\text{Ph})_3(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$ [$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ (**7a**), 4- FC_6H_4 (**7b**), 4- ClC_6H_4 (**7c**), 4- BrC_6H_4 (**7d**), 4- IC_6H_4 (**7e**), CH_3 (**7f**)]. The techniques used for the characterization of the compounds include: elemental analyzes of C, H, N, Fe and Sn; vibrational, Mössbauer and nuclear magnetic resonance of ^1H , ^{13}C and ^{119}Sn spectroscopies, and high-resolution mass spectrometry. The antifungal activity of the tin organometallic compounds **3f-h**, **4f-h**, **5a-e**, **5c1-c4** and **7a-e**, was studied *in vitro* against *Colletotrichum acutatum* and *Botrytis cinerea* isolated from strawberry infected fruits. The results were analyzed by nonlinear regression using concentration versus inhibition percentages. All tested compounds are active. Compounds **3g**, **3h**, **4g**, **5a-g** presented the lowest IC_{50} values against *B. cinerea*, and **3g**, **4g**, **5b**, **5d** and **5f** were the most active against *C. acutatum*. The complexes **3a-e** and **5a-f** were also active as accelerators in the vulcanization of nitrile rubber. Compounds **3a**, **3b**, **3c**, **3d**, **5d** and **5e** presented the lowest values of t_{90} , being faster than the commercial accelerators TBBS and TMTD.

INTRODUÇÃO GERAL

Dados do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA), de 15 de outubro de dois mil e quatorze (Figura 1) mostram o crescente consumo de agrotóxicos no Brasil, com destaque para os anos de 2009 a 2013. Esses dados revelam a grande importância do uso de defensivos na agricultura nacional.

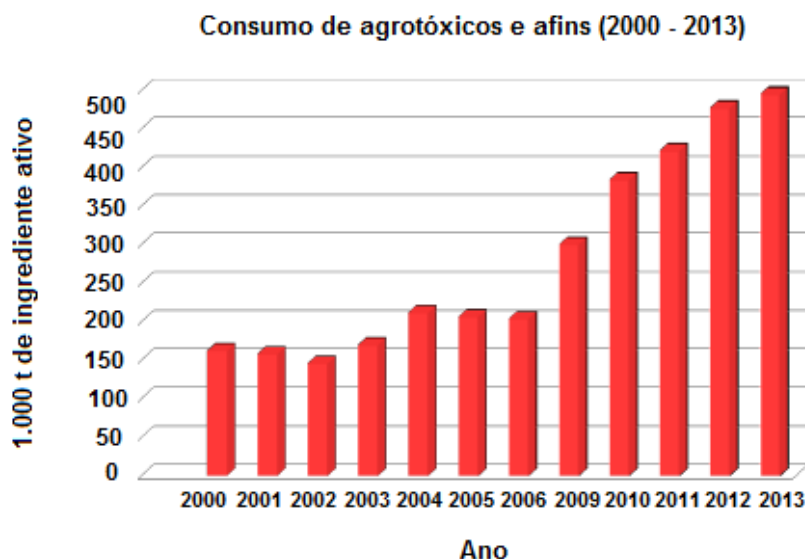


Figura 1. Consumo de agrotóxicos e afins (2000 – 2013). Fonte: Ibama / Consolidação de dados fornecidos pelas empresas registrantes de produtos técnicos, agrotóxicos e afins (15/10/2014)

Dentre as classes de defensivos agrícolas (herbicidas, inseticidas, fungicidas, acaricidas, moluscicidas) os fungicidas estão entre os três mais vendidos no Brasil no ano de 2013 (IBAMA, 2014). Conforme mostrado na Tabela 1, o fungicida Mancozebe ocupa a nona posição de vendas, estando em 1º lugar entre os fungicidas. Por 50 anos esse fungicida tem sido uma importante ferramenta no controle de fungos fitopatogênicos (GULLINO et al, 2010). Os ditiocarbamatos pertencem ao grupo dos organossulfurados e são largamente utilizados na agricultura como fungicidas na produção de frutas e vegetais. Constituem o princípio ativo não apenas do Mancozeb (Figura 2), mas de muitos outros compostos registrados no Brasil, como o Metiram, Metam, Tiram e Propinebe (ANVISA 2014).

Tabela 1. Os 10 ingredientes ativos mais vendidos no Brasil no ano de 2013

Ingrediente ativo	Vendas (toneladas de I.A)	Posição
Glifosato (Herbicida)	185.956,13	1°
2,4 – D (Herbicida)	37.131,43	2°
Atrazina (Herbicida)	28.394,91	3°
Óleo mineral	28.347,06	4°
Acefato (Inseticida)	22.355,41	5°
Óleo vegetal	14.318,35	6°
Clorpirifós (Inseticida)	13.084,62	7°
Metomil (Inseticida)	8.533,26	8°
Mancozebe (Fungicida)	8.419,01	9°
Imidacloprido (inseticida)	7.940,82	10°

Ref. IBAMA, 2014

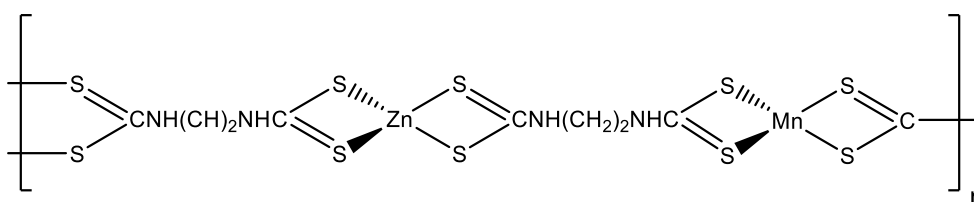


Figura 2. Estrutura do princípio ativo Mancozebe

Em 1934, Tisdale e Williams, nos E.U.A., relataram a fungitoxicidade dos ditiocarbamatos. Esta contribuição marcou o início da era dos fungicidas orgânicos, embora só tenham entrado em produção comercial mais tarde. (TISDALE & FLENNER 1942; GULLINO et al, 2010).

Além de fungicidas, os ditiocarbamatos também são utilizados como aceleradores da vulcanização da borracha. Os aceleradores são aditivos importantes às composições de borracha, pois aumentam a velocidade de vulcanização ou diminuem a

temperatura necessária para atingir um índice satisfatório de cura, gerando vulcanizados com propriedades adequadas à aplicação desejada (DA COSTA, et al., 2003).

Os ditiocarbamatos de zinco são amplamente utilizados para esse fim, pois além de fornecerem tempos de vulcanização curtos, produzem artefatos com excelentes propriedades mecânicas, quando comparados às outras classes de aceleradores (BROWMICK, et al., 1994). ZDMC (dimetilditiocarbamato de zinco), ZDEC (dietilditiocarbamato de zinco), ZDBC (dibutilditiocarbamato de zinco) são exemplos de aceleradores da classe dos ditiocarbamatos (DOS SANTOS, et al, 2011).

Os ditiocarbimatos são compostos estruturalmente semelhantes aos ditiocarbamatos (Figura 3).

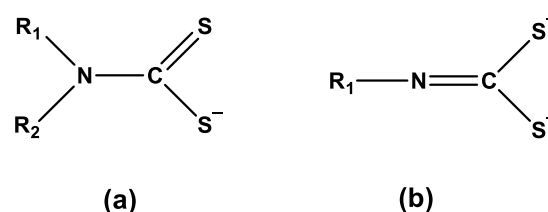


Figura 3. Estruturas genéricas dos ânions ditiocarbamato (a) e ditiocarbimato (b).

Complexos metálicos formados por ditiocarbimatos são conhecidos desde 1965 (FACKLER et al., 1965), porém a observação da atividade vulcanizadora da borracha desses compostos é recente (MARIANO et al., 2007). A literatura reporta que bis(4-metilfenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutílamônio (ZNIBU) tem ação aceleradora na vulcanização da borracha nitrílica (OLIVEIRA et al, 2010). Além disso, ditiocarbimatos derivados desulfonamidas, de fórmula geral: $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Zn}(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$ e $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Ni}(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$ [Ph_4P = cátion tetrafenilfosfônio, $\text{R} = \text{CH}_3, \text{CH}_3\text{CH}_2, \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3$ e $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7$] têm ação aceleradora na vulcanização da borracha natural (CUNHA et al., 2010; CUNHA et al., 2012). Porém estes estudos são recentes e ainda não há aplicação industrial para esta classe de aceleradores.

Além de apresentarem ação aceleradora na vulcanização da borracha, compostos derivados de ditiocarbimatos têm se mostrados ativos contra fungos. O primeiro relato de atividade biológica é de 2009, em trabalho que reporta a atividade de complexos de níquel e zinco com ditiocarbimatos, contra *Colletotrichum gloeosporioides* (ALVES et al., 2009).

Também foi observada a atividade de sais de ditiocarbimatos de zinco contendo o cátion complexo $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$, onde phen = 1,10-fenantrolina (BOTTEGA et al.,

2013). Em relação aos ditiocarbimatos de estanho, a literatura descreve que ânions do tipo $[\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_2(4\text{-R-C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$, sendo R= F, Cl, Br, I e H, também foram ativos contra o mesmo fungo (DIAS et al., 2012).

Organoestânicos são utilizados na agricultura como fungicidas, acaricidas, herbicidas, nematocidas, ovicidas, moluscicidas, acaricidas. O hidróxido de trifenilestanho é largamente usado no controle de fungos patogênicos. Pesticidas com os princípios ativos hidróxido de triciclo-hexilestanho (cyhexatin), óxido de fenbutanina e tricicloexilestanho-1,2,4-triazol são utilizados no controle de ácaros de diferentes famílias. Compostos organoestânicos também são utilizados na área tecnológica, como estabilizadores do PVC (cloreto de polivinila) e de outros polímeros vinílicos, diante da ação da luz e do calor, além de serem empregados em processos de tratamento de água e na preservação de produtos têxteis e de madeira (BARBIÉRI et al, 2006; NATH, 2008).

Considerando as importantes aplicações de compostos organoestânicos e das promissoras atividades apresentadas por derivados de ditiocarbimatos, este trabalho teve como objetivos a síntese, caracterização e avaliação da atividade antifúngica e aceleradora da vulcanização da borracha nitrílica de complexos organoestânicos derivados de ditiocarbimatos. O trabalho está dividido em três capítulos, como descrito a seguir.

Capítulo 1: É descrita a síntese e caracterização de complexos aniônicos sintetizados a partir dos precursores diclorobis-n-butilestanho(IV), triciclo-hexilestanho(IV) e clorotrifenilestanho(IV), com diferentes ligantes ditiocarbimatos e contra-íons.

Capítulo 2: Trata da avaliação da atividade antifúngica frente às espécies de fungos, *Botrytis cinerea* e *Colletotrichum acutatum*, dos compostos Dibutilbis(N-R-sulfonilditiocarbimato)estanato(IV) de tetrafenilfosfônio e tris(1,10-fenantrolina)ferro(II), Triciclo-hexil(N-R-sulfonilditiocarbimato)estanato(IV) de tetrafenilfosfônio e Trifenil(N-R-sulfonilditiocarbimato)estanato(IV) de tris(1,10-fenantrolina)ferro(II).

Capítulo 3: Apresenta a avaliação do potencial acelerador da vulcanização da borracha nitrílica dos compostos Dibutilbis(N-R-sulfonilditiocarbimato)estanato(IV) de tetrafenilfosfônio e Triciclo-hexil(N-R-sulfonilditiocarbimato)estanato(IV) de tetrafenilfosfônio.

CAPÍTULO 1

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS ORGANOMETÁLICOS DE ESTANHO(IV) DERIVADOS DE SULFONILDITIOCARBIMATOS

1. INTRODUÇÃO

A classe dos 1,1-ditiolatos inclui ligantes monoaniônicos tais como xantatos, ditiofosfatos, carbamatos e os ditiocarbamatos (Figura 4) (HOGARTH, 2012).

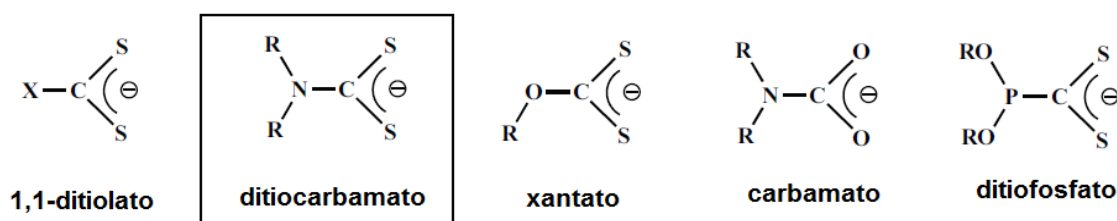


Figura 4. Ligantes pertencentes à classe dos 1,1-ditiolatos

Os ditiocarbamatos (DTC) formam uma importante família de ligantes aniônicos cujos complexos metálicos apresentam diversas aplicações. São ligantes com o grupo N-CSS, que complexam uma ampla gama de íons metálicos, podendo estabilizar uma variedade de estados de oxidação e geometrias de complexação (HOGARTH, 2012).

Os ditiocarbamatos possuem um amplo espectro de ação contra as mais diversas espécies de fungo. Como mencionado na introdução geral, fungicidas a base de ditiocarbamatos são largamente usados na agricultura devido a sua baixa toxicidade aguda, baixo custo de produção e baixa persistência ambiental (CRNOGORAC & SCHWACK, 2009; MALIK & FAUBEL, 1999). Na Figura 5 podem ser observadas as estruturas dos cinco fungicidas derivados de ditiocarbamatos autorizados no Brasil (ANVISA, 2014).

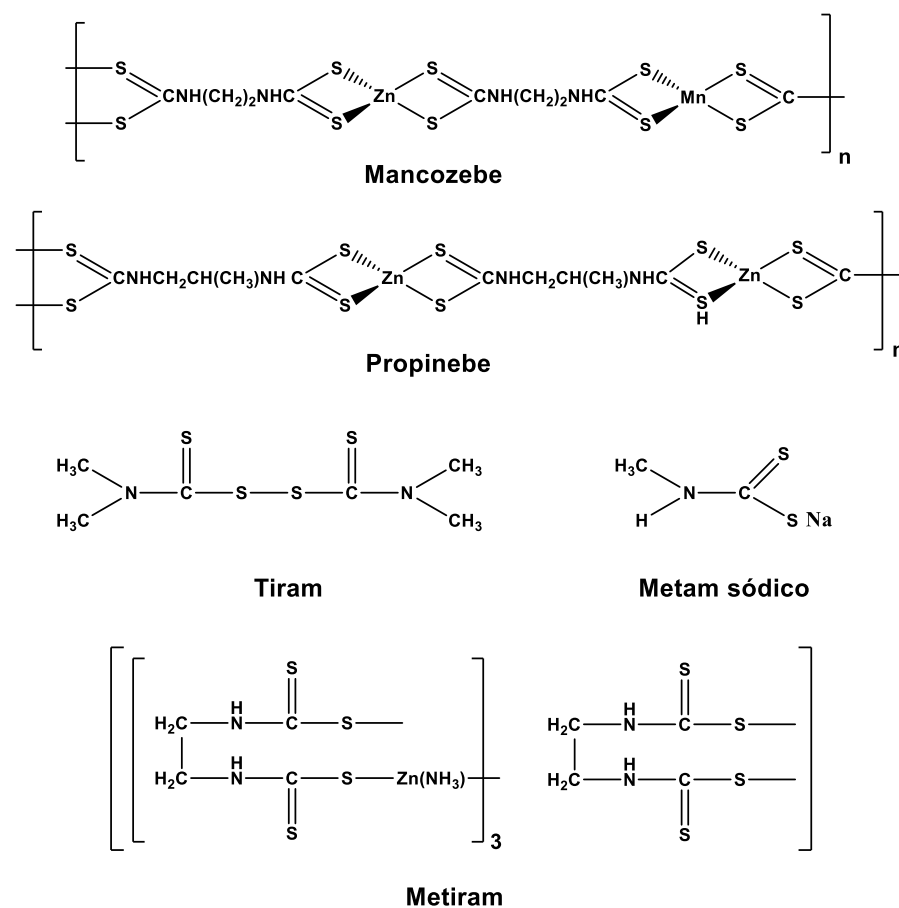


Figura 5. Princípios ativos de alguns fungicidas comerciais da classe dos ditiocarbamatos

Devido às propriedades quelantes dos DTC, esses ligantes também são conhecidos como antídotos para intoxicação por metais como, por exemplo, na doença de Wilson, removendo o excesso de cobre e no tratamento do câncer, retirando, através da complexação, a platina residual no organismo (TIEKINK, 2008). O pirrolidina ditiocarbamato de amônio (APDC) (Figura 6a) forma quelatos estáveis com vários cátions metálicos sendo utilizado para determinação de metais em leite (OKADA et al, 1997) e em maquiagens, por exemplo (NOGUEIRA et al, 2015).

O ânion dietilditiocarbamato (Figura 6b) quando oxidado a dissulfeto de tetraetiltiuram interfere na via metabólica normal do álcool e tem sido utilizado no tratamento do alcoolismo (SUH et al, 2006; TIEKINK, 2008). Compostos de zinco com ditiocarbamatos ($[Zn(S_2CN(CH_2CH_2OH)_2)_2]$) (Figura 6c) também têm se mostrado citotóxicos contra células doentes responsáveis pelo câncer de ovário (TAN et al, 2015).

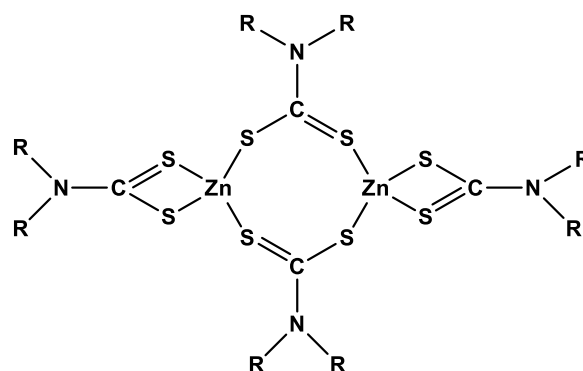
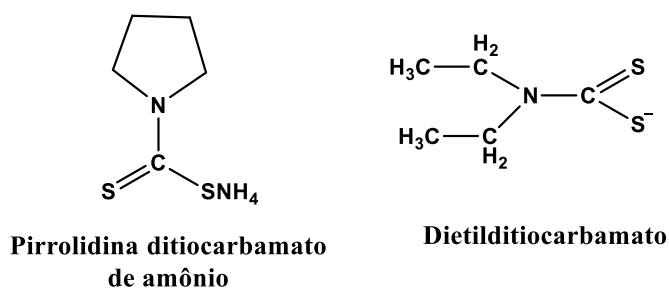


Figura 6. Estruturas do pirrolidina ditiocarbamato de amônio (a); dietilditiocarbamato (b) e (c) $[Zn(S_2CN(CH_2CH_2OH)_2)_2]$

Com já foi mencionado, ditiocarbamatos também são utilizados amplamente na indústria da borracha como aceleradores no processo de vulcanização. Os aceleradores formados apenas por ditiocarbamatos de zinco produzem artigos claros e translúcidos, não sendo manchantes, nem tampouco afetados pela luz-solar. Alguns exemplos são: Dimetilditiocarbamato de zinco (ZDMC), Dietilditiocarbamato de zinco (ZDEC) e Dibutilditiocarbamato de zinco (ZDBC) e Dibenzilditiocarbamato de zinco (ZBEC) (GRISON, 2010).

Os ditiocarbimatos (Figura 7) são substâncias estruturalmente semelhantes aos ditiocarbamatos, porém são pouco estudadas do ponto de vista químico e, principalmente biológico.

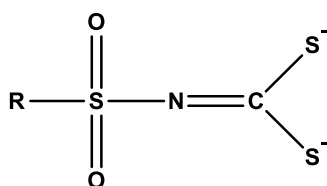


Figura 7. Estrutura genérica do ânion ditiocarbimato

Fachler e Coucovanis, em 1965 sintetizaram o primeiro complexo com o ânion $[\text{Ni}(\text{NCN}=\text{CS}_2)]^{2-}$ (Figura 8). Nos anos seguintes, estruturas do tipo $[\text{M}(\text{NCN}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$ $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$ (FACHLER & COUCOVANIS, 1966) e $[\text{M}(\text{NCN}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$ $\text{M} = \text{Au}$, também foram obtidas (COTTON & MCCLEVERTY, 1967).

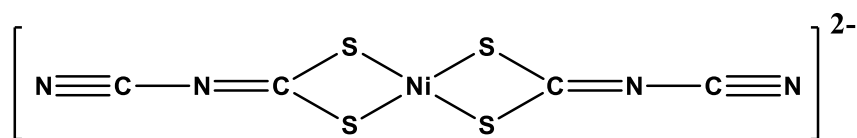


Figura 8. Estrutura do primeiro complexo de ditiocarbimato descrito na literatura

Em 1989, Hummel e Korn sintetizaram os primeiros complexos contendo ligantes ditiocarbimatos derivados de sulfonamidas, $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$ e $[\text{Ni}(4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$. A partir de então complexos derivado de sulfonilditiocarbimatos com diferentes centros metálicos, como cobalto (OLIVEIRA et al., 1999), paládio (OLIVEIRA et al., 2003), zinco (PÉRPETUO et al., 2003) e platina (OLIVEIRA et al., 2004), foram obtidos.

Em 2007 foi publicada a primeira constatação de que os ditiocarbimatos, assim como os ditiocarbamatos, apresentam atividade aceleradora no processo da vulcanização da borracha natural. O composto avaliado foi o sal $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Zn}(4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$ (Bu_4N = tetrabutilamônio) (MARIANO et al., 2007) (Figura 9). Mais recentemente, observou-se que este composto é também eficiente na vulcanização da borracha nitrílica (OLIVEIRA et al, 2010). Foi verificado, ainda, que vários complexos de metais com ditiocarbimatos derivados de sulfonamidas de fórmulas gerais: $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Zn}(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$ e $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Ni}(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$ [onde Ph_4P = tetrafenilfosfônio, $\text{R} = \text{CH}_3, \text{CH}_3\text{CH}_2, \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3$ e $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7$] também são aceleradora na vulcanização da borracha natural (CUNHA et al., 2010; CUNHA et al., 2012).

O primeiro relato de atividade biológica dos ditiocarbimatos é de 2009, em trabalho que reporta a atividade de complexos de níquel e zinco de fórmula geral: $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{M}(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$ (Bu_4N = tetrabutilamônio, $\text{M} = \text{Ni}/\text{Zn}$ $\text{R} = 4\text{-FC}_6\text{H}_4, 4\text{-ClC}_6\text{H}_4; 4\text{-BrC}_6\text{H}_4, 4\text{-IC}_6\text{H}_4$) em que os complexos se mostraram ativos contra o fungo *Colletotrichum gloeosporioides* (ALVES et al., 2009).

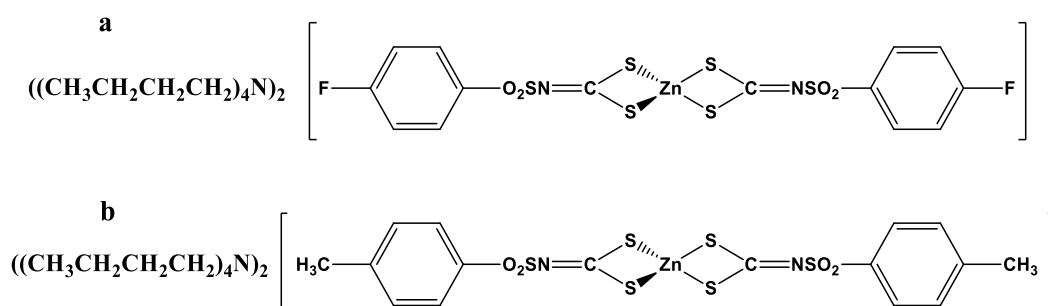


Figura 9. Estruturas dos sais, $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Zn}(4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$ (acelerador de vulcanização da borracha) **(a)** e $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Zn}(4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$ (fungicida) **(b)**

Além dos compostos já citados, outros complexos derivados de sulfonilditiocarbimatos já foram avaliados e se mostram ativos contra fungos (OLIVEIRA et al., 2015; BOTTEGA et al., 2013). Dentre eles estão os complexos de estanho com ditiocarbimatos do tipo $[\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_2(4\text{-R-C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$, sendo R= F, Cl, Br, I e H (DIAS et al., 2012).

Compostos organoestânicos incluem um grupo de substâncias organometálicas caracterizadas por um átomo de estanho ligado covalentemente a um ou mais átomos de carbono. Quimicamente, esses compostos são representados pelas fórmulas R_4Sn , R_3SnX , R_2SnX_2 e RSnX_3 , nas quais R pode ser qualquer grupo alquila ou arila e X é uma espécie aniônica, como haletos, óxido ou hidróxido, por exemplo (HOCH, 2001). Em organoestânicos, o íon $\text{Sn}(\text{IV})$ é espécie receptora de pares de elétrons, provenientes de átomos doadores de elétrons como o oxigênio, nitrogênio, fósforo e enxofre.

Os compostos tetraorganoestânicos R_4Sn não possuem atividade biológica significativa e sua maior aplicação comercial é como precursores de outros compostos organoestânicos. A atividade biológica máxima ocorre com organoestânicos do tipo R_3SnX que apresentam baixa fitotoxicidade e são utilizados como fungicidas (GODOI et al., 2003).

Em 1849, Edward Frankland relatou a síntese do primeiro composto organoestânico, o diiodeto de dietilestanho $[\text{Et}_2\text{SnI}_2]$, pela reação de iodeto de etilzinco e estanho metálico. A partir de 1925, com a primeira patente para um composto organoestânico, a química desta classe de substâncias passou a ser alvo de atenção pelo variado campo de aplicações (LUIJTEN, 1972). A companhia alemã Hoechst (atual Aventis S.A.) produziu e preparou o chamado Brestan, baseado no acetato de trifenilestanho e a Philips Dufan introduziu no mercado o Duter, baseado no hidróxido de trifenilestanho, que provou ser efetivo no controle de fungos fitopatogênicos. A Dow

Chemical, por sua vez, lançou o acaricida Plictran, em 1967, baseado no hidróxido de tricicloexilestanho (cyhexatin). O grupo Royal Dutch/Shell produziu o Vendex, baseado no óxido de fenbutatina e a alemã Bayer AG produziu o Peropal, baseado no tricicloexilestanho-1,2,4-triazol (azocyclotin). A Figura 10 apresenta as estruturas dos pesticidas citados anteriormente (SANYAGINA et al., 1993).

Além de pesticidas os compostos organoestânicos apresentam um amplo espectro de atividades biológicas, como, antibacteriana (REBOLLEDO et al., 2005; MENEZES et al., 2008), antiinflamatória (NATH et al., 2005) e antineoplásica (TABASSUM & PETTINARI, 2006).

Na área tecnológica, compostos organoestânicos são usados como estabilizantes do PVC (cloreto de polivinila) e de outros polímeros vinílicos diante da ação da luz e do calor, além de serem empregados em processos de tratamento de água e na preservação de produtos têxteis e de madeira (BARBIÉRI et al., 2006).

Eles ainda podem atuar como catalisadores na produção de espumas poliuretânicas, em reações de esterificação ou de transesterificação, na produção de silicones e na polimerização de olefinas (HOCH, 2001).

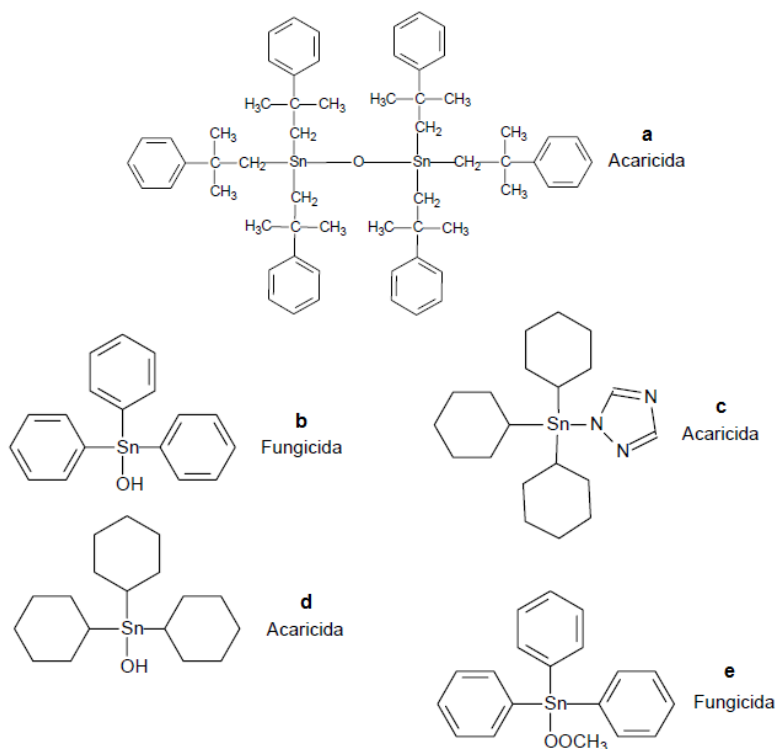


Figura 10. Pesticidas organoestânicos comercializados no Brasil: **(a)** vendex, **(b)** duter, **(c)** azociclotin, **(d)** Cyhexatin, **(e)** brestan

Conforme descrito anteriormente, estudos das atividades biológicas e aceleradora da vulcanização da borracha de compostos contendo o grupo ditiocarbimato existem, mas ainda são bastante restritos, assim como estudos envolvendo complexos de estanho com ditiocarbimatos. Neste capítulo são descritas as sínteses e caracterizações de di e triorganoestânicos contendo ligantes sulfonilditiocarbimatos.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.2. Reagentes e Solventes

Os reagentes utilizados para a síntese dos compostos e seus respectivos fornecedores foram: Cloreto de etanossulfonila 99%, cloreto de butanossulfonila 98%, $\rho = 1,23 \text{ g.cm}^{-3}$, cloreto de 4-iodobenzenossulfonila 98%, 4-fluorobenzenossulfonila 98% metanossulfonamida, 4-clorobenzenossulfonamida 98%, 4-bromobenzenossulfonamida, benzenossulfonamida, cloreto tricicloexilestanho 99%, cloreto de trifenilestanho 95%, cloreto de tetrafenilfosfônio 98%, todos da Sigma Aldrich; solução concentrada de amônia 25%, $\rho = 0,91 \text{ g.cm}^{-3}$, sulfato de sódio anidro, hidróxido de potássio, dissulfeto de carbono, dicloreto de dibutilestanho 96%, 1,10-fenantrolina mono-hidratada 98%, sulfato ferroso amoniacal hexa-hidratado 98%, todos da Vetec; cloreto de etiltrifenilfosfônio, brometo de tetrabutilamônio, da Alfa Aeser; brometo de metiltrifenilfosfônio da Spectrum e brometo de butiltrifenilfosfônio da Fluka. Os solventes utilizados foram: N,N-dimetilformamida, acetona, acetato de etila, éter dietílico, metanol, etanol, diclorometano, clorofórmio, hexano, acetonitrila e dimetilsulfóxido, todos adquiridos da Vetec.

2.2. Temperatura de fusão

As temperaturas de fusão foram determinadas utilizando-se o aparelho Microquímica MQAPF-302 Mettler FP%, sem correção.

2.3. Análise Elementar

As análises de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram realizadas no Departamento de Engenharia Florestal da Universidade Federal de Viçosa em equipamento TruSpec Micro da Leco. Estanho e ferro foram analisados por absorção

atômica em espectrofotômetro de absorção atômica Agilent Technologies 200 series AA (240 FS AA).

2.4. Espectrometria de massas de alta resolução

As análises por espectrometria de massas de alta resolução, foram determinadas a partir da solução dos compostos em acetonitrila utilizando um espectrômetro de massa micrOTOF Q-II, nos modos negativo e positivo.

2.5. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Os espectros no infravermelho foram registrados a partir de pastilhas de CsI na região de 4000 a 200 cm^{-1} em espectrômetro Perkin Elmer FT-IR 1000 do Departamento de Química da UFV.

2.6. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

Os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C foram obtidos em aparelho Varian Mercury 300 MHz (^1H : 300 MHz; ^{13}C : 75 MHz) do Departamento de Química da UFV e os espectros de ^{119}Sn em aparelho Bruker Avance DPX 200 do Departamento de Química da UFMG. Os solventes utilizados foram CDCl_3 e DMSO-d_6 (Sigma-Aldrich).

2.7. Espectroscopia Mössbauer de ^{119}Sn e ^{57}Fe

Os espectros Mössbauer de ^{119}Sn foram coletados à temperatura de 78K em um espectrômetro de aceleração constante convencional com uma fonte de CaSnO_3 mantida a temperatura ambiente. Os espectros Mössbauer de ^{57}Fe foram coletados à temperatura de 297K em um espectrômetro de aceleração constante convencional com uma fonte de $^{57}\text{Fe}/\text{RH}$ mantida a temperatura ambiente. As análises foram realizadas no Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear (CDTN) em Belo Horizonte, MG.

2.1. Sínteses

2.1.1. Síntese das sulfonamidas

A Figura 11 apresenta as estruturas das sulfonamidas utilizadas como precursoras nas sínteses de N-R-sulfonilditiocarbimatos de potássio di-hidratados.

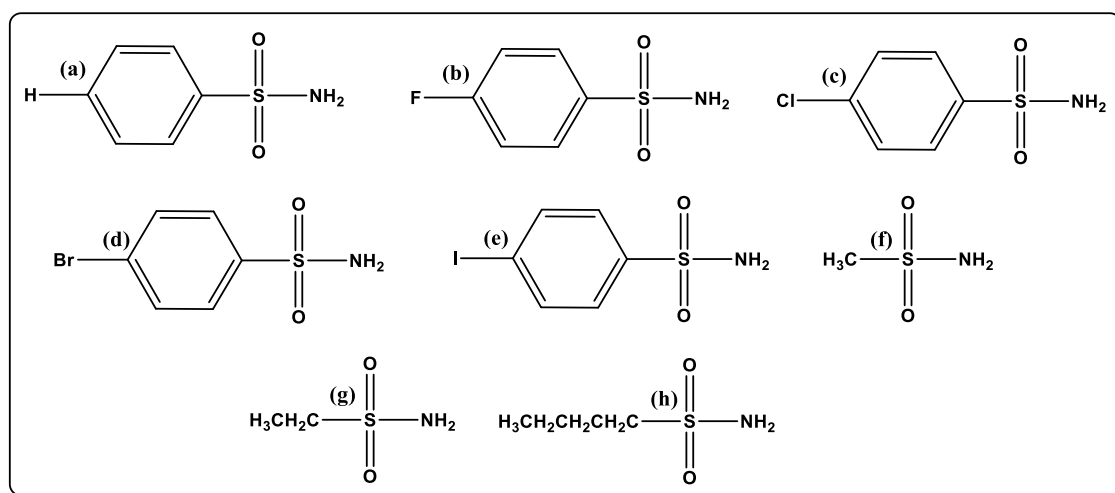
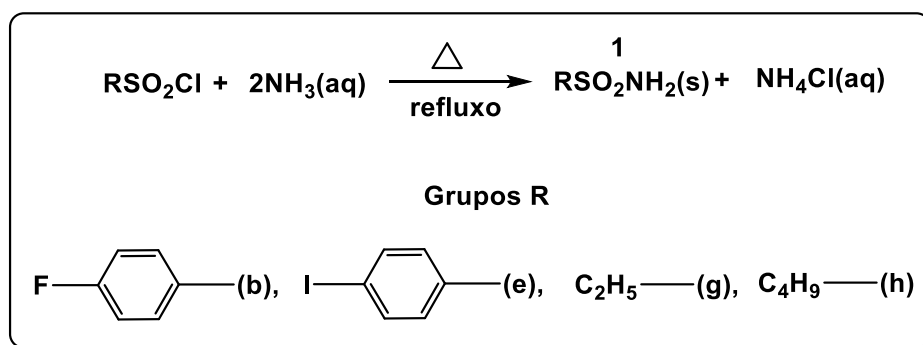


Figura 11. Estruturas das sulfonamidas precursoras nas sínteses dos ditiocarbimatos de potássio di-hidratados.

O Esquema 1 mostra a síntese das sulfonamidas **1b**, **1e**, **1g** e **1h**, de acordo com procedimentos descritos na literatura para substâncias semelhantes (VOGEL, 1983). As demais foram obtidas comercialmente



Esquema 1. Reação de formação das sulfonamidas

A um balão de fundo redondo contendo 50 mL de solução concentrada de amônia (25%; $\rho = 0,91 \text{ g.cm}^{-3}$), foram adicionados 16,5 mmol do cloreto de sulfonila apropriado. Um condensador foi adaptado ao balão, que foi aquecido sob refluxo por 20

minutos em banho de glicerina. Em seguida, após esfriar, adicionaram-se 100 mL de água destilada fria, o que provocou a formação de precipitado nos casos dasulfonamidas **1b** e **1e**.

Para a obtenção das sulfonamidas **1g** e **1h**, reduziu-se, por ebulição, o volume da solução aquosa para 1/3 da solução aquosa. Após resfriamento até a temperatura ambiente, realizou-se extração líquido-líquido com acetato de etila (10 x 15 mL). A fase orgânica foi secada com sulfato de sódio anidro, e levada ao evaporador rotatório para retirada do solvente. O sólido branco obtido foi filtrado em funil de vidro sinterizado, lavado com água destilada e secado sob pressão reduzida.

A confirmação da obtenção dessas sulfonamidas foi feita a partir da comparação de suas propriedades físico-químicas (temperaturas de fusão, solubilidade e espectros no IV) com dados da literatura (GOWDA & JYOTHI, 2002).

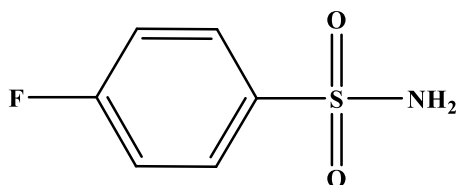
O rendimento das reações, as quantidades de reagentes gastos e de produtos obtidos constam na Tabela 2.

Tabela 2. Quantidades de reagentes, produtos e rendimentos obtidos na síntese das sulfonamidas

Sulfonamida	Quantidade de reagente (cloreto de sulfonila)	Quantidade de produto obtido (g)	Rendimento (%)*
1b	3,21 g; 16,5 mmol	1,84	64,0
1e	5,00 g; 16,5 mmol	4,09	87,5
1g	2,12 g; 16,5 mmol	1,40	78,2
1h	2,26 g; 16,5 mmol	1,61	81,3

* Calculado em relação ao cloreto de sulfonila

Produto: 4-fluorobenzenossulfonamida (**1b**).



FM: C₆H₆FNO₂S

MM: 175,18 g.mol⁻¹

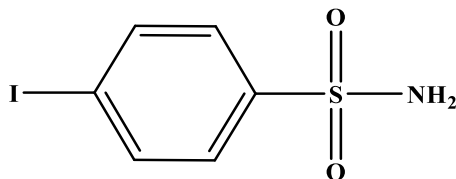
Aspecto: Sólido branco.

Tf: 123,2 - 124,6 °C.

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

Infravermelho (CsI $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3364, 3262, 3114, 1588, 1494, 1410, 1332, 1292, 1240, 1178, 1156, 1098, 1092, 1014, 916, 842, 816, 686, 670, 558, 538, 490, 410.

Produto: 4-iodobenzenossulfonamida (**1e**)



FM: C₆H₆INO₂S

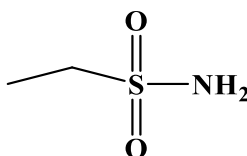
MM: 283,08 g.mol⁻¹

Aspecto: Sólido branco

Tf: 183,4-185,1 °C

Infravermelho (CsI $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3362, 3256, 3074, 1572, 1514, 1472, 1384, 1296, 1272, 1170, 1158, 1094, 1056, 1006, 924, 816, 730, 624, 534.

Produto: etanossulfonamida (**1g**)



FM: C₂H₇NO₂S

MM: 109,14 g.mol⁻¹

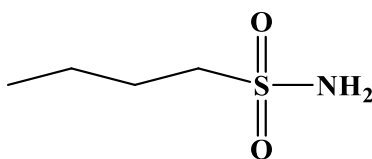
Aspecto: Sólido branco.

Tf: 51,2 - 52,8 °C.

Solubilidade: solúvel em acetona, éter dietílico, etanol, acetato de etila, dmetilsulfóxido, diclorometano, clorofórmio, água; insolúvel em hexano.

Infravermelho (CsI $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3343, 3261, 2994, 2975, 2946, 1560, 1456, 1213, 1284, 1236, 1130, 1045, 890, 727.

Produto: Butanossulfonamida (**1h**)



FM: C₄H₁₁NO₂S

MM: 137,21 g.mol⁻¹

Aspecto: sólido branco.

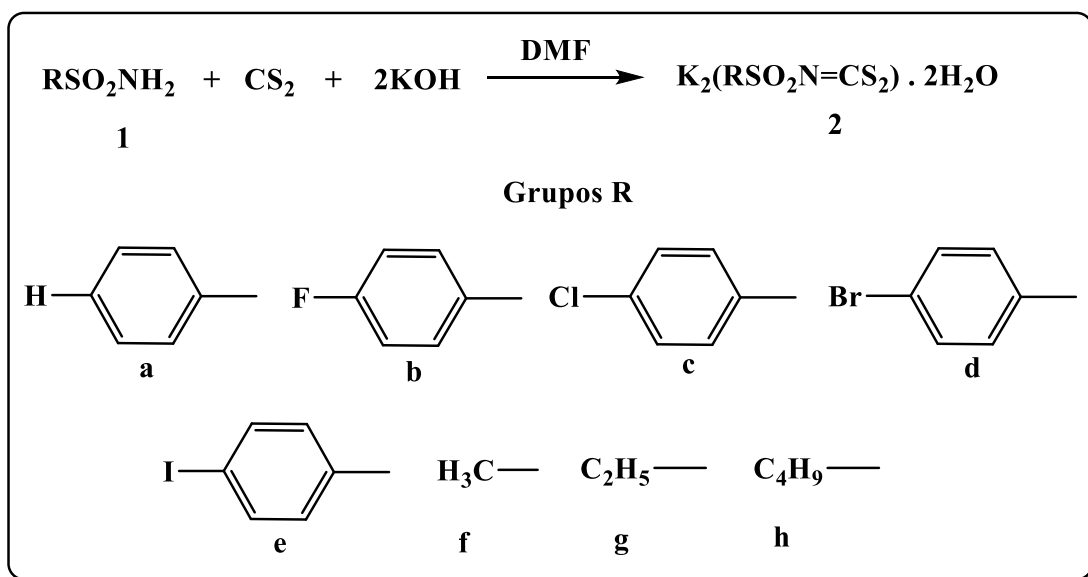
Tf: 39,2, - 40,1 °C.

Solubilidade: solúvel em acetona, éter dietílico, etanol, acetato de etila, dmetilsulfóxido, diclorometano, clorofórmio, água; insolúvel em hexano.

Infravermelho (CsI $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3336, 3249, 2989, 2954, 2933, 2873, 1542, 1467, 1421, 1294, 1270, 1133, 1097, 896, 883, 786, 688, 566, 509, 416.

2.1.2. Síntese dos N-(R-sulfonil)ditiocarbimatos de potássio di-hidratados

O Esquema 2 mostra a síntese dos ditiocarbimatos de potássio de acordo com procedimentos descritos na literatura.



Esquema 2. Obtenção dos N-R-sulfonilditiocarbimatos de potássio di-hidratados

A um balão de fundo redondo de 250 mL, contendo 10 mL de N,N-dimetilformamida, foram adicionados 0,01 mol da sulfonamida apropriada; 0,02 mol de

hidróxido de potássio em pó (KOH) e 0,01 mol de dissulfeto de carbono (CS₂). O sistema foi mantido sob agitação por cerca de 2 horas até o total consumo do hidróxido de potássio. Em seguida, o volume foi dobrado com etanol gelado. A agitação foi mantida por mais 30 minutos. O sólido amarelo obtido foi filtrado, lavado com etanol, acetato de etila e éter dietílico; secado em dessecador sob pressão reduzida e armazenado em geladeira.

A confirmação da obtenção desses ditiocarbimatos foi feita a partir da comparação de suas propriedades físico-químicas (temperaturas de fusão e espectros) com dados da literatura (OLIVEIRA & DE BELLIS, 1999; FRANCA et al., 2006).

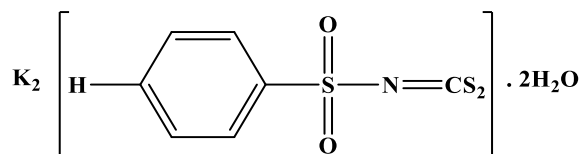
A quantidade de material de partida, dos produtos obtidos e os rendimentos para os oito sais sintetizados constam na Tabela 3.

Tabela 3. Quantidades de reagentes, produtos e rendimentos obtidos na síntese dos ditiocarbimatos de potássio di-hidratados

Ditiocarbimatos	Quantidade de reagente (sulfonamidas)	Quantidade de produto obtido (g)	Rendimento (%)*
2a	1,57 g; 0,01 mol	2,79	80,8
2b	1,75 g; 0,01 mol	2,62	72,2
2c	1,91 g; 0,01 mol	2,47	65,2
2d	2,36 g; 0,01 mol	3,07	72,3
2e	2,83 g; 0,01 mol	2,93	62,2
2f	0,95 g; 0,01 mol	1,70	60,0
2g	1,09 g; 0,01 mol	2,30	77,4
2h	1,37 g; 0,01 mol	2,16	66,5

* Calculado em relação à sulfonamida

Produto: N-(fenilsulfonyl)ditiocarbimato de potássio di-hidratado (2a)



FM: K₂C₇H₅NS₃O₂·2H₂O

MM: 345,54 g.mol⁻¹

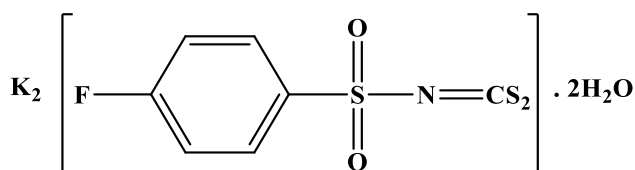
Aspecto: Sólido amarelo

Tf: Decomposição em torno de 220°C.

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

Infravermelho (CsI $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3457, 3322, 3149, 1650, 1452, 1253, 1132, 1079, 962, 838, 750, 721, 680, 603, 559, 439, 293.

Produto: N-(4-fluorofenilsulfonyl)ditiocarbimato de potássio di-hidratado (**2b**)



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

MM: 363,52 g.mol⁻¹

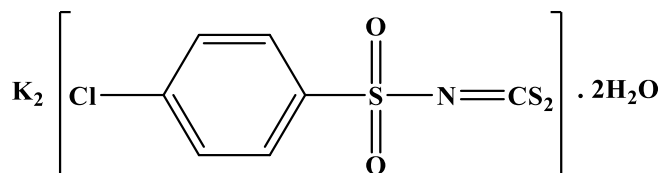
Aspecto: Sólido amarelo.

Td: Decomposição em torno de 244°C.

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

Infravermelho (CsI $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3486, 3332, 3176, 1674, 1590, 1494, 1384, 1298, 1260, 1218, 1154, 1136, 1092, 1082, 980, 948, 856, 824, 688, 564, 556, 436, 306.

Produto: N-(4-clorofenilsulfonyl)ditiocarbimato de potássio di-hidratado (**2c**)



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

MM: 379,98 g.mol⁻¹

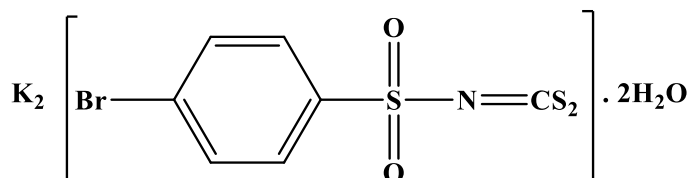
Aspecto: Sólido amarelo.

Td: Decomposição em torno de 250 °C

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

Infravermelho (CsI $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3480, 3356, 3258, 3178, 1646, 1582, 1476, 1394, 1284, 1262, 1174, 1136, 1084, 1014, 974, 848, 814, 752, 676, 622, 564, 504, 476, 444.

Produto: N-(4-bromofenilsulfonil)ditiocarbimato de potássio di-hidratado (**2d**)



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

MM: $424,74 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

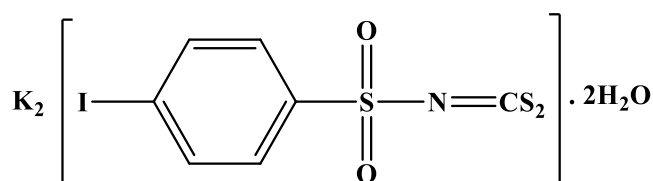
Aspecto: Sólido amarelo.

Tf: Decomposição em torno de $220 \text{ }^\circ\text{C}$.

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

Infravermelho (CsI $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3480, 3362, 3176, 1576, 1472, 1388, 1282, 1260, 1188, 1132, 1082, 976, 846, 810, 740, 670, 614, 588, 564, 498, 442, 414.

Produto: N-(4-iodofenilsulfonil)ditiocarbimato de potássio di-hidratado (**2e**)



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

MM: $471,23 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

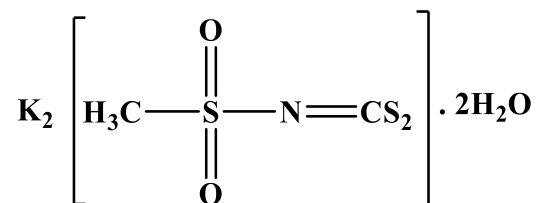
Aspecto: Sólido amarelo.

Tf: Decomposição em torno de $211 \text{ }^\circ\text{C}$.

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

Infravermelho (CsI $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3440, 3278, 3198, 1636, 1616, 1568, 1472, 1384, 1280, 1254, 1178, 1134, 1080, 1004, 968, 854, 804, 732, 698, 664, 610, 586, 564, 494, 388, 350, 300.

Produto: N-(metilfenilsulfonil)ditiocarbimato de potássio di-hidratado (**2f**)



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

MM: $283,47 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

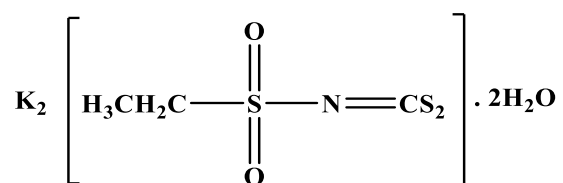
Tf: Decomposição em torno de $203 \text{ }^\circ\text{C}$.

Aspecto: Sólido amarelo.

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

Infravermelho (CsI $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3446, 3024, 2990, 2916, 1642, 1632, 1424, 1404, 1338, 1266, 1192, 1136, 1120, 1086, 966, 934, 868, 808, 760, 704, 670, 564, 532.

Produto: N-(etilsulfonil)ditiocarbimato de potássio di-hidratado (**2g**)



FM: $\text{K}_2\text{C}_3\text{H}_5\text{NS}_3\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

MM: $297,50 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

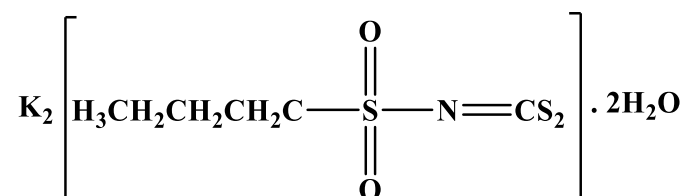
Tf: Decomposição em torno de $209 \text{ }^\circ\text{C}$.

Aspecto: Sólido amarelo.

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

Infravermelho (CsI $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3434, 2970, 2938, 2878, 1634, 1456, 1406, 1394, 1296, 1260, 1244, 1214, 1120, 1112, 966, 862, 820, 772, 726, 670, 648, 572, 556, 516, 444.

Produto: N-(butilsulfonil)ditiocarbimato de potássio di-hidratado (**2h**)



FM: $\text{K}_2\text{C}_5\text{H}_9\text{NS}_3\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

MM: 325,55 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Td: Decomposição em torno de 149 °C.

Aspecto: Sólido amarelo.

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

Infravermelho (CsI $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3434, 2962, 2938, 2874, 1636, 1400, 1260, 1224, 1110, 970, 926, 856, 758, 728, 706, 666, 656, 598, 572, 526, 454.

2.1.3. Síntese dos sais organometálicos de estanho(IV) com diferentes ligantes ditiocarbimatos e contra-íons.

A Figura 12 apresenta as estruturas dos contra-íons e dos sais precursores para as sínteses com organometálicos de estanho(IV).

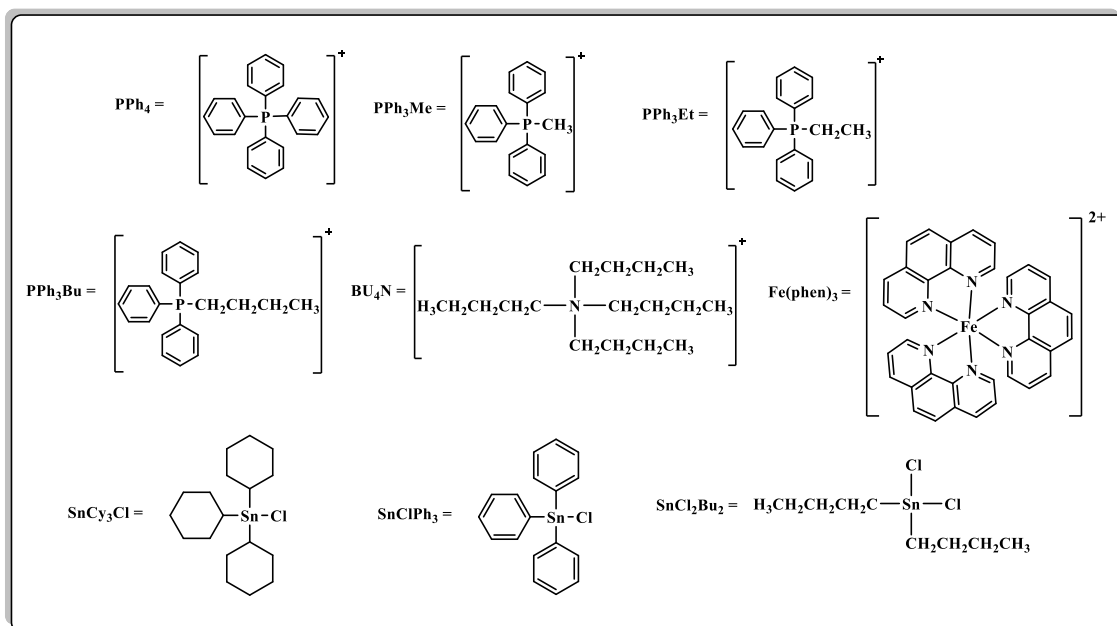


Figura 12. Estruturas e abreviaturas para os contra-íons e sais precursores

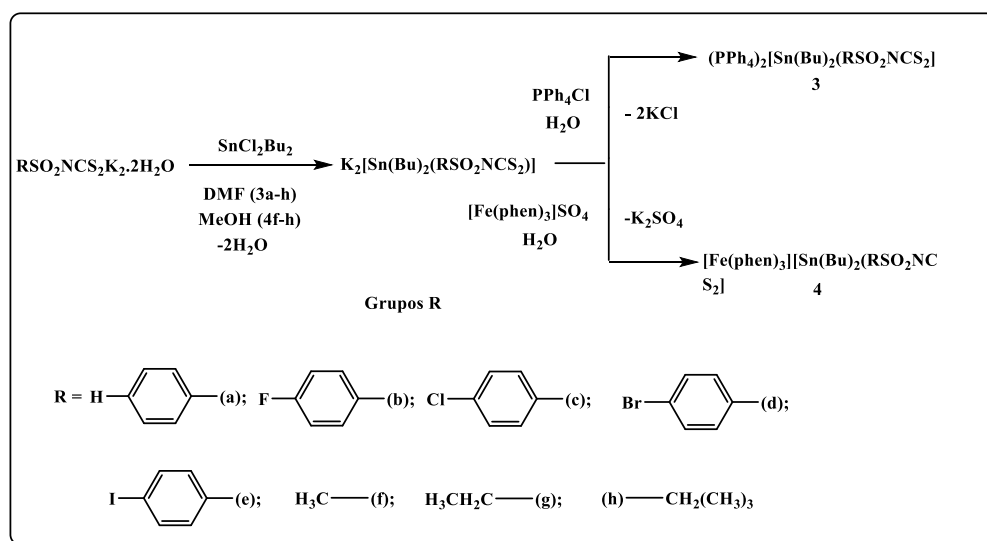
2.1.3.1. Síntese dos sais contendo o ânion Dibutilbis(N-R-sulfonilditiocarbimato)estanato(IV) e os cátions, tetrafenilfosfônio e tris(1,10-fenantrolina)ferro(II).

Essas sínteses foram realizadas de acordo com o Esquema 3, usando procedimentos semelhantes aos descritos na literatura para dibutilbis(N-R-sulfonilditiocarbimato)estanato(IV) de tetrafenilfosfônio (DIAS et al., 2012).

Os compostos dibutilbis(N-R-sulfonilditiocarbimato)estanato(IV) de tetrafenilfosfônio (**3a-h**) foram obtidos adicionando-se 2 mmol do N-R-sulfonilditiocarbimato de potássio apropriado a 1 mmol de diclorobis-n-dibutilestanho(IV) em 15 mL de dimetilformamida (solução 1). A mistura ficou sob agitação por 1 hora e 30 minutos a temperatura ambiente. Adicionou-se cloreto de tetrafenilfosfônio (2 mmol) solubilizado em 10 mL de água destilada e manteve-se agitação por 15 minutos. O sólido branco obtido (**3a-e**) foi filtrado, lavado com água destilada e secado a pressão reduzida. Para **3f-h** após adição do contra-íon formou-se uma goma (aspecto parecido com o de uma goma de mascar) e para obtenção do pó, maceraram-se essas gomas com éter de petróleo.

A confirmação da obtenção dos compostos **3a-e** foi feita a partir da comparação de suas propriedades físico-químicas (temperaturas de fusão, e espectros) com dados da literatura (DIAS et al., 2012).

Os compostos dibutilbis(N-R-sulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) de tris(1,10-fenantrolina)ferro(II) (**4f-h**) foram preparados a partir da mistura da solução 1 e do produto da reação de 1,0 mmol de sulfato ferroso amoniacal hexa-hidratado e 3,0 mmol de 1,10-fenantrolina mono-hidratada em 10 mL de água destilada após 3 horas de reação. O sólido vermelho obtido foi filtrado, lavado com água destilada e seco a pressão reduzida.



Esquema 3. Síntese dos sais contendo o ânion dibutilbis(N-R-sulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) e os cátions: tetrafenilfosfônio (**3a-h**) e tris(1,10-fenantrolina)ferro(II) (**4f-h**).

A quantidade de material de partida, dos produtos obtidos e os rendimentos para os 11 sais sintetizados constam na Tabela 4.

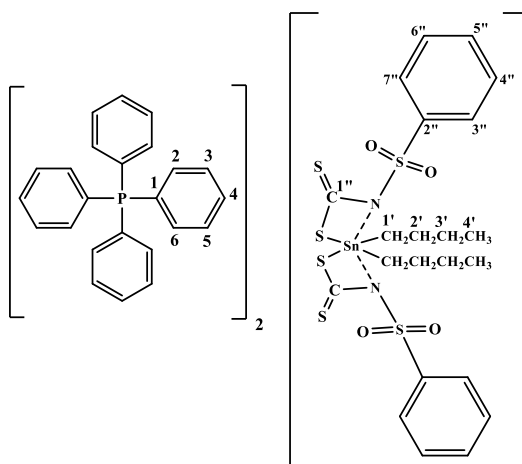
Tabela 4. Quantidades de reagentes, produtos e rendimentos obtidos na síntese dos sais derivados de diclorobis-n-dibutilestanho(IV)

Compostos	Quantidade de reagente (ditiocarbimato)	Quantidade de produto obtido	Rendimento (%)*
3a	0,691g; 0,002 mol	1,16	85,2
3b	0,727 g; 0,002 mol	1,24	88,4
3c	0,760 g 0,002 mol	1,32	92,5
3d	0,849 g 0,002 mol	1,19	78,3
3e	0,943 g 0,002 mol	1,54	95,6
3f	0,566 g; 0,002 mol	0,91	79,2

Compostos	Quantidade de reagente (ditiocarbimato)	Quantidade de produto obtido	Rendimento (%)*
3g	0,595 g; 0,002 mol	0,96	75,1
3h	0,651 g; 0,002 mol	0,81	61,0
4f	0,566 g; 0,002 mol	0,94	80,8
4g	0,595 g; 0,002 mol	0,87	73,0
4h	0,651 g; 0,002 mol	0,75	60,5

* Calculado em relação ao dicloreto de dibutilestanho.

Produto: Dibutilbis(N-fenilfenilsulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) de tetrafenilfosfônio (**3a**).



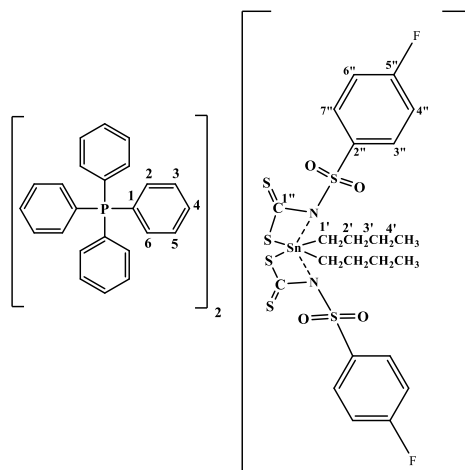
Tf: 128,1 – 130,6 °C

Aspecto: Sólido branco

Solubilidade: solúvel em clorofórmio, diclorometano, dimetilsulfóxido, acetona, metanol; insolúvel em água, acetato de etila, hexano, éter dietílico, etanol.

Infravermelho (CsI $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3054, 2952, 2919, 2867, 1585, 1481, 1434, 1305, 1282, 1139, 1105, 1083, 966, 823, 754, 719, 686, 590, 566, 522.

Produto: Dibutilbis(N-4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) de tetrafenilfosfônio (**3b**).



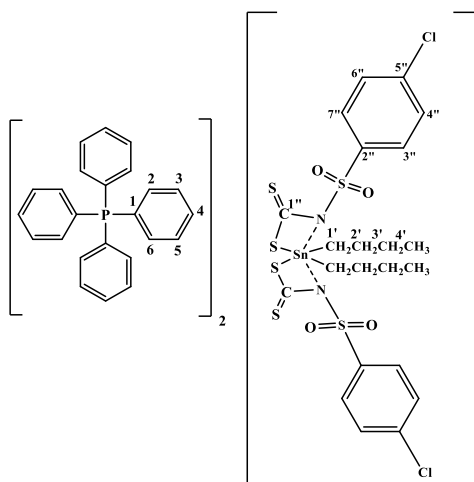
Tf: 119,8 – 121,2 °C

Aspecto: Sólido branco

Solubilidade: solúvel em clorofórmio, diclorometano, dimetilsulfóxido, acetona, metanol; insolúvel em água, acetato de etila, hexano, éter dietílico, etanol.

Infravermelho (CsI $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3054, 2952, 2919, 2867, 1584, 1490, 1434, 1309, 1278, 1224, 1137, 1105, 1083, 964, 827, 755, 721, 686, 565, 522, 453

Produto: Dibutilbis(N-4-clorofenilsulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) de tetrafenilfosfônio (**3c**).



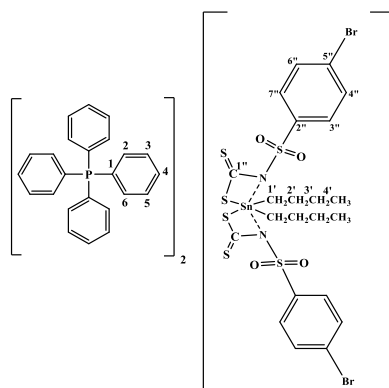
Tf: 105,6 – 107,4 °C

Aspecto: Sólido branco

Solubilidade: solúvel em clorofórmio, diclorometano, dimetilsulfóxido, acetona, metanol; insolúvel em água, acetato de etila, hexano, éter dietílico, etanol.

Infravermelho (CsI $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3052, 2954, 2919, 2852, 1583, 1475, 1436, 1390, 1295, 1270, 1137, 1106, 1081, 968, 815, 750, 721, 678, 611, 563, 522, 472.

Produto: Dibutilbis(N-4-bromofenilsulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) tetrafenilfosfônio (**3d**).



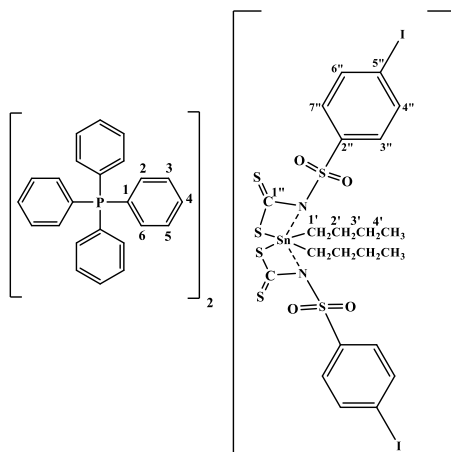
Tf: 123,5 – 125,2 °C

Aspecto: Sólido branco

Solubilidade: solúvel em clorofórmio, diclorometano, dimetilsulfóxido, acetona, metanol; insolúvel em água, acetato de etila, hexano, éter dietílico, etanol.

Infravermelho (CsI $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3056, 2952, 2919, 2865, 1668, 1571, 1483, 1436, 1382, 1297, 1268, 1137, 1106, 1081, 941, 811, 721, 686, 601, 557, 522.

Produto: Dibutilbis(N-4-iodofenilsulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) de tetrafenilfosfônio (**3e**).



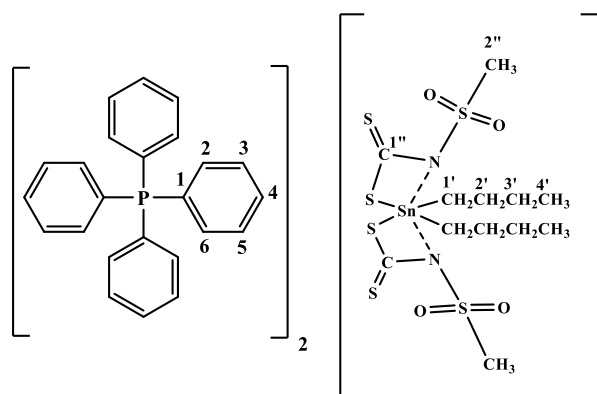
Tf: 120,6 – 122,0 °C

Aspecto: Sólido branco

Solubilidade: solúvel em clorofórmio, diclorometano, dimetilsulfóxido, acetona, metanol; insolúvel em água, acetato de etila, hexano, éter dietílico, etanol.

Infravermelho (CsI $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3054, 2952, 2917, 2850, 1666, 1563, 1483, 1434, 1378, 1338, 1294, 1265, 1139, 1105, 1079, 941, 808, 754, 719, 684, 597, 555, 520

Produto: Dibutilbis(N-metilsulfonilditiocarbimato)estano(IV) de tetrafenilfosfônio (3f)



FM: C₆₀H₆₄N₂O₄P₂S₆Sn

MM: 1250,19 g.mol⁻¹

Tf: 124,0 - 125,6 °C

Aspecto: Sólido branco

Solubilidade: Solúvel em acetona, clorofórmio, diclorometano, acetonitrila, dimetilsulfoxido, N-N-dimetilformamida. Insolúvel em água, éter dietílico, hexano e etanol.

Infravermelho (CsI $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3480, 3060, 2958, 2868, 2854, 1622, 1586, 1578, 1484, 1436, 1320, 1284, 1188, 1124, 1108, 996, 964, 818, 756, 746, 722, 690, 528, 510, 454, 340, 260, 254.

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) (δ): 7,90-7,85 (m, 8H, H₄); 7,79-7,73 (m, 16H, H₃ e H₅); 7,64-7,57 (m, 16H, H₂ e H₆); 3,06 (s, 6H, H₂''); 1,84-1,61 (m, 8H, H₁' , H₂') ; 1,15-1,12 (m, 4H, H₃') ; 0,65 (t, J = 7,5 Hz, 6H, H₄').

RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) (δ): 209,13 (C₁''); 135,83 (d, J= 3,0 Hz, C₄); 134,39 (d, J= 10,0 Hz, C₃, C₅); 130,85 (d, J= 12,7 Hz, C₂, C₆); 117,41 (d, J= 89,4 Hz, C₁); 38,08 (C₂''); 28,27 (C₁') ; 27,09 (C₂') ; 26,65 (C₃') ; 13,90 (C₄').

RMN ¹¹⁹Sn (75 MHz, CDCl₃) (δ): 129,48; -215,77.

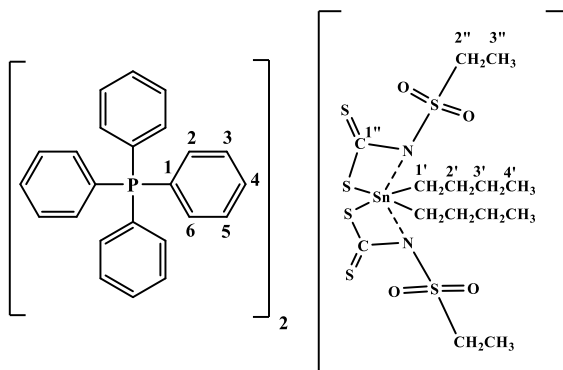
Mössbauer¹¹⁹Sn: $\delta = 1,47$, $\Delta = 2,53$.

Análise elementar (%): Calculado: 9,49 Sn; Encontrado: 9,67 Sn.

EM (modo aniônico) m/z: Calculado para $C_{12}H_{24}N_2O_4S_6Sn^{-2}/2$: 285,9541; Encontrado: 285,9534.

EM (modo catiônico) m/z: Calculado para $C_{24}H_{20}P^+$: 339,1302; Encontrado: 339,1319.

Produto: Dibutilbis(N-etilsulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) de tetrafenilfosfônio (**3g**)



FM: $C_{62}H_{68}N_2O_4P_2S_6Sn$

MM: 1278,25 g.mol⁻¹

Tf: 127,8 -129,7 °C

Aspecto: Sólido branco

Solubilidade: Solúvel em acetona, clorofórmio, diclorometano, acetonitrila, dimetilsulfoxido, N-N-dimetilformamida. Insolúvel em água, éter dietílico, hexano e etanol.

Infravermelho (CsI $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3472, 3058, 2928, 2870, 2854, 1586, 1482, 1438, 1322, 1258, 1230, 1188, 1112, 1110, 996, 964, 826, 756, 722, 690, 580, 548, 528, 506, 454, 382, 334.

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) (δ): 7,91-7,86 (m, 8H, H4); 7,80-7,74 (m, 16H, H3 e H5); 7,64-7,57 (m, 16H, H2 e H6); 3,44 (q, J = 7,5 Hz, 4H, H2''); 1,84-1,61 (m, 8H, H1', H2'); 1,19 (t, J = 7,5 Hz, 6H, H3''); 1,13-1,09 (m, 4H, H3'); 0,63 (t, J = 7,5 Hz, 6H, H4').

RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) (δ): 209,07 (C1''); 136,09 (d, J = 2,9 Hz, C4); 134,64 (d, J = 10,3 Hz, C3, C5); 131,10 (d, J = 12,8 Hz, C2, C6); 117,62 (d, J = 89,5 Hz, C1); 44,42 (C2''); 28,53 (C1'); 27,53 (C2'); 26,94 (C3'); 14,15 (C4'); 8,50 (C3'').

RMN ¹¹⁹Sn (75 MHz, CDCl₃) (δ): 128,37, -219,34.

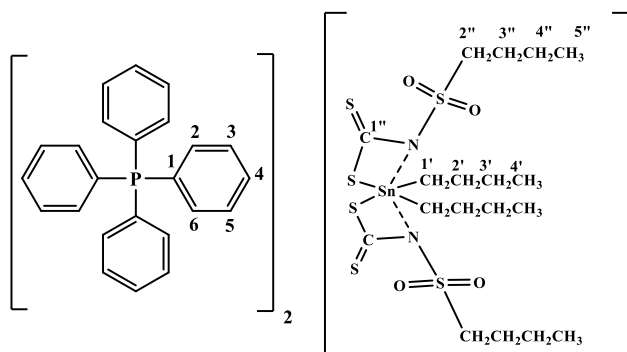
Mössbauer¹¹⁹Sn: $\delta = 1,49$, $\Delta = 2,55$.

Análise elementar (%): Calculado: 9,28 Sn; Encontrado: 9,83 Sn.

EM (modo aniônico) m/z (%): Calculado para $C_{14}H_{28}N_2O_4S_6Sn^{-2}/2$: 299,9697; Encontrado: 299,9708.

EM (modo catiônico) m/z: Calculado para $C_{24}H_{20}P^+$: 339,1302; Encontrado: 339,1278.

Produto: Dibutilbis(N-butilsulfonilditiocarbimato)estano(IV) de tetrafenilfosfônio (3h)



FM: $C_{66}H_{76}N_2O_4P_2S_6Sn$

MM: $1334,36 \text{ g.mol}^{-1}$

Tf: $129,3 - 130,5 \text{ }^\circ\text{C}$

Aspecto: Sólido branco

Solubilidade: Solúvel em acetona, clorofórmio, diclorometano, acetonitrila, dimetilsulfoxido, N-N-dimetilformamida. Insolúvel em água, éter dietílico, hexano e etanol.

Infravermelho (CsI $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3450, 3054, 2958, 2928, 2870, 1484, 1438, 1334, 1270, 1226, 1184, 1124, 1108, 996, 958, 824, 762, 724, 688, 590, 558, 528, 458, 338.

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , ppm) (δ): 7,94-7,89 (m, 8H, H4); 7,83-7,77 (m, 16H, H3, H5); 7,68-7,61 (m, 16H, H2 e H6); 3,49-3,44 (m, 4H, H2''); 1,75-1,60 (m, 12H, H3'', H1', H2'); 1,41-1,28 (m, 4H, H3'); 1,17-1,10 (m, 4H, H4''); 0,85 (t, $J = 7,5 \text{ Hz}$, 6H, H5''); 0,68 (t, $J = 7,5 \text{ Hz}$, 6H, H4').

RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3 , ppm) (δ): 208,92 (C1''); 136,09 (d, $J = 2,9 \text{ Hz}$, C4); 134,62 (d, $J = 10,3 \text{ Hz}$, C3, C5); 131,09 (d, $J = 12,8 \text{ Hz}$, C2, C6); 117,60 (d, $J = 89,5 \text{ Hz}$, C1); 50,03 (C2''); 28,53 (C1'); 27,36 (C2'); 26,96 (C3'); 25,83 (C3''); 22,23 (C4''); 14,14 (C5''); 14,08 (C4').

RMN ^{119}Sn (75 MHz, CDCl_3) (δ): 128,34, -222,24.

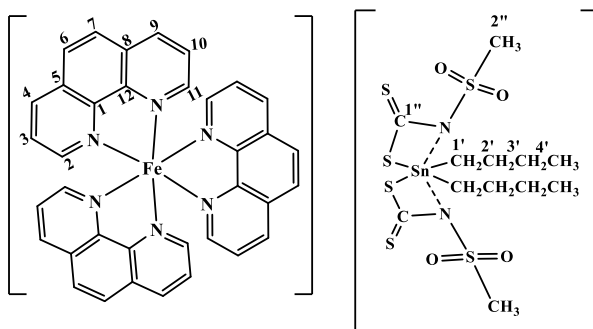
Mössbauer ^{119}Sn : $\delta = 1,50$, $\Delta = 2,57$.

Análise elementar (%): Calculado: 8,89 Sn; Encontrado: 9,29 Sn.

EM (modo aniônico) m/z (%): Calculado para $C_{18}H_{36}N_2O_4S_6Sn^{-2}/2$: 328,0010; Encontrado: 328,0098.

EM (modo catiônico) m/z (%): Calculado para $C_{24}H_{20}P^+$: 339,1302; Encontrado: 339,1386.

Produto: Dibutilbis(N-metilsulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) de tris(1,10-fenantrolina)ferro(II) (**4f**)



FM: $C_{48}H_{48}FeN_8O_4S_6Sn$

MM: $1167,87 \text{ g.mol}^{-1}$

T.d: $129,5 \text{ }^\circ\text{C}$

Aspecto: Sólido vermelho

Solubilidade: Solúvel em dimetilformamida e dimetilsulfóxido. Insolúvel nos demais solventes orgânicos e em água.

Infravermelho (CsI $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3426, 3058, 2954, 2920, 2868, 2852, 1678, 1638, 1426, 1412, 1330, 1289, 1123, 965, 847, 743, 725, 669, 583, 529, 511, 367.

RMN ^1H (300 MHz, DMSO) (δ): 8,80 (dd, $J = 7,9 \text{ Hz}$, 6H, H4, H9); 8,39 (s, 6H, H6, H7); 7,77-7,69 (m, 12H, H2, H11, H3, H10); 2,92 (s, 6H, H2''); 1,69-1,58 (m, 8H, H1', H2'); 1,29-1,17 (m, 4H, H3'); 0,73 (t, $J = 7,5 \text{ Hz}$, 6H, H4').

RMN ^{13}C (75 MHz, DMSO) (δ): 156,28 (C2, C11); 149,46 (C1, C12); 137,82 (C4, C9); 130,36 (C5, C8); 128,49 (C6, C7); 126,73 (C3, C10); 38,20 (C2''); 28,22 (C1'); 26,51 (C2', C3'); 14,13 (C4').

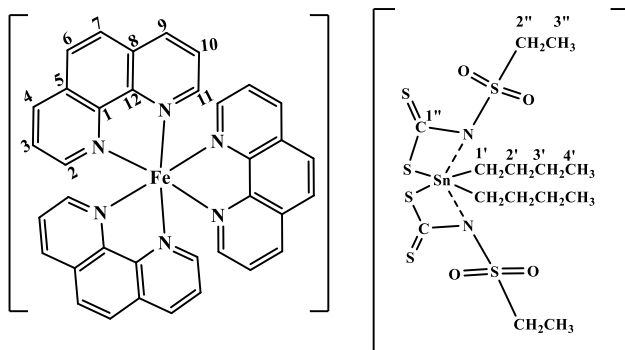
Mössbauer ^{119}Sn : $\delta = 1,46$; $\Delta = 2,55$.

Análise elementar (%): Calculado: 10,16 Sn; 4,78 Fe; Encontrado: 9,92 Sn; 4,65 Fe.

EM (modo aniônico) m/z (%): Calculado para $C_{12}H_{24}N_2O_4S_6Sn^{-2}/2$: 285,9541; Encontrado: 285,9533.

EM (modo catiônico) m/z (%): Calculado para $C_{36}H_{24}FeN_6^{2+}/2$: 298,0705; Encontrado: 298,0752.

Produto: Dibutilbis(N-etilsulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) de tris(1,10-fenantrolina)ferro(II) (**4g**)



FM: C₅₀H₅₂FeN₈O₄S₆Sn

MM: 1195,95 g.mol⁻¹

T.d: 130,6 °C

Aspecto: Sólido vermelho

Solubilidade: Solúvel em dimetilformamida e dimetilsulfóxido. Insolúvel nos demais solventes orgânicos e em água.

Infravermelho (CsI ν_{máx}/cm⁻¹): 3490, 3052, 2952, 2922, 2860, 2854, 1634, 1456, 1426, 1382, 1312, 1271, 1144, 1109, 1002, 984, 938, 844, 722, 564, 504, 458, 334, 302, 252.

RMN ¹H (300 MHz, DMSO) (δ): 8,81-8,78 (m, 6H, H4 e H9); 8,39 (s, 6H, H6 e H7); 7,76-7,70 (m, 12H, H2, H11, H3, H10); 3,31-3,25 (m, 4H, H2''); 1,67-1,56 (m, 8H, H1', H2'); 1,25-1,18 (m, 4H, H3'); 1,04 (t, J = 7,5 Hz, 6H, H3''); 0,72 (t, J = 7,5 Hz, 6H, H4').

RMN ¹³C (75 MHz, DMSO) (δ): 156,57 (C2, C11); 149,46 (C1, C12); 137,81 (C4, C9); 130,36 (C5, C8); 128,48 (C6, C7); 126,72 (C3, C10); 44,06 (C2''); 28,24 (C1'); 26,56 (C2', C3'); 14,11 (C4'); 8,42 (C3'').

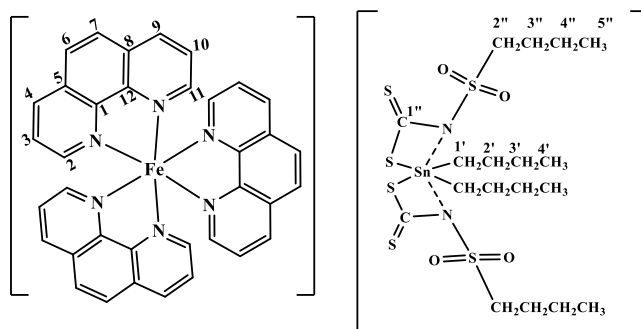
Mössbauer¹¹⁹Sn: δ = 1,33; Δ = 2,40.

Análise elementar (%): Calculado: 9,93 Sn; 4,67 Fe; Encontrado: 10,07 Sn; 5,05 Fe.

EM (modo aniônico) m/z (%): Calculado para C₁₄H₂₈N₂O₄S₆Sn⁻²/2: 299,9697; Encontrado: 299,9594.

EM (modo catiônico) m/z (%): Calculado para C₃₆H₂₄FeN₆²⁺/2: 298,0705; Encontrado: 298,0768.

Produto: Dibutilbis(N-butilsulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) detris(1,10-fenantrolina)ferro(II) (**4h**)



FM: C₅₄H₆₀FeN₈O₄S₆Sn

MM: 1252,04 g.mol⁻¹

T.D: 132 °C

Aspecto: Sólido vermelho.

Solubilidade: Solúvel em dimetilformamida e dimetilsulfóxido. Insolúvel nos demais solventes orgânicos e em água.

Infravermelho (CsI ν_{máx}/cm⁻¹): 3446, 3058, 2956, 2924, 2870, 1654, 1426, 1378, 1313, 1289, 1122, 942, 846, 724, 586, 560, 516, 368, 274, 246.

RMN ¹H (300 MHz, DMSO) (δ): 8,81-8,80 (m, 6H, H₄, H₉); 8,39 (s, 6H, H₆, H₇); 7,72 (m, 12H, H₂, H₁₁ e H₃, H₁₀); 3,4-3,2 (m, 4H, H₂'') sobreposto ao sinal de DMSO); (1,65-1,15 (m, 20H, H₁', H₂', H₃', H₃'', H₄''); 0,85-0,70 (m, 12H, H₄', H₅'').

RMN ¹³C (75 MHz, DMSO) (δ): 156,28 (C₂, C₁₁); 149,46 (C₁, C₁₂); 137,83 (C₄, C₉); 130,37 (C₅, C₈); 128,49 (C₆, C₇); 126,73 (C₃, C₁₀); 49,54 (C₂''); 28,26 (C₁'); 26,61 (C₂', C₃'); 25,83 (C₃''); 21,73 (C₄''); 14,10 (C₅'', C₄').

¹¹⁹Sn Mössbauer: δ = 1,46; Δ = 2,22.

Análise elementar (%): Calculado: 9,48 Sn; 4,46 Fe; Encontrado: 9,51 Sn; 4,39 Fe.

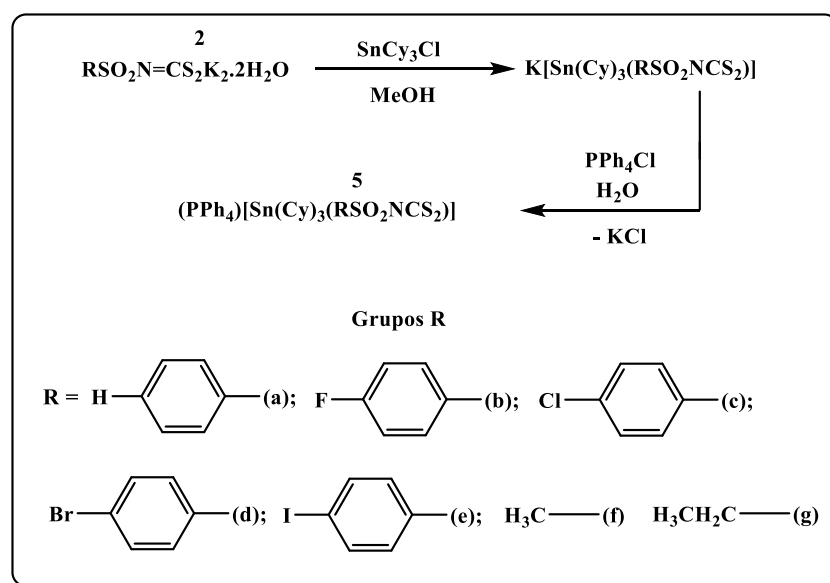
EM (modo aniônico) m/z (%): Calculado para C₁₈H₃₆N₂O₄S₆Sn⁻²/2: 328,0010; Encontrado: 328,0098.

EM (modo catiônico) m/z (%): Calculado para C₃₆H₂₄FeN₆²⁺/2: 298,0705; Encontrado: 298,0783.

2.1.3.2. Síntese dos sais: Triciclo-hexil(N-R-sulfonilditiocarbimato)estano(IV) de tetrafenilfosfônio.

Para a síntese dos compostos **5a-g**, clorotriciclo-hexilestano(IV) (1,0 mmol) foi adicionado a uma suspensão do ditiocarbimato de potássio apropriado (1,0 mmol) em metanol (10 mL). A mistura foi agitada por 1 hora e 30 minutos à temperatura ambiente

e em seguida filtrada para a remoção de KCl. Cloreto de tetrafenilfosfônio, solubilizado em água destilada (10 mL), foi adicionado à solução anteriormente obtida. A mistura formada ficou sob agitação durante 15 minutos, em seguida foi filtrada, lavada com água destilada e seca à pressão reduzida.



Esquema 4. Síntese dos sais com ânions complexos do tipo, Triciclo-hexil(N-R-sulfonilditiocarbimato)estanato(IV) e diferentes contra-íons

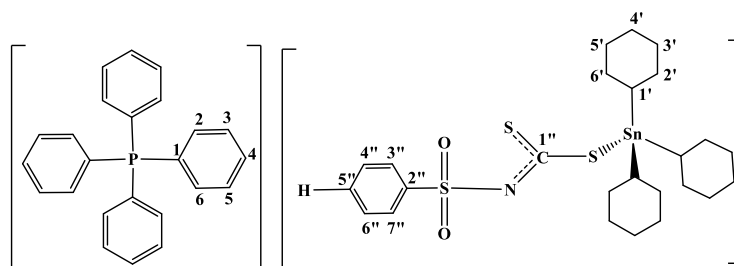
A quantidade de material de partida, dos produtos obtidos e os rendimentos para os 7 sais sintetizados constam na Tabela 5.

Tabela 5. Quantidades de reagentes, produtos e rendimentos obtidos na síntese dos sais derivados de triciclo-hexilestanho(IV)

Compostos	Quantidade de reagente (ditiocarbimato)	Quantidade de produto obtido (g)	Rendimento (%)*
5a	0,345 g; 0,001 mol	0,697	74,3
5b	0,363 g; 0,001 mol	0,671	70,2
5c	0,379 g; 0,001 mol	0,697	71,8
5d	0,424 g; 0,001 mol	0,785	77,3
5e	0,471 g; 0,001 mol	0,807	75,8
5f	0,283 g; 0,001 mol	0,704	80,4
5g	0,297 g; 0,001 mol	0,646	72,7

* Calculado em relação ao cloreto de triciclo-hexilestanho(IV)

Produto: Triciclo-hexil(N-fenilsulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) de tetrafenilfosfônio (5a)



FM: C₄₉H₅₈NO₂PS₃Sn

MM: 938,87 g.mol⁻¹

T.f: 133,0-133,9 °C

Aspecto: Sólido branco

Solubilidade: Solúvel em acetona, clorofórmio, diclorometano, acetonitrila, dimetilsulfoxido, N-N-dimetilformamida. Insolúveis em água, hexano e éter dietílico e de petróleo e parcialmente solúveis em metanol, etanol.

Análise elementar (%): Calculado: C: 62,68; H: 6,18; N: 1,49; Encontrado: C: 63,29; H: 6,52; N: 1,50.

Infravermelho (CsI_vmáx/cm⁻¹): 3472, 3058, 2916, 2842, 1620, 1586, 1482, 1442, 1340, 1318, 1286, 1140, 1108, 1082, 1082, 992, 944, 826, 754, 724, 690, 568, 428, 464, 418, 386, 324, 260.

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) (δ): 7,96-7,27 (m, 25H, H₂, H₃, H₄, H₅, H₆, H₃'', H₄'', H₅'', H₆'' e H₇'', sobreposto ao sinal de CDCl₃); 1,91-0,95 (m, 33H, H₁', H₂', H₃', H₄', H₅' e H₆').

RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) (δ): 205,91 (C^{1''}); 143,78 (C^{2''}); 135,73 (d, J= 3,0 Hz, C₄); 134,42 (d, J= 10,3 Hz, C₃, C₅); 130,79 (d, J= 12,9 Hz, C₂, C₆); 129,99 (C^{5''}); 128,20 (C^{4''} e C^{6''}); 127,20 (C^{3''} e C^{7''}); 117,44 (d, J= 89,4 Hz, C₁); 31,93 (C^{1'}); 32,09 (²J ¹¹⁹Sn-¹³C = 15,75 Hz C^{2'} e C^{6'}); 29,30 (³J ¹¹⁹Sn-¹³C = 63,75 Hz, C^{3'} e C^{5'}); 27,17 (C^{4'}).

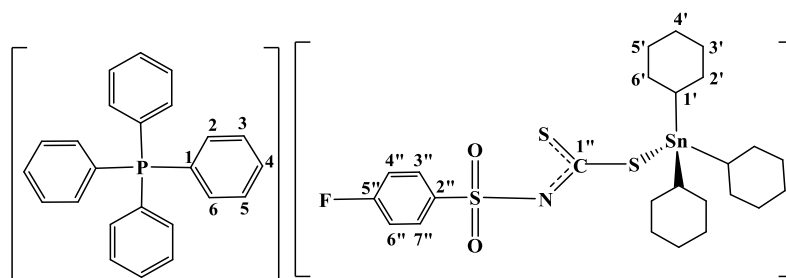
RMN ¹¹⁹Sn (75 MHz, CDCl₃) (δ): -30,70; 20,07.

Mössbauer¹¹⁹Sn: δ = 1,49, Δ = 1,75.

EM (modo aniônico) m/z: Calculado para C₂₅H₃₈NO₂S₃Sn⁻: 600,1086; Encontrado: 600,1026.

EM (modo catiônico) m/z: Calculado para C₂₄H₂₀P⁺: 339,1302; Encontrado: 339,1282.

Produto: Triciclo-Hexil(N-4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)estanato(IV) de tetrafenilfosfônio (**5b**)



FM: C₄₉H₅₇FNO₂PS₃Sn

MM: 956,86 g.mol⁻¹

T.f: 134,8-135,9 °C

Aspecto: Sólido branco.

Solubilidade: Solúvel em acetona, clorofórmio, diclorometano, acetonitrila, dimetilsulfoxido, N-N-dimetilformamida. Insolúveis em água, hexano e éter dietílico e de petróleo e parcialmente solúveis em metanol, etanol

Análise elementar (%): Calculado: C: 61,51; H: 5,95; N: 1,46; Encontrado: C: 62,34; H: 6,22; N: 1,46.

Infravermelho (CsI $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3456, 3056, 2918, 1586, 1492, 1442, 1318, 1268, 1236, 1134, 1108, 1082, 992, 940, 842, 754, 724, 706, 630, 562, 528, 420, 390, 366, 324, 280.

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) (δ): 7,97-7,61(m, 22H, H₂, H₃, H₄, H₅, H₆, H_{3''} e H_{7''}); 6,90 (s largo, 2H, H_{4''} e H_{6''}) 1,92-1,21 (m, 33H, H_{1'}, H_{2'}, H_{3'}, H_{4'}, H_{5'} e H_{6'}).

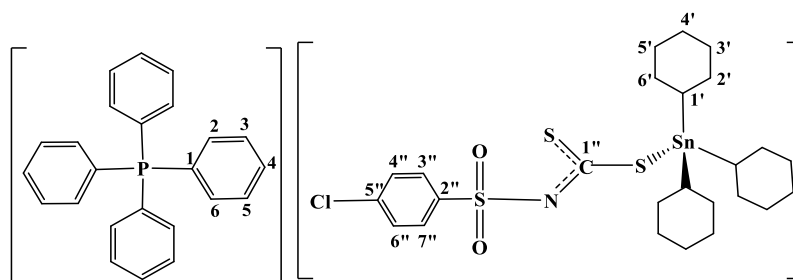
RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) (δ): 206,45 (C_{1''}); 163,73 (d, J = 248,7 Hz, C_{5''}); 139,70 (d, J = 2,9 Hz) (C_{2''}); 135,78 (d, J = 3,1 Hz, C₄); 134,40 (d, J = 10,4 Hz, C₃, C₅); 130,80 (d, J = 12,7 Hz, C₂, C₆); 117,4 (d, J = 89,5 Hz, C₁); 113,93 (d, J = 22,0 Hz, C_{4''} e C_{6''}); C_{3''} e C_{7''} (não observado); 32,10 (C_{2'} e C_{6'}); 32,02 (¹J ¹¹⁹Sn-¹³C = 337,5 Hz, C_{1'}); 29,31 (³J ¹¹⁹Sn-¹³C = 63,75 Hz, C_{3'} e C_{5'}); 27,17 (C_{4'}).

RMN ¹¹⁹Sn (75 MHz, CDCl₃) (δ): - 30,38.

Mössbauer¹¹⁹Sn: δ = 1,48, Δ = 1,74.

EM (modo aniônico) m/z: Calculado para C₂₅H₃₇FNO₂S₃Sn⁻: 618,0992; Encontrado: 618,1042.

Produto: Triciclo-hexil(N-4-clorofenilsulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) de tetrafenilfosfônio (**5c**)



FM: C₄₉H₅₇ClNO₂PS₃Sn

MM: 973,31 g.mol⁻¹

T.f: 125,9-127,0 °C

Aspecto: Sólido branco.

Solubilidade: Solúvel em acetona, clorofórmio, diclorometano, acetonitrila, dimetilsulfoxido, N-N-dimetilformamida. Insolúveis em água, hexano e éter dietílico e de petróleo e parcialmente solúveis em metanol, etanol

Análise elementar (%): C: 60,47; H: 5,85; N: 1,44; Encontrado: C: 59,42; H: 6,04; N: 1,38.

Infravermelho (CsI $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3486, 3056, 2918, 2844, 1584, 1476, 1438, 1318, 1264, 1136, 1108, 1084, 992, 942, 828, 750, 724, 690, 586, 560, 528, 472, 324, 246, 229.

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) (δ): 7,89-7,61 (m, 22H, H₂, H₃, H₄, H₅, H₆, H_{3''} e H_{7''}); 7,26-7,17 (m, 2H, H_{4''} e H_{6''}, sobreposto ao sinal de CDCl₃); 1,93-1,21 (m, 33H, H_{1'}, H_{2'}, H_{3'}, H_{4'}, H_{5'} e H_{6'}).

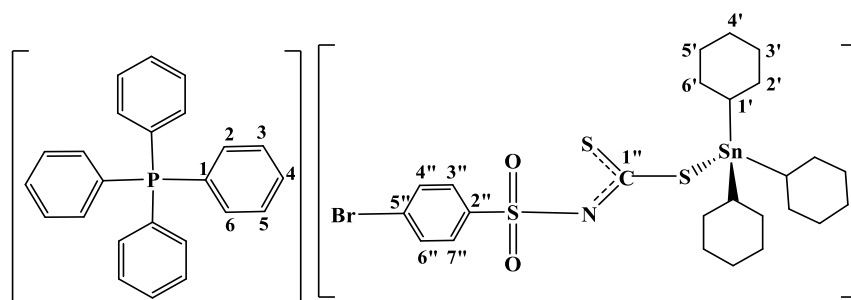
RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) (δ): 206,83 (C_{1''}); 142,24 (C_{2''}); 135,88 (C_{5''}); 135,78 (d, J = 2,9 Hz, C₄); 134,38 (d, J = 10,4 Hz, C₃, C₅); 130,80 (d, J = 13,1 Hz, C₂, C₆); 129,95 (C_{4''} e C_{6''}); 127,23 (C_{3''} e C_{7''}); 117,43 (d, J = 89,5 Hz); 32,10 (²J ¹¹⁹Sn-¹³C = 15,75 Hz, C_{2'} e C_{6'}); 32,05 (¹J ¹¹⁹Sn-¹³C = 330,75 Hz, C_{1'}); 29,31 (³J ¹¹⁹Sn-¹³C = 64,50 Hz, C_{3'} e C_{5'}); 27,17 (C_{4'}).

RMN ¹¹⁹Sn (75 MHz, CDCl₃) (δ): -29,91.

Mössbauer¹¹⁹Sn: δ = 1,48, Δ = 1,75.

EM (modo aniônico) m/z: Calculado para C₂₅H₃₇ClNO₂S₃Sn⁻: 634,0696; Encontrado: 634,0655.

Produto: triciclo-hexil(N-4-bromofenilsulfonilditiocarbimato(estanato)(IV) de tetrafenilfosfônio (**5d**)



FM: C₄₉H₅₇BrNO₂PS₃Sn

MM: 1017,76 g.mol⁻¹

T.f: 83,4-85,1 °C

Aspecto: Sólido branco.

Solubilidade: Solúvel em acetona, clorofórmio, diclorometano, acetonitrila, dimetilsulfoxido, N-N-dimetilformamida. Insolúveis em água, hexano e éter dietílico e de petróleo e parcialmente solúveis em metanol, etanol

Análise elementar (%): Calculado: C: 57,83; H: 5,65; N: 1,38; Encontrado: C: 56,34; H: 5,61; N: 1,31.

Infravermelho (CsI $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3496, 3052, 2916, 2844, 1632, 1570, 1436, 1322, 1268, 1136, 1108, 1080, 994, 962, 814, 724, 690, 604, 558, 526, 448, 414, 346, 248, 227.

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) (δ): 7,90-7,75 (m, 14H, H₃, H₄ H₅, H₃'' e H₇''); 7,64-7,57 (m, 8H, H₂, H₆); 7,35 (d, J = 8,1 Hz, 2H, H₄' e H₆''); 1,96-1,21 (m, 33H, H₁' , H₂' , H₃' , H₄' , H₅' e H₆').

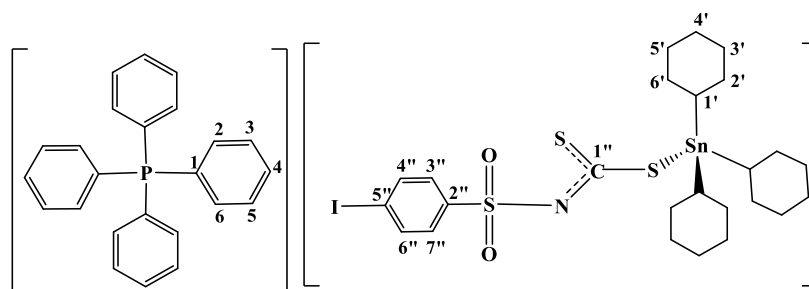
RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) (δ): 206,90 (C₁''); 142,73 (C₂''); 135,78 (d, J = 3,0 Hz, C₄); 134,39 (d, J = 10,3 Hz, C₃ e C₅); 130,80 (d, J = 12,7 Hz, C₂, C₆); 130,20 (C₄'' e C₆''); 130,16 (C₃'' e C₇''); 124,47 (C₅''); 117,43 (d, J = 89,3 Hz, C₁); 32,09 (¹J ¹¹⁹Sn-¹³C = 330,00 Hz, C₁' e ²J ¹¹⁹Sn-¹³C = 15,75 Hz, C₂' e C₆'); 29,30 (³J ¹¹⁹Sn-¹³C = 63,00 Hz, C₃' e C₅'); 27,16 (C₄').

RMN ¹¹⁹Sn (75 MHz, CDCl₃) (δ): -28,62.

Mössbauer¹¹⁹Sn: δ = 1,50, Δ = 1,95.

EM (modo aniônico) m/z: Calculado para C₂₅H₃₇BrNO₂S₃Sn⁻: 678,0191; Encontrado: 678,0158.

Produto: Triciclo-hexil(N-4-iodofenilsulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) de tetrafenilfosfônio (**5e**)



FM: C₄₉H₅₇INO₂PS₃Sn

MM: 1064,76 g.mol⁻¹

T.f: 91,6-93,4°C

Aspecto: Sólido branco.

Solubilidade: Solúvel em acetona, clorofórmio, diclorometano, acetonitrila, dimetilsulfoxido, N-N-dimetilformamida. Insolúveis em água, hexano e éter dietílico e de petróleo e parcialmente solúveis em metanol, etanol

Análise elementar (%): Calculado: C: 55,27; H: 5,40; N: 1,31; Encontrado: C: 55,28; H: 5,75; N: 1,25.

Infravermelho (CsI $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3500, 3052, 2918, 2844, 1636, 1586, 1568, 1478, 1440, 1380, 1320, 1166, 1142, 1108, 1082, 1000, 992, 960, 838, 810, 754, 690, 602, 560, 526, 452, 418, 342, 324, 280, 246, 227.

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) (δ): 7,89-7,84 (m, 4H, H₄); 7,76-7,53 (m, 20H, H₂, H₃, H₅, H₆, H₃'', H₄'', H₅'', H₆'' e H₇'') sobreposto ao sinal de CDCl₃; 1,90-1,15 (m, 33H, H₁', H₂', H₃', H₄', H₅' e H₆').

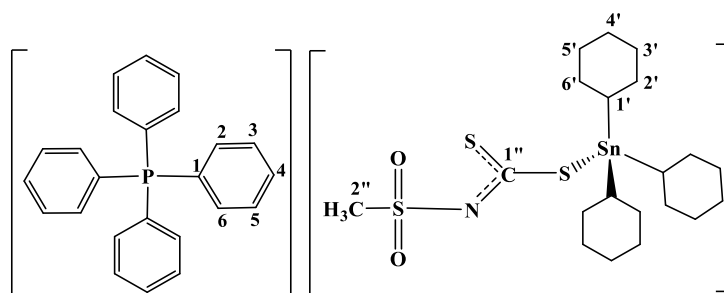
RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) (δ): 206,91 (C₁''); 143,39 (C₂''); 136,18 (C₄'' e C₆''); 135,76 (d, J = 3,0 Hz, C₄); 134,38 (d, J = 10,3 Hz, C₃ e C₅); 130,16 (C₃'' e C₇''); 130,78 (d, J = 13,0 Hz, C₂, C₆); 117,41 (d, J = 10,3 Hz); 96,90 (C₅''); 32,08 (¹J ¹¹⁹Sn-¹³C = 331,5 Hz, C₁ e ²J ¹¹⁹Sn-¹³C = 15,75 Hz, C₂' e C₆'); 29,30 (³J ¹¹⁹Sn-¹³C = 62,25 Hz, C₃' e C₅'); 27,15 (C₄').

RMN ¹¹⁹Sn (75 MHz, CDCl₃) (δ): -28,46.

Mössbauer¹¹⁹Sn: δ = 1,50, Δ = 1,92.

EM (modo aniônico) m/z: Calculado para C₂₅H₃₇INO₂S₃Sn⁻: 726,0053; Encontrado: 726,0040.

Produto: Triciclo-hexil(N-metilsulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) de tetrafenilfosfônio (**5f**)



FM: C₄₄H₅₆NO₂PS₃Sn

MM: 877,22 g.mol⁻¹

T.f: 139,2-140,0 °C

Aspecto: Sólido branco.

Solubilidade: Solúvel em acetona, clorofórmio, diclorometano, acetonitrila, dimetilsulfoxido, N-N-dimetilformamida. Insolúveis em água, hexano e éter dietílico e de petróleo e parcialmente solúveis em metanol, etanol

Análise elementar calculada (%): C: 60,27; H: 6,44; N: 1,60; Encontrado: C: 61,14; H: 6,90; N: 1,56.

Infravermelho (CsI $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3466, 3054, 2918, 2844, 1586, 1484, 1440, 1360, 1280, 1166, 1128, 1108, 992, 954, 940, 876, 840, 802, 756, 724, 690, 580, 528, 506, 418, 364, 324, 227.

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) (δ): 7,93-7,58 (m, 20H, H₂, H₃, H₄, H₅ e H₆); 3,09 (s, 3H, H₂''); 1,94-1,16 (m, 33H, H₁', H₂', H₃', H₄', H₅' e H₆').

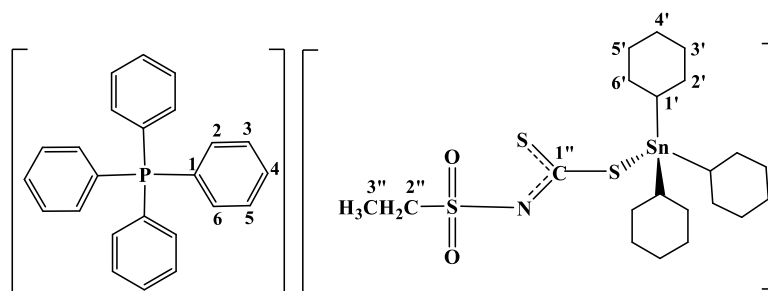
RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) (δ): 206,82 (C₁''); 135,83 (d, J = 3,0 Hz, C₄); 134,38 (d, J = 10,5 Hz, C₃ e C₅); 130,83 (d, J = 12,7 Hz, C₂, C₆); 117,43 (d, J = 89,3 Hz); 37,47 (C₂''); 32,15 (¹J ¹¹⁹Sn-¹³C = 333,0 Hz, C₁'); 32,09 (C₂' e C₄'); 29,30 (³J ¹¹⁹Sn-¹³C = 63,0 Hz, C₃' e C₅'); 27,19 (C₄').

RMN ¹¹⁹Sn (75 MHz, CDCl₃) (δ): -29,96.

Mössbauer¹¹⁹Sn: δ = 1,48, Δ = 1,80.

EM (modo aniônico) m/z: Calculado para C₂₆H₄₀NO₂S₃Sn⁻: 538,0930; Encontrado: 538,1011.

Produto: Triciclo-hexil(N-etilsulfonilditiocarbimato)estano(IV) de tetrafenilfosfônio (5g)



FM: C₄₅H₅₈NO₂PS₃Sn

MM: 890,83 g.mol⁻¹

T.f: 139,2 - 140,0 °C

Aspecto: Sólido branco.

Solubilidade: Solúvel em acetona, clorofórmio, diclorometano, acetonitrila, dimetilsulfoxido, N-N-dimetilformamida. Insolúveis em água, hexano e éter dietílico e de petróleo e parcialmente solúveis em metanol, etanol

Análise elementar calculada (%): C: 60,67; H: 6,56; N: 1,57; Encontrado: C: 61,95; H: 6,62; N: 1,46.

Infravermelho (CsI $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3480, 3074, 2918, 2844, 1586, 1482, 1440, 1358, 1284, 1260, 1166, 1124, 1108, 992, 938, 810, 756, 724, 690, 580, 528, 500, 434, 368, 240.

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) (δ): 7,91-7,59 (m, 20H, H₂, H₃, H₄, H₅ e H₆); 3,49 (q, 2H, H_{2''}); 1,94-1,21 (m, 36H, H_{3''}, H_{1'}, H_{2'}, H_{3'}, H_{4'}, H_{5'} e H_{6'}).

RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) (δ): 206,48 (C^{1''}); 135,82 (d, J = 3,0 Hz, C₄); 134,39 (d, J = 10,3 Hz, C₃ e C₅); 130,83 (d, J = 13,0 Hz, C₂ e C₆); 117,44 (d, J = 89,4 Hz); 43,61 (C^{2''}); 32,11 (¹J ¹¹⁹Sn-¹³C = 332,25 Hz, C^{1'}); 32,13 (²J ¹¹⁹Sn-¹³C = 15,75 Hz, C^{2'} e C^{4'}); 29,30 (³J ¹¹⁹Sn-¹³C = 63,75 Hz, C^{3'} e C^{5'}); 27,19 (C^{4'}); 8,20 (C^{3''}).

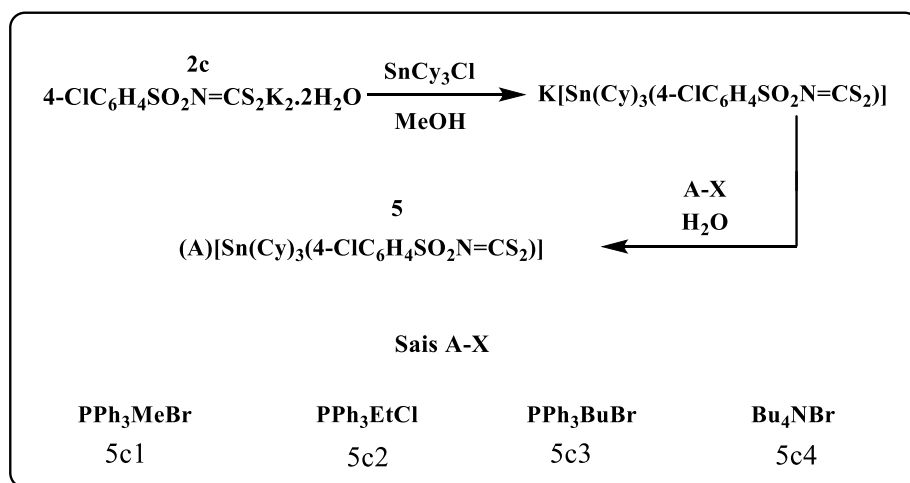
RMN ¹¹⁹Sn (75 MHz, CDCl₃) (δ): -31,06 e 19,82

¹¹⁹Sn Mössbauer: δ = 1,49, Δ = 1,77.

EM (modo aniônico) m/z: Calculado para C₂₆H₄₀NO₂S₃Sn⁻: 551,4300; Encontrado: 551,4320.

2.1.3.3. Síntese dos sais de Triciclo-hexil(N-4-clorofenilsulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) com diversos contra-íons.

Para a síntese dos compostos **5c1-5c4**, clorotriciclo-hexilestanoato(IV) (1,0 mmol) foi adicionado a uma suspensão do N-4-clorofenilsulfonilditiocarbimato de potássio di-hidratado (1,0 mmol) em metanol (10 mL). A mistura foi agitada por 1 hora e 30 minutos à temperatura ambiente e em seguida filtrada para a remoção de KCl. Cloreto de metiltrifenisfosfônio (**5c1**), Cloreto de etiltrifenilfenilfosfônio (**5c2**), brometo de butiltrifenisfosfônio (**5c3**) e brometo de tetrabutilamônio (**5c4**) solubilizados em água destilada (10 mL), foram adicionados à solução anteriormente obtida. As misturas formadas ficaram sob agitação durante 15 minutos, em seguida os pós brancos obtidos foram filtrados, lavados com água destilada e secos à pressão reduzida. O Esquema 5 apresenta a rota sintética para obtenção de **5c1-5c4**.



Esquema 5. Síntese dos sais com o ânion complexo Triciclo-hexil(4-clorofenilsulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) e diferentes contra-íons.

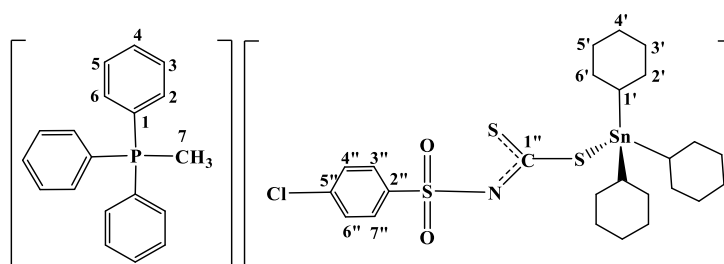
A quantidade de material de partida, dos produtos obtidos e os rendimentos para os cinco sais sintetizados constam na Tabela 6.

Tabela 6. Quantidades de reagentes, produtos e rendimentos obtidos na síntese dos sais derivados de triciclo-hexilestanho(IV)

Compostos	Quantidade de reagente (ditiocarbimato)	Quantidade de produto obtido	Rendimento (%)*
5c1	0,379 g; 0,001 mol	0,463	50,9
5c2	0,379g; 0,001 mol	0,554	60,0
5c3	0,379g; 0,001 mol	0,603	63,4
5c4	0,379g; 0,001 mol	0,610	69,8

* Calculado em relação ao cloreto de triciclo-hexilestanho(IV)

Produto: Triciclo-hexil(N-4-clorofenilsulfonilditiocarbimato)estanoato (IV) de metiltrifenilfosfônio (**5c1**)



FM: C₄₄H₅₅ClNO₂PS₃Sn

MM: 911,24 g.mol⁻¹

Aspecto: Sólido branco

T.f: 140,0 – 141,6 °C

Solubilidade: Solúvel em acetona, diclorometano, clorofórmio e dimetilsulfóxido à quente. Parcialmente solúvel em metanol e insolúvel em etanol, água, éter de petróleo.

Análise elementar calculada (%): C: 58,0; H: 6,08; N: 1,54; Encontrado: C: 59,15; H: 6,34; N: 1,51.

Infravermelho (CsIv_{máx}/cm⁻¹): 3062, 2920, 2846, 2658, 2602, 2362, 2344, 1650, 1586, 1476, 1446, 1330, 1268, 1168, 1088, 992, 942, 880, 840, 752, 650, 626, 560, 484, 420, 374, 324, 238.

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) (δ): 7.85 (d, J = 8.4 Hz, 2H H3'' e H7''); 7,76-7,64 (m, 15H, H2 e H6, H3 e H5 e H4); 7,23 (d, J = 8.4 Hz, 2H, H4'' e H6''); 3.09 (d, J = 13.1 Hz, 3H, Ha); 1,89-1,19 (m, 33H, H1', H2', H3', H4', H5' e H6').

RMN ^{13}C (300 MHz, CDCl_3) (δ): 206,57 ($\text{C}1''$); 142,03 ($\text{C}2''$); 136,26 ($\text{C}5''$); 129,67 ($\text{C}3''$ e $\text{C}7''$); 127,48 ($\text{C}4''$ e $\text{C}6''$); 135,03 (d, $J = 3.2$ Hz, $\text{C}1$); 133,16 (d, $J = 10.6$ Hz, $\text{C}2$ e $\text{C}6$); 130,44 (d, $J = 12.8$ Hz, $\text{C}3$ e $\text{C}5$); 119,21 (d, $J = 88.6$ Hz, $\text{C}4$); 32,13 ($^1J^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C} = 330,75$ Hz, $\text{C}1'$); 32,07 ($\text{C}2'$ e $\text{C}6'$); 29,27 ($^3J^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C} = 64,5$ Hz, $\text{C}3'$ e $\text{C}5'$); 27,09 ($\text{C}4'$); 9,85 (d, $J = 57.2$ Hz, $\text{C}7$).

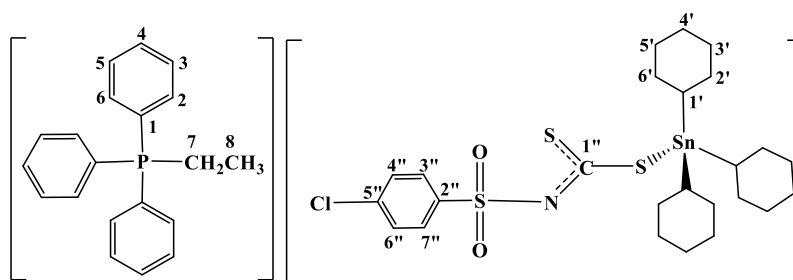
RMN ^{119}Sn (75 MHz, CDCl_3) (δ): -27,9

Mössbauer ^{119}Sn : $\delta = 1,48$, $\Delta = 1,80$.

EM (modo aniônico) m/z: Calculada para $\text{C}_{25}\text{H}_{37}\text{ClNO}_2\text{S}_3\text{Sn}$: 634,0696; Encontrada: 634,0617

EM (modo catiônico) m/z: Calculada para $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{P}$: 277,1140; Encontrada: 277,1102.

Produto: Triciclo-hexil(N-4-clorofenilsulfonilditiocarbimato)estanoato (IV) de etiltrifenilfosfônio (5c2)



FM: $\text{C}_{45}\text{H}_{57}\text{ClNO}_2\text{PS}_3\text{Sn}$

MM: 925,26 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Aspecto: Sólido branco

T.f: 130,0 – 132,9 $^{\circ}\text{C}$

Solubilidade: Solúvel em acetona, diclorometano, dimetilsulfóxido e clorofórmio. Insolúvel em metanol, etanol, água, e éter de petróleo.

Análise elementar calculada (%): C: 58,41; H: 6,21; N: 1,51; Encontrado: C: 59,90; H: 6,30; N: 1,51.

Infravermelho ($\text{CsIv}_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3018, 2912, 2838, 2281, 2229, 2161, 2030, 1978, 1897, 1585, 1436, 1315, 1270, 1143, 1081, 943, 809, 748, 732, 690, 557, 530, 470, 420.

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) (δ): 7,90 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H $\text{H}3''$ e $\text{H}7''$); 7,75-7,71 (m, 15H, $\text{H}2$ e $\text{H}6$, $\text{H}3$ e $\text{H}5$ e $\text{H}4$); 7,24 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H, $\text{H}4''$ e $\text{H}6''$); 3,62-3,56 (m, 2H, H_a); 1,90-1,19 (m, 36H, H_b , $\text{H}1'$, $\text{H}2'$, $\text{H}3'$, $\text{H}4'$, $\text{H}5'$ e $\text{H}6'$).

RMN ^{13}C (300 MHz, CDCl_3) (δ): 206,58 ($\text{C}1''$); 142,08 ($\text{C}2''$); 136,25 ($\text{C}5''$); 129,72 ($\text{C}3''$ e $\text{C}7''$); 127,47 ($\text{C}4''$ e $\text{C}6''$); 134,96 (d, $J = 2.9$ Hz, $\text{C}1$); 133,56 (d, $J = 9.8$ Hz, $\text{C}2$

e C6); 130.49 (d, J = 12.6 Hz, C3 e C5); 118.13 (d, J = 85.8 Hz, C4); 32,13 (1J $^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}$ = 330,75 Hz, C1'); 32,09(2J $^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}$ = 15,75 Hz, C2' e C6'); 29,27 (3J $^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}$ = 63,0 Hz, C3' e C5'); 27,10 (C4'); 16.45 (d, J = 51.7 Hz, C7); 6.90 (d, J = 5.3 Hz, C8).

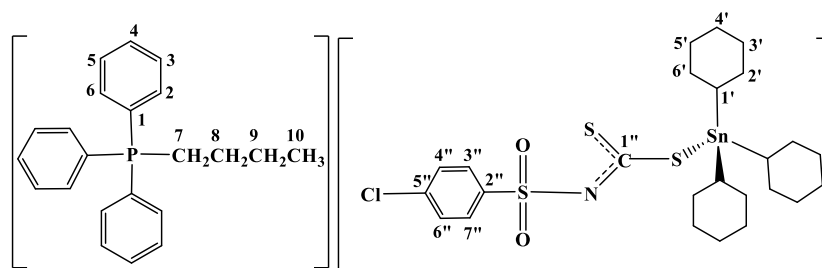
RMN ^{119}Sn (75 MHz, CDCl_3) (δ): 19,8; -27,9

Mössbauer ^{119}Sn : δ = 1,49, Δ = 1,81.

EM (modo aniônico) m/z: Calculada para $\text{C}_{25}\text{H}_{37}\text{ClNO}_2\text{S}_3\text{Sn}$: 634,0696; Encontrada: 634,0620

EM (modo catiônico) m/z: Calculada para $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{P}$ 291,1302; Encontrada: 291,1299.

Produto: Triciclo-hexil(N-4-clorofenilsulfonilditiocarbimato)estano (IV) de butiltrifenilfosfônio (5c3)



FM: $\text{C}_{47}\text{H}_{61}\text{ClNO}_2\text{PS}_3\text{Sn}$

MM: 953,32 g.mol^{-1}

Aspecto: Sólido branco

T.f: 134.4 – 135.6 $^{\circ}\text{C}$

Solubilidade: Solúvel em acetona, diclorometano, clorofórmio e dimetilsulfóxido à quente. Parcialmente solúvel em metanol e insolúvel em etanol, água e éter de petróleo.

Análise elementar calculada (%): C: 60,64; H: 6,40; N: 1,45; Encontrado: C: 59,22; H: 6,45; N: 1,47.

Infravermelho ($\text{CsIv}_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3420, 3056, 2916, 2842, 2650, 2596, 1628, 1584, 1476, 1438, 1392, 1324, 1262, 1188, 1166, 1134, 1084, 1014, 990, 944, 878, 830, 748, 690, 614, 584, 560, 530, 508, 474.

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) (δ): 7.90 (d, J = 8.1 Hz, 2H H3'' e H7''); 7,76-7,72 (m, 15H, H2 e H6, H3 e H5 e H4); 7.24 (d, J = 8.7 Hz, 2H, H4'' e H6''); 3,52 (m, 2H, Ha); 1,91-1,21 (m, 37H, Hb, Hc, H1', H2', H3', H4', H5' e H6'); 0,89 (3H, Hd).

RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) (δ): 206,59 (C1''); 142,10 (C2''); 136,18 (C5''); 129,77 (C3'' e C7''); 127,39 (C4'' e C6''); 134.95 (d, J = 2.9 Hz, C1); 133.56 (d, J = 9.8 Hz, C2 e C6); 130.50 (d, J = 12.5 Hz, C3 e C5); 118.37 (d, J = 86.1 Hz, C4); 32,12 (1J $^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}$ = 330,75 Hz, C1'); 32,10 (2J $^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}$ = 15,75 Hz, C2' e C6'); 29,29 (3J $^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}$ =

63,0 Hz, C3' e C5'); 27,12 (C4'); 24,64 (d, J = 4.7 Hz, C7); 23,72 (d, J = 16.2 Hz, C8); 21,99 (d, J = 50.3 Hz, C9); 13,73 (C10).

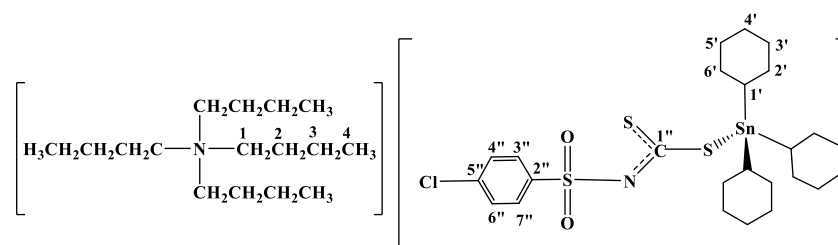
RMN ¹¹⁹Sn (75 MHz, CDCl₃) (δ): 19,67; -28,26

Mössbauer¹¹⁹Sn: δ = 1,48, Δ = 1,76.

EM (modo aniônico) m/z:(%): Calculada para C₂₅H₃₇ClNO₂S₃Sn:634,0696;
Encontrada: 634,0621

Massa Exata (modo catiônico) m/z (%): Calculada para C₂₂H₂₄P: 319,1615;
Encontrada:319,1621.

Produto: Triciclo-hexil(N-4-clorofenilsulfonilditiocarbimato)estano (IV) de tetrabutylamônio (**5c4**)



FM: C₄₁H₇₃ClN₂O₂S₃Sn

MM: 876,3870 g.mol⁻¹

Aspecto:Sólido branco

T.f:129.6 – 131.5 °C

Solubilidade: Solúvel em acetona, metanol, etanol, diclorometano, dimetilsulfóxido, dimetilformamida e clorofórmio. Insolúvel em água e éter de petróleo.

Análise elementar calculada (%): C: 56,19; H: 8,40; N: 3,20; Encontrado: C: 56,90; H: 8,62; N: 3,14.

Infravermelho (CsIv_{máx}/cm⁻¹): 3081, 2912, 2840, 2277, 2159, 2030, 1986, 1922, 1579, 1442, 1384, 1322, 1267, 1137, 1081, 958, 809, 746, 674, 607, 557, 468, 416.

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) (δ): 7.91 (d, J = 7,43 Hz, 2H H3'' e H7''); 7.30 (d, J = 7,7 Hz, 2H, H4'' e H6''); 3,29-3,25 (m, 8H, Ha); 1,92-1,24 (m, 49H, Hb, Hc, H1', H2', H3', H4', H5', H6'); 0,98 (12H, Hd).

RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) (δ): 206,34 (C1''); 142,06 (C2''); 136,34 (C5''); 129,64 (C3'' e C7''); 127,49 (C4'' e C6''); 32,25 (C1'); 32,09 (C2' e 6''); 29,33 (C3' e C5'); 27,10 (C4'); 58,86 (C1); 24,10 (C2); 19,76 (C3); 13,72 (C4).

RMN ¹¹⁹Sn (75 MHz, CDCl₃) (δ): -28,7

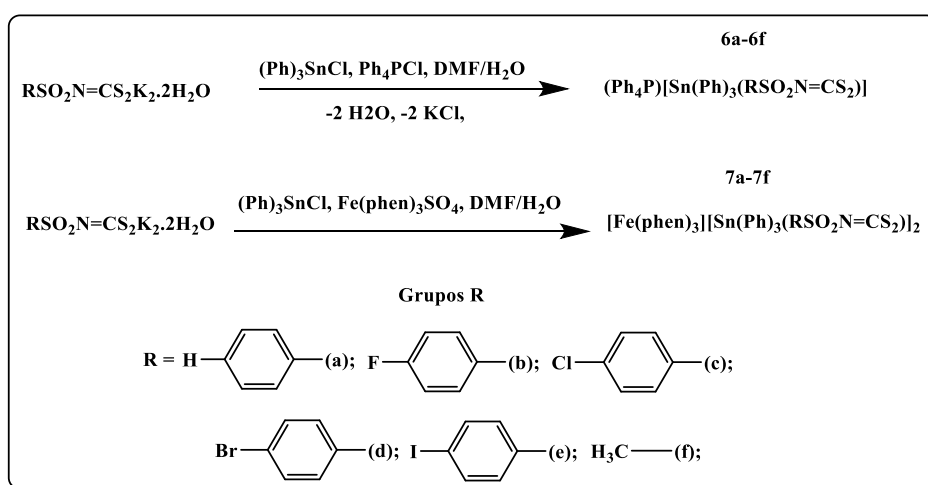
Mössbauer¹¹⁹Sn: δ = 1,48, Δ = 1,88.

EM (modo aniônico) m/z (%): Calculada para $C_{25}H_{37}ClNO_2S_3Sn$:634,0696; Encontrada: 634,0624

EM (modo catiônico) m/z (%): Calculada para $C_{16}H_{36}N$: 242,2847, Encontrada: 242,2815.

2.1.3.4. Síntese dos sais contendo o ânion Trifenil(N-R-sulfonilditiocarbimato)estanato(IV) e os cátions tetrafenilfosfônio e tris(1,10-fenantrolina)ferro(II).

As sínteses dos sais complexos foram realizadas de acordo com o Esquema 6. Os compostos trifenil(N-R-sulfonilditiocarbimato)estanato(IV) de tetrafenilfosfônio (**6a-f**) foram obtidos adicionando-se 1 mmol do N-R-sulfonilditiocarbimato de potássio apropriado a 1 mmol de clorotrifenilestanho(IV) em 15 mL de dimetilformamida (solução 1). A mistura ficou sob agitação por 1 hora e 30 minutos a temperatura ambiente. Adicionou-se cloreto de tetrafenilfosfônio (1 mmol) solubilizado em 10 mL de água destilada e manteve-se agitação por 15 minutos. O sólido branco obtido foi filtrado, lavado com água destilada e secado a pressão reduzida. Os compostos trifenil(N-R-sulfonilditiocarbimato)estanato(IV) de tris(1,10-fenantrolina)ferro(II) (**7a-f**) foram preparados a partir da mistura da solução 1 e do produto da reação de 0,5 mmol de sulfato ferroso amoniacal hexa-hidratado e 1,5 mmol de 1,10-fenantrolina monohidratada em 10 mL de água destilada após 3 horas de reação. O sólido vermelho obtido foi filtrado, lavado com água destilada e secado a pressão reduzida.



Esquema 6. Síntese dos sais contendo o ânion trifenil(N-R-sulfonilditiocarbimato)estanato(IV) e os cátions, tetrafenilfosfônio (**6a-f**) e tris(1,10-fenantrolina)ferro(II) (**7a-f**)

A quantidade de material de partida, dos produtos obtidos e os rendimentos para os doze sais sintetizados constam na Tabela 7.

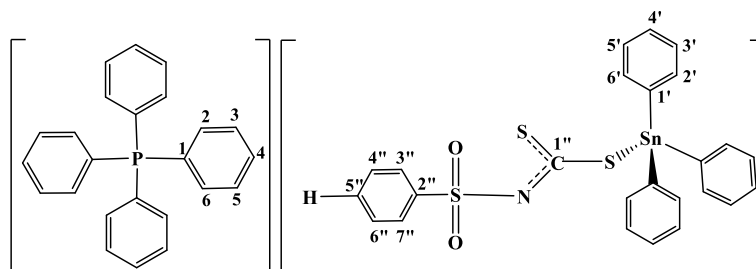
Tabela 7. Quantidades de reagentes, produtos e rendimentos obtidos na síntese dos sais derivados de trifenilestanho(IV)

Compostos	Quantidade de reagente (ditiocarbimato)	Quantidade de produto obtido (g)	Rendimento (%)*
6a	0,345 g; 0,001 mol	0,542	58,9
6b	0,363 g; 0,001 mol	0,751	80,0
6c	0,379 g; 0,001 mol	0,795	83,3
6d	0,425 g; 0,001 mol	0,669	67,0

Compostos	Quantidade de reagente (ditiocarbimato)	Quantidade de produto obtido (g)	Rendimento (%)*
6e	0,471 g; 0,001 mol	0,999	95,5
6f	0,284 g; 0,001 mol	0,772	90,0
7a	0,345 g; 0,001 mol	0,353	20,1
7b	0,363 g; 0,001 mol	0,631	35,2
7c	0,379 g; 0,001 mol	0,559	30,68
7d	0,425 g; 0,001 mol	0,498	26,0
7e	0,471 g; 0,001 mol	0,459	22,8
7f	0,284 g; 0,001 mol	0,521	31,8

* Calculado em relação ao cloreto de trifenilestanho

Produto: Trifenil(N-fenilsulfonilditiocarbimato)estanato(IV) de tetrafenilsfosfônio (**6a**)



FM: C₄₉H₄₀NO₂PS₃Sn

MM: 920,72 g/mol

Aspecto: Sólido branco

T.f: 71,3 – 74,1 °C

Solubilidade: Solúvel em acetona, diclorometano, dimetilsulfóxido e dimetilformamida. Insolúvel em água, acetato de etila, éter de petróleo e etanol e parcialmente solúvel em clorofórmio

Infravermelho (CsIv_{máx}/cm⁻¹): 3062, 1674, 1586, 1480, 1436, 1380, 1316, 1284, 1144, 1108, 996, 964, 826, 754, 726, 692, 592, 564, 526, 454, 378, 330, 268, 238.

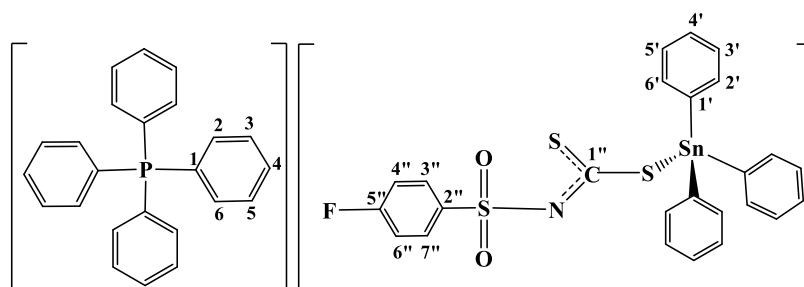
RMN ¹H (300 MHz, DMSO) (δ): 7,96-7,92 (m, 4H, H₄); 7,82-7,68 (m, 22H, H₂, H₃, H₅, H₆, H_{3''} e H_{7''}); 7,36-7,24 (m, 25H, H_{2'}, H_{3'}, H_{4'}, H_{5'}, H_{6'}, H_{4''} e H_{6''}).

RMN ¹³C (75 MHz, DMSO) (δ): 201,51 (C_{1''}); 142,95 e 140,64 (C_{1'}); 142,89 (C_{2''}); 137,18 (²J ¹¹⁹Sn-¹³C = 43,5 Hz, C_{2'}); 136,70 (C_{2'}); 136,06 (d, J= 3,0 Hz, C₄); 135,25 (d, J= 10,5 Hz, C₃ e C₅); 131,32 (C_{3''} e C_{7''}); 131,14 (d, J= 12,8 Hz, C₂ e C₆); 129,42 (²J ¹¹⁹Sn-¹³C = 9,75 Hz C_{4'}); 129,86 (C_{4'}); 129,13 e 128,99 (C_{3'}); 128,47 (C_{4''} e C_{6''}); 128,01 (C_{5''}); 118,35 (d, J= 88,5 Hz, C₁).

RMN ¹¹⁹Sn (75 MHz, DMSO) (δ): -79,64; -170,98.

Mössbauer¹¹⁹Sn: δ = 1,24, Δ = 1,40.

Produto: Trifenil(N-4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)estano(IV) de tetrafenilfosfônio (**6b**)



FM: C₄₉H₃₉FNO₂PS₃Sn

MM: 938,7181 g/mol

Aspecto: Sólido branco

T.f: 73,3-75,7 °C

Solubilidade: Solúvel em acetona, diclorometano, dimetilsulfóxido e dimetilformamida. Insolúvel em água, acetato de etila, éter de petróleo e etanol e parcialmente solúvel em clorofórmio

Infravermelho (CsIv_{máx}/cm⁻¹): 3062, 1674, 1588, 1490, 1436, 1374, 1318, 1226, 1144, 1108, 1084, 996, 964, 836, 802, 754, 726, 690, 564, 544, 526, 452, 376, 268, 238.

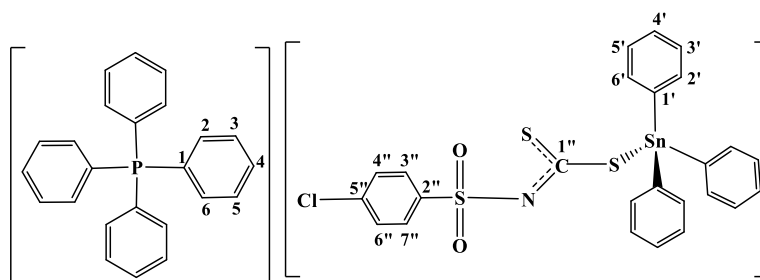
RMN ^1H (300 MHz, DMSO) (δ): 7,82-7,52 (m, 28H, H2, H3, H4, H5, H6, H3'' e H5''); 7,38-7,20 (m, 15H, H2', H3', H4', H5' e H6'); 6,70 (t, J = 9,0 Hz, 2H, H4'' e H6'').

RMN ^{13}C (75 MHz, DMSO) (δ): 204,09 (C1''); 163,91 (d, J = 249,4 Hz, C5''); 142,66 (C1'); 138,84 (d, J = 55,5 Hz, C2''); 137,45 ($^2\text{J}^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C} = 43,5$ Hz, C2'); 136,72 ($^2\text{J}^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C} = 42,7$ Hz, C2'); 135,97 (d, J = 3,0 Hz, C4); 134,59 (d, J = 9,8 Hz, C3 e C5); 130,96 (d, J = 12,8 Hz, C2 e C6); 128,71 (d, J = 6,75 Hz, C3'' e C7''); 129,57 (C4'); 128,31 (C3'); 117,59 (d, J = 89,5 Hz, C1); 114,21 (d, J = 21,7 Hz, C4'' e C6'').

RMN ^{119}Sn (75 MHz, DMSO) (δ): - 79,56; -165,84.

Mössbauer ^{119}Sn : $\delta = 1,25$, $\Delta = 1,39$.

Produto: (N-4-clorofenilsulfonilditiocarbimato)trifenilestanato(IV) de tetrafenilfosfônio (**6c**)



FM: $\text{C}_{49}\text{H}_{39}\text{ClNO}_2\text{PS}_3\text{Sn}$

MM: 955,1697 g/mol

Aspecto: Sólido branco

T.f: 73,1-77,0°C

Solubilidade: Solúvel em acetona, diclorometano, dimetilsulfóxido e dimetilformamida. Insolúvel em água, acetato de etila, éter de petróleo e etanol e parcialmente solúvel em clorofórmio.

Infravermelho ($\text{CsIv}_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3062, 1652, 1584, 1478, 1436, 1362, 1316, 1274, 1146, 1108, 1086, 996, 814, 750, 726, 698, 616, 562, 528, 474, 452, 376, 268, 238.

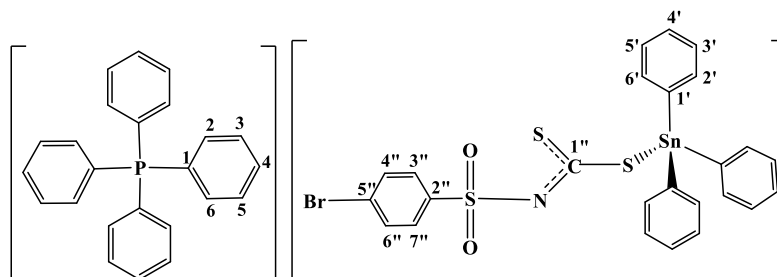
^1H RMN (300 MHz, DMSO) (δ): 7,62 - 7,57 (m, 4H, H4); 7,48 - 7,26 (m, 20H, H2, H3, H5, H6, H3'' e H7''); 7,04-6,87 (m, 17H, H2', H3', H4', H5', H6', H4'' e H6'').

^{13}C RMN (75 MHz, DMSO) (δ): 202,32 (C1''); 142,56 ($^1\text{J}^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C} = 576$, C1'); 141,64 (C2''); 135,25 (d, J = 10,5 Hz, C3 e C5); 137,16 ($^2\text{J}^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C} = 42,7$ Hz, C2'); 136,02 (d, J = 3,0 Hz, C4); 136,09 (C5''); 131,13 (d, J = 12,8 Hz, C2 e C6); 130,44 (C3'' e C7''); 129,52 ($^4\text{J}^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C} = 12,7$ Hz C4'); 129,05 ($^3\text{J}^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C} = 57,0$ Hz, C3'); 128,01 (C4'' e C6''); 118,34 (d, J = 88,5 Hz, C1).

RMN ^{119}Sn (75 MHz, DMSO) (δ): - 77,76, -163,82.

^{119}Sn Mössbauer: $\delta = 1,23$, $\Delta = 1,43$.

Produto: (N-4-bromofenilsulfonilditiocarbimato)trifenilestanato(IV) de tetrafenilfosfônio (**6d**)



FM: $\text{C}_{49}\text{H}_{39}\text{BrNO}_2\text{PS}_3\text{Sn}$

MM: 999,6237 g/mol

Aspecto: Sólido branco

T.f: 75,0-78,1°C

Solubilidade: Solúvel em acetona, diclorometano, dimetilsulfóxido e dimetilformamida. Insolúvel em água, acetato de etila, éter de petróleo e etanol e parcialmente solúvel em clorofórmio

Infravermelho ($\text{CsIv}_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3060, 1668, 1574, 1482, 1436, 1386, 1362, 1316, 1272, 1144, 1108, 1084, 1070, 1010, 996, 962, 812, 690, 606, 562, 452, 416, 368, 350, 304, 268.

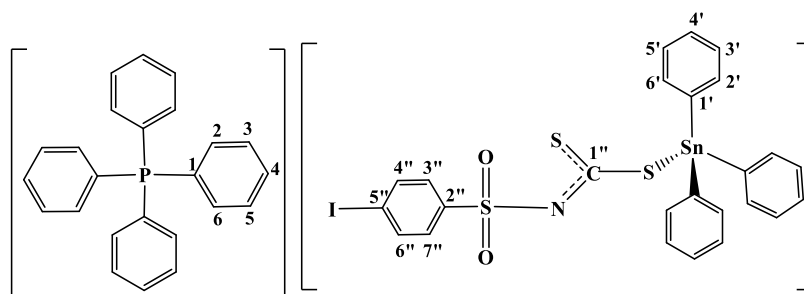
RMN ^1H (300 MHz, DMSO) (δ): 7,62 - 7,58 (m, 4H, H₄); 7,45 - 7,27 (m, 22H, H₂, H₃, H₅, H₆, H_{2'} e H_{6'}); 7,09 - 6,98 (m, 12H, H_{3'}, H_{4'}, H_{5'}, H_{3''}, H_{7''}); 6,82 - 6,79 (m, 2H, H_{4''} e H_{6''}).

RMN ^{13}C (75 MHz, DMSO) (δ): 202,36 (C_{1''}); 142,55 ($^1\text{J } ^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C} = 576,7 \text{ Hz C}_1'$); 142,06 (C_{2''}); 137,16 ($^2\text{J } ^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C} = 43,5 \text{ Hz, C}_2'$); 136,03 (d, J = 2,3 Hz, C₄); 135,25 (d, J = 10,5 Hz, C₃ e C₅); 131,13 (d, J = 12,8 Hz, C₂ e C₆); 130,94 (C_{4''} e C_{6''}); 130,62 (C_{3''} e C_{7''}); 129,53 ($^4\text{J } ^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C} = 12,7 \text{ Hz, C}_4'$); 129,05 (C_{3'}); 125,03 (C_{5''}); 118,34 (d, J = 89,2 Hz, C₁);

RMN ^{119}Sn (75 MHz, DMSO) (δ): - 79,16, -163,64.

^{119}Sn Mössbauer: $\delta = 1,24$, $\Delta = 1,43$.

Produto: Trifenil(N-4-iodofenilsulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) de tetrafenilfosfônio (**6e**)



FM: C₄₉H₃₉INO₂PS₃Sn

MM: 1046,6242 g/mol

Aspecto: Sólido branco

T.f: 76,0-79,3°C

Solubilidade: Solúvel em acetona, diclorometano, dimetilsulfóxido e dimetilformamida. Insolúvel em água, acetato de etila, éter de petróleo e etanol e parcialmente solúvel em clorofórmio

Infravermelho (CsIv_{máx}/cm⁻¹): 3060, 1668, 1568, 1480, 1432, 1380, 1316, 1268, 1146, 1108, 1082, 996, 960, 810, 728, 698, 602, 562, 528, 452, 378, 268, 238.

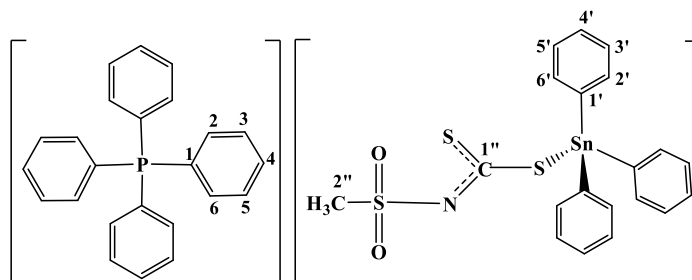
RMN ¹H (300 MHz, DMSO) (δ): 7,96 - 7,92 (m, 4H, H4); 7,79 - 7,24 (m, 40H, H2, H3, H5, H6, H3'', H7'', H2', H3', H4', H5' e H6'); 7,00 (d, J = 7,5 Hz, 2H, H4'' e H6'').

RMN ¹³C (75 MHz, DMSO) (δ): 202,29 (C1''); 142,47 (C2''); 142,59 (¹J ¹¹⁹Sn-¹³C = 576 Hz, C1'); 137,17, (²J ¹¹⁹Sn-¹³C = 43,5 Hz, C2'); 136,03 (d, J = 2,25 Hz, C4); 135,26 (d, J = 10,5 Hz, C3 e C5); 136,80 (C4'' e C6''); 131,14 (d, J = 12,75 Hz, C2 e C6); 130,45 (C3'' e C7''); 118,34 (d, J = 88,5 Hz, C1); 99,03 (C5''); 129,05 (C3'); 129,52 (C4');

RMN ¹¹⁹Sn (75 MHz, DMSO) (δ): -75,60, -165,41.

¹¹⁹Sn Mössbauer: δ = 1,23, Δ = 1,38.

Produto: Trifenil(N-metilsulfonilditiocarbimato)estano(IV) de tetrafenilfosfônio (**6f**)



FM: C₄₄H₃₈NO₂PS₃Sn

MM: 858,6567 g/mol

Aspecto: Sólido branco

T.f: 137,2-139,8°C

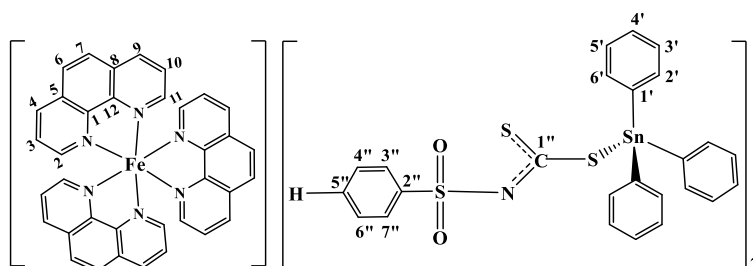
Solubilidade: Solúvel em acetona, diclorometano, dimetilsulfóxido e dimetilformamida. Insolúvel em água, acetato de etila, éter de petróleo e etanol e parcialmente solúvel em clorofórmio

Infravermelho (CsIv_{máx}/cm⁻¹): 3060, 1586, 1480, 1438, 1372, 1282, 1188, 1130, 1108, 1072, 996, 958, 942, 836, 802, 726, 694, 580, 526, 454, 372, 280, 246.

RMN ¹H (300 MHz, DMSO) (δ): 7,62 – 7,57 (m, 4H, H₄); 7,48 – 6,97 (m, 33H, H₂', H₃', H₄', H₅', H₂, H₃, H₅ e H₆); 2,35 (s, 3H, C₂'').

RMN ¹³C (75 MHz, DMSO) (δ): 201,38 (C₁''); 143,09 (C₁')'; 137,13 (²J ¹¹⁹Sn-¹³C = 43,5 Hz, C₂''); 136,03 (d, J = 3,0 Hz, C₄); 135,25 (d, J = 10,5 Hz, C₃ e C₅); 131,14 (d, J = 10,5 Hz, C₂ e C₆); 129,40 (²J ¹¹⁹Sn-¹³C = 11,25 Hz, C₄''); 128,95 (³J ¹¹⁹Sn-¹³C = 57,0 Hz, C₃''); 118,35 (d, J = 88,5 Hz, C₁); 38,30 (C₂'').

Produto: Trifenil(N-fenilsulfonilditiocarbimato)estanoato(IV)] de tris(1,10-fenantrolina)ferro(II) (**7a**)



FM: C₈₆H₆₄FeN₈O₄S₆Sn₂

MM: 1759,1350 g/mol

Aspecto: Sólido vermelho

T.d: 121,7 – 126,4°C

Solubilidade: Solúvel em acetona, diclorometano, dimetilsulfóxido e dimetilformamida. Insolúvel em água, éter de petróleo, hexano e parcialmente solúveis em etanol, metanol, acetato de etila e clorofórmio

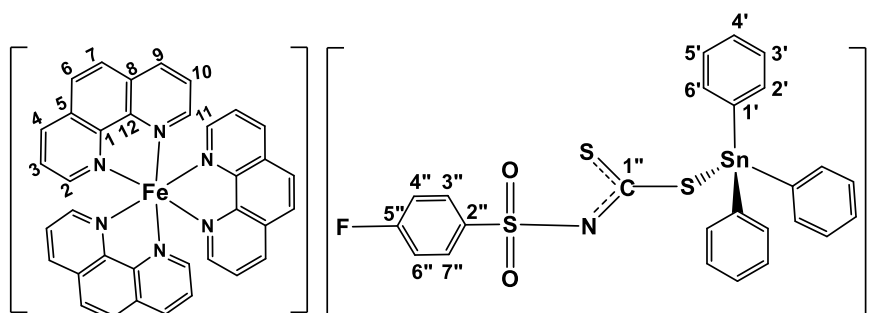
Infravermelho (CsIv_{máx}/cm⁻¹): 3060, 1664, 1576, 1478, 1426, 1362, 1318, 1280, 1142, 1084, 956, 844, 822, 724, 698, 592, 564, 452, 366, 322, 270, 238.

RMN ¹H (300 MHz, DMSO) (δ): 8,78-8,75 (m, 6H, H4 e H9); 8,37 (s, 6H, H6 e H7); 7,74-7,59 (m, 28H, H2', H6', H2, H3, H10 e H11); 7,34-7,20 (m, 24H, H3', H4', H5', H3'', H4'' e H5'').

RMN ¹³C (75 MHz, DMSO) (δ): 202 e 197 (C1''); 156,27 (C2 e C11); 149,46 (C1 e C12); 137,78 (C4 e C9); 130,34 (C5, C8); 128,47 (C6 e C7); 126,70 (C3 e C10); 141,45 (C2''); 129,51 (C4'' e C6''); 130,18 (C5''); 127,77 (C3'' e C7''); 142,37 e 140,35 (C1'); 136,91 (²J ¹¹⁹Sn-¹³C = 43,5 Hz, C2'); 136,46 (²J ¹¹⁹Sn-¹³C = 43,5 Hz, C2'); 128,90 e 128,79 (C3'); 129,63 (⁴J ¹¹⁹Sn-¹³C = 13,5 Hz, C4'); 129,26 (⁴J ¹¹⁹Sn-¹³C = 12,0 Hz, C4').

RMN ¹¹⁹Sn (75 MHz, DMSO) (δ): -78,01; -112,06 e -170,92.

Produto: Trifenil(N-4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)estanato(IV) de tris(1,10-fenantrolina)ferro(II) (**7b**)



FM: C₈₆H₆₂F₂FeN₈O₄S₆Sn₂

MM: 1795,1158 g/mol

Aspecto: Sólido vermelho

T.d: 122,0 – 125,7 °C

Solubilidade: Solúvel em acetona, diclorometano, dimetilsulfóxido e dimetilformamida. Insolúvel em água, éter de petróleo, hexano e parcialmente solúveis em etanol, metanol, acetato de etila e clorofórmio

Infravermelho (CsI_vmáx/cm⁻¹): 3492, 3062, 1662, 1590, 1490, 1480, 1428, 1374, 1280, 1224, 1142, 1084, 1022, 996, 952, 842, 726, 698, 562, 544, 454, 378, 330, 268, 226.

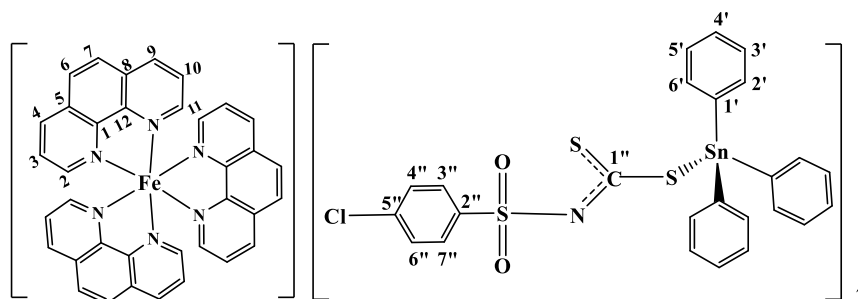
RMN ¹H (300 MHz, DMSO) (δ): 8,41 (s largo, 6H, H4 e H9); 8,01 (s, 6H, H6 e H7); 7,34-6,90 (m, 74H, H2', H3', H4', H5', H6', H2, H3, H10, H11, H3'', H4'', H6'' e H7'').

RMN ¹³C (75 MHz, DMSO) (δ): 201,94 (C1''); 163,83 (d, 254,0 Hz, C5''); 156,50 (C2 e C11); 149,67 (C1 e C12); 142,64 e 140,65 (C1'); 139,03 (d, J = 2,25 Hz, C2''); 138,02 (C4 e C9); 137,14 (²J ¹¹⁹Sn-¹³C = 42,7 Hz, C2'); 136,69 (²J ¹¹⁹Sn-¹³C = 43,5 Hz, C2');

131,30 (d, $J = 9,1$ Hz, C3'' e C7''); 130,57 (C5, C8); 129,85, ($^4J^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C} = 13,5$ Hz, C4'); 129,50 (C4'); 129,12 (C3'); 129,03 (C3'); 128,70 (C6 e C7); 126,93 (C3 e C10); 114,89 (d, $J = 22,5$ Hz, C4'' e C6'');

RMN ^{119}Sn (75 MHz, DMSO) (δ):-78,16 -166,89.

Produto:(N-4-clorofenilsulfonilditiocarbimato)trifenilestanato(IV) de tris(1,10-fenantrolina)ferro(II) (**7c**)



FM: $\text{C}_{86}\text{H}_{62}\text{Cl}_2\text{FeN}_8\text{O}_4\text{S}_6\text{Sn}_2$

MM: 1828,0190 g/mol

Aspecto: Sólido vermelho

T.d: 123,1 - 126,1 °C

Solubilidade: Solúvel em acetona, diclorometano, dimetilsulfóxido e dimetilformamida. Insolúvel em água, éter de petróleo, hexano e parcialmente solúveis em etanol, metanol, acetato de etila e clorofórmio

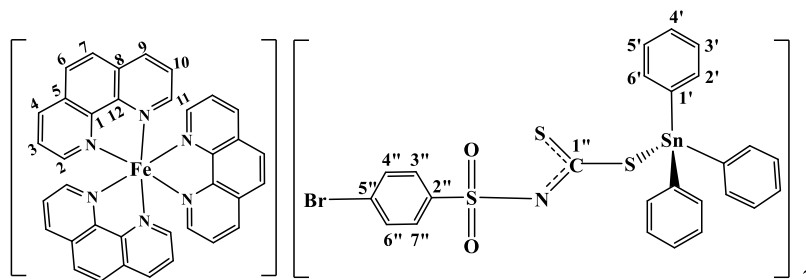
Infravermelho ($\text{CsIv}_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3480, 3060, 1630, 1578, 1476, 1426, 1328, 1272, 1142, 1084, 1014, 954, 844, 824, 750, 724, 698, 616, 562, 474, 452, 358, 270

RMN ^1H (300 MHz, DMSO) (δ): 8,78-8-76 (m, 6H, H4 e H9); 8,37 (s, 6H, H6 e H7); 7,74-7,59 (m, 24H, H2', H6', H2, H3, H10 e H11); 7,36-7,21 (m, 26H, H3', H4', H3'', H4'', H6'' e H7'').

RMN ^{13}C (75 MHz, DMSO) (δ): 202,04 (C1''); 156,27 (C2 e C11); 149,46 (C1 e C12); 141,45 (C2''); 142,37 (C1'); 137,78 (C4 e C9); 136,9 ($^2J^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C} = 42,8$ Hz, C2'); 136,45 (C5''); 130,34 (C5, C8); 130,17 (C4'' e C6''); 129,26 ($^4J^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C} = 12,0$ Hz, C4'); 128,79 (C3'); 128,46 (C6 e C7); 127,77 (C3'' e C7''); 126,70 (C3 e C10).

RMN ^{119}Sn (75 MHz, DMSO) (δ): -164,17, -78,26.

Produto: (N-4-bromofenilsulfonilditiocarbimato)trifenilestanato(IV) de tris(1,10-fenantrolina)ferro(II) (**7d**)



FM: C₈₆H₆₂Br₂FeN₈O₄S₆Sn₂

MM: 1916,9270 g/mol

Aspecto: Sólido vermelho

T.d: 123,1 e 127,5 °C

Solubilidade: Solúvel em acetona, diclorometano, dimetilsulfóxido e dimetilformamida. Insolúvel em água, éter de petróleo, hexano e parcialmente solúveis em etanol, metanol, acetato de etila e clorofórmio

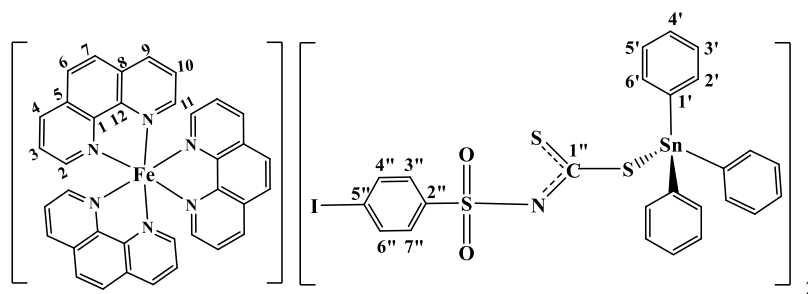
Infravermelho (CsI_vmáx/cm⁻¹): 3466, 3060, 1668, 1632, 1574, 1478, 1428, 1386, 1358, 1320, 1272, 1140, 1082, 1010, 958, 844, 814, 736, 698, 606, 562, 452, 416, 370, 268, 240.

RMN ¹H (300 MHz, DMSO) (δ): 8,78-8,76 (m, 6H, H4 e H9); 8,36 (s, 6H, H6 e H7); 7,70-7,60 (m, 24H, H2', H6', H2, H3, H10 e H11); 7,42-7,36 (m, 22H, H3', H4', H5', H3'' e H7''). 7,15 (d, 4H, H4'' e H6'').

RMN ¹³C (75 MHz, DMSO) (δ): 202,08 (C1''); 156,26 (C2 e C11); 149,40 (C1 e C12); 142,36 (C1'); 141,88 (C2''); 137,78 (C4 e C9); 136,91 (²J ¹¹⁹Sn-¹³C = 43,5 Hz, C2'); 136,46 (C4'' e C6''); 130,70 (C3'' e C7''); 130,34 (C5, C8); 129,26 (⁴J ¹¹⁹Sn-¹³C = 12,0 Hz, C4'); 128,79 (C3'); 128,46 (C6 e C7); 126,69 (C3 e C10); 124,77 (C5'').

RMN ¹¹⁹Sn (75 MHz, DMSO) (δ): -78,15, -140,25.

Produto: Trifenil(N-4-iodofenilsulfonilditiocarbimato)estanato(IV) de tris(1,10-fenantrolina)ferro(II) (**7e**)



FM: C₈₆H₆₂I₂FeN₈O₄S₆Sn₂

MM: 2010,9279 g/mol

Aspecto: Sólido vermelho

T.d: 107,0 – 111,8 °C

Solubilidade: Solúvel em acetona, diclorometano, dimetilsulfóxido e dimetilformamida. Insolúvel em água, éter de petróleo, hexano e parcialmente solúveis em etanol, metanol, acetato de etila e clorofórmio

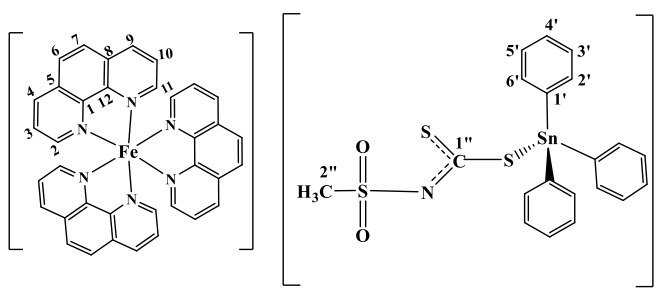
Infravermelho (CsIv_{máx}/cm⁻¹): 3486, 3060, 1662, 1568, 1478, 1428, 1356, 1318, 1268, 1144, 1082, 1006, 956, 844, 812, 728, 698, 602, 562, 452, 386, 268.

RMN ¹H (300 MHz, DMSO) (δ): 8,20-8,17 (m, 6H, H4 e H9); 7,97 (s, 6H, H6 e H7); 7,84-7,82 (m, 6H, H2 e H11); 7,66-7,57 (m, 18H, H2', H6', H3 e H10); 6,99-6,97 (m, 4H, H2'' e H6''); 7,45-7,42 (d, J = 9,0 Hz, 4H, H3'' e H7''); 7,38-7,20 (m, 30H, H3', H4' e H5').

RMN ¹³C (75 MHz, DMSO) (δ): 202,29 (C1''); 156,51 (C2 e C11); 149,68 (C1 e C12); 142,46 (C2''); 142,57 (C1'); 140,67 (C1'); 138,50 (C4'' e C6''); 138,02 (C4 e C9); 137,16 (²J ¹¹⁹Sn-¹³C = 42,0 Hz, C2'); 136,70 (C2'); 130,57 (C5, C8); 129,12 (C3') 129,04 (C3'); 129,85 (⁴J ¹¹⁹Sn-¹³C = 12,0 Hz, C4'); 129,04 (C4'); 128,70 (C6 e C7); 127,38 (C3'' e C7''); 126,94 (C3 e C10); 99,02 (C5'')

RMN ¹¹⁹Sn (75 MHz, DMSO) (δ): -78,13, -148,13, -164,58.

Produto: Trifenil(N-metilsulfonilditiocarbimato)estanato(IV) de tris(1,10-fenantroline)ferro(II) (**7f**)



FM: C₇₆H₆₀FeN₈O₄S₆Sn₂

MM: 1634,9930 g/mol

Aspecto: Sólido vermelho

T.d: 123,7 – 127,8

Solubilidade: Solúvel em acetona, diclorometano, dimetilsulfóxido e dimetilformamida. Insolúvel em água, éter de petróleo, hexano e parcialmente solúveis em etanol, metanol, acetato de etila e clorofórmio

Infravermelho (CsIv_{máx}/cm⁻¹): 3472, 3062, 1634, 1428, 1374, 1296, 1276, 1126, 1072, 1022, 962, 844, 726, 698, 526, 454, 378, 330, 268.

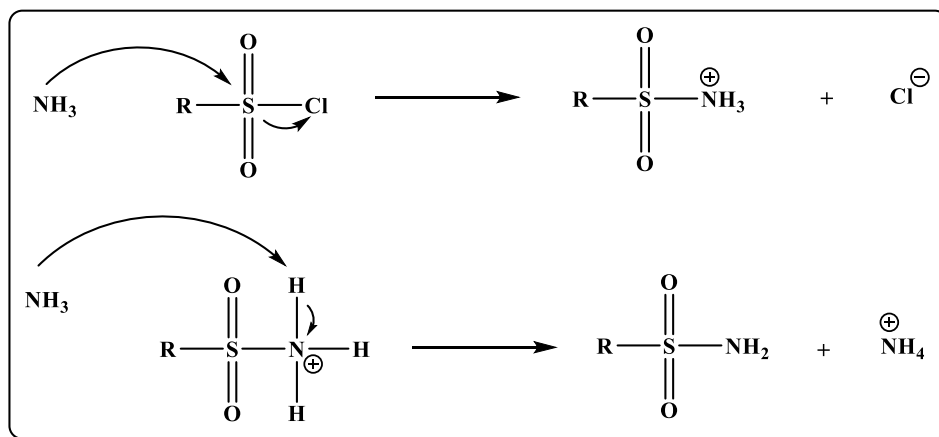
RMN ¹H (300 MHz, DMSO) (δ): 8,22-8,19 (m, 6H, H4 e H9); 7,98 (s, 6H, H6 e H7); 7,87-7,85 (m, 6H, H2 e H11); 7,71-7,60 (m, 16H, H3 e H10); 7,40-7,21 (m, 47H, H2', H3', H4', H5' e H6'); 2,74 (s, 6H, H2'').

RMN ¹³C (75 MHz, DMSO) (δ): 203,04 (C1''); 157,18 (C2 e C11); 149,27 (C1 e C12); 142,19 (C1'); 139,01 (C4 e C9); 137,14 (²J ¹¹⁹Sn-¹³C = 48,7, C2'); 136,49 (²J ¹¹⁹Sn-¹³C = 49,5 Hz, C2'); 129,85 (C5, C8); 129,32 (⁴J ¹¹⁹Sn-¹³C = 12,75 Hz, C4'); 128,51 (C3'); 128,13 (C6 e C7); 127,84 (C3 e C10); 37,64 (C2'').

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Síntese das sulfonamidas

As sulfonamidas **1b**, **1e**, **1g** e **1h** foram sintetizadas pela reação dos respectivos cloretos de sulfonila com amônia concentrada conforme descrito na seção **2.8.1**. O Esquema 7 apresenta uma proposta de mecanismo para essa reação.



Esquema 7. Mecanismo de formação das sulfonamidas.

Observa-se pelo esquema, que a amônia, primeiramente atua como nucleófilo, atacando o centro eletrofílico do cloreto de sulfonila, deslocando assim, o íon cloreto. Em seguida, o segundo equivalente de amônia funciona como base, abstraindo um próton ligado ao nitrogênio do cátion resultante da primeira reação. O excesso de amônia utilizado visou minimizar as reações entre o cloreto de sulfonila e a água.

A confirmação da obtenção das sulfonamidas foi realizada pela comparação da faixa de fusão e principais bandas do espectro vibracional com dados da literatura (GOWDA & JYOTHI, 2002).

A Figura 13 apresenta o espectro na região do infravermelho para **1b** no infravermelho.

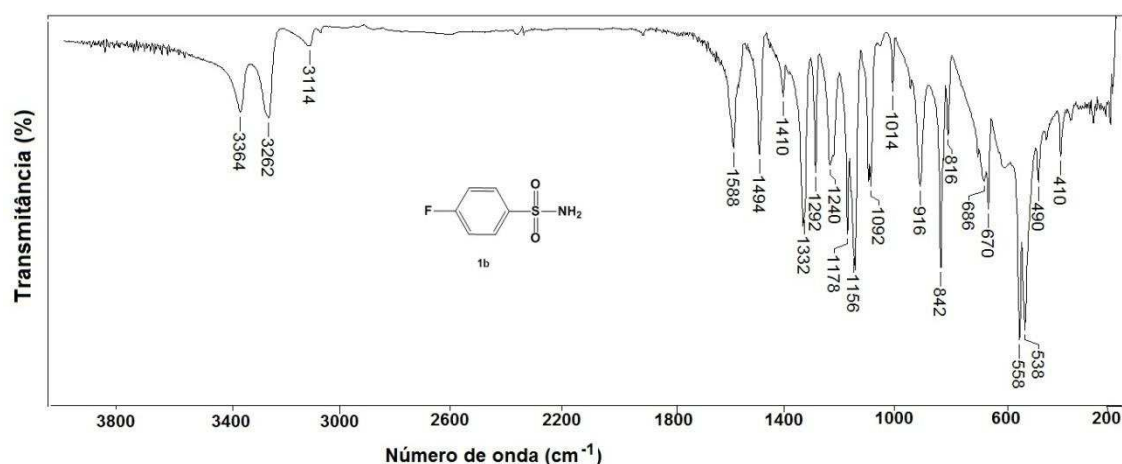


Figura 13.Espectro na região do infravermelho da sulfonamida **1b**

Os estiramentos simétrico e assimétrico de N-H são indicados pelos valores de bandas 3364 e 3262 cm⁻¹ respectivamente (SILVERSTEIN, 1994). As bandas observadas em 1332 e 1156 cm⁻¹ correspondem aos estiramentos assimétrico e simétrico do grupo SO₂, respectivamente. Outra banda que indica a obtenção do produto corresponde ao estiramento da ligação S-N que aparece em 916 cm⁻¹ (GOWDA & JYOTHI, 2002). Para as sulfonamidas **1g** e **1h**, além das bandas já discutidas anteriormente, também foram observados os estiramentos da ligação C-H dos grupos CH₂ e CH₃.

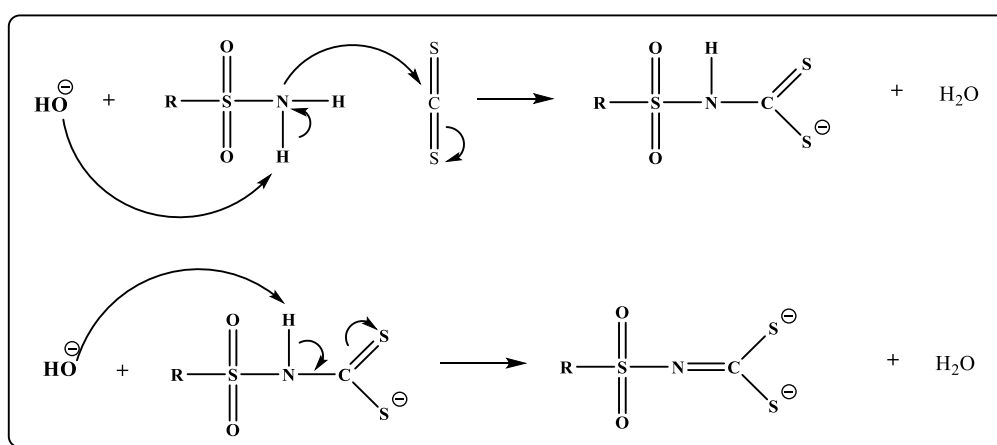
A Tabela 8 mostra as principais bandas presentes nos espectros vibracionais das sulfonamidas sintetizadas.

Tabela 8. Principais bandas (cm^{-1}) dos espectros no infravermelho da sulfonamidas (pastilhas de KBr)

Composto	$\nu_{\text{ass}}\text{NH}$	$\nu_{\text{sim}}\text{NH}$	NH	C-H	$\nu_{\text{ass}}\text{SO}_2$	$\nu_{\text{sim}}\text{SO}_2$	SN
1b	3364	3262	1588	3114	1332	1156	916
1e	3362	3256	1572	3074	1296	1158	924
1g	3343	3261	1560	2994, 2975, 2956, 2883	1284	1130	890
1h	3336	3249	1543	2989, 2954, 2933, 2873	1294	1134	883

3.2. Síntese dos ditiocarbimatos de potássio di-hidratados

Os ditiocarbimatos de potássio foram sintetizados a partir das sulfonamidas apropriadas em reação com dissulfeto de carbono em meio básico (KOH). Os oito sais (**2a-h**) são sólidos de coloração amarela clara. Não são muito estáveis a temperatura ambiente e foram armazenados em geladeira. O Esquema 8 apresenta um mecanismo para a formação dos ditiocarbimatos de potássio. Em uma reação ácido-base, o grupo hidroxila abstrai um próton da sulfonamida, tornando-a mais nucleofílica. A reação segue pelo ataque da sulfonamida ao carbono (que possui densidade de carga positiva) da molécula de dissulfeto de carbono, formando o ânion ditiocarbamato. Uma nova reação ácido-base ocorre e o ditiocarbimato é formado.



Esquema 8. Mecanismo de formação dos ditiocarbimatos de potássio di-hidratados (**2a-h**)

A comparação entre os espectros vibracionais das sulfonamidas precursoras com os espectros do ditiocarbimatos indicou a formação dos sais. Todos os espectros apresentaram bandas na faixa de 3490-3170 cm^{-1} , e em torno de 1670 cm^{-1} confirmando que eles são hidratados como descreve a literatura (OLIVEIRA & DE BELLIS, 1999; FRANCA et al., 2006)

Na maioria dos casos foi observado o aparecimento de duas bandas importantes para a confirmação da formação dos sais, não presentes nos espectros das sulfonamidas (Tabela 9): a banda correspondente ao estiramento da ligação CN entre 1260 e 1285 cm^{-1} (em alguns casos encoberta pela banda de estiramento assimétrico do grupo SO_2); e banda de estiramento do grupo CS_2 em torno de 970 cm^{-1} .

Tabela 9. Principais bandas (cm^{-1}) dos espectros no infravermelho dos ditiocarbimatos de potássio obtidos (pastilhas de KBr)

Composto	νOH	δOH	$\nu_{\text{ass}}\text{SO}_2$	$\nu_{\text{sim}}\text{SO}_2$	$\nu\text{C=N}^*$	νCS_2
2a	3650-3082	1642	1256	1136	-	970
2b	3486-3176	1674	1260	1136	-	980
2c	3480-3178	1646	1262	1136	1284	974
2d	3480-3176	1652	1260	1132	1282	976
2e	3506-3198	1616	1254	1134	1280	968
2f	3626-3096	1642	1266	1136	-	966
2g	3654-3032	1634	1244	1124	1260	966
2h	3624-3076	1636	1224	1110	1260	970

* Nos compostos 2a, 2b e 2f a banda $\nu\text{C=N}$ está encoberta pela banda $\nu_{\text{ass}}\text{SO}_2$

A Figura 14 apresenta os espectros na região do infravermelho de **1e** e **2e**.

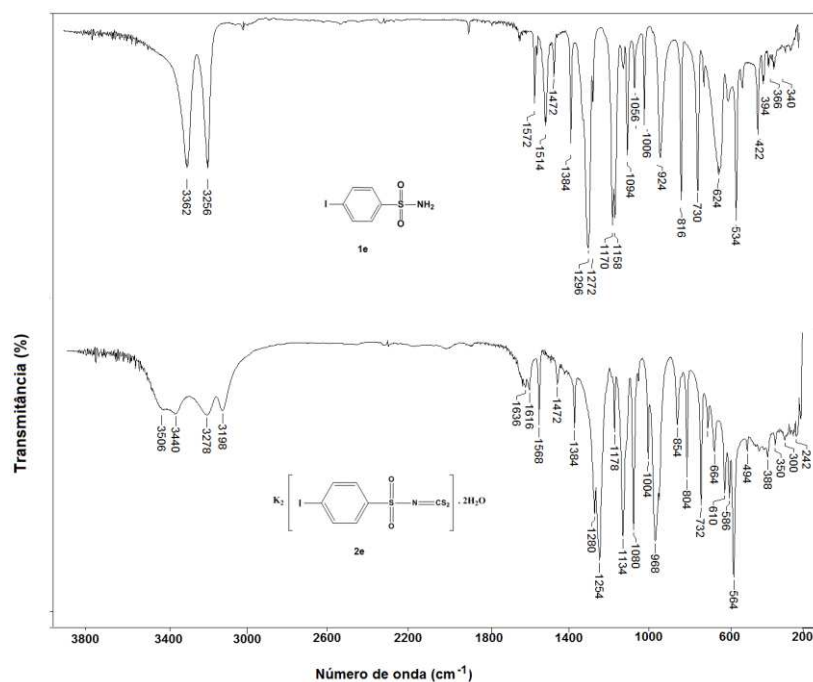
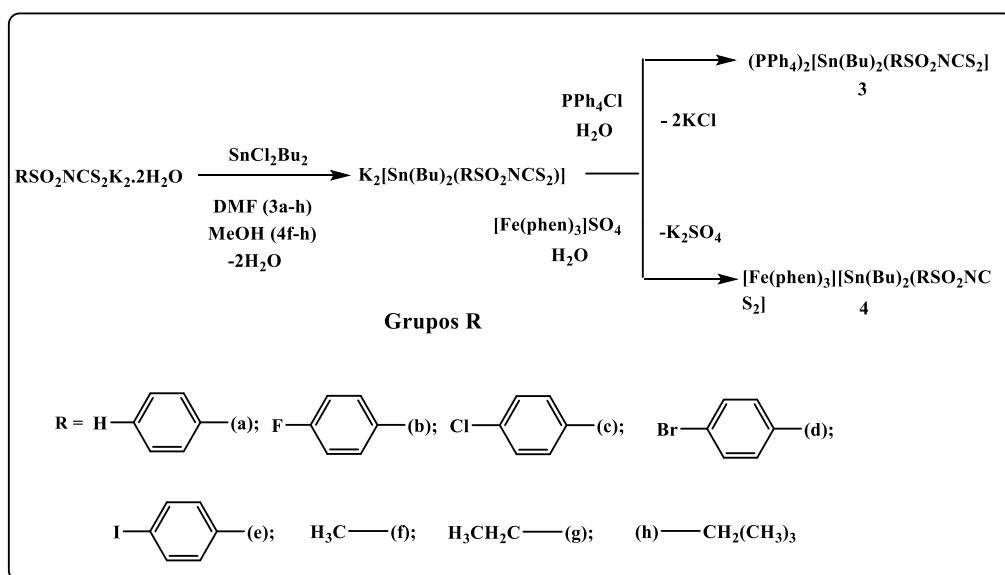


Figura 14. Comparação dos espectros no infravermelho da sulfonamida **1e** e do ditiocarbimato **2e** (pastilha de CsI).

3.3. Síntese dos sais contendo o ânion Dibutilbis(N-R-sulfonilditiocarbimato)estanato(IV) e os cátions, tetrafenilfosfônio e tris(1,10-fenantrolina)ferro(II).

O Esquema 9 mostra os compostos discutidos nesta seção.



Esquema 9. Síntese dos sais contendo o ânion dibutilbis(N-R-sulfonilditiocarbimato)estanato(IV) (**3a-h**) e os cátions, tetrafenilfosfônio e tris(1,10-fenantrolina)ferro(II) (**4f-h**)

Os compostos **3a-e** não são inéditos (DIAS et al., 2012) e diferem dos compostos **3f-h** pelo fato desses últimos conterem grupos alifáticos ligados ao grupo SO₂, enquanto que os primeiros contêm grupos aromáticos.

Nessa seção discutiremos as propriedades dos compostos inéditos **3f-h**. Além disso, também serão analisadas as propriedades dos compostos análogos com o íon tris(1,10-fenantrolina)ferro(II) **4f-h**.

Os compostos **3f-h** são sólidos brancos insolúveis em água, éter dietílico, hexano, etanol e solúveis na maioria dos demais solventes orgânicos. Os compostos **4f-h** são sólidos vermelhos solúveis apenas em dimetilsulfóxido e dimetilformamida. Enquanto os compostos **3f-h** se fundem, os compostos **4f-h** se decompõem em torno de 130 °C.

As análises de metais foram consistentes com as fórmulas propostas. O mesmo foi observado para os dados de espectrometria de massas de alta resolução, tanto no modo negativo quanto no modo positivo.

Os espectros no IV dos seis compostos apresentaram bandas na região de 3060-3050 cm⁻¹ que foram atribuídas aos estiramentos das ligações Csp²-H e bandas na faixa de 1678-1426 cm⁻¹ e 845-526 cm⁻¹ atribuídas aos estiramentos das ligações de C=C e C=N, para os cátions tetrafenilfosfônio e tris(1,10-fenantrolina)ferro(II) (YOSHIOKA & INOUE, 1999; ROMÁN, 1995). A banda forte observada entre 1335 e 1325 cm⁻¹ foi atribuída ao estiramento da ligação C=N do grupo ditiocarbimato (OLIVEIRA & DE BELLIS et al., 1999). Esta banda é deslocada para números de onda mais elevados, quando comparada aos espectros dos ditiocarbimatos de potássio precursores (1266-1260 cm⁻¹). Esse deslocamento também é observado em espectros de compostos onde os dois átomos de enxofre do ditiocarbimato se ligam a metais como níquel e zinco (OLIVEIRA et al., 2003; PERPETUO et al., 2003; CUNHA et al., 2012). Porém, no caso dos compostos **3f-h** e **4f-h**, o deslocamento desta banda foi bem menor e comparável ao observado para os compostos **3a-e**. Para estes, a coordenação se dá por um átomo de enxofre e um átomo de nitrogênio do grupo ditiocarbimato (DIAS et al., 2012).

Com relação à banda de estiramento da ligação CS₂, observa-se um deslocamento muito pequeno quando se comparam os espectros dos complexos (entre 965 e 935 cm⁻¹) com os dos ligantes (entre 980 e 966 cm⁻¹), o que é mais compatível com uma coordenação por um átomo de enxofre e um de nitrogênio do grupo ditiocarbimato do que uma coordenação por dois átomos de enxofre (DIAS et al., 2012).

A banda correspondente ao estiramento Sn-S geralmente é observada na região de 400-300 cm^{-1} no IV (BONATI & UGO, 1967). Essa observação foi nítida no caso dos compostos **3g** (como por ser visto na Figura 15) **3h** e **4g** mas foi dificultada nos demais casos devido à presença de numerosas bandas nessa região. Pelo mesmo motivo a banda esperada na região de 470 e 400 cm^{-1} correspondente a uma possível ligação Sn-N(NATH et al., 2006) e as bandas de estiramento assimétrico (610-500 cm^{-1}) e simétrico (530-450 cm^{-1}) da ligação Sn-C(HONG et al., 2013), não puderam ser atribuídas.

A Tabela 10 mostra as principais bandas nos espectros vibracionais de **3f-h** e **4f-h**.

Tabela 10. Principais bandas (cm^{-1}) dos espectros no infravermelho dos complexos de estanho **3f-h** e **4f-h** (pastilhas de CsI)

Composto	νCH	δCS_2	νCN	$\nu_{\text{ass}}\text{SO}_2$	$\nu_{\text{sim}}\text{SO}_2$	Sn-S
3f	3060	964	1320	1284	1108	-
3g	3058	964	1322	1258	1110	338
3h	3054	958	1334	1270	1108	334
4f	3058	965	1331	1289	1123	-
4g	3052	938	1312	1271	1109	334
4h	3058	942	1313	1289	1122	-

A Figura 15 mostra o espectro dos compostos **3g** e **4g** e do seu respectivo ditiocarbimato (**2g**). As principais bandas discutidas acima estão em destaque. Os espectros de todos os complexos podem ser vistos no Anexo.

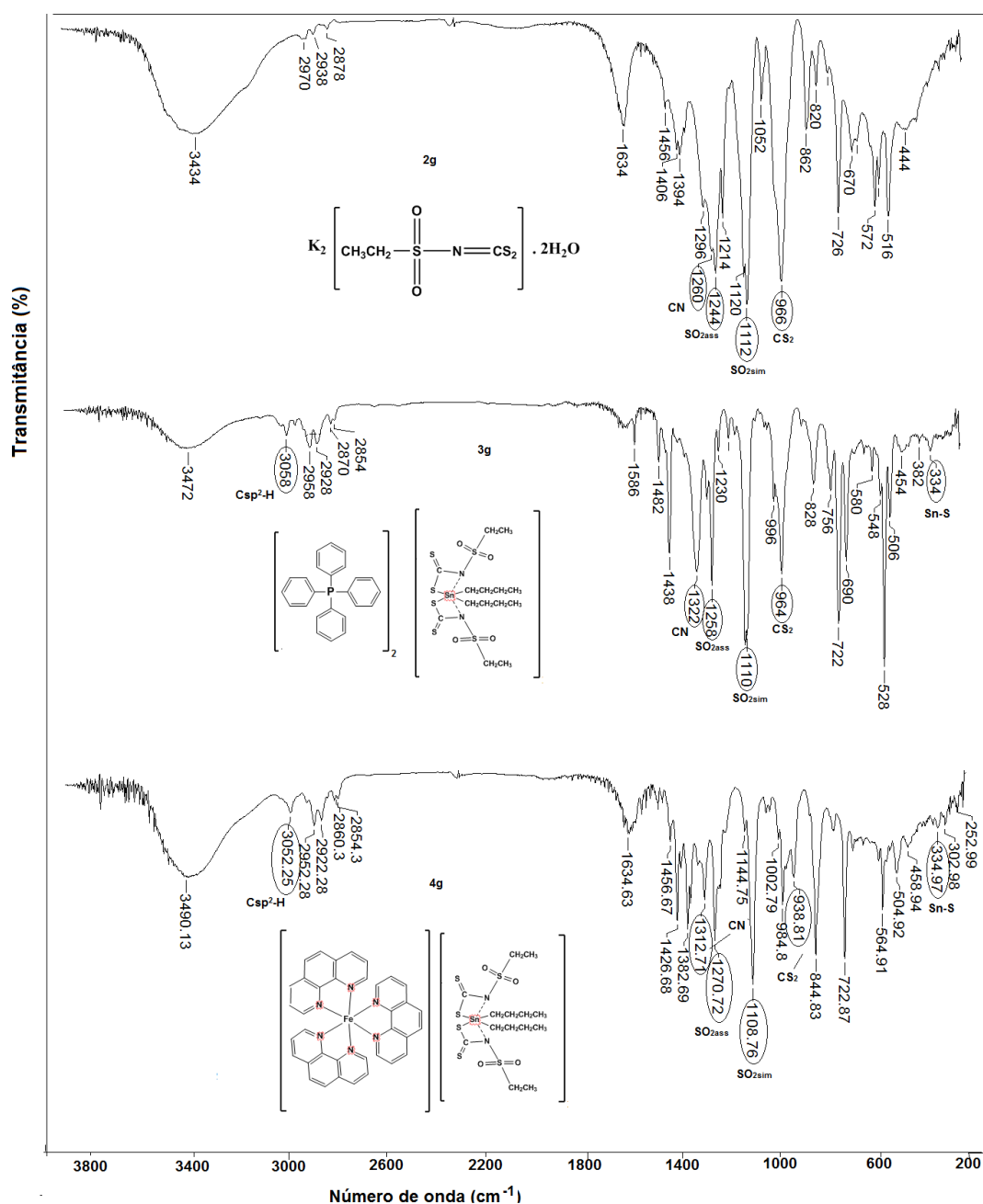


Figura 15. Comparação dos espectros no infravermelho dos compostos **2g**, **3g** e **4g** (pastilhas de CsI).

Em resumo, os dados de espectroscopia vibracional dos compostos **3f-h** e **4f-h**, são muito semelhantes aos dos compostos **3a-e** já descritos na literatura que apresentam uma coordenação N-Sn-S para os grupos ditiocarbimato (DIAS et al., 2012), indicando um mesmo modo de coordenação.

A Figura 16 mostra a numeração dos átomos de carbono e hidrogênio para atribuição dos sinais de RMN dos derivados di-butílicos.

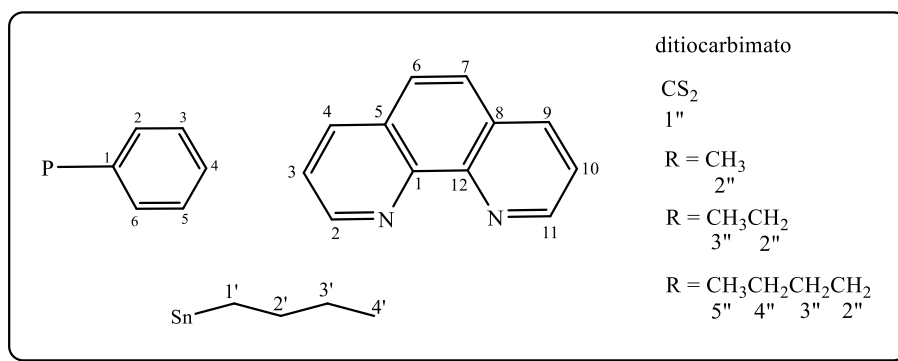


Figura 16. Numeração utilizada para a atribuição de sinais de RMN ¹H e ¹³C para os organometálicos **3f-h** e **4f-h**.

A Tabela 13 apresenta os sinais (ppm) observados no RMN de ¹H dos cátions dos compostos **3f-h** e **4f-h**.

Tabela 11. Sinais (δ ppm) observados nos espectros de RMN de ¹H dos cátions, tetrafenilfosfônio (**3f-h**) e tris(1,10-fenantrolina)ferro(II) (**4f-h**)

Atribuições ⁽¹⁾	Compostos		
	3f	3g	3h
H2, H6	7,64-7,57 (m, 16H)	7,64-7,57 (m, 16H)	7,68-7,61 (m, 16H)
H3, H5	7,79-7,73 (m, 16H)	7,80-7,74 (m, 16H)	7,83-7,77 (m, 16H)
H4	7,90-7,85 (m, 8H)	7,91-7,86 (m, 8H)	7,94-7,89 (m, 8H)
Atribuições ⁽²⁾	Compostos		
	4f	4g	4h
H4, H9	8,80 (dd, 6H, J = 7,9 Hz)	8,81-8,78 (m, 6H)	8,81-8,80 (m, 6H)
H6, H7	8,36 (s, 6H)	8,39 (s, 6H)	8,39 (s, 6H)
H2, H3, H10, H11	7,77-7,69 (m, 12H)	7,76-7,70 (m, 12H)	7,72 (m, 12H)

⁽¹⁾ (WOLFGANG et al., 2002) ⁽²⁾ (YOSHIOKA et al., 1999)

O grupo butila coordenado ao Sn(IV) é comum no ânion dos seis compostos. Exceto para **4h**, os espectros apresentaram um tripleto correspondente a H4', e dois

multipletos, sendo um deles atribuído aos hidrogênios H3' e o outro à H2' e H1' superpostos. Em campo alto dos espectros de RMN de ¹H também foram observados os sinais dos grupos alifáticos dos ditiocarbimatos, CH₃ (**3f** e **4f**), C₂H₅ (**3g** e **4g**) e C₄H₉ (**3h** e **4h**) como pode ser observado na Tabela 12 e na Figura 17.

Tabela 12. Sinais (δ ppm) observados nos espectros de RMN de ¹H do ânion dibutilbis(N-R sulfonilditiocarbimato)estanato(IV)

Atribuições	Compostos		
	3f	3g	3h
H2''	0,65 (t, 6H, J = 7,5 Hz)	3,44 (q, 4H, J = 7,5 Hz)	3,49-3,44 (m, 4H)
H3''	-	1,19 (t, 6H, J = 7,5 Hz)	-
H3'', H1', H2'			1,75-1,60 (m, 12H)
H4''	-	-	1,17-1,10 (m, 4H)
H5''	-	-	0,85 (t, 6H, J = 7,5 Hz)
H1', H2'	1,84-1,61 (m, 8H)	1,84-1,61 (m, 8H)	-
H3'	1,15-1,12 (m, 4H)	1,13-1,09 (m, 4H)	1,41-1,28 (m, 4H)
H4'	0,65 (t, 6H, J = 7,5 Hz)	0,63 (t, 6H, J = 7,5 Hz)	0,68 (t, 6H, J = 7,5 Hz)
Atribuições	Compostos		
	4f	4g	4h
H2''	2,92 (s, 6H)	3,31-3,25 (m, 4H)	3,4-3,2 (m, 4H, H2'' sobreposto ao sinal de DMSO);
H3''	-	1,04 (t, 6H, J = 7,5 Hz)	
H4''	-		

H1', H2'	1,69-1,58 (m, 8H)	1,67-1,56 (m, 8H)
H3'	1,29-1,17 (m, 4H)	1,25-1,18 (m, 4H)
H4'	0,73 (t, 6H, J = 7,5 Hz)	0,72 (t, 6H, J = 7,5 Hz)
, H1', H2', H3', H3'', H4''		1,65-1,15 (m, 20H)
H4', H5''		0,85-0,70 (m, 12H)

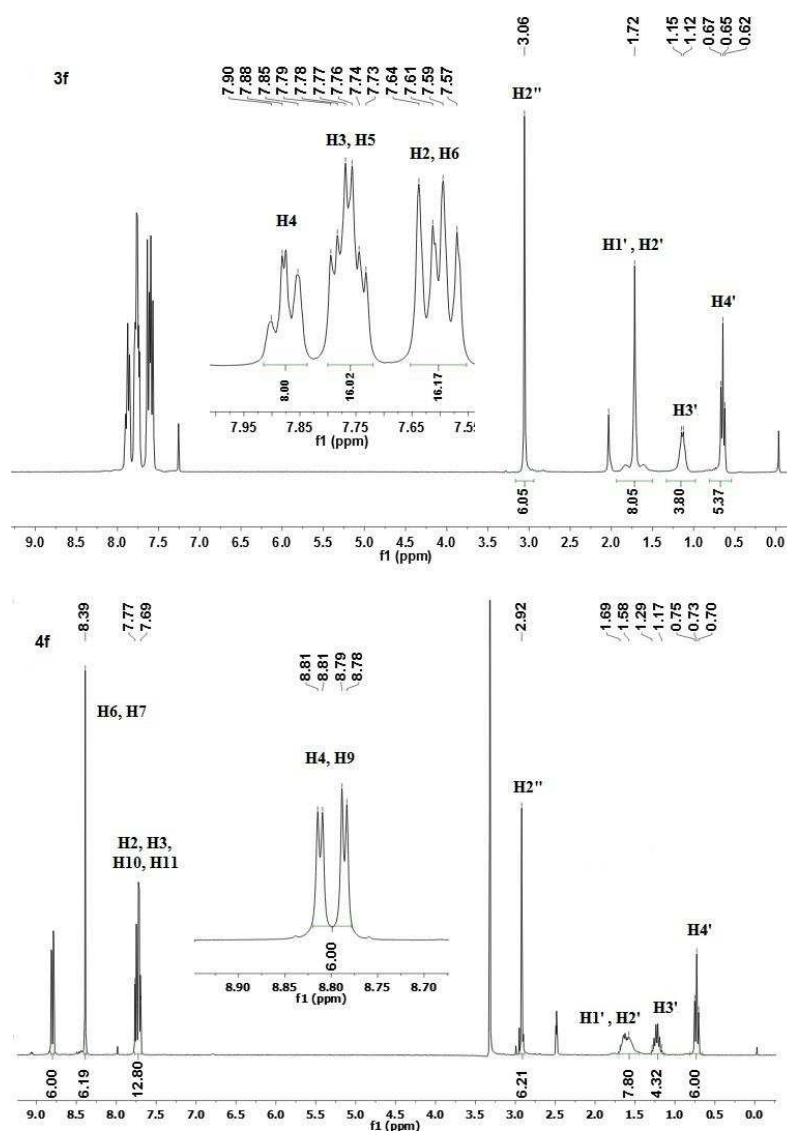


Figura 17. Espectros de RMN de ¹H dos compostos 3f e 4f.

Com relação aos cátions: tetrafenilfosfônio (**3f-h**) e tris(1,10-fenantrolina)ferro(II) (**4f-h**), foram observados todos os sinais esperados nos espectros de RMN de ^{13}C indicando a presença desses íons conforme mostrado na Tabela 13.

Tabela 13. Sinais (δ ppm) observados nos espectros de RMN de ^{13}C dos cátions, tetrafenilfosfônio (**3f-h**) e tris(1,10-fenantrolina)ferro(II) (**4f-h**)

Atribuições ⁽¹⁾	Compostos		
	3f	3g	3h
C2, C6	130,85 (d, J = 12,7 Hz)	131,10 (d, J = 12,8 Hz)	131,09 (d, J = 12,8 Hz)
C3, C5	134,39 (d, J = 10,0 Hz)	134,64 (d, J = 10,3 Hz)	134,62 (d, J = 10,3 Hz)
C4	135,83 (d, J = 3,0 Hz)	136,09 (d, J = 2,9 Hz)	136,09 (d, J = 2,9 Hz)
C1	117,41 (d, J = 89,4 Hz)	117,62 (d, J = 89,5 Hz)	117,60 (d, J = 89,5 Hz)

Atribuições ⁽²⁾	Compostos		
	4f	4g	4h
C2, C11	156,28	156,57	156,28
C1, C12	149,46	149,46	149,46
C4, C9	137,82	137,81	137,83
C5, C8	130,36	130,36	130,37
C6, C7	128,49	128,48	128,49
C3, C10	126,73	126,72	126,73

⁽¹⁾(WOLFGANG et al., 2002) ⁽²⁾(BOTTEGA et al., 2013)

O sinal do átomo de carbono do grupo ditiocarbimato (C=N) foi observado em torno de δ 209 ppm nos espectros de **3f-h** (Tabela 14). Os valores foram muito próximos aos observados para os compostos **3a-e** (DIAS et al., 2012), indicando que também em solução apresentam estrutura semelhante. Como este é normalmente um sinal de muito pequena intensidade, não foi possível observá-lo nos espectros dos compostos menos solúveis **4f-h**. Os demais sinais de ^{13}C do grupo ditiocarbimato também foram observados, estão de acordo com a literatura (ALVEZ et al., 2009; DIAS et al., 2012; FRANCA et al., 2006) e constam na Tabela 14.

Segundo a literatura (HOLECEK et al., 1986) os sinais dos átomos de carbono C1', C2', C3' e C4' de grupos butila ligados ao estanho aparecem em torno de 27,6, 27,6, 26,1 e 13,3 ppm, nos espectros de RMN de ¹³C. Esses valores estão condizentes com os encontrados para os derivados di-butílicos sintetizados neste trabalho.

Tabela 14. Sinais (δ ppm) observados nos espectros de RMN de ¹³C do ânion dibutilbis(N-R-sulfonilditiocarbimato)estanato(IV)

Atribuições	Compostos		
	3f	3g	3h
C1''	209,13	209,07	208,92
C2''	38,08	44,42	50,03
C3''	-	8,50	25,83
C4''	-	-	22,23
C5''	-	-	14,14
C1'	28,27	28,53	28,53
C2'	27,09	27,53	27,36
C3'	26,65	26,94	26,96
C4'	13,90	14,15	14,08

Atribuições	Compostos		
	4f	4g	4h
C1''	-	-	-
C2''	38,20	44,06	49,54
C3''	-	8,42	25,83
C4''	-	-	21,73
C5''	-	-	14,10
C1'	28,22	28,24	28,26
C2', C3'	26,51	26,56	26,61
C4'	14,13	14,11	14,10

A Figura 18 apresenta como exemplo, os espectros de RMN de ¹³C dos compostos **3f** e **4f**. Os espectros dos demais compostos podem ser encontrados no Anexo.

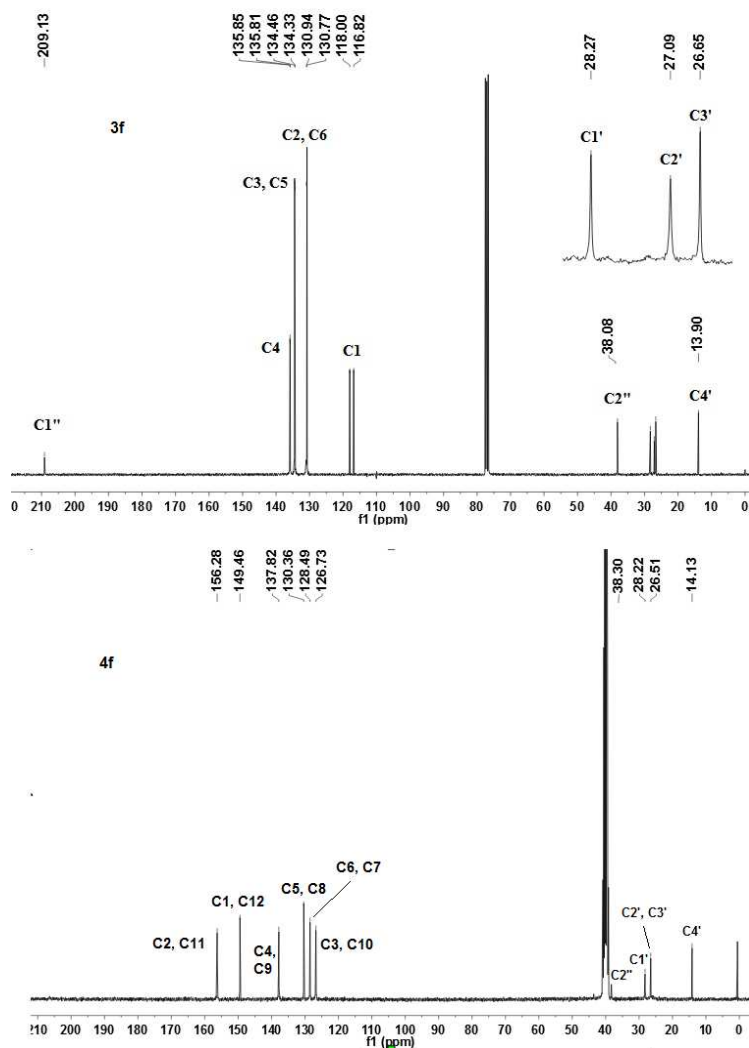


Figura 18. Espectros de RMN de ^{13}C dos compostos **3f** e **4f**

Na região de alta frequência (campo baixo) do espectro de RMN de ^1H , estão presentes apenas os sinais dos cátions tetrafenilfosfônio (**3f-h**) e tris(1,10-fenantrolina)ferro(II) (**4f-h**), facilitando a integração e a atribuição dos sinais. As curvas de integração estão consistentes com a proporção 2:1 cátion tetrafenilfosfônio:complexo e 1:1 cátion tris(1,10-fenantrolina)ferro(II):complexo.

Além das análises de RMN de ^1H e ^{13}C , os complexos **3f-h** foram analisados quanto a espectroscopia de RMN de ^{119}Sn . Os espectros estão dispostos no Anexo.

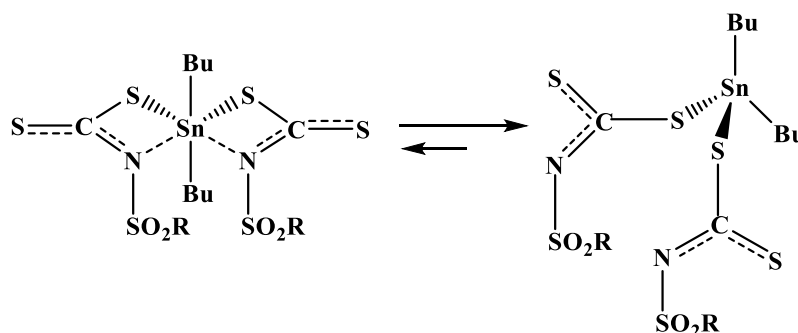
A Tabela 15 apresenta os valores de deslocamento químico encontrados.

Tabela 15. Sinais (δ ppm) observados nos espectros de RMN de ^{119}Sn dos compostos **3f-h**.

Composto	δ ^{119}Sn (ppm)
3f	129,4*; -215,7
3g	128,3*; -219,3
3h	128,34*; -222,2

*= sinal de maior intensidade no espectro.

Conforme Tabela 15, nos espectros de RMN de ^{119}Sn dos três compostos observaram-se dois sinais, um mais intenso na faixa de δ 128 a 129 e outro de menor intensidade entre δ -215 e -222, indicando números de coordenação, quatro e cinco, respectivamente (DAKTERNIEKS et al., 1992). Porém, um sinal na faixa δ -215 e -222 também pode indicar uma hexacoordenação em que dois ligantes estão mais fracamente ligados (os átomos de nitrogênio) como já foi observado em compostos semelhantes (DIAS et al., 2012). Em solução essas interações podem ser quebradas resultando em um equilíbrio entre espécies hexa e tetracoordenadas (Esquema 10).



Esquema 10. Equilíbrio entre espécies tetra e hexacoordenadas, em solução

As análises de RMN de ^{119}Sn forneceram informações relacionadas à geometria dos compostos em solução. Os parâmetros da espectroscopia Mössbauer (desdobramento quadrupolar Δ e desvio isomérico δ) têm sido utilizados como ferramentas úteis na proposição da estrutura que um complexo no estado sólido pode adotar. A razão Δ/δ representada por ρ , é usada para determinar o número de coordenação no átomo de estanho. Valores de ρ inferiores a 1,8 são indicativos de compostos de estanho tetracoordenados, enquanto valores maiores que 2,1 foram atribuídos a complexos de estanho com mais de quatro coordenações (ENG et al., 2003). Além disso, valores de Δ , têm sido relacionados a uma determinada geometria, em compostos organoestânicos (FILGUEIRAS 1997). A Tabela 16 apresenta os

parâmetros da espectroscopia Mössbauer para **3f-3h** e **4f-4h** e para o composto de partida dicloro-n-butilestanho(IV).

Tabela 16. Parâmetros espectroscópicos de Mössbauer de Sn dos compostos **3f-h** e **4f-h** comparados com o diclorobis-n-butilestanho(IV).

Compostos	Dupletos	δ^b (mms ⁻¹)	Δ^b (mms ⁻¹)	Área ^b
Sn(Bu)₂Cl₂^a	1	1,62	3,45	
3f	1	1,47	2,53	100
3g	1	1,49	2,55	100
3h	1	1,50	2,57	100
4f	1	1,46	2,55	100
4g	1	1,33	2,40	100
4h	1	1,46	2,22	100

^a Ref. BROOKS et al., 1983

^b Os erros associados a δ , Δ e de área são de ± 0.05 mms⁻¹

Os seis compostos mostraram valores de desvio isomérico (δ) (1,44-1,50) compatíveis com o átomo de estanho no estado de oxidação IV (FILGUEIRAS, 1997). Esses valores são menores que aqueles encontrados para o sal de estanho precursor que é tetracoordenado, indicando a complexação com um aumento de ligantes na esfera de coordenação. Os valores de desdobramento quadrupolar (Δ), na faixa de 2,22 a 2,57 mms⁻¹ sugerem que a geometria em torno do estanho está entre tetraédrica e octaédrica, sendo duas ligações Sn-C com os grupos butila, duas ligações covalentes Sn-S com o grupo ditiocarbimato e duas interações mais fracas Sn---N com o grupo ditiocarbimato. Esse tipo de coordenação já foi observado para compostos semelhantes com ligantes ditiocarbimatos, ditiocarbamatos e tiadiozóis (DIAS et al., 2012; NATH et al., 2006). Esses dados são consistentes com as demais espectroscopias no estado sólido. Também indicam que pelo fato de a ligação Sn-N ser uma interação fraca, ela possa ser quebrada em solução fornecendo dois sinais.

Com relação aos espectros de Mössbauer de ferro (compostos **4f-h**), estão consistentes com dados relatados na literatura para o cátion tris(1,10-fenantrolina)ferro(II) (YOSHIOKA & INOUE, 1999).

Na Figura 19 são mostrados os espectros de Mössbauer de ¹¹⁹Sn e ⁵⁷Fe dos compostos **4f-h**. A presença de apenas um centro metálico em cada íon é indicada pelos valores de área (100%) (XANTHOPOULOU et al., 2003).

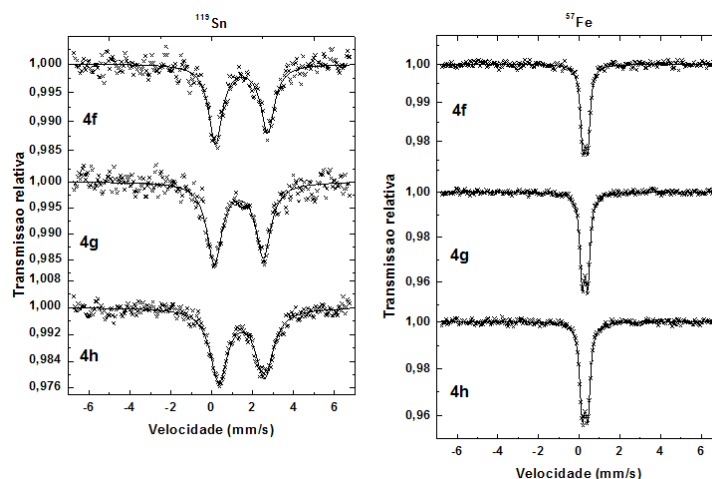
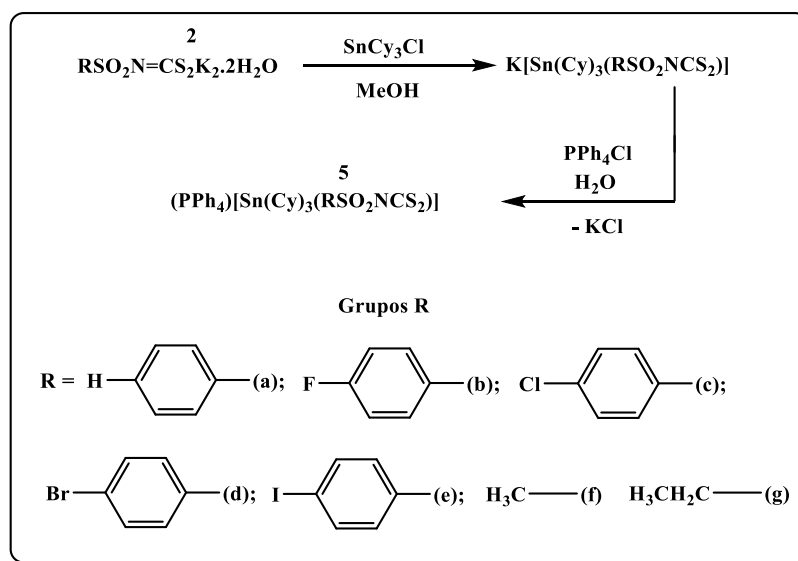


Figura 19. Espectros de Mössbauer ^{119}Sn e ^{57}Fe dos compostos **4f-h**

Em resumo, pode-se propor que os compostos **3f-3h** e **4f-4h** apresentam uma geometria quase-octaédrica em torno do átomo de estanho formada por duas ligações C-Sn e duas ligações N-Sn-S em que as ligações N-Sn sejam interações mais fracas que ligações covalentes.

3.4. Síntese de Triciclo-hexil(N-R-sulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) de tetrafenilfosfônio.

O Esquema 11 mostra a rota sintética dos compostos discutidos nesta seção:



Esquema 11. Síntese dos sais com ânions complexos do tipo triciclo-hexil(N-R-sulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) e cátion tetrafenilfosfônio

Foram sintetizados sete complexos contendo o cátion tetrafenilfosfônio: **5a-g**. Esses compostos são sólidos de coloração branca, insolúveis em água, hexano e éter dietílico e solúveis na maioria dos solventes orgânicos. As análises elementares de C, H, N e Sn foram consistentes com as fórmulas propostas. O mesmo foi observado para os dados de espectrometria de massas de alta resolução, tanto no modo negativo quanto no modo positivo. A Tabela 17 apresenta dados de análises elementares de C, H e N, temperaturas de fusão e de espectrometria de massas para **5a-g**.

Tabela 17. Análises elementares de C, H e N, temperaturas de fusão e espectrometria de massas (E. M) para os compostos **5a-g**

	Análise elementar CHN (%)			Temperatura de fusão (°C)	E.M modo aniônico (calculado)/(experimental)
	Calculado/Experimental				
	C	H	N		
5a	62,68/63,29	6,18/6,52	1,49/1,50	133,0-133,9	600,1086/600,1026
5b	61,51/62,34	5,95/6,22	1,46/1,46	134,8-135,9	618,0992/618/1042
5c	60,47/59,42	5,85/6,04	1,44/1,38	125,9-127,0	634,0696/634,0655
5d	57,83/56,34	5,65/5,61	1,38/1,31	83,4-85,1	678,0191/678,0158
5e	55,27/55,28	5,40/5,75	1,31/1,25	91,6-93,4	726,0053/726,0040
5f	60,27/61,14	6,44/6,90	1,60/1,56	139,2-140,0	538,0930/538,1011
5g	60,67/61,95	6,56/6,62	1,57/1,46	139,2-140,0	551,4300/551,4320

Os espectros no IV dos sete compostos apresentaram bandas na região de 3060-3050 cm^{-1} que foram atribuídas aos estiramentos das ligações $\text{Csp}^2\text{-H}$ e bandas na faixa de 1680-1430 cm^{-1} atribuídas aos estiramentos das ligações de C=C do cátion tetrafenilfosfônio (ROMÁN et al., 1995). Além disso, apresentam bandas intensas nas regiões entre 1260-1270 e 1170-1120 cm^{-1} correspondentes aos estiramentos $\nu_{\text{ass}}(\text{SO}_2)$ e $\nu_{\text{sim}}(\text{SO}_2)$ (OLIVEIRA & DE BELLIS et al., 1999; OLIVEIRA et al., 2002).

Em relação aos deslocamentos das bandas CN e CS_2 , o comportamento observado para **5a-g** foi semelhante ao discutido para a série dos derivados di-butílicos. As bandas correspondentes as ligações CN e CS_2 foram deslocadas para maiores e menores números de onda, respectivamente, em relação aos ditiocarbimatos de potássio. Entretanto esse deslocamento não foi tão grande como o observado em complexos de

zinco e níquel com ditiocarbimatos em que a coordenação se dá por dois átomos de enxofre (OLIVEIRA et al., 2003; PERPETUO et al., 2003). O pequeno deslocamento dessa banda aponta para uma coordenação do tipo N-Sn-S sendo a interação N-Sn fraca (DIAS et al., 2012).

O estiramento da ligação Sn-S é geralmente observado na região de 400-300 cm^{-1} (FERREIRA et al., 2014). Essa observação foi possível no caso dos compostos **5a**, **5b**, **5e**, **5f** e **5g**, mas foi dificultada para os espectros de **5c** e **5d** devido à presença de muitas bandas nessa região. Pelo mesmo motivo a banda na região de 470 e 400 cm^{-1} correspondente a uma possível ligação Sn-N (NATH et al., 2006) e bandas de estiramento assimétrico (610-500 cm^{-1}) e simétrico (530-450 cm^{-1}) da ligação Sn-C (HONG et al., 2013), não puderam ser identificadas em nenhum dos casos.

A Tabela 18 mostra as principais bandas observadas nos espectros vibracionais dos organometálicos **5a-g**.

Tabela 18. Principais bandas (cm^{-1}) dos espectros no infravermelho dos complexos de estanho **5a-g** (pastilhas de CsI).

Composto	νCH	δCS_2	νCN	$\nu_{\text{ass}}\text{SO}_2$	$\nu_{\text{sim}}\text{SO}_2$	Sn-S
5a	3058	944	1340	1268	1140	366
5b	3056	940	1318	1268	1134	366
5c	3052	962	1322	1268	1136	-
5d	3052	962	1322	1268	1136	-
5e	3052	960	1320	1266	1142	342
5f	3054	940 952	1360	1280	1128	364
5g	3070	938	1358	1260	1124	368

A Figura 20 mostra o espectro de **5c** e do seu respectivo ditiocarbimato de potássio (**2c**). As principais bandas discutidas acima estão em destaque. Os espectros de todos os complexos podem ser vistos no Anexo.

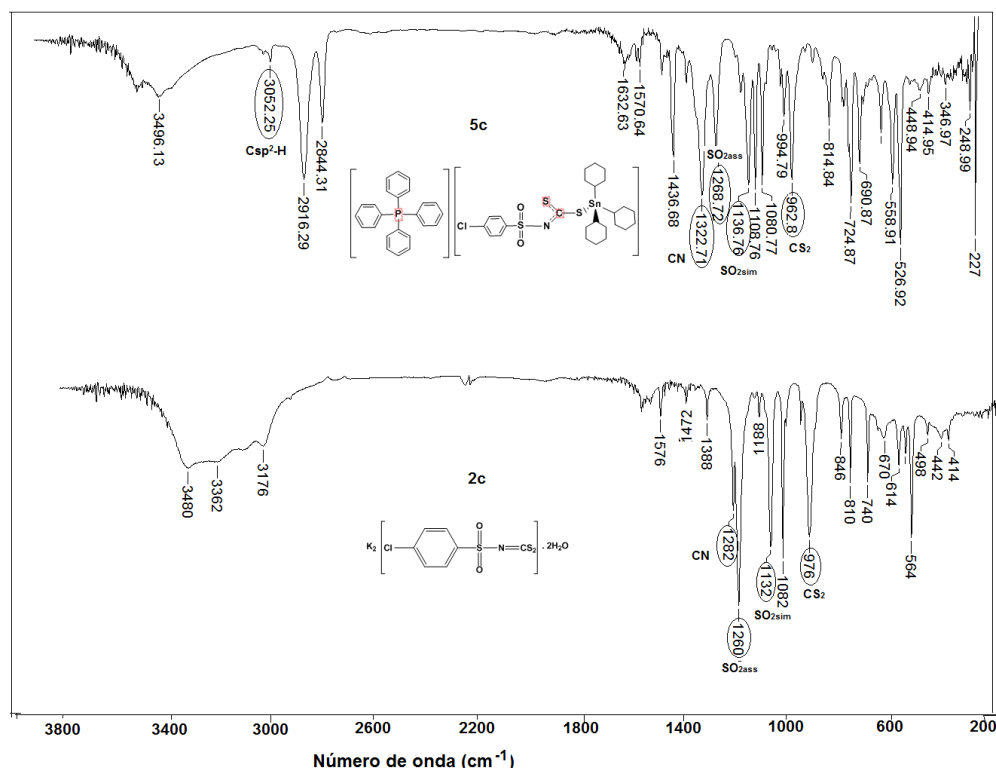


Figura 20. Comparação dos espectros no infravermelho dos compostos **2c** e **5c** (pastilhas de CsI)

Os espectros de RMN de ^{13}C e ^1H para os compostos da série 5 estão disponíveis no Anexo. A numeração dos átomos de carbono e de hidrogênio nos espectros de RMN está de acordo com as atribuições mostradas da Figura 21.

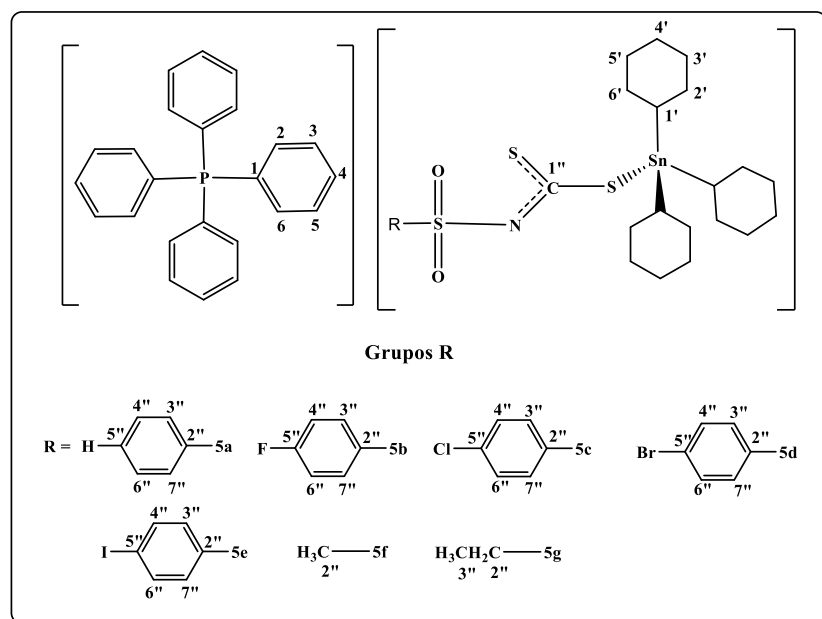


Figura 21. Numeração utilizada para a atribuição de sinais de RMN de ^1H e ^{13}C para os complexos **5a-g**.

Os espectros de RMN de ^1H dos sete compostos apresentaram os sinais esperados, e as curvas de integração são consistentes a proporção 1:1 cátion-ânion. Os sinais dos átomos de hidrogênio do cátion tetrafenilfosfônio aparecem com um conjunto de multipletos em campo baixo indicando a presença desse íon em todos os compostos.

Na Tabela 19 constam os principais deslocamentos químicos (δ), multiplicidades e integração dos sinais observados nos espectros de RMN de ^1H dos compostos **5a-g**.

Tabela 19. Sinais (δ ppm) observados nos espectros de RMN de ^1H dos compostos **5a-g**

Atribuições	Compostos						
	5a	5b	5c	5d	5e	5f	5g
H2 a H6 (contra-íon) e H3'' a H7'' (ditiocarbimatos aromáticos)	7,96-7,27 (m, 24H, H2 a H6, H3'', H4'', H5'', H6'' e H7'') sobreposto ao sinal de CDCl_3	7,97-7,61(m, 22H, H2 a H6, H3'' e H7''); 6,90 (s largo, 2H, H4'' e H6'')	(7,89-7,61 (m, 22H, H2 a H6, H3'' e H7''); 7,26-7,17 (m, 2H, H4'' e H6'') sobreposto ao sinal de CDCl_3	7,90-7,75 (m, 14H, H3, H4, H5, H3'' e H7''); 7,64-7,57 (m, 8H, H2, H6); 7,35 (d, J = 8,1 Hz, 2H, H4'' e H6'');	7,89-7,84 (m, 4H, H4); 7,76-7,53 (m, 20H, H2, H3, H5, H6, H3'', H4'', H6'' e H7'') sobreposto ao sinal de CDCl_3	7,93-7,58 (m, 20H, H2 a H6)	7,91-7,59 (m, 20H, H2 a H6);
H1' a H6' (grupo ciclohexil) e H2'' a H3'' (ditiocarbimatos alifáticos)	1,91-0,95 (m, 33H, H1' a H6')	1,92-1,21 (m, 33H, H1' a H6')	1,93-1,21 (m, 33H, H1' a H6')	1,96-1,21 (m, 33H, H1' a H6')	1,90-1,15 (m, 33H, H1' a H6')	1,94-1,16 (m, 33H, H1' a H6'); 3,09 (s, 3H, H2'')	1,94-1,21 (m, 36H, H1' a H6' e H3''); 3,52-3,45 (m, 2H, H2'');

Os sinais dos átomos de hidrogênio do grupo ciclo-hexila foram observados, em todos os espectros, na faixa de 1,94 -1,15 ppm, e estão de acordo com a literatura (ENG et al., 2003; MENEZES et al., 2005). Ainda em relação aos complexos aniônicos, os compostos **5f** e **5g** diferem dos demais por apresentarem o grupo R do ligante ditiocarbimato alifático. Um simpleto em 3,09 ppm (OLIVEIRA et al 1999., OLIVEIRA et al., 2007) no espectro de **5f** (Figura 22) foi atribuído ao grupo CH₃ e um multipletto na faixa de 3,52-3,45 ppm, no espectro de **5g**, ao grupo CH₂ do ligante ditiocarbimato OLIVEIRA et al., 2008).

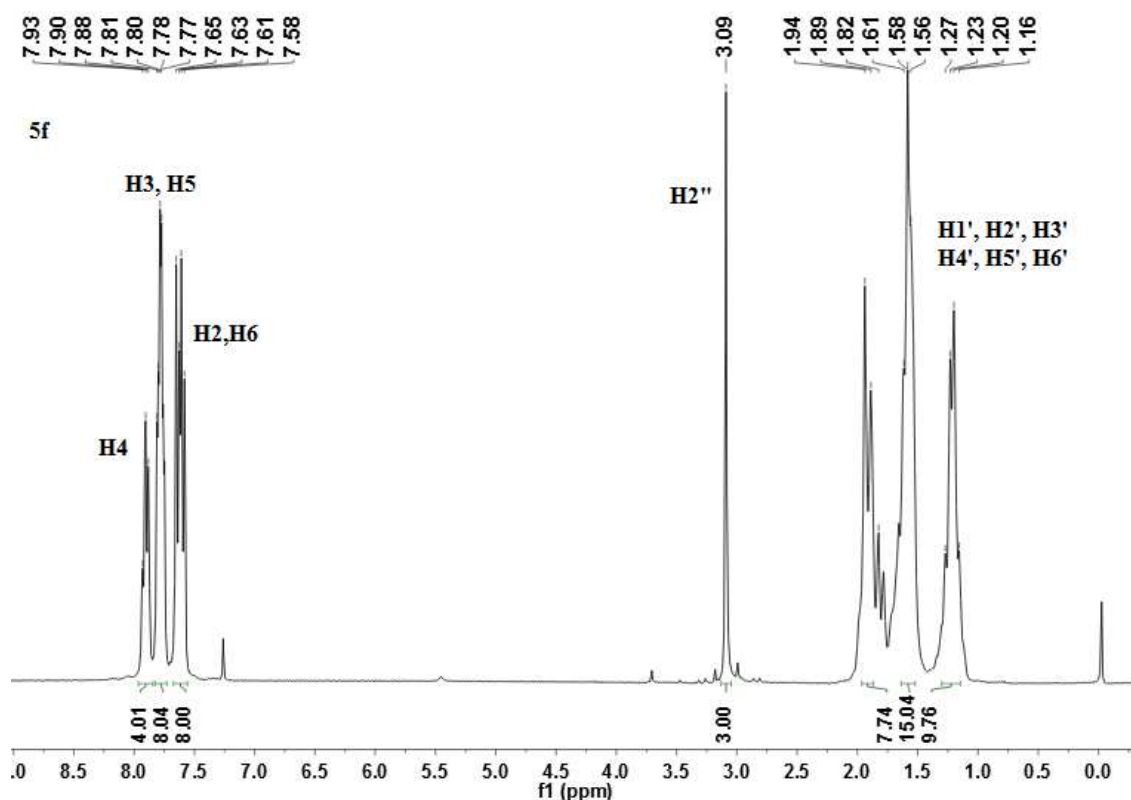


Figura 22. Espectro de RMN de ¹H do composto **5f**.

Na Tabela 20, constam os principais deslocamentos químicos (δ), observados nos espectros de RMN de ¹³C dos compostos **5a-g**.

Tabela 20. Sinais (δ ppm) observados nos espectros de RMN de ^{13}C dos compostos **5a-g**

Atribuições	Compostos						
	5a	5b	5c	5d	5e	5f	5g
C1''	205,91	206,45	206,83	206,90	206,91	206,82	206,48
C2''	143,78	139,70 (d, J = 2,9 Hz)	142,24	142,73	143,39	37,47	43,61
C3''	-	-	-	-	-	-	8,20
C3'', C7''	127,20		127,23	130,16	130,16	-	
C4'', C6''	128,20	113,93 (d, J = 22,0 Hz)	129,95	130,20	136,18	-	
C5''	129,99	163,73 (d, J = 248,7 Hz, C5'');	135,88	124,47	96,90	-	-
C1	117,44 (d, J = 89,4 Hz)	117,4 (d, J = 89,5 Hz)	117,43 (d, J = 89,5 Hz)	117,43 (d, J = 89,3 Hz,	117,41 (d, J = 10,3 Hz)	117,43 (d, J = 89,3 Hz)	117,44 (d, J = 89,4 Hz)
C2, C6	130,79 (d, J = 12,9 Hz)	130,80 (d, J = 12,7 Hz,	130,80 (d, J = 13,1 Hz)	130,80 (d, J = 12,7 Hz)	130,78 (d, J = 13,0 Hz)	130,83 (d, J = 12,7 Hz)	130,83 (d, J = 13,0 Hz)
C3, C5	134,42 (d, J = 10,3 Hz)	134,40 (d, J = 10,4 Hz,	134,38 (d, J = 10,4 Hz)	134,39 (d, J = 10,3 Hz)	134,38 (d, J = 10,3 Hz)	134,38 (d, J = 10,	134,39 (d, J = 10,3 Hz)
C4	135,73 (d, J = 3,0 Hz,	135,78 (d, J = 3,1 Hz)	135,78 (d, J = 2,9 Hz)	135,78 (d, J = 3,0 Hz)	135,76 (d, J = 3,0 Hz)	135,83 (d, J = 3,0 Hz)	135,82 (d, J = 3,0 Hz)
C1'	31,93	32,02 ($^1\text{J}^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn} =$ 337,5 Hz)	32,05 ($^1\text{J}^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn} =$ 330,75 Hz,	32,09 ($^1\text{J}^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn} =$ 330,00 Hz,	32,08 ($^1\text{J}^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn} =$ 331,5 Hz)	32,15 ($^1\text{J}^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn} =$ 333,0 Hz)	32,11($^1\text{J}^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn} =$ 332,25 Hz)

Atribuições	Compostos						
	5a	5b	5c	5d	5e	5f	5g
C2', C6'	32,09	32,10	32,10	32,09	32,08	32,09	32,13
			$(^2J^{13C-119Sn} = 15,75 \text{ Hz},$	$(^2J^{13C-119Sn} = 15,75 \text{ Hz},$	$^2J^{13C-119Sn} = 15,75 \text{ Hz},$		$(^2J^{13C-119Sn} = 15,75 \text{ Hz},$
C3', C5'	29,30 ($^3J^{13C-119Sn} = 63,75 \text{ Hz}$	29,31	29,31	29,30	29,30 ($^3J^{13C-119Sn} = 62,25 \text{ Hz}$	29,30	29,30
		$(^3J^{13C-119Sn} = 63,75 \text{ Hz},$	$(^3J^{13C-119Sn} = 64,50 \text{ Hz},$	$(^3J^{13C-119Sn} = 63,00 \text{ Hz}$		$(^3J^{13C-119Sn} = 63,0 \text{ Hz},$	$(^3J^{13C-119Sn} = 63,75 \text{ Hz}$
C4'	27,17	27,17	27,17	27,16	27,15	27,19	27,19

Os compostos **5a-g**, apresentaram os quatro dupletos esperados para o cátion tetrafenilfosfônio na região aromática, devido ao acoplamento carbono-fósforo. Os valores de J_{C-P} estão de acordo com a literatura (GRAY, 1973). Nos espectros dos compostos **5a**, **5b**, **5c**, **5d** e **5e** foi possível observar quatro sinais correspondentes aos átomos de carbono do anel aromático do ligante ditiocarbimato.

Os ânions dos sais complexos **5f** e **5g**, diferem dos demais, pois apresentam cadeias carbônicas alifáticas. Para **5f**, o sinal observado em 37,4 ppm corresponde ao grupo CH_3 do ligante ditiocarbimato (OLIVEIRA et al., 2007). Para **5g**, o sinal em 43,6 ppm representa o deslocamento químico do núcleo de ^{13}C do CH_2 do grupo etila, sendo que o sinal de CH_3 aparece em campo mais alto do espectro (8,20 ppm) (FRANCA et al., 2006).

A Figura 23 apresenta o espectro de RMN de ^{13}C dos compostos **5f**.

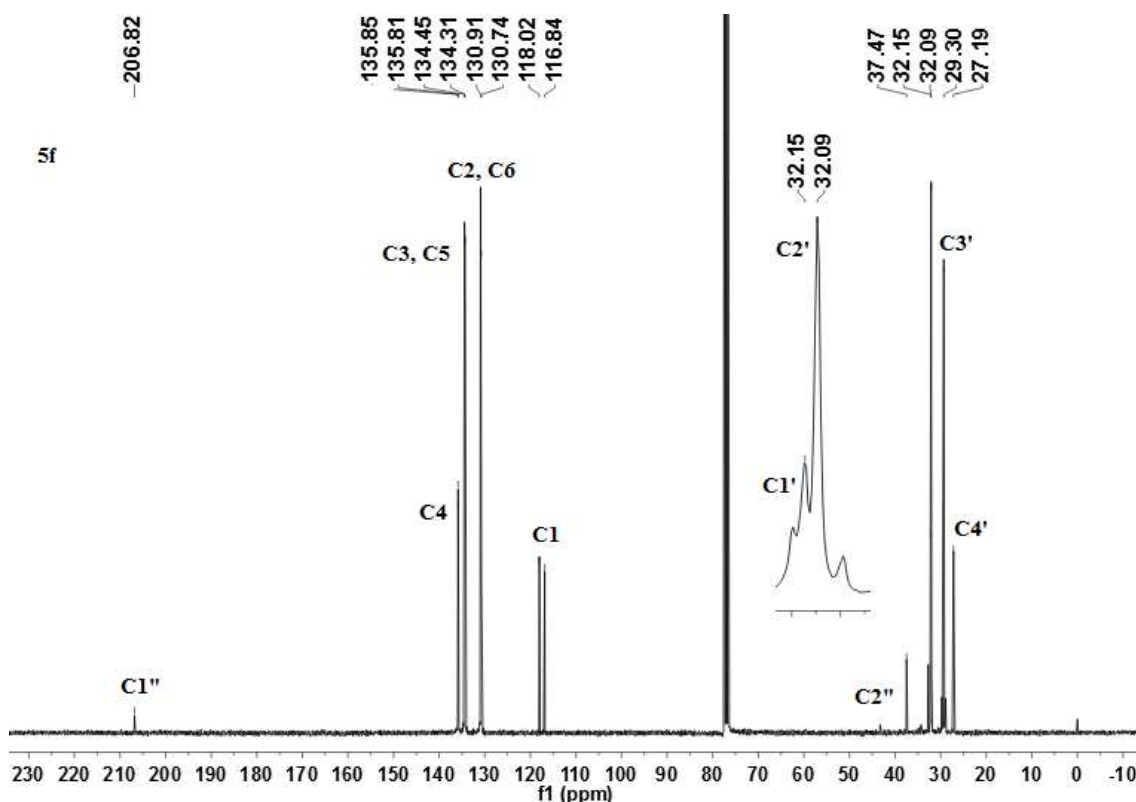


Figura 23. Espectro de RMN de ^{13}C do compostos **5f** em $CDCl_3$ (75MHz)

O sinal do grupo $N=CS_2$ foi observado em torno de δ 206 ppm e apresenta menor deslocamento químico que os sinais dos ditiocarbimatos precursores, aproximadamente 225 (FRANCA et al., 2006). Isso acontece pois, com a complexação,

ocorre um maior deslocamento da nuvem eletrônica dos ligantes para o átomo de estanho, aumentando a densidade eletrônica sobre o átomo de carbono C1”.

De acordo com a literatura (ENG et al, 2003), os sinais dos átomos de carbono dos grupos ciclo-hexil coordenados ao estanho aparecem em torno de 34.9, 32.5, 32.0 e 29,4 ppm para C1’, C2’/C6’, C3’/C5’ e C4’. Esses quatro sinais foram observados nos espectros de **5a-g**.

Os espectros de RMN de ^{13}C também apresentaram sinais que permitem a estimativa da geometria do complexo aniônico através do cálculo do ângulo de C-Sn-C. Esses sinais correspondem à constante de acoplamento $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn})$.

A constante de acoplamento $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn})$, é sensível a pequenas variações estruturais, o que há torna dependente do número de coordenação do estanho. Os valores de $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn})$ apresentados pelos compostos **5b** a **5j** (Tabelas 20) são característicos de compostos tetracoordenados (XIE et al., 2010).

Equações empíricas, que expressam a relação entre θ e $^1\text{J}(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$, tem sido usadas para prever o ângulo C-Sn-C (HOLECEK et al., 1986; FERREIRA et al., 2014; MORAIS et al., 2015). A literatura não reporta uma equação própria para derivados de estanho(IV) com grupos ciclo-hexila. Ferreira 2014 e colaboradores calcularam o ângulo C-Sn-C do composto derivado do tricicloexilestanho(IV), $[\text{SnCy}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{Me})\text{R}\}]$ {R = $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OMe})_2$ }, utilizando a equação (desenvolvida para derivados metilestânicos) mostrada abaixo e encontraram valor similar ao determinado através da análise de difração de raio x desse composto.

$$|^1\text{J}(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})| = 11.4(\theta) - 875 \quad (1);$$

Os valores das constantes de acoplamento $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn})$, para os compostos **5b-5j** estudados neste trabalho, bem como os valores calculados, através da equação 1, para os ângulos de ligação C-Sn-C constam na Tabela 21. Para **5a** não foi possível o cálculo, pois seu espectro não apresentou os sinais correspondentes ao acoplamento C-Sn.

Tabela 21. Valores das constantes de acoplamento $^1J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn})$ e dos ângulo C-Sn-C obtido teoricamente.

Compostos	$^1J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}),(\text{Hz})$	C-Sn-C ($^\circ$) ^a
5a	-	-
5b	326,14	105,36
5c	333,14	105,97
5d	319,03	104,73
5e	320,27	104,84
5f	334,28	106,07
5g	332,25	105,90

^aCalculado usando a equação $|^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})| = 11.4(\theta) - 875$

Como pode ser observados na Tabela 21, os valores dos ângulos C-Sn-C, próximo de 109° são consistentes com uma geometria tetraédrica em torno do átomo de estanho, em solução.

A Figura 24, mostra como exemplo, os sinais nos espectros de RMN de ^{13}C , dos compostos **5c** e **5g**, correspondentes ao acoplamento C-Sn, utilizados no calculo de $^1J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn})$.

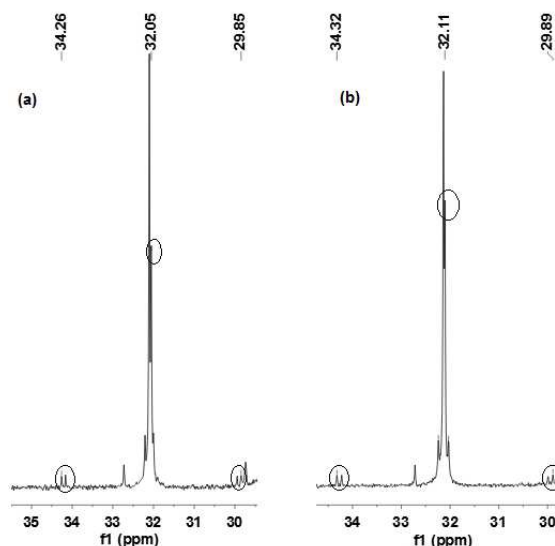


Figura 24. Sinais de CI' presentes no RMN de ^{13}C dos compostos **5c** (a) e **5g** (b) correspondentes ao acoplamento C-Sn

O número de coordenação do átomo de estanho também está relacionado com os deslocamentos químicos do núcleo de ^{119}Sn . Sinais na faixa de 200 à-60 ppm indicam tetracoordenação (MENEZES et al., 2005). Como pode ser visto na Tabela 22, os

valores de RMN de ^{119}Sn para os seis compostos estão dentro do intervalo de estruturas tetracoordenadas, concordando com os resultados encontrados a partir de $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn})$.

Tabela 22. Sinais (δ ppm) observados nos espectros de RMN de ^{119}Sn dos compostos **5a-g**.

Composto	δ ^{119}Sn (ppm)
5a	20,1; -30,7*
5b	-30,38*
5c	19,7; -29,9*
5d	19,8; -28,6*
5e	19,9; -28,5*
5f	19,8; -29,9*
5g	19,8; -31,2*

*= sinal de maior intensidade no espectro.

As análises de RMN de ^{13}C e ^{119}Sn forneceram informações relacionadas a geometria dos compostos em solução. Com os dados obtidos através da espectroscopia Mössbauer: desdobramento quadrupolar Δ , desvio isomérico δ e ρ (Δ/δ), foi possível propor estruturas para os compostos no estado sólido.

Os dados espectroscópicos de Mössbauer para **5a-g** estão apresentados na Tabela 23.

Tabela 23. Parâmetros espectroscópicos de Mössbauer de Sn dos compostos **5a-g**.

Compostos	Dupletos	δ^b (mms $^{-1}$)	Δ^b (mms $^{-1}$)	ρ	Área b
$[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{Cl}]^a$		1,41	2,65	1,87	
5a	1	1,49	1,75	1,17	100
5b	1	1,48	1,74	1,17	100
5c	1	1,48	1,75	1,18	100
5d	1	1,50	1,95	1,30	100
5e	1	1,50	1,92	1,28	100
5f	1	1,48	1,80	1,21	100
5g	1	1,49	1,77	1,18	100

^a Ref. MENEZES et al., 2005

^b Os erros associados a δ , Δ e de área são de ± 0.05 mms $^{-1}$

Os parâmetros desdobramento quadrupolar (Δ) e desvio isomérico (δ) obtidos por espectroscopia Mössbauer têm sido utilizados na proposição de estruturas de compostos no estado sólido. A razão Δ/δ , representada por (ρ), pode ser usada para se estimar o número de coordenação no átomo de estanho. Valores de ρ inferiores a $1,8 \text{ mms}^{-1}$ são indicativos de compostos de estanho(IV) tetracoordenados, enquanto valores maiores que $2,1 \text{ mms}^{-1}$ são atribuídos a complexos de estanho com mais de quatro coordenações (ENG et al., 2003). Os dados apresentados na Tabela 1 sugerem, então, que a geometria em torno do estanho nos compostos **5a-g** é tetraédrica, como já foi observado em compostos do tipo triciclo-hexilestanho(IV) com outros ligantes (DUONG et al., 2006). Os valores de desvio isomérico (δ) observados são típicos para Sn(IV). A presença de apenas um centro metálico é indicada pela observação de apenas um duplete nos espectros de **1-4** e também pelos valores de área iguais a 100% (XANTHOPOULOU et al., 2003).

A Figura 25 mostra os espectros de Mossbauer obtidos para os compostos **5a-e**.

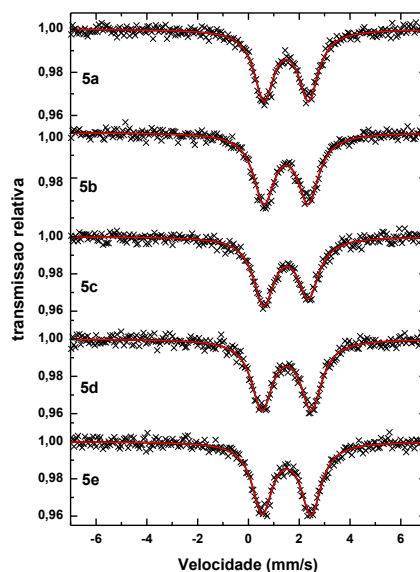
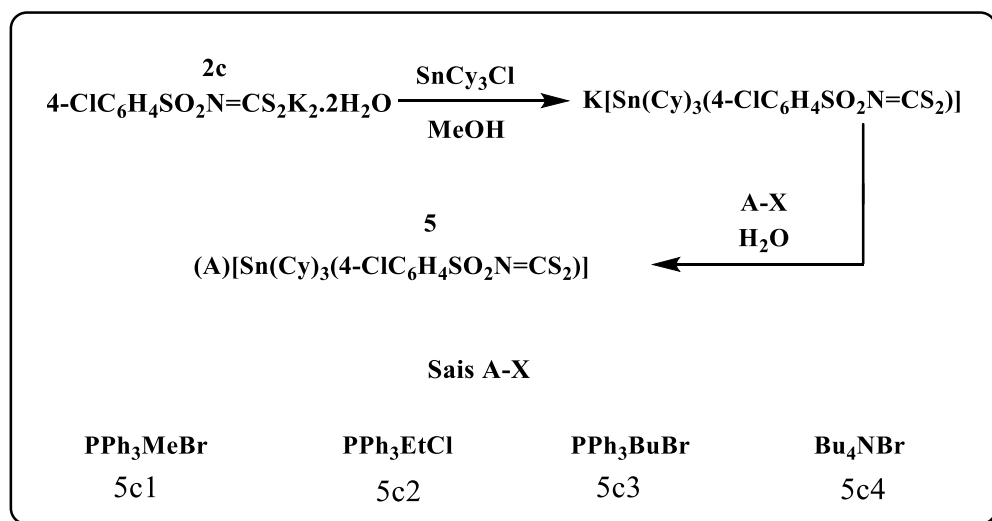


Figura 25. Espectros de Mössbauer ^{119}Sn dos compostos **5a-e**.

Portanto, os dados de análises elementares e os resultados das técnicas espectroscópicas indicam que os complexos aniônicos, isolados na forma de sais tetrafenilfosfônio apresentam geometria tetraédrica em torno do átomo de estanho, tanto em solução, quanto no estado sólido.

3.5. Síntese de sais de Triciclo-hexil(N-4-clorofenilsulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) com vários contra-íons.

O Esquema 12 mostra os compostos discutidos nesta seção:



Esquema 12. Síntese dos sais com o ânion complexo, triciclo-hexil(N-4-clorofenilsulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) e diferentes contra-íons.

Com o objetivo de comparar as propriedades físico-químicas e biológicas dos complexos descritos na seção anterior quando são utilizados contra-íons diferentes, foram sintetizados quatro sais do complexo triciclo-hexil(N-4-clorofenilsulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) contendo os cátions trifenilmetilfosfônio (1), trifeniletilfosfônio (2), trifenilbutilfosfônio (3) e tetrabutlamônio (4). Esses compostos apresentaram propriedades físico-químicas semelhantes ao composto 5c, sendo os dados de análises de C, H, N de espectrometria de massas consistentes com as fórmulas propostas.

A Tabela 24 apresenta os dados de análises elementares de C, H e N, de temperaturas de fusão e de espectrometria de massas para 5c1-5c4.

Tabela 24. Análises elementares de C, H e N, temperaturas de fusão e massa exatas (E. M) para os compostos **5c1-5c4**

	Análise elementar CHN (%)			Temperatura de fusão (°C)	E.M (modo aniônico, C/E*)-(modo catiônico, C/E*)
	Calculado/Experimental				
	C	H	N		
5c1	58,0/59,15	6,08/6,34	1,54/1,51	140,0-141,6	(634,0696/634,0617) (277,1140/277,1102)
5c2	58,41/59,22	6,21/6,30	1,51/1,51	130,0-132,9	(634,0696/634,0620) (291,1302/291,1299)
5c3	60,64/59,22	6,40/6,45	1,45/1,47	134,4-135,6	(634,0696/634,0621) (319,1615/319,1621)
5c4	56,19/56,90	8,40/8,62	3,20/3,14	129,6-131,5	(634,0696/634,0624) (242,2827/242,2815)

*Calculado/Experimental

Os espectros vibracionais apresentaram resultados semelhantes ao do complexo **5c**, inclusive no que se refere aos deslocamentos das bandas do grupo ditiocarbimato. Isso era de se esperar uma vez que a mudança de contração não deve alterar o modo de coordenação do grupo ditiocarbimato.

A Tabela 25 mostra as principais bandas observadas nos espectros vibracionais de **5c1-5c4**.

Tabela 25. Principais bandas (cm⁻¹) dos espectros no infravermelho dos complexos de estanho **5c1-5c4** (pastilhas de CsI)

Composto	vCH	vCS ₂	vCN	v _{ass} SO ₂	v _{sim} SO ₂	Sn-S
5c1	3062	942	1330	1268	1168	374
5c2	3020	949	1317	1271	1144	349
5c3	3054	941	1321	1259	1132	343
5c4	-	956	1322	1267	1139	349

A Figura 26 mostra o espectro do composto **5c4** e do seu respectivo ditiocarbimato (**2c**). As principais bandas estão em destaque. Os espectros de todos os complexos podem ser vistos no Anexo I.

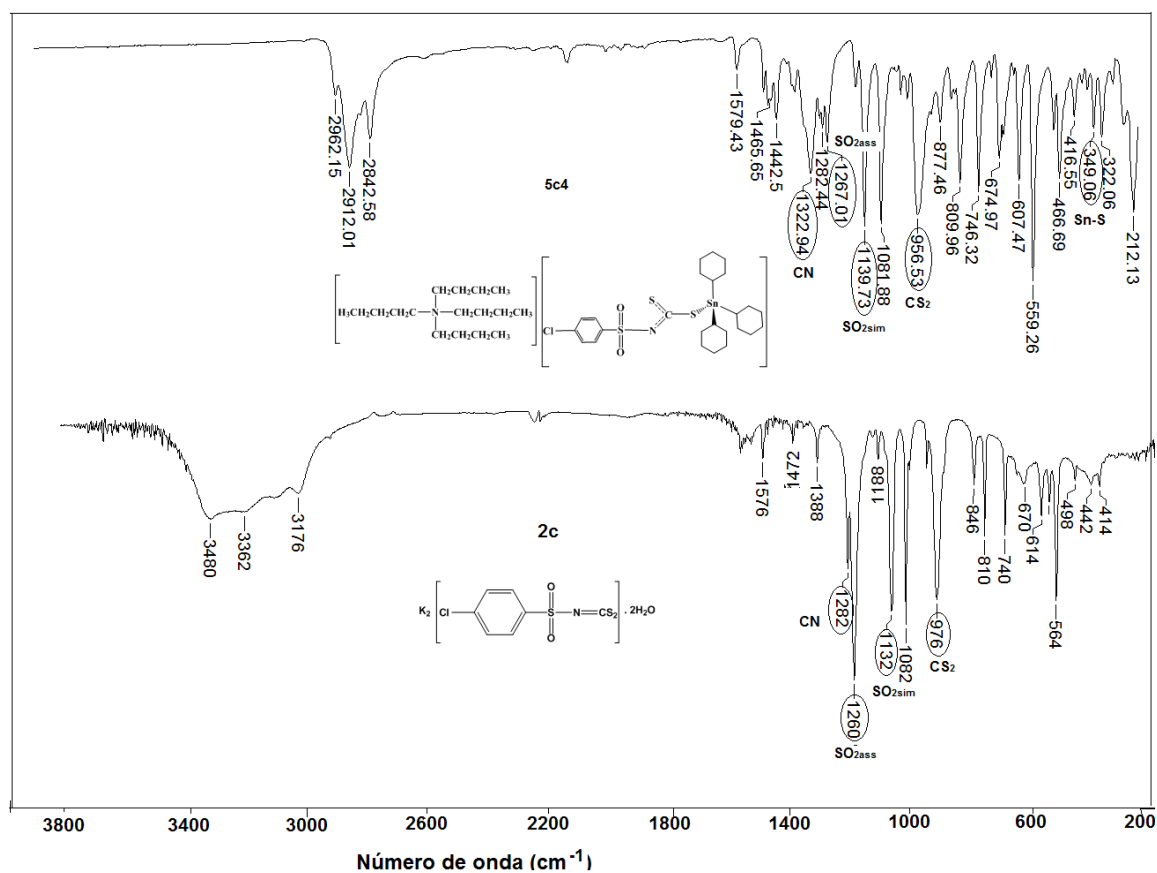


Figura 26. Comparação dos espectros no infravermelho dos compostos **2c** e **5c4** (pastilhas de CsI)

Os espectros de RMN de ^{13}C e ^1H para os compostos desta série estão disponíveis no Anexo. A numeração dos átomos de carbono e de hidrogênio nos espectros de RMN está de acordo com as atribuições mostradas da Figura 27.

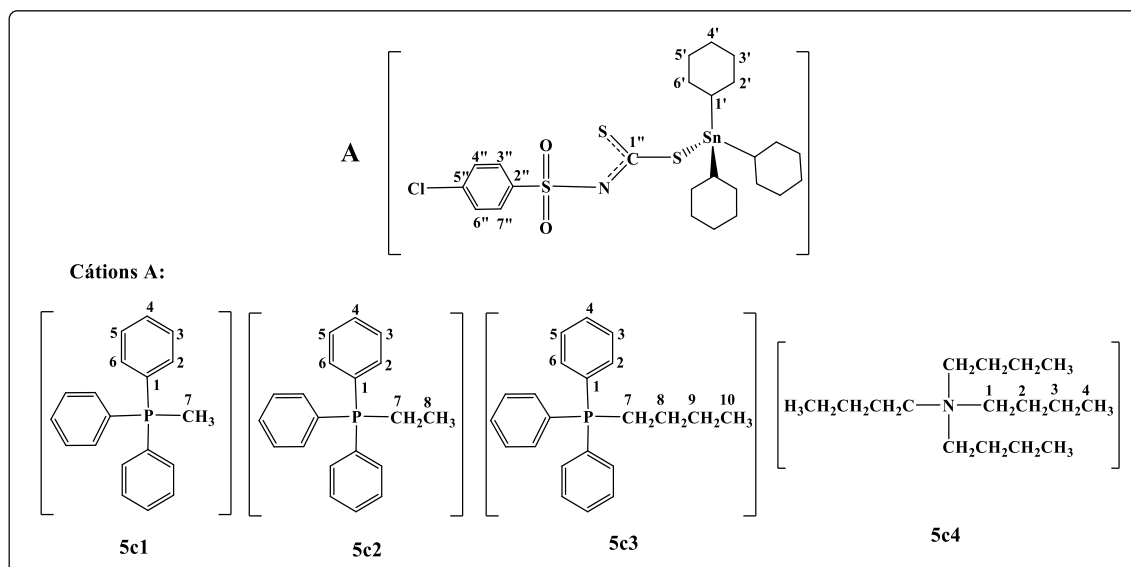


Figura 27. Numeração utilizada para a atribuição de sinais de RMN ^1H e ^{13}C para os organometálicos **5c1-5c4**.

Os espectros de RMN de ^1H dos quatro compostos apresentaram os sinais esperados, e as curvas de integração são consistentes a proporção 1:1 cátion-ânion. Os sinais dos átomos de hidrogênio aromáticos dos cátions aparecem com um conjunto de multipletos em campo baixo indicando a presença dos respectivos íons (GRAY, 1973), encontrando-se superpostos aos sinais dos átomos de hidrogênio de 4-ClC₆H₅ ligado ao grupo ditiocarbimato (OLIVEIRA & DE BELLIS et al., 1999). Os sinais dos átomos de hidrogênio do grupo ciclo-hexila foram observados, em todos os espectros, na faixa de 1,89-1,19 ppm, e estão de acordo com a literatura (YIN et al., 2005).

Na Tabela 26 constam os principais deslocamentos químicos (δ), multiplicidades, constantes de acoplamento e integração dos sinais observados nos espectros de RMN de ^1H dos compostos **5c1-5c4**.

Tabela 26. Sinais (δ ppm) observados nos espectros de RMN de ^1H dos compostos **5c1-5c4**

Atribuições	Compostos			
	5c1	5c2	5c3	5c4
H2 a H6 (contra-íons) e H3'' a H7'' (ditiocarbimatos aromáticos)	7.85 (d, J = 8.4 Hz, 2H, H3'' e H7''); 7,76-7,64 (m, 15H, H2 a H6); 7,23 (d, J = 8.4 Hz, 2H, H4'' e H6'')	7.90 (d, J = 8.2 Hz, 2H, H3'' e H7''); 7,75-7,71 (m, 15H, H2 a H6); 7.24 (d, J = 8.0 Hz, 2H, H4'' e H6'');	7.90 (d, J = 8.1 Hz, 2H H3'' e H7''); 7,76-7,72 (m, 15H, H2 a H6); 7.24 (d, J = 8.7 Hz, 2H, H4'' e H6'');	7.91 (d, J = 7,43 Hz, 2H, H3'' e H7''); 7.30 (d, J = 7,7 Hz, 2H, H4'' e H6'');
				3,29-3,25 (m, 8H, H7); 1,92-1,24 (m, 49H, H8, H9, H1', H2', H3', H4', H5', H6'); 0,98 (12H, H10).
H1' a H6' (grupo ciclo-hexil) e H7 a H10 (contra-íons)	1,89-1,19 (m, 33H, H1' a H6'); 3.09 (d, J = 13.1 Hz, 3H, H7)	1,90-1,19 (m, 36H, H8, H1' a H6'); 3.62-3,56 (m, 2H, H7)	3,52 (m, 2H, H7); 1,91-1,21 (m, 37H, H8, H9, H1', H2', H3', H4', H5' e H6'); 0,89 (3H, H10).	

Na tabela 27, constam os principais deslocamentos químicos (δ), observados nos espectros de RMN de ^{13}C dos compostos **5c1-5c4**

Tabela 27. Sinais (δ ppm) observados nos espectros de RMN de ^{13}C dos compostos **5c1-5c4**

Atribuições	Compostos			
	5c1	5c2	5c3	5c4
C1''	206,57	206,58	206,59	206,34
C2''	142,03	142,08	142,10	142,06
C3'', C7''	129,67	129,72	129,77	129,64
C4'', C6''	127,48	127,47	127,39	127,49
C5''	136,26	136,25	136,18	136,34
C1	135.03	134,96	134,95	

	(d, J = 3.2 Hz,	(d, J = 2.9 Hz,	(d, J = 2.9 Hz	
C2, C6	133.16 (d, J = 10.6 Hz)	133.56 (d, J = 9.8 Hz)	133.56 (d, J = 9.8 Hz)	
Compostos				
Atribuições	5c1	5c2	5c3	5c4
C3, C5	130.44 (d, J = 12.8 Hz	130.49 (d, J = 12.6 Hz	130.50 (d, J = 12.5 Hz	
C4	119.21 (d, J = 88.6 Hz)	118.13 (d, J = 85.8 Hz,	118.37 (d, J = 86.1 Hz	
C7-C10 C1-C4	9.85 (d, J = 57.2 Hz, C7)	16.45 (d, J = 51.7 Hz, C7); 6.90 (d, J = 5.3 Hz, C8).	24.64 (d, J = 4.7 Hz, C7); 23.72 (d, J = 16.2 Hz, C8); 21.99 (d, J = 50.3 Hz, C9); 13,73 (C10).	58,86 (C1) 24,10 (C2); 19,76 (C3); 13,72 (C4).
C1'	32,13 (¹ J ¹³ C- ¹¹⁹ Sn = 330,75 Hz)	32,13 (¹ J ¹³ C- ¹¹⁹ Sn = 330,75 Hz)	32,12 ¹ J ¹³ C- ¹¹⁹ Sn = 330,75 Hz)	32,25
C2', C6'	32,07	32,09 (² J ¹³ C- ¹¹⁹ Sn = 15,75 Hz)	32,10 (² J ¹³ C- ¹¹⁹ Sn = 15,75 Hz)	32,09
C3', C5'	29,27 (³ J ¹³ C- ¹¹⁹ Sn = 64,5 Hz)	29,27 (³ J ¹³ C- ¹¹⁹ Sn = 63,0 Hz)	29,29 (³ J ¹³ C- ¹¹⁹ Sn = 63,0 Hz)	29,33
C4'	27,09	27,10	27,12	27,10

Os compostos **5c1-5c3**, apresentaram os quatro dupletos esperados para os cátions metiltrifenil, etiltrifenil e butiltrifenil na região aromática, devido ao acoplamento carbono-fósforo. Os valores de J_{C-P} estão de acordo com a literatura (GRAY, 1973). Para **5c4**, foram observados quatro sinais em campo alto do espectro, correspondentes aos átomos de carbono do grupo butil do cátion tetrabutílamônio.

Nos espectros de **5c1-5c4**, foi possível observar quatro sinais correspondentes aos átomos de carbono do anel aromático do ligante ditiocarbimato nas mesmas posições observadas no espectro do composto **5c**.

A Figura 28 apresenta o espectro de RMN de ^{13}C do composto **5c3**.

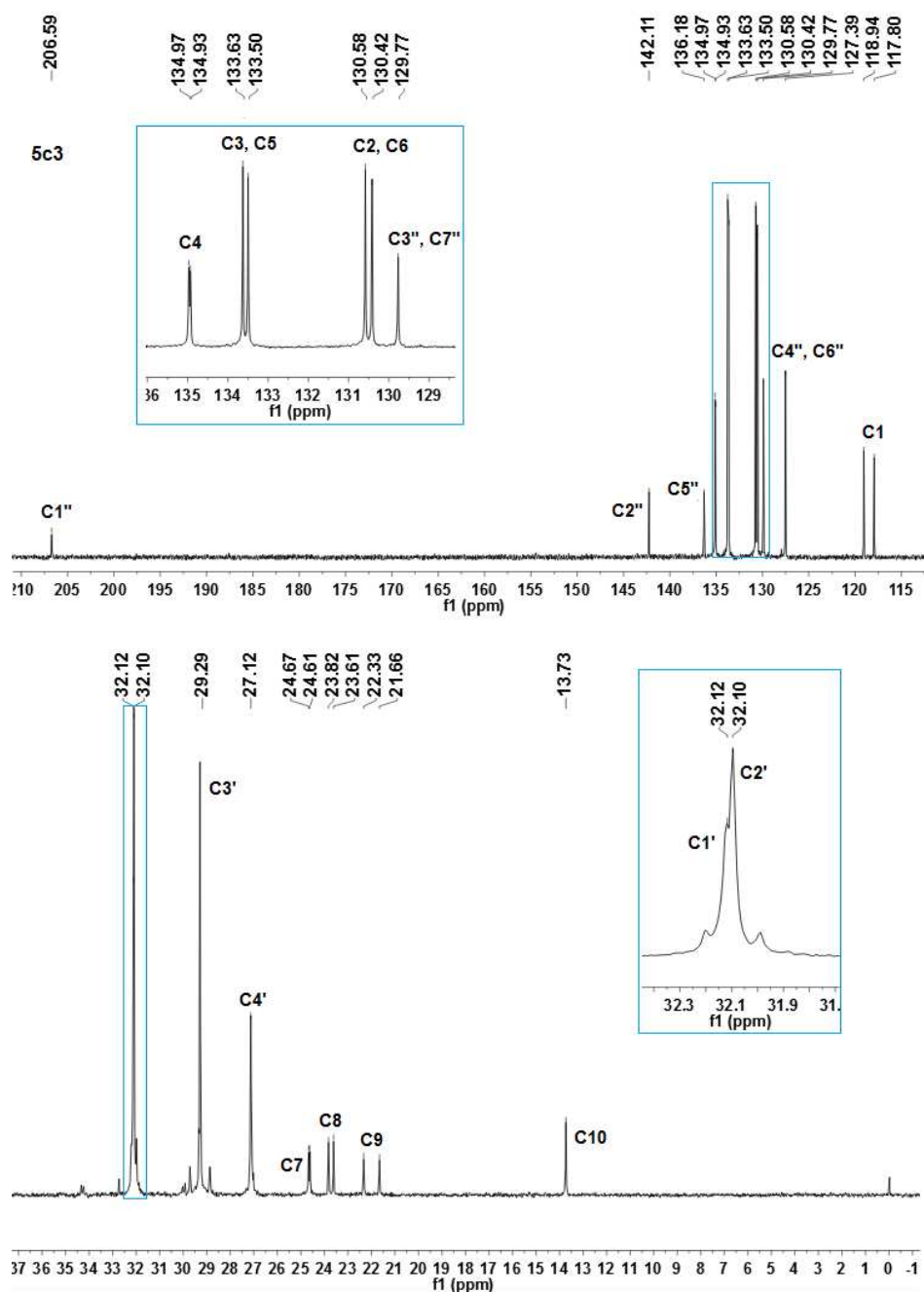


Figura 28. Espectro de RMN de ^{13}C do composto **5c3** em CDCl_3 (75MHz)

O sinal do grupo $\text{N}=\text{CS}_2$ foi observado em torno de δ 206 para os complexos desta série e apresenta menor deslocamento químico que o sinal do ditiocarbimato precursor, aproximadamente 225 (FRANCA et al., 2006). Os sinais do grupo ciclo-hexil à semelhança do que foi observado nos complexos da série **5a-5g** também estão presentes em todos os complexos desta série.

Também nesse caso é possível calcular o ângulo aproximado C-Sn-C. Esses resultados estão mostrados na Tabela 28 e indicam uma geometria tetraédrica em torno do átomo de estanho.

Tabela 28. Valores das constantes de acoplamento $^1J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn})$ e dos ângulo C-Sn-C obtido teoricamente.

Compostos	$^1J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn})$ (Hz)	C-Sn-C ($^\circ$) ^a
5c1	330,75	105,76
5c2	330,75	105,76
5c3	330,75	105,76
5c4	-	-

^aCalculado usando a equação $|^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})| = 11.4(\theta) - 875$

Assim como no caso dos compostos da série **5a-5g**, os espectros de RMN de ^{119}Sn , de compostos dessa série também indicam uma geometria tetraédrica e, solução (Tabela 29).

Tabela 29. Sinais (δ ppm) observados nos espectros de RMN de ^{119}Sn dos compostos **5c1-5c4**.

Composto	δ ^{119}Sn (ppm)
5c1	-27,89
5c2	19,84; -27,88*
5c3	19,67; -28,26*
5c4	-28,65*

*= sinal de maior intensidade no espectro.

Os espectros de Mössbauer dos compostos desta série são muito parecidos com o espectro do composto **5c** indicando que a mudança de contração não afeta significativamente a esfera de coordenação em torno do estanho. Indicando, portanto, uma geometria tetraédrica em torno desse átomo.

Os dados espectroscópicos de Mössbauer para **5c1-5c4** estão apresentados na Tabela 30.

Tabela 30. Parâmetros espectroscópicos de Mössbauer de Sn dos compostos **5c1-5c4**.

Compostos	Dupletos	δ^b (mms ⁻¹)	Δ^b (mms ⁻¹)	ρ	Área ^b
[Sn(C ₆ H ₁₁) ₃ Cl] ^a		1,41	2,65	1,87	
5c1	1	1,48	1,80	1,22	100
5c2	1	1,49	1,81	1,21	100
5c3	1	1,48	1,76	1,19	100
5c4	1	1,48	1,88	1,27	100

^aRef. MENEZES et al., 2005

^b Os erros associados a δ , Δ e de área são de ± 0.05 mms⁻¹

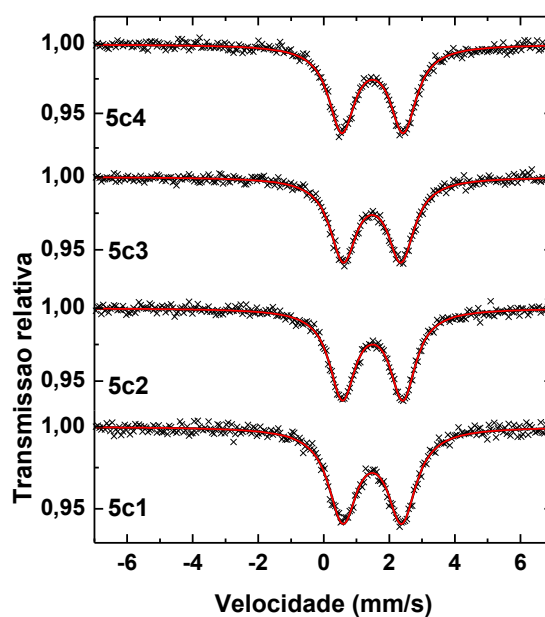
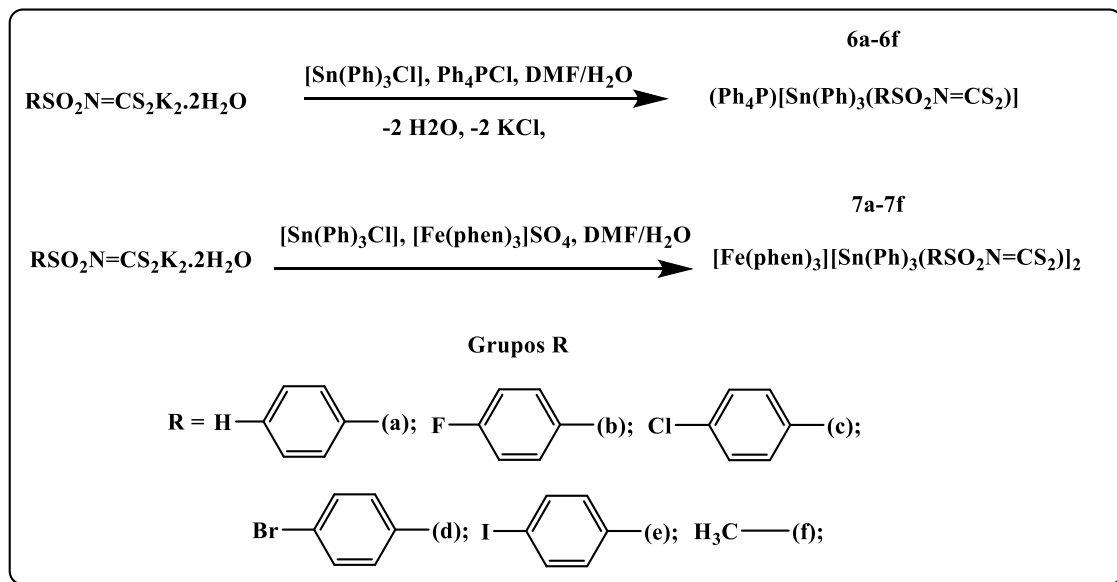


Figura 29. Espectros de Mössbauer ¹¹⁹Sn dos compostos **5c1, 5c2, 5c3 e 5c4**.

3.6. Síntese dos sais contendo o ânion trifenil(N-R-sulfonilditiocarbimato)estanato(IV) e os cátions tetrafenilfosfônio e tris(1,10-fenantrolina)ferro(II).

O esquema 13 mostra os compostos discutidos nesta seção:



Esquema 13. Síntese dos sais contendo o ânion trifenil (N-R-sulfonilditiocarbimato)estanato(IV) e os cátions, tetrafenilfosfônio (**6a-f**) e tris(1,10-fenantrolina)ferro(II) (**7a-f**)

Os compostos **6a-f** são sólidos brancos, solúveis em acetona, diclorometano, dimetilsulfóxido e dimetilformamida e insolúveis em água, éter etílico, etanol acetato de etila. Os compostos **7a-f** são sólidos vermelhos, solúveis em acetona, diclorometano, dimetilsulfóxido e dimetilformamida e insolúveis em água, éter de petróleo e hexano.

A Tabela 31 mostra as principais bandas observadas nos espectros vibracionais de **6a-f** e **7a-f**.

Tabela 31. Principais bandas (cm^{-1}) dos espectros no infravermelho dos complexos de estanho **6a-f** e **7a-f** (pastilhas de CsI)

Compostos.	νCH	νCS_2	νCN	$\nu_{\text{ass}}\text{SO}_2$	$\nu_{\text{sim}}\text{SO}_2$	$\nu\text{Sn-S}$	$\nu\text{Fe-N}$
6a	3062	964	1316	1284	1144	330	-
6b	3062	964	1318	1282	1144	376	-
6c	3062	964	1317	1274	1146	376	-
6d	3060	962	1316	1272	1144	-	-
6e	3060	960	1316	1268	1146	-	-
6f	3062	962	1374	1276	1126		-
7a	3060	948	1342	1286	1122	366	270
7b	3062	952	1342	1280	1142	378	268
7c	3060	954	1328	1272	1142	358	270
7d	3060	958	1320	1272	1140	370	268
7e	3060	956	1318	1268	1144	-	268
7f	3060	954	1328	1272	1142	358	270

Os espectros no IV dos doze compostos apresentaram bandas na região de 3062-3060 cm^{-1} que foram atribuídas aos estiramentos das ligações $\text{Csp}^2\text{-H}$ e bandas na faixa de 1678-1426 cm^{-1} atribuídas aos estiramentos das ligações de C=C e C=N , para os cátions, tetrafenilfosfônio e tris(1,10-fenantrolina)ferro(II) (NAJAFI et al., 2014; YOSHIOKA & INOUE, 1999; ROMÁN, 1995).

Bandas intensas observadas nas regiões de 1286-1268 cm^{-1} e 1122-1144 cm^{-1} correspondem a $\nu_{\text{ass}}(\text{SO}_2)$ e $\nu_{\text{sim}}(\text{SO}_2)$, respectivamente (OLIVEIRA et al., 2003; FRANCA et al., 2006; PERPÉTUO et al., 2003). As bandas de estiramento C=N na faixa de 1375-1300 cm^{-1} e de estiramento CS_2 , na faixa de 965-950 cm^{-1} aparecem deslocadas em relação aos espectros dos ditiocarbimatos de potássio (abaixo de 1300 cm^{-1} para $\nu\text{C=N}$ e acima de 970 cm^{-1} para νCS_2) indicando a formação dos complexos.

A Figura 30 apresenta o espectro no infravermelho para **6b** e seus precursores.

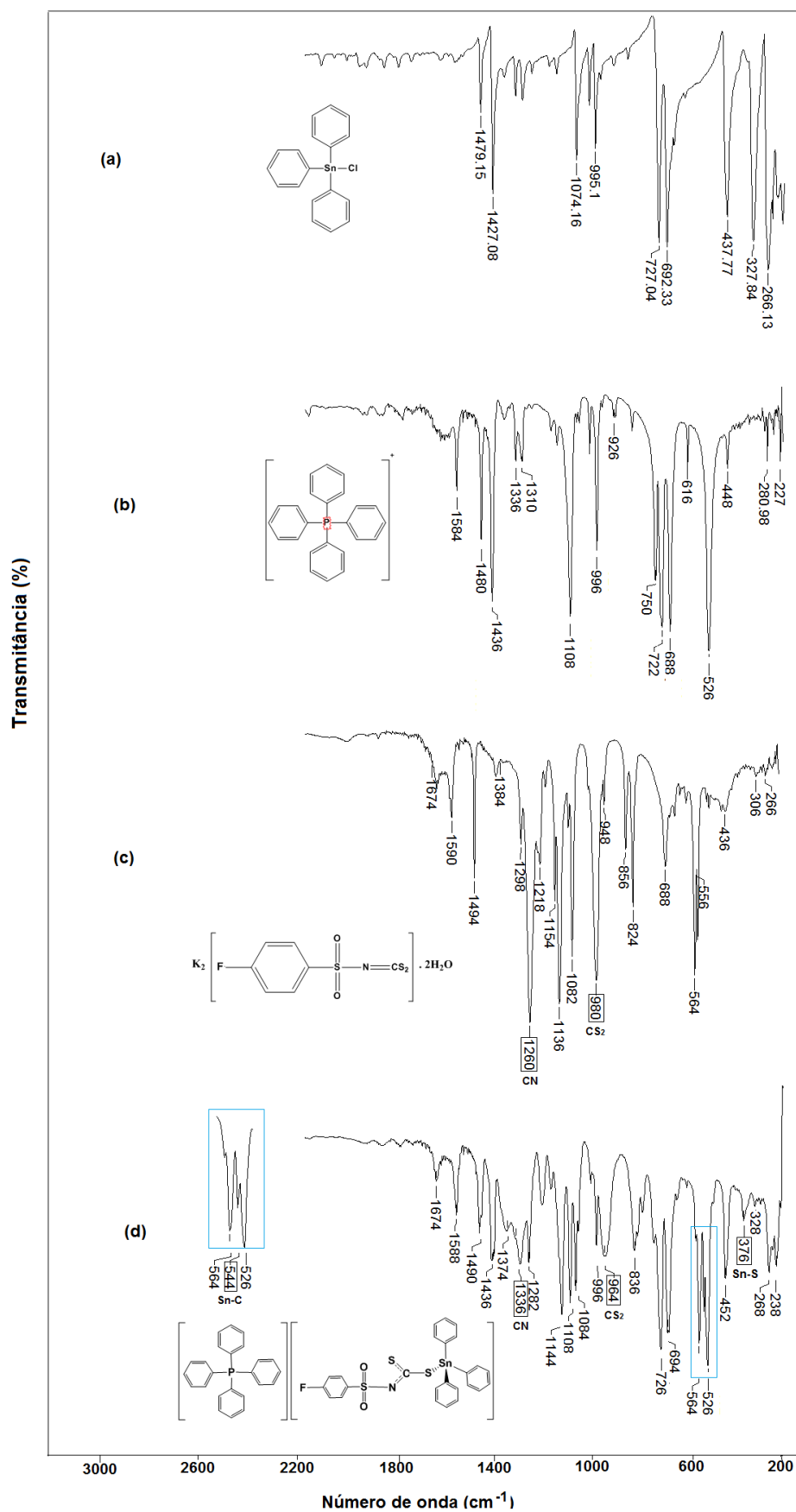


Figura 30. Espectros no infravermelho dos compostos cloreto de trifenilestanho (a), cloreto de tetrafenilfosfônio (b), **2b** (c) e **6b** (d).

Bandas relacionadas às ligações metal-ligante em complexos metálicos são observadas na região de baixa frequência no infravermelho. Para os compostos **6a-f** esperar-se-ia uma banda correspondente a ligação Sn-S na região de 400-300 cm^{-1} e, se o ligante ditiocarbimato coordena-se também via um átomo de nitrogênio, uma banda do estiramento da ligação Sn-N na região de 400 – 470 cm^{-1} . Além disso, a literatura reporta que bandas referentes ao estiramento simétrico de Sn-C aparecem entre (530-450 cm^{-1}) (NAJAFI et al., 2014; MENEZES et al., 2005).

Como mostrado na Figura 20, para o composto **6b**, foi possível as atribuições de Sn-S e Sn-C. Entretanto a visualização de uma possível banda Sn-N foi dificultada devido à presença de bandas dos precursores e do cátion tetrafenilfosfônio na região correspondente.

Nos espectros dos compostos da série **7a-f**, além das bandas correspondentes aos ânions, espera-se também uma banda na região entre 200 e 300 cm^{-1} , referente à ligação Fe-N (YOSHIOKA & INOUE, 1999). A visualização dessa banda foi dificultada devido à presença de bandas do precursor $[\text{Sn}(\text{Ph})_3\text{Cl}]$ na região correspondente.

A Figura 31 apresenta o espectro no infravermelho para **7d** e seus precursores. Os espectros dos demais compostos da série **7** podem ser visto no Anexo.

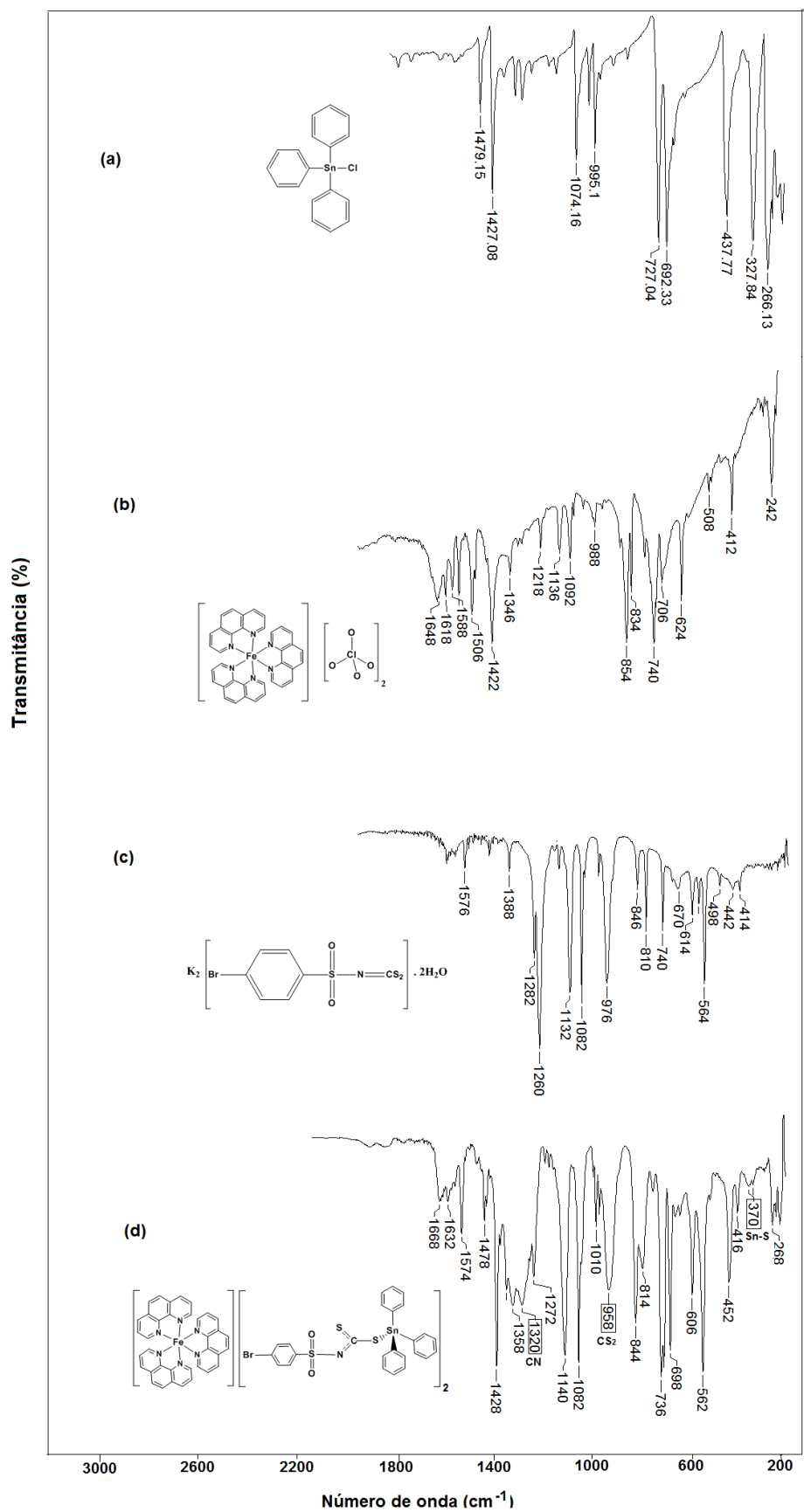


Figura 31. Espectros no infravermelho dos compostos clorotrifenilestanho(IV) (a), perclorato de tris(1,10-fenantrolina)ferro(II) (b), **2d** (c) e **7d** (d).

Os espectros de RMN de ^{13}C e ^1H para os compostos da série **6** e **7** estão disponíveis no Anexo. A numeração dos átomos de carbono e de hidrogênio nos espectros de RMN está de acordo com as atribuições mostradas da Figura 32.

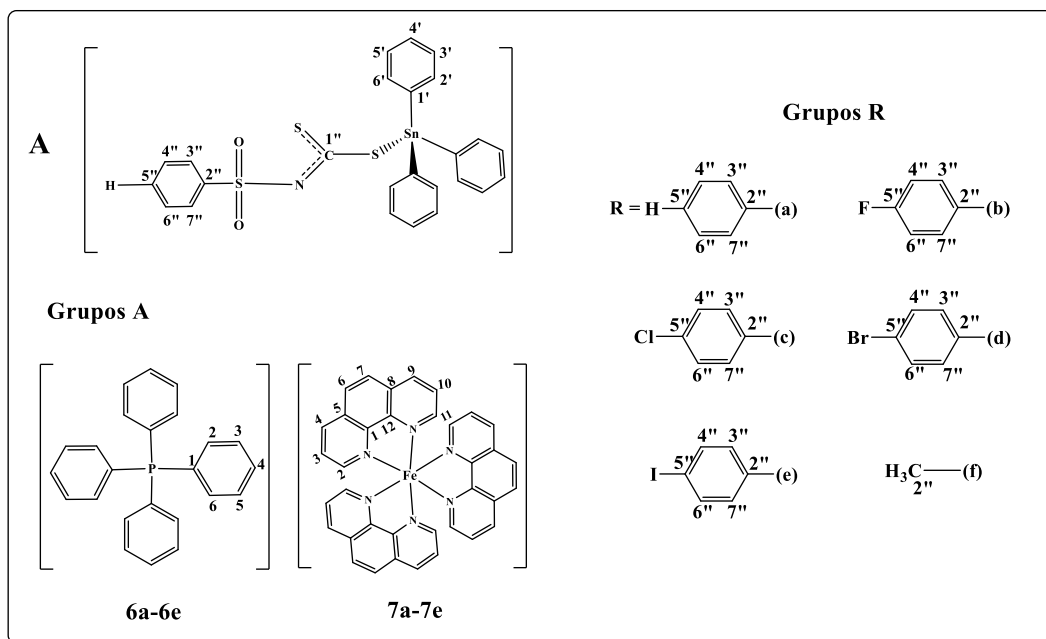


Figura 32. Numeração utilizada para a atribuição de sinais de RMN ^1H e ^{13}C para os organometálicos **6a-f** e **7a-f**

Diferentemente das séries **3**, **4** e **5**, discutidas anteriormente, o sal de estanho precursor das séries **6** e **7**, apresenta anéis aromáticos, assim como os contraíons tetrafenilfosfônio e tris(1,10-fenantrolina)ferro(II), além de alguns ligantes. Isso dificulta a atribuição de cada hidrogênio separadamente devido a sobreposição de sinais na região de campo baixo dos espectros.

Nas Tabelas 32 e 33, constam os principais deslocamentos químicos (δ), multiplicidades, constantes de acoplamento e integração dos sinais observados nos espectros de RMN de ^1H dos compostos **6a-f** e **7a-f** respectivamente, bem como uma tentativa de atribuição desses sinais.

Tabela 32. Sinais (δ ppm) observados nos espectros de RMN de ^{13}C dos compostos **6a-f**

Atribuições	Compostos					
	6a	6b	6c	6d	6e	6f
H4	7,96-7,92 (m, 4H)	-	7,62 - 7,57 (m, 4H)	7,62 - 7,58 (m, 4H)	7,96 - 7,92 (m, 4H)	7,62 - 7,57 (m, 4H)
H2, H3, H5, H6, H3'' e H7''	7,82-7,68 (m, 22H)	-	7,48 - 7,26 (m, 20H)	-	-	-
H2'- H6', H4'' e H6''	7,36-7,24 (m, 25H)	7,38-7,20 (m, 15H H2', H3', H4', H5' e H6'); 6,70 (t, J = 9,0 Hz, 2H, H4'' e H6'')	7,04-6,87 (m, 17H)	6,82 - 6,79 (m, 2H, H4'' e H6'')	7,01-6,98 (m, 2H, H4'' e H6'')	-
H2, H3, H4, H5, H6, H3'' e H5''	-	7,82-7,52 (m, 28H)	-	-	-	-
H3', H4', H5', H3'', H7''	-	-	-	7,09 - 6,98 (m, 12H)	-	-
H2, H3, H5, H6, H2' e H6'	-	-	-	7,45 - 7,27 (m, 22H)	-	-
H2, H3, H5, H6, H3'', H7'', H2', H3', H4', H5' e H6'	-	-	-	-	7,79 - 7,24 (m, 40H)	-
, H2', H3', H4', H5' H6', H2, H3, H5 e H6); H2''	-	-	-	-	-	7,48 - 6,97 (m, 33H)
	-	-	-	-	-	2,35 (s, 3H)

Tabela 33. Sinais (δ ppm) observados nos espectros de RMN de ^{13}C dos compostos **7a-f**

Atribuições	Compostos					
	7a	7b	7c	7d	7e	7f
H4 e H9	8,78-8,75 (m, 6H,)	8,41 (s largo, 6H)	8,78-8-76 (m, 6H)	8,78-8,76 (m, 6H)	8,20-8,17 (m, 6H)	8,22-8,19 (m, 6H)
H6 e H7	8,37 (s, 6H,);	8,01 (s, 6H)	8,37 (s, 6H)	8,36 (s, 6H)	7,97 (s, 6H)	7,98 (s, 6H)
H2', H6', H3'', H7'', H2, H3, H10 e H11	7,74-7,59 (m, 28H)				7,84-7,82 (m, 6H, H2 e H11); 7,66-7,57 (m, 18H, H2', H6', H3 e H10);	7,87-7,85 (m, 6H, H2 e H11); 7,71-7,60 (m, 6H, H3 e H10)
H3', H4', H5', H3'', H4'' e H5	7,34-7,20 (m 24H)					
H2', H3', H4', H5', H6', H2, H3, H10, H11, H3'', H4'', H6'' e H7''		7,34-6,90 (m, 74H)				7,40-7,21 (m, 47H H2', H3', H4', H5' e H6');
H2', H6', H2, H3, H10 e H11);			7,74-7,59 (m, 24H,	7,70-7,60 (m, 24H)		
H3', H4', H5', H3'', H4'', H6'' e H7''			7,36-7,21 (m, 26H)			
H3', H4', H5', H3'' e H7''				7,42-7,35 (m, 22H).	7,45-7,42 (d, J = 9,0 Hz, 4H, H3'' e H7''); 7,38-7,20 (m, 30H, H3', H4' e H5'	
H4'' e H6'').				7,16 (d, 4H)	6,99-6,97 (m, 4H)	
H2''						2,74 (s, 6H)

A Figura 33 apresentam os espectros de RMN de ^1H dos compostos **6d** e **7d**, respectivamente.

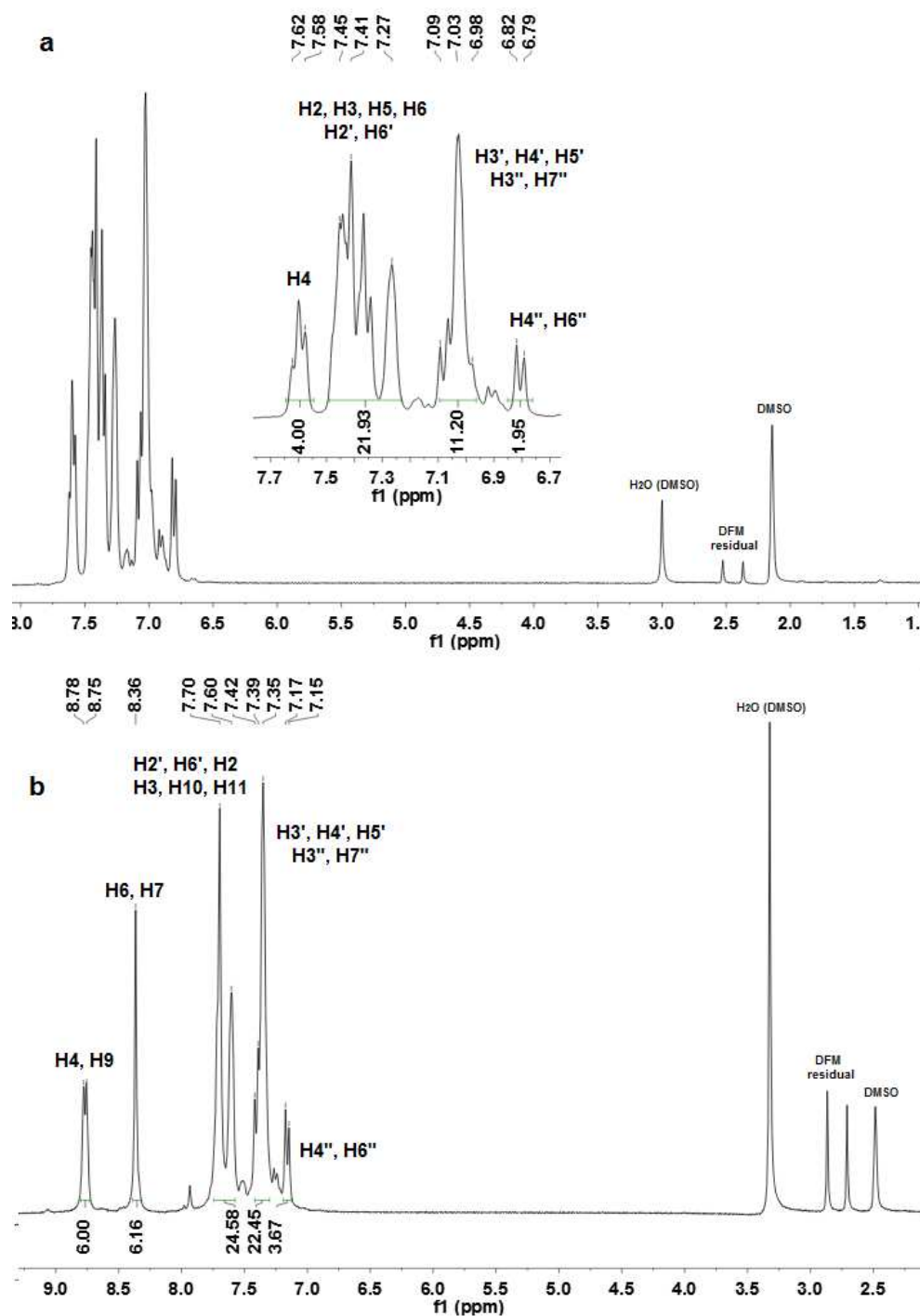


Figura 33. Espectro de RMN de ^1H dos compostos **6d** (a) e **7d**(b) em DMSO (75MHz)

As Tabelas 34 e 35 apresentam os deslocamentos químicos (δ), observados nos espectros de RMN de ^{13}C dos compostos **6a-f** e **7a-f** respectivamente.

Tabela 34. Sinais (δ ppm) observados nos espectros de RMN de ^{13}C dos compostos **6a-f**

Atribuições	Compostos					
	6a	6b	6c	6d	6e	6f
C1''	201,51	204,09	202,32	202,36	202,29	201,38
C2''	142,89	138,84 (d, J = 55,5 Hz)	141,64	142,06	142,47	38,30
C3'', C7''	131,32	128,71 (d, J = 6,75 Hz)	130,44	130,62	130,45	
C4'', C6''	128,47	114,21 (d, J = 21,7 Hz)	128,01	130,94	136,80	
C5''	128,01	163,91 (d, J = 249,4 Hz)	136,09	125,03	99,03	
C1	118,35 (d, J= 88,5 Hz,	117,59 (d, J = 89,5 Hz	118,34 (d, J = 88,5 Hz	118,34 (d, J = 89,2 Hz	118,34 (d, J = 88,5 Hz	118,35 (d, J = 88,5 Hz,
C2, C6	131,14 (d, J= 12,8 Hz	130,96 (d, J = 12,8 Hz	131,13 (d, J = 12,8 Hz	131,13 (d, J = 12,8 Hz,	131,14 (d, J = 12,75 Hz	131,14 (d, J = 10,5 Hz
C3, C5	135,25 (d, J= 10,5 Hz	134,59 (d, J = 9,8 Hz	135,25 (d, J = 10,5 Hz	135,25 (d, J = 10,5 Hz	135,26 (d, J = 10,5 Hz,	135,25 (d, J = 10,5 Hz,
C4	136,06 (d, J= 3,0 Hz	135,97 (d, J = 3,0 Hz	136,02 (d, J = 3,0 Hz	136,03 (d, J = 2,3 Hz,	136,03 (d, J = 2,25 Hz	136,03 (d, J = 3,0 Hz,
C1'	142,95 e 140,64	142,66	142,56 ($^1\text{J } ^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn} = 576$	142,55 ($^1\text{J } ^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn} = 576,7$ Hz)	142,59 ($^1\text{J } ^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn} = 576$ Hz)	143,09

C2', C6'	137,18 (² J ¹¹⁹ Sn- ¹³ C = 43,5 Hz); 136,70	137,45 (² J ¹³ C- ¹¹⁹ Sn = 43,5 Hz); 136,72 (² J ¹¹⁹ Sn- ¹³ C = 42,7 Hz)	137,16 (² J ¹³ C- ¹¹⁹ Sn = 42,7 Hz)	137,16 (² J ¹³ C- ¹¹⁹ Sn = 43,5 Hz)	137,17 (² J ¹³ C- ¹¹⁹ Sn = 43,5 Hz)	137,13 (² J ¹³ C- ¹¹⁹ Sn = 43,5 Hz)
C3', C5'	129,13 e 128,99	128,31	129,05 (³ J ¹³ C- ¹¹⁹ Sn = 57,0 Hz)	129,05	129,05	128,95 (³ J ¹³ C- ¹¹⁹ Sn = 57,0 Hz)
C4'	129,42 (⁴ J ¹³ C ¹¹⁹ Sn = 9,75 Hz); 129,86	129,57	129,52 (⁴ J ¹³ C- ¹¹⁹ Sn = 12,7 Hz)	129,53 (⁴ J ¹³ C- ¹¹⁹ Sn = 12,7 Hz)	129,52	129,40 (⁴ J ¹³ C- ¹¹⁹ Sn= 11,25 Hz)

Tabela 35. Sinais (δ ppm) observados nos espectros de RMN de ¹³C dos compostos **7a-f**

Atribuições	Compostos					
	7a	7b	7c	7d	7e	7f
C1''	202, 197	201	202	202	202,29	203,04
C2''	141,45	139,03 (d, J = 2,25 Hz)	141,45	141,88	142,46	37,64
C3'', C7''	127,77	131,30 (d, J = 9,1 Hz)	127,77	130,70	127,38	
C4'', C6''	129,51	114,89 (d, J = 22,5 Hz)	130,17	136,46	138,50	
C5''	130,18	163,83 (d, 254,0 Hz)	136,45	124,77	99,02	

C6, C7	128,47	128,70	128,46	128,46	128,70	128,13
C2, C11	156,27	156,50	156,27	156,26	156,51	157,18
C1, C12	149,46	149,67	149,46	149,40	149,68	149,27
C4, C9	137,78	138,02	137,78	137,78	138,02	139,01
C5, C8	130,34	130,57	130,34	130,34	130,57	129,85
C3, C10	126,70	126,93	126,70	126,69	126,94	127,84
C1'	142,37 e 140,35	142,64 e 140,65	142,37	142,36	142,57; 140,67	142,19
C2', C6'	136,91 (² J ¹³ C ¹¹⁹ Sn=43,5 Hz); 136,46 (² J ¹³ C- ¹¹⁹ Sn= 43,5 Hz)	137,14 (² J ¹³ C- ¹¹⁹ Sn= 42,7 Hz);136,69 (² J ¹³ C- ¹¹⁹ Sn= 43,5 Hz)	136,9 (² J ¹³ C ¹¹⁹ Sn= 42,8 Hz)	136,91 (² J ¹³ C- ¹¹⁹ Sn= 43,5 Hz)	137,16 (² J ¹³ C- ¹¹⁹ Sn= 42,0 Hz); 136,70	137,14 (² J ¹³ C- ¹¹⁹ Sn= 48,7); 136,49 (² J ¹³ C- ¹¹⁹ Sn= 49,5 Hz)
C3', C5'	128,90 e 128,79	129,12, 129,03	128,79	128,79	129,12; 129,04	128,51
C4'	129,63 (⁴ J ¹³ C ¹¹⁹ Sn=13,5 Hz); 129,26 (⁴ J ¹³ C- ¹¹⁹ Sn= 12,0 Hz)	129,85, (⁴ J ¹³ C- ¹¹⁹ Sn= 13,5 Hz)	129,26 (⁴ J ¹³ C- ¹¹⁹ Sn= 12,0 Hz)	129,26 (⁴ J ¹³ C- ¹¹⁹ Sn= 12,0 Hz)	129,85 (⁴ J ¹³ C- ¹¹⁹ Sn= 12,0 Hz); 129,04	129,32 (⁴ J ¹³ C- ¹¹⁹ Sn= 12,75 Hz)

Os espectros de RMN de ^{13}C apresentaram os quatro dupletos, devido ao acoplamento carbono-fósforo, esperados para o cátion tetrafenilfosfônio (FRAENK et al., 2002) (**6a-f**) e seis sinais correspondentes ao cátion tris(1,10-fenantrolina)ferro(II)(BOTTEGA et al., 2013) (**7a-f**), na região aromática.

De acordo com a literatura (MITCHELL 1973; KANA et al., 2001) os sinais dos átomos de carbono do cloreto de trifenilestanho (em DMSO) aparecem em 142,81; 136,05; 128,49 e 129,11 ppm para C1', C2', C3' e C4', respectivamente. Esses quatro sinais foram observados nos espectros das séries **6** e **7**.

Nos espectros dos compostos **6b** e **7b**, observou-se a duplicação dos sinais C2'', C3''/C7'' e C4''/C6'' atribuídos ao ligante ditiocarbimato (N-fluorofenilsulfonilditiocarbimato), resultado do acoplamento $^{13}\text{C} - ^{19}\text{F}$, sendo que as constantes de acoplamento $J_{\text{C-F}}$ observadas (Tabelas 34 e 35) estão conforme a literatura (OLIVEIRA et al., 2015).

Os sinais correspondentes aos núcleos de ^{13}C do anel aromático do ligante ditiocarbimato dos demais compostos, também apresentaram os sinais esperados, estando de acordo com os observados em compostos semelhantes (DIAS et al., 2012; ALVES et al., 2009; BOTTEGA et al., 2013). Além disso, **6f** e **7f** apresentaram sinais em campo alto do espectro, atribuídos aos átomos de carbono dos substituintes alifáticos dos ligantes ditiocarbimatos (OLIVEIRA et al., 2007). As Figuras 34 e 35 apresentam os espectros de RMN de ^{13}C para **6b** e **7b**, os espectros dos demais, podem ser vistos no anexo.

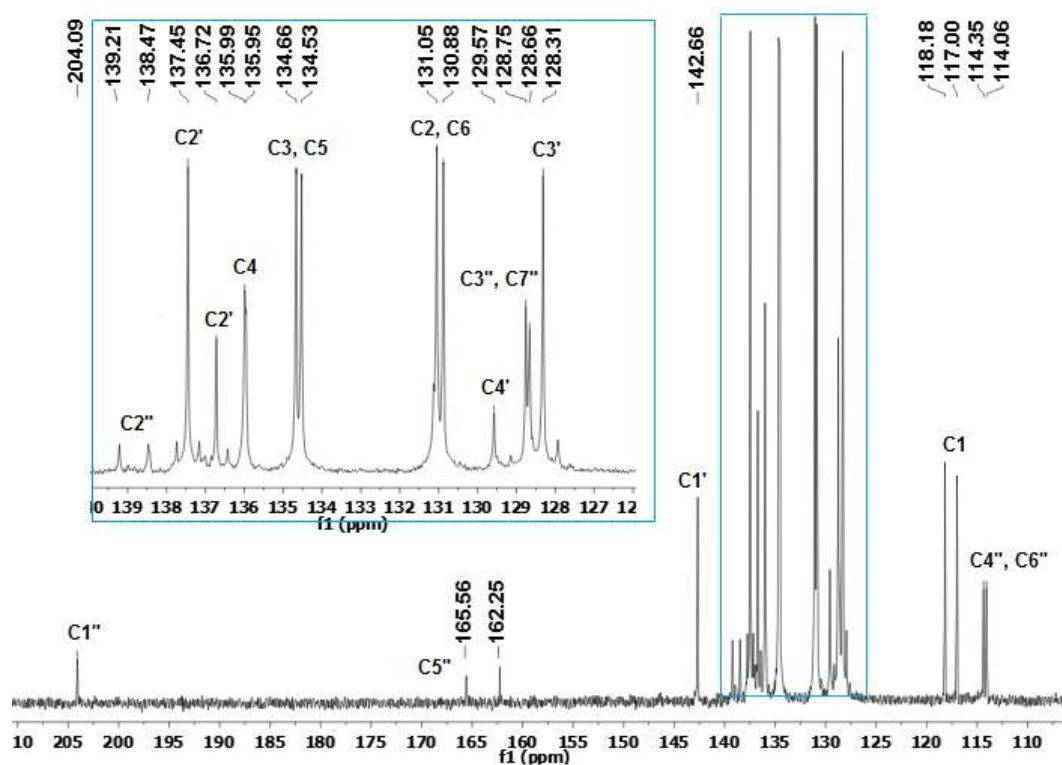


Figura 34. Espectro de RMN de ^{13}C dos compostos **6b** DMSO (75MHz)

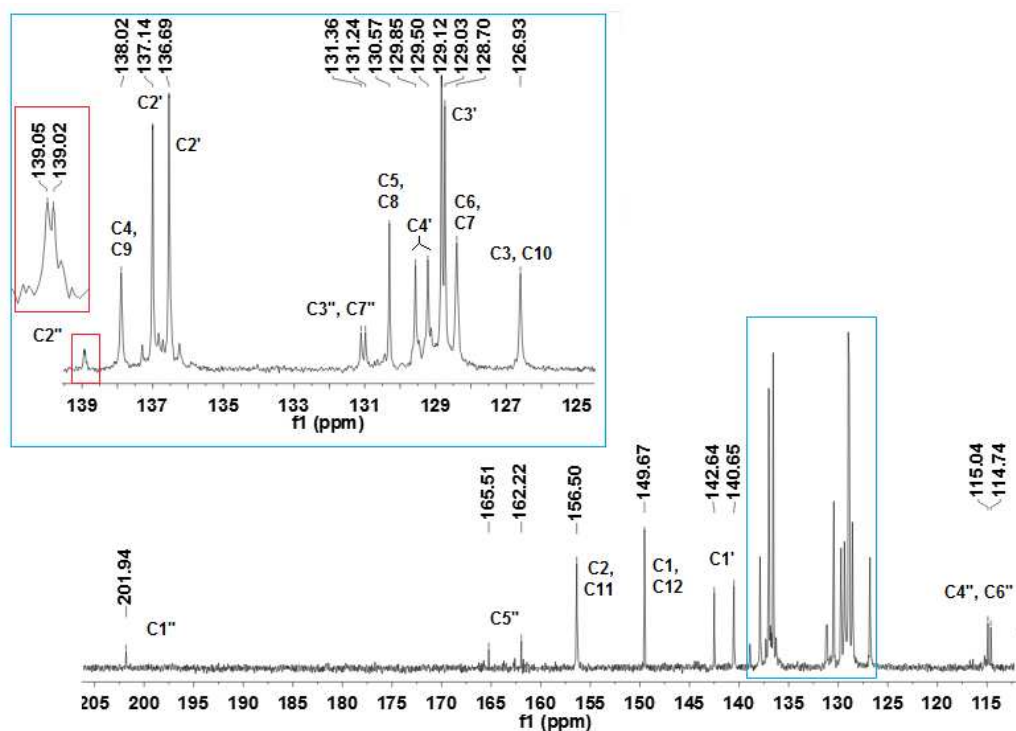


Figura 35. Espectro de RMN de ^{13}C dos compostos **7b** DMSO (75MHz)

O sinal do átomo de carbono ligado ao nitrogênio do grupo N=CS₂, em torno de δ 200 para as duas séries encontra-se deslocado para campo mais baixo quando comparado aos correspondentes espectros dos sais ditiocarbimatos, como observado em compostos análogos (DIAS et al., 2012).

Foi possível calcular as constantes de acoplamento ¹J_{C-Sn}, ²J_{C-Sn} e ⁴J_{C-Sn} para alguns compostos, conforme Tabelas 34 e 35. A equação 2 (FERREIRA et al., 2014) mostrada abaixo, foi utilizada no cálculo do ângulo da ligação C-Sn-C e os valores encontrados constam na Tabela 36 juntamente com as constantes de acoplamento ¹J_{C-Sn}.

$$|{}^1J({}^{119}\text{Sn}-{}^{13}\text{C})| = [(15,56 \pm 0,84)(\theta) - (1160 \pm 1010)] \quad (2);$$

Tabela 36. Valores das constantes de acoplamento ¹J(¹³C-¹¹⁹Sn) e dos ângulo C-Sn-C obtido teoricamente.

Compostos	¹ J(¹³ C- ¹¹⁹ Sn) (Hz)	C-Sn-C (°) ^a
6c	576,0	111,6
6d	576,7	111,6
6e	576,0	111,6
6f	576,0	111,6
7c	576,0	111,6

^aCalculado usando a equação $|{}^1J({}^{119}\text{Sn}-{}^{13}\text{C})| = 15,56 \pm 0,84(\theta) - (1160 \pm 1010)$

A literatura reporta que constantes de acoplamento ¹J(¹¹⁹Sn-¹³C) para compostos tetracoordenados estão na faixa de 550 - 660 Hz (HOLECEK, 1982) Como observado na Tabela 29, os valores das constantes de acoplamento e dos ângulos C-Sn-C, são consistentes com uma geometria tetraédrica em torno do átomo de estanho, em solução.

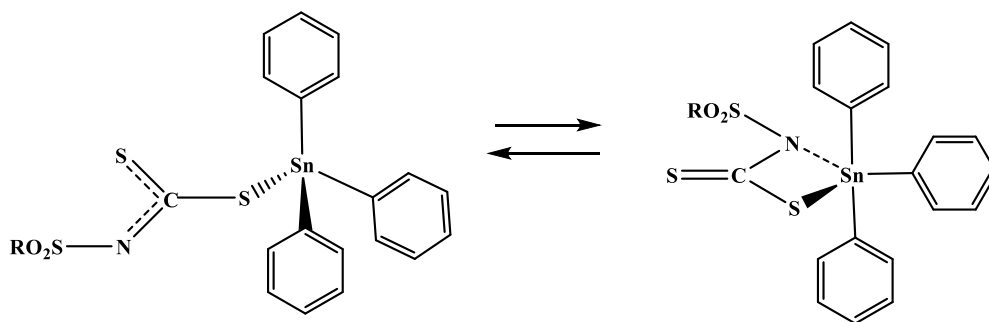
A Tabela 37 apresenta os deslocamentos químicos observados nos espectros de RMN de ¹¹⁹Sn para **6a-e** e **7a-e**. Valores acima de -150 ppm indicam a tetracoordenação e entre -150 e -250 a pentacoordenação em torno do átomo de estanho (DAKTERNIEKS, 1992).

Tabela 37. Sinais (δ ppm) observados nos espectros de RMN de ^{119}Sn dos compostos **6a-e** e **7a-e**.

Composto	δ ^{119}Sn (ppm)
6a	-79,6*; -170,9
6b	-79,6*; -165,6
6c	-77,8; -163,8*
6d	-79,2; -163,6*
6e	-76,9; -164,3*
7a	-78,0*; -112,1, -170,9
7b	-78,3*; -166,2
7c	-78,3*; -164,2
7d	-78,2*; -140,3
7e	-78,2*; -148,5; -164,4

*= sinal de maior intensidade no espectro.

Conforme Tabela 37, os espectros dos derivados trifenílicos apresentaram sinais nas faixas de δ -78,0 a -79,6 e δ -112,93 a -170,9 sugerindo a presença de um equilíbrio em solução entre espécies tetra e pentacoordenadas (Esquema 14).



Esquema 14. Equilíbrio entre espécies tetra e pentacoordenadas, em solução

A Tabela 31 apresenta os parâmetros da espectroscopia Mössbauer para **6a-e** e para o composto de partida clorotrifenilestanho(IV).

Tabela 38. Parâmetros espectroscópicos de Mössbauer dos compostos **6a-e** e do precursor metálico.

Compostos	dupletos	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	ρ	Area
		($\pm 0,05$)	($\pm 0,05$)		($\pm 0,05$)
Sn(Ph)₃Cl*	1	1,34	2,56	1,91	100
6a	1	1,24	1,40	1,12	100
6b	1	1,25	1,39	1,11	100
6c	1	1,23	1,43	1,16	100
6d	1	1,24	1,43	1,15	100
6e	1	1,23	1,38	1,12	100

*Ref. ARJMAND et al., 2013

^b Os erros associados a δ , Δ e de área são de ± 0.05 mms⁻¹

Os valores de desdobramento quadrupolar (Δ) para os complexos (**6a-6e**), são menores do que o do precursor Sn(Ph)₃Cl sugerindo uma maior simetria eletrônica em torno dos sítios de Sn(IV) quando comparada com a encontrada para o sal de estanho precursor. Além disso, os dados de (Δ) são consistentes com os reportados na literatura para compostos triorganoestanhos tetracoordenados (NATH et al., 2006; ENG et al., 2003).

Os valores de ρ para os cinco compostos estão na faixa de 1,12 a 1,16 corroboram com os resultados encontrados para o desdobramento quadrupolar, prevalecendo a tetracoordenação.

Os valores de δ , pouco variaram **6a-e**. O que difere os 5 compostos é o grupo R do ligante ditiocarbimato. Essa mudança pouco influenciou na densidade eletrônica s no núcleo de estanho. O mesmo foi observado para compostos com ligantes ditiocarbamatos (ENG et al., 2003). Os valores de δ na faixa 1,23 á 1,25 ($\pm 0,05$) indicaram número de oxidação igual à +4 para o centro metálico Sn (BITZER et al., 2005).

A presença de apenas um centro metálico é indicada pela presença de apenas um duplete no espectro e também pelos valores de área (100%) (XANTHOPOULOU et al., 2003).

Como mostrado nas Tabelas 32 e 33, o número de sinais de átomos hidrogênio é maior do que o esperado. Um excesso de sinais também ocorre nos espectros de RMN de ^{13}C e de ^{119}Sn , indicando a impureza dos compostos ou decomposição em solução. Tentativas de purificação através da recristalização em diversos sistemas solventes foram sem sucesso. Todas as tentativas de recristalização dos compostos da série **6** resultaram no mesmo produto (Figura 36) que já não é inédito (SINGH et al.; 2009), sendo essa estrutura confirmada por resultados prévios de estudos de difração de raios-X dos cristais obtidos.

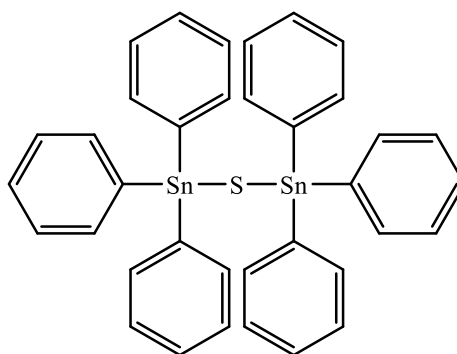


Figura 36. Estrutura da substância obtida nas tentativas de recristalização

4. CONCLUSÃO

O Capítulo 1 descreve a síntese e caracterização dos seguintes compostos:

Quatro sulfonamidas, **1b**, **1e**, **1g** e **1h** e oito N-R-sulfonilditiocarbimatos, **2a-h**.

Três sais de tetrafenilfosfônio e três de tris(1,10-fenantrolina)ferro(II) com ânions dibutisbis(N-R-sulfonilditiocarbimato)estanoato(IV)(**3f-h** e **4f-h**), inéditos; e cinco sais de tetrafenilfosfônio com ânions dibutisbis(N-R-sulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) (**3a-e**).

Sete sais inéditos de tetrafenilfosfônio (**5a-g**) com ânions tricicloexil(N-R-sulfonilditiocarbimato)estanoato(IV).

Quatro sais inéditos com o ânion tricicloexil(N-4-clorofenilsulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) e os cátions metiltrifenisfosfônio (**5c1**), etiltrifenisfosfônio (**5c2**), butiltrifenisfosfônio (**5c3**) e tetrabutílamônio (**5c4**).

Seis sais de tetrafenilfosfônio com ânions trifenil(N-R-sulfonilditiocarbimato) (**6a-f**) e seis sais inéditos de tris(1,10-fenantrolina)ferro(II) com os mesmos ânions (**7a-7g**).

A obtenção das sulfonamidas e dos ditiocarbimatos foi confirmada por espectroscopia na região do infravermelho e pontos de fusão.

Os compostos **3f-h** e **4f-h** foram caracterizados por espectroscopias no IV, de RMN de ^1H , ^{13}C e ^{119}Sn , Mossbauer de ^{119}Sn e por espectrometria de massas de alta resolução. As análises por espectrometria de massas de alta resolução, tanto no modo negativo quanto no modo positivo apresentaram os picos dos íons moleculares dos ânions e cátions em valores de massas exatas consistentes com as fórmulas propostas. As curvas de integração dos espectros de RMN de ^1H foram consistentes com as proporções entre cátions e ânions iguais a 2:1 para **3f-h** e 1:1 para **4f-h**. Os espectros de RMN de ^{13}C apresentaram os sinais esperados para os cátions e ânions. Os dados de RMN de ^{119}Sn indicaram que, em solução, ocorre um processo dinâmico entre espécies tetra e hexacoordenadas, devido coordenação unidentada dos ligantes ditiocarbimatos via átomo de enxofre e uma ligação mais fraca do estanho com os átomos de nitrogênio. Esta proposta foi corroborada pelos resultados das análises de Mössbauer de ^{119}Sn . Além disso, o fato de não ter ocorrido um deslocamento considerável da banda no IV correspondente ao grupo CS_2 , quando comparada aos espectros dos ligantes precursores, indicou que o ditiocarbimato se ligou ao estanho provavelmente por um átomo de enxofre e um átomo de nitrogênio. Os compostos **3a-e** não são inéditos e

foram caracterizados por ponto de fusão e espectroscopia vibracional que estão de acordo com os dados reportados na literatura.

Os compostos **5a-g** e **5c1-5c4** foram caracterizados por espectroscopias no IV, de RMN de ^1H , ^{13}C e ^{119}Sn , Mossbauer de ^{119}Sn , análise elementar de C, H e N, e por espectrometria de massas de alta resolução. Os espectros de RMN de ^1H e RMN de ^{13}C apresentaram os sinais esperados para cátions e ânions e, juntamente com os dados de RMN de ^{119}Sn e da espectroscopia Mössbauer, indicaram a tetracoordenação em torno do átomo de estanho. As curvas de integração dos espectros de RMN de ^1H foram consistentes com a proporção 1:1 entre cátions e ânions. As análises elementares de C, H e N, e as análises por espectrometria de massas de alta resolução no modo negativo, estão consistentes com as fórmulas propostas.

Os compostos **6a-f** foram caracterizados por espectroscopias no IV, de RMN de ^1H , ^{13}C e ^{119}Sn e, exceto **6f**, por Mossbauer de ^{119}Sn e **7a-f** por espectroscopias no IV, RMN de ^1H , ^{13}C e ^{119}Sn . Apesar dos espectros de RMN de ^1H e ^{13}C apresentarem os sinais esperados para cátions e ânions, apresentaram sinais extras indicando que não foi possível purificá-los. Tentativas de purificação por recristalização indicam que esses compostos não são estáveis em solução, o que pode explicar um número maior do que o esperado de sinais nos espectros de RMN. Os espectros de RMN de ^{119}Sn para **6a-f** e **7a-f** também apresenta mais sinais que o esperado indicando um equilíbrio entre espécies com diferentes números de coordenação, ou presença de impurezas. Os dados de Mössbauer de **6a-f** indicaram coordenação tetraédrica no estado sólido.

No total foram sintetizados quarenta e seis compostos. Dentre eles quatro foram utilizados na síntese dos ditiocarbimatos de potássio (sulfonamidas **1b**, **1e**, **1g** e **1h**), oito foram precursores da síntese de novos complexos organometálicos (ditiocarbimatos **2a-h**) e trinta e quatro novos sais contando ânions di e triorganoestânicos.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALVES, L. C.; Rubinger, M. M. M.; Lindemann, R. H.; Perpétuo, G. J.; Janczak, J.; Miranda, L. D. L., Zambolim, L.; Oliveira, M. R. L., Syntheses, crystal structure, spectroscopic characterization and antifungal activity of new N-R-sulfonyldithiocarbamate metal complexes. *J. Inorg. Biochem* 2009, 103, 1045.
- AMIN, R.S.; OLIVEIRA, M.R.L.; AMIM Jr, J.; de BELLIS, V.M. Synthesis and characterization of gold(III) complexes with dithiocarbamates derived from sulfonamides. *Transition Met. Chem* 2006, 31, 1071.
- ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Monografias de produtos agrotóxicos. Disponível em <<http://portal.anvisa.gov.br/wps/content/Anvisa+Portal/Anvisa/Inicio/Agrotoxicos+e+Toxicologia>> Acessado em 13 outubro de 2015.
- ARJMAND, F.; YOUSUF, I, Synthesis, characterization and in vitro DNA binding of chromone Schiff base organotin(IV) complexes *J. Organomet. Chem* 2013, 743, 55.
- BARBIÉRI, R. S.; LIMA, E. P.; SILVA, S. F.; DIAS, A. K. C.; CARDOSO, M. G.; TERRA, V. R. Síntese e caracterização de um novo composto obtido pela reação entre hidreto de trifenilestanho e ácido (\pm)-mandélico e avaliação de seu potencial biocida sobre o fungo *Fusarium oxysporum* SP.Cubense. *Ciênc. Agrotec* 2006, 30, 467.
- BITZER, R. S.; TELES, W. M.; ABRAS, A.; ARDISSON, J. D.; FILGUEIRAS, C. A. L. Synthesis and Spectroscopic Characterization of Tin(II) and Tin(IV) Complexes Containing 2,3,5,6-Tetrakis(α -pyridyl)pyrazine as a Bridging Ligand. *J. Braz. Chem. Soc* 2005, 12, 963.
- BOTTEGA, F. C.; OLIVEIRA, M. R. L.; GARCIA, C. V.; MENEZES, D. C.; RUBINGER, M. M. M.; ZAMBOLIM, L. Syntheses, characterization and antifungal activity of tris(1,10-phenanthroline) iron(II) bis(N-R-sulfonyldithiocarbamate) zincate(II). *Quím. Nova* 2013, 36, 803.
- BONATI, F.; UGO, R, J.; Organotin (IV) N,N-disubstituted dithiocarbamates. *J. Organomet. Chem* 1967, 10, 257.
- BROOKS, J. S.; CLARKSON, R. W.; ALLEN, D. W. A. A ^{119}Sn Mossbauer study of the state of association of dibutyltin dichloride dispersed in PVC. *J. Organomet Chem* 1983, 243, 411.
- BROWMICK, A. K.; HALL, M. K.; Benarey, H. A. Rubber Products Manufacturing Technology. Marcel Dekker, New York, 1994

Crnogorac, G.; Schwack, W. Residue analysis of dithiocarbamate fungicides. *Analytical Chemistry*, 2009, 28, 40.

COTTON, F. A.; McCLEVERTY, J. A. Transition metal complexes of the N-cyanocarbimate ion, $[S_2C_2N_2]^{2-}$. *Inorg. Chem* 1967, 6, 229.

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

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

DA COSTA, H. M.; VISCONTE, L. L. Y.; NUNES, R. C. R.; FURTADO, C. R. G. Aspectos históricos da vulcanização. *Polímeros* 2003, 13, 125.

DAKTERNIEKS, D.; ZHU, H.; MASI, D.; Mealli, C. Stereochemical Nonrigidity and Ligand Dynamics in Hypervalent Tin(IV) Compounds. *Heteronuclear NMR and Crystallographic Studies of Triorganoyltin(IV) and Diorganoyltin(IV) Complexes with Dithiolate Ligands*. *Inorg. Chem* 1992, 31, 3601.

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

DOS SANTOS, L. F. V.; MARIANO, R. M.; PACHECO, E. A. A. V.; CANTO, L. B.; VISCONTE, L. L. Y. V; OLIVEIRA, M. R. L.; Rubinger, M. M. M. Avaliação do Bis(4-Metilfenilditiocarbimato)Zincato(II) de Tetrabutilamônio como Acelerador no Processo de Vulcanização do Elastômero Polibutadieno. *Polímeros* 2011, 21, 299.

DUONG, Q.; SONG, X.; MITROJORGJI, E.; GORDON, S.; ENG, G. Larvicidal and structural studies of some triphenyl- and tricyclohexyltin para-substituted benzoates. *J. Organomet. Chem* 2006, 691, 1775.

ENG, G.; SONG, X.; DUONG, Q.; STRICKMAN, D.; GLASS, J.; MAY, L. Synthesis, structure characterization and insecticidal activity of some triorganotin dithiocarbamates. *Appl. Organometal. Chem* 2003, 17, 218.

FACKLER, J. P.; COUCOUVANIS, D. Anionic complexes of dithiocarboxylates. *Chem. Commun* 1965, 21, 556.

FACKLER, J. P.; COUCOUVANIS, D. Sulfur Chelates. III. Metal Complexes of the 1,1-Dithiolato Anions S_2CS^{2-} , S_2CNCN^{2-} , and $S_2CC(CN)_2^{2-}$. J of the American chemical society 1966, 88, 3913.

FERREIRA, I. P.; DE LIMA, G. M.; PANIAGO, E. B.; ROCHA, W. R.; TAKAHASHI, J. A.; PINHEIRO, C. B.; ARDISSON, J. D.; Design, structural and spectroscopic elucidation, and the in vitro biological activities of new triorganotin dithiocarbamates – Part II Polyhedron 2014, 79, 161.

FILGUEIRAS, C. A. L. A nova química do estanho. Química Nova 1998, 21, 172.

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

GODOI, A. F. L.; FAVORETO, R.; SILVA, S. M. Contaminação ambiental por compostos organoestânicos. Quim. Nova 2003, 26, 708.

GRAY, G. A. Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance of Organophosphorus Compounds. VIII. Triphenylphosphoranes and Triphenylphosphonium Salts. J Am Chem Soc 1973, 95, 7736.

GRISON, E. C. Borrachas e seus aditivos. Ed, Letra e Vida: Porto Alegre, 2010.

GOWDA, B. T.; JYOTHI, K. D'SOUZA, J. D. Infrared and NMR spectra of arylsulphonamides, 4-X-C₆H₄SO₂NH₂ and i-X, j-YC₆H₄SO₂NH₂ (X=CH₃; C₂H₅; F; Cl; Br; I; or NO₂ and i-X, j-Y = 2,3-(CH₃)₂; 2,4-(CH₃)₂; 2,5-(CH₃)₂; 2-CH₃, 4-Cl; 2- CH₃, 5-Cl; 3-CH₃, 4-Cl; 2,4-Cl₂ or 3,4-Cl₂. Zeitschrift für Naturforschung 2002, 57, 967.

GULLINO, M. L.; TINIVELLA, F.; GARIBALDI, A.; KEMMITTE, G. M.; BACCI, SHEPPARD, B. Mancozeb: past, present and future. Plant Disease, 2010, 94, 1076.

HOCH, M. Organotin compound in the environment – an orverview. Applied Geochemistry 2001, 16, 719.

HOGARTH, G. Metal-dithiocarbamate complexes: chemistry and biological activity. Mini-Reviews in Medicinal Chemistry, 2012, 12, 1202.

IBAMA. Consolidação de dados fornecidos pelas empresas registrantes de produtos técnicos, agrotóxicos e afins, conforme art. 41 do Decreto n° 4.074/2002. Disponível em <<http://www.ibama.gov.br/areas-tematicas-qa/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos/pagina-3>> Acesso em 12 de novembro de 2015.

IBAMA. Consolidação de dados fornecidos pelas empresas registrantes de produtos técnicos, agrotóxicos e afins, conforme art. 41 do Decreto n° 4.074/2002. Disponível em

<http://www.ibama.gov.br/phocadownload/Qualidade_Ambiental/grafico_historico_comercializacao_2000_2013.pdf>. Acesso em 12 de outubro de 2015.

HOLECEK, J.; NADVORNIK, M.; HANDLIR, K.; LYCA, A. ^{13}C and ^{119}Sn NMR study of some four and five-coordinate triphenyltin(IV) compounds. *J. Organomet. Chem* 1982, 241, 177.

HOLECEK, J.; NADVORNIK, M.; HANDLIR, K.; LYCA, A. ^{13}C and ^{119}Sn NMR spectra of di-n-butyltin(IV) compounds. *J. Organomet. Chem* 1986, 315, 299.

HONG, M.; YIN, H.; ZHANG, X.; LI, C.; YUE, C.; CHENG, S.; Di- and tri-organotin(IV) complexes with 2-hydroxy-1-naphthaldehyde 5-chloro-2-hydroxybenzoylhydrazone: Synthesis, characterization and in vitro antitumor activities *J. Organomet. Chem* 2013, 724, 23.

KANA, A. T.; HIBBERT, T.G.; MAHON, M. F.; MOLLOY, K. C.; PARKIN, I. P.; PRICE, L. S. Organotin unsymmetric dithiocarbamates: synthesis, formation and characterization of tin(IV) sulfide films by atmospheric pressure chemical vapour deposition. *Polyhedron* 2001, 20, 2989.

KORN, U.; HUMMEL, H. U.; Dithiocarbimates from Sulfonamides, Part 2: Preparation and X-Ray Crystal Structures of $(\text{PPh}_4)_2[\text{Ni}(\text{S}_2\text{C}=\text{N}-\text{SO}_2-\text{Ph})_2]$ and $(\text{PPh}_4)_2[\text{Ni}(\text{S}_2\text{C}=\text{N}-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Z. Naturforsch* 1989, 44b, 29.

LEGRAND, M. F.; COSTENTIN, E.; BRUCHET, A. Occurrence of 38 pesticides in various French surface and ground waters. *Environ. Technol* 1992, 12, 985.

MALIK, A. K.; FAUBEL, W. Methods of analysis of dithiocarbamate pesticides: a review. *Pestic Sci* 1999, 55, 965.

MARIANO, R. M.; OLIVEIRA, M. R. L.; RUBINGER, M. M. M.; Visconte, L. L. Y. Synthesis, spectroscopic characterization and vulcanization activity of a new compound containing the anion bis(4-methylphenylsulfonyldithiocarbimato)zincate(II). *Eur. Polym. J* 2007, 43, 4706.

MENEZES, D. C.; VIEIRA, F. T.; DE LIMA, G. M.; WARDELL, J. L.; CORTÉS, M. E.; FERREIRA, M.P.; SOARES, M. A.; VILAS BOAS, A. The in vitro antifungal activity of some dithiocarbamate organotin(IV) compounds on *Candida albicans* - a model for biological interaction of organotin complexes. *Applied Organomet Chem* 2008, 22, 221.

MENEZES, D. C.; VIEIRA, F. T.; DE LIMA, G. M.; PORTO, A. O.; CORTÉS, M. E.; ARDISSON, J. D.; ALBRECHT-SCHMITT, T. E.; Tin(IV) complexes of pyrrolidinedithiocarbamate: synthesis, characterisation and antifungal activity. *Eur. J. Med* 2005, 40, 1277.

MORAIS, B. P.; LIMA, G. M.; PINHEIRO, C. B.; SAN GIL, R. A. S.; TAKAHASHI, J. A.; MENEZES, D. C.; ARDISSON, J. D. Multinuclear NMR and crystallographic studies of triorganotinvalproates and their in vitro antifungal activities 2015, 1094, 246.

NATH, M. Toxicity and the cardiovascular activity of organotin compounds: a review. *Appl. Organometal. Chem*, 2008, 22, 598.

NATH, M.; JAIRATH, R.; ENG, G.; SONG, X.; KUMAR, A, J. *Organometal. Chem.* 690 (2005) 134. Triorganotin(IV) derivatives of umbelliferone (7-hydroxycoumarin) and their adducts with 1,10-phenanthroline: synthesis, structural and biological studies *J. Organomet. Chem* 2005, 690, 134.

NATH, M.; SULAXNA.; SONG, X.; ENG, G.; Organotin(IV) triazolates: Synthesis and their spectral characterization *J. Organomet. Chem* 2006, 691, 1649.

NOGUEIRA, A. B.; SEVERINO, P. B.; PINHEIRO, P. B.; SOUZA, E. F.; ETCHEGARAY, A.; MENDES, E. K. Aplicação de Planejamento de Experimentos para a Otimização da Extração em Ponto de Nuvem para Determinação de Metais em Maquiagem de Olho. *Rev. Virtual Quim* 2015, 7 , 1371.

OKADA, I. A.; SAKUMA, A. M.; MAIO, F.; DOVIDAUSKAS, S.; ZENEBO, O. Avaliação dos níveis de chumbo e cádmio em leite em decorrência de contaminação ambiental na região do Vale do Paraíba, Sudeste do Brasil. *Rev. Saúde Pública* 1997, 31, 1518.

OLIVEIRA, M.R.L.; BELLIS, V. M., Preparation of novel cobalt (III) complexes with dithiocarbimates derived from sulfonamides. *Transition Met. Chem* 1999, 24, 127.

OLIVEIRA, M. R. L.; RUBINGER, M. M. M.; BELLIS, V. M. Preparation of novel palladium(II) complexes with dithiocarbimates from sulfonamides *Transition Met. Chem* 2003, 28, 455.

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

OLIVEIRA, I. T. D.; PACHECO, E. B. A.; VISCONTE, L. L. Y.; RUBINGER, M. M. M.; OLIVEIRA, M. R. L.; Efeito de um novo acelerador de vulcanização nas propriedades reométricas de composições de borracha nitrílica com diferentes teores de AN. *Polímeros* 2010, 20, 366.

OLIVEIRA, I. T. D.; CUNHA, L. M. G.; VISCONTE, L. L. Y.; OLIVEIRA, M. R. L.; RUBINGER, M. M. M. The evaluation of bis(4 methylphenylsulfonyldithiocarbimato)zincate (II) (ZNIBU) activity in the

vulcanization of NBR compounds and iTS effect on Their mechanical properties hem. Chem. Technol. 2010, 4, 237.

OLIVEIRA, A. A.; OLIVEIRA, M. R. L.; RUBINGER, M. M. M.; PILÓ, E. L.; MENEZES, D. C.; ZAMBOLIM, L. Bis(4-fluorophenylsulfonyldithiocarbimato)zincato(II) salts: New antifungals for the control of Botrytis BLIGHT. Quím. Nova 2015, 38, 757

OLIVEIRA, M. R. L.; DINIZ, R.; DE BELLIS, V. M.; FERNANDES, N. G.; Nickel(II) Complexes of Dithiocarbimato from Sulfonamides: Syntheses and Structures. Polyhedron 2003, 22, 1561.

OLIVEIRA, M. R. L.; VIEIRA, H. P.; PERPETUO, G. J.; JANEZAK, J.; DE BELLIS, V. M. Synthesis, crystal structure and spectroscopic characterization of novel N-R-sulfonyldithiocarbimate and triphenylphosphine nickel (II) complexes. Polyhedron 2002, 21, 2243.

OLIVEIRA, M. R. L.; AMIM, J.; SOARES, I. A.; DE BELLIS, V. M.; DE SIMONE, C. A.; NOVAIS, C.; GUILARDI, S. Synthesis, crystal structure and spectroscopic characterization of novel 1,2-bis(diphenylphosphine)ethane-(N-R-sulfonyldithiocarbimato)nickel(II) complexes. Polyhedron 2008, 27, 727

OLIVEIRA, M. R. L.; PERPÉTUO, G. J.; JANCZAK, J.; RUBINGER, M. M. M. Synthesis, structural and spectroscopic characterization of novel zinc(II) complexes with N-methylsulfonyldithiocarbimato and N-methylsulfonyltrithiocarbimato ligands. Polyhedron 2007, 26, 163.

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

REBOLLEDO, A. P.; AYALA, J. D.; DE LIMA, G. M.; MARCHINI, N.; BOMBIERI, G.; ZANI, C. L.; FAGUNDES, E. M. S.; BERALDO, H. Structural studies and cytotoxic activity of N(4)-phenyl-2-benzoylpyridine thiosemicarbazone Sn(IV) complexes, Eur. J. Med. Chem. 40 (2005) 467.

Román, P.; Beitia, J. I.; Luque, A.; Miralles, C. G.; Tetraphenylphosphonium 1,2-dithiooxalato-s,s' complexes of nickel(II), palladium(II) and platinum(II). Synthesis, chemical characterization, spectroscopic and x-ray studies, and thermochemistry Polyhedron 1995, 14, 1091.

SANYAGINA, N. A.; MAKIN, G. I.; FESHCHENKO, A. G.; NESTEROVA, G. N.; SHUSHUNOVA, A. F. Organotin pesticides and ecology. Eurasian Soil Science 1993, 25, 108.

SILVERSTEIN, R., WEBSTER F. X., Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. Ed. LTC, 2000. 460p.

SINGH, N.; PRASAD, R.; BHATTACHARYA, S. Structural studies on $\text{Ph}_3\text{MSMPh}_3$ (M = Sn, Pb): Quest for a metal–metal bond. *Polyhedron* 2009, 28, 548.

SUH, J. J.; PETTINATI, H. M.; KAMPMAN, K. M.; O'BRIEN, C. P. The status of disulfiram: a half of a century later. *J Clin Psychopharmacol* 2006, 26, 290.

TAN, Y, S.; OOI, K. K.; ANG, K. P.; AKIM, A. M.; CHEAH, Y, K.; HALIM, S. N. A.; SENG, H, L.; TIEKINK, E. R. T. Molecular mechanisms of apoptosis and cell selectivity of zinc dithiocarbamates functionalized with hydroxyethyl substituents. *J. Inorg. Biochem.* 2015, 150, 48.

TABASSUM, S.; PETTINARI, C, J. Chemical and biotechnological developments in organotin cancer chemotherapy. *J. Organometal. Chem* 2006, 691, 1761.

TERENCE, N. MITCHELL, Carbon-13 NMR investigations on organotin compounds. *J. organomet. Chem* 1973, 59, 189.

TIEKINK, E. R. T. Tin dithiocarbamates: applications and structures. *Appl. Organometal. Chem.* 2008, 22, 533.

VOGEL, A. I A Textbook of Practical Organic Chemistry Including Qualitative Organic Analysis Ed. Longmans, London, 1956.

XANTHOPOULOU , M. N.; HADJIKAKOU , S. K.; HADJILIADIS , N.; SCHURMANN ,M.; MICHAELIDES, A.; SKOULIKA , S.; BAKAS, T.; BINOLIS, J.; KARKABOUNAS, E. E. S.; CHARALABOPOULOS, K. Synthesis, structural characterization and in vitro cytotoxicity of organotin(IV) derivatives of heterocyclic thioamides, 2- mercaptobenzothiazole, 5-chloro-2-mercaptobenzothiazole, 3-methyl-2-mercaptobenzothiazole and 2 mercaptonicotinic acid. *J. Inorg. Biochem.* 2003, 96, 425.

XIE, Y.; YU, Y.; FAN, Z., MA, L.; MI, N.; TANG, T.;Synthesis, structure and biological activity of triorganotin 1H-tetrazolyl-1-acetates: cyclic hexamer and linkage coordination polymers *Appl. Organomet. Chem.* 2010, 24, 1.

WOLFGANG, F.; NOTH, H.; KLAP, T. M.; SUTER, M. Synthesis and Characterization of Tetraphenylphosphonium Tetraazidoborate. *Z. Naturforsch* 2002, 57, 621.

YOSHIOKA, M. N.; INOUE, H.; Iron(II) and nickel(II) mixed-ligand complexes containing 1,10- phenanthroline and 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline *Transition Met. Chem* 1999, 24, 210.

YIN, D. H.; WANG, Q. B.; XUE, S. C. Synthesis and spectroscopic properties of [N-(4-carboxyphenyl)salicylideneiminato] di-and-tri-organotin(IV) complexes and crystal

structures of $\{[n \text{ Bu}_2\text{Sn}(2\text{-OHC}_6\text{H}_4\text{CH=NC}_6\text{H}_4\text{COO})]_2\text{O}\}_2$ and $\text{Ph}_3\text{Sn}(2\text{-OHC}_6\text{H}_4\text{CH=NC}_6\text{H}_4\text{COO})$. *J. Organomet Chem.* 2005, 690, 435.

CAPÍTULO 2

AVALIAÇÃO DO POTENCIAL ANTIFÚNGICO DE ORGANOMETÁLICOS DE ESTANHO(IV) COM SULFONILDITIOCARBIMATOS

1. INTRODUÇÃO

Um grande número de substâncias é usado para eliminar ou controlar formas de vida vegetal ou animal indesejáveis nas culturas agrícolas, na pecuária, nas casas e jardins e no controle de vetores de doenças transmissíveis. Essas substâncias são conhecidas como agrotóxicos (WALKIRIA & DE BATISTA, 1992).

De acordo com o Decreto 4.074 (BRASIL, 2002), defini-se agrotóxico como:

Agrotóxicos e afins - produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou plantadas, e de outros ecossistemas e de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos, bem como as substâncias e produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento.

Os agrotóxicos podem ser classificados de acordo com o modo de ação do ingrediente ativo no organismo alvo, podendo ser: acaricidas (ação em ácaros), bactericidas (ação em bactérias), fungicidas (ação em fungos), inseticidas (ação em insetos), herbicidas (ação em plantas daninhas), algicidas (algas), rodenticidas (roedores), entre outros (WALKIRIA & DE BATISTA, 1992).

No início do século XIX, eram utilizados compostos inorgânicos à base de cobre, enxofre e mercúrio, para combater doenças parasitárias e fungos em hortaliças na Europa. Além destes, outros compostos, à base de arsênico, selênio e chumbo, não mais utilizados em função de sua elevada toxicidade, foram empregados até o início do século XX para combater pestes em plantas.

A aplicação de fungicidas em larga escala para o controle de doenças vegetais teve início em 1882, com a descoberta da calda bordalesa. Em 1914 foram introduzidos os organo-minerais e na década de 30, os ditiocarbamatos (ZAMBOLIM et al., 2008).

O termo fungicida significa, literalmente, matador de fungo, que podem ser agentes físicos, químicos ou biológicos. Devido ao interesse prático do seu uso no controle de doenças de plantas, o termo se restringiu a substâncias químicas aplicadas às plantas cultivadas para matar fungos parasitas ou prevenir o aparecimento de doenças fúngicas.

Os fungicidas podem ser classificados com base na natureza química e no modo de ação como: protetores (ação residual), contato (ação erradicante) e sistêmicos (ação sistêmica e erradicante). Os fungicidas de contato são solúveis em água possuindo ação de contato direto com o patógeno que apresenta crescimento vegetativo e reprodutivo na superfície do hospedeiro, eliminando-o da superfície da planta. Os protetores são pouco solúveis em água e previnem a germinação e penetração dos esporos dos fungos na superfície da planta hospedeira e os fungicidas sistêmicos penetram nos tecidos das plantas e são tóxicos, seletivamente, aos processos vitais dos fungos, discriminando células do hospedeiro e do patógeno (ZAMBOLIM et al 2008).

Os pesticidas a base de ditiocarbamatos tornaram-se conhecidos em 1934, quando Tisdale e Williams, nos E.U.A., relataram a fungitoxicidade de derivados do ácido ditiocarbâmico (TISDALE& FLENNER, 1942). Os primeiros ditiocarbamatos foram sintetizados a partir de amins e dissulfeto de carbono, e o primeiro a alcançar importância como fungicida foi o dissulfeto de tetrametiluram, mais comumente conhecido como tiram (GULLINO et al., 2010).

O tiram começou a ser comercializado em 1940 e utilizado no tratamento de sementes. No entanto, não demonstrou ser eficiente na aplicação foliar e outros derivados de ditiocarbamatos foram reportadas logo em seguida.

O dimetilditiocarbamato de ferro(III) (ferbam) (Figura 37) foi reportado em 1942, assim como o ziram (Figura 37), dimetilditiocarbamato de zinco, (GULLINO et al., 2010). Em 1940 foi sintetizado o primeiro etilenobisditiocarbamato (EBDC), conhecido como naban, (Figura 37) a partir de uma diamina e dissulfeto de carbono. Em 1943 ROHM & HAAS prepararam o zinebe (etilenobisditiocarbamato de zinco), que passou a ser comercializado a partir de 1945 sob o nome de Dithane Z-78 (GULLINO et al., 2010).

Em 1950, como resultado da evolução acelerada do desenvolvimento de novos EBDC, foi concedida a patente do etilenobisditiocarbamato de manganês (manebe)

(Figura 37) à DuPont (Flenner, 1950), produto que revelou ser mais ativo do que o nabam e o zinebe (Figura 37) (GULLINO et al., 2010). Em 1961, a Rohm & Haas desenvolveram o mancozebe, complexo de zinco e manganês que se tornou o mais importante e comercialmente significativo de todos os EBDC, e ainda é o fungicida mais vendido do mundo. (GULLINO et al., 2010; IBAMA 2014).

Os ditiocarbamatos estão incluídos no grupo de fungicidas protetores e estão entre os mais empregados no controle de doenças de plantas. Além disso, raramente induzem resistência ou provocam seleção no surgimento de mutantes resistentes na população dos fungos (ZAMBOLIM, 2006).

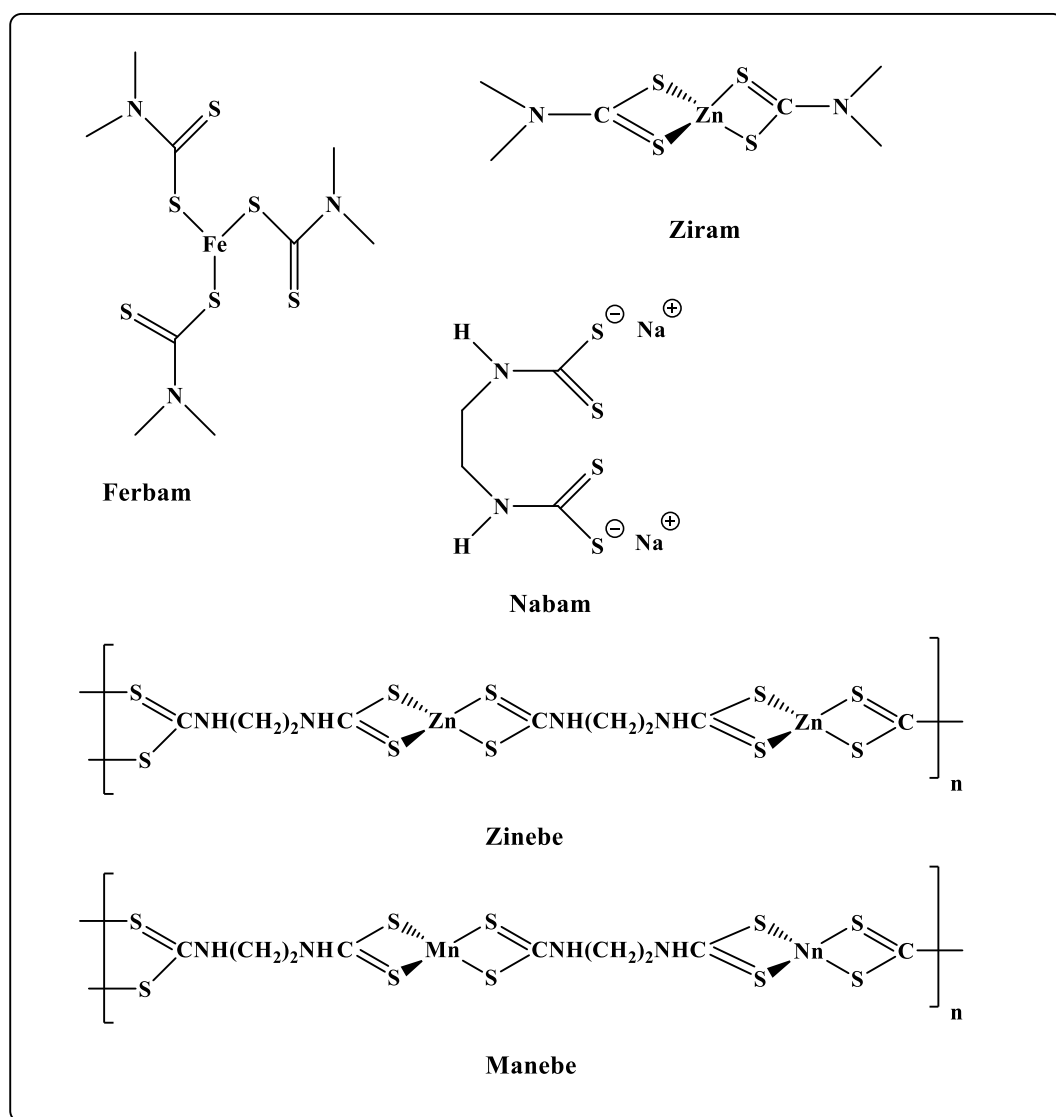


Figura 37. Ditiocarbamatos com atividade fungicida

Outra classe de compostos biologicamente ativa é a dos organoestânicos. Em 1925 surgiu a primeira aplicação prática desses compostos, com o registro de uma patente, na qual eram denominados de “agentes antitraças”, (GODOI et al, 2003). Em

alguns anos depois, em 1940 passaram a ser utilizados como estabilizadores para cloreto de polivinila (PVC). Compostos do tipo R_2SnX_2 funcionam como importantes aditivos estabilizadores na formulação do PVC (HOTH 2001; GODOI et al., 2003). Atualmente também são utilizados como biocidas contra bactérias, fungos, insetos, moluscos e pequenos animais e plantas marinhas (FILGUEIRAS 1998).

Na agricultura, compostos trialquilestânicos não têm aplicação como fungicidas ou acaricidas, em parte devido à alta fitotoxicidade e ao fato de que alguns apresentam toxicidade em mamíferos. Entretanto os compostostrifenilestânicos apresentam baixa fitotoxicidade e são largamente utilizados como fungicidas (GOGOI et al., 2003).

O gênero *Botrytis*, ataca um grande número de plantas frutíferas, oleráceas e ornamentais. *Botrytis cinerea* é a espécie mais relatada, estando associada a várias culturas, conforme mostra Tabela 39 (TÖFOLI et al., 2011).

Tabela 39. Plantas oleráceas, frutíferas e ornamentais suscetíveis pela espécie *Botrytis cinerea*

Oleráceas	Tomate, pimentão, alface, berinjela, salsa, escarola, endívia, crucíferas, morango, cucurbitáceas (pepino, melão), cebola, feijão-vagem, cenoura, alcachofra (pós-colheita).
Frutíferas	Uva, kiwi, caqui, goiaba, maçã, manga, mirtilo, amora preta, framboesa, cereja.
Ornamentais	Rosa, amarilis, violeta, petúnia, azaleia, cravo, crisântemo, ciclâmen, orquídeas, aráceas, poinsettia, gerânio, gérbera, hortênsia, impatiens, begônias, dália, lisiantus, fuchsia, hibiscus, primula, ranunculus, lantana, kalanchoe, gardênia, gloxínia, lírio, tulipa, gladiolo, caladium, campânula, coreopsis, gipsofila, helianthus, flox, verbena, viola, dracena, afelandra, cissus, hederá, filodrendon, exacum, áster, zinia, girassol, coleus, miosótis, cinerária, camélia, calêndula, calceolaria, calathea, azálea, ageratum, angélica, anêmona, gardênia, íris, magnólia, lupinus, narciso, peperômia, verbena, vinca, lírio do amazonas.

A espécie *Botrytis cinerea* é responsável pela podridão em diversas culturas de importância econômica. No morango, causa o mofo cinzento, a podridão tem início com manchas de tamanho variável, de cor marrom clara de consistência mole. As manchas

evoluem rapidamente, apodrecendo o fruto todo, que adquire aparência seca e firme, ficando recoberto por um revestimento cinza, constituído da estrutura do fungo. Em árvores de eucalipto, o fungo afeta os tecidos mais jovens da parte aérea da planta, especialmente de mudas jovens, causando a morte do ápice ou até mesmo, de toda a muda (ELAD et al., 2007).

Os fungos do gênero *Colletotrichum* são fitopatógenos importantes nas regiões tropicais e subtropicais do mundo. Espécies de *Colletotrichum* podem infectar as fruteiras na época de floração, por aberturas naturais e frutos em formação e maduros, diretamente ou pelos ferimentos (WHARTON & DIÉGUEZ-URIBEONDO 2004).

No Brasil, *C. acutatum* isolados a partir de morangos infectados apresentaram alta patogenicidade às flores de morangueiro. *C. acutatum* também é a espécie predominante em infecções de flores e frutos, além de ser considerada a mais agressiva na infecção destes órgãos da planta também pode infectar frutos de maçã, formando uma lesão na qual é observada a produção de massa rosada de esporos. (UENO 1996).

Diante do exposto, objetivou-se neste trabalho, avaliar a atividade antifúngica frente às espécies *Colletotrichum acutatum* e *Botrytis cinerea* de organometálicos de estanho (IV) com diferentes ditiocarbimatos

2. MATERIAL E MÉTODOS

Os ensaios biológicos foram realizados no Laboratório de Proteção de Plantas do Departamento de Fitopatologia da Universidade Federal de Viçosa sob a orientação do Professor Dr. Laercio Zambolim.

O método aplicado foi o Poison Food (RAJANI et al., 2012; SRIDHAR et al., 2003) e as espécies de fungos utilizadas foram: *Botrytis cinerea* e *Colletotrichum acutatum*, ambas isoladas de tecidos doentes de morangos.

Os testes foram realizados com os complexos das séries **3**, **4**, **5** e **7**. Além disso, foi avaliada a atividade antifúngica de todos os sais dos contraíons utilizados nas sínteses e do perclorato de magnésio, utilizado para isolar o contra-íon tris(1,10-fenantrolina)ferro(II). A Figura 38 apresenta as estruturas dos compostos avaliados.

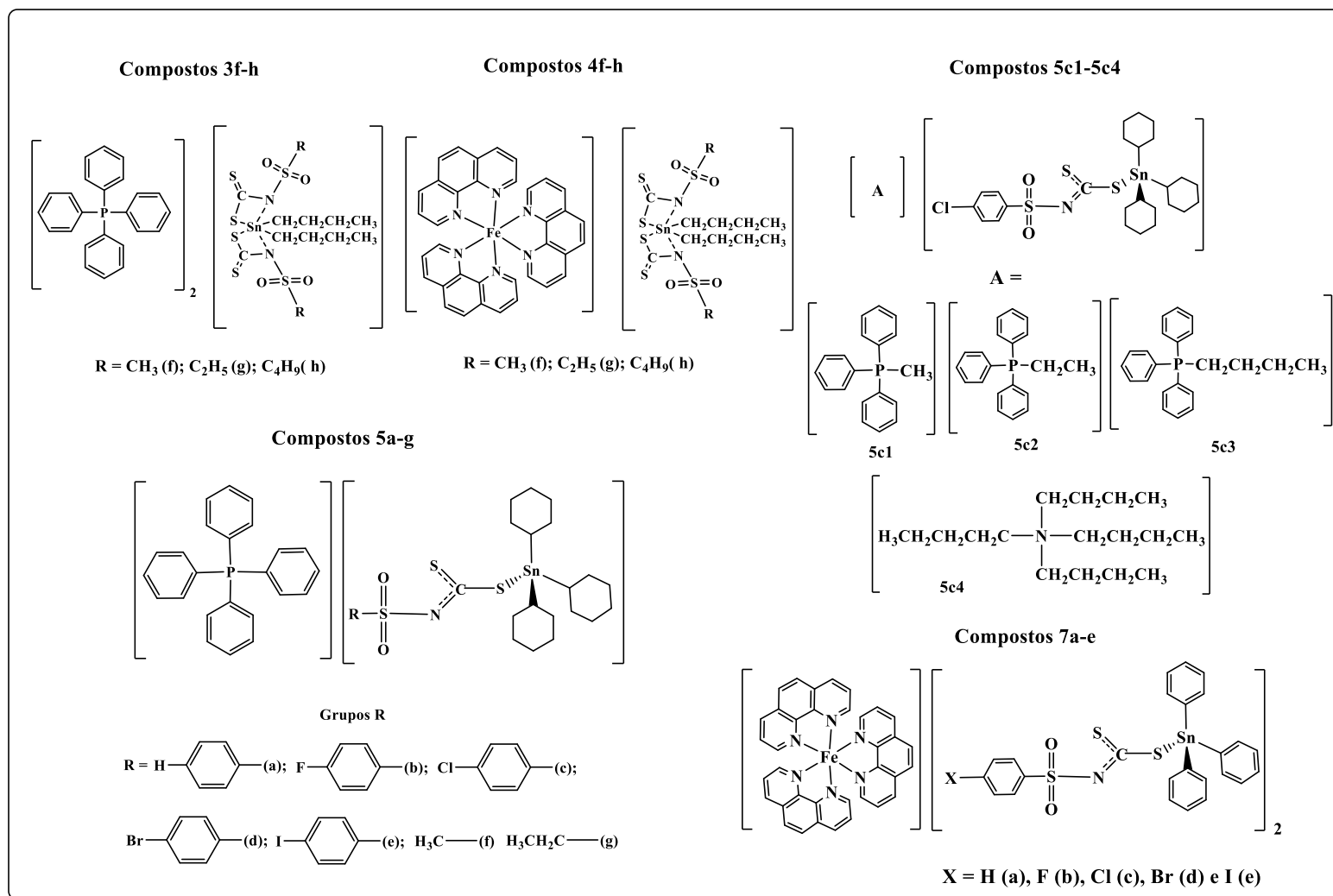


Figura 38. Estruturas dos compostos avaliados

2.1. Reagentes e solventes

Foram utilizados etanol comercial 92%, para a preparação da solução de etanol 70%, necessária para a desinfecção dos materiais e da capela de fluxo laminar; Dimetilsulfóxido (Vetec), utilizado na solubilização dos compostos a serem testados; Meio de cultura BDA (Batata, Dextrose e Agar) (Sigma Aldrich). Como controles positivos foram utilizados os fungicidas Ziram e Mertin

2.2. Aparelhos e equipamentos

Utilizou-se câmara incubadora (B.O.D. 411D – Nova ética) com controle de temperatura, para o crescimento dos fungos, autoclave vertical (MOD. 415 FANEM) para a esterilização dos meios de cultura e forno microondas (BRASTEMP) para fusão dos meios de cultura. A montagem dos testes foi realizada em câmara de fluxo laminar com luz ultravioleta (VECO). Para preparo das amostras avaliadas foi necessária uma balança de precisão (0,0001 g) (MettlerTodelo) e uma micropipeta (Labtex).

2.3. Preparo do meio de cultura

No preparo do meio de cultura utilizou-se BDA (39 g/1000 mL). Foram adicionados 4,68 g em erlenmeyers de 250 mL e em seguida 120 mL de água destilada. Os erlenmeyers foram vedados com bucha de algodão e papel jornal e levados a autoclave, a 121 °C por 20 minutos. Posteriormente foram armazenados em local limpo e seco no laboratório.

2.4. Repicagem dos fungos

Já existem no Laboratório de Proteção de Plantas da UFV, isolados de fungos das espécies *Botrytis cinerea* e *Colletotrichum acutatum*. Neste trabalho foram utilizadas as espécies isoladas do fruto do morango.

O meio de cultura preparado conforme descrito no item **2.3** foi fundido em forno de microondas, os erlenmeyeres foram borrifados com álcool 70% na parte externa e levados à capela de fluxo laminar, previamente esterilizada com álcool 70% e lâmpada com luz ultravioleta. O papel jornal e as buchas de algodão foram removidos e o meio

contido em cada erlenmeyer foi distribuído em 4 placas de petri (9 X 15 mm), aproximadamente 15 mL em cada placa. Após a solidificação do BDA, isolados de fungos *B. cinerea* ou *C. acutatum* foram repicados, e discos de micélio dos fungos (7,3 mm de diâmetro) foram colocados no centro das placas de Petri com uma haste de platina.

As placas foram vedadas com papel filme, identificadas e transferidas para uma câmara incubadora B.O.D. à temperatura de 25 °C (para *C. acutatum*) durante 10 dias e a 22 °C para (*B. cinerea*) durante 3 dias.

2.5. Montagem dos ensaios biológicos pelo método PoisonFood

Os ensaios foram realizados 3 e 12 dias após a repicagem das espécies *Botrytis cinerea* e *Colletotrichum acutatum*, respectivamente (esse é o tempo necessário para as espécies de fungos ocuparem a placa de petri por inteiro). Discos de micélio da espécie *B. cinerea* ou *C. acutatum* (7,3 mm de diâmetro) foram colocados no centro de placas de Petri contendo 10 mL (*B. cinerea*) e 15 mL (*C. acutatum*) de meio de cultura (BDA), dimetilsulfóxido (1 mL/100 mL de meio), Tween 80% (1 mL/100 mL) e os compostos das séries **3**, **4**, **5** e **7a-gem** diferentes concentrações.

A atividade antifúngica de cloreto de tetrafenilfosfônio, perclorato de tris(1,10-fenantrolina)ferro(II) e perclorato de magnésio também foi avaliada. Os sais dos demais cátions utilizados ao longo do trabalho foram testados apenas frente à espécie *B. cinerea*.

O controle negativo foi preparado com BDA, Tween e DMSO. Como controle positivo foram utilizados o bis(dimetilditiocarbamato)zinco(II) e o hidróxido de trifenilestanho, princípios ativos dos fungicidas comerciais Ziram e Mertin, respectivamente. Previamente foram realizados pré-testes com diferentes concentrações dos compostos, afim de se estabelecer as concentrações de trabalho. A escolha das concentrações é baseada em valores mais altos e mais baixos que a concentração mínima necessária para inibir 50% do crescimento fúngico (IC₅₀). As concentrações utilizadas para todas as substâncias testes nos ensaios com *B. cinerea* e *C. acutatum* constam nas Tabelas 40 e 42, respectivamente.

Tabela 40. Concentrações das substâncias testadas frente à espécie *Botrytis cinerea*

Séries	Concentração em mmol/L					
3	0,01	0,025	0,05	0,1	0,15	-
4	0,025	0,05	0,1	0,15	0,30	-
5a-5g	0,01	0,02	0,03	0,05	0,07	0,09
5c1-5c4	0,03 a 1,4					
7a-7e	0,07					
[Fe(phen)₃](ClO₄)₂	0,001	0,005	0,01	0,025	0,05	-
Ph₄PCI	0,01	0,02	0,05	0,06	0,08	-
Ph₃PMeBr	0,50	1,00	1,50	2,00	2,50	3,00
Ph₃PEtCl	0,20	0,40	0,60	0,80	1,00	1,20
Ph₃PBuBr	0,05	0,10	0,25	0,40	0,55	0,70
Ziram	0,05	0,1	0,15	0,2	0,3	-

Tabela 41. Concentrações das substâncias testadas frente à espécie *Colletotrichum acutatum*

Séries	Concentração em mmol/L					
3	0,01	0,05	0,1	0,4	0,6	-
4	0,025	0,05	0,1	0,15	0,3	-
5a-5g	0,005	0,01	0,06	0,11	0,16	0,26
5c1-5c4	0,005	0,01	0,02	0,04	0,08	0,16
7a-7e	0,016					
[Fe(phen)₃](ClO₄)₂	0,01	0,025	0,05	0,1	0,2	-
Ziram	0,01	0,05	0,1	0,3	0,5	-

Para o fungicida comercial Mertin, o teste foi realizado apenas em uma concentração, 0,1 mmol/L para ambas as espécies de fungos.

Para cada concentração, fizeram-se quatro repetições e as placas foram mantidas em incubadora a 22 °C para *B. cinerea* e 25 °C para *C. acutatum*. Os halos de crescimento foram medidos a cada 12 horas por um período de 3 dias (*B. cinerea*) e a cada 24 horas por um período de 7 dias (*C. acutatum*). As medidas foram feitas em quatro direções (Figura 39) obtendo-se uma média do diâmetro em cada placa. A partir desses valores foram obtidos os valores médios do halo de crescimento, considerando-se as quatro replicatas.

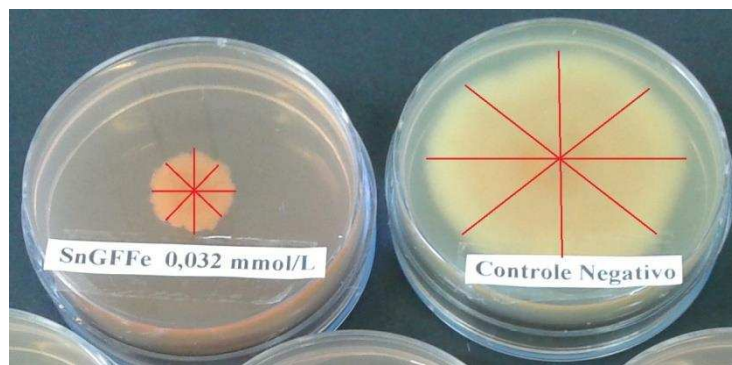


Figura 39. Representação das direções em que são medidos os diâmetros de crescimento durante o teste. À esquerda o ensaio com o composto **7a** e a direita o controle negativo.

O percentual de inibição do crescimento fúngico foi calculado com as médias da última medida realizada, através da equação abaixo

$$\% \text{ Inibição} = \frac{(Cb - md) - Cs(-md)}{(Cb - md)} \times 100 \quad (1)$$

Onde, Cb é a média do crescimento do fungo na placa controle (branco), md é a medida do diâmetro do disco contendo o fungo, colocado no centro da placa de petri no início do teste e Cs é a média do crescimento do fungo em contato com os compostos testados.

Os resultados foram analisados por regressão não linear, utilizando a concentração versus o percentual de inibição.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Avaliação da atividade antifúngica dos compostos das séries 3 e 4 frente as espécies *Botrytis cinerea* e *Colletotrichum acutatum*

Os 6 novos compostos (**3f-h** e **4f-h**) inibiram o crescimento de *B. cinerea* e *C. acutatum* in vitro no teste poison food. Cloreto de tetrafenilfosfônio e perclorato de tris(1,10-fenatrolina)ferro(II) foram testados separadamente. Perclorato de magnésio foi avaliado na concentração de 0,6 mM para ambas espécies de fungos e não foi ativo. O fungicida Mertin inibiu em 100% o crescimento fúngico de *B.cinerea* e *C.acutatum* na dose de 0,1 mM.

A Tabela 42 apresenta as medidas dos halos de crescimento de *B. cinerea* sob os tratamentos com os compostos **3f-h,4f-h**, o fungicida comercial Ziram e os sais, cloreto de tetrafenilfosfônio e perclorato de tris(1,10-fenantrolina)ferro(II), em diferentes concentrações, no terceiro dia de observação.

Tabela 42. Média do crescimento (mm) de *B. cinerea* sob tratamento com os compostos **3f-h, 4f-h**, Ph_4PCl , $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_2$ e bis(dimetilditiocarbamato)zinco (princípio ativo do Ziram) no 3º dia de incubação a 22°C.

Compostos	Concentração (mM), Crescimento médio (mm) $\pm \sigma$				
	0,01	0,025	0,05	0,1	0,15
3f	49,2 \pm 0,68	29,9 \pm 0,65	22,6 \pm 0,44	20,1 \pm 0,71	15,6 \pm 0,31
3g	36,1 \pm 0,87	26,1 \pm 0,55	23,3 \pm 1,01	13,8 \pm 1,30	12,1 \pm 0,50
3h	43,3 \pm 0,59	25,5 \pm 0,49	24,6 \pm 0,57	20,8 \pm 1,12	15,6 \pm 0,63
C. N*	55,4 \pm 0,76				
	0,01	0,02	0,05	0,06	0,08
Ph₄PCl	62,9 \pm 0,68	52,4 \pm 0,49	31,5 \pm 0,31	27,3 \pm 0,98	16,7 \pm 0,31
C. N	77,0 \pm 0,65				
	0,025	0,05	0,1	0,15	0,30
4f	38,5 \pm 0,96	33,7 \pm 0,67	2,95 \pm 0,21	0,0	0,0
4g	31,9 \pm 1,30	13,4 \pm 0,42	2,95 \pm 0,20	0,84 \pm 0,1	0,0
4h	43,5 \pm 0,57	22,6 \pm 0,64	12,5 \pm 0,54	7,67 \pm 0,31	6,60 \pm 0,91
	0,001	0,005	0,01	0,025	0,05
[Fe(phen)₃](ClO₄)₂	51,3 \pm 1,04	46,9 \pm 0,74	45,2 \pm 0,41	44,6 \pm 0,92	3,77 \pm 1,18
	0,05	0,1	0,15	0,2	0,3
Ziram	36,7 \pm 0,69	23,3 \pm 1,36	15,7 \pm 0,80	3,38 \pm 0,42	0,0
C.N	55,4 \pm 0,76				

*C.N= Controle Negativo

Como observado na Tabela 42, todos os compostos inibiram o crescimento fúngico nas concentrações testadas, e os valores dos diâmetros diminuíram conforme aumento da concentração. Os percentuais de inibição foram calculados utilizando os dados da Tabela 42 e a equação 1 (materiais e métodos). A Tabela 43 mostra os resultados obtidos.

Tabela 43. Percentual de inibição do crescimento de *Botrytis cinerea* após três dias de incubação a 22 °C sob tratamento com os compostos **3f-h**, **4f-h**, Ph₄PCl, [Fe(phen)₃](ClO₄)₂ e bis(dimetilditiocarbamato)zinco (princípio ativo do Ziram) em relação ao controle.

Compostos	Concentração (mM), Inibição (%), ± σ					
	0,01	0,025	0,05	0,1	0,15	
3f	11,3 ± 1,22	46,5 ± 1,17	59,3 ± 0,79	63,8 ± 1,28	71,9 ± 0,56	
3g	34,9 ± 1,57	53,0 ± 0,99	58,0 ± 1,82	75,2 ± 2,34	78,2 ± 0,90	
3h	21,6 ± 1,06	54,0 ± 0,88	55,6 ± 1,03	62,4 ± 2,02	71,8 ± 1,14	
Ph₄PCl	0,01	0,02	0,05	0,06	0,08	
	18,3 ± 0,89	32,0 ± 0,62	59,2 ± 0,79	64,6 ± 1,26	78,4 ± 0,42	
4f	0,025	0,05	0,1	0,15	0,30	
	30,6 ± 1,73	39,3 ± 1,20	60,2 ± 0,38	100 ± 0	100 ± 0	
	4g	42,5 ± 2,34	75,9 ± 0,75	94,7 ± 0,36	98,5 ± 0,11	100 ± 0
	4h	21,5 ± 1,03	59,2 ± 1,15	77,6 ± 0,97	86,2 ± 0,56	88,1 ± 1,64
[Fe(phen)₃](ClO₄)₂	0,001	0,005	0,01	0,025	0,05	
	7,46 ± 1,87	15,4 ± 1,34	18,6 ± 0,74	19,7 ± 1,66	93,2 ± 2,12	
Ziram	0,05	0,1	0,15	0,2	0,3	
	33,7 ± 1,24	58,0 ± 2,45	71,8 ± 1,44	93,9 ± 0,76	100 ± 0	

A partir dos valores de percentuais de inibição e concentração, foram obtidas curvas dose-resposta (Origin 8.0), e com a equação gerada, calculou-se a dose mínima necessária para inibir 50% do crescimento fúngico (IC₅₀). O IC₅₀ estima o potencial antifúngico de uma determinada substância. Quanto menor o valor de IC₅₀ mais ativo é o produto.

As Figuras 40e 41 ilustram as curvas obtidas para os compostos **3g** e **4g** e as equações de regressão não linear.

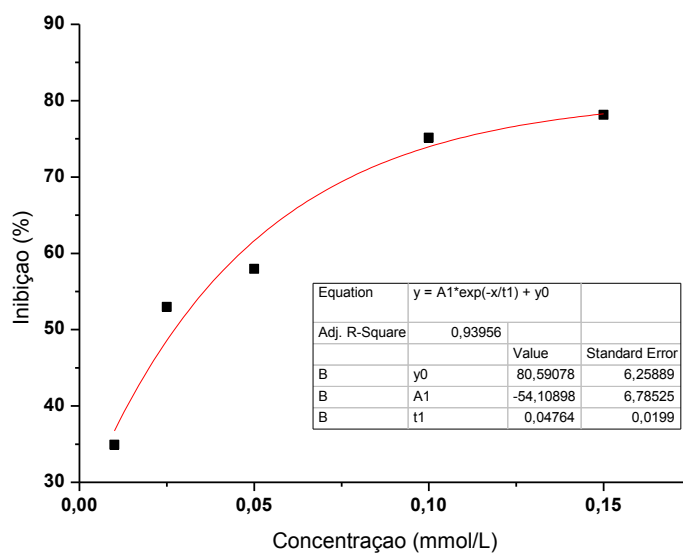


Figura 40. Curva exponencial das doses versus inibição do crescimento de *Botrytis cinerea* sob tratamento com o composto **3g**

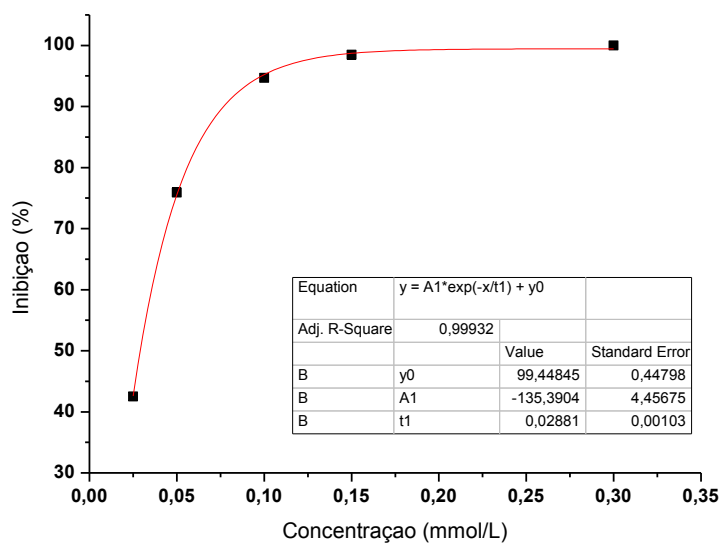


Figura 41. Curva exponencial das doses versus inibição do crescimento de *Botrytis cinerea* sob tratamento com o composto **4g**

A Tabela 44 apresenta os valores de IC₅₀ calculados.

Tabela 44. Doses mínimas para a inibição de 50% do crescimento fúngico (IC₅₀) (*Botrytis cinerea*) em relação ao controle, obtidas para os compostos **3f-h** e **4f-h**, Ph₄PCl, [Fe(phen)₃](ClO₄)₂ e bis(dimetilditiocarbamato)zinco (princípio ativo do Ziram)

Compostos	IC ₅₀ (mmol/L)
3f	0,030
3g	0,024
3h	0,024
Ph₄PCl	0,039
4f	0,084
4g	0,029
4h	0,043
[Fe(phen) ₃](ClO ₄) ₂	0,042
Ziram	0,081

De acordo com os valores de IC₅₀ encontrados, os compostos **3g**, **3h** e **4g** apresentaram melhores atividades fungicidas em relação aos demais compostos, ao fungicida de referência (ziram) e aos sais dos seus respectivos contraíons. Apesar de apresentar menor valor de IC₅₀, o cloreto de tetrafenilfosfônio apresentou potencial fungicida (IC₅₀: 0,039 mmol/L) na mesma ordem de grandeza dos compostos da série. Perclorato de tris(1,10-fenantrolina)ferro(II) apresentou IC₅₀ 2 vezes menor (0,042 mM) que o composto **4f**, sendo portanto mais ativo nos testes in vitro, 1,45 vezes maior que **4g** e apresentou resultado similar a **4h** conforme valores de IC₅₀ apresentados na Tabela 36. De forma geral, os melhores resultados foram observados quando o contra íon é o cátion tetrafenilfosfônio.

As Figuras 42 e 43 apresentam as fotografias obtidas no 3º dia de avaliação do crescimento de *B. cinerea* tratado com o composto **3g** e com o controle positivo (Ziram).

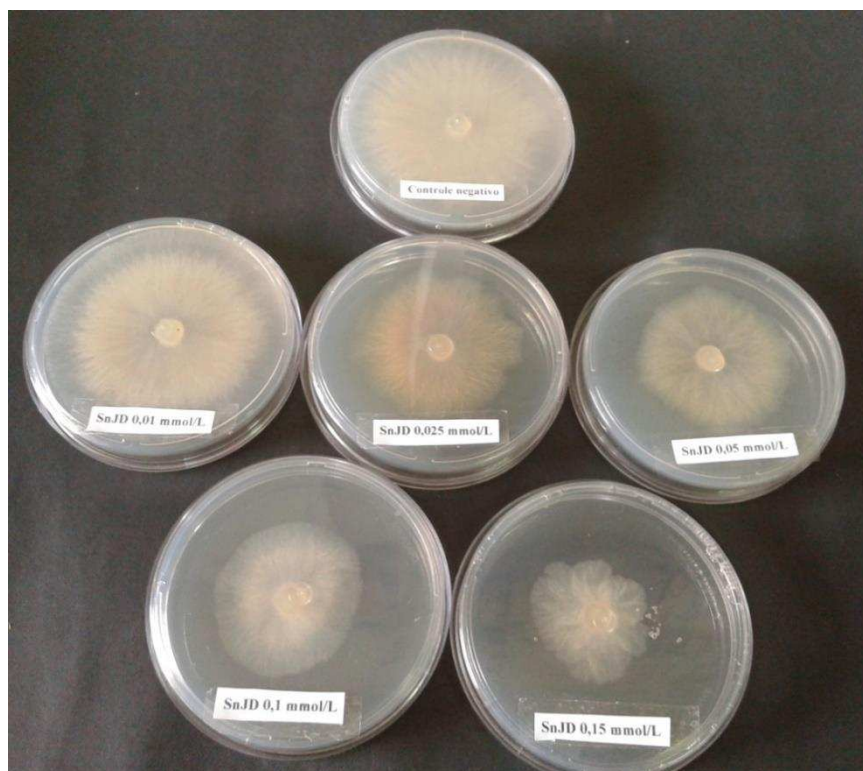


Figura 42. Fotografia obtida no 3º dia de avaliação do crescimento de *B. cinerea* sob tratamento com o composto **3g** nas cinco concentrações testadas, em comparação com o controle negativo.



Figura 43. Fotografia obtida no 3º dia de avaliação do crescimento de *B. cinerea* sob tratamento com o composto **4g** nas cinco concentrações testadas, em comparação com o controle negativo.

A Tabela 45 apresenta as medidas dos halos de crescimento de *C. acutatum* sob os tratamentos com os compostos **3f-h**, **4f-h**, o fungicida comercial Ziram e o sal tris(1,10-fenantrolina)ferro(II), em diferentes concentrações, no sétimo dia de observação.

Tabela 45. Média do crescimento (mm) de *C. acutatum* sob tratamento com os compostos **3f-h**, **4f-h**, $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_2$ e bis(dimetilditiocarbamato)zinco (princípio ativo do Ziram) no 7º dia de incubação a 25°C.

Compostos	Concentração (mM), Crescimento médio (mm) $\pm \sigma$				
	0,01	0,05	0,1	0,4	0,6
3f	36,9 \pm 1,33	28,7 \pm 1,09	17,3 \pm 0,49	11,8 \pm 0,46	10,4 \pm 0,71
3g	29,7 \pm 0,82	12,6 \pm 0,92	6,51 \pm 0,61	3,85 \pm 0,95	3,30 \pm 0,37
3h	33,6 \pm 1,04	25,0 \pm 1,21	21,6 \pm 0,81	16,8 \pm 0,77	12,1 \pm 0,67
	0,025	0,05	0,1	0,15	0,3
4f	26,9 \pm 0,79	24,5 \pm 1,01	23,7 \pm 1,24	11,5 \pm 0,39	10,2 \pm 0,50
4g	35,4 \pm 0,78	29,7 \pm 0,76	22,5 \pm 1,01	20,8 \pm 1,29	13,4 \pm 0,41
4h	32,1 \pm 0,55	28,2 \pm 0,41	20,6 \pm 1,36	14,7 \pm 0,40	7,24 \pm 0,52
	0,01	0,025	0,05	0,1	0,2
$[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_2$	28,4 \pm 0,70	25,2 \pm 0,50	19,8 \pm 0,61	10,9 \pm 0,86	9,66 \pm 0,34
	0,01	0,05	0,1	0,3	0,5
Ziram	38,7 \pm 1,26	33,7 \pm 0,59	27,9 \pm 0,45	21,2 \pm 0,47	6,69 \pm 0,52
C.N*	45,6 \pm 0,38				

*C.N= Controle negativo

Assim, como observado para *B. cinerea*, todos os compostos testados se mostraram ativos frente à espécie *C. acutatum*. Comparando as Tabelas 42 e 45, antes mesmo de apresentar os valores de IC_{50} calculados, nota-se que os complexos foram mais ativos contra *B. cinerea* que contra *C. acutatum*. A Tabela 46 mostra os percentuais de inibição de **3f-h**, **4f-h**, $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_2$ e do Ziram.

Tabela 46. Inibição do crescimento de *Colletotrichum acutatum* após sete dias de incubação a 25 °C sob tratamento com os compostos **3f-3h**, **4f-4h**, $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_2$ e bis(dimetilditiocarbamato)zinc (princípio ativo do Ziram) em relação ao controle.

Compostos	Concentração (mM), Inibição (%), $\pm \sigma$				
	0,01	0,05	0,1	0,4	0,6
3f	19,2 \pm 2,91	37,2 \pm 2,38	62,1 \pm 1,07	74,1 \pm 1,00	77,3 \pm 1,55
3g	34,9 \pm 1,80	72,3 \pm 2,02	85,7 \pm 1,34	91,6 \pm 2,08	92,8 \pm 0,81
3h	26,3 \pm 2,28	45,2 \pm 2,65	52,6 \pm 1,77	63,3 \pm 1,69	73,52 \pm 1,47
	0,025	0,05	0,1	0,15	0,3
4f	40,7 \pm 1,73	46,3 \pm 2,21	48,1 \pm 2,71	74,8 \pm 0,85	77,9 \pm 1,10
4g	22,4 \pm 1,71	34,9 \pm 1,66	50,8 \pm 2,21	54,5 \pm 2,82	70,8 \pm 1,0
4h	29,7 \pm 1,20	38,1 \pm 0,89	54,9 \pm 2,98	67,9 \pm 0,88	84,2 \pm 1,14
	0,01	0,025	0,05	0,1	0,2
$[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_2$	37,7 \pm 1,53	44,9 \pm 1,10	56,7 \pm 1,34	76,1 \pm 1,88	78,8 \pm 0,74
	0,01	0,05	0,1	0,3	0,50
Ziram	15,3 \pm 2,76	26,2 \pm 1,29	38,4 \pm 0,98	53,7 \pm 1,03	85,3 \pm 1,14

A partir dos dados da Tabela 46, construíram-se as curvas dose-resposta e foram calculados os valores de IC_{50} . As Figuras 44e 45 ilustram as curvas obtidas para os compostos **3g** e **4h** e as equações de regressão não linear.

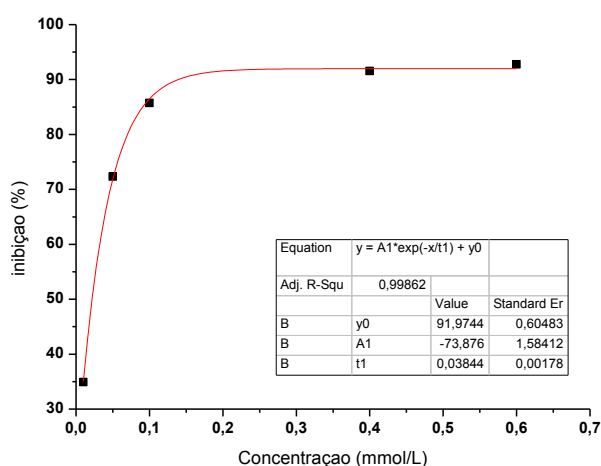


Figura 44. Curva exponencial das doses versus inibição do crescimento de *Colletotrichum acutatum* sob tratamento com o composto **3g**

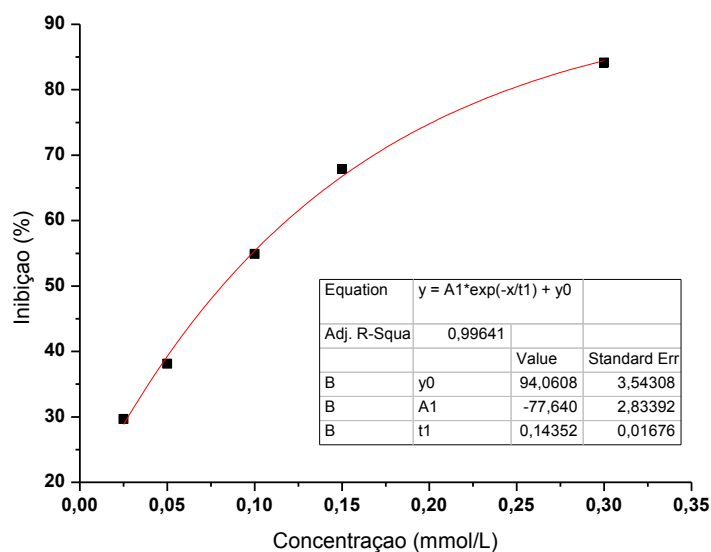


Figura 45. Curva exponencial das doses versus inibição do crescimento de *Colletotrichum acutatum* sob tratamento com o composto **4h**

Na Tabela 47 constam os valores de IC_{50} calculados para os compostos **3f-h** e **4f-h**.

Tabela 47. Doses mínimas para a inibição de 50% do crescimento fúngico (IC_{50}) (*C. acutatum*) em relação ao controle, obtidas para os compostos **3f-h** e **4f-h**, $[Fe(phen)_3](ClO_4)_2$ e bis(dimetilditiocarbamato)zinco (princípio ativo do Ziram).

Compostos	IC_{50} (mmol/L)
3f	0,071
3g	0,022
3h	0,078
4f	0,104
4g	0,071
4h	0,082
$[Fe(phen)_3](ClO_4)_2$	0,031
Ziram	0,212

Cloreto de tetrafenilfosfônio foi testado frente à espécie *C. acutatum* na concentração de $0,6 \text{ mmolL}^{-1}$ e apresentou percentual de inibição de 14%. Isto indicou que a atividade apresentada pelos compostos **3f-h** contra este fungo foi em grande parte devida ao ânion complexo. Perclorato de tris(1,10-fenantrolina)ferro(II) se mostrou

mais ativo que os três compostos da série 4 (Tabela 47). Entre os complexos sintetizados, **3g** e **4g** apresentaram as melhores atividades sugerindo que, em relação aos ânions testados neste trabalho, aqueles contendo o ligante N-etilsulfonilditiocarbimato apresentam melhor potencial fungicida frente ao fungo *C. acutatum* e além disso, observa-se que, quando o contra-íon é o cátion tetrafenilfosfônio (**3g**) o valor de IC₅₀ é 3,23 vezes maior que aquele encontrado quando o contra íon é o cátion tris(1,10-fenantrolina)ferro(II) (**4g**). Pode ser que a baixa solubilidade tanto em meio aquoso como também em meios menos polares dos compostos **4f-h** tenha sido mais importante em relação a esta espécie de fungo. Porém, também neste caso, os novos compostos foram mais ativos que o princípio ativo do Ziram.

Em uma análise geral, nota-se que os complexos foram mais ativos contra *B. cinerea* que contra *C. acutatum*. Comparando os compostos com diferentes grupos alquila, observa-se que os compostos contendo o grupo etila (**3g** e **4g**) apresentaram menores valores de IC₅₀ e, na maioria dos casos, também apresentaram maiores percentagens de inibição nas maiores concentrações testadas, dentro de cada grupo, sendo que **4g** inibiu 100% do crescimento de *B. cinerea* a 0,3 mM.

A Figura 46 apresenta a fotografia obtida no 7º dia de avaliação do crescimento de *B. cinerea* tratado com o composto **4g**.

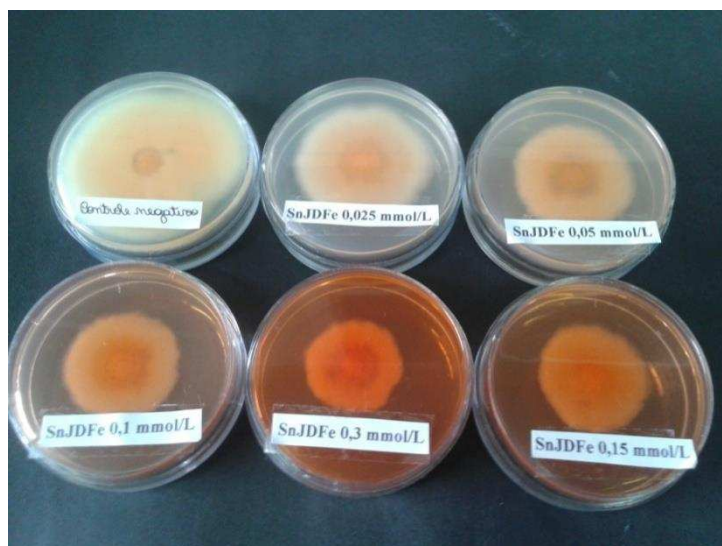


Figura 46. Fotografia obtida no 7º dia de avaliação do crescimento de *C. acutatum* sob tratamento com o composto **4g** nas cinco concentrações testadas, em comparação com o controle negativo.

3.2. Avaliação da atividade antifúngica dos compostos das séries 5 frente as espécies *Botrytis cinerea* e *Colletotrichum acutatum*

Primeiramente foram avaliadas as atividades biológicas dos compostos **5a-g**. Esses compostos apresentam como contra-íon o cátion tetrafenilfosfônio. Os resultados dos testes biológicos com as duas espécies de fungos *B. cinerea* e *C. acutatum* para o sal Ph_4PCl , Ziram e Mertin, foram discutidas anteriormente e os valores de IC_{50} calculados serão utilizados na discussão dos resultados encontrados para a série de organoestânicos **5**. Os compostos **5c1-5c4** foram sintetizados a partir da escolha do ânion que apresentou valor de IC_{50} entre os mais baixos da série **5a-g**. A partir daí trocou-se o contra-íon a fim de avaliar a influência de diferentes cátions sobre a atividade fungicida dos compostos.

3.2.1. Avaliação da atividade antifúngica dos compostos 5a-g frente às espécies *Botrytis cinerea* e *Colletotrichum acutatum*

A Tabela 48 apresenta as medidas dos halos de crescimento de *B. cinerea* sob os tratamentos com os compostos **5a-g** em diferentes concentrações no terceiro dia de observação.

Todos os compostos foram ativos frente o fungo *B. cinerea*. Observa-se na Tabela 41 que mesmo na concentração mais baixa testada (0,01 mM), as médias dos diâmetros do crescimento fúngico foram menores que o controle negativo (70,7 mm). Nota-se também que os compostos apresentaram comportamento similar, quando se compara o crescimento na mesma concentração.

A Tabela 49 apresenta os percentuais de inibição dos compostos em cada concentração testada.

Tabela 48. Média do crescimento (mm) de *B. cinerea* sob tratamento com os compostos **5a-g**, no 3º dia de incubação a 22 °C

Compostos	Concentração (mM), Crescimento (mm) $\pm \sigma$					
	0,01	0,02	0,03	0,05	0,07	0,09
5a	51,4 \pm 1,47	38,3 \pm 0,75	31,0 \pm 0,46	23,7 \pm 0,41	21,0 \pm 0,31	18,3 \pm 0,19
5b	48,3 \pm 1,25	36,3 \pm 0,60	28,9 \pm 0,65	23,7 \pm 0,43	19,9 \pm 0,77	18,6 \pm 0,65
5c	52,3 \pm 1,76	36,5 \pm 0,48	29,3 \pm 0,33	24,6 \pm 0,33	19,8 \pm 0,23	17,3 \pm 0,14
5d	49,3 \pm 1,83	39,1 \pm 0,35	32,1 \pm 0,38	26,4 \pm 0,33	21,9 \pm 0,33	19,6 \pm 0,27
5e	46,7 \pm 0,44	35,8 \pm 0,12	30,5 \pm 0,46	24,3 \pm 0,39	20,6 \pm 0,21	19,7 \pm 0,25
5f	48,1 \pm 1,09	34,5 \pm 0,86	28,7 \pm 0,16	22,9 \pm 0,33	19,9 \pm 0,16	19,6 \pm 0,13
5g	52,9 \pm 1,15	38,5 \pm 0,63	31,8 \pm 0,61	25,6 \pm 0,62	21,6 \pm 0,52	18,4 \pm 0,17
C. N	70,7 \pm 0,94					

Tabela 49. Inibição do crescimento de *Botrytis cinerea* após três dias de incubação a 22°C sob tratamento com os compostos **5a-5g** em relação ao controle

Compostos	Concentração (mM), Inibição (%) $\pm \sigma$					
	0,01	0,02	0,03	0,05	0,07	0,09
5a	27,3 \pm 2,08	45,8 \pm 1,06	56,1 \pm 0,65	66,4 \pm 0,58	70,3 \pm 0,44	74,2 \pm 0,27
5b	31,7 \pm 1,77	48,7 \pm 0,85	59,1 \pm 0,92	66,5 \pm 0,61	71,8 \pm 1,09	73,8 \pm 0,92
5c	26,0 \pm 2,49	48,3 \pm 0,68	58,6 \pm 0,47	65,5 \pm 1,50	71,9 \pm 0,33	75,6 \pm 0,21
5d	30,2 \pm 2,59	44,7 \pm 0,50	54,7 \pm 0,54	62,6 \pm 0,47	68,9 \pm 0,47	72,3 \pm 0,38
5e	33,9 \pm 0,62	49,4 \pm 0,17	56,9 \pm 0,65	65,7 \pm 0,55	70,9 \pm 0,30	72,2 \pm 0,35
5f	31,9 \pm 1,54	51,2 \pm 1,22	59,3 \pm 0,23	67,5 \pm 0,47	71,7 \pm 0,23	72,8 \pm 0,18
5g	25,2 \pm 1,63	45,5 \pm 0,89	54,9 \pm 0,86	63,8 \pm 0,88	69,5 \pm 0,74	73,9 \pm 0,24

A partir dos dados da Tabela 49, construíram-se as curvas dose-resposta. As Figuras 47 e 48 ilustram as curvas obtidas para os compostos **5b** e **5f** e as equações de regressão não linear.

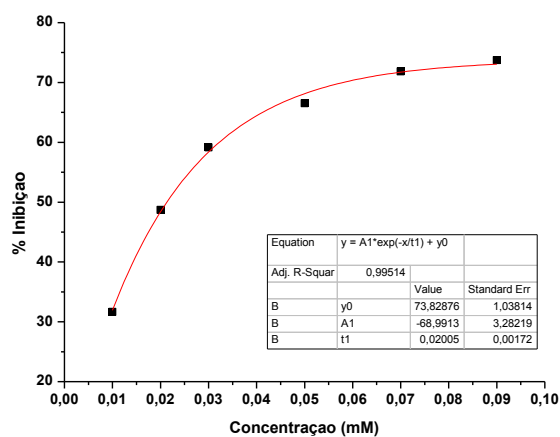


Figura 47. Curva exponencial das doses versus inibição do crescimento de *Botrytis cinerea* sob tratamento com o composto **5b**

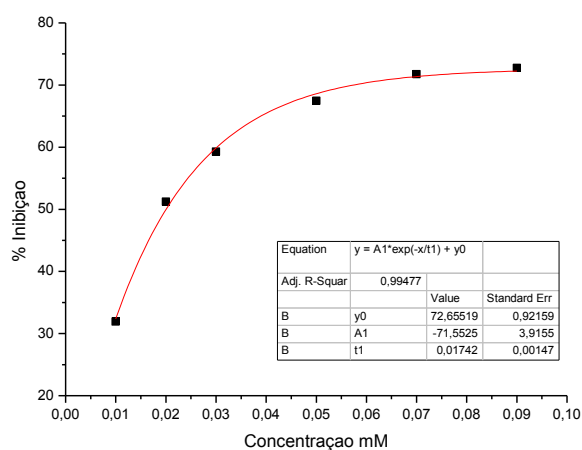


Figura 48. Curva exponencial das doses versus inibição do crescimento de *Botrytis cinerea* sob tratamento com o composto **5f**

Na Tabela 50 constam os valores de IC_{50} calculados para os compostos **5a-g**

Tabela 50. Doses mínimas para a inibição de 50% do crescimento fúngico (IC₅₀) (*B. cinerea*) em relação ao controle, obtidas para os compostos **5a-g**, Ph₄PCl, e bis(dimetilditiocarbamato)zinco (princípio ativo do Ziram).

Compostos	IC ₅₀ (mmol/L)	Média ± σ
5a	0,024	
5b	0,021	
5c	0,022	
5d	0,026	0,023 ± 0,002
5e	0,022	
5f	0,020	
5g	0,025	
Ziram	0,081	
Ph₄PCl	0,039	

Os valores de IC₅₀ dos compostos **5a-g**, listados na Tabela 50, são próximos, diferentemente dos valores observados nas séries **3** e **4**, dificultando a conclusão a respeito de qual composto é mais ativo.

Os sete novos compostos da série 5, foram mais ativos que o sal do seu respectivo cátion (Ph₄PCl) e apresentaram valores de IC₅₀ numa faixa de 3 (**5d**) a 4 (**5f**) vezes menores que o fungicida de referência Ziram.

As Figuras 49 e 50 apresentamos fotografias obtidas no 3º dia de avaliação do crescimento de *B. cinerea* tratado com os compostos **5b** e **5e**.

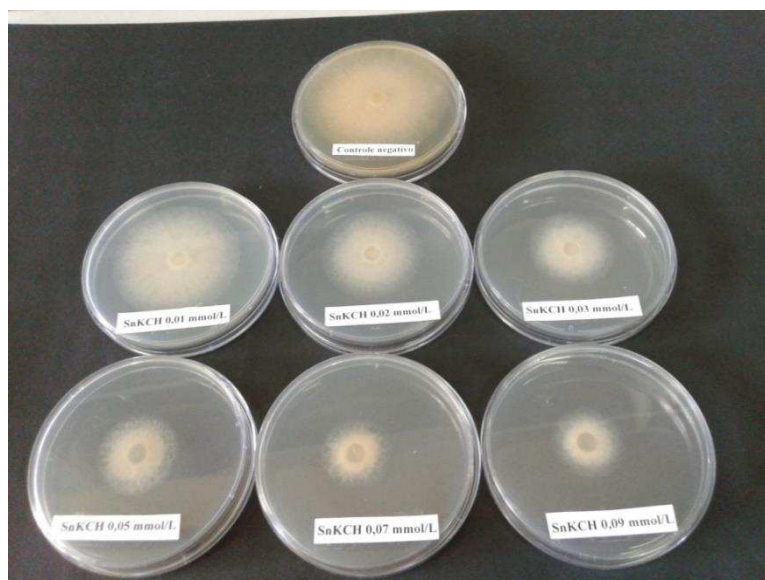


Figura 49. Fotografia obtida no 3º dia de avaliação do crescimento de *B. cinerea* sob tratamento com o composto **5b** nas cinco concentrações testadas, em comparação com o controle negativo.

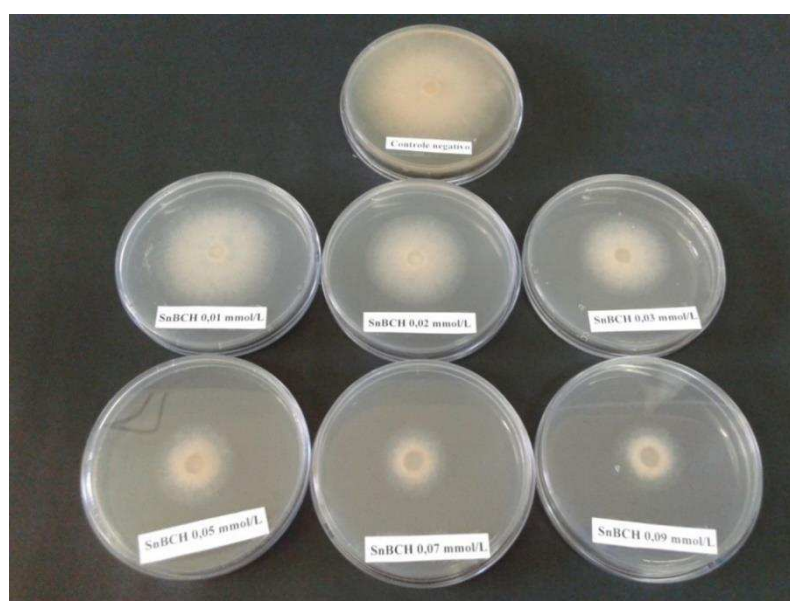


Figura 50. Fotografia obtida no 3º dia de avaliação do crescimento de *B. cinerea* sob tratamento com o composto **5e** nas cinco concentrações testadas, em comparação com o controle negativo.

A Tabela 51 apresenta as medidas dos halos de crescimento de *C. acutatum* sob os tratamentos com os compostos **5a-5g**, em diferentes concentrações, no sétimo dia de observação.

Tabela 51. Média do crescimento (mm) de *C. acutatum* sob tratamento com os compostos **5a-g**, no 7º dia de incubação a 25°C.

Compostos	Concentração (mM), Crescimento (mm) $\pm \sigma$					
	0,005	0,01	0,06	0,11	0,16	0,26
5a	27,1 \pm 0,43	23,6 \pm 0,32	19,6 \pm 0,89	16,8 \pm 1,25	15,1 \pm 0,86	13,9 \pm 0,86
5b	23,4 \pm 1,70	18,9 \pm 0,24	11,3 \pm 0,35	9,31 \pm 0,47	7,10 \pm 0,20	5,77 \pm 0,10
5c	23,0 \pm 0,47	21,8 \pm 0,76	13,2 \pm 0,30	10,5 \pm 0,76	8,55 \pm 0,84	7,25 \pm 0,63
5d	21,2 \pm 0,31	19,2 \pm 0,68	12,8 \pm 0,74	10,7 \pm 0,19	8,07 \pm 0,34	7,05 \pm 0,15
5e	22,3 \pm 0,28	21,5 \pm 0,54	14,6 \pm 1,24	13,0 \pm 0,49	9,35 \pm 0,58	7,59 \pm 0,23
5f	22,8 \pm 0,26	20,7 \pm 0,84	12,9 \pm 1,27	8,06 \pm 0,12	7,89 \pm 0,22	5,60 \pm 0,62
5g	30,3 \pm 0,93	23,7 \pm 0,84	19,7 \pm 0,58	12,9 \pm 0,90	12,2 \pm 0,20	10,6 \pm 0,65
C. N	31,12 \pm 0,62					

Todos os compostos foram ativos frente o fungo *C. acutatum*. Na concentração mais baixa (0,005 mM) o crescimento fúngico foi inibido, mesmo que pouco em comparação ao controle e os valores dos diâmetros diminuíram conforme aumento da concentração. A Tabela 52 apresenta os percentuais de inibição dos compostos em cada concentração testada.

Tabela 52. Inibição do crescimento de *Colletotrichum acutatum* após sete dias de incubação a 25 °C sob tratamento com os compostos **5a-g** em relação ao controle.

Compostos	Concentração (mM), Inibição (%) $\pm \sigma$					
	0,005	0,01	0,06	0,11	0,16	0,26
5a	13,1 \pm 1,38	24,2 \pm 1,03	37,1 \pm 2,86	46,1 \pm 4,02	51,5 \pm 2,76	55,5 \pm 2,76
5b	24,9 \pm 5,46	39,3 \pm 0,77	63,9 \pm 1,12	70,1 \pm 1,51	77,2 \pm 0,64	81,5 \pm 0,32
5c	26,1 \pm 1,51	29,9 \pm 2,44	57,2 \pm 0,96	66,4 \pm 2,44	72,5 \pm 2,70	76,7 \pm 2,02
5d	31,8 \pm 1,00	38,2 \pm 2,19	58,9 \pm 2,38	65,7 \pm 0,61	74,1 \pm 1,09	77,3 \pm 0,48
5e	28,5 \pm 0,90	30,8 \pm 1,74	53,1 \pm 3,98	58,1 \pm 1,57	69,9 \pm 1,86	75,6 \pm 0,74
5f	26,7 \pm 0,84	33,5 \pm 2,70	58,5 \pm 4,08	74,1 \pm 0,39	74,6 \pm 0,71	82,0 \pm 1,99
5g	2,69 \pm 0,58	23,8 \pm 2,70	36,8 \pm 1,86	58,4 \pm 2,89	60,7 \pm 0,64	66,0 \pm 2,09

A partir dos dados da Tabela 52, construíram-se as curvas dose-resposta. As Figura 51 e 52 ilustram as curvas obtidas para os compostos **5b** e **5d** e as equações de regressão não linear.

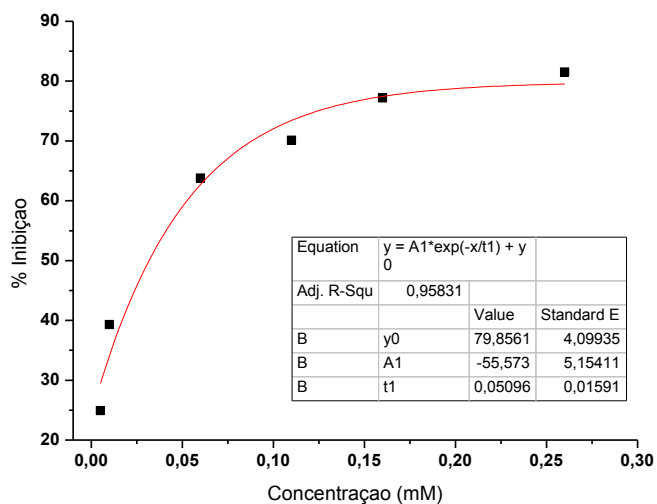


Figura 51. Curva exponencial das doses versus inibição do crescimento de *C. acutatum* sob tratamento com o composto **5b**

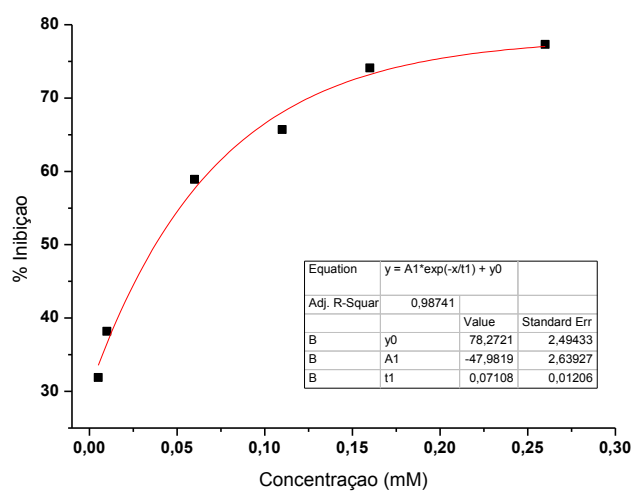


Figura 52. Curva exponencial das doses versus inibição do crescimento de *C. acutatum* sob tratamento com o composto **5d**

Na Tabela 53 constam os valores de IC_{50} calculados para os compostos **5a-g**

Tabela 53. Doses mínimas para a inibição de 50% do crescimento fúngico (IC₅₀) (*C. acutatum*) em relação ao controle, obtidas para os compostos **5a-g** e Ziram.

Compostos	IC₅₀ (mmol/L)	Média ± σ
5a	0,141	
5b	0,032	
5c	0,044	
5d	0,038	0,063 ± 0,039
5e	0,059	
5f	0,038	
5g	0,088	
Ziram	0,212	

Com os dados de IC₅₀, nota-se que os compostos **5b**, **5d** e **5f** foram os mais ativos dentro da série, apresentando os menores valores de IC₅₀, aproximadamente quatro vezes, menores que o composto **5a** por exemplo, que foi o menos ativo.

O desvio padrão mostra que os valores de IC₅₀ estão distantes da média apresentando então atividades antifúngicas diferentes entre si.

No entanto todos os compostos foram mais ativos que o Ziram e que cloreto de tetrafenilfosfônio, que como apresentado anteriormente inibiu em 14% o crescimento de *C. acutatum* na concentração de 0,6 mM.

As Figuras 53 e 54 apresentam as fotografias obtida no 7º dia de avaliação do crescimento de *C. acutatum* tratado com os compostos **5c e 5d**.

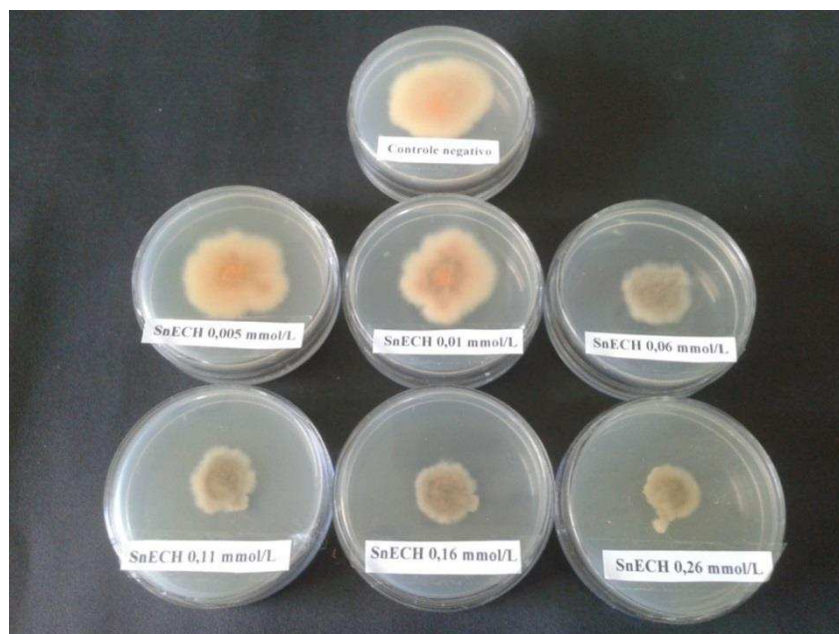


Figura 53. Fotografia obtida no 7º dia de avaliação do crescimento de *C. acutatum* sob tratamento com o composto **5c** nas cinco concentrações testadas, em comparação com o controle negativo.



Figura 54. Fotografia obtida no 7º dia de avaliação do crescimento de *C. acutatum* sob tratamento com o composto **5d** nas cinco concentrações testadas, em comparação com o controle negativo.

3.2.2. Avaliação da atividade antifúngica dos compostos 5c1-5c4 frente às espécies *Botrytis cinerea* e *Colletotrichum acutatum*

Conforme dados apresentados na sessão anterior, os compostos com menores valores de IC₅₀ foram aqueles com os ânions 4-fluoro, 4-cloro, 4-iodofenilsulfonilditiocarbimato e metisulfonilditiocarbimato. A fim de avaliar a influência de diferentes cátions sobre a atividade fungicida dos compostos, manteve-se o ânion do composto **5c** e, o contra-íon tetrafenilfosfônio foi substituído pelos cátions metiltrifenilfosfônio (**5c1**), etiltrifenilfosfônio (**5c2**), butiltrifenilfosfônio (**5c3**) e tetrabutilamônio (**5c4**). Os compostos de **5c1-5c4** foram testados frente às espécies *B. cinerea* e *C. acutatum*. Os sais dos diferentes contra-íons foram testados frente à espécie *B. cinerea*. Para essa espécie de fungo, o sal cloreto de tetrafenilfosfônio se mostrou ativo. Para facilitar a comparação entre cada composto e o sal do seu respectivo contra-íon, nas tabelas, segue as abreviações utilizadas: Ph₃PMeBr é sal do cátion do composto **5c1**; Ph₃PEtCl do composto **5c2** e Ph₃PBuBr do composto **5c3**. O sal correspondente a **5c4**, o brometo de tetrabutilamônio, foi testado na concentração de 3,0 mM e não apresentou qualquer atividade inibitória do crescimento fúngico.

A Tabela 46 apresenta as medidas dos halos de crescimento de *B. cinerea* sob os tratamentos com os compostos **5c1-5c4** e os sais dos seus respectivos contra-íons, **Ph₃PMeBr**, **Ph₃PEtCl**, **Ph₃PBuBr**, em diferentes concentrações, no terceiro dia de observação. Os valores do teste com o composto **5c** (cátion tetrafenilfosfônio) também constam na Tabela 54.

Tabela 54. Média do crescimento (mm) de *B. cinerea* sob tratamento com os compostos **5c1-5c4**, no 3º dia de incubação a 22°C.

Compostos	Concentração (mM), Crescimento (mm) $\pm \sigma$					
	0,05	0,30	0,60	0,80	1,20	1,50
5c1	46,75 \pm 0,18	34,84 \pm 0,84	24,33 \pm 0,42	23,39 \pm 0,28	12,07 \pm 0,33	1,71 \pm 0,22
	0,05	0,10	0,20	0,30	0,40	0,60
5c2	39,21 \pm 0,42	32,35 \pm 0,29	26,36 \pm 0,62	25,30 \pm 0,19	18,75 \pm 0,21	11,71 \pm 0,32
	0,03	0,05	0,10	0,15	0,20	0,30
5c3	24,72 \pm 0,12	22,25 \pm 0,21	18,41 \pm 0,20	14,15 \pm 0,16	13,26 \pm 0,11	9,83 \pm 0,19
	0,20	0,40	0,60	0,80	1,00	1,20
5c4	40,14 \pm 0,58	36,78 \pm 0,20	33,67 \pm 0,29	28,71 \pm 0,27	24,94 \pm 0,91	20,39 \pm 0,16
C. N*	54,1 \pm 0,53					
	0,01	0,02	0,03	0,05	0,07	0,09
5c	52,3 \pm 1,76	36,5 \pm 0,48	29,3 \pm 0,33	24,6 \pm 0,33	19,8 \pm 0,23	17,3 \pm 0,14
	0,50	1,00	1,50	2,00	2,50	3,00
Ph₃PMeBr	62,71 \pm 0,21	53,64 \pm 0,19	41,89 \pm 0,75	38,00 \pm 0,14	17,36 \pm 1,43	7,93 \pm 0,59
	0,20	0,40	0,60	0,80	1,00	1,20
Ph₃PEtCl	49,14 \pm 0,32	39,84 \pm 0,24	34,37 \pm 0,13	29,30 \pm 0,18	26,68 \pm 0,12	23,27 \pm 0,19
	0,05	0,10	0,25	0,40	0,55	0,70
Ph₃PBuBr	61,61 \pm 0,39	46,87 \pm 0,40	29,51 \pm 0,28	23,89 \pm 0,55	18,87 \pm 0,10	12,69 \pm 0,25
C.N*	69,8 \pm 0,46					

*C.N= controle Negativo

De acordo com a Tabela 54, os compostos **5c1-5c4** inibiram o crescimento de *B. cinerea*. Em uma análise geral observa-se que a troca de contra-íons não favoreceu a inibição do crescimento fúngico, foi necessário aumentar a concentração, em relação às usadas no teste com Ph_4PCl para obter as doses mínimas necessárias para inibir 50% do crescimento fúngico (IC_{50}), mostradas adiante. Os haletos dos diferentes contra-íons também apresentaram atividade inibitória, todos com valores de diâmetro de crescimento, em todas as concentrações, menores que os obtidos para o controle. Entretanto, observa-se que a maioria dos haletos dos contra-íons foi menos ativa que os sais dos complexos, indicando que a contribuição do ânion organoestânico é significativa para a atividade.

A Tabela 55 apresenta os percentuais de inibição dos compostos **5c1-5c4**, **Ph_3PMeBr** , **Ph_3PEtCl** , **Ph_3PBuBr** ,

Tabela 55. Inibição do crescimento de *B. cinerea* após três dias de incubação a 22 °C sob tratamento com os compostos **5c1-5c4**, **Ph₃PMeBr**, **Ph₃PEtCl** e **Ph₃PBuBr** em relação ao controle.

Compostos	Concentração (mM), Inibição (mm) ± σ					
	0,05	0,30	0,60	0,80	1,20	1,50
5c1	13,6 ± 0,33	35,6 ± 1,55	55,0 ± 0,77	56,8 ± 0,51	77,7 ± 0,60	96,8 ± 0,40
	0,05	0,10	0,20	0,30	0,40	0,60
5c2	27,5 ± 0,77	40,2 ± 0,53	51,3 ± 1,14	53,2 ± 0,35	65,3 ± 0,38	78,4 ± 0,59
	0,03	0,05	0,10	0,15	0,20	0,30
5c3	54,3 ± 0,22	58,9 ± 0,38	65,9 ± 0,36	73,8 ± 0,29	75,5 ± 0,20	81,8 ± 0,35
	0,20	0,40	0,60	0,80	1,0	1,2
5c4	25,8 ± 1,07	32,0 ± 0,37	37,8 ± 0,54	46,9 ± 0,50	53,9 ± 1,68	62,3 ± 0,29
	0,01	0,02	0,03	0,05	0,07	0,09
5c	26,0 ± 2,49	48,3 ± 0,68	58,6 ± 0,47	65,5 ± 1,50	71,9 ± 0,33	75,6 ± 0,21
	0,50	1,00	1,50	2,00	2,50	3,00
Ph₃PMeBr	9,10 ± 0,30	22,1 ± 0,27	38,9 ± 1,08	44,5 ± 0,20	74,1 ± 2,05	87,6 ± 0,85
	0,20	0,40	0,60	0,80	1,00	1,20
Ph₃PEtCl	28,6 ± 0,46	41,9 ± 0,34	49,7 ± 0,19	56,9 ± 0,26	60,8 ± 0,17	65,6 ± 0,27
	0,05	0,10	0,25	0,40	0,55	0,70
Ph₃PBuBr	10,7 ± 0,50	31,8 ± 0,57	56,7 ± 0,40	64,8 ± 0,79	71,9 ± 0,14	80,8 ± 0,36

A partir dos dados da Tabela 55, construíram-se as curvas dose-resposta. As Figuras 55 e 56 ilustram as curvas obtidas para o composto **5c3** e do sal do seu respectivo contra-íon Ph₃PBu e as equações de regressão não linear.

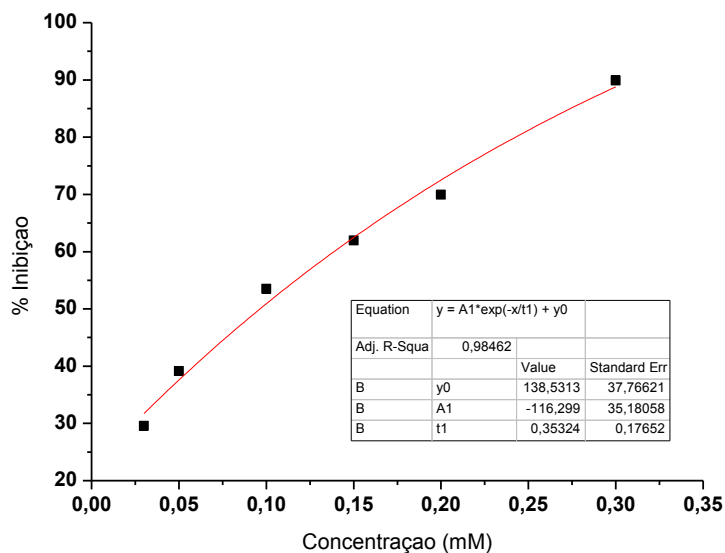


Figura 55. Curva exponencial das doses versus inibição do crescimento de *Botrytis cinerea* sob tratamento com o composto **5c3**

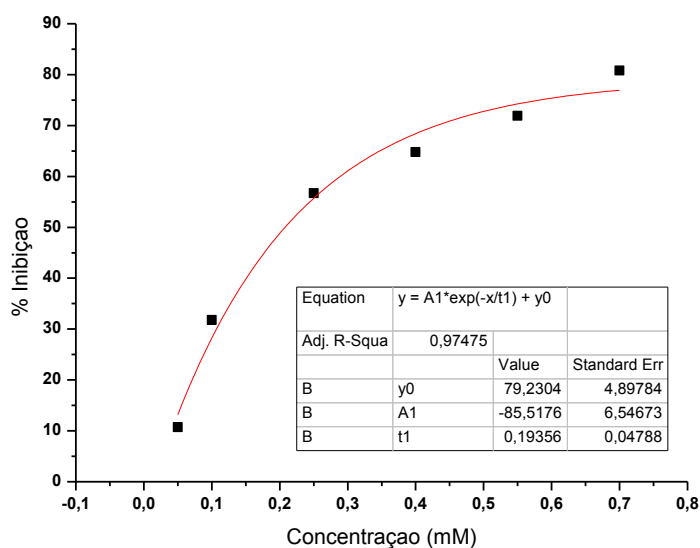


Figura 56. Curva exponencial das doses versus inibição do crescimento de *Botrytis cinerea* sob tratamento com o composto **Ph₃PBuBr**

Na Tabela 56 constam os valores de IC₅₀ calculados para os compostos **5c1-5c4**, Ph₃PmeBr, Ph₃PetCl, Ph₃PbuBr, Ph₄PCl e Ziram

Tabela 56. Doses mínimas para a inibição de 50% do crescimento fúngico (IC₅₀) (B. cinerea) em relação ao controle, obtidas para os compostos **5c1-5c4** e Ziram.

Compostos	IC ₅₀ (mmol/L)
5c1	0,593
5c2	0,219
5c3	0,096
5c4	0,902
5c	0,022
Ph₃PMeBr	1,959
Ph₃PEtCl	0,592
Ph₃PBuBr	0,208
Bu₄NCl	-
Ph₄PCl	0,039
Ziram	0,081

De acordo com os dados de IC₅₀, verifica-se que a troca de contra-íon influenciou na atividade fungicida, lembrando que os compostos **5c1-5c4** apresentam o mesmo ânion complexo. Dentre os compostos com cátions do tipo R-trifenisfosfônio, obteve-se a seguinte ordem decrescente de atividade: **5c>5c3>5c2>5c1**. A mesma ordem foi observada para haletos, Ph₄PCl > Ph₃PBuBr > Ph₃PEtCl > Ph₃PMeBr. Lembrando que o sal Bu₄NCl foi testado na concentração de 3,0 mM e não apresentou qualquer atividade inibitória do crescimento fúngico.

As Tabelas 57 e 58 apresentam as medidas dos halos de crescimento de *C. acutatum* os percentuais de inibição, respectivamente, sob os tratamentos com os compostos **5c1-5k**, no sétimo dia de observação.

Tabela 57. Média do crescimento (mm) de *C. acutatum* sob tratamento com os compostos **5c1-5c4**, **5c**, **Ph₃PMeBr**, **Ph₃PEtCl** e **Ph₃PBuBr** no 7º dia de incubação a 25°C

Compostos	Concentração (mM), Crescimento (mm) ± σ					
	0,05	0,30	0,60	0,80	1,20	1,50
5c1	46,75 ± 0,10	34,84 ± 0,84	24,33 ± 0,42	23,39 ± 0,28	12,07 ± 0,33	1,71 ± 0,22
	0,05	0,10	0,20	0,30	0,40	0,60
5c2	39,21 0,42	32,35 0,29	26,36 0,62	25,30 0,19	18,75 0,21	11,71 0,32
	0,03	0,05	0,10	0,15	0,20	0,30
5c3	24,72 ± 0,12	22,25 ± 0,21	18,41 ± 0,20	14,15 ± 0,16	13,26 ± 0,11	9,83 ± 0,19
	0,20	0,40	0,60	0,80	1,00	1,20
5c4	40,14 ± 0,58	36,78 ± 0,20	33,67 ± 0,29	28,71 ± 0,27	24,94 ± 0,91	20,39 ± 0,16
C. N	54,1 ± 0,53					
	0,01	0,02	0,03	0,05	0,07	0,09
5c	52,3 ± 1,76	36,5 ± 0,48	29,3 ± 0,33	24,6 ± 0,33	19,8 ± 0,23	17,3 ± 0,14
	0,50	1,00	1,50	2,00	2,50	3,00
Ph₃PMeBr	62,71 ± 0,21	53,64 ± 0,19	41,89 ± 0,75	38,00 ± 0,14	17,36 ± 1,43	7,93 ± 0,59
	0,20	0,40	0,60	0,80	1,00	1,20
Ph₃EtCl	49,14 ± 0,32	39,84 ± 0,24	34,37 ± 0,13	29,30 ± 0,18	26,68 ± 0,12	23,27 ± 0,19
	0,05	0,10	0,25	0,40	0,55	0,70
Ph₃BuBr	61,61 ± 0,39	46,87 ± 0,40	29,51 ± 0,28	23,89 ± 0,55	18,87 ± 0,10	12, 69 ± 0,25
C. N	69,1 ± 0,46					

Tabela 58. Inibição do crescimento de *C. acutatum* após sete dias de incubação a 25 °C sob tratamento com os compostos **5c1-5c4**, **5c**, **Ph₃PMeBr**, **Ph₃PEtCl** e **Ph₃PBuBr** em relação ao controle

Compostos	Concentração (mM), Inibição (mm) ± σ					
	0,05	0,30	0,60	0,80	1,20	1,50
5c1	13,6 ± 0,33	35,6 ± 1,55	55,0 ± 0,77	56,8 ± 0,51	77,7 ± 0,60	96,8 ± 0,40
	0,05	0,10	0,20	0,30	0,40	0,60
5c2	27,5 ± 0,77	40,2 ± 0,53	51,3 ± 1,14	53,2 ± 0,35	65,3 ± 0,38	78,4 ± 0,59
	0,03	0,05	0,10	0,15	0,20	0,30
5c3	54,3 ± 0,22	58,9 ± 0,38	65,9 ± 0,36	73,8 ± 0,29	75,5 ± 0,20	81,8 ± 0,35
	0,20	0,40	0,60	0,80	1,0	1,2
5c4	25,8 ± 1,07	32,0 ± 0,37	37,8 ± 0,54	46,9 ± 0,50	53,9 ± 1,68	62,3 ± 0,29
5c	0,01	0,02	0,03	0,05	0,07	0,09
	26,0 ± 2,49	48,3 ± 0,68	58,6 ± 0,47	65,5 ± 1,50	71,9 ± 0,33	75,6 ± 0,21
Ph₃PMeBr	0,50	1,00	1,50	2,00	2,50	3,00
	9,10 ± 0,30	22,1 ± 0,27	38,9 ± 1,08	44,5 ± 0,20	74,1 ± 2,05	87,6 ± 0,85
Ph₃PEtCl	0,20	0,40	0,60	0,80	1,00	1,20
	28,6 ± 0,46	41,9 ± 0,34	49,7 ± 0,19	56,9 ± 0,26	60,8 ± 0,17	65,6 ± 0,27
Ph₃PBuBr	0,05	0,10	0,25	0,40	0,55	0,70
	10,7 ± 0,50	31,8 ± 0,57	56,7 ± 0,40	64,8 ± 0,79	71,9 ± 0,14	80,8 ± 0,36

A Figura 57 ilustra a curva obtida para o composto **5c4** e a equação de regressão não linear.

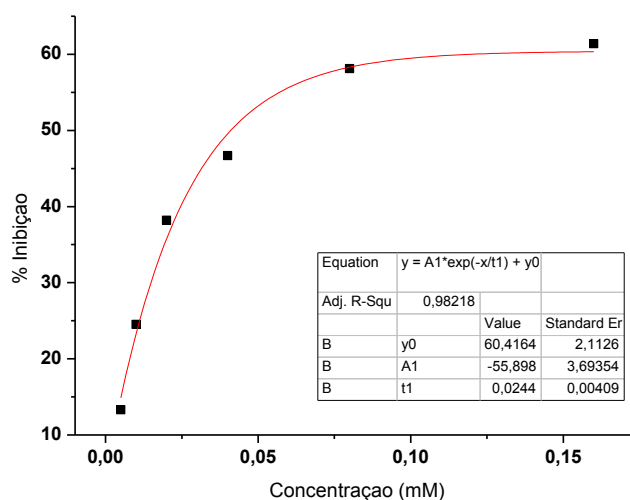


Figura 57. Curva exponencial das doses versus inibição do crescimento de *C. acutatum* sob tratamento com o composto **5c4**

Na Tabela 59 constam os valores de IC₅₀ calculados para os compostos **5c1-5c4** e **5c** em nível de comparação.

Tabela 59. Doses mínimas para a inibição de 50% do crescimento fúngico (IC₅₀) (*C. acutatum*) em relação ao controle, obtidas para os compostos **5c1-5c4**, **5c** e Ziram

Compostos	IC ₅₀ (mmol/L)	σ
5c1	0,048	
5c2	0,048	
5c3	0,043	0,003
5c4	0,041	
5c	0,044	
Ziram	0,212	

Os compostos **5c1-5c4** e **5c** apresentam em comum o mesmo complexo aniônico [N-4-clorofenilsulfonilditiocarbimato(triciclo-hexil)estanato(IV)] e diferem entre si na porção catiônica. Cloreto de tetrafenilfosfônio, avaliado na concentração de 0,6 mM,

inibiu pouco o crescimento de *C. acutatum* (14%), sugerindo que grande parte da atividade fungicida deve-se ao ânion do complexo **5c**. Os demais haletos dos cátions dos compostos **5c1-5c4** não foram avaliados frente à espécie de fungo em discussão. Entretanto, observa-se na Tabela 59, valores de IC₅₀ para **5c1-5c4**, próximos ao calculado para **5c**. Considerando o valor do desvio (0,003) e o fato dos cinco compostos apresentarem o mesmo ânion, pode-se inferir que os cátions Ph₃PMe⁺, Ph₃PEt⁺ e Ph₃PBu⁺ e Ph₃PBu⁺ não contribuíram na atividade fungicida. Os quatro novos compostos foram aproximadamente 5 vezes mais ativos que o controle positivo (Ziram).

A Figura 58 mostra uma fotografia do experimento no sétimo dia de crescimento fúngico dos compostos **5c**, **5c1-5c4** na concentração de 0,16 mM

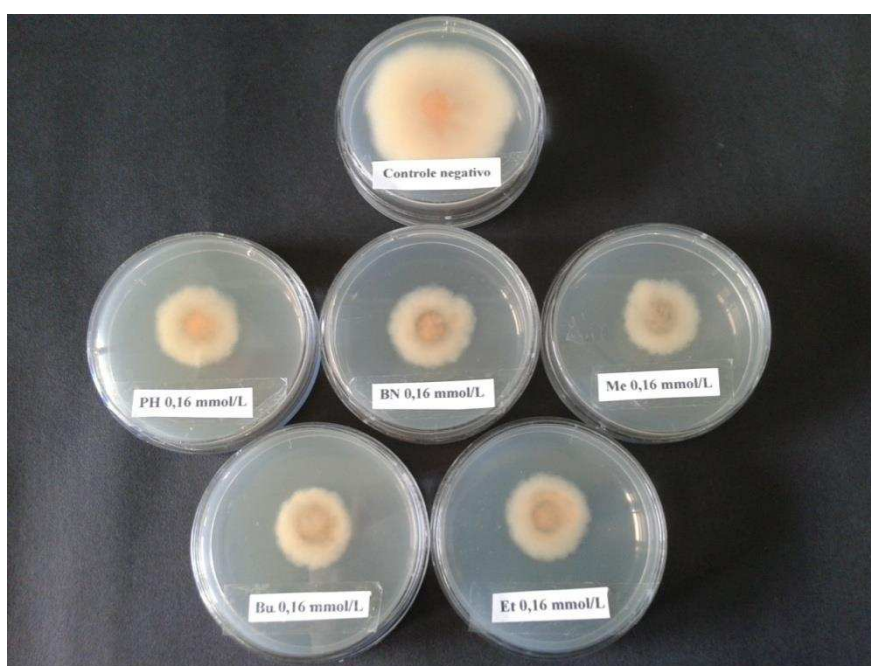


Figura 58. Fotografia obtida no 7º dia de avaliação do crescimento de *C. acutatum* sob tratamento com os compostos **5c** (PH), **5c1** (Me), **5c2** (Et), **5c3** (Bu) e **5c4** (BN) na concentração de 0,16 mM, em comparação com o controle negativo.

3.3. Avaliação da atividade antifúngica dos compostos da série 7 (7a-e) frente as espécies *Botrytis cinerea* e *Colletotrichum acutatum*

Os compostos da série **7**, conforme resultados apresentados no capítulo 1, não foram obtidos em sua forma pura ou se decompuseram em solução. Nos espectros de RMN de ¹³C notou-se duplicação dos sinais dos grupos fenilas ligados ao estanho. Desta forma, os testes biológicos foram realizados em apenas uma concentração para

cada composto (7a-e). A Tabela 60 apresenta as medidas dos halos de crescimento de *B. cinerea* (3° dia de incubação) e *C. acutatum* (7° dia de incubação) sob tratamento com os compostos 7a-7e e os percentuais de inibição calculados em relação ao controle

Tabela 60. Média do crescimento (mm) de *B. Cinerea* e *C. acutatum* sob tratamento com os compostos 7a-7e, e percentuais de inibição calculados em relação ao controle

Concentração (mM)	Crescimento (mm) $\pm \sigma$, <i>Botrytis cinerea</i>				
	7a	7b	7c	7d	7e
0,07	24,7 \pm 1,11	26,5 \pm 0,67	11,2 \pm 0,36	12,2 \pm 0,36	10,6 \pm 0,58
C.N	64,2 \pm 0,54				
Inibição (%) $\pm \sigma$					
0,07	61,6 \pm 1,72	84,4 \pm 1,46	65,2 \pm 0,56	81,0 \pm 0,56	83,4 \pm 0,90
Crescimento (mm) $\pm \sigma$, <i>Colletotrichum acutatum</i>					
	7a	7b	7c	7d	7e
0,016	11,2 \pm 0,34	10,6 \pm 0,43	7,12 \pm 0,21	7,11 \pm 0,65	7,17 \pm 0,28
CN	36,5 \pm 0,62				
Inibição (%) $\pm \sigma$					
0,016	69,4 \pm 0,93	71,1 \pm 1,17	80,5 \pm 0,57	80,5 \pm 1,18	80,4 \pm 0,76

C. N = Controle negativo

Como apresentado na Tabela 60, todos os compostos foram ativos frente às duas espécies de fungos. Com uma concentração 4,3 vezes menor, destaca-se o teste realizado com *C. acutatum*, espécie que se mostrou mais vulnerável aos compostos testados.

4. CONCLUSÃO

O potencial antifúngico, de compostos di e triorganoestânicos, foi avaliado frente duas espécies de fungo, *Colletotrichum acutatum* e *Botrytis cinerea* pelo método Poison Food.

Com relação aos derivados dibutílicos (3f-h e 4f-h), todos os compostos apresentaram atividade antifúngica, sendo mais ativos contra *B. cinerea* que contra *C. acutatum*. Comparando os compostos com diferentes grupos alquila, observa-se que aqueles contendo o grupo etila (3g e 4g) apresentaram menores valores de IC₅₀ e, na

maioria dos casos, também apresentaram maiores percentagens de inibição nas maiores concentrações testadas.

Nos testes contra *C. acutatum*, a influência do cátion complexo tris(1,10-fenatrolina)ferro(II) na atividade dos ditiocarbimatos de dibutilestanho foi bem menor que nos testes com *B. cinerea*, sendo os compostos **4f-g** até ligeiramente menos ativos que o perclorato de tris(1,10-fenatrolina)ferro(II). Os compostos apresentaram menores valores de IC₅₀ que o Ziram, utilizado como controle positivo, em ambos os testes (*C. acutatum* e *B. cinerea*), exceto **4f** que para *B. cinerea* apresentou valor de IC₅₀ (0,084 mM) próximo ao do Ziram (0,081 mM).

Para **5a-g**, os valores de IC₅₀ encontrados foram bastante próximos nos testes biológicos com *B. cinerea*, ou seja, alterar o grupo R do ligante ditiocarbimato (única diferença entre **5a-g**), não teve grande significância.

Em relação ao teste com *C. acutatum*, os compostos **5b**, **5d** e **5f** foram os mais ativos dentro da série apresentando valores de IC₅₀, aproximadamente quatro vezes, menores que o composto **5a** por exemplo, que foi o menos ativo. Diferentemente do observado nos testes com *B. cinerea*, os diferentes grupos R do ligante, fizeram diferença na atividade fungicida avaliada.

Em relação a **5c1-5c4**, no teste com *B. cinerea*, o composto **5c3** foi o mais ativo, com valor de IC₅₀ de 0,096 mM e para *C. acutatum* **5c3** e **5c4** apresentaram as melhores atividades (IC₅₀ para **5c3** = 0,043mM e **5c4** = 0,041 mM), porém bastante próximas da atividade dos demais. A troca do cátion tetrafenilfosfônio, no teste com *B. cinerea* diminuiu a atividade fungicida dos compostos e no teste com *C. acutatum* os valores de IC₅₀ foram bastante próximos.

A partir dos resultados encontrados no teste com *B. cinerea* e *C. acutatum*, pode-se concluir que o aprofundamento do estudo da atividade antifúngica das novas classes de compostos sintetizadas nesse trabalho é importante uma vez que apresentam grande potencial agroquímico.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BRASIL. Lei nº 7.802 de 11 de julho de 1989 - Decreto n.º 4.074, de 4 de janeiro de 2002. Dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins. Diário Oficial, Brasília; 08 de janeiro de 2002.
- ELAD, Y.; WILLIAMSON, B.; TUDZYNSKI, P.; DELEN, N. Botrytis: Biology, Pathology and Control. Ed. Springer, Netherlands 403 p., 2007.
- FILGUEIRAS, C. A. L. A química do estanho no século 18, ou como uma consulta se transformou num projeto de pesquisa. Química Nova 2002, 25, 1211.
- FILGUEIRAS, C. A. L. A nova química do estanho. Química Nova 1998, 21, 172.
- GODOI, A. F. L.; FAVORETO, R.; SANTIAGO SILVA, M. Contaminação ambiental por compostos organoestânicos. Química Nova, 2003, 26, 708.
- GULLINO, M. L.; TINIVELLA, F.; GARIBALDI, A.; KEMMITTE, G. M.; BACCI, SHEPPARD, B. Mancozeb: past, present and future. Plant Disease 2010, 94, 1076.
- HOTH, M. Organotin compounds in the environment – overview. Applied geochemistry 2001, 16, 719
- IBAMA. Consolidação de dados fornecidos pelas empresas registrantes de produtos técnicos, agrotóxicos e afins, conforme art. 41 do Decreto n° 4.074/2002. Disponível em < <http://www.ibama.gov.br/areas-tematicas-qa/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos/pagina-3>.> Acesso em 12/11/2015
- NATIONAL RESEARCH COUNCIL. The future role of pesticides in US agriculture. Washington, D.C.: National Academy Press, 2000.
- REBELO, M. R.; VASCONCELOS, R. A.; BUYS, B. D. M. C.; REZENDE, J. A. R.; MORAES, K. O. C.; OLIVEIRA, R. P. Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. Produtos agrotóxicos e afins comercializados em 2009 no Brasil, 2009.
- TISDALE, W. H.; FLENNER, A. L.; Derivatives of Dithiocarbamic Acid as Pesticides. Industrial and engineering chemistry 1942, 34, 501.
- TÖFOLI, J. G.; FERRARI, J. T.; DOMINGUES, R. J.; NOGUEIRA, E. M. C. Botrytis SP. Em espécies hortícolas: hospedeiros, sintomas e manejo. Biológico, 73, 11, 2011.
- WALKIRIA, H. L.; DE BATISTA, G. C. Pesticidas. Química Nova 1992, 15, 161.

SRIDHAR, S. R.; RAJAGOPAL, R. V.; RAJAVEL, R.; MASILAMANI, S.; NARASIMHAN, S. Antifungal Activity of Some Essential Oils. *J. Agric. Food Chem.* 2003, 51, 7596.

RAJANI, P.; SRIDEVI, V.; LAKSHMI, M. V. V.; KUMARI, S. P. K. Inhibitory effect of aqueous plant extracts on the growth of aflatoxin producing aspergillus parasiticus (NCIM 898). *International Journal of engineering science & advanced technology* 2012, 2, 365.

UENO, B. Antracnose do morangueiro (“Flor Preta”) causada por *Colletotrichum acutatum*. Instituto Agrônômico do Paraná, 1996. Disponível em: http://www.iapar.br/arquivos/File/zip_pdf/IP119.pdf Acesso em: 10 de agosto de 2015.

WHARTON, P. S.; URIBEONDO, J. D. The biology of *Colletotrichum acutatum*. *Anales del Jardín Botánico de Madrid*, 2004, 61, 3.

ZAMBOLIM, L. Fungicidas de contato, modo de ação e usos. Associação Brasileira de Educação Agrícola Superior – ABEAS. Brasília, DF: ABEAS; Viçosa, MG: UFV; 2006.

ZAMBOLIM, L.; PICANÇO, M. C.; SILVA, A. A. da; FERREIRA, L. R.; FERREIRA, F. A. Produtos fitossanitários (fungicidas, inseticidas, acaricidas e herbicidas), Viçosa: DFP, 652 p., 2008.

CAPÍTULO 3

AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE DOS COMPOSTOS 3a-e e 5a-f, NO PROCESSO DE VULCANIZAÇÃO DA BORRACHA NITRÍLICA

1. INTRODUÇÃO

A borracha faz parte de um grupo de materiais industriais conhecidos como materiais de engenharia, que inclui também, metais, fibras, concreto, madeira, plásticos, vidros, dos quais depende parte da tecnologia moderna (DA COSTA et al., 2003). As borrachas podem ser classificadas em naturais e sintéticas. A borracha natural é obtida por coagulação do látex de seringueiras, sendo constituída principalmente por poliisopreno. As borrachas sintéticas são obtidas através de substâncias provenientes do craqueamento térmico da nafta, que é uma das várias frações obtidas da destilação fracionada do petróleo. Dentre as borrachas sintéticas, encontra-se a borracha nitrílica (CIESIELSKI, 1999).

A borracha nitrílica (NBR) é um copolímero, produzido via polimerização em emulsão a partir dos monômeros butadieno e acrilonitrila (Figura 59) (CIESIELSKI, 1999).

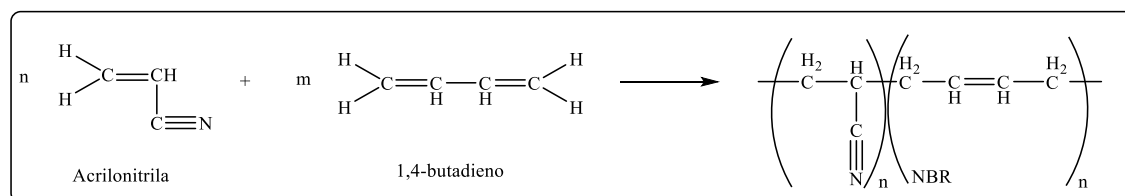


Figura 59. Reação genérica de formação da borracha nitrílica (NBR)

Os tipos de NBR são determinados pelo teor de acrilonitrila na sua composição, que pode variar de 15% a 50%. O percentual de acrilonitrila irá determinar uma série de características ao elastômero devido à diferença de polaridade que confere ao produto final. A Tabela 61 mostra a tendência das propriedades influenciadas pelo teor de acrilonitrila (CIESIELSKI, 1999).

Tabela 61. Tendência no aumento das propriedades físicas da NBR em função do percentual de acrilonitrila

Aumento da propriedade	% Acrilonitrila (15 → 50%)
Processabilidade	→
Taxa de cura	→
Resistência a óleos e combustíveis	→
Resistência a tração	→
Resistência ao calor	→
Dureza	→
Resiliência	←
Flexibilidade a baixas temperaturas	←

As composições de borracha nitrílica são amplamente usadas como selantes de óleo; tubos e mangueiras de combustível ou para a transferência de produtos químicos e de descarga; tanques de óleo; linhas de combustíveis de aeronaves, elementos dos pistões de bombas, entre outros. Borracha nitrílica particulada ou em pó é usada em cimentos, adesivos e ligantes. NBR também é utilizada em blendas termoplásticas para melhorar a resistência ao impacto e a flexibilidade (MORTON 1987).

O alto teor de acrilonitrila no copolímero diminui a permeabilidade a gases e aumenta a compatibilidade com materiais polares, reduzindo a flexibilidade à baixa temperatura e a resiliência. A Figura 60 ilustra a estrutura da borracha nitrílica com as suas propriedades básicas (CELESTINO 2007).

As aplicações da borracha crua, até 1839 eram bastante limitadas. Devido ao calor, o material ficava muito pegajoso e, com o frio, tornava-se quebradiço. Por este motivo, as suas principais aplicações resumiam-se à utilização como borracha de apagar

(recomendação de Pristley (1770) – daí a designação de borracha em língua inglesa – rubber) e na impregnação de tecidos (CAETANO 2015).

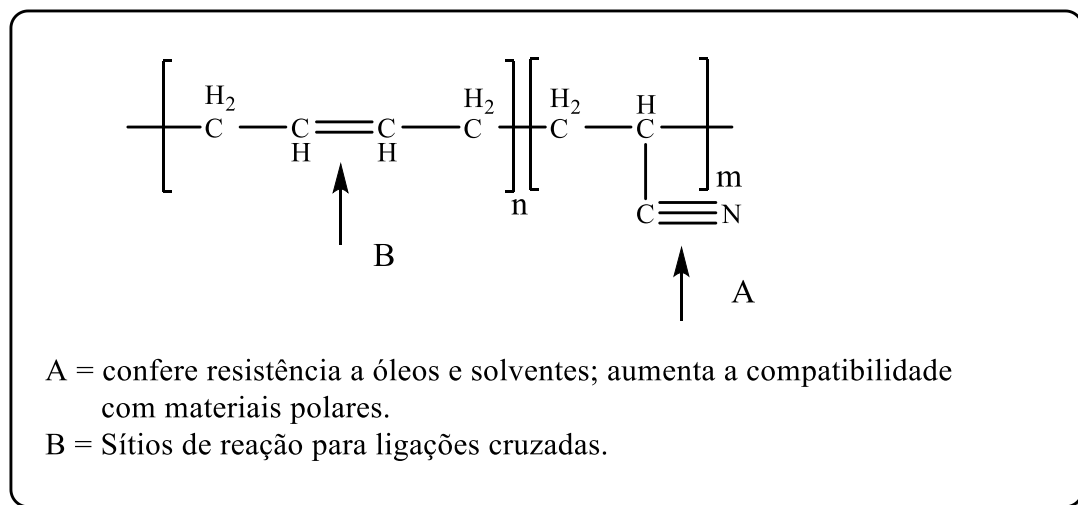


Figura 60. Relação entre as propriedades básicas da NBR e a sua estrutura

Porém, em 1839, Charles Goodyear, observou que adicionando enxofre ao látex e submetendo a mistura a altas temperaturas ocorria uma completa modificação nas características daquele material. Era então descoberto o fenômeno da vulcanização (DA COSTA et al., 2003)

A vulcanização da borracha provocava uma melhora pronunciada nas propriedades químicas e físicas, em relação ao material não vulcanizado. Não havia mais o amolecimento do material em temperaturas elevadas ou o congelamento baixas temperaturas, além de torná-lo mais resistente quimicamente (DA COSTA et al., 2003).

Inicialmente, a vulcanização da borracha levava horas. Em 1906, um pesquisador chamado “Oenslanger”, descobriu que, com a adição da anilina, juntamente com a borracha, enxofre e óxido de zinco, o tempo de vulcanização era reduzido de horas, para minutos, nascendo assim o primeiro ingrediente acelerador de vulcanização da borracha, a anilina (GARBIM, 2005).

O processo de formação de ligações cruzadas em borrachas pode ser promovido por meio de várias substâncias químicas. Quando essa reticulação envolve a utilização de enxofre ou compostos de enxofre, o processo é denominado de vulcanização e, se outros compostos são usados, dá-se também, a denominação de cura. Através da vulcanização ou cura, a borracha passa do estado plástico ao estado predominantemente elástico, o que leva ao aumento das forças retrativas e à diminuição da deformação

permanente, quando o material é submetido a uma tensão (FURTADO et al, 2001). A Figura 61 mostra a formação da rede provocada pelo processo de vulcanização

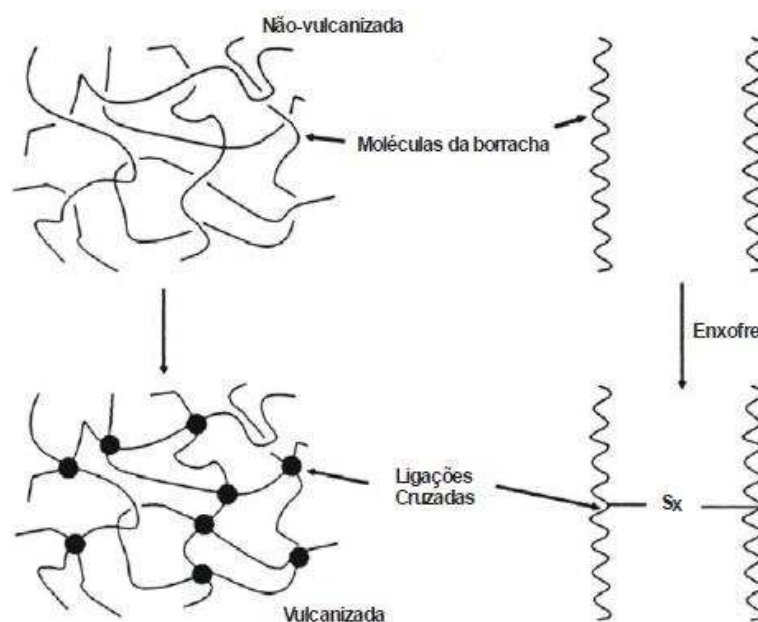


Figura 61. Esquema do processo de vulcanização da borracha

Na indústria da borracha, aceleradores são substâncias adicionadas às composições de borracha para aumentar a velocidade de vulcanização ou diminuir o tempo necessário para atingir o índice satisfatório de cura. São classificados de acordo com a sua composição química e/ou pela sua velocidade de ação na vulcanização (GRISON 2010).

A Tabela 62 mostra uma relação de aceleradores mais usuais com sua respectiva velocidade de ação.

Tabela 62. Aceleradores e suas respectivas velocidades de ação

Sulfenamidas (rápida com ação retardada)	
TBBS	N-tert-butil-di(2- bezotiazolsulfenamida
DCBS	N-diciclo-hexil-2-benzotiazolsulfenamida
CBS	N-ciclo-hexil-2-benzotiazolsulfenamida
MBS	2-(4-Morfolinotio)benzotiazol
Tiurans (ação rápida)	
TMTM	Monossulfeto de tetrametiltiuram
DPTT	Tetrassulfeto de dipentametiltiuram
TMTD	Dissulfeto de tetrametiltiuram
TETD	Dissulfeto de tetraetiltiuram
TBzTD	Dissulfeto de tetrabenziltiuram
Ditiocarbamatos (ação super-rápida)	
ZDBC	Dibutilditiocarbamato de zinco
ZDMC	Dimetilditiocarbamato de zinco
ZBEC	Dibenzilditiocarbamato de zinco
ZDEC	Dietilditiocarbamato de zinco
TeDMC	Dimetilditiocarbamato de telúrio
Guanidinas (ação lenta)	
DOTG	Diortotolilguanidina
DPG	N,N'-difenilguanidina
Mercaptos/Tiazóis (ação média/rápida)	
MBTS	2,2'-ditiobis (benzotiazol) ou Dissulfeto de

	benzotiazila
ZMBT	2-mercaptobenzotiazolato de Zinco
MBT	2-mercaptobenzotiazol

Os ditiocarbamatos, classificados como ultra-aceleradores, tornaram-se proeminentes em torno de 1918. O ZDMC (dimetilditiocarbamato de zinco), um dos principais aceleradores desta família, é um acelerador não manchante, usado para artefatos claros e brilhantes, com ação rápida a baixas temperaturas. O ZDEC (dietilditiocarbamato de zinco), que apresenta propriedades e aplicações semelhantes ao ZDMC, é mais utilizado em látex, uma vez que proporciona vulcanização mais rápida que o ZDMC. Já o ZBEC (dibenzilditiocarbamato de zinco), além de apresentar características semelhantes ao ZDEC, proporciona maior segurança de processamento e maior facilidade de dispersão (DOS SANTOS et al., 2011; TORMENTO, 2014).

Apesar de eficientes na indústria da borracha os ditiocarbamatos podem gerar compostos carcinogênicos e mutagênicos devido à liberação de amins secundárias que geram nitrosaminas. A Figura 62 mostra a formação de amina através da decomposição do ditiocarbamato.

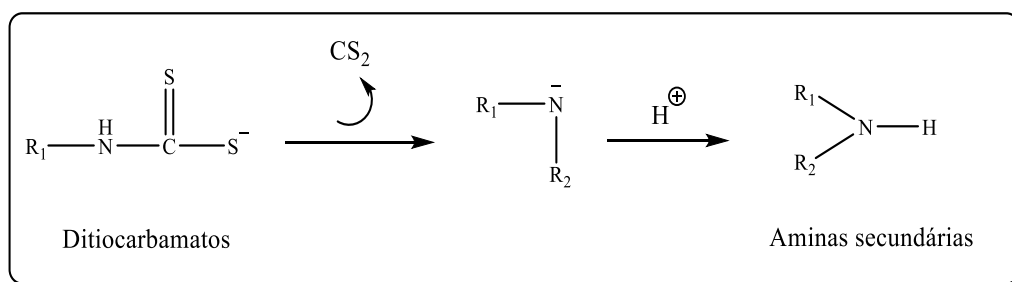


Figura 62. Degradação dos ditiocarbamatos

As amins liberadas podem reagir com agentes nitrosantes, podendo reagir com os óxidos de nitrogênio presentes no ar atmosférico, formando as N-nitrosaminas (INCAVO & SCHAFER, 2006). Essa reação pode ser visualizada na Figura 63.

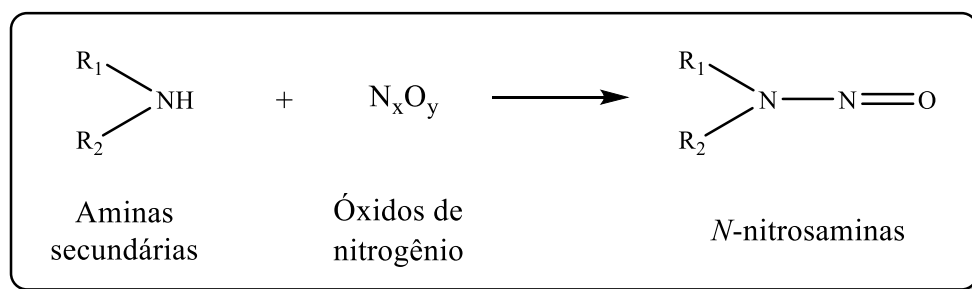


Figura 63. Formação das N-nitrosaminas

Certas condições favorecem a formação das nitrosaminas, tais como, pH ácido, temperatura elevada, presença de óxidos nitrogenados, e por diversos meios (biológicos, ar, produtos), quando nitritos reagem com agentes nitrosantes, como é o caso das aminas secundárias (DUTRA et al., 2007).

A exposição humana às nitrosaminas pode ocorrer como consequência de alguns hábitos, tais como fumar e mascar tabaco. Outras fontes podem ser água, artigos de borracha, cosméticos, agrotóxicos e outros. Efeitos carcinogênicos induzidos pelas nitrosaminas já foram observados em várias espécies de mamíferos, e estudos in vitro sugerem que os compostos N-nitrosos apresentam atividade biológica similar em tecidos humanos. Assim, presume-se que o homem também seja sensível à ação tóxica desses compostos (DUTRA et al., 2007).

A atividade aceleradora da vulcanização da borracha natural, de compostos contendo ditiocarbimatos, foi relatada pela primeira vez em 2007 por Mariano e colaboradores (MARIANO et al., 2007). Trata-se do zinco bis(4-metilfenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio. Como resultado da avaliação, observaram-se tempos ótimos de vulcanização, maiores que aqueles fornecidos pelos aceleradores comerciais, porém a mesma magnitude nas propriedades físicas das composições, foi alcançada. Mais tarde, em 2010, verificou-se que o mesmo composto é também eficiente na vulcanização da borracha nitrílica (OLIVEIRA et al., 2010).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Reagentes e Solventes

Para a confecção das misturas elastoméricas foram utilizados os seguintes materiais:

- Borracha nitrílica em fardo – N726 (Nitriflex), com as seguintes especificações: Teor de acrilonitrila de 27 – 29 %; Viscosidade Mooney ML (1+4@ 100°C): 53-64; Teor de umidade (%): 0,0 – 0,7; teor de cinzas (%): 0,0 – 1,0;
- Ácido Esteárico P.A (TeaditInd e Comércio);
- Enxofre P.A (Vetec);
- Óxido de zinco P.A. – Origem: Uniroyal
- Aceleradores comerciais: N-1,1-dimetilbenzotiazolssulfonamida (TBBS), Dissulfeto de tetrametiluram (TMTD) e ZEDC (TeaditInd e Comércio);
- Compostos, **3a, 3b, 3c, 3d, 3e, 5a, 5b, 5c, 5d, 5e e 5f** (Figura 64)

2.2. Equipamentos

Para a confecção das misturas e corpos de prova para ensaios mecânicos foram utilizados os seguintes equipamentos:

- Misturador de rolos, Lab Tech Engineering, modelo LRMR-S;
- Reômetro de disco oscilatório RPA 2000 (Alpha Technologies);
- Prensa hidráulica MA 098 (CARVER);
- Prensa hidráulica de corte (Schulz);
- Cortador, Alpha Technologies, cutter 2000R
- Paquímetro digital, com precisão de 0,01 mm (Digital King Tools);
- Balança Analítica AG-200, sensibilidade 0,0001g (Gehaka);
- Máquina de Ensaios Universal EMIC. Modelo: DL3000;
- Cunho para teste de rasgamento ASTM D624 Modelo C série 101108;
- Cunho para teste de tração DIN 53504 (Parabor)

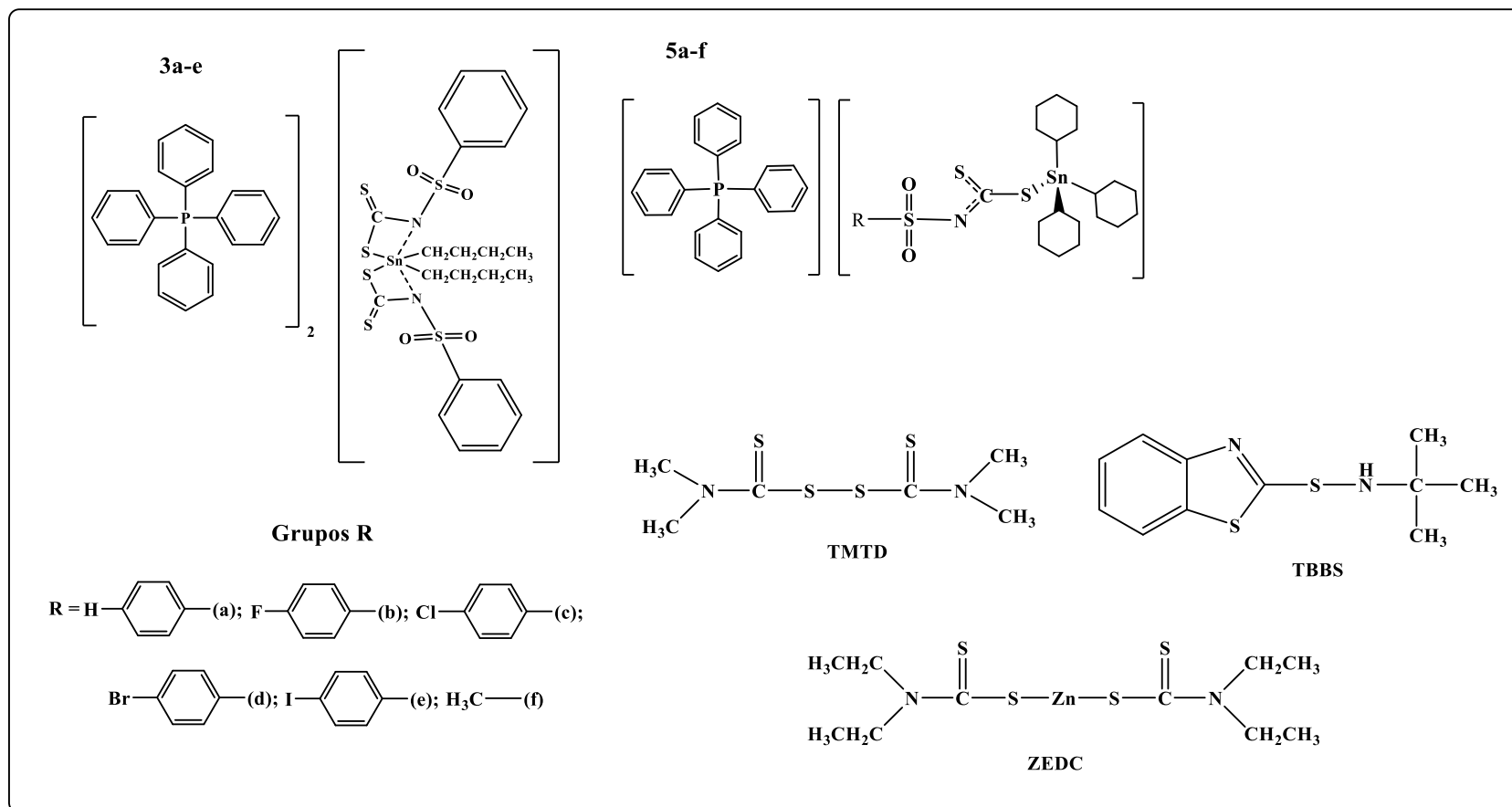


Figura 64. Estruturas dos compostos avaliados.

2.3. Métodos

2.3.1. Preparação das misturas

As composições de borracha nitrílica (NBR) foram preparadas utilizando-se um misturador de rolos Lab Tech Engineering, modelo LRMR-S, segundo as especificações estabelecidas para borracha nitrílica na norma ASTM D3187 (ASTM D 3187-00, 2000). A temperatura dos rolos foi de 50°C +/- 5°C com razão de fricção de 1:1,25 e a velocidade de 24 rpm para o rolo dianteiro e 30 rpm para o rolo traseiro. A formulação utilizada foi (em phr: partes por cem partes de borracha): Borracha nitrílica (NBR) (100); óxido de zinco (3,0); ácido esteárico (1,0); enxofre (1,5). Para os aceleradores, a quantidade utilizada foi de 0,6 mmol. O tempo total médio de confecção das misturas foi de 13 minutos. A quantidade de acelerador foi utilizada em mols ao invés de phr, devido à grande diferença existente entre os valores de massa molar dos compostos testados (938 – 1629 g.mol⁻¹) e dos aceleradores comerciais (ZEDC 361 g.mol⁻¹; TMTD 240 g.mol⁻¹ e TBBS 238 g.mol⁻¹

Para todas as misturas utilizou-se o mesmo método e ordem de adição. Primeiramente a borracha nitrílica crua foi inserida no rolo e submetida a um processo chamado mastigação durante 2 minutos. Isto é feito com o objetivo de facilitar a dispersão dos aditivos. Após a mastigação, foram adicionados o óxido de zinco e o ácido esteárico por 4 minutos e em seguida o enxofre juntamente ao acelerador, por mais 3 minutos. Após a incorporação dos aditivos foram realizados cortes transversais durante 2 minutos a fim de melhorar a homogeneização da mistura. Por último foram feitos rolos das composições por mais 2 minutos. A Figura 65 mostra o processo de mastigação da borracha nitrílica antes e depois da adição dos componentes.

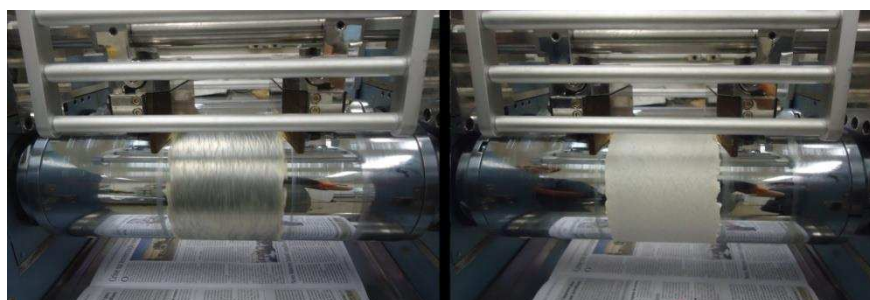


Figura 65. Processamento e mistura da borracha nitrílica. Figura da esquerda: antes da adição dos componentes; Figura da direita: Depois da adição dos componentes

2.3.2. Determinação dos parâmetros reométricos

Após 24 horas do preparo das misturas, foram determinados os seguintes parâmetros reométricos:

- Torque mínimo (M_L);
- Torque máximo (M_H);
- Tempo de pré-cura ou scorch (ts_1);
- Tempo ótimo de vulcanização (t_{90});
- Índice de velocidade de cura (CRI), calculado segunda a norma ASTM D 2084-95;
- Variação no torque (ΔM).

Os valores de CRI e ΔM , foram calculados por meio das equações:

$$\Delta M = M_H - M_L$$

$$CRI = 100/t_{90} - ts_1$$

Foi utilizado um Analisador de Processamento de Borracha (RPA 2000), operando com arco de oscilação 1° , segundo a norma ASTM D 2084 (ASTM D 2084-81, 1981) com tempo de corrida de 1 hora à temperatura de 150°C . Aproximadamente 5 g de borracha, após mistura (conforme sessão 2.3.1) foram utilizadas na determinação dos parâmetros citados anteriormente. A Figura 66 ilustra a parte interior do RPA, com a borracha crua depositada sobre o prato inferior, pronta para análise.

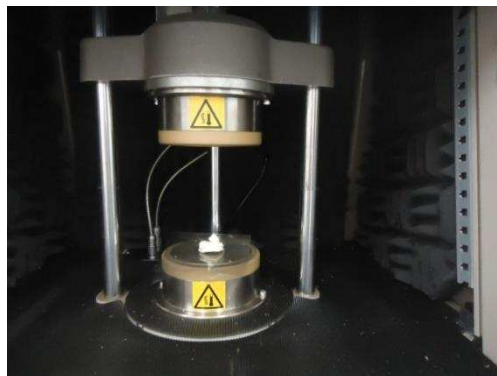


Figura 66. Parte interna do Reômetro de disco oscilatório RPA, com aproximadamente 5 gramas de massa polimérica

2.3.3. Vulcanização da massa polimérica e obtenção dos corpos de prova

Com os parâmetros reométricos já estabelecidos, amostras de borracha já contendo os aditivos (sessão 2.3.1) foram submetidas ao processo de cura ou vulcanização e modelagem em prensa à temperatura de 150 °C e sob pressão de 8t. O tempo em que a composição permanece na prensa é definido pelo valor do tempo ótimo de cura (t_{90}) obtido da curva reométrica. Os corpos de prova foram submetidos a cortes, em prensa hidráulica Schutz, com moldes específicos para os experimentos de tração (DIN 53504) e rasgamento (ASTM D624 Modelo C série 101108). Obtiveram-se cinco corpos de prova para cada ensaio. A Figura 67 mostra a borracha vulcanizada, no formato adequado para análise de tração e rasgamento.



Figura 67. Corpos de prova utilizados nas análises de rasgamento (a esquerda) e tração (a direita)

2.3.4. Determinação das propriedades mecânicas

2.3.4.1. Resistência a tração e alongamento na ruptura

Os ensaios de resistência à tração e alongamento na ruptura foram realizados na máquina universal de ensaios da marca EMIC modelo DL 3000, seguindo as especificações da norma DIN 53504 (DIN 53504, 2009). Os corpos de prova foram preparados 24 horas antes dos testes e as propriedades mecânicas medidas na direção longitudinal de saída das misturas no misturador de rolos. Durante os testes, a velocidade usada na separação das garras foi a de 200 mm/min e a célula de carga utilizada de 100 N. As medidas dos corpos de prova correspondentes à largura e à espessura foram obtidas utilizando-se paquímetro digital e um especímetro,

respectivamente. Os resultados dos ensaios foram expressos como a mediana dos valores obtidos para cada composição.

2.3.4.2. Resistência ao rasgamento

As análises de resistência ao rasgamento foram realizadas de acordo com a norma ASTM D624 (ASTM D 624-86, 1986) para os corpos de prova modelo C. Este ensaio foi realizado também na máquina de ensaios universal EMIC, DL3000. Os corpos de prova foram preparados 24 horas antes da realização do teste, sendo o estiramento realizado na direção longitudinal das cadeias elastoméricas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Parâmetros reométricos e propriedades mecânicas da borracha nitrílica vulcanizada com os compostos 3a-3e

A Tabela 63 apresenta os valores das propriedades reométricas obtidos a partir dos experimentos de vulcanização com os compostos **3a-3e** e com os aceleradores comerciais, N-tert-butilbenzotiazol-2-sulfenamida (TBBS), dissulfeto de tetrametiluram (TMTD) e dietilditiocarbamato de zinco (ZDEC).

De acordo com a Tabela 63 observa-se que os compostos **3a-d** forneceram valores de t_{90} próximos ao encontrado para o ultra-acelerador ZDEC (15,42 min) e **3e** apresentou valor intermediário aos de TMTD (menor valor de t_{90}) e TBBS (maior valor de t_{90}) e ligeiramente maior que os demais compostos da série. Por apresentar o ligante N-4-iodofenilsulfonilditiocarbimato (grupo maior que os demais) esperar-se-ia um t_{90} semelhante aos de **3a-d** ou mais baixo, como já dito anteriormente. O ideal seria repetir os experimentos, para ter certeza do resultado.

Tabela 63. Dados reométricos a 150 °C das composições de borracha nitrílica (NBR) com teor de 0,6 mmol de acelerador.

Acelerador	t₉₀ (min)	t_{s1} (min)	CRI (min⁻¹)	M_L (dN.m)	M_H (dN.m)	ΔM (dN.m)
3a	15,08	1,80	7,53	1,65	15,96	14,30
3b	15,10	1,82	7,53	1,71	16,61	14,90
3c	15,72	1,72	7,14	1,69	17,14	15,45
3d	15,76	1,81	7,16	1,69	16,50	14,81
3e	17,69	1,80	10,17	1,68	17,19	15,52
TBBS	40,94	9,80	3,21	1,60	11,65	10,06
TMTD	12,40	5,93	15,45	1,70	15,33	13,63
ZDEC	15,42	3,76	8,57	1,67	14,04	12,37

Os compostos apresentaram valores de pré-cura (t_{s1}) (1,82-1,72) menores que os apresentados pelo TBBS (9,80 min) e TMTD (5,93 min), porém próximos ao observado para o ZEDC (3,76 min). Esse parâmetro está relacionado à maior disponibilidade de tempo para o processamento da borracha, sendo de extrema importância, principalmente quando se tem um molde com forma bastante complexa (CIESIELSKI, 1999).

Os valores de CRI (índice de velocidade de cura) apresentados pelos compostos **3a-3e** foram intermediários entre aqueles observados para o TBBS (3,2 min⁻¹) e para o TMTD (15,5 min⁻¹), sendo os resultados de **3a-3d** bem próximos ao valor para o ZDEC, indicando que os novos compostos apresentam velocidade de cura adequada para aplicações industriais.

O torque mínimo (M_L) é observado logo antes do início da vulcanização, quando a mistura apresenta a menor viscosidade. Quanto maior o valor de M_L, mais difícil é o processamento da composição. Os resultados encontrados, estão próximos aos dos três acelerados comerciais testados, indicando condições favoráveis de processabilidade das composições de borracha com os complexos **3a-3e**.

O torque máximo (M_H) está relacionado à densidade das ligações cruzadas e do grau de reticulação no tempo ótimo de vulcanização (MARIANO et al., 2008). Observa-se na Tabela 63 que os novos compostos apresentaram valores de M_H maiores que os dos aceleradores comerciais indicando maior eficiência em termos de formação de ligações cruzadas na vulcanização da NBR. Os valores de Δ_M, diferença entre os

torques máximo e mínimo, dão suporte a essa conclusão, pois representam o aumento do torque resultante das ligações cruzadas formadas durante a vulcanização.

A Tabela 64 mostra os dados das propriedades mecânicas das composições de NBR vulcanizadas na presença dos compostos **3a-e** e dos aceleradores comerciais: Resistência à tração e o módulo a 300% (resistência à tração quando a borracha alcança um comprimento três vezes maior que seu tamanho original), resistência ao rasgamento e alongamento na ruptura (quanto o corpo de prova se alongou no momento do rasgamento).

Tabela 64. Propriedades mecânicas das composições vulcanizadas com os aceleradores **3a-e** e comerciais.

Acelerador	Resistência à tração/ MPA	Módulo a 300%	Resistência Ao rasgamento kN/m⁻¹	Alongamento Na ruptura (%)
3a	2,20± 0,19	*	14,40 ± 3,454	248,1
3b	2,69 ± 0,44	2,3± 0,17	13,52 ± 2,529	339,73
3c	2,64 ± 0,47	2,2 ± 0,33	11,91 ± 2,38	331,90
3d	3,00± 0,86	2,3± 0,49	12,48 ± 1,049	366,12
3e	4,17 ± 1,12	4,1± 0,19	13,28 ± 1,909	305,07
TBBS	1,34 ± 0,59	1,3 ± 0,50	11,66 ± 2,23	329,26
TMTD	2,04 ± 0,17	1,7 ± 0,00	13,48 ± 2,05	289,73
ZEDC	2,20 ± 0,37	2,1 ± 0,37	13,38 ± 1,36	318,62

Considerando os desvios das medidas, não foi possível diferenciar os resultados dos oito aceleradores testados e, portanto, os novos aceleradores propiciam a formação de borrachas de qualidades semelhantes às aquelas fornecidas por aceleradores comerciais.

O grau de ligações formadas (ΔM) foi maior na borracha vulcanizada com os compostos **3a-e**, assim como observado para a série anteriormente discutida. O TBBS apresentou o menor valor de ΔM , sugerindo menor resistência à tração que os demais compostos testados, enquanto que TMTD, ZEDC e **3a-e** apresentaram resultados de ΔM semelhantes portanto resistência a tração também semelhante.

3.2. Parâmetros reométricos e propriedades mecânicas da borracha nitrílica vulcanizada com os compostos 5a-5f

A Tabela 65 apresenta os valores das propriedades reométricas obtidos a partir dos experimentos de vulcanização com os compostos **5a-f** e com os aceleradores comerciais, N-tert-butilbenzotiazol-2-sulfenamida (TBBS), dissulfeto de tetrametiluram (TMTD) e dietilditiocarbamato de zinco (ZDEC).

De acordo com a Tabela 65, observa-se que, entre os seis compostos avaliados, aqueles contendo os grupos halogênicos mais volumosos (**5d** e **5e**), forneceram valores de t_{90} (tempo necessário à formação de 90% das ligações cruzadas) próximos ao encontrado para o ultra-acelerador ZDEC (15,42 min) e os compostos **5a**, **5b**, **5c** e **5f** apresentaram valores intermediários aos de TMTD (menor valor de t_{90}) e TBBS (maior valor de t_{90}). Os melhores resultados apresentados por **5d** e **5f** podem estar relacionados a solubilidade desses compostos na matriz polimérica, favorecida por grupos maiores e menos polares.

Tabela 65. Dados reométricos a 150 °C das composições de borracha nitrílica (NBR) com teor de 0,6 mmol de acelerador.

Acelerador	t_{90} (min)	ts_1 (min)	CRI (min ⁻¹)	M_L (dN.m)	M_H (dN.m)	ΔM (dN.m)
5a	23,66	1,92	4,59	1,71	16,74	15,03
5b	24,27	2,19	4,59	1,67	12,80	11,13
5c	23,01	2,00	4,75	1,68	16,02	14,34
5d	15,24	2,36	7,76	1,72	16,75	15,02
5e	15,45	2,11	7,49	1,70	16,98	15,29
5f	20,16	1,93	5,48	1,74	15,55	13,81
TBBS	40,94	9,80	3,21	1,60	11,65	10,06
TMTD	12,40	5,93	15,45	1,70	15,33	13,63
ZDEC	15,42	3,76	8,57	1,67	14,04	12,37

t_{90} = tempo ótimo de cura; ts_1 = tempo de pré-cura ou scorch; CRI = $100/t_{90}-ts_1$; M_L = torque mínimo; M_H = torque máximo, $\Delta M = M_H - M_L$

Em relação ao tempo de scorch ou pré-cura (ts_1), os derivados organoestânicos apresentaram valores de ts_1 (2,36-1,92 min) menores que os apresentados pelo TBBS (9,80 min) e TMTD (5,93 min), porém próximos ao observado para o ZDEC (3,76 min).

Os valores de CRI (índice de velocidade de cura) apresentados pelos compostos **5a-f** foram intermediários entre aqueles observados para o TBBS (3,2 min⁻¹) e para o

TMTD ($15,5\text{min}^{-1}$), sendo os resultados de **5d** e **5e** bem próximos ao valor para o ZDEC. Portanto, esse parâmetro, que leva em conta tanto o t_{90} quanto o t_{s1} , indicou que os novos compostos apresentam velocidade de cura adequada para aplicações industriais.

Os resultados encontrados, para torque mínimo (M_L), para os complexos **5a-f** estão próximos aos dos três acelerados comerciais testados, indicando condições favoráveis de processabilidade das composições de borracha com os seis complexos testados.

Observa-se na Tabela 65 que, com exceção do composto **5b**, os demais apresentaram os maiores valores de M_H (Torque máximo), indicando que as composições com os aceleradores organoestânicos possuem maior grau de reticulação quando comparados aos aceleradores comerciais.

Os valores de Δ_M , diferença entre os torques, máximo e mínimo, representam o aumento do torque resultante das ligações cruzadas formadas durante a vulcanização (BEZERRA et al., 2013). Observa-se na Tabela 65 que o valor encontrado para os compostos **5a**, **5c**, **5d**, **5e** e **5f** é superior àqueles alcançados com os aceleradores comerciais testados, corroborando os dados observados para o parâmetro M_H .

Em resumo observou-se que, as misturas de NBR vulcanizadas com os compostos **5a-f** ofereceram menor velocidade de cura (com relação à TMTD e ZEDC) e menor tempo de scorch (comparadas aos três aceleradores comerciais). Por outro lado, resultados muito próximos de M_L foram encontrados para **5a-f** e TBBS, TMTD e ZEDC, o mesmo foi observado entre os tempos ótimos de vulcanização (t_{90}) dos compostos **5d** e **5e** e do acelerador de referência ZEDC. Além disso, os compostos **5a-f** oferecem uma maior rigidez (propriedade associada ao M_H) e maior eficiência na formação de ligações cruzadas (propriedades relacionadas ao Δ_M), exceto o composto **5b**, quando comparados aos aceleradores de referência.

A literatura reporta que, composições de NBR vulcanizadas com o bis(4-metilfenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) como acelerador também forneceram melhores resultados para M_H , e tempos ótimos de vulcanização mais elevados quando comparados com o acelerador comercial dimetilditiocarbamato de zinco (II) (OLIVEIRA et al., 2010).

É importante ressaltar que, os aceleradores comerciais ZEDC e TMTD, apesar de apresentarem tempos ótimos de vulcanização, são altamente tóxicos e formadores de nitrosaminas (SANTOS et al., 2011) diferentemente dos compostos sintetizados neste

trabalho, que apresentam estruturas catiônicas e aniônicas não favoráveis a reações de nitroação.

A Tabela 66 mostra os dados das propriedades mecânicas das composições de NBR vulcanizadas na presença dos compostos **5a-f** e dos aceleradores comerciais: resistência à tração e o módulo a 300% e resistência ao rasgamento e alongamento na ruptura.

Tabela 66. Propriedades mecânicas das composições vulcanizadas com os aceleradores **5a-f** comerciais.

Acelerador	Resistência à tração/ MPA	Módulo a 300%	Resistência Ao rasgamento kN/m⁻¹	Alongamento Na ruptura (%)
5a	2,34 ± 0,75	1,9 ± 0,05	11,38 ± 0,98	350,28
5b	1,83 ± 0,39	1,4 ± 0,18	12,30 ± 2,99	399,67
5c	2,30 ± 0,21	2,1 ± 0,05	11,89 ± 1,67	322,45
5d	2,08 ± 0,17	1,6 ± 0,08	11,65 ± 1,35	366,91
5e	2,52 ± 0,55	2,1 ± 0,06	12,34 ± 2,02	350,11
5f	2,33 ± 0,35	2,1 ± 0,19	10,72 ± 1,04	321,30
TBBS	1,34 ± 0,59	1,3 ± 0,50	11,66 ± 2,23	329,26
TMTD	2,04 ± 0,17	1,7 ± 0,00	13,48 ± 2,05	289,73
ZEDC	2,20 ± 0,37	2,1 ± 0,37	13,38 ± 1,36	318,62

Considerando os desvios das medidas, não foi possível diferenciar os resultados dos sete aceleradores testados e, portanto, os novos aceleradores propiciam a formação de borrachas de qualidades semelhantes àquelas fornecidas por aceleradores comerciais.

Um dos fatores que podem afetar a resistência à tração é o grau de ligações cruzadas (MARK, 2005). Assim, em relação à resistência à tração, é possível observar a seguinte tendência: Como os valores de Δ_M (Tabela 65) indicaram que os novos aceleradores promovem uma maior densidade de ligações cruzadas e, considerando os valores médios das medidas de resistência à tração e o módulo a 300% (Tabela 66), os vulcanizados com os compostos **5a-5f** são mais semelhantes aos obtidos com o TMTD e o ZEDC, sendo mais resistentes à tração que aqueles obtidos com o TBBS.

Os vulcanizados com os compostos **5a-5f** apresentam resistência ao rasgamento semelhante àquela obtida com TBBS, TMTD e ZEDC. O alongamento na ruptura também apresentou valores semelhantes ou ligeiramente superiores àqueles obtidos com os aceleradores comerciais.

4. CONCLUSÃO

Todas as substâncias testadas apresentaram atividade aceleradora no processo de vulcanização da borracha nitrílica. Os compostos **3a, 3b, 3c, 3d, 5d e 5e** se destacaram por apresentarem menores valores de t_{90} que os demais organoestânicos testados, que os aceleradores comerciais TMTD e TBBS, e próximos ao encontrado para o ZDEC. A vulcanização das misturas de NBR com os compostos **3a-e e 5a-f**, apresentou velocidades de cura intermediárias entre aquelas obtidas com os aceleradores comerciais TMTD e TBBS, sendo que os compostos **3a, 3b, 3c, 3d, 5d e 5e**, foram tão rápidos quanto o ultra-acelerador ZEDC.

Apesar do baixo tempo de scorch (t_{s1}) na vulcanização com os novos aceleradores, resultados de M_L muitos próximos aos dos aceleradores comerciais foram observados para todos os organometálicos testados. Assim, os compostos apresentam maior eficiência na formação de ligações cruzadas (considerando Δ_M), quando comparados aos aceleradores de referência. As propriedades mecânicas dos vulcanizados obtidos com os compostos **3a-3e e 5a-5f** são comparáveis aos resultados obtidos com os aceleradores comerciais.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ASTM D 3187-00, American Society for Testing and Materials, “Standard Test Methods for Rubber — Evaluation of NBR (Acrylonitrile-Butadiene Rubber)”, vol. 9.01, Philadelphia, 2000
- ASTM D 2084-81. American Society for Testing and Materials, “Vulcanization characteristics using oscillation disk cure meter”, vol.9.01, Philadelphia, 1981
- ASTM D 624-86. American Society for Testing and Materials, “Standard test method for rubber property — Tear resistance”, vol.9.01, Philadelphia, 1986.
- BEZERRA, A.; SANTOS, A. C. S.; COSTA, H. M.; RAMOS, V. D.; COSTA, H. M.; Polímeros 2013, 23, 395.
- CAETANO, M. J. L. Compostos de borracha e sua aplicação. Ciência e tecnologia da borracha, Disponível em http://ctborracha.com/?page_id=6962. Acesso em 15 de novembro de 2015.
- CELESTINO, M. L apud BHOWMICK, A. K em: Desenvolvimento de misturas elastoméricas de borracha acrílica e borracha nitrílica. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia de Polímeros) – Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA, 2007.
- CIESIELSKI, A. An introduction to rubber technology. Ed. Rapra technology LTD. Shawbury 1999.
- DA COSTA, H. M.; VISCONTE, L. L. Y.; NUNES, R. C. C.; FURTADO, C. R. G. Aspectos Históricos da Vulcanização. Polímeros: Ciência e Tecnologia 2003, 13, 125.
- DOS SANTOS, L. F. V.; MARIANO, R. M. M.; PACHECO, E. B. A. V.; CANTO, L. B.; VISCONTE, L. Y.; OLIVEIRA, M. R. L.; RUBINGER, M. M. M. Avaliação do Bis(4-Metilfenilditiocarbimato)Zincato(II) deTetrabutylamônio como Acelerador no Processo de Vulcanização do Elastômero Polibutadieno. Polímeros 2011, 21, 299.
- DIN 53504-2009. DeutschesInstitutfürNormung, “Testing of rubber – determination of tensile strength at break, tensile stress at yield, elongation at break, and stress values in a tensile test.
- DUTRA, C. B.; RATH, S.; REYES, G. R NITROSAMINAS VOLÁTEIS EM ALIMENTOS. Alimentos e Nutrição Araraquara 2007, 18, 111.
- FURTADO, A. M.; PERES, A. C. C.; NUNES, R. C. R.; VISCONTE, L. L. Y.; FURTADO, C. R. G. Avaliação do processo de cura da borracha nitrílica (NBR) pela Resina Fenólica através do cálculo da constante de cura. Polímeros: Ciência e tecnologia 2001, 11, 9.

GRISON, E. C. Borracha e seus aditivos. Ed Suliani: Letra e vida. Porto alegre 2010.

GARBIM, V. J. Vulcanização: Teoria e Métodos. Disponível em <http://pt.slideshare.net/Borrachas/vulcanizacao-teoria-metodos>. Acesso em 02 de dezembro de 2015.

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

MARIANO, R. M.; OLIVEIRA, M. R. L.; RUBINGER, M. M. M.; VISCONTE, L. L. Y.; Synthesis, spectroscopic characterization and vulcanization activity of a new compound containing the anion bis(4-methylphenylsulfonyldithiocarbimato)zincate(II). *Eur. Polym. J.* 2007, 43, 4706.

MARK, J. E.; ERMAN, B.; EIRICH, F. R. *Science and Technology of Rubber*, 3th ed., Elsevier Academic Press: San Diego, 2005.

MARIANO, R. M.; VISCONTE, L. L. Y.; OLIVEIRA, M. R. L.; RUBINGER, M. M. M. Avaliação de Bis(4-Metilfenilditiocarbimato)Zincato(II) de Tetrabutylamônio como Acelerador em Composições de Borracha Natural. *Polímeros*, 2008, 18, 297.

MORTON, M. *Rubber Technology*. Ed. Springer. Florida, 1987.

OLIVEIRA, I. T. D.; PACHECO, E. B. A.; VISCONTE, L. L. Y.; RUBINGER, M. M. M.; OLIVEIRA, M. R. L.; Efeito de um novo acelerador de vulcanização nas propriedades reométricas de composições de borracha nitrílica com diferentes teores de AN. *Polímeros* 2010, 20, 366.

Santos, L. F. V.; Mariano, R. M.; Pacheco, E. B. A.; Conto, L. B.; Visconte, L. L. Y.; Oliveira, M. R. L.; Rubinger, M. M. M. Avaliação do Bis(4-Metilfenilditiocarbimato)Zincato(II) de Tetrabutylamônio como Acelerador no Processo de Vulcanização do Elastômero Polibutadieno *Polímeros* 2011, 21, 299.

TORMENTO, L. A. *Químicos para a Indústria da Borracha*. Disponível em: <http://www.ltquimicos.com.br/Trabalhos%20Site/Quimicos%20para%20a%20Industria%20da%20Borracha.pdf>. Acesso: 15 de setembro de 2015.

ANEXOS

- Espectros obtidos na região do Infravermelho para as sulfonamidas, ditiocarbimatos e organoestânicos sintetizados

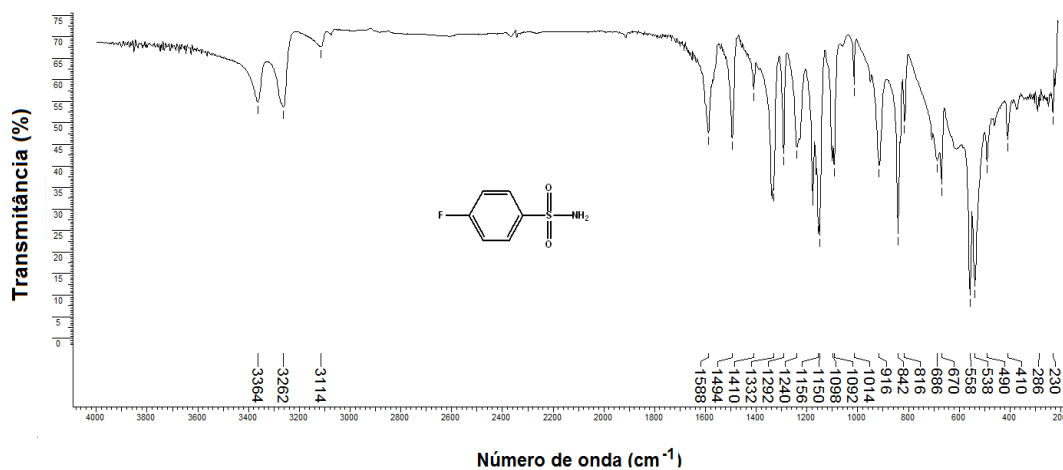


Figura 1. Espectro na região do Infravermelho (pastilha de CsI) para a sulfonamida 1b

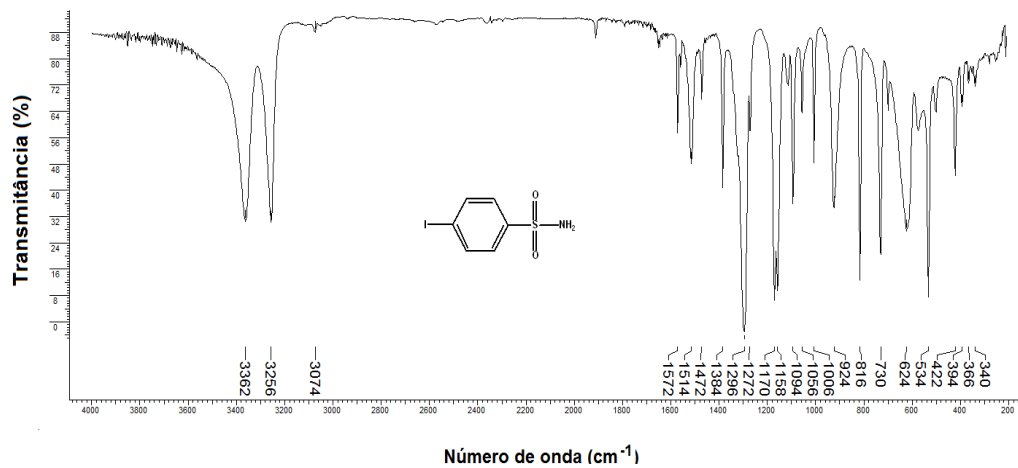


Figura 2. Espectro na região do Infravermelho (pastilha de CsI) para a sulfonamida 1e

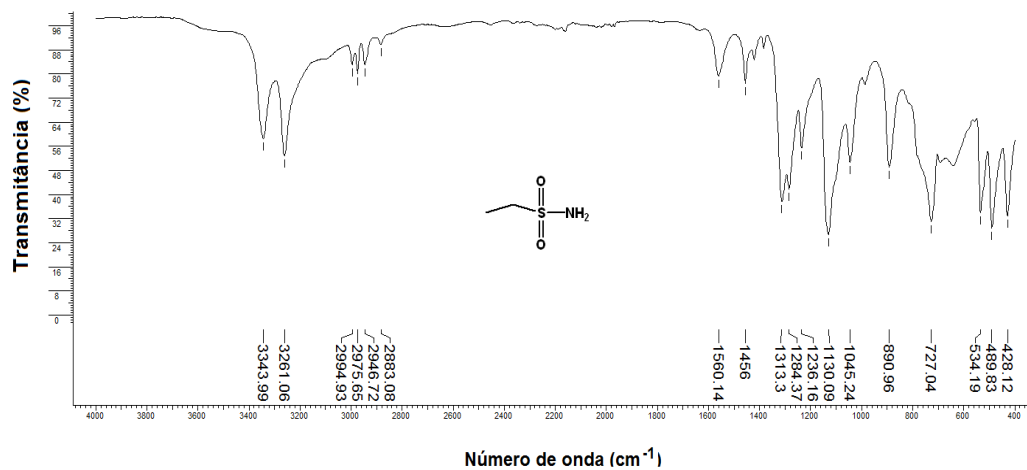


Figura 3. Espectro na região do Infravermelho (pastilha de KBr) para a sulfonamida **1g**

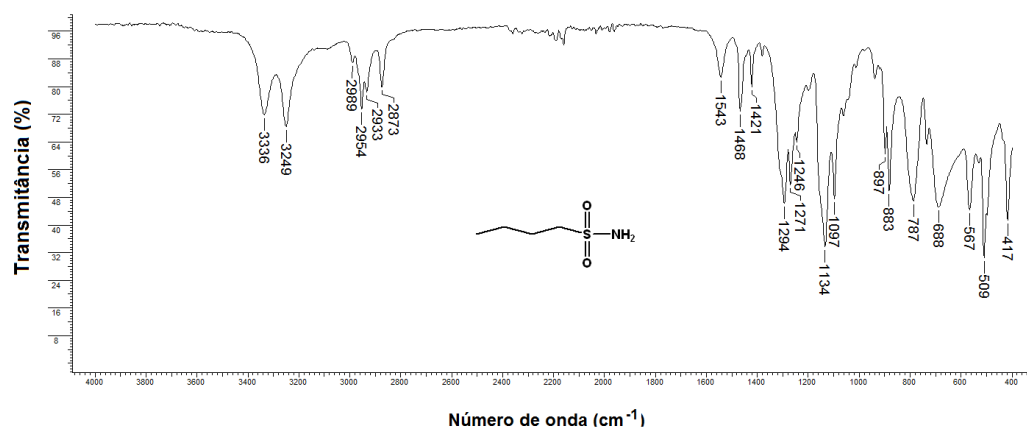


Figura 4. Espectro na região do Infravermelho (pastilha de CsI) para a sulfonamida **1h**

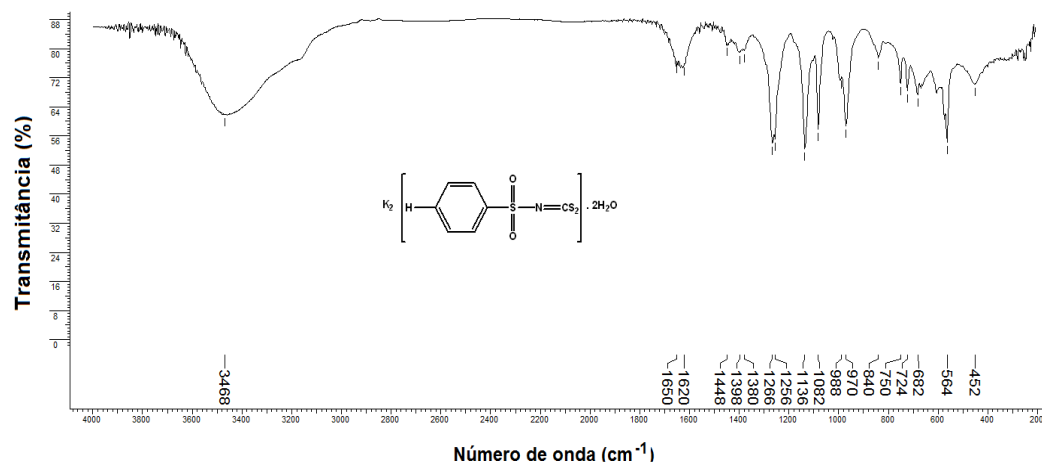


Figura 5. Espectro na região do Infravermelho (pastilha de CsI) para o ditiocarbimato **2a**

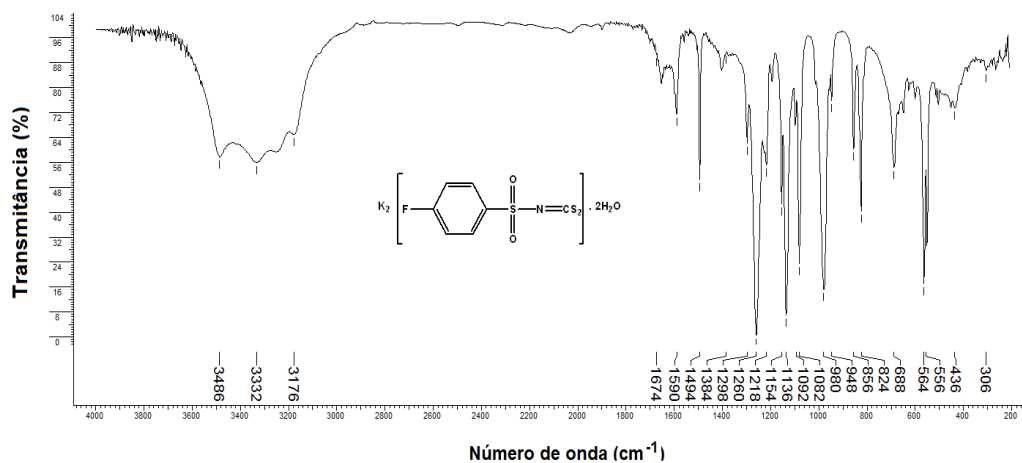


Figura 6. Espectro na região do Infravermelho (pastilha de CsI) para o ditiocarbimato **2b**

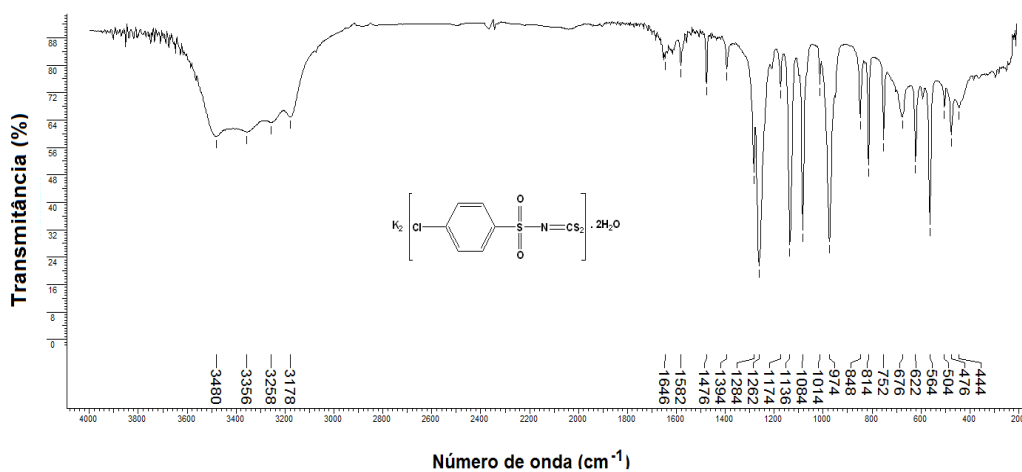


Figura 7. Espectro na região do Infravermelho (pastilha de CsI) para o ditiocarbimato **2c**

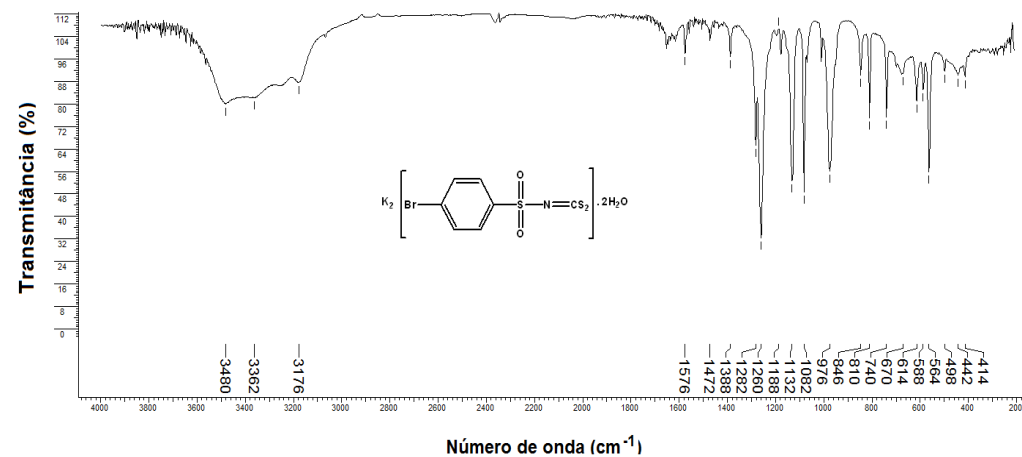


Figura 8. Espectro na região do Infravermelho (pastilha de CsI) para o ditiocarbimato **2d**

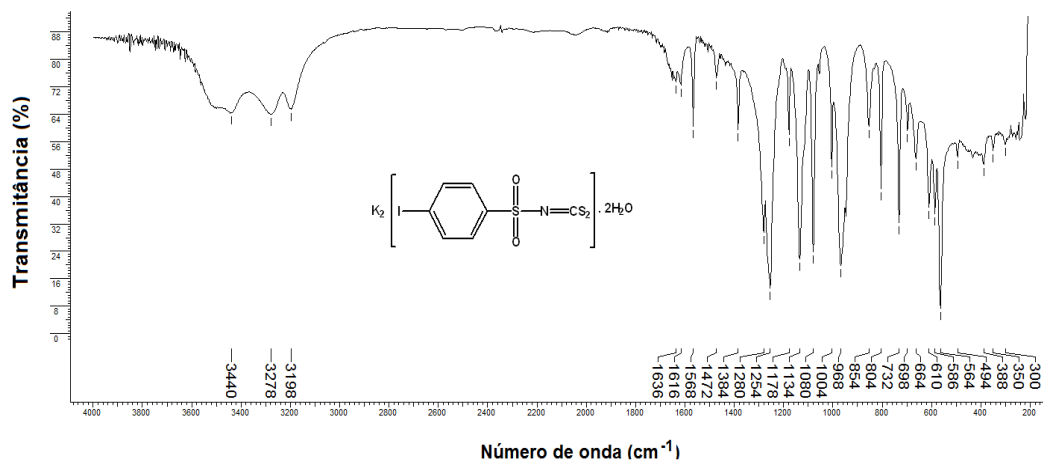


Figura 9. Espectro na região do Infravermelho (pastilha de CsI) para o ditiocarbimato **2e**

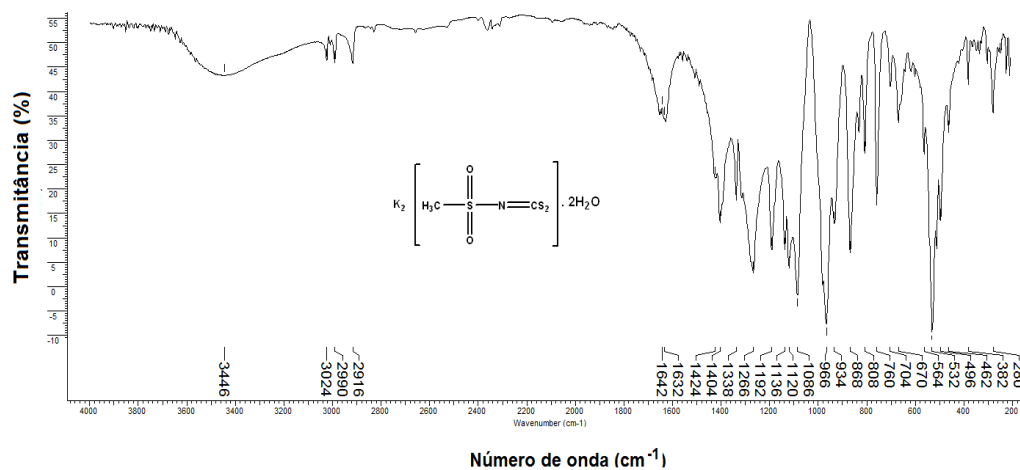


Figura 10. Espectro na região do Infravermelho (pastilha de CsI) para o ditiocarbimato **2f**

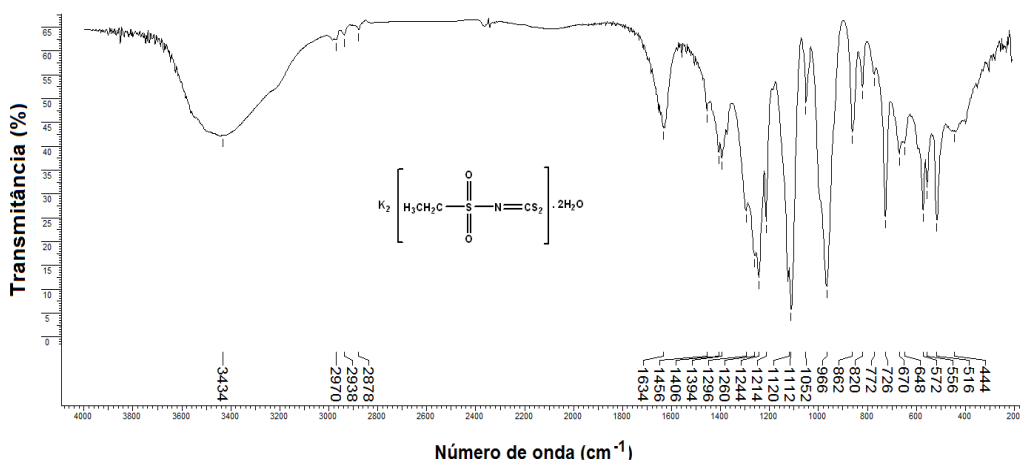


Figura 11. Espectro na região do Infravermelho (pastilha de CsI) para o ditiocarbimato **2g**

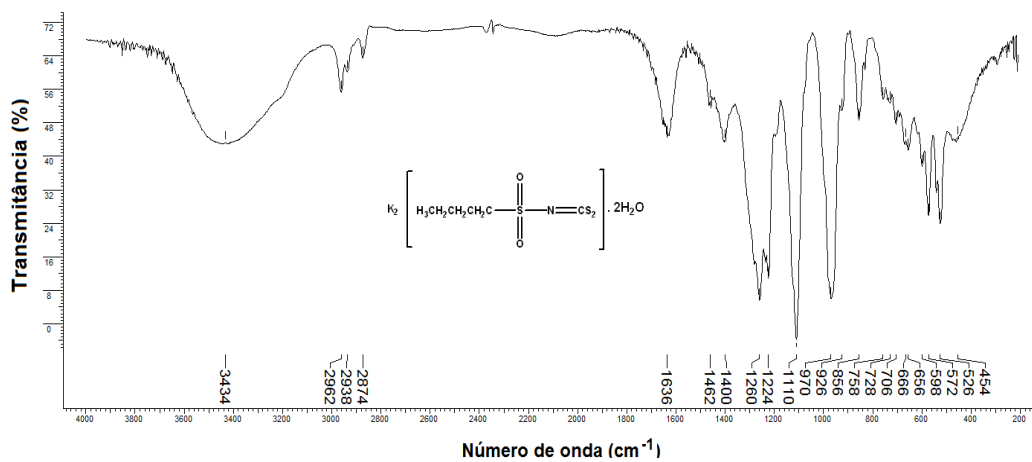


Figura 12. Espectro na região do Infravermelho (pastilha de CsI) para o ditiocarbimato **2h**

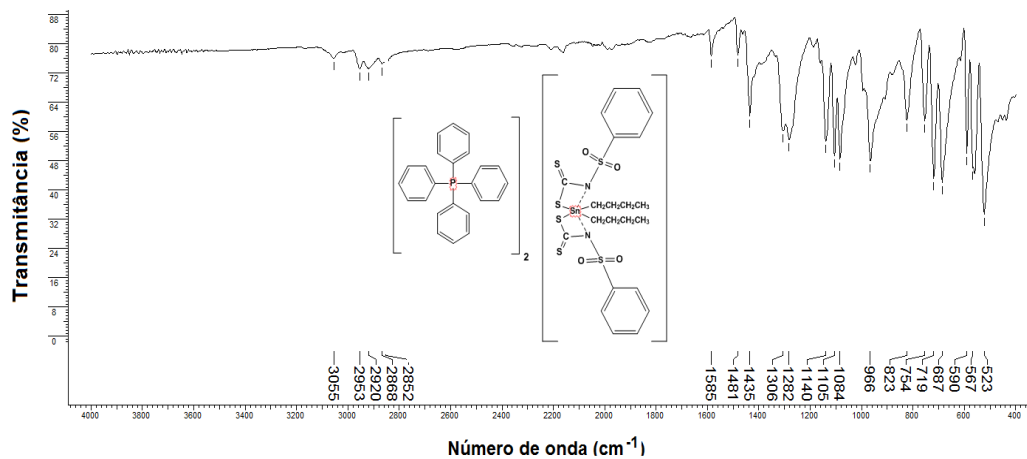


Figura 13. Espectro na região do Infravermelho (pastilha de KBr) para o composto **3a**

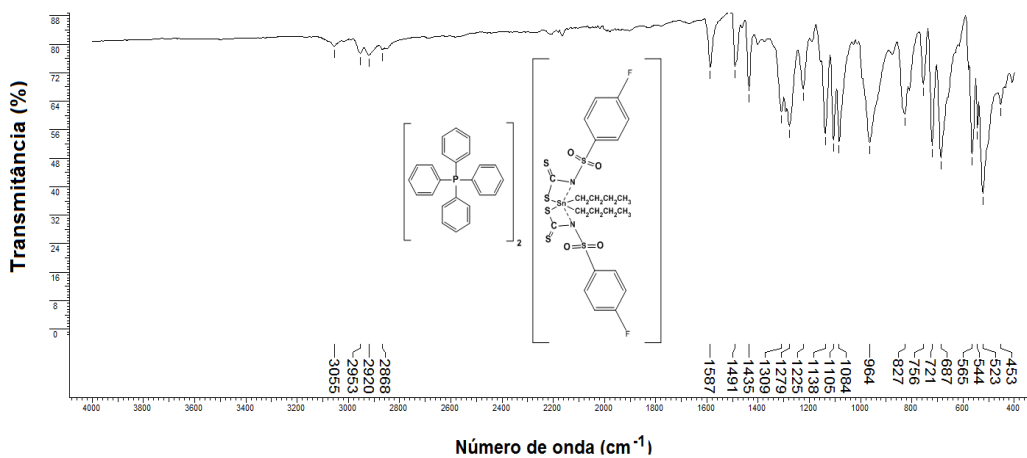


Figura 14. Espectro na região do Infravermelho (pastilha de KBr) para o composto **3b**

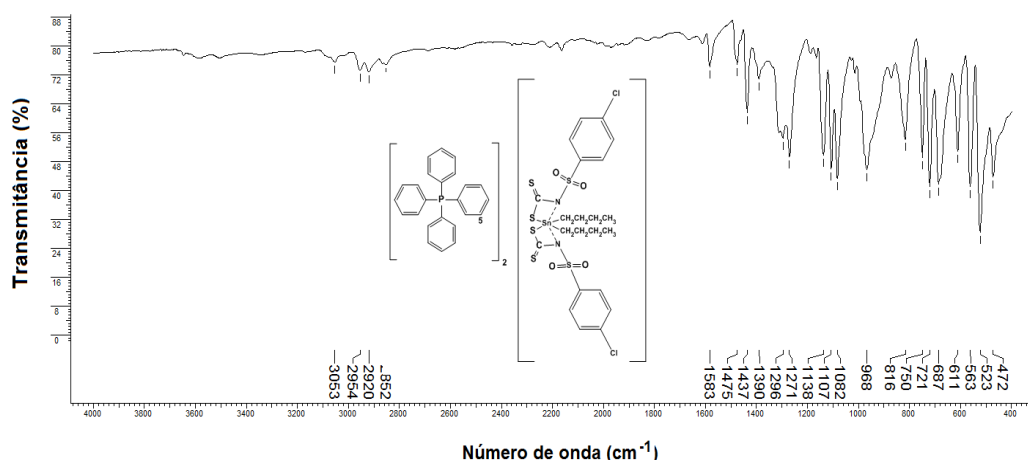


Figura 15. Espectro na região do Infravermelho (pastilha de CsI) para o composto **3c**

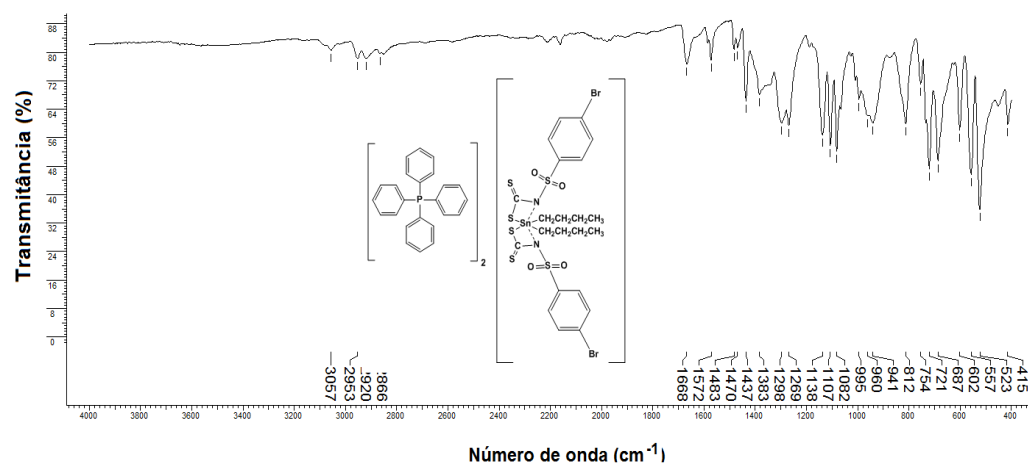


Figura 16. Espectro na região do Infravermelho (pastilha de CsI) para o composto **3d**

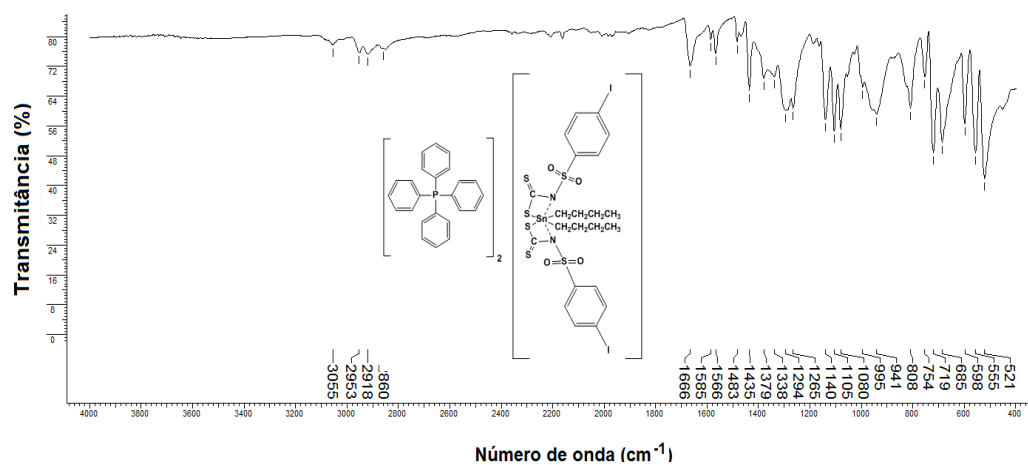


Figura 17. Espectro na região do Infravermelho (pastilha de CsI) para o composto **3e**

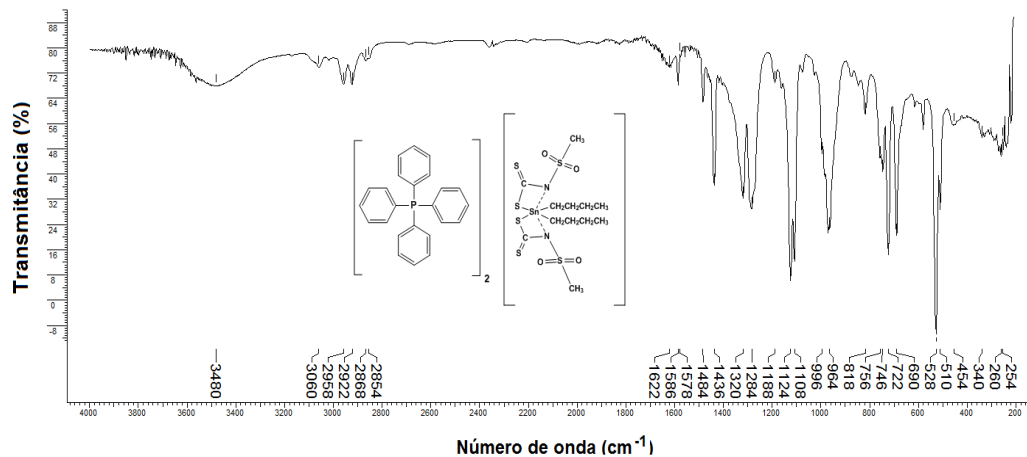


Figura 18. Espectro na região do Infravermelho (pastilha de CsI) para o composto 3f

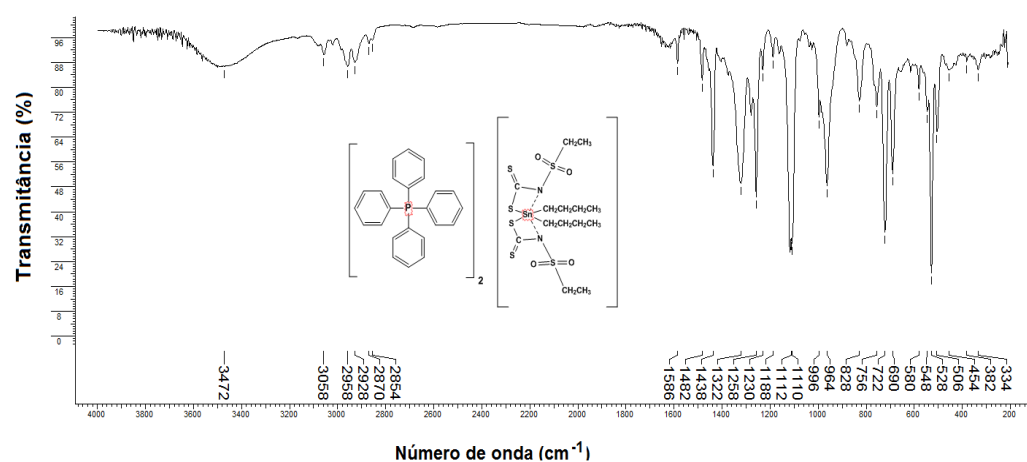


Figura 19. Espectro na região do Infravermelho (pastilha de CsI) para o composto 3g

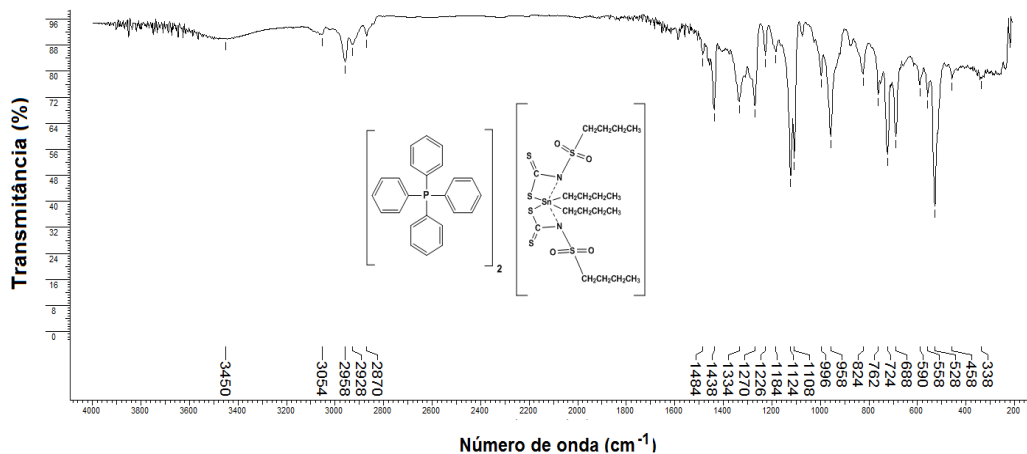


Figura 20. Espectro na região do Infravermelho (pastilha de CsI) para o composto 3h

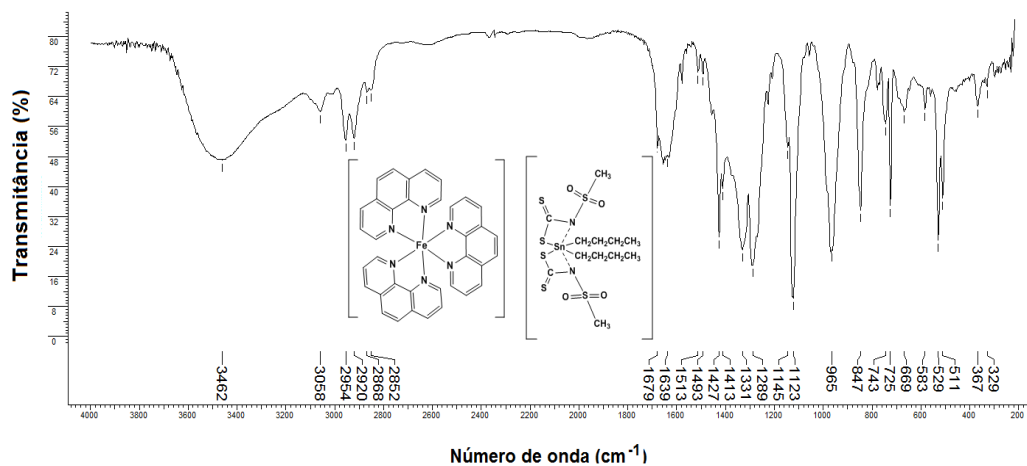


Figura 21. Espectro na região do Infravermelho (pastilha de CsI) para o composto 4f

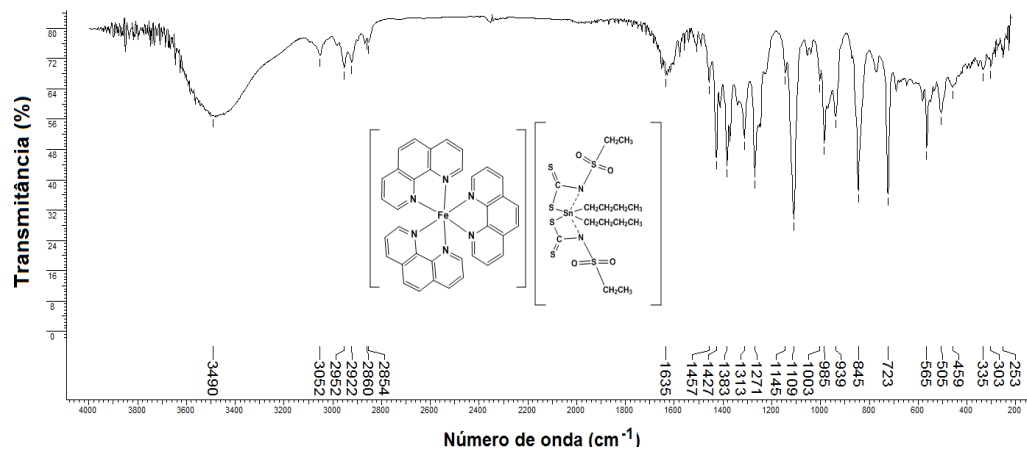


Figura 22. Espectro na região do Infravermelho (pastilha de CsI) para o composto 4g

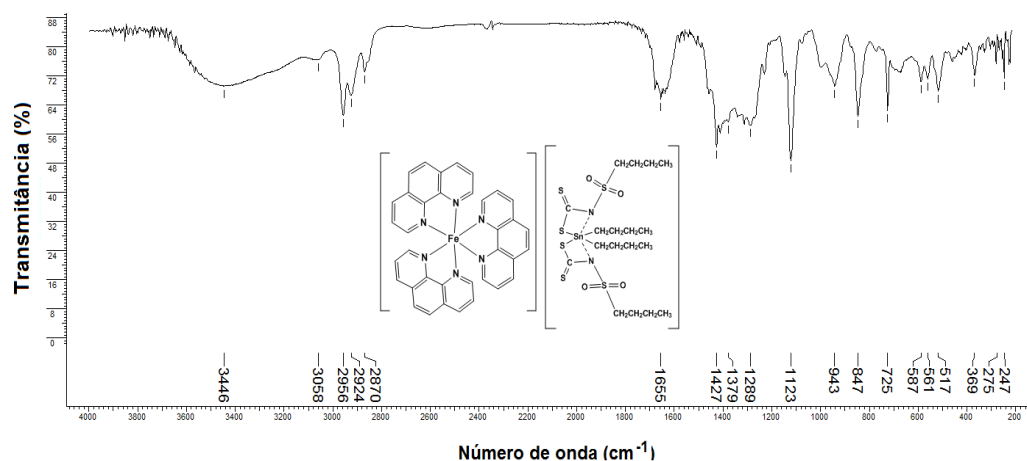


Figura 23. Espectro na região do Infravermelho (pastilha de CsI) para o composto 4h

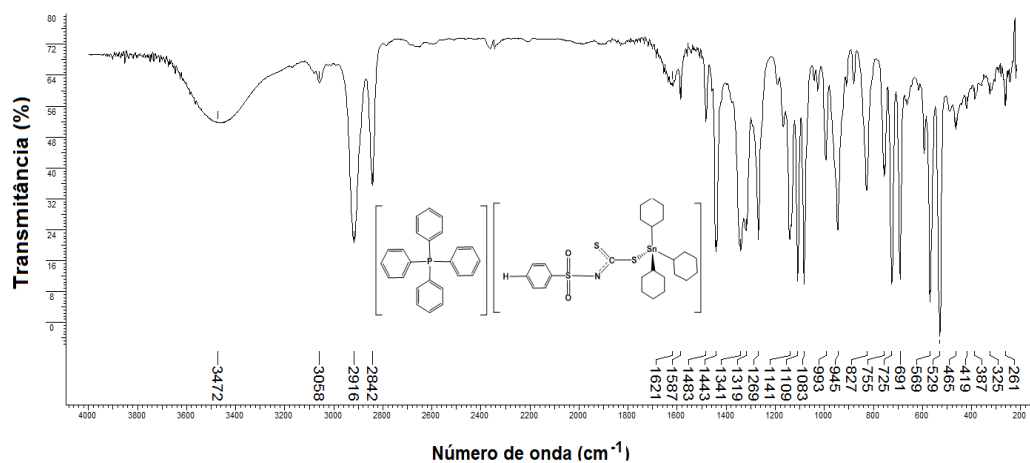


Figura 24. Espectro na região do Infravermelho (pastilha de CsI) para o composto **5a**

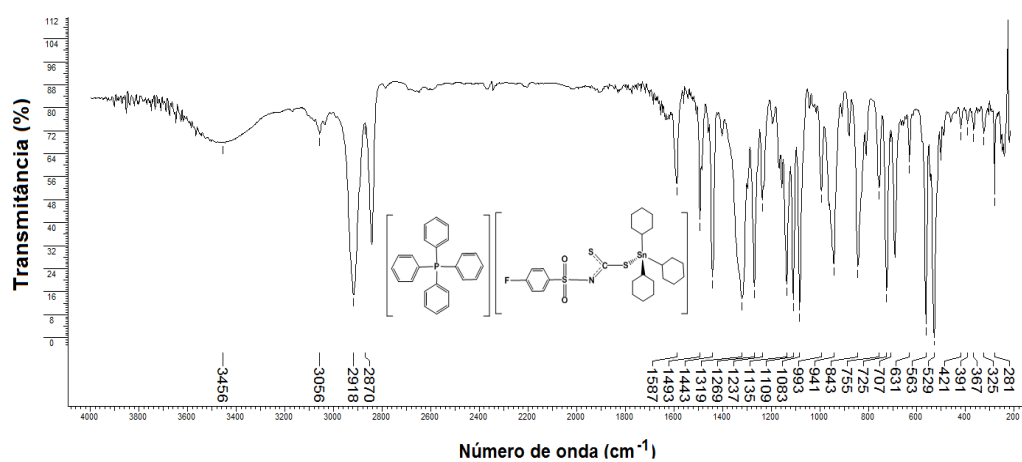


Figura 25. Espectro na região do Infravermelho (pastilha de CsI) para o composto **5b**

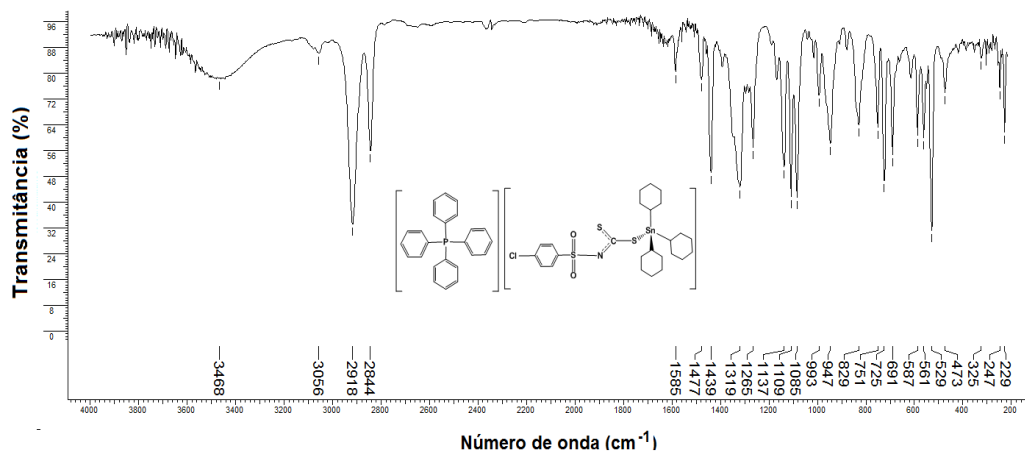


Figura 26. Espectro na região do Infravermelho (pastilha de CsI) para o composto **5c**

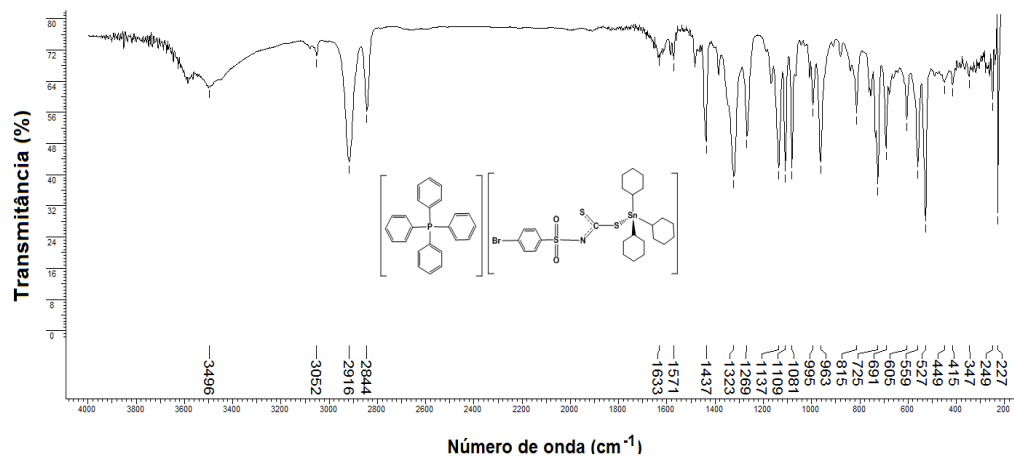


Figura 27. Espectro na região do Infravermelho (pastilha de CsI) para o composto **5d**

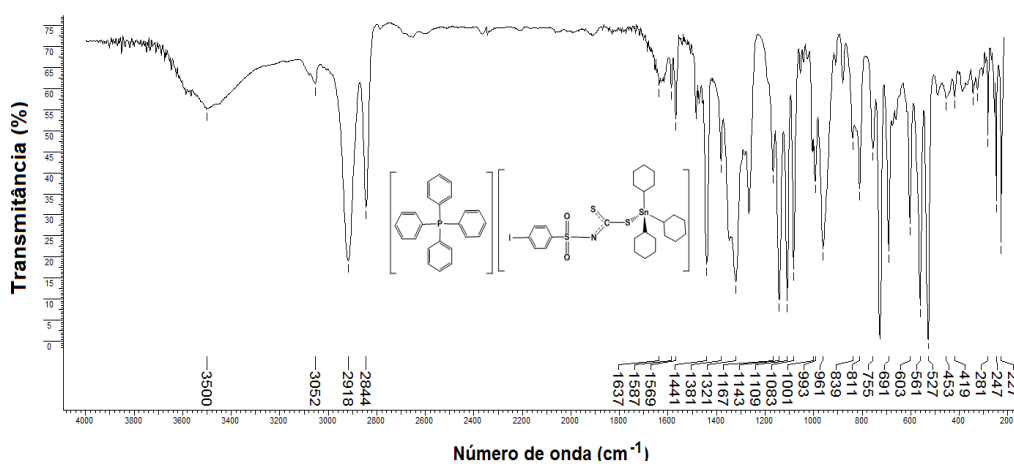


Figura 28. Espectro na região do Infravermelho (pastilha de CsI) para o composto **5e**

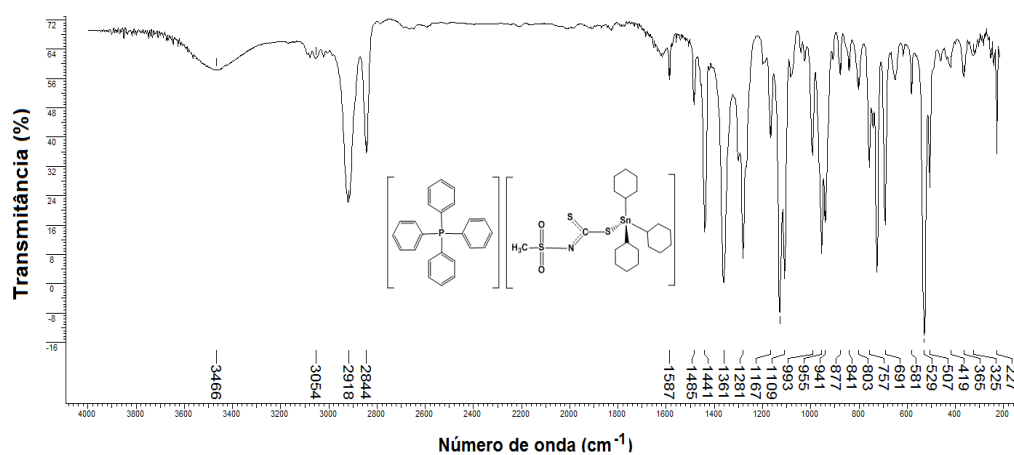


Figura 29. Espectro na região do Infravermelho (pastilha de CsI) para o composto **5f**

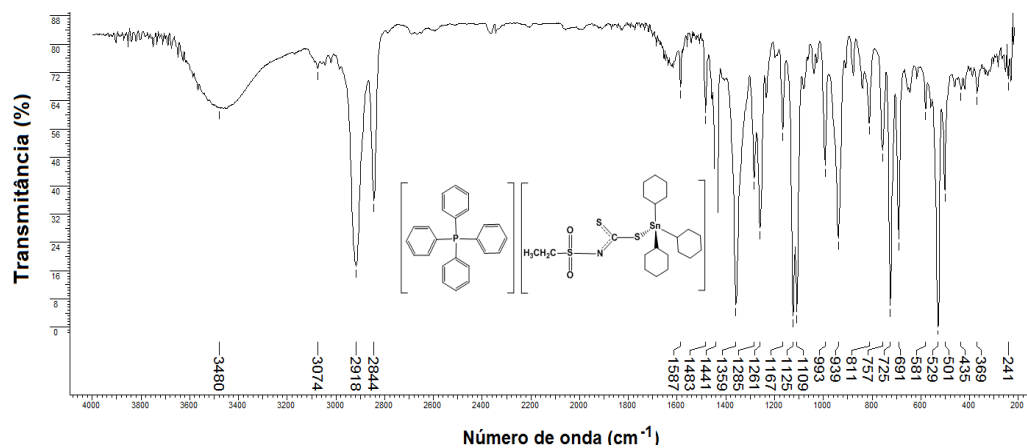


Figura 30. Espectro na região do Infravermelho (pastilha de CsI) para o composto **5g**

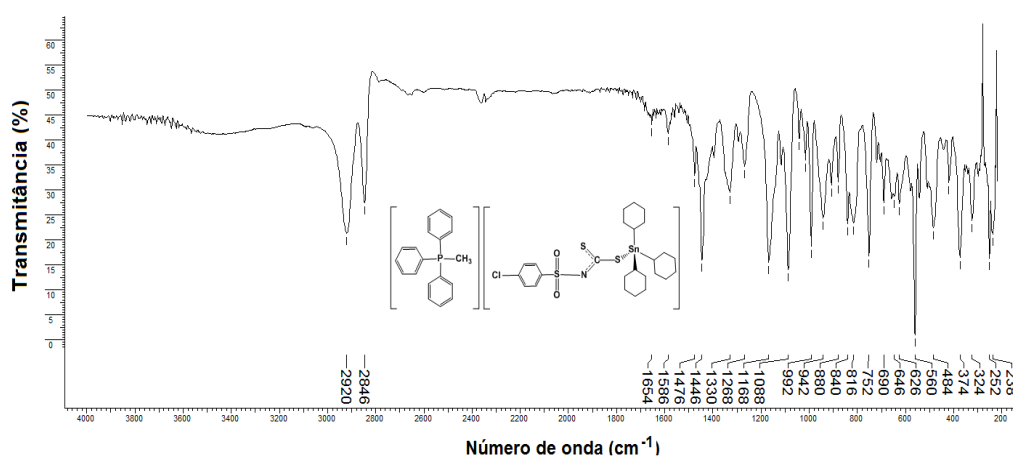


Figura 31. Espectro na região do Infravermelho (pastilha de CsI) para o composto **5c1**

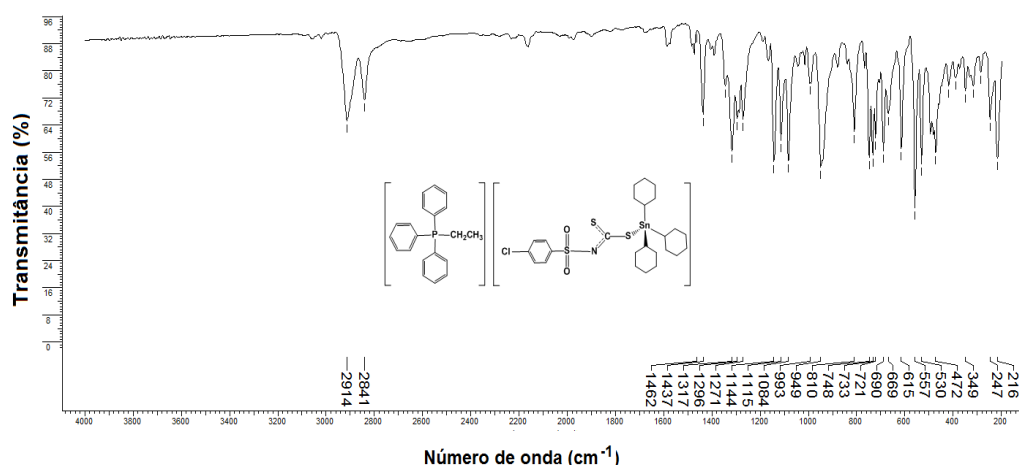


Figura 32. Espectro na região do Infravermelho (pastilha de CsI) para o composto **5c2**

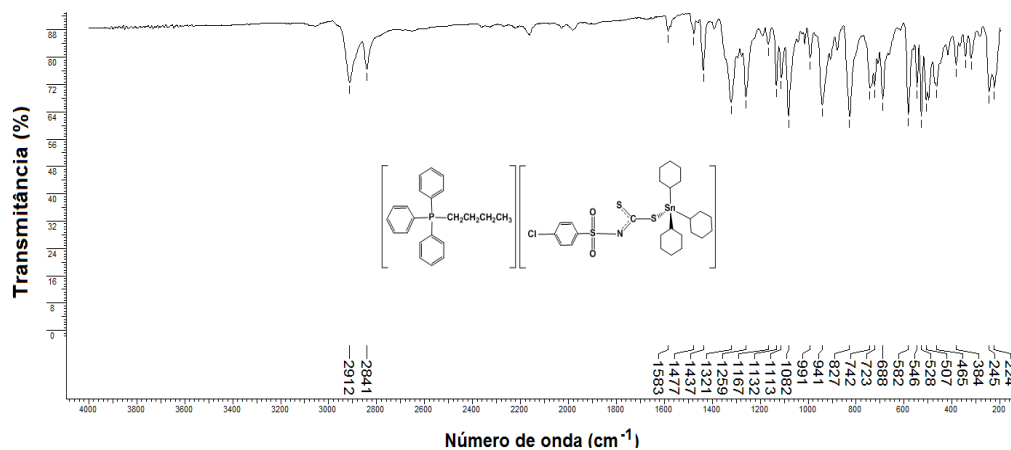


Figura 33. Espectro na região do Infravermelho (pastilha de CsI) para o composto **5c3**

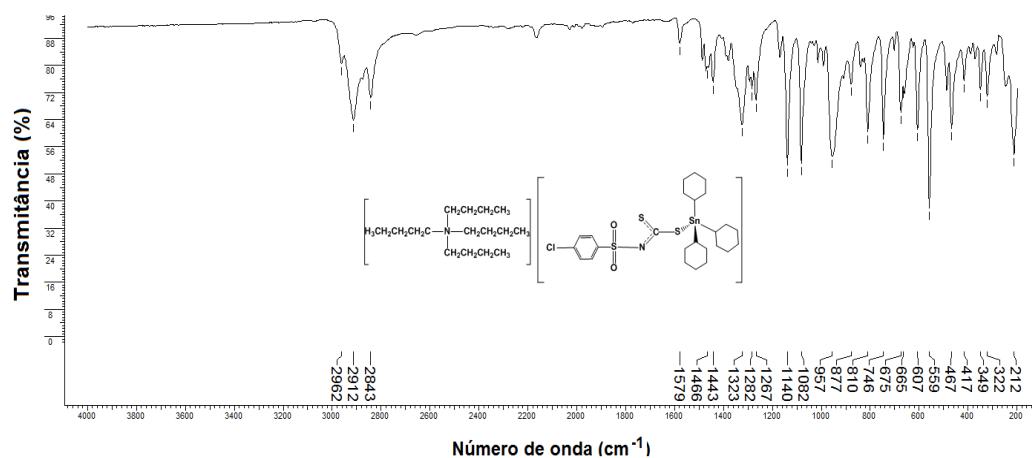


Figura 34. Espectro na região do Infravermelho (pastilha de CsI) para o composto **5c4**

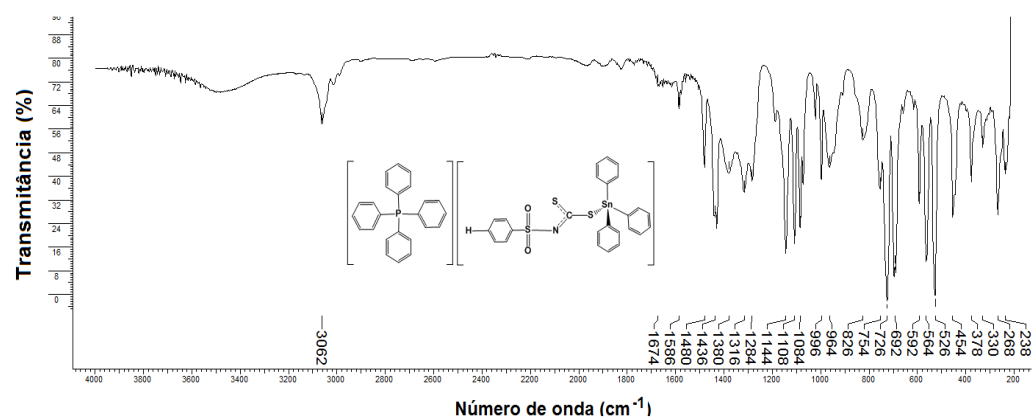


Figura 35. Espectro na região do Infravermelho (pastilha de CsI) para o composto **6a**

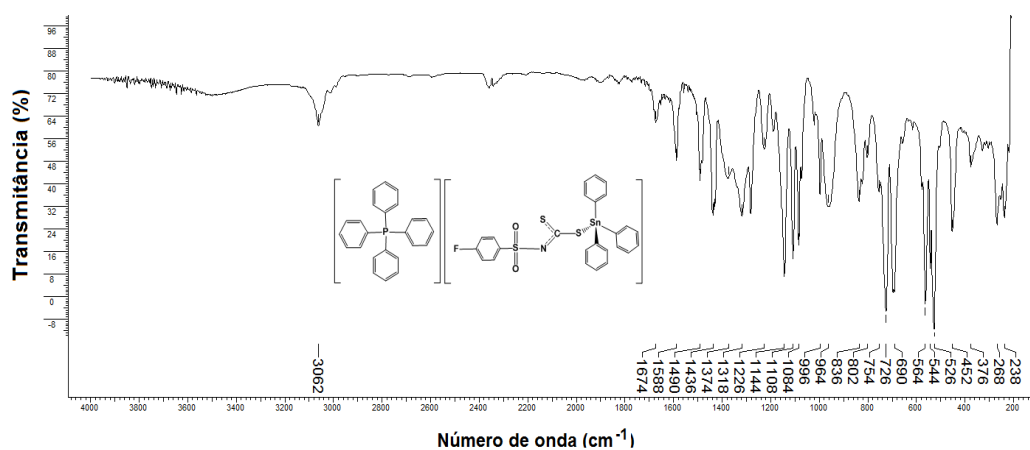


Figura 36. Espectro na região do Infravermelho (pastilha de CsI) para o composto **6b**

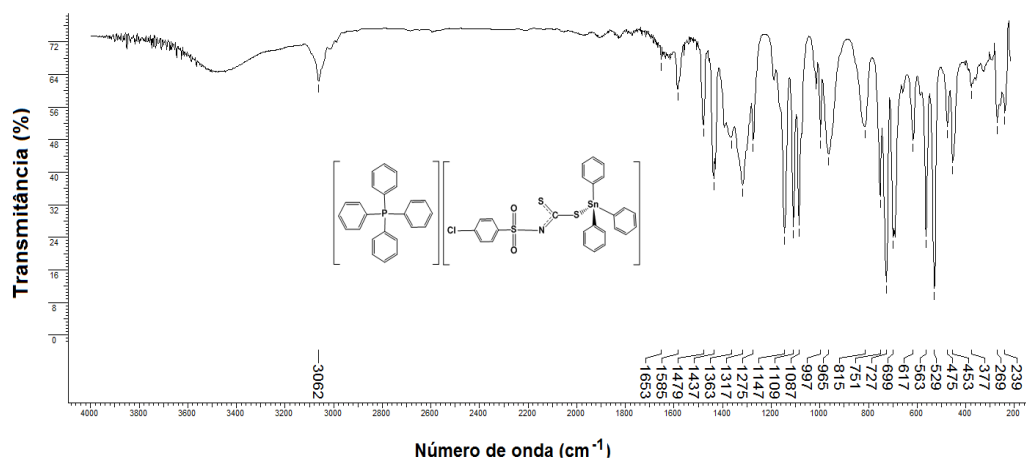


Figura 37. Espectro na região do Infravermelho (pastilha de CsI) para o composto **6c**

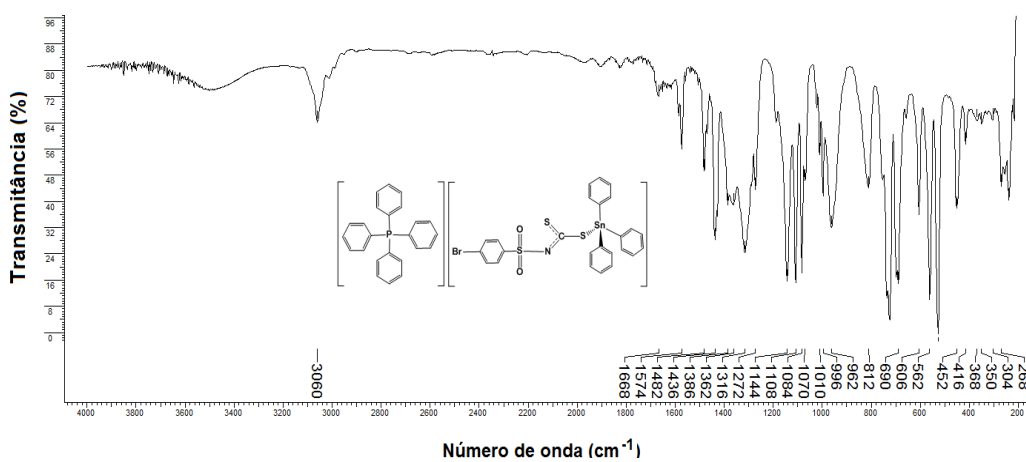


Figura 38. Espectro na região do Infravermelho (pastilha de CsI) para o composto **6d**

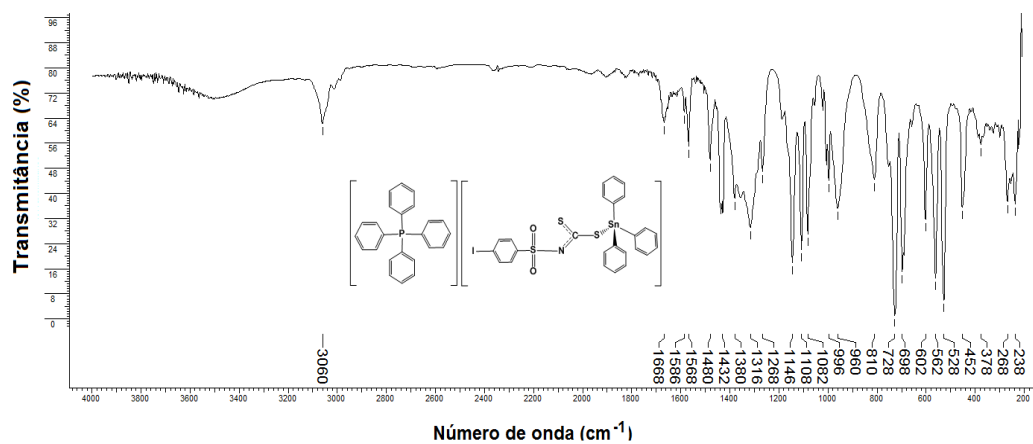


Figura 39. Espectro na região do Infravermelho (pastilha de CsI) para o composto **6e**

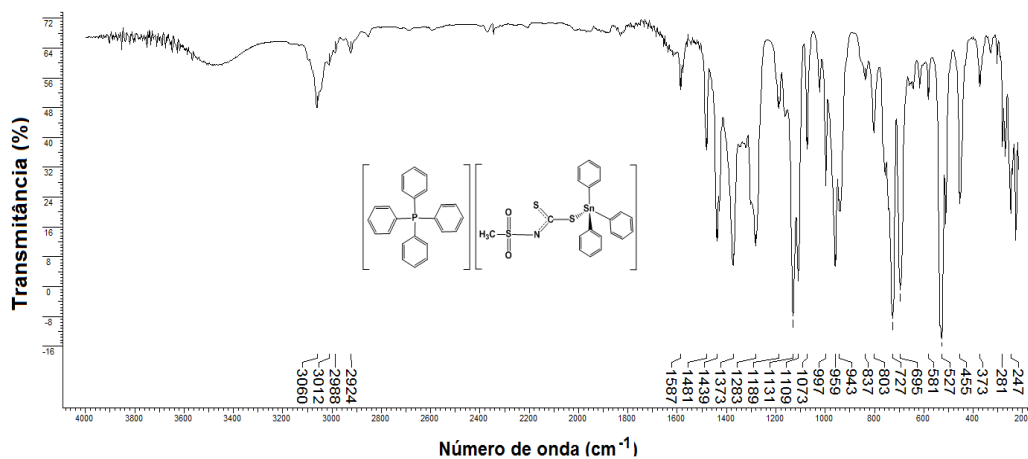


Figura 40. Espectro na região do Infravermelho (pastilha de CsI) para o composto **6f**

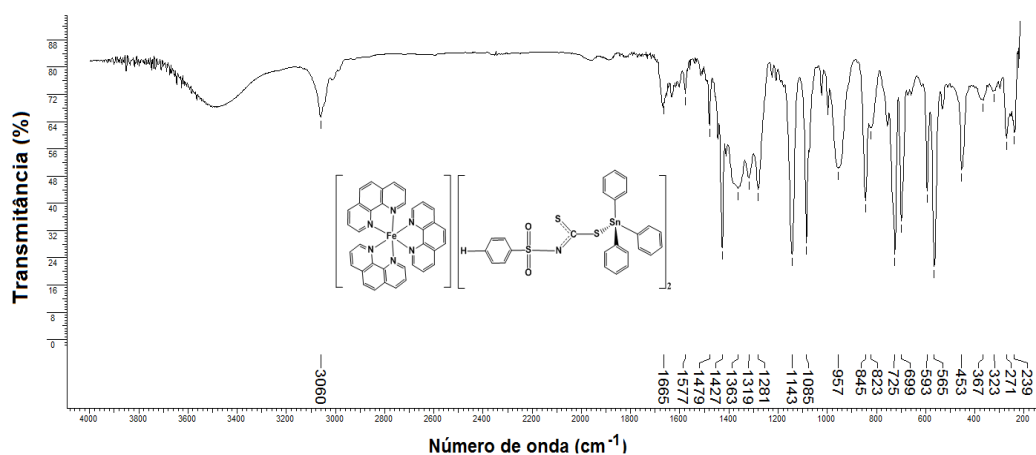


Figura 41. Espectro na região do Infravermelho (pastilha de CsI) para o composto **7a**

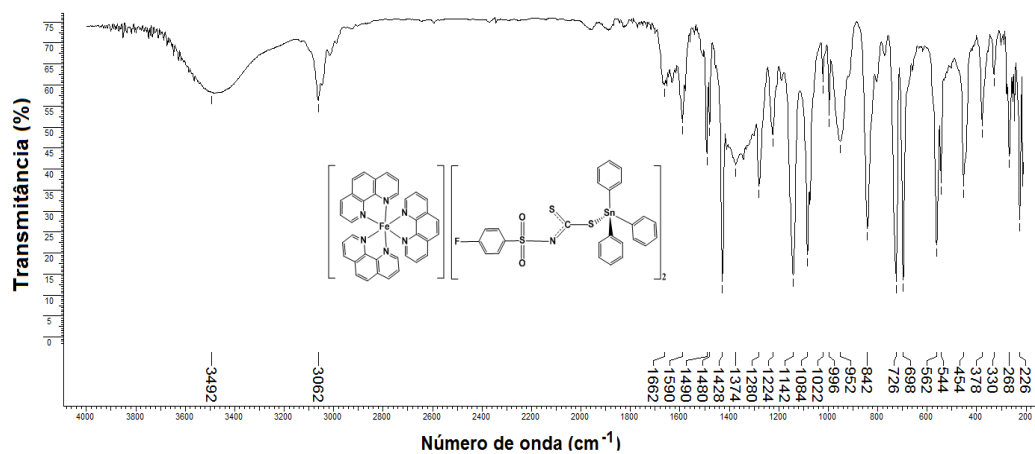


Figura 42. Espectro na região do Infravermelho (pastilha de CsI) para o composto **7b**

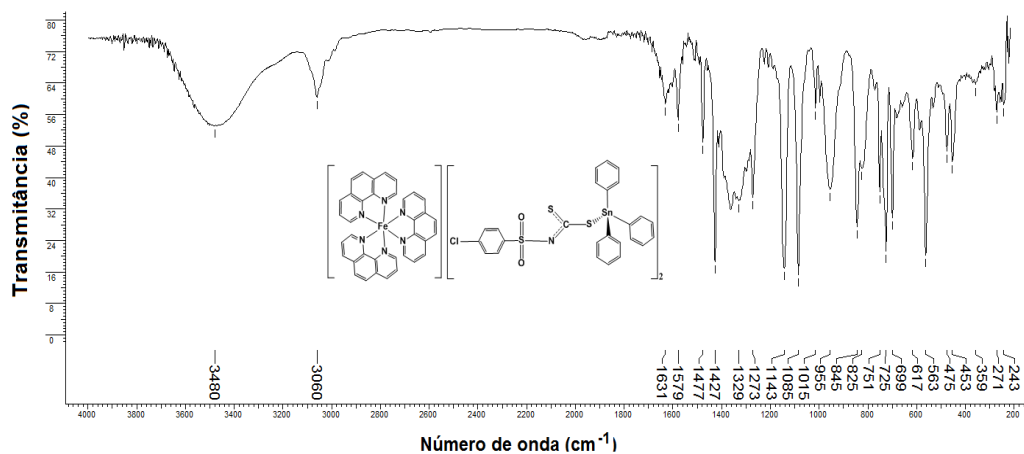


Figura 43. Espectro na região do Infravermelho (pastilha de CsI) para o composto **7c**

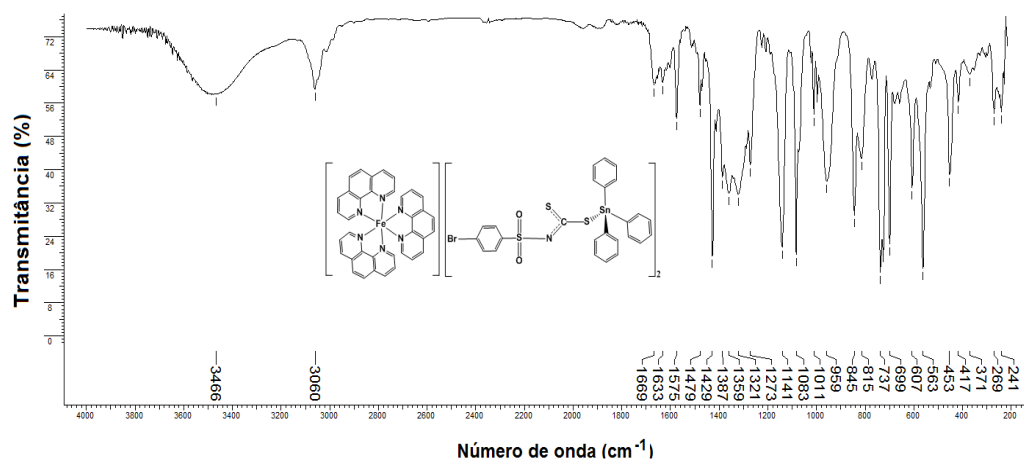


Figura 44. Espectro na região do Infravermelho (pastilha de CsI) para o composto **7d**

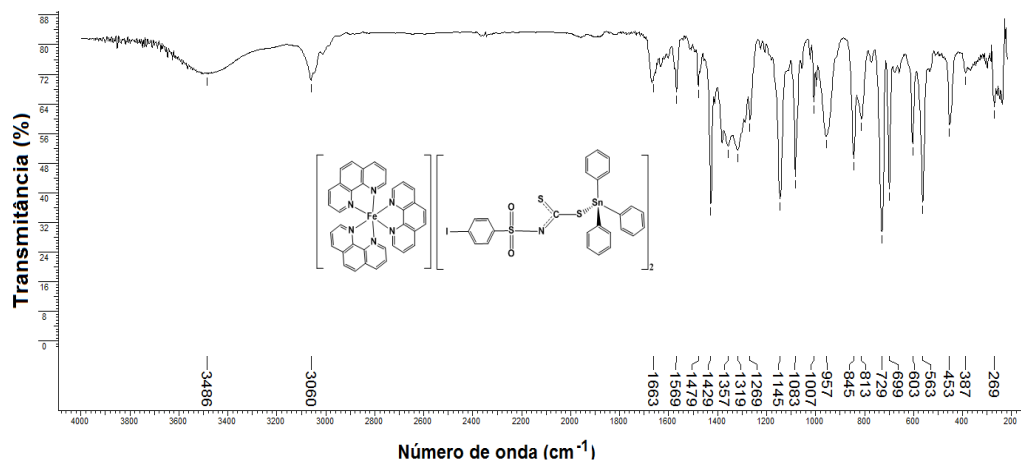


Figura 45. Espectro na região do Infravermelho (pastilha de CsI) para o composto **7e**

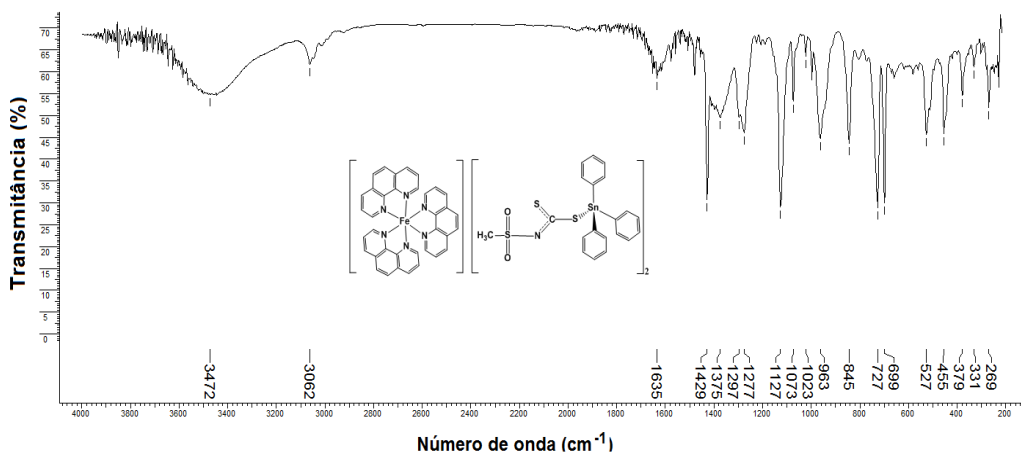


Figura 46. Espectro na região do Infravermelho (pastilha de CsI) para o composto **7f**

Espectros de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H .

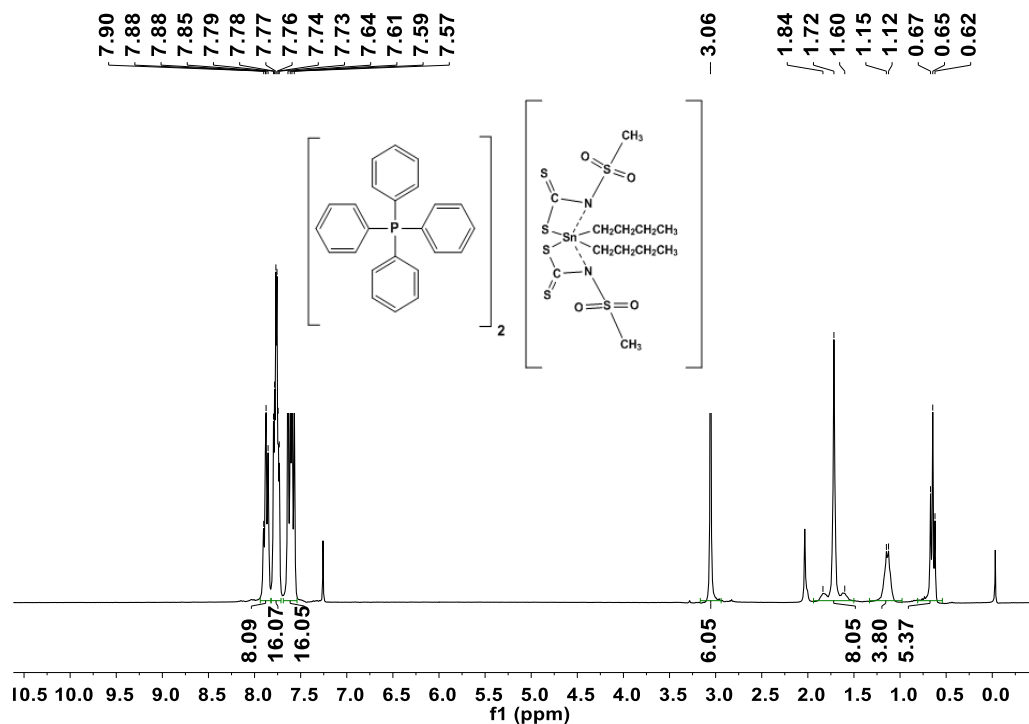


Figura 47. Espectro de RMN de ^1H para o composto **3f** (CDCl_3)

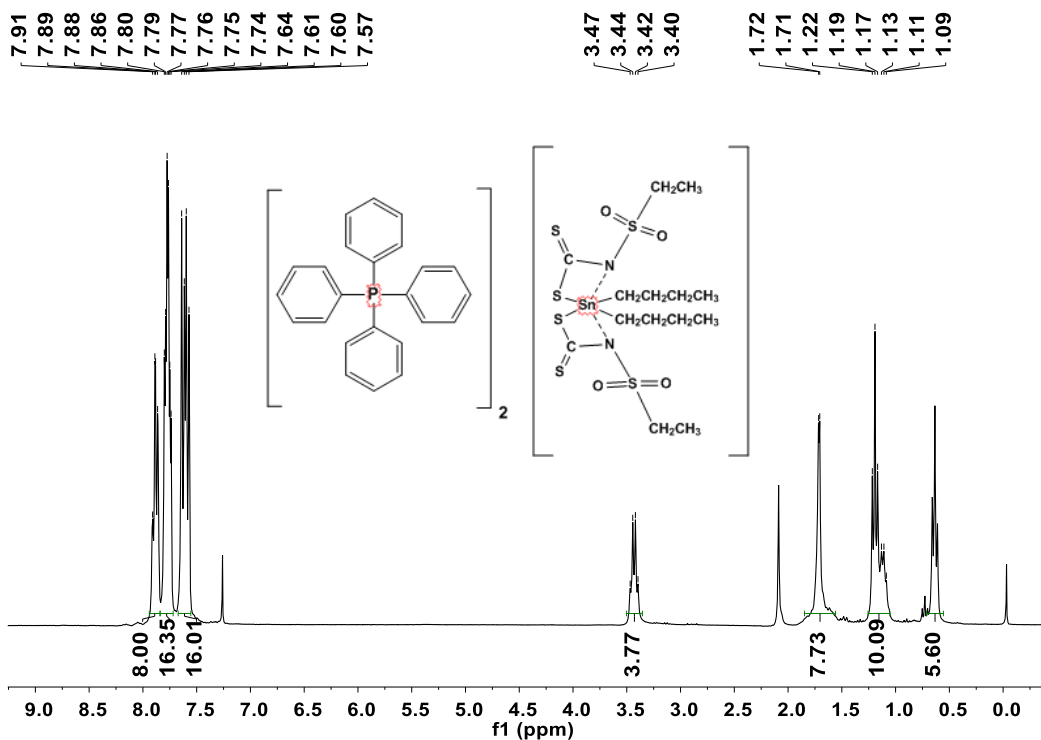


Figura 48. Espectro de RMN de ^1H para o composto **3g** (CDCl_3)

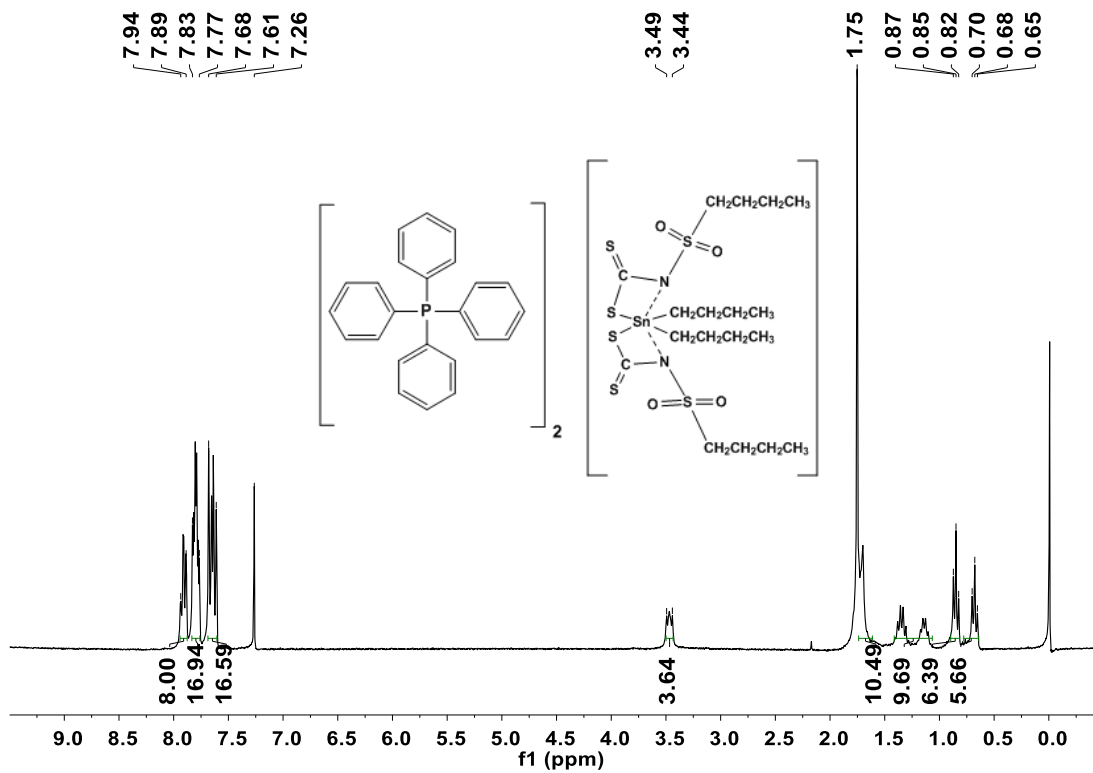


Figura 49. Espectro de RMN de ^1H para o composto **3h** (CDCl₃)

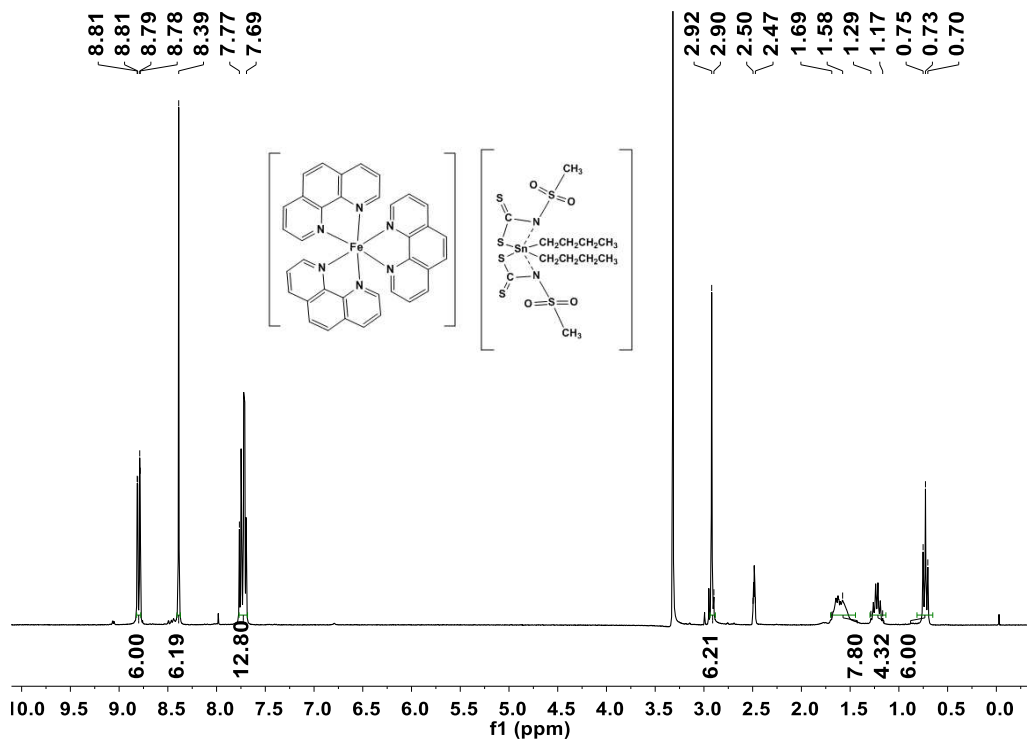


Figura 50. Espectro de RMN de ^1H para o composto **4f** (DMSO)

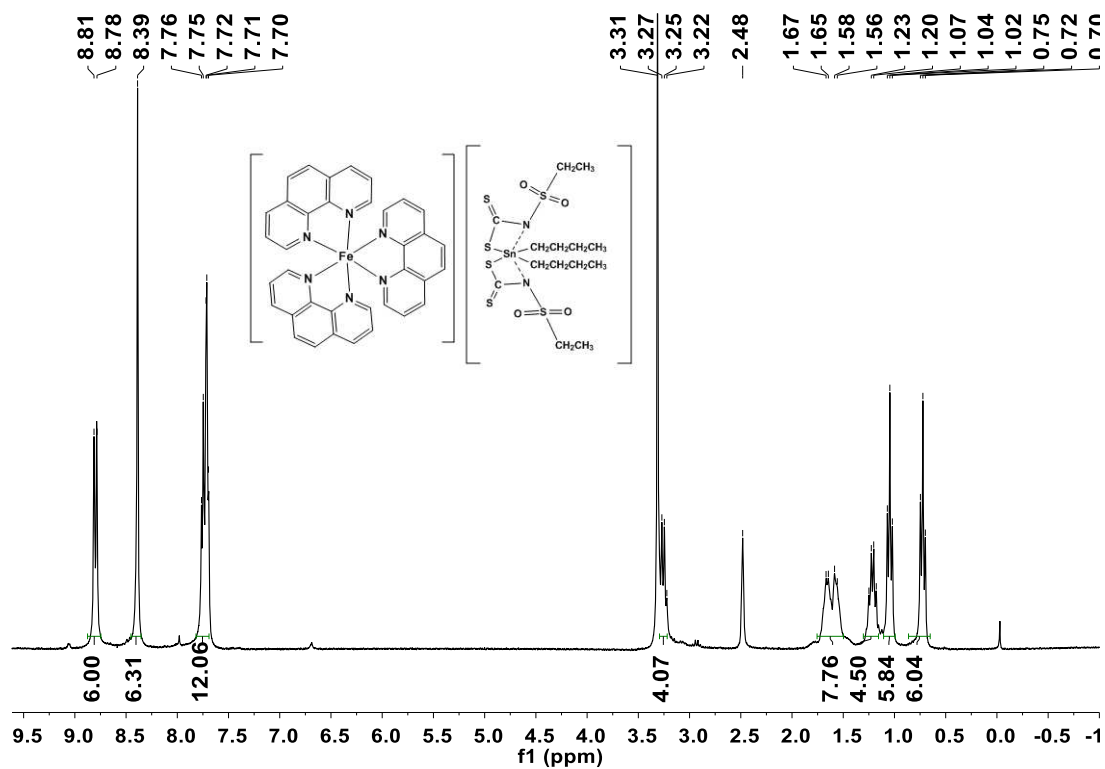


Figura 51. Espectro de RMN de ^1H para o composto 4g (DMSO)

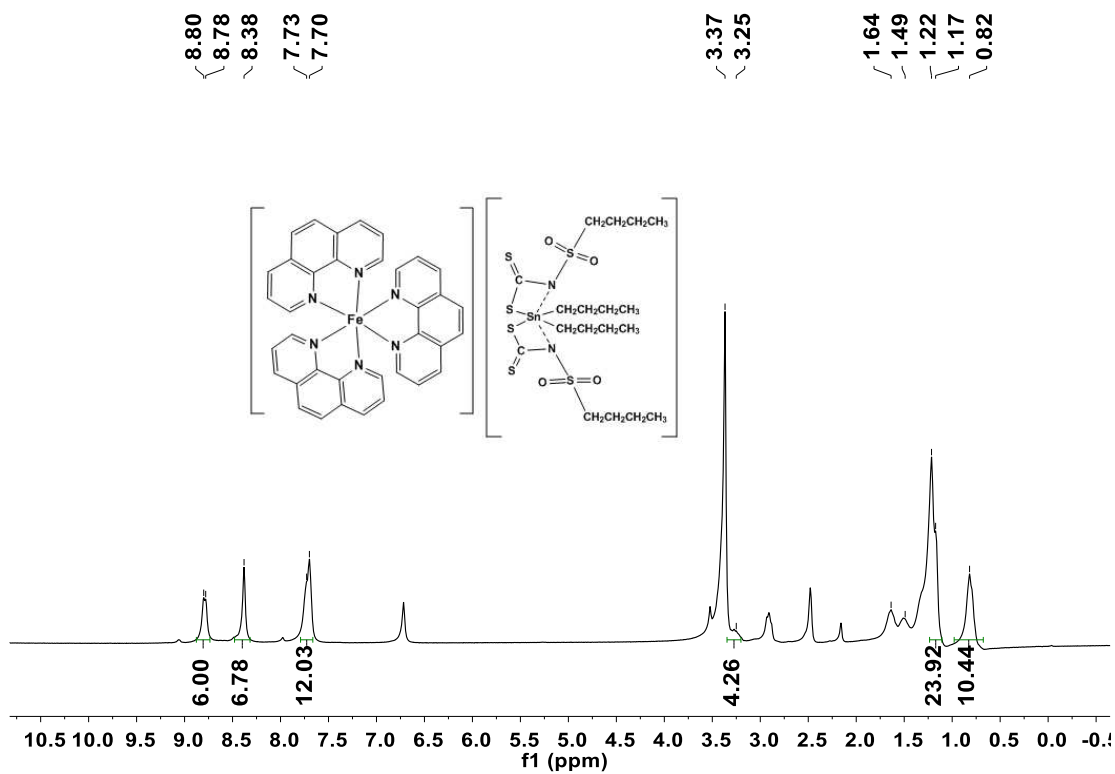


Figura 52. Espectro de RMN de ^1H para o composto 4h (DMSO)

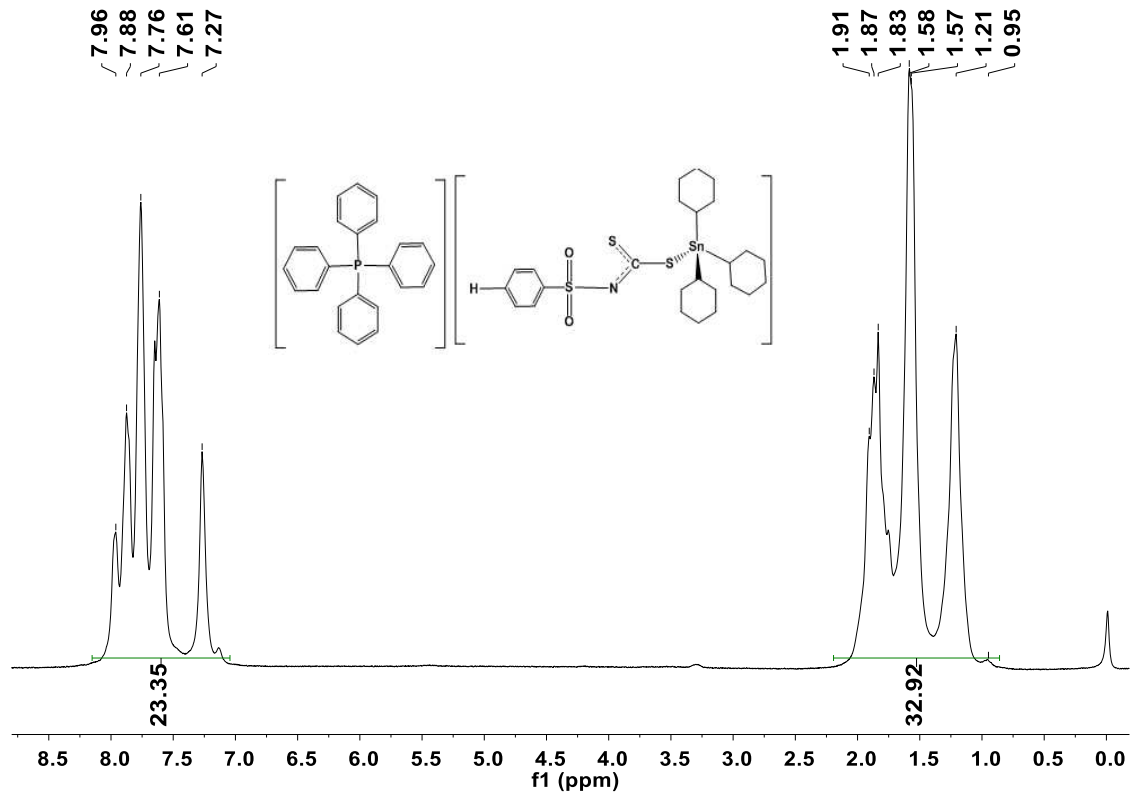


Figura 53. Espectro de RMN de ^1H para o composto **5a** (CDCl_3)

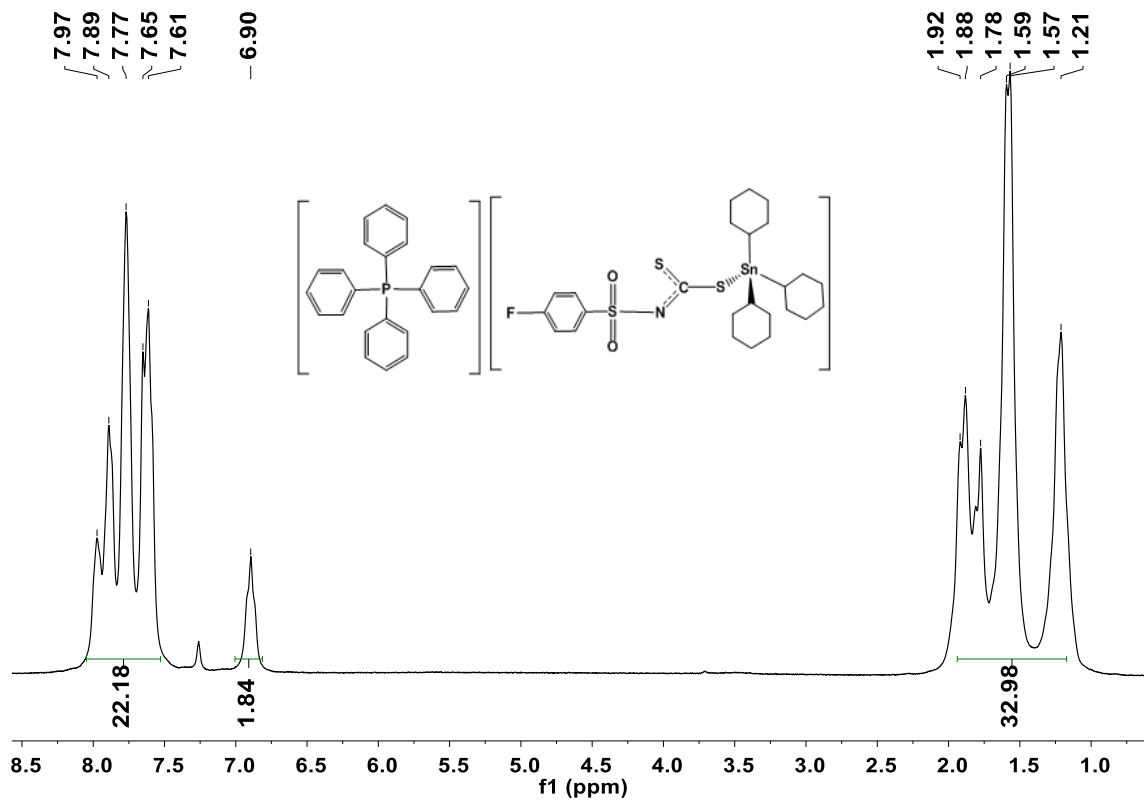


Figura 54. Espectro de RMN de ^1H para o composto **5b** (CDCl_3)

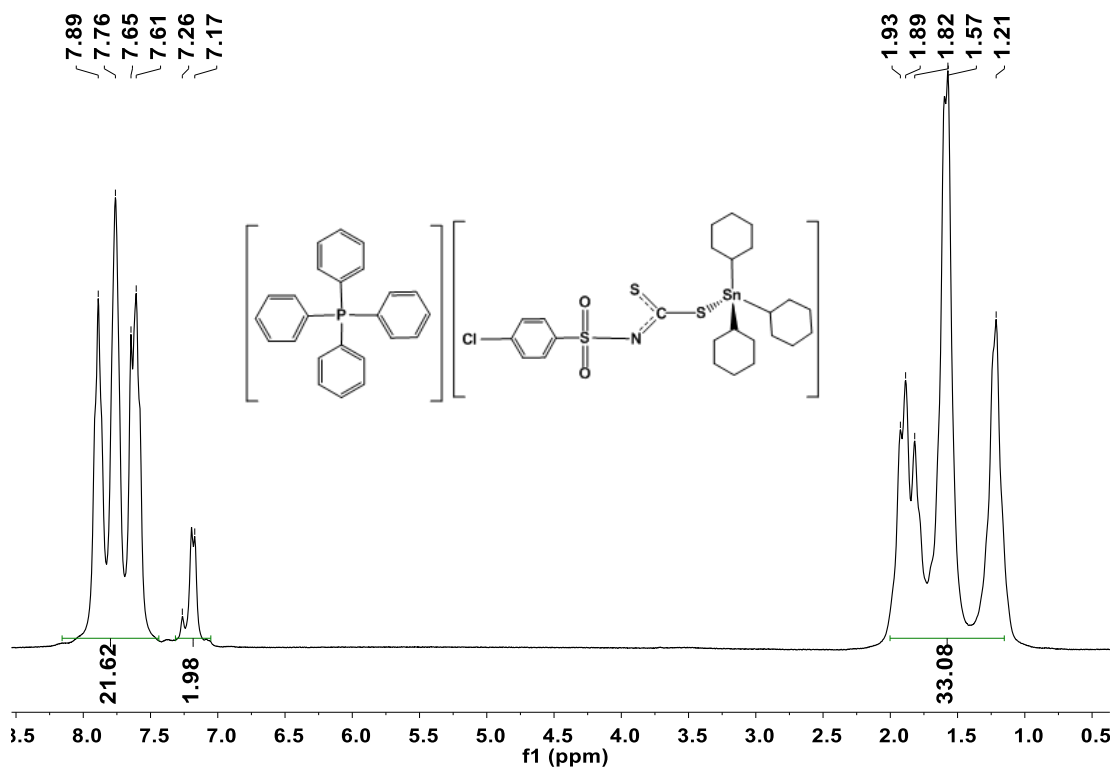


Figura 55. Espectro de RMN de ^1H para o composto **5c** (CDCl_3)

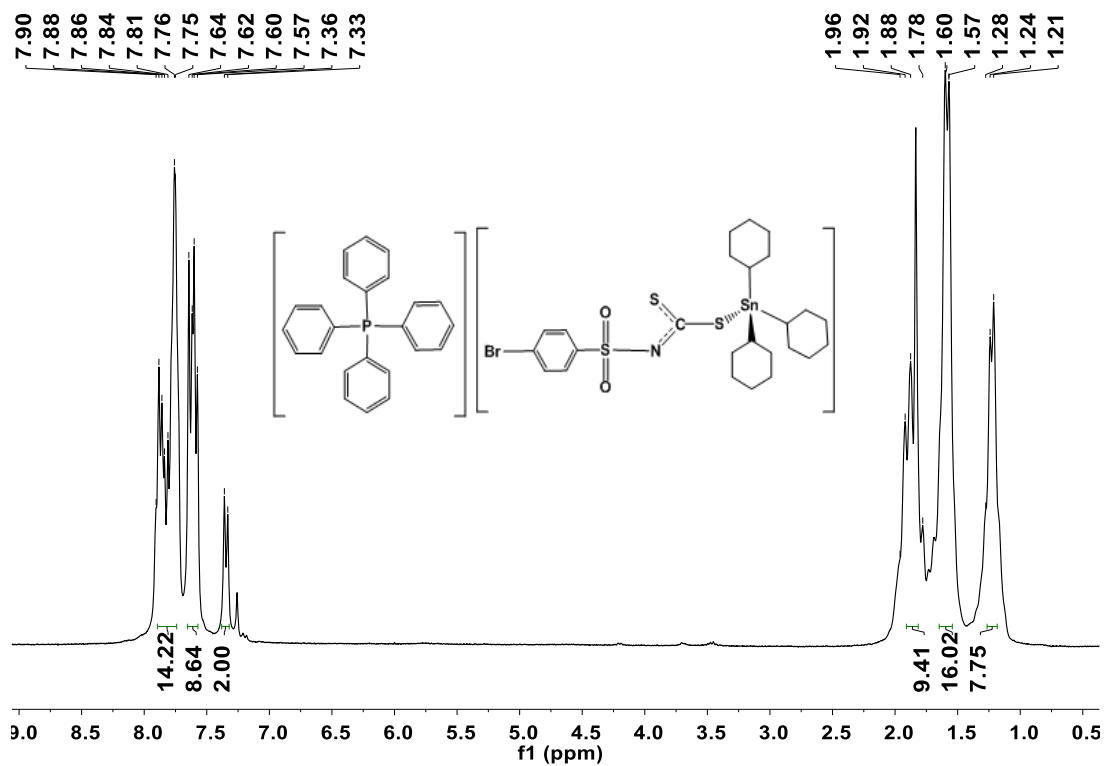


Figura 56. Espectro de RMN de ^1H para o composto **5d** (CDCl_3)

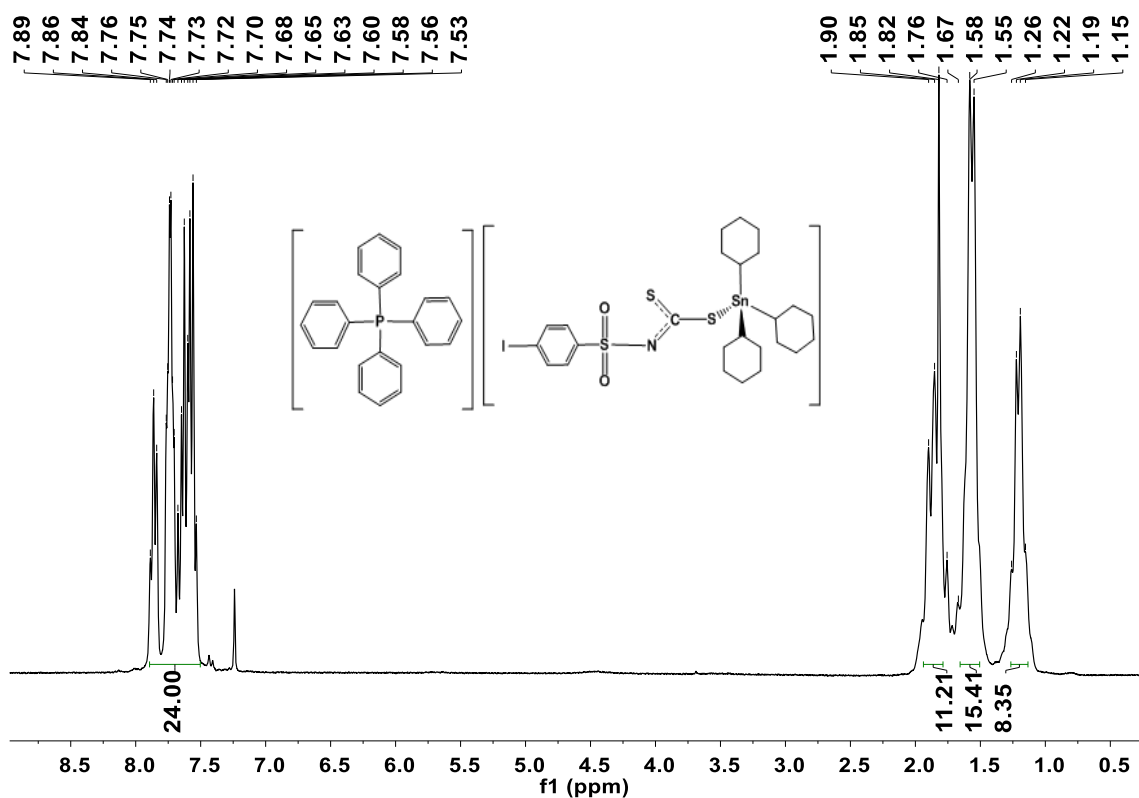


Figura 57. Espectro de RMN de ^1H para o composto **5e** (CDCl_3)

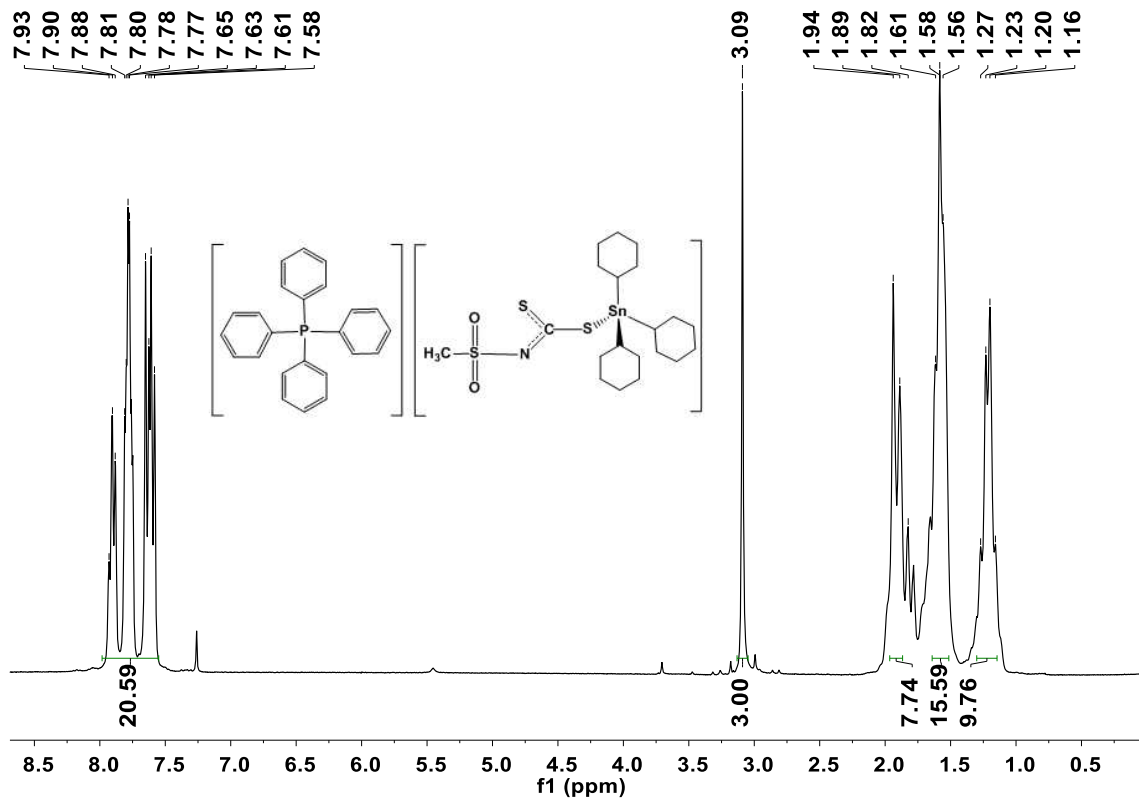


Figura 58. Espectro de RMN de ^1H para o composto **5f** (CDCl_3)

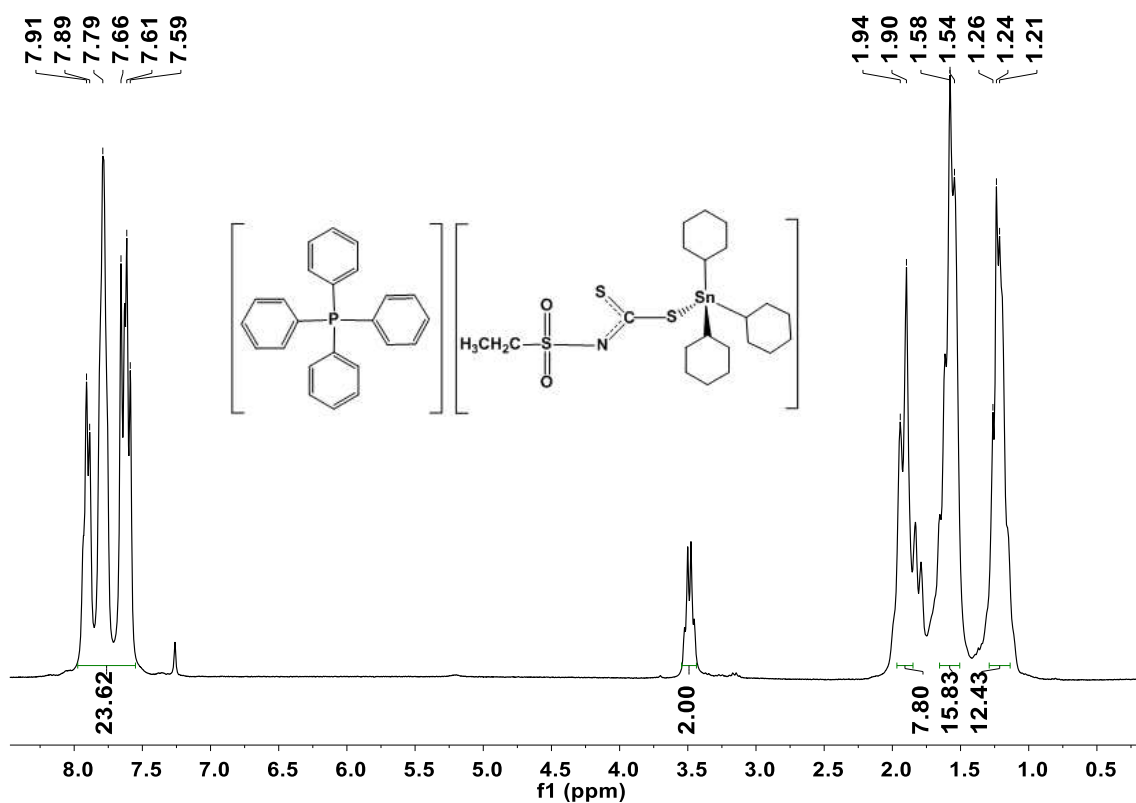


Figura 59. Espectro de RMN de ^1H para o composto **5g** (CDCl_3)

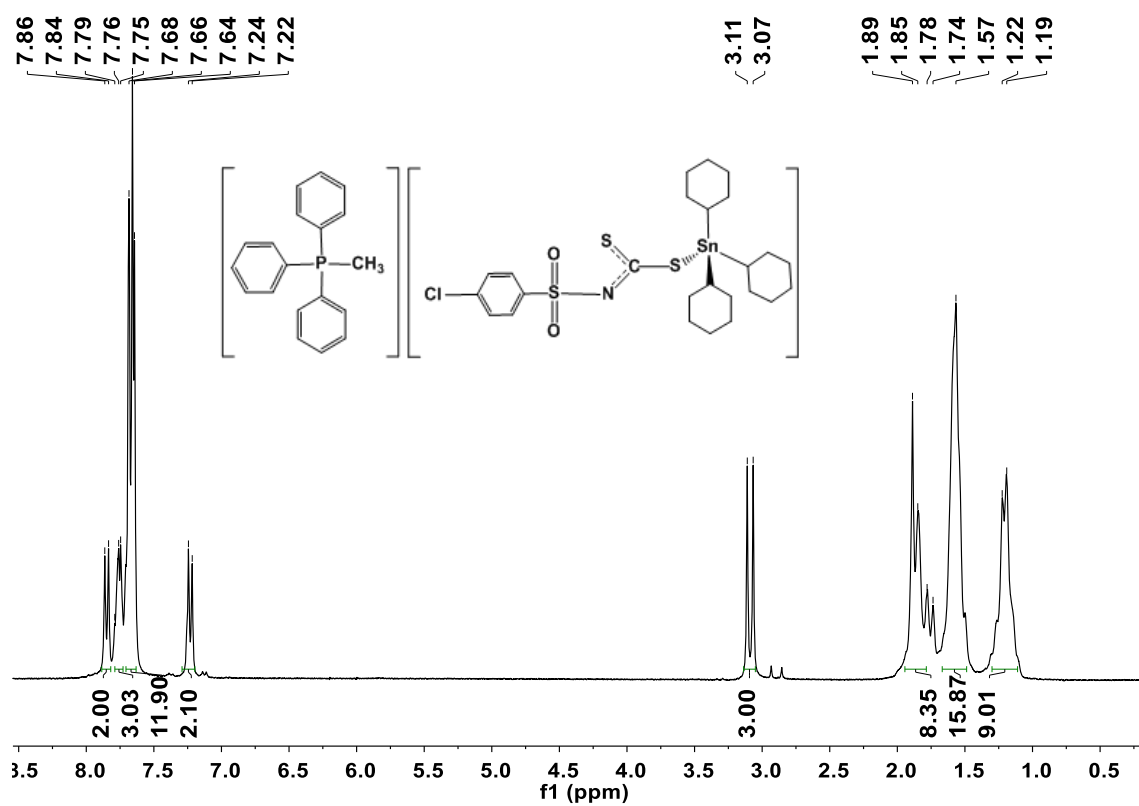


Figura 60. Espectro de RMN de ^1H para o composto **5c1** (CDCl_3)

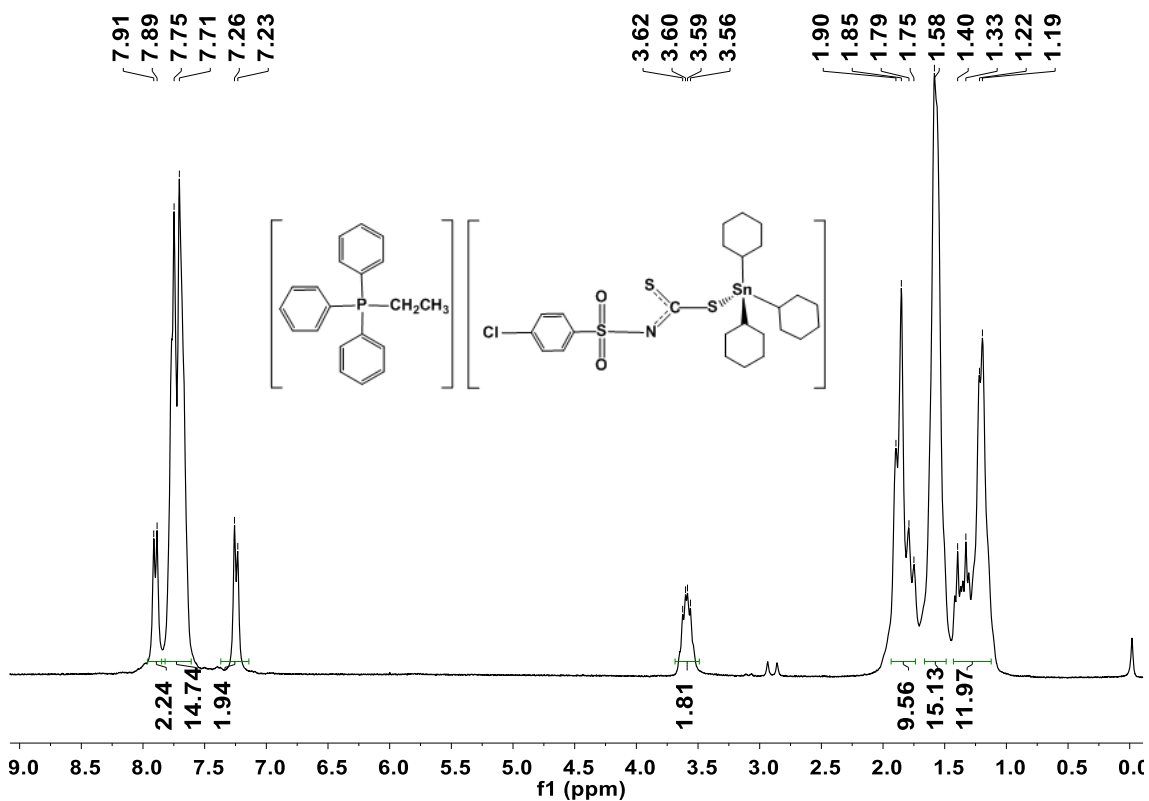


Figura 61. Espectro de RMN de ^1H para o composto **5c2** (CDCl_3)

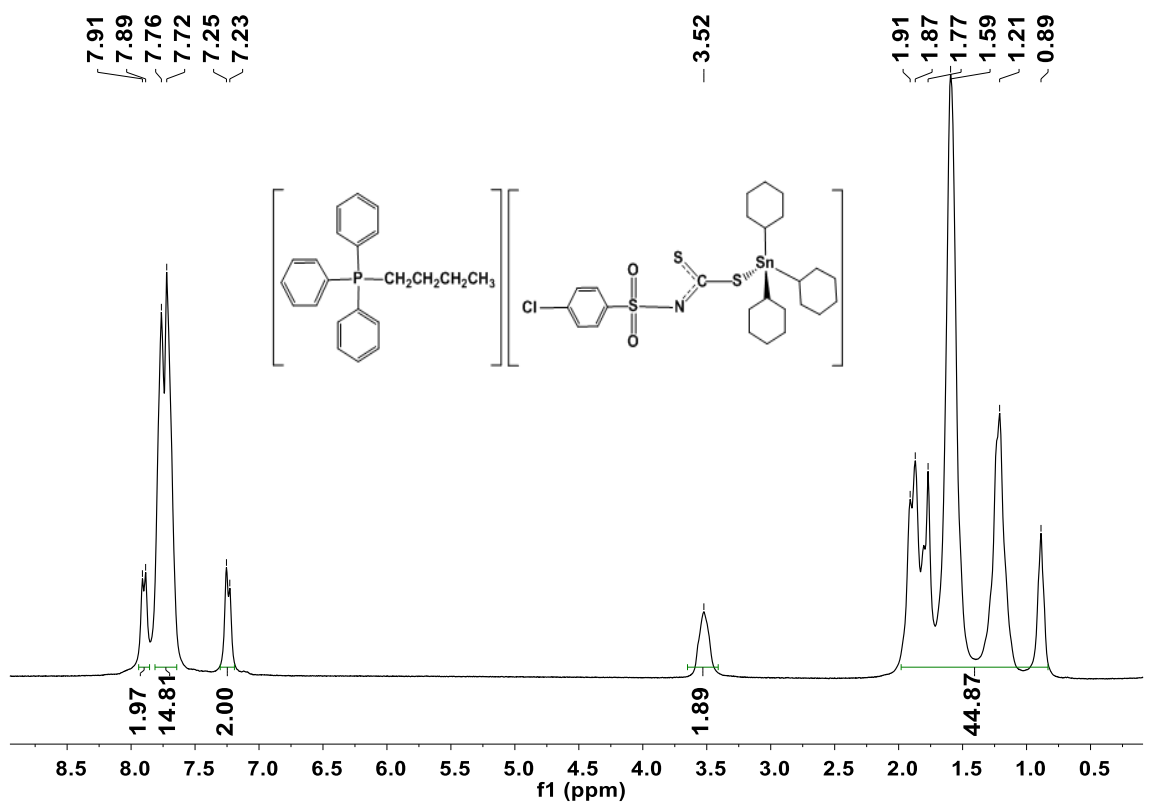


Figura 62. Espectro de RMN de ^1H para o composto **5c3** (CDCl_3)

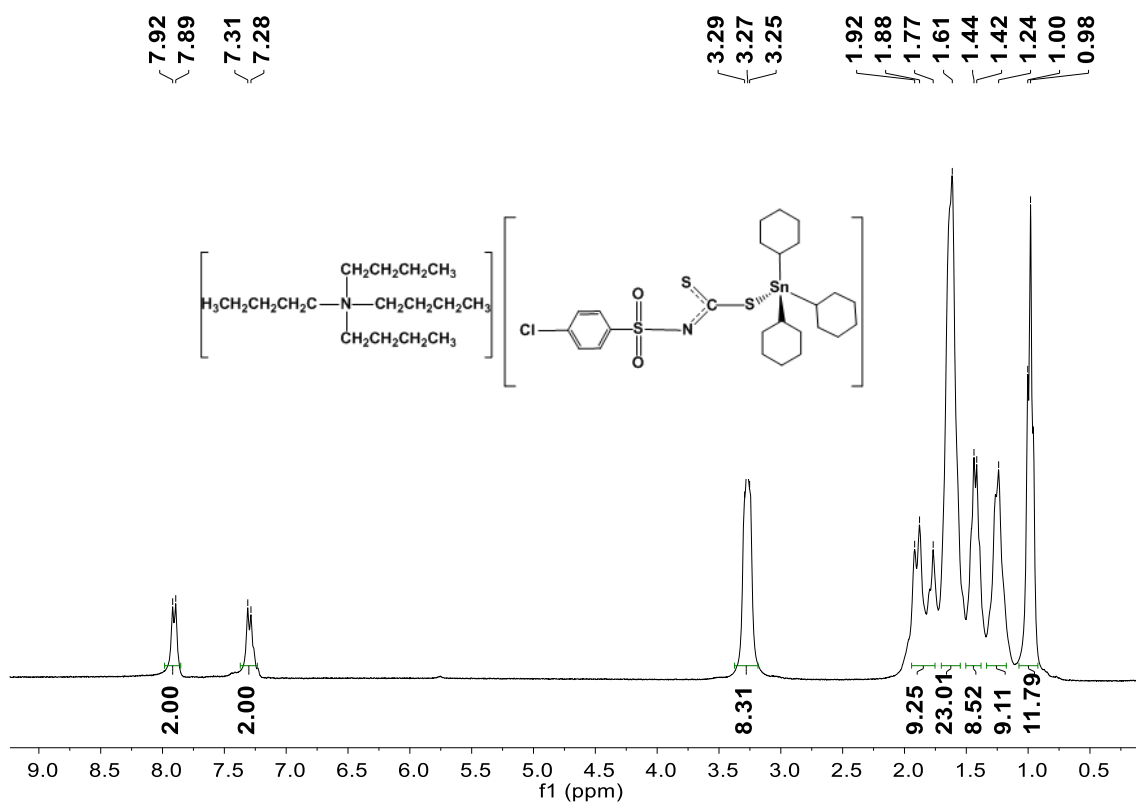


Figura 63. Espectro de RMN de ^1H para o composto **5c4** (CDCl_3)

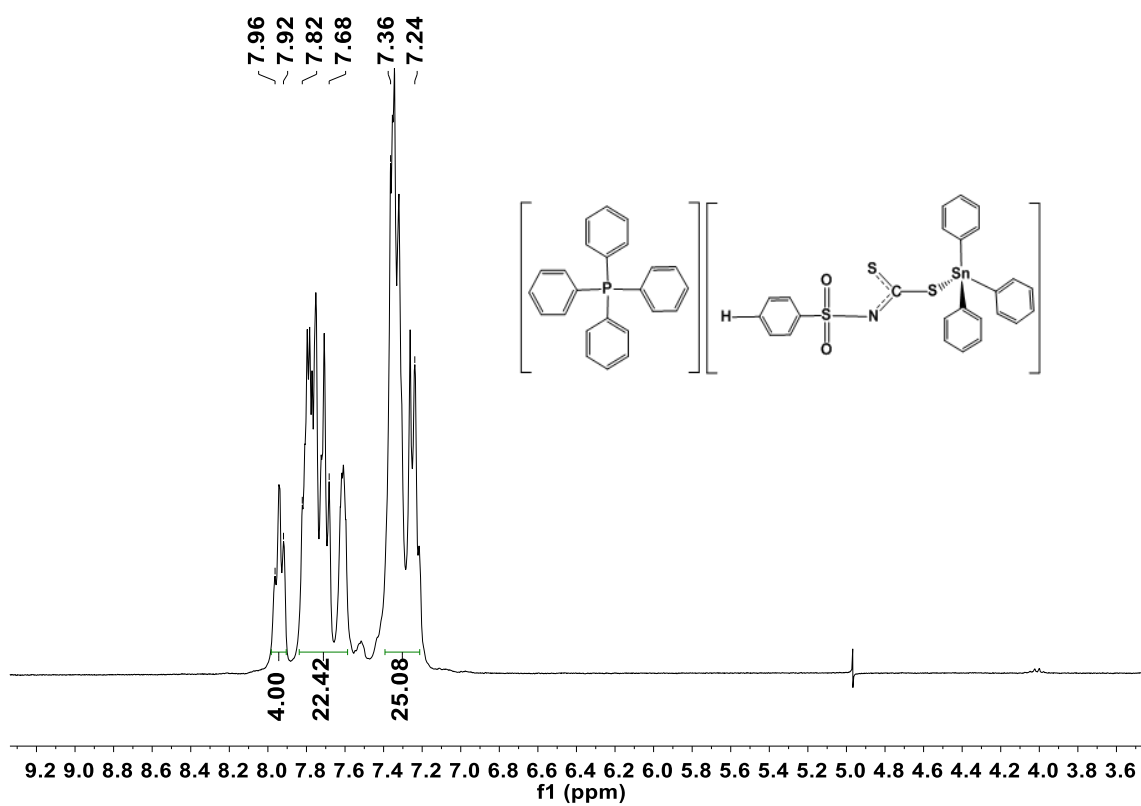


Figura 64. Espectro de RMN de ^1H para o composto **6a**(DMSO)

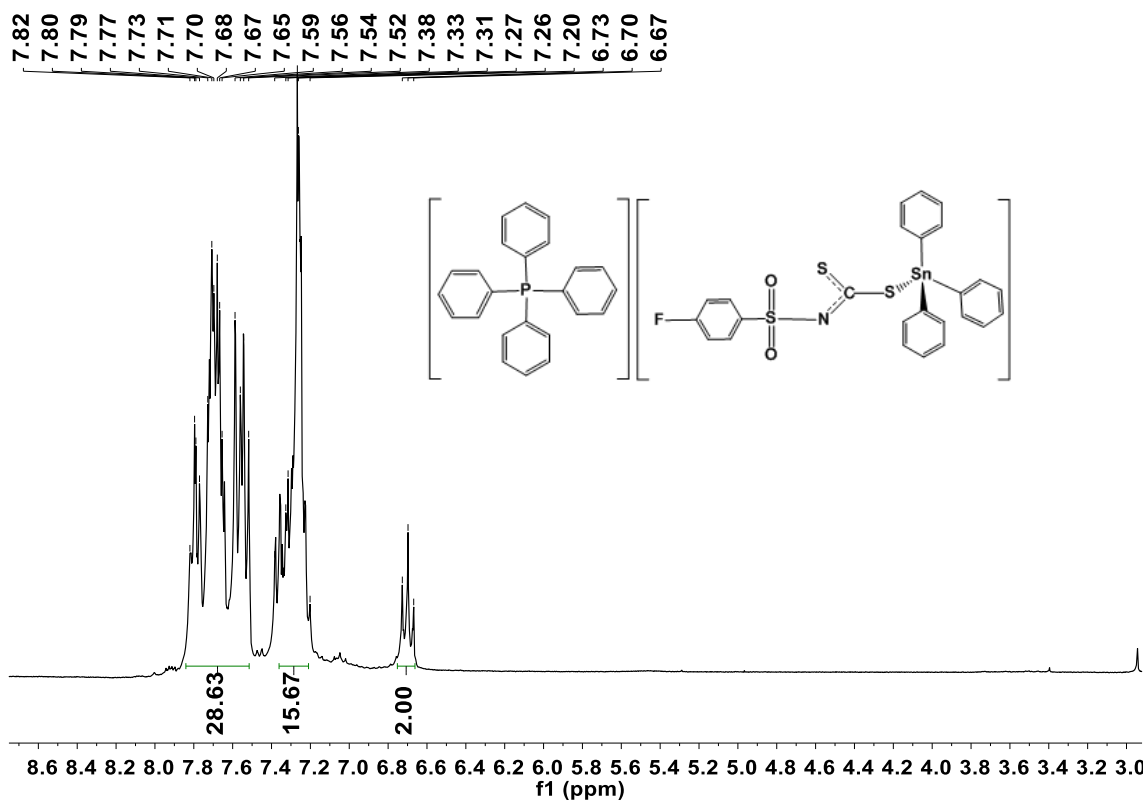


Figura 65. Espectro de RMN de ^1H para o composto **6b** (DMSO)

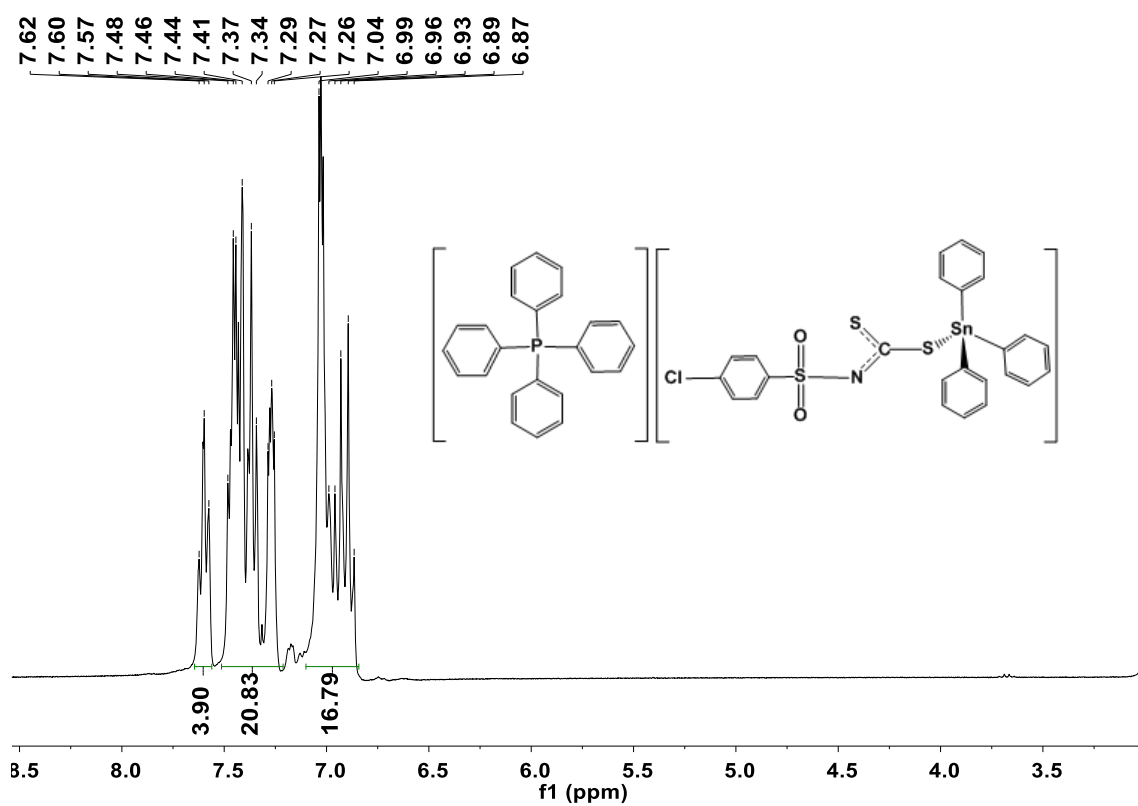


Figura 66. Espectro de RMN de ^1H para o composto **6c** (DMSO)

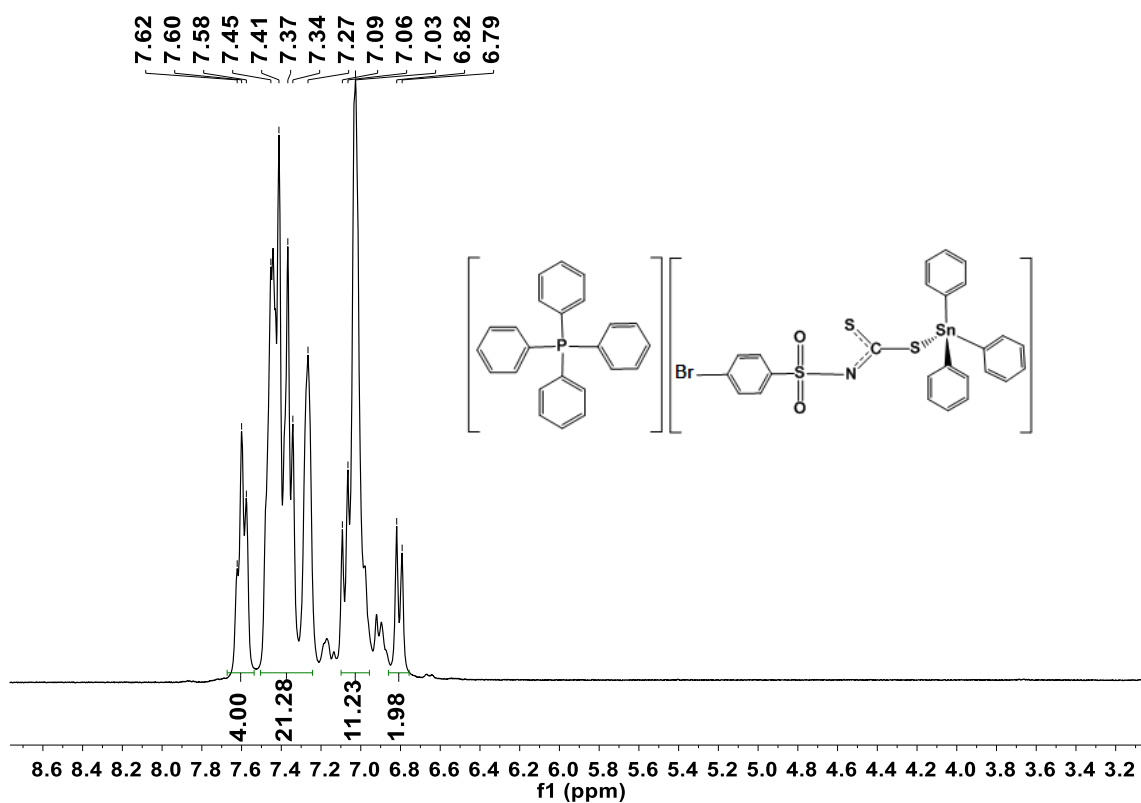


Figura 67. Espectro de RMN de ^1H para o composto **6d** (DMSO)

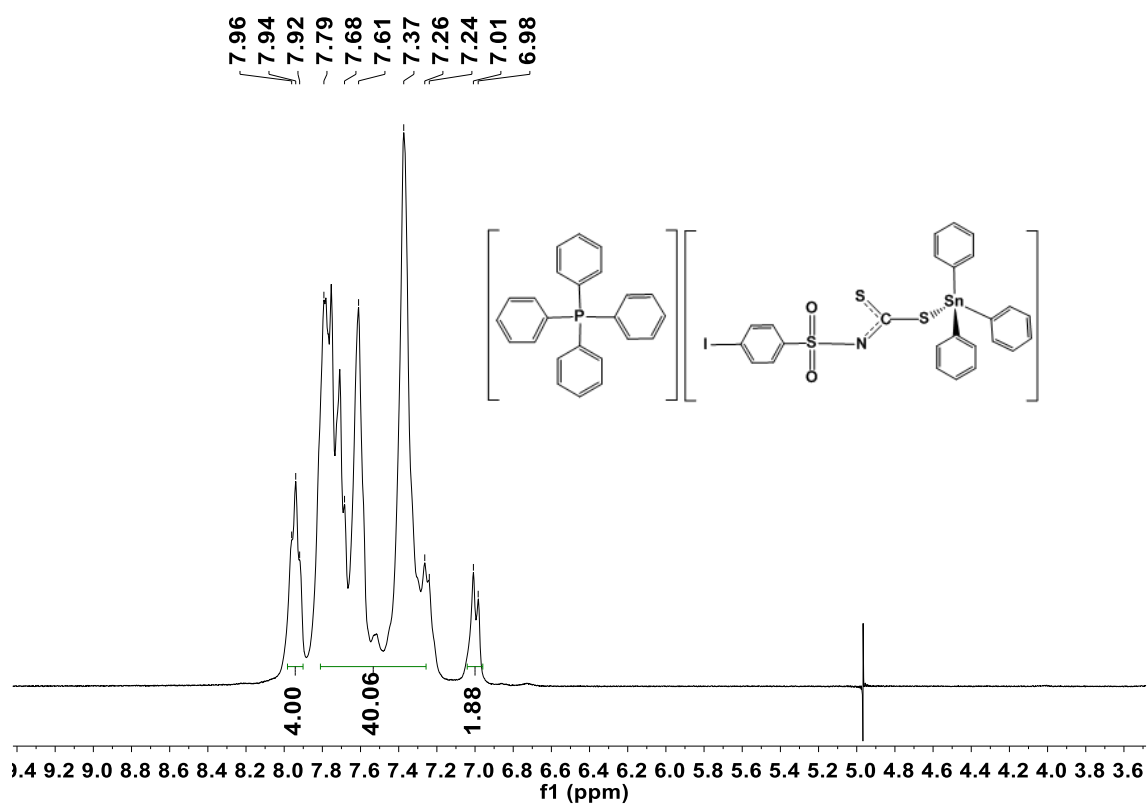


Figura 68. Espectro de RMN de ^1H para o composto **6e** (DMSO)

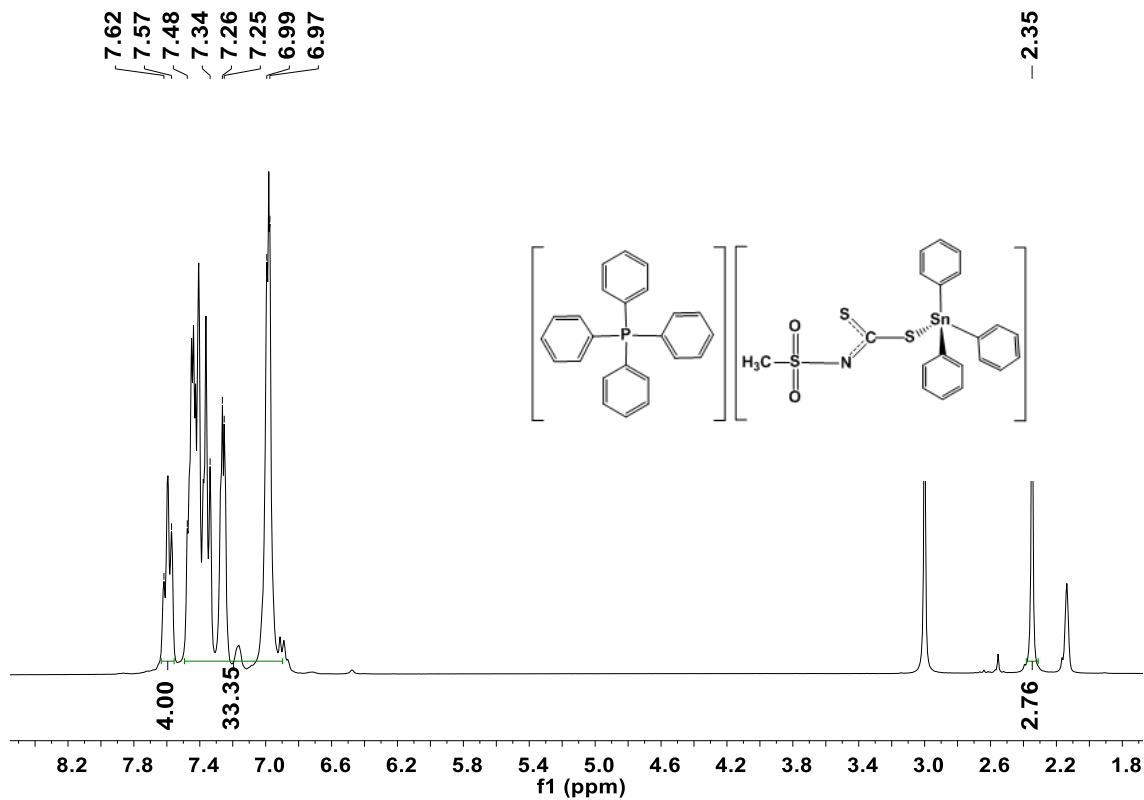


Figura 69. Espectro de RMN de ^1H para o composto **6f** (DMSO)

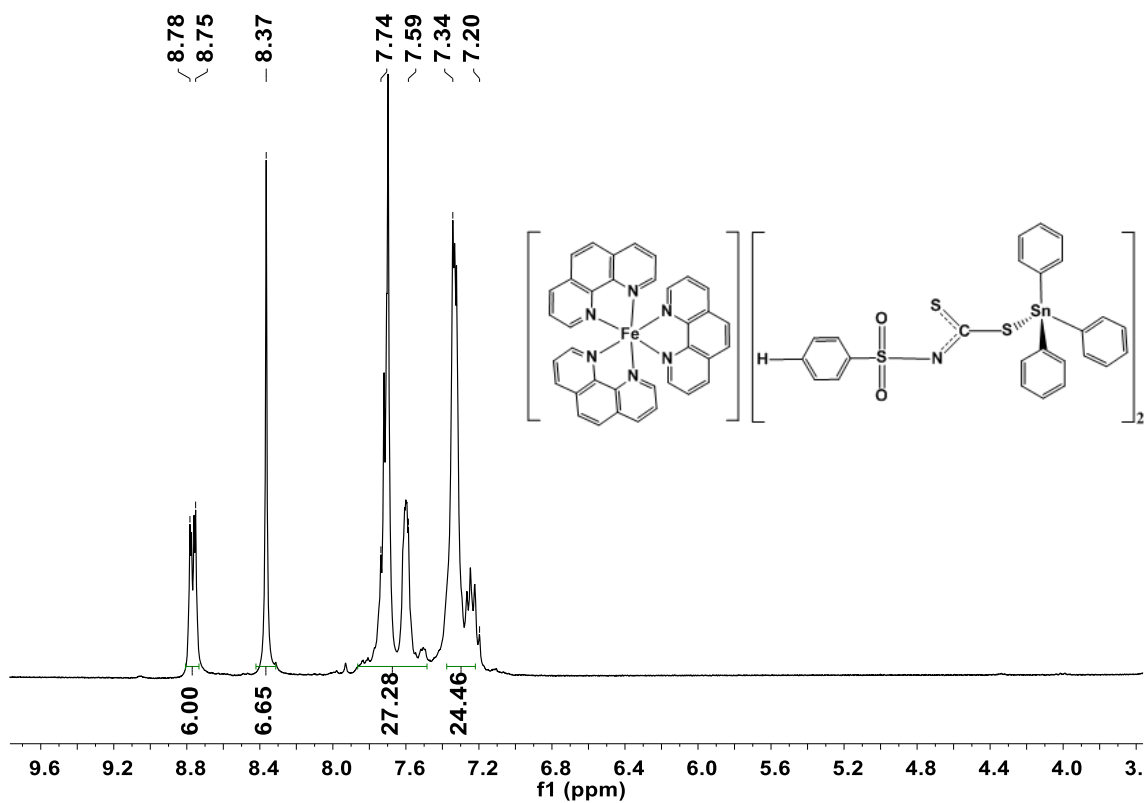


Figura 70. Espectro de RMN de ^1H para o composto **7a** (DMSO)

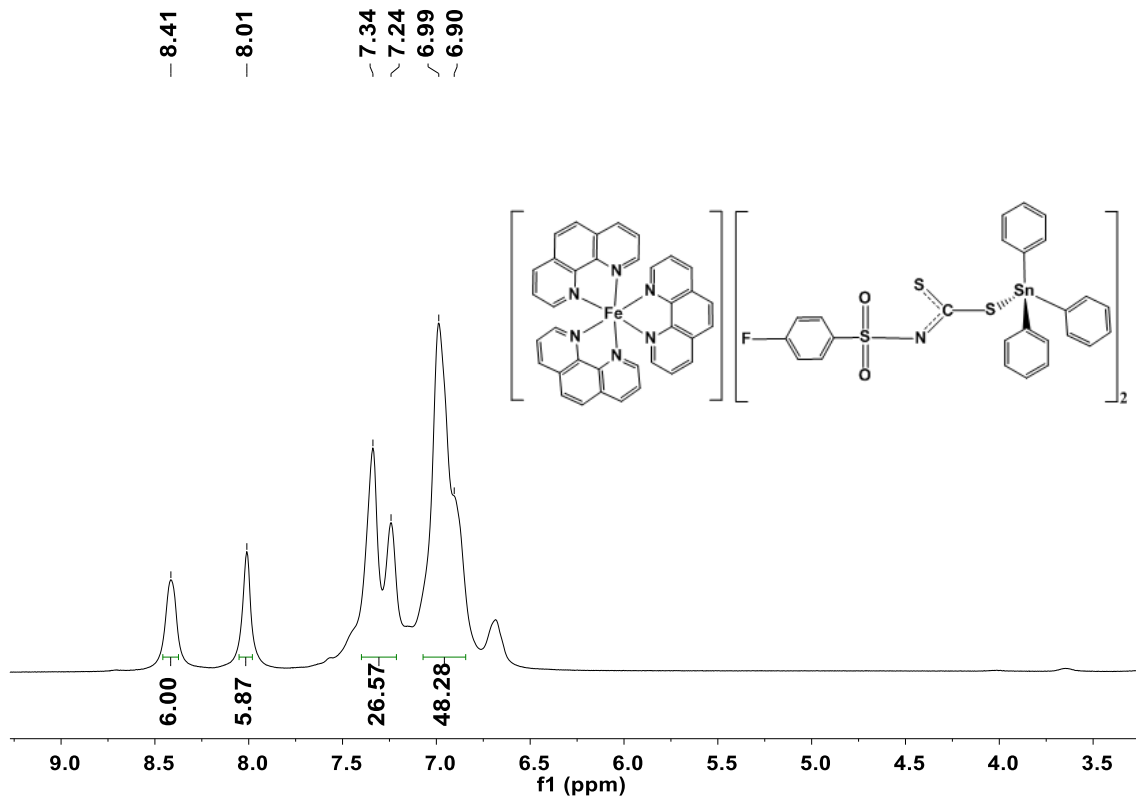


Figura 71. Espectro de RMN de ^1H para o composto **7b** (DMSO)

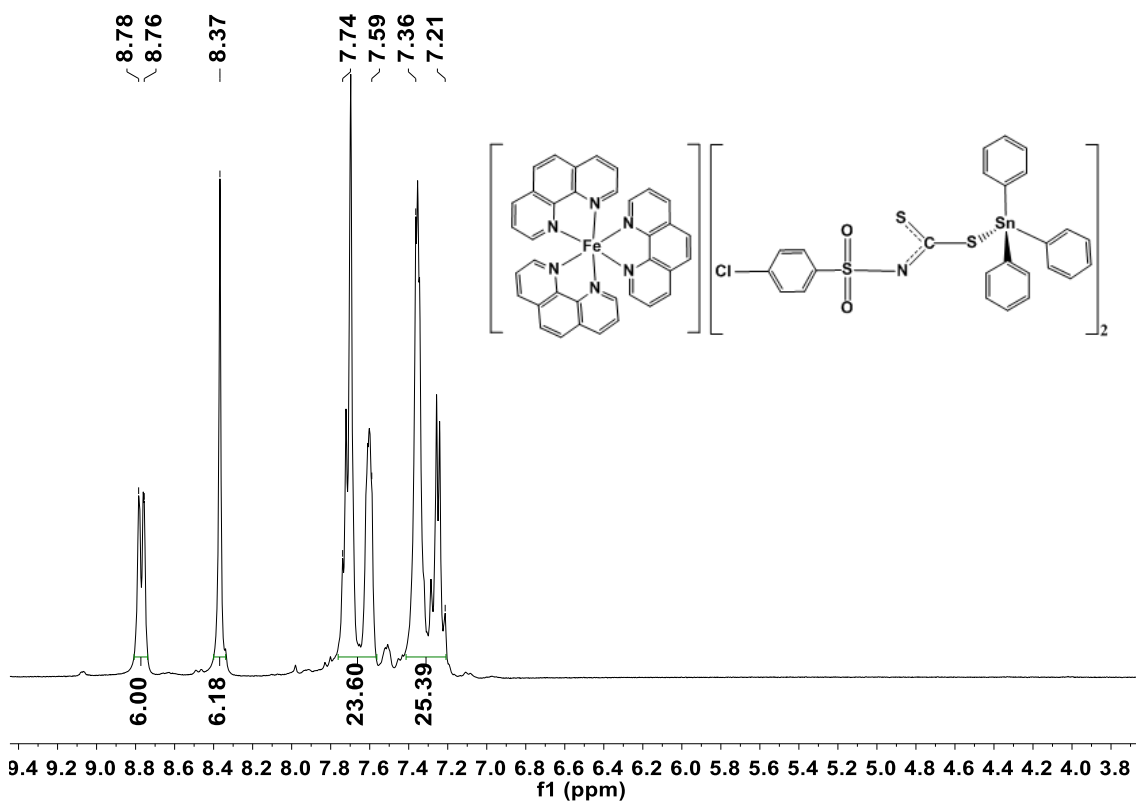


Figura 72. Espectro de RMN de ^1H para o composto **7c** (DMSO)

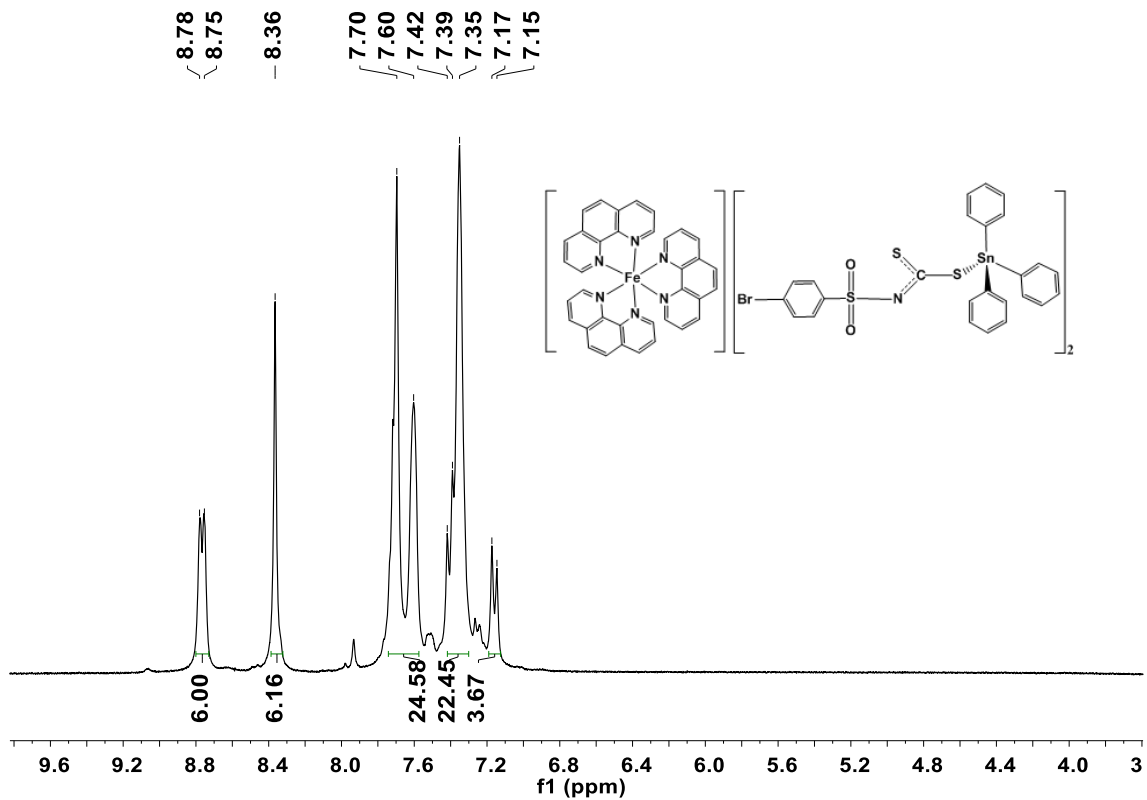


Figura 73. Espectro de RMN de ^1H para o composto **7d** (DMSO)

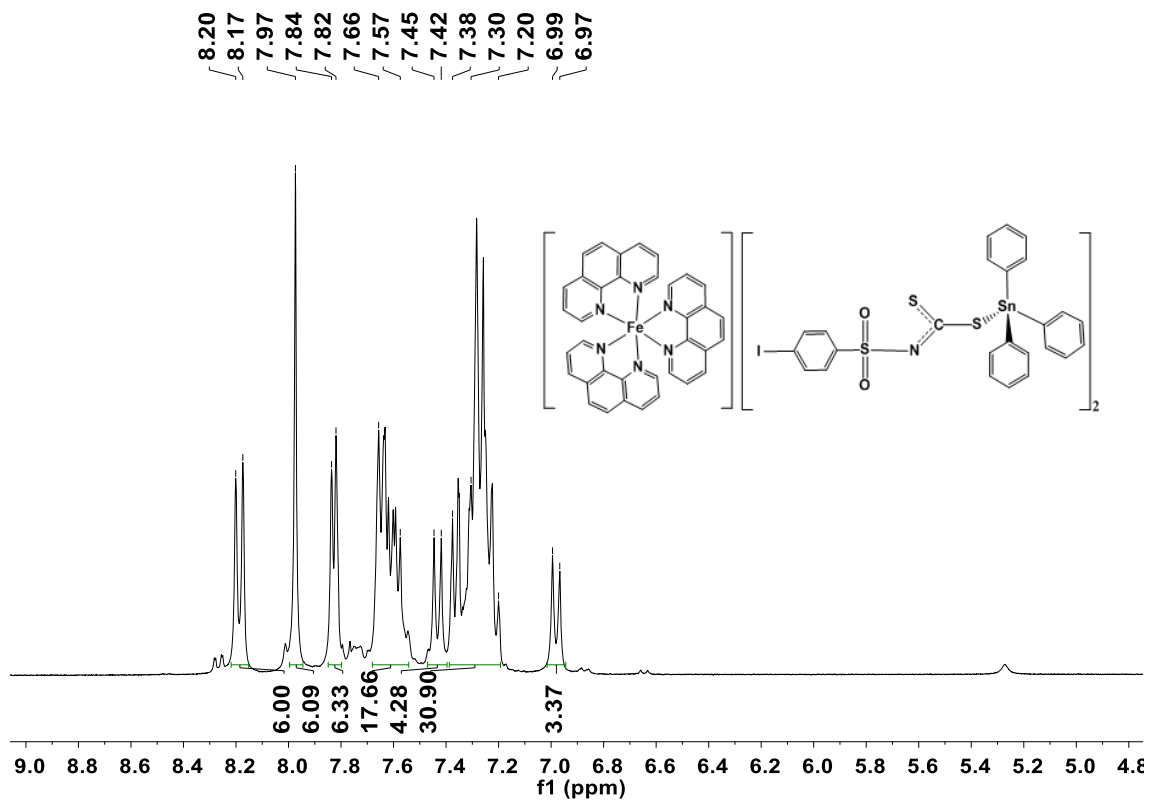


Figura 74. Espectro de RMN de ^1H para o composto **7e** (DMSO)

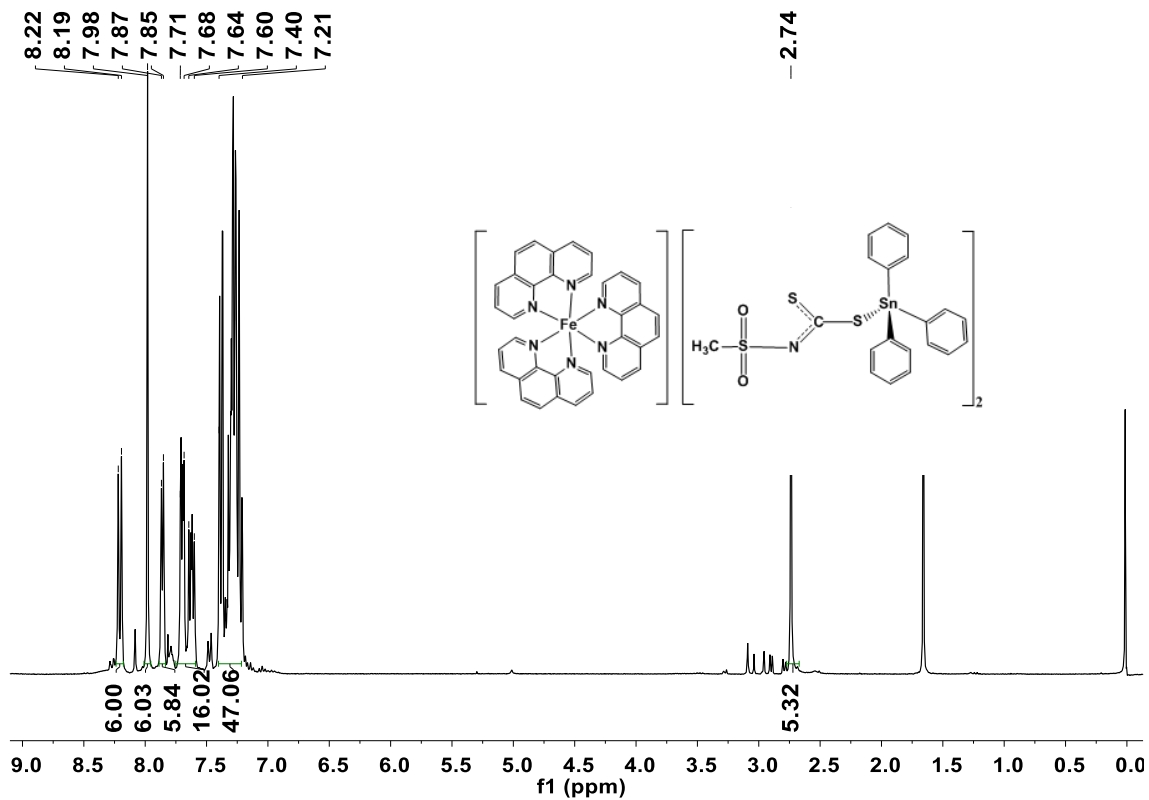


Figura 75. Espectro de RMN de ¹H para o composto **7f** (DMSO)

Espectros de Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C .

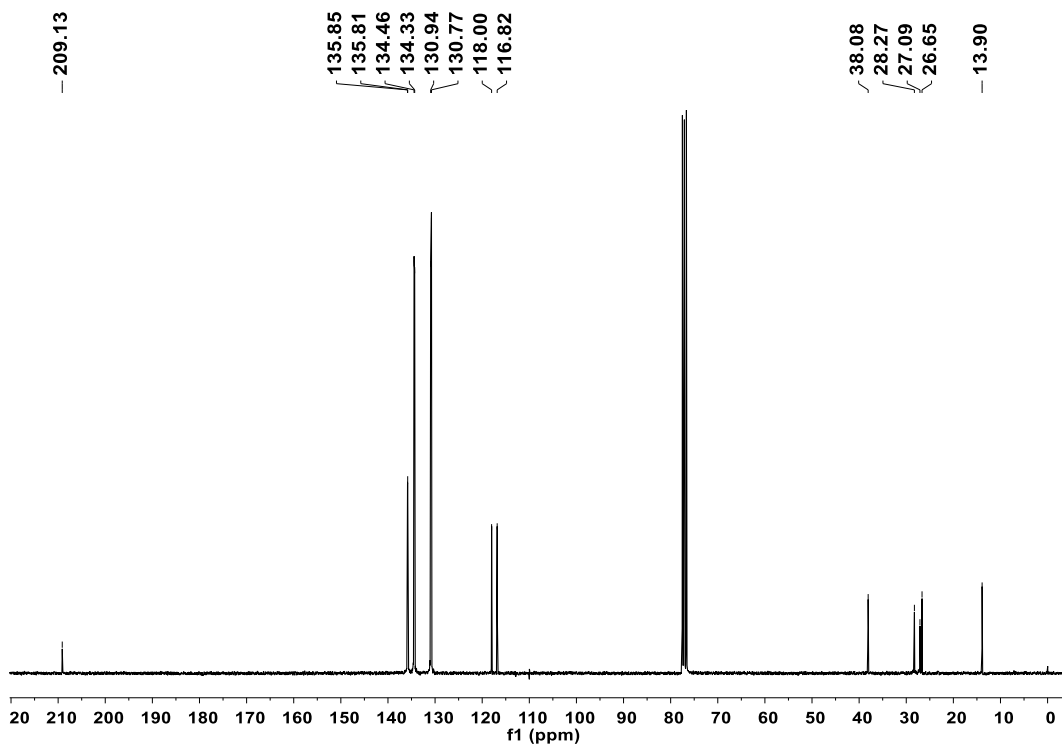


Figura 76. Espectro de RMN de ^{13}C para o composto **3f** (CDCl_3)

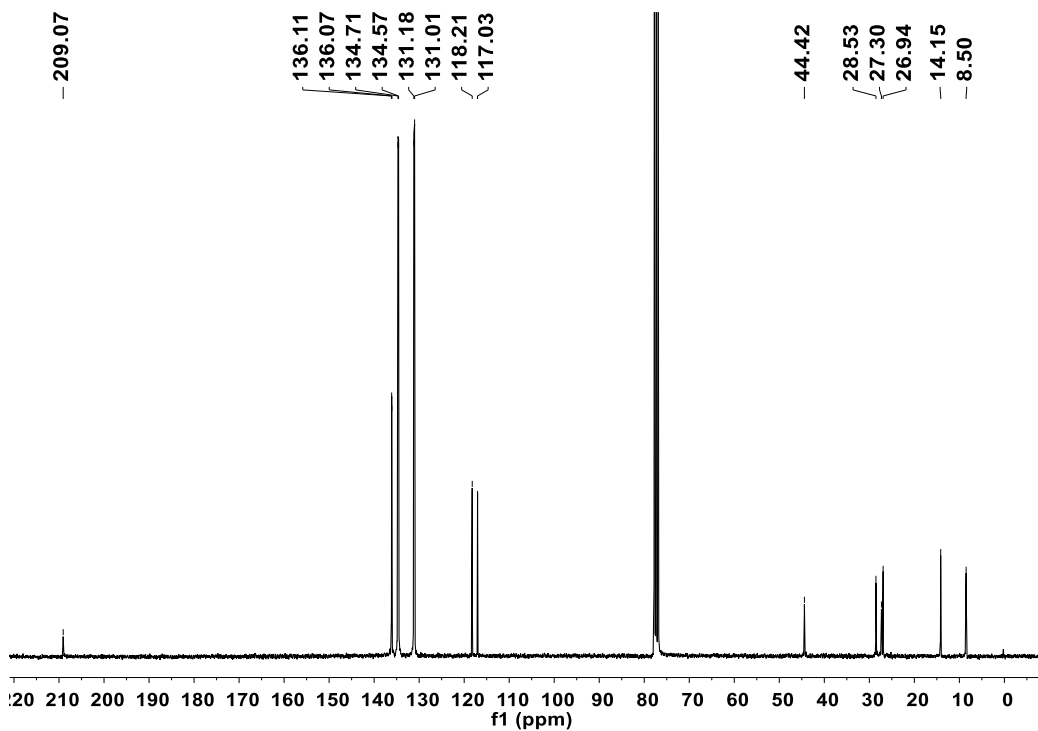


Figura 77. Espectro de RMN de ^{13}C para o composto **3g** (CDCl_3)

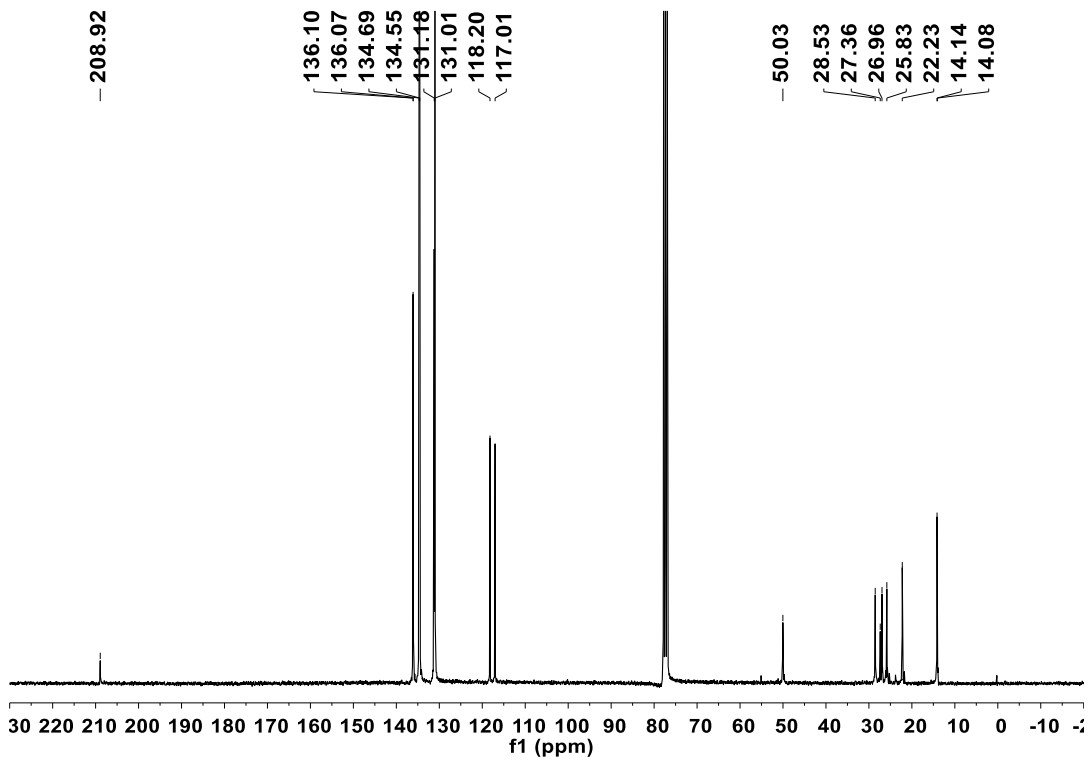


Figura 78. Espectro de RMN de ^{13}C para o composto **3h** (CDCl_3)

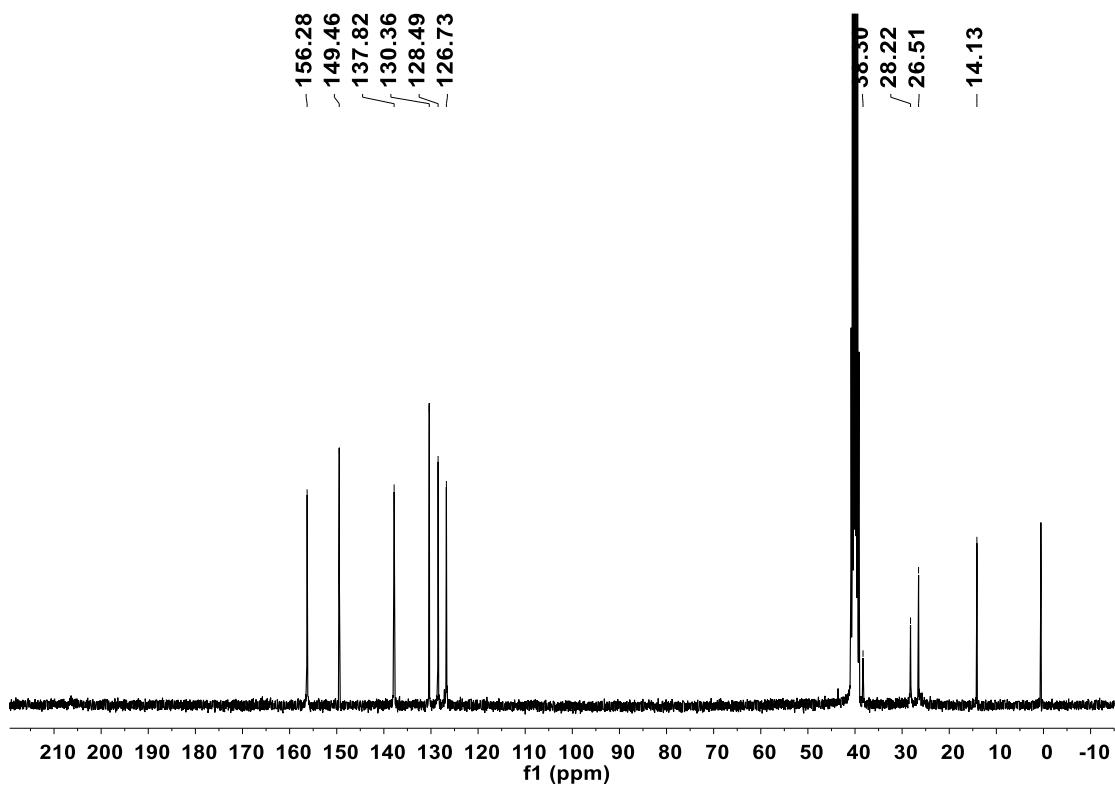


Figura 79. Espectro de RMN de ^{13}C para o composto **4f** (DMSO)

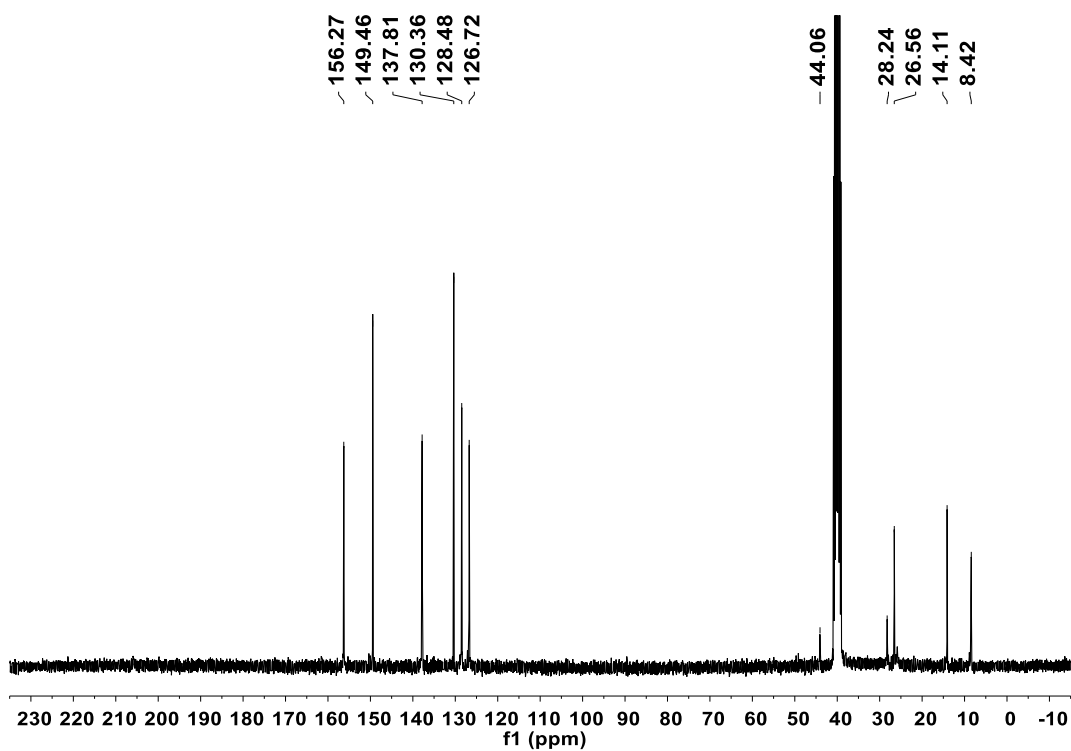


Figura 80. Espectro de RMN de ^{13}C para o composto **4g** (DMSO)

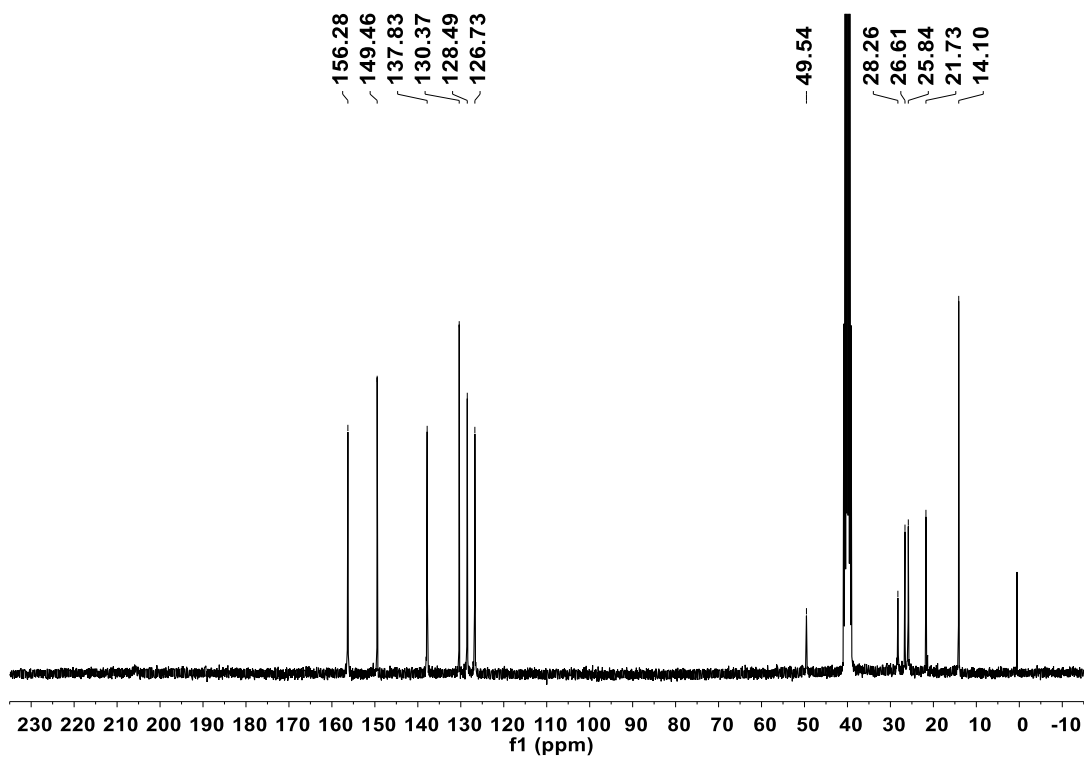


Figura 81. Espectro de RMN de ^{13}C para o composto **4h** (DMSO)

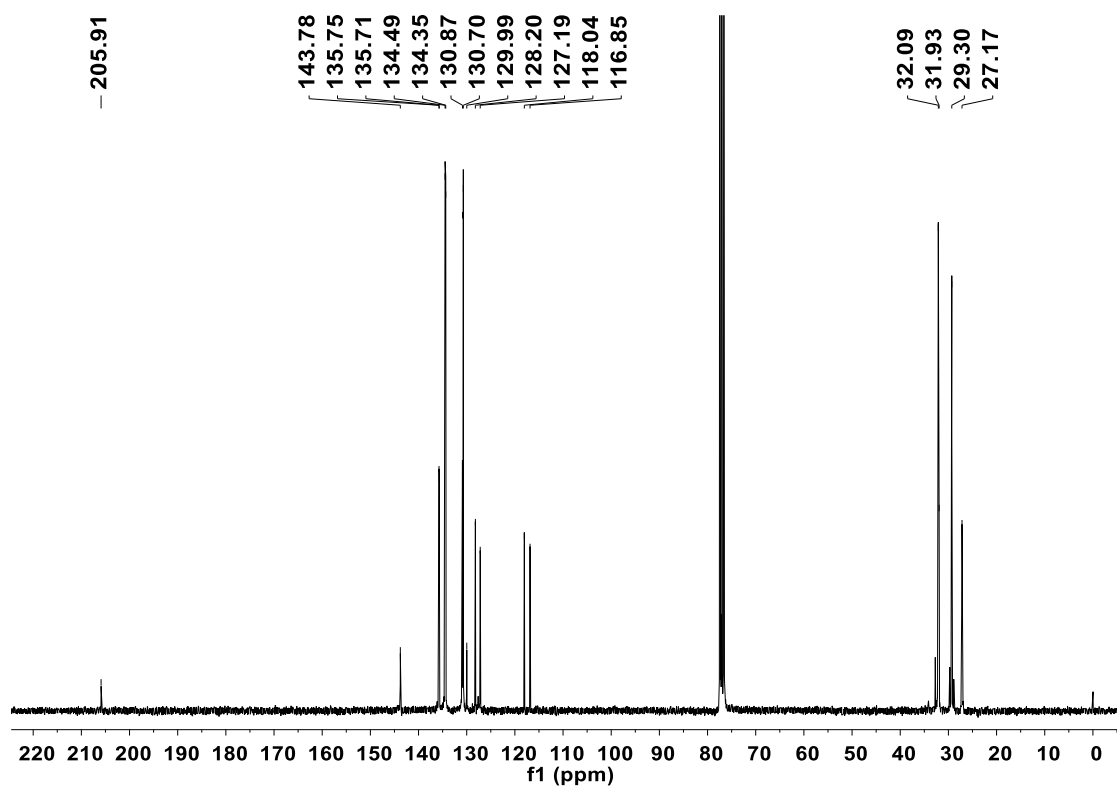


Figura 82. Espectro de RMN de ^{13}C para o composto **5a**(CDCl_3)

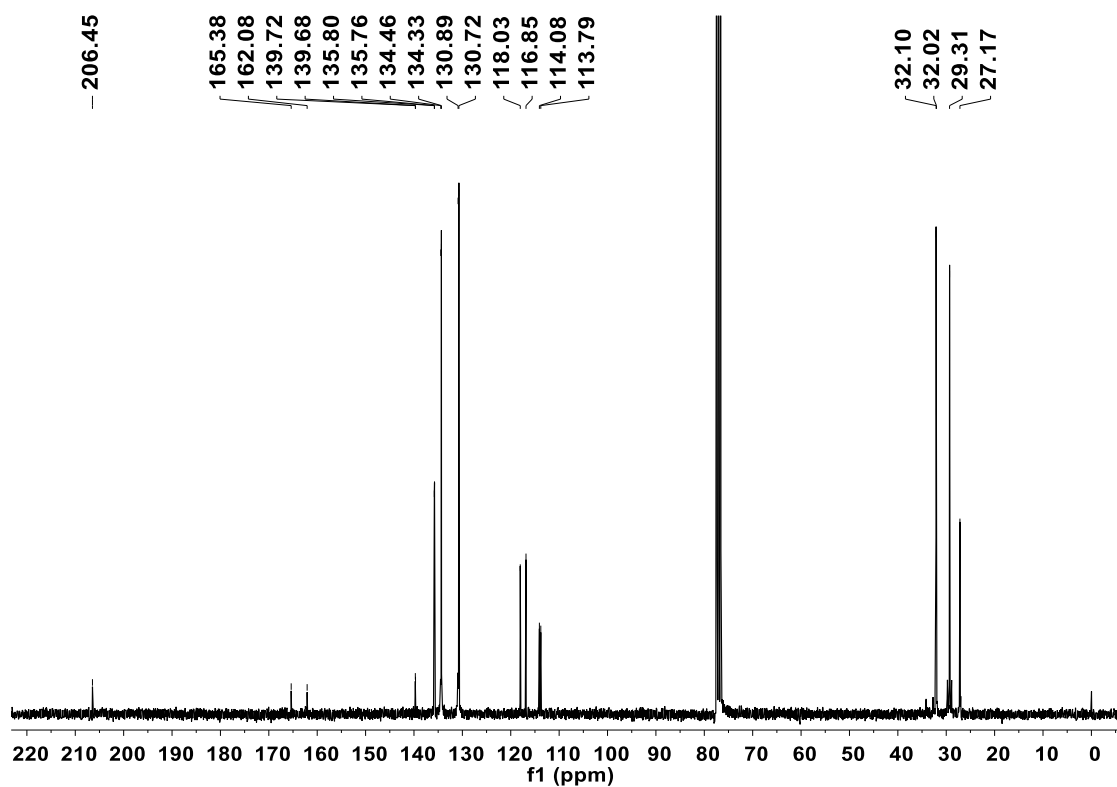


Figura 83. Espectro de RMN de ^{13}C para o composto **5b** (CDCl_3)

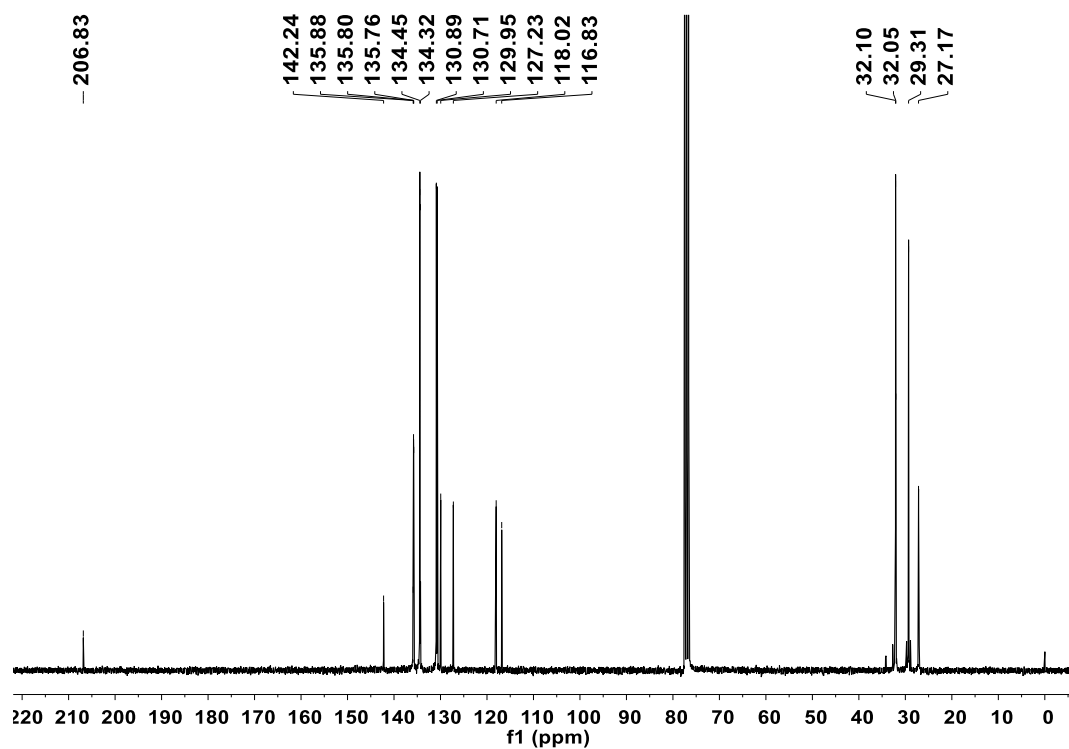


Figura 84. Espectro de RMN de ^{13}C para o composto **5c** (CDCl_3)

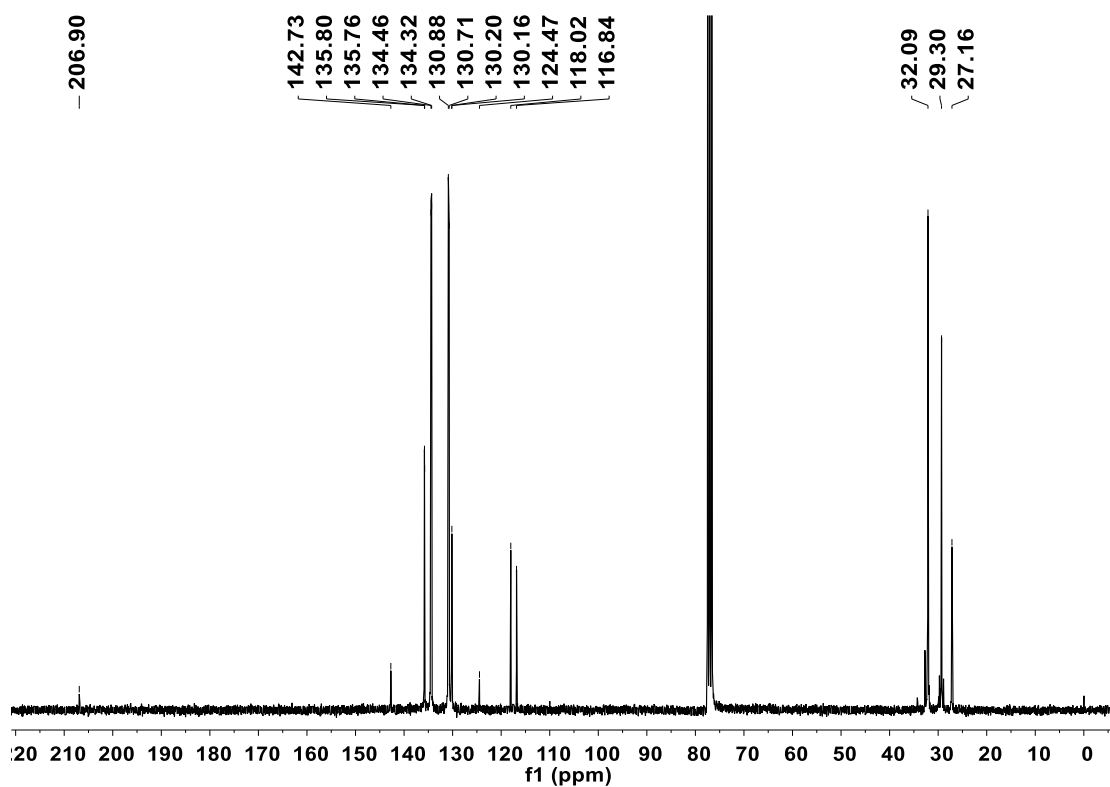


Figura 85. Espectro de RMN de ^{13}C para o composto **5d** (CDCl_3)

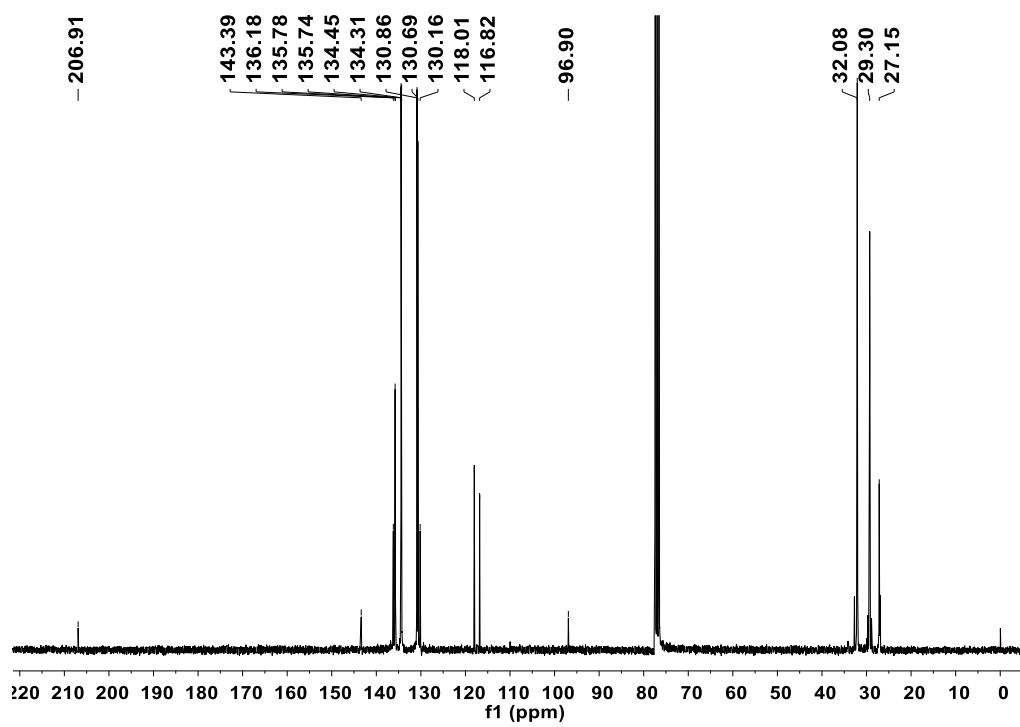


Figura 86. Espectro de RMN de ^{13}C para o composto **5e** (CDCl_3)

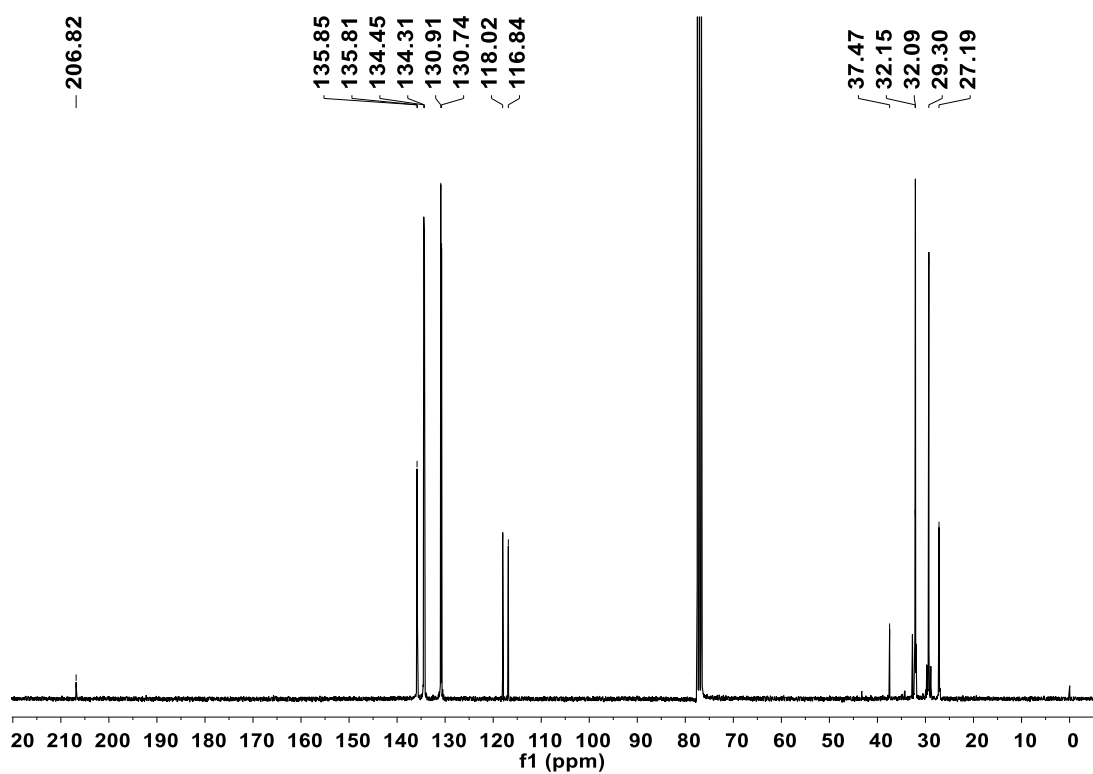


Figura 87. Espectro de RMN de ^{13}C para o composto **5f** (CDCl_3)

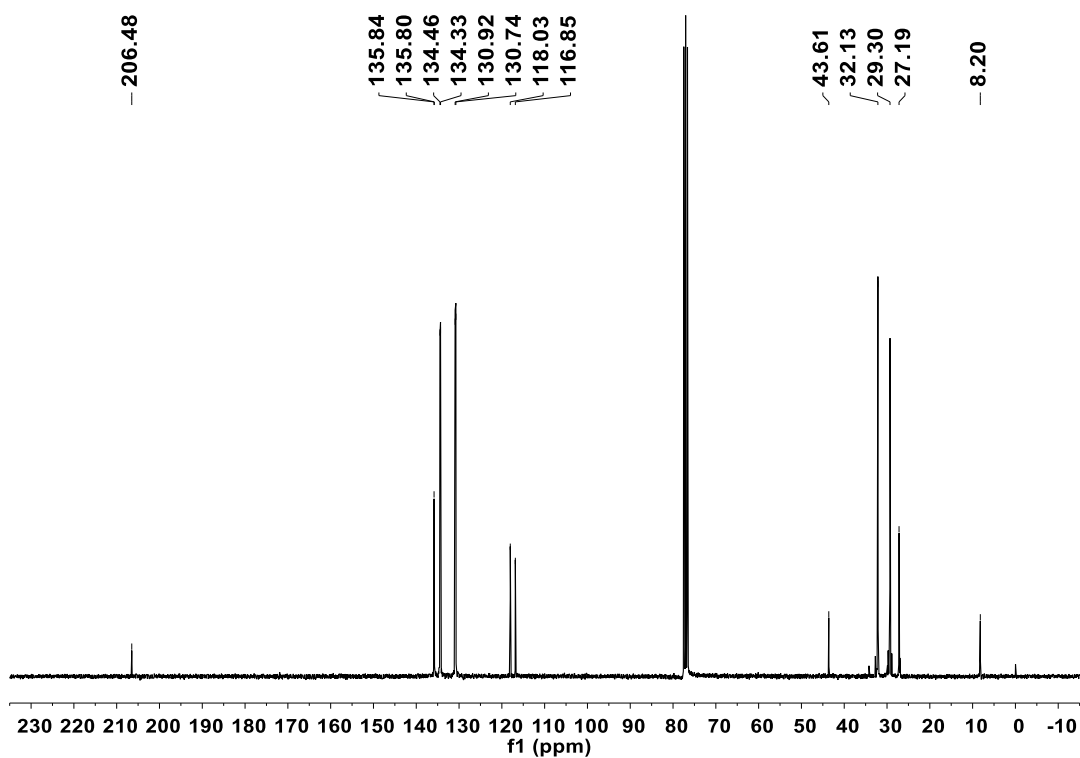


Figura 88. Espectro de RMN de ^{13}C para o composto **5g** (CDCl_3)

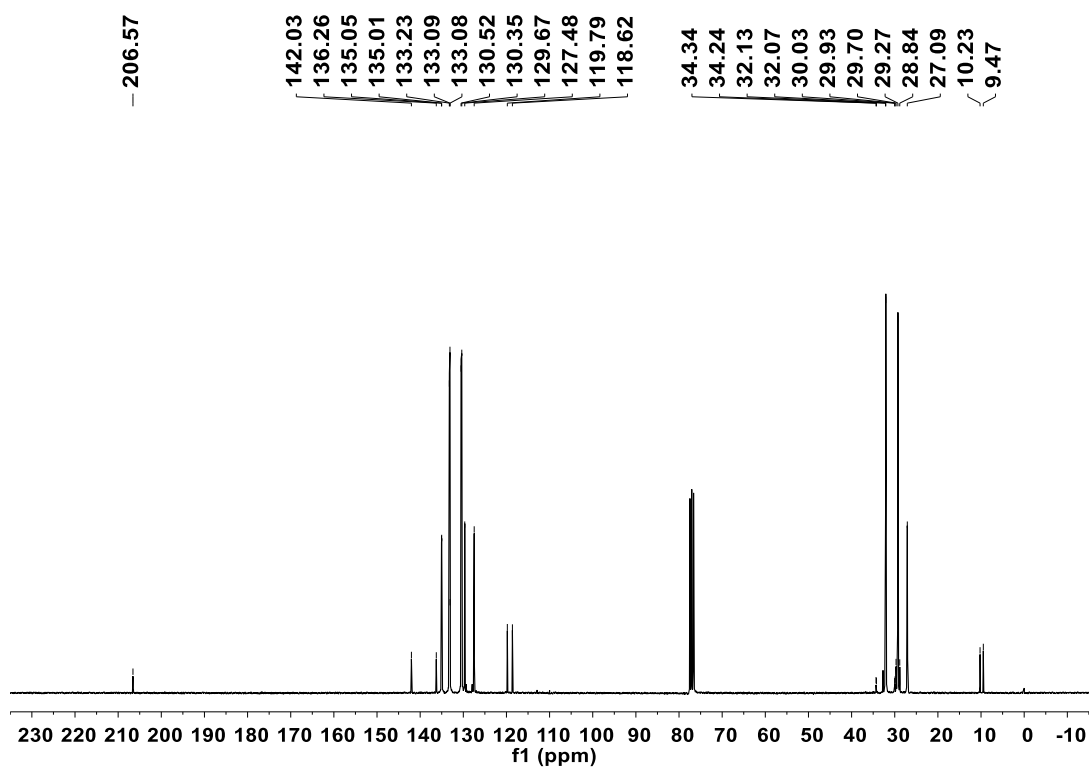


Figura 89. Espectro de RMN de ^{13}C para o composto **5c1** (CDCl_3)

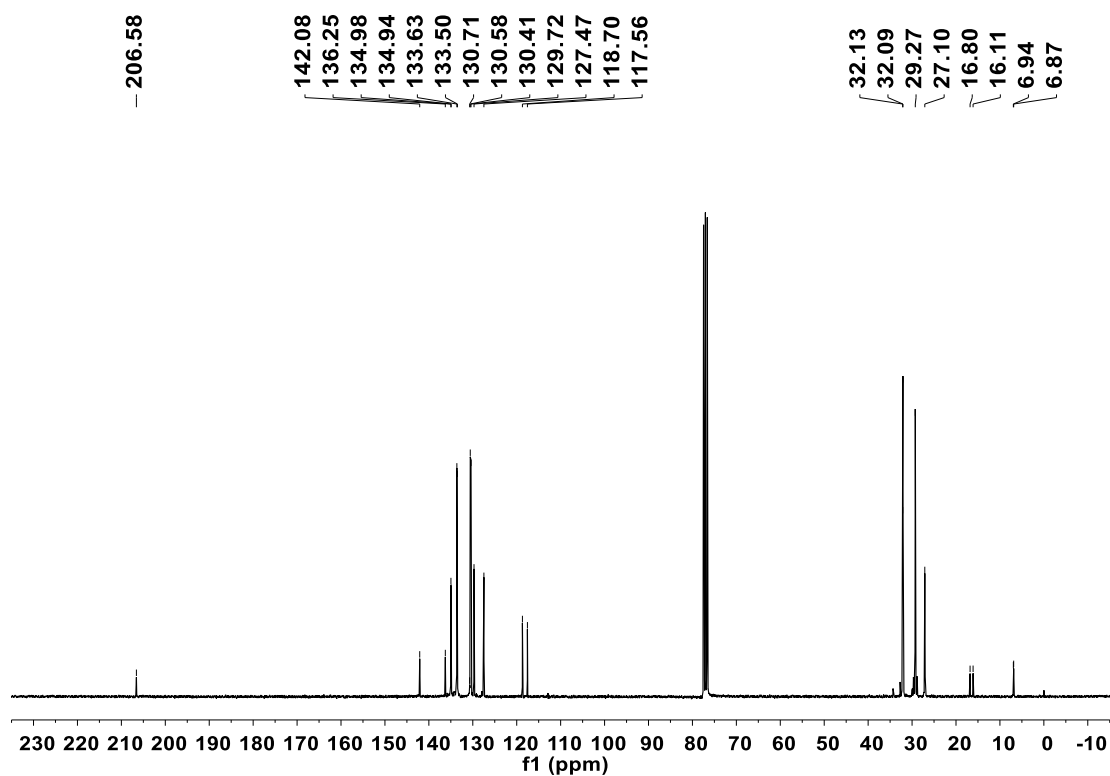


Figura 90. Espectro de RMN de ^{13}C para o composto **5c2** (CDCl_3)

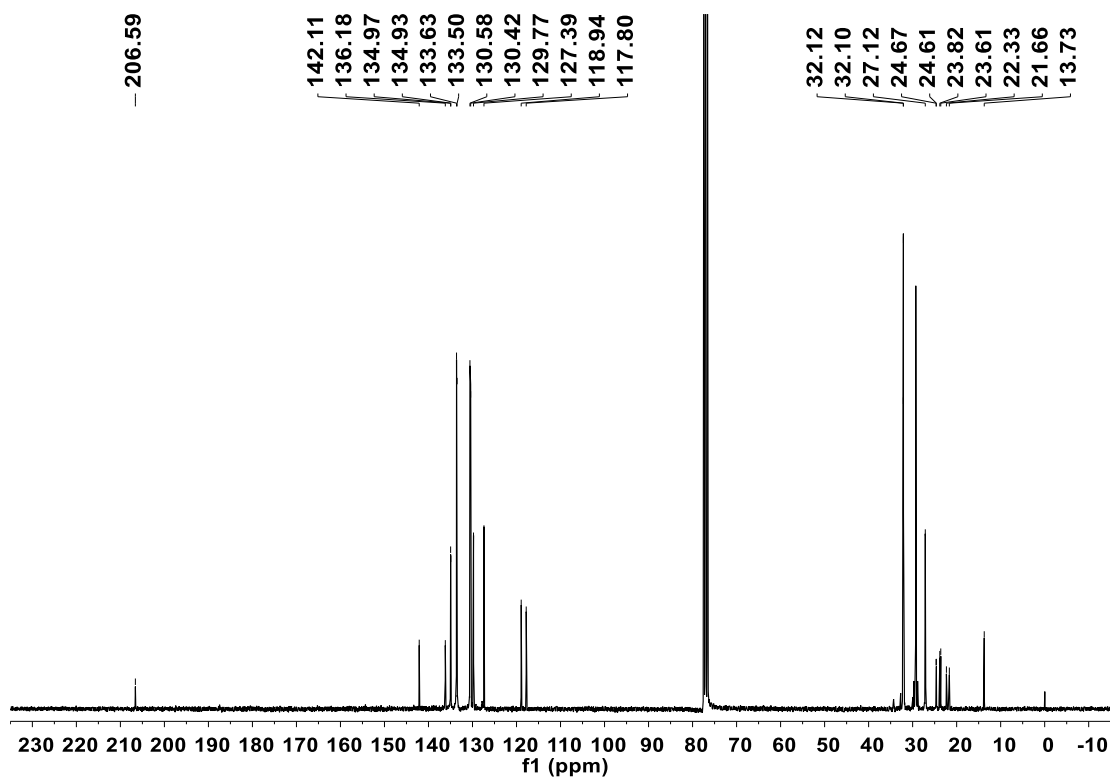


Figura 91. Espectro de RMN de ^{13}C para o composto **5c3** (CDCl_3)

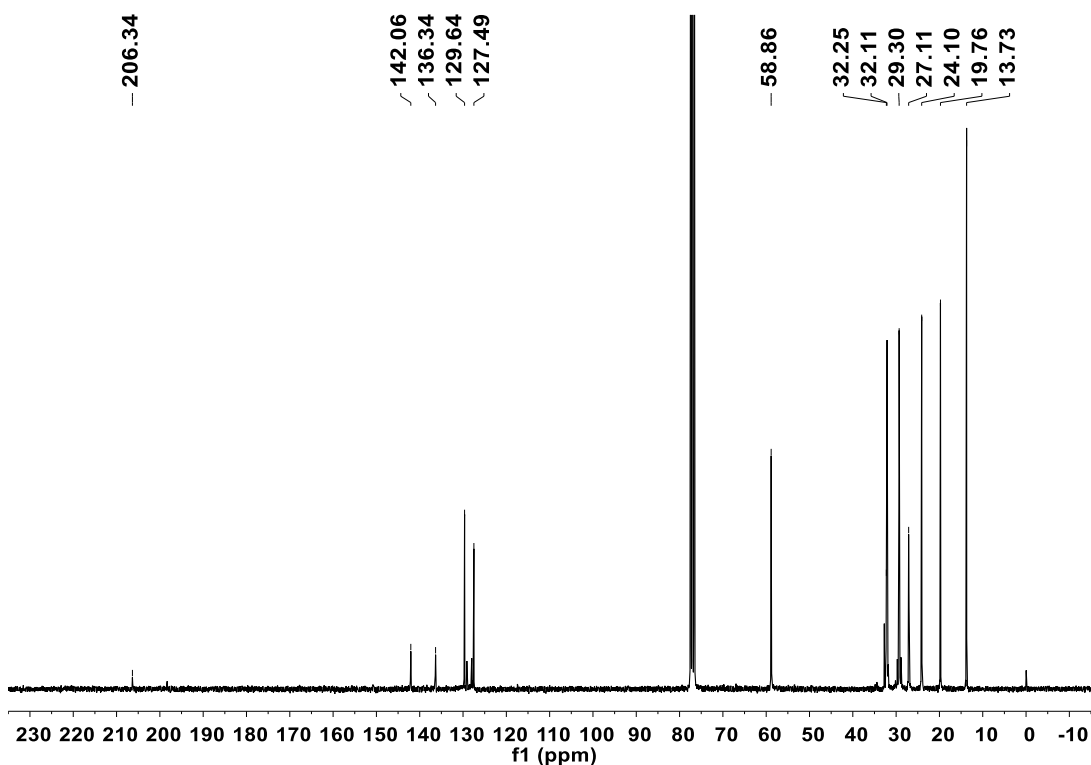


Figura 92. Espectro de RMN de ^{13}C para o composto **5c4**(CDCl_3)

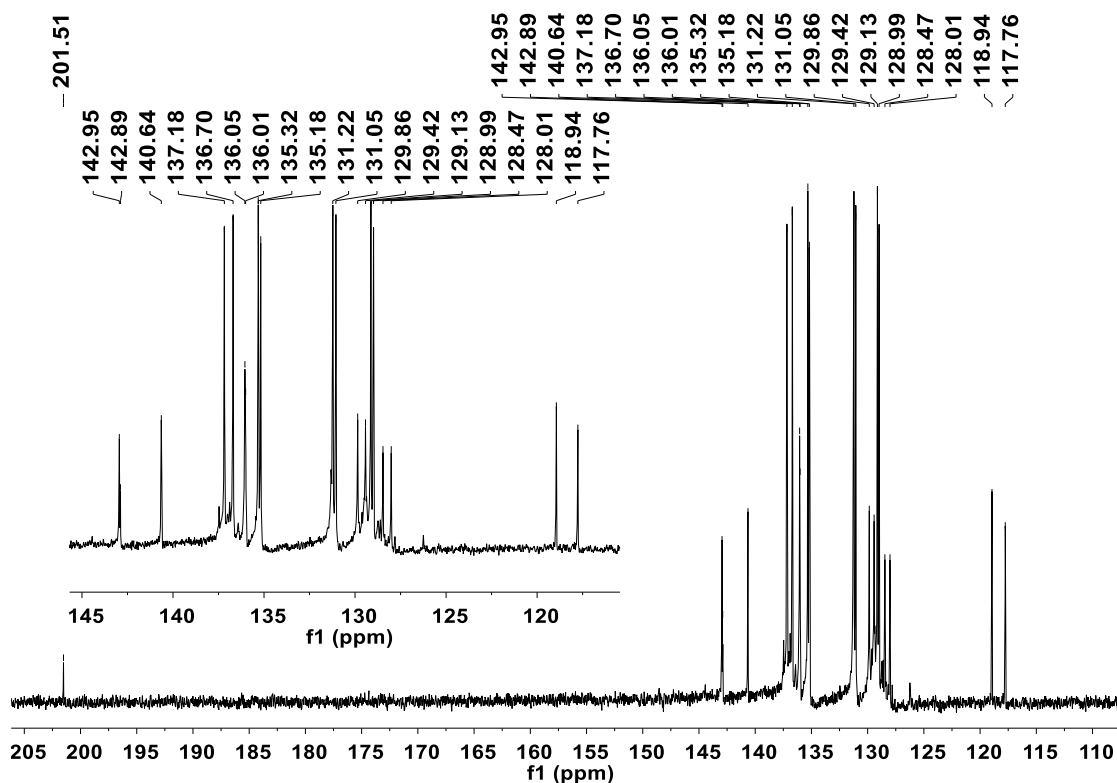


Figura 93. Espectro de RMN de ^{13}C para o composto **6a** (DMSO)

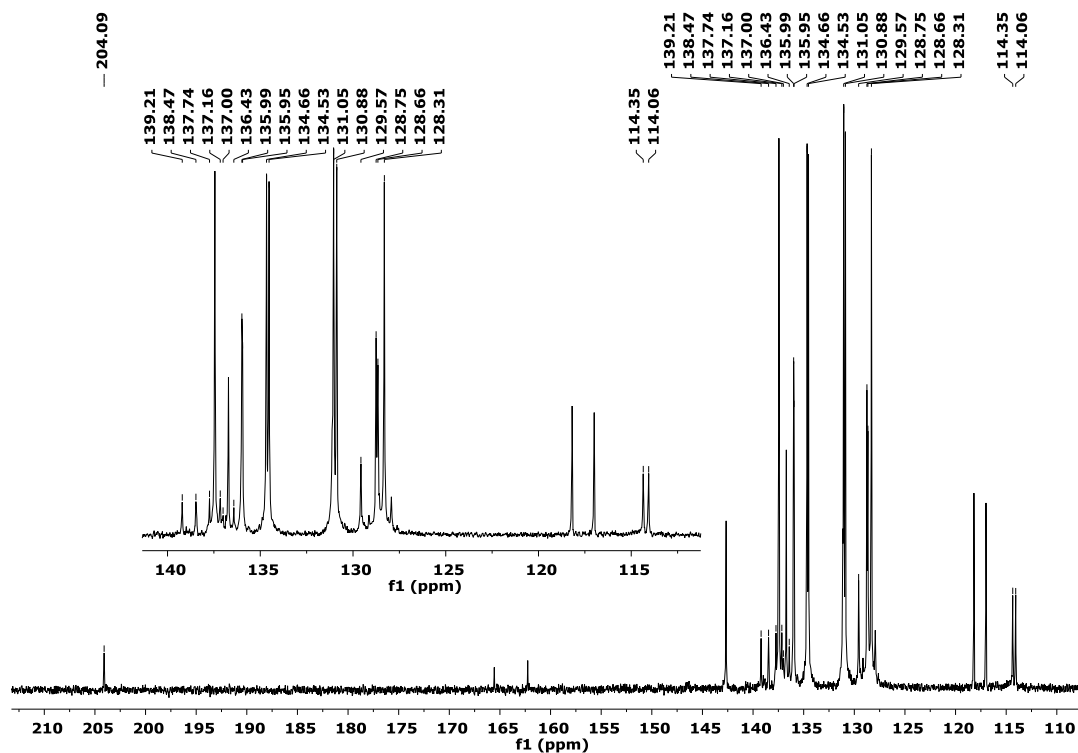


Figura 94. Espectro de RMN de ^{13}C para o composto **6b** (DMSO)

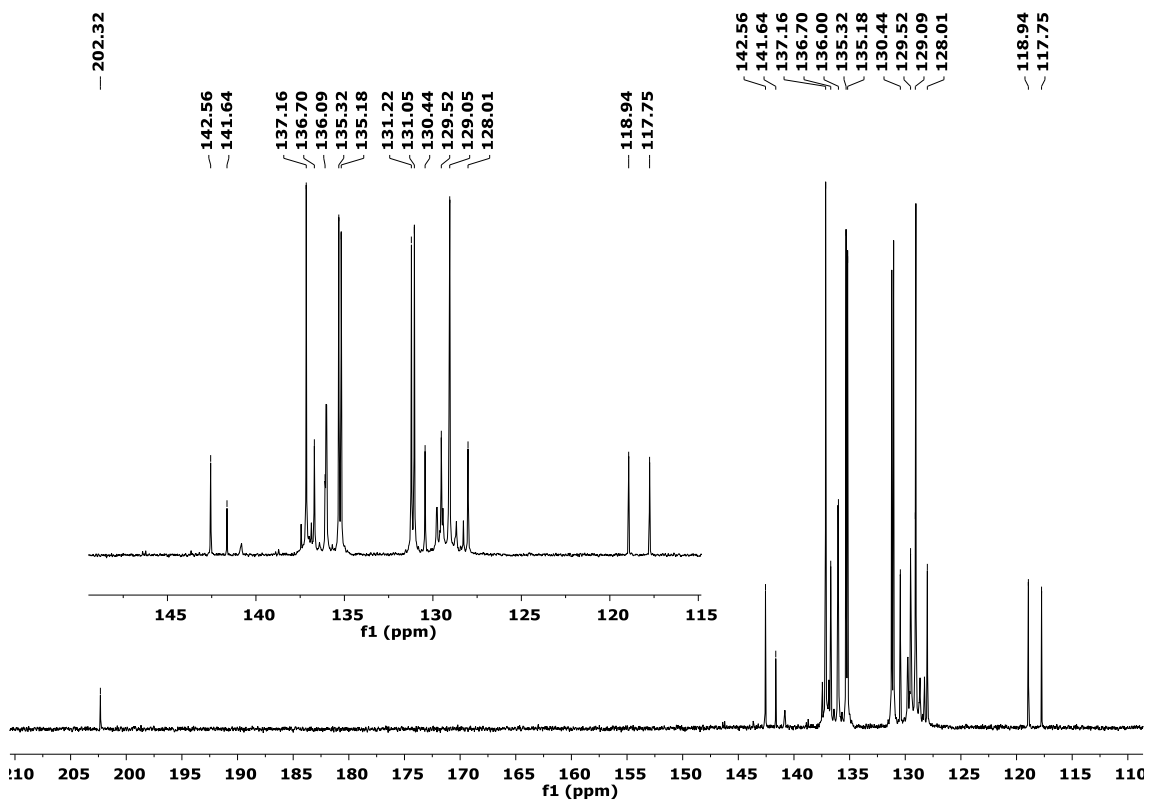


Figura 95. Espectro de RMN de ^{13}C para o composto **6c** (DMSO)

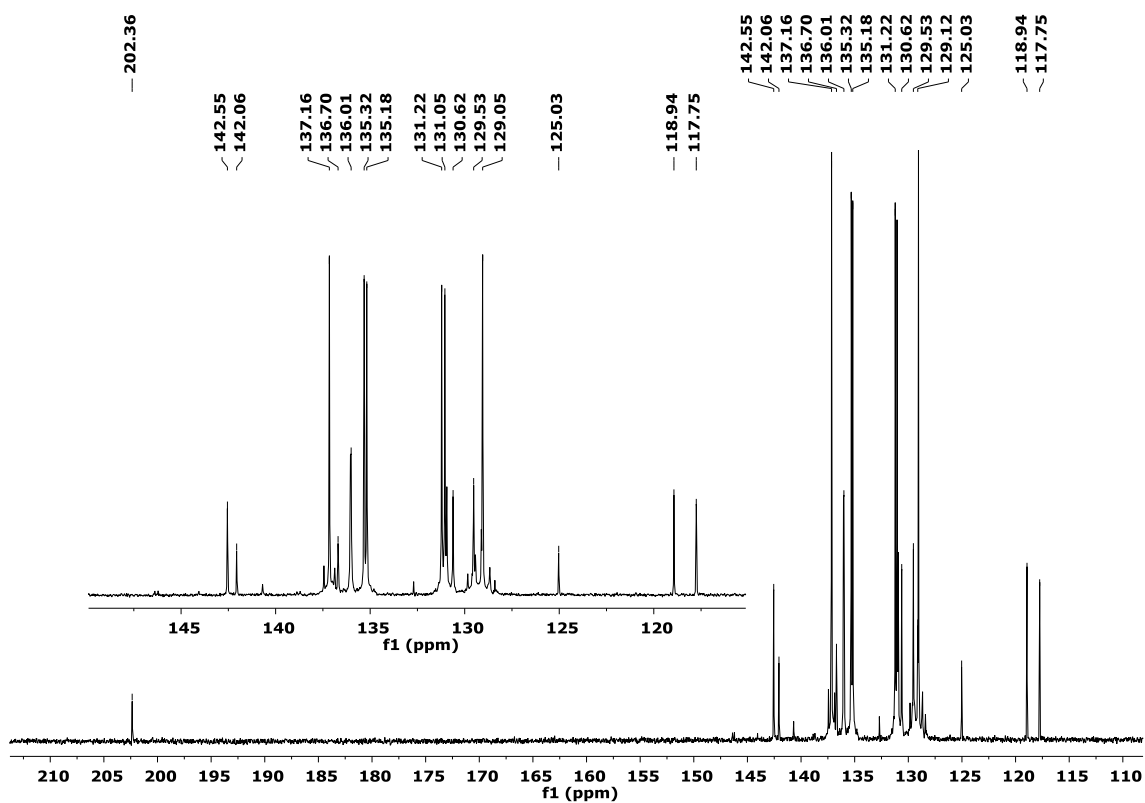


Figura 96. Espectro de RMN de ^{13}C para o composto **6d** (DMSO)

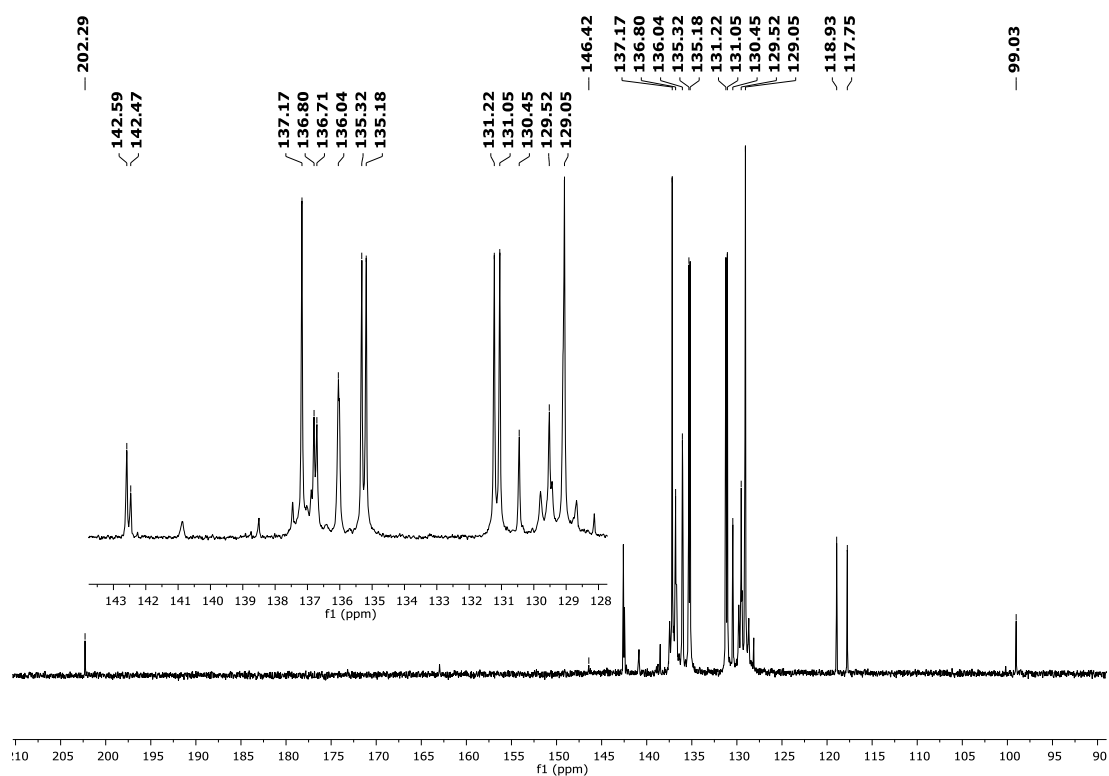


Figura 97. Espectro de RMN de ^{13}C para o composto **6e** (DMSO)

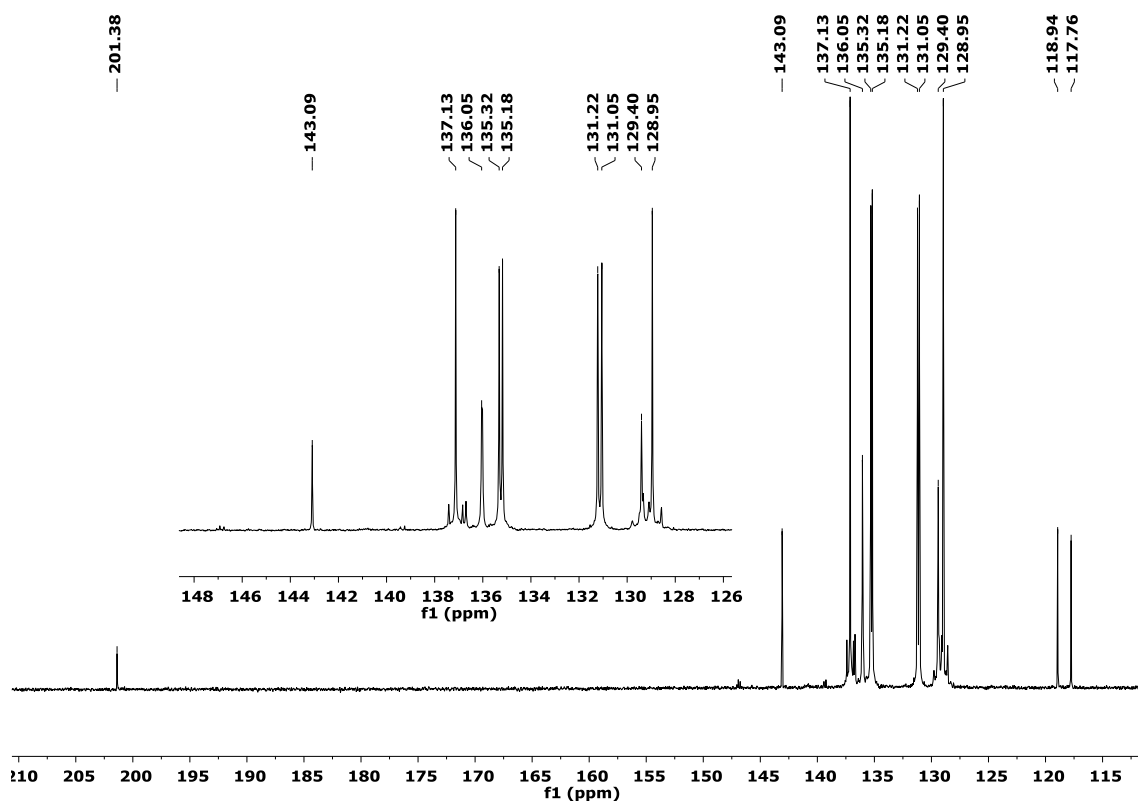


Figura 98. Espectro de RMN de ^{13}C para o composto **6f** (DMSO)

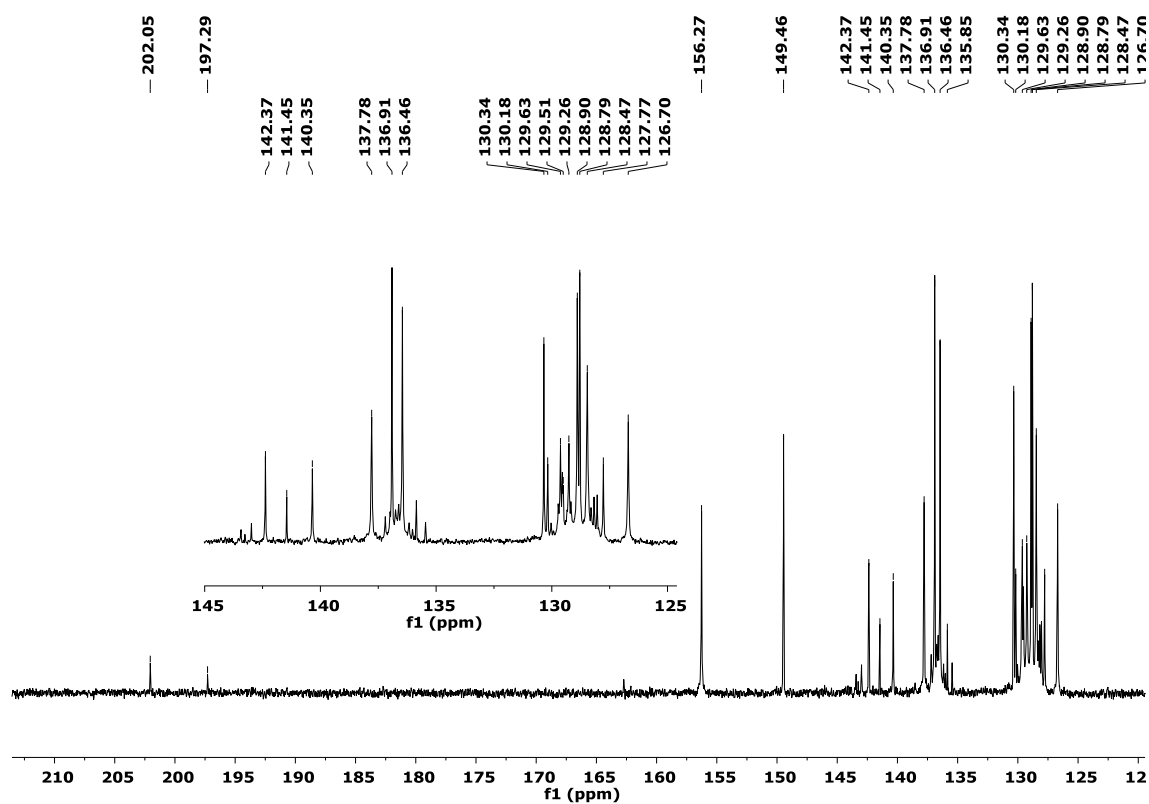


Figura 99. Espectro de RMN de ^{13}C para o composto **7a** (DMSO)

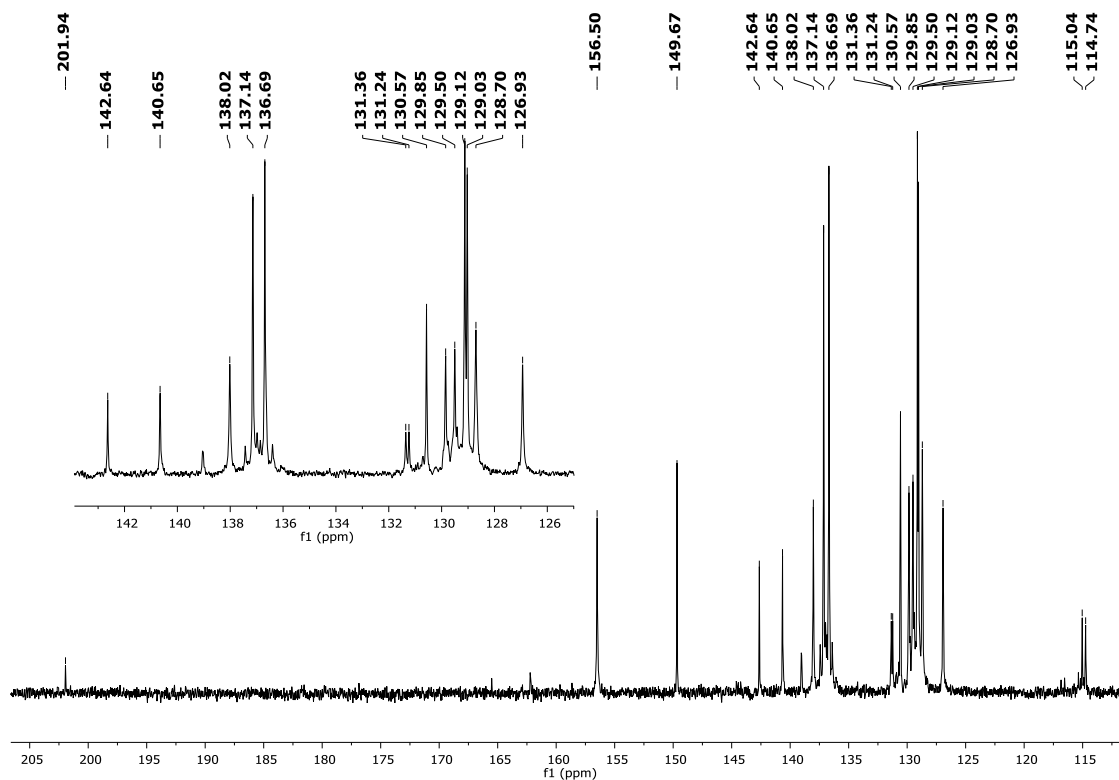


Figura 100. Espectro de RMN de ^{13}C para o composto **7b** (DMSO)

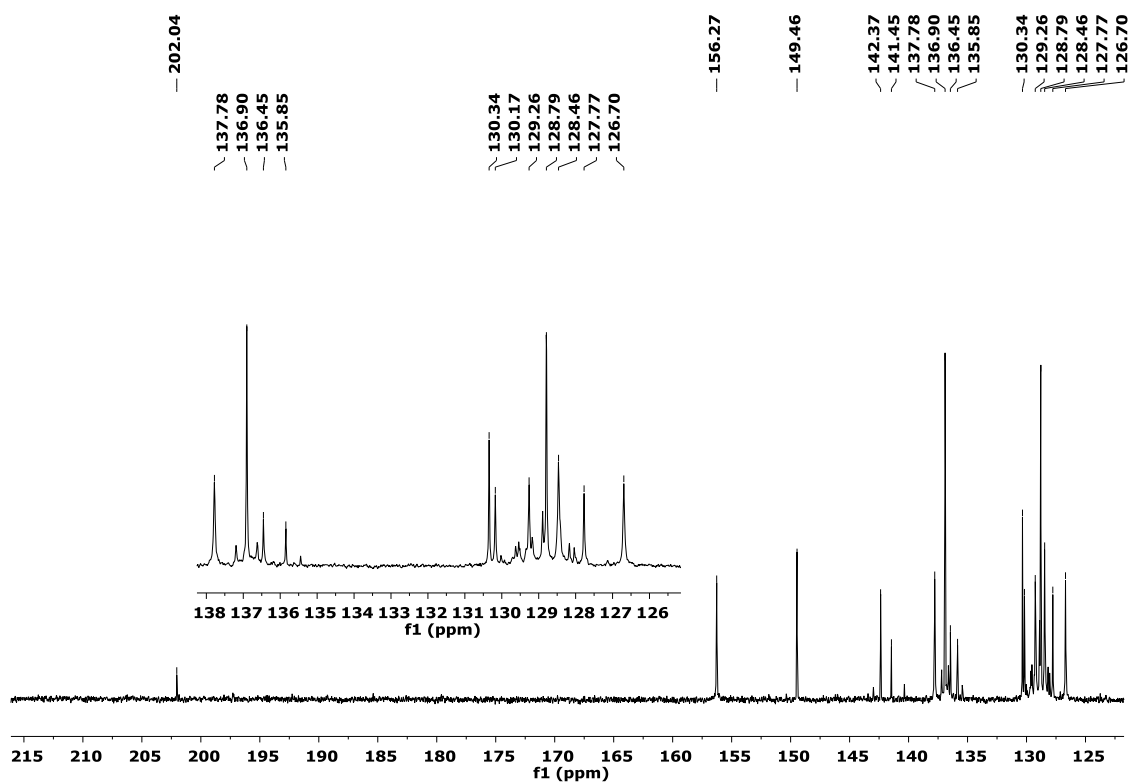


Figura 101. Espectro de RMN de ^{13}C para o composto **7c** (DMSO)

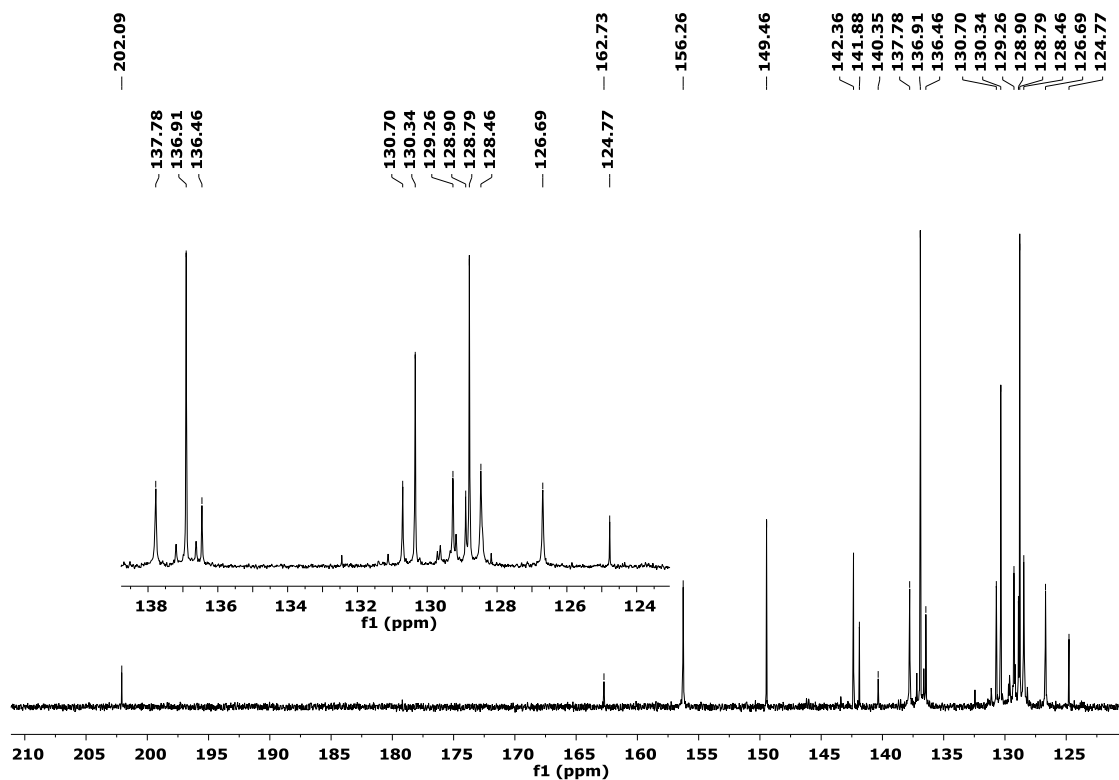


Figura 102. Espectro de RMN de ^{13}C para o composto **7d** (DMSO)

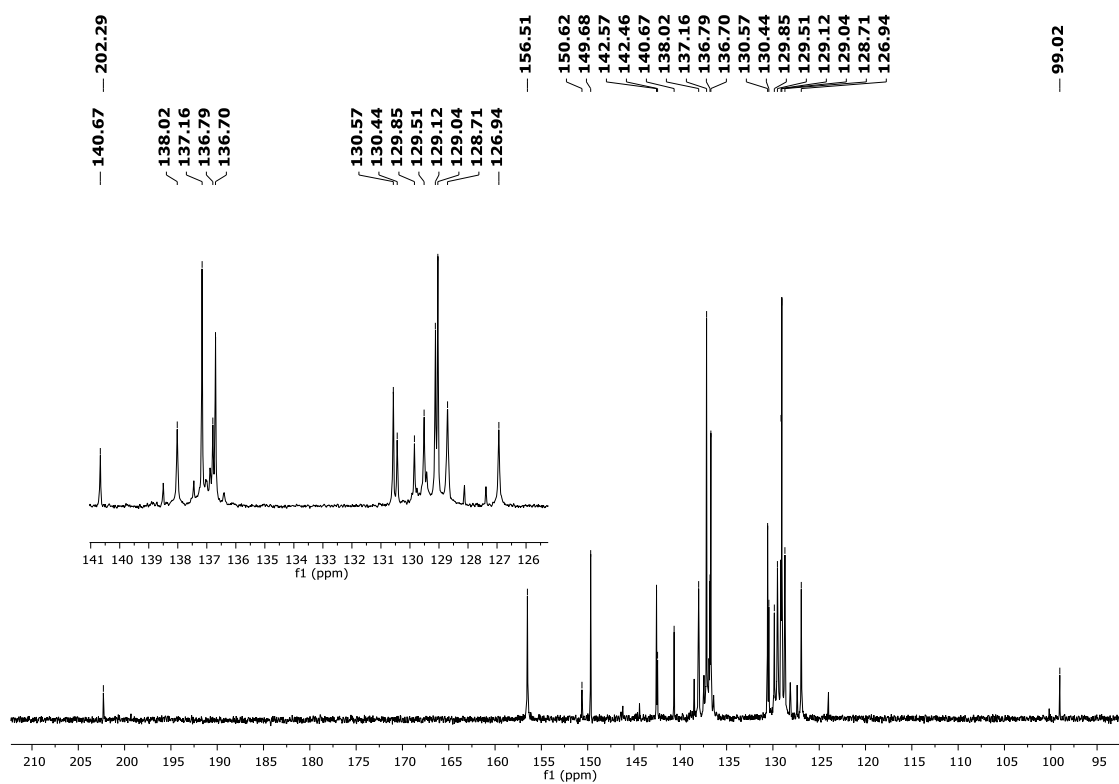


Figura 103. Espectro de RMN de ^{13}C para o composto **7e** (DMSO)

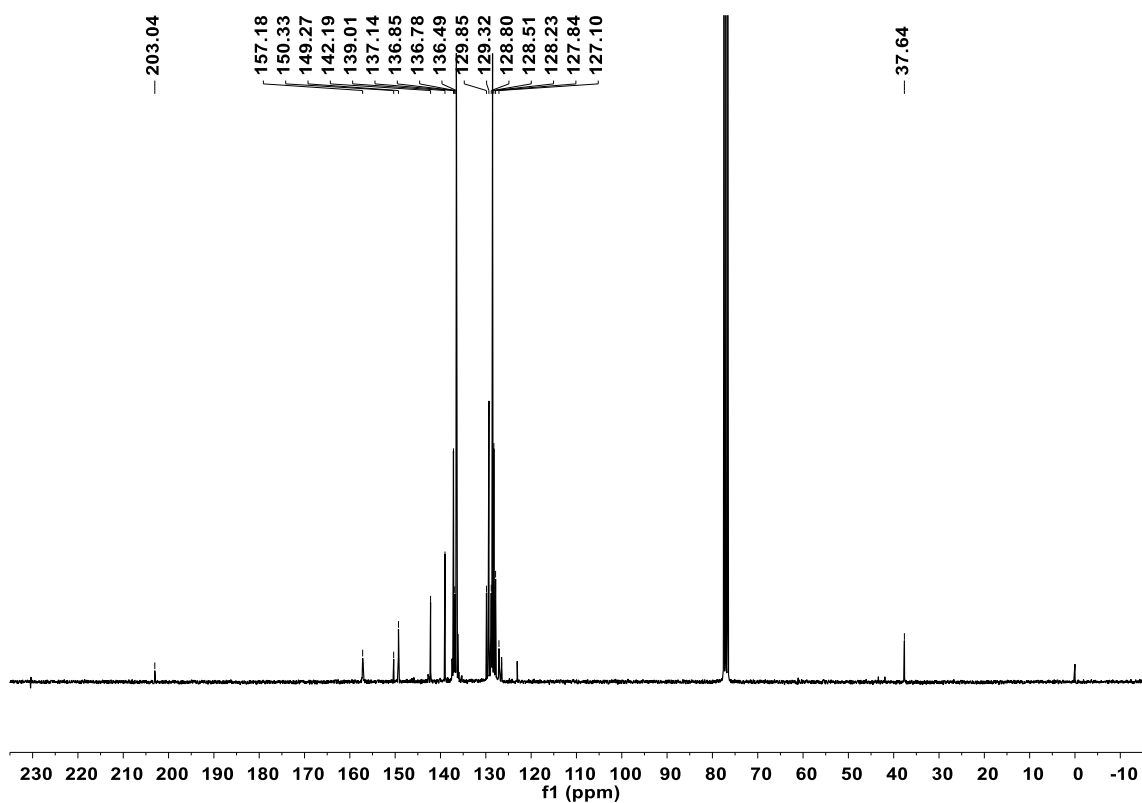


Figura 104. Espectro de RMN de ^{13}C para o composto **7f** (DMSO)

✚ Espectros de Ressonância Magnética Nuclear de ^{119}Sn .

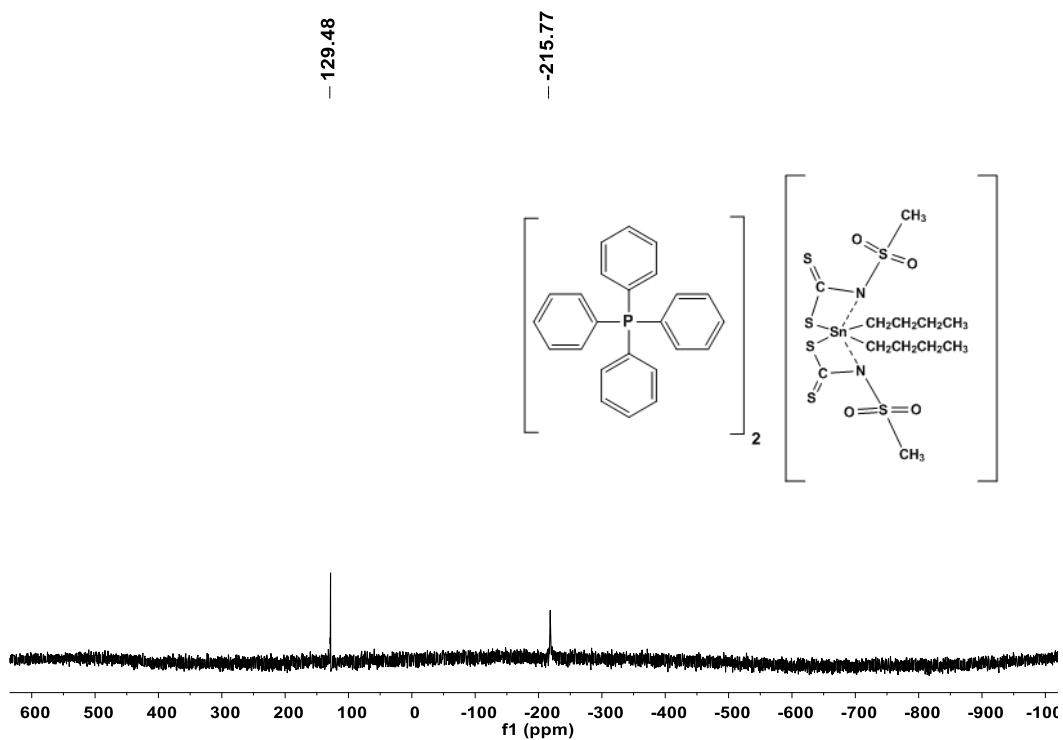


Figura 105. Espectro de RMN de ^{119}Sn para o composto **3f** (CDCl_3)

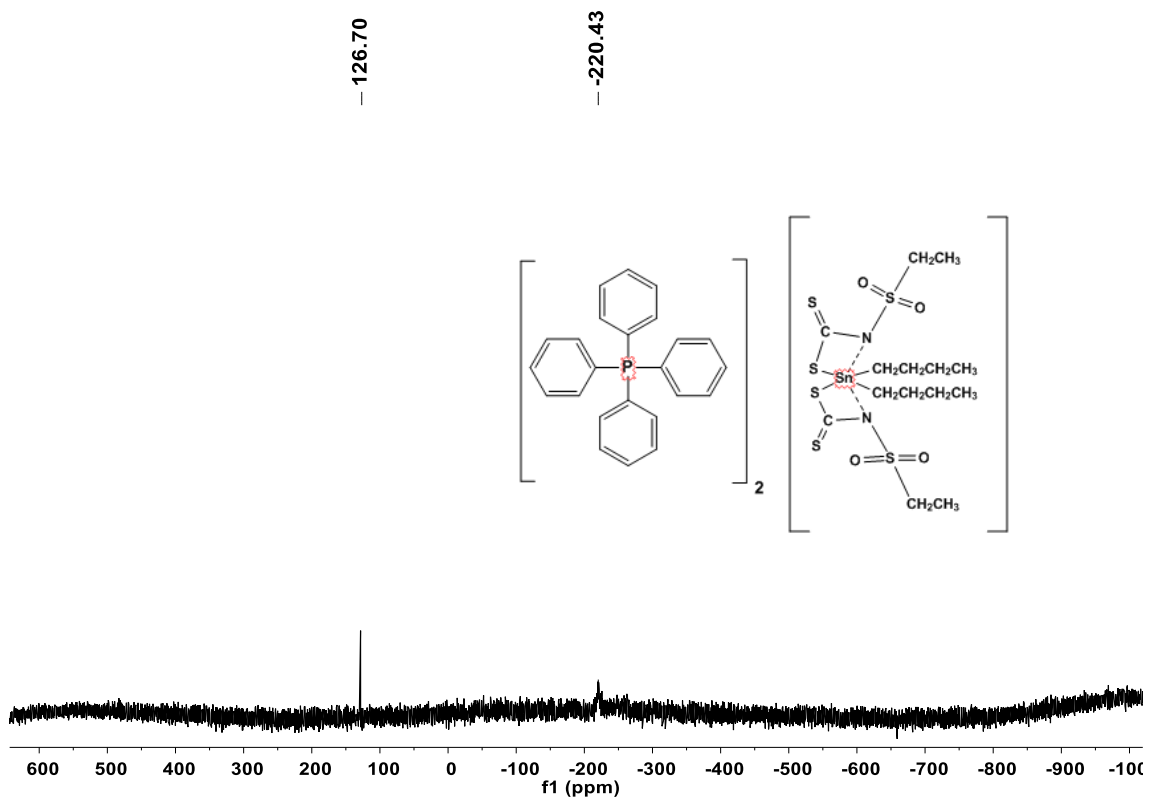


Figura 106. Espectro de RMN de ^{119}Sn para o composto **3g** (CDCl_3)

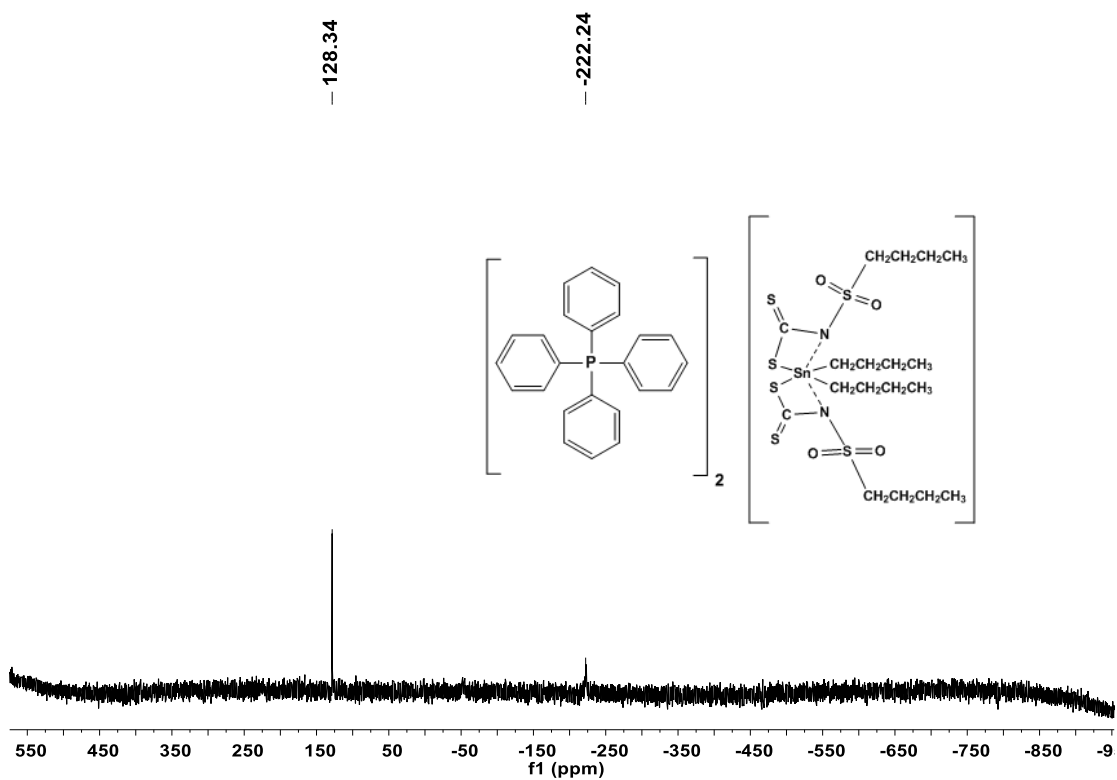


Figura 107. Espectro de RMN de ^{119}Sn para o composto **3h** (CDCl_3)

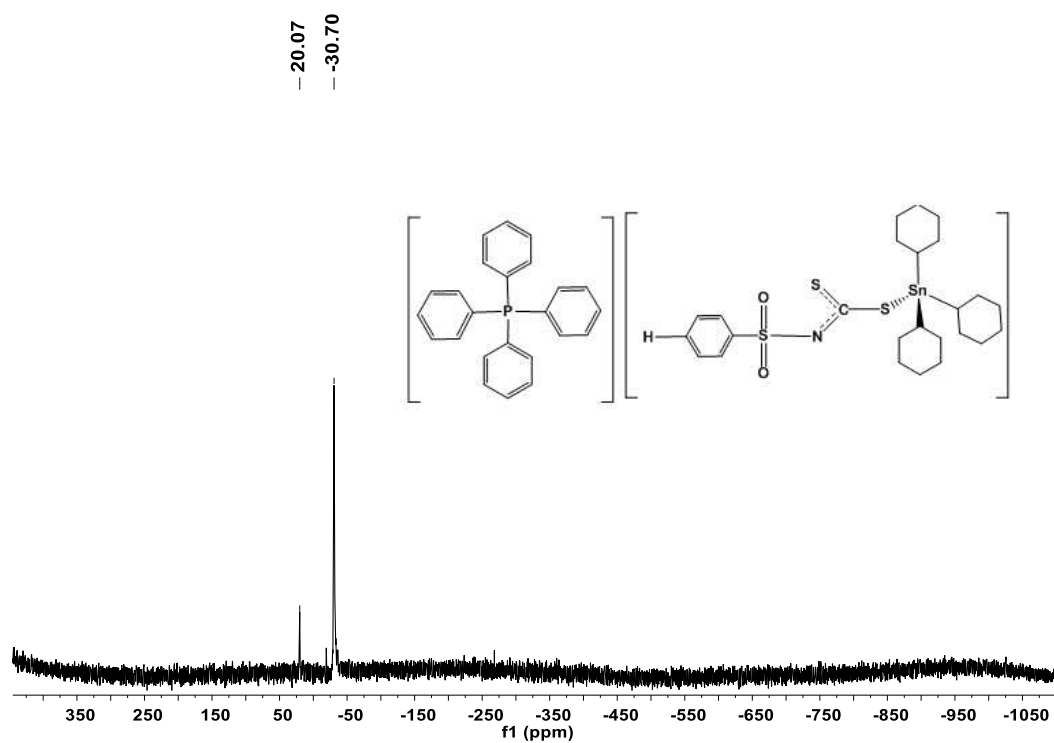


Figura 108. Espectro de RMN de ^{119}Sn para o composto **5a** (CDCl_3)

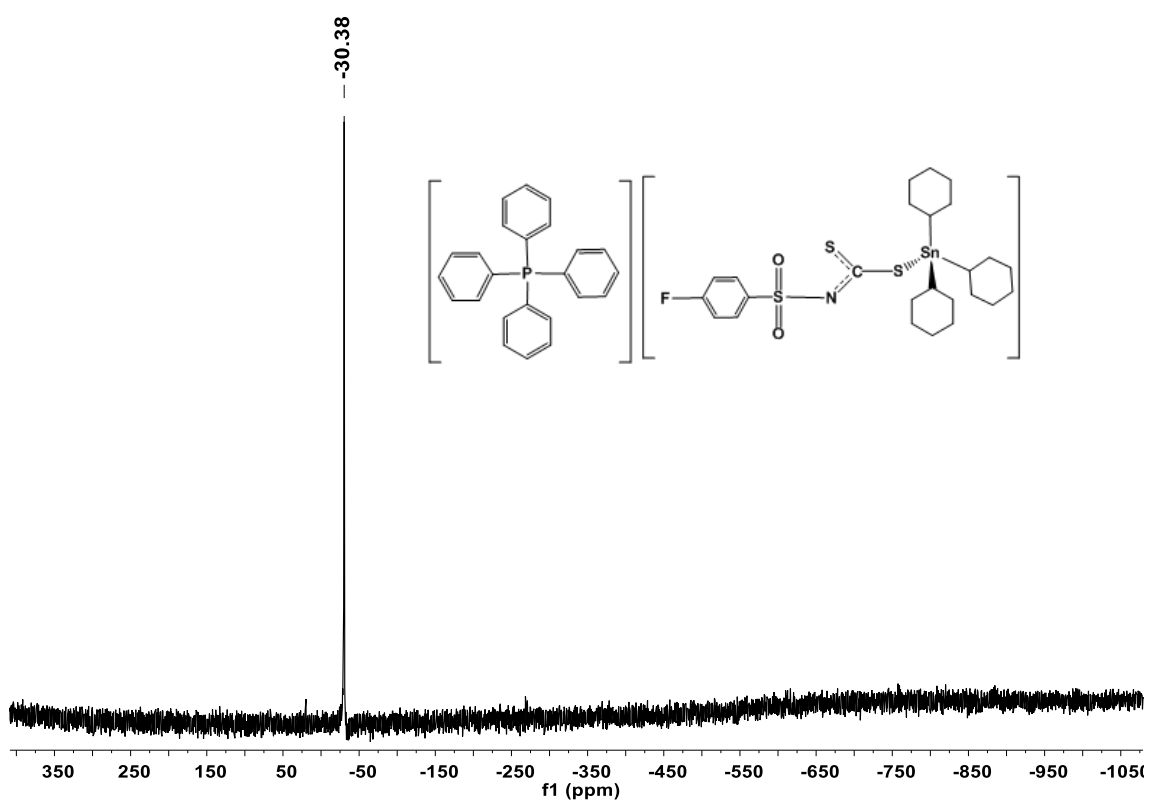


Figura 109. Espectro de RMN de ^{119}Sn para o composto **5b** (CDCl_3)

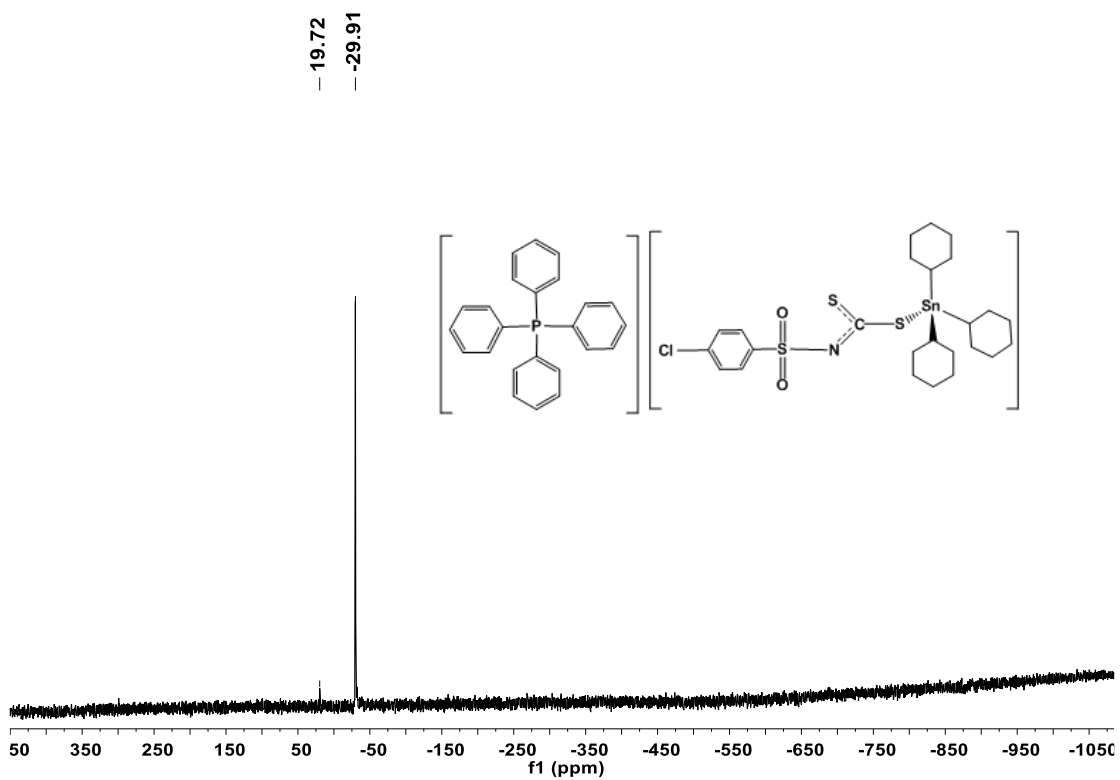


Figura 110. Espectro de RMN de ^{119}Sn para o composto **5c** (CDCl_3)

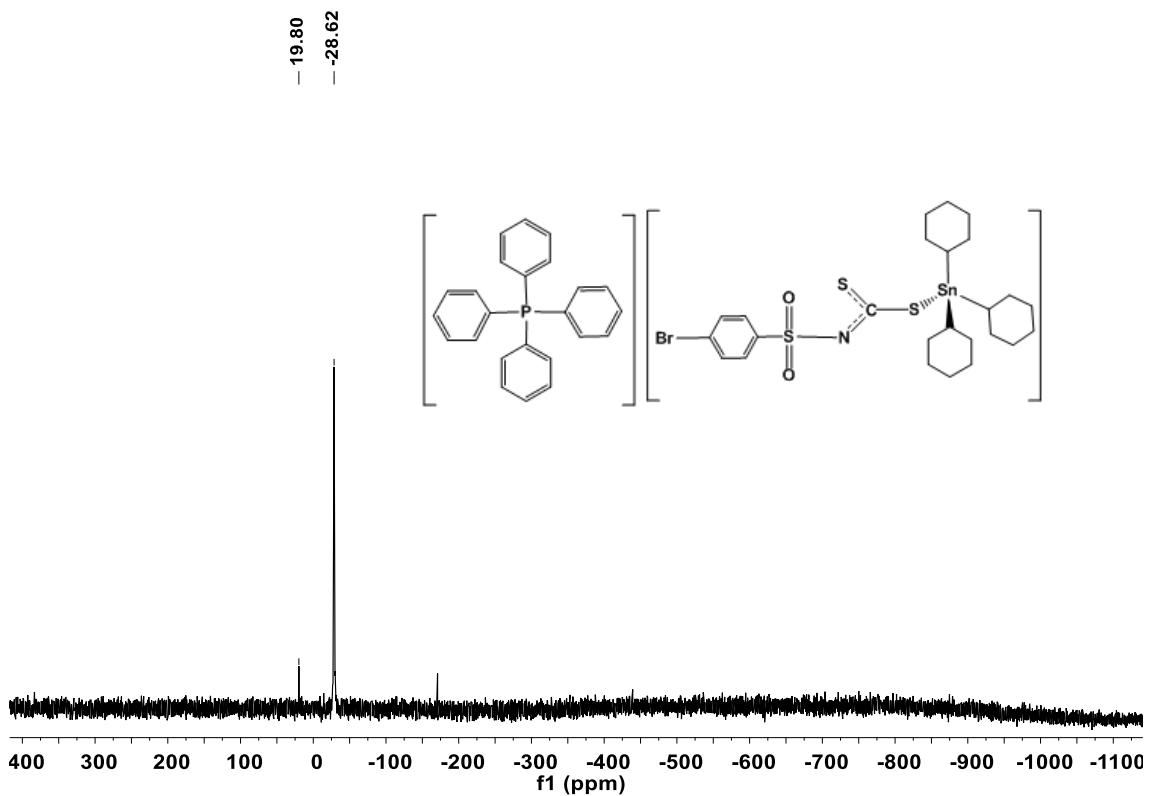


Figura 111. Espectro de RMN de ^{119}Sn para o composto **5d** (CDCl_3)

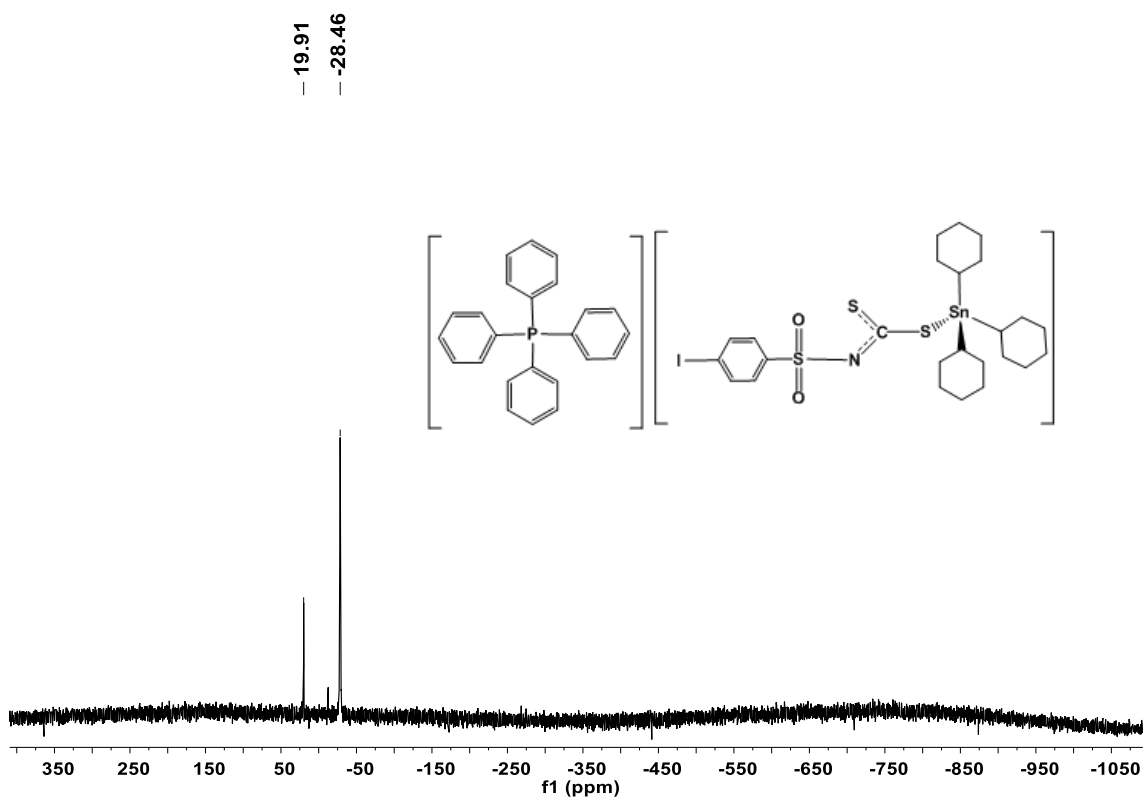


Figura 112. Espectro de RMN de ^{119}Sn para o composto **5e** (CDCl_3)

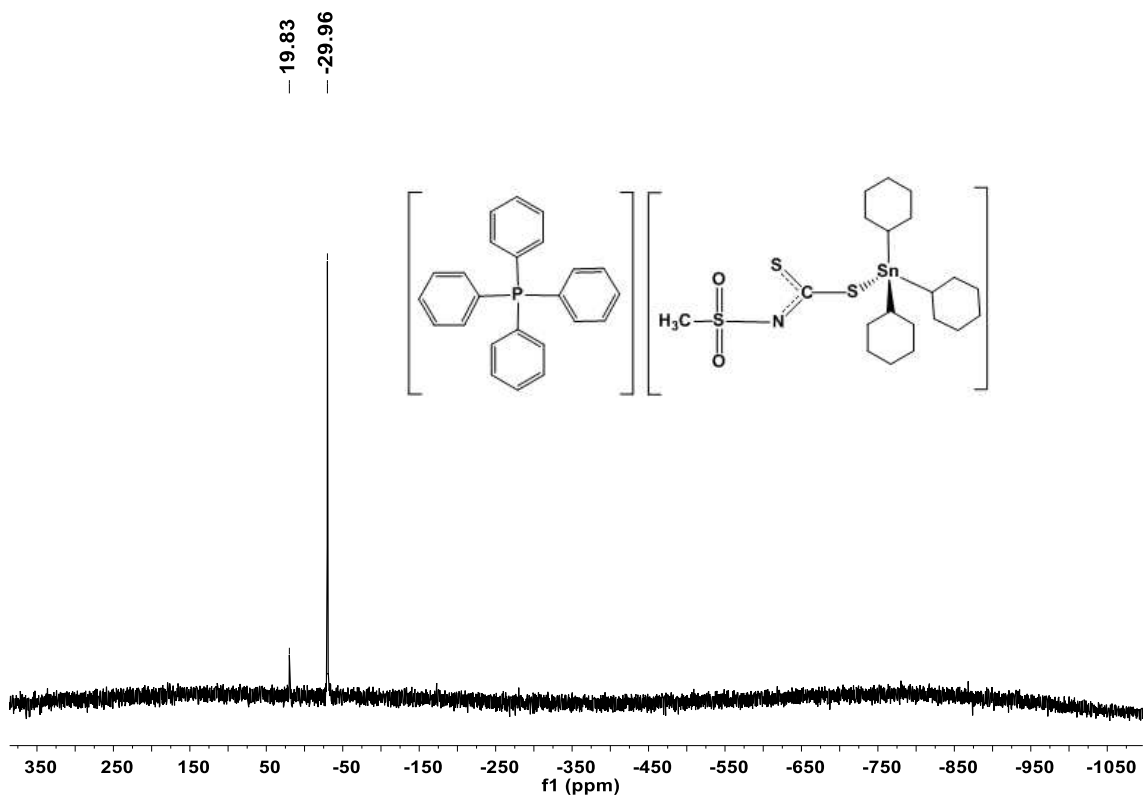


Figura 113. Espectro de RMN de ^{119}Sn para o composto **5f** (CDCl_3)

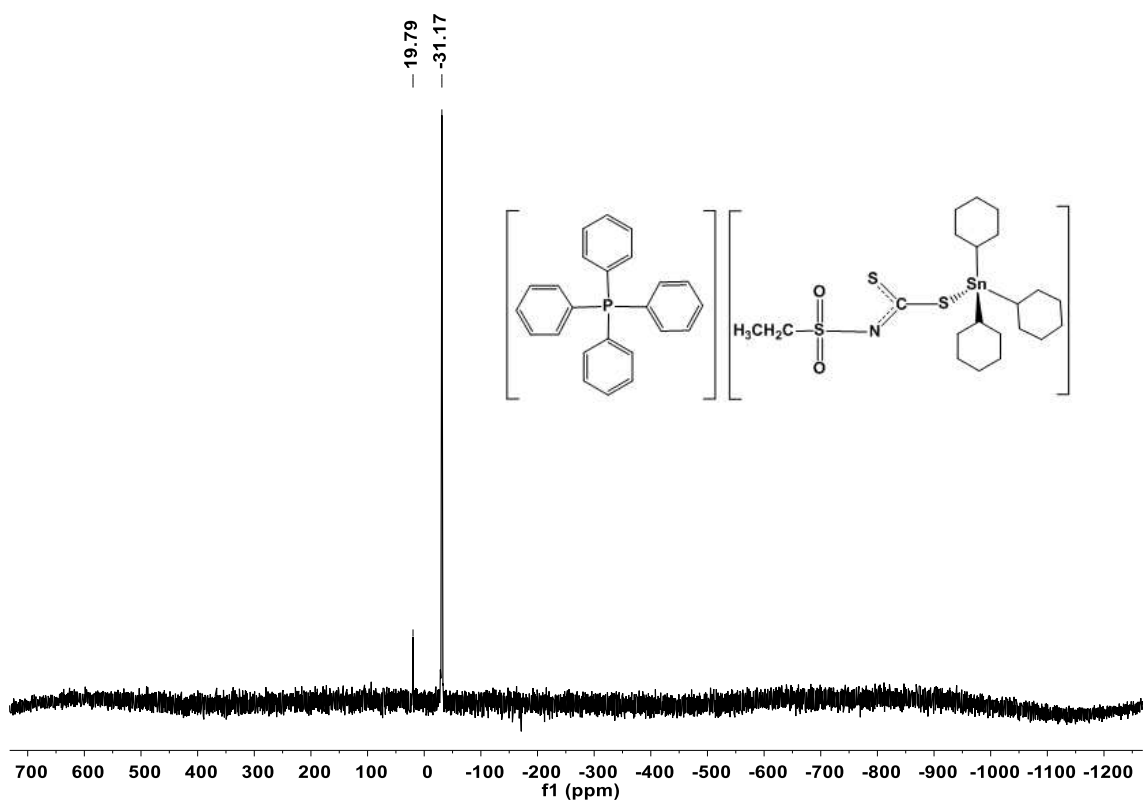


Figura 114. Espectro de RMN de ¹¹⁹Sn para o composto **5g** (CDCl₃)

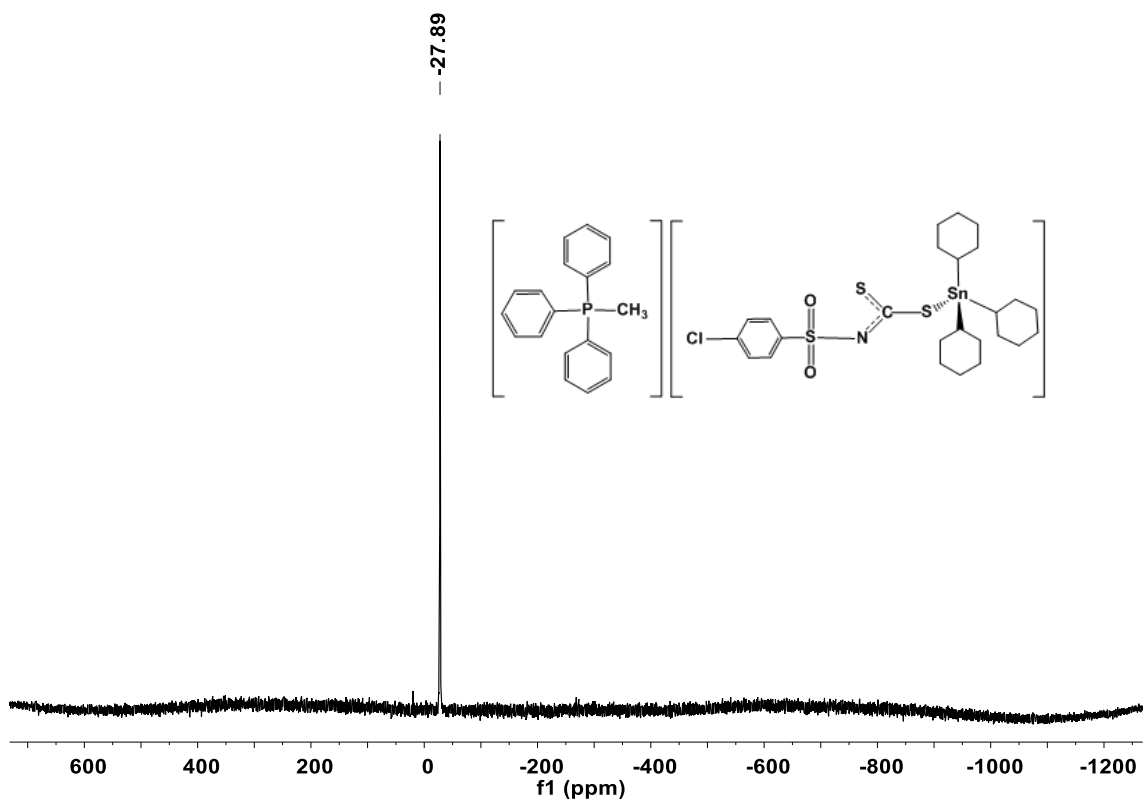


Figura 115. Espectro de RMN de ¹¹⁹Sn para o composto **5c1** (CDCl₃)

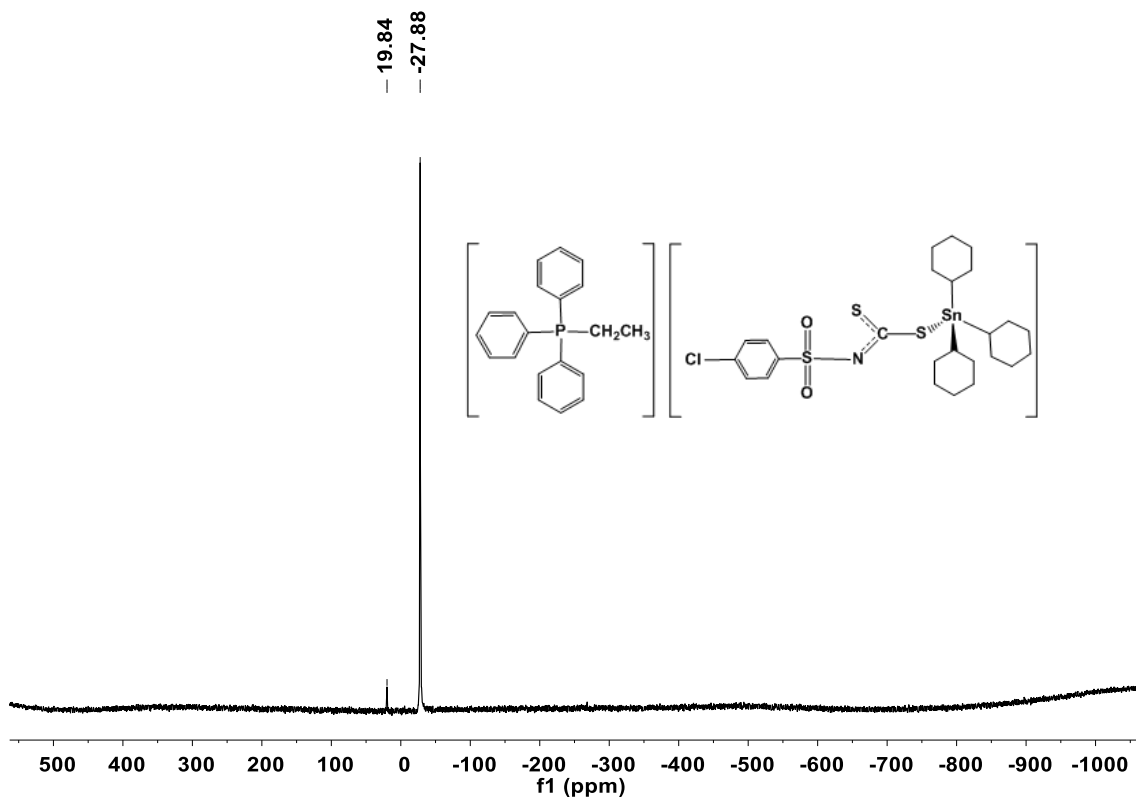


Figura 116. Espectro de RMN de ^{119}Sn para o composto **5c2** (CDCl_3)

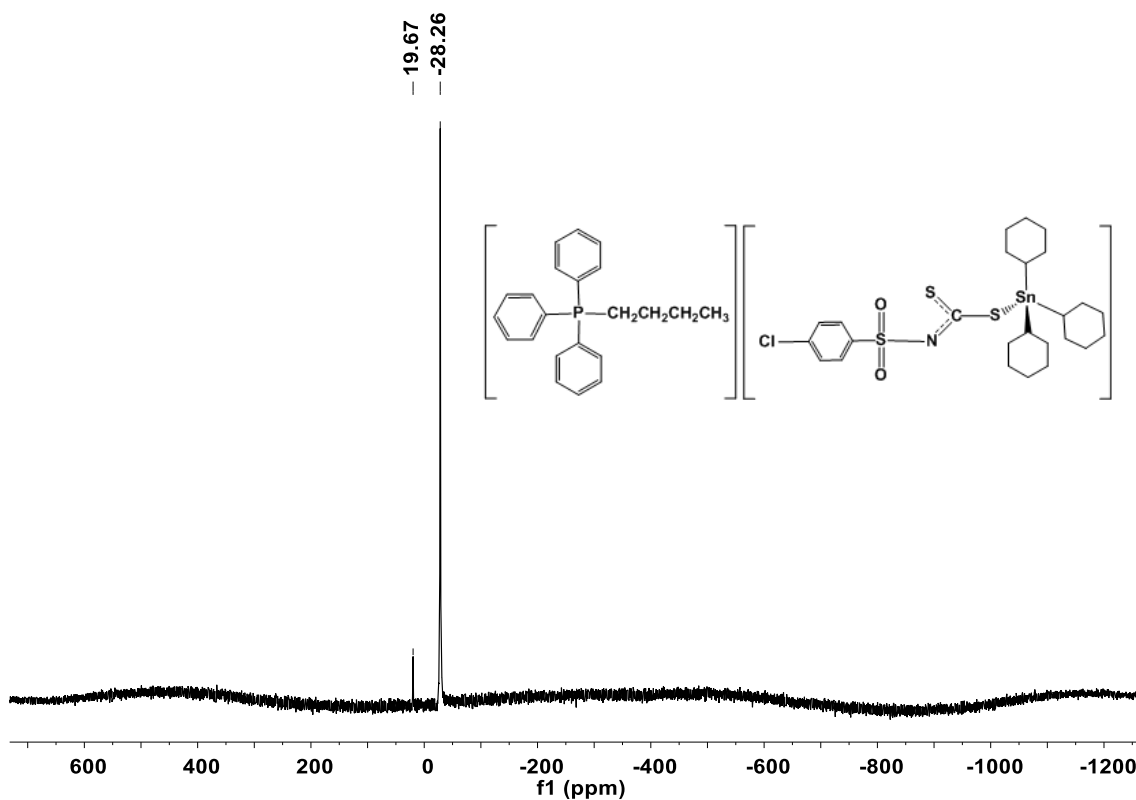


Figura 117. Espectro de RMN de ^{119}Sn para o composto **5c3** (CDCl_3)

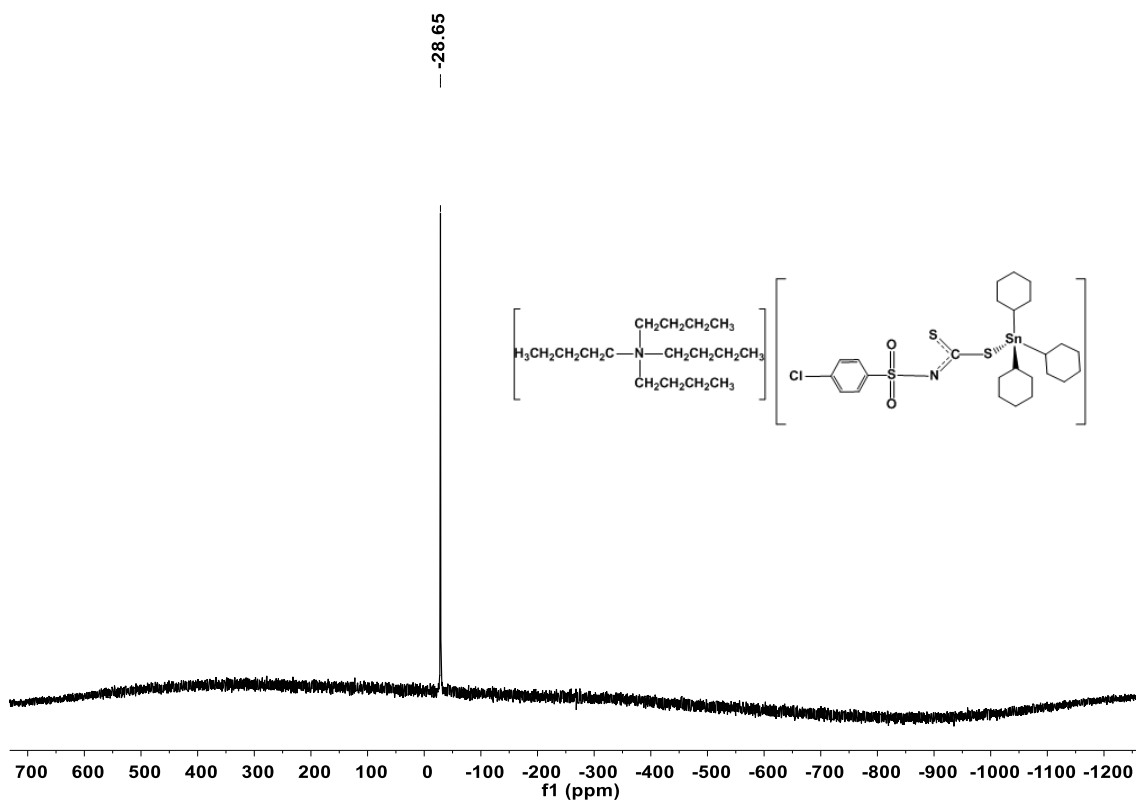


Figura 118. Espectro de RMN de ^{119}Sn para o composto **5c4** (CDCl_3)

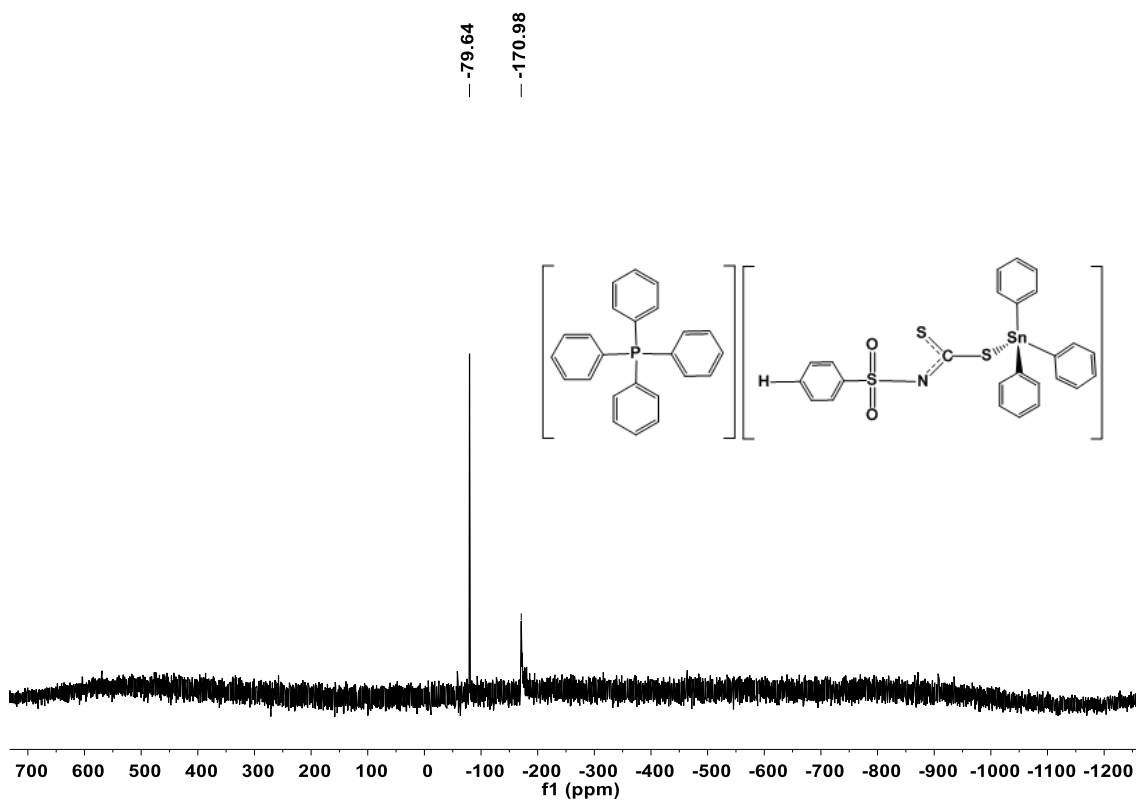


Figura 119. Espectro de RMN de ^{119}Sn para o composto **6a** (DMSO)

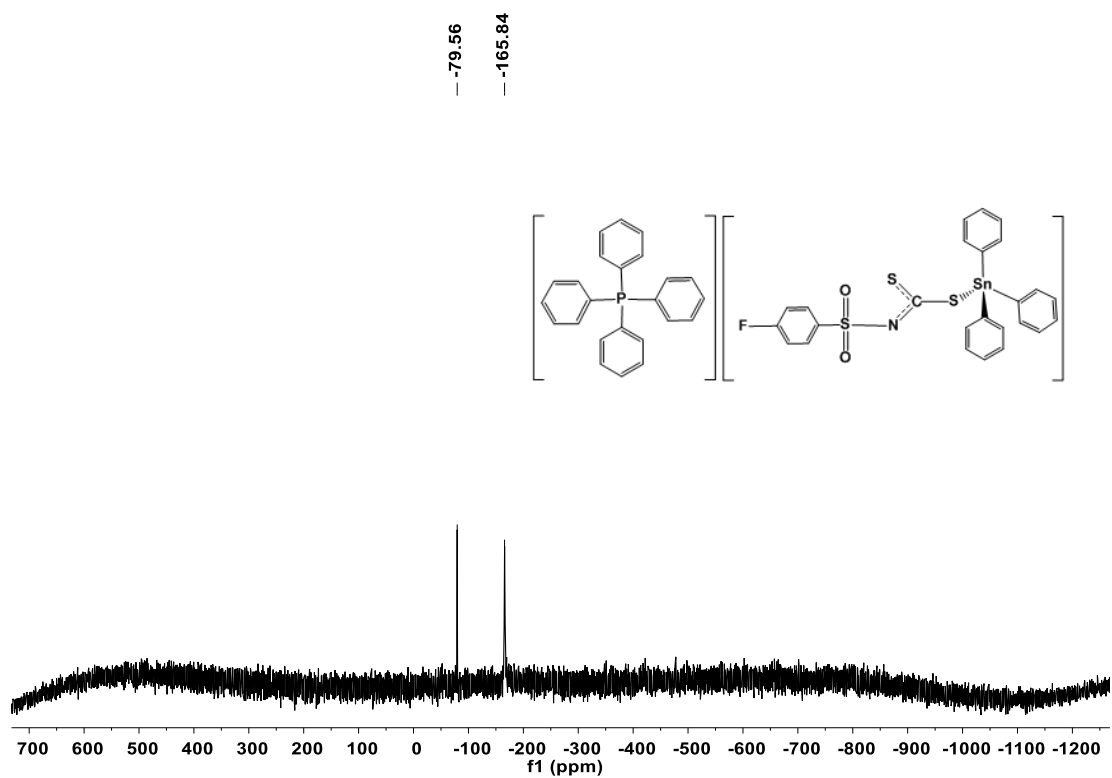


Figura 120. Espectro de RMN de ^{119}Sn para o composto **6b** (DMSO)

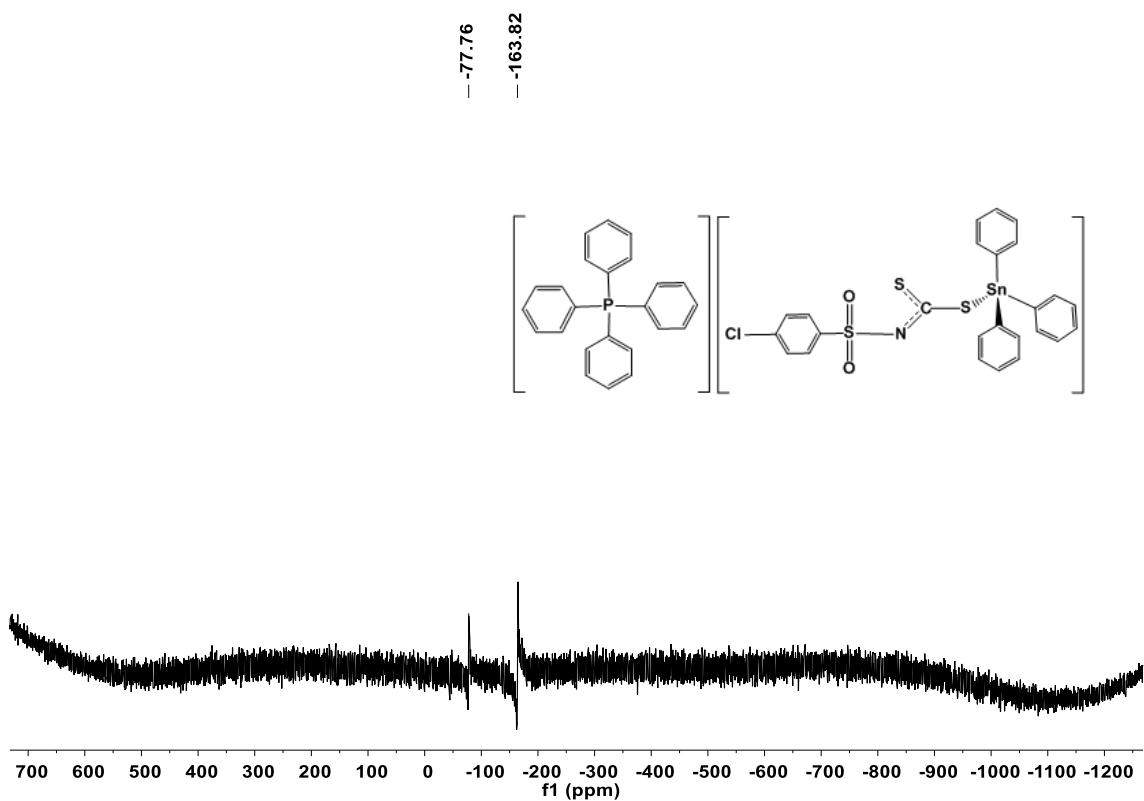


Figura 121. Espectro de RMN de ^{119}Sn para o composto **6c** (DMSO)

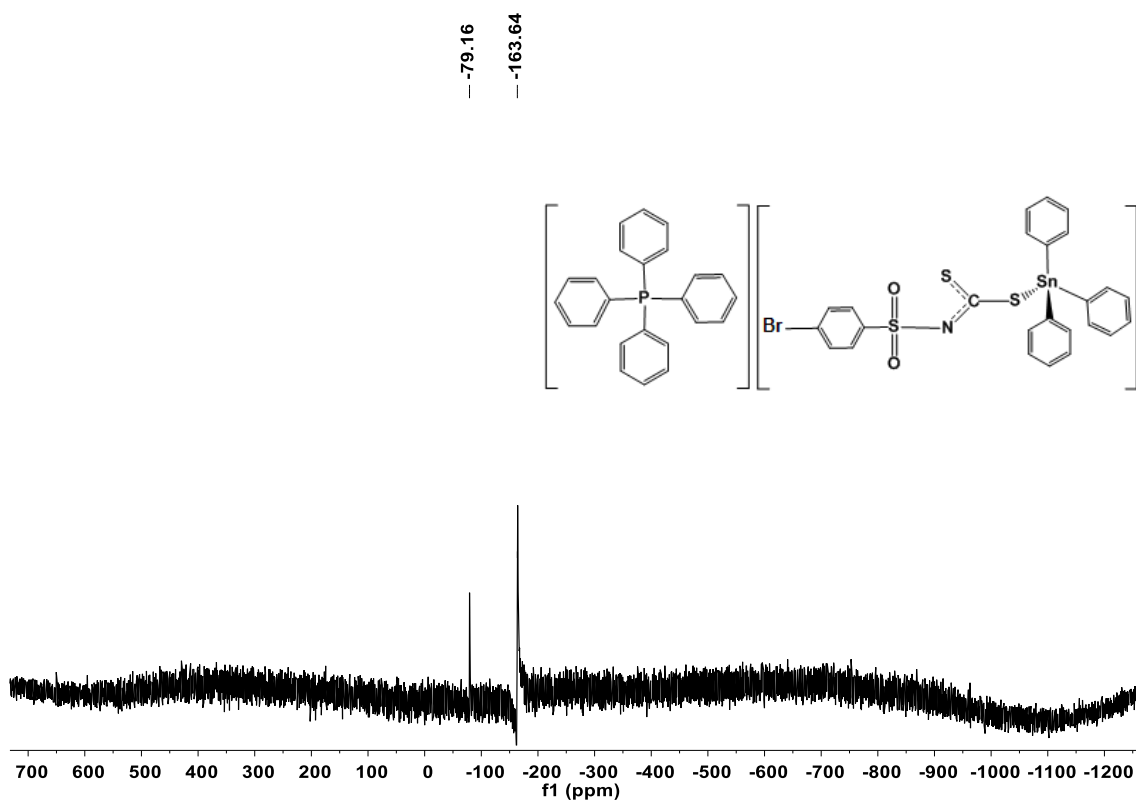


Figura 122. Espectro de RMN de ^{119}Sn para o composto **6d** (DMSO)

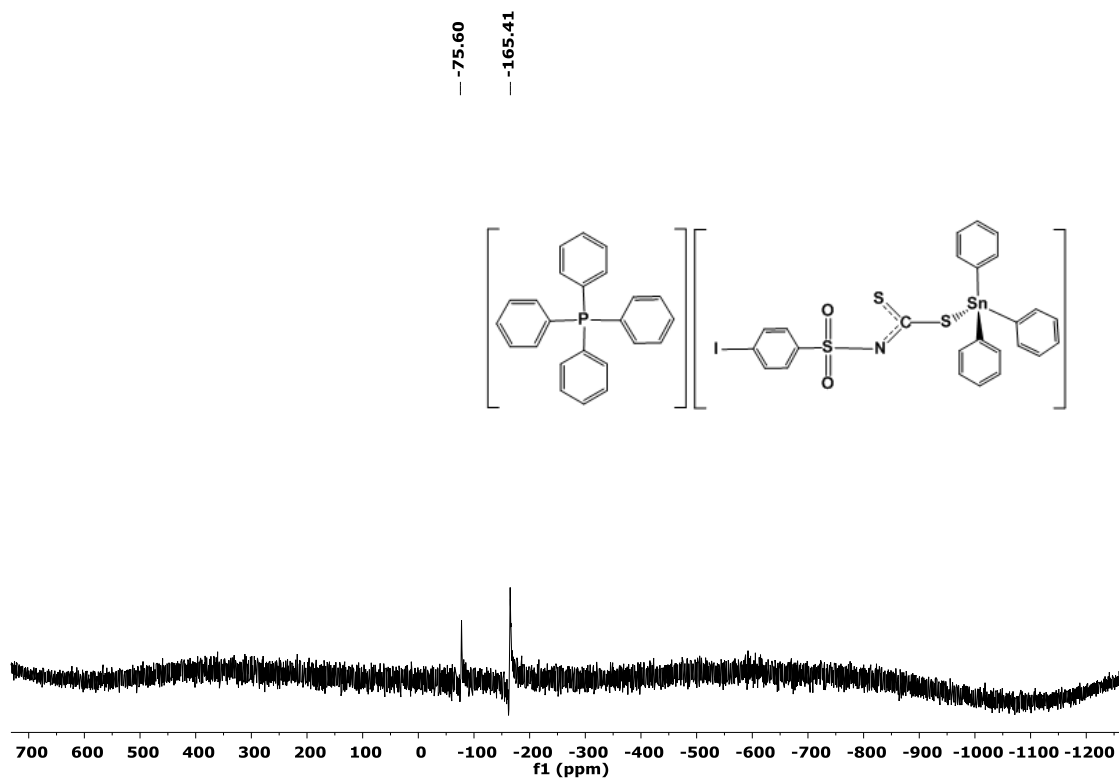


Figura 123. Espectro de RMN de ^{119}Sn para o composto **6e** (DMSO)

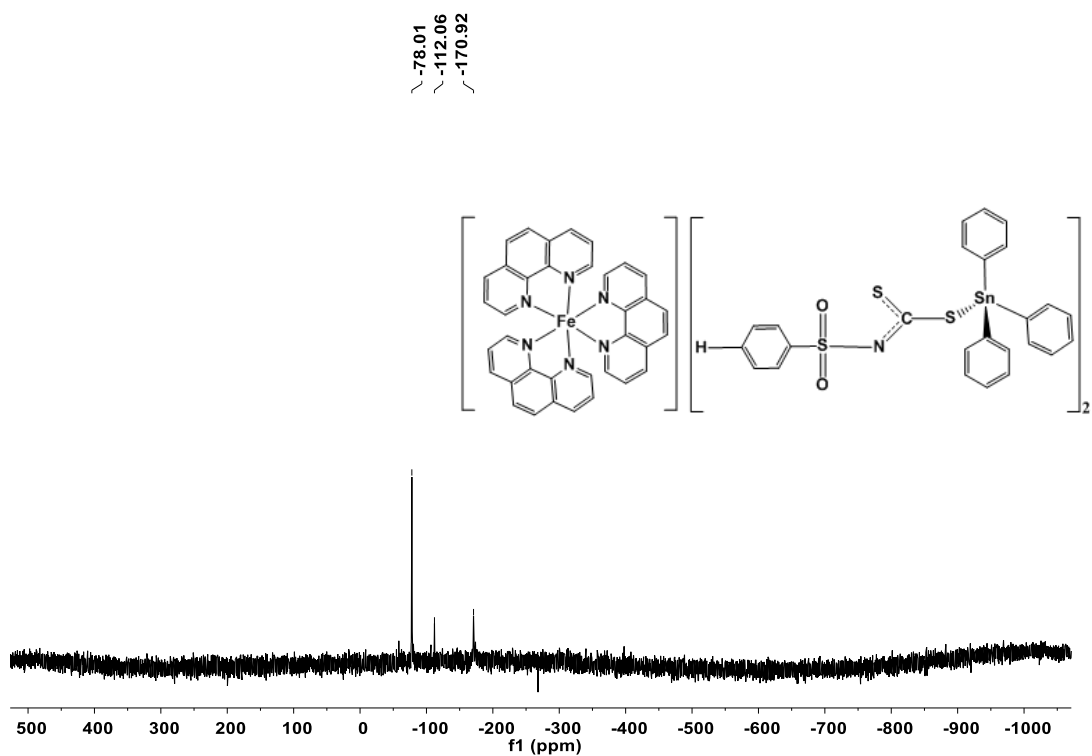


Figura 124. Espectro de RMN de ^{119}Sn para o composto **7a** (DMSO)

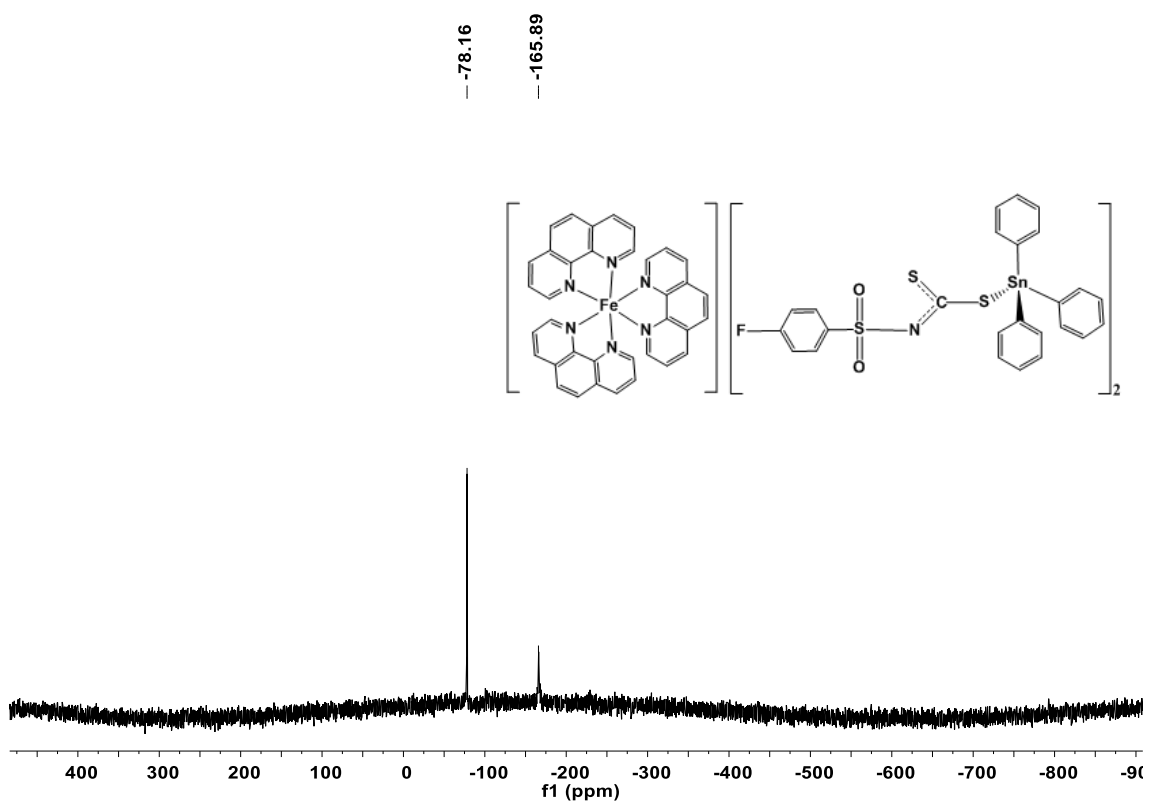


Figura 125. Espectro de RMN de ^{119}Sn para o composto **7b** (DMSO)

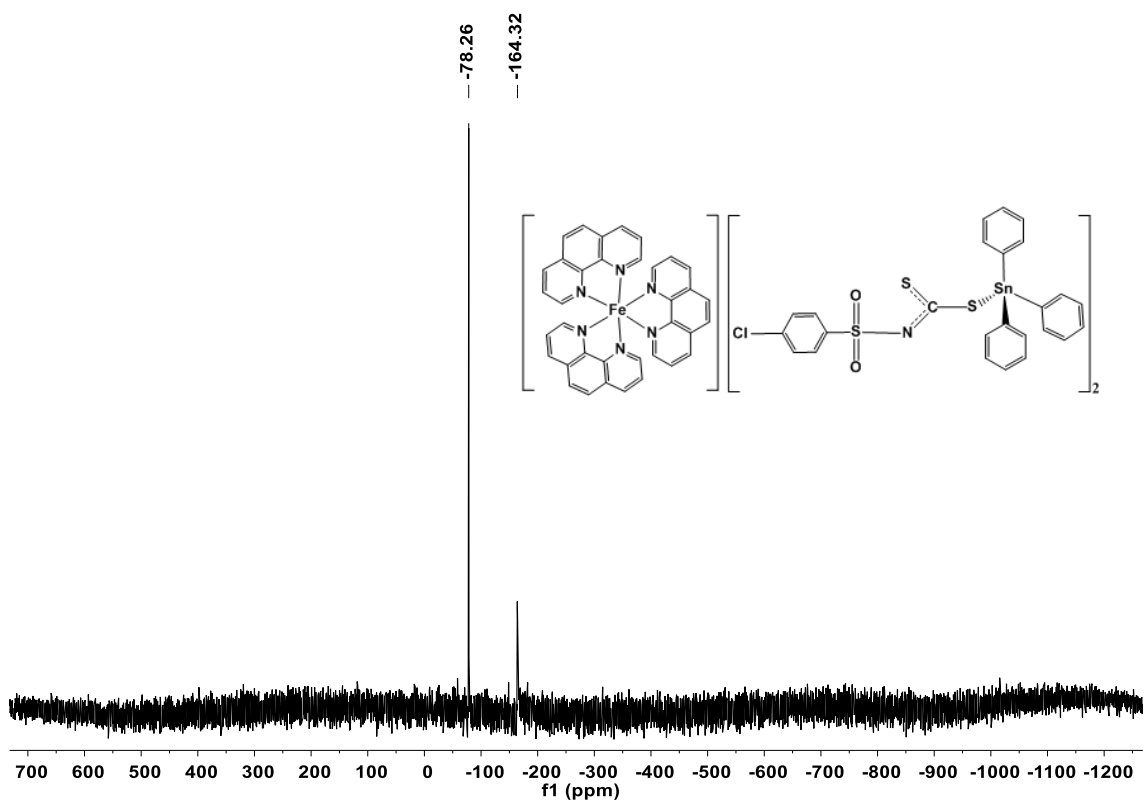


Figura 126. Espectro de RMN de ^{119}Sn para o composto **7c** (DMSO)

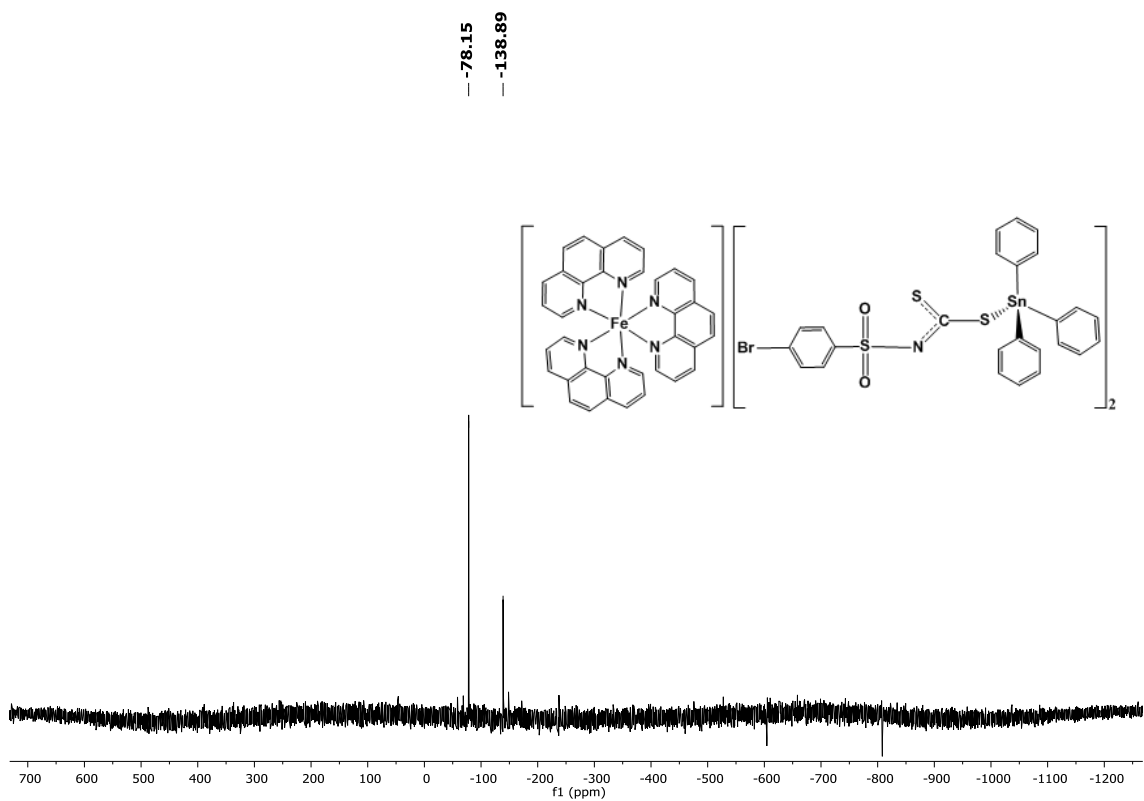


Figura 127. Espectro de RMN de ^{119}Sn para o composto **7d** (DMSO)

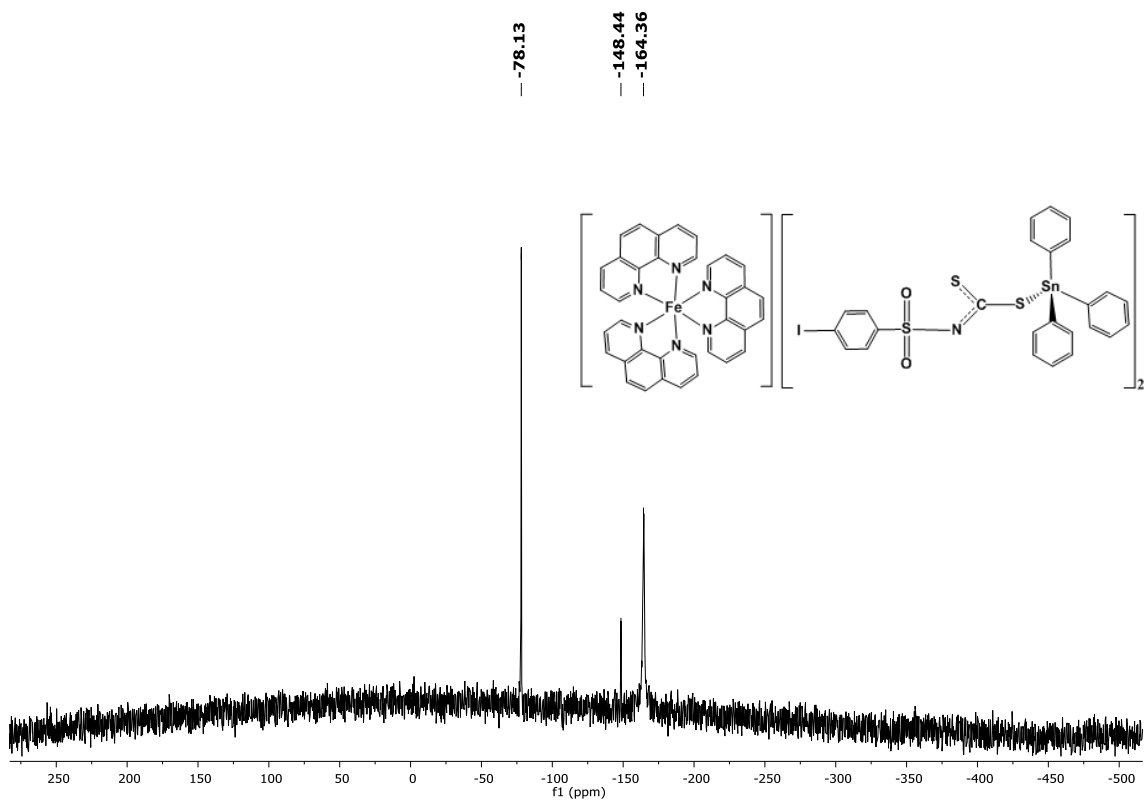


Figura 128. Espectro de RMN de ^{119}Sn para o composto **7e** (DMSO)

química nova

SAIS DE TETRAFENILFOSFÔNIO E TRIS(1,10-FENANTROLINA)FERRO(II) DE COMPLEXOS ANIÔNICOS DE DIBUTILESTANHO(IV) COM DITIOCARBIMATOS: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ATIVIDADE ANTIFÚNGICA

Journal:	<i>Química Nova</i>
Manuscript ID:	QN-2015-0679.R2
Manuscript Type:	Original Article
Date Submitted by the Author:	n/a
Complete List of Authors:	Bottega, Fernanda; Universidade Federal de Viçosa Oliveira, Marcelo; Universidade Federal de Viçosa, Rubinger, Mayura; Universidade Federal de Viçosa, Química Bellato, Carlos; Universidade Federal de Viçosa, Química Ardisson, José; Centro de desenvolvimento da tecnologia nuclear, Laboratório de física aplicada Zambolim, Laércio; Universidade Federal de Viçosa, Química
Keyword:	dithiocarbimatos, orqanotin, antifunqal activity

química nova

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS ORGANOMETÁLICOS DE ESTANHO(IV) COM LIGANTES DITIOCARBIMATOS E SUA AÇÃO ACCELERADORA NA VULCANIZAÇÃO DE BORRACHA NITRÍLICA

Journal:	<i>Química Nova</i>
Manuscript ID	QN-2015-0831.R1
Manuscript Type:	Original Article
Date Submitted by the Author:	12-Feb-2016
Complete List of Authors:	Bottega, Fernanda; Universidade Federal de Viçosa Oliveira, Marcelo; Universidade Federal de Viçosa, Sérvulo, Vanessa; Universidade Federal de Viçosa, Química Visconte, Leila; Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano Ardisson, José Domingos; Comissão Nacional de Energia Nuclear, Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Lab. de Física Aplicada Rubinger, Mayura; Universidade Federal de Viçosa, Química
Keyword:	Dithiocarbimatos, Organotin, Nitrile rubber vulcanization