

LUCIUS FLAVIUS OURIVES BOMFIM FILHO

**COMPLEXOS DE Sn(IV) E METAIS DE TRANSIÇÃO Ni(II), Pd(II) E Pt(II) COM
LIGANTES ORGÂNICOS N-R-SULFONILDITIOCARBIMATO: SÍNTESE,
CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE ANTIFÚNGICA**

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

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2014

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

T

B695c
2014 Bomfim Filho, Lucius Flavius Ourives, 1981-
Complexos de Sn(IV) e metais de transição Ni(II), Pd(II)
E Pt(II) com ligantes orgânicos N-R- sulfonilditiocarbimato :
síntese, caracterização e avaliação da atividade antifúngica /
Lucius Flavius Ourives Bomfim Filho. - Viçosa, MG, 2014.
xiv, 178f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui apêndices.

Orientador : Marcelo Ribeiro Leite de Oliveira.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Viçosa.

Referências bibliográficas: f.114-123.

1. Fungicida. 2. Estanho - Complexos.
3. Ditiocarbimato. 4. Compostos Organoestanho.
I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de
Química. Programa de Pós-graduação em Agroquímica.
II. Título.

CDD 22. ed. 632.95

LUCIUS FLAVIUS OURIVES BOMFIM FILHO

**COMPLEXOS DE Sn(IV) E METAIS DE TRANSIÇÃO Ni(II), Pd(II) E Pt(II) COM
LIGANTES ORGÂNICOS N-R-SULFONILDITIOCARBIMATO: SÍNTESE,
CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE ANTIFÚNGICA**

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

APROVADA: 28 de julho de 2014.

Marisa Alves Nogueira Diaz

Róbson Ricardo Teixeira

Mayura Marques Magalhães Rubinger
(Coorientadora)

Laércio Zambolim
(Coorientador)

Marcelo Ribeiro Leite de Oliveira
(Orientador)

“Um número sem unidade de medida é etéreo e abstrato. Com uma unidade, ganha sentido – *mas, ao mesmo tempo, perde sua pureza.*”

(Charles Seifer)

AGRADECIMENTOS

Ao meu filho Mateus Oliveira Bomfim que em meus momentos mais difíceis me fazia acreditar que no final tudo iria valer a pena.

Aos meus pais Lucius e Cristiane que, mesmo estando longe, me apoiaram, cada um à sua forma, durante essa longa jornada.

À Imaculada Conceição Cruz Barbosa por ter se tornado um porto seguro para mim aqui em Viçosa.

À Nirlane pelo companheirismo, cumplicidade e paciência nesses anos juntos.

Ao professor Marcelo Ribeiro Leite de Oliveira pela paciência, compreensão, atenção, amizade, conversas sérias e descontraídas durante este trabalho.

À professora Mayura Marques Magalhães Rubinger pela atenção e sempre disposta a tirar as dúvidas durante todo o projeto de pesquisa.

Ao Professor Laércio Zambolim por sempre ser prestativo e atencioso durante os testes biológicos.

Ao professor Róbson Ricardo Teixeira por ter me permitido acompanhar suas aulas de química orgânica, mostrando a lógica e os porquês dos mecanismos das reações orgânica.

À professora Marisa Alves Nogueira Diaz por aceitar o convite de participar da banca avaliadora deste meu trabalho.

Aos grandes amigos que fiz neste período em viçosa Thiago Andrade Brasileiro, Braz Tavares da Hora Júnior (Éeeee!!!) e Rodrigo Gerçossimo (BaiÂno). Em especial aos meus amigos Camila Vargas Garcia e Alexandre Almeida Oliveira pelos dias divertidos em Viçosa, pela ajuda nos testes em Belo Horizonte, hospedagens e nos momentos mais difíceis que tive nestes meses finais de trabalho.

Aos colegas do laboratório 422 – Antônio, Carlos, Giovanna, Fernanda, Rodrigo, Nathália, Édipo, Larissa, Eclair (Kaká), Emiliana, Mayara e Vanessa pela companhia nos dias de trabalho e “reuniões” descontraídas.

À Lúcia e ao Samuel pessoa maravilhosas que conheci no período que passei na Física.

Ao “Mestre” Paulo Gontijo Veloso de Almeida que me assistiu durante meu primeiro ano no curso de Química e pelas conversas sempre construtivas.

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES	vi
LISTA DE TABELAS	x
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS	xii
RESUMO	xiii
ABSTRACT	xiv
INTRODUÇÃO GERAL	1
1 INTRODUÇÃO	2
CAPÍTULO 1	5
1.1 INTRODUÇÃO	6
1.2 METODOLOGIA EMPREGADA NA CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSOS	8
1.2.1 Reagentes e solventes	8
1.2.2 Técnicas de caracterização física e espectroscópica	8
1.3 PROCEDIMENTO DE SÍNTESE	11
1.3.1 Síntese das R-sulfonamidas	12
1.3.2 Síntese de N-(R-sulfonil)ditiocarbimatos de potássio diidratado	13
1.3.3 Síntese dos compostos organoestânicos aniônicos	14
1.3.4 Síntese dos compostos organoestânicos neutros	15
1.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	16
1.4.1 Resultados	16
1.4.1.1 Síntese das R-sulfonamidas	16
1.4.1.2 Síntese dos sais N-(R-sulfonil)ditiocarbimato de potássio diidratados	17
1.4.1.3 Síntese dos compostos organoestânicos aniônicos	20
1.4.1.4 Síntese dos compostos organoestânicos neutros	30
1.4.2 Discussão dos resultados	32
1.4.2.1 Características físicas dos compostos	34
1.4.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho	36

1.4.4 Condutividade molar	42
1.4.5 Espectroscopia Mössbauer de ^{119}Sn	43
1.4.6 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear ^1H , ^{13}C e ^{119}Sn	46
1.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	56
CAPÍTULO 2	57
2.1 INTRODUÇÃO	58
2.2 METODOLOGIA EMPREGADA NA CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSOS	60
2.2.1 Reagentes e solventes	60
2.2.2 Técnicas de caracterização física e espectroscópica	60
2.3 PROCEDIMENTO DE SÍNTESE	63
2.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
2.4.1 Resultados	64
2.4.2 Discussão dos resultados	71
2.4.2.1 Características físicas dos compostos	71
2.4.2.2 Condutividade molar	72
2.4.2.3 Espectroscopia na região do infravermelho, ultravioleta e visível	73
2.4.2.4 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear ^1H , ^{13}C e ^{195}Pt	81
2.4.2.5 Dados adicionais para o composto 6e'	87
2.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	91
CAPÍTULO 3	92
3.1 INTRODUÇÃO	93
3.2 MATERIAIS	96
3.2.1 Equipamentos, reagentes e solventes	96
3.2.2 Preparo do meio de cultura	96
3.2.3 Repicagem dos fungos	96
3.2.4 Ensaio biológico	97
3.2.5 Modelos matemáticos determinísticos	98

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	99
3.3.1 Curva de crescimento para o fungo <i>Botrytis cinerea</i>	100
3.3.2 Curva de crescimento para o fungo <i>Colletotrichum acutatum</i>	107
3.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS	111
CONCLUSÕES GERAIS	112
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	114
APÊNDICES	124

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

INTRODUÇÃO GERAL

Figura 1. Fórmula estrutural do etileno bis-ditiocarbamato de manganês e zinco (Mancozeb)	2
Figura 2. Ânions ditiocarbimato (a) e ditiocarbamatos (b).	3
CAPÍTULO 1	
Figura 1.1 Ânions ditiocarbimato (a) e ditiocarbamatos (b).	6
Esquema 1.1 Rota para as sínteses dos complexos de ditiocarbimato.	11
Esquema 1.2 Esquema de síntese das sulfonamidas.	12
Esquema 1.3 Síntese dos ditiocarbimatos de potássio.	13
Esquema 1.4 Síntese dos compostos aniônicos de estanho(IV).	14
Esquema 1.5 Síntese dos compostos neutros de estanho(IV).	15
Figura 1.2 Etanossulfonamida [1b].	16
Figura 1.3 4-fluorobenzenossulfonamida [1d].	16
Figura 1.4 Metilsulfonilditiocarbimato de potássio diidratado [2a].	17
Figura 1.5 Etilsulfonilditiocarbimato de potássio diidratado [2b].	17
Figura 1.6 Fenilsulfonilditiocarbimato de potássio diidratado [2c].	18
Figura 1.7 4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato de potássio diidratado [2d].	18
Figura 1.8 2-naftilsulfonilditiocarbimato de potássio diidratado [2e].	19
Figura 1.9 Bis(metilsulfonilditiocarbimato)dimetilestanato(IV) de tetrabutílamônio [3a].	20
Figura 1.10 Bis(etilsulfonilditiocarbimato)dimetilestanato(IV) de tetrabutílamônio [3b].	21
Figura 1.11 Bis(fenilsulfonilditiocarbimato)dimetilestanato(IV) de tetrabutílamônio [3c].	22
Figura 1.12 Bis(4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)dimetilestanato(IV) de tetrabutílamônio [3d].	23
Figura 1.13 Bis(2-naftilsulfonilditiocarbimato)dimetilestanato(IV) de tetrabutílamônio [3e].	24
Figura 1.14 Bis(metilsulfonilditiocarbimato)dimetilestanato(IV) de tetrafenilfosfônio [4a].	25
Figura 1.15 Bis(etilsulfonilditiocarbimato)dimetilestanato(IV) de tetrafenilfosfônio [4b].	26
Figura 1.16 Bis(fenilsulfonilditiocarbimato)dimetilestanato(IV) de tetrafenilfosfônio [4c].	27

Figura 1.17 Bis(4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)dimetilestanato(IV) de tetrafenilfosfônio [4d].	28
Figura 1.18 Bis(2-naftilsulfonilditiocarbimato)dimetilestanato(IV) de tetrafenilfosfônio [4e].	29
Figura 1.20 Fenilssulfonildimetilestaho(IV) [5c].	30
Figura 1.21 4-fluorofenilssulfonildimetilestaho(IV) [5d].	30
Figura 1.22 2-naftilsulfonildimetilestaho(IV) [5e].	31
Esquema 1.6 Proposta de mecanismo da síntese das R-sulfonamidas.	32
Esquema 1.7 Proposta de mecanismo para a síntese dos N-R-sulfonilditiocarbimatos.	33
Esquema 1.8 Proposta de mecanismo para a síntese dos complexos de Sn(IV).	33
Figura 1.23 Espectro no infravermelho da sulfonamida 1e (em KBr) e do sal 2e (em CsI).	37
Figura 1.24 Estruturas de deslocalização de elétrons (a – c) do ânion ditiocarbimato.	38
Figura 1.25 Espectros de absorção no infravermelho do sal hidratado 2e e do complexo 3e , em pastilha de CsI.	39
Figura 1.26 Estruturas de deslocalização de elétrons (I – III) do ligante ditiocarbimato após complexação por ambos os átomos de enxofre e (IV – VI) após complexação por um átomo de enxofre e um átomo de nitrogênio.	40
Figura 1.27 Espectro de absorção no infravermelho do composto 4e , em pastilha de CsI.	41
Figura 1.28 Espectros Mössbauer ^{119}Sn dos compostos 3a , 3d e 3e , respectivamente, obtidos à temperatura de 78 K.	44
Figura 1.29 Possíveis isômeros cis-trans para os complexos aniônicos de Sn(IV).	44
Figura 1.30 Estrutura geral para geometria octaédrica distorcida para os compostos de Sn(IV).	45
Figura 1.31 Espectro de RNM de ^1H do composto 3a (300 MHz, CDCl_3)	47
Figura 1.32 Espectro de RNM de ^1H do composto 4a (300 MHz, CDCl_3).	48
Figura 1.33 Espectro de RNM de ^{13}C do composto 3a (75 MHz, CDCl_3).	48
Figura 1.34 Espectro de RNM ^{13}C do composto 4a (75 MHz, CDCl_3)	49
Figura 1.35 Estrutura dos contraíons tetrabutilamônio (a) e tetrafenilfosfônio (b).	50
Figura 1.36 Estrutura dos grupos R dos ligantes N-R-sulfonilditiocarbimatos	51
Figura 1.37 Espectro de RNM ^{13}C do composto 3d (75 MHz, CDCl_3).	52
Esquema 1.38 Equilíbrio dinâmico entre espécies hexacoordenada e pentacoordenada presente em solução.	54

Figura 1.39 Espectro de RMN de ^{119}Sn para o composto 5e . $^1J (^{119}\text{Sn} - ^{13}\text{C}) = 310,4 \text{ Hz}$.	54
Figura 1.40 Possíveis estruturas, em solução, do complexo neutro 5e coordenado ao DMSO- d_6 .	54
CAPÍTULO 2	
Figura 2.1. Estruturas dos compostos cisplatina (a), carboplatina (b) e oxaliplatina (c).	58
Esquema 2.1 Rota sintética dos compostos aniônicos de Ni(II), Pd(II) e Pt(II) com ligantes ditiocarbimatos.	58
Figura 2.2 Bis(metilsulfonilditiocarbimato)niquelato(II) de tetrabutilamônio [6a].	64
Figura 2.3 Bis(2-naftilsulfonilditiocarbimato)niquelato(II) de tetrabutilamônio [6e].	65
Figura 2.4 Bis(2-naftilsulfonilditiocarbimato)niquelato(II) de tetrafenilfosfônio [6e'].	66
Figura 2.5 Bis(metilsulfonilditiocarbimato)paladato(II) de tetrabutilamônio [7a].	67
Figura 2.6 Bis(2-naftilsulfonilditiocarbimato)paladato(II) de tetrabutilamônio [7e].	68
Figura 2.7 Bis(metilsulfonilditiocarbimato)platinato(II) de tetrabutilamônio [8a].	69
Figura 2.8 Bis(2-naftilsulfonilditiocarbimato)platinato(II) de tetrabutilamônio [8e].	70
Figura 2.9 Estruturas de deslocalização de elétrons.	74
Figura 2.10 Espectros de absorção no infravermelho do sal hidratado 1e e do complexo 6e (em CsI).	75
Figura 2.11 Espectros parciais no infravermelho dos compostos 6a (1), 7a (2) e 8a (3), respectivamente.	76
Figura 2.12 Diagrama de energia, fora de escala, para espécies d^8 (a) tetraédrica e (b) quadrática planar.	77
Figura 2.13 Espectro no ultravioleta-visível do complexo 6e' (em acetonitrila).	79
Figura 2.14 Espectros no ultravioleta-visível dos complexos 7a (1) e 8a (2) (em acetonitrila).	79
Figura 2.15 Espectro no ultravioleta-visível do ligante 2e (linha preta) e do complexo 6e' (linha vermelha).	80
Figura 2.16 Espectro de RNM ^1H do composto 6e' (300 MHz, DMSO- d_6).	81
Figura 2.17 Espectro de RNM ^{13}C do composto 6e' (75 MHz, DMSO- d_6).	82
Figura 2.18 Estruturas de deslocalização de elétrons no ligante livre.	84
Figura 2.19 Faixa do espectro de platina associada aos tipos de ligantes, número de coordenação e NO_x da platina.	85
Figura 2.20 Fragmentos dos espectros de RNM ^{195}Pt dos compostos 8a (1) e 8e (2) (86 MHz, DMSO- d_6).	86
Figura 2.21 Espectro de massa (modo negativo) do complexo aniônico do composto 6e' .	87

Figura 2.22 Numeração dos átomos utilizada no estudo por difração de raio-X do composto 6e' .	89
Figura 2.23 Diagrama ORTEP do ânion complexo do composto 6e' .	90
CAPÍTULO	
Figura 3.1 Ação dos fungos dos gêneros <i>Botrytis</i> (a) e <i>Colletotrichum</i> (b) sobre o morango.	93
Figura 3.2 Princípios ativos de fungicidas comerciais a base de compostos bis(ditiocarbamato) de zinco(II).	94
Figura 3.3 Estrutura dos compostos de Sn(IV) utilizados nos testes biológicos.	99
Figura 3.4 Gráfico do diâmetro de crescimento do controle e do sal de tetrafenilfosfônio contra o tempo.	100
Figura 3.5 Gráfico do diâmetro de crescimento do controle e do Zn(MeDTC) ₂ contra o tempo.	101
Figura 3.6 Curva dose-inibição para os compostos 3a, 3b, 3c, 3d e 3e .	102
Figura 3.7 Curva dose-inibição para os compostos 4a, 4b, 4c, 4d e 4e .	104
Figura 3.8 Curva dose-inibição para os compostos 5c, 5d e 5e .	105
Figura 3.9 Valores de IC ₅₀ para os compostos de estanho(IV), bis(dimetilditiocarbamato)zinco(II) e cloreto de tetrafenilfosfônio frente o fungo <i>B.cinerea</i> .	106
Figura 3.10 Gráfico do diâmetro de crescimento do controle e do Zn(MeDTC) ₂ na concentração de 0,8 mmol.L ⁻¹ contra o tempo.	107
Figura 3.11 Gráfico do diâmetro de crescimento do controle e do cloreto de tetrafenilfosfônio contra o tempo.	108
Figura 3.12 Gráfico do diâmetro de crescimento do controle e do composto 3a contra o tempo.	108
Figura 3.13 Curva dose-inibição para os compostos 3a, 3b, 3c, 3d e 3e .	110

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 1

Tabela 1.1 Dados referentes à temperatura de fusão das R-sulfonamidas e N-R-sulfonilditiocarbimatos	34
Tabela 1.2 Dados referentes à análise elementar e temperatura de fusão dos complexos	35
Tabela 1.3 Principais bandas das sulfonamidas no espectro no infravermelho (em cm^{-1})	36
Tabela 1.4 Principais bandas dos ligantes N-R-sulfonilditiocarbimatos no espectro no infravermelho (em cm^{-1})	36
Tabela 1.5 Principais bandas no espectro no infravermelho (em cm^{-1})	38
Tabela 1.6 Condutividade molar ($\Lambda_M/\text{S}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^2$) dos compostos de Sn(IV)	42
Tabela 1.7 Condutividade molar ($\Lambda_M/\text{S}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^2$) dos compostos de Sn(IV)	42
Tabela 1.8 Parâmetros Mössbauer para compostos organoestânicos com ditiocarbimatos e sal precursor	43
Tabela 1.9 Valores dos deslocamentos químicos (em ppm) de RMN ^1H dos complexos de Sn(IV) e contraíons	46
Tabela 1.10 Valores dos deslocamentos químicos (em ppm) nos RMN ^{13}C dos contraíons dos compostos sintetizados	50
Tabela 1.11 Valores dos deslocamentos químicos (em ppm) nos RMN ^{13}C dos compostos sintetizados	51
Tabela 1.12 Valores dos deslocamentos químicos (em ppm) nos RMN ^{13}C dos carbonos C_2 os complexos e ligantes livres	52
Tabela 1.13 Valores dos deslocamentos químicos (em ppm) nos RMN ^{119}Sn	53

CAPÍTULO 2

Tabela 2.1 Dados referentes à análise elementar e temperatura de fusão dos compostos	71
Tabela 2.2 Condutividade molar ($\Lambda_M/\text{S}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^2$) dos compostos sintetizados	72
Tabela 2.3 Principais bandas no espectro no infravermelho, em cm^{-1} (suporte: pastilha de iodeto de cézio)	73
Tabela 2.4 Valores de λ (em nm) e ϵ (em $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) e prováveis atribuições para os compostos sintetizados	78
Tabela 2.5 Valores dos deslocamentos químicos (em ppm) nos RMN ^1H e ^{13}C dos complexos sintetizados	83

Tabela 2.6 Valores dos deslocamentos químicos (em ppm) do RMN ^{13}C dos sais de ditiocarbimatos 2a e 2e	84
Tabela 2.7 Valores dos deslocamentos químicos (em ppm) nos RMN ^{13}C e bandas de estiramento no infravermelho (em cm^{-1}) do carbono do grupo NCS_2	85
Tabela 2.8 Valores de m/z (modo negativo) do espectro de massa do ânion complexo do composto 6b'	87
Tabela 2.9 Dados cristalográficos do composto 6e'	88
Tabela 2.10 Distâncias (Å) e ângulos de ligação ($^\circ$) obtidos nos experimentos de difração de raio-X	89

CAPÍTULO 3

Tabela 3.1 Dados obtidos das curvas dose-inibição para o bis(dimetilditiocarbamato)zinco(II) e cloreto de tetrafenilfosfônio contra o fungo <i>B. cinerea</i>	102
Tabela 3.2 Dados obtidos das curvas dose-inibição para os compostos de Sn(IV) contra o fungo <i>B. cinerea</i>	103
Tabela 3.3 Dados obtidos das curvas dose-inibição para os compostos de Sn(IV) contra o fungo <i>B. cinerea</i>	103
Tabela 3.4 Dados obtidos das curvas dose-inibição para os compostos de Sn(IV) contra o fungo <i>B. cinerea</i>	106
Tabela 3.5 Dados obtidos das curvas dose-inibição para o bis(dimetilditiocarbamato)zinco(II) frente ao fungo <i>C. acutatum</i>	107
Tabela 3.6 Dados obtidos das curvas dose-inibição para os compostos de Sn(IV) contra o fungo <i>C. acutatum</i>	109

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

- AIDS – síndrome da imunodeficiência adquirida
- F.M. – fórmula molecular
- M.M.– massa molar
- Tf – temperatura de fusão
- DMSO-d₆ – dimetilsulfóxido deuterado
- CDCl₃ – clorofórmio deuterado
- DMF – dimetilformamida
- ν_{as} – estiramento assimétrico de ligação
- ν_s – estiramento simétrico de ligação
- δ – desvio isomérico
- δ – deslocamento químico
- Å – ângstrom
- ° – grau
- PNUD – Programa das nações unidas para o desenvolvimento
- ONU – Organização das nações unidas
- EMBRAPA – Empresa brasileira de pesquisa agropecuária
- BDA – batata-dextrose-ágar
- DTCs – ditiocarbamatos
- M – banda de intensidade média
- F – banda de intensidade forte
- L – banda larga
- f – banda de intensidade fraca
- Λ_m – condutividade molar
- RMN – ressonância magnética nuclear
- \angle – ângulo
- ρ – densidade
- ® – marca registrada

RESUMO

BOMFIM FILHO, Lucius Flavius Ourives, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, Julho de 2014. **Complexos de Sn(IV) e metais de transição Ni(II), Pd(II) e Pt(II) com ligantes orgânicos N-R-sulfonilditiocarbimatos: síntese, caracterização e avaliação da atividade antifúngica.** Orientador: Marcelo Ribeiro Leite de Oliveira. Coorientadores: Mayura Marques Magalhães Rubinger e Laércio Zambolim.

Este trabalho está organizado em três capítulos. No Capítulo 1 são descritas as sínteses de treze compostos organoestânicos com ligantes orgânicos N-R-sulfonilditiocarbimatos. Três desses compostos são neutros e apresentam a fórmula $\text{Sn}(\text{CH}_3)_2(\text{RSO}_2\text{NCS}_2)$, onde $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $p\text{-FC}_6\text{H}_4$, C_{10}H_7 . Os demais compostos são aniônicos, cinco apresentando como contraíon o tetrabutilamônio, $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Sn}(\text{CH}_3)_2(\text{RSO}_2\text{NCS}_2)_2]$, e cinco o tetrafenilfosfônio $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Sn}(\text{CH}_3)_2(\text{RSO}_2\text{NCS}_2)_2]$ ($\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5 , C_6H_5 , $p\text{-FC}_6\text{H}_4$, C_{10}H_7). Os compostos organoestânicos foram caracterizados por análise elementar, condutividade molar, espectroscopias no infravermelho e Mössbauer de ^{119}Sn , de ressonância magnética nuclear de ^1H , ^{13}C e ^{119}Sn . No Capítulo 2 são descritas as sínteses de sete complexos aniônicos com metais de transição do grupo 10 – níquel(II), paládio(II) e platina(II). A partir desses ânions foram obtidos seis sais com o contraíon tetrabutilamônio de fórmula geral $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{M}(\text{RSO}_2\text{NCS}_2)_2]$ onde $\text{R} = \text{CH}_3$ ou C_{10}H_7 e $\text{M} = \text{Ni(II)}$, Pd(II) ou Pt(II) , e um sal de tetrafenilfosfônio de fórmula $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Ni}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_2\text{NCS}_2)_2]$. Esses compostos foram caracterizados por análise elementar, condutividade molar, espectroscopias no infravermelho, no ultravioleta-visível, de ressonância magnética nuclear de ^1H , ^{13}C , e ^{195}Pt . A estrutura do composto $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Ni}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_2\text{NCS}_2)_2]$ foi determinada por difração de raios-X. Os dados obtidos apresentaram concordância com as estruturas propostas para os compostos sintetizados. O Capítulo 3 descreve o estudo da atividade antifúngica in vitro dos compostos de estanho sintetizados frente a *Botrytis cinerea* e *Colletotrichum acutatum*. Os ensaios biológicos foram realizados seguindo a técnica Poison Food. As atividades biológicas destes compostos foram comparadas a partir dos valores de IC_{50} obtidos. Os resultados mostraram que os compostos que apresentaram o contraíon tetrafenilfosfônio foram mais ativos do que o fungicida padrão bis(dimetilditiocarbamato)zinco(II).

ABSTRACT

BOMFIM FILHO, Lucius Flavius Ourives, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, July, 2014. **Complexes of Sn(IV) and transition metals Ni(II), Pd(II) and Pt(II) with N-R-sulphonyldithiocarbamate organic ligands: synthesis, characterization and evaluation of antifungal activity.** Adviser: Marcelo Ribeiro Leite de Oliveira. Co-Advisers: Mayura Marques Magalhães Rubinger and Laércio Zambolim.

This work is divided in three chapters. Chapter 1 describes the synthesis and characterization of thirteen organotin compounds with N-R-sulfonildithiocarbamate organic ligands. Three compounds are neutral and present the formula $\text{Sn}(\text{CH}_3)_2(\text{RSO}_2\text{NCS}_2)_2$, where $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $p\text{-FC}_6\text{H}_4$, C_{10}H_7 . The other compounds are anionic, five of them presenting the tetrabutylammonium as the counterion, $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Sn}(\text{CH}_3)_2(\text{RSO}_2\text{NCS}_2)_2]$, and five presenting the tetraphenylphosphonium as the counterion, $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Sn}(\text{CH}_3)_2(\text{RSO}_2\text{NCS}_2)_2]$, where $\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5 , C_6H_5 , $p\text{-FC}_6\text{H}_4$, C_{10}H_7 . The organotin compounds were characterized by elemental analysis, molar conductivity, and infrared, ultraviolet-visible, nuclear magnetic resonance of ^1H , ^{13}C , ^{119}Sn , and ^{119}Sn Mössbauer spectroscopies. Chapter 2 describes the synthesis and characterization of anionic complexes of seven transition metals of group 10, nickel(II), palladium(II) and platinum(II), with N-R-sulfonildithiocarbamate organic ligands. Six tetrabutylammonium salts were prepared with these complex anions, presenting the formula $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{M}(\text{RSO}_2\text{NCS}_2)_2]$, where $\text{R} = \text{CH}_3$ or C_{10}H_7 , and $\text{M} = \text{Ni(II)}$, Pd(II) , or Pt(II) and one tetraphenylphosphonium salt was prepared with the formula $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Ni}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_2\text{NCS}_2)_2]$. The organotin and the transition metal compounds were characterized by elemental analysis, molar conductivity and infrared, ultraviolet-visible, nuclear magnetic resonance of ^1H , ^{13}C , and ^{195}Pt . The structure of the compound $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Ni}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_2\text{NCS}_2)_2]$ was determined by X-ray diffraction. The results are in agreement with the proposed structures for the synthesized compounds. Chapter 3 describes the study of in vitro antifungal activity of the organotin compounds against *Botrytis cinerea* and *Colletotrichum acutatum*. The bioassays were carried out following the Poison Food technique. The biological activities of these compounds were compared through the determination of IC_{50} values. The results showed that the compounds that contained the tetraphenylphosphonium counterion were more active than the known fungicide bis(dimethyldithiocarbamate)zinc(II).

1 INTRODUÇÃO

O Brasil é um dos líderes mundiais na produção e exportação de vários produtos agropecuários, dentre eles o café, açúcar, etanol de cana-de-açúcar e suco de laranja, e líder de vendas externas do complexo soja (farelo, óleo e grão). As exportações do agronegócio na safra 2012/2013 registraram superávit de US\$ 83,91 bilhões, sendo que as exportações da safra ficaram em US\$ 100,61 bilhões, segundo os dados obtidos do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA, 2013).

O desenvolvimento dos defensivos agrícolas foi impulsionado pela necessidade do homem em melhorar as suas condições de vida, procurando aumentar a produção dos alimentos. Porém, enquanto que no Brasil a contribuição da produtividade agrícola para a exportação nacional é em torno de 30%, aproximadamente 40% da população brasileira sofre com insegurança alimentar devido a contaminação dos alimentos por agroquímicos, segundo os dados do IBGE de 2009.

Devido a essas observações é de grande interesse a formulação de novos agroquímicos que sejam mais ativos e que apresentem uma maior facilidade de manejo na sua aplicação e descarte.

Os ditiocarbamatos (DTCs) pertencem a um grupo de agroquímicos organossulfurados empregados na agricultura com ação antifúngica. No Brasil existem registrados 6 tipos de substâncias da classe dos DTCs como princípios ativos, para 41 tipos diferentes de culturas (BASTOS et al, 2007). Dentre eles o Mancozeb (Figura 1), que apresenta um complexo de ditiocarbamatos com os metais zinco e magnésio, que é utilizado com fungicida para inúmeras doenças (ZAMBOLIM et al, 2007). O Metiram, Tiram, Metam, Maneb e o Propineb também apresentam ditiocarbamatos utilizado como fungicida para várias culturas como algodão, alho, batata e cebola.

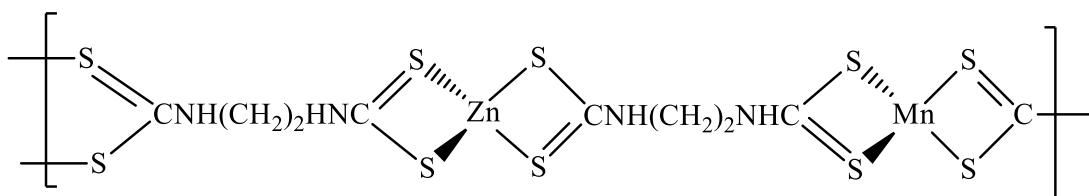


Figura 1. Fórmula estrutural do etileno bis-ditiocarbamato de manganês e zinco (Mancozeb)

Devido aos ditiocarbimatos apresentar estrutura similar aos DTCs, o estudo daqueles tornou-se uma interessante linha de pesquisa como agroquímicos protetores (BOTTEGA et al., 2013; DIAS et al., 2012).

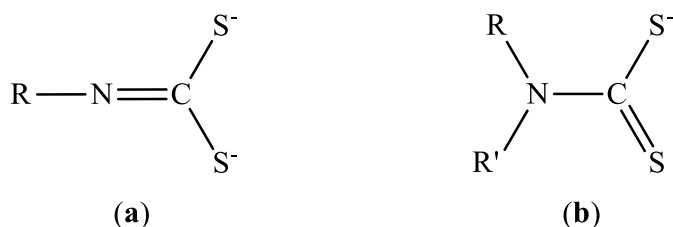


Figura 2. Ânions ditiocarbimato (a) e ditiocarbamatos (b).

Na literatura são apresentados alguns trabalhos com estudos dos ditiocarbimatos como fungicidas onde para estes foram observados resultados melhores que os fungicidas vendidos comercialmente (CUNHA et al, 2012). Além disso, apresentam atividade na vulcanização da borracha (ALVES et al, 2013), estabilizadores de radiofármacos (SALVARES et al, 2013), agentes coadjuvantes no tratamento do câncer (MARZANO et al, 2002) e tratamento de alcoolismo crônico (SUH et al, 2006).

A utilização de quimiometria no tratamento do câncer tem sido objetivo de estudo nas últimas três décadas. Apesar disto, o envolvimento de compostos inorgânicos, principalmente aqueles contendo metais, foi muito limitado até a demonstração da atividade anticancerígena de complexos de platina(II) por Rosemberg e colaboradores (ROSEMBERG et al., 1970). Apesar de intensos trabalhos desenvolvidos ao longo destes anos, somente alguns poucos análogos têm avançado até os testes clínicos e aprovação para comercialização (NEVES et al., 2011).

O estudo de compostos organoestânicos com centro metálico tetravalente têm atraído o interesse em sua pesquisa devido às suas atividades como biocidas marinhos e agroquímicos (em particular como acaricidas e antifúngicos), antimicrobianos, inibidores da urease, antitumorais, antimalárico e antiparasitário (SHUJA et al., 2011; CARREHER Jr. et al., 2014; TABASSUM et al., 2011; WASI et al., 1987; RAYCHAUDHURY et al., 2005).

A possível variação da atividade biológica devido a diferentes centros metálicos, associado ao tamanho dos centros metálicos e geometria do composto, variação dos contraíons, relacionado à variação da solubilidade dos compostos e a estabilidade dos complexos formados com os ligantes orgânicos ditiocarbimatos apresentaram uma interessante linha de pesquisa.

Esta dissertação é apresentada em três capítulos. No capítulo 1: síntese e caracterização estrutural dos compostos organometálicos de Sn(IV) com ligantes orgânicos N-R-sulfonilditiocarbimato, são apresentadas as sínteses e caracterizações estruturais dos compostos de estanho(IV) e análises sobre os resultados obtidos a partir dos métodos de identificação dos compostos. O capítulo 2: Síntese e caracterização de compostos com metais de transição Ni(II), Pd(II) e Pt(II), e ligantes orgânicos N-R-sulfonilditiocarbimato, apresenta as sínteses e caracterizações de complexos aniônicos com metais do grupo 10 da tabela periódica. No capítulo 3: Estudo da atividade biológica in vitro dos compostos de Sn(IV) frente aos fungos *Botrytis cinerea* e *Colletotrichum acutatum*, são apresentados os resultados das atividades antifúngicas dos compostos organoestânicos sintetizados no capítulo 1, utilizando a técnica Poison Food, frente aos fungos *B. cinerea* e *C. acutatum*.

CAPÍTULO 1

Síntese e caracterização de compostos organometálicos de Sn(IV) com ligantes orgânicos N-R-sulfonilditiocarbimatos

1.1 INTRODUÇÃO

Os ditiocarbimatos e os ditiocarbamatos (DTCs) pertencem à mesma classe de ligantes 1,1-ditiotolatos, apresentando estruturas similares, sendo os ditiocarbamatos muito mais estudados e conhecidos, apresentando uma ampla gama de aplicações (HOGARTH, 2005). Portanto, devido à semelhança com os ditiocarbamatos, torna-se interessante o estudo sobre as aplicações dos ditiocarbimatos.

Ditiocarbimatos apresentam uma ligação dupla entre nitrogênio e carbono e são ânions divalentes, enquanto os DTCs apresentam uma ligação simples entre nitrogênio e carbono, e são monovalentes (Figura 1.1).

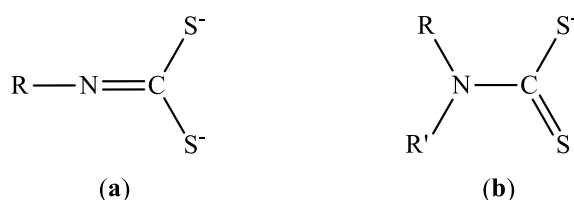


Figura 1.1 Ânions ditiocarbimato (a) e ditiocarbamatos (b).

A dupla carga dos ditiocarbimatos, de modo geral, promove a formação de complexos aniônicos, o que possibilita uma variação de propriedades tais como a solubilidade, temperatura de fusão e a atividade biológica, em função do uso de diferentes contraíons (MARIANO et al., 2007; OLIVEIRA et al., 2011).

O interesse na atividade biológica de compostos de estanho iniciou-se com os estudos de A. Frouin e R. Gregoire sobre os óxidos, cloretos e outros sais de estanho(II) e (IV), ativos frente *Staphylococcus aureus* (GREGOIRE & FROUIN, 1917).

Os estudos de compostos organoestânicos com centro metálico tetravalente têm atraído interesse devido às suas atividades biológicas como biocidas marinhos e agroquímicos (em particular como acaricidas e antifúngicos), antimicrobianos, inibidores da urease, antitumorais, antimalárico e antileishmaniais. (SENGUPTA et al., 1983; SHUJAH et al., 2011; CARRAHER et al., 2014; WASI et al., 1987; RAYCHAUDHURY et al., 2005).

Complexos de Sn(IV) tetracoordenados com fórmula geral $\text{R}_j\text{SnX}_{4-j}$ (onde J varia de 1 a 4, R é um grupo alquila ou arila, e X um haleto) podem ser classificados como mono, di ou tri-substituídos. Os compostos tri-substituídos $[\text{R}_3\text{Sn(IV)}]^+$ apresentam atividade antimicrobiana maior que os di e mono-substituídos, enquanto os di-substituídos $[\text{R}_2\text{Sn(IV)}]^{2+}$ mostram-se mais ativos contra células tumorais (MENEZES et al., 2008).

Em geral, a atividade dos complexos organoestânicos(IV) é muito influenciada pelo número de coordenação (que pode variar de 4 a 8), e a estrutura do coligante R (HONG et al., 2013). Nas sínteses dos compostos organoestânicos, o Sn(IV) se comporta como um ácido de Lewis, tendo preferência em coordenar com átomos de oxigênio, nitrogênio, enxofre e fósforo (PELLERITO et al., 2002).

A utilização de compostos organoestânicos aniônicos com ditiocarbimatos fornece uma interessante possibilidade de modulação das atividades descritas anteriormente, que pode ser aumentada, quer pela utilização de grupos R distintos ligados ao estanho e/ou ao grupo ditiocarbimato, quer pelo uso de diferentes cátions.

Este capítulo descreve a síntese e caracterização de compostos neutros e aniônicos derivados de cloreto de dimetilestanho(IV) com ditiocarbimatos.

1.2 MATERIAIS E METODOLOGIA EMPREGADA NA CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS

2.2.1 REAGENTES E SOLVENTES

Na realização deste trabalho foram utilizados os seguinte reagentes e solventes comerciais.

- ◆ Sigma Aldrich – cloreto de 4-fluorobenzenossulfonamida, cloreto de metilsulfonamida, naftaleno-2-sulfonamida (97%), cloreto de etanossulfonamida, benzenossulfonamida, tetracloroplatinato(II) de potássio (98%), tetracloropaladato(II) de potássio (98%) e clorofórmio deuterado;
- ◆ Vetec Química Fina – solução aquosa de amônia (30 - 32%), hidróxido de potássio em pó, acetato de zinco diidratado, ácido nítrico, ácido sulfúrico, etanol, metanol, tolueno, diclorometano, hexano, acetonitrila e N,N-dimetilformamida;
- ◆ Alfa Aesar – cloreto de tetrafenilfosfônio, brometo de tetra-n-butilamônio (98%), dicloreto de dimetilestanho(IV) (98%);
- ◆ Merck – sulfato de níquel hexaidratado, acetato de etila;
- ◆ Synth – peróxido de hidrogênio (35%);
- ◆ Cambridge Isotope Laboratories, Inc. – dimetilsulfóxido deuterado;
- ◆ Proquímica – dimetilsulfóxido, éter dietílico, acetona e clorofórmio.

2.2.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E ESPECTROSCÓPICA

A. Temperatura de fusão

As temperaturas de fusão foram determinadas no aparelho da Microquímica Equipamentos Ltda., modelo MQAPF-302, sem correção.

B. Análise elementar de CHN

O teor de carbono, hidrogênio e nitrogênio foi determinado no equipamento Perkin-Elmer 2400 do Departamento de Celulose da Universidade Federal de Viçosa – MG.

C. Análise elementar dos metais

As análises de níquel, estanho e paládio foram realizadas utilizando-se o espectrofotômetro de absorção atômica Varian (Spectra-AA). A dosagem de paládio foi

realizada por emissão atômica enquanto às de níquel e estanho foram realizadas por absorção. Todas amostras foram digeridas em ácido nítrico 65% aquecido.

D. Condutividade molar

A condutividade molar foi obtida a partir de soluções dos compostos em concentrações da ordem de 10^{-3} mol.L⁻¹ a 10^{-5} mol.L⁻¹ no aparelho Jenway 4010 Conductivity Meter do Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa – MG.

E. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Os espectros obtidos no infravermelho dos sais de ditiocarbimato e dos complexos foram registrados na região de 4000 a 250 cm⁻¹ em espectrômetro Perkin-Elmer 1000 usando pastilhas de CsI e os espectros das sulfonamidas foram registrados na região de 4000 a 380 cm⁻¹ em espectrômetro Varian 660 – Gradi ATR usando pastilhas de KBr, ambos utilizando o método de transmitância.

F. Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta e visível

Os espectros eletrônicos foram registrados utilizando-se um espectrômetro UV 8453 da Agilent. Os experimentos foram realizados em acetonitrila em concentrações com variação de 10^{-3} a 10^{-5} mol.L⁻¹, utilizando cubetas de quartzo de dez milímetros de caminho óptico da Starna Cells Inc.

G. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ¹H, ¹³C e ¹¹⁹Sn

Os espectros de RMN ¹H (300 MHz) e ¹³C (75MHz) foram obtidos em espectrômetro Varian (MERCURY 300) com tratamento de dados através de transformada de Fourier. Os solventes utilizados para o preparo das soluções de análise foram: DMSO-d₆ adquirido da Cambridge Isotope Laboratories Inc. e CDCl₃ adquirido da Aldrich Chemistry.

Foi utilizado como padrão interno de referência o tetrametilsilano (TMS). Todos os experimentos foram realizados a 25°C. Os experimentos foram feitos no Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa.

Os espectros de RMN ¹¹⁹Sn (74,63 MHz) foram obtidos em soluções dos compostos em DMSO-d₆, adquirido da Cambridge Isotope Laboratories Inc. utilizando TMS como padrão interno, no espectrômetro Bruker Advance modelo DPX 200 (200 MHz) com tratamento de

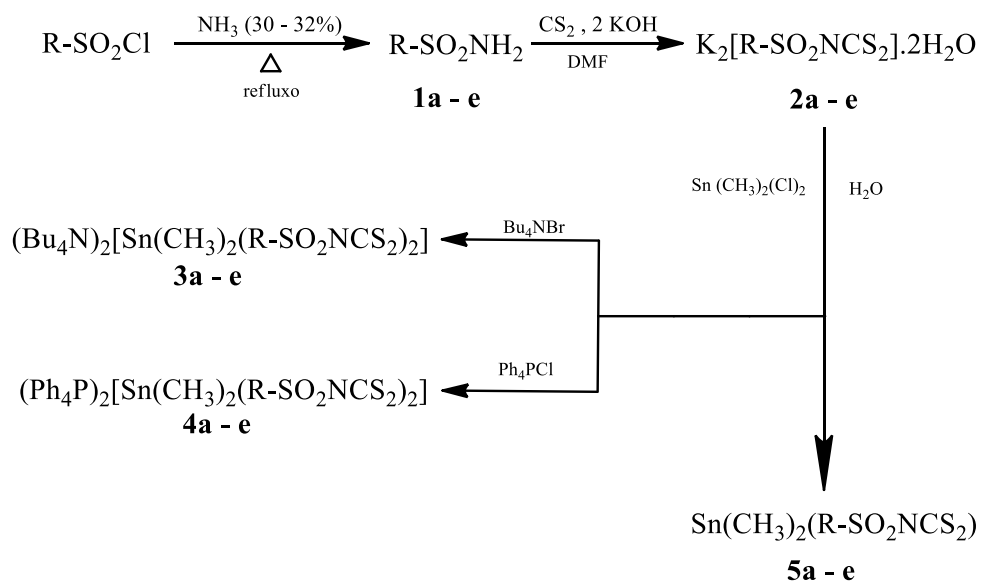
dados através de transformada de Fourie. Os experimentos foram feitos no Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais.

H. Espectroscopia Mössbauer

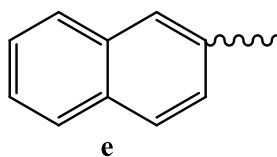
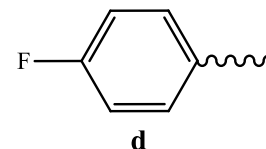
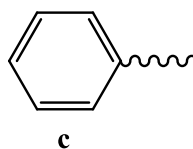
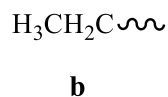
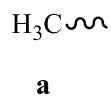
Para a obtenção dos espectros de Mössbauer utilizou-se uma fonte de ^{119}Sn contida em uma matriz radioativa de BaSnO_3 com ressonância de 23,9 KeV. Em todos os experimentos a fonte e a amostra permaneceram à 23K, ambas submersas em hélio líquido. As análises foram realizadas no Centro de Desenvolvimento em Tecnologia Nuclear – CDTN – em Minas Gerais, pelo Dr. José Domingos Ardisson.

1.3 PORCEDIMENTOS DE SÍNTESE

No Esquema 1.1 é apresentada a rota sintética dos compostos de estanho(IV) deste capítulo.



Grupos R:

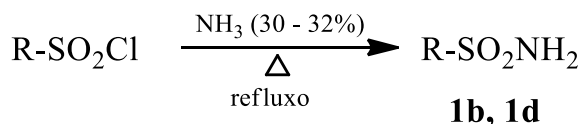


Esquema 1.1 Rota para as sínteses dos complexos de ditiocarbimato.

Nove dos compostos de estanho(IV) aqui descritos são inéditos, dentre eles 8 são complexos aniônicos (**3a – b**, **3e** e **4a – e**) sendo o composto (**5e**) neutro. Os compostos **3c – d** e **5c – d** já foram descritos na literatura (MIRANDA, 2009).

1.3.1 SÍNTESE DAS R-SULFONAMIDAS

A etanossulfonamida (**1b**) e a 4-fluorobenzenossulfonamida (**1d**) foram sintetizadas seguindo procedimento similar ao descrito na literatura (OLIVEIRA et al., 1999). Metanossulfonamida, benzenossulfonamida e 2-naftalenossulfonamida foram obtidas comercialmente.



Esquema 1.2 Esquema de síntese das sulfonamidas.

A um balão de fundo redondo contendo 25 mmol do cloreto de sulfonila apropriado adicionaram-se 25 mL de solução aquosa de amônia (30 – 32%, $\rho = 0,91 \text{ g.cm}^{-3}$). A mistura foi submetida a agitação e aquecimento. Foram adicionados mais 40 mL da solução de amônia e, em seguida, adaptou-se um condensador de refluxo ao balão. Deixou-se o sistema em agitação por 30 minutos após atingido refluxo.

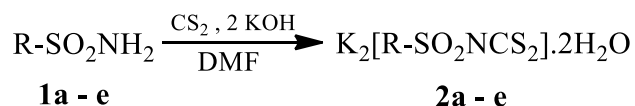
O volume da solução no balão foi reduzido a 1/3 por evaporação e, após o resfriamento até a temperatura ambiente, realizou-se extração com acetato de etila (10 x 15 mL). Adicionou-se sulfato de sódio anidro à fase orgânica para retirada de água residual. A mistura foi filtrada e após solvente orgânico eliminado em evaporador rotatório restou um sólido branco no balão.

Os sólidos foram secados em dessecador até apresentarem massa constante.

Os rendimentos das reações foram calculados em relação aos respectivos cloretos de sulfonila, e a confirmação dos produtos foi feita a partir da comparação dos dados da temperatura de fusão e espectroscopia no infravermelho obtidos com os apresentados na literatura.

1.3.2 SÍNTESE DE N-(R-SULFONIL)DITIOCARBIMATOS DE POTÁSSIO DIIDRATADOS

Os N-R-sulfonilditiocarbimato de potássio diidratados foram sintetizados seguindo a metodologia apresentada na literatura (CUNHA et al., 2010).

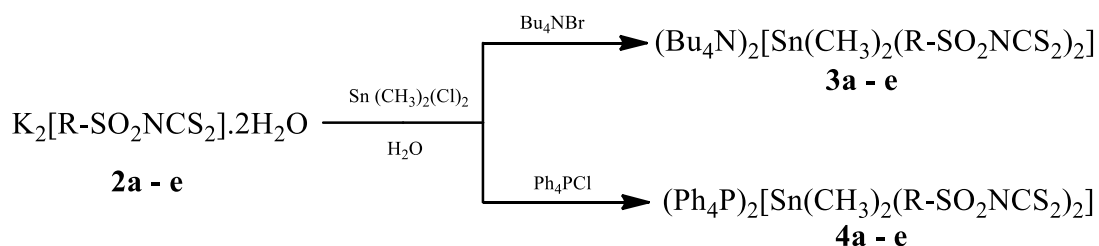


Esquema 1.3 Síntese dos ditiocarbimatos de potássio.

A um balão de fundo redondo de 100 mL contendo 15 mL de DMF em agitação, adicionou-se 15 mmol da sulfonamida adequada. Em seguida, foi adicionado o 15 mmol de dissulfeto de carbono e 7,5 mmol de hidróxido de potássio. A mistura de coloração avermelhada foi deixada em agitação a temperatura ambiente até total consumo do KOH. Foi adicionado mais 7,5 mmol de KOH deixando a reação em agitação até o total consumo do sólido. Foi adicionado etanol gelado até dobrar o volume da mistura no balão, formando um sólido amarelado. O produto final foi filtrado em funil sinterizado G3 a pressão reduzida, lavado com etanol gelado (1 x 15 mL), acetato de etila (3 x 15 mL), éter etílico (2 x 15 mL) e colocado em dessecador até o sólido apresentar massa constante.

1.3.3 SÍNTESE DOS COMPOSTOS ORGANOESTÂNICOS ANIÔNICOS

As sínteses dos compostos complexos de estanho(IV) utilizando como contraíon o cátion tetrafenilfosfônio foram realizadas de forma similar a apresentada na literatura (DIAS et al., 2012).



Esquema 1.4 Síntese dos compostos aniônicos de estanho(IV).

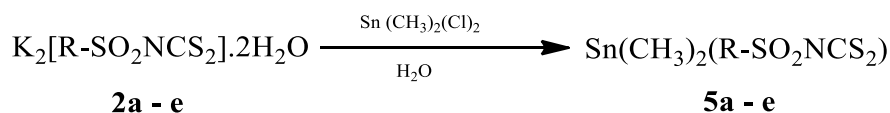
A um balão de 50 mL contendo 15 mmol do ditiocarbimato de potássio apropriado dissolvido em 15 mL de água, adicionaram-se 7,5 mmol do dicloreto de dimetilestanho(IV). Deixou-se a mistura em agitação por uma hora à temperatura ambiente. Colocou-se o sistema em banho de gelo. Em seguida, adicionou-se, gota-a-gota, uma solução aquosa contendo 7,5 mmol de cloreto de tetrafenilfosfônio deixando-se agitando por mais 1 hora. Adicionaram-se 20 mL de água destilada gelada. O precipitado branco obtido foi filtrado em funil de vidro sinterizado G4, lavado com água destilada e colocado em dessecador até o sólido apresentar massa constante.

Nas sínteses dos complexos de estanho(IV) utilizando como contraíon o cátion tetrabutilamônio, foi observada formação de um sólido pegajoso dentro da mistura quando houve a adição do brometo de tetrabutilamônio. Devido a isso, a reação foi repetida utilizando-se um erlenmeyer de 125 mL em substituição ao balão de fundo redondo. O procedimento de síntese foi similar ao dos compostos com o cátion tetrafenilfosfônio, exceto pelo resfriamento da mistura de reação em banho de gelo pouco antes da adição da solução aquosa do sal do contraíon.

Os rendimentos das sínteses foram calculados em relação ao sal de estanho e a confirmação da preparação dos complexos já descritos na literatura foi feita por obtenção da temperatura de fusão e espectroscopia no infravermelho utilizando pastilha de iodeto de céσιο.

1.3.4 SÍNTESE DOS COMPOSTOS ORGANOESTÂNICOS NEUTROS

As sínteses dos compostos neutros de estanho(IV) foram realizadas de forma similar a apresentada na literatura (DIAS et al., 2012).



Esquema 1.5 Síntese dos compostos neutros de estanho(IV).

A um balão de 50 mL adicionaram-se 0,85 mmol de dicloreto de dimetilestanho(IV) e 20,0 mL de água destilada. Deixou-se o sistema em agitação. Em seguida, adicionaram-se 0,70 mmol de ditiocarbimato de potássio apropriado. A mistura ficou sob agitação por 1 hora à temperatura ambiente. O balão foi colocado em banho de gelo e a mistura foi agitada por mais 1 hora. O precipitado branco obtido foi filtrado em funil de vidro sinterizado G4, lavado com água destilada e colocado em dessecador até o sólido apresentar massa constante. Os rendimentos das sínteses foram calculados em relação ao dicloro de dimetilestanho(IV).

Foram feitas inúmeras tentativas de síntese dos complexos neutros com os ligantes metilsulfonilditiocarbimato e etilsulfonilditiocarbimato, variando o volume inicial de água, temperatura, alternância da adição dos reagentes e tempo de reação. Contudo, apenas para a síntese com o primeiro ligante se obteve um sólido. Mesmo assim houve um baixo rendimento, e os dados obtidos mostraram que o composto não estava puro.

Foi feita a tentativa de, utilizando uma centrífuga, separar o complexo (sólido) do meio aquoso. Porém, também não foi obtido o sólido puro utilizando esta metodologia.

Os rendimentos das sínteses **5c-e** foram calculados em relação ao dicloreto de dimetilestanho(IV) e a confirmação da obtenção dos complexos já descritos na literatura foi feita por determinação da temperatura de fusão e por espectroscopia no infravermelho utilizando pastilha de iodeto de cério.

1.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

1.4.1 RESULTADOS

1.4.1.1 SÍNTESE DAS R-SULFONAMIDAS

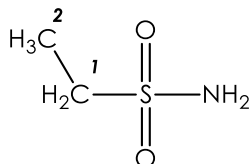


Figura 1.2 Etanossulfonamida [1b]

F.M.: C₂H₇NSO₂.

M.M.: 109,15 g.mol⁻¹.

Aspecto: sólido branco.

Rendimento: 87%.

T_f: 53,3 – 54,1 °C [Literatura (VIDIGAL, 2013): 53,5 – 54,9 °C].

Infravermelho (principais bandas) (cm⁻¹): 3343 (ν_{as} NH₂), 3259 (ν_s NH₂), 1312 (ν_{as} SO₂), 1134 (ν_s SO₂), 893 (ν SN) [Literatura (VIDIGAL, 2013): 3340, 3260, 1312, 1128, 892].

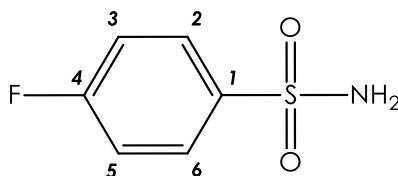


Figura 1.3 4-fluorobenzenossulfonamida [1d]

F.M.: C₆H₆NSO₂F.

M.M.: 175,18 g.mol⁻¹.

Aspecto: sólido branco.

Rendimento: 91%.

T_f: 124,7 – 125,1°C [Literatura (GOWDA et al., 2002): 125,0°C].

Infravermelho (principais bandas) (cm⁻¹): 3363(ν_{as} NH₂), 3262(ν_s NH₂), 1338(ν_{as} SO₂), 1240(ν CF), 1151(ν_s SO₂), 916(ν SN) [Literatura (GOWDA et al., 2002): 3361, 3261, 1332, 1238, 1150, 914].

1.4.1.2 SÍNTESE DOS SAIS N-(R-SULFONIL)DITIOCARBIMATO DE POTÁSSIO DIIDRATADOS

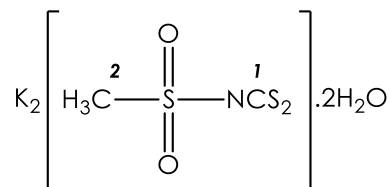


Figura 1.4 Metilsulfoniditiocarbimato de potássio diidratado [2a]

FM: C₂H₇NO₄S₃K₂.

MM: 283,47 g.mol⁻¹.

Aspecto: sólido amarelo.

Rendimento: 71%.

T_f: 200,1°C (dec.) [Literatura (ALVES, 2009): 200°C (dec.)].

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

Infravermelho (principais bandas) (cm⁻¹): 1270 (ν CN e ν_{as} SO₂), 1230 (ν_s SO₂), 974 (ν_{as} CS₂). [Literatura (ALVES, 2009): 1269, 1231, 973].

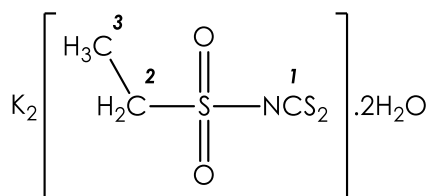


Figura 1.5 Etilsulfoniditiocarbimato de potássio diidratado [2b]

F.M.: C₃H₉NO₄S₃K₂.

M.M.: 297,50 g.mol⁻¹.

Aspecto: sólido amarelo.

Rendimento: 83%.

T_f [literatura]: 79,5°C (dec.) [Literatura (ALVES, 2009): 80°C (dec.)].

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

Infravermelho (principais bandas) (cm⁻¹): 1265(ν CN), 1243(ν_{as} SO₂), 1115(ν_s SO₂), 967(ν_{as} CS₂) [Literatura (VIDIGAL, 2013): 1263, 1243, 1111, 967].

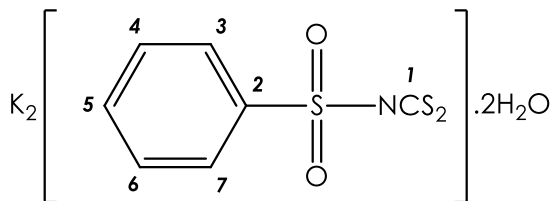


Figura 1.6 Fenilsulfonilditiocarbimato de potássio diidratado [2c]

F.M.: C₇H₉NO₄S₃K₂.

M.M.: 345,54 g.mol⁻¹.

Aspecto: sólido amarelo.

Rendimento: 81%.

T_f [literatura]: 207,3°C (dec.) [Literatura (MIRANDA, 2010): 218°C (dec.)].

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

Infravermelho (principais bandas) (cm⁻¹): 1266(*v* CN), 1256(*v_{as}* SO₂), 1136(*v_s* SO₂), 971(*v_{as}* CS₂) [Literatura (MIRANDA, 2010): 1265, 1250, 1120, 955].

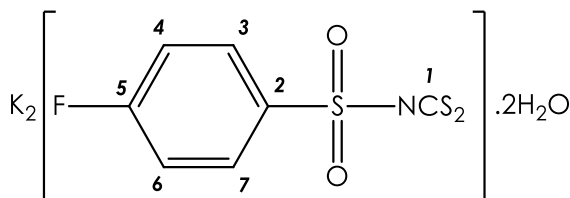


Figura 1.7 4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato de potássio diidratado [2d]

F.M.: C₇H₈FNO₄S₃K₂.

M.M.: 363,53 g.mol⁻¹.

Aspecto: sólido amarelo.

Rendimento: 91%.

T_f [literatura]: 235,0°C (dec.) [240°C (dec.) (ALVES, 2009)].

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

Infravermelho (principais bandas) (cm⁻¹): 1299(*v* CN), 1260(*v_{as}* SO₂), 1218(*v* CF), 1136(*v_s* SO₂), 978(*v_{as}* CS₂) [Literatura (ALVES, 2009):1297, 1259, 1218, 1135, 978]

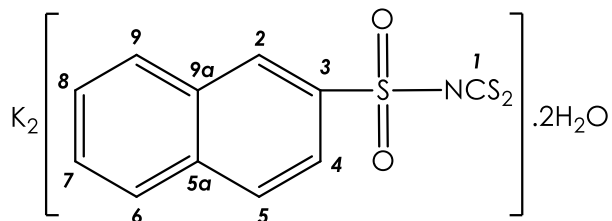


Figura 1.8 2-naftilsulfonilditiocarbimato de potássio diidratado [2e]

F.M.: $C_{11}H_{11}NO_4S_3K_2$.

M.M.: $395,60 \text{ g.mol}^{-1}$.

Aspecto: sólido amarelo.

Rendimento: 85%.

T_f: $200,0^\circ\text{C}$ (dec.).

Solubilidade: Solúvel em água, metanol, DMSO e DMF; Insolúvel em clorofórmio, acetonitrila, etanol, éter dietílico e hexano.

Infravermelho (principais bandas) (cm^{-1}): $1273(\nu \text{ CN})$, $1260(\nu_{\alpha\text{S}} \text{ SO}_2)$, $1118(\nu_{\text{S}} \text{ SO}_2)$, $972((\nu_{\alpha\text{S}} \text{ CS}_2)$.

1.4.1.3 SÍNTESE DOS COMPOSTOS ORGANOESTÂNICOS ANIÔNICOS

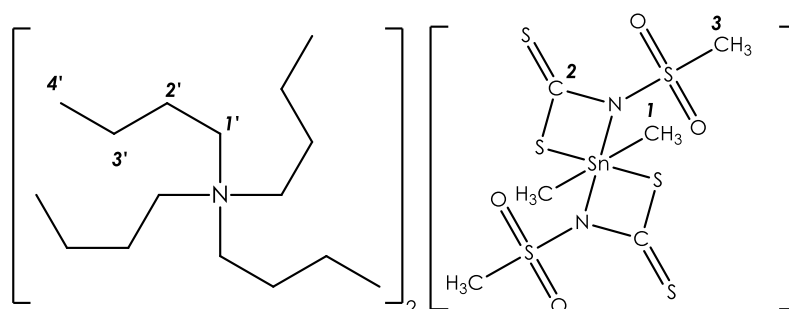


Figura 1.9 Bis(metilsulfonilditiocarbimato)dimetilestanato(IV) de tetrabutilamônio [3a]

F.M.: C₃₈H₈₄N₄O₄S₆Sn.

M.M.: 972,20 g.mol⁻¹.

Aspecto: sólido branco.

Rendimento: 65%.

Análise elementar [obtido (calculado)]: 47,67 (46,95)%C; 8,55 (8,71)%H; 5,41 (5,76)%N; 12,32 (12,21)%Sn.

T_f: 106,9 – 108,0°C.

Solubilidade: Solúvel em acetona, metanol, etanol, DMSO, clorofórmio, acetonitrila e DMF;

Insolúvel em éter etílico, acetato de etila, hexano, água e tolueno.

Infravermelho (principais bandas) (cm⁻¹): 2964 – 2875(ν CH₃), 1323(ν CN), 1276 (ν_{as} SO₂), 1128(ν_s SO₂), 966(ν_{as} CS₂), 530(ν_{as} SnC), 514(ν_s SnC), 345(ν SnS).

Condutividade molar [*A_m* (S.mol⁻¹.cm²)] (em acetonitrila): 294.

RMN ¹H em CDCl₃ (300 MHz) δ : 3,24 (t, ³J_{H1'-H2'} = 8,1 Hz, 16H, H_{1'}), 3,09 (s, 6H, H₃), 1,72 – 1,52 (m, 16H, H_{2'}), 1,42 (sext, ³J_{H3'-H2'} = ³J_{H3'-H4'} = 7,3 Hz, 16H, H_{3'}), 1,16 (t, ²J_{H1-Sn} = 40,2 Hz, 6H, H₁), 0,98 (t, ³J_{H3'-H4'} = 7,3 Hz, 24H, H_{4'}).

RMN ¹³C em CDCl₃ (75 MHz) δ : 208,40 (C₂), 59,00 (C_{1'}), 38,35 (C₃), 24,25 (C_{2'}), 19,99 (C_{3'}), 14,02 (C_{4'}), 8,59 (C₁);

RMN ¹¹⁹Sn em DMSO-d₆ (74,63 MHz) δ : -230,11.

Mössbauer ¹¹⁹Sn (\pm 0,05 /mm.s⁻¹): 1,33(δ), 2,57(Δ), 0,86(Γ).

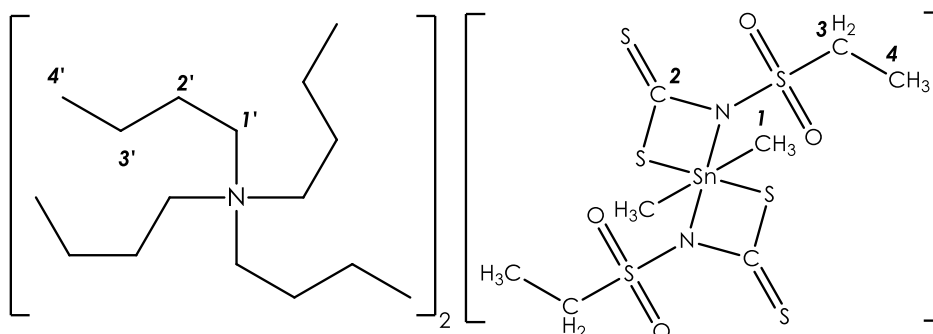


Figura 1.10 Bis(etilsulfonilditiocarbimato)dimetilestanato(IV) de tetrabutilamônio [3b]

F.M.: C₄₀H₈₈N₄O₄S₆Sn.

M.M.: 1000,25 g.mol⁻¹.

Aspecto: sólido branco.

Rendimento: 74%.

Análise elementar [obtido (calculado)]: 48,02 (48,03)%C; 8,60 (8,87)%H; 5,36 (5,60)%N; 11,97 (11,87)%Sn.

T_f: 50,9 – 51,7 °C.

Solubilidade: Solúvel em acetona, metanol, etanol, DMSO, clorofórmio, acetonitrila e DMF;
Insolúvel em éter etílico, acetato de etila, hexano, água e tolueno.

Infravermelho (principais bandas) (cm⁻¹): 2964 – 2876(ν CH₃), 1318(ν CN), 1280(ν_{as} SO₂), 1124(ν_s SO₂), 970(ν_{as} CS₂), 580(ν_{as} SnC), 508(ν_s SnC), 331(ν SnS).

Condutividade molar [*A_m* (S.mol⁻¹.cm²)] (em acetonitrila): 276.

RMN ¹H em CDCl₃ (300 MHz) δ : 3,50 – 3,35 (m, 4H, H₃), 3,24 (t, ³J_{H1'-H2'} = 8,3Hz, 16H, H_{1'}), 1,70 – 1,54 (m, 16H, H_{2'}), 1,42 (sext, ³J_{H3'-H4'} = ³J_{H3'-H2'} = 7,3 Hz 16H, H_{3'}), 1,24 (t, ³J_{H4'-H3} = 7,4 Hz, 6H, H₄), 1,16 (s, 4H, H₁) 0,98 (t, ³J_{H4'-H3'} = 7,3 Hz, 24H, H_{4'}).

RMN ¹³C em CDCl₃ (75 MHz) δ : 207,42 (C₂), 59,02 (C_{1'}), 44,63 (C₃), 24,26 (C_{2'}), 20,00 (C_{3'}), 14,02 (C_{4'}), 8,44 (C₁), 6,79 (C₄);

RMN ¹¹⁹Sn em DMSO-*d*₆ (74,63 MHz) δ : -229,16.

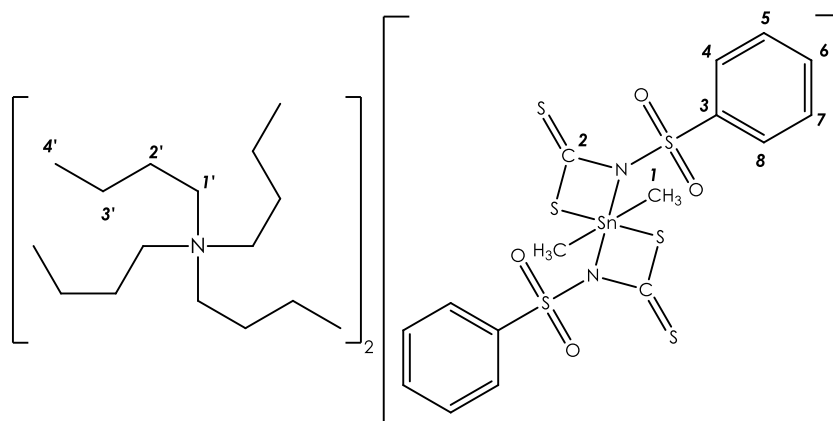


Figura 1.11 Bis(fenilsulfonilditiocarbimato)dimetilestanato(IV) de tetrabutilamônio [3c]

F.M.: $C_{48}H_{88}N_4O_4S_6Sn$.

M.M.: 1096,34 $g \cdot mol^{-1}$.

Aspecto: sólido branco.

Rendimento: 79%.

Análise elementar [obtido (calculado)]: 51,67 (52,59)%C; 7,50 (8,09)%H; 4,72 (5,11)%N; 11,12 (10,83)%Sn.

T_f: 79,9 – 81,5°C.

Solubilidade: Solúvel em acetona, metanol, DMSO, clorofórmio, acetonitrila e DMF;

Insolúvel em etanol, éter etílico, acetato de etila, hexano, água e tolueno.

Infravermelho (principais bandas) (cm^{-1}): 2963 – 2875(ν_{CH_3}), 1313(ν_{CN}), 1282($\nu_{as}SO_2$), 1144(ν_sSO_2), 974($\nu_{as}CS_2$), 592($\nu_{as}SnC$), 568(ν_sSnC), 324(ν_{SnS}).

Condutividade molar [Λ_m ($S \cdot mol^{-1} \cdot cm^2$)] (em acetonitrila): 244.

RMN 1H em DMSO-*d*6 (300 MHz) δ : 7,75 (dd, $^3J_{H_4-H_5} = 7,7$ Hz; $^4J_{H_4-H_6} = 1,6$ Hz, 4H, H₄/H₈), 7,49 – 7,37 (m, 6H, H₅/H₆/H₇), 3,14 (t, J = 8,18 Hz, 16H, H₁), 1,55 (quint, J = 7,3 Hz, 16Hz, H₂), 1,29 (sext, J = 7,3 Hz, 16H, H₃), 0,99 (s, 6H, H₁), 0,91 (t, $^3J = 7,3$ Hz, 24H, H₄).

RMN ^{13}C em DMSO-*d*6 (75 MHz) δ : 205,84 (C₂), 144,56/143,42 (C₃), 132,23/ 131,09 (C₆), 129,36/128,10 (C₄/C₈), 127,95/125,99 (C₅/C₇), 58,00 (C₁), 23,53 (C₂), 19,66 (C₃), 13,94 (C₄), 8,29 (C₁).

RMN ^{119}Sn em DMSO-*d*6 (74,63 MHz) δ : -225,52.

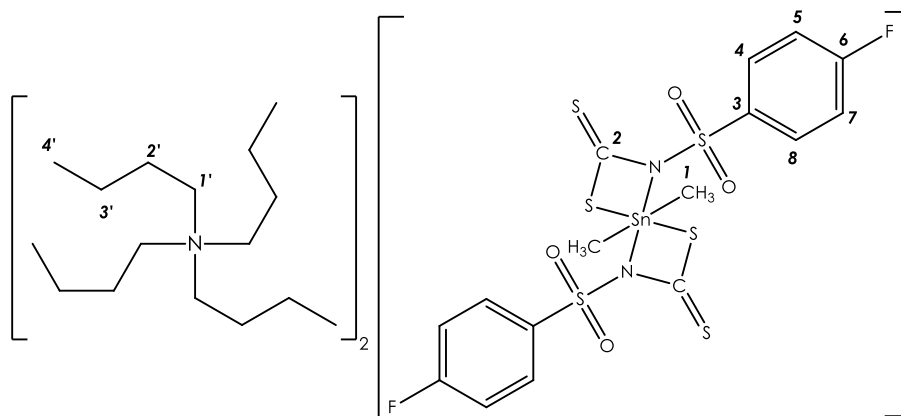


Figura 1.12 Bis(4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)dimetilestanato(IV) de tetrabutilamônio [3d]

FM: $C_{48}H_{86}F_2N_4O_4S_6Sn$.

MM: $1132,32 \text{ g.mol}^{-1}$.

Aspecto: sólido branco.

Rendimento: 91%.

Análise elementar [obtido (calculado)]: 50,99 (50,91)%C; 7,55 (7,66)%H; 4,37 (4,95)%N; 10,37 (10,48)%Sn.

T_f: 141,0 – 142,4 °C.

Solubilidade: Solúvel em acetona, metanol, DMSO, clorofórmio, acetonitrila e DMF;

Insolúvel em etanol, éter etílico, acetato de etila, hexano, água e tolueno.

Infravermelho (principais bandas) (cm^{-1}): 2963 – 2875(ν_{CH_3}), 1318(ν_{CN}), 1279($\nu_{\text{as}} \text{SO}_2$), 1230(ν_{CF}), 1143($\nu_{\text{s}} \text{SO}_2$), 977($\nu_{\text{as}} \text{CS}_2$), 567($\nu_{\text{as}} \text{SnC}$), 544($\nu_{\text{s}} \text{SnC}$), 344(ν_{SnS}).

Condutividade molar [A_m ($\text{S.mol}^{-1}.\text{cm}^2$)] (em acetonitrila): 270.

RMN ^1H em CDCl_3 (300 MHz) (δ): 7,94 (dd, $^3J_{\text{H}_4(\text{H}_8)-\text{H}_5(\text{H}_7)} = 8,2 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{H}_4(\text{H}_8)-\text{F}} = 5,5 \text{ Hz}$, 4H, H_4/H_8), 7,00 (t, $J = 8,6 \text{ Hz}$, 4H, H_5/H_7), 3,21 (t, $^3J_{\text{H}_1'-\text{H}_2'} = 7,9 \text{ Hz}$, 16H, H_1'), 1,70 – 1,48 (m, 16H, H_2'), 1,38 (sext, $^3J_{\text{H}_3'-\text{H}_4'} = ^3J_{\text{H}_3'-\text{H}_2'} = 7,1 \text{ Hz}$, 16H, H_3'), 1,16 (s, 6H, H_1), 0,94 (t, $^3J_{\text{H}_4'-\text{H}_3'} = 7,2 \text{ Hz}$, 24H, H_4').

RMN ^{13}C em CDCl_3 (75 MHz) (δ): 208,12 (C_2), 164,23 (d, $^1J_{\text{C-F}} = 250,2 \text{ Hz}$, C_6), 139,26 (d, $^4J_{\text{C-F}} = 2,9 \text{ Hz}$, C_3), 130,82 (d, $^3J_{\text{C-F}} = 8,8 \text{ Hz}$, C_4/C_8), 114,63 (d, $^2J_{\text{C-F}} = 22,1 \text{ Hz}$, C_5/C_7), 58,99 (C_4'), 24,21 (C_3'), 19,96 (C_2'), 13,99 (C_1'), 8,64 (C_1).

RMN ^{119}Sn em $\text{DMSO-}d_6$ (74,63 MHz) δ : -222,41.

Mössbauer ^{119}Sn ($\pm 0,05 / \text{mm.s}^{-1}$): 1,28(δ), 2,58(Δ), 0,92(Γ).

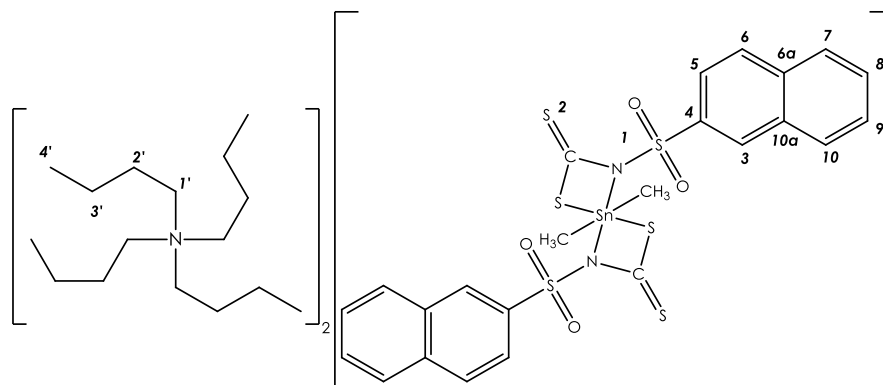


Figura 1.13 Bis(2-naftilsulfonilditiocarbimato)dimetilestanato(IV) de tetrabutilamônio [3e]

FM: $C_{56}H_{92}N_4O_4S_6Sn$.

MM: $1196,45 \text{ g.mol}^{-1}$.

Aspecto: sólido branco.

Rendimento: 83%.

Análise elementar [obtido (calculado)]: 58,97 (56,22)%C; 7,67 (7,75)%H; 4,29 (4,68)%N; 10,06 (9,92)%Sn.

T_f: $66,1 - 67,7^\circ\text{C}$.

Solubilidade: Solúvel em acetona, metanol, DMSO, clorofórmio, acetonitrila e DMF;

Insolúvel em etanol, éter etílico, hexano, acetato de etila, água e tolueno.

Infravermelho (principais bandas) (cm^{-1}): 2962 – 2874(ν_{CH_3}), 1310(ν_{CN}), 1288($\nu_{\text{as}} \text{SO}_2$), 1125($\nu_{\text{s}} \text{SO}_2$), 977/947($\nu_{\text{as}} \text{CS}_2$), 563($\nu_{\text{as}} \text{SnC}$), 546($\nu_{\text{s}} \text{SnC}$), 341(νSnS).

Condutividade molar [A_m ($\text{S.mol}^{-1}.\text{cm}^2$)] (em acetonitrila): 233.

RMN ^1H em CDCl_3 (300 MHz) δ : 8,51 (s, 2H, H_3), 7,96 (dd, $J = 8,6 \text{ Hz}$, $J = 1,3 \text{ Hz}$, 2H, H_5), 7,90 – 7,75 (m, 6H, $\text{H}_6/\text{H}_7/\text{H}_{10}$), 7,53 – 7,44 (m, 4H, H_8 , H_9), 3,21 – 3,08 (m, 16 H, $\text{H}_{1'}$), 1,61 – 1,47 (m, 16H, $\text{H}_{2'}$), 1,42 – 1,11 (m, 22H, $\text{H}_1/\text{H}_{3'}$), 0,92(t, $J = 7,2 \text{ Hz}$, 24H, $\text{H}_{4'}$).

RMN ^{13}C em CD Cl_3 (75 MHz) δ : 207,92 (C_2), 140,23, 134,21, 132,07, 129,16, 128,62, 127,62, 127,39, 127,29, 126,25, 124,52, 58,73 ($\text{C}_{1'}$), 23,97 ($\text{C}_{2'}$), 19,72 ($\text{C}_{3'}$), 13,75 ($\text{C}_{4'}$), 8,71 (C_1).

RMN ^{119}Sn em DMSO-d_6 (74,63 MHz) δ : -224,88.

Mössbauer ^{119}Sn ($\pm 0,05 / \text{mm.s}^{-1}$): 1,34(δ), 2,51(Δ), 0,86(Γ).

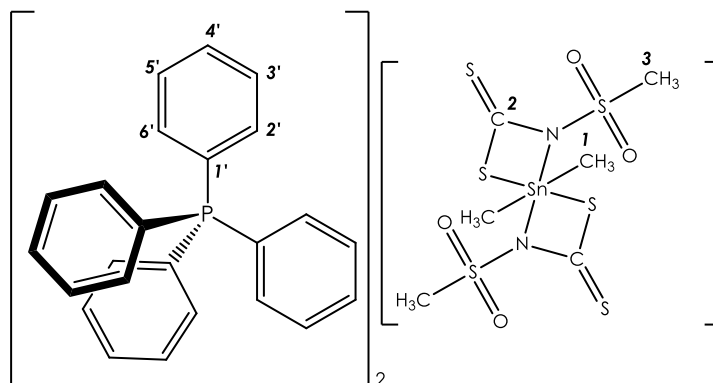


Figura 1.14 Bis(metilsulfonilditiocarbimato)dimetilestanato(IV) de tetrafenilfosfônio [4a]

FM: C₅₄H₅₂N₂O₄P₂S₆Sn

MM: 1166,05 g.mol⁻¹

Aspecto: sólido branco.

Rendimento: 88%.

T_f: 129,8 – 131,0°C.

Análise elementar [obtido (calculado)]: 54,55(55,62)%C; 4,51(4,49)%H; 2,29(2,40)%N; 10,19 (10,18) %Sn.

Solubilidade: Solúvel em acetona, metanol, DMSO, clorofórmio, diclorometano, acetonitrila e DMF;

Insolúvel em etanol, éter dietílico, acetato de etila, hexano, água e tolueno.

Infravermelho (principais bandas) (cm⁻¹): 1319(ν CN), 1269(ν_{as} SO₂), 1128(ν_s SO₂), 978(ν_{as} CS₂), 526(ν_{as} SnC), 511(ν_s SnC), 346(ν SnS).

Condutividade molar [*A_m* (S.mol⁻¹.cm²)] (em acetonitrila): 278.

RMN ¹H em DMSO-*d*₆ (300 MHz) (δ): 8,09 – 7,42 (m, 40H, H_{1'} – H_{6'}), 3,03 (s, 6H, H₃), 0,94 (t, ²J_{H-Sn} = 40,7 Hz, 6H, H₁).

RMN ¹³C em DMSO-*d*₆ (75 MHz) (δ): 208,75 (C₂), 136,1 (d, ⁴J_{C_{4'}-P} = 2,8 Hz, C_{4'}), 134,6 (d, ³J_{C_{3'}(C_{5'})-P} = 10,3 Hz, C_{3'}/C_{5'}), 131,1 (d, ²J_{C_{2'}(C_{6'})-P} = 12,9Hz, C_{2'}/C_{6'}), 117,6 (d, J = 89,4 Hz, C_{1'})38,42 (C₁), 8,52 (C₃).

RMN ¹¹⁹Sn em DMSO-*d*₆ (74,63 MHz) δ : -230,77.

Mössbauer ¹¹⁹Sn (\pm 0,05 /mm.s⁻¹): 1,32(δ), 2,55(Δ), 0,88(Γ).

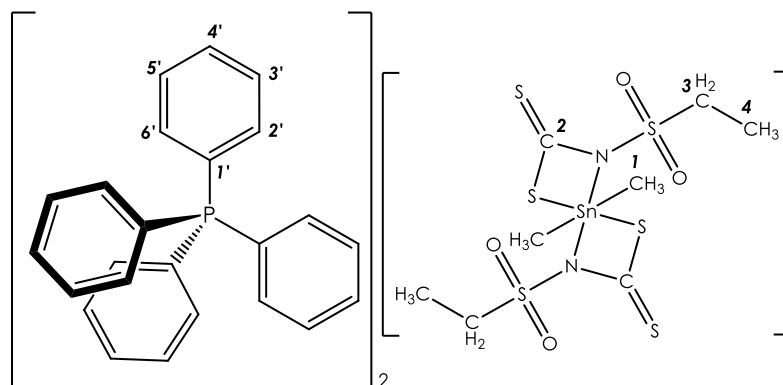


Figura 1.15 Bis(etilsulfonilditiocarbimato)dimetilestanato(IV) de tetrafenilfosfônio [**4b**]

FM: $C_{56}H_{56}N_2O_4P_2S_6Sn$.

MM: $1194,10 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Aspecto: sólido branco.

Rendimento: 69%.

Análise elementar [obtido (calculado)]: 55,93 (56,33)%C; 4,92 (4,73)%H; 2,33 (2,35)%N; 10,12 (9,94)%Sn.

T_f: 94,6 – 95,7°C.

Solubilidade: Solúvel em acetona, metanol, DMSO, clorofórmio, diclorometano, acetonitrila e DMF;

Insolúvel em etanol, éter dietílico, acetato de etila, hexano, água e tolueno.

Infravermelho (principais bandas) (cm^{-1}): 1286(ν CN), 1259(ν_{as} SO_2), 1121(ν_s SO_2), 963(ν_{as} CS_2), 580(ν_s SnC), 339(ν SnS).

Condutividade molar [A_m ($\text{S}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^2$)] (em acetonitrila): 284.

RMN ^1H em DMSO- d_6 (300 MHz) δ : 7,97 – 7,44 (m, 40H, $\text{H}_{2'}$ – $\text{H}_{6'}$), 3,40(q, $^3J_{\text{H}_4-\text{H}_3} = 7,4$ Hz, 6H, H_3) 1,19(q, $^3J_{\text{H}_3-\text{H}_4} = 7,3$ Hz, 4H, H_3), 1,09 – 0,78(m, 6H, H_1);

RMN ^{13}C em DMSO- d_6 (75 MHz) δ : 208,56 (C_2), 136,1 (d, $^4J_{\text{C}_4'-\text{P}} = 2,9$ Hz)(C_4'), 134,7 (d, $^3J_{\text{C}_3'(\text{C}_5')-\text{P}} = 10,3$ Hz)(C_3'/C_5'), 131,1 (d, $^2J_{\text{C}_2'(\text{C}_6')-\text{P}} = 12,9$ Hz)(C_2'/C_6'), 117,6 (d, $J = 89,4$ Hz)(C_1'), 44,47 (C_3), 8,58 (C_1), 6,58 (C_4);

RMN ^{119}Sn em DMSO- d_6 (74,63 MHz) δ : -230,62.

Mössbauer ^{119}Sn ($\pm 0,05$ / $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$): 1,39(δ), 2,67 (Δ), 0,89(Γ).

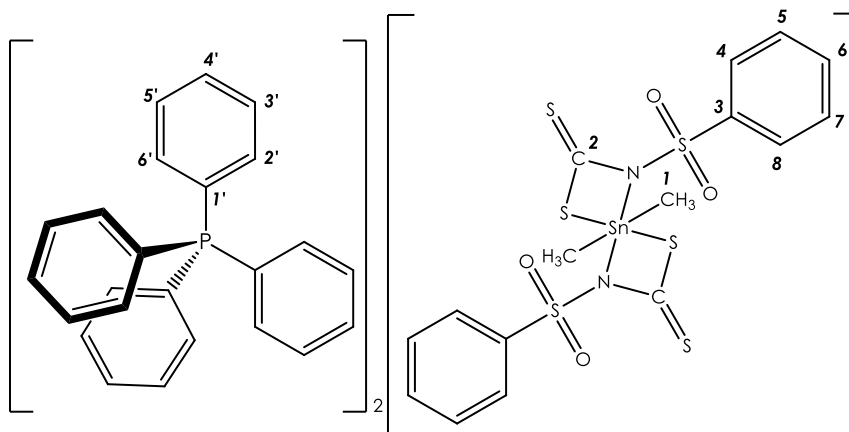


Figura 1.16 Bis(fenilsulfonilditiocarbimato)dimetilestanato(IV) de tetrafenilfosfônio [4c]

FM: $C_{64}H_{56}N_2O_4P_2S_6Sn$.

MM: $1290,19 \text{ g.mol}^{-1}$.

Aspecto: sólido branco.

Rendimento: 88%.

Análise elementar [obtido (calculado)]: 9,11 (9,20)% Sn.

T_f [literatura]: 141,2 – 143,1°C [Literatura (MIRANDA, 2010):144,8 – 146,2°C].

Solubilidade: Solúvel em acetona, clorofórmio, acetonitrila, DMSO, diclorometano;

Insolúvel em água, metanol, etanol, hexano, acetato de etila, tolueno e éter dietílico.

Infravermelho (principais bandas) (cm^{-1}): 1316(ν_{CN}), 1277($\nu_{\text{as}} \text{SO}_2$), 1141($\nu_{\text{s}} \text{SO}_2$), 971($\nu_{\text{as}} \text{CS}_2$), 593($\nu_{\text{as}} \text{SnC}$), 569($\nu_{\text{s}} \text{SnC}$), 320(ν_{SnS}). [Literatura (MIRANDA, 2010): 1300, 1277, 1141, 971].

Condutividade molar [A_m ($\text{S.mol}^{-1}.\text{cm}^2$)] (em acetonitrila): 238.

Mössbauer ^{119}Sn ($\pm 0,05 / \text{mm.s}^{-1}$): 1,33(δ), 2,57(Δ), 0,95(Γ).

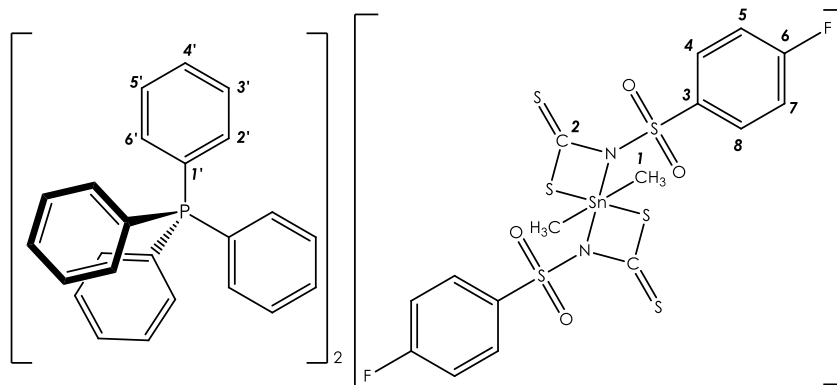


Figura 1.17 Bis(4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)dimetilestanato(IV) de tetrafenilfosfônio [**4d**]

FM: C₆₄H₅₄F₂N₂O₄P₂S₆Sn.

MM: 1326,17 g.mol⁻¹.

Rendimento (%): 67.

Análise elementar [obtido (calculado)]: 8,90 (8,95)%Sn.

T_f [literatura]: 144,6 – 146,3°C [Literatura (MIRANDA, 2010): 143,9 – 144,8°C].

Aspecto: sólido branco.

Solubilidade: Solúvel em acetona, clorofórmio, acetonitrila, DMSO, diclorometano;

Insolúvel em água, metanol, etanol, hexano, acetato de etila, tolueno e éter dietílico.

Infravermelho (principais bandas) (cm⁻¹): 1311(ν CN), 1280(ν_{as} SO₂), 1229(ν CF), 1141(ν_s SO₂), 973(ν_{as} CS₂), 344(ν SnS). [Literatura (MIRANDA, 2010): 1299, 1287, 1145, 952].

Condutividade molar [*A_m* (S.mol⁻¹.cm²)] (em acetonitrila): 240.

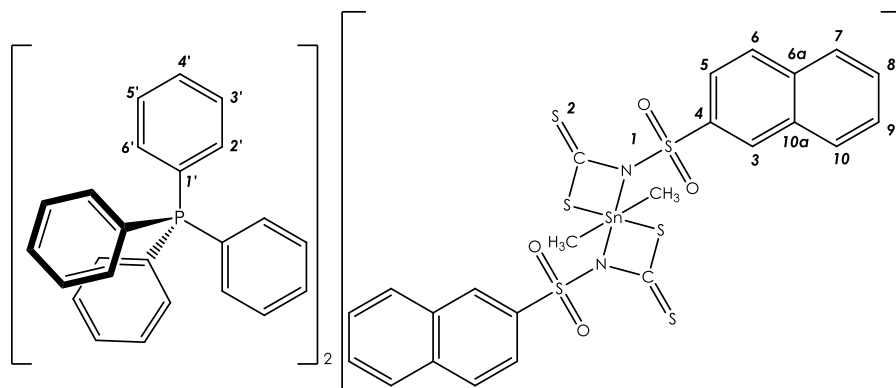


Figura 1.18 Bis(2-naftilsulfonilditiocarbimato)dimetilestanato(IV) de tetrafenilfosfônio [4e]

FM: $C_{72}H_{60}N_2O_4P_2S_6Sn$.

MM: 1390,31 $g \cdot mol^{-1}$.

Aspecto: sólido branco.

Rendimento: 77%.

Análise elementar [obtido (calculado)]: 55,28 (60,47) %C; 4,16 (4,35) %H; 2,42 (2,01) %N; 8,65 (8,54)%Sn.

T_f: 97,4 – 99,3°C.

Solubilidade: Solúvel em DMF, DMSO e acetonitrila;

Insolúvel em água, metanol, clorofórmio, tolueno, etanol, éter dietílico, acetona, hexano, diclorometano e acetato de etila.

Infravermelho (principais bandas) (cm^{-1}): 1310(ν CN), 1310(ν_{as} SO₂), 1124(ν_s SO₂), 973(ν_{as} CS₂), 562(ν_s SnC), 547(ν_{as} SnC), 337(ν SnS).

Condutividade molar [A_m (S.mol⁻¹.cm²)] (em acetonitrila): 251.

RMN ¹H em DMSO-d₆ (300 MHz) δ : 8,28 (s,2H, H₃), 8,03 – 7,53 (m, 54H, H₂ – H₆, H_{2'} – H_{6'}), 1,11 – 0,88 (m,6H, H₁).

RMN ¹³C em DMSO-d₆ (75 MHz) δ : 207,9 (C₂), 136,1 (d, ⁴J_{C_{4'}-P} = 2,9 Hz, C_{4'}), 134,7 (d, ³J_{C_{3'}(C_{5'})-P} = 10,3 Hz, C_{3'}/C_{5'}), 140,2 (C₄), 134,21 (C_{10a}), 132,1 (C_{6a}), 131,2 (d, ²J_{C_{2'}(C_{6'})-P} = 12,8Hz, C_{2'}/C_{6'}), 129,2 (C₃), 128,6 (C₁₀), 127,6 (C₆), 127,4 (C₇), 127,3 (C₈), 126,3 (C₉), 124,5 (C₅), 117,6 (d, J = 89,4 Hz, C_{1'}), 8,7 (C₁);

RMN ¹¹⁹Sn em DMSO-d₆ (74,63 MHz) δ : -225,07.

Mössbauer ¹¹⁹Sn ($\pm 0,05 / mm \cdot s^{-1}$): 1,38(δ), 2,58(Δ), 0,86(Γ).

1.4.1.4 SÍNTESE DOS COMPOSTOS ORGANOESTÂNICOS NEUTROS

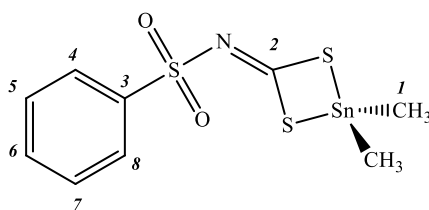


Figura 1.20 Fenilssulfonildimetilestaho(IV) [5c]

FM: C₉H₁₁NO₂S₃Sn.

MM: 380,09 g.mol⁻¹.

Aspecto: sólido branco.

Rendimento: 65%.

Análise elementar [obtido (calculado)]: 32,07 (31,23)% Sn.

T_f [literatura]: 65,9 – 67,0°C [Literatura (MIRANDA, 2010): 67,3 – 70,7°C].

Solubilidade: Solúvel em metanol, acetonitrila, DMSO, etanol, acetona, acetato de etila, DMF;

Insolúvel em diclorometano, éter dietílico, água, clorofórmio, tolueno e hexano.

Infravermelho (principais bandas) (cm⁻¹): 1385(ν CN), 1273(ν_{as} SO₂), 1149(ν_s SO₂), 971(ν_{as} CS₂), 353(ν SnS).

Condutividade molar [*A_m* (S.mol⁻¹.cm²)] (em etanol): 3.

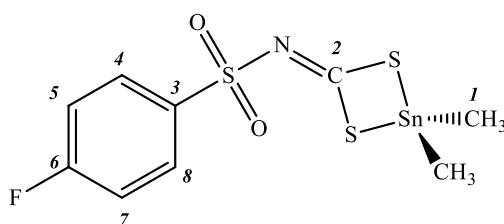


Figura 1.21 4-fluorofenilssulfonildimetilestaho(IV) [5d]

FM: C₉H₁₀FNO₂S₃Sn.

MM: 398,08 g.mol⁻¹.

Aspecto: sólido branco.

Rendimento: 54%.

Análise elementar [obtido (calculado)]: 29,73(29,82)% Sn.

T_f [literatura]: 127,2 – 128,3°C [Literatura (MIRANDA, 2010): 127,3 – 128,4°C].

Solubilidade: Solúvel em acetona, metanol, etanol, DMSO e DMF;

Insolúvel em éter dietílico, clorofórmio, diclorometano, acetato de etila, hexano, água, acetonitrila e tolueno.

Infravermelho (principais bandas) (cm⁻¹): 1363(*v* CN), 1287(*v* CF), 1237(*v*_{as} SO₂), 1147(*v*_s SO₂), 991/949(*v*_{as} CS₂), 539(*v*_s SnC), 315(*v*SnS).

Condutividade molar [A_m (S.mol⁻¹.cm²)] (em etanol): 3.

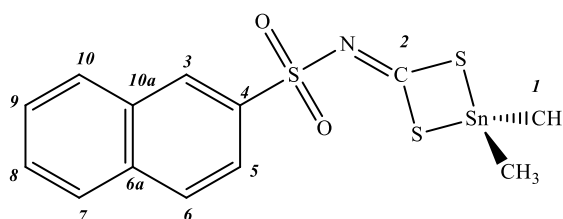


Figura 1.22 2-naftilsulfonildimetilestahó(IV) [5e]

FM: C₁₃H₁₃NO₂S₃Sn.

MM: 430,91 g.mol⁻¹.

Aspecto: sólido branco.

Rendimento: 47%.

Análise elementar [obtido (calculado)]: 36,99 (48,27)%C; 3,91 (3,04)%H; 3,01 (3,25)%N; 26,99(27,55)%Sn.

T_f: 73,1°C (dec.).

Solubilidade: Solúvel em metanol, DMSO e DMF;

Insolúvel em éter dietílico, diclorometano, água, etanol, clorofórmio, acetato de etila, hexano, acetona, acetonitrila e tolueno.

Infravermelho (principais bandas) (cm⁻¹): 1380(*v* CN), 1297(*v*_{as} SO₂), 1127(*v*_s SO₂), 959(*v*_{as} CS₂), 365(*v*SnS).

Condutividade molar [A_m (S.mol⁻¹.cm²)] (em metanol): 7.

RMN ¹H em DMSO-d₆ (300 MHz) δ: 8,43(s, 1H)(H₃), 8,22 – 7,94(m, 3H)(H₅, H₆, H₇), 7,83 – 7,55(m,3H)(H₈, H₉, H₁₀).

RMN ¹³C em DMSO-d₆ (75 MHz) δ: 196,1 (C₂), 139,3 (C₄), 134,8 (C_{10a}), 132,2 (C_{6e}), 129,9 (C₆), 129,4 (C₃), 129,2 (C₁₀), 128,5 (C₇), 128,4 (C₈), 128,0 (C₉), 123,7 (C₅), 10,0 (C₁).

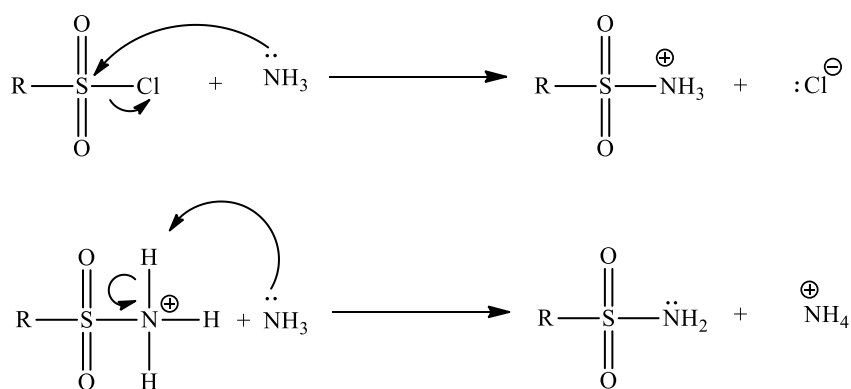
RMN ¹¹⁹Sn em DMSO-d₆ (74,63 MHz) δ: 97,23 / -250,56.

Mössbauer (± 0,05 /mm.s⁻¹): 1,44(δ), 3,24(Δ), 0,95(Γ).

1.4.2 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

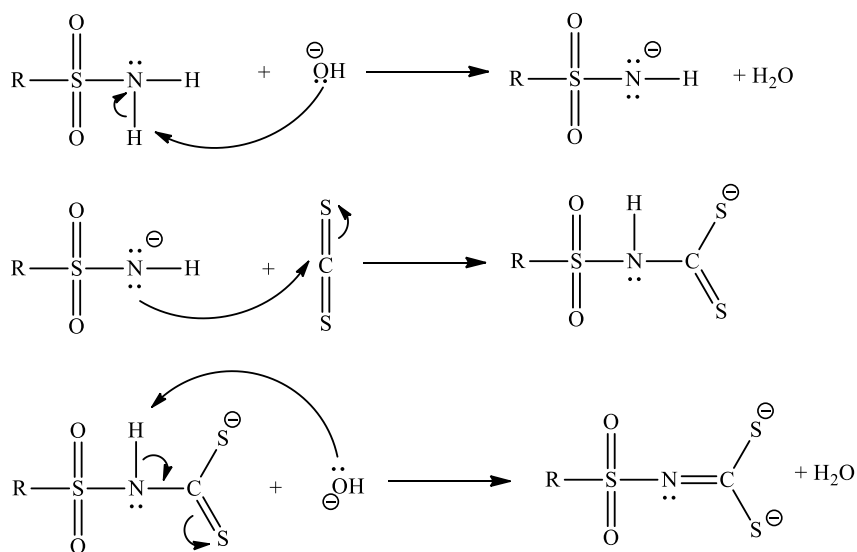
Dentre as sulfonamidas utilizadas neste trabalho, a etanossulfonamida (**1b**) e a 4-fluorobenzenossulfonamida (**1d**) foram sintetizadas no laboratório; a metanossulfonamida (**1a**), a benzenossulfonamida (**1c**) e a 2-naftalenossulfonamida (**1e**) foram obtidas comercialmente.

A síntese das R-sulfonamidas inicia-se a partir do ataque nucleofílico da amônia ao grupo sulfonila, com a saída do ânion cloreto. Em seguida, um equivalente de amônia retira o próton do cátion formado na etapa anterior. Utilizou-se um excesso de amônia na reação para evitar redução de rendimento pela reação do cloreto de sulfonila com água.



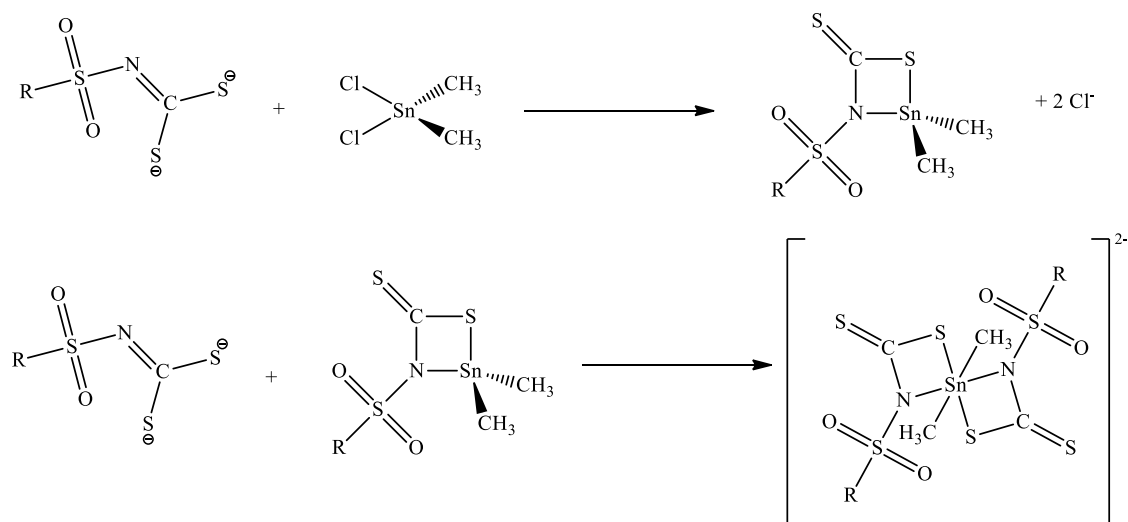
Esquema 1.6 Proposta de mecanismo da síntese das R-sulfonamidas.

Os ligantes N-R-sulfonilditiocarbimatos foram obtidos a partir do ataque de uma base forte ao hidrogênio ácido da R-sulfonamida, fazendo que o nitrogênio apresente um maior caráter nucleofílico. Esta etapa é similar ao teste de Hinsberg (SOLOMONS et al., 2010), no qual o hidrogênio ácido ligado ao nitrogênio é retirado pelo íon hidróxido, formando o sal de potássio. Por conseguinte, ocorre o ataque nucleofílico do nitrogênio ao carbono do dissulfeto de carbono, formando o ânion N-R-sulfonilditiocarbimato. Assim, o primeiro equivalente de hidroxila remove o próton da sulfonamidas e o segundo equivalente remove o próton do ditiocarbimato, formando o diânion N-R-sulfonilditiocarbimato.



Esquema 1.7 Proposta de mecanismo para a síntese dos N-R-sulfonilditiocarbimatos.

Os complexos de estanho foram obtidos pela substituição dos íons cloreto do dicloreto de dimetilestanho. No caso dos complexos neutros, a adição do ligante obedece uma estequiometria 1:1. No caso dos complexos aniônicos, provavelmente são, inicialmente, substituídos os íons cloreto do sal de estanho para, em seguida, formar-se o aduto do complexo neutro com mais um íon ditiocarbimato.



Esquema 1.8 Proposta de mecanismo para a síntese dos complexos de Sn(IV).

1.4.2.1 CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E PUREZA DOS COMPOSTOS OBTIDOS

As sulfonamidas obtidas (**1b** e **1d**) foram obtidas como sólidos brancos, assim como as sulfonamidas comerciais (**1a**, **1c** e **1e**). A metanossulfonamida (**1a**) e a etanossulfonamida (**1b**) são solúveis em água, enquanto que a benzenossulfonamida (**1c**), a 4-fluorofenilssulfonamida (**1d**) e a 2-naftalenossulfonamida (**1e**) são pouco solúveis. A diferença de solubilidade das sulfonamidas pode ser atribuída ao tamanho da cadeia carbônica do grupo R. Nas sulfonamidas **1a** e **1b**, por apresentarem cadeia carbônica alifática com apenas um e dois átomos de carbono, as ligações de hidrogênio com as moléculas de água são mais importantes que as interações intermoleculares de London. Contudo, as sulfonamidas **1c**, **1d** e **1e** apresentam cadeias aromáticas, o que fez com que a interação de London sobrepujasse as ligações de hidrogênio, fazendo com que estas sulfonamidas não fossem solúveis em água.

A obtenção das sulfonamidas **1b** e **1d** foi confirmada pela comparação de suas temperaturas de fusão com dados da literatura (Tabela 1.5). Sua pureza foi indicada pelas estreitas faixas de temperatura observadas durante sua fusão.

Os sais de ditiocarbimatos de potássio são sólidos amarelados que apresentam grande solubilidade em água. Devido a ocorrência de decomposição durante seu aquecimento, não foi possível obter suas faixas de fusão (Tabela 1.1).

Tabela 1.1 Dados referentes à temperatura de fusão das R-sulfonamidas e N-R-sulfonilditiocarbimatos

Compostos	Temperatura de fusão (°C) [literatura]
1b	53,3 – 54,1 [53,5 – 54,9]*
1d	124,7 – 125,1 [125,0]**
2a	200,1 (dec.) [200 (dec.)] [#]
2b	79,5 (dec.) [80 (dec.)] [#]
2c	207,3 (dec.) [218 (dec.)] ^{##}
2d	235,0 (dec.) [240 (dec.)] [#]
2e	200,0 (dec.)

*(VIDIGAL, 2013); ** (GOWDA et al., 2002); [#](ALVES, 2009); ^{##}(MIRANDA, 2010)

Todos os complexos de estanho sintetizados formaram sólidos brancos e foram insolúveis em água.

A variação dos contraíons nos complexos aniônicos alterou a solubilidade destes em alguns solventes orgânicos. Os complexos que tinham como contraíon o tetrafenilfosfônio (**4a** - **e**) apresentaram uma solubilidade em acetona menor que os equivalentes com

tetrabutylamônio (**3a - e**), a ponto do composto **4e** ser insolúvel em quase todos os solventes orgânicos testados, sendo solúvel apenas em DMSO, DMF e acetonitrila. A solubilidade dos compostos neutros (**5c - d**) foi como descrito na literatura; contudo, o composto **5e** foi insolúvel praticamente em todos os solventes orgânicos testados.

Tabela 1.2 Dados referentes à análise elementar e temperatura de fusão dos complexos

Compostos	Temperatura de fusão (°C) [literatura]	Análise elementar (%)							
		<u>C</u>		<u>H</u>		<u>N</u>		<u>Sn</u>	
		Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.
3a	106,9 – 108,0	47,67	46,95	8,55	8,71	5,41	5,76	12,32	12,21
3b	50,9 – 51,7	48,02	48,03	8,60	8,87	5,36	5,60	11,97	11,87
3c	79,9 – 81,5	51,64	52,59	7,50	8,09	4,72	5,11	11,12	10,83
3d	141,0 – 142,4	50,99	50,91	7,55	7,66	4,37	4,95	10,37	10,48
3e	66,1 – 67,7	58,97	56,22	7,67	7,75	4,29	4,68	10,06	9,92
4a	129,8 – 131,0	54,55	55,62	4,51	4,49	2,29	2,40	10,19	10,18
4b	94,6 – 95,7	55,93	56,33	4,92	4,73	2,33	2,35	10,12	9,94
4c	141,2 – 143,1 [144,8 – 146,2] [#]								
4d	144,6 – 146,3 [143,9 – 144,8] [#]								
4e	97,4 – 99,3	55,28	60,47	4,16	4,35	2,42	2,01	8,65	8,54
5c	65,9 – 67,0 [67,3 – 70,7] [#]								
5d	127,2 – 128,3 [127,3 – 128,4] [#]								
5e	73,1 (dec.)	36,99	36,30	3,91	3,05	3,01	3,26	26,99	27,60

dec.: decomposição; exp.: experimental; calc.: calculado. [#](MIRANDA, 2010)

1.4.3 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Os espectros no infravermelho das sulfonamidas foram obtidos utilizando-se pastilhas de brometo de potássio. Na Tabela 1.7 estão apresentados os valores das bandas mais importantes destes compostos.

Tabela 1.3 Principais bandas das sulfonamidas nos espectros no infravermelho (em cm^{-1})

Ligante	$\nu_{\text{as}}(\text{NH})$	$\nu_{\text{s}}(\text{NH})$	$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$	$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$	$\nu(\text{SN})$
1b	3343 _(m)	3259 _(m)	1312 _(F)	1134 _(F)	893 _(m)
1d	3363 _(m)	3262 _(m)	1338 _(F)	1151 _(F)	916 _(m)

As bandas referentes aos estiramentos assimétrico e simétrico do grupo NH das sulfonamidas são estreitas e são observadas na região de 3250 a 3450 cm^{-1} , respectivamente (BARBOSA, 2007). Bandas fortes associadas aos estiramentos assimétrico e simétrico do grupo SO_2 são esperadas nas faixas de 1290 a 1360 cm^{-1} e 1120 a 1170 cm^{-1} , respectivamente (SOCRATES, 1997). Os valores observados nos espectros das sulfonamidas sintetizadas estão contidas nessas faixas (Tabela 1.7). Os valores dos estiramentos da ligação enxofre-nitrogênio das sulfonamidas sintetizadas também se encontram na faixa esperada, entre 860 e 950 cm^{-1} (SOCRATES, 1997). Pode-se afirmar que, junto aos valores obtidos de temperatura de fusão (item 1.3.2), os dados de espectroscopia no infravermelho confirmam a obtenção das sulfonamidas.

Na Tabela 1.8 estão apresentados os valores dos estiramentos mais importantes dos sais de ditiocarbimato de potássio sintetizados.

Tabela 1.4 Principais bandas dos ligantes N-R-sulfonilditiocarbimatos no espectro no infravermelho (em cm^{-1})

Ligante	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{CN})$	$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$	$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$	$\nu_{\text{as}}(\text{CS}_2)$
2a	3480 – 3173 _(m,L)	1270 _(m)	1270 _(F)	1230 _(F)	974 _(F)
2b	3474 – 3168 _(m,L)	1297 _(F)	1265 _(F)	1245 _(F)	968 _(F)
2c	3472 – 3165 _(m,L)	1266 _(F)	1256 _(F)	1136 _(F)	971 _(F)
Ligante	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{CN})$	$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$	$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$	$\nu_{\text{as}}(\text{CS}_2)$
2d	3485 – 3176 _(m,L)	1299 _(m)	1260 _(m)	1136 _(F)	978 _(F)
2e	3478 – 3163 _(m,L)	1273 _(F)	1260 _(F)	1118 _(F)	972 _(F)

Intensidade das bandas: F = forte; m = médio; L = largo.

É possível observar, na Figura 1.27, as bandas relativas aos estiramentos assimétrico e simétrico do grupo NH da naftaleno-2-sulfonamida. Após a síntese do ditiocarbimato de potássio **1e**, nesta região é observada uma banda larga, associada aos estiramentos de ligações OH.

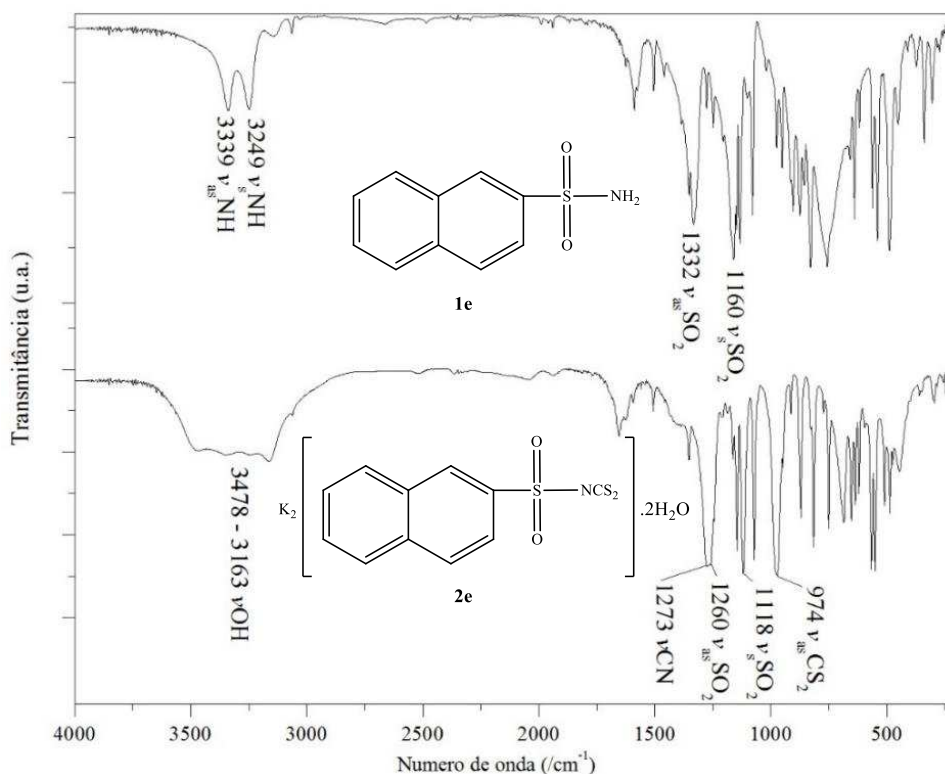


Figura 1.23 Espectro no infravermelho da sulfonamida **1e** (em KBr) e do sal **2e** (em CsI).

Análises por difração de raios-X de monocristais de ditiocarbimato de potássio contendo os grupos fenil e 4-clorofenil mostram a presença de água de hidratação nos compostos após a cristalização (HUMMEL et al., 1989). A banda larga entre 3163 e 3478 cm^{-1} relativa ao estiramento OH, mostrada na Figura 1.27 indica a presença de moléculas de água de hidratação também no composto **2e**.

Os espectros dos ditiocarbimatos de potássio apresentam diversas alterações em relação aos espectros das sulfonamidas, que indicam a formação desses compostos: a banda em 974 cm^{-1} , observada no espectro de **1e**, não era presente no espectro da sulfonamida precursora e pode ser atribuída ao estiramento de CS_2 (NAKAMOTO, 1986); as bandas de estiramento assimétrico e simétrico das ligações do grupo SO_2 que apresentaram um deslocamento para menores valores de número de onda em todos os espectros; e o surgimento de uma banda na faixa de 1270-1300 cm^{-1} que pode ser atribuída à formação da ligação CN.

O número de onda do estiramento da ligação dupla carbono-nitrogênio geralmente está contido na faixa de 1500 cm^{-1} (BARBOSA, 2007). Porém, para os sais de ditiocarbimato de potássio, esses valores estão todos entre 1300 e 1270 cm^{-1} . Com a substituição dos átomos de hidrogênio da sulfonamida pelo grupo CS_2 no ditiocarbimato, existe a possibilidade de diversas estruturas de ressonância. As estruturas que melhor representam o ânion R-sulfonilditiocarbimato devem ser (b) e (c) (Figura 1.24), pela presença do grupo SO_2 que estabiliza a carga negativa sobre o nitrogênio. Isso explica a posição da banda de estiramento CN em menores números de onda do que o esperado para uma dupla ligação.

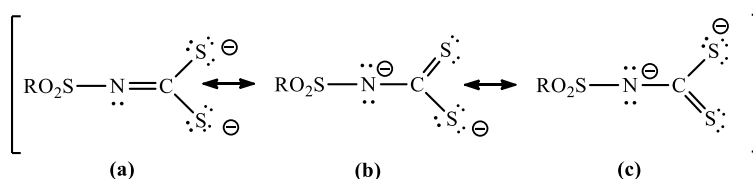


Figura 1.24 Estruturas de deslocalização de elétrons (a – c) do ânion ditiocarbimato.

A Tabela 1.9 mostra os principais dados de espectroscopia vibracional para os complexos de estanho.

Tabela 1.5 Principais bandas no espectro no infravermelho (em cm^{-1})

Compostos	$\nu(\text{CN})$	$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$	$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$	$\nu_{\text{as}}(\text{CS}_2)$	$\nu(\text{SnS})$
3a	1323 _(F)	1276 _(F)	1128 _(F)	966 _(F)	345 _(f)
3b	1318 _(F)	1280 _(F)	1124 _(F)	970 _(F,L)	331 _(f)
3c	1313 _(F)	1282 _(F)	1144 _(F)	974 _(F)	324 _(f)
3d	1318 _(F)	1279 _(F)	1143 _(F)	977 _(F)	344 _(f)
3e	1310 _(F)	1288 _(F)	1125 _(F)	977 _(F) /947 _(m)	341 _(f)
Continua...					
Compostos	$\nu(\text{CN})$	$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$	$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$	$\nu_{\text{as}}(\text{CS}_2)$	$\nu(\text{SnS})$
4a	1319 _(F)	1269 _(F)	1128 _(F)	980 _(F) /966 _(F) /954 _(F)	346 _(f)
4b	1286 _(F)	1259 _(F)	1121 _(F)	963 _(F)	339 _(f)
4c	1316 _(F)	1277 _(F)	1141 _(F)	971 _(F)	320 _(f)
4d	1311 _(F)	1280 _(F)	1141 _(F)	973 _(F)	344 _(f)
4e	1310 _(F)	1310 _(F)	1124 _(F)	973 _(F)	337 _(f)
5c	1385 _(F)	1273 _(F)	1149 _(F)	961 _(F)	353 _(f)
5d	1363 _(F,L)	1341 _(F)	1147 _(F)	991 _(F) /949 _(m)	315 _(f)
5e	1380 _(F)	1297 _(F)	1127 _(F)	959 _(F)	365 _(f)

Intensidade das bandas: F = forte; m = médio; f = fraco; L = largo.

De acordo com a literatura, a complexação dos ditiocarbimatos com metais Zn(II), Ni(II), Pd(II) e Pt(II) gera um deslocamento para maiores números de onda da banda $\nu(\text{CN})$, e para menores números de onda da banda associada à $\nu_{\text{as}}(\text{CS}_2)$ (CUNHA et al., 2012; AMIM et al., 2008; SINGH et al., 2010).

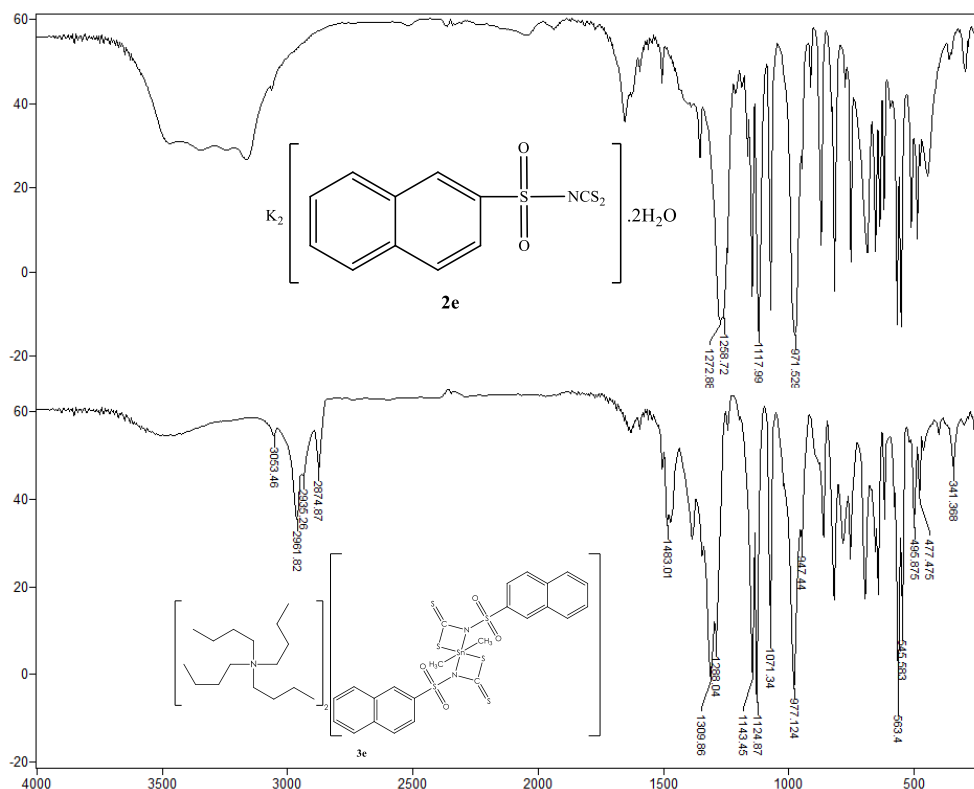


Figura 1.25 Espectros de absorção no infravermelho do sal hidratado **2e** e do complexo **3e**, em pastilha de CsI.

O deslocamento da banda de estiramento CN de aproximadamente 1270 cm^{-1} para valores superiores a 1310 cm^{-1} foi observado para quase todos os complexos, como exemplificado na Figura 1.30 (exceto para o composto **4b**). Entretanto, esse deslocamento é menor do que o observado para complexos de metais de transição (CUNHA et al., 2012; AMIM et al., 2008; SINGH et al., 2010).

Sendo o nitrogênio uma base de Lewis mais dura que o enxofre, e o estanho(IV) um ácido duro, existe uma boa possibilidade de coordenação pelo átomo de nitrogênio. A coordenação dessa classe de ligantes por um átomo de enxofre e por um átomo de nitrogênio em complexos de estanho já foi descrita na literatura (DIAS et al., 2012). Se isso ocorreu com os compostos estudados nesse trabalho, espera-se a observação de uma banda de fraca intensidade na região de 400 a 470 cm^{-1} , devido ao estiramento da ligação Sn-N (NATH, 2006). Todavia, a presença de bandas dos ligantes e contrações nessa faixa do espectro dificultaram essa observação.

Na Figura 1.26 estão algumas das possíveis estruturas de ressonância para o complexo.

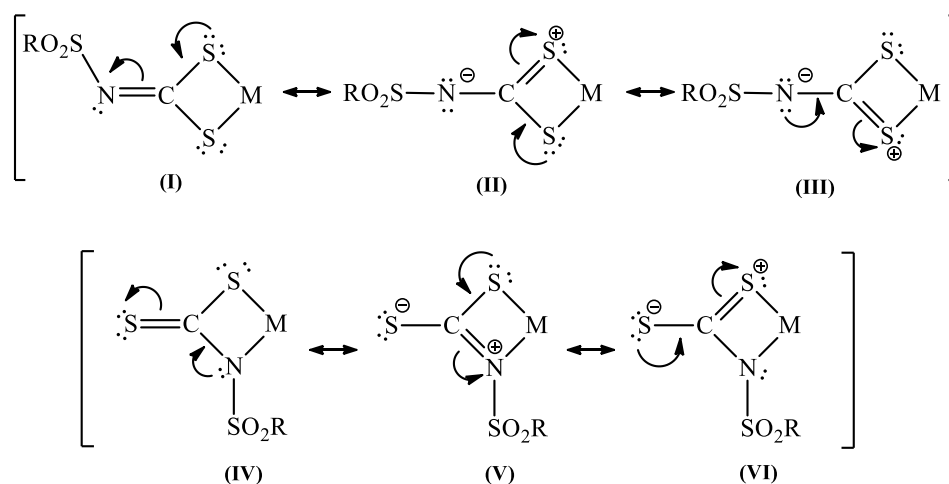


Figura 1.26 Estruturas de deslocalização de elétrons (I – III) do ligante ditiocarbimato após complexação por ambos os átomos de enxofre e (IV – VI) após complexação por um átomo de enxofre e um átomo de nitrogênio.

Quando a formação do quelato ocorre pelos dois átomos de enxofre é esperado um aumento do caráter da ligação dupla CN devido a maior contribuição da estrutura de ressonância I.

No caso da coordenação do estanho por um átomo de nitrogênio e um de enxofre esse aumento do caráter da ligação dupla C=N seria menor pelo surgimento de cargas no ligante, quando se considera a estrutura V. Mas, isso pode ser compensado pela energia mais próxima dos orbitais 2p do carbono e nitrogênio para a formação da ligação π [$2p_{\text{(carbono)}}-2p_{\text{(nitrogênio)}}$] que a do carbono (2p) e enxofre (3p) para a formação da ligação π ($2p_{\text{(carbono)}}-3p_{\text{(enxofre)}}$).

As bandas de $\nu(\text{CN})$ apresentaram menor deslocamento para maiores números de onda para os complexos de Sn(IV) quando comparado a complexos de metais de transição com os mesmos ligantes (AMIM et al., 2008), o que indica uma complexação por um átomo de enxofre e por um átomo de nitrogênio nos complexos de Sn(IV) e pelos dois átomos de enxofre nos complexos de metais de transição.

Com relação à banda de estiramento de CS_2 , segundo BONATI et al.(1967), quando a coordenação do ligante ao centro metálico é feita por ambos os átomos de enxofre, espera-se apenas uma banda na região entre 900 e 1000 cm^{-1} . A observação de duas bandas na região de $1000 \pm 70 \text{ cm}^{-1}$ evidencia a presença da ligação dupla C=S.

Na Figura 1.27 é possível observar a presença mais de uma banda ou bandas largas na região de 1000 a 900 cm^{-1} indicando a possível coordenação do Sn(IV) pelos átomos de enxofre de maneira assimétrica ou a coordenação por apenas um dos átomos de enxofre e o

átomo de nitrogênio. Desse modo também a análise dessa banda é inconclusiva quanto ao modo de coordenação.

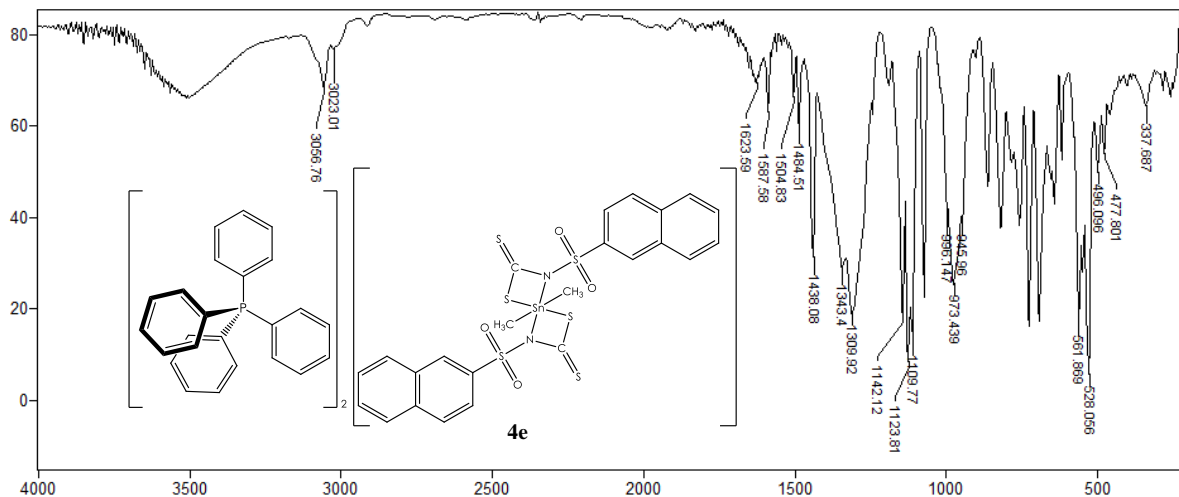


Figura 1.27 Espectro de absorção no infravermelho do composto **4e**, em pastilha de CsI.

Apenas pelas observações dos espectros no infravermelho não foi possível confirmar por qual grupo de átomos os ligantes se coordenam ao centro metálico. Mas esses espectros confirmam a formação dos complexos.

Além de apresentarem as bandas já discutidas anteriormente, as bandas associadas aos contrações também foram observadas em todos os espectros dos complexos aniônicos bem como bandas na região de 300 a 400 cm^{-1} atribuídas ao estiramento estanho-enxofre (NAKAMOTO, 1986).

1.4.4 CONDUTIVIDADE MOLAR

Segundo GEARY, os valores obtidos para a condutividade molar para compostos de coordenação em soluções de acetonitrila variam em faixas restritas em função das proporções iônicas. Na Tabela 1.6 são apresentadas as faixas dos valores esperados para variadas proporções contraíon:complexo.

Tabela 1.6 Condutividade molar ($\Lambda_M/S.\text{mol}^{-1}.\text{cm}^2$) dos compostos de Sn(IV)

Proporção	Faixa de valor de condutividade molar ($\Lambda_M / S.\text{mol}^{-1}.\text{cm}^2$)
1:1	120 – 160
2:1	220 - 300
3:1	340 – 420
4:1	>500

A determinação da condutividade molar dos compostos foi realizada a partir das leituras de soluções em acetonitrila dos compostos de estanho(IV) na concentração média de $1,20 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ à temperatura ambiente. Na Tabela 1.7 estão apresentados os valores obtidos nos experimentos de condutividade molar dos compostos sintetizados.

Tabela 1.7 Condutividade molar ($\Lambda_M/S.\text{mol}^{-1}.\text{cm}^2$) dos compostos de Sn(IV)

Compostos	Λ_M	Compostos	Λ_M	Compostos	Λ_M
3a	294	4a	278	5c	3
3b	276	4b	284	5d	3
3c	244	4c	238	5e	7
3d	270	4d	240		
3e	233	4e	251		

Os valores de condutividade molar obtidos estão consistentes com a proporção 2:1 contraíon-complexo, que era esperada para os compostos aniônicos. Os compostos neutros apresentaram valores quase nulos de condutividade molar, confirmando a neutralidade destes compostos.

1.4.5 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER DE ^{119}Sn

Foram estudados por espectroscopia Mössbauer ^{119}Sn sete compostos de estanho(IV) inéditos mais o composto **4c**, não inédito (MIRANDA, 2010).

Na Tabela 1.12 estão dispostos os valores dos parâmetros desvio isomérico (δ), desdobramento quadrupolar (Δ) e área dos sinais dos compostos, além dos dados da literatura para o e do sal de Sn(IV) utilizado como precursor das sínteses.

Tabela 1.8 Parâmetros Mössbauer para compostos organoestânicos com ditiocarbimatos e sal precursor

Compostos	Número de coordenação (NC)	δ /mm.s ⁻¹ ($\pm 0,05$)	Δ /mm.s ⁻¹ ($\pm 0,05$)	Área ($\pm 0,05$)
Sn(Cl)₂(CH₃)₂[‡]	4	1,66	3,56	
3a	6	1,33	2,57	100
3d	6	1,28	2,58	100
3e	6	1,34	2,51	100
4a	6	1,32	2,55	100
4b	6	1,39	2,67	100
4c	6	1,33	2,57	100
4e	6	1,38	2,58	100
5e	4	1,44	3,24	100

[‡]NATH, 2006.

O desvio isomérico (δ) é um parâmetro proporcional à densidade eletrônica ao redor do centro metálico, que fornece informações sobre o caráter s da hibridização, o número de coordenação (NC) e o número de oxidação (NOx) do centro metálico do composto.

Para compostos que apresentam o metal Sn(IV) espera-se que o valor do deslocamento isomérico esteja na faixa de 0 a 2 mm.s⁻¹ em relação à referência (SnO₂) (FILGUEIRAS, 1998). Os valores do δ de todos os compostos estão nessa faixa, confirmando o estado de oxidação do centro metálico.

Observou-se que os valores do δ dos compostos aniônicos foram menores que do sal precursor. Seguindo a TLC, isso se explica pela variação relativa do caráter s da hibridização do íon Sn(IV) de 25% (sp³, geometria tetraédrica) para 17% (d²sp³, geometria octaédrica), fazendo com que o valor do deslocamento isomérico seja menor.

O composto neutro **5e** apresentou δ mais próximo ao do sal de Sn(IV) indicando que ambos apresentam geometria semelhante – tetraédrica.

Na Figura 1.28 são apresentados, como exemplo, os espectros Mössbauer de ^{119}Sn dos compostos **3a**, **3d** e **3e**, respectivamente. No apêndice C se encontram os espectros dos compostos restantes.

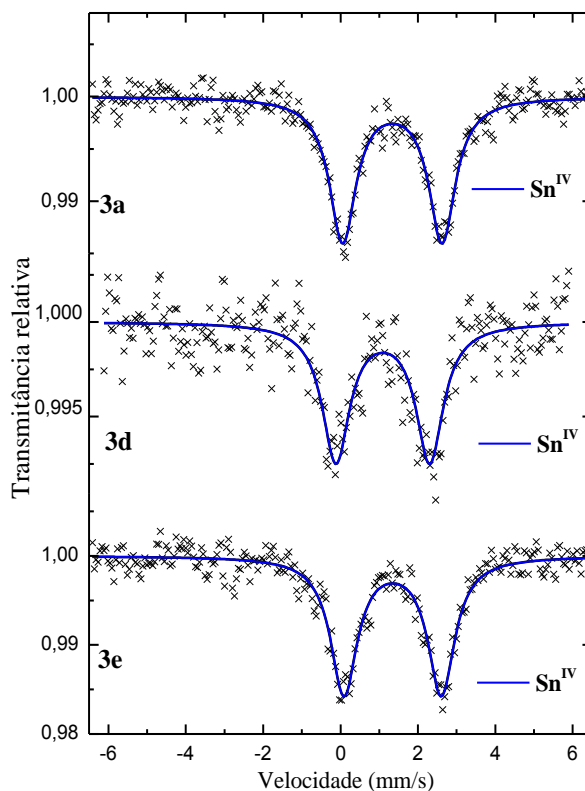


Figura 1.28 Espectros Mössbauer ^{119}Sn dos compostos **3a**, **3d** e **3e**, respectivamente, obtidos à temperatura de 78 K.

Poder-se-ia supor a existência de isômeria cis-trans para os compostos octaédricos, mas, caso houvesse, seriam esperados valores de deslocamento isomérico inferiores a $1,2 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ para compostos cis e superiores para isômeros trans (WANG et al., 2002). É possível observar na tabela 1.12 que todos os compostos apresentaram valores superiores a $1,2 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ e que dentre todos apenas o **3d** apresentou valor próximo a este, porém ainda acima, descartando a possibilidade de haver esse tipo de isomeria. Além disso, os valores obtidos para as áreas das bandas foram de 100%, confirmando a formação de apenas um possível isômero – trans.

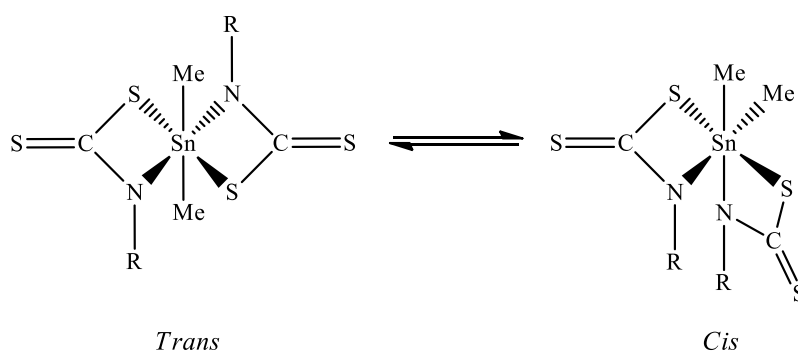


Figura 1.29 Possíveis isômeros cis-trans para os complexos aniônicos de Sn(IV).

Trabalhos anteriormente sobre compostos similares aos sintetizados neste trabalho, indicam a geometria octaédrica distorcida para compostos aniônicos (Figura 1.30) (DIAS et al., 2012).

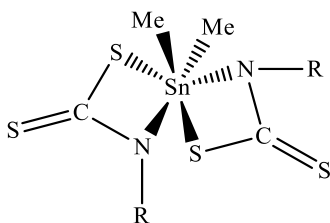


Figura 1.30 Estrutura geral para geometria octaédrica distorcida para os compostos de Sn(IV).

O desdobramento quadrupolar está associado à simetria da densidade eletrônica do centro metálico. Compostos $\text{trans-R}_2\text{Sn(L)}_2$ com geometria octaédrica distorcida têm valores de Δ na região de 2,40 a 3,03 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ (XANTHOPOULOU et al., 2003). Os compostos aniônicos, **3a – e** e **4a – e**, apresentaram valores de Δ dentro desta faixa; isso é um forte indício de geometria octaédrica para estes compostos.

O composto neutro **5e** apresentou o valor de Δ próximo, porém inferior, ao do sal precursor indicando uma geometria tetraédrica. Esse menor valor justifica-se devido ao enxofre e o nitrogênio dos ligantes ditiocarbimatos distorcerem com menor efetividade a densidade eletrônica do centro metálico comparado aos ligantes cloreto do sal precursor.

Os compostos **3b**, **3c** e **4d** foram enviados para análise por espectroscopia Mössbauer ^{119}Sn , porém ainda não foram obtidos os resultados.

1.4.6 ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ^1H , ^{13}C E ^{119}Sn

Na Tabela 1.13 são apresentados os valores dos deslocamentos químicos (δ ^1H), multiplicidade e constante de acoplamento (J) dos sinais dos átomos de hidrogênio nos espectros de RMN de ^1H dos compostos de Sn(IV).

Tabela 1.9 Valores dos deslocamentos químicos (em ppm) de RMN ^1H dos complexos de Sn(IV) e contraíons

Composto/Hidrogênio	H ₁		H ₃		H ₄
3a	1,16 (t, $^2J_{\text{H1-Sn}} = 40,2$ Hz, 6H)		3,09 (s, 6H)		
3b	1,16 (s, 6H)		3,50 – 3,35 (m, 4H)		1,24 (t, $^3J_{\text{H4-H3}} = 7,4$ Hz, 6H)
4a	0,94 (t, $^2J_{\text{H1-Sn}} = 39,8$ Hz, 6H)		3,03 (s, 6H)		
4b	1,09 – 0,78 (m, 6H)		3,40 (q, $^3J_{\text{H4-H3}} = 7,4$ Hz, 6H)		1,19 (t, $^3J_{\text{H3-H4}} = 7,3$ Hz, 4H)
5a	1,29 – 0,82 (m, 6H)		2,90 (s, 3H)		
Composto/Hidrogênio	H ₁	H ₄ /H ₈		H ₅ /H ₇	H ₆
3c	0,99 (s, 6H)	7,75 (dd, $^3J = 7,7$; $^4J = 1,6$ Hz, 4H)		7,49 – 7,37 (m, 6H)	Junto ao H ₅ e H ₇
3d	1,16 (s, 6H)	7,94 (dd, J = 8,2 Hz, 5,5 Hz, 4H)		7,00 (t, J = 8,6 Hz, 4H)	---
Composto/Hidrogênio	H ₁	H ₃	H ₅	H ₆ / H ₇ / H ₁₀	H ₈ / H ₉
3e	1,42 – 1,11 (m, 22H) (+H ₃)	8,51 (s, 2H)	7,96 (dd, $^3J = 8,6$ Hz, $^4J = 1,3$ Hz, 2H)	7,90 – 7,75 (m, 6H)	7,53 – 7,44 (m, 4H)
4e	1,11 – 0,88 (m, 6H)	8,28 (s, 2H)	*	8,03 – 7,53 (m, 54H) (+H ₅ , H ₈ , H ₉)	*
5e	1,12 – 0,84 (m, 6H)	8,43 (s, 1H)	*	8,22 – 7,94 (m, 3H)(+H ₅)	7,83 – 7,55(m, 3H)(+H ₁₀)
Composto/Hidrogênio	H ₁ '	H ₂ '		H ₃ '	H ₄ '
3a	3,24 (t, J = 8,1 Hz, 16H)	1,68 – 1,58 (m, 16H)		1,42 (sext, $^3J_{\text{H3'-H4'}/\text{H2'}} = 7,3$ Hz, 16H)	0,98 (t, $^3J_{\text{H4'-H3'}} = 7,3$ Hz, 24H)
3b	3,24 (t, $^3J_{\text{H1'-H2'}} = 8,3$ Hz, 16H)	1,70 – 1,54 (m, 16H)		1,42 (sext, $^3J_{\text{H3'-H4'}/\text{H2'}} = 7,3$ Hz, 16H)	0,98 (t, $^3J_{\text{H4'-H3'}} = 7,3$ Hz, 24H)
3c	3,14 (t, J = 8,18 Hz, 16H)	1,55 (quint, J = 7,3 Hz, 16H)		1,29 (sext, J = 7,3 Hz, 16H)	0,91 (t, $^3J_{\text{H4'-H3'}} = 7,3$ Hz, 24H)
3d	3,21(t, $^3J_{\text{H1'-H2'}} = 7,9$ Hz, 16H)	1,70 – 1,48(m, 16H)		1,38(sext, $^3J_{\text{H3'-H4'}/\text{H2'}} = 7,1$ Hz, 16H)	0,94 (t, $^3J_{\text{H4'-H3'}} = 7,2$ Hz, 24H)
3e	3,21 – 3,08 (m, 16 H)	1,61 – 1,47 (m, 16H)		*	0,92 (t, J = 7,2 Hz, 24H)
Composto/Hidrogênio	H ₂ ' – H ₆ '				
4a	8,09 – 7,42 (m, 40H)				
4b	7,97 – 7,44 (m, 40H)				
4e	Junto aos H ₂ – H ₆				

*valor superposto ao dos sinais de hidrogênio do complexo.

Os espectros de ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C foram obtidos em CDCl_3 ou em DMSO-d_6 . Os espectros de RMN dos demais compostos se encontram no apêndice D.

Nos espectros dos compostos **4a** – **e**, com tetrafenilfosfônio, não foi possível a determinação de todos os átomos de hidrogênio. Esses compostos contêm ligantes com grupos aromáticos, e os sinais dos seus átomos de hidrogênio se superpuseram aos dos cátions tetrafenilfosfônio.

As curvas de integração dos espectros de RMN de ^1H dos complexos aniônicos foram consistentes com a proporção 2:1 entre cátions tetrabutilamônio ou tetrafenilfosfônio e o ânion complexo (Figuras 1.31 e 1.32).

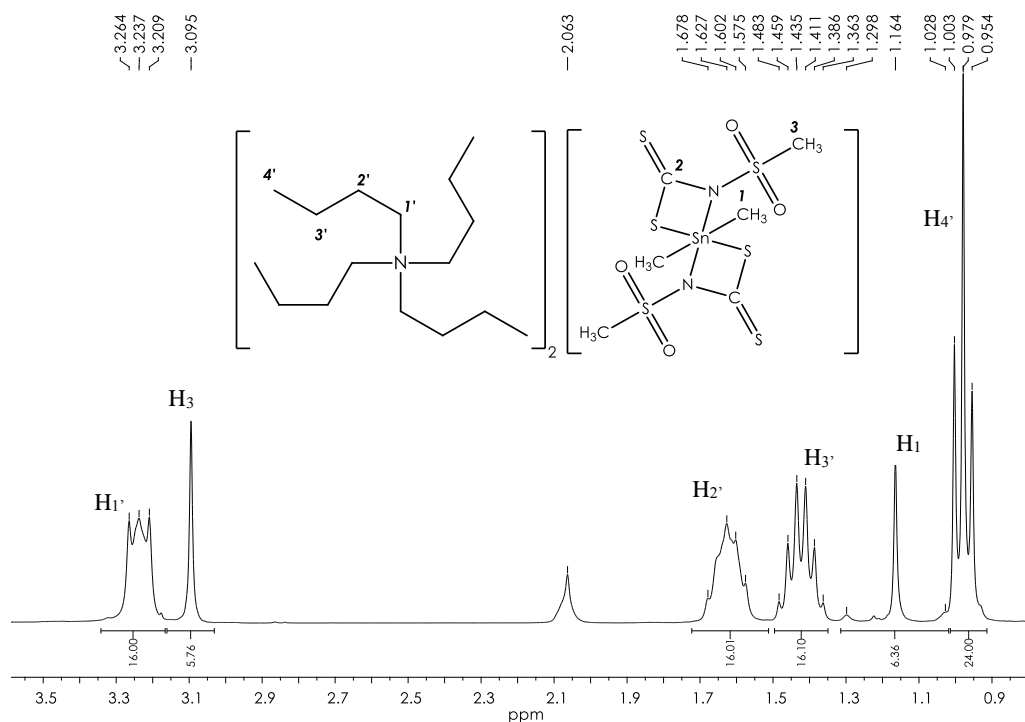


Figura 1.31 Espectro de RMN de ^1H do composto **3a** (300 MHz, CDCl_3)

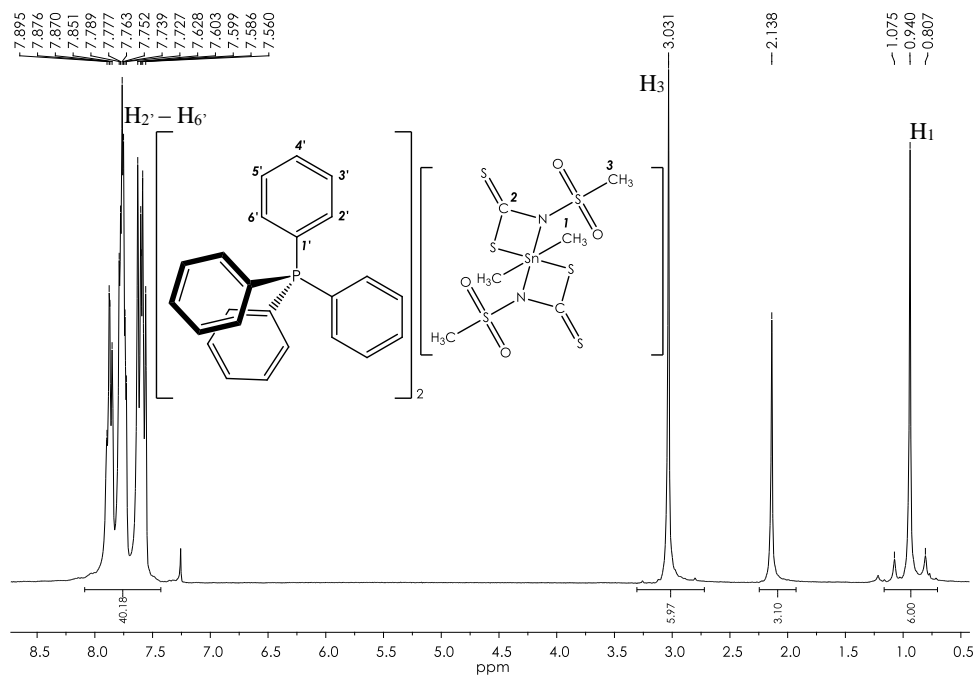


Figura 1.32 Espectro de RNM de ^1H do composto **4a** (300 MHz, CDCl_3).

Em todos os compostos da série **3** os espectros de RMN de ^{13}C apresentaram quatro simples intensos associados ao contração tetrabutilamônio (Figura 1.33).

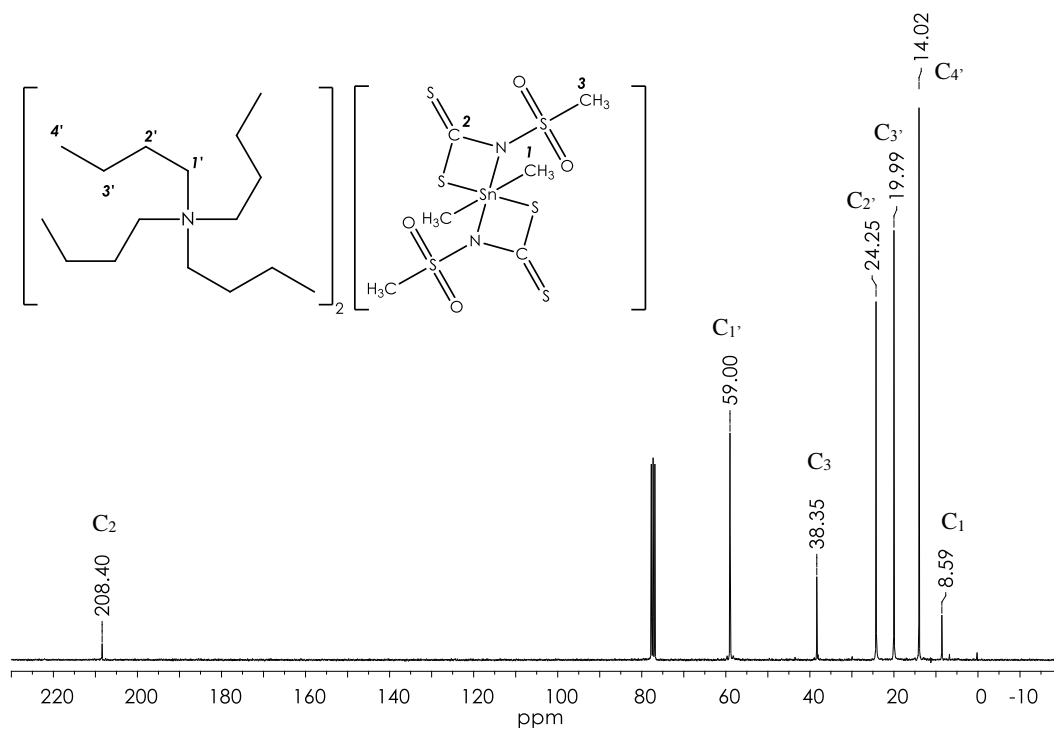


Figura 1.33 Espectro de RNM de ^{13}C do composto **3a** (75 MHz, CDCl_3).

Nos espectros obtidos de RMN de ^{13}C dos compostos da série **4** observaram-se quatro sinais intensos em forma de dupletos, devido ao acoplamento carbono-fósforo, referentes aos sinais do contraíon tetrafenilfosfônio (Figura 1.34).

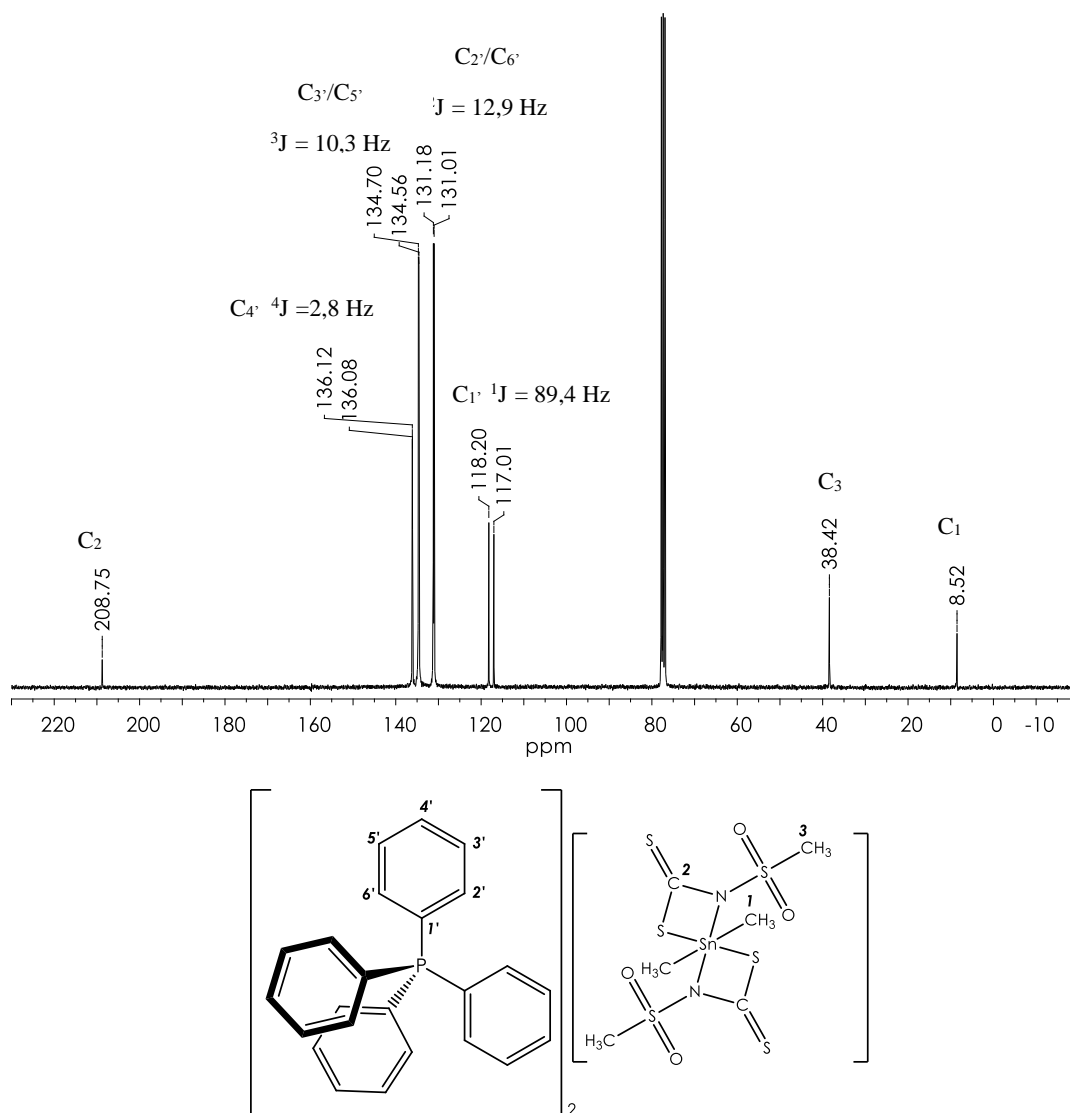


Figura 1.34 Espectro de RNM ^{13}C do composto **4a** (75 MHz, CDCl_3)

A troca dos complexos de estanho(IV) não afetou de forma significativa os valores de deslocamento químico para os sinais dos contraíons (Tabela 1.10), indicando que não há interação significativa entre os cátions e ânions em solução.

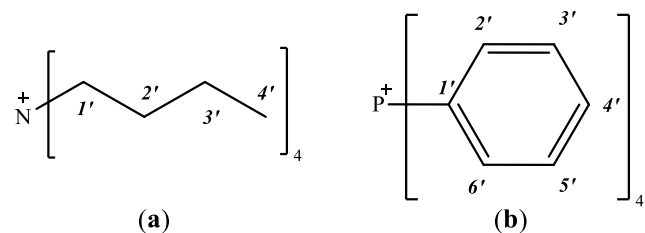


Figura 1.35 Estrutura dos contraíons tetrabutilamônio (a) e tetrafenilfosfônio (b).

Tabela 1.10 Valores dos deslocamentos químicos (em ppm) nos RMN ^{13}C dos contraíons dos compostos sintetizados

Composto/Carbono	$\text{C}_{1'}$ (/ppm)	$\text{C}_{2'}/\text{C}_{6'}$ (/ppm)	$\text{C}_{3'}/\text{C}_{5'}$ (/ppm)	$\text{C}_{4'}$ (/ppm)
3a	59,0	24,3	20,0	14,0
3b	59,0	24,3	20,0	14,0
3c	58,0	23,5	19,7	13,9
3d	59,0	24,2	20,0	14,0
3e	58,7	24,0	19,7	13,8
4a	117,6 (d, $^1J_{\text{C}_{1'-\text{P}}} = 89,4$ Hz)	131,1 (d, $^2J_{\text{C}_{2'(\text{C}_{6'})-\text{P}}} = 12,9$ Hz)	134,6 (d, $^3J_{\text{C}_{3'(\text{C}_{5'})-\text{P}}} = 10,3$ Hz)	136,1 (d, $^4J_{\text{C}_{4'-\text{P}}} = 2,8$ Hz)
4b	117,6 (d, $^1J_{\text{C}_{1'-\text{P}}} = 89,4$ Hz)	131,1 (d, $^2J_{\text{C}_{2'(\text{C}_{6'})-\text{P}}} = 12,9$ Hz)	134,7 (d, $^3J_{\text{C}_{3'(\text{C}_{5'})-\text{P}}} = 10,3$ Hz)	136,1 (d, $^4J_{\text{C}_{4'-\text{P}}} = 2,9$ Hz)
4e	117,6 (d, $^1J_{\text{C}_{1'-\text{P}}} = 89,4$ Hz)	131,2 (d, $^2J_{\text{C}_{2'(\text{C}_{6'})-\text{P}}} = 12,8$ Hz)	134,7 (d, $^3J_{\text{C}_{3'(\text{C}_{5'})-\text{P}}} = 10,3$ Hz)	136,1 (d, $^4J_{\text{C}_{4'-\text{P}}} = 2,9$ Hz)

Na Tabela 1.11 são apresentados os valores dos deslocamentos químicos ($\delta^{13}\text{C}$), multiplicidade e constante de acoplamento dos átomos de carbono referentes aos espectros de RMN ^{13}C .

Tabela 1.11 Valores dos deslocamentos químicos (em ppm) nos RMN ^{13}C dos compostos sintetizados

Composto/Carbono	C ₁	C ₂	C ₃	C _{4/C₈}	C _{5/C₇}	C ₆
3a	8,6	208,4	38,4			
3b	8,9	207,4	44,6	6,8		
3c	8,3	205,8	144,6/143,4	128,0/126,0	129,4/128,1	132,2/131,1
3d	8,6	208,1	139,2 (⁴ J _{C-F} = 2,9 Hz)	130,8 (³ J _{C-F} = 8,8 Hz)	114,6 (² J _{C-F} = 22,1 Hz)	164,2 (J _{C-F} = 250,2 Hz)
4a	8,5	208,8	38,4			
4b	8,6	208,6	44,5	6,6		

Composto/Carbono	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C _{6a}	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C _{10a}
3e	8,7	207,9	140,2	134,2	132,1	129,2	128,6	127,6	127,4	127,3	126,2	124,5
4e	8,8	210,6	141,1	134,3	132,0	129,4	128,6	127,5	127,5	127,3	126,4	124,1
5e	10,0	196,1	139,3	134,8	132,2	129,9	129,4	129,2	128,5	128,4	128,0	123,7

* Os carbonos podem estar com inversão de determinação do deslocamento químico; #MIRANDA, 2010.

Grupos R:

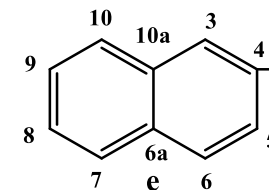
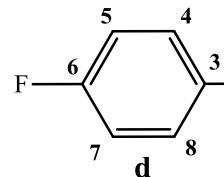
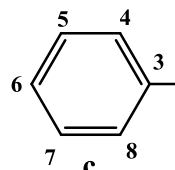
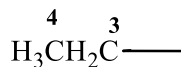
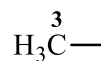


Figura 1.36 Estrutura dos grupos R dos ligantes N-R-sulfonilditiocarbimatos.

No espectro do composto **3d** os sinais associados aos átomos de carbono do anel aromático apareceram como dupletos devido ao acoplamento entre carbono e flúor. Na Figura 1.37 está mostrado o espectro deste composto evidenciando os deslocamentos químicos (δ ^{13}C) dos dupletos bem como as constantes de acoplamento (J/Hz).

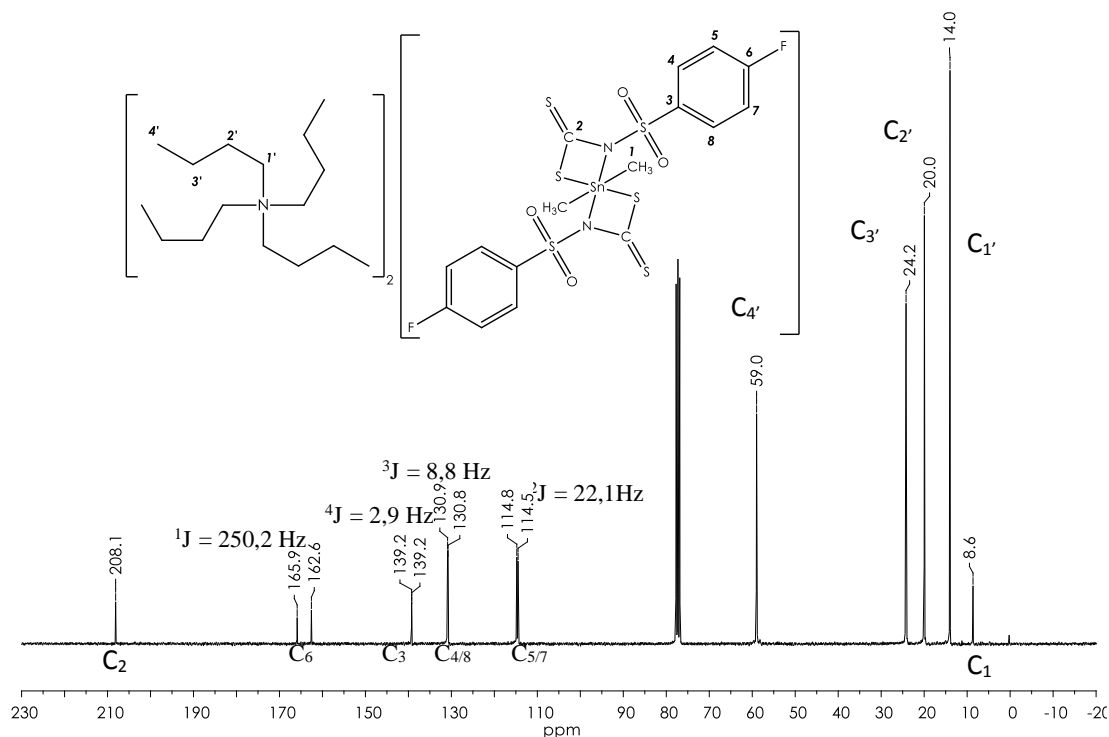


Figura 1.37 Espectro de RMN ^{13}C do composto **3d** (75 MHz, CDCl_3).

Na Tabela 1.12 estão apresentados os valores dos deslocamento químicos do carbono C_2 , do grupos NCS_2 , para os ligantes livres e os complexos de estanho(IV) sintetizados.

Tabela 1.12 Valores dos deslocamentos químicos (em ppm) nos RMN ^{13}C dos carbonos C_2 os complexos e ligantes livres

Composto	NCS_2	Composto	NCS_2	Composto	NCS_2	Composto	NCS_2
2a	224,3 [#]	3a	208,4	4a	208,8	5c	197,1 [£]
2b	223,9 [*]	3b	207,4	4b	208,6	5d	nd
2c	223,2 [*]	3c	205,8	4c	207,9 [£]	5e	196,3
2d	nd	3d	208,1	4d	208,2 [£]		
2e	225,1 ^{&}	3e	207,9	4e			

[#]LINDEMANN,2004; ^{*}AMIM, 2007; [&]WETLER, 2013; [£] MIRANDA, 2012; nd \equiv não determinados nas literaturas pesquisadas

A análise de RMN de ^{119}Sn auxilia a determinação da estrutura dos complexos. Sendo mais sensível que as análises por RMN de ^1H e de ^{13}C , pode indicar possíveis produtos secundários de reação ou coordenação do solvente ao complexo. O deslocamento químico de RMN de ^{119}Sn é muito sensível ao número de coordenação do estanho, sendo que uma

pequena variação de densidade eletrônica sobre o centro metálico gera uma grande variação no deslocamento químico.

Na Tabela 1.17 encontram-se os valores dos δ nos espectros de RMN de ^{119}Sn dos complexos aniônicos e neutros sintetizados neste trabalho, além do valor descrito na literatura para o sal de estanho precursor, bem como os compostos sintetizados em trabalhos anteriores. Os espectros de RMN de ^{119}Sn se encontram no apêndice D.

Tabela 1.13 Valores dos deslocamentos químicos (em ppm) nos RMN ^{119}Sn

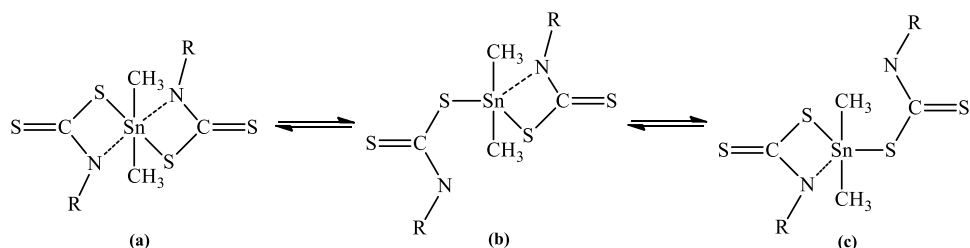
Composto/Carbono	^{119}Sn (/ppm)	Composto/Carbono	^{119}Sn (/ppm)
Sn(CH₃)₂(Cl)₂	-339,4 [*]	4a	-230,8
3a	-230,1	4b	-230,6
3b	-229,2	4e	-225,1
3c	-225,5	5c	95,8/69,3/31,0 [‡]
3d	-222,4	5d	95,7/30,9/-58,5 [‡]
3e	-224,9	5e	97,2 / -250,6

^{*}FERREIRA,2013; [‡]MIRANDA, 2010.

Como reportado na literatura (HOLECEK et al., 1986), valores nas faixas de δ 200 a -60, -90 a -190, e -210 a -400 ppm são associados a números de coordenação quatro, cinco e seis ao estanho(IV), respectivamente. Para complexos de Sn(IV) com ditiocarbamatos, observou-se valores de δ ^{119}Sn nos intervalos de 200 a -60 ppm para compostos tetracoordenados, δ -150 a -250 para pentacoordenados, e δ -300 a -500 para hexacoordenados (OMAE, 1989). Devido à semelhança entre os ligantes ditiocarbamatos e ditiocarbimatos, espera-se que estes valores sejam similares aos observados para os compostos sintetizados.

Diferentemente do que foi observado em trabalhos anteriores com complexos aniônicos semelhantes, em que surgiram vários sinais nas faixas para compostos tetra e pentacoordenados (DIAS, 2011; MIRANDA, 2010), neste trabalho apenas um sinal foi observado, estando ele na faixa intermediária apresentada na literatura entre a de complexos com número de coordenação igual a cinco e a seis (HOLECEK et al., 1987; OMAE, 1989).

Esses valores intermediários podem ser explicados pela reorganização molecular devido a interação intramolecular dinâmica entre os átomos de estanho e nitrogênio em solução.



Esquema 1.38 Equilíbrio dinâmico entre espécies hexacoordenada e pentacoordenada presente em solução.

O composto neutro **5e** apresentou no espectro de RMN ^{119}Sn dois sinais, o primeiro em $\delta^{119}\text{Sn}$ 97,2, na faixa de compostos tetracoordenado e o segundo, similar aos complexos aniônicos, em $\delta^{119}\text{Sn}$ -250,6, faixa transitória entre o número de coordenação 5 e 6.

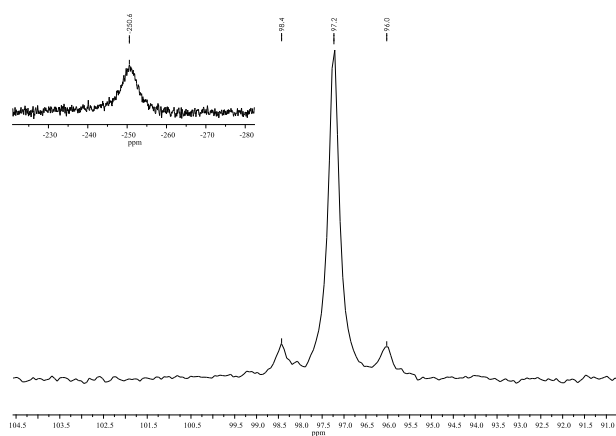


Figura 1.39 Espectro de RMN de ^{119}Sn para o composto **5e**. $^1J(^{119}\text{Sn} - ^{13}\text{C}) = 310,4$ Hz.

Esse segundo sinal pode ser devido à coordenação do composto neutro por DMSO. São mostrados na Figura 1.40 as possíveis estruturas dessa coordenação.

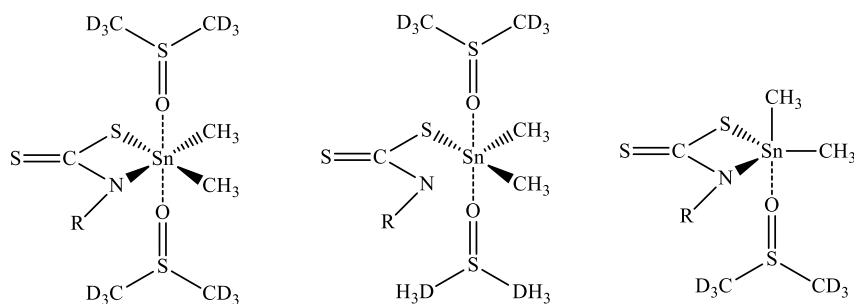


Figura 1.40 Possíveis estruturas, em solução, do complexo neutro **5e** coordenado ao DMSO- d_6 .

Os compostos neutros apresentaram deslocamentos químicos para campo baixo, se comparados aos dos complexos aniônicos. Assim como observado nos espectros de carbono, a explicação deste fato é semelhante. Como dito anteriormente, o valor do $\delta^{119}\text{Sn}$ diminui

conforme aumenta o número de coordenação do átomo de estanho(IV), isso é decorrente de uma maior blindagem do Sn(IV) com o aumento do número de coordenação, devido á maior doação de elétrons para o centro metálico.

LOCKHART et al.(1986), a partir de observações experimentais, propuseram uma equação em que pudessem determinar o ângulo (θ) entre o estanho(IV) e os coligantes metila coordenado a ele [(Me–Sn–Me)], a partir dos valores obtidos dos acoplamentos estanho-carbono no espectro de RMN (Equação 1.1).

$$|{}^1J({}^{119}\text{Sn} - {}^{13}\text{C})| = 11,4 \theta - 875 \quad (1.1)$$

Na equação 1.1, θ é o ângulo, em graus, entre as ligações Me–Sn–Me e o ${}^1J({}^{119}\text{Sn}-{}^{13}\text{C})$, acoplamento estanho-carbono, é dado em Hertz.

Como a constante de acoplamento ${}^1J({}^{119}\text{Sn}-{}^{13}\text{C})$ é similar tanto no estado sólido quanto em solução, quando não há alteração estrutural da molécula, a equação 1.1 pode ser utilizada para estimar as estruturas moleculares em solução dos compostos organometálicos (LOCKHART et al., 1986).

Para compostos tetracoordenados espera-se $\theta \leq 112^\circ$. Assim, ${}^1J({}^{119}\text{Sn}-{}^{13}\text{C})$ deve ser menor que 400 Hz. Já para compostos hexacoordenados, $\theta \geq 135^\circ$, com ${}^1J({}^{119}\text{Sn}-{}^{13}\text{C})$ geralmente maior que 670 Hz.

Dentre os complexos organometálicos sintetizados apenas para o composto **5e** foi possível determinar os valores dos ${}^1J({}^{119}\text{Sn}-{}^{13}\text{C})$ e ${}^2J({}^{119}\text{Sn}-{}^1\text{H})$ iguais a 310,4 e 41,32 Hz, respectivamente. Utilizando a equação 1.1 obteve-se o valor do θ (Me–Sn–Me) aproximadamente igual a 104° , confirmando a geometria tetraédrica deste composto.

1.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste capítulo foram apresentadas as sínteses e caracterização de duas sulfonamidas: etanossulfonamida (**1b**) e 4-fluorobenzenosulfonamida (**1d**); cinco ditiocarbimatos de potássio: metilsulfonilditiocarbimato de potássio (**2a**), etilsulfonilditiocarbimato de potássio (**2b**), fenilsulfonilditiocarbimato de potássio (**2c**), 4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato de potássio (**2d**) e 2-naftilsulfonilditiocarbimato de potássio (**2e**); dez sais de complexos aniônicos de estanho com a variação dos contraíons tetrafenilfosfônio e tetrabutylamônio, Bis(metilsulfonilditiocarbimato)dimetilestanato(IV) de tetrabutylamônio (**3a**), Bis(etilsulfonilditiocarbimato)dimetilestanato(IV) de tetrabutylamônio (**3b**), Bis(fenilsulfonilditiocarbimato)dimetilestanato(IV) de tetrabutylamônio (**3c**), Bis(4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)dimetilestanato(IV) de tetrabutylamônio (**3d**), Bis(2-naftilsulfonilditiocarbimato)dimetilestanato(IV) de tetrabutylamônio (**3e**), Bis(metilsulfonilditiocarbimato)dimetilestanato(IV) de tetrafenilfosfônio (**4a**), Bis(etilsulfonilditiocarbimato)dimetilestanato(IV) de tetrafenilfosfônio (**4b**), Bis(fenilsulfonilditiocarbimato)dimetilestanato(IV) de tetrafenilfosfônio (**4c**), Bis(4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)dimetilestanato(IV) de tetrafenilfosfônio (**4d**), Bis(2-naftilsulfonilditiocarbimato)dimetilestanato(IV) de tetrafenilfosfônio (**4e**) sendo inéditos **3a – e** e **4a, 4b** e **4e**. Além de três complexos neutros de estanho: fenilsulfonildimetilestanho(IV) (**5c**), 4-fluorofenilsulfonildimetilestanho(IV) (**5d**), 2-naftilsulfonildimetilestanho(IV) (**5e**), sendo este último inédito.

Os compostos apresentaram faixas de fusão dentro do intervalo de 2°C, indicando um bom grau de pureza, excetuando-se **5e**, que fundiu com decomposição. Alterações na sua solubilidade em alguns solventes orgânicos foram observadas com a variação dos contraíons.

As análises dos espectros no infravermelho dos compostos auxiliaram na confirmação da complexação dos ditiocarbimatos ao estanho, contudo não foram determinantes na identificação do tipo de coordenação do ditiocarbimato ao estanho(IV).

A espectroscopia Mössbauer confirmou a formação de apenas um produto em cada uma das reações, e, junto com a RMN de ¹¹⁹Sn, auxiliou a determinação da geometria tetraédrica para o composto **5e** e octaédrica para os das séries **3** e **4**.

Os valores de condutividade molar confirmaram a natureza molecular dos compostos da série **5** e, junto com os valores de integrais dos sinais dos espectros de RMN de ¹H, a proporção 2:1 contraíon-complexo para os sais das séries **3** e **4**.

CAPÍTULO 2

Síntese e caracterização de compostos com os metais de transição Ni(II), Pd(II) e Pt(II), e ligantes orgânicos N-R-sulfonilditiocarbimatos

2.1 INTRODUÇÃO

Desde a década de 1960 são estudadas as atividades biológicas de complexos de platina(II). Esses estudos começaram com Rosenberg e colaboradores, que observaram a atividade da cisplatina [cis-diaminodicloroplatina(II)] (Figura 2.1) contra a bactéria *Escherichia coli* (ROSENBERG et al., 1969). Na década de 1970 esse composto passou a ser usado no tratamento de câncer de próstata. Atualmente, também é aplicado no tratamento de câncer de ovário, esôfago, colorretal, pulmão, linfoma, melanoma, entre outros (WONG et al., 2007). No entanto, devido a severos efeitos colaterais e frequente desenvolvimento de resistência das células tumorais, foram necessários novos estudos buscando alternativas mais eficientes, que levaram à síntese de inúmeros análogos à cisplatina, dentre eles a carboplatina e oxaliplatina (Figura 2.1 (b – c)).

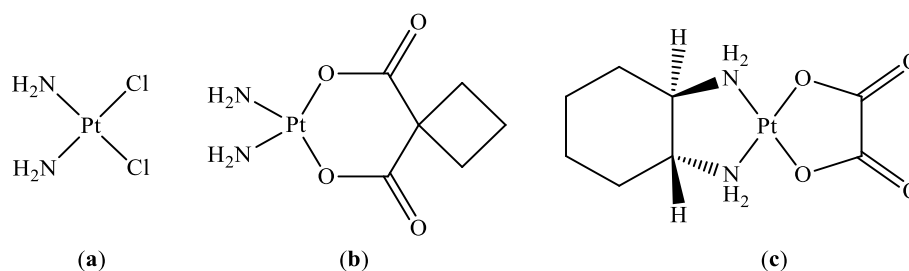
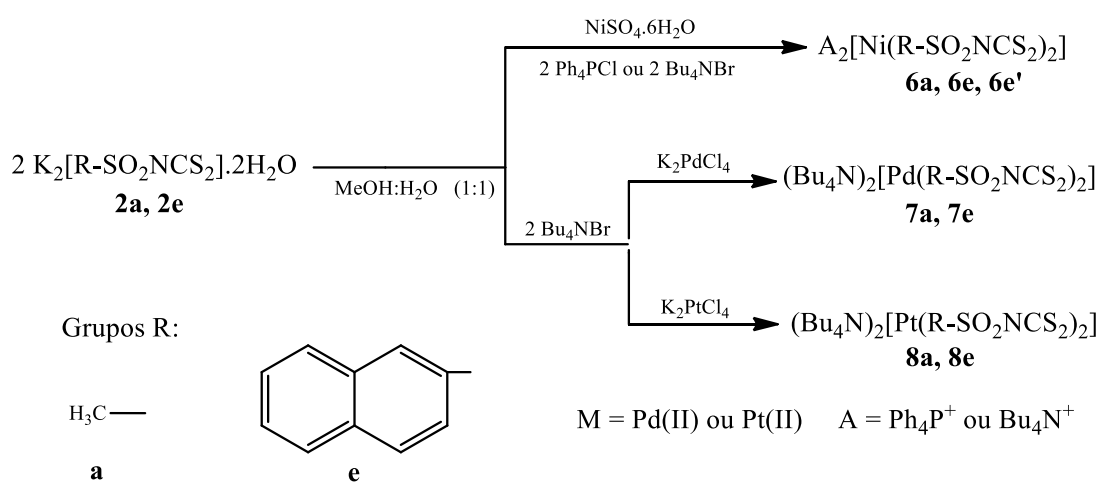


Figura 2.1. Estruturas dos compostos cisplatina (a), carboplatina (b) e oxaliplatina (c).

A carboplatina apresenta um grupo carboxilato substituinte aos grupos abandonadores cloro, o que torna o composto mais solúvel em água, além de ser facilmente excretado pelo organismo (WHEATER et al., 2010). A oxaliplatina, devido aos seus metabólitos ativos se acumularem pouco no plasma sanguíneo, não provoca nefrotoxicidade (PASETTO et al., 2006). Paralelamente a isso, complexos com o grupo ditiocarbamato, por removerem seletivamente a platina de complexos enzimáticos contendo grupos tiois, têm sido usados na redução da nefrotoxicidade da cisplatina sem inibir o efeito antitumoral (BODENNER et al., 1986). Complexos de paládio também têm sido sintetizados e estudados com respeito à atividade antitumoral. Porém ainda não foram utilizados nas práticas médicas (ZMEJKOVSKI et al., 2014).

Devido à similaridade da química dos metais do grupo da platina, bem como da semelhança estrutural entre os ditiocarbamatos e ditiocarbimatos, surgiu o interesse no estudo da síntese e caracterização de complexos de níquel(II), paládio(II) e platina(II) com ligantes ditiocarbimatos.

Complexos desses cátions com bis(ditiocarbimatos) são espécies aniônicas e a possibilidade da variação de contraíons pode melhorar sua atividade biológica. Além disso, a troca do grupo R nos ligantes ditiocarbimato, e dos centros metálicos, pode apresentar alterações nas propriedades desses compostos (por exemplo, variando a solubilidade ou estabilidade) que podem ser importantes para a atividade biológica. Assim, neste trabalho foram sintetizados vários compostos contendo os ligantes: metilsulfonilditiocarbimato e 2-naftilsulfonilditiocarbimato; e contraíons: tetrabutilamônio e tetrafenilfosfônio conforme descrito no Esquema 2.1, sendo os compostos **6a** e **7a** já descritos previamente na literatura (OLIVEIRA et al., 1997; OLIVEIRA et al., 2003).



Esquema 2.1 Rota sintética dos compostos aniônicos de Ni(II), Pd(II) e Pt(II) com ligantes ditiocarbimatos.

2.2 METODOLOGIA EMPREGADA NA CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS

2.2.1 REAGENTES E SOLVENTES

Na realização deste trabalho foram utilizados reagentes e solventes obtidos comercialmente das empresas listadas abaixo.

- ◆ Sigma Aldrich – cloreto de 4-fluorobenzenossulfonamida, cloreto de metilsulfonamida, naftaleno-2-sulfonamida (97%), tetracloroplatinato(II) de potássio (98%), tetracloropaladato(II) de potássio (98%) e clorofórmio deuterado;
- ◆ Vetec Química Fina – ácido nítrico, ácido sulfúrico, etanol, metanol, tolueno, diclorometano, hexano, acetonitrila e N,N-dimetilformamida;
- ◆ Alfa Aesar – cloreto de tetrafenilfosfônio, brometo de tetra-n-butilamônio (98%);
- ◆ Merck – sulfato de níquel hexaidratado, acetato de etila;
- ◆ Synth – peróxido de hidrogênio (35%);
- ◆ Cambridge Isotope Laboratories, Inc. – dimetilsulfóxido deuterado;
- ◆ Proquímica – dimetilsulfóxido, éter dietílico, acetona e clorofórmio.

2.2.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E ESPECTROSCÓPICA

A. Temperatura de fusão

As temperaturas de fusão foram determinadas no aparelho da Microquímica Equipamentos Ltda., modelo MQAPF-302, sem correção.

B. Análise elementar de CHN

O teor de carbono, hidrogênio e nitrogênio foi determinado no equipamento Perkin-Elmer 2400 do Departamento de Celulose da Universidade Federal de Viçosa – MG.

C. Análise elementar dos metais

As análises de níquel, estanho e paládio foram realizadas utilizando-se o espectrofotômetro de absorção atômica Varian (Spectra-AA). A dosagem de paládio foi realizada por emissão atômica enquanto às de níquel e estanho foram realizadas por absorção. Todas amostras foram digeridas em ácido nítrico 65% aquecido.

D. Condutividade molar

A condutividade molar foi obtida a partir de soluções dos compostos em concentrações da ordem de 10^{-3} mol.L⁻¹ a 10^{-5} mol.L⁻¹ no aparelho Jenway 4010 Conductivity Meter do Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa – MG.

E. Massa exata

A massa exata foi determinada a partir das soluções dos compostos em acetonitrila utilizando o aparelho Shimadzu LCMS-IT-TOF Liquid Chromatography Mass Spectrometry do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais – MG.

F. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Os espectros obtidos no infravermelho dos sais de ditiocarbimato e dos complexos foram registrados na região de 4000 a 250 cm⁻¹ em espectrômetro Perkin-Elmer 1000 usando pastilhas de CsI e os espectros das sulfonamidas foram registrados na região de 4000 a 380 cm⁻¹ em espectrômetro Varian 660 – Gradi ATR usando pastilhas de KBr, ambos utilizando o método de transmitância.

G. Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta e visível

Os espectros eletrônicos foram registrados utilizando-se um espectrômetro UV 8453 da Agilent. Os experimentos foram realizados em acetonitrila em concentrações com variação de 10^{-3} a 10^{-5} mol.L⁻¹, utilizando cubetas de quartzo de dez milímetros de caminho óptico da Starna Cells Inc.

H. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ¹H, ¹³C e ¹⁹⁵Pt

Os espectros de RMN ¹H (300 MHz) e ¹³C (75MHz) foram obtidos em espectrômetro Varian (MERCURY 300) com tratamento de dados através de transformada de Fourie. Os solventes utilizados para o preparo das soluções de análise foram: DMSO-d₆ adquirido da Cambridge Isotope Laboratories Inc. e CDCl₃ adquirido da Aldrich Chemistry.

Foi utilizado como padrão interno de referência o tetrametilsilano (TMS). Todos os experimentos foram realizados a 25°C. Os experimentos foram feitos no Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa.

Os espectros de RMN de ¹⁹⁵Pt (86 MHz) foram obtidos em soluções dos compostos em DMSO-d₆, adquirido da Cambridge Isotope Laboratories Inc. utilizando TMS como padrão

interno, no espectrômetro Bruker Advance modelo DPX 200 (200 MHz) com tratamento de dados através de transformada de Fourier. Os experimentos foram feitos no Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais.

I. Difração de raios-X de monocristais

O monocristal obtido foi analisado por difração de raios-X na temperatura de 296 K no difratômetro Kappa CCD utilizando-se como fonte de radiação tubo selado Mo K α ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). O tratamento dos dados foi feito utilizando os programas Denzo e Scalepack e corrigidos por efeito de absorção pelo método Gaussian usando faces indexadas. As estruturas foram resolvidas por métodos diretos e refinadas pelo método de mínimos quadrados de matriz completa em F², ambos usando o programa SHELX.

2.3 PROCEDIMENTO DE SÍNTESE

As sínteses realizadas para obtenção dos compostos de níquel(II), paládio(II) e platina(II) seguiram procedimento similar ao descrito na literatura (AMIM et al., 2008) conforme ilustrado no Esquema 2.1.

A um balão de fundo redondo de 50 mL foram adicionados 15 mmol do sal do metal apropriado e 15 mL de uma solução metanol:água destilada (1:1 v/v). Deixou-se o sistema em agitação. Em seguida, adicionou-se, gota a gota, uma solução aquosa contendo 30 mmol do ditiocarbimato de potássio apropriado. A mistura ficou sob agitação por uma hora à temperatura ambiente. Lentamente foram adicionados 30 mmol do sal do contraíon e deixou-se o sistema em agitação por mais trinta minutos. Adicionaram-se 15 mL de água destilada gelada. O sólido obtido foi filtrado em funil de vidro sinterizado G4, lavado com 20 mL de água destilada levemente aquecida e colocado em dessecador até o sólido apresentar massa constante. Os cálculos de rendimento percentual das sínteses foram feitos a partir das massas dos sais dos metais disponíveis comercialmente.

2.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.4.1 RESULTADOS

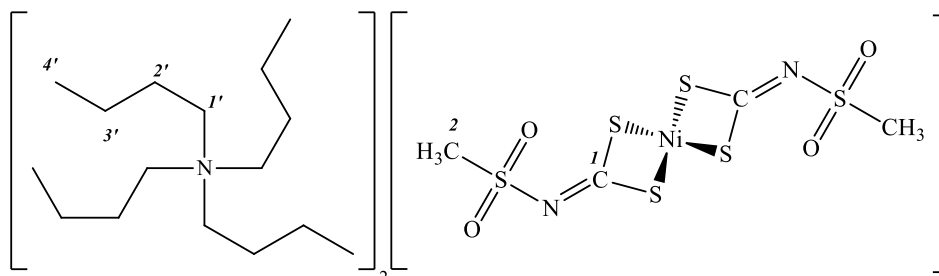


Figura 2.2 Bis(metilsulfonilditiocarbimato)níquelato(II) de tetrabutilamônio [6a]

FM: C₃₆H₇₈N₄O₄S₆Ni.

MM: 882,11 g.mol⁻¹.

Aspecto: sólido verde.

Rendimento: 92%.

Análise elementar [obtido (calculado)]: 6,57(6,65)% Ni.

T_f: 116,4 – 117,3°C [Literatura (OLIVEIRA et al, 1997): 127,5 – 129°C].

Solubilidade: Solúvel em clorofórmio, acetonitrila, DMSO, acetona, diclorometano, DMF;

Insolúvel em água, éter etílico, hexano, acetato de etila e tolueno.

Infravermelho (principais bandas) ($\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 1417/1402(ν_{CN}), 1290($\nu_{\text{as}}\text{SO}_2$), 1130($\nu_{\text{s}}\text{SO}_2$), 958/931($\nu_{\text{as}}\text{CS}_2$), 402(ν_{NiS}).

UV-Vis $\{\lambda/(nm) [\epsilon/(L.mol^{-1}.cm^{-1})]\}$: 234 [30591], 250^{ombro}, 327 [31287], 415[6132], 415[61322], 613[81].

Condutividade molar [A_m (S.mol⁻¹.cm²): 250.

RMN ¹H em CDCl₃ (300 MHz) (δ): 3,57 – 3,45 (m, 16H, H_{1'}), 2,99 (s, 6H, H₂), 1,89 – 1,76 (m, 16H, H_{2'}), 1,53 (sext, ³J_{H3'-H4'} = ³J_{H3'-H2'} = 7,3 Hz, 16H, H_{3'}), 1,01 (t, ³J_{H4'-H3'} = 7,3 Hz, 24H, H_{4'}).

RMN ¹³C em CDCl₃ (75 MHz) (δ): 209,8 (C₁), 59,3 (C_{1'}), 41,4 (C₂), 24,5 (C_{2'}), 20,1 (C_{3'}), 14,1 (C_{4'}).

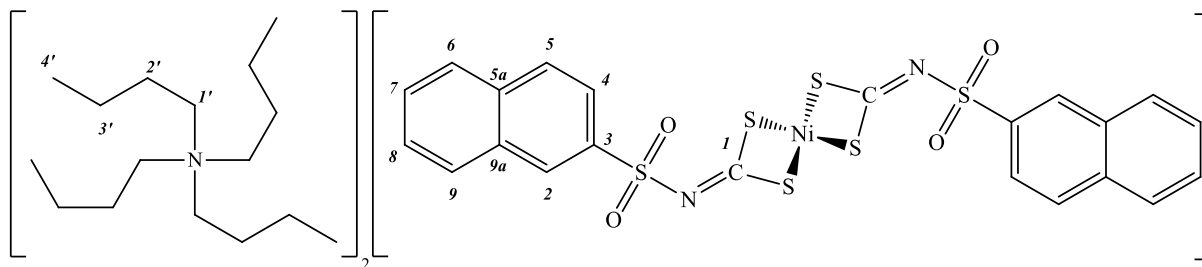


Figura 2.3 Bis(2-naftilsulfonilditiocarbimato)níquelato(II) de tetrabutílamônio [6e]

FM: C₅₄H₈₆N₄O₄S₆Ni.

MM: 1106,37 g.mol⁻¹.

Aspecto: sólido verde.

Rendimento: 97%.

Análise elementar [obtido (calculado)]: 5,33(5,31)% Ni.

T_f: 98,4 – 99,0°C.

Solubilidade: Solúvel em clorofórmio, acetonitrila, DMSO, diclorometano e DMF;

Insolúvel em água, metanol, etanol, éter etílico, hexano e tolueno.

Infravermelho (principais bandas) ($\bar{\nu}$ /cm⁻¹): 1396(ν CN), 1291(ν_{as} SO₂), 1127(ν_s SO₂), 942(ν_{as} CS₂), 392(ν NiS).

UV-Vis $\{\lambda/(nm) [\epsilon/(L.mol^{-1}.cm^{-1})]\}$: 224 [128933], 252^{ombro}, 331 [40491], 431 [9060], 611 [105].

Condutividade molar [A_m (S.mol⁻¹.cm²): 197.

RMN de ¹H em CDCl₃ (300 MHz) δ : 8,45 (s, 2H, H₂), 7,94 (dd, ³J_{H4-H5} = 8,2 Hz, ⁴J_{H4-H2} = 0,5 Hz, 2H, H₄), 7,88 – 7,70 (m, 6H, H₅/H₆/H₉), 7,59 – 7,43 (m, 4H, H₇/H₈), 3,36 – 3,20 (m, 16H, H₁'), 1,66 – 1,50 (m, 16H, H₂'), 1,40 – 1,26 (m, 16H, H₃'), 0,88 (t, ³J_{H4'-H3'} = 7,2 Hz, 24H, H₄').

RMN de ¹³C em CDCl₃ (75 MHz) δ : 211,3 (C₁), 140,7 (C₃), 134,2 (C_{5a}), 132,0 (C_{9a}), 129,1 (C₇), 128,2 (C₉), 127,7 (C₆), 127,6 (C₄), 127,6 (C₈), 126,6 (C₂), 124,3 (C₅), 59,0 (C₁'), 24,1 (C₂'), 19,7 (C₃'), 13,8 (C₄').

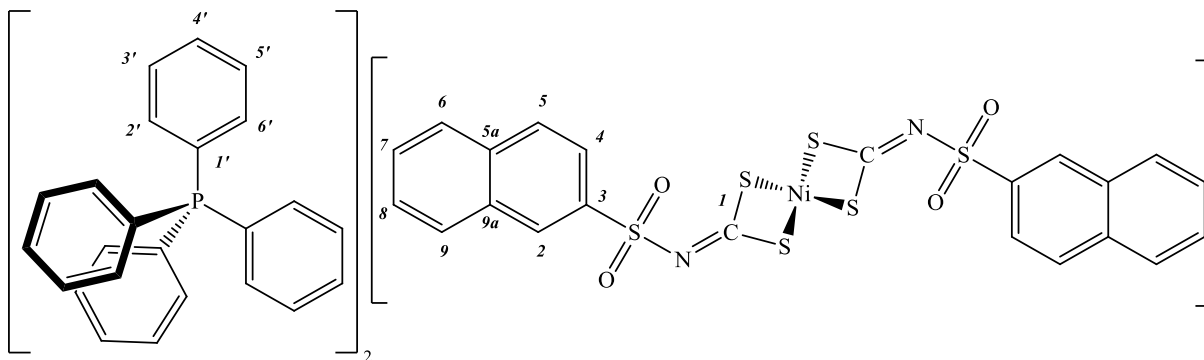


Figura 2.4 Bis(2-naftilsulfonilditiocarbimato)níquelato(II) de tetrafenilfosfônio [6e']

FM: C₇₀H₅₄N₂O₄P₂S₆Ni.

MM: 1300,22 g.mol⁻¹.

Aspecto: sólido verde.

Rendimento: 93%.

Análise elementar [obtido (calculado)]: 4,39(4,51)% Ni.

T_f: 183,3 – 184,1 °C.

Solubilidade: Solúvel em clorofórmio, acetonitrila, DMSO, acetona, diclorometano, DMF;

Insolúvel em água, éter etílico, hexano, acetato de etila e tolueno.

Infravermelho (principais bandas) ($\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 1390/1380(ν_{CN}), 1284($\nu_{\text{as}}\text{SO}_2$), 1124($\nu_{\text{s}}\text{SO}_2$), 952/942($\nu_{\text{as}}\text{CS}_2$), 391(ν_{NiS}).

UV-Vis $\{\lambda(\text{nm}) [\epsilon(\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1})]\}$: 221 [228322], 256 [72311], 332 [52656], 430 [12541], 614 [138].

Condutividade molar [A_{m} (S.mol⁻¹.cm²): 235.

RMN de ¹H em DMSO-d₆ (300 MHz) (δ): 8,29 (s,2H, H₂); 8,03 – 7,53(m,52H, H₄/H₉ e H₁/H₆).

RMN de ¹³C em DMSO-d₆ (75 MHz) (δ): 210,6 (C₁), 141,1(C₃), 136,0(d, ⁴J_{C₄-P} = 2,7Hz, C₄), 135,2(d, ³J_{C₃(C₅)-P} = 10,5 Hz, C₃/C₅), 134,4 (C_{5a}), 132,2 (C_{9a}), 131,1(d, ²J_{C₂(C₆)-P} = 12,8 Hz, C₂/C₆), 129,7 (C₇), 128,7 (C₉/C₆), 128,3 (C₄), 127,8 (C₈), 127,7 (C₂), 124,1 (C₅), 118,3(d, ¹J_{C₁-P} = 89,2 Hz, C₁).

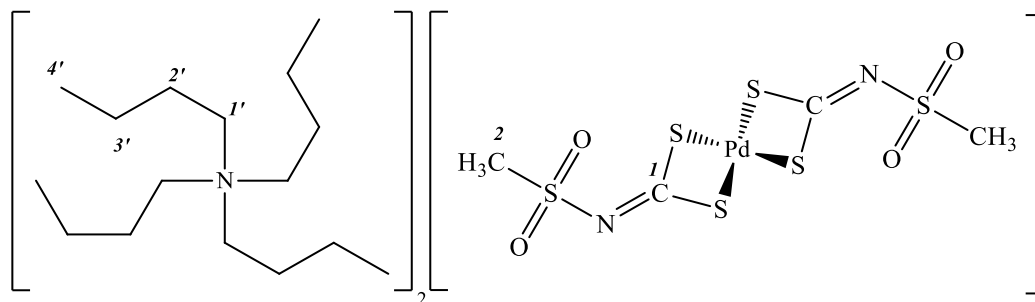


Figura 2.5 Bis(metilsulfonilditiocarbimato)paladato(II) de tetrabutilamônio [7a]

FM: $C_{36}H_{78}N_4O_4S_6Pd$.

MM: $929,84 \text{ g.mol}^{-1}$.

Aspecto: sólido alaranjado.

Rendimento: 85%.

Análise elementar [obtido (calculado)]: 11,43(11,44)% Pd.

Tf: $106,3 - 107,3^\circ\text{C}$ [Literatura (OLIVEIRA et al., 2003): 111 – 113].

Solubilidade: Solúvel em clorofórmio, acetonitrila, DMSO, acetona, diclorometano, DMF;
Insolúvel em água, éter etílico, hexano, acetato de etila e tolueno.

Infravermelho (principais bandas) ($\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 1400(ν_{CN}), 1289($\nu_{\text{as}} \text{SO}_2$), 1129($\nu_{\text{s}} \text{SO}_2$), 929($\nu_{\text{as}} \text{CS}_2$), 341(ν_{PdS}).

UV-Vis [$\lambda(\text{nm})$ [$\epsilon(\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1})$]]: 227 [23822], 240 [26405], 306 [73564], 400^{ombro}, 439 [434].

Condutividade molar [$A_m (\text{S.mol}^{-1}.\text{cm}^2)$]: 253.

RMN de ^1H em CDCl_3 (300 MHz) (δ): 3,43 – 3,32 (m, 16H, $\text{H}_{1'}$), 3,05 (s, 6H, H_2), 1,78 – 1,65 (m, 16H, H_2'), 1,56 – 1,43 (sext, $^3J_{\text{H}_3'-\text{H}_4'} = 7,3 \text{ Hz}$, 16H, H_3'), 1,01 (t, $^3J_{\text{H}_4'-\text{H}_3'} = 7,3 \text{ Hz}$, 24H, H_4').

RMN de ^{13}C em CDCl_3 (75 MHz) (δ): 212,7(C_1), 59,2 ($\text{C}_{1'}$), 41,8 (C_2), 24,4 ($\text{C}_{2'}$), 20,0 ($\text{C}_{3'}$), 14,1 ($\text{C}_{4'}$).

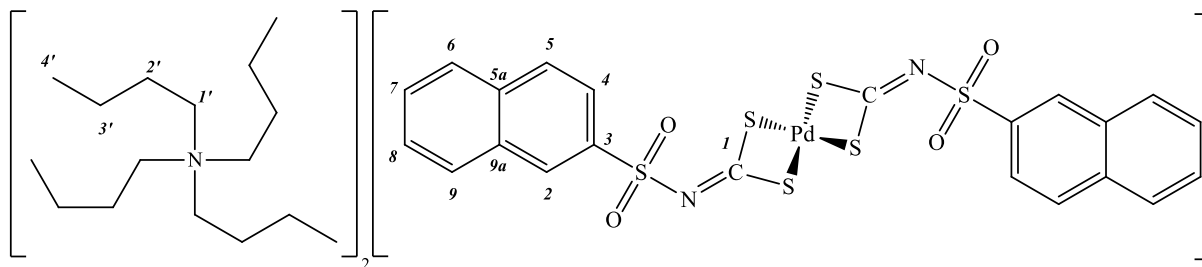


Figura 2.6 Bis(2-naftilsulfonilditiocarbimato)paladato(II) de tetrabutilamônio [7e]

FM: C₅₄H₈₆N₄O₄S₆Pd.

MM: 1154,10 g.mol⁻¹.

Aspecto: sólido alaranjado.

Rendimento: 85%.

Análise elementar [obtido (calculado)]: 46,05(56,20)%C; 4,97(7,51)%H; 4,32(4,85)%N; 9,53(9,22)%Pd.

T_f: 105,6 – 106,7°C.

Solubilidade: Solúvel em clorofórmio, acetonitrila, DMSO, acetona, diclorometano e DMF;

Insolúvel em água, metanol, etanol, éter etílico, hexano, acetato de etila e tolueno.

Infravermelho (principais bandas) ($\bar{\nu}$ /cm⁻¹): 1393/1377(ν CN), 1286/1273(ν_{as} SO₂), 1126(ν_s SO₂), 950(ν_{as} CS₂), 342(ν PdS).

UV-Vis { λ (nm) [ϵ (L.mol⁻¹.cm⁻¹)]}: 224 [183833], 312 [91309], 367^{ombro}, 436^{ombro}.

Condutividade molar [A_m (S.mol⁻¹.cm²)]: 235.

RMN de ¹H em CDCl₃ (300 MHz) δ : 8,51 (s, 2H, H₂), 7,98 (dd, ³J_{H4-H5} = 8,6 Hz, ⁴J_{H4-H2} = 1,6 Hz, 2H, H₄), 7,87 – 7,75 (m, 6H, H₅/ H₆/ H₉), 7,55 – 7,45 (m, 4H, H₇/H₈);

Contraíón: 3,14 – 2,99 (m, 16H, H₁'), 1,53 – 1,37 (m, 16H, H₂'), 1,45 (sext, ³J_{H3'-H4'} = ³J_{H3'-H2'} = 7,3 Hz, 16H, H₃'), 0,86 (t, ³J_{H4'-H3'} = 7,2 Hz, 24H, H₄').

RMN de ¹³C em CDCl₃ (75 MHz) δ : 214,6 (C₁), 141,0 (C₃), 134,5 (C_{5a}), 132,2 (C_{9a}), 129,4 (C₇), 128,5 (C₉/C₆), 128,0 (C₄), 127,9 (C₈), 126,8 (C₂), 124,6 (C₅), 59,1 (C₁'), 24,2 (C₂'), 19,9 (C₃'), 14,0 (C₄').

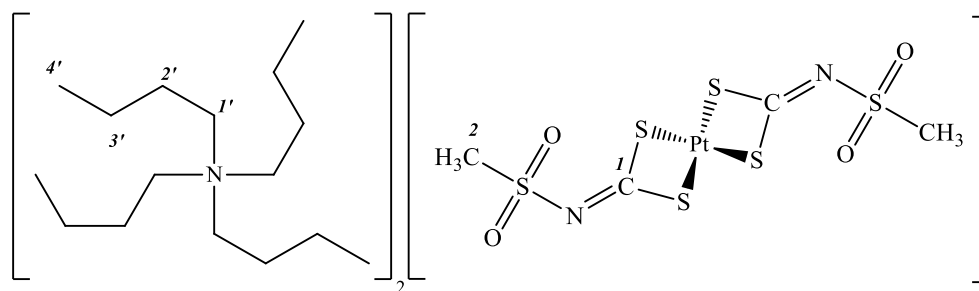


Figura 2.7 Bis(metilsulfonilditiocarbimato)platinato(II) de tetrabutilamônio [8a]

FM: C₃₆H₇₈N₄O₄S₆Pt.

MM: 1018,50 g.mol⁻¹.

Aspecto: sólido amarelo.

Rendimento: 76%.

Análise elementar [obtido (calculado)]: 42,36 (42,45)%C; 7,83 (7,72)%H; 5,39 (5,50)%N.

T_f: 106,9 – 107,1°C.

Solubilidade: Solúvel em clorofórmio, acetonitrila, DMSO, acetona, diclorometano e DMF;

Insolúvel em água, éter etílico, hexano, acetato de etila e tolueno.

Infravermelho (principais bandas) ($\bar{\nu}$ /cm⁻¹): 1421/1406(ν CN), 1290(ν_{as} SO₂), 1130(ν_s SO₂), 952/926(ν_{as} CS₂), 347/337(ν PtS).

UV-Vis { λ (nm) [ϵ (L.mol⁻¹.cm⁻¹)]}: 225 [140376], 261 [55833], 363 [19761], 403^{ombro}.

Condutividade molar [A_m (S.mol⁻¹.cm²)]: 257.

RMN ¹H em CDCl₃ (300 MHz) δ : 3,55 – 3,33 (m, 16H, H_{1'}), 3,01 (s, 6H, H₂), 1,77 – 1,66 (m, 22H, H_{2'}), 1,47 (sext, ³J_{H_{3'}-H_{4'}} = 7,3 Hz, 16H, H_{3'}), 0,98 (t, ³J_{H_{4'}-H_{3'}} = 7,3 Hz, 24H, H_{4'}).

RMN ¹³C em CDCl₃ (75 MHz) δ : 211,7 (C₁), 59,0 (C_{1'}), 41,5 (C₂), 24,4 (C_{2'}), 20,0 (C_{3'}), 14,1 (C_{4'}).

RMN ¹⁹⁵Pt em DMSO-d₆ (86 MHz) (δ): - 3860,99.

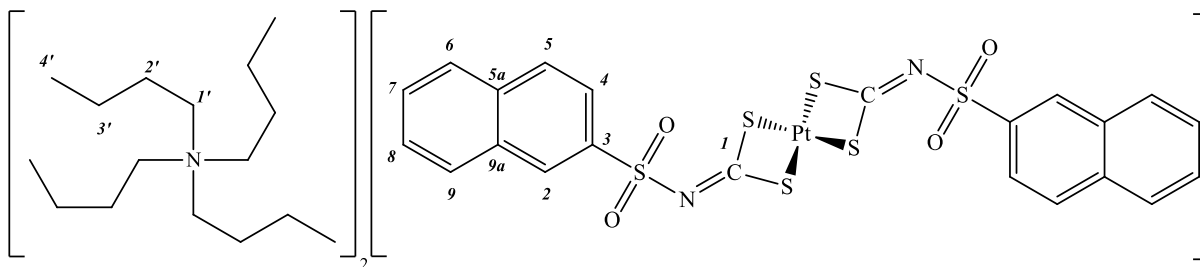


Figura 2.8 Bis(2-naftilsulfonilditiocarbimato)platinato(II) de tetrabutilamônio [8e]

FM: C₅₄H₈₆N₄O₄S₆Pt.

MM: 1242,75 g.mol⁻¹.

Aspecto: sólido amarelo.

Rendimento: 75%.

Análise elementar [obtido (calculado)]: 49,69 (52,19)%C; 6,44 (6,98)%H; 4,37 (4,51)%N.

T_f: 113,4 – 114,7°C.

Solubilidade: Solúvel em clorofórmio, acetonitrila, DMSO, acetona, diclorometano e DMF;

Insolúvel em água, metanol, etanol, éter etílico, hexano, acetato de etila e tolueno.

Infravermelho (principais bandas) ($\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 1399(ν_{CN}), 1288(ν_{as} SO₂), 1127(ν_{s} SO₂), 950/935(ν_{as} CS₂), 345/335(ν_{PtS}).

UV-Vis $\{\lambda/(nm) [\epsilon/(L.mol^{-1}.cm^{-1})]\}$: 224 [28158], 257 [47620], 364 [19869], 424^{ombro}.

Condutividade molar [A_m (S.mol⁻¹.cm²): 195.

RMN ¹H em CDCl₃ (300 MHz) δ : 8,50 (s, 2H, H₂), 7,98 (dd, ³J_{H4-H5} = 8,6 Hz, ⁴J_{H4-H2} = 1,7 Hz, 2H, H₄), 7,88 – 7,76 (m, 6H, H₅/H₆/H₉), 7,56 – 7,46 (m, 4H, H₇/H₈), 3,18 – 3,06 (m, 16H, H₁'), 1,54 – 1,40 (m, 16H, H₂'), 1,35 – 1,21 (m, 16H, H₃'), 0,88 (t, ³J_{H4'-H3'} = 7,2 Hz, 24H, H₄').

RMN ¹³C em CDCl₃ (75 MHz) δ : 213,4 (C₁), 140,8 (C₃), 134,5 (C_{5a}), 132,2 (C_{9a}), 129,4 (C₇), 128,6 (C₉/C₆), 128,0 (C₄), 127,9 (C₈), 126,8 (C₂), 124,7 (C₅), 59,0 (C₁'), 24,2 (C₂'), 19,9 (C₃'), 14,0 (C₄').

RMN ¹⁹⁵Pt em DMSO-*d*₆ (86 MHz) (δ): - 3860,72.

2.4.2 DISCUSSÕES DOS RESULTADOS

2.4.2.1 CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DOS COMPOSTOS

Todos os complexos foram insolúveis em água. Os compostos que continham o mesmo contraíon apresentaram padrão similar de solubilidade.

Na Tabela 2.1 são apresentados os valores obtidos de temperatura de fusão e análise elementares dos compostos sintetizados.

Tabela 2.1 Dados referentes à análise elementar e temperatura de fusão dos compostos

Compostos	Temperatura de fusão (°C) [literatura]	Análise elementar (%)							
		C		H		N		Metal	
		Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.
6a	116,4 – 117,3 [127,5 – 129]*							6,57	6,65
6e	98,4 – 99,0							5,33	5,31
6e'	183,3 – 184,1							4,39	4,51
7a	106,3 – 107,3 [111 – 113] ^ξ							11,43	11,44
7e	105,6 – 106,7	46,05	56,20	4,97	7,51	4,32	4,85	9,53	9,22
8a	106,9 – 107,1	42,36	42,45	7,83	7,72	5,39	5,50		
8e	113,4 – 114,7	49,69	52,19	6,44	6,98	4,37	4,51		

*OLIVEIRA,1997; ^ξOLIVEIRA et al, 2003; exp.: experimental; calc.: calculado.

Observaram-se diferentes valores das temperaturas de fusão dos compostos **6a** e **7a** frente aos apresentados na literatura. Contudo, os valores de temperatura de fusão neste trabalho foram obtidos em aparelho diferente e sem correção.

2.4.2.2 CONDUTIVIDADE MOLAR

Os valores da condutividade molar foram obtidos a partir das leituras de soluções em acetonitrila dos compostos na concentração média de 1,15 mmol.L⁻¹ à temperatura ambiente. Na Tabela 2.2 estão apresentados os valores obtidos nos experimentos de condutividade molar dos compostos sintetizados.

Tabela 2.2 Condutividade molar (Λ_M /S.mol⁻¹.cm²) dos compostos sintetizados

Compostos	Λ_M (/S.mol ⁻¹ .cm ²)	Compostos	Λ_M (/S.mol ⁻¹ .cm ²)
6a	250	7e	235
6e	197	8a	257
6e'	235	8e	195
7a	253		

Segundo a literatura, as faixas obtidas para condutividade molar de soluções de cátion:ânion em concentrações de 1,0 mmolL⁻¹ em acetonitrila a 25°C são: 1:1 (120 – 160 S.mol⁻¹.cm²), 2:1 (220 – 300 S.mol⁻¹.cm²) e 3:1 (340 – 420 S.mol⁻¹.cm²) (GEARY, 1971). Trabalho realizado por VELHO (2006), indicou um aumento destas faixas a partir da análise de um maior número de compostos em acetonitrila, propondo valores para eletrólitos do tipo 1:1 de 57 a 204 S.mol⁻¹.cm², 162 a 345 S.mol⁻¹.cm² para eletrólitos do tipo 2:1 e, para 3:1, a faixa de 330 a 518 S.mol⁻¹.cm².

Os valores de condutividade molar obtidos foram consistentes com a proporção 2:1 cátion(contraíon):ânion(complexo), que era esperada para os compostos de Ni(II), Pd(II) e Pt(II) sintetizados.

2.4.2.3 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO, ULTRAVIOLETA E VISÍVEL

Espectroscopia na região do Infravermelho

Três regiões são mais relevantes para a análise de espectros de ditiocarbamatos: entre 1500 e 1370 cm^{-1} observa-se a banda associada ao estiramento da ligação CN, de 975 a 925 cm^{-1} correspondente ao estiramento assimétrico CS_2 e de 400 a 300 cm^{-1} associada ao estiramento da ligação metal-enxofre (NAKAMOTO, 1986). Devido à semelhança estrutural, essas regiões também podem ser usadas para o estudo de ditiocarbimatos.

As principais bandas obtidas no espectro no infravermelho para os compostos sintetizados são apresentadas na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 Principais bandas no espectro no infravermelho dos complexos de Ni(II), Pd(II) e Pt(II) com ditiocarbimatos, em cm^{-1} (suporte: pastilha de iodeto de cério)

Compostos	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$	$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$	$\nu(\text{CS}_2)$	$\nu(\text{MS})$
2a	1270 _(F)	1270 _(F)	1230 _(F)	974 _(F)	
2e	1273 _(F)	1257 _(F)	1118 _(F)	972 _(F)	
3a	1323 _(F)	1276 _(F)	1128 _(F)	966 _(F)	345 _(f)
3e	1310 _(F)	1288 _(F)	1125 _(F)	977 _(F) /947 _(m)	341 _(f)
4a	1319 _(F)	1269 _(F)	1128 _(F)	980 _(F) /966 _(F) /954 _(F)	346 _(f)
4e	1310 _(F)	1310 _(F)	1124 _(F)	973 _(F)	337 _(f)
5e	1380 _(F)	1297 _(F)	1127 _(F)	959 _(F)	365 _(f)
6a	1417 _(F) 1402 _(F)	1290 _(F)	1130 _(F)	958 _(F) 931 _(F)	402 _(f)
6e	1396 _(F)	1291 _(F)	1127 _(F)	942 _(F)	392 _(m)
6e'	1390 _(F) 1380 _(F)	1285 _(F)	1124 _(F)	952 _(F) 943 _(F)	391 _(f)
7a	1400 _(F)	1289 _(F)	1129 _(F)	929 _(F)	341 _(f)
7e	1393 _(F) 1377 _(F)	1286 _(F)	1126 _(F)	950 _(F)	342 _(f)
8a	1421 _(F) 1406 _(F)	1290 _(F)	1130 _(F)	952 _(F) 926 _(F)	347 _(f) 337 _(f)
8e	1399 _(F)	1288 _(F)	1127 _(F)	950 _(m) 935 _(m)	345 _(f) 335 _(f)

Intensidade das bandas: F = forte; m = médio; f = fraco; $\nu(\text{MS})$ = número de onda associado ao estiramento da ligação metal-enxofre.

Os ânions ditiocarbimato apresentam uma região de deslocalização de elétrons envolvendo os grupos CN e CS_2 . Devido à elevada conjugação, as bandas correspondentes ao estiramento da ligação CN não são observados na região esperada para ligações duplas

(SILVERSTEIN et al., 2005), e sim em uma região intermediária para ligações simples e duplas.

São apresentadas na Figura 2.9 algumas estruturas de ressonância para os complexos com ligantes ditiocarbimatos.

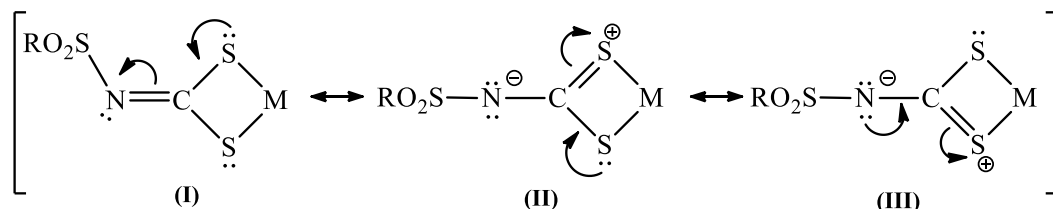


Figura 2.9 Estruturas de deslocalização de elétrons.

Após a complexação, observou-se um deslocamento da banda $\nu(\text{CN})$ para maiores números de onda, indicando um aumento de importância da estrutura de ressonância **(I)** (Figura 2.10). Esse deslocamento foi maior do que no caso dos complexos análogos de estanho, indicando que são dois átomos de enxofre envolvidos na coordenação, e não apenas um átomo de enxofre e um átomo de nitrogênio conforme parece ser o caso dos organoestânicos descritos no capítulo 1 deste trabalho.

A banda correspondente ao estiramento CS_2 , por outro lado, sofreu um deslocamento para menores números de onda após a complexação (Figura 2.10). Isto se deve à redução da contribuição das estruturas de ressonância **II** e **III**, deixando ligação CS_2 com maior caráter de ligação simples.

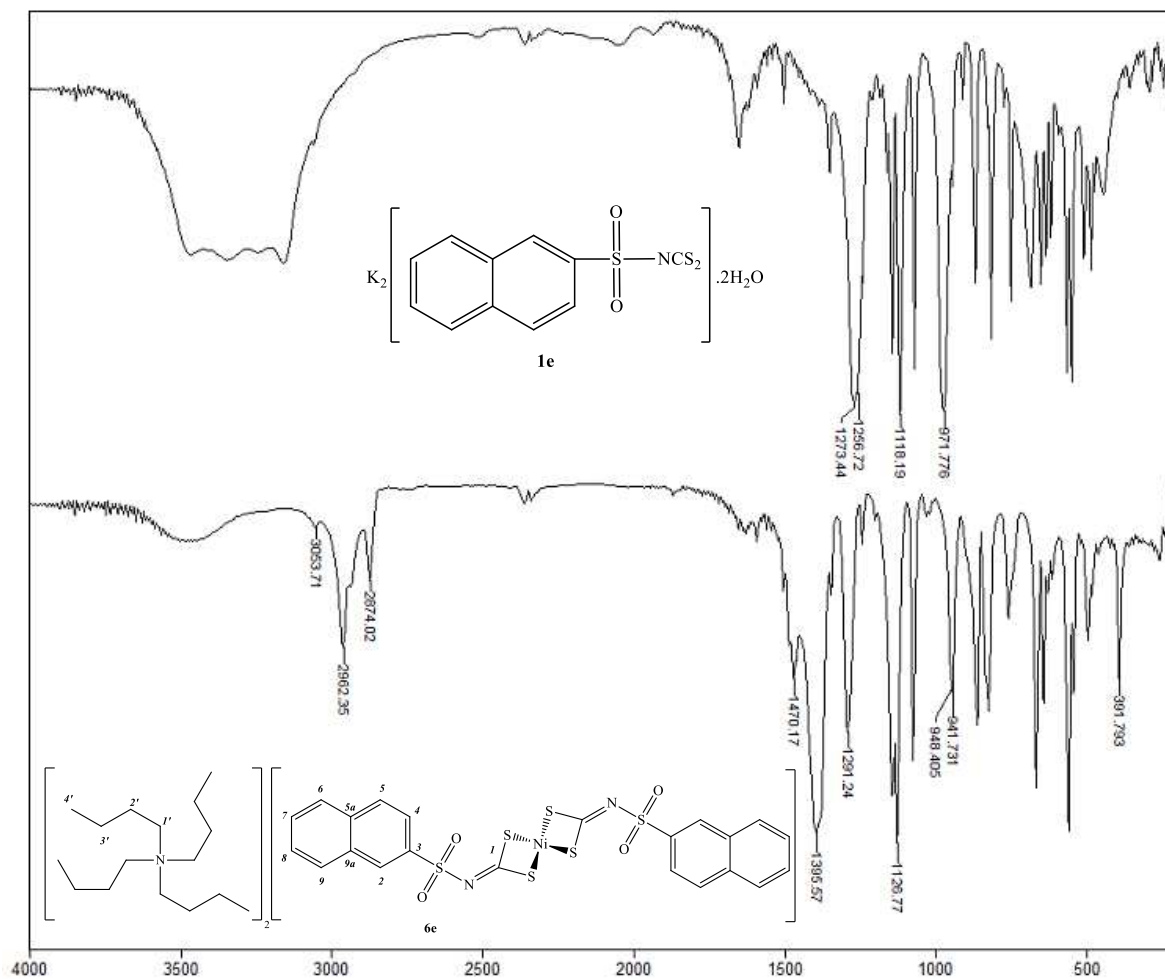


Figura 2.10 Espectros de absorção no infravermelho do sal hidratado **2e** e do complexo **6e** (em CsI).

Observa-se, nos espectros dos complexos, bandas na região de 400 a 300 cm^{-1} que não havia nos espectros dos ditiocarbimatos de potássio. Essas bandas estão associadas às ligações dos átomos de enxofre do ligante ao metal (NAKAMOTO, 1986). Ao utilizar a equação 2.1 derivada de lei de Hooke

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \left[\frac{f}{\mu} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.1)$$

onde $\bar{\nu}$ é número de onda (cm^{-1}), c a velocidade da luz no vácuo ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$), f a constante de força ($\text{dina}\cdot\text{s}^{-1}$) e μ a massa reduzida dos átomos envolvidos na ligação química (g), verifica-se que quanto maior a massa dos átomos envolvidos na ligação metal-enxofre, menor será o valor do número de onda da banda correspondente.

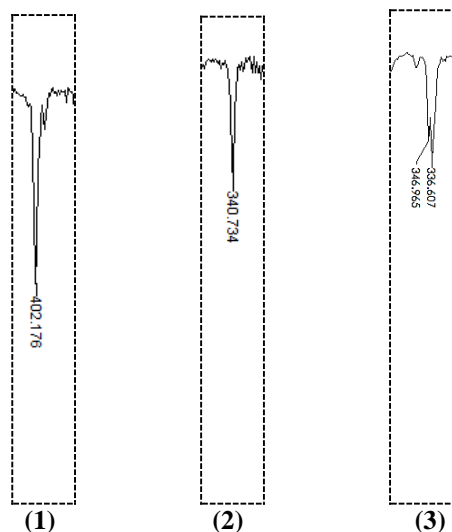


Figura 2.11 Espectros parciais no infravermelho dos compostos **6a**(1), **7a**(2) e **8a**(3), respectivamente.

Os valores obtidos para as bandas $\nu(\text{MS})$ foram consistentes com o esperado. Observaram-se maiores números de onda para as bandas atribuídas ao estiramento das ligações Ni–S do que para Pd–S. Esse estudo não foi possível para os compostos de platina devido ao surgimento de duas bandas na região entre 330 e 350 cm^{-1} , o que dificultou a atribuição da banda correspondente ao estiramento da ligação Pt–S.

Espectroscopia na região do Ultravioleta-visível

Os espectros no ultravioleta e visível dos complexos foram obtidos em soluções em acetonitrila nas concentrações na ordem de 10^{-3} a 10^{-5} mol.L^{-1} , e, para os ditiocarbimatos de potássio, em soluções aquosas nas concentrações na ordem de 10^{-4} a 10^{-6} mol.L^{-1} .

Complexos tetracoordenados que apresentam como centro metálico metais do primeiro período de transição com configuração d^8 , como no caso do íon Ni(II), podem adotar duas geometrias características: quadrática plana ou tetraédrica. Se apresentam geometria tetraédrica são paramagnéticos, devido aos dois elétrons desemparelhados nos orbitais degenerados t_2 conforme mostrado na Figura 2.12. Caso contrário, são diamagnéticos.

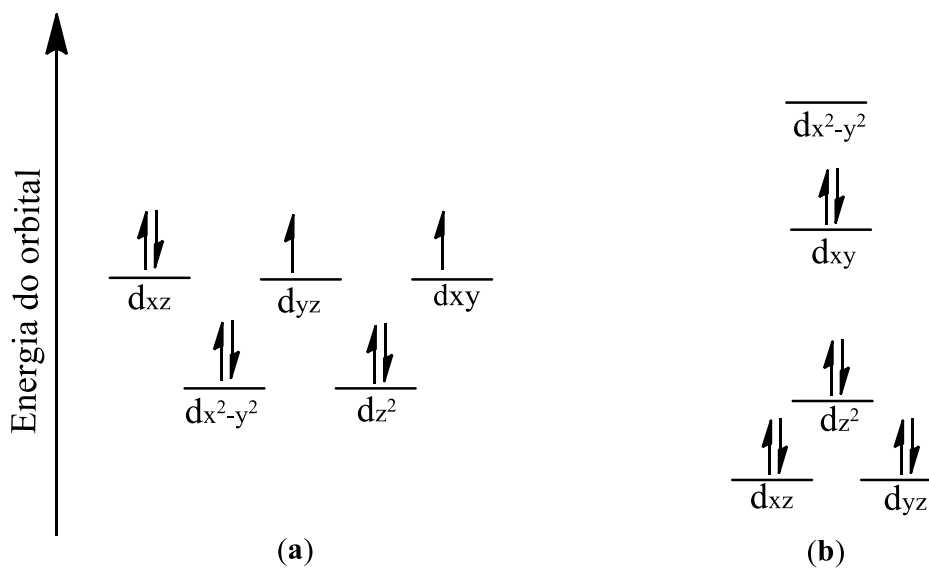


Figura 2.12 Diagrama de energia, fora de escala, para espécies d⁸ (a) tetraédrica e (b) quadrática planar

A presença de uma ou duas bandas entre 400 e 600 nm associadas à transição d←d do centro metálico, com valores da constante de absorvidade molar (ϵ) entre 500 e 50 L.mol⁻¹.cm⁻¹, e uma banda de transferência de carga (TC) metal-ligante de maior energia, são características da geometria quadrática plana. Já complexos com geometria tetraédrica apresentam uma banda na região de 620 nm ($\epsilon \approx 100$ Lmol⁻¹ cm⁻¹) e outra por volta de 1000 nm ($\epsilon \approx 20$ Lmol⁻¹cm⁻¹) (LEVER,1984).

São apresentados na Tabela 2.4 os valores observados dos comprimentos de onda máximos ($\lambda_{\text{máx}}$) em nanômetros, além dos valores da constante de absorvidade molar (ϵ) em $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

Tabela 2.4 Valores de λ (em nm) e ϵ (em $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) e prováveis atribuições para os compostos sintetizados

Compostos	Bandas (/nm)	ϵ ($/\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)	Tentativas de atribuições	Compostos	Banda (/nm)	ϵ ($/\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)	Tentativas de atribuições
6a [C] = 1,50	613	81	d←d(Ni)	7a [C] = 1,10	439	434	d←d(Pd)
	415	6132	TC		400 ^ξ		TC
	327	31287	$\pi^* \leftarrow n(\text{S})$		306	73564	$\pi^* \leftarrow n(\text{S})$
	250 ^ξ		$\pi^* \leftarrow \pi(\text{CSS})$		240	26405	$\pi^* \leftarrow \pi(\text{CSS})$
	234	30591	$\pi^* \leftarrow \pi(\text{NCS})$		227	23822	$\pi^* \leftarrow \pi(\text{NCS})$
6e [C] = 1,50	611	105	d←d(Ni)	7e [C] = 1,10	436 ^ξ		d←d(Pd)
	431	9060	TC		367 ^ξ		TC
	331	40491	$\pi^* \leftarrow n(\text{S})$		312	91309	$\pi^* \leftarrow n(\text{S})$
	252 ^ξ		$\pi^* \leftarrow \pi(\text{CSS})$		224	183833	$\pi^* \leftarrow \pi(\text{NCS})$
	224	128933	$\pi^* \leftarrow \pi(\text{NCS})$		8a [C] = 1,31	403 ^ξ	
6e' [C] = 1,50	614	138	d←d(Ni)	363		19761	$\pi^* \leftarrow n(\text{S})$
	430	12541	TC	261		55833	$\pi^* \leftarrow \pi(\text{CSS})$
	332	52656	$\pi^* \leftarrow n(\text{S})$	225	140376	$\pi^* \leftarrow \pi(\text{NCS})$	
	256	72311	$\pi^* \leftarrow \pi(\text{CSS})$	8e [C] = 1,42	424 ^ξ		T.C.
	221	228322	$\pi^* \leftarrow \pi(\text{NCS})$		364	17490	$\pi^* \leftarrow n(\text{S})$
			257		41920	$\pi^* \leftarrow \pi(\text{CSS})$	
				224	24787	$\pi^* \leftarrow \pi(\text{NCS})$	

^ξ ≡ ombro; T.C. ≡ transferência de carga.; [C] ≡ concentração molar com variações da ordem de 10^{-3} a 10^{-5} mol.L⁻¹.

Para os compostos de níquel(II) aqui estudados foram observadas bandas em torno de 600 nm associadas à transição $d \leftarrow d$ (Figura 2.13). No caso dos complexos de Pd(II) e Pt(II) foram observados ombros na região de 400 cm^{-1} junto à banda de transferência de carga. Em nenhum caso foram observadas bandas em torno de 1000 nm. Isso aponta para uma geometria quadrática plana, conseqüentemente, para complexos diamagnéticos.

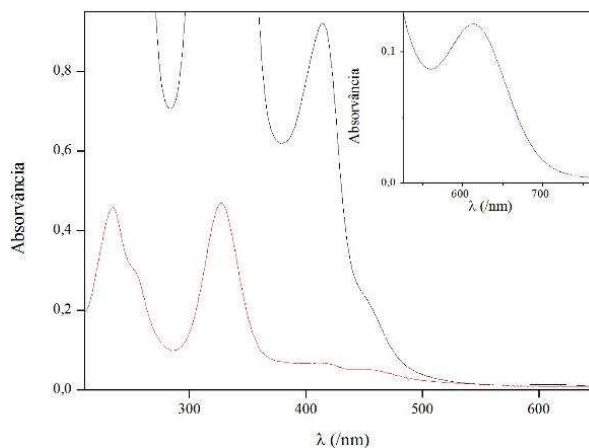


Figura 2.13 Espectro no ultravioleta-visível do complexo **6e'** (em acetonitrila).

Três bandas de alta energia entre 220 e 350 nm estão associadas a transições internas dos ligantes: $\pi^* \leftarrow \pi(\text{NCS})$, $\pi^* \leftarrow \pi(\text{CSS})$ e $\pi^* \leftarrow n(\text{S})$ (NIKOLOV et al., 1971). Os espectros dos complexos aqui estudados apresentam bandas intensas nessas regiões, o que confirma a presença dos ligantes (Figura 2.14).

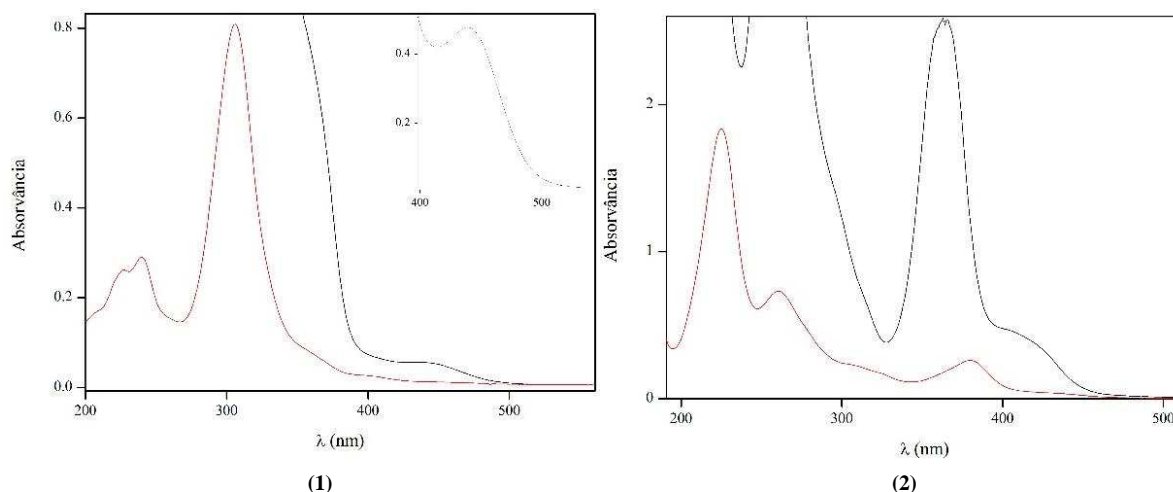


Figura 2.14 Espectros no ultravioleta-visível dos complexos **7a** (1) e **8a** (2) (em acetonitrila).

Na Figura 2.15 é possível observar o surgimento da banda de transferência de carga do ligante para o metal $M-L \rightarrow M^+-L^-$ entre 400 e 450 nm (em vermelho) que era ausente no ligante livre (em preto).

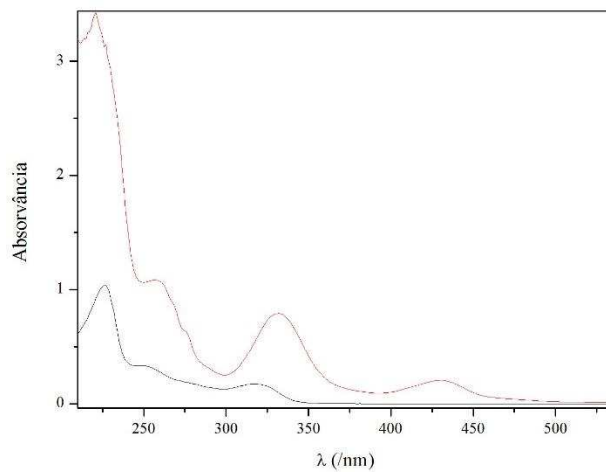


Figura 2.15 Espectro no ultravioleta-visível do ligante **2e** (linha preta) e do complexo **6e'** (linha vermelha).

2.4.2.4 ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ^1H , ^{13}C E ^{195}Pt

Na Tabela 2.5 são apresentados os valores dos deslocamentos químicos (δ), multiplicidades e constantes de acoplamento (J) dos sinais dos átomos de hidrogênio e carbono dos compostos sintetizados. Os valores dos sinais dos contraíons foram omitidos.

Todos os espectros apresentam sinais estreitos característicos de substâncias diamagnéticas, o que vai ao encontro dos dados obtidos da espectroscopia eletrônica apontando para complexos quadrático-planos.

As curvas de integração dos espectros de RMN ^1H dos complexos foram consistentes com a proporção 2:1 entre cátion e o ânion. Porém, no espectro do composto **6e'** não foi possível a atribuição de todos os átomos de hidrogênio devido à superposição dos sinais do complexo com os do cátion tetrafenilfosfônio (Figura 2.16).

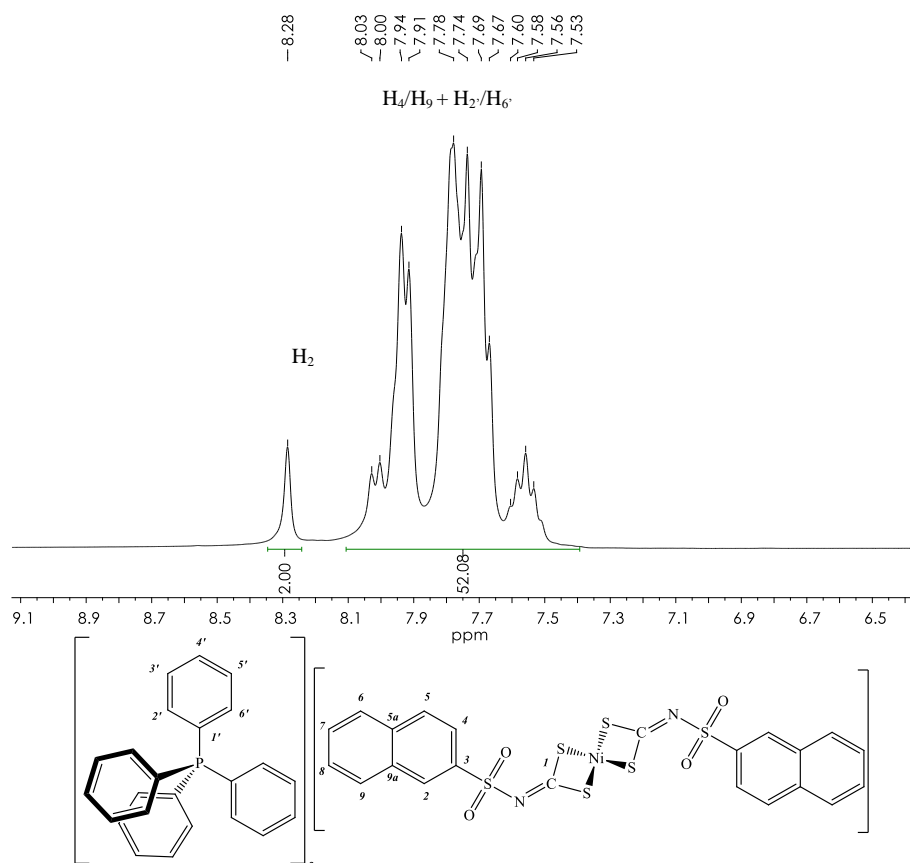


Figura 2.16 Fragmento do espectro de RMN de ^1H do composto **6e'** (300 MHz, DMSO- d_6).

Na Figura 2.17 é apresentado o espectro de RMN ^{13}C para o composto **6e'** onde é possível observar os valores dos acoplamentos carbono-fósforo do contraíon tetrafenilfosfônio.

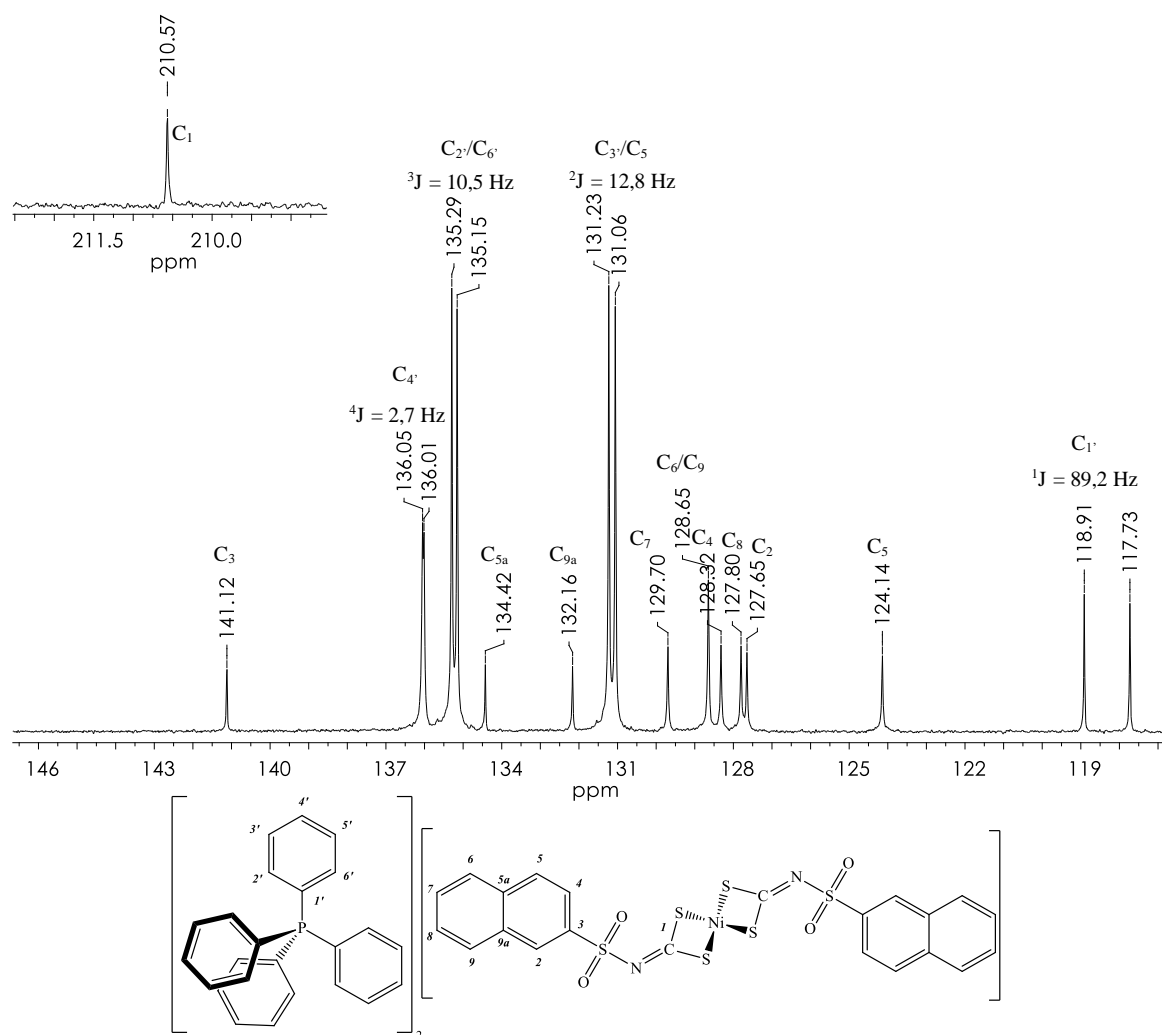


Figura 2.17 Espectro de RMN de ^{13}C do composto **6e'** (75 MHz, DMSO-d_6).

Tabela 2.5 Valores dos deslocamentos químicos (em ppm) nos RMN ^1H e ^{13}C dos complexos sintetizados

Composto/Hidrogênio	H ₂	H ₄	H ₅ /H ₆ /H ₉	H ₇ /H ₈							
6a	2,99 (s, 6H)										
6e	8,45 (s, 2H)	7,94 (dd, $^3J_{\text{H4-H5}} = 8,6\text{Hz}$; $^4J_{\text{H4-H2}} = 1,6\text{ Hz}$, 2H)	7,88 – 7,70 (m, 6H)	7,59 – 7,43 (m, 4H)							
6e'	8,29 (s,2H)	8,03 – 7,53(m,52H)(H ₄ /H ₉ + H _{1'} /H _{6'})									
7a	3,05 (s, 6H)										
7e	8,51 (s, 2H)	7,98 (dd, $^3J_{\text{H4-H5}} = 8,6\text{Hz}$; $^4J_{\text{H4-H2}} = 1,6\text{ Hz}$, 2H)	7,87 – 7,75 (m, 6H)	7,55 – 7,45 (m, 4H)							
8a	3,01 (s, 6H)										
8e	8,50 (s, 2H)	7,98 (dd, $^3J_{\text{H4-H5}} = 8,6\text{Hz}$; $^4J_{\text{H4-H2}} = 1,7\text{ Hz}$, 2H)	7,89 – 7,76 (m, 6H)	7,596 – 7,45 (m, 4H)							
Composto/Carbono	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C _{5a}	C ₆ /C ₉	C ₇	C ₈	C ₉	C _{9a}
6a	209,8	41,4									
6e	211,3	126,6	140,7	127,6	124,3	134,2	127,7	129,1	127,6	128,2	132,0
6e'	210,6	127,7	141,1	128,3	124,1	134,4	128,7*	129,7	127,8		132,2
7a	212,7	41,8									
7e	214,6	126,8	141,0	128,0	124,6	134,5	128,5*	129,4	127,9		132,2
8a	211,7	41,5									
8e	213,4	126,9	140,8	128,0	124,7	134,5	128,6*	129,4	127,9		132,2

* Superposição de sinais.

Apenas para o composto **6e** foram observados todos os sinais dos átomos de carbono do grupo 2-naftilsulfonilditiocarbimato, nos outros espectros dos compostos que apresentavam o mesmo ligante os sinais C₆ e C₉ se superpuseram. A atribuição dos sinais foi realizada utilizando dados da literatura (SILVERSTEIN et al., 2005) e o programa MestReNova®.

Os valores dos deslocamentos químicos de ¹³C ($\delta^{13}\text{C}$) dos grupos R metilsulfonil e 2-naftilsulfonil não apresentaram variação significativa frente à troca do centro metálico. Por outro lado, observou-se um deslocamento do sinal do carbono C₁ do grupo ditiocarbimato. Nos espectros dos ligantes, este sinal aparece em torno de $\delta^{13}\text{C}$ 220 (Tabela 2.6), já nos espectros de complexos é observado este sinal em torno de $\delta^{13}\text{C}$ 210 (Tabela 2.5).

Tabela 2.6 Valores dos deslocamentos químicos (em ppm) do RMN ¹³C dos sais de ditiocarbimatos **2a** e **2e**

Composto/ Carbono	C ₁	C ₂ /C ₉	C ₃	C ₄	C ₅	C _{5a}	C ₆	C ₇	C ₈	C _{9a}
2a [#]	223,4	38,8								
2e	225,1	129,0*	139,1	122,5	128,5	132,0	127,9	127,5	127,4	134,1

* Superposição de sinais; [#]OLIVEIRA, 1997.

É possível observar na Figura 2.18 uma série de formas canônicas para o ligante livre.

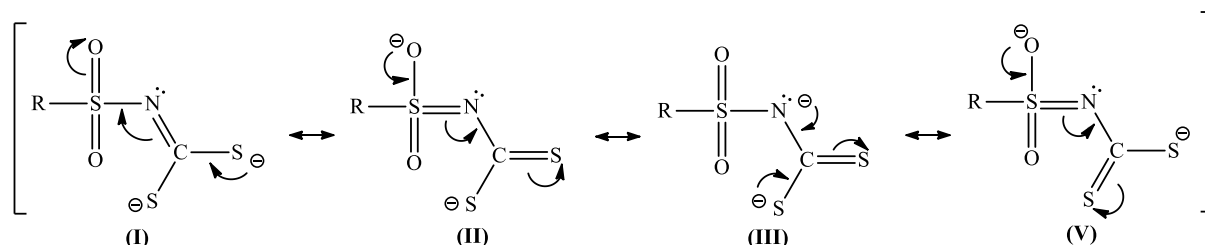


Figura 2.18 Estruturas de deslocalização de elétrons no ligante livre.

Com a complexação, a estrutura (I) se torna mais importante e a densidade eletrônica próxima ao carbono C₁ aumenta deixando-o mais blindado. Isso está consistente tanto para os dados de RMN quanto para os dados de espectroscopia vibracional obtidos para os complexos, conforme pode ser visto na Tabela 2.6.

Tabela 2.7 Valores dos deslocamentos químicos (em ppm) nos RMN ^{13}C e bandas de estiramento no infravermelho (em cm^{-1}) do carbono do grupo NCS_2

Compostos	$\nu(\text{CN}) / \text{cm}^{-1}$	$\delta(\text{C}_2) / \text{ppm}$
3a	1323 _(F)	208,4
3e	1310 _(F)	207,9
4a	1319 _(F)	208,8
4e	1310 _(F)	210,6
5e	1380 _(F)	196,1
6a	1402	209,8
6e	1396	211,3
6e'	1380	210,6
7a	1400	212,7
7e	1377	214,6
8a	1406	211,7
8e	1399	213,4

Para o composto **6e'** não se observa esta relação. Mas, para este composto, foi utilizado DMSO- d_6 na a obtenção dos RMN ^1H e ^{13}C , sendo utilizado CDCl_3 para todos os outros. Assim, essa discrepância do resultado deste composto em relação aos demais provavelmente se deve ao efeito da variação do solvente.

Uma importante característica dos espectros de RMN ^{195}Pt é a ampla faixa de deslocamentos químicos (Figura 2.19). Isso torna muito improvável que haja deslocamentos químicos iguais ou muito próximos para compostos diferentes (PREGOSIN, 1982).

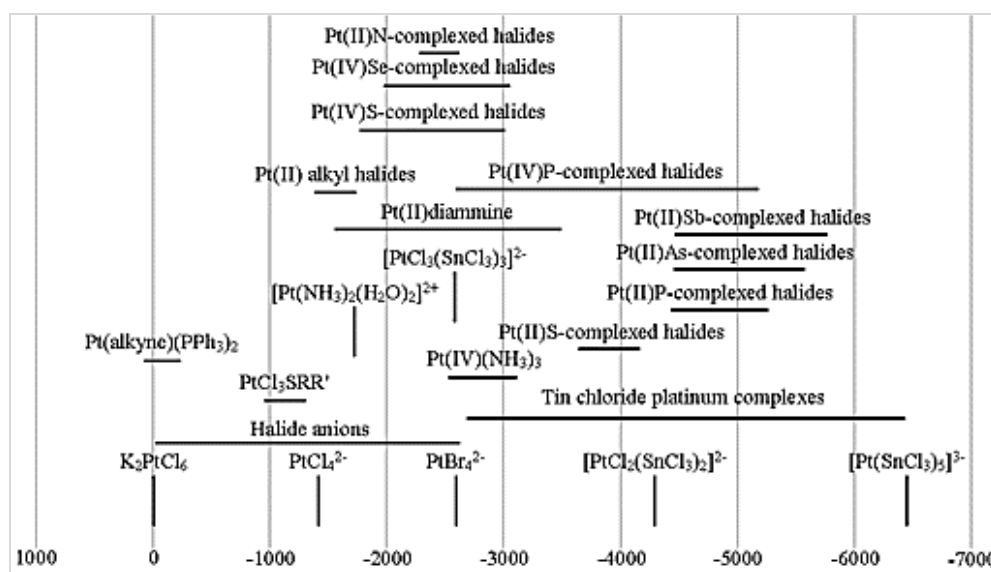


Figura 2.19 Faixa do espectro de platina associada aos tipos de ligantes, número de coordenação e NOx da platina (STILL et al., 2006; PRIQUELER et al., 2004)

Os valores de deslocamentos químicos dos espectros de RMN ^{195}Pt para os compostos **8a** e **8e** foram, respectivamente, -3860,72 e -3860,99 ppm. Segundo COLTON et al. (1984), estão consistentes com coordenação do centro metálico por átomos de enxofre.

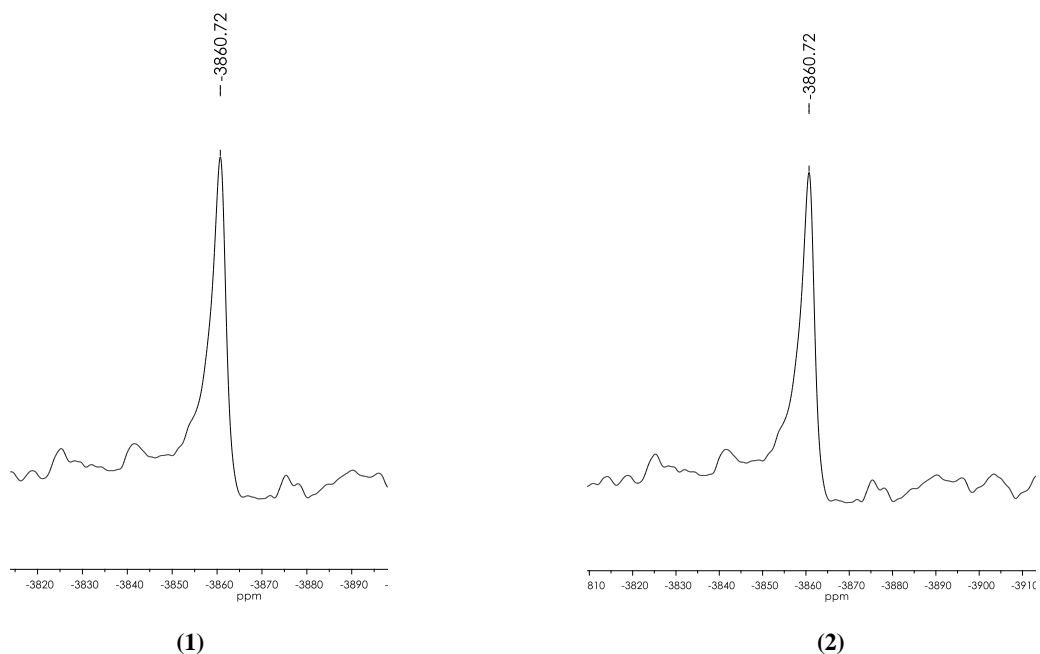


Figura 2.20 Fragmentos dos espectros de RMN ^{195}Pt dos compostos **8a** (1) e **8e** (2) (86 MHz, DMSO-d₆).

2.4.2.5 DADOS ADICIONAIS PARA O COMPOSTO 6e'

Além das análises descritas anteriormente, para o composto 6e' foram utilizadas, ainda, duas técnicas de análise: Espectro de massas e difração de raios-X.

Espectro de massas

O espectro de massa por ionização por eletronspray no modo negativo (ESI(-)-MS) do complexo 6e', feito em solução de acetonitrila, mostra o ânion de relação massa/carga (m/z) 309,9361 como o sinal mais abundante. Na Tabela 2.7 se encontra o valor do pico do íon molecular (modo negativo) obtido e sua respectiva porcentagem.

Tabela 2.8 Valores de m/z (modo negativo) do espectro de massa do ânion complexo do composto 6b'

Compostos	m/z (teórico)	m/z (experimental)	I'(/%)	Erro (/ppm)
6e'	309,9300	309,9361	100	19,68

Observou-se que o pico do íon molecular M⁻ foi o pico mais abundante (pico base). Na Figura 2.21 está presente o espectro de massa (modo negativo) do ânion complexo do composto 6e'.

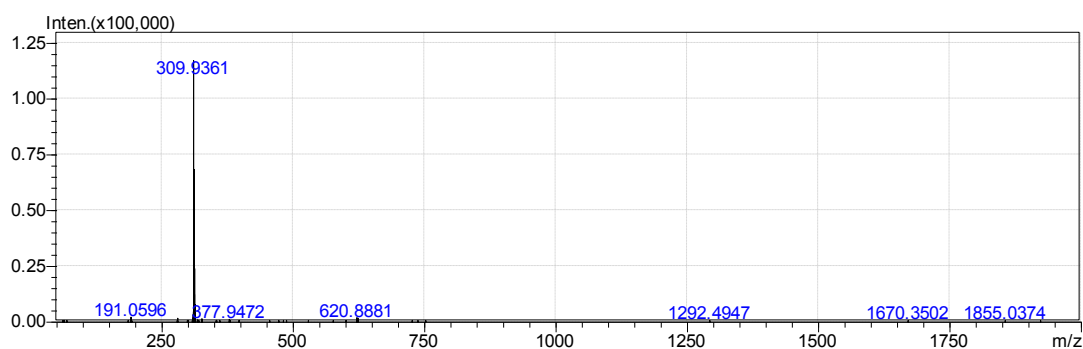


Figura 2.21 Espectro de massa (modo negativo) do complexo aniônico do composto 6e'.

O resultado obtido está de acordo com a estrutura proposta para o ânion complexo do composto e o valor do erro está dentro do limite do valor aceitável de 20 ppm.

Difração de raios-X

Foi obtido o monocristal adequado para difração de raios-X do composto **6e'** a partir da evaporação lenta de uma solução de acetonitrila e água 1:1 (v/v). Os dados cristalográficos do composto ainda não foram refinados. Contudo, as coordenadas atômicas, comprimento de ligação (Å), ângulo de ligação (°) e ângulos torcionais (°) do complexo foram determinados. Os dados mais significantes da estrutura se encontram nas Tabelas 2.9 e 2.10. Os demais, no apêndice E.

Tabela 2.9 Dados cristalográficos do composto **6e'**

[Ni(C₁₀H₇SO₂N=CS₂)₂]²⁻	
Fórmula empírica	C ₇₀ H ₅₄ N ₂ S ₈ O ₄ P ₂ Ni
Massa molar (/g.mol ⁻¹)	650,08
Temperatura (/K)	296(2)
Comprimento de onda (/Å)	0,71073
Sistema cristalino	triclínico
Grupo espacial	P$\bar{1}$
Cela unitária (Å, °)	a = 11.2806(2)
	b = 12.6520(2)
	c = 13.2579(2)
	α = 62.4350(10) β = 67.2250(10) γ = 80.2520(10)
Volume (Å ³)	1546,51(4)
Z	2
D _{calc.} (Mg/m ³)	1,396
Coeficiente de absorção (mm ⁻¹)	0,620
F (000)	674
Faixa angular (°)	1,82 a 26,44
Reflexões coletadas	23060
Integralidade para $\theta = 30,85^\circ$ (%)	99,2

Método de refinamento: matriz total mínimos quadrados em F²

Os dados cristalográficos mostram que o composto **6e'** cristalizou-se no sistema triclinico ($\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$), pertencente ao grupo espacial $P\bar{1}$, onde átomo de Ni(II) se encontra no centro de inversão da molécula.

A determinação da estrutura cristalina do complexo confirma a coordenação bidentada do átomo de níquel por ambos os átomos de enxofre de cada um dos ligantes ditiocarbimato.

Os valores dos ângulos torcionais para os grupos de átomos S(3)#–Ni–S(1)–C(2) e S(3)–Ni–S(1)–C(2) iguais a $-179,74^\circ$ e $0,26^\circ$, respectivamente, combinados aos valores dos ângulos dos fragmentos S(1)–Ni–S(3)# ($101,00^\circ$), S(1)#1–Ni–S(3)# ($79,00^\circ$), S(1)#1–Ni–S(3) ($101,00^\circ$) e S(1)–Ni–S(3) ($79,00^\circ$) confirmam a geometria quadrática planar distorcida para o composto **6e'** (Figura 2.22).

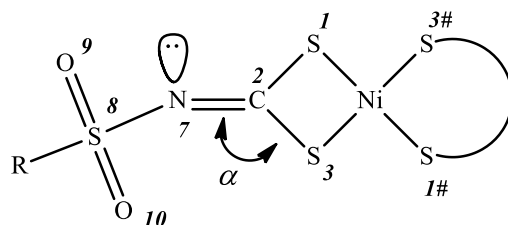


Figura 2.22 Numeração dos átomos utilizada no estudo por difração de raio-X do composto **6e'**.

Para o grupo NCS_2 , os valores dos comprimentos das ligações C–S são praticamente iguais e menores que os observados na literatura (ca $1,815 \text{ \AA}$, ALLEN et al., 1987). O valor da ligação dupla CN é apresentado na literatura como aproximadamente igual a $1,3 \text{ \AA}$ e a ligação simples $1,46 \text{ \AA}$ (FACKLER et al., 1965). Foi observado para o complexo um valor de $1,297 \text{ \AA}$, o que revela o caráter de ligação dupla ao fragmento CN.

Tabela 2.10 Distâncias (\AA) e ângulos de ligação ($^\circ$) obtidos nos experimentos de difração de raio-X

Ligação	Distância (\AA)	Ligação	Ângulo ($^\circ$)
Ni–S(1)	2,2013	S(1)–Ni–S(3)	79,00
Ni–S(3)	2,2045	S(1)–Ni–S(1#)	180,0
N(7)–C(2)	1,297	S(1)–C(2)–S(3)	107,82
S(1)–C(2)	1,730	N(7)–C(2)–S(3)	131,8*
S(3)–C(2)	1,738	N(7)–C(2)–S(1)	120,4
S(8)–O(9)	1,434	C(2)–N(7)–S(8)	123,0
S(8)–N(7)	1,618	S(1)#1–Ni–S(3)–C(2)	179,74
S(8)–O(10)	1,428	S(3)–Ni–S(1)–C(2)	0,26
		O(10)–S(8)–N(7)–C(2)	-172,3

*[α]

Observou-se que o ângulo α [\sphericalangle N(7)–C(2)–S(3)] é um pouco maior que o \sphericalangle N(7)–C(2)–S(1). A variação do ângulo α associado ao volume do grupo R do ligante ditiocarbimato já é apresentada na literatura (AMIM et al., 2008; GUILARDI et al., 2010). Esse aumento do ângulo α se deve à interação repulsiva entre o grupo (C₁₀H₇)SO₂ e o átomo S(3), qual está em posição cis em relação à ligação C(2)–N(7) que supera a repulsão eletrônica devido ao par de elétrons não ligantes do nitrogênio N(1) e o átomo de enxofre S(1).

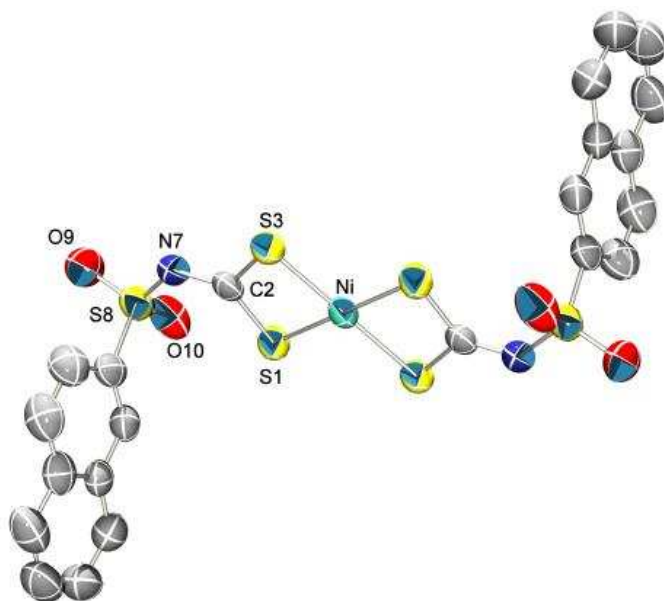


Figura 2.23 Diagrama ORTEP do ânion complexo do composto **6e**.

O valor do ângulo diedro para o conjunto de átomos O(10)–S(8)–N(7)–C(2) (CNSO) próximo a -180° confirma a disposição destes átomos em um mesmo plano, o que facilita a deslocalização de elétrons entre eles. Essa deslocalização de elétrons faz com que o número de onda para o estiramento $\nu(\text{SO}_2)$ apresentem diferentes valores antes e após a complexação.

2.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foram sintetizados e caracterizados sete compostos com os ligantes metilsulfonilditiocarbimato e 2-naftilsulfonilditiocarbimato, sendo os compostos Bis(2-naftilsulfonilditiocarbimato)níquelato(II) de tetrafenilfosfônio (**6e'**), Bis(2-naftilsulfonilditiocarbimato)paladato(II) de tetrabutylamônio (**7e**), Bis(metilsulfonilditiocarbimato)platino(II) de tetrabutylamônio (**8a**) e Bis(2-naftilsulfonilditiocarbimato)platino(II) de tetrabutylamônio (**8e**) inéditos.

Os compostos apresentaram faixa de fusão dentro do intervalo de 2°C, indicando um grau aceitável de pureza.

Os dados de espectroscopia vibracional foram consistentes com a formação de complexos nos quais o centro metálico apresenta coordenação bidentada por ambos os átomos de enxofre de cada um dos ligantes ditiocarbimato.

Todos os espectros de RMN ^1H e ^{13}C obtidos exibiram os sinais característicos dos ligantes, exceto pela sobreposição de sinais dos carbonos dos compostos **6e'**, **7e** e **8e**, estando as integrais dos sinais de ^1H em concordância com as estruturas propostas correlacionadas à proporção 2:1 cátion(contraíon):ânion(complexo). Esses dados foram reforçados pelos dados de condutividade molar, cujos valores encontram-se dentro da faixa esperada de 2:1 cátion:ânion em solução de acetonitrila. Os espectros eletrônicos dos compostos de níquel(II) apresentaram banda de transição $d \leftarrow d$ esperada para complexos de Ni(II) diamagnéticos, contudo estas bandas sobrepueram-se às bandas de transferência de carga nos espectros dos complexos de Pd(II) e Pt(II).

Os valores dos deslocamentos químicos obtidos nos RMN ^{195}Pt confirmaram a coordenação pelos átomos de enxofre à platina para os complexos **8a** e **8e**.

Os dados obtidos pelos experimentos de espectrometria de massas e difração de raios-X confirmaram as estruturas propostas para o complexo **6e'**. Embora esses dados não tenham sido ainda obtidos para os demais compostos, os resultados obtidos das demais técnicas de análise indicam que eles devem ter estruturas semelhantes.

CAPÍTULO 3

Estudo da atividade biológica *in vitro* dos compostos de Sn(IV) frente aos fungos *Botrytis cinerea* e *Colletotrichum acutatum*

3.1. INTRODUÇÃO

Segundo relatório da ONU, cerca de 800 milhões de pessoas passaram fome no ano de 2013 (PNUD, 2013). A solução para o problema da fome no mundo torna-se cada vez mais difícil, considerando-se o aumento da população (há estimativas de que a população mundial em 2050 será em torno de 9,5 bilhões); a diminuição de áreas férteis ainda inexploradas, fato que levará à uma exigência de maior produtividade das áreas já em exploração; e o maior input de fertilizantes, pesticidas e energia, com conseqüente maior nível de poluição ambiental (ZAMBOLIM et al., 2008). Desse modo, torna-se importante o estudo de novos agroquímicos que apresentem maior eficácia e menor potencial de poluir o meio ambiente.

O controle químico de doenças de plantas começou a ser desenvolvido na segunda metade do século 19. Especialmente os fungicidas orgânicos ditiocarbamatos, tais como Maneb, Ziram e Tiram, começaram a ser utilizados a partir dos anos de 1930 para prevenção de doenças foliares. Esta classe de compostos está entre as mais utilizadas no mundo (GULLINO et al., 2010).

Os fungos são fundamentais para a indústria alimentícia na produção do pão, do queijo, do vinho, da cerveja; e na indústria farmacêutica, como na produção de penicilina, por exemplo. Mas alguns tipos de fungos podem ser bem nocivos para o Homem, causando diversas doenças. Além disso, acarretam sérios prejuízos para a atividade agrícola, afetando, principalmente, as plantas, podendo dizimar colheitas.



Figura 3.1. Ação dos fungos dos gêneros *Botrytis* (a) e *Colletotrichum* (b) sobre o morango.

Fungicidas químicos fornecem os principais meios para controlar a deterioração por fungos pós-colheita de frutas e legumes. Porém, o uso contínuo deles enfrentou dois grandes obstáculos: a possibilidade da contaminação de vegetais e frutas com resíduos de fungicidas, e

o aumento da resistência nas populações de patógenos diante dos princípios ativos (TRIPATHI & DUBEY, 2004).

Os compostos de zinco(II) com ditiocarbamatos constituem o princípio ativo de fungicidas como mancozeb e ziram. O ziram é utilizado no controle de grande número de doenças de hortaliças. Porém, apresenta grande desvantagem devido ao surgimento de dermatites em aplicadores. O zineb é recomendado no controle de um grande número de doenças, principalmente de hortaliças e frutíferas. O maneb foi introduzido nos anos de 1950, como uma versão melhorada do zineb; contudo, degrada-se com facilidade quando armazenados em ambientes úmidos. Já o mancozeb apresenta uma mistura contendo 20% de manganês e 2,5% de zinco com o bis(dimetilditiocarbamato), e é indicado no controle de doenças de hortaliças e frutíferas em geral. O seu espectro antifúngico e demais propriedades são muito semelhantes às do maneb, porém a presença do zinco diminui a sua fitotoxicidade (AMORIM et al., 2011; ZAMBOLIM et al., 2002).

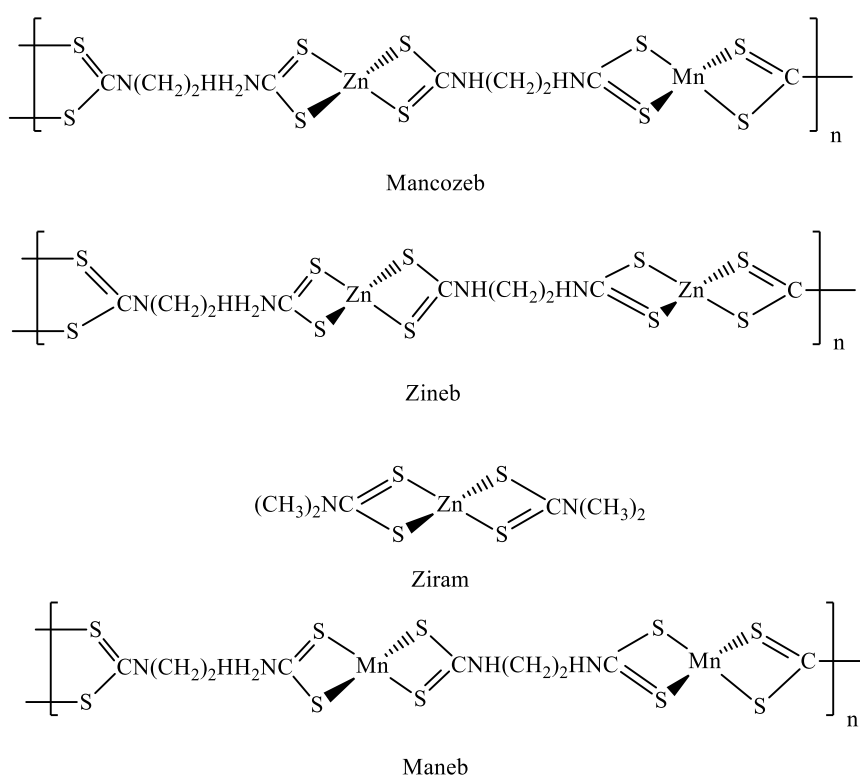


Figura 3.2 Princípios ativos de fungicidas comerciais a base de compostos bis(ditiocarbamato) de zinco e manganês.

Dentre os diversos gêneros de fungos causadores de doenças em plantas, destacam-se aqueles do gênero *Colletotrichum*, um dos mais importantes agentes causadores de doenças

em frutos e hortaliças tanto na pré como na pós-colheita, tendo o seu desenvolvimento geralmente favorecido por umidade e temperatura alta (CARLILE et al., 2001).

No Reino Fungi, o gênero *Colletotricum* se destaca como um importante agente causador de doenças pós-colheita em frutos. No Brasil, a queda prematura dos frutos cítricos (QPFC) ou podridão floral dos citros (PFC), cujo agente causador é o fungo *C. acutatum*, foi relatada inicialmente no Rio Grande do Sul e, atualmente, ocorre em praticamente todos os estados produtores, como São Paulo, Rio de Janeiro, Paraná, Bahia, Minas Gerais, Goiás e Amazonas, causando prejuízos variáveis dependendo, principalmente, da ocorrência de chuvas e orvalhos intensos (GOES & KIMATI, 1997). No mamoeiro, o complexo antracnose, podridão peduncular e mancha chocolate, causadas por *C. gloesporioides*, podem reduzir a produção em até 80% nas épocas de chuva (ZAMBOLIM et al., 2008).

Doenças importantes como o mofo cinzento, queima acinzentada, pinta-branca e podridão do pescoço, são causadas por fungos do gênero *Botrytis* (SOLAIMANI et al., 2009; TRIPATHI & SHAMA, 2008). Sobre esse gênero, há relatos de ocorrência de resistência a certas classes de fungicidas, principalmente os pertencentes aos grupos químicos benzimidazóis e dicarboximidas.

O surgimento de resistências aos princípios ativos e a necessidade de melhorar a eficiência dos fungicidas, torna importante a busca de novos agentes antifúngicos, objetivando dosagens de alta eficiência, baixa toxicidade e alta seletividade frente a esses gêneros de fungos.

Este capítulo tem como objetivo o estudo sobre as atividades biológicas *in vitro* dos compostos de estanho(IV) com ligantes ditiocarbimatos, utilizando a técnica Poison Food, frente aos fungos *Colletotrichum acutatum* e *Botrytis cinerea*.

3.2. MATERIAIS

A avaliação das atividades antifúngicas dos compostos sintetizados neste trabalho foi feita frente aos fungos *Botrytis cinerea* e *Colletotrichum acutatum* utilizando a técnica Poison Food (SINGHA et al., 2011). Os experimentos foram realizados no Laboratório de Proteção de Plantas do Departamento de Fitopatologia da Universidade Federal de Viçosa – MG.

3.2.1. Equipamentos, reagentes e solventes

Autoclave vertical (Fanem MOD. 415), cabine de fluxo laminar equipada com lâmpada de radiação ultravioleta (Veco), forno de microondas (Brastemp), câmara incubadora B.O.D. (Nova Ética).

Etanol comercial (Vetec Química Fina), dimetilsufóxido (Vetec Química Fina), meio de cultura batata-dextrose-ágar (BDA) (Fluka), tween 80% (Isofar), dimetilditiocarbamato de zinco (Ziram) (Sigma Aldrich), água destilada.

3.2.2 Preparo do meio de cultura

Os meios de cultura foram preparados seguindo a concentração sugerida pelo fabricante de 39 gramas de BDA para cada litro de água destilada.

Em erlenmeyers de 125 mL, foram dissolvidos 2,340 gramas de BDA em 60,0 mL de água destilada para o preparo de cada meio utilizado nos testes com o fungo *B. cinerea*, e 1,950 gramas para 50,0 mL de água destilada nos testes com o fungo *C. acutatum*.

Os erlenmeyers foram vedados com bucha de algodão e papel. Seguidamente, foram esterilizados em autoclave a 120 °C, a pressão de 1,20 kgf.cm⁻², por 15 minutos.

3.2.3 Repicagem dos fungos

A repicagem dos fungos foi realizada a partir de isolados dos fungos *B. cinerea* e *C. acutatum* cedidos pelo Laboratório de Proteção de Plantas.

A quatro placas de petri de 90 x 15 mm foram vertidos os 60 mL do meio de cultura (BDA) anteriormente fundidos em forno de micro-ondas por aproximadamente 2 minutos. Após o endurecimento dos meios nas placas de petri, foram adicionados discos de 6,31 ± 0,03 mm de diâmetro contendo micélios do fungo. Estas foram incubadas por 4 dias para o fungo *B. cinerea* e 10 dias para o *C. acutatum*, a 22 °C para serem utilizados nos ensaios in vitro.

3.2.4. Ensaio biológico

Para a realização dos testes biológicos foi utilizada a técnica Poison Food. Neste método o microrganismo é colocado em contato com o meio de cultura contendo a substância biologicamente ativa na concentração desejada. A atividade da substância testada será então quantificada através da medida do tamanho da zona de crescimento do microrganismo (SINGHA et al., 2011).

A montagem do ensaio biológico foi realizada 4 dias após a repicagem do fungo *Botrytis cinerea* e 10 dias para o fungo *Colletotrichum acutatum*. As substâncias a serem testadas foram previamente pesadas em erlenmeyers de 125 mL e dissolvidas em 600 µL de dimetilsulfóxido. Em seguida foram adicionados 600 µL de TWEEN 80% e 60 mL de meio de cultura fundido obtendo-se uma mistura que foi agitada e vertida em quatro placas de petri (aproximadamente 15 mL por placa), obtendo-se assim quatro repetições para cada concentração. As tampas das placas ficaram entreabertas para evitar umidade em sua superfície interna. Após a solidificação do meio de cultura foi adicionado um disco de aproximadamente 6,31 mm contendo isolado do fungo no centro de cada placa, sendo estas por fim, vedada com papel filme e incubada a 22°C.

O crescimento do fungo *B. cinerea* foi acompanhado por 24, 36, 48, 60 e 72 horas e do *C. acutatum* acompanhado por 24, 48, 72, 96, 120, 144, 168, 192, 216 e 240 horas após a montagem do experimento e quantificados por meio da medida do diâmetro do crescimento o qual foi medido a partir do centro até a margem limite de crescimento. As medidas do diâmetro foram feitas com o auxílio de um paquímetro digital em quatro direções (horizontal, vertical e diagonal) obtendo-se um valor médio a partir do qual, por meio da equação 3.1, é possível calcular as porcentagens de inibição dos compostos.

A equação geral para determinação da inibição é descrita abaixo:

$$I_{(\%) } = \left(\frac{d_{\beta} - d_c}{d_{\beta}} \pm \Delta I \right) \cdot 100\% \quad (3.1)$$

onde:

d_{β} ≡ diâmetro do crescimento do fungo, no meio contendo apenas DMSO e TWEEN, subtraído do disco contendo o micélio;

d_c ≡ diâmetro do crescimento do fungo, no meio com composto, subtraído do disco contendo o micélio;

$\Delta I \equiv$ erro da medida da inibição percentual.

3.2.5. Modelos matemáticos determinísticos

Neste trabalho foram feitas as análises utilizando os modelos exponencial, de Richards, Gompertz e logístico.

3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

No Capítulo 1 deste trabalho foram sintetizados treze compostos de estanho(IV), sendo dez aniônicos (**3a – 3e** e **4a – 4e**) e três neutros (**5c – 5e**), para os quais a atividade antifúngica frente aos fungos *Botrytis cinerea* e *Colletotrichum acutatum* foi investigada pela primeira vez utilizando-se o método Poison Food.

Os compostos de estanho(IV) utilizados estão representados na Figura 3.3.

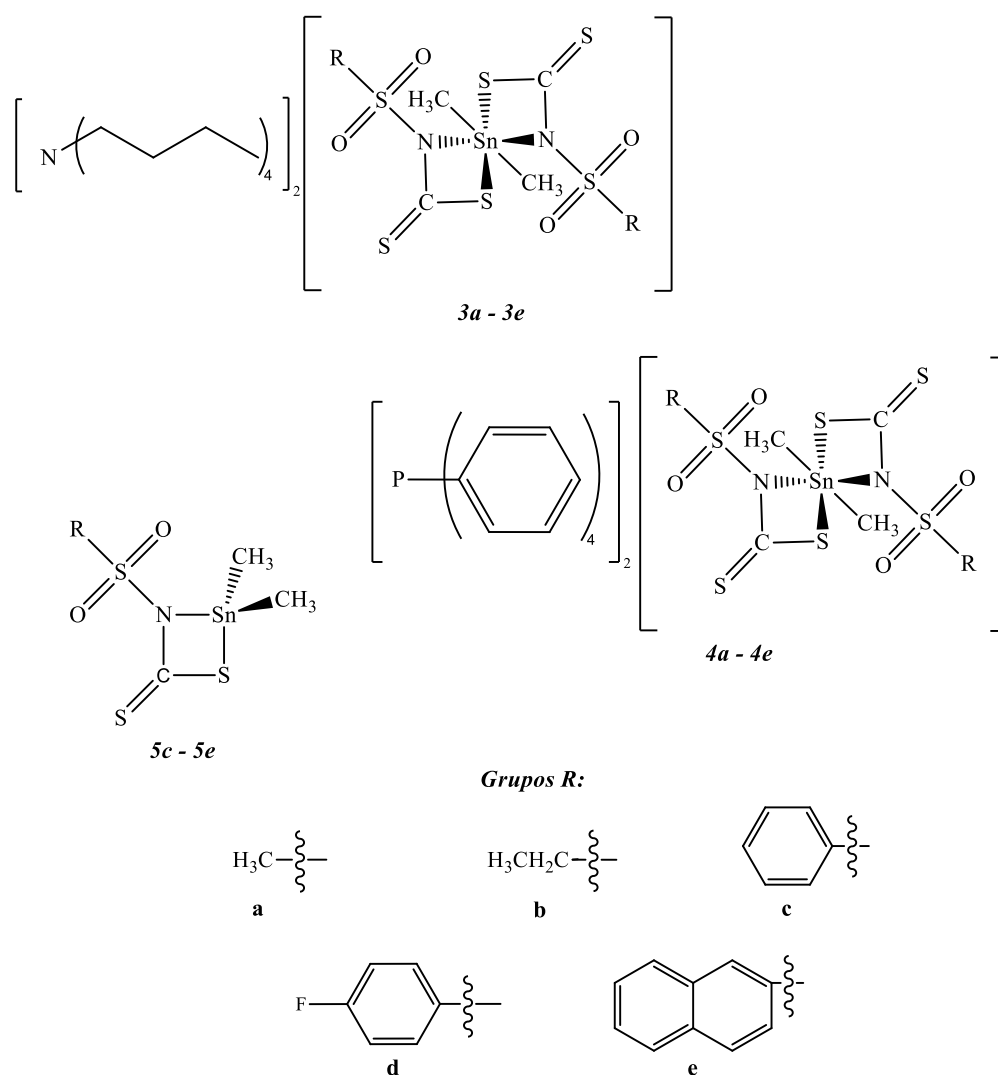


Figura 3.3 Estrutura dos compostos de Sn(IV) utilizados nos testes biológicos.

Para a escolha do modelo matemático que melhor se ajustou aos dados de diâmetro de crescimento e do IC_{50} , utilizou-se o software OriginPro[®] 8.0, tendo como critério os valores do coeficiente de determinação (R^2) obtidos.

O modelo que melhor se adequou aos dados experimentais para as menores concentrações testadas dos compostos foi o modelo de Richards. Porém, para as concentrações mais elevadas a função não apresentou convergência para os dados obtidos.

Para se manter um padrão de análise para todas as concentrações, utilizou-se o modelo exponencial que, dentre os modelos matemáticos aplicados, apresentou convergência a todos os dados e R^2 próximo aos obtidos pelo método de Richards para as concentrações mais baixas testadas.

As atividades dos compostos de Sn(IV) foi avaliada por meio da interpretação dos valores do diâmetro de crescimento da colônia em contato com os compostos testados em comparação com o controle negativo (branco).

3.3.1 Curva de crescimento para o fungo *Botrytis cinerea*

As leituras para a determinação do crescimento do fungo *B. cinerea* iniciaram-se a partir da vigésima quarta hora após a adição do disco contendo o micélio. Trabalhos anteriores do nosso grupo de pesquisa mostram que o cloreto de tetrafenilfosfônio (Ph_4PCl) é ativo frente a este fungo (CASTRO, 2013). Por isso, fez-se a leitura do crescimento da colônia com e sem este produto para se observar o efeito da inibição e o comportamento de crescimento do fungo.

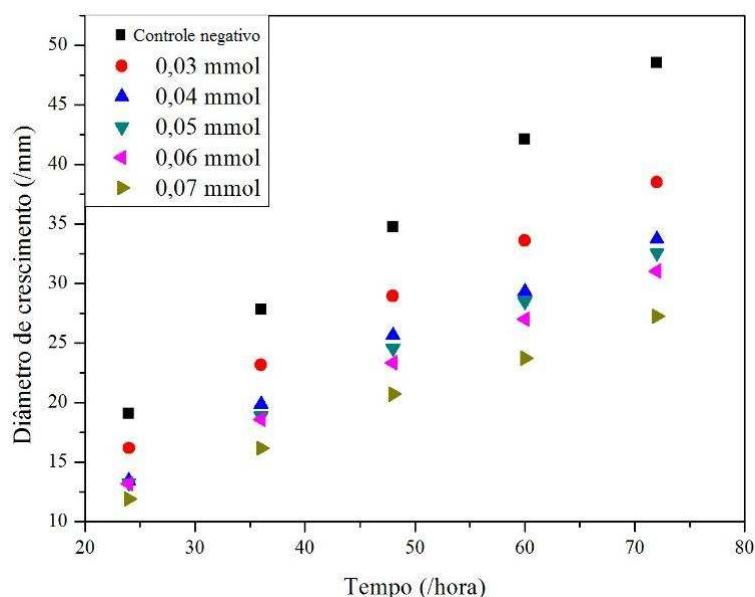


Figura 3.4 Gráfico do diâmetro de crescimento versus tempo de *Botrytis cinerea* (controle negativo) e sob tratamento com cloreto de tetrafenilfosfônio em diversas concentrações

Como é possível observar na Figura 3.4, o cloreto de tetrafenilfosfônio inibiu o crescimento do *B. cinerea*. Além disso, foi possível perceber que a inibição na concentração de 0,07 mmol.L⁻¹ é mais acentuada que na concentração de 0,03 mmol.L⁻¹, o que indica que o aumento da concentração do sal causa diminuição do crescimento da colônia.

Devido aos ditiocarbimatos e os ditiocarbamatos pertencem à mesma classe de ligantes (1,1-ditioalatos), o estudo comparativo das atividades dos compostos de Sn(IV) sintetizados neste trabalho com o bis(dimetilditiocarbamato)zinco(II) [Zn(MeDTC)₂], princípio ativo do fungicida Ziram, foi de relevante devido a este composto já ser utilizado comercialmente.

No gráfico da Figura 3.5 é possível observar a inibição do composto [Zn(MeDTC)₂] frente ao *B. cinerea*.

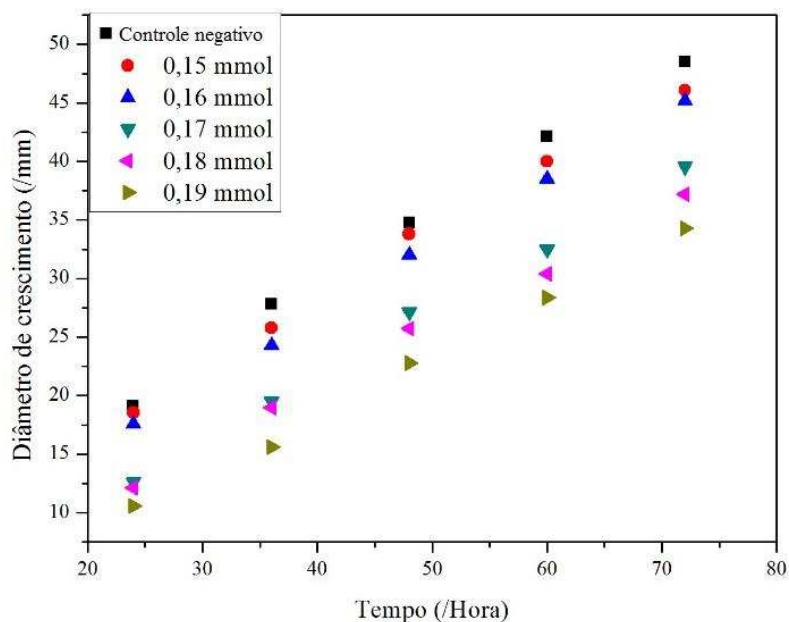


Figura 3.5 Gráfico do diâmetro de crescimento versus tempo de *Botrytis cinerea* (controle positivo) e sob tratamento com Zn(MeDTC)₂ (controle negativo) em diversas concentrações

Sendo o valor de IC₅₀ equivalente à dosagem mínima necessária para inibir 50% do crescimento da colônia do fungo, a determinação deste valor para o Zn(MeDTC)₂ auxilia a comparação frente aos complexos de estanho(IV) sintetizados.

Na Tabela 3.1 encontram-se às equações exponenciais obtidas para a determinação dos valores de IC₅₀ frente ao fungo *B. cinerea* do cloreto de tetrafenilfosfônio e do bis(dimetilditiocarbamato)zinco(II) [Zn(MeDTC)₂].

Tabela 3.1 Dados obtidos das curvas dose inibição para o bis(dimetilditiocarbamato)zinc(II) (controle positivo) e cloreto de tetrafenilfosfônio contra o fungo *B. cinerea*

Compostos	Equação exponencial	Coefficiente de correlação (R ²)	IC ₅₀ (/ μmol.L ⁻¹)
Ph ₄ PCI	$y = 68,5410 - 68,149e^{\left(\frac{-x}{0,02785}\right)}$	0,97653	36 ± 2
Zn(MeDTC) ₂	$y = -2025,76137 - 1921,938e^{\left(\frac{-x}{2,729025}\right)}$	0,91327	212 ± 5

Observa-se que o cloreto de tetrafenilfosfônio apresentou atividade aproximadamente seis vezes maior que o Zn(MeDTC)₂. Contudo, a utilização deste sal como um fungicida protetor não seria viável devido a sua elevada solubilidade em água, o que impossibilitaria que o princípio ativo fosse liberado lentamente. Na Figura 3.6 se encontram os gráficos da curva-inibição para os compostos da série 3.

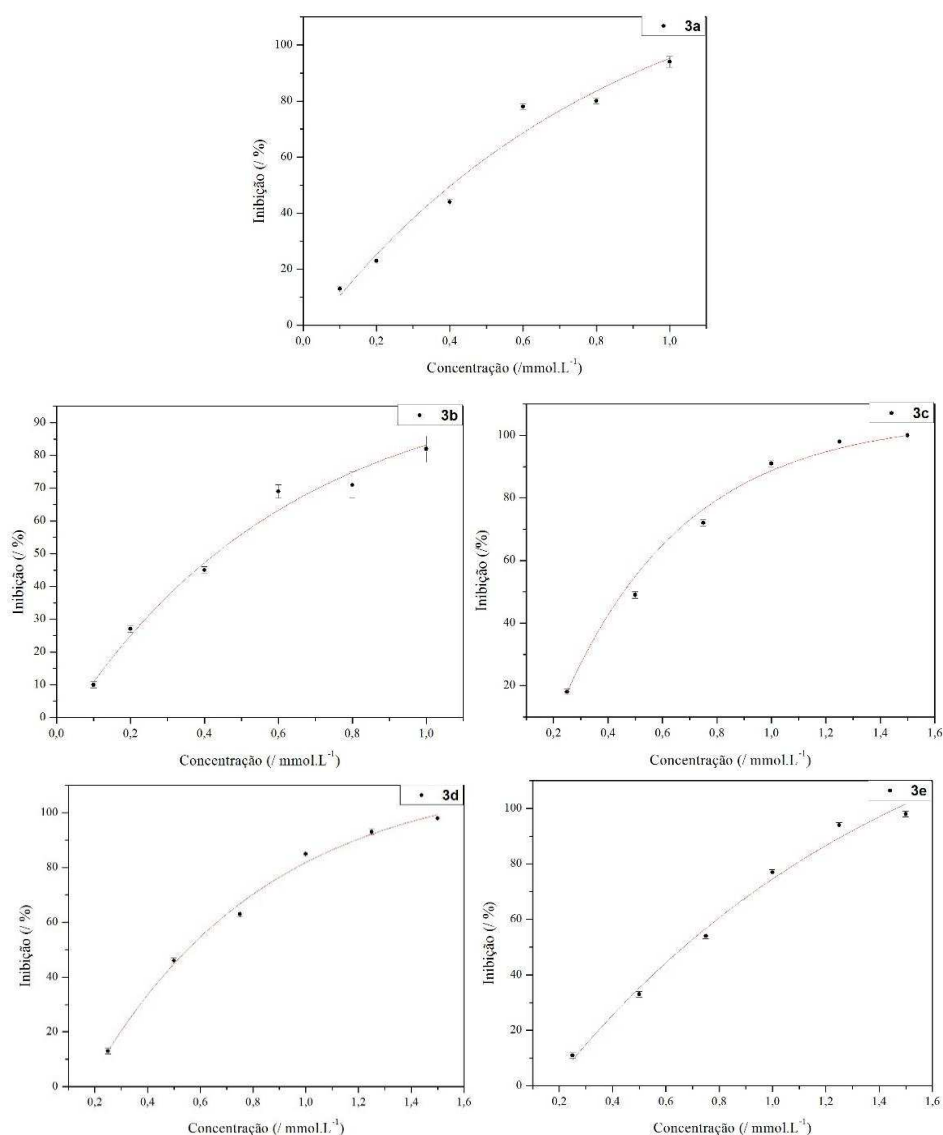


Figura 3.6 Curva dose-inibição para os compostos 3a, 3b, 3c, 3d e 3e, contra o fungo *B. cinerea*.

O estudo das atividades dos compostos da série **3** foram realizados de forma similar aos do cloreto de tetrafenilfosfônio e do bis(dimetilditiocarbamato)zinco(II). Os compostos desta série apresentam como contraíon o tetrabutilamônio que, segundo a literatura (WETLER, 2013), não apresenta atividade antifúngica frente ao *B. cinerea*.

Os valores de IC₅₀ para os compostos **3a** e **3b** foram inferiores aos dos outros compostos da série. Isso é um indicativo de que compostos que apresentaram grupo R alifático têm maior atividade que os complexos que continha o grupo R maiores, sugerindo que o mecanismo de ação dessas substâncias possa envolver a interação destes grupos com a membrana celular do fungo.

Tabela 3.2 Dados obtidos das curvas dose-inibição para os compostos de Sn(IV) e do controle positivo contra o fungo *B. cinerea*

Compostos	Equação exponencial	Coefficiente de correlação (R ²)	IC ₅₀ (/ μmol.L ⁻¹)
3a	$y = 137,34621 - 143,29606 e^{\left(\frac{-x}{0,81565}\right)}$	0,94483	413 ± 3
3b	$y = 104,69827 - 110,54735 e^{\left(\frac{-x}{0,61097}\right)}$	0,97523	437 ± 2
3c	$y = 105,65517 - 151,65051 e^{\left(\frac{-x}{0,45606}\right)}$	0,99852	510 ± 1
3d	$y = 115,03729 - 148,34066 e^{\left(\frac{-x}{0,66803}\right)}$	0,99127	570 ± 2
3e	$y = 160,88065 - 182,87098 e^{\left(\frac{-x}{1,33106}\right)}$	0,98459	661 ± 2
Zn(MeDTC) ₂	$y = -2025,76137 - 1921,938 e^{\left(\frac{-x}{2,739025}\right)}$	0,91327	212 ± 5

Os compostos da série **4** apresentaram maior atividade que o composto comercial, tendo o composto **4d** um valor de IC₅₀ quase 11 vezes menor que o Zn(MeDTC)₂. Comparando esse resultado aos dos compostos da série **3**, pode-se associar esse melhor resultado à presença do contraíon tetrafenilfosfônio que por si só já é ativo contra o fungo.

Tabela 3.3 Dados obtidos das curvas dose-inibição para os compostos de Sn(IV) e do controle positivo contra o fungo *B. cinerea*

Compostos	Equação exponencial	Coefficiente de correlação (R ²)	IC ₅₀ (/ μmol.L ⁻¹)
4a	$y = 90,5590 - 69,49581 e^{\left(\frac{-x}{0,06595}\right)}$	0,91559	24 ± 1
4b	$y = 122,9539 - 88,80228 e^{\left(\frac{-x}{0,173}\right)}$	0,98989	32 ± 1
4c	$y = 178,8994 - 146,99703 e^{\left(\frac{-x}{0,39126}\right)}$	0,92367	28 ± 4
4d	$y = 84,1202 - 66,40379 e^{\left(\frac{-x}{0,3633}\right)}$	0,90146	20 ± 6
4e	$y = 85,2025 - 73,95941 e^{\left(\frac{-x}{0,04431}\right)}$	0,95963	25 ± 2
Zn(MeDTC) ₂	$y = -2025,76137 - 1921,938 e^{\left(\frac{-x}{2,739025}\right)}$	0,91327	212 ± 5

Essa maior atividade estimula a utilização, em trabalhos futuros, de outros contraíons mais ativos que o tetrafenilfosfônio.

O composto **4d**, que apresenta um átomo de flúor na posição para do anel aromático do grupo R do ligante ditiocarbimato, foi o que apresentou maior atividade dentre os compostos deste grupo. Trabalhos anteriores já indicaram que a presença deste heteroátomo nesta posição no grupo R do ligante ditiocarbimato aumenta a atividade fungicida dos complexos (ALVES et al., 2009; DIAS et al., 2012).

Na Figura 3.7 se encontram os gráficos da curva-inibição para os compostos da série **4**.

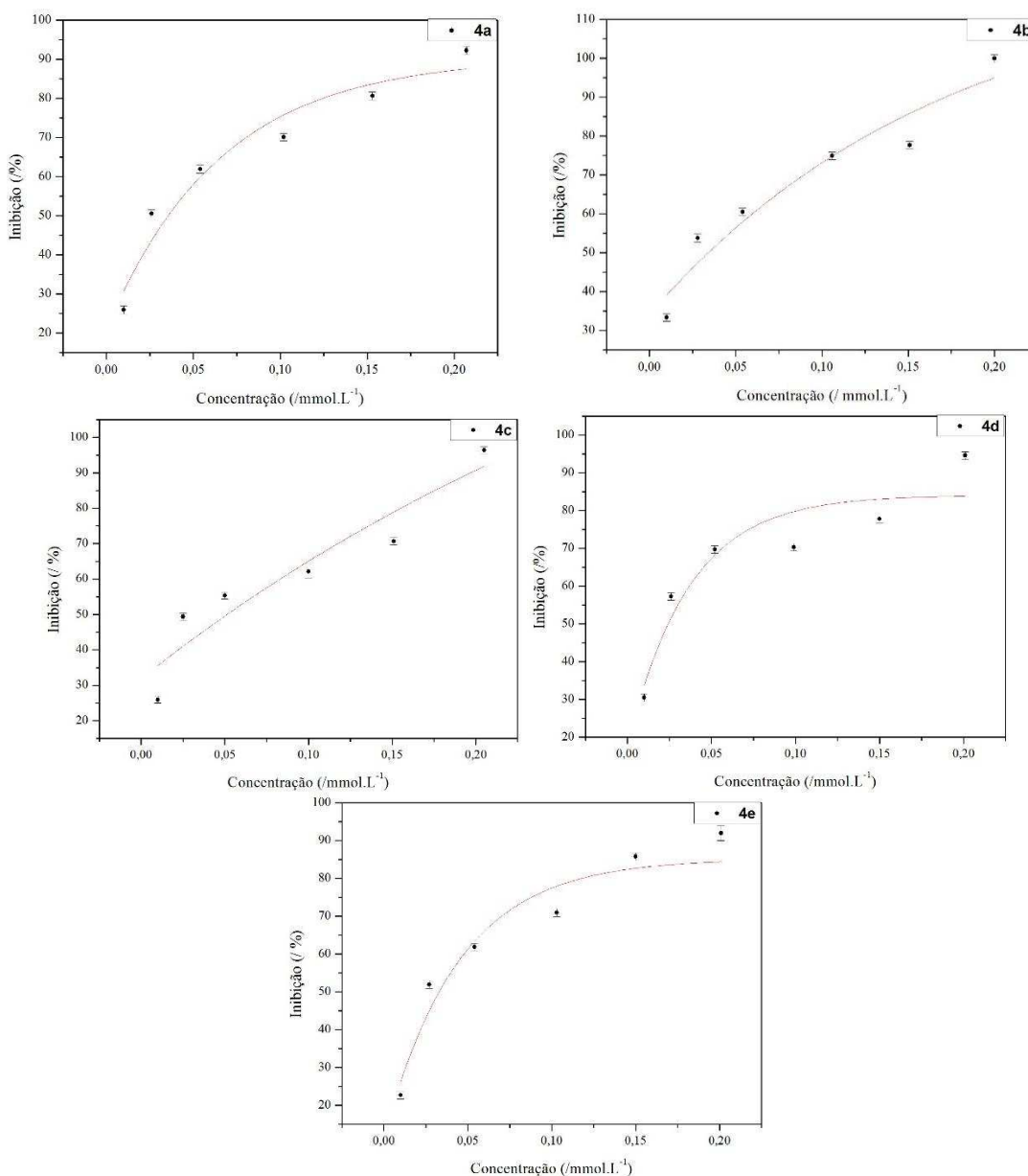


Figura 3.7 Curva dose inibição para os compostos **4a**, **4b**, **4c**, **4d** e **4e**, frente ao fungo *B. cinerea*.

É importante ressaltar que existem vários fatores que influenciam na atividade dos compostos contendo substituintes halogênicos. O átomo de flúor, devido à alta eletronegatividade, é um bom aceptor de prótons em ligações de hidrogênio. Além disso, fatores como efeitos estéricos e eletrônicos podem interferir na atividade destes compostos. A relação entre estrutura do fungicida e sua atividade irá depender, além destes fatores, do mecanismo de ação envolvido no processo de inibição do crescimento do microrganismo (JESCHKE, 2009).

Os compostos da série **5** não apresentam contraíons. As curvas de inibição para essa série estão apresentadas na Figura 3.8.

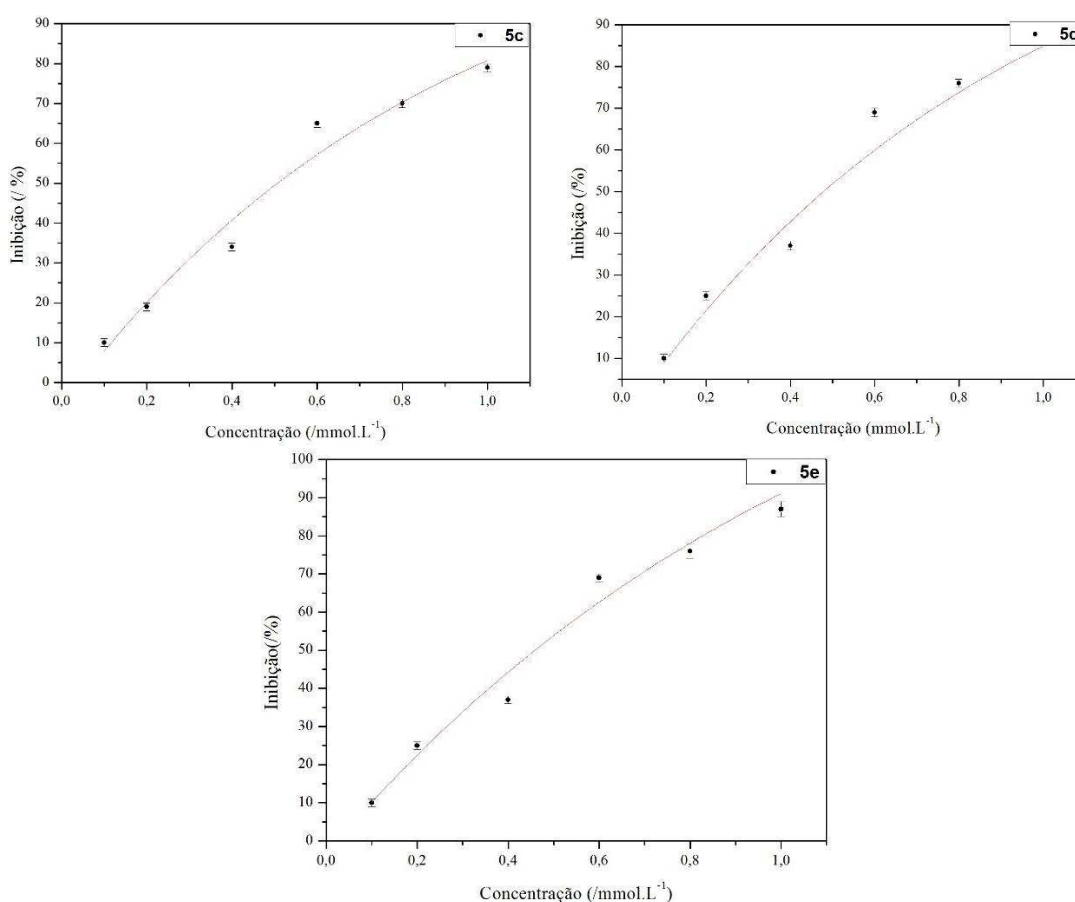


Figura 3.8 Curva dose inibição para os compostos **5c**, **5d** e **5e**, contra o fungo *B. cinerea*.

Apesar desses compostos apresentarem apenas um ligante ditiocarbimato em sua estrutura, observou-se que os compostos neutros obtiveram valores de IC₅₀ similares aos dos compostos aniônicos da série **3** que apresentam como contraíon o tetrabutylamônio.

Tabela 3.4 Dados obtidos das curvas dose inibição para os compostos de Sn(IV) e do controle positivo contra o fungo *B. cinerea*

Compostos	Equação exponencial	Coefficiente de correlação (R ²)	IC ₅₀ (/ μmol.L ⁻¹)
5c	$y = 122,2407 - 128,00796e^{\left(\frac{-x}{0,98661}\right)}$	0,95421	507 ± 1
5d	$y = 131,10597 - 164,14822e^{\left(\frac{-x}{0,92498}\right)}$	0,93516	652 ± 2
5e	$y = 160,76512 - 162,25371e^{\left(\frac{-x}{1,16668}\right)}$	0,93851	459 ± 2
Zn(MeDTC) ₂	$y = -2025,76137 - 1921,938e^{\left(\frac{-x}{2,739025}\right)}$	0,91327	212 ± 5

Pode-se supor que o aumento do número de ligantes ditiocarbimato não afeta diretamente a inibição do crescimento do fungo e sim o tipo de contração utilizado e/ou o tipo do grupo R ligado ao ditiocarbimato.

Na Figura 3.9 pode-se notar a maior eficiência dos compostos da série **4** em comparação aos outros compostos de estanho(IV) e principalmente em comparação ao Ziram (controle positivo) frente ao fungo *B. cinerea*.

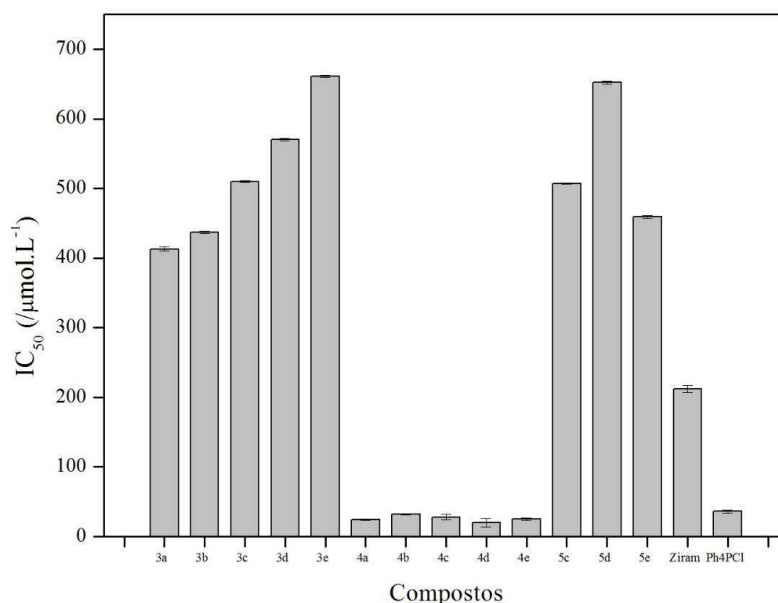


Figura 3.9 Valores de IC₅₀ para os compostos de estanho(IV), bis(dimetilditiocarbimato)zinco(II) e cloreto de tetrafenilfosfônio frente ao fungo *B. cinerea*

Além dos efeitos do tipo do grupo R do ditiocarbimato, o número destes ligantes e a utilização de diferentes contrações, um estudo que poderá vir a ser feito analisando um quarto fator que pode vir a afetar a sensibilidade do composto é a troca dos coligantes metila no átomo de Sn(IV), onde é possível variar o número de coligantes e o tamanho de suas cadeias carbônicas.

3.3.2. Curva de crescimento para o fungo *Colletotrichum acutatum*

O estudo da atividade biológica dos compostos frente ao fungo *C. acutatum* foi feita de forma similar à descrita para o *B. cinerea*. Houve uma diferença no tempo de acompanhamento do crescimento do fungo que, em vez de leitura de 12 em 12 h por dois dias, foram feitas leituras de 24 em 24 horas por 10 dias.

O princípio ativo do produto comercial Ziram foi novamente utilizado como referência e sua curva de crescimento na concentração de $0,8 \text{ mmol.L}^{-1}$ é apresentada na Figura 3.10.

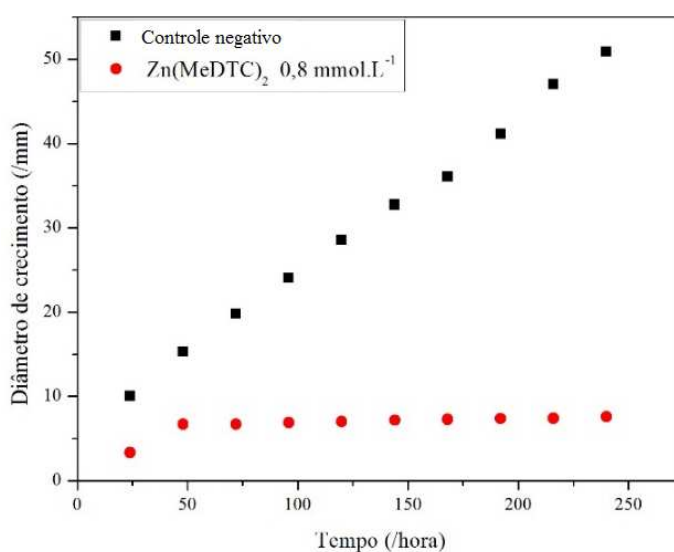


Figura 3.10 Gráfico do diâmetro de crescimento da colônia do fungo *C. acutatum* durante 10 dias de inibição a 20°C quando tratada com o controle positivo ($\text{Zn}(\text{MeDTC})_2$) na concentração de $0,8 \text{ mmol.L}^{-1}$ e do controle negativo.

Na Tabela 3.5 é possível observar que o *C. acutatum* apresentou menor sensibilidade frente ao $\text{Zn}(\text{MeDTC})_2$ ($\text{IC}_{50} = 361 \text{ } \mu\text{mol.L}^{-1}$, Tabela 3.5) que o *B. cinerea* ($\text{IC}_{50} = 212 \text{ } \mu\text{mol.L}^{-1}$, Tabela 3.1).

Tabela 3.5 Dados obtidos da curva dose inibição para o bis(dimetilditiocarbamato)zinco(II) frente ao fungo *C. acutatum*

Compostos	Equação exponencial	Coefficiente de correlação (R^2)	IC_{50} ($/ \mu\text{mol.L}^{-1}$)
Ziram	$y = -137,89155 + 38,29971e^{\left(\frac{x}{0,07359}\right)}$	0,97611	361 ± 4

Também nesse caso foram feitos experimentos para se testar a atividade do cloreto de tetrafenilfosfônio. Observou-se que, ao contrário de sua atividade frente ao fungo *B. cinerea*, o sal de tetrafenilfosfônio foi pouco ativo. Os valores obtidos do diâmetro de

crescimento do fungo nestes meios apresentaram oscilações na análise, não sendo possível a determinação do valor de IC_{50} para o cloreto de tetrafenilfosfônio.

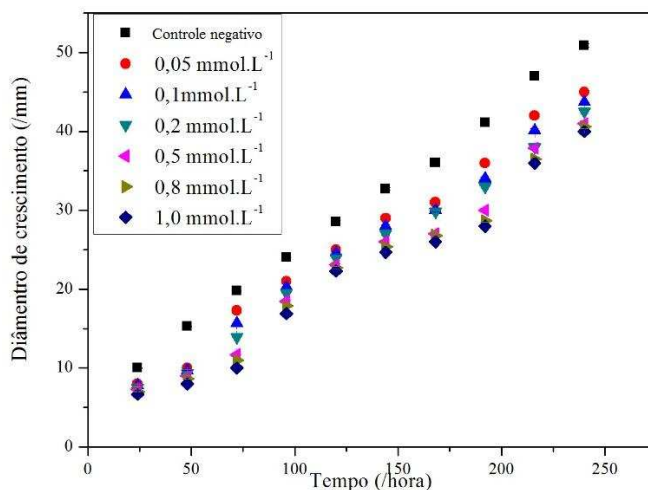


Figura 3.11 Gráfico do diâmetro de crescimento da colônia do fungo *C. acutatum* durante 10 dias de inibição a 20°C quando tratada com sal tetrafenilfosfônio e do controle negativo.

As análises dos complexos de estanho(IV) foram feitas de forma similar às realizadas para *B. cinerea*. Pode-se observar na Figura 3.12 que o aumento da concentração do composto **3a** inibiu o crescimento do fungo *C. acutatum*. Esse fenômeno foi observado para todos os outros compostos testados.

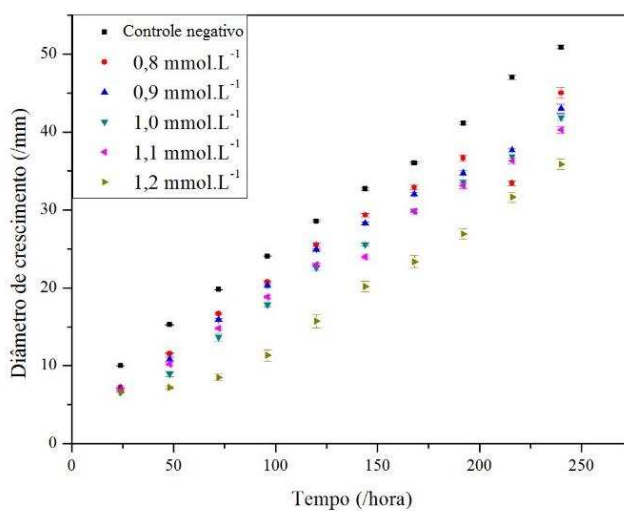


Figura 3.12 Gráfico do diâmetro de crescimento da colônia do fungo *C. acutatum* durante 10 dias de inibição a 20°C quando tratada com o composto **3a** e do controle negativo.

Na Tabela 3.6 encontram-se às equações exponenciais obtidas para a determinação do valor de IC_{50} frente ao fungo *C. acutatum* para os complexos de estanho(IV).

Tabela 3.6 Dados obtidos das curvas dose-inibição para os compostos de Sn(IV) contra o fungo *C. acutatum*

Compostos	Equação exponencial	Coefficiente de correlação (R ²)	IC ₅₀ (/ μmol.L ⁻¹)
3a	$y = 5,88666 + 0,68153 e^{\left(\frac{x}{0,32622}\right)}$	0,94466	1360 ± 5
3b	$y = -21,03618 + 0,02573 e^{\left(\frac{x}{0,19022}\right)}$	0,98840	1507 ± 3
3c	$y = -31,90603 + 31,45973 e^{\left(\frac{x}{1,0995}\right)}$	0,99493	1052 ± 5
3d	$y = -22,87178 + 1,20895 e^{\left(\frac{x}{0,34365}\right)}$	0,95518	1069 ± 6
3e	$y = -27,47473 + 2,94854 e^{\left(\frac{x}{0,4061}\right)}$	0,98682	1327 ± 2
4a	$y = -123,3690 + 24,2237 e^{\left(\frac{x}{0,25761}\right)}$	0,99456	507 ± 3
4b	$y = -107,6539 + 35,8841 e^{\left(\frac{x}{0,53545}\right)}$	0,97840	793 ± 2
4c	$y = -101,2507 + 27,7352 e^{\left(\frac{x}{0,29182}\right)}$	0,96423	495 ± 2
4d	$y = -97,8159 + 17,34136 e^{\left(\frac{x}{0,23986}\right)}$	0,95946	514 ± 3
4e	$y = -105,2674 + 18,8743 e^{\left(\frac{x}{0,26336}\right)}$	0,98725	555 ± 2
5c	$y = -12,7618 + 0,05314 e^{\left(\frac{x}{0,14433}\right)}$	0,94956	1021 ± 2
5d	$y = 3,5849 + 0,77914 e^{\left(\frac{x}{0,24662}\right)}$	0,95477	1008 ± 4
5e	$y = -2,35672 + 1,64712 e^{\left(\frac{x}{0,32755}\right)}$	0,93153	1133 ± 4
Ziram	$y = -137,89155 + 38,29971 e^{\left(\frac{x}{0,07359}\right)}$	0,97611	361 ± 4

Mesmo o cloreto de tetrafenilfosfônio apresentando uma baixa atividade frente ao *C. acutatum* os compostos que tinham este contraíon foram mais ativos que os compostos das séries **3** e **5**.

Os compostos neutros apresentaram valores similares aos compostos aniônicos da série **3**. Contudo, os compostos desta série apresentaram um efeito contrário ao observado contra o fungo *B. cinerea*, onde os compostos **3a** e **3b**, que contêm grupos R alifáticos, foram menos ativos que os outros compostos da série, que apresentam grupos R aromáticos nos ligantes ditiocarbimato.

Todos os compostos estudados apresentaram as curvas de dose-inibição semelhantes às dos compostos **3a** – **3e**. Devido a isso, os gráficos das curvas de dose-inibição destes compostos foram colocados no apêndice F.

Na Figura 3.13 se encontram os gráficos da curva-inibição para os compostos da série **3**.

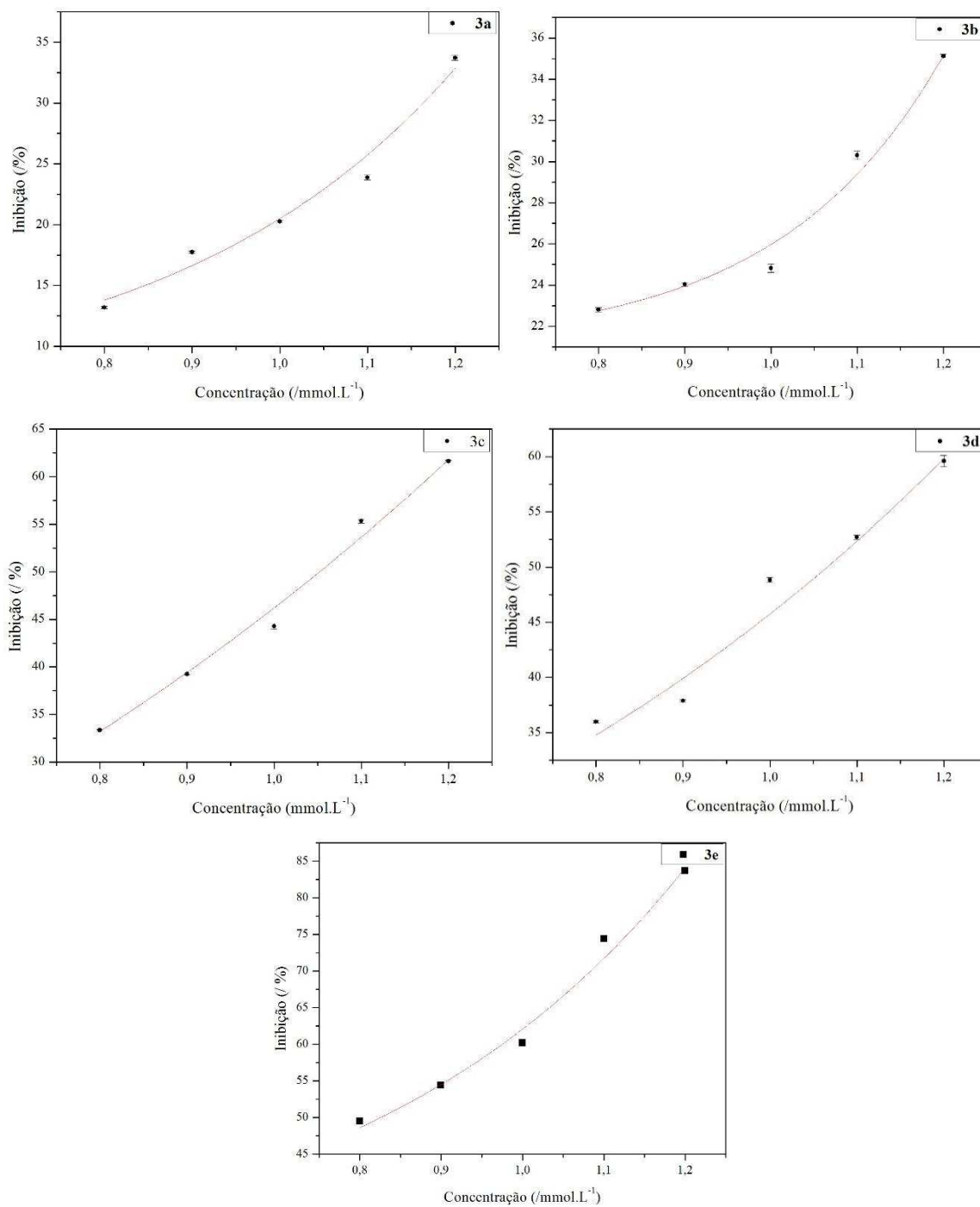


Figura 3.13 Curva dose inibição para os compostos **3a**, **3b**, **3c**, **3d** e **3e**, frente ao fungo *C. acutatum*.

3.4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

As atividades antifúngicas *in vitro* dos treze compostos organoestânicos(IV) sintetizados neste trabalho foram feitas utilizando a técnica Poison Food frente aos fungos *Botrytis cinerea* e *Colletotrichum acutatum*.

As curvas de crescimento versus tempo, obtidas por meio dos valores do diâmetro da colônia ao longo de três dias para o fungo *B. cinerea* e 10 dias para o fungo *C. acutatum*, mostraram que todos os compostos testados foram ativos.

Além disso, de acordo com esperado, foi observado um aumento na atividade dos compostos em função do aumento da dosagem testada.

Para efeito de comparação, testou-se a atividade dos ditiocarbimatos de potássio, precursores dos complexos, porém não foi possível adequar os valores obtidos aos modelos matemáticos empregados. Foram feitos testes com o cloreto de tetrafenilfosfônio e com o bis(dimetilditiocarbamato)zinco(II) (controle positivo) em caráter comparativo aos compostos de Sn(IV) sintetizados.

Os compostos da série **4** foram os que apresentaram maior atividade frente aos fungos, sendo mais ativos que o Ziram frente ao fungo *B. cinerea*. Destaca-se o composto **4d** que apresenta o átomo de flúor na posição para do anel aromático do ligante ditiocarbimato que apresentou um valor de IC₅₀ aproximadamente 11 vezes menor que o do Zn(MeDTC)₂.

CONCLUSÕES GERAIS

Neste trabalho foram apresentadas as sínteses e caracterização de dez sais de complexos aniônicos de estanho(IV) e ligantes N-R-sulfonilditiocarbimato, com a variação dos contraíons tetrafenilfosfônio e tetrabutylamônio, e de três complexos neutros de estanho(IV). Os dados de condutividade molar, espectroscopia vibracional, de ressonância magnética nuclear de ^1H , ^{13}C e ^{119}Sn estão consistentes com a formulação dos complexos organoestânicos. Contudo não foram obtidos resultados decisivos para confirmar o modo de coordenação destes compostos com os ligantes.

Os valores de condutividade molar confirmaram a natureza molecular dos compostos da série **5** e a natureza iônica dos complexos das séries **3** e **4**.

A espectroscopia Mössbauer mostrou a formação de apenas um produto em cada uma das reações, e, junto com os dados de RMN ^{119}Sn , confirmou a determinação da geometria tetraédrica para o composto **5e** e octaédrica para os compostos das séries **3** e **4**.

Além disso, foram sintetizados e caracterizados sete compostos com os ligantes metilsulfonilditiocarbimato e 2-naftilsulfonilditiocarbimato com metais do grupo 10 da tabela periódica – níquel(II), paládio(II) e platina(II).

Os dados de espectroscopia vibracional, eletrônica e de ressonância magnética nuclear de ^1H , ^{13}C e ^{195}Pt , condutividade molar, estão consistentes com a formulação de complexos de Ni(II), Pd(II) e Pt(II) nos quais o centro metálico apresenta coordenação bidentada por ambos os átomos de enxofre de cada um dos ligantes ditiocarbimato.

A atividade antifúngicas *in vitro* dos compostos organoestânicos(IV) sintetizados foi avaliada pela primeira vez frente aos fungos *Botrytis cinerea* e *Colletotrichum acutatum* por meio da técnica Poison Food. Os valores de porcentagem de inibição e valores de IC_{50} mostraram que os compostos testados possuem atividade significativamente maior do que o bis(dimetilditiocarbamato)zinco(II). Dentre os compostos testados, os compostos da série **4** se mostraram mais ativos na inibição do crescimento dos fungos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLEN, F. H.; KENNARD, O.; WATSON, D.G.; BRAMMER, L.; ORPEN, A.G; TAYLOR, R. Tables of bond lengths determined by X-ray and neutron diffraction. Part 1. Bond lengths in organic compounds. Journal of Chemistry Society, Perkin Trans. 2. S1 – S19, **1987**.

ALVES, L. C.; RUBINGER, M. M. M.; LINDERMANN, 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-sulfonyldithiocarbimato metal complexes. Journal of Inorganic Biochemistry. 103 (7), p. 1045 – 1053, **2009**.

AMIM, R. S.; OLIVEIRA, M.R.L.; PERPÉTUO, G. J.; MIRANDA, L. D. L. Syntheses, crystal structure and spectroscopic characterization of new platinum(II) dithiocarbimato complexes. Polyhedron, 38, p. 1891 – 1897, **2008**.

AMORIM, L.; KIMATI, H.; BERGAMIM FILHO, A.; CAMARGO, L. E. A.; REZENDE, J. A. M. Manual de fitopatologia – volume 2. Editora Agronômica Ceres Ltda – São Paulo, 2011.

BANZATTO, D.A., KRONKA, S.N.; Experimentação agrícola. 2ª impressão. Jaboticabal: Funep, **2006**.

BARBOSA, L.C.A; Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos, 1ª ed. Editora UFV, **2007**.

BASTOS, L. H. P.; GÓES, H. C. A.; CARDOSO, M. H. W. M; GOUVÊA, A. V.; ALMEIDA, R. R. R.; NÓBREGA, A.; ABRANTES, S. Ensaio de proficiência para análise de ditiocarbamatos em poupa de banana. Química Nova, v. 30, nº 1, p. 32 – 35, **2007**.

BERGAMIN FILHO, A.; KIMATI, H.; AMORIM, L. Manual de fitopatologia, volume 1: princípios e conceitos, 3ª ed, Editora Agronômica Ceres Ltda – São Paulo, **1995**.

BODENNER, D. L.; DEDON, P. C.; KENG, P. C.; BORCH, R. F. Cancer Research, v. 46, p. 2745–2750, **1986**.

BONATI, F.; UGO, R. Organotin(IV) N,N-disubstituted dithiocarbamates. *Journal of Organometallic Chemistry*, v. 10, p. 257–268, **1967**.

CAMARGO, U. A.; MARIA, J. D. G.; RITSCHKEK, P. EMBRAPA UVA E VINHO. *Novas cultivares brasileiras de uva*, **2010**.

CARLILE, M. J.; WATKINSON, S. C.; GOODAY, G. W. *The fungi*. San Diego: Academic Press, 2001.

CARRAHER C. E.; TRUONG, N. T. C.; RONEER, M. R.; JOHNSON, A. M.; SOOKDEO, N.; TRANG, N. T. Synthesis of organotin poly(ether esters) from reaction with glycyrrhetic acid and preliminary activity against various cancer cell lines. *Inorganic Chimica Acta*, **2014**.

CASTRO, R. Síntese, caracterização e atividade antifúngica e bactericida de complexos de zinco(II) e níquel(II) contendo ligantes ditiocarbimatos e tritiocarbimatos. **2013**. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG.

COLTON, R.; SEPHENSON, T. A. Platinum-195 NMR studies of $Pt(L-L)_2$ ($L-L = ^-S_2PR_2, ^-S_2P(OR)_2, ^-S_2CNR_2$) and their derivatives with phosphorus containing ligands. *Polyhedron*, v. 3 (2), p. 231–234, **1984**.

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*, v. 29, p. 2278 – 2282, **2010**.

CUNHA, L. M. G.; RUBINGER, M. M. M.; OLIVEIRA, M. R. L.; TAVARES, E. C.; SABINO, J. R.; PACHECO, E. B. A. V.; VISCONTE, L. L. Y. Syntheses, crystal structure and spectroscopic characterization of bis(dithiocarbimato)zinc(II) complexes: A new class of vulcanization accelerators. *Inorganica Chimica Acta*, v. 383, p. 194 – 198, **2012**.

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*, 47 (1), 30-36, **2012**.

DYER, J. R., Applications of absorption spectroscopy of organic compounds. Prentice-Hall, Inc. **1965**.

ELAD, Y., WILLIAMSON, B., TUDZYNSKI P., DELEN N., Botrytis: Biology, Pathology and Control, Springer, Netherlands, **2004**.

FACKLER, J. P.; COUCOUVANIS, D. Anionic Complexes of Dithiocarboxylates. *Chemical Communications*, v. 21, p. 556 – 557, **1965**.

FAZENDA, J.M.R.; Tintas e Vernizes -Ciência e Tecnologia, 20^a ed., Abrafati, São Paulo, 1995.

FERREIRA, I. P. – Elucidação estrutural, espectroscopia e perfil farmacológico de novos complexos de ditiocarbamatos derivados de organoestânicos, de outros metais representativos e de alguns cátions de metais de transição – Tese apresentada no departamento de química do ICEX da UFMG – **2013**.

FILGUEIRAS, C. A. L. A nova química do estanho. *Química Nova*, v. 21 (2), p. 176–192, 1998.

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

GOWDA, B. T.; JYOTHI, K.; D'SOUZA, J. D. Infrared and NMR Spectra of Arylsulphonamides, 4-X-C₆H₄SO₂NH₂ and i-X, j-YC₆H₃SO₂NH₂ (X = H; 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*, v.57a, p. 967 – 973, **2002**.

GREGOIRE, R.; FROUIN, A. *Bull. Acad. Med. Paris*, v. 77, p. 704, **1917**.

GULLINO, M. L.; TINIVELLA, F.; GARIBALDI, A.; KEMMITTE, G. M.; BACCI, L.; SHEPPARD, B. Mancozeb: past, present and future. *Plant Disease*, v. 94 (9), p. 1076–1087, **2010**.

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

HOLECEK, J; NADVORNIK, M; HANDLIR, K; LYCKA, A. Organomet. Chem. 215, 299, **1986**.

HUMMEL, H.U., KORN, U.; Dithiocarbimatoes from Sulfonamides, Part 1: Preparation and X-Ray crystal Structures of $K_2[S_2C=N-SO_2-C_6H_5].2H_2O$ and $K_2[S_2C=N-SO_2-C_6H_4-Cl].2H_2O$. Zeitschrift für Naturforschung B, v.44 (1), p.24–28, **1989**.

JESCHKE, P. The unique role of halogen substituents on the design of modern agrochemicals. Pest Management Science, 666, p. 10–27, **2009**.

LEVER, A. B. P. Inorganic Electronic Spectroscopy, 2nd ed., Elsevier Science Publication, **1984**.

LOCKHART, T. P.; MANDERS, W. F. Inorganic Chemistry, v. 25, p. 892–895, **1986**.

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)zinc(II). European Polymer Journal, v. 43, p. 4706–4711, **2007**.

MENEZES, D. C.; VIEIRA, F. T.; LIMA, G. M.; WARDELL, J. L.; CORTES, M.E.; FERREIRA, M.P.; SOARES, M. A.; VILAS BOAS, A. The invitro antifungal activity of some dithiocarbamate organotin(IV) compounds on Candida albicans – a model for biological interaction of organotin complexes. Applied Organometallic Chemistry, v. 22 (4), p. 221–226, **2008**.

MENEZES, D. C.; VIEIRA, F. T.; DE LIMA, G. M.; WARDELL, J. L.; CORTES, M. E.; FERREIRA, M. P.; SOARES, M. A.; BOAS, A. V. Applied Organometallic Chemistry, v. 22, p. 221–226, **2008**.

MIRANDA, L. D. L. Síntese, caracterização e atividade antifúngica de complexos de estanho(IV) com ditiocarbimatos e dimetilestanho. 2010. Dissertação de Mestrado –

Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG.

NAKAMOTO, K., *Infrared of inorganic and coordination compounds – part B*, 4th ed., New York, **1986**.

NATH, M.; POKHARIA, S. ENG, G.; SONG, X. Q.; KUMAR, A. *Spectrochimica Acta Part A – Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 63, p. 66–75, **2006**.

NIKOLOV, G. S.; TYUTYULKOV, N. The electronic structure of the dithiocarbamate ligand. *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters*, v. 7, p. 1209–1212, 1971

OLIVEIRA, M. R. L.; DE BELLIS, V. M.; FERNANDES, N. G. Preparation and X-ray crystal structure of a novel nickel(II) complex with dithiocarbamate. *Structural Chemistry*, v. 10 (1), p. 41–45, **1997**.

OLIVEIRA, M. R. L.; GRAUDO, J. E. J. C.; SPEZIALI, N. L.; DE BELLIS, V. M. Synthesis of a Novel Nickel(II) Complex with Dithiocarbamate from Sulfonamide. *Structural Chemistry*, v. 10(1), p. 41–45, **1999**.

OLIVEIRA, M. R. L.; RUBINGER, M. M. M.; DE BELLIS, V. M. Preparation of novel palladium(II) complexes with dithiocarbamates from sulfonamides. *Transition Metal Chemistry*, v.28 (4), p. 455–459, **2003**.

OMAE, I. *Organotin Chemistry*, Elsevier, Amsterdam; New York, **1989**.

PASETTO, L. M.; D'ANDREA, M. R.; ROSSI, E.; MONFARDINI, S. Oxaliplatin-related neurotoxicity: How and why? *Critical Reviews in Oncology/Hematology*, v. 59 (2), p. 159–168, **2006**.

PELLERITO, L.; Nagy, L. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 224, p. 111–150, **2002**.

PÉREZ, V. M. J.; LOPEZ, M. C. G.; FLORES, B. M.; MOGGIO, I.; ARIAS, E.; NAVARRO, R. C.; SANTILLAN, R. Synthesis and photophysical characterization of organotin compounds derived from Schiff bases for organic light emitting diodes. *Dyes and Pigments*, v. 106, p. 188–196, **2014**.

PNUD – Progresso Humano num Mundo Diversificado, A Ascensão do Sul. Relatório do Desenvolvimento Humano, **2013**.

PREGOSIN, P. S. Platinum-195 nuclear magnetic resonance. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 44 (2), p. 247–291, **1982**.

PRIQUELER, J. R. L.; ROCHON, F. D. Pyrazine-bridged Pt(II)-sulfoxide complexes: multinuclear magnetic resonance spectroscopy and crystal structures of trans,trans- $\{Pt(R_2SO)Cl_2\}_2(\mu\text{-pyrazine})$. *Inorganica Chimica Acta*, v. 357, p. 2167–2175, **2004**.

RAYCHAUDHURY, B.; BANERJEE, S.; GUPTA, S.; SINGH, R. V.; DATTA, S. S. Antiparasitic activity of a triphenyl tin complex against *Leishmania donovani*. *Acta Tropica*, v. 95 (1), p. 1–8, 2005.

ROEGES, N. P. G.; A guide to the complete interpretation of infrared spectra of organic structures. Wiley, **1994**.

ROSENBERG, B.; VANCAMP, L.; TROSKO, J. E.; MANSOUR, V. H. Platinum compounds: a new class of potent antitumour agents. *Nature*, v. 222, p. 385–386, **1969**.

SALVARESE, N.; MORELLATO, N.; REFOSCO, F.; DOLMELLA, A.; BOLZATI, C. Synthesis and characterization of $[M^{III}(PS)_2(L)]$ mixed-ligand compounds ($M = \text{Re}, {}^{99}\text{Tc}$; PS = Phosphinothiolate; L = dithiocarbamate) as potential models for the development of new agents for SPECT imaging and radiotherapy. *Inorganic Chemistry*, v. 52, p. 6365–6377, **2013**.

SENGUPTA, A. K.; GUPTA, A. A. *Ind. J. Chem. Sect. B (Org. Med. Chem.)*, v. 22, p. 263, **1983**.

SHUJAH, S.; REHMAN, Z.; MUHAMMAD, N.; ALI, S.; KHALID, N.; TAHIR, M. N. New dimeric and supramolecular organotin(IV) complexes with a tridentate Schiff base as potential biocidal agents. *Journal of Organometallic Chemistry*, v. 696, p. 2772–2781, **2011**.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. Spectrometric identification of organic compounds. 7th ed.; John Wiley & Sons, Inc.; **2005**.

SINGH, N.; DREW, B.; THAPLIYAL, K.; DREW, M. G. B Synthesis, X-ray crystal structures and properties of complexes salts and sterically crowded heteroleptic complexes of group 10 metal ions with aromatic sulphonyl dithiocarbimates and triphenylphosphine ligand. *Inorganica Chimica Acta*, v. 363 (13), p. 3589–3596, **2010**.

SINGHA, L. M.; UNNI, B.G.; KAKOTY, Y.; WANN, S. B.; SINGH, L.; KALITA, M. C. *Archives of phytology and Plant Protection*, v. 44(11), p. 1033-1040, **2011**.

SOCRATES, G.; *Infrared characteristic group frequencies: Tables and charts*. 2nd ed. **1997**.

SOLOMONS, G.; FRYHLE, C. *Química Orgânica.*, 9^a ed. John Wiley & Sons, Inc., **2010**.

STILL, B. M.; KUMAR, P. G. A.; ALDRICH-WRIGHT, J. R.; PRICE, W. S. ¹⁹⁵Pt NMR – theory and application. *Chemical Society Reviews*, v. 36, 665 – 686, **2006**.

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

TRIGIANO R. N.; WINDHAM, M. T.; WINDHAM, A. S. *Fitopatologia: conceitos e exercícios de laboratório*, 2^a ed. Esitora Artmed, **2010**.

TRIPATHI, P.; Dubey, N. K. Exploration of natural products as an alternative strategy to control postharvest fungal rotting of fruit and vegetables. *Postharvest Biology and Technology*, v. 32 (3), p. 235–245, **2004**.

TRIPATHI, A.; SHARMA, N. Integrated management of postharvest Fusarium rot of gladiolus corms using hot water, UV-C and *Hyptis suaveolens*. *V*, 47 (2), p. 246 – 254, **2008**.

VELHO, R. G. *Medidas de condutividade na caracterização de complexos inorgânicos: um levantamento bibliográfico*. **2013**. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Química, Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos – SP.

VIDIGAL, A. E. C. *Novos complexos de níquel(II) com fosfinas e N-alquilsulfonilditiocarbimatos: síntese, caracterização e atividade antifúngica contra Botrytis cinerea e Colletotricum acutatum*. **2013**. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG.

VITORATOS, A., BILALIS, D., KARKANIS, A., EFTHIMIADOU, A., Antifungal Activity of Plant Essential Oils Against *Botrytis cinerea*, *Penicillium italicum* and *Penicillium digitatum*, *Notulae Botanicae Horti Agrobotanici Cluj-Napoca*), **2013**.

WANG, M. Z.; LIN, H. K.; ZHU, S. R.; LIU, T. F.; CHEN.; Y. T. *Journal of Inorganic Biochemistry*. 89, 97, **2002**.

WASI, N.; SINGH, H. B.; GAJANANA, A.; RAICHOWDHARY, A. N. *Inorganica Chimica Acta – Bioinorganic Chemistry*, v. 135, p. 133–137, **1987**.

WETLER, E. B. Síntese, caracterização e atividade antifúngica contra *Botrytis cinerea* de complexos de zinco e níquel com N-naflirsulfonilditiocarbimato e N-naftilsulfoniltritiocarbimatos. **2013**. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG.

WHEATER, M.; BROADLEY, G.; ALVEYN, E.; JOHNSON, P. W. M.; BLAYDES, J. P. 213 The role of MNK kinase inhibition in combination with mTOR inhibition in the proliferation of renal cancer cells. *European Journal of Cancer Supplements*, v. 8 (7), p. 70, **2010**.

WONG, M. C. Y.; PORTMANN, B.; SHERWOOD, R.; NIEMALA, O.; KOIVISTO, H.; PARKKILA, S.; TRICK, K.; L'ABBE, M. R.; WILSON, J.; DASH, P. R.; SRIRAJASKANTHAN, R.; PREEDY, V. R.; WISEMAN, H. The cytoprotective effect of α -tocopherol and daizein against D-galactosamine-induced oxidative damage in the rat liver. *Metabolism*, v. 56 (7), p. 865 – 875, **2007**.

XANTHOPOULOU, M. N.; HADJIKAKOU, S. K.; HADJILIADIS, N.; SCHÜRMAN, M.; JURKSCHAT, K.; MICHAELIDES, A.; SKOULIKA, S.; BAKAS, T.; BINOLIS, J.; KARKABOUNAS, 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. *Journal of Inorganic Biochemistry*, v. 96, p. 425–434, 2003.

ZAIN, M. F. M.; ISLAM, M. N.; MAHMUD, F.; JAMIL, M. *Const. Build. Mat.*, v. 25(2), p. 798–805, **2011**.

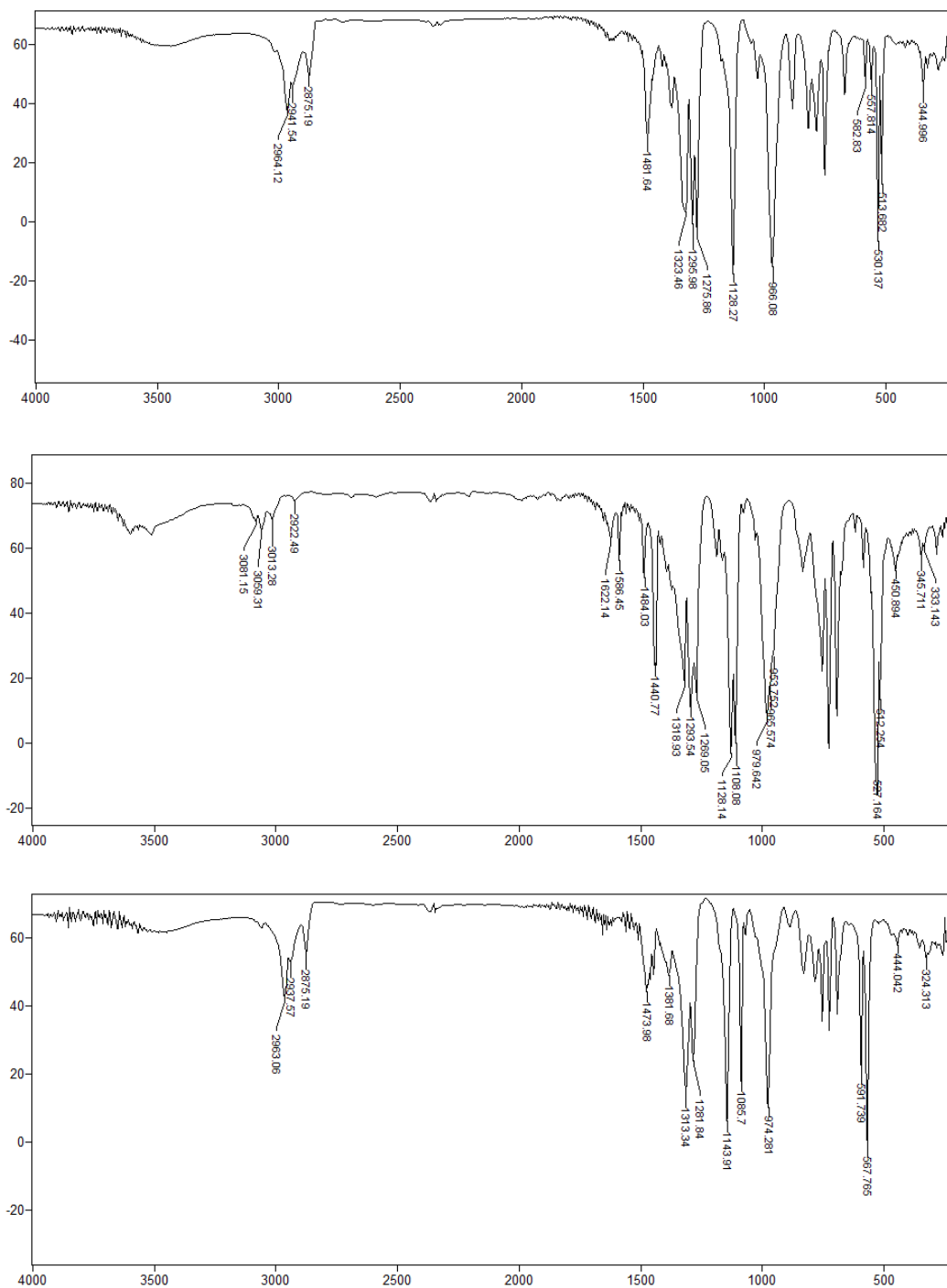
ZAMBOLIM, L.; VALE, F. X. R.; MONTEIR, A. J. A; COSTA, H. *Controle de doenças de plantas fruteiras*. Editora UFV, v.1 e 2, **2002**.

ZAMBOLIM, L.; JÚNIOR, W. C. J. Fungicidas empregados no controle de doenças. In: ZAMBOLIM, L.; PIKANÇO, M. C.; SILVA, A. B.; FERREIRA, L. R.; FERREIRA, F. A.; JÚNIOE, W. C. J. *Produtos fitossanitários (fungicidas, inseticidas, acaricidas e herbicidas)*, p. 77–148, **2008**.

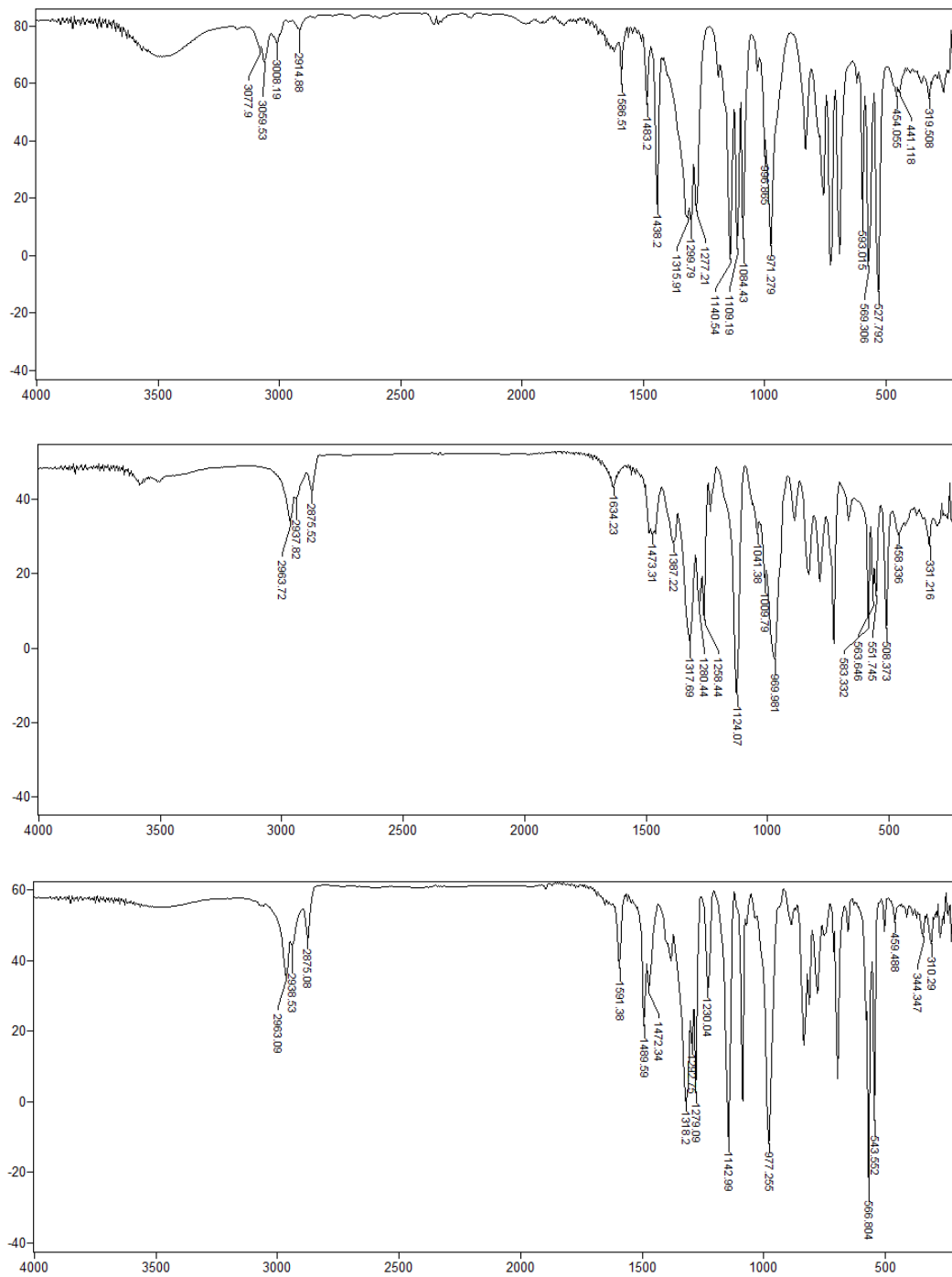
ZAMBOLIM L.; JÚNIOR, W. C. J.; PEREIRA, O. L. *O essencial da fitopatologia – Agentes causais*. Editora UFV, v.1, **2012**.

ZMEJKOVSKI, B. B.; SAVIC, A.; POLJAREVIC, J.; PANTELIC, N.; ARANDELOVIC, S.; RADULOVIC, S.; SIPKA, S. G.; KALUDEROVIC, G. N.; SABO, T. J. Synthesis, characterization and in vivo antitumor activity of new palladium(II) complexes with (S,S)-R²edds-type esters. *Polyhedron*, In Press, **2014**.

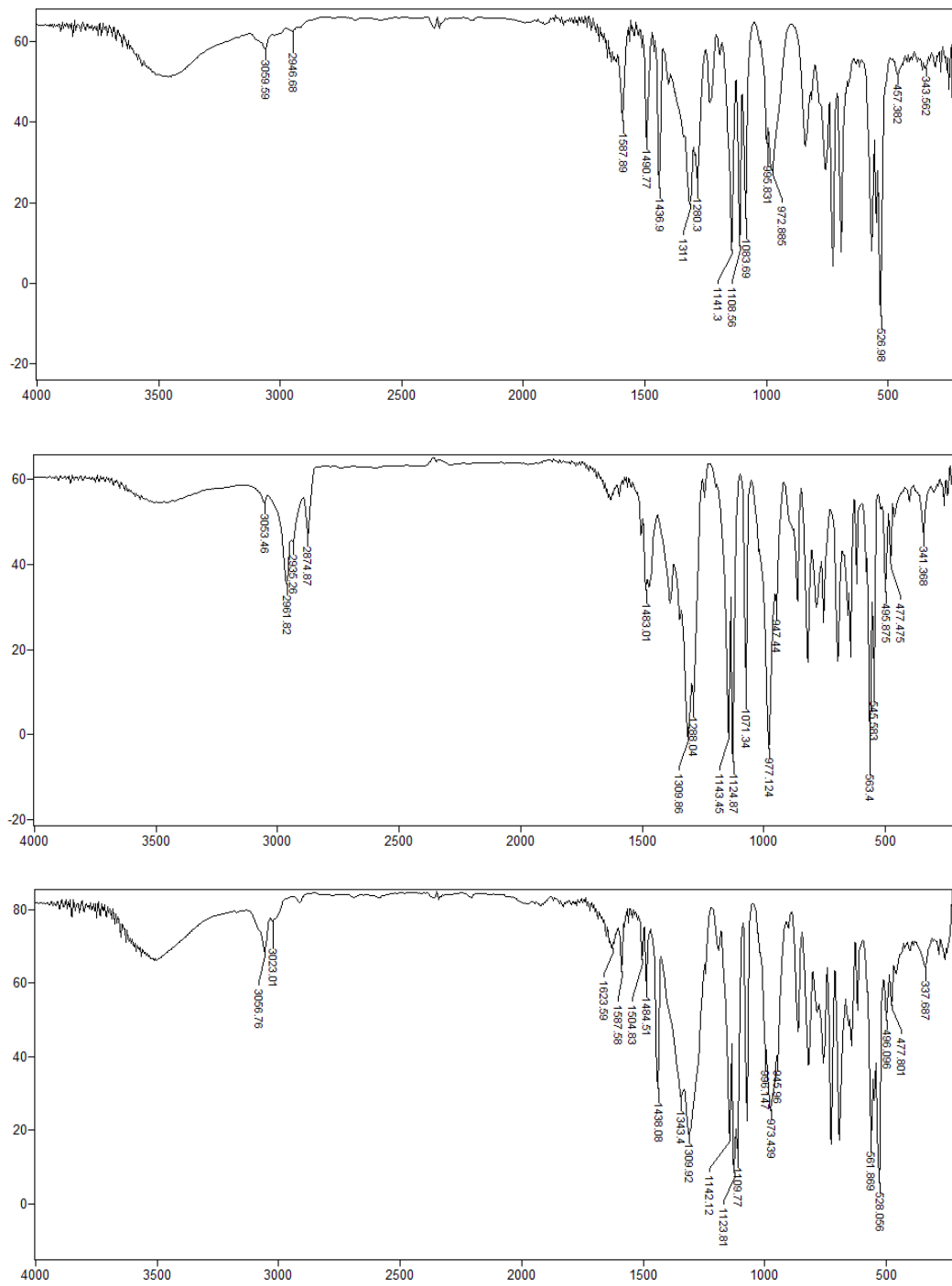
Apêndice **A** – Espectros no infravermelho



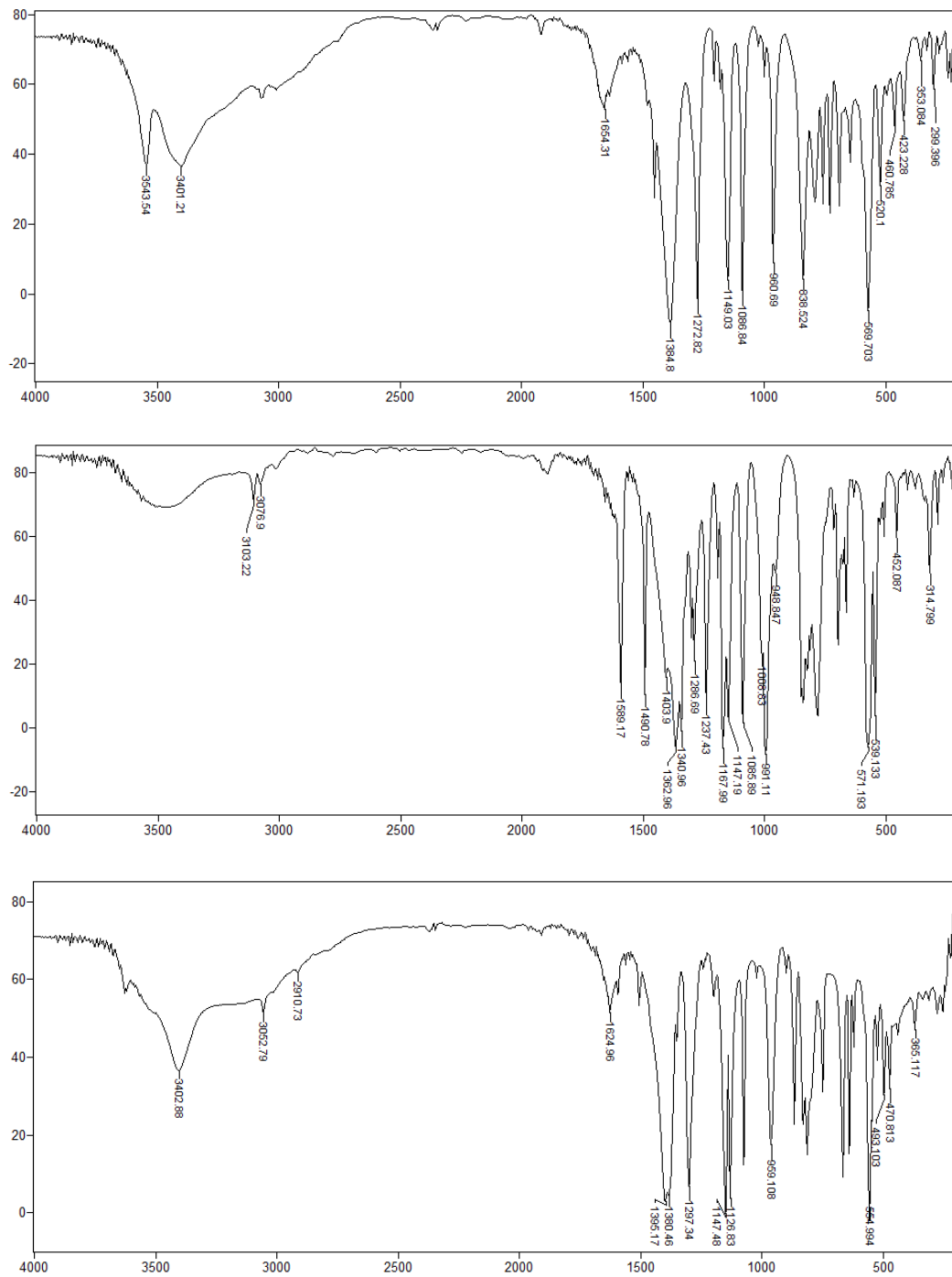
Espectros no infravermelho dos complexos **3a**, **4a** e **3c**, respectivamente, feitos utilizando pastilhas de iodeto de césio.



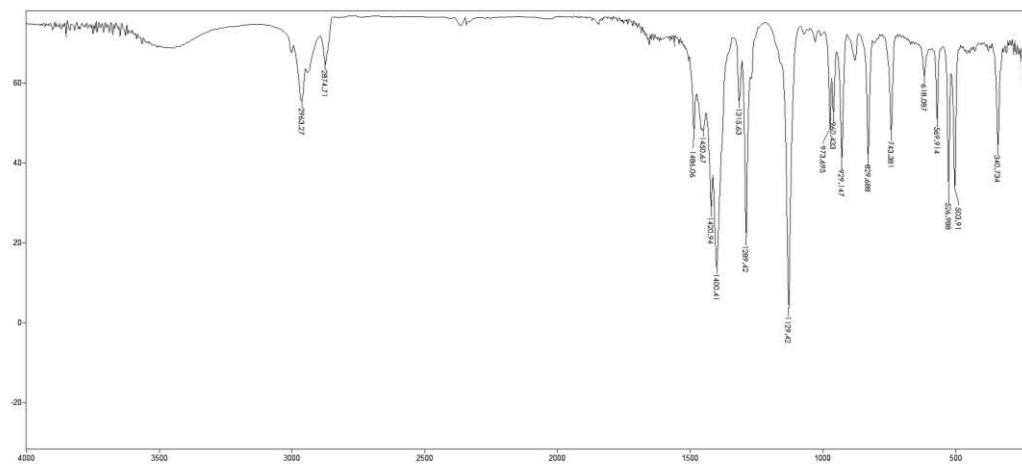
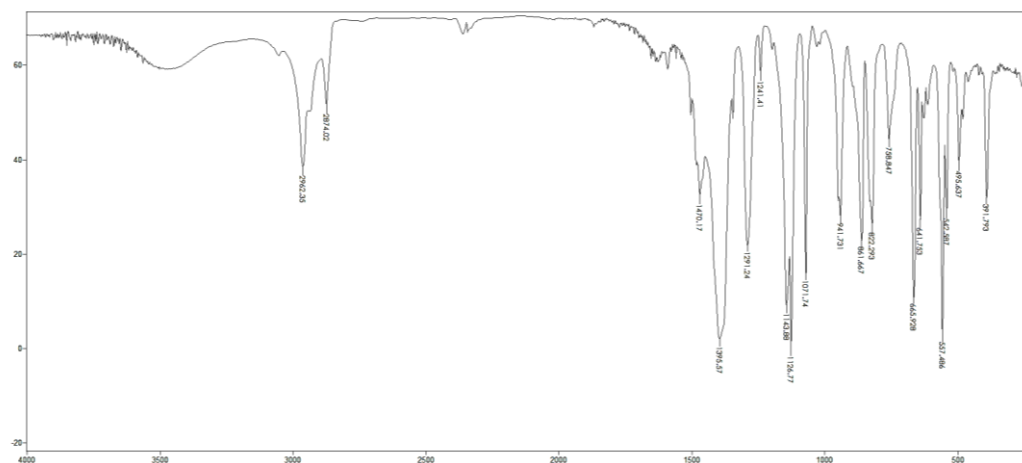
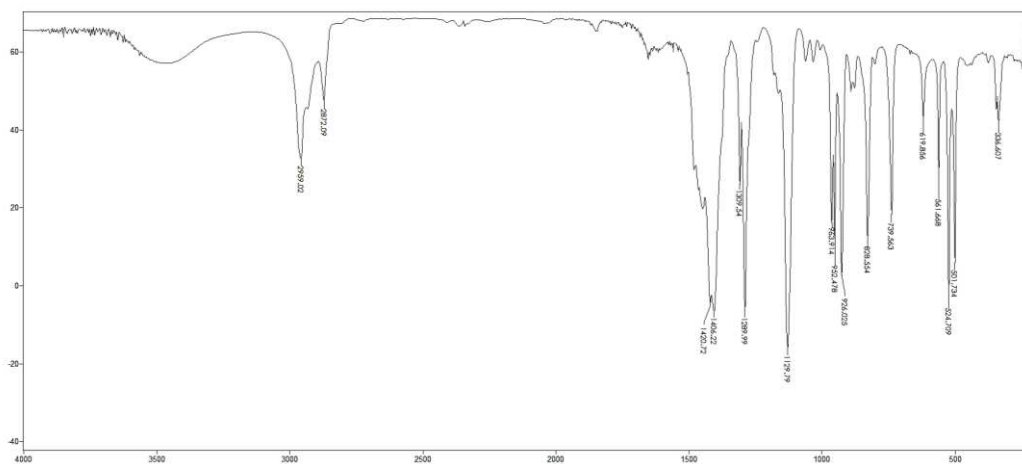
Espectros no infravermelho dos complexos **4c**, **3b** e **3d**, respectivamente, feitos utilizando pastilhas de iodeto de céσιο.



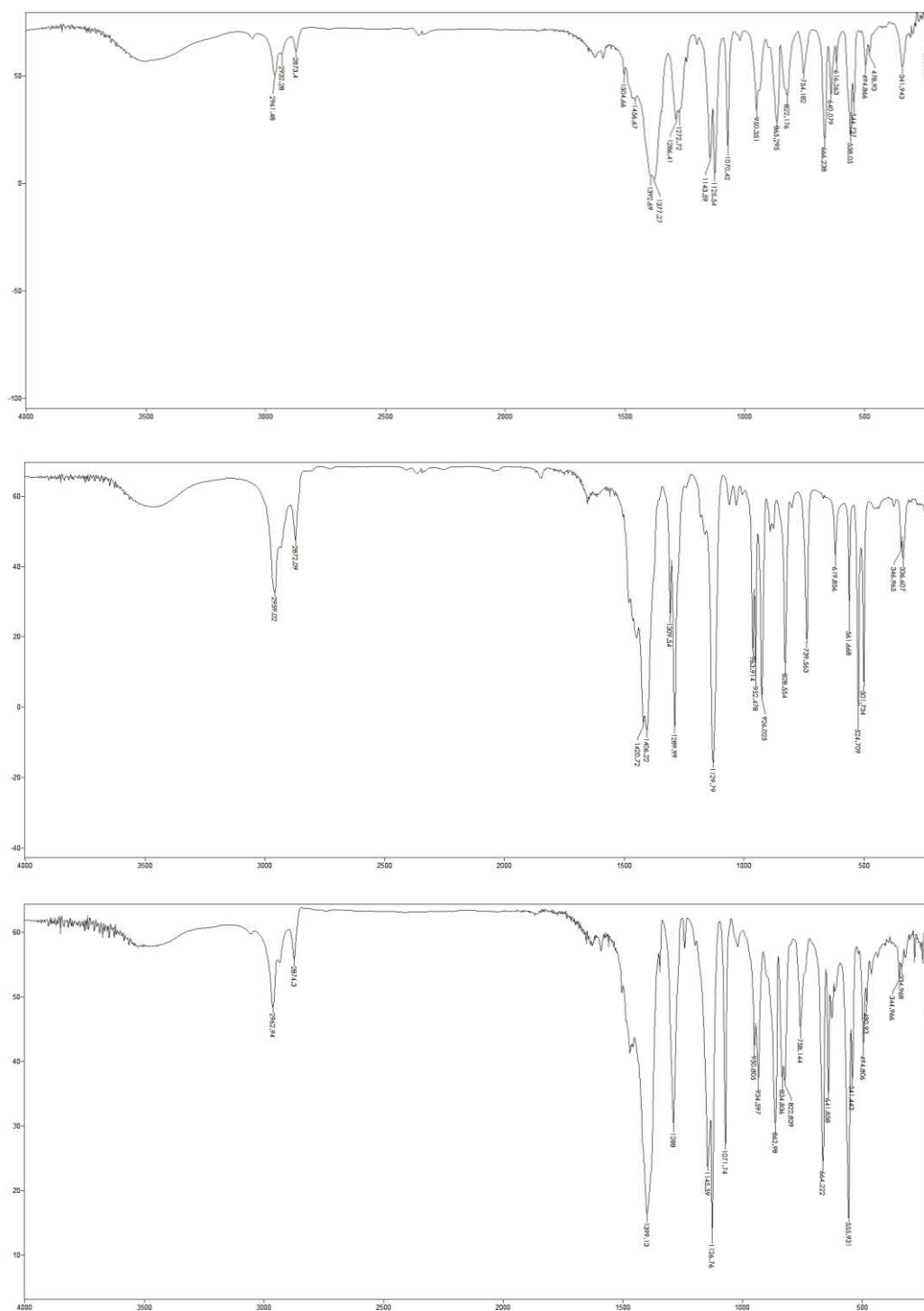
Espectros no infravermelho dos complexos **4d**, **3e** e **4e**, respectivamente, feitos utilizando pastilhas de iodeto de cério.



Espectros no infravermelho dos complexos **5c**, **5d** e **5e**, respectivamente, feitos utilizando pastilhas de iodeto de céσιο.

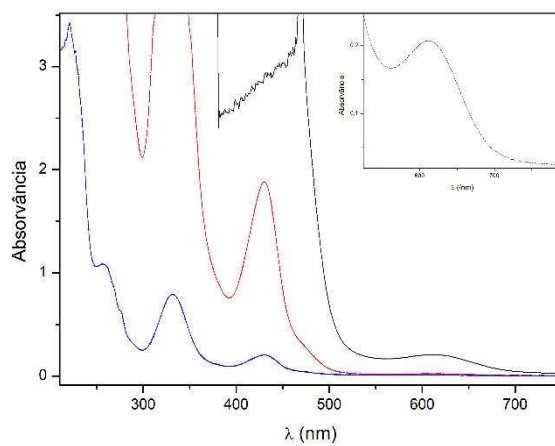
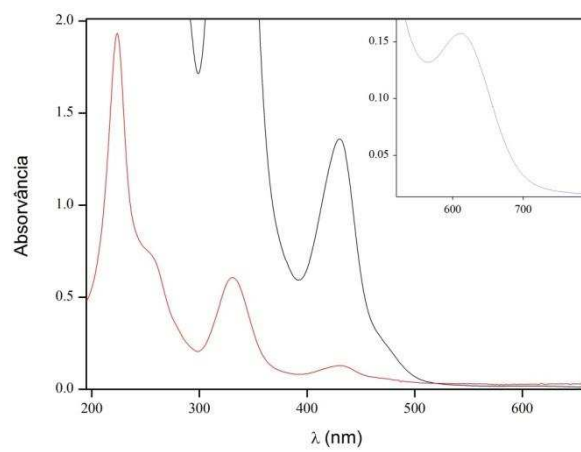
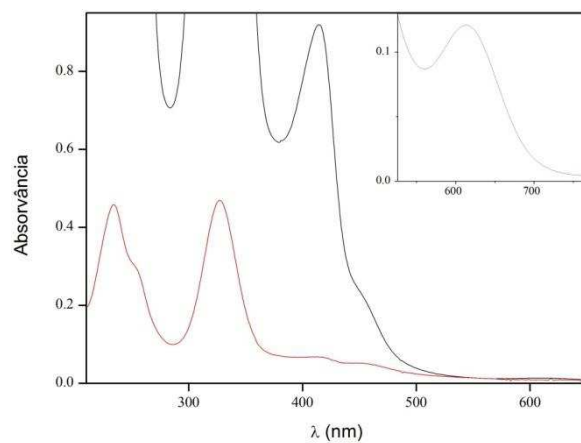


Espectros no infravermelho dos complexos **6a**, **6b** e **7a**, respectivamente, feitos utilizando pastilhas de iodeto de cério.

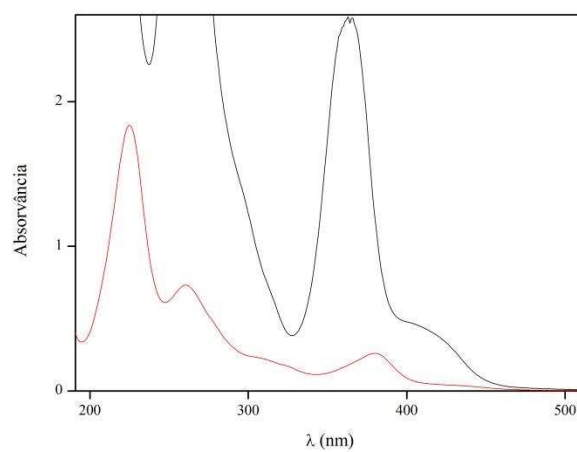
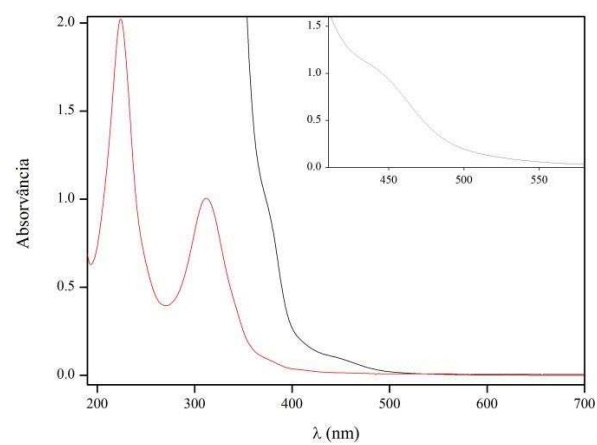
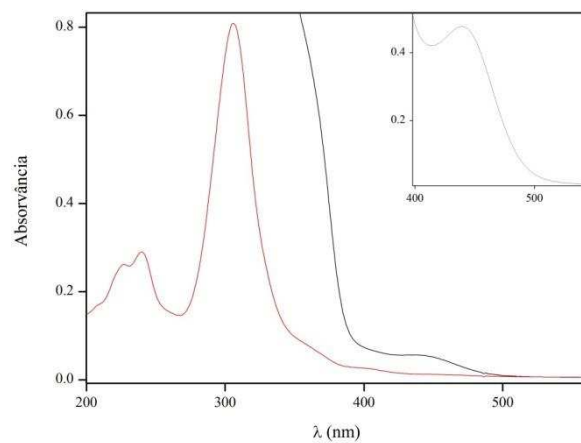


Espectros no infravermelho dos complexos **7b**, **8a** e **8b**, respectivamente, feitos utilizando pastilhas de iodeto de césio.

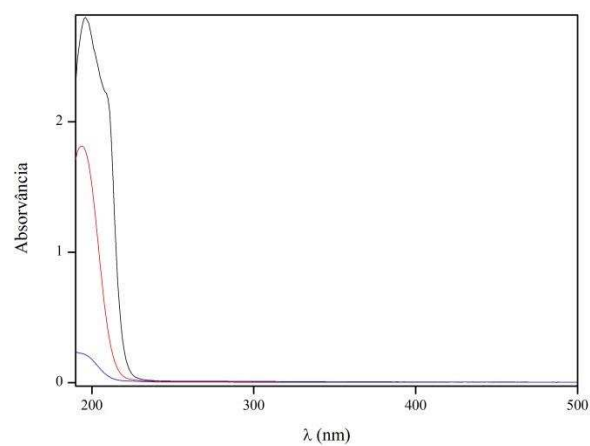
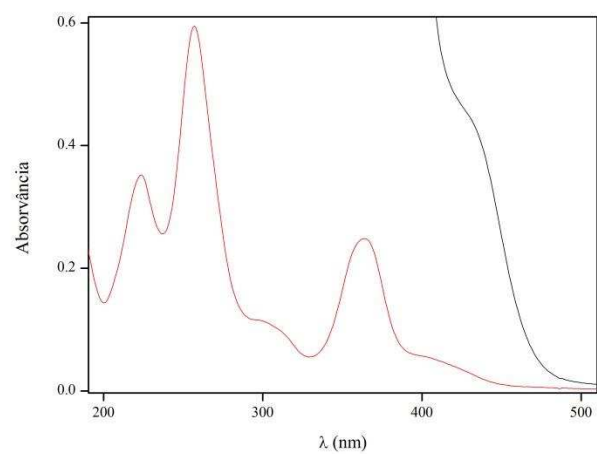
Apêndice **B** – Espectros no ultravioleta-visível



Espectros no ultravioleta e visível dos compostos **6a**, **6b** e **6b'**, respectivamente entre as concentrações de 10^{-3} a 10^{-5} mol.L⁻¹.

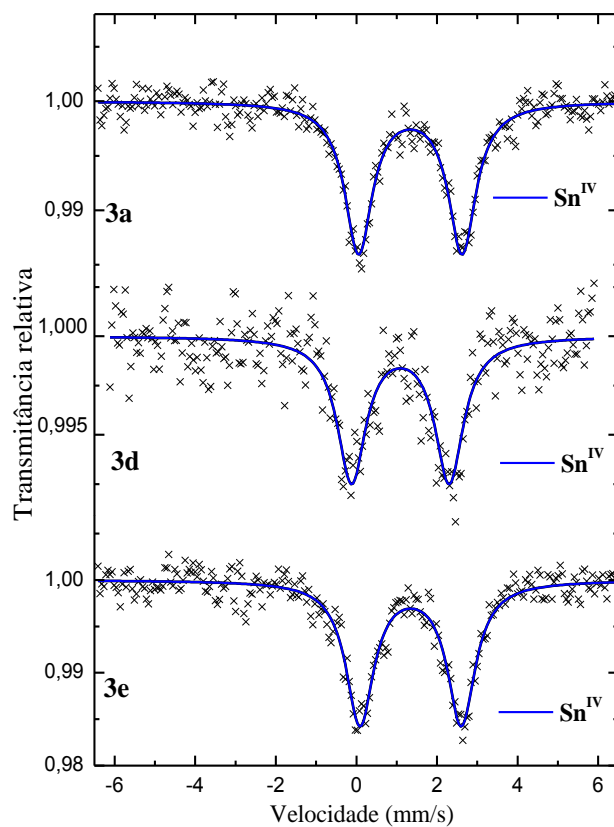


Espectros no ultravioleta e visível dos compostos **7a**, **7b** e **8a**, respectivamente, entre as concentrações de 10^{-3} a 10^{-5} mol.L⁻¹.

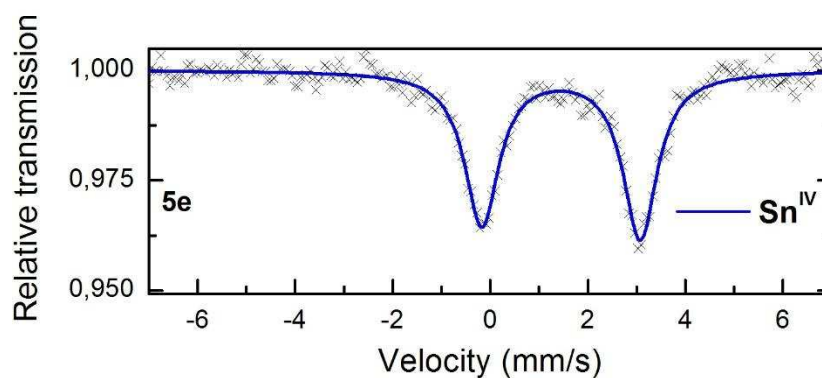


Espectros no ultravioleta e visível do composto **8e** e do sal Bu_4NBr , respectivamente, entre as concentrações de 10^{-3} a $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

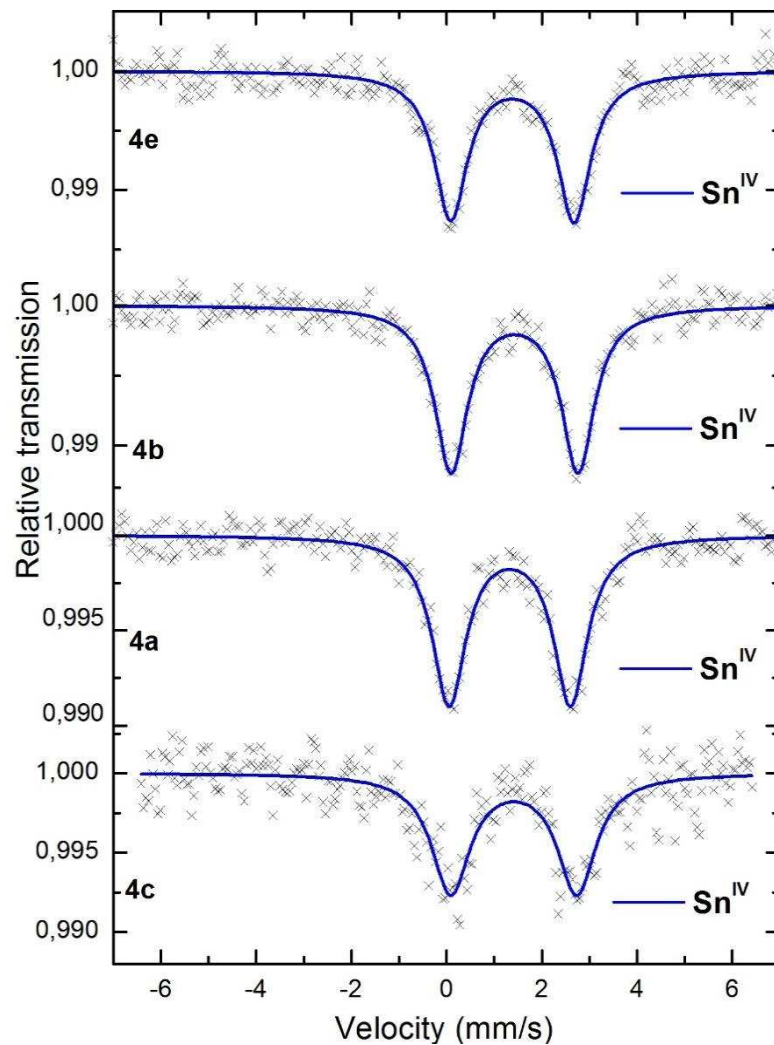
Apêndice **C** – Espectro Mössbauer de ^{119}Sn



Espectro Mössbauer ^{119}Sn dos compostos **3a**, **3d**, **3e**, respectivamente, obtido à temperatura de 78 K.

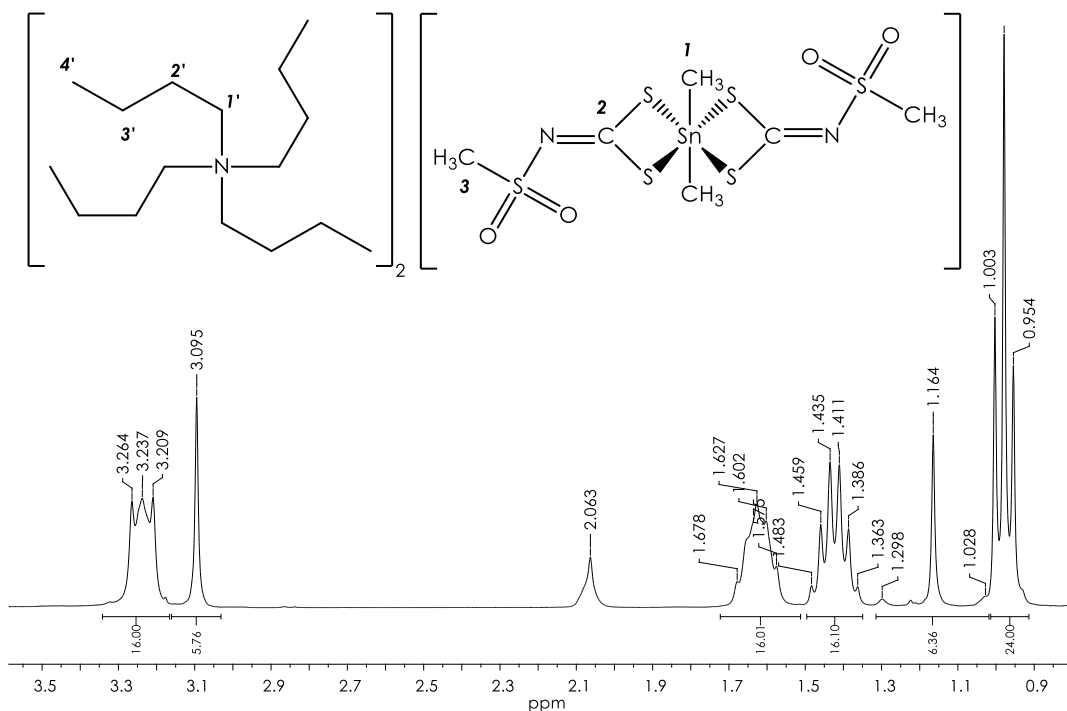


Espectro Mössbauer ^{119}Sn dos compostos **5e**, respectivamente, obtido à temperatura de 78 K.

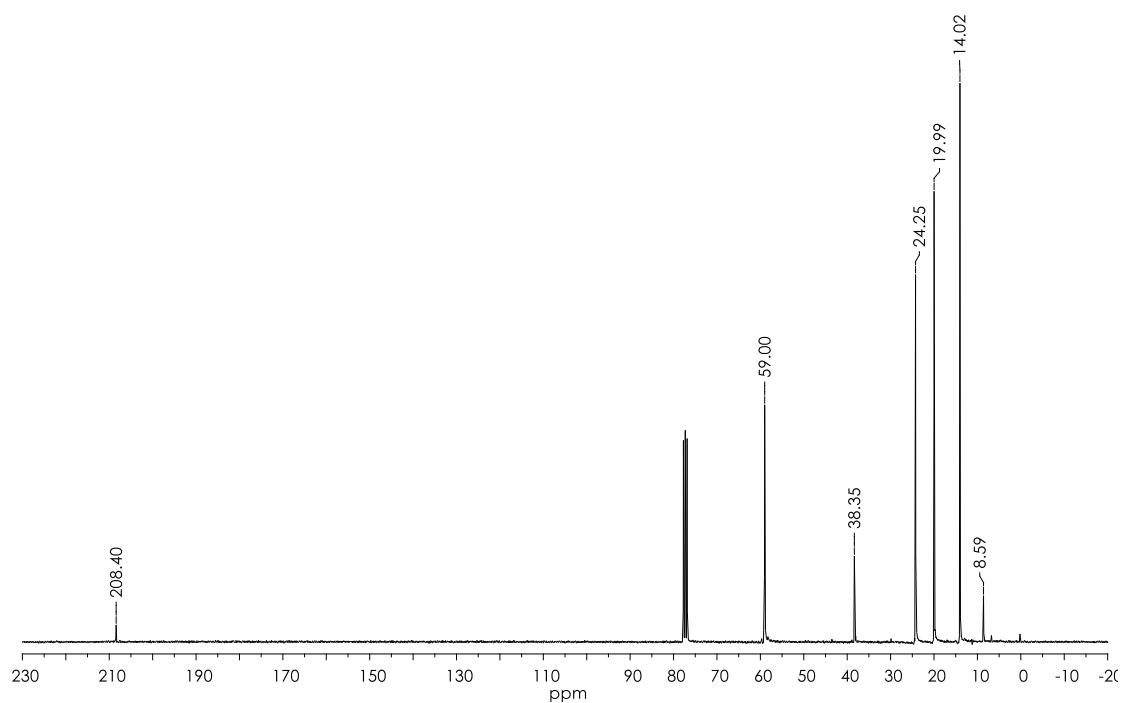


Espectro Mössbauer ^{119}Sn dos compostos **4a**, **4b**, **4c** e **4e**, respectivamente, obtido à temperatura de 78 K.

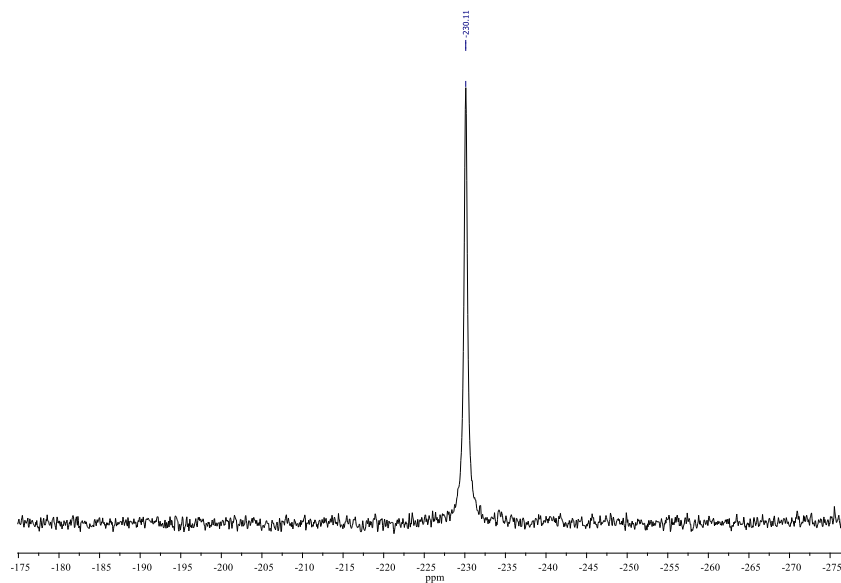
Apêndice **D** – RMN ^1H , ^{13}C , ^{119}Sn e ^{195}Pt



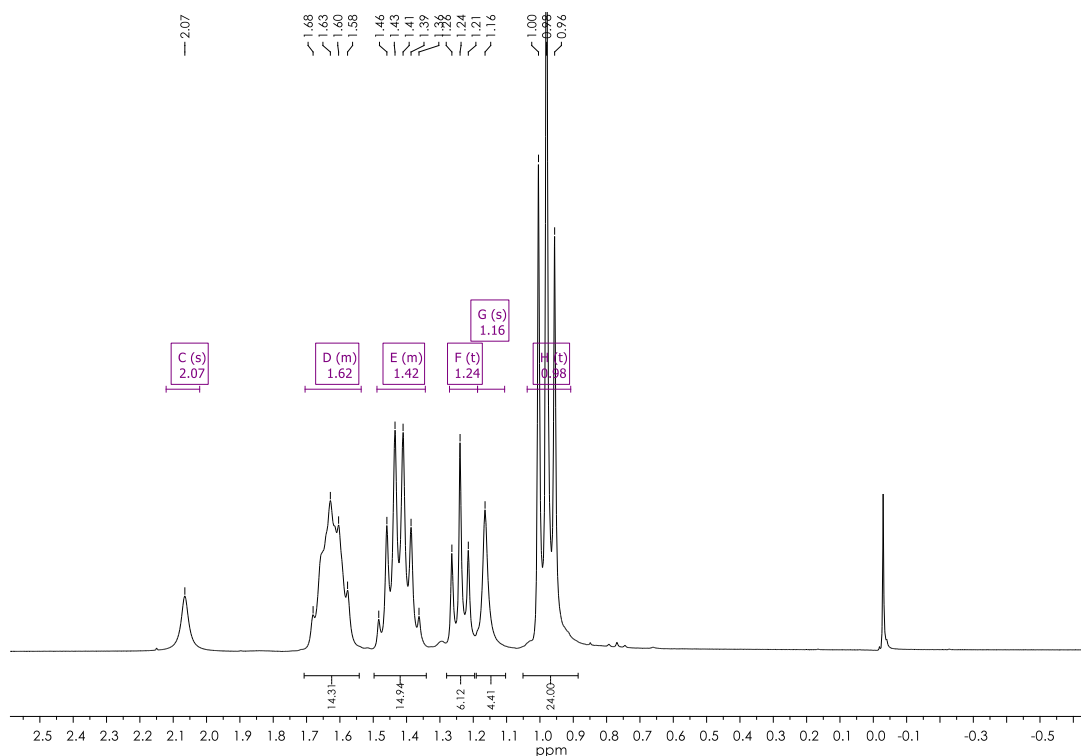
Espectro de RMN ^1H do composto Bis(metilsulfonilditiocarbimato)dimetilestanato(IV) de tetrabutilamônio (**3a**) (CDCl₃, 300 MHz, TMS como padrão interno)



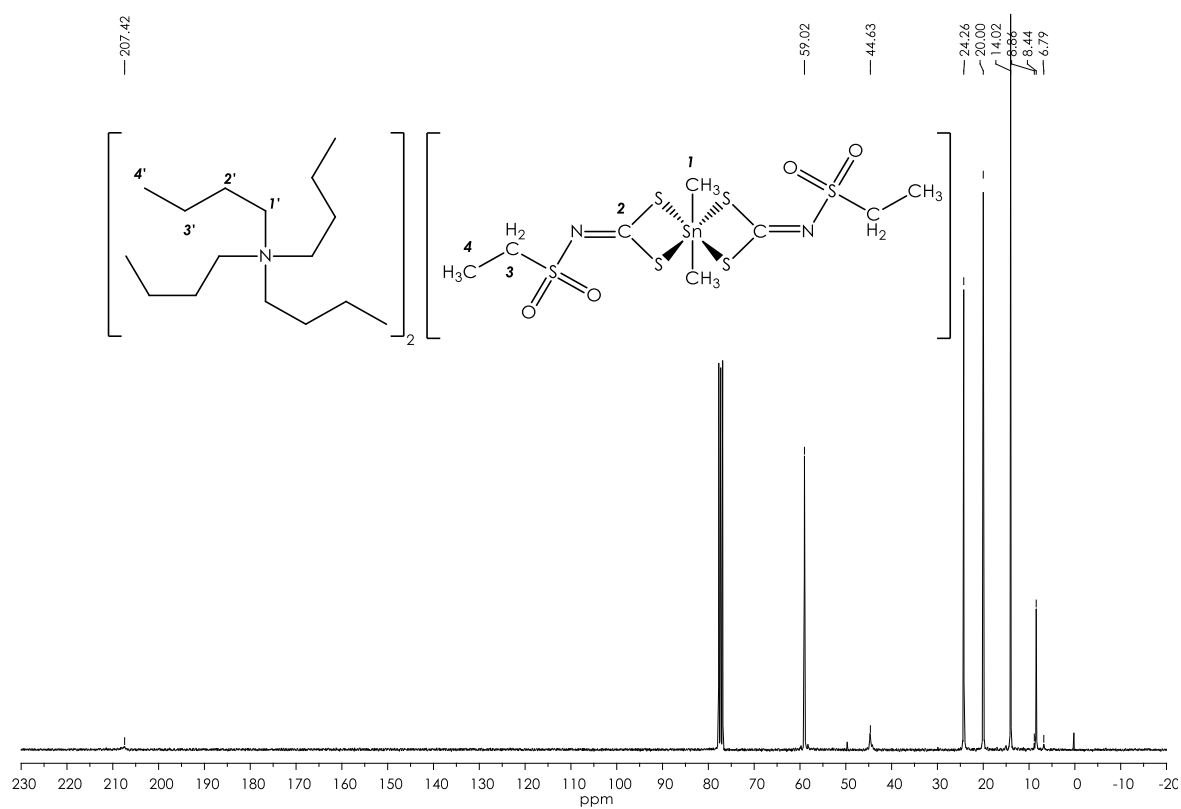
Espectro de RMN ^{13}C do composto Bis(metilsulfonilditiocarbimato)dimetilestanato(IV) de tetrabutilamônio (**3a**) (CDCl₃, 75 MHz, TMS como padrão interno)



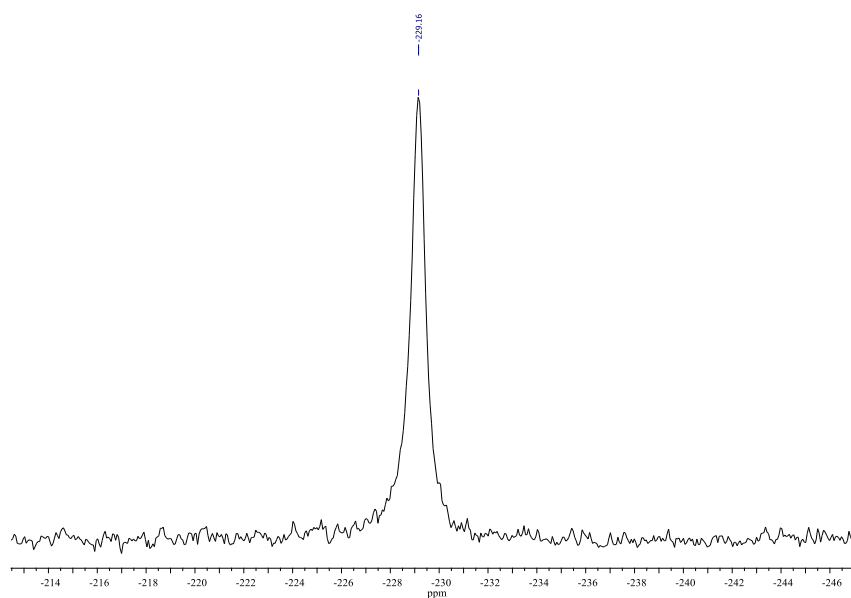
Espectro de RMN ^{119}Sn do composto Bis(metilsulfonilditiocarbimato)dimetilestanato(IV) de tetrabutilamônio (**3a**) (DMSO- d_6 , 74,63 MHz)



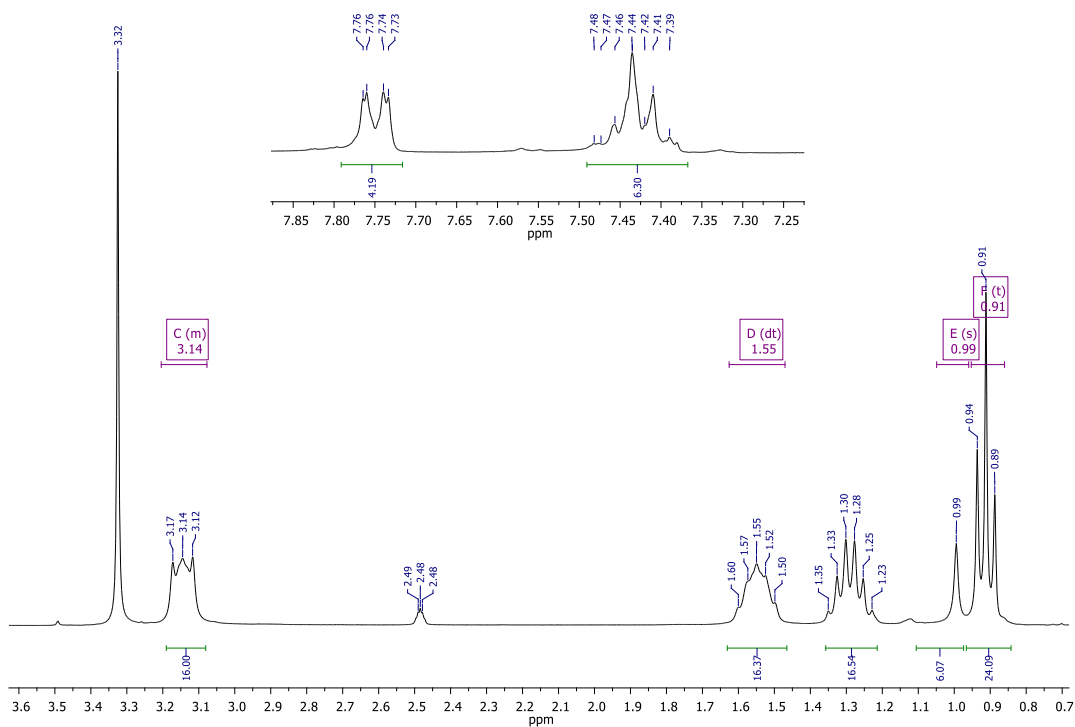
Espectro de RMN ^1H do composto Bis(etilsulfonilditiocarbimato)dimetilestanato(IV) de tetrabutilamônio (**3b**) (CDCl_3 , 300 MHz, TMS como padrão interno)



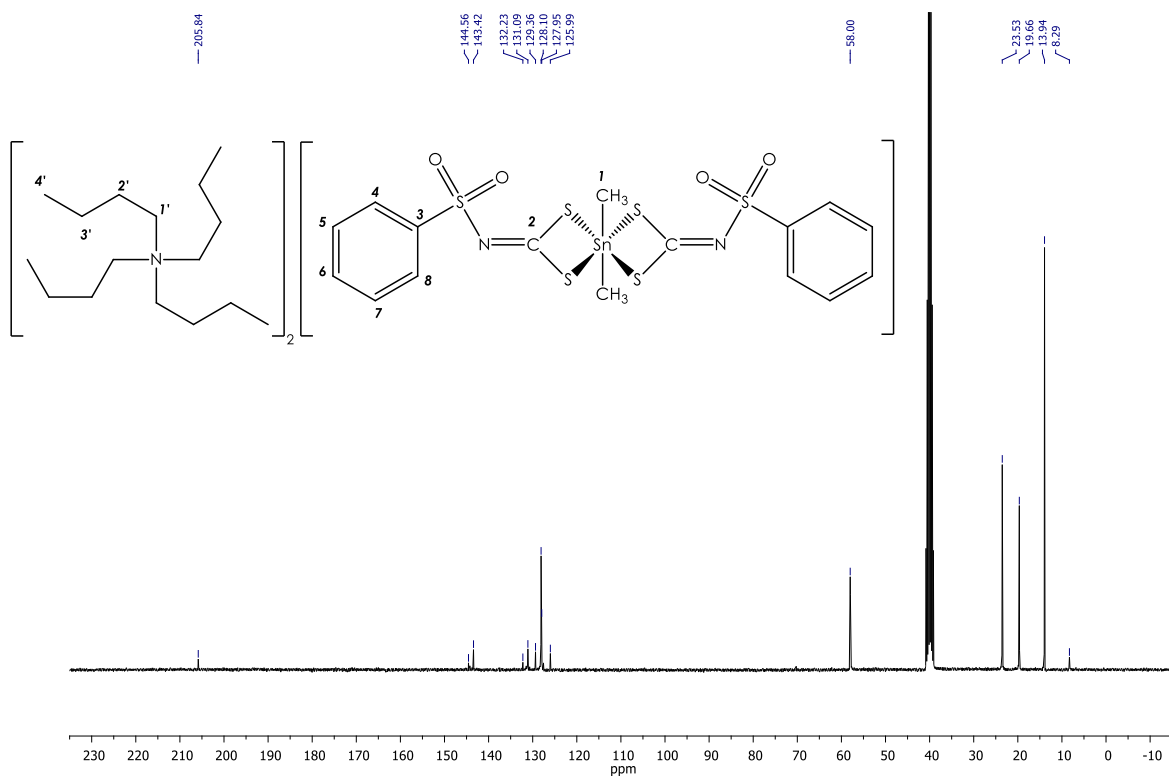
Espectro de RMN ^{13}C do composto Bis(etilsulfonilditiocarbimato)dimetilestanato(IV) de tetrabutilamônio (**3b**) (CDCl_3 , 75 MHz, TMS como padrão interno)



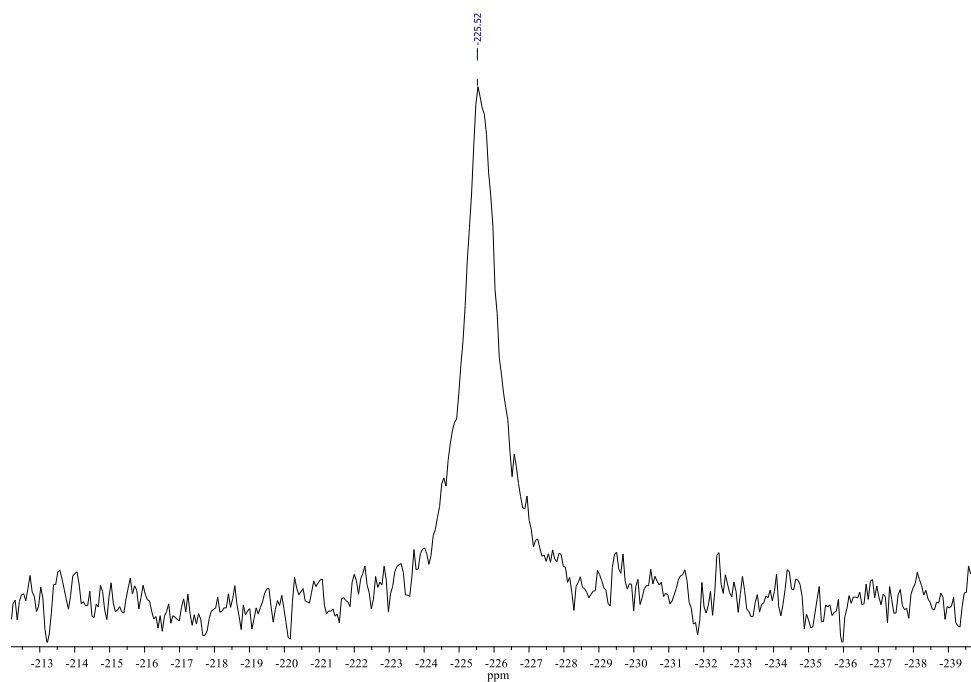
Espectro de RMN ^{119}Sn do composto Bis(etilsulfonilditiocarbimato)dimetilestanato(IV) de tetrabutilamônio (**3b**) (DMSO- d_6 , 74,63 MHz)



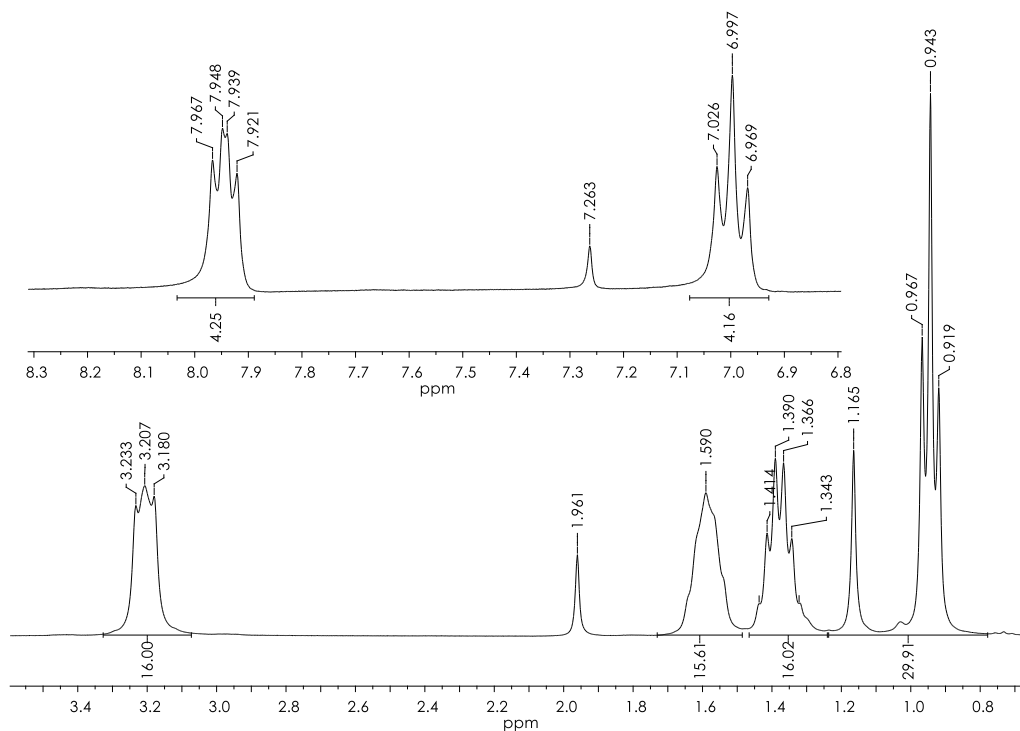
Espectro de RMN ^1H do composto Bis(fenilsulfonilditiocarbimato)dimetilestanato(IV) de tetrabutilamônio (**3c**) (DMSO- d_6 , 300 MHz, TMS como padrão interno)



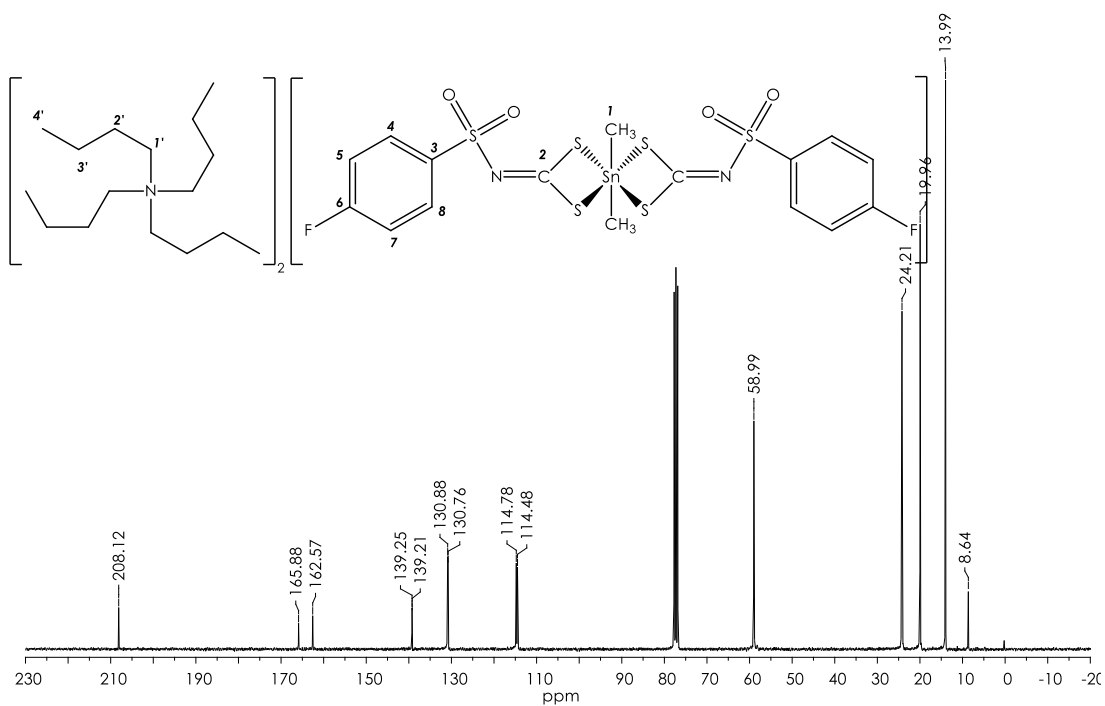
Espectro de RMN ^{13}C do composto Bis(fenilsulfonilditiocarbimato)dimetilestanato(IV) de tetrabutilamônio (**3c**) (DMSO- d_6 , 75 MHz, TMS como padrão interno)



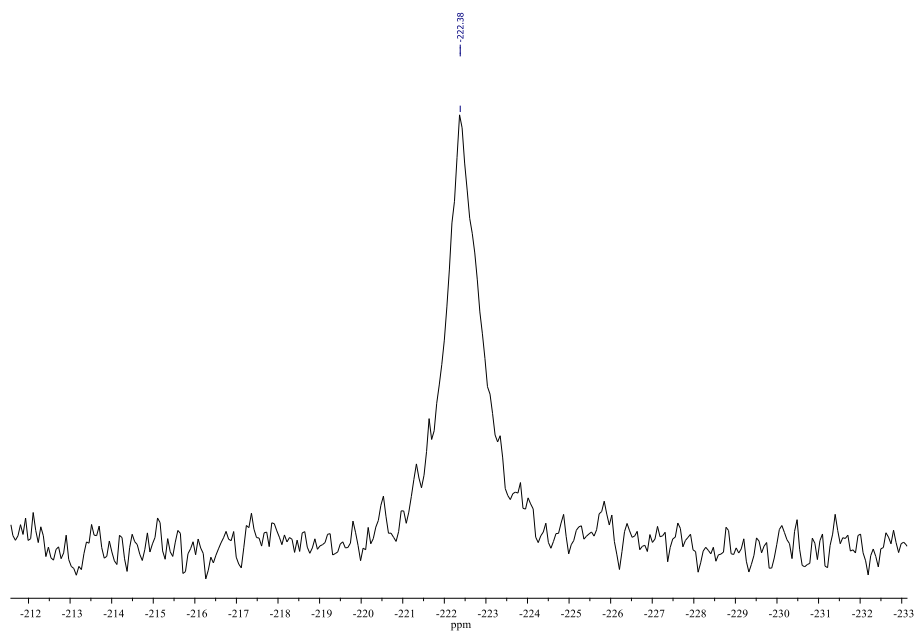
Espectro de RMN ^{119}Sn do composto Bis(fenilsulfonilditiocarbimato)dimetilestanato(IV) de tetrabutylamônio (**3c**) (DMSO- d_6 , 74,63 MHz)



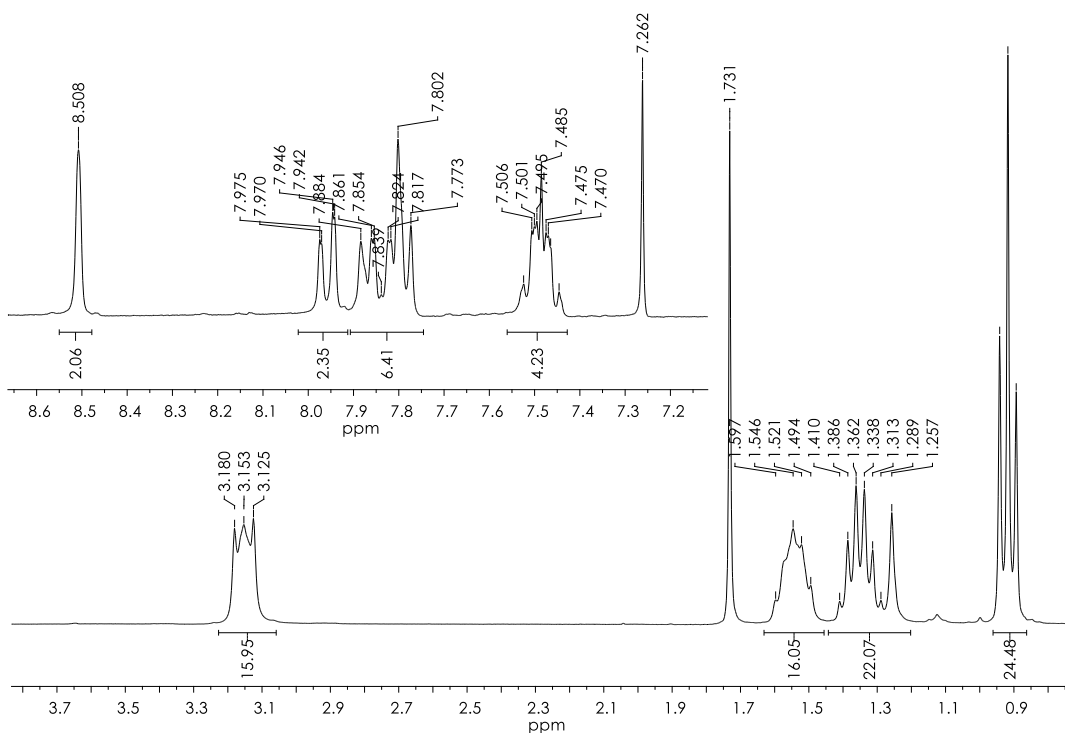
Espectro de RMN ^1H do composto
 Bis(4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)dimetilestanato(IV) de tetrabutilamônio (**3d**)
 (DMSO- d_6 , 300 MHz, TMS como padrão interno)



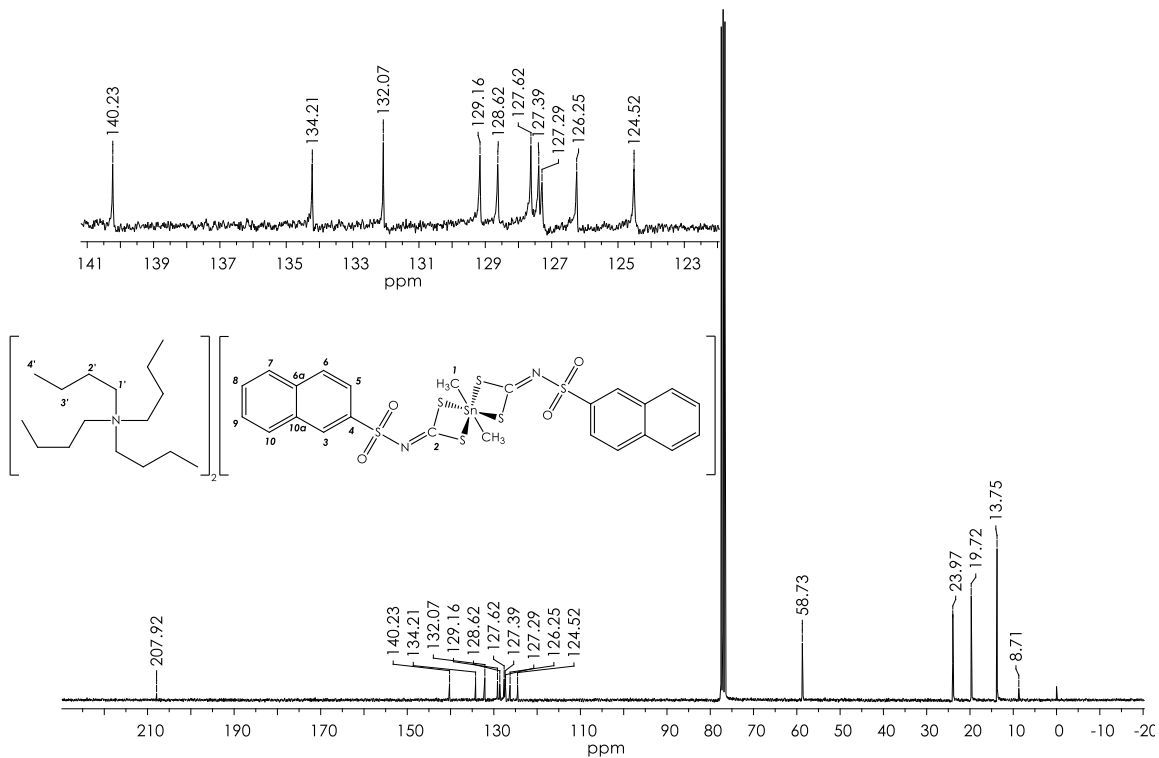
Espectro de RMN ^{13}C do composto
 Bis(4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)dimetilestanato(IV) de tetrabutilamônio (**3d**)
 (DMSO- d_6 , 75 MHz, TMS como padrão interno)



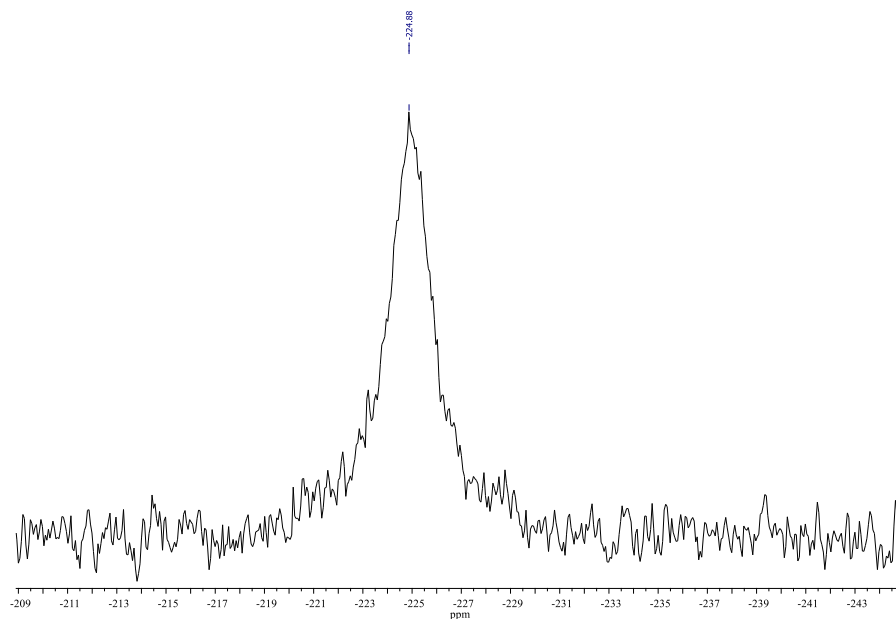
Espectro de RMN ^{119}Sn do composto
Bis(4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)dimetilestanato(IV) de tetrabutylamônio (**3d**)
(DMSO- d_6 , 74,63 MHz)



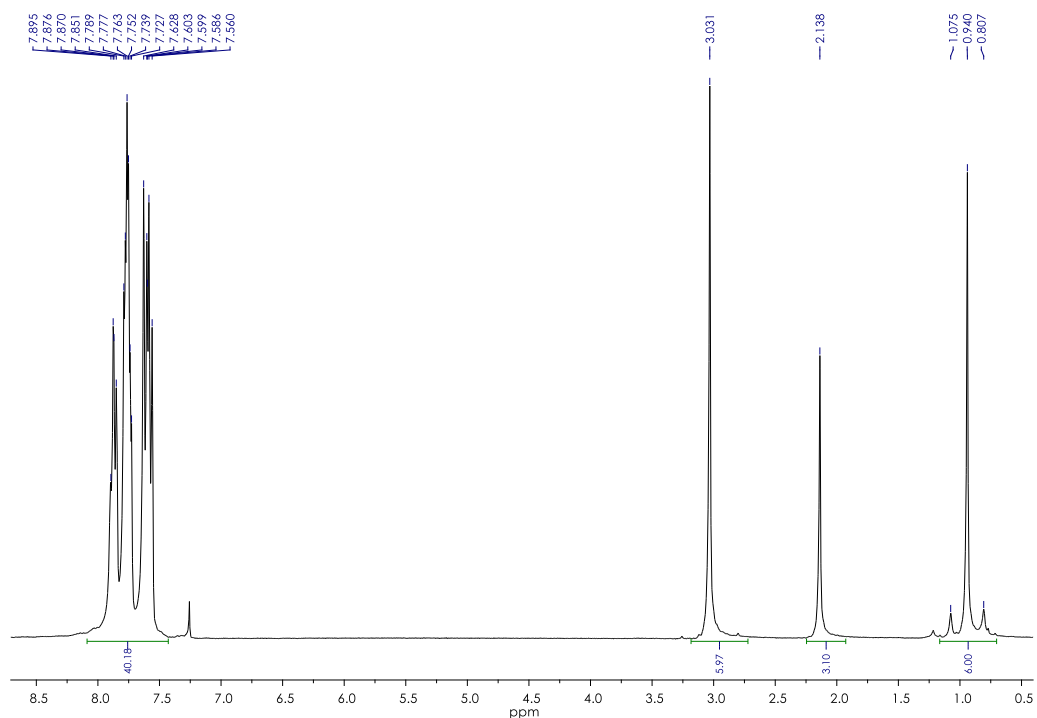
Espectro de RMN ^1H do composto
 Bis(2-naftilsulfonilditiocarbimato)dimetilestanato(IV) de tetrabutilamônio (**3e**)
 (CDCl_3 , 300 MHz, TMS como padrão interno)



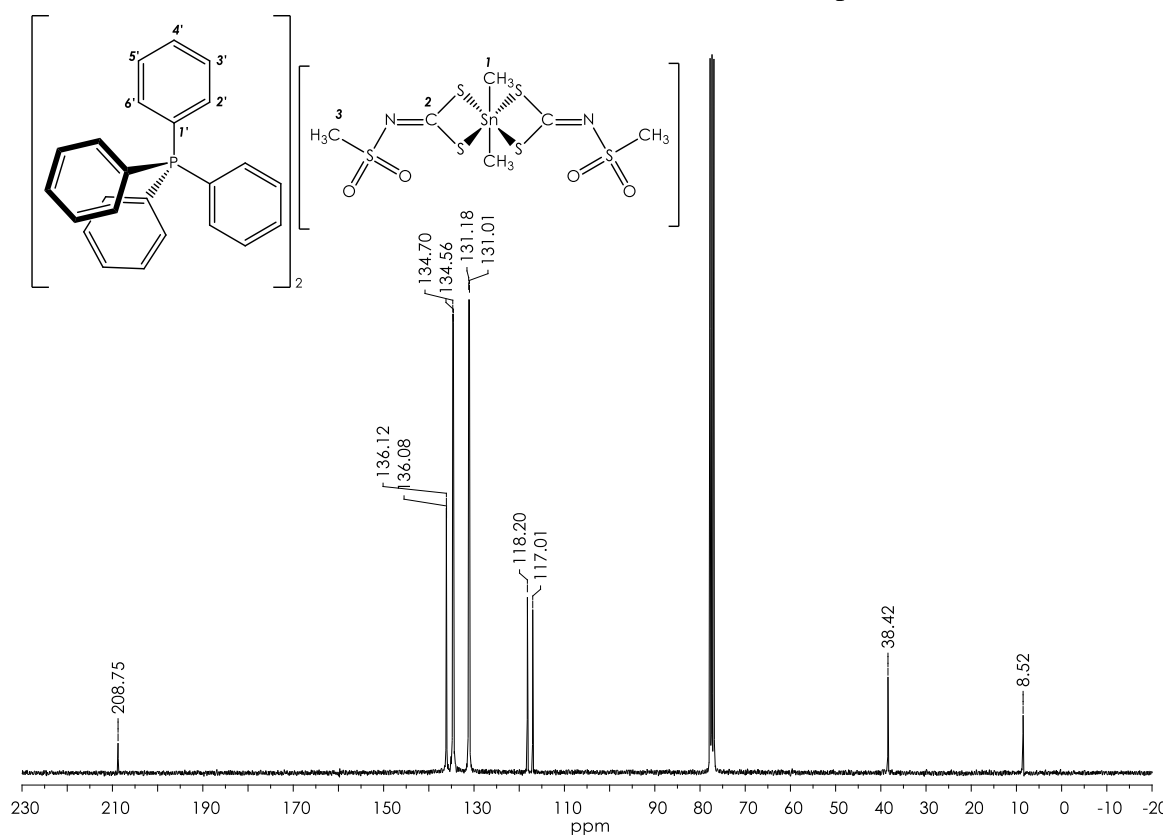
Espectro de RMN ^{13}C do composto
 Bis(2-naftilsulfonilditiocarbimato)dimetilestanato(IV) de tetrabutilamônio (**3e**)
 (CDCl_3 , 75 MHz, TMS como padrão interno)



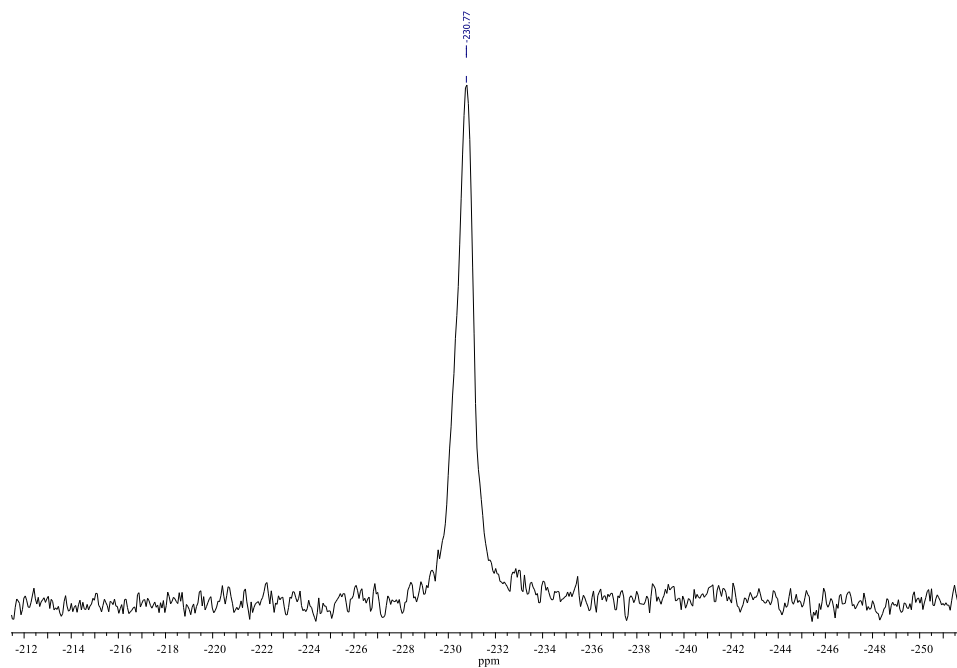
Espectro de RMN ^{119}Sn do composto
Bis(2-fnaftilsulfonilditiocarbimato)dimetilestanato(IV) de tetrabutylamônio (**3e**)
(DMSO-d₆, 74,63 MHz)



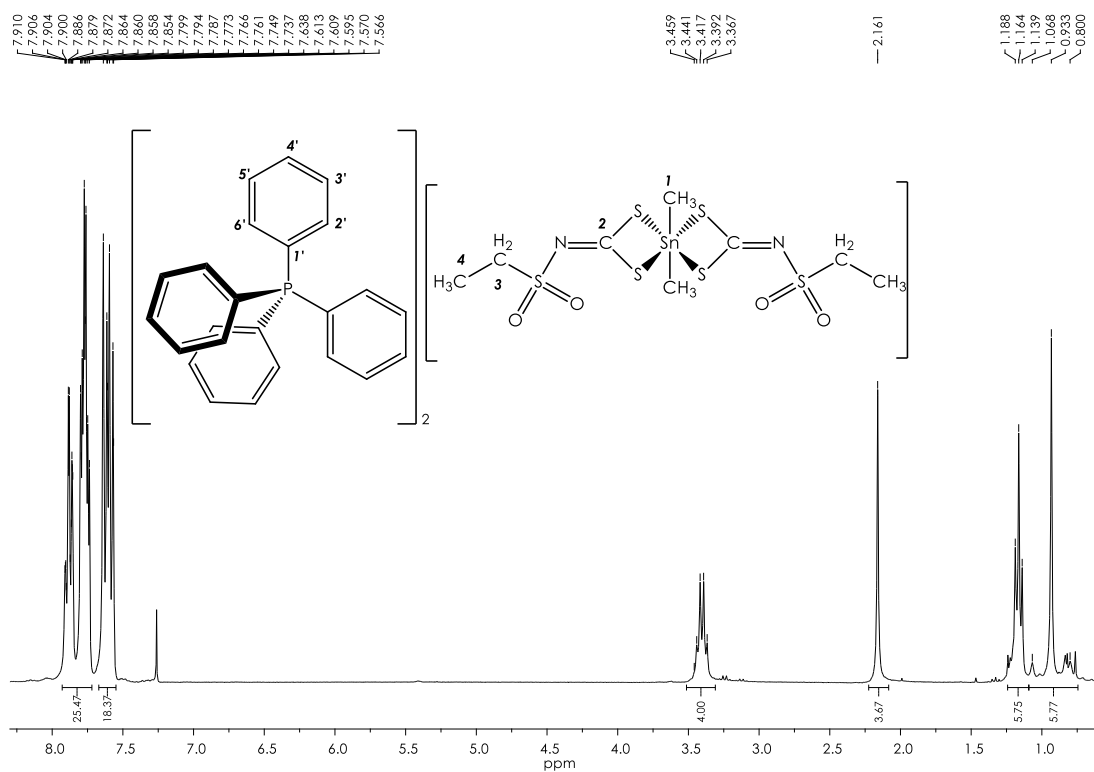
Espectro de RMN ^1H do composto Bis(metilsulfonilditiocarbimato)dimetilestanato(IV) de tetrafenilfosfônio (**4a**) (CDCl_3 , 300 MHz, TMS como padrão interno)



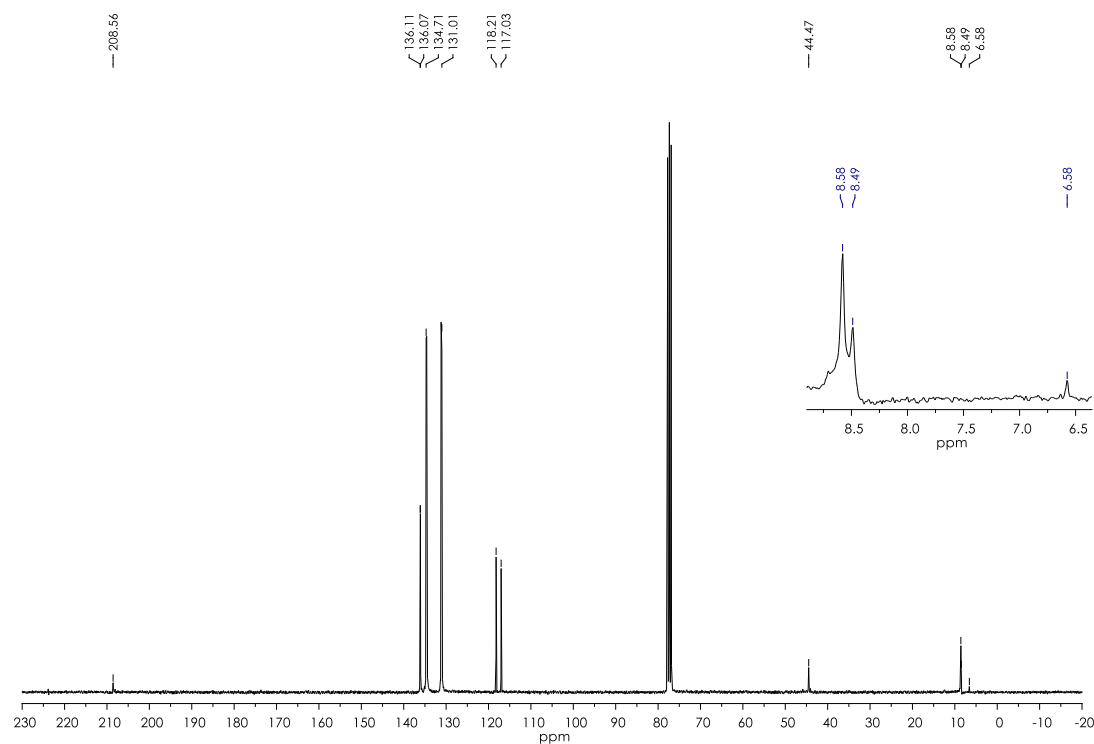
Espectro de RMN ^{13}C do composto Bis(metilsulfonilditiocarbimato)dimetilestanato(IV) de tetrafenilfosfônio (**4a**) (CDCl_3 , 75 MHz, TMS como padrão interno)



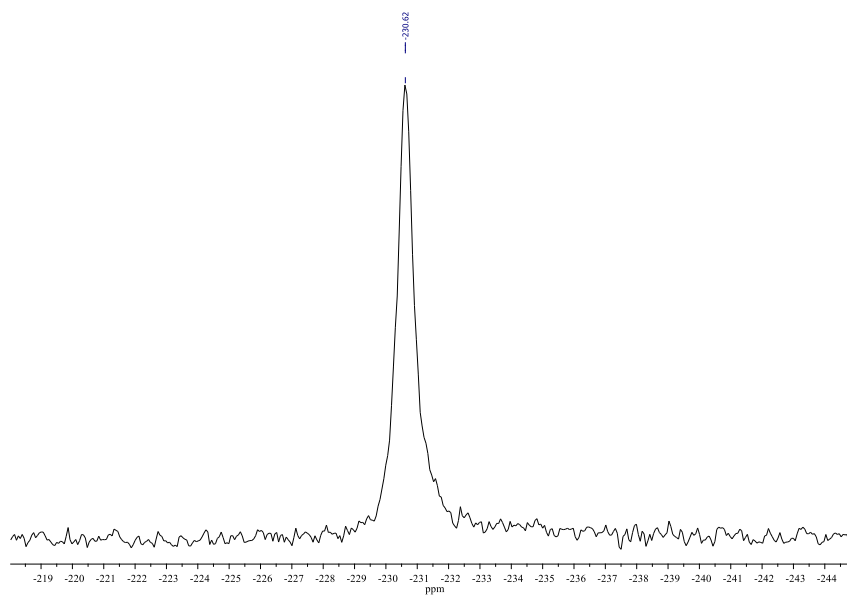
Espectro de RMN ^{119}Sn do composto Bis(metilsulfonilditiocarbimato)dimetilestanato(IV) de tetrabutilamônio (**3a**) (DMSO- d_6 , 74,63 MHz)



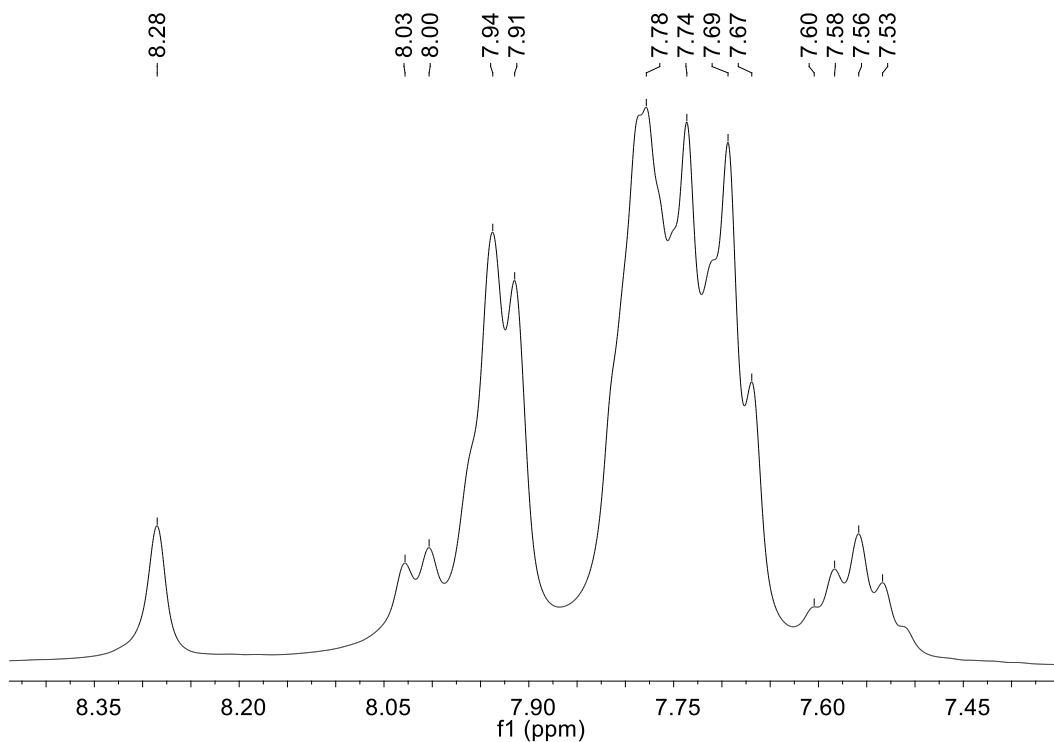
Espectro de RMN ¹H do composto Bis(etilsulfonilditiocarbimato)dimetilestanato(IV) de tetrafenilfosfônio (4b) (CDCl₃, 300 MHz, TMS como padrão interno)



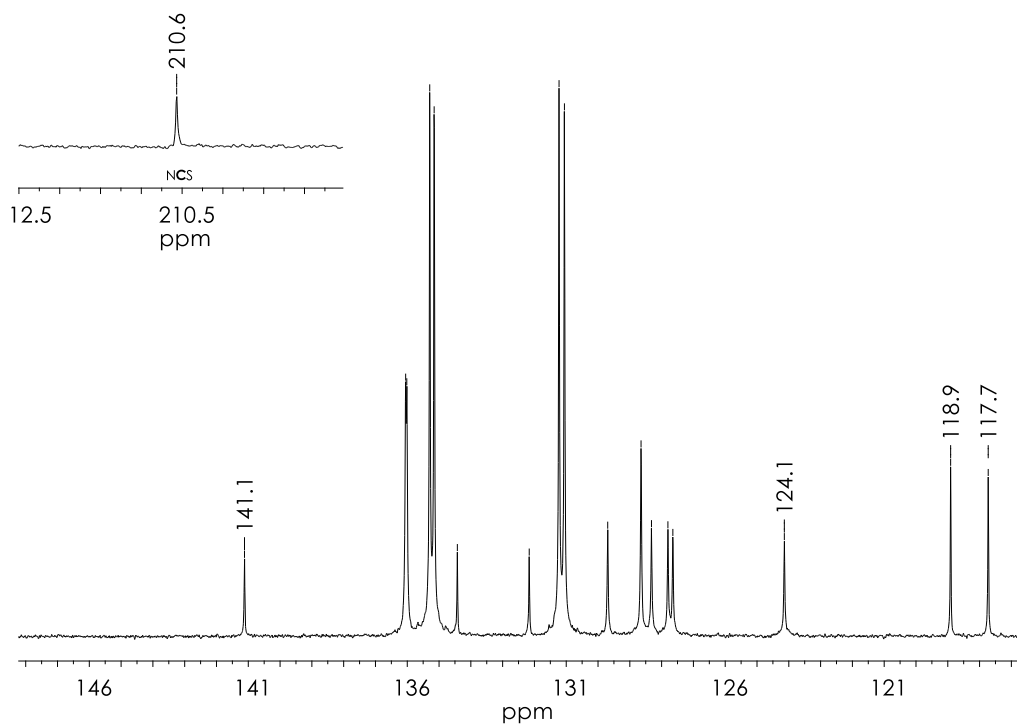
Espectro de RMN ¹³C do composto Bis(etilsulfonilditiocarbimato)dimetilestanato(IV) de tetrafenilfosfônio (4b) (CDCl₃, 75 MHz, TMS como padrão interno)



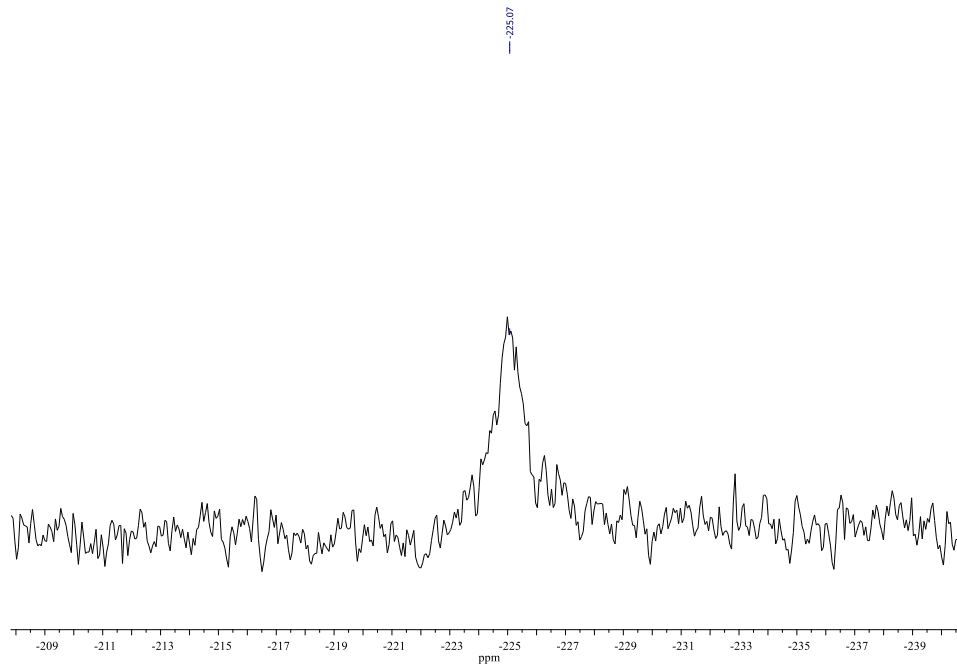
Espectro de RMN ^{119}Sn do composto Bis(metilsulfonilditiocarbimato)dimetilestanato(IV) de tetrabutilamônio (**3a**) (DMSO- d_6 , 74,63 MHz)



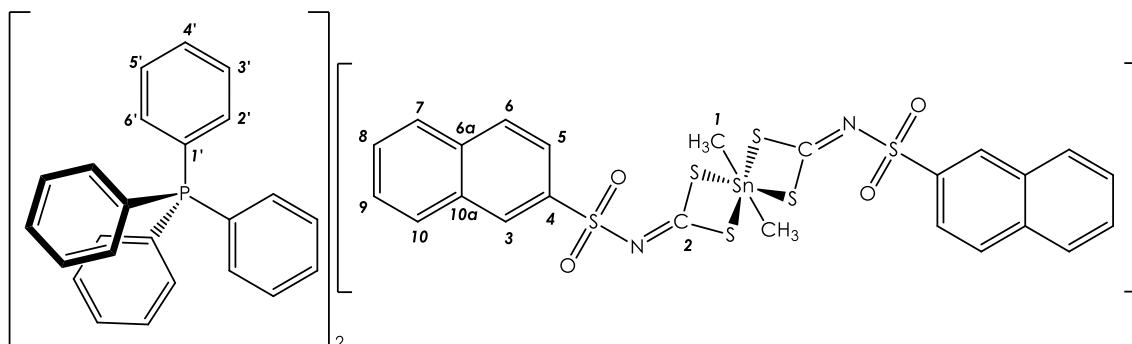
Espectro de RMN ^1H do composto Bis(2-naftilsulfonilditiocarbimato)dimetilestanato(IV) de tetrafenilfosfônio (**4e**) (CDCl_3 , 300 MHz, TMS como padrão interno)

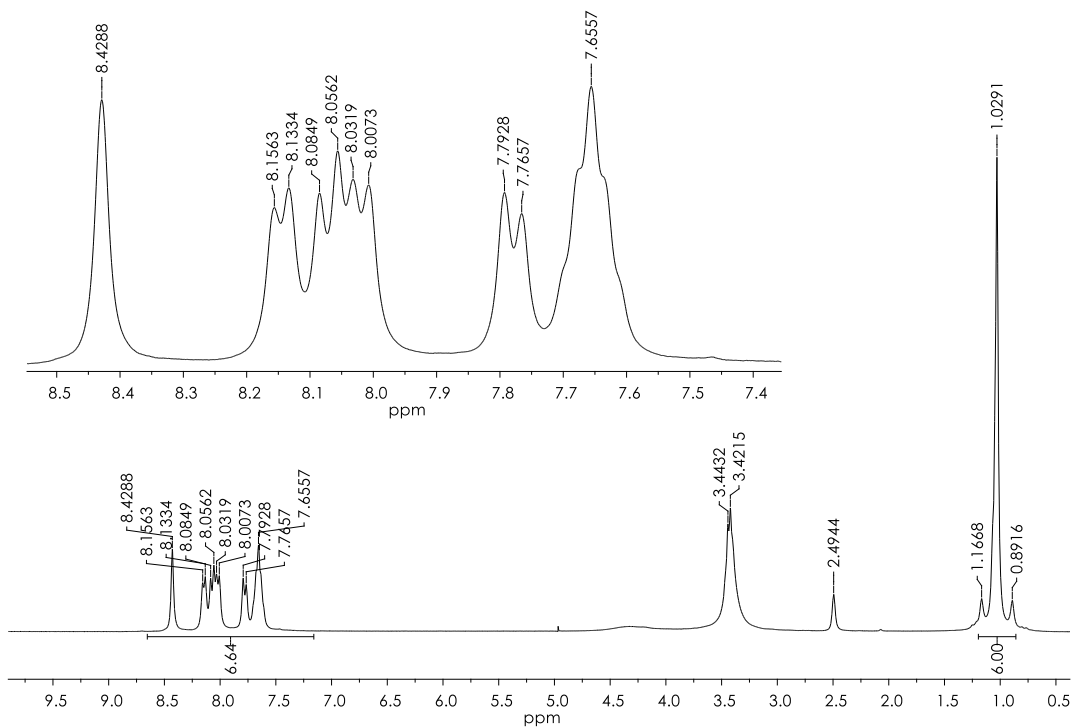


Espectro de RMN ^{13}C do composto Bis(2-naftilsulfonilditiocarbimato)dimetilestanato(IV) de tetrafenilfosfônio (**4b**) (CDCl_3 , 75 MHz, TMS como padrão interno)

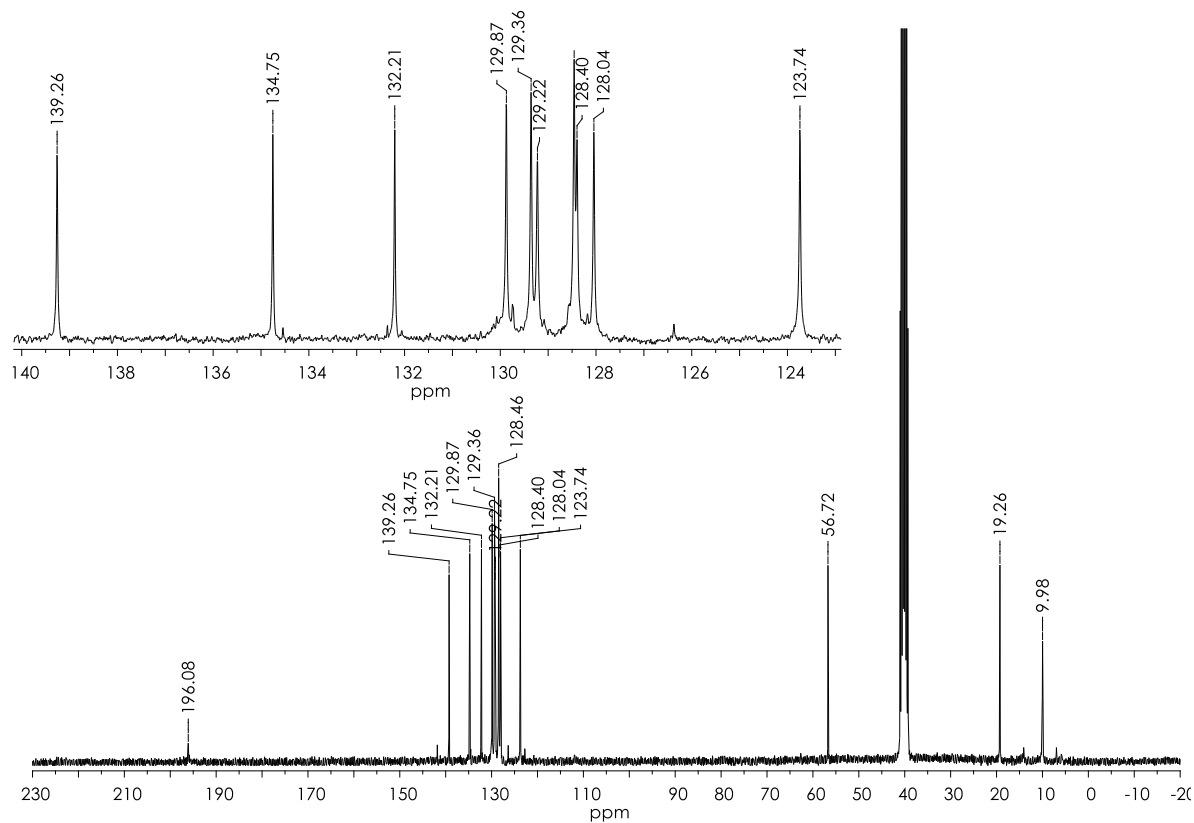


Espectro de RMN ^{119}Sn do composto Bis(2-naftilsulfonilditiocarbimato)dimetilestanato(IV) de tetrafenilfosfônio (**4e**) (DMSO- d_6 , 74,63 MHz)

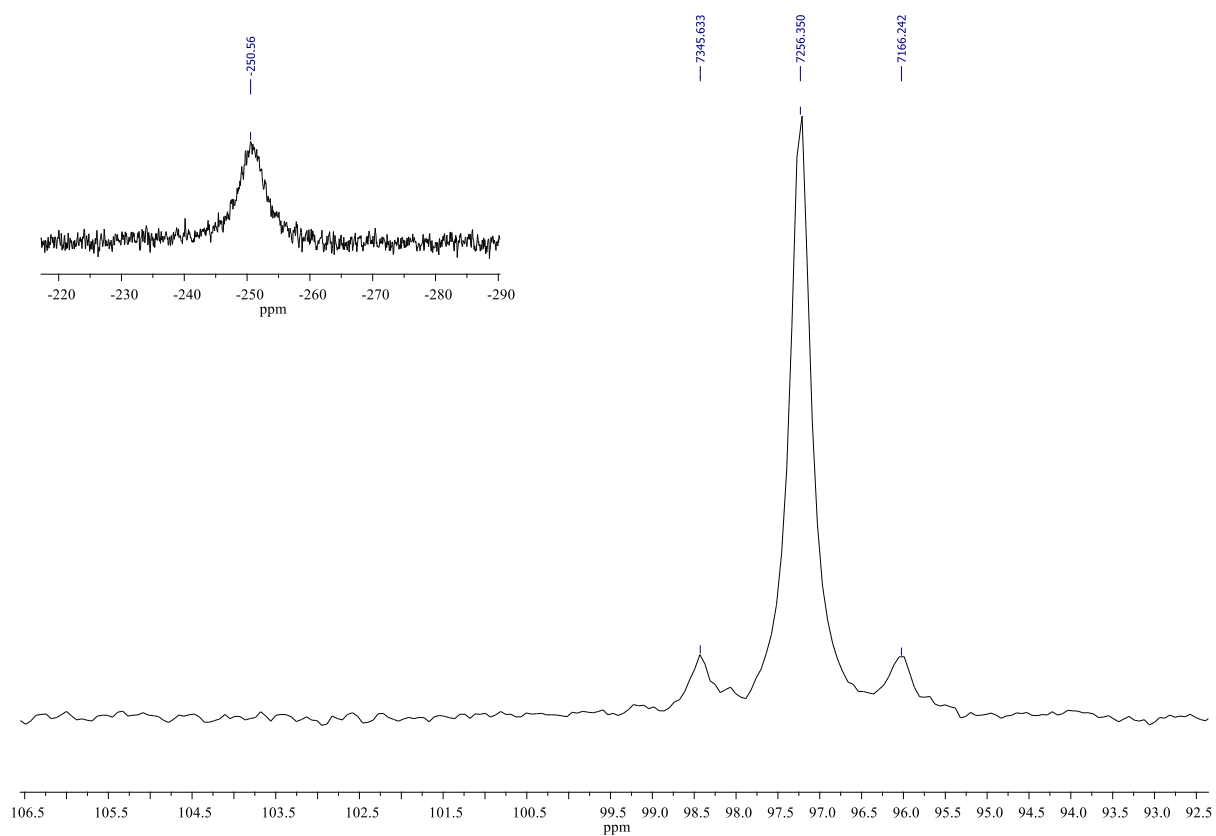




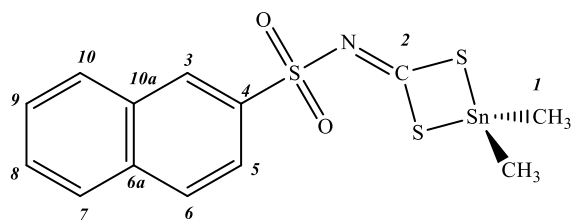
Espectro de RMN ^1H do composto 2-naftilsulfonilditiocarbimatodimetilestanho(IV) (**5e**)
(DMSO- d_6 , 300 MHz, TMS como padrão interno)

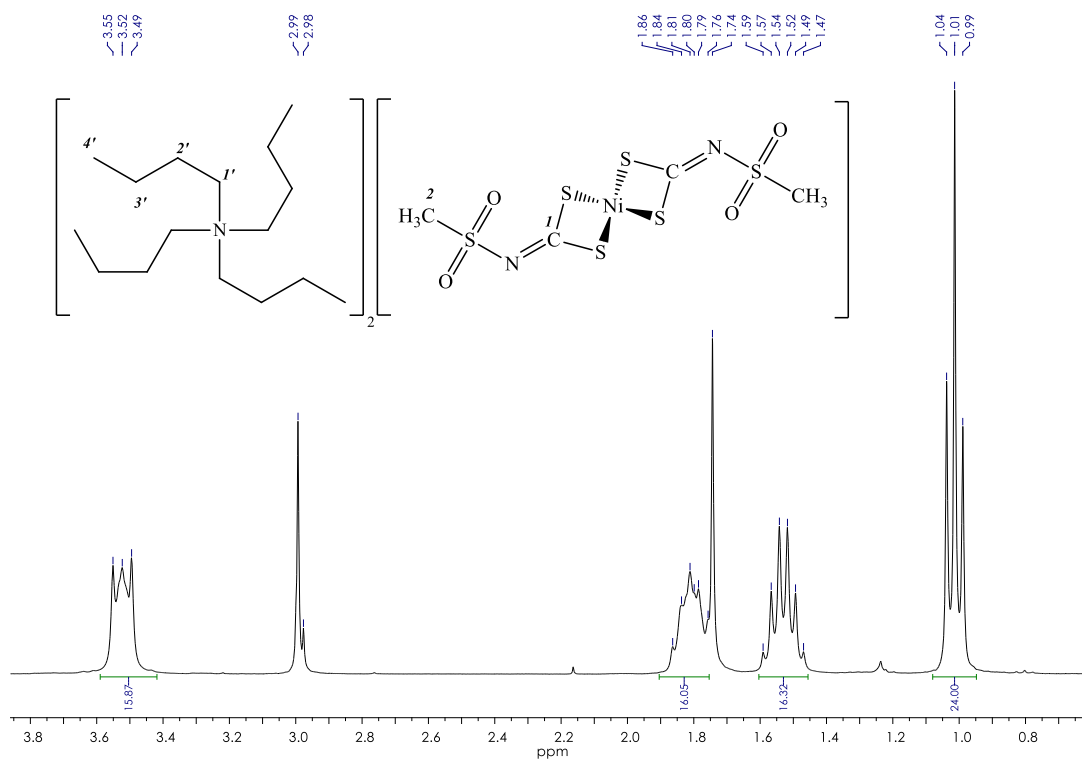


Espectro de RMN ^{13}C do composto 2-naftilsulfonilditiocarbimatodimetilestanho(IV) (**5e**)
(DMSO- d_6 , 75 MHz, TMS como padrão interno)

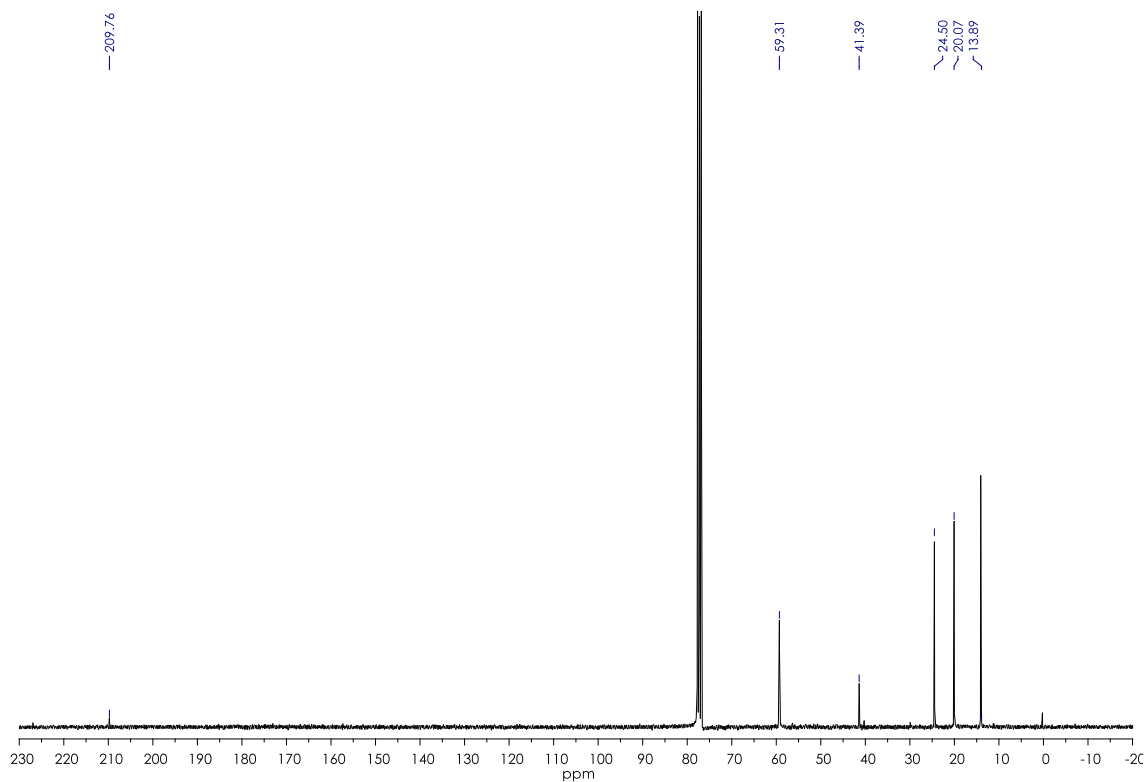


Espectro de RMN ^{119}Sn do composto 2-naftilsulfonilditiocarbimatodimetilestanho(IV) (**5e**)
(DMSO- d_6 , 74,63 MHz)

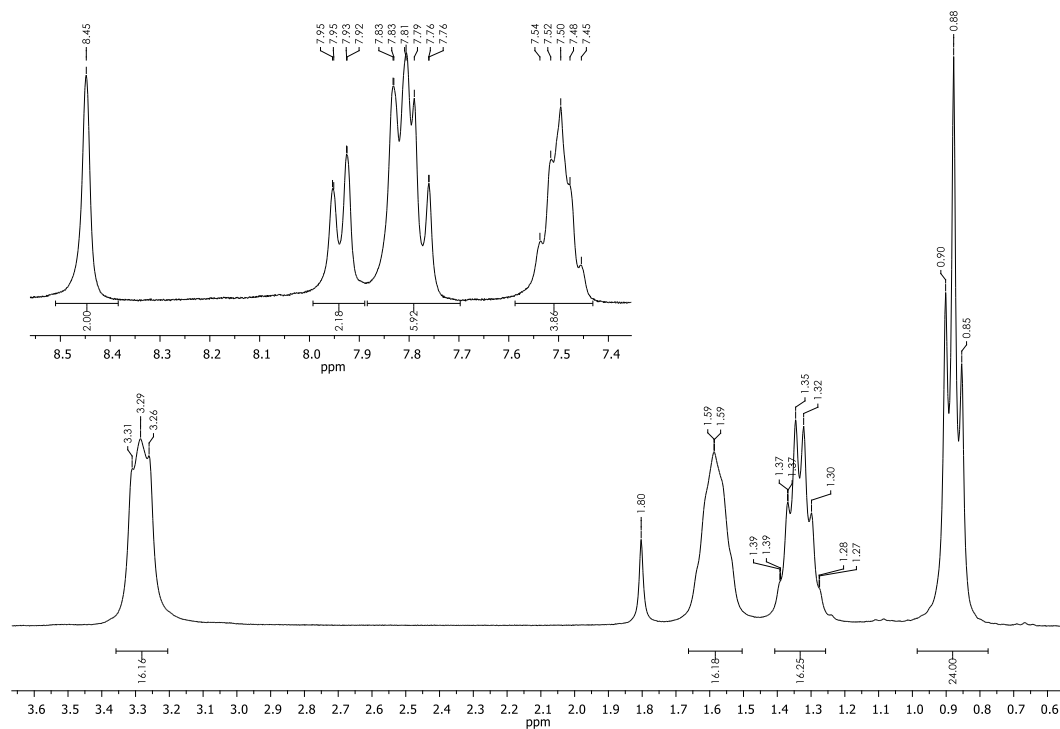




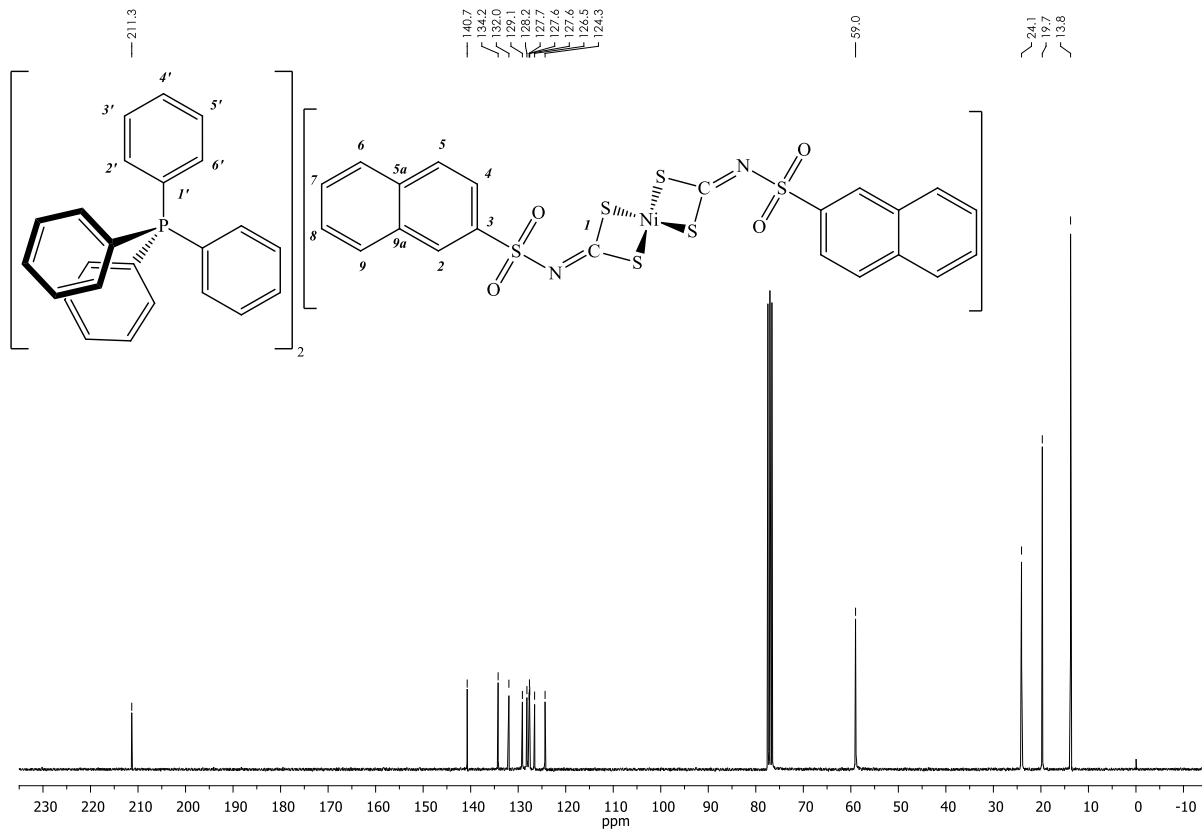
Espectro de RMN ^1H do composto Bis(metilsulfonilditiocarbimato)níquelato(II) de tetrabutilamônio (**6a**) (CDCl₃, 300 MHz, TMS como padrão interno)



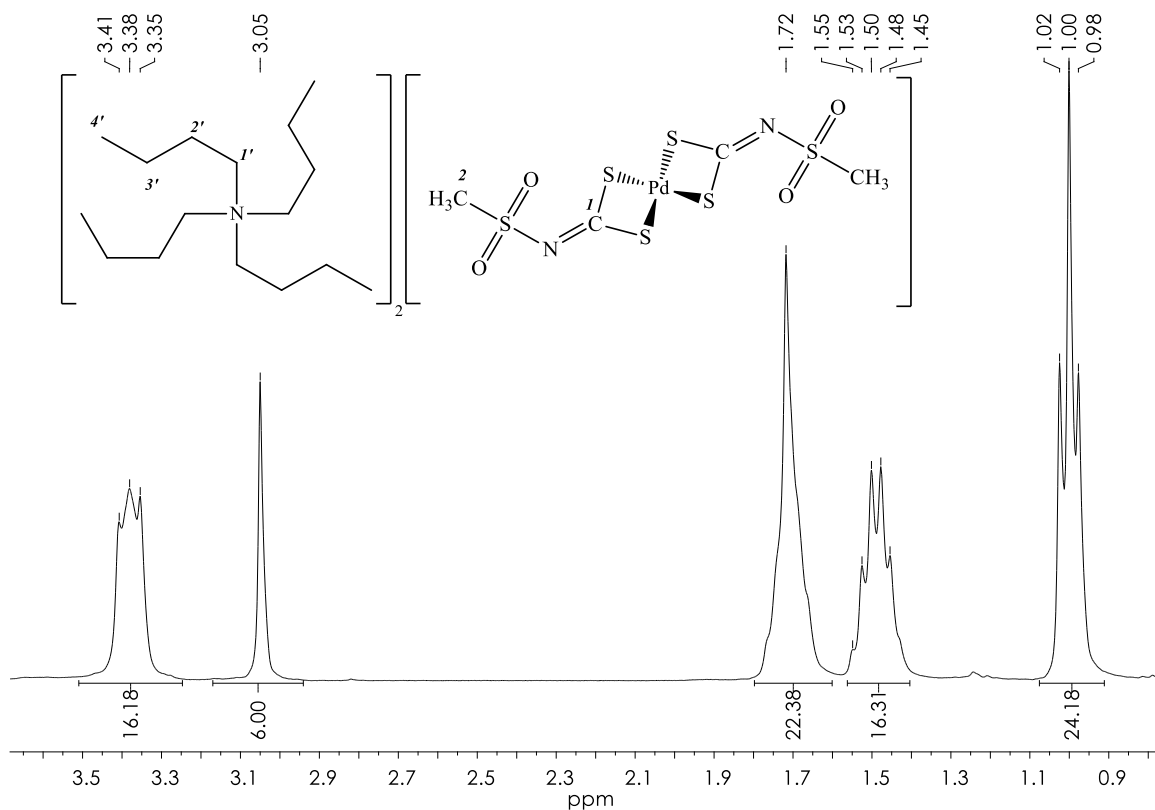
Espectro de RMN ^{13}C do composto Bis(metilsulfonilditiocarbimato)níquelato(II) de tetrabutilamônio (**6a**) (CDCl₃, 75 MHz, TMS como padrão interno)



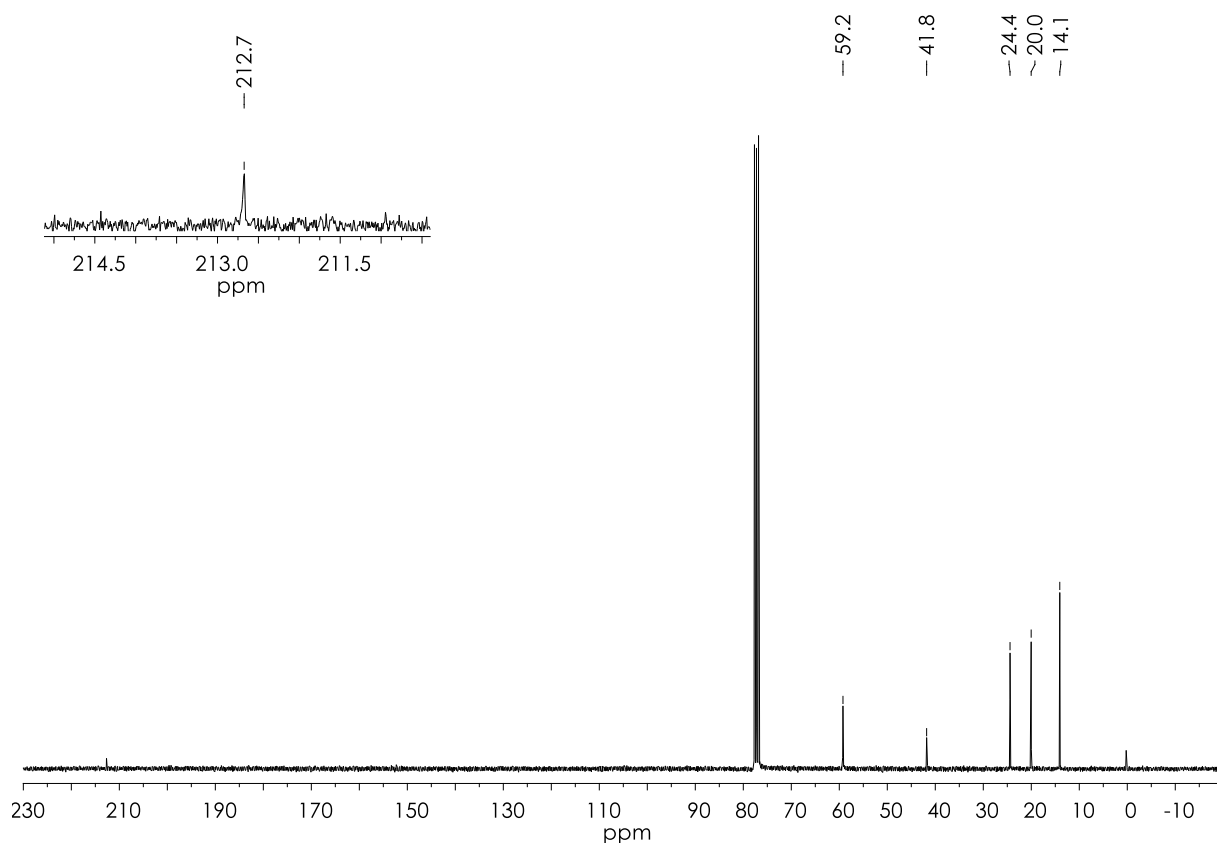
Espectro de RMN ^1H do composto Bis(2-naftilsulfonilditiocarbimato)niquelato(II) de tetrabutilamônio (**6e'**) (CDCl_3 , 300 MHz, TMS como padrão interno)



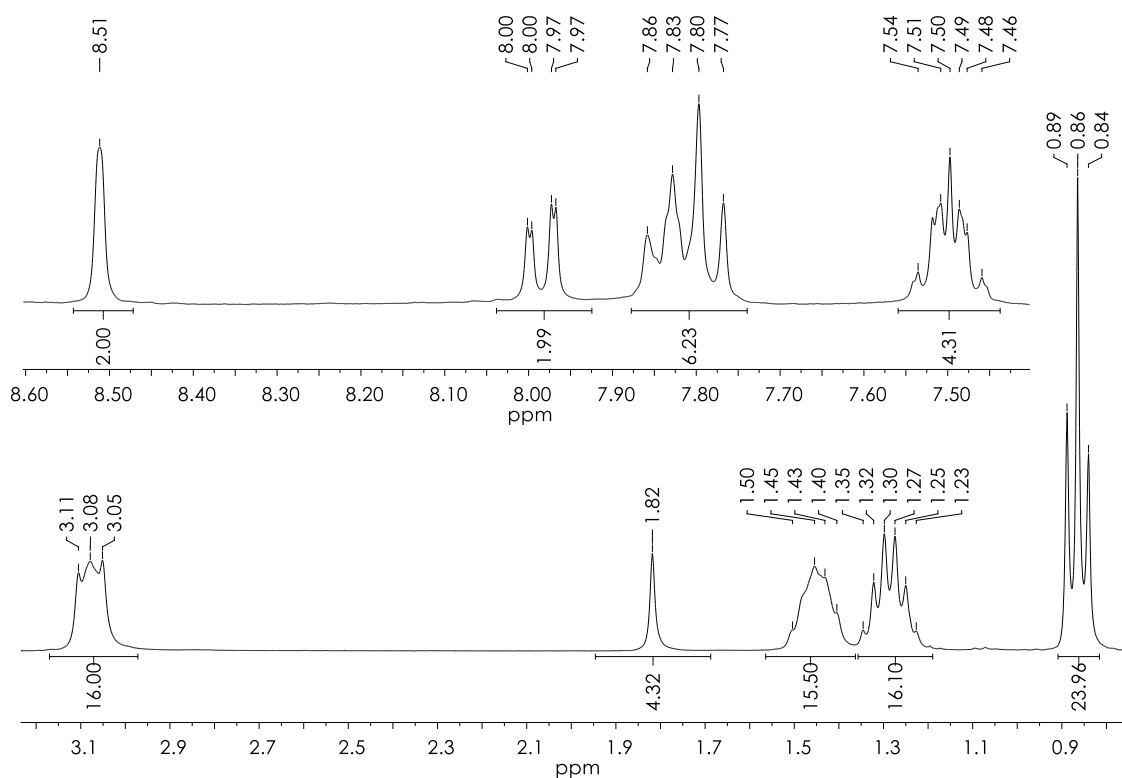
Espectro de RMN ^{13}C do composto Bis(2-naftilsulfonilditiocarbimato)niquelato(II) de tetrabutilamônio (**6e'**) (CDCl_3 , 75 MHz, TMS como padrão interno)



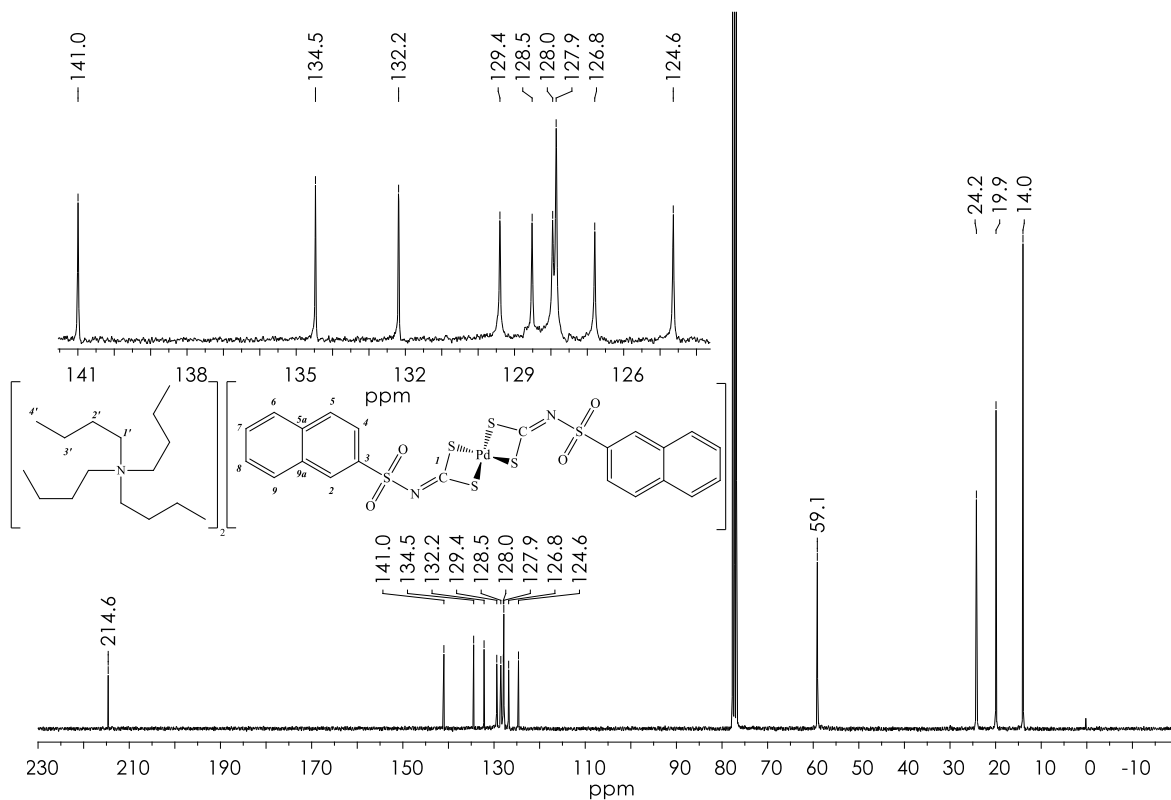
Espectro de RMN ^1H do composto Bis(metilsulfonilditiocarbimato)paladato(II) de tetrabutilamônio (7a) (CDCl₃, 300 MHz, TMS como padrão interno)



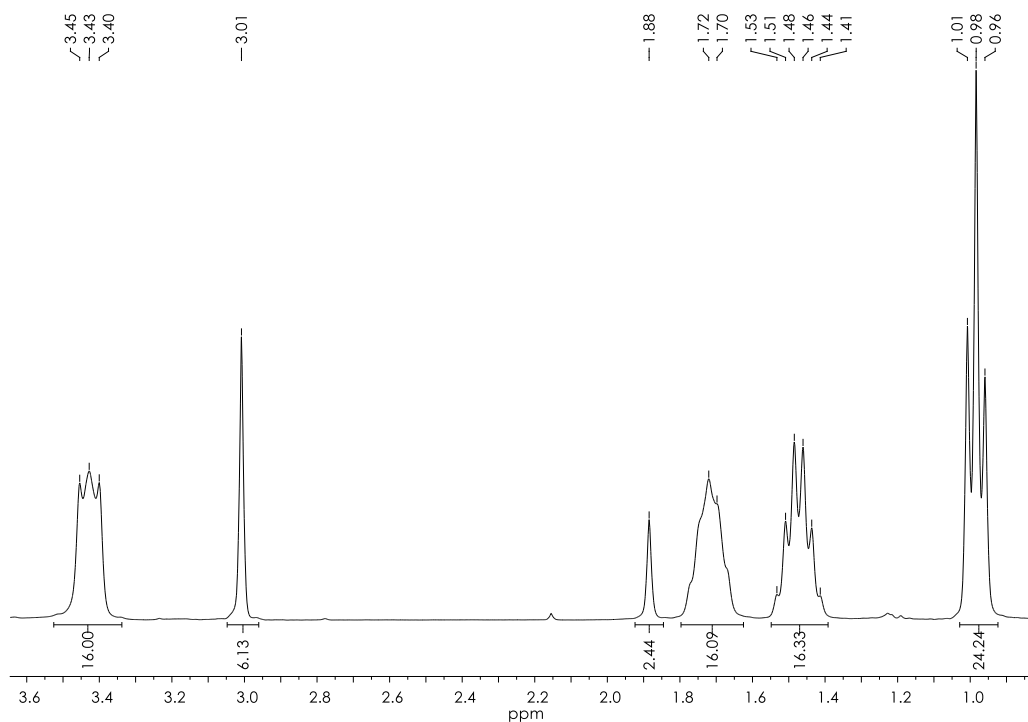
Espectro de RMN ^{13}C do composto Bis(metilsulfonilditiocarbimato)paladato(II) de tetrabutilamônio (**7a**) (CDCl_3 , 75 MHz, TMS como padrão interno)



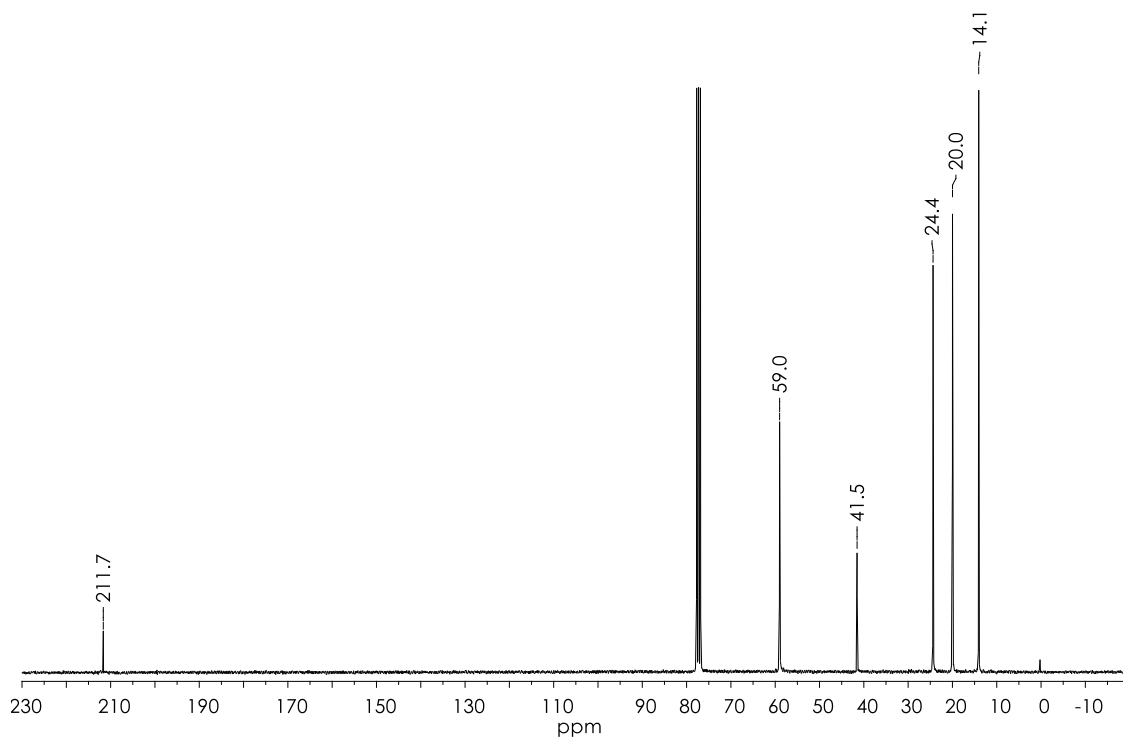
Espectro de RMN ^1H do composto Bis(2-naftilsulfonilditiocarbimato)paladato(II) de tetrabutilamônio (**7e**) (CDCl_3 , 300 MHz, TMS como padrão interno)



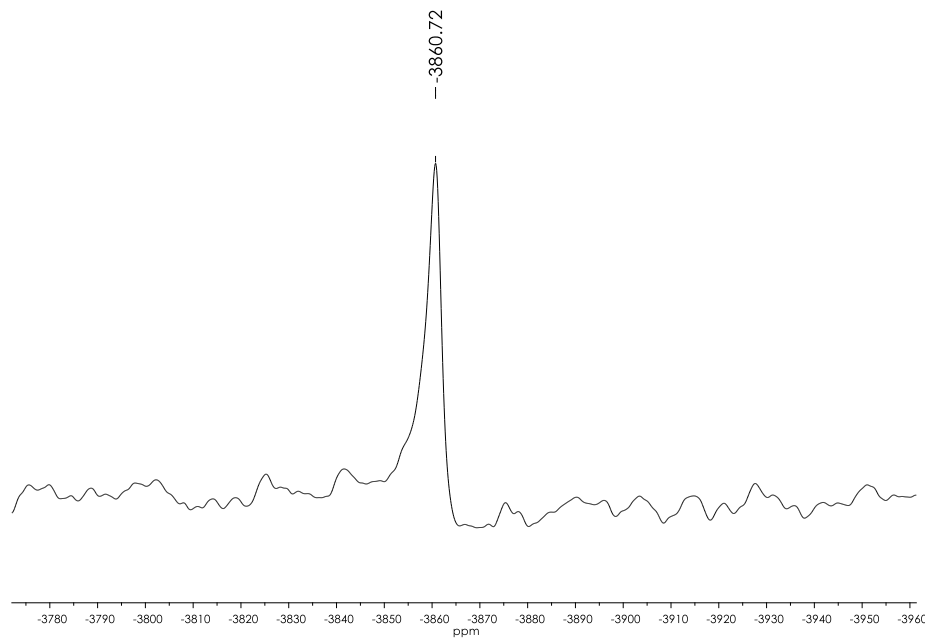
Espectro de RMN ^{13}C do composto Bis(2-naftilsulfonilditiocarbimato)paladato(II) de tetrabutilamônio (**7b**) (CDCl_3 , 75 MHz, TMS como padrão interno)



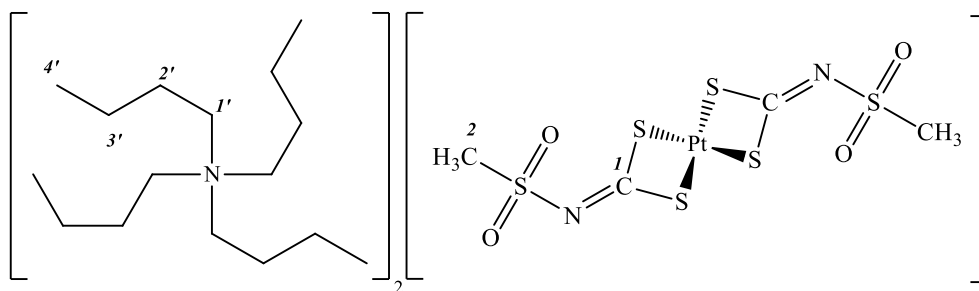
Espectro de RMN ^1H do composto Bis(metilsulfonilditiocarbimato)platinato(II) de tetrabutilamônio (**8a**) (CDCl_3 , 300 MHz, TMS como padrão interno)

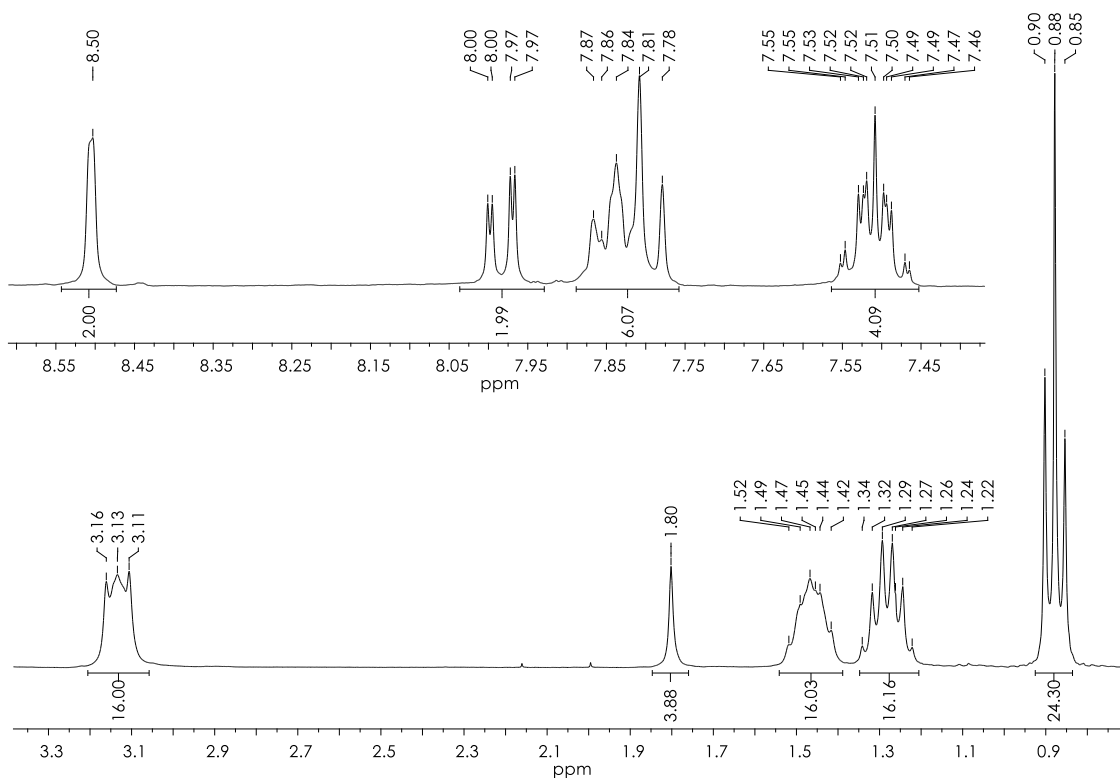


Espectro de RMN ^{13}C do composto Bis(metilsulfonilditiocarbimato)paladato(II) de tetrabutilamônio (**8a**) (CDCl_3 , 75 MHz, TMS como padrão interno)

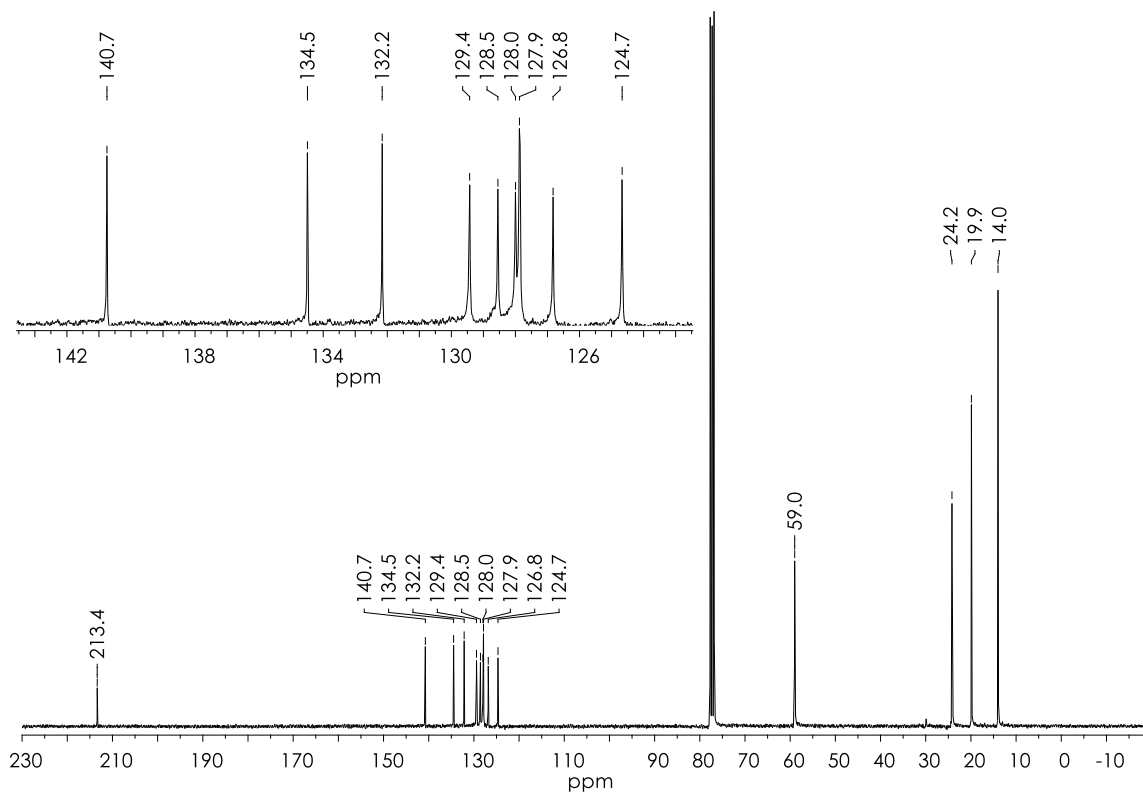


Espectro de RMN ^{195}Pt do composto Bis(metilsulfonilditiocarbimato)platinato(II) de tetrabutilamônio (**8a**) (DMSO- d_6 , 86 MHz)





Espectro de RMN ^1H do composto Bis(2-naftilsulfonilditiocarbimato)platino(II) de tetrabutilamônio (**8e**) (CDCl_3 , 300 MHz, TMS como padrão interno)



Espectro de RMN ^{13}C do composto Bis(metilsulfonilditiocarbimato)platino(II) de tetrabutilamônio (**8b**) (CDCl_3 , 75 MHz, TMS como padrão interno)

Apêndice **E** – Dados da difração de raios-X

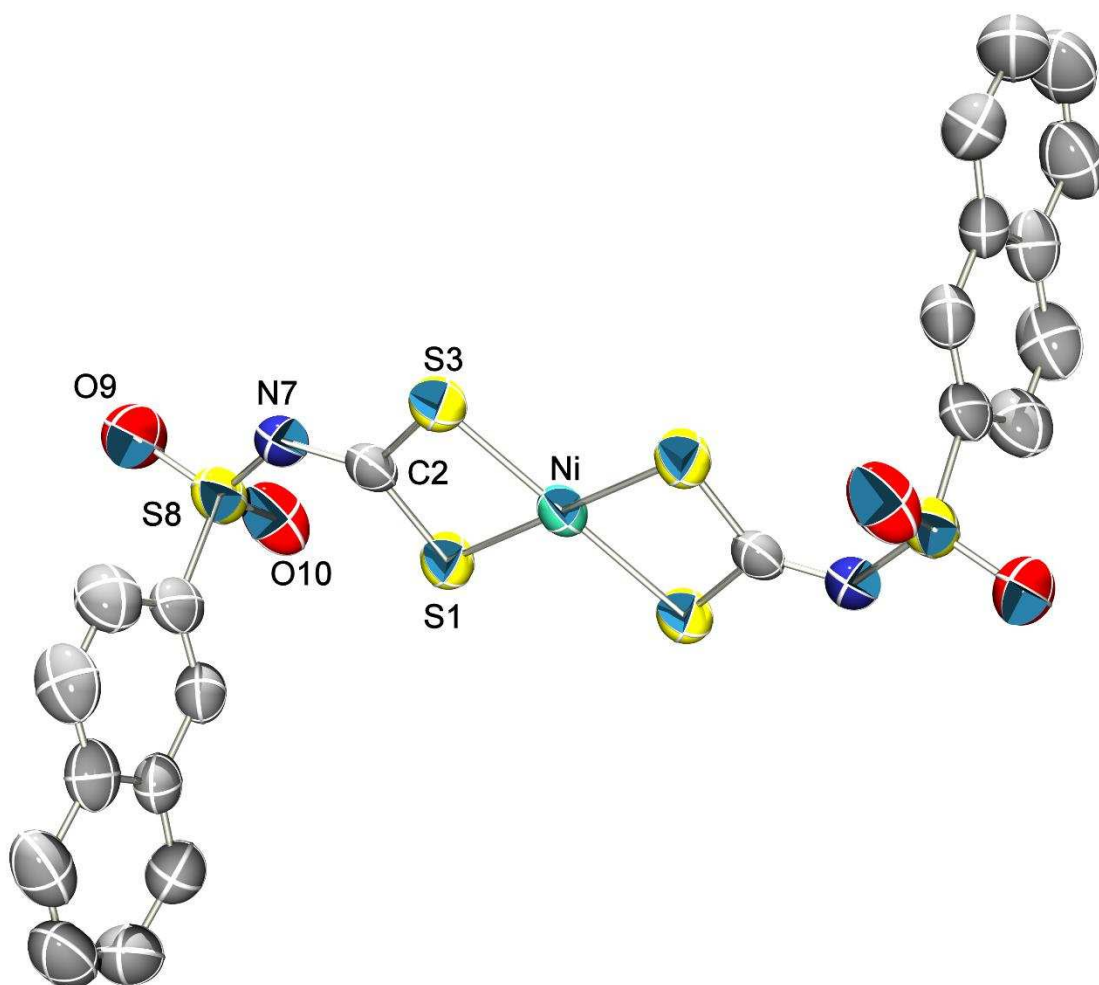


Tabela E.1 Informações cristalográficas para o complexo iônico **6b'**

Empirical formula	C35 H27 N Ni0.50 O2 P S3	
Formula weight	650.08	
Temperature	296(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 11.2806(2) Å	$\alpha = 62.4350(10)^\circ$.
	b = 12.6520(2) Å	$\beta = 67.2250(10)^\circ$.
	c = 13.2579(2) Å	$\gamma = 80.2520(10)^\circ$.
Volume	1546.51(4) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.396 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.620 mm ⁻¹	
F(000)	674	
Crystal size	? x ? x ? mm ³	
Theta range for data collection	1.82 to 26.44°.	
Index ranges	-14<=h<=13, -15<=k<=15, -16<=l<=15	
Reflections collected	23060	
Independent reflections	6312 [R(int) = 0.1559]	
Completeness to theta = 26.44°	99.2 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	6312 / 0 / 385	
Goodness-of-fit on F ²	1.062	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0562, wR2 = 0.1645	
R indices (all data)	R1 = 0.0685, wR2 = 0.1759	
Largest diff. peak and hole	0.519 and -0.562 e.Å ⁻³	

Tabela E.2 Coordenadas atômicas (x 10⁴) e parâmetros de deslocamento (Å² x 10³)

	x	y	z	U(eq)
Ni	10000	5000	5000	54(1)
S(1)	10065(1)	6961(1)	4054(1)	68(1)
S(3)	8142(1)	5377(1)	4719(1)	64(1)
S(8)	6560(1)	7826(1)	3491(1)	73(1)
P(1)	7327(1)	8319(1)	8477(1)	48(1)
O(10)	6342(3)	9038(3)	2753(3)	113(1)
O(9)	6394(2)	6934(3)	3174(2)	94(1)
N(7)	7967(2)	7839(2)	3542(2)	67(1)
C(2)	8566(3)	6876(3)	4023(2)	56(1)
C(15)	5487(3)	7513(3)	4977(3)	67(1)
C(16)	5438(4)	8370(4)	5419(4)	86(1)
C(17)	4610(4)	8209(4)	6541(4)	89(1)
C(18)	3783(3)	7233(3)	7244(3)	73(1)
C(19)	2831(4)	7102(5)	8420(4)	98(1)
C(20)	1984(5)	6199(5)	9049(4)	108(1)
C(21)	2004(5)	5380(5)	8621(4)	113(2)
C(22)	2881(4)	5452(3)	7538(4)	91(1)
C(23)	3773(3)	6384(3)	6855(3)	63(1)
C(24)	4697(3)	6553(3)	5665(3)	68(1)
C(46)	8051(3)	11182(4)	4603(4)	88(1)
C(47)	8139(4)	10017(4)	4845(3)	88(1)
C(48)	7911(3)	9142(3)	6006(3)	69(1)
C(43)	7554(3)	9459(3)	6962(3)	56(1)
C(31)	8475(2)	8544(2)	8997(2)	49(1)
C(32)	8387(3)	7881(3)	10197(3)	72(1)
C(33)	9315(3)	7976(4)	10580(3)	80(1)
C(34)	10313(3)	8770(4)	9785(4)	75(1)
C(40)	8123(5)	5019(3)	7818(4)	95(1)
C(41)	6885(5)	5377(4)	8206(4)	101(1)
C(42)	6617(3)	6338(3)	8495(3)	76(1)
C(37)	7631(3)	6928(2)	8381(3)	57(1)
C(35)	10399(3)	9452(3)	8602(4)	83(1)
C(36)	9485(3)	9352(3)	8204(3)	66(1)
C(45)	7693(4)	11527(3)	5520(4)	89(1)
C(44)	7443(3)	10654(3)	6717(3)	73(1)

Continua...

C(26)	5310(3)	7391(3)	10687(3)	71(1)
C(27)	4061(3)	7376(3)	11454(3)	76(1)
C(28)	3206(3)	8220(3)	11061(3)	70(1)
C(29)	3586(3)	9105(3)	9904(3)	72(1)
C(30)	4838(3)	9158(3)	9107(3)	59(1)
C(38)	8873(3)	6552(3)	8003(3)	67(1)
C(39)	9114(4)	5593(3)	7712(3)	85(1)

Tabela E.3 Comprimentos de ligação (Å)

Ni-S(1)	2.2013(8)
Ni-S(3)	2.2045(7)
S(1)-C(2)	1.730(3)
S(3)-C(2)	1.738(3)
S(8)-O(10)	1.428(3)
S(8)-O(9)	1.434(3)
S(8)-N(7)	1.618(3)
S(8)-C(15)	1.760(3)
P(1)-C(37)	1.789(3)
P(1)-C(43)	1.796(3)
P(1)-C(31)	1.798(3)
P(1)-C(25)	1.803(3)
N(7)-C(2)	1.297(4)
C(15)-C(24)	1.346(4)
C(15)-C(16)	1.439(5)
C(16)-C(17)	1.354(5)
C(17)-C(18)	1.385(5)
C(18)-C(23)	1.393(4)
C(18)-C(19)	1.461(5)
C(19)-C(20)	1.336(7)
C(20)-C(21)	1.386(7)
C(21)-C(22)	1.364(6)
C(22)-C(23)	1.390(5)
C(23)-C(24)	1.454(4)

Tabela E.4 Ângulos (°)

S(1)-Ni-S(1)#1	180.0
S(1)-Ni-S(3)#1	101.00(3)
S(1)#1-Ni-S(3)#1	79.00(3)
S(1)-Ni-S(3)	79.00(3)
S(1)#1-Ni-S(3)	101.00(3)
S(3)#1-Ni-S(3)	180.000(1)
C(2)-S(1)-Ni	86.73(10)
C(2)-S(3)-Ni	86.45(10)
O(10)-S(8)-O(9)	117.63(19)
O(10)-S(8)-N(7)	104.73(17)
O(9)-S(8)-N(7)	114.24(15)
O(10)-S(8)-C(15)	105.85(18)
O(9)-S(8)-C(15)	108.67(17)
N(7)-S(8)-C(15)	104.69(15)
C(37)-P(1)-C(43)	106.55(14)
C(37)-P(1)-C(31)	109.30(13)
C(43)-P(1)-C(31)	109.11(12)
C(37)-P(1)-C(25)	108.93(12)
C(43)-P(1)-C(25)	111.41(13)
C(31)-P(1)-C(25)	111.40(12)
C(2)-N(7)-S(8)	123.0(2)
N(7)-C(2)-S(1)	120.4(2)
N(7)-C(2)-S(3)	131.8(2)
S(1)-C(2)-S(3)	107.82(17)
C(24)-C(15)-C(16)	120.4(3)
C(24)-C(15)-S(8)	122.8(3)
C(16)-C(15)-S(8)	116.7(3)
C(17)-C(16)-C(15)	120.2(3)
C(16)-C(17)-C(18)	119.6(3)
C(17)-C(18)-C(23)	122.7(3)
C(17)-C(18)-C(19)	119.5(4)
C(23)-C(18)-C(19)	117.7(4)
C(20)-C(19)-C(18)	118.7(4)
C(19)-C(20)-C(21)	121.6(4)
C(22)-C(21)-C(20)	122.1(5)
C(21)-C(22)-C(23)	117.9(4)

Continua...

C(22)-C(23)-C(18)	122.0(3)
C(22)-C(23)-C(24)	121.1(3)
C(18)-C(23)-C(24)	116.9(3)
C(15)-C(24)-C(23)	120.2(3)

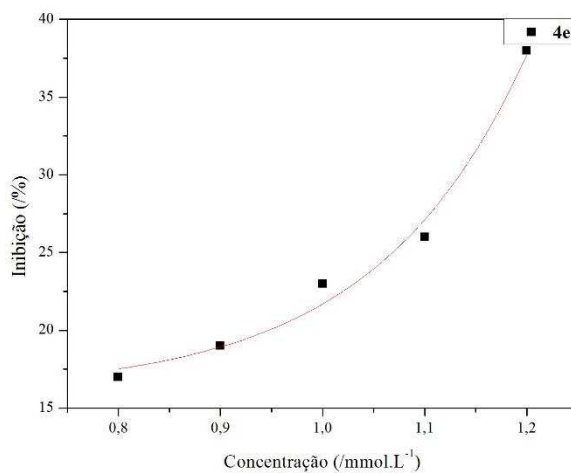
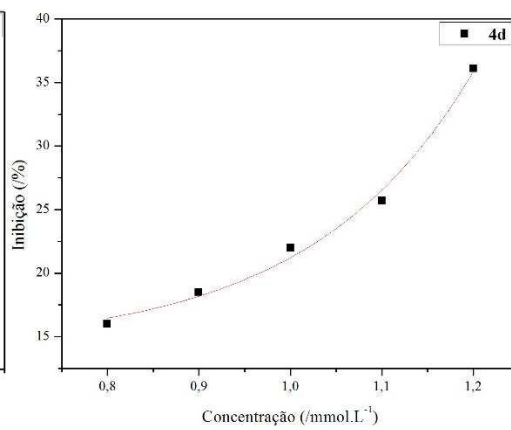
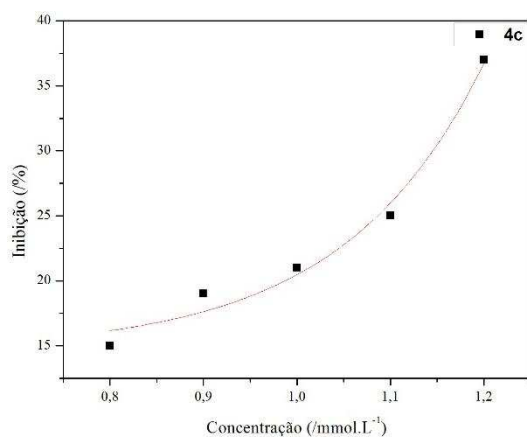
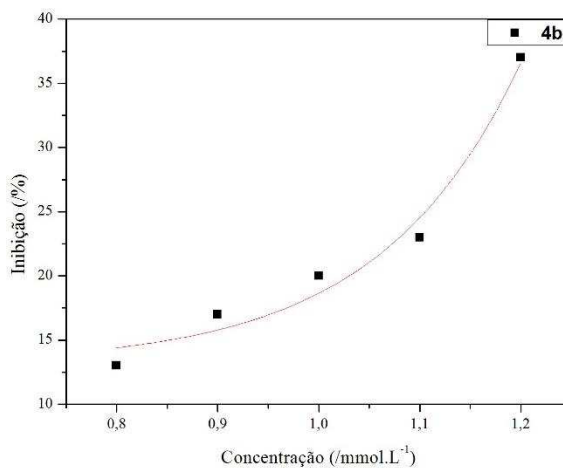
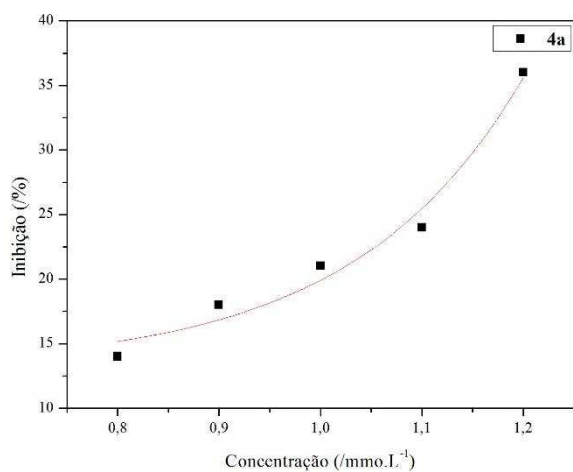
Tabela E.5 Ângulos torsionais (°)

S(1)#1-Ni-S(1)-C(2)	-129(100)
S(3)#1-Ni-S(1)-C(2)	-179.74(9)
S(3)-Ni-S(1)-C(2)	0.26(9)
S(1)-Ni-S(3)-C(2)	-0.26(9)
S(1)#1-Ni-S(3)-C(2)	179.74(9)
S(3)#1-Ni-S(3)-C(2)	0(100)
O(10)-S(8)-N(7)-C(2)	-172.3(3)
O(9)-S(8)-N(7)-C(2)	-42.2(3)
C(15)-S(8)-N(7)-C(2)	76.6(3)
S(8)-N(7)-C(2)-S(1)	-179.51(16)
S(8)-N(7)-C(2)-S(3)	-0.2(4)
Ni-S(1)-C(2)-N(7)	179.1(2)
Ni-S(1)-C(2)-S(3)	-0.34(12)
Ni-S(3)-C(2)-N(7)	-179.0(3)
Ni-S(3)-C(2)-S(1)	0.34(12)
O(10)-S(8)-C(15)-C(24)	129.2(3)
O(9)-S(8)-C(15)-C(24)	2.0(3)
N(7)-S(8)-C(15)-C(24)	-120.5(3)
O(10)-S(8)-C(15)-C(16)	-47.8(3)
O(9)-S(8)-C(15)-C(16)	-175.0(3)
N(7)-S(8)-C(15)-C(16)	62.6(3)
C(24)-C(15)-C(16)-C(17)	1.1(5)
S(8)-C(15)-C(16)-C(17)	178.1(3)
C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	-2.0(6)
C(16)-C(17)-C(18)-C(23)	0.9(6)
C(16)-C(17)-C(18)-C(19)	-175.9(4)
C(17)-C(18)-C(19)-C(20)	175.5(4)
C(23)-C(18)-C(19)-C(20)	-1.6(6)
C(18)-C(19)-C(20)-C(21)	1.2(7)
C(19)-C(20)-C(21)-C(22)	-0.4(8)
C(20)-C(21)-C(22)-C(23)	-0.1(7)
C(21)-C(22)-C(23)-C(18)	-0.4(6)
C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	-177.0(4)
C(17)-C(18)-C(23)-C(22)	-175.8(3)
C(19)-C(18)-C(23)-C(22)	1.2(5)
C(17)-C(18)-C(23)-C(24)	1.0(5)

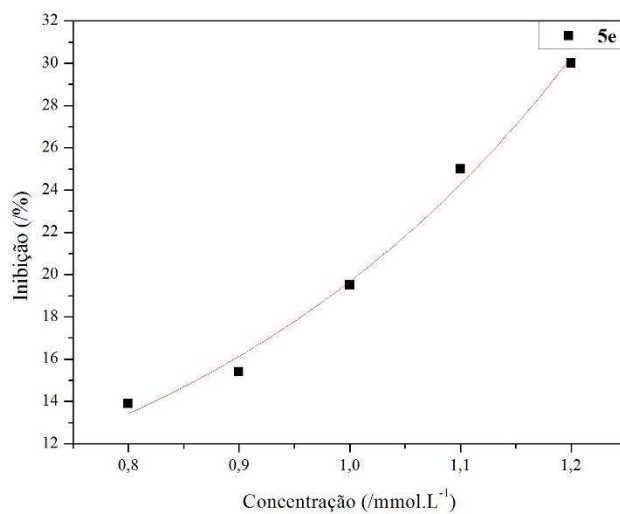
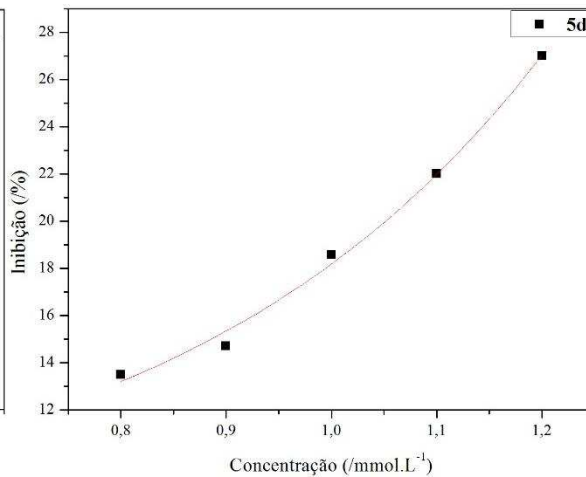
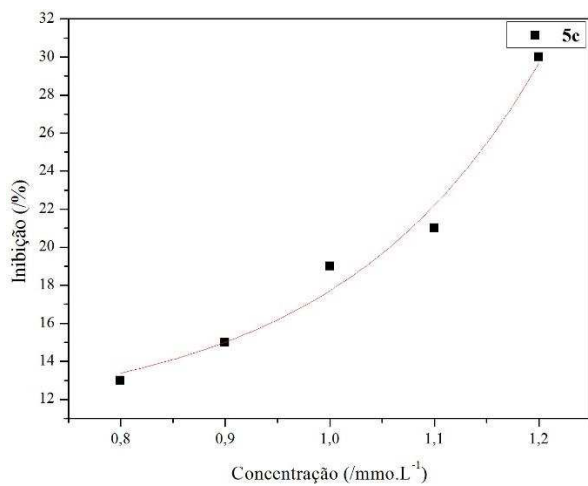
Continua...

C(19)-C(18)-C(23)-C(24)	177.9(3)
C(16)-C(15)-C(24)-C(23)	0.9(5)
S(8)-C(15)-C(24)-C(23)	-176.0(2)
C(22)-C(23)-C(24)-C(15)	174.9(3)
C(18)-C(23)-C(24)-C(15)	-1.9(4)

Apêndice **F** – Curva dose-inibição frente ao *C. acutatum*



Curva dose-inibição para os compostos **4a**, **4b**, **4c**, **4d** e **4e**.



Curva dose-inibição para os compostos **5c**, **5d** e **5e**.