

GIOVANNA RODRIGUES NÓBILE DA SILVA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE Ni(II)
COM FOSFINAS E N-ARIL-SULFONILDITIOCARBIMATOS E
SUAS ATIVIDADES BIOLÓGICAS**

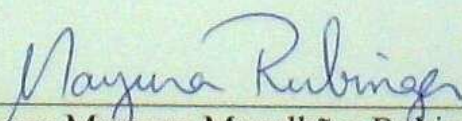
Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Viçosa,
como parte das exigências do
Programa de Pós-Graduação em
Agroquímica, para obtenção de título
de Magister Scientiae.

VIÇOSA
MINAS GERAIS- BRASIL
2015

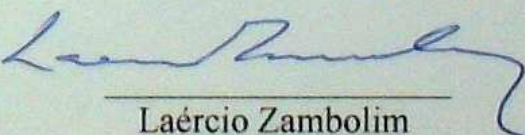
**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE Ni(II)
COM FOSFINAS E N-ARIL-SULFONILDITIOCARBIMATOS E
SUAS ATIVIDADES BIOLÓGICAS**

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

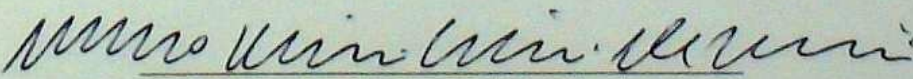
APROVADA: 23 de fevereiro de 2015



Mayura Marques Magalhães Rubinger



Laércio Zambolim



Marcelo Ribeiro Leite Oliveira
(orientador)

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

T

S586s
2015

Silva, Giovanna Rodrigues Nóbile da, 1988-
Síntese e caracterização de complexos de Ni(II) com
fosfinas e N-aril-sulfonilditiocarbimatos e suas atividades
biológicas / Giovanna Rodrigues Nóbile da Silva. – Viçosa, MG,
2015.

xii, 167f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui anexos.

Orientador: Marcelo Ribeiro Leite de Oliveira.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f.86-91.

1. Fungicidas. 2. Bactericidas. 3. Fungos patogênicos. 4.
Colletotrichum acutatum. 5. Bactérias patogênicas. 6.
Escherichia coli. 7. *Staphylococcus aureus*. 8. Fosfina.
9. Níquel. I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de
Química. Programa de Pós-graduação em Agroquímica.
II. Título.

CDD 22. ed. 632.52

“... Acredite que nenhum de nós já nasceu com jeito pra super-herói, nossos sonhos a gente é quem constrói, é vencendo os limites, escalando as fortalezas, conquistando o impossível pela *fé...*”.

(Beno César e Solange de César)

Este trabalho foi desenvolvido nos laboratórios de Química e de Fitopatologia da Universidade Federal de Viçosa, com o apoio da Coordenação de Pessoal do Nível Superior (CAPES).

A Deus, o principal responsável pela minha existência e por todas as conquistas da minha vida.

Aos meus pais Giovanni e Maria Aparecida, por todo amor dedicados a mim.

Ao meu esposo Clayton, por toda paciência, carinho e amor em todos esses anos.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, sem o qual nada seria, por me conceder saúde e coragem para superar todos os obstáculos impostos pela vida e ter me feito chegar até aqui.

A minha querida mãe Maria Aparecida, que me criou com todo amor e dedicação e a quem, depois de Deus, devo tudo que sou e que conquistei.

Ao meu pai Giovanni, por todo carinho e amor, sempre me incentivando.

Ao meu esposo Clayton, que sempre me apoiou e incentivou, entendendo minhas ausências e compromissos.

Aos meus irmãos Priscilla, Michell, Giuseppe e Áureo, pelo companheirismo e carinho.

Aos meus tesouros Richard e Isabella, por todo carinho e amor, a titia ama muito vocês!

À minha sogra Maria Rosa, por acreditar em mim e me apoiar sempre.

Aos meus tios Francisco e Delmira pelas boas conversas e por sempre me incentivar a continuar.

À Larissa Bretas, por toda ajuda durante esse tempo, tenho um enorme carinho por você!

Ao amigo Édipo, pelas boas conversas e conselhos, foi muito bom conhecer uma pessoa iluminada como você.

Ao Antonio, pelas palavras animadoras, pela amizade e por toda ajuda durante a realização desse trabalho.

À amiga Fernanda, que sempre estava disposta a me ajudar no que fosse preciso, e pela realização dos espectros de RMN, guardarei para sempre essa amizade.

Aos amigos do laboratório 422, Digo, Vanessa, Arthur, Pedro, Larissa, Bárbara, Thais, Nathália e Ian por todos os momentos de boas risadas e distração, foi muito bom conviver com vocês.

Às amigas Izabel, Paloma, Aline, Ana Paula, Suélen, Natália, Juliana por todos os bons momentos, me ajudando sempre através de uma palavra ou um ombro amigo.

Ao professor Marcelo, por conceder a oportunidade e me orientar durante a realização desse trabalho, compartilhando seus conhecimentos e se mostrando paciente em todos os momentos.

À professora Mayura pelo apoio em todos os momentos que necessitei, sempre mostrando boa vontade em ajudar e por aceitar fazer parte da minha banca de defesa.

À professora Daniele e sua aluna Rayane por abrir as portas do seu laboratório para a realização dos testes antibacterianos, sempre com muito boa vontade em ensinar e ajudar.

Ao professor Laércio Zambolim por tornar possível a realização dos testes antifúngicos e por aceitar participar da banca.

Ao professor Bellato e ao técnico José Neto, pela ajuda na realização dos espectros eletrônicos e da análise de absorção atômica.

Aos professores Róbson Ricardo Teixeira (DEQ) e Márcio Santos Rocha (DPF) por aceitarem ser suplentes da banca examinadora.

Ao professor Efraim pela ajuda nas análises de condutividade.

Aos secretários da Agroquímica, Karl e Gabriel e aos técnicos Márcio e Cristiane, por toda atenção.

Aos Departamentos de Química e Fitopatologia da Universidade Federal de Viçosa, por tornar possível a realização desse trabalho.

À Coordenação de Pessoal de Nível Superior- CAPES, por conceder a bolsa de estudos.

BIOGRAFIA

GIOVANNA RODRIGUES NÓBILE DA SILVA, filha de Giovanni Braz Nóbile e Maria Aparecida Rodrigues Nóbile, nasceu em 18 de janeiro de 1988, na cidade de Coimbra, Minas Gerais.

Em março de 2007, ingressou na Universidade Federal de Viçosa, onde começou cursando Ciência e tecnologia de laticínios, transferindo de curso em 2009 na mesma instituição de Ensino, obtendo o título de Licenciada em Química em maio de 2013.

Em abril do mesmo ano, ingressou no curso de Mestrado em Agroquímica, área de concentração em Química Inorgânica, na Universidade Federal de Viçosa, submetendo-se à defesa de dissertação em fevereiro de 2015.

SUMÁRIO

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES.....	x
RESUMO	xi
ABSTRACT	xii
INTRODUÇÃO GERAL	1
OBJETIVOS.....	4
OBJETIVOS GERAIS	4
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	4
CAPÍTULO 1:SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE Ni(II) COM FOSFINAS E N-ARIL-SULFONILDITIOCARBIMATOS E DOS SAIS DERIVADOS DOS COMPLEXOS ANIÔNICOS BIS(N-ARILSULFONILDITIOCARBIMATO)NIQUELATO(II).....	6
1.1 INTRODUÇÃO.....	6
1.2. MATERIAIS E MÉTODOS	8
1.2.1. REAGENTES E SOLVENTES	8
1.2.2. ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.....	8
1.2.3. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO	8
1.2.4. ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA NA REGIÃO UV-VIS.....	9
1.2.5. MASSA EXATA	9
1.2.6. TEMPERATURA DE FUSÃO.....	9
1.2.7. CONDUTÂNCIA ELETOLÍTICA.....	9
1.2.8. OUTROS EQUIPAMENTOS	9
1.2.9. SÍNTESES	10
1.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
1.3.1. SULFONAMIDAS	41
1.3.2. N-ARILSULFONILDITIOCARBIMATOS DE POTÁSSIO	43
1.3.3. COMPLEXOS DE NÍQUEL COM FOSFINAS	45
1.3.4. SAIS DERIVADOS DE COMPLEXOS ANIÔNICOS BIS(N-ARILSULFONILDITIOCARBIMATO)NIQUELATO(II).....	59
1.4. CONSIDERAÇÕES FINAIS	69
CAPÍTULO 2: AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE ANTIFÚNGICA E ANTIBACTERIANA	71
2.1. INTRODUÇÃO.....	71
2.2. MATÉRIAS E MÉTODOS	72

2.2.1. ESTUDO DA ATIVIDADE ANTIFÚNGICA CONTRA <i>Colletotrichum acutatum</i>	72
2.2.2. ESTUDO DA ATIVIDADE ANTIBACTERIANA CONTRA <i>Escherichia coli</i> e <i>Staphylococcus aureus</i>	75
2.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	77
2.3.1. ATIVIDADE ANTIFÚNGICA	77
2.3.2. ATIVIDADE ANTIBACTERIANA	83
2.4. CONSIDERAÇÕES FINAIS	85
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	86
ANEXOS	92
ANEXO A: Espectros vibracionais no IV	93
ANEXO B: Espectros Massas	113
ANEXO C: Espectros de RMN de ^{13}C	119
ANEXO D: Espectros de RMN de ^1H	126
ANEXO E: Espectros eletrônicos no UV-vis	133
ANEXO F: Curvas de crescimento do <i>Colletotrichum acutatum</i>	157
ANEXO G: Curvas de dose x inibição do <i>Colletotrichum acutatum</i> para os compostos 4a-g	160
ANEXO H: Curvas de diâmetro da colônia x concentração	164

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

- δ - Deslocamento químico
- Bu₄N⁺ - Tetrabutílamônio
- d- Duplete
- DCM- Diclorometano
- DMF - N,N-dimetilformamida
- DMSO- Dimetilsulfóxido
- DMSO-d₆- Dimetilsulfóxido deuterado
- dppet- cis-1,2-bis(difenilfosfina)eteno
- EtOH- Etanol
- FM - Fórmula Molecular
- IV- Infravermelho
- J- Constante de acoplamento
- m- Multiplete
- MeOH- Metanol
- MM- Massa Molar
- Ph- Grupo fenila
- PPh₃- Trifenilfosfina
- PPh₃Bu⁺ - Butiltrifenilfosfônio
- PPh₃Et⁺ - Eiltrifenilfosfônio
- PPh₃Me⁺ - Metiltrifenilfosfônio
- PPh₄⁺ - Tetrafenilfosfônio
- R- Grupo Arila
- RMN de ¹³C - Ressonância magnética nuclear de ¹³C
- RMN de ¹H- Ressonância magnética nuclear de ¹H
- s- Simpleto
- t- Tripleto
- T_f- Temperatura de fusão
- TMS- Tetrametilsilano
- UV-vis- Ultravioleta-visível
- λ - Comprimento de onda

RESUMO

SILVA, Giovanna Rodrigues Nóbile da, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2015. **Síntese e caracterização de complexos de Ni(II) com fosfinas e N-aril-sulfonilditiocarbimatos e suas atividades biológicas.** Orientador: Marcelo Ribeiro Leite Oliveira.

Este trabalho descreve a síntese e o estudo da atividade antifúngica e antibacteriana de quatorze complexos de Ni(II) com fosfinas e N-arilsulfonilditiocarbimatos, e de dez sais derivados de complexos aniônicos bis(N-arilsulfonilditiocarbimato)niquelato(II). Os complexos neutros apresentam a fórmula geral $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{C}=\text{NSO}_2\text{R})(\text{Fosfina})]$, sendo $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$, $2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$, $4\text{-FC}_6\text{H}_5$, $4\text{-ClC}_6\text{H}_5$, $4\text{-BrC}_6\text{H}_5$, $4\text{-IC}_6\text{H}_5$, e Fosfina = cis-1,2-bis(difenilfosfina)eteno(dppet) ou trifenilfosfina (PPh_3). Destes, oito são inéditos. Os sais apresentam a fórmula geral: $[\text{A}]_2[\text{Ni}(\text{S}_2\text{C}=\text{NSO}_2\text{R})_2]$, sendo $\text{A} = (\text{PPh}_3\text{Me}^+)$, $(\text{PPh}_3\text{Et}^+)$, $(\text{PPh}_3\text{Bu}^+)$, (PPh_4^+) e $(\text{C}_4\text{H}_9\text{N}^+)$ e $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $4\text{-FC}_6\text{H}_5$. Destes, seis são inéditos. Para a caracterização dos compostos foram utilizadas medidas de condutividade, medidas de pontos de fusão, espectroscopia eletrônica (UV-vis), espectroscopia vibracional (IV), espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN de ^1H e ^{13}C) e espectrometria de massas de alta resolução. Os dados físico-químicos obtidos estão consistentes com as fórmulas propostas. Os resultados dos experimentos de espectrometria de massas de alta resolução estão consistentes com as composições esperadas. Os espectros vibracionais indicaram a presença dos ligantes nas substâncias sintetizadas e os espectros de UV-vis e RMN confirmaram uma geometria quadrática em torno do átomo de níquel. A atividade dos compostos foi testada frente o fungo *Colletotrichum acutatum* e as bactérias *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*. Para os compostos neutros com a fosfina dppet, o método Poison Food não se mostrou eficiente para avaliar a atividade antifúngica devido à baixa solubilidade em água dessas substâncias. Já os compostos neutros contendo trifenilfosfina se mostraram muito ativos contra essa espécie de fungo, com os valores de IC_{50} de modo geral menores que bis(dietilditiocarbamato)zinco, princípio ativo do fungicida Ziram. Não foi possível a obtenção dos valores de IC_{50} para os compostos iônicos, pois houve a precipitação dos compostos no meio de cultura, mesmo assim foi observada uma atividade de 20 a 45% de inibição para esses compostos a $1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$. Somente os compostos com trifenilfosfina apresentaram atividade contra a bactéria *E.coli*, os demais compostos não mostraram difusão no meio de cultura. Nenhum composto avaliado se mostrou ativo contra a bactéria *S.aureus*.

ABSTRACT

SILVA, Giovanna Rodrigues Nóbile da, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, february, 2015. **Synthesis and characterization of Ni(II) complex with phosphines and N-arylsulfonildithiocarbimato e their biological activities.** Adviser: Marcelo Ribeiro Leite Oliveira

This work describes the synthesis and the study of the antibacterial and antifungal activities of fourteen Ni(II) complexes with phosphines and N-arylsulfonildithiocarbimato, and of ten salts derived from bis(N-arylsulfonildithiocarbimato)nickelate(II) anionic complexes. The neutral complexes present the general formula $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{C}=\text{NSO}_2\text{R})(\text{Phosphine})]$, where $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$, $2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$, $4\text{-FC}_6\text{H}_5$, $4\text{-ClC}_6\text{H}_5$, $4\text{-BrC}_6\text{H}_5$, $4\text{-IC}_6\text{H}_5$, and Phosphine = cis-1,2-bis(diphenylphosphine)ethylene (dppet) or triphenylphosphine (PPh_3). Eight of them are new complexes. The salts have the general formula: $[\text{A}]_2[\text{Ni}(\text{S}_2\text{C}=\text{NSO}_2\text{R})_2]$, where $\text{A} = (\text{PPh}_3\text{Me}^+)$, $(\text{PPh}_3\text{Et}^+)$, $(\text{PPh}_3\text{Bu}^+)$, (PPh_4^+) , $(\text{C}_4\text{H}_9\text{N}^+)$ and $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ or $4\text{-FC}_6\text{H}_5$. Six of them are new compounds. Experiments of conductivity, melting points, electronic spectroscopy (UV-vis), vibrational spectroscopy (IR), nuclear magnetic resonance spectroscopy (^1H and ^{13}C NMR), and high-resolution mass spectrometry were performed for the characterization of the compounds. The physico-chemical data are consistent with the proposed formulae. The high-resolution mass spectrometry experiment results are consistent with the expected compositions. The vibrational spectra indicate the presence of the dithiocarbimato and/or phosphine ligands. UV-vis and NMR spectra confirmed a quadratic geometry around the nickel atom. The activity of the compounds against the fungus *Colletotrichum acutatum* was tested using the Poison Food method. The neutral compounds containing PPh_3 were very active, with lower IC_{50} values than bis(diethyldithiocarbimato)zinc, the active ingredient of the fungicide Ziram. The Poison Food method was not efficient to evaluate the antifungal activity of the compounds containing dppet, due to their low solubility in the aqueous medium. The salts inhibited the fungus growth from 20 to 45% at $1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$. It was not possible to obtain their IC_{50} values, due to precipitation of the compounds in the culture medium above this concentration. The activities against the bacteria *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus* was tested using the disc diffusion method. The compounds containing PPh_3 were active against *E. coli* and were inactive against the *S. aureus*. As the other compounds showed no diffusion in the culture medium, their tests were inconclusive.

INTRODUÇÃO GERAL

O grande aumento da população mundial na atualidade leva à preocupação com a produção de alimentos de modo a atender a todas as pessoas de maneira satisfatória. Com isso, paralelamente ao crescimento populacional, houve uma intensificação das atividades agrícolas. Isso levou à necessidade do uso de compostos cada vez mais efetivos e capazes de combater os agentes fitopatogênicos, gerando um aumento da busca por agroquímicos mais eficientes e menos tóxicos.

Atualmente existe uma grande quantidade de compostos aplicados na agricultura com o propósito de controlar doenças de plantas. Dentre esses compostos se destacam os fungicidas, e, nesta classe, se destacam os ditiocarbamatos, que são fungicidas protetores de ampla aplicação com pouca tendência em gerar resistência dos microrganismos a seu princípio ativo (GULLINO, et al., 2010).

Além de serem utilizados como fungicidas, os ditiocarbamatos também são aplicados como aceleradores na vulcanização da borracha (NIEUWENHUIZEN et al., 1999). Alguns estudos mostram que apresentam atividade antibacteriana e antitumoral (GÜZEL e SALMAN, 2006).

Os estudos envolvendo os ditiocarbimatos (**Figura 1.1 b**) ainda são mais raros que os envolvendo os ditiocarbamatos. Essa classe de substâncias, ainda sem aplicações comerciais, apresenta uma estrutura química semelhante à dos ditiocarbamatos (**Figura 1.1 a**). A principal diferença entre ditiocarbamatos e ditiocarbimatos é o tipo de ligação existente entre o átomo de carbono e o de nitrogênio, que nos ditiocarbamatos é simples, enquanto nos ditiocarbimatos é dupla. Assim, os ditiocarbamatos formam ânions monovalentes e os ditiocarbimatos, bivalentes. Essa diferença proporciona propriedades físico-químicas diferentes.

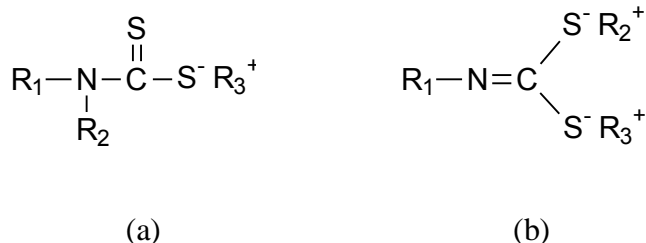


Figura 1.1. Estrutura de um ditiocarbamato (a) e um ditiocarbimato (b).

Existem trabalhos que relatam a existência de sais derivados de complexos de zinco(II) e níquel(II) com ditiocarbimatos, que apresentam atividade contra fungos fitopatogênicos

(ALVES et al., 2009, CASTRO, 2013, AMIM et al., 2011). Essa classe de substâncias é interessante porque proporciona três modos de interferência em suas propriedades químicas e biológicas: variação do metal, modificação dos grupos ligados ao ditiocarbimato e substituição do cátion.

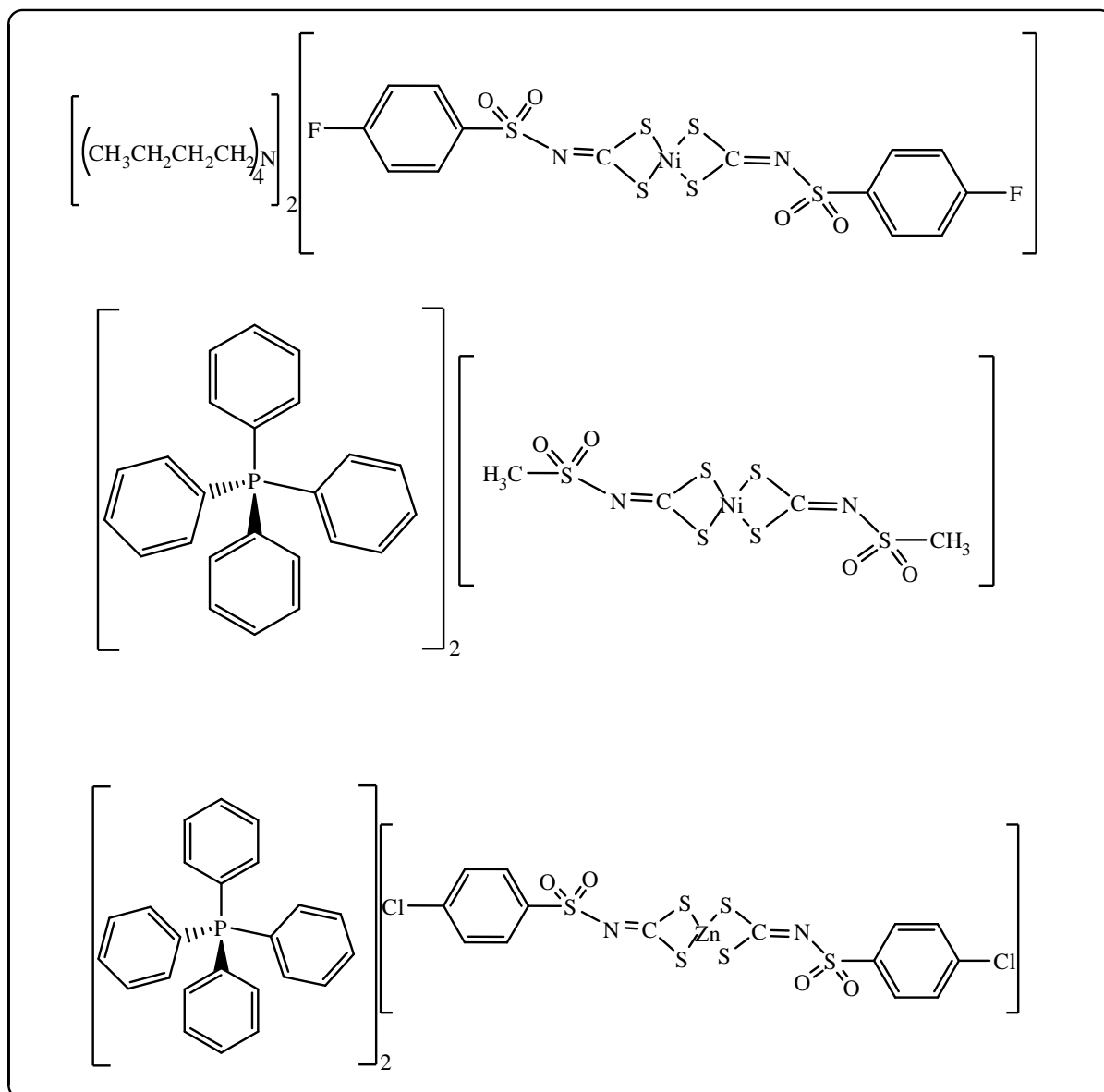


Figura 1.2. Estruturas de sais com atividades contra fungos fitopatogênicos. (ALVES et al., 2009, CASTRO, 2013, AMIM et al., 2011).

Outra classe importante do ponto de vista químico envolve complexos de níquel com ditiocarbimatos e fosfinas. A literatura descreve a síntese de alguns desses complexos com trifenilfosfina e 1,2-bis(difenilfosfina)etano (OLIVEIRA et al., 2002; OLIVEIRA et al., 2008). Recentemente ficou demonstrado que essa classe de substâncias também apresenta atividade

biológica, especialmente ação contra fungos do gênero *Colletotrichum* e *Botrytis* (VIDIGAL, 2013). Nesses casos também são possíveis três modos de interferência nas propriedades químicas e biológicas: variações do metal, modificação dos grupos ligados ao ditiocarbimato e substituição da fosfinas.

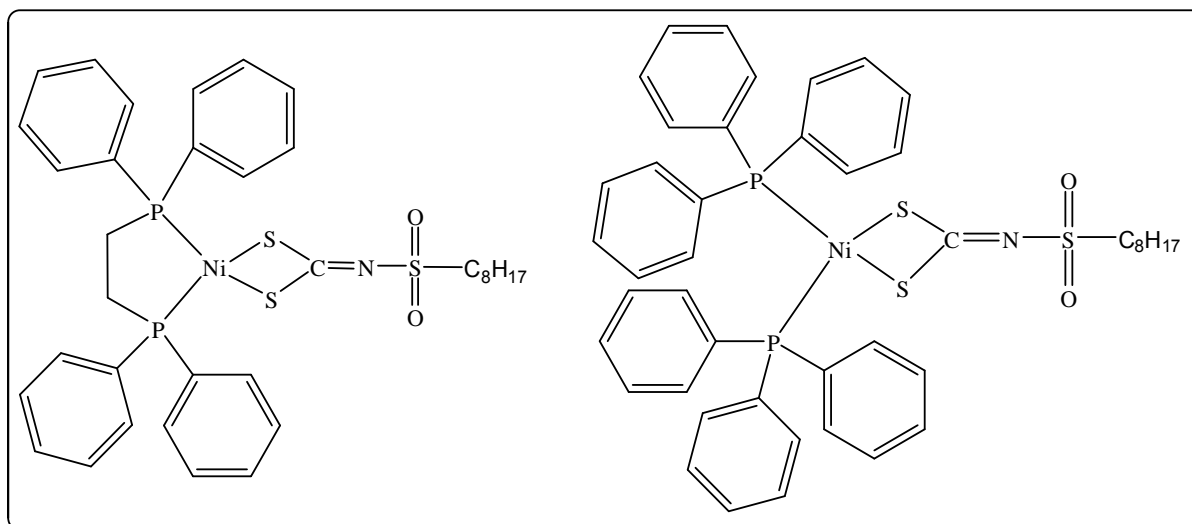


Figura 1.3. Estruturas de complexos de níquel com fosfinas e ditiocarbimatos com atividade contra fungos fitopatogênicos. (VIDIGAL, 2013).

Considerando-se as possíveis aplicações de sais de complexos aniônicos de níquel com ditiocarbimatos, e de complexos neutros de níquel contendo fosfinas e ditiocarbimatos, torna-se importante o aprimoramento do estudo químico e biológico dessas classes de substâncias. Assim, este trabalho descreve síntese de novos complexos de níquel com ditiocarbimatos, complexos mistos de níquel com ditiocarbimatos e fosfinas, e comparações de suas propriedades químicas e biológicas com complexos já descritos na literatura. Para isso o trabalho foi dividido em duas partes. O primeiro capítulo trata da síntese e caracterização dos complexos e o segundo, das atividades antifúngicas e antibacteriana dos compostos sintetizados. Essas atividades foram medidas através de testes biológicos realizados *in vitro* com *Colletotrichum acutatum*, e com as bactérias *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*.

OBJETIVOS

OBJETIVOS GERAIS

- Síntese e caracterização de novos complexos de níquel com N-R-sulfonilditiocarbimatos e fosfinas, e de sais derivados de complexo aniônico bis(N-arilsulfonilditiocarbimato)níquelato(II).
- Estudo da atividade antifúngica e antibacteriana desses complexos.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Síntese dos complexos:
 - a) bis(trifenilfosfina)fenilsulfonilditiocarbimatoníquel(II);
 - b) bis(trifenilfosfina)4-metilfenilsulfonilditiocarbimatoníquel(II);
 - c) bis(trifenilfosfina)2-metilfenilsulfonilditiocarbimatoníquel(II);
 - d) bis(trifenilfosfina)4-fluorfenilsulfonilditiocarbimatoníquel(II);
 - e) bis(trifenilfosfina)4-clorofenilsulfonilditiocarbimatoníquel(II);
 - f) bis(trifenilfosfina)4-bromofenilsulfonilditiocarbimatoníquel(II);
 - g) bis(trifenilfosfina)4-iodofenilsulfonilditiocarbimatoníquel(II);
 - h) 1,2-bis(difenilfosfina)eteno(fenilsulfonil)ditiocarbimatoníquel(II);
 - i) 1,2-bis(difenilfosfina)eteno(2-metilfenilsulfonil)ditiocarbimatoníquel(II);
 - j) 1,2-bis(difenilfosfina)eteno(4-metilfenilsulfonil)ditiocarbimatoníquel(II);
 - k) 1,2-bis(difenilfosfina)eteno(4-clorofenilsulfonil)ditiocarbimatoníquel(II);
 - l) 1,2-bis(difenilfosfina)eteno(4-fluorofenilsulfonil)ditiocarbimatoníquel(II);
 - m) 1,2-bis(difenilfosfina)eteno(4-bromofenilsulfonil)ditiocarbimatoníquel(II);
 - n) 1,2-bis(difenilfosfina)eteno(4-iodofenilsulfonil)ditiocarbimatoníquel(II).
 - o) bis(N-fenilsulfonilditiocarbimato)níquelato(II) de metiltrifenilfosfônio
 - p) bis(N-fenilsulfonilditiocarbimato)níquelato(II) de etiltrifenilfosfônio
 - q) bis(N-fenilsulfonilditiocarbimato)níquelato(II) de butiltrifenilfosfônio
 - r) bis(N-fenilsulfonilditiocarbimato)níquelato(II) de tetrafenilfosfônio
 - s) bis(N-fenilsulfonilditiocarbimato)níquelato(II) de tetrabutylamônio
 - t) bis(N-fenilsulfonilditiocarbimato)níquelato(II) de metiltrifenilfosfônio
 - u) bis(N-4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)níquelato(II) de etiltrifenilfosfônio
 - v) bis(N-4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)níquelato(II) de butiltrifenilfosfônio
 - w) bis(N-4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)níquelato(II) de tetrafenilfosfônio
 - x) bis(N-4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)níquelato(II) de tetrabutylamônio

- Caracterização dos complexos sintetizados por espectroscopias no infravermelho, no ultravioleta, de ressonância magnética nuclear de ^{13}C e ^1H e de absorção atômica, espectrometria de massas de alta resolução, condutividade eletrolítica (para os sais) e temperatura de fusão.
- Avaliação in vitro da atividade antifúngica dos complexos sintetizados contra o fungo fitopatogênico *Colletotrichum acutatum*, e da atividade antibacteriana contra *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*.

CAPÍTULO 1

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE Ni(II) COM FOSFINAS E N-ARIL-SULFONILDITIOCARBIMATOS E DOS SAIS DERIVADOS DOS COMPLEXOS ANIÔNICOS BIS(N-ARILSULFONILDITIOCARBIMATO)NIQUELATO(II).

1.1 INTRODUÇÃO

Existe uma grande variedade de fosfinas utilizadas na química organometálica, o que demonstra a versatilidade delas como ligantes. Uma escolha criteriosa de qual fosfina utilizar permite controlar propriedades estereas e eletrônicas do átomo metálico no complexo (SHRIVER et al., 2008).

As fosfinas se ligam ao átomo metálico através de ligação σ usando o par de elétrons não ligantes do fósforo, se comportando assim como um doador σ . Entretanto elas também apresentam orbitais vazios no fósforo, e estes podem se sobrepor aos orbitais d preenchidos do metal, recebendo densidade eletrônica através da retroligação π , se comportando também como acceptoras π . Elas apresentam a possibilidade substituição de grupos ligados ao fósforo o que permite modificações em suas propriedades físicas e químicas (SHRIVER et al., 2008, DUPONT, 2005).

A literatura relata a síntese de vários complexos com fosfinas e metais como Fe, Ni, Ru, Cu, Au, Ru, Rh, Re, Pd, Pt, W. Alguns mostram atividades antitumorais, antibacteriana e catalítica (DIVANIDIS et al., 2004, AL-NOAIMI et al., 2012, CAIRES et al., 1999, HADDAD et al., 2001, LUPIDI et al., 2013, SANTOS et al., 2013, SIMONEAUX e SODANO, 1988, BENNY et al., 2005, LO et al., 2014, BRABEC e NOVÁKOVÁ, 2006, RAMASWAMY et al., 1967, CARVAZAN, 2010). A importância do ligante fosfina para a atividade citotóxica também é relatada (SÁEZ, 2014).

OLIVEIRA et al., 2002, 2011, 1997, 2008, VIDIGAL, 2013 e SINGH et al., 2010 reportam a síntese de complexos heterolépticos de Ni, Pt e Pd com ditiocarbimatos e 1,2-bis(difenilfosfina)etano (dppe) ou trifenilfosfina (PPh₃). VIDIGAL (2013) descreve a atividade antifúngica contra *Colletotrichum acutatum* e *Botrytis cinerea* para alguns complexos com a bis(difenilfosfina)etano e a trifenilfosfina.

Os objetivos desta parte do trabalho foram a síntese e a caracterização de novos complexos heteroléticos de níquel com ditiocarbimatos e cis-1,2-bis(difenilfosfina)eteno (dppet) ou trifenilfosfina (PPh₃) (**Figura 1.4**).

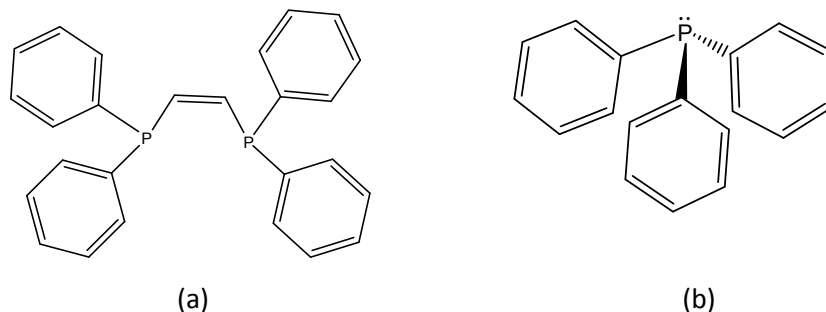


Figura 1.4. Estruturas das fosfinas utilizadas neste trabalho. (a) cis-1,2-bis(difenilfosfina)eteno (dppet) (b) trifenilfosfina (PPh₃).

Complexos aniônicos com ditiocarbimatos derivados de sulfonamidas com metais como Ni, Zn, Au, Pt, Pd, Cu, já se encontram descritos na literatura (AMIM et al., 2006, ALVES et al., 2009, SINGH et al., 2010, OLIVEIRA et al., 2011, BOTTEGA et al., 2012). Recentemente foi relatada a atividade antifúngica de complexos de zinco, níquel e estanho com ligantes ditiocarbimatos (DIAS et al., 2012, ALVES et al., 2009, BOTTEGA et al., 2012 e AMIM et al., 2011). Observou-se que o contra-íon utilizado tem um papel importante na atividade biológica, sendo, portanto, relevante o estudo de sais derivados de complexos aniônicos. Assim, este capítulo também descreve a síntese de sais de complexos aniônicos de níquel com ditiocarbimatos contendo vários contra-íons conforme mostrado na figura 1.5.

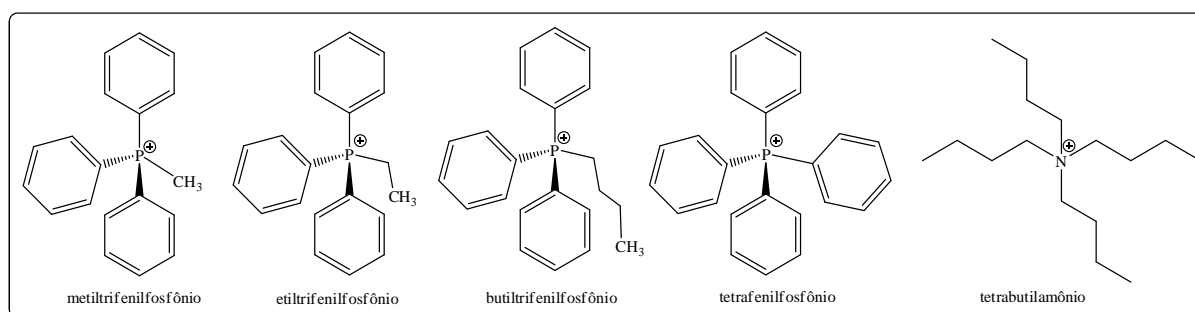


Figura 1.5. Contra-íons utilizados no trabalho.

1.2. MATERIAIS E MÉTODOS

1.2.1. REAGENTES E SOLVENTES

Dentre os reagentes utilizados na realização deste trabalho, foram adquiridos da Sigma-Aldrich: 4-clorobenzenossulfonamida, p-toluenossulfonamida, o-toluenossulfonamida, benzenossulfonamida, cloreto de 4-bromobenzenossulfonila, cloreto de 4-iodobenzenossulfonila, cloreto de 4-fluorobenzenossulfonila, cloreto de tetrafenilfosfônio e cis-1,2-bis(difenilfosfino)eteno(dppet).

Foram utilizados os seguintes solventes e reagentes da Vetec Química Fina: acetona, metanol, etanol, éter dietílico, dimetilssulfóxido, acetato de etila, trifenilfosfina, solução de amônia (30%), hidróxido de potássio, dissulfeto de carbono, N,N-dimetilformamida.

Foram utilizados os seguintes reagentes da Alfa Aesar: brometo de tetrabutilamônio, cloreto de metiltrifenilfosfônio, cloreto de etiltrifenilfosfônio e brometo de butiltrifenilfosfônio.

Foi utilizado o seguinte reagente da Merck: sulfato de níquel hexa-hidratato.

1.2.2. ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

Os espectros de RMN de ^1H (300 MHz) e de ^{13}C (75 MHz) foram obtidos em espectrômetro VARIAN(MERCURY 300). Os espectros das substâncias com cis-1,2-bis(difenilfosfino)eteno (**3a** – **3g**) foram obtidos a 50 °C e os espectros dos sais derivados de complexos aniônicos (**5a1-5a3** e **5d1-5d3**) foram obtidos a 25 °C em DMSO- d_6 (Cambridge Isotope Laboratories) com TMS como padrão interno.

1.2.3. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

Os espectros no infravermelho foram registrados na região de 4000 a 200 cm^{-1} . As amostras foram preparadas em pastilhas de CsI e os experimentos foram feitos utilizando o espectrofotômetro Perkin Elmer FT-IR 1000 .

1.2.4. ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA NA REGIÃO UV-VIS

Os espectros eletrônicos na região do UV-Vis foram obtidos utilizando um espectrofotômetro UV 8453 da Agilent. As soluções dos compostos foram preparadas em acetonitrila nas concentrações de 10^{-5} e 10^{-4} mol.L⁻¹. Os experimentos foram realizados em cubetas de quartzo de 1 cm de caminho óptico.

1.2.5. MASSA EXATA

As massas exatas dos compostos com fosfinas (**3a-g** e **4a-g**) foram obtidas por HR-ESI-MS em solução de acetonitrila utilizando como aparelho um espectrômetro Shimadzu LCMS-IT-TOF Liquid Chromatography Mass Spectrometry. As análises foram feitas no Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais.

1.2.6. TEMPERATURA DE FUSÃO

As temperaturas de fusão foram realizadas utilizando o aparelho Microquímica Equipamentos Ltda MQAPF-302, sem correção.

1.2.7. CONDUTÂNCIA ELETOLÍTICA

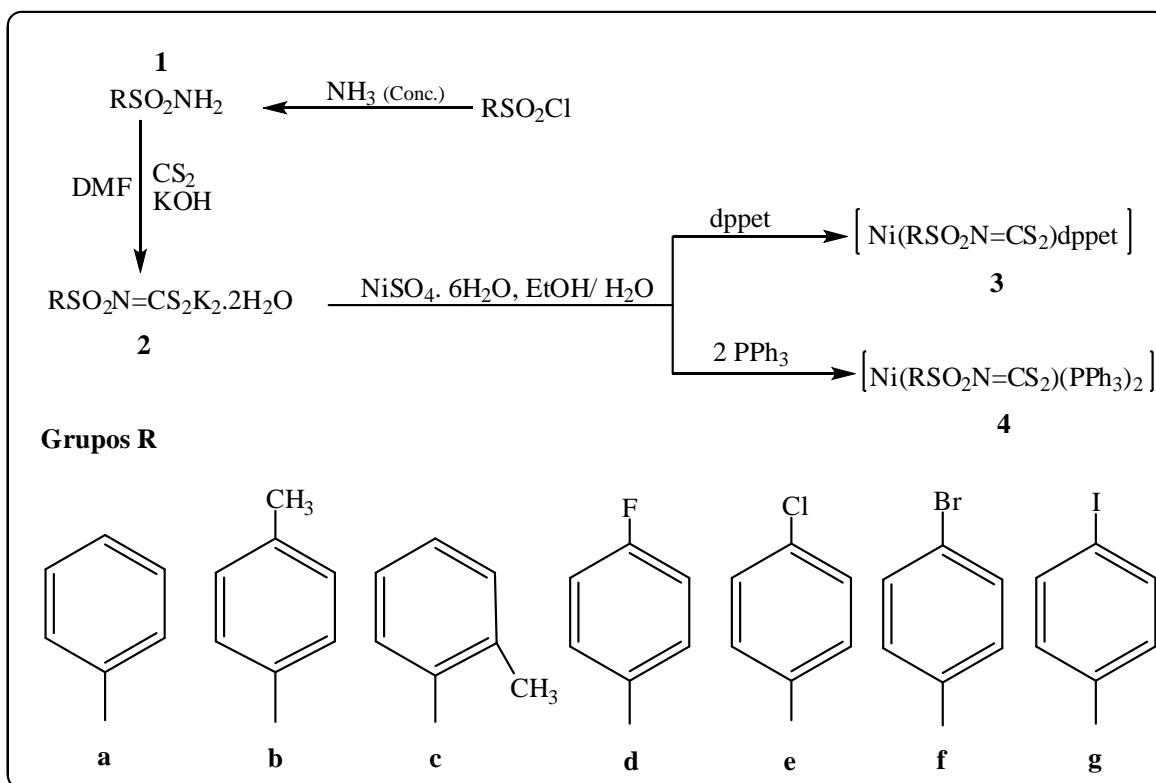
A condutividade molar foi determinada a partir de soluções em DMF dos compostos em concentração de $1,00 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹ utilizando aparelho Jenway 4010 Conductivity Meter.

1.2.8. OUTROS EQUIPAMENTOS

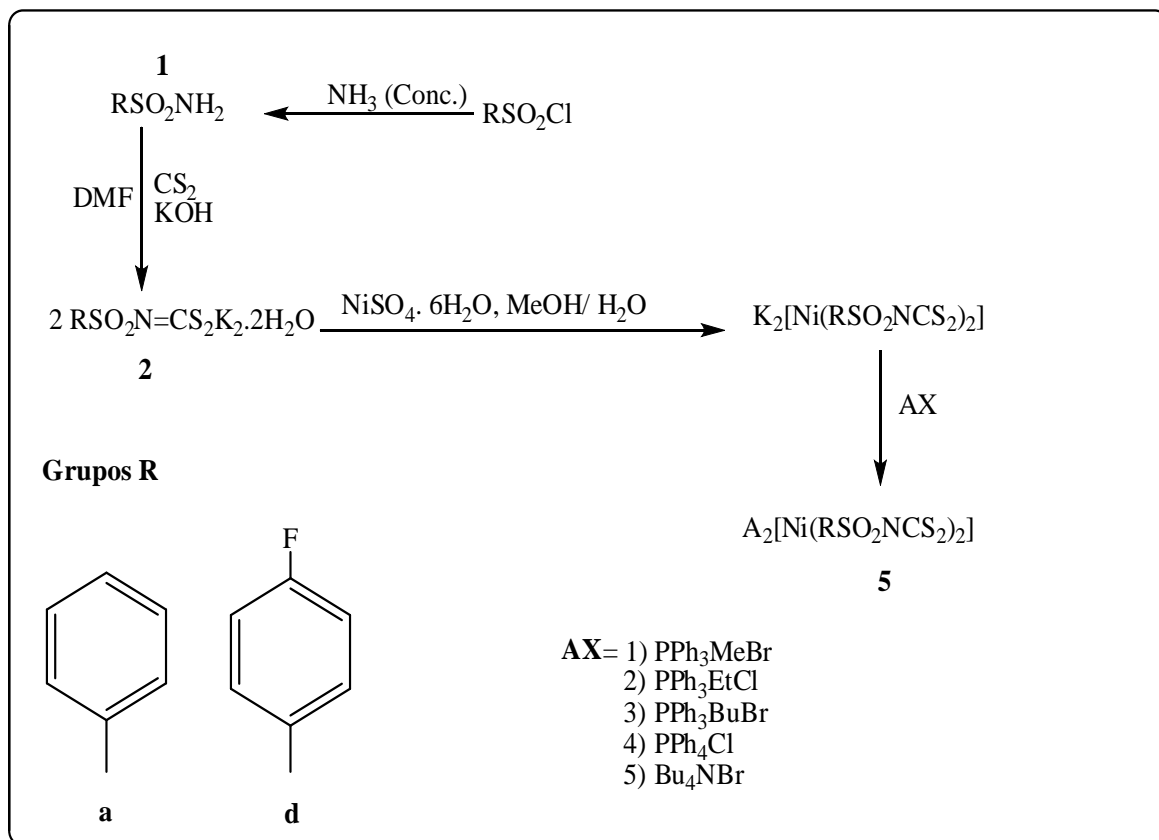
Foram utilizados ainda uma balança analítica (Mettler Toledo AB200) com precisão de 0,0001g, estufa para secagem de vidrarias, dessecador com sílica gel acoplado a bomba de vácuo para secagem dos produtos, chapas de aquecimento e agitador magnético.

1.2.9. SÍNTESES

Os **Esquemas 1.1 e 1.2** mostram as rotas sintéticas para a preparação dos compostos estudados nesse trabalho.



Esquema 1.1. Síntese dos compostos com as fosfinas.

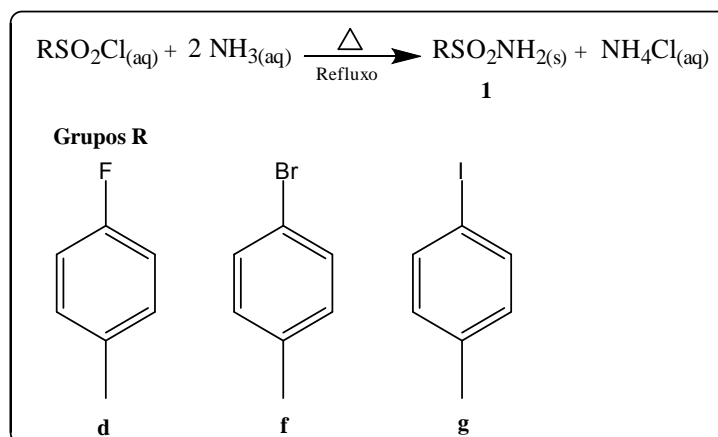


Esquema 1.2. Síntese dos sais derivados de complexos aniônicos de Ni(II).

1.2.9.1. SÍNTESE DAS SULFONAMIDAS

Quatro das sulfonamidas utilizadas para a realização desse trabalho foram adquiridas da Sigma Aldrich: benzenossulfonamida (**1a**), 4-metilbenzenossulfonamida (**1b**), 2-metilbenzenossulfonamida (**1c**), 4-clorobenzenossulfonamida (**1e**). As demais sulfonamidas: 4-fluorobenzenossulfonamida (**1d**), 4-bromobenzenossulfonamida (**1f**) e 4-iodobenzenossulfonamida (**1g**), foram sintetizadas segundo procedimento descrito na literatura (VOGEL, 1983).

O **Esquema 1.3** mostra o esquema da reação de formação das sulfonamidas.



Esquema 1.3. Síntese das sulfonamidas.

A um balão de fundo redondo contendo 10 mL de solução de amônia concentrada (30%, $d = 0,91 \text{ g.cm}^{-1}$), sob agitação, adicionaram-se 25 mmol do cloreto de sulfonila apropriado. Adaptou-se um condensador ao balão e adicionaram-se mais 30 mL de solução de amônia concentrada. A mistura foi aquecida em banho de glicerina e deixada sob refluxo por 25 minutos. Após esse tempo foram adicionados 100 mL de água destilada gelada, ocorrendo a precipitação de sólidos brancos que foram filtrados sob vácuo e lavados com água destilada gelada.

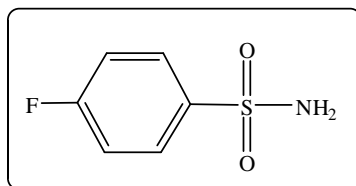
A **Tabela 1.1** mostra as quantidades de reagentes gastos, produtos obtidos e o rendimento das reações em relação ao cloreto de sulfonila correspondente.

Tabela 1.1: Rendimentos das reações para obtenção das sulfonamidas.

Sulfonamidas	Quantidades de produtos obtidos	Rendimento (%)
1d	21,7 mmol (3,81 g)	87
1f	19,5 mmol (4,60 g)	78
1g	24,2 mmol (6,86 g)	97

A seguir serão mostrados os dados da caracterização física e espectroscópica para cada composto sintetizado.

PRODUTO: 4-fluorobenzenossulfonamida (**1d**)

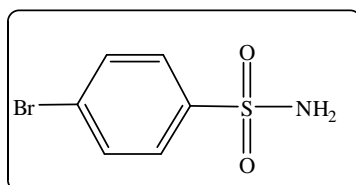


FM: C₆H₆NO₂SF

MM: 175,1807 g.mol⁻¹

INFRAVERMELHO (principais bandas) (CsI, $\bar{\nu}_{\text{max.}}/\text{cm}^{-1}$): 3362(ν_{ass} N-H), 3260 (ν_{s} N-H), 1337 (ν_{ass} SO₂), 1149 (ν_{s} SO₂), 912 (ν S-N).

PRODUTO: 4-bromobenzenossulfonamida (**1f**)

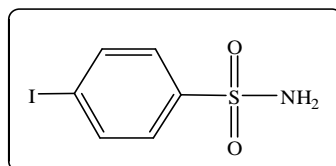


FM: C₆H₆NO₂SBr

MM: 236,0863 g.mol⁻¹

INFRAVERMELHO (principais bandas) (CsI, $\bar{\nu}_{\text{max.}}/\text{cm}^{-1}$): 3329(ν_{ass} N-H), 3238 (ν_{s} N-H), 1326 (ν_{ass} SO₂), 1148 (ν_{s} SO₂), 908 (ν S-N).

PRODUTO: 4-iodobenzenossulfonamida (**1g**)



FM: C₆H₆NO₂SI

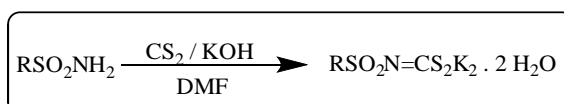
MM: 283,0868 g.mol⁻¹

INFRAVERMELHO (principais bandas) (CsI, $\bar{\nu}_{\text{max.}}/\text{cm}^{-1}$): 3362(ν_{ass} N-H), 3260 (ν_{s} N-H), 1302 (ν_{ass} SO₂), 1156 (ν_{s} SO₂), 922 (ν S-N).

1.2.9.2. SÍNTESE DOS N-ARILSULFONILDITIOCARBIMATOS DE POTÁSSIO

As sínteses desses compostos foram feitas de acordo com os procedimentos descritos na literatura (Alves, 2009). Os ditiocarbimatos de potássio sintetizados foram os seguintes: fenilsulfonilditiocarbimato de potássio (**2a**), 4-metilfenilsulfonilditiocarbimato de potássio (**2b**), 2-metilfenilsulfonilditiocarbimato de potássio (**2c**), 4-fluorfenilsulfonilditiocarbimato de potássio (**2d**), 4-clorofenilsulfonilditiocarbimato de potássio (**2e**), 4-bromofenilsulfonilditiocarbimato de potássio (**2f**), 4-iodofenilsulfonilditiocarbimato de potássio (**2g**).

O **Esquema 1.4** mostra o esquema de reação para obtenção dos N-arilsulfonilditiocarbimatos de potássio.



Esquema 1.4. Esquema de síntese dos N-arilsulfonilditiocarbimatos de potássio diidratados.

A um balão de fundo redondo contendo 15 mmol da sulfonamida apropriada adicionaram-se 15 mL de N,N-dimetilformamida, 0,90 mL (15 mmol) de dissulfeto de carbono e 1,68 g (30 mmol) de hidróxido de potássio em pó. Deixou-se sob agitação até o total consumo do KOH. Após esse tempo, adicionaram-se 30 mL de etanol gelado, ocorrendo a precipitação de sólidos amarelos. Os sólidos obtidos foram filtrados à vácuo e lavados com etanol gelado, acetado de etila e éter dietílico (5x10mL).

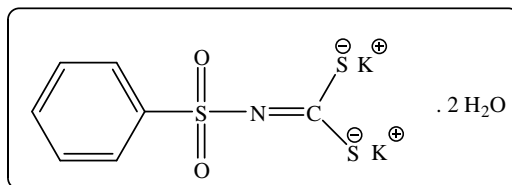
A **Tabela 1.2** mostra as quantidades de reagentes gastos, de produtos obtidos e os rendimentos das reações em relação às sulfonamidas correspondentes.

Tabela 1.2: Rendimentos das sínteses dos N-arilsulfonilditiocarbimatos.

Ditiocarbimatos	Quantidades de produtos	Rendimento (%)
2a	11,4 mmol (3,52 g)	76
2b	10,9 mmol (3,54 g)	73
2c	9,3 mmol (3,01 g)	62
2d	13,6 mmol (4,47 g)	91
2e	10,3 mmol (3,56 g)	69
2f	6,9 mmol (2,68 g)	46
2g	7,5 mmol (3,26 g)	50

A seguir serão mostrados os dados da caracterização física e espectroscópica para cada composto sintetizados.

PRODUTO: N -fenilsulfonilditiocarbimato de potássio di-hidratado (2a)

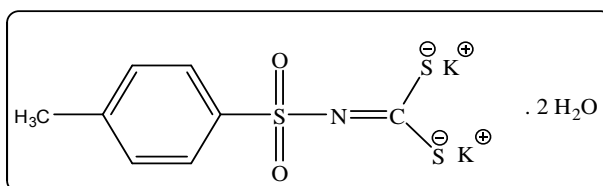


FM: C₇H₅NO₂S₃K₂

MM: 309,5117 g.mol⁻¹

INFRAVERMELHO (principais bandas) (CsI, $\bar{\nu}_{\max.}/\text{cm}^{-1}$): 1278 (v C=N), 1256 (v_{ass} SO₂), 1135 (v_s SO₂), 970 (v CS₂).

PRODUTO: N -4-metilfenilsulfonilditiocarbimato de potássio di-hidratado (2b)

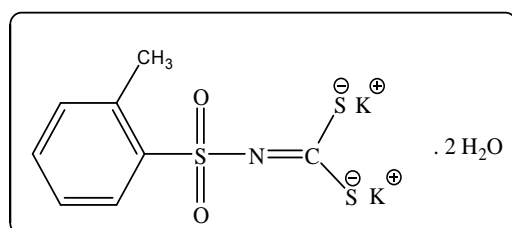


FM: C₈H₇NO₂S₃K₂

MM: 323,5382 g.mol⁻¹

INFRAVERMELHO (principais bandas) (CsI, $\bar{\nu}_{\max.}/\text{cm}^{-1}$): 1270 (v C=N), 1250 (v_{ass} SO₂), 1132 (v_s SO₂), 977 (v CS₂).

PRODUTO: N-2-metilfenilsulfonilditiocarbimato de potássio di-hidratado (2c)

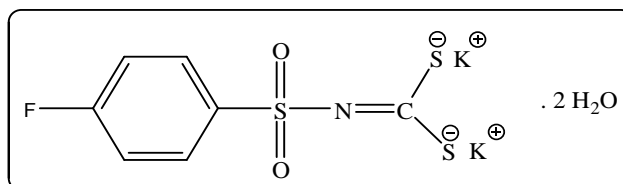


FM: C₈H₇NO₂S₃K₂

MM: 323,5382 g.mol⁻¹

INFRAVERMELHO (principais bandas) (CsI, $\bar{\nu}_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 1284 (ν C=N), 1246 (ν_{ass} SO₂), 1141 (ν_{s} SO₂), 966 (ν CS₂).

PRODUTO: N -4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato de potássio di-hidratado (**2d**)

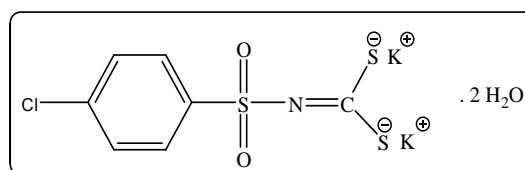


FM: C₇H₄NO₂S₃K₂F

MM: 327,5021 g.mol⁻¹

INFRAVERMELHO (principais bandas) (CsI, $\bar{\nu}_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 3498-3170 (ν O-H), 1297 (ν C=N), 1259 (ν_{ass} SO₂), 1135 (ν_{s} SO₂), 977 (ν CS₂).

PRODUTO: N -4-clorofenilsulfonilditiocarbimato de potássio di-hidratado (**2e**)

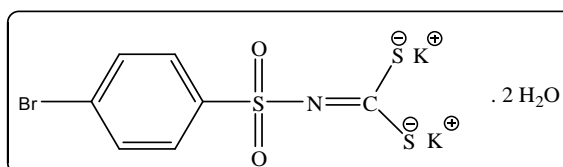


FM: C₇H₄NO₂S₃K₂Cl

MM: 343,9567 g.mol⁻¹

INFRAVERMELHO (principais bandas) (CsI, $\bar{\nu}_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 1283 (ν C=N), 1261 (ν_{ass} SO₂), 1135 (ν_{s} SO₂), 974 (ν CS₂).

PRODUTO: N-4-bromofenilsulfonilditiocarbimato de potássio di-hidratado (**2f**)

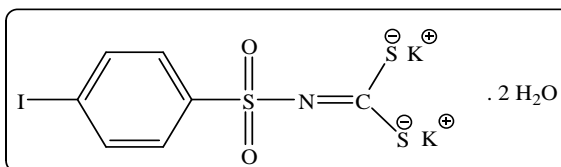


FM: C₇H₄NO₂S₃K₂Br

MM: 388,4077 g.mol⁻¹

INFRAVERMELHO (principais bandas) (CsI, $\bar{\nu}_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 1284 (ν C=N), 1258 (ν_{ass} SO₂), 1136 (ν_{s} SO₂), 972 (ν CS₂).

PRODUTO: N-4-iodofenilsulfonilditiocarbimato de potássio diidratado (**2g**)



FM: C₇H₄NO₂S₃K₂I

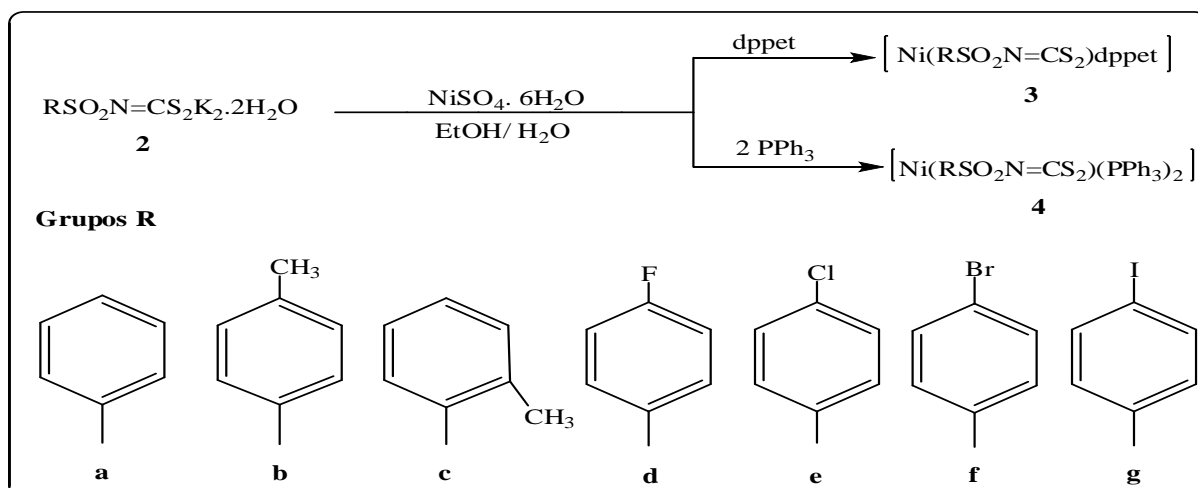
MM: 435,4082 g.mol⁻¹

INFRAVERMELHO (principais bandas) (CsI, $\bar{\nu}_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 1280 (ν C=N), 1254 (ν_{ass} SO₂), 1134 (ν_{s} SO₂), 968 (ν CS₂).

1.2.9.3. SÍNTESE DOS COMPLEXOS DE NÍQUEL COM FOSFINAS E N-ARILSULFONILDITIOCARBIMATOS

As sínteses dos complexos de Ni(II) com fosfinas e ditiocarbimatos foram feitas segundo procedimento relatado na literatura (OLIVEIRA, 2008 e 2002; VIDIGAL, 2013). Foram feitos quatorze compostos, sendo sete com a trifenilfosfina e sete com a cis-1,2-bis(difenilfosfina)etano(dppet). Dos compostos sintetizados, seis deles (**4a**, **4b**, **4c**, **4e**, **4f** e **4g**) encontram-se descritos na literatura (OLIVEIRA, 1997, 2002 e 2011).

O **Esquema 1.5** ilustra a reação para obtenção dos complexos **3a-3g** e **4a-4g** onde dppet é a cis-1,2-bis(difenilfosfina)etano e a PPh₃ é a trifenilfosfina.



A um balão de fundo redondo contendo uma solução do ditiocarbimato apropriado(1 mmol) em 10 mL de água destilada, foram adicionados uma suspensão da fosfina, PPh₃ (2 mmol- 0,524 g) ou dppet (1 mmol- 0,396 g) em 30 mL de etanol, e 1 mmol (0,262 g) de sulfato de níquel(II) hexa-hidratado. A mistura ficou sob agitação por 24 horas a temperatura ambiente, mudando a coloração de verde escuro para vermelho (PPh₃) ou alaranjado (dppet). O produto obtido foi filtrado sob vácuo e lavado com água destilada, etanol e éter dietílico (3 x 10 mL).

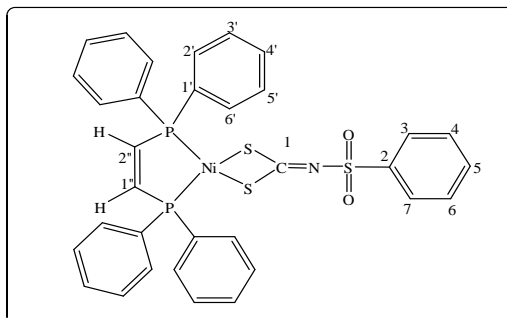
A **Tabela 1.3** mostra a quantidade de produto obtido e o rendimento das reações em relação ao sal de níquel.

Tabela 1.3: Rendimento dos processos de síntese dos complexos de fosfina estudados.

Complexos	Quantidade de produto	Rendimento(%)
3a	0,37 mmol (0,260 g)	37
3b	0,84 mmol (0,588 g)	83
3c	0,88 mmol (0,622 g)	88
3d	0,72 mmol (0,506 g)	71
3e	0,79 mmol (0,575 g)	79
3f	0,68 mmol (0,522 g)	68
3g	0,74 mmol (0,601 g)	74
4a	0,82 mmol (0,666 g)	81
4b	0,92 mmol (0,765 g)	92
4c	0,86 mmol (0,714 g)	86
4d	0,89 mmol (0,740 g)	88
4e	0,82 mmol (0,697 g)	82
4f	0,87 mmol (0,777 g)	87
4g	0,76 mmol (0,718 g)	76

A seguir serão mostrados os dados da caracterização física e espectroscópica para cada composto sintetizado.

PRODUTO: Cis-1,2-bis(difenilfosfino)eteno(N-fenilsulfonil)ditiocarbimatoníquel(II) (**3a**)



FM: C₃₃H₂₇NO₂P₂S₃Ni

MM: 686,408 g.mol⁻¹

[M+H]⁺ m/z teórico (experimental): 686,0112 (686,0131)

ASPECTO: cristal laranja

Tf: 118,3-123,6 °C (decomposição)

SOLUBILIDADE: Solúvel em dimetilsulfóxido, dimetilformamida e diclorometano. Pouco solúvel em clorofórmio, acetonitrila e acetona. Insolúvel em água, etanol, éter dietílico, hexano, acetato de etila, tolueno.

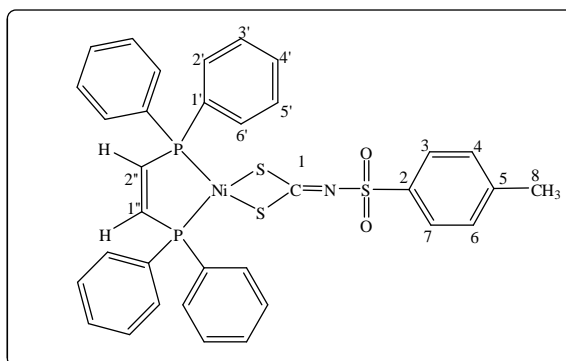
INFRAVERMELHO (principais bandas) (CsI, $\bar{\nu}_{\max}$ /cm⁻¹): 1464 (ν C=N), 1437 (ν_{ass} SO₂), 1316 (ν_s SO₂), 916 (ν CS₂), 358 (ν Ni-S).

UV/Vis[CH₂Cl₂, λ (nm), ε (Lmol⁻¹cm⁻¹): 195 (5,28) [π → π* (dppet)]; 226 (4,60) [π→π* (NCS)]; 272 (4,54) [π→π* (SCS)]; 310 (4,38) [n → π* (S)];

RMN de ¹³C (75 MHz, DMSO-d₆, 50°C) δ: 198,79 (s, C1), 146,88 (t, J = 35,3 Hz, C1''e C2''), 142,35 (s, C2), 132,87 (t, J =5,3 Hz, C2'e C6'), 132,74 (s, C5), 132,46 (s, C4'), 129,98 (t, J =4,5 Hz, C3' e C5'), 128,98 (d, J = 48 Hz, C1'), 129,12 (s, C4 e C6), 127,21 (s, C3 e C7).

RMN de ¹H (300 MHz, DMSO-d₆, 50°C) δ: 8,12-7,83(m, 2H, H1'', H2''), 7,74 (d, J= 6 Hz, 2H, H3 e H7), 7,66-7,45 (m, 23 H, H4, H6, H5, H2', H6', H3', H5'e H4').

PRODUTO: Cis-1,2-bis(difenilfosfino)eteno(N-4-metilfenilsulfonil)ditiocarbimatoníquel(II)
(3b)



FM: C₃₄H₂₉NO₂P₂S₃Ni

MM: 700,435 g.mol⁻¹

[M+H]⁺ m/z teórico(experimental): 700,0258 (700,0265)

ASPECTO: cristal laranja

Tf: 112,6-113,9 °C

SOLUBILIDADE: Solúvel em dimetilsulfóxido, dimetilformamida e diclorometano. Pouco solúvel em acetona, metanol, acetato de etila, clorofórmio e acetonitrila. Insolúvel em etanol, água, éter dietílico e hexano.

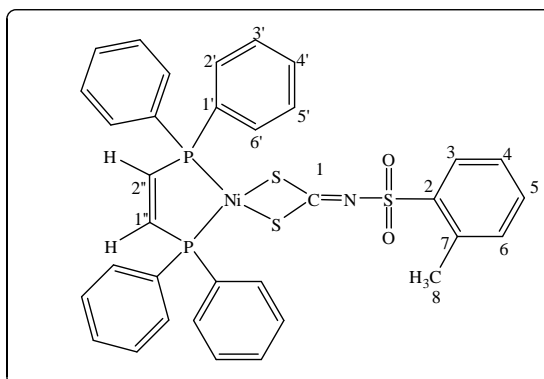
INFRAVERMELHO (principais bandas) (CsI, $\bar{\nu}_{\max}$ /cm⁻¹): 1458 (v C=N), 1437 (v_{ass} SO₂), 1308 (v_s SO₂), 921 (v CS₂), 344 (v Ni-S).

UV/Vis[CH₂Cl₂, λ (nm), ε (Lmol⁻¹cm⁻¹): 195 (5,26) [π → π* (dppet)]; 231 (4,69) [π→π* (NCS)]; 269 (4,51) [π→π* (SCS)]; 310 (4,39) [n → π* (S)];

RMN de ¹³C (75 MHz, DMSO-d₆, 50°C) δ: 198,62 (s, C1), 146,82 (t, J = 35,3 Hz, C1'' e C2''), 142,88 (s, C2), 139,75 (s, C5), 132,83 (t, J = 5,3 Hz, C2' e C6'), 132,41 (s, C4'), 129,93 (t, J = 5,3 Hz, C3' e C5'), 129,48 (s, C4 e C6), 129,02 (d, J = 48 Hz, C1'), 127,26 (s, C3 e C7), 21, 38 (s, C8).

RMN de ¹H (300 MHz, DMSO-d₆, 50°C) δ: 7,91(d, J = 68,6 Hz, 2H, H1'' e H2''), 7,66-7,54(m, 22H, H3, H7, H2', H6', H3', H5' e H4'), 7,27 (d, J=9 Hz, 2H, H4 e H6), 2,33 (s, 3H, H8).

PRODUTO: Cis-1,2-bis(difenilfosfino)eteno(N-2-metilfenilsulfonyl)ditiocarbimatoníquel(II)
(3c)



FM: C₃₄H₂₉NO₂P₂S₃Ni

MM: 700,435 g.mol⁻¹

[M+H]⁺ m/z teórico(experimental): 700,0258 (700,0249)

ASPECTO: cristal laranja

Tf: 103,1-120,6 °C (decomposição)

SOLUBILIDADE: Solúvel em dimetilsulfóxido, dimetilformamida, diclorometano. Pouco solúvel em acetona, metanol, clorofórmio, acetato de etila, acetonitrila. Insolúvel em água, etanol, éter dietílico, hexano.

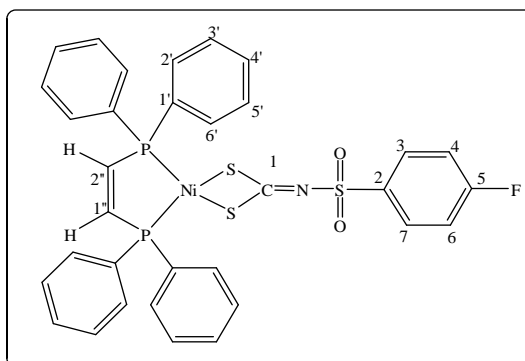
INFRAVERMELHO (principais bandas) (CsI, $\bar{\nu}_{\max}$./cm⁻¹): 1458 (v C=N), 1438 (v_{ass} SO₂), 1302 (v_s SO₂), 928 (v CS₂), 366 (v Ni-S).

UV/Vis[CH₂Cl₂, λ (nm), ε (Lmol⁻¹cm⁻¹): 195 (5,28) [π → π* (dppet)]; 231 (4,71) [π→π* (NCS)]; 272 (4,54) [π→π* (SCS)]; 310 (4,38) [n → π* (S)];

RMN de ¹³C (75 MHz, DMSO-d₆, 50°C) δ: 198,31 (s, C1), 146,87 (t, J = 35,3 Hz, C1'' e C2''), 140,93 (s, C2), 137,16 (s, C5), 132,85 (t, J = 5,3 Hz, C2' e C6'), 132,44 (s, C4'), 129,96 (t, J = 5,3 Hz, C3' e C5'), 128,33 (s, C4 e C6), 129,05 (d, J = 48 Hz, C1'), 126,09 (s, C3 e C7), 20,38 (s, C8).

RMN de ¹H (300 MHz, DMSO-d₆, 50°C) δ: 8,08-7,83(m, 2H, H1'', H2''), 7,65-7,41(m, 22H, H3, H7, H2', H6', H3', H5' e H4'), 7,29 (d, J=9 Hz, 2H, H4 e H6), 2,45 (s, 3H, H8).

PRODUTO: Cis-1,2-bis(difenilfosfino)eteno(N-4-fluorofenilsulfonil)ditiocarbimatoníquel(II)
(3d)



FM: C₃₃H₂₆NO₂P₂S₃FNi

MM: 704,399 g.mol⁻¹

ASPECTO: cristal laranja

Tf: 105,9-107,3 °C

SOLUBILIDADE: Solúvel em acetona, dimetilsulfóxido, diclorometano, dimetilformamida. Pouco solúvel em acetato de etila, clorofórmio e acetonitrila. Insolúvel em metanol, etanol, éter dietílico, hexano, água e tolueno.

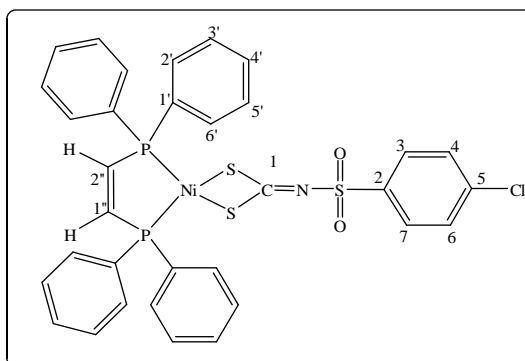
INFRAVERMELHO (principais bandas) (CsI, $\bar{\nu}_{\max}$ /cm⁻¹): 1464 (ν C=N), 1432 (ν_{ass} SO₂), 1315 (ν_s SO₂), 922 (ν CS₂), 360 (ν Ni-S).

UV/Vis[CH₂Cl₂, λ (nm), ε (Lmol⁻¹cm⁻¹): 198 (5,38) [π → π* (dppet)]; 233 (4,80) [π → π* (NCS)]; 266 (4,67) [π → π* (SCS)]; 307 (4,39) [n → π* (S)].

RMN de ¹³C (75 MHz, DMSO-d₆, 50°C) δ: 199,37 (t, C1), 164,32 (d, J = 249 Hz, C5), 146,86 (t, J = 35,3 Hz, C1'' e C2''), 138,74 (d, J = 3 Hz, C2), 132,86 (t, J = 5,3 Hz, C2' e C6'), 132,48 (s, C4'), 130,34 (d, J = 9 Hz, C3 e C7), 129,97 (t, J = 5,3 Hz, C3' e C5'), 129 (d, J = 57 Hz, C1'), 116,21 (d, J = 22,5 Hz, C4 e C6).

RMN de ¹H (300 MHz, DMSO-d₆, 50°C) δ: 8,09-7,84 (m, 2H, H1'', H2''), 7,82-7,77 (m, 2H, H3 e H7), 7,63-7,55 (m, 20H, H2', H6', H3', H5' e H4'), 7,33-7,27 (m, 2H, H4 e H6).

PRODUTO: Cis-1,2-bis(difenilfosfino)eteno(N-4-clorofenilsulfonil)ditiocarbimatoníquel(II)
(3e)



FM: C₃₃H₂₆NO₂P₂S₃ClNi

MM: 720,853 g.mol⁻¹

[M+H]⁺ m/z teórico(experimental): 719,9722 (719,9693)

ASPECTO: cristal laranja

Tf: 111,7-113,4 °C

SOLUBILIDADE: Solúvel em acetona, dimetilsulfóxido, diclorometano, dimetilformamida e acetonitrila. Pouco solúvel em metanol, clorofórmio, acetato de etila e tolueno. Insolúvel em etanol, água, hexano.

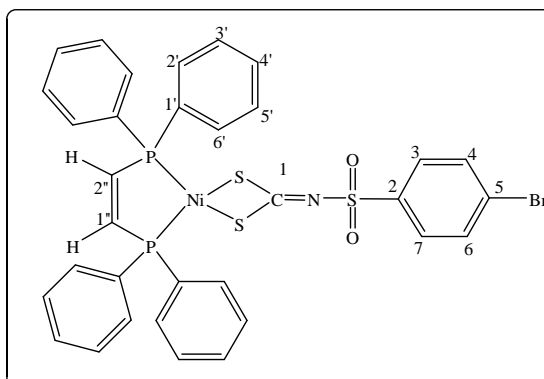
INFRAVERMELHO (principais bandas) (CsI, $\bar{\nu}_{\max}$ /cm⁻¹): 1458 (v C=N), 1438 (v_{ass} SO₂), 1308 (v_s SO₂), 928 (v CS₂), 337 (v Ni-S).

UV/Vis[CH₂Cl₂, λ (nm), ε (Lmol⁻¹cm⁻¹): 198 (5,34) [π → π* (dppet)]; 234 (4,79) [π→π* (NCS)]; 271 (4,62) [π→π* (SCS)]; 313 (4,52) [n → π* (S)];

RMN de ¹³C (75 MHz, DMSO-d₆, 50°C) δ: 199,97 (t, C1), 146,86 (t, J = 35,3 Hz, C1'' e C2''), 141,17 (s, C2), 137,58 (s, C5), 132,86 (t, J = 5,3 Hz, C2' e C6'), 132,48 (s, C4'), 129,98 (t, J = 5,3 Hz, C3' e C5'), 129,28 (s, C4 e C6), 129,32-128,59 (m, C1'), 55,35 (s, C3 e C7).

RMN de ¹H (300 MHz, DMSO-d₆, 50°C) δ: 8,09-7,83(m, 2H, H1'', H2''), 7,74 (d, J=9 Hz, 2H, H3 e H7), 7,67-7,52 (m, 22 H, H2', H3', H4', H5', H6', H4, H6).

PRODUTO: Cis-1,2-bis(difenilfosfino)eteno(N-4-bromofenilsulfonil)ditiocarbimatoníquel(II)
(3f)



FM: C₃₃H₂₆NO₂P₂S₃BrNi

MM: 765,282 g.mol⁻¹

[M+H]⁺ m/z teórico(experimental): 763,9217 (763,9196)

ASPECTO: cristal laranja

Tf: 105,7-103,4 °C

SOLUBILIDADE: Solúvel em dimetilsulfóxido, dimetilformamida, clorofórmio e diclorometano. Pouco solúvel em acetona, metanol e acetonitrila. Insolúvel em etanol, água, éter dietílico, acetato de etila, hexano e tolueno.

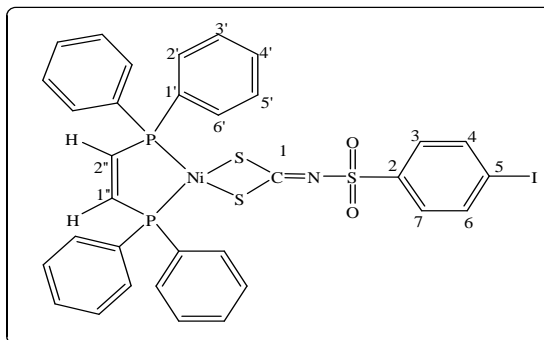
INFRAVERMELHO (principais bandas) (CsI, $\bar{\nu}_{\max}$./cm⁻¹): 1458 (ν C=N), 1438 (ν_{ass} SO₂), 1308 (ν_s SO₂), 923 (ν CS₂), 336 (ν Ni-S).

UV/Vis[CH₂Cl₂, λ (nm), ε (Lmol⁻¹cm⁻¹): 196 (5,36) [π → π* (dppet)]; 230 (4,83) [π→π* (NCS)]; 269 (4,64) [π→π* (SCS)]; 310 (4,48) [n → π* (S)];

RMN de ¹³C (75 MHz, DMSO-d₆, 50°C) δ: 199,82 (s, C1), 146,82 (t, J = 35,3 Hz, C1'' e C2''), 141,85 (s, C2), 126,44 (s, C5), 132,85 (t, J = 5,3 Hz, C2' e C6'), 132,14 (s, C4 e C6), 129,94 (t, J = 5,3 Hz, C3' e C5'), 132,43 (s, C4'), 129,28-128,64 (m, C1'), 129,36 (s, C3 e C7).

RMN de ¹H (300 MHz), DMSO-d₆, 50°C) δ: 8,07-7,79 (m, 2H, H1'', H2''), 7,68-7,55 (m, 24 H, H2', H3', H4', H5', H6', H4, H6, H3 e H7).

PRODUTO: Cis-1,2-bis(difenilfosfino)eteno(N-4-iodofenilsulfonil)ditiocarbimatoníquel(II)
(3g)



FM: C₃₃H₂₆NO₂P₂S₃INi

MM: 812,282 g.mol⁻¹

[M+H]⁺ m/z teórico(experimental): 811,9078 (811,9087)

ASPECTO: cristal laranja

Tf: 104,9-106,0 °C

SOLUBILIDADE: Solúvel em dimetilsulfóxido, diclorometano e dimetilformamida. Pouco solúvel em acetona, clorofórmio, acetonitrila e tolueno. Insolúvel em metanol, etanol, água, éter dietílico, acetato de etila e hexano.

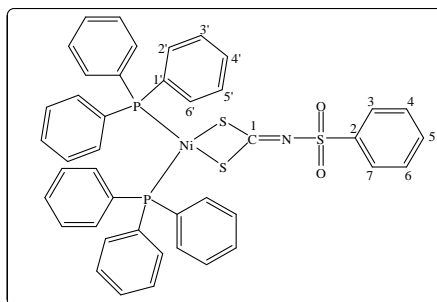
INFRAVERMELHO (principais bandas) (CsI, $\bar{\nu}_{\max}$ /cm⁻¹): 1458 (v C=N), 1432 (v_{ass} SO₂), 1308 (v_s SO₂), 921 (v CS₂), 336 (v Ni-S).

UV/Vis[CH₂Cl₂, λ (nm), ε (Lmol⁻¹cm⁻¹): 198 (5,40) [π → π* (dppet)]; 236 (4,89) [π→π* (NCS)]; 266 (4,75) [π→π* (SCS)]; 313 (4,64) [n → π* (S)];

RMN de ¹³C (75 MHz, DMSO-d₆, 50°C) δ: 199,52(s, C1), 146,81(t, J = 33 Hz, C1'' e C2''), 142,21(s, C2), 137,99(s, C3 e C7), 132,84(t, J = 5,25 Hz, C2' e C6'), 132,43(s, C4'), 129,95(t, J = 5,25 Hz, C3' e C5'), 129,08(s, C4 e C6), 128,95(d, J = 48,75, C1'), 100,43(s, C5).

RMN de ¹H (300 MHz), DMSO-d₆, 50°C) δ: 8,04-7,81(m, 4H, H1'', H2'', H3 e H7), 7,66-7,49(m, 22 H, H2', H3', H4', H5', H6', H4, H6).

PRODUTO: Bis(trifenilfosfino)N-fenilsulfonilditiocarbimatoniquel(II) (**4a**)



FM: C₄₃H₃₅NO₂P₂S₃Ni

MM: 814,579 g.mol⁻¹

[M+H]⁺ m/z teórico(experimental): 814,0738 (814,0735)

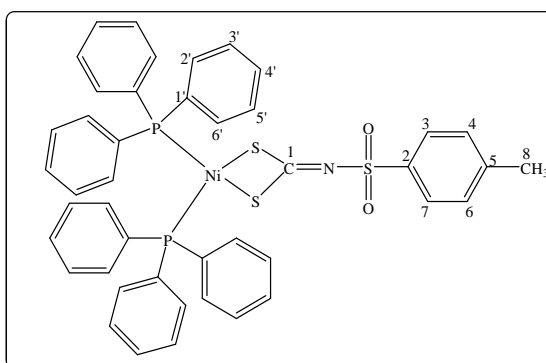
ASPECTO: Sólido vermelho tijolo

Tf: 156,6-158,9 °C (fusão com decomposição)

INFRAVERMELHO (principais bandas) (CsI, $\bar{\nu}_{\max}$ /cm⁻¹): 1460 (ν C=N), 1436 (ν_{ass} SO₂), 1305 (ν_s SO₂), 924 (ν CS₂), 362 (ν Ni-S).

UV/Vis[CH₂Cl₂, λ (nm), ε (Lmol⁻¹cm⁻¹): 197 (5,27) [π → π* (PPh₃)]; 240 (4,67) [π → π* (NCS)]; 303 (4,31) [n → π* (S)].

PRODUTO: Bis(trifenilfosfino)N-4-metilfenilsulfonilditiocarbimatoniquel(II) (**4b**)



FM: C₄₄H₃₇NO₂P₂S₃Ni

MM: 828,606 g.mol⁻¹

[M+H]⁺ m/z teórico(experimental): 828,0894 (828,0907)

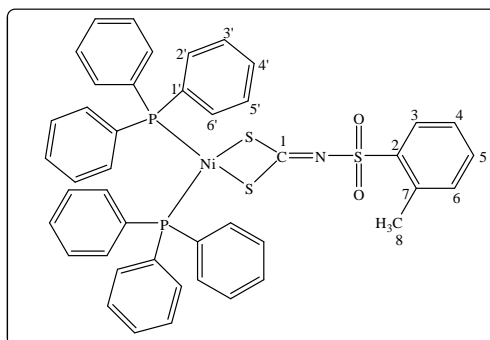
ASPECTO: Sólido vermelho tijolo

Tf: 159,3-160,2 °C (fusão com decomposição)

INFRAVERMELHO (principais bandas) (CsI, $\bar{\nu}_{\max}$ /cm⁻¹): 1471 (v C=N), 1431 (v_{ass} SO₂), 1315 (v_s SO₂), 928 (v CS₂), 372 (v Ni-S).

UV/Vis[CH₂Cl₂, λ (nm), ε (Lmol⁻¹cm⁻¹): 197 (5,40) [$\pi \rightarrow \pi^*$ (PPh₃)]; 223 (5,02) [$\pi \rightarrow \pi^*$ (NCS)]; 259 (4,65) [$\pi \rightarrow \pi^*$ (SCS)]; 306 (4,30) [n $\rightarrow \pi^*$ (S)].

PRODUTO: Bis(trifenilfosfino)N-2-metilfenilsulfonilditiocarbimatoniquel(II) (**4c**)



FM:C₄₄H₃₇NO₂P₂S₃Ni

MM: 828,606 g.mol⁻¹

[M+H]⁺ m/z teórico(experimental): 828,0894 (828,0907)

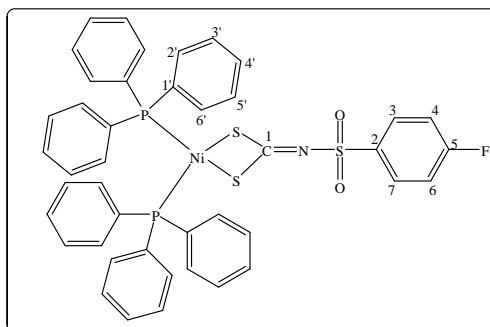
ASPECTO: Sólido vermelho tijolo

Tf: 148,8- 150,4 °C (fusão com decomposição)

INFRAVERMELHO (principais bandas) (CsI, $\bar{\nu}_{\max}$ /cm⁻¹): 1458 (v C=N), 1431 (v_{ass} SO₂), 1301 (v_s SO₂), 928 (v CS₂), 377 (v Ni-S).

UV/Vis[CH₂Cl₂, λ (nm), ε (Lmol⁻¹cm⁻¹): 197 (5,24) [$\pi \rightarrow \pi^*$ (PPh₃)]; 238 (4,65) [$\pi \rightarrow \pi^*$ (NCS)]; 306 (4,30) [n $\rightarrow \pi^*$ (S)].

PRODUTO: Bis(trifenilfosfino)N-4-fluorofenilsulfonilditiocarbimatoniquel(II) (**4d**)



FM: C₄₃H₃₄NO₂P₂S₃FNi

MM: 832,569 g.mol⁻¹

[M+H]⁺ m/z teórico(experimental): 832,0643 (832,0631)

ASPECTO: Sólido vermelho tijolo

Tf: 147,8-149,9 °C (fusão com decomposição)

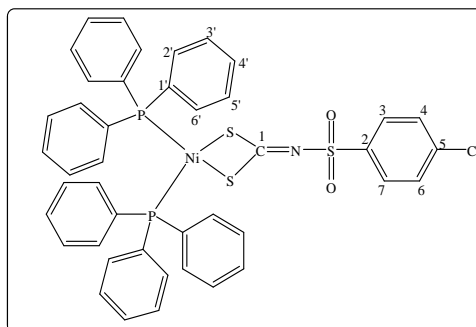
INFRAVERMELHO (principais bandas) (CsI, $\bar{\nu}_{\max}$ /cm⁻¹): 1458 (ν C=N), 1438 (ν_{ass} SO₂), 1315 (ν_s SO₂), 936 (ν CS₂), 384 (ν Ni-S).

UV/Vis[CH₂Cl₂, λ (nm), ε (Lmol⁻¹cm⁻¹): 197 (5,27) [π → π* (PPh₃)]; 235 (4,68) [π→π* (NCS)]; 311 (4,28) [n → π* (S)].

RMN de ¹³C (75 MHz, CD₂Cl₂, 25°C) δ: 198,53 (t, C1, J= 5,3 Hz), 164,57 (d, J =251,8 Hz, C5), 138,43 (t, J =3,1 Hz, C2), 134,24 (t, J = 5,5 Hz, C2'e C6'), 130,81(s, C4'), 130,12 (d, J =9,2 Hz, C3 e C7), 129,37-128,62 (m, C1'), 128,34(t, J =5,0 Hz, C3'e C5'), 115,17 (d, J = 22,4 Hz, C4 e C6).

RMN de ¹H (300 MHz), CD₂Cl₂, 25°C) δ: 7,82-7,70(m, 2H, H3, H7), 7,47-7,39 (m, 18H, H4', H2'e H6'), 7,28-7,24 (m, 12H, H3' e H5'), 7,04(t, 2H, J=8,5 Hz, H4e H6).

PRODUTO: Bis(trifenilfosfino)N-4-clorofenilsulfonilditiocarbimatoniquel(II) (**4e**)



FM: C₄₃H₃₄NO₂P₂S₃ClNi

MM: 849,024 g.mol⁻¹

[M+H]⁺ m/z teórico(experimental): 848,0348 (848,0338)

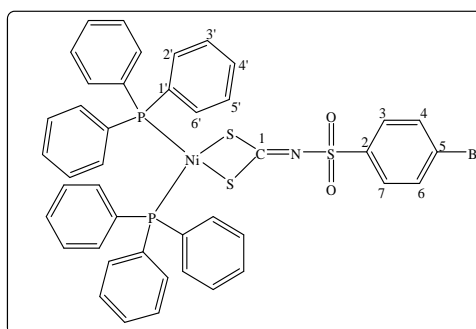
ASPECTO: Sólido vermelho tijolo

Tf: 152,6-154,0 °C (fusão com decomposição)

INFRAVERMELHO (principais bandas) (CsI, $\bar{\nu}_{\max}$ /cm⁻¹): 1450 (ν C=N), 1430 (ν_{ass} SO₂), 1310 (ν_s SO₂), 930 (ν CS₂), 366 (ν Ni-S).

UV/Vis[CH₂Cl₂, λ (nm), ε (Lmol⁻¹cm⁻¹): 197 (43746), 222 (12096), 251 (3723), 303 (804).
197 (4,64) [π → π* (PPh₃)]; 222 (4,08) [π → π* (NCS)]; 251 (3,57) [π → π* (SCS)]; 303 (2,90) [n → π* (S)].

PRODUTO: Bis(trifenilfosfino)N-4-bromofenilsulfonilditiocarbimatoniquel(II) (**4f**)



FM: C₄₃H₃₄NO₂P₂S₃BrNi

MM: 893,475 g.mol⁻¹

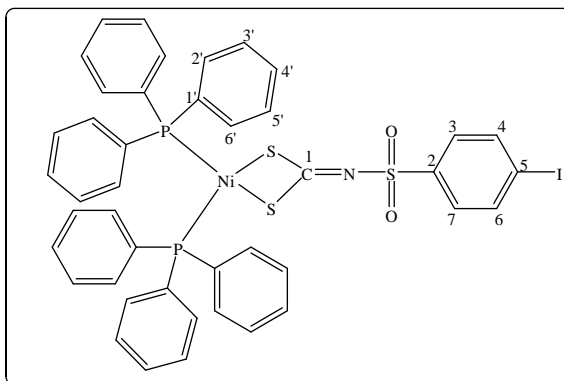
ASPECTO: Sólido vermelho tijolo

Tf: 155,1- 157,2 °C (fusão com decomposição)

INFRAVERMELHO (principais bandas) (CsI, $\bar{\nu}_{\max.}/\text{cm}^{-1}$): 1450 (ν C=N), 1430 (ν_{ass} SO₂), 1314 (ν_{s} SO₂), 926 (ν CS₂), 367 (ν Ni-S).

UV/Vis[CH₂Cl₂, λ (nm), ϵ (Lmol⁻¹cm⁻¹): 197 (5,24) [$\pi \rightarrow \pi^*$ (PPh₃)]; 224 (4,74) [$\pi \rightarrow \pi^*$ (NCS)]; 246 (4,65) [$\pi \rightarrow \pi^*$ (SCS)]; 306 (4,29) [$n \rightarrow \pi^*$ (S)].

PRODUTO: Bis(trifenilfosfino)N-4-iodofenilsulfonilditiocarbimatoniquel(II) (**4g**)



FM: C₄₃H₃₄NO₂P₂S₃INi

MM: 940,475 g.mol⁻¹

[M+H]⁺ m/z teórico(experimental): 939,9704 (939,9738)

ASPECTO: Sólido vermelho tijolo

Tf: 154,8 -156,7°C

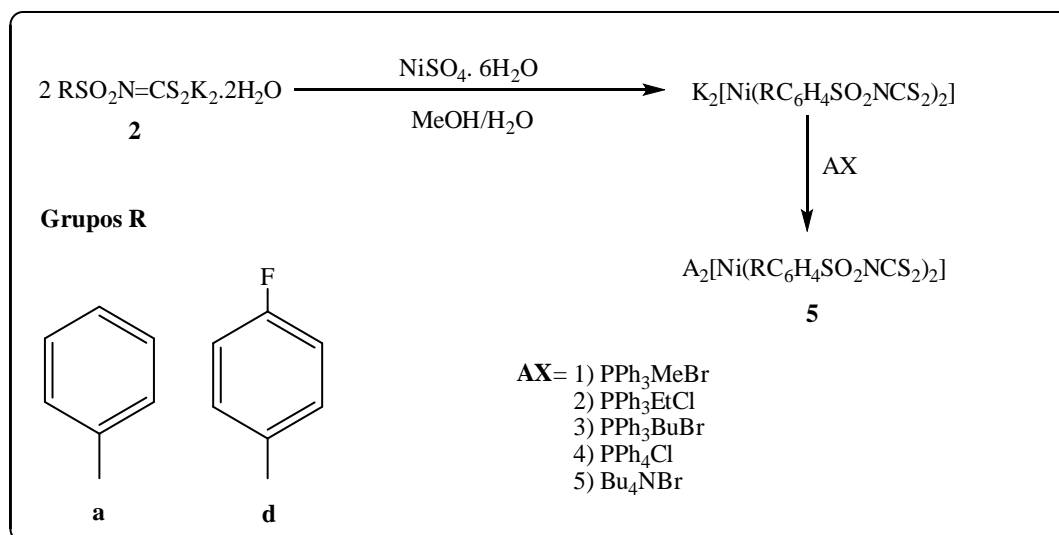
INFRAVERMELHO (principais bandas) (CsI, $\bar{\nu}_{\max.}/\text{cm}^{-1}$): 1451 (ν C=N), 1437 (ν_{ass} SO₂), 1316 (ν_{s} SO₂), 929 (ν CS₂), 364 (ν Ni-S).

UV/Vis[CH₂Cl₂, λ (nm), ϵ (Lmol⁻¹cm⁻¹): 197 (5,26) [$\pi \rightarrow \pi^*$ (PPh₃)]; 232 (4,70) [$\pi \rightarrow \pi^*$ (NCS)]; 254 (4,68) [$\pi \rightarrow \pi^*$ (SCS)]; 303 (4,31) [$n \rightarrow \pi^*$ (S)].

1.2.9.4. SÍNTESE DE SAIS DERIVADOS DE COMPLEXOS ANIÔNICOS BIS(N-ARILSULFONILDITIOCARBIMATO)NIQUELATO(II)

Foram sintetizados dez sais derivados de complexos homoléticos aniônicos com os ligantes N-fenilsulfonilditiocarbimato e N-4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato, esses sais foram obtidos através da precipitação como sais de fosfônio e amônio, sendo os cátions fosfônio derivados do RPh_3^+ , onde $R = -CH_3, -C_2H_5, -C_4H_9, -Ph$, e o cátion amônio é o tetrabutilamônio. As sínteses foram realizadas segundo procedimento descrito na literatura (ALVES, 2009 e OLIVEIRA, 2013). Dos compostos sintetizados encontram-se descritos na literatura os compostos **5a4**, **5a5**, **5d4** e **5d5** (GARCIA, 2012, OLIVEIRA et al., 2003, ALVES et al., 2009, CASTRO, 2013). Os demais compostos são inéditos.

O **Esquema 1.6** ilustra o procedimento de síntese dos sais complexos.



Esquema 1.6. Esquema de reação para obtenção dos sais derivados de complexos aniônicos.

A um balão de fundo redondo contendo uma solução de 0,6 mmol do ditiocarbimato apropriado em 10 mL de uma mistura MeOH/H₂O 1:1, foi adicionado com um conta gotas uma suspensão aquosa de 0,3 mmol de sulfato de níquel(II) hexa-hidratado. A mistura foi mantida sob agitação por uma hora à temperatura ambiente. Após esse tempo o balão foi colocado em banho de gelo e foram adicionados, gota a gota, 2 mL de uma solução do haleto do contraíon apropriado (0,6 mmol) em MeOH/H₂O 1:1, o que levou à precipitação de sais verdes que foram filtrados sob vácuo e lavados com água destilada, deixados em dessecador sob pressão reduzida e após secos foram novamente lavados, porém dessa vez com éter etílico (3x 10 mL). Novamente foram secos em dessecador sob pressão reduzida.

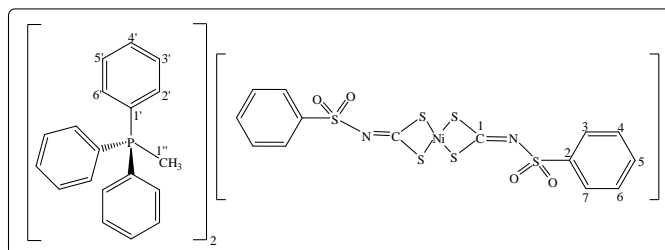
A **Tabela 1.4** mostra as quantidades de produtos assim como o rendimento da reação em relação ao sal de níquel.

Tabela 1.4: Rendimentos das reações de obtenção dos sais derivados de complexos aniônicos.

Sais	Quantidades de produto	Rendimento(%)
5a1	0,37 mmol (0,399 g)	74
5a2	0,38 mmol (0,420 g)	80
5a3	0,38 mmol (0,443 g)	76
5a4	0,39 mmol (0,469 g)	78
5a5	0,41 mmol (0,414 g)	82
5d1	0,40 mmol (0,461 g)	80
5d2	0,38 mmol (0,452 g)	77
5d3	0,43 mmol (0,531 g)	86
5d4	0,44 mmol (0,552 g)	87
5d5	0,28 mmol (0,300 g)	53

A seguir serão mostrados os dados da caracterização física e espectroscópica para cada composto sintetizados.

PRODUTO: Bis(N-fenilsufonilditiocarbimato)niquelato(II) de metiltrifenilfosfônio (**5a1**)



FM: C₅₂H₄₆N₂O₄P₂S₆Ni

MM: 1075,976 g.mol⁻¹

ASPECTO: Sólido verde

Tf: 163,7- 169,8 °C

SOLUBILIDADE: Solúvel em diclorometano, acetona, clorofórmio, dimetilsulfóxido e dimetilformamida. Pouco solúvel em éter dietílico, etanol e metanol. Insolúvel em acetato de etila.

CONDUTÂNCIA ELETROLÍTICA Ω_M (Ohm⁻¹mol⁻¹cm²): 103

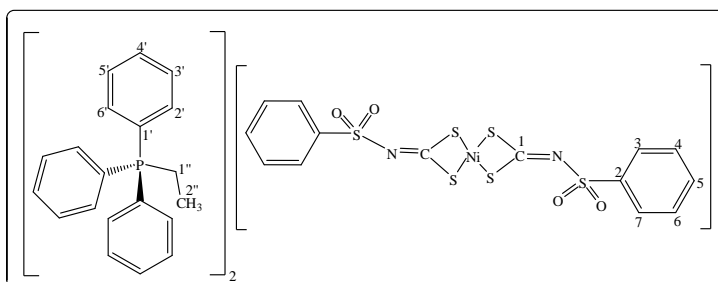
INFRAVERMELHO (principais bandas) (CsI, $\bar{\nu}_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 1403 ($\nu_{\text{C=N}}$), 1301 ($\nu_{\text{ass SO}_2}$), 1145 ($\nu_{\text{s SO}_2}$), 941 ($\nu_{\text{ass CS}_2}$), 393 (ν_{NiS}).

UV/Vis[CH₂Cl₂, λ (nm), ϵ (Lmol⁻¹cm⁻¹): 194 (4,50) [$\pi \rightarrow \pi^*$ (SO₂)]; 224 (4,22) [$\pi \rightarrow \pi^*$ (NCS)]; 256 (3,86) [$n \rightarrow \pi^*$ (S)]; 331 (3,88) [TCLM]; 426 (3,26) [d \rightarrow d].

RMN de ¹³C (75 MHz, DMSO-d₆, 25°C) δ : 143,8 (C2, s), 127,3 (C3 e C7, s), 128,5 (C4 e C6, s), 131,6 (C5, s), 210,2 (C1, s), 120,3 (C1', d, J = 86,3 Hz), 130,6 (C2' e C6', d, J = 12,8 Hz), 133,7 (C3' e C5', d, J = 11,3 Hz), 135,3 (C4', d, J = 3,0 Hz), 7,7 (C1'', d, J = 55,5 Hz).

RMN de ¹H (300 MHz), DMSO-d₆, 25°C) δ : 3,15 (s, 6H, H1''), 8,04-7,20 (m, 40H, H3, H7, H4, H6, H2', H3', H4', H5', H6').

PRODUTO: Bis(N-fenilsufonilditiocarbimato)níquelato(II) de etiltripenilfosfônio (**5a2**)



FM: C₅₄H₅₀N₂O₄P₂S₆Ni

MM: 1104,03 g.mol⁻¹

ASPECTO: Sólido verde

Tf: 181,6- 182,3 °C

SOLUBILIDADE: Solúvel em diclorometano, clorofórmio, dimetilsulfóxido e dimetilformamida. Pouco solúvel em acetona e metanol. Insolúvel em acetato de etila, éter dietílico e etanol.

CONDUTÂNCIA ELETROLÍTICA Ω_M (Ohm⁻¹mol⁻¹cm²): 100

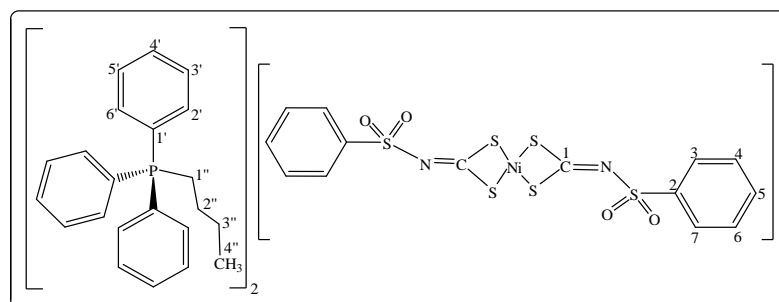
INFRAVERMELHO (principais bandas) (CsI, $\bar{\nu}_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 1409 ($\nu_{\text{C=N}}$), 1295 ($\nu_{\text{ass SO}_2}$), 1147 ($\nu_{\text{s SO}_2}$), 939 ($\nu_{\text{ass CS}_2}$), 395 (ν_{NiS}).

UV/Vis[CH₂Cl₂, λ (nm), ϵ (Lmol⁻¹cm⁻¹): 194 (4,38) [$\pi \rightarrow \pi^*$ (SO₂)]; 226 (3,95) [$\pi \rightarrow \pi^*$ (NCS)]; 255 (3,58) [$n \rightarrow \pi^*$ (S)]; 331 (3,59) [TCLM]; 424 (2,92) [d \rightarrow d].

RMN de ^{13}C (75 MHz, DMSO- d_6 , 25°C) δ : 143,8 (C2, s), 127,3 (C3 e C7, s), 128,5 (C4 e C6, s), 130,8 (C4, s), 210,2 (C1, s), 118,7 (C1', d, J = 84,8 Hz), 131,6 (C2'e C6', s), 134,0 (C3'e C5', d, J = 11,3 Hz), 135,4 (C4', d, J = 2,3 Hz), 14,9 (C1'', d, J= 51,8 Hz), 6,7 (C2'',d, J = 5,3 Hz).

RMN de ^1H (300 MHz), DMSO- d_6 , 25°C) δ : 1,22 (s, 6H, H2''), 3,56 (s, 4H, H1''), 8,00-7,21 (m, 40H, H3, H7, H4, H6, H2', H3', H4', H5', H6').

PRODUTO: Bis(N-fenilsufonilditiocarbimato)niquelato(II) de butiltrifenilfosfônio (**5a3**)



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

MM: 1160,137 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

ASPECTO: Sólido verde

Tf: 171,9- 172,8 °C

SOLUBILIDADE: Solúvel em diclorometano, clorofórmio, dimetilsulfóxido e dimetilformamida. Pouco solúvel em acetona e metanol. Insolúvel em acetato de etila, éter dietílico e etanol.

CONDUTÂNCIA ELETROLÍTICA Ω_M ($\text{Ohm}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{cm}^2$): 108

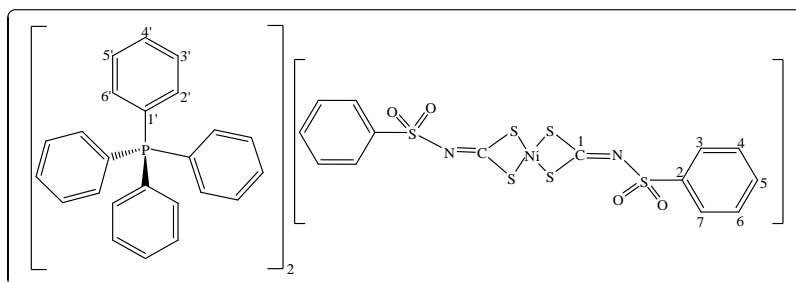
INFRAVERMELHO (principais bandas) (CsI , $\bar{\nu}_{\text{max}}$ / cm^{-1}): 1403 ($\nu_{\text{C}=\text{N}}$), 1293 ($\nu_{\text{ass}} \text{SO}_2$), 1147 ($\nu_{\text{s}} \text{SO}_2$), 939 ($\nu_{\text{ass}} \text{CS}_2$), 393 (ν_{NiS}).

UV/Vis [CH_2Cl_2 , λ (nm), ϵ ($\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$): 193 (4,60) [$\pi \rightarrow \pi^*$ (SO_2)]; 220 (4,47) [$\pi \rightarrow \pi^*$ (NCS)]; 256 (4,14) [$n \rightarrow \pi^*$ (S)]; 332 (4,15) [TCLM]; 428 (3,50) [$d \rightarrow d$].

RMN de ^{13}C (75 MHz, DMSO- d_6 , 25°C) δ : 143,8 (C2, s), 127,3 (C3,C7, s), 128,5 (C4, C6, s), 131,6 (C4), 210,2 (C1, s), 119,0 (C1', d, $J_{\text{C-P}} = 84,8$ Hz), 130,7 (C2'e C6', d, J = 12,0 Hz), 134,0 (C3'e C5', d, J = 9,8 Hz), 135,3 (C4', d, J = 2,3 Hz), 20,5 (C1'', d, J = 49,5 Hz), 23,6 (C3'', d, J = 19,5 Hz), 24,3 (C2'', d, J = 4,5 Hz), 13,7 (C4'', s).

RMN de ^1H (300 MHz), DMSO- d_6 , 25°C) δ : 0,88 (s, 6H, H4''), 1,49 (s, 8H, H2'' e H3''), 3,56 (s, 4H, H1''), 7,39-7,55 (m, 6H, H4, H5, H6), 7,71-7,90 (m, 34H, H3, H7, H2', H3', H4', H5', H6').

PRODUTO: Bis(N-fenilsufonilditiocarbimato)níquelato(II) de tetrafenilfosfônio (**5a4**)



FM: $\text{C}_{62}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_6\text{Ni}$

MM: 1200,118 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

ASPECTO: Sólido verde

Tf: 188,2- 189,0 °C

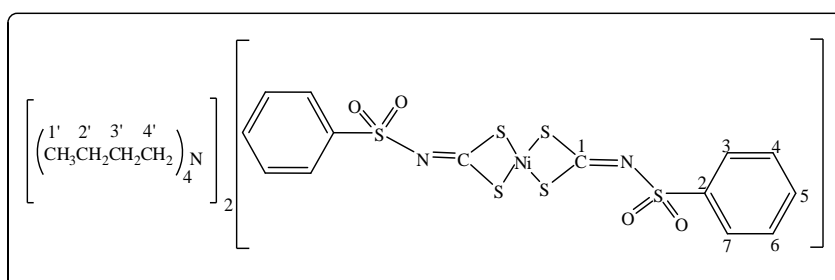
SOLUBILIDADE: Solúvel em diclorometano, dimetilsulfóxido e dimetilformamida. Pouco solúvel em acetona, clorofórmio e metanol. Insolúvel em acetato de etila, éter dietílico e etanol.

CONDUTÂNCIA ELETROLÍTICA Ω_M ($\text{Ohm}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{cm}^2$): 101

INFRAVERMELHO (principais bandas) (CsI , $\bar{\nu}_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 1387 ($\nu_{\text{C=N}}$), 1281 ($\nu_{\text{ass SO}_2}$), 1141 ($\nu_{\text{s SO}_2}$), 947 ($\nu_{\text{ass CS}_2}$), 389 (ν_{NiS}).

UV/Vis [CH_2Cl_2 , λ (nm), ϵ ($\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$): 195 (4,55) [$\pi \rightarrow \pi^*$ (SO_2)]; 224 (4,27) [$\pi \rightarrow \pi^*$ (NCS)]; 255 (3,85) [$n \rightarrow \pi^*$ (S)]; 332 (3,85) [TCLM]; 427 (3,23) [$d \rightarrow d$].

PRODUTO: Bis(N-fenilsufonilditiocarbimato)níquelato(II) de tetrabutilamônio (**5a5**)



FM: C₄₆H₈₂N₄O₄S₆Ni

MM: 1006,260 g.mol⁻¹

ASPECTO: Sólido verde

Tf: 92,4- 93,8 °C

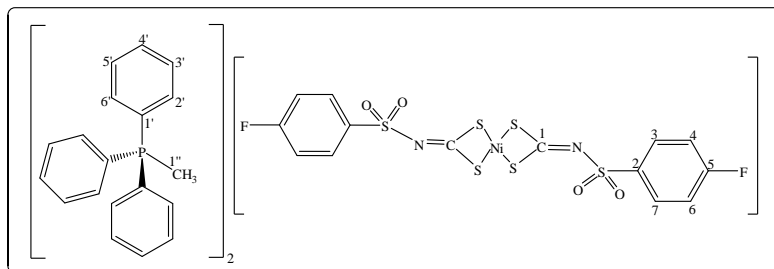
SOLUBILIDADE: Solúvel em diclorometano, acetona, clorofórmio, dimetilsulfóxido e dimetilformamida. Insolúvel em acetato de etila, éter dietílico, etanol e metanol.

CONDUTÂNCIA ELETROLÍTICA Ω_M (Ohm⁻¹mol¹cm²): 100

INFRAVERMELHO (principais bandas) (CsI, $\bar{\nu}_{max}/cm^{-1}$): 1389 ($\nu_{C=N}$), 1283 ($\nu_{ass} SO_2$), 1145 ($\nu_s SO_2$), 939 ($\nu_{ass} CS_2$), 393 (ν_{NiS}).

UV/Vis[CH₂Cl₂, λ (nm), ϵ (Lmol⁻¹cm⁻¹): 191 (4,15) [$\pi \rightarrow \pi^*$ (SO₂)]; 251 (4,04) [$n \rightarrow \pi^*$ (S)]; 328 (4,08) [TCLM]; 428 (3,61) [d \rightarrow d].

PRODUTO: Bis(N-4-fluorofenilsufonilditiocarbimato)niquelato(II) de metiltrifenilfosfônio (5d1)



FM: C₅₂H₄₄N₂O₄P₂S₆F₂Ni

MM: 1111, 956 g.mol⁻¹

ASPECTO: Sólido verde

Tf: 176,2-178,4 °C

SOLUBILIDADE: Solúvel em diclorometano, acetona, clorofórmio, dimetilsulfóxido e dimetilformamida. Pouco solúvel em éter dietílico, etanol e metanol. Insolúvel em acetato de etila.

CONDUTÂNCIA ELETROLÍTICA Ω_M (Ohm⁻¹mol¹cm²): 102

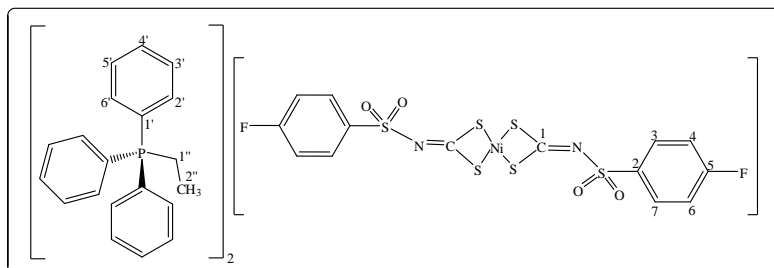
INFRAVERMELHO (principais bandas) (CsI, $\bar{\nu}_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 1440 (ν C=N), 1386 (ν_{ass} SO₂), 1302 (ν_{s} SO₂), 942 (ν CS₂), 384 (ν Ni-S).

UV/Vis[CH₂Cl₂, λ (nm), ϵ (Lmol⁻¹cm⁻¹): 197 (5,28) [$\pi \rightarrow \pi^*$ (SO₂)]; 227 (4,89) [$\pi \rightarrow \pi^*$ (NCS)]; 257 (4,51) [$n \rightarrow \pi^*$ (S)]; 330 (4,45) [TCLM]; 426 (3,78) [d \rightarrow d].

RMN de ¹³C (75 MHz, DMSO-d₆, 25°C) δ : 210,59 (s, C1), 163,94 (d, J=246,7 Hz, C5), 140,14(s, C2), 135,27 (s, C4'), 133,67 (d, J= 11,3 Hz, C3'e C5'), 130,55 (d, J= 13,5 Hz, C2' e C6'), 130,23 (d, J= 9,8 Hz, C3 e C7), 120,35 (d, J= 87,8 Hz, C1'), 115,56 (d, J= 21,8 Hz, C4 e C6), 7,72 (d, J=55,5 HZ, C1'').

RMN de ¹H (300 MHz), DMSO-d₆, 25°C) δ : 3,15 (s, 6H, H1''), 7,75-7,26 (38 H, H3, H7, H4, H6, H2', H3', H4', H5', H6').

PRODUTO: Bis(N-4-fluorofenilsufonilditiocarbimato)níquelato(II) de etiltrifenilfosfônio (5d2)



FM: C₅₄H₄₈N₂O₄P₂S₆F₂Ni

MM:1140,010 g.mol⁻¹

ASPECTO: Sólido verde

Tf: 194,5-195,3 °C

SOLUBILIDADE: Solúvel em diclorometano, clorofórmio, dimetilsulfóxido e dimetilformamida. Pouco solúvel em acetona e metanol. Insolúvel em acetato de etila, éter dietílico e etanol.

CONDUTÂNCIA ELETROLÍTICA Ω_{M} (Ohm⁻¹mol⁻¹cm²): 109

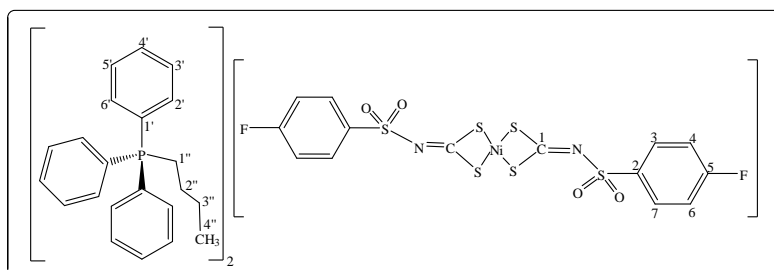
INFRAVERMELHO (principais bandas) (CsI, $\bar{\nu}_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 1438 (ν C=N), 1407 (ν_{ass} SO₂), 1307 (ν_{s} SO₂), 936 (ν CS₂), 390 (ν Ni-S).

UV/Vis[CH₂Cl₂, λ (nm), ε (Lmol⁻¹cm⁻¹): 197 (5,26) [π → π* (SO₂)]; 224 (4,86) [π→π* (NCS)]; 257 (4,48) [n→π* (S)]; 330 (4,47) [TCLM]; 426 (3,82) [d → d].

RMN de ¹³C (75 MHz, DMSO-d₆, 25°C) δ: 210,58 (s, C1), 164 (d, J=247,5 Hz, C5), 140,13 (s, C2), 135,36 (s, C4'), 134,05 (d, J= 9,8 Hz, C3'e C5'), 130,71 (d, J= 12 Hz, C2' e C6'), 130,24 (d, J= 9,8 Hz, C3 e C7), 118,73 (d, J= 85,5 Hz, C1'), 115,56 (d, J= 22,5 Hz, C4 e C6), 14,88 (d, J=51 HZ, C1''), 6,73 (s, C2'').

RMN de ¹H (300 MHz), DMSO-d₆, 25°C) δ: 1,21 (s, 6H, H2''), 3,57 (s,4H, H1''), 7,78-7,28 (m, 38 H, H3, H7, H4, H6, H2', H3', H4', H5', H6').

PRODUTO: Bis(N-4-fluorofenilsufonilditiocarbimato)niquelato(II) de butiltrifenilfosfônio (5d3)



FM: C₅₈H₅₆N₂O₄P₂S₆F₂Ni

MM: 1196,112 g.mol⁻¹

ASPECTO: Sólido verde

Tf: 188,3-189,9 °C

SOLUBILIDADE: Solúvel em diclorometano, clorofórmio, dimetilsulfóxido e dimetilformamida. Pouco solúvel em acetona e metanol. Insolúvel em acetato de etila, éter dietílico e etanol.

CONDUTÂNCIA ELETROLÍTICA Ω_M (Ohm⁻¹mol⁻¹cm²): 101

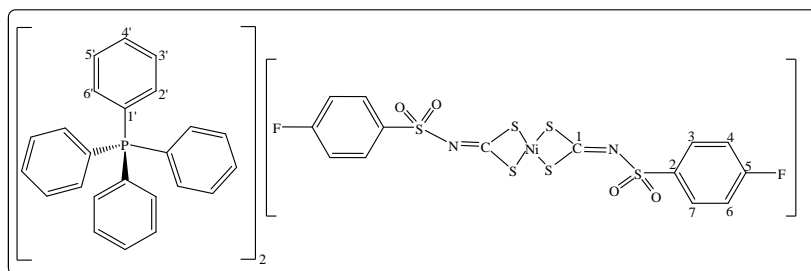
INFRAVERMELHO (principais bandas) (CsI, ν_{max}/cm⁻¹): 1439 (ν C=N), 1393 (ν_{ass} SO₂), 1296 (ν_s SO₂), 936 (ν CS₂), 390 (ν Ni-S).

UV/Vis[CH₂Cl₂, λ (nm), ε (Lmol⁻¹cm⁻¹): 197 (5,29) [π → π* (SO₂)]; 227 (4,91) [π→π* (NCS)]; 254 (4,57) [n→π* (S)]; 330 (4,54) [TCLM]; 426 (3,93) [d → d].

RMN de ^{13}C (75 MHz, DMSO- d_6 , 25°C) δ : 210,59 (s, C1), 163,9 (d, J=252,8 Hz, C5), 140,15 (s, C2), 135,35 (s, C4'), 134,01 (d, J= 9,8 Hz, C3'e C5'), 130,70 (d, J= 12 Hz, C2' e C6'), 130,24 (d, J= 9,8 Hz, C3 e C7), 119,02 (d, J= 85,5 Hz, C1'), 115,55 (d, J= 21,8 Hz, C4 e C6), 24,33(s, C3''), 23,61(d, J=17,3 Hz, C2''), 20,5 (d, J=50,3 Hz, C1''), 13,73 (s, C4'').

RMN de ^1H (300 MHz), DMSO- d_6 , 25°C) δ : 0,90 (s, 6H, H4''), 1,49 (s, 8H,H2''e H3''), 3,56 (s, 4H, H1''), 7,81-7,30 (m, 38 H, H3, H7, H4, H6, H2', H3', H4', H5', H6').

PRODUTO: Bis(N-4-fluorofenilsufonilditiocarbimato)niquelato(II) de tetrafenilfosfônio (**5d4**)



FM: $\text{C}_{62}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_6\text{F}_2\text{Ni}$

MM: 1236,098 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

ASPECTO: Sólido verde

Tf: 192,4-194,6 °C

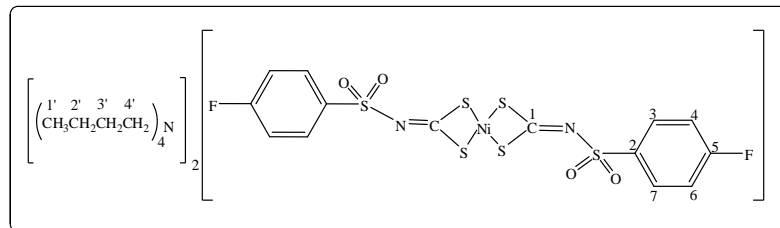
SOLUBILIDADE: Solúvel em diclorometano, acetonitrila, dimetilformamida, dimetilsulfóxido e clorofórmio. Pouco solúvel em acetona, metanol. Insolúvel em etanol, éter etílico, acetato de etila, hexano e água.

CONDUTÂNCIA ELETROLÍTICA Ω_M ($\text{Ohm}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{cm}^2$): 104

INFRAVERMELHO (principais bandas) (CsI , $\bar{\nu}_{\text{max.}}/\text{cm}^{-1}$): 1432 ($\nu \text{ C=N}$), 1382 ($\nu_{\text{ass}} \text{ SO}_2$), 1301 ($\nu_s \text{ SO}_2$), 942 ($\nu \text{ CS}_2$), 384 ($\nu \text{ Ni-S}$).

UV/Vis [CH_2Cl_2 , λ (nm), ϵ ($\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$): 197 (5,35) [$\pi \rightarrow \pi^*$ (SO_2)]; 227 (5,00) [$\pi \rightarrow \pi^*$ (NCS)]; 251 (4,57) [$n \rightarrow \pi^*$ (S)]; 330 (4,54) [TCLM]; 426 (3,96) [$d \rightarrow d$].

PRODUTO: Bis(N-4-fluorofenilsufonilditiocarbimato)niquelato(II) de tetrabutilamônio (**5d5**)



FM: C₄₆H₈₀N₄O₄S₆F₂Ni

MM: 1042,241 g.mol⁻¹

ASPECTO: Sólido verde

Tf: 106,9-108,2 °C

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

CONDUTÂNCIA ELETROLÍTICA Ω_M (Ohm⁻¹mol⁻¹cm²): 102

INFRAVERMELHO (principais bandas) (CsI, $\bar{\nu}_{max}$ /cm⁻¹): 1417 (ν C=N), 1387 (ν_{ass} SO₂), 1297 (ν_s SO₂), 946 (ν CS₂), 386 (ν Ni-S).

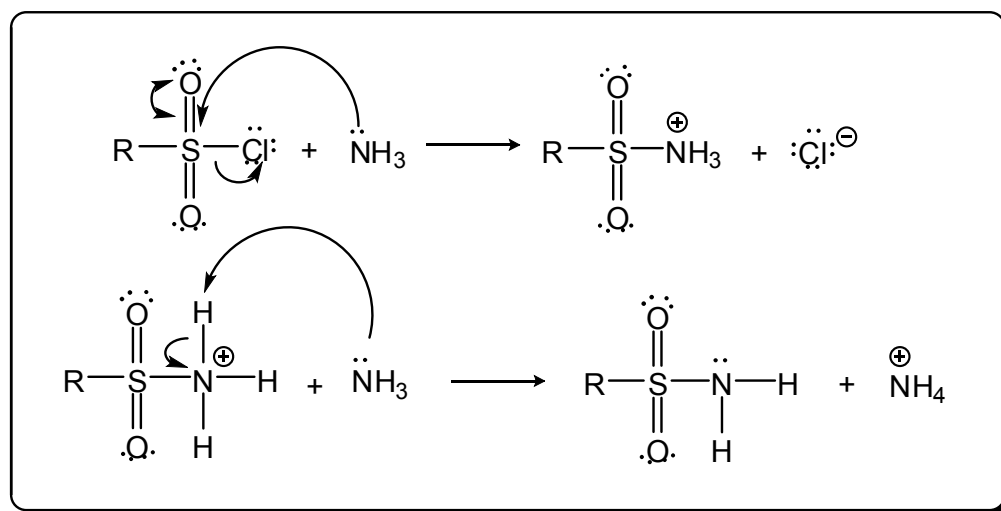
UV/Vis[CH₂Cl₂, λ (nm), ϵ (Lmol⁻¹cm⁻¹): 197 (5,26) [$\pi \rightarrow \pi^*$ (SO₂)]; 224 (4,85) [$\pi \rightarrow \pi^*$ (NCS)]; 254 (4,48) [$n \rightarrow \pi^*$ (S)]; 330 (4,47) [TCLM]; 425 (3,82) [d \rightarrow d].

1.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nessa seção serão discutidos os resultados apresentados no item 1.2 dessa dissertação, com o intuito de elucidar as estruturas químicas que foram propostas para os compostos sintetizados.

1.3.1. SULFONAMIDAS

Das sete sulfonamidas utilizadas nesse trabalho, foram sintetizadas três (**1d**, **1f** e **1g**) segundo método descrito na literatura (VOGEL, 1983), que descreve a reação do cloreto de sulfonila apropriado com solução concentrada de amônia em excesso. Uma proposta para o mecanismo da reação é mostrado no **Esquema 1.7** a seguir:



Esquema 1.7. Proposta de mecanismo para a síntese das sulfonamidas

Como observado, a reação requer a utilização de dois equivalentes de amônia para um equivalente de cloreto de sulfonila, pois enquanto a primeira molécula de amônia atua como nucleófilo, deslocando o cloreto, a outra molécula de amônia atua como base, abstraindo um próton ligado ao nitrogênio.

As sulfonamidas sintetizadas são sólidos brancos e tiveram suas purezas confirmadas através da observação do intervalo inferior a 1,5 °C na faixa de fusão.

Tabela 1.5. Faixas de temperatura de fusão das sulfonamidas sintetizadas

Sulfonamida	T _f /°C (observado)	T _f /°C (literatura)
1d	125,0-126,1	125 (GOWDA et al., 2002)
1f	158,3-160,0	162 (GOWDA et al., 2002)
1g	186,3-187,2	186,7-187,8 (ALVES, 2009)

Como as sulfonamidas sintetizadas nesse trabalho já estão relatadas na literatura, a confirmação de sua formação foi feita através das comparações das temperaturas de fusão e dos espectros vibracionais no infravermelho com dados encontrados na literatura. Como exemplo, a **Figura 1.6** mostra o espectro no infravermelho para a sulfonamida **1g**, os espectros para as demais sulfonamidas sintetizadas se encontram em anexo.

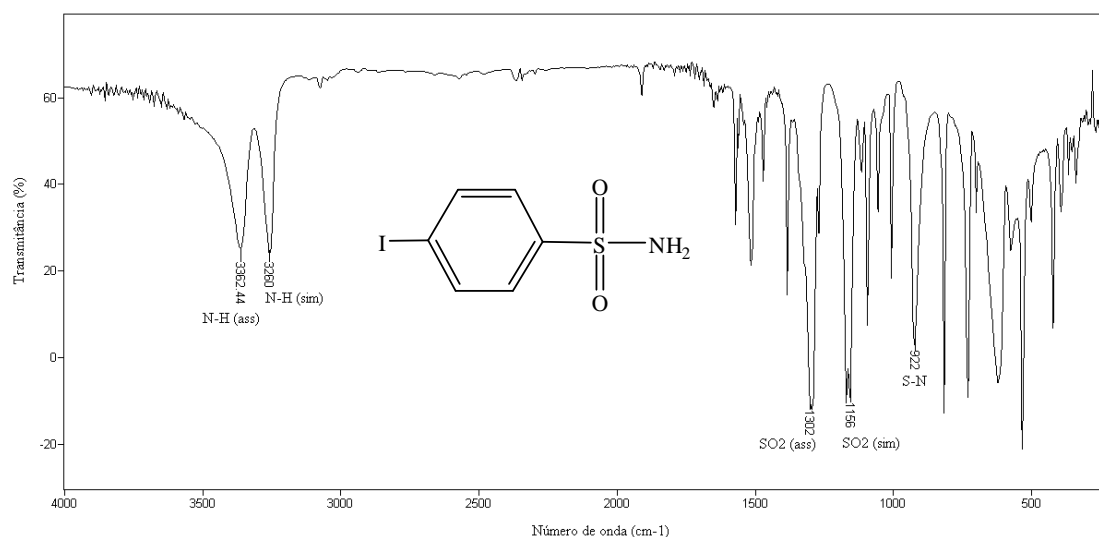


Figura 1.6. Espectro vibracional no infravermelho da sulfonamida **1g**.

Na **Tabela 1.6**, temos os valores das principais bandas de absorção observadas nos espectros vibracionais das sulfonamidas **1d**, **1f** e **1g**.

Tabela 1.6. Número de onda (cm^{-1}) das principais bandas observadas nos espectros das sulfonamidas **1d**, **1f** e **1g**.

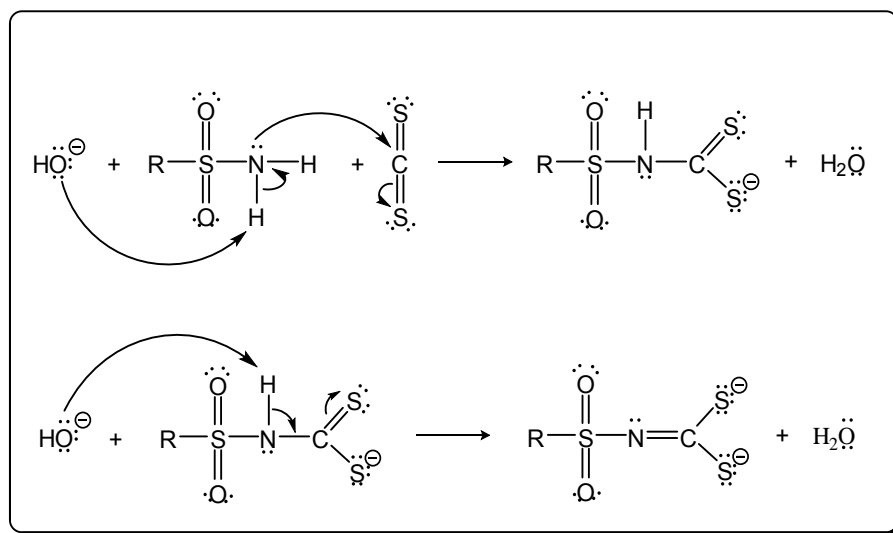
Sulfonamidas	$\nu_{\text{ass}} \text{N-H}$	$\nu_{\text{s}} \text{N-H}$	$\nu_{\text{ass}} \text{SO}_2$	$\nu_{\text{s}} \text{SO}_2$	$\nu \text{S-N}$
1d	3362	3260	1337	1149	912
1f	3329	3238	1326	1148	908
1g	3362	3260	1302	1156	922

Nos espectros no infravermelho de sulfonamidas são observadas duas bandas fortes entre 3390 e 3245 cm^{-1} referentes aos estiramentos simétricos e assimétricos do NH_2 (BARBOSA, 2007). Os resultados mostrados na **Tabela 1.6** para as sulfonamidas **1d**, **1f** e **1g** estão entre 3362 e 3238 cm^{-1} . As bandas de estiramentos assimétricos e simétricos de SO_2 aparecem com uma intensidade forte em torno das regiões de 1350 - 1315 cm^{-1} e 1150 - 1135 cm^{-1} (PAVIA et al., 2010). Essas foram observadas nos espectros obtidos entre 1337 - 1302 cm^{-1} e 1156 - 1148 cm^{-1} , respectivamente.

A banda de estiramento da ligação S-N, que segundo GOWDA et al. (2002), em sulfonamidas aromáticas, aparecem com intensidade variada na região de 905-947 cm^{-1} , foram observadas entre 908-922 cm^{-1} .

1.3.2. N-ARILSULFONILDITIOCARBIMATOS DE POTÁSSIO

Nesse trabalho foram sintetizados sete N-arilsulfonilditiocarbimatos de potássio, e esses foram obtidos através da reação das sulfonamidas correspondentes com dissulfeto de carbono e hidróxido de potássio, como mostrado através da proposta de mecanismo que se encontra no **Esquema 1.8**.



Esquema 1.8. Proposta de mecanismo para a obtenção dos N-arilsulfonilditiocarbimatos de potássio.

No **Esquema 1.8** observa-se que são necessários dois equivalentes de hidróxido de potássio. Um equivalente reage com a sulfonamida em uma reação ácido-base, o grupo hidroxila abstrai um próton da sulfonamida e assim ela se torna mais nucleofílica e a reação segue com o ataque do nucleófilo ao carbono do dissulfeto, que apresenta uma maior densidade de carga positiva, formando o ânion ditiocarbimato. O segundo equivalente do hidróxido então reagirá com esse ânion, novamente em uma reação ácido-base, abstraindo o outro próton ligado ao nitrogênio e assim formando o diânion ditiocarbimato.

Todos os sais sintetizados (**2a-g**) são sólidos de coloração amarela clara, solúveis em água e dimetilssulfóxido, e insolúveis em vários solventes orgânicos.

Por serem compostos não estáveis ao aquecimento, pois mudam a coloração à medida que são aquecidos, indicando decomposição, não foi possível confirmar sua pureza pela faixa

da temperatura de fusão. A confirmação de sua formação foi feita apenas pela comparação dos espectros no infravermelho com dados existentes na literatura (ALVES, 2009). A **Figura 1.7**, nos mostra uma comparação entre os espectros da sulfonamida **1d** e do ditiocarbimato **2d**. Os demais espectros podem ser observados no Anexo A.

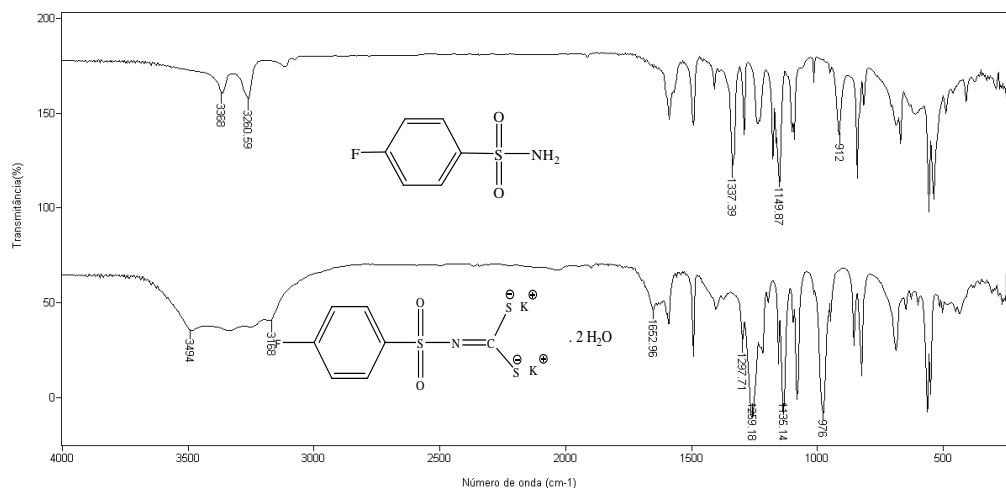


Figura 1.7. Comparação entre os espectros vibracionais dos compostos **1d** e **2d**.

A **Figura 1.7** mostra que as bandas referentes ao estiramento da ligação N-H, que são observadas nos espectros da sulfonamida em 3368 e 3168 cm^{-1} . Nessa região apareceu uma banda larga referente a estiramentos da ligação O-H, devido a presença de moléculas de água em sua estrutura, hidratação essa que também é indicada pelo aparecimento de outra banda em 1652 cm^{-1} referente a deformação angular de H-O-H (FRANCA et al., 2006).

Apareceu em torno 1297 cm^{-1} uma banda que está ausente no espectro das sulfonamidas. Essa banda é característica dos ditiocarbimatos, e corresponde ao estiramento da ligação C=N. Foram observadas também bandas em 1259 e 1135 cm^{-1} , que são referentes ao estiramento assimétrico e simétrico de SO_2 .

Outra banda também ausente nos espectros das sulfonamidas aparece em 976 cm^{-1} e é atribuída ao estiramento da ligação CS_2 .

A **Tabela 1.7** mostra um resumo das atribuições das principais bandas observadas nos espectros no infravermelho para os ditiocarbimatos de potássio (**2a-g**) sintetizados.

Tabela 1.7. Número de onda (cm⁻¹) das principais bandas observadas nos espectros dos ditiocarbimatos **2a-g**.

Ditiocarbimatos	ν O-H	ν C=N	$\nu_{\text{ass}} \text{SO}_2$	$\nu_{\text{s}} \text{SO}_2$	νCS_2
2a	3488-3161	1278	1256	1135	970
2b	3482-3164	1270	1250	1152	977
2c	3488-3184	1284	1246	1141	966
2d	3498-3170	1297	1259	1135	976
2e	3488-3170	1283	1261	1135	974
2f	3482-3170	1284	1258	1136	972
2g	3494-3194	1280	1254	1134	968

O surgimento de novas bandas, principalmente aquelas referentes aos estiramentos das ligações C=N e CS₂, confirma a formação dos ditiocarbimatos de potássio a partir das sulfonamidas.

1.3.3. COMPLEXOS DE NÍQUEL COM FOSFINAS

A síntese para compostos semelhantes se encontra descrita na literatura por Oliveira et al, 2008 e 2011. Entretanto, nesse trabalho, a síntese foi realizada segundo procedimento descrito por Vidigal, 2013, que apresenta modificações na metodologia, como no tempo de reação, que fizeram com que os rendimentos fossem maiores.

Foram sintetizados 14 complexos heteroléticos de Ni(II) com ligantes ditiocarbimatos e fosfinas (**3a-g** e **4a-g**), sendo que os compostos **4a, b, c, e, f e g** encontram-se descritos na literatura (OLIVEIRA, 1997, 2002 e 2011).

Para obtenção dos complexos foi realizada a reação dos ditiocarbimatos de potássio com a fosfina apropriada (sendo utilizado 2 equivalentes de PPh₃ ou 1 equivalente de dppe) e sulfato de níquel(II) hexa-hidratado, utilizando como solvente uma mistura de etanol/água na proporção de 1:1.

Os complexos obtidos são estáveis à temperatura ambiente e apresentam a coloração laranja (**3a-3g**) e vermelho tijolo (**4a-g**). Esses compostos são solúveis em dimetilsulfóxido (DMSO), dimetilformamida (DMF) e diclorometano, e são insolúveis em água, etanol, metanol, éter dietílico e pouco solúveis em clorofórmio, acetonitrila e acetona. Suas estruturas são mostradas na figura **1.8**.

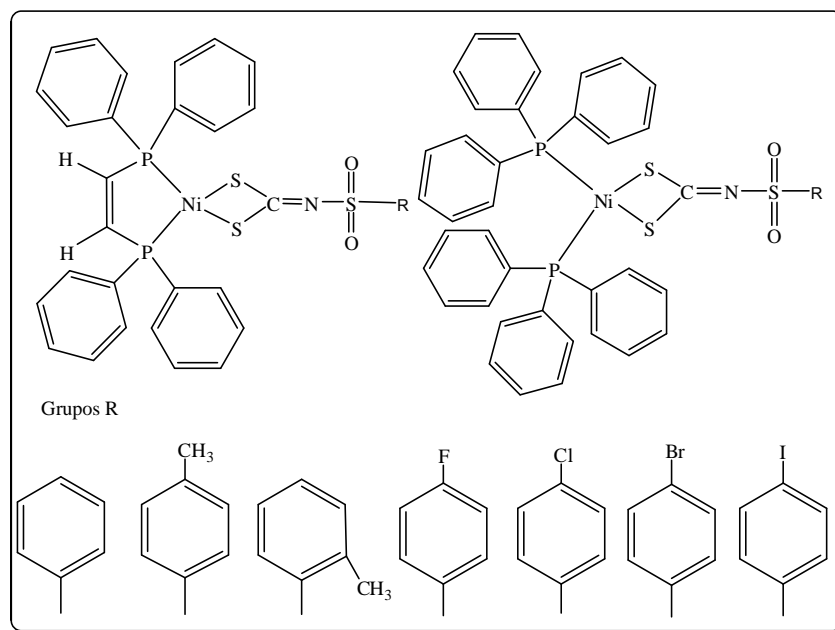


Figura 1.8. Estrutura para os compostos **3a-g** e **4a-g**.

Os compostos foram obtidos com bons rendimentos em relação ao sal de níquel, e sua pureza pode ser comprovada através da observação do pequeno intervalo nas faixas de fusão (**Tabela 1.8**).

Tabela 1.8. Resultados para temperatura de fusão e rendimentos dos compostos **3a-g** e **4a-g**.

Composto	Ponto de fusão (°C)	Rendimento (%)
3a	118,3-123,6 *	37
3b	112,6-113,9	83
3c	103,1-120,6 *	88
3d	105,9-107,3	71
3e	111,7-113,4	79
3f	105,7-103,4	68
3g	104,9-106,0	74
4a	156,6-158,9**	81
4b	159,3-160,2**	92
4c	148,8- 150,4**	86
4d	147,8-149,9**	88
4e	152,6-154,0**	82
4f	155,1- 157,2**	87
4g	154,8 -156,7°C **	76

*decomposição **Fusão com decomposição

Em vez de pontos de fusão, para os compostos **3a** e **3c** foram medidas as faixas de decomposição, pois foram termicamente instáveis. Para as demais substâncias foi observada uma curta faixa de fusão, o que indica a pureza desses compostos, mesmo para aqueles em que foi observada decomposição (**4a-g**).

A caracterização dos complexos foi feita através de ponto de fusão, análise elementar de Ni, espectrometria de massas de alta resolução (HR-ESI-MS), espectroscopias vibracional no infravermelho, eletrônica UV-Vis e de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e ^{13}C .

1.3.3.1. ANÁLISE ELEMENTAR DE NÍQUEL E ESPECTROMETRIA DE MASSAS DE ALTA RESOLUÇÃO

Um forma de confirmar as composições propostas para os compostos foi o uso de espectrometria de massas de alta resolução. Foram obtidos os espectros para os compostos **3a-g** e **4a-g**. Foram observados os picos do íon molecular, que para esses complexos, por serem neutros, se apresentam na forma de $[\text{M}+\text{H}]^+$. Como as amostras foram ionizadas através de eletrospray, essa carga observada nos compostos na forma de próton surge da combinação entre as cargas das gotículas durante a evaporação do aerossol e de processos eletroquímicos do tubo capilar (PAVIA et al.,2010). A tabela a seguir mostra os valores teórico e experimental para os valores dos picos do íon molecular para os compostos, assim como as variações na análise.

Tabela 1.10. Resultados teóricos e experimentais obtidos por massa exata.

Complexos	$[\text{M} + \text{H}]^+ \text{ m/z}$		Erro (ppm)
	Teórico	Experimental	
3a	686,0112	686,0131	2,76
3b	700,0268	700,0265	0,42
3c	700,0268	700,0249	0,42
3e	719,9722	719,9693	4,03
3f	763,9217	763,9196	2,75
3g	811,9078	811,9087	1,11
4a	814,0738	814,0735	0,36
4b	828,0894	828,0907	1,57
4c	828,0894	828,0907	1,57

4d	832,0643	832,0631	1,44
4e	848,0348	848,0338	1,18
4g	939,9704	939,9738	3,62

A tabela nos mostra que os valores do pico do íon molecular apresentaram variações pequenas, em geral abaixo de 5 ppm, com relação aos valores calculados para os compostos. A **Figura 1.9** mostra, como exemplo, o espectro de massas para o composto **4d**.

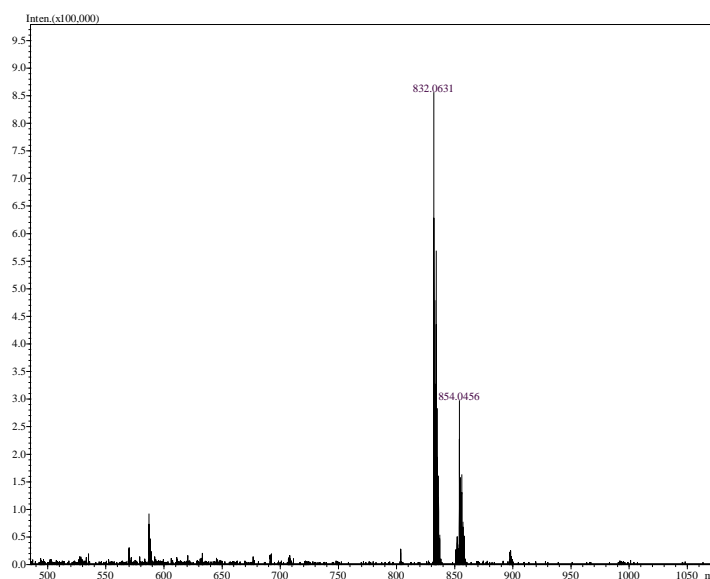


Figura 1.9. Espectro de massas para o composto **4d**.

O pico mais intenso em m/z 832,0631, que foi caracterizado como sendo o pico do íon molecular, representado por $[M+H]^+$, teve uma variação de 1,44 ppm em relação ao seu valor teórico, o que indica um baixo erro para essa análise.

1.3.3.2. ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA

Os resultados para as bandas observadas na espectroscopia eletrônica dos compostos **3a-g** e **4a-g** encontram-se na **Tabela 1.11**.

Tabela 1.11. Bandas observadas nos espectros eletrônicos dos complexos **3a-g** e **4a-g** em acetonitrila nas concentrações de 10^{-4} e 10^{-5} mol L⁻¹.*

Composto	Banda I	Banda II	Banda III	Banda IV
3a	195 (5,28)	226 (4,60)	272 (4,54)	310 (4,38)
3b	195 (5,26)	231 (4,69)	269 (4,51)	310 (4,39)
3c	195 (5,28)	231 (4,71)	272 (4,54)	310 (4,38)
3d	198 (5,38)	233 (4,80)	266 (4,67)	307 (4,39)
3e	198 (5,34)	234 (4,79)	271 (4,62)	313 (4,52)
3f	196 (5,36)	230 (4,83)	269 (4,64)	310 (4,48)
3g	198 (5,40)	236 (4,89)	266 (4,75)	313 (4,64)
4a	197 (5,27)	240 (4,67)	-	303 (4,31)
4b	197 (5,40)	223 (5,02)	259 (4,65)	306 (4,30)
4c	197 (5,24)	238 (4,65)	-	306 (4,30)
4d	197 (5,27)	235 (4,68)	-	311 (4,28)
4e	197 (4,64)	222 (4,08)	251 (3,57)	303 (2,90)
4f	197 (5,24)	224 (4,74)	246 (4,65)	306 (4,29)
4g	197 (5,26)	232 (4,70)	254 (4,68)	303 (4,31)
Atribuição	$\pi \rightarrow \pi^*$ (dppet ou PPh ₃)	$\pi \rightarrow \pi^*$ (NCS)	$\pi \rightarrow \pi^*$ (SCS)	$n \rightarrow \pi^*$ (S)

* λ/n (log ϵ).

Na região de 190-311 nm aparecem bandas referentes aos ligantes. A banda intensa observada em torno de 195 nm (**Banda I - Tabela 1.11**) é relacionada à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ das fosfinas. Os espectros dos ligantes ditiocarbimatos apresentam três bandas na região compreendida entre 225-310 nm e estas são referentes às transições eletrônicas dos orbitais π para os orbitais antiligantes π dos grupos NCS e SCS, e à transição do orbital não ligante do enxofre para o orbital π antiligante (OLIVEIRA, 1997). Essas estão mostradas na tabela 1.11 como Bandas II, III e IV, respectivamente. Em todos os complexos as bandas II e III aparecem como ombros, sendo que em alguns compostos com a trifenilfosfina a banda III não foi observada.

Bandas na região de 426-557 nm são observadas em espectros de complexos com ditiocarbimatos e trifenilfosfina, e essas bandas são referentes à transição d-d do metal (OLIVEIRA et al., 2002), porém não foi possível observar o aparecimento de bandas nessa

região para nenhum dos compostos estudados, em nenhuma das duas concentrações analisadas (10^{-4} e 10^{-5} mol L⁻¹), não sendo possível então inferir, através dessa técnica, sobre a geometria dos complexos. A realização da análise em concentrações mais elevadas foi dificultada devido à baixa solubilidade dos compostos.

Na **Figura 1.10**, temos apresentado espectros para os compostos **3g** e **4g** obtidos em soluções de acetonitrila em concentrações de 10^{-4} e 10^{-5} mol L⁻¹.

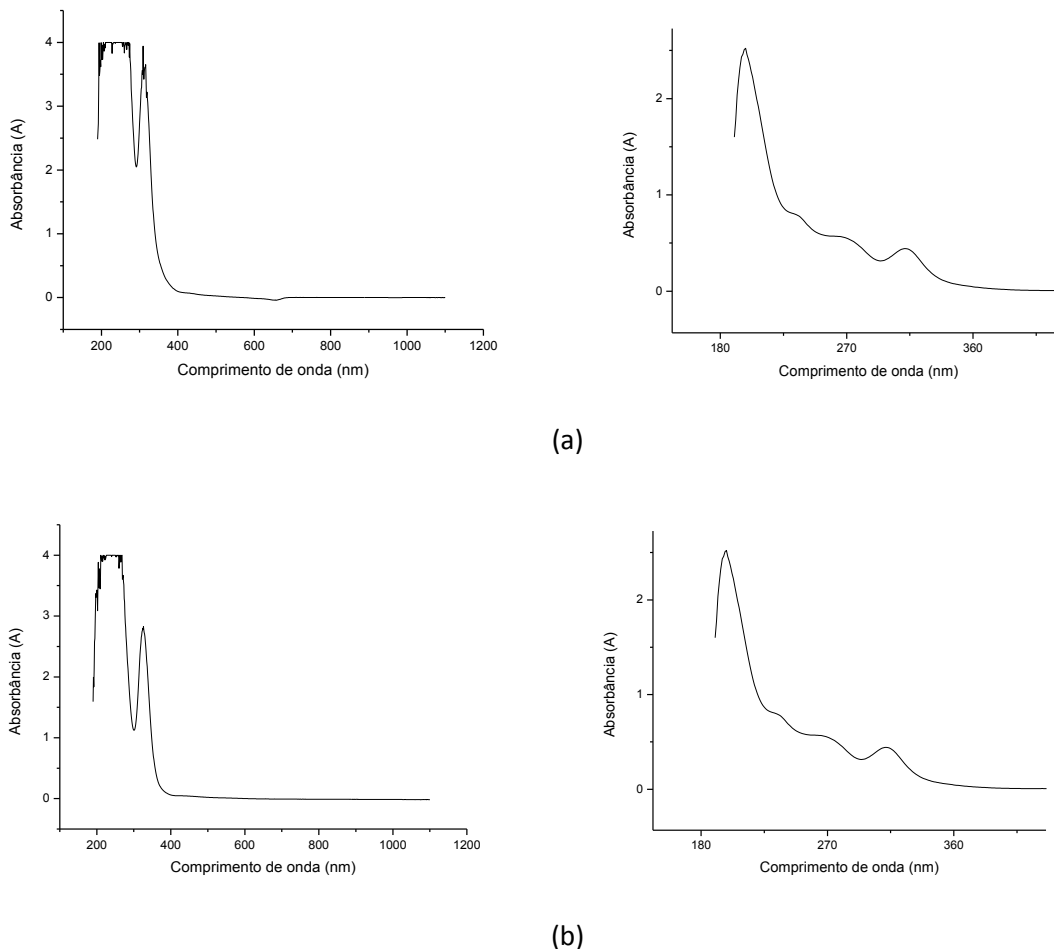


Figura 1.10. Espectros eletrônicos para os compostos **3g** (a) e **4g** (b) nas concentrações de 10^{-4} e 10^{-5} mol L⁻¹.

1.3.3.3. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

Temos listados na **Tabela 1.12** os valores de número de onda das bandas mais importantes observadas nos espectros no infravermelho para os complexos de níquel com ditiocarbimatos e fosfinas.

Tabela 1.12. Principais bandas observadas no espectro vibracional.

Compostos	ν C=N	$\nu_{\text{ass}} \text{SO}_2$	$\nu_s \text{SO}_2$	νCS_2	$\nu\text{Ni-S}$
3a	1464	1316	1150	916	336
3b	1458	1308	1150	921	344
3c	1458	1302	1146	928	366
3d	1456	1315	1159	925	365
3e	1458	1308	1150	928	337
3f	1458	1308	1147	923	336
3g	1458	1308	1149	921	336
4a	1460	1305	1148	924	362
4b	1471	1315	1150	928	372
4c	1458	1301	1147	928	377
4d	1458	1315	1146	936	384
4e	1450	1310	1149	930	366
4f	1450	1314	1147	926	367
4g	1451	1316	1151	929	364

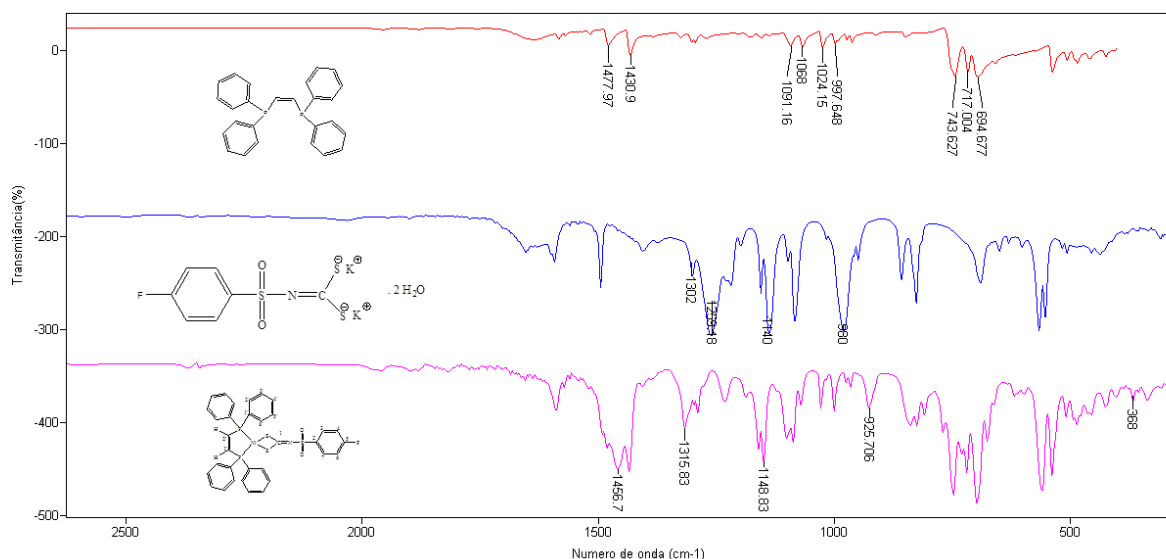


Figura 1.11. Comparação entre os espectros dos compostos **2d** e **3d** obtidos em pastilhas de CsI.

Na **Figura 1.11** temos a comparação do espectro do complexo **3d** com o espectro do ditiocarbimato correspondente **2d**, onde pode-se observar a existência de uma banda em 1456 cm^{-1} que é referente ao estiramento da ligação C=N e, em relação ao espectro do ligante, pode-se observar que houve um deslocamento dessa banda para maiores números de onda (de 1297

cm⁻¹ para 1456 cm⁻¹). Observa-se também uma banda em 925 cm⁻¹ que é atribuída aos estiramentos das ligações do grupo CS₂, e para essa banda foi observado um deslocamento para um número de onda menor (de 977 cm⁻¹ para 925 cm⁻¹). Esses deslocamentos podem ser explicados através da análise das estruturas de deslocalização eletrônica mostradas na **Figura 1.12**.

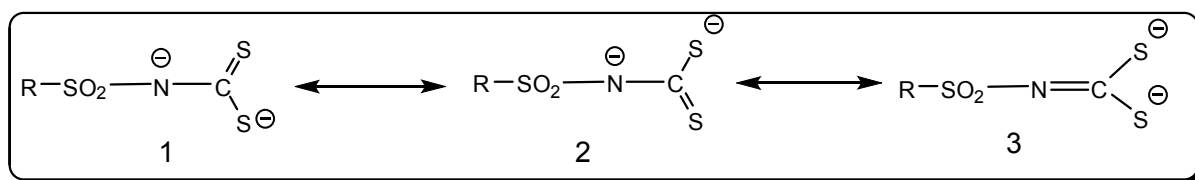


Figura 1.12. Estruturas de deslocalização eletrônica para o ânion ditiocarbimato.

As estruturas mostradas por **1** e **2** são as que mais contribuem para o híbrido de ressonância do ânion ditiocarbimato, mostrando então, que a ligação C-N possui um maior caráter de ligação simples e a ligação C-S um maior caráter de ligação dupla. E com a complexação haverá uma contribuição maior da estrutura **3**, já que o ditiocarbimato irá doar densidade eletrônica para o metal formando ligações covalentes. Nesse caso haverá o fortalecimento da ligação C=N e enfraquecimento da ligação C-S, explicando assim os deslocamentos dessas bandas.

O deslocamento para maiores números de onda das bandas de estiramento assimétrico e simétrico da ligação SO₂ também é explicada através da maior contribuição da estrutura de ressonância **3**, já que assim haverá um maior caráter de ligação dupla entre o enxofre e o oxigênio, conferido pelo efeito indutivo.

Nos espectros dos compostos são observadas bandas na região compreendida entre 300 e 400 cm⁻¹, atribuídas ao estiramento da ligação Ni-S. Não foi possível a observação das bandas de estiramento Ni-P, pois essas aparecem em região abaixo de 200 cm⁻¹ (OLIVEIRA et al., 2002).

Através dos deslocamentos das bandas de estiramento das ligações C=N, CS₂ e SO₂ e também pelo aparecimento de uma nova banda atribuída ao estiramento Ni-S, conclui-se que houve a complexação com formação de novos compostos.

1.3.3.4. ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ¹H

Espectros de RMN de ¹H foram obtidos para os complexos com dppet e para o complexo com PPh₃ **4d**. Os espectros dos demais compostos com a PPh₃ já estão relatados na literatura (OLIVEIRA, 1997, 2002 e 2011). Os espectros dos compostos (**3a-g**) foram obtidos

em DMSO-d₆ a uma temperatura de 50 °C, devido à baixa solubilidade dos cristais obtidos e apresentam sinais estreitos, característicos de substâncias diamagnéticas. O espectro de **4d** foi obtido em CD₂Cl₂ a temperatura de 25 °C. A **Figura 1.13** mostra dois diagramas de energia, segundo a teoria do campo cristalino, mostrando as duas possibilidades de configuração eletrônica para os complexos sintetizados nesse trabalho.

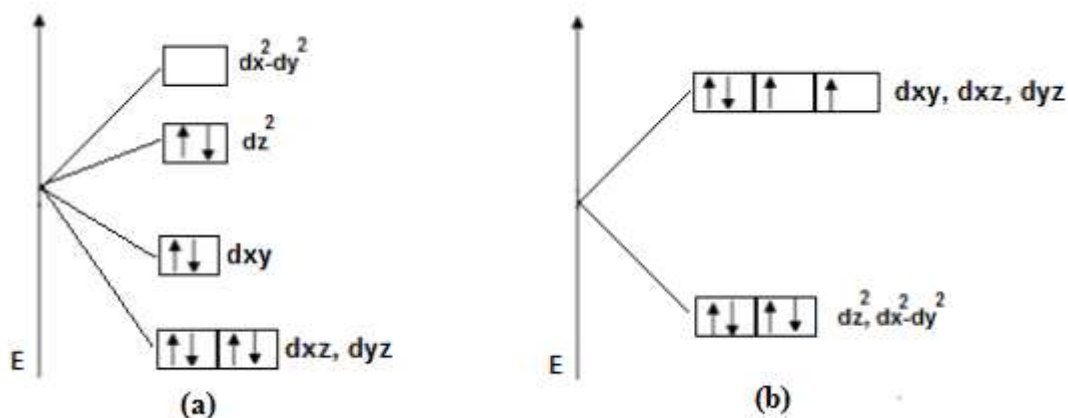


Figura 1.13. Diagramas de energia para o Ni(II) em campo quadrático (a) e tetraédrico (b).

A **Figura 1.13** nos mostra que, para a geometria quadrática plana, o composto se apresenta diamagnético, o que faz com que ao ser analisado por RMN seus espectros se apresentem com sinais finos e bem resolvidos. Ao contrário, complexos de níquel(II) com geometria tetraédrica são paramagnéticos. Logo, pode-se inferir que os compostos obtidos apresentam uma geometria quadrática plana ao redor do átomo de níquel.

As curvas de integração dos espectros de RMN de ¹H confirmaram a proporção 1:1 entre ditiocarbimato/dppet.

A **Figura 1.14** traz como exemplo os espectros dos compostos **3d** e **4d** com suas atribuições.

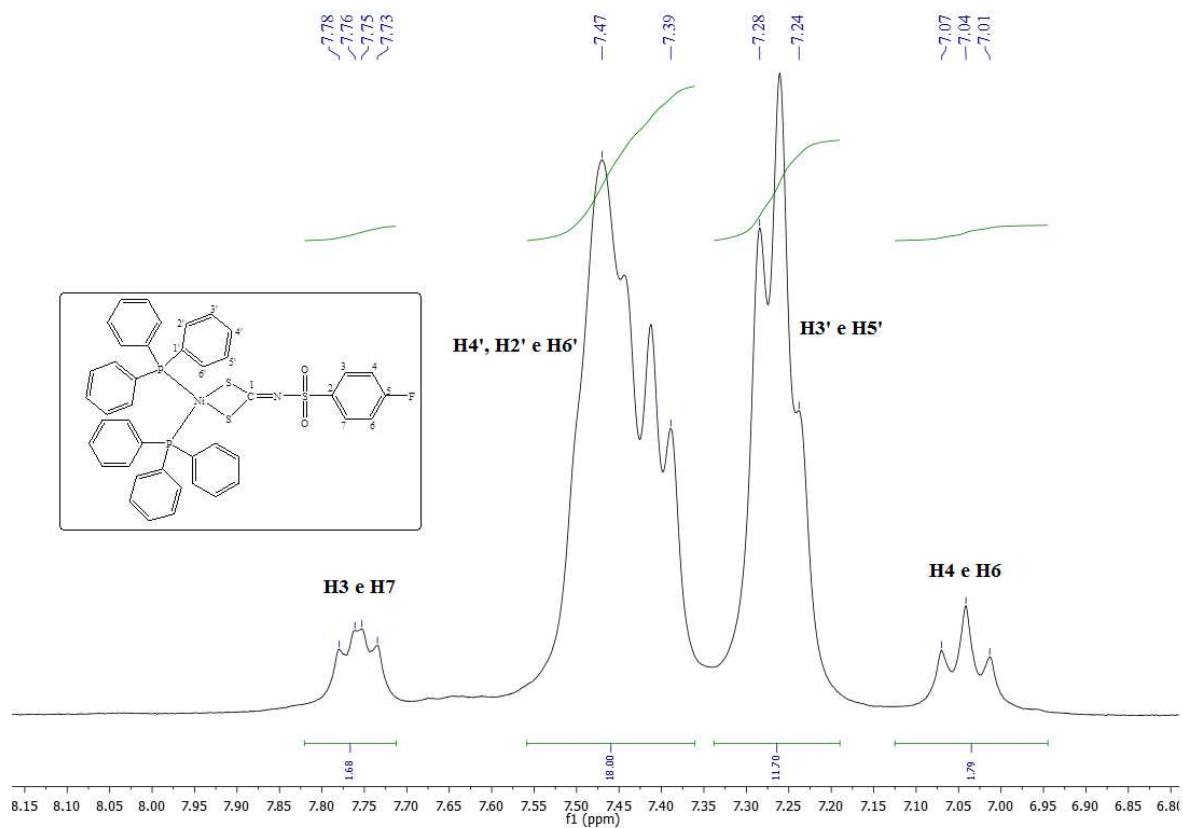
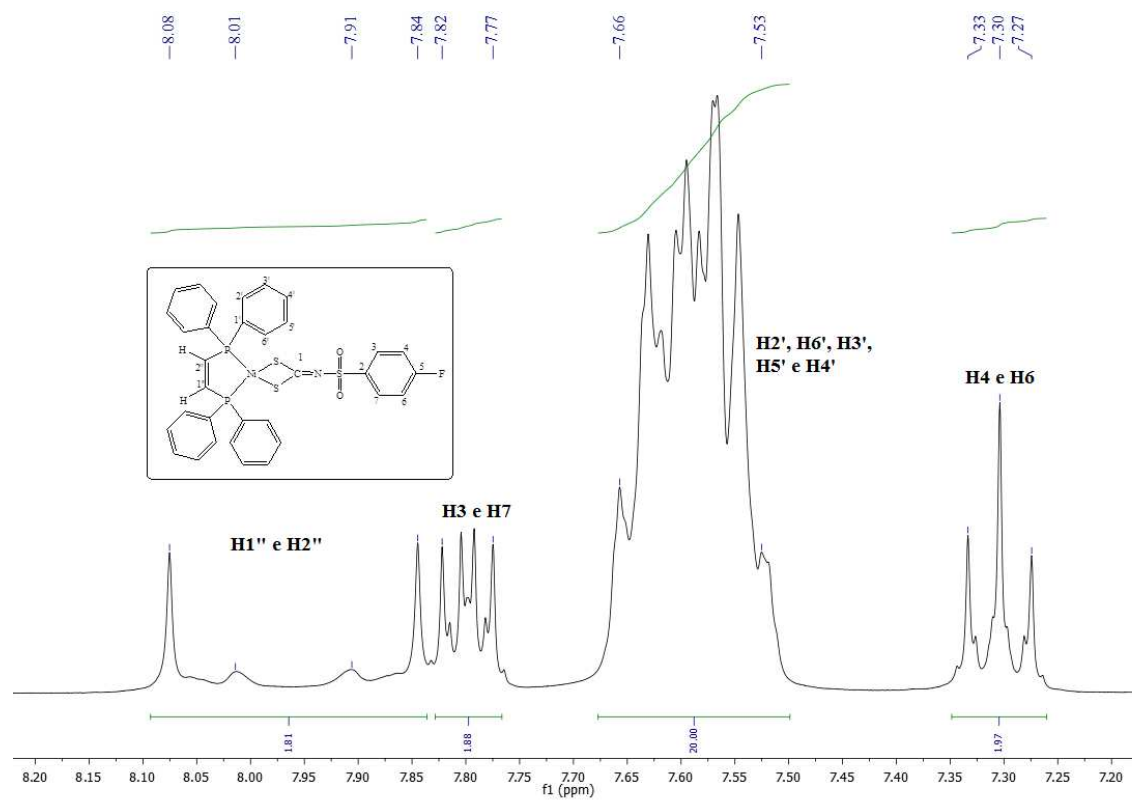


Figura 1.14. Espectros de RMN de ¹H para os compostos **3d** (DMSO-d₆, 300 MHz, TMS como padrão interno) e **4d** (CD₂Cl₂, 300 MHz, TMS como padrão interno).

Podem-se visualizar através do espectro do composto **3d** dois multipletos (com deslocamentos químicos de δ 7,82-7,77 e δ 7,33-7,27) referentes aos átomos de hidrogênio do ânion ditiocarbimato. Nesse espectro aparecem também dois multipletos com deslocamento químico δ 8,09-7,84 e δ 7,66-7,52, referentes aos átomos de hidrogênio da fosfina. Em alguns compostos não foi possível a observação dos sinais dos átomos de hidrogênio da fosfina separadamente dos sinais do ditiocarbimato, pois eles ficaram sobrepostos, como poderá ser visto nos espectros dos demais compostos que se encontram em anexo.

No espectro do composto **4d** observa-se a presença de dois multipletos (com deslocamentos químicos de δ 7,50-7,39 e δ 7,29-7,24) que são referentes aos átomos de hidrogênio da trifenilfosfina, nota-se também um multipletos em δ 7,78-7,73 e um triplete em δ 7,04 referentes aos átomos de hidrogênio do ânion ditiocarbimato.

A **Tabela 1.13** mostra um resumo dos deslocamentos químicos, multiplicidade, constante de acoplamento e integrações observadas nos espectros de RMN de ^1H para os compostos **3a-g** e **4d**.

Tabela 1.13. Resumo dos sinais de RMN de ^1H para os compostos **3a-g**.

Composto	Deslocamentos químicos
3a	8,1-7,8(m, 2H, H1''e H2''), 7,7 (d, $J = 6$ Hz, 2H, H3 e H7), 7,7-7,5 (m, 23 H, H4, H6, H5, H2', H6', H3', H5'e H4').
3b	7,9(d, $J = 68,6$ Hz, 2H, H1''e H2''), 7,6-7,4(m, 22H, H3, H7, H2', H6', H3', H5'e H4'), 7,3 (d, $J=9$ Hz, 2H, H4 e H6), 2,4 (s, 3H, H8).
3c	8,1-7,8(m, 2H, H1''e H2''), 7,7-7,5(m, 22H, H3, H7, H2', H6', H3', H5'e H4'), 7,3 (d, $J=9$ Hz, 2H, H4 e H6), 2,3 (s, 3H, H8).
3d	8,1-7,8(m, 2H, H1''e H2''), 7,8-7,8 (m, 2H, H3 e H7), 7,63-7,55 (m, 20H, H2', H6', H3', H5'e H4'), 7,33-7,27 (m, 2H, H4e H6).
3e	8,1-7,8(m, 2H, H1''e H2''), 7,7 (d, $J=9$ Hz, 2H, H3 e H7), 7,6-7,5 (m, 22 H, H2', H3', H4', H5', H6', H4, H6).
3f	8,1-7,8 (m, 2H, H1''e H2''), 7,7-7,6 (m, 24 H, H2', H3', H4', H5', H6', H4, H6, H3 e H7)
3g	8,0-7,8 (m, 4H, H1'', H2'', H3 e H7), 7,7-7,5 (m, 22 H, H2', H3', H4', H5', H6', H4, H6).
4d	7,8-7,7(m, 2H, H3, H7), 7,5-7,4 (m, 18H, H4', H2'e H6'), 7,3-7,2 (m, 12H, H3' e H5'), 7,0(t, 2H, $J=8,5$ Hz, H4e H6).

Os sinais de RMN de ^1H referentes ao ligante ditiocarbimato mostrados na **Tabela 1.13** estão de acordo com dados relatados na literatura (ALVES et al., 2009). E os sinais referentes a dppt foram descritos por ASLANIDIS et al., 2004 e FOLEY et al., 2012 em seus trabalhos.

1.3.3.5. ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ^{13}C

Os espectros de RMN de ^{13}C foram obtidos para os compostos **3a-g** e **4d**. Os demais já estão relatados na literatura (OLIVEIRA, 1997, 2002 e 2012). Os experimentos foram feitos em DMSO- d_6 a temperatura de 50 °C para os compostos da série **3a-g** e para o composto **4d** foi realizado em CD_2Cl_2 a temperatura de 25 °C. Na **Figura 1.15** temos como exemplo os espectros dos compostos **3d** e **4d**.

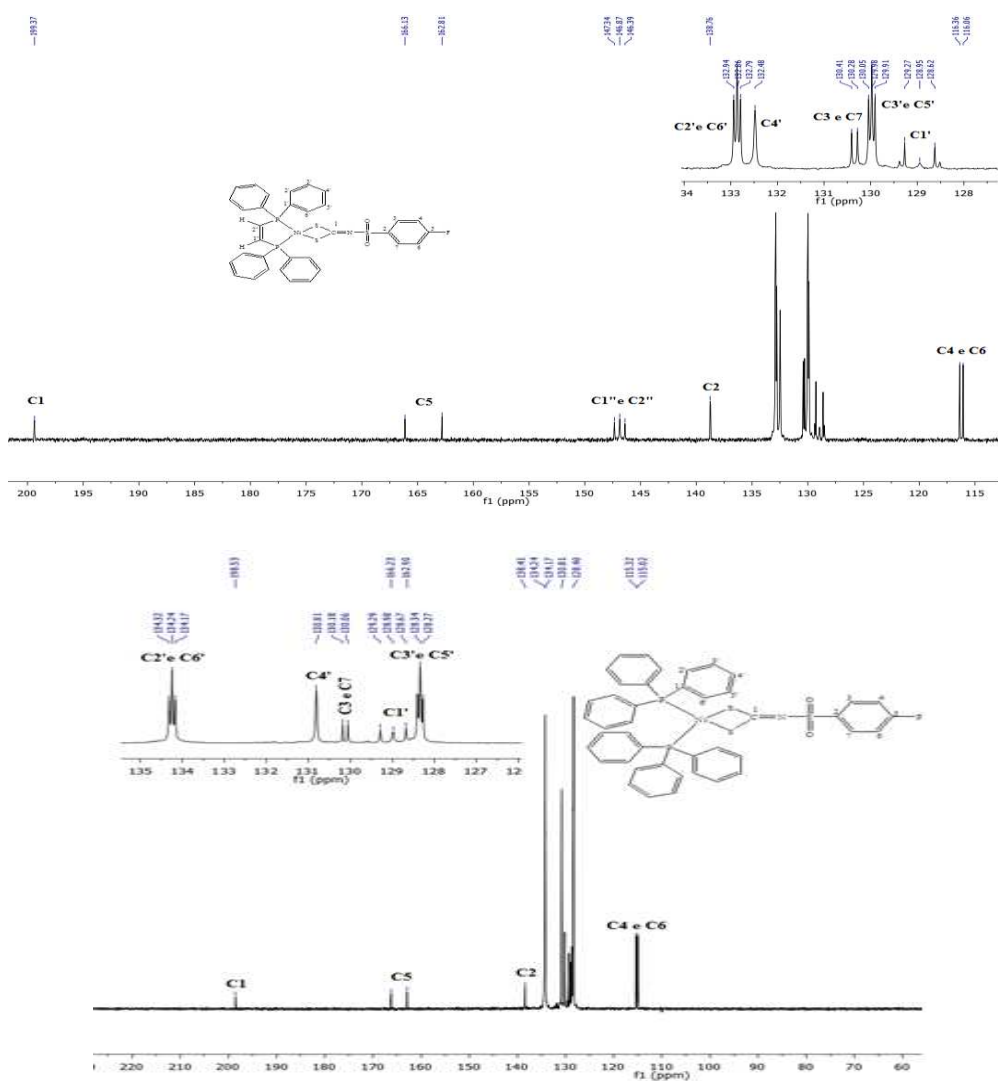


Figura 1.15. Espectro para o composto **3d** em DMSO- d_6 (75 MHz) e **4d** em CD_2Cl_2 (75 MHz).

Nos espectros mostrados na figura acima, referentes aos compostos **3d** e **4d**, identificam-se os sinais referentes a todos os átomos de carbono das estruturas propostas. Os sinais referentes aos átomos de carbono do ditiocarbimato, além dos desdobramentos observados para os átomos de carbono da fosfina, também aparecem desdobrados, o que ocorre devido ao acoplamento entre o átomo de carbono e o de flúor, sendo que os valores das constantes de acoplamento (**J**) estão de acordo com dados encontrados na literatura (PAVIA et al., 2006).

Em todos os espectros para essa série de composto (**3a-g**), observam-se os sinais típicos dos átomos de carbono das fosfinas, que aparecem como três tripletos, um simpleto e um pseudo-triplete, este último, em alguns espectros, se encontra encoberto devido ao deslocamento dos sinais dos átomos de carbono do ditiocarbimato. Esses desdobramentos exemplificados na **Figura 1.16**, são referentes ao acoplamento carbono-fósforo.

Redfield et al., 1974 faz um estudo sobre a observação desses pseudo-tripletos em espectros de compostos contendo fosfinas, e relata que esses sinais, pelo espectro não ser de primeira ordem, dependem não somente acoplamento C-P mas também do acoplamento P-P, e neste caso tratando-se de sistemas do tipo $A[X]_2$ O formato dos sinais referentes aos átomos de carbono tem uma complexa dependência desses acoplamentos.

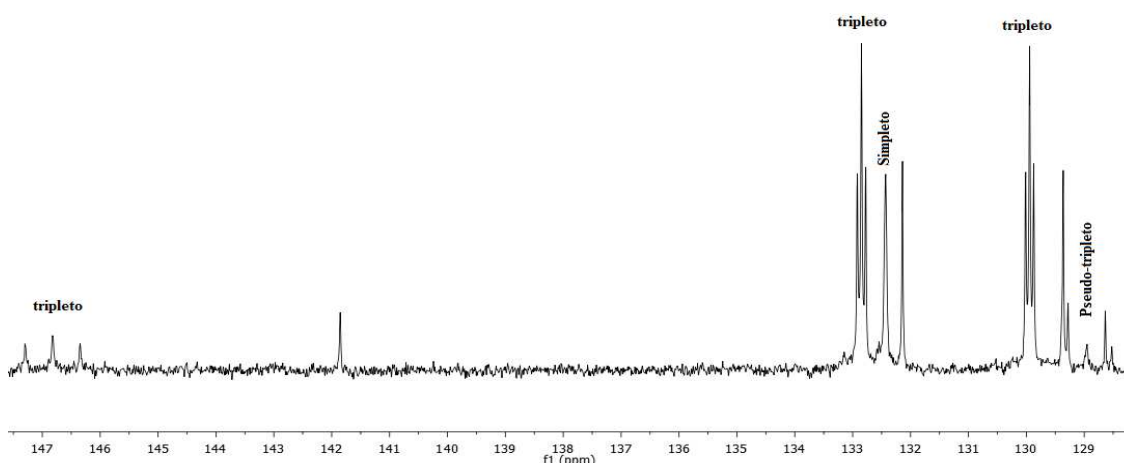


Figura 1.16. Espectro de RMN de ^{13}C para o composto **3f** destacando os sinais característicos da dppt.

A **Tabela 1.14** mostra os sinais de RMN de ^{13}C , seus deslocamentos químicos, multiplicidade e constantes de acoplamento para esses complexos.

Tabela 1.14. Resumo dos sinais de RMN de ^1H para os compostos **3a-g**.

Complexos	Deslocamento químico	
	Fosfina	Ditiocarbimato
3a	146,8 (t, J = 35,3 Hz, C1'' e C2''), 132,8 (t, J = 5,3 Hz, C2' e C6'), 132,4 (s, C4'), 129,9 (t, J = 4,5 Hz, C3' e C5'), 129 (t, J = 23,3 Hz, C1')	198,7 (s, C1), 142,3 (s, C2), 132,8 , 132,7 (s, C5), 129,1 (s, C4 e C6), 127,2 (s, C3 e C7).
3b	146,8 (t, J = 35,3 Hz, C1'' e C2''), 132,8 (t, J = 5,3 Hz, C2' e C6'), 132,4 (s, C4'), 129,9 (t, J = 5,3 Hz, C3' e C5'), 129 (t, J = 23,3 Hz, C1')	198,6 (s, C1), 142,8 (s, C2), 139,7 (s, C5), 129,4 (s, C4 e C6), 127,2 (s, C3 e C7), 21, 3 (s, C8).
3c	146,8 (t, J = 35,3 Hz, C1'' e C2''), 132,8 (t, J = 5,3 Hz, C2' e C6'), 132,4 (s, C4'), 129,9 (t, J = 5,3 Hz, C3' e C5'), 129 (t, J = 23,3 Hz, C1')	198,3 (s, C1), 140,9 (s, C2), 137,1 (s, C5), 128,3 (s, C4 e C6), 126 (s, C3 e C7), 20, 3 (s, C8).
3d	146,8 (t, J = 35,3 Hz, C1'' e C2''), 132,8 (t, J = 5,3 Hz, C2' e C6'), 132,4 (s, C4'), 129,9 (t, J = 5,3 Hz, C3' e C5'), 128,9 (t, J = 23,3 Hz, C1')	199,3 (t, C1), 164,3 (d, J = 249 Hz, C5), 138,7 (d, J = 3 Hz, C2), 130,3 (d, J = 9 Hz, C3 e C7), 116,2 (d, J = 22,5 Hz, C4 e C6).
3e	146,8 (t, J = 35,3 Hz, C1'' e C2''), 132,8 (t, J = 5,3 Hz, C2' e C6'), 132,4 (s, C4'), 129,9 (t, J = 5,3 Hz, C3' e C5'), 128,9 (t, J = 25,5 Hz, C1')	199,9 (t, C1), 141,1 (s, C2), 137,5 (s, C5), 129,2 (s, C4 e C6), 55,3 (s, C3 e C7).
3f	146,8 (t, J = 35,3 Hz, C1'' e C2''), 132,8 (t, J = 5,3 Hz, C2' e C6'), 129,9 (t, J = 5,3 Hz, C3' e C5'), 132,4 (s, C4'), 128,9 (t, J = 23,3 Hz, C1')	199,8 (s, C1), 141,8 (s, C2), 126,4 (s, C5), 132,1 (s, C4 e C6), 129,3 (s, C3 e C7).
3g	146,8 (t, J = 33 Hz, C1'' e C2''), 132,8 (t, J = 5,25 Hz, C2' e C6'), 132,4 (s, C4'), 129,9 (t, J = 5,25 Hz, C3' e C5'), 128,9 (t, J = 24,7 Hz, C1')	199,5 (s, C1), 142,2 (s, C2), 137,9 (s, C4 e C6), 129 (s, C3 e C7), 100,4 (s, C5).
4d	134,2 (t, J = 5,5 Hz, C2' e C6'), 130,8 (s, C4'), 129,3-128,6 (m, C1'), 128,3 (t, J = 5,0 Hz, C3' e C5')	198,5 (t, C1, J = 5,3 Hz), 164,5 (d, J = 251,8 Hz, C5), 138,4 (t, J = 3,1 Hz, C2), 130,1 (d, J = 9,2 Hz, C3 e C7), 115,1 (d, J = 22,4 Hz, C4 e C6).

Todos os valores para as constantes de acoplamentos apresentadas na **Tabela 1.14** estão de acordo com valores encontrados na literatura (OLIVEIRA et al.,2008, VIDIGAL,2013).

1.3.4. SAIS DERIVADOS DE COMPLEXOS ANIÔNICOS BIS(N-ARILSULFONILDITIOCARBIMATO)NIQUELATO(II)

Os complexos homolépticos bis(fenilsulfonilditiocarbimato)niquelato(II) e bis(4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)niquelato(II) foram sintetizados segundo procedimento descrito por Alves, 2009 e Oliveira, 2013. Estes foram isolados como sais, utilizando os seguintes cátions, metiltrifenilfosfônio (PPh_3Me^+), etiltrifenilfosfônio (PPh_3Et^+), butiltrifenilfosfônio (PPh_3Bu^+), tetrafenilfosfônio (PPh_4^+), tetrabutilamônio (Bu_4N^+). Na **Figura 1.17** está representada a estrutura geral para os sais.

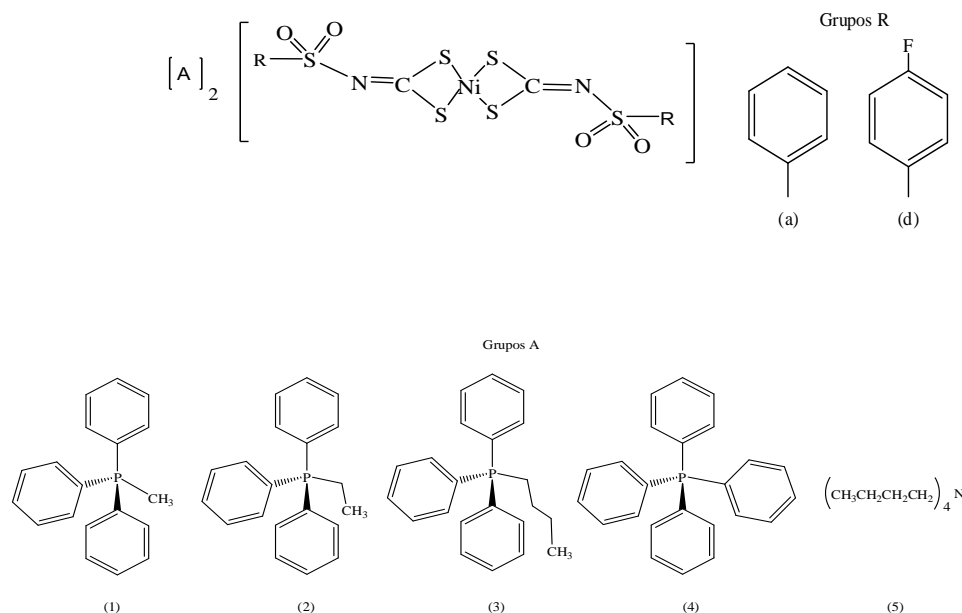


Figura 1.17. Compostos sintetizados **5a1-5d5**.

Foram sintetizados 10 sais derivados dos complexos homolépticos bis(fenilsulfonilditiocarbimato)niquelato(II) e bis(4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)niquelato(II), sendo que 6 são inéditos. Os compostos **5a4**, **5a5**, **5d4** e **5d5** encontram-se descritos na literatura (GARCIA, 2012, OLIVEIRA et al., 2003, ALVES et al., 2009, CASTRO, 2013).

Para obtenção dos complexos homolépticos foi realizada a reação do ditiocarbimato apropriado com sulfato de níquel hexa-hidratado utilizando como solvente uma mistura de metanol e água numa proporção de 1:1. Os sais foram precipitados com a adição dos contra-íons apropriados.

Todos os sais obtidos são verdes, solúveis em DMSO e DMF, alguns são solúveis em diclorometano e clorofórmio, enquanto outros são parcialmente solúveis nesses solventes. Todos são insolúveis em água e etanol.

Os compostos foram obtidos com bons rendimentos e sua pureza pode ser comprovada através da observação do pequeno intervalo nas faixas de fusão. Como pode ser observado na

Tabela 1.15.

Tabela 1.15. Resultados para temperatura de fusão e rendimentos dos compostos **5a1-5d5**.

Composto	Ponto de fusão (°C)	Rendimento (%)
5a1	167,7-169,8	74
5a2	181,6-182,3	80
5a3	171,9-172,8	76
5a4	185,7-187,5	78
5a5	124,9-126,7	82
5d1	176,2-178,4	80
5d2	194,5-195,3	77
5d3	188,3-189,9	86
5d4	192,4-194,6	87
5d5	106,9-108,2	53

Na **Tabela 1.15** pode-se observar uma curta faixa de fusão, o que indica a pureza desses compostos.

Os complexos também foram caracterizados por condutância eletrolítica, espectroscopia vibracional no infravermelho, eletrônica UV-Vis e de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e ^{13}C .

1.3.4.1. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

Na **Tabela 1.17** são listadas as principais bandas observadas nos espectros dos compostos **5a1-5d5**.

Tabela 1.17. Principais bandas de absorção observadas nos espectros dos sais **5a1-5d5**.

Composto	ν C=N	$\nu_{\text{ass}} \text{SO}_2$	$\nu_s \text{SO}_2$	νCS_2	$\nu \text{Ni-S}$
5a1	1403	1301	1145	941	393
5a2	1409	1295	1147	939	395
5a3	1403	1293	1147	939	393
5a4	1387	1281	1141	947	389
5a5	1389	1283	1145	939	393
5d1	1440	1386	1302	942	384
5d2	1438	1407	1307	936	390
5d3	1439	1393	1296	936	390
5d4	1432	1382	1301	942	384
5d5	1417	1387	1297	946	386

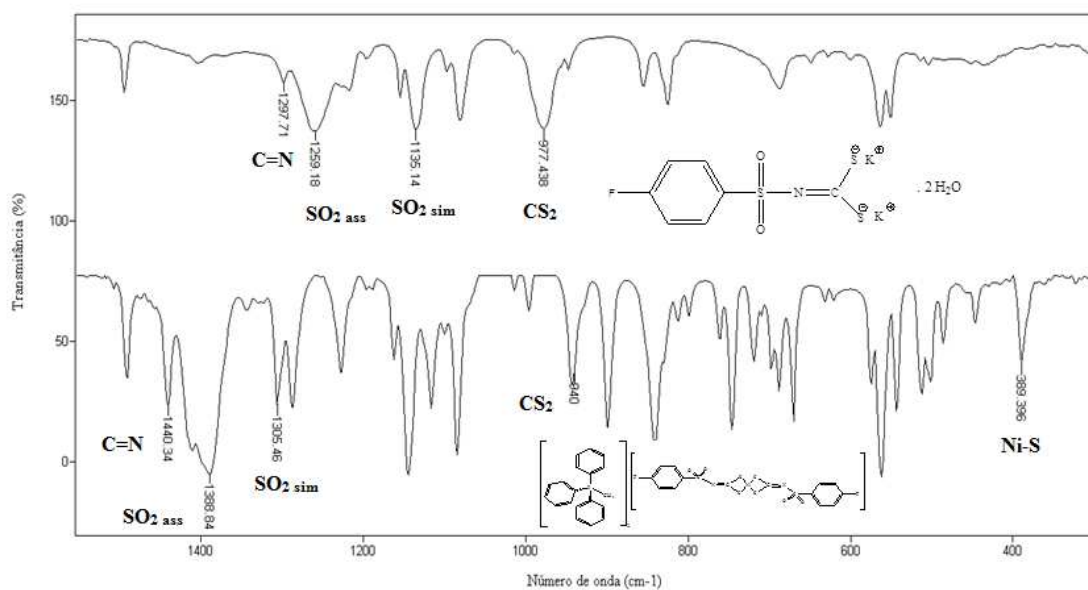


Figura 1.18. Comparação entre os espectros dos compostos **2d** e **5d1**.

Na **Figura 1.18** que mostra a comparação dos espectros vibracionais do ligante livre **2d** e do complexo **5d1**, observa-se no espectro do ditiocarbimato a banda referente ao estiramento C=N aparecendo em torno de 1297 cm^{-1} , sendo que após a complexação a mesma é deslocada para maiores números de onda (1440 cm^{-1}). Conforme se pode ver na **Figura 1.12**, os ânions ditiocarbimatos existem na forma de um híbrido de ressonância das estruturas **1**, **2** e **3**. Como

há uma maior contribuição da estrutura **3** para o híbrido após a complexação, haverá assim um deslocamento dessa banda para maiores números de onda, devido ao maior caráter de ligação dupla conferido à ligação C=N.

Ao analisar as ligações CS₂ notamos a ocorrência de uma tendência inversa com o seu estiramento antes e após a complexação. A banda é deslocada para menores comprimentos de onda (de 977 cm⁻¹ para 940 cm⁻¹), pois com a complexação as ligações C-S adquirem um maior caráter de ligação simples, fazendo com que o número de onda diminua.

Observa-se também o deslocamento para maiores números de onda das bandas de estiramento assimétrico e simétrico da ligação SO₂. Esse também é explicado através da maior contribuição da estrutura de ressonância **3**, já que a ligação entre enxofre e oxigênio terá um maior caráter de ligação dupla, conferido pelo efeito indutivo.

A banda referente ao estiramento da ligação Ni-S ocorre em 389 cm⁻¹. Esses deslocamentos assim como a formação dessa nova banda confirmam que o complexo aniônico bis(N-arilsulfonilditiocarbimato)niquelato(II) foi formado.

1.3.4.2. CONDUTÂNCIA ELETROLÍTICA

As análises de condutividade foram realizadas à temperatura de 25 °C através de uma solução a uma concentração de 1x10⁻³ mol L⁻¹ em DMF. Os valores encontrados são mostrados na tabela abaixo.

Tabela 1.18. Valores para a condutância eletrolítica (Ω_M) para os compostos **5a1-5d5**.

Compostos	5a1	5a2	5a3	5a4	5a5	5d1	5d2	5d3	5d4	5d5
$\Omega_M / \text{Ohm}^{-1} \text{mol}^{-1} \text{cm}^2$	103	100	108	101	100	102	109	101	104	102

Velho (2006) analisou o comportamento eletrolítico de vários sais em diversos solventes e concluiu que para eletrólitos do tipo 2:1 em DMF, a condutância varia de 90-190 Ohm⁻¹mol⁻¹cm². Os valores mostrados na **Tabela 1.18**, para os compostos **5a1-5d5**, estão compreendidos nessa faixa e confirmam assim a proporção 2:1 entre cátion e complexo aniônico.

1.3.4.3. ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA

Na tabela abaixo temos um resumo das bandas observadas nos espectros eletrônicos dos compostos **5a1-5d1**, todos obtidos em acetonitrila nas concentrações de 10⁻⁴ e 10⁻⁵ mol L⁻¹.

Tabela 1.19. Bandas observadas nos espectros eletrônicos dos complexos **5a1-5d1** em acetonitrila nas concentrações de 10^{-4} e 10^{-5} mol L⁻¹. *

Composto	Banda I	Banda II	Banda III	Banda IV	Banda V
5a1	194 (4,50)	224 (4,22)	256 (3,86)	331 (3,88)	426 (3,26)
5a2	194 (4,38)	226 (3,95)	255 (3,58)	331 (3,59)	424 (2,92)
5a3	193 (4,60)	220 (4,47)	256 (4,14)	332 (4,15)	428 (3,50)
5a4	195 (4,55)	224 (4,27)	255 (3,85)	332 (3,85)	427 (3,23)
5a5	191 (4,15)	-	251 (4,04)	328 (4,08)	428 (3,61)
5d1	197 (5,28)	227 (4,89)	257 (4,51)	330 (4,45)	426 (3,78)
5d2	197 (5,26)	224 (4,86)	257 (4,48)	330 (4,47)	426 (3,82)
5d3	197 (5,29)	227 (4,91)	254 (4,57)	330 (4,54)	426 (3,93)
5d4	197 (5,35)	227 (5,00)	251 (4,57)	330 (4,54)	426 (3,96)
5d5	197 (5,26)	224 (4,85)	254 (4,48)	330 (4,47)	425 (3,82)
Atribuição	$\pi \rightarrow \pi^*$ (SO ₂)	$\pi \rightarrow \pi^*$ (NCS)	$n \rightarrow \pi^*$ (S)	TCLM	d \rightarrow d

* λ /nm(log ϵ)

Além das bandas referentes ao ligante ditiocarbimato (bandas I, II e III), aparecem bandas em torno de 330 nm que são referente a transição de carga ligante metal (TCLM). E também bandas de transição d-d do metal em torno de 425 nm.

As bandas de transição d-d nos auxiliam na determinação da geometria ao redor do átomo do metal. Em complexos quadráticos essas bandas apresentam-se pouco intensas, enquanto que em complexos tetraédricos elas apresentam uma intensidade maior (SHRIVER et al., 2008, LEE, 1999). Em complexos quadráticos essas transições d-d aparecem em 400-600 nm e pode aparecer mais de uma banda. Como apareceram bandas referentes a esta transição em torno de 425 nm, isso nos indica uma geometria quadrática ao redor do átomo de níquel para os complexos aqui estudados.

Na **Figura 1.19**, temos apresentados espectros para o composto **5d3**, obtidos em solução de acetonitrila em concentrações de 10^{-4} e 10^{-5} mol L⁻¹.

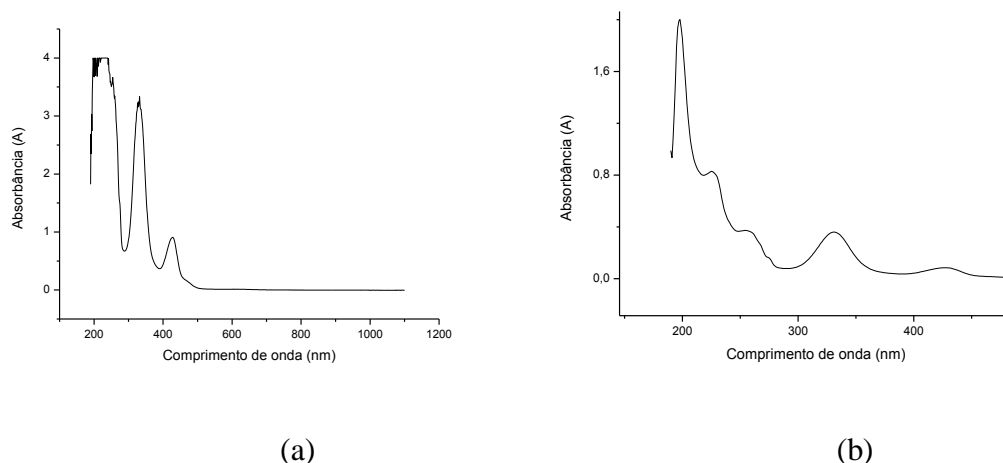


Figura 1.19. Espectros eletrônicos para o composto **5d3** nas concentrações de 10^{-4} (a) e 10^{-5} (b) mol L⁻¹.

1.3.4.4. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ¹H

Foram obtidos os espectros de RMN de ¹H para os compostos **5a1-5a3** e **5d1-5d3**, a 25°C em DMSO-d₆. Através dos espectros de RMN de ¹H pode-se confirmar a presença dos ligantes, além de confirmar as estruturas propostas pela observação dos valores das integrais, que indicaram a proporção 2:1 entre o cátion e o complexo aniônico. A **Figura 1.20** traz como exemplo o espectro do composto **5d3**.

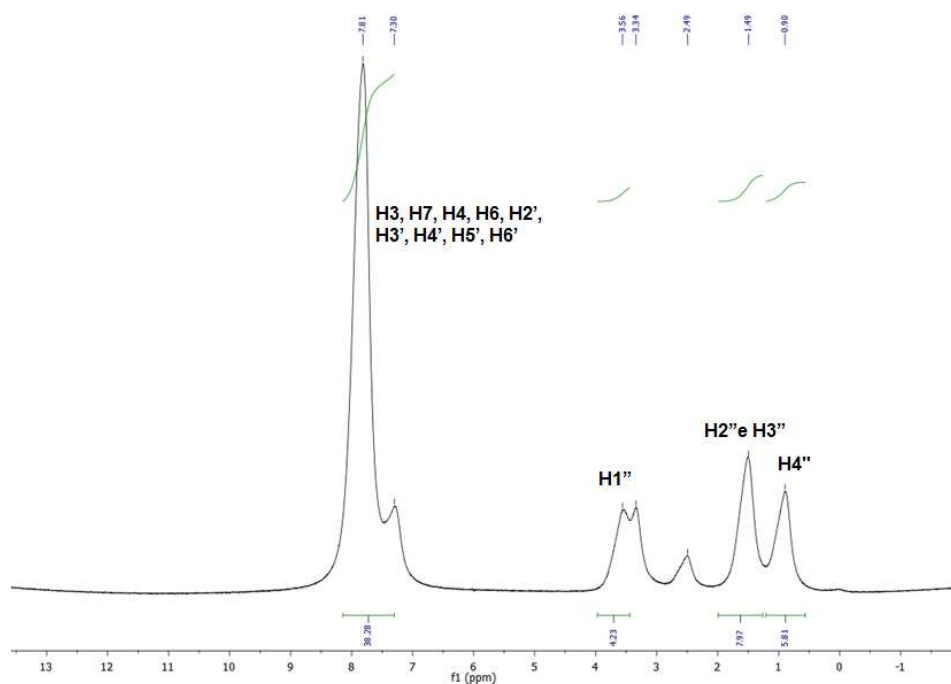


Figura 1.20. Espectro de RMN de ¹H do composto **5d3** (DMSO-d₆, 300 MHz, TMS como padrão interno).

A **Figura 1.20** mostra dois sinais referentes à água e ao DMSO residual, que aparecem em δ 3,34 e δ 2,49, respectivamente (FULMER, 2010).

Foi observado um multiplete na região de δ 7,81-7,30 referente aos átomos de hidrogênio do ditiocarbimato e aos átomos de hidrogênio aromáticos do contra-íon.

Os sinais de átomos de hidrogênio alifáticos aparecem como simpletos em δ 3,56, δ 1,49 e δ 0,90. Nos espectros podem ser observados os sinais referentes a todos os átomos de hidrogênio da estrutura proposta e as integrais confirmam a proporção 2:1 cátion- complexo aniônico.

Na **Tabela 1.20** temos o resumo dos valores de deslocamentos químicos, multiplicidade e integrais para os demais sais sintetizados.

Tabela 1.20. Resumo dos sinais de RMN de ^1H para os compostos **5a1-5a3** e **5d1-5d3**.

Compostos	Deslocamento químico (δ)
5a1	3,15 (s, 6H, H1''), 8,04-7,20 (m, 40H, H3, H7, H4, H6, H2', H3', H4', H5', H6'.)
5a2	1,22 (s, 6H, H2''), 3,56 (s, 4H, H1''), 8,00-7,21 (m, 40H, H3, H7, H4, H6, H2', H3', H4', H5', H6'.)
5a3	0,88 (s, 6H, H4''), 1,49 (s, 8H, H2'' e H3''), 3,56 (s, 4H, H1''), 7,39-7,55 (m, 6H, H4, H5, H6), 7,71-7,90 (m, 34H, H3, H7, H2', H3', H4', H5', H6'.)
5d1	3,15 (s, 6H, H1''), 7,75-7,26 (38 H, H3, H7, H4, H6, H2', H3', H4', H5', H6'.)
5d2	1,21 (s, 6H, H2''), 3,57 (s, 4H, H1''), 7,78-7,28 (m, 38 H, H3, H7, H4, H6, H2', H3', H4', H5', H6'.)
5d3	0,90 (s, 6H, H4''), 1,49 (s, 8H, H2'' e H3''), 3,56 (s, 4H, H1''), 7,81-7,30 (m, 38 H, H3, H7, H4, H6, H2', H3', H4', H5', H6'.)

1.3.4.5. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ^{13}C

Os espectros de RMN de ^{13}C foram obtidos para os compostos **5a1-5a3** e **5d1-5d3**, para os demais não se fez necessário, pois já são compostos relatados na literatura. Os experimentos foram feitos em DMSO- d_6 à temperatura de 25 °C. Na **Figura 1.21** temos como exemplo o espectro do composto **5d3**.

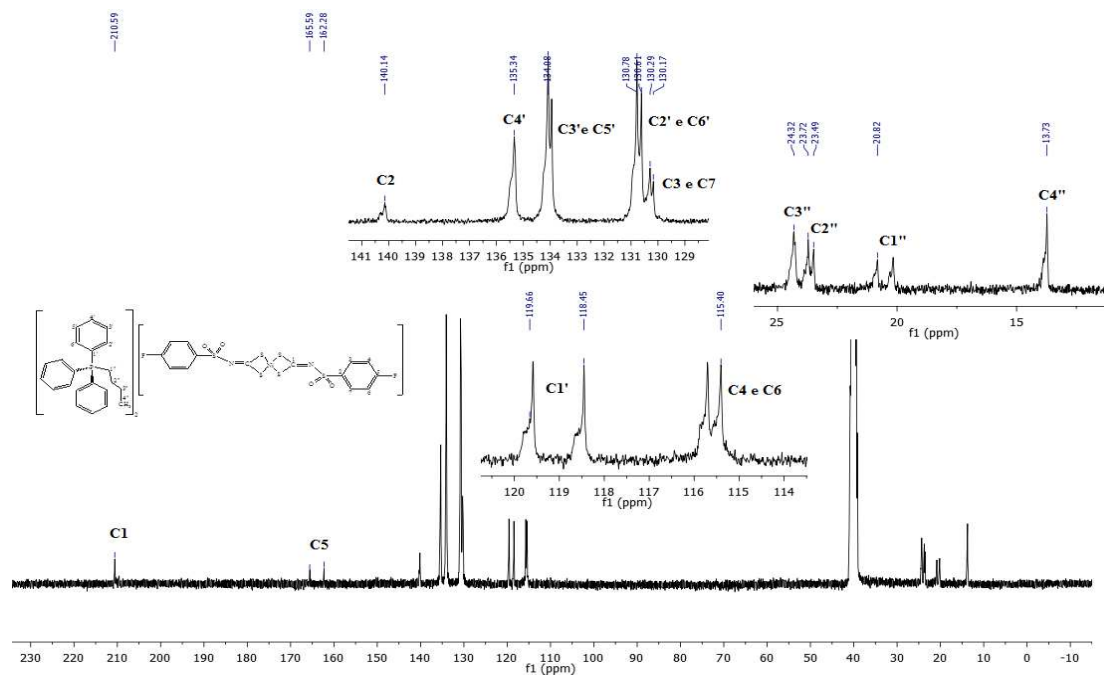


Figura 1.21. Espectro de RMN de ^{13}C para o composto **5d3** em DMSO-d_6 (75 MHz).

Nesse espectro podem-se identificar os sinais referentes a todos os átomos de carbono da estrutura proposta. Também se verificou que tanto os sinais relativos aos átomos de carbono do contra-íon, quanto os sinais referentes aos átomos de carbono do ditiocarbimato aparecem como dupletos. Esse desdobramento de sinais é devido ao acoplamento entre o átomo de carbono e o de fósforo e ao acoplamento entre o átomo de carbono e o de flúor, sendo que os valores das constantes de acoplamento (\mathbf{J}) estão de acordo com dados encontrados na literatura (PAVIA et al., 2006). Vale ressaltar que para os compostos **5a1-5a3** não foi verificado o desdobramento dos sinais dos átomos de carbono do ânion ditiocarbimato, já que nesses não há a presença do flúor, podendo ser visto nos espectros desses compostos então somente o acoplamento carbono-fósforo. Esses espectros são encontrados em anexo.

As **tabelas 1.21 e 1.22** trazem um resumo dos deslocamentos químicos, multiplicidade e constante de acoplamento para os cátions e ânions dos demais compostos estudados.

Tabela 1.21. δ (ppm), multiplicidade e constante de acoplamento (J/ Hz) de RMN de ^{13}C para os cátions dos compostos **5a1-5d5**.

Deslocamento químico (δ)								
Compostos	C1'	C4'	C2', C6'	C3', C5'	C1''	C2''	C3''	C4''
5a1	120,3 (d, J = 86,3)	135,3 (d, J = 3,0)	130,6 (d, J = 12,8)	133,7 (d, J = 11,3)	7,7 (d, J = 55,5)	-	-	-
5a2	118,7 (d, J = 84,8)	135,4 (d, J = 2,3)	131,6 (s)	134,0 (d, J = 11,3)	14,9 (d, J = 51,8)	6,7 (d, J = 5,3)	-	-
5a3	119,0 (d, J = 84,8)	135,3 (d, J = 2,3)	130,7 (d, J = 12,0)	134,0 (d, J = 9,8)	20,5 (d, J = 49,5)	23,6 (d, J = 19,5)	24,3 (d, J = 4,5)	13,7 (s)
5d1	120,3 (d, J = 87,8)	135,2 (s)	130,5 (d, J = 13,5)	133,6 (d, J = 11,3)	7,7 (d, J = 55,5)	-	-	-
5d2	118,7 (d, J = 85,5)	135,3 (s)	130,7 (d, J = 12)	134,0 (d, J = 9,8)	14,8 (d, J = 51,0)	6,7 (s)	-	-
5d3	119,0 (d, J = 85,5)	135,3 (s)	130,7 (d, J = 12,0)	134,0 (d, J = 9,8)	20,5 (d, J = 50,3)	23,6 (d, J = 17,3)	24,3 (s)	13,7 (s)

Tabela 1.22. δ (ppm), multiplicidade e constante de acoplamento (J/ Hz) do RMN de ^{13}C para os ânions dos compostos **5a1-5d5**.

Deslocamento químico (δ)					
Compostos	C1	C2	C5	C3, C7	C4, C6
5a1	210,2 (s)	143,8 (s)	131,6 (s)	127,3 (s)	128,5 (s)
5a2	210,2 (s)	143,8 (s)	130,8 (s)	127,3 (s)	128,5 (s)
5a3	210,2 (s)	143,8 (s)	131,6 (s)	127,3 (s)	128,5 (s)
5d1	210,5 (s)	140,1 (s)	163,9 (d, J=246,7)	130,2 (d, J= 9,8)	115,5 (d, J= 21,8)
5d2	210,5 (s)	140,1 (s)	164 (d, J=247,5)	130,2 (d, J= 9,8)	115,5 (d, J= 22,5)
5d3	210,5 (s)	140,1 (s)	163,9 (d, J=252,8)	130,2 (d, J=9,8)	115,5 (d, J=21,8)

Uma comparação entre os valores do deslocamento químico do átomo de carbono do grupo C=N nos complexos e no ligante livre mostra um aumento do valor do deslocamento químico de complexos heterolépticos para os complexos homolépticos e para os ligantes, como exemplificado na **Tabela 1.23**. Essa variação está de acordo com uma diminuição da densidade eletrônica sobre o átomo de carbono do C=N dos complexos heterolépticos para os ligantes livres. Com a complexação, a densidade eletrônica sobre o átomo de carbono aumenta (e o deslocamento químico diminui). Mas o aumento é maior quando as fosfinas estão presentes, pois essas conferem uma maior blindagem já que são receptoras π , aumentando o fluxo de elétrons do ligante ditiocarbimato para o metal.

Tabela 1.23. Valores de deslocamento químico do C=N para o ligante **2d** e os complexos **3d**, **4d** e **5d1**.

Compostos	Deslocamento químico (δ)
2d	225,15*
5d1	210,5
3d	199,4
4d	198,5

*Dado obtido de ALVES, 2009.

1.4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste capítulo foram descritas as sínteses e caracterizações de quatorze complexos neutros de níquel com fosfinas e ânions ditiocarbimatos (sete deles com cis-1,2-bis(difenilfosfino)etano (dppet) e sete com trifenilfosfina (PPh₃); e dez sais de complexos aniônicos de níquel com ditiocarbimatos derivados de benzenossulfonamida e de 4-fluorobenzenossulfonamida com diversos contraíons. Quatorze dos 24 compostos sintetizados são inéditos, são eles: **3a, 3b, 3c, 3d, 3e, 3f e 3g, 4d, 5a1, 5a2, 5a3, 5d1, 5d2 e 5d3**.

Os complexos heterolépticos sintetizados apresentam como fórmula geral [Ni(S₂C=NSO₂R)(Fosfina)], sendo R= C₆H₅, 4-CH₃C₆H₅, 2-CH₃C₆H₅, 4-FC₆H₅, 4-ClC₆H₅, 4-BrC₆H₅, 4-IC₆H₅, e Fosfina= dppet ou PPh₃. Os seis complexos não inéditos foram caracterizados por IV, ponto de fusão, espectroscopia UV-vis e espectroscopia de massas de alta resolução, sendo essa última caracterização inédita para esses compostos, e confirmaram as estruturas propostas. Os oito complexos inéditos foram caracterizados por ponto de fusão, IV, RMN de ¹H e C ¹³, espectrometria de massas de alta resolução, espectroscopia UV-vis.

Os sais derivados de complexos aniônicos homolépticos apresentam como fórmula geral [A]₂[Ni(S₂C=NSO₂R)₂], sendo A= (PPh₃Me⁺), (PPh₃Et⁺), (PPh₃Bu⁺), (PPh₄⁺) e (C₄H₉N⁺) e R= C₆H₅, 4-FC₆H₅. Estes foram caracterizados por ponto de fusão, IV, RMN de ¹H e C ¹³, condutância eletrolítica, espectroscopia UV-vis.

Os espectros no IV confirmaram a formação dos complexos e dos sais. Os pontos de fusão dos complexos com a PPh₃ e dos sais apresentaram faixas estreitas, indicando boa pureza, já os complexos com a dppet decomuseram, não sendo possível fazer essa comparação. Os espectros de RMN apresentaram todos os sinais referentes aos átomos de hidrogênio e carbono das moléculas, para todos os compostos sintetizados. A análise de todas as técnicas aplicadas levou à confirmação das estruturas dos compostos sintetizados.

A condutância eletrolítica e o RMN de ¹H confirmaram a proporção 2:1 entre o cátion e o complexo aniônico, para os sais estudados. E a análise dos espectros de UV-vis levou à conclusão de que os sais apresentam uma geometria quadrática ao redor do átomo de níquel. Observa-se o mesmo para os complexos inéditos, cujos espectros também apresentam sinais finos e bem resolvidos, típicos de espécies diamagnéticas.

Como perspectivas futuras, pode-se estudar métodos de abertura de amostra mais eficientes para esses compostos, pois se apresentaram como sendo de difícil digestão com a utilização de dois métodos diferentes. Também podem ser obtidos cristais dos sais para estudos

de difração de raios X. Para alguns dos complexos inéditos já foram obtidos e os resultados estão sendo aguardados.

CAPÍTULO 2

AValiação DA ATIVIDADE ANTIFÚNGICA E ANTIBACTERIANA

2.1. INTRODUÇÃO

Os fungos são fundamentais para o equilíbrio dos ecossistemas e podem ser utilizados na alimentação, na produção de pães e bebidas, e de medicamentos, como os antibióticos. Por outro lado, os fungos estão entre os principais agentes causadores de doenças que afetam espécies de plantas cultivadas, tanto nos períodos pré como pós-colheita (ZAMBOLIM et al., 2008).

Colletotrichum é um gênero de fungos fitopatogênicos para cereais, legumes, vegetais e frutas. É o responsável pela antracnose, uma doença muito importante do ponto de vista econômico (BAILEY, 1992).

Várias são as substâncias empregadas na agricultura como controle químico. Dentre elas se destacam os fungicidas. Dentre os fungicidas utilizados comercialmente, se destacam alguns da classe dos ditiocarbamatos. Estes surgiram nos anos 1940 e são empregados até hoje no controle de doenças, seja em hortaliças, fruteiras, grãos e cereais (ZAMBOLIM, 2000).

Os fungicidas são classificados quanto a seu modo de ação podendo ser, protetores, sistêmicos, penetrantes ou indutores de resistência (ZAMBOLIM, 2002). Os ditiocarbamatos fazem parte dos fungicidas protetores que são também chamados de fungicidas de contato. São os mais importantes e mais empregados no controle de doenças de plantas, por serem de baixo custo, baixa toxicidade a humanos e animais, baixa fitotoxidez e não produzem resistência em populações de fungos fitopatogênicos. Não apresentam ação em profundidade, sendo assim não se translocam nas plantas (ZAMBOLIM, 2001).

Uma nova classe de ligantes ditiolatos fungicidas que vem sendo estudada atualmente são os ditiocarbimatos, compostos estruturalmente semelhantes aos ditiocarbamatos, obtidos através da reação de sulfonamidas com dissulfeto de carbono em meio básico.

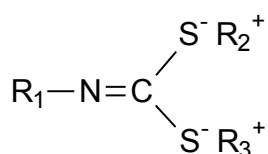


Figura 2.1. Estrutura geral para os ditiocarbimatos.

Complexos com ditiocarbimatos derivados de sulfonamidas com metais como Ni, Zn, Au, Pt, Pd, Cu, já se encontram descritos na literatura (AMIM et al., 2006, ALVES et al., 2009, SINGH et al., 2010, OLIVEIRA et al., 2011, BOTTEGA et al., 2012).

Recentemente foi relatada a atividade antifúngica, contra fungos fitopatogênicos, de complexos de zinco, níquel e estanho com ligantes ditiocarbimatos (DIAS et al., 2012, ALVES et al., 2009, BOTTEGA et al., 2012 e AMIM et al., 2011).

A *E. coli* é uma bactéria em forma de bacilo gram-negativo que se encontra naturalmente no intestino humano. Porém algumas cepas podem causar diarreia e gastroenterite (FRANCO, 2002). A *S. aureus*, bactéria do grupo dos cocos gram-positivos, comumente encontrada na pele e fossas nasais de humanos, podem causar desde infecções leves, como espinhas, a infecções graves, como meningite (SANTOS et al., 2007).

Os objetivos deste capítulo consistem no estudo da atividade antifúngica dos compostos obtidos neste trabalho, assim como da discussão da atividade contra as bactérias *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*.

A importância da avaliação biológica dos compostos sintetizados está na necessidade de buscar novos produtos cada vez mais eficientes e que causem menos danos ao ambiente e aos organismos.

2.2. MATÉRIAS E MÉTODOS

Os ensaios de atividade antifúngica contra *Colletotrichum acutatum* foram realizados no Laboratório de Proteção de Plantas, no Departamento de Fitopatologia da Universidade Federal de Viçosa. Para realização da avaliação da atividade antifúngica foi seguido o método Poison Food (ALVES, 2009), onde foram avaliadas atividades para todos os compostos sintetizados.

Para a avaliação da atividade antibacteriana dos compostos sintetizados foram feitos testes de difusão em ágar. Estes foram realizados no Laboratório de Complexos Bioativos (LaCoBio), no Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa.

2.2.1. ESTUDO DA ATIVIDADE ANTIFÚNGICA CONTRA *Colletotrichum acutatum*

2.2.1.1. REAGENTES E SOLVENTES

Foram utilizados para realização do teste, etanol (comercial) a 70% para limpeza do ambiente de trabalho, DMSO (Vetec) para a solubilização dos compostos, tween 80 (Isofar),

como surfactante, meio de cultura Ágar Batata Dextrose (BDA, Aldrich), cloranfenicol, antibiótico utilizado junto ao meio de cultura para evitar contaminação do fungo por bactérias e água destilada.

Foram testados contra os fungos todos os complexos (**3a-g** e **4a-g**) e os sais (**5a1-5d5**), cuja síntese e caracterização foram relatadas no capítulo 1 dessa dissertação. Foi utilizado como controle positivo bis(dimetilditiocarbamato)zinco (princípio ativo do fungicida Ziram) com 97 % de pureza (Aldrich), e como controle negativo (branco), o meio de cultura contendo somente DMSO e Tween. Foram testados também os sais dos contra-íons, precursores dos compostos **5a1-5d5**.

2.2.1.2. APARELHOS

Autoclave vertical (FANEM, MOD. 415), foi utilizada para esterilizar todos os materiais e meio de cultura usado no teste. Câmara de fluxo laminar equipada com lâmpada ultravioleta (VECO), forno micro-ondas (Consul) para fusão do meio de cultura, Câmara incubadora B.O.D (Nova Etica). Balança de precisão 0,0001g (METTLER TOLEDO) e micropipetas de 1000 µL.

2.2.1.3. PREPARO DO MEIO DE CULTURA

Para o preparo do meio de cultura foi utilizado o BDA (39 g para cada 1000 mL) e água destilada. Os meios de cultura, para montagem do teste, foram preparados colocando 1,56 g do BDA em um erlenmeyer e adicionando 40 mL de água destilada. Para a repicagem do fungo foram utilizadas 2,34 g de BDA e 60 mL de água destilada. Logo após, os erlenmeyers foram vedados com algodão e papel, e adicionados à autoclave onde permaneceram por 20 min a uma temperatura de 121 °C. Ao fim desse tempo foram retirados da autoclave e armazenado em local seco Este procedimento foi realizado sempre 24 horas antes da montagem do teste.

2.2.1.4. REPICAGEM DO FUNGO

No laboratório de Proteção de Plantas já se encontram isolados de fungos do gênero *Colletotrichum*. Para esse trabalho foi usado *Colletotrichum acutatum* isolado de tecido doente de morango.

O meio de cultura foi fundido em forno micro-ondas e levado para a capela de fluxo laminar, que foi previamente esterilizada com álcool 70% e luz ultravioleta. Foram adicionadas quatro gotas de cloranfenicol e o meio de cultura foi vertido em quatro placas de Petri. Após a solidificação do meio na placa, foi colocado no centro de cada uma um disco de 7,30 mm contendo o micélio do fungo.

As placas foram então vedadas com papel filme para e levadas para câmara incubadora (B.O.D) a 25°C por 10 dias.

2.2.1.5. MONTAGEM DO TESTE

Os compostos a serem testados foram pesados em erlenmeyers a fim de que suas concentrações finais fossem: 0,05; 0,1; 0,5; 1,0 e 1,5 mmol/L (**3a-g**); 0,05; 0,1; 0,4; 0,8 e 1,0 mmol/L (**5a1-5d1**); e 0,05; 0,1; 0,2; 0,4 e 0,6 mmol/L (**4a-g**). Aos erlenmeyers foram adicionados 0,4 mL de DMSO, 0,4 mL de tween e 4 gotas de cloranfenicol. Logo após 40 mL do meio de cultura fundido foi misturado aos compostos e vertido em 4 placas de Petri de 60 mm de diâmetro.

Após a solidificação do meio foi adicionado ao centro de cada placa de Petri um disco (7,30 mm) contendo o micélio do fungo. As placas foram lacradas com plástico filme e levadas à câmara incubadora a 25°C por 6 dias. Os halos de crescimento fúngico foram medidos durante todos os dias em um intervalo de 24 horas.

Foram preparados também um controle negativo, onde só havia o meio de cultura, o DMSO, o tween e o cloranfenicol, e um controle positivo contendo bis(dimetilditiocarbamato)zínco (Ziram).

Para cada repetição, de um total de quatro, foram realizadas medidas a cada 24 horas, em quatro direções, do halo de crescimento do fungo, como demonstrado na **Figura 2.2**. Os resultados foram obtidos através da média dos valores encontrados.

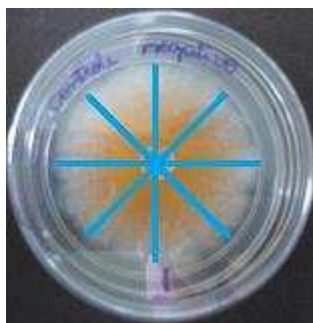


Figura 2.2. Representação das medidas dos halos de crescimento do fungo.

A equação mostrada abaixo é utilizada para o cálculo da percentagem de inibição do crescimento fúngico em relação ao controle

$$\% \text{ inibição} = \frac{C_b - C_s}{C_b} \times 100$$

Onde C_b é a média do crescimento do fungo no controle negativo (branco) e C_s é a média do crescimento do fungo na placa contendo os compostos testados.

2.2.2. ESTUDO DA ATIVIDADE ANTIBACTERIANA CONTRA *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*

2.2.2.1. REAGENTES E SOLVENTES

Para realização do teste de difusão em ágar foi utilizado ágar nutriente (HIMEDIA), caldo nutriente (HIMEDIA), água destilada, álcool comercial, dimetilsulfóxido(Vetec), cepas de *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus* e escala padronizada de turbidez do tipo Mc Farland.

2.2.2.2. MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

Câmara de fluxo laminar equipada com luz ultravioleta, alça de platina, alça de Drigalsky, lamparina, estufa, placas de Petri estéreis, autoclave, discos de papel de 6 mm, micropipetas de 10 e 100 μL .

2.2.2.3. PREPARO DO MEIO DE CULTURA

Para o preparo do meio sólido foram usados 28 g de ágar nutriente para cada 1000 mL de água destilada. Esse meio foi esterilizado em autoclave (121°C por 20 min) e logo após foi levado para a câmara de fluxo onde foi vertido, 10 mL em cada placa. Após a solidificação do meio nas placas as mesmas foram vedadas e armazenadas na geladeira por, no máximo, 24 horas.

O meio líquido foi preparado a partir de 13 g de caldo nutriente para cada 1000 mL de água destilada. A mistura foi colocada em tubos de ensaio (1,5 mL) e esterilizada em autoclave (121°C por 20 min). Após a esterilização os tubos foram armazenados em local limpo fora da geladeira.

2.2.2.4. PREPARO DA SUSPENSÃO DAS BACTÉRIAS

O preparo das suspensões foi realizado na câmara de fluxo. A placa com bactérias, que estava armazenada na geladeira, e o tubo contendo o meio líquido, foram levados para a câmara e, com o auxílio da alça de platina previamente flambada na lamparina, para esterilização, as bactérias foram transferidas para o meio líquido. Esses tubos foram lacrados com o auxílio de algodão e gaze, e foram levados para a estufa a 37 °C por 18 horas.

A suspensão foi, então, diluída até a concentração de 9×10^8 UFC mL⁻¹, que foi determinada por comparação com o padrão 3 da escala de Mc Farland.

2.2.2.5. MONTAGEM DO TESTE

Para avaliação da atividade antibacteriana dos complexos, assim como dos ditiocarbimatos sintetizados no capítulo 1 dessa dissertação, foi realizado o teste de difusão em ágar. Os compostos foram previamente solubilizados em DMSO, obtendo ao final uma concentração de 250 mmol.L⁻¹. Como controle positivo, foi utilizado o antibiótico norfloxacino, utilizado para tratamento de infecções no trato urinário.

O teste foi montado na câmara de fluxo, para garantir um ambiente estéril. Foram adicionados 100 µL da suspensão contendo a bactéria a cada placa contendo o meio sólido. Essa suspensão foi espalhada sobre a placa com o auxílio da alça de Drigalsky, previamente flambada em lamparina. Em seguida foram adicionados os discos de papel de filtro, onde foram adicionados 10 µL da solução dos compostos a serem testados. As placas foram lacradas com plástico filme e colocadas em estufa a 37 °C por 18 horas. Depois desse tempo foram medidos os halos de inibição ao redor do disco. O teste foi feito em triplicata e repetido três vezes.

2.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.3.1. ATIVIDADE ANTIFÚNGICA

2.3.1.1. CIS-1,2-BIS(DIFENILFOEFINO)ETENO(N-ARILSULFONIL)DITIOCARBIMATONÍQUEL (II) (3a-g) E BIS(TRIFENILFOSFINO)N-ARILSULFONILDITIOCARBIMATONÍQUEL(II) (4a-g)

Para os compostos da série **3a-g** não foi possível concluir sobre sua atividade frente ao fungo *Colletotrichum acutatum*, pois os compostos precipitaram no meio de cultura, mesmo na concentração mais baixa testada (0,05 mmol/L), o que mostrou que o método Poison Food não é adequado para se estudar a atividade antifúngica desses compostos.

A **Figura 2.3** mostra a comparação entre todas as concentrações e o controle negativo (branco) para o composto **3f**, onde nota-se que não houve diferença entre o tamanho do halo de crescimento fúngico entre as concentrações e o branco. Portanto, se faz necessário o emprego de uma nova metodologia para que se consiga avaliar a atividade antifúngica dos compostos dessa série.

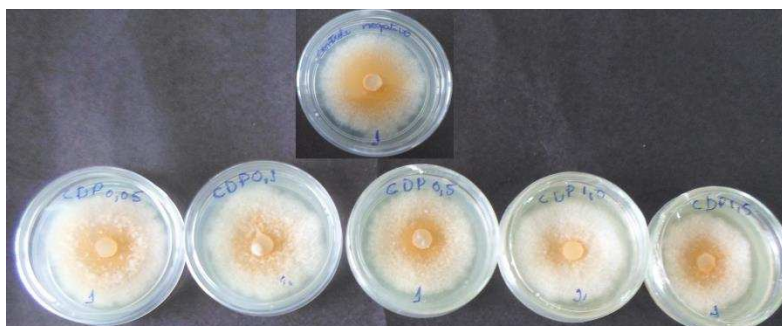


Figura 2.3. Comparações entre o crescimento de *Colletotrichum acutatum* sob tratamento de **3f** nas concentrações (0,05; 0,1; 0,5; 1,0 e 1,5 mmol/L) e o controle negativo.

Na **Figura 2.4** são apresentados os percentuais de inibição em relação ao controle depois de 168 horas de incubação para os compostos da série **4a-g** nas concentrações de 0,05 mmol/L e 0,6 mmol/L (a menor e a maior das concentrações testadas). Observa-se que todos os compostos foram ativos mesmo na menor concentração testada. Os gráficos referentes aos percentuais de inibição para as demais concentrações se encontram em anexo.

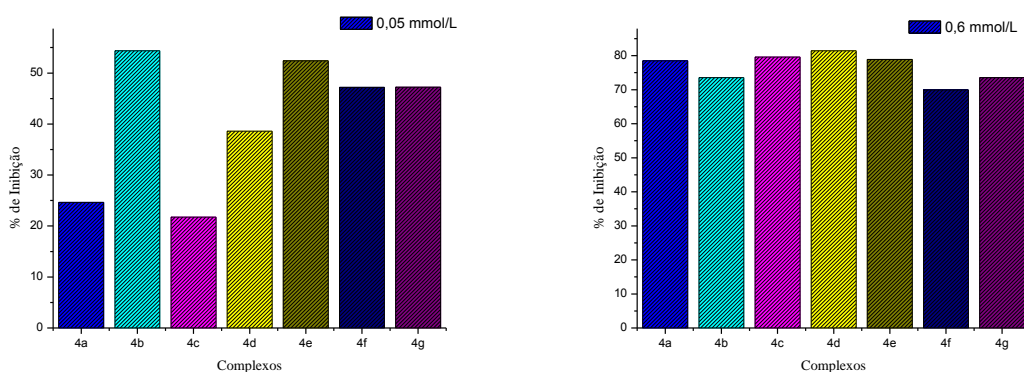


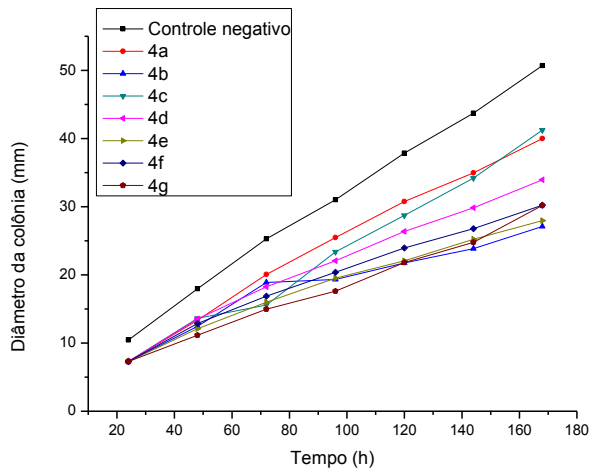
Figura 2.4. Gráficos correspondentes às porcentagens de inibição em relação ao controle para os compostos **4a-g** nas concentrações de 0,05 e 0,6 mmol/L.

A **Figura 2.5**, mostra a comparação dos diâmetros das colônias para as concentrações testadas em um tempo de 168 horas de incubação para o composto **4d**.

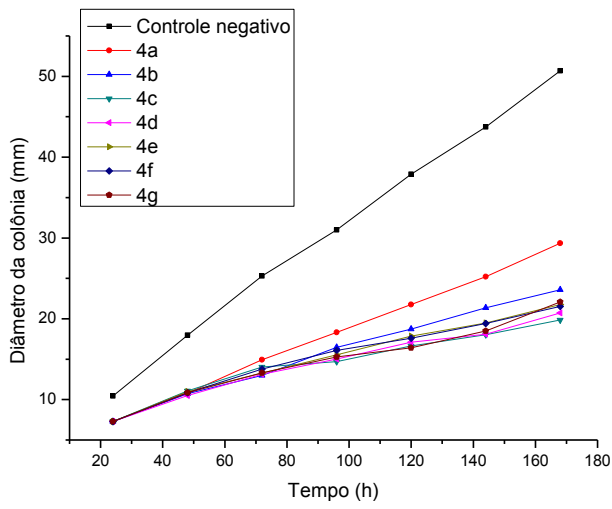


Figura 2.5. Comparação do crescimento fúngico entre o controle negativo e os tratamentos com o composto **4d** em várias concentrações.

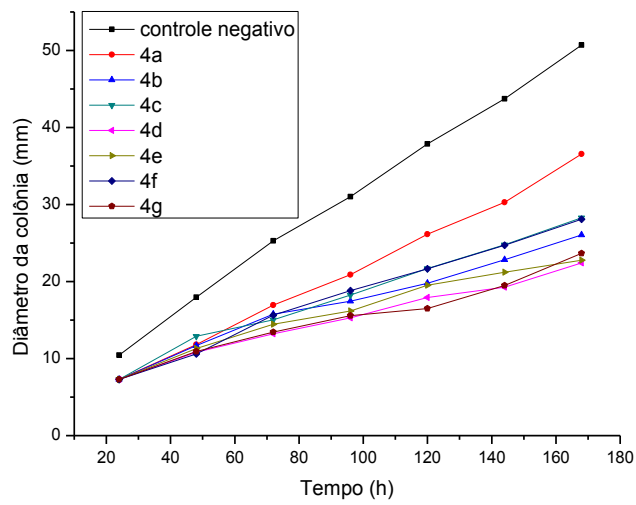
A **Figura 2.6** mostra as curvas de crescimento da colônia ao longo do tempo. Nota-se que não houve a tendência observada por ALVES (2009) para os halogênios, que observou que com o aumento do tamanho do haleto ocorreu uma diminuição no halo de crescimento fúngico. Segundo Alves, este resultado seria devido a uma maior lipofilicidade e maior interação dos compostos com a parede celular do fungo. Porém, vale ressaltar que vários podem ser os mecanismos de ação de um composto no meio intracelular, sendo que outros fatores, como estéreos ou eletrônicos, podem influenciar mais fortemente na atividade desses compostos.



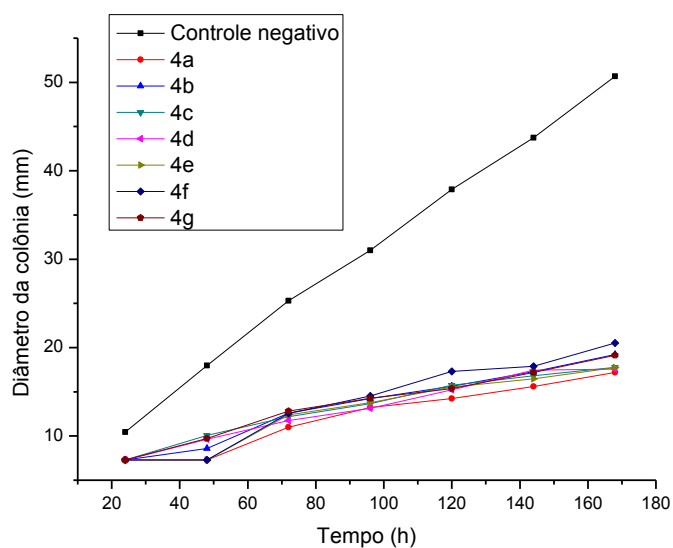
(a)



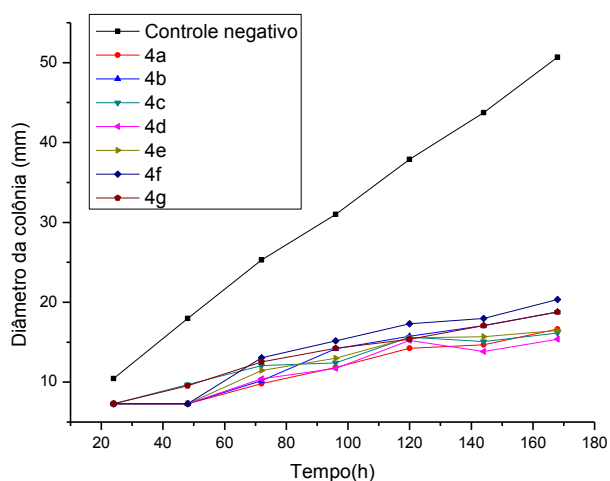
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 2.6. Gráficos correspondentes ao crescimento fúngico para os compostos **4a-g** nas concentrações de 0,05 mmol/L (a), 0,1 mmol/L (b), 0,2 mmol/L (c), 0,4 mmol/L (d) e 0,6 mmol/L (d).

Para os compostos **4b** e **4c** foi observada, nas menores concentrações, uma diminuição na atividade de um para com o outro, e como são compostos que diferem apenas na posição do grupo metila no anel aromático (estando este na posição para no composto **4b** e na posição orto no composto **4c**), essa diminuição pode ser explicada pelo impedimento estérico que é observado no composto **4c**, o que irá dificultar mais a interação deste com a célula do microorganismo.

A partir das curvas de dose-inibição, como exemplificada na **Figura 2.7** para o composto **4b** (as demais se encontram em anexo), foi possível realizar os cálculos da dose

mínima necessária para inibir 50% do crescimento do fungo (IC₅₀). Esse parâmetro nos dá a estimativa do potencial antifúngico das substâncias.

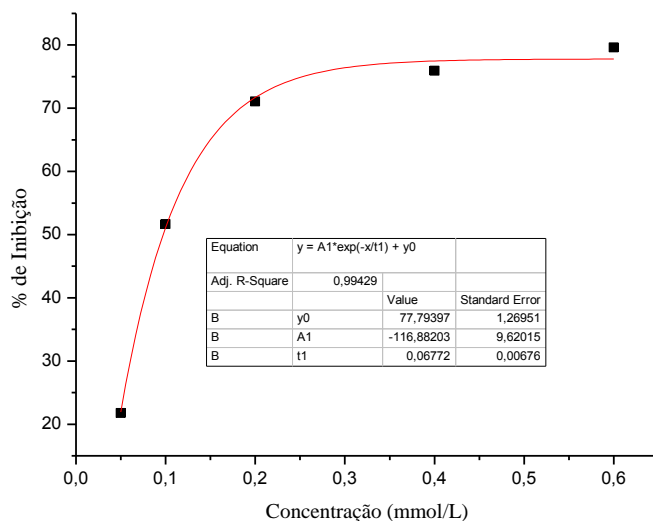


Figura 2.7. Curva dose-inibição para o composto **4c**.

A **Tabela 2.1** mostra os valores de IC₅₀ para os compostos dessa série incluindo a trifenilfosfina e o fungicida comercial Ziram (dimetilditiocarbamato de zinco).

Tabela 2.1. Valores das doses para inibição de 50% do crescimento do fungo.

Composto	IC ₅₀ (mmol/L)
4a	0,208
**4b	0,0095
4c	0,097
4d	0,067
**4e	0,024
4f	0,069
**4g	0,056
*PPh₃	0,530
***Ziram	0,077

*Dado obtido de VIDIGAL(2013).

** Valor de IC₅₀ estimado

*** Princípio ativo do ziram: Bis(dimetilditiocarbimato)zinco

A **Tabela 2.1** mostra os valores de IC₅₀ estimados para os compostos **4b**, **4e** e **4g** e estes se mostram inferiores ao da trifenilfosfina, assim como os valores encontrados para os demais compostos. Com exceção dos compostos **4a** e **4c**, os demais apresentaram valores menores, mesmo estimados, que o controle positivo.

VIDIGAL (2013) realizou testes contra esse mesmo fungo para complexos semelhantes, onde mudava somente os grupos do ligante ditiocarbimato, sendo esses grupos alifáticos,

obtendo resultados positivos para a atividade dos complexos. Porém os compostos apresentados nessa dissertação apresentaram uma maior atividade contra essa espécie de fungo (com valores de IC₅₀ até 10 vezes menores), o que nos mostra que a mudança dos grupos alquilas (alifáticos) para arilas (aromáticos) aumentou significativamente a atividade dos compostos.

2.3.1.2. SAIS DERIVADOS DO COMPLEXO ANIÔNICO BIS(N-ARILSUFONILDITIOCARBIMATO)NIQUELATO (II) (5a1-5d5)

Na figura e na tabela abaixo observa-se as porcentagens de inibição ao crescimento de *Colletotrichum acutatum* que foram observadas para os compostos **5a1-5d5** nas concentrações de 0,05; 0,1; 0,4; 0,8 e 1,0 mmol.L⁻¹.

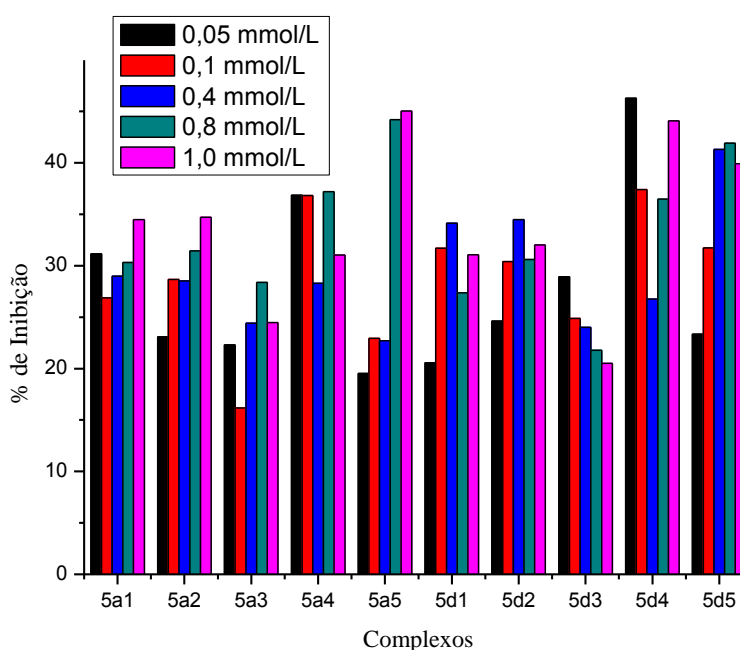


Figura 2.8. Gráfico mostrando as porcentagens de inibição para cada composto em todas as concentrações testadas.

Tabela 2.2. Porcentagens de inibição para **5a1-5d5** em todas as concentrações estudadas.

Concentração (mmol/L)	% de inibição									
	5a1	5a2	5a3	5a4	5a5	5d1	5d2	5d3	5d4	5d5
0,05	31,16	23,09	22,30	36,84	19,52	20,56	24,62	28,94	46,28	23,34
0,1	26,86	28,66	16,18	36,81	22,93	31,70	30,40	24,87	37,41	31,74
0,4	29,60	28,50	24,41	28,30	22,72	34,13	34,47	23,99	26,76	41,29
0,8	30,30	31,45	28,37	37,20	44,19	27,36	30,60	21,79	36,48	41,90
1,0	34,47	34,70	24,47	31,02	45,04	31,07	32,03	20,49	44,08	39,93

Espera-se que as porcentagens de inibição do fungo aumentem com o aumento da concentração do composto. Entretanto não foi observada essa correlação. Um dos motivos pode ser a precipitação parcial dos compostos no meio de cultura, fazendo com que a concentração atuante no fungo seja menor do que a concentração previamente calculada. Assim, não foi possível uma comparação das atividades dos compostos testados.

Vale ressaltar que mesmo não sendo possível fazer essas comparações, todos foram ativos contra o fungo *Colletotrichum acutatum*, indicando que futuramente é importante repetir o teste buscando métodos adequados a testes com compostos pouco solúveis em água.

2.3.2. ATIVIDADE ANTIBACTERIANA

O teste de difusão em ágar foi utilizado para análise qualitativa do potencial antibacteriano dos compostos sintetizados. Verificou-se somente a atividade complexos **4a-g** e dos ditiocarbimatos precursores **2a-g**.

Tabela 2.3. Halos de inibição do crescimento de *Escherichia coli*.

Composto	Halo de inibição/mm
2a	18,63 ± 0,25
2b	18,57 ± 0,17
2c	20,63 ± 0,50
2d	22,18 ± 0,90
2e	25,64 ± 0,38
2f	21,43 ± 0,62
2g	23,15 ± 0,28
4a	19,39 ± 1,45
4b	12,46 ± 0,19
4c	12,46 ± 0,44
4d	12,76 ± 0,47
4e	10,94 ± 0,31
4f	9,95 ± 0,15
4g	11,24 ± 0,32
PPh₃	9,34 ± 0,24
Norfloxacino	27,78 ± 0,49

Todos os complexos que apresentaram atividade, e a trifenilfosfina, tiveram seus halos de inibição menores que o do controle positivo, o norfloxacino. Os ligantes ditiocarbimatos se mostraram bastante ativos, sendo que alguns deles chegaram a ter o halo com valores próximos ao do antibiótico.

Os valores do halo de inibição dependem do quanto o composto consegue se difundir no meio. Como o meio de cultura utilizado é aquoso, quanto mais hidrofílico o composto maior será sua difusão. Isso não indica que por difundir mais será mais ativo, porém sua atividade ficará mais evidente. Além disso, o tamanho da estrutura química também pode influenciar no processo de difusão. Tudo isso pode explicar a maior atividade dos ligantes ditiocarbimatos em relação aos complexos, já que eles são altamente solúveis em água e são menores que a estrutura dos complexos. Porém, são compostos instáveis em meio aquoso, tornando-se importante o estudo de seus complexos metálicos, sendo os complexos da classe **4a-g**, possíveis agentes antibacterianos.

Foi realizado um teste para verificar a possibilidade dos compostos serem ativos contra a bactéria *Staphylococcus aureus*, não sendo observada atividade para os complexos. Portanto a continuidade do teste para esse microorganismo não se fez necessária.

2.4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste capítulo foram avaliadas as atividades antifúngica e antibacteriana dos vinte e quatro complexos sintetizados conforme descrito no capítulo 1. Estas foram avaliadas frente ao fungo fitopatogênico *Colletotrichum acutatum* e contra as bactérias *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*.

Para os compostos da série **3a-g**, o método Poison Food não se mostrou eficiente para avaliar a atividade antifúngica, devido à baixa solubilidade em água desses compostos, não garantindo a homogeneidade e a concentração esperada no meio de cultura.

Os compostos da série **4a-g** se mostraram muito ativos contra essa espécie de fungo, sendo que a maioria dos compostos dessa série apresentou mais de 35% de inibição na menor concentração testada (0,05 mmol/L) chegando a 54% nessa concentração e até 81% na maior concentração (0,6 mmol/L). Os valores de IC₅₀ para essa classe de compostos mostraram que os compostos apresentam um bom potencial antifúngico, pois se apresentaram bem baixos, sendo a maioria, com exceção dos compostos **4a** e **4c**, foram menores que o do fungicida de controle.

Não foi possível a obtenção dos valores de IC₅₀ para os compostos da série **5a1-5d5**, devido à sua baixa solubilidade em água. Entretanto, mesmo com a sua precipitação no meio de cultura, pode-se afirmar que são ativas. Uma forma de tentar melhorar esse teste futuramente é tentar encontrar meios de deixa-los mais solúveis evitando a precipitação.

Com respeito aos testes de atividade anti-bacteriana, nenhum composto avaliado se mostrou ativo contra *S.aureus*. Somente os ditiocarbimatos precursores **2a-g** e os compostos da série **4a-g** apresentaram atividade contra *E.coli*. Os demais compostos não se difundiram no meio de cultura, o que impediu uma avaliação de sua atividade. Os ditiocarbimatos de potássio precursores foram os mais ativos. Esse resultado pode ter sido devido à facilidade de difusão no meio de cultura, por serem muito solúveis em água.

A principal dificuldade encontrada, nos testes de atividade antifúngica e antibacteriana, foi solubilizar os compostos nos meios de cultura. Nos casos em que isso foi possível todos os compostos testados foram ativos (exceto para *S.aureus*). Esses resultados indicam que os compostos pouco solúveis também possam ser ativos. Como trabalhos futuros pode-se fazer o estudo da atividade antimicrobiana por outros métodos que garantam uma melhor solubilidade. No caso dos potenciais fungicidas podem ser viáveis testes in vivo, em que se façam pulverizações de suspensões em água diretamente sobre as plantas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AL-NOAIMI, M., SUNJUK, M., EL-KHATEEB, M., HADDAD, S. F., HANIYEH, A., ALDAMEN, M., *Polyhedron*, v. 42, p. 66-73, 2012.

ALVES, L. C. **Síntese, caracterização, atividade aceleradora, na vulcanização da borracha natural e antifúngica de complexos de zinco com ditiocarbimatos**. Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, 2009.

ALVES, L. C.; RUBINGER, M. M. M., LINDEMANN, R. H.; PERPÉTUO, G. J.; JANCZAK J.; MIRANDA, L. D. L.; ZAMBOLIM, L.; OLIVEIRA, M. R. L., *Journal of Inorganic Biochemistry*, v. 103, p. 1045-1053, 2009.

AMIM, R. S.; OLIVEIRA, M. R. L.; JANCZAK, J.; RUBINGER, M. M. M.; VIEIRA, L. M. M.; ALVES, L. C.; ZAMBOLIM, L., *Polyhedron*, vol.30, p.693 – 689, 2011.

AMIM, R. S; OLIVEIRA, M. R. L. ; DE BELLIS, V. M., *Transition Metal Chemistry*, v. 31, p. 1071-1074, 2006.

ASLANIDIS, P., COX, P. J., DIVANIDIS, S., KARAGIANNIDIS, P., *Inorganica Chimica Acta*, v. 357, p. 1067-1076, 2004.

BAILEY, J. A., JEGER, M. J. **Colletotrichum: Biology, Pathology and control**. Wallingford, U.K :C.A.B, 388 p. 1992.

BARBOSA, L. C. A. **Os pesticidas o homem e o ambiente**. Viçosa: UFV. 2004. 215p.

BARBOSA, L. C. A., **Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. Viçosa: ed. UFV, 189 p., 2007.

BENNY, P. D., GREEN, J. L., ENGELBRECHT, H. P., BARNES, C. L., JURISSON, S. S., *Inorganic Chemistry*, v. 44, p. 2381-2390, 2005.

BOTTEGA, F. C., OLIVEIRA, M. R. L., GARCIA, C. V., MENEZES, D. C., RUBINGER, M. M. M., *Química Nova*, v. 36, n° 6, p. 803-807, 2013.

BRABEC, V. e NOVÁKOVÁ, O., *Drug Resistance Updates*,v. 9, p. 111-122, 2006.

CAIRES, A. C. F., ALMEIDA, E. T. A., MAURO, A. E., HEMERLY, J. P., VALENTINI, S. R., *Química Nova*, v. 22, nº 3, 1999.

CAO, S. L., WANG, Y., ZHU, L., LIAO, J., GUO, Y. W., CHEN, L. L., LIU, H. Q., XU, X., *European Journal of Medicinal Chemistry*, v. 45, p. 3850-3857, 2010.

CARVAZAN, D. A., **Síntese, caracterização e atividade catalítica de complexos de Rutênio(II) com carbonilos, fosfinas, aminas, iminas e hidretos.** Dissertação de Mestrado em Química- Universidade Federal do Paraná. Curitiba-PA, 2010.

CASTRO, R. A., **Síntese, caracterização, atividade antifúngica e antibacteriana de complexos de zinco(II) e níquel (II) contendo ligantes ditiocarbimatos e tritiocarbimatos.** Dissertação de Mestrado em Agroquímica- Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, 2012.

CUNHA, L. M. G., RUBINGER, M. M. M., OLIVEIRA, M. R. L., TAVARES, E. C., SABINO, J. R., PACHECO, E. B. A. V., VISCONDE, L. L. Y., *Inorganica Chimica Acta*, v. 383, p. 194-198, 2012.

DELANEY, J.; CLARKE, E.; HUGHES, D.; RICE, M., *Drug Discovery Today*, V.11, 2006.

DIAS, L. C., RUBINGER, M. M. M., BAROLLI, J. P., ARDISSON, J. D., MENDES, I. C., DE LIMA, G. M., ZAMBOLIM, L., OLIVEIRA, M. R. L., *Polyhedron*, v. 47, p. 30-36, 2012.

DIVANIDIS, S., COX, P. J., KARAGIANNIDIS, P., ASLANIDIS, P., *Polyhedron*, v. 24, p. 351-358, 2004.

DUPONT, J. **Química Organometálica: Elementos do bloco d.** Porto Alegre: Bookman, 300p. 2005.

FERREIRA, I. P., LIMA, G. M., PANIAGO, E. B., ROCHA, W. R., TAKAHASHI, J. A., PINHEIRO, C. B., ARDISSON, J. D., *European Journal of Medicinal Chemistry*, v. 58, p. 493-503, 2012.

FOLEY, J. B., HERRING, A., LI, B., DIKAREV, E. V., *Inorganica Chimica Acta*, v. 392, p. 300-310, 2012.

FRANCA, E. F., OLIVEIRA, M. R. L., GUILARDI, S., ANDRADE, R. P., LINDEMANN, R. H., JR, J. A., ELLENA, J., DE BELLIS, V. M., RUBINGER, M. M. M., *Polyhedron*, v. 25, p. 2119-2126, 2006.

FRANCO, R. M., **Escherichia coli: ocorrência em suínos abatidos na Grande Rio e sua viabilidade experimental em linguiça frescal tipo toscana** . Tese de Doutorado em Medicina Veterinária- Universidade Federal Fluminense. Niterói, 2002.

FULMER, G.R.; MILLER, A. J. M.; SHERDEN, H. E. G.; NUDELMAN, A.; STOLTZ, B. M.; BERCAW, J. E.; GOLDBERG, K.I., *Organometallics*, v. 29, p. 2176-2179, 2010.

GARCIA, C.V, **Complexos de metais de transição com ligantes ditio e tritiocarbimatos: síntese, atividade antifúngica e aceleradora da borracha natural**. Dissertação de Mestrado em Agroquímica- Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, 2012.

GOWDA, B. T., JYOTHI, K., D'SOUZA, J.D.*Zeitschrift fur Naturforschung*, v.57^a, p. 967-973, 2002.

GUILLINO, M.L., TINIVELLA, F., GARIBALDI, A., KEMMITT, G., BACCI, L., SHEPPARD, B., *Plant Disease*, v. 94, n. 9, 2010.

GÜZEL, O., SALMAN, A., *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, v. 14, p. 7804, 2006.

HADDAD, P. S., MAURO, A. E., FREM, R. C. G., *Química Nova*, v. 24, n^o 6, p. 786-789, 2001.

JULIATTI, F. C. **Modo de ação dos fungicidas sobre plantas e fungos**. Disponível em: <[http://www.ipni.net/ppiweb/pbrazil.nsf/926048f0196c9d4285256983005c64de/4d4c7e5503f5a2c503256fdd004c4a8f/\\$FILE/Anais%20Fernando%20Juliatti.pdf](http://www.ipni.net/ppiweb/pbrazil.nsf/926048f0196c9d4285256983005c64de/4d4c7e5503f5a2c503256fdd004c4a8f/$FILE/Anais%20Fernando%20Juliatti.pdf)>, acessado em 17/06/2014.

LEE, J.D., **Química Inorgânica não tão concisa**. São Paulo: Edgard Blucher. 1999. 527 p.

LI, Q. H., DING, Y., HUANG, N. W., *Chinese Chemical Letters*, v. 25, p. 1469-1472, 2014.

LO, W. K. C., CAVIGLIASSO, G., STRANGER, R., CROWLEY, J. D., BLACKMAN, A. G., *Inorganic Chemistry*, v. 53, p. 3595-3605, 2014.

LUPIDI, G., AVENALI, L., BRAMUCCI, M., QUASSINTI, L., PETTINARI, R., KHALIFE, H. K., GALI-MUHTASIB, H., MARCHETTI, F., PETTINARI, C., *Journal of Inorganic Biochemistry*, v. 124, p. 78-87, 2013.

MARIANO, R.M.,VISCONTE, L.L.Y., OLIVEIRA, M.R.L., RUBINGER, M.M.M., *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 18, n^o 4, p. 297-301, 2008.

NIEUWENHUIZEN, P. J.; EHLERS, A.; HAASNOOT, J. G.; JANSE, S. R.; REEDIJK, J.; BAERENDS, E.-J., *Journal of American Chemistry Society*, v. 121, p. 163-168, 1999.

OLIVEIRA, M. R. L., JR, J. A., SOARES, I. A., DE BELLIS, V. M., SIMONE, C. A., NOVAIS, C., GUILARDI, S., *Polyhedron*, v. 27, p. 727-733, 2008.

OLIVEIRA, I. T. D., PACHECO, E. B. A. V., VISCONTE, L. L. Y., OLIVEIRA, M. R. L., RUBINGER, M. M. M., *Polímeros*, v.20, p. 366-370, 2010 .

OLIVEIRA, M. R. L., **Estudo de alguns complexos de metais de transição com ditiocarbimatos e ditiocarbamatos derivados de sulfonamidas.** Tese de Doutorado em Ciências- Química-Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 1997.

OLIVEIRA, M. R. L., RUBINGER, M. M. M., DE BELLIS, V. M., *Transition Metal Chemistry*, v. 28, n° 4, p. 455, 2003.

OLIVEIRA, M. R. L.; DINIZ, R.; DE BELLIS, V. M.; FERNANDES, N. G., *Polyhedron*, v. 22, p. 1561-1566, 2003.

OLIVEIRA, M. R. L.; FRANCA, E. F.; NOVAIS, C.; GUILARDI, S.; Jr, I. M. ELLENA, J.; Jr, J. A.; De BELLIS, V. M., *Inorganica Chimica Acta*, v.376, p.238- 244, 2011.

OLIVEIRA, M. R. L.; JR, J. A.; SOARES, I. A.; DE BELLIS, V. M; SIMONE, C. A.; NOVAIS, C.; GUILARDI, S., *Polyhedron*, v.27, p. 727-733, 2008.

OLIVEIRA, M. R. L.; VIEIRA, H. P.; PERPÉTUO, G. J.; JANEZAK, J. ; DE BELLIS, V. M., *Polyhedron*, v.21, p.2243-2250, 2002.

PAVIA, L. P., LAMPMAN, G. M., KRIS, G. S., VYVYAN, J. R. **Introdução à Espectroscopia.** São Paulo: Cengage Learning, 4^a ed., 700 p., 2010.

RAMASWAMY, H. N., JONASSEN, H. B., AGUIAR, A. M., *Inorganica Chimica Acta*, 1967.

REDFIELD, D. A., NELSON, J. H., CARY, L. W. *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters*, v. 10, n° 9, p. 727-733, 1974.

SÁEZ, R., LORENZO, J., PRIETO, M. J., FONT-BARDIA, M., CALVET, T., OMEÑACA, N., VILASECA, M., MORENO, V., *Journal of Inorganic Biochemistry*, v. 136, p. 1-12, 2014.

SANTOS, A. L., SANTOS, D. O., FREITAS, C.C., FERREIRA, B. L. A., AFONSO, I. F., RODRIGUES, C. R., CASTRO, H. C., *Jornal Brasileiro de Patologia e Medicina Laboratorial*, v. 43, n. 6, p. 413-423, 2007.

SANTOS, E. R., MONDELLI, M. A., POZZI, L. V., CORRÊA, R. S., SALISTRE-DE-ARAÚJO, H. S., PAVAN, F. R., LEITE, C. Q. F., ELLENA, J., MALTA, V. R. S., MACHADO, S. P., BATISTA, A. A., *Polyhedron*, v. 51, p. 292-297, 2013.

SCOZZAFAVA, A., MASTROLORENZO, A., SUPURAN, C., *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, v.10, p. 1887-1891, 2000.

SHRIVER, D. F.; et al. **Química Inorgânica**. Porto Alegre: Bookman, 2008. 848p.

SIMONEAUX, G. e SODANO, P., *Inorganic Chemistry*, v. 27, nº 22, 1988.

SINGH, N., SINGH, B., THAPLIYAL, K. AND DREW, M. G. B., *Inorganica Chimica Acta*, vol.363, nº13, p.3589-3596, 2010.

VELHO, R. G., **Medidas de condutividade na caracterização de complexos inorgânicos: um levantamento bibliográfico**. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Química, Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos. São Carlos- SP, 2006.

VIDIGAL, A. E. C., **Novos complexos de Ni(II) com fosfinas e N-arilsulfonilditiocarbimatos: Síntese, caracterização e atividade antifúngica contra *Botrytis cinerea* e *Colletotrichum acutatum***. Dissertação de Mestrado em Agroquímica- Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, 2013.

VOGEL, A. I. **A textbook of practical organic chemistry including qualitative organic analysis**, London: Longmans, 3ª ed, p. 543, 1983.

WANG, X. J., XU, H. W., GUO, L. L., ZHENG, J. X., XU, B., GUO, X., ZHENG, C. X., LIU, H. M., *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, v. 21, p. 3074-3077, 2011.

XING, H., WAN, D., QIU, J., WANG, Y., MA, L., JIANG, Z., *Polymer*, v. 55, p. 5435-5444, 2014.

ZAMBOLIM, L., VALE, F. X. R., **Controle de doenças de Plantas: Fungicidas de Contato**. Brasília-DF, ABEAS, Viçosa, MG: UFV, 89 p., 2001.

ZAMBOLIM, L., VALE, F. X. R., MONTEIRO, A. J. A., COSTA, H., **Controle de doenças de Plantas Fruteiras**, Viçosa, MG: UFV, v. 1 e v. 2, 1313 p, 2002.

ZAMBOLIM, L., PIKANÇO, M. C., da SILVA, A. A., FERREIRA, L. R., FERREIRA, F. A., de JESUS JUNIOR, W. C. **Produtos fitossanitários (fungicidas, inseticidas, acaricidas e herbicidas)**. Viçosa, MG: DPF, 1^a ed., 652 p., 2008.

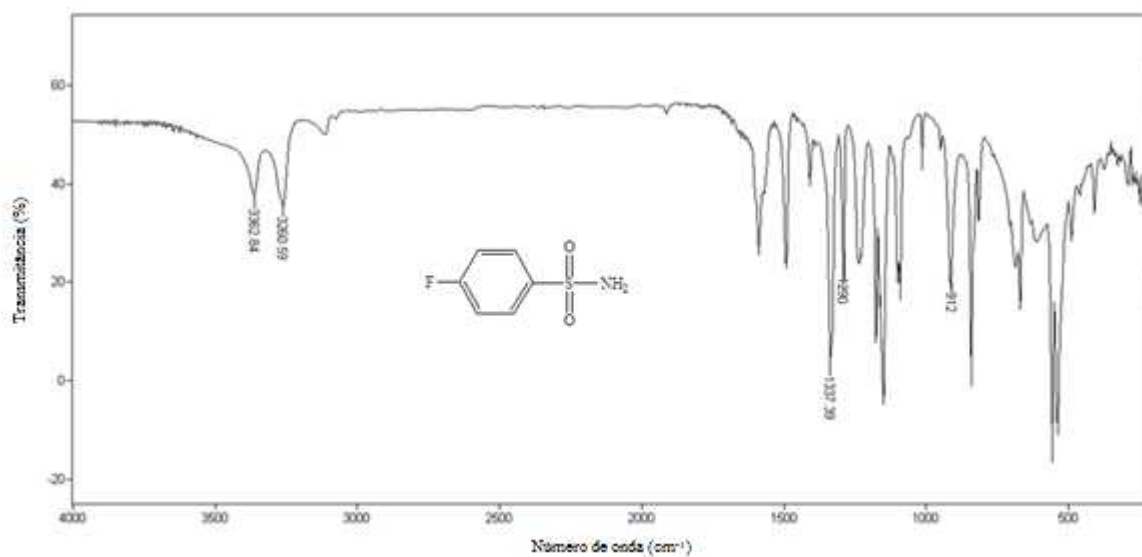
ZAMBOLIM, L., **Manejo integrado- doenças, pragas e plantas daninhas**, Viçosa, UFV: DFP, 416 p, 2000.

ZOU, Y., YU, S., LI, R., ZHAO, Q., LI, X., WU, M., HUANG, T., CHAI, X., HU, H., WU, Q., *European Journal of Medicinal Chemistry*, v. 74, p. 366-374, 2014.

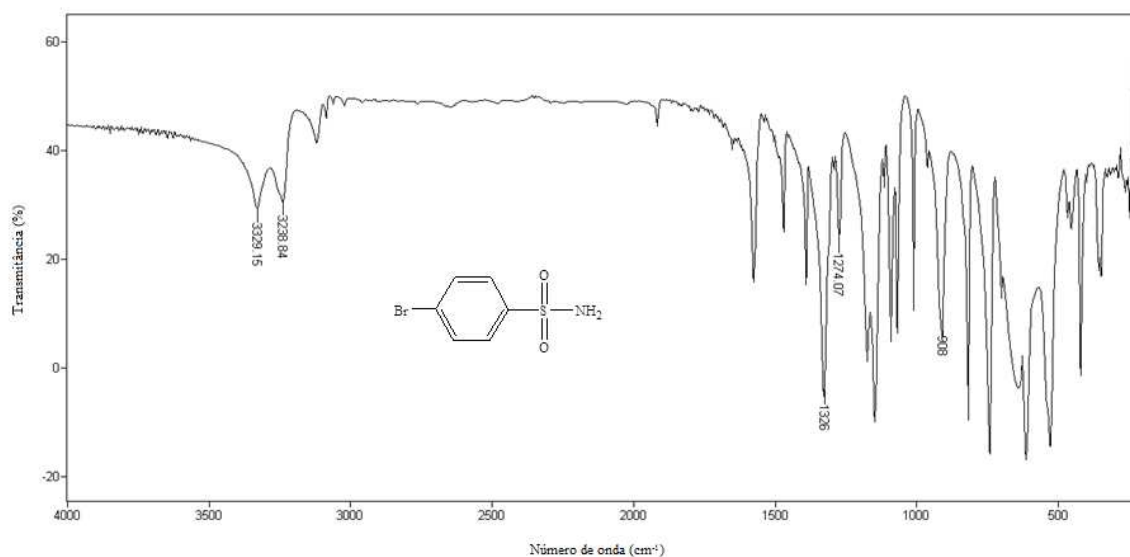
ANEXOS

ANEXO A

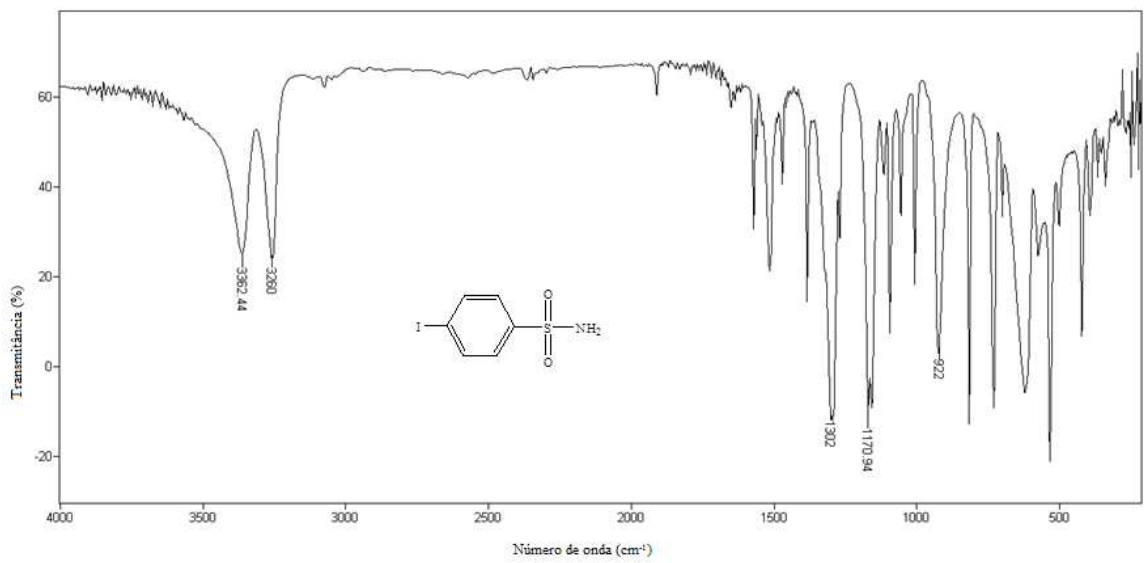
Espectros vibracionais no IV



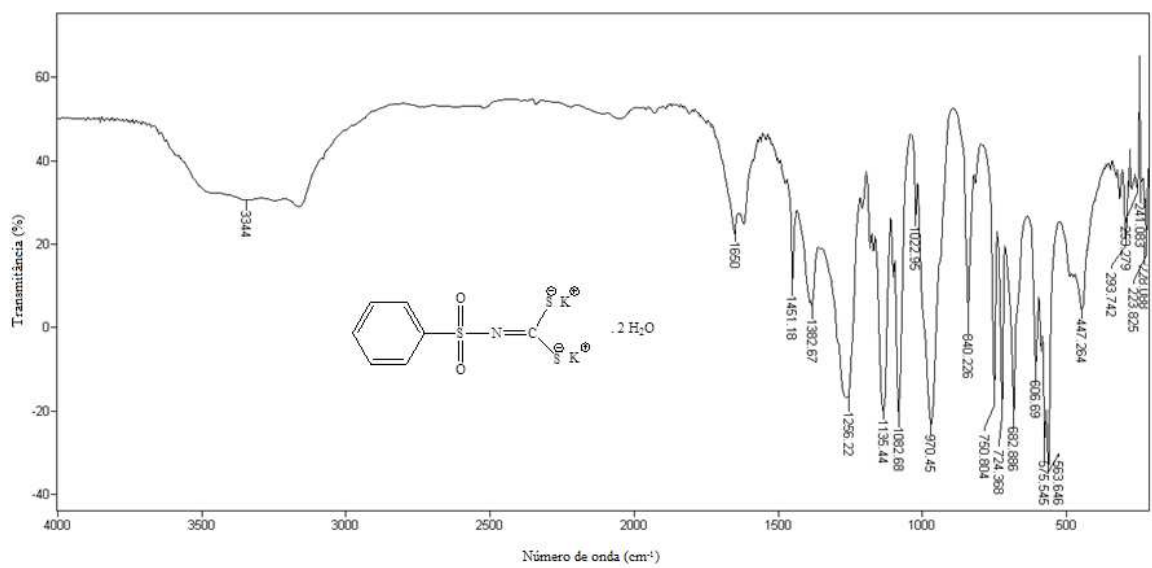
Espectro da 4-fluorosulfonamida **1d**.



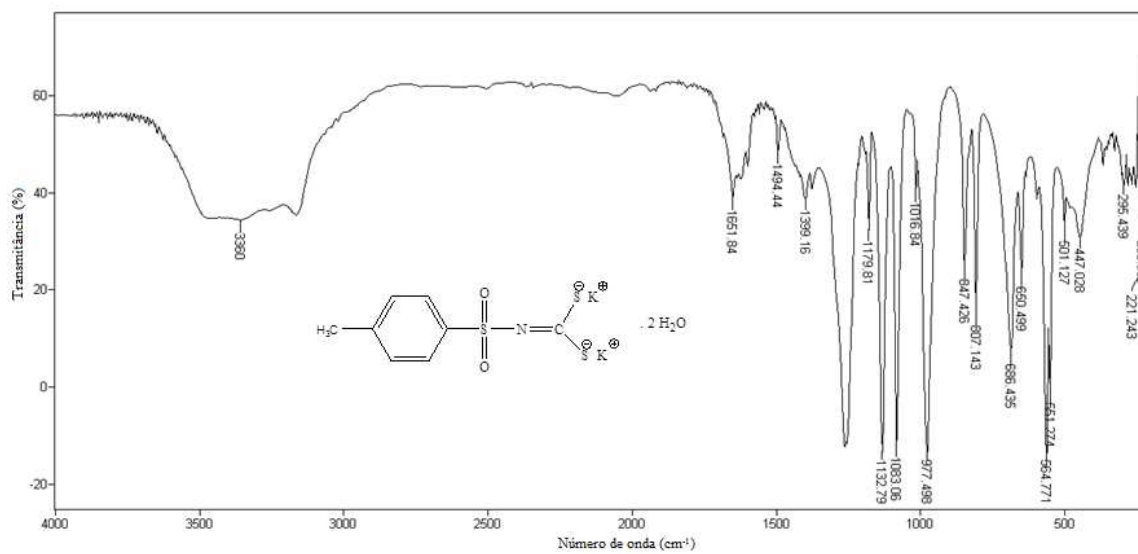
Espectro da 4-bromosulfonamida **1f**.



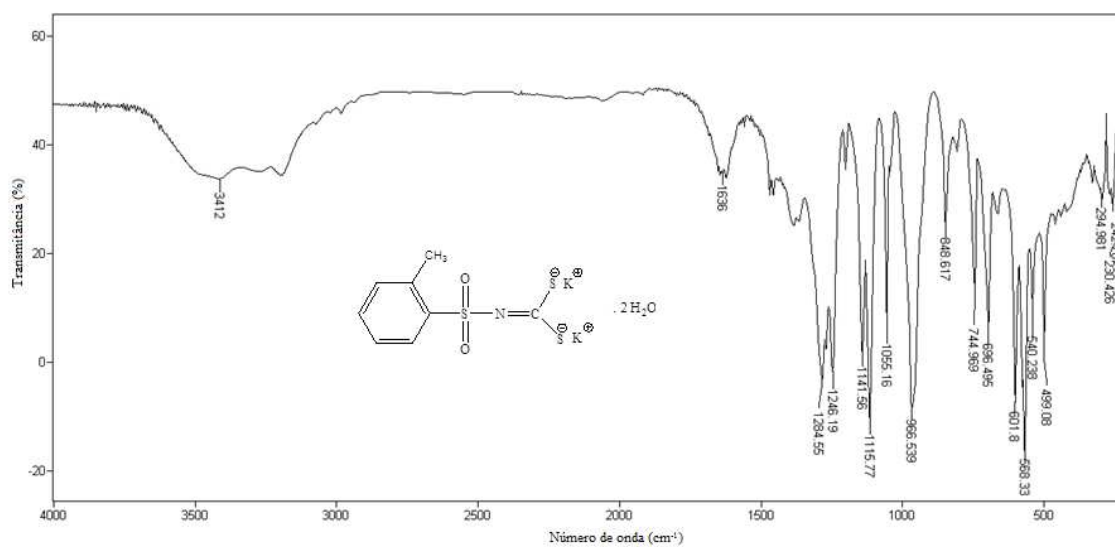
Espectro da 4-iodosulfonamida **1g**.



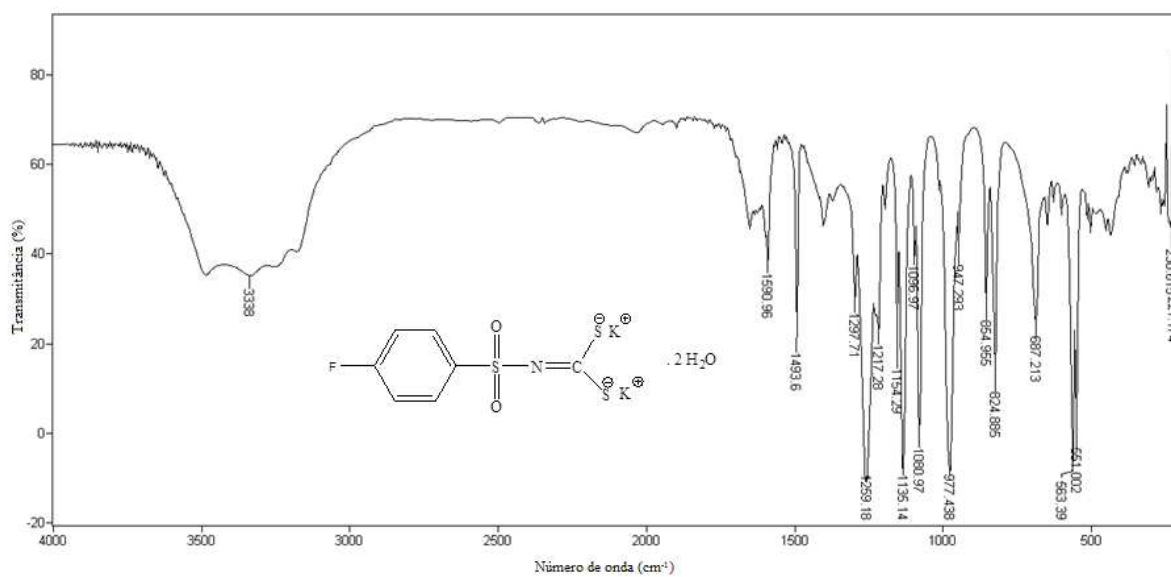
Espectro do N -fenilsulfonilditiocarbimato de potássio diidratado **2a**.



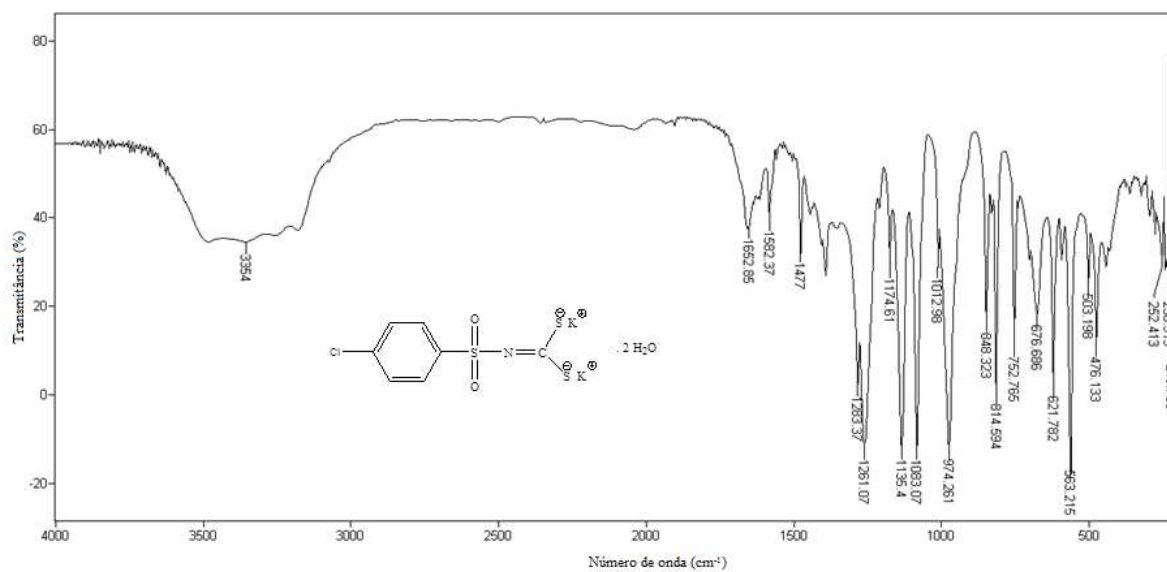
Espectro do N -4-metilfenilsulfonilditiocarbimato de potássio diidratado **2b**.



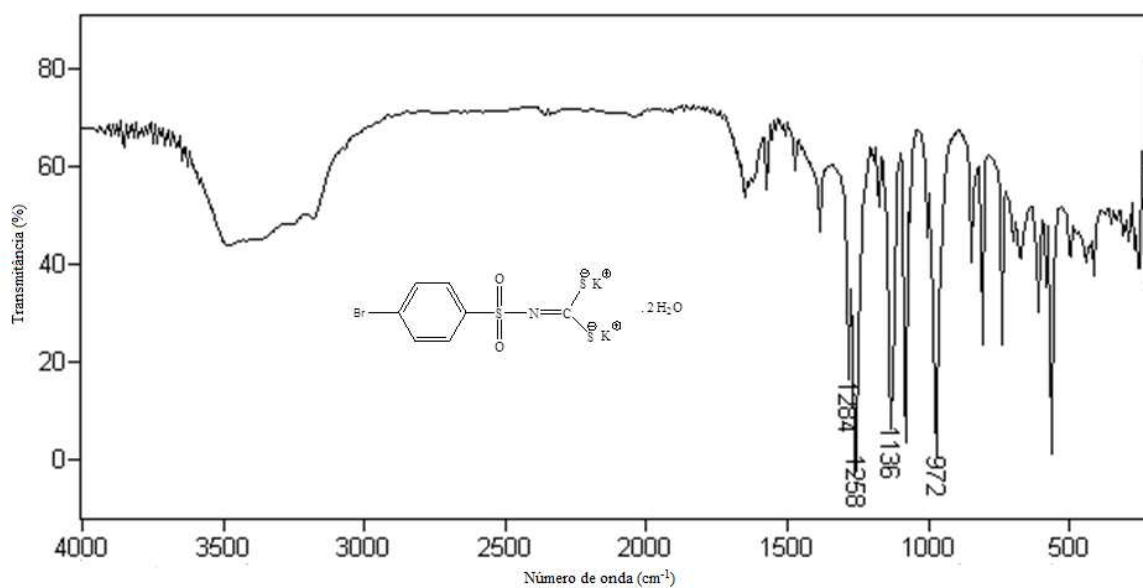
Espectro do N -2-metilfenilsulfonilditiocarbimato de potássio diidratado **2c**.



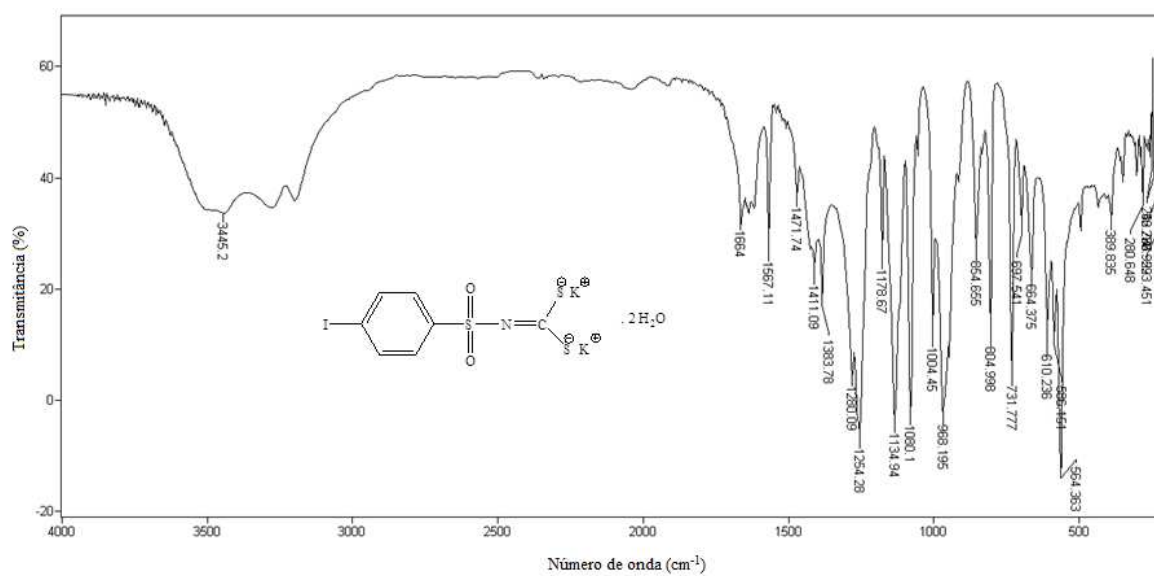
Espectro do N -4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato de potássio diidratado **2d**.



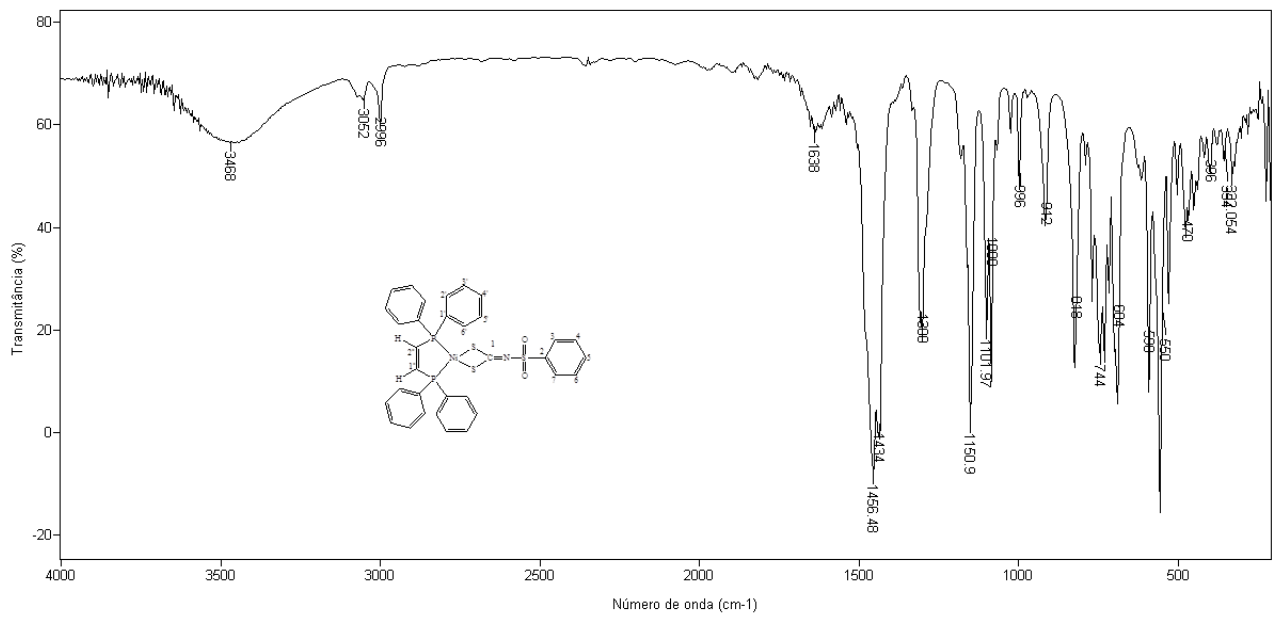
Espectro do N -4-clorofenilsulfonilditiocarbimato de potássio diidratado **2e**.



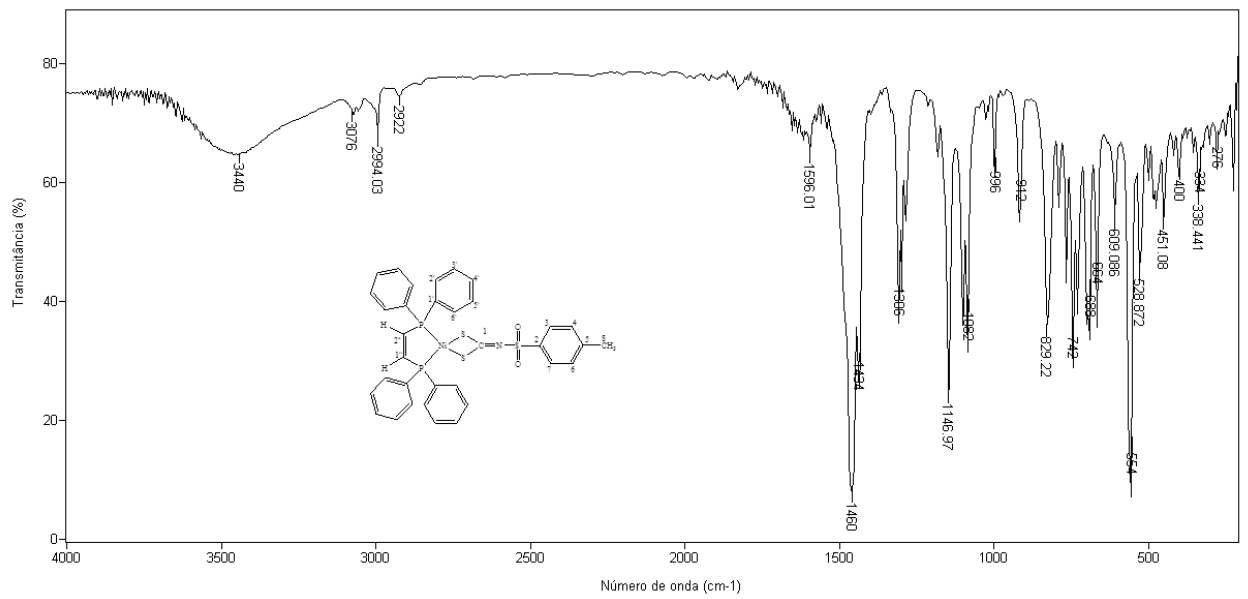
Espectro do N -4-bromofenilsulfonilditiocarbimato de potássio diidratado **2f**.



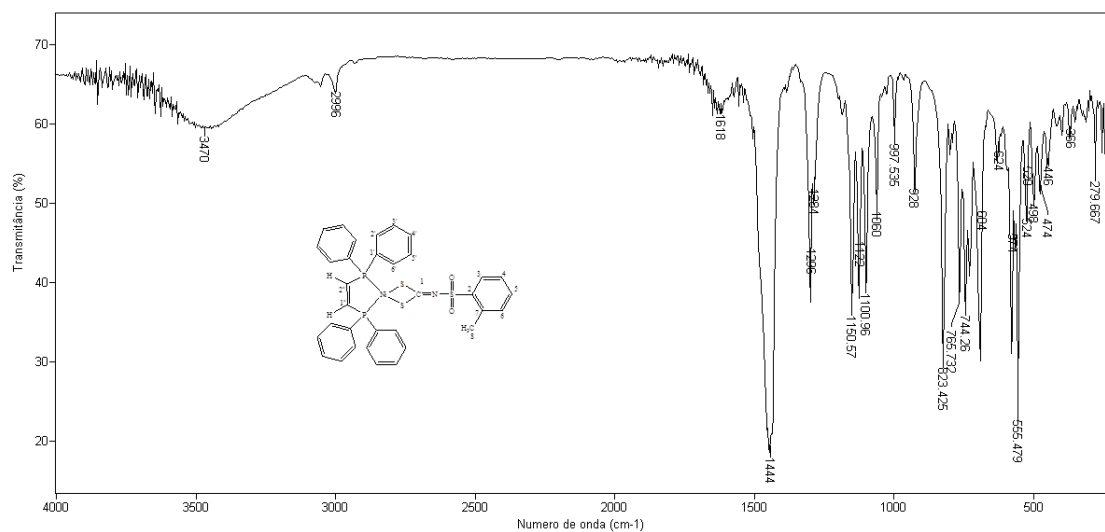
Espectro do N -4-iodofenilsulfonilditiocarbimato de potássio diidratado **2g**.



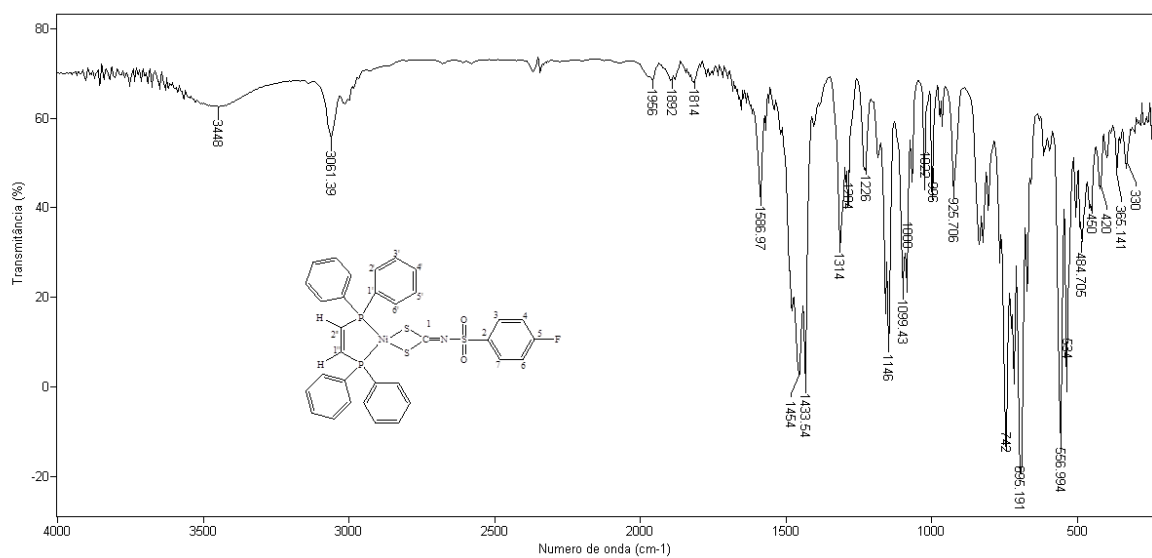
Espectro do Cis-1,2-bis(difenilfosfino)eteno(N-fenilsulfonyl)ditiocarbimato níquel(II) **3a**.



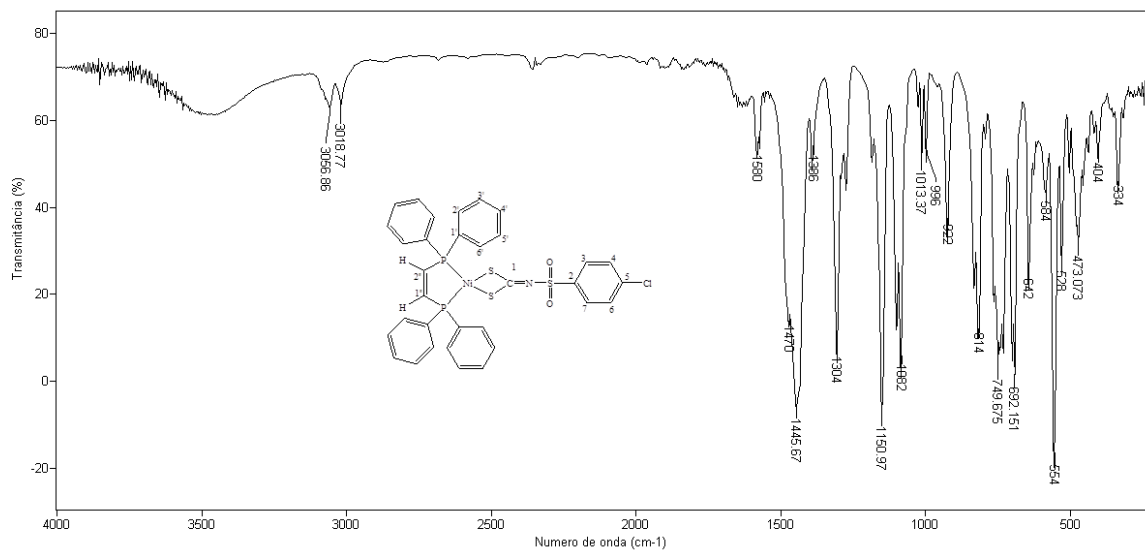
Espectro do Cis-1,2-bis(difenilfosfino)eteno(N-4-metilfenilsulfonyl)ditiocarbimato níquel(II) **3b**.



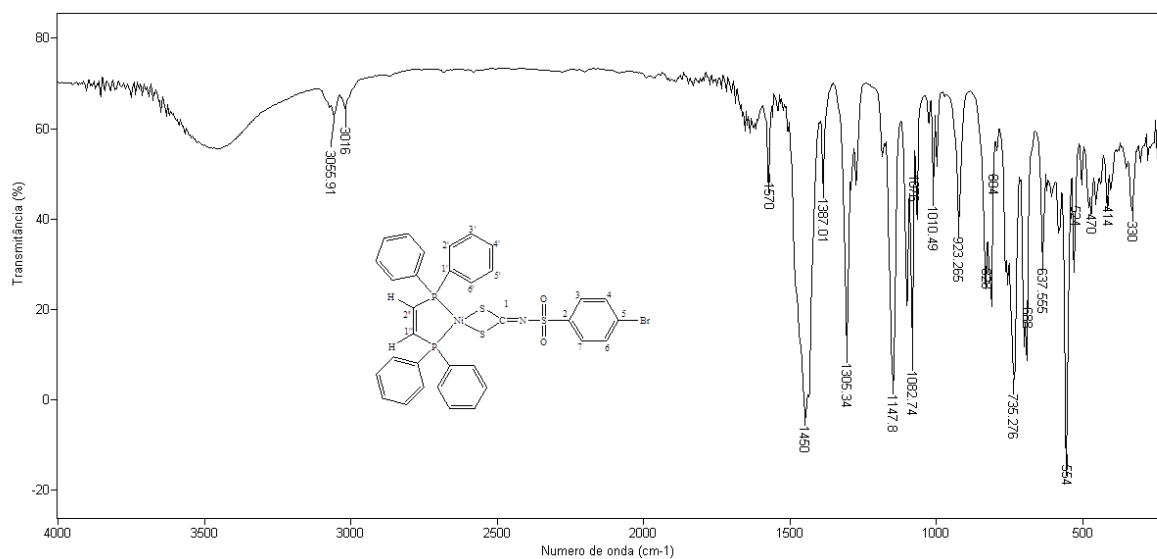
Espectro do Cis-1,2-bis(difenilfosfino)eteno(N-2-metilfenilsulfonyl)ditiocarbimatoníquel(II) **3c**.



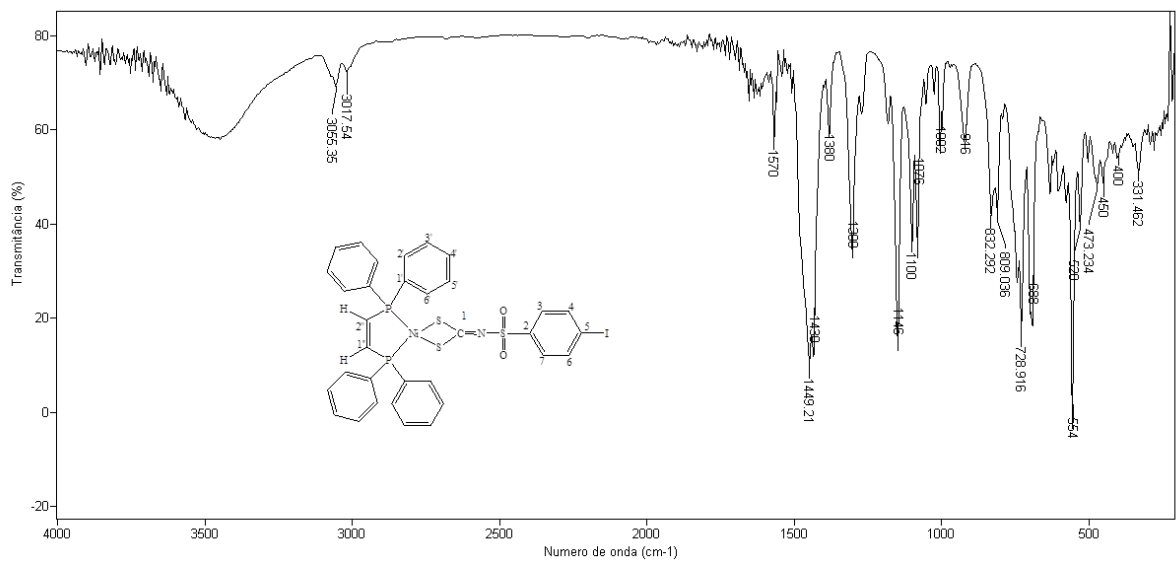
Espectro do Cis-1,2-bis(difenilfosfino)eteno(N-4-fluorofenilsulfonyl)ditiocarbimatoníquel(II) **3d**.



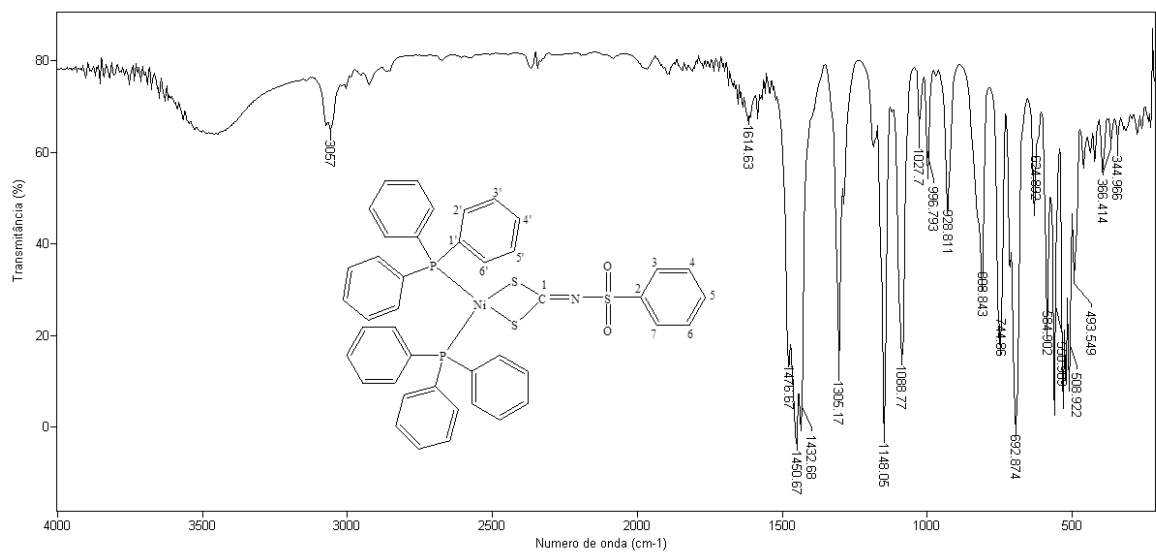
Espectro do Cis-1,2-bis(difenilfosfino)eteno(N-4-clorofenilsulfonyl)ditiocarbimato níquel(II) **3e**.



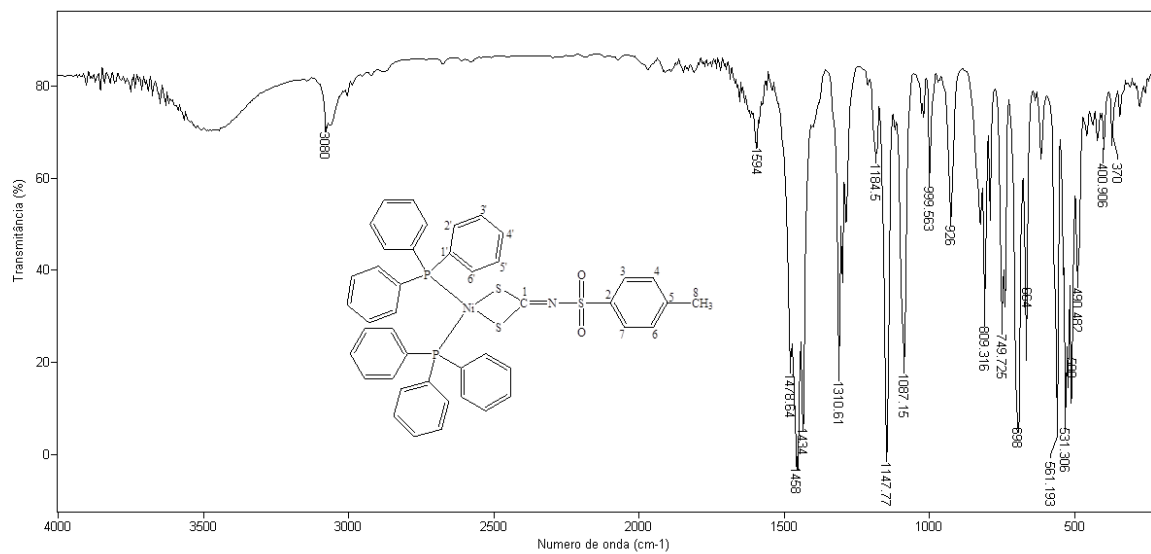
Espectro do Cis-1,2-bis(difenilfosfino)eteno(N-4-bromofenilsulfonyl)ditiocarbimato níquel(II) **3f**.



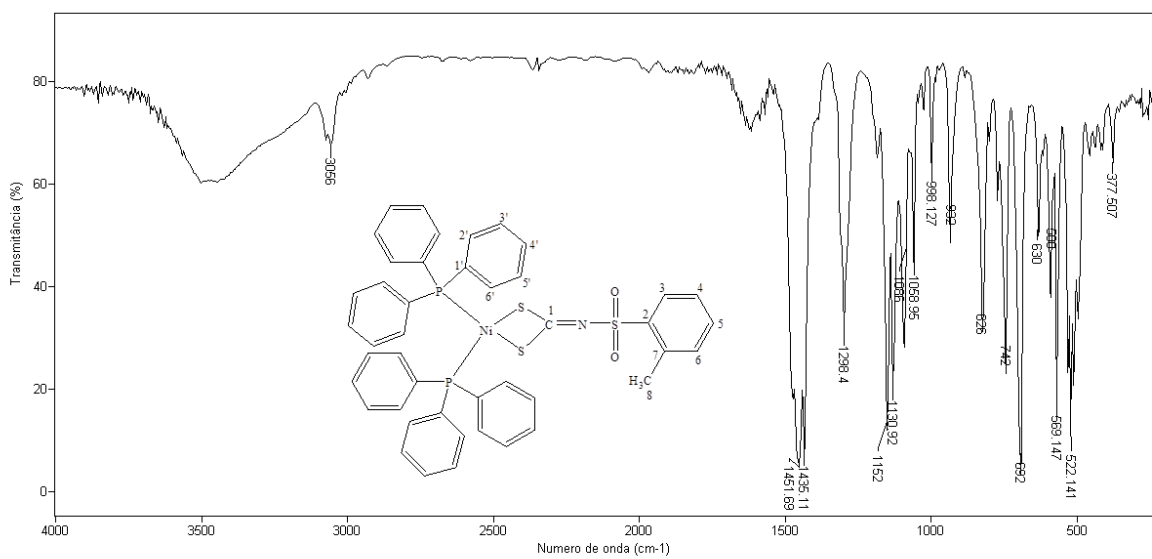
Espectro do Cis-1,2-bis(difenilfosfino)eteno(N-4-iodofenil)ditiocarbamato níquel(II) **3g**.



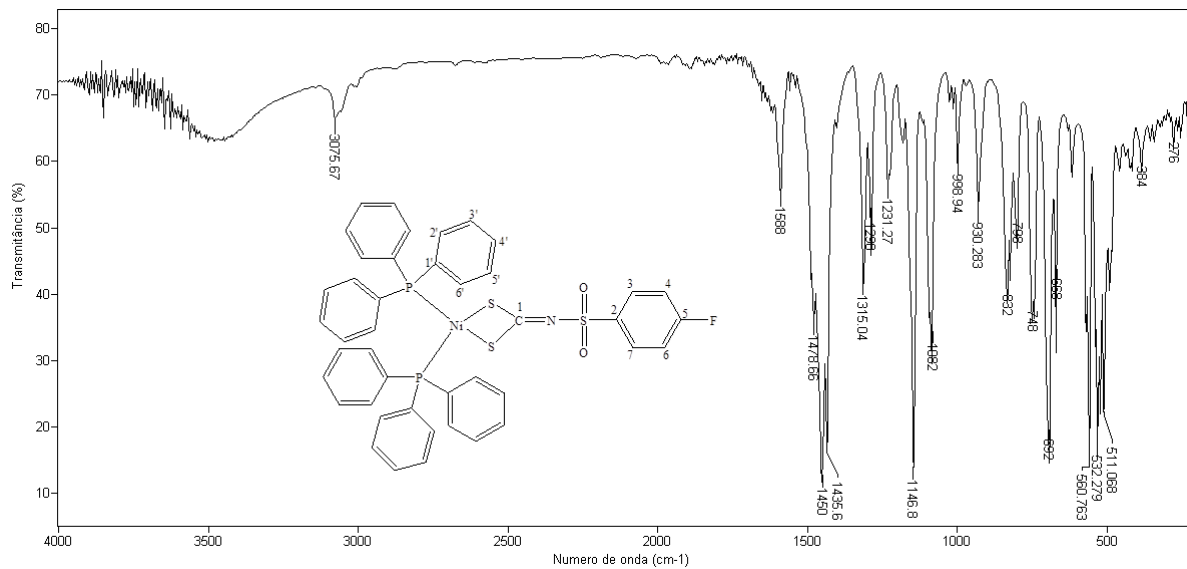
Espectro do Bis(trifenilfosfino)(N-fenil)ditiocarbamato níquel(II) **4a**.



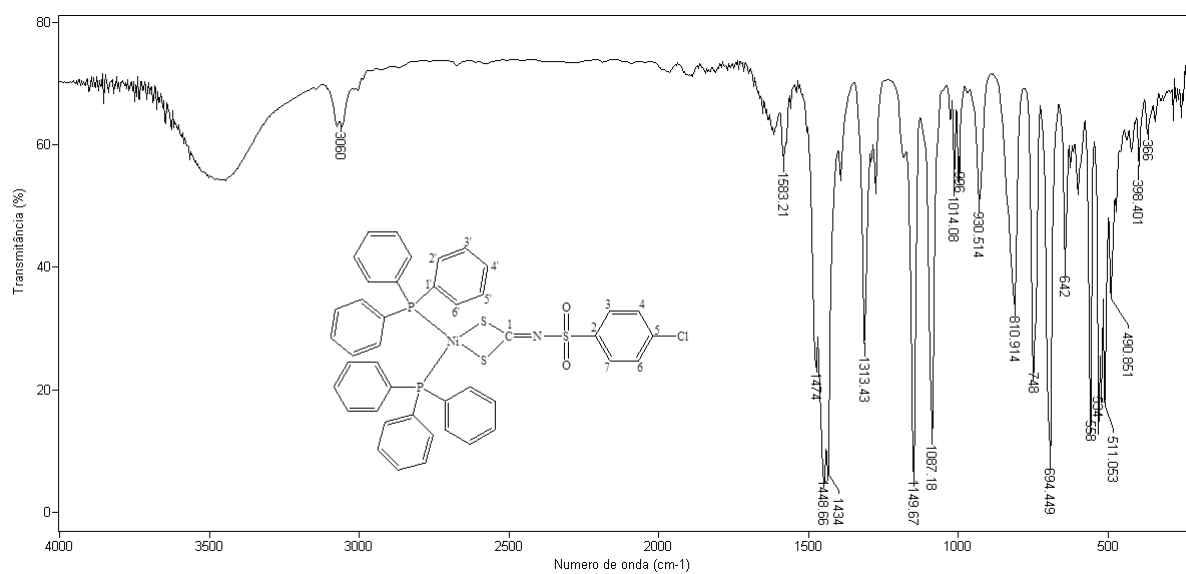
Espectro do Bis(trifenilfosfino)(N-4-metilfenilsulfonil)ditiocarbimatoniquel(II) **4b**.



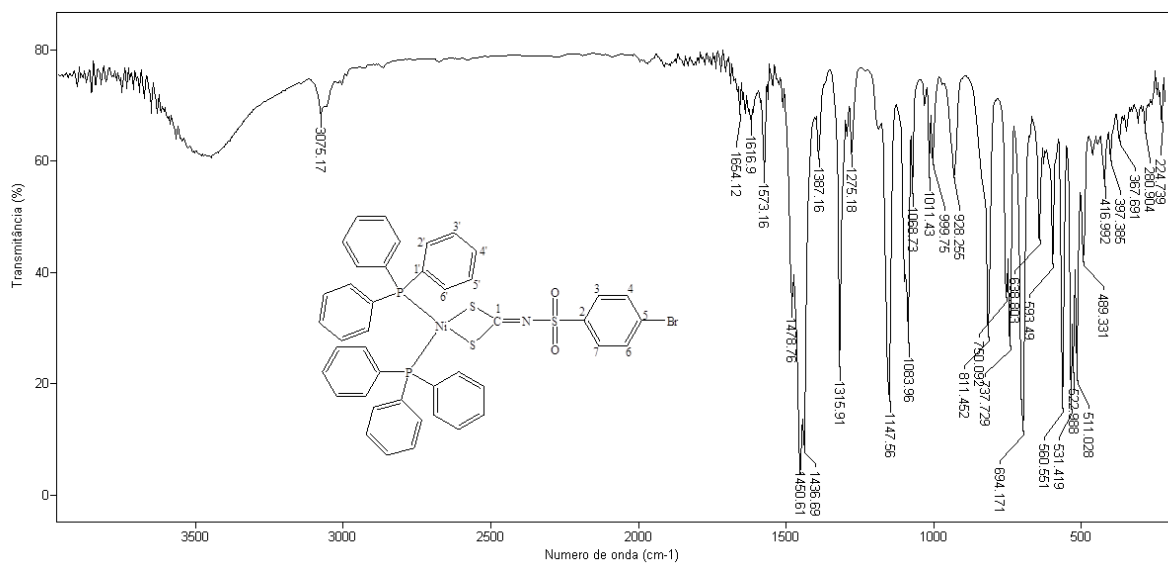
Espectro do Bis(trifenilfosfino)(N-2-metilfenilsulfonil)ditiocarbimatoniquel(II) **4c**.



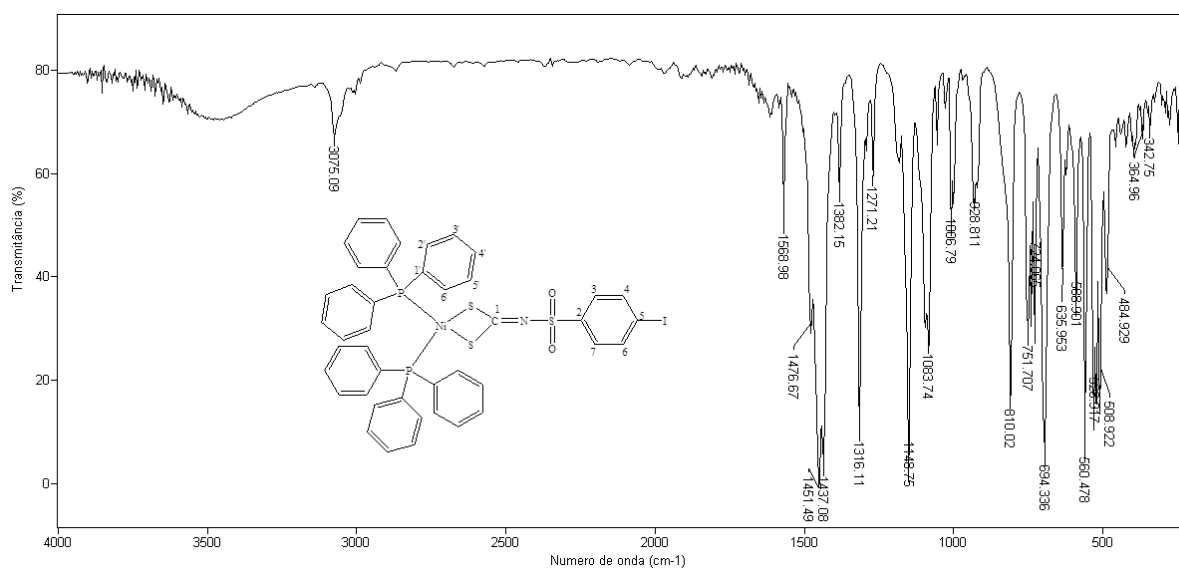
Espectro do Bis(trifenilfosfino)(N-4-fluorofenilsulfonyl)ditiocarbimatoniquel(II) **4d**.



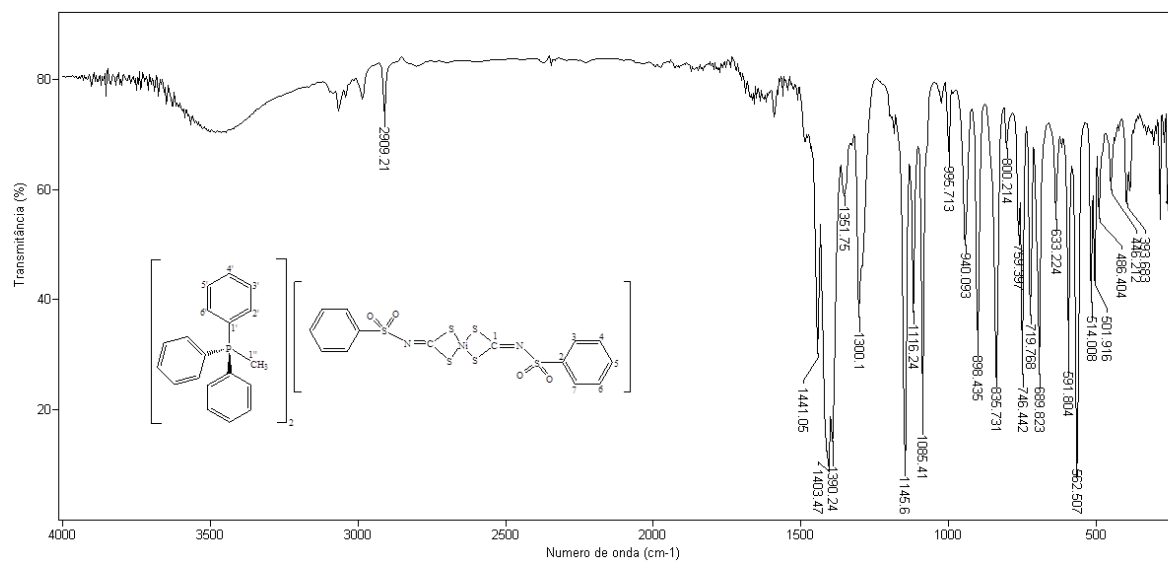
Espectro do Bis(trifenilfosfino)(N-4-clorofenilsulfonyl)ditiocarbimatoniquel(II) **4e**.



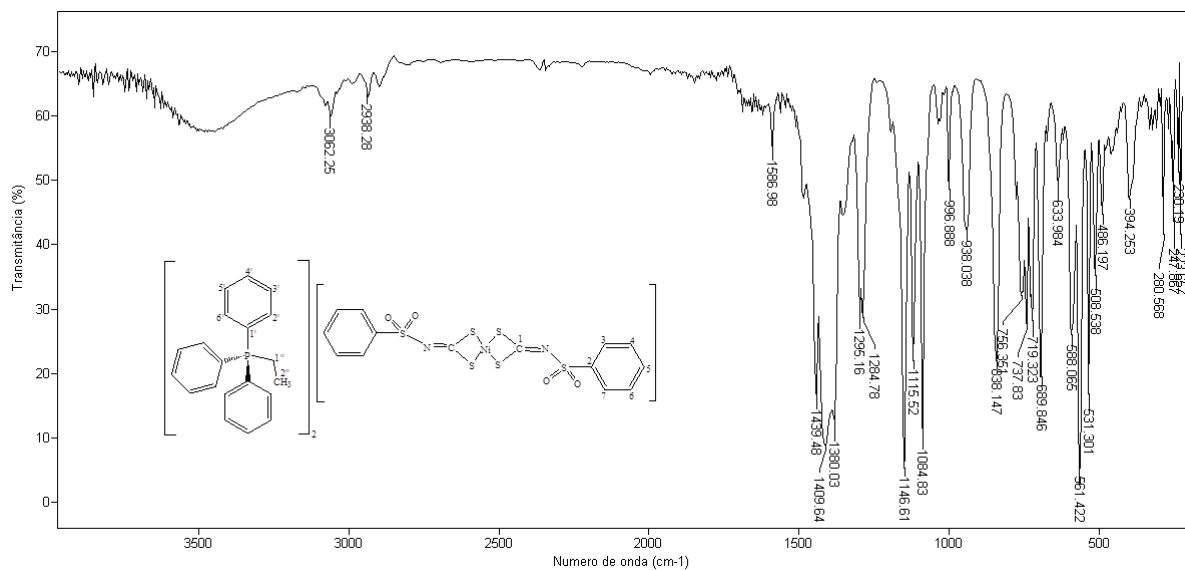
Espectro do Bis(trifenilfosfino)(N-4-bromofenilsulfonil)ditiocarbimatoniquel(II) **4f**.



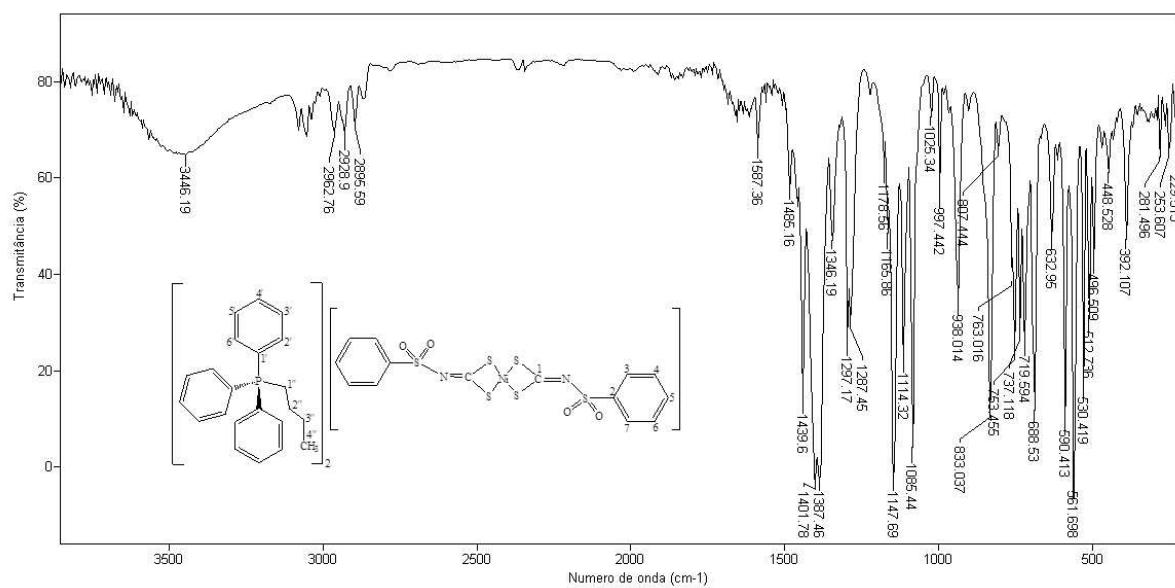
Espectro do Bis(trifenilfosfino)(N-4-iodofenilsulfonil)ditiocarbimatoniquel(II) **4g**.



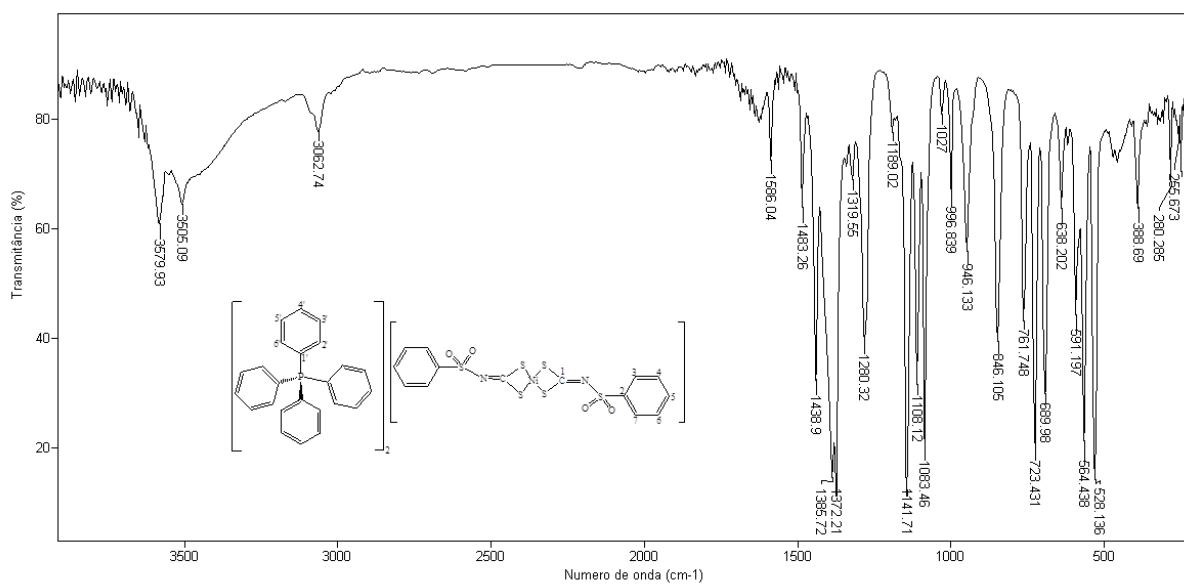
Bis(N-fenilsufonilditiocarbimato)níquelato (II) de metiltrifenilfosfônio **5a1**



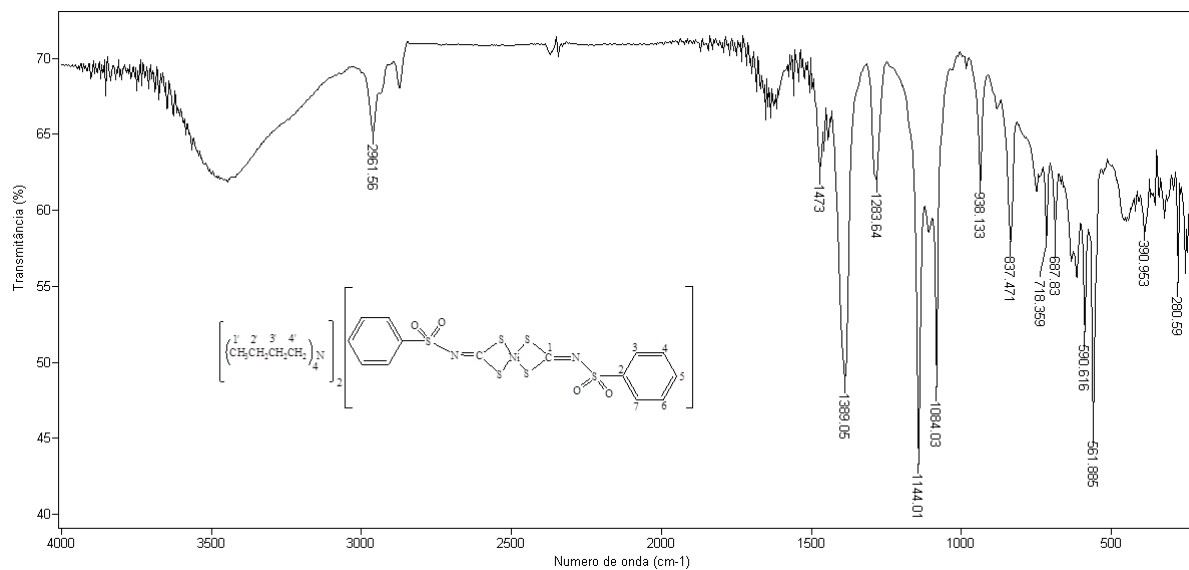
Bis(N-fenilsufonilditiocarbimato)níquelato (II) de etiltrifenilfosfônio **5a2**



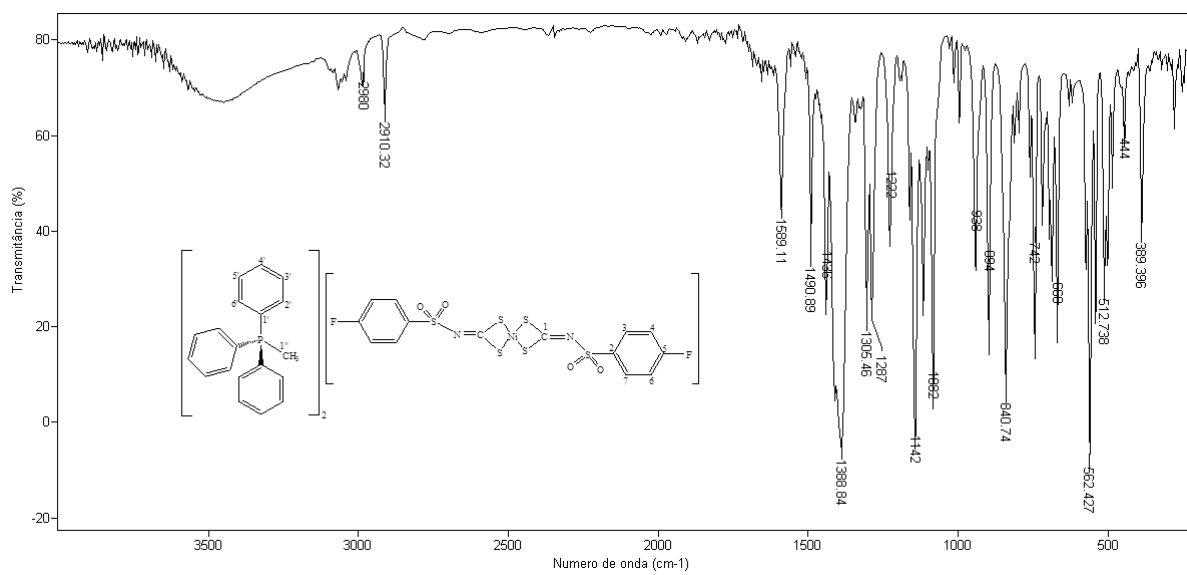
Bis(N-fenilsufonilditiocarbimato)níquelato (II) de butiltrifenilfosfônio **5a3**



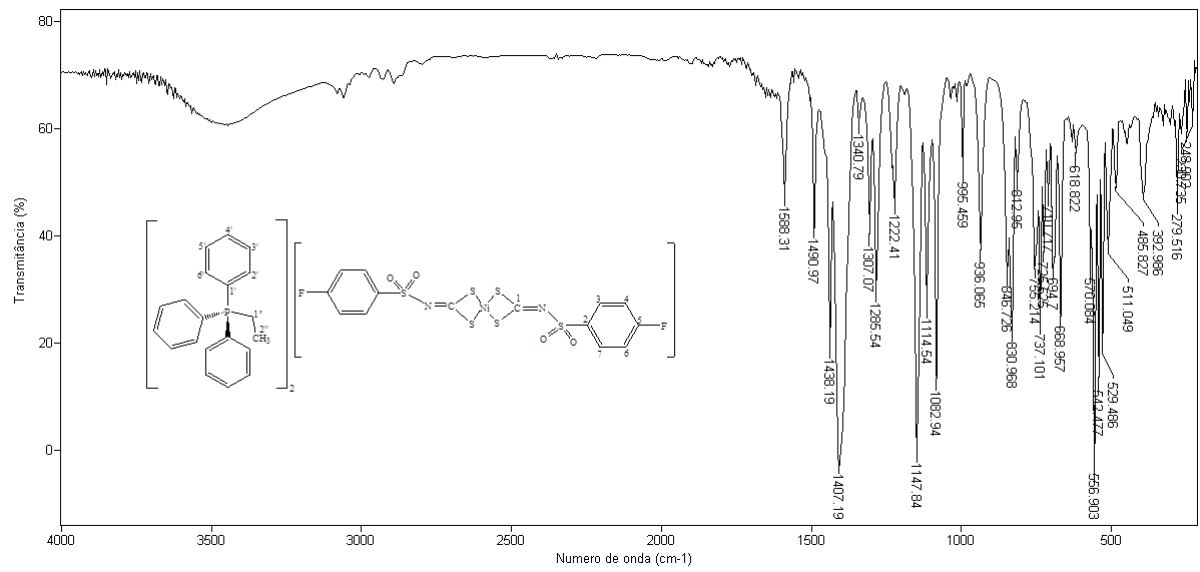
Bis(N-fenilsufonilditiocarbimato)níquelato (II) de tetrafenilfosfônio **5a4**



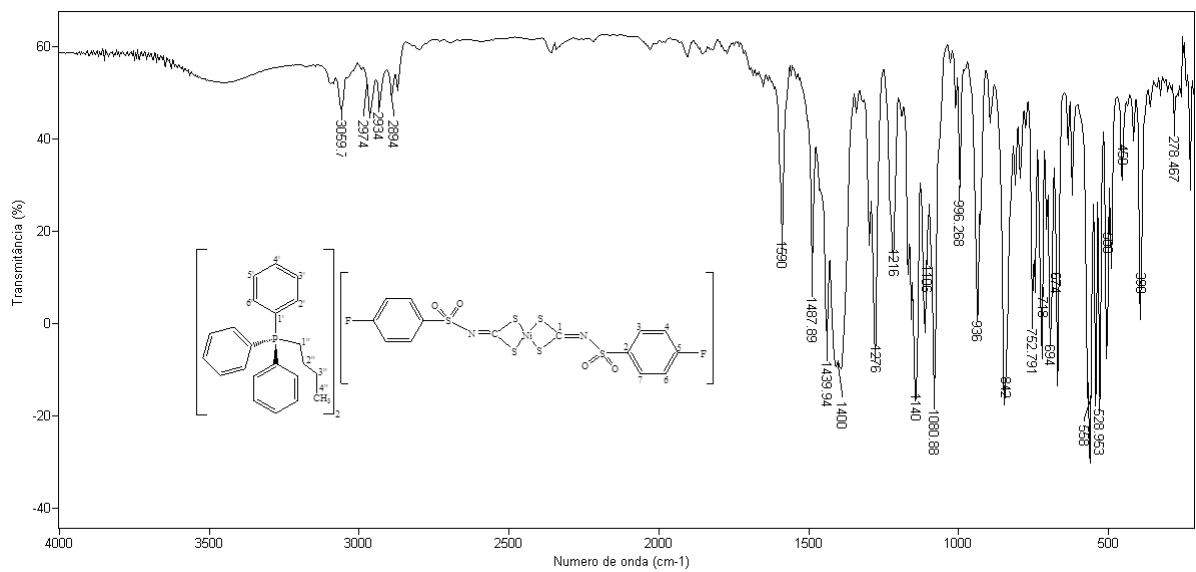
Bis(N-fenilsufonilditiocarbimato)níquelato (II) de tetrabutilamônio **5a5**



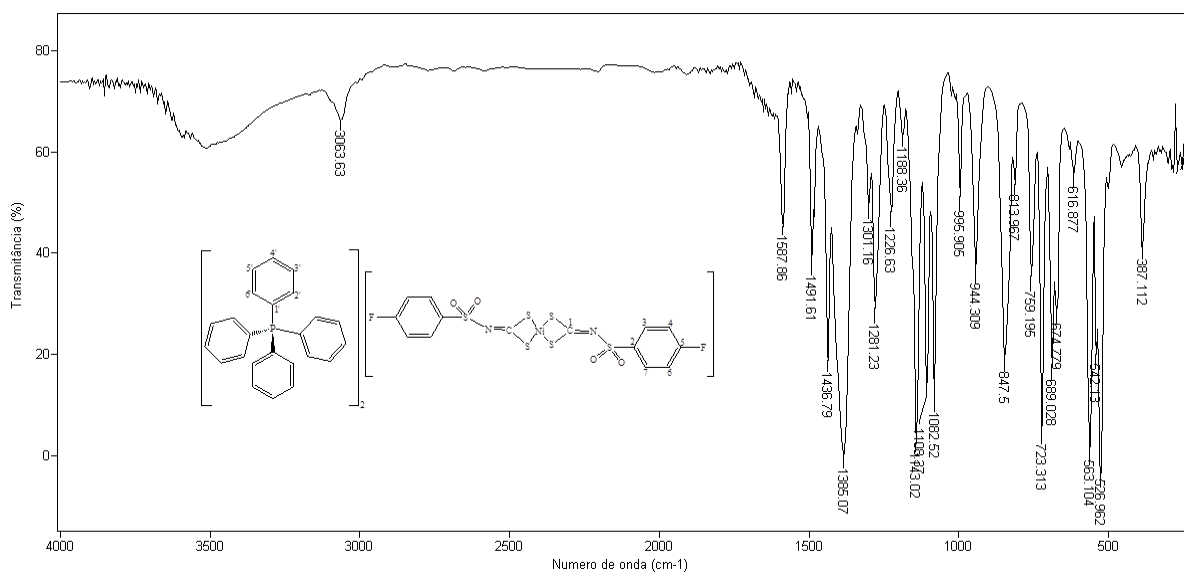
Bis(N-4-fluorofenilsufonilditiocarbimato)níquelato (II) de metiltrifenilfosfônio **5d1**



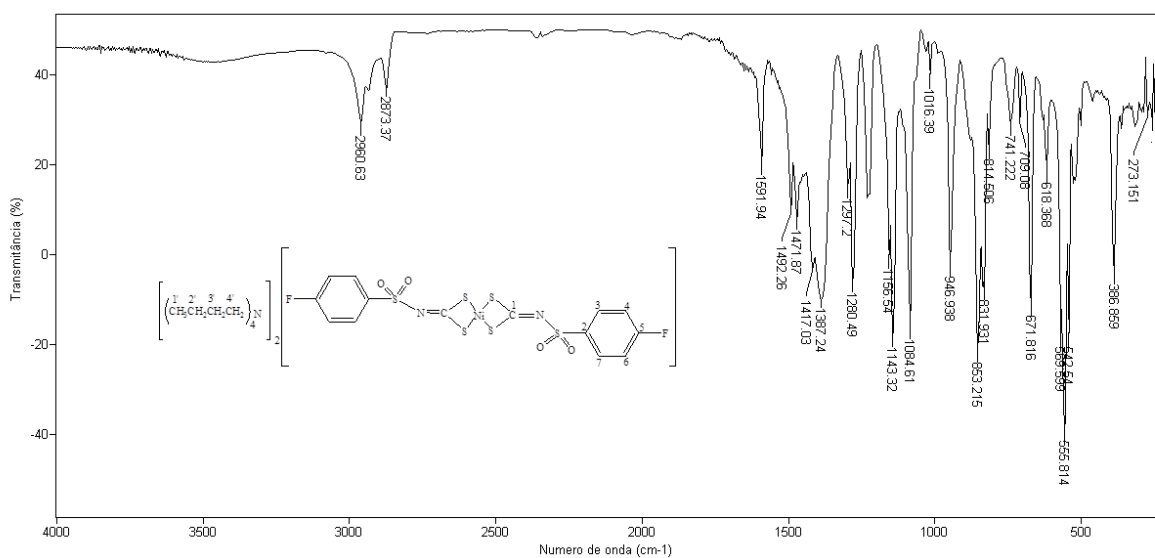
Bis(N-4-fluorofenilsufonilditiocarbimato)níquelato (II) de etiltrifenilfosfônio **5d2**



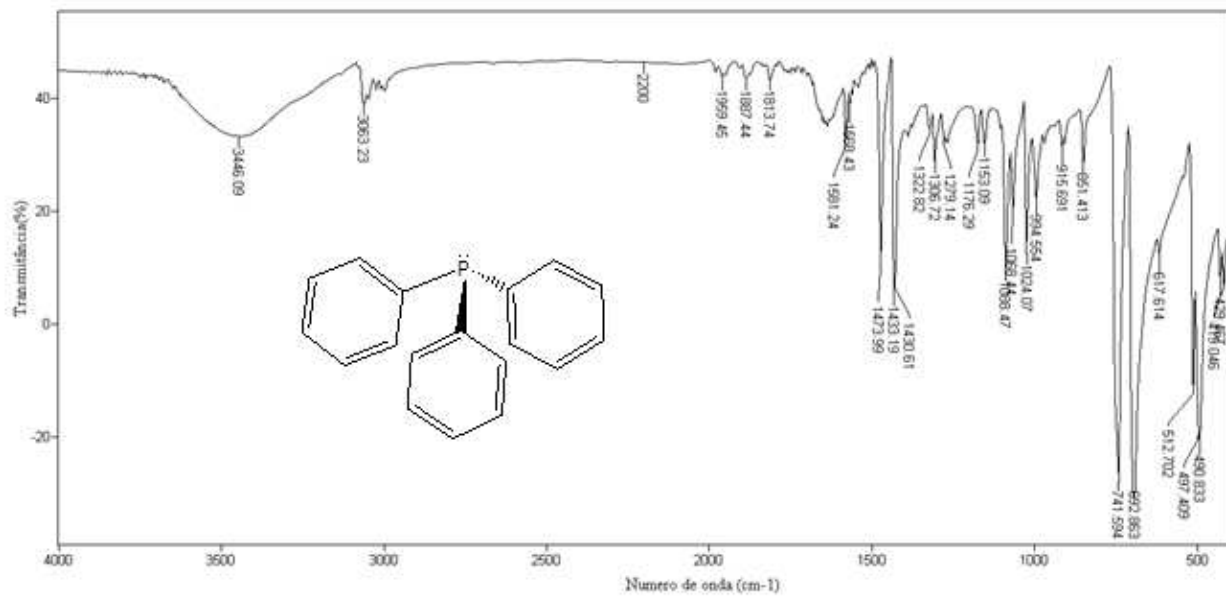
Bis(N-4-fluorofenilsufonilditiocarbimato)níquelato (II) de butiltrifenilfosfônio **5d3**



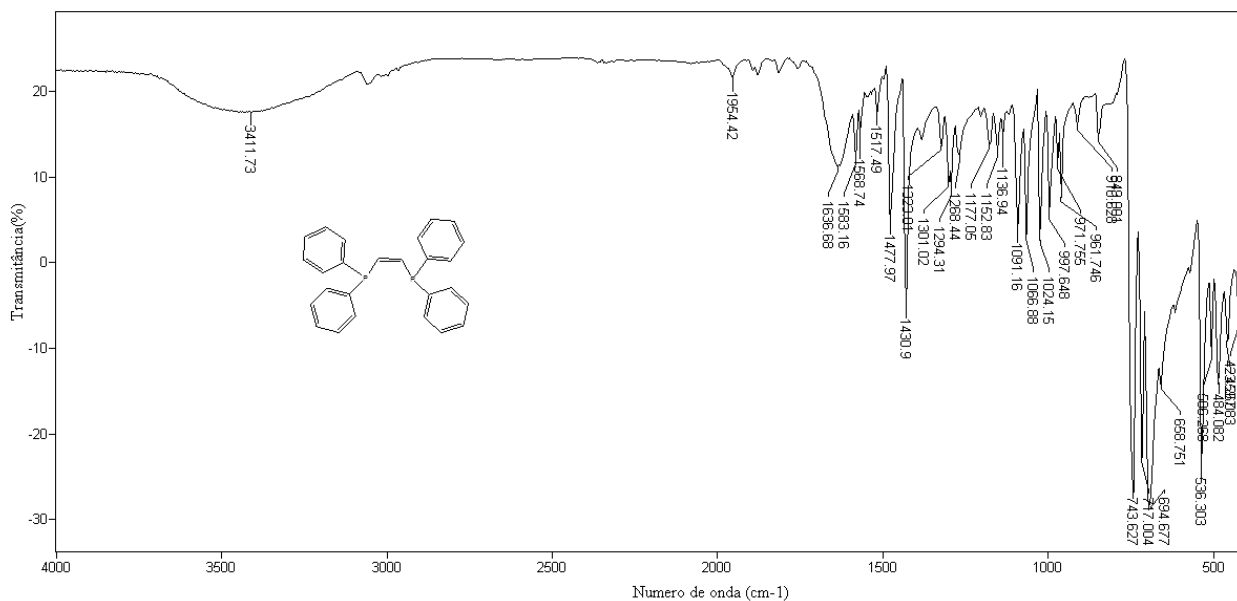
Bis(N-4-fluorofenilsufonilditiocarbimato)níquelato (II) de tetrafenilfosfônio **5d4**



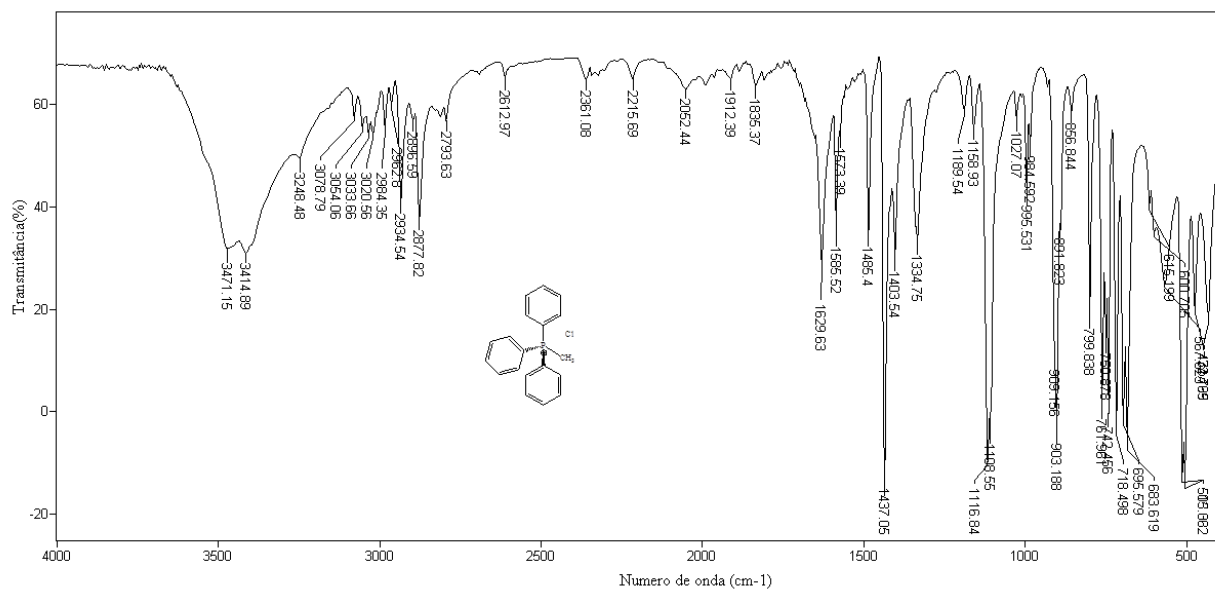
Bis(N-4-fluorofenilsufonilditiocarbimato)níquelato (II) de tetrabutilamônio **5d5**



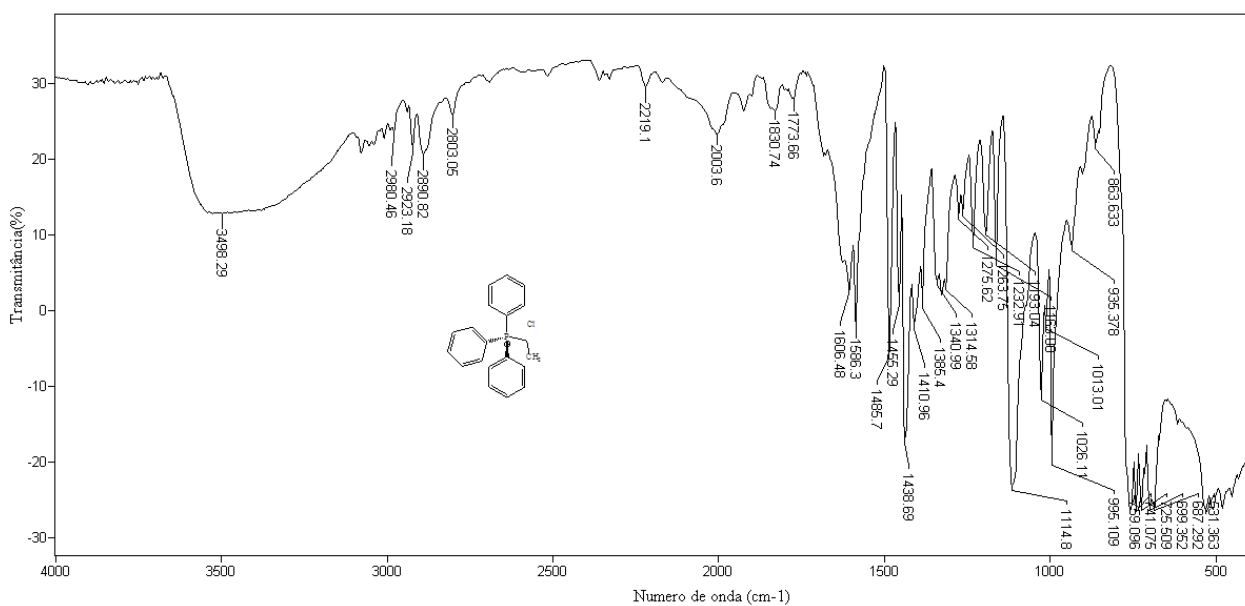
Trifenilfosfina (PPh₃)



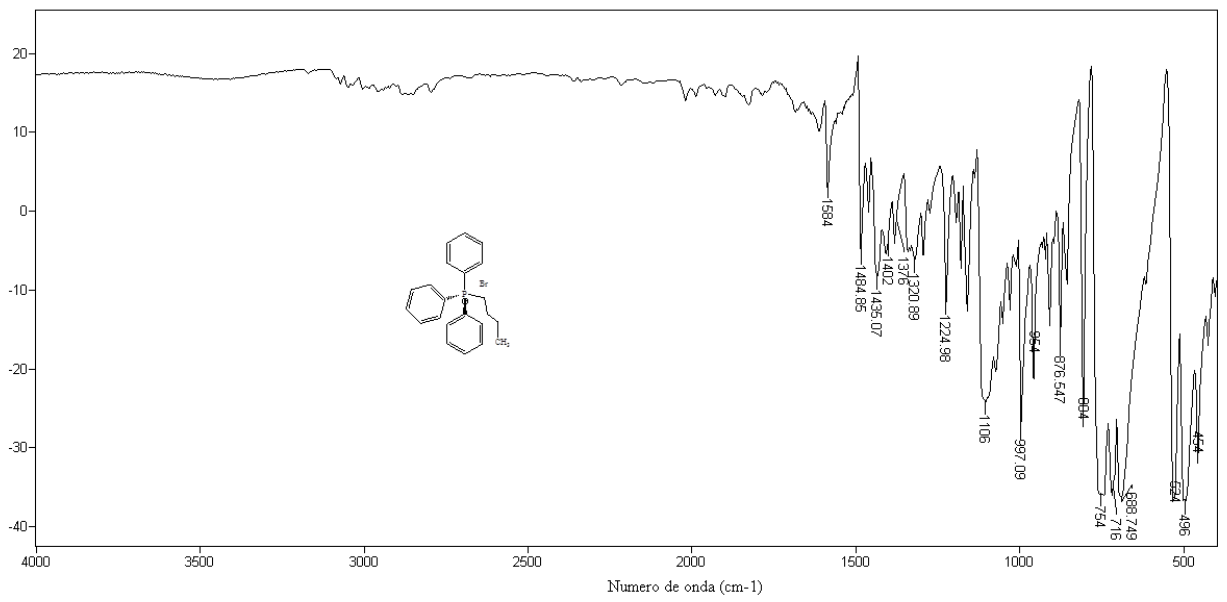
Cis-1,2-bis(difenilfosfina)eteno (dppe)



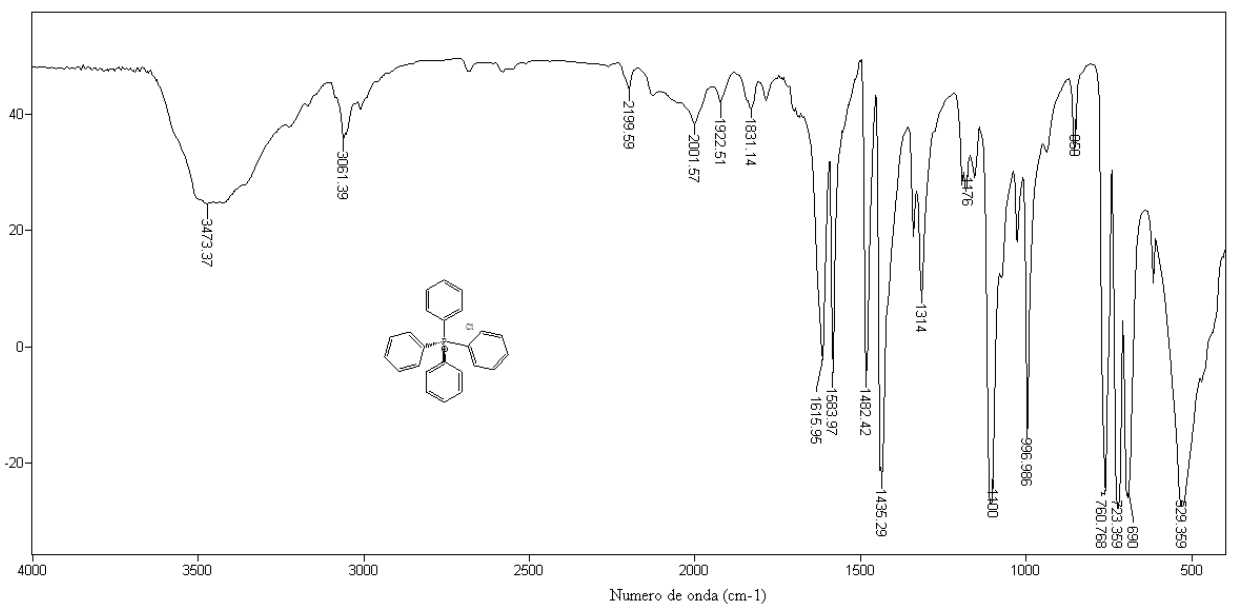
Cloreto de metiltrifenilfosfônio



Cloreto de etiltrifenilfosfônio



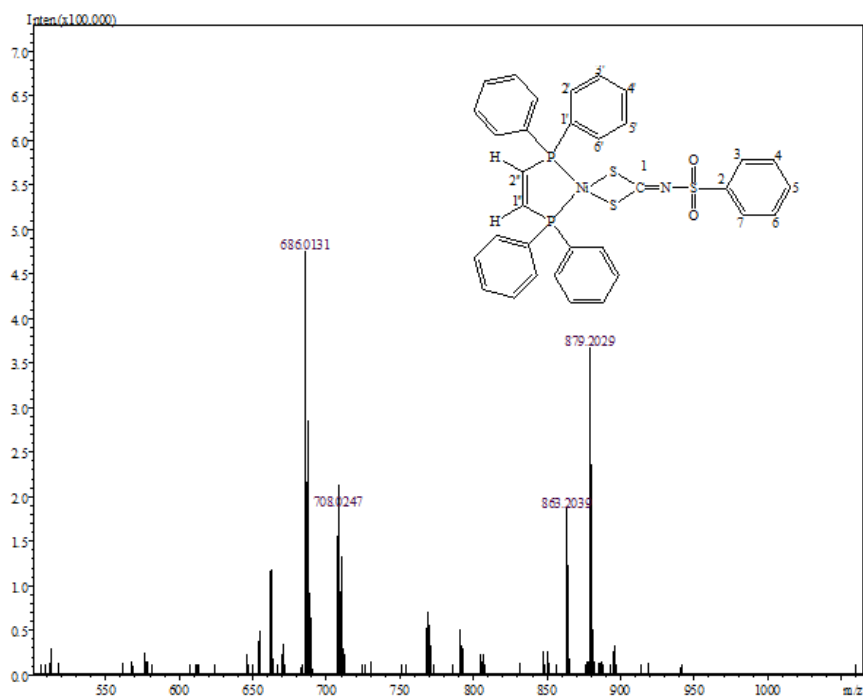
Brometo de butiltrifenilfosfônio



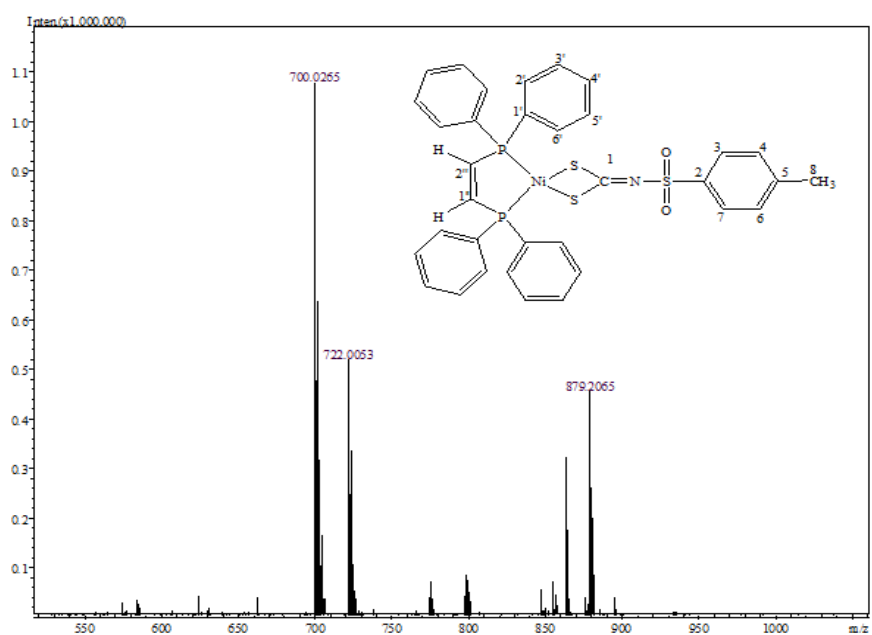
Cloreto de tetrafenilfosfônio

ANEXO B

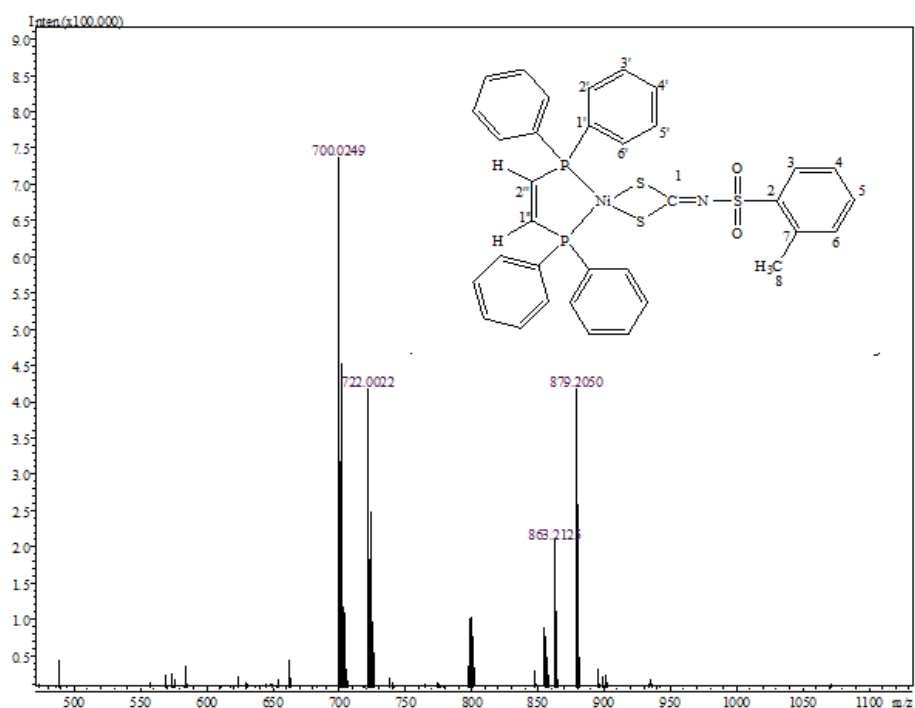
Espectros Massas



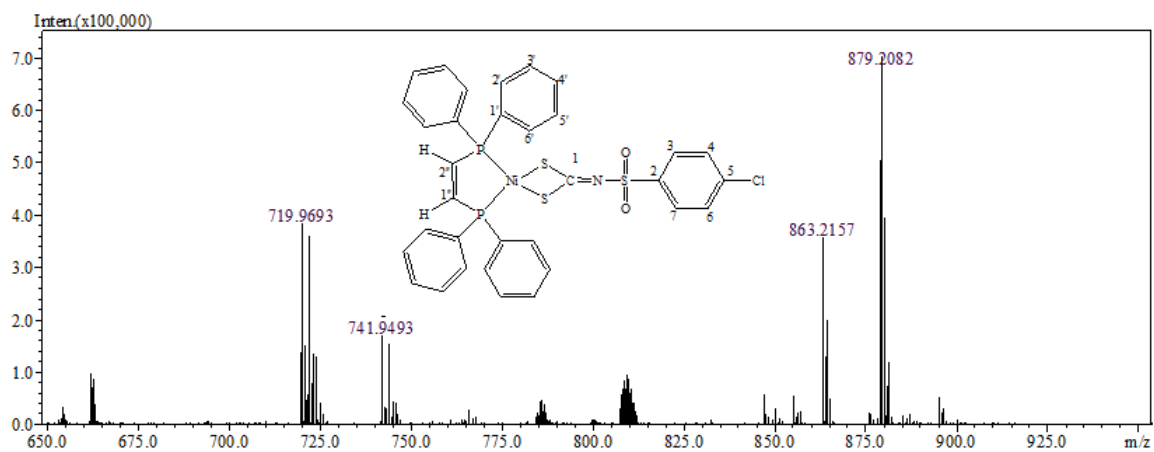
Espectro do Cis-1,2-bis(difenilfosfino)eteno(N-fenilsulfonil)ditiocarbimatoníquel(II) **3a**.



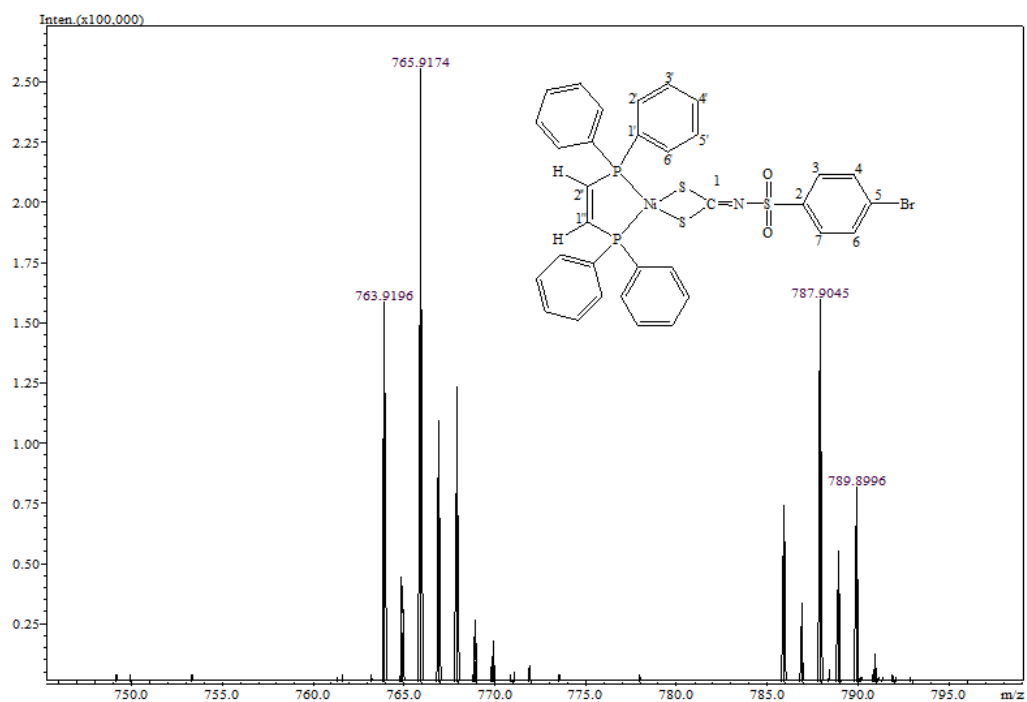
Espectro do Cis-1,2-bis(difenilfosfino)eteno(N-4-metilfenilsulfonil)ditiocarbimatoníquel(II) **3b**.



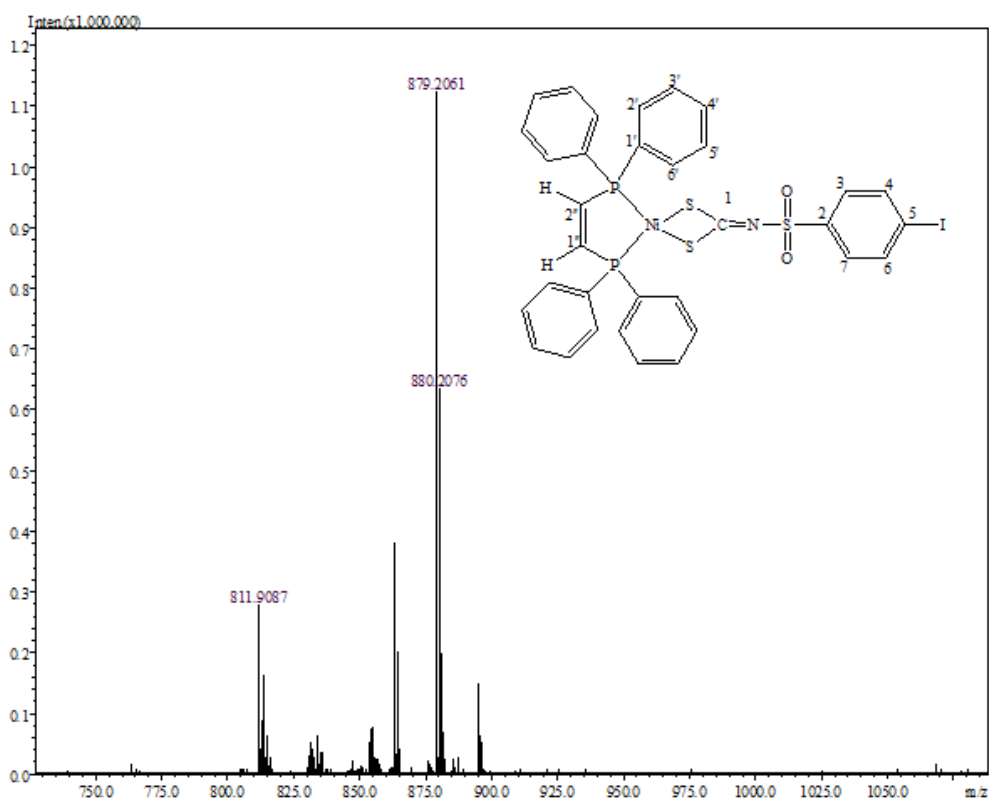
Espectro do Cis-1,2-bis(difenilfosfino)eteno(N-2-metilfenilsulfoni)ditiocarbimatoníquel(II) **3c**.



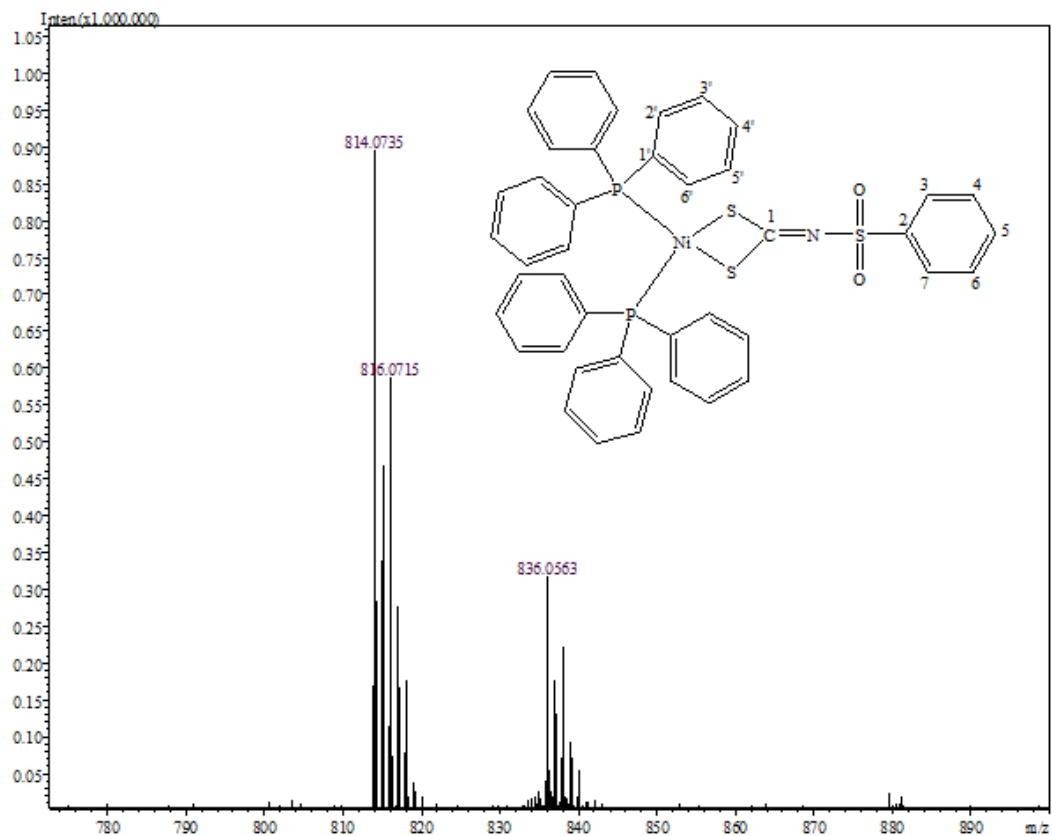
Espectro do Cis-1,2-bis(difenilfosfino)eteno(N-4-clorofenilsulfoni)ditiocarbimatoníquel(II) **3e**.



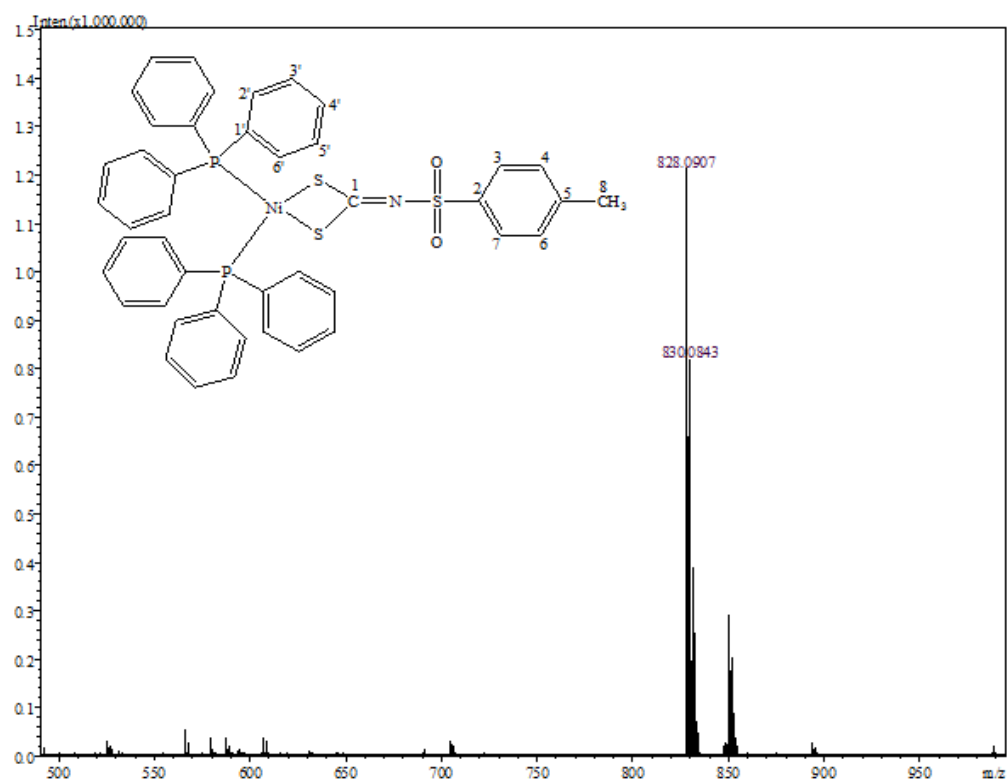
Espectro do Cis-1,2-bis(difenilfosfino)eteno(N-4-bromofenilsulfonil)ditiocarbimatoníquel(II) **3f**.



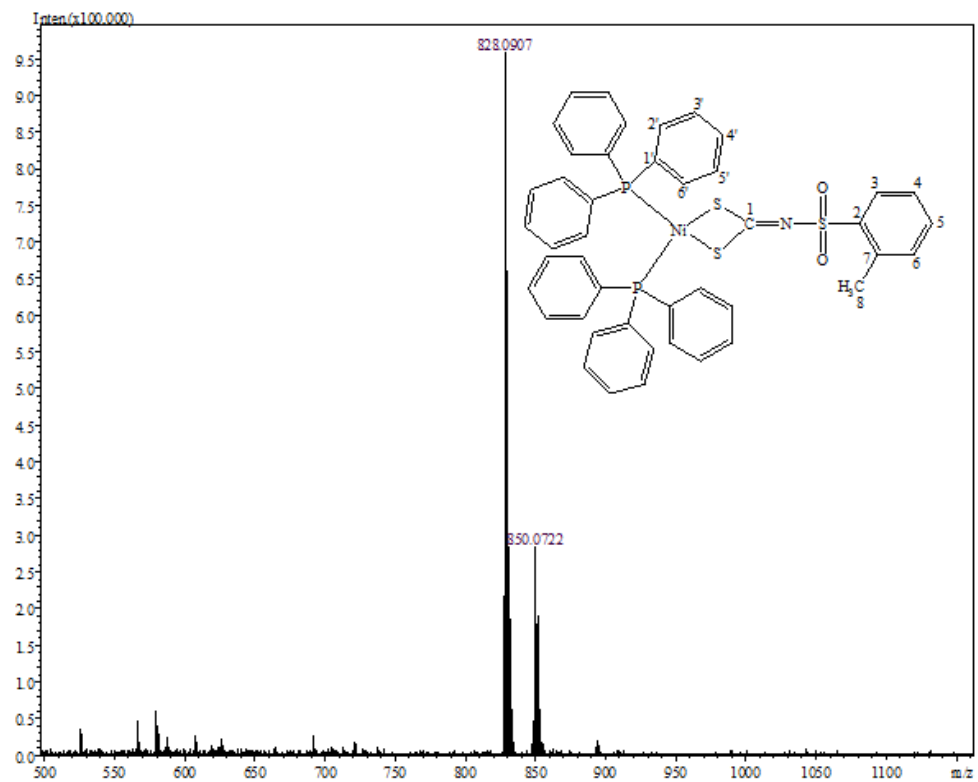
Espectro do Cis-1,2-bis(difenilfosfino)eteno(N-4-iodofenilsulfonil)ditiocarbimatoníquel(II) **3g**.



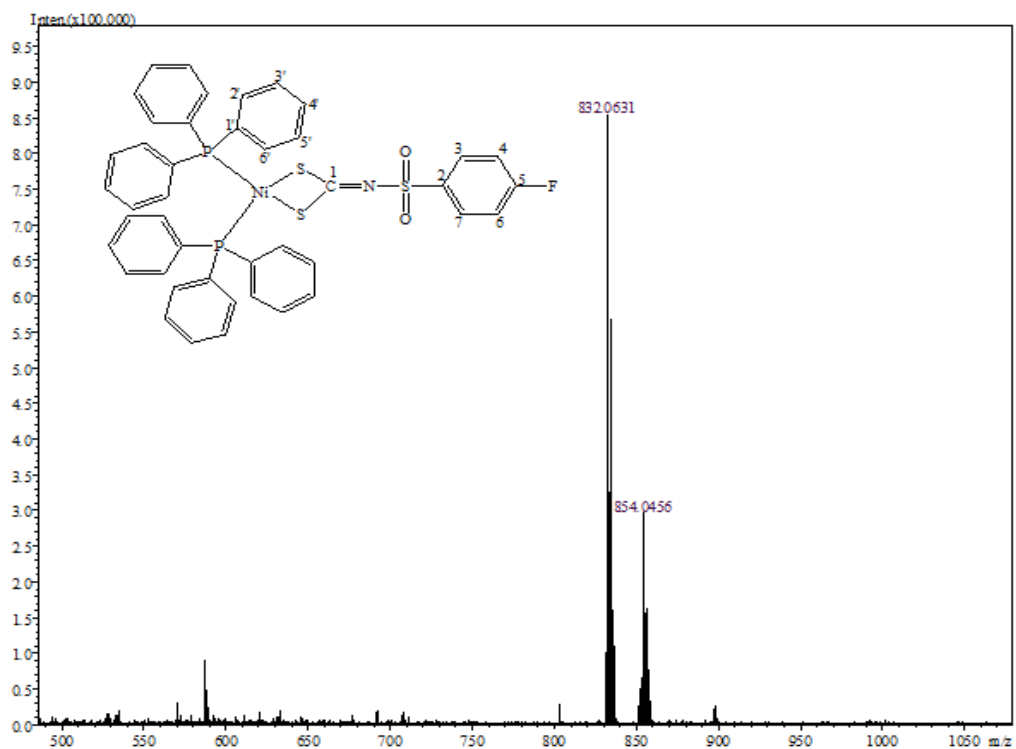
Espectro do Bis(trifenilfosfino)(N-fenilsulfonil)ditiocarbimatoniquel(II) **4a**.



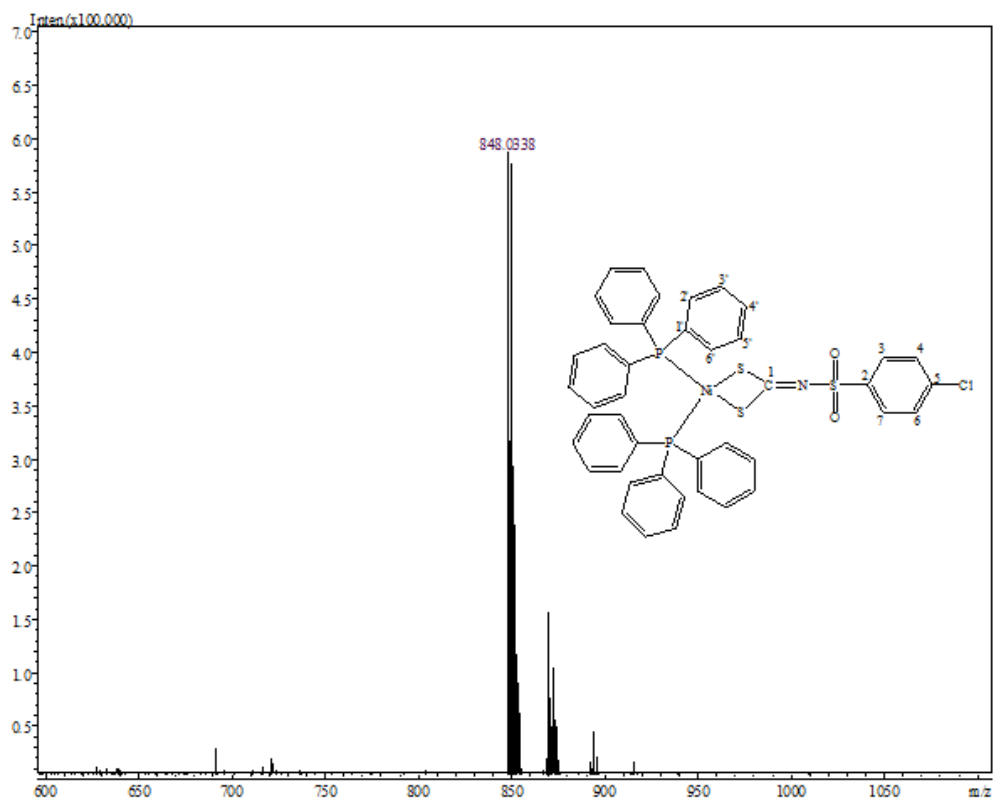
Espectro do Bis(trifenilfosfino)(N-4-metilfenilsulfonil)ditiocarbimatoniquel(II) **4b**.



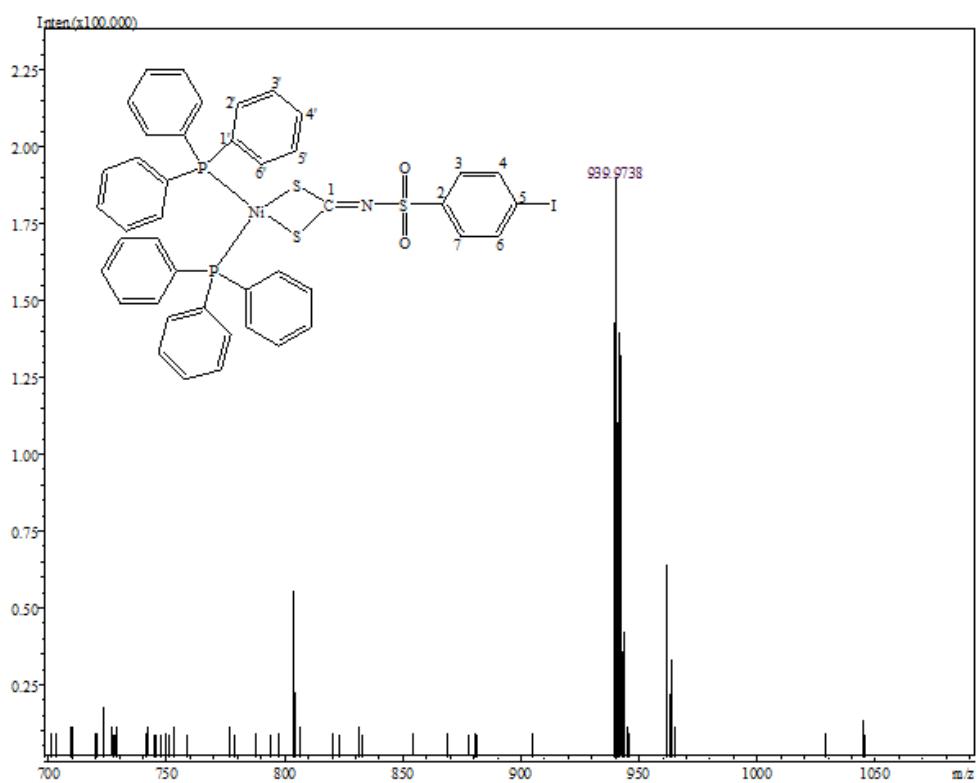
Espectro do Bis(trifenilfosfino)(N-2-metilfenilsulfoni)ditiocarbimatoniquel(II) **4c**.



Espectro do Bis(trifenilfosfino)(N-4-fluorofenilsulfoni)ditiocarbimatoniquel(II) **4d**.



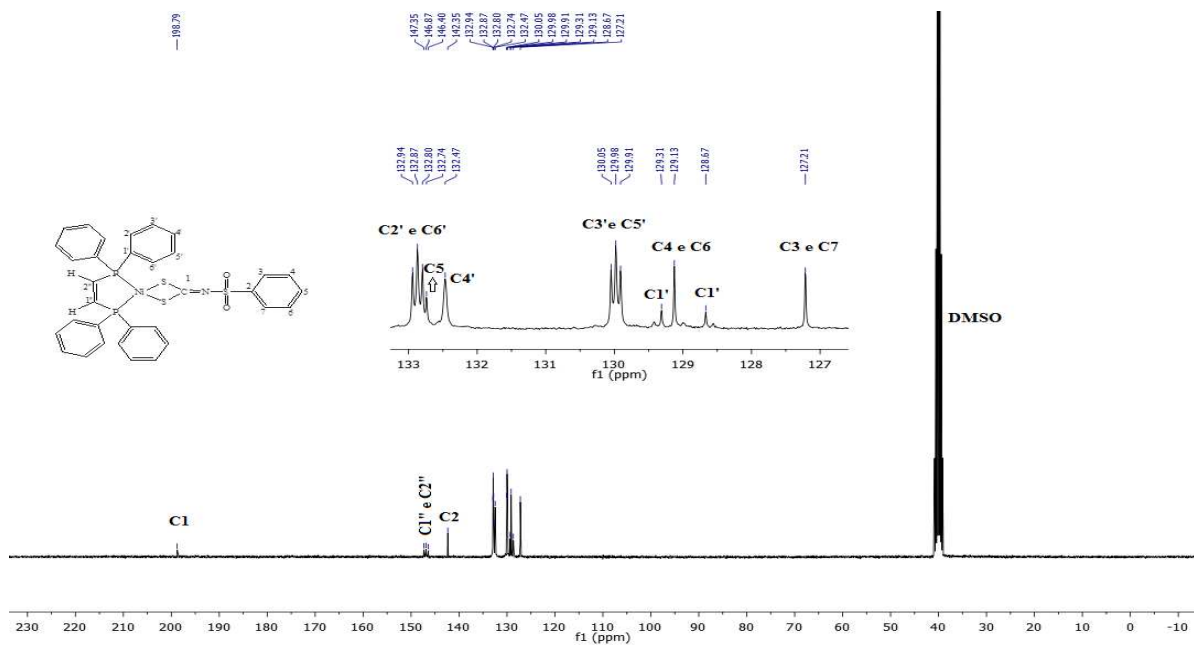
Espectro do Bis(trifenilfosfino)(N-4-clorofenilsulfoni)ditiocarbimatoniquel(II) **4e**.



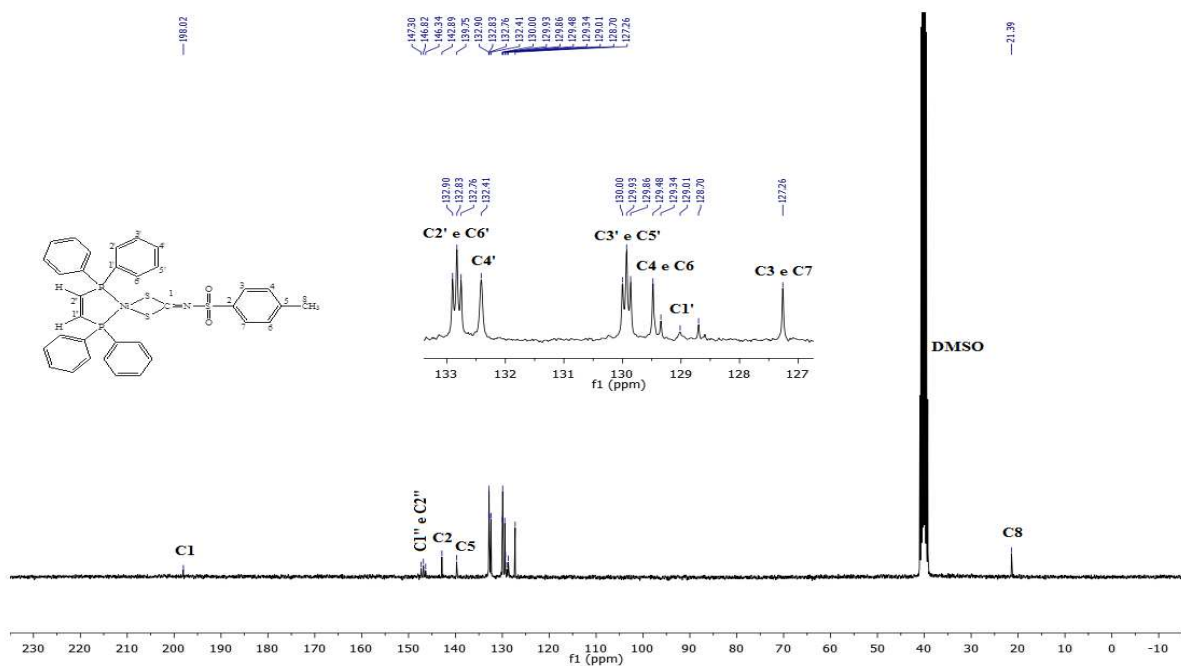
Espectro do Bis(trifenilfosfino)(N-4-iodofenilsulfoni)ditiocarbimatoniquel(II) **4g**.

ANEXO C

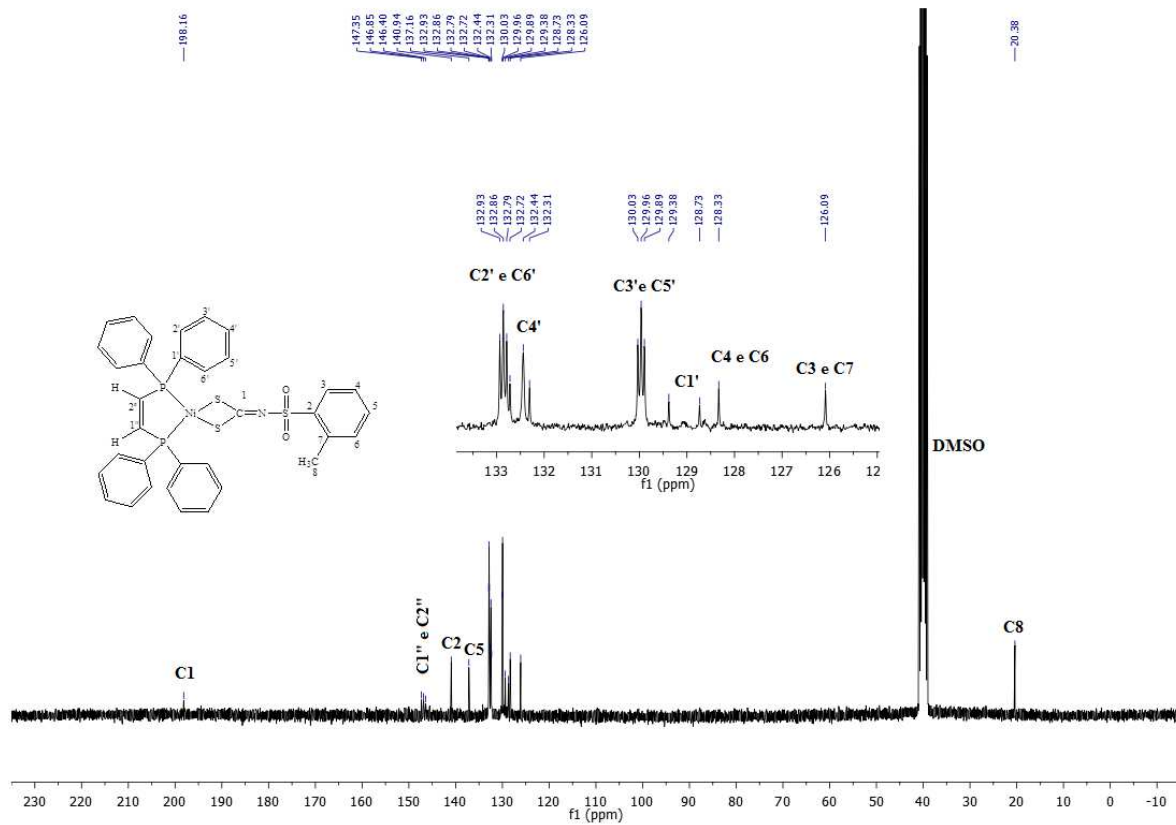
Espectros de RMN de ^{13}C



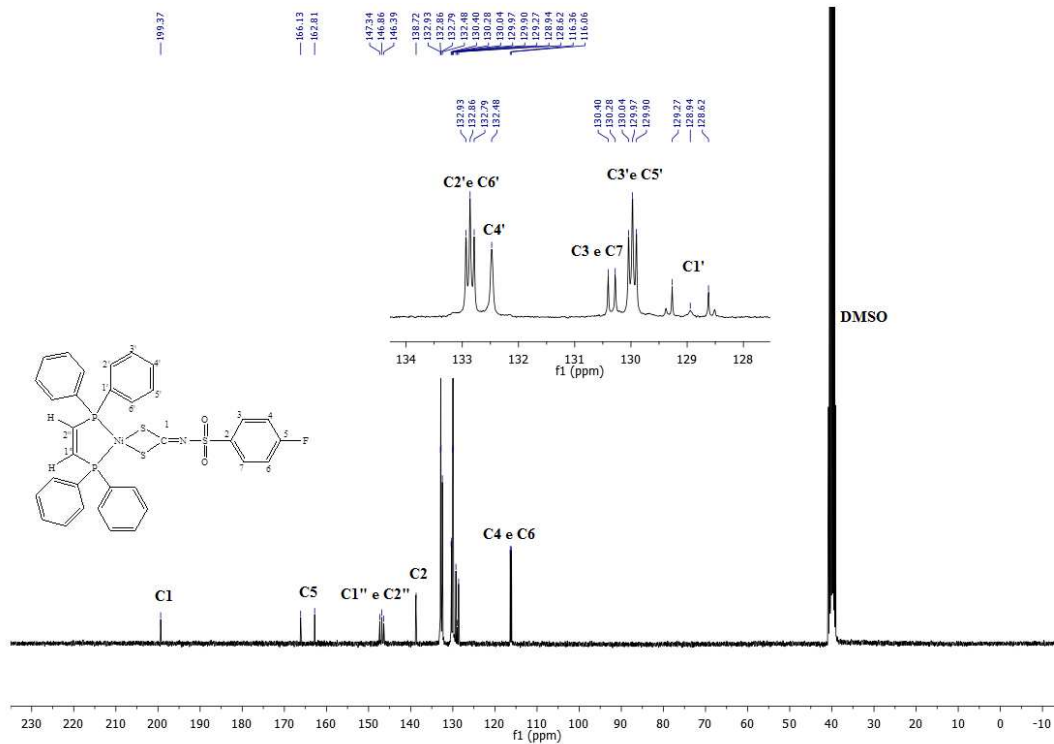
Espectro do Cis-1,2-bis(difenilfosfino)eteno(N-fenilsulfonyl)ditiocarbimatoníquel(II) **3a**.



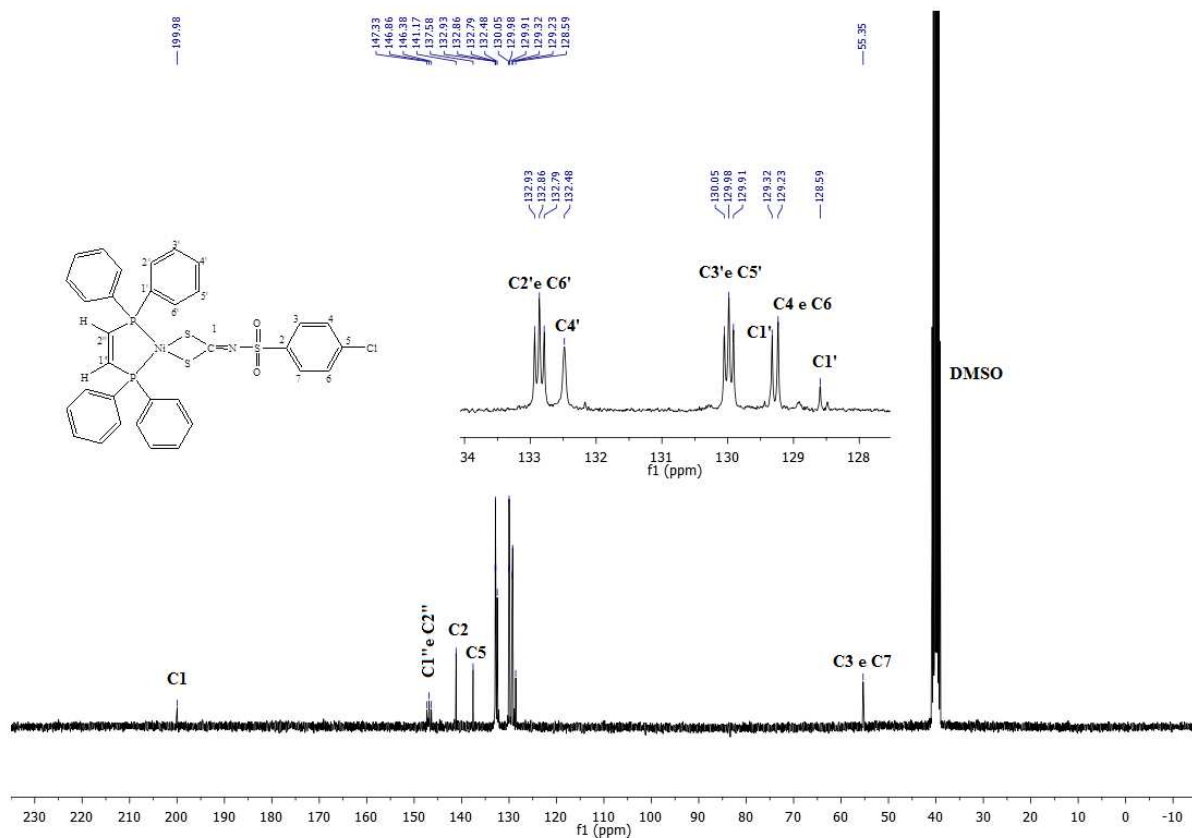
Espectro do Cis-1,2-bis(difenilfosfino)eteno(N-4-metilfenilsulfonyl)ditiocarbimatoníquel(II) **3b**.



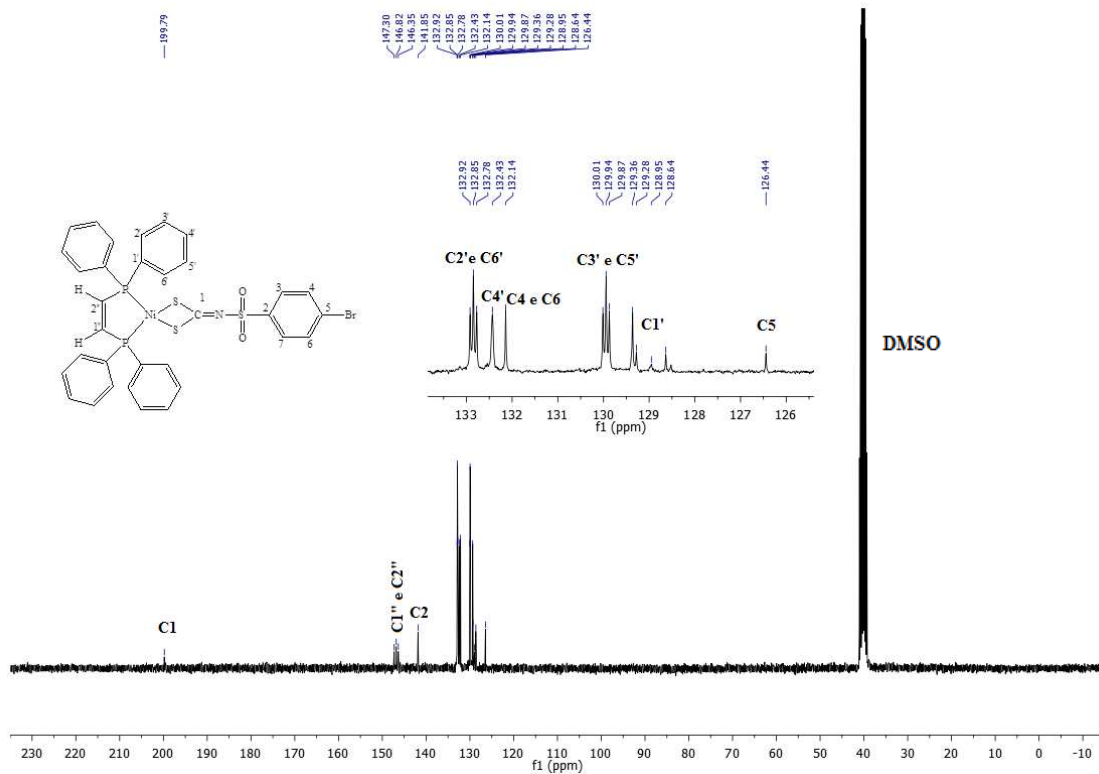
Espectro do Cis-1,2-bis(difenilfosfino)eteno(N-2-metilfenilsulfonil)ditiocarbimatoníquel(II) **3c**.



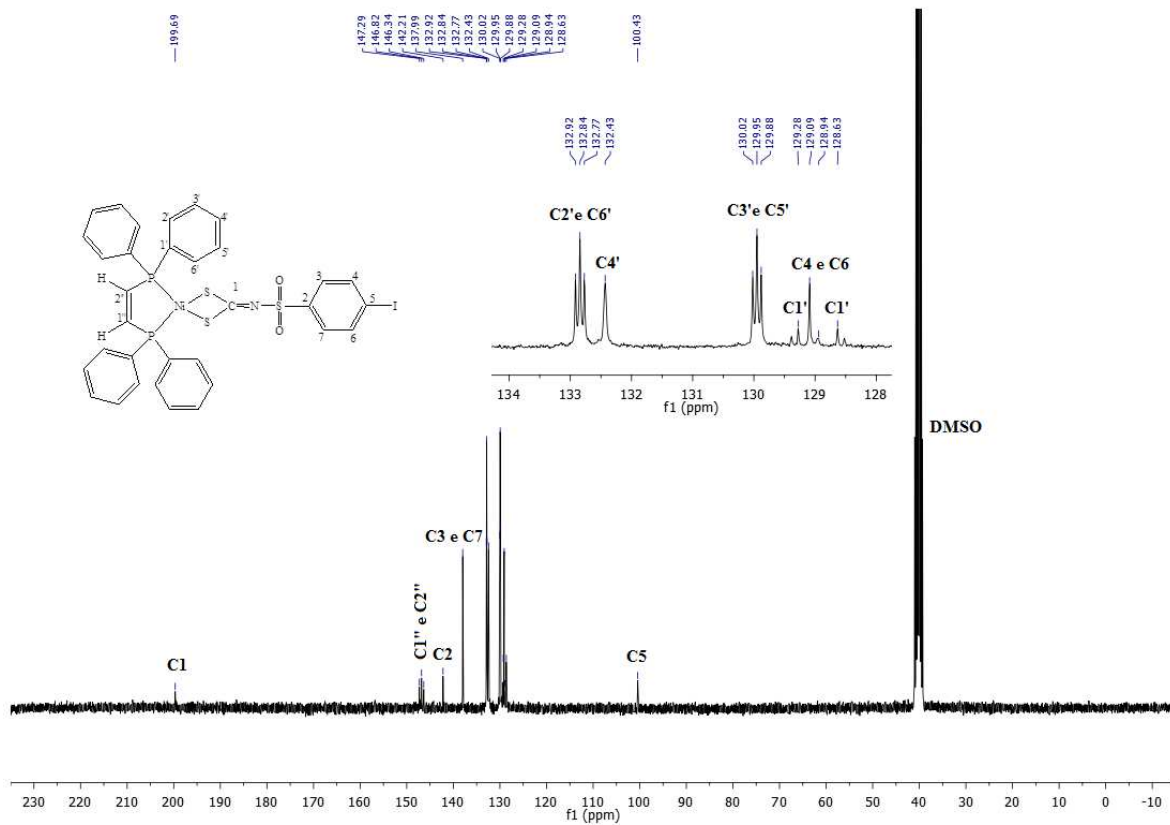
Espectro do Cis-1,2-bis(difenilfosfino)eteno(N-4-fluorofenilsulfonil)ditiocarbimatoníquel(II) **3d**.



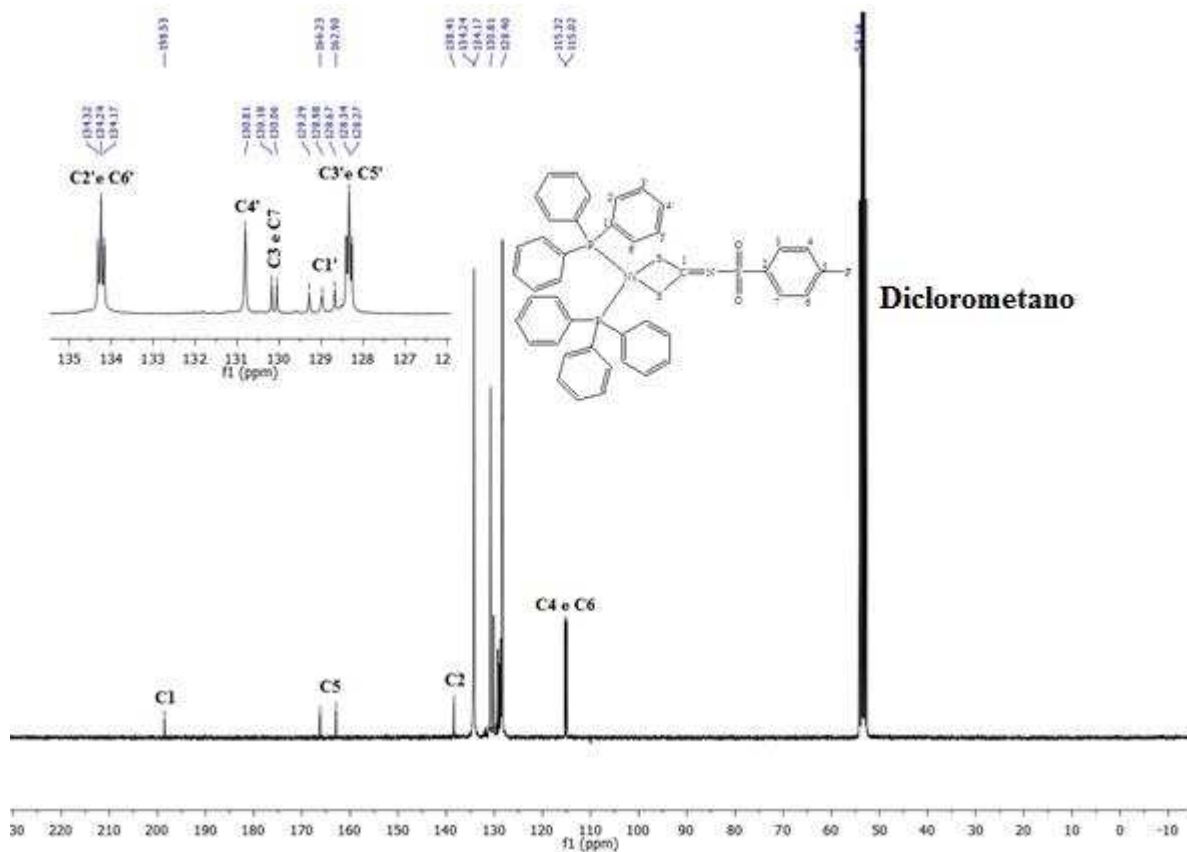
Espectro do Cis-1,2-bis(difenilfosfino)eteno(N-4-clorofenilsulfonil)ditiocarbimatoníquel(II) **3e**.



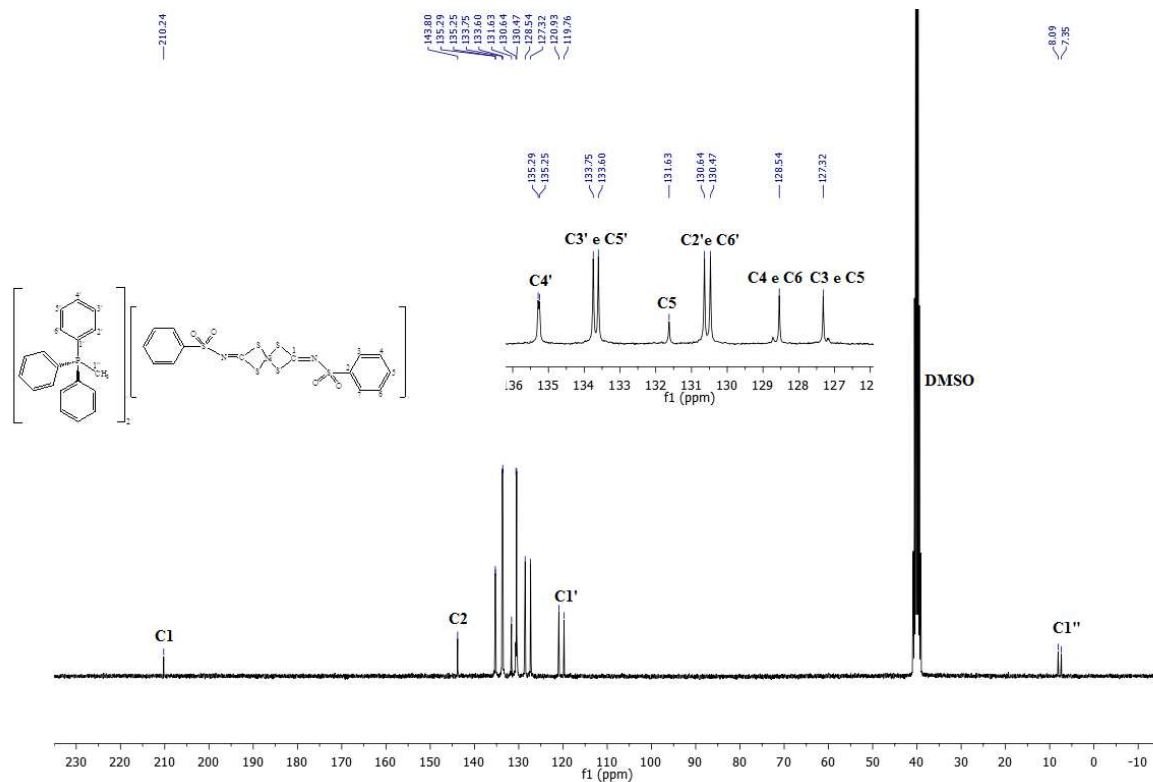
Espectro do Cis-1,2-bis(difenilfosfino)eteno(N-4-bromofenilsulfonil)ditiocarbimatoníquel(II) **3f**.



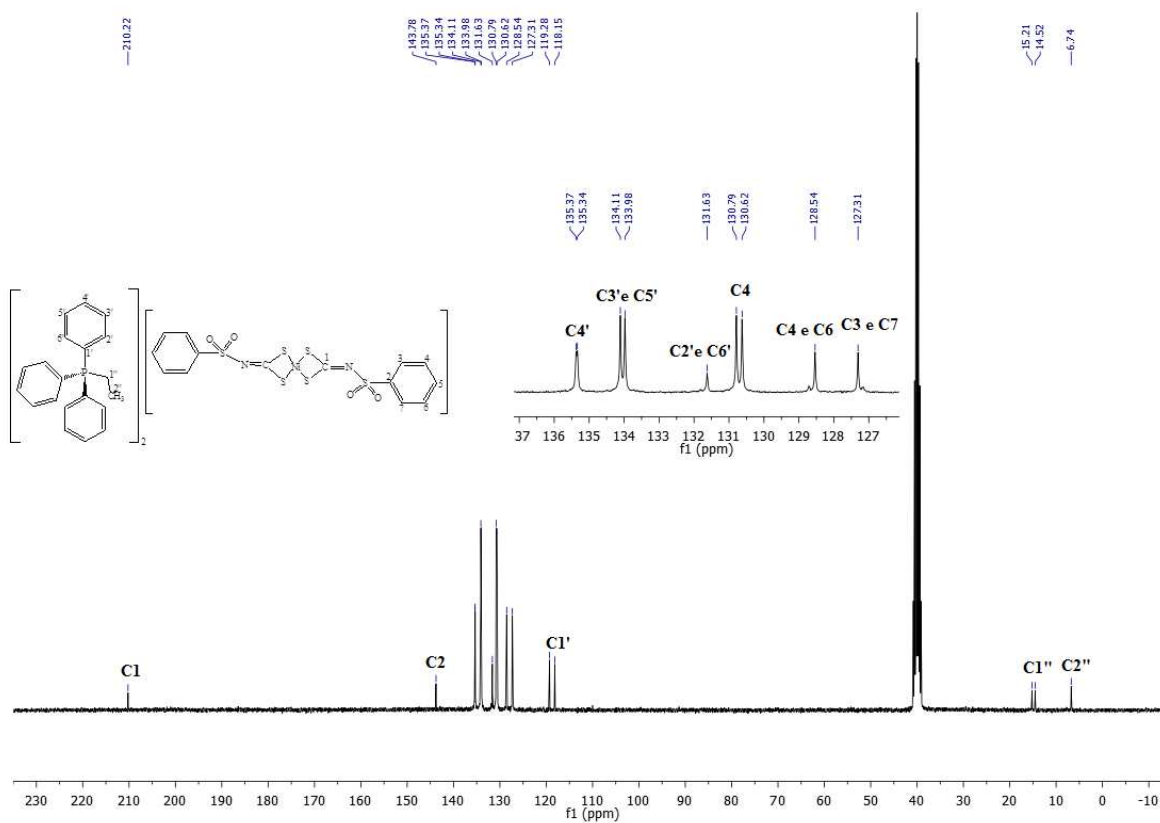
Espectro do Cis-1,2-bis(difenilfosfino)eteno(N-4-iodofenilsulfonyl)ditiocarbimatoníquel(II) **3g**.



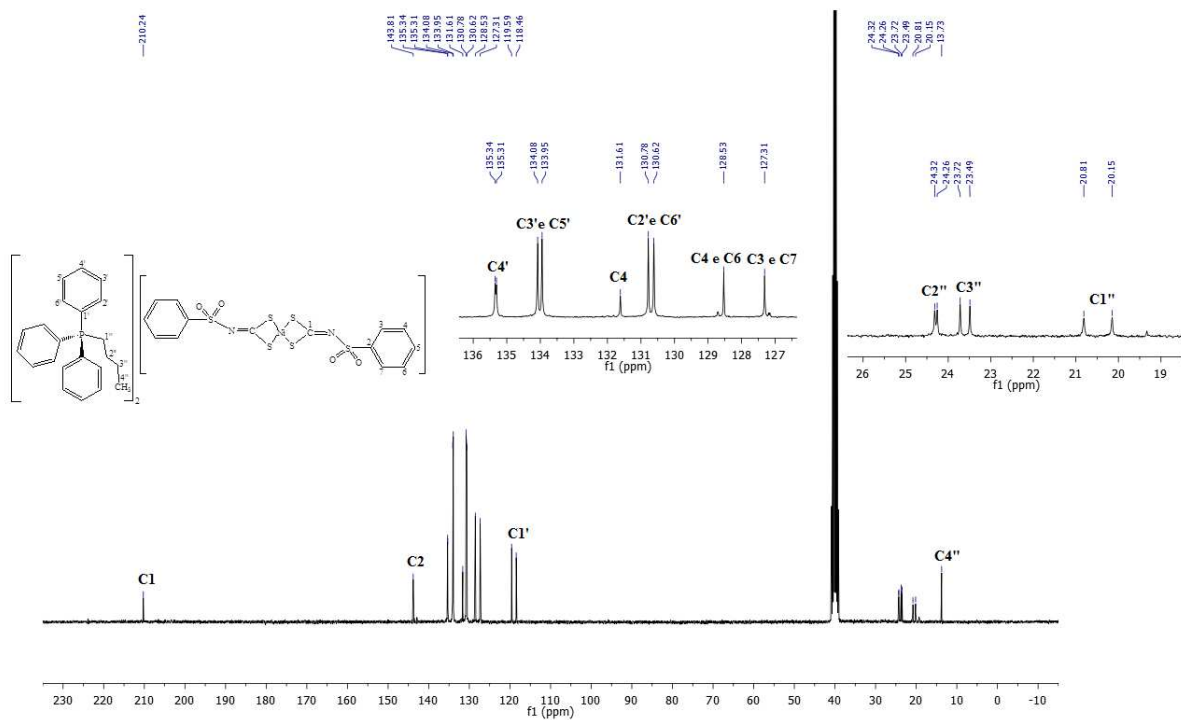
Espectro do Bis(trifenilfosfino)(N-4-fluorofenilsulfonyl)ditiocarbimatoníquel(II) **4d**.



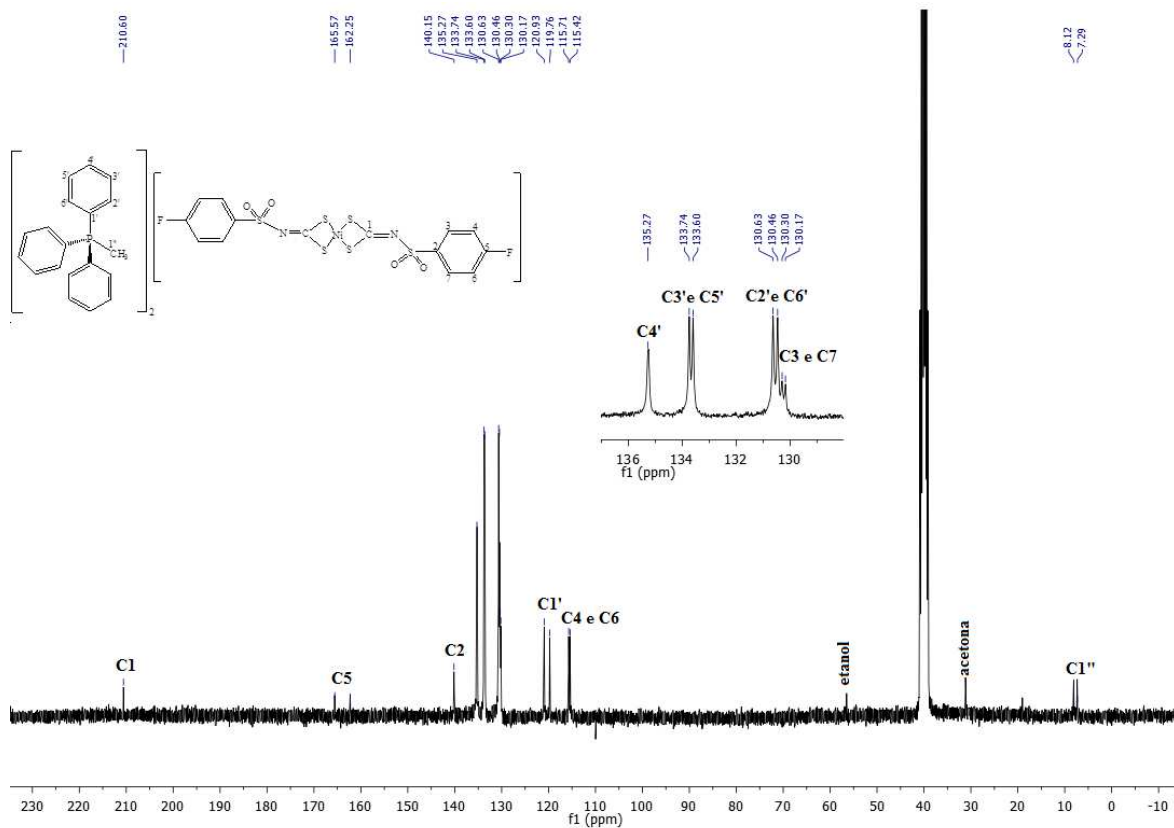
Bis(N-fenilsufonilditiocarbimato)níquelato (II) de metiltrifenilfosfônio **5a1**



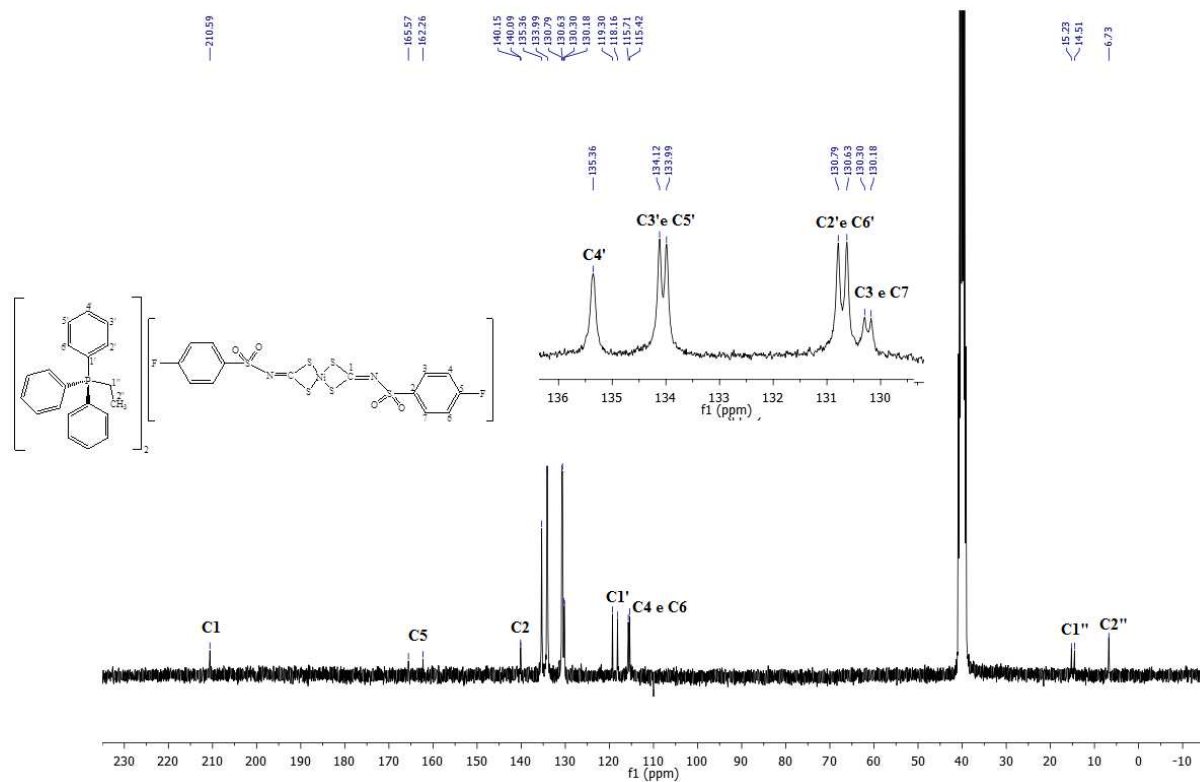
Bis(N-fenilsufonilditiocarbimato)níquelato (II) de etiltrifenilfosfônio **5a2**



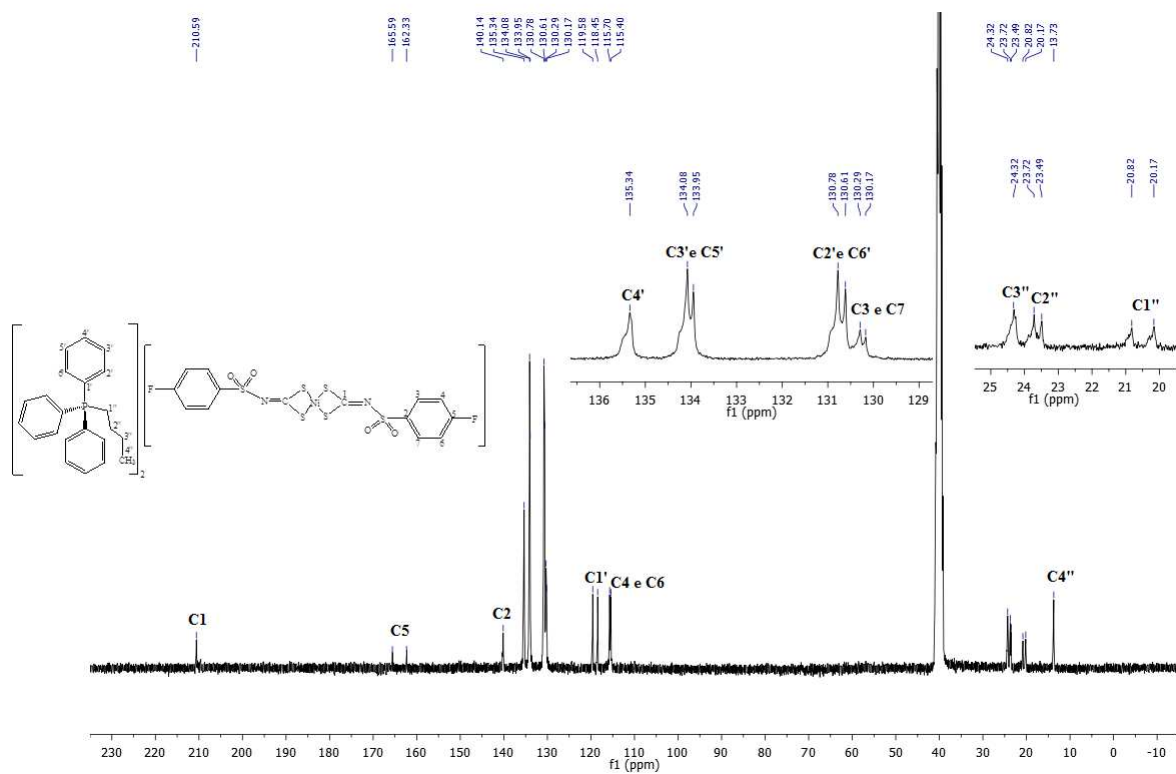
Bis(N-fenilsufonilditiocarbimato)níquelato (II) de butiltrifenilfosfônio **5a3**



Bis(N-4-fluorofenilsufonilditiocarbimato)níquelato (II) de metiltrifenilfosfônio **5d1**



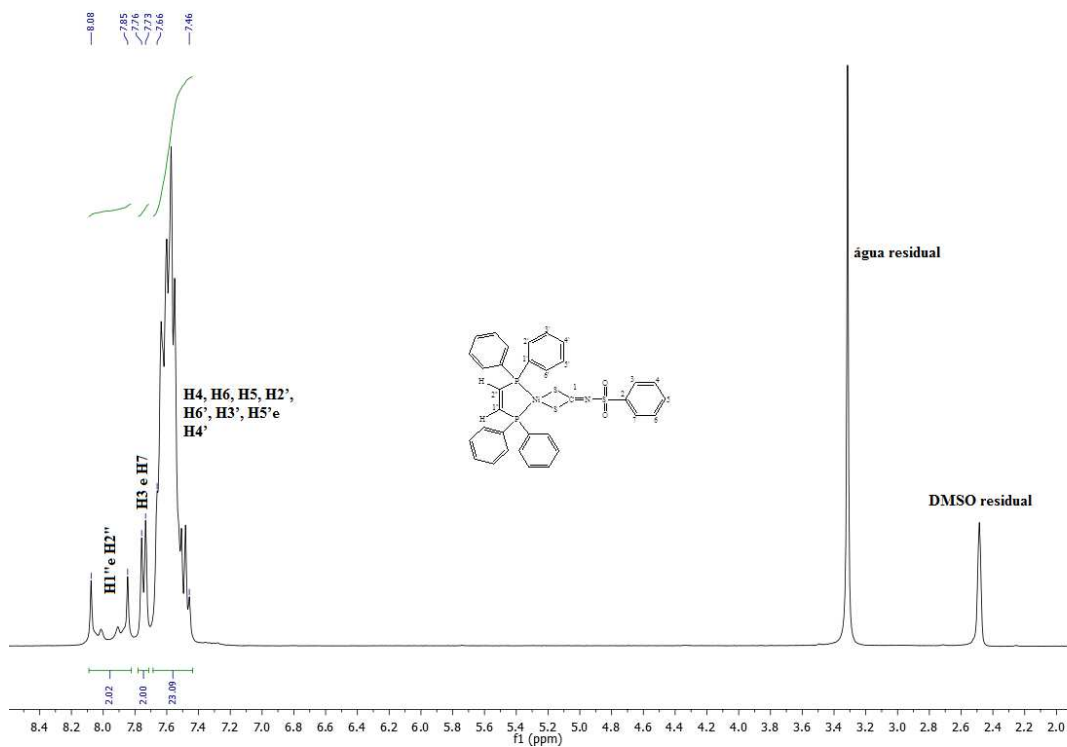
Bis(N-4-fluorofenilsufonilditiocarbimato)níquelato (II) de etiltrifenilfosfônio **5d2**



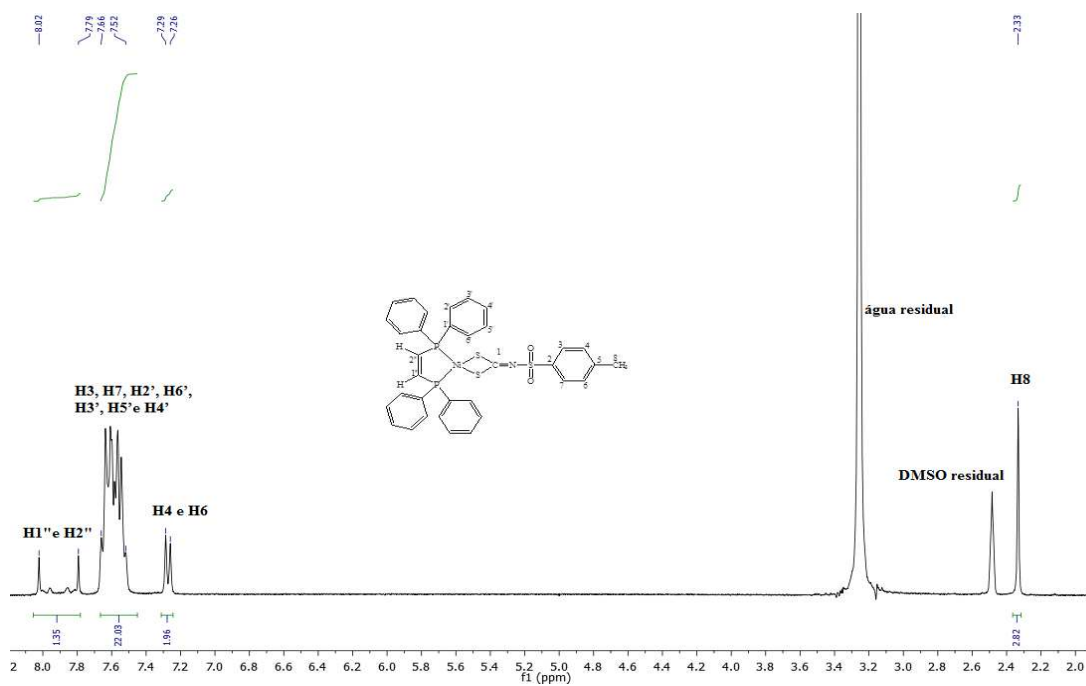
Bis(N-4-fluorofenilsufonilditiocarbimato)níquelato (II) de butiltrifenilfosfônio **5d3**

ANEXO D

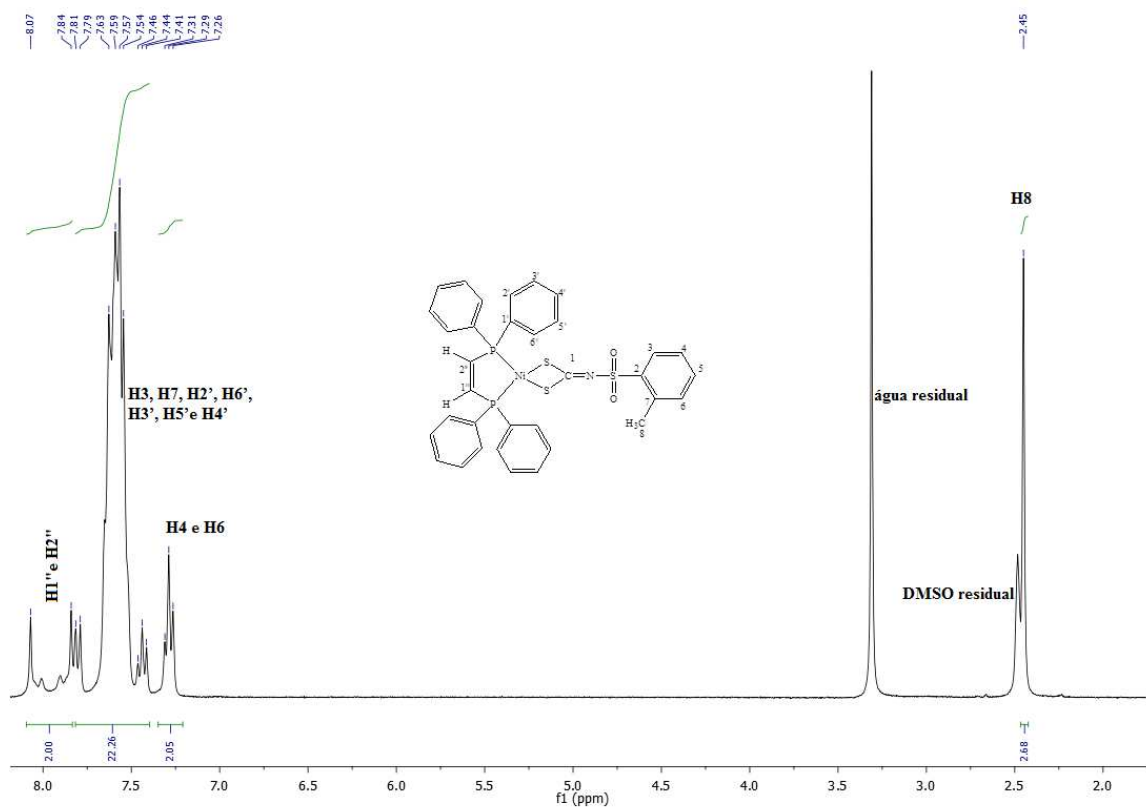
Espectros de RMN de ^1H



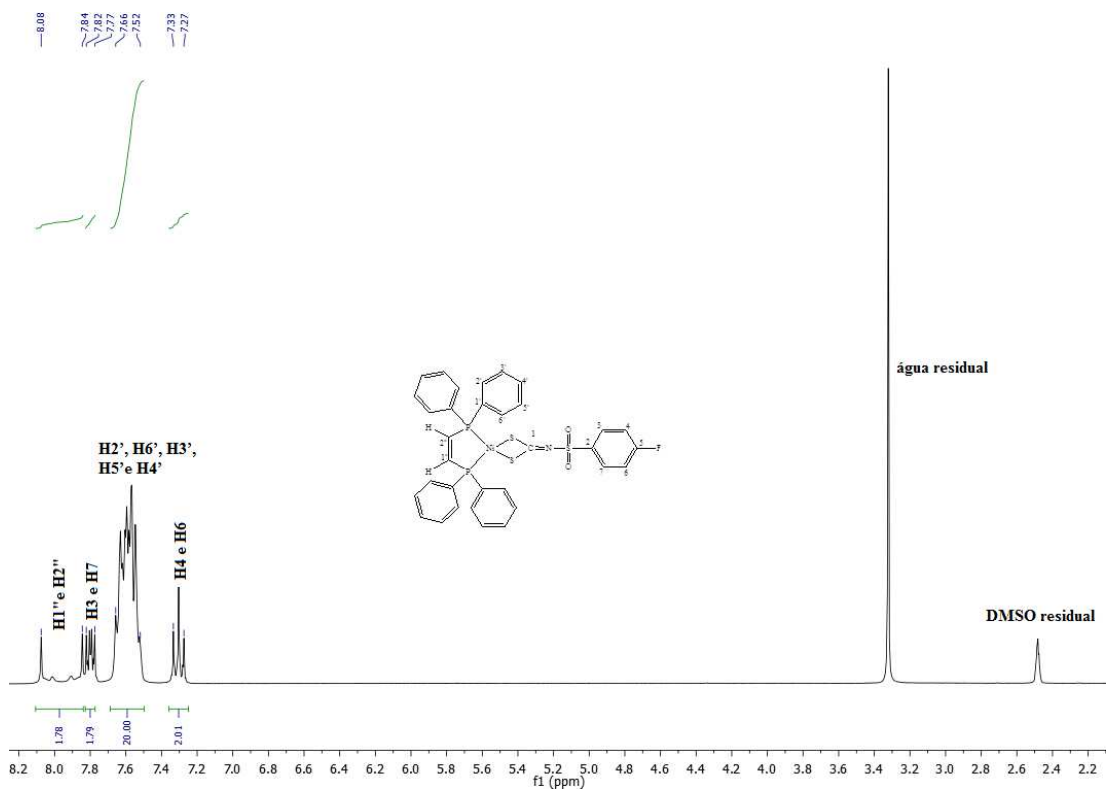
Espectro do 1,2-bis(difenilfosfino)eteno(N-fenilsulfonyl)ditiocarbimatoníquel(II) **3a**.



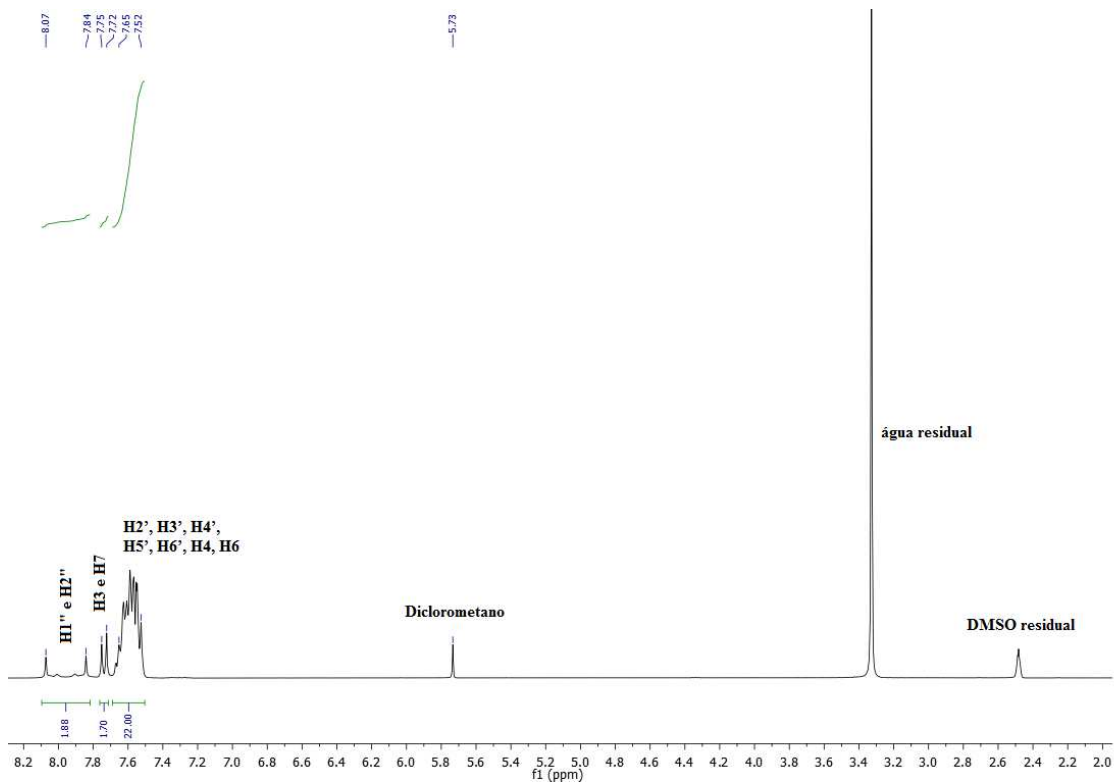
Espectro do Cis-1,2-bis(difenilfosfino)eteno(N-4-metilfenilsulfonyl)ditiocarbimatoníquel(II) **3b**.



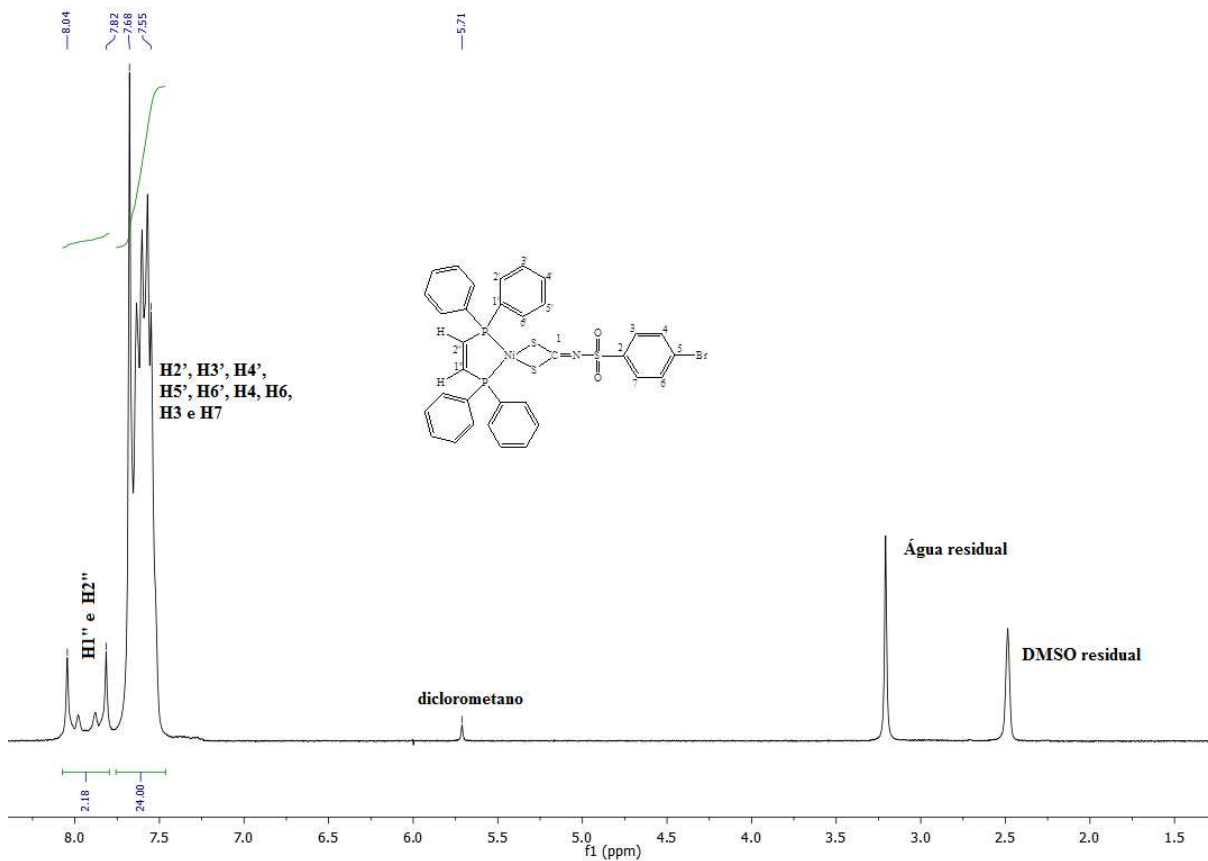
Espectro do Cis-1,2-bis(difenilfosfino)eteno(N-2-metilfenilsulfonil)ditiocarbimatoníquel(II) **3c**.



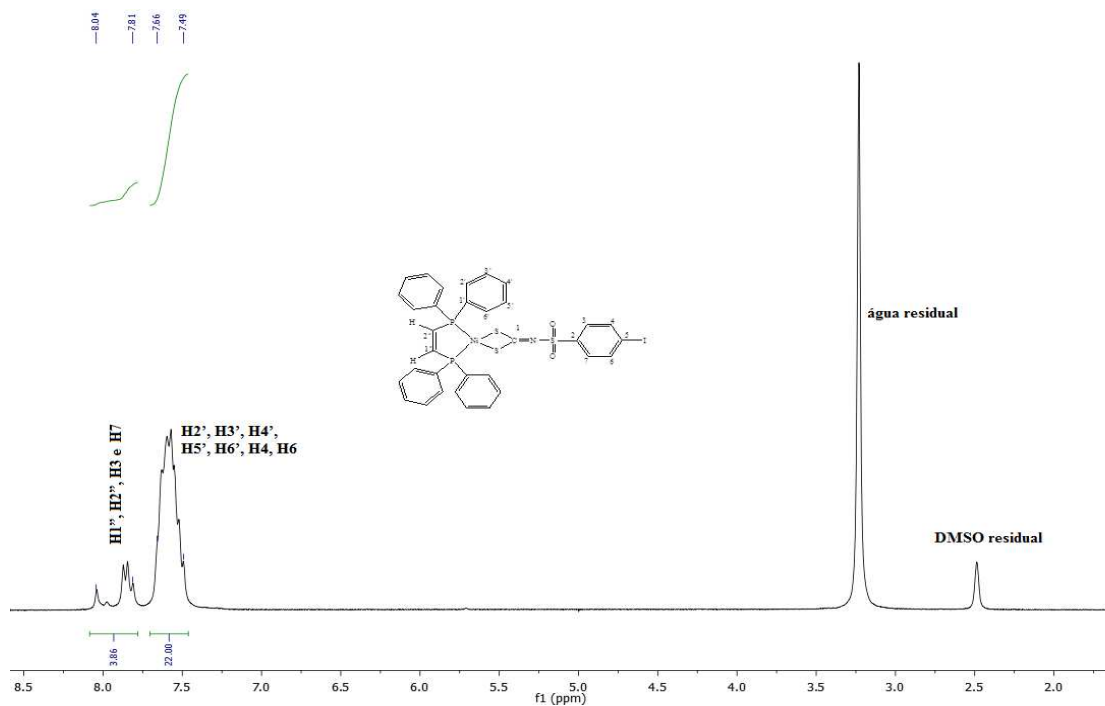
Espectro do Cis-1,2-bis(difenilfosfino)eteno(N-4-fluorofenilsulfonil)ditiocarbimatoníquel(II) **3d**.



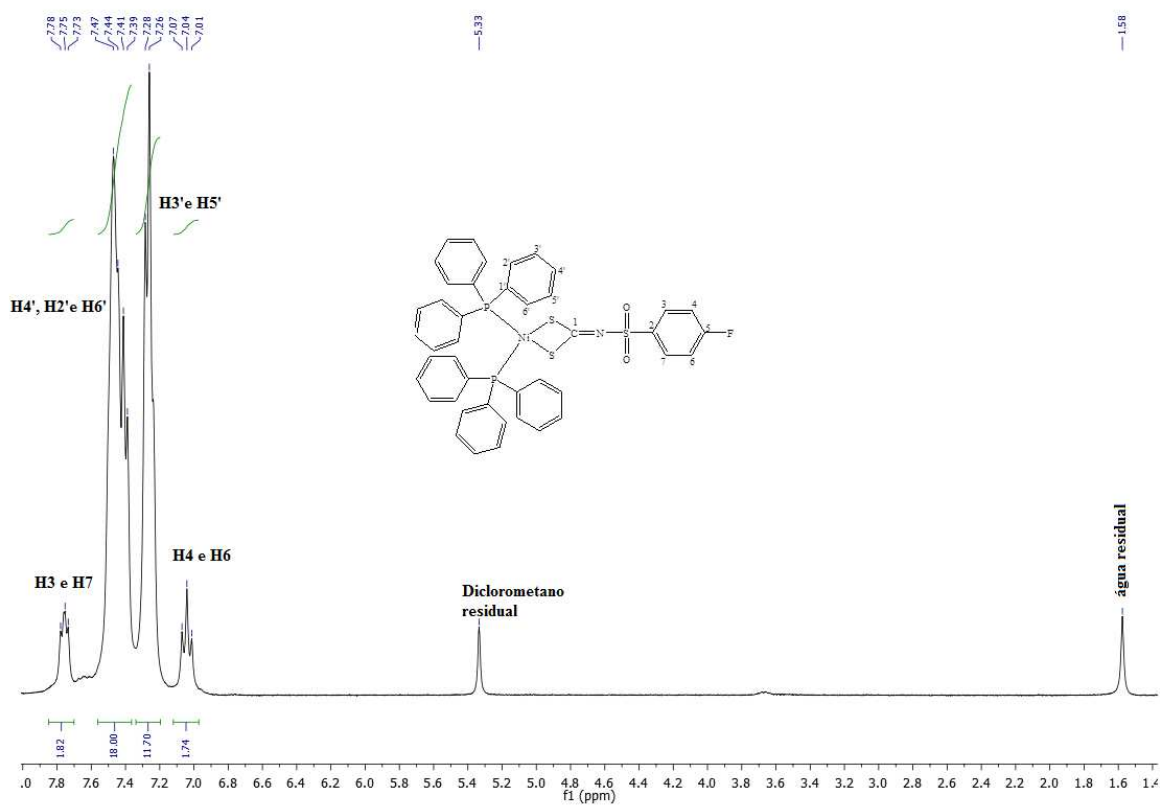
Espectro do Cis-1,2-bis(difenilfosfino)eteno(N-4-clorofenilsulfonil)ditiocarbimatoníquel(II) **3e**.



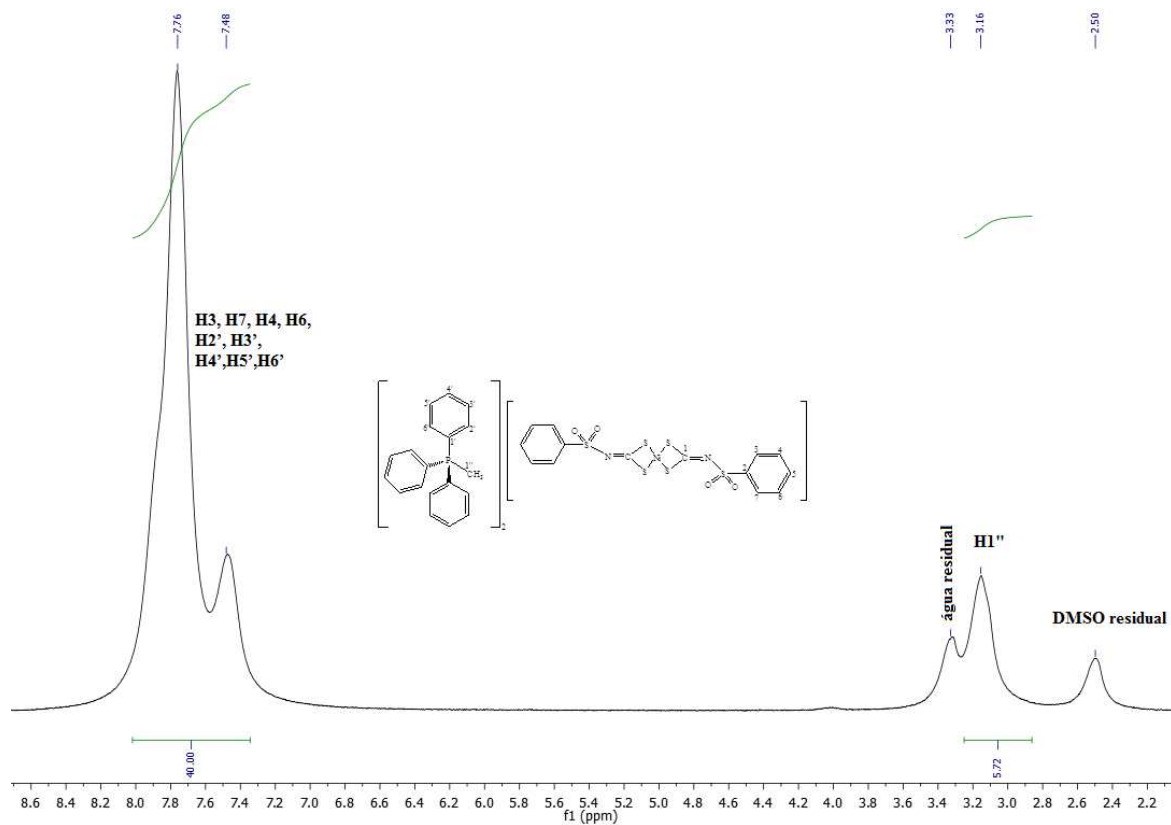
Espectro do Cis-1,2-bis(difenilfosfino)eteno(N-4-bromofenilsulfonil)ditiocarbimatoníquel(II) **3f**.



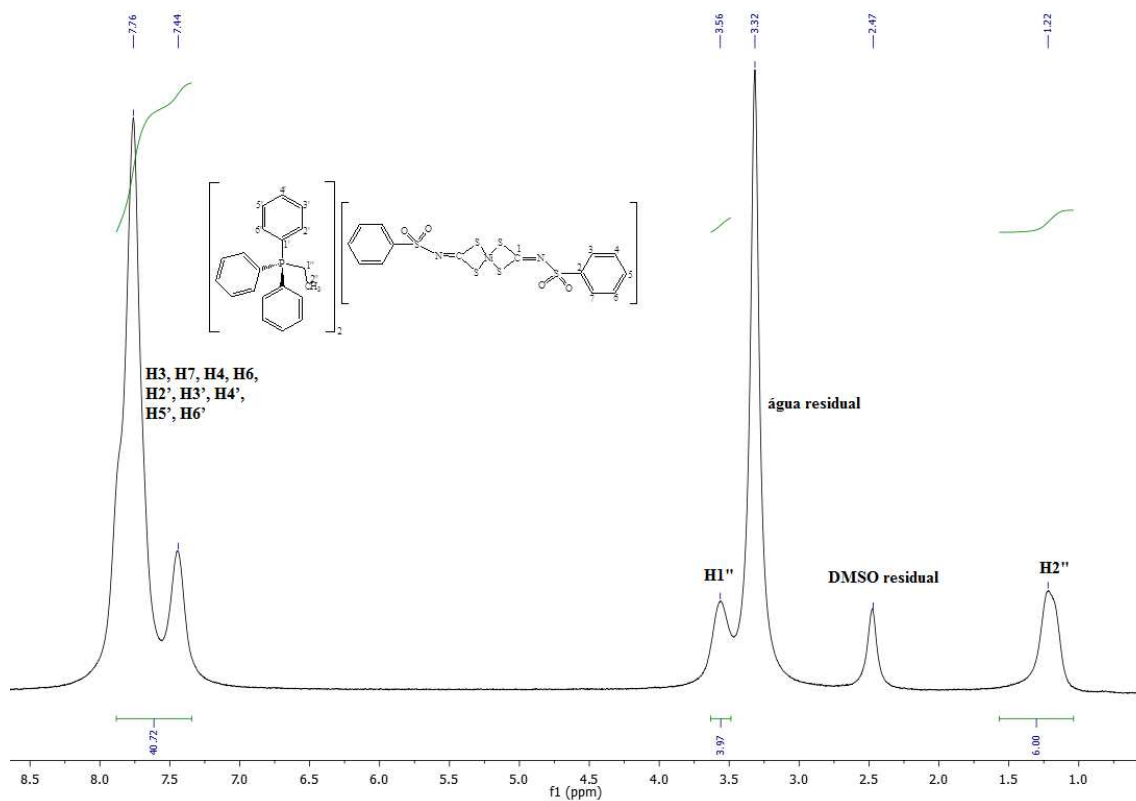
Espectro do Cis-1,2-bis(difenilfosfino)eteno(N-4-iodofenilsulfonyl)ditiocarbimatoníquel(II) **3g**.



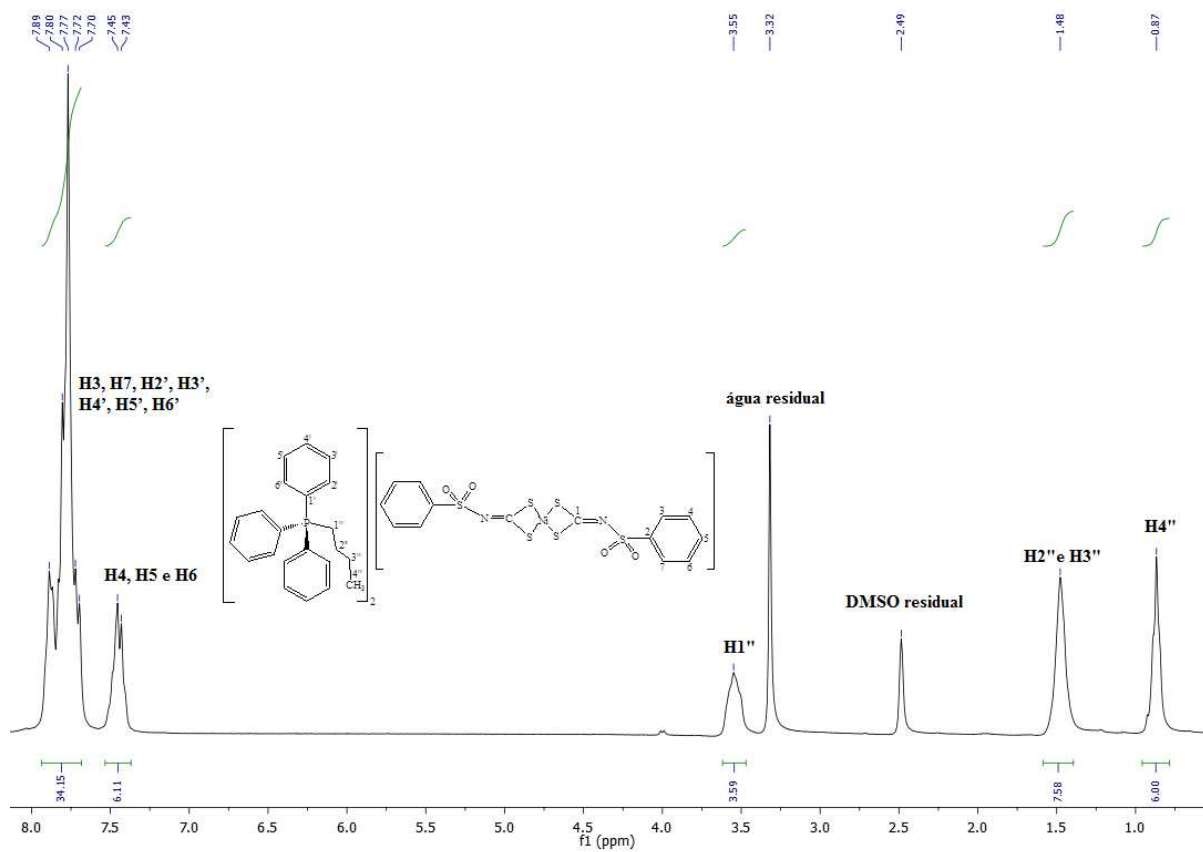
Espectro do Bis(trifenilfosfino)(N-4-fluorofenilsulfonyl)ditiocarbimatoníquel(II) **4d**.



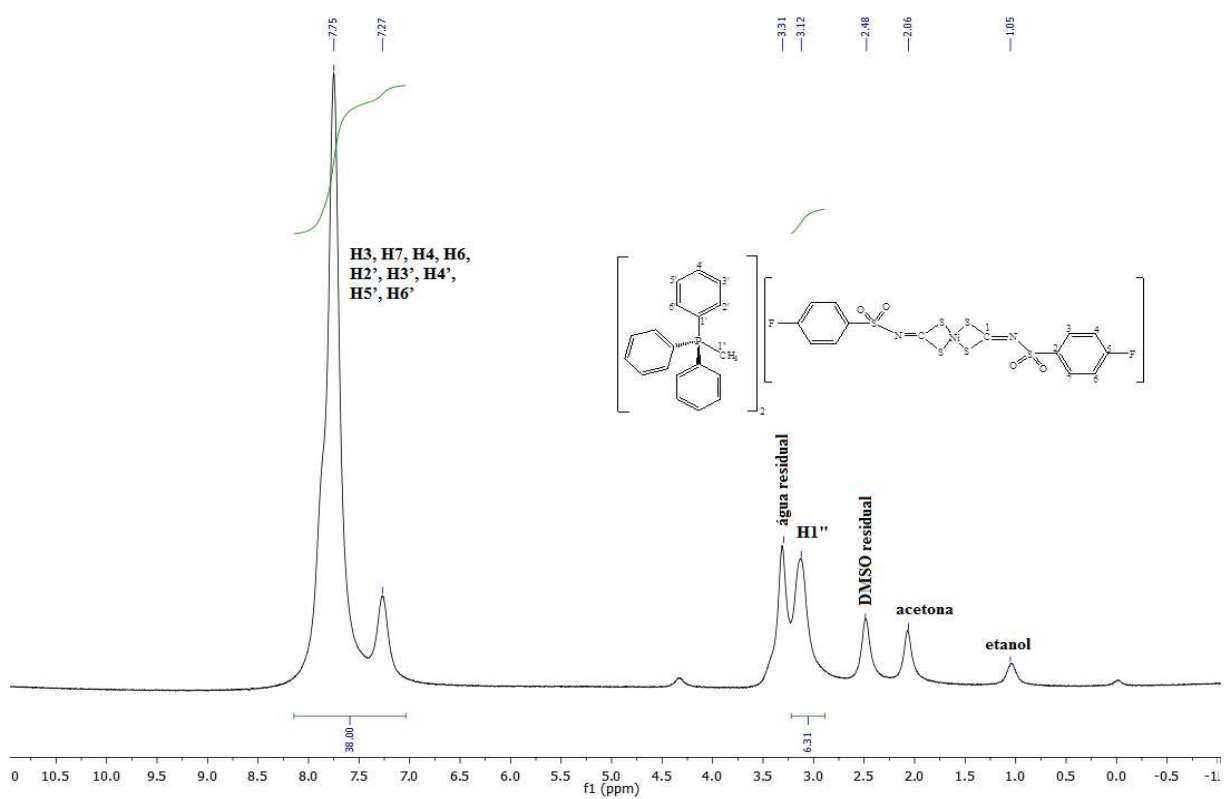
Bis(N-phenilsufonilditiocarbimato)níquelato (II) de metiltrifenilfosfônio **5a1**



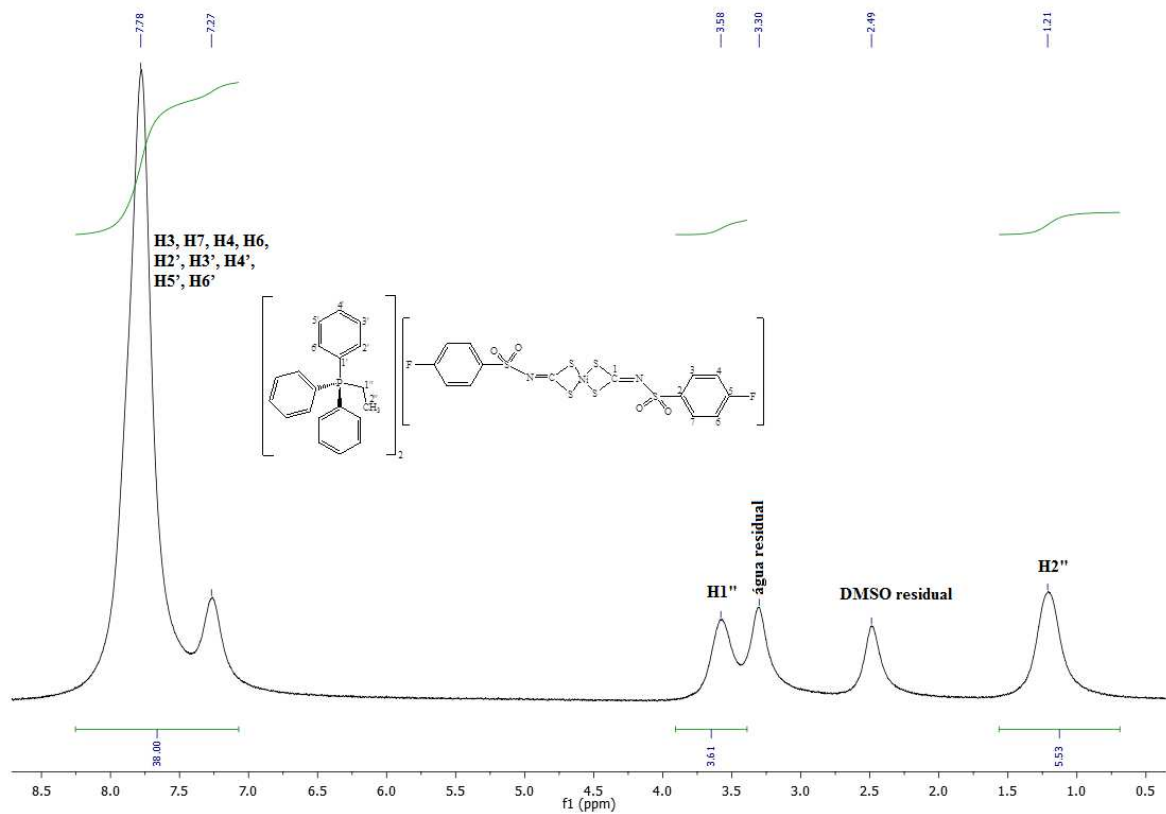
Bis(N-phenilsufonilditiocarbimato)níquelato (II) de etiltrifenilfosfônio **5a2**



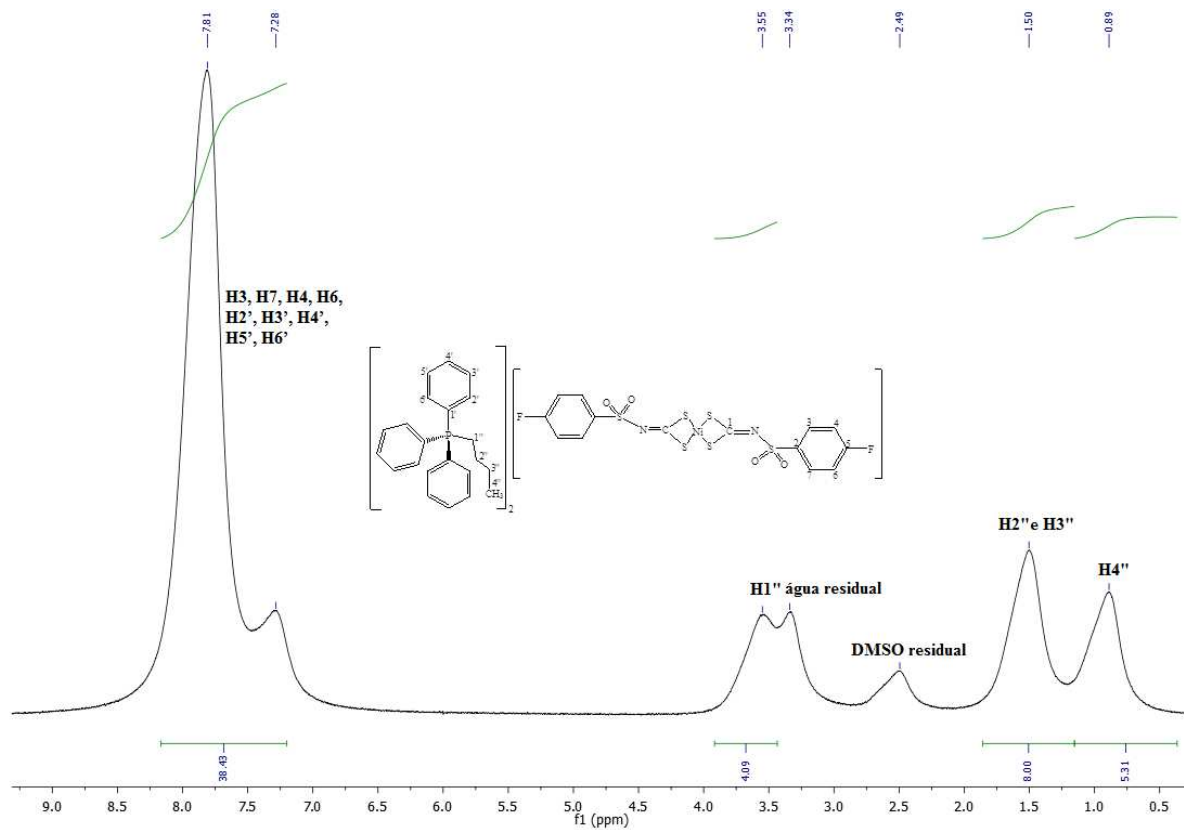
Bis(N-fenilsufonilditiocarbimato)níquelato (II) de butiltrifenilfosfônio **5a3**



Bis(N-4-fluorofenilsufonilditiocarbimato)níquelato (II) de metiltrifenilfosfônio **5d1**



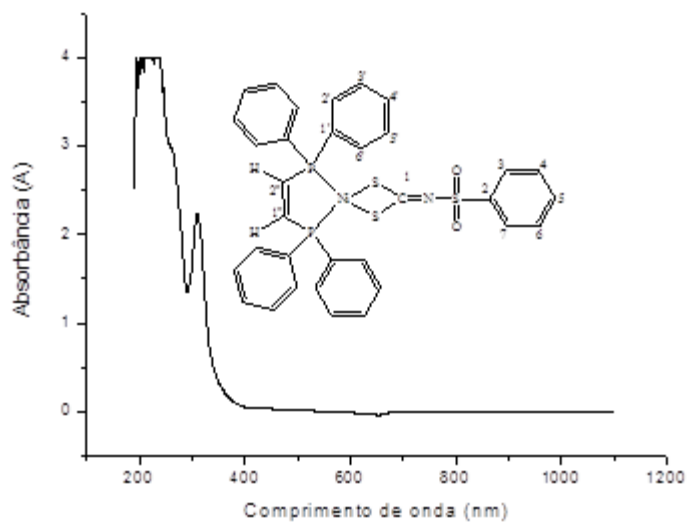
Bis(N-4-fluorofenilsufonilditiocarbimato)níquelato (II) de etiltrifenilfosfônio **5d2**



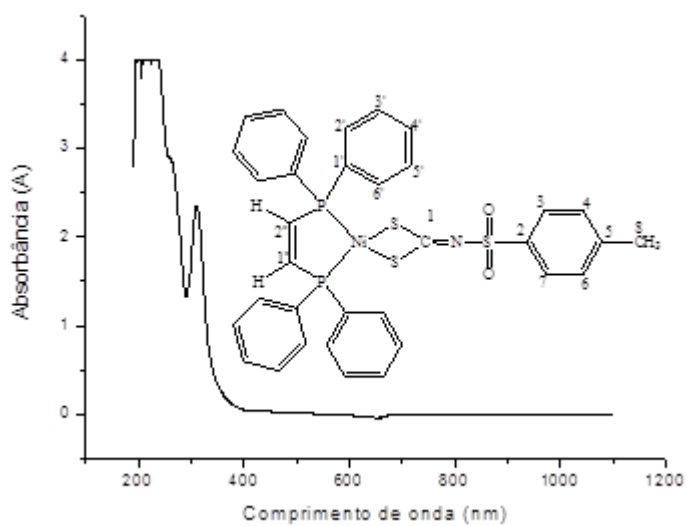
Bis(N-4-fluorofenilsufonilditiocarbimato)níquelato (II) de butiltrifenilfosfônio **5d3**

ANEXO E

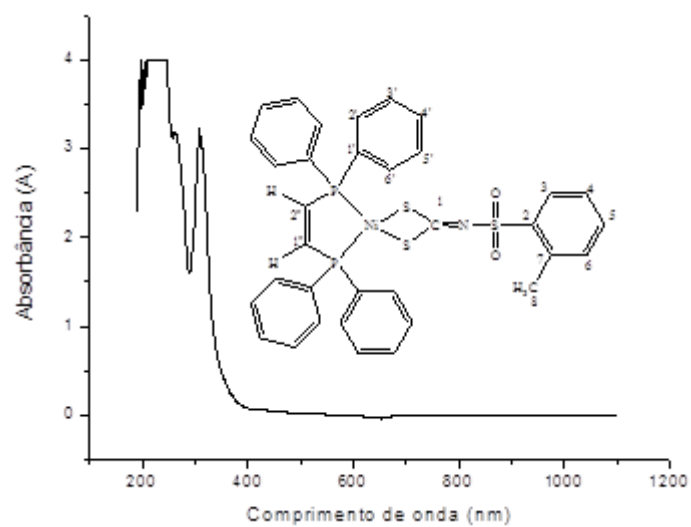
Espectros eletrônicos no UV-vis



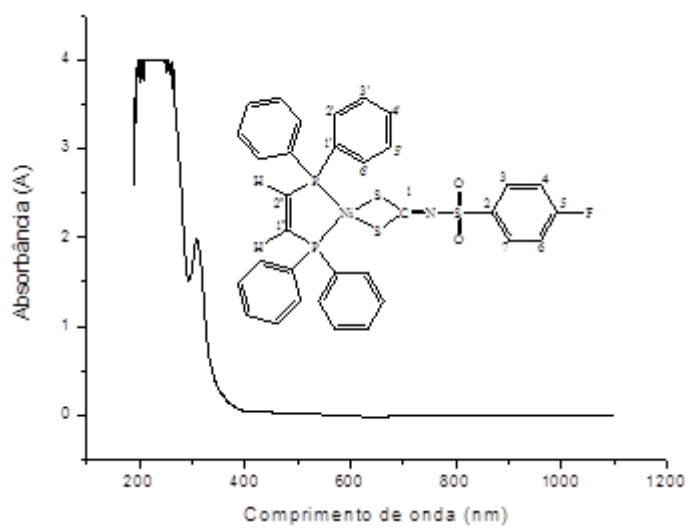
Espectro do Cis-1,2-bis(difenilfosfino)eteno(N-fenilsulfonil)ditiocarbamatôníquel(II) **3a** na concentração de 10^{-4} mmol/L



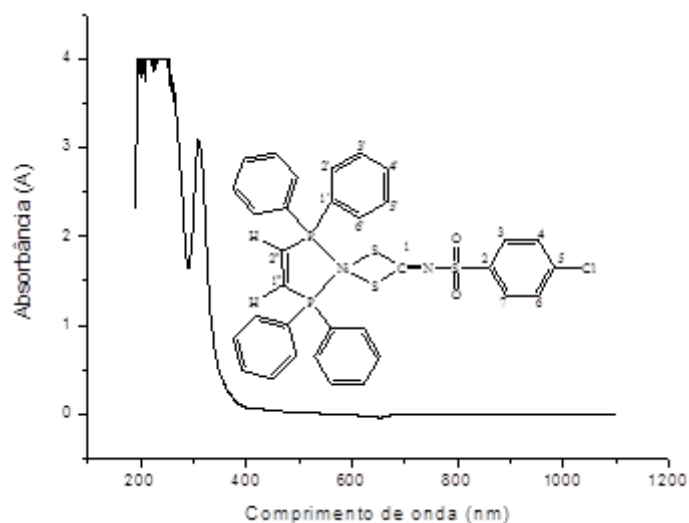
Espectro do Cis-1,2-bis(difenilfosfino)eteno(N-4-metilfenilsulfonil)ditiocarbamatôníquel(II) **3b** na concentração de 10^{-4} mmol/L



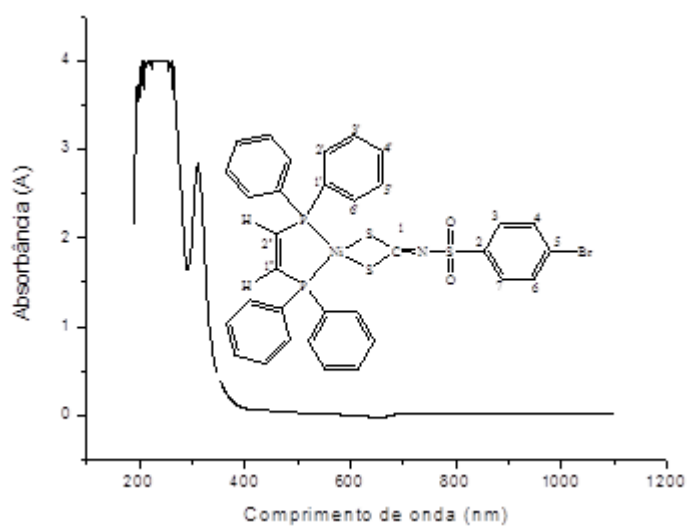
Espectro do Cis-1,2-bis(difenilfosfino)eteno(N-2-metilfenilsulfonil)ditiocarbimatoníquel(II) **3c** na concentração de 10^{-4} mmol/L



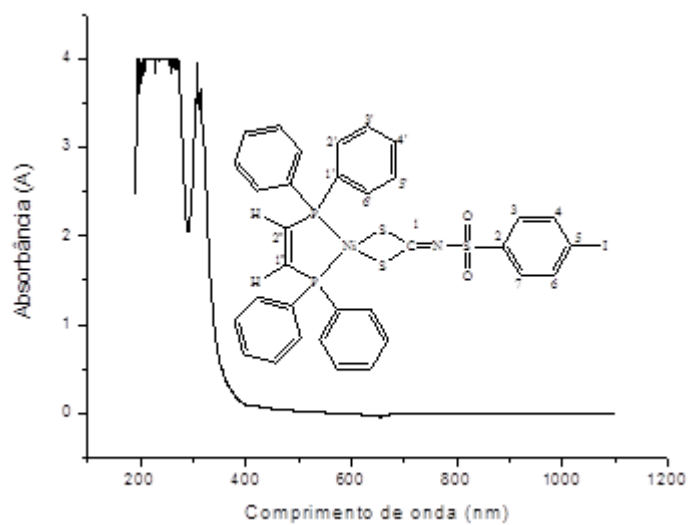
Espectro do Cis-1,2-bis(difenilfosfino)eteno(N-4-fluorofenilsulfonil)ditiocarbimatoníquel(II) **3d** na concentração de 10^{-4} mmol/L.



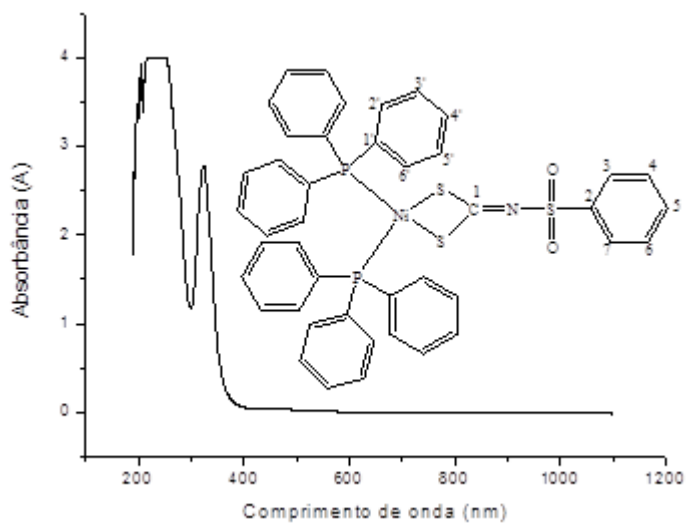
Espectro do Cis-1,2-bis(difenilfosfino)eteno(N-4-clorofenilsulfonil)ditiocarbimatoníquel(II) **3e** na concentração de 10^{-4} mmol/L



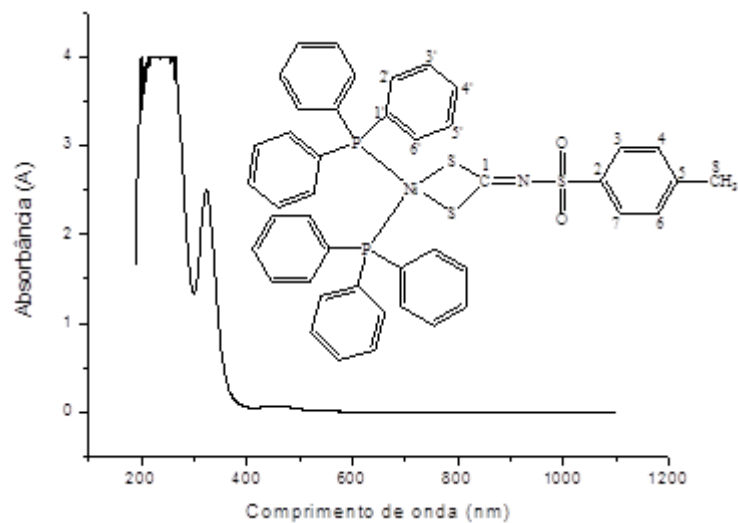
Espectro do Cis-1,2-bis(difenilfosfino)eteno(N-4-bromofenilsulfonil)ditiocarbimatoníquel(II) **3f** na concentração de 10^{-4} mmol/L



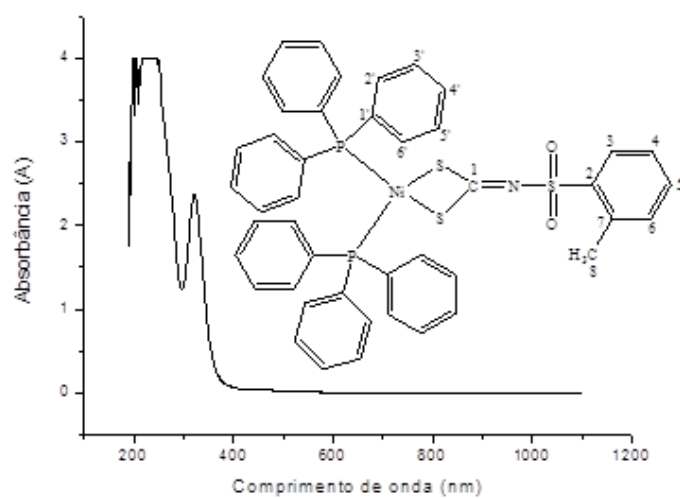
Espectro do Cis-1,2-bis(difenilfosfino)eteno(N-4-iodofenilsulfonil)ditiocarbimatoníquel(II) **3g** na concentração de 10^{-4} mmol/L



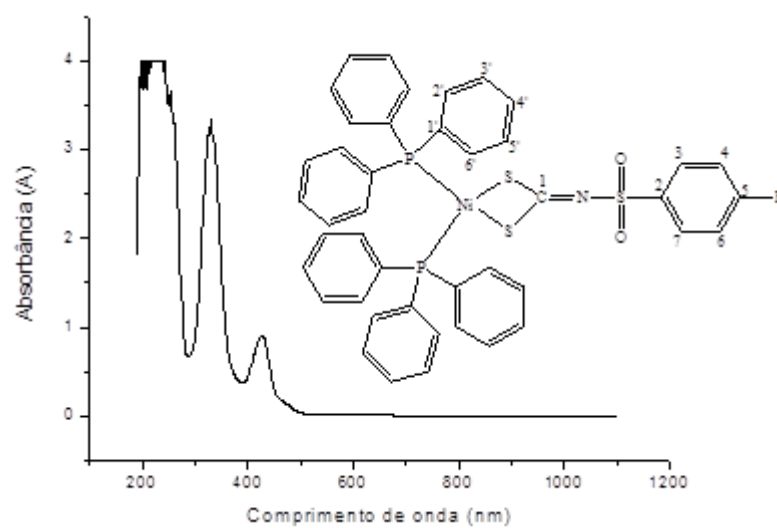
Espectro do Bis(trifenilfosfino)(N-fenilsulfonil)ditiocarbimatoníquel(II) **4a** na concentração de 10^{-4} mmol/L



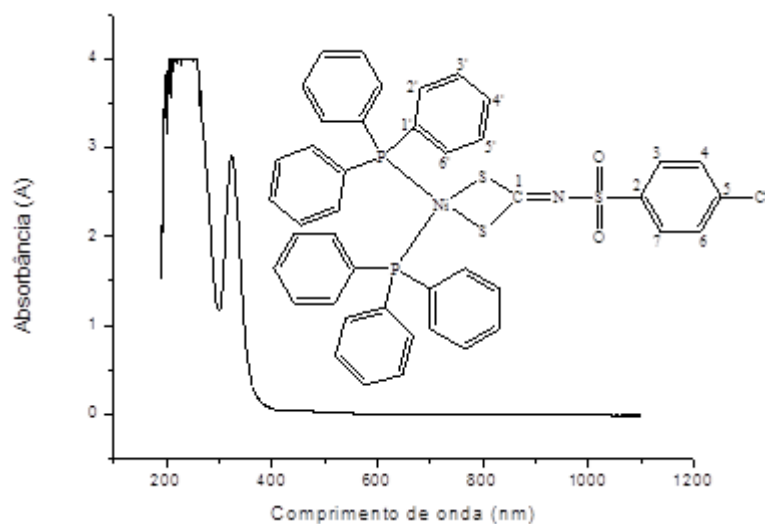
Espectro do Bis(trifenilfosfino)(N-4-metilfenilsulfonyl)ditiocarbimatoniquel(II) **4b** na concentração de 10^{-4} mmol/L



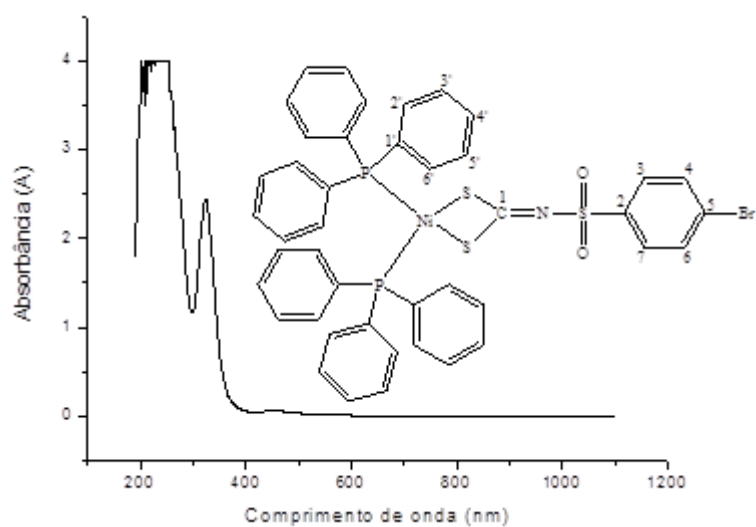
Espectro do Bis(trifenilfosfino)(N-2-metilfenilsulfonyl)ditiocarbimatoniquel(II) **4c** na concentração de 10^{-4} mmol/L



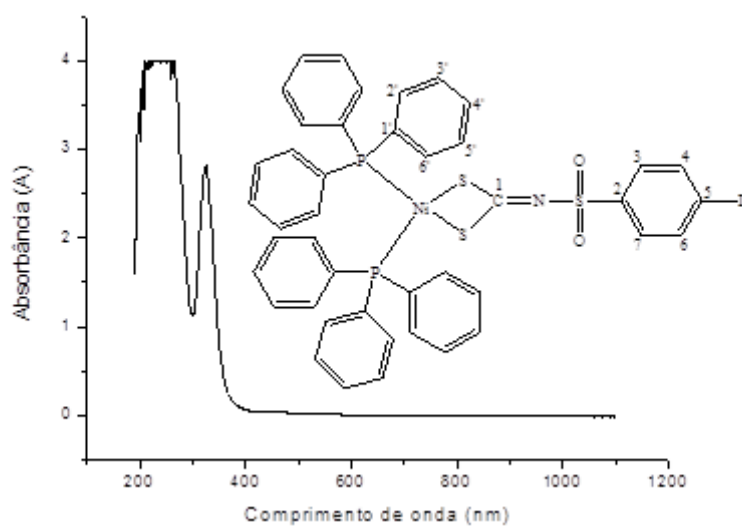
Espectro do Bis(trifenilfosfino)(N-4-fluorofenilsulfonil)ditiocarbimatoniquel(II) **4d** na concentração de 10^{-4} mmol/L



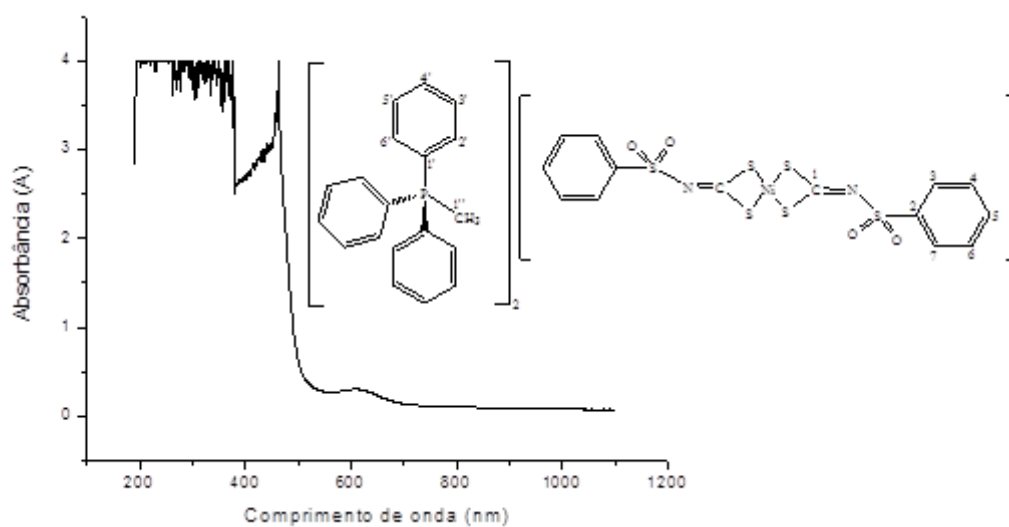
Espectro do Bis(trifenilfosfino)(N-4-clorofenilsulfonil)ditiocarbimatoniquel(II) **4e** na concentração de 10^{-4} mmol/L



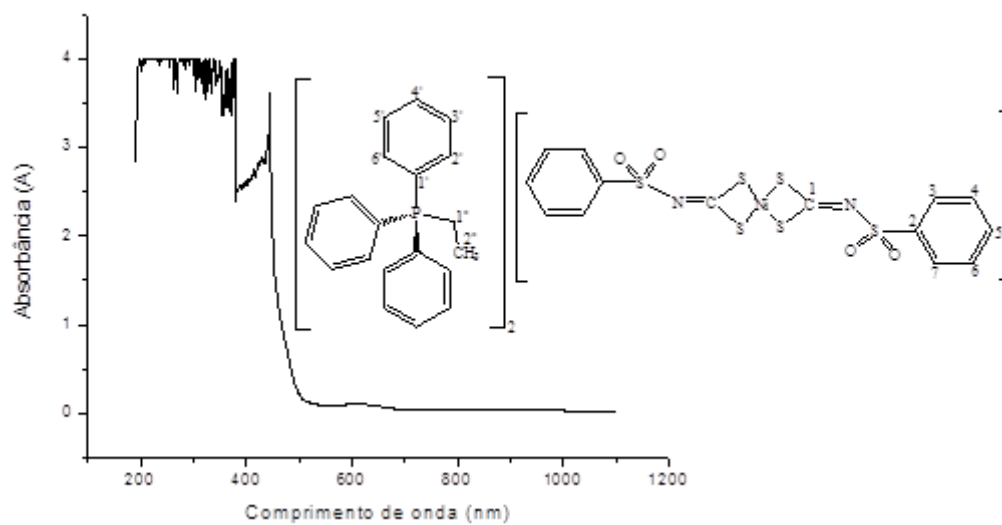
. Espectro do Bis(trifenilfosfino)(N-4-bromofenilsulfonil)ditiocarbimatoniquel(II) **4f** na concentração de 10^{-4} mmol/L



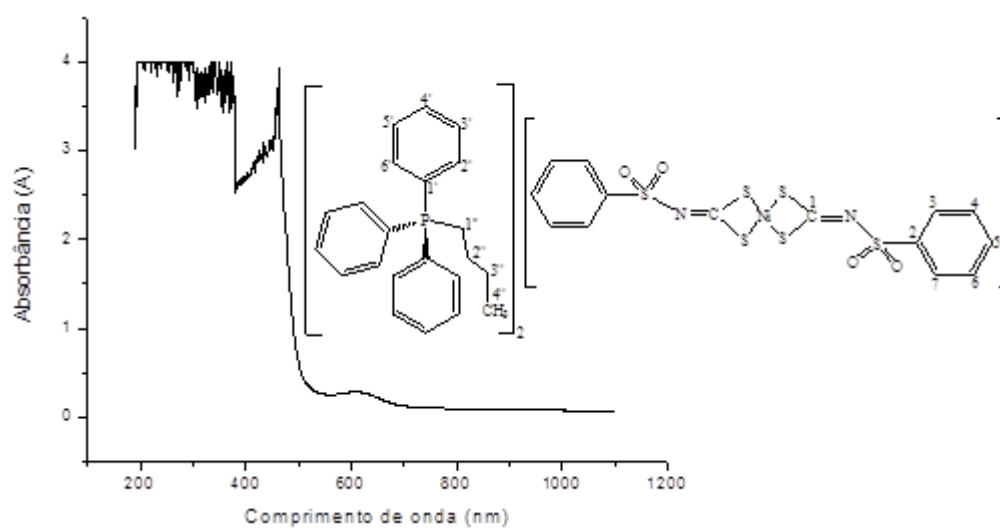
Espectro do Bis(trifenilfosfino)(N-4-iodofenilsulfonil)ditiocarbimatoniquel(II) **4g** na concentração de 10^{-4} mmol/L



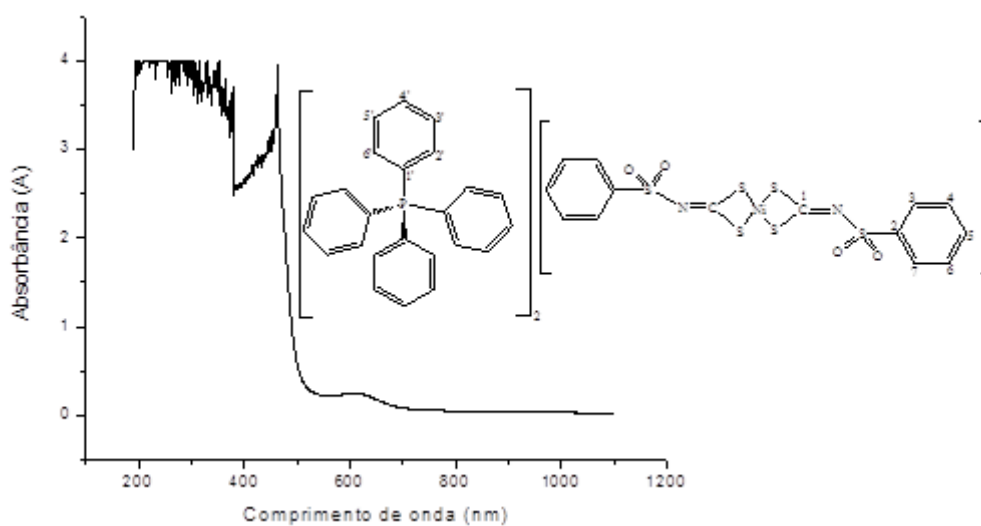
Bis(N-fenilsufonilditiocarbimato)níquelato (II) de metiltrifenilfosfônio **5a1** na concentração de 10^{-4} mmol/L



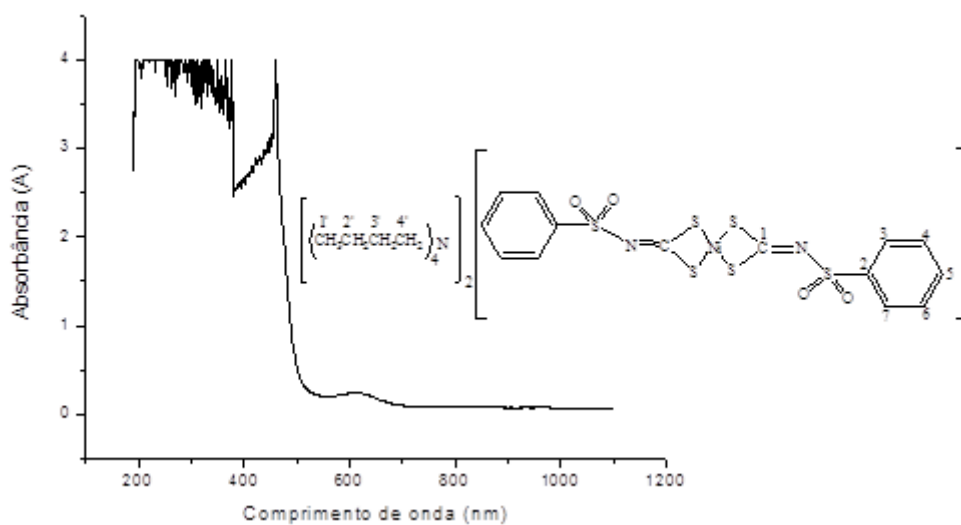
Bis(N-fenilsufonilditiocarbimato)níquelato (II) de etiltrifenilfosfônio **5a2** na concentração de 10^{-4} mmol/L



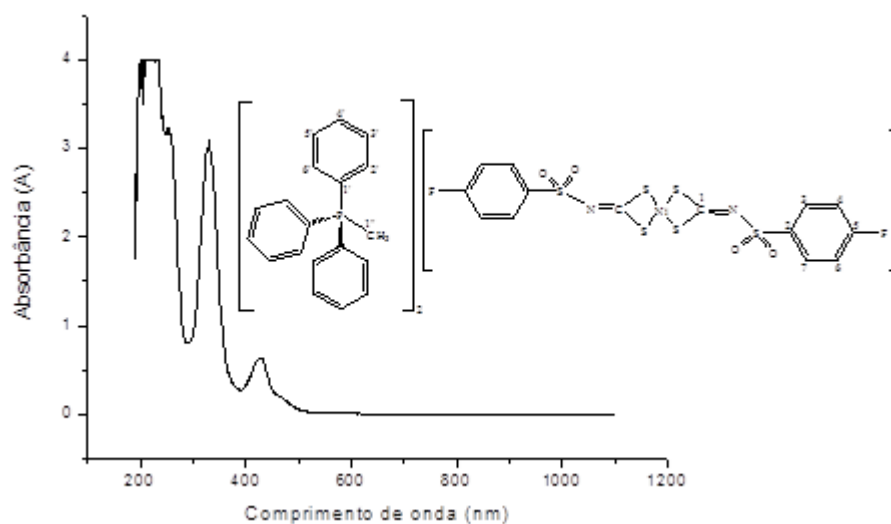
Bis(N-fenilsufonilditiocarbimato)níquelato (II) de butiltrifenilfosfônio **5a3** na concentração de 10^{-4} mmol/L



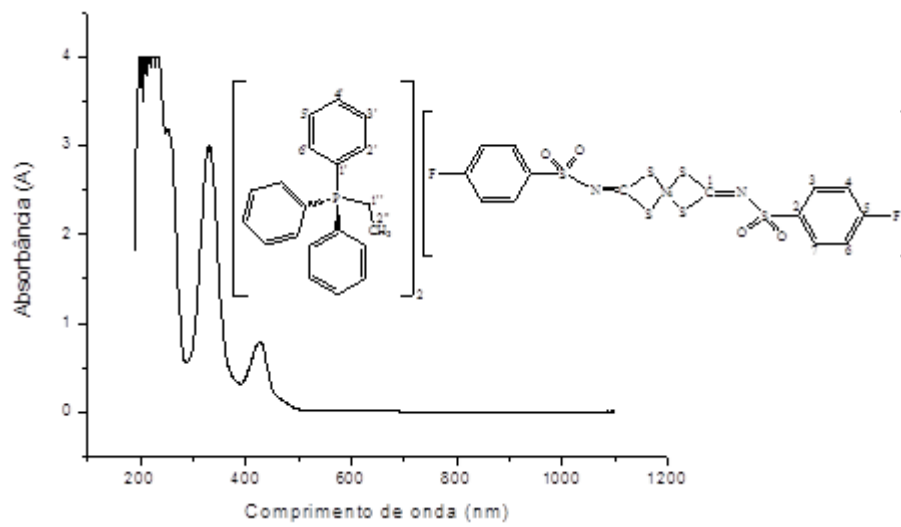
Bis(N-fenilsufonilditiocarbimato)níquelato (II) de tetrafenilfosfônio **5a4** na concentração de 10^{-4} mmol/L



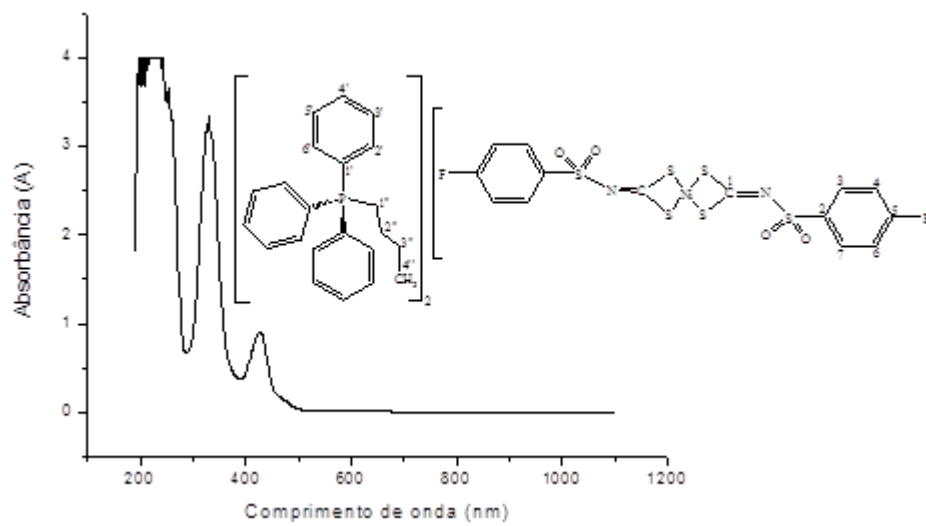
Bis(N-fenilsufonilditiocarbimato)níquelato (II) de tetrabutilamônio **5a5** na concentração de 10^{-4} mmol/L



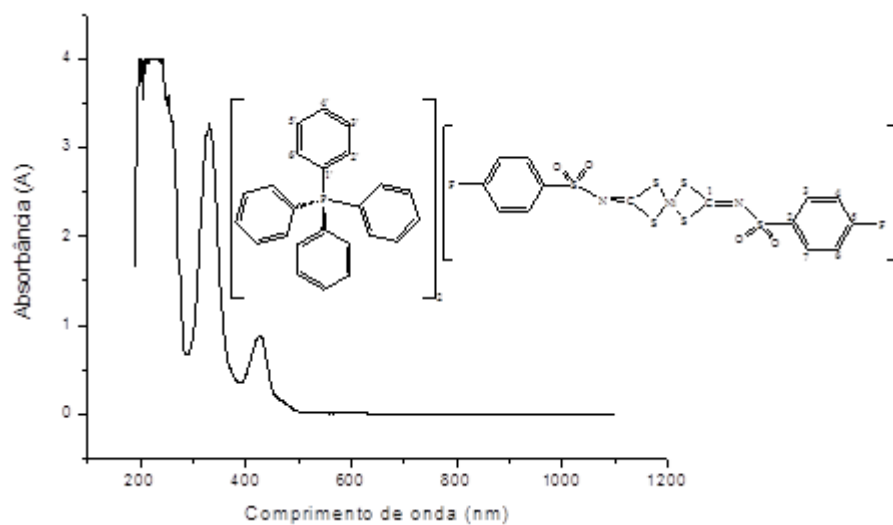
Bis(N-4-fluorofenilsufonilditiocarbimato)níquelato (II) de metiltrifenilfosfônio **5d1** na concentração de 10^{-4} mmol/L



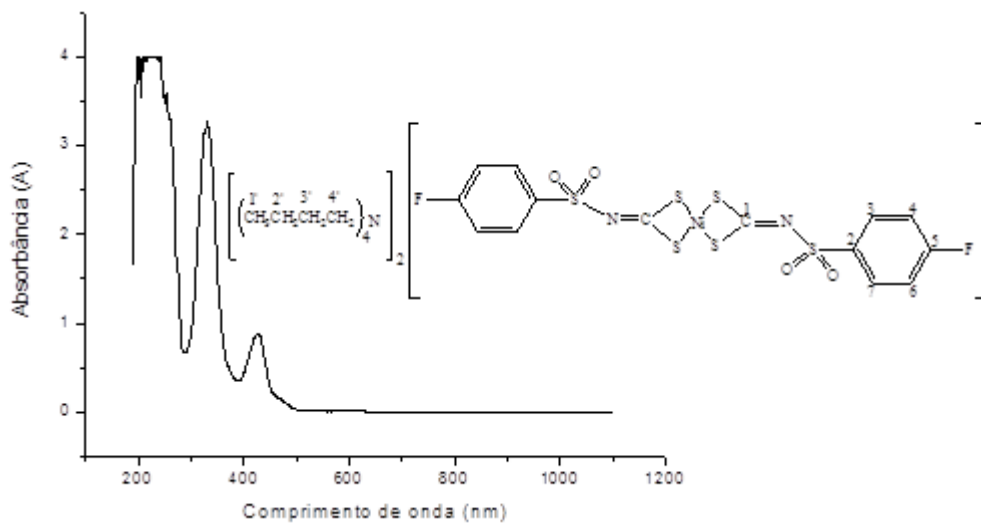
Bis(N-4-fluorofenilsufonilditiocarbimato)níquelato (II) de etiltrifenilfosfônio **5d2** na concentração de 10^{-4} mmol/L



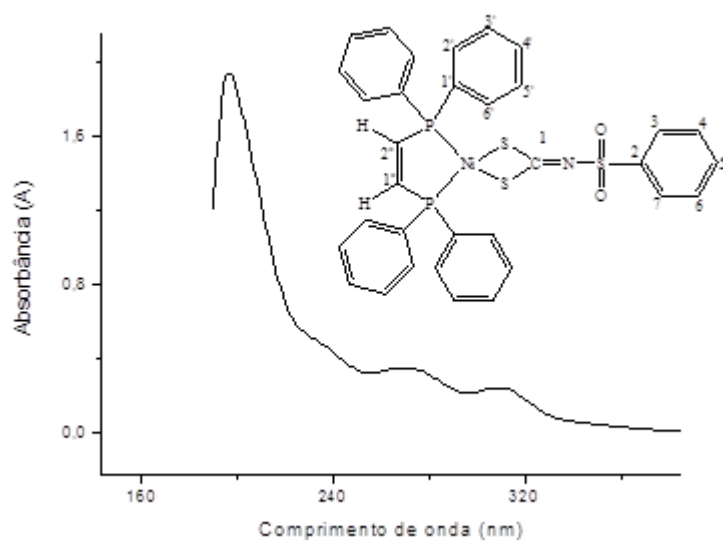
Bis(N-4-fluorofenilsufonilditiocarbimato)níquelato (II) de butiltrifenilfosfônio **5d3** na concentração de 10^{-4} mmol/L



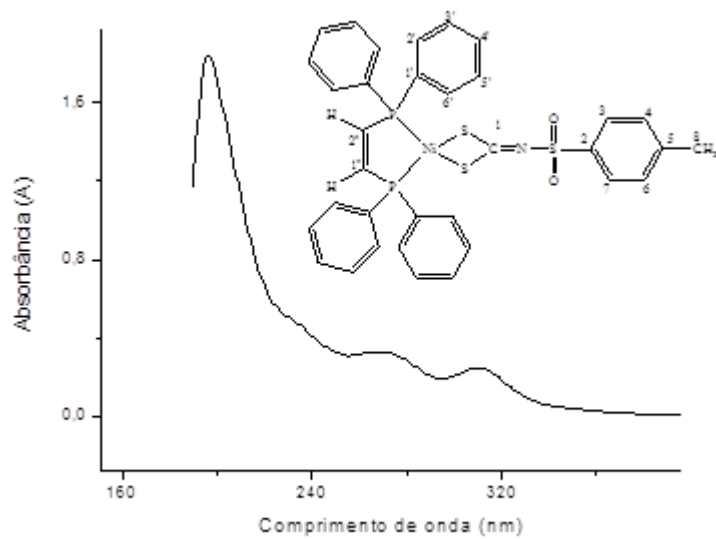
Bis(N-4-fluorofenilsufonilditiocarbimato)níquelato (II) de tetrafenilfosfônio **5d4** na concentração de 10^{-4} mmol/L



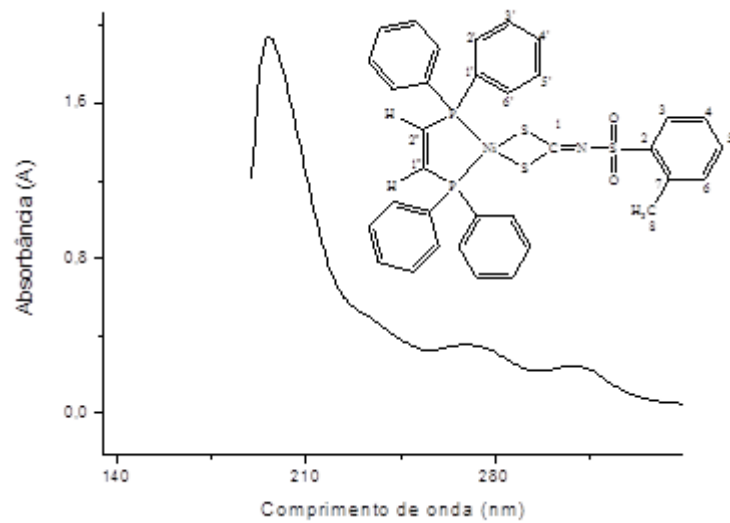
Bis(N-4-fluorofenilsufonilditiocarbimato)níquelato (II) de tetrabutilamônio **5d5** na concentração de 10^{-4} mmol/L



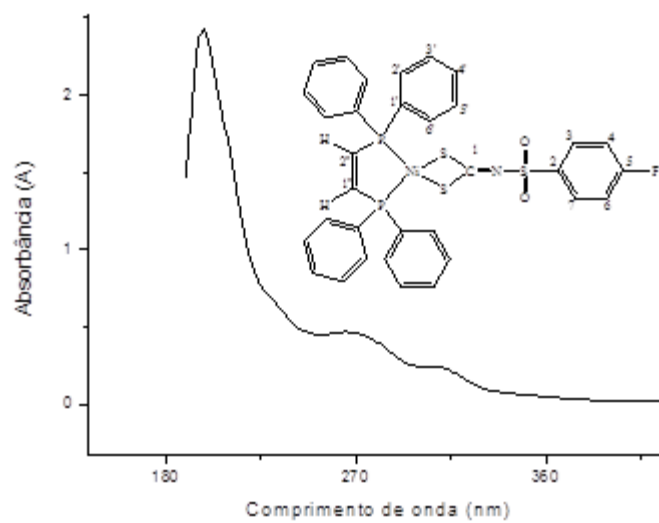
Espectro do Cis-1,2-bis(difenilfosfino)eteno(N-fenilsulfonil)ditiocarbimatoníquel(II) **3a** na concentração de 10^{-5} mmol/L



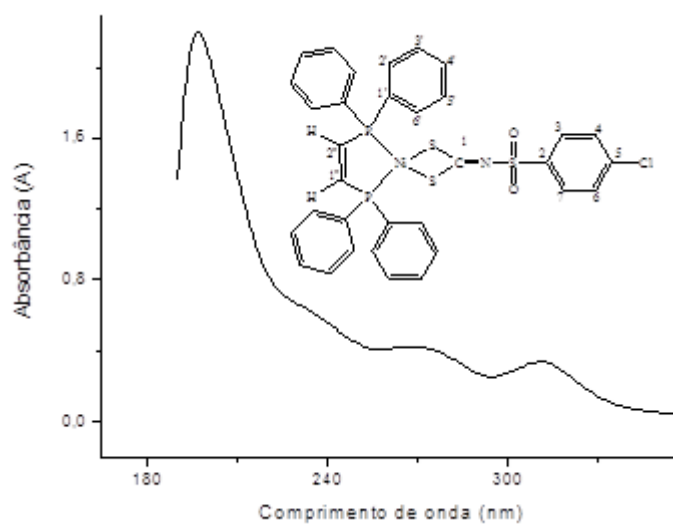
Espectro do Cis-1,2-bis(difenilfosfino)eteno(N-4-metilfenilsulfonil)ditiocarbimatoníquel(II) **3b** na concentração de 10^{-5} mmol/L



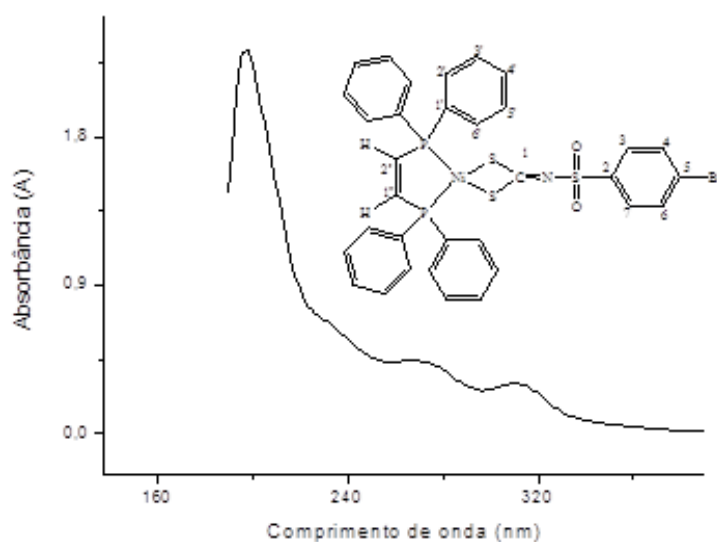
Espectro do Cis-1,2-bis(difenilfosfino)eteno(N-2-metilfenilsulfonil)ditiocarbimatoníquel(II) **3c** na concentração de 10^{-5} mmol/L



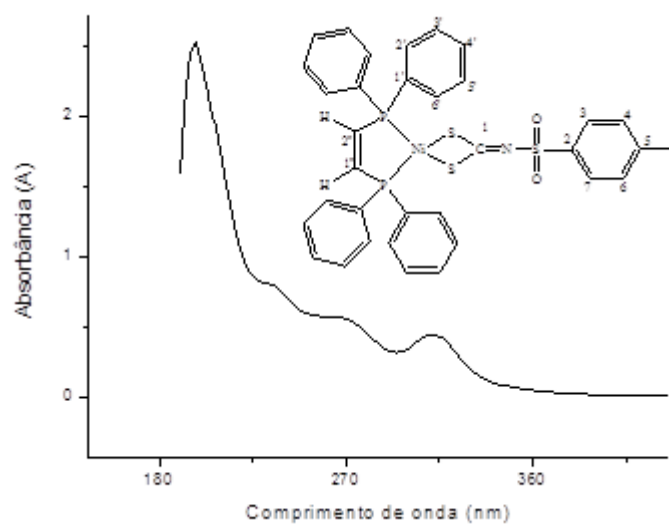
Espectro do Cis-1,2-bis(difenilfosfino)eteno(N-4-fluorofenilsulfonil)ditiocarbimatoníquel(II) **3d** na concentração de 10^{-5} mmol/L.



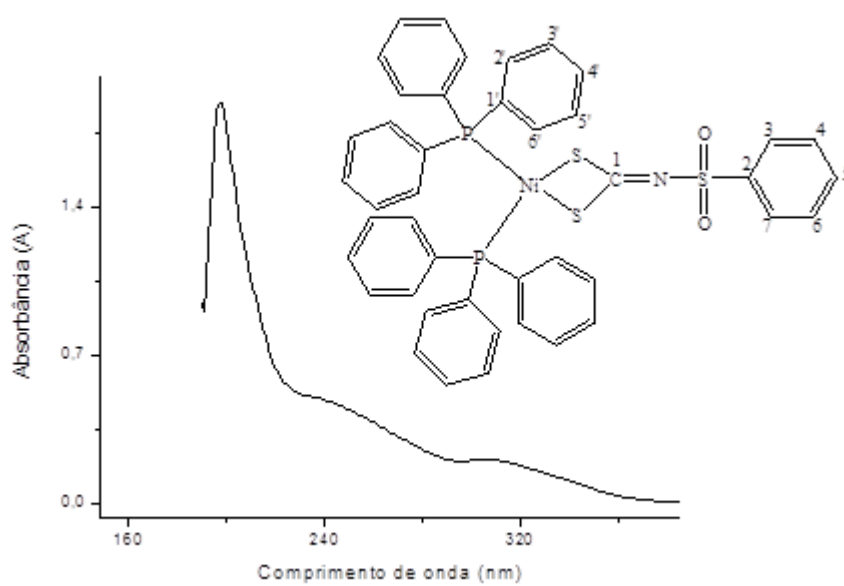
Espectro do Cis-1,2-bis(difenilfosfino)eteno(N-4-clorofenilsulfonil)ditiocarbimatoníquel(II) **3e** na concentração de 10^{-5} mmol/L



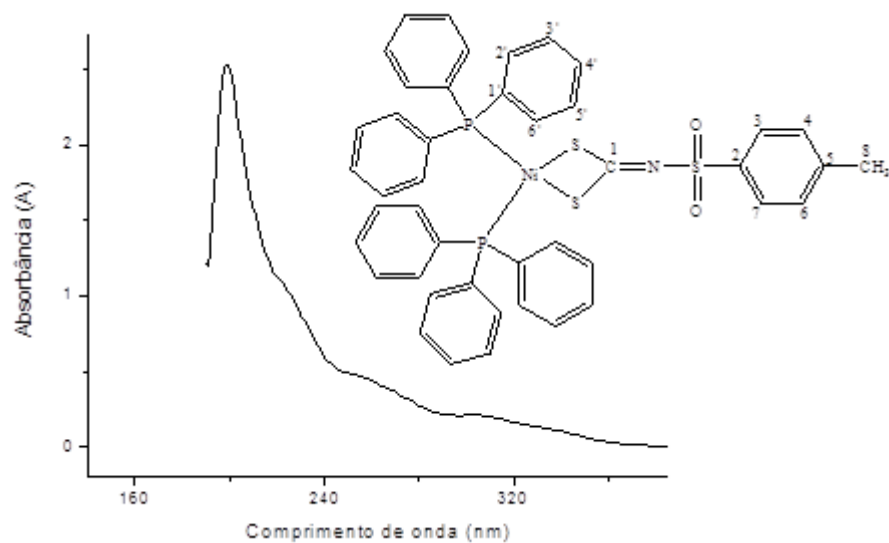
Espectro do Cis-1,2-bis(difenilfosfino)eteno(N-4-bromofenilsulfonil)ditiocarbimatoníquel(II) **3f** na concentração de 10^{-5} mmol/L



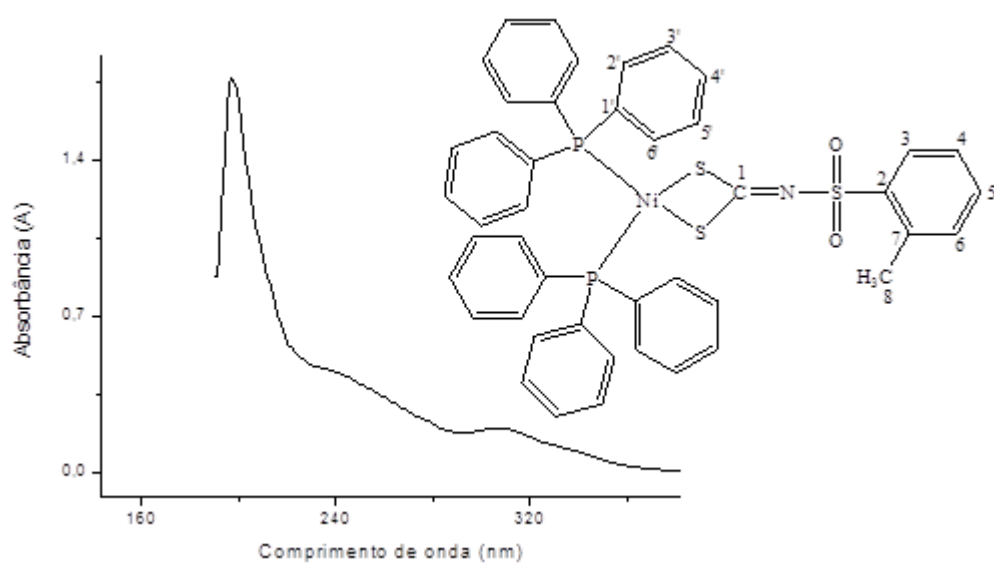
Espectro do Cis-1,2-bis(difenilfosfino)eteno(N-4-iodofenilsulfonyl)ditiocarbimatoníquel(II) **3g** na concentração de 10^{-5} mmol/L



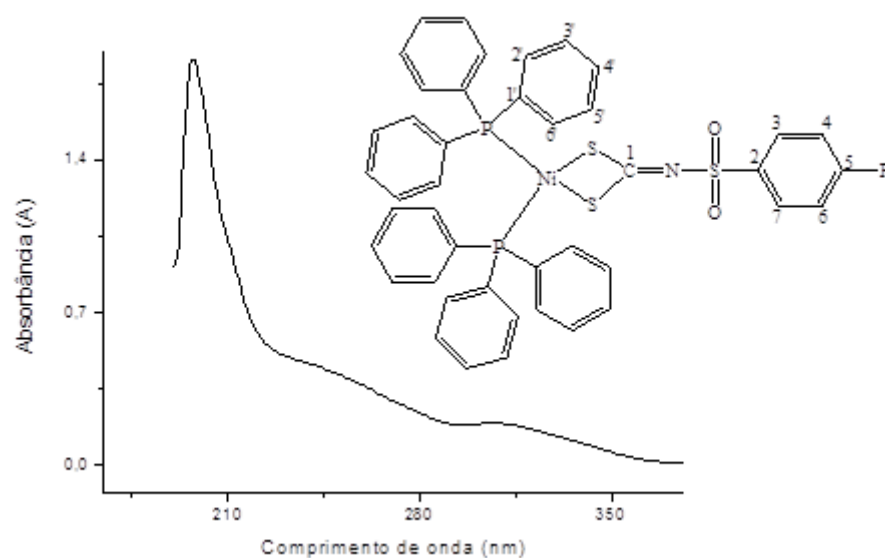
Espectro do Bis(trifenilfosfino)(N-fenilsulfonyl)ditiocarbimatoníquel(II) **4a** na concentração de 10^{-5} mmol/L



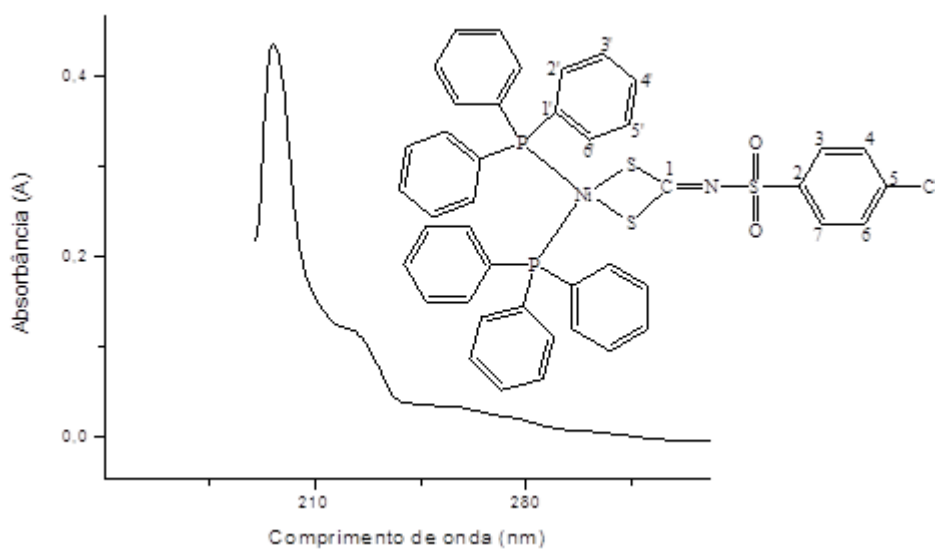
Espectro do Bis(trifenilfosfino)(N-4-metilfenilsulfonil)ditiocarbimatoniquel(II) **4b** na concentração de 10^{-5} mmol/L



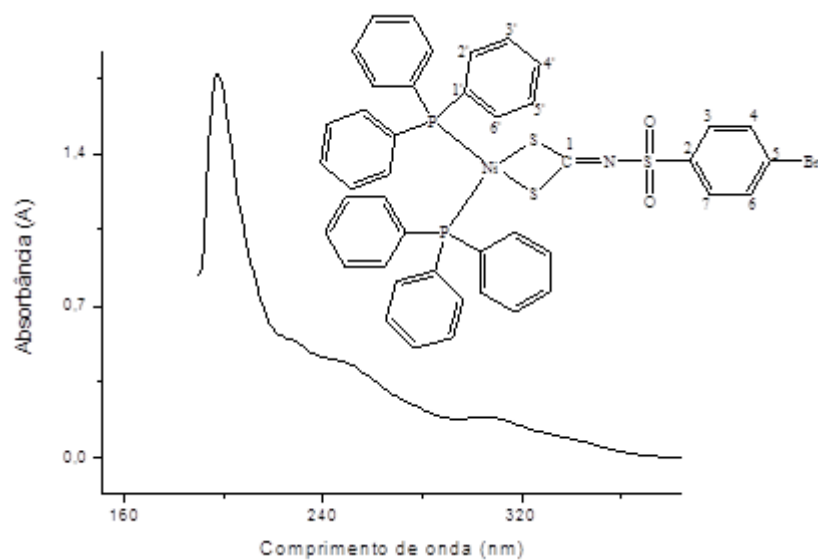
Espectro do Bis(trifenilfosfino)(N-2-metilfenilsulfonil)ditiocarbimatoniquel(II) **4c** na concentração de 10^{-5} mmol/L



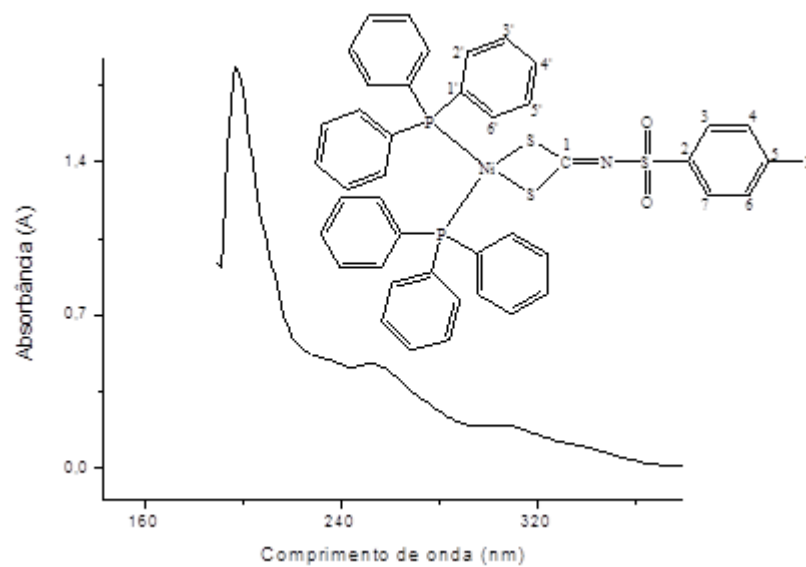
Espectro do Bis(trifenilfosfino)(N-4-fluorofenilsulfonil)ditiocarbimatoniquel(II) **4d** na concentração de 10^{-5} mmol/L



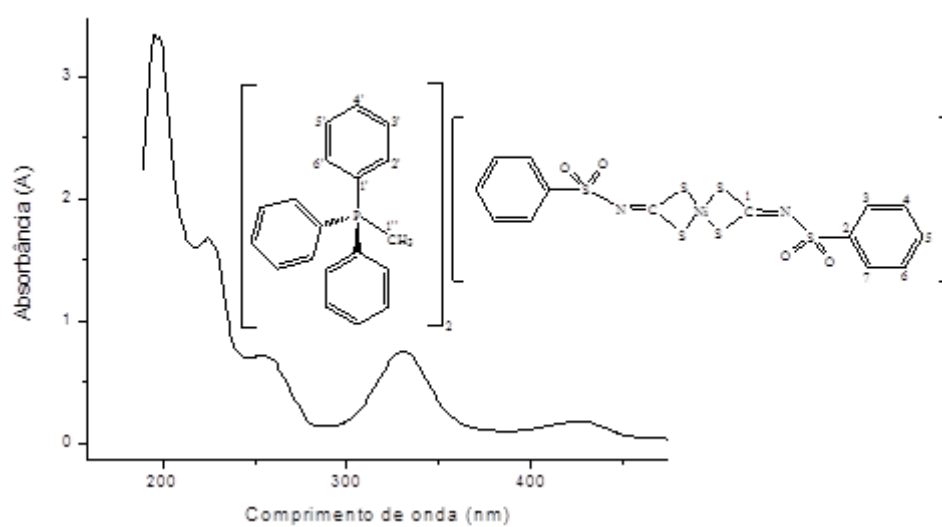
Espectro do Bis(trifenilfosfino)(N-4-clorofenilsulfonil)ditiocarbimatoniquel(II) **4e** na concentração de 10^{-5} mmol/L



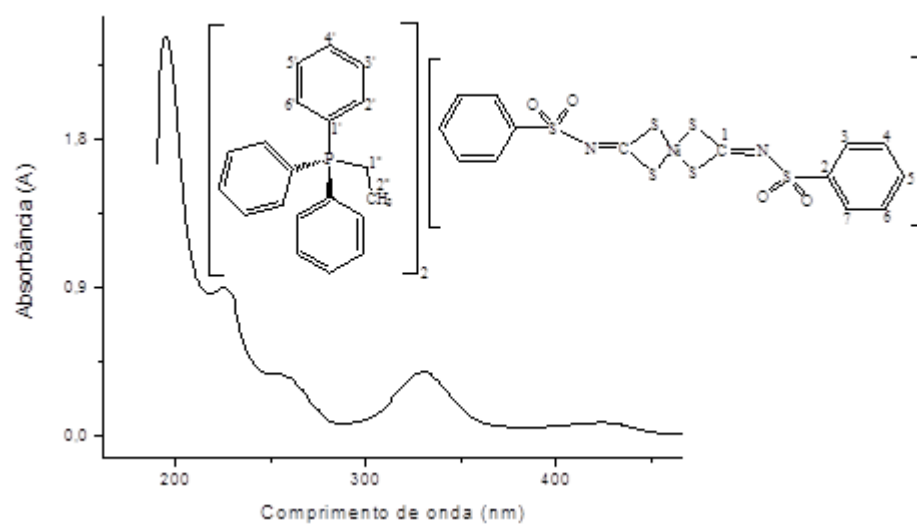
Espectro do Bis(trifenilfosfino)(N-4-bromofenilsulfonil)ditiocarbamatoniquel(II) **4f** na concentração de 10^{-5} mmol/L



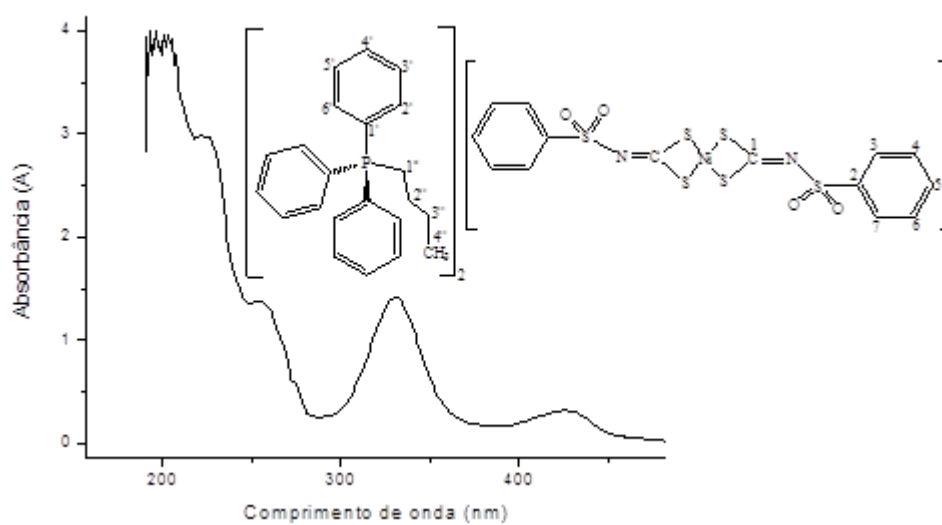
Espectro do Bis(trifenilfosfino)(N-4-iodofenilsulfonil)ditiocarbamatoniquel(II) **4g** na concentração de 10^{-5} mmol/L



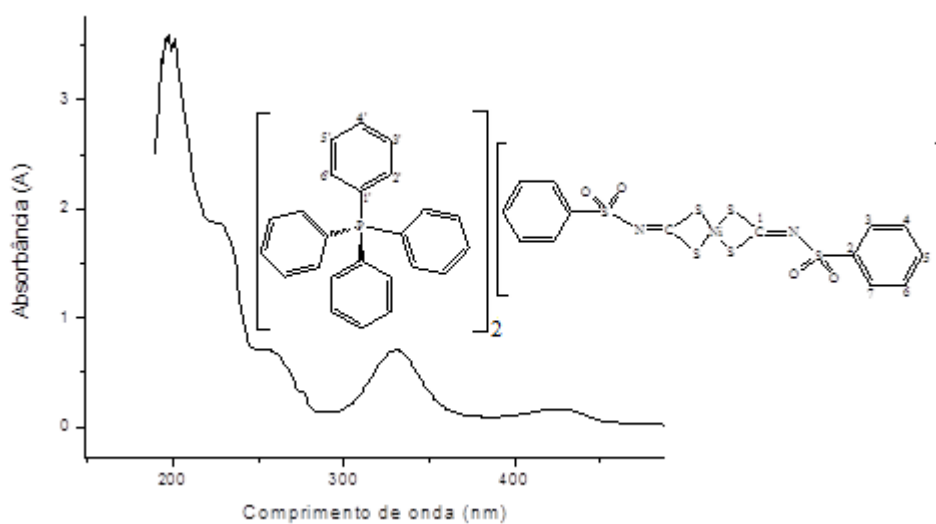
Bis(N-fenilsufonilditiocarbimato)níquelato (II) de metiltrifenilfosfônio **5a1** na concentração de 10^{-5} mmol/L



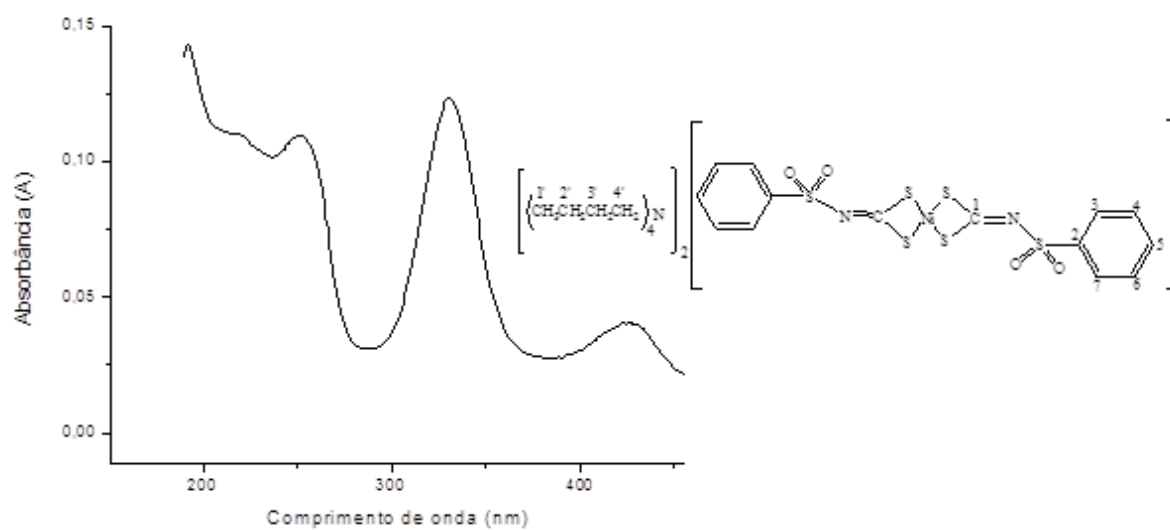
Bis(N-fenilsufonilditiocarbimato)níquelato (II) de etiltrifenilfosfônio **5a2** na concentração de 10^{-5} mmol/L



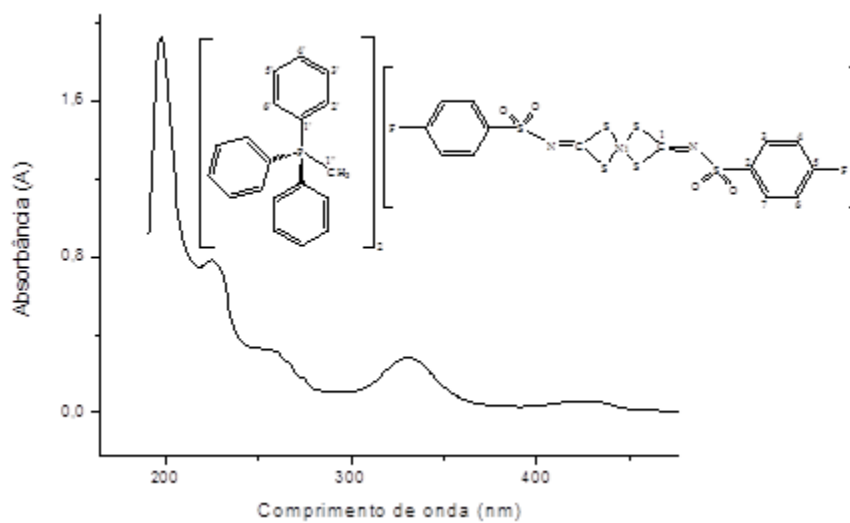
Bis(N-fenilsufonilditiocarbimato)níquelato (II) de butiltrifetilfosfônio **5a3** na concentração de 10^{-5} mmol/L



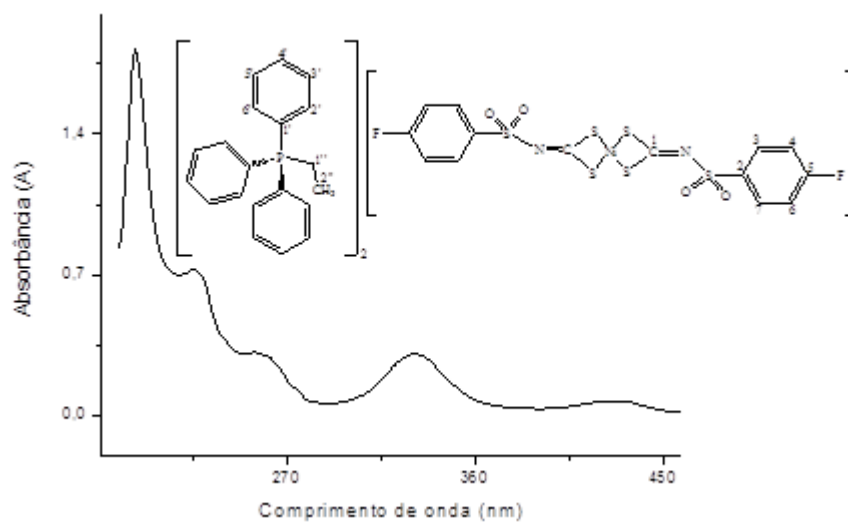
Bis(N-fenilsufonilditiocarbimato)níquelato (II) de tetrafenilfosfônio **5a4** na concentração de 10^{-5} mmol/L



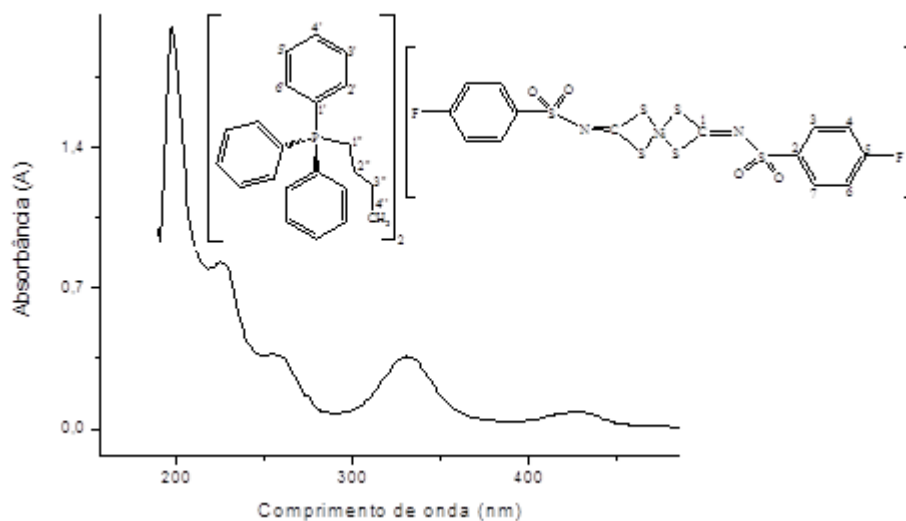
Bis(N-fenilsufonilditiocarbimato)níquelato (II) de tetrabutilamônio **5a5** na concentração de 10^{-5} mmol/L



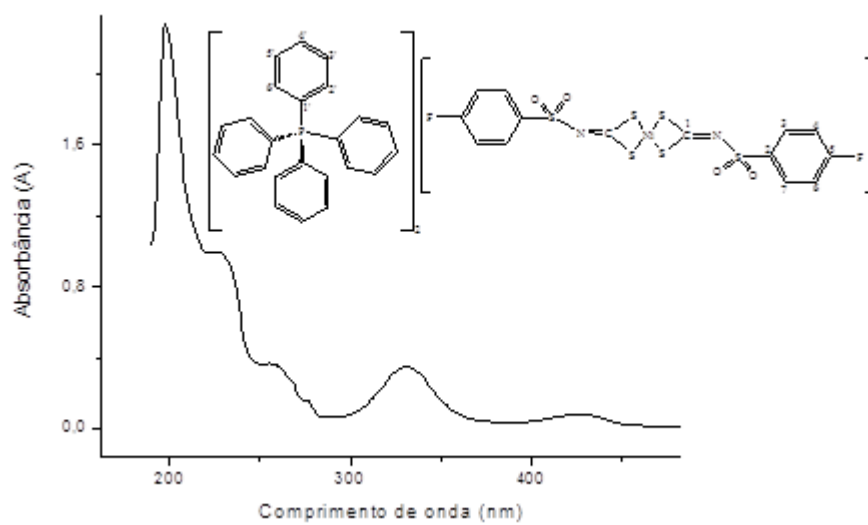
Bis(N-4-fluorofenilsufonilditiocarbimato)níquelato (II) de metiltrifenilfosfônio **5d1** na concentração de 10^{-5} mmol/L



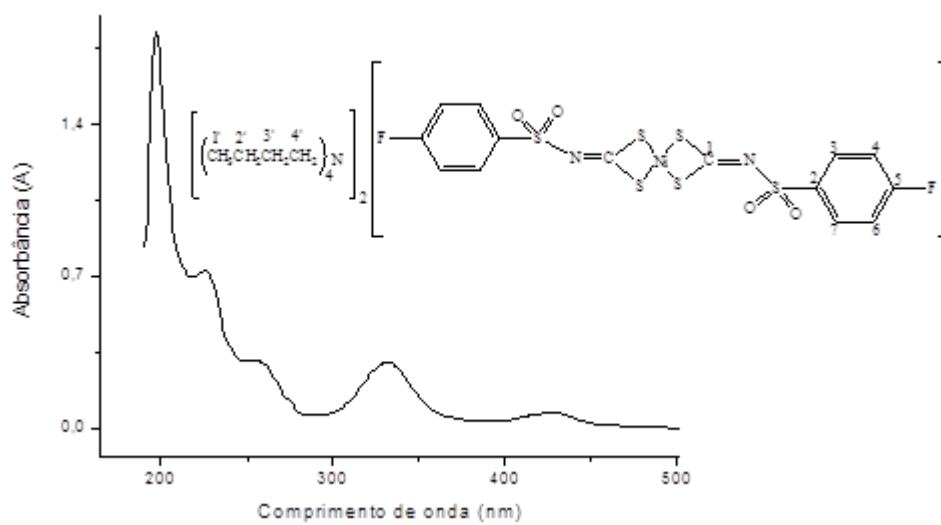
Bis(N-4-fluorofenilsufonilditiocarbimato)níquelato (II) de etiltrifenilfosfônio **5d2** na concentração de 10^{-5} mmol/L



Bis(N-4-fluorofenilsufonilditiocarbimato)níquelato (II) de butiltrifenilfosfônio **5d3** na concentração de 10^{-5} mmol/L



Bis(N-4-fluorofenilsufonilditiocarbimato)níquelato (II) de tetrafenilfosfônio **5d4** na concentração de 10^{-5} mmol/L



Bis(N-4-fluorofenilsufonilditiocarbimato)níquelato (II) de tetrabutilamônio **5d5** na concentração de 10^{-5} mmol/L

ANEXO F

Curvas de crescimento do *Colletotrichum acutatum*

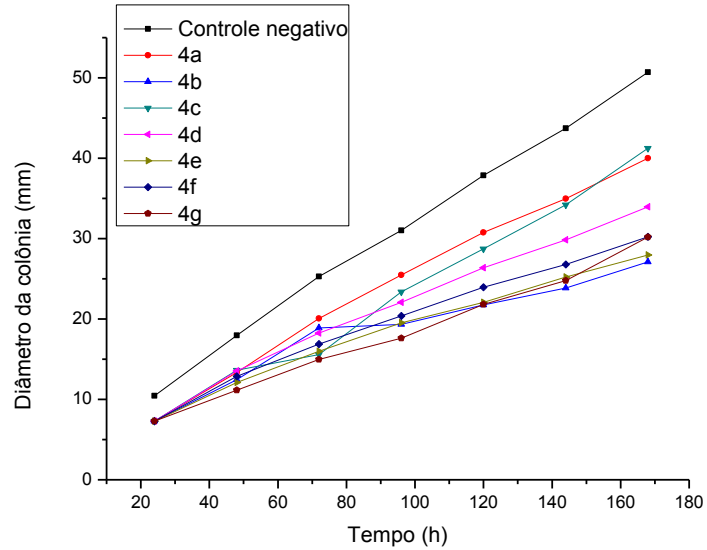


Gráfico do diâmetro da colônia x tempo para a concentração de 0,05 mmol/L

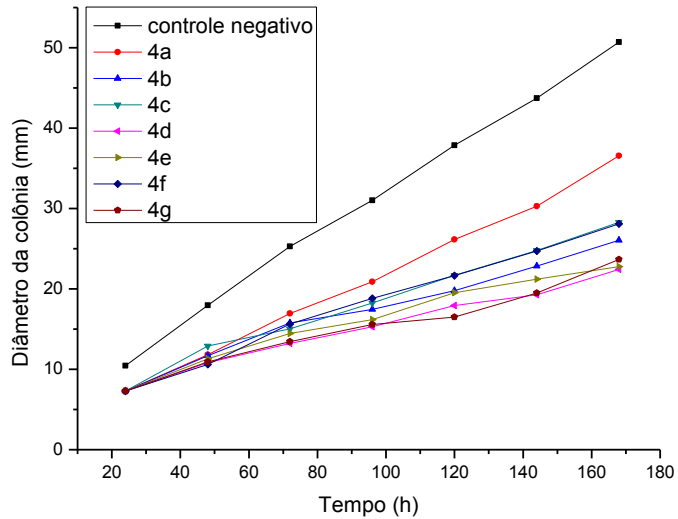


Gráfico do diâmetro da colônia x tempo para a concentração de 0,1 mmol/L

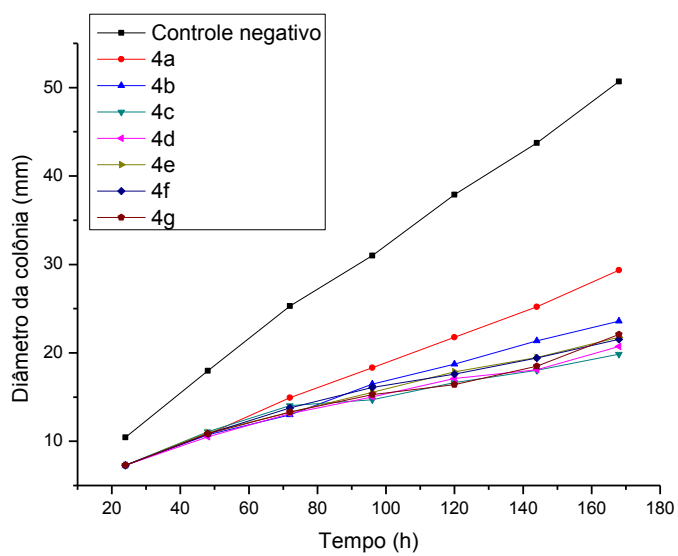


Gráfico do diâmetro da colônia x tempo para a concentração de 0,2 mmol/L

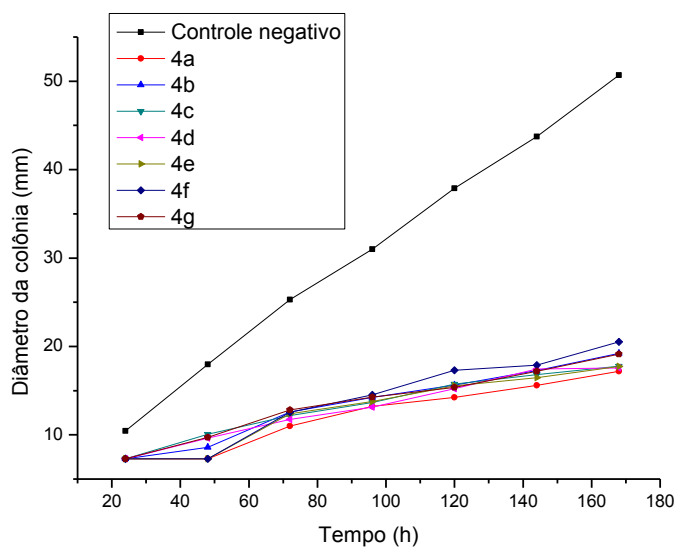


Gráfico do diâmetro da colônia x tempo para a concentração de 0,4 mmol/L

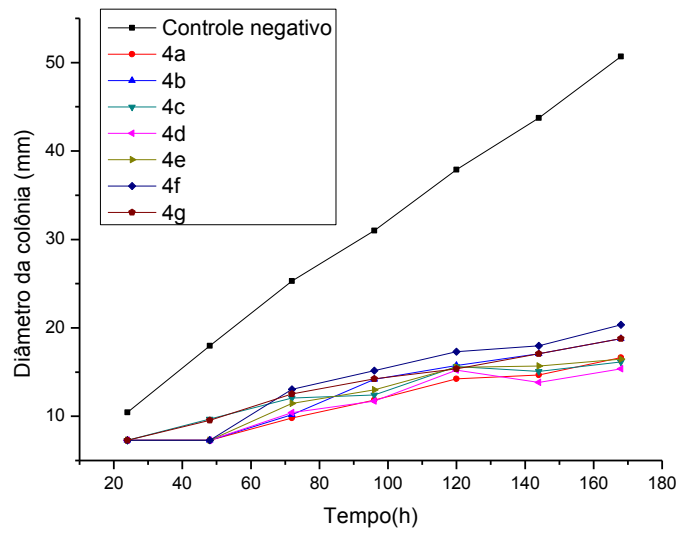
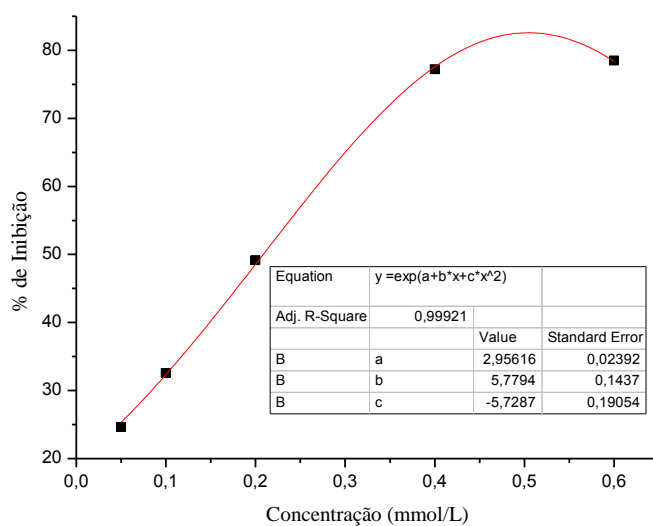


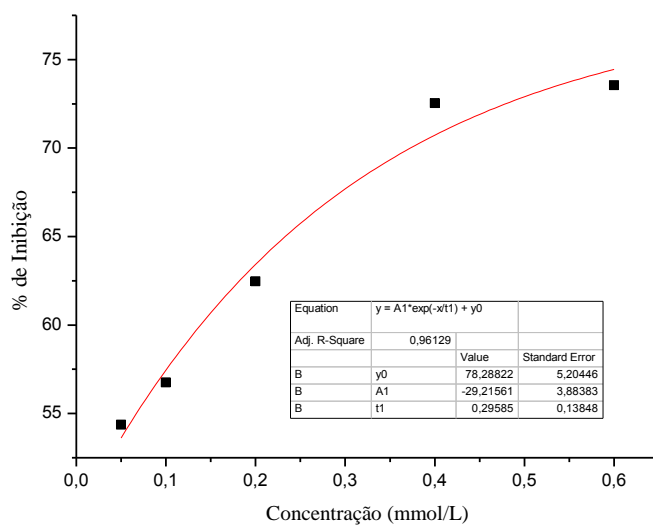
Gráfico do diâmetro da colônia x tempo para a concentração de 0,6 mmol/L

ANEXO G

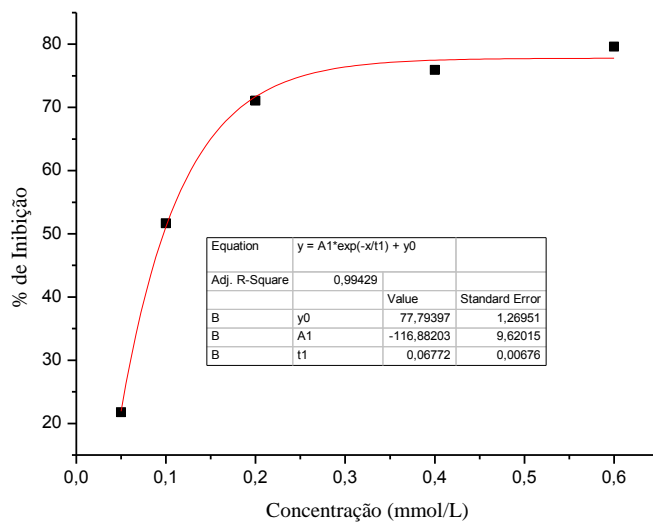
Curvas de dose x inibição do *Colletotrichum acutatum* para os compostos 4a-g



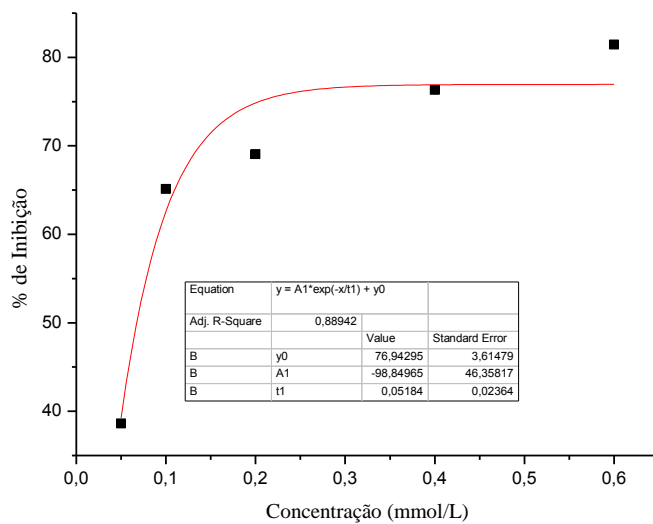
Curva utilizada para o cálculo do IC₅₀ para o composto **4a**.



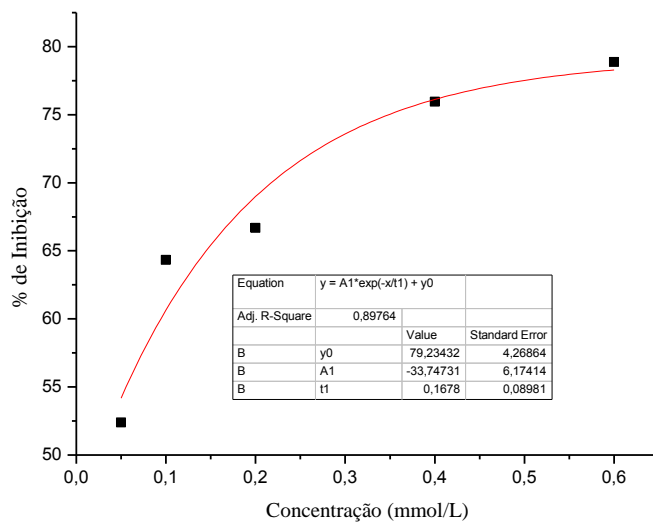
Curva utilizada para o cálculo do IC₅₀ para o composto **4b**.



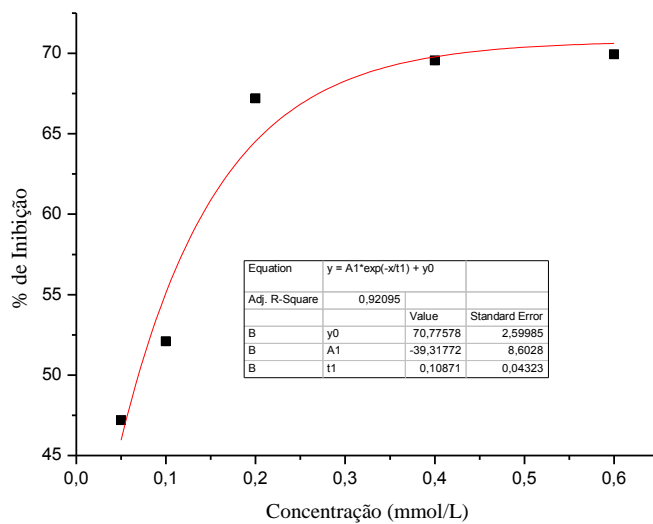
Curva utilizada para o cálculo do IC₅₀ para o composto **4c**.



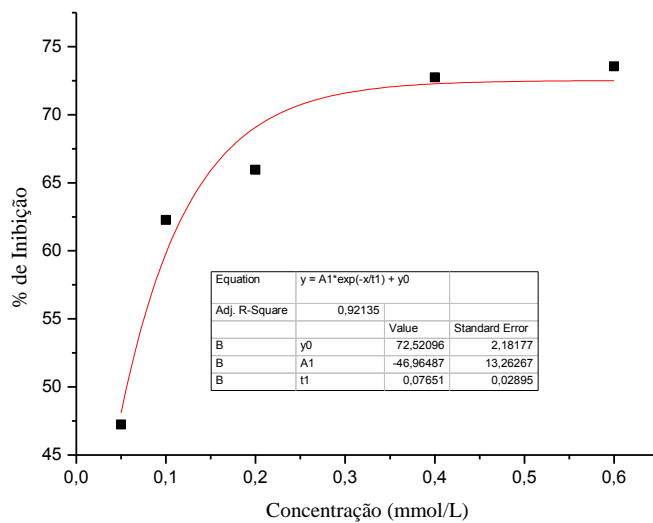
Curva utilizada para o cálculo do IC₅₀ para o composto **4d**.



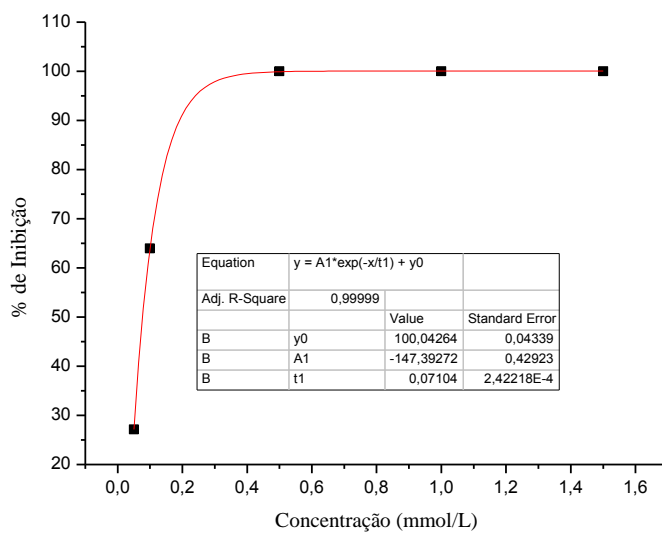
Curva utilizada para o cálculo do IC₅₀ para o composto **4e**.



Curva utilizada para o cálculo do IC₅₀ para o composto **4f**.



Curva utilizada para o cálculo do IC₅₀ para o composto **4g**.



Curva utilizada para o cálculo do IC₅₀ para o Ziram.

ANEXO H

Curvas de diâmetro da colônia x concentração

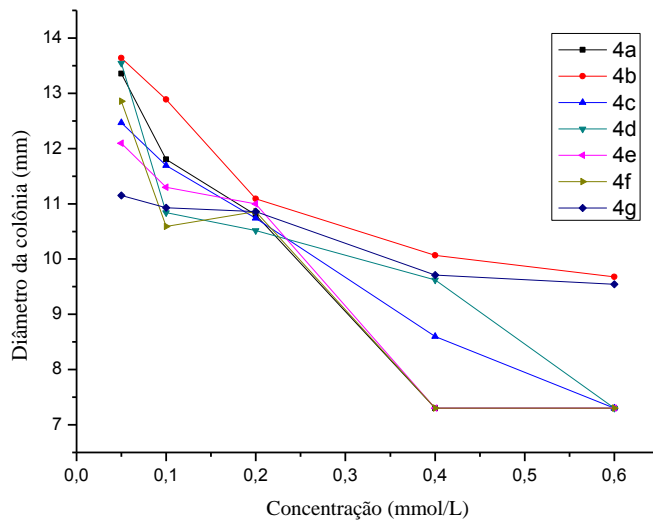


Gráfico do crescimento de acordo com a concentração no tempo de 48 horas de incubação.

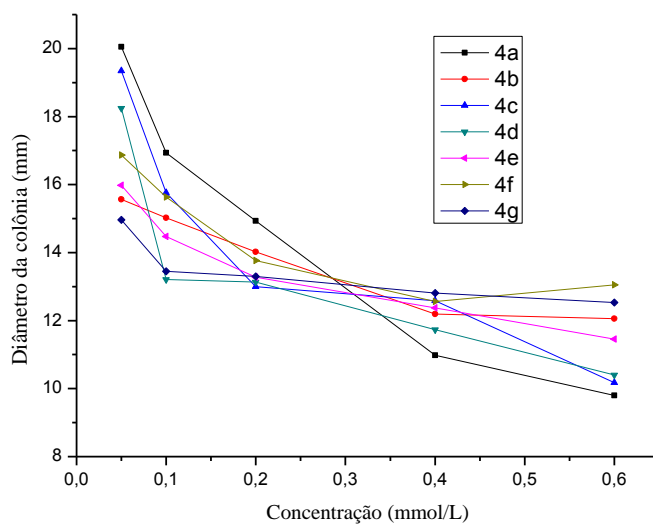


Gráfico do crescimento de acordo com a concentração no tempo de 72 horas de incubação.

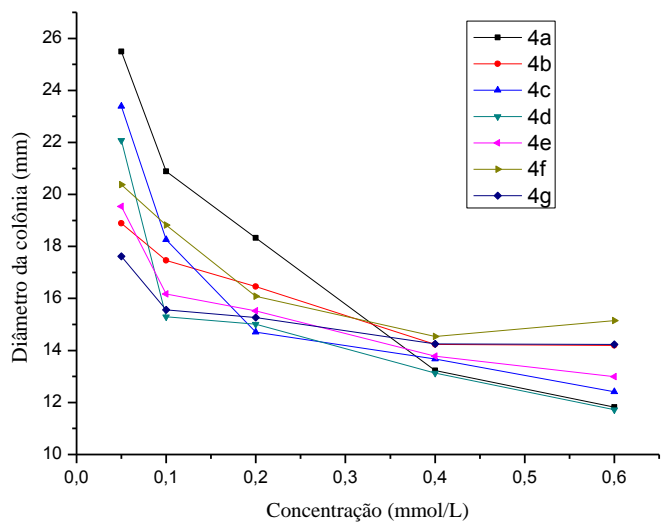


Gráfico do crescimento de acordo com a concentração no tempo de 96 horas de incubação.

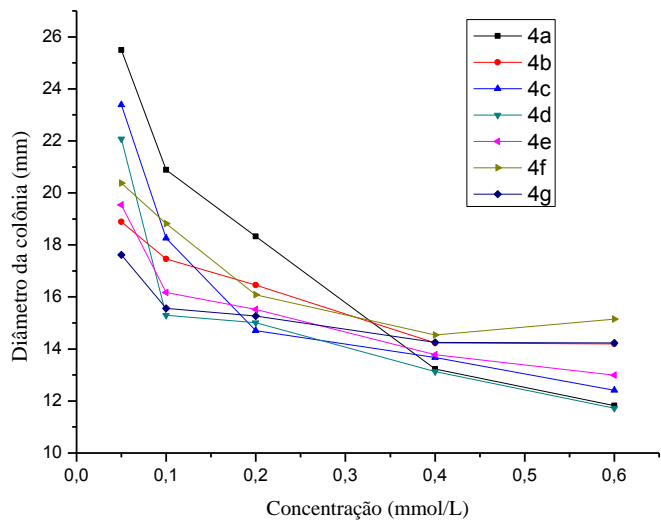


Gráfico do crescimento de acordo com a concentração no tempo de 120 horas de incubação.

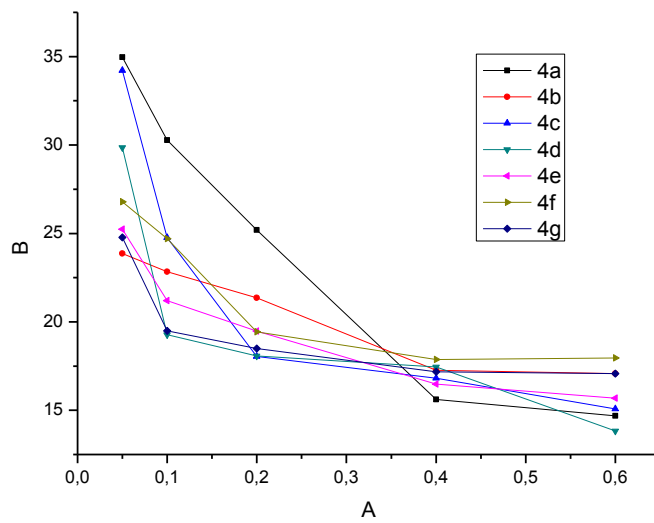


Gráfico do crescimento de acordo com a concentração no tempo de 144 horas de incubação.

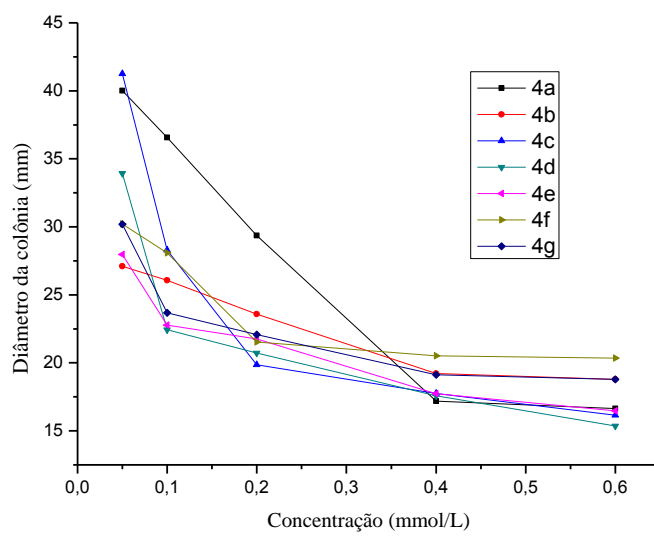


Gráfico do crescimento de acordo com a concentração no tempo de 168 horas de incubação.

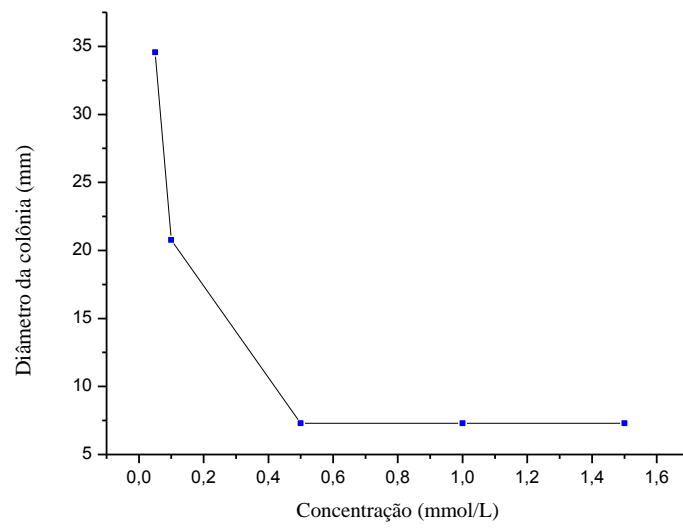


Gráfico do crescimento de acordo com a concentração no tempo de 168 horas de incubação para o ziram.