

**LIANY DIVINA LIMA MIRANDA**

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ATIVIDADE ANTIFÚNGICA DE  
COMPLEXOS DE ESTANHO(IV) COM DITIOCARBIMATOS E  
DIMETILESTANHO**

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

**VIÇOSA  
MINAS GERAIS – BRASIL  
2010**

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

T

M672s  
2010

Miranda, Liany Divina Lima, 1983-

Síntese, caracterização e atividade antifúngica de complexos de estanho(IV) com ditiocarbimatos e dimetilestanho / Liany Divina Lima Miranda. – Viçosa, MG, 2010.

x, 163f. : il. (algumas col.) ; 29cm.

Inclui anexos.

Orientador: Marcelo Ribeiro Leite de Oliveira.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f. 153-163.

1. Estanho - Complexos. 2. Fungicidas. I. Universidade Federal de Viçosa. II. Título.

CDD 22.ed. 630.24

LIANY DIVINA LIMA MIRANDA

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ATIVIDADE ANTIFÚNGICA DE  
COMPLEXOS DE ESTANHO(IV) COM DITIOCARBIMATOS E  
DIMETILESTANHO**

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

APROVADA: 1º de julho de 2010.

---

Prof<sup>a</sup>. Daniele Cristiane Menezes

---

Prof. Márcio José da Silva

---

Prof<sup>a</sup>. Mayura Marques M. Rubinger  
(Coorientadora)

---

Prof. Laércio Zambolim  
(Coorientador)

---

Prof. Marcelo Ribeiro Leite de Oliveira  
(Orientador)

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

*Dedico este trabalho aos meus pais, Lindolfo Miranda e Tereza Neuma, pelo amor, incentivo e apoio incondicional.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter sido sustentação nestes anos de estudo que direcionaram a obtenção deste título.

A toda minha família. Em especial aos meus pais Lindolfo Miranda e Tereza Neuma, a minha irmã Lenice e meu cunhado Jamides, pelo amor, carinho e apoio durante toda minha caminhada. Pelas palavras de incentivo quando me sentia fraquejar perante as dificuldades.

À Universidade Federal de Viçosa, ao Departamento de Química e ao Departamento de Fitopatologia por possibilitarem o desenvolvimento desse trabalho.

Ao professor Marcelo Ribeiro Leite de Oliveira pela orientação, dedicação, apoio e paciência.

Aos professores Danielle Cristiane Menezes, Laércio Zambolim, Mayura Marques Magalhães Rubinger e Márcio José da Silva pelo apoio, críticas e excelentes sugestões, que muito contribuíram para a realização deste trabalho.

Ao professor José Ricardo Sabino da Universidade Federal de Goiás pela obtenção dos dados de difração de raios-X.

Ao José Neto pelo incentivo, amizade e ensinamentos.

Ao Éder Tavares pela obtenção dos espectros de ressonância magnética nuclear.

Aos colegas do laboratório de Química Inorgânica e Orgânica (Camila, Thayane, Nathália, Tiago, Elisa, Ulisses, Jomar e Lígia) pela boa convivência e conselhos durante o desenvolvimento experimental deste trabalho.

Aos colegas e funcionários do Laboratório de Proteção de Plantas DFP-UFV pela ajuda nos ensaios biológicos.

Aos colegas do laboratório de Físico-Química pela convivência agradável, em especial a Aparecida Mageste pelo incentivo e palavras amigas.

Aos técnicos de laboratório Onesina, Lucinha e Márcio pela ajuda sempre que necessário.

À Marisa e ao Jorge, secretários da pós-graduação em Agroquímica pela presteza, incentivo e palavras de amizade.

Às grandes amigas de graduação, Daniela e Valéria pelos momentos de descontração e incentivo. E Luciana e Juliana que mesmo distante estiveram sempre presentes.

Às amigas de república, Alice, Fátima, Janaína, Jaqueline, Luíza, Raquel, e Rebeca pela boa convivência, amizade, descontração e apoio.

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

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE ABREVIATURAS.....</b>	<b>viii</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>ix</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>xi</b>
<b>INTRODUÇÃO GERAL.....</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO 1: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE ESTANHO(IV) COM DITIOCARBIMATOS DERIVADOS DE SULFONAMIDAS.....</b>	<b>3</b>
<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>3</b>
<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>8</b>
1. Reagentes e Solventes.....	8
2. Temperaturas de Fusão.....	8
3. Análises Elementares.....	8
4. Espectroscopia no Infravermelho .....	8
5. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear.....	9
6. Difração de Raios-X.....	9
7. Sínteses.....	9
7.1. Síntese de N-(R-sulfonil)ditiocarbimatos de potássio (2a, 2b, 2c, 2d, 2e) .....	11
7.2. Síntese de bis(N-R-sulfonilditiocarbimato)dimetilestanato(IV) de tetrafenilfosfônio (3a, 3b, 3c, 3d e 3e).....	16
7.3. Síntese de N-R-fenilsulfonilditiocarbimato dimetilestanho(IV) (4a, 4b, 4c, 4d, 4e).....	23
7.4. Tentativa de síntese de (N-R-fenilsulfonilditiocarbimato)(diethyliditiocarbimato)dimetilestanato(IV) (5a, 5b, 5c) .....	29
<b>DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....</b>	<b>30</b>

1. N-(R-sulfonil)ditiocarbimatos de potássio ( <b>2a, 2b, 2c, 2d e 2e</b> ).	30
2. Bis(N-R-sulfonilditiocarbimato)dimetilestanato(IV) de tetrafenilfosfônio ( <b>3a, 3b, 3c, 3d e 3e</b> )	35
3. N-R-dimetilfenilsulfonilditiocarbimatoestanho(IV) ( <b>4a, 4b, 4c, 4d e 4e</b> )	54
<b>CONCLUSÕES</b>	63
<b>CAPÍTULO 2: AVALIAÇÃO DO POTENCIAL ANTIFÚNGICO DE COMPLEXOS DE ESTANHO(IV) DERIVADOS DE DITIOCARBIMATOS E DIMETILESTANHO</b>	66
<b>INTRODUÇÃO</b>	66
<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	72
1. Reagentes e Solventes	74
2. Aparelhos e equipamentos	74
<b>DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL</b>	74
1. Preparo do Meio de Cultura	74
2. Repicagem dos Fungos	74
3. Preparo das Amostras	75
4. Montagem dos Ensaios Biológicos	75
<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	79
<b>CONCLUSÕES</b>	86
<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b>	87
<b>ANEXO I: ESPECTROS VIBRACIONAIS</b>	88
<b>ANEXO II: ESPECTROS DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE <sup>13</sup>C E <sup>1</sup>H</b>	97
<b>ANEXO III: ESPECTROS DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE <sup>119</sup>Sn</b>	110
<b>ANEXO IV: ESPECTROS DE MÖSSBAUER</b>	115
<b>ANEXO V: MATERIAL SUPLEMENTAR - EXPERIMENTOS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X</b>	116
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	153

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- BDA - batata dextrose ágar  
CDCl<sub>3</sub> - clorofórmio deuterado  
D<sub>2</sub>O - água deuterada  
DMSO-D<sub>6</sub> - dimetilsulfóxido deuterado  
DMF - dimetilformamida  
DTCZn - dimetilditiocarbamato de zinco  
FM - fórmula molecular  
*J* - constante de acoplamento  
*M* - massa molar  
*m* - multiplete  
Me - grupo metila  
Ph - grupo fenila  
RMN - Ressonância Magnética Nuclear  
*T<sub>f</sub>* - temperatura de fusão  
 $\Delta$  - desdobramento quadrupolar  
 $\delta$  - deslocamento químico ou desvio isomérico  
 $\lambda$  - comprimento de onda

## RESUMO

MIRANDA, Liany Divina Lima, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2010. **Síntese, caracterização e atividade antifúngica de complexos de estanho(IV) com ditiocarbimatos e dimetilestanho.** Orientador: Marcelo Ribeiro Leite de Oliveira. Co-orientadores: Mayura Marques Magalhães Rubinger e Laércio Zambolim.

Este trabalho descreve a síntese de dez compostos inéditos de estanho derivados de sulfonilditiocarbimatos, sendo cinco complexos aniônicos e cinco complexos neutros. Os complexos aniônicos de estanho(IV) de fórmula geral  $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Sn}(\text{CH}_3)_2(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$  ( $\text{Ph}_4\text{P}$  = tetrafenilfosfônio, R = fenil, 4-fluorofenil, 4-clorofenil, 2-metilfenil, 4-metilfenil) foram obtidos pela reação de ditiocarbimatos de potássio com diclorodimetilestanho(IV) e cloreto de tetrafenilfosfônio em água na proporção molar de 2:1:2. Os complexos neutros de fórmula geral  $[\text{Sn}(\text{CH}_3)_2(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)]$  (R = fenil, 4-fluorofenil, 4-clorofenil, 2-metilfenil, 4-metilfenil) foram obtidos pela reação dos ditiocarbimatos de potássio com diclorodimetilestanho(IV) em água na proporção molar de 1:1. As análises elementares e os dados de espectroscopias no infravermelho, de ressonância magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$  e  $^{119}\text{Sn}$  e de Mössbauer  $^{119}\text{Sn}$  foram consistentes com as fórmulas propostas para os complexos. Estudos de difração de raios-X dos compostos  $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Sn}(\text{CH}_3)_2(4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$  (**3b**) e  $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Sn}(\text{CH}_3)_2(4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$  (**3c**) mostraram uma geometria octaédrica distorcida ao redor do átomo de estanho. Os ânions ditiocarbimato estão coordenados ao metal por átomos de enxofre e nitrogênio. Não existe na literatura nenhum relato sobre esse tipo de coordenação, seja com ditiocarbimatos ou ditiocarbamatos. A atividade antifúngica dos complexos de estanho foi testada *in vitro* contra *Fusarium solani*, agente causal da murcha e da podridão radicular de um grande número de espécies de plantas, incluindo algodão, ervilha, plantas ornamentais e frutíferas. Todos os complexos foram ativos, porém menos ativos que o fungicida comercial bis(dietilditiocarbamato) de zinco(II).

## ABSTRACT

MIRANDA, Liany Divina Lima, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, July de 2010. **Synthesis, Characterization and antifungal activity of tin(IV) complexes with dithiocarbimates and dimethyltin.** Adviser: Marcelo Ribeiro Leite de Oliveira. Co-advisers: Mayura Marques Magalhães Rubinger and Laércio Zambolim.

This work involved the synthesis of ten new tin compounds derived from sulfonildithiocarbimates, being five anionic complexes and five neutral complexes. The anionic complexes  $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Sn}(\text{CH}_3)_2(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$  ( $\text{Ph}_4\text{P}$  = tetraphenylphosphonium, R = phenyl, 4-fluorophenyl, 4-chlorophenyl, 2-methylphenyl, 4-methylphenyl) were obtained by the reaction of the dithiocarbimates with dichlorodimethyltin(IV) and tetraphenylphosphonium chloride in water in 2:1:2 molar ratio. The neutral complexes  $[\text{Sn}(\text{CH}_3)_2(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)]$  (R = phenyl, 4-fluorophenyl, 4-chlorophenyl, 2-methylphenyl, 4-methylphenyl) were obtained by the reaction of the dithiocarbimates with dichlorodimethyltin(IV) in water in 1:1 molar ratio. The elemental analyses (CHN), vibrational spectra,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  and  $^{119}\text{Sn}$  Nuclear Magnetic Resonance spectra and Mössbauer  $^{119}\text{Sn}$  data were consistent with the proposed formulae. X-ray diffraction experiments for the compounds  $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Sn}(\text{CH}_3)_2(4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$  and  $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Sn}(\text{CH}_3)_2(4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$  showed that two dithiocarbamate anions and two methyl groups are coordinated to the tin atom forming a distorted octahedral geometry. The dithiocarbamate anions are coordinated to the metal by sulfur and nitrogen atoms. The antifungal activity of the complexes were tested *in vitro* against *Fusarium solani*, the causal agent of wilt and root rot in a number of crops including cotton, peas, ornamentals, fruits and cucurbits. All complexes were active, but less active than the commercial fungicide bis(diethyldithiocarbamate)zinc(II).

## INTRODUÇÃO GERAL

A produção de alimentos é afetada por pragas e doenças que atacam as lavouras nos períodos de pré-colheita e pós-colheita. Dentre os principais agentes causadores de doenças que afetam os cultivares destacam-se os fungos.

Os agroquímicos são utilizados para controlar doenças fúngicas. Porém, com a repetição das aplicações de um mesmo princípio ativo, os agentes causais de doenças, notadamente os fungos adquirem resistência, tornando-se necessário substituí-lo. Assim, mesmo que estejam disponíveis no mercado fungicidas eficazes, a pesquisa de novos compostos ativos é de fundamental importância.

Novos agroquímicos podem ser obtidos a partir do estudo das características dos compostos ativos conhecidos e da preparação e avaliação da atividade de compostos análogos.

Entre as diversas possibilidades de novos compostos com atividade biológica, estão os ditiocarbimatos (Figura 1). Recentemente descobriu-se que complexos de zinco e níquel contendo esses ânions são fungicidas (ALVES *et al.*, 2009).

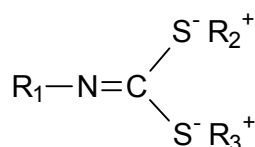


FIGURA 1: Estrutura geral para ditiocarbimatos

Compostos de estanho possuem diversas aplicações industriais sendo utilizados, por exemplo, como estabilizantes de PVC evitando sua degradação pela luz e pelo calor. Também apresentam importantes propriedades biológicas, sendo empregado como biocidas na área de preservação de madeira e papel, controle de fungos, ácaros, bactérias, e organismos marinhos (FILGUEIRAS, 1998). Atividades diversas envolvendo compostos

organoestaniados como potenciais agentes antimicrobianos, antitumorais, antimaláricos e antiinflamatórios têm sido relatadas (SENGUPTA, 1983 e GIELEN, 1996).

A obtenção de novos complexos de estanho com ditiocarbimatos é uma promissora área de pesquisa, pois pode gerar novos produtos com maior atividade biológica que os compostos de partida. Os ditiocarbimatos (Figura 2) são ânions semelhantes aos ditiocarbimatos e são utilizados na agricultura como fungicidas desde a década de 1940 (ZAMBOLIM *et al.*, 2008) e a literatura reporta exemplos de ditiocarbimatos de estanho com atividade antifúngica (MENEZES, 2008).

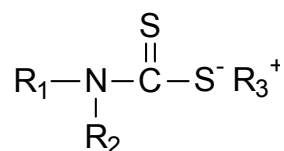


FIGURA 2: Estrutura geral para ditiocarbimatos

Este trabalho compreende a síntese, caracterização e o estudo da atividade antifúngica de complexos de estanho com ditiocarbimatos. No primeiro capítulo estão descritas a síntese e caracterização de cinco compostos de estanho(IV) com ditiocarbimatos, de fórmula geral  $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{Sn}(\text{CH}_3)_2(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$ , e cinco compostos de fórmula geral  $[\text{Sn}(\text{CH}_3)_2(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)]$ . Todos esses compostos são inéditos.

No segundo capítulo, são apresentados os resultados qualitativos e quantitativos de ensaios biológicos *in vitro* dos complexos de estanho(IV) sintetizados, juntamente com seus precursores ditiocarbimatos, contra *Fusarium solani*, o agente causal da fusariose.

## CAPÍTULO 1

# SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE ESTANHO(IV) COM DITIOCARBIMATOS DERIVADOS DE SULFONAMIDAS

### INTRODUÇÃO

Existe uma grande semelhança estrutural entre os ditiocarbimatos e os ditiocarbamatos. Isso provoca, em muitas situações, um comportamento químico parecido. Por exemplo, a rota de síntese dos ditiocarbimatos estudados neste trabalho (como será visto adiante) é muito semelhante às usadas para os ditiocarbamatos.

Os ditiocarbamatos (Figura 2), assim como os ditiocarbimatos (Figura 1), são compostos contendo o grupo N-CS<sub>2</sub>. São derivados do ácido ditiocarbâmico (Figura 1.1), obtido através da reação de aminas, primárias ou secundárias, com dissulfeto de carbono (CS<sub>2</sub>) em meio básico.

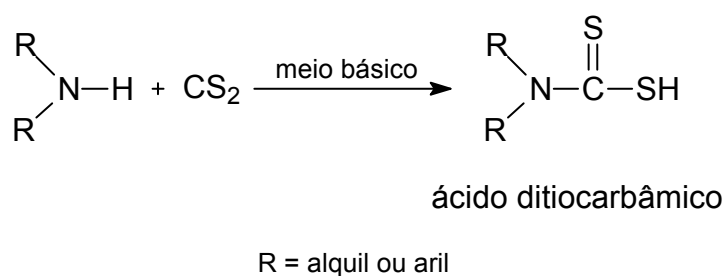


FIGURA 1.1: Esquema de obtenção do ácido ditiocarbâmico

São ligantes muito versáteis podendo se coordenar com a maioria dos metais. Devido a essa versatilidade, e pelo fato de apresentarem diversas aplicações, os ditiocarbamatos despertam grande interesse (HEARD, 2005 e HOGARTH, 2005).

Do ponto de vista da agroquímica, os ditiocarbamatos pertencem ao grupo dos organossulfurados e são considerados fungicidas de amplo espectro. No Brasil, existem registrados cinco tipos de substâncias da classe dos ditiocarbamatos, para mais de quarenta diferentes tipos de culturas agrícolas (ZAMBOLIM *et al.*, 2008).

A Figura 1.2 mostra as estruturas químicas dos princípios ativos encontrados nas formulações dos fungicidas utilizados para a proteção de lavouras de diversas culturas.

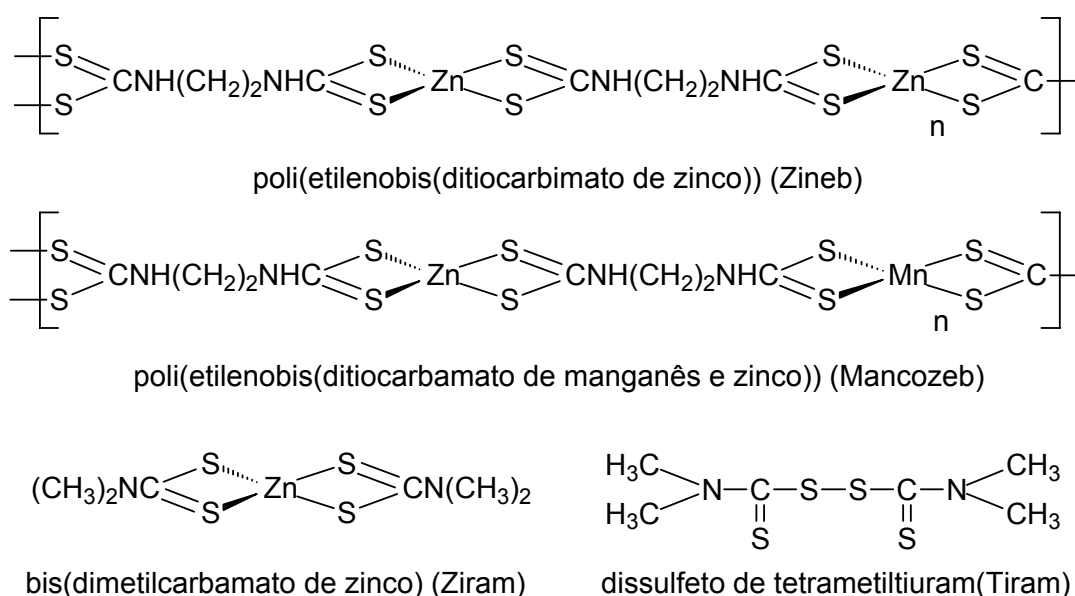


FIGURA 1.2: Princípios ativos de alguns fungicidas comerciais

Os ditiocarbamatos possuem um amplo espectro de ação contra as mais diversas espécies de fungo. O Mancozeb, por exemplo, é registrado no Brasil para combater doenças de cerca de vinte e quatro culturas (ZAMBOLIM, 2006).

Na literatura são encontrados milhares de trabalhos sobre ditiocarbamatos e seus complexos (COUCOUVANIS, 1969; COUCOUVANIS, 1979; HEARD, 2005 e HOGARTH, 2005), sendo que o número de trabalhos envolvendo ditiocarbimatos não passa da casa das dezenas.

A Tabela 1.1 apresenta um histórico sobre a síntese de complexos metálicos com ânions ditiocarbimatos.

TABELA 1.1: Algumas publicações que descrevem a síntese de complexos metálicos de ditiocarbimatos.

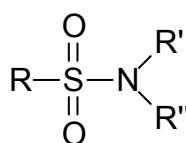
Compostos	Ano	Referências
$[\text{Ni}(\text{NCN}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$	1965	FACKLER, J.P. <i>et.al</i>
$[\text{M}(\text{NCN}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$ M= Ni, Pd, Pt	1966	FACKLER, J.P. <i>et.al</i> .
$[\text{Ni}(\text{PhN}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$	1967	COUCOUVANIS, D. <i>et.al</i> .
$[\text{M}(\text{NCN}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$ ; M = Ni, Pd, Cu, Zn e Pt	1967	COTTON, F.A. <i>et.al</i> .
$[\text{M}(\text{NCN}=\text{CS}_2)_2]^-$ ; M = Au e Tl		
$[\text{R}_2\text{Sn}(\text{NCN}=\text{CS}_2)]$ ; R = $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3$ , $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7$ , $\text{C}_6\text{H}_5$	1968	SELTZER, R.
$[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{CS}_2)]^{2-}$	1970	COUCOUVANIS, J. P. <i>et. al</i> .
$[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OOCN}=\text{CS}_2)(\text{Ph}_3\text{P})_2]$	1977	AHMED, J. <i>et.al</i> .
$[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$	1979	van GAAL, H.L.M. <i>et.al</i> .
$[\text{Pd}(\text{PhN}=\text{CS}_2)(\text{PhMe}_2\text{P})_2]$	1982	BERTLEFF, W. <i>et.al</i> .
$[\text{M}(\text{RN}=\text{CS}_2)(\text{X})]$ M = Pd e Pt; R= $\text{C}_6\text{H}_5$ , $t\text{-C}_4\text{H}_9$ ; X = difosfinas	1984	KATSOULOS, G.A. <i>et.al</i> .
$[\text{Ni}(\text{RN}=\text{CS}_2)(\text{X})_2]$ ; R= diversos grupos orgânicos; X = $\text{Bu}_3\text{P}$ e $\text{Ph}_3\text{P}$	1984	TSIPIS, C. A. <i>et.al</i> .
$[\text{M}(\text{RN}=\text{CS}_2)(\text{R}'_3\text{P})_2]$ ; M = Pd e Pt R e R' = diversos grupos orgânicos	1984	SCHIERL, R. <i>et.al</i> .
$[\text{M}(\text{BuN}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$ ; $[\text{M}(\text{PhN}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$ ; M = Pd e Pt	1987	HADJIKOSTAS, C.C. <i>et.al</i> .
$[\text{Rh}\{\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3\}(\text{PhN}=\text{CS}_2)]$	1987	BIANCHINI, C. e MELI
$[\text{Ni}(\text{PhSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$ ; $[\text{Ni}(4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$	1989b	HUMMEL, H. <i>et.al</i> .
$[\text{Au}_2(\text{RN}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$	1995	ASSEFA, Z. <i>et.al</i> .
$[\text{M}(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$ ; M = Pd e Pt	1996	TIAN, Y. <i>et.al</i> .
$[\text{Re}(\text{CO})_4\{(\text{EtO}_2\text{C})_2\text{NC}=\text{CS}_2\}\text{Re}(\text{CO})_4]$	1996	ADAMS, R. D. <i>et.al</i> .
$[\text{Re}(\text{CO})_4\{(\text{EtO}_2\text{C})_2\text{NC}=\text{CS}_2\}\text{Re}(\text{CO})_3(\text{NCMe})]$		
$[\text{Re}(\text{CO})_4\{(\text{EtO}_2\text{C})(\text{H})\text{NC}=\text{CS}_2\}\text{Re}(\text{CO})_4]$		
$[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$	1997	OLIVEIRA, M.R.L. <i>et.al</i> .
$[\text{Ni}(4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$	1997	SCHOUGAARD, S. B. <i>et.al</i> .
$[\text{Au}_2(\text{RN}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$ ; R = $\text{C}_6\text{F}_5$ , $4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$	1998	VICENTE, J. <i>et.al</i> .
$[\text{Ni}(4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$	1998	SCHOUGAARD, <i>et.al</i> .

$[\text{Co}(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_3]^{3-}$ ; R = CH <sub>3</sub> , Ph, 4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , 2-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , 4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , 4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	1999a	OLIVEIRA, M.R.L. <i>et.al.</i>
$[\text{Ni}(4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$	1999b	OLIVEIRA, M.R.L. <i>et.al.</i>
$[\text{Re}(\text{S})(\text{S})_4(\text{RN}=\text{CS}_2)]$ ; $[\text{Re}_2(\text{S})_5(\text{RN}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$ R = CH <sub>3</sub> , C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	2000	SCHWARTZ, D. E. <i>et.al.</i>
$[\text{Ni}(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)]$ ; R = 2-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , 4- CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , 4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2002	OLIVEIRA, M.R.L. <i>et.al.</i>
$[\text{Pd}(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$ R = CH <sub>3</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , 2-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2003a	OLIVEIRA, M.R.L. <i>et.al.</i>
$[\text{Zn}(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$ R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , 4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2003	PERPÉTUO, G.J. <i>et.al.</i>
$[\text{Ni}(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$ ; R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , 2-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , 4- ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , 4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2003b	OLIVEIRA, M. R. L. <i>et.al.</i>
$[\text{MnRe}(\text{CO})_6(\text{RN}=\text{CS}_2)(\text{SCHPR}'_3)]$ R e R' = diversos grupos orgânicos	2003	LI, J. <i>et.al.</i>
$[\text{Pt}(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$ R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , 4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2004	OLIVEIRA, M.R.L. <i>et.al.</i>
$[\text{Ni}(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$ ; R = CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> , 4-I C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , 2,5- Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	2006	FRANCA, E.F. <i>et.al.</i>
$[\text{Au}(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$ ; R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , 4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , 2- CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , 4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2006	AMIM, R.S. <i>et.al.</i>
$[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$	2007	OLIVEIRA, M.R.L. <i>et.al.</i>
$[\text{Zn}(4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$	2007	MARIANO, R. M. <i>et.al.</i>
$\{\text{Ni}[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2]_2\}^{2-}$	2008	CUNHA, L.M.G. <i>et.al.</i>
$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$ ; R = 4-IC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , 4- FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ].	2008	AMIM, R. S. <i>et.al.</i>
$(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{NOS}_3)_3]$ Ph <sub>4</sub> P = cátion tetrafenilfosfônio	2009	BAROLLI, J. P, <i>et al.</i>
$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{M}(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$ , Bu <sub>4</sub> N = cátion tetrabutilamônio (M = Ni, R = 4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ), (M = Zn, R = 4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , 4- ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , 4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , 4-IC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	2009	ALVES, L. C, <i>et al.</i>
$(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Pt}(\text{C}_7\text{H}_3\text{Cl}_2\text{NO}_2\text{S}_3)_2]$	2010	GUILARDI, S. <i>et al.</i>

O pequeno número de trabalhos além de alguns estudos promissores sobre a potencial atividade antifúngica de substâncias contendo ditiocarbimatos

(LINDERMAN, 2004; AMIM, 2007 e ALVES *et al.*, 2009), justificam a investigação dessa classe de compostos.

Os ditiocarbimatos preparados neste trabalho são todos derivados de sulfonamidas. As sulfonamidas (Figura 1.3) apresentam uma vasta aplicação farmacêutica, sendo utilizadas no controle das doenças na tireóide, além de serem utilizadas como antitumorais, antimicrobianas, atuarem na liberação da insulina, entre outras atividades biológicas. As sulfonamidas estão entre os agentes bactericidas mais usados devido ao seu baixo custo, baixa toxicidade e exibem excelente atividade contra doenças provocadas pelas bactérias mais comuns (ÖZBEK *et al.*, 2007). Em países da Europa, as sulfonamidas representam o grupo de compostos mais largamente empregados como antibióticos para o tratamento de doenças em animais domésticos (RAICHMONTIU *et al.*, 2007).



R= alquil ou aril

FIGURA 1.3: Estrutura geral da sulfonamida.

Os complexos obtidos neste trabalho são todos de estanho(IV). Muitos compostos de estanho, sobretudo os organometálicos, apresentam ação biológica, apresentando potencial antitumoral e ação contra diversos tipos de microrganismos. Entre esses organismos incluem-se fitopatógenos importantes na agricultura. Um grande desafio é tentar associar compostos de estanho coordenados com moléculas orgânicas biologicamente ativas a fim de se estudar um possível sinergismo de efeitos (FILGUEIRAS, 1998).

Portanto, este trabalho se insere na busca de uma associação de efeitos biológicos do centro metálico com os ligantes envolvidos na formação do complexo, visando a obtenção de composto de ação antifúngica eficaz. E espera contribuir para a expansão dos estudos químicos e biológicos de complexos de estanho com ditiocarbimatos.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### 1. Reagentes e Solventes

Para a síntese dos compostos, foram adquiridos da Sigma-Aldrich os seguintes reagentes: benzenossulfonamida, 4-fluorobenzenossulfonamida, 4-clorobenzenossulfonamida, 2-metilbenzenossulfonamida, 4-metilbenzenossulfonamida, dimetildicloroestanho(IV) e cloreto de tetrafenilfosfônio.

Os seguintes solventes e reagentes (grau analítico) foram adquiridos da Vetec: acetona, hidróxido de potássio, dissulfeto de carbono, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, hexano, éter dietílico.

Foram utilizados ainda, os seguintes reagentes e solventes (fornecedor): etanol P.A. (Synth) e acetato de etila P.A. (Merck).

### 2. Temperaturas de Fusão

As temperaturas de fusão foram determinadas em aparelho Microquímica *MQAPF-301*, sem correção.

### 3. Análises Elementares

Os experimentos de análise elementar das substâncias obtidas foram realizados em um analisador elementar Perkin Elmer 2400 do Departamento de Solos da Universidade Federal de Viçosa.

### 4. Espectroscopia no Infravermelho

Os espectros no infravermelho foram obtidos a partir de pastilhas de KBr na região de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  ou CsI na região de 4000 a 200  $\text{cm}^{-1}$  em

espectrômetro Perkin Elmer *FT-IR 1000* do Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa.

## 5. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

Os espectros de RMN foram obtidos no espectrômetro Bruker *AVANCE DPX 200* ( $^1\text{H}$ : 200 MHz;  $^{13}\text{C}$ : 50MHz;  $^{119}\text{Sn}$ : 75 MHz) do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais, e Varian *MERCURY 300* ( $^1\text{H}$ : 300 MHz;  $^{13}\text{C}$ : 75 MHz) do Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa. Os solventes utilizados foram  $\text{CDCl}_3$  (Cambridge Isotope Lab),  $\text{D}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich) e  $\text{DMSO-D}_6$  (Sigma-Aldrich).

## 6. Difração de Raios-X

Para a determinação das estruturas foi utilizado um difratômetro Bruker Smart Apex-II (Bruker, 2005), no Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás.

## 7. Sínteses

A Figura 1.4 mostra o esquema geral para obtenção dos complexos aniônicos, neutros e mistos de estanho.

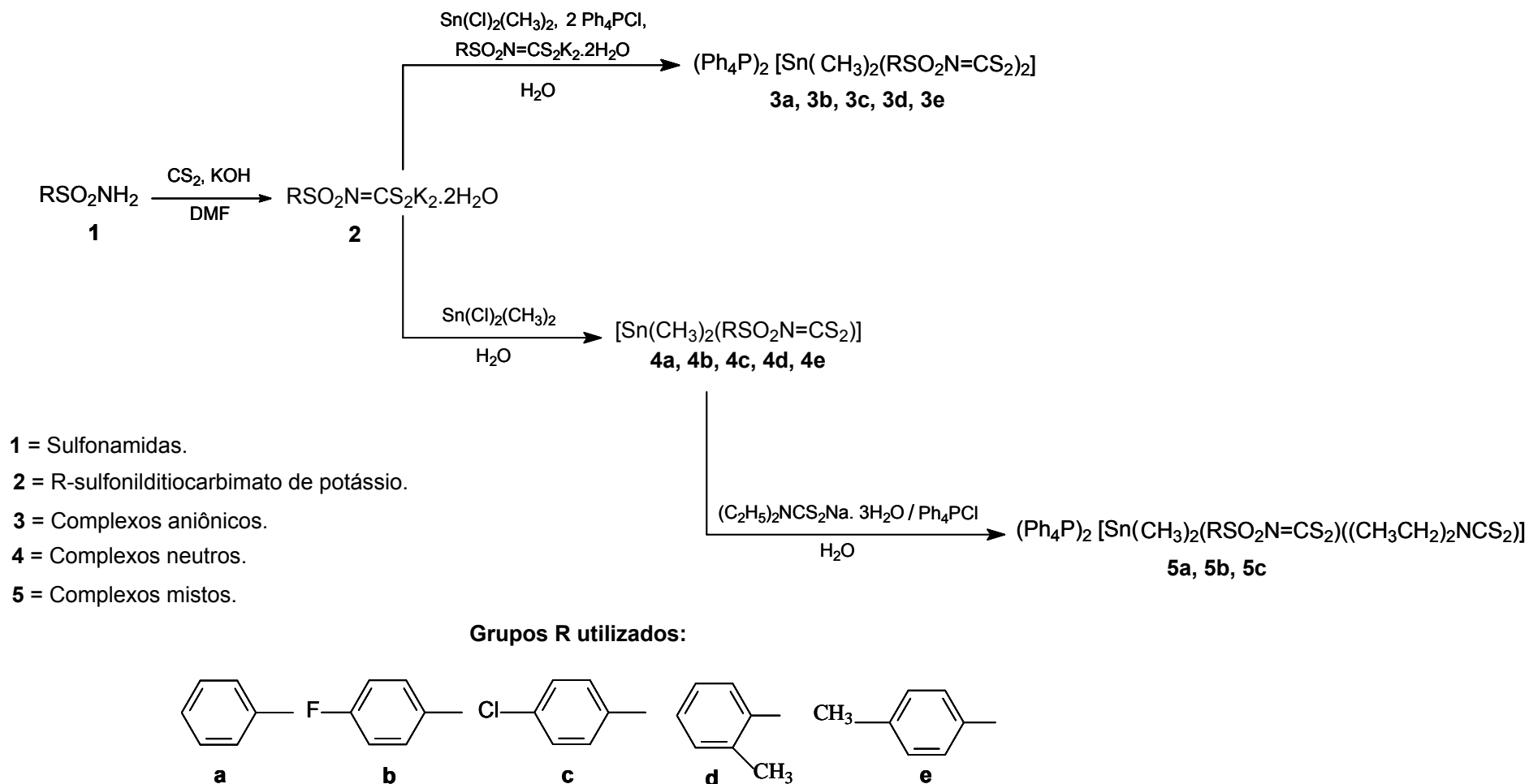


FIGURA 1.4: Esquema geral para obtenção dos complexos aniônicos, neutros e mistos de estanho

7.1. Síntese de N-(R-sulfonil)ditiocarbimatos de pótassio (**2a**, **2b**, **2c**, **2d**, **2e**)

As sínteses destes compostos foram realizadas segundo procedimentos semelhantes aos descritos na literatura (LINDEMANN, 2004). Os ditiocarbimatos de potássio foram obtidos a partir das sulfonamidas apropriadas em reação com dissulfeto de carbono e hidróxido de potássio em solução de dimetilformamida.

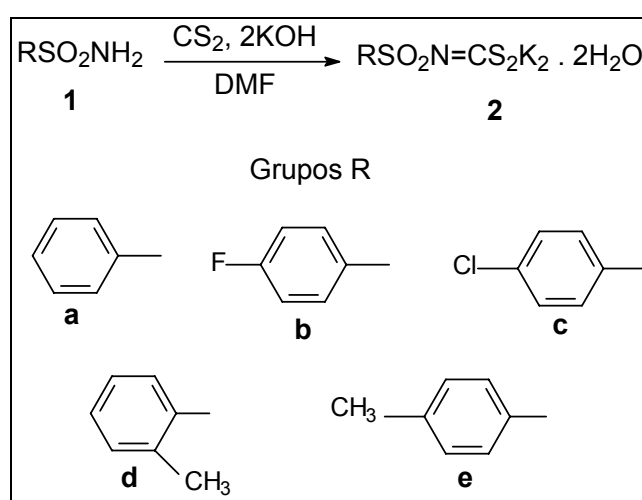


FIGURA 1.5: Esquema de obtenção dos N-R-sulfonilditiocarbimatos de potássio

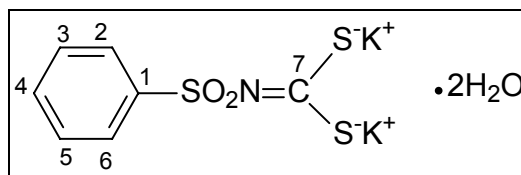
A um balão de fundo redondo contendo 20,0 mmol da sulfonamida apropriada adicionaram-se 20,0 mL de *N,N*-dimetilformamida, 1,12 mL (20,0 mmol) de dissulfeto de carbono e metade da quantidade necessária de pastilhas de hidróxido de potássio (1,12 g; 20,0 mmol). Deixou-se a mistura sob agitação até a total reação das pastilhas. Em seguida, adicionou-se a outra metade da quantidade de hidróxido de potássio. A mistura ficou sob agitação por cerca de 1 hora, quando se verificou o total consumo do hidróxido de potássio e a formação de um sólido amarelo que foi purificado por filtração a vácuo e lavado com etanol gelado, acetato de etila e éter dietílico (5 x 10 mL).

A Tabela 1.2 mostra as quantidades de reagentes utilizados, produtos obtidos e rendimentos das reações acima descritas.

TABELA 1.2: Quantidades de reagentes, produtos e rendimentos das reações para obtenção dos ditiocarbimatos de potássio em relação às sulfonamidas.

Ditiocarbimatos	Quantidade de sulfonamida (g; mmol)	Quantidade de produto (g; mmol)	Rendimento (%)
<b>2a</b>	3,01; 20	5,11; 14,8	74
<b>2b</b>	3,43; 20	6,03; 16,6	83
<b>2c</b>	3,76; 20	5,77; 15,2	76
<b>2d</b>	3,39; 20	5,53; 15,4	77
<b>2e</b>	3,39; 20	5,16; 14,4	72

A seguir são expostos os dados obtidos para cada produto. A numeração dos átomos de carbono e de hidrogênio utilizada na atribuição dos sinais de RMN está mostrada nas figuras 1.6 a 1.10.

FIGURA 1.6: N-fenilsulfonilditiocarbimato de potássio di-hidratado (**2a**)

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

**FM:**  $K_2C_7H_5NS_3O_2 \cdot 2H_2O$

**M:**  $345,54 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

**Aspecto:** Sólido amarelo

**T<sub>f</sub>:** Fusão com decomposição em torno de 218°C

**Solubilidade:** solúvel em água e dimetilsulfóxido e insolúvel em clorofórmio, hexano, acetona, diclorometano, éter etílico, tetraidrofurano e acetato de etila.

**Infravermelho (Csl,  $\nu_{\text{máx.}}/\text{cm}^{-1}$ ):** 3470, 3354, 3248, 3165, 1652, 1622, 1451, 1384, 1265, 1137, 1083, 972, 841, 752, 725, 684, 607, 564, 448, 295, 246, 227.

**RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz)  $\text{D}_2\text{O}$   $\delta$ :** 126,46 (C2,C6), 128,85 (C3,C5), 131,73 (C4), 141,96 (C1), 225,07 (C7).

**RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz)  $\text{D}_2\text{O}$   $\delta$ :** 7,47-7,60 (m, 3H, H3,H5,H4), 7,72-7,82 (m, 2H, H2,H6).

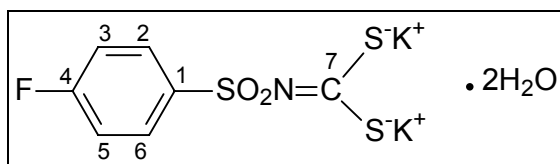


FIGURA 1.7: N-(4-fluorofenilsulfonil)ditiocarbimato de potássio di-hidratado (**2b**).

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

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

**M:**  $363,52 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

**Aspecto:** Sólido amarelo

**T<sub>f</sub>:** Fusão com decomposição em torno de  $244^\circ\text{C}$

**Solubilidade:** solúvel em água e dimetilsulfóxido e insolúvel em clorofórmio, hexano, acetona, diclorometano, éter etílico, tetraidrofurano e acetato de etila.

**Infravermelho (KBr,  $\nu_{\text{máx.}}/\text{cm}^{-1}$ ):** 3490, 3333, 3248, 3174, 1652, 1591, 1494, 1404, 1298, 1267, 1218, 1136, 1081, 979, 856, 826, 688, 650, 564, 588, 515, 437, 278, 246.

**RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz)  $\text{D}_2\text{O}$   $\delta$ :** 115,79 (d,  $^2J_{\text{C-F}} = 22,6 \text{ Hz}$ , C3,C5), 129,30 (d,  $^3J_{\text{C-F}} = 9,4 \text{ Hz}$ , C2,C6), 138,04 (d,  $^4J_{\text{C-F}} = 3,0 \text{ Hz}$ , C1), 164,27 (d,  $^1J_{\text{C-F}} = 249,7 \text{ Hz}$ , C4), 225,15 (C7)

**RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz)  $\text{D}_2\text{O}$   $\delta$ :** 7,18-7,28 (m, 2H, H3,H5), 7,75-7,88 (m, 2H, H2,H6).

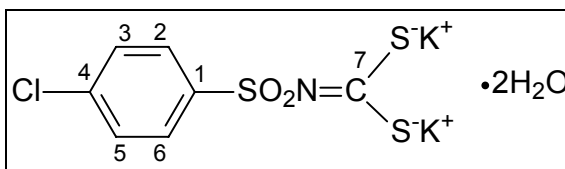


FIGURA 1.8: N-(4-clorofenilsulfonyl)ditiocarbimato de potássio di-hidratado (**2c**)

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

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

**M:**  $379,98 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

**Aspecto:** Sólido amarelo

**Tf:** Decomposição entre 216 e 286°C

**Solubilidade:** solúvel em água e dimetilsulfóxido e insolúvel em clorofórmio, hexano, acetona, diclorometano, éter etílico, tetraidrofurano e acetato de etila.

**Infravermelho (KBr,  $\nu_{\text{máx.}}/\text{cm}^{-1}$ ):** 3481, 3353, 3251, 3178, 1652, 1588, 1478, 1394, 1284, 1260, 1175, 1136, 1084, 975, 849, 816, 753, 678, 622, 564, 504, 477, 445, 364, 296, 246.

**RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz) em  $\text{D}_2\text{O}$   $\delta$ :** 128,17 (C2,C6), 128,88 (C3,C5), 137,18 (C4), 140,51 (C1), 225,02 (C7)

**RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz) em  $\text{D}_2\text{O}$   $\delta$ :** 7,33-7,37 (m, 2H, H3,H5), 7,55-7,60 (m, 2H, H2,H6).

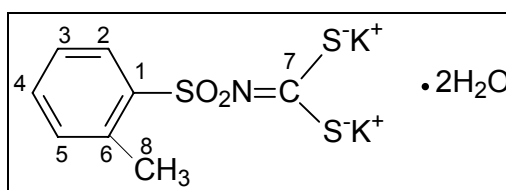


FIGURA 1.9: N-(2-metilfenilsulfonyl)ditiocarbimato de potássio di-hidratado (**2d**)

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

**FM:**  $C_8H_7NS_3O_2K_2 \cdot 2 H_2O$

**M** = 359,57 g.mol<sup>-1</sup>

**Solubilidade:** solúvel em água. Insolúvel em clorofórmio, diclorometano, éter dietílico e acetato de etila.

**Infravermelho (KBr,  $\nu_{m\acute{a}x./cm^{-1}}$ ):** 3412, 3273, 3195, 2982, 1645, 1623, 1469, 1285, 1246, 1201, 1142, 1116, 1055, 967, 849, 746, 697, 602, 569, 541, 500, 460, 331, 251, 273.

**RMN <sup>13</sup>C (75 MHz) em D<sub>2</sub>O  $\delta$ :** 19,79(C8), 128,91;131,96 (C2,C6), 125,55;136,57 (C3,C5), 131,61 (C4), 140,66 (C1), 222,74 (C7)

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz) em D<sub>2</sub>O  $\delta$ :** 2,34(s,3H, H8), 8,30-8,26 (m, 2H, H2,H6), 8,82-8,74 (m, 2H, H3,H5).

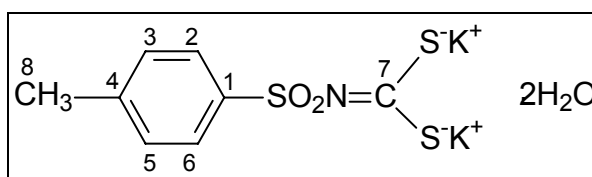


FIGURA 1.10: *N*-(4-metilfenilsulfonyl)ditiocarbimato de potássio di-hidratado (2e)

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

**FM:**  $C_8H_7NS_3O_2K_2 \cdot 2 H_2O$

**M** = 359,57 g.mol<sup>-1</sup>

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

**Infravermelho (Csl,  $\nu_{m\acute{a}x./cm^{-1}}$ ):** 3478, 3353, 3251, 3178, 1651, 1583, 1478, 1394, 1284, 1262, 1175, 1136, 1084, 1014, 975, 849, 815, 753, 678, 622, 564, 504, 477, 445, 364, 296, 245.

**RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz) em  $\text{D}_2\text{O}$   $\delta$ : 20,98(C8), 129,69(C2,C6), 126,89 (C3,C5), 139,23 (C4), 143,14 (C1), 225,19 (C7)**

**RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz) em  $\text{D}_2\text{O}$   $\delta$ : 2,30(s,3H, H8), 7,33-7,30 (m, 2H, H2,H6), 7,65-7,33 (m, 2H, H3,H5),**

## 7.2 Síntese de bis(N-R-sulfonilditiocarbimato)dimetilestanato(IV) de tetrafenilfosfônio (**3a**, **3b**, **3c**, **3d** e **3e**)

As sínteses dos complexos aniônicos de estanho foram feitas reagindo os ditiocarbimatos de potássio com o dicloreto de dimetilestanho em água. À solução obtida adicionou-se o cloreto de tetrafenilfosfônio.

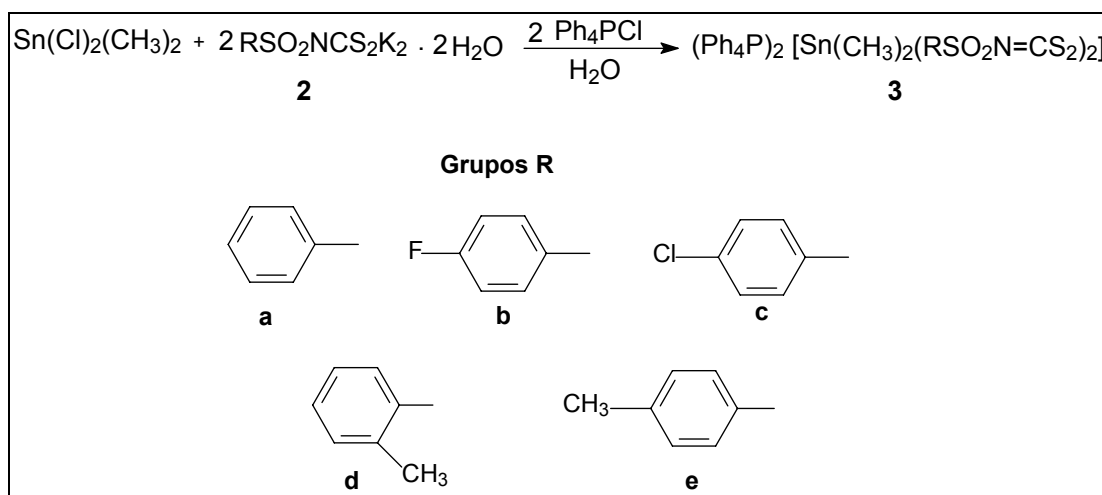


FIGURA 1.11: Esquema de obtenção dos complexos aniônicos de estanho com ditiocarbimatos

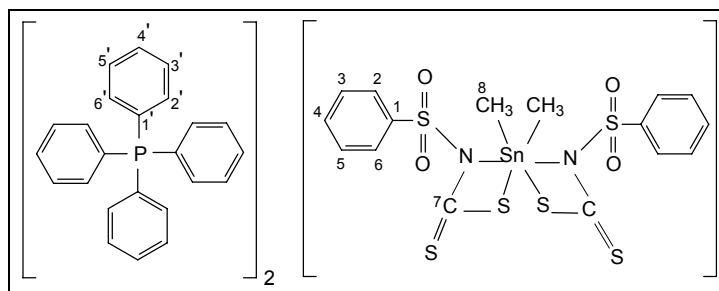
A um balão de 100 mL contendo 1,75 mmol de ditiocarbimato de potássio apropriado dissolvido em 20 mL de água, adicionaram-se 0,15 g (0,70 mmol) de dicloreto de dimetilestanho(IV). A mistura ficou sob agitação por 30 minutos à temperatura ambiente. Adicionaram-se 0,538 g (1,5 mmol) de cloreto de tetrafenilfosfônio e deixou-se agitando por 1 hora e 30 minutos.

Adicionaram-se 20 mL de água destilada gelada. Deixou-se a mistura em banho de gelo por 30 minutos. O precipitado branco obtido foi filtrado em funil de vidro sinterizado, lavado com água e secado em dessecador sob pressão reduzida. Foram obtidos cristais de uma mistura dos complexos em solução contendo acetona/água (3:1) como solventes, à temperatura ambiente. Os compostos **3b** e **3c** foram analisados por técnicas de difração de raios-X, os dados desses experimentos se encontram no anexo IV.

TABELA 1.3: Rendimentos bruto das reações em relação ao cloreto de dimetilestanho(IV) na síntese dos complexos aniônicos.

Complexos aniônicos de estanho(IV)	Quantidade de produto (g; mmol)	Rendimento (%)
<b>3a</b>	3,61; 2,8	56
<b>3b</b>	5,17; 3,9	78
<b>3c</b>	4,62; 3,4	67
<b>3d</b>	3,56; 2,7	54
<b>3e</b>	3,82; 2,9	59

A seguir são mostrados os dados obtidos para cada produto. A numeração dos átomos de carbono e de hidrogênio utilizada na atribuição dos sinais de RMN está mostrada nas Figuras 1.12 a 1.16.

FIGURA 1.12: bis(fenilsulfonilditiocarbimato)dimetilestanato(IV) de tetrafenilfosfônio (**3a**)

**Produto:** bis(fenilsulfonilditiocarbimato)dimetilestanato(IV) de tetrafenilfosfônio (**3a**)

**FM:** C<sub>64</sub>H<sub>56</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub>Sn

**M:** 1290,16g.mol<sup>-1</sup>

**Aspecto:** Sólido branco

**T<sub>f</sub>:** 144,8 - 146,2°C

**Análise Elementar: Calculado:** 59,58% C; 4,37% H; 2,17% N.

**Experimental:** 59,81% C; 4,13% H; 1,67% N.

**Solubilidade:** solúvel em acetona, clorofórmio, diclorometano, dimetilformamida e dimetilsulfóxido, insolúvel em acetato de etila, etanol, éter etílico e água e parcialmente solúvel em metanol.

**Infravermelho (Csl,  $\nu_{\text{máx.}}/\text{cm}^{-1}$ ):** 3458, 3060, 3008, 1630, 1587, 1483, 1436, 1322, 1299, 1277, 1188, 1140, 1109, 1085, 1024, 971, 829, 753, 723, 689, 593, 569, 528, 454, 351, 322, 247, 226.

**RMN <sup>13</sup>C (50 MHz) CDCl<sub>3</sub>  $\delta$ :** 207,88 (C7), 143,39 (C1), 135,79 (C4), 128,21 (C3,C5), 127,34 (C2,C6), 8,21 (C8). Tetrafenilfosfônio: 135,74 (C4'), 134,42 (d, <sup>3</sup>J<sub>C-P</sub>=10,5 Hz, C3', C5'), 130,82 (d, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 13,0 Hz, C2', C6'), 117,39 (d, <sup>1</sup>J<sub>C-P</sub> = 89,0 Hz, C1').

**RMN <sup>1</sup>H (200 MHz) CDCl<sub>3</sub>  $\delta$ :** 7,96-7,58 (m, 44H, H2'-H6' + H2-H6), 7,54-7,07(m, 6H, H3,H5), 1,25-0,68 (m, 6H, H8).

**RMN <sup>119</sup>Sn (75 MHz) CDCl<sub>3</sub>  $\delta$ :** -218, -56,42.

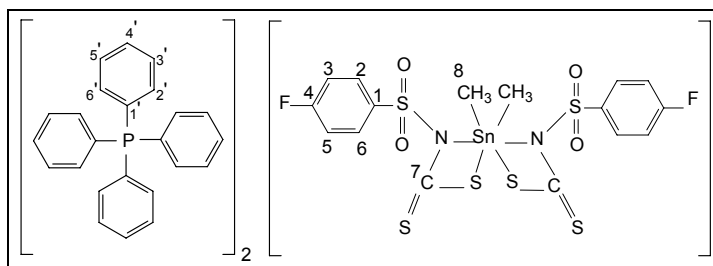


FIGURA 1.13: bis(4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)dimetilestanato(IV) de tetrafenilfosfônio (**3b**)

**Produto:** bis(4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)dimetilestanato(IV) de tetrafenilfosfônio (**3b**)

**FM:**  $C_{64}H_{54}F_2N_2O_4P_2S_6Sn$

**M:**  $1326,14 \text{ g.mol}^{-1}$

**Aspecto:** Sólido branco

**T<sub>f</sub>:**  $143,9 - 144,8^\circ\text{C}$

**Análise Elementar: Calculado:** 57,96% C; 4,10% H; 2,11% N.

**Experimental:** 57,93% C; 3,75% H; 2,00% N.

**Solubilidade:** solúvel em acetona, clorofórmio, diclorometano, dimetilformamida e dimetilsulfóxido, insolúvel em acetato de etila, etanol, éter etílico e água e parcialmente solúvel em metanol.

**Infravermelho (Csl,  $\nu_{\text{máx.}}/\text{cm}^{-1}$ ):** 3466, 3077, 2924, 1906, 1830, 1588, 1491, 1438, 1402, 1311, 1279, 1227, 1191, 1140, 1109, 1083, 996, 969, 840, 813, 756, 688, 723, 571, 527, 456, 351, 279, 225.

**RMN  $^{13}\text{C}$  (50 MHz)  $\text{CDCl}_3$   $\delta$ :** 208,20 (C7), 163,66 (d,  $^1J_{\text{C-F}}=248,0$  Hz, C4), 139,17 (d,  $^4J_{\text{C-F}}=3,0$  Hz, C1), não observado (C2,C6), 114,02 (d,  $^2J_{\text{C-F}} = 22,0$  Hz, C3,C5), 8,19 (C8). Tetrafenilfosfônio: 135,69 (d,  $^4J_{\text{C-P}}=2,5$  Hz C4'), 134,25 (d,  $^3J_{\text{C-P}} = 10,0$  Hz, C3', C5'), 130,71 (d,  $^2J_{\text{C-P}} = 12,5$  Hz, C2', C6'), 117,26 (d,  $^1J_{\text{C-P}} = 89,0$  Hz, C1').

**RMN  $^1\text{H}$  (200 MHz)  $\text{CDCl}_3$   $\delta$ :** 7,99-7,29 (m, 44H, H2'-H6', H2,H6), 6,92-6,74(m, 4H, H2-H6), 1,26-0,68 (m, 6H, H8).

**RMN  $^{119}\text{Sn}$  (75 MHz)  $\text{CDCl}_3$   $\delta$ :** -215, -53,46.

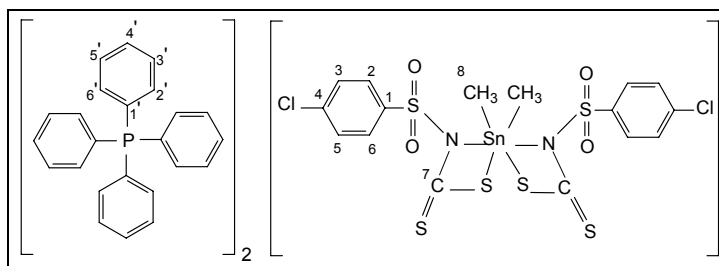


FIGURA 1.14: bis(4-clorofenilsulfonilditiocarbimato)dimetilestanato(IV) de tetrafenilfosfônio (3c)

**Produto:** bis(4-clorofenilsulfonilditiocarbimato)dimetilestanato(IV) de tetrafenilfosfônio (3c)

**FM:**  $C_{64}H_{54}Cl_2N_2O_4P_2S_6Sn$

**M:**  $1359,05 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

**Aspecto:** Sólido branco

**T<sub>f</sub>:** 151,8 – 153,8°C

**Análise Elementar: Calculado:** 56,56% C; 4,00% H; 2,06% N.

**Experimental:** 56,86% C; 3,50% H; 2,05% N

**Solubilidade:** solúvel em acetona, clorofórmio, metanol, diclorometano, dimetilformamida e dimetilsulfóxido, insolúvel em acetato de etila, etanol, éter etílico e água.

**Infravermelho (Csl,  $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$ ):** 3478, 3052, 2914, 1914, 1826, 1585, 1483, 1439, 1391, 1326, 1271, 1188, 1143, 1085, 1108, 1013, 969, 820, 783, 751, 723, 688, 613, 567, 527, 473, 345, 279, 255, 225.

**RMN  $^{13}\text{C}$  (50 MHz)  $\text{CDCl}_3$   $\delta$ :** 208,43 (C7), 141,75 (C1), 136,02 (C4), 129,78 (C3,C5), 127,30 (C2,C6), 8,21 (C8). Tetrafenilfosfônio: 135,74 (d,  $^4J_{\text{C-P}} = 2,5\text{Hz}$ , C4'), 134,26 (d,  $^3J_{\text{C-P}} = 10,0 \text{ Hz}$ , C3', C5'), 130,71 (d,  $^2J_{\text{C-P}} = 12,5 \text{ Hz}$ , C2', C6'), 117,26 (d,  $^1J_{\text{C-P}} = 89,0 \text{ Hz}$ , C1').

**RMN  $^1\text{H}$  (200 MHz)  $\text{CDCl}_3$   $\delta$ :** 7,84-7,57 (m, 44H, H2'-H6' + H2-H6), 7,27-7,14(m, 4H, H3,H5), 1,15-0,76 (m, 6H, H8).

**RMN  $^{119}\text{Sn}$  (75 MHz)  $\text{CDCl}_3$   $\delta$ :** -216, -51,84.

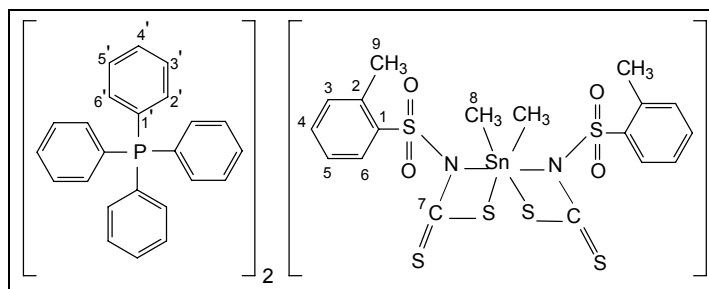


FIGURA 1.15: bis(2-fenilsulfonilditiocarbimato)dimetilestanato(IV) de tetrafenilfosfônio (**3d**)

**Produto:** bis(2-metilfenilsulfonilditiocarbimato)dimetilestanato(IV) de tetrafenilfosfônio (**3d**)

**FM:**  $C_{66}H_{60}N_2O_4P_2S_6Sn$

**M:**  $1318.21\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

**Aspecto:** Sólido branco

**T<sub>f</sub>:** 144,2 – 145,9°C

**Análise Elementar: Calculado:** 60,13% C; 4,59% H; 2,13% N.

**Experimental:** 60,36% C; 4,07% H; 2,07% N.

**Solubilidade:** solúvel em acetona, clorofórmio, metanol, diclorometano, dimetilformamida e dimetilsulfóxido, insolúvel em acetato de etila, etanol, éter etílico e água.

**Infravermelho (Csl,  $\nu_{\text{máx.}}/\text{cm}^{-1}$ ):** 3452, 3060, 2930, 2353, 1586, 1645, 1484, 1437, 1338, 1309, 1276, 1196, 1144, 1124, 1109, 1060, 997, 966, 823, 763, 724, 690, 596, 592, 528, 500, 458, 347, 291, 228.

**RMN  $^{13}\text{C}$  (50 MHz)  $\text{CDCl}_3$   $\delta$ :** 206,82 (C7), 142,24 (C1), 137,04 (C6), 129,96 (C3), 124,56 (C2), 20,92 (C9), 9,40 (C8). Tetrafenilfosfônio: 135,76 (d,  $^4J_{\text{C-P}}=3,0$  Hz, C4'), 134,38 (d,  $^3J_{\text{C-P}}=10,5$  Hz, C3', C5'), 130,82 (d,  $^2J_{\text{C-P}}=13,0$  Hz, C2', C6'), 117,38 (d,  $^1J_{\text{C-P}}=88,5$  Hz, C1').

**RMN  $^1\text{H}$  (200 MHz)  $\text{CDCl}_3$   $\delta$ :** 8,00-7,56 (m, 40H, H2'-H6', H2, H6), 7,27-7,04 (m, 8H, H3-H5), 1,26-0,64 (m, 6H, H8), 2,56 (s, 6H, H9),

**RMN  $^{119}\text{Sn}$  (75 MHz)  $\text{CDCl}_3$   $\delta$ :** -231,70, 133,83.

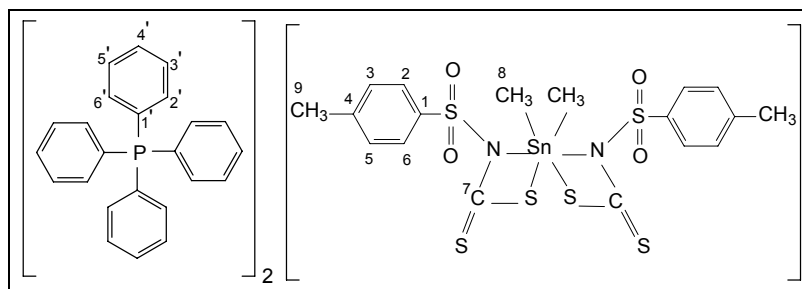


FIGURA 1.16: bis(4-metilfenilsulfonilditiocarbimato)dimetilestanato(IV) de tetrafenilfosfônio (**3e**)

**Produto:** bis(4-metilfenilsulfonilditiocarbimato)dimetilestanato(IV) de tetrafenilfosfônio (**3e**)

**FM:**  $C_{66}H_{60}N_2O_4P_2S_6Sn$

**M:**  $1318,24g \cdot mol^{-1}$

**Aspecto:** Sólido branco

**T<sub>f</sub>:** 157,4 – 158,2 °C

**Análise Elementar: Calculado:** 60,13% C; 4,59% H; 2,13% N

**Experimental:** 60,29% C; 4,36% H; 1,79% N.

**Solubilidade:** solúvel em acetona, clorofórmio, metanol, diclorometano, dimetilformamida e dimetilsulfóxido, insolúvel em acetato de etila, etanol, éter etílico e água.

**Infravermelho (Csl,  $\nu_{máx}/cm^{-1}$ ):** 3478, 3057, 2917, 1917, 1830, 1598, 1483, 1439, 1324, 1283, 1181, 1162, 1143, 1085, 1108, 1019, 971, 833, 815, 779, 757, 723, 689, 648, 570, 527, 449, 348, 268, 243.

**RMN  $^{13}C$  (50 MHz)  $CDCl_3$   $\delta$ :** 207,53 (C7), 140,21 (C4), 140,34 (C1), 128,15 (C2,C6), 127,86 (C3,C5), 21,36 (C9), 8,19 (C8). Tetrafenilfosfônio: 135,68 (d,  $^4J_{C-P} = 3,0$  Hz, C4'), 134,27 (d,  $^3J_{C-P} = 10,0$  Hz, C3', C5'), 130,72 (d,  $^2J_{C-P} = 12,5$  Hz, C2', C6'), 117,39 (d,  $^1J_{C-P} = 89,0$  Hz, C1').

**RMN  $^1H$  (200 MHz)  $CDCl_3$   $\delta$ :** 7,84-7,54 (m, 44H, H2'-H6', H2,H6), 7,29-7,01 (m, 6H, H3,H5), 2,50 (s, 6H, H9), 0,73-1,26 (m, 6H, 8H).

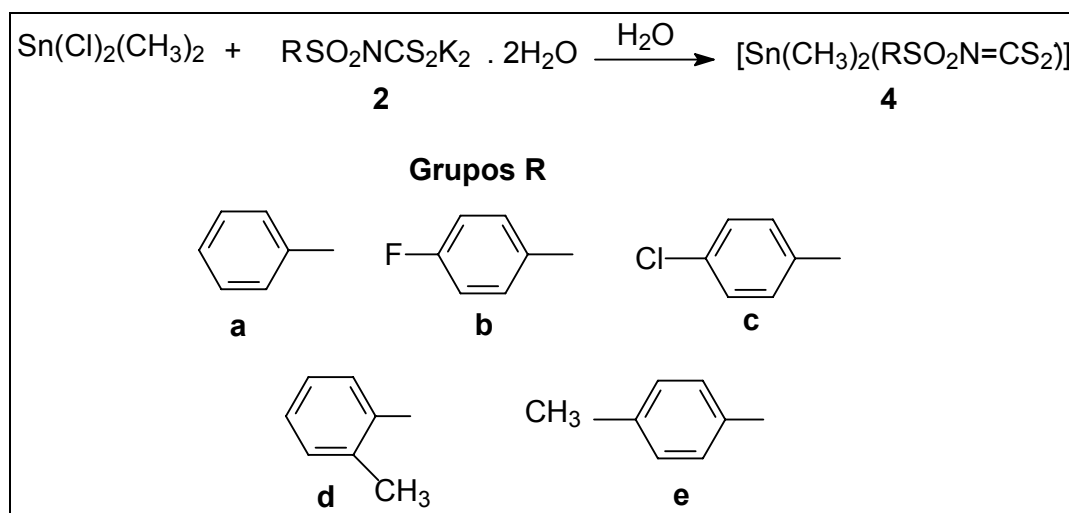
7.3. Síntese de N-R-fenilsulfonilditiocarbimatodimetilestanho(IV) (**4a**, **4b**, **4c**, **4d**, **4e**)

FIGURA 1.17: Reações de obtenção dos N-R-fenilsulfonilditiocarbimatodimetilestanho(IV)

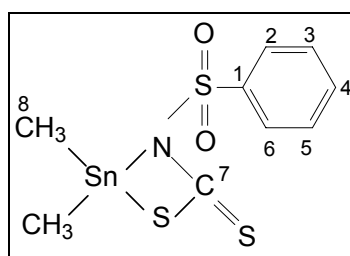
A um balão de 100 mL adicionaram-se 0,15 g (0,70 mmol) de dicloreto de dimetilestanho(IV) e 20,0 mL de água. Agitou-se por alguns minutos. Em seguida adicionaram-se 0,85 mmol de ditiocarbimato de potássio apropriado. A mistura ficou sob agitação por 1 hora á temperatura ambiente. O balão foi colocado em banho de gelo e deixou-se agitar por mais 1 hora. O precipitado branco obtido foi filtrado em funil de vidro sinterizado, lavado com água destilada e secado em dessecador sob pressão reduzida.

Foram feitas tentativas de recristalizações com os seguintes solventes e misturas de solventes: acetona a quente, acetona/água (1:1), acetona/água (3:1), etanol/água (1:1) mas não foi possível a obtenção de cristais dos complexos neutros. Houve decomposição dos complexos em outros produtos, formando cristais cujos espectros de infravermelho não estavam de acordo com os compostos esperados.

TABELA 1.4: Rendimentos das reações em relação ao cloreto de dimetilestanho(IV) na síntese dos complexos neutros.

Complexos neutros de estanho(IV)	Quantidade de produto (g; mmol)	Rendimento (%)
<b>4a</b>	1,44; 3,8	76
<b>4b</b>	1,59; 4,0	80
<b>4c</b>	1,78; 4,3	86
<b>4d</b>	1,73; 4,4	88
<b>4e</b>	1,69; 4,3	87

A seguir são mostrados os dados obtidos para cada produto. A numeração dos átomos de carbono e de hidrogênio mostrada nas Figuras 1.18 a 1.22 será utilizada na atribuição dos sinais de RMN.

FIGURA 1.18: fenilsulfonilditiocarbimatodimetilestanho(IV) (**4a**)

**Produto:** fenilsulfonilditiocarbimatodimetilestanho(IV) (**4a**)

**FM:** C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub>S<sub>3</sub>Sn

**M:** 380,09 g.mol<sup>-1</sup>

**Aspecto:** Sólido branco

**T<sub>f</sub>:** 67,3 – 70,7°C

**Análise Elementar: Calculado:** 28,44% C; 2,92% H; 3,69% N.

**Experimental:** 25,08% C; 3,13% H; 2,96% N.

**Solubilidade:** solúvel em acetona, etanol, metanol, dimetilformamida e dimetilsulfóxido, insolúvel em acetato de etila, éter etílico e água e parcialmente solúvel em clorofórmio e diclorometano.

**Infravermelho (Csl,  $\nu_{\text{máx.}}/\text{cm}^{-1}$ ):** 3548, 3403, 3068, 2358, 1917, 1653, 1453, 1386, 1273, 1205, 1150, 1087, 998, 839, 790, 757, 727, 691, 643, 570, 520, 491, 462, 424, 354, 272, 259.

**RMN  $^{13}\text{C}$  (50 MHz)  $\text{CDCl}_3$   $\delta$ :** 197,13 (C7), 145,81; 143,38 (C1), 133,90; 133,54 (C4), 130,67; 130,39 (C3, C5), 128,65; 127,29 (C2, C3), 10,80; 7,97 (C8).

**RMN  $^1\text{H}$  (200 MHz)  $\text{CDCl}_3$   $\delta$ :** 7,79-7,76 (m, 2H, H2,H6), 7,57-7,34 (m, 3H), 1,24-0,60 (m, 6H, H8).

**RMN  $^{119}\text{Sn}$  (75 MHz)  $\text{CDCl}_3$   $\delta$ :** 95,72; 69,48; 30,92.

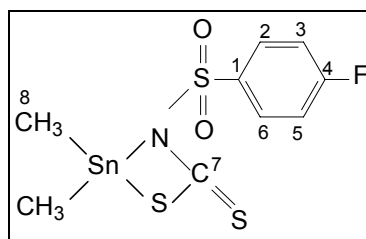


FIGURA 1.19: 4-fluorofenilsulfonilditiocarbimatodimetilestanho(IV) (**4b**)

**Produto:** 4-fluorofenilsulfonilditiocarbimatodimetilestanho(IV) (**4b**)

**FM:**  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{FNO}_2\text{S}_3\text{Sn}$

**M:**  $398,08\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

**Aspecto:** Sólido branco

**T<sub>f</sub>:** 127,3 – 128,4°C

**Análise Elementar: Calculado:** 27,16% C; 2,53% H; 3,52% N.

**Experimental:** 27,19% C; 2,41% H; 3,37% N.

**Solubilidade:** solúvel em acetona, etanol, metanol, dimetilformamida e dimetilsulfóxido, insolúvel em acetato de etila, éter etílico e água e parcialmente solúvel em clorofórmio e diclorometano.

**Infravermelho (Csl,  $\nu_{\text{máx.}}/\text{cm}^{-1}$ ):** 3474, 3076, 3103, 2363, 1894, 1590, 1491, 1404, 1364, 1342, 1299, 1287, 1238, 1192, 1168, 1145, 1087, 1010, 992, 950, 846, 822, 779, 712, 661, 629, 573, 540, 504, 453, 407, 316, 284, 232.

**RMN  $^{13}\text{C}$  (50 MHz)  $\text{CDCl}_3$   $\delta$ :** não observado (C7), 163,66 (d,  $^1J_{\text{C-F}} = 248,5\text{Hz}$ , C4), 140,64 (d,  $^4J_{\text{C-F}} = 3,0\text{Hz}$ , C1), 128,58 (d,  $^2J_{\text{C-F}} = 9,0\text{Hz}$ , C3, C5), 116,00 (d,  $^3J_{\text{C-F}} = 22,5\text{Hz}$ , C2, C6), 10,47, 6,22(C8).

**RMN  $^1\text{H}$  (200 MHz)  $\text{CDCl}_3$   $\delta$ :** 7,92-7,80 (m, 2H, H2,H6), 7,44-7,36 (m, 2H, H3-H5), 1,23-0,44 (m, 6H, H8).

**RMN  $^{119}\text{Sn}$  (75 MHz)  $\text{CDCl}_3$   $\delta$ :** 95,72; 69,48; 30,92; -58,46.

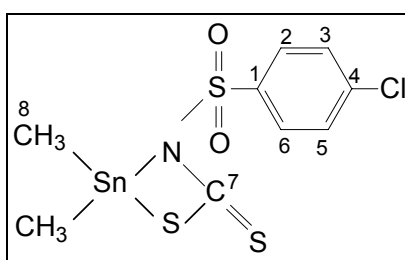


FIGURA 1.20: 4-clorofenilsulfonilditiocarbimato dimetilostanho(IV) (**4c**)

**Produto:** 4-clorofenilsulfonilditiocarbimato dimetilostanho(IV) (**4c**)

**FM:**  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{ClNO}_2\text{S}_3\text{Sn}$

**M:**  $414,54\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

**Aspecto:** Sólido branco

**T<sub>f</sub>:** 124,6 – 125,5°C

**Análise Elementar: Calculado:** 26,08% C; 2,43% H; 3,38% N.

**Experimental:** 24,80% C; 2,29% H; 3,25% N.

**Solubilidade:** solúvel em acetona, etanol, metanol, dimetilformamida e dimetilsulfóxido, insolúvel em acetato de etila, éter etílico, diclorometano e água e parcialmente solúvel em clorofórmio.

**Infravermelho (Csl,  $\nu_{\text{máx.}}/\text{cm}^{-1}$ ):** 3461, 3060, 2918, 1912, 1652, 1583, 1476, 1428, 1397, 1356, 1255, 1137, 1090, 1082, 1014, 987, 948, 841, 822, 795, 754, 704, 652, 609, 575, 539, 428, 477, 338, 280, 255, 228.

**RMN  $^{13}\text{C}$  (50 MHz)  $\text{CDCl}_3$   $\delta$ :** 196,58 (C7), 143,00; 140,46 (C1), 137,02; 136,61 (C4), 129,09; 129,00 (C3, C5), 128,81; 127,64 (C2, C3), 9,30; 6,28 (C8).

**RMN  $^1\text{H}$  (200 MHz)  $\text{CDCl}_3$   $\delta$ :** 7,85-7,76 (m, 2H, H<sub>2</sub>,H<sub>6</sub>), 7,62-7,46 (m, 2H, H<sub>3</sub>,H<sub>5</sub>), 1,26-0,61 (m, 6H, H<sub>8</sub>).

**RMN  $^{119}\text{Sn}$  (75 MHz)  $\text{CDCl}_3$   $\delta$ :** 95,84; 31,06; -58,26.

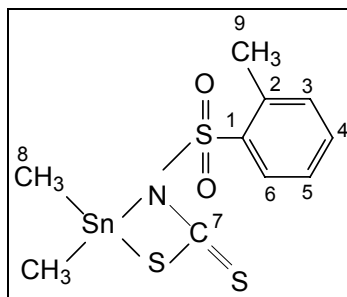


Figura 1.21: 2-metilfenilsulfonilditiocarbimato dimetilestanho(IV) (**4d**)

**Produto:** 2-metilfenilsulfonilditiocarbimato dimetilestanho(IV) (**4d**)

**FM:**  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_2\text{S}_3\text{Sn}$

**M:**  $394,12\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

**Aspecto:** Sólido branco

**T<sub>f</sub>:** 121,4 – 122,5°C

**Análise Elementar: Calculado:** 30,48% C; 3,32% H; 3,55% N.

**Experimental:** 29,17% C; 3,13% H; 3,50% N.

**Solubilidade:** solúvel em acetona, etanol, metanol, dimetilformamida e dimetilsulfóxido, insolúvel em acetato de etila, éter etílico, diclorometano e água e parcialmente solúvel em clorofórmio.

**Infravermelho (Csl,  $\nu_{\text{máx.}}/\text{cm}^{-1}$ ):** 3564, 3419, 3200, 3059, 2924, 2365, 1875, 1617, 1570, 1558, 1440, 1424, 1379, 1279, 1250, 1204, 1146, 1116, 1059, 940, 840, 797, 757, 709, 696, 630, 572, 523, 501, 482, 422, 328, 288, 267, 228.

**RMN  $^{13}\text{C}$  (50 MHz)  $\text{CDCl}_3$   $\delta$ :** 194,23 (C<sub>7</sub>), 142,16; 140,04 (C<sub>1</sub>), 136,81; 135,88 (C<sub>6</sub>), 132,19; 131,91 (C<sub>5</sub>), 128,30 (C<sub>4</sub>), 127,01; 126,05 (C<sub>3</sub>), 125,62; 124,24 (C<sub>2</sub>), 20,01; 19,87 (C<sub>9</sub>), 9,26; 6,26 (C<sub>8</sub>).

**RMN  $^1\text{H}$  (200 MHz)  $\text{CDCl}_3$   $\delta$ :** 7,76-7,72 (m, 1H, H<sub>6</sub>), 7,38-7,24 (m, 3H, H<sub>3</sub>-H<sub>5</sub>), 2,43(s, 3H, H<sub>9</sub>), 1,16-0,52 (m, 9H, H<sub>8</sub>).

**RMN  $^{119}\text{Sn}$  (75 MHz)  $\text{CDCl}_3$   $\delta$ : 95,63; 69,52; 30,83.**

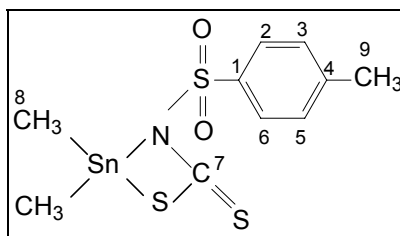


Figura 1.22: 4-metilfenilsulfonilditiocarbimatodimetilestanho(IV) (**4e**)

**Produto:** 4-metilfenilsulfonilditiocarbimatodimetilestanho(IV) (**4e**)

**FM:**  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_2\text{S}_3\text{Sn}$

**M:**  $394,12\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

**Aspecto:** Sólido branco

**T<sub>f</sub>:** 142,8 – 144,1°C

**Análise Elementar: Calculado:** 30,48% C; 3,32% H; 3,55% N.

**Experimental:** 30,41% C; 3,01% H; 3,42% N.

**Solubilidade:** solúvel em acetona, etanol, metanol, dimetilformamida e dimetilsulfóxido, insolúvel em acetato de etila, éter etílico, diclorometano e água e parcialmente solúvel em clorofórmio.

**Infravermelho (Csl,  $\nu_{\text{máx.}}/\text{cm}^{-1}$ ):** 3462, 2924, 2364, 1898, 1595, 1491, 1397, 1365, 1335, 1293, 1281, 1212, 1180, 1191, 1086, 989, 954, 823, 808, 779, 705, 657, 527, 541, 519, 442, 329, 281, 248, 226.

**RMN  $^{13}\text{C}$  (50 MHz)  $\text{CDCl}_3$   $\delta$ :** 194,70 (C7), 142,37; 141,90 (C1), 141,44; 138,80 (C4), 129,33; 129,11 (C2, C3), 127,06; 125,65 (C3, C5), 21,06; 20,97 (C9), 9,03; 6,28 (C8).

**RMN  $^1\text{H}$  (200 MHz)  $\text{CDCl}_3$   $\delta$ :** 7,72-7,63 (m, 2H, H2,H6), 7,35-7,26 (m, 2H, H3-H5), 2,36 (s, 3H, H9), 1,24-0,60 (m, 6H, H8).

**RMN  $^{119}\text{Sn}$  (75 MHz)  $\text{CDCl}_3$   $\delta$ :** 95,62; 69,38; 30,78; 35,52; -58,46.

#### 7.4. Tentativa de síntese de (N-R-fenilsulfonilditiocarbimato)(dietilditiocarbamato)dimetilestanato(IV) (**5a**, **5b**, **5c**)

Durante a síntese dos ligantes neutros descritos na seção 7.3., verificou-se que um excesso de ligante dissolvia o precipitado obtido. A adição de cloreto de tetrafenilfosfônio produzia complexo aniônico correspondente. Assim decidiu-se adicionar ao precipitado obtido dietilditiocarbamato de sódio (uma substância que apresenta conhecida atividade fungicida) com o objetivo de obterem-se complexos aniônicos contendo ânions ditiocarbamato e ditiocarbimato. Essa tentativa foi feita a partir dos complexos neutros **2a**, **2b** e **2c**, como descrito a seguir.

A um balão de 100 mL adicionaram-se 0,26 g (0,70 mmol) de complexo neutro correspondente, sintetizado no item 7.3, e 20,0 mL de água. Agitou-se por alguns minutos. Em seguida adicionaram-se 0,15 g (0,70 mmol) de dietilditiocarbamato de sódio. A mistura ficou sob agitação por 1 hora à temperatura ambiente. O balão foi colocado em banho de gelo e deixou-se agitar por mais 1 hora. O precipitado branco obtido foi filtrado em funil de vidro sinterizado, lavado com água destilada e secado em dessecador sob pressão reduzida.

Foram feitas tentativas de recristalizações com as seguintes solventes e misturas de solventes: acetona a quente, acetona/água (1:1), acetona/água (3:1), etanol/água (1:1) mas não foi possível a obtenção de cristais dos complexos mistos.

Portanto verificou-se que os complexos neutros reagem com dietilditiocarbamato de sódio. Entretanto, apesar de diversas tentativas de purificações não foi possível obterem-se faixas estreitas de pontos de fusão bem como dados consistentes de análises elementares.

## DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

### 1. *N*-(*R*-sulfonil)ditiocarbimatos de Potássio (**2a**, **2b**, **2c**, **2d** e **2e**).

Os *N*-(*R*-sulfonil)ditiocarbimatos de potássio obtidos nesse trabalho foram preparados de acordo com a síntese de compostos semelhantes encontradas na literatura (AMIN *et al.*, 2008; CUNHA, 2008 e FRANCA *et al.*, 2006). As sulfonamidas reagiram com um equivalente de dissulfeto de carbono, na presença de dois equivalentes de hidróxido de potássio, em dimetilformamida (Figura 1.23)

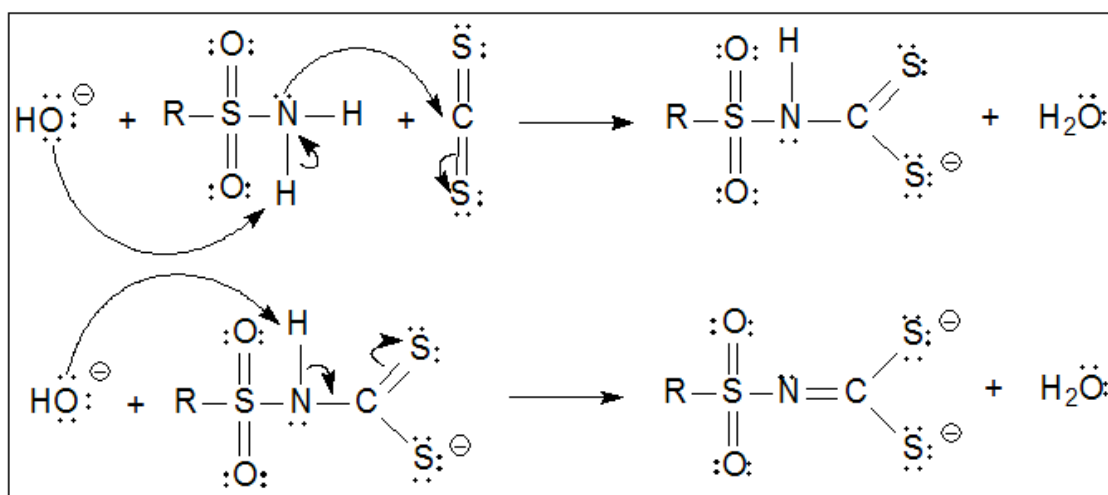


FIGURA 1.23: Proposta de mecanismo para a obtenção de ditiocarbimatos a partir de sulfonamidas

Todos os ditiocarbimatos de potássio obtidos apresentaram coloração amarela. Foram solúveis em água e dimetilsulfóxido e insolúveis em clorofórmio, hexano, acetona, diclorometano, éter dietílico, tetraidrofurano e acetato de etila.

O grau de pureza desses compostos não pôde ser constatado pela temperatura de fusão, pois estes se decompõem, apresentando alterações na coloração a partir de 70°C.

Os ditiocarbimatos sintetizados neste trabalho não são inéditos. Na literatura já existem alguns estudos sobre eles (LINDEMANN, 2004; AMIN, *et al.*, 2008; CUNHA, 2008 e ALVES, 2009).

Foram obtidos espectros vibracionais desses compostos. Os ditiocarbimatos de potássio possuem geralmente 1 ou 2 moléculas de água em sua estrutura cristalina. A literatura reporta exemplos de vários ditiocarbimatos de potássio que são di-hidratados (LINDEMANN, 2004). Observa-se, nos espectros dos ditiocarbimatos **2a-e**, uma banda intensa e larga característica de estiramento de O-H na região de 3100-3500  $\text{cm}^{-1}$ . Essa banda associada com outra de intensidade média na região de 1650  $\text{cm}^{-1}$ , indica a hidratação desses sais (FRANCA *et al.*, 2006 e CUNHA, 2008).

A banda associada ao estiramento da ligação C=N, parcialmente encoberta pela banda de estiramento assimétrico do grupo  $\text{SO}_2$ , pode ser vista entre 1260 e 1285  $\text{cm}^{-1}$ . As bandas de estiramento  $\text{SO}_2$  podem ser vistas em números de onda ligeiramente mais baixos, entre 1246 e 1267  $\text{cm}^{-1}$ . As bandas de estiramento simétrico do grupo  $\text{SO}_2$  apresentaram números de onda entre 1136 e 1142  $\text{cm}^{-1}$ . As bandas de estiramento do grupo  $\text{CS}_2$  podem ser vistas entre 967 e 979  $\text{cm}^{-1}$ . A Tabela 1.5 resume as principais bandas e suas atribuições.

TABELA 1.5: Atribuições das principais bandas ( $\text{cm}^{-1}$ ) observadas nos espectros de infravermelho dos ditiocarbimatos de potássio sintetizados.

<b>Composto</b>	<b><math>\nu\text{OH}</math></b>	<b><math>\nu\text{C}=\text{C}</math></b>	<b><math>\nu\text{C}=\text{N}</math></b>	<b><math>\nu_{\text{ass}}\text{SO}_2</math></b>	<b><math>\nu_{\text{sim}}\text{SO}_2</math></b>	<b><math>\nu\text{CS}_2</math></b>
<b>2a</b>	3317 1652	1451 1384	1267	1267	1137	972
<b>2b</b>	3332 1654	1591 1494 1404	1298	1260	1136	979
<b>2c</b>	3328 1648	1588 1478 1394	1284	1262	1136	975
<b>2d</b>	3303 1645	1469	1285	1246	1142	967
<b>2e</b>	3328 1651	1583 1478 1394	1284	1262	1136	975

A banda de estiramento C=N nem sempre é observada, por estar usualmente superposta à banda de estiramento  $\text{SO}_2$  assimétrico. Entretanto nos espectros de todos os ditiocarbimatos de potássio preparados foi possível distingui-las.

As Figuras 1.24 e 1.25 apresentam como exemplos, fragmentos dos espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$  de *N*-(fenilsulfonil)ditiocarbimato de potássio di-hidratado (**2a**).

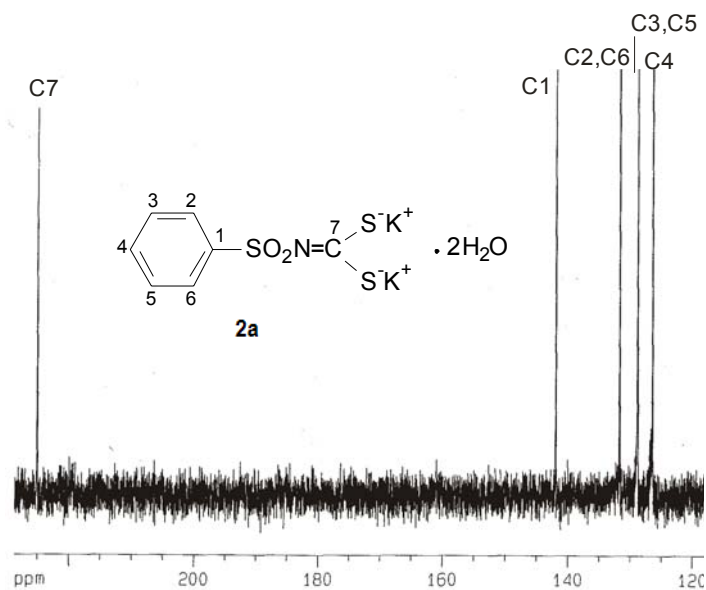


FIGURA 1.24: Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do *N*-(fenilsulfonyl)ditiocarbimato de potássio (**2a**) em  $\text{D}_2\text{O}$  (100 MHz).

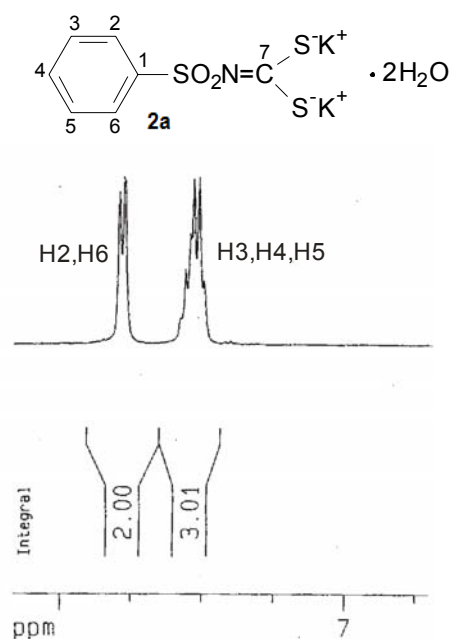


FIGURA 1.25: : Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do *N*-(fenilsulfonyl)ditiocarbimato de potássio (**2a**) em  $\text{D}_2\text{O}$  (400 MHz)

Observou-se, nos espectros de RMN  $^{13}\text{C}$ , um sinal em torno de  $\delta$  225 ppm, que foi atribuído ao átomo de carbono não hydrogenado do grupo ditiocarbimato (C7). Esse sinal também aparece nos espectros dos

ditiocarbimatos descritos na literatura e sua presença confirma a ocorrência da reação esperada (LINDEMANN, 2004; CUNHA, 2008 e ALVES, 2009). O restante dos sinais foi atribuído a partir da soma de incrementos devido a grupos substituintes no anel benzênico (GOWDA *et al.*, 2002; SILVERSTEIN e WEBSTER, 2000).

No espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do composto **2a** (Figura 1.25) observam-se dois multipletos na região de hidrogênios aromáticos, um em torno de  $\delta$  7,72-7,82 ppm com integração correspondente a 2H (H2 e H6), e outro em torno de  $\delta$  7,47-7,60 ppm com integração correspondente a 3H (H3, H4 e H5). Os espectros de **2a**, **2b** e **2c** podem ser vistos no Anexo II.

As Tabelas 1.6 e 1.7 resumem os dados obtidos dos espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$  dos ditiocarbimatos utilizados nesse trabalho. As Tabelas 1.6 e 1.7 incluem dados obtidos da literatura para os ditiocarbimatos **2a** e **2b** (ALVES, 2009), **2c** (LINDEMANN, 2004) e para os ditiocarbimatos **2d** e **2e** (AMIM *et al.*, 2006).

TABELA 1.6: Dados de RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$  ppm, multiplicidade e  $J$ ) dos ditiocarbimatos de potássio utilizados em  $\text{D}_2\text{O}$ .

Ditiocarbimatos	C1	C2, C6	C3, C5	C4	C7	C8
<b>2a</b>	141,96	126,46	128,85	131,73	225,07	-
<b>2b</b>	138,04 (d, $^4J_{\text{C-F}} = 3,0\text{Hz}$ )	129,30 (d, $^3J_{\text{C-F}} = 9,4\text{Hz}$ )	115,79 (d, $^2J_{\text{C-F}} = 22,6\text{Hz}$ )	164,27 (d, $^1J_{\text{C-F}} = 249,7\text{Hz}$ )	225,15	-
<b>2c</b>	140,51	128,17	128,88	137,18	225,02	-
<b>2d</b>	140,66	125,55; 136,57	128,91 131,96	131,61	222,74	19,79
<b>2e</b>	143,01	126,89	129,69	139,23	225,19	20,98

TABELA 1.7: Dados de RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$  ppm, multiplicidade,  $J$  e integração) dos ditiocarbimatos de potássio em  $\text{D}_2\text{O}$ .

Ditiocarbimatos	H2,H6	H3,H5	H3,H4,H5	H8
<b>2a</b>	7,72-7,82 (m, 2H)	-	7,47-7,60 (m, 3H)	-
<b>2b</b>	7,75-7,88 (m, 2H)	7,18-7,28 (m, 2H)	-	-
<b>2c</b>	7,55-7,60 (m, 2H)	7,33-7,37 (m, 2H)	-	-
<b>2d</b>	-	8,26;8,30 (m, 2H)	8,74-8,82 (m, 2H)	2,34 (s, 3H)
<b>2e</b>	7,33-7,65 (m, 2H)	7,30-7,33 (m, 2H)	-	2,30 (s, 3H)

Os dados de espectroscopia vibracional e de RMN obtidos neste trabalho, quando comparados com resultados publicados na literatura confirmam a síntese dos ditiocarbimatos de potássio (ALVES, 2009; AMIM *et al.*, 2006 e LINDEMANN, 2004).

## 2. Bis(N-R-sulfonilditiocarbimato)dimetilestanato(IV) de tetrafenilfosfônio (**3a**, **3b**, **3c**, **3d** e **3e**)

Os complexos de estanho(IV) foram sintetizados pela reação dos ditiocarbimatos de potássio, diclorodimetilestanho(IV) e cloreto de tetrafenilfosfônio em água. Foram gastos dois equivalentes do ditiocarbimato e dois equivalentes de cloreto de tetrafenilfosfônio para cada equivalente de sal de estanho.

Os compostos brancos obtidos foram recristalizados por evaporação lenta de solução contendo acetona/água (3:1) como solventes, à temperatura ambiente. Foram obtidos cristais adequados para estudos por difração de raios-X de quatro compostos, **3a**, **3b**, **3c** e **3d**, sendo que já foram feitas as

determinações de estruturas de **3b** e **3c**. Esses resultados indicam que as estruturas devem ser aquelas mostradas na Figura 1.26.

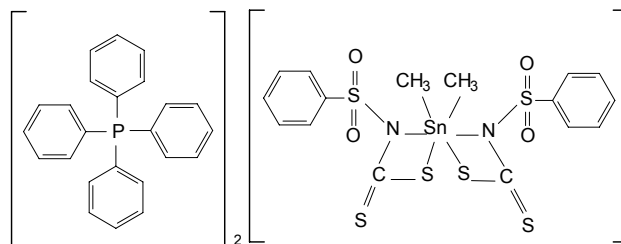
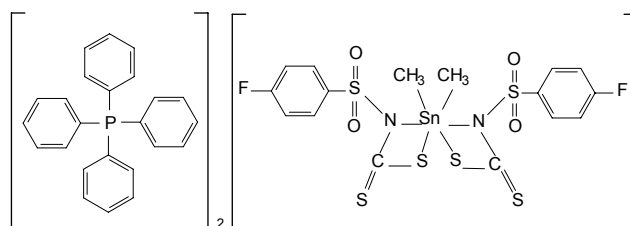
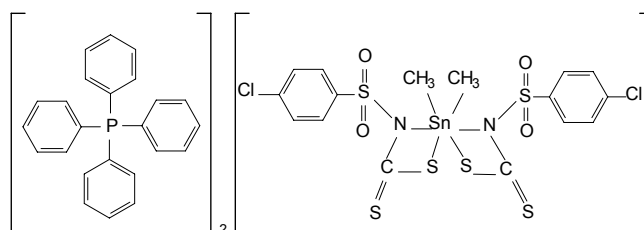
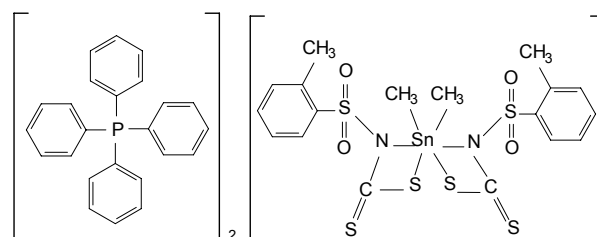
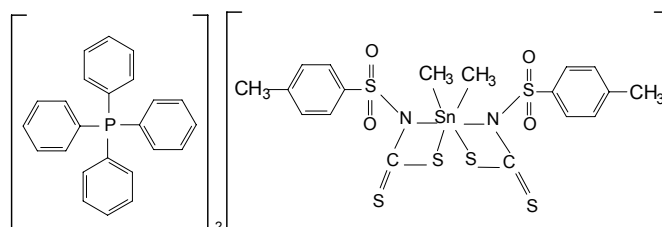

**3a**

**3b**

**3c**

**3d**

**3e**

FIGURA 1.26: Complexos aniônicos de estanho(IV) com ditiocarbimatos obtidos neste trabalho.

Os complexos **3a-e** são solúveis em acetona, clorofórmio, diclorometano, dimetilformamida e dimetilsulfóxido. São insolúveis em acetato de etila, etanol, éter etílico e água. A pureza dos compostos foi comprovada pelas faixas de fusão e pelas análises de composição percentual de CHN que estão de acordo com as fórmulas propostas para os compostos.

Os espectros vibracionais de todos os complexos podem ser vistos no Anexo I. Como exemplo, a Figura 1.27, mostra uma comparação entre os espectros no infravermelho para o cloreto de tetrafenilfosfônio em relação ao composto **3a** e o ditiocarbimato correspondente **2a**.

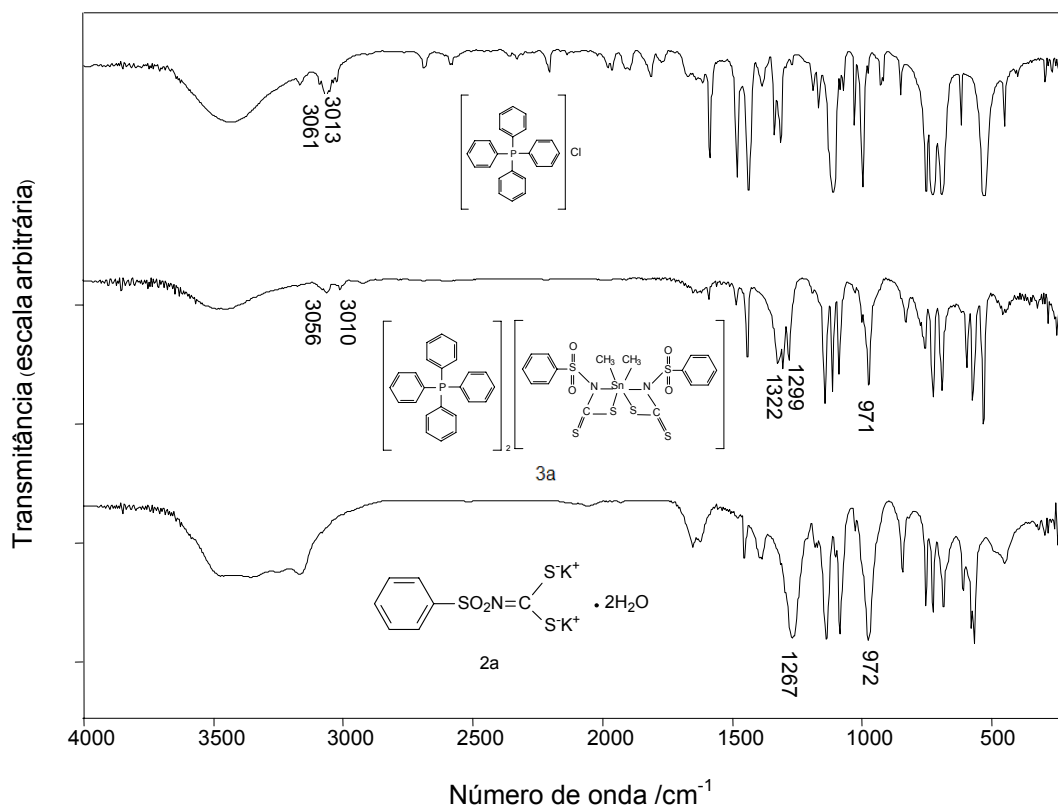


FIGURA 1.27: Comparação do espectro no infravermelho do compostos **3a** com o seu precursor, cloreto de tetrafenilfosfônio e o ditiocarbimato de potássio **2a** (pastilhas de CsI).

No espectro do composto **3a** (Figura 1.27) aparecem bandas em 3056 e 3010  $\text{cm}^{-1}$ . Tais bandas foram atribuídas estiramentos de ligações C-H dos anéis aromáticos. No espectro do ditiocarbimato de potássio correspondente

(2a) as bandas de C-H aromático estão provavelmente superpostas à banda larga devido ao estiramento O-H das moléculas de água que hidratam o cristal.

Observa-se que há deslocamentos das bandas no infravermelho dos complexos em relação aos ditiocarbimatos de potássio. A banda atribuída aos estiramentos CN é deslocada para maiores números de onda e, em alguns casos, é possível observar seu desdobramento. As bandas atribuídas aos estiramentos CS<sub>2</sub> têm um pequeno deslocamento para menores números de onda ao compararmos aos ditiocarbimatos de potássio.

A ocorrência de desdobramento das bandas de estiramento CN e CS<sub>2</sub> em complexos com ditiocarbimatos pode indicar a coordenação de apenas um dos átomos de enxofre, ou uma assimetria nas ligações S-M-S (BONATI, 1967 e MENEZES, 2008). Nos espectros obtidos neste trabalho, aparentemente são observados apenas desdobramentos das bandas de estiramento C-N. Mas a região estudada apresenta muitas bandas do ligante e do cátion tetrafenilfosfônio que dificultam uma análise. Não foram observados desdobramentos da banda de estiramento CS<sub>2</sub>. Entretanto, tanto nos espectros dos complexos, quanto nos espectros dos ligantes, embora não haja desdobramento, essas bandas são bastante largas.

Outras bandas importantes para a comprovação do modo de ligação são referentes aos estiramentos Sn-S e Sn-N. A análise dessas bandas foi dificultada pela presença de várias bandas devido a bandas dos ligantes e contraíons presentes na região observada.

A Tabela 1.8 mostra uma comparação das principais bandas nos espectros vibracionais dos complexos aniônicos de estanho(IV) com ditiocarbimatos, com aquelas observadas nos espectros dos ditiocarbimatos de potássio precursor.

TABELA 1.8: Comparação de bandas ( $\text{cm}^{-1}$ ) no infravermelho para os ligantes **2a-e** e os complexos aniônicos **3a-e**.

Compostos	$\nu\text{CN}$	$\nu\text{CS}_2$	$\nu\text{SnS}$
<b>2a</b>	1267	972	-
<b>3a</b>	1322 1299	971	322
<b>2b</b>	1260	979	-
<b>3b</b>	1311	969	326
<b>2c</b>	1284	975	-
<b>3c</b>	1326 1313	969	346
<b>2d</b>	1285	967	-
<b>3d</b>	1309	966	349
<b>2e</b>	1284	975	-
<b>3e</b>	1324	971	348

A banda Sn-S pode ser a que aparece com intensidade fraca entre 400-300  $\text{cm}^{-1}$  indicando a presença de ligação Sn-S (NAKAMOTO, 1986; BAROLLI, 2008 e ALVES, 2009). A Figura 1.29 mostra uma expansão da região de aparecimento dessa banda para os complexos aniônicos de estanho em comparação com os ditiocarbimatos de potássio.

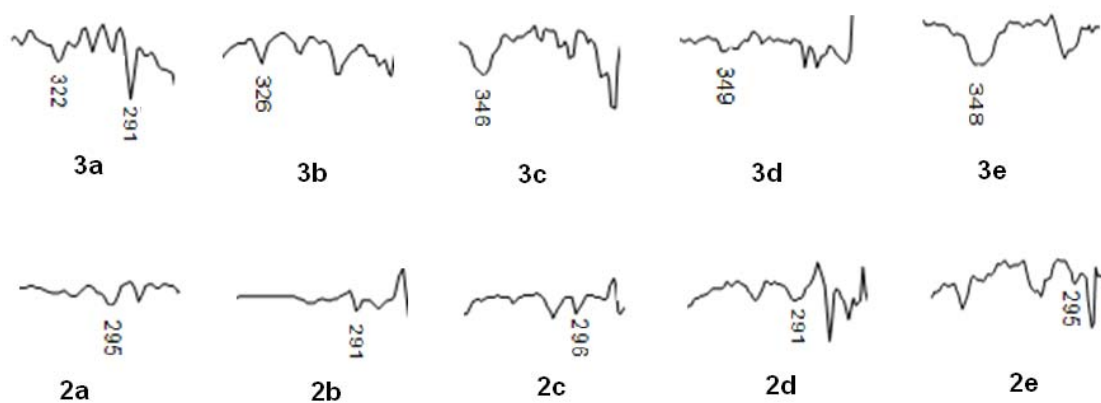


FIGURA 1.28: Expansão da região de aparecimento da banda Sn-S para os complexos aniônicos de estanho em comparação com os ditiocarbimatos correspondentes.

Observa-se na Figura 1.29 que essas bandas não existem nos espectros dos ditiocarbimatos **2** e aparecem nos espectros dos complexos **3**.

Não foi possível identificar as bandas referentes ao estiramento Sn-N, que apareceria com intensidade fraca entre 470-400  $\text{cm}^{-1}$  (NATH, 2006) e as bandas de estiramento Sn-C entre 560-500  $\text{cm}^{-1}$  (MANSO, 2006).

Devido à complexidade das regiões estudadas, não é possível concluir sobre o modo de coordenação utilizando apenas dados de espectroscopia vibracional. Mas as mudanças verificadas quando se comparam espectros de complexos e ligantes indicam que realmente houve a formação dos complexos.

Os espectros de RMN  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$  dos compostos sintetizados apresentaram sinais bem definidos. Em quase todos os espectros de RMN das substâncias sintetizadas, foram observados os sinais de hidrogênio e carbono consistentes com os grupos R utilizados. Em todos os casos observou-se o sinal do grupo metila ligado ao estanho. Além destes, estão presentes os sinais do contra-íon tetrafenilfosfônio na proporção esperada.

A numeração dos átomos de carbono e de hidrogênio será utilizada na atribuição dos sinais de RMN está mostrada na Figura 1.30.

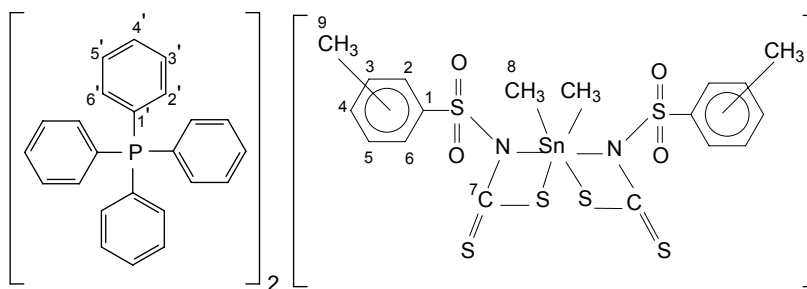


FIGURA 1.29: Numeração dos átomos de carbono e de hidrogênio que serão utilizada na atribuição dos sinais de RMN

A Tabela 1.9 mostra os deslocamentos químicos, multiplicidades e constantes de acoplamento dos sinais dos átomos de carbono referentes aos ânions complexos nos espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  dos compostos **3** sintetizados nesse trabalho.

TABELA 1.9: Dados de RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$  ppm, multiplicidade e  $J$ ) complexos aniônicos de estanho utilizados nas sínteses em  $\text{CDCl}_3$ .

Compostos	C1	C2,C6	C3,C5	C4	C7	C8	C9
<b>3a</b>	143,39	127,34	128,21	135,79	207,88	8,21	-
<b>3b</b>	139,17 (d, $^4J_{\text{C-F}}$ =3,0Hz)	*	114,02 (d, $^2J_{\text{C-F}}$ =22,0Hz)	163,66 (d, $^1J_{\text{C-F}}$ =248,0Hz)	208,20	8,19	-
<b>3c</b>	141,75	127,3	129,78	136,02	208,43	8,21	-
<b>3d</b>	142,24	124,56/137,04	129,96/ *	*	206,82	9,40	20,92
<b>3e</b>	140,34	128,15	127,86	140,21	207,53	8,19	21,36

\*Não observado

O sinal do átomo de carbono C8 (do grupo metila ligado ao estanho) aparece na região esperada (KANA *et al.*, 2001 e de SOUSA *et al.*, 2009).

Os sinais do cátion tetrafenilfosfônio aparecem praticamente na mesma posição e com as mesmas multiplicidades em todos os espectros. Por exemplo, para o composto **3a** são observados em 117,39 (d,  $^1J_{\text{C-P}} = 89,0$  Hz) (C1'), 130,82 (d,  $^2J_{\text{C-P}} = 13,0$ Hz) (C2' e C6'), 134,42 (d,  $^3J_{\text{C-P}} = 10,5$ Hz) (C3' e C5') e 135,74 (C4').

De acordo com a soma de incrementos devidos a grupos substituintes no anel benzênico (GOWDA *et al.*, 2002; SILVERSTEIN e WEBSTER, 2000) tanto os sinais correspondentes aos átomos de carbono C2 e C6 do grupo ditiocarbimato quanto C2' e C6' do cátion tetrafenilfosfônio no espectro do composto **3b** apareceriam em torno de 130 ppm. Porém só foram observados os sinais mais intensos do cátion tetrafenilfosfônio. Também não foi possível observar os sinais correspondentes aos átomos C4 e C5 do complexo **3d**. Esses sinais estão provavelmente encobertos pelos sinais do cátion tetrafenilfosfônio, C2' e C6'.

A Figura 1.30 mostra o espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do composto **3a**. Os demais espectros aparecem no Anexo II.

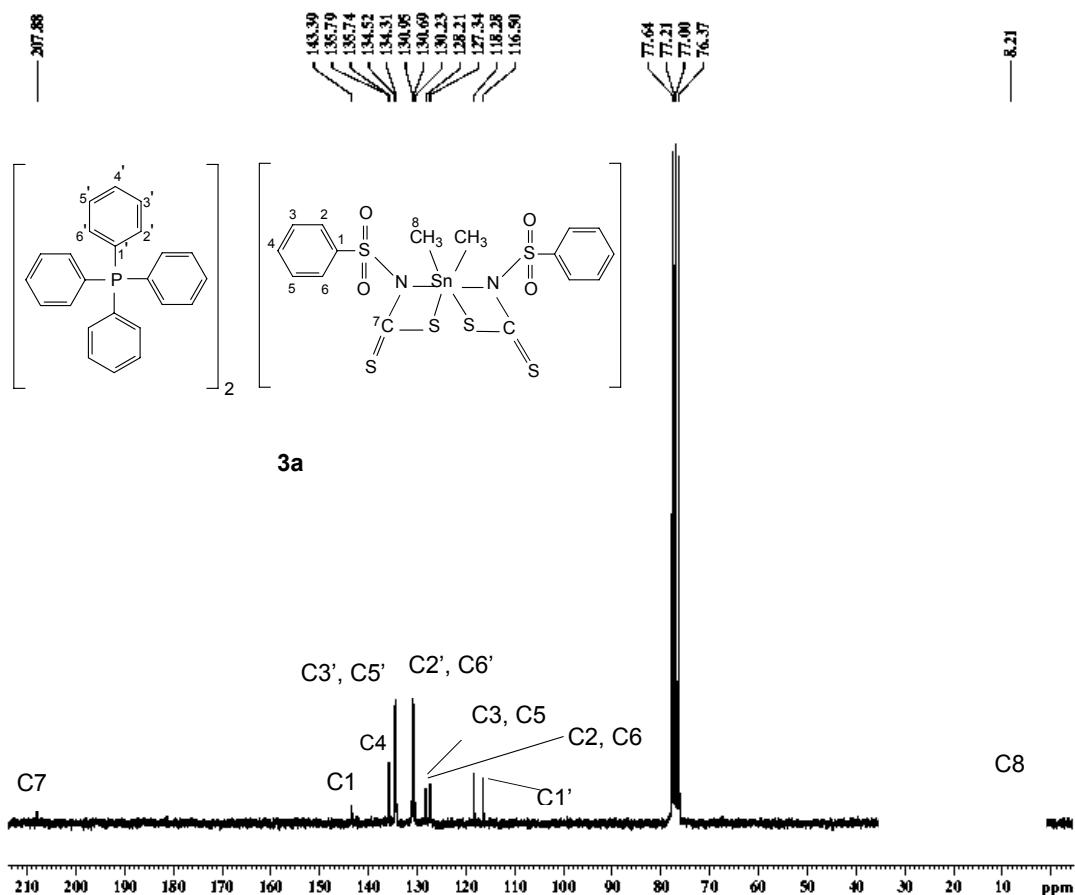


FIGURA 1.30: Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do bis(fenilsulfonilditiocarbimato)dimetilestanato(IV) de tetrafenilfosfônio (**3a**) em  $\text{CDCl}_3$  (50 MHz)

O sinal do átomo de carbono C7 do grupo ditiocarbimato ( $\text{N}=\text{CS}_2$ ) foi observado em torno de  $\delta$  208 ppm no espectro do composto **3a**, em menor deslocamento químico que o sinal desse mesmo átomo de carbono no espectro do ditiocarbimato de potássio precursor (aproximadamente 225  $\delta$ ). O deslocamento desse sinal para campo mais alto indica que houve um aumento da densidade eletrônica em torno do átomo de carbono provocada pela complexação (Figura 1.31).

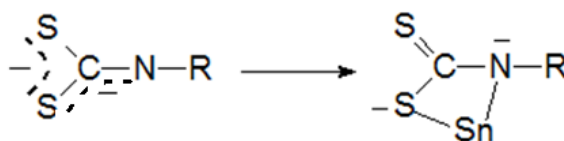


Figura 1.31: Aumento da densidade eletrônica em torno do átomo de carbono C7 após a complexação.

Esse fenômeno acontece também com os outros complexos, confirmando a ocorrência da reação de complexação dos ditiocarbimatos com o estanho(IV).

A Tabela 1.10 mostra os deslocamentos químicos, multiplicidades, e integração dos sinais dos átomos de hidrogênio dos complexos aniônicos nos espectros de RMN  $^1\text{H}$ .

TABELA 1.10: Dados de RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$  ppm, multiplicidade, e integração) dos complexos aniônicos de estanho utilizados nas sínteses em  $\text{CDCl}_3$ .

Compostos	H2'-H6' + H2, H6	H3-H5	H8	H9
<b>3a</b>	7,96-7,58 (m, 44H)	7,54-7,07 (m, 6H)	0,68-1,25 (m, 6H)	-
<b>3b</b>	7,99-7,29 (m, 44H)	6,92-6,74 (m, 4H)	0,68-1,26 (m, 6H)	-
<b>3c</b>	7,84-7,57 (m, 44H)	7,27-7,14 (m, 4H)	0,76-1,15 (m, 6H)	-
<b>3d</b>	8,00-7,56 (m, 40H)	7,27-7,04 (m, 8H)	0,64-1,26 (m, 6H)	2,56 (m, 3H)
<b>3e</b>	7,84-7,54 (m, 44H)	7,29-7,01 (m, 4H)	0,73-1,26 (m, 6H)	2,25 (m, 3H)

O sinal correspondente ao grupo  $\text{CH}_3$  ligado ao átomo de estanho, aparece como um multipeto devido ao acoplamento Sn-H. Esperava-se um pseudo tripleto mas em nenhum caso ele foi bem resolvido. Entretanto a integração do sinal está consistente com as estruturas propostas e em posição semelhante à observada para derivados de cloreto de dimetilestanho (KANA., *et al.*, 2001 e CHUNLIN *et al.*, 2005)

Todos os espectros apresentam, nas posições esperadas, os sinais correspondentes a grupos aromáticos (e alifáticos conforme o caso) dos ligantes e do contraíon utilizado. Os sinais de átomos de hidrogênio ligados à átomos de carbono de anéis aromáticos, tanto de ligantes quanto de contraíons, aparecem superpostos. Em todos espectros também foi observado um sinal em 2,16  $\delta$  indicando a presença de acetona como impureza.

No espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do complexo **3a** (Figura 1.32), são observados os sinais dos cátions tetrafenilfósforo, cujas áreas confirmam a proporção de 2:1 entre os cátions e os ânions complexos. O mesmo ocorreu nos demais complexos (Anexo II).

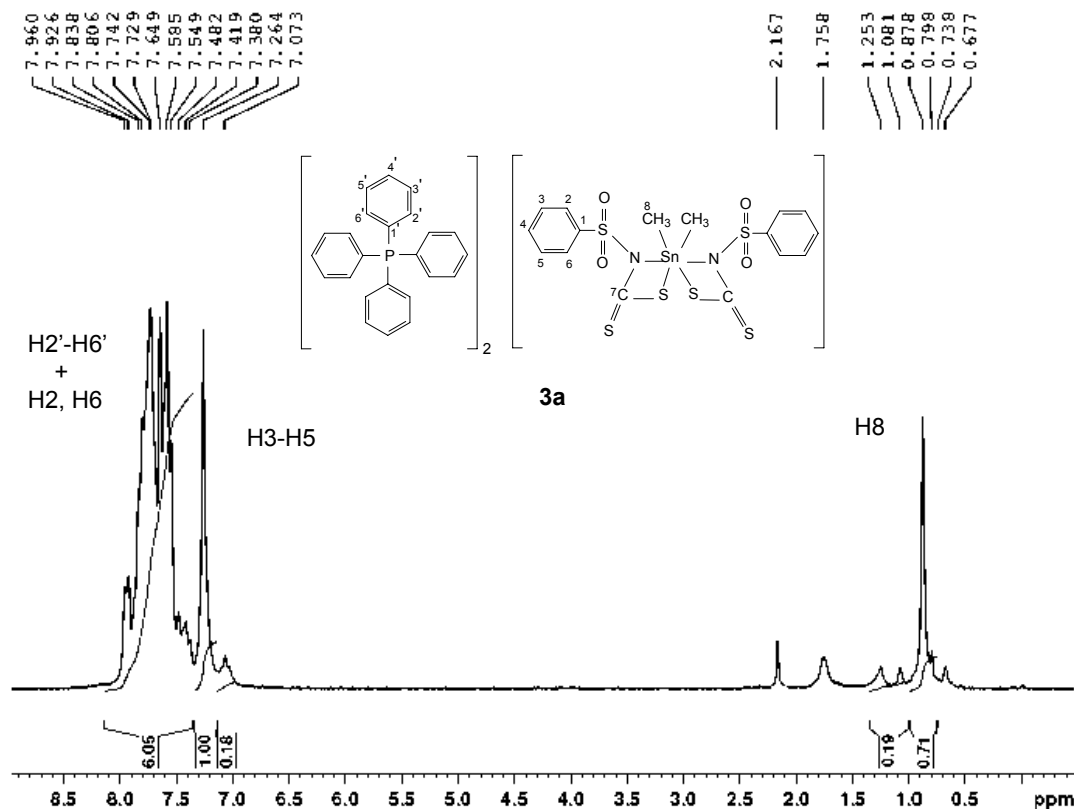


FIGURA 1.32: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do bis(fenilsulfonilditiocarbimato)dimetilestanato(IV) de tetrafenilfosfônio (**3a**) em  $\text{CDCl}_3$  (200 MHz).

Os compostos aniônicos de estanho(IV) também foram analisados quanto a espectroscopia RMN  $^{119}\text{Sn}$ .

Algumas vezes, por intermédio da espectroscopia de RMN  $^{119}\text{Sn}$ , podemos detectar diferentes compostos mesmo se eles são indistinguíveis por espectroscopias de RMN ( $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ ). Isto porque uma grande diferença de deslocamento químico é observada para uma pequena diferença de densidade eletrônica em torno do Sn(IV) (de SOUZA, 1992 e MANSO, 2006). Por exemplo, observa-se que substituintes eletrorretiradores presos à esfera de coordenação do átomo de Sn(IV) causam desblindagem deste, o que faz com

que o  $\delta$  ( $^{119}\text{Sn}$ ) se desloque para campo mais baixo, como mostrado na Tabela 1.11 a seguir (MANSO, 2006).

TABELA 1.11: Deslocamentos químicos de  $^{119}\text{Sn}$  ( $\delta$ ) para compostos do tipo  $\text{Me}_n\text{SnX}_{4-n}$ . (MANSO, 2006)

Composto	X = Cl	X = Br	X = I
$\text{Me}_3\text{SnX}$	+164	+128	+39
$\text{Me}_2\text{SnX}_2$	+140	+70	-159
$\text{MeSnX}_3$	+21	-165	-
$\text{SnX}_4$	-150	- 638	-1701

$\delta$  ( $\text{Me}_4\text{Sn}$ ) = 0 ppm

O número de coordenação do estanho também interfere no sinal. Um aumento no número de coordenação usualmente é acompanhado por um aumento do deslocamento químico para campo alto. Portanto, um aumento na densidade eletrônica ao redor do átomo de estanho, devido ao aumento do número de coordenação, gera uma conseqüente redução nos valores de deslocamento químico (de SOUZA, 1992 e MANSO, 2006).

Faixas de deslocamentos químicos têm sido propostos para alguns derivados ditiocarbamatos de  $\text{Sn(IV)}$  em função do número de coordenação apresentando em solução:  $\delta$  entre - 150 e - 250 para complexos pentacoordenados, entre - 300 e - 500 para complexos hexacoordenados e - 700 e - 800 para derivados heptacoordenados (MENEZES, 2008). E, segundo NATH os valores dos deslocamentos químicos de  $^{119}\text{Sn}$  na faixa de  $\delta$  entre 200 a - 60 são associados a compostos com número de coordenação igual a quatro.

A Tabela 1.12 mostra os deslocamentos químicos do sinal de  $^{119}\text{Sn}$  nos espectros de RMN dos compostos aniônicos de estanho sintetizados. Os dados correspondentes ao composto **3e** ainda estão sendo obtidos.

TABELA 1.12: Dados de deslocamento químico ( $\delta$ ) para compostos aniônicos sintetizados.

Compostos	$\delta$ (ppm)	
<b>3a</b>	- 218	- 56
<b>3b</b>	- 215	- 53
<b>3c</b>	- 216	- 52
<b>3d</b>	- 231	134

Os espectros de RMN  $^{119}\text{Sn}$  dos compostos sintetizados apresentaram sinais bem definidos e mostraram duas absorções:  $\delta$  entre -215 e -231, e entre -56 e -52, exceto no caso de **3d** em que esta última não foi observada e um sinal apareceu em 134  $\delta$ .

Os sinais observados em -218, -215, -216 e -231  $\delta$ , para os complexos aniônicos **3a**, **3b**, **3c** e **3d** respectivamente, sugerem a presença de número de coordenação ao íon metálico igual a cinco.

As outras absorções em -56, -53 e -52  $\delta$  para os complexos aniônicos **3a**, **3b** e **3c**, respectivamente, sugerem a presença de número de coordenação menor que cinco em solução.

Resultados de raio-X, como veremos mais adiante, indicaram que os compostos sintetizados possuem uma pseudo-hexacoordenação, devido a uma fraca interação entre o átomo de estanho e os átomos de nitrogênio. Provavelmente em solução essa interação é dissociada formando compostos pseudo-hexacoordenados e pseudotetracoordenados, coexistindo equilíbrio dinâmico entre duas espécies mostradas na Figura 1.33.

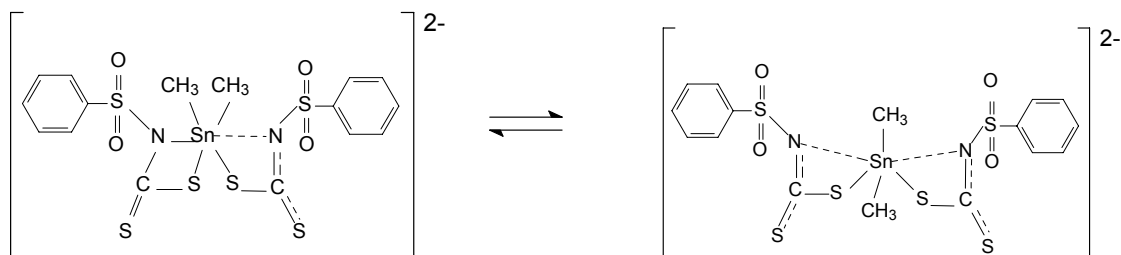


FIGURA 1.33: Equilíbrio dinâmico entre as espécies presentes em solução para o composto **3a**.

Uma alternativa para obter maiores detalhes sobre a proposta seria obter espectros em temperaturas variáveis para estudar a predominância de uma ou de outra estrutura. Espera-se que em altas temperaturas a quebra de ligações será favorecida predominando a estrutura tetraédrica.

O sinal observado em  $134 \delta$  no caso do composto **3d**, indica uma espécie tetraédrica. Nesse caso é possível que a ligação Sn-N seja ainda mais fraca devido a um maior impedimento estérico provocado pela presença do grupo metila ligado em posição *orto* no anel aromático. Assim é possível que haja, em solução, um equilíbrio entre as formas mostradas na Figura 1.34.

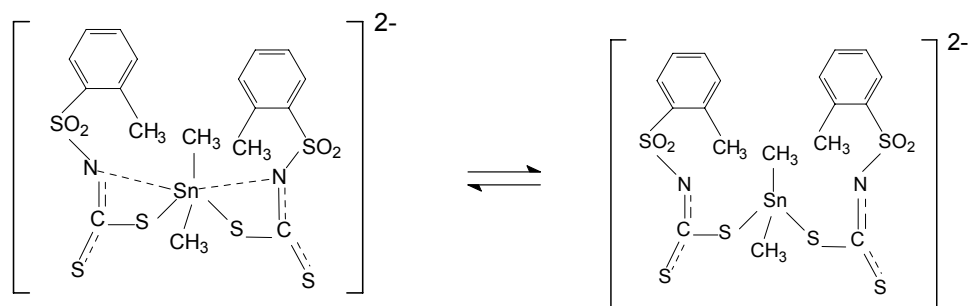


FIGURA 1.34: Equilíbrio dinâmico entre as espécies presentes em solução para o composto **3d**.

Os complexos **3a**, **3b** e **3e** também foram analisados quanto à espectroscopia Mössbauer. Esta técnica consiste na excitação de um núcleo do estado fundamental a um estado excitado, pela energia de um fóton  $\gamma$  emitido por uma fonte radioativa. Movendo-se a fonte com relação à amostra, a energia do fóton emitido, por efeito Doppler, poderá atingir o valor necessário para promover a absorção no núcleo da amostra e posterior análise do sinal emitido quando o núcleo volta para o estado fundamental. Os resultados são, portanto, obtidos em intensidade versus velocidade (em  $\text{mms}^{-1}$ ).

Os dois parâmetros mais importantes na espectroscopia Mössbauer são o desvio isomérico ( $\delta$ ) e o desdobramento quadrupolar ( $\Delta$ ). Os valores de  $\delta$  ficam na faixa de 0 a  $4.0 \text{ mms}^{-1}$  em relação a  $\text{SnO}_2$ , ( $0 \text{ mms}^{-1}$ ), que é a referência. Esses valores dependem da densidade eletrônica  $s$  do átomo de estanho. Assim, um valor de  $\delta > 0$  significa um aumento na densidade eletrônica  $s$  em relação à referência. Tipicamente, compostos de estanho(IV)

apresentam valores de  $\delta$  entre 0 e 2  $\text{mms}^{-1}$ . Ligantes retiradores de elétrons diminuem a densidade eletrônica, conseqüentemente promovem um aumento de  $\delta$ . O efeito inverso é provocado por um aumento da coordenação do íon metálico já que a porcentagem de contribuição de orbitais s na formação de orbitais híbridos diminui. Já o desdobramento quadrupolar está relacionado à assimetria na distribuição eletrônica no átomo de Sn. Uma espécie de distribuição eletrônica esférica, como  $\text{SnCl}_4$ , tem  $\Delta = 0$  pois apresenta arranjos espaciais ao redor do íon metálico perfeitamente simétricos. Deformações na nuvem eletrônica do átomo Mössbauer resultam em valores mais elevados de desdobramento quadrupolar.

Segundo a literatura (KANA, 2001), complexos diorganoestânicos derivados de ditiocarbamatos hexacoordenados com geometria octaédrica distorcida, apresentam desdobramento quadrupolar na faixa de 2,31-2,89 mm/s.

Complexos derivados de ditiocarbamatos diorganoestânicos hexacoordenados como por exemplo  $[\text{SnMe}_2(\text{S}_2\text{CN}(\text{Me})_n\text{-Bu})_2]$ ,  $[\text{SnMe}_2(\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4)_2]$  (HEARD, 2005) e  $[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)\text{C}_4\text{H}_9)_2]$  (KANA, 2001) apresentam desvio isomérico de 1,40, 1,44 e 1,40 mm/s e desdobramento quadrupolar de 2,89, 2,84 e 2,89 mm/s, respectivamente. Esses valores são semelhantes aos obtidos neste trabalho para os complexos **3a**, **3b** e **3e**, confirmando que eles também apresentam esse tipo de estrutura.

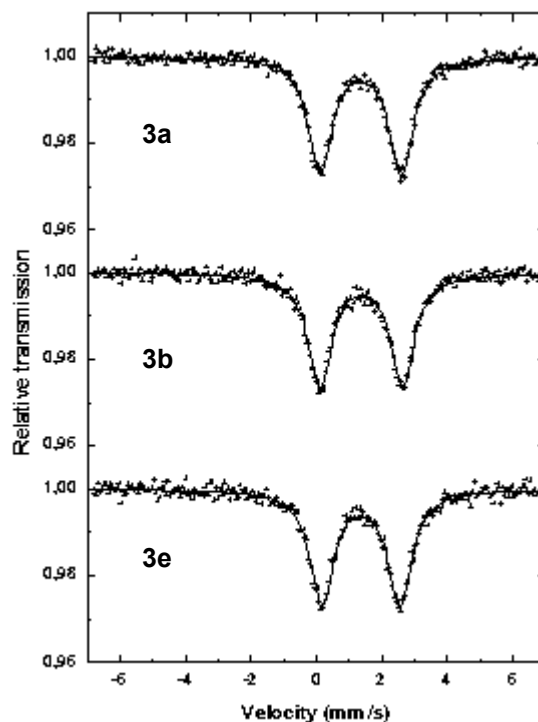


FIGURA 1.35: Espectros Mössbauer de  $^{119}\text{Sn}$  dos complexos **3a**, **3b** e **3e**.

Os dados dispostos na Tabela 1.13 indicam os resultados de espectroscopia Mössbauer para os complexos **3a**, **3b** e **3e** obtidos com relação ao composto de partida  $[\text{SnCl}_2(\text{CH}_3)_2]$ .

TABELA 1.13. Valores de desvio isomérico ( $\delta$ ) e desdobramento quadrupolar ( $\Delta$ ) para os complexos **3a**, **3b** e **3e** e seu precursor sintético.

Composto	$\delta$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)
$[\text{SnCl}_2(\text{CH}_3)_2]^*$	1,66	3,56
<b>3a</b>	1,35	2,48
<b>3b</b>	1,36	2,52
<b>3e</b>	1,35	2,38

\*(NATH, 2006).

Comparando-se o composto de partida  $[\text{SnCl}_2(\text{CH}_3)_2]$  com os complexos **3a**, **3b** e **3e** observa-se valores mais baixos do parâmetro  $\delta$  dos complexos em relação ao seu precursor (Tabela 1.13). Isso confirma um aumento do número

de coordenação do átomo de estanho provocado pela coordenação dos ligantes. Esses valores são consistentes com uma hexacoordenação.

Os valores de  $\Delta = 2,48, 2,52$  e  $2,38 \text{ mm s}^{-1}$  para os complexos **3a**, **3b** e **3e**, respectivamente, indicam deformação na nuvem eletrônica do átomo de estanho. Isso indica que os complexos apresentam geometria octaédrica bastante distorcida.

Monocristais dos compostos **3a**, **3b**, **3c** e **3d** foram obtidos por evaporação lenta de solução em acetona/água (3:1), à temperatura ambiente. Os cristais dos compostos **3a** e **3d** foram enviados para análise de raio-X, porém não obtivemos resultado até o momento.

Os dados cristalográficos para os complexos **3b** e **3c** se encontram dispostos no Anexo IV deste trabalho. As Figuras 1.36 e 1.37 mostram os diagramas Ortep para os compostos **3b** e **3c**. A numeração dos átomos foi modificada em relação às figuras fornecidas pelo professor José Ricardo Sabino da Universidade Federal de Goiás, para facilitar a discussão. As figuras originais podem ser encontradas no Anexo IV.

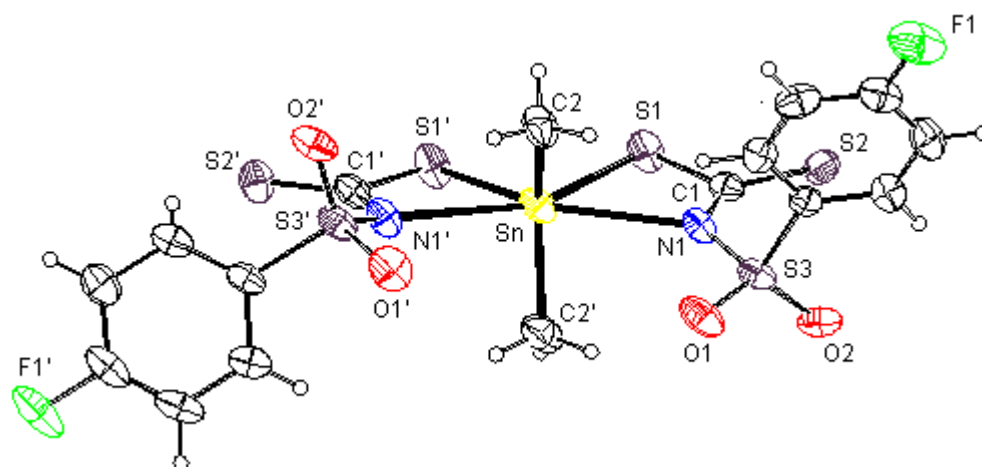


FIGURA 1.36: Diagrama Ortep do complexo aniônico bis(4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)dimetilestanato(IV) (**3b**).

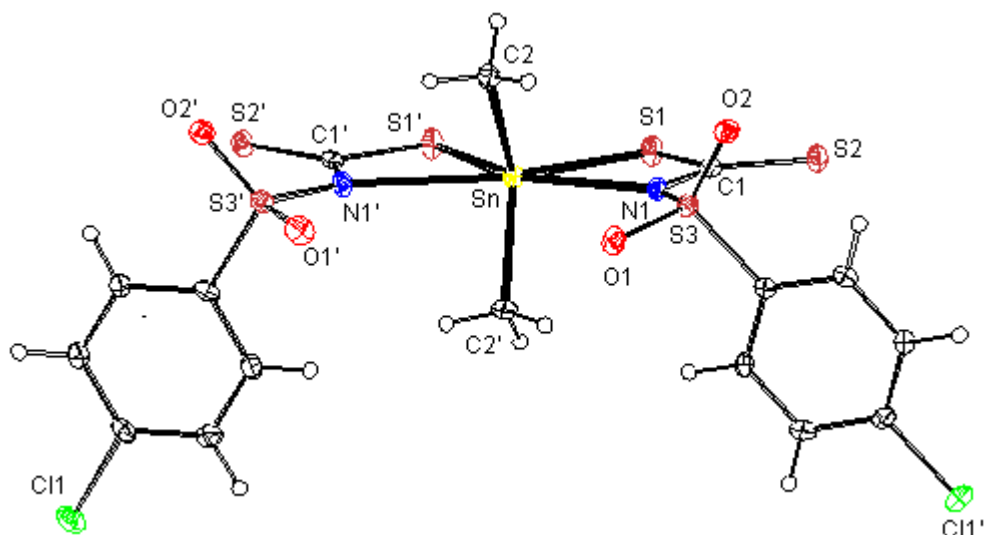


FIGURA 1.37. Diagrama Ortep do complexo aniônico bis(4-clorofenilsulfonilditiocarbimato)dimetilestanato(IV) (**3c**).

Os complexos são isoestruturais, diferem apenas nos substituintes do anel aromático (flúor no composto **3b** e cloro no **3c**), cristalizando no sistema ortorrômbico. O átomo de estanho se coordena a um átomo de enxofre e a um átomo de nitrogênio de cada grupo ditiocarbimato, além de dois grupos metila, formando uma geometria octaédrica distorcida em torno do estanho.

O resultado que mais chama a atenção é a coordenação (ou pseudocoordenação) dos átomos de nitrogênio dos grupos ditiocarbimatos ao átomo de estanho. Estudos cristalográficos de compostos organoestânicos contendo um ou mais ânions ditiocarbimato mostram que estes ligantes raramente são simetricamente vinculados ao estanho, ou seja, uma ligação Sn-S é maior que a outra (KANA *et al.*, 2001). Entretanto, não foram encontradas na literatura descrições de ditiocarbimatos se coordenando pelo átomo de nitrogênio. Mesmo em complexos de ditiocarbimatos com outros metais como ouro, platina, níquel e zinco (AMIN *et al.*, 2006; AMIN *et al.*, 2008; CUNHA *et al.*, 2008; ALVES *et al.*, 2009), observaram-se apenas ligações por átomos de enxofre. No caso dos compostos obtidos neste trabalho, entretanto, verificou-se a coordenação por um átomo de enxofre e por um átomo de nitrogênio. Isso se deve, possivelmente, ao fato de  $\text{Sn}^{4+}$  ser um ácido de Lewis mais duro do que

os ácidos de Lewis mencionados anteriormente ( $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Pt}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ ), tornando a ligação Sn-N preferencial à uma segunda ligação Sn-S.

A Tabela 1.14 mostra algumas distância de ligações selecionadas para os dois complexos.

TABELA 1.14: Distância de ligações selecionadas (Å) para os complexos **3b** e **3c**.

Ligações	<b>3b</b>	<b>3c</b>
Sn(1)-C(2)	2,118(3)	2,116(4)
Sn(1)-C(2')	2,109(3)	2,118(4)
Sn(1)-N(1)	2,735(2)	2,600(3)
Sn(1)-N(1')	2,625(2)	2,682(3)
Sn(1)-S(1)	2,4929(9)	2,4991(12)
Sn(1)-S(1')	2,4862(9)	2,4913(12)
C(1)-S(1)	1,760(3)	1,769(5)
C(1)-S(2)	1,670(3)	1,676(5)
C(1')-S(1')	1,772(3)	1,769(4)
C(1')-S(2')	1,665(3)	1,682(4)
C(1)-N(1)	1,332(3)	1,342(5)
C(1')-N(1')	1,338(4)	1,332(6)

Os comprimentos de ligação Sn-C em média 2,114 Å para o complexo **3b** e 2,117 Å para o complexo **3c**, são típicos de ligações desse tipo em compostos derivados de dimetilestanho (KANA *et al.*, 2001; CHUNLIN *et al.*, 2005). As ligações Sn-N são muito longas (médias de 2,680 Å e 2,641 Å para **3b** e **3c**, respectivamente) indicando que a interação Sn-N é fraca, estando na fronteira entre uma ligação covalente e uma interação intermolecular (KANA *et al.*, 2001; CHUNLIN *et al.*, 2005), caracterizando uma pseudo-coordenação. As ligações Sn-S em torno de 2,49 Å estão consistentes com os comprimento observados para ditiocarbamatos que podem variar de 2,45 a 2,95 Å (MENEZES *et al.*, 2005; HEARD, 2005; MENEZES *et al.*, 2004).

Uma típica ligação simples CS tem o comprimento de 1,8 Å (OLIVEIRA *et al.*, 2003a). Neste trabalho observa-se que em um mesmo grupo

ditiocarbimato, uma delas é sempre maior que a outra. Por exemplo, no composto **3b**, enquanto a ligação C1-S1, envolvendo o átomo de enxofre não coordenado é igual à 1,760 Å (valor próximo à uma ligação simples), a ligação C1-S2 é 1,670 Å. Isso indica que, como era de se esperar, o átomo de enxofre que não está coordenado ao átomo de estanho, está mais fortemente ligado ao átomo de carbono e a ligação CS neste caso apresenta um maior caráter de dupla ligação. Esse fenômeno não se verifica no caso de complexos de ditiocarbimatos com metais de transição, quando a complexação se dá através de dois átomos de enxofre do ligante. Nesses casos as distâncias de ligação têm quase o mesmo comprimento como no caso do complexo de zinco com o ligante **3a**:  $[\text{Zn}(\text{4-FC}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$ , em que as ligações CS têm o comprimento de 1,765 e 1,763 Å (ALVES *et al.*, 2008).

Com relação às ligações CN, observa-se que apresentam distâncias mais próximas (em médias 1,33 para **3b**) às encontradas nos ligantes ditiocarbimato livres (1,35 Å para o ligante **2b**) (AMIN *et al.*, 2008; HUMMEL *et al.*, 1989) que nos complexos com outros metais e ditiocarbimatos como por exemplo o complexo de zinco com o ligante **2b**:  $[\text{Zn}(\text{4-FC}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$ , em que a ligação CN tem o comprimento de 1,29 Å (ALVES *et al.*, 2008). Portanto, nos complexos em que o ânion ditiocarbimato se liga por dois átomos de enxofre, observa-se uma diminuição do comprimento dessa ligação com a coordenação. Isso é explicado pelo aumento da importância da estrutura de ressonância (III) (Figura 1.38) com a complexação.

A figura 1.38 mostra três formas canônicas possíveis para o ânion *N*-R-sulfonilditiocarbimato.

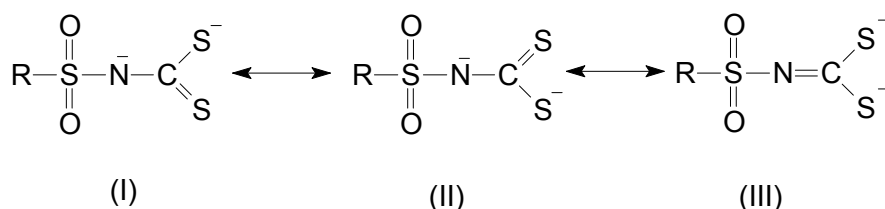


Figura 1.38: Formas canônicas do ânion *N*-R-sulfonilditiocarbimato

Como nos complexos estudados neste trabalho a coordenação se dá por um átomo de enxofre e por um átomo de nitrogênio a distância de ligação C-N varia pouco com relação ao ligante ditiocarbimato livre após a complexação.

A grande assimetria entre as seis ligações envolvendo o átomo de estanho está consistente com os dados obtidos pela espectroscopia Mössbauer. Além disso a verificação da fraca interação Sn-N observada pela grande distância entre átomos está de acordo com os dados obtidos pela espectroscopia de RMN  $^{119}\text{Sn}$  que indica a fraca interação Sn-N também em solução.

Apesar de ainda não haver resultados de difração de raios-X para os demais compostos dessa classe, a semelhança entre os dados espectroscópicos obtidos para todos eles permite afirmar que devem apresentar estruturas semelhantes às observadas para os compostos **3b** e **3c**.

### 3. N-R-dimetilfenilsulfonilditiocarbimatoestanho(IV) (**4a**, **4b**, **4c**, **4d** e **4e**)

Os complexos neutros de estanho(IV) foram sintetizados pela reação dos ditiocarbimatos de potássio e dicloteto de dimetilestanho(IV) em água. Foram gastos um equivalente do ditiocarbimato para cada equivalente de sal de estanho.

A Figura 1.39 mostra as possíveis estruturas químicas dos complexos neutros de estanho(IV) obtidos.

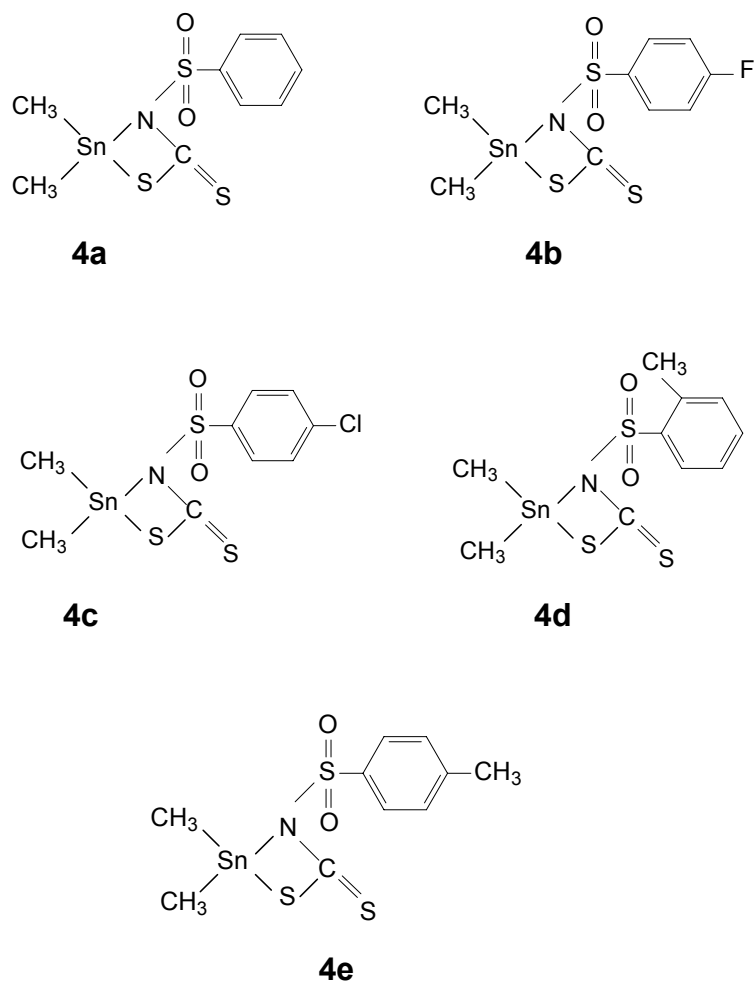


FIGURA 1.39: Estruturas propostas para os complexos neutros de estanho(VI) com ditiocarbimatos obtidos neste trabalho.

Os complexos **4a-e** são sólidos brancos solúveis em acetona, etanol, metanol, dimetilformamida e dimetilsulfóxido, insolúveis em acetato de etila, éter etílico e água e parcialmente solúveis em clorofórmio. A pureza dos compostos foi comprovada pelas faixas de fusão e pelas análises de composição percentual de CHN.

Os espectros no infravermelho de todos os complexos podem ser vistos no Anexo I. Como exemplo, a Figura 1.40 mostra uma comparação entre os espectros do composto **4c** e do ditiocarbimato correspondente **2c**.

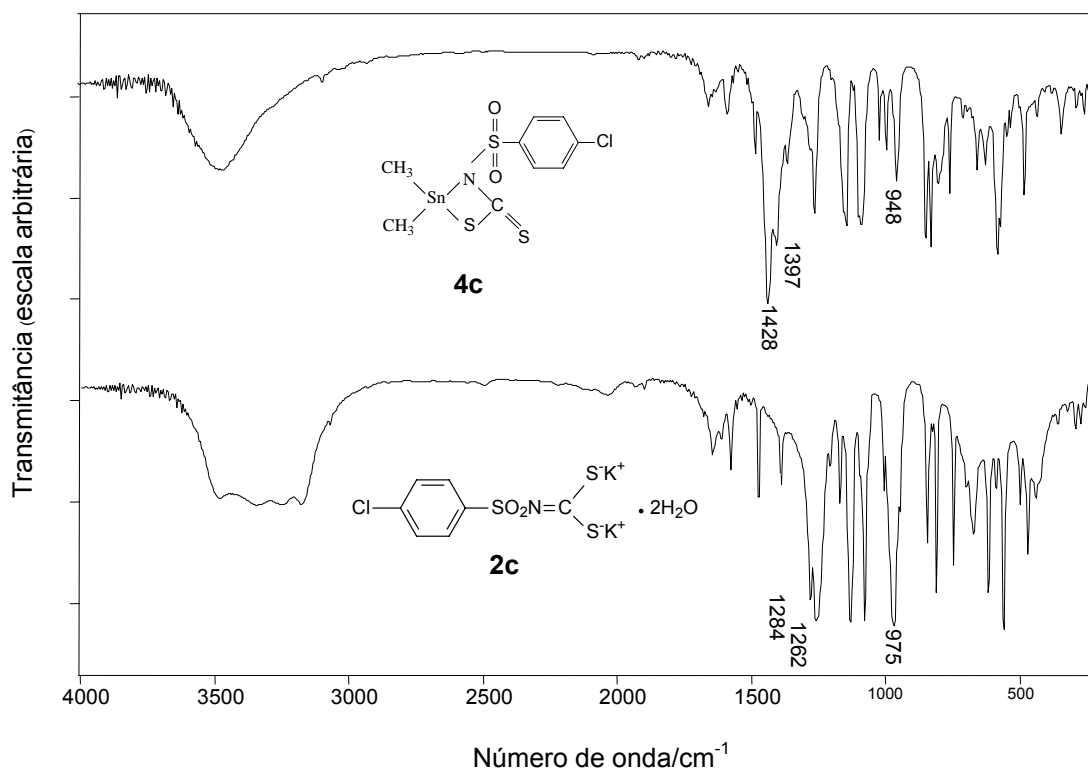


FIGURA 1.40: Comparação dos espectros no infravermelho dos compostos 4c e 2c (pastilhas de CsI)

A Tabela 1.15 mostra uma comparação das principais bandas nos espectros vibracionais dos complexos neutros de estanho(IV) com ditiocarbimatos.

TABELA 1.15: Principais bandas ( $\text{cm}^{-1}$ ) observadas nos espectros no infravermelho dos complexos neutros de estanho(IV) obtidos.

Composto	$\nu\text{CN}$	$\nu\text{CS}_2$
<b>2a</b>	1267	972
<b>4a</b>	1386	962
<b>2b</b>	1260	979
<b>4b</b>	1342	950
	1364	992
	1404	
<b>2c</b>	1284	975
<b>4c</b>	1356	948
	1397	
	1428	
<b>2d</b>	1285	967
<b>4d</b>	1379	940
	1424	
	1440	
<b>2e</b>	1284	975
<b>4e</b>	1335	954
	1365	989
	1397	

Observa-se que há deslocamentos de bandas no infravermelho nos espectros dos complexos em relação ao ditiocarbimato de potássio. A banda atribuída aos estiramentos CN é deslocada para maiores números de onda. Em alguns casos é possível observar seu desdobramento.

As bandas atribuídas aos estiramentos  $\text{CS}_2$ , são bastante largas e têm um pequeno deslocamento para menores números de onda ao compararmos aos ditiocarbimatos livres. Em alguns casos foi possível observar o desdobramento dessas bandas (**4b-4e**).

Bandas importantes para a comprovação da reação de conversão dos ditiocarbimatos em complexos de estanho são as bandas referentes ao estiramento Sn-S e Sn-N. A banda Sn-S aparece com intensidade fraca entre  $400\text{-}300\text{ cm}^{-1}$  indicando a presença de ligação Sn-S (NAKAMOTO, 1986; BAROLLI *et al.*, 2008 e ALVES, 2009). A Figura 1.41 mostra uma expansão

dessa região para os espectros de complexos neutros em comparação com os espectros de ditiocarbimatos de potássio correspondentes.

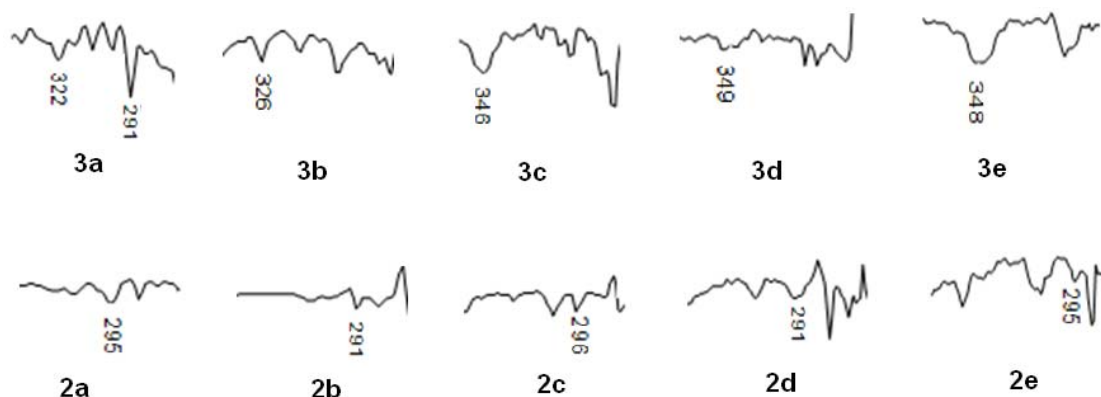


FIGURA 1.41: Expansão da região de aparecimento da banda Sn-S para os complexos neutro de estanho em comparação com os ditiocarbimatos correspondentes.

Observa-se na Figura 1.41 que a região entre 200 e 400  $\text{cm}^{-1}$  é mais rica nos espectros dos complexos que nos espectros dos ligantes. Porém, não foi possível identificar exatamente as bandas de estiramento Sn-S. Também não foi possível identificar as bandas referentes ao estiramento Sn-N, que apareceriam com intensidade fraca entre 470-400  $\text{cm}^{-1}$  (NATH, 2006) e devido à presença de banda larga do ligante nessa região. As bandas referentes ao estiramento Sn-C que apareceriam entre 560-500  $\text{cm}^{-1}$  (MANSO, 2006), também não foram identificados devido a presença de bandas do ligante nessa região. Portanto os espectros vibracionais indicam a formação dos complexos, mas são inconclusivos com respeito ao modo de coordenação dos ligantes.

Em todos os espectros de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  das substâncias sintetizadas foram observados os sinais de hidrogênio e carbono consistentes com os grupos R utilizados e com a presença do grupo metila ligado ao átomo de estanho. Entretanto, na maioria dos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$ , muitos sinais apareceram duplicados.

A numeração dos átomos de carbono e de hidrogênio será utilizada na atribuição dos sinais de RMN esta mencionada na Figura 1.42.

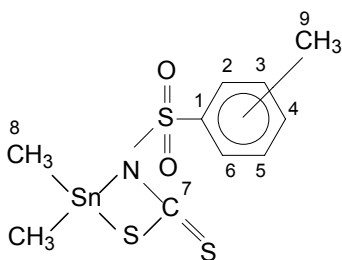


FIGURA 1.42: Numeração dos átomos de carbono e de hidrogênio será utilizada na atribuição dos sinais de RMN

A Tabela 1.16 mostra os deslocamentos químicos, multiplicidades e constantes de acoplamento dos sinais dos átomos de carbono nos espectros de RMN dos complexos neutros de estanho sintetizados nesse trabalho.

TABELA 1.16: Dados de RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$  ppm, multiplicidade e  $J$ ) complexos neutros de estanho em DMSO.

Composto	C1	C2,C6	C3,C5	C4	C7	C8	C9
<b>4a</b>	145,81	128,65	130,67	133,90	197,13	10,80	-
	143,38	127,29	130,39	133,54		7,97	
<b>4b</b>	163,72	116,00	128,58	163,66		6,22	
	(d, $^4J_{\text{C-F}}$	(d, $^3J_{\text{C-F}}$	(d, $^2J_{\text{C-F}}$	(d, $^1J_{\text{C-F}}$	*		-
	=3,0Hz)	=22,5Hz)	=9,0Hz)	=248,5Hz)			
<b>4c</b>	143,00	128,81	129,09	137,02	196,58	9,30	
	140,46	127,64	129,00	136,61		6,28	-
<b>4d</b>	142,16	125,62/124,24	127,01/126,05	128,30	194,23	9,26	20,01
	140,04	136,81/135,88	132,19/131,91			6,26	19,87
<b>4e</b>	142,37	129,33	127,06	141,44	194,70	9,03	21,06
	141,90	129,11	125,65	138,80		6,28	20,97

\* Não observado

É possível que a duplicação de sinais seja devido a uma mistura de espécies em solução. Como os dados de pontos de fusão e análises elementares indicam que os compostos estão puros, é possível que o solvente (DMSO-D6) esteja se coordenando produzindo compostos diferentes. De qualquer modo, os deslocamentos químicos dos sinais de átomos de carbono do grupo ditiocarbimato têm valor semelhante aos observados nos espectros

dos compostos aniônicos correspondentes, exceto no caso do átomo de carbono C7.

Os sinais do carbono do grupo CS<sub>2</sub> (C7) dos complexos neutros apareceram em torno de  $\delta$  195 ppm. Como foi visto, nos espectros dos complexos aniônicos aparecem em torno de  $\delta$  210 ppm. Isso indica uma blindagem ainda maior sobre C7 no caso dos complexos neutros. Esse fato pode ser explicado pela menor densidade eletrônica sobre o átomo de estanho nos complexos tetraédricos. Nesses casos deverá ocorrer um maior deslocamento da nuvem eletrônica do ligante para o átomo de estanho, aumentando a densidade eletrônica sobre o átomo de carbono C7 (veja figura 1.32). Por outro lado, poderia ser explicado por uma coordenação através de dois átomos de enxofre com a formação de uma ligação dupla C=N mais efetiva (veja figura 1.39).

Como exemplo as Figuras 1.43 e 1.44 apresentam os espectros de RMN de <sup>13</sup>C e de <sup>1</sup>H para o 4-clorodimetilfenilsulfonilditiocarbimatoestanho(IV) (**4c**).

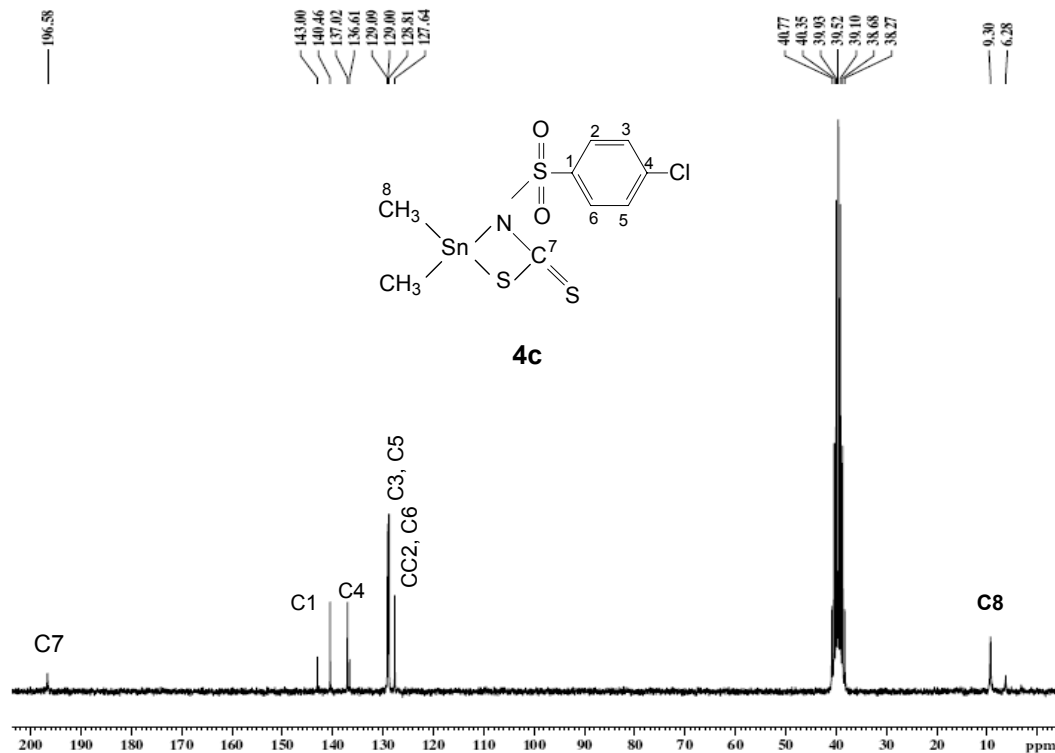


FIGURA 1.43: Espectro de RMN de <sup>13</sup>C do 4-clorodimetilfenilsulfonilditiocarbimatoestanho(IV) (**4c**) em DMSO (50 MHz)

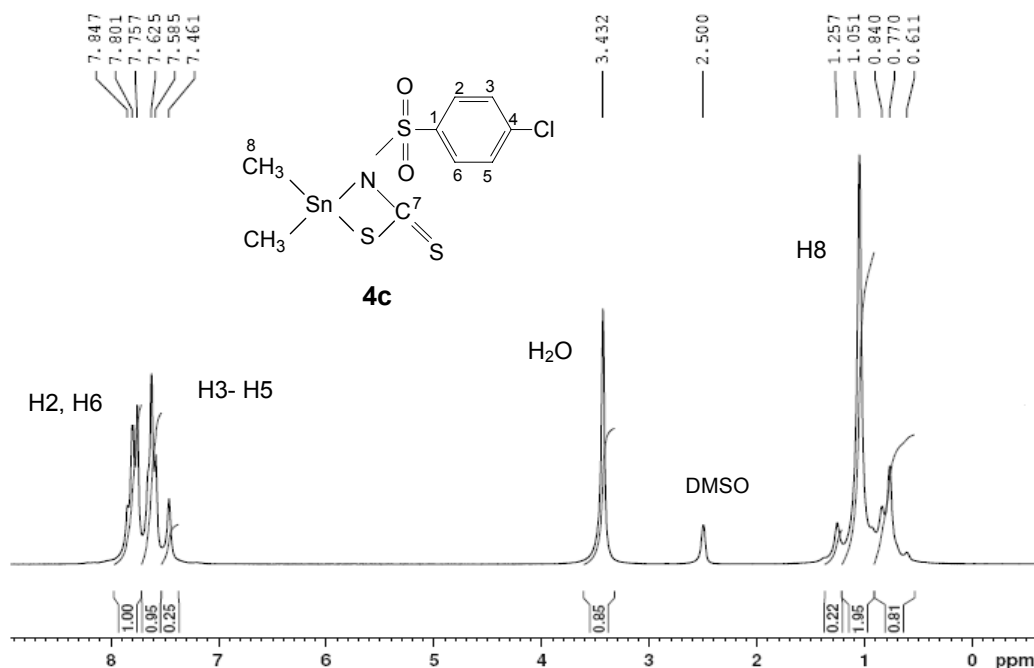


FIGURA 1.44: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do 4-clorodimetilfenilsulfonilditiocarbimatoestanho(IV) (**4c**) em DMSO (200 MHz)

A Tabela 1.17 mostra os deslocamentos químicos multiplicidade e integração dos sinais dos hidrogênios dos ânions ditiocarbimato nos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  dos complexos aniônicos de estanho. Os sinais observados estão de acordo com as estruturas propostas.

TABELA 1.17: Dados de RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$  ppm, multiplicidade e integração) dos complexos neutro de estanho utilizados nas sínteses em  $\text{CDCl}_3$ .

Compostos	H2, H6	H3-H5	H8	H9
<b>4a</b>	7,79-7,76 (m, 2H)	7,57-7,34 (m, 3H)	1,24-0,60 (m, 6H)	-
<b>4b</b>	7,92-7,80 (m, 2H)	7,44-7,36 (m, 2H)	1,23-0,44 (m, 6H)	-
<b>4c</b>	7,85-7,76 (m, 2H)	7,62-7,46 (m, 2H)	1,26-0,61 (m, 6H)	-
<b>4d</b>	7,76-7,72 (m, 1H)	7,38-7,24 (m, 3H)	1,16-0,52 (m, 6H)	2,43 (s, 3H)
<b>4e</b>	7,72-7,63 (m, 2H)	7,35-7,26 (m, 2H)	1,24-0,60 (m, 6H)	2,36 (s, 3H)

No espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do complexo **4c** (Figura 1.44), são observados os sinais dos átomos de hidrogênio aromáticos e alifáticos na proporção de 4:6 entre as suas áreas. As curvas de integração no demais espectros também confirmam as fórmulas propostas. Em muitos casos os sinais foram largos e não muito bem definidos. É possível que a formação de outros complexos com dimetilssulfóxido tenha produzido esse efeito.

Os compostos neutros de estanho(IV) também foram analisados quanto a espectroscopia RMN de  $^{119}\text{Sn}$ .

A Tabela 1.18 mostra os deslocamentos químicos do  $^{119}\text{Sn}$  nos espectros de RMN dos compostos neutros de estanho sintetizados.

TABELA 1.18: Deslocamentos químicos ( $\delta$ ) dos sinais nos espectros de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  dos compostos neutros sintetizados.

Compostos	$\delta$ (ppm)				
<b>4a</b>	95,80	69,34	30,96	-	-
<b>4b</b>	95,72	-	30,92	-	-58,46
<b>4c</b>	95,84	-	31,06	-	-58,26
<b>4d</b>	95,63	69,52	30,83	-	-
<b>4e</b>	95,62	69,38	30,78	-35,52	-58,52

Os espectros de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  apresentaram de três a cinco sinais. A presença de mais de um sinal é um indicativo de coordenação do solvente utilizado, dimetilsulfóxido, com os complexos, originando um equilíbrio dinâmico entre várias espécies como na Figura 1.45.

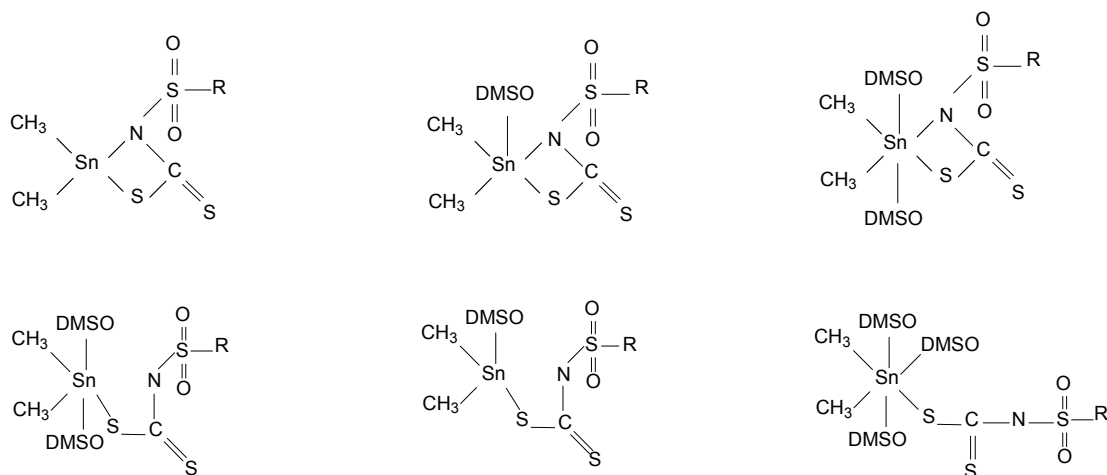


FIGURA 1.45: Possíveis espécies presentes em soluções dos compostos **4** em DMSO.

Segundo NATH os valores dos deslocamentos químicos de  $^{119}\text{Sn}$  na faixa de 200 a - 60 ppm têm sido associados a número de coordenação igual a quatro. Sinais mais intensos observados em torno de 95 ppm para os complexos neutros **4a-e**, sugerem a presença de número de coordenação ao íon metálico igual a quatro em solução, sem a coordenação com o dimetilsulfóxido. Os demais sinais, menos intensos, foram atribuídos aos complexos coordenados ao DMSO. Embora alguns destes complexos apresentem número de coordenação igual a cinco ou seis, a faixa de 200 a - 60 ppm têm sido associada a número de coordenação igual a quatro para o estanho. Isso sugere que a ligação com o DMSO pode ser muito fraca e até mesmo não caracterizar efetivamente uma ligação química.

Não é possível associar as estruturas a cada sinal especificamente. Uma alternativa a trabalhos futuros, seria reagir os complexos estequiometricamente com dimetilsulfóxido e desta forma caracterizar cada pico em relação ao produto formado. Outra possibilidade seria obter espectros em outros solventes menos coordenantes.

Os dados de análises elementares e de espectroscopias estão consistentes com as estruturas propostas. Entretanto, não são conclusivos quanto ao modo de coordenação dos ligantes. A escolha do modo de coordenação: S-Sn-N foi feita por analogia com os resultados de difração de raios-X para os complexos aniônicos. Entretanto, os dados também são consistentes com a coordenação S-Sn-S.

## CONCLUSÕES

No desenvolvimento desse trabalho foram sintetizados e caracterizados os seguintes compostos (Figura 1.4):

Cinco sulfonilditiocarbimatos de potássio: *N*-(fenilsulfonil)ditiocarbimato de potássio di-hidratado (**2a**); *N*-(4-fluorofenilsulfonil)ditiocarbimato de potássio di-hidratado (**2b**); *N*-(4-clorofenilsulfonil)ditiocarbimato de potássio di-hidratado (**2c**); *N*-(2-metilfenil)sulfonilditiocarbimato de potássio di-hidratado (**2d**); *N*-(4-metilfenil)sulfonilditiocarbimato de potássio di-hidratado (**2e**).

Cinco complexos aniônicos de estanho com sulfonilditiocarbimatos: bis(fenilsulfonilditiocarbimato)dimetilestanato(IV) de tetrafenilfosfônio (**3a**); bis(4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)dimetilestanato(IV) de tetrafenilfosfônio (**3b**); bis(4-clorofenilsulfonilditiocarbimato)dimetilestanato(IV) de tetrafenilfosfônio (**3c**); bis(4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)dimetilestanato(IV) de tetrafenilfosfônio (**3d**) e bis(4-fenilsulfonilditiocarbimato)dimetilestanato(IV) de tetrafenilfosfônio (**3e**).

Cinco complexos neutros de estanho com sulfonilditiocarbimatos: fenilsulfonilditiocarbimatodimetilestanho (IV) (**4a**); 4-fluorofenilsulfonilditiocarbimatodimetilestanho(IV) (**4b**); 4-clorofenilsulfonilditiocarbimatodimetilestanho(IV) (**4c**); 2-metilfenilsulfonilditiocarbimatodimetilestanho(IV) (**4d**) e 4-metilfenilsulfonilditiocarbimatodimetilestanho(IV) (**4e**).

Os sulfonilditiocarbimatos de potássio (**2a-e**) foram obtidos pela reação das respectivas sulfonamidas, adquiridas comercialmente, com dissulfeto de carbono em meio básico. Os espectros no infravermelho e de RMN  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$  obtidos para os compostos estão de acordo com os encontrados na literatura.

Os bis(*N-R*-sulfonilditiocarbimato)dimetilestanato(IV) de tetrafenilfosfônio (**3a-e**) são inéditos.

Os espectros de infravermelho desses compostos não permitiram concluir sobre o modo de ligação dos ânions ditiocarbimato. Porém o deslocamento das bandas de estiramentos  $\text{CS}_2$  e CN com relação aos espectros dos ligantes livres confirmam a ocorrência da complexação com o estanho.

Os espectros de RMN  $^1\text{H}$  de  $^{13}\text{C}$  e de  $^{19}\text{Sn}$  dos complexos aniônicos, **3a-e**, apresentaram sinais bem definidos e consistentes com as estruturas propostas. As áreas dos sinais dos hidrogênios tiveram integração consistente com a proporção de 2:1 entre o cátion tetrafenilfosfônio e o ânion complexo. O deslocamento químico do sinal do carbono do grupo  $\text{N}=\text{CS}_2$  nos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  para os complexos **3a-e** em campo mais alto quando comparado aos espectros dos ligantes confirmam a coordenação dos ligantes.

Os resultados de espectroscopia Mössbauer para os complexos **3a**, **3b** e **3e**, confirmam um aumento do número de coordenação do átomo de estanho em relação ao dicloreto de dimetilestanho e sugerem uma geometria octaédrica distorcida em torno do átomo de estanho.

Os dados de difração de raios-X para os complexos **3b** e **3c** confirmaram as estruturas propostas para estas substâncias mostrando uma geometria octaédrica distorcida com uma pseudo-hexacoordenação ao redor do átomo de estanho.

Os N-R-fenilsulfonilditiocarbimato dimetilestanho(IV), **4a-e**, são inéditos.

Analogamente aos espectros de infravermelho dos compostos aniônicos, **3a-e**, os compostos neutros, **4a-e**, também apresentaram deslocamento das bandas de CN e  $\text{CS}_2$  mas os dados obtidos não permitem concluir sobre o modo de coordenação dos ligantes.

Os sinais do carbono do grupo  $\text{CS}_2$  (C7) dos complexos neutros apareceram em torno de  $\delta$  195 ppm. Como foi visto, nos espectros dos complexos aniônicos aparecem em torno de  $\delta$  210 ppm confirmando a complexação.

O aparecimento de dois sinais para alguns carbonos nos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  e três a cinco absorções nos espectros de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  dos complexos neutros é um indicativo de coordenação do solvente utilizado, dimetilsufóxido.

Os dados de análises elementares e de espectroscopias dos complexos **4a-e** estão consistentes com as fórmulas propostas. Entretanto, não são conclusivos quanto ao modo de coordenação dos ligantes. A escolha do modo de coordenação: S-Sn-N foi feita por analogia com os resultados de difração de raios-X para os complexos aniônicos.

## CAPÍTULO 2

### AVALIAÇÃO DO POTENCIAL ANTIFÚNGICO DE COMPLEXOS DE ESTANHO(IV) DERIVADOS DE DITIOCARBIMATOS E DIMETILESTANHO

#### INTRODUÇÃO

Em acordo com a classificação atual, o reino *Fungi* compreende organismos eucariontes, heterotróficos, com espécies multicelulares e unicelulares. São divididos em três classes fundamentais: leveduras, filamentosos (bolores ou mofos) e macroscópicos (cogumelos). São fundamentais na manutenção do equilíbrio natural dos ecossistemas atuando como decompositores e recicladores de nutrientes. Alguns fungos são usados na alimentação como, por exemplo, o *Agaricus campestris* (cogumelo comestível). Leveduras como o *Saccharomyces cerevisiae* são usadas na fabricação de pão e bebidas alcoólicas, e outras são usados na fabricação de queijos. Encontram também aplicação na indústria farmacêutica. Os fungos têm grande relevância para a medicina, pois algumas espécies produzem substâncias como antibióticos, esteróides, ácidos orgânicos etc. Originalmente a penicilina foi do ascomiceto *Penicillium chrysogenum* que se extraiu, um dos primeiros antibióticos a ser empregado com sucesso no combate a infecções causadas por bactérias. E hoje, com a tecnologia do DNA recombinante é possível utilizar fungos na produção de hormônios e vacinas (CARLILE *et al.*, 2006).

Os fungos são também usados na produção de bebidas como é o caso do saké, vinho japonês feito com arroz, graças ao fungo *Aspergillus oryzae*. O

álcool de cereais e alguns materiais feculantes são obtidos com a ação de um fungo chamado *Mucor spp.* Alguns fungos são utilizados pela indústria de alimentos para alteração de sabores e odores de seus produtos. Por exemplo, a presença dos fungos *Penicillium camemberti* e *Penicillium roqueforti* dão gostos especiais aos queijos (CARLILE *et al.*, 2006).

Os fungos estão entre os principais causadores de doenças que afetam espécies de plantas de importância econômica, tanto nos períodos pré como pós-colheita (ZAMBOLIM *et al.*, 2008). Uma das medidas de controle das doenças de plantas, incluindo os fungos fitopatogênicos, é com o uso de agroquímicos. O controle químico pode prevenir infecções de patógenos, ou erradicar infestações já instaladas nos tecidos da planta hospedeira. Além disso, pode atuar rapidamente, reduzindo a penetração e a infecção dos patógenos no interior da planta. Para o controle de muitas doenças em curto prazo, o uso de agroquímicos tem sido a única medida viável (ZAMBOLIM *et al.*, 2008).

Porém, aplicações contínuas de um mesmo princípio ativo seleciona isolados de fungos resistentes na população, sendo necessário desenvolver uma nova variedade de compostos com atividade antifúngica de forma a se obterem produtos mais ativos e ao mesmo tempo menos tóxico a outros organismos. Assim, mesmo que estejam disponíveis no mercado produtos químicos eficazes, a pesquisa de novos compostos ativos é de fundamental importância.

Muitos compostos de estanho, sobretudo os organometálicos, apresentam ação biológica e agem contra diversos tipos de microrganismos (BERALDO e LIMA, 2008). Entre esses organismos incluem-se os fungos fitopatogênicos importantes na agricultura. O uso de compostos organoestânicos na agricultura como agentes fungicidas foi de grande utilidade até o final do século passado (FILGUEIRAS, 1998).

Os ditiocarbamatos fazem parte do grupo de fungicidas organossulfurados e foram introduzidos na agricultura na década de 30 (ZAMBOLIM e CHAVES, 1988). Estes compostos foram amplamente estudados e testados seus potenciais como fungicidas sendo ainda muito utilizados no campo.

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

Os ditiocarbamatos são incluídos no grupo de fungicidas protetores que são considerados os mais importantes e são os mais empregados no controle de doenças de plantas, além de possuírem amplo espectro de ação e baixa fitotoxicidade. Além disso, eles raramente induzem resistência ou provocam seleção no surgimento de mutantes resistentes na população dos fungos (ZAMBOLIM, 2006).

Existe grande interesse científico em relação aos compostos organoestânicos contendo grupos ditiocarbamatos como pode ser demonstrado pelos estudos realizados sobre essa classe de compostos. Por exemplo: em 2005 foi feita a síntese de complexos de estanho(IV) com pirrolidinoditiocarbamatos, sendo eles:  $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2\text{Cl}_2]$ ,  $[\text{Ph}_2\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ ,  $[\text{Ph}_3\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}]$ , e  $[(\text{n-Bu})_2\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ . A atividade antifúngica foi testada contra *Candida albicans*. Todos os complexos testados foram ativos. A atividade máxima foi observada para os compostos  $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2\text{Cl}_2]$  e  $[(\text{n-Bu})_2\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$  (LIMA *et al.*, 2005). Em 2006, o potencial fungicida de compostos diorganoestânicos complexados com o ligante 4-metil-1-piperidinoditiocarbamato foi testado contra seis patógenos de humanos e de plantas: *Trichophyton longifusus*, *Candida albicans*, *Aspergillus flavus*, *Microsporum canis*, *Fusarium solani*, e *Candida glabrata*. Os complexos foram mais ativos que os ligantes livres (SHAHZADI *et al.*, 2006).

Em 2009 foi publicado um trabalho mostrado que também os complexos metálicos contendo grupos ditiocarbimatos (Figura 2.1) apresentam atividade fungicida (ALVES *et al.*, 2009).

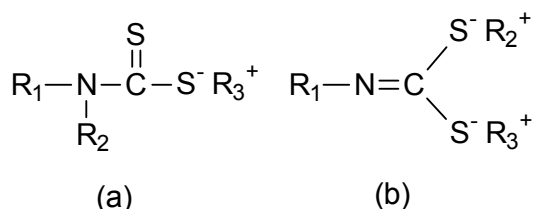


FIGURA 2.1: Estrutura geral para (a) ditiocarbamatos e (b) ditiocarbimatos

Procurando contribuir com alternativas para o combate de fungos de importância agrícola, neste trabalho foram sintetizados compostos contendo dois sítios potencialmente ativos (organometálicos de estanho e ditiocarbimatos). Esses compostos foram submetidos a testes quanto à sua ação contra o fungo *Fusarium solani*.

O gênero *Fusarium* compreende uma grande quantidade de espécies que usualmente são fitopatógenas e saprófitas do solo, sendo a minoria patogênica para o Homem.

As espécies de *Fusarium* caracterizam-se pelo crescimento rápido da colônia, com micélio aveludado a levemente cotonoso, opacos ou levemente brilhantes. Após 7-10 dias de incubação a 25°C o fungo pode apresentar características de pigmentação do micélio de cor rosa, púrpuras, cinza ou amarelas, sendo estas características importantes para identificação das espécies (GUARRO, 1992).

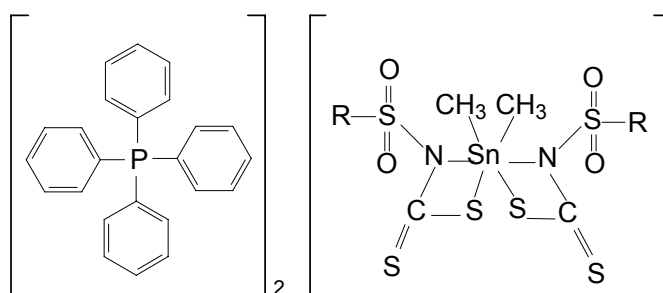
O *Fusarium solani*, fungo associado à podridão vermelha de raízes, é uma das mais importantes doenças da soja (COSTAMILAN, 2003) e feijão (de OLIVEIRA, 2003).

A podridão radicular seca do feijoeiro comum ocorre tanto na Europa como na América onde já foram constatadas reduções de até 86% na produção em situações de limitado crescimento radiculares (BIANCHINI *et al.*, 1997). Os sintomas são lesões avermelhadas no hipocótilo e raiz primária, de formato irregular, que podem coalescer com o desenvolvimento da doença, tornando-se marrons e estendendo-se até a superfície do solo.

A podridão vermelha da raiz ou síndrome da morte súbita da soja, causada por *F. solani* foi observada pela primeira vez em Minas Gerais na safra de 1981/82 (BIANCHINI *et al.*, 1997), e tem sido encontrada nas principais regiões produtoras de sementes do sul e das regiões altas dos cerrados (BIANCHINI *et al.*, 1997).

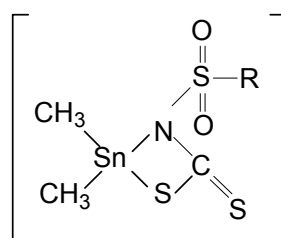
Este capítulo descreve a avaliação da atividade antifúngica dos compostos (**3a-3e** e **4a-4e**) (Figura 2.2) contra fungos da espécie *Fusarium solani*, verificando a influência dos grupos R envolvidos bem como a diferença de atividade entre complexos aniônicos e neutros na inibição do crescimento fúngico.

Complexos aniônicos de estanho(IV) com ditiocarbimatos



**3a, 3b, 3c, 3d e 3e**

Complexos neutros de estanho(IV) com ditiocarbimatos



**4a, 4b, 4c, 4d e 4e**

**Grupos R**

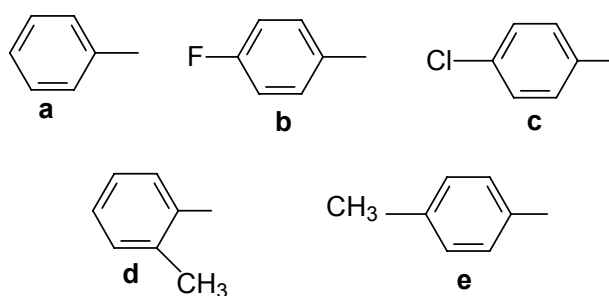


FIGURA 2.2: Compostos avaliados quanto a ação antifúngica contra *Fusarium solani*.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Os ensaios biológicos foram realizados no Laboratório de Proteção de Plantas do Departamento de Fitopatologia da Universidade Federal de Viçosa, sob coordenação do Prof. Dr. Laércio Zambolim.

A atividade antifúngica dos compostos sintetizados contra fungos da espécie *Fusarium solani* foi realizada de acordo com a metodologia de Difusão em Disco (KONEMAN *et al.*, 1997).

### 1. Reagentes e Solventes

Para o desenvolvimento dos testes biológicos foi necessária a utilização de BDA (Batata, Dextrose, Agar) da OXOID no preparo do meio de cultura, antibiótico sulfato de estreptomicina da VETEC e cloranfenicol para evitar a proliferação de bactérias.

Como solventes para o preparo das amostras foram utilizados diclorometano da ECIBRA, acetona da VETEC e água destilada. Utilizou-se também etanol comercial 70% para desinfecção dos materiais a serem manipulados.

Como controle foi utilizado o fungicida comercial dietilditiocarbamato de zinco da ECIBRA. Foi testado também o sal do contra-íon utilizado, o cloreto de tetrafenilfosfônio da Alfa Aesar e o sal de estanho diclorodimetilestano da Alfa Aesar.

### 2. Aparelhos e equipamentos

Todos os materiais utilizados foram previamente esterilizados por vapor úmido em autoclave vertical FANEM MOD. 415 e em câmara de fluxo laminar equipada com luz ultravioleta da VECO.

Para o preparo das amostras foi necessário utilizar balança de precisão 0,0001 g (AB-204 Mettler Toledo) e micropipetas de 10 µL. Foi também utilizado forno de microondas BRASTEMP para a fusão do meio de cultura e

microscópio ótico ZEISS para acompanhamento da esporulação dos fungos e para cálculo de concentração de esporos em suspensão, bem como um hemacitômetro (câmara de Neubauer) para contagem dos conídeos em suspensão.

Para o crescimento dos fungos utilizou-se câmara incubadora (CÂMARA DE GERMINAÇÃO-BOD MA403-MARCONI).

## DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

### 1. Preparo do Meio de Cultura

O meio de cultura foi preparado dissolvendo-se 39 g de BDA (Batata-dextrose-Ágar) em 1000 mL de água destilada conforme metodologia descrita por ALFENAS em 2007. A mistura foi agitada vigorosamente e fundida por cerca de 10 minutos em forno de microondas em potência alta. Foram transferidos 80mL de meio de cultura fundido para cada erlenmeyers de 250mL. Vedaram-se os erlenmeyers com bucha de algodão e papel alumínio. Após esse processo, os erlenmeyeres contendo os meios de cultura foram autoclavados por vapor úmido, a 121°C e pressão de 1,2 kgf cm<sup>-2</sup> durante 20 minutos. Esse procedimento foi realizado 24 horas antes da montagem do experimento.

### 2. Repicagem dos Fungos

O meio de cultura BDA preparado como descrito no item 1 foi novamente fundido em microondas, por aproximadamente 50 segundos. Logo após, resfriou-se até 40-45°C.

Em uma capela de fluxo laminar, retiram-se as buchas de algodão e adicionou-se cerca de 40 mg de estreptomicina para cada 80 mL do meio de cultura. Cerca de 16 mL de meio foram transferidos para placas de Petri, preparando-se um total de 5 placas por erlenmeyers. Após a solidificação do BDA, isolados de fungos do gênero *Fusarium solani* foram repicados e colocados no centro de placas de Petri. Estas foram vedadas com papel filme e transferidas para uma câmara incubadora B.O.D. à temperatura de 25°C, sob um regime diário de oito horas de luz.

O isolado de *Fusarium solani* foi cedido pelo Laboratório de Proteção de Plantas do Departamento de Fitopatologia da UFV.

### 3. Preparo das Amostras

Soluções de  $25 \text{ mmol.L}^{-1}$  dos complexos aniônicos de estanho(IV) e dietilditiocarbamato de zinco e dicloreto de dimetilestanho(IV) foram preparadas em diclorometano; os complexos neutro de estanho(IV) em acetona; os ditiocarbimatos de potássio e cloreto de tetrafenilfosfônio foram preparadas em água destilada.

### 4. Montagem dos Ensaios Biológicos

O ensaio biológico foi realizado 15 dias após a repicagem dos fungos. Foram testados os cinco sais ditiocarbimatos de potássio, cinco complexos catiônicos de estanho(IV), cinco complexos neutros de estanho(IV), cloreto de tetrafenilfosfônio, dicloreto de dimetilestanho(IV), dietilditiocarbamato de zinco que foi usado como controle já que se trata de um composto com conhecida atividade fungicida (ALVES *et al.*, 2009), assim como os branco contendo os solventes utilizados para o preparo das soluções; diclorometano, acetona em água destilada.

Para cada placa de Petri contendo o fungo *Fusarium solani*, já em fase de esporulação, foram vertidos aproximadamente 5 mL de água destilada esterilizada, fez-se uma raspagem sobre o meio de cultura com uma alça de Drigalsky e filtrou-se com gazes esterilizadas adaptadas a um béquer coletor. Para esta suspensão filtrada de esporos foi feito o cálculo da concentração de esporos por mililitro.

Para determinar a concentração de esporos utilizou-se um hemacitômetro conhecido também por câmara de Neubauer (Figura 2.3a). O hemacitômetro utilizado consiste de uma lâmina retangular, tendo no centro dois compartimentos delimitados, circundados por uma pequena canaleta como é mostrado na Figura 2.3b.

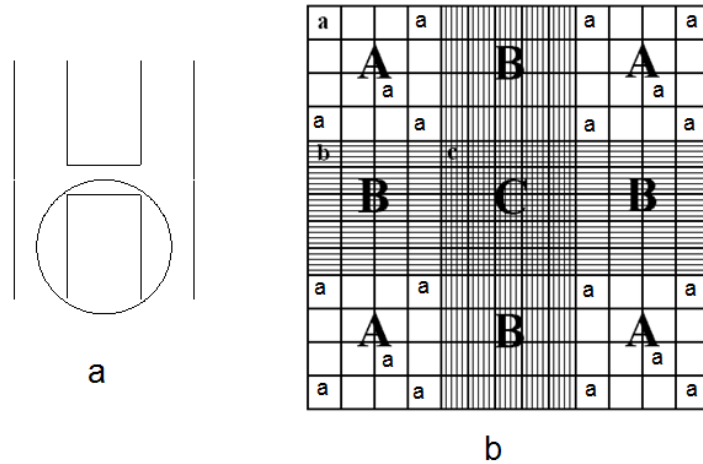


FIGURA 2.3: Esquema de um hemacitômetro tipo Neubauer

Para determinar a concentração de esporos adicionou-se 100µL da suspensão do fungo na Câmara de Neubauer, precisamente no compartimento delimitado, como destacado a Figura 2.3a. Ao microscópio foram contados o número de conídios presentes nos 20a, como mostrado na Figura 2.3b. O número médio de esporos encontrado foi multiplicado por  $1,6 \times 10^5$ , obtendo-se então a concentração (esporos mL<sup>-1</sup>). A concentração de esporos obtida neste trabalho foi de  $5 \times 10^5$  esporos mL<sup>-1</sup>.

Em seguida o meio de cultura foi fundido no forno de microondas, resfriado até 40-45°C, e acrescentado estreptomomicina e clorofenicol. Adicionaram-se 2,0 mL da suspensão de fungo no meio fundido e agitou-se. Esse foi vertido em placa Petri e após sua solidificação, adicionaram-se os discos de papel Blanck com as amostras. As placas foram lacradas com filme plástico para evitar contaminação e levadas à incubadora a 25 °C.

Cada amostra foi preparada em 3 repetições e para cada repetição foram feitas medidas do halo de inibição em quatro direções, uma horizontal, uma vertical e duas diagonais das quais obteve-se a média. O crescimento fúngico foi avaliado medindo-se os halos em quatro direções, como representado na Figura 2.4, e obtendo-se o valor médio do crescimento em 48 horas de ensaio.

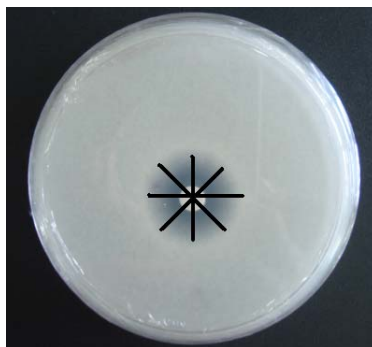


FIGURA 2.4: Representação da medição dos halos de crescimento durante o teste (placa referente ao teste com dietilditiocarbamato de zinco).

Os testes foram realizados a partir de soluções de diclorometano para os complexos aniônicos e dicloreto de dimetilestanho(IV), soluções de acetona para os complexos neutros e soluções aquosas de ditiocarbimatos de potássio, cloreto de tetrafenilfosfônio. Foram adicionados 10  $\mu\text{L}$  de uma solução de concentração conhecida da substância teste sobre um disco de papel estéril. As substâncias difundiram-se radialmente pelo meio e observaram-se halos de inibição. A comparação com o controle nos forneceu uma estimativa do potencial antifúngico de cada substância.

Foi utilizado o software ASSISTAT (Assistência Estatísticas) para realizar a análise estatística das médias dos halos de inibição. Este teste compara as médias duas a duas agrupando-os hierarquicamente (Tabela 2.1). O teste Tukey a 5% de probabilidade foi o teste utilizado.

Antes do ensaio biológico *in vitro*, de todos os complexos de estanho(IV) sintetizados, **3a-e** e **4a-4e**, juntamente com seus precursores ditiocarbimatos, foram realizados dois pré-testes com o objetivo de determinar uma quantidade de amostra em que fosse possível visualizar claramente a ação das substâncias sobre o fungo *Fusarium solani*. Foram escolhidos os compostos **2b** (ditiocarbimato de potássio), **3b** (complexo aniônico), **4b** (complexo neutro), cloreto de tetrafenilfosfônio, dicloreto de dimetilestanho e o ditiocarbamato de zinco. Foram adicionados 10  $\mu\text{L}$  de soluções de concentrações 6,0  $\text{mmolL}^{-1}$ , 12,0  $\text{mmolL}^{-1}$  e 23,0  $\text{mmolL}^{-1}$ . Os diâmetros dos halos de inibição de crescimento dos fungos em relação às duas primeiras concentrações testadas foram bem próximos do valor do diâmetro do disco. Já em concentração 23,0  $\text{mmolL}^{-1}$  foi possível visualizar halo de inibição.

Foi feita uma tentativa de aumentar as concentrações das soluções para  $25,0 \text{ mmolL}^{-1}$ ,  $50,0 \text{ mmolL}^{-1}$  e  $75,0 \text{ mmolL}^{-1}$ , mas os complexos de estanho e o ditiocarbamato de zinco não foram solúveis nas duas maiores concentrações. A tentativa de adicionar uma maior quantidade de amostra nos discos de papel a partir de soluções mais diluídas não foi viável. O resultado foi o extravasamento das soluções ao redor do disco, impossibilitando a medida do valor real do halo de inibição. Portanto, a concentração mais indicada a se realizar o ensaio biológico foi a concentração de  $25 \text{ mmolL}^{-1}$ . Como em todos os casos foram adicionados  $10 \text{ }\mu\text{L}$  dessa solução, a quantidade em mols de amostra contida em cada disco foi de  $25 \text{ mmols}$ .

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 2.1 apresenta as medidas dos halos observados após 48 horas e o percentual de inibição da esporulação de *Fusarium solani*, assim como a análise das médias pelo teste Tukey que indica as médias que diferem (letras diferentes) ou não diferem (letras iguais) estatisticamente.

TABELA 2.1: Medidas dos halos de inibição, em mm, obtidas após 48 horas dos compostos analisados (25,0 mmol) contra o fungo *Fusarium solani*.

Composto (25 mmolL <sup>-1</sup> )	Médias ± s (mm) <sup>1</sup>	Teste Tukey <sup>2</sup>	Inibição (%)
Dietilditiocarbamato de zinco	24,3 ± 0,3	A	100
<b>2a</b>	13,6 ± 0,3	C	55,9
<b>2b</b>	13,9 ± 0,2	C	57,2
<b>2c</b>	16,2 ± 0,2	B	66,7
<b>2d</b>	12,7 ± 0,2	D	52,3
<b>2e</b>	13,8 ± 0,3	C	56,8
<b>3a</b>	7,9 ± 0,3	I	32,5
<b>3b</b>	9,1 ± 0,3	H	37,4
<b>3c</b>	9,8 ± 0,3	G	40,3
<b>3d</b>	7,8 ± 0,3	I	32,1
<b>3e</b>	8,9 ± 0,3	H	36,6
<b>4a</b>	11,9 ± 0,3	E	49,0
<b>4b</b>	12,1 ± 0,3	E	49,8
<b>4c</b>	12,8 ± 0,3	D	52,7
<b>4d</b>	12,0 ± 0,3	E	49,4
<b>4e</b>	11,2 ± 0,3	F	46,1

<sup>1</sup>Média de três repetições. <sup>2</sup>As médias seguidas de uma mesma letra não diferem entre si ao nível de 5 % de significância pelo teste Tukey.

Os solventes utilizados (água, acetona e diclorometano) apresentaram zona de inibição constante (6,0 mm) no experimento envolvendo *Fusarium solani*. Assim, somente diâmetros maiores que 6,0 mm (valor este correspondente ao diâmetro dos discos utilizados no experimento) foram considerados ativos para este microorganismo.

Observou-se que o crescimento do fungo não foi alterado na presença do cloreto de tetrafenilfosfônio. Assim sendo, o potencial fungicida dos compostos (**3a-e**) foi devido somente aos ânions complexos, pois o cátion é inativo.

O crescimento do fungo também não foi alterado na presença do reagente de partida utilizado na obtenção dos complexos de Sn(IV), dicloreto de dimetilestanho(IV), assim como os solventes utilizados para o preparo das soluções.

Para melhor visualização dos dados dispostos na Tabela 2.1, a Figura 2.5 mostra um gráfico com as percentagens de inibição do crescimento fúngico na presença das substâncias teste **2a-e**, **3a-e** e **4a-e** na concentração de  $25,0 \text{ mL}^{-1}$ , em relação ao controle (branco), considerado como 100% de inibição.

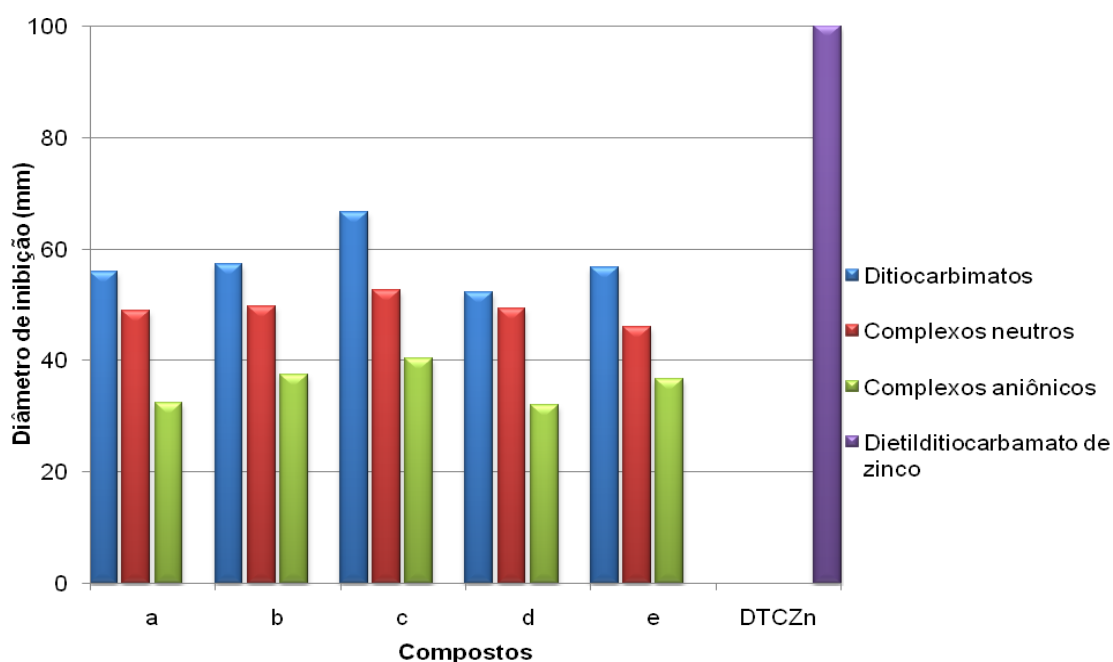


FIGURA 2.5: Inibição do crescimento fúngico após 48 horas dos ligantes, **2a-e**, e complexos de estanho(IV), **3a-e** e **4a-e**, em comparação com o crescimento do controle (100% de inibição) contra o fungo *Fusarium solani*.

Observa-se que todas as novas substâncias foram ativas, e verificou-se uma tendência quando se comparam os sais de ditiocarbimatos e os respectivos complexos, tanto os aniônicos quanto os neutros. Em todos os casos os ditiocarbimatos foram mais ativos. Quando se comparam os

complexos, é possível estabelecer qual das duas classes (aniônicos ou neutros) foi mais ativa. Como pode ser verificado na Figura 2.1 os complexos neutros foram mais ativos ao compararmos com os aniônicos, apresentando um maior percentual de inibição do crescimento do *Fusarium solani*. Dentre os complexos testados, o mais ativo foi o **3c** (substituinte cloro).

A Figura 2.6 mostra a inibição do crescimento do *Fusarium solani*, após 72 horas da aplicação dos ditiocarbimatos de potássio **2a-e** a 25,0 mmol.

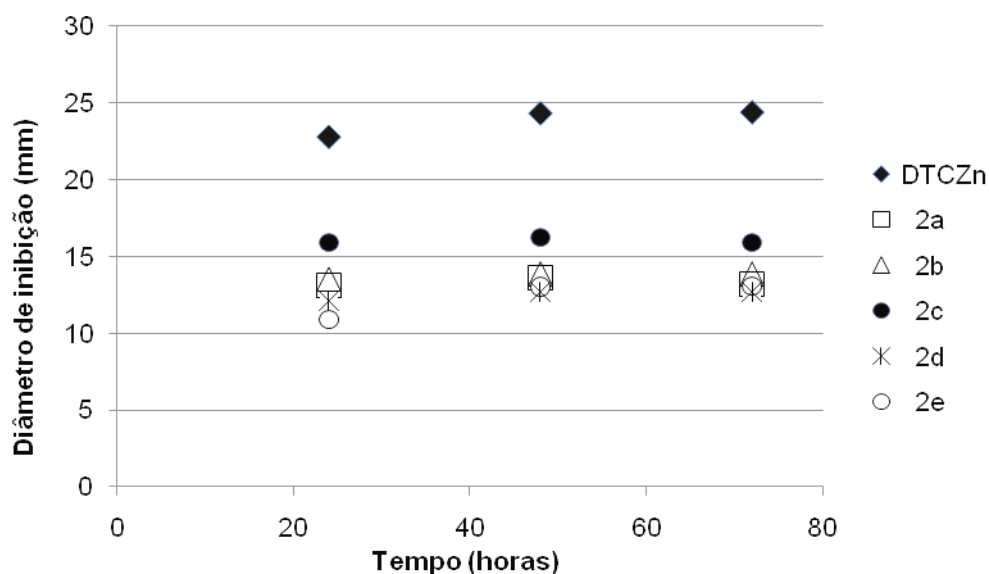


Figura 2.6: Inibição do crescimento do *Fusarium solani*, após 72 horas da aplicação dos ditiocarbimatos de potássio **2a-e** a 25,0 mmol.

Dos cinco ligantes utilizados houve uma tendência de inibição constante com o aumento do tempo. Esta evidência é facilmente observada na Figura 2.6. Todos os ligantes (**2a-e**) tiveram inibição máxima após 48 horas da aplicação dos ditiocarbimatos de potássio **2a-e** a 25,0 mmol. Ou seja, com o aumento do tempo não se observa um aumento do halo de inibição para o *Fusarium solani*.

A Figura 2.7 mostra uma replicata para os compostos **2a-e** a 25,0 mmol.

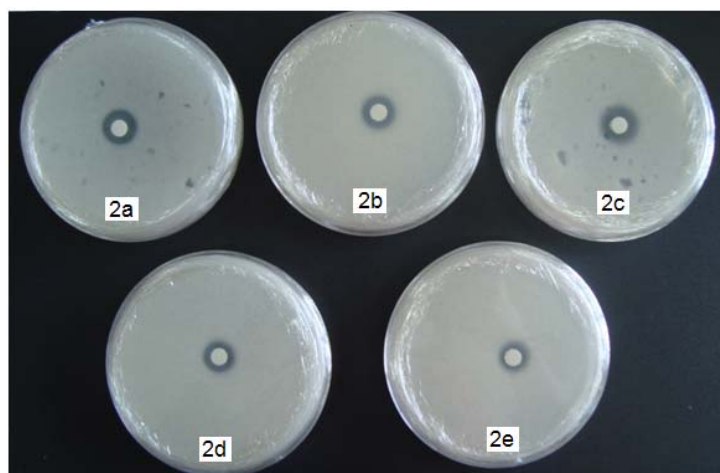


FIGURA 2.7: Halo de inibição da esporulação de *Fusarium solani*, observado após 48 horas da aplicação dos compostos **2a-e**.

A Figura 2.8 mostra a inibição do crescimento do *Fusarium solani*, após 72 horas da aplicação dos complexos aniônicos **3a-e** a 25,0 mmol.

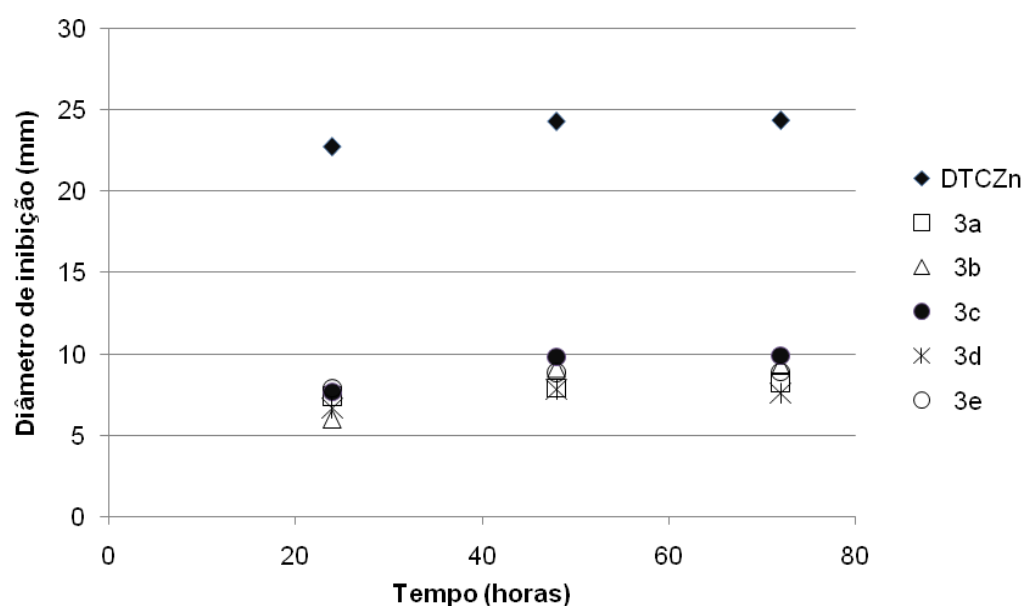


Figura 2.8: Inibição do crescimento do *Fusarium solani*, após 72 horas da aplicação dos complexos **3a-e** a 25,0 mmol.

Os compostos **3a-e** apresentaram halos de inibição menores comparados aos sais precursores.

A Figura 2.9 mostra uma replicata para os compostos **3a-e** a 25,0 mmol.

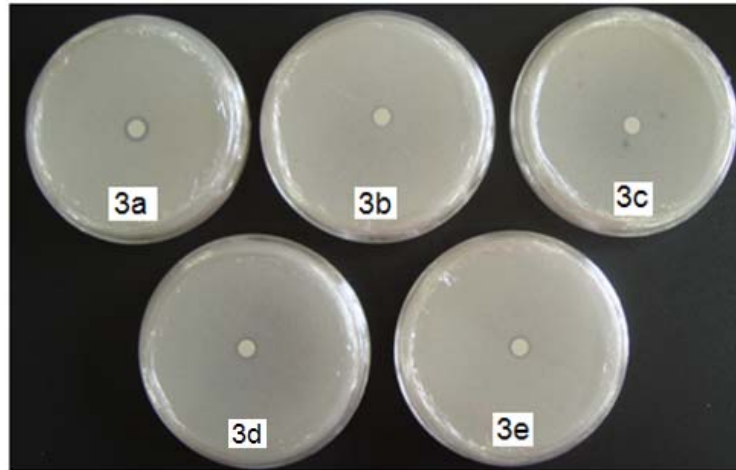


FIGURA 2.9: Halo de inibição da esporulação de *Fusarium solani*, observado após 48 horas da aplicação dos compostos **3a-e**.

Na Figura 2.10 encontra-se o resultado de inibição do crescimento do *Fusarium solani*, após 72 horas da aplicação dos complexos aniônicos **4a-e** a 25,0 mmol.

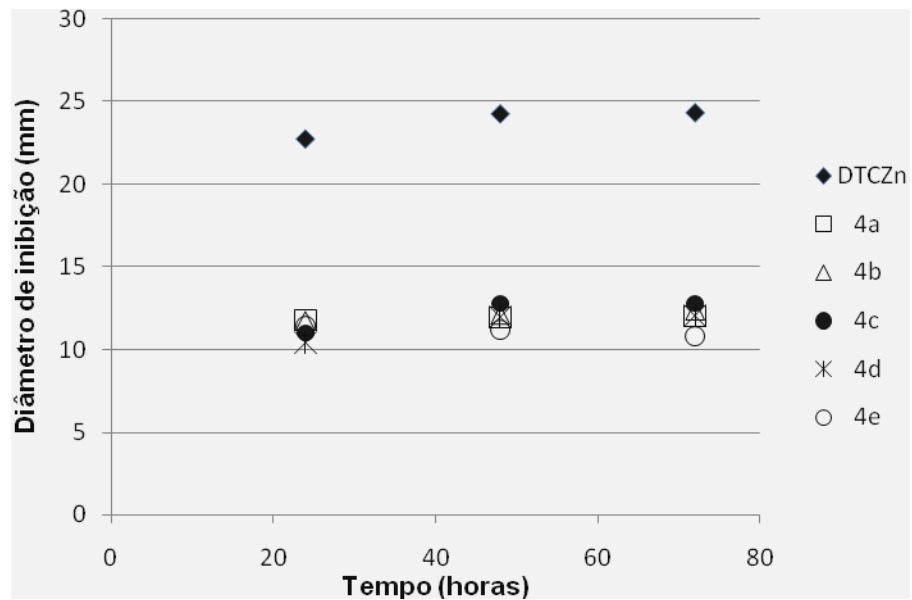


Figura 2.10: Inibição do crescimento do *Fusarium solani*, após 72 horas da aplicação dos complexos **4a-e** a 25,0 mmol.

A Figura 2.11 mostra uma replicata para os compostos **4a-e** a 25,0 mmol.

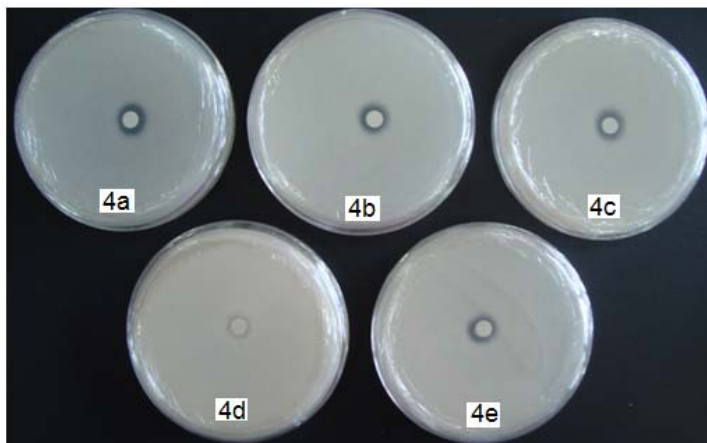


FIGURA 2.11: Halo de inibição da esporulação de *Fusarium solani*, observado após 48 horas da aplicação dos compostos **4a-e**.

O fungicida comercial dietilditiocarbamato de zinco possui atividade superior quando comparado aos compostos na concentração utilizada. A partir dos resultados obtidos pelo teste quantitativo é possível inferir que há uma tendência de inibição constante, e em alguns casos diminuição do diâmetro de inibição, com o decorrer do tempo, devido ao crescimento do fungo sobre a zona de inibição.

Ao se analisar as atividades antifúngicas dos compostos **2**, **3** e **4** pela metodologia utilizada, percebe-se que os ditiocarbimatos, são mais ativos que os compostos analisados. Essa atividade pode estar relacionada com uma diferente capacidade de dispersão no meio aquoso já que todos os compostos, exceto os ditiocarbimatos de potássio são insolúveis em água que é a base do meio de cultura utilizado.

Os compostos **4** foram mais ativos quando comparado aos compostos **3**. A diferença de atividade obtida deve estar relacionada com outros fatores, como por exemplo a ausência de cargas desses, em comparação com os compostos **3** que são iônicos o que permite maior interação com a parede celular dos organismos testados (CARLILE *et al.*, 2006), facilitando sua penetração na célula, tornando-os mais ativos.

Houve também tendência dos compostos contendo cloro ligado ao anel aromático serem um pouco mais ativos em todas as classes testadas. Trabalhando com complexo de zinco (ALVES *et al.*, 2009) do tipo: [Zn(X-

$C_6H_4SO_2N=CS_2)_2]^{2-}$  (X = F, Cl, Br e I), verificou que o aumento do haleto implica em um aumento de atividade, porque isso aumenta a lipofilicidade dos compostos promovendo uma melhor interação com a parede celular. Os grupos substituintes do anel aromático utilizados nesse trabalho foram: H, F, Cl e CH<sub>3</sub>. Portanto uma maior lipofilicidade dos compostos contendo cloro pode ser a causa de sua maior atividade.

## CONCLUSÕES

O potencial antifúngico, para *Fusarium solani*, dos complexos de estanho(IV) (**3a-e** e **4a-e**) foram avaliados pelo método *Difusão em meio semi-sólido*. Observou-se que há um aumento na inibição do crescimento do fungo com o aumento da dose. A concentração mais indicada a se realizar o ensaio biológico foi a concentração de 25,0 mmolL<sup>-1</sup> porque acima dessa concentração os complexos de estanho(IV) foram insolúveis nos solventes utilizados.

As porcentagens de inibição variaram de 32,5 a 66,7% nos tratamentos. O cloreto de tetrafenilfosfônio bem como o dicloreto de dimetilestanho(IV) (compostos de partida para as síntese) não se mostraram ativos na concentração de 25,0 mmolL<sup>-1</sup>.

O potencial fungicida dos compostos (**3a-e**) foi devido somente aos ânions complexos, pois o cátion é inativo. O crescimento do fungo também não foi alterado na presença do reagente de partida utilizado na obtenção dos complexos de Sn(IV), dicloreto de dimetilestanho(IV), assim como os solventes utilizados para o preparo das soluções.

A atividades antifúngicas dos complexos **3** e **4** pela metodologia utilizada, percebe-se que os ditiocarbimatos são mais ativos que os compostos analisados. E os compostos **4** foram mais ativos quando comparado aos compostos **3**. Dentre os complexos testados, o mais ativo foi o **3c** (substituinte cloro).

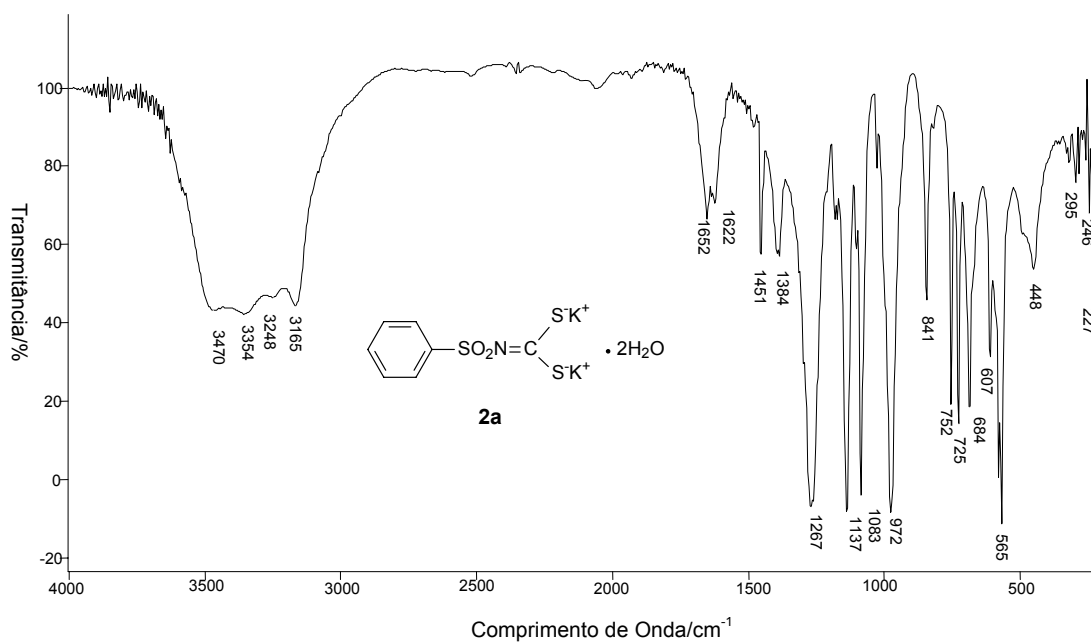
## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foram sintetizados e caracterizados dez complexos de estanho(IV) com ditiocarbimatos, cinco aniônicos e cinco neutros. Todos inéditos. Os complexos aniônicos de estanho tiveram fórmula geral  $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Sn}(\text{CH}_3)_2(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$  [R = fenil (**3a**), 4-fluorofenil (**3b**), 4-clorofenil (**3c**), 2-metilfenil (**3d**), 4-metilfenil (**3e**)]. Os neutros tiveram fórmula geral  $[\text{Sn}(\text{CH}_3)_2(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)]$  [R = fenil (**3a**), 4-fluorofenil (**3b**), 4-clorofenil (**3c**), 2-metilfenil (**3d**), 4-metilfenil (**3e**)].

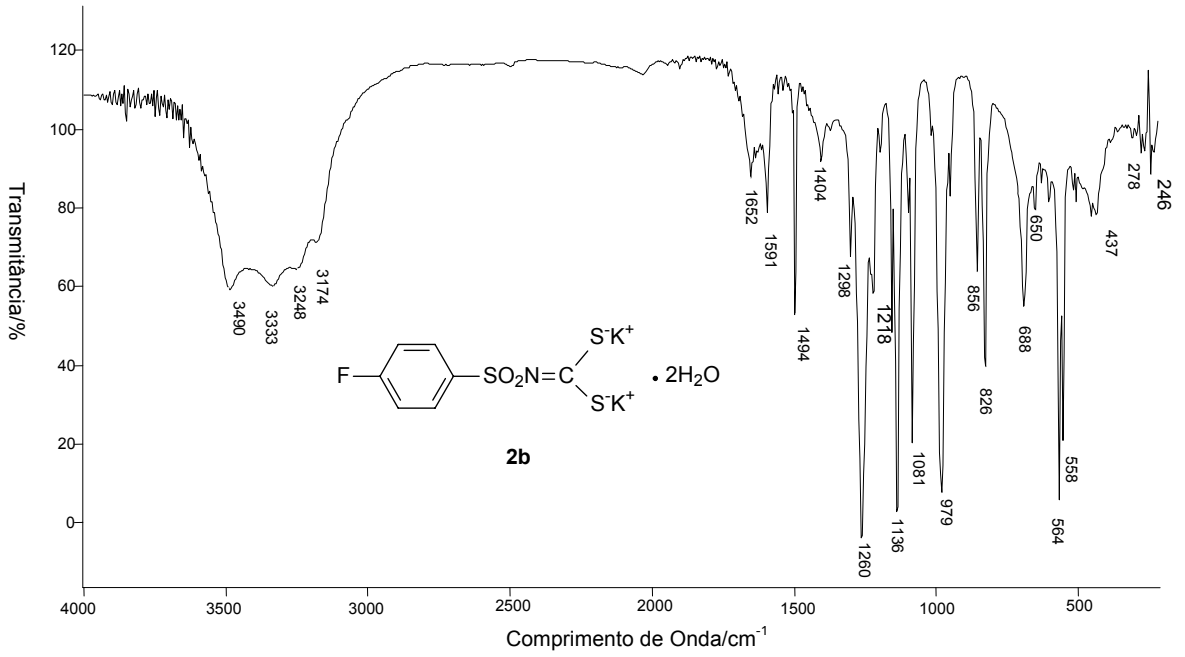
Os compostos foram caracterizados por análise elementar de C, H, N, espectroscopias no infravermelho e de ressonância magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$  e  $^{119}\text{Sn}$ . Para alguns dos compostos (**3a**, **3b** e **3d**) ainda foram realizados espectroscopia Mössbauer e estudos por difração de raios-X (**3b** e **3c**).

O potencial antifúngico dos complexos de estanho(IV) (**3a-e** e **4a-e**) pelo teste de difusão em disco *Fusarium solani* foram avaliados. Em todas as três classes de compostos aqueles contendo um átomo de cloro no anel aromático foram os mais ativos. Todos os compostos foram menos ativos que o fungicida comercial dietilditiocarbamato de zinco. Dentre os compostos testados os ditiocarbimatos foram mais ativos de todos e os complexos neutros foram mais ativos quando comparado aos aniônicos.

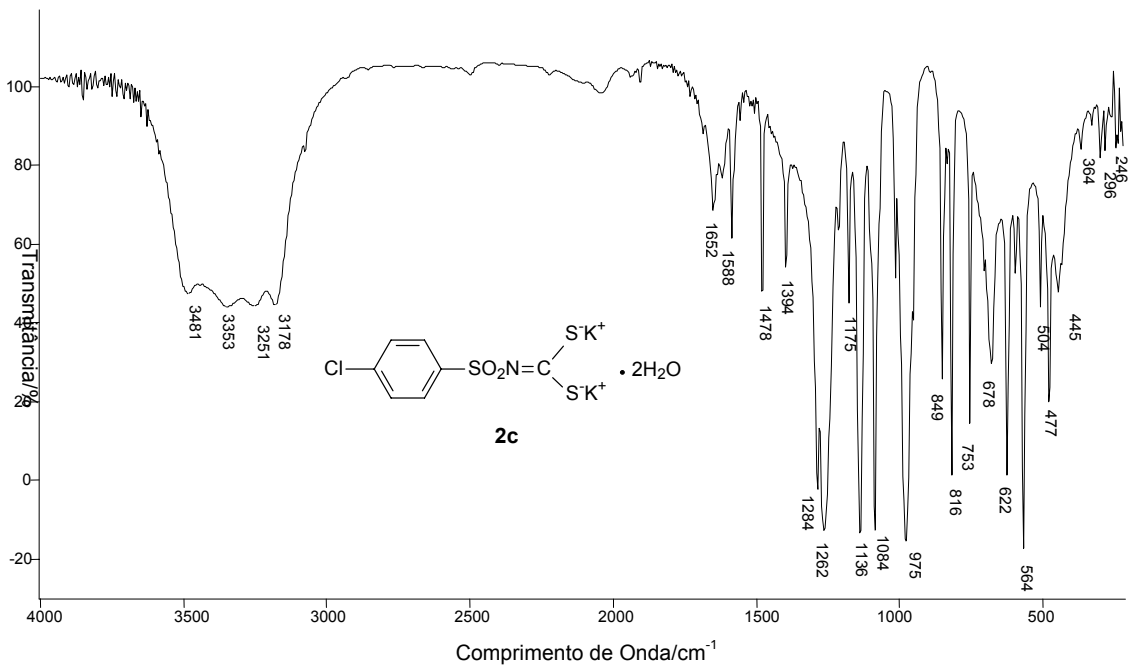
## ANEXO I: ESPECTROS VIBRACIONAIS



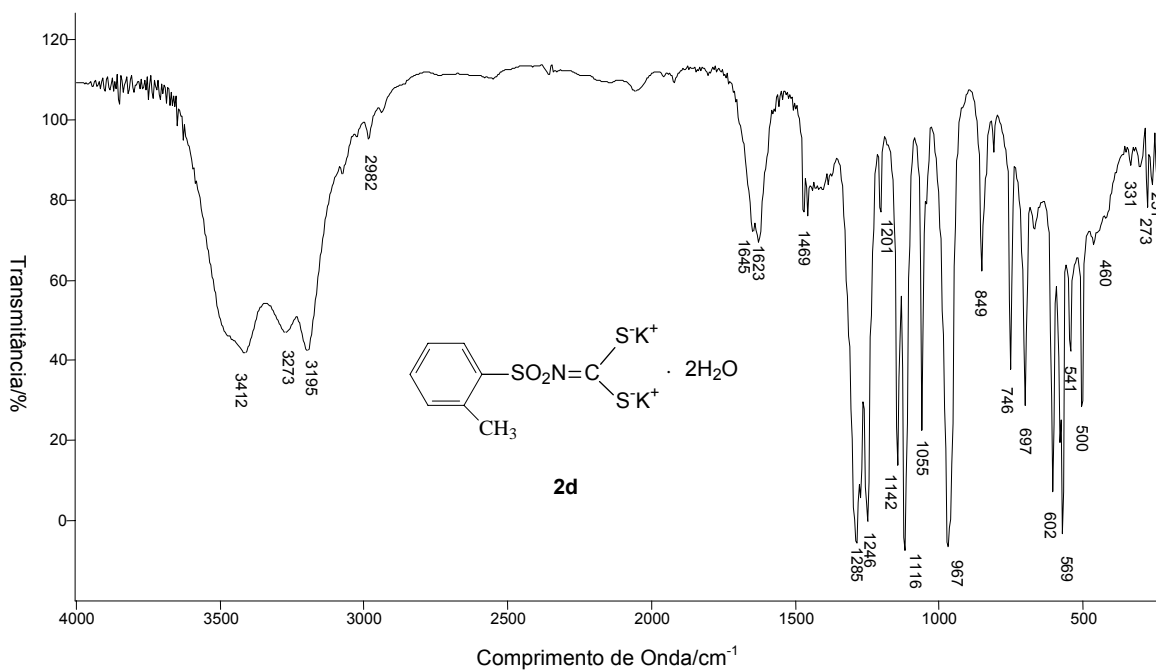
Espectro no infravermelho do benzenossulfonilditiocarbimato de potássio di-hidratado **2a** (pastilha de CsI)



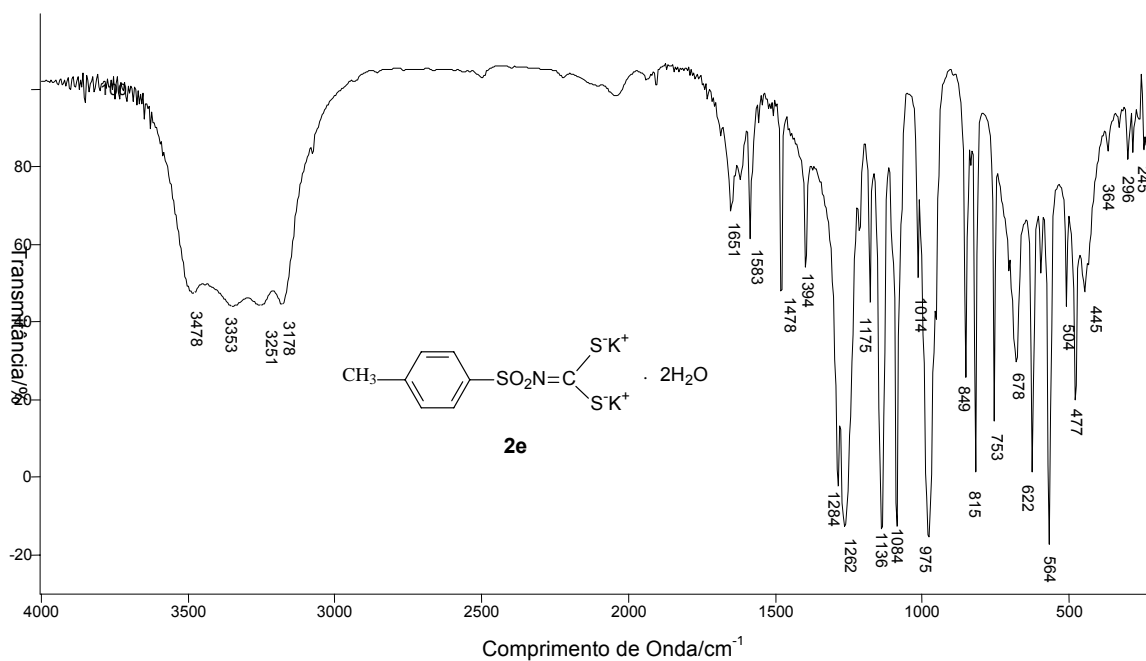
Espectro no infravermelho do 4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato de potássio di-hidratado **2b** (pastilha de CsI)



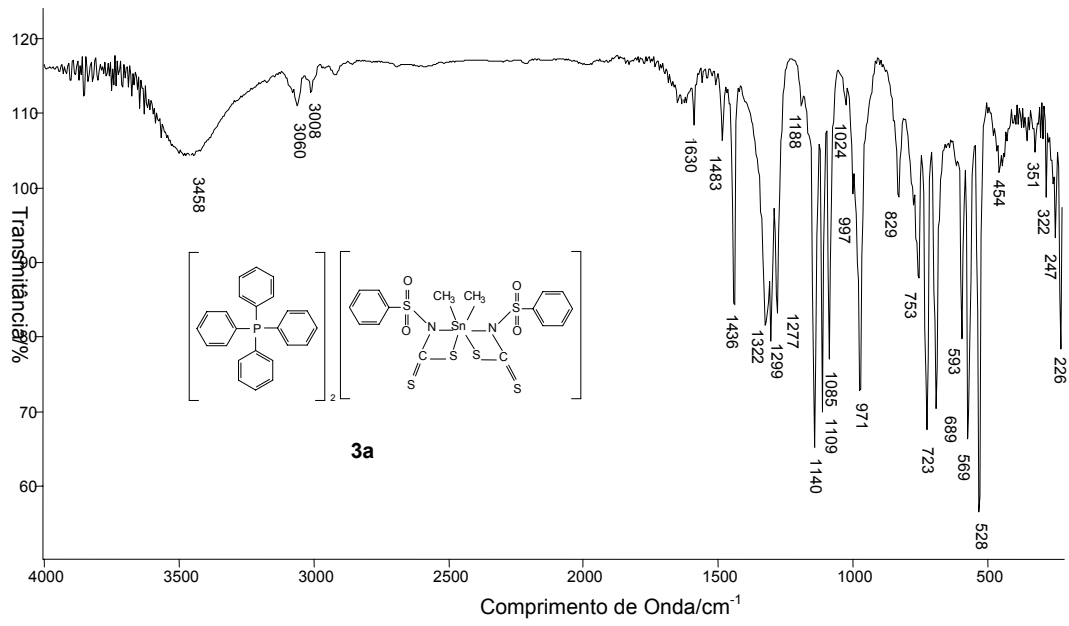
Espectro no infravermelho do 4-clorofenilsulfonilditiocarbimato de potássio di-hidratado **2c** (pastilha de CsI)



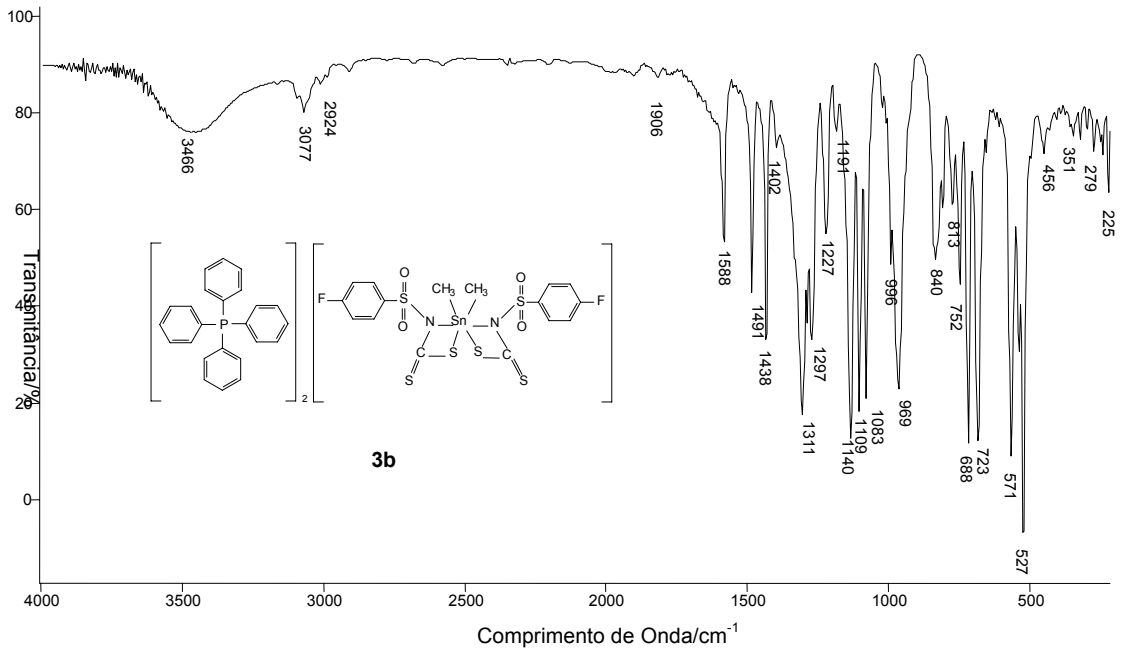
Espectro no infravermelho do orto-metilfenilsulfonilditiocarbimato de potássio di-hidratado **2d** (pastilha de CsI)



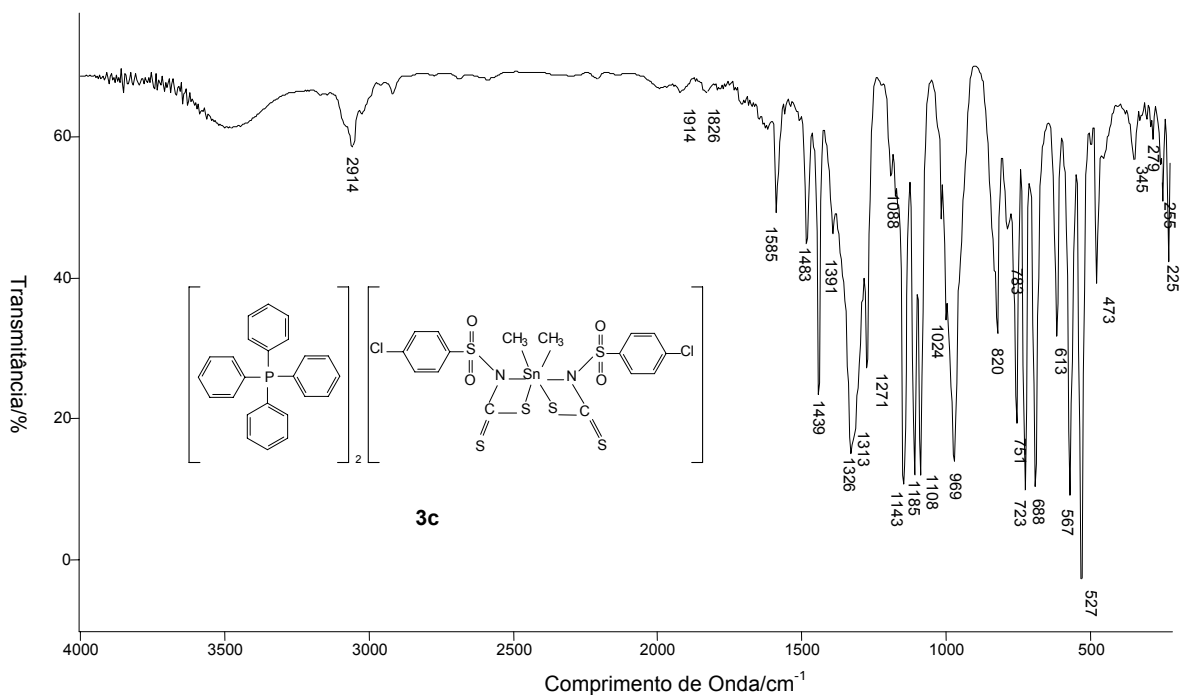
Espectro no infravermelho do para-metilfenilsulfonilditiocarbimato de potássio di-hidratado **2e** (pastilha de CsI)



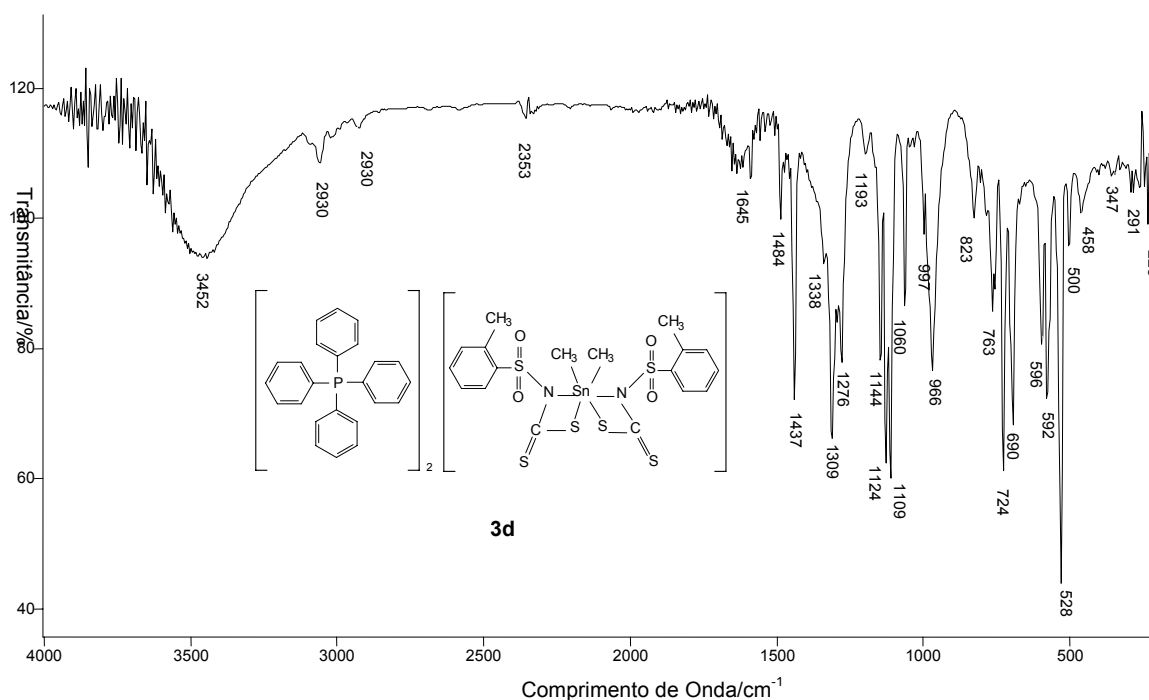
Espectro no infravermelho do bis(fenilsulfonilditiocarbimato)dimetilestanato(IV) de tetrafenilfosfônio **3a** (pastilha de CsI)



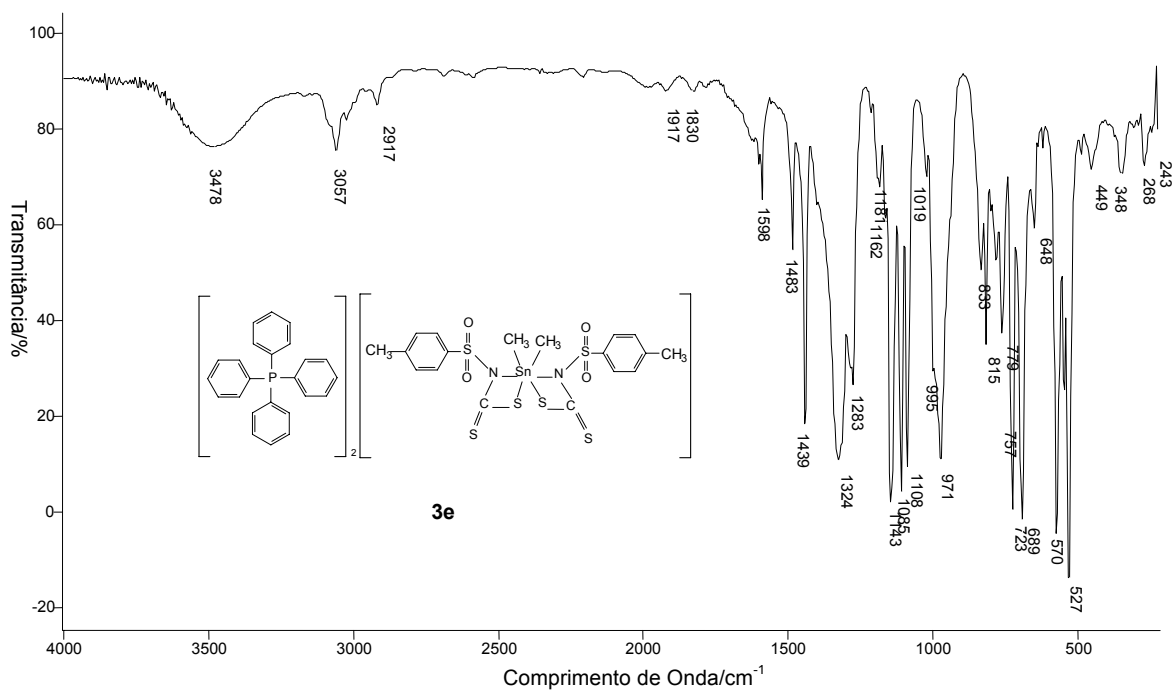
Espectro no infravermelho do bis(4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)dimetilestanato(IV) de tetrafenilfosfônio **3b** (pastilha de CsI)



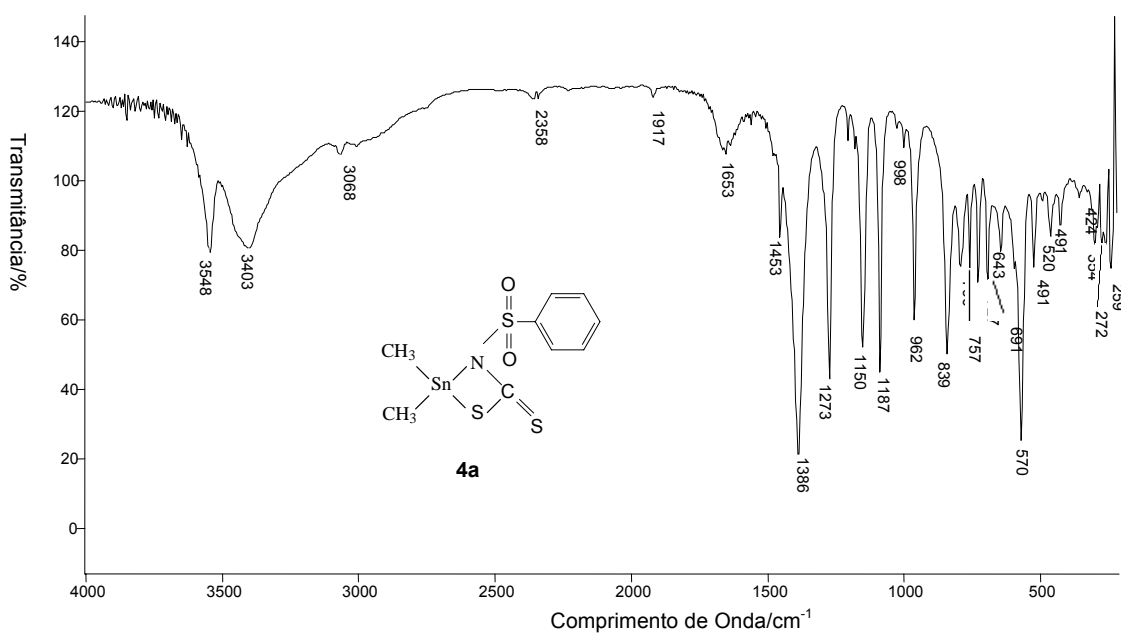
Espectro no infravermelho bis(4-clorofenilsulfonilditiocarbimato)dimetilestanato(IV) de tetrafenilfosfônio **3c** (pastilha de CsI)



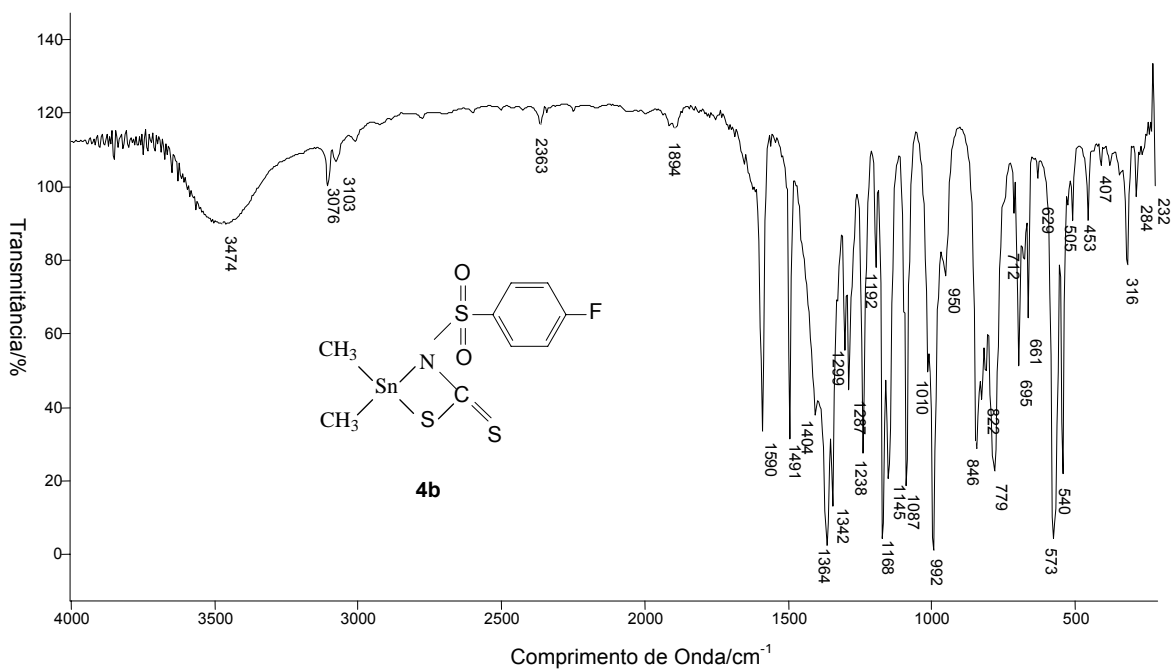
Espectro no infravermelho do bis(orto-fenilsulfonilditiocarbimato)dimetilestanato(IV) de tetrafenilfosfônio **3d** (pastilha de CsI).



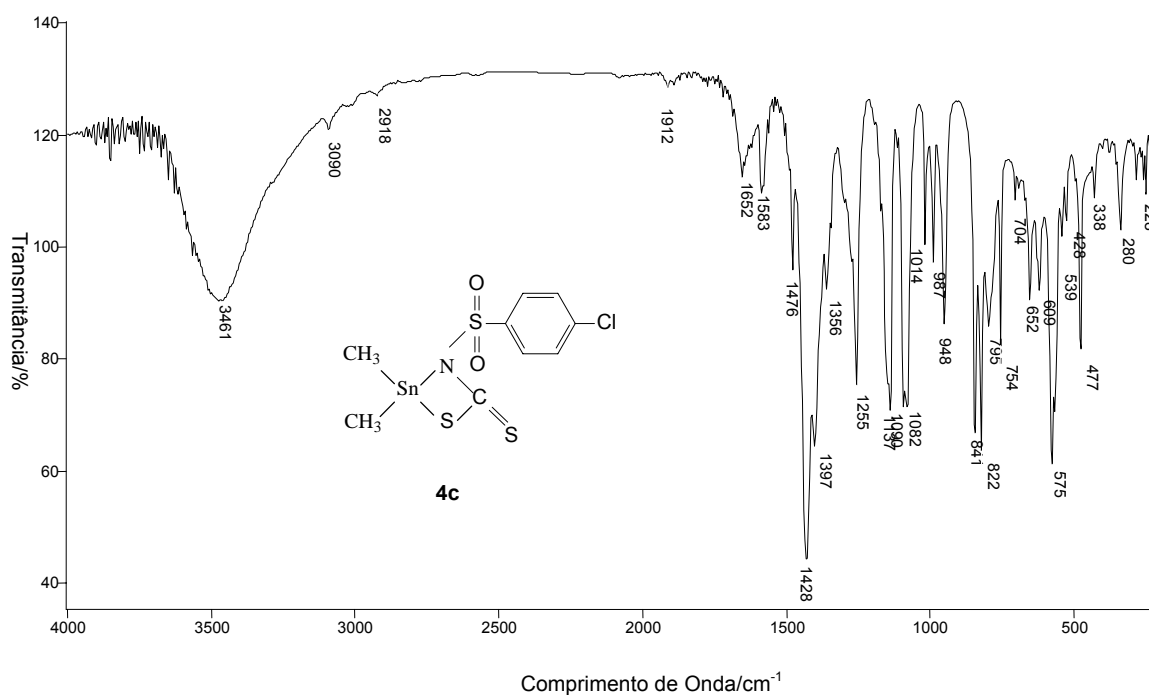
Espectro no infravermelho do bis(para-fenilsulfonilditiocarbimato)dimetilestanato(IV) de tetrafenilfosfônio **3e** (pastilha de CsI)



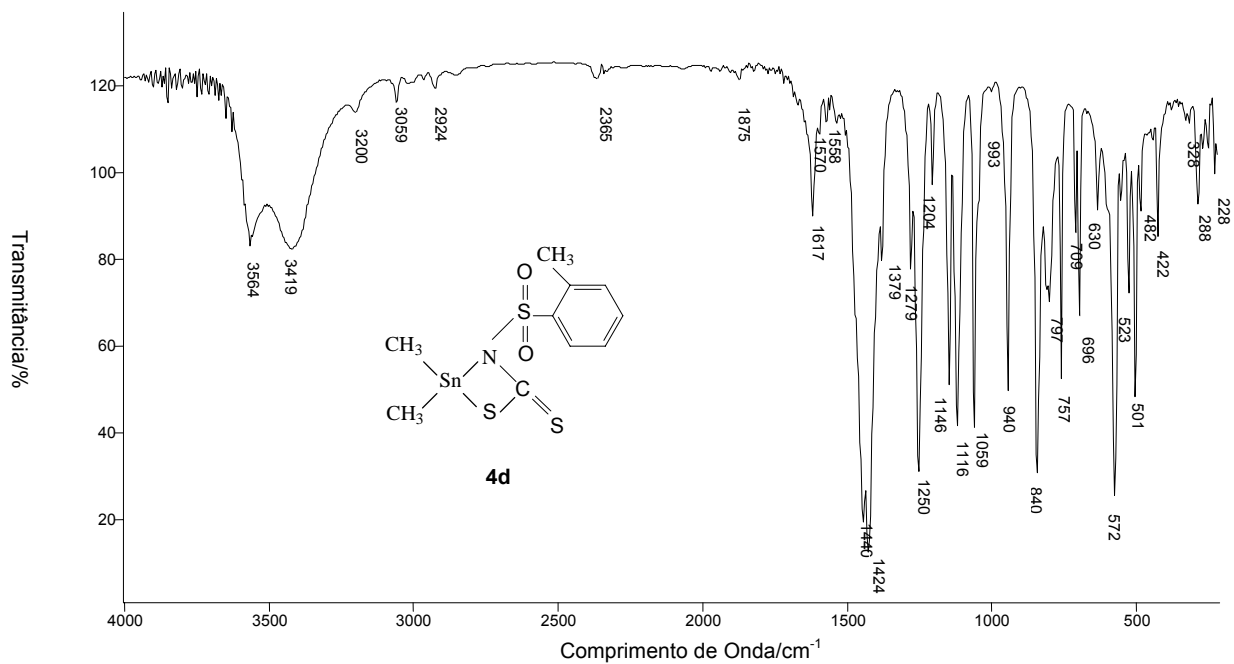
Espectro no infravermelho do dimetilfenilsulfonilditiocarbimatoestanho(IV) **4a** (pastilha de CsI)



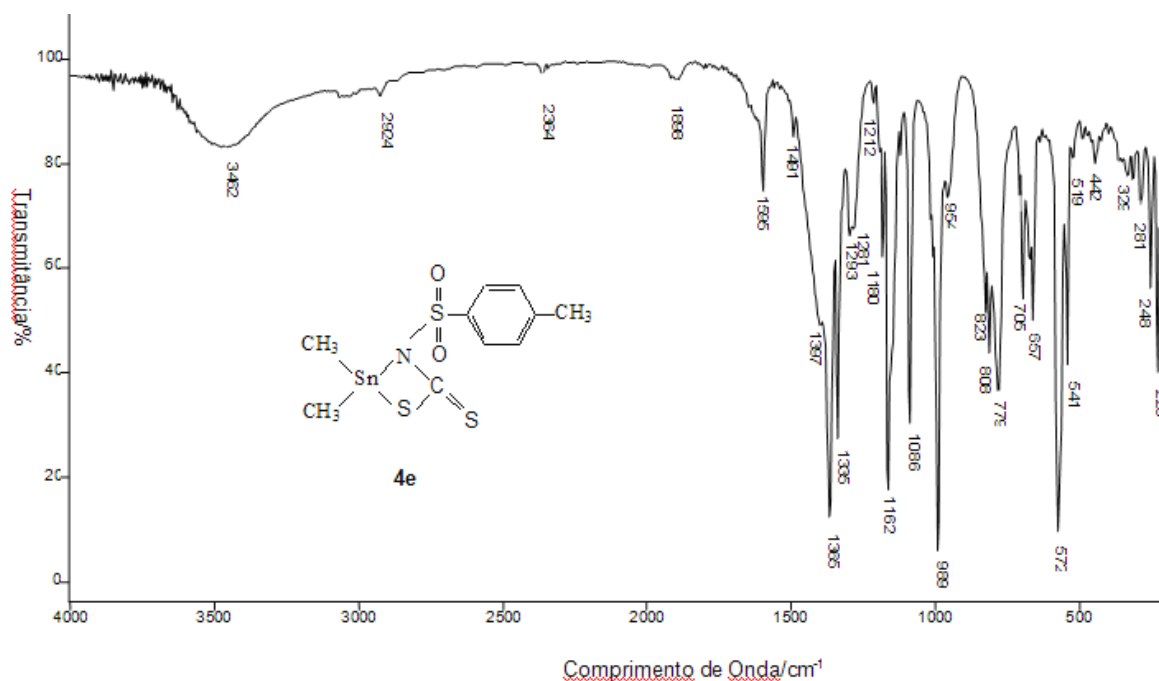
Espectro no infravermelho do 4-fluorodimetilfenilsulfonilditiocarbimatoestanho(IV) **4b** (pastilha de CsI)



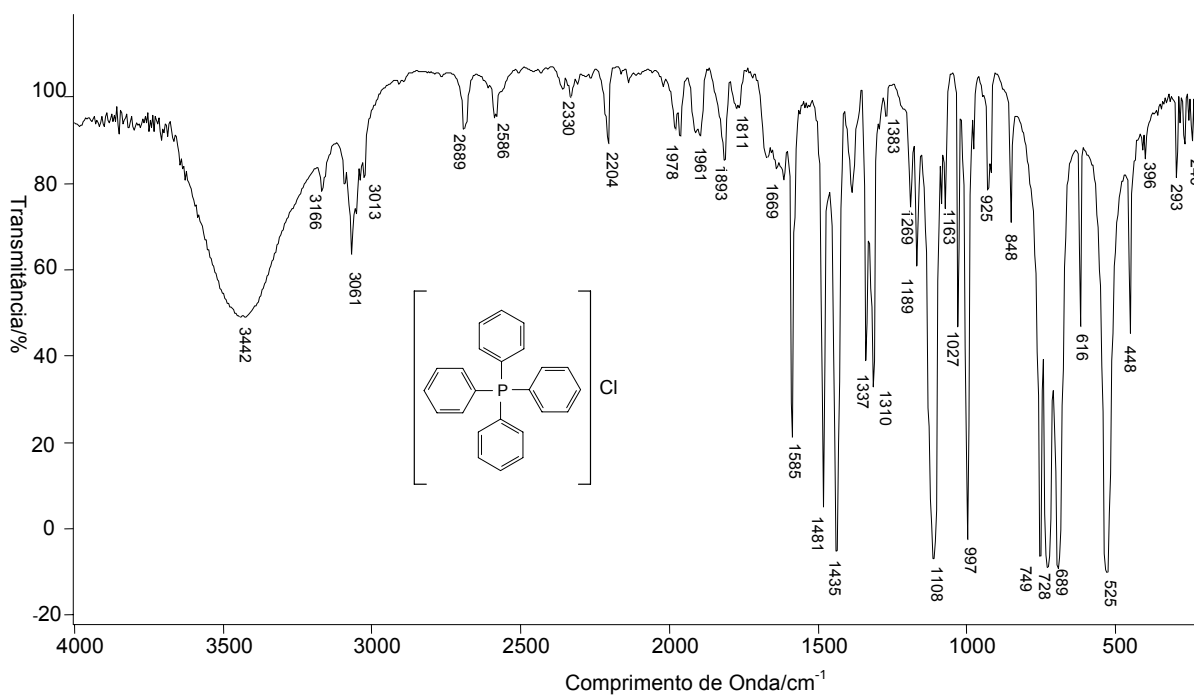
Espectro no infravermelho do cloro-metildimetilfenilsulfonilditiocarbimatoestanho(IV) **4c** (pastilha de CsI)



Espectro no infravermelho do orto-metildimetilfenilsulfonilditiocarbimatoestanho(IV) **4d** (pastilha de CsI)

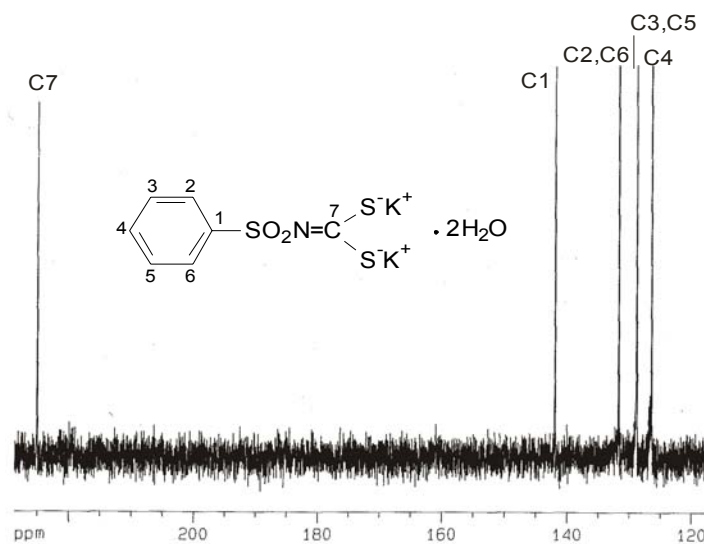


Espectro no infravermelho do 4-metildimetilfenilsulfonilditiocarbimatoestanho(IV) **4e** (pastilha de CsI)

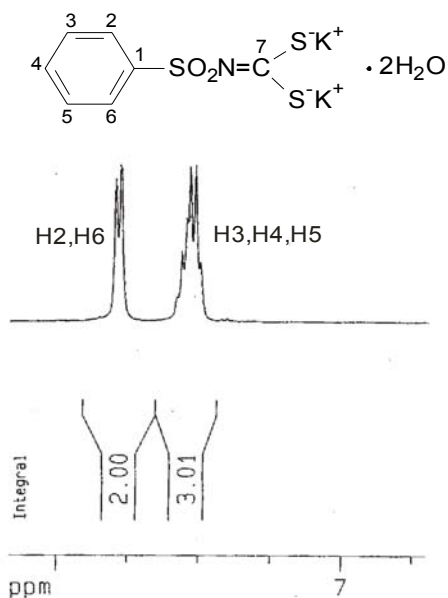


Espectro no infravermelho do cloreto de tetrafenilfosfônio (pastilha de Csl)

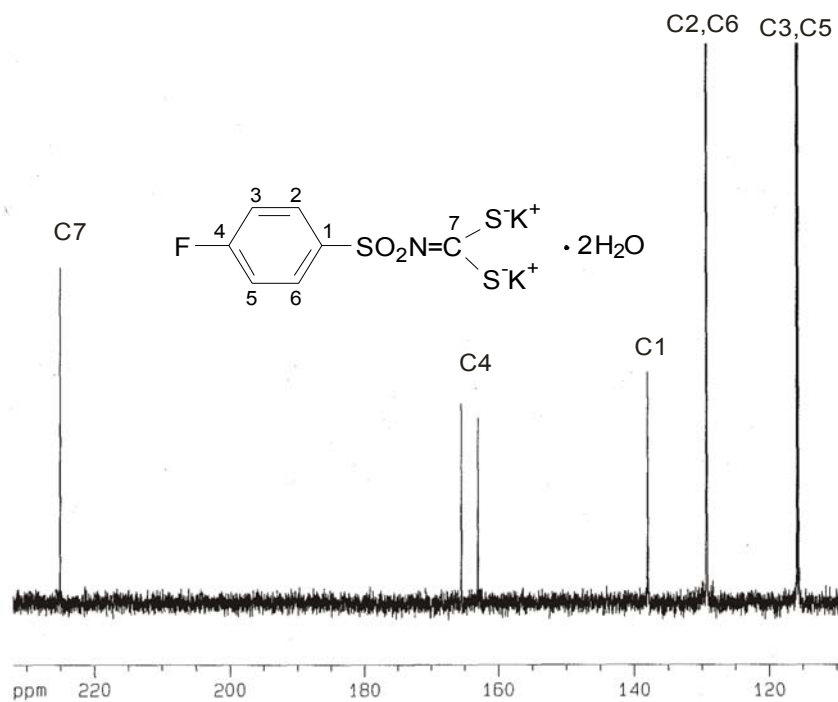
## ANEXO II: ESPECTROS DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE $^{13}\text{C}$ E $^1\text{H}$



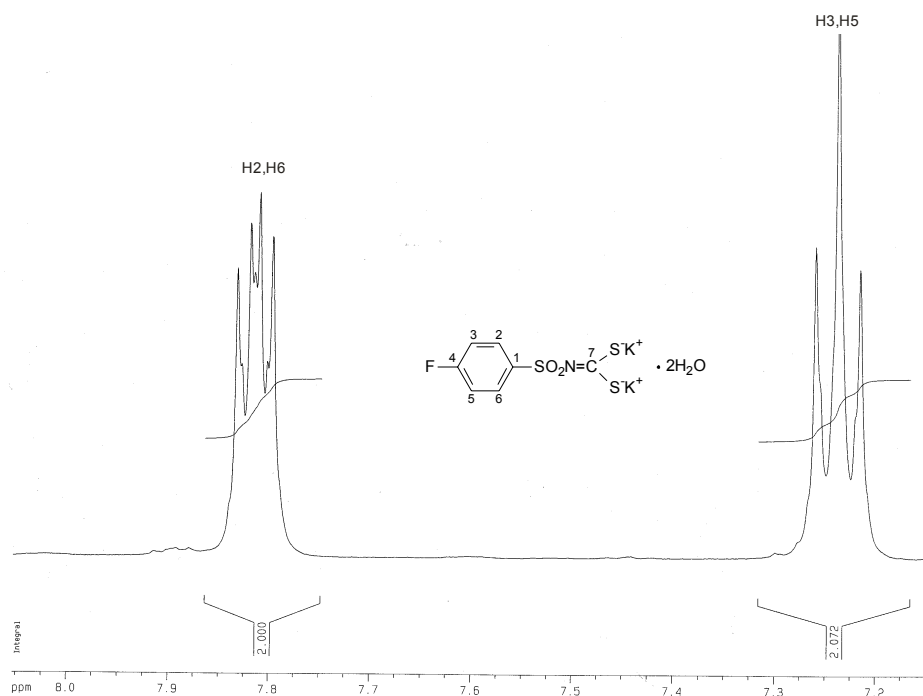
Fragmento do espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do *N*-(fenilsulfonyl)ditiocarbimato de potássio (**2a**) em  $\text{D}_2\text{O}$  (100 MHz)



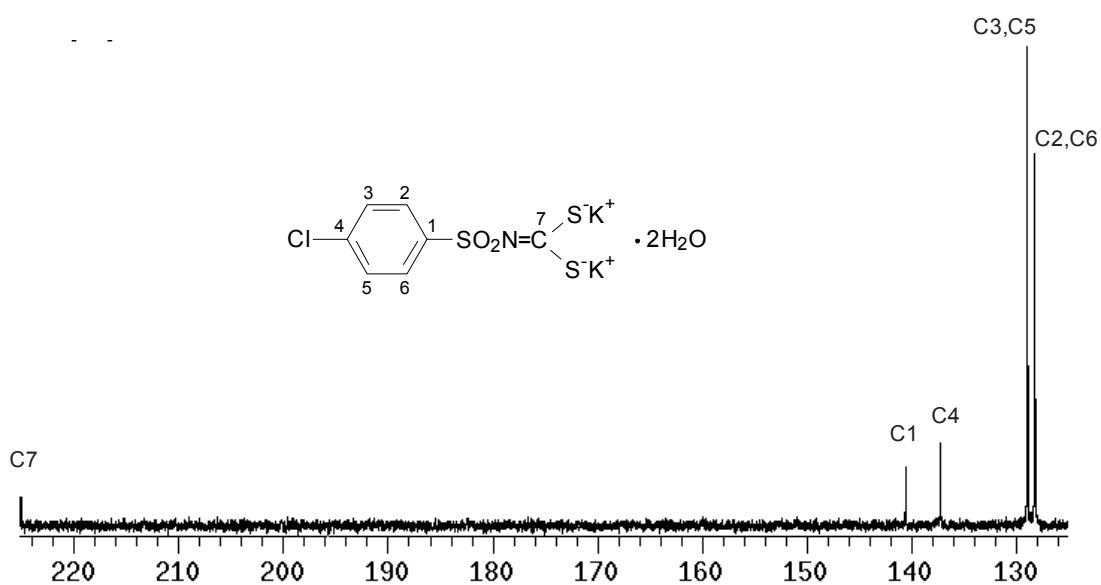
Região dos hidrogênios aromáticos no espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do *N*-(fenilsulfonyl)ditiocarbimato de potássio (**2a**) em  $\text{D}_2\text{O}$  (400MHz)



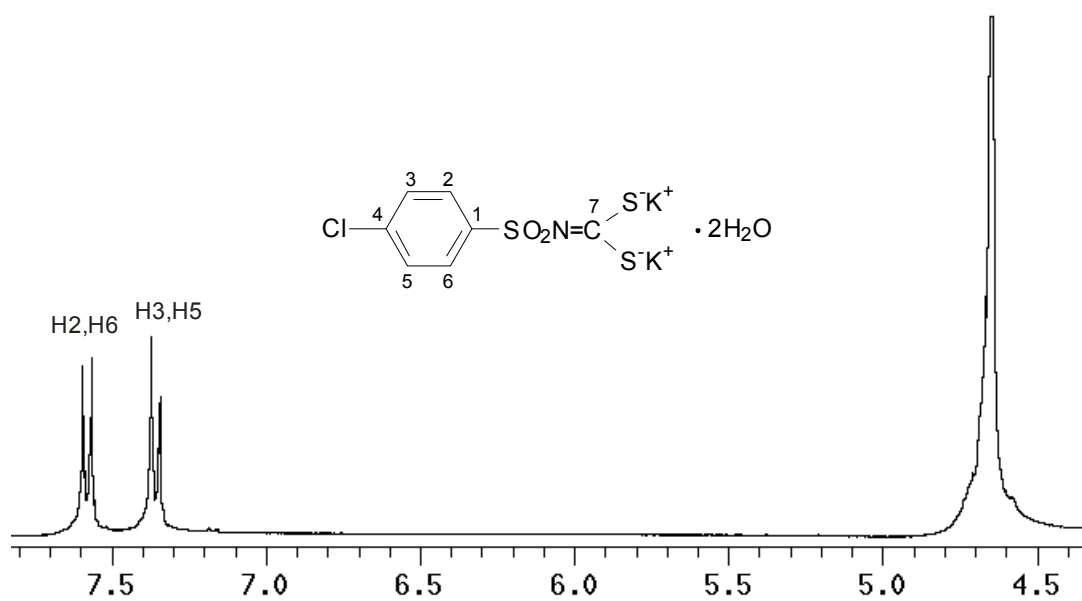
Fragmento RMN de  $^{13}\text{C}$  do *N*-(4-fluorofenilsulfonyl)ditiocarbimato de potássio em  $\text{D}_2\text{O}$  (**2b**) (100 MHz).



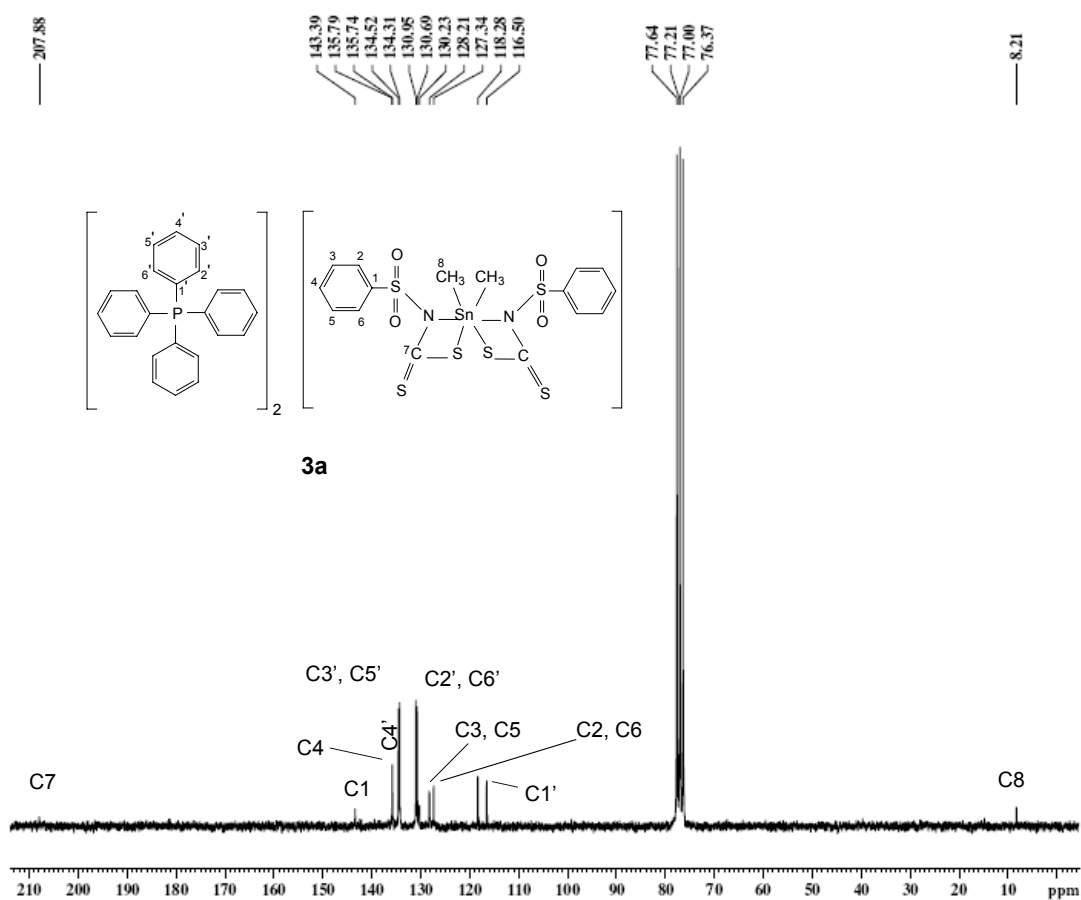
Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do *N*-(4-fluorofenilsulfonyl)ditiocarbimato de potássio (**2b**) em  $\text{D}_2\text{O}$  (400 MHz).



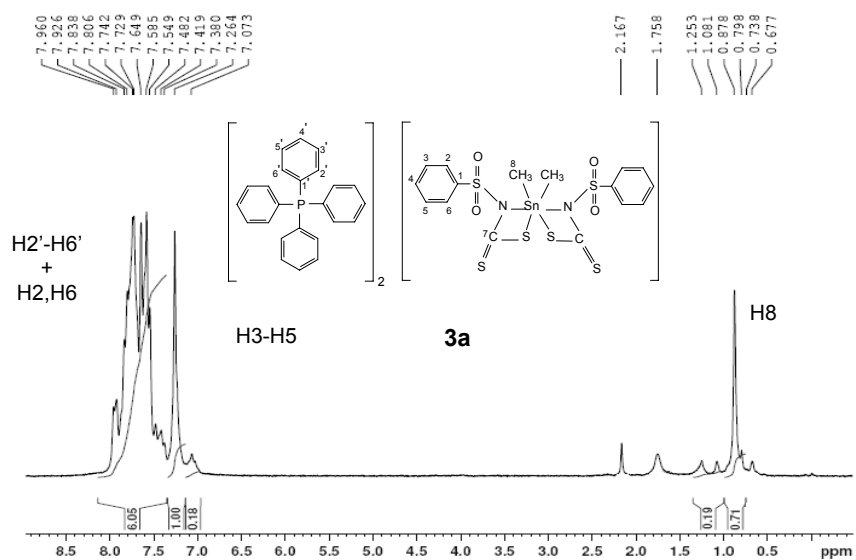
RMN de  $^{13}\text{C}$  do *N*-(4-clorofenilsulfonyl)ditiocarbimato de potássio em  $\text{D}_2\text{O}$  (**2c**) (75 MHz).



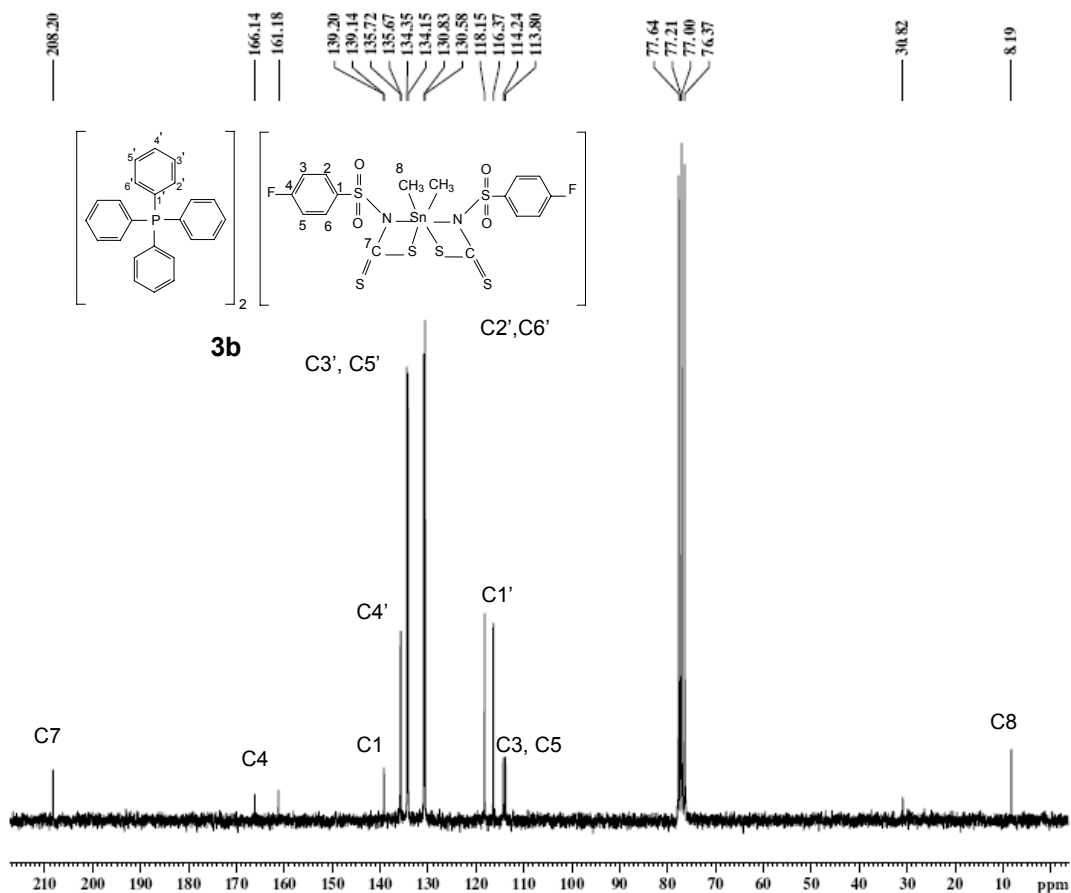
RMN de  $^1\text{H}$  do *N*-(4-clorofenilsulfonyl)ditiocarbimato de potássio (**2c**) em  $\text{D}_2\text{O}$  (300 MHz)



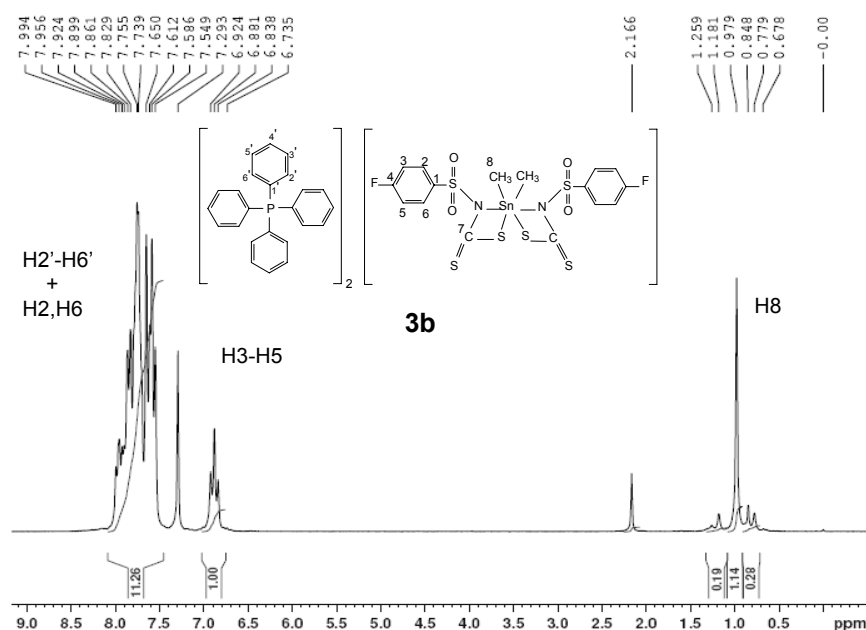
Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do complexo aniônicos bis(fenilsulfonilditiocarbimato)dimetilestanato(IV) de tetrafenilfosfônio (**3a**)



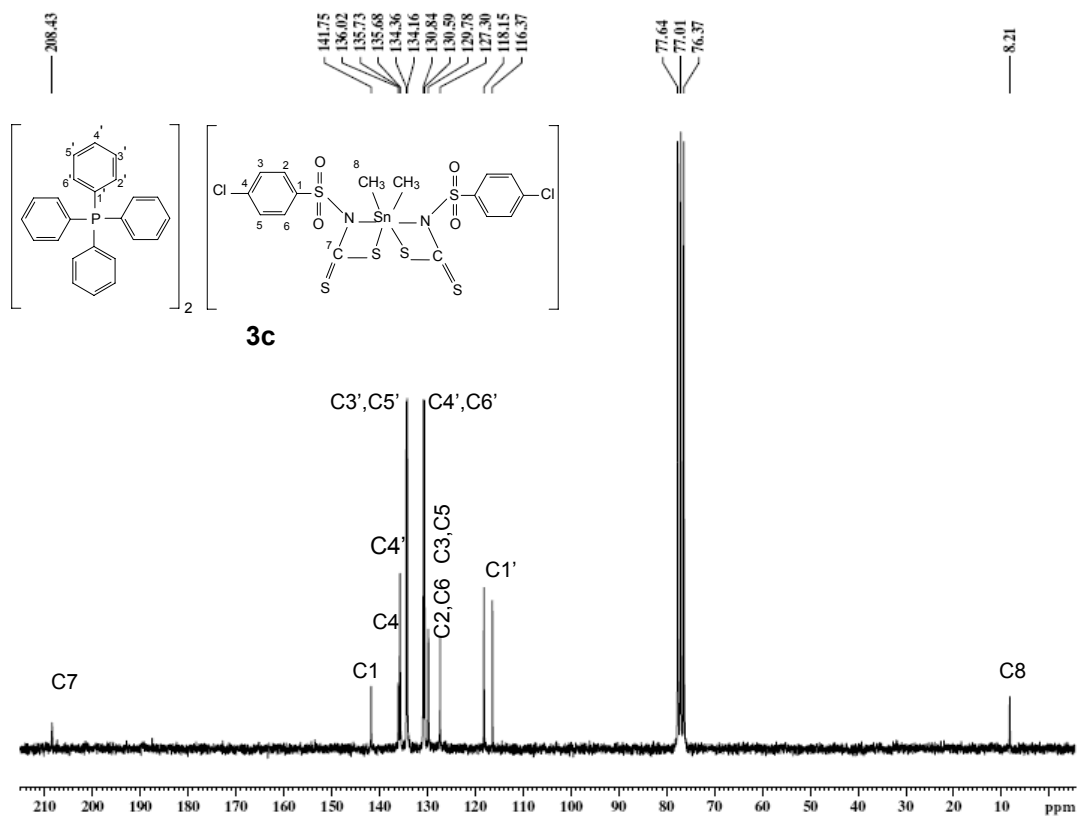
Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do complexo aniônicos bis(fenilsulfonilditiocarbimato)dimetilestanato(IV) de tetrafenilfosfônio (**3a**)



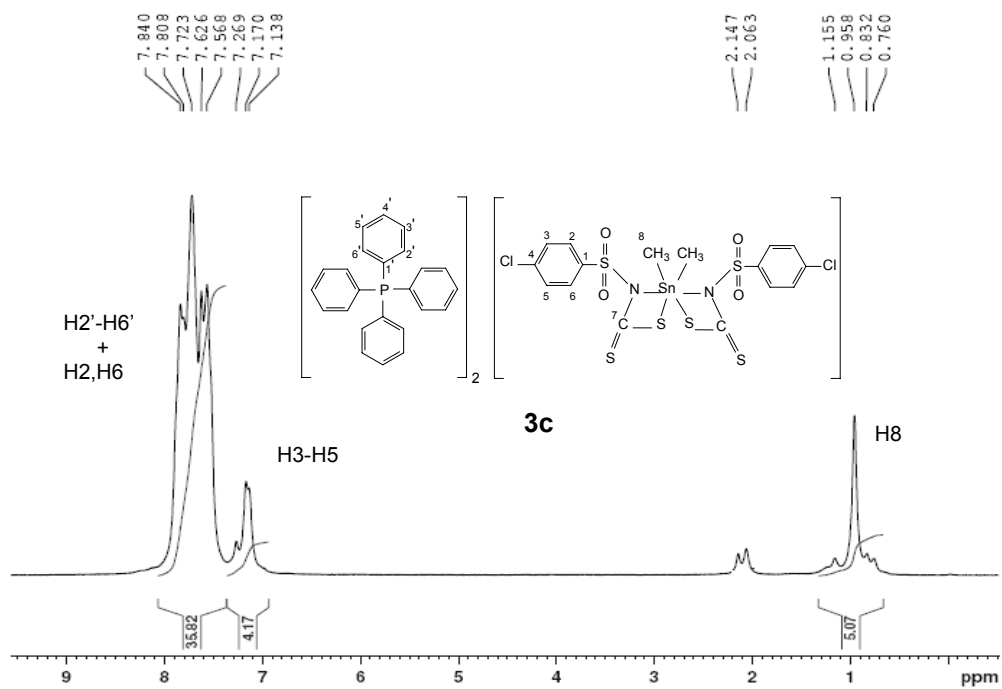
Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  complexo aniônicos bis(4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)dimetilestanato(IV) de tetrafenilfosfônio (**3b**)



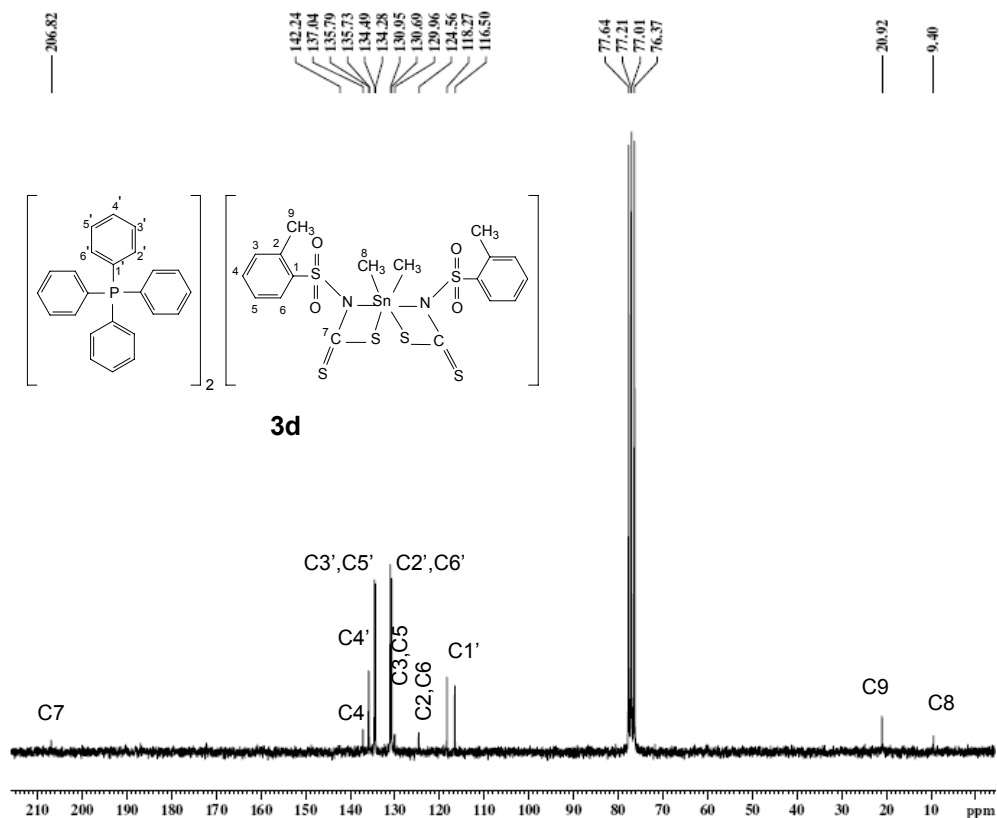
Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do complexo aniônicos bis(4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)dimetilestanato(IV) de tetrafenilfosfônio (**3b**)



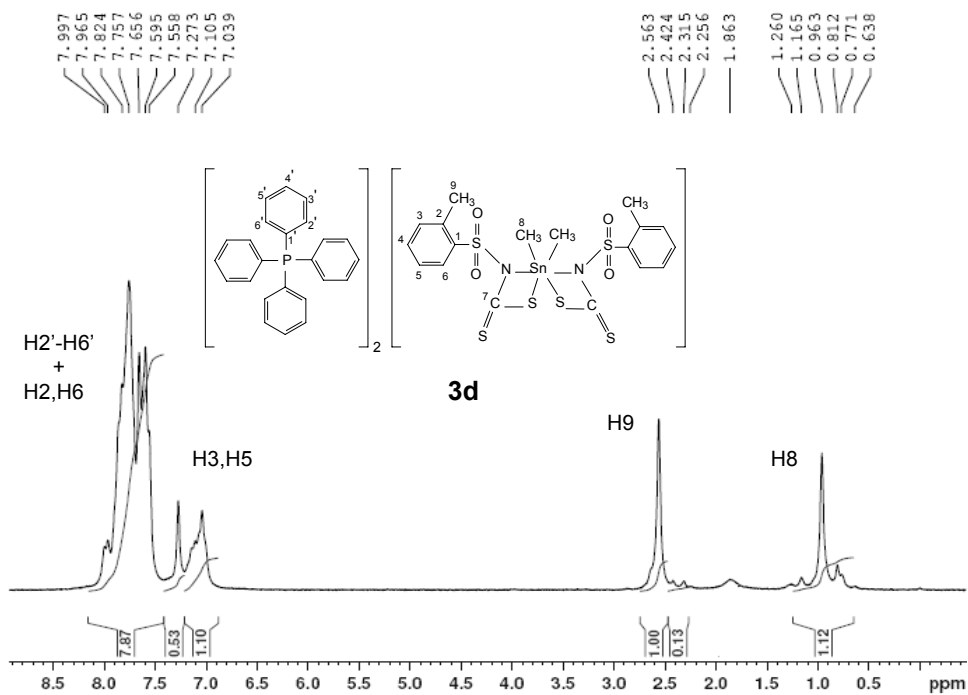
Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  complexo aniônicos bis(4-clorofenilsulfonilditiocarbimato)dimetilestanato(IV) de tetrafenilfosfônio (**3c**)



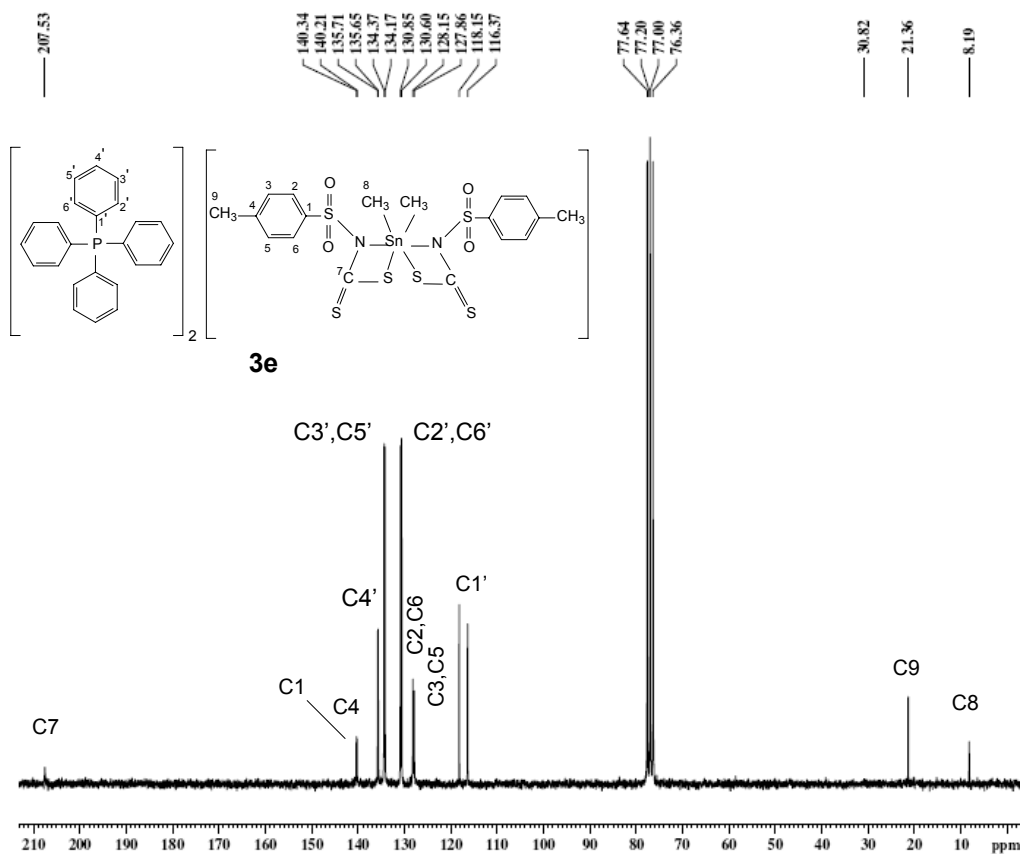
Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  complexo aniônicos bis(4-clorofenilsulfonilditiocarbimato)dimetilestanato(IV) de tetrafenilfosfônio (**3c**)



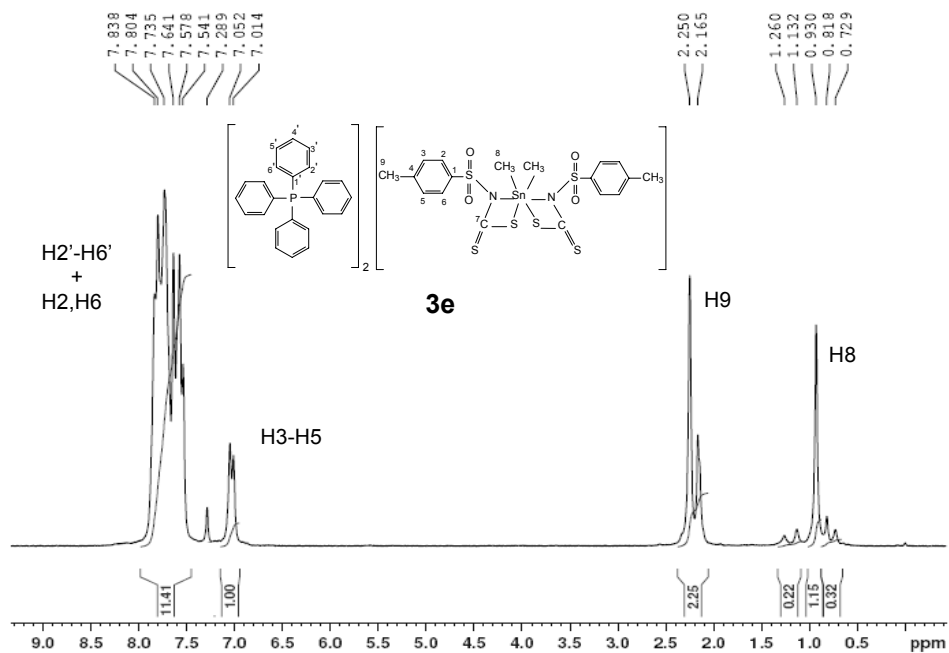
Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  complexo aniônicos bis(*orto*-metilfenilsulfonilditiocarbimato)dimetilestanato(IV) de tetrafenilfosfônio (**3d**)



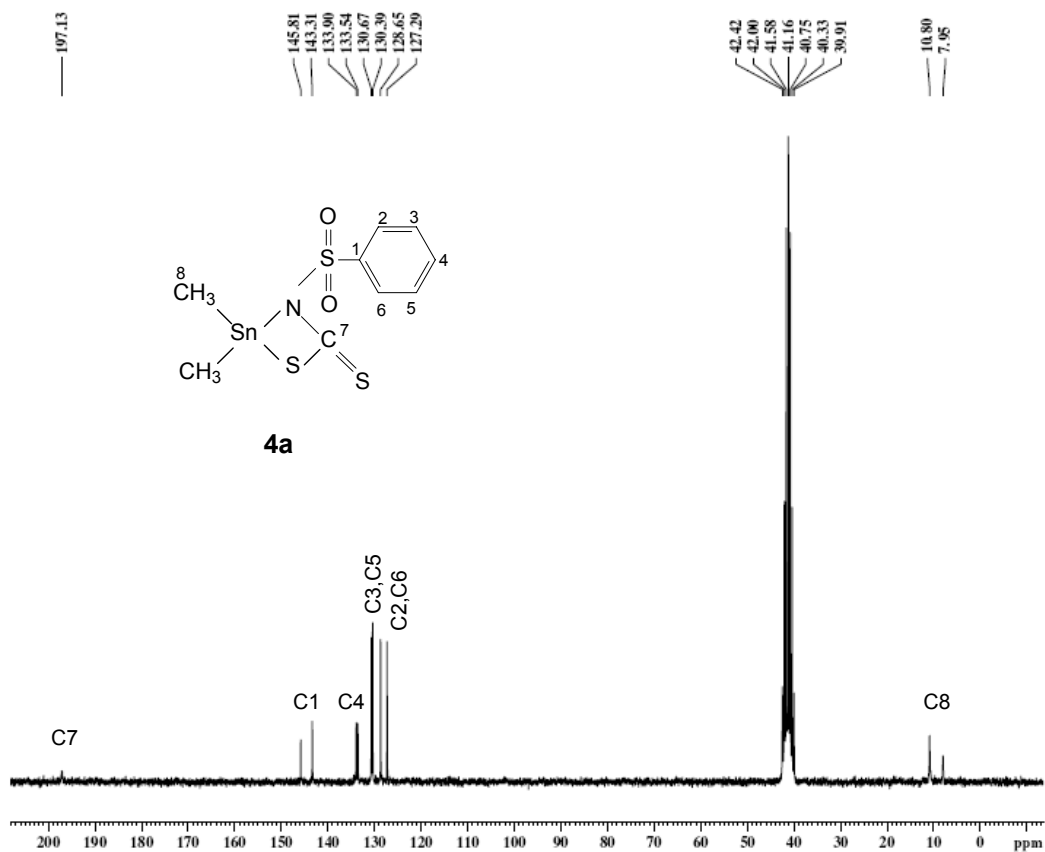
Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  complexo aniônicos bis(*orto*-metilfenilsulfonilditiocarbimato)dimetilestanato(IV) de tetrafenilfosfônio (**3d**)



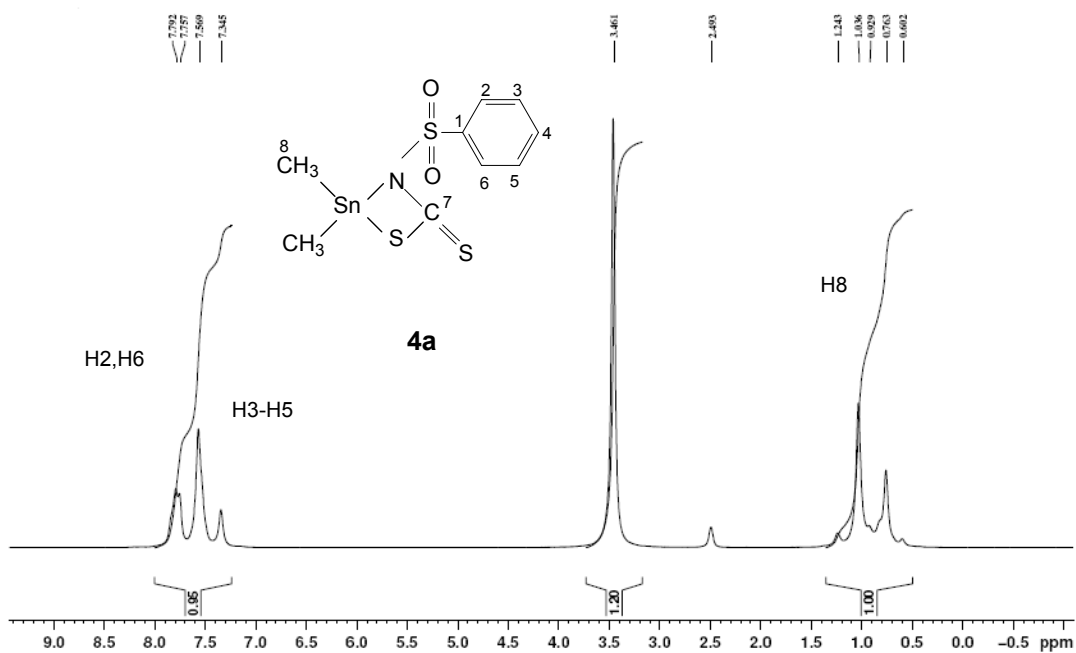
Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  complexo aniônicos bis(*para*-metilfenilsulfonilditiocarbimato)dimetilestanato(IV) de tetrafenilfosfônio (**3e**)



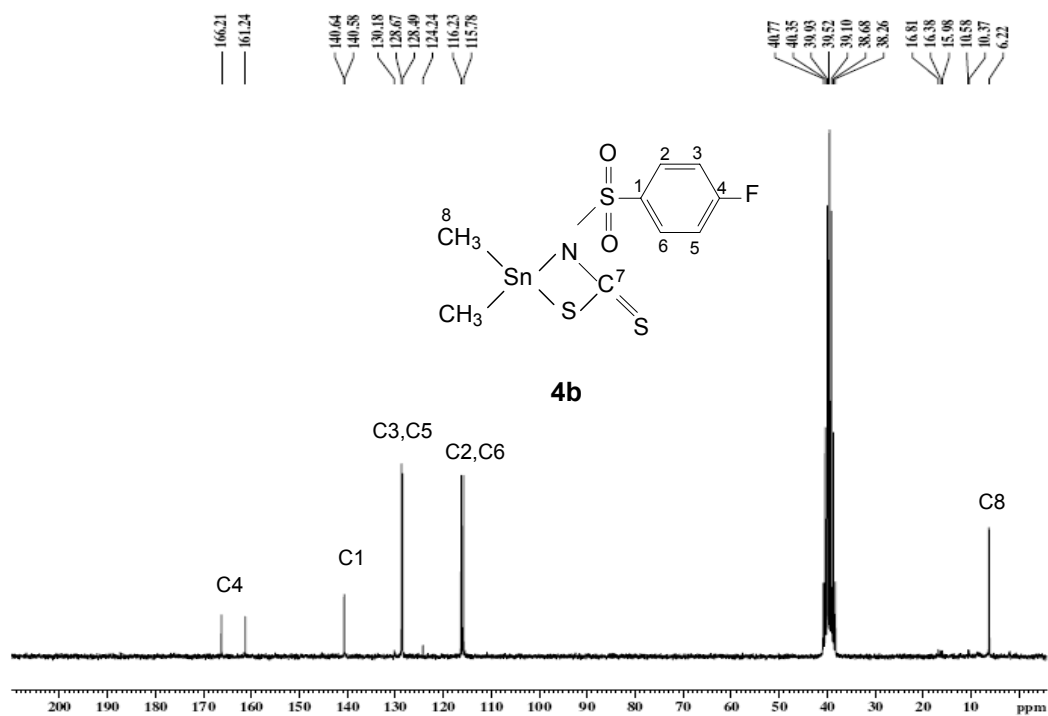
Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  complexo aniônicos bis(*para*-metilfenilsulfonilditiocarbimato)dimetilestanato(IV) de tetrafenilfosfônio (**3e**)



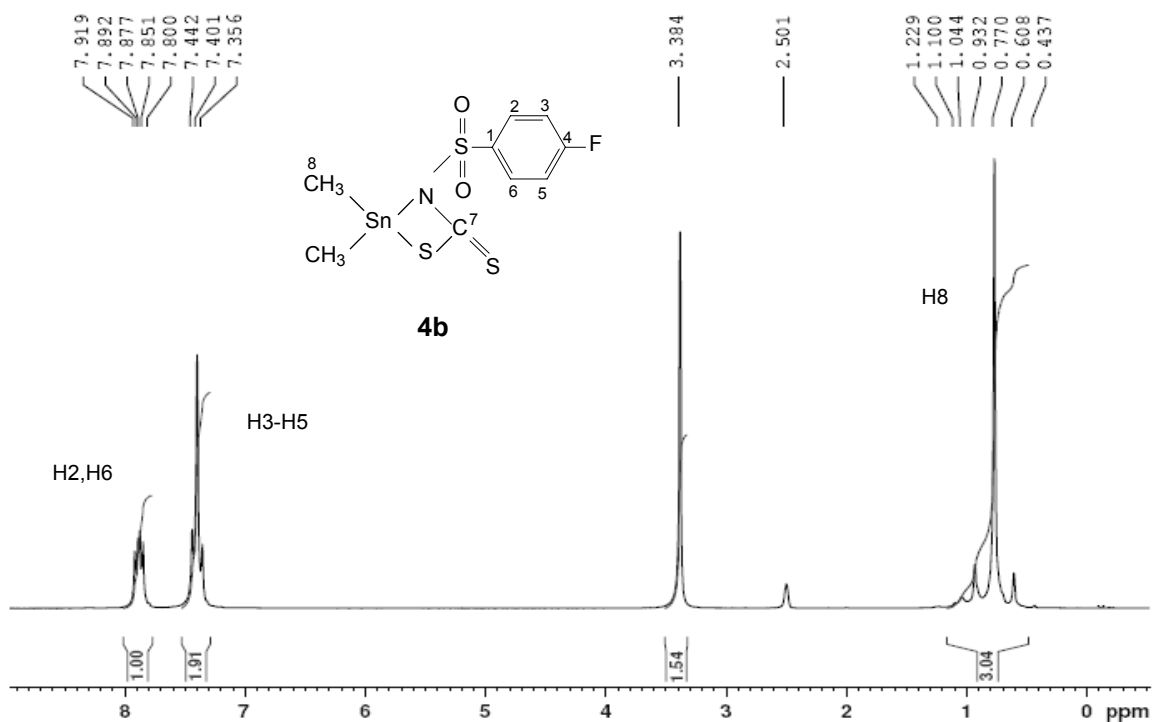
Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do dimetilfenilsulfonilditiocarbimatoestanho(IV) (**4a**)



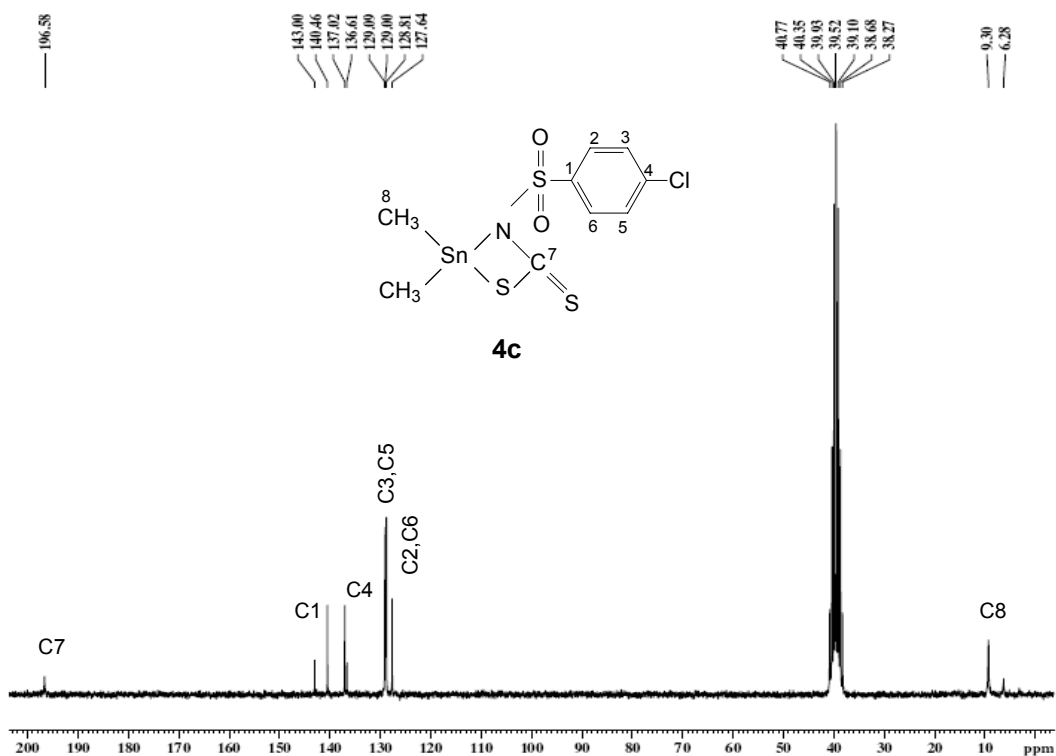
Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do dimetilfenilsulfonilditiocarbimatoestanho(IV) (**4a**)



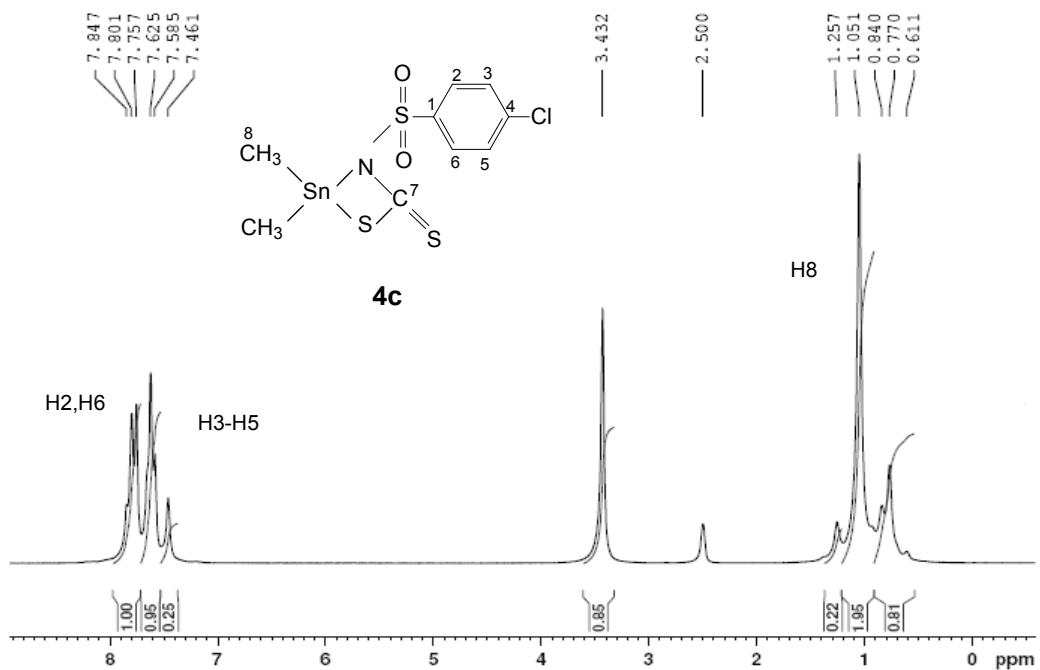
Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do 4-fluorodimetilfenilsulfonilditiocarbimatoestanho(IV) (**4b**)



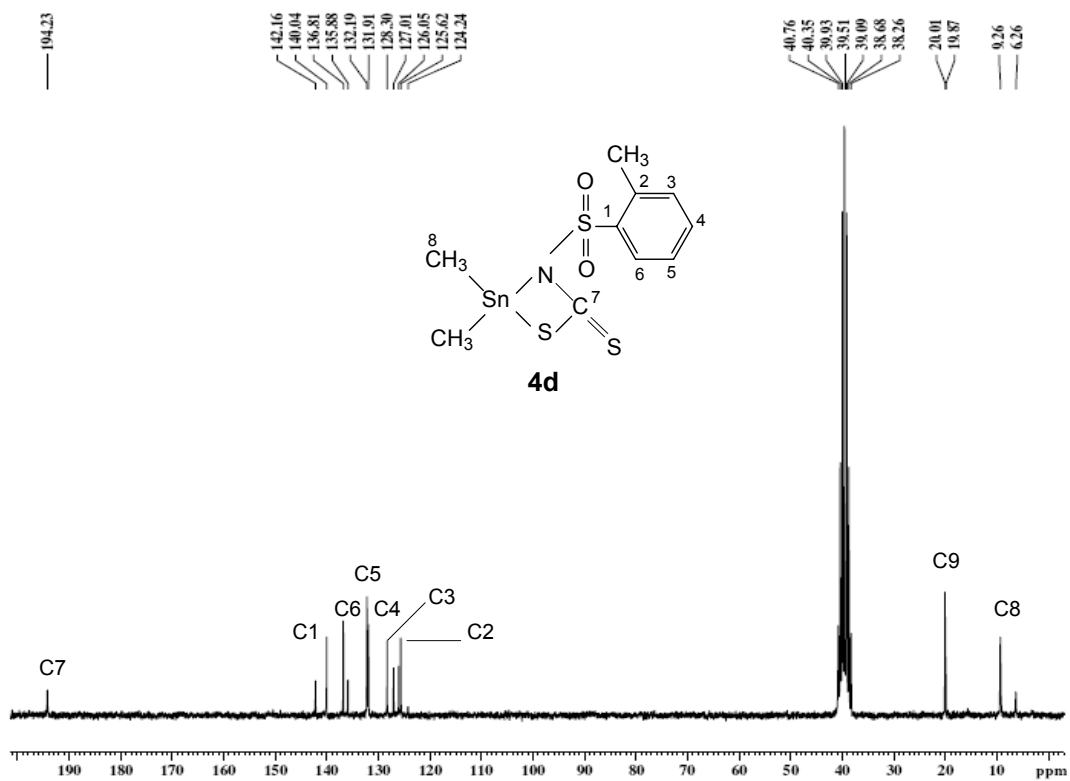
Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do 4-fluorodimetilfenilsulfonilditiocarbimatoestanho(IV) (**4b**)



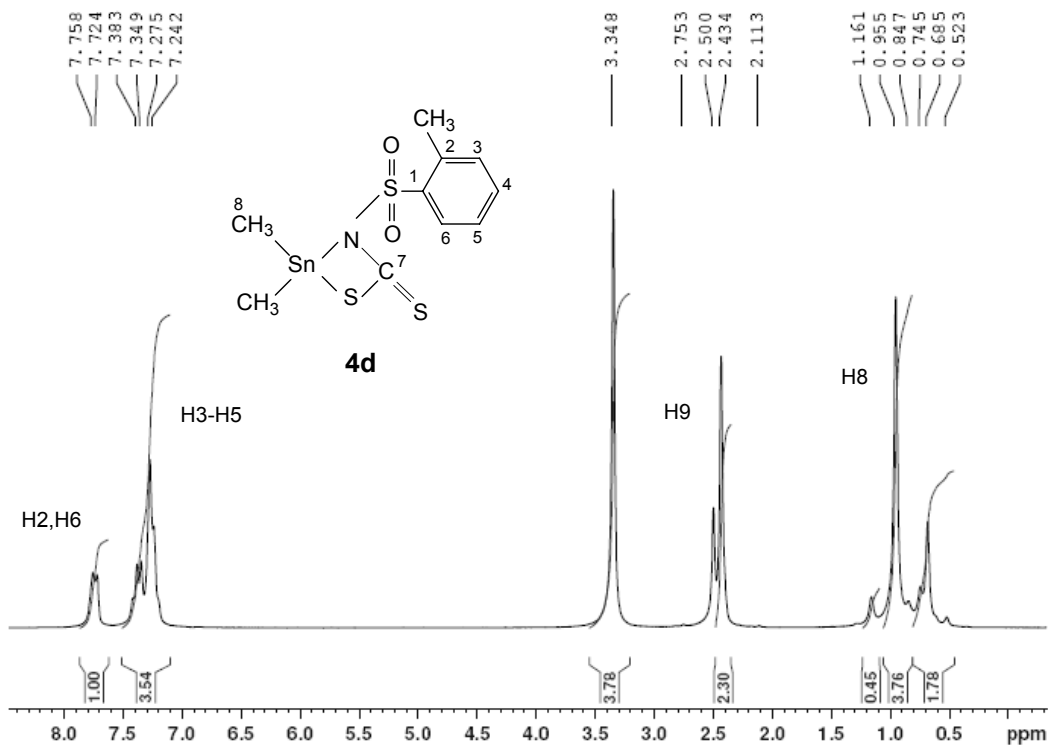
Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do 4-clorodimetilfenilsulfonilditiocarbimatoestanho(IV) (**4c**)



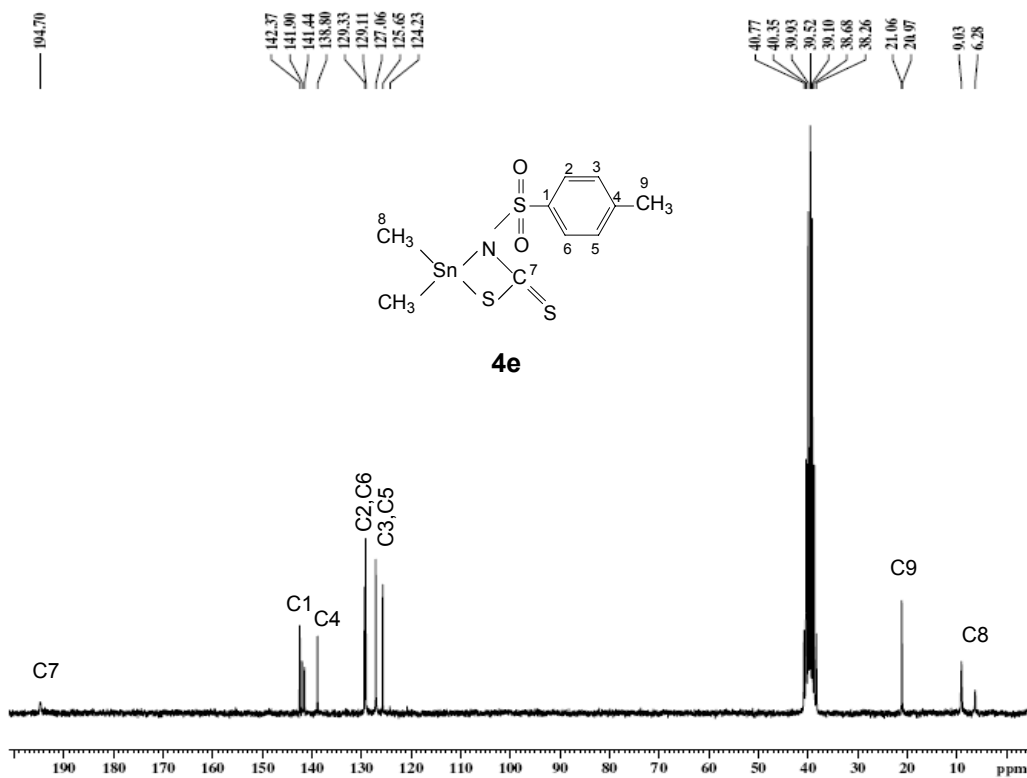
Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do 4-clorodimetilfenilsulfonilditiocarbimatoestanho(IV) (**4c**)



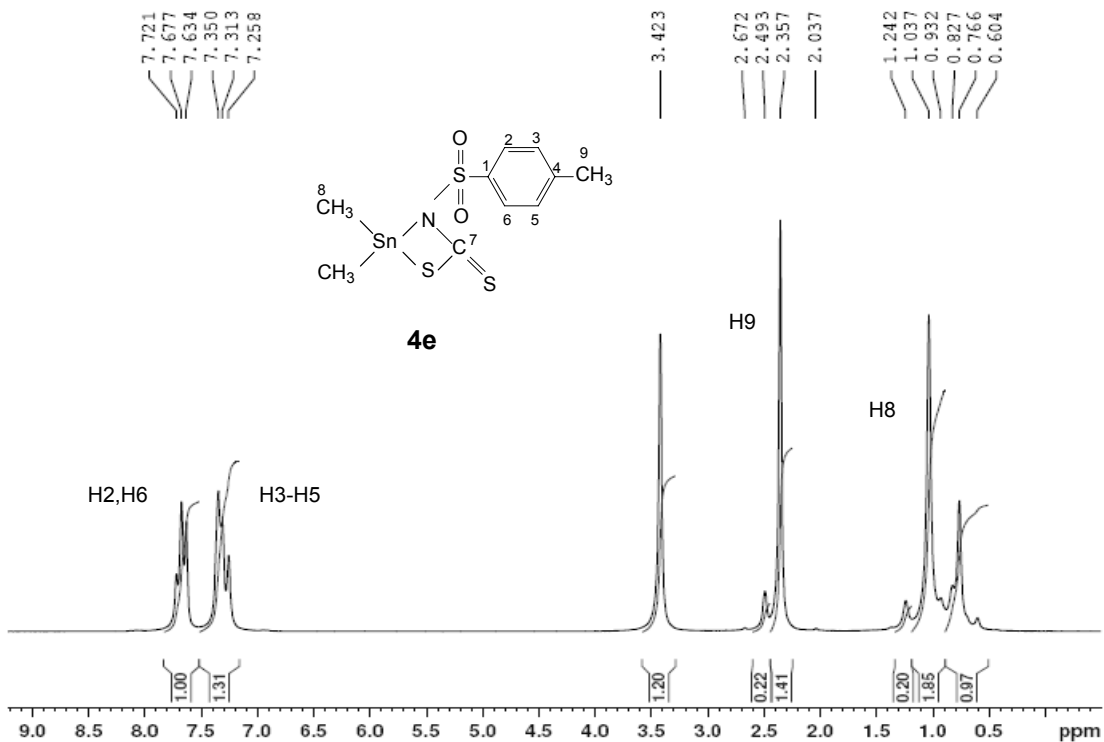
Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do orto-metildimetilfenilsulfonilditiocarbimatoestanho(IV) (**4d**)



Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  orto-metildimetilfenilsulfonilditiocarbimatoestanho(IV) (**4d**)

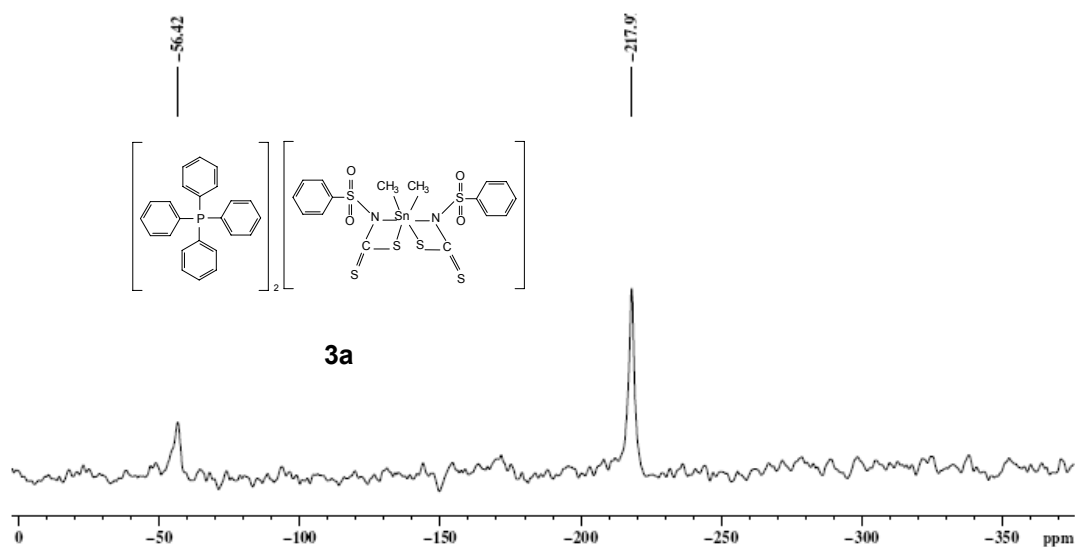


Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do para-metildimetilfenilsulfonilditiocarbimatoestanho(IV) (**4e**)

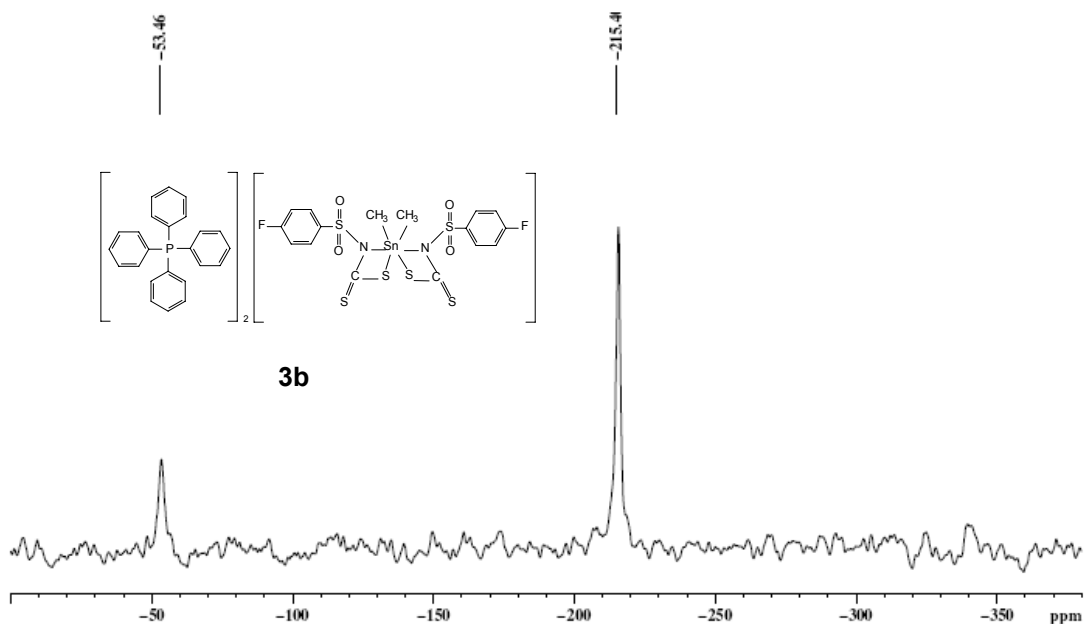


Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do para-metildimetilfenilsulfonilditiocarbimatoestanho(IV) (**4e**)

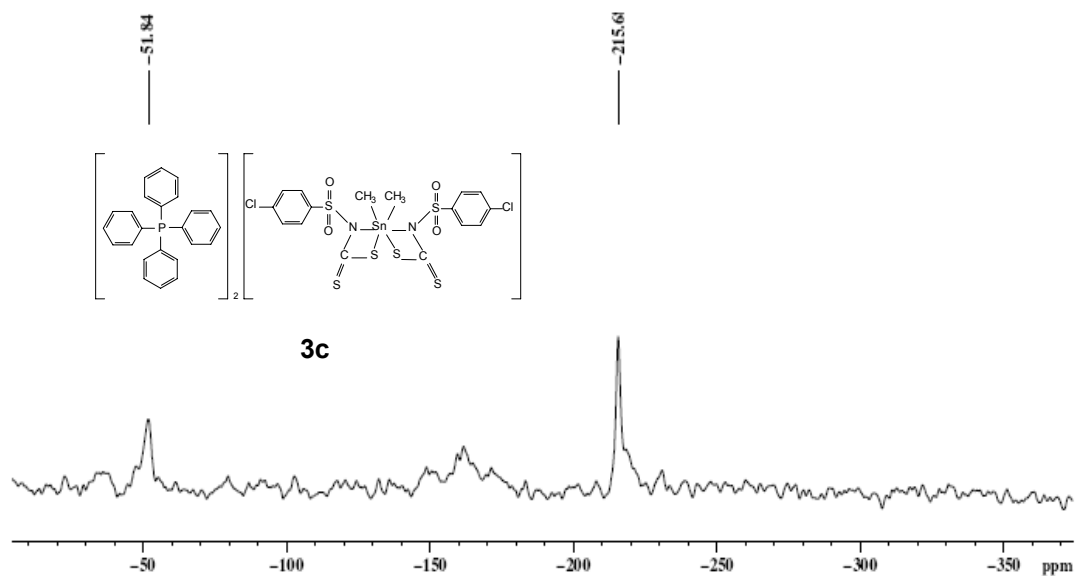
### ANEXO III: ESPECTROS DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE $^{119}\text{Sn}$



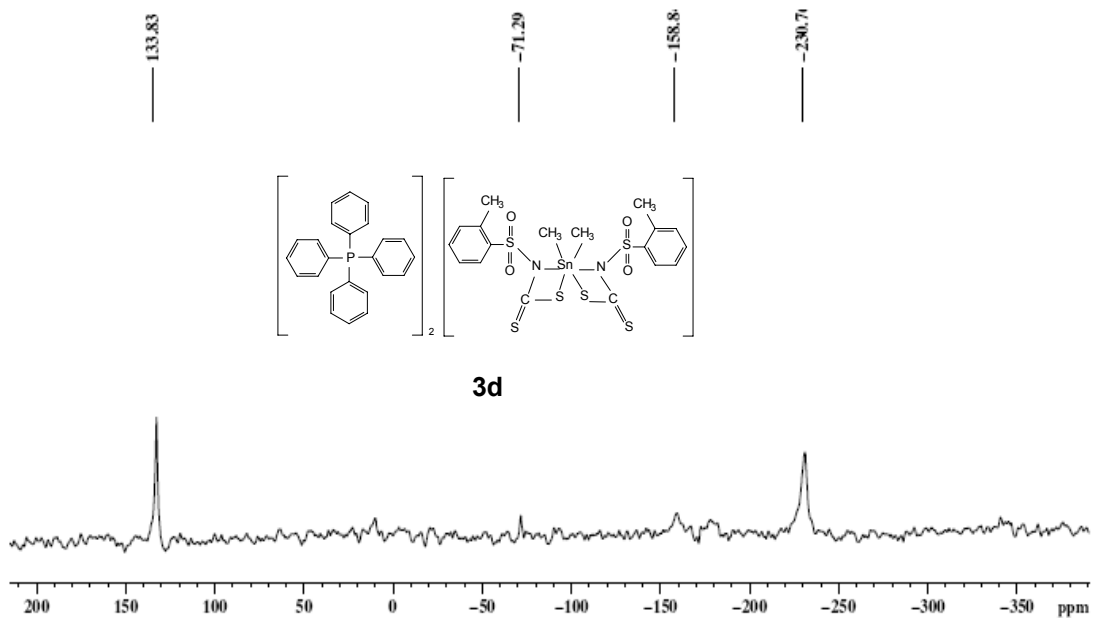
Espectro de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  do complexo aniônicos bis(fenilsulfonilditiocarbimato)dimetilestanato(IV) de tetrafenilfosfônio (**3a**)



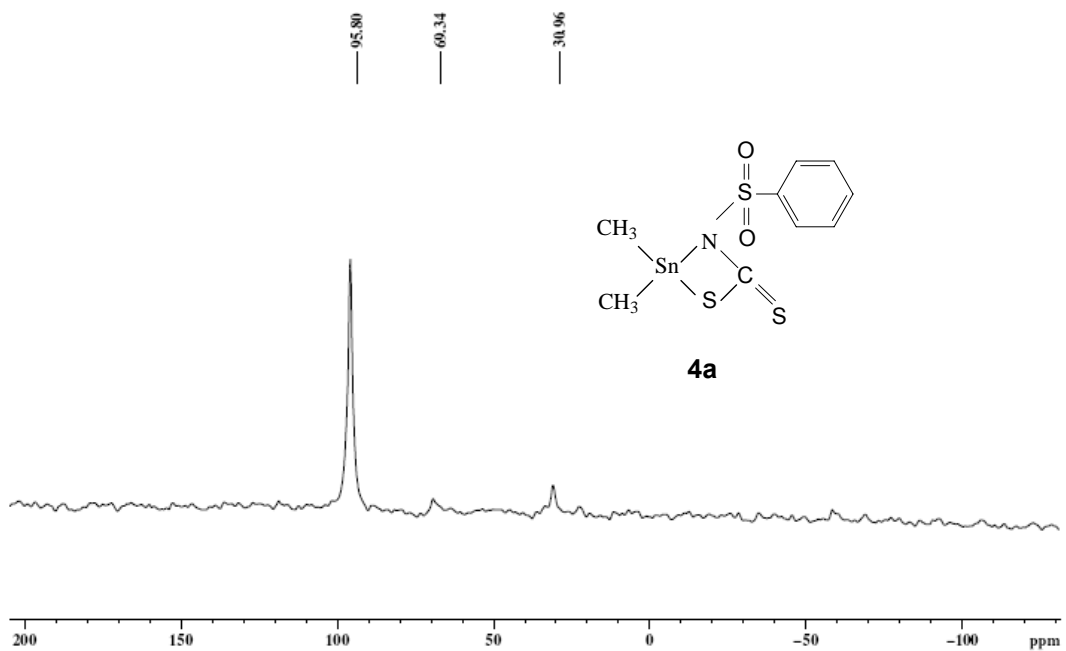
Espectro de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  complexo aniônicos bis(4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)dimetilestanato(IV) de tetrafenilfosfônio (**3b**)



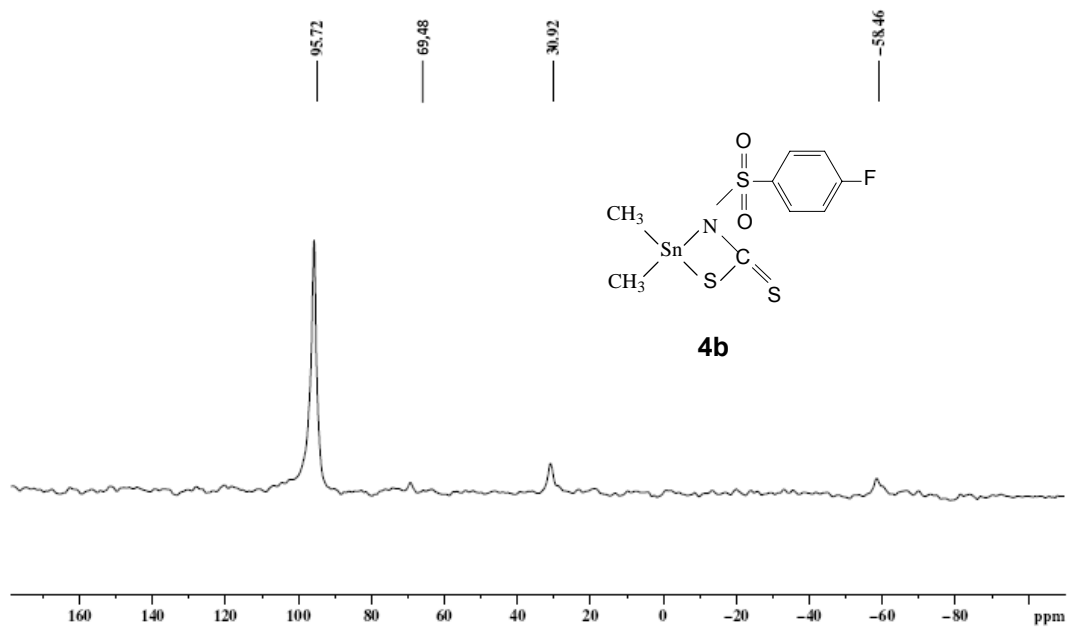
Espectro de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  complexo aniônicos bis(4-clorofenilsulfonilditiocarbimato)dimetilestanato(IV) de tetrafenilfosfônio (**3c**)



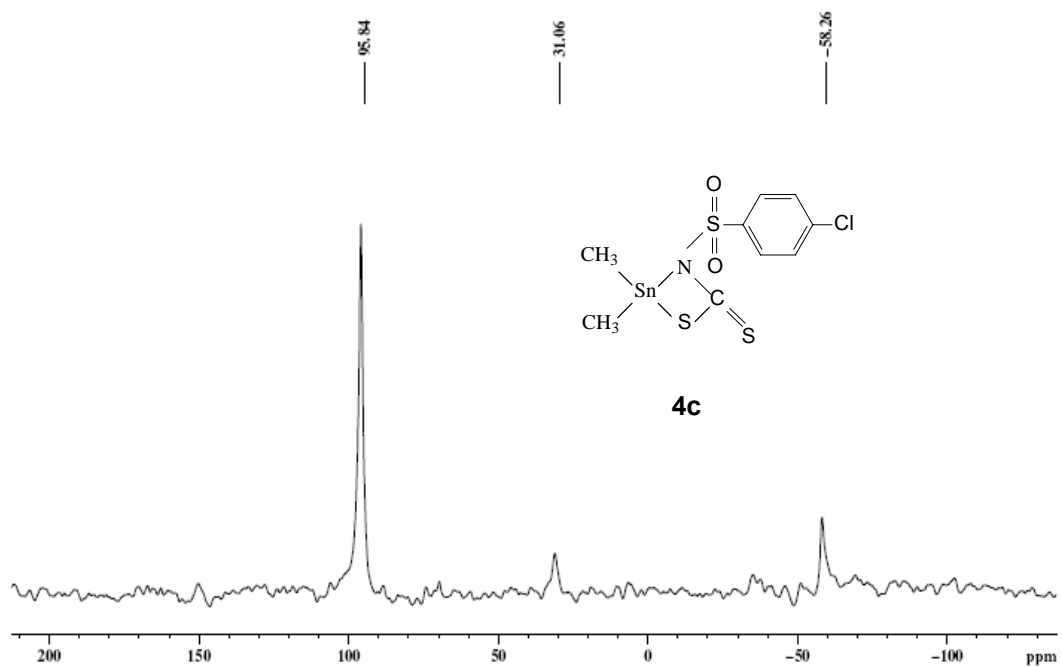
Espectro de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  complexo aniônicos bis(*orto*-metilfenilsulfonilditiocarbimato)dimetilestanato(IV) de tetrafenilfosfônio (**3d**)



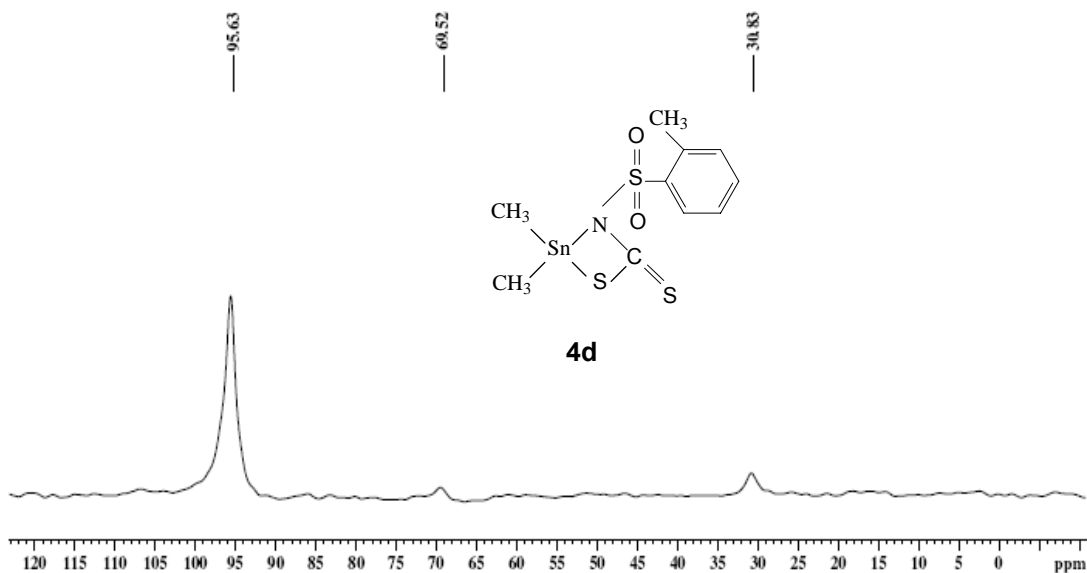
Espectro de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  complexo neutro dimetil(fenilsulfonil)ditiocarbimatoestanho(IV) (**4a**)



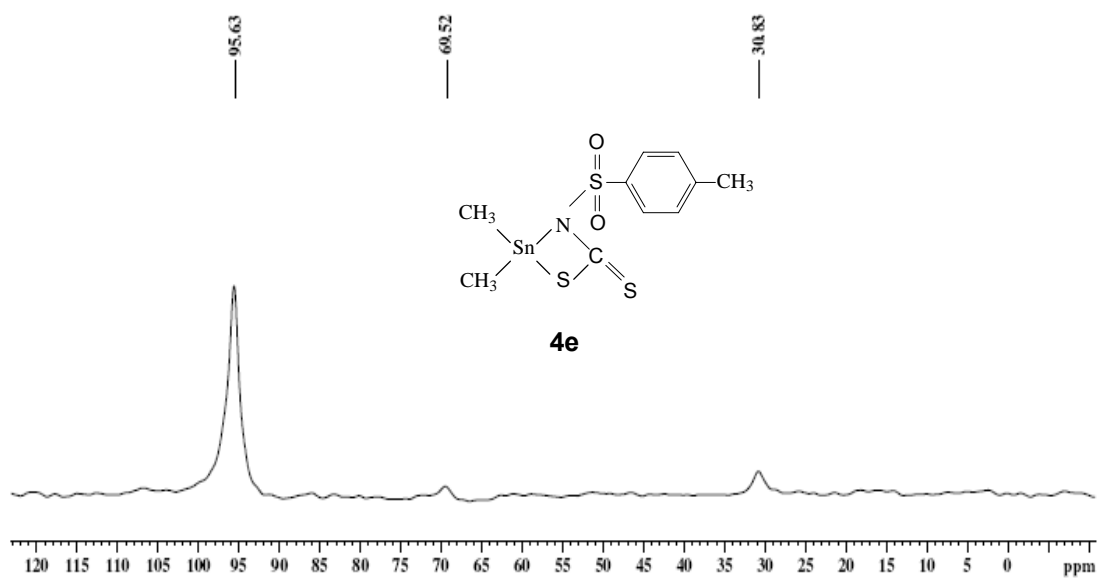
Espectro de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  complexo neutro dimetil(4-fluorofenilsulfonil)ditiocarbimatoestanho(IV) (**4b**)



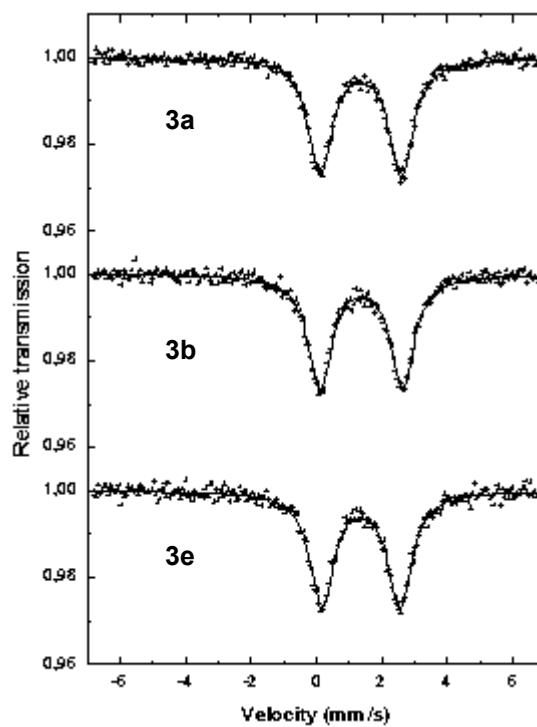
Espectro de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  complexo neutro dimetil4-clorofenilsulfonilditiocarbimatoestanho(IV) (**4c**)



Espectro de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  complexo neutro dimetil(4-metilfenilsulfonilditiocarbimato)estanho(IV) (**4d**)



Espectro de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  complexo neutro dimetil(4-metilfenilsulfonilditiocarbimato)estanho(IV) (**4e**)

**ANEXO V: MÖSSBAUER DE  $^{119}\text{Sn}$** Espectros Mössbauer de  $^{119}\text{Sn}$  dos complexos **3a**, **3b** e **3e**

## ANEXO V: MATERIAL SUPLEMENTAR EXPERIMENTOS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Dos compostos de códigos **3b** e **3c** obtidos na forma monocristalina foram selecionados cristais de formato prismático para coleta de dados de difração de raios X. Para as coletas de dados, foi utilizado um difratômetro Bruker Smart Apex-II (Bruker, 2005), operando com radiação Mo-K $\alpha$ , à temperatura ambiente (296 K) para o composto (**3b**) e à temperatura de 100 K para o composto (**3c**), obtida por um fluxo contínuo de nitrogênio líquido vaporizado. Os dados de difração foram corrigidos por efeitos de polarização, de Lorentz e por absorção utilizando faces cristalinas indexadas usando o pacote SAINT (Bruker, 2005). As estruturas tridimensionais foram resolvidas com Métodos Diretos usando o pacote SHELX (Sheldrick, 2008). Os parâmetros estruturais foram refinados usando o Método dos Mínimos Quadrados com matriz completa em  $F^2$ . Os átomos não-hidrogênio foram modelados com fatores de deslocamento atômicos anisotrópicos. Todos os átomos de hidrogênio foram refinados em posições calculadas e vinculados aos átomos a que estão ligados. Todos os refinamentos foram executados usando o pacote SHELX (Sheldrick, 2008). O detalhamento dos dados cristalográficos e do refinamento estrutural estão nas Tabelas 1 (anexos).

Material suplementar do bis(4-  
fluorofenilsulfonilditiocarbimato)dimetilestanato(IV) (**3b**).

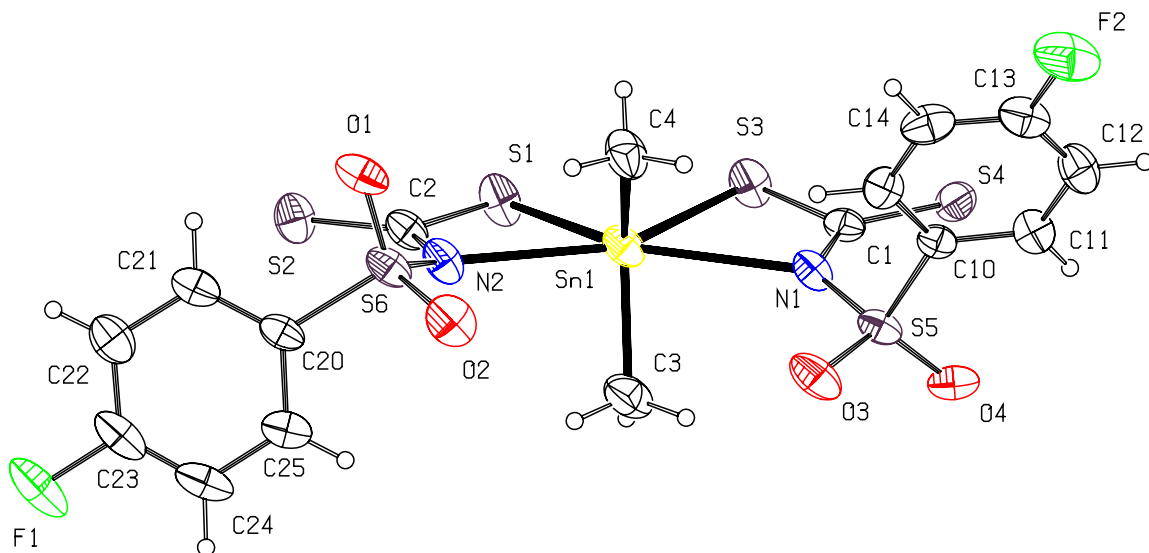


FIGURA 1: Representação Ortep da molécula (**3b**). Os elipsóides de deslocamento estão definidos com 30 % de probabilidade. Os átomos de hidrogênio estão representados como esferas de raio fixo.

Table 1. Crystal data and structure refinement for **3b**.

Identification code	<b>3b</b>	
Empirical formula	C <sub>64</sub> H <sub>54</sub> F <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> P <sub>2</sub> S <sub>6</sub> Sn	
Formula weight	1326.16	
Temperature	296(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	orthorhombic	
Space group	Pbca	
Unit cell dimensions	a = 17.0950(4) Å	α = 90°.
	b = 23.9615(5) Å	β = 90°.
	c = 29.7815(6) Å	γ = 90°.
Volume	12199.2(5) Å <sup>3</sup>	
Z	8	
Density (calculated)	1.444 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.732 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	5424	
Crystal size	0,1 x 0,2 x 0,2 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.37 to 25.02°.	
Index ranges	-20 ≤ h ≤ 20, -26 ≤ k ≤ 28, -35 ≤ l ≤ 33	
Reflections collected	96308	
Independent reflections	10769 [R(int) = 0.0314]	
Completeness to theta = 25.02°	100.0 %	
Absorption correction	gaussian	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	10769 / 0 / 730	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.021	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0347, wR2 = 0.0795	
R indices (all data)	R1 = 0.0528, wR2 = 0.0893	
Largest diff. peak and hole	0.575 and -0.367 e.Å <sup>-3</sup>	

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for **3b**.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Sn(1)	3948(1)	1063(1)	6043(1)	54(1)
P(2)	4419(1)	2740(1)	4491(1)	40(1)
P(1)	3532(1)	1944(1)	2565(1)	36(1)
S(6)	2387(1)	108(1)	5485(1)	55(1)
S(5)	5776(1)	408(1)	6762(1)	51(1)
S(1)	3121(1)	1731(1)	5616(1)	66(1)
S(4)	5870(1)	1732(1)	7093(1)	64(1)
S(2)	1883(1)	1343(1)	4994(1)	64(1)
S(3)	4561(1)	1854(1)	6458(1)	64(1)
O(4)	6588(1)	562(1)	6741(1)	66(1)
O(3)	5545(2)	-69(1)	6506(1)	76(1)
O(1)	1689(2)	121(1)	5750(1)	70(1)
O(2)	2959(2)	-307(1)	5606(1)	76(1)
C(1)	5253(2)	1430(1)	6733(1)	46(1)
C(2)	2581(2)	1185(1)	5363(1)	53(1)
N(1)	5178(2)	896(1)	6615(1)	50(1)
N(2)	2844(2)	691(1)	5508(1)	56(1)
C(25)	2637(2)	-201(1)	4619(1)	63(1)
C(23)	1637(3)	-318(1)	4090(1)	72(1)
F(1)	1409(2)	-459(1)	3666(1)	111(1)
C(21)	1309(2)	-20(1)	4817(1)	62(1)
C(20)	2086(2)	-40(1)	4930(1)	50(1)
C(24)	2407(3)	-338(1)	4192(1)	75(1)
C(22)	1069(2)	-164(1)	4388(1)	70(1)
C(10)	5572(2)	238(1)	7328(1)	43(1)
C(15)	4867(2)	-7(1)	7434(1)	57(1)
F(2)	5136(2)	-256(1)	8611(1)	104(1)
C(13)	5282(2)	-80(1)	8186(1)	66(1)
C(12)	5978(2)	160(1)	8094(1)	66(1)
C(11)	6122(2)	322(1)	7657(1)	56(1)
C(14)	4719(2)	-169(1)	7872(1)	68(1)
C(81)	5087(2)	3019(1)	4083(1)	42(1)
C(82)	5237(2)	2714(1)	3694(1)	54(1)

C(86)	5484(2)	3507(1)	4151(1)	61(1)
C(83)	5776(2)	2901(1)	3388(1)	61(1)
C(84)	6165(2)	3387(2)	3460(1)	71(1)
C(85)	6023(2)	3692(2)	3839(1)	81(1)
C(71)	4614(2)	3029(1)	5035(1)	43(1)
C(76)	5015(2)	2735(1)	5360(1)	50(1)
C(74)	4944(2)	3522(2)	5848(1)	69(1)
C(75)	5181(2)	2987(1)	5769(1)	63(1)
C(73)	4531(2)	3814(1)	5533(1)	71(1)
C(72)	4361(2)	3571(1)	5124(1)	62(1)
C(01)	4566(2)	2000(1)	4476(1)	45(1)
C(30)	5327(2)	1799(1)	4485(1)	63(1)
C(03)	3952(2)	1633(1)	4412(1)	63(1)
C(06)	5465(3)	1233(2)	4430(1)	80(1)
C(05)	4852(4)	883(2)	4354(1)	93(2)
C(04)	4105(3)	1076(2)	4346(1)	88(1)
C(92)	3229(2)	3183(1)	3958(1)	46(1)
C(93)	2458(2)	3310(1)	3870(1)	55(1)
C(91)	3426(2)	2914(1)	4354(1)	44(1)
C(95)	2080(2)	2901(2)	4564(1)	81(1)
C(96)	2846(2)	2774(2)	4658(1)	68(1)
C(94)	1890(2)	3167(1)	4169(1)	66(1)
C(31)	4517(1)	1699(1)	2638(1)	39(1)
C(32)	4746(2)	1437(1)	3033(1)	49(1)
C(36)	5062(2)	1808(1)	2305(1)	52(1)
C(35)	5837(2)	1658(1)	2371(1)	65(1)
C(33)	5522(2)	1291(1)	3091(1)	61(1)
C(34)	6056(2)	1402(1)	2762(1)	67(1)
C(51)	2941(1)	1612(1)	2989(1)	36(1)
C(52)	2631(2)	1910(1)	3344(1)	45(1)
C(48)	2837(2)	1037(1)	2981(1)	55(1)
C(54)	2122(2)	1077(1)	3668(1)	60(1)
C(55)	2431(2)	774(1)	3321(1)	64(1)
C(53)	2225(2)	1642(1)	3681(1)	56(1)
C(41)	3205(2)	1766(1)	2011(1)	42(1)
C(42)	3291(2)	1227(1)	1858(1)	61(1)
C(44)	2663(2)	1459(2)	1172(1)	71(1)
C(46)	2863(2)	2157(1)	1731(1)	60(1)

C(43)	3012(2)	1075(2)	1441(1)	75(1)
C(45)	2589(2)	2000(2)	1312(1)	75(1)
C(61)	3499(1)	2687(1)	2639(1)	37(1)
C(66)	4182(2)	2985(1)	2691(1)	46(1)
C(62)	2788(2)	2967(1)	2641(1)	50(1)
C(63)	2772(2)	3537(1)	2696(1)	55(1)
C(64)	3457(2)	3829(1)	2753(1)	51(1)
C(65)	4154(2)	3558(1)	2751(1)	54(1)
C(3)	4760(2)	741(2)	5577(1)	79(1)
C(4)	3302(2)	622(2)	6536(1)	74(1)

---

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for **3b**.

Sn(1)-C(3)	2.109(3)	C(21)-C(22)	1.386(5)
Sn(1)-C(4)	2.118(3)	C(21)-H(21)	0.9300
Sn(1)-N(1)	2.735(2)	C(24)-H(24)	0.9300
Sn(1)-N(2)	2.625(2)	C(22)-H(22)	0.9300
Sn(1)-S(1)	2.4862(9)	C(10)-C(11)	1.373(4)
Sn(1)-S(3)	2.4929(9)	C(10)-C(15)	1.377(4)
P(2)-C(01)	1.791(3)	C(15)-C(14)	1.385(5)
P(2)-C(71)	1.793(3)	C(15)-H(15)	0.9300
P(2)-C(91)	1.794(3)	F(2)-C(13)	1.356(4)
P(2)-C(81)	1.798(3)	C(13)-C(12)	1.349(5)
P(1)-C(41)	1.793(3)	C(13)-C(14)	1.361(5)
P(1)-C(61)	1.794(2)	C(12)-C(11)	1.380(4)
P(1)-C(31)	1.797(3)	C(12)-H(12)	0.9300
P(1)-C(51)	1.801(3)	C(11)-H(11)	0.9300
S(6)-O(1)	1.432(2)	C(14)-H(14)	0.9300
S(6)-O(2)	1.440(2)	C(81)-C(86)	1.368(4)
S(6)-N(2)	1.604(3)	C(81)-C(82)	1.392(4)
S(6)-C(20)	1.767(3)	C(82)-C(83)	1.371(4)
S(5)-O(3)	1.431(2)	C(82)-H(82)	0.9300
S(5)-O(4)	1.437(2)	C(86)-C(85)	1.381(5)
S(5)-N(1)	1.614(3)	C(86)-H(86)	0.9300
S(5)-C(10)	1.768(3)	C(83)-C(84)	1.359(5)
S(1)-C(2)	1.772(3)	C(83)-H(83)	0.9300
S(4)-C(1)	1.670(3)	C(84)-C(85)	1.365(5)
S(2)-C(2)	1.665(3)	C(84)-H(84)	0.9300
S(3)-C(1)	1.760(3)	C(85)-H(85)	0.9300
C(1)-N(1)	1.332(3)	C(71)-C(76)	1.381(4)
C(2)-N(2)	1.338(4)	C(71)-C(72)	1.394(4)
C(25)-C(24)	1.372(5)	C(76)-C(75)	1.388(4)
C(25)-C(20)	1.376(4)	C(76)-H(76)	0.9300
C(25)-H(25)	0.9300	C(74)-C(75)	1.364(5)
C(23)-C(24)	1.352(5)	C(74)-C(73)	1.365(5)
C(23)-F(1)	1.365(4)	C(74)-H(74)	0.9300
C(23)-C(22)	1.365(5)	C(75)-H(75)	0.9300
C(21)-C(20)	1.372(5)	C(73)-C(72)	1.381(4)

C(73)-H(73)	0.9300	C(52)-H(52)	0.9300
C(72)-H(72)	0.9300	C(48)-C(55)	1.381(4)
C(01)-C(03)	1.383(4)	C(48)-H(48)	0.9300
C(01)-C(30)	1.387(4)	C(54)-C(53)	1.364(4)
C(30)-C(06)	1.387(5)	C(54)-C(55)	1.369(4)
C(30)-H(30)	0.9300	C(54)-H(54)	0.9300
C(03)-C(04)	1.373(5)	C(55)-H(55)	0.9300
C(03)-H(03)	0.9300	C(53)-H(53)	0.9300
C(06)-C(05)	1.362(6)	C(41)-C(42)	1.379(4)
C(06)-H(06)	0.9300	C(41)-C(46)	1.383(4)
C(05)-C(04)	1.358(6)	C(42)-C(43)	1.379(5)
C(05)-H(05)	0.9300	C(42)-H(42)	0.9300
C(04)-H(04)	0.9300	C(44)-C(43)	1.357(5)
C(92)-C(93)	1.379(4)	C(44)-C(45)	1.369(5)
C(92)-C(91)	1.384(4)	C(44)-H(44)	0.9300
C(92)-H(92)	0.9300	C(46)-C(45)	1.385(4)
C(93)-C(94)	1.360(5)	C(46)-H(46)	0.9300
C(93)-H(93)	0.9300	C(43)-H(43)	0.9300
C(91)-C(96)	1.384(4)	C(45)-H(45)	0.9300
C(95)-C(96)	1.373(5)	C(61)-C(66)	1.378(4)
C(95)-C(94)	1.376(5)	C(61)-C(62)	1.388(4)
C(95)-H(95)	0.9300	C(66)-C(65)	1.386(4)
C(96)-H(96)	0.9300	C(66)-H(66)	0.9300
C(94)-H(94)	0.9300	C(62)-C(63)	1.378(4)
C(31)-C(36)	1.386(4)	C(62)-H(62)	0.9300
C(31)-C(32)	1.390(4)	C(63)-C(64)	1.375(4)
C(32)-C(33)	1.384(4)	C(63)-H(63)	0.9300
C(32)-H(32)	0.9300	C(64)-C(65)	1.356(4)
C(36)-C(35)	1.387(4)	C(64)-H(64)	0.9300
C(36)-H(36)	0.9300	C(65)-H(65)	0.9300
C(35)-C(34)	1.368(5)	C(3)-H(3A)	0.9600
C(35)-H(35)	0.9300	C(3)-H(3B)	0.9600
C(33)-C(34)	1.366(5)	C(3)-H(3C)	0.9600
C(33)-H(33)	0.9300	C(4)-H(4A)	0.9600
C(34)-H(34)	0.9300	C(4)-H(4B)	0.9600
C(51)-C(52)	1.382(4)	C(4)-H(4C)	0.9600
C(51)-C(48)	1.390(4)	C(3)-Sn(1)-C(4)	128.10(15)
C(52)-C(53)	1.380(4)	C(3)-Sn(1)-S(1)	105.85(10)

C(4)-Sn(1)-S(1)	112.25(11)	C(24)-C(25)-C(20)	119.6(4)
C(3)-Sn(1)-S(3)	109.10(11)	C(24)-C(25)-H(25)	120.2
C(4)-Sn(1)-S(3)	104.76(10)	C(20)-C(25)-H(25)	120.2
S(1)-Sn(1)-S(3)	90.15(3)	C(24)-C(23)-F(1)	118.5(4)
C(01)-P(2)-C(71)	112.28(13)	C(24)-C(23)-C(22)	123.7(3)
C(01)-P(2)-C(91)	110.97(13)	F(1)-C(23)-C(22)	117.8(4)
C(71)-P(2)-C(91)	106.97(13)	C(20)-C(21)-C(22)	120.1(3)
C(01)-P(2)-C(81)	105.19(13)	C(20)-C(21)-H(21)	119.9
C(71)-P(2)-C(81)	110.39(13)	C(22)-C(21)-H(21)	119.9
C(91)-P(2)-C(81)	111.10(13)	C(21)-C(20)-C(25)	120.7(3)
C(41)-P(1)-C(61)	109.82(12)	C(21)-C(20)-S(6)	120.2(2)
C(41)-P(1)-C(31)	109.00(12)	C(25)-C(20)-S(6)	119.1(3)
C(61)-P(1)-C(31)	109.77(12)	C(23)-C(24)-C(25)	118.7(3)
C(41)-P(1)-C(51)	111.38(12)	C(23)-C(24)-H(24)	120.7
C(61)-P(1)-C(51)	109.57(12)	C(25)-C(24)-H(24)	120.7
C(31)-P(1)-C(51)	107.25(12)	C(23)-C(22)-C(21)	117.2(4)
O(1)-S(6)-O(2)	116.34(15)	C(23)-C(22)-H(22)	121.4
O(1)-S(6)-N(2)	111.30(14)	C(21)-C(22)-H(22)	121.4
O(2)-S(6)-N(2)	105.07(15)	C(11)-C(10)-C(15)	119.9(3)
O(1)-S(6)-C(20)	106.13(15)	C(11)-C(10)-S(5)	120.7(2)
O(2)-S(6)-C(20)	107.00(14)	C(15)-C(10)-S(5)	119.3(2)
N(2)-S(6)-C(20)	110.97(13)	C(10)-C(15)-C(14)	119.7(3)
O(3)-S(5)-O(4)	116.73(15)	C(10)-C(15)-H(15)	120.1
O(3)-S(5)-N(1)	105.00(14)	C(14)-C(15)-H(15)	120.1
O(4)-S(5)-N(1)	114.41(13)	C(12)-C(13)-F(2)	119.0(4)
O(3)-S(5)-C(10)	105.63(13)	C(12)-C(13)-C(14)	123.4(3)
O(4)-S(5)-C(10)	106.96(14)	F(2)-C(13)-C(14)	117.5(4)
N(1)-S(5)-C(10)	107.47(12)	C(13)-C(12)-C(11)	117.9(3)
C(2)-S(1)-Sn(1)	92.22(10)	C(13)-C(12)-H(12)	121.0
C(1)-S(3)-Sn(1)	94.24(10)	C(11)-C(12)-H(12)	121.0
N(1)-C(1)-S(4)	130.3(2)	C(10)-C(11)-C(12)	120.7(3)
N(1)-C(1)-S(3)	111.5(2)	C(10)-C(11)-H(11)	119.7
S(4)-C(1)-S(3)	118.16(16)	C(12)-C(11)-H(11)	119.7
N(2)-C(2)-S(2)	131.0(2)	C(13)-C(14)-C(15)	118.3(3)
N(2)-C(2)-S(1)	109.8(2)	C(13)-C(14)-H(14)	120.8
S(2)-C(2)-S(1)	119.13(17)	C(15)-C(14)-H(14)	120.8
C(1)-N(1)-S(5)	124.3(2)	C(86)-C(81)-C(82)	118.7(3)
C(2)-N(2)-S(6)	126.3(2)	C(86)-C(81)-P(2)	122.2(2)

C(82)-C(81)-P(2)	119.0(2)	C(06)-C(30)-H(30)	120.1
C(83)-C(82)-C(81)	120.4(3)	C(01)-C(30)-H(30)	120.1
C(83)-C(82)-H(82)	119.8	C(04)-C(03)-C(01)	119.5(4)
C(81)-C(82)-H(82)	119.8	C(04)-C(03)-H(03)	120.2
C(81)-C(86)-C(85)	120.3(3)	C(01)-C(03)-H(03)	120.2
C(81)-C(86)-H(86)	119.9	C(05)-C(06)-C(30)	119.4(4)
C(85)-C(86)-H(86)	119.9	C(05)-C(06)-H(06)	120.3
C(84)-C(83)-C(82)	120.3(3)	C(30)-C(06)-H(06)	120.3
C(84)-C(83)-H(83)	119.9	C(04)-C(05)-C(06)	121.1(4)
C(82)-C(83)-H(83)	119.9	C(04)-C(05)-H(05)	119.4
C(83)-C(84)-C(85)	120.1(3)	C(06)-C(05)-H(05)	119.4
C(83)-C(84)-H(84)	120.0	C(05)-C(04)-C(03)	120.5(4)
C(85)-C(84)-H(84)	120.0	C(05)-C(04)-H(04)	119.7
C(84)-C(85)-C(86)	120.3(3)	C(03)-C(04)-H(04)	119.7
C(84)-C(85)-H(85)	119.8	C(93)-C(92)-C(91)	119.9(3)
C(86)-C(85)-H(85)	119.8	C(93)-C(92)-H(92)	120.1
C(76)-C(71)-C(72)	119.7(3)	C(91)-C(92)-H(92)	120.1
C(76)-C(71)-P(2)	121.9(2)	C(94)-C(93)-C(92)	120.1(3)
C(72)-C(71)-P(2)	118.4(2)	C(94)-C(93)-H(93)	119.9
C(71)-C(76)-C(75)	119.6(3)	C(92)-C(93)-H(93)	119.9
C(71)-C(76)-H(76)	120.2	C(92)-C(91)-C(96)	119.7(3)
C(75)-C(76)-H(76)	120.2	C(92)-C(91)-P(2)	122.2(2)
C(75)-C(74)-C(73)	121.0(3)	C(96)-C(91)-P(2)	118.2(2)
C(75)-C(74)-H(74)	119.5	C(96)-C(95)-C(94)	120.2(3)
C(73)-C(74)-H(74)	119.5	C(96)-C(95)-H(95)	119.9
C(74)-C(75)-C(76)	120.1(3)	C(94)-C(95)-H(95)	119.9
C(74)-C(75)-H(75)	120.0	C(95)-C(96)-C(91)	119.7(3)
C(76)-C(75)-H(75)	120.0	C(95)-C(96)-H(96)	120.1
C(74)-C(73)-C(72)	119.9(3)	C(91)-C(96)-H(96)	120.1
C(74)-C(73)-H(73)	120.0	C(93)-C(94)-C(95)	120.5(3)
C(72)-C(73)-H(73)	120.0	C(93)-C(94)-H(94)	119.8
C(73)-C(72)-C(71)	119.7(3)	C(95)-C(94)-H(94)	119.8
C(73)-C(72)-H(72)	120.1	C(36)-C(31)-C(32)	120.2(3)
C(71)-C(72)-H(72)	120.1	C(36)-C(31)-P(1)	118.8(2)
C(03)-C(01)-C(30)	119.6(3)	C(32)-C(31)-P(1)	120.9(2)
C(03)-C(01)-P(2)	121.7(2)	C(33)-C(32)-C(31)	119.3(3)
C(30)-C(01)-P(2)	118.4(2)	C(33)-C(32)-H(32)	120.3
C(06)-C(30)-C(01)	119.8(4)	C(31)-C(32)-H(32)	120.3

C(31)-C(36)-C(35)	119.4(3)	C(45)-C(44)-H(44)	119.9
C(31)-C(36)-H(36)	120.3	C(41)-C(46)-C(45)	120.2(3)
C(35)-C(36)-H(36)	120.3	C(41)-C(46)-H(46)	119.9
C(34)-C(35)-C(36)	120.0(3)	C(45)-C(46)-H(46)	119.9
C(34)-C(35)-H(35)	120.0	C(44)-C(43)-C(42)	120.3(3)
C(36)-C(35)-H(35)	120.0	C(44)-C(43)-H(43)	119.9
C(34)-C(33)-C(32)	120.1(3)	C(42)-C(43)-H(43)	119.9
C(34)-C(33)-H(33)	119.9	C(44)-C(45)-C(46)	120.1(3)
C(32)-C(33)-H(33)	119.9	C(44)-C(45)-H(45)	119.9
C(33)-C(34)-C(35)	121.0(3)	C(46)-C(45)-H(45)	119.9
C(33)-C(34)-H(34)	119.5	C(66)-C(61)-C(62)	119.4(2)
C(35)-C(34)-H(34)	119.5	C(66)-C(61)-P(1)	120.1(2)
C(52)-C(51)-C(48)	118.4(2)	C(62)-C(61)-P(1)	120.4(2)
C(52)-C(51)-P(1)	121.50(19)	C(61)-C(66)-C(65)	120.0(3)
C(48)-C(51)-P(1)	119.9(2)	C(61)-C(66)-H(66)	120.0
C(53)-C(52)-C(51)	120.6(3)	C(65)-C(66)-H(66)	120.0
C(53)-C(52)-H(52)	119.7	C(63)-C(62)-C(61)	119.8(3)
C(51)-C(52)-H(52)	119.7	C(63)-C(62)-H(62)	120.1
C(55)-C(48)-C(51)	120.3(3)	C(61)-C(62)-H(62)	120.1
C(55)-C(48)-H(48)	119.8	C(64)-C(63)-C(62)	120.2(3)
C(51)-C(48)-H(48)	119.8	C(64)-C(63)-H(63)	119.9
C(53)-C(54)-C(55)	119.9(3)	C(62)-C(63)-H(63)	119.9
C(53)-C(54)-H(54)	120.1	C(65)-C(64)-C(63)	120.3(3)
C(55)-C(54)-H(54)	120.1	C(65)-C(64)-H(64)	119.9
C(54)-C(55)-C(48)	120.3(3)	C(63)-C(64)-H(64)	119.9
C(54)-C(55)-H(55)	119.8	C(64)-C(65)-C(66)	120.3(3)
C(48)-C(55)-H(55)	119.8	C(64)-C(65)-H(65)	119.8
C(54)-C(53)-C(52)	120.4(3)	C(66)-C(65)-H(65)	119.8
C(54)-C(53)-H(53)	119.8	Sn(1)-C(3)-H(3A)	109.5
C(52)-C(53)-H(53)	119.8	Sn(1)-C(3)-H(3B)	109.5
C(42)-C(41)-C(46)	118.6(3)	H(3A)-C(3)-H(3B)	109.5
C(42)-C(41)-P(1)	119.7(2)	Sn(1)-C(3)-H(3C)	109.5
C(46)-C(41)-P(1)	121.7(2)	H(3A)-C(3)-H(3C)	109.5
C(41)-C(42)-C(43)	120.6(3)	H(3B)-C(3)-H(3C)	109.5
C(41)-C(42)-H(42)	119.7	Sn(1)-C(4)-H(4A)	109.5
C(43)-C(42)-H(42)	119.7	Sn(1)-C(4)-H(4B)	109.5
C(43)-C(44)-C(45)	120.1(3)	H(4A)-C(4)-H(4B)	109.5
C(43)-C(44)-H(44)	119.9	Sn(1)-C(4)-H(4C)	109.5

H(4A)-C(4)-H(4C)	109.5
H(4B)-C(4)-H(4C)	109.5

---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms.

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for I. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2 \sin^2 \theta [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
Sn(1)	80(1)	45(1)	38(1)	4(1)	-1(1)	0(1)
P(2)	47(1)	35(1)	40(1)	-2(1)	-5(1)	1(1)
P(1)	32(1)	32(1)	43(1)	-3(1)	4(1)	-1(1)
S(6)	88(1)	39(1)	38(1)	2(1)	4(1)	-1(1)
S(5)	71(1)	40(1)	42(1)	-6(1)	9(1)	1(1)
S(1)	98(1)	40(1)	60(1)	4(1)	-22(1)	-5(1)
S(4)	46(1)	61(1)	85(1)	-28(1)	-1(1)	-2(1)
S(2)	80(1)	54(1)	59(1)	12(1)	-15(1)	-2(1)
S(3)	87(1)	45(1)	61(1)	3(1)	-15(1)	2(1)
O(4)	64(1)	67(1)	67(2)	-2(1)	26(1)	7(1)
O(3)	125(2)	47(1)	55(1)	-15(1)	0(1)	-2(1)
O(1)	105(2)	61(1)	46(1)	-5(1)	20(1)	-8(1)
O(2)	113(2)	45(1)	71(2)	12(1)	-11(1)	16(1)
C(1)	52(2)	46(2)	42(2)	-1(1)	12(1)	-4(1)
C(2)	78(2)	45(2)	36(2)	4(1)	2(2)	-2(2)
N(1)	71(2)	41(1)	38(1)	-1(1)	-2(1)	-7(1)
N(2)	85(2)	41(1)	43(1)	4(1)	-10(1)	-1(1)
C(25)	80(2)	52(2)	55(2)	-2(2)	18(2)	1(2)
C(23)	135(4)	43(2)	38(2)	-3(1)	-1(2)	-7(2)
F(1)	202(3)	85(2)	44(1)	-14(1)	-16(2)	0(2)
C(21)	84(2)	54(2)	48(2)	-3(2)	14(2)	-4(2)
C(20)	75(2)	36(2)	39(2)	-1(1)	11(2)	-4(1)
C(24)	121(3)	56(2)	47(2)	-4(2)	28(2)	7(2)
C(22)	95(3)	61(2)	56(2)	4(2)	-5(2)	-9(2)
C(10)	53(2)	30(1)	46(2)	-3(1)	4(1)	5(1)
C(15)	57(2)	53(2)	60(2)	4(2)	-2(2)	1(2)
F(2)	156(2)	98(2)	59(1)	34(1)	29(1)	29(2)
C(13)	98(3)	52(2)	49(2)	14(2)	10(2)	21(2)
C(12)	92(3)	53(2)	54(2)	5(2)	-17(2)	0(2)
C(11)	66(2)	43(2)	58(2)	4(1)	-2(2)	-8(1)
C(14)	68(2)	58(2)	77(3)	19(2)	27(2)	5(2)
C(81)	45(2)	41(2)	39(2)	-1(1)	-6(1)	-2(1)
C(82)	61(2)	52(2)	48(2)	-9(2)	0(2)	-11(1)

C(86)	83(2)	53(2)	48(2)	-6(2)	1(2)	-15(2)
C(83)	64(2)	73(2)	45(2)	-5(2)	4(2)	-1(2)
C(84)	70(2)	83(3)	61(2)	14(2)	4(2)	-22(2)
C(85)	102(3)	73(2)	68(3)	-2(2)	1(2)	-45(2)
C(71)	49(2)	41(2)	40(2)	-3(1)	-2(1)	0(1)
C(76)	56(2)	45(2)	49(2)	-3(1)	-7(2)	3(1)
C(74)	91(3)	70(2)	46(2)	-16(2)	-4(2)	-10(2)
C(75)	76(2)	65(2)	48(2)	1(2)	-15(2)	-5(2)
C(73)	102(3)	51(2)	60(2)	-14(2)	2(2)	9(2)
C(72)	91(2)	47(2)	49(2)	-5(2)	-7(2)	13(2)
C(01)	61(2)	35(1)	37(2)	-1(1)	-2(1)	3(1)
C(30)	73(2)	52(2)	63(2)	2(2)	6(2)	13(2)
C(03)	83(2)	46(2)	59(2)	3(2)	-16(2)	-10(2)
C(06)	117(3)	63(2)	61(2)	4(2)	15(2)	38(2)
C(05)	182(5)	41(2)	56(2)	-2(2)	-5(3)	18(3)
C(04)	144(4)	44(2)	76(3)	1(2)	-33(3)	-19(2)
C(92)	57(2)	39(2)	44(2)	-1(1)	-3(1)	3(1)
C(93)	65(2)	49(2)	52(2)	-1(2)	-14(2)	12(2)
C(91)	47(2)	39(2)	47(2)	2(1)	-3(1)	0(1)
C(95)	52(2)	107(3)	83(3)	18(2)	9(2)	3(2)
C(96)	58(2)	85(2)	59(2)	24(2)	0(2)	3(2)
C(94)	51(2)	70(2)	78(3)	0(2)	-12(2)	11(2)
C(31)	33(1)	34(1)	51(2)	-7(1)	5(1)	-1(1)
C(32)	44(2)	47(2)	55(2)	-3(1)	1(1)	2(1)
C(36)	47(2)	48(2)	61(2)	5(1)	11(2)	3(1)
C(35)	43(2)	66(2)	88(3)	-5(2)	23(2)	0(2)
C(33)	48(2)	65(2)	70(2)	-3(2)	-10(2)	10(2)
C(34)	38(2)	68(2)	94(3)	-8(2)	-4(2)	7(2)
C(51)	29(1)	36(1)	44(2)	-1(1)	1(1)	-3(1)
C(52)	46(2)	40(2)	49(2)	-3(1)	5(1)	-3(1)
C(48)	59(2)	42(2)	64(2)	-6(2)	19(2)	-3(1)
C(54)	59(2)	61(2)	60(2)	15(2)	12(2)	-7(2)
C(55)	73(2)	41(2)	79(2)	8(2)	16(2)	-9(2)
C(53)	58(2)	62(2)	47(2)	-5(2)	12(2)	-1(2)
C(41)	40(1)	41(2)	45(2)	-4(1)	4(1)	-1(1)
C(42)	80(2)	48(2)	53(2)	-11(2)	-6(2)	14(2)
C(44)	83(3)	79(3)	50(2)	-16(2)	-11(2)	-3(2)
C(46)	75(2)	48(2)	55(2)	-2(2)	-7(2)	-3(2)

C(43)	105(3)	57(2)	63(2)	-21(2)	-10(2)	5(2)
C(45)	96(3)	72(2)	58(2)	4(2)	-22(2)	0(2)
C(61)	40(1)	32(1)	40(2)	-1(1)	5(1)	0(1)
C(66)	41(2)	43(2)	54(2)	-6(1)	7(1)	-2(1)
C(62)	42(2)	39(2)	69(2)	2(1)	4(1)	1(1)
C(63)	55(2)	44(2)	66(2)	6(2)	10(2)	14(1)
C(64)	72(2)	33(2)	50(2)	0(1)	11(2)	0(1)
C(65)	57(2)	41(2)	65(2)	-7(1)	8(2)	-13(1)
C(3)	105(3)	84(3)	47(2)	-3(2)	2(2)	12(2)
C(4)	84(2)	92(3)	45(2)	12(2)	-6(2)	-16(2)

---

Table 5. Hydrogen coordinates (  $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ )for **3b**.

	x	y	z	U(eq)
H(25)	3163	-216	4698	75
H(21)	941	92	5029	74
H(24)	2772	-443	3977	89
H(22)	544	-157	4307	85
H(15)	4492	-63	7212	68
H(12)	6349	215	8318	80
H(11)	6596	490	7585	67
H(14)	4246	-336	7949	81
H(82)	4972	2382	3642	64
H(86)	5391	3716	4409	74
H(83)	5875	2694	3130	73
H(84)	6529	3513	3251	85
H(85)	6289	4025	3887	97
H(76)	5173	2369	5306	60
H(74)	5066	3691	6120	83
H(75)	5453	2792	5988	75
H(73)	4365	4175	5594	85
H(72)	4080	3768	4909	75
H(30)	5743	2043	4528	75
H(03)	3439	1762	4414	75
H(06)	5972	1093	4445	96
H(05)	4946	505	4306	111
H(04)	3694	830	4296	105
H(92)	3616	3277	3753	56
H(93)	2325	3493	3605	67
H(95)	1689	2806	4767	97
H(96)	2974	2594	4925	81
H(94)	1370	3251	4106	80
H(32)	4380	1360	3256	58
H(36)	4909	1980	2039	62
H(35)	6207	1731	2150	78

H(33)	5681	1117	3355	73
H(34)	6577	1302	2804	80
H(52)	2697	2295	3356	54
H(48)	3041	829	2745	66
H(54)	1842	899	3894	72
H(55)	2368	388	3315	77
H(53)	2020	1847	3918	67
H(42)	3539	963	2037	73
H(44)	2475	1354	891	85
H(46)	2818	2526	1825	71
H(43)	3062	708	1343	90
H(45)	2353	2262	1127	90
H(66)	4662	2802	2686	55
H(62)	2324	2770	2604	60
H(63)	2296	3726	2695	66
H(64)	3443	4214	2793	62
H(65)	4615	3759	2790	65
H(3A)	4961	1040	5396	118
H(3B)	4506	472	5388	118
H(3C)	5183	565	5736	118
H(4A)	2978	879	6699	111
H(4B)	3656	441	6739	111
H(4C)	2979	347	6392	111

---

Table 6. Torsion angles [°] for <b>3b</b> .			
		O(3)-S(5)-C(10)-C(11)	131.6(2)
		O(4)-S(5)-C(10)-C(11)	6.6(3)
C(3)-Sn(1)-S(1)-C(2)	76.89(16)	N(1)-S(5)-C(10)-C(11)	-116.7(2)
C(4)-Sn(1)-S(1)-C(2)	-67.13(15)	O(3)-S(5)-C(10)-C(15)	-45.1(3)
S(3)-Sn(1)-S(1)-C(2)	-173.18(11)	O(4)-S(5)-C(10)-C(15)	-170.1(2)
C(3)-Sn(1)-S(3)-C(1)	-66.72(14)	N(1)-S(5)-C(10)-C(15)	66.6(2)
C(4)-Sn(1)-S(3)-C(1)	73.34(14)	C(11)-C(10)-C(15)-C(14)	-0.3(4)
S(1)-Sn(1)-S(3)-C(1)	-173.57(10)	S(5)-C(10)-C(15)-C(14)	176.4(2)
Sn(1)-S(3)-C(1)-N(1)	0.2(2)	F(2)-C(13)-C(12)-C(11)	178.3(3)
Sn(1)-S(3)-C(1)-S(4)	-178.65(15)	C(14)-C(13)-C(12)-C(11)	0.0(5)
Sn(1)-S(1)-C(2)-N(2)	0.3(2)	C(15)-C(10)-C(11)-C(12)	0.3(4)
Sn(1)-S(1)-C(2)-S(2)	-178.36(18)	S(5)-C(10)-C(11)-C(12)	-176.3(2)
S(4)-C(1)-N(1)-S(5)	-8.1(4)	C(13)-C(12)-C(11)-C(10)	-0.2(5)
S(3)-C(1)-N(1)-S(5)	173.15(15)	C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	0.0(5)
O(3)-S(5)-N(1)-C(1)	-171.1(2)	F(2)-C(13)-C(14)-C(15)	-178.2(3)
O(4)-S(5)-N(1)-C(1)	-41.8(3)	C(10)-C(15)-C(14)-C(13)	0.1(5)
C(10)-S(5)-N(1)-C(1)	76.8(3)	C(01)-P(2)-C(81)-C(86)	-141.6(3)
S(2)-C(2)-N(2)-S(6)	-20.6(4)	C(71)-P(2)-C(81)-C(86)	-20.3(3)
S(1)-C(2)-N(2)-S(6)	160.95(17)	C(91)-P(2)-C(81)-C(86)	98.2(3)
O(1)-S(6)-N(2)-C(2)	-63.4(3)	C(01)-P(2)-C(81)-C(82)	34.8(3)
O(2)-S(6)-N(2)-C(2)	169.9(3)	C(71)-P(2)-C(81)-C(82)	156.2(2)
C(20)-S(6)-N(2)-C(2)	54.6(3)	C(91)-P(2)-C(81)-C(82)	-85.3(3)
C(22)-C(21)-C(20)-C(25)	0.4(5)	C(86)-C(81)-C(82)-C(83)	0.1(5)
C(22)-C(21)-C(20)-S(6)	-176.6(2)	P(2)-C(81)-C(82)-C(83)	-176.4(2)
C(24)-C(25)-C(20)-C(21)	0.4(5)	C(82)-C(81)-C(86)-C(85)	0.1(5)
C(24)-C(25)-C(20)-S(6)	177.4(2)	P(2)-C(81)-C(86)-C(85)	176.6(3)
O(1)-S(6)-C(20)-C(21)	11.4(3)	C(81)-C(82)-C(83)-C(84)	-0.3(5)
O(2)-S(6)-C(20)-C(21)	136.2(3)	C(82)-C(83)-C(84)-C(85)	0.1(6)
N(2)-S(6)-C(20)-C(21)	-109.7(3)	C(83)-C(84)-C(85)-C(86)	0.1(6)
O(1)-S(6)-C(20)-C(25)	-165.7(2)	C(81)-C(86)-C(85)-C(84)	-0.3(6)
O(2)-S(6)-C(20)-C(25)	-40.8(3)	C(01)-P(2)-C(71)-C(76)	15.0(3)
N(2)-S(6)-C(20)-C(25)	73.3(3)	C(91)-P(2)-C(71)-C(76)	137.0(2)
F(1)-C(23)-C(24)-C(25)	-179.6(3)	C(81)-P(2)-C(71)-C(76)	-102.0(3)
C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	0.4(5)	C(01)-P(2)-C(71)-C(72)	-166.0(2)
C(20)-C(25)-C(24)-C(23)	-0.8(5)	C(91)-P(2)-C(71)-C(72)	-44.0(3)
C(24)-C(23)-C(22)-C(21)	0.3(5)	C(81)-P(2)-C(71)-C(72)	77.0(3)
F(1)-C(23)-C(22)-C(21)	-179.7(3)	C(72)-C(71)-C(76)-C(75)	-1.8(5)
C(20)-C(21)-C(22)-C(23)	-0.8(5)	P(2)-C(71)-C(76)-C(75)	177.2(2)

C(73)-C(74)-C(75)-C(76)	1.2(5)	C(61)-P(1)-C(31)-C(32)	102.9(2)
C(71)-C(76)-C(75)-C(74)	0.4(5)	C(51)-P(1)-C(31)-C(32)	-16.0(2)
C(75)-C(74)-C(73)-C(72)	-1.3(6)	C(36)-C(31)-C(32)-C(33)	0.7(4)
C(74)-C(73)-C(72)-C(71)	-0.1(6)	P(1)-C(31)-C(32)-C(33)	-175.2(2)
C(76)-C(71)-C(72)-C(73)	1.6(5)	C(32)-C(31)-C(36)-C(35)	-0.7(4)
P(2)-C(71)-C(72)-C(73)	-177.4(3)	P(1)-C(31)-C(36)-C(35)	175.3(2)
C(71)-P(2)-C(01)-C(03)	113.4(3)	C(31)-C(36)-C(35)-C(34)	0.4(5)
C(91)-P(2)-C(01)-C(03)	-6.3(3)	C(31)-C(32)-C(33)-C(34)	-0.4(5)
C(81)-P(2)-C(01)-C(03)	-126.5(3)	C(32)-C(33)-C(34)-C(35)	0.0(5)
C(71)-P(2)-C(01)-C(30)	-73.0(3)	C(36)-C(35)-C(34)-C(33)	-0.1(5)
C(91)-P(2)-C(01)-C(30)	167.3(2)	C(41)-P(1)-C(51)-C(52)	-130.7(2)
C(81)-P(2)-C(01)-C(30)	47.1(3)	C(61)-P(1)-C(51)-C(52)	-8.9(3)
C(03)-C(01)-C(30)-C(06)	0.0(5)	C(31)-P(1)-C(51)-C(52)	110.2(2)
P(2)-C(01)-C(30)-C(06)	-173.7(3)	C(41)-P(1)-C(51)-C(48)	54.1(3)
C(30)-C(01)-C(03)-C(04)	-1.8(5)	C(61)-P(1)-C(51)-C(48)	175.8(2)
P(2)-C(01)-C(03)-C(04)	171.7(3)	C(31)-P(1)-C(51)-C(48)	-65.1(3)
C(01)-C(30)-C(06)-C(05)	2.1(5)	C(48)-C(51)-C(52)-C(53)	-0.3(4)
C(30)-C(06)-C(05)-C(04)	-2.3(6)	P(1)-C(51)-C(52)-C(53)	-175.6(2)
C(06)-C(05)-C(04)-C(03)	0.5(6)	C(52)-C(51)-C(48)-C(55)	0.1(4)
C(01)-C(03)-C(04)-C(05)	1.6(6)	P(1)-C(51)-C(48)-C(55)	175.4(2)
C(91)-C(92)-C(93)-C(94)	-0.5(4)	C(53)-C(54)-C(55)-C(48)	-1.0(5)
C(93)-C(92)-C(91)-C(96)	0.1(4)	C(51)-C(48)-C(55)-C(54)	0.6(5)
C(93)-C(92)-C(91)-P(2)	-179.7(2)	C(55)-C(54)-C(53)-C(52)	0.8(5)
C(01)-P(2)-C(91)-C(92)	-111.0(2)	C(51)-C(52)-C(53)-C(54)	-0.1(5)
C(71)-P(2)-C(91)-C(92)	126.2(2)	C(61)-P(1)-C(41)-C(42)	170.4(2)
C(81)-P(2)-C(91)-C(92)	5.6(3)	C(31)-P(1)-C(41)-C(42)	50.1(3)
C(01)-P(2)-C(91)-C(96)	69.2(3)	C(51)-P(1)-C(41)-C(42)	-68.0(3)
C(71)-P(2)-C(91)-C(96)	-53.5(3)	C(61)-P(1)-C(41)-C(46)	-9.9(3)
C(81)-P(2)-C(91)-C(96)	-174.1(2)	C(31)-P(1)-C(41)-C(46)	-130.1(2)
C(94)-C(95)-C(96)-C(91)	-0.2(6)	C(51)-P(1)-C(41)-C(46)	111.7(2)
C(92)-C(91)-C(96)-C(95)	0.3(5)	C(46)-C(41)-C(42)-C(43)	-2.7(5)
P(2)-C(91)-C(96)-C(95)	180.0(3)	P(1)-C(41)-C(42)-C(43)	177.1(3)
C(92)-C(93)-C(94)-C(95)	0.6(5)	C(42)-C(41)-C(46)-C(45)	2.4(5)
C(96)-C(95)-C(94)-C(93)	-0.3(6)	P(1)-C(41)-C(46)-C(45)	-177.4(3)
C(41)-P(1)-C(31)-C(36)	47.3(2)	C(45)-C(44)-C(43)-C(42)	0.2(6)
C(61)-P(1)-C(31)-C(36)	-73.1(2)	C(41)-C(42)-C(43)-C(44)	1.5(6)
C(51)-P(1)-C(31)-C(36)	168.0(2)	C(43)-C(44)-C(45)-C(46)	-0.5(6)
C(41)-P(1)-C(31)-C(32)	-136.8(2)	C(41)-C(46)-C(45)-C(44)	-0.8(5)

C(41)-P(1)-C(61)-C(66)	-113.2(2)
C(31)-P(1)-C(61)-C(66)	6.6(3)
C(51)-P(1)-C(61)-C(66)	124.2(2)
C(41)-P(1)-C(61)-C(62)	66.2(3)
C(31)-P(1)-C(61)-C(62)	-174.0(2)
C(51)-P(1)-C(61)-C(62)	-56.4(3)
C(62)-C(61)-C(66)-C(65)	1.0(4)
P(1)-C(61)-C(66)-C(65)	-179.6(2)
C(66)-C(61)-C(62)-C(63)	-0.4(4)
P(1)-C(61)-C(62)-C(63)	-179.8(2)
C(61)-C(62)-C(63)-C(64)	-0.4(5)
C(62)-C(63)-C(64)-C(65)	0.6(5)
C(63)-C(64)-C(65)-C(66)	0.0(5)
C(61)-C(66)-C(65)-C(64)	-0.8(5)

---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Material suplementar do bis(4-  
clorofenilsulfonilditiocarbimato)dimetilestanato(IV) (**3c**).

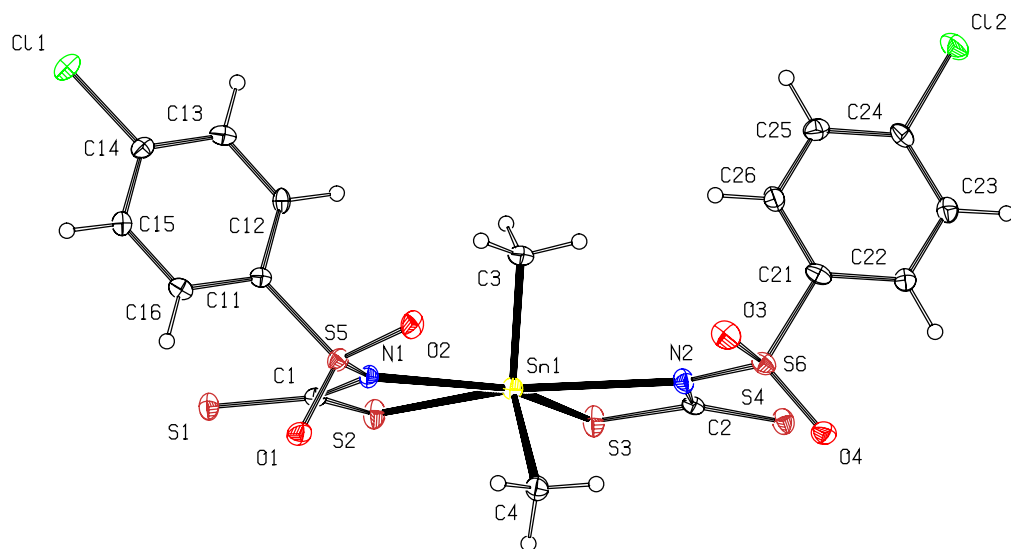


FIGURA 2. Representação Ortep da molécula (II). Os elipsóides de deslocamento estão definidos com 30 % de probabilidade. Os átomos de hidrogênio estão representados como esferas de raio fixo.

Table 1. Crystal data and structure refinement for **3c**.

Identification code	3c	
Empirical formula	C <sub>64</sub> H <sub>54</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> P <sub>2</sub> S <sub>6</sub> Sn	
Formula weight	1358.98	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	orthorhombic	
Space group	Pbca	
Unit cell dimensions	a = 17.7629(7) Å	α = 90°.
	b = 24.4504(10) Å	β = 90°.
	c = 28.2341(13) Å	γ = 90°.
Volume	12262.4(9) Å <sup>3</sup>	
Z	8	
Density (calculated)	1.472 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.810 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	5552	
Crystal size	0,10 x 0,10 x 0,20 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.44 to 25.01°.	
Index ranges	-21 ≤ h ≤ 21, -29 ≤ k ≤ 21, -16 ≤ l ≤ 33	
Reflections collected	51839	
Independent reflections	10789 [R(int) = 0.0892]	
Completeness to theta = 25.01°	99.9 %	
Absorption correction	gaussian	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	10789 / 0 / 731	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.999	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0456, wR2 = 0.0906	
R indices (all data)	R1 = 0.0915, wR2 = 0.1081	
Largest diff. peak and hole	0.704 and -0.502 e.Å <sup>-3</sup>	

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ )for **3c**.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U^{ij}$  tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Sn(1)	2518(1)	4490(1)	1681(1)	20(1)
S(1)	2722(1)	4032(1)	3318(1)	24(1)
S(6)	2180(1)	5333(1)	454(1)	22(1)
S(5)	2413(1)	5276(1)	2899(1)	20(1)
S(2)	2740(1)	3762(1)	2285(1)	26(1)
S(3)	2567(1)	3799(1)	1033(1)	29(1)
S(4)	2324(1)	4092(1)	24(1)	24(1)
O(1)	1742(2)	5246(1)	3187(1)	24(1)
O(4)	1522(2)	5288(1)	160(1)	25(1)
O(3)	2211(2)	5784(1)	781(1)	30(1)
O(2)	2464(2)	5728(1)	2571(1)	26(1)
C(1)	2653(2)	4238(2)	2754(2)	21(1)
C(2)	2396(2)	4297(2)	591(2)	21(1)
N(2)	2347(2)	4798(2)	775(1)	23(1)
N(1)	2545(2)	4741(1)	2575(1)	20(1)
C(14)	4430(2)	5406(2)	3865(2)	20(1)
C(15)	3717(2)	5408(2)	4060(2)	20(1)
C(12)	3912(2)	5336(2)	3090(2)	18(1)
C(16)	3096(2)	5369(2)	3770(2)	19(1)
C(13)	4534(2)	5378(2)	3379(2)	22(1)
C(11)	3197(2)	5327(2)	3283(2)	16(1)
C(22)	2867(3)	5428(2)	-417(2)	19(1)
C(21)	2970(2)	5402(2)	71(2)	20(1)
C(23)	3484(3)	5484(2)	-713(2)	23(1)
C(25)	4295(3)	5491(2)	-29(2)	25(1)
C(24)	4193(3)	5517(2)	-512(2)	23(1)
C(26)	3683(3)	5437(2)	266(2)	25(1)
Cl(1)	5210(1)	5439(1)	4234(1)	28(1)
Cl(2)	4975(1)	5594(1)	-879(1)	37(1)
P(1)	600(1)	2380(1)	3179(1)	23(1)
C(34)	3132(3)	2062(2)	3292(2)	30(1)
C(35)	2625(3)	1668(2)	3438(2)	33(1)

C(33)	2878(3)	2558(2)	3123(2)	24(1)
C(31)	1599(3)	2269(2)	3246(2)	23(1)
C(32)	2114(3)	2669(2)	3101(2)	22(1)
C(36)	1861(3)	1763(2)	3407(2)	31(1)
C(61)	415(2)	3017(2)	2880(2)	24(1)
C(64)	51(3)	4001(2)	2458(2)	38(1)
C(65)	-185(3)	3517(2)	2255(2)	40(1)
C(62)	647(3)	3507(2)	3088(2)	32(1)
C(66)	5(3)	3020(2)	2463(2)	32(1)
C(63)	467(3)	3997(2)	2867(2)	34(1)
C(41)	75(3)	2371(2)	3720(2)	25(1)
C(44)	-968(3)	2180(2)	4433(2)	42(1)
C(42)	199(3)	1963(2)	4057(2)	37(1)
C(45)	-1084(3)	2598(2)	4117(2)	43(2)
C(43)	-316(4)	1872(2)	4409(2)	44(2)
C(46)	-569(3)	2695(2)	3763(2)	38(1)
C(51)	228(2)	1823(2)	2831(2)	21(1)
C(56)	-522(3)	1667(2)	2892(2)	28(1)
C(53)	369(3)	1152(2)	2224(2)	28(1)
C(54)	-371(3)	998(2)	2282(2)	32(1)
C(55)	-820(3)	1249(2)	2615(2)	33(1)
C(52)	675(3)	1565(2)	2499(2)	24(1)
P(2)	5849(1)	2320(1)	4381(1)	21(1)
C(81)	6446(2)	2281(2)	4894(2)	20(1)
C(84)	7413(3)	2236(2)	5660(2)	28(1)
C(83)	7533(3)	2610(2)	5303(2)	34(1)
C(86)	6327(3)	1900(2)	5256(2)	27(1)
C(85)	6820(3)	1884(2)	5640(2)	31(1)
C(82)	7060(3)	2623(2)	4919(2)	30(1)
C(91)	5156(3)	1786(2)	4394(2)	23(1)
C(95)	4514(3)	1023(2)	4042(2)	33(1)
C(96)	5083(3)	1416(2)	4027(2)	28(1)
C(92)	4660(3)	1759(2)	4777(2)	29(1)
C(94)	4036(3)	1003(2)	4424(2)	29(1)
C(93)	4106(3)	1365(2)	4795(2)	29(1)
C(71)	6445(2)	2242(2)	3871(2)	21(1)
C(75)	7378(3)	1709(2)	3469(2)	30(1)
C(74)	7363(3)	2083(2)	3103(2)	32(1)

C(73)	6901(3)	2535(2)	3120(2)	31(1)
C(72)	6435(3)	2615(2)	3505(2)	26(1)
C(76)	6924(3)	1791(2)	3860(2)	29(1)
C(06)	4636(3)	2975(2)	4162(2)	42(2)
C(01)	5349(3)	2963(2)	4357(2)	24(1)
C(03)	5303(3)	3930(2)	4484(2)	33(1)
C(02)	5683(3)	3443(2)	4514(2)	29(1)
C(04)	4594(3)	3949(2)	4294(2)	44(2)
C(05)	4263(3)	3479(2)	4133(2)	57(2)
C(4)	1397(2)	4779(2)	1721(2)	26(1)
C(3)	3500(2)	4980(2)	1651(2)	28(1)

---

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°]  
for **3c**.

Sn(1)-C(4)	2.116(4)	C(23)-C(24)	1.384(6)
Sn(1)-C(3)	2.118(4)	C(23)-H(23)	0.9500
Sn(1)-N(1)	2.600(3)	C(25)-C(24)	1.377(6)
Sn(1)-N(2)	2.682(3)	C(25)-C(26)	1.377(6)
Sn(1)-S(3)	2.4913(12)	C(25)-H(25)	0.9500
Sn(1)-S(2)	2.4991(12)	C(24)-Cl(2)	1.742(4)
S(1)-C(1)	1.676(5)	C(26)-H(26)	0.9500
S(6)-O(4)	1.437(3)	P(1)-C(41)	1.789(5)
S(6)-O(3)	1.439(3)	P(1)-C(61)	1.803(5)
S(6)-N(2)	1.620(4)	P(1)-C(51)	1.804(4)
S(6)-C(21)	1.779(4)	P(1)-C(31)	1.805(5)
S(5)-O(2)	1.444(3)	C(34)-C(33)	1.380(6)
S(5)-O(1)	1.445(3)	C(34)-C(35)	1.380(6)
S(5)-N(1)	1.613(4)	C(34)-H(34)	0.9500
S(5)-C(11)	1.770(4)	C(35)-C(36)	1.380(6)
S(2)-C(1)	1.769(5)	C(35)-H(35)	0.9500
S(3)-C(2)	1.769(4)	C(33)-C(32)	1.385(6)
S(4)-C(2)	1.682(4)	C(33)-H(33)	0.9500
C(1)-N(1)	1.342(5)	C(31)-C(32)	1.399(6)
C(2)-N(2)	1.332(6)	C(31)-C(36)	1.400(6)
C(14)-C(15)	1.379(6)	C(32)-H(32)	0.9500
C(14)-C(13)	1.387(6)	C(36)-H(36)	0.9500
C(14)-Cl(1)	1.733(4)	C(61)-C(66)	1.384(6)
C(15)-C(16)	1.378(6)	C(61)-C(62)	1.397(6)
C(15)-H(15)	0.9500	C(64)-C(63)	1.372(7)
C(12)-C(13)	1.376(6)	C(64)-C(65)	1.379(7)
C(12)-C(11)	1.382(6)	C(64)-H(64)	0.9500
C(12)-H(12)	0.9500	C(65)-C(66)	1.391(6)
C(16)-C(11)	1.389(6)	C(65)-H(65)	0.9500
C(16)-H(16)	0.9500	C(62)-C(63)	1.387(6)
C(13)-H(13)	0.9500	C(62)-H(62)	0.9500
C(22)-C(23)	1.385(6)	C(66)-H(66)	0.9500
C(22)-C(21)	1.390(6)	C(63)-H(63)	0.9500
C(22)-H(22)	0.9500	C(41)-C(46)	1.396(7)
C(21)-C(26)	1.384(6)	C(41)-C(42)	1.396(6)
		C(44)-C(45)	1.372(7)
		C(44)-C(43)	1.383(8)
		C(44)-H(44)	0.9500

C(42)-C(43)	1.367(7)	C(92)-C(93)	1.377(6)
C(42)-H(42)	0.9500	C(92)-H(92)	0.9500
C(45)-C(46)	1.377(7)	C(94)-C(93)	1.377(6)
C(45)-H(45)	0.9500	C(94)-H(94)	0.9500
C(43)-H(43)	0.9500	C(93)-H(93)	0.9500
C(46)-H(46)	0.9500	C(71)-C(72)	1.380(6)
C(51)-C(52)	1.382(6)	C(71)-C(76)	1.393(6)
C(51)-C(56)	1.397(6)	C(75)-C(74)	1.381(7)
C(56)-C(55)	1.391(6)	C(75)-C(76)	1.381(6)
C(56)-H(56)	0.9500	C(75)-H(75)	0.9500
C(53)-C(54)	1.377(7)	C(74)-C(73)	1.379(7)
C(53)-C(52)	1.386(6)	C(74)-H(74)	0.9500
C(53)-H(53)	0.9500	C(73)-C(72)	1.377(6)
C(54)-C(55)	1.379(7)	C(73)-H(73)	0.9500
C(54)-H(54)	0.9500	C(72)-H(72)	0.9500
C(55)-H(55)	0.9500	C(76)-H(76)	0.9500
C(52)-H(52)	0.9500	C(06)-C(01)	1.381(6)
P(2)-C(91)	1.796(5)	C(06)-C(05)	1.401(7)
P(2)-C(81)	1.797(5)	C(06)-H(06)	0.9500
P(2)-C(71)	1.798(5)	C(01)-C(02)	1.388(6)
P(2)-C(01)	1.806(4)	C(03)-C(04)	1.370(7)
C(81)-C(82)	1.377(6)	C(03)-C(02)	1.372(6)
C(81)-C(86)	1.397(6)	C(03)-H(03)	0.9500
C(84)-C(85)	1.363(7)	C(02)-H(02)	0.9500
C(84)-C(83)	1.376(6)	C(04)-C(05)	1.369(7)
C(84)-H(84)	0.9500	C(04)-H(04)	0.9500
C(83)-C(82)	1.372(6)	C(05)-H(05)	0.9500
C(83)-H(83)	0.9500	C(4)-H(4A)	0.9800
C(86)-C(85)	1.393(6)	C(4)-H(4B)	0.9800
C(86)-H(86)	0.9500	C(4)-H(4C)	0.9800
C(85)-H(85)	0.9500	C(3)-H(3A)	0.9800
C(82)-H(82)	0.9500	C(3)-H(3B)	0.9800
C(91)-C(96)	1.380(6)	C(3)-H(3C)	0.9800
C(91)-C(92)	1.396(6)		
C(95)-C(94)	1.372(7)	C(4)-Sn(1)-C(3)	126.04(19)
C(95)-C(96)	1.396(6)	C(4)-Sn(1)-S(3)	107.36(13)
C(95)-H(95)	0.9500	C(3)-Sn(1)-S(3)	109.03(14)
C(96)-H(96)	0.9500	C(4)-Sn(1)-S(2)	110.44(13)

C(3)-Sn(1)-S(2)	107.53(13)	C(14)-C(13)-H(13)	120.5
S(3)-Sn(1)-S(2)	90.73(4)	C(12)-C(11)-C(16)	120.5(4)
O(4)-S(6)-O(3)	117.38(19)	C(12)-C(11)-S(5)	118.8(3)
O(4)-S(6)-N(2)	114.15(19)	C(16)-C(11)-S(5)	120.6(3)
O(3)-S(6)-N(2)	104.66(19)	C(23)-C(22)-C(21)	119.9(4)
O(4)-S(6)-C(21)	107.4(2)	C(23)-C(22)-H(22)	120.1
O(3)-S(6)-C(21)	106.7(2)	C(21)-C(22)-H(22)	120.1
N(2)-S(6)-C(21)	105.8(2)	C(26)-C(21)-C(22)	120.8(4)
O(2)-S(5)-O(1)	116.78(18)	C(26)-C(21)-S(6)	119.0(4)
O(2)-S(5)-N(1)	104.36(18)	C(22)-C(21)-S(6)	120.1(3)
O(1)-S(5)-N(1)	113.39(19)	C(24)-C(23)-C(22)	118.6(4)
O(2)-S(5)-C(11)	106.89(19)	C(24)-C(23)-H(23)	120.7
O(1)-S(5)-C(11)	107.98(19)	C(22)-C(23)-H(23)	120.7
N(1)-S(5)-C(11)	106.88(19)	C(24)-C(25)-C(26)	120.0(4)
C(1)-S(2)-Sn(1)	91.53(15)	C(24)-C(25)-H(25)	120.0
C(2)-S(3)-Sn(1)	92.57(15)	C(26)-C(25)-H(25)	120.0
N(1)-C(1)-S(1)	130.0(4)	C(25)-C(24)-C(23)	121.5(4)
N(1)-C(1)-S(2)	109.7(3)	C(25)-C(24)-Cl(2)	119.2(4)
S(1)-C(1)-S(2)	120.3(3)	C(23)-C(24)-Cl(2)	119.2(4)
N(2)-C(2)-S(4)	129.7(3)	C(25)-C(26)-C(21)	119.2(4)
N(2)-C(2)-S(3)	111.6(3)	C(25)-C(26)-H(26)	120.4
S(4)-C(2)-S(3)	118.6(3)	C(21)-C(26)-H(26)	120.4
C(2)-N(2)-S(6)	122.4(3)	C(41)-P(1)-C(61)	108.4(2)
C(1)-N(1)-S(5)	123.5(3)	C(41)-P(1)-C(51)	105.3(2)
C(15)-C(14)-C(13)	121.0(4)	C(61)-P(1)-C(51)	109.3(2)
C(15)-C(14)-Cl(1)	119.6(3)	C(41)-P(1)-C(31)	114.9(2)
C(13)-C(14)-Cl(1)	119.3(3)	C(61)-P(1)-C(31)	111.0(2)
C(16)-C(15)-C(14)	119.9(4)	C(51)-P(1)-C(31)	107.7(2)
C(16)-C(15)-H(15)	120.0	C(33)-C(34)-C(35)	120.3(5)
C(14)-C(15)-H(15)	120.0	C(33)-C(34)-H(34)	119.9
C(13)-C(12)-C(11)	120.3(4)	C(35)-C(34)-H(34)	119.9
C(13)-C(12)-H(12)	119.8	C(36)-C(35)-C(34)	120.3(4)
C(11)-C(12)-H(12)	119.8	C(36)-C(35)-H(35)	119.8
C(15)-C(16)-C(11)	119.3(4)	C(34)-C(35)-H(35)	119.8
C(15)-C(16)-H(16)	120.4	C(34)-C(33)-C(32)	120.4(4)
C(11)-C(16)-H(16)	120.4	C(34)-C(33)-H(33)	119.8
C(12)-C(13)-C(14)	118.9(4)	C(32)-C(33)-H(33)	119.8
C(12)-C(13)-H(13)	120.5	C(32)-C(31)-C(36)	119.6(4)

C(32)-C(31)-P(1)	120.6(3)	C(42)-C(43)-C(44)	120.6(5)
C(36)-C(31)-P(1)	119.6(3)	C(42)-C(43)-H(43)	119.7
C(33)-C(32)-C(31)	119.5(4)	C(44)-C(43)-H(43)	119.7
C(33)-C(32)-H(32)	120.3	C(45)-C(46)-C(41)	120.6(5)
C(31)-C(32)-H(32)	120.3	C(45)-C(46)-H(46)	119.7
C(35)-C(36)-C(31)	119.8(4)	C(41)-C(46)-H(46)	119.7
C(35)-C(36)-H(36)	120.1	C(52)-C(51)-C(56)	120.5(4)
C(31)-C(36)-H(36)	120.1	C(52)-C(51)-P(1)	120.3(3)
C(66)-C(61)-C(62)	120.6(4)	C(56)-C(51)-P(1)	119.2(4)
C(66)-C(61)-P(1)	119.9(4)	C(55)-C(56)-C(51)	119.6(5)
C(62)-C(61)-P(1)	119.4(4)	C(55)-C(56)-H(56)	120.2
C(63)-C(64)-C(65)	120.5(5)	C(51)-C(56)-H(56)	120.2
C(63)-C(64)-H(64)	119.7	C(54)-C(53)-C(52)	120.5(5)
C(65)-C(64)-H(64)	119.7	C(54)-C(53)-H(53)	119.7
C(64)-C(65)-C(66)	120.0(5)	C(52)-C(53)-H(53)	119.7
C(64)-C(65)-H(65)	120.0	C(53)-C(54)-C(55)	120.7(5)
C(66)-C(65)-H(65)	120.0	C(53)-C(54)-H(54)	119.6
C(63)-C(62)-C(61)	118.9(5)	C(55)-C(54)-H(54)	119.6
C(63)-C(62)-H(62)	120.5	C(54)-C(55)-C(56)	119.4(5)
C(61)-C(62)-H(62)	120.5	C(54)-C(55)-H(55)	120.3
C(61)-C(66)-C(65)	119.4(5)	C(56)-C(55)-H(55)	120.3
C(61)-C(66)-H(66)	120.3	C(51)-C(52)-C(53)	119.2(4)
C(65)-C(66)-H(66)	120.3	C(51)-C(52)-H(52)	120.4
C(64)-C(63)-C(62)	120.5(5)	C(53)-C(52)-H(52)	120.4
C(64)-C(63)-H(63)	119.7	C(91)-P(2)-C(81)	110.4(2)
C(62)-C(63)-H(63)	119.7	C(91)-P(2)-C(71)	110.0(2)
C(46)-C(41)-C(42)	118.4(5)	C(81)-P(2)-C(71)	107.0(2)
C(46)-C(41)-P(1)	119.6(4)	C(91)-P(2)-C(01)	107.3(2)
C(42)-C(41)-P(1)	120.6(4)	C(81)-P(2)-C(01)	111.5(2)
C(45)-C(44)-C(43)	119.8(5)	C(71)-P(2)-C(01)	110.6(2)
C(45)-C(44)-H(44)	120.1	C(82)-C(81)-C(86)	119.1(4)
C(43)-C(44)-H(44)	120.1	C(82)-C(81)-P(2)	118.4(3)
C(43)-C(42)-C(41)	120.3(5)	C(86)-C(81)-P(2)	122.4(3)
C(43)-C(42)-H(42)	119.9	C(85)-C(84)-C(83)	120.6(5)
C(41)-C(42)-H(42)	119.9	C(85)-C(84)-H(84)	119.7
C(44)-C(45)-C(46)	120.1(5)	C(83)-C(84)-H(84)	119.7
C(44)-C(45)-H(45)	120.0	C(82)-C(83)-C(84)	119.9(5)
C(46)-C(45)-H(45)	120.0	C(82)-C(83)-H(83)	120.0

C(84)-C(83)-H(83)	120.0	C(72)-C(73)-H(73)	120.0
C(85)-C(86)-C(81)	119.6(4)	C(74)-C(73)-H(73)	120.0
C(85)-C(86)-H(86)	120.2	C(73)-C(72)-C(71)	119.3(4)
C(81)-C(86)-H(86)	120.2	C(73)-C(72)-H(72)	120.3
C(84)-C(85)-C(86)	119.9(4)	C(71)-C(72)-H(72)	120.3
C(84)-C(85)-H(85)	120.0	C(75)-C(76)-C(71)	119.4(4)
C(86)-C(85)-H(85)	120.0	C(75)-C(76)-H(76)	120.3
C(83)-C(82)-C(81)	120.7(4)	C(71)-C(76)-H(76)	120.3
C(83)-C(82)-H(82)	119.6	C(01)-C(06)-C(05)	118.5(5)
C(81)-C(82)-H(82)	119.6	C(01)-C(06)-H(06)	120.7
C(96)-C(91)-C(92)	119.4(4)	C(05)-C(06)-H(06)	120.7
C(96)-C(91)-P(2)	121.8(4)	C(06)-C(01)-C(02)	120.0(4)
C(92)-C(91)-P(2)	118.8(4)	C(06)-C(01)-P(2)	119.1(4)
C(94)-C(95)-C(96)	119.6(5)	C(02)-C(01)-P(2)	120.9(3)
C(94)-C(95)-H(95)	120.2	C(04)-C(03)-C(02)	120.4(5)
C(96)-C(95)-H(95)	120.2	C(04)-C(03)-H(03)	119.8
C(91)-C(96)-C(95)	119.8(5)	C(02)-C(03)-H(03)	119.8
C(91)-C(96)-H(96)	120.1	C(03)-C(02)-C(01)	120.3(4)
C(95)-C(96)-H(96)	120.1	C(03)-C(02)-H(02)	119.9
C(93)-C(92)-C(91)	120.8(5)	C(01)-C(02)-H(02)	119.9
C(93)-C(92)-H(92)	119.6	C(05)-C(04)-C(03)	119.7(5)
C(91)-C(92)-H(92)	119.6	C(05)-C(04)-H(04)	120.1
C(95)-C(94)-C(93)	121.3(5)	C(03)-C(04)-H(04)	120.1
C(95)-C(94)-H(94)	119.4	C(04)-C(05)-C(06)	121.0(5)
C(93)-C(94)-H(94)	119.4	C(04)-C(05)-H(05)	119.5
C(94)-C(93)-C(92)	119.1(5)	C(06)-C(05)-H(05)	119.5
C(94)-C(93)-H(93)	120.5	Sn(1)-C(4)-H(4A)	109.5
C(92)-C(93)-H(93)	120.5	Sn(1)-C(4)-H(4B)	109.5
C(72)-C(71)-C(76)	120.8(4)	H(4A)-C(4)-H(4B)	109.5
C(72)-C(71)-P(2)	121.6(4)	Sn(1)-C(4)-H(4C)	109.5
C(76)-C(71)-P(2)	117.6(3)	H(4A)-C(4)-H(4C)	109.5
C(74)-C(75)-C(76)	119.4(5)	H(4B)-C(4)-H(4C)	109.5
C(74)-C(75)-H(75)	120.3	Sn(1)-C(3)-H(3A)	109.5
C(76)-C(75)-H(75)	120.3	Sn(1)-C(3)-H(3B)	109.5
C(73)-C(74)-C(75)	121.0(5)	H(3A)-C(3)-H(3B)	109.5
C(73)-C(74)-H(74)	119.5	Sn(1)-C(3)-H(3C)	109.5
C(75)-C(74)-H(74)	119.5	H(3A)-C(3)-H(3C)	109.5
C(72)-C(73)-C(74)	120.0(5)	H(3B)-C(3)-H(3C)	109.5

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for II. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2 \sin^2 \theta [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
Sn(1)	20(1)	21(1)	19(1)	1(1)	-1(1)	0(1)
S(1)	35(1)	19(1)	18(1)	2(1)	-4(1)	-2(1)
S(6)	23(1)	20(1)	22(1)	-2(1)	4(1)	-2(1)
S(5)	20(1)	18(1)	21(1)	1(1)	-4(1)	2(1)
S(2)	39(1)	19(1)	21(1)	-2(1)	-4(1)	1(1)
S(3)	42(1)	24(1)	21(1)	2(1)	-3(1)	3(1)
S(4)	31(1)	21(1)	19(1)	-2(1)	1(1)	-1(1)
O(1)	18(2)	29(2)	26(2)	0(2)	0(1)	4(1)
O(4)	21(2)	30(2)	25(2)	-1(2)	2(1)	-1(2)
O(3)	39(2)	22(2)	31(2)	-9(2)	6(2)	-3(2)
O(2)	30(2)	19(2)	29(2)	8(1)	-6(2)	6(2)
C(1)	18(3)	23(2)	22(3)	3(2)	-2(2)	-6(2)
C(2)	14(2)	27(2)	20(2)	1(2)	4(2)	-3(2)
N(2)	29(2)	23(2)	16(2)	0(2)	1(2)	-2(2)
N(1)	23(2)	19(2)	17(2)	3(2)	-4(2)	-2(2)
C(14)	21(2)	13(2)	25(3)	0(2)	-6(2)	-1(2)
C(15)	24(3)	18(2)	17(2)	0(2)	0(2)	2(2)
C(12)	25(3)	15(2)	14(2)	2(2)	-1(2)	5(2)
C(16)	19(2)	14(2)	25(3)	1(2)	5(2)	3(2)
C(13)	17(2)	20(2)	30(3)	0(2)	3(2)	-1(2)
C(11)	16(2)	12(2)	21(3)	0(2)	1(2)	1(2)
C(22)	25(2)	14(2)	19(3)	-2(2)	-1(2)	-2(2)
C(21)	22(3)	11(2)	28(3)	0(2)	7(2)	-2(2)
C(23)	29(3)	21(2)	20(3)	1(2)	0(2)	0(2)
C(25)	22(3)	23(3)	31(3)	0(2)	-3(2)	-3(2)
C(24)	25(3)	18(2)	25(3)	6(2)	7(2)	1(2)
C(26)	30(3)	26(3)	18(3)	2(2)	1(2)	-5(2)
Cl(1)	25(1)	30(1)	30(1)	-4(1)	-10(1)	3(1)
Cl(2)	29(1)	50(1)	33(1)	8(1)	11(1)	-2(1)
P(1)	23(1)	16(1)	30(1)	0(1)	-6(1)	0(1)
C(34)	28(3)	28(3)	34(3)	-13(3)	-8(2)	0(2)
C(35)	34(3)	15(2)	49(4)	0(2)	-16(3)	2(2)
C(33)	25(3)	25(3)	23(3)	-5(2)	0(2)	-2(2)

C(31)	25(3)	17(2)	27(3)	-5(2)	-8(2)	-1(2)
C(32)	28(3)	20(2)	18(3)	-4(2)	-3(2)	1(2)
C(36)	26(3)	17(2)	50(4)	2(2)	-10(3)	-4(2)
C(61)	20(2)	18(2)	33(3)	1(2)	-3(2)	0(2)
C(64)	30(3)	29(3)	54(4)	16(3)	2(3)	11(3)
C(65)	39(3)	34(3)	46(4)	22(3)	-15(3)	-3(3)
C(62)	41(3)	21(3)	33(3)	0(2)	-6(3)	-1(2)
C(66)	27(3)	27(3)	42(3)	2(3)	-6(2)	-4(2)
C(63)	42(3)	15(3)	44(3)	2(2)	11(3)	-2(2)
C(41)	33(3)	17(2)	25(3)	-3(2)	-8(2)	3(2)
C(44)	54(4)	42(3)	31(3)	-5(3)	5(3)	-4(3)
C(42)	53(4)	28(3)	30(3)	-4(3)	0(3)	15(3)
C(45)	46(4)	41(3)	44(4)	1(3)	6(3)	5(3)
C(43)	80(5)	23(3)	29(3)	-1(2)	6(3)	7(3)
C(46)	46(3)	30(3)	37(3)	5(3)	0(3)	5(3)
C(51)	21(2)	16(2)	27(3)	3(2)	-9(2)	-3(2)
C(56)	17(3)	32(3)	34(3)	-2(2)	-4(2)	1(2)
C(53)	39(3)	21(3)	25(3)	2(2)	-4(2)	1(2)
C(54)	43(3)	28(3)	25(3)	4(2)	-13(3)	-5(3)
C(55)	23(3)	37(3)	39(3)	7(3)	-12(2)	-9(2)
C(52)	27(3)	15(2)	30(3)	8(2)	-3(2)	-2(2)
P(2)	22(1)	18(1)	24(1)	2(1)	-2(1)	0(1)
C(81)	22(3)	11(2)	28(3)	-1(2)	-2(2)	3(2)
C(84)	30(3)	33(3)	21(3)	-1(2)	-1(2)	8(2)
C(83)	29(3)	32(3)	41(3)	3(2)	-1(3)	-10(3)
C(86)	36(3)	15(2)	28(3)	-1(2)	2(2)	-7(2)
C(85)	49(3)	27(3)	17(3)	8(2)	-1(2)	-2(3)
C(82)	27(3)	29(3)	34(3)	12(2)	-5(2)	0(2)
C(91)	25(3)	13(2)	29(3)	5(2)	-6(2)	2(2)
C(95)	40(3)	31(3)	28(3)	-5(2)	-10(3)	-8(2)
C(96)	30(3)	34(3)	20(3)	-1(2)	-4(2)	-3(2)
C(92)	30(3)	21(3)	35(3)	-2(2)	4(2)	2(2)
C(94)	23(3)	22(3)	44(3)	7(2)	-8(2)	1(2)
C(93)	29(3)	19(3)	38(3)	-2(2)	7(2)	1(2)
C(71)	21(3)	17(2)	24(3)	2(2)	-3(2)	-2(2)
C(75)	29(3)	32(3)	28(3)	5(2)	0(2)	7(2)
C(74)	25(3)	47(3)	25(3)	0(3)	2(2)	-8(3)
C(73)	46(3)	24(3)	21(3)	8(2)	-5(2)	-9(3)

C(72)	35(3)	18(2)	26(3)	3(2)	-6(2)	-2(2)
C(76)	27(3)	31(3)	28(3)	8(2)	2(2)	2(2)
C(06)	32(3)	23(3)	70(4)	10(3)	-13(3)	-3(2)
C(01)	23(3)	21(3)	28(3)	3(2)	-2(2)	3(2)
C(03)	32(3)	18(3)	50(4)	0(2)	3(3)	3(2)
C(02)	21(3)	26(3)	42(3)	0(2)	-5(2)	3(2)
C(04)	33(3)	27(3)	73(4)	16(3)	5(3)	6(3)
C(05)	28(3)	36(3)	106(6)	22(4)	-26(3)	-3(3)
C(4)	20(3)	36(3)	21(3)	2(2)	3(2)	6(2)
C(3)	18(2)	39(3)	28(3)	2(2)	2(2)	-8(2)

Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **3c**.

	x	y	z	U(eq)	
H(15)		3655	5437	4393	23
H(12)		3975	5314	2757	22
H(16)		2603	5370	3901	23
H(13)		5026	5387	3247	27
H(22)		2374	5407	-547	23
H(23)		3421	5499	-1047	28
H(25)		4788	5511	100	30
H(26)		3749	5423	600	30
H(34)		3657	1990	3308	36
H(35)		2804	1330	3561	39
H(33)		3230	2825	3020	29
H(32)		1942	3013	2989	26
H(36)		1514	1485	3495	37
H(64)		-76	4339	2313	45
H(65)		-478	3523	1974	48
H(62)		925	3505	3376	38
H(66)		-145	2686	2320	38
H(63)		634	4333	3000	40
H(44)		-1335	2102	4668	50
H(42)		643	1746	4042	44
H(45)		-1520	2820	4143	52

H(43)	-224	1596	4638	53
H(46)	-652	2985	3546	45
H(56)	-828	1846	3121	33
H(53)	672	973	1994	34
H(54)	-575	716	2089	39
H(55)	-1329	1138	2656	39
H(52)	1187	1669	2460	29
H(84)	7747	2224	5922	33
H(83)	7944	2858	5323	41
H(86)	5914	1654	5240	32
H(85)	6742	1627	5887	37
H(82)	7157	2872	4668	36
H(95)	4457	770	3789	39
H(96)	5418	1430	3766	34
H(92)	4705	2016	5028	35
H(94)	3651	734	4433	35
H(93)	3777	1344	5059	34
H(75)	7698	1398	3452	36
H(74)	7677	2027	2834	39
H(73)	6902	2791	2868	37
H(72)	6111	2923	3517	32
H(76)	6937	1542	4118	34
H(06)	4404	2650	4051	50
H(03)	5533	4256	4595	40
H(02)	6177	3434	4644	35
H(04)	4332	4287	4274	53
H(05)	3773	3494	3999	68
H(4A)	1050	4467	1731	39
H(4B)	1286	5004	1443	39
H(4C)	1335	4999	2008	39
H(3A)	3945	4745	1634	43
H(3B)	3529	5209	1935	43
H(3C)	3480	5215	1369	43

---

Table 6. Torsion angles [°] for **3c**.

		N(1)-S(5)-C(11)-C(16)	-126.5(3)
		C(23)-C(22)-C(21)-C(26)	0.6(6)
C(4)-Sn(1)-S(2)-C(1)	-67.94(19)	C(23)-C(22)-C(21)-S(6)	179.7(3)
C(3)-Sn(1)-S(2)-C(1)	73.0(2)	O(4)-S(6)-C(21)-C(26)	-178.0(3)
S(3)-Sn(1)-S(2)-C(1)	-176.79(14)	O(3)-S(6)-C(21)-C(26)	55.3(4)
C(4)-Sn(1)-S(3)-C(2)	67.44(19)	N(2)-S(6)-C(21)-C(26)	-55.8(4)
C(3)-Sn(1)-S(3)-C(2)	-72.0(2)	O(4)-S(6)-C(21)-C(22)	2.8(4)
S(2)-Sn(1)-S(3)-C(2)	179.15(14)	O(3)-S(6)-C(21)-C(22)	-123.9(4)
Sn(1)-S(2)-C(1)-N(1)	-2.3(3)	N(2)-S(6)-C(21)-C(22)	125.0(3)
Sn(1)-S(2)-C(1)-S(1)	178.6(2)	C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	-0.4(6)
Sn(1)-S(3)-C(2)-N(2)	2.3(3)	C(26)-C(25)-C(24)-C(23)	-0.7(7)
Sn(1)-S(3)-C(2)-S(4)	-177.9(2)	C(26)-C(25)-C(24)-Cl(2)	179.2(3)
S(4)-C(2)-N(2)-S(6)	1.3(6)	C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	0.5(7)
S(3)-C(2)-N(2)-S(6)	-179.0(2)	C(22)-C(23)-C(24)-Cl(2)	-179.4(3)
O(4)-S(6)-N(2)-C(2)	53.2(4)	C(24)-C(25)-C(26)-C(21)	0.8(7)
O(3)-S(6)-N(2)-C(2)	-177.2(3)	C(22)-C(21)-C(26)-C(25)	-0.7(7)
C(21)-S(6)-N(2)-C(2)	-64.7(4)	S(6)-C(21)-C(26)-C(25)	-179.9(3)
S(1)-C(1)-N(1)-S(5)	-3.3(6)	C(33)-C(34)-C(35)-C(36)	1.4(7)
S(2)-C(1)-N(1)-S(5)	177.8(2)	C(35)-C(34)-C(33)-C(32)	0.5(7)
O(2)-S(5)-N(1)-C(1)	169.8(3)	C(41)-P(1)-C(31)-C(32)	-119.5(4)
O(1)-S(5)-N(1)-C(1)	-62.1(4)	C(61)-P(1)-C(31)-C(32)	3.9(4)
C(11)-S(5)-N(1)-C(1)	56.8(4)	C(51)-P(1)-C(31)-C(32)	123.5(4)
C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	1.5(6)	C(41)-P(1)-C(31)-C(36)	65.8(4)
Cl(1)-C(14)-C(15)-C(16)	-178.4(3)	C(61)-P(1)-C(31)-C(36)	-170.8(4)
C(14)-C(15)-C(16)-C(11)	0.0(6)	C(51)-P(1)-C(31)-C(36)	-51.2(4)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	0.5(6)	C(34)-C(33)-C(32)-C(31)	-1.0(7)
C(15)-C(14)-C(13)-C(12)	-1.7(6)	C(36)-C(31)-C(32)-C(33)	-0.4(7)
Cl(1)-C(14)-C(13)-C(12)	178.1(3)	P(1)-C(31)-C(32)-C(33)	-175.1(3)
C(13)-C(12)-C(11)-C(16)	1.0(6)	C(34)-C(35)-C(36)-C(31)	-2.8(8)
C(13)-C(12)-C(11)-S(5)	179.7(3)	C(32)-C(31)-C(36)-C(35)	2.3(7)
C(15)-C(16)-C(11)-C(12)	-1.3(6)	P(1)-C(31)-C(36)-C(35)	177.1(4)
C(15)-C(16)-C(11)-S(5)	-180.0(3)	C(41)-P(1)-C(61)-C(66)	-111.0(4)
O(2)-S(5)-C(11)-C(12)	-56.6(4)	C(51)-P(1)-C(61)-C(66)	3.3(5)
O(1)-S(5)-C(11)-C(12)	177.0(3)	C(31)-P(1)-C(61)-C(66)	121.9(4)
N(1)-S(5)-C(11)-C(12)	54.7(4)	C(41)-P(1)-C(61)-C(62)	65.1(4)
O(2)-S(5)-C(11)-C(16)	122.2(3)	C(51)-P(1)-C(61)-C(62)	179.4(4)
O(1)-S(5)-C(11)-C(16)	-4.2(4)	C(31)-P(1)-C(61)-C(62)	-62.0(4)

C(63)-C(64)-C(65)-C(66)	-0.6(8)	C(01)-P(2)-C(81)-C(82)	-67.6(4)
C(66)-C(61)-C(62)-C(63)	-0.6(7)	C(91)-P(2)-C(81)-C(86)	-3.8(5)
P(1)-C(61)-C(62)-C(63)	-176.7(4)	C(71)-P(2)-C(81)-C(86)	-123.5(4)
C(62)-C(61)-C(66)-C(65)	-1.1(7)	C(01)-P(2)-C(81)-C(86)	115.4(4)
P(1)-C(61)-C(66)-C(65)	175.0(4)	C(85)-C(84)-C(83)-C(82)	-1.0(7)
C(64)-C(65)-C(66)-C(61)	1.7(8)	C(82)-C(81)-C(86)-C(85)	1.7(7)
C(65)-C(64)-C(63)-C(62)	-1.1(8)	P(2)-C(81)-C(86)-C(85)	178.7(4)
C(61)-C(62)-C(63)-C(64)	1.7(8)	C(83)-C(84)-C(85)-C(86)	-0.2(7)
C(61)-P(1)-C(41)-C(46)	23.8(4)	C(81)-C(86)-C(85)-C(84)	-0.2(7)
C(51)-P(1)-C(41)-C(46)	-93.1(4)	C(84)-C(83)-C(82)-C(81)	2.5(8)
C(31)-P(1)-C(41)-C(46)	148.5(4)	C(86)-C(81)-C(82)-C(83)	-2.8(7)
C(61)-P(1)-C(41)-C(42)	-170.2(4)	P(2)-C(81)-C(82)-C(83)	-180.0(4)
C(51)-P(1)-C(41)-C(42)	72.9(4)	C(81)-P(2)-C(91)-C(96)	-123.6(4)
C(31)-P(1)-C(41)-C(42)	-45.5(5)	C(71)-P(2)-C(91)-C(96)	-5.7(4)
C(46)-C(41)-C(42)-C(43)	2.4(7)	C(01)-P(2)-C(91)-C(96)	114.6(4)
P(1)-C(41)-C(42)-C(43)	-163.7(4)	C(81)-P(2)-C(91)-C(92)	59.0(4)
C(43)-C(44)-C(45)-C(46)	3.0(8)	C(71)-P(2)-C(91)-C(92)	176.9(4)
C(41)-C(42)-C(43)-C(44)	0.6(8)	C(01)-P(2)-C(91)-C(92)	-62.7(4)
C(45)-C(44)-C(43)-C(42)	-3.4(8)	C(92)-C(91)-C(96)-C(95)	0.2(7)
C(44)-C(45)-C(46)-C(41)	0.1(8)	P(2)-C(91)-C(96)-C(95)	-177.1(4)
C(42)-C(41)-C(46)-C(45)	-2.8(7)	C(94)-C(95)-C(96)-C(91)	-0.7(7)
P(1)-C(41)-C(46)-C(45)	163.5(4)	C(96)-C(91)-C(92)-C(93)	0.8(7)
C(41)-P(1)-C(51)-C(52)	-152.6(4)	P(2)-C(91)-C(92)-C(93)	178.2(4)
C(61)-P(1)-C(51)-C(52)	91.2(4)	C(96)-C(95)-C(94)-C(93)	0.1(7)
C(31)-P(1)-C(51)-C(52)	-29.5(4)	C(95)-C(94)-C(93)-C(92)	0.9(7)
C(41)-P(1)-C(51)-C(56)	29.2(4)	C(91)-C(92)-C(93)-C(94)	-1.3(7)
C(61)-P(1)-C(51)-C(56)	-87.1(4)	C(91)-P(2)-C(71)-C(72)	112.6(4)
C(31)-P(1)-C(51)-C(56)	152.3(4)	C(81)-P(2)-C(71)-C(72)	-127.3(4)
C(52)-C(51)-C(56)-C(55)	-0.1(7)	C(01)-P(2)-C(71)-C(72)	-5.7(4)
P(1)-C(51)-C(56)-C(55)	178.1(4)	C(91)-P(2)-C(71)-C(76)	-67.7(4)
C(52)-C(53)-C(54)-C(55)	-0.4(7)	C(81)-P(2)-C(71)-C(76)	52.3(4)
C(53)-C(54)-C(55)-C(56)	0.9(7)	C(01)-P(2)-C(71)-C(76)	174.0(3)
C(51)-C(56)-C(55)-C(54)	-0.6(7)	C(76)-C(75)-C(74)-C(73)	-0.3(7)
C(56)-C(51)-C(52)-C(53)	0.6(7)	C(75)-C(74)-C(73)-C(72)	-0.9(7)
P(1)-C(51)-C(52)-C(53)	-177.7(3)	C(74)-C(73)-C(72)-C(71)	0.7(7)
C(54)-C(53)-C(52)-C(51)	-0.3(7)	C(76)-C(71)-C(72)-C(73)	0.7(7)
C(91)-P(2)-C(81)-C(82)	173.2(4)	P(2)-C(71)-C(72)-C(73)	-179.7(4)
C(71)-P(2)-C(81)-C(82)	53.5(4)	C(74)-C(75)-C(76)-C(71)	1.6(7)

C(72)-C(71)-C(76)-C(75)	-1.9(7)
P(2)-C(71)-C(76)-C(75)	178.5(4)
C(05)-C(06)-C(01)-C(02)	-0.5(8)
C(05)-C(06)-C(01)-P(2)	-178.2(4)
C(91)-P(2)-C(01)-C(06)	-26.2(5)
C(81)-P(2)-C(01)-C(06)	-147.3(4)
C(71)-P(2)-C(01)-C(06)	93.7(4)
C(91)-P(2)-C(01)-C(02)	156.2(4)
C(81)-P(2)-C(01)-C(02)	35.1(5)
C(71)-P(2)-C(01)-C(02)	-83.9(4)
C(04)-C(03)-C(02)-C(01)	-0.6(8)
C(06)-C(01)-C(02)-C(03)	0.9(8)
P(2)-C(01)-C(02)-C(03)	178.5(4)
C(02)-C(03)-C(04)-C(05)	-0.1(9)
C(03)-C(04)-C(05)-C(06)	0.5(9)
C(01)-C(06)-C(05)-C(04)	-0.2(9)

---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMS, R. D.; HUANG, M. *Organometallics*. v. 15(17), p. 3644, 1996.

ALFENAS, A. C.; MAFFIA, R. G. **Métodos em fitopatologia**. Viçosa: ed. UFV, 382 p., 2007.

ALVES, L. C.; RUBINGER, M. M. M.; LINDEMANN, R. H.; PERPÉTUO, G. J.; JANCZAK, J.; MIRANDA, L. D. L.; ZAMBOLIM, L.; OLIVEIRA, M. R. L. Syntheses, crystal structure, spectroscopic characterization and antifungal activity of new *N*-R-sulfonyldithiocarbamate metal complexes, **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 103, p. 1045-1053, 2009.

ALVES, L. C.; **síntese, caracterização, estudo da atividade aceleradora na vulcanização da borracha natural e da atividade antifúngica de dissulfetos e complexos de zinco com ditiocarbimatos**. 2009. 289p.. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, 2009.

AMIM, R.S.; OLIVEIRA, M.R.L.; AMIM Jr, J.; de BELLIS, V.M. *Transition Metal Chemistry*. v. 31, n. 8, p. 1071, 2006.

AMIN, R. S. **Síntese, caracterização e estudo da atividade biológica de complexos metálicos com ditiocarbimatos**. 2007. 121 p.. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, 2007.

AMIN, R. S.; OLIVEIRA, M. R. L.; PERPÉTUO, G. J.; JANCZAC, J.; MIRANDA, L. D. L.; RUBINGER, M. M. M. Syntheses, crystal structure and spectroscopic characterization of new platinum(II) dithiocarbimato complexes. **Polyhedron**, v. 27, p. 1891-1897, 2008.

ASSEFA, Z.; STAPLES, R. J.; FACKLER JR, J. P. **Acta Crystallographica Section C- Crystal Structure Communications**. v. 51(11), p. 2271, 1995.

ASSOCIAÇÃO NACIONAL DE DEFESA VEGETAL - ANDEF. **Safra 2008 - 2009: tendências e desafios: defensivos agrícolas**. Disponível em: <[http://www.abmra.org.br/atividades/2008\\_10\\_safra/palestras/jose-otavio-menten-andef.pdf](http://www.abmra.org.br/atividades/2008_10_safra/palestras/jose-otavio-menten-andef.pdf)>. Acesso em: fevereiro. 2010.

AHMED, J.; ITOH, K.; MATSUDA, I.; UEDA, F.; ISHI, Y.; IBERS, J.A. **Inorganic Chemistry**. v. 16(3), p. 620, 1977.

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

BAROLLI, J. P.; OLIVEIRA, M. R. L., CORRÊA R. S.; ELLENA, J., Bis(tetraphenylphosphonium) tris[N-(methylsulfonyl)dithiocarbimato(2-)- $\kappa^2$ S,S']stannate(IV). **Acta Crystal. E**, E65 (2008) m1154-m1155.

BERALDO, H.; de LIMA, G.M. Anti-fungal activity of organotin compounds. In Davies, A.G. **Tin Chemistry: Fundamentals, frontiers and applications**. New York: Ed. John Wiley & Sons, Ltd., 2008. Volume 1, Cap. IV, p. 443-452.

BERTLEFF, W.; WERNER, H. **Chemische Berichte-Recueil**. v. 115(3), p. 1012, 1982.

- BIANCHINI, A.; MARINGONI, A.C.; CARNEIRO, S.M.T.P.G. Doenças do Feijoeiro. In: Kimati, H., Amorin, L., Bergamin, F.A., Camargo, L.E.A. & Rezende, J.A. (Eds.) **Manual de Fitopatologia**. 3 ed. 2v. Ceres. 1997. pp.376-405.
- BIANCHINI, C.; MELI, A. **Inorganic Chemistry**. v. 26(25), p. 4268, 1987.
- BONATI, F; UGO, R. Organotin(IV) N,N-disubstituted dithiocarbamates. **J. Organomet. Chem.** 10 (1967) 257.
- CARLILE, M. J.; WATKINSON, S. C.; GOODAY, G. W. **The fungi**, London: Academic Press, 2<sup>nd</sup> ed., 588p., 2006.
- CHUNLIN M. A.; JUNHONG ZHANG.; GUANGRU TIAN.; RUFEN ZHANG.. **Journal of Organometallic Chemistry** 690 p.519–533, 2005.
- COSTAMILAN, L. M. Recuperação de colônias de *fusarium solani* f. sp. *glycines* de solo e de restos culturais. **Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento**, n. 12. Junho, 2003.
- COTTON, F.A.; MECLEVERTY, J.A. **Inorganic Chemistry**. v. 6, p. 229, 1967.
- COUCOUVANIS, D.; FACKLER, J.P. **Inorganic Chemistry**. v. 6, (11), p. 2047, 1967.
- COUCOVANIS, D. **Progress Inorganic Chemistry**. v. 2, p. 233, 1969.
- COUCOUVANIS, D., **Progress Inorganic Chemistry**. v. 22, p.301, 1970.
- CUNHA, L. M. G. **Síntese de complexos de metais com ditiocarbimatos e estudo de sua atividade como aceleradores na vulcanização da borracha natural**. 2008. 171 p.. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação

em Agroquímica, Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, 2008.

CUNHA, L.M.G.; RUBINGER, M.M.M.; OLIVEIRA, M.R.L.; SABINO, J.R.S.; ***Acta Crystallographica Section E***. v. E64, 149, 2008.

de OLIVEIRA, V. C.; DA COSTA, J. L. S.; Compatibilidade Vegetativa de Nit-Mutantes de *Fusarium solani* Patogênicos e Não-Patogênicos ao Feijoeiro e à Soja. ***Fitopatologia Brasileira***, V.28(1), 2003.

de SOUSA, G. F.; **Síntese, Caracterização e Reatividade de Organocomplexos de Estanho e Platina: Espectroscopia e Difração de Raios X**, Tese de Doutorado, 1992.

de SOUSA, G. F.; SABINO, J. R.; VENCATO, I.; FILGUEIRAS, C. A. L.; ARDISSON, J. D.; Synthesis, Structural and Spectral Studies of Five- and Six-Coordinate Adducts of Organotin(IV) Halides. ***J. Braz. Chem. Soc.***, Vol. 20, No. 8, 1425-1433, 2009.

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

FACKLER, J.P.; COUCOUVANIS, D. ***Journal of the American Chemical Society***. v.88, n. 17, p. 3913, 1966.

FILGUEIRAS, C.A.L. ***Química Nova***. v. 21, n. 2, p. 176, 1998.

FRANCA, E. F.; OLIVEIRA, M. R. L.; GUILARDI, S.; ANDRADE, R. P.; LINDEMANN, R. H.; AMIM JR., J.; ELLENA, J.; BELLIS, V. M.; RUBINGER, M. M. M.; Preparation, crystal structure and spectroscopic characterization of

nickel(II) complexes with dithiocarbamate derivated of sulfonamides. **Polyhedron**, v.25, p.2119-2126, 2006.

GIELEN, M. Coord. Chem. Rev. 151(1996)41; S. Tabassum, C. Pettinari, J. **Organomet. Chem.** 69

GUILARDI, S.; FLAUZINO NETO, W. P.; VIEIRA, L. C. C.; AMIM, R. S.; OLIVEIRA, M. R. L., Bis(tetraphenylphosphonium) bis[N-(2,5-dichlorophenylsulfonyl)dithiocarbimato-(2<sub>2</sub>)-k<sup>2</sup>S,S']platinate(II). **Acta Crystal. E** E66 (2010) m251-m251

GUARRO J, GENÉ J. *Fusarium* infections. Criteria for the identification of the responsible species. **Mycoses**, 35: 109-114, 1992

HADJIKOSTAS, C. C., KATSOULOS, G. A.; SHAKHATREH. **Inorganica Chimica Acta**. v. 133, p. 129, 1987.

HEARD, P. J. Main Group Dithiocarbamate. **Complexes Progress in inorganic chemistry**. v. 53, n. 1, 69 p., 2005.

HOGARTH, G. **Progress in Inorganic Chemistry**. v. 53, n. 71, 2005.

HUMMEL, H. U.; KORN, U.; OTTO, P. Dithiocarbimates from sulfonamides Part 3\*. The crystal structure of bis(tetraphenylarsonium)-N-(p-chlorophenylsulphonyl)-dithiocarbimatosulfide hydrate and an ab MO study on characteristic S-S dihedral angle in dinegative model system [HN=C(S)C-S(S)C=NH]<sup>2-</sup>. **Inorganica Chimica Acta**, v.165, p. 99-104, 1989.

HUMMEL, H. U.; KORN, U. Z. **Naturforsch**, v. 44B, p. 24-28, 1989a.

HUMMEL, H. U.; KORN, U.; OTTO, P. *Inorganica Chimica Acta*. v. 165, p. 99, 1989b.

KATSOULOS, G. A.; TSIPIIS, C. A. *Inorganic Chimica Acta*. v. 81, p. 89, 1984.

KANA, A.T; HIBBERT. T.G; MAHON, M.F; MOLLOY, K.C; PARKIN, I.P; PRICE, L.S. Organotin unsymmetric dithiocarbamates: synthesis, formation and characterisation of tin(II) sulfide films by atmospheric pressure chemical vapour deposition. *Polyhedron* v. 20, p. 2989–2995, 2001.

KONEMAN EW, ALLEN SD, JANDA WN, SCHRECKENBERGER PC, WINN JR WC 1997. *Antimicrobial susceptibility testing. In: Color atlas and text book of diagnostic microbiology*. 5.ed. Philadelphia- New York: Lippincott.

LI, J.; MIGUEL, D.; MORALES, D.; RIERA, V.; AGUIRRE-PÉRES, A.; GARCIA-GRANADA, S. *Dalton Transactions*. n. 16, p. 3264, 2003.

LIMA, G.M.; PORTO, A.O.; ARDISSON, J.D; VIEIRA, F.T.; CORTÉS, M.E.; ALBRECHT-SCHIMTT, T.E.; MENEZES, D.C. *European Journal of Medicinal Chemistry*, v. 40, p. 1277, 2005.

LINDEMANN, R. H. **Síntese, caracterização e avaliação da atividade fungicida de complexos de zinco (II) com ditiocarbimatos derivados de sulfonamidas**. 2004. 169 p.. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, 2004.

MANSO, L. C. C. **Síntese e Caracterização de Complexos Organoestânicos Penta-, Hexa- e Hepta-coordenados Contendo Tiossemicarbazonas Multidentadas**. 2006. 136p. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação da Universidade de Brasília – UnB, Brasília – DF, 2006.

MARIANO, R. M.; OLIVEIRA, M. R. L.; RUBINGER, M. M. M.; VISCONTE, L. L. Y. **European Polymer Journal**. v. 43, p. 4706, 2007.

MENEZES, D.C. de LIMA, G.M.; PORTO, A.O.; DONNICI, C.L.; ARDISSON, J.D.; DORIGUETTO, A.C. AND ELLENA, J. Synthesis, characterisation and thermal decomposition of tin(IV) dithiocarbamate derivatives – single source precursors for tin sulfide powders. **Polyhedron** v. 23, p. 2103-2109, 2004.

MENEZES, D.C.; VIEIRA, F.T.; de LIMA, G.M.; PORTO, A.O.; CORTÉS, M.E.; ARDISSON, J.D.; ALBRECHT-SCHMITT, T.E. Tin(IV) complexes of pyrrolidinedithiocarbamate: synthesis, characterisation and antifungal activity. **European Journal of Medicinal Chemistry**. v. 40 p.1277–1282, 2005.

MENEZES, D. C., **Síntese e caracterização de complexos ditiocarbamatos de Sn(IV), In(III), Ga(III) e metais de transição: Decomposição térmica e perfil farmacológico in vitro**. 2008. 145 p.. Dissertação de Doutorado – Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG, Belo Horizonte -MG, 2008.

NAKAMOTO, K., **Infrared e Raman of Inorganic and Coordination Compounds**. 4th Ed., New York, Interscience, 1986. 484 p.

NATH, MALA.; SULAXNA.; SONG, XUEQING.; ENG, GEORGE.; Organotin(IV) triazoles: Synthesis and their spectral characterization, **Journal of Organometallic Chemistry**, v 691, p. 1649–1657, 2006.

OLIVEIRA, M.R.L.; de BELLIS, V.M.; FERNANDES, N.G. **Structural Chemistry**. v. 8, n. 3, p. 205, 1997.

OLIVEIRA, M.R.L.; de BELLIS, V.M. **Transition Metal Chemistry**. v. 24, n. 2, p. 127, 1999a.

OLIVEIRA, M.R.L., GRAÚDO, J.E.J.C., SPEZIALI, N.L.; de BELLIS, V.M. **Structural Chemistry**. v. 10, p.41, 1999b.

OLIVEIRA, M.R.L.; VIEIRA, H.P.; PERPÉTUO, G.J.; JANCZAK, J.; de BELLIS, V.M. **Polyhedron**. v. 21, p. 2243, 2002.

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

OLIVEIRA, M. R. L.; RUBINGER, M. M. M.; BELLIS, V. M. **Transition Metal Chemistry**. v.28, p. 455, 2003b.

OLIVEIRA, M. R. L.; RUBINGER, M. M. M.; GUILARDI, S.; FRANCA, E. F.; ELLENA, J.; de BELLIS, V.M., **Polyhedron**. n. 23, p. 1153, 2004.

OLIVEIRA, M. R. L.; PERPÉTUO, G. J.; JANCZAK, J.; RUBINGER, M. M. M. Synthesis, structural and spectroscopic characterization of novel zinc(II) complexes with *N*-methylsulfonildithiocarbimato and *N*-methylsulfoniltrithiocarbimato ligands. **Polyhedron**, v. 26, p. 163-168, 2007.

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

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

PATAI, S. **The Chemistry of Organic Germanium, Tin and Lead Compounds**. John Wiley & Sons, Ltd. Volume 1, 1995. 997p.

PELLERITO, L.; NAGY, L. **Coordination Chemistry Reviews**. v. 224, p. 111, 2002.

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

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

SANTOS, S. P. **A química dos insecticidas (parte I)**. p.43-47, Sociedade portuguesa de química. A química dos insecticidas (parte I). Disponível em: <http://www.spq.pt/boletim/86/bl86>. Acesso em: fevereiro de 2010.

SAHA, A. K.; LIU, L.; MARICHAL, P.; ODDS, F., **Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters**, 10, (2000) 2735.

SCHIERL, R.; NAGEL, U.; BECK, W. *Zeitschrift fur naturforschung section B-A* **Journal of Chemical Sciences**. v. 39, n. 5, p. 649, 1984.

SCHOUGAARD, S.B.; GREVE, D.R.; GEISLER, T.; PETERSEN, J.C.; BJORNHOLM, T. **Synthetic Metals**. v. 86, p. 2179, 1997.

SCHOUGAARD, S.B.; PITTELKOW, T.; KREBS, F.; LARSEN, S.; SORENSEN, H.O.; GREVE, D.R.; BJORNHOLM, T. **Acta Crystallographica Section C-Crystal structure communications**. v. 54, p. 470, 1998.

SCHWARTZ, D. E.; RAUCHFUSS, T. B. **Chemical Communications**. p. 1123, 2000.

- SELTZER, R. *Journal of organic Chemistry*. v. 33(10), p. 3896, 1968.
- SHAHZADI, S.; ALI, S.; BHATTI, M. H.; FETTOUHI, M.; ATHAR, M. *Journal of Organometallic Chemistry*. v. 691(8), p.1797, 2006.
- SHERMAN, L.R. Organotin toxicology. In: PATAI, S. **The Chemistry of Organic Germanium, Tin and Lead Compounds**. New York : Ed. John Wiley & Sons, Ltd., 1995. Volume 1, Cap. II, p. 865-870.
- SENGUPTA, A.K. GUPTA, A.A. Ind. J. Chem. Sect. B (Org.-Med. Chem.) 22 (1983) 263.
- SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. 6ª ed. 2000
- SINDAG – Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola. **Mercados de agroquímicos 2007**. Disponível em: <<http://www.sindag.com.br>>. Acesso em: março de 2010.
- TIAN, Y. DUAN, C.; LU, Z.; YOU, X. *Polyhedron*. v.11, n.9, p.1495, 1996.
- TSIPIS, C.A.; MELEZIADIS, I.J.; KESSISSOGLU, D.P.; KATSOULOS, G. A. *Inorganica chimica acta*. v. 90(2), L19, 1984.
- ZAMBOLIM, L.; PICANÇO, M. C.; SILVA, A. A. da; FERREIRA, L. R.; FERREIRA, F. A. **Produtos fitossanitários (fungicidas, inseticidas, acaricidas e herbicidas)**, Viçosa: DFP, 652 p., 2008.
- ZAMBOLIM, L. **Fungicidas de contato, modo de ação e usos**. Associação Brasileira de Educação Agrícola Superior – ABEAS. Brasília, DF: ABEAS; Viçosa, MG: UFV; 2006.

ZAMBOLIM. L. e CHAVES, G. M. **Princípios de Fitopatologia**. Módulo 2. Fungicidas. Curso de Defensivos agrícolas. Associação Brasileira de Educação Agrícola Superior. Brasília –DF; Viçosa - UFV, 1988.