EMILIANA BORTOLOTI WETLER

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ATIVIDADE ANTIFÚNGICA CONTRA *Botrytis cinerea* DE COMPLEXOS DE ZINCO E NÍQUEL COM *N*-NAFTILSULFONILDITIOCARBIMATOS E *N*-NAFTILSULFONILTRITIOCARBIMATOS

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

2013

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

T
W539s
2013

Wetler, Emiliana Bortoloti, 1984-
Síntese, caracterização e atividade antifúngica contra *Botrytis cinerea* de complexos de zinco e níquel com *N* -naftilsulfonilditiocarbimatos e *N*-naftilsulfoniltritiocarbimatos / Emiliana Bortoloti Wetler. – Viçosa, MG, 2013.
xiv, 139 f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui anexos.
Orientador: Mayura Marques Magalhães Rubinger.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.
Referências bibliográficas: f.134-139.

1. Compostos organometálicos.
2. N-naftilsulfonilditiocarbimatos.
3. N-naftilsulfoniltritiocarbimatos. 4. Fungidas. I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Química. Programa de Pós-Graduação em Agroquímica. II. Título.

CDD 22. ed. 547.05661

EMILIANA BORTOLOTI WETLER

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ATIVIDADE ANTIFÚNGICA CONTRA *Botrytis cinerea* DE COMPLEXOS DE ZINCO E NÍQUEL COM *N*-NAFTILSULFONILDITIOCARBIMATOS E *N*-NAFTILSULFONILTRITIOCARBIMATOS

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: 10 de setembro de 2013.

_____	_____
Prof. Marcelo Ribeiro Leite de Oliveira	Prof. Laércio Zambolim
(Coorientador)	(Coorientador)
_____	_____
Márcio Santos Rocha	André Fernando Oliveira

_____

Profª. Mayura Marques Magalhães Rubinger

(Orientadora)

Este trabalho foi realizado em laboratórios dos Departamentos de Química e de Fitopatologia da Universidade Federal de Viçosa, com o apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e da Coordenação de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

Esta dissertação eu dedico aos meus pais, Maria Emília e Antônio, aos meus irmãos, Marcelo, Márcia e Marcos, pelo amor, carinho e apoio nessa caminhada.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus pela saúde, oportunidade e força para superar o que parecia impossível. Por me guardar, reger e iluminar nas horas mais difíceis.

Aos meus pais Maria Emília e Antônio, por estarem sempre ao meu lado, disponibilizando amor, apoio, carinho e a serenidade que sempre precisei.

Aos meus irmãos que, mesmo de longe, estiveram sempre por perto, me protegeram e me ajudaram.

Aos meus lindos sobrinhos queridos, sempre tão carinhosos com a tia Mila.

Ao Bruno, pelos bons momentos, companheirismo, paciência e ajuda nas medições dos meus testes biológicos.

Aos meus amigos Ruth, Ricardinho e Kenia, por estarem junto comigo desde o início, dividindo experiências, cumplicidade e amizade verdadeira.

À minha grande amiga Dirinha, pelas sábias palavras, carinho e proteção.

À minha professora Mayura Marques Magalhães Rubinger pela orientação, amizade, conselhos e valiosa paciência.

Ao professor Marcelo Ribeiro Leite de Oliveira pela orientação.

Ao professor Laércio Zambolim pelas sugestões e amizade no Laboratório de Proteção de Plantas.

Ao professor Carlos Roberto Bellato, pela disponibilização do aparelho espectrofotômetro no UV-visível.

Às minhas amigas de república Ana Carolina, Gabriela, Laura, Rafaeli e Claú, por todo companheirismo, ombro amigo, estratégias culinárias e conversas.

Aos queridos amigos Eder e Fernanda Bottega, pela amizade, sugestões, espectros de RMN e boas risadas durante essa caminhada.

Aos amigos Antonio e Rafaeli, pela amizade e ajuda nos ensaios biológicos.

Aos colegas de laboratório Gabriela, Simone, Fernanda Moraes, Milena, Alex, Suélen, Francielly, Carlos, Rodrigo, Eclair, Mayara, Paula, Nathália, Lucius e Alexandre, pela boa convivência.

Aos colegas do Laboratório de Proteção de Plantas DFP-UFV, Ueder, Jaime, Henrique, Franklin, Aline, Rodrigo, Sérgio e Ubiraci, pela ajuda, dicas e amizade.

Aos técnicos do DFP-UFV, Bruno e Camilo, pela atenção, palavras de força e companhia.

Ao estudante Lucas, da UFMG, pela obtenção dos espectros de massa.

Ao secretário da pós-graduação em Agroquímica, Jorge, pela presteza, atenção e amizade.

Aos técnicos, Onesina, Márcio, Cristiane e Ricardo pela presteza e dedicação.

À Universidade Federal de Viçosa, ao Departamento de Química e ao Departamento de Fitopatologia, que possibilitaram a realização deste trabalho.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de estudos e financiamentos.

A todas as pessoas que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

BIOGRAFIA

EMILIANA BORTOLOTI WETLER, filha de Maria Emília Bortoloti Wetler e Antônio Ildefonso Wetler, nasceu no dia 03 de fevereiro de 1984, na cidade de Rio Novo do Sul, Espírito Santo.

Em maio de 2006, ingressou na Universidade Federal de Viçosa, onde obteve os títulos de Licenciado e Bacharel em Química em julho de 2011.

Em agosto do mesmo ano, iniciou a participação no programa de Pós-Graduação em Agroquímica, na Universidade Federal de Viçosa, submetendo-se à defesa de dissertação em setembro de 2013.

SUMÁRIO

SÍMBOLOS E ABREVIAÇÕES x
RESUMO xi
ABSTRACT xiii
INTRODUÇÃO GERAL 1
CAPÍTULO 1 3
1.1 Introdução 3
1.2 Materiais e Métodos 7
1.2.1 Reagentes e Solventes 7
1.2.2 Espectroscopia no Infravermelho 8
1.2.3 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear 8
1.2.4 Análise Elementar 8
1.2.5 Temperatura de Fusão 8
1.2.6 Outros Equipamentos 8
1.2.7 Espectroscopia Eletrônica 9
1.2.8 Espectrometria de Massas de Alta Resolução..... 9
1.2.9 Espectrofotometria de Absorção Atômica..... 9
1.2.10 Avaliação da Solubilidade dos Produtos de Reação 9
1.2.11 Sínteses 9
1.2.11.1 Síntese da 1-naftalenossulfonamida (**1a**) 11
1.2.11.2 Síntese dos *N*-(R-sulfonil)ditiocarbimatos de potássio (**2a, 2b**) 13
1.2.11.3 Síntese dos bis(*N*-R-sulfonilditiocarbimato)niquelato(II) de tetrabutilamônio (**3a, 3b**) e de tetrafenilfosfônio (**3a'**) 17
1.2.11.4 Síntese dos bis(*N*-R-sulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio (**4a, 4b**) de tetrafenilfosfônio (**4a'**) 22
1.2.11.5 Síntese dos bis(*N*-R-sulfoniltritiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio (**5a, 5b**) e de tetrafenilfosfônio (**5a'**) 27
1.2.11.6 Síntese dos (*N*-R-sulfonilditiocarbimato)(*N*-R-sulfoniltritiocarbimato)niquelato(II) de tetrabutilamônio (**6a, 6b**) e de tetrafenilfosfônio (**6a'**) 32
1.3 Discussão dos Resultados 38
1.3.1 Espectroscopia Vibracional 38

1.3.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear 42
1.3.3 Espectroscopia Eletrônica 51
1.3.4 Análise Elementar de C, H, N e Absorção Atômica 57
1.3.5 Espectroscopia de Massa de Alta Resolução 61
1.3.6 Considerações Finais 67
1.4 Conclusões 70
CAPITULO 2 73
2.1 Introdução 74
2.2 Materiais e Métodos 77
2.2.1 Equipamentos 77
2.2.2 Preparo do Meio de Cultura 78
2.2.3 Repicagem dos Fungos 78
2.2.4 Montagem dos Testes Biológicos 78
2.3 Discussão e Resultados 79
2.4 Conclusões 98
ANEXOS I: Espectros Vibracionais 100
ANEXOS II: Espectros Eletrônicos 106
ANEXOS III: Espectros de Ressonância Nuclear 112
ANEXOS IV: Espectros de Massa de Alta Resolução 130
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 134

SÍMBOLOS E ABREVIAÇÕES

δ - Deslocamento químico

ν – Estiramento

Bu – Grupo butila

d – Dupleto

dd – Duplo dupleto

m – Multipleto

s – Simpleto

DMF – *N,N*-Dimetilformamida

DMSO – Dimetilsulfóxido

DMSO-d_6 –dimetilsulfóxido deuterado

f – Intensidade fraca

M – Intensidade media

F – Intensidade forte

FM – Fórmula molecular

MM – Massa molar

Ph – Grupo fenila

R – Grupos 1-naftila ou 2-naftila

RMN de ^{1}H – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio 1

RMN de ^{13}C – Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13

Tf – Temperatura de fusão

IC_{50} – Concentração necessária para inibição de 50% do crescimento

RESUMO

WETLER, Emiliana Bortoloti, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, setembro de 2013. **Síntese, caracterização e atividade antifúngica contra *Botrytis cinerea* de complexos de zinco e níquel com *N*-naftilsulfonilditiocarbimatos e *N*-naftilsulfoniltritiocarbimatos.** Orientadora: Mayura Marques Magalhães Rubinger. Coorientadores: Marcelo Ribeiro Leite de Oliveira e Laércio Zambolim.

Esta dissertação descreve a síntese e caracterização de quatorze compostos inéditos derivados de sulfonamidas, sendo dois ditiocarbimatos de potássio, três sais de ditiocarbimatos de zinco(II), três sais de ditiocarbimatos de níquel(II), três sais de tritiocarbimatos de zinco(II) e três sais de complexos mistos de níquel(II) com ditio e tritiocarbimatos. Além disso, foi realizado o estudo da atividade antifúngica dos complexos de zinco(II) e níquel(II) contra *Botrytis cinerea* pelo método *Poison Food*. Os compostos inéditos foram caracterizados por análise elementar de C, H, N, espectroscopias de ressonância magnética nuclear, vibracional no infravermelho e eletrônica no ultravioleta-visível, e por espectrometria de massas de alta resolução. Os complexos também foram analisados por absorção atômica, para determinação de Zn e Ni. A 2-naftalenossulfonamida de partida foi obtida comercialmente e a 1-naftalenossulfonamida foi preparada por reação entre o cloreto de 1-naftilsulfonila e solução de amônia. Ditiocarbimatos de potássio foram obtidos por reação das respectivas sulfonamidas com dissulfeto de carbono e hidróxido de potássio. Os ditiocarbimatos de potássio reagiram, em presença de brometo de tetrabutilamônio, com acetato de zinco ou sulfato de níquel, produzindo complexos com ligantes ditiocarbimatos: $(Bu_4N)_2[M(RSO_2N{=}CS_2)_2]$, onde Bu = butil; M = Zn ou Ni; R = 1-naftila ou 2-naftila). Os complexos com o grupo 1-naftila também foram preparados como sais de tetrafenilfosfônio, formando $(PPh_4)_2[M(RSO_2N{=}CS_2)_2]$. Os ditiocarbimatos de zinco(II) reagiram com enxofre, formando os sais de tetrabutilamônio ou tetrafenilfosfônio de bistritiocarbimatos de zinco, $[Zn(RSO_2N{=}CS_3)_2]^{2-}$. Complexos mistos de níquel com ditiocarbimatos e tritiocarbimatos, $[Ni(RSO_2N{=}CS_2)(RSO_2N{=}CS_3)]^{2-}$, foram obtidos como sais de tetrabutilamônio e de tetrafenilfosfônio a partir da reação dos tritiocarbimatos de zinco com sulfato de níquel(II). Todas as novas

substâncias foram ativas contra *B. cinerea*, sendo algumas delas mais ativas que o dietilditiocarbamato de zinco (Ziram).

ABSTRACT

WETLER, Emiliana Bortoloti, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, september 2013. **Synthesis, characterization and antifungal activity against *Botrytis cinerea* of zinc and nickel complexes with *N*-naphthylsulfonyldithiocarbimates and *N*-naphthylsulfonyltrithiocarbimates**. Advisor: Mayura Marques Magalhaes Rubinger. Co-advisors: Marcelo Ribeiro Leite de Oliveira and Laércio Zambolim.

This work describes the syntheses and characterization of fourteen new compounds derived from sulfonamides: Two potassium dithiocarbimates, three salts of zinc(II) complexes with dithiocarbimates, three salts of nickel(II) complexes with dithiocarbimates, three salts of zinc(II) complexes with trithiocarbimates and three salts of nickel(II) mixed complexes with dithiocarbimates and trithiocarbimates. In addition, the antifungal activity of the zinc(II) and nickel(II) complexes were tested against *Botrytis cinerea* by the *Poison Food* technique. The new compounds were characterized by elemental analysis of C, H and N, nuclear magnetic resonance, infrared and ultraviolet-visible spectroscopies, and hi-resolution mass spectrometry. The complexes were further analyzed by atomic absorption for the determination of Zn and Ni. The 2-naphthalenesulfonamide is commercially available, and the 1-naphthalenesulfonamide was prepared from 1-naphthylsulfonyl chloride with and excess of concentrated ammonia solution. The potassium dithiocarbimates were obtained by the reaction of the corresponding sulfonamides with carbon disulfide and potassium hydroxide. The potassium dithiocarbimates reacted with zinc acetate or nickel sulfate and tetrabutylammonium bromide yielding the compounds with the general formulae: $(Bu_4N)_2[M(RSO_2N{=}CS_2)_2]$, where M = Zn or Ni, R = 1-naphthyl or 2-naphthyl). Analogous complexes with 1-naphthyldithiocarbimate were also obtained as tetraphenylphosphonium salts: $(PPh_4)_2[M(RSO_2N{=}CS_2)_2]$. The zinc bisdithiocarbimate complexes reacted with yielding the tetraphenylphosphonium or tetrabutylammonium salts of zinc trithiocarbimates, $[Zn(RSO_2N{=}CS_3)_2]^{2-}$. Mixed nickel complexes with dithiocarbimates and trithiocarbimates, $(PPh_4)_2[Ni(RSO_2N{=}CS_2)(RSO_2N{=}CS_3)]$ and $(Bu_4N)_2[Ni(RSO_2N{=}CS_2)(RSO_2N{=}CS_3)$, were obtained from the zinc trithiocarbimates in reaction with nickel(II) sulfate. All new complexes were

active against *B. cinerea*, some of them being more active than the zinc diethyldithiocarbamate (Ziram).

INTRODUÇÃO GERAL

Com o aumento populacional, a expansão da produtividade agrícola é uma necessidade. Neste sentido, o desenvolvimento de novas tecnologias de cultivo, a utilização de fertilizantes e de agroquímicos mais eficientes podem contribuir para uma maior produção de alimentos.

Os fungos estão entre os principais causadores de doenças de plantas, tanto nos períodos pré como pós-colheita. O controle químico pode prevenir infecções ou erradicar patógenos já instalados nos tecidos da planta hospedeira. Ainda, pode ter ação rápida, reduzindo a penetração e a infecção dos patógenos na planta. Para o controle de muitas doenças em curto prazo, o uso de agroquímicos tem sido a única medida viável (ZAMBOLIM *et al*., 2008) .

Ainda que haja compostos ativos no mercado, o emprego de um único fungicida para o controle de uma doença pode levar ao desenvolvimento de resistência (ZAMBOLIM et al., 2007). Com a repetição das aplicações de um mesmo princípio ativo, os agentes causadores das doenças são forçados a uma pressão de seleção e por algum mecanismo de variabilidade podem adquirir resistência ao agroquímico. Assim, alguns produtos perdem totalmente a sua função, sendo necessária a sua substituição. Este é outro fator motivador da busca por novos princípios ativos para o controle de doenças de plantas.

Os ditiocarbamatos formam uma classe de agroquímicos em uso desde a década de 1940 (ZAMBOLIM *et al.*, 2008). A sua introdução como inibidores do crescimento de fungos marcou o início do uso dos produtos químicos orgânicos para o controle de doenças de plantas em grande escala. Anteriores a esses compostos já se utilizavam formulações de agroquímicos contendo enxofre, cobre, arsênico e mercúrio. Hoje a utilização de compostos a base de arsênico e mercúrio está proibida no Brasil.

Os ditiocarbamatos são classificados como fungicidas protetores, sendo os mais empregados no controle de doenças de plantas, devido ao baixo custo, baixa toxicidade a seres humanos e animais, amplo espectro de ação e baixa fitotoxicidade. Além disso, raramente induzem o surgimento de resistência na população dos fungos (ZAMBOLIM, 2006).

É interessante ressaltar que os ditiocarbamatos também são utilizados como aceleradores na vulcanização da borracha. Junto com os tiurans, são

considerados aceleradores ultra-rápidos e são utilizados em pequenas quantidades no processo de vulcanização. Foi proposto que sua ação vulcanizadora envolve a reação com enxofre produzindo politiocarbamatos superiores. Entretanto, esses compostos polissulfurados não foram ainda isolados e caracterizados (FURTADO, 2006; NIEUWENHUIZEN *et al.*, 1999).

Embora ainda não sejam aplicados na agricultura ou na indústria da borracha, a literatura reporta que ditiocarbimatos de zinco e de níquel apresentam tanto atividade antifúngica (ALVES et al, 2009) quanto aceleradora da vulcanização da borracha (CUNHA et al, 2010; MARIANO et al, 2007 e 2008). Foi constatado também que ditiocarbimatos de zinco reagem com enxofre formando os tritiocarbimatos correspondentes, que foram isolados e tiveram suas estruturas determinadas (OLIVEIRA et al, 2007; TAVARES et al, 2012).

O primeiro capítulo dessa dissertação descreve a síntese e caracterização de novos complexos de zinco e de níquel com ditiocarbimatos, estudo de sua reatividade frente a enxofre e a obtenção e caracterização de novos tritiocarbimatos de zinco, além de complexos mistos de níquel contendo ligantes ditio e tritiocarbimatos.

O segundo capítulo descreve estudos de atividade dos novos compostos contra *Botrytis cinerea*, fungo causador do mofo cinzento em frutos. Causador de sérios prejuízos em mais de 200 espécies cultivadas em todo mundo, esse patógeno é difícil de ser controlado, pois possui variedades de modos de ataque. O aparecimento de massas cinzentas de conídios é um sintoma típico em folhas e frutos moles contaminados. Além disso, frutos de tomate maduros, por exemplo, podem apodrecer pós-colheita. O uso de uma única medida de controle é pouco provável de ser capaz de controlar tal patógeno. E é neste contexto, que se torna interessante pesquisar novos fungicidas (WILLIAMSON *et al*., 2007).

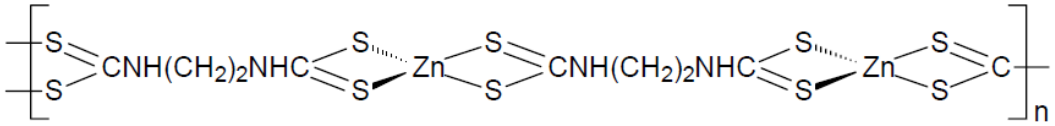
CAPÍTULO 1

Síntese e Caracterização de Complexos de Zinco e Níquel com *N*-Naftilsulfonilditiocarbimatos e *N*-Naftilsulfoniltritiocarbimatos

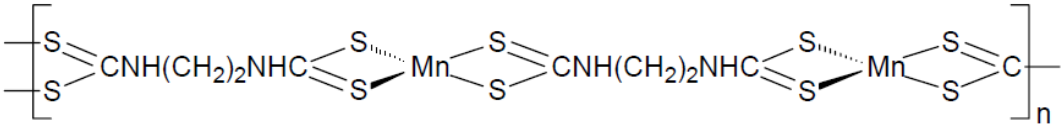
1.1 Introdução

Os carbamatos são utilizados no controle de insetos. Decompõem-se em condições normais de estocagem, exposição à umidade, luz e elevada temperatura. Podem sofrer degradação e levar à formação de dissulfeto de carbono, sulfetos metálicos, enxofre elementar, monossulfeto e outros compostos (ZAMBOLIM, 2006; ROBERTS e HUTSON, 1999).

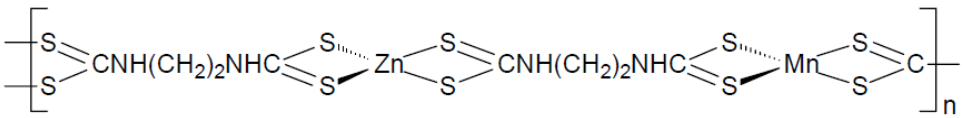
Ditiocarbamatos e complexos N-substituídos são utilizados como agroquímicos, pois apresentam alta eficiência no controle de doenças fúngicas nas plantas e possuem baixa toxicidade se comparados a outros fungicidas (ZAMBOLIM 2001). A Figura 1 mostra alguns exemplos de compostos dessa classe que já foram ou são utilizados como agroquímicos.



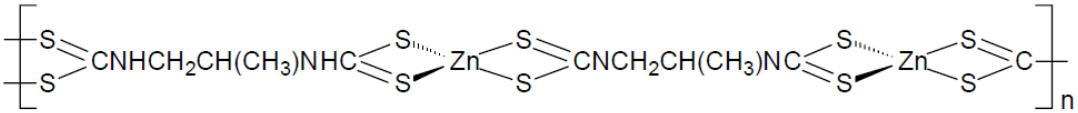
Zineb



Maneb



Mancozeb



Propineb

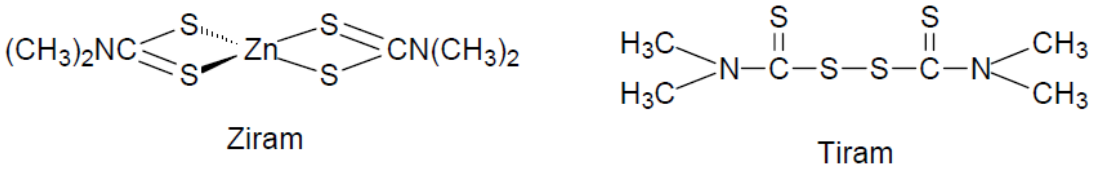


Figura 1: Estruturas de ditiocarbamatos e derivados utilizados como fungicidas.

Os ditiocarbimatos são compostos estruturalmente semelhantes aos ditiocarbamatos (HEARD, 2005; HOGARTH, 2005), porém não são utilizados comercialmente, pois o estudo ainda é recente. As principais diferenças entre esses compostos (Figura 2) são o tipo de ligação existente entre o átomo de carbono e o de nitrogênio e a carga formal dessas espécies. Nos ditiocarbimatos a ligação C-N é formalmente simples, enquanto nos ditiocarbamatos é dupla. Os primeiros são diânions e os últimos monoânions.

Figura 2: Ânions N-R-ditiocarbimato (a) e N, N-R, R'-ditiocarbamato (b).

A síntese e a caracterização de complexos metálicos de ditiocarbimato derivados de sulfonamidas são importantes devido à sua semelhança com complexos de ditiocarbamatos ativos. Além disso, como os complexos de metais M^{2+} como zinco e níquel com sulfonilditiocarbimatos são aniônicos (OLIVEIRA *et al.*, 2007; FRANCA *et al.*, 2006; AMIM *et al.*, 2008), o uso de diferentes cátions como contra-íons pode modular a atividade dos derivados de ditiocarbimatos.

A literatura reporta que complexos de metais com sulfonilditiocarbimatos são aceleradores na vulcanização da borracha (MARIANO et al., 2007 e 2008; CUNHA, 2008) e também têm atividade antifúngica (LINDEMANN, 2004; Reis, 2009; ALVES et al 2009).

Diferentemente dos ditiocarbamatos, produtos da reação de ditiocarbimatos de zinco com enxofre puderam ser isolados a partir da reação direta com enxofre elementar. O primeiro tritiocarbimato de zinco (Figura 3) foi

obtido como subproduto durante a síntese do bis-ditiocarbimato de zinco correspondente (OLIVEIRA *et al.,* 2007). Este mesmo composto foi produzido deliberadamente a partir da reação do bis-(metilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrafenilfosfônio com enxofre (TAVARES et al, 2012).

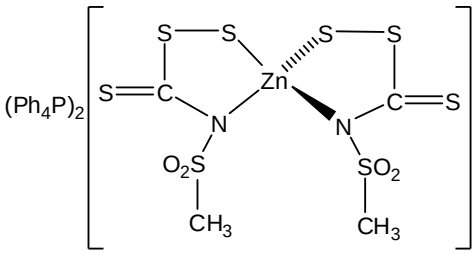


Figura 3: Primeiro tritiocarbimato de zinco descrito na literatura (OLIVEIRA *et al.*, 2007).

Oliveira e colaboradores (2007) verificaram que, dependendo do grupo R substituinte, são obtidos complexos de zinco com tritiocarbimatos com diferentes tipos de coordenação. A coordenação pode ocorrer por dois átomos de enxofre ou por um átomo de enxofre e um de nitrogênio conforme ilustrado na Figura 4.

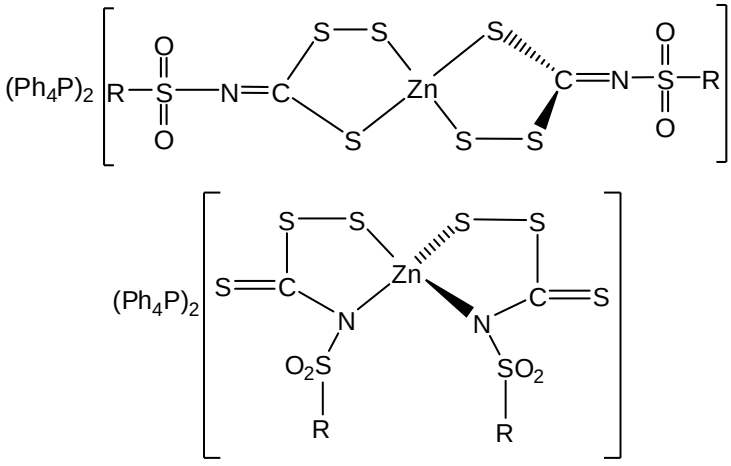


Figura 4: Possíveis modos de coordenação dos tritiocarbimatos com metais.

Neste trabalho pretendeu-se obter e caracterizar novos ditiocarbimatos e tritiocarbimatos de zinco e de níquel contendo os grupos 1-naftila e 2-naftila para aprofundar estudos sobre essas classes de substâncias. Além disso, foram obtidos sais de tetrabutilamônio e de tetrafenilfosfônio desses ânions

complexos para avaliação da influência dos cátions nas atividades biológicas dessas substâncias.

Cunha e colaboradores (2010) observaram que os complexos de zinco com ditiocarbimatos são mais ativos que os análogos de níquel como aceleradores na vulcanização da borracha natural. Isto se deve provavelmente à menor reatividade dos complexos de níquel com enxofre. Verificando que os ditiocarbimatos de níquel não reagem diretamente com enxofre, os tritiocarbimatos de níquel foram obtidos neste trabalho a partir de tritiocarbimatos de zinco, por troca do centro metálico.

1.2 Materiais e Métodos

1.2.1 Reagentes e Solventes

- 2-Naftalenossulfonamida (Aldrich)
- Acetato de etila (Vetec)
- Acetato de zinco di-hidratado (Vetec)
- Acetonitrila (Vetec)
- Ácido nítrico 65% (Vetec)
- Álcool etílico absoluto (Vetec)
- Álcool Metílico (Vetec)
- Brometo de Tetrabutilamônio (Alfa Aesar)
- Cloreto de 1-naftilsulfonila (Aldrich)
- Cloreto de tetrafenilfosfônio (Alfa Aesar)
- Dimetilsulfóxido (Vetec)
- Dissulfeto de carbono (Vetec)
- Éter dietílico (Vetec)
- Hidróxido de amônio 30-32% (Vetec)
- Hidróxido de potássio em pó (Vetec)
- *N,N*-Dimetilformamida (Vetec)
- Níquel em pó (Vetec)
- Sulfato de níquel hexa-hidratado (Merck)

1.2.2 Espectroscopia no Infravermelho

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

1.2.3 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

Os espectros de RMN foram obtidos com um aparelho Varian *MERCURY 300* (^{1}H: 300 MHz; ^{13}C: 75 MHz) do Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa. Foram utilizados os solventes D_2O, $CDCl_3$ e DMSO-d_6 e, como referência, tetrametilsilano.

1.2.4 Análise Elementar

As análises elementares dos compostos obtidos foram realizadas em aparelho Perkin Elmer *2400* do Departamento de Solos da Universidade Federal de Viçosa.

1.2.5 Temperatura de Fusão

As temperaturas de fusão foram determinadas em aparelho Microquímica MQAPF-301, sem calibração externa.

1.2.6 Outros Equipamentos

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

1.2.7 Espectroscopia Eletrônica

Os espectros no UV-Vis foram obtidos em acetonitrila nas concentrações de 2 x 10^{-5} mol L^{-1} para os complexos de zinco e 2 x 10^{-5}, 2 x 10^{-4} e 2 x 10^{-3} mol L^{-1} para complexos de níquel. Os experimentos foram feitos no Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa com a utilização do espectrômetro Varian Cary 50.

1.2.8 Espectrometria de Massas de Alta Resolução

Os espectros de massas de alta resolução foram obtidos no Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais em equipamento Shimatzu LCMS-IT-TOF Liquid Chromatography Mass Spectrometry. Foi utilizada a técnica de ionização por eletrospray com detecção em modo aniônico.

1.2.9 Espectrofotometria por Absorção Atômica

As amostras dos complexos de níquel e zinco foram decompostas em ácido nítrico concentrado, 65%. As determinações foram realizadas no Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa, em equipamento Hitachi Z-8200.

1.2.10 Avaliação da Solubilidade dos Produtos de Reação

As solubilidades foram avaliadas adicionando-se 1 mL do solvente a 0,010 g da amostra à temperatura ambiente.

1.2.11 Sínteses

A Figura 5 representa o esquema geral de síntese dos compostos de coordenação de zinco e níquel, utilizando como ligantes ditiocarbimatos e tritiocarbimatos.

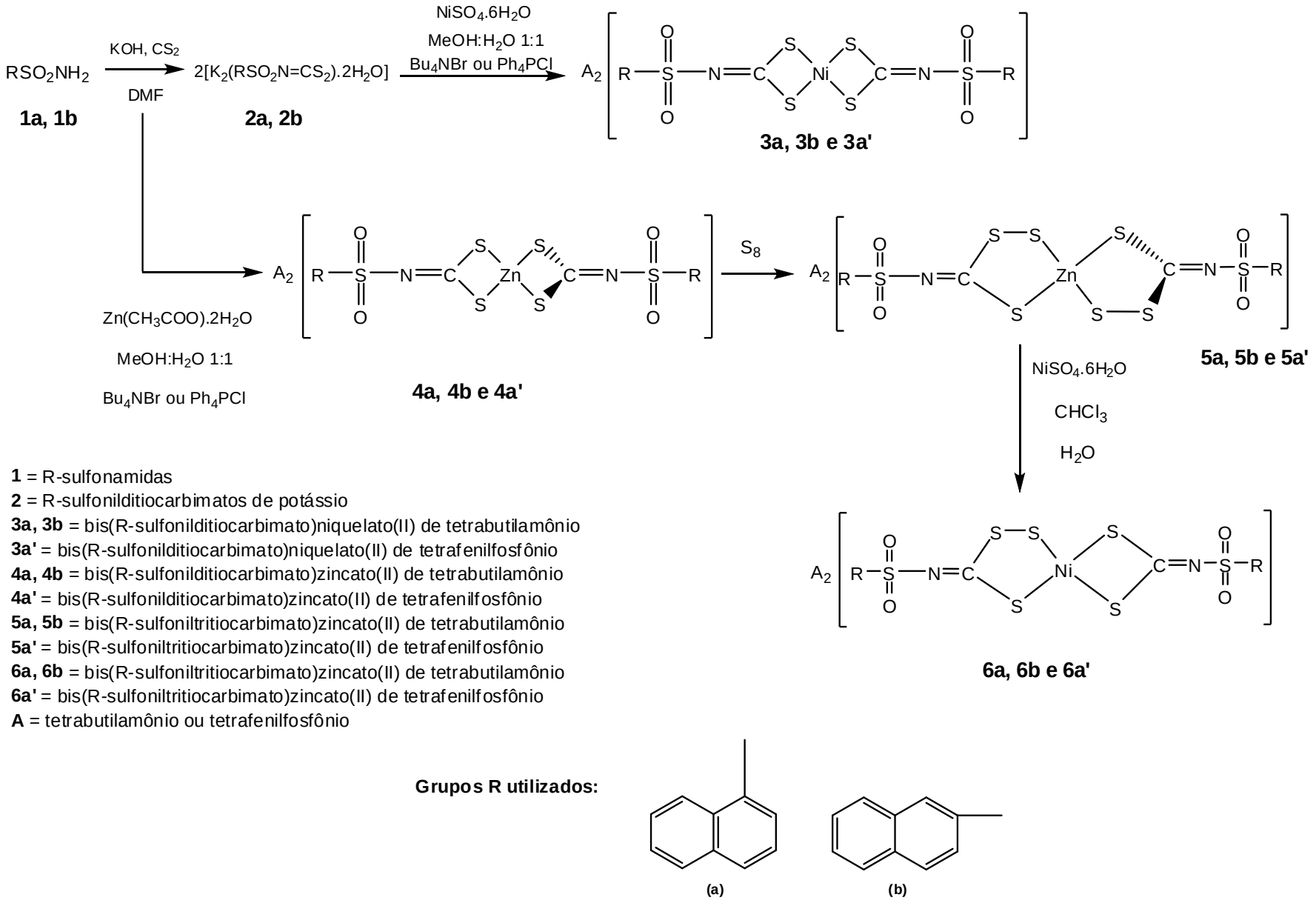
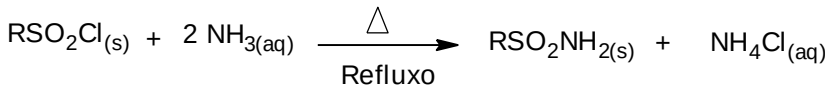


Figura 5: Esquema geral de síntese de complexos de zinco e níquel derivados de ditiocarbimatos

1.2.11.1 Síntese da 1-naftalenossulfonamida (1a)

Foi preparada a 1-naftalenossulfonamida (**1a**), a partir do cloreto de 1-naftilssulfonila obtido comercialmente da Sigma-Aldrich (97%), conforme ilustra a Figura 6. Para a síntese do 2-(naftilsulfonil)ditiocarbimato de potássio diidratado (**2a**) foi usada a 2-naftalenossulfonamida comercial (Sigma Aldrich) (**1b**).



Grupo R:

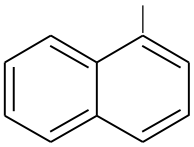


Figura 6: Esquema de síntese da 1-naftalenossulfonamida.

A um balão de fundo redondo, contendo 10 mL de solução de NH_3 concentrada (25%; d = 0,91 g cm^{-3}), adicionaram-se 3,41 g (15,1 mmol) de cloreto de 1-naftilsulfonila, sob agitação magnética. Um condensador foi acoplado ao balão e mais 40 mL de solução concentrada de NH_3 foram adicionados. Aqueceu-se a mistura e deixou-se, sob refluxo, por cerca de 20 minutos em banho de glicerina. Em seguida, deixou-se esfriar e 50 mL de água destilada gelada foram adicionados para precipitação da sulfonamida. Filtrou-se em funil de vidro sinterizado sob vácuo e lavou-se o produto com água destilada gelada.

Foi obtido um sólido branco (2,59 g; 12,5 mmol) caracterizado como 1-naftalenossulfonamida (**1a**). O rendimento do processo foi de 83% a partir do cloreto de sulfonila. Foram determinadas as temperaturas de fusão, solubilidade e dados de espectroscopia no infravermelho e de ressonância magnética nuclear para **1a**, e também para o produto comercial **1b**, para comparação. Abaixo estão mostradas as caracterizações da 1-naftalenossulfonamida e da 2-naftalenossulfonamida.

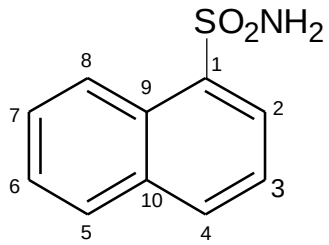


Figura 7: 1-Naftalenossulfonamida (**1a**)

Produto:1-naftalenossulfonamida

FM: $C_{10}H_9NSO_2$

MM: 207,25 $g.mol^{-1}$

Aspecto: Sólido Branco

Tf: 150,8 – 152,4°C

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

Infravermelho (CsI, $\nu_{máx}$ / cm^{-1}): 3381,01 (M); 3280,92 (M); 3098,55 (f); 1853 49 (f); 1733,12 (f); 1622,44 (f); 1595,64 (M); 1568,3 (M); 1506,86 (M); 1457,13 (f); 1435,61 (f); 1386,24 (f); 1349,53 (F); 1325,17 (F); 1259,77 (M); 1216,44 (M); 1202,65 (M); 1160,71 (F); 1145,54 (F); 1131,25 (F); 1071,88 (f); 1030,17 (f); 1021,22 (f); 980,68 (M); 955,61 (f); 929,23 (f); 888,69 (F); 863,50 (M); 824,69 (f); 805,8 (F); 767,24 (F); 738,62 (M); 679,79 (F); 627,04 (F); 595,172 (F); 559,252 (f); 539,99 (M); 518,74 (f); 490, 78 (F); 413,22 (f); 381,21 (M); 314,60 (M); 292,63 (f).

RMN ^{13}C (75MHz) em DMSO-d6 δ:139,91 (C1); 134,4 (C9); 133,7 (C2); 129,5 (C4); 128,26 (C6); 128,1 (C10); 127,4 (C7); 127,12 (C5); 125,8 (C8); 125,17 (C3).

RMN ^{1}H (300 MHz) em DMSO-d6 δ: 8,63 (d, 1H, J = 6 Hz, H8); 8,20 – 8,10 (m, 2H, H2 e H5); 8,06 (d, 1H, J = 9 Hz, H4); 7,74 – 7,57 (m, 5H, H3, H6, H7 e NH_2).

Análise elementar (%): Calculado: C, 57,95; H, 4,37; N, 6,76. Experimental: C, 57,49; H, 4,31; N, 6,49.

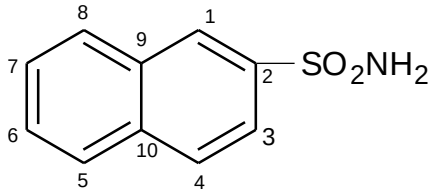


Figura 8: 2-Naftalenossulfonamida (**1b**)

Produto: 2-naftalenossulfonamida

FM: $C_{10}H_9NSO_2$

MM: 207,25 $g.mol^{-1}$

Aspecto: Sólido Branco

Tf: 207,0 – 212,0 °C

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

Infravermelho (CsI, $\nu_{máx}$ / cm^{-1}): 3338 (M), 3247 (M), 3145 (f), 3063(f), 1937 (f), 1652 (f), 1623 (f), 1586 (f),1574 (f),1502 (f), 1458 (f), 1383 (f), 1350 (F), 1330 (F), 1274 (f), 1246 (f), 1204 (f), 1158 (F), 1146 (F), 1131 (F), 1099 (f), 1076 (F), 1017 (f), 972 (f), 948 (f), 902 (M), 871 (M), 854 (M), 826 (F), 754 (F), 656 (f), 637 (F), 615 (f), 559 (F), 537 (F), 486 (F), 449 (f), 408 (f), 370 (f), 336 (M), 302 (f), 270 (f).

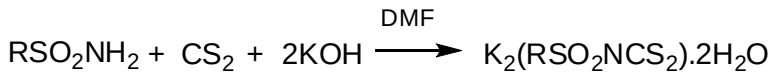
RMN ^{13}C (75 MHz) em DMSO-d6 δ: 141,5 (C2); 134,5 (C10); 132,36 (C9); 129,75 (C6 e C8); 129,09 (C5); 128,5 (C3); 128,2 (C7); 126,37 (C1); 122,77 (C4).

RMN ^{1}H (300 MHz) em DMSO-d6 δ: 8,47 (s, 1H, H1); 8,20 – 8,08 (m, 2H, H6 e H8); 8,07 – 7,99 (m, 1H, H3); 7,92 (dd, 1H, J = 6 Hz, H4); 7,74 – 7,60 (m, 2H, H5 e H7); 7,52 (s, 2H, NH_2).

Análise elementar (%): Calculado: C, 57,95; H, 4,37; N, 6,76. Experimental: C, 57,99; H, 4,53; N, 6,51.

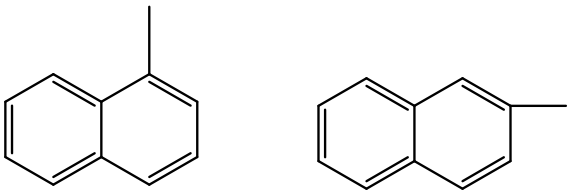
1.2.11.2 Síntese dos *N*-(R-sulfonil)ditiocarbimatos de Potássio (2a, 2b)

A partir das sulfonamidas foram sintetizados dois ditiocarbimatos de potássio inéditos (**2a**, **2b**), como mostra a Figura 9.



(2)

Grupos R:



(a) **(b)**

Figura 9: Esquema de síntese dos ditiocarbimatos de potássio **2a** e **2b**.

Em um balão de fundo redondo, contendo 3,11 g (15,0 mmol) de 1-naftalenossulfonamida (**1a**), foram adicionadas gotas de *N,N*-dimetilformamida, até total solubilização da sulfonamida. Em seguida, foram adicionados 1,98 g (30,0 mmol) de hidróxido de potássio em pó (85%) e 0,91 mL (15 mmol) de dissulfeto de carbono. A mistura foi deixada sob agitação magnética por três horas, em banho de gelo, até total consumo do hidróxido de potássio. Foi observada a formação de uma solução de cor marrom avermelhada. Para precipitação do ditiocarbimato, adicionaram-se gotas de acetado de etila. Com auxílio de um bastão de vidro, a mistura ficou sob constante movimentação e após 20 minutos de agitação, observou-se a formação de um pó amarelo de 1-(naftilsulfonil)ditiocarbimato de potássio diidratado (**2a**). O sólido foi isolado por filtração à vácuo, lavado com gotas de etanol gelado, acetato de etila e éter dietílico e deixado sob pressão reduzida para secagem.

A síntese de 2-(naftilsulfonil)ditiocarbimato de potássio diidratado (**2b**) foi realizada de forma análoga. Entretanto, durante a síntese já foi observada a formação de sólidos amarelos, mas garantiu-se o bom rendimento pela adição de acetato de etila ao fim da reação.

A Tabela 1.1 mostra as quantidades de reagentes gastos, produtos obtidos e rendimento das reações descritas, em relação às sulfonamidas de partida.

Tabela 1.1: Quantidades de reagentes, produtos e rendimentos das sínteses de 1 e 2-(naftilsulfonil)ditiocarbimatos de potássio diidratados (**2a** e **2b**), em relação às sulfonamidas de partida, **1a** e **1b** respectivamente.

Ditiocarbimatos	Quantidade de Sulfonamida	Quantidade de Produto	Rendimento (%)
2a	**1a:** 3,11 g; 15,0 mmol	4,69 g; 11,9 mmol	79
2b	**2b:** 2,51 g; 12,1 mmol	3,94 g; 9,95 mmol	82

A seguir estão mostradas as caracterizações **2a** e **2b**.

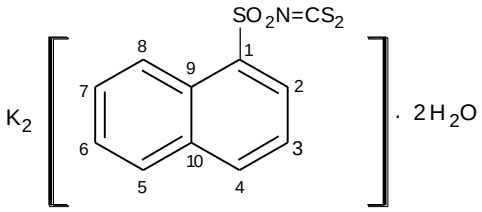


Figura 10: Estrutura proposta para o 1-(naftilsulfonil)ditiocarbimato de potássio diidratado (**2a**).

Produto: 1-(naftilsulfonil)ditiocarbimato de potássio diidratado

FM: $K_2C_{11}H_9NS_3O_2.2H_2O$

MM: 395,579 $g.mol^{-1}$

Aspecto: Sólido amarelo

T_f: Fusão com decomposição entre 199°C e 312°C

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

Infravermelho (CsI, $\bar{\upsilon}_{máx}$ / cm^{-1}):3384 (M), 2065 (f), 1653 (M), 1593 (M), 1505 (M), 1457 (f), 1385 (M), 1347 (M), 1275 (F), 1242 (F), 1199 (M), 1152 (F), 1115 (F), 1022 (f), 978 (F), 966 (F), 867 (f), 850 (M), 799 (M), 768 (F), 685 (F), 626 (F), 597 (F), 575 (F), 511 (F), 450 (M), 292 (f), 280 (f), 248 (f), 226 (f), 213 (f).

RMN ^{13}C (100 MHz) em D_2O δ: 223,43 (C11); 137,8 (C1); 133,9 (C9); 133,1 (C2); 128,9 (C4); 128,9 (C6);128,2 (C10); 127,9 (C7); 126,8 (C5); 124,9 (C8); 124,5 (C3).

RMN ^{1}H (400 MHz) em D_2O δ: 8,54 (d, 1H, J = 12 Hz, H8); 8,01 (d, 1H, J = 12 Hz, H2); 7,92 (d, 1H, J = 12 Hz, H5); 7,82 (d, 1H, J = 12 Hz, H4); 7,57 – 7,35 (m, 3H, H3, H6 e H7).

Análise elementar (%): Calculado: C, 33,40; H, 2,80; N, 3,54. Experimental: C, 30,69; H, 3,53; N, 3,25.

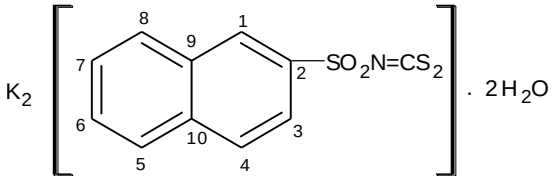


Figura 11: Estrutura proposta para o 2-(naftilsulfonil)ditiocarbimato de potássio diidratado (**2b**).

Produto: 2-(naftilsulfonil)ditiocarbimato de potássio diidratado

FM: $K_2C_{11}H_9NS_3O_2 .2H_2O$

MM: 395,579 g.mol^{-1}

Aspecto: Sólido amarelo

T_f: Fusão com decomposição entre 235°C e 293°C

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

Infravermelho (CsI, $\nu_{máx}$ / cm^{-1}): 3471 (F), 3348 (F), 3248 (F), 3164 (F), 2050 (f), 1654 (M), 1624 (M), 1591 (f), 1505 (f), 1387 (M), 1350 (M), 1271 (F), 1209 (f), 1185 (f), 1161 (M), 1143 (F), 1117 (F), 1070 (F), 970 (F), 945 (M), 910 (f), 867 (F), 771 (f), 748 (F), 682 (F), 650 (F), 633 (M), 617 (M), 593 (f), 564 (F), 547 (F), 507 (M), 484 (M), 472 (f), 443 (f), 357 (f), 291 (f), 280 (f), 223 (f).

RMN ^{13}C (100 MHz) em D_2O δ: 225,1 (C11), 139,1 (C2), 134,1 (C10), 132,0 (C9), 129,0 (C6 e C8), 128,5 (C5), 127,9 (C3), 127,5 (C7), 127,4 (C1), 122,5 (C4).

RMN ^{1}H (400 MHz) em D_2O δ: 8,20 (s, 1H, H1); 7,79 (d, 2H, J = 12 Hz, H8 e H6); 7,75 – 7,68 (m, 1H, H3); 7,64 (dd, 1H, J = 8 Hz, H4); 7,45 – 7,33 (m, 2H, H5 e H7).

Análise elementar (%): Calculado: C, 33,40; H, 2,80; N, 3,54. Experimental: C, 31,63; H, 2,95; N, 3,03.

1.2.11.3 Síntese dos bis(*N*-R-sulfonilditiocarbimato)niquelato(II) de tetrabutilamônio (3a, 3b) e de tetrafenilfosfônio (3a')

A partir ditiocarbimatos de potássio diidratados **(2a** e **2b)** foram sintetizados três sais complexos de níquel inéditos (**3a, 3b** e **3a'**), como mostra a Figura 12.

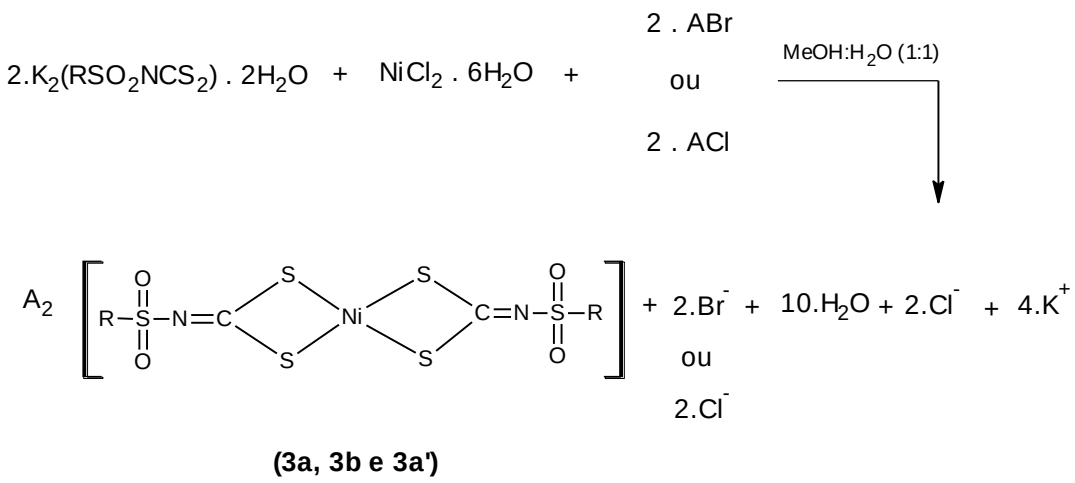


Figura 12: Esquema de síntese dos complexos de níquel (**3a, 3b e 3a'**).

A um balão de fundo redondo contendo 1,50 g (3,79 mmol) de 1-(naftilsulfonil)ditiocarbimato de potássio diidratado (**2a**) foram adicionados 20 mL de uma solução de metanol : água (1:1). Após solubilização do ditiocarbimato, foram adicionados 0,50 g (1,9 mmol) de sulfato de níquel hexa-hidratado e deixou-se a mistura sob agitação magnética por 20 minutos. Em seguida, 1,22 g (3,79 mmol) de brometo de tetrabutilamônio foram dissolvidos em quantidade suficiente de solução metanol : água (1:1), e gotejou-se a mistura ao balão. Foi observada a formação de uma solução de cor verde. Adicionaram-se 20 mL de água destilada para precipitação de um sólido verde

de bis(*1*-naftilsulfonilditiocarbimato)niquelato(II) de tetrabutilamônio (**3a**), que foi separado por filtração à vácuo e lavado com água destilada e éter dietílico. O sólido foi deixado sob pressão reduzida para secagem.

A síntese de bis(*2*-naftilsulfonilditiocarbimato)niquelato(II) de tetrabutilamônio (**3b**) foi realizada da mesma maneira, respeitando-se as quantidades de reagentes da Tabela 1.2. O bis(*1*-naftilsulfonilditiocarbimato)niquelato(II) de tetrafenilfosfônio (**3a'**) foi obtido de forma parecida. Entretanto, no lugar de uma solução de brometo de tetrabutilamônio, foi adicionado cloreto de tetrafenilfosfônio sólido diretamente à mistura reacional.

A Tabela 1.2 mostra as quantidades de reagentes gastos, produtos obtidos e rendimento das reações, em relação aos sais de potássio de partida, **2a** e **2b**.

Tabela 1.2: Quantidades de reagentes, produtos e rendimentos das sínteses de bis(*1*-naftilsulfonilditiocarbimato)niquelato(II) de tetrabutilamônio (**3a**), bis(*2*-naftilsulfonilditiocarbimato)niquelato(II) de tetrabutilamônio (**3b**) e bis(*1*-naftilsulfonilditiocarbimato)niquelato(II) de tetrafenilfosfônio (**3a'**), em relação aos sais de potássio de partida, **2a** e **2b**.

Complexos de Níquel(II)	Quantidade de Ditiocarbimato de Potássio	Quantidade de Produto	Rendimento (%)
3a	**2a:** 1,50 g; 3,79 mmol	1,99 g; 1,80 mmol	95
3b	**2b:** 1,12 g; 2,84 mmol	1,34 g; 1,21 mmol	85
3a'	**2a:** 0,490 g; 1,25 mmol	0,61 g; 0,47 mmol	76

A seguir estão relacionados os dados obtidos para a caracterização dos complexos de níquel inéditos sintetizados.

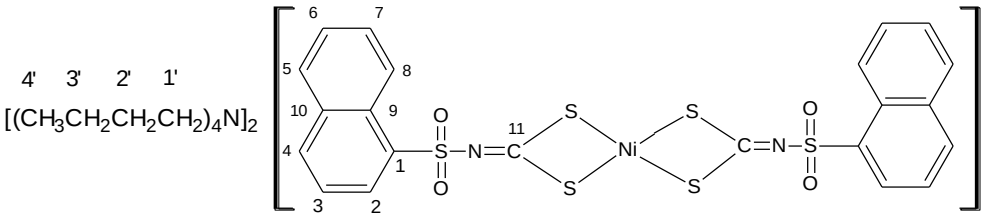


Figura 13: Estrutura proposta para o bis(*1*-naftilsulfonilditiocarbimato)niquelato(II) de tetrabutilamônio **(3a)**.

Produto: bis(*1*-naftilsulfonilditiocarbimato)niquelato(II) de tetrabutilamônio

FM: $NiC_{54}H_{86}N_4S_6O_4$

MM: 1.106,34 $g.mol^{-1}$

Aspecto: Sólido verde

T_f: Decomposição entre 134 e 186,4°C

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

Infravermelho (CsI, $\nu_{máx}$ / cm^{-1}): 2962 (M), 2874 (M), 1593 (f), 1506 (M), 1481 (M), 1397 (F), 1381 (F), 1345 (M), 1291 (F), 1263 (M), 1198 (f), 1153 (F), 1120 (F), 1065 (f), 1024 (M), 978 (M), 943 (F), 883 (M), 844 (F), 807 (F), 775 (F), 740 (M), 681 (F), 629 (F), 584 (F), 571 (F), 556 (M), 539 (f), 507 (F), 391 (F), 303 (f), 290 (f).

RMN ^{13}C (75 MHz) em $CDCl_3$ δ: 211,2 (C11); 139,8 (C1); 134,1 (C9), 132,3 (C2); 129,4 (C4); 129,0 (C6), 128,2 (C10); 127,4 (C7); 127,2 (C5); 126,2 (C8); 124,2 (C3); 59,2 (C1'); 24,3 (C2'), 19,9 (C3'); 13,9 (C4').

RMN ^{1}H (300 MHz) em $CDCl_3$ δ: 8,82 (d, 2H, J = 9 Hz, H8); 8,26 (d, 2H, J = 9 Hz, H2); 7,88 (d, 2H, J = 6 Hz, H5); 7,80 (d, 2H, J = 6 Hz, H4); 7,54 – 7,33 (m, 6H, H3, H6 e H7); 3,36 – 3,22 (m, 16H, H1'); 1,68 – 1,51 (m, 16H, H2'); 1,38 – 1,22 (m, 16H, H3'); 0,87 (t, 24H, $^{3}J_{H4',H3'}$ = 6 Hz, H4').

Massa exata para [($NiC_{22}H_{14}N_2S_6O_4$)$^{2-}$] (m/z): Calculado: 309,9316. Experimental: 309,9295 (100%).

Análise elementar (%): Calculado: C, 58,62; H, 7,83; N, 5,06; Ni, 5,30. Experimental: C, 58,71; H, 8,29; N, 4,88; Ni, 5,15.

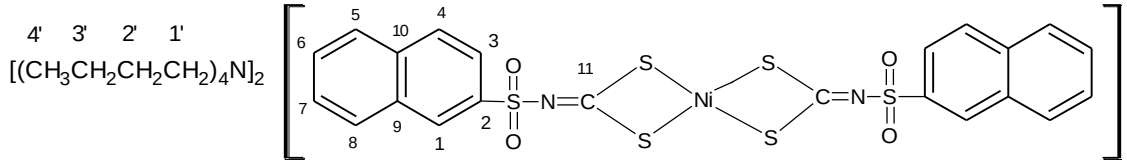


Figura 14: Estrutura proposta para o bis(*2*-naftilsulfonilditiocarbimato)niquelato(II) de tetrabutilamônio **(3b)**.

Produto: bis(*2*-naftilsulfonilditiocarbimato)niquelato(II) de tetrabutilamônio

FM: $NiC_{54}H_{86}N_4S_6O_4$

MM: 1.106,34 $g.mol^{-1}$

Aspecto: Sólido verde

T_f: Decomposição entre 206,0 e 208,9°C

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

Infravermelho (CsI, $\nu_{máx}$ / cm^{-1}): 2962 (M), 2874 (M), 1590 (f), 1503 (f), 1469 (M), 1395 (F), 1354 (f), 1289 (F), 1241 (f), 1143 (F), 1126 (F), 1071 (F), 941 (F), 861 (F), 822 (F), 758 (M), 665 (F), 629 (M), 641 (M), 613 (f), 557 (F), 542 (M), 495 (M), 480 (f), 461 (f), 391 (F).

RMN ^{13}C (75 MHz) em $CDCl_3$ δ: 211,1 (C11); 140,8 (C2); 139,9 (C10); 134,5 (C9); 132,4 (C8 e C6); 129,5 (C5); 128,55 (C3); 127,8 (C7); 126,7 (C1); 124,7 (C4); 59,4 (C1'), 24,6 (C2'); 20,2 (C3'); 14,0 (C4').

RMN ^{1}H (300 MHz) em $CDCl_3$ δ: 8,49 (s, 2H, H1); 7,98 (d, 2H, J = 3 Hz, H8); 7,90 – 7,76 (m, 6H, H6, H3 e H4); 7,58 – 7,45 (m, 4H, H5 e H7); 3,48 – 3,30 (m, 16H, H1'); 1,75 – 1,62 (m, 16H, H2'); 1,45 – 1,32 (m, 16H, H3'); 0,92 (t, 24H, $^{3}J_{H4',H3'}$ = 6 Hz, H4').

Massa exata para [$(NiC_{22}H_{14}N_2S_6O_4)^{2-}$] (m/z): Calculado: 309,9316. Experimental: 309,9301 (100%).

Análise elementar (%): Calculado: C, 58,62; H, 7,83; N, 5,06; Ni, 5,30. Experimental: C, 58,54; H, 8,33; N, 4,86; Ni, 5,30.

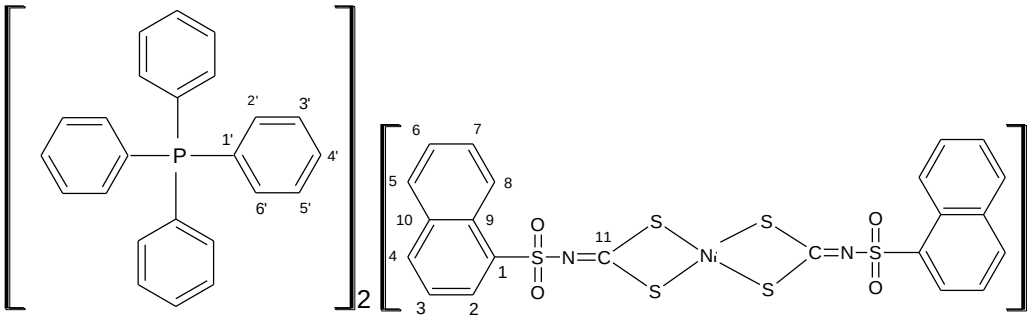


Figura 15: Estrutura proposta para o bis(*1*-naftilsulfonilditiocarbimato)niquelato(II) de tetrafenilfosfônio **(3a')**.

Produto: bis(*2*-naftilsulfonilditiocarbimato)niquelato(II) de tetrafenilfosfônio

FM: $NiC_{70}H_{54}N_2P_2S_6O_4$

MM: 1.300,24 $g.mol^{-1}$

Aspecto: Sólido verde

T_f: Fusão entre 200,2 e 202,07 °C

Solubilidade: Solúvel em cetona, acetonitrila, dimetilsulfóxido, dimetilformamida. Pouco solúvel em etanol, metanol, clorofórmio, diclorometano. Insolúvel em água, éter etílico, éter de petróleo, acetato de etila, hexano e pentano.

Infravermelho (CsI, $\nu_{máx}$ / cm^{-1}):3054 (f), 1617 (f), 1585 (f), 1505 (f), 1483 (f), 1436 (F), 1399 (F), 1345 (M), 1289 (F), 1188 (f), 1153 (F), 1121 (F), 1111 (F), 1024 (f), 996 (f), 976 (f), 944 (M), 842 (M), 818 (f), 802 (M), 772 (M), 759 (f), 725 (F), 689 (F), 627 (M), 570 (M), 559 (f), 509 (M), 500 (M), 451 (f), 390 (M), 261 (f), 237 (f), 224 (f).

RMN ^{13}C (75 MHz) em DMSO-d6 δ: 210,5 (C11); 139,9 (C1); 136,1 (d, C4', $J_{C4'-P}$ = 3 Hz); 135,3 (d, C3' e C5', $J_{C3',C5'-P}$ = 11 Hz); 134,2 (C9); 133,0 (C2); 131,1 (d, C2' e C6', $J_{C2',C6'-P}$ = 13 Hz); 129,0 (C4); 128,9 (C6); 128,6 (C10); 127,6 (C7); 126,9 (C5); 126,8 (C8); 124,8 (C3); 118,4 (d, C1', $J_{C1'-P}$ = 87 Hz).

RMN ^{1}H (300 MHz) em DMSO-d6 δ: 8,15 (d, 2H, J = 9 Hz, H8), 7,77 – 7,08 (m, 52H, H2, H3, H4, H5, H6, H7, H2', H3', H4', H5', H6').

Massa exata para [($NiC_{22}H_{14}N_2S_6O_4$)$^{2-}$] (m/z): Calculado: 309,9316. Experimental: 309,9293 (100%).

Análise elementar (%): Calculado: Ni, 4,51. Experimental: Ni, 4,39.

1.2.11.4 Síntese dos bis(*N*-R-sulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio (4a, 4b) e de tetrafenilfosfônio (4a')

A partir dos ditiocarbimatos de potássio **(2a** e **2b)** foram sintetizados três sais complexos de zinco inéditos (**4a, 4b** e **4a'**), como mostra a Figura 16.

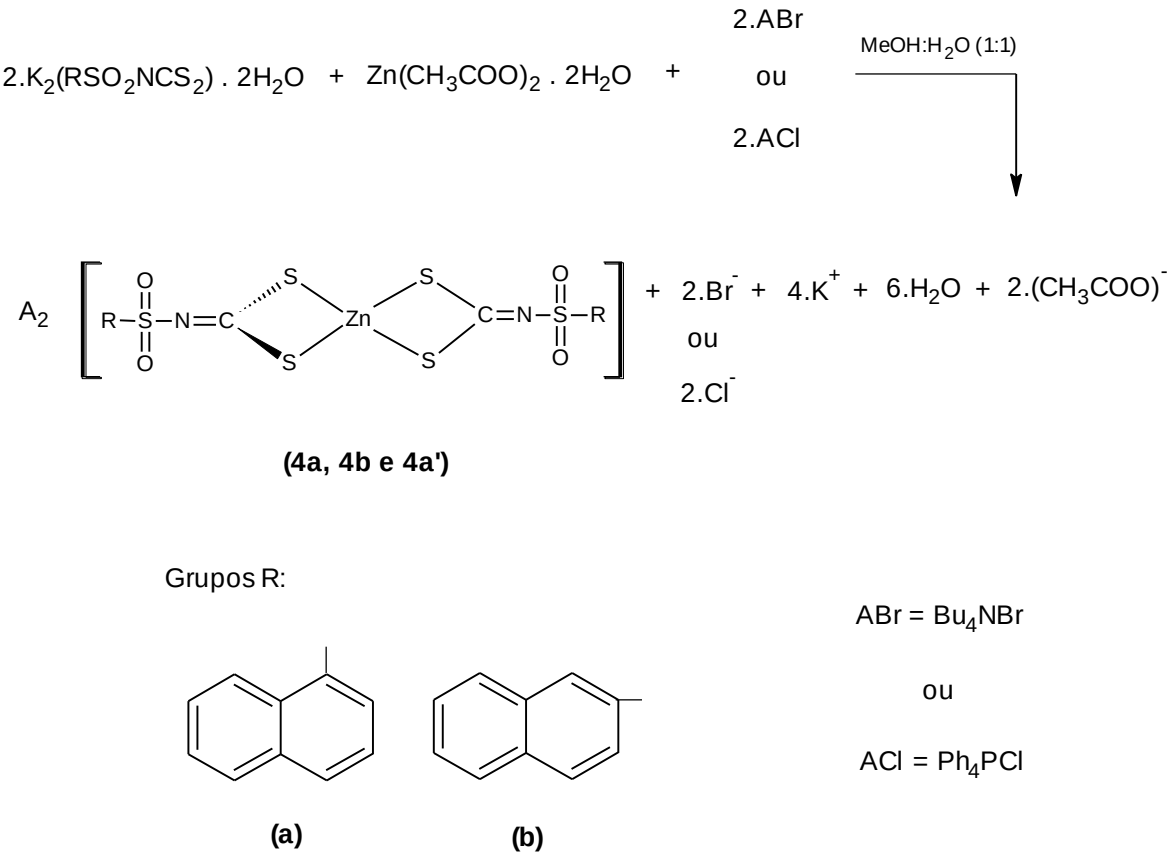


Figura 16: Esquema de síntese dos complexos de zinco (**4a, 4b e 4a'**).

A um balão de fundo redondo contendo 2,97 g (7,50 mmol) de 1-(naftilsulfonil)ditiocarbimato de potássio diidratado (**2a**) foram adicionados 20 mL de uma solução de metanol : água (1:1). Após solubilização do ditiocarbimato, foram adicionados 0,82 g (3,8 mmol) de acetato de zinco diidratado e deixou-se a mistura sob agitação magnética por 10 minutos. Em seguida, 2,42 g (7,50 mmol) de brometo de tetrabutilamônio foram dissolvidos em uma quantidade mínima suficiente da solução metanol : água (1:1), e esta solução foi adicionada gota-a-gota à mistura no balão. Foi observado que a mistura se transformou numa massa consistente e que o agitador magnético não era capaz de continuar agitando o sistema. Por isso, foi necessário macerar a mistura com auxílio de um bastão de vidro até a obtenção de um pó

branco de bis(*1*-naftilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio (**4a**). Depois disso, a reação ficou novamente sob agitação magnética por mais uma hora. Adicionaram-se 20 mL de água destilada e, em seguida, o sólido branco formado foi filtrado a vácuo e lavado com mais água destilada e éter. O sólido foi deixado em dessecador sob pressão reduzida para secagem.

Procedimento semelhante foi utilizado para a síntese de bis(*2*-naftilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio (**4b**), a partir de **2b**. Neste caso, foi necessário retirar a mistura consistente do balão e macerar com o bastão de vidro em éter de petróleo, num béquer. Foi necessário trocar o éter de petróleo por pelo menos 5 vezes, até obtenção de um pó branco característico do respectivo complexo de zinco.

A síntese do bis(*1*-naftilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrafenilfosfônio (**4a'**) foi feita de maneira semelhante a partir de **2a** e usando cloreto de tetrafenilfosfônio em vez de brometo de tetrabutilamônio. A um balão de fundo redondo contendo 2,97 g (7,50 mmol) de **2a** foram adicionados 20 mL de uma solução de metanol : água (1:1). Após solubilização do ditiocarbimato, foram adicionados 0,82 g (3,8 mmol) de acetato de zinco diidratado e deixou-se a mistura sob agitação magnética por 10 minutos. Em seguida, adicionaram-se 3,14 g (7,50 mmol) de cloreto de tetrafenilfosfônio (98%). Foi observada a formação imediata de um pó branco de **4a'**. A mistura ficou sob agitação magnética por duas horas. Adicionaram-se 20 mL de água destilada e, em seguida, o sólido branco foi filtrado a vácuo e lavado com água e éter dietílico. O sólido foi deixado sob pressão reduzida para secagem.

A Tabela 1.3 mostra as quantidades de reagentes gastos, produtos obtidos e rendimento das reações descritas, em relação aos sais de potássio de partida, **2a** e **2b**.

Tabela 1.3: Quantidades de reagente, produto e rendimento da síntese de bis(*1*-naftilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio (**4a**), bis(*2*-naftilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio (**4b**) e bis(*1*-naftilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrafenilfosfônio (**4a'**), em relação aos sais de potássio de partida, **2a** e **2b**.

Complexos de Zinco(II)	Quantidade de Ditiocarbimato	Quantidade de Produto	Rendimento (%)
4a	**2a:** 2,97 g; 7,50 mmol	3,17 g; 2,85 mmol	76
4b	**2b:** 2,97 g; 7,50 mmol	3,39 g; 3,04 mmol	81
4a'	**2a:** 2,97 g; 7,50 mmol	4,71 g; 3,60 mmol	96

Abaixo estão mostradas as caracterizações dos complexos de zinco inéditos sintetizados.

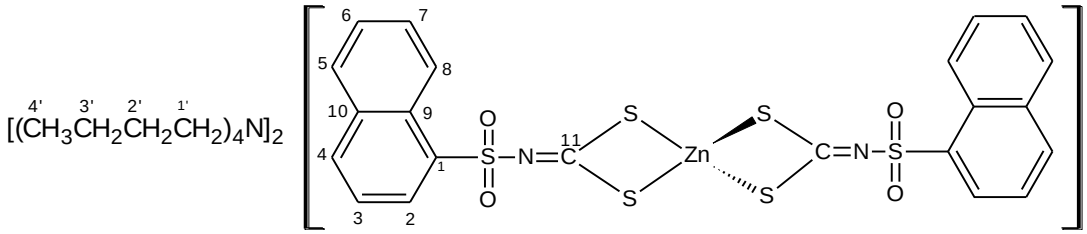


Figura 17: Estrutura proposta para o bis(*1*-naftilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio **(4a)**.

Produto: bis(*1*-naftilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio

FM: $ZnC_{54}H_{86}N_4S_6O_4$

MM: 1.113,04 $g.mol^{-1}$

Aspecto: Sólido branco

T_f: Decomposição entre 142 e 216 °C

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

Infravermelho (CsI, $\nu_{máx}$ / cm^{-1}): 2961 (M), 2873 (M), 1593 (f), 1506 (M), 1484 (M), 1471 (M), 1363 (F), 1286 (F), 1264 (M), 1197 (f), 1152 (F), 1119 (F), 1025 (f), 978 (M), 940 (F), 882 (f), 840 (F), 803 (F), 775 (F), 739 (f), 680 (F), 627 (F), 595 (F), 571 (F), 509 (F), 452 (f), 428 (f), 399 (f), 342 (M), 315 (f), 278 (f), 251 (f), 228 (f).

RMN ^{13}C (75 MHz) em DMSO-d6 δ: 207,1 (C11); 139,0 (C1); 134,2 (C9); 132,9 (C2); 129,2 (C4); 129,0 (C6); 128,9 (C10); 127,5 (C7); 127,01 (C5); 126,8 (C8); 124,7 (C3); 58,2 (C1'); 23,7 (C2'); 19,9 (C3'); 14,2 (C4').

RMN ^{1}H (300 MHz) em DMSO-d6 δ: 8,82 (d, 2H, J = 9 Hz, H8); 8,25 (d, 2H, J = 9 Hz, H2); 7,88 (d, 2H, J = 9 Hz, H5); 7,80 (d, 2H, J = 6 Hz, H4); 7,55 – 7,35 (m, 6H, H3, H6 e H7); 3,21 – 3,08 (m, 16H, H1'); 1,61 – 1,45 (m, 16H, H2'); 1,43 – 1,27 (m, 16H, H3'); 0,91 (t, 24H, $^{3}J_{H4',H3'}$ = 6 Hz, H4').

Massa exata para [($ZnC_{22}H_{14}N_2S_6O_4$)$^{2-}$] (m/z): Calculado: 312,9285. Experimental: 312,9270 (100%).

Análise elementar (%): Calculado: C, 58,27; H, 7,79; N, 5,03; Zn, 5,87. Experimental: C, 55,94; H, 7,54; N, 4,77; Zn, 5,04.

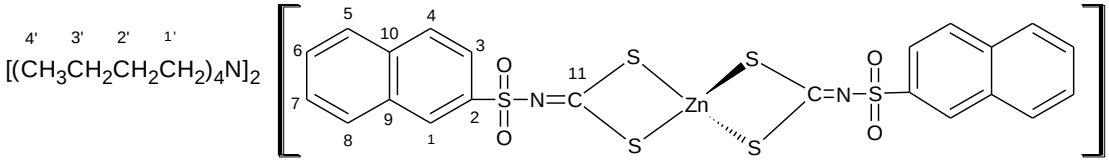


Figura 18: Estrutura proposta para o bis(*2*-naftilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio **(4b)**.

Produto: bis(*2*-naftilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio

FM: $ZnC_{54}H_{86}N_4S_6O_4$

MM: 1.113,04 $g.mol^{-1}$

Aspecto: Sólido branco

T_f: Decomposição entre 160 e 235°C

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

Infravermelho (CsI, $\nu_{máx}$ / cm^{-1}):2963 (M), 2875 (f), 1483 (M), 1371 (F), 1285 (M), 1263 (M), 1144 (F), 1124 (F), 1071 (F), 1019 (f), 967 (F), 950 (M), 933 (M), 863 (M), 818 (M), 751 (M), 666 (F), 639 (M), 615 (f), 557 (F), 547 (F), 494 (M), 477 (M), 353 (f), 325 (f), 263 (f), 229 (f).

RMN ^{13}C (75 MHz) em $CDCl_3$ δ: 209,5 (C11);140,3 (C1); 134,5 (C9); 132,22 (C2); 129,3 (C4 e C6); 128,7 (C10); 127,6 (C7); 127,8 (C5); 126,7 (C8); 124,5 (C3); 58,79 (C1'); 24,3 (C2'); 19,9 (C3'); 19,0 (C4').

RMN ^{1}H (300 MHz) em $CDCl_3$ δ: 8,46 (s, 2H, H1); 7,94 (d, 2H, J = 9 Hz, H8); 7,87 – 7,75 (m, 6H, H3, H4 e H6); 7,56 – 7,43 (m, 4H, H5 e H7); 3,22 – 2,96 (m, 16H, H1'); 1,61 – 1,44 (m, 16H, H2'); 1,41 – 1,28 (m, 16H, H3'); 0,96 – 0,86 (t, 24H, $^{3}J_{H4',H3'}$ = 6 Hz, H4').

Massa exata para [($ZnC_{22}H_{14}N_2S_6O_4)^{2-}$] (m/z): Calculado: 312,9285. Experimental: 312,9272 (100%).

Análise elementar (%): Calculado: C, 58,27; H, 7,79; N, 5,03; Zn, 5,87. Experimental: C, 56,33; H, 7,85; N, 4,66; Zn, 5,78.

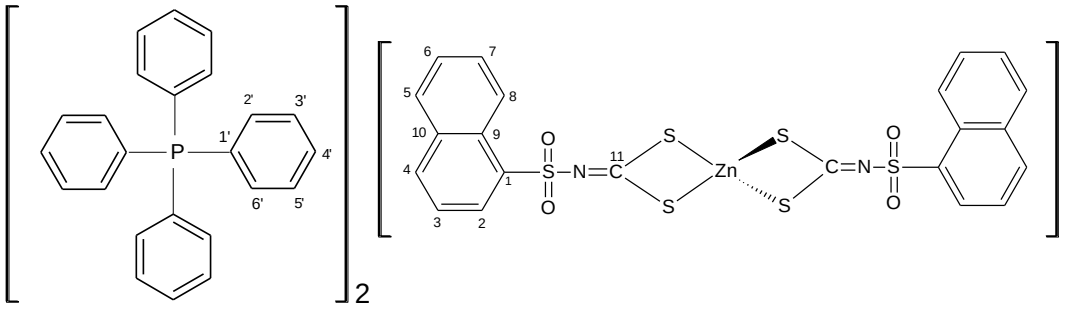


Figura19: Estrutura proposta para o bis(*1*-naftilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrafenilfosfônio **(4a')**.

Produto: bis(*1*-naftilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrafenilfosfônio

FM: $ZnC_{70}H_{54}N_2P_2S_6O_4$

MM: 1.306,90 $g.mol^{-1}$

Aspecto: Sólido branco

T_f: Fusão com decomposição entre 131 e 186,7°C

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

Infravermelho (CsI, $\nu_{máx}$ / cm^{-1}):3061 (f), 1586 (f), 1506 (f), 1483 (f), 1437 (M), 1363 (F), 1281 (M), 1261 (f), 1193 (f), 1153 (M), 1119 (F), 1024 (f), 997 (f), 977 (f), 941 (M), 840 (M), 806 (f), 776 (f), 753 (f), 724 (M), 691 (M).

RMN ^{13}C (75 MHz) em DMSO-d6 δ: 206,9 (C11); 138,8 (C1); 135,8 (d, C4', $J_{C4'-P}$ = 2 Hz); 135,0 (d, C3' e C5', $J_{C3',C5'-P}$ = 11 Hz); 133,9 (C9); 132,6 (C2); 130,9 (d, C2' e C6', $J_{C2',C6'-P}$ = 13 Hz); 129,0 (C4); 128,8 (C6); 128,7 (C10); 127,3 (C7); 126,8 (C5); 126,6 (C8); 124,4 (C3); 118,1 (d, C1', $J_{C1'-P}$ = 89 Hz).

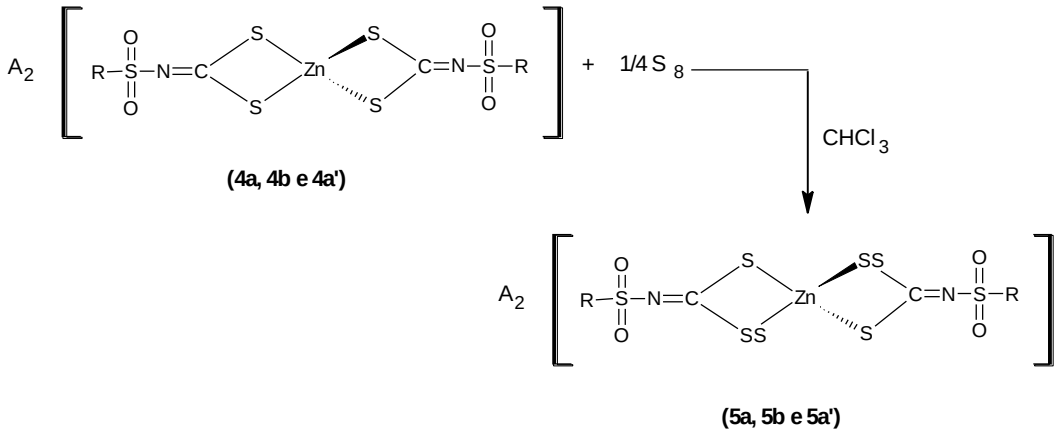
RMN ^{1}H (300 MHz) em DMSO-D6 δ: 8,56 (d, 2H, J = 6 Hz, H8); 8,18 – 7,34 (m, 52H, H2, H3, H4, H5, H6, H7, H8, H2', H3', H4', H5' e H6').

Massa exata para [($ZnC_{22}H_{14}N_2S_6O_4$)$^{2-}$] (m/z): Calculado: 312,9285. Experimental: 312,9270 (100%).

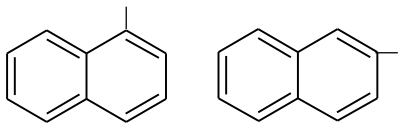
Análise elementar (%): Calculado: Zn, 5,00. Experimental: Zn, 5,51.

1.2.11.5 Síntese dos Bis(*N*-R-sulfoniltritiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio (5a, 5b) e de tetrafenilfosfônio (5a')

A partir dos complexos de zinco foram sintetizados três tritiocarbimatos de zinco inéditos (**5a, 5b** e **5a'**), como mostra a Figura 20.



Grupos R:



(a) **(b)**

A = $(Bu_4N)^+$

ou

A = $(Ph_4P)^+$

Figura 20: Esquema de síntese dos tritiocarbimatos de zinco **(5a, 5b e 5a')**.

A um balão de fundo redondo de 50 mL foram adicionados 2,23 g (2,00 mmol) de bis(*1*-naftilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio (**4a**), 10 mL de clorofórmio e 0,13 g (0,50 mmol) de S_8. A mistura ficou sob agitação magnética por 4 horas até total consumo do enxofre e obtenção de uma mistura amarela. Como não foi observada a formação de sólidos, o clorofórmio foi evaporado. Adicionaram-se então, 10 mL de éter dietílico e agitou-se com um bastão de vidro. O éter foi decantado e nova porção foi adicionada, repetindo-se a maceração por cinco vezes. Neste ponto, a mistura já estava com aspecto mais consistente, entretanto, não era sólida. Em seguida, adicionaram-se 10 mL de éter de petróleo e continuou-se triturando a mistura com auxílio de um bastão de vidro. Repetiu-se este procedimento por mais cinco vezes até obtenção de um pó amarelo de bis(*1*-naftilsulfoniltritiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio (**5a**). O sólido amarelo foi secado sob pressão reduzida.

O bis(*2*-naftilsulfoniltritiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio (**5b**) foi obtido da mesma maneira, a partir de **4b**.

A metodologia utilizada para a síntese de bis(*1*-naftilsulfoniltritiocarbimato)zincato(II) de tetrafenilfosfônio (**5a'**) foi a mesma utilizada para **5a**. Entretanto, em vez do ditiocarbimato de zinco com tetrabutilamônio **(4a)** foi utilizado o ditiocarbimato de zinco com tetrafenilfosfônio **(4a')** e a obtenção do sólido amarelo foi menos trabalhosa, pois ao final da reação foram necessárias apenas 4 adições de 10 mL de éter dietílico.

A Tabela 1.4 mostra as quantidades de reagentes gastos, produtos obtidos e rendimento das reações descritas, em relação aos ditiocarbimatos de zinco de partida, **4a, 4b** e **4a'**.

Tabela 1.4: Quantidades de reagente, produto e rendimento da síntese de bis(*1*-naftilsulfoniltritiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio (**5a**), bis(*2*-naftilsulfoniltritiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio (**5b**) e bis(*1*-naftilsulfoniltritiocarbimato)zincato(II) de tetrafenilfosfônio (**5a'**), em relação aos ditiocarbimatos de zinco de partida, **4a, 4b** e **4a'**.

Tritiocarbimatos de Zinco(II)	Quantidade de Ditiocarbimatos de Zinco	Quantidade de Produto	Rendimento (%)
5a	**4a:** 2,23 g; 2,00 mmol	2,36 g; 2,00 mmol	100
5b	**4b:** 2,23 g; 2,00 mmol	2,28 g; 1,94 mmol	97
5a'	**4a':** 2,61 g; 2,00 mmol	2,43 g; 1,80 mmol	90

Abaixo estão mostradas as caracterizações dos tritiocarbimatos de zinco inéditos sintetizados.

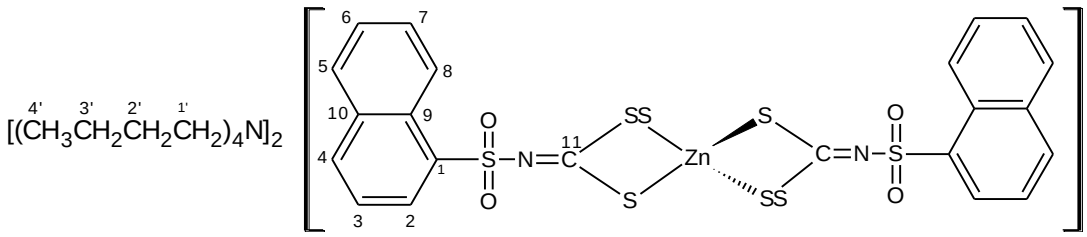


Figura 21: Estrutura proposta para o bis(*1*-naftilsulfoniltritiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio **(5a)**.

Produto: bis(*1*-naftilsulfoniltritiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio

FM: $ZnC_{54}H_{86}N_4S_8O_4$

MM: 1.177,17 $g.mol^{-1}$

Aspecto: Sólido amarelo

T_f: Decomposição entre 155 e 188 °C

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

Infravermelho (CsI, $\nu_{máx}$ / cm^{-1}): 2962 (M), 2874 (f), 1593 (f), 1506 (f), 1483 (M), 1375 (F), 1362 (F), 1291 (F), 1199 (f), 1154 (F), 1122 (F), 1065 (f), 979 (M), 940 (F), 882 (f), 838 (F), 804 (M), 774 (M), 739 (f), 681 (M), 629 (M), 589 (F), 573 (M), 543 (f), 510 (M), 493 (F), 449 (M), 419 (f), 321 (M).

RMN ^{13}C (75 MHz) em $CDCl_3$ δ: 209,8 (C11); 138,5 (C1); 134,3 (C9); 132,7 (C2); 129,3 (C4); 129,2 (C6); 128,4 (C10); 127,4 (C7); 127,0 (C5); 126,2 (C8); 124,0 (C3); 59,1 (C1'); 24,2 (C2'); 19,9 (C3'); 13,7 (C4').

RMN ^{1}H (300 MHz) em $CDCl_3$ δ: 8,74 (d, 2H, J = 9 Hz, H8); 8,29 (d, 2H, J = 6 Hz, H2); 7,91 (d, 2H, J = 9 Hz, H5); 7,81 (d, 2H, J = 9 Hz, H4); 7,54 – 7,38 (m, 6H, H3, H6 e H7); 3,14 – 3,01 (m, 16H, H1'); 1,59 – 1,45 (m, 16H, H2'); 1,40 – 1,22 (m, 16H, H3'); 0,90 (t, 24H, $^{3}J_{H4',H3'}$ = 6 Hz, H4').

Massa exata para [($ZnC_{22}H_{14}N_2S_8O_4$)$^{2-}$] (m/z): Calculado: 344,9006. Experimental: 344,8988 (100%).

Análise elementar (%): Calculado: C, 55,10; H, 7,36; N, 4,76; Zn, 5,56. Experimental: C, 52,77; H, 7,27; N, 4,65; Zn, 5,07.

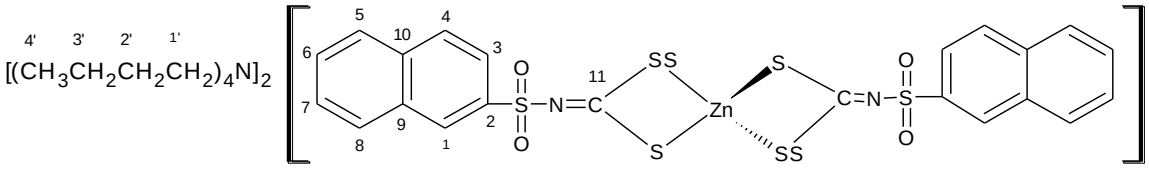


Figura 22: Estrutura proposta para o bis(2-naftilsulfoniltritiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio **(5b)**.

Produto: bis(2-naftilsulfoniltritiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio

FM: $ZnC_{54}H_{86}N_4S_8O_4$

MM: 1.177,17 g.mol^{-1}

Aspecto: Sólido amarelo

T_f: Decomposição entre 170 e 215°C

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

Infravermelho (CsI, $\nu_{máx}$ / cm^{-1}): 2963 (M), 2874 (f), 1370 (M), 1291 (M), 1263 (M), 1145 (F), 1071 (F), 1125 (F), 980 (M), 967 (M), 952 (M), 940 (M),

861 (M), 812 (F), 751 (M), 668 (F), 638 (M), 616 (M), 563 (F), 548 (F), 520 (M), 493 (M), 477 (M), 459 (M), 419 (f), 324 (f), 241 (f).

RMN ^{13}C (75 MHz) em DMSO-d6 δ: 208, 2 (C11); 139,9 (C2); 134,5 (C10); 132,2 (C9); 129,8 (C8), 128,8 (C6); 128,6 (C5); 128,4 (C3); 127,8 (C7); 126,4 (C1); 124,4 (C4), 58,17 (C1'); 23,7 (C2'); 19,9 (C3'); 14,0 (C4').

RMN ^{1}H (300 MHz) em DMSO-d6 δ: 8,41 (s, 2H, H1); 8,10 (d, 2H, J = 6 Hz, H8); 7,97 (d, 4H, J = 6 Hz, H6 e H3); 7,78 – 7,55 (m, 6H, H4, H5 e H7); 3,23 – 3,03 (m, 16H, H1'); 1,64 – 1,42 (m, 16H, H2'); 1,38 – 1,14 (m, 16H, H3'); 0,87 (t, 24H, $^{3}J_{H4',H3'}$ = 3 Hz, H4').

Massa exata para [($ZnC_{22}H_{14}N_2S_8O_4)^{2-}$] (m/z): Calculado: 344,9006. Experimental: 344,9000 (100%).

Análise elementar (%): Calculado: C, 55,10; H, 7,36; N, 4,76; Zn, 5,56. Experimental: C, 46,94; H, 5,70; N, 4,12; Zn, 5,56.

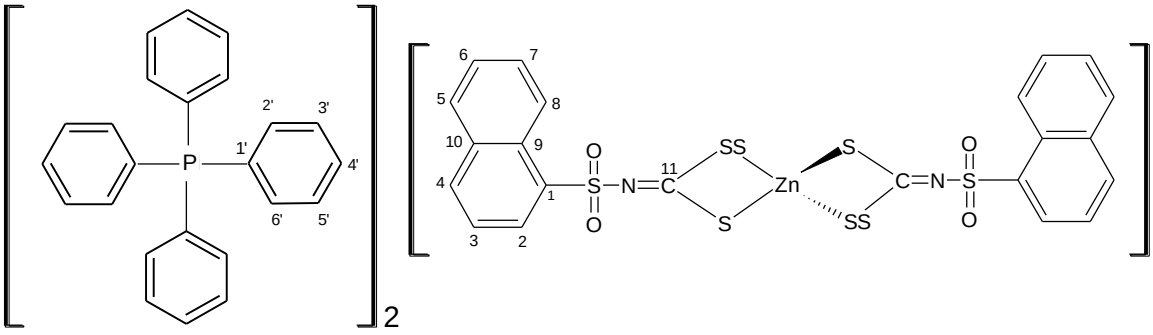


Figura 23: Estrutura proposta para o bis(*1*-naftilsulfoniltritiocarbimato)zincato(II) de tetrafenilfosfônio **(5a')**.

Produto: bis(*1*-naftilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrafenilfosfônio

FM: $ZnC_{70}H_{54}N_2P_2S_8O_4$

MM: 1.371,03 g.mol^{-1}

Aspecto: Sólido amarelo

T_f: Fusão com decomposição entre 106 e 160°C

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

Infravermelho (CsI, $\nu_{máx}$ / cm^{-1}): 3058 (f), 1587 (f), 1506 (f), 1484 (f), 1437 (F), 1374 (F), 1362 (F), 1291 (M), 1263 (f), 1197 (f), 1153 (F), 1121 (F),

1110 (F), 1025 (f), 997 (M), 979 (M), 941 (M), 838 (M), 804 (M), 773 (M), 754 (M), 723 (F), 689 (F), 629 (M), 589 (M), 575 (M), 527 (F), 509 (M), 493 (M), 450 (M), 249 (f).

RMN ^{13}C (75 MHz) em DMSO-d6 δ: 208,2 (C11); 138,4 (C1); 136,03 (d, C4', $J_{C4'-P}$ = 3 Hz); 135,24 (d, C3' e C5', $J_{C3',C5'-P}$ = 11 Hz); 134,2 (C9); 133,27 (C2); 131,14 (d, C2' e C6', $J_{C2',C6'-P}$ = 13 Hz); 129,8 (C4); 129,1 (C6); 128,9 (C10); 127,8 (C7); 126,9 (C5); 126,6 (C8); 124,9 (C3); 118,34 (d, C1', $J_{C1'-P}$ = 89 Hz).

RMN ^{1}H (300 MHz) em DMSO-d6 δ: 8,67 – 7,42 (m, 54H, H8, H2, H3, H4, H5, H6, H7, H2', H3', H4', H5', H6').

Massa exata para [($ZnC_{22}H_{14}N_2S_8O_4$)$^{2-}$] (m/z): Calculado: 344,9006. Experimental: 344,8995 (100%).

Análise elementar (%): Calculado: Zn, 4,77. Experimental: Zn, 4,73.

1.2.11.6 Síntese dos (*N*-R-sulfonilditiocarbimato)(*N*-R-sulfoniltritiocarbimato)niquelato(II) de tetrabutilamônio (6a, 6b) e de tetrafenilfosfônio (6a')

A partir dos tritiocarbimatos de zinco **5a, 5b** e **5a'** foram sintetizados três complexos mistos de níquel inéditos contendo grupos ditiocarbimato e tritiocarbimato (**6a, 6b** e **6a'**), como mostra a Figura 24.

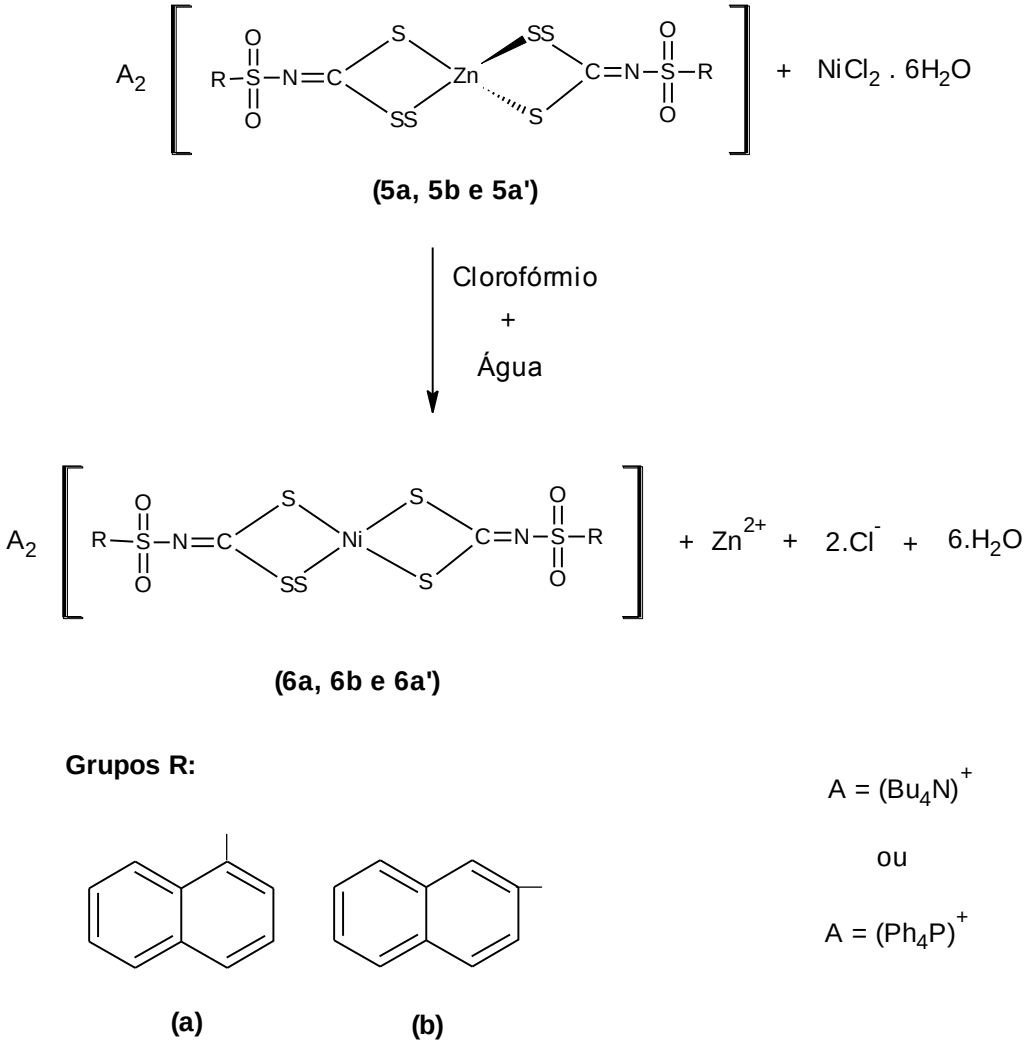


Figura 24: Esquema de síntese dos sais complexos de níquel **6a, 6b** e **6a'**.

Em um balão de fundo redondo de 25 mL foram adicionados 1,18 g (1,00 mmol) de bis(*1*-naftilsulfoniltritiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio (**5a**) e 15 mL de clorofórmio. A essa solução adicionaram-se 0,26 g (1,0 mmol) de cloreto de níquel hexa-hidratado dissolvidos em 10 mL de água. O sistema bifásico foi deixado sob forte agitação magnética por 4 horas. Em seguida, as fases foram separadas com auxílio de um funil de decantação. A fase orgânica, de cor verde intensa, foi lavada com 5 porções de 15 mL de água. Deixou-se a fase orgânica num béquer até total evaporação do clorofórmio. Ao final, restou uma mistura gelatinosa de cor verde que foi lavada com 3 porções de 15 mL de éter dietílico. Para obtenção de um sólido de **6a**, foi necessário adicionar à mistura porções de 15 mL de éter de petróleo sob agitação constante, usando um bastão de vidro. O sólido verde obtido foi secado sob pressão reduzida.

O (*N*-2-naftilsulfonilditiocarbimato)(*N*-2-naftilsulfoniltritiocarbimato)-niquelato(II) de tetrabutilamônio (**6b**) e (*N*-1-naftilsulfonilditiocarbimato)(*N*-1-naftilsulfoniltritiocarbimato)niquelato(II) de tetrafenilfosfônio (**6a'**) foram obtidos da mesma maneira, a partir dos tritiocarbimatos de zinco correspondentes (**5b** e **5a'**). A Tabela 1.5 mostra as quantidades de reagentes gastos, produtos obtidos e rendimento das reações descritas, em relação aos tritiocarbimatos de zinco de partida, **5a**, **5b** e **5a'**, respectivamente.

Tabela 1.5: Quantidades de reagente, produto e rendimento da síntese de (*N*-1-naftilsulfonilditiocarbimato)(*N*-1-naftilsulfoniltritiocarbimato)niquelato(II) de tetrabutilamônio (**6a**), (*N*-2-naftilsulfonilditiocarbimato)(*N*-2-naftilsulfonil-tritiocarbimato)niquelato(II) de tetrabutilamônio (**6b**) e (*N*-1-naftilsulfonil-ditiocarbimato)(*N*-1-naftilsulfoniltritiocarbimato)niquelato(II) de tetrafenilfosfônio (**6a'**), em relação aos tritiocarbimatos de zinco de partida, **5a**, **5b** e **5a'**, respectivamente.

Tritiocarbimatos de Níquel(II)	Quantidade de Tritiocarbimatos de Zinco	Quantidade de Produto	Rendimento (%)
6a	**5a:** 1,18 g; 1,00 mmol	1,03 g; 0,900 mmol	88
6b	**5b:** 1,18 g; 1,00 mmol	1,06 g; 0,930 mmol	90
6a'	**5a':** 1,37g; 1,00 mmol	1,36 g; 1,02 mmol	100

A seguir estão mostradas as caracterizações dos sais complexos mistos de níquel inéditos sintetizados.

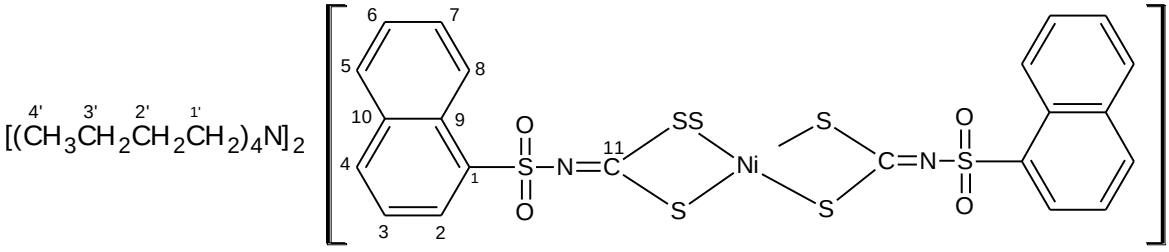


Figura 25: Estrutura proposta para o (*N*-1-naftilsulfonilditiocarbimato)(*N*-1-naftilsulfoniltritiocarbimato)niquelato(II) de tetrabutilamônio **(6a)**.

Produto: (*N*-1-naftilsulfonilditiocarbimato)(*N*-1-naftilsulfoniltritiocarbimato)niquelato(II) de tetrabutilamônio

FM: $NiC_{54}H_{86}N_4S_7O_4$

MM: 1.138,40 $g.mol^{-1}$

Aspecto: Sólido verde

T_f: Fusão com decomposição entre 67,10 e 152,7°C

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

Infravermelho (CsI, $\nu_{máx}$ / cm^{-1}): 2963 (M), 2874 (f), 1507 (f), 1407 (M), 1339 (M), 1289 (M), 1264 (f), 1199 (f), 1153 (F), 1119 (F), 1065 (f), 1025 (f), 979 (M), 949 (M), 846 (F), 805 (M), 775 (M), 740 (f), 680 (M), 630 (M), 589 (F), 571 (F), 539 (f), 509 (F), 491 (f), 459 (f), 414 (f), 386 (f), 229 (f).

RMN ^{13}C (75 MHz) em $CDCl_3$ δ: 218,3 e 207,6 (C11); 139,7 (C1); 138,5 (C9); 134,2 e 134,1 (C2); 132,5 e 132,3 (C4); 129,4 (C6); 128,9 (C10); 128,2 e 127,3 (C7); 127,2 (C5); 126,3 e 126,2 (C8); 124,24 e 124,2 (C3); 59,15 (C1'); 24,3 (C2'); 19,9 (C3'); 13,9 (C4').

RMN ^{1}H (300 MHz) em $CDCl_3$ δ: 8,85 – 8,77 (m, 4H, H8); 8,30 – 8,22 (m, 4H, H2); 7,92 – 7,85 (m, 8H, H5); 7,85 – 7,76 (m, 4H, H4); 7,54 – 7,36 (m, 12H, H3, H6 e H7); 3,27 – 3,04 (m, 16H, H1'), 1,62 – 1,42 (m, 16H, H2'); 1,42 – 1,20 (m, 16H, H3'); 0,87 (t, 24H, $^{3}J_{H4',H3'}$ = 3 Hz, H4').

Massa exata para [($NiC_{22}H_{14}N_2S_7O_4)^{2-}$] (m/z): Calculado: 325,9176. Experimental: 325,9161 (100%).

Análise elementar (%): Calculado: C, 56,97; H, 7,61; N, 4,92; Ni, 5,16. Experimental: C, 55,95; H, 7,76; N, 4,86; Ni, 4,73.

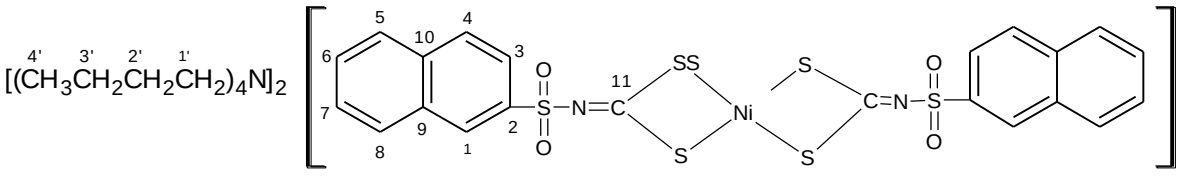


Figura 26: Estrutura proposta para o (*N*-2-naftilsulfonilditiocarbimato)(*N*-2-naftilsulfoniltritiocarbimato)niquelato(II) de tetrabutilamônio **(6b)**.

Produto: (*N*-2-naftilsulfonilditiocarbimato)(*N*-2-naftilsulfoniltritiocarbimato)niquelato(II) de tetrabutilamônio

FM: $NiC_{54}H_{86}N_4S_7O_4$

MM: 1.138,40 $g.mol^{-1}$

Aspecto: Sólido verde

T_f: Decomposição entre 148 e 170°C

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

Infravermelho (CsI, $\nu_{máx}$ / cm^{-1}): 2963 (M), 2874 (f), 1591 (f), 1470 (M), 1382 (M), 1338 (M), 1288 (M), 1240 (f), 1197 (f), 1142 (F), 1124 (F), 1070 (F), 1019 (f), 949 (M), 863 (F), 827 (F), 752 (M), 661 (F), 641 (M), 615 (f), 556 (F), 541 (M), 493 (M), 478 (M), 461 (f), 385 (f), 261 (f), 216 (f).

RMN ^{13}C (75 MHz) em $CDCl_3$ δ: 218,6 e 207,9 (C11); 140,7 (C2); 139,9 (C10); 134,6 e 134,5 (C9); 132,3 e 132,25 (C8 e C6); 129,5 e 129,4 (C5); 128,3 e 128,3 (C3); 128,0 e 127,9 (C7); 126,8 e 126,8 (C1); 124,44 e 124,40 (C4); 59,2 (C1'); 24,3 (C2'); 19,9 (C3'); 14,01 (C4').

RMN ^{1}H (300 MHz) em $CDCl_3$ δ: 8,47 (d, 4H, J = 9 Hz, H1); 7,99 – 7,91 (m, 4H, H8); 7,90 – 7,76 (m, 12H, H6, H3 e H4); 7,57 – 7,46 (m, 8H, H5 e H7); 3,38 – 2,99 (m, 16H, H1'); 1,66 – 1,44 (m, 16H, H2'); 1,44 – 1,17 (m, 16H, H3');0,90 (t, 24H, $^{3}J_{H4',H3'}$ = 3 Hz, H4').

Massa exata para $[(NiC_{22}H_{14}N_2S_7O_4)^{2-}]$ (m/z): Calculado: 325,9176. Experimental: 325,9165 (100%).

Análise elementar (%): Calculado: C, 56,97; H, 7,61; N, 4,92; Ni, 5,16. Experimental: C, 54,92; H, 7,65; N, 4,69; Ni, 4,81.

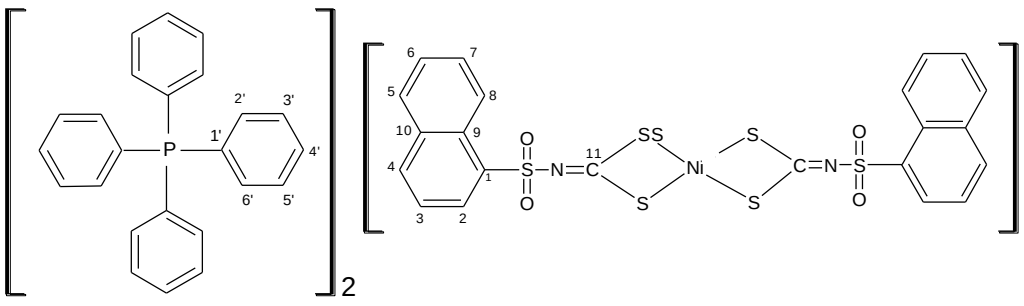


Figura 27: Estrutura proposta para o (*N*-1-naftilsulfonilditiocarbimato)(*N*-1-naftilsulfoniltritiocarbimato)niquelato(II) de tetrafenilfosfônio **(6a')**.

Produto: (*N*-1-naftilsulfonilditiocarbimato)(*N*-1-naftilsulfoniltritiocarbimato)niquelato(II) de tetrafenilfosfônio

FM: $NiC_{70}H_{54}N_2P_2S_7O_4$

MM: 1.332,31 $g.mol^{-1}$

Aspecto: Sólido verde

T_f: 113 e 115,4°C

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

Infravermelho (CsI, $\nu_{máx}$ / cm^{-1}): 3056 (f), 1506 (f), 1484 (f), 1437 (M), 1404 (M), 1339 (M), 1289 (M), 1263 (f), 1191 (f), 1153 (M), 1118 (F), 1110 (F), 1025 (f), 997 (f), 978 (f), 945 (f), 849 (F), 805 (M), 774 (M), 755 (M), 723 (F), 689 (F), 629 (M), 589 (M), 571 (M), 527 (F), 509 (M), 458 (f), 254 (f), 225 (f).

RMN ^{13}C (75 MHz em $CDCl_3$ δ): 209,50 (C11); 139,8 (C1); 135,67 (d, C4', $J_{C4'-P}$ = 3 Hz); 134,73 (d, C3' e C5', $J_{C3',C5'-P}$ = 8 Hz); 134,2 (C9); 132,1 (C2); 130,9 (d, C2' e C6', $J_{C2',C6'-P}$ = 13 Hz); 129,4 (C4); 129,3 (C6); 128,9 (C10); 128,1 (C7); 127,1 (C5); 126,0 (C8); 124,1 (C3); 117,63 (d, C1', $J_{C1'-P}$ = 89 Hz).

RMN ^{1}H (300 MHz) em DMSO-D6 δ: 8,49 (d, 2H, J = 6 Hz, H8); 8,08 – 7,43 (m, 52H, H2, H3, H4, H5, H6, H7, H2', H3', H4', H5' e H6').

Massa exata para [$(NiC_{22}H_{14}N_2S_7O_4)^{2-}$] (m/z): Calculado: 325,9176. Experimental: 325,9143 (100%).

Análise elementar (%): Calculado: Ni, 4,41. Experimental: Ni, 4,08.

1.3 Discussão dos Resultados

A Figura 5, página 10, resume a estratégia sintética utilizada neste trabalho para a preparação dos complexos de zinco e níquel com ditiocarbimatos e tritiocarbimatos. Inicialmente foi feita a síntese dos ligantes, sais de *N*-naftilsulfonilditiocarbimatos (**2a** e **2b**) a partir das respectivas sulfonamidas (**1a** e **1b**). Complexos homolépticos de zinco e de níquel (séries **3** e **4**, Figura 5, página 10) foram obtidos a partir dos ligantes **2a** e **2b**. Os complexos de zinco (**4a**, **4b**, **4a'**) reagiram prontamente com enxofre, formando os complexos homolépticos polissulfurados correspondentes (**5a**, **5b**, **5a'**). Entretanto, o mesmo não aconteceu com os análogos de níquel (**3a**, **3b**, **3a'**), que se mostraram bastante inertes. Assim, um caminho alternativo foi testado a partir dos complexos de zinco (**5a**, **5b**, **5a'**), envolvendo a troca do centro metálico em reação com sulfato de níquel. O resultado foi a obtenção de novos sais complexos de níquel (**6a**, **6b**, **6a'**). A expectativa seria obter os complexos homolépticos correspondentes de níquel com dois grupos tritiocarbimato. Entretanto, o conjunto dos dados obtidos indicaram a formação de estruturas mistas contendo um grupo ditiocarbimato e um tritiocarbimato.

Os compostos inéditos obtidos foram caracterizados pelas seguintes técnicas espectroscópicas: vibracional no infravermelho, de ressonância magnética nuclear de ^{1}H e ^{13}C e eletrônica no ultravioleta-visível. Para algumas classes de compostos foram obtidos dados complementares por espectrometria de massas de alta resolução ou foram feitas análises elementares de C, H, N e de metal. A seguir serão discutidos os resultados obtidos para cada uma das técnicas utilizadas, de forma a elucidar as estruturas e comprovar a pureza dos compostos obtidos.

1.3.1 Espectroscopia Vibracional

A sulfonamida **1b** foi adquirida da sigma-Aldrich. A sulfonamida **1a** (Figura 7, página 12) foi preparada a partir do respectivo cloreto de sulfonila em reação com solução de amônia em excesso (Figura 6, página 11). Para formação da sulfonamida são necessários dois equivalentes de amônia para um equivalente do cloreto de sulfonila. Entretanto, para garantir, prioritariamente, a ocorrência da reação entre a amônia e o cloreto de sulfonila,

evitando que o cloreto de sulfonila reagisse com a água, utilizou-se amônia em excesso. A Figura 30 mostra o espectro de **1a** na região do infravermelho.

Segundo a literatura (SILVERSTEIN e WEBSTER, 2000), os espectros de sulfonamidas na região do infravermelho apresentam bandas de estiramento assimétrico de N-H entre 3390 e 3330 cm^{-1}, e de estiramento simétrico entre 3300 e 3247 cm^{-1}. Os valores obtidos para **1a** (3381 e 3280 cm^{-1}) estão de acordo com a literatura e comprovam a transformação do cloreto de sulfonila na sulfonamida correspondente. Além dessas bandas, destacam-se no espectro de **1a** as bandas intensas de estiramento assimétrico e simétrico do grupo SO_2 em 1325 e 1131 cm^{-1}.

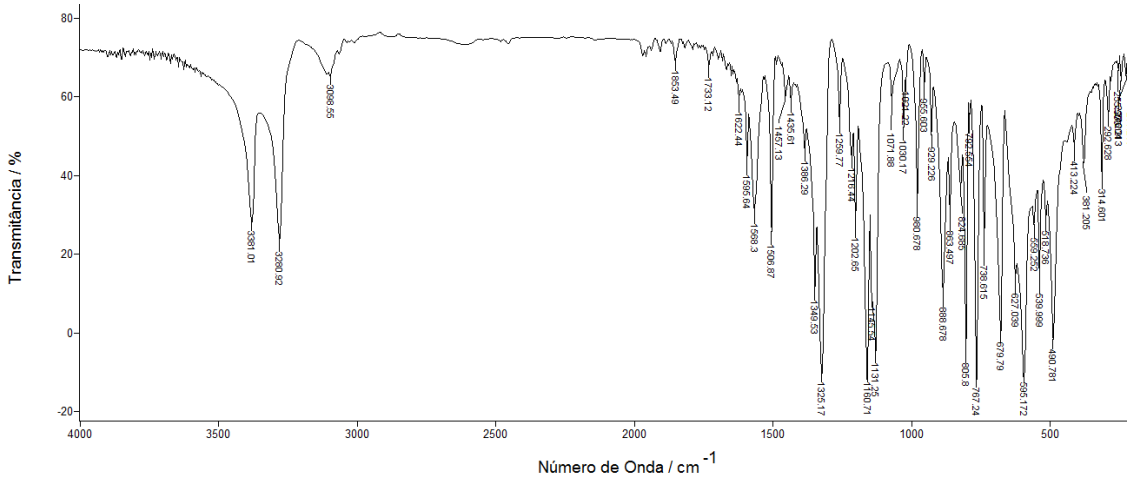


Figura 30: Espectro vibracional da 1-naftalenossulfonamida (**1a)** (Pastilha de CsI).

Os *N*-(Naftilsulfonil)ditiocarbimatos de potássio **2a** e **2b** (Figuras 10 e 11, páginas 15 e 16, respectivamente) foram preparados conforme síntese de compostos semelhantes descritos pela literatura (AMIN *et al*., 2008; CUNHA, 2008; FRANCA *et al*., 2006). As sulfonamidas (**1a** e **1b**) reagiram com um equivalente de dissulfeto de carbono e dois equivalente de hidróxido de potássio em *N,N*-dimetilformamida (Figura 9, página 14).

Como exemplo, a Figura 31 representa o espectro vibracional do composto **2a** em pastilha de CsI.

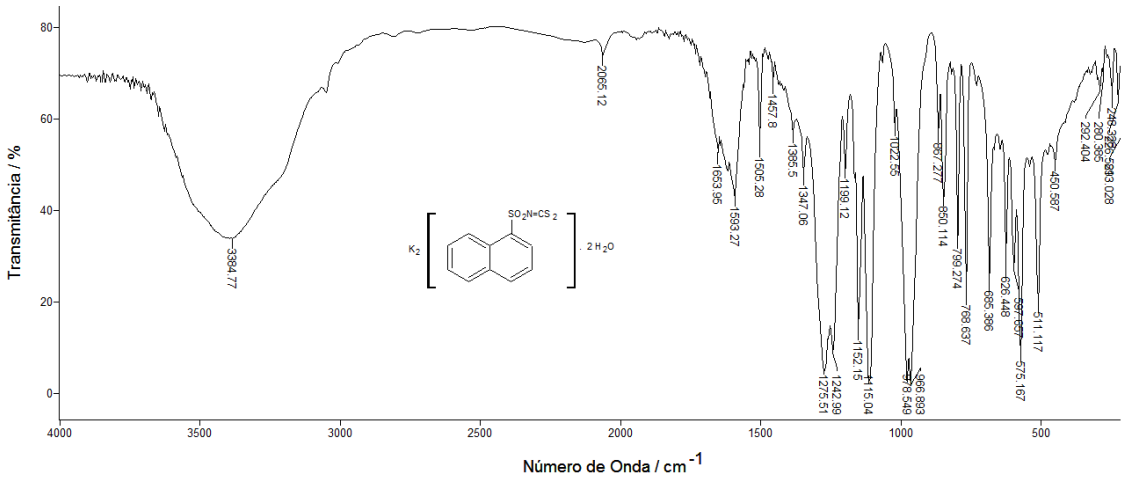


Figura 31: Espectro vibracional de 1-(naftilsulfonil)ditiocarbimato de potássio diidratado (**2a**) (pastilha de CsI).

Comparando este espectro com o da sulfonamida precursora (Figura 30), nota-se a substituição das bandas finas e intensas de estiramento N-H (3281 e 3381 cm^{-1}) por uma banda larga entre 3100 – 3500 cm^{-1}. Essa banda é característica de estiramento de O-H, referente às moléculas de água de hidratação (FRANCA *et al*., 2006; CUNHA, 2008).

A Tabela 1.8 apresenta os valores das principais bandas para caracterização dos ditiocarbimatos. Os valores estão de acordo com dados da literatura para outros R-sulfonilditiocarbimatos de potássio com diferentes grupos R (OLIVEIRA 1999, FRANCA 2006), o que confirma a formação dos dois sais **2a** e **2b**.

Tabela 1.8: Algumas bandas importantes dos espectros vibracionais (cm^{-1}) dos ditiocarbimatos de potássio **2a e 2b**.

Composto	νCN	$\nu_{ass}SO_2$	$\nu_{sim}SO_2$	νCS_2
2a	1275 (F)	1243 (F)	1115 (F)	967 (F)
2b	1272 (F)	1143 (F)	1117 (F)	971 (F)

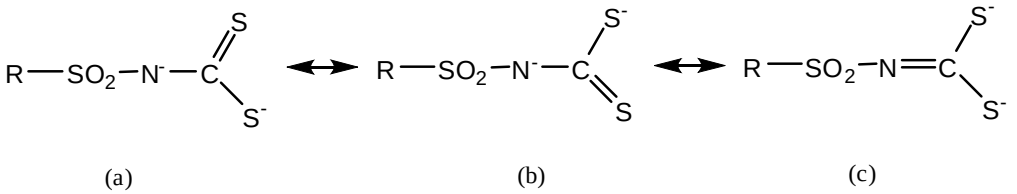
A Figura 5 (Página 10) ilustra a síntese de doze novos sais complexos de zinco e níquel com ditio e tritiocarbimatos. A Tabela 1.9 apresenta as principais bandas observadas nos espectros vibracionais dos complexos inéditos sintetizados.

Tabela 1.9: Algumas bandas importantes dos espectros vibracionais (cm^{-1}) dos complexos de zinco e níquel com ligantes ditiocarbimatos e tritiocarbimatos

Composto	νCN	$\nu_{ass}SO_2$	$\nu_{sim}SO_2$	νCS_2	νMS
3a	1398, 1381	1291	1153, 1121	944	392
3b	1396	1289	1144, 1127	942	392
3a'	1399	1289	1153, 1121	944	390
4a	1364	1286	1153, 1120	941	342
4b	1371	1286, 1264	1145, 1125	951	326
4a'	1363	1282	1154, 1119	942	344
5a	1376, 1362	1291	1154, 1123	940	321
5b	1370	1291	1146, 1125	952	325
5a'	1374, 1362	1291	1154, 1121	941	316
6a	1340	1289	1154, 1120	949	386
6b	1339	1288	1143, 1125	950	385
6a'	1340	1289	1154, 1119	946	385

Ao se compararem os espectros dos ditiocarbimatos de potássio **2a** e **2b** (Tabela 1.8) com os espectros dos complexos da série **3 e 4**, nota-se que há um deslocamento das bandas no infravermelho desses complexos em relação aos sais de potássio dos ligantes livres. Comparando com o complexo **4a**, por exemplo, a banda referente ao estiramento C=N aumenta de 1275 cm^{-1} no espectro de **2a** para 1364 cm^{-1} no do complexo **4a**. Por outro lado, a banda de estiramento CS_2 diminui em número de onda de 967 para 941 cm^{-1} com a complexação com o zinco.

Portanto, observa-se que as bandas de estiramento C=N aparecem em maior número de onda nos espectros dos complexos metálicos que nos espectros dos ligantes livres, enquanto as bandas de estiramento CS_2 aparecem em menores números de onda. Esses deslocamentos são indicativos do fortalecimento da ligação C=N e enfraquecimento da ligação CS_2 com a formação dos complexos. A ocorrência desses deslocamentos pode ser explicada com base na deslocalização de elétrons, conforme mostra a Figura 32 (ALVES, 2009).



(a) (b) (c)

Figura 32: Estruturas de deslocalização de elétrons para ditiocarbimatos.

A estrutura **c** (Figura 32) ganha importância para o híbrido de ressonância quando ocorre a complexação. Dessa forma ocorre um aumento no caráter de dupla da ligação C=N e de simples das ligações C-S.

Bandas de estiramento das ligações metal-enxofre (M-S) também comprovam a formação dos complexos. Essas bandas apareceram fracas na região de 316 a 392 cm^{-1}. Comparando-se os números de onda para o estiramento da ligação M-S dos complexos de zinco com os de níquel, nota-se que os valores são maiores para complexos de níquel.

Os espectros dos complexos com ligantes tritiocarbimatos são bastante semelhantes aos dos espectros dos complexos precursores. Assim, foi necessária a obtenção de outros dados experimentais para a elucidação de suas estruturas, como descrito a seguir.

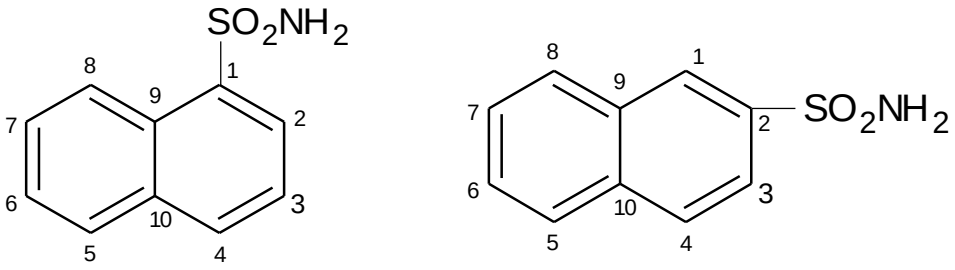
Todos os espectros vibracionais dos compostos inéditos sintetizados estão em anexo.

1.3.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

Os espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) dos compostos sintetizados foram obtidos em água, clorofórmio ou dimetilsulfóxido deuterados, conforme sua solubilidade. Todos os espectros de RMN obtidos estão em anexo. Os espectros de RMN de ^{1}H, obtidos em água deuterada, apresentaram um sinal (singleto) em 4,65 ppm, característico de H_2O residual. Os espectros de RMN de ^{1}H, obtidos em dimetilsulfóxido deuterado, apresentaram sinais de DMSO residual em 3,36 ppm e de H_2O residual em 2,49 ppm, enquanto os espectros de RMN de ^{13}C apresentaram sinais de DMSO em torno de 40,1 ppm. Já os espectros de RMN de ^{1}H, obtidos em clorofórmio deuterado, apresentaram sinais de H_2O em 1,68 ppm e de $CHCl_3$ em 7,26 ppm, enquanto

nos espectros de RMN de ^{13}C os sinais de clorofórmio residual foram observados em 77,3 ppm.

Para facilitar as atribuições dos sinais nos derivados das sulfonamidas, foram obtidos espectros de RMN tanto para a sulfonamida sintetizada **1a**, quanto para a comercial **1b**. A atribuição dos deslocamentos químicos dos sinais dos hidrogênios e dos carbonos (Figura 33) foi baseada na análise dos espectros unidimensionais de RMN de ^{1}H (300 MHz) e de ^{13}C (75 MHz), com o auxílio de experimentos de RMN bidimensionais de correlação heteronuclear C x H (HETCOR) e homonuclear H x H (COSY). A partir dessas análises (Tabelas 1.10 a 1.12), foi possível atribuir os deslocamentos químicos de hidrogênios e carbonos de todos os compostos inéditos sintetizados.



(1a) **(1b)**

Figura 33: Numeração utilizada para as atribuições de sinais de RMN observados nos espectros das sulfonamidas **1a** e **2b**.

Para a sulfonamida **1a** foram observados dez sinais distintos de carbonos (Tabela 1.10) e, com auxílio dos mapas de contorno de HETCOR e COSY foi possível fazer as devidas atribuições, correlacionando carbonos e hidrogênios. No espectro de **1b** foram também observados dez sinais, sendo dois deles possuindo deslocamento químico muito próximos.

Tabela 1.10: Deslocamentos químicos em ppm de RMN de ^{13}C para **1a** e **1b.**

Composto	Deslocamento químico δ (ppm)									
	C1	**C2**	**C3**	**C4**	**C5**	**C6**	**C7**	**C8**	**C9**	**C10**
1a	139,9	133,7	125,2	129,5	127,1	128,3	127,4	125,8	134,4	128,1
1b	126,4	141,5	128,5	122,8	129,1	129,7	128,2	129,8	132,4	134,5

As Tabelas 1.11 e 1.12 resumem as atribuições dos sinais de RMN de ^{1}H para **1a** e **1b.**

Tabela 1.11: Deslocamentos químicos em ppm de RMN de ^{1}H para **1a.**

Composto	Deslocamento químico δ (ppm)			
	H8	**H2, H5***	**H4***	**H3, H6 e H7, NH_2**
1a	d, 1H 8,63, J = 6 Hz	m, 2H 8,20 – 8,10	d, 1H 8,06, J = 9 Hz	m, 5H 7,74 – 7,57

* Os H4 e H5 podem estar invertidos.

Tabela 1.12: Deslocamentos químicos em ppm de RMN de ^{1}H para **1b.**

Composto	Deslocamento químico δ (ppm)					
	H1	**H6 e H8**	**H3**	**H4**	**H5 e H7**	**NH_2**
1b	s, 1H 8,47	m, 2H 8,20 – 8,08	m, 1H 8,07 – 7,99	dd, 1H 7,92, J = 6 Hz	m, 2H 7,74 – 7,59	s, 2H 7,52

Para os ditiocarbimatos de potássio (**2a** e **2b**) todos os sinais esperados apareceram nos espectros de RMN de ^{13}C, como ilustra a Figura 34. As atribuições foram consistentes com os valores observados para as sulfonamidas precursoras (Tabela 1.10). Um sinal a mais foi observado no espectro dos ditiocarbimatos, referente ao C=N, confirmando a conversão de **1a** e **1b** em **2a** e **2b**. O valor do deslocamento químico do sinal do grupo ditiocarbimato (C11) está em acordo com valores reportados na literatura para outros sais dessa classe (OLIVEIRA, 1999).

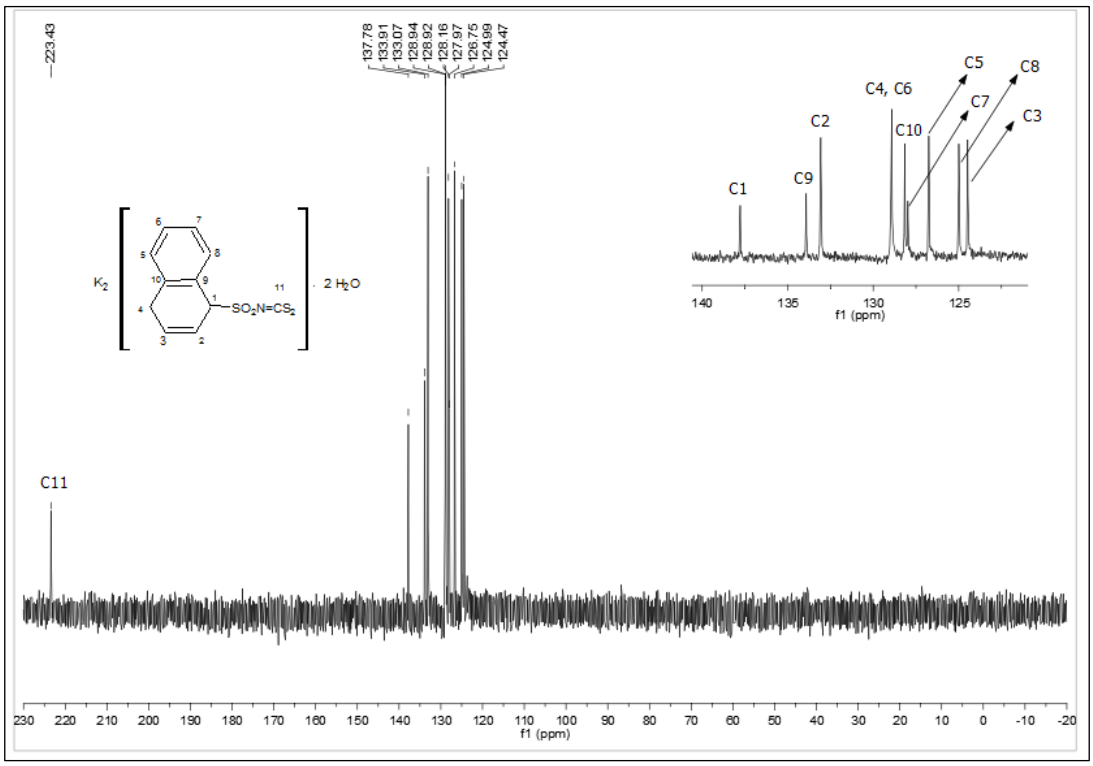


Figura 34. Espectro de RMN de ^{13}C do 1-(naftilsulfonil)ditiocarbimato de potássio diidratado (**2a**) (D_2O, 100MHz).

Analisando-se os espetros de RMN dos complexos inéditos sintetizados, nota-se a presença de sinais característicos de íons tetrabutilamônio ou tetrafenilfosfônio (ALVES 2009, PAIVA 2010, OLIVEIRA 2007).

Nos espectros de RMN de ^{13}C, os complexos contendo o contra-íon tetrabutilamônio apresentaram os quatro sinais esperados para os carbonos do grupo butila (C1', C2', C3' e C4'), como exemplifica a Tabela 1.13, para os complexos **3a**, **4a**, **5a**, e **6a**. Na Tabela 1.14 estão listados os dados de RMN de ^{1}H referentes aos sinais de hidrogênio observados para o ânion tetrabutilamônio nos espectros dos mesmos complexos.

As curvas de integração dos espectros de RMN de ^{1}H dos sais complexos contendo os cátions tetrabutilamônio (**3a**, **3b**, **4a**, **4b**, **5a**, **5b**, **6a** e **6b**) estão coerentes com uma proporção de 2:1 entre os cátions e os ânions.

Tabela 1.13: Deslocamentos químicos em ppm de RMN de ^{13}C para o ânion tetrabutilamônio nos complexos **3a, 4a, 5a e 6a**.

Complexos	Deslocamento químico δ (ppm)			
	C1’	C2’	C3’	C4’
3a	59,2	24,3	19,9	13,9
4a	58,2	23,7	19,9	14,2
5a	59,1	24,2	19,9	13,4
6a	59,2	24,3	19,9	13,9

Tabela 1.14: Deslocamentos químicos em ppm de RMN ^{1}H para o cátion tetrabutilamônio nos complexos **3a, 4a, 5a e 6a**.

Complexos	Deslocamento químico δ (ppm)			
	H1’	H2’	H3’	H4’
3a	3,36 – 3,22 m, 16H	1,68 – 1,51 m, 16H	1,38 – 1,22 m, 16H	0,87 t, 24H J = 6 Hz
4a	3,21 – 3,08 m, 16H	1,61 – 1,45 m, 16H	1,43 – 1,27 m, 16H	0,91 t, 24H J = 6 Hz
5a	3,14 – 3,01 m, 16H	1,59 – 1,45 m, 16H	1,40 – 1,22 m, 16H	0,90 t, 24H J = 6 Hz
6a	3,27 – 3,04 m, 16H	1,62 – 1,42 m, 16H	1,42 – 1,20 m, 16H	0,87 t, 24H J = 3 Hz

Os espectros de RMN de ^{13}C dos complexos sintetizados com o contra-íon tetrafenilfosfônio (**3a'**, **4a'**, **5a'** e **6a'**) mostraram todos os sinais esperados para os carbonos aromáticos (Tabela 1.15). Esses valores estão de acordo com a literatura (PAIVA 2010; OLIVEIRA 2007). Entretanto, nos espectros de RMN de ^{1}H não foi possível identificar claramente os sinais do cátion, pois tanto os hidrogênios do tetrafenilfosfônio quanto os hidrogênios do grupo naftila aparecem sobrepostos numa mesma região do espectro. Contudo, ao analisar

o espectro de RMN de ^{1}H do composto **3a'**, que possui um dupleto característico devido ao H8, integrando para dois hidrogênios (de dois grupos naftila) e um multipleto integrando para 52 hidrogênios (demais hidrogênios aromáticos do composto), pode-se concluir que os complexos apresentaram a proporção esperada de hidrogênios entre cátions e ânions complexos. Portanto, pode-se induzir que as curvas de integração dos espectros de RMN de ^{1}H indicam uma proporção de 2:1 entre cátion (tetrafenilfosfônio) : ânion (complexo).

Tabela 1.15: Deslocamentos químicos em ppm de RMN de ^{13}C para o cátion tetrafenilfosfônio nos complexos **3a', 4a', 5a' e 6a'**.

Compostos	Deslocamento químico δ (ppm)			
	C4'	**C3' e C5'**	**C2' e C6'**	**C1'**
3a'	136,1 d, J = 3 Hz	135,3 d, J = 11 Hz	131,1 d, J = 13 Hz	118,4 d, J = 87 Hz
4a'	135,8 d, J = 2 Hz	135,0 d, J = 11 Hz	130,9 d, J = 13 Hz	118,1 d, J = 89 Hz
5a'	136,0 d, J = 3 Hz	135,2 d, J = 11 Hz	131,1 d, J = 13 Hz	118,34 d, J = 89 Hz
6a'	136,0 d, J = 2 Hz	135,2 d, J = 11 Hz	131,1 d, J = 13 Hz	118,3 d, J = 89 Hz

A Tabela 1.16 reúne, para comparação, os dados de RMN de ^{1}H referentes aos ânions complexos inéditos sintetizados **3a**, **4a**, **5a** e **6a** e ao ditiocarbimato de potássio (também inédito) **2a**. A Tabela 1.17 apresenta os dados de RMN de ^{13}C para esses mesmos compostos.

Tabela 1.16: Deslocamentos químicos em ppm de RMN de ^{1}H para o ditiocarbimato de potássio **2a** e os ânions complexos de **3a**, **4a**, **5a** e **6a**.

Compostos	Deslocamento químico δ (ppm)				
	H8	**H2**	**H5**	**H4**	**H3, H6 e H7**
2a	8,54, d, 1H, J = 12 Hz	8,01, d, 1H, J = 12 Hz	7,92, d, 1H, J = 12 Hz	7,82, d, 1H, J = 8 Hz	7,57 – 7,35 m, 3H
3a	8,82, d, 2H, J = 9 Hz	8,26, d, 2H, J = 9 Hz	7,88, d, 2H, J = 6 Hz	7,80, d, 2H, J = 6 Hz	7,54 – 7,33 m, 6H
4a	8,82, d, 2H, J = 9 Hz	8,25, d, 2H, J = 9 Hz	7,88, d, 2H, J = 9 Hz	7,80, d, 2H, J = 6 Hz	7,55 – 7,35 m, 6H
5a	8,74, d, 2H, J = 9 Hz	8,29, d, 2H, J = 6 Hz	7,91, d, 2H, J = 9 Hz	7,81, d, 2H, J = 9 Hz	7,54 – 7,38 m, 6H
6a	8,85 – 8,77 m, 2H	8,30 – 8,22 m, 2H	7,92 – 7,85 m, 2H	7,85 – 7,76 m, 2H	7,54 – 7,36 m, 6H

Tabela 1.17: Deslocamentos químicos em ppm de RMN de ^{13}C para o ditiocarbimato de potássio **2a** e os ânions complexos de **3a**, **4a**, **5a** e **6a**.

Compostos	Deslocamento Químico δ (ppm)										
	C1	**C2**	**C3**	**C4**	**C5**	**C6**	**C7**	**C8**	**C9**	**C10**	**C11**
2a	137,8	133,1	124,5	128,9	126,8	128,9	127,9	124,9	133,9	128,2	223,4
3a	139,8	132,3	124,2	129,4	127,2	129,0	127,4	126,2	134,1	128,2	211,2
4a	139,0	132,9	124,7	129,2	127,0	129,0	127,5	126,8	134,2	128,9	207,1
5a	138,5	132,7	124,0	129,3	127,0	129,2	127,4	126,2	134,3	128,4	209,8
6a	139,7	134,2 134,1	124,3 124,2	132,5 132,2	127,2	129,4	128,2 127,3	126,3 126,2	138,5	128,9	218,3 207,6

É importante notar que os espectros apresentam sinais estreitos e bem definidos, o que indica que as substâncias sintetizadas são diamagnéticas. Esse fato está de acordo com a geometria quadrática plana, esperada para os complexos de níquel, em torno dos íons metálicos. Caso contrário, a presença de sinais largos seria um indício de formação de compostos paramagnéticos, ou seja, com geometria tetraédrica em torno do níquel.

Também é interessante comparar os deslocamentos químicos dos sinais do carbono C11 (C=N) do ditiocarbimato de potássio **2a** com os deslocamentos químicos dos sinais correspondentes nos espectros dos complexos. A complexação produz um maior efeito de blindagem, deslocando assim o sinal

do C11 para menores valores de deslocamentos químicos. Para todos os complexos sintetizados esse fato foi verificado, incluindo os da série **a**, **b** ou **a'**.

Ao expandir os espectros de RMN de ^{13}C dos compostos **6a** e **6b** é fácil perceber que a maioria dos sinais se apresentou duplicada. As Figuras 34 e 35 exemplificam esta situação para **6b**. Os sinais duplicados apresentaram intensidades semelhantes, o que pode indicar a existência de isômeros *cis-trans* ou a formação de uma substância contendo dois ligantes diferentes, como está ilustrado na Figura 36.

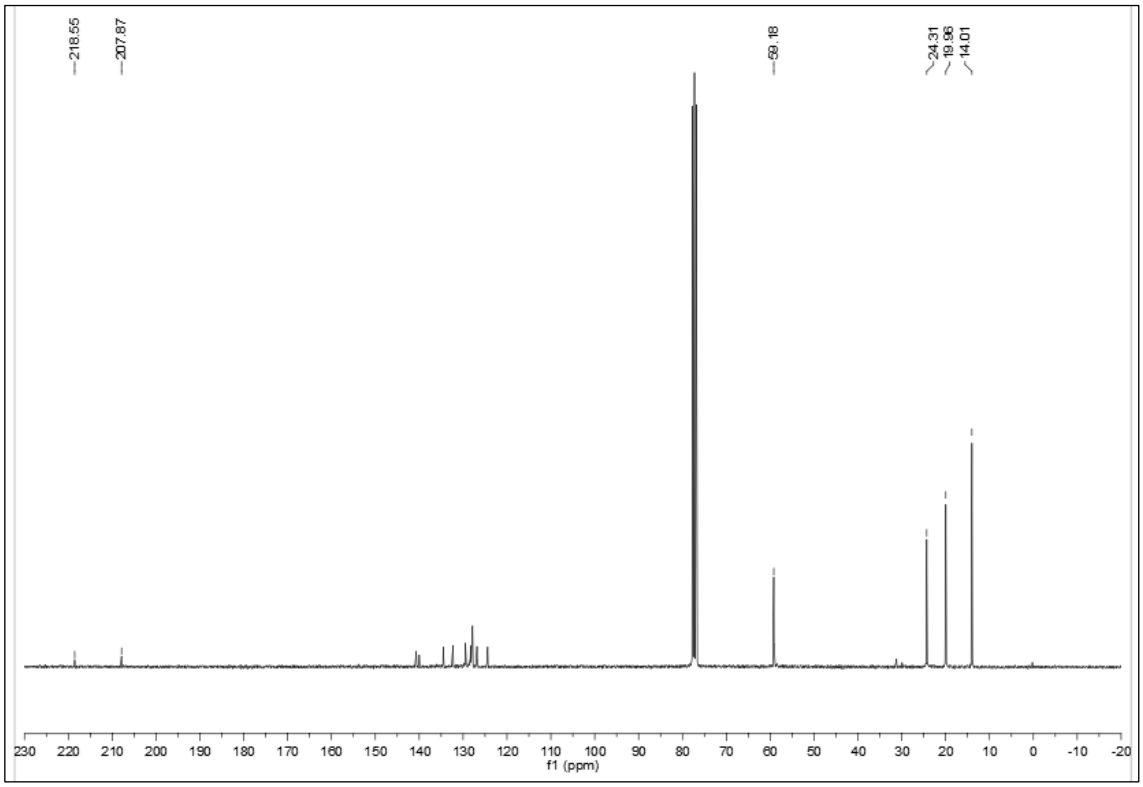


Figura 34: Espectro de RMN de ^{13}C do composto **6b** ($CDCl_3$, 75 MHz).

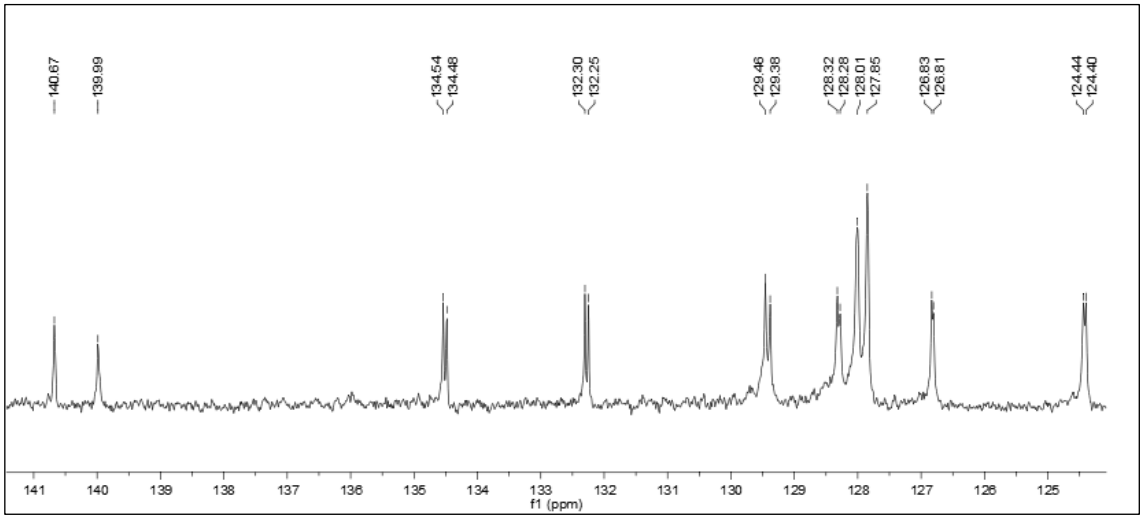


Figura 35: Expansão da região entre 141 e 124 ppm do espectro de RMN de ^{13}C do composto **6b** ($CDCl_3$, 75 MHz).

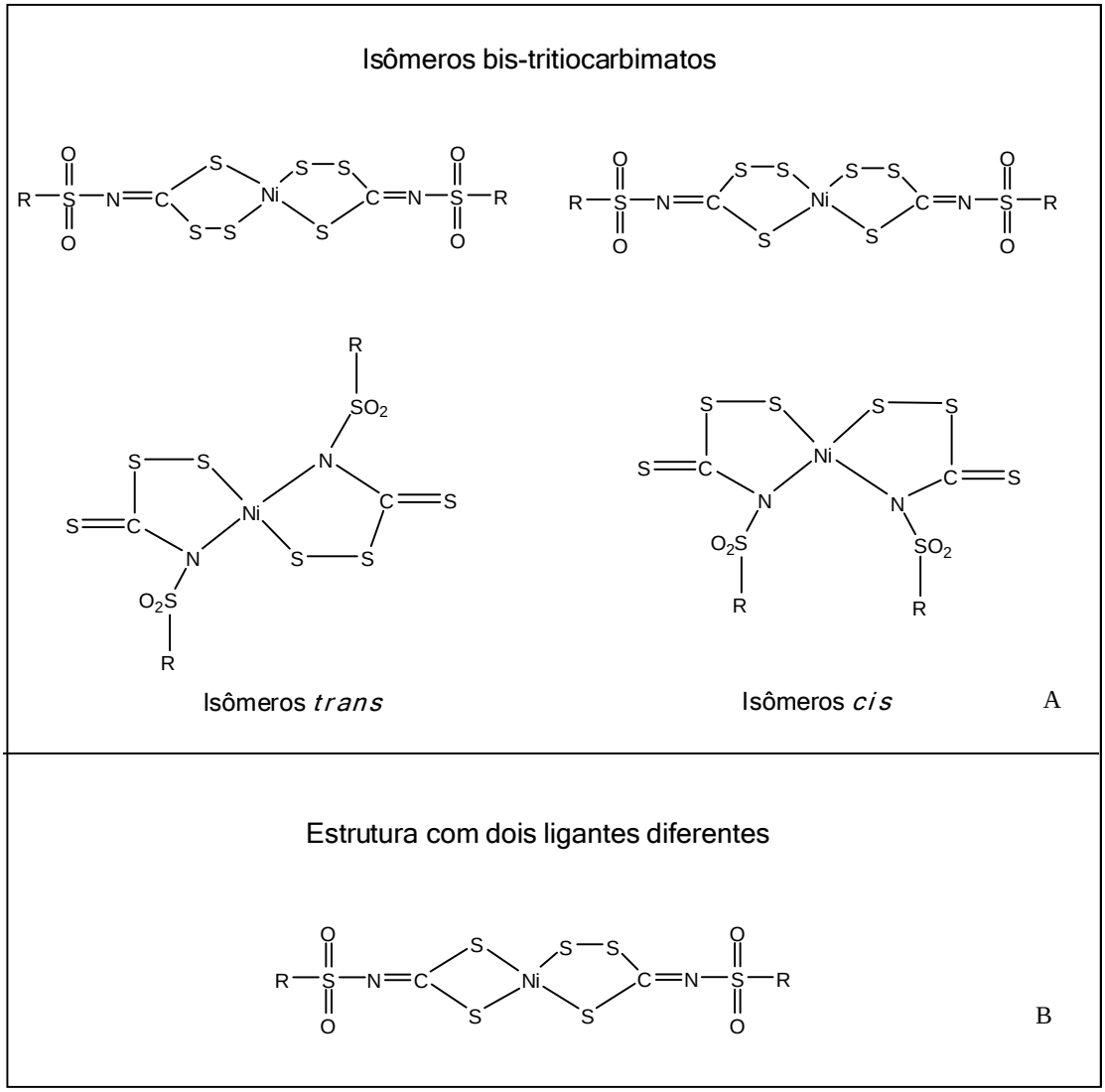


Figura 36: (A) Alguns isômeros bis-tritiocarbimatos possíveis. (B) Estrutura com ligantes mistos ditio e tritiocarbimato.

É importante ressaltar que a grande diferença nos sinais referentes ao C11, de aproximadamente 10 ppm, não favorece a hipótese de uma mistura de isômeros *cis-trans*. Outro ponto importante é o fato dos sinais C11 de **6a** e **6b**, de menores deslocamentos químicos, estarem próximos aos valores apresentados pelos sinais C11 observados nos espectros contendo dois ligantes ditiocarbimato: bis(1-naftilsulfonilditiocarbimato)niquelato(II) de tetrabutilamônio (**3a**) e bis(2-naftilsulfonilditiocarbimato)niquelato(II) de tetrabutilamônio (**3b**).

Assim, a proposta de formação de um composto com dois ligantes diferentes (Figura 36 B), pode explicar de forma coerente a duplicação dos sinais de C11 (CASTRO 2013). Como observado, seria esperado que os deslocamentos químicos dos sinais aromáticos do ligante ditiocarbimato fossem ligeiramente diferentes dos deslocamentos químicos do ligante tritiocarbimato.

Entretanto, apenas informações obtidas a partir da espectroscopia de ressonância magnética nuclear não são suficientes para se concluir sobre a estrutura exata dos complexos **6a** e **6b**.

Ao contrário do que acontece com os compostos **6a** e **6b**, o RMN de ^{13}C do complexo **6a'** não apresentou sinais duplicados. Os sinais referentes aos carbonos do cátion tetrafenilfosfônio e do ânion (complexo) estão todos presentes e bem definidos, o que indicou a formação do composto bis(1-naftilsulfoniltritiocarbimato)niquelato(II) de tetrafenilfosfônio esperado inicialmente.

Os espectros de ressonância magnética nuclear de todos os compostos sintetizados estão em anexo.

1.3.3 Espectroscopia Eletrônica

Os complexos foram analisados por espectroscopia eletrônica para confirmação das suas geometrias. É sabido que espectros de complexos quadráticos e octaédricos apresentam bandas de transição d→d com $\varepsilon < 100$ L cm^{-1} mol^{-1}. As bandas de transição d→d em complexos tetraédricos podem assumir intensidades maiores que $\varepsilon = 250$ L cm^{-1} mol^{-1} e a variação de intensidade dessas bandas segue a regra de Laporte, ou seja, as transições

d→d são proibidas por simetria. Isso explica porque em espectros de complexos muito simétricos essas bandas são menos intensas que aquelas apresentas em espectros de complexos menos simétricos (HUHEEY, 1986; LEVER, 1984; DOUGLAS, 1994).

Os espectros eletrônicos foram obtidos em acetonitrila. Para os complexos de zinco **(4a, 4b, 4a', 5a, 5b** e **5a')** foram preparadas soluções de concentração 2 x 10^{-4} e 2x10^{-5} mol/L e para os complexos de níquel **(3a, 3b, 3a', 6a, 6b e 6a')** foram preparadas soluções de concentração 2 x 10^{-3}, 2 x10^{-4} e 2 x 10^{-5} mol/L. Como a transição d→d observada na região de 600 nm dos espectros de complexos de níquel é proibida e, portanto, pouco intensa (HUHEEY, 1993), espectros adicionais foram obtidos em concentração mais elevada para que a banda desejada fosse observada.

A Figura 37 mostra os espectros eletrônicos dos compostos **4a** e **5a** sobrepostos. Pode ser notado que os espectros são semelhantes, exceto na região de 320 a 420 nm, onde existe uma banda apenas no espectro de **5a**. Para os grupos CSS e NCS, são esperadas bandas π → π* nessa região. A banda em 365 nm (banda IV) pode ser atribuída à transição n → π* dos átomos de enxofre para o sistema π (CASTRO, 2013). O aparecimento da banda IV nos compostos da série **5** os diferencia dos compostos da série **4**. Isso pode ser confirmado pela diferença de cor entre as duas séries: os sólidos dos compostos **4a, 4b** e **4a'** apresentam cor branca, enquanto os compostos **5a, 5b** e **5a'** apresentam cor amarela.

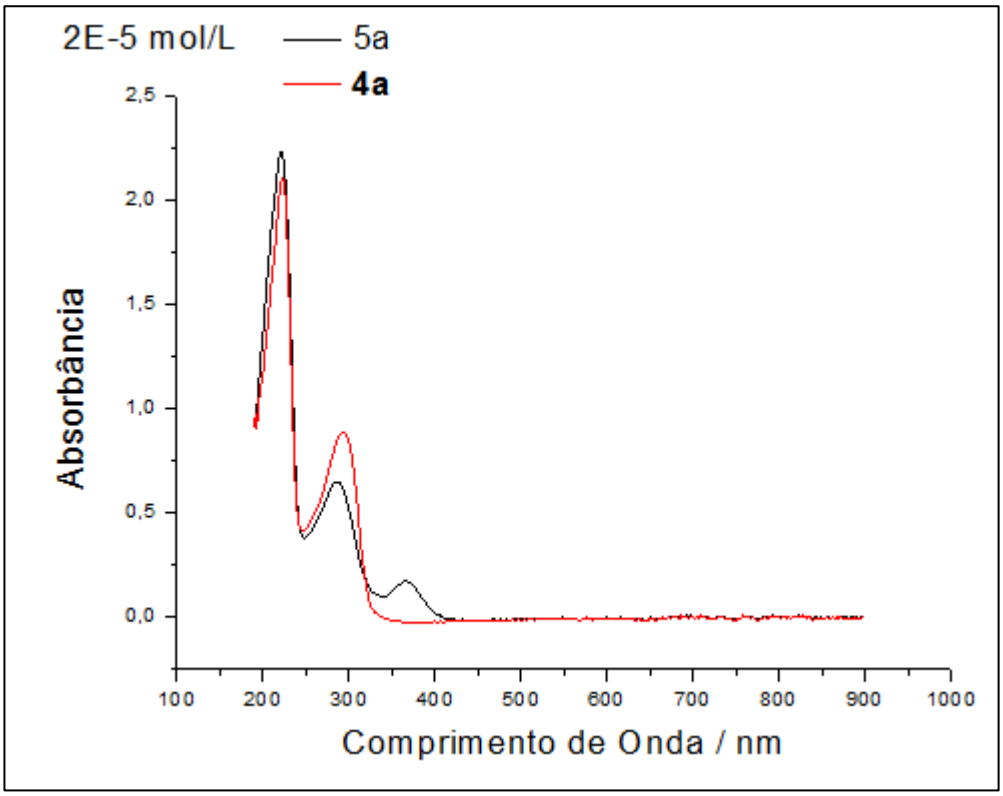


Figura 37: Espectros eletrônicos dos compostos bis(*1*-naftilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio **(4a)** e bis(*1*-naftilsulfoniltritiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio **(5a)** em acetonitrila sobrepostos.

O íon Zn^{2+} é uma espécie d^{10}. Por isso, seus complexos não apresentam transições d→d. A Figura 38 mostra o diagrama de energia para Ni^{2+} (A) e Zn^{2+} (B).

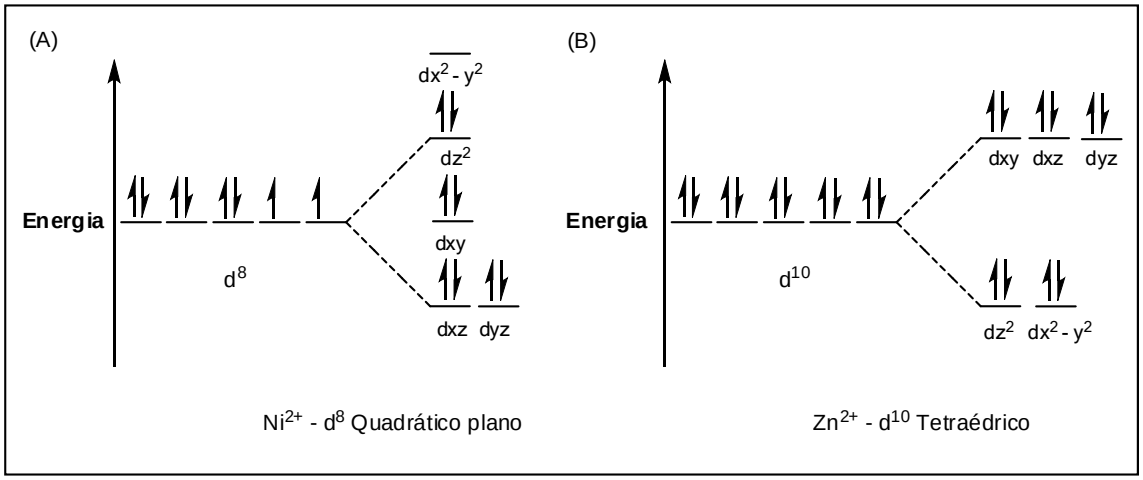


Figura 38: Diagramas de energia para Ni^{2+} (A) e Zn^{2+} (B)
Fonte: Adaptado (CASTRO 2013).

As atribuições das bandas I, II e II dos compostos **4a'** e **5a'** é um pouco mais difícil, pois apresentam o cátion tetrafenilfosfônio, que absorve fortemente até 270 nm (AMIM, 2007).

A Tabela 1.19 mostra as bandas obtidas para os complexos da série **4** e **5**.

Tabela 1.19: Valores das bandas observadas nos espectros eletrônicos dos complexos de zinco **4a, 4b, 4a', 5a, 5b** e **5a'**.

Complexos de Zinco	Banda I (nm)	Banda II (nm)	Banda III (nm)	Banda IV (nm)
4a	223	293	-	-
4b	224	276	354	-
4a'	219	273	294	-
5a	221	253* **	287	365
5b	224	276	324	369
5a'	220	274	293*	366
Atribuições	**π → π***	**π → π***	**π → π***	**n→ π***

* Ombro.

** Valor da banda obtida em solução de concentração $2x10^{-4}$ mol/L.

Os espectros eletrônicos dos complexos de níquel também são semelhantes, porém, neste caso, ocorre um deslocamento hipsocrômico das bandas IV e V. A Tabela 1.20 mostra os valores das bandas dos espectros eletrônicos para os complexos de níquel.

Tabela 1.20: Valores das bandas dos espectros eletrônicos para os complexos de níquel **3a, 3b, 3a', 6a, 6b e 6a'**.

Complexos de Níquel	Banda I (nm)	Banda II (nm)	Banda III (nm)	Banda IV (nm)	Banda V (nm)
3a	221	291	331	429	616*
3b	222	255	332	429	610*
3a'	198	267	332	426	605*
6a	220	292	329	403	594*
6b	220	290	327	402	598*
6a'	221	192	329	403	610*
Atribuições	**π → π***	**π → π***	**n → π***	**TC**	**d → d**

* Valor da banda obtida em solução de concentração $2x10^{-3}$ mol/L.

TC = Transferência de Carga.

A Figura 39 mostra os espectros eletrônicos dos compostos **3a** e **6a** sobrepostos. Pode-se notar o deslocamento hipsocrômico na sobreposição das bandas IV desses dois compostos. As bandas I e II são atribuídas à transição π → π* para os grupos CSS e NCS. A banda III representa a transição n→ π* dos átomos de enxofre e a banda IV pode ser atribuída a uma transferência de carga entre ligante e metal (FRANCA, 2006).

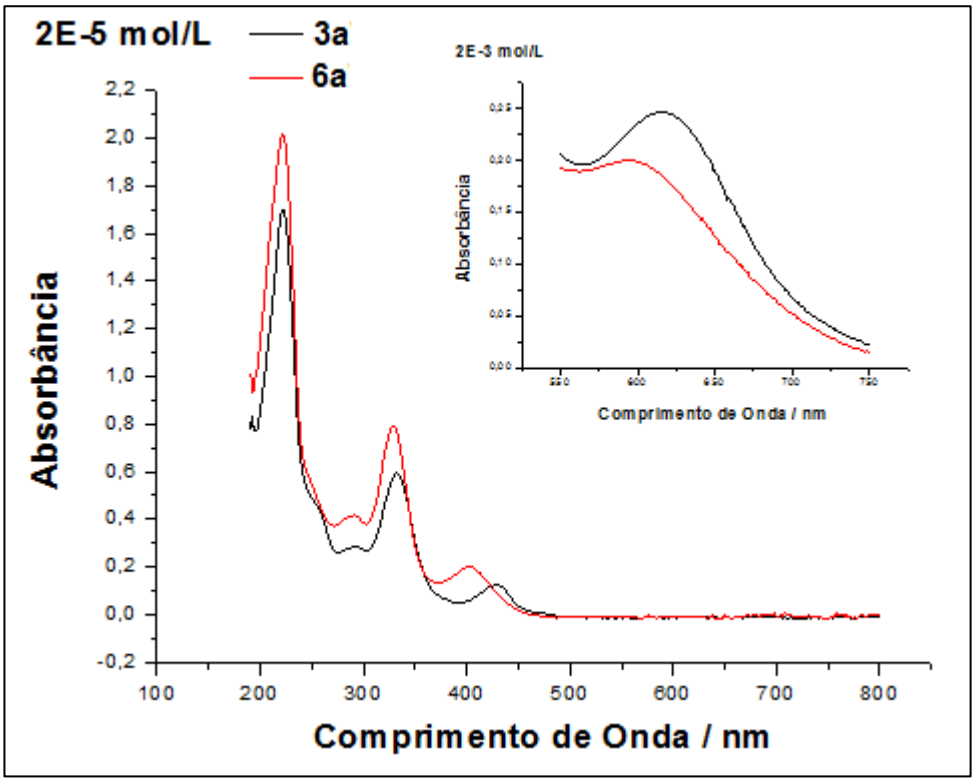


Figura 39: Espectro eletrônico dos sais complexos de níquel **3a** e **6a** em acetonitrila, sobrepostos.

A banda V, ampliada na Figura 39, pode ser atribuída à transições d → d para os complexos de Ni^{2+} d^8. Essa banda é característica de complexos quadráticos.

A principal diferença entre os espectros eletrônicos de complexos tetraédricos e quadráticos de níquel(II) tem ocorrência na faixa de 400 e 1200 nm. Nessa região são observadas bandas de transição d→d. Os espectros de complexos tetraédricos apresentam uma banda próxima a 620 nm ($\varepsilon \approx 10^2$ L cm^{-1} mol^{-1}) e outra próxima a 1000 nm ($\varepsilon \approx 20$ L cm^{-1} mol^{-1}) (Lever, 1984), espectros de complexos quadráticos apresentam uma ou duas bandas entre 400 e 600 nm (ε entre 50 e 500 L cm^{-1} mol^{-1}). Entretanto, mesmo que essas bandas possam ser atribuídas à transições d→d, é importante lembrar que nessa região também surgem as bandas de transferência de carga (HAYTER *et al*, 1965; OLIVEIRA, 1997). Espectros de complexos quadráticos, não apresentam bandas em torno de 1000 nm, pois a divisão do campo cristalino é sempre maior que 10000 cm^{-1} nestes casos (LEVER, 1984). As intensidades das transições obtidas confirmam a geometria quadrática para os complexos sintetizados.

As propriedades magnéticas de complexos de níquel(II) também podem diferenciar complexos quadráticos de tetraédricos. Como é mostrado pela Figura 40, complexos quadráticos são diamagnéticos e tetraédricos são paramagnéticos. Ao analisar os espectros de RMN dos complexos de níquel nota-se que os sinais apresentaram-se estreitos e bem definidos, o que confirma que as novas substâncias são diamagnéticas e, portanto, apresentam geometria quadrática plana em torno dos íons metálicos.

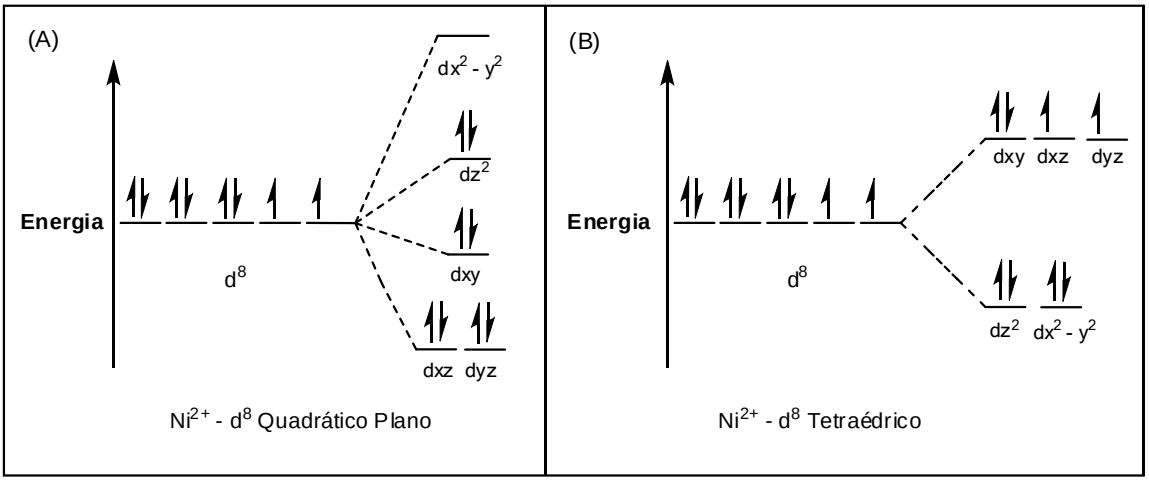


Figura 40: Diagramas de energia para espécies d^8 quadráticas (A) (diamagnéticas) e tetraédricas (B) (paramagnéticas). Fonte: Adaptado (CASTRO 2013).

Os espectros eletrônicos de todos os complexos sintetizados estão em anexo.

1.3.4 Análise elementar de C, H, N e de Absorção Atômica

Foram obtidos resultados de análise elementar de C, H e N para alguns compostos sintetizados e resultados de absorção atômica para todos os complexos metálicos. A Tabela 1.22 mostra as porcentagens de C, H e N esperadas e calculadas para as amostras analisadas e a Tabela 1.23 apresenta os erros encontrados para essas porcentagens.

Na maioria dos casos, os resultados mostraram-se compatíveis com os valores esperados. Entretanto, valores elevados foram encontrados para erros percentuais de C, H, N nos ditiocarbimatos de potássio, por exemplo. Esse fato

pode ser justificado pela dificuldade em se purificar esses sais. Além disso, é possível que os sais estivessem molhados durante a análise.

Tabela 1.21: Porcentagens de C, H, N calculadas e obtidas experimentalmente para os compostos **1a-b, 2a-b, 3a-b, 4a-b, 5a-b, 6a-b.**

Compostos	% C Calculada	% C Obtida	% H Calculada	% H Obtida	% N Calculada	% N Obtida
1a	57,95	57,49	4,37	4,31	6,76	6,49
2a	33,40	30,69	2,80	3,53	3,54	3,25
3a	58,62	58,71	7,83	8,29	5,06	4,88
4a	58,27	55,94	7,79	7,54	5,03	4,77
5a	55,10	52,77	7,36	7,27	4,76	4,65
6a	56,97***** 55,41******	55,95	7,61***** 7,61******	7,76	4,92***** 4,79******	4,86
1b	57,95	57,99	4,37	4,53	6,76	6,51
2b	33,40	31,63	2,80	2,95	3,54	3,03
3b	58,62	58,54	7,83	8,33	5,06	4,86
4b	58,27	56,33	7,79	7,85	5,03	4,66
5b	55,10	46,94	7,36	5,70	4,76	4,12
6b	56,97***** 55,41**	54,92	7,61* 7,40**	7,65	4,92* 4,79**	4,69

*Considerando-se complexos mistos.

**Considerando-se complexos bis(tritiocarbimato).

Não foram obtidos resultados de C, H, N para os complexos 3a', 4a', 5a' e 6a'.

Tabela 1.22: Erro percentual de C, H e N para os compostos **1a-b, 2a-b, 3a-b, 4a-b, 5a-b e 6a-b.**

Composto	Erro % C	Erro % H	Erro % N
1a	0,79	1,37	3,99
2a	8,11	26,07	8,19
3a	0,15	5,87	3,56
4a	4,00	3,21	5,17
5a	1,79	1,97	1,22
6a	1,79*	1,97*	1,22*
	0,97**	4,86**	1,46**
1b	0,069	3,66	3,70
2b	5,30	5,36	14,41
3b	0,14	6,39	3,95
4b	3,33	0,77	7,36
5b	14,81	22,55	2,09
6b	3,60*	0,53*	4,67*
	0,88**	3,38**	2,09**

*Considerando-se complexos mistos.

**Considerando-se complexos bis(tritiocarbimatos).

A Tabela 1.23 mostra as porcentagens de Zn ou Ni esperadas e medidas para os complexos das séries **3, 4** e **5**. Os resultados de absorção atômica apresentaram baixos erros percentuais para todas as análises.

Tabela 1.23: Porcentagens de Zn ou de Ni calculadas e obtidas experimentalmente, para os complexos das séries **3, 4 e 5**, e erros experimentais para análise de absorção atômica.

Complexos	% Calculado de Zn / Ni	% Experimental de Zn / Ni	Erro % Zn / Ni
3a	5,30	5,15	2,85
3b	5,30	5,30	0,072
3a'	4,51	4,39	2,83
4a	5,87	5,04	7,53
4b	5,87	5,78	1,54
4a'	5,00	5,51	2,32
5a	5,56	5,07	1,36
5b	5,56	5,56	0,16
5a'	4,77	4,73	0,82

Em relação aos compostos da série **6**, os resultados de análises elementares não foram conclusivos. Os resultados de absorção atômica mostram que a troca do íon zinco pelo íon níquel ocorreu efetivamente. Porém, analisando as Tabelas 1.22 e 1.24, nota-se que, diferentemente do que foi indicado pela espectroscopia de RMN, os valores obtidos através das análises CHN e/ou absorção atômica favorecem a hipótese de formação de compostos bis(tritiocarbimato) para os complexos da série **6**.

Tabela 1.24: Porcentagens de Ni, calculadas e obtidas experimentalmente, para os complexos da série **6**, considerando estruturas mistas e bis(tritiocarbimato).

Complexos	Misto % Calculada de Ni	Misto % Experimental de Ni	Bis(Tritio) % Calculada de Ni	Bis(Tritio) % Experimental de Ni
6a	5,16	4,73	5,01	4,73
6b	5,16	4,81	5,01	4,81
6a'	4,41	4,08	4,30	4,08

A Tabela 1.25 mostra os erros percentuais de Ni para os complexos da série **6**, considerando-se estruturas com ligantes mistos e bis(tritiocarbimatos).

Tabela 1.25: Erros experimentais para a análise de absorção atômica dos complexos **6a, 6b** e **6a'**, considerando-se estruturas com ligantes mistos e bis(tritiocarbimatos).

Complexos	Misto	Bis (Tritio)
	E% Ni	E% Ni
6a	8,34	5,75
6b	6,66	4,04
6a'	7,24	5,05

1.3.5 Espectroscopia de Massas de Alta Resolução

A espectrometria de massa de alta resolução é uma técnica que pode ser utilizada tanto qualitativamente na identificação de estruturas moleculares quanto em análises quantitativas.

Basicamente, um espectrômetro de massa possui cinco componentes: unidade de entrada da amostra; fonte de ionização; analisador de massa, detector e sistema de dados. As amostras são solubilizadas em acetonitrila, por exemplo, introduzidas no equipamento e ionizadas. Uma transferência de cargas para as moléculas da amostra ocorre. Entre os diferentes métodos de ionização, existe a ionização por "eletrospray". Esta técnica é bastante utilizada para estudar biomoléculas com massa molecular elevado e outros compostos lábeis e não voláteis (PAVIA *et al*, 2010).

A ionização pode ocorrer num modo positivo ou num modo negativo, dependendo das características do analito estudado. Quando a ionização provoca a ejeção ou captura de elétrons pela molécula, surgem espécies chamadas de íon molecular ($M^{\cdot+}$ ou $M^{\cdot-}$). Em outros casos, a ionização pode causar a protonação ou desprotonação das moléculas analisadas, adicionando ou removendo um íon H^+.

Todos os complexos inéditos sintetizados neste trabalho foram analisados por espectrometria de massas de alta resolução com detecção em modo aniônico. A Tabela 1.26 apresenta os resultados experimentais e teóricos obtidos para os complexos **3a, 3b, 3a', 4a, 4b, 4a', 5a, 5b, 5a'**.

Tabela 1.26: Resultados calculados e obtidos experimentalmente a partir de Espectroscopia de Massa (Modo Aniônico).

Complexos	m/z Calculado	m/z Experimental	Intensidade (%)	Erro Experimental (ppm)
3a	309,9316	309,9295	100	6,78
3b	309,9316	309,9301	100	4,84
3a'	309,9316	309,9293	100	7,42
4a	312,9285	312,9270	100	4,79
4b	312,9285	312,9272	100	4,15
4a'	312,9285	312,9270	100	4,79
5a	344,9006	344,8988	100	5,22
5b	344,9006	344,9000	85	1,74
5a'	344,9006	344,8995	100	3,19

As Figuras de 42 a 44 mostram os espectros de massa dos complexos **3a, 4a e 5a**, respectivamente.

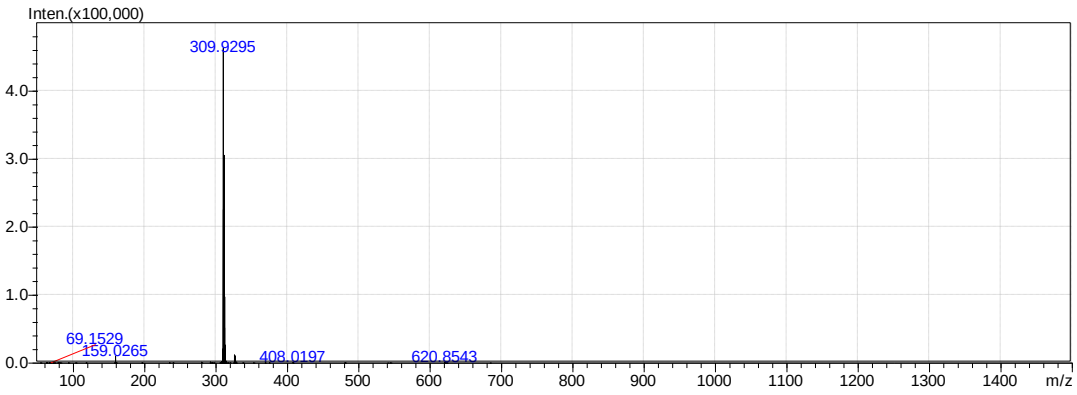


Figura 42: Espectro de massas de bis(*1*-naftilsulfonilditiocarbimato)niquelato(II) de tetrabutilamônio **(3a)**.

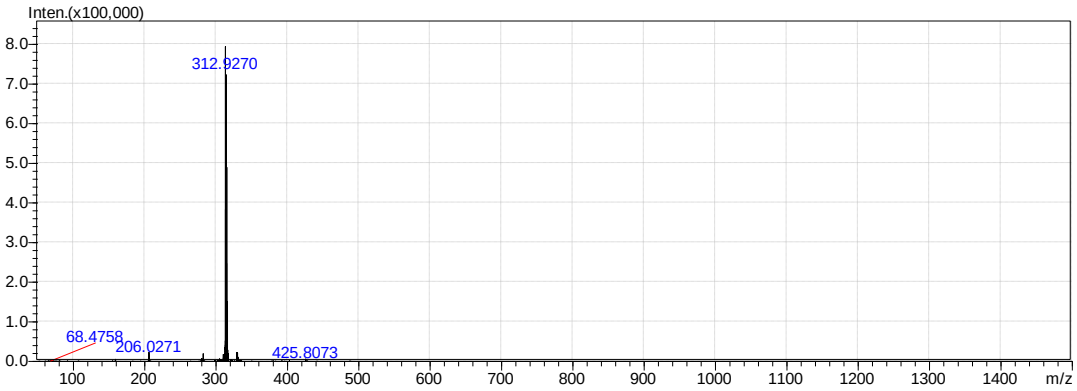


Figura 43: Espectro de massas de bis(*1*-naftilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio **(4a)**.

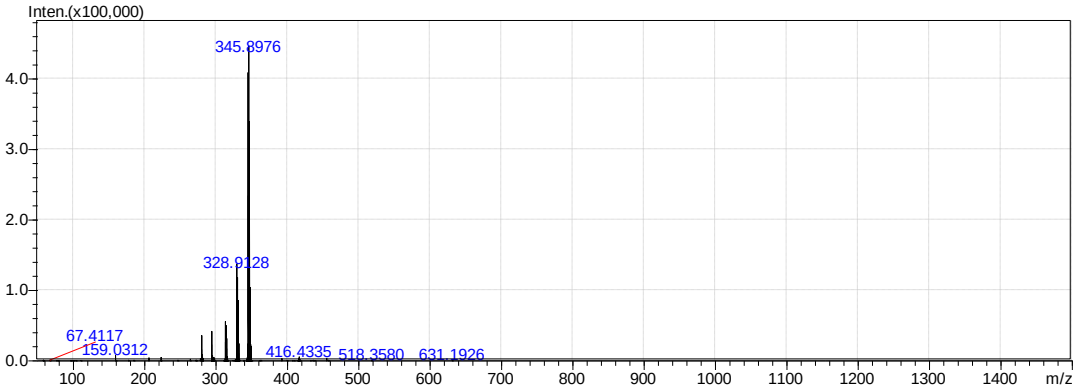
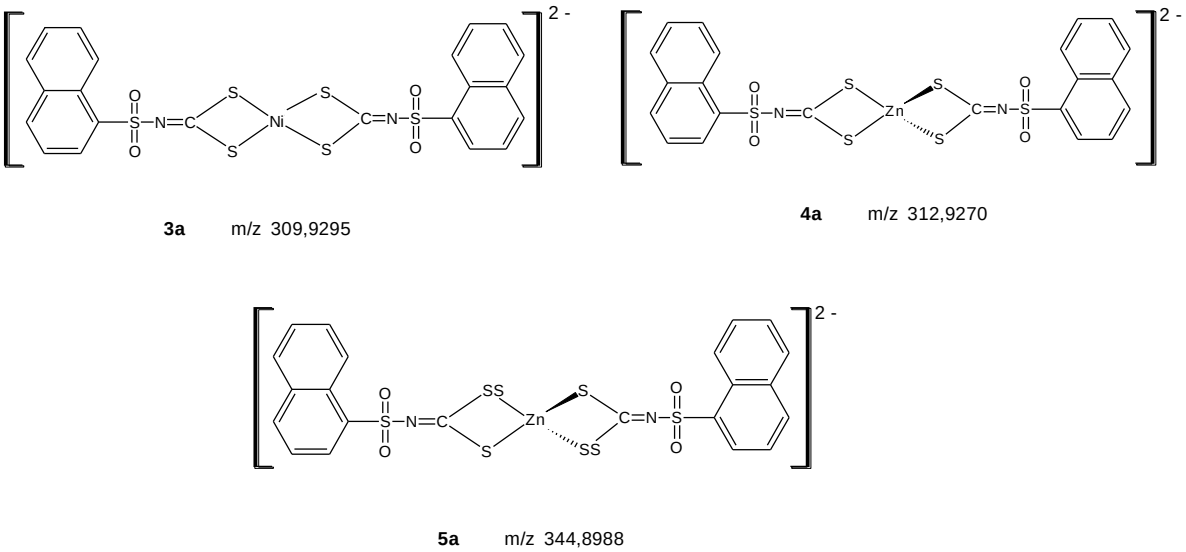


Figura 44: Espectro de massas de bis(*1*-naftilsulfoniltritiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio **(5a)**.

As estruturas referentes aos principais picos observados nos espectros dos compostos **3a, 4a** e **5a**, estão representados na Figura 45 e correspondem aos diânions complexos.



3a m/z 309,9295

4a m/z 312,9270

5a m/z 344,8988

Figura 45: Estruturas propostas para os picos principais nos espectros de massas dos compostos **3a, 4a** e **5a**.

Como se podem verificar na Tabela 1.27, todos os picos correspondentes aos diânions dos complexos **3a, 3b, 3a', 4a, 4b, 4a', 5a, 5b, 5a'**, apresentaram intensidade de 100%, exceto o pico correspondente a **5b**, que apresentou intensidade de 85%. Esses valores elevados de intensidade, para os principais picos esperados nos espectros de massas, indicam que as fórmulas propostas estão corretas.

Para os bis(tritiocarbimatos) de níquel (**6**), os picos correspondentes aos diânions apresentaram intensidade muito fraca nos espectros de massas. Nos mesmos espectros, foram observados picos de intensidades elevadas com m/z compatíveis com os diânions mistos, o que condiz com os resultados obtidos por RMN. As Tabelas 1.27, 1.28 e 1.29 estão relacionadas com a Figura 46 e apresentam os resultados calculados e obtidos experimentalmente a partir da espectroscopia de massas de alta resolução para os complexos **6a, 6b, 6a'**.

Tabela 1.27: Resultados calculados e obtidos experimentalmente por Espectroscopia de Massas (Modo Aniônico) para o complexo **6a**.

Complexo 6a		**Erro Experimental (ppm)**
m/z (Calculado e Experimental / Intensidade) para estrutura proposta com o ânion (1)	341,9037; 341,8979 / 0,15%	16,96
m/z (Calculado e Experimental / Intensidade) para estrutura proposta com o ânion (2)	325,9176; 325,9161/ 100%	4,60

Tabela 1.28: Resultados experimentais e teóricos obtidos experimentalmente por Espectroscopia de Massas (Modo Aniônico) para o complexo **6b**.

Complexo 6b		**Erro Experimental (ppm)**
m/z (Calculado e Experimental / Intensidade) para estrutura proposta com o ânion (1)	341,9037; 341,8987 / 0,13%	14,62
m/z (Calculado e Experimental / Intensidade) para estrutura proposta com o ânion (2)	325,9176; 325,9165/ 100%	3,38

Tabela 1.29: Resultados experimentais e teóricos obtidos experimentalmente por Espectroscopia de Massas (Modo Aniônico) para o complexo **6a'**.

Composto 6a'		**Erro Experimental (ppm)**
m/z (Calculado e Experimental / Intensidade) para estrutura proposta com o ânion (1)	341,9037; 341,8960 / 0,11%	22,52
m/z (Calculado e Experimental / Intensidade) para estrutura proposta com o ânion (2)	325,9176; 325,9163/ 100%	3,99

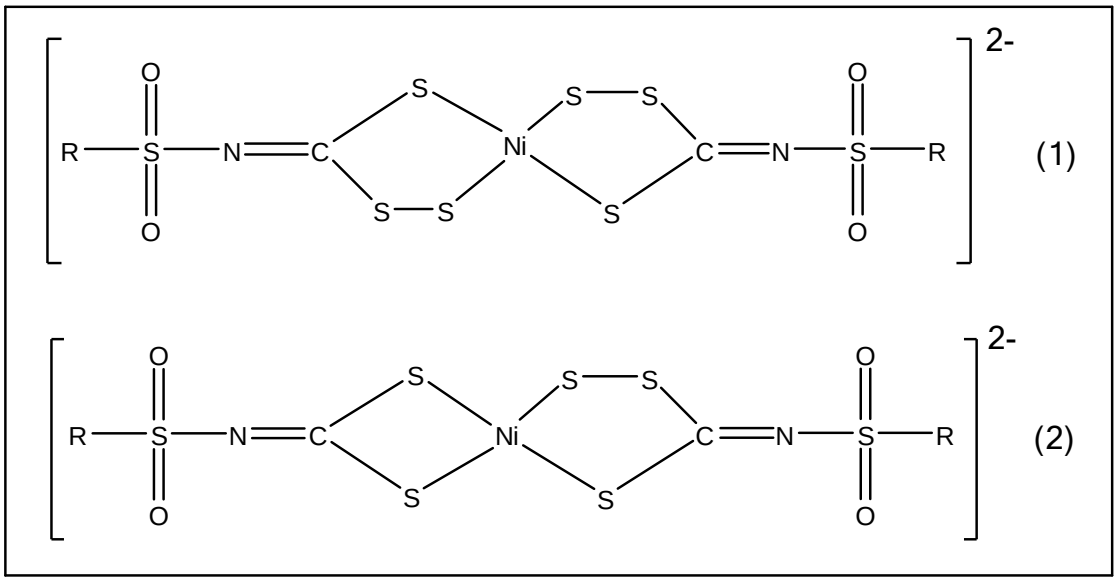


Figura 46: Estruturas propostas para os possíveis ânions obtidos a partir dos compostos **6a, 6b** e **6a'** durante a obtenção dos espectros de massas de alta resolução. Fonte: Adaptado (CASTRO 2013).

Em todos os espectros de massas dos compostos da série **6** podem ser observados picos de intensidade 100% referentes a fragmentos contendo um ligante ditiocarbimato e um tritiocarbimato ligados ao mesmo centro metálico. Todos os três espectros apresentaram um pico de intensidade muito baixa para estruturas contendo dois tritiocarbimatos ligados ao centro metálico. Para os compostos **6a** e **6b**, os resultados estão de acordo com os dados obtidos por RMN, indicando que de fato o composto formado pode possuir um ligante ditiocarbimato e outro ligante tritiocarbimato. Para o composto **6a'**, um estudo mais aprofundado seria necessário para determinar com exatidão a sua estrutura, pois de acordo com os dados de RMN, não era esperado a formação de um complexo misto, já que não apresentaram sinais duplicados. Entretanto, é possível que durante a obtenção do pico íon molecular, o complexo contendo dois ligantes tritiocarbimato não seja estável em condições da análise, ocorrendo a sua primeira fragmentação com a perda de um átomo de enxofre.

Apesar dos espectros de massa terem fornecido mais informações sobre as estruturas propostas para os complexos, são necessários mais estudos para sua confirmação. A obtenção de monocristais adequados para estudos estruturais por difração de raios X seria ideal.

Todos os espectros de massa dos compostos inéditos sintetizados estão em anexo.

1.3.6 Considerações Finais

Neste trabalho foram sintetizados e caracterizados os seguintes compostos inéditos:

Sulfonilditiocarbimatos de potássio:

1-(naftilsulfonil)ditiocarbimato de potássio diidratado;

2-(naftilsulfonil)ditiocarbimato de potássio diidratado.

Complexos de zinco com sulfonilditiocarbimatos:

Bis(*1*-naftilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio;

Bis(*2*-naftilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio;

Bis(*1*-naftilsulfoniltritiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio;

Bis(*2*-naftilsulfoniltritiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio;

Bis(*1*-naftilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrafenilfosfônio;

Bis(*1*-naftilsulfoniltritiocarbimato)zincato(II) de tetrafenilfosfônio.

Complexos de Níquel com sulfonilditiocarbimatos:

Bis(*1*-naftilsulfonilditiocarbimato)niquelato(II) de tetrabutilamônio;

Bis(*2*-naftilsulfonilditiocarbimato)niquelato(II) de tetrabutilamônio;

Bis(*1*-naftilsulfonilditiocarbimato)niquelato(II) de tetrafenilfosfônio.

Nos espectros no infravermelho, as bandas referentes aos estiramentos das ligações C=N nos complexos aparecem em números de onda mais elevados do que os apresentados pelos ditiocarbimatos de potássio correspondentes. Entretanto, ao se comparar as bandas referentes aos estiramentos das ligações CS_2, nota-se um deslocamento para menores números de onda. Os deslocamentos dessas bandas indicam que a complexação entre os ligantes ditiocarbimatos e o metal zinco ocorreu através dos átomos de enxofre. O aparecimento de uma banda referente ao estiramento Zn-S nos espectros vibracionais também confirmam a formação dos complexos.

Os complexos de zinco com tritiocarbimatos foram obtidos pela reação entre enxofre molecular e os complexos correspondentes com ligantes ditiocarbimatos.

Estudos de reações fotolíticas de inserção de enxofre em ditiolatos, realizados por Fackler (1972), mostraram que a inserção se dá entre o átomo de carbono do ditiolato e o enxofre, e não entre o metal e o enxofre.

A Figura 47 é uma sugestão para explicar as reações ocorridas com os ditiocarbimatos de zinco e S_8. Essa figura mostra uma proposta de mecanismo para a inserção de um átomo de enxofre em um dos ligantes ditiocarbimatos. A reação prosseguiria de modo semelhante com a inserção de um átomo de enxofre, a partir de S_7, no outro ditiocarbimato, levando ao bis(tritiocarbimato) de zinco.

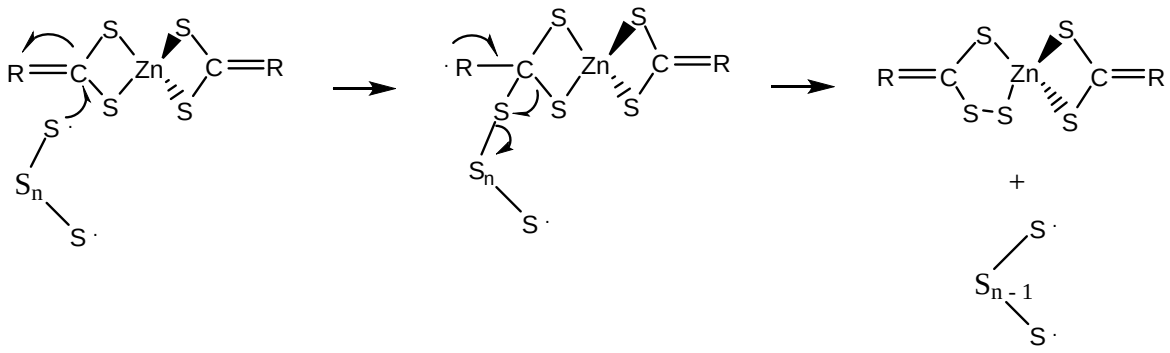


Figura 47: Mecanismo sugerido para a inserção de um átomo de enxofre nos ditiocarbimatos de zinco.

A reação direta entre enxofre e os ditiocarbimatos de níquel não ocorre. A metodologia proposta para a síntese dos complexos da série **6** através da troca de centro de metálico gerou novos complexos de níquel ricos em enxofre. Ao iniciar os estudos com esses compostos, era esperado que os complexos bis(tritiocarbimato)niquelato(II) fossem formados, Figura 48 (a). Entretanto, os resultados de RMN e de espectrometria de massas obtidos indicaram que complexos com um ligante ditiocarbimato e um ligante tritiocarbimato foram provavelmente formados, Figura 48 (b).

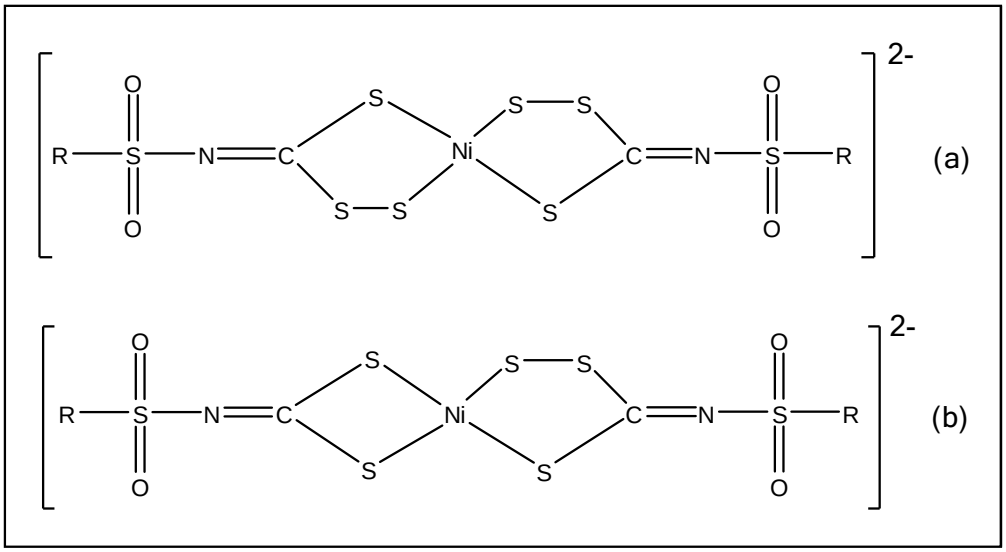


Figura 48: Bis(tritiocarbimatos) de níquel (a) e Complexos Mistos (b).

Assim, além dos 11 compostos inéditos completamente caracterizados listados na página 67, foram obtidos mais três complexos inéditos de níquel ricos em enxofre por troca do centro metálico a partir dos Bis(naftilsulfoniltritiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio ou Bis(naftilsulfoniltritiocarbimato)zincato(II) de tetrafenilfosfônio e sulfato de níquel(II). Como foi dito, dados de RMN de ^{1}H e de ^{13}C e de espectrometria de massas de alta resolução indicaram a formação de complexos mistos de níquel contendo um ligante ditiocarbimato e um ligante tritiocarbimato. Entretanto essa hipótese não foi confirmada por análises elementares de C, H, N e Ni, cujos resultados favoreceram a hipótese de complexos do tipo bis(tritiocarbimato). Assim, para confirmação das estruturas desses compostos será necessária a repetição das análises elementares e/ou a obtenção de monocristais para estudos estruturais por difração de raios-X.

1.4 Conclusões

Neste trabalho foram sintetizados e caracterizados os seguintes compostos:

Sulfonamida: 1-naftalenosulfonamida.

Sulfonilditiocarbimatos de Potássio: *1*-(naftilsulfonil)ditiocarbimato de potássio diidratado; *2*-(naftilsulfonil)ditiocarbimato de potássio diidratado.

Complexos de Zinco com Sulfonilditiocarbimatos: Bis(*1*-naftilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio; Bis(*2*-naftilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio; Bis(*1*-naftilsulfoniltritiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio; Bis(*2*-naftilsulfoniltritiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio; Bis(*1*-naftilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrafenilfosfônio; Bis(*1*-naftilsulfoniltritiocarbimato)zincato(II) de tetrafenilfosfônio.

Complexos de Níquel com Sulfonilditiocarbimatos: Bis(*1*-naftilsulfonilditiocarbimato)niquelato(II) de tetrabutilamônio; Bis(*2*-naftilsulfonilditiocarbimato)niquelato(II) de tetrabutilamônio; Bis(*1*-naftilsulfonilditiocarbimato)niquelato(II) de tetrafenilfosfônio; (*N*-1-naftilsulfonilditiocarbimato)(*N*-1-naftilsulfoniltritiocarbimato)niquelato(II) de tetrabutilamônio; (*N*-2-naftilsulfonilditiocarbimato)(*N*-2-naftilsulfoniltritiocarbimato)niquelato(II) de tetrabutilamônio; (*N*-1-naftilsulfonilditiocarbimato)(*N*-1-naftilsulfoniltritiocarbimato)niquelato(II) de tetrafenilfosfônio.

A 1-naftalenossulfonamida sintetizada foi obtida a partir da reação do respectivo cloreto de sulfonila com excesso de amônia. A 2-naftalenossulfonamida foi adquirida comercialmente. O grau de pureza do produto foi confirmado por faixa de fusão, espectros de infravermelho e de RMN ^{13}C e comparação com a sulfonamida adquirida comercialmente.

Os sulfonilditiocarbimatos de potássio foram obtidos pela reação das respectivas sulfonamidas com dissulfeto de carbono em meio básico. Os espectros de infravermelho e RMN ^{13}C estão de acordo com compostos semelhantes disponíveis na literatura (LINDEMANN, 2004; CUNHA, 2008).

Os bis(*N*-R-sulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio foram sintetizados a partir da reação dos respectivos ditiocarbimatos de potássio com

acetato de zinco e brometo de tetrabutilamônio. Já o bis(*1*-naftilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrafenilfosfônio a partir da reação entre o ditiocarbimato de potássio correspondente, acetato de zinco e cloreto de tetrafenilfosfônio. Os espectros de RMN ^{13}C e ^{1}H apresentaram todos os sinais esperados e as áreas dos sinais de hidrogênio tiveram integração consistente com a proporção 2:1 entre o cátion (tetrabutilamônio ou tetrafenilfosfônio) e o ânion complexo.

Nos espectros de infravermelho, as bandas referentes aos estiramentos das ligações CN nos complexos aparecem em números de onda mais elevados do que os apresentados pelos ditiocarbimatos de potássio correspondentes. Entretanto, ao se comparar as bandas referentes aos estiramentos das ligações CS_2, nota-se um deslocamento para menores números de onda. O deslocamento dessas bandas indica que a complexação entre os ligantes ditiocarbimatos e o metal zinco ocorreu através dos átomos de enxofre. O aparecimento de uma banda referente ao estiramento Zn-S nos espectros vibracionais também confirmam a formação dos complexos.

Analisando-se os espectros de RMN de ^{13}C, nota-se que os sinais referentes aos carbonos do grupo N=CS2 apresentam valores de deslocamentos químicos menores do que aqueles apresentados pelos espectros de ditiocarbimatos de potássio de partida. Esse é mais um indício de que a complexação de fato ocorreu.

Os bis(*N*-R-sulfoniltritiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio e bis(*N*-R-sulfoniltritiocarbimato)zincato(II) de tetrafenilfosfônio foram obtidos pela reação dos respectivos ditiocarbimatos de zinco(II) com enxofre molecular. Como os resultados espectroscópicos foram coerentes com as estruturas propostas, conclui-se que a reação com enxofre mostrou-se efetiva.

Os bis(*N*-R-sulfoniltritiocarbimato)niquelato(II) de tetrabutilamônio e bis(*N*-R-sulfoniltritiocarbimato)niquelato(II) de tetrafenilfosfônio foram obtidos a partir da reação dos respectivos tritiocarbimatos de zinco(II) com sulfato de níquel. Os espectros de RMN ^{13}C e ^{1}H apresentaram todos os sinais esperados e as áreas dos sinais de hidrogênio tiveram integração consistente com a proporção 2:1 entre o cátion (tetrabutilamônio ou tetrafenilfosfônio) e o ânion complexo. Os resultados obtidos por análise de absorção atômica mostram que a troca entre íons metálicos, zinco e níquel, ocorreu. Entretanto, resultados adquiridos por espectroscopia de massas de alta resolução levantam a

hipótese de formação de complexos mistos, ou seja, complexos com um ligante ditiocarbimato e outro tritiocarbimato.

A estrutura exata dos complexos obtidos poderia ser obtida a partir de um estudo de seus monocristais por difração de raios X.

CAPÍTULO 2

Atividade Antifúngica contra *Botrytis cinerea* de Complexos de Zinco e Níquel com *N*-naftilsulfonilditiocarbimatos e *N*-naftilsulfoniltritiocarbimatos

2.1 Introdução

Doenças causadas por fitopatógenos podem devastar vegetações e causar perdas econômicas. Por isso, torna-se necessário estudar maneiras de controle de doenças nas plantas, que podem ser causadas por fungos, vírus e bactérias, entre outros.

O maior grupo de fitopatógenos são os fungos. Esses microrganismos são produtores de toxinas, fontes de antibióticos, hormônios e enzimas, e são causadores de doenças, tanto em animais quanto em plantas. Os sintomas apresentados pelas plantas doentes podem ser necrose, murcha, crescimento anormal, abscisão das folhas e frutos, substituição do tecido hospedeiro e míldio (ZAMBOLIM *et al*., 2008; TRIGIANO *et al*, 2010).

O uso de agroquímicos é muito eficiente contra fungos fitopatogênicos. Os agentes de controle químico de doenças em plantas podem ser utilizados antes e após a infecção. Agroquímicos podem prevenir a infecção de patógenos ou eliminar o agente causal de doenças já instalado nos tecidos de plantas hospedeiras (ZAMBOLIM *et al*., 2008).

Os fungicidas podem apresentar modo de ação protetora, de contato, sistêmico, penetrante e indutor de resistência (ZAMBOLIM, 2002).

Nas décadas de 1930-40, os ditiocarbamatos foram introduzidos no mercado como fungicidas. Os ditiocarbamatos são inibidores do crescimento de fungos e são importantes no controle, em grande escala, de doenças em plantas. Essas substâncias são fungicidas protetores muito utilizados por seu baixo custo, baixa toxicidade a humanos e a animais, grande espectro de ação e baixa fitotoxicidade. Raramente induzem resistência ou provocam seleção na população dos fungos (ZAMBOLIM, 2006). São aplicados na superfície dos órgãos vegetais para evitar a germinação do fungo patógeno. Uma barreira protetora é formada sobre as plantas, impedindo a entrada do patógeno.

Os ditiocarbimatos, apesar de apresentarem semelhança com os ditiocarbamatos, ainda são pouco estudados. Estudos indicam que complexos de ditiocarbimatos com metais como estanho, zinco e níquel apresentam atividade antifúngica (LINDEMAN, 2004; AMIN, 2007; REIS, 2009; ALVES et al, 2009). Entretanto, esses estudos ainda são iniciais e muita pesquisa ainda é necessária sobre suas propriedades, atividades biológicas, toxicidade a seres vivos e impactos ambientais, antes de uma possível viabilização comercial.

O *Botrytis cinerea* é um fungo que causa a doença conhecida como mofo cinzento em mais de 200 espécies de plantas hortícolas, ornamentais e pomares. A Tabela 2.1 exemplifica espécies de plantas afetadas por *B. cinerea.*

Tabela 2.1. Espécies afetadas pelo mofo cinzento causado por *Botrytis cinerea.*

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

Fonte: Tofoli *et al*, 2011

O fungo pode infectar o tecido vegetal durante o cultivo, armazenamento e transporte. Células da planta hospedeira são destruídas por toxinas, espécies químicas oxigenadas, que induzem a oxidação dos tecidos vegetais. Com um

arsenal de enzimas, variados tecidos vegetais podem ser degradados por *Botrytis cinerea* (CHOQUER et al, 2007).

Para o manejo do mofo cinzento são recomendados o uso de sementes sadias ou tratadas com fungicidas, maior espaçamento entre as plantas, níveis adequados de irrigação e nutrição para evitar situações de estresse para as plantas e a aplicação de fungicidas (TOFOLI *et al*, 2011). A Tabela 2.2 lista os fungicidas utilizados atualmente no controle do mofo cinzento.

Tabela 2.2. Fungicidas registrados para o controle do mofo cinzento causado por *Botrytis* spp. e o risco de indução de resistência.

Princípio ativo	Risco de resistência
procimidona	Alto
captana	Alto
tiofanato metílico	Alto
iprodiona	Alto
iprodiona + pirimetanil	Alto a médio
tiofanato metílico + mancozebe	Médio
pirimetanil	Médio
quintozeno	Médio a baixo
clorotalonil	Baixo
mancozebe	Baixo

Fonte: Tofoli et al, 2011

O primeiro capítulo deste trabalho descreve a síntese de novos complexos de N-naftilsulfonilditiocarbimatos com zinco e níquel (Figura 5). No segundo capítulo objetivou-se avaliar a atividade antifúngica dos complexos inéditos sintetizados (Figura 1) contra *Botrytis cinerea,* isolado de tecidos doentes de morango.

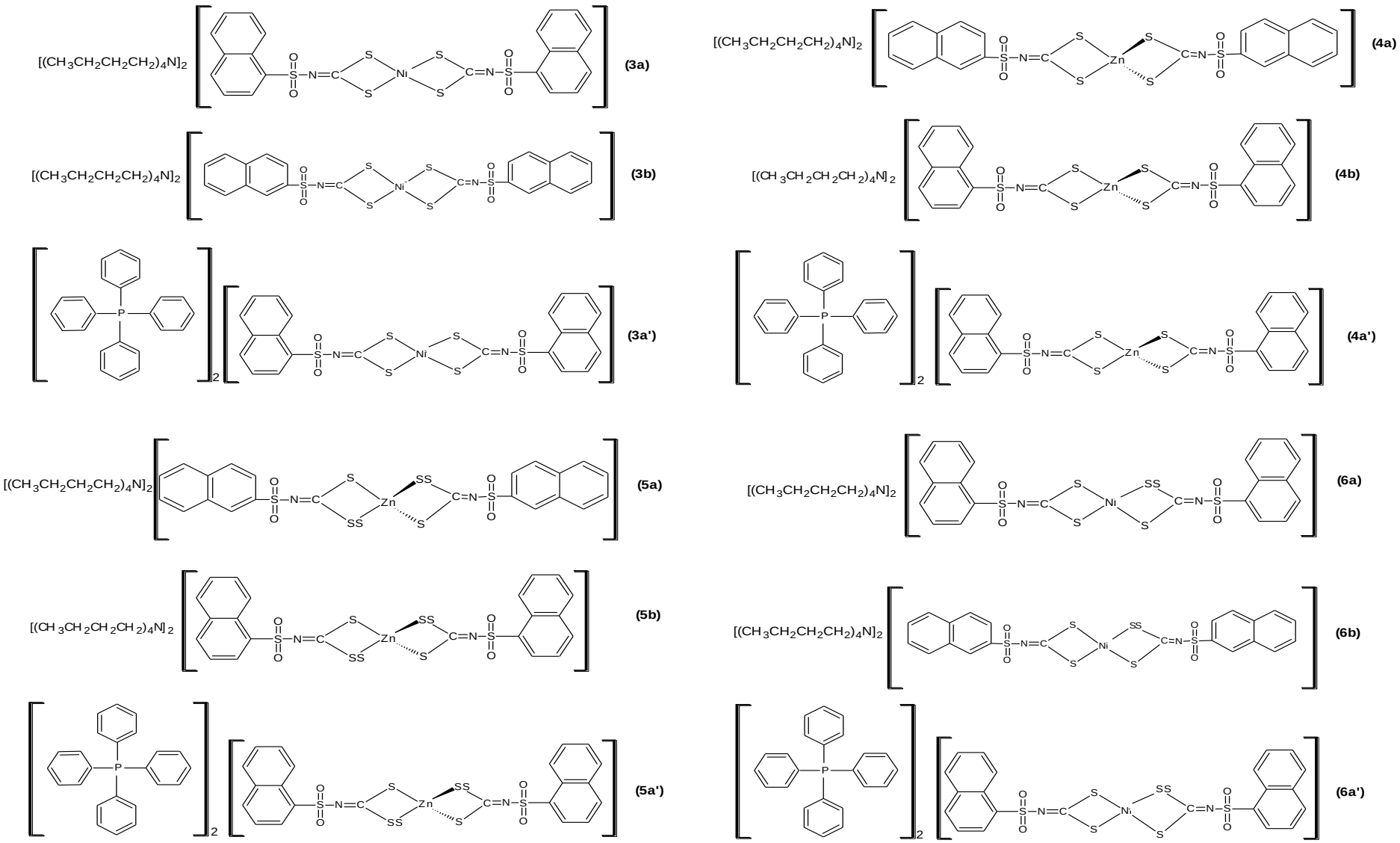


Figura 1: Estruturas dos compostos utilizados nos ensaios de atividade antifúngica neste trabalho.

2.2 Materiais e Métodos

Todos os ensaios biológicos foram realizados no Laboratório de Proteção de Plantas do departamento de Fitopatologia da Universidade Federal de Viçosa.

A metodologia utilizada foi a *Poison Food* (SINGH *et al*., 2006) contra fungos *Botrytis cinerea*, isolados de tecidos de morango.

A metodologia de *Poison Food* se baseia no crescimento do patógeno em um meio de cultura sintético com o composto de potencial antifúngico que se quer avaliar. Para estimar o potencial antifúngico do princípio ativo, é feita a medição do diâmetro da colônia em comparação com o controle negativo.

O crescimento do fungo foi avaliado por três dias. A cada dia eram feitas medições do diâmetro da colônia em quatro direções para obtenção da média de crescimento.

Foram calculadas as porcentagens de inibição pela Equação 2.1, onde C_b é a média de crescimento do controle negativo e C_s é a média de crescimento do fungo sobre o meio de cultura com o princípio ativo avaliado.

$$\% \text{ Inibição} = \frac{(C_b - C_s) \times 100\%}{C_b} \qquad \text{Equação 2.1}$$

O crescimento do fungo *Botrytis cinerea* em meio de cultura puro e em meio de cultura com os aditivos DMSO e Tween 80 (1% v/v de cada aditivo) também foram avaliados, durante três dias de experimentação.

2.2.1 Equipamentos

Todo preparo experimental, com manuseio de material biológico, foi realizado em câmara de fluxo laminar equipada com luz ultravioleta (Veco). Um forno de micro-ondas de uso doméstico, uma câmara incubadora B.O.D. e uma autoclave vertical de esterilização por vapor úmido também foram utilizados.

2.2.2 Preparo do Meio de Cultura

Para preparo do meio de cultura, a 2,34 g de BDA (Batata, Dextrose e Ágar) em erlenmeyers de 250 mL foram adicionados 60,0 mL de água destilada sob agitação para homogeneização. Os frascos foram vedados com buchas de algodão e papel alumínio e autoclavados por vapor úmido, a 121°C e 1,2 $kgf.cm^{-2}$, durante 20 minutos. Os meios de cultura foram armazenados em locais limpos e secos até a utilização.

2.2.3 Repicagem dos Fungos

Para repicagem dos fungos, foram utilizados os meios de cultura preparados previamente. Os erlenmeyers, contendo 60,0 mL de meio de cultura solidificado, foram colocados em micro-ondas para fusão do meio, numa temperatura próxima a 45°C.

Os erlenmeyers eram esterilizados externamente com álcool 70% e, logo em seguida, colocados na câmara de fluxo laminar, também previamente esterilizada, onde as buchas de algodão eram retiradas. O conteúdo de meio de cultura era então dividido igualmente em quatro placas de Petri. Após solidificação do BDA, isolados de *Botrytis cinerea* foram repicados sobre as placas. As placas foram vedadas com filme plástico, etiquetadas e armazenadas em câmara incubadora B.O.D., à temperatura de 22°C, durante três dias até sua utilização nos testes biológicos.

2.2.4 Montagem dos Testes Biológicos

Os compostos que tiveram sua atividade antifúngica testada foram inicialmente pesados em erlenmeyers e solubilizados em 0,6 mL de DMSO (Vetec). Para alguns compostos, foi necessário realizar a pesagem em balão volumétrico de 10 mL para posterior diluição. O balão era completado com DMSO e todo o sólido era solubilizado. Depois alíquotas de volumes definidos (≤ 0,6 mL) eram retiradas e adicionadas em erlenmeyers. Neste momento, o volume de DMSO era completado para 0,6 mL, para obtenção de concentrações desejadas, sob as mesmas condições. Feito isso, 0,6 mL de Tween 80 era adicionado a cada erlenmeyer e a mistura era agitada

vigorosamente. Os frascos eram mantidos tampados com papel alumínio para evitar a contaminação por bactérias.

Com os compostos já solubilizados e misturados ao Tween 80, o preparo das placas era iniciado. Cada 60,0 mL de meio de cultura, previamente preparado, era fundido em micro-ondas. O erlenmeyer era desinfetado em álcool 70% antes de entrar na câmara de fluxo, também previamente desinfetada. O meio de cultura era misturado à solução contida no erlenmeyer, contendo o composto em teste, e agitado delicadamente, para evitar a formação de bolhas. Quando era obtida uma mistura homogênea, o conteúdo era vertido em quatro placas de Petri, em porções iguais.

A partir de pré-testes, realizados antes de se iniciar o teste biológico, foi possível verificar que os compostos inéditos sintetizados possuíam comportamento diferenciado contra o fungo *Botrytis cinerea*. Por isso, a escolha da faixa de concentração utilizada nos testes foi diferente entre os compostos. Para cada composto, uma faixa de concentração foi ajustada, sendo que, em alguns casos, para uma determinada série de compostos contendo o mesmo contra-íon a faixa foi a mesma.

Com os meios de cultura já solidificados, um disco de 6,25 mm, contendo micélio do fungo *B. cinerea*, era colocado no centro de cada placa de Petri. As placas eram tampadas, lacradas com plástico PVC e incubadas a 22°C durante três dias. Em todos os testes montados, foram preparadas também placas com o controle negativo, ou seja, sem nenhum tipo de princípio ativo, mas apenas a mesma quantidade de DMSO e Tween 80.

Uma vez por dia, durante os três dias de incubação, eram feitas medições do halo de crescimento da colônia. Todas as placas tiveram seu halo medido em quatro direções. Com os dados de crescimento fúngico do último dia de experimento foi possível obter curvas dose-inibição e estimar o valor de IC_{50} para cada nova substância testada.

2.3 Resultados e Discussão

A utilização dos aditivos DMSO e Tween 80 na proporção de 1% se faz necessária nos testes biológicos, pois os compostos avaliados não são solúveis em água e devem estar homogeneamente dispersos no meio de cultura. A adição de apenas DMSO ou Tween 80, isoladamente, não é suficiente para manter as substâncias em suspensão de forma homogênea. Entretanto, aumentar a dose de um desses aditivos, na tentativa de solubilizar ou manter tais substâncias em suspensão, afeta a validação do teste, pois acima da proporção de 1% provocam a inibição do crescimento do fungo.

A Figura 1 mostra que a adição de 1% DMSO e Tween 80 durante o teste biológico provoca pequena inibição em comparação ao crescimento do fungo em meio puro, porém não ao ponto de comprometer os ensaios a realizar.

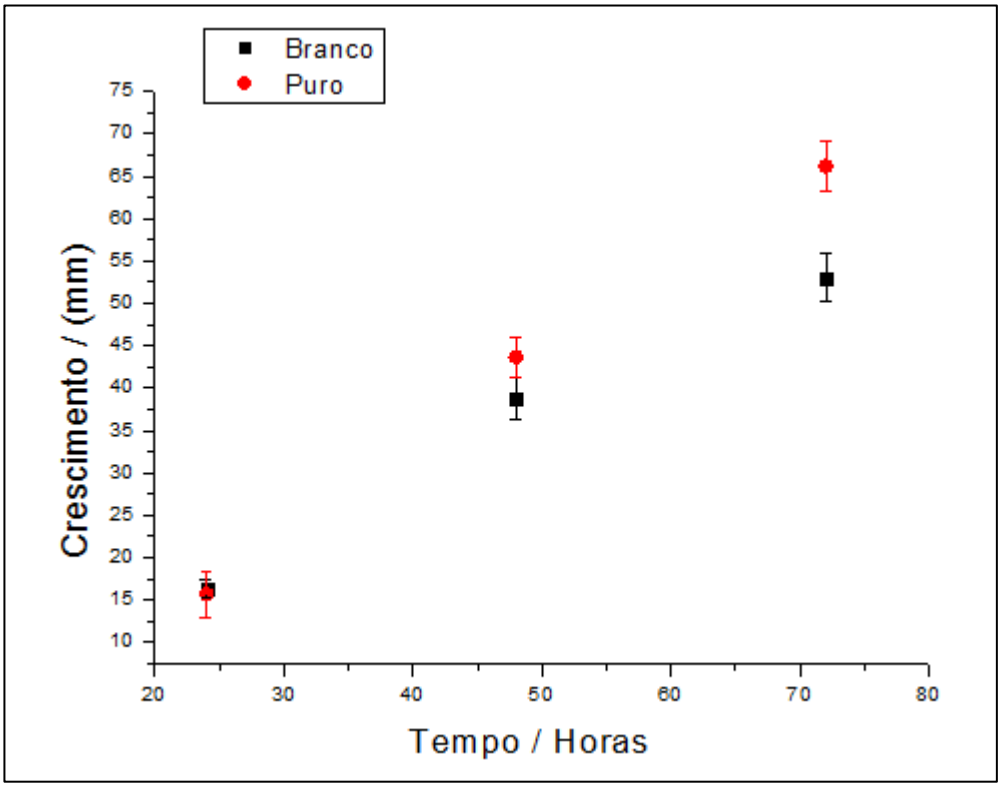


Figura 2: Crescimento do fungo *Botrytis cinerea* durante 72 horas em meio de cultura BDA (Puro) e com a adição de 1% de DMSO e Tween 80 (Branco).

Além do co-solvente DMSO, o surfactante Tween 80 foi importante para manter os complexos em suspensão. Além disso, o Tween 80 pode funcionar como tensoativo, facilitando a entrada de tais substâncias em uma membrana.

A medição dos diâmetros de crescimento da colônia fúngica foi realizada durante três dias. A partir daí, as placas do controle negativo (Branco) já estavam tomadas pelo fungo.

Como foram sintetizados complexos com os contra-íons tetrabutilamônio e tetrafenilfosfônio, tornou-se necessário avaliar a atividade dessas duas substâncias contra o crescimento do *Botrytis cinerea*. O ensaio realizado com brometo de tetrabutilamônio, em concentração de 3,00 mmol/L, mostrou que essa substância não possui atividade antifúngica contra *B. cinerea*. Já o ensaio biológico realizado com cloreto de tetrafenilfosfônio indicou que essa substância induziu inibição no crescimento do fungo em baixas concentrações. A Figura 3 representa a curva de inibição em diferentes concentrações de cloreto de tetrafenilfosfônio. Como uma regressão exponencial para a determinação da equação da curva apresentou o valor de R^2 = 0,998, ou seja, um valor próximo a um, pode-se concluir que equação encontrada se adequou aos dados obtidos.

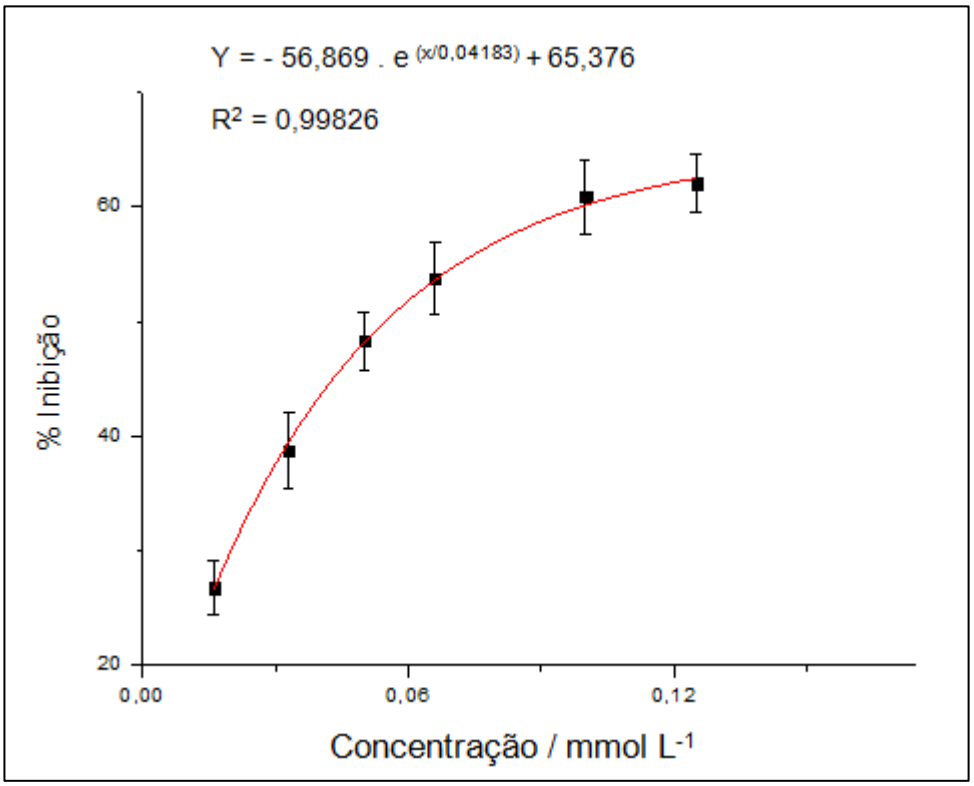


Figura 3: Curva de inibição do cloreto de tetrafenilfosfônio contra *Botrytis cinerea.*

O IC_{50} é a concentração de uma substância capaz de inibir em 50% o crescimento da colônia. Para o cloreto de tetrafenilfosfônio valor de IC_{50} calculado a partir da curva exponencial determinada foi de 0,055 mmol/L, ou seja, um valor muito baixo, o que indica significativa atividade antifúngica. Assim, esperava-se que o uso desse cátion melhorasse a atividade dos complexos de zinco e níquel com os ditiocarbimatos.

A Figura 4 ilustra o crescimento fúngico do controle em comparação com o crescimento em contato com os ditiocarbimatos de níquel(II) (**3a e 3b**), durante três dias, em uma das concentrações testadas. Nota-se que a inibição causada por **3a** e **3b** foi muito semelhante, de forma que a ligação do grupo sulfonila na posição 1 ou 2 do naftaleno não causou diferenças na atividade.

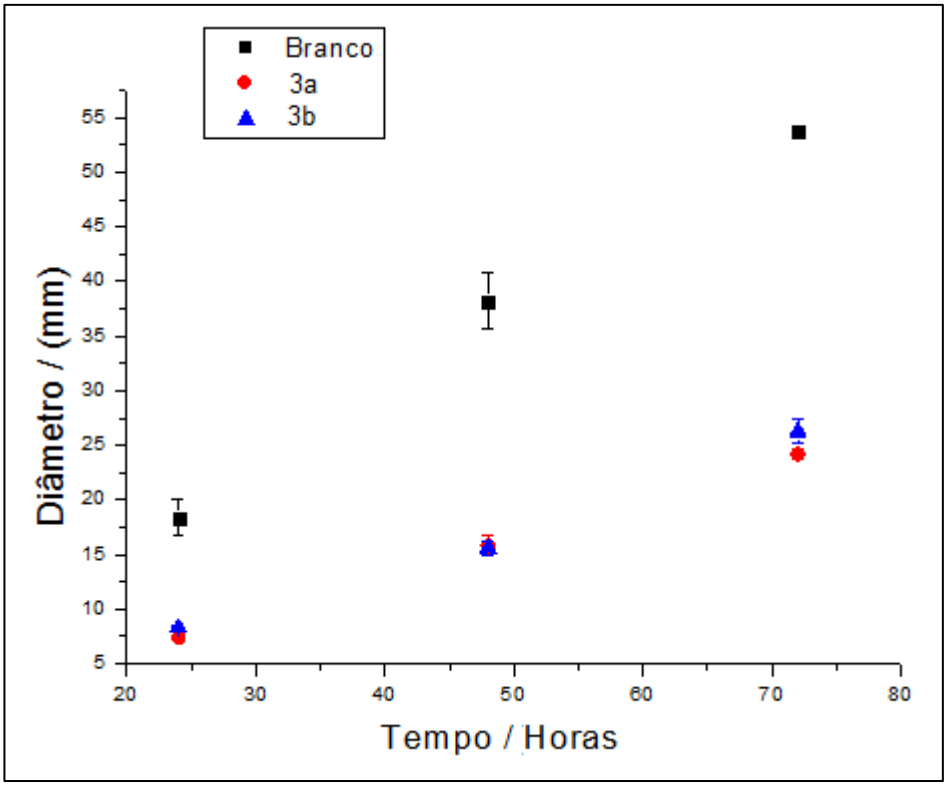


Figura 4: Diâmetro da colônia de *Botrytis cinerea* durante três dias de incubação quando tratada com os compostos **3a e 3b** (0,3 mmol/L) em comparação com o controle (Branco).

Como o complexo **3a'** possui como cátion o tetrafenilfosfônio, diferentemente dos complexos **3a** e **3b**, era esperado que **3a'** apresentasse maior inibição contra o fungo do que os complexos da mesma série sintetizados a partir do brometo de tetrabutilamônio. De fato, a partir dos

resultados obtidos, pode-se verificar que o composto **3a'** foi mais ativo que os complexos **3a** e **3b**, pois conseguiu inibir o mesmo fungo a concentrações mais baixas. Portanto, a maior atividade do composto **3a'** pode ser devida à presença do cátion ativo tetrafenilfosfônio. A Figura 5 ilustra o crescimento da colônia, durante três dias, quando tratada com o composto **3a'** (0,01 mmol/L) em comparação com o controle. Observa-se que **3a'** em uma concentração trinta vezes menor (Figura 5) já se apresenta mais ativo que os análogos **3a** e **3b** (Figura 4).

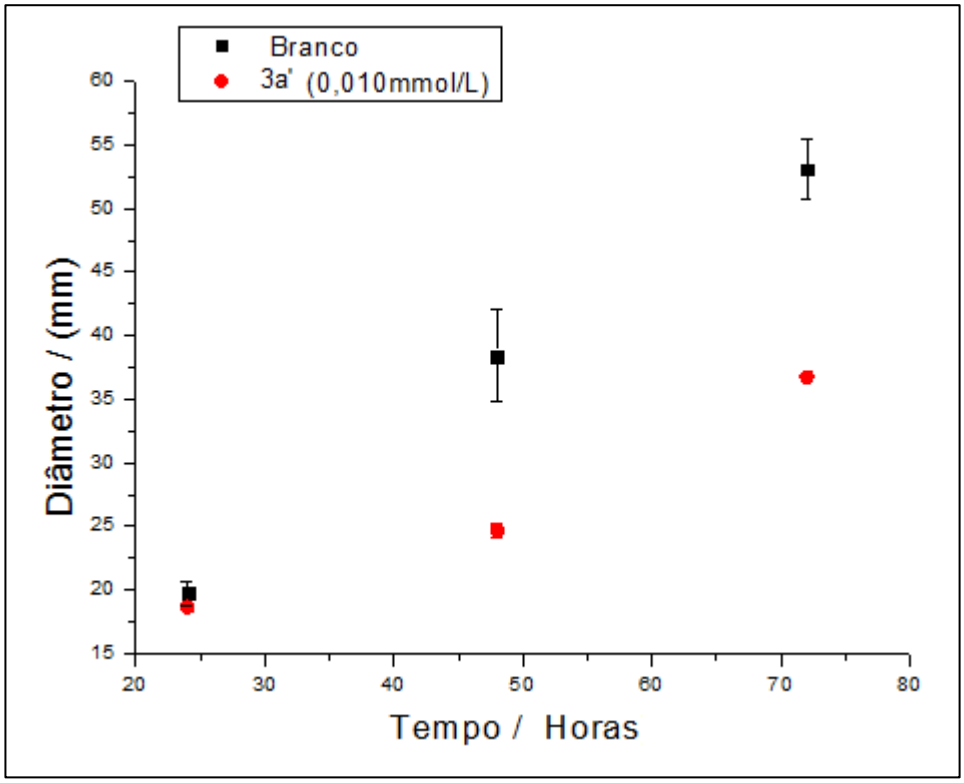


Figura 5: Variação do diâmetro da colônia de *Botrytis cinerea*, durante três dias, quando tratada com o composto **3a'** (0,01mmol/L) em comparação com o controle (Branco).

A Figura 6 compara o crescimento de *B. cinerea*, durante três dias, quando tratado com **3a, 3b** e **3a'** em uma mesma concentração (0,05 mmol/L). É fácil perceber que o fungo cresce muito menos em presença de **3a'**. A Tabela 2.3 mostra a porcentagem de inibição do crescimento da colônia desses três complexos a 0,05 mmol/L, no terceiro dia do teste. O composto **3a'**, contendo o cátion tetrafenilfosfônio, foi aproximadamente dez vezes mais ativo que os sais análogos de tetrabutilamônio.

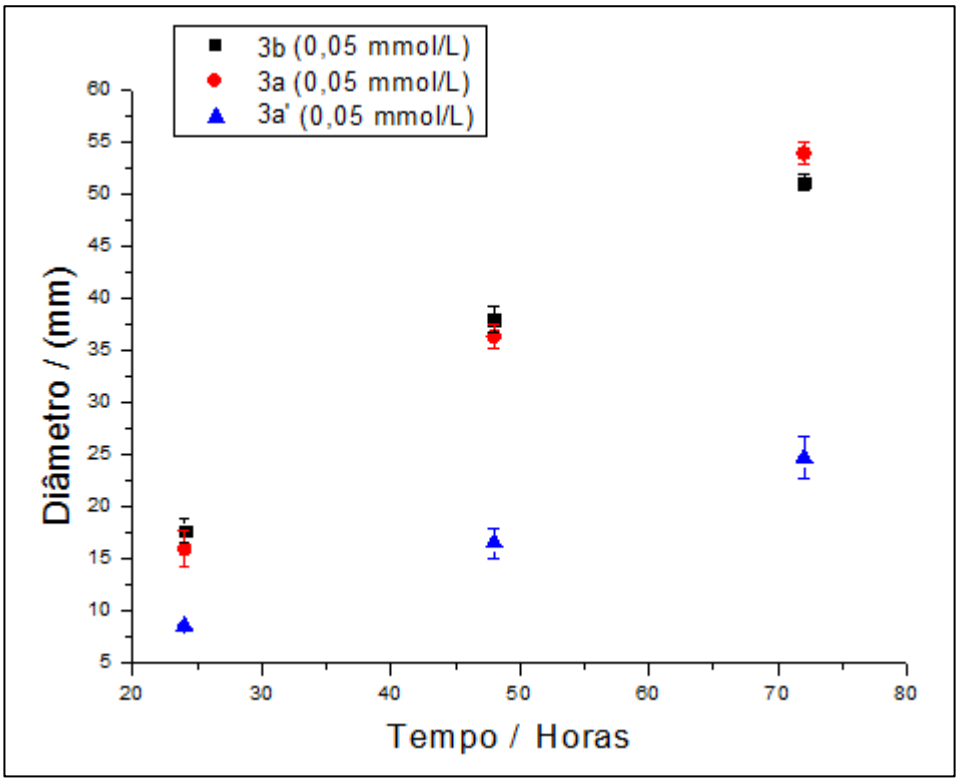


Figura 6: Comparação do crescimento de *Botrytis cinerea*, durante três dias, quando tratado com **3a, 3b** e **3a'** a 0,05 mmol/L.

Tabela 2.3: Porcentagem de inibição do crescimento de *Botrytis cinerea,* no terceiro dia, sob tratamento com os complexos **3a, 3b** e **3a'** a 0,05 mmol/L.

Composto	% de Inibição
3a	5,43
3b	4,68
3a'	54,49

Todos os demais complexos sintetizados foram testados seguindo-se a mesma metodologia. As Figuras 7, 8 e 9 ilustram os resultados obtidos para **4a, 4b** e **4a'**, respectivamente, em várias concentrações. Observa-se que o estudo foi feito nas mesmas concentrações para **4a** e **4b** e que os resultados foram muito semelhantes para esses dois compostos. Porém, para **4a'**, que se apresentou muito mais ativo, foi necessário estabelecer um conjunto de concentrações diferentes, de modo a possibilitar o cálculo de IC_{50}.

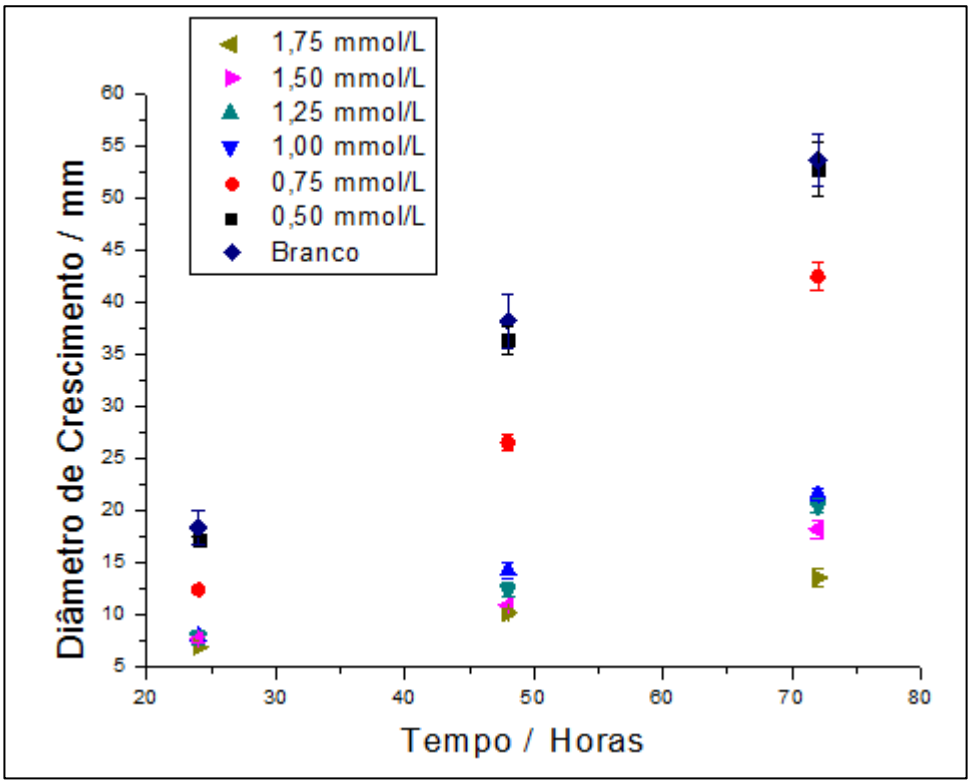


Figura 7: Crescimento de *Botrytis cinerea* na presença do composto **4a** em diferentes concentrações em comparação com o controle (Branco).

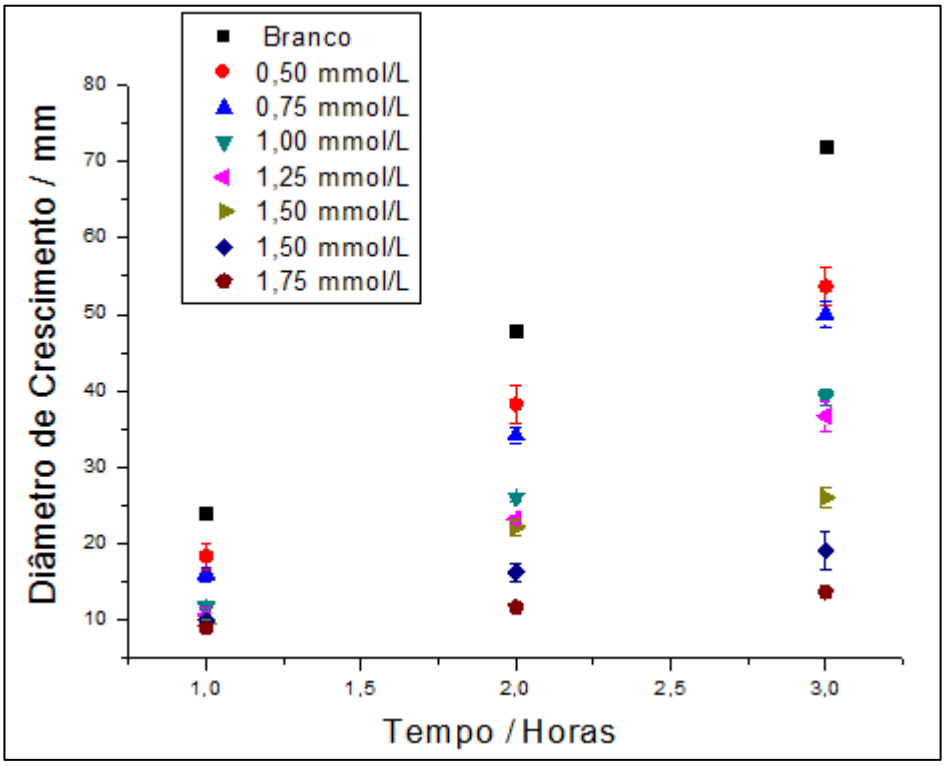


Figura 8: Crescimento de *Botrytis cinerea* na presença do composto **4b** em diferentes concentrações em comparação com o controle (Branco).

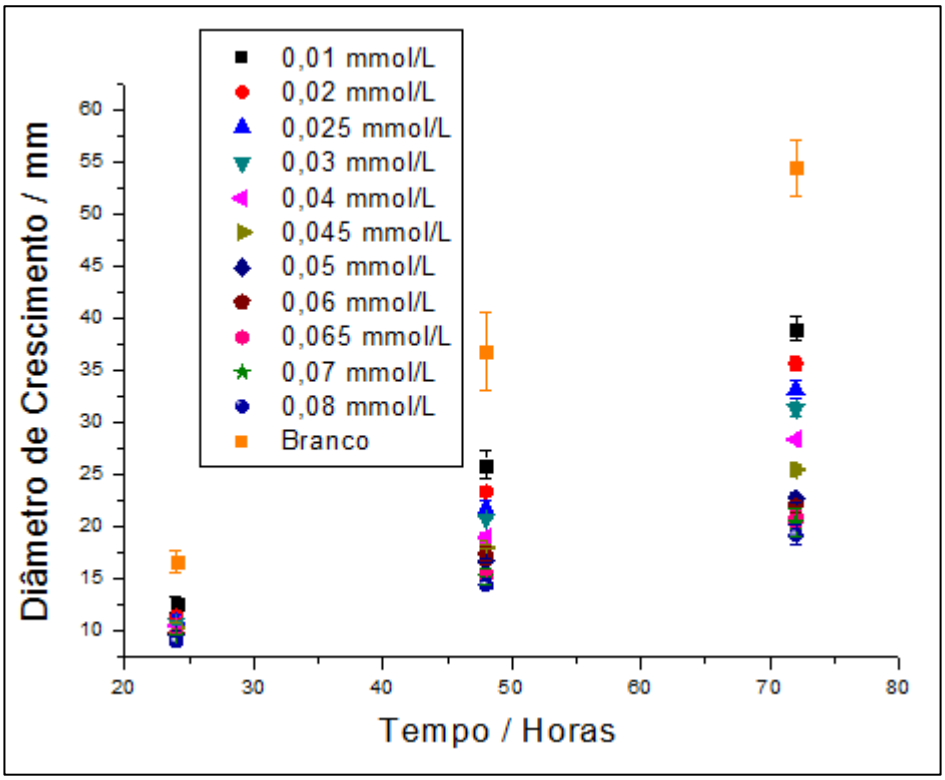


Figura 8: Crescimento de *Botrytis cinerea* na presença do composto **4a'** em diferentes concentrações em comparação com o controle (Branco).

Assim como ocorreu com os ditiocarbimatos de níquel(II), o complexo de ditiocarbimato de zinco(II) que apresentou maior atividade contra o fungo foi aquele que possui o cátion tetrafenilfosfônio (**4a'**), pois conseguiu inibir o crescimento da colônia em concentrações muito mais baixas.

As curvas de inibição para os compostos da série **4** foram obtidas a partir dos valores dos diâmetros de crescimento em relação ao controle e são mostradas pelas Figuras 10, 11 e 12.

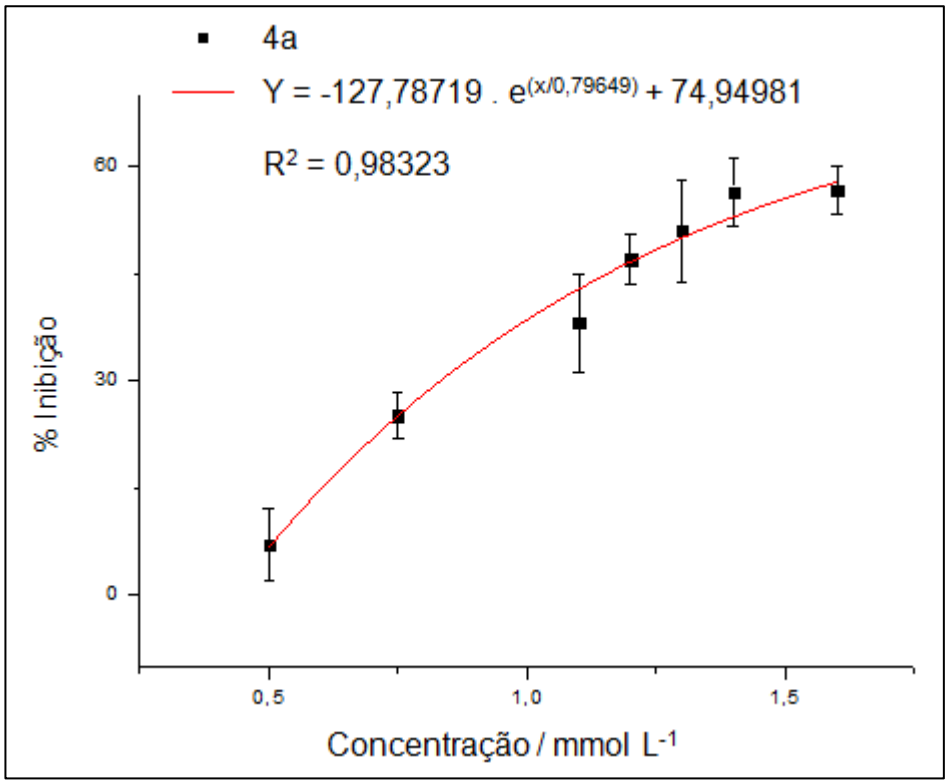


Figura 10: Curva de Inibição de *Botrytis cinerea* pelo composto **4a** em função da dose.

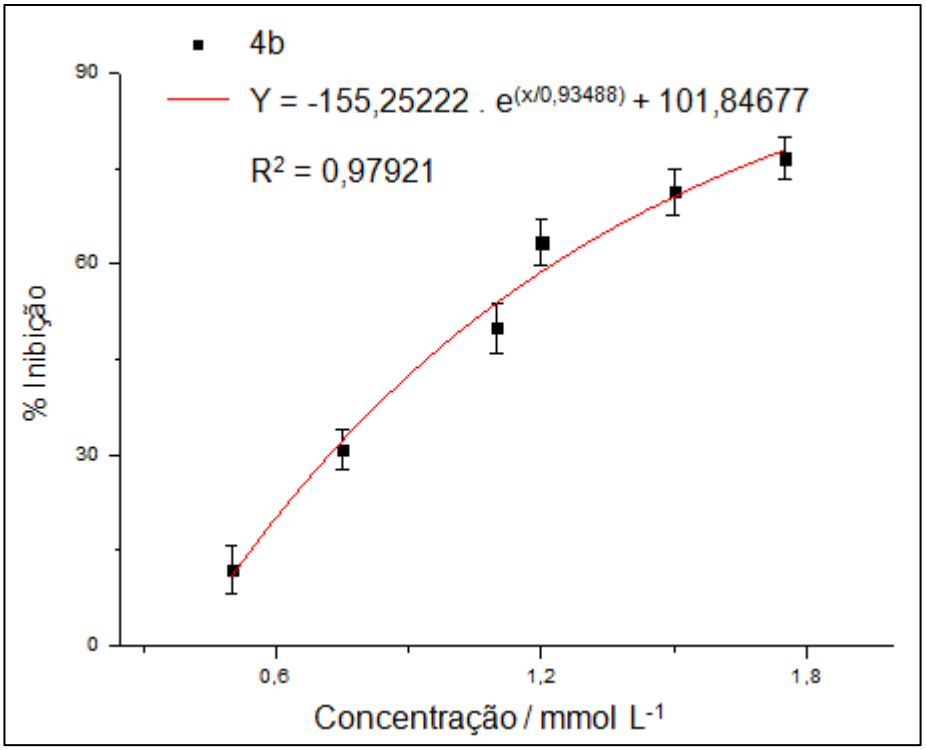


Figura 11: Curva de Inibição de *Botrytis cinerea* pelo composto **4b** em função da dose.

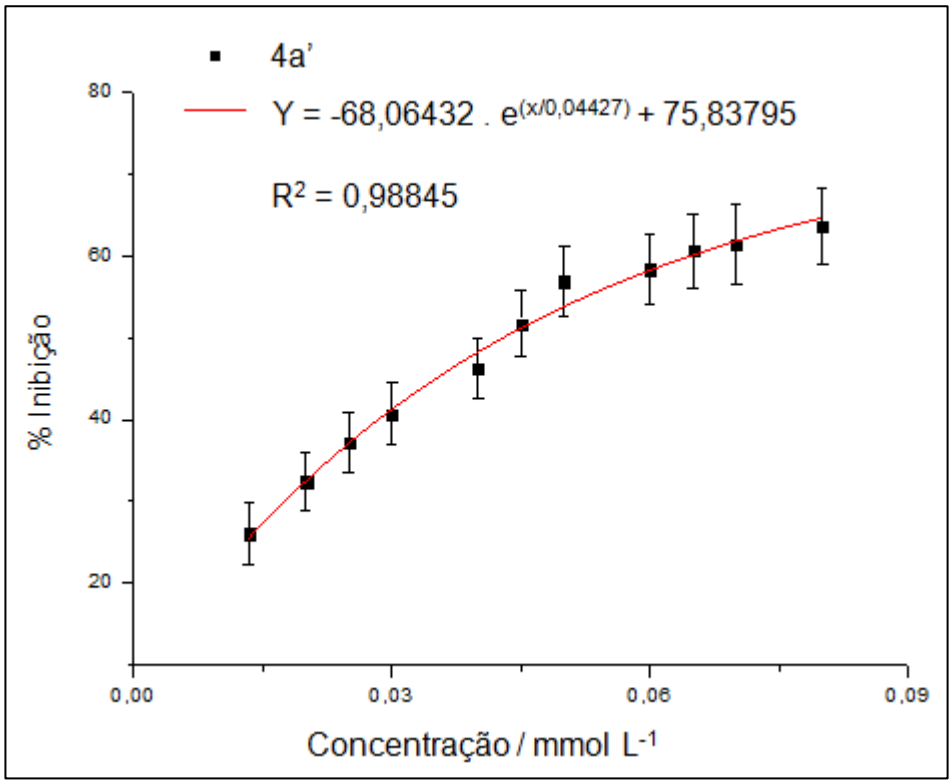


Figura 12: Curva de Inibição de *Botrytis cinerea* pelo composto **4a'** em função da dose.

Os resultados para os compostos da série **4** se adequaram melhor a um tratamento exponencial e os valores de R^2 variaram entre 0,979 e 0,988. Os valores de IC_{50} puderam ser calculados a partir dos dados obtidos a partir das curvas dose-inibição. Esse valor estima o potencial antifúngico de determinado composto e sugere a dose mínima necessária para inibir 50% do crescimento do fungo. Por isso, quanto menor o valor encontrado para o IC_{50}, maior é a atividade antifúngica da substância estudada. A Tabela 2.4 apresenta os valores de IC_{50} calculados para o complexos de ditiocarbimato de zinco(II) testados.

O composto **4a'** foi aproximadamente 30 vezes mais ativo do que **4a** e 24 vezes ativo que **4b**.

Para comparar os resultados, foi realizado também um teste biológico com o princípio ativo do fungicida Ziram, o dimetilditiocarbamato de zinco. A Figura 13 mostra o crescimento fúngico, em concentrações distintas desse princípio ativo, juntamente com o controle. A faixa de concentração utilizada nesse experimento foi diferente daquelas utilizadas para os compostos inéditos e para o cloreto de tetrafenilfosfônio, pois foi ajustada de forma a conter a

inibição de 50% do crescimento da colônia. A Figura 14 mostra a respectiva curva dose-inibição.

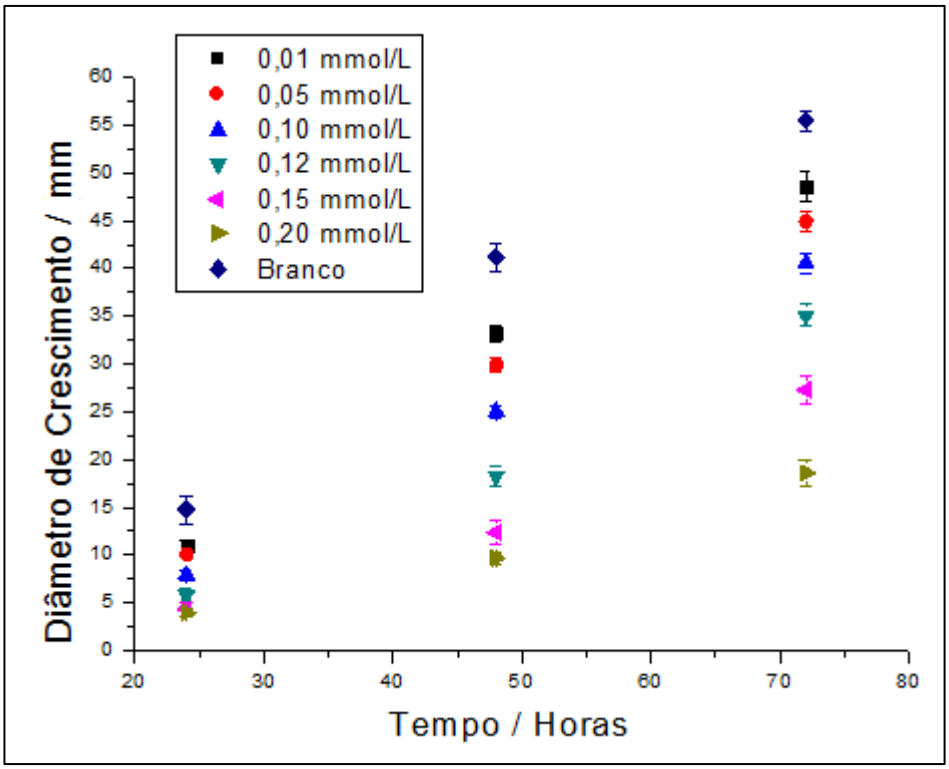


Figura 13: Crescimento de *Botrytis cinerea* na presença do dimetilditiocarbamato de zinco em diferentes concentrações em comparação com o controle (Branco)**.**

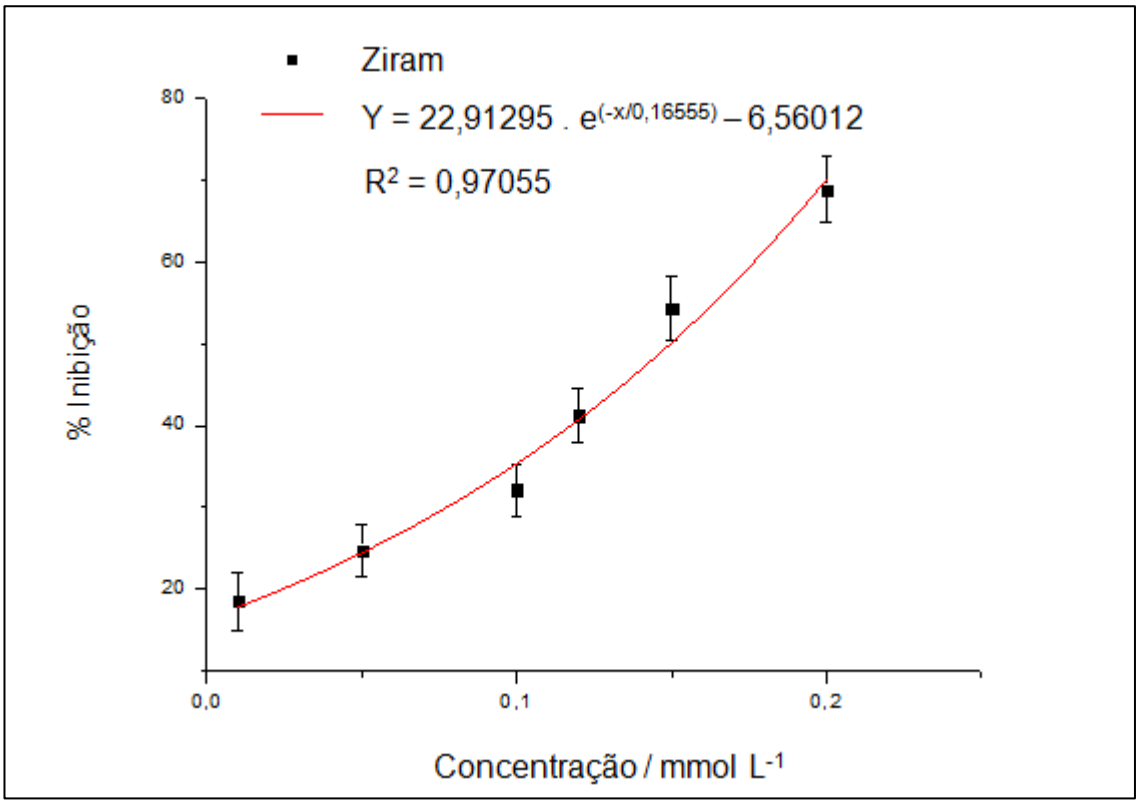


Figura 14: Curva dose-inibição de dimetilditiocarbamato de zinco contra *Botrytis cinerea*.

A partir da obtenção da equação da curva foi possível obter um valor estimado para o IC_{50} do dimetilditiocarbamato de zinco, IC_{50} = 0,15 mmol/L. O Ziram se mostrou menos ativo que os compostos **4a**, **4b e 4a'**. O valor encontrado para o IC_{50} do princípio ativo do Ziram foi de 2,7 vezes maior do que o valor encontrado para o cloreto de tetrafenilfosfônio, 0,12 vezes maior do que para **4a**, 0,15 vezes maior do que para **4b** e 3,5 vezes maior que o valor encontrado para **4a'**. Isso indica que o Ziram possui atividade antifúngica menor do que os sais de complexos de zinco com ditiocarbimato. Pelos baixos valores de IC_{50}, nota-se que o cloreto de tetrafenilfosfônio tem perfil para uso como fungicida de contato, não como protetor ou residual, pois é muito solúvel em água e seria facilmente eliminado pela chuva. Porém, o composto **4a'** é um bom candidato a agroquímico uma vez que é pouco solúvel em água e foi mais ativo que o Ziram.

O mesmo tratamento foi adotado para analisar os complexos de zinco(II) com tritiocarbimatos (**5a, 5b** e **5a'**). As Figuras 15, 16 e 17 mostram, respectivamente, as curvas de inibição para os compostos **5a, 5b** e **5a'**.

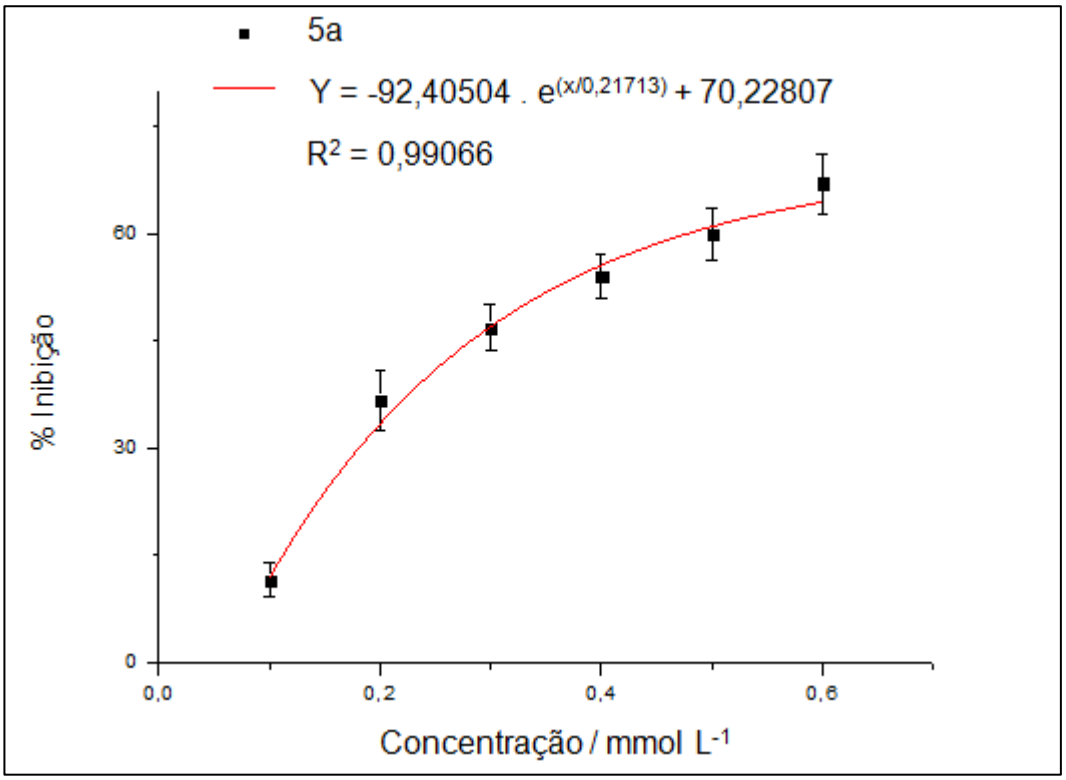


Figura 15: Curva dose-inibição do composto **5a** contra *Botrytis cinerea*.

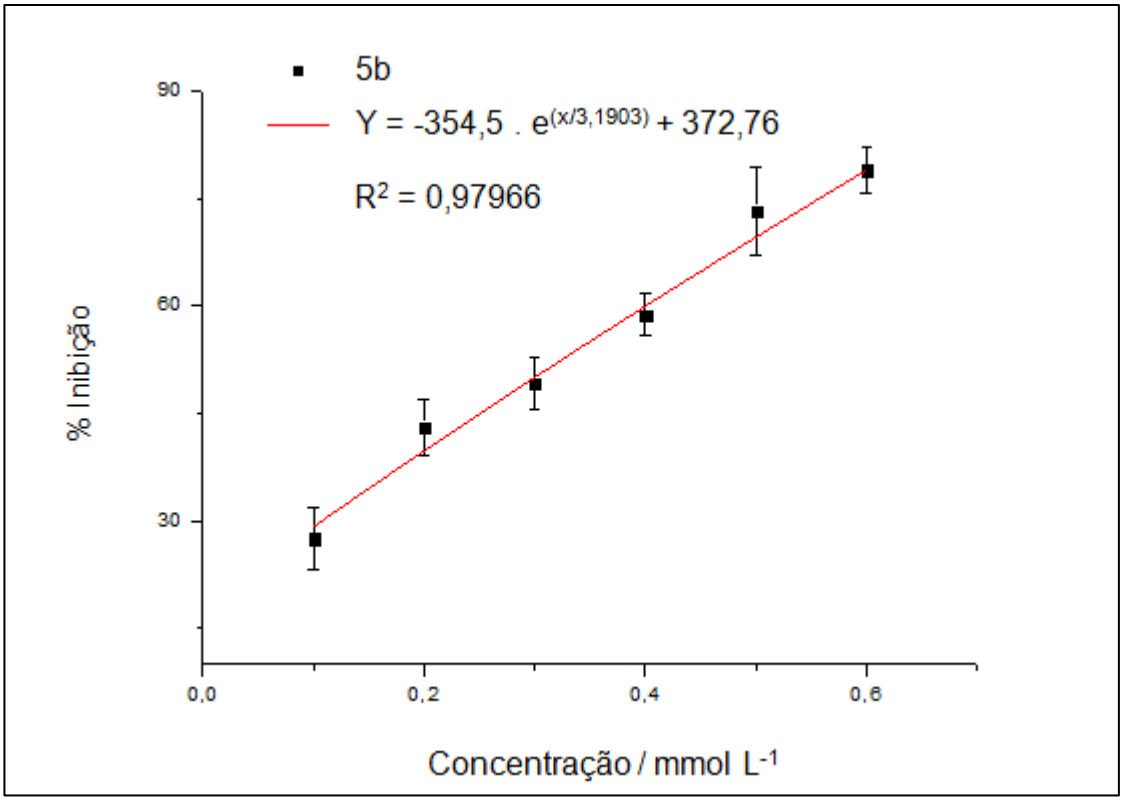


Figura 16: Curva dose-inibição do composto **5b** contra *Botrytis cinerea*.

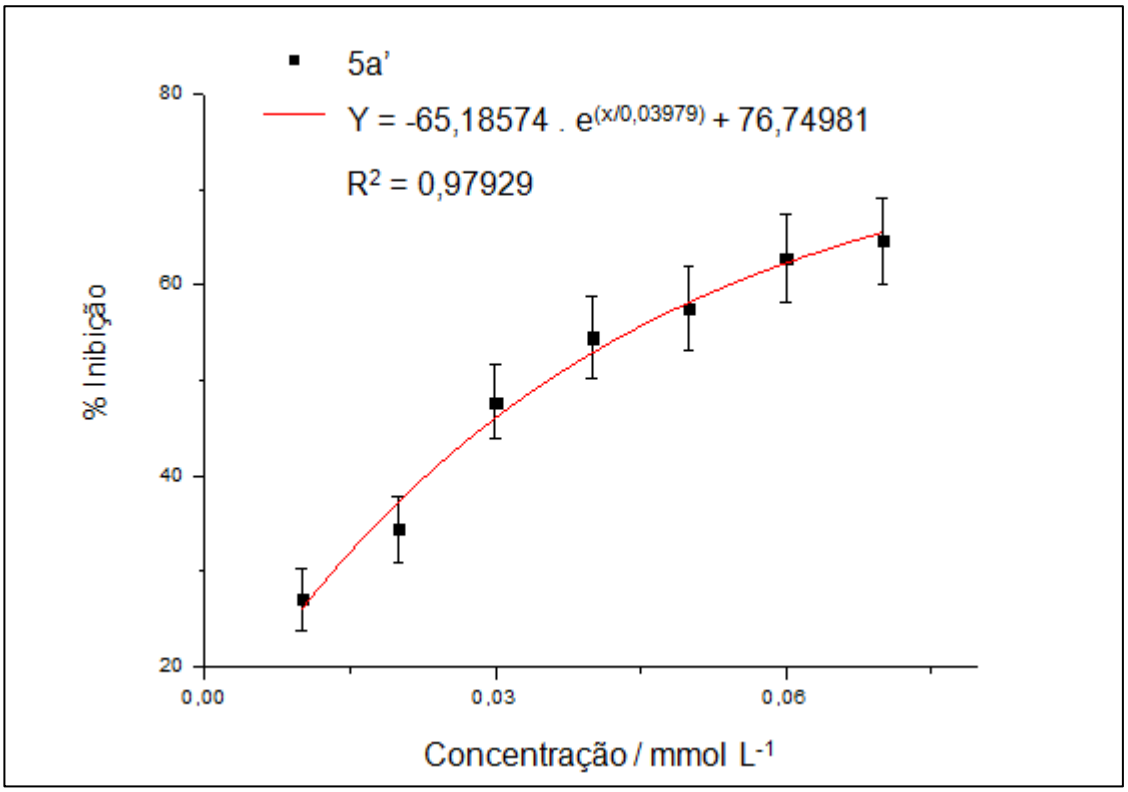


Figura 17: Curva dose-inibição do composto **5a'**contra *Botrytis cinerea*.

Foram calculados os valores de IC_{50} (Tabela 2.4) para os complexos da série **5**, de acordo com as equações obtidas a partir das curvas de inibição.

Tabela 2.4: Valores de IC_{50} calculados para os complexos de ditiocarbimatos e tritiocarbimatos de zinco(II) em relação ao controle.

Compostos	IC_{50} (mmol/L)
4a	1,30
4b	1,03
4a'	0,043
5a	0,33
5b	0,30
5a'	0,035

Os valores de IC_{50} para a série **5** mostraram-se menores que os da série **4**. Assim, a presença de dois átomos de enxofre a mais nas estruturas dos tritiocarbimatos em comparação com os ditiocarbimatos foi importante para as atividades. Novamente, o sal de tetrafenilfosfônio foi mais ativo que os de tetrabutilamônio (aproximadamente dez vezes). Os três tritiocarbimatos de

zinco foram mais ativos que o Ziram, sendo **5a** e **5b** aproximadamente duas vezes mais ativos e **5a'** quatro vezes mais ativo.

E por último, foram analisados os dados obtidos pela avaliação do crescimento do fungo em presença aos complexos de níquel(II) com ditiocarbimatos e tritiocarbimatos, das séries **3** e **6**. As Figuras 18 a 23 mostram as curvas dose-inibição desses complexos.

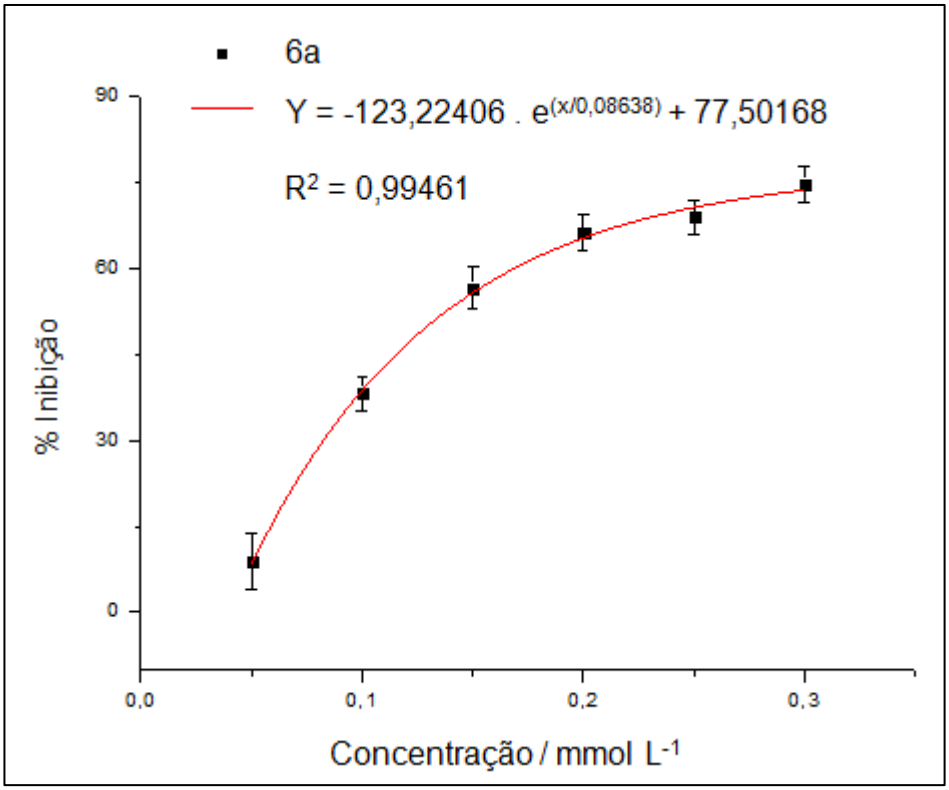


Figura 18: Curva dose-inibição do composto **6a** contra *Botrytis cinerea*.

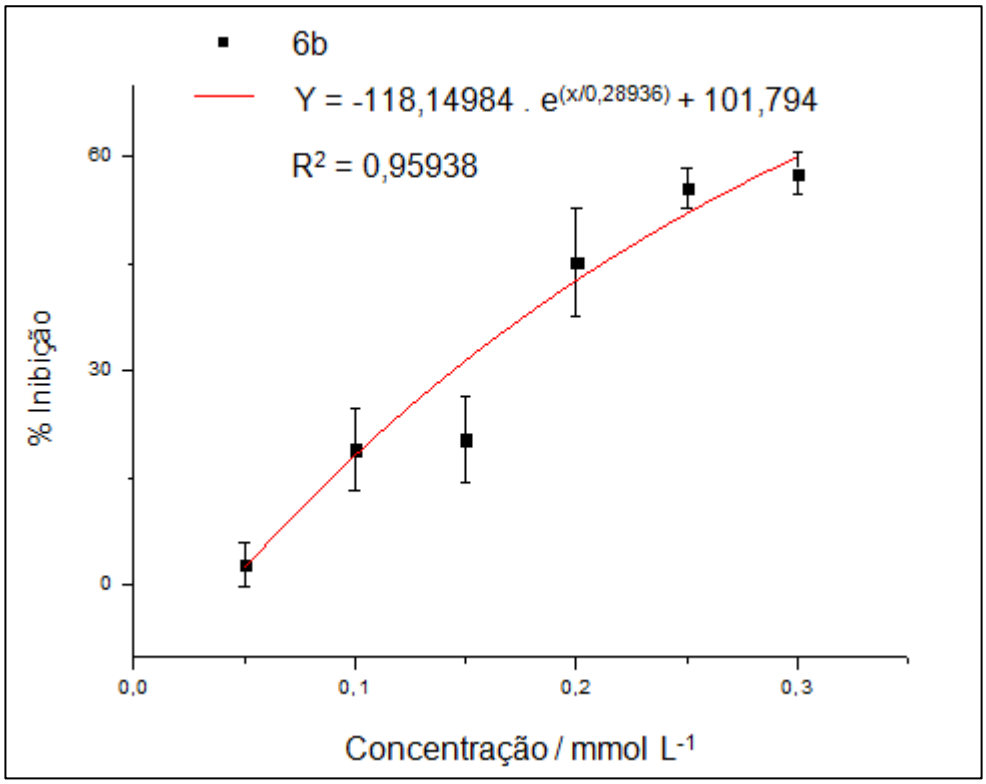


Figura 19: Curva dose-inibição do composto **6b** contra *Botrytis cinerea*.

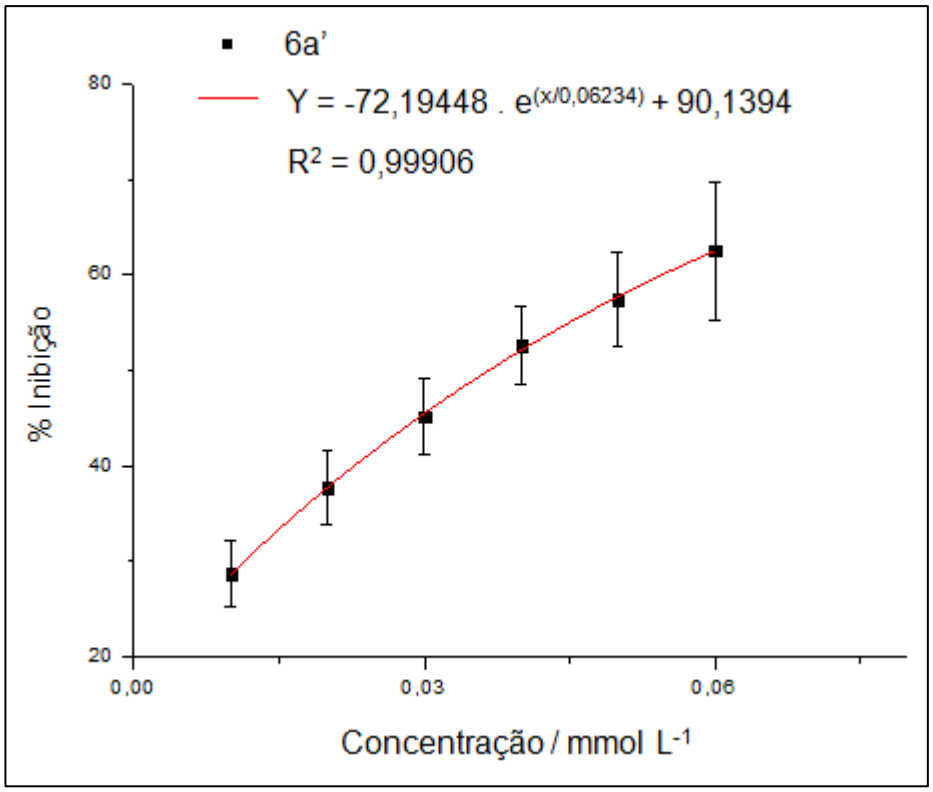


Figura 20: Curva dose-inibição do composto **6a'**contra fungo *Botrytis cinerea*.

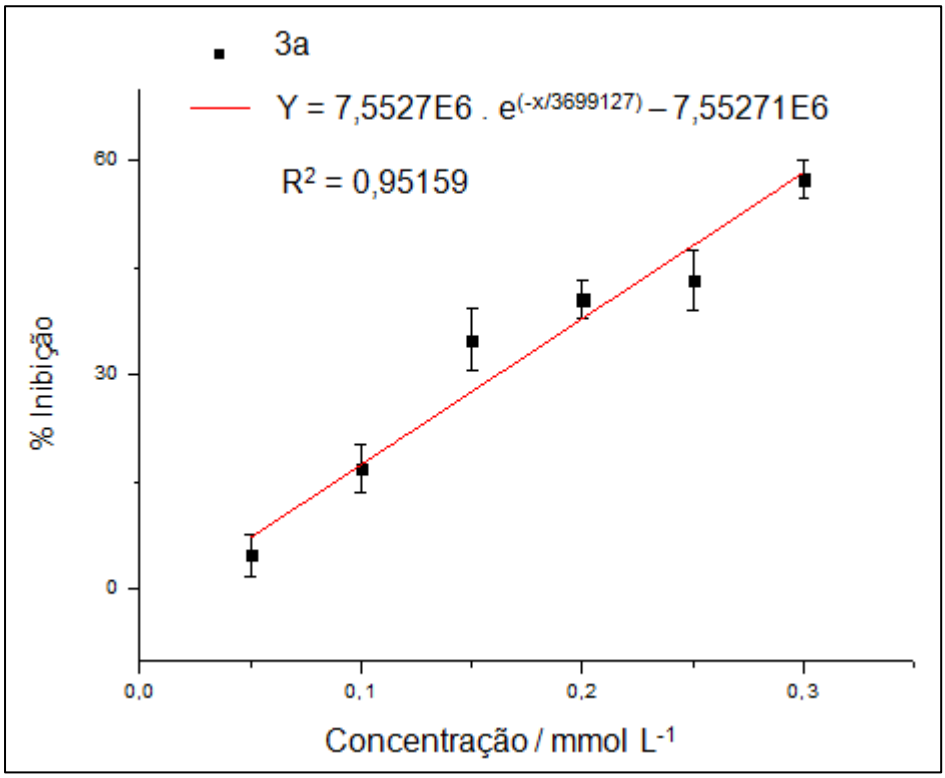


Figura 21: Curva dose-inibição do composto **3a** contra *Botrytis cinerea*.

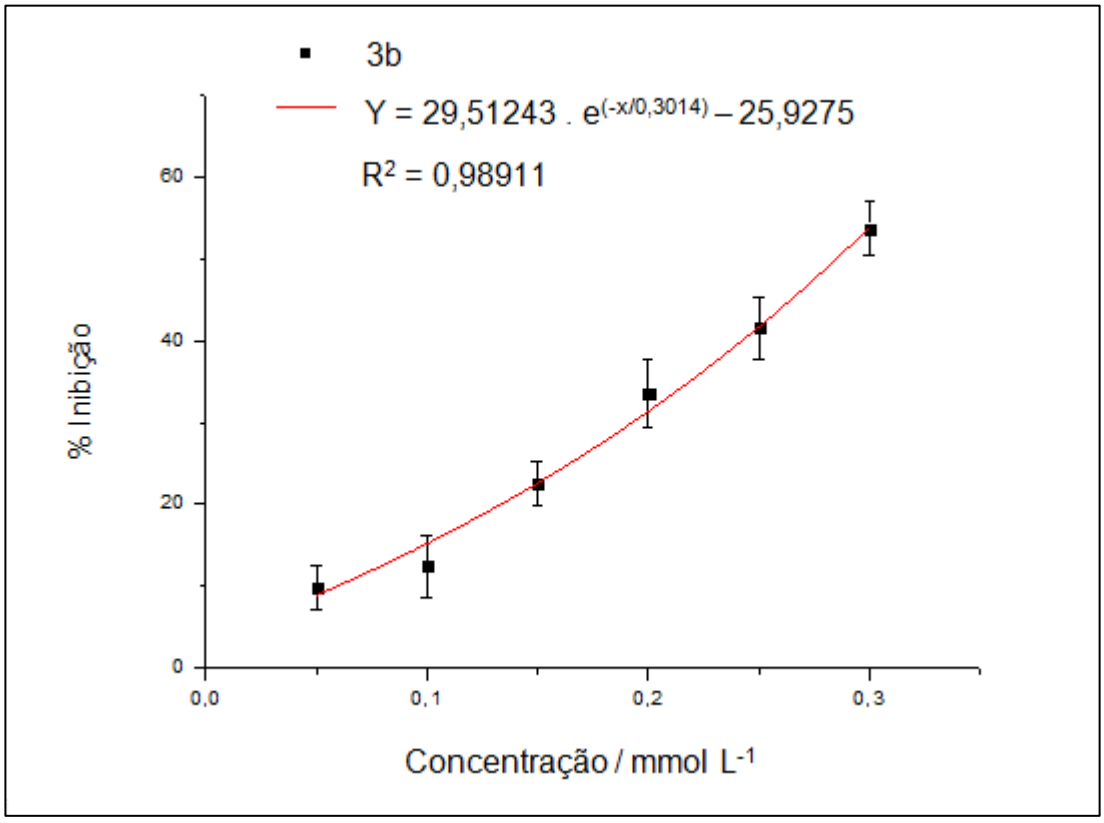


Figura 22: Curva dose-inibição do composto **3b** contra fungo *Botrytis cinerea*.

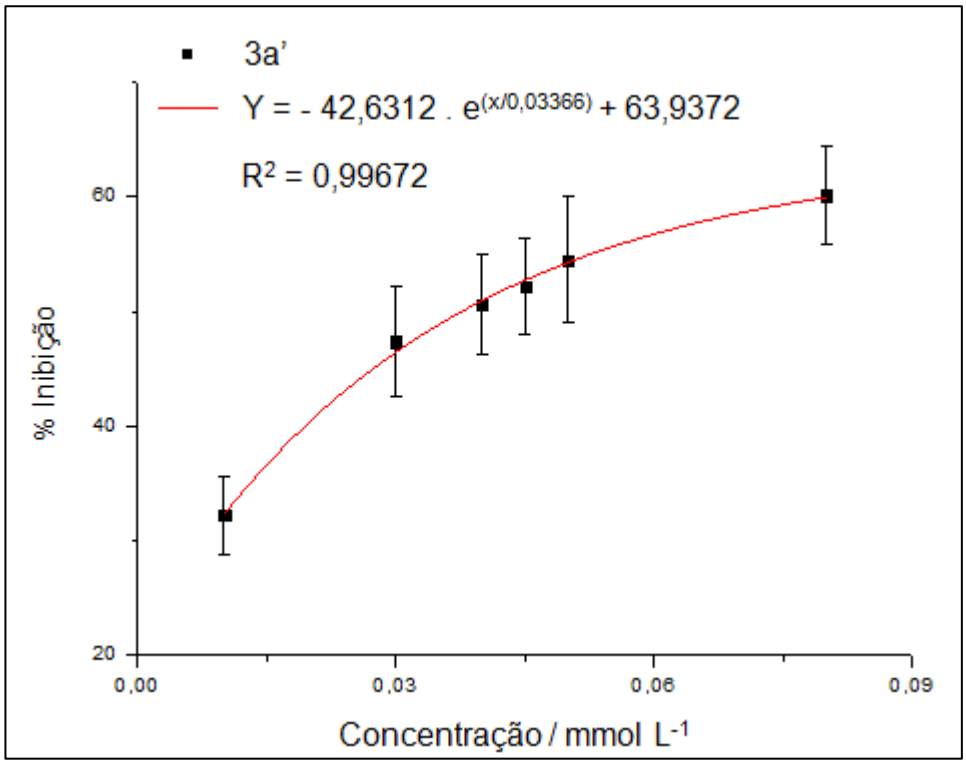


Figura 23: Curva dose-inibição do composto **3a'** contra fungo *Botrytis cinerea*.

A Tabela 2.5 mostra os valores de IC_{50} calculados para os complexos de níquel(II) em relação ao controle.

Tabela 2.5: Valores de IC_{50} calculados para os complexos de níquel(II) em relação ao controle.

Compostos	IC_{50} (mmol/L)
3a	0,24
3b	0,28
3a'	0,038
6a	0,13
6b	0,24
6a'	0,037

Esses resultados confirmam que o uso do cátion tetrafenilfosfônio melhora consideravelmente a ação antifúngica dos complexos de metais com ditiocarbimatos.

Os complexos mistos de níquel com ditiocarbimatos e tritiocarbimatos também foram mais ativos que os complexos contendo apenas grupos ditiocarbimatos. Porém, enquanto **6a** foi duas vezes mais ativo que **3a**, a diferença entre os valores de IC_{50} para **3b** e **6b** mostrou-se pequena, assim como a diferença entre os valores de IC_{50} de **3a'** e **6a'**. De forma que aparentemente a presença de mais átomos de enxofre nessas estruturas melhora a atividade dos complexos, entretanto, mais dados seriam necessários para se concluir a respeito da magnitude desse efeito.

2.4 Conclusões

Através do método *Poison Food* foram avaliados o potencial antifúngico dos doze sais de tetrabutilamônio ou tetrafenilfosfônio de complexos inéditos de níquel e zinco com ligantes naftilsulfonilditiocarbimatos e naftilsulfoniltritiocarbimatos (**3a, 3b, 3a', 4a, 4b, 4a', 5a, 5b, 5a', 6a, 6b** e **6a'**). Todos os compostos apresentaram bons resultados na inibição no crescimento de *Botrytis cinerea*. A inibição aumenta com a dose dos compostos.

A partir das curvas dose-inibição foi possível calcular os valores de IC_{50} para cada composto. Entre os compostos testados, o que apresentou maior valor de IC_{50} foi o **4a** (1,30 mmol/L), e o que apresentou o menor valor foi o composto **5a'** (0,035 mmol/L). Notou-se ainda que os complexos com cátion tetrafenilfosfônio apresentaram-se mais ativos que os análogos com o cátion tetrabutilamônio. Assim, conclui-se que os protótipos mais ativos para um futuro aprofundamento de estudo de atividade foram o bis(*1*-naftilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrafenilfosfônio (**4a'**), bis(*1*-naftilsulfoniltritiocarbimato)zincato(II) de tetrafenilfosfônio (**5a'**), bis(*1*-naftilsulfonilditiocarbimato)niquelato(II) de tetrafenilfosfônio (**3a'**) e (*N*-1-naftilsulfonilditiocarbimato)(*N*-1-naftilsulfoniltritiocarbimato)niquelato(II) de tetrafenilfosfônio (**6a'**).

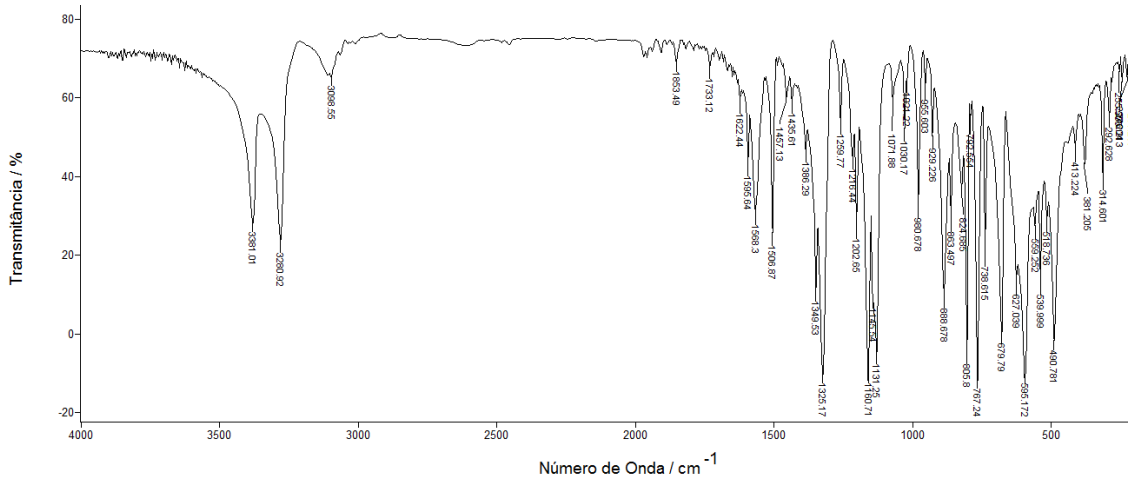
O cloreto de tetrafenilfosfônio (IC_{50} = 0,055 mmol/L) foi mais ativo isoladamente que os sais de complexos de tetrabutilamônio (**3a**, **3b**, **4a**, **4b**, **5a**, **5b**, **6a** e **6b**), e menos ativo que os sais de tetrafenilfosfônio dos complexos (**3a'**, **4a'**, **5a'** e **6a'**). O uso do cloreto de tetrafenilfosfônio como fungicida protetor não seria indicado, uma vez que é muito solúvel em água. Porém, na forma dos sais **3a'**, **4a'**, **5a'** e **6a'**, sua contribuição para a atividade pode vir a ser positiva. Estes estudos confirmam que a atividade dos complexos metálicos com ditiocarbimatos pode ser modulada pelo uso de cátions ativos. Assim, abre-se uma linha de investigações, com o objetivo de se encontrarem cátions que melhorem ainda mais esses efeitos inibitórios e que possam contribuir para a aplicação segura desses compostos como agroquímicos.

Todos os compostos estudados foram mais ativos que o dietilditiocarbamato de zinco, o princípio ativo do Ziram (IC_{50} = 0,15 mmol/L), o que indica um bom potencial agroquímico dos ditiocarbimatos de metais,

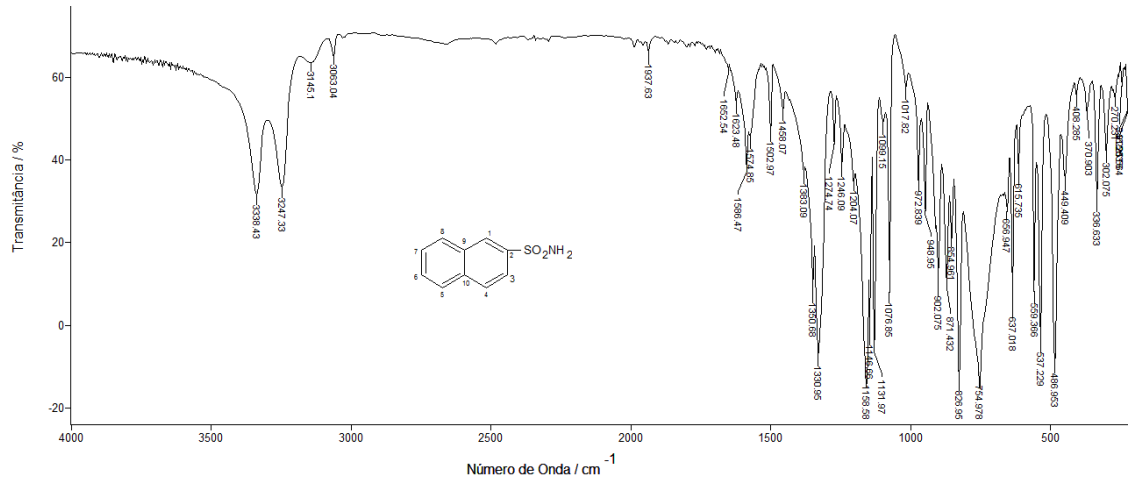
especialmente os sintetizados com tetrafenilfosfônio. Outro fato interessante de ser ressaltado é que os tritiocarbimatos de zinco(II) foram mais ativos na inibição do crescimento fúngico que os ditiocarbimatos de zinco(II) correspondentes. Pode-se sugerir que a inserção de dois átomos de enxofre à estrutura do ditiocarbimato promove maior atividade antifúngica. Entretanto, ao se compararem os valores de IC_{50} dos complexos de tritiocarbimatos de níquel(II) com os dos ditiocarbimatos de níquel(II) pouca diferença foi notada.

Como perspectivas futuras devem ser avaliados outros cátions ativos para melhoria da atividade dos ditiocarbimatos de zinco, as estabilidades relativas desses compostos nas condições ambientes, e possíveis efeitos tóxicos contra organismos não-alvos como outros fungos, plantas, insetos e outros animais.

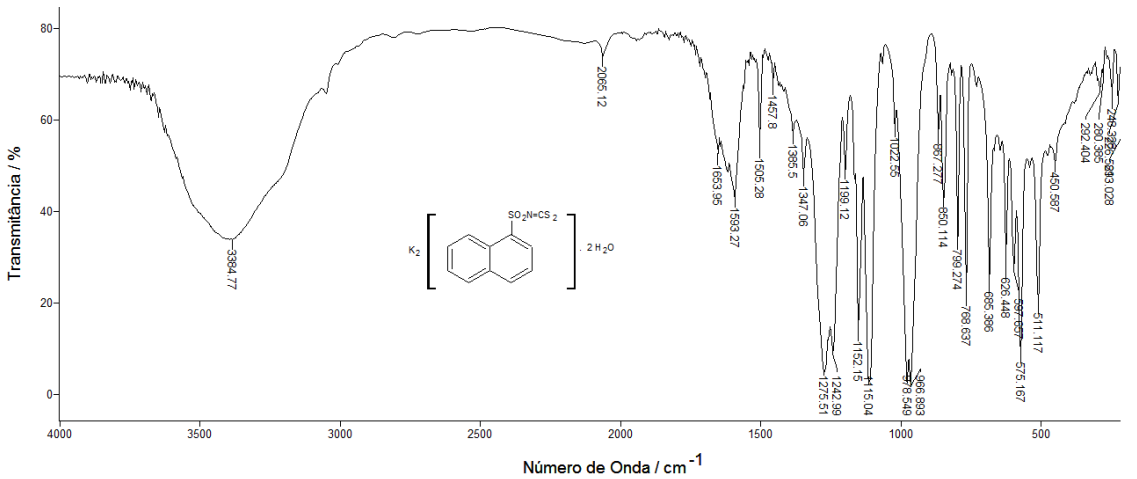
ANEXOS I: ESPECTROS VIBRACIONAIS



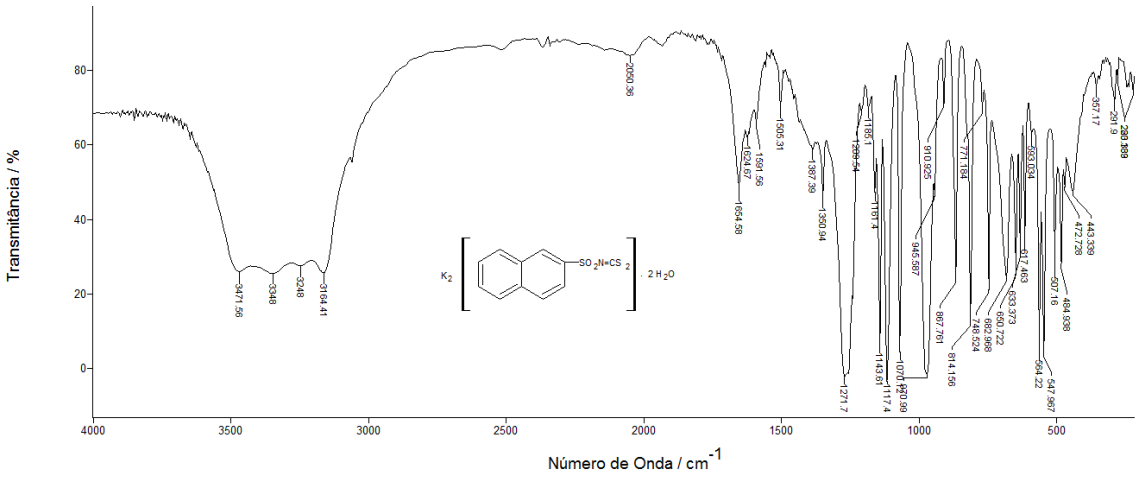
Espectro no infravermelho do 1-naftalenossulfonamida **(1a)** (pastilha de CsI)



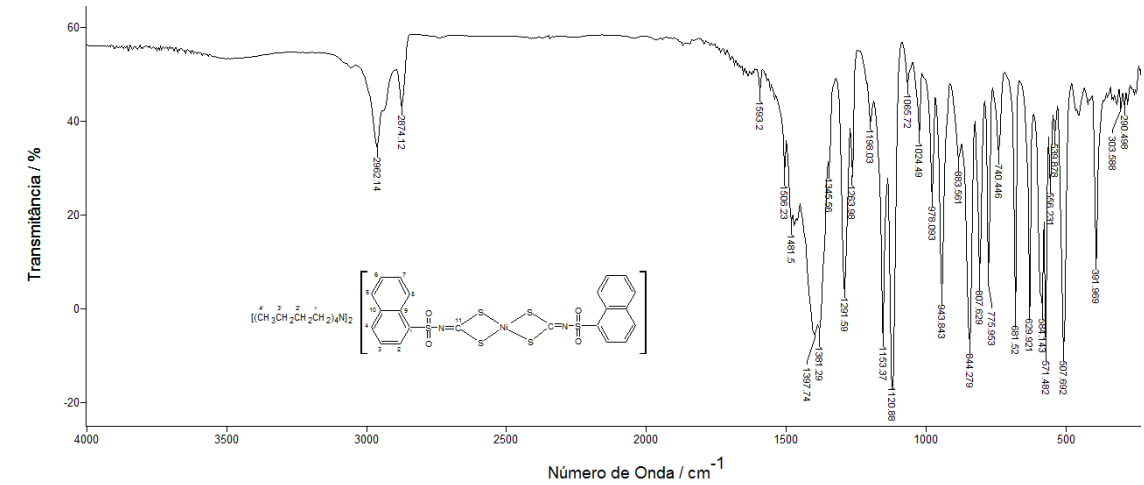
Espectro no infravermelho do 2-naftalenossulfonamida **(1b)** (pastilha de CsI)



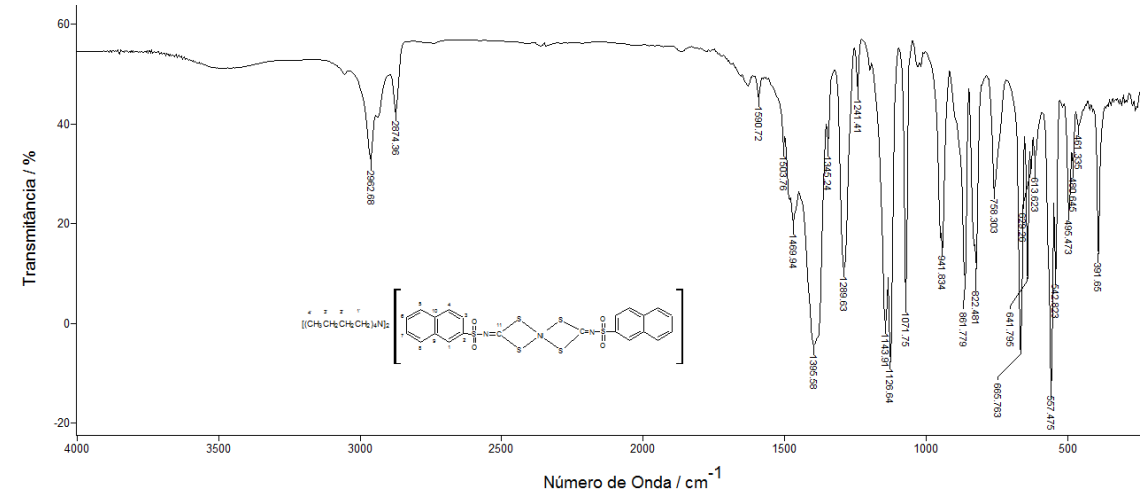
Espectro no infravermelho do 1-sulfonilditiocarbimato de potássio diidratado **(2a)** (pastilha de CsI)



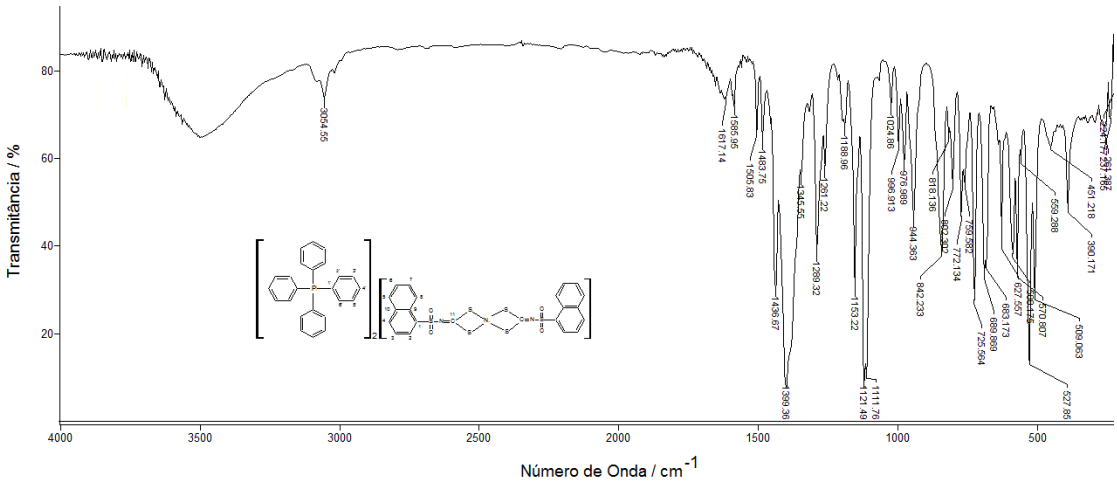
Espectro no infravermelho do 2-sulfonilditiocarbimato de potássio diidratado **(2b)** (pastilha de CsI)



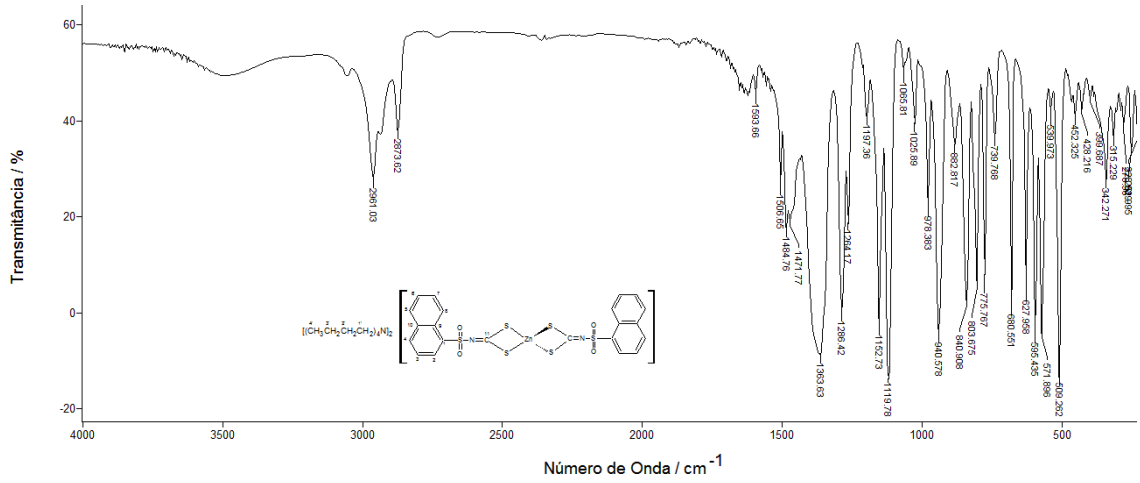
Espectro no infravermelho do bis(*1*-naftilsulfonilditiocarbimato)niquelato(II) de tetrabutilamônio **(3a)** (pastilha de CsI)



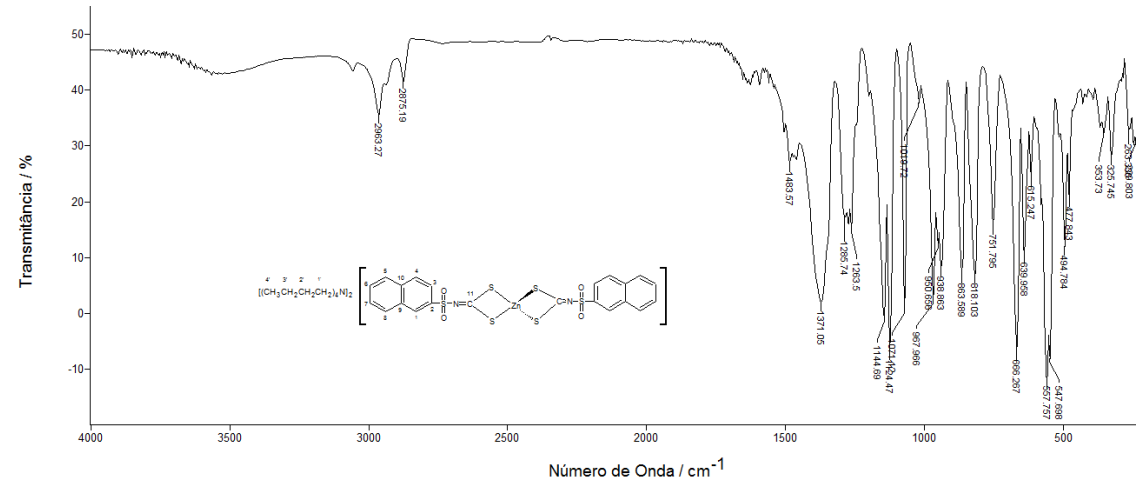
Espectro no infravermelho do bis(*2*-naftilsulfonilditiocarbimato)niquelato(II) de tetrabutilamônio **(3b)** (pastilha de CsI)



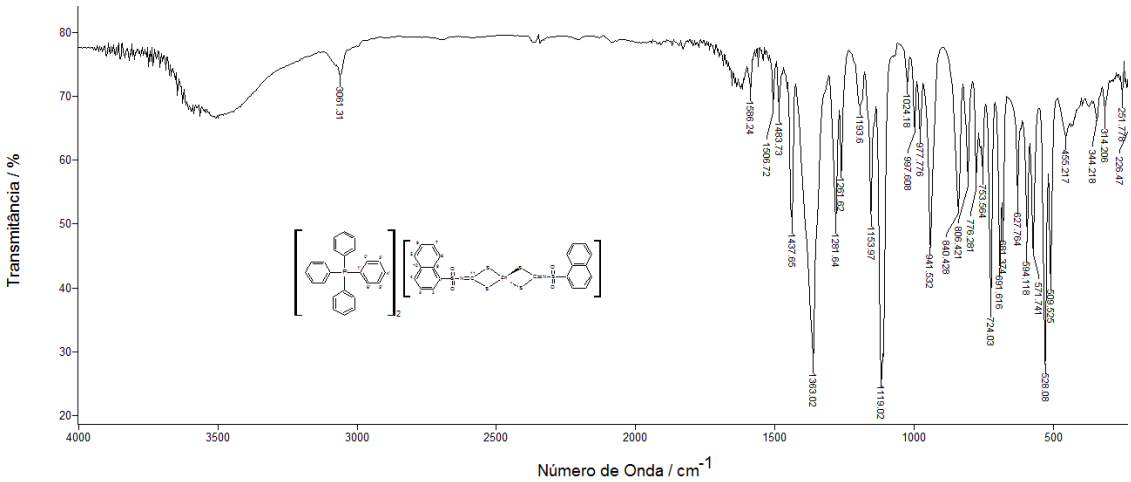
Espectro no infravermelho do bis(*1*-naftilsulfonilditiocarbimato)niquelato(II) de tetrafenilfosfônio **(3a')** (pastilha de CsI)



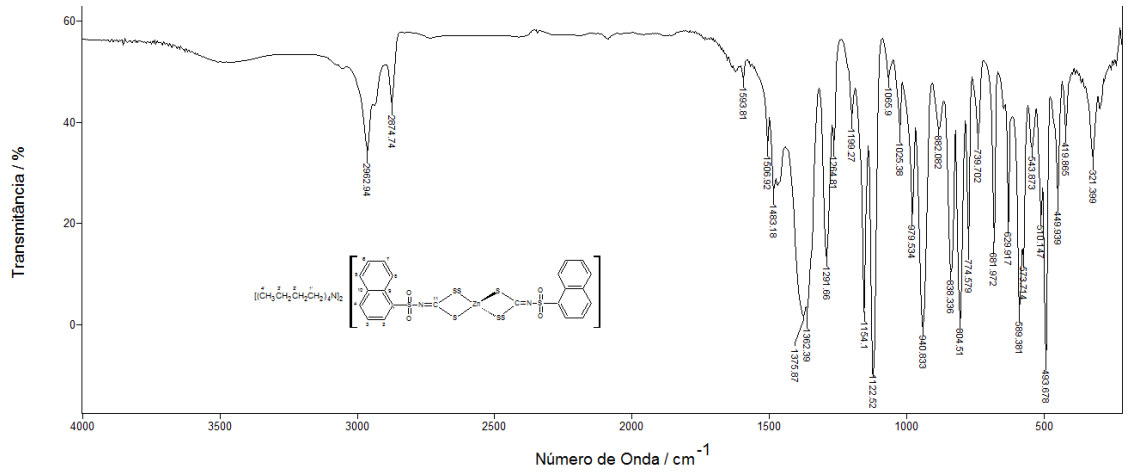
Espectro no infravermelho do bis(*1*-naftilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio **(4a)** (pastilha de CsI)



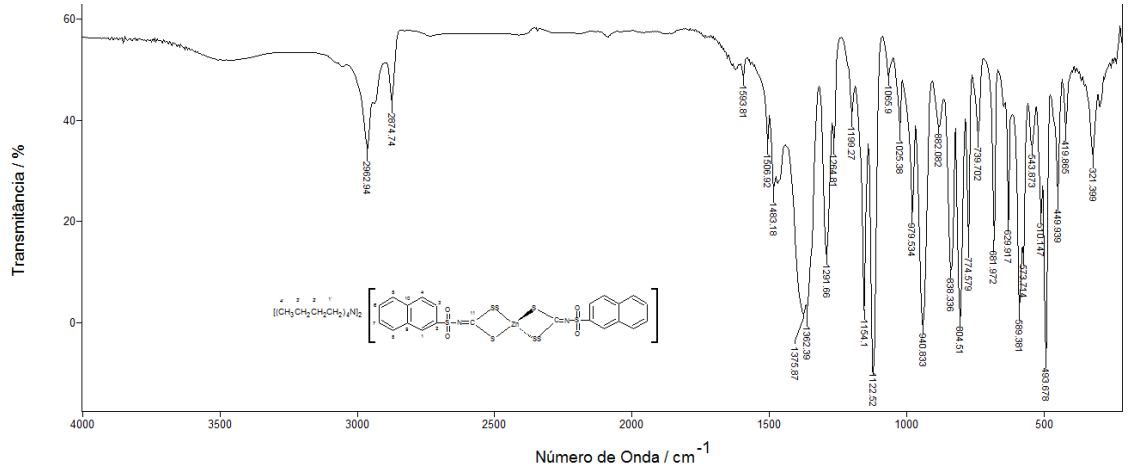
Espectro no infravermelho do bis(*2*-naftilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio **(4b)** (pastilha de CsI)



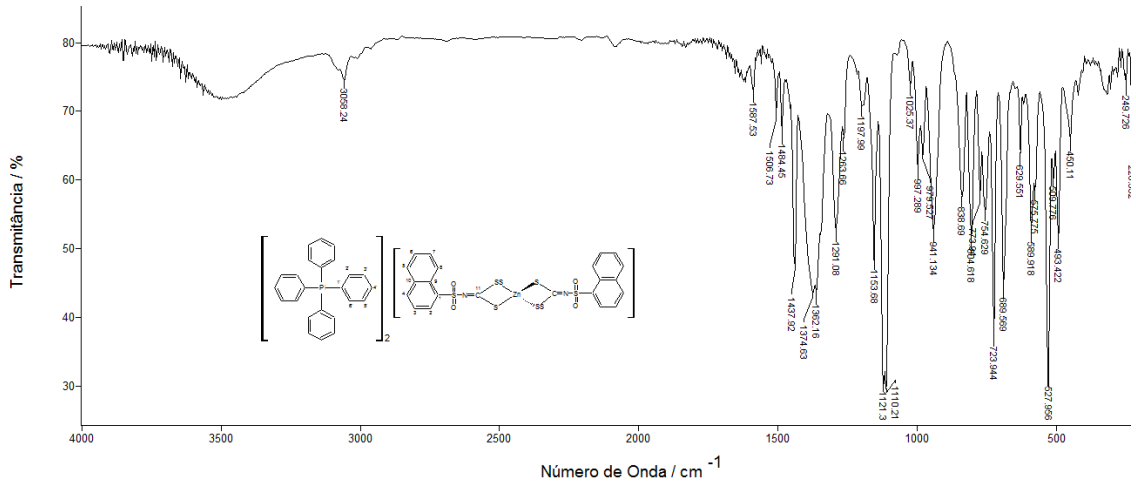
Espectro no infravermelho do bis(*1*-naftilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrafenilfosfônio **(4a')** (pastilha de CsI)



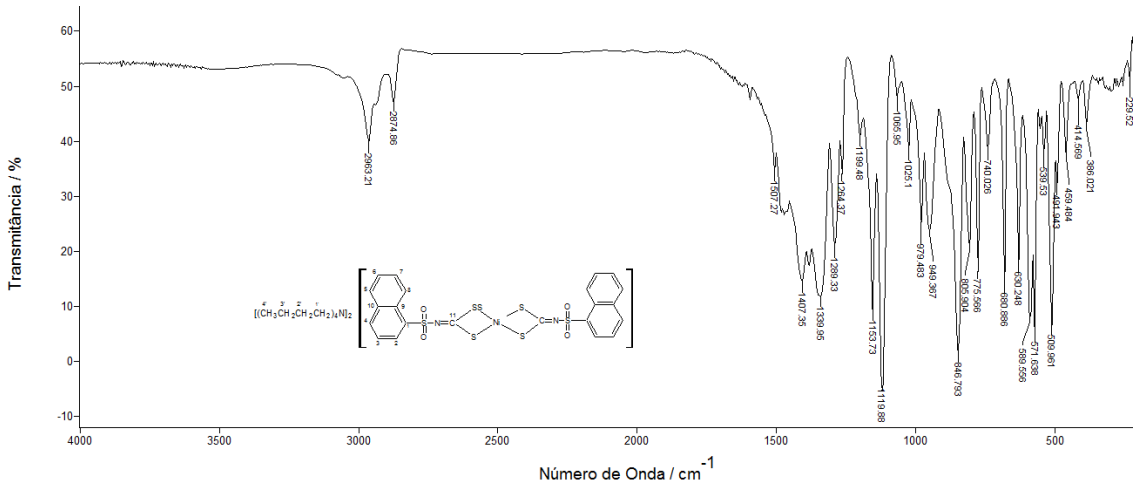
Espectro no infravermelho do bis(*1*-naftilsulfoniltritiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio **(5a)** (pastilha de CsI)



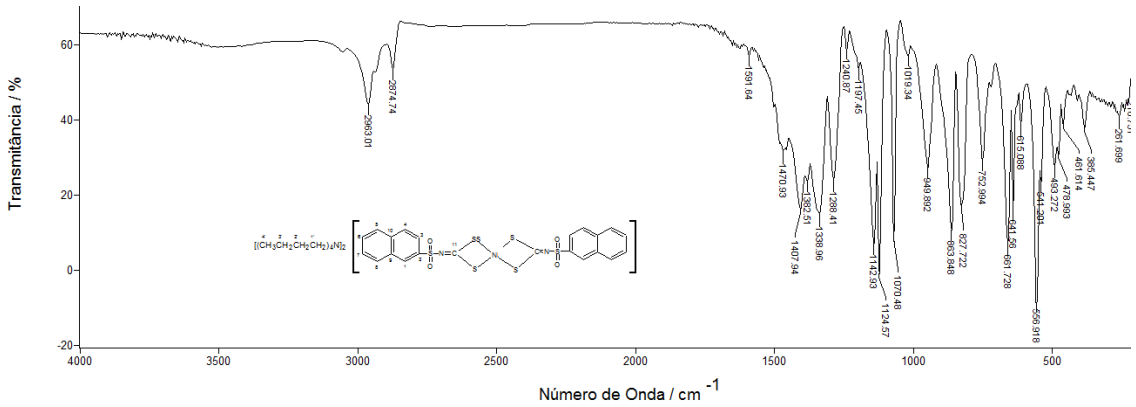
Espectro no infravermelho do bis(*2*-naftilsulfoniltritiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio **(5b)** (pastilha de CsI)



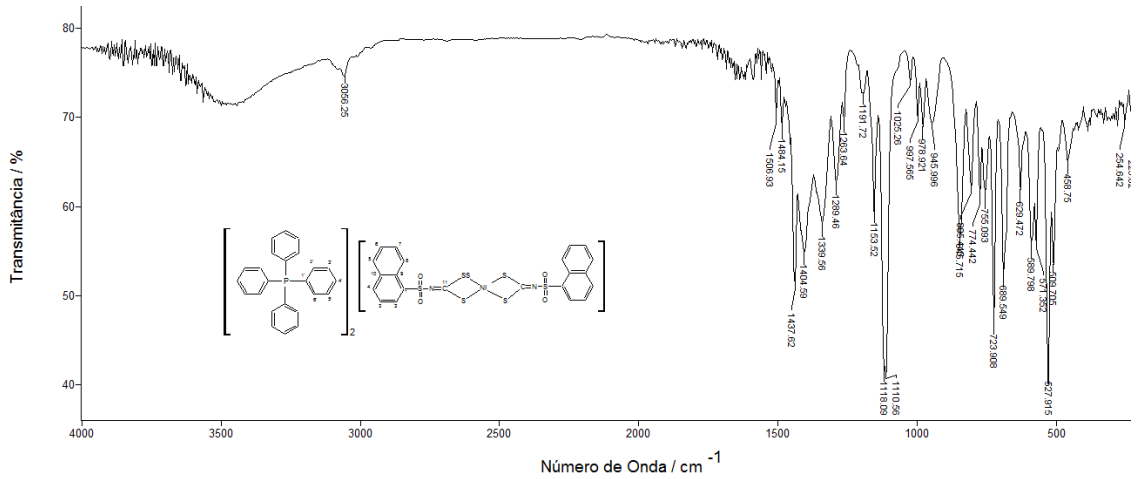
Espectro no infravermelho do bis(*1*-naftilsulfoniltritiocarbimato)zincato(II) de tetrafenilfosfônio **(5a')** (pastilha de CsI)



Espectro no infravermelho de (*N*-1-naftilsulfonilditiocarbimato)(*N*-1-naftilsulfoniltritiocarbimato)niquelato(II) de tetrabutilamônio **(6a)** (pastilha de CsI)

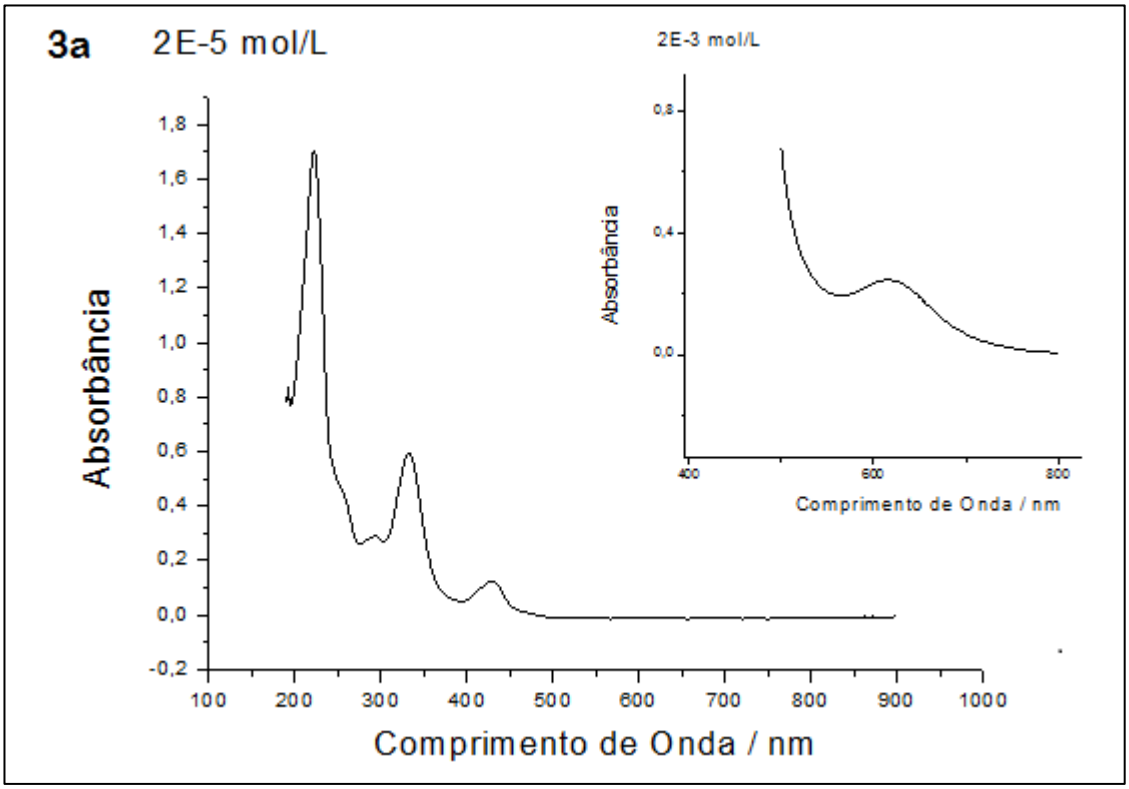


Espectro no infravermelho de (*N*-1-naftilsulfonilditiocarbimato)(*N*-1-naftilsulfoniltritiocarbimato)niquelato(II) de tetrabutilamônio **(6b)** (pastilha de CsI)

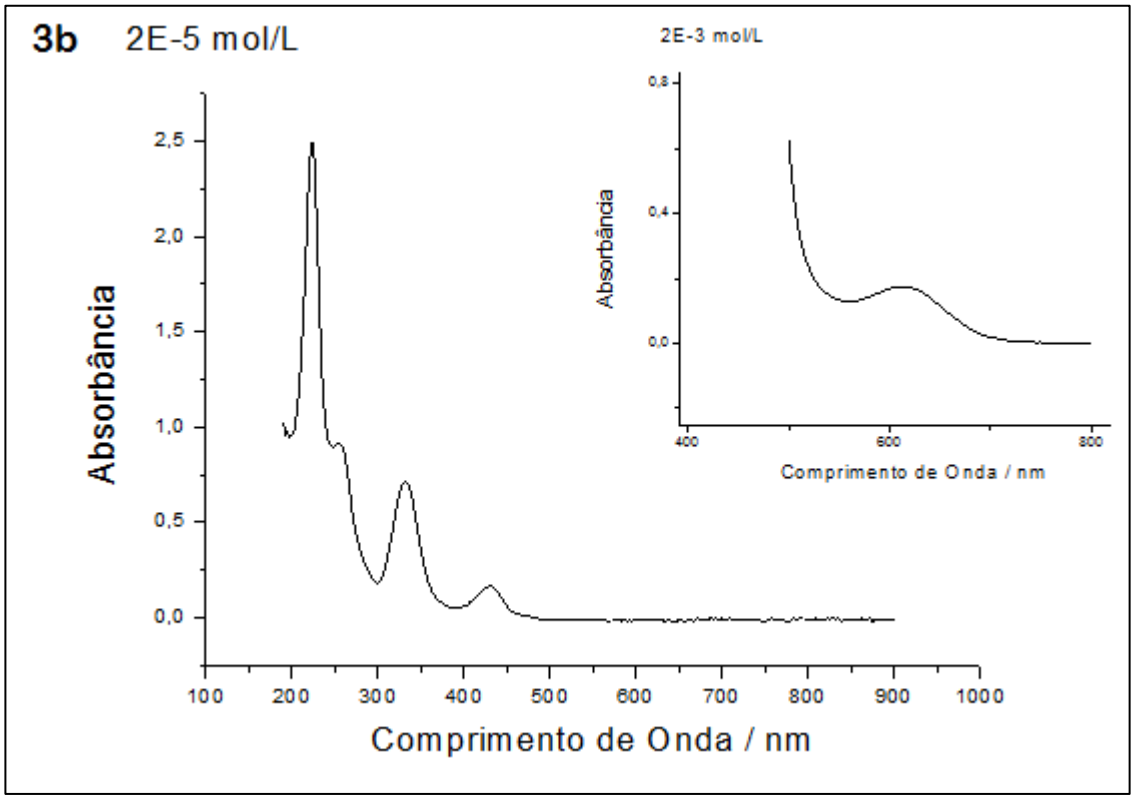


Espectro no infravermelho de (*N*-1-naftilsulfonilditiocarbimato)(*N*-1-naftilsulfoniltritiocarbimato)niquelato(II) de tetrafenilfosfônio **(6a')** (pastilha de CsI)

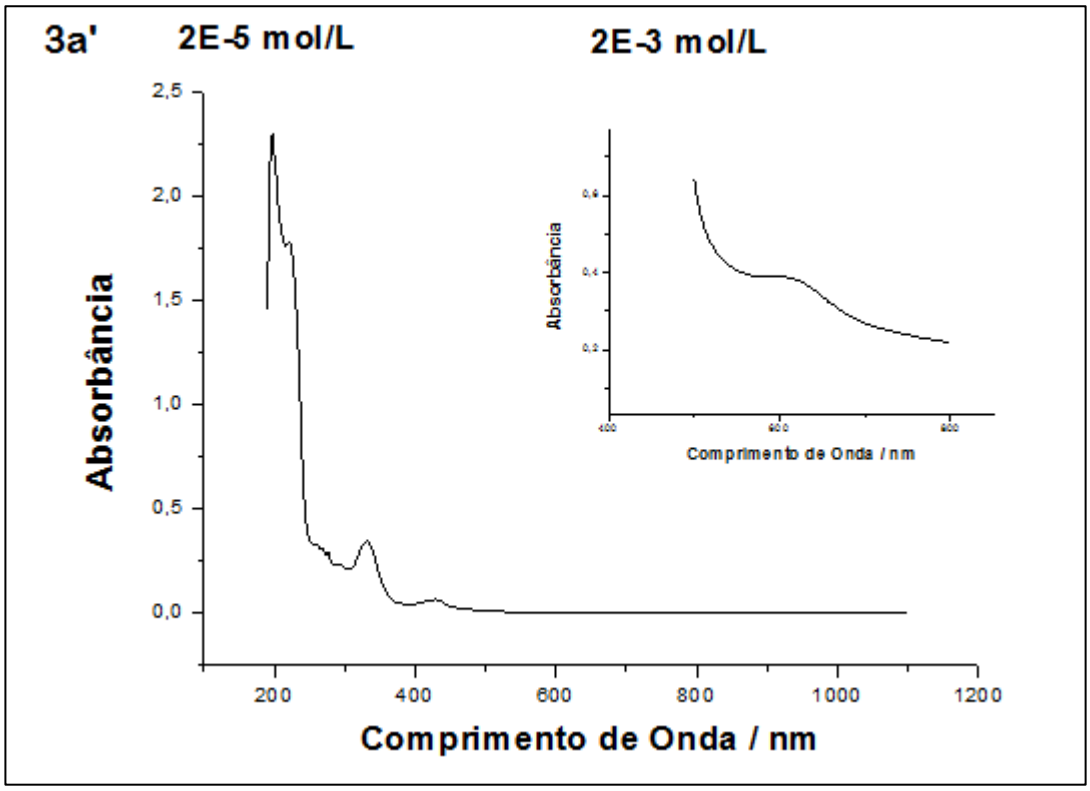
ANEXOS II: ESPECTROS ELETRÔNICOS



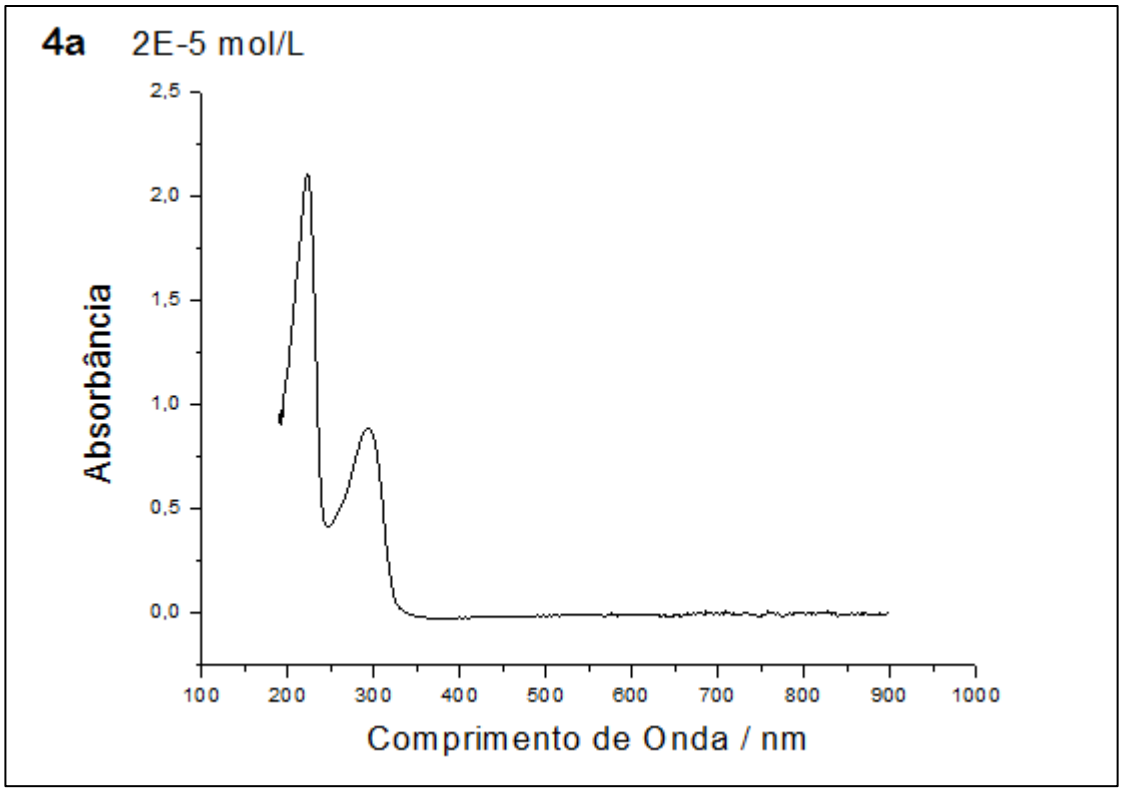
Espectro eletrônico do bis(*1*-naftilsulfonilditiocarbimato)niquelato(II) de tetrabutilamônio **(3a)** em acetonitrila



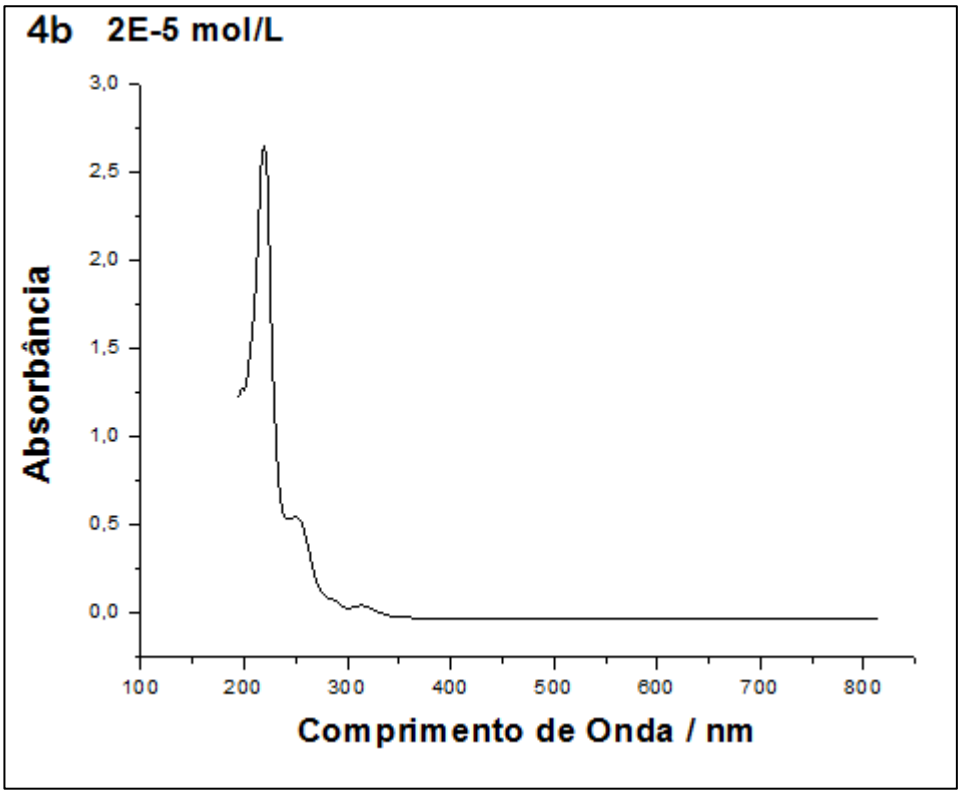
Espectro eletrônico do bis(*2*-naftilsulfonilditiocarbimato)niquelato(II) de tetrabutilamônio **(3b)** em acetonitrila



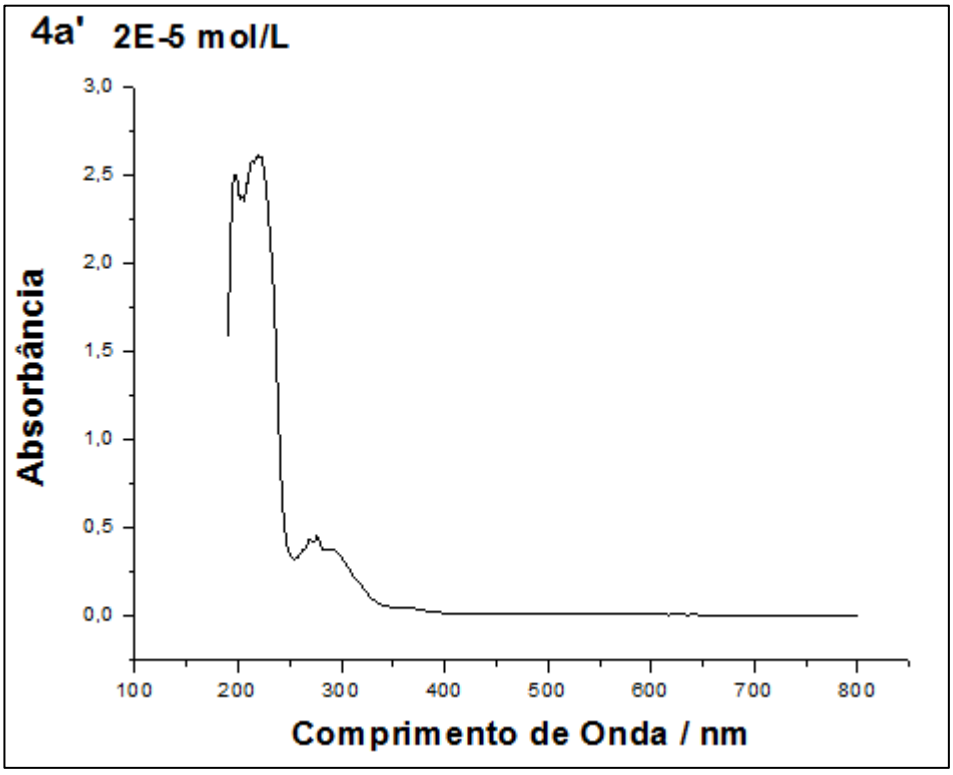
Espectro eletrônico do bis(*1*-naftilsulfonilditiocarbimato)niquelato(II) de tetrafenilfosfônio **(3a')** em acetonitrila



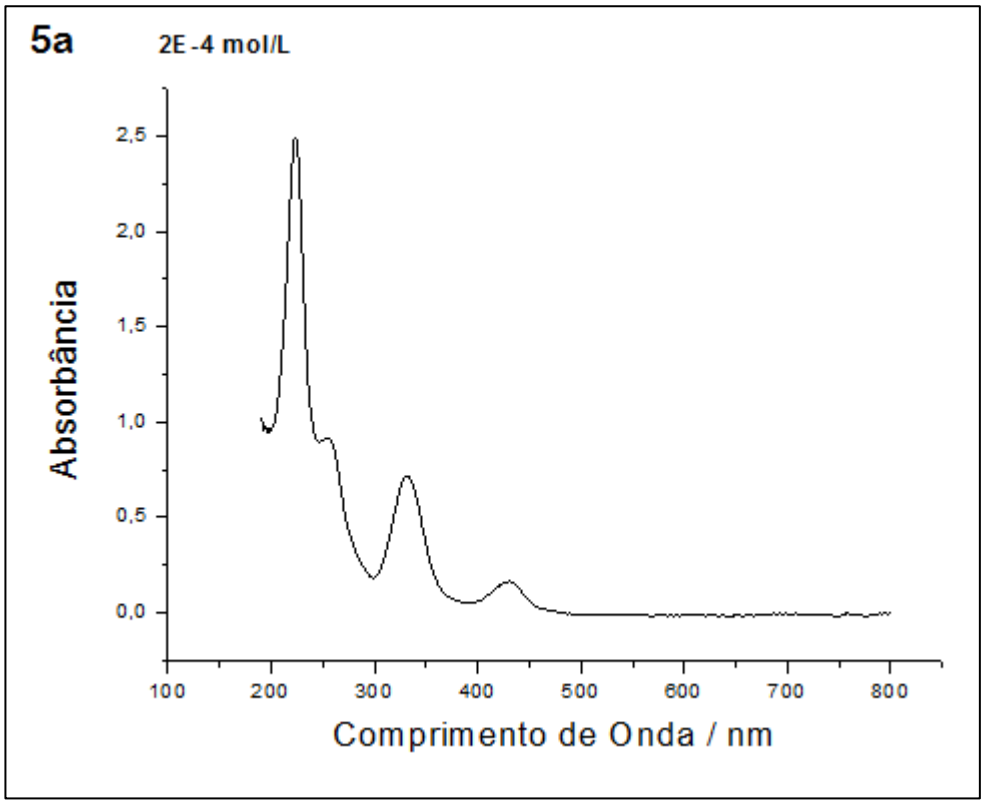
Espectro eletrônico do bis(*1*-naftilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio **(4a)** em acetonitrila



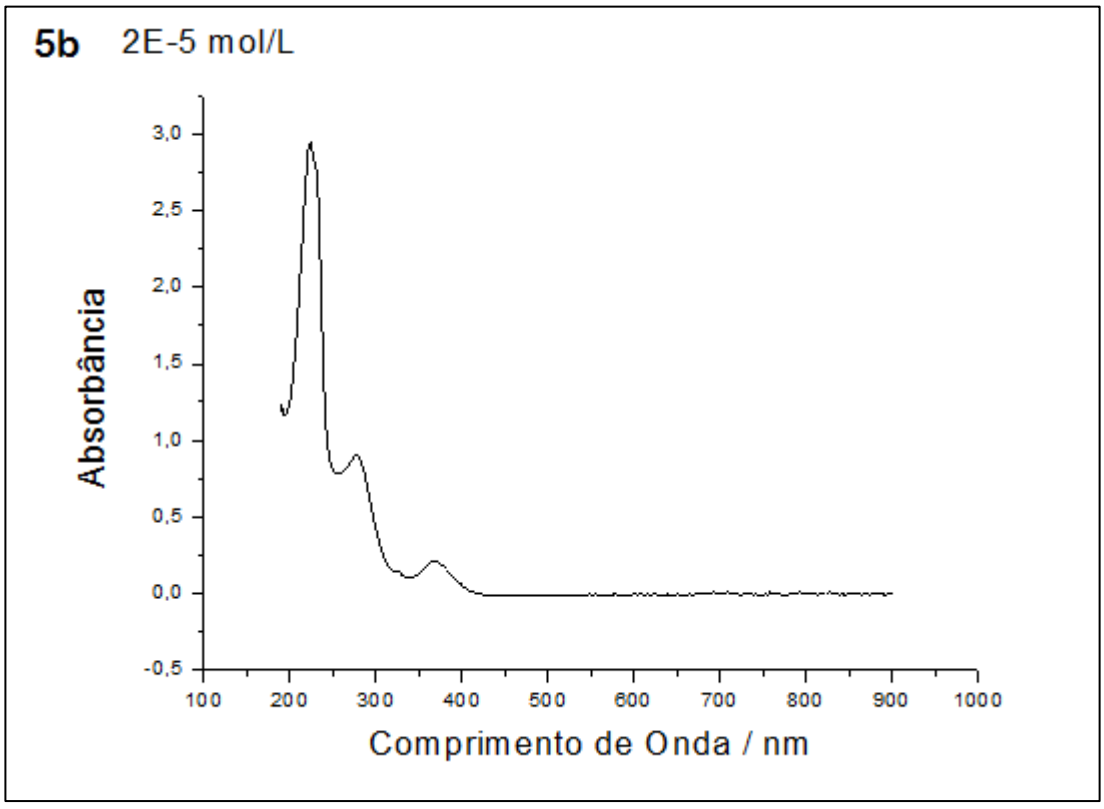
Espectro eletrônico do bis(*2*-naftilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio **(4b)** em acetonitrila



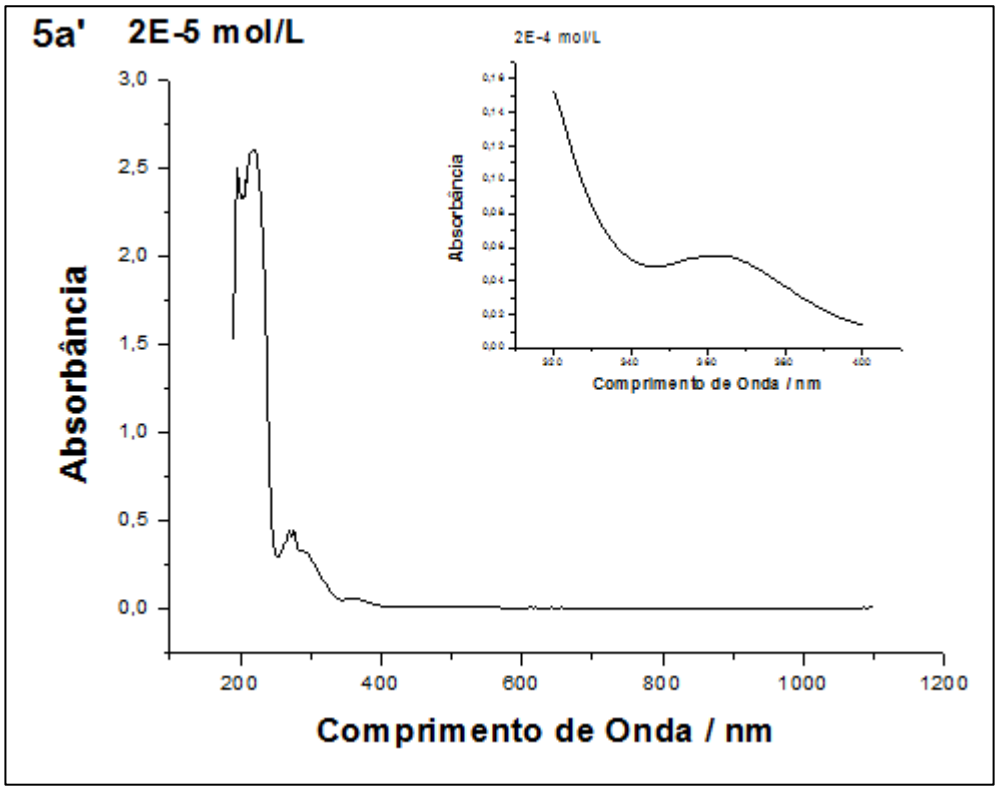
Espectro eletrônico do bis(*1*-naftilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrafenilfosfônio **(4a')** em acetonitrila



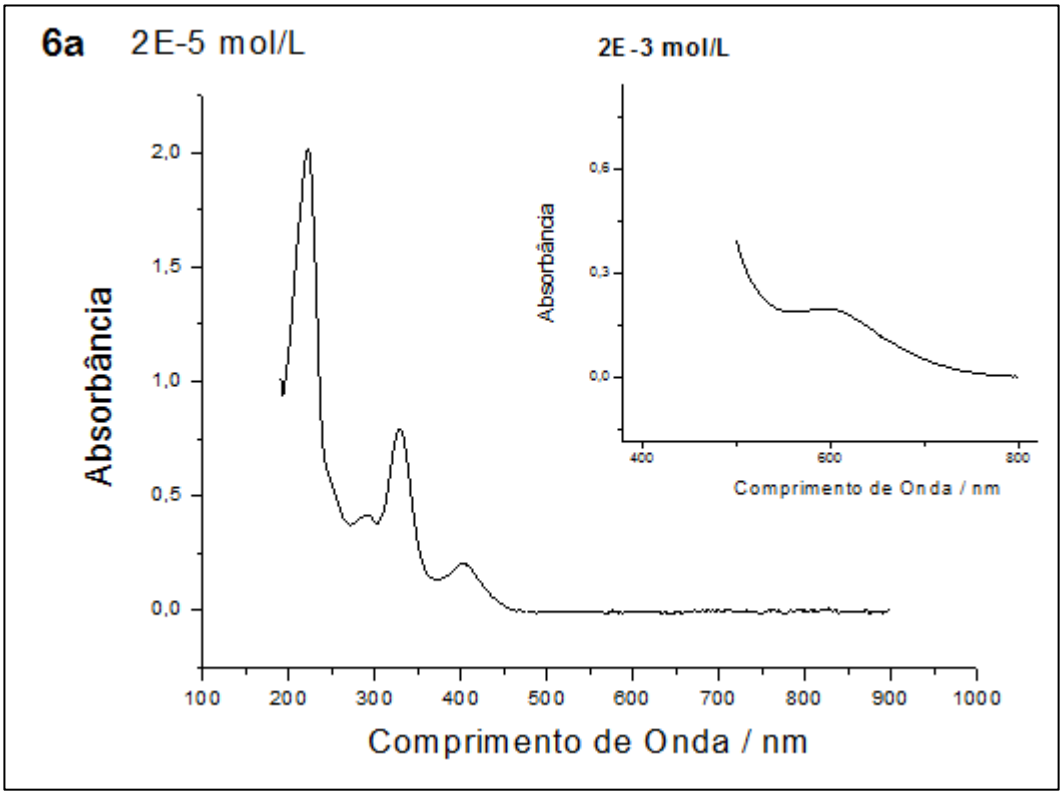
Espectro eletrônico do bis(*1*-naftilsulfoniltritiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio **(5a)** em acetonitrila



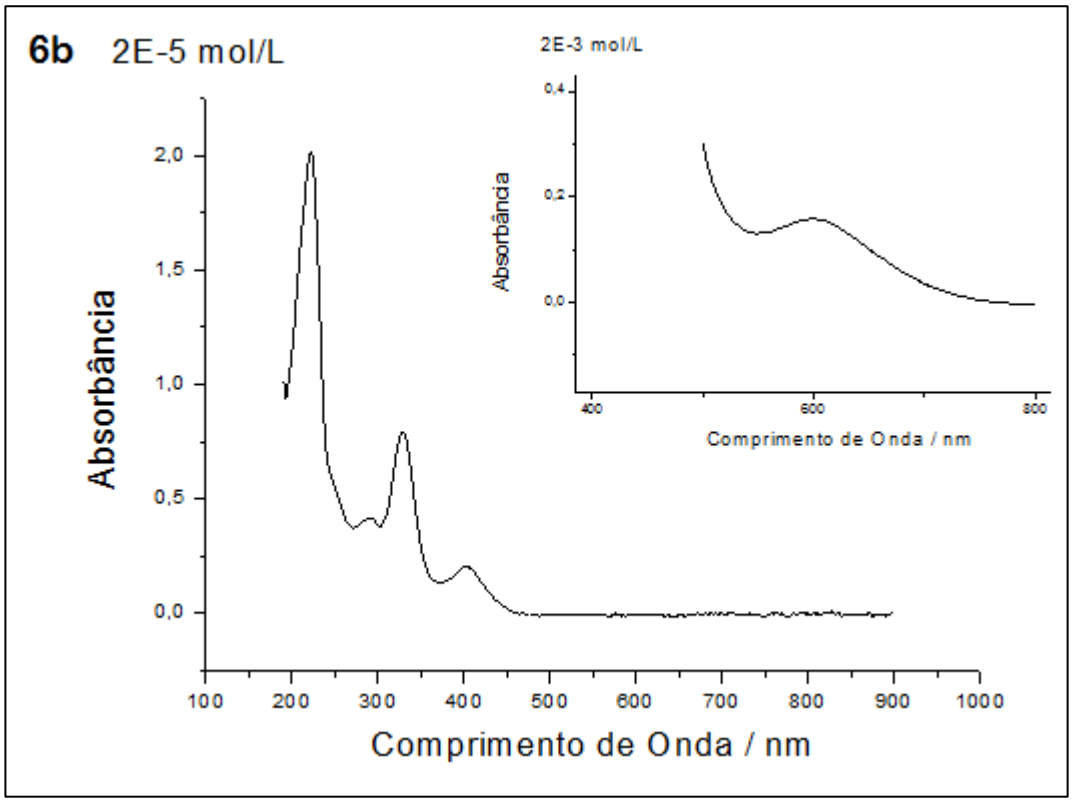
Espectro eletrônico do bis(*2*-naftilsulfoniltritiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio **(5b)** em acetonitrila



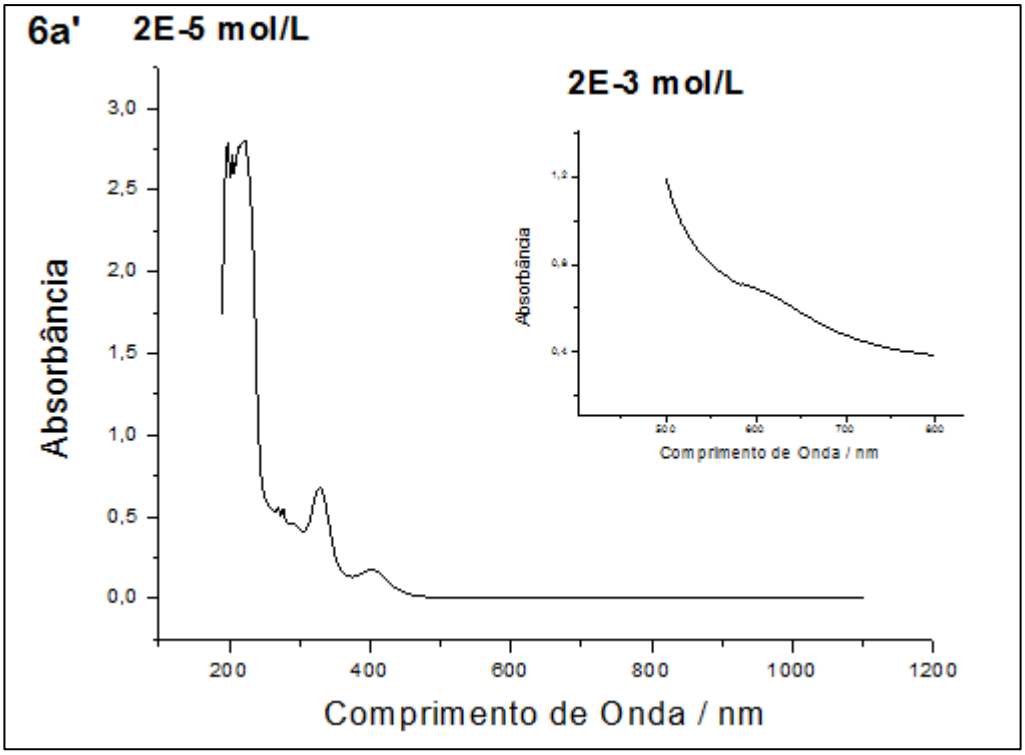
Espectro eletrônico do bis(*1*-naftilsulfoniltritiocarbimato)zincato(II) de tetrafenilfosfônio **(5a')** em acetonitrila



Espectro eletrônico de (*N*-1-naftilsulfonilditiocarbimato)(*N*-1-naftilsulfoniltritiocarbimato)niquelato(II) de tetrabutilamônio **(6a)** em acetonitrila

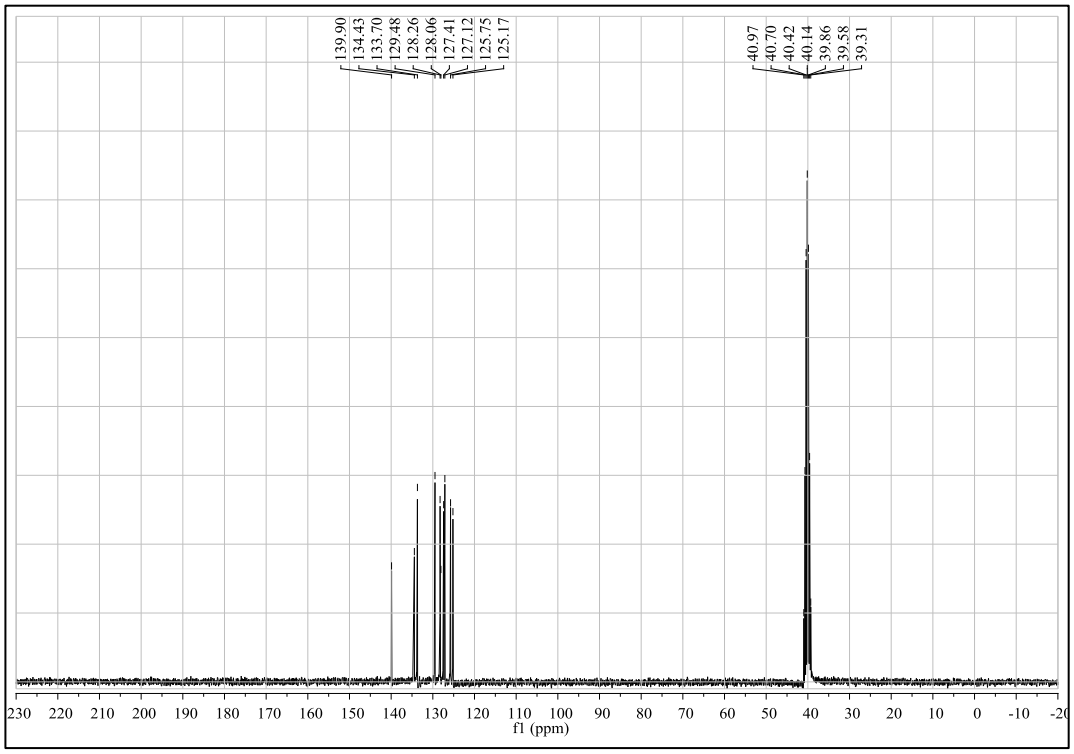


Espectro eletrônico de (*N*-2-naftilsulfonilditiocarbimato)(*N*-2-naftilsulfoniltritiocarbimato)niquelato(II) de tetrabutilamônio **(6b)** em acetonitrila

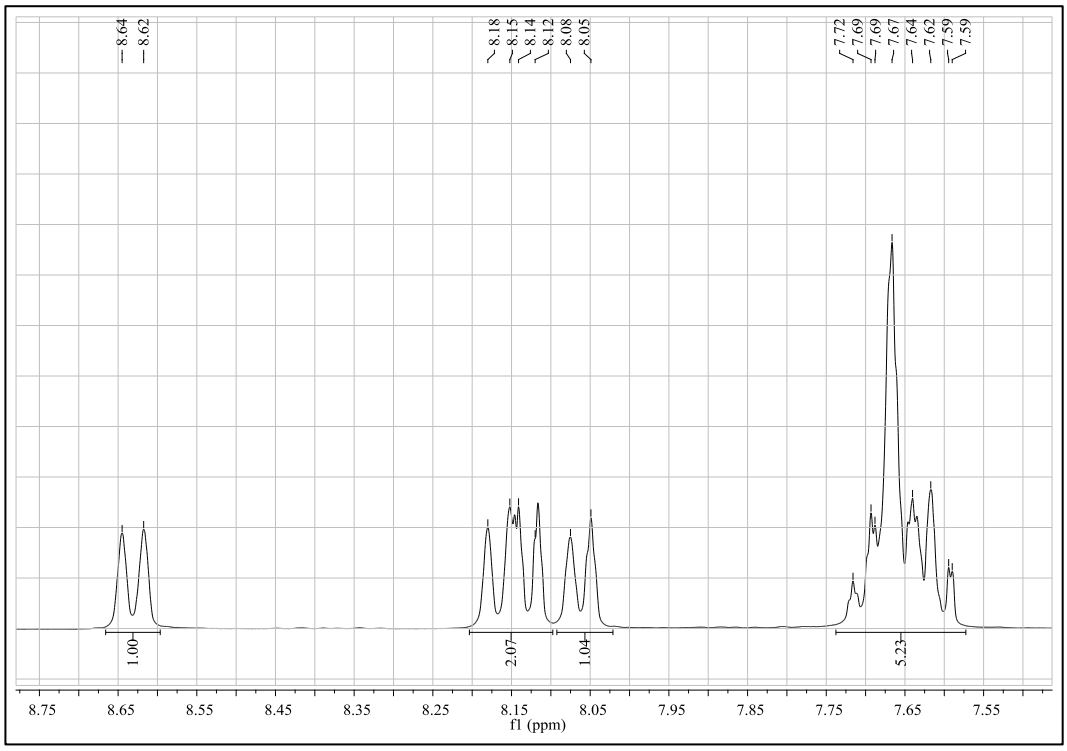


Espectro eletrônico de (*N*-1-naftilsulfonilditiocarbimato)(*N*-1-naftilsulfoniltritiocarbimato)niquelato(II) de tetrafenilfosfônio **(6a')** em acetonitrila

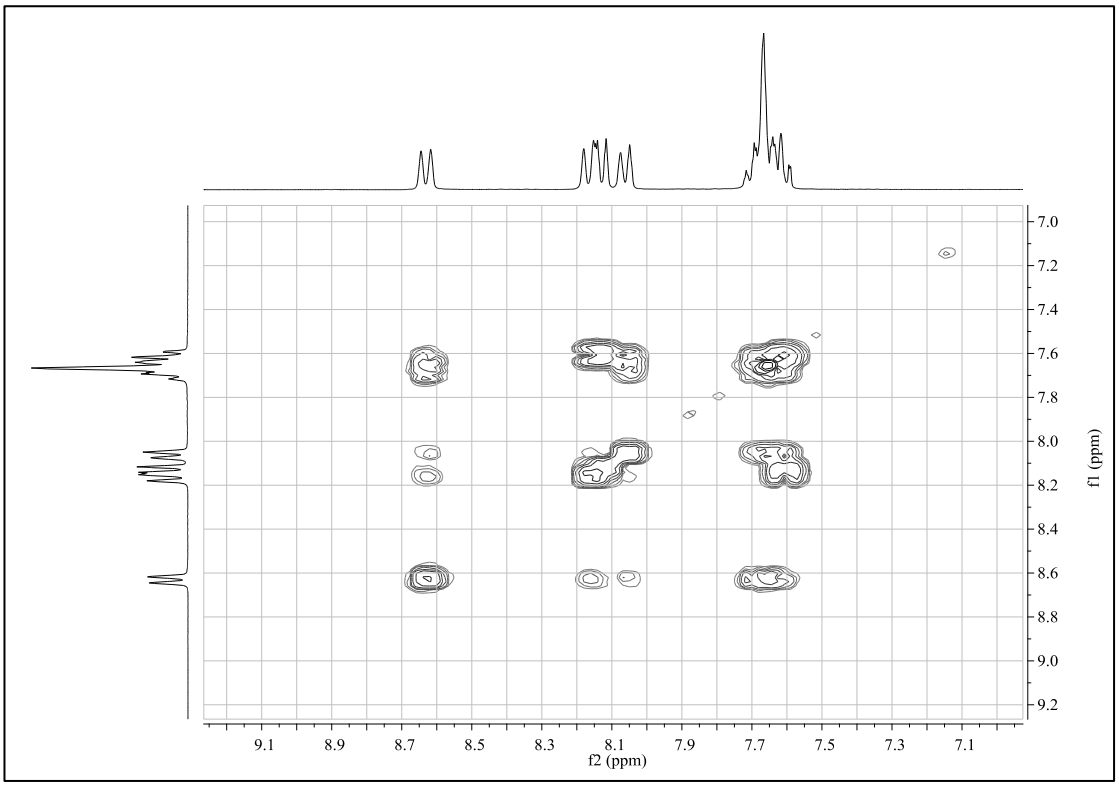
ANEXOS III: ESPECTROS DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR



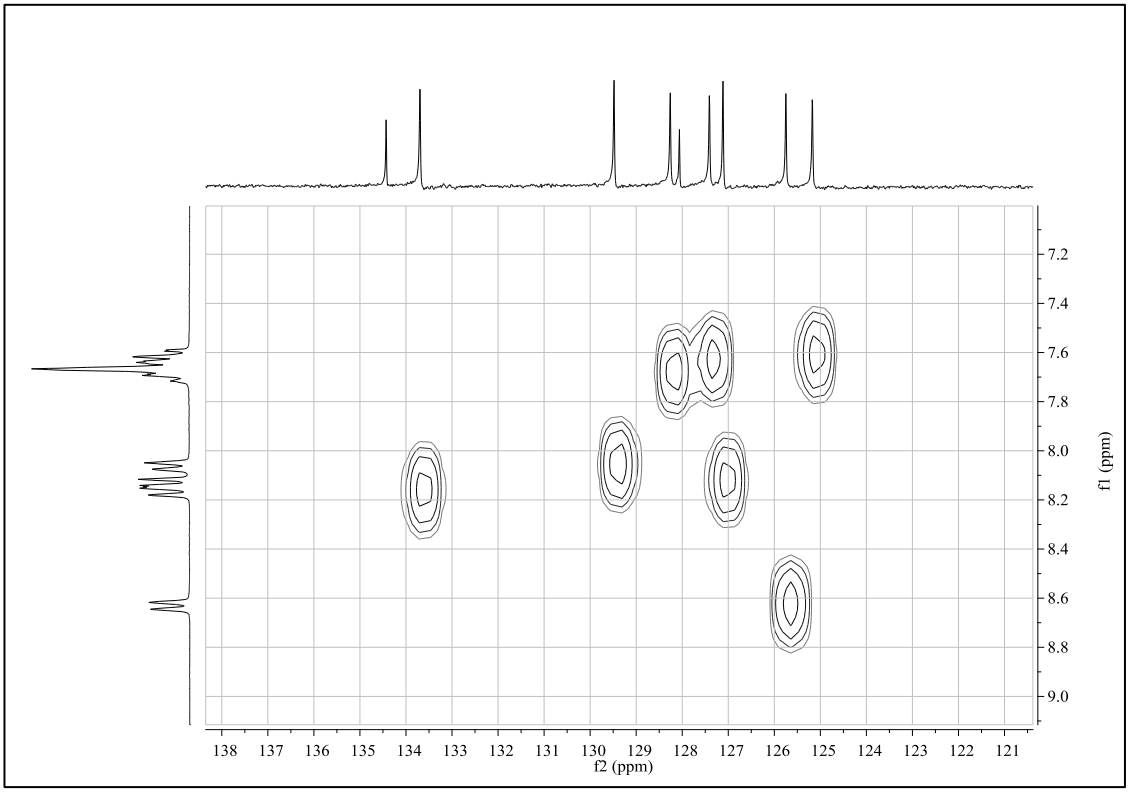
Espectro de RMN de ^{13}C da *1*-naftalenosulfonamida **(1a)** (DMSO-D6, 75 MHz)



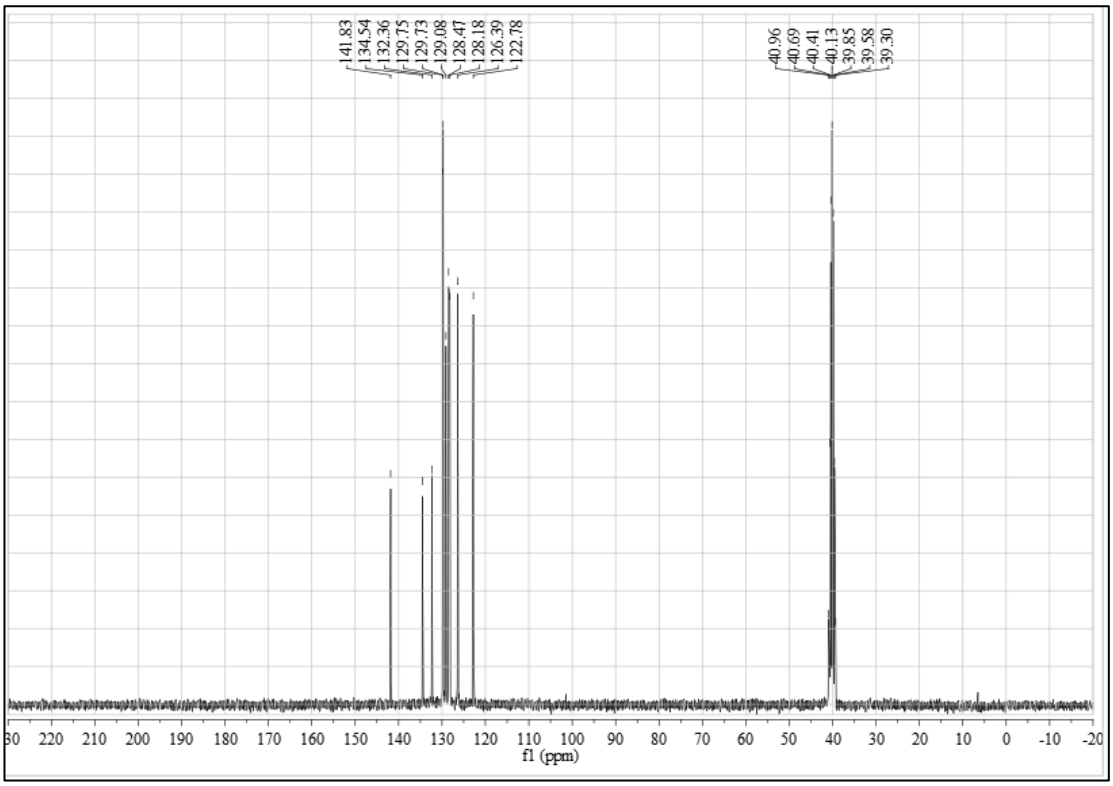
Espectro de RMN de ^{1}H da *1*-naftalenosulfonamida **(1a)** (DMSO-D6, 75 MHz)



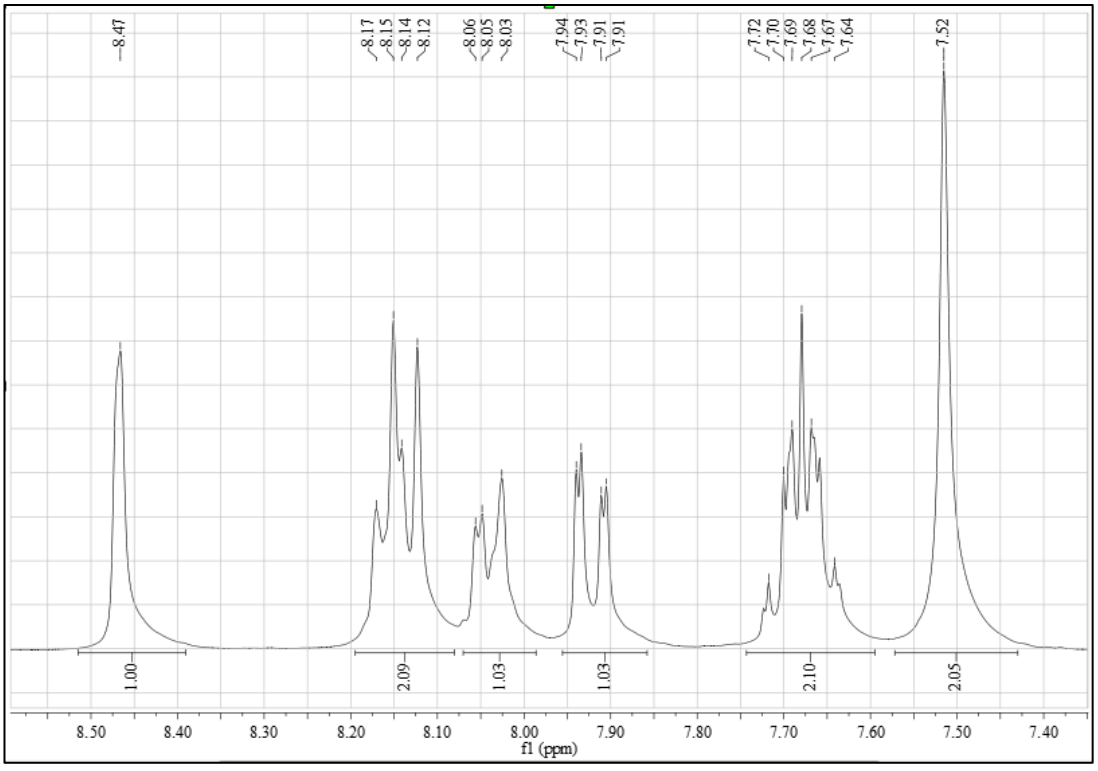
Espectro de COSY (H x H) da *1*-naftalenosulfonamida **(1a)**



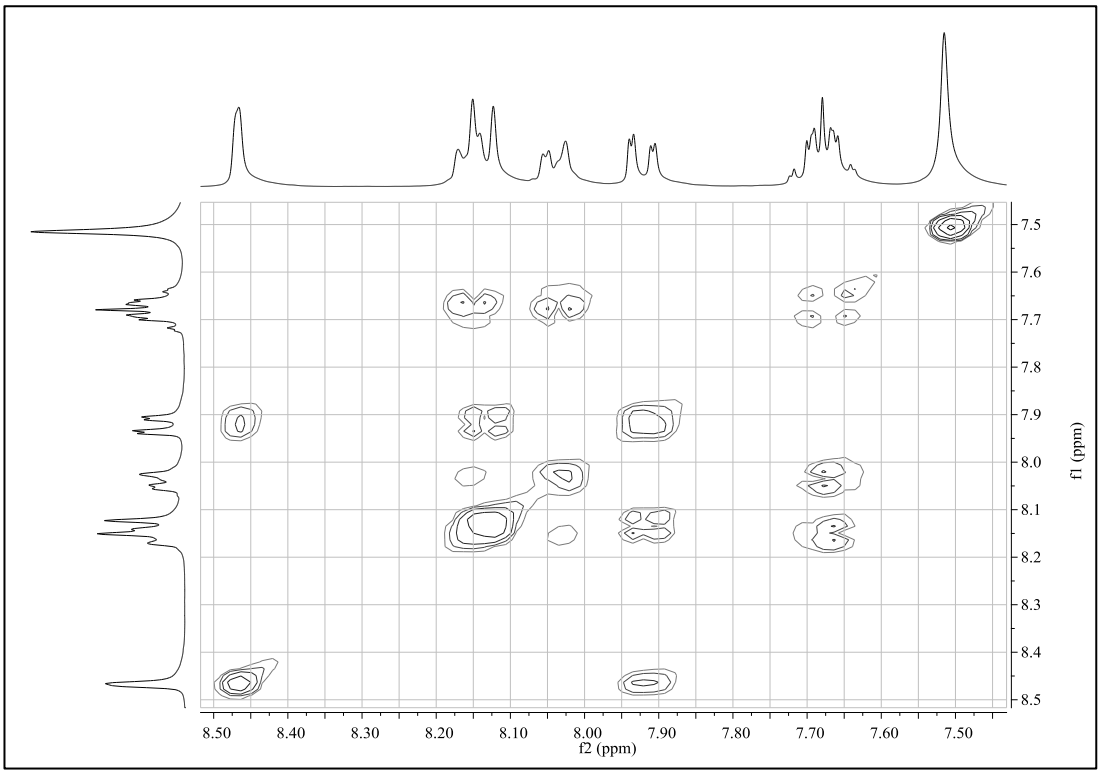
Espectro de HETCOR (C x H) da *1*-naftalenosulfonamida **(1a)**



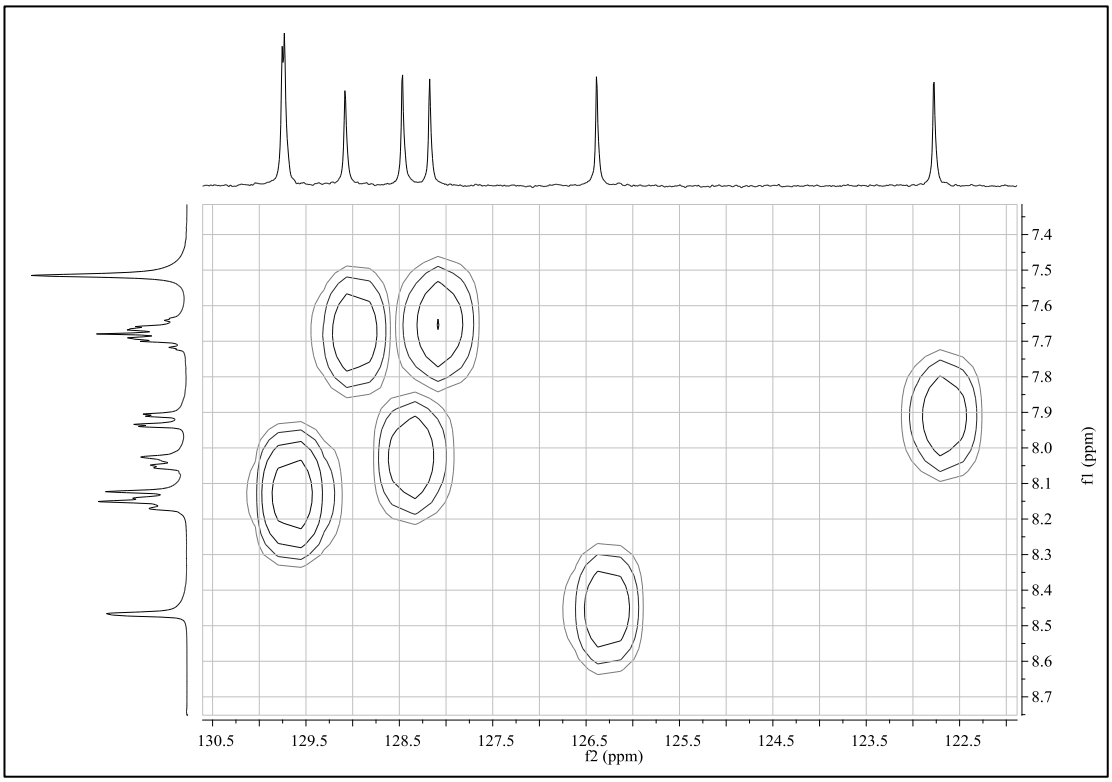
Espectro de RMN de ^{13}C da *2*-naftalenossulfonamida **(2b)** (DMSO-D6, 75 MHz)



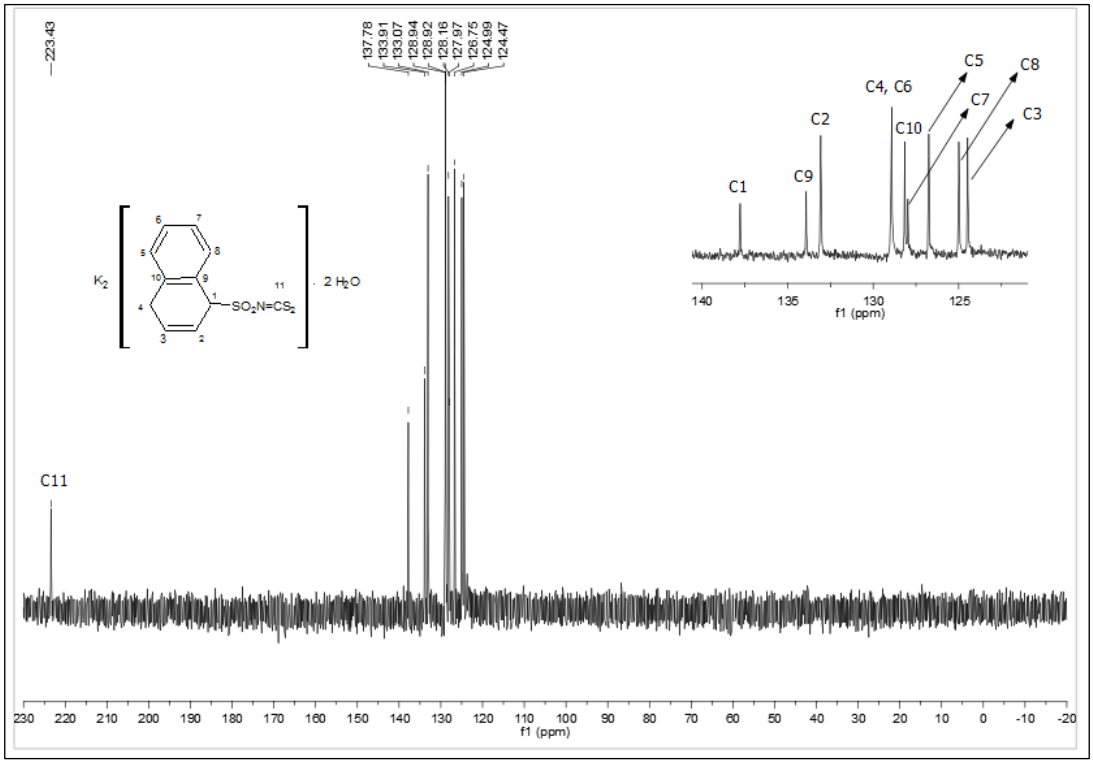
Espectro de RMN de ^{1}H da *2*-naftalenossulfonamida **(2b)** (DMSO-D6, 75 MHz)



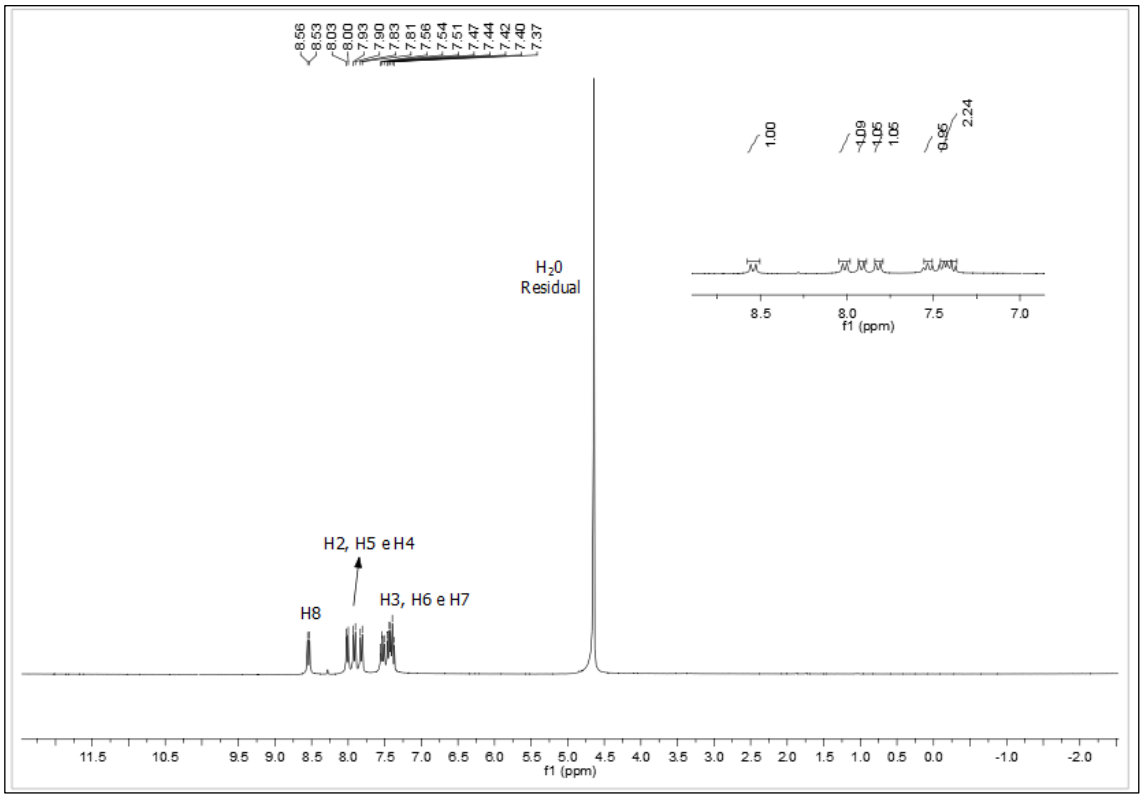
Espectro de COSY (H x H) da *2*-naftalenossulfonamida **(2b)**



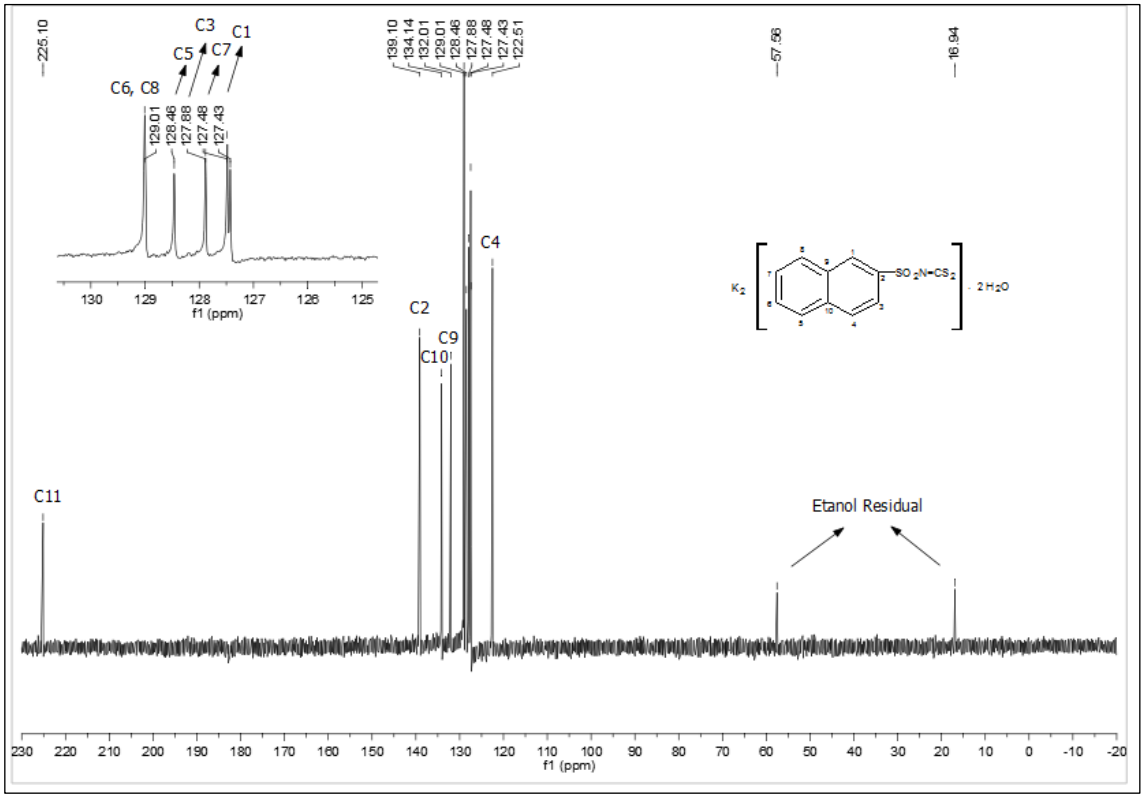
Espectro de HETCOR (C x H) da *2*-naftalenossulfonamida **(2b)**



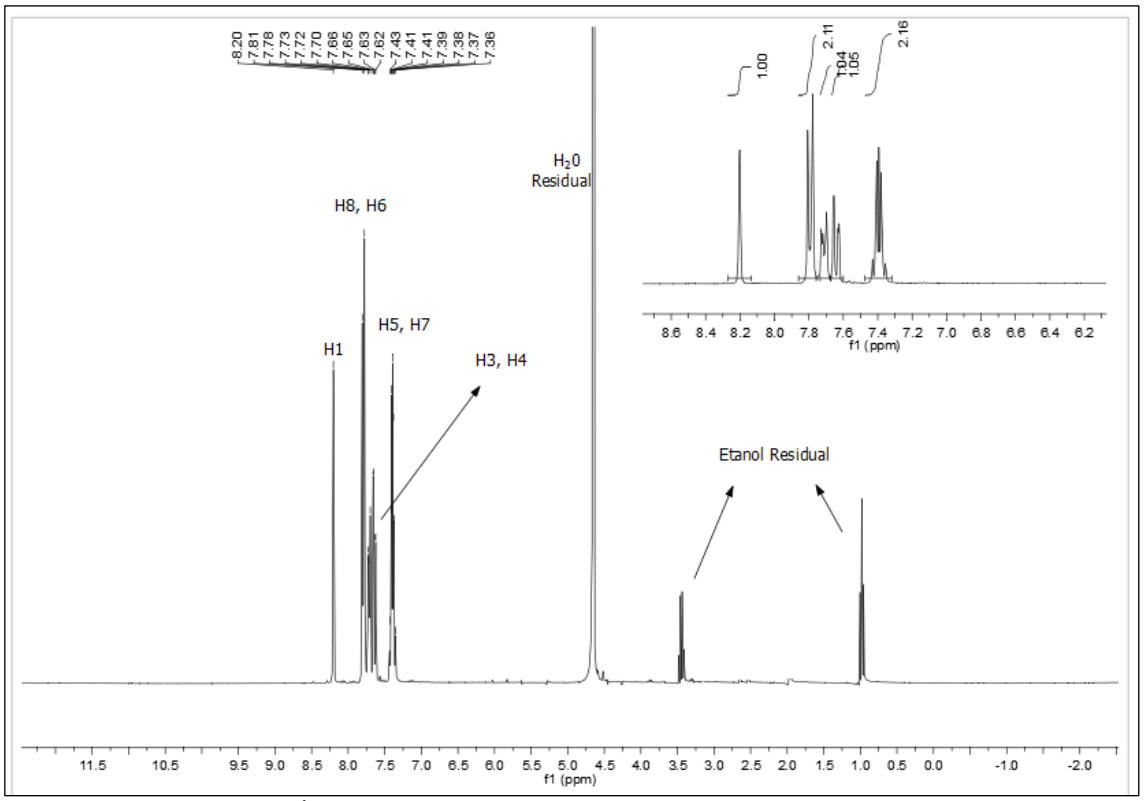
Espectro de RMN de ^{13}C do 1-(naftilsulfonil)ditiocarbimato de potássio diidratado (**2a**) (D_2O, 100MHz)



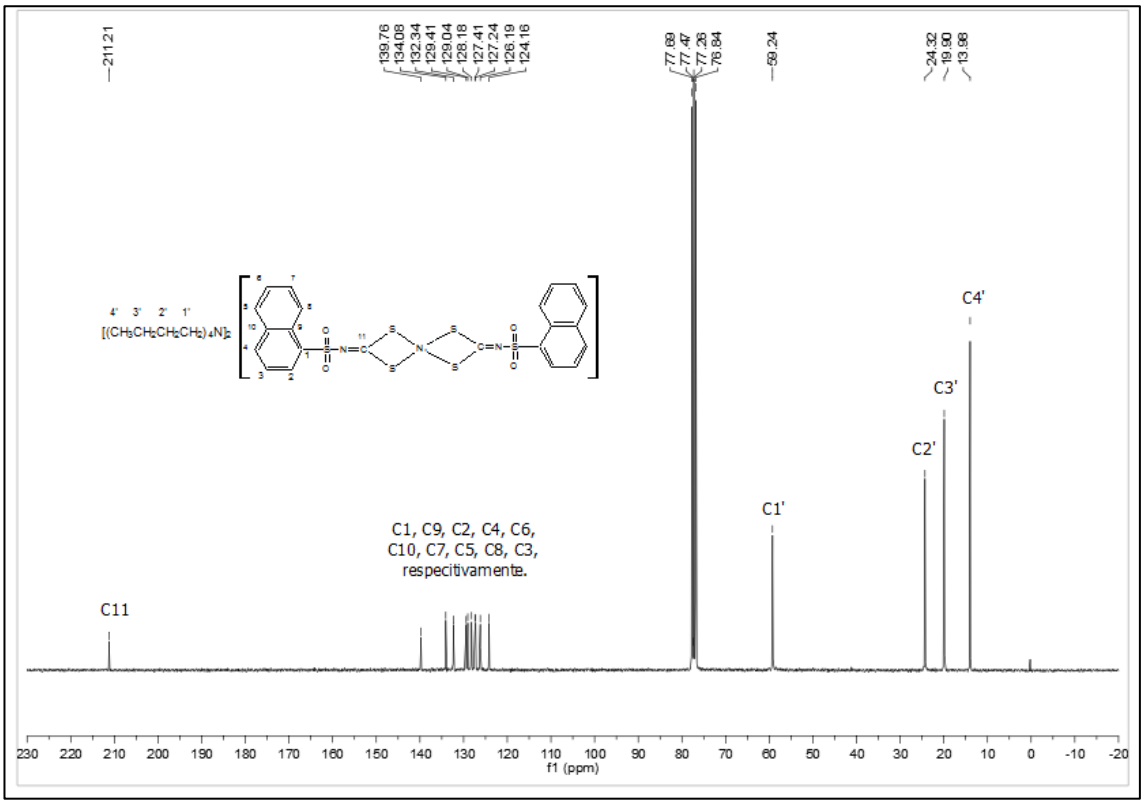
Espectro de RMN de ^{1}H do 1-(naftilsulfonil)ditiocarbimato de potássio diidratado (**2a**) (D_2O, 400 MHz)



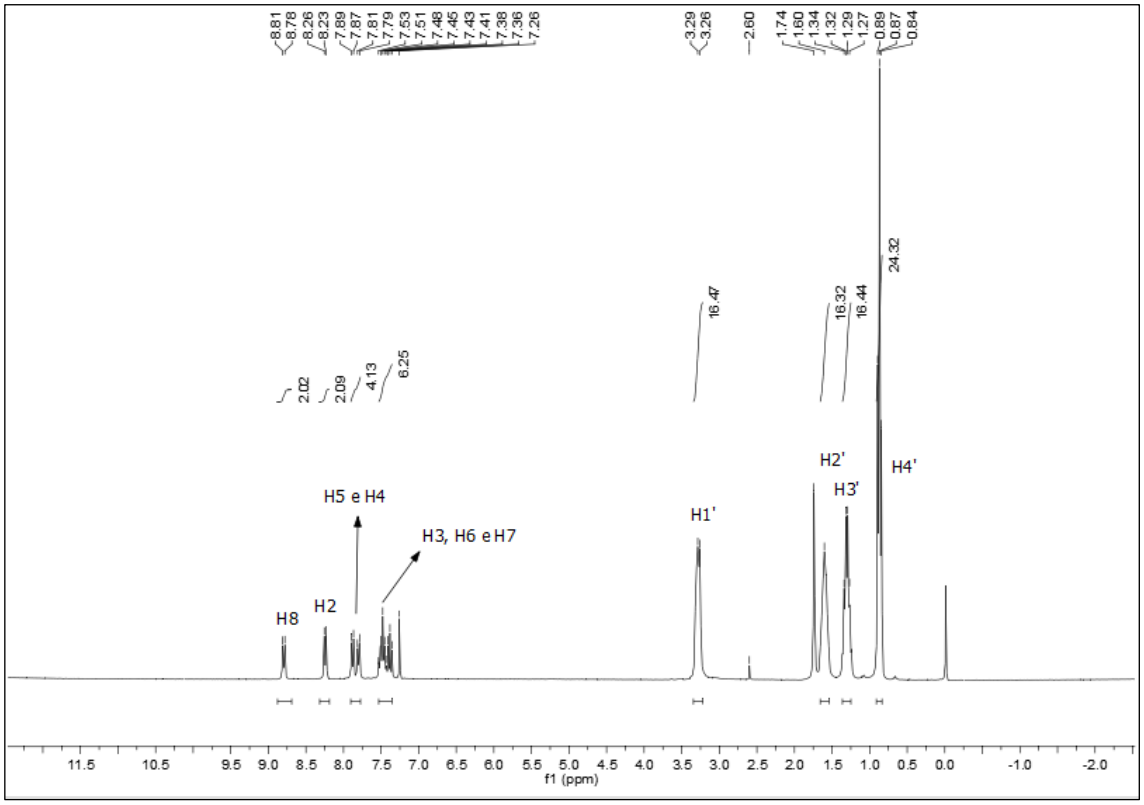
Espectro de RMN de ^{13}C do 2-(naftilsulfonil)ditiocarbimato de potássio diidratado (**2b**) (D_2O, 100MHz)



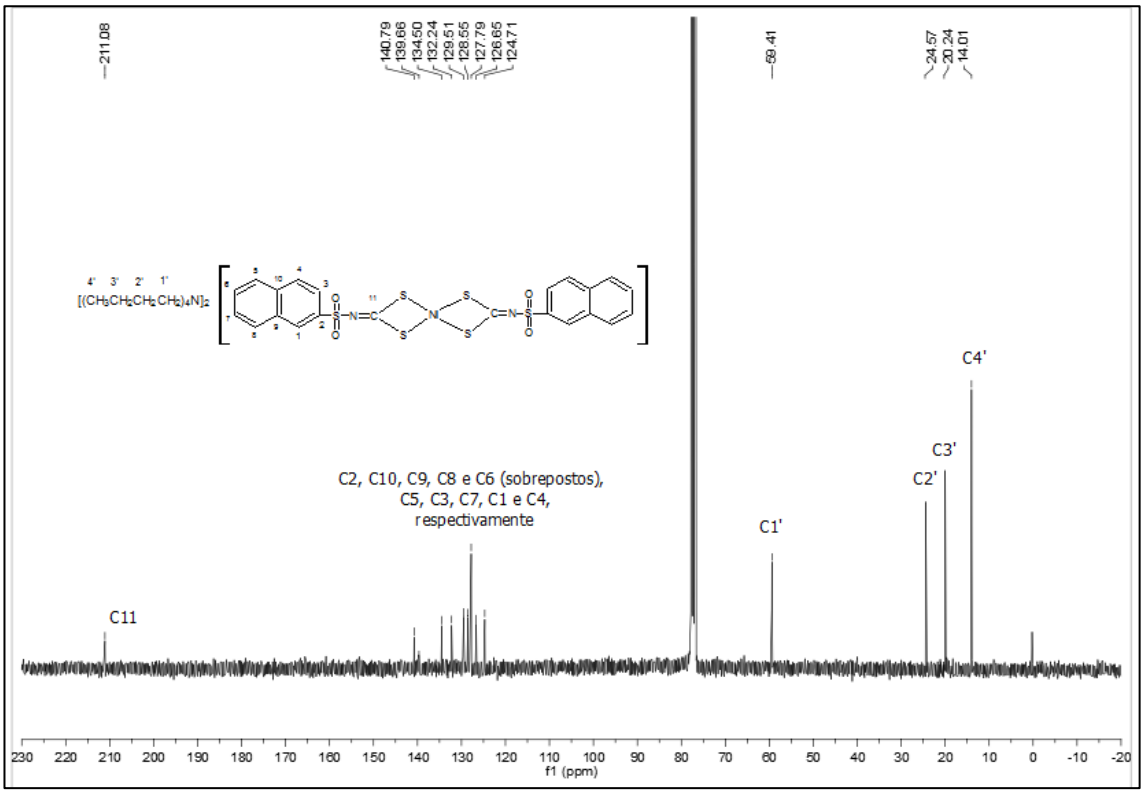
Espectro de RMN de ^{1}H do 2-(naftilsulfonil)ditiocarbimato de potássio diidratado (**2b**) (D_2O, 400 MHz)



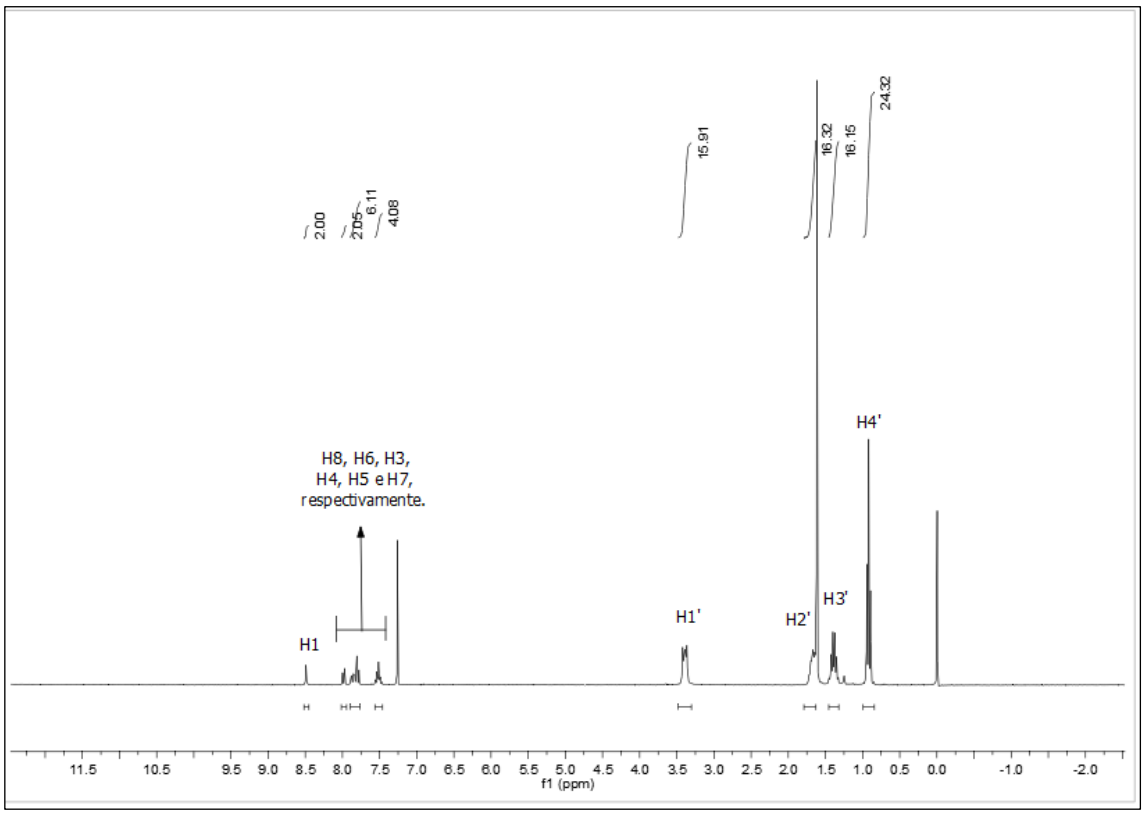
Espectro de RMN de ^{13}C do bis(*1*-naftilsulfonilditiocarbimato)niquelato(II) de tetrabutilamônio (**3a**) ($CDCl_3$, 75 MHz)



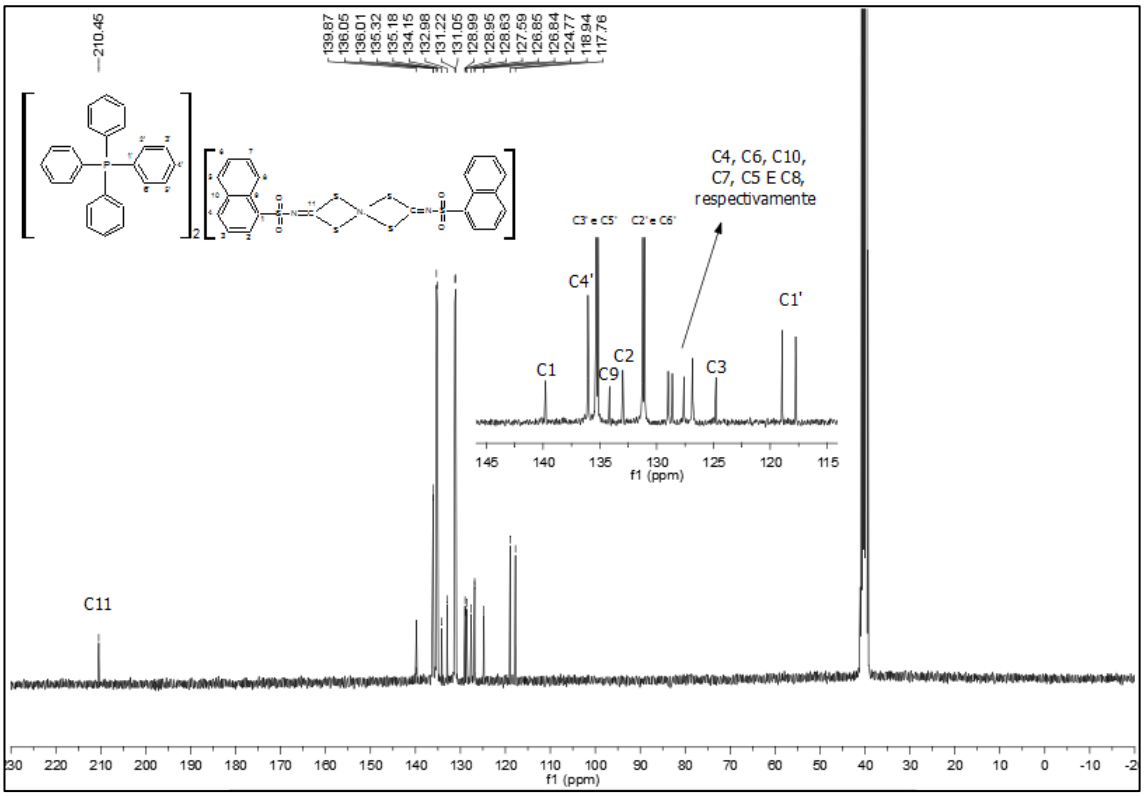
Espectro de RMN de ^{1}H do bis(*1*-naftilsulfonilditiocarbimato)niquelato(II) de tetrabutilamônio (**3a**) ($CDCl_3$, 300 MHz)



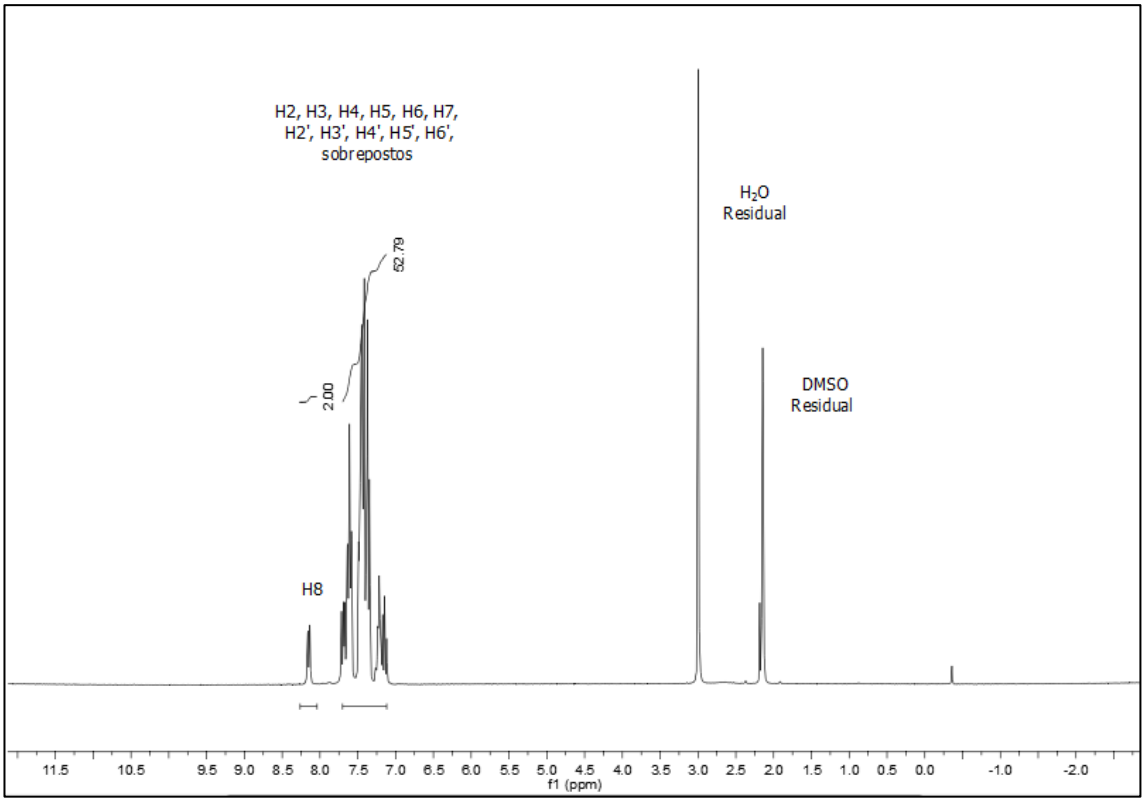
Espectro de RMN de ^{13}C do bis(*2*-naftilsulfonilditiocarbimato)niquelato(II) de tetrabutilamônio (**3b**) ($CDCl_3$, 75 MHz)



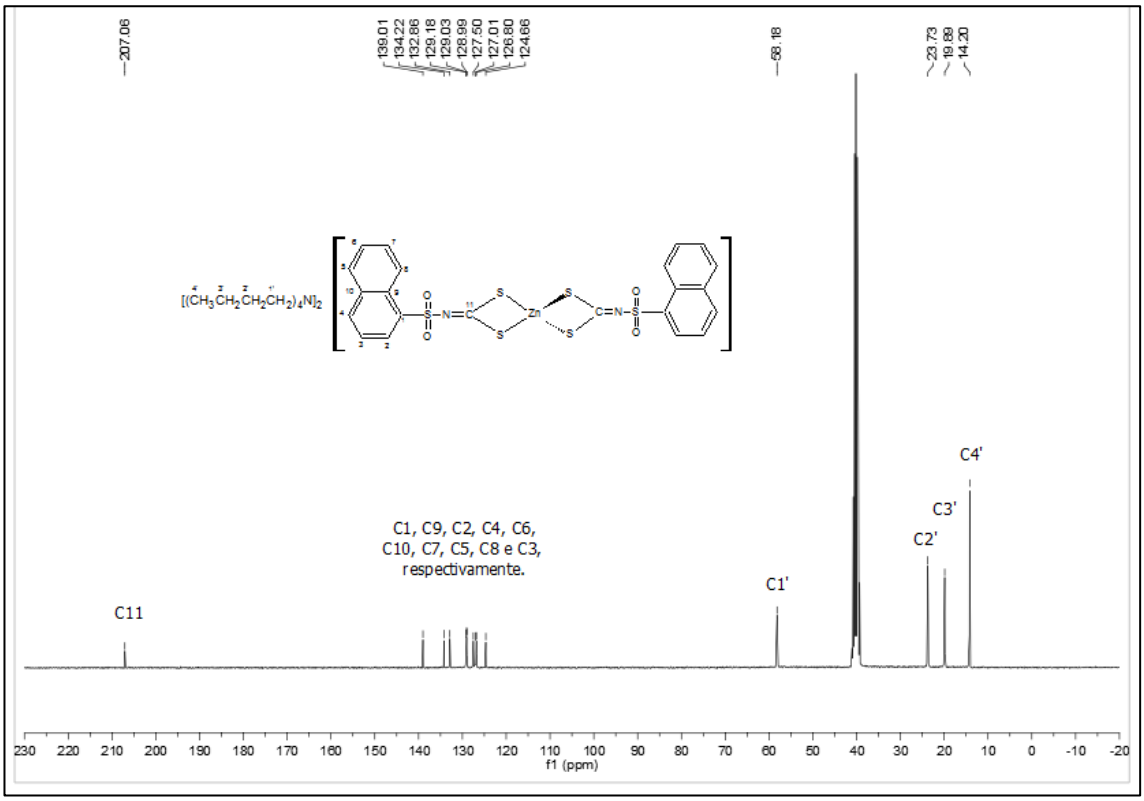
Espectro de RMN de ^{1}H do bis(*2*-naftilsulfonilditiocarbimato)niquelato(II) de tetrabutilamônio (**3b**) ($CDCl_3$, 300 MHz)



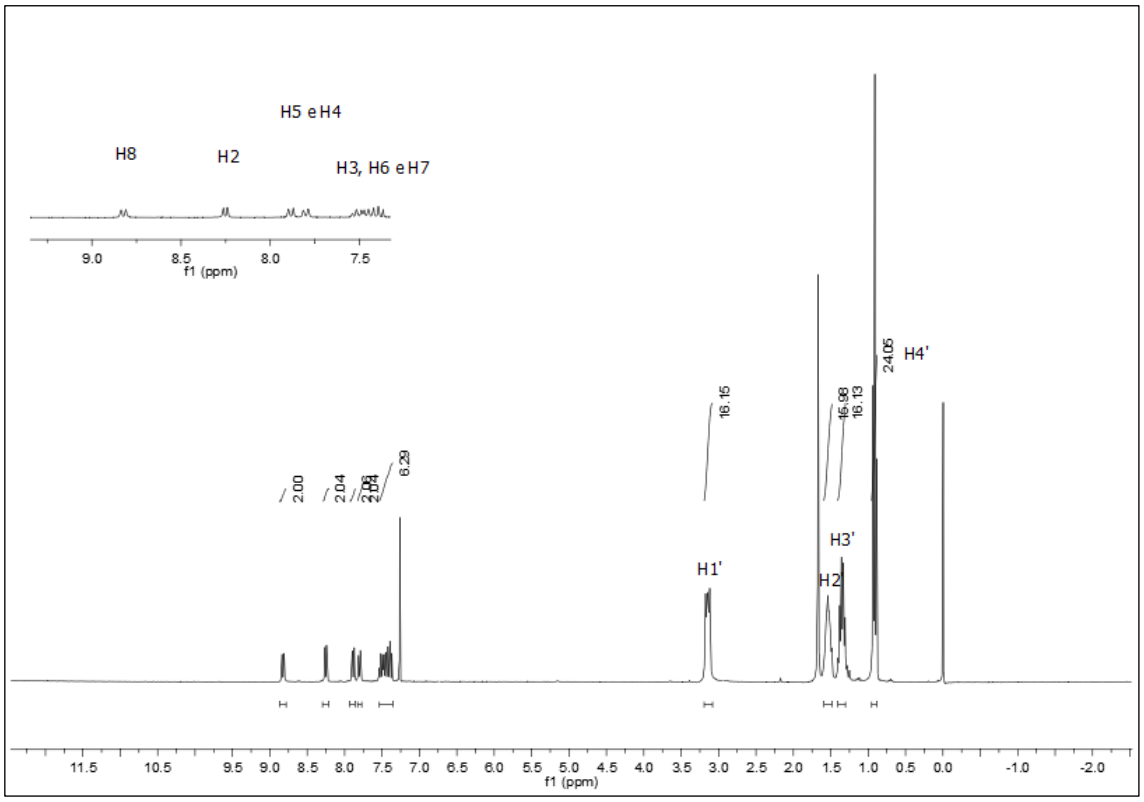
Espectro de RMN de ^{13}C do bis(1-naftilsulfonilditiocarbimato)niquelato(II) de tetrafenilfosfônio (**3a'**) (DMSO-D_6, 75 MHz)



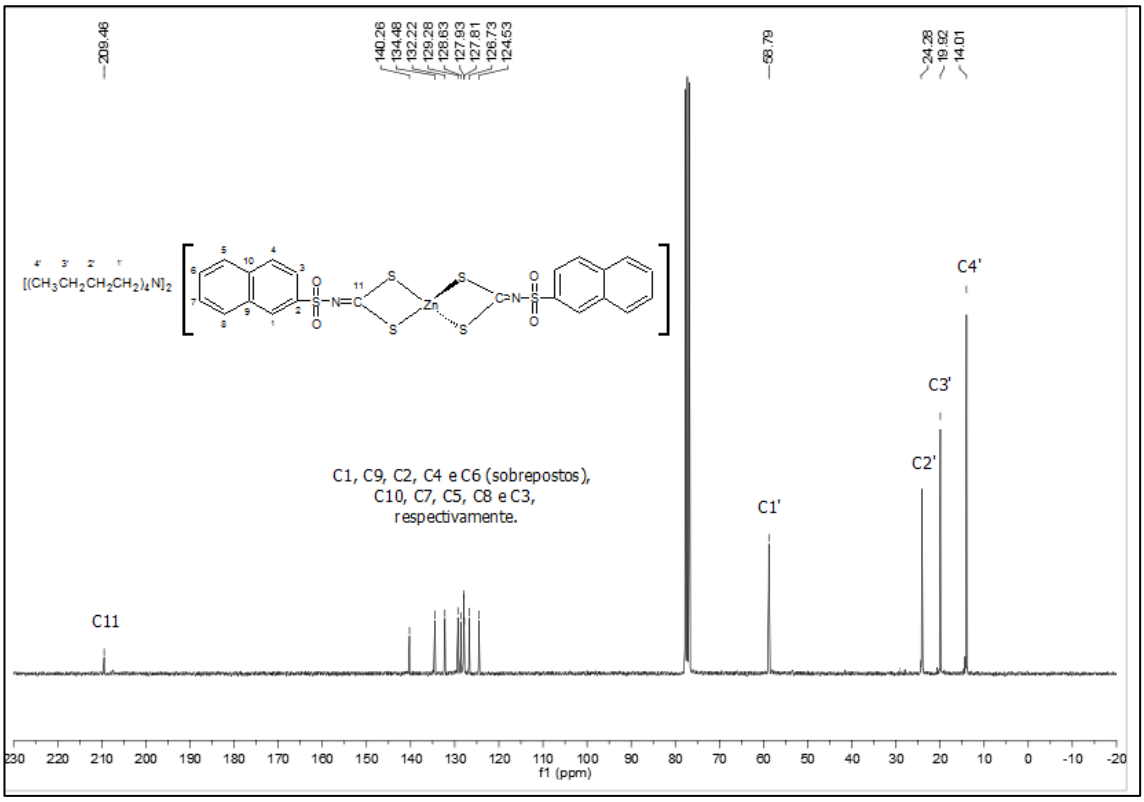
Espectro de RMN de ^{1}H do bis(1-naftilsulfonilditiocarbimato)niquelato(II) de tetrafenilfosfônio (**3a'**) (DMSO-D_6, 300 MHz)



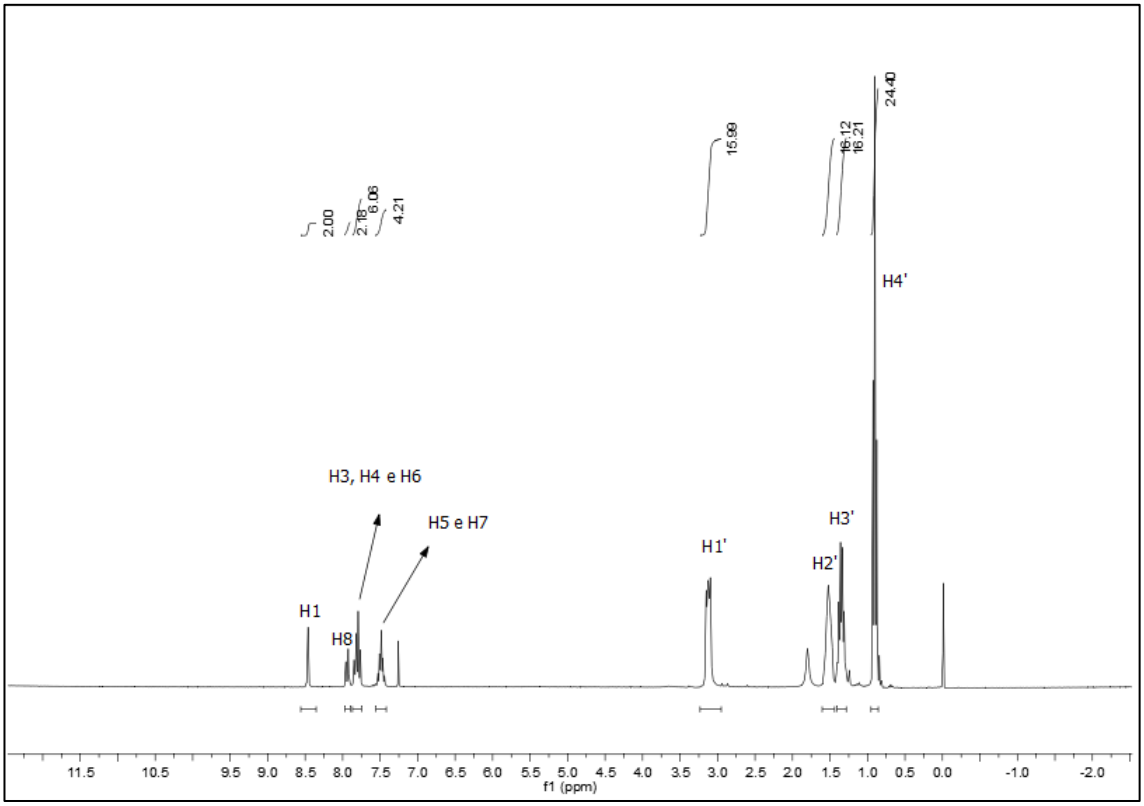
Espectro de RMN de ^{13}C do bis(1-naftilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio (**4a**) (DMSO-D_6, 75 MHz)



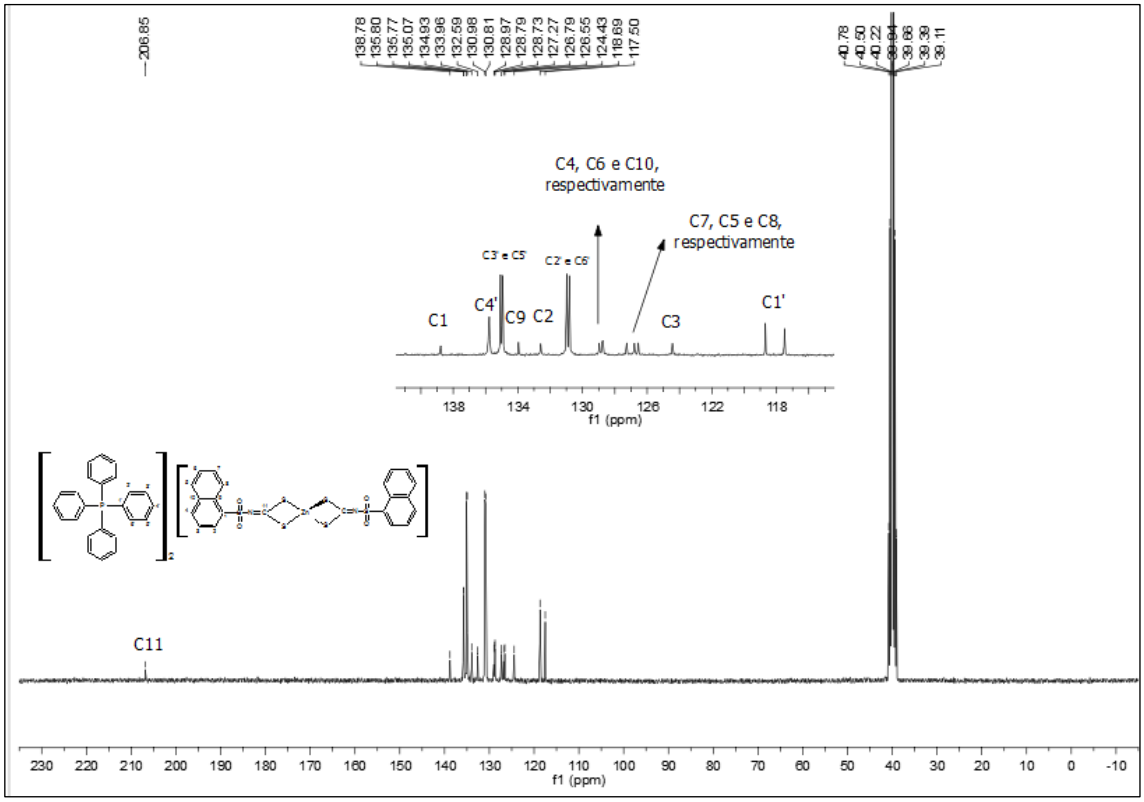
Espectro de RMN de ^{1}H do bis(1-naftilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio (**4a**) (DMSO-D_6, 300 MHz)



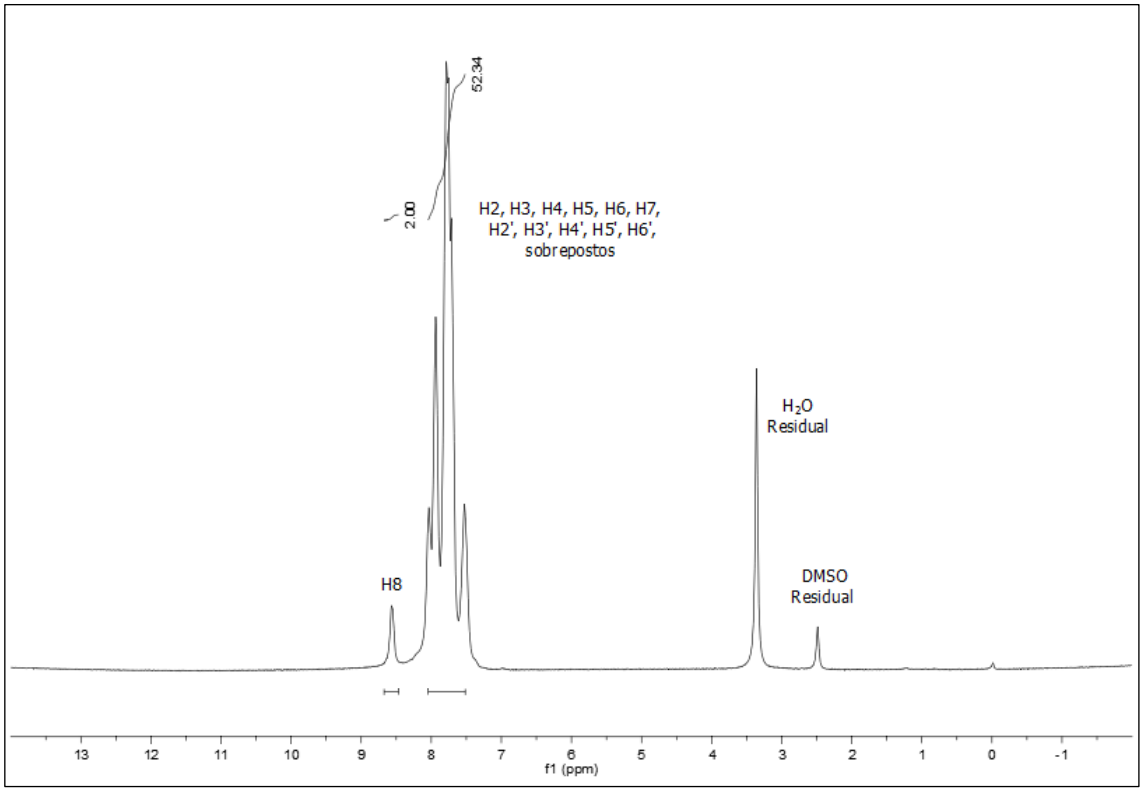
Espectro de RMN de ^{13}C do bis(*2*-naftilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio (**4b**) ($CDCl_3$, 75 MHz)



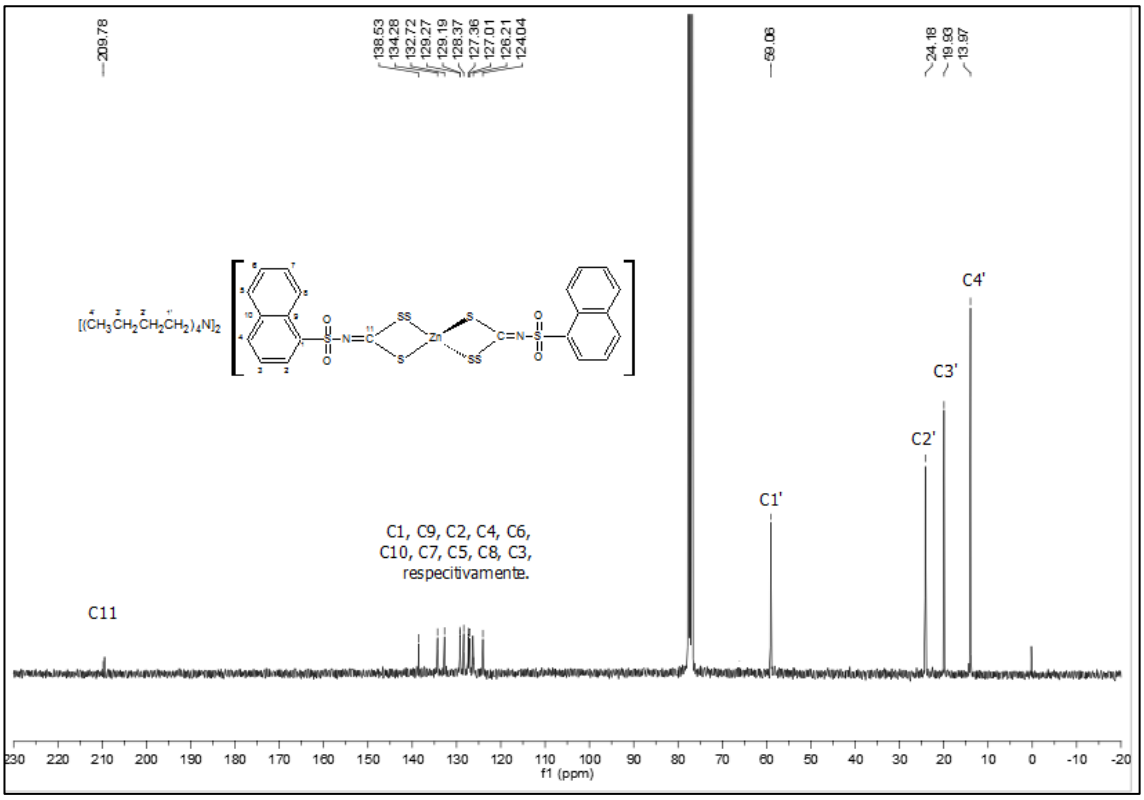
Espectro de RMN de ^{1}H do bis(*2*-naftilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio (**4b**) ($CDCl_3$, 300 MHz)



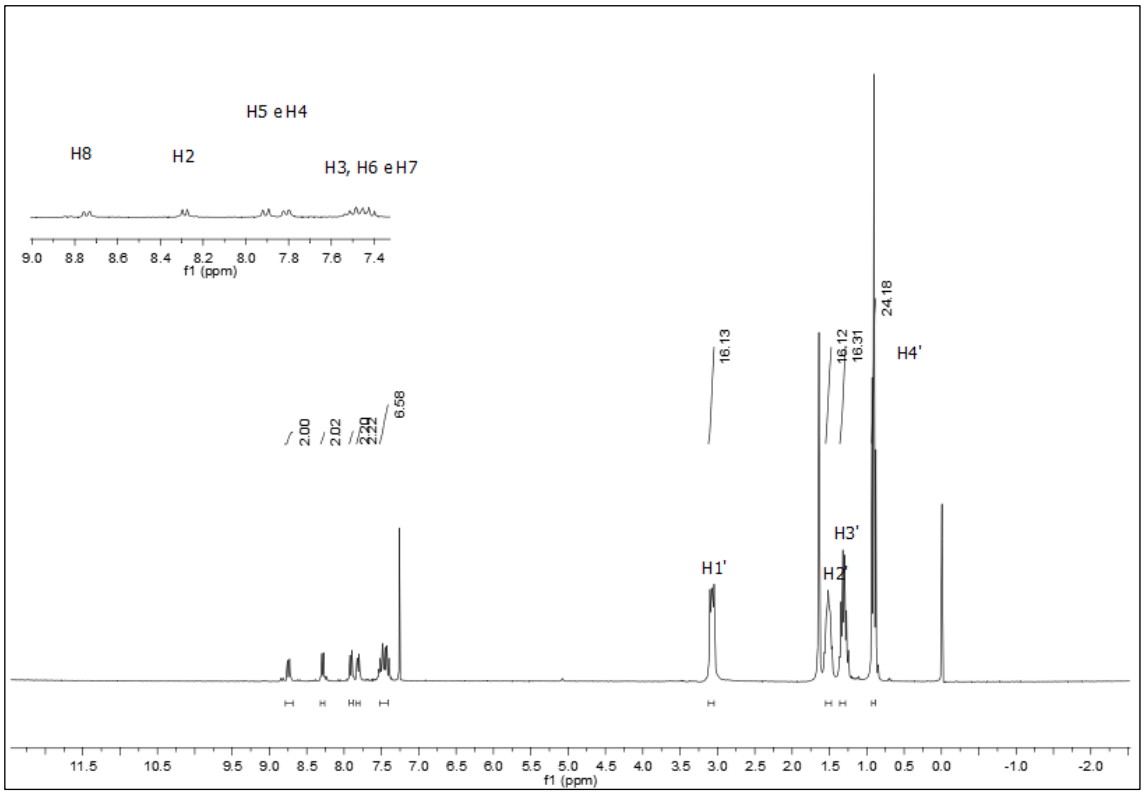
Espectro de RMN de ^{13}C do bis(1-naftilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrafenilfosfônio (**4a'**) (DMSO-D_6, 75 MHz)



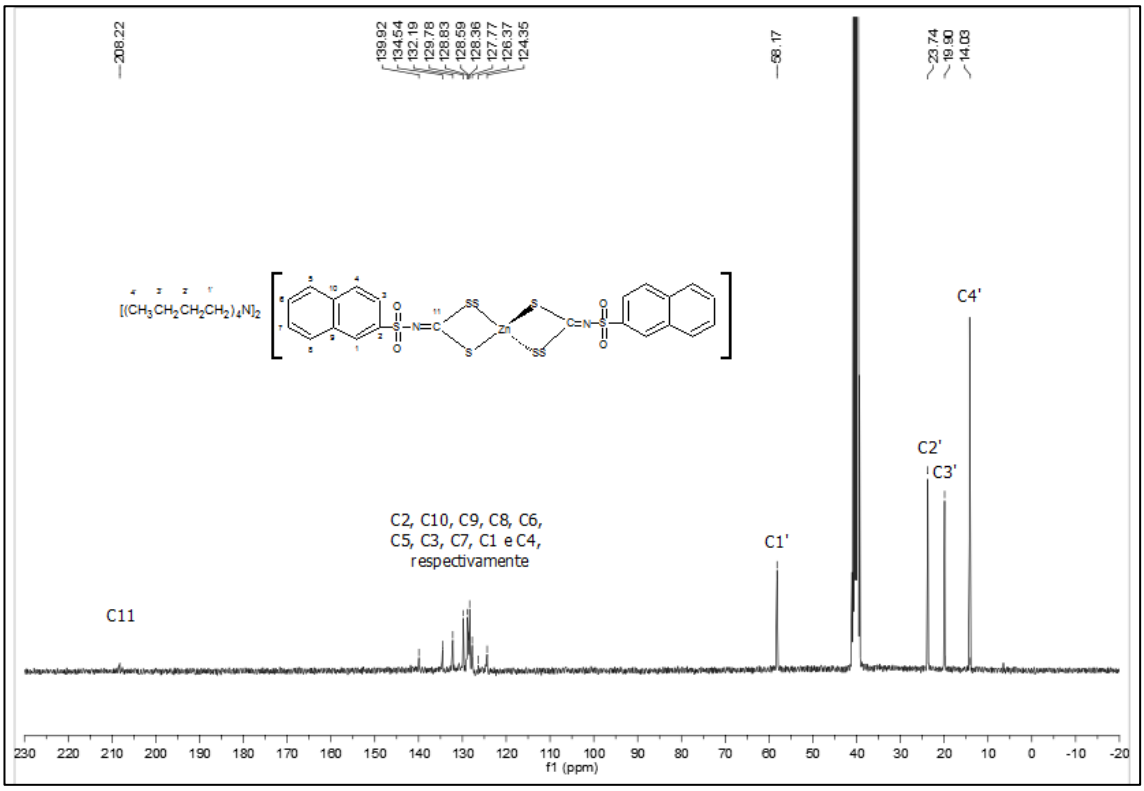
Espectro de RMN de ^{1}H do bis(1-naftilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrafenilfosfônio (**4a'**) (DMSO-D_6, 300 MHz)



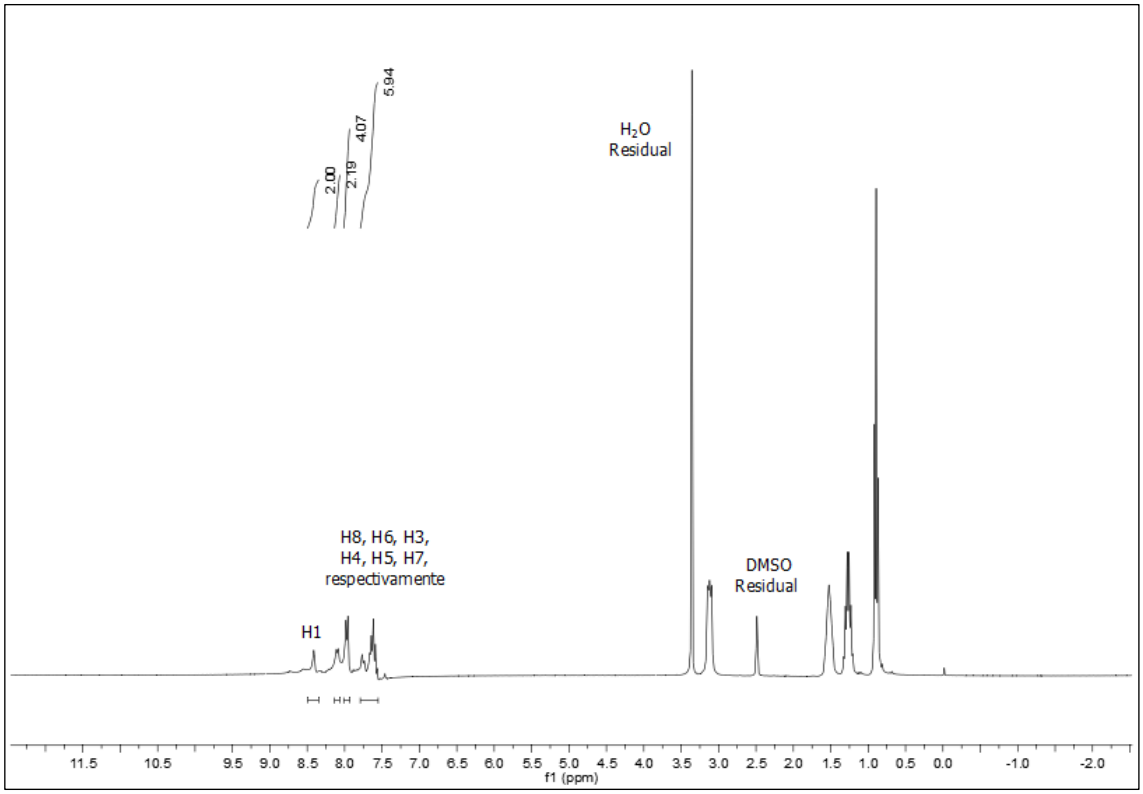
Espectro de RMN de ^{13}C do bis(*1*-naftilsulfoniltritiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio (**5a**) ($CDCl_3$, 75 MHz)



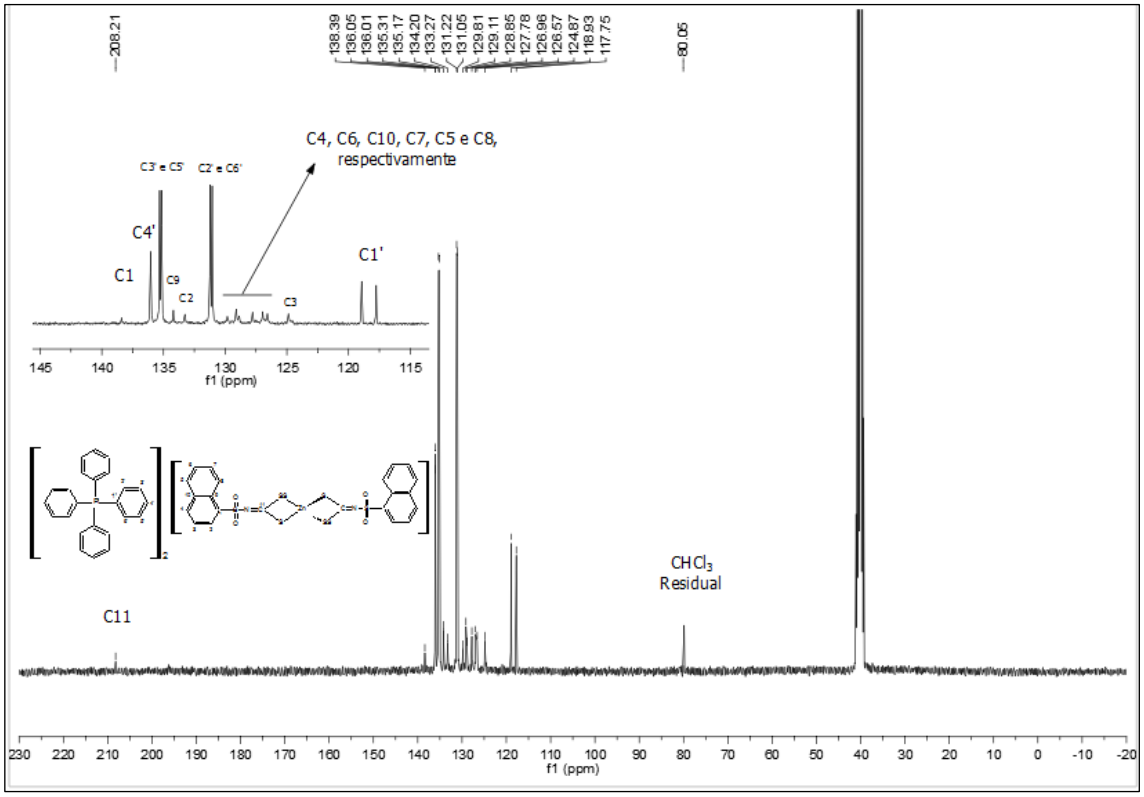
Espectro de RMN de ^{1}H do bis(*1*-naftilsulfoniltritiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio (**5a**) ($CDCl_3$, 300 MHz)



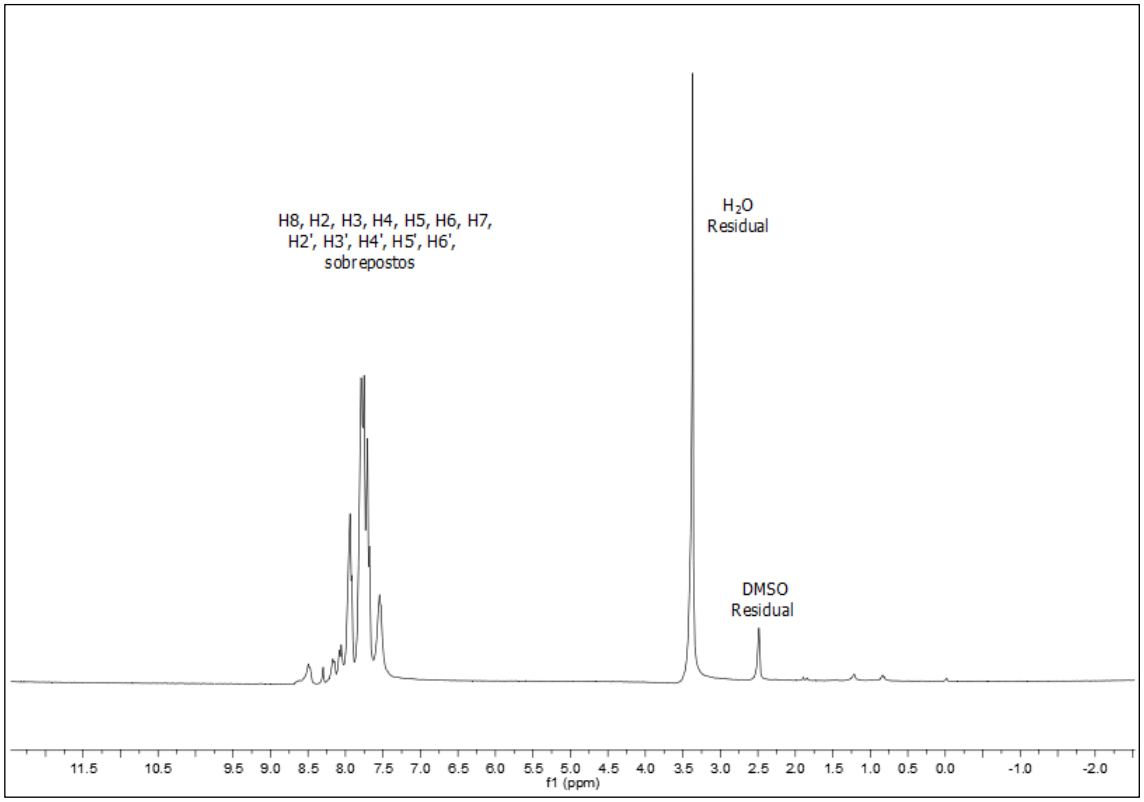
Espectro de RMN de ^{13}C do bis(2-naftilsulfoniltritiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio (**5b**) (DMSO-D_6, 75 MHz)



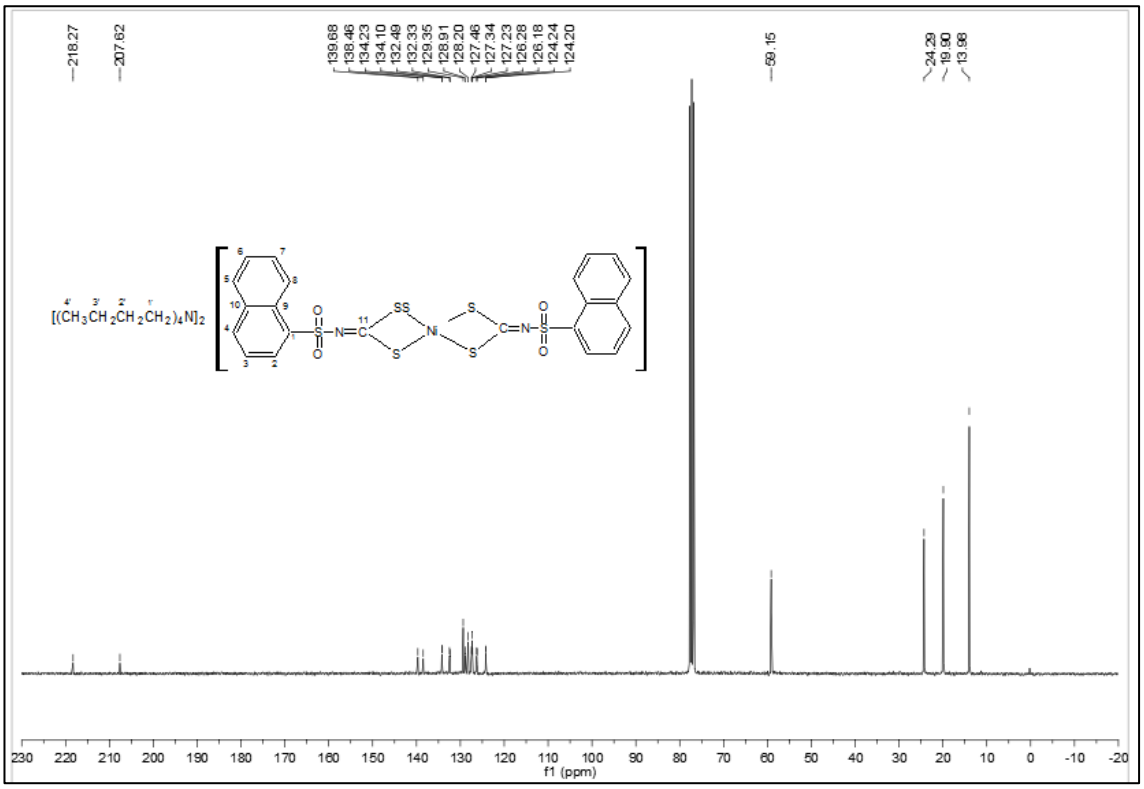
Espectro de RMN de ^{1}H do bis(2-naftilsulfoniltritiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio (**5b**) (DMSO-D_6, 300 MHz)



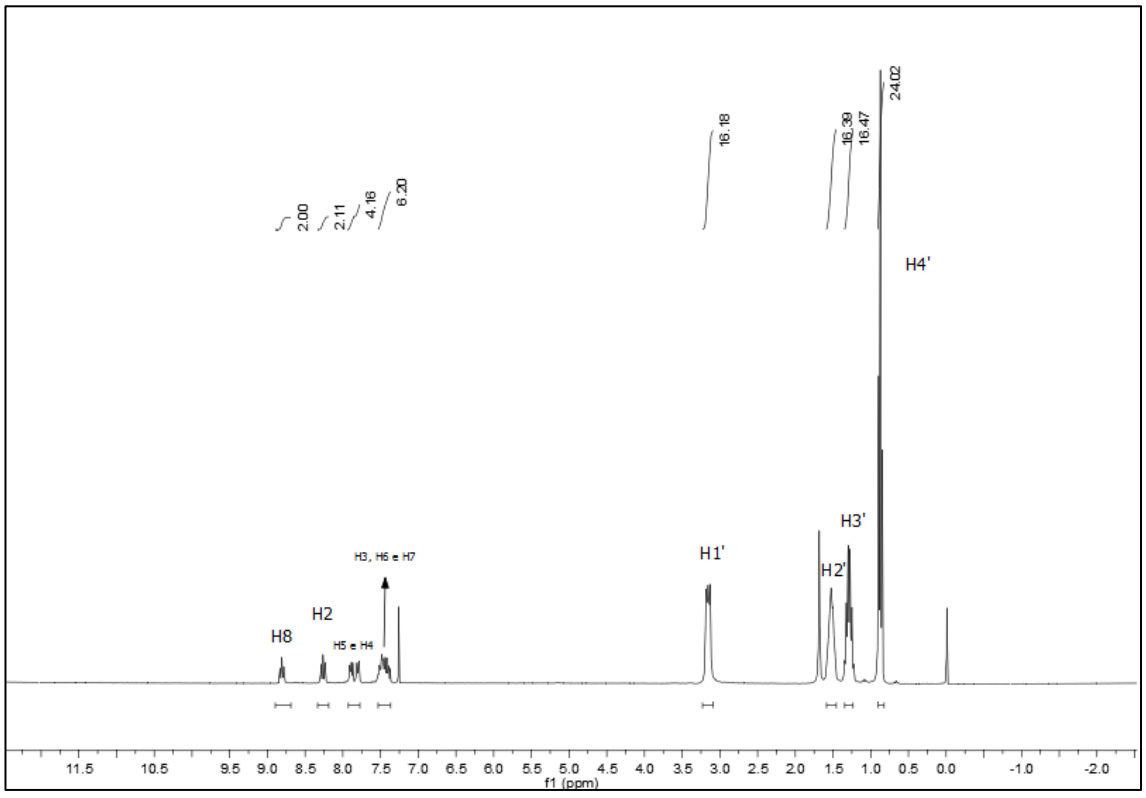
Espectro de RMN de ^{13}C do bis(1-naftilsulfoniltritiocarbimato)zincato(II) de tetrafenilfosfônio (**5a'**) (DMSO-D_6, 75 MHz)



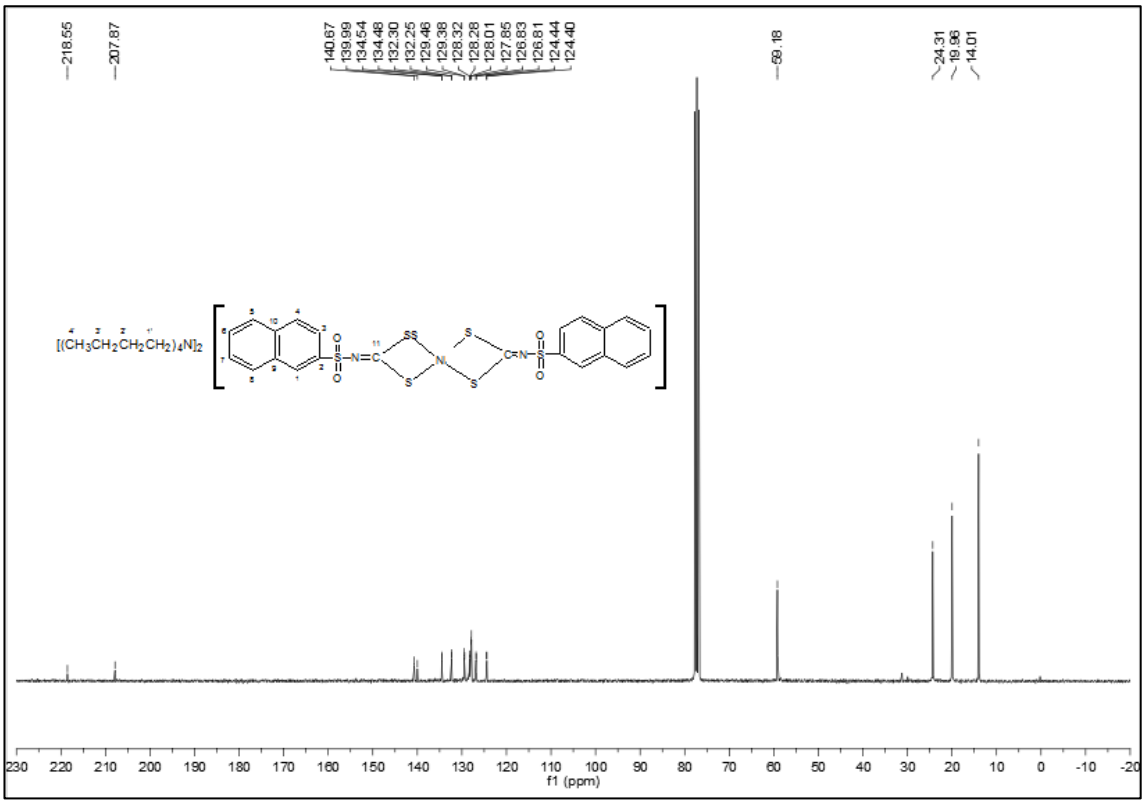
Espectro de RMN de ^{1}H do bis(1-naftilsulfoniltritiocarbimato)zincato(II) de tetrafenilfosfônio (**5a'**) (DMSO-D_6, 300 MHz)



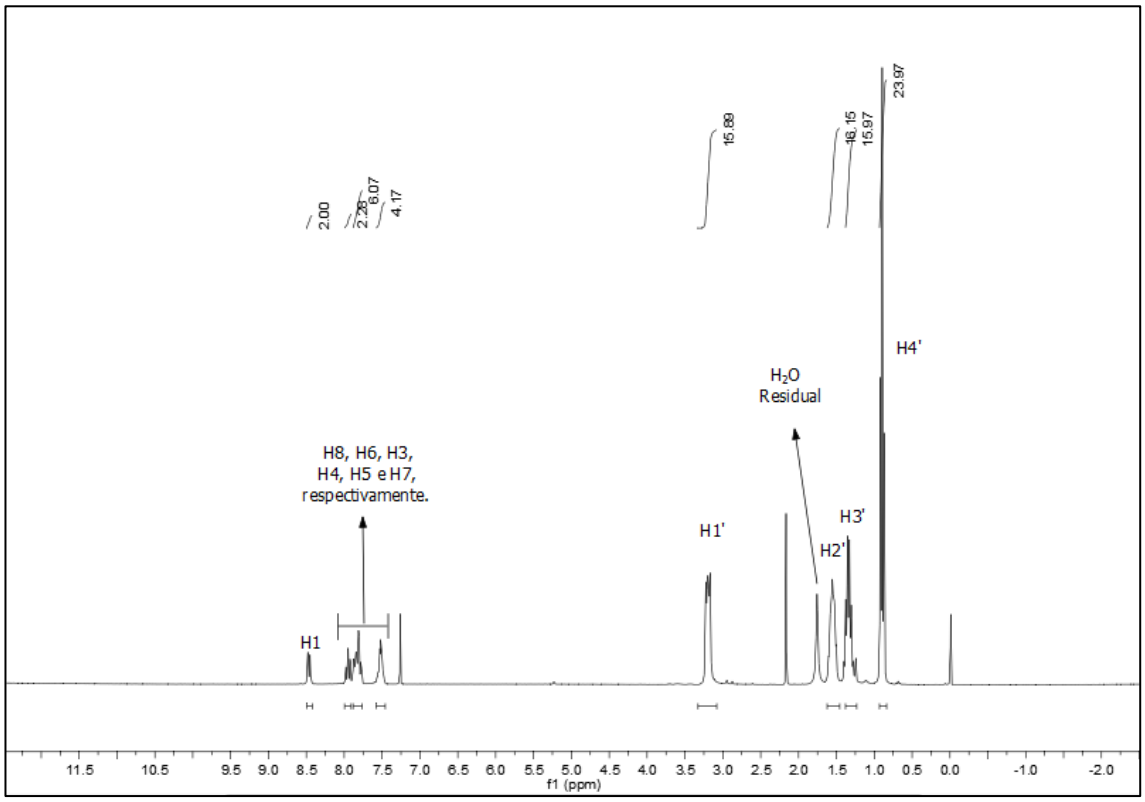
Espectro de RMN de ^{13}C do (*N*-1-naftilsulfonilditiocarbimato)(*N*-1-naftilsulfoniltritiocarbimato)niquelato(II) de tetrabutilamônio **(6a)** ($CDCl_3$, 75 MHz)



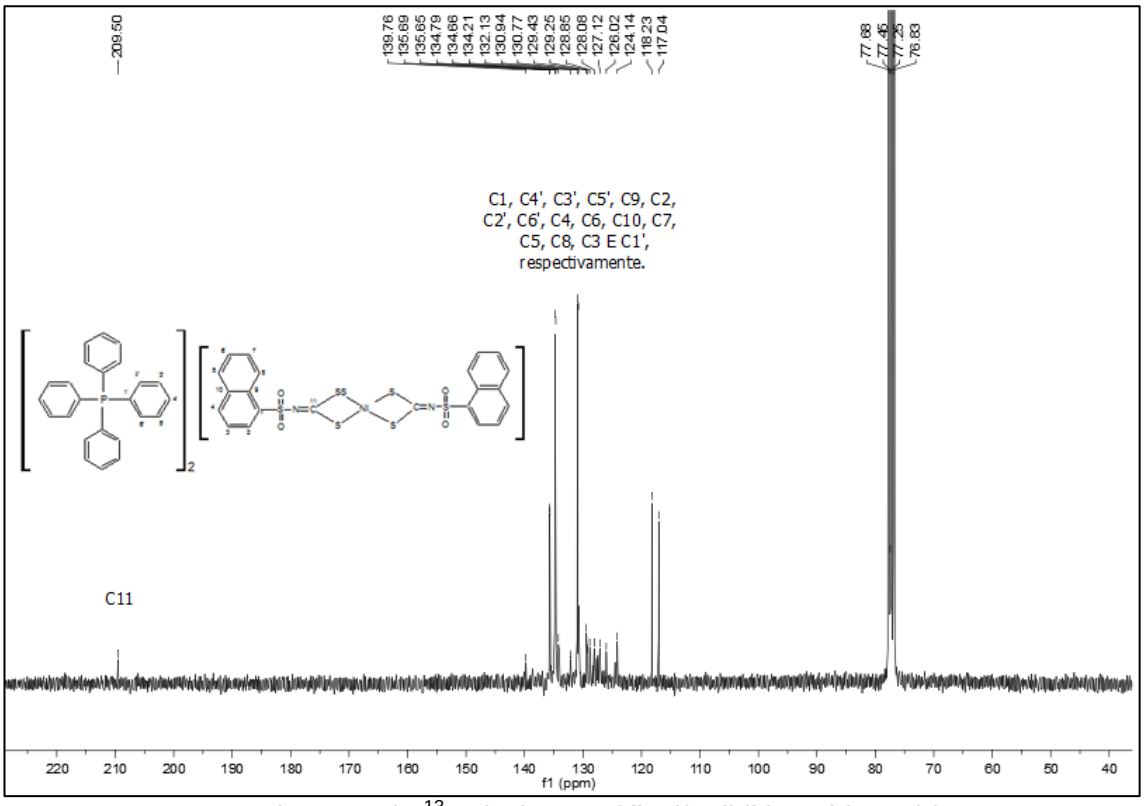
Espectro de RMN de ^{1}H do ^{13}C do (*N*-1-naftilsulfonilditiocarbimato)(*N*-1-naftilsulfoniltritiocarbimato)niquelato(II) de tetrabutilamônio **(6a)** ($CDCl_3$, 300 MHz)



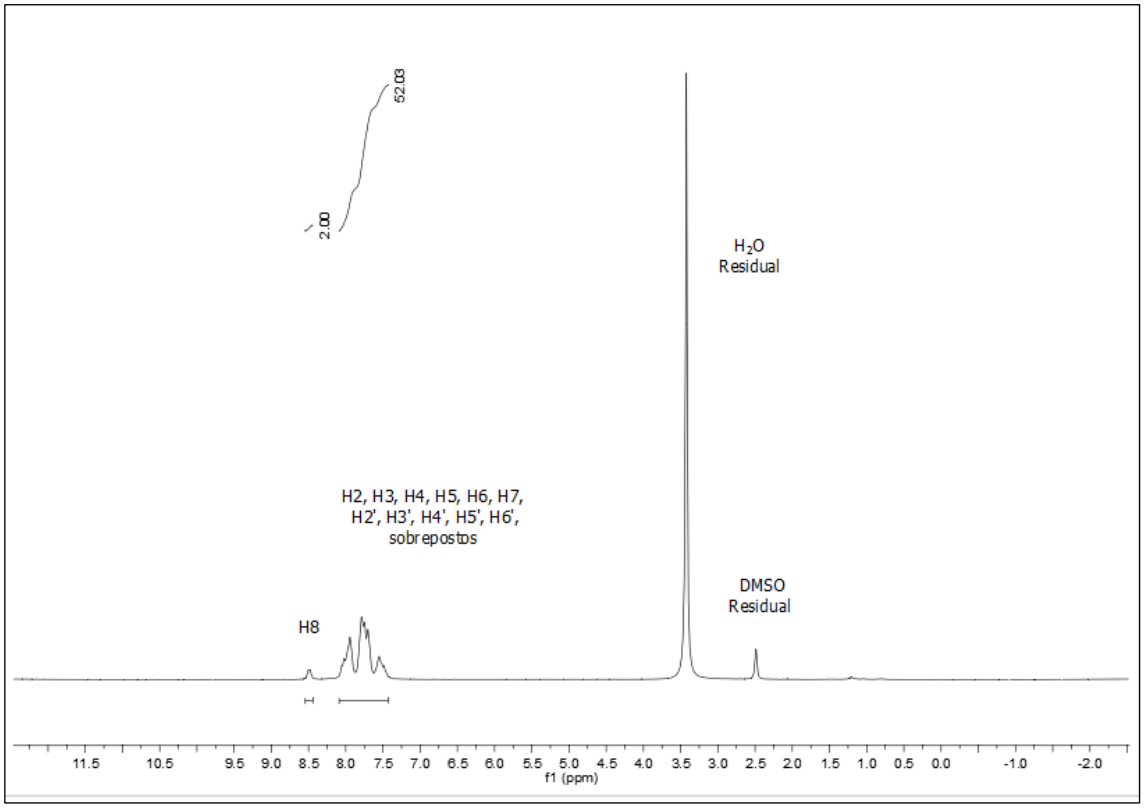
Espectro de RMN de ^{13}C do (*N*-2-naftilsulfonilditiocarbimato)(*N*-2-naftilsulfoniltritiocarbimato)niquelato(II) de tetrabutilamônio **(6b)** ($CDCl_3$, 75 MHz)



Espectro de RMN de ^{1}H do do (*N*-2-naftilsulfonilditiocarbimato)(*N*-2-naftilsulfoniltritiocarbimato)niquelato(II) de tetrabutilamônio **(6b)** ($CDCl_3$, 300 MHz)

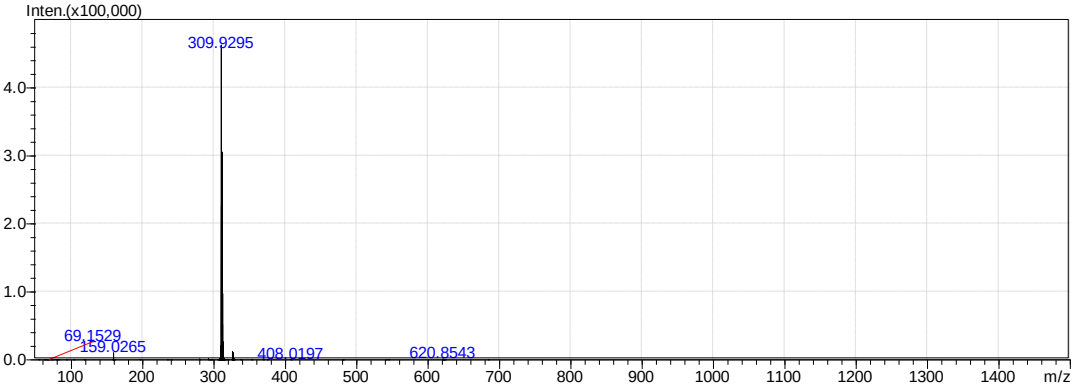


Espectro de RMN de ^{13}C do (*N*-1-naftilsulfonilditiocarbimato)(*N*-1-naftilsulfoniltritiocarbimato)niquelato(II) de tetrafenilfosfônio **(6a')** ($CDCl_3$, 75 MHz)

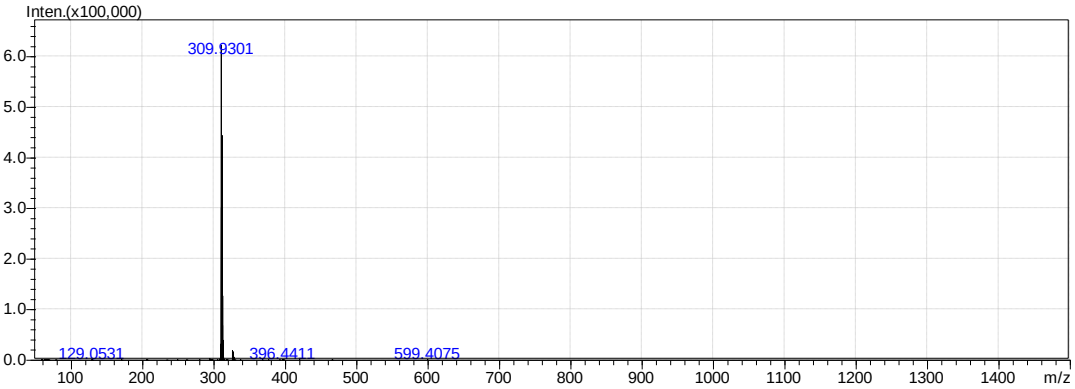


Espectro de RMN de ^{1}H do (*N*-1-naftilsulfonilditiocarbimato)(*N*-1-naftilsulfoniltritiocarbimato)niquelato(II) de tetrafenilfosfônio **(6a')** (DMSO-D_6, 300 MHz)

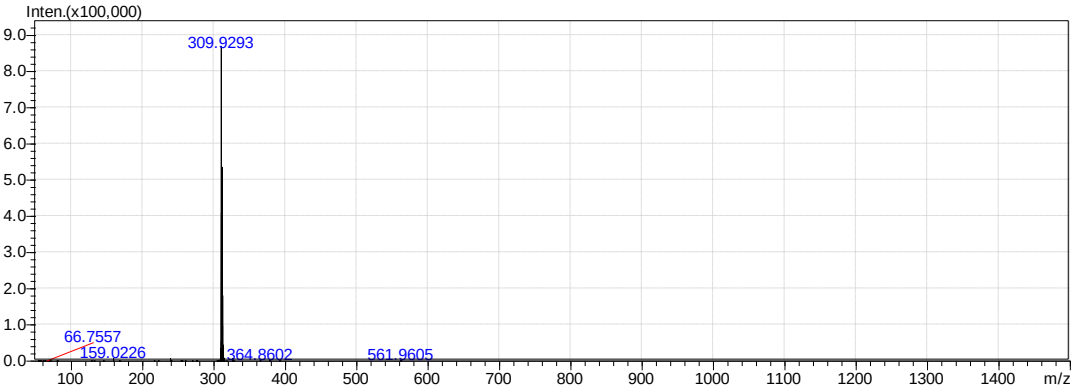
ANEXOS IV: ESPECTROS DE MASSA DE ALTA RESOLUÇÃO



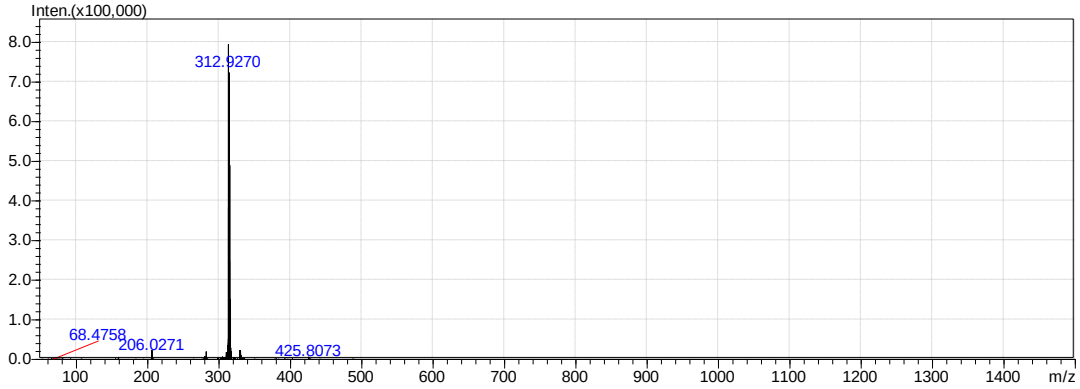
Espectro de Massa de Alta Resolução do composto bis(*1*-naftilsulfonilditiocarbimato)niquelato(II) de tetrabutilamônio (**3a**) em acetonitrila



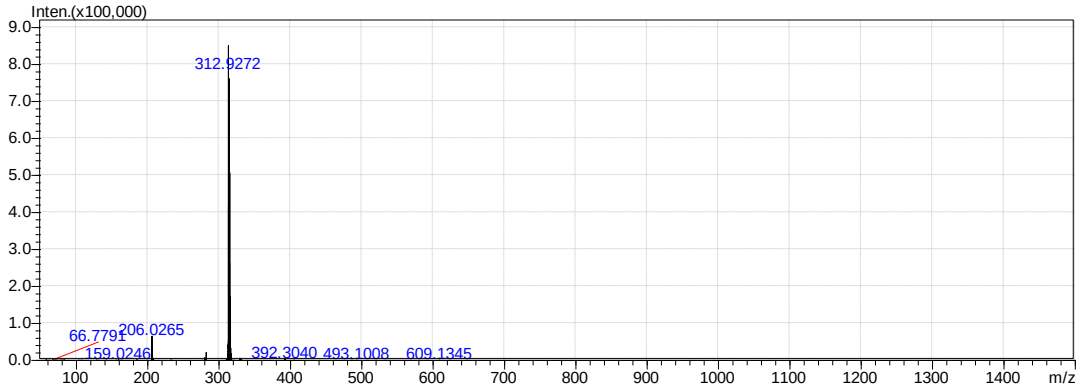
Espectro de Massa de Alta Resolução do composto bis(*2*-naftilsulfonilditiocarbimato)niquelato(II) de tetrabutilamônio (**3b**) em acetonitrila



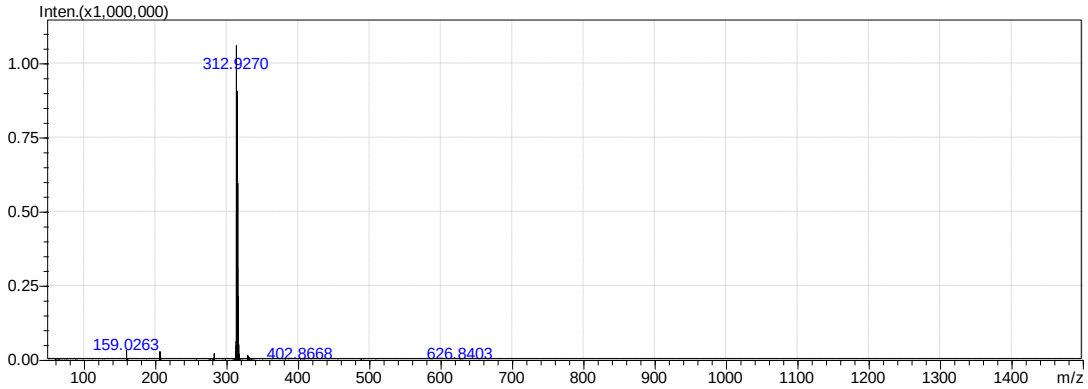
Espectro de Massa de Alta Resolução do composto bis(*1*-naftilsulfonilditiocarbimato)niquelato(II) de tetrafenilfosfônio (**3a'**) em acetonitrila



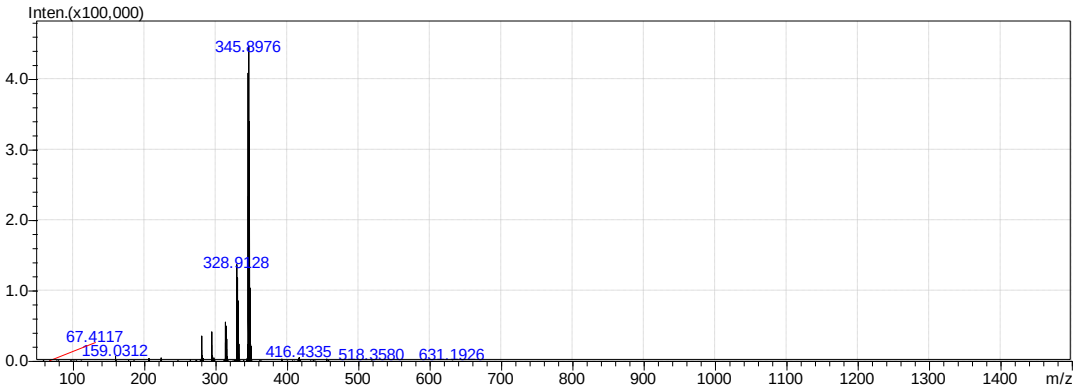
Espectro de Massa de Alta Resolução do composto bis(*1*-naftilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio (**4a**) em acetonitrila



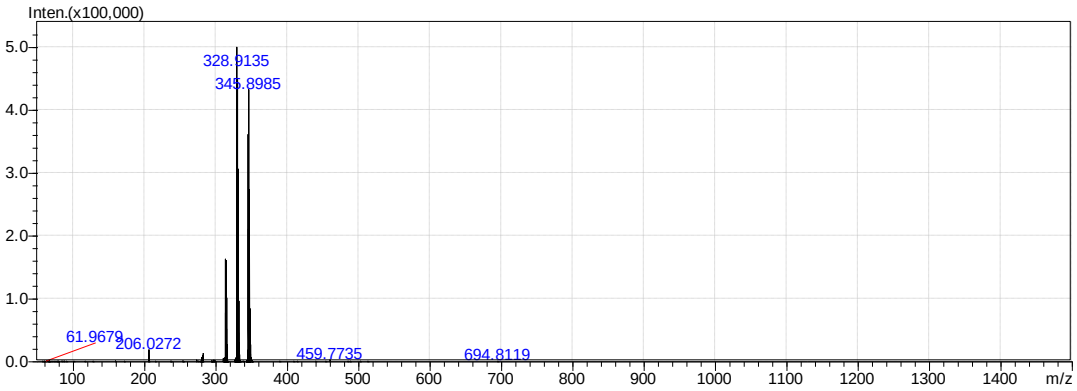
Espectro de Massa de Alta Resolução do composto bis(2-naftilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio (**4b**) em acetonitrila



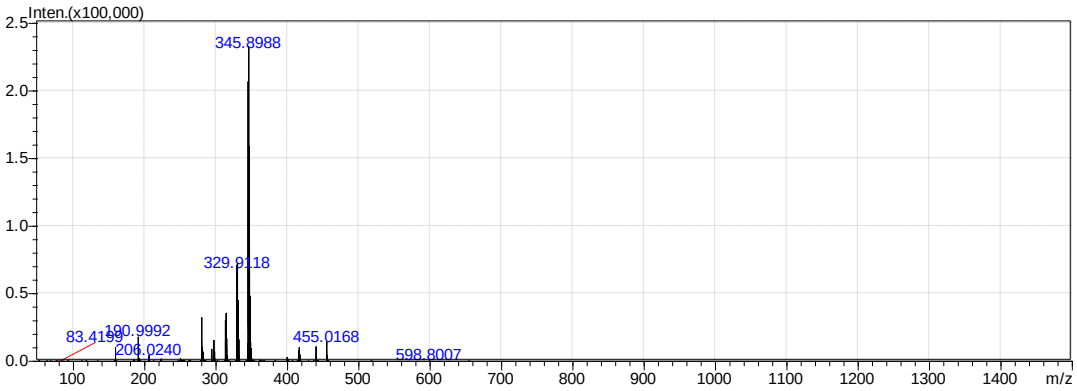
Espectro de Massa de Alta Resolução do composto bis(*1*-naftilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrafenilfosfônio (**4a'**) em acetonitrila



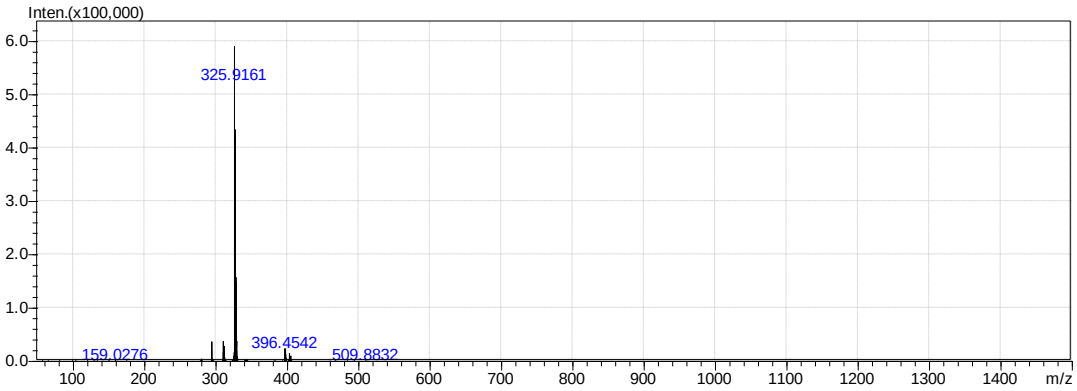
Espectro de Massa de Alta Resolução do composto bis(*1*-naftilsulfoniltritiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio (**5a**) em acetonitrila



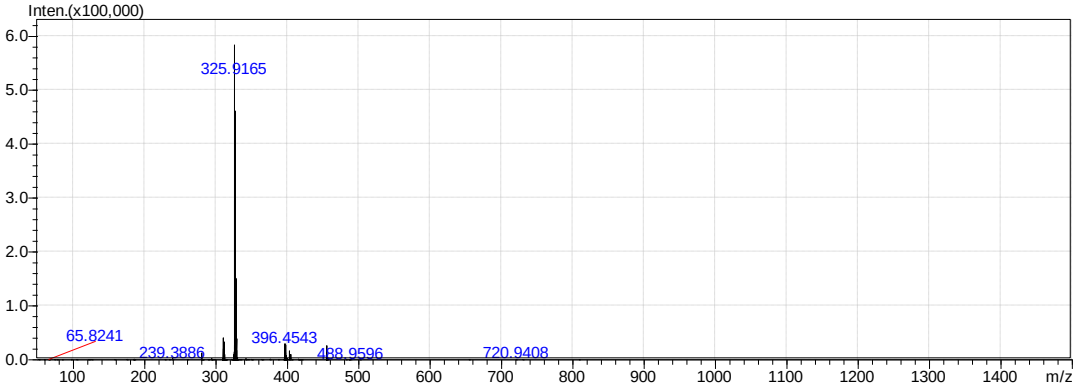
Espectro de Massa de Alta Resolução do composto bis(*2*-naftilsulfoniltritiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio (**5b**) em acetonitrila



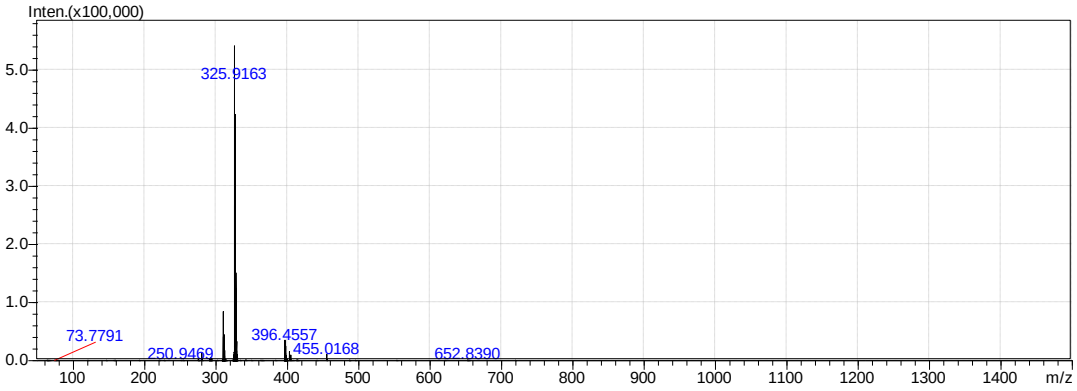
Espectro de Massa de Alta Resolução do composto bis(*1*-naftilsulfoniltritiocarbimato)zincato(II) de tetrafenilfosfônio (**5a'**) em acetonitrila



Espectro de Massa de Alta Resolução do (*N*-1-naftilsulfonilditiocarbimato)(*N*-1-naftilsulfoniltritiocarbimato)niquelato(II) de tetrabutilamônio **(6a)** em acetonitrila



Espectro de Massa de Alta Resolução do (*N*-1-naftilsulfonilditiocarbimato)(*N*-1-naftilsulfoniltritiocarbimato)niquelato(II) de tetrabutilamônio **(6b)** em acetonitrila



Espectro de Massa de Alta Resolução do (*N*-1-naftilsulfonilditiocarbimato)(*N*-1-naftilsulfoniltritiocarbimato)niquelato(II) de tetrafenilfosfônio **(6a')** em acetonitrila

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES, L. C. Síntese, caracterização, atividade aceleradora na vulcanização da borracha natural e antifúngica de dissulfetos e complexos de zinco com ditiocarbimatos. 2009. 279 p. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, 2009.

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

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.

CASTRO, R. A. Síntese, caracterização, atividade antifúngica e antibacteriana de complexos de zinco(II) e níquel(II) contendo ligantes ditiocarbimatos e tritiocarbimatos. 2013. 181p. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, 2013.

CHOQUER, M.; FOURNIER, E.; KUNZ, C.; LEVIS, C.; PRADIER, J.; SIMON, A; VIAUD, M. Botrytis cinerea virulence factors: new insights into a necrotrophic and polyphageous pathogen. *FEMS Microbiology Letters* 277, p 1–10, 2007.

COUCOUVANIS, D.; FACKLER, J.P.; Sulfur Chelates. IV. Sulfur Addition to Dithiolato Complexes of Nickel (II); *Journal of the American Chemical Society*, 89 (1967) 1346–1351.

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.; SABINO, J. R., VISCONDE, L. L. Y.; OLIVEIRA, M. R. L. Syntheses, crystal structure and spectroscopic characterization of bis(dithiocarbimato)-nickel(II) complexes: A new class of vulcanization accelerators. Polyhedron, v.29, p. 2278-2282, 2010.

DOUGLAS, B. E.; MCDANIEL, D. H.; ALAXANDER, J. J.; “Concepts and Models of Inorganic Chemistry”, 3rd Ed., New York, John Wilwy& Sons, inc. (1994).

Fackler, J.P.; Coucouvanis, D.; Further on the Myth of Nickel (IV) Sulfur Chelates. VI; *Journal of the American Chemical Society*, 89 (1967) 1745–1747.

Fackler, J.P.; Fetchin, J. A.; Fries, D. C.; Sulfur Chelates. XV**.** Sulfur Addition and Abstraction Reactions of Dithioaryl Acid Complexes of Zinc (II), Nickel (II), Palladium (II), and Platinum(II) and the X-Ray Crystal Structures of Bis (trithioperoxycumato) zinc(II) and Dithiocumato (trithioperoxycumato) nickel (II); *Journal of the American Chemical Society*, 94 (1972) 7323–7333.

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 dithiocarbimatederivated of sulfonamides. Polyhedron, v.25, p.2119-2126, 2006.

FURTADO, A. M. Et Al. *Ciência E Tecnologia,* V.11(1), P. 9-15, 2006.

GOWDA, B. T.; JYOTHI, K. D'SOUZA, J. D. Infrared and NMR spectra of arylsulphonamides, 4-X-$C_6H_4SO_2NH_2$ and i-X, j-$YC_6H_4SO_2NH_2$ (X=CH_3; C_2H_5; F; Cl; Br; I; or NO_2 and i-X, j-Y=2,3-$(CH_3)_2$; 2,4-$(CH_3)_2$; 2,5-$(CH_3)_2$; 2-CH_3, 4-Cl; 2- CH_3, 5-Cl; 3-CH_3, 4-Cl; 2,4-Cl_2 or 3,4-Cl_2. ZeitschriftfürNaturforschüng, v.57a, p. 967-973, 2002.

GROSS, J. H. Mass Spectrometry. Germany: Springer. 1st ed., 518 p., 2004.

HAYTER, R. G., HUMIEC, F. S. Square-Planar-Tetrahedral Isomerism of Nickel Halide Complexes of Diphenylalkylphosphines. Inorganic Chemistry. v.4, n^o 12, p. 1701-1705, 1965.

HEARD, P. J. Main Group Dithiocarbamates Complexes. Progress in Inorganic Chemistry. v. 53, p. 1-561, 2005.

HORGATH, G. *Transition Metal Dithiocarbamates:1978-2003 In: Karlin, K. D. Progress in Inorganic Chemistry, New York: John Wiley & Sons*, cap.2 (2005) 490p.

HUHEEY, J. E.; "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity", 4a. Ed., New York, Wiley Interscience, (1986).

HUHEEY, J.E.; KEITER, E. A.; KEITER, R. L. *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity. Harper Collins, Nova York,* (1993) 964p.

LEVER, A. B. P.; "Inorganic Eletronic Spectroscopic", 2nd Ed, New York, Elsevier, (1984).

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.

MARIANO, R. M. ; OLIVEIRA, M. R. L. ; RUBINGER, M. M. M. ; VISCONTE, L. L. Y. . Synthesis, spectroscopic characterization and vulcanization activity of a new compound containing the anion bis(4-methylphenylsulfonyldithiocarbimato)zincato(II). European Polymer Journal, v. 43, p. 4706-4711, 2007.

MARIANO, R. M.; COSTA, H. M. da; OLIVEIRA, M. R. L.; RUBINGER, M. M. M.; VISCONTE, L. L. Y. The behavior of dithiocarbimate derivative as safety accelerator of natural rubber compounds. Journal of Applied Polymer Science, v. 110, p. 1938-1944, 2008.

NIEUWENHUIZEN, P. J.; EHLERS, A.; HAASNOOT, J. G.; JANSE, S. R.; REEDIJK, J.; BAERENDS, E-J. Mechanism of zinc(II) dithiocarbamate accelerated vulcanization uncovered: theoretical and experimental evidence, Journal of American Chemistry Society, v. 121, p. 163-168, 1999.

OLIVEIRA, M. R. L. Estudo de alguns complexos de metais de transição com ditiocarbimatos e ditiocarbamatos derivados de sulfonamidas. 1997. 193 p. Tese - Programa de Pós-Graduação do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG, Belo Horizonte - MG.

OLIVEIRA, M. R. L.; DE BELLIS, V. M. Preparation of a novel cobalt(III) complexes with dithiocarbimates derived from sulfonamides. Transition Metal Chemistry (Weinheim), Holanda, v. 24, n. 2, p. 127-130, 1999.

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

PAVIA, DONALD L.; LAMPMAN, GARY M.; KRIZ, GEORGE S.; VYVYAN, J. R. *Introdução à Espectroscopia. 4. ed.Cengage Learning*, (2010) 716p.

REIS, J. P. B. Síntese, caracterização de complexos de estanho com ditiocarbimatos derivados de sulfonamidas, e estudo de sua atividade biológica

antifúngica para Colletotrichum gloeosporioides. 2009. 141 p.. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, 2009.

ROBERTS, T. R.; HUTSON, D. H. Methabolic pathways of agrochemicals, part 2: insecticides and fungicides. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1475 p.,1999.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. Rio de Janeiro: LTC, 6ª ed., 460 p. 2000.

SINGH, G.; MARIMUTHU, P.; DE HELUANI, C. S.; CATALAN, C. A. N. Antioxidant and biocidal activities of *Carumnigrum*(seed) essential oil, oleoresin, and their selected components, Journal of Agricultural and Food Chemistry, v. 54, p. 174-181, 2006.

TAVARES, E. C. ; OLIVEIRA, M. R. L. ; JANCZAK, JAN ; VIEIRA, CAMILA GROSSI ; ALVES, L. C. ; CASTRO, R. A. ; VIEIRA, L. M. M. ; LINDEMANN, R. H. ; PERPÉTUO, G. J. ; VISCONTE, L. L. Y. ; RUBINGER, M. M. M.; Syntheses, structural and spectroscopic characterization of novel zinc(II)-bis(trithiocarbimato) complexes and bis(N-methylsulfonyldithiocarbimate)-sulfide; *Polyhedron*, 31 (2012) 494–501.

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

TRIGIANO, R. N; WINDHAM, M. T E WINDHAM, A. S. *Fitopatologia: conceitos e exercícios de laboratório. 2 ed. Porto Alegre, Artmed*, (2010) 576p. 170.

ZAMBOLIM, L.; PICANÇO, M.C.; da SILVA, A.A.; FERREIRA, L.R.; FERREIRA, F.A.; de JESUS JUNIOR, W.C. Produtos Fitossanitários (fungicidas, inseticidas, acaricidas e herbicidas). 1ª ed. Viçosa-MG: DFP, 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.; VENÂNCIO, W. S., OLIVEIRA, S. H. F. DE. Manejo da Resistência de Fungos a Fungicidas. Viçosa, MG: UFV, DFP. 168p. 2007.

WATSON, J. D.; SPARKMAN, O. D. Introduction to Mass Spectrometry. England: John Wiley & Sons Ltd. 4th ed., 836p., 2007.

WILLIAMSON, B.; TUDZYNSKI, B.; TUDZYNSKI, P.; VAN KAN, J.A.L. Botrytis cinerea: the cause of grey mould disease. Molecular Plant Pathology (2007) 8(5), 561–580.