

ALEXANDRE ALMEIDA OLIVEIRA

**COMPOSTOS DE Pd(II) E Zn(II) DERIVADOS
DE N-R-SULFONILDITIOCARBIMATOS: SÍNTESE,
CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE ANTIMICROBIANA**

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

O48c
2013

Oliveira, Alexandre Almeida, 1988-
Compostos de Pd(II) e Zn(II) derivadas de
N-R-sulfonilditiocarbimatos : síntese, caracterização e
avaliação da atividade antimicrobiana / Alexandre Almeida
Oliveira. – Viçosa, MG, 2013.
xiii, 125 f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui anexos.

Orientador: Marcelo Ribeiro Leite de Oliveira.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f. 68-73

1. Paládio. 2. Zinco. 3. Compostos metálicos - Síntese.
4. Fungicidas. 5. Bactericidas. I. Universidade Federal de
Viçosa. Departamento de Química. Programa de
Pós-Graduação em Agroquímica. II. Título.

CDD 22. ed. 546.636

ALEXANDRE ALMEIDA OLIVEIRA

**COMPOSTOS DE Pd(II) E Zn(II) DERIVADOS
DE N-R-SULFONILDITIOCARBIMATOS: SÍNTESE,
CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE ANTIMICROBIANA**

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: 19 de julho de 2013.

Róbson Ricardo Teixeira

Laércio Zambolim

Marcelo Ribeiro Leite de Oliveira
(Orientador)

Mayura Marques Magalhães Rubinger
(Coorientadora)

"É preciso força pra sonhar e perceber que a estrada
vai além do que se vê". (Marcelo Camelo)

AGRADECIMENTOS

- A Deus, por estar sempre ao meu lado, iluminando-me e mostrando-me o melhor caminho a seguir em minha vida.
- Aos meus queridos pais Raul e Vanilda, pela educação que me foi dada, pelo amor incondicional a mim conferido e pela preocupação, incentivos e dedicação em todos os momentos em fazer o melhor para mim.
- Ao meu irmão Anderson pela amizade, preocupação, torcida pelo meu sucesso e por ser uma fonte de inspiração em minha vida.
- À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Química, pela oportunidade de realização deste treinamento.
- Ao Dr. Marcelo Ribeiro Leite de Oliveira pela orientação concedida, paciência, educação e disponibilidade em me ajudar.
- Às professoras Dra. Mayura Marques Magalhães Rubinger e Dra. Daniele Cristiane Menezes pelo apoio necessário ao desenvolvimento do trabalho e pelas valiosas sugestões.
- Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão da bolsa de estudo.
- Ao Dr. Róbson Ricardo Teixeira e Dr. Laércio Zambolim por aceitarem o convite de participar da banca de avaliação desse trabalho.
- Aos amigos Camila Vargas e Lucius Bomfim, pela amizade e confiança, pelas críticas e sugestões, pela boa convivência e por compartilharem comigo informações importantes para essa dissertação.
- Aos amigos de república Marcelo Marquini e Vitor Candian pela ótima convivência e pelos momentos de descontração.
- Aos meus amigos de graduação Lívia Leite, Tiago Akatsuka e Rafael Henrique, os quais sempre torceram pelo meu sucesso.
- Aos amigos de DEQ pelos agradáveis momentos compartilhados.
- Ao amigo Eder, pela amizade, por sugestões feitas em meu trabalho e pela presteza na aquisição de vários espectros de ressonância magnética nuclear.
- Aos funcionários Ricardo Natalino, Márcio, Cristiane e Onesina, pela atenção e eficiência em seus trabalhos que foram fundamentais para mim.
- Aos alunos de QUI 086, que de certa forma me motivaram a continuar uma caminhada pela busca de conhecimentos.

CONTEÚDO

Página

LISTA DE TABELAS	vi
LISTA DE ESQUEMAS	viii
LISTA DE FIGURAS	viii
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xii
RESUMO	xiii
ABSTRACT	xiii

INTRODUÇÃO GERAL

<i>N-R</i> -Sulfonilditiocarbimatos no contexto do desenvolvimento de fármacos e agroquímicos	1
---	---

CAPÍTULO 1

Síntese e caracterização de complexos de Pd(II) e Zn(II) com derivados de <i>N-R</i> -sulfonilditiocarbimatos	3
1.1. INTRODUÇÃO	3
1.2. OBJETIVOS	4
1.3. METODOLOGIA	4
1.3.1. Reagentes e solventes utilizados	4
1.3.2. Caracterizações físicas e espectroscópicas	5
1.3.3. Sínteses	6
1.4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	19
1.4.1. Sulfonamidas	20
1.4.2. <i>N-R</i> -sulfonilditiocarbimatos de potássio diidratados	21
1.4.3. Bis(trifenilfosfina)- <i>N-R</i> -sulfonilditiocarbimato paládio(II)	22
1.4.4. Sais de complexos bis(4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)paladato(II) e bis(4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II)	42
1.5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	53

CAPÍTULO 2

Avaliação da atividade biológica de complexos de Pd(II) e Zn(II) derivados de <i>N-R</i> -sulfonilditiocarbimatos	54
2.1. INTRODUÇÃO	54
2.1.1. Atividade de complexos derivados de <i>N-R</i> -sulfonilditiocarbimatos contra fungos fitopatogênicos: progressos e perspectivas	54

2.1.2. Atividade antimicrobiana de complexos de <i>N</i> -R-sulfonilditiocarbimatos: investigações iniciais	58
2.2. OBJETIVOS	58
2.3. METODOLOGIA	59
2.3.1. Atividade antifúngica.....	59
2.3.2. Atividade antibacteriana.....	60
2.4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	61
2.4.1. Avaliação da atividade antifúngica frente ao fungo <i>Botrytis cinerea</i>	61
2.4.2. Avaliação da atividade antimicrobiana frente <i>E. coli</i> e <i>S. aureus</i>	65
2.5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	66
 CONCLUSÕES GERAIS	 67
 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	 68
 ANEXO A	
Espectros vibracionais FT-IR.....	74
 ANEXO B	
Espectros de ressonância magnética nuclear de ¹ H, ¹³ C e ³¹ P { ¹ H}	84
 ANEXO C	
Espectros eletrônicos UV -Vis	102
 ANEXO D	
Dados cristalográficos.....	104
 ANEXO E	
Curvas de crescimento das colônias de <i>Botrytis cinerea</i>	116
 ANEXO F	
Curvas dose vs inibição do crescimento das colônias de <i>Botrytis cinerea</i>	120
 ANEXO G	
Curvas dose vs área abaixo da curva do crescimento micelial (AACCM) das colônias de <i>Botrytis cinerea</i>	123

LISTA DE TABELAS

		Página
TABELA 1	Rendimentos das reações de síntese das sulfonamidas	8
TABELA 2	Rendimentos das reações de síntese dos sais <i>N-R</i> -sulfonilditiocarbimatos de potássio diidratados	9
TABELA 3	Rendimento das reações de síntese de bis(trifenilfosfina)- <i>N-R</i> -sulfonilditiocarbimatopaládio(II)	10
TABELA 4	Rendimento das reações de síntese dos sais derivados dos complexos bis(4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)paladato(II) (5) e bis(4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) (6)	15
TABELA 5	Faixas de temperatura de fusão das sulfonamidas sintetizadas	20
TABELA 6	Números de onda / cm^{-1} das principais bandas observadas nos espectros das sulfonamidas sintetizadas	20
TABELA 7	Número de onda / cm^{-1} das principais bandas observadas nos espectros dos sais <i>N-R</i> -sulfonilditiocarbimatos de potássio diidratados sintetizados	21
TABELA 8	Resultados das análises elementares e faixas de temperatura de fusão / decomposição de bis(trifenilfosfina)- <i>N-R</i> -sulfonilditiocarbimatopaládio(II)	23
TABELA 9	Número de onda / cm^{-1} das principais bandas presentes nos espectros vibracionais de bis(trifenilfosfina)- <i>N-R</i> -sulfonilditiocarbimatopaládio(II)	24
TABELA 10	Dados de RMN de ^1H de bis(trifenilfosfina)- <i>N-R</i> -sulfonilditiocarbimatopaládio(II)	27
TABELA 11	Dados de RMN de ^{13}C de bis(trifenilfosfina)- <i>N-R</i> -sulfonilditiocarbimatopaládio(II)	30
TABELA 12	Dados de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de bis(trifenilfosfina)- <i>N-R</i> -sulfonilditiocarbimatopaládio(II)	32
TABELA 13	Bandas de absorção no espectro eletrônico de bis(trifenilfosfina)- <i>N-R</i> -sulfonilditiocarbimatopaládio(II)	36
TABELA 14	Importantes ângulos de ligação / $^\circ$ e distâncias de ligação / Å dos complexos 4a, 4b e 4d	38
TABELA 15	Faixas de temperatura de fusão / $^\circ\text{C}$ e principais bandas presentes nos espectros vibracionais dos compostos 6d e 6e	43
TABELA 16	Resultados das análises elementares e faixas de temperatura de fusão dos compostos 5 e 6	43
TABELA 17	Condutividades molares eletrolíticas (Λ_m) dos compostos 5 e 6	44

TABELA 18	Número de onda / cm^{-1} das principais bandas presentes nos espectros vibracionais dos compostos 5 e 6	45
TABELA 19	Dados de RMN de ^1H dos compostos 5 e 6	48
TABELA 20	Dados de RMN de ^{13}C dos compostos 5 e 6 (sinais dos ânions)	50
TABELA 21	Dados de RMN de ^{13}C dos compostos 5 e 6 (sinais dos cátions)	51
TABELA 22	Bandas de absorção no espectro eletrônico dos compostos da classe 5	52
TABELA 23	Valores de IC_{50} , C_{max} e C_{min} obtidos pelos compostos avaliados	63
TABELA 24	Halos de inibição do crescimento de <i>E. coli</i> e <i>S. aureus</i>	65

LISTA DE ESQUEMAS

		Página
ESQUEMA 1	Síntese de ditiocarbimatos	3
ESQUEMA 2	Sínteses dos compostos de Pd(II) e Zn(II)	6
ESQUEMA 3	Reação de síntese das sulfonamidas	7
ESQUEMA 4	Sínteses de <i>N</i> -R-sulfonilditiocarbimatos de potássio di-hidratados	8
ESQUEMA 5	Sínteses dos complexos bis(trifenilfosfina)- <i>N</i> -R-sulfonilditiocarbimatopaládio(II)	9
ESQUEMA 6	Sínteses dos sais derivados dos complexos bis(4-fluorofenilsulfonilditiocarbimatopaladato(II) e bis(4-fluorofenilsulfonilditiocarbimatozincato(II)	14
ESQUEMA 7	Identificação dos átomos nos ligantes ditiocarbimatos e trifenilfosfina	27
ESQUEMA 8	Proposta de caminho reacional para a formação do produto <i>trans</i> -[Pd(PPh ₃) ₂ (SH) ₂]	33
ESQUEMA 9	Diagrama de energia dos orbitais atômicos d de complexos quadráticos	34
ESQUEMA 10	Diagrama de OM's σ para complexos quadráticos ML ₄ de simetria D _{4h}	35
ESQUEMA 11	Possíveis transições eletrônicas para complexos quadráticos d ⁸	37
ESQUEMA 12	Numeração dos átomos utilizada nos estudos por difração de raios X	38
ESQUEMA 13	Proposta de caminho reacional para a síntese de bis(trifenilfosfina)- <i>N</i> -R-sulfonilditiocarbimatopaládio(II)	41

LISTA DE FIGURAS

		Página
FIGURA 1	Bis(trifenilfosfina)- <i>N</i> -etilsulfonilditiocarbimatopaládio(II) (4a)	10
FIGURA 2	Bis(trifenilfosfina)- <i>N</i> -butilsulfonilditiocarbimatopaládio(II) (4b)	10
FIGURA 3	Bis(trifenilfosfina)- <i>N</i> -octilsulfonilditiocarbimatopaládio(II) (4c)	11
FIGURA 4	Bis(trifenilfosfina)- <i>N</i> -4- fluorofenilsulfonilditiocarbimatopaládio(II) (4d)	12
FIGURA 5	Bis(trifenilfosfina)- <i>N</i> -4- clorofenilsulfonilditiocarbimatopaládio(II) (4e)	12
FIGURA 6	Bis(trifenilfosfina)- <i>N</i> -4- bromofenilsulfonilditiocarbimatopaládio(II) (4f)	13
FIGURA 7	Bis(trifenilfosfina)- <i>N</i> -4- iodofenilsulfonilditiocarbimatopaládio(II) (4g)	13
FIGURA 8	Bis(<i>N</i> -4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)paladato(II) de metiltrifenilfosfônio (5a)	15
FIGURA 9	Bis(<i>N</i> -4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)paladato(II) de etiltrifenilfosfônio (5b)	16
FIGURA 10	Bis(<i>N</i> -4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)paladato(II) de butiltrifenilfosfônio (5c)	16
FIGURA 11	Bis(<i>N</i> -4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)paladato(II) de tetrafenilfosfônio (5d)	17
FIGURA 12	Bis(<i>N</i> -4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de metiltrifenilfosfônio (6a)	18
FIGURA 13	Bis(<i>N</i> -4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de etiltrifenilfosfônio (6b)	18
FIGURA 14	Bis(<i>N</i> -4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de butiltrifenilfosfônio (6c)	19
FIGURA 15	Comparação dos espectros de absorção no infravermelho entre os compostos 2c e 3c	22
FIGURA 16	Estrutura dos complexos bis(trifenilfosfina)- <i>N</i> - <i>R</i> - sulfonilditiocarbimatopaládio(II)	23
FIGURA 17	Comparação dos espectros de absorção no infravermelho entre os compostos 3e e 4e	24
FIGURA 18	Estruturas de ressonância para ânions ditiocarbimatos	25

		Página
FIGURA 19	RMN de ^1H do complexo 4a	26
FIGURA 20	RMN de ^{13}C do complexo 4a	28
FIGURA 21	RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ do complexo 4d nas temperaturas de (a) 20°C e (b) -25°C	32
FIGURA 22	Representação da estrutura cristalográfica do composto 4a	40
FIGURA 23	Representação da estrutura cristalográfica do composto 4b	40
FIGURA 24	Representação da estrutura cristalográfica do composto 4d	41
FIGURA 25	Compostos de Pd(II) (5) e Zn(II) (6) sintetizados	42
FIGURA 26	Comparação dos espectros de absorção no infravermelho entre os compostos 3d, 5a e 6a	46
FIGURA 27	RMN de ^1H do composto 5a	47
FIGURA 28	RMN de ^{13}C do composto 5a	49
FIGURA 29	Espectro eletrônico do composto 5a	52
FIGURA 30	Principais ditiocarbamatos com atividade fungicida	56
FIGURA 31	Curvas de crescimento micelial de <i>Botrytis cinerea</i> em função do tempo para variadas concentrações do composto 6d	61
FIGURA 32	Curva de porcentagem de inibição do crescimento das colônias de <i>Botrytis cinerea</i> em função das concentrações de 6d após 72 horas de incubação	62
FIGURA 33	Curva de AACCM das colônias de <i>Botrytis cinerea</i> em função das concentrações de 6d durante 72 horas de incubação	62

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

DMSO- d_6	Dimetilsulfóxido deuterado
$CDCl_3$	Clorofórmio deuterado
CD_2Cl_2	Cloreto de metileno deuterado
Hz	Hertz
J	Constante de acoplamento
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
TMS	Tetrametilsilano
UV-Vis	Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta e Visível
IV	Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho
$\bar{\nu}_{máx}$	Número de onda de máxima absorção
δ	Deslocamento químico
ν	Estiramento axial de ligação
d	Dupleto
dd	Dupleto duplo
m	Multiplero
s	Simpleto
t	Triplero
pt	<i>Pseudo</i> -triplero
sl	Sinal largo
λ	Comprimento de onda
Λ_m	Condutividade molar eletrolítica
FM	Formula molecular
MM	Massa molar
T_f	Temperatura de fusão
ppm	Partes por milhão
EBDC's	Etilenobis(ditiocarbamatos)
DMDC's	Dimetilditiocarbamatos
UFC	Unidades formadoras de colônias
BDA	Batata-Dextrose-Ágar
AACCM	Área abaixo da curva de crescimento micelial

RESUMO

OLIVEIRA, Alexandre Almeida, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, Julho de 2013. **Compostos de Pd(II) e Zn(II) derivados de N-R-sulfonilditiocarbimatos: Síntese, caracterização e avaliação da atividade antimicrobiana.** Orientador: Marcelo Ribeiro Leite de Oliveira. Coorientadores: Daniele Cristiane Menezes e Mayura Marques Magalhães Rubinger.

Com o objetivo de ampliar o conhecimento relacionado à natureza estrutural dos complexos baseados em ligantes N-R-sulfonilditiocarbimatos, no presente trabalho são discutidos a síntese e a caracterização de sete novos complexos heteroléticos de paládio(II) $[Pd(RSO_2N=CS_2)(PPh_3)_2]$ ($R = C_2H_5, C_4H_9, C_8H_{17}, 4-FC_6H_4, 4-ClC_6H_4, 4-BrC_6H_4, 4-IC_6H_4$), quatro novos sais de complexos homoléticos de paládio(II) $(PPh_3R)_2[Pd(4-FC_6H_4SO_2N=CS_2)_2]$ ($R = CH_3, C_2H_5, C_4H_9, C_6H_5$) e três novos sais de complexos homoléticos de zinco(II) $(PPh_3R)_2[Zn(4-FC_6H_4SO_2N=CS_2)_2]$ ($R = CH_3, C_2H_5$ e C_4H_9). Os compostos foram caracterizados por temperaturas de fusão, análises elementares, espectroscopia vibracional, espectroscopia eletrônica, ressonância magnética nuclear de 1H , ^{13}C e ^{31}P , bem como por análises de difração de raios X. Os dados obtidos estão de acordo com as estruturas propostas. Os compostos sintetizados, os sais N-R-sulfonilditiocarbimatos de potássio e os haletos de R-trifenilfosfônio tiveram suas atividades antimicrobianas avaliadas contra as bactérias *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*. Exceto os complexos de Pd(II), todos os compostos se mostraram ativos. A atividade fungicida *in vitro* dos compostos bis(4-fluorofenilsulfonilditio-carbimato)zincato(II) de R-trifenilfosfônio foi investigada contra *Botrytis cinerea*. Alguns dos compostos testados apresentaram valores IC_{50} menores do que o composto bis(dimetilditiocarbimato)zincato(II), princípio ativo com conhecida ação fungicida, o que indica um grande potencial agroquímico dos novos compostos. Verificou-se, ainda, que a natureza dos grupos R no cátion R-trifenilfosfônio influencia a atividade dos sais bis(4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de R-trifenilfosfônio, com ordem decrescente de atividade $PPh_4^+ > C_4H_9PPh_3^+ > C_2H_5PPh_3^+ > CH_3PPh_3^+$.

ABSTRACT

OLIVEIRA, Alexandre Almeida, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, July, 2013. **Pd(II) and Zn(II) compounds derivatives of *N*-R-sulphonyldithiocarbimates: Synthesis, characterization and evaluation of antimicrobial activity.** Adviser: Marcelo Ribeiro Leite de Oliveira. Co-advisers: Daniele Cristiane Menezes and Mayura Marques Magalhães Rubinger.

Aiming to increase the knowledge on the structure of complexes based on *N*-R-sulphonyldithiocarbimate ligands, in the present work are discussed the syntheses and characterization of seven new heteroleptic palladium(II) complexes $[\text{Pd}(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_8\text{H}_{17}, 4\text{-FC}_6\text{H}_4, 4\text{-ClC}_6\text{H}_4, 4\text{-BrC}_6\text{H}_4$ and $4\text{-IC}_6\text{H}_4$), four new salts of homoleptic palladium(II) complexes $[\text{PPh}_3\text{R}]_2[\text{Pd}(4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_5$) and three new salts of homoleptic zinc(II) complexes $[\text{PPh}_3\text{R}]_2[\text{Zn}(4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_4\text{H}_9$). The compounds were characterized by their melting points, elemental analyses, vibrational spectroscopy, electronic spectroscopy, ^1H , ^{13}C and ^{31}P NMR spectroscopy, as well as X ray diffraction. The data collected are in agreement with the proposed structures. The synthesized compounds, the parent potassium *N*-R-sulphonyldithiocarbimates and R-triphenylphosphonium halides had their antimicrobial activities evaluated against *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*. Except for the Pd(II) complexes, all compounds were active. The *in vitro* antifungal activity of the R-triphenylphosphonium bis(4-fluorophenylsulphonyldithiocarbimate)zincate(II) compounds was investigated against *Botrytis cinerea*. Some of the tested compounds presented IC_{50} values which were inferior to those observed for bis(dimethyldithiocarbimato)zinc(II), active ingredient with known action fungicide, thus indicating a great agrochemical potential of the new compounds. It was also verified that the nature of the R group in the R-triphenylphosphonium cation influences the activity of the bis(4-fluorophenylsulphonyldithiocarbimate)zincate(II) salts, which decrease in the following sequence: $\text{PPh}_4^+ > \text{C}_4\text{H}_9\text{PPh}_3^+ > \text{C}_2\text{H}_5\text{PPh}_3^+ > \text{CH}_3\text{PPh}_3^+$.

INTRODUÇÃO GERAL

N-R-SULFONILDITIOCARBIMATOS NO CONTEXTO DO DESENVOLVIMENTO DE FÁRMACOS E AGROQUÍMICOS

Alfred Werner foi o primeiro químico inorgânico a ser agraciado com o Prêmio Nobel de Química em 1913 por suas contribuições ao desenvolvimento da estereoquímica dos compostos de coordenação. No século que se passou entre os trabalhos de Werner até os dias atuais, a Química Inorgânica recebeu grande destaque em dois cenários científicos: desenvolvimento de novos agroquímicos e Química Inorgânica Medicinal.

No desenvolvimento de agroquímicos, destacam-se os fungicidas derivados de dimetilditiocarbamato e etilenobis(ditiocarbamato), em especial o Mancozeb, com um princípio ativo baseado em íons Mn(II) e Zn(II) de grande longevidade na indústria. Por quase 50 anos o Mancozeb tem sido uma importante ferramenta no controle de fungos fitopatogênicos (GULLINO *et al*, 2010).

No contexto da Química Inorgânica Medicinal, compostos de coordenação ganharam projeção como agentes terapêuticos principalmente após a descoberta das propriedades antitumorais do complexo *cis*-diaminodicloroplatina(II), conhecido como cisplatina. Essa descoberta constituiu um marco da Química Inorgânica e impulsionou o surgimento de pesquisas envolvendo o desenvolvimento de fármacos baseados em metais (BERALDO, 2005).

As duas áreas de pesquisa continuam muito importantes e estão relacionadas a dois grandes desafios do século XXI: o aumento da eficiência na produtividade agrícola e a obtenção de fármacos mais ativos e menos tóxicos. Nos dois casos, uma estratégia importante é o desenvolvimento de novos ingredientes eficientes em baixas concentrações, que sejam inócuos aos seres humanos e ao meio ambiente. Nesse contexto, a atividade biológica de complexos derivados de ditiocarbimatos tem sido investigada e os resultados são promissores (ALVES *et al*, 2009; AMIN *et al*, 2011; BOTTEGA *et al*, 2013).

Este trabalho é resultado de um contínuo esforço pela busca de novos complexos baseados em ligantes ditiocarbimatos derivados de sulfonamidas, que possuam pronunciada atividade contra microorganismos patogênicos. Especificamente, os objetivos desse trabalho foram sintetizar, purificar e caracterizar compostos inéditos de

Zn(II) e Pd(II) com trifenilfosfina e ânions *N-R*-sulfonilditiocarbimatos, além de avaliar, *in vitro*, suas atividades antifúngicas contra *Botrytis cinerea* e antibacteriana contra *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*.

Esta dissertação está dividida em duas partes: no capítulo 1, *Síntese e caracterização de complexos de Pd(II) e Zn(II) com derivados de N-R-sulfonilditiocarbimatos*, são apresentados alguns dos progressos relacionados à química dos complexos derivados de ânions ditiocarbimato, bem como os resultados referentes a síntese e caracterização de novos derivados de ditiocarbimatos contendo os centros metálicos Pd(II) e Zn(II). No capítulo 2, *Avaliação da atividade biológica de complexos de Pd(II) e Zn(II) derivados de N-R-sulfonilditiocarbimatos*, são apresentadas as investigações relacionadas à atividade antimicrobiana dos compostos sintetizados.

CAPÍTULO 1

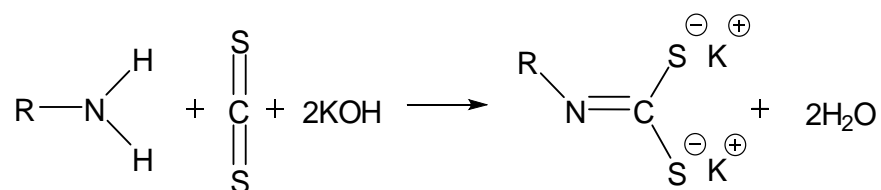
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE Pd(II) e Zn(II) COM DERIVADOS DE *N*-R-SULFONILDITIOCARBIMATOS

1.1. INTRODUÇÃO

É grande o interesse pela química dos compostos de coordenação baseados em ligantes com átomos de enxofre doadores de elétrons. Novos compostos têm sido sintetizados nas últimas décadas com diferentes propriedades e aplicações tais como: aceleradores da vulcanização da borracha (COSTA *et al*, 2003), agentes precipitadores de metais no tratamento de águas residuais (WHO, 1988), obtenção de novos semicondutores baseados em sulfetos metálicos (MALIK *et al*, 2010).

Na indústria agroquímica, especial destaque é dado aos ditiocarbamatos, ativos contra amplo espectro de doenças causadas por fungos (ZAMBOLIM *et al*, 2008). Complexos derivados desses ligantes também possuem atividade contra microorganismos (fungos e bactérias) de importância médica (MENEZES *et al*, 2008; MONTI *et al*, 2012), apresentam atividade antitumoral (CHEN *et al*, 2006), são amenizadores de efeitos colaterais em quimioterapia (MARZANO *et al*, 2002) e são usados no tratamento de alcoolismo crônico (SUH *et al*, 2006).

Uma classe de ligantes ditiolatos vem sendo extensivamente estudada. Trata-se dos ditiocarbimatos, ânions divalentes cuja síntese se deve a capacidade de amins primárias reagirem com dissulfeto de carbono em meio alcalino (Esquema 1).



Esquema 1. Síntese de ditiocarbimatos

Ditiocarbimatos podem se coordenar a cátions metálicos produzindo complexos. Esses estudos começaram com Fackler e Coucouvanis (1965, 1966) que descreveram a síntese e caracterização de *N*-cianoditiocarbimato de potássio ($\text{K}_2\text{S}_2\text{C}=\text{NCN}$) e os primeiros complexos aniônicos de Ni(II), Pd(II) e Pt(II). Em seguida, F. A. Cotton e J. A. McCleverty (1967) reportaram novamente a síntese desse ligante, bem como dos seus complexos de Au(III), Cu(II), Zn(II) e Tl(III).

Mais de duas décadas depois surgiu uma nova classe de ligantes ditiocarbimatos denominados *N*-R-sulfonilditiocarbimatos. Esses ânions, diferentemente dos citados anteriormente obtidos de aminas primárias, são obtidos a partir de sulfonamidas primárias. Aspectos relacionados à síntese e caracterização estrutural dos *N*-R-sulfonilditiocarbimatos de potássio $K_2(RSO_2N = CS_2) \cdot 2H_2O$ (R = Ph ou 4-ClC₆H₄), bem como dos respectivos complexos com Ni(II) foram discutidos pela primeira vez por Hummel e Korn (1989). Nos últimos anos foram reportadas a síntese e caracterização de vários complexos dessa classe (AMIN *et al*, 2006, 2008; FRANÇA *et al*, 2006).

1.2. OBJETIVOS

Com a finalidade de ampliar os conhecimentos sobre a química dos compostos de coordenação derivados de ligantes *N*-R-sulfonilditiocarbimatos, neste trabalho foi feito o estudo da síntese e caracterização de complexos homolépticos de Pd(II) ou Zn(II), bem como complexos de Pd(II) com ligantes *N*-R-sulfonilditiocarbimatos e trifenilfosfina. Estudos estruturais envolvendo complexos análogos aos que foram sintetizados encontram-se publicados na literatura (OLIVEIRA, 2003; SINGH, 2010; 2011; AMIN, 2011; ALVES, 2009).

1.3. METODOLOGIA

1.3.1. Reagentes e solventes utilizados

Os seguintes reagentes empregados são de procedência Sigma-Aldrich e foram utilizados sem purificação prévia: 4-clorobenzenossulfonamida; cloreto de 4-fluorobenzenossulfonila; cloreto de 4-bromobenzenossulfonila; cloreto de 4-iodobenzenossulfonila; cloreto de etanossulfonila; cloreto de butanossulfonila; cloreto de octanossulfonila; tetracloropaladato(II) de potássio e trifenilfosfina. Outros reagentes foram adquiridos das marcas: Vetec Química Fina (hidróxido de amônio 30 - 32%, ácido nítrico, ácido sulfúrico, hidróxido de potássio em pó, acetato de zinco diidratado e dissulfeto de carbono), Alfa Aesar (cloreto de tetrafenilfosfônio, cloreto de etiltripenilfosfônio, brometo de 1-butiltrifenilfosfônio, brometo de tetrabutilamônio), Spectrum (brometo de metiltrifenilfosfônio) e da marca Synth (peróxido de hidrogênio 35%). Os solventes utilizados para a obtenção de espectros de ressonância magnética

nuclear foram adquiridos da Sigma-Aldrich (CDCl_3) e Cambridge Isotope Laboratories (DMSO-d_6 e CD_2Cl_2).

Nas sínteses, purificações e ensaios de solubilidade foram empregados solventes de grau P.A., os quais foram empregados sem tratamento prévio. Os solventes são de procedência da Proquímios (dimetilsulfóxido, éter dietílico, acetona e clorofórmio) e Vetec Química Fina (etanol, metanol, acetato de etila, tolueno, diclorometano, acetonitrila, hexano e *N,N*-dimetilformamida).

1.3.2. Caracterizações físicas e espectroscópicas

a) **Temperatura de fusão** - as temperaturas não corrigidas das faixas de fusão / decomposição dos compostos foram obtidas com o aparelho MQAPF-302 Mettler FP%.

b) **Espectroscopia vibracional** - os espectros de absorção na região do infravermelho dos complexos de Pd(II), Zn(II) e dos sais *N-R*-sulfonilditiocarbimatos de potássio diidratados foram registrados no espectrofotômetro Perkin-Elmer FT-IR 1000, empregando-se o método de transmitância e janela de CsI, com faixa de leitura espectral de 4000 a 200 cm^{-1} . Os espectros dos demais compostos foram obtidos na faixa de 4000-400 cm^{-1} em um espectrofotômetro Varian 660 - IR, o qual emprega o método de reflectância total atenuada.

c) **Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)** - os espectros de RMN de ^1H (300 MHz), ^{13}C (75 MHz) e ^{31}P (121 MHz), com tratamento de dados por transformada de Fourier, foram obtidos em um espectrômetro VARIAN (MERCURY 300). Os experimentos foram realizados em soluções de CDCl_3 , CD_2Cl_2 ou DMSO-d_6 . Tetrametilsilano (TMS) ou ácido fosfórico (H_3PO_4 , 85%) foram utilizados como padrões de referência interna ($\delta = 0$) nos espectros de ^1H e ^{31}P , respectivamente. As constantes de acoplamento escalar (*J*) foram expressas em Hertz (Hz) e os deslocamentos químicos (δ) em ppm.

d) **Espectroscopia eletrônica** - espectros de absorção nas regiões do ultravioleta e visível foram obtidos em um espectrômetro Agilent UV 8453. Os experimentos foram realizados em soluções de acetonitrila e diclorometano ($C \approx 10^{-3}$ e 10^{-5} mol/L), utilizando células de quartzo com caminho óptico de um centímetro.

e) **Análise elementar de CHN** - análises percentuais de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram realizadas em aparelhos Perkin Elmer modelo CHN – 2400.

f) **Análise elementar de metais** – as análises percentuais de paládio e zinco foram realizadas utilizando-se um espectrofotômetro de absorção atômica Varian

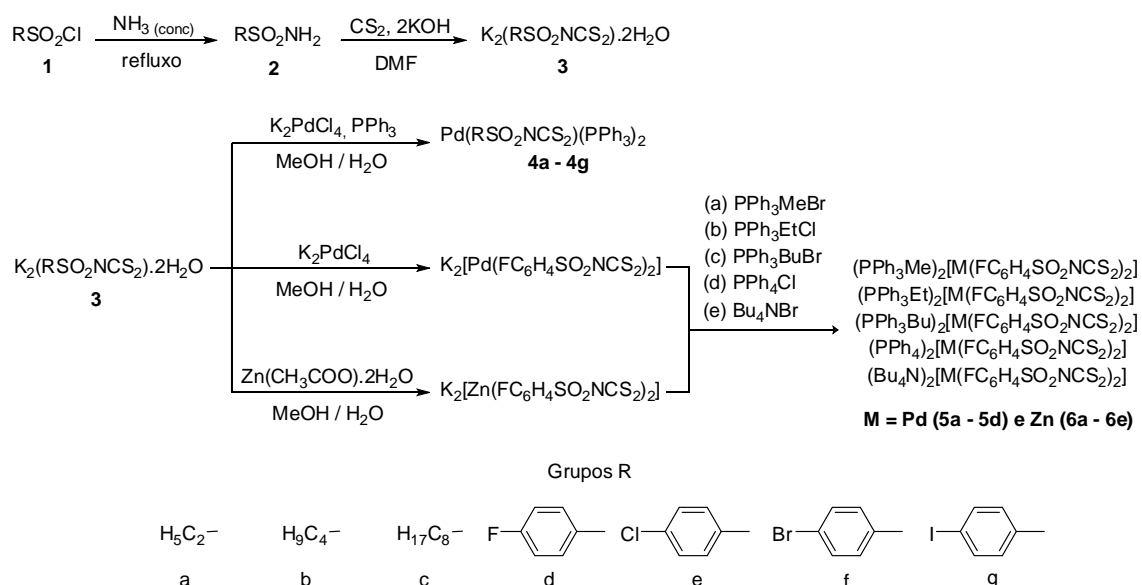
(Spectra AA-200). A dosagem de paládio foi realizada por emissão atômica (363.5 nm, largura de fenda de 0.1 nm e chama de acetileno / óxido nitroso) e a dosagem de zinco foi realizada por absorção atômica (213.9 nm, largura de fenda de 1.0 nm e chama de ar / acetileno) (VARIAN, 1989), sendo todas as amostras digeridas em ácido nítrico 65%.

g) **Difração de Raios X** – monocristais adequados dos complexos **4a**, **4b** e **4d** foram obtidos após a evaporação lenta à temperatura ambiente das soluções CH₂Cl₂ / CH₃CN (1:1), CH₂Cl₂ / MeOH (1:1) e CHCl₃ / tolueno (1:1), respectivamente. Os monocristais foram analisados por difração de raios X na temperatura de 296 K em um difratômetro Kappa CCD utilizando-se como fonte de radiação um tubo selado Mo K α ($\lambda = 0,71073\text{\AA}$). Os dados foram coletados utilizando-se os programas Denzo e Scalepack e corrigidos por efeitos de absorção pelo método Gaussian usando faces indexadas. As estruturas foram resolvidas por métodos diretos e refinadas pelo método de mínimos quadrados de matriz completa em F², ambos usando o programa SHELX.

h) **Condutividade molar eletrolítica (Λ_m)** – as medidas de condutividade molar eletrolítica dos compostos iônicos foram realizadas à temperatura ambiente em soluções de acetonitrila (0,001 mol/L) no aparelho Conductivity Meter Jenway 4010.

1.3.3. Sínteses

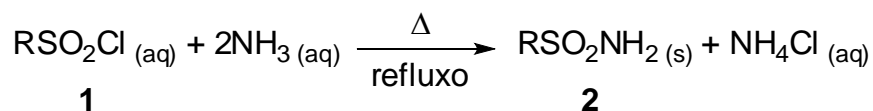
A seguir é mostrado um esquema geral da síntese de todos os compostos descritos neste trabalho:



Esquema 2. Sínteses dos compostos de Pd(II) e Zn(II)

1.3.3.1. Sulfonamidas (**2**)

A 4-clorobenzenossulfonamida (**2e**) foi adquirida comercialmente. As demais sulfonamidas: etanossulfonamida (**2a**), butanossulfonamida (**2b**), octanossulfonamida (**2c**), 4-fluorobenzenossulfonamida (**2d**), 4-bromobenzenossulfonamida (**2f**) e 4-iodossulfonamida (**2g**) foram sintetizadas conforme procedimentos descritos na literatura (VOGEL, 1989), como ilustra o Esquema 3.



Esquema 3. Reação de síntese das sulfonamidas

Foram adicionados 25,0 mmol do cloreto de sulfonila apropriado a um balão de fundo redondo contendo 10,0 mL de solução de NH₃ concentrada (30 - 32%; d = 0,91 g cm⁻³). Um condensador foi adaptado ao balão, sendo em sequência adicionados mais 40,0 mL de solução concentrada de NH₃. O sistema foi mantido em refluxo e sob agitação magnética por 30 minutos. Após esse tempo, deixou-se resfriar o meio reacional até a temperatura ambiente, sendo posteriormente adicionados 100 mL de água destilada fria, resultando na precipitação das sulfonamidas **2c**, **2d**, **2f** e **2g**. Esses produtos foram filtrados em funil de vidro sinterizado sob vácuo, lavados com água destilada fria e secos à pressão reduzida em dessecador contendo sílica gel.

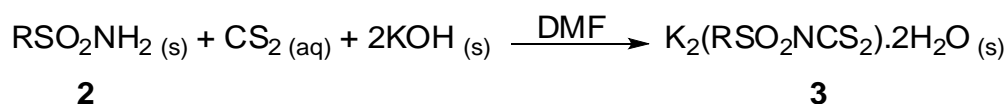
Para a obtenção de **2a** e **2b** o volume da solução foi reduzido para 1/3 por evaporação sob aquecimento. Após o resfriamento da mistura até a temperatura ambiente, realizou-se extração líquido-líquido com acetato de etila (30 x 15 mL). Adicionou-se sulfato de sódio anidro à fase orgânica contendo sulfonamida para a retirada de água residual proveniente da extração. A mistura foi filtrada e o solvente orgânico eliminado em evaporador rotatório resultando em sólidos brancos, os quais foram secos à pressão reduzida em dessecador. As quantidades dos produtos obtidas e os rendimentos das reações em relação ao cloreto de sulfonila empregado são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Rendimentos das reações de síntese das sulfonamidas

Sulfonamida	Quantidade de produto	Rendimento / %
2a	1,88 g; 17,3 mmol	69,2
2b	2,92 g; 21,3 mmol	85,2
2c	3,87 g; 20,0 mmol	80,0
2d	3,46 g; 19,8 mmol	79,2
2f	4,90 g; 20,8 mmol	83,2
2g	6,87 g; 24,3 mmol	97,2

1.3.3.2. *N*-R-sulfonilditiocarbimatos de potássio di-hidratados (**3**)

Os *N*-R-sulfonilditiocarbimatos de potássio di-hidratados foram preparados a partir das sulfonamidas através de procedimentos similares aos descritos na literatura (AMIN, 2008; FRANCA, 2006), conforme ilustrado no Esquema 4.

Esquema 4. Sínteses de *N*-R-sulfonilditiocarbimatos de potássio di-hidratados

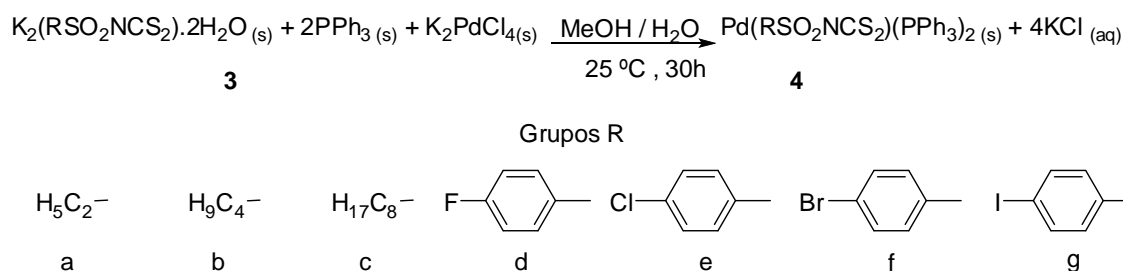
Foram adicionados 15,0 mmol da sulfonamida apropriada a um balão de fundo redondo contendo 15,0 mL de *N,N*-dimetilformamida. Em seguida foram adicionados ao balão 1,68 g (30,0 mmol) de hidróxido de potássio em pó e 0,90 mL (15,0 mmol) de dissulfeto de carbono. O sistema reacional foi mantido sob agitação por cerca de 2 horas até o total consumo do hidróxido de potássio. Em seguida, foram adicionados 30 mL de etanol gelado à mistura, a qual foi mantida sob agitação por mais 30 minutos. A mistura foi filtrada em funil de vidro sinterizado e os sólidos obtidos foram lavados com etanol gelado, acetato de etila e éter etílico, sendo posteriormente secos à pressão reduzida em dessecador e acondicionados sob refrigeração. As quantidades dos produtos obtidas e os rendimentos das reações em relação às sulfonamidas são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2. Rendimentos das reações de síntese dos sais
N-R-sulfonilditiocarbimatos de potássio diidratados

Ditiocarbimato	Quantidade de produto	Rendimento / %
3a	3,12 g; 10,5 mmol	70,0
3b	4,05 g; 12,5 mmol	83,3
3c	1,89 g; 4,95 mmol	33,0
3d	3,54 g; 9,75 mmol	65,0
3e	4,62 g; 12,2 mmol	81,3
3f	5,03 g; 11,9 mmol	79,3
3g	5,66 g; 12,0 mmol	80,0

1.3.3.3. Bis(trifenilfosfina)-*N-R*-sulfonilditiocarbimato-paládio(II) (**4**)

Foram sintetizados sete complexos de Pd(II) com trifenilfosfina e ligantes derivados de *N-R*-sulfonilditiocarbimatos. As sínteses foram realizadas conforme procedimentos descritos na literatura (SINGH, 2011), como ilustrado no Esquema 5.



Esquema 5. Sínteses dos complexos bis(trifenilfosfina)-*N-R*-sulfonilditiocarbimato-paládio(II)

A um balão de fundo redondo contendo 2 mmol de trifenilfosfina (0,524g) sob agitação magnética em 25 mL de metanol foram adicionados 10 mL de uma solução aquosa – metanólica (1:4 v/v) contendo 1 mmol do *N-R*-sulfonilditiocarbimato de potássio diidratado apropriado. Adicionou-se 1 mmol de tetracloropaladato(II) de potássio (0,326g) e a mistura foi agitada por 30 horas, à temperatura ambiente e sob atmosfera de nitrogênio. O sólido amarelo formado foi filtrado em funil de vidro sinterizado, lavado com excesso de água destilada e seco em dessecador na presença de sílica gel. Após seco, o produto foi lavado com éter etílico (3 x 10 mL) e novamente seco em dessecador na presença de sílica gel e sob pressão reduzida. As quantidades dos produtos obtidos e os rendimentos das reações em relação ao tetracloropaladato(II) de potássio são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Rendimento das reações de síntese de bis(trifenilfosfina)-*N*-*R*-sulfonilditiocarbimato paládio(II)

Complexo	Quantidade de produto	Rendimento / %
4a	0,749 g; 0,920 mmol	92,0
4b	0,721 g; 0,856 mmol	85,6
4c	0,796 g; 0,886 mmol	88,6
4d	0,743 g; 0,844 mmol	84,4
4e	0,766 g; 0,854 mmol	85,4
4f	0,747 g; 0,794 mmol	79,4
4g	0,801 g; 0,811 mmol	81,1

A seguir são mostrados os dados resultantes das caracterizações físicas e espectroscópicas dos compostos sintetizados.

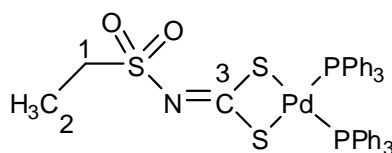


Figura 1. bis(trifenilfosfina)-*N*-etilsulfonilditiocarbimato paládio(II) (**4a**)

FM: C₃₉H₃₅NO₂P₂PdS₃. **MM:** 814,2632 g.mol⁻¹. **T_f:** 199,1 °C – 201,4 °C. **Aspecto:** sólido amarelo. **Análise elementar percentual: teórica (experimental):** C, 57,53 (57,68); H, 4,33 (4,11); N, 1,72 (1,79); Pd, 13,07 (13,26). **Infravermelho (principais bandas) (CsI, $\bar{\nu}_{max}/cm^{-1}$):** 1435 (ν C=N), 1302 (ν_{ass} SO₂), 1133 (ν_s SO₂), 1096 (ν C-P), 923 (ν_{ass} CS₂), 358 (ν Pd-S). **UV/Vis [CH₂Cl₂, λ (nm), ϵ (Lmol⁻¹cm⁻¹):** 231 (4,74) [$\pi \rightarrow \pi^*$ (NCS)]; 277 (4,55) [$\pi \rightarrow \pi^*$ (C₆H₅)]; 285 (4,52) [$\pi \rightarrow \pi^*$ (SCS)]; 309 (4,45) [$n \rightarrow \pi^*$ (S)]; 419 (2,63) [$n(S) \rightarrow P$]. **RMN de ¹³C (75 MHz, CDCl₃), δ (J / Hz):** 48,9 (C₁), 8,4 (C₂), 128,7 (C_{3'} – 5', t, J = 5,3), 129,6 (C_{1'}, t, J = 23,3), 131,2 (C_{4'}), 134,5 (C_{2'} – 6', t, J = 6,0), 200,8 (C₃). **RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃), δ (J / Hz):** 1,35 (H₂, 3H, t, ³J_{H2-H1} = 7,4), 3,08 (H₁, 2H, q, ³J_{H1-H2} = 7,4), 7,19 – 7,37 (PPh₃, 30H, m). **RMN de ³¹P (121 MHz, CDCl₃, 20°C) δ :** 30,45

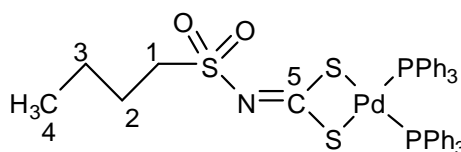


Figura 2. bis(trifenilfosfina)-*N*-butilsulfonilditiocarbimato paládio(II) (**4b**)

FM: C₄₁H₃₉NO₂P₂PdS₃. **MM:** 842,3164 g.mol⁻¹. **T_f:** 197,2 °C – 198,7 °C. **Aspecto:** sólido amarelo. **Análise elementar percentual: teórica (experimental):** C, 58,46 (58,54); H, 4,67 (4,51); N, 1,66 (1,73); Pd, 12,63 (13,11). **Infravermelho (principais bandas) (CsI, $\bar{\nu}_{máx}/cm^{-1}$):** 1435 (ν C=N), 1299 (ν_{ass} SO₂), 1130 (ν_s SO₂), 1097 (ν C-P), 922 e 914 (ν_{ass} CS₂), 369 (ν Pd-S). **UV/Vis [CH₂Cl₂, λ (nm), ϵ (Lmol⁻¹cm⁻¹):** 231 (4,67) [$\pi \rightarrow \pi^*$ (NCS)]; 277 (4,46) [$\pi \rightarrow \pi^*$ (C₆H₅)]; 286 (4,44) [$\pi \rightarrow \pi^*$ (SCS)]; 308 (4,35) [$n \rightarrow \pi^*$ (S)]; 413 (2,78) [$n(S) \rightarrow P$]. **RMN de ¹³C (75 MHz, CDCl₃), δ (J / Hz):** 54,4 (C₁), 25,5 (C₂), 21,9 (C₃), 13,9 (C₄), 128,7 (C_{3'}-_{5'}, t, $J = 5,3$), 129,5 (C_{1'}, t, $J = 23,3$), 131,2 (C_{4'}), 134,5 (C_{2'}-_{6'}, t, $J = 6,0$), 200,8 (C₅). **RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃), δ (J / Hz):** 0,88 (H₄, 3H, t, $^3J_{H_4-H_3} = 7,3$), 1,37 (H₃, 2H, sext, $^3J_{H_3-H_4} = 7,3$), 1,77 – 1,87 (H₂, 2H, m), 3,07 (H₁, 2H, t, $^3J_{H_1-H_2} = 7,9$), 7,18 – 7,37 (PPh₃, 30H, m). **RMN de ³¹P (121 MHz, CDCl₃, 20°C) δ :** 30,48

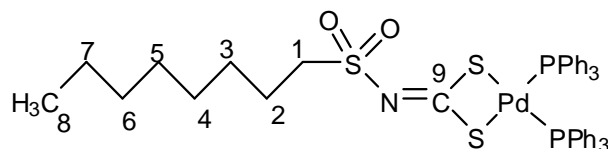


Figura 3. bis(trifenilfosfina)-N-octilsulfonilditiocarbimato-paládio(II) (**4c**)

FM: C₄₅H₄₇NO₂P₂PdS₃. **MM:** 898,4227 g.mol⁻¹. **T_f:** 198,0 °C – 200,0 °C. **Aspecto:** sólido amarelo. **Análise elementar percentual: teórica (experimental):** C, 60,16 (58,17); H, 5,27 (5,13); N, 1,56 (1,61); Pd, 11,85 (11,36). **Infravermelho (principais bandas) (CsI, $\bar{\nu}_{máx}/cm^{-1}$):** 1434 (ν C=N), 1305 (ν_{ass} SO₂), 1133 (ν_s SO₂), 1093 (ν C-P), 923 (ν_{ass} CS₂), 363 (ν Pd-S). **UV/Vis [CH₂Cl₂, λ (nm), ϵ (Lmol⁻¹cm⁻¹):** 231 (4,83) [$\pi \rightarrow \pi^*$ (NCS)]; 277 (4,52) [$\pi \rightarrow \pi^*$ (C₆H₅)]; 288 (4,51) [$\pi \rightarrow \pi^*$ (SCS)]; 312 (4,53) [$n \rightarrow \pi^*$ (S)]; 418 (2,66) [$n(S) \rightarrow P$]. **RMN de ¹³C (75 MHz, CDCl₃), δ (J / Hz):** 54,7 (C₁), 32,0 (C₂), 29,3 (C₃, C₄), 28,7 (C₅), 23,6 (C₆), 22,9 (C₇), 14,4 (C₈), 128,7 (C_{3'}-_{5'}, t, $J = 5,3$), 129,6 (C_{1'}, t, $J = 23,3$), 131,2 (C_{4'}), 134,5 (C_{2'}-_{6'}, t, $J = 6,0$ Hz), 200,7 (C₉). **RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃), δ (J / Hz):** 0,86 (H₈, 3H, t, $^3J_{H_8-H_7} = 5,9$), 1,20 – 1,34 (H_[7,6,5,4,3], 10H, m), 1,78 – 1,89 (H₂, 2H m), 3,06 (H₁, 2H, t, $^3J_{H_1-H_2} = 7,9$), 7,19 – 7,35 (PPh₃, 30H, m). **RMN de ³¹P (121 MHz, CDCl₃, 20°C) δ :** 30,47. **RMN de ³¹P (- 25°C) δ (J / Hz):** 31,46 (P₁, d, $J_{P_1-P_2} = 40,0$ Hz), 29,78 (P₂, d, $J_{P_2-P_1} = 40,0$ Hz).

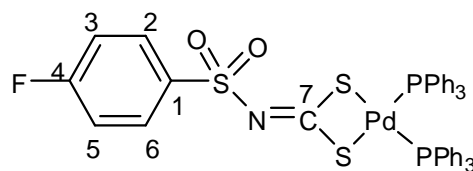


Figura 4. bis(trifenilfosfina)-*N*-4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato paládio(II) (**4d**)

FM: $C_{43}H_{34}FNO_2P_2PdS_3$. **MM:** 880,2965 $g \cdot mol^{-1}$. **T_f:** 202,0 °C – 203,0 °C. **Aspecto:** sólido amarelo. **Análise elementar percentual: teórica (experimental):** C, 58,67 (56,11); H, 3,89 (3,70); N, 1,59 (1,70); Pd, 12,09 (12,04). **Infravermelho (principais bandas) (CsI, $\bar{\nu}_{máx}/cm^{-1}$):** 1435 (ν C=N), 1311 (ν_{ass} SO₂), 1147 (ν_s SO₂), 1095 (ν C-P), 933 (ν_{ass} CS₂), 345 (ν Pd-S). **UV/Vis [CH₂Cl₂, λ (nm), ϵ (Lmol⁻¹cm⁻¹):** 231 (4,71) [$\pi \rightarrow \pi^*$ (NCS)]; 295 (4,59) [$\pi \rightarrow \pi^*$ (SCS)]; 311 (4,48) [$n \rightarrow \pi^*$ (S)]; 419 (2,74) [$n(S) \rightarrow P$]. **RMN de ¹³C (75 MHz, CDCl₃), δ (J / Hz):** 138,7 (C₁, d, $^4J_{C1-F} = 3,0$), 130,8 (C₂₋₆, d, $^3J_{C2,C6-F} = 9,2$), 115,3 (C₃₋₅, d, $^2J_{C3,C5-F} = 22,3$), 164,7 (C₄, d, $^1J_{C4-F} = 251,8$), 203,3 (C₇), 128,7 (C_{3'-5'}, t, $J = 5,3$), 129,4 (C_{1'}, t, $J = 23,3$), 131,2 (C_{4'}), 134,4 (C_{2'-6'}, t, $J = 6,0$). **RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃), δ (J / Hz):** 6,93 – 7,01 (H₃₋₅, 2H, m), 7,83 – 7,90 (H₂₋₆, 2H, m), 7,17 – 7,37 (PPh₃, 30H, m). **RMN de ³¹P (121 MHz, CDCl₃, 20°C) δ :** 30,59. **RMN de ³¹P (121 MHz, CDCl₃, - 25°C) δ (J / Hz):** 30,61 (P₁, d, $J_{P1-P2} = 39,0$ Hz), 29,75 (P₂, d, $J_{P2-P1} = 39,0$ Hz).

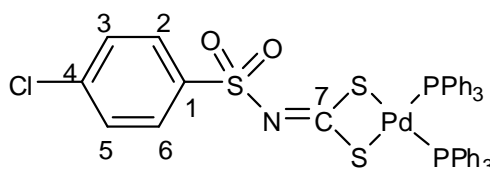


Figura 5. bis(trifenilfosfina)-*N*-4-clorofenilsulfonilditiocarbimato paládio(II) (**4e**)

FM: $C_{43}H_{34}ClNO_2P_2PdS_3$. **MM:** 896,7511 $g \cdot mol^{-1}$. **T_f:** 204,5 °C – 206,3 °C. **Aspecto:** sólido amarelo. **Análise elementar percentual: teórica (experimental):** C, 57,59 (55,57); H, 3,82 (3,67); N, 1,56 (1,53); Pd, 11,87 (11,42). **Infravermelho (principais bandas) (CsI, $\bar{\nu}_{máx}/cm^{-1}$):** 1435 (ν C=N), 1310 (ν_{ass} SO₂), 1149 (ν_s SO₂), 1086 (ν C-P), 927 e 920 (ν_{ass} CS₂), 353 e 331 (ν Pd-S). **UV/Vis [CH₂Cl₂, λ (nm), ϵ (Lmol⁻¹cm⁻¹):** 232 (4,70) [$\pi \rightarrow \pi^*$ (NCS)]; 297 (4,55) [$\pi \rightarrow \pi^*$ (SCS)]; 312 (4,44) [$n \rightarrow \pi^*$ (S)]; 411 (2,84) [$n(S) \rightarrow P$]. **RMN de ¹³C (75 MHz, CDCl₃), δ (J / Hz):** 141,2 (C₁), 128,4 (C₂₋₆), 129,7 (C₃₋₅), 137,9 (C₄), 203,8 (C₇), 128,7 (C_{3'-5'}, t, $J = 5,3$), 129,3 (C_{1'}, t, $J = 23,3$), 131,2 (C_{4'}), 134,4 (C_{2'-6'}, t, $J = 6,0$). **RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃), δ (J / Hz):** 7,79 (H₂₋₆, 2H, d, $^3J_{H2-H3} = ^3J_{H6-H5} = 9,0$), 7,20 – 7,35 (H₃₋₅ + PPh₃, 32H, m). **RMN de ³¹P (121 MHz, CDCl₃, 20°C) δ :** 30,60.

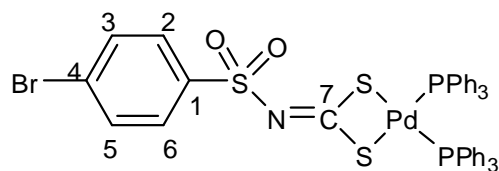


Figura 6. bis(trifenilfosfina)-*N*-4-bromofenilsulfonilditiocarbimato paládio(II) (**4f**)

FM: C₄₃H₃₄BrNO₂P₂PdS₃. **MM:** 941,2021 g.mol⁻¹. **T_f:** 203,0 °C – 205,0 °C. **Aspecto:** sólido amarelo. **Análise elementar percentual: teórica (experimental):** C, 54,87 (52,23); H, 3,64 (3,28); N, 1,49 (1,38); Pd, 11,31 (11,24). **Infravermelho (principais bandas) (CsI, $\bar{\nu}_{máx}/cm^{-1}$):** 1435 (ν C=N), 1313 (ν_{ass} SO₂), 1147 (ν_s SO₂), 1097 (ν C-P), 922 (ν_{ass} CS₂), 351 e 330 (ν Pd-S). **UV/Vis [CH₂Cl₂, λ (nm), ϵ (Lmol⁻¹cm⁻¹):** 232 (4,74) [$\pi \rightarrow \pi^*$ (NCS)]; 297 (4,55) [$\pi \rightarrow \pi^*$ (SCS)]; 313 (4,43) [$n \rightarrow \pi^*$ (S)]; 416 (2,85) [$n(S) \rightarrow P$]. **RMN de ¹³C (75 MHz, CD₂Cl₂), δ (J / Hz):** 141,6 (C₁), 129,2 (C₂₋₆), 131,3 (C₃₋₅), 126,3 (C₄), 203,5 (C₇), 128,5 (C_{3'-5'}, t, $J = 5,3$), 128,8 (C_{1'}, pt, $J = 24,1$), 131,1 (C_{4'}), 134,2 (C_{2'-6'}, t, $J = 6,0$). **RMN de ¹H (300 MHz, CD₂Cl₂), δ (J / Hz):** 7,29 – 7,53 (PPh₃ + H₃₋₅, 32H, m), 7,65 (H₂₋₆, 2H, sl). **RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃), δ (J / Hz):** 7,21 – 7,36 (PPh₃, 30H, m), 7,45 (H₃₋₅, 2H, d, $^3J_{H3-H2} = ^3J_{H5-H6} = 7,3$), 7,73 (H₂₋₆, 2H, d, $^3J_{H2-H3} = ^3J_{H6-H5} = 7,3$). **RMN de ³¹P (121 MHz, CDCl₃, 20°C) δ :** 30,62.

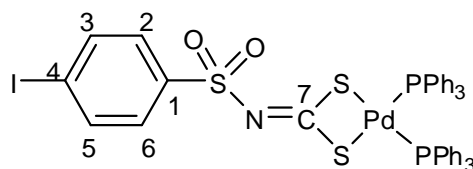
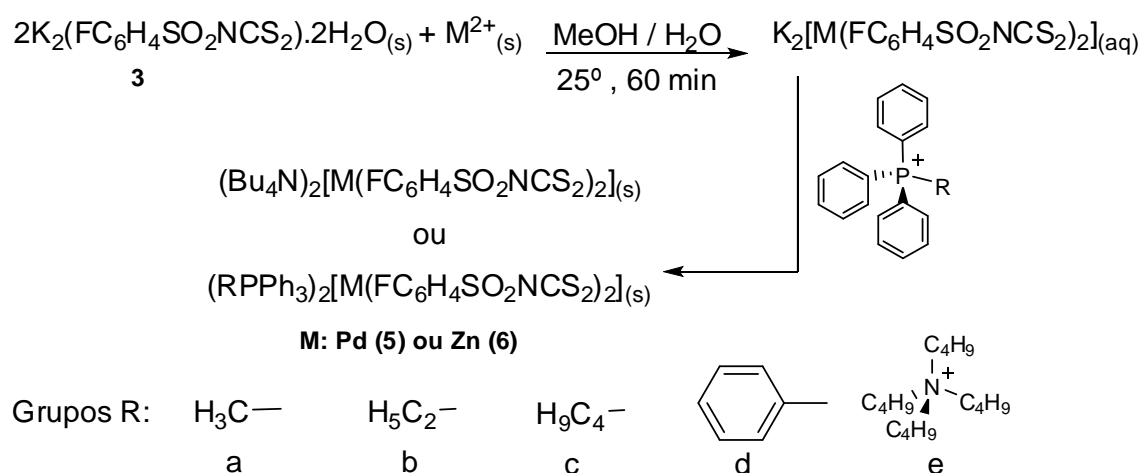


Figura 7. bis(trifenilfosfina)-*N*-4-iodofenilsulfonilditiocarbimato paládio(II) (**4g**)

FM: C₄₃H₃₄INO₂P₂PdS₃. **MM:** 988,2026 g.mol⁻¹. **T_f:** 204,5 °C – 206,4 °C. **Aspecto:** sólido amarelo. **Análise elementar percentual: teórica (experimental):** C, 52,26 (53,32); H, 3,47 (3,28); N, 1,42 (1,40); Pd, 10,77 (10,91). **Infravermelho (principais bandas) (CsI, $\bar{\nu}_{máx}/cm^{-1}$):** 1436 (ν C=N), 1312 (ν_{ass} SO₂), 1150 (ν_s SO₂), 1097 (ν C-P), 928 (ν_{ass} CS₂), 349 e 328 (ν Pd-S). **UV/Vis [CH₂Cl₂, λ (nm), ϵ (Lmol⁻¹cm⁻¹):** 231 (4,73) [$\pi \rightarrow \pi^*$ (NCS)]; 298 (4,57) [$\pi \rightarrow \pi^*$ (SCS)]; 314 (4,44) [$n \rightarrow \pi^*$ (S)]; 415 (2,88) [$n(S) \rightarrow P$]. **RMN de ¹³C (75 MHz, CDCl₃), δ (J / Hz):** 142,4 (C₁), 129,8 (C₂₋₆), 137,4 (C₃₋₅), 99,0 (C₄), 203,9 (C₇), 128,7 (C_{3'-5'}, t, $J = 5,3$), 129,3 (C_{1'}, t, $J = 23,3$), 131,2 (C_{4'}), 134,5 (C_{2'-6'}, t, $J = 6,0$). **RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃), δ (J / Hz):** 7,18 – 7,38 (PPh₃, 30H, m), 7,57 (H₃₋₅, 2H, d, $^3J_{H3-H2} = ^3J_{H5-H6} = 8,2$), 7,65 (H₂₋₆, 2H, d, $^3J_{H2-H3} = ^3J_{H6-H5} = 8,2$). **RMN de ³¹P (121 MHz, CDCl₃, 20°C) δ :** 30,61.

1.3.3.4. Sais derivados dos complexos bis(4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato) paladato(II) (**5**) e bis(4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) (**6**)

Foram sintetizados quatro complexos homoléticos de Pd(II) e Zn(II) com o ligante 4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato, sendo isolados na forma sólida como sais de fosfônio derivados do cátion $RPPH_3^+$, onde $R = -CH_3, -C_2H_5, -C_4H_9$ e $-Ph$. No caso do complexo aniônico de Zn(II) também foi utilizado o cátion tetrabutylamônio. As sínteses foram realizadas segundo métodos descritos na literatura (AMIN, 2011; OLIVEIRA, 2003), como ilustrado no Esquema 6.



Esquema 6. Sínteses dos sais derivados dos complexos

bis(4-fluorofenilsulfonilditiocarbimatopaladato(II) e bis(4-fluorofenilsulfonilditiocarbimatozincato(II)

A um balão de fundo redondo contendo 10 mL de uma solução em MeOH : H₂O 1:1 de 4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato de potássio diidratado (0,60 mmol) foi gotejada uma solução aquosa saturada contendo 0,30 mmol de K₂PdCl₄ ou 0,30 mmol de acetato de zinco(II) diidratado, sendo a mistura mantida sob agitação por 60 minutos à temperatura ambiente. Em sequência, sob banho de gelo, foram gotejados 2 mL de uma solução do haleto do contraíon apropriado (0,60 mmol) em MeOH : H₂O (1:1 v/v), resultando na formação de precipitados amarelos referentes aos sais de Pd(II) ou precipitados brancos referentes aos sais de Zn(II). Por fim, a mistura foi filtrada em funil de vidro sinterizado, o sólido foi lavado com excesso de água destilada e secado em dessecador sob pressão reduzida. Após seco, o produto foi lavado com éter etílico (3 x 10 mL) e novamente seco em dessecador. Os rendimentos das reações em relação aos haletos dos contraíons são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Rendimento das reações de síntese dos sais derivados dos complexos bis(4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)paladato(II) (**5**) e bis(4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) (**6**)

Complexo	Quantidade de produto	Rendimento / %
5a	0,327 g; 0,282 mmol	94,02
5b	0,329 g; 0,278 mmol	92,53
5c	0,348 g; 0,279 mmol	93,15
5d	0,364 g; 0,284 mmol	94,60
6a	0,303g; 0,271 mmol	90,30
6b	0,316g; 0,275 mmol	91,74
6c	0,330g; 0,275 mmol	91,55
6d	0,346g; 0,277 mmol	92,21
6e	0,272g; 0,259 mmol	86,38

A seguir são mostrados os dados resultantes das caracterizações físicas e espectroscópicas dos compostos sintetizados:

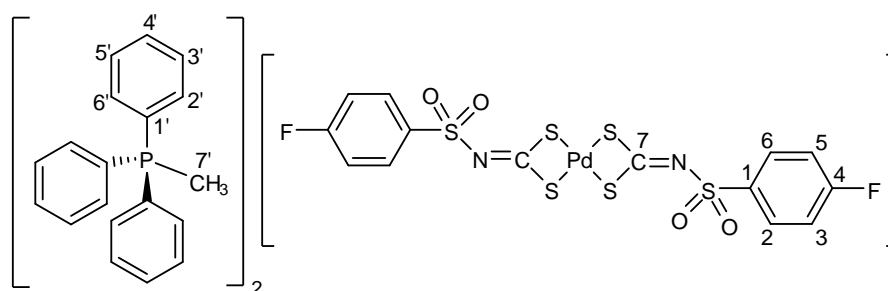


Figura 8. Bis(*N*-4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)paladato(II) de metiltrifenilfosfônio (**5a**)

FM: $C_{52}H_{44}F_2N_2O_4P_2PdS_6$. **MM:** 1159,6711 $g \cdot mol^{-1}$. **T_f:** 202,2 – 203,7 °C. **Aspecto:** sólido amarelo. **Análise elementar percentual: teórica (experimental):** C, 53,86 (49,76); H, 3,82 (3,61); N, 2,42 (2,29); Pd, 9,18 (9,12). **Condutividade molar eletrolítica ($\Lambda_m / Smol^{-1}cm^2$):** 237. **Infravermelho (principais bandas) (CsI, $\bar{\nu}_{max} / cm^{-1}$):** 1388 (ν C=N), 1287 (ν_{ass} SO₂), 1145 (ν_s SO₂), 937 (ν_{ass} CS₂), 339 (ν PdS). **UV/Vis [CH₃CN, λ (nm), ϵ (Lmol⁻¹cm⁻¹):** 200 (5,15) [$\pi \rightarrow \pi^*$ (SO₂)]; 224 (4,88) [$\pi \rightarrow \pi^*$ (NCS)]; 311 (4,73) [$n \rightarrow \pi^*$ (S)]; 368 (3,69) [TCLM]; 438 (2,58) [d \rightarrow d]. **RMN de ¹³C (75 MHz, DMSO-d₆), δ (J / Hz):** 140,4 (C₁, d, $^4J_{C1-F}$ = 2,9), 130,5 (C₂₋₆, d, $^3J_{C2,C6-F}$ = 9,2), 115,9 (C₃₋₅, d, $^2J_{C3,C5-F}$ = 22,4), 164,2 (C₄, d, $^1J_{C4-F}$ = 249,0), 213,8 (C₇), 120,5 (C_{1'}, d, $^1J_{C1'-P}$ = 88,2), 130,8 (C_{2'-6'}, d, $^2J_{C2',C6'-P}$ = 12,7), 133,9 (C_{3'-5'}, d, $^3J_{C3',C5'-P}$ = 10,8), 135,5 (C_{4'}, d, $^4J_{C4'-P}$ = 2,8), 7,9 (C_{7'}, d, $^1J_{C7'-P}$ = 55,7). **RMN de ¹H (300 MHz,**

DMSO-d₆, δ (J / Hz): 3,12 (H_{7'}, 6H, d, ²J_{H7'-P} = 14,6), 7,27 (H₃₋₅, 4H, t, ³J_{H3-5-F} = 8,7), 7,72 – 7,87 ({H_{2'-H_{6'}'}}) + H₂ + H₆, 34H, m).

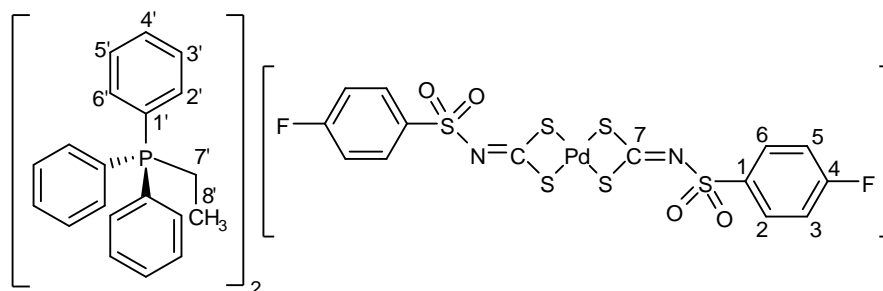


Figura 9. Bis(*N*-4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)paladato(II) de etiltrifenilfosfônio (**5b**)

FM: C₅₄H₄₈F₂N₂O₄P₂PdS₆. **MM:** 1187,7242 g.mol⁻¹. **T_f:** 199,5 – 201,0 °C. **Aspecto:** sólido amarelo. **Análise elementar percentual: teórica (experimental):** C, 54,61 (51,62); H, 4,07 (3,88); N, 2,36 (1,94); Pd, 8,96 (9,21). **Condutividade molar eletrolítica (Λ_m / Smol⁻¹cm²):** 235. **Infravermelho (principais bandas) (CsI, $\bar{\nu}_{max}/cm^{-1}$):** 1395 (ν C=N), 1281 (ν_{ass} SO₂), 1148 (ν_s SO₂), 932 (ν_{ass} CS₂), 340 (ν PdS). **UV/Vis [CH₃CN, λ (nm), ε (Lmol⁻¹cm⁻¹):** 200 (5,14) [π → π* (SO₂)]; 224 (4,86) [π → π* (NCS)]; 309 (4,72) [n → π* (S)]; 368 (3,70) [TCLM]; 438 (2,57) [d → d]. **RMN de ¹³C (75 MHz, DMSO-d₆), δ (J / Hz):** 140,4 (C₁, d, ⁴J_{C1-F} = 2,6), 130,5 (C₂₋₆, d, ³J_{C2,C6-F} = 9,1), 115,9 (C₃₋₅, d, ²J_{C3,C5-F} = 22,5), 164,2 (C₄, d, ¹J_{C4-F} = 248,5), 213,8 (C₇), 119,0 (C_{1'}, d, ¹J_{C1'-P} = 85,8), 130,9 (C_{2'-6'}, d, ²J_{C2',C6'-P} = 12,4), 134,3 (C_{3'-5'}, d, ³J_{C3',C5'-P} = 10,0), 135,6 (C_{4'}, d, ⁴J_{C4'-P} = 1,6), 15,1 (C_{7'}, d, ¹J_{C7'-P} = 50,8), 6,9 (C_{8'}, d, ²J_{C8'-P} = 5,1). **RMN de ¹H (300 MHz, DMSO-d₆), δ (J / Hz):** 1,19 (H_{8'}, 6H, td, ³J_{H8'-H7'} = 7,3, ³J_{H8'-P} = 19,9), 3,50 – 3,61 (H_{7'}, 4H, m, ³J_{H7'-H8'} = 7,3), 7,26 (H₃₋₅, 4H, t, ³J_{H3-5-F} = 8,8), 7,76 – 7,90 ({H_{2'-H_{6'}'}}) + H₂ + H₆, 34H, m).

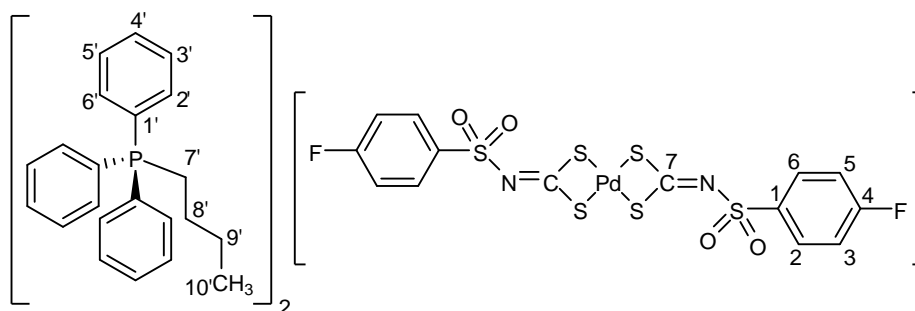


Figura 10. Bis(*N*-4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)paladato(II) de butiltrifenilfosfônio (**5c**)

FM: C₅₈H₅₆F₂N₂O₄P₂PdS₆. **MM:** 1243,8306 g.mol⁻¹. **T_f:** 186,3 – 187,9°C. **Aspecto:** sólido amarelo. **Análise elementar percentual: teórica (experimental):** C, 56,01

(54,84); H, 4,54 (4,53); N, 2,25 (2,31); Pd, 8,56 (8,58). **Condutividade molar eletrolítica ($\Lambda_m / \text{Smol}^{-1}\text{cm}^2$):** 227. **Infravermelho (principais bandas) (CsI, $\bar{\nu}_{\text{máx}} / \text{cm}^{-1}$):** 1394 ($\nu \text{C}=\text{N}$), 1280 ($\nu_{\text{ass}} \text{SO}_2$), 1144 ($\nu_s \text{SO}_2$), 935 e 927 ($\nu_{\text{ass}} \text{CS}_2$), 342 (νPdS). **UV/Vis [CH_3CN , λ (nm), ϵ ($\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$):** 200 (5,17) [$\pi \rightarrow \pi^*$ (SO_2)]; 224 (4,90) [$\pi \rightarrow \pi^*$ (NCS)]; 309 (4,77) [$n \rightarrow \pi^*$ (S)]; 368 (3,72) [TCLM]; 437 (2,67) [d \rightarrow d]. **RMN de ^{13}C (75 MHz, DMSO- d_6), δ (J / Hz):** 140,4 (C_1 , s), 130,5 (C_{2-6} , d, $^3J_{\text{C}_{2,6}-\text{F}} = 9,0$), 115,8 (C_{3-5} , d, $^2J_{\text{C}_{3,5}-\text{F}} = 22,4$), 164,2 (C_4 , d, $^1J_{\text{C}_4-\text{F}} = 249,4$), 213,8 (C_7), 119,2 ($\text{C}_{1'}$, d, $^1J_{\text{C}_{1'}-\text{P}} = 85,7$), 130,9 ($\text{C}_{2'-6'}$, d, $^2J_{\text{C}_{2',6'}-\text{P}} = 12,4$), 134,2 ($\text{C}_{3'-5'}$, d, $^3J_{\text{C}_{3',5'}-\text{P}} = 10,0$), 135,6 ($\text{C}_{4'}$, s), 20,7 ($\text{C}_{7'}$, d, $^1J_{\text{C}_{7'}-\text{P}} = 51,5$), 23,9 ($\text{C}_{8'}$, d, $^2J_{\text{C}_{8'}-\text{P}} = 16,9$), 24,5 ($\text{C}_{9'}$, d, $^3J_{\text{C}_{9'}-\text{P}} = 3,9$), 14,0 ($\text{C}_{10'}$, s). **RMN de ^1H (300 MHz, DMSO- d_6), δ (J / Hz):** 0,86 ($\text{H}_{10'}$, 6H, apt, $^3J_{\text{H}_{10'}-\text{H}_{9'}} = 6,0$), 1,47 ($\text{H}_{8'-9'}$, 8H, sl), 3,50 – 3,59 ($\text{H}_{7'}$, 4H, m), 7,26 (H_{3-5} , 4H, t, $^3J_{\text{H}_{3,5}-\text{F}} = 8,6$), 7,76 – 7,88 ($\{\text{H}_{2'}-\text{H}_{6'}\} + \text{H}_2 + \text{H}_6$, 34H, m).

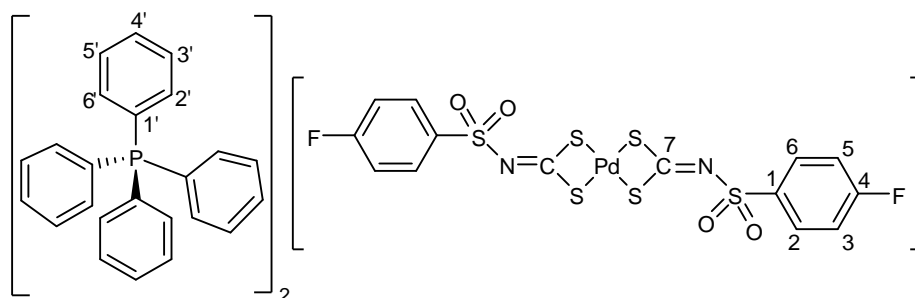


Figura 11. Bis(*N*-4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)paladato(II) de tetrafenilfosfônio (**5d**)

FM: $\text{C}_{62}\text{H}_{48}\text{F}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{PdS}_6$. **MM:** 1283,8098 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. **T_f:** 217,3 – 219,0°C. **Aspecto:** sólido amarelo. **Análise elementar percentual: teórica (experimental):** C, 58,00 (55,41); H, 3,77 (3,68); N, 2,18 (2,23); Pd, 8,29 (8,19). **Condutividade molar eletrolítica ($\Lambda_m / \text{Smol}^{-1}\text{cm}^2$):** 224. **Infravermelho (principais bandas) (CsI, $\bar{\nu}_{\text{máx}} / \text{cm}^{-1}$):** 1386 ($\nu \text{C}=\text{N}$), 1283 ($\nu_{\text{ass}} \text{SO}_2$), 1144 ($\nu_s \text{SO}_2$), 938 ($\nu_{\text{ass}} \text{CS}_2$), 336 (νPdS). **UV/Vis [CH_3CN , λ (nm), ϵ ($\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$):** 200 (5,18) [$\pi \rightarrow \pi^*$ (SO_2)]; 224 (4,92) [$\pi \rightarrow \pi^*$ (NCS)]; 310 (4,71) [$n \rightarrow \pi^*$ (S)]; 368 (3,72) [TCLM]; 437 (2,72) [d \rightarrow d]. **RMN de ^{13}C (75 MHz, DMSO- d_6), δ (J / Hz):** 140,4 (C_1 , d, $^4J_{\text{C}_1-\text{F}} = 2,6$), 130,5 (C_{2-6} , d, $^3J_{\text{C}_{2,6}-\text{F}} = 9,2$), 115,9 (C_{3-5} , d, $^2J_{\text{C}_{3,5}-\text{F}} = 22,3$), 164,2 (C_4 , d, $^1J_{\text{C}_4-\text{F}} = 249,1$), 213,8 (C_7), 118,3 ($\text{C}_{1'}$, d, $^1J_{\text{C}_{1'}-\text{P}} = 89,2$), 131,2 ($\text{C}_{2'-6'}$, d, $^2J_{\text{C}_{2',6'}-\text{P}} = 12,8$), 135,2 ($\text{C}_{3'-5'}$, d, $^3J_{\text{C}_{3',5'}-\text{P}} = 10,5$), 136,0 ($\text{C}_{4'}$, d, $^4J_{\text{C}_{4'}-\text{P}} = 2,5$). **RMN de ^1H (300 MHz, DMSO- d_6), δ (J / Hz):** 7,26 (H_{3-5} , 4H, t, $^3J_{\text{H}_{3,5}-\text{F}} = 8,8$), 7,69 – 7,82 ($\{\text{H}_{2'}, \text{H}_{3'}, \text{H}_{5'}, \text{H}_{6'} \text{ e } \text{H}_6\}$, 36H, m), 7,95 ($\text{H}_{4'}$, 8H, t, $^3J_{\text{H}_{4'}-\text{H}_{3',5'}} = 6,7$).

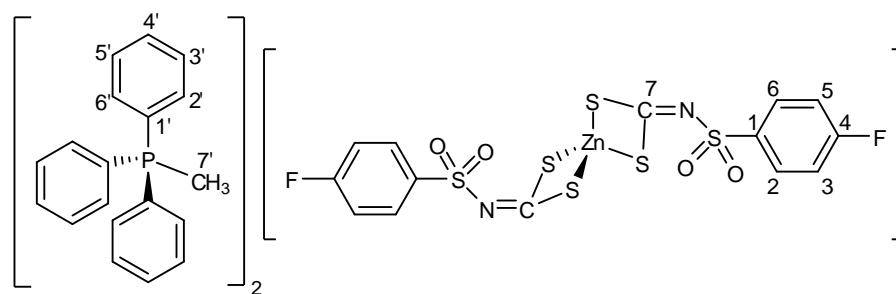


Figura 12. Bis(*N*-4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de metiltrifenilfosfônio (**6a**)

FM: $C_{52}H_{44}F_2N_2O_4P_2S_6Zn$. **MM:** 1118,6611 $g \cdot mol^{-1}$. **T_f:** 90,2 – 91,9 °C. **Aspecto:** sólido branco. **Análise elementar percentual: teórica (experimental):** C, 55,83 (54,27); H, 3,96 (4,08); N, 2,50 (2,45); Zn, 5,85 (5,81). **Condutividade molar eletrolítica ($\Lambda_m / Smol^{-1}cm^2$):** 238. **Infravermelho (principais bandas) (CsI, $\bar{\nu}_{max}/cm^{-1}$):** 1374 (ν C=N), 1278 (ν_{ass} SO₂), 1143 (ν_s SO₂), 942 (ν_{ass} CS₂), 342 (ν ZnS). **RMN de ¹³C (75 MHz, DMSO-d₆), δ (J / Hz):** 139,8 (C₁, d, $^4J_{C1-F} = 2,7$), 115,7 (C₃₋₅, d, $^2J_{C3,C5-F} = 22,3$), 164,1 (C₄, d, $^1J_{C4-F} = 248,7$), 207,4 (C₇), 120,6 (C_{1'}, d, $^1J_{C1'-P} = 88,3$), 130,8 (C_{2'-6'}, d, $^2J_{C2',C6'-P} = 12,6$), 133,9 (C_{3'-5'}, d, $^3J_{C3',C5'-P} = 10,8$), 135,5 (C_{4'}, d, $^4J_{C4'-P} = 2,7$), 7,9 (C_{7'}, d, $^1J_{C7'-P} = 55,6$). **RMN de ¹H (300 MHz, DMSO-d₆), δ (J / Hz):** 3,15 (H_{7'}, 6H, d, $^2J_{H7'-P} = 14,6$), 7,28 (H₃₋₅, 4H, t, $^3J_{H3-5-F} = 8,5$), 7,74 – 7,78 (H_{2'+H3'+H5'+H6'+H2+H6}, 28H, m), 7,89 (H_{4'}, 6H, sl).

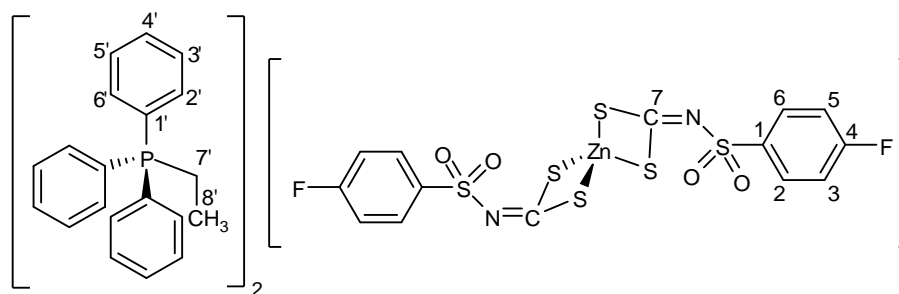


Figura 13. Bis(*N*-4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de etiltrifenilfosfônio (**6b**)

FM: $C_{54}H_{48}F_2N_2O_4P_2S_6Zn$. **MM:** 1146,7142 $g \cdot mol^{-1}$. **T_f:** 74,2 – 76,8 °C. **Aspecto:** sólido branco. **Análise elementar percentual: teórica (experimental):** C, 56,56 (54,15); H, 4,22 (4,13); N, 2,44 (2,46); Zn, 5,70 (5,51). **Condutividade molar eletrolítica ($\Lambda_m / Smol^{-1}cm^2$):** 238. **Infravermelho (principais bandas) (CsI, $\bar{\nu}_{max}/cm^{-1}$):** 1373 (ν C=N), 1281 (ν_{ass} SO₂), 1143 (ν_s SO₂), 940 (ν_{ass} CS₂), 338 (ν ZnS). **RMN de ¹³C (75 MHz, DMSO-d₆), δ (J / Hz):** 139,8 (C₁, d, $^4J_{C1-F} = 2,5$), 130,7 (C₂₋₆, s), 115,7 (C₃₋₅, d, $^2J_{C3,C5-F} = 22,3$), 164,1 (C₄, d, $^1J_{C4-F} = 248,7$), 207,4 (C₇), 118,9 (C_{1'}, d,

$^1J_{C1'-P} = 85,6$), $130,9$ ($C_{2'-6'}$, d, $^2J_{C2',C6'-P} = 12,5$), $134,3$ ($C_{3'-5'}$, d, $^3J_{C3',C5'-P} = 10,0$), $135,6$ ($C_{4'}$, d, $^4J_{C4'-P} = 2,4$), $15,1$ ($C_{7'}$, d, $^1J_{C7'-P} = 51,4$), $6,9$ ($C_{8'}$, d, $^2J_{C8'-P} = 5,2$). **RMN de 1H (300 MHz, DMSO- d_6), δ (J / Hz):** 1,22 ($H_{8'}$, 6H, td, $^3J_{H8'-H7'} = 7,4$, $^3J_{H8'-P} = 20,0$), 3,53 – 3,65 ($H_{7'}$, 4H, m, $^3J_{H7'-H8'} = 7,4$), 7,28 (H_{3-5} , 4H, t, $^3J_{H3,5-F} = 8,8$), 7,78 – 7,84 ($H_{2'+H3'+H5'+H6'+H_2+H_6}$, 28H, m), 7,89 – 7,93 ($H_{4'}$, 6H, m).

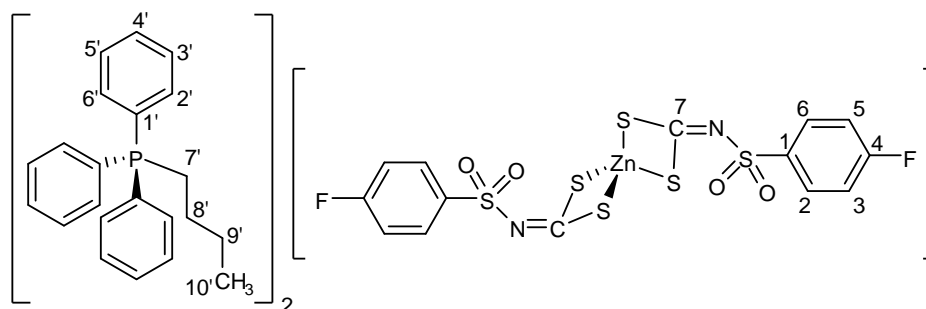


Figura 14. Bis(*N*-4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de butiltrifenilfosfônio (**6c**)

FM: $C_{58}H_{56}F_2N_2O_4P_2S_6Zn$. **MM:** 1202,8206 $g \cdot mol^{-1}$. **T_f:** 67,5 – 69,5 °C. **Aspecto:** sólido branco. **Análise elementar percentual: teórica (experimental):** C, 57,92 (56,49); H, 4,69 (4,66); N, 2,33 (2,32); Zn, 5,44 (5,30). **Condutividade molar eletrolítica ($\Lambda_m / Smol^{-1}cm^2$):** 228. **Infravermelho (principais bandas) (CsI, $\bar{\nu}_{max}/cm^{-1}$):** 1373 (ν C=N), 1280 (ν_{ass} SO₂), 1143 (ν_s SO₂), 940 (ν_{ass} CS₂), 338 (ν ZnS). **RMN de ^{13}C (75 MHz, DMSO- d_6), δ (J / Hz):** 139,6 (C_1 , d, $^4J_{C1-F} = 2,6$), 130,5 (C_{2-6} , s), 115,5 (C_{3-5} , d, $^2J_{C3,5-F} = 22,3$), 163,9 (C_4 , d, $^1J_{C4-F} = 248,5$), 207,2 (C_7), 119,0 ($C_{1'}$, d, $^1J_{C1'-P} = 85,7$), 130,7 ($C_{2'-6'}$, d, $^2J_{C2',6'-P} = 12,4$), 134,0 ($C_{3'-5'}$, d, $^3J_{C3',5'-P} = 10,1$), 135,3 ($C_{4'}$, d, $^4J_{C4'-P} = 2,4$), 20,4 ($C_{7'}$, d, $^1J_{C7'-P} = 50,0$), 23,6 ($C_{9'}$, d, $^3J_{C9'-P} = 17,4$), 24,3 ($C_{8'}$, d, $^3J_{C8'-P} = 3,9$), 13,7 ($C_{10'}$, s). **RMN de 1H (300 MHz, DMSO- d_6), δ (J / Hz):** 0,89 ($H_{10'}$, 6H, sl), 1,49 ($H_{8'-9'}$, 8H, sl), 3,56 ($H_{7'}$, 4H, sl), 7,28 (H_{3-5} , 4H, t, $^3J_{H3,5-F} = 7,5$), 7,78 – 7,90 ($\{H_{2'-H6'}\} + H_2 + H_6$, 34H, m).

1.4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção serão discutidos os resultados obtidos nas caracterizações dos compostos inéditos (**4a-g**, **5a-d**, **6a-c**) visando elucidar suas estruturas. Além disso, será discutida a caracterização de intermediários não inéditos presentes nas rotas sintéticas (**2a-g** e **3a-g**) e dos compostos de Zn(II) não inéditos (**6d** e **6e**).

1.4.1. Sulfonamidas

Conforme descrito na literatura (VOGEL, 1989), foram sintetizadas as sulfonamidas 2a, 2b, 2c, 2d, 2f e 2g a partir da reação do cloreto de sulfonila apropriado com solução aquosa concentrada de amônia em excesso. As sulfonamidas são brancas e suas purezas foram confirmadas através da observação de intervalos inferiores a 1,5 °C nas faixas de fusão. Além disso, conforme mostrado na Tabela 5, as faixas de fusão observadas estão em boa concordância com dados disponíveis na literatura.

Tabela 5. Faixas de temperatura de fusão das sulfonamidas sintetizadas

Sulfonamida	T _f / °C (observado)	T _f / °C (literatura)
2a	53,5 – 54,9	52,4 – 54,7 (CUNHA, 2008)
2b	35,9 – 36,5	36,1 – 39,2 (CUNHA, 2008)
2c	70,8 – 71,5	70,7 – 71,4 (CUNHA, 2008)
2d	125,1 – 125,7	125,0 (GOWDA et al., 2002)
2f	158,1 – 159,0	162,0 (GOWDA et al., 2002)
2g	185,0 – 186,0	186,7 – 187,8 (ALVES, 2009)

A confirmação da natureza das sulfonamidas sintetizadas, além de ser realizada por comparação das faixas de fusão, foi realizada por comparação do número de onda ($\bar{\nu}$) de suas principais bandas de absorção na região do infravermelho com dados presentes na literatura (CUNHA, 2008; GOWDA, 2002; ALVES, 2009). Na tabela 6 estão presentes os valores de $\bar{\nu}$ correspondentes as principais bandas de absorção das sulfonamidas sintetizadas.

Tabela 6. Números de onda / cm⁻¹ das principais bandas observadas nos espectros das sulfonamidas sintetizadas

Atribuições	ν_{ass}	ν_{s}	ν	ν_{ass}	ν_{s}
	N - H	N - H	S - N	SO ₂	SO ₂
2a	3344	3260	891	1312	1129
2b	3335	3249	897	1294	1133
2c	3350	3267	892	1334	1136
2d	3359	3256	913	1331	1150
2f	3327	3237	910	1329	1147
2g	3360	3254	924	1295	1157

1.4.2. *N*-R-sulfonilditiocarbimatos de potássio diidratados

Conforme procedimentos similares aos descritos na literatura (AMIN, 2008; FRANCA, 2006), foram sintetizados sais *N*-R-sulfonilditiocarbimatos de potássio diidratados a partir da reação das sulfonamidas apropriadas com um equivalente de dissulfeto de carbono e dois equivalentes de hidróxido de potássio em solução de *N,N*-dimetilformamida.

As sínteses são rápidas, possuem bons rendimentos e são seletivas quando realizadas em baixas temperaturas, condição que evita a formação de produtos de decomposição, tal como a liberação de CS₂. Os sais sintetizados são amarelo-esverdeados, decompõem-se lentamente à temperatura ambiente ou em solução aquosa, são solúveis em água e dimetilsulfóxido e pouco solúveis em outros solventes orgânicos tais como: etanol, acetato de etila, clorofórmio e éter etílico. Conforme análises cristalográficas, os sais se cristalizam com duas moléculas de água (HARTKE, 1997).

A natureza dos sais sintetizados foi confirmada comparando-se seus espectros vibracionais de absorção no infravermelho com dados reportados na literatura (ALVES, 2009), verificando-se boa concordância. Na Tabela 7 estão presentes os valores de $\bar{\nu}$ das principais bandas de absorção dos sais *N*-R-sulfonilditiocarbimatos de potássio diidratados sintetizados.

Tabela 7. Número de onda / cm⁻¹ das principais bandas observadas nos espectros dos sais *N*-R-sulfonilditiocarbimatos de potássio diidratados sintetizados ^a

Atribuições	$\bar{\nu}$ O - H	$\bar{\nu}$ C = N	ν_{ass} SO ₂	ν_{s} SO ₂	ν_{ass} CS ₂
3a	3550 – 3100	1260	1240	1109	965
3b	3600 - 3100	1281	1258	1112	968
3c	3550 - 3100	1272	1255	1113	980
3d	3500 - 3100	1298	1259	1135	977
3e	3500 - 3100	1283	1262	1136	975
3f	3500 – 3100	1283	1260	1132	973
3g	3600 - 3100	1281	1254	1135	969

^a Método de transmitância e janela de CsI

Conforme exemplificado na Figura 15, nos espectros dos sais ditiocarbimatos não são observadas as bandas referentes aos estiramentos simétrico e assimétrico do

grupo NH₂ presentes nas sulfonamidas precursoras, bem como surge uma intensa e larga banda característica de estiramento O–H, em ligação de hidrogênio, na região de 3500 – 3100 cm⁻¹. Essa banda, associada com outra de intensidade média na região de 1654 cm⁻¹, referente a deformação angular no plano da ligação O – H, é devido a presença de moléculas de água de hidratação nos sais.

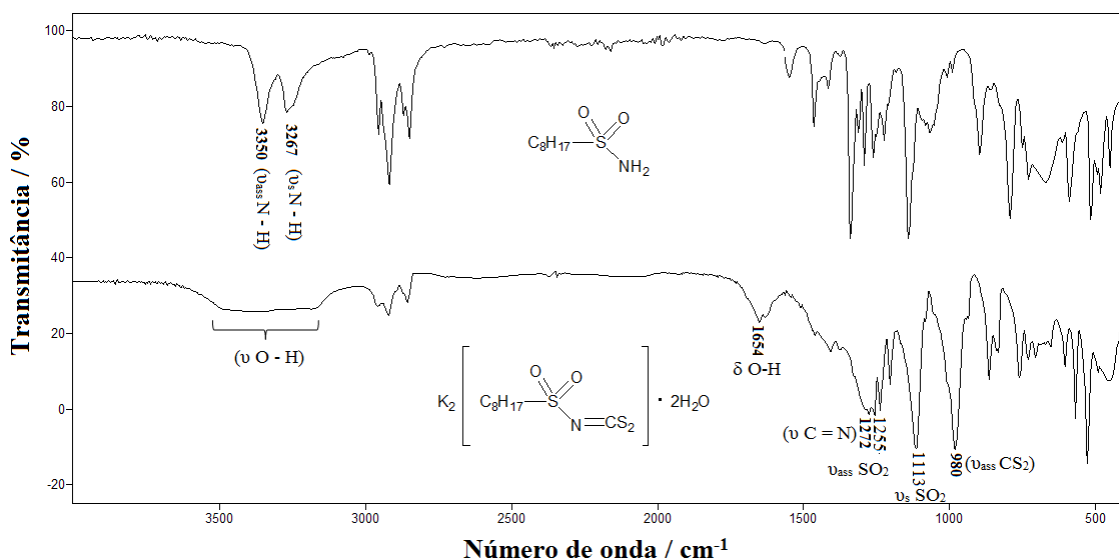


Figura 15. Comparação dos espectros de absorção no infravermelho entre os compostos **2c** e **3c**

Nos espectros vibracionais dos sais ditiocarbimatos são observadas as bandas referentes ao estiramento assimétrico do grupo SO₂ entre 1240 e 1264 cm⁻¹ e as bandas entre 1109 e 1138 cm⁻¹ são atribuídas ao estiramento simétrico de SO₂. Surgem ainda duas bandas que não estão presentes nos espectros das sulfonamidas precursoras, as quais confirmam a ocorrência da reação de síntese dos sais ditiocarbimatos: uma banda referente aos estiramentos de C=N que aparecem em torno de 1260 - 1298 cm⁻¹ e uma banda observada entre 965 e 980 cm⁻¹ (a qual pode aparecer desdobrada em duas) atribuída ao estiramento do grupo CS₂ (NAKAMOTO, 2009). Esse desdobramento é possível devido à pequena diferença nos comprimentos das ligações C-S.

1.4.3. Bis(trifenilfosfina)-*N*-R-sulfonilditiocarbimato-paládio(II)

Os sete complexos inéditos (**4a** - **4g**) de Pd(II) com trifenilfosfina e *N*-R-sulfonilditiocarbimatos de fórmula geral [PdL(PPh₃)₂] (L = **3a** - **3g**) foram sintetizados conforme procedimentos descritos na literatura para a síntese de compostos análogos (SINGH, 2011). A seguir são mostradas as estruturas dos compostos sintetizados.

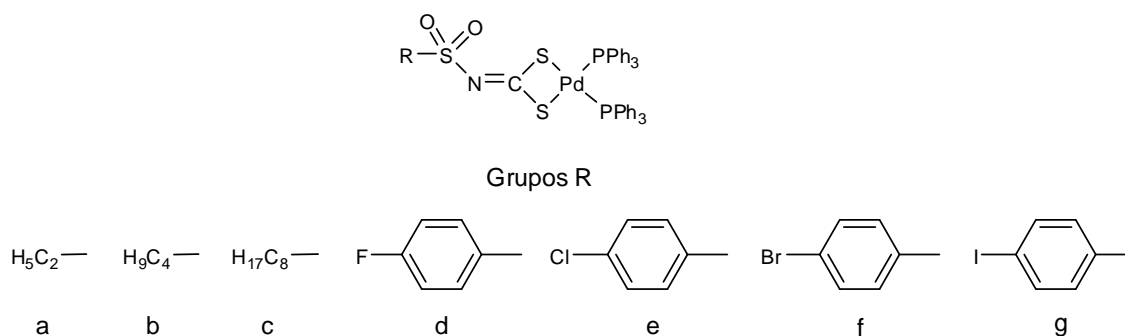


Figura 16. Estrutura dos complexos bis(trifenilfosfina)-*N*-R-sulfonilditiocarbimato paládio(II)

Os sólidos formados são amarelos, solúveis em dimetilsulfóxido, dimetilformamida, clorofórmio, diclorometano e acetonitrila; insolúveis em acetona, metanol, etanol, hexano, tolueno, água, acetato de etila e éter etílico. Suas purezas foram comprovadas pela observação de curtos intervalos nas faixas de fusão, com decomposição simultânea, e pelas análises elementares de CHN e Pd, as quais possuem baixos erros em relação às fórmulas propostas (Tabela 8). A caracterização espectroscópica foi realizada através das técnicas da espectroscopia vibracional na região do infravermelho, espectroscopia eletrônica no UV-Vis, espectroscopias de RMN de ^{13}C , ^1H e ^{31}P , bem como por análises cristalográficas dos monocristais obtidos.

Tabela 8. Resultados das análises elementares e faixas de temperatura de fusão / decomposição de bis(trifenilfosfina)-*N*-R-sulfonilditiocarbimato paládio(II)

Complexo de Pd(II)	% elemento = experimental (teórico)				Faixas de fusão / °C
	% C	% H	% N	% Pd	
4a	57,68 (57,53)	4,11 (4,33)	1,79 (1,72)	13,26 (13,07)	199,1 – 201,4
4b	58,54 (58,46)	4,51 (4,67)	1,73 (1,66)	13,30 (12,63)	197,2 – 198,7
4c	58,17 (60,16)	5,13 (5,27)	1,61 (1,56)	11,36 (11,85)	198,0 – 200,0
4d	56,11 (58,67)	3,70 (3,89)	1,70 (1,59)	10,80 (12,09)	202,0 – 203,0
4e	55,57 (57,59)	3,67 (3,82)	1,53 (1,56)	11,42 (11,87)	204,5 – 206,3
4f	52,23 (54,87)	3,28 (3,64)	1,38 (1,49)	11,24 (11,31)	203,0 – 205,0
4g	53,32 (52,26)	3,28 (3,47)	1,40 (1,42)	10,91 (10,77)	204,5 – 206,4

a) Espectroscopia vibracional

Os valores de número de onda das bandas mais relevantes observadas nos espectros vibracionais dos complexos de paládio com ditiocarbimatos e trifenilfosfina são relacionados na Tabela 9.

Tabela 9. Número de onda / cm^{-1} das principais bandas presentes nos espectros vibracionais de bis(trifenilfosfina)-*N-R*-sulfonilditiocarbimatopaládio(II) ^a

Complexo de Pd(II)	Atribuições					
	ν C = N	ν_{ass} SO ₂	ν_{s} SO ₂	ν_{ass} CS ₂	ν Pd – S	ν C – P
4a	1435	1302	1133	923	358	1096
4b	1435	1299	1130	922, 914	369	1097
4c	1434	1305	1133	923	363	1093
4d	1435	1311	1147	933	345	1095
4e	1435	1310	1149	927, 920	353, 331	1086
4f	1435	1313	1147	922	351, 330	1097
4g	1436	1312	1150	928	349, 328	1097

^a Método de transmitância e janela de CsI

Na Figura 17 é mostrada uma comparação entre os espectros vibracionais do composto **4e** e do ditiocarbimato correspondente **3e**. Pode-se observar que, em relação ao espectro do sal ditiocarbimato, no espectro do complexo há um deslocamento da banda correspondente ao estiramento da ligação C=N para maior número de onda (de 1283 cm^{-1} para 1435 cm^{-1}) e a banda de absorção relativa ao estiramento do grupo CS₂ desloca-se para menor número de onda (de 975 cm^{-1} para 927 cm^{-1} e 920 cm^{-1}).

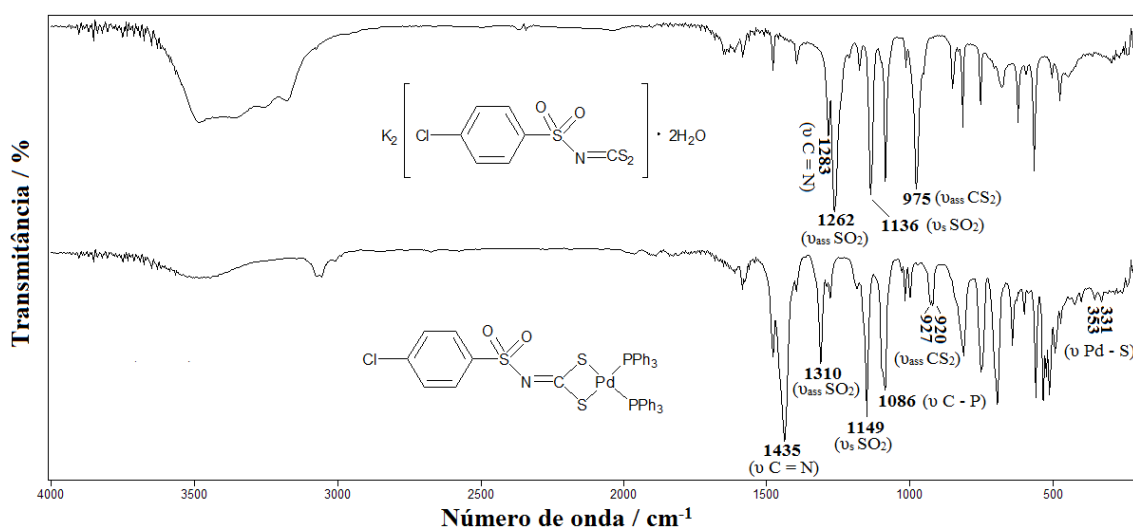


Figura 17. Comparação dos espectros de absorção no infravermelho entre os compostos **3e** e **4e** (método de transmitância e janela de CsI)

Conforme apresentado na Figura 18, esses deslocamentos são explicados com base em estruturas de ressonância para os ânions ditiocarbimatos.

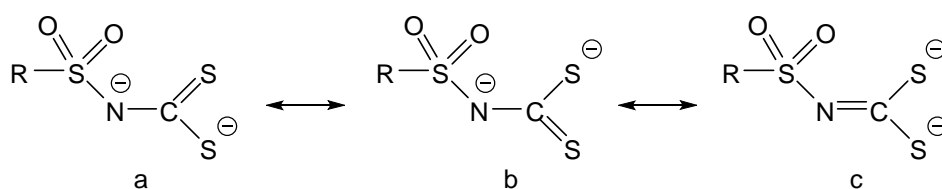


Figura 18. Estruturas de ressonância para ânions ditiocarbimatos

As estruturas **a** e **b** são importantes para o híbrido de ressonância de ligantes ditiocarbimatos, de forma que as forças das ligações C-S e C-N são intermediárias àquelas correspondentes às ligações simples e dupla. Quando ocorre a complexação, os átomos de enxofre do grupo ditiocarbimato atuam como bases de Lewis doando densidade eletrônica e formando uma ligação covalente com o centro metálico. Nesse caso, a importância da estrutura **c** aumenta, o que explica o fortalecimento da ligação C=N e o enfraquecimento das ligações C-S.

O estiramento assimétrico do grupo CS₂ em complexos contendo ligantes ditiocarbimatos corresponde a bandas na região de 1000 – 900 cm⁻¹, sendo essa faixa utilizada para distinguir entre a complexação do centro metálico por um ou dois átomos de enxofre: a presença de apenas uma banda indica a complexação pelos dois átomos de enxofre formando um anel quelato de quatro membros. O desdobramento dessa banda pode indicar a coordenação por apenas um átomo de enxofre, ou assimetria das ligações C-S (BROWN, 1976; HEARD, 2005). Nos complexos **4b** e **4e** a banda correspondente ao $\nu(\text{C-S})$ aparece duplicada, decorrência da diferença nos comprimentos das ligações C-S, o que pode ser comprovado por dados cristalográficos. Nos demais complexos está presente somente uma banda indicando ligações C-S simétricas.

Uma importante banda de absorção no espectro vibracional dos complexos é a banda referente ao estiramento Pd-S. Para os complexos **4e** – **4g** duas bandas foram observadas com intensidade fraca na região de 328 cm⁻¹ a 353 cm⁻¹, correspondentes aos modos de estiramentos simétrico e assimétrico, sendo observada apenas uma banda de absorção no espectro dos demais complexos.

Outra característica observada no espectro dos íons ditiocarbimatos após a complexação é o deslocamento das bandas correspondentes aos estiramentos simétrico e assimétrico do grupo SO₂ para maior número de onda. Além disso, as bandas correspondentes ao $\nu_{\text{ass}}(\text{SO}_2)$ aparecem mais finas em decorrência de esse grupo não realizar mais ligações de hidrogênio com a água, a qual estava presente na estrutura cristalina de sais ditiocarbimatos como moléculas de hidratação (HARTKE, 1997).

A confirmação da coordenação do ligante trifenilfosfina ao metal não pode ser realizada por espectroscopia vibracional na faixa de leitura 4000 – 200 cm^{-1} , pois o $\nu(\text{Pd-P})$ ocorre abaixo de 200 cm^{-1} (SHOBATAKE; NAKAMOTO, 1970). Há, no entanto, absorções nos espectros dos complexos que se devem ao ligante PPh_3 , como a banda correspondente ao $\nu(\text{C-P})$ que aparece entre 1086 – 1097 cm^{-1} , bem como a observação de bandas harmônicas e de combinação das deformações angulares $\gamma(\text{C-H})$ que ocorrem entre 2000 – 1650 cm^{-1} (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005).

b) Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H

A espectroscopia de RMN de ^1H foi útil tanto para verificar a presença dos sinais presentes nos ligantes precursores, quanto para comprovar as estruturas propostas através da observação das integrais. Como exemplo, na Figura 19 é apresentado o espectro do complexo bis(trifenilfosfina)-*N*-etilsulfonilditiocarbimatopaládio(II) (**4a**).

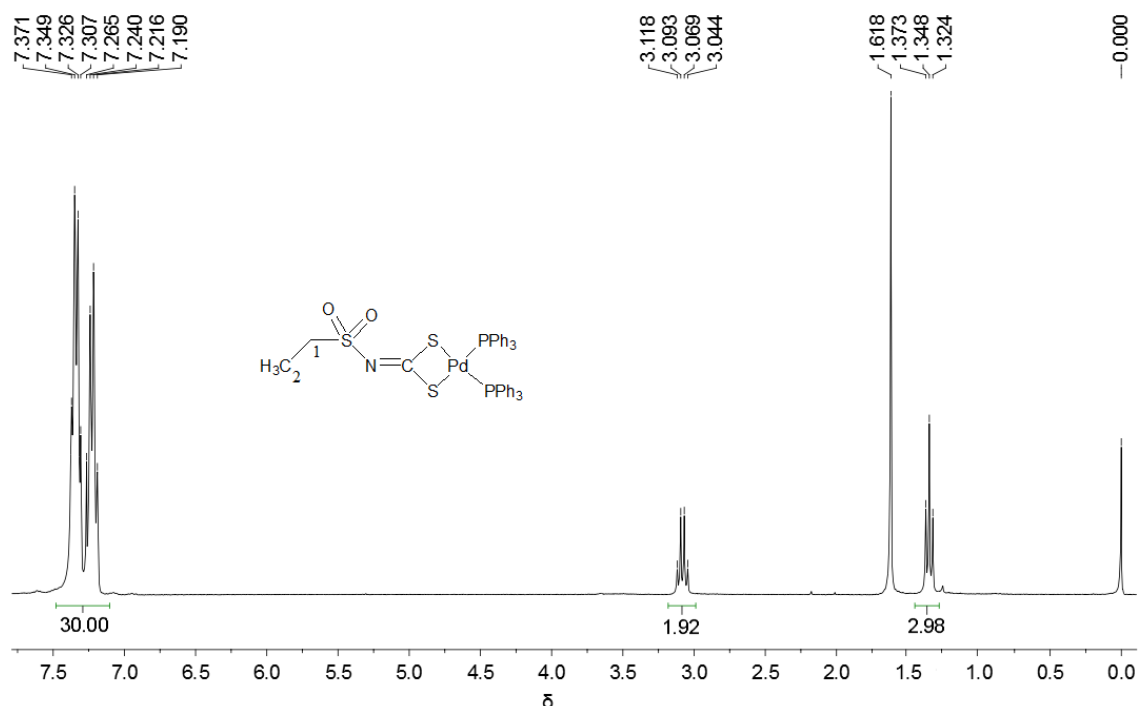
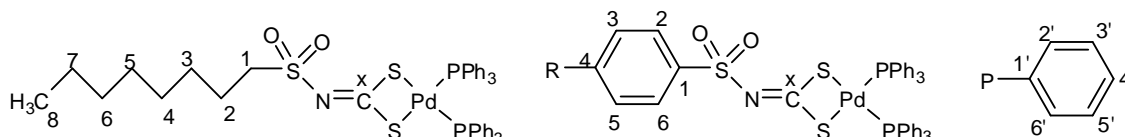


Figura 19. RMN de ^1H do complexo **4a** (CDCl_3 , 300 MHz, TMS como padrão interno)

Observa-se um multipletto na região de δ 7,19 – 7,37, também presente nos espectro de RMN de ^1H dos complexos análogos, o qual corresponde aos átomos de hidrogênio aromáticos do ligante trifenilfosfina. Podem ser observados os sinais correspondentes a H_1 e H_2 , os quais aparecem na forma de quarteto e triplete, respectivamente, com $^3J_{\text{H}_1-\text{H}_2} = ^3J_{\text{H}_2-\text{H}_1} = 7,4$ Hz, o que indica que são os átomos de

hidrogênio do grupo etila acoplados. Além disso, através dos valores das integrais dos sinais de ^1H é possível confirmar a proporção 2:1 entre os ligantes trifenilfosfina e *N*-etilsulfonilditiocarbimato.

Uma análise dos espectros de RMN de ^1H dos demais complexos também revelou boa concordância entre as integrais dos sinais de ^1H com as estruturas propostas. No Esquema 7 é mostrada a numeração utilizada para identificar os átomos de carbono e hidrogênio nos complexos sintetizados.



Esquema 7. Identificação dos átomos nos ligantes ditiocarbimatos e trifenilfosfina

(x = 3 em **4a**, 5 em **4b**, 9 em **4c** e 7 em **4d - 4g**)

Na Tabela 10 estão presentes valores de deslocamento químico, multiplicidade, constante de acoplamento e valor das integrais dos sinais de ^1H presentes nos espectros de RMN de ^1H dos complexos de Pd(II) obtidos em soluções de CDCl_3 e CD_2Cl_2 . Devido a baixa solubilidade do composto **4f** em CDCl_3 ou $\text{DMSO}-d_6$, foi necessário a obtenção de seus espectros de RMN de ^1H e ^{13}C em soluções de CD_2Cl_2 . Porém, dados de RMN de ^1H também puderam ser obtidos em soluções de CDCl_3 .

Tabela 10. Dados de RMN de ^1H de bis(trifenilfosfina)-*N*-R-sulfonilditiocarbimato-paládio(II)

δ (multiplicidade, constante de acoplamento / Hz, integração)^a

Complexo de Pd(II)	H ₁	H ₂	H ₃	H ₄
4a	3,08 (q, $^3J_{\text{H}_1-\text{H}_2} =$ 7,4, 2H)	1,35 (t, $^3J_{\text{H}_2-\text{H}_1} =$ 7,4, 3H)	-	-
4b	3,07 (t, $^3J_{\text{H}_1-\text{H}_2} =$ 7,9, 2H)	1,77 – 1,87 (m, 2H)	1,37 (sext, $^3J_{\text{H}_3-\text{H}_4}$ = 7,3, 2H)	0,88 (t, $^3J_{\text{H}_4-\text{H}_3}$ = 7,3, 3H)
4c	H ₁ 3,06 (t, $^3J_{\text{H}_1-\text{H}_2} =$ 7,9, 2H)	H ₂ 1,78 – 1,89 (m, 2H)	H ₃ – H ₇ 1,20 – 1,34 (m, 10H)	H ₈ 0,86 (t, $^3J_{\text{H}_8-\text{H}_7}$ = 5,9, 3H)

Continua...

	H ₂ ,H ₆	H ₃ ,H ₅
4d	7,83 – 7,90 (m, 2H)	6,93 – 7,01 (m, 2H)
4e	7,79 (d, ³ J _{H₂-H₃} = ³ J _{H₆-H₅} = 8,0, 2H)	7,20 – 7,35 (m, 32H) ^b
4f^c	7,73 (d, ³ J _{H₂-H₃} = ³ J _{H₆-H₅} = 7,3, 2H)	7,45 (d, ³ J _{H₃-H₂} = ³ J _{H₅-H₆} = 7,3, 2H)
4g	7,65 (d, ³ J _{H₂-H₃} = ³ J _{H₆-H₅} = 8,2, 2H)	7,57 (d, ³ J _{H₃-H₂} = ³ J _{H₅-H₆} = 8,2, 2H)

^a Sinais do PPh₃ em todos os complexos de Pd(II): 7,19 – 7,37 (m, 30H)

^b Sobreposição dos sinais H₃, H₅ e PPh₃

^c RMN de ¹H (300 MHz, CD₂Cl₂), δ (J / Hz): 7,29 – 7,53 (PPh₃ + H₃₋₅, 32H, m), 7,65 (H₂₋₆, 2H, sl).

c) Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ¹³C

Espectros de RMN de ¹³C foram obtidos para os complexos de Pd(II) sintetizados. Como exemplo, na Figura 20 é mostrado o espectro do complexo bis(trifenilfosfina)-*N*-etilsulfonilditiocarbimatopaládio(II) (**4a**).

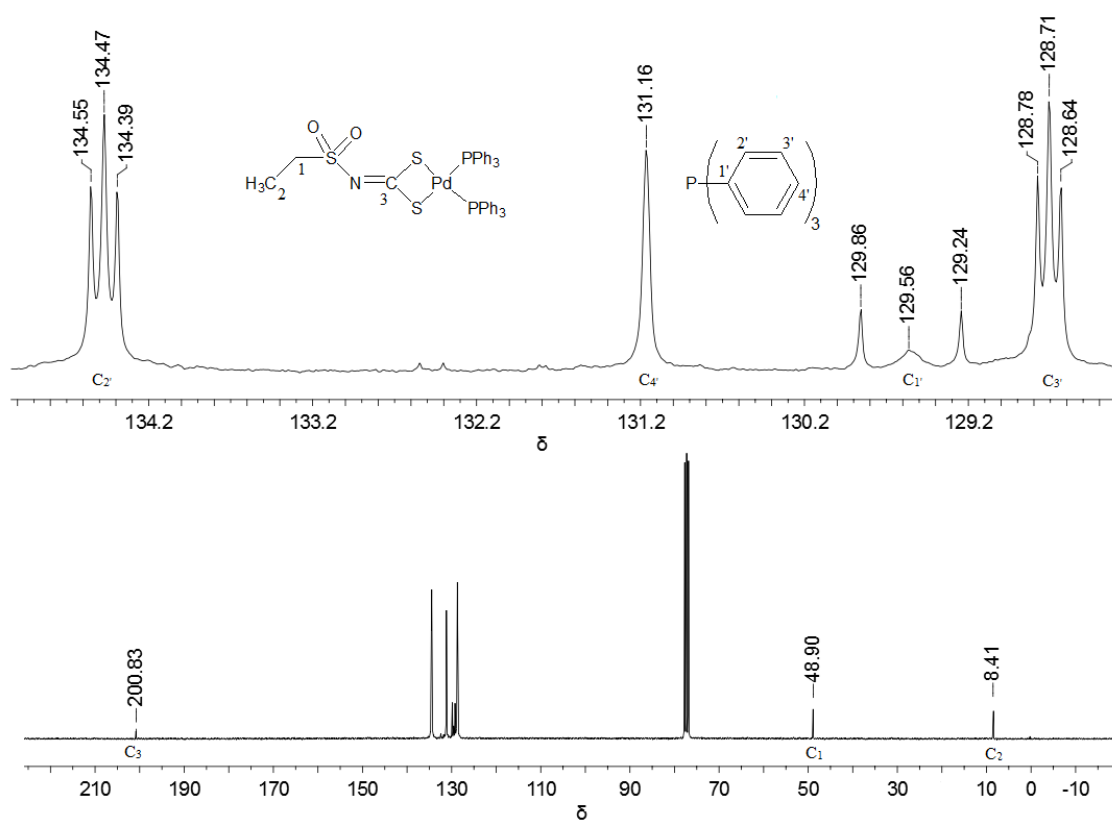


Figura 20. RMN de ¹³C do complexo **4a** (CDCl₃, 75 MHz, TMS como padrão interno)

No espectro de RMN de ^{13}C do complexo **4a** são observados quatro sinais típicos dos átomos de carbono presentes nos anéis aromáticos do ligante trifenilfosfino: o sinal do átomo $\text{C}_{1'}$ aparece como pseudo-triplete em 129,6 ppm, decorrência do acoplamento com o fósforo de constante $^1J_{\text{C}_{1'}-\text{P}} = 23,3$ Hz; o sinal dos átomos $\text{C}_{2'}$ e $\text{C}_{6'}$ aparece como triplete em 134,5 ppm, resultado do acoplamento com o fósforo de constante $^2J_{\text{C}_{2'}-\text{P}} = ^2J_{\text{C}_{6'}-\text{P}} = 6,0$ Hz; o sinal dos átomos $\text{C}_{3'}$ e $\text{C}_{5'}$ aparece como triplete em 128,7 ppm, resultado do acoplamento com o fósforo de constante $^3J_{\text{C}_{3'}-\text{P}} = ^2J_{\text{C}_{5'}-\text{P}} = 5,3$ Hz; o átomo $\text{C}_{4'}$ não sofre qualquer acoplamento com o fósforo, seu sinal aparecendo como um simpleto em 131,2 ppm.

Nos espectros dos demais complexos heterolépticos (**4b** – **4g**), o deslocamento químico dos átomos $\text{C}_{1'}$ – $\text{C}_{6'}$ sofre pequena variação de no máximo 0,2 ppm, mantendo-se inalteradas as constantes de acoplamento. A observação de tripletos, relativos ao acoplamento $J_{\text{C-P}}$, ao invés de dupletos esperados pela regra de multiplicidade $2nI + 1$ está em concordância com a caracterização de complexos contendo os ligantes *N-R*-sulfonilditiocarbimatos e fosfinas (OLIVEIRA, 2008).

Foi possível observar nos espectros de RMN de ^{13}C dos complexos os sinais de todos os átomos de carbono presentes nos ligantes *N-R*-sulfonilditiocarbimatos com pequenos deslocamentos em comparação ao ligante livre, ao passo que em todos os casos é observada a redução de 21 a 23 ppm do deslocamento químico referente ao sinal do carbono do grupo NCS_2 dos ligantes ditiocarbimatos livres. Esse deslocamento de sinal para campo alto confirma a coordenação dos ligantes ditiocarbimatos ao centro metálico, o que conforme discutido anteriormente, resulta em maior densidade eletrônica entre os átomos de carbono e nitrogênio, resultando na maior blindagem do átomo de carbono do grupo NCS_2 .

Conforme reportado na literatura (OLIVEIRA, 2003), o sinal do grupo NCS_2 em complexos homolépticos bis(*N-R*-sulfonilditiocarbimato)paladato(II) aparece em torno de 213 ppm, ao passo que nos complexos discutidos nesse tópico esse sinal aparece entre δ 200,7 – 203,9. Nesse caso, é plausível concluir que a natureza aceptora de elétrons do ligante PPh_3 provoca uma diminuição da densidade eletrônica sobre o centro metálico, o que resulta no aumento da densidade eletrônica sobre o átomo de carbono do grupo NCS_2 (Figura 17).

São apresentados a seguir os deslocamentos químicos, multiplicidades e constantes de acoplamento dos sinais presentes nos espectros de RMN de ^{13}C dos complexos de Pd(II) obtidos em soluções de CDCl_3 e CD_2Cl_2 .

Tabela 11. Dados de RMN de ^{13}C de bis(trifenilfosfina)-*N-R*-sulfonilditiocarbimatopaládio(II)
 δ (multiplicidade, constante de acoplamento / Hz)^a

Complexo de Pd(II)	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉
4a	48,9	8,4	200,8 (223,9) ^b						
4b	54,4	25,5	21,9	13,8	200,8 (223,6) ^b				
4c	54,7	32,0	29,32	29,28	28,7	23,6	22,9	14,4	200,7 (223,6) ^b

	C ₁	C ₂ ,C ₆	C ₃ ,C ₅	C ₄	C ₇
4d	138,7 (d, $^4J_{\text{C}_1\text{-F}}$ = 3.0)	130,8 (d, $^3J_{\text{C}_2,\text{C}_6\text{-F}}$ = 9.2)	115,3 (d, $^2J_{\text{C}_3,\text{C}_5\text{-F}}$ = 22.3)	164,7 (d, $^1J_{\text{C}_4\text{-F}}$ = 251.8)	203,3 (225,3) ^b
4e	141,2	128,4	129,7	137,9	203,8 (225,0) ^b
4f^c	141,6	129,2	131,3	126,3	203,5 (225,5) ^b
4g	142,4	129,8	137,4	99,0	203,9 (225,2) ^b

^a Sinais do PPh₃ em todos os complexos de Pd(II): 128,7 (C_{3'-5'}, t, $J = 5.3$ Hz), 129,6 (C_{1'}, pt, 23,3 Hz), 131,2 (C_{4'}), 134,5 (C_{2'-6'}, t, 6,0 Hz). Para o complexo 4h: 128,5 (C_{3'-5'}, t, $J = 5,3$), 128,8 (C_{1'}, pt, $J = 24,1$), 131,1 (C_{4'}), 134,2 (C_{2'-6'}, t, $J = 6,0$).

^b Sinal do carbono do grupo NCS₂ nos ligantes ditiocarbimatos livres (ALVES 2009).

^c Espectro obtido em solução de CD₂Cl₂.

Para o complexo **4d** foi possível observar o acoplamento dos átomos de ^{13}C e ^1H aromáticos ao ^{19}F . Desde que os núcleos de ^1H , ^{13}C e ^{19}F têm spin $1/2$, acoplamentos H-F e C-F em espectros de RMN de ^1H e ^{13}C obedecem a mesma regra de multiplicidade, dada por $2nI + 1$, sendo I o número de spin nuclear do ^{19}F e n o número de núcleos de ^{19}F vizinhos. Assim, os sinais relativos aos átomos de carbono do anel aromático no espectro de RMN de ^{13}C aparecem como dupletos e os sinais do espectro de RMN de ^1H aparecem como multipletos, os quais não são de 1^a ordem, pois as constantes de acoplamento $J_{\text{H-H}}$ e $J_{\text{H-F}}$ não são iguais. As constantes de acoplamento $J_{\text{C-F}}$ observadas estão de acordo com dados da literatura (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005).

d) Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$

Para os complexos **4a** - **4g** foram obtidos espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ a 20°C, utilizando H_3PO_4 85% como padrão interno. Em nenhum espectro foi observado o simpleto em -5,80 ppm relativo ao átomo de fósforo da trifenilfosfina livre. Nos espectros dos complexos neutros foi observado apenas um simpleto relacionado ao ligante trifenilfosfino na faixa de δ 30,45 - 30,62. A alta desblindagem do fósforo coordenado comparado com o sinal do átomo de fósforo na trifenilfosfina livre indica um espalhamento da densidade eletrônica do átomo de fósforo em direção ao centro metálico, uma consequência da formação do orbital molecular. Um fenômeno similar com os deslocamentos químicos dos átomos de fósforo no espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do ligante dppe encontra-se reportado na literatura (OLIVEIRA, 2011).

A observação de um simpleto nos espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ poderia indicar, equivocadamente, que os dois átomos de fósforo presentes nos compostos são magneticamente equivalentes. Porém, com base em estrutura cristalográfica de complexos do tipo $[\text{PdL}(\text{PPh}_3)_2]$ reportadas na literatura (SINGH, 2010; 2011) ou disponíveis nesse trabalho esperava-se a existência de dois dupletos como sinais, resultado do acoplamento $^2J_{\text{P-P}}$ dos átomos de fósforo não equivalentes. Acoplamentos $^2J_{\text{P-P}}$ já foram reportados para ditiocarbimatos de Ni(II) do tipo $[\text{NiL}(\text{dppe})_2]$ (OLIVEIRA, 2008) e discutidos na literatura para complexos contendo ligantes derivados de fosfinas (FINER; HARRIS, 1970).

Uma possível explicação para esse resultado seria o fato de os deslocamentos químicos dos átomos de fósforos *trans* aos átomos de enxofre do ditiocarbimato serem bem próximos de δ 30,50. Além disso, é possível que a temperatura e o solvente utilizados na obtenção dos espectros sejam capazes de modificar as características dos átomos de fósforo da PPh_3 (ângulo de cone e solvatação, por exemplo), resultando em uma coalescência dos dupletos esperados (VALLE, 2008). Para verificar essas possibilidades foram realizados experimentos a baixa temperatura. Esta foi uma importante ferramenta para confirmar que os átomos de fósforo não são magneticamente equivalentes. Foram obtidos espectros em CDCl_3 para os complexos **4c** e **4d** com a temperatura de -25°C, observando-se em cada espectro dois dupletos em um sistema AB ($\Delta\nu/J < 8$), com uma constante de acoplamento entre átomos de fósforo geminais de $^2J_{\text{AB}} \approx 40,0$ Hz. Como exemplo, seguem na Figura 21 os espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo **4d** obtidos a 20 °C e -25 °C.

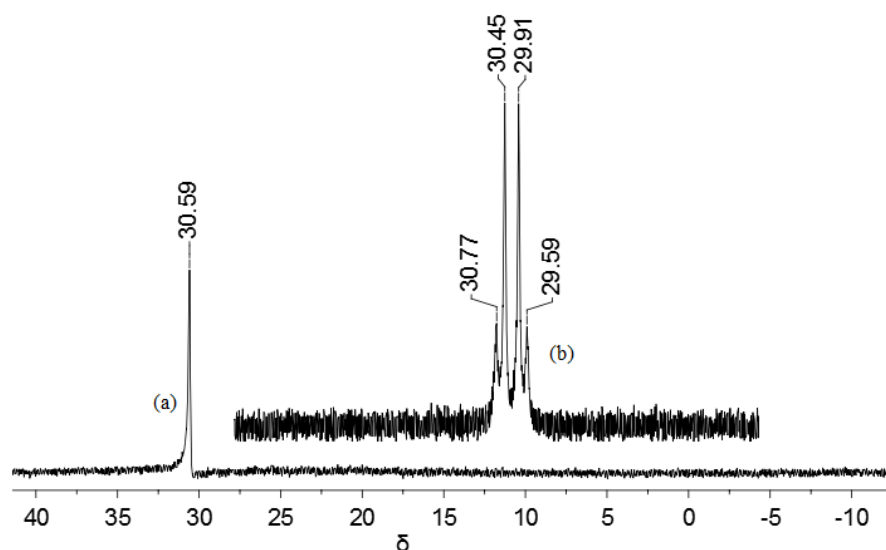


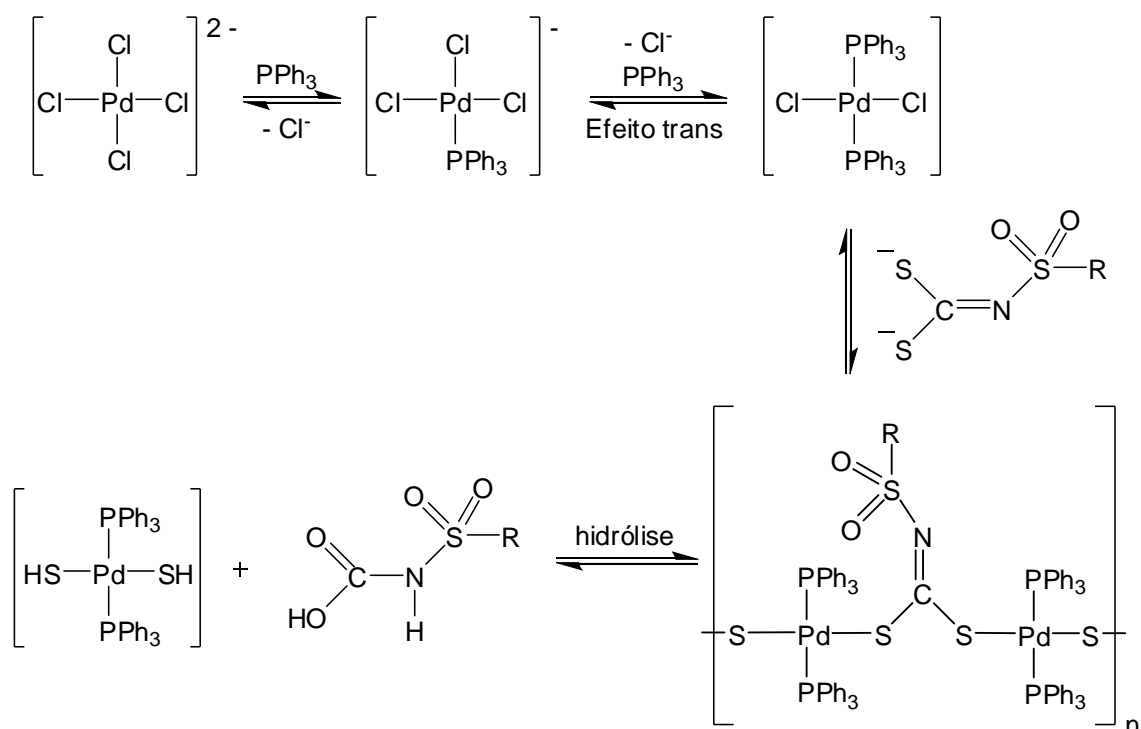
Figura 21. RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo **4d** nas temperaturas de (a) 20°C e (b) -25°C (CDCl₃, 121,50 MHz, H₃PO₄ como padrão interno)

O espectro (b) na Figura 20, aparentemente um quarteto, consiste de dois dupletos. Essa aparência se deve à pequena razão $\Delta\nu/J$ (diferença nos deslocamentos químicos dos sinais em hertz / constante de acoplamento em hertz), nesses casos < 8 . (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005). É importante observar que a constante de acoplamento J é independente do campo magnético aplicado e assim, de forma similar ao que ocorre nos espectros de RMN de ^1H , é possível que um aumento do campo magnético aplicado no experimento resulte em um aumento da razão $\Delta\nu/J$ suficiente para que seja possível a observação dos dois dupletos em um experimento a 20 °C. Na Tabela 12 são apresentados os valores de deslocamento químico dos núcleos de fósforo obtidos por RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$.

Tabela 12. Dados de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de bis(trifenilfosfina)-*N-R*-sulfonilditiocarbimatopaládio(II)

Complexo de Pd(II)	Temperatura	
	20°C	-25° C
4a	30,45	-
4b	30,48	-
4c	30,47	31,46 (P ₁ , d, $J_{\text{P}_1-\text{P}_2} = 40,0$ Hz) 29,78 (P ₂ , d, $J_{\text{P}_2-\text{P}_1} = 40,0$ Hz)
4d	30,59	30,61 (P ₁ , d, $J_{\text{P}_1-\text{P}_2} = 39,0$ Hz) 29,75 (P ₂ , d, $J_{\text{P}_2-\text{P}_1} = 39,0$ Hz)
4e	30,60	-
4f	30,62	-
4g	30,61	-

Os espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de **4b**, **4f** e **4g** apresentaram ainda um sinal em próximo de 24,38 ppm, o qual pode ser atribuído ao complexo *trans*-[Pd(PPh₃)₂(SH)₂], recentemente observado como subproduto em reações semelhantes (SINGH, 2010). Embora a reação entre PPh₃, K₂PdCl₄ e o ligante *N*-R-sulfonilditiocarbimato resulte em produtos *cis*-[PdL(PPh₃)₂] com bons rendimentos, também pode ser formado *trans*-[Pd(PPh₃)₂Cl₂] como intermediário, o qual leva à formação de *trans*-[Pd(PPh₃)₂(SH)₂], conforme mecanismo proposto no Esquema 8 (adaptado de SINGH, 2010).



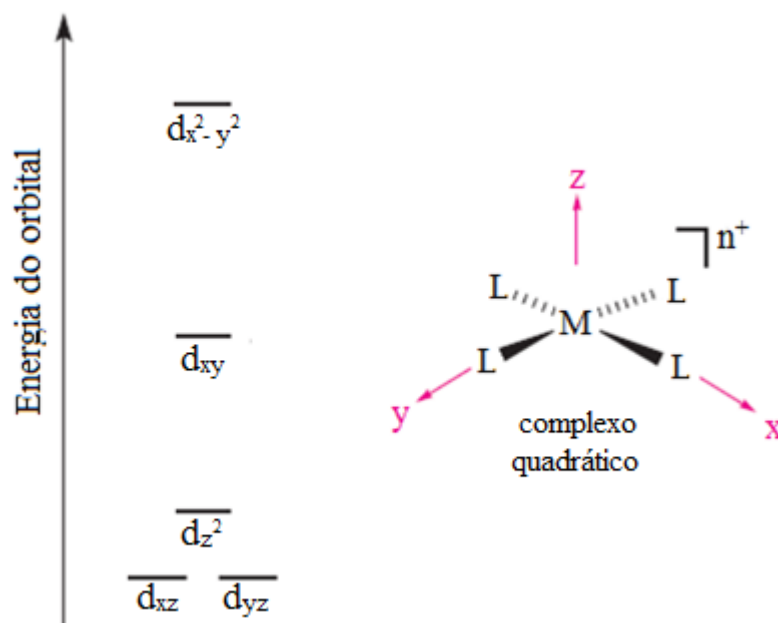
Esquema 8. Proposta de caminho reacional para a formação do produto *trans*-[Pd(PPh₃)₂(SH)₂]

e) Estrutura eletrônica, geometria e espectro de absorção no UV – Vis

A estrutura dos complexos pode ser discutida empregando-se dois modelos teóricos: a Teoria do Campo Cristalino (TCC) e a Teoria do Campo Ligante (TCL).

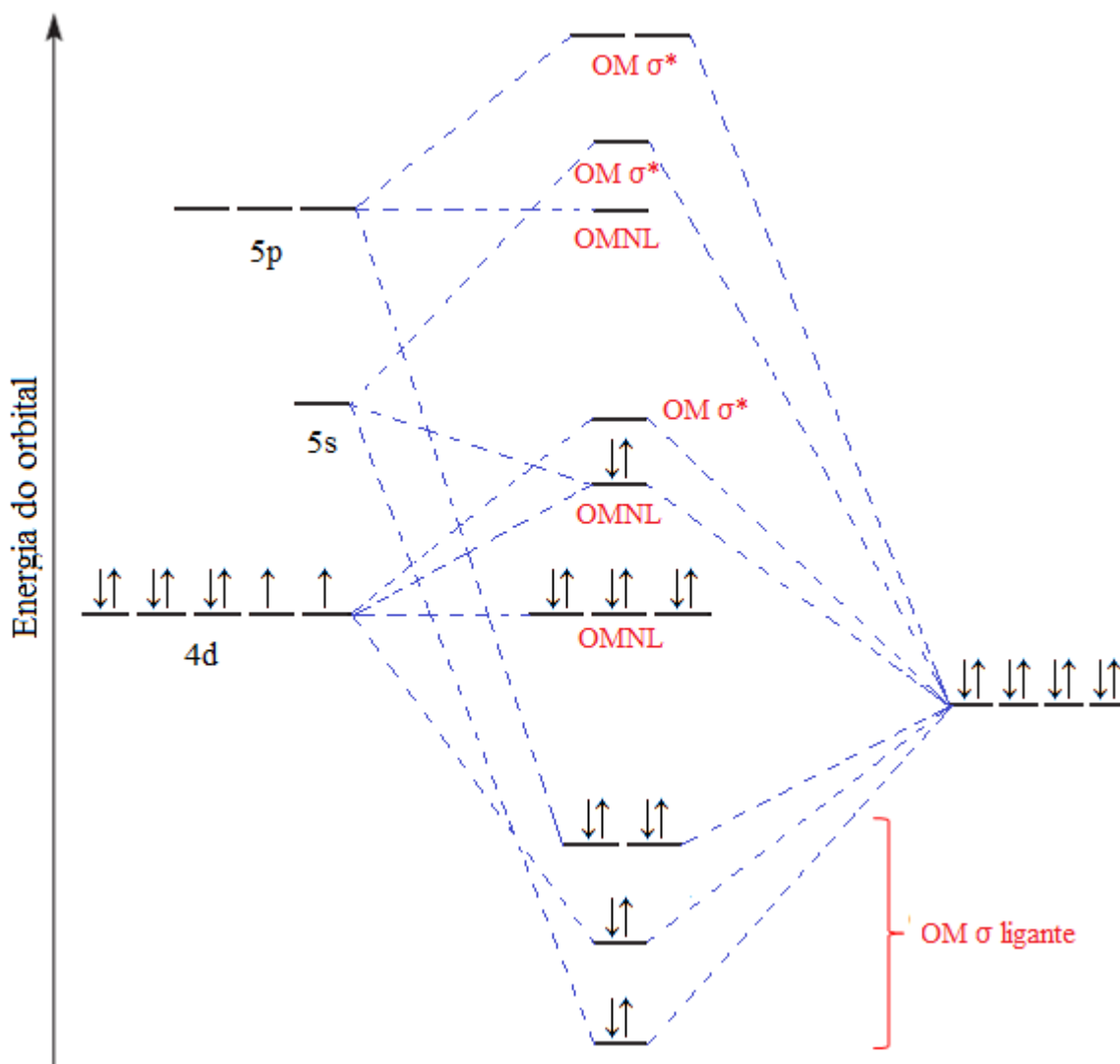
A TCC postula que a interação existente entre o centro metálico e os ligantes é de natureza puramente eletrostática: os ligantes polares ou de carga negativa são atraídos pelo centro metálico, e dessa atração resulta a formação do complexo. Segundo a teoria, para complexos com número de coordenação quatro, é energeticamente favorável a geometria quadrática se há um centro metálico com configuração eletrônica d^8 associado a ligantes de campo forte, ou se o metal é da segunda ou terceira série de transição (ATKINS *et al*, 2010). Os complexos obtidos apresentam essas características:

são complexos de Pd(II), íon que apresenta configuração d^8 e pertence a segunda série de transição, e os ligantes são de campo forte. Portanto, espera-se que apresentem geometria quadrática plana. No Esquema 9 é apresentado o diagrama de energia dos orbitais atômicos d de complexos quadráticos segundo a Teoria do Campo Cristalino.



Esquema 9. Diagrama de energia dos orbitais atômicos d de complexos quadráticos

A TCL considera que a formação das ligações químicas em complexos é resultado de combinações lineares formadas por simetria (CLFS) entre os orbitais de valência do metal e dos ligantes. Nesse caso, com a introdução dos conceitos de orbitais moleculares (OM's) de simetria σ e π no estudo dos complexos metálicos, a TCL fornece argumentos que tornam possível a explicação de dados experimentais observados em espectros eletrônicos. Conforme proposto pela TCL (HUHEEY *et al*, 1993) e apresentado no Esquema 10, se os complexos de fato apresentam geometria quadrática plana, os 16 elétrons ($8e^-$ do centro metálico $4d^8$ e $8e^-$ dos ligantes) ocupam os OM's de mais baixa energia do sistema σ de ligação, sendo quatro OM's ligantes e quatro OM's não ligantes (OMNL), resultado em ordem de ligação σ igual a quatro.



Esquema 10. Diagrama de OM's σ para complexos quadráticos ML_4 de simetria D_{4h}

Para os complexos sintetizados há também a formação de orbitais moleculares de simetria π , uma vez que tiolatos e fosfinas são ligantes que possuem orbitais de simetria π em relação ao eixo de ligação metal - ligante: *N-R-sulfonilditiocarbimatos* são ligantes π doadores ao passo que a trifenilfosfina é um aceptor π , capaz de reduzir a densidade eletrônica sobre o metal por um mecanismo de retrodoação. Espectros eletrônicos de complexos que contêm simultaneamente ligantes doadores e aceptores π podem apresentar bandas de baixa energia correspondentes a transições de transferência de carga ligante para ligante (TCLL) (VOGLER E KUNKELY, 2002). Cálculos realizados por SINGH e colaboradores (2011) para o complexo bis(trifenilfosfina)-*N*-4-metilfenilsulfonilditiocarbimato de paládio(II) indicaram que a banda observada em 419 nm pode ser atribuída à uma transição TCLL na qual densidade eletrônica nos átomos de enxofre do ligante ditiocarbimato é transferida para os átomos de fósforo da PPh_3 . Em todos os espectros com ditiocarbimatos e trifenilfosfinas aqui estudados, foi observada uma banda entre 411–419 nm. Essa banda, localizada na região do visível do espectro

eletromagnético, correspondente a absorção da luz de cor violeta sendo, portanto, responsável pela cor amarela dos complexos.

Foram observadas também bandas de absorção correspondentes a transições eletrônicas intraligante, as quais foram atribuídas conforme a literatura (OLIVEIRA, 2003), sendo devidas ao ligante *N*-R-sulfonilditiocarbimato ($\pi \rightarrow \pi^*$ do grupo NCS, $\pi \rightarrow \pi^*$ de CS₂ e $n \rightarrow \pi^*$ localizada no átomo de enxofre) ou ao ligante trifenilfosfina ($\pi \rightarrow \pi^*$ de C₆H₅), banda esta que aparece em 277 nm para os complexos **4b** – **4c**, mas encontra-se sendo sobreposta a banda corresponde as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ (SCS) nos demais complexos. A banda corresponde à transições $\pi \rightarrow \pi^*$ do grupo cromóforo SO₂ não pode ser observada nos espectros obtidos em soluções de CH₂Cl₂, pois geralmente ocorrem entre 190 - 210 nm para complexos derivados de *N*-R-sulfonilditiocarbimatos. Na Tabela 13 estão presentes as atribuições das bandas de absorção dos complexos.

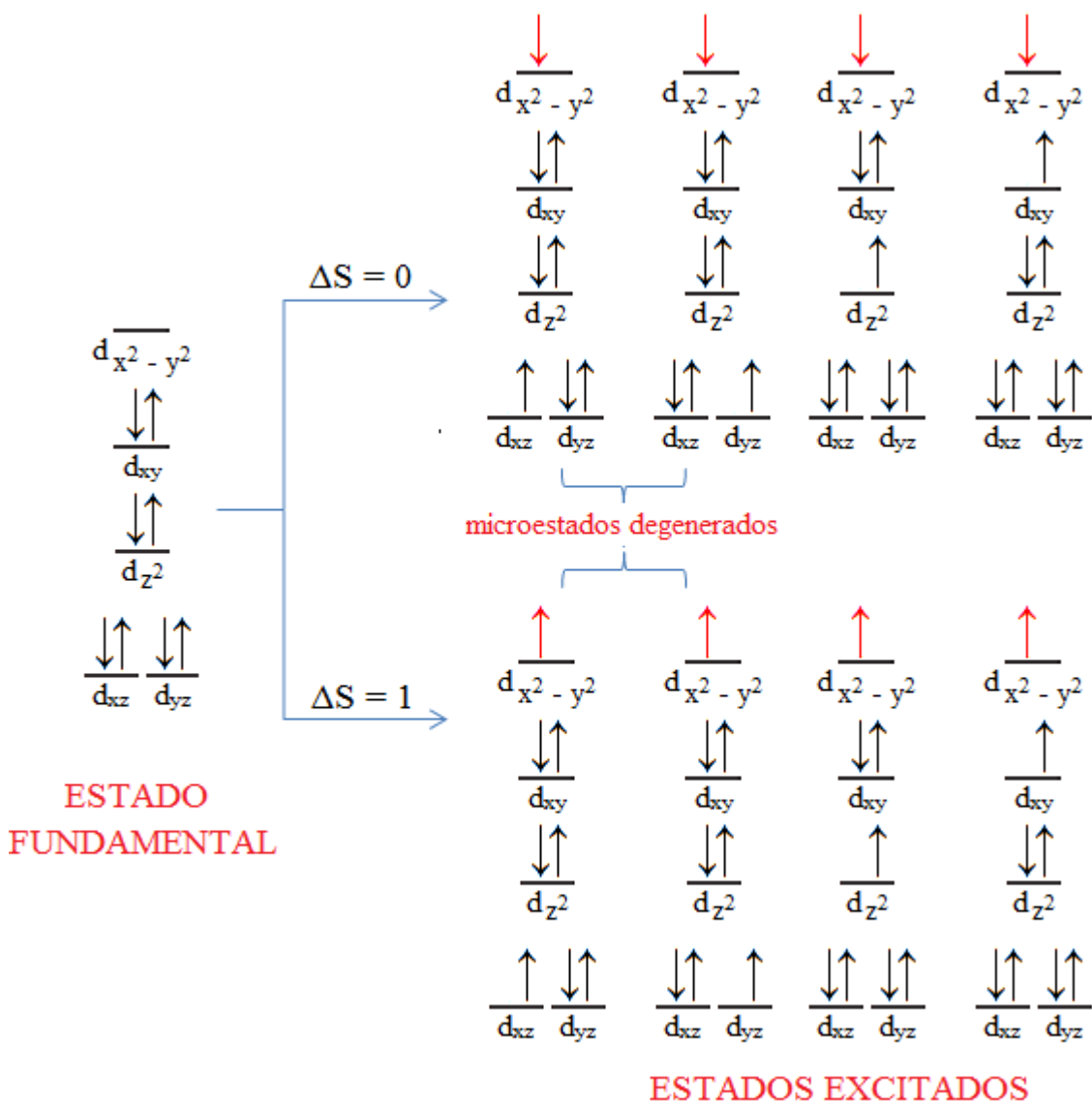
Tabela 13. Bandas de absorção no espectro eletrônico de bis(trifenilfosfina)-*N*-R-sulfonilditiocarbimato paládio(II)^a

Composto	Banda I	Banda II	Banda III	Banda IV	Banda V
4a	231 (4,74)	277 (4,55)	285 (4,52)	309 (4,45)	419 (2,63)
4b	231 (4,67)	277 (4,46)	286 (4,44)	308 (4,35)	413 (2,78)
4c	231 (4,83)	277 (4,52)	288 (4,51)	312 (4,53)	418 (2,66)
4d	231 (4,71)	Ombro	295 (4,59)	311 (4,48)	419 (2,74)
4e	232 (4,70)	Ombro	297 (4,55)	312 (4,44)	411 (2,84)
4f	232 (4,74)	Ombro	297 (4,55)	313 (4,43)	416 (2,85)
4g	231 (4,73)	Ombro	298 (4,57)	314 (4,44)	415 (2,88)
Atribuição	$\pi \rightarrow \pi^*$ (NCS)	$\pi \rightarrow \pi^*$ (C ₆ H ₅)	$\pi \rightarrow \pi^*$ (SCS)	$n \rightarrow \pi^*$ (S)	$n(S) \rightarrow P$

^a Soluções de CH₂Cl₂, λ / nm (log ϵ)

Em relação ao desdobramento dos orbitais d devido a complexação, há grande semelhança entre a porção central do diagrama de OM's (Esquema 10) com as descrições obtidas pela TCC para complexos quadráticos (Esquema 9), tornando ambos os modelos úteis para discussões qualitativas relacionadas a bandas de absorção correspondentes a transições d \rightarrow d. Conforme apresentado no Esquema 11, três transições singleto – singleto permitidas por spin ($\Delta S = 0$) e três transições singleto – tripleto proibidas por spin ($\Delta S \neq 0$) são previstas para complexos quadráticos de Pd(II). Entretanto, bandas intensas de transferência de carga podem interferir na observação de

bandas esperadas, especialmente para complexos contendo átomos doadores de enxofre (MAIA *et al*, 2010). Nesse caso, as proeminentes bandas na faixa de 308 – 419 nm possivelmente estão se sobrepondo às bandas correspondentes de transições $d \rightarrow d$, visto que essas bandas não foram observadas para nenhum dos complexos sintetizados, bem como nos trabalhos de SINGH (2010, 2011).

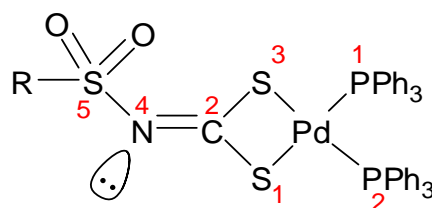


Esquema 11. Possíveis transições eletrônicas para complexos quadráticos d^8

f) Difração de raios X em monocristal

Análises cristalográficas mostraram que os compostos **4a** e **4b** são isoestruturais, cristalizando-se no sistema triclinico (caracterizado por valores de ângulos cartesianos $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$), pertencendo ao grupo espacial P-1 e possuindo celas unitárias formadas por duas unidades assimétricas. O composto **4d** cristaliza-se no sistema

ortorrômico ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$), pertence ao grupo espacial $Pca2_1$ e sua cela unitária é formada por quatro unidades assimétricas. O Esquema 12 apresenta a numeração dos átomos nos complexos utilizada nos estudos por difração de raios X.



Esquema 12. Numeração dos átomos utilizada nos estudos por difração de raios X

Os estudos de difração de raios X em monocristal confirmaram que o átomo de paládio está coordenado de forma bidentada pelo ligante *N*-*R*-sulfonilditiocarbimato através dos átomos de enxofre, bem como por duas moléculas de trifenilfosfina. Os ligantes encontram-se coordenados através de uma estereoquímica *cis*, resultando em uma geometria quadrática plana distorcida. Os valores de ângulos e comprimentos das principais ligações dos compostos **4a**, **4b** e **4d** se encontram dispostos na Tabela 14.

Tabela 14. Importantes ângulos de ligação / ° e distâncias de ligação / Å dos complexos **4a**, **4b** e **4d**

Compostos	4a	4b	4d	
Ângulos	S(1)-Pd-S(3)	74,858(19)	74,76(2)	75,03(4)
	P(1)-Pd-P(2)	99,268(18)	99,88(19)	98,89(4)
	S(1)-Pd-P(2)	91,128(19)	94,31(2)	94,63(4)
	S(3)-Pd-P(1)	94,876(18)	91,49(2)	91,94(4)
	S(1)-C(2)-S(3)	108,53(11)	108,67(10)	109,0(2)
	S(1)-C(2)-N(4)	131,09(17)	121,01(18)	120,8(3)
	S(3)-C(2)-N(4)	120,37(16)	130,3(2)	130,2(3)
	C(2)-N(4)-S(5)	121,34(17)	121,81(18)	121,3(3)
Comprimentos de ligação	Pd-S(1)	2,3282(6)	2,3252(5)	2,3444(12)
	Pd-S(3)	2,3213(5)	2,3313(7)	2,3072(11)
	Pd-P(1)	2,3069(5)	2,3299(5)	2,3202(12)
	Pd-P(2)	2,3292(5)	2,3082(6)	2,3340(11)
	C(2)-N(4)	1,292(3)	1,299(2)	1,298(5)
	C(2)-S(1)	1,735(2)	1,739(3)	1,744(4)
	C(2)-S(3)	1,746(2)	1,741(2)	1,735(5)

A geometria quadrática ao redor do centro metálico é corroborada pelo somatório dos ângulos S(1)-Pd-S(3), P(1)-Pd-P(2), S(1)-Pd-P(2) e S(3)-Pd-P(1) próximo de 360°. A distorção dessa geometria manifesta-se pela diferença nos ângulos de ligação S(1)-Pd-S(3) e P(1)-Pd-P(2). Devido à formação do anel quelato de quatro membros após a complexação, os ângulos S(1)-Pd-S(3) são significativamente menores que aqueles contendo os átomos de fósforo dos ligantes trifenilfosfina.

A análise dos ângulos torsionais formados pelos átomos permite verificar a distorção da geometria quadrática ao redor do centro metálico. Os ângulos P(1)-Pd-S(1)-C(2), P(2)-Pd-S(1)-C(2), P(1)-Pd-S(3)-C(2) e P(2)-Pd-S(3)-C(2) são todos diferentes de ângulos que representam a coplanaridade do fragmento *cis*-PdS₂P₂, com desvios observados entre 0,99° e 28,18°.

Nos complexos **4a**, **4b** e **4d** os comprimentos das ligações C-S do fragmento NCS₂ são menores que típicos comprimentos de ligação simples C-S (cerca de 1.82Å), mas maiores que ligações duplas C-S (cerca de 1.67Å) (ALLEN *et al*, 1987). Esses dados confirmam a importância das formas canônicas **a** e **b** (Figura 17) para os híbridos de ressonância que representam os compostos. Além disso, observa-se que o ângulo S(1)-C(2)-S(3) de cerca de 119,5° nos ditiocarbimatos livres, resultado de um arranjo trigonal planar (AMIN, 2008), torna-se menor com a complexação, em torno de 109°.

Nos complexos estudados o comprimento da ligação C-N do grupo ditiocarbimato coordenado ao centro metálico é cerca de 1,30 Å. Segundo a literatura, o comprimento médio de uma ligação simples C-N é 1,46 Å e de uma ligação dupla é 1,27 Å (ALLEN *et al*, 1987). Portanto, a ligação C-N possui grande caráter de ligação dupla, o que confirma a previsão feita relacionada ao efeito da complexação sobre a deslocalização de elétrons em ligantes ditiocarbimatos.

Para os complexos **4b** e **4d** foi possível observar que o ângulo N(4)-C(2)-S(3) é significativamente maior que N(4)-C(2)-S(1). Essa diferença é devido à interação repulsiva entre o grupo RSO₂ e o átomo S(3), os quais estão em posição *cis* em relação à ligação C(2)-N(4). O efeito estérico entre o grupo R-sulfonil e o átomo de enxofre S(3) é maior que a repulsão entre os elétrons não ligantes do nitrogênio N(4) e enxofre S(1) conduzindo a um aumento no ângulo de ligação N(4)-C(2)-S(3). Entretanto, para o composto **4a** no qual R é um pequeno grupo (etila), a interação repulsiva predita pela Teoria da repulsão dos pares de elétrons da camada de valência (VSEPR) entre o par de elétrons não ligantes de N(4) e S(1) é maior que o efeito estérico causado pelo grupo etilsulfonil, de forma que o ângulo N(4)-C(2)-S(1) é maior que N(4)-C(2)-S(3).

Os comprimentos de ligação Pd-P são aproximadamente iguais nos complexos analisados. Os átomos de fósforo em ambos os grupos trifenilfosfina exibem uma geometria tetraédrica distorcida, com comprimentos das ligações P-C de cerca de 1,82Å e ângulos de ligação C-P-C com uma variação de até 8,20Å em relação ao ângulo de um arranjo eletrônico tetraédrico ideal.

As estruturas elucidadas dos complexos resultantes dos estudos de difração de raios X são representadas a seguir:

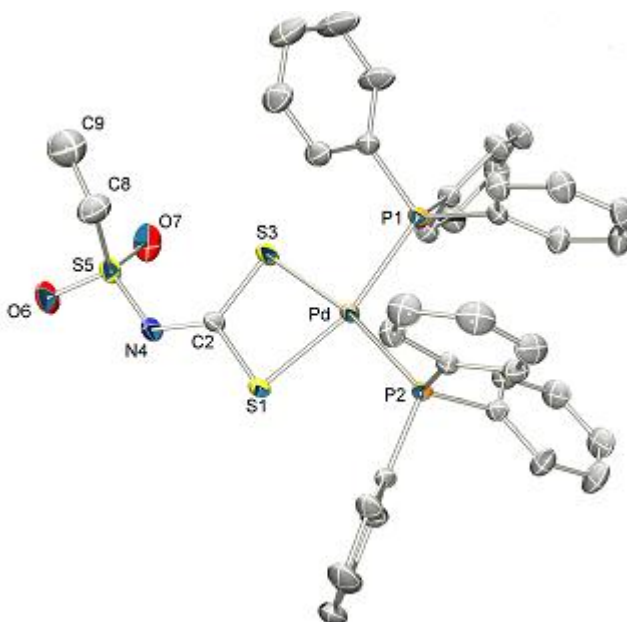


Figura 22. Representação da estrutura cristalográfica do composto **4a**

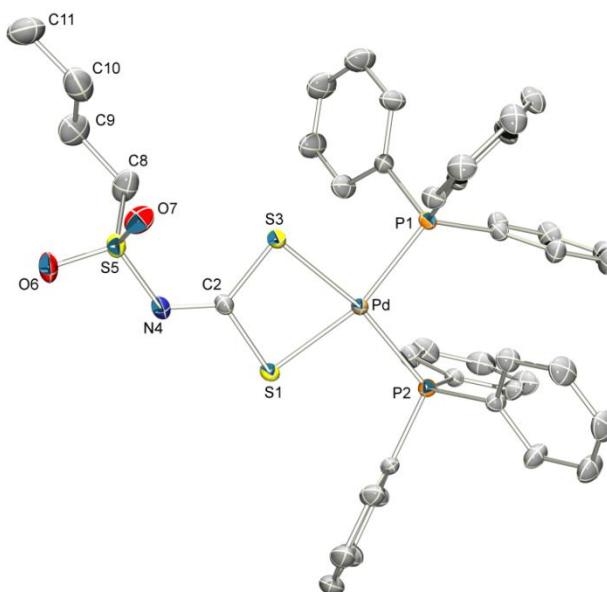


Figura 23. Representação da estrutura cristalográfica do composto **4b**

Segundo a proposta, a primeira etapa da síntese envolve uma reação da troca de dois ligantes cloreto do complexo $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ por um ligante *N-R*-sulfonilditiocarbimato, um processo entropicamente favorável, que resulta na formação de um complexo quadrático com um anel quelato de quatro membros. Em sequência, ocorre um mecanismo de substituição nucleofílica associativa, com a coordenação de PPh_3 ao centro metálico e a formação de um intermediário $[\text{Pd}(\text{Cl})_2\text{L}(\text{PPh}_3)]$ de número de coordenação cinco, o qual posteriormente perde um ligante cloreto para a formação do intermediário $[\text{PdClL}(\text{PPh}_3)]$. Para a formação do produto, novamente ocorre uma substituição nucleofílica associativa com retenção da configuração *cis* do complexo.

É importante observar que se a primeira etapa da síntese envolvesse a troca de um ligante cloreto por PPh_3 , por um mecanismo de substituição nucleofílica associativa, aliado ao efeito *trans* causado pelo ligante PPh_3 , seria formado em sequência o produto *trans*- $[\text{Pd}(\text{Cl})_2(\text{PPh}_3)_2]$. Nesse caso, para esse intermediário sofrer reação com *N-R*-sulfonilditiocarbimatos formando os estereoisômeros *cis* sintetizados seria necessário ocorrer um improvável mecanismo de isomerização *cis-trans* em solução.

1.4.4. Sais de complexos bis(4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)paladato(II) e bis(4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II)

Os complexos homoléticos bis(4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)paladato(II) e bis(4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) foram sintetizados conforme métodos descritos na literatura (AMIN, 2011; ALVES, 2009) e isolados como sais derivados dos cátions tetrabutilamônio (Bu_4N^+), metiltrifenilfosfônio (PPh_3Me^+), etiltrifenilfosfônio (PPh_3Et^+), butiltrifenilfosfônio (PPh_3Bu^+) e tetrafenilfosfônio (PPh_4^+). A seguir são mostradas as estruturas dos compostos sintetizados.

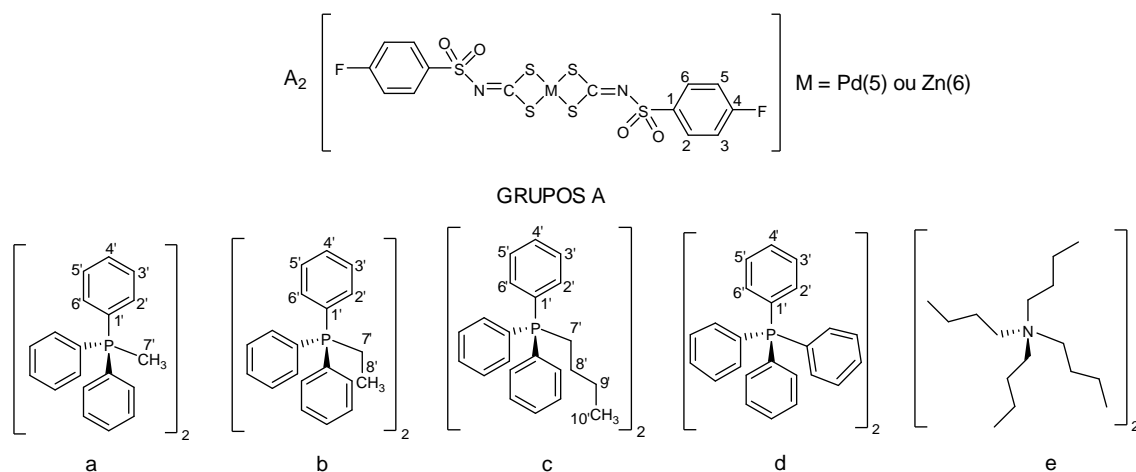


Figura 25. Compostos de Pd(II) (5) e Zn(II) (6) sintetizados

Os sais de Pd(II) são amarelos e os de Zn(II), brancos. Todos são solúveis em acetonitrila, acetona, clorofórmio, diclorometano, metanol e dimetilsulfóxido, e insolúveis em etanol, hexano, tolueno, água, acetato de etila e éter etílico. Os sais **6d** e **6e** não são inéditos e, conforme apresentado na Tabela 15, suas identidades foram confirmadas por comparação das temperaturas de fusão e espectros vibracionais com dados reportados na literatura.

Tabela 15. Faixas de temperatura de fusão / °C e principais bandas presentes nos espectros vibracionais dos compostos **6d** e **6e**^a

Composto de Zn(II)		Tf / °C	ν	ν_{ass}	ν
			C = N	CS ₂	M – S
6d	Observado	157,0 – 158,8	1376	936	335
	Literatura (AMIN, 2011)	167,2 – 168,3	1379	940	338
6e	Observado	134,0 – 134,9	1372	940	325
	Literatura (ALVES, 2009)	144,2 – 144,6	1371	941	325

^a Dados de IV obtidos pelo método de transmitância e janela de CsI

Conforme apresentado na Tabela 16, a pureza dos compostos inéditos foi comprovada pela observação de curtas faixas de fusão e por análises elementares de CHN e metal. Os compostos também foram caracterizados por medidas de condutividade molar eletrolítica, por RMN de ¹³C e ¹H, por espectroscopia vibracional na região do infravermelho e por espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis.

Tabela 16. Resultados das análises elementares e faixas de temperatura de fusão dos compostos **5** e **6**

Composto	% elemento = experimental (teórico)				Faixas de fusão / °C
	% C	% H	% N	% metal	
5a	49,76 (53,86)	3,61 (3,82)	2,29 (2,42)	9,12 (9,18)	202,2 – 203,7
5b	51,62 (54,61)	3,88 (4,07)	1,94 (2,36)	9,21 (8,96)	199,5 – 201,0
5c	54,84 (56,01)	4,53 (4,54)	2,31 (2,25)	8,58 (8,56)	186,3 – 187,9
5d	55,41 (58,00)	3,68 (3,77)	2,23 (2,18)	8,19 (8,29)	217,3 – 219,0
6a	54,27 (55,83)	4,08 (3,96)	2,45 (2,50)	5,81 (5,85)	90,2 – 91,9
6b	54,15 (56,56)	4,13 (4,22)	2,46 (2,44)	5,51 (5,70)	74,2 – 76,8
6c	56,49 (57,92)	4,66 (4,69)	2,32 (2,33)	5,30 (5,44)	67,5 – 69,5

a) Condutividade molar eletrolítica (Λ_m)

Os experimentos foram realizados a temperatura de 25°C e concentração da amostra de 0,001 mol/L em acetonitrila. Os valores de Λ_m são mostrados na Tabela 17.

Tabela 17. Condutividades molares eletrolíticas (Λ_m) dos compostos **5** e **6**

Compostos	5a	5b	5c	5d	6a	6b	6c
$\Lambda_m / \text{S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$	237	235	227	224	238	238	228

Em uma atualização dos dados coletados por GEARY (1971) que correlacionam valores de Λ_m de diversos sais complexos em soluções de acetonitrila 0,001 mol/L com o número de íons formadores do sal, VELHO (2006)¹ propõe que eletrólitos do tipo 1:1 possuem valores de Λ_m entre 57 e 204 $\text{S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$, eletrólitos do tipo 2:1 possuem valores entre 162 e 359 $\text{S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$ e eletrólitos do tipo 3:1 possuem valores entre 292 e 518 $\text{S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$. No presente trabalho observa-se que os valores de Λ_m enquadram-se na classe dos eletrólitos do tipo 2:1, resultado da formação de um sal composto por uma unidade do complexo aniônico para cada dois contraíons. Os valores de Λ_m obtidos são próximos aos valores observados para outros sais derivados de *N-R*-sulfonilditiocarbimatos do tipo 2:1 (AMIN, 2008; VARGAS, 2013).

Os resultados dispostos na Tabela 11 indicam que há uma correlação entre Λ_m e o tamanho do cátion, segundo a qual para complexos derivados de um mesmo centro metálico, quanto maior o cátion, menor o valor de Λ_m . Essa observação é um reflexo da diminuição da mobilidade do cátion em solução com o aumento de sua massa.

b) Espectroscopia vibracional

Os números de onda correspondentes as bandas de absorção mais relevantes presentes nos espectros vibracionais obtidos para os compostos inéditos **5a-d** e **6a-c** são apresentados na tabela abaixo.

¹ Dissertação de mestrado com resultados não publicados: VELHO, R. G. *Medidas de condutividade na caracterização de complexos inorgânicos: um levantamento bibliográfico*. 2006. 170p. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Química, Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos – SP.

Tabela 18. Número de onda / cm^{-1} das principais bandas presentes nos espectros vibracionais dos compostos **5** e **6** ^a

Atribuições	ν	ν_{ass}	ν_s	ν_{ass}	ν
	C = N	SO ₂	SO ₂	CS ₂	M – S
5a	1388	1287	1145	937	339
5b	1395	1281	1148	932	340
5c	1394	1280	1144	935 e 927	342
5d	1386	1283	1144	938	336
6a	1374	1278	1143	942	339
6b	1373	1281	1143	940	338
6c	1373	1280	1143	940	338

^a Método de transmitância e janela de CsI

São três as principais alterações no espectro vibracional do ligante ditiocarbimato que confirmam a formação dos complexos:

(1) Em relação ao espectro do sal ditiocarbimato, nos sais há um deslocamento da banda correspondente ao estiramento da ligação C=N para maior número de onda: aumenta de 1298 cm^{-1} para valores situados entre 1373 a 1395 cm^{-1} .

(2) O número de onda da banda de absorção relativa ao estiramento do grupo CS₂ desloca-se de 977 cm^{-1} para valores entre 927 e 942 cm^{-1} . Para o composto **5c** foi possível a observação de duas bandas nessa região (935 e 927 cm^{-1}), possivelmente resultado da assimetria do complexo de Pd(II) influenciada pelo tamanho da cadeia carbônica do contraíon butiltrifenilfosfônio.

(3) Surgimento da banda de absorção referente ao estiramento metal - enxofre. Para os inéditos compostos de Pd(II) e Zn(II) essa banda aparece com intensidade média nas regiões de $336 - 342 \text{ cm}^{-1}$ (ν Pd-S) e $338 - 342 \text{ cm}^{-1}$ (ν Zn-S).

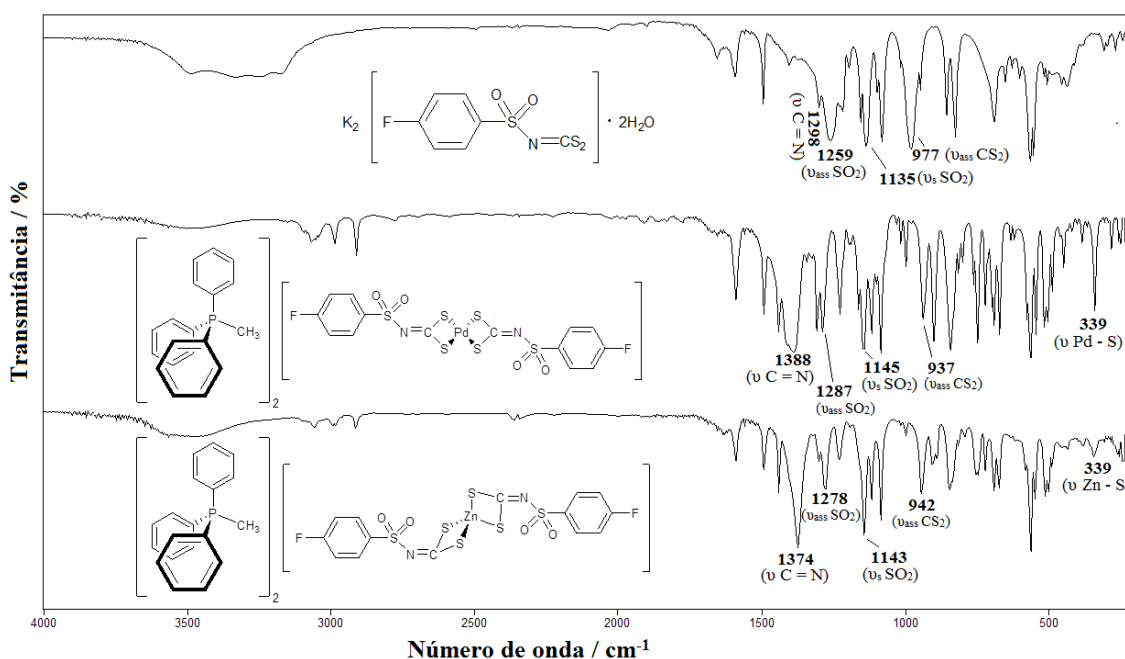


Figura 26. Comparação dos espectros de absorção no infravermelho entre os compostos **3d**, **5a** e **6a** (método de transmitância e janela de CsI)

As alterações nas três regiões espectrais citadas nos permitem sugerir a formação dos ânions complexos bis(4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)paladato(II) e bis(4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II). Observou-se que a presença dos contraíons afeta pouco a estrutura dos ânions complexos, resultando em apenas pequenas variações nas posições das bandas de absorção.

Entretanto, há bandas de absorção nos espectros dos sais sintetizados que estão relacionadas aos contraíons do tipo PPh_3R^+ , de forma que permitem a diferenciação de seus espectros. Em todos os complexos é possível a observação de bandas na região de $3038 - 3090 \text{ cm}^{-1}$, correspondentes aos estiramentos $\text{Csp}^2 - \text{H}$ presentes nos anéis aromáticos. Porém, conforme esperado, são observadas bandas na faixa espectral de $2870 - 2992 \text{ cm}^{-1}$ somente para os compostos **5a - 5c** correspondentes aos estiramentos $\text{Csp}^3 - \text{H}$ presentes nas cadeias alifáticas R, sendo que o número de bandas observadas nessa região aumenta conforme o tamanho da cadeia carbônica.

c) Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H

Espectros de RMN de ^1H foram obtidos para os sais inéditos derivados dos complexos bis(4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)paladato(II) e bis(4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II). Com o uso dessa espectroscopia foi possível comprovar através das integrais dos sinais de ^1H as estruturas propostas, as quais se baseiam na

razão 1:1 entre contraíon: ligante. Como exemplo, na Figura 27 é apresentado o espectro do complexo **5a**.

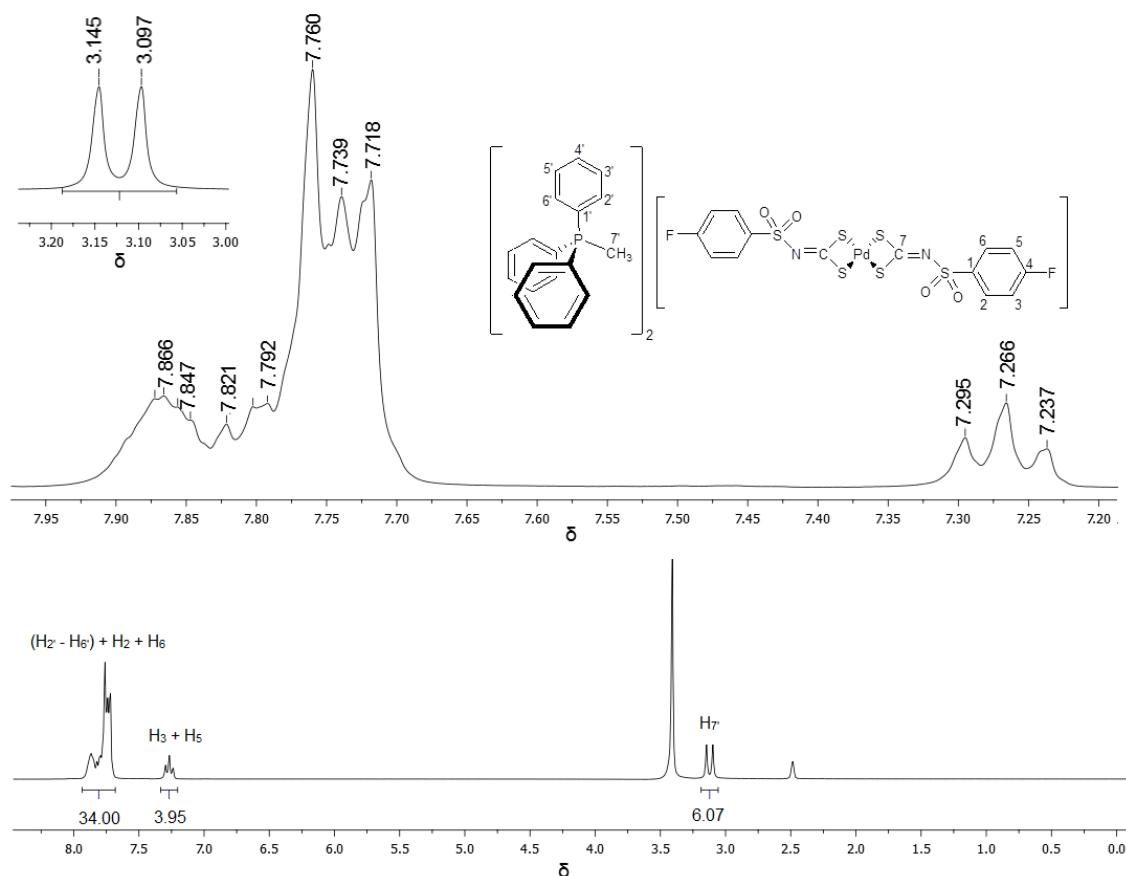


Figura 27. RMN de ^1H do composto **5a** (DMSO- d_6 , 300 MHz, TMS como padrão interno)

Observa-se um multipeto na região de 7,72 – 7,87 ppm, o qual corresponde aos átomos de hidrogênio aromáticos do contraíon, bem como aos átomos de hidrogênio H_2 e H_6 do grupo ditiocarbimato. Multipeto similar é encontrado nos espectros dos compostos **5b**, **5c** e **6c**. Para os compostos **5d**, **6a** e **6b** foi possível a obtenção de um espectro com maior resolução, no qual o multipeto aparece dividido em duas regiões: um multipeto na região próxima de 7,80 ppm que corresponde aos átomos de hidrogênio H_2 , H_6 e do contraíon PPh_4^+ , exceto para $\text{H}_{4'}$ que aparece próximo de 7,90 ppm. Além disso, para todos os compostos os átomos H_3 e H_5 aparecem como tripletos em cerca de 7,27 ppm, $^3J_{\text{H}_{3,5}-\text{F}} \approx 8,7$ Hz.

Para os complexos **5a – 5c** e **6a – 6c** foram observados sinais em menores deslocamentos químicos relacionados aos núcleos de ^1H presentes na cadeia alifática do contraíon. Conforme mostrado no espectro de RMN de ^1H do composto **5a**, observa-se o acoplamento $^{31}\text{P} - ^1\text{H}$, o qual desdobrou o sinal correspondente ao H_7 em um duplete com $^2J_{\text{H}_7-\text{P}} = 14,6$ Hz. Acoplamentos do tipo $^{31}\text{P} - ^1\text{H}$ foram observados nos espectros

de RMN de ^1H dos demais sais sintetizados, estando as constantes de acoplamento encontradas em concordância com dados da literatura (CASTAÑEDA *et al*, 2008).

Na Tabela 19 são apresentados os valores de deslocamento químico, multiplicidade, constante de acoplamento e integrais dos sinais de ^1H presentes nos espectros de RMN dos compostos obtidos em soluções de $\text{DMSO}-d_6$.

Tabela 19. Dados de RMN de ^1H dos compostos **5** e **6**

δ (multiplicidade, constante de acoplamento / Hz)

Composto	($\text{H}_{2'} - \text{H}_{6'}$) + $\text{H}_2 + \text{H}_6$	H_3 e H_5	$\text{H}_{7'} - \text{H}_{10'}$
5a	7,72 – 7,87 (m, 34H)	7,27 (t, $^3J_{\text{H}_{3,5}-\text{F}} = 8,7$, 4H)	3,12 (d, $\text{H}_{7'}$, $^2J_{\text{H}_{7'}-\text{P}} = 14,6$, 6H)
5b	7,76 – 7,90 (m, 34H)	7,26 (t, $^3J_{\text{H}_{3,5}-\text{F}} = 8,8$, 4H)	1,19 (td, $\text{H}_{8'}$, $^3J_{\text{H}_{8'}-\text{H}_{7'}} = 7,3$, $^3J_{\text{H}_{8'}-\text{P}'} = 19,9$, 6H) 3,50 – 3,61 (m, $\text{H}_{7'}$, $^3J_{\text{H}_{8'}-\text{H}_{7'}} = 7,3$, 4H)
5c	7,76 – 7,88 (m, 34H)	7,26 (t, $^3J_{\text{H}_{3,5}-\text{F}} = 8,6$, 4H)	0,86 (apt, $\text{H}_{10'}$, $^3J_{\text{H}_{10'}-\text{H}_{9'}} = 6,0$, 6H) 1,47 (sl, $\text{H}_{8'}-\text{H}_{9'}$, 8H) 3,50 – 3,59 (m, $\text{H}_{7'}$, 4H)
5d	7,69 – 7,82 (m, 36H) ^a	7,26 (t, $^3J_{\text{H}_{3,5}-\text{F}} = 8,8$, 4H)	-
6a	7,74 – 7,78 (m, 28H) ^a	7,28 (t, $^3J_{\text{H}_{3,5}-\text{F}} = 8,5$, 4H)	3,15 (d, $\text{H}_{7'}$, $^2J_{\text{H}_{7'}-\text{P}} = 14,6$, 6H)
6b	7,78 – 7,84 (m, 28H) ^a	7,28 (t, $^3J_{\text{H}_{3,5}-\text{F}} = 8,8$, 4H)	1,22 (td, $\text{H}_{8'}$, $^3J_{\text{H}_{8'}-\text{H}_{7'}} = 7,4$, $^3J_{\text{H}_{8'}-\text{P}'} = 20,0$ Hz, 6H) 3,53 – 3,65 (m, $\text{H}_{7'}$, $^3J_{\text{H}_{8'}-\text{H}_{7'}} = 7,4$, 4H)
6c	7,78 – 7,90 (m, 34H)	7,28 (t, $^3J_{\text{H}_{3,5}-\text{F}} = 8,5$, 4H)	0,89 (sl, $\text{H}_{10'}$, 6H) 1,49 (sl, $\text{H}_{8'} - \text{H}_{9'}$, 8H) 3,56 (sl, $\text{H}_{7'}$, 4H)

^a Sinal do $\text{H}_{4'}$ para os compostos **5d**: 7,92 – 7,97 (m, 6H); **6a**: 7,89 (sl, 6H) e **6b**: 7,89 – 7,93 (m, 6H).

d) Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C

Espectros de RMN de ^{13}C foram obtidos para os compostos das classes **5** e **6**. Como exemplo, na Figura 28 é mostrado o espectro do composto **5a**.

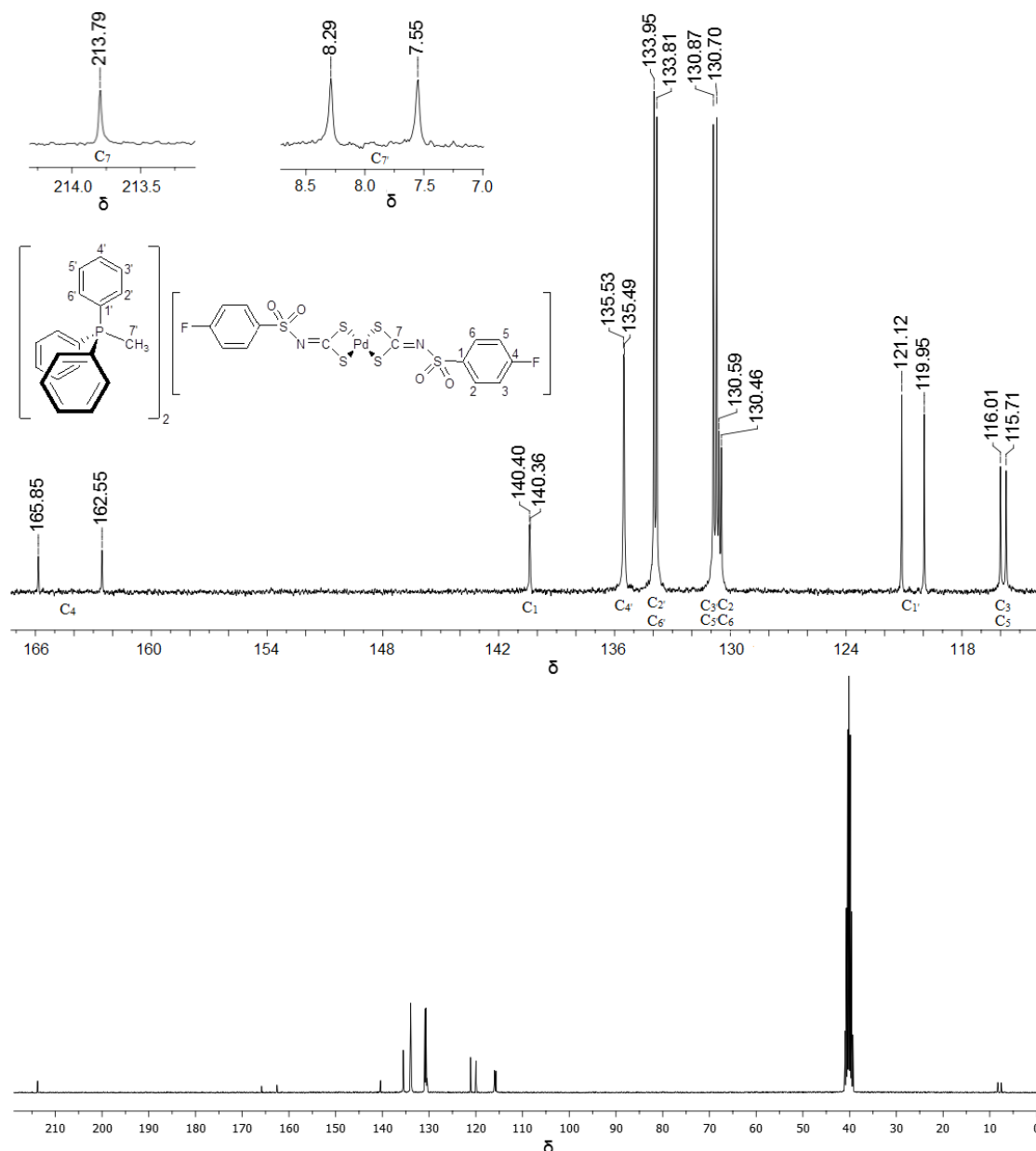


Figura 28. RMN de ^{13}C do composto **5a** (DMSO- d_6 , 75 MHz, TMS como padrão interno)

Nos espectros de RMN de ^{13}C dos sais sintetizados foi possível observar que os sinais correspondentes aos núcleos de ^{13}C do anel aromático do ligante ditiocarbimato aparecem como dupletos, resultado de acoplamentos do tipo $^{13}\text{C} - ^{19}\text{F}$, sendo que as constantes de acoplamento $J_{\text{C-F}}$ observadas estão conforme a literatura (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005). Observou-se também reduções próximas de 11,5 e 18,0 ppm (compostos de Pd(II) e Zn(II), respectivamente) no valor do deslocamento químico referente ao sinal do átomo de carbono do grupo NCS_2 do ligante ditiocarbimato livre. Conforme discutido na seção 2.2.1 (c), isso resulta da coordenação do ligante ao centro metálico. Na Tabela 20 são apresentados os deslocamentos químicos, multiplicidades e constantes de acoplamento dos sinais presentes nos espectros de RMN de ^{13}C dos sais obtidos em DMSO- d_6 .

Tabela 20. Dados de RMN de ^{13}C dos compostos **5** e **6** (sinais dos ânions)
 δ (multiplicidade, constante de acoplamento / Hz)

Composto	C_1	C_2 e C_6	C_3 e C_5	C_4	C_7^{a}
5a	140,4 (d, $^4J_{\text{C}_1\text{-F}} = 2,9$)	130,5 (d, $^3J_{\text{C}_{2,6}\text{-F}} = 9,2$)	115,9 (d, $^2J_{\text{C}_{3,5}\text{-F}} = 22,4$)	164,2 (d, $^1J_{\text{C}_4\text{-F}} = 249,0$)	213,8
5b	140,4 (d, $^4J_{\text{C}_1\text{-F}} = 2,6$)	130,5 (d, $^3J_{\text{C}_{2,6}\text{-F}} = 9,1$)	115,9 (d, $^2J_{\text{C}_{3,5}\text{-F}} = 22,5$)	164,2 (d, $^1J_{\text{C}_4\text{-F}} = 248,5$)	213,8
5c	140,4 ^b	130,5 (d, $^3J_{\text{C}_{2,6}\text{-F}} = 9,0$)	115,8 (d, $^2J_{\text{C}_{3,5}\text{-F}} = 22,4$)	164,2 (d, $^1J_{\text{C}_4\text{-F}} = 249,4$)	213,8
5d	140,4 (d, $^4J_{\text{C}_1\text{-F}} = 2,6$)	130,5 (d, $^3J_{\text{C}_{2,6}\text{-F}} = 9,2$)	115,9 (d, $^2J_{\text{C}_{3,5}\text{-F}} = 22,3$)	164,9 (d, $^1J_{\text{C}_4\text{-F}} = 249,1$)	213,8
6a	139,8 (d, $^4J_{\text{C}_1\text{-F}} = 2,7$)	- ^d	115,7 (d, $^2J_{\text{C}_{3,5}\text{-F}} = 22,3$)	164,1 (d, $^1J_{\text{C}_4\text{-F}} = 248,7$)	207,4
6b	139,8 (d, $^4J_{\text{C}_1\text{-F}} = 2,5$)	130,7 ^c	115,7 (d, $^2J_{\text{C}_{3,5}\text{-F}} = 22,3$)	164,1 (d, $^1J_{\text{C}_4\text{-F}} = 248,7$)	207,4
6c	139,6 (d, $^4J_{\text{C}_1\text{-F}} = 2,6$)	130,5 ^c	115,5 (d, $^2J_{\text{C}_{3,5}\text{-F}} = 22,3$)	163,9 (d, $^1J_{\text{C}_4\text{-F}} = 248,5$)	207,2

^a Sinal de C_7 no ligante 4-fluorosulfonilditiocarbimato de potássio: 225,3 ppm (AMIN, 2008).

^b Resolução espectral insuficiente para ser verificado o acoplamento $^4J_{\text{C}_1\text{-F}}$

^c O duplete encontra-se parcialmente encoberto pelo duplete correspondente aos carbonos 2' e 6'

^d O duplete encontra-se completamente encoberto pelo duplete correspondente aos carbonos 2' e 6'

Os sinais característicos dos contraíons utilizados também foram observados nos espectros dos compostos sintetizados. Conforme mostrado na Tabela 21, o grupo R dos contraíons PPh_3R^+ provocou apenas pequena variação nos deslocamentos químicos e constantes de acoplamento $J_{\text{C-P}}$ dos sinais dos núcleos de carbono C_1' a C_6' . Além disso, exceto para o átomo C_{10}' dos compostos **5c** e **6c**, foram observados os acoplamentos do tipo $J_{\text{C-P}}$ nos sinais dos núcleos de ^{13}C presentes nos grupos R, cujos valores encontram-se em concordância com valores reportados na literatura (GRAY, 1973).

Tabela 21. Dados de RMN de ^{13}C dos compostos **5** e **6** (sinais dos cátions) δ (multiplicidade, constante de acoplamento / Hz)

Composto	$\text{C}_{1'}$	$\text{C}_{2'}$ e $\text{C}_{6'}$	$\text{C}_{3'}$ e $\text{C}_{5'}$	$\text{C}_{4'}$	$\text{C}_{7'}$ - $\text{C}_{10'}$
5a	120,5 (d, $^1J_{\text{C}_{1'-\text{P}}}$ = 88,2)	130,8 (d, $^2J_{\text{C}_{2',6'-\text{P}}}$ = 12,7)	133,9 (d, $^3J_{\text{C}_{3',5'-\text{P}}}$ = 10,8)	135,5 (d, $^4J_{\text{C}_{4'-\text{P}}}$ = 2,8)	7,9 (d, $^1J_{\text{C}_{7'-\text{P}}} = 55,7$)
5b	119,0 (d, $^1J_{\text{C}_{1'-\text{P}}}$ = 85,8)	130,9 (d, $^2J_{\text{C}_{2',6'-\text{P}}}$ = 12,4)	134,3 (d, $^3J_{\text{C}_{3',5'-\text{P}}}$ = 10,0)	135,6 (d, $^4J_{\text{C}_{4'-\text{P}}}$ = 1,6)	15,1 (d, $^1J_{\text{C}_{7'-\text{P}}} = 50,8$) 6,9 (d, $^2J_{\text{C}_{8'-\text{P}}} = 5,1$)
5c	119,2 (d, $^1J_{\text{C}_{1'-\text{P}}}$ = 85,7)	130,9 (d, $^2J_{\text{C}_{2',6'-\text{P}}}$ = 12,4)	134,2 (d, $^3J_{\text{C}_{3',5'-\text{P}}}$ = 10,0)	135,6	20,7 (d, $^1J_{\text{C}_{7'-\text{P}}} = 51,5$) 24,5 (d, $^2J_{\text{C}_{8'-\text{P}}} = 3,9$) 23,9 (d, $^3J_{\text{C}_{9'-\text{P}}} = 16,9$) 14,0 ($\text{C}_{10'}$)
5d	118,3 (d, $^1J_{\text{C}_{1'-\text{P}}}$ = 89,2)	131,2 (d, $^2J_{\text{C}_{2',6'-\text{P}}}$ = 12,8)	135,2 (d, $^3J_{\text{C}_{3',5'-\text{P}}}$ = 10,5)	136,0 (d, $^4J_{\text{C}_{4'-\text{P}}}$ = 2,5)	-
6a	120,6 (d, $^1J_{\text{C}_{1'-\text{P}}}$ = 88,3)	130,8 (d, $^2J_{\text{C}_{2',6'-\text{P}}}$ = 12,6)	133,9 (d, $^3J_{\text{C}_{3',5'-\text{P}}}$ = 10,8)	135,5 (d, $^4J_{\text{C}_{4'-\text{P}}}$ = 2,7)	7,9 (d, $^1J_{\text{C}_{7'-\text{P}}} = 55,6$)
6b	118,9 (d, $^1J_{\text{C}_{1'-\text{P}}}$ = 85,6)	130,9 (d, $^2J_{\text{C}_{2',6'-\text{P}}}$ = 12,5)	134,3 (d, $^3J_{\text{C}_{3',5'-\text{P}}}$ = 10,0)	135,6 (d, $^4J_{\text{C}_{4'-\text{P}}}$ = 2,4)	15,1 (d, $^1J_{\text{C}_{7'-\text{P}}} = 51,4$) 6,9 (d, $^2J_{\text{C}_{8'-\text{P}}} = 5,2$)
6c	119,0 (d, $^1J_{\text{C}_{1'-\text{P}}}$ = 85,7)	130,7 (d, $^2J_{\text{C}_{2',6'-\text{P}}}$ = 12,4)	134,0 (d, $^3J_{\text{C}_{3',5'-\text{P}}}$ = 10,1)	135,3 (d, $^4J_{\text{C}_{4'-\text{P}}}$ = 2,4)	20,4 (d, $^1J_{\text{C}_{7'-\text{P}}} = 50,0$) 24,3 (d, $^2J_{\text{C}_{8'-\text{P}}} = 3,9$) 23,6 (d, $^3J_{\text{C}_{9'-\text{P}}} = 17,4$) 13,7 ($\text{C}_{10'}$, s)

Uma análise das constantes de acoplamento $J_{\text{C-P}}$ nos mostra que $^1J_{^{13}\text{C}-^{31}\text{P}}$ para substituinte sp^2 é muito maior que aquela para substituinte de sp^3 . Essa observação está coerente com dados da literatura, os quais mostram que há uma tendência no aumento da constante de acoplamento $^1J_{^{13}\text{C}-^{31}\text{P}}$ com o aumento do caráter s da hibridização do carbono ligado ao átomo de fósforo (GRAY, 1973; ALBRIGHT *et al.*, 1975).

e) Espectroscopia eletrônica na região do UV – Vis

Espectros eletrônicos dos compostos da classe **5** foram obtidos em acetonitrila nas concentrações de 10^{-3} , 10^{-4} e 10^{-5} mM. Os comprimentos de onda de máxima

absorção e os valores logaritmos das absorvidades molares das principais bandas observadas são mostrados na Tabela 22.

Tabela 22. Bandas de absorção no espectro eletrônico dos compostos da classe **5**^a

Composto	Banda I	Banda II	Banda III	Banda IV	Banda V
5a	200 (5,15)	224 (4,88)	311 (4,73)	368 (3,69)	438 (2,58)
5b	200 (5,14)	224 (4,86)	309 (4,72)	368 (3,70)	438 (2,57)
5c	200 (5,17)	224 (4,90)	309 (4,77)	368 (3,72)	437 (2,67)
5d	200 (5,18)	224 (4,92)	310 (4,71)	368 (3,72)	437 (2,72)
Atribuição	$\pi \rightarrow \pi^*$ (SO ₂)	$\pi \rightarrow \pi^*$ (NCS)	$n \rightarrow \pi^*$ (S)	TCLM	d \rightarrow d

^a Soluções de CH₃CN, λ / nm (log ϵ)

As bandas de absorção eletrônica observadas foram atribuídas segundo dados reportados na literatura (OLIVEIRA, 2003). Conforme exemplificado na figura 29, a banda de absorção de maior energia relaciona-se a transição do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ que ocorre no cromóforo SO₂ e em 224 nm há uma banda de absorção devido à transição eletrônica $\pi \rightarrow \pi^*$ no fragmento NCS presente na estrutura do ligante. Ambas encontram-se sobrepostas com bandas de absorção $\pi \rightarrow \pi^*$ dos anéis aromáticos presentes nos contraíons e ligante 4-fluorsulfonilditiocarbimato.

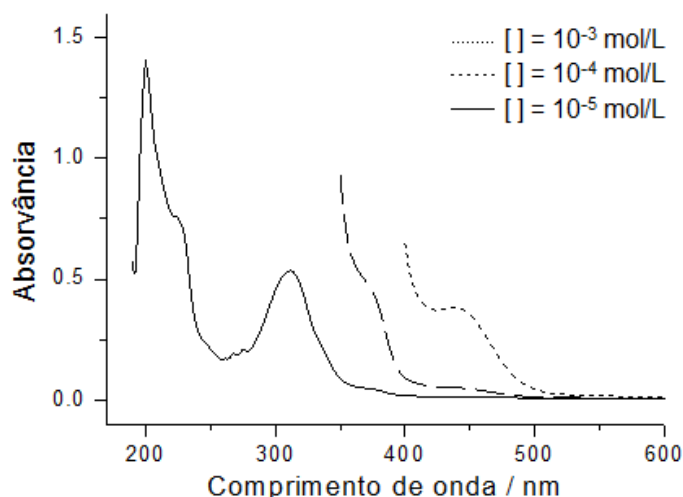


Figura 29. Espectro eletrônico do composto **5a**

Observam-se em todos os espectros duas bandas pouco intensas em 269 nm e 277 nm que se relacionam aos contraíons utilizados. Transições de transição $n \rightarrow \pi^*$ devido aos elétrons localizados sobre os átomos de enxofre aparecem em cerca de 310 nm. Em 368 nm observa-se uma banda atribuída a transferência de carga ligante – metal

(TCLM). A banda correspondente à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do grupo cromóforo SCS não foi observada para nenhum dos compostos da classe **5**, embora tenha sido observada em 246 nm no espectro do sal derivado do cátion tetrabutilamônio (BORGES, 2013).

Conforme discutido na seção 2.2.1 (e), o espectro eletrônico de complexos de Pd(II) diamagnéticos de configuração d^8 podem exibir três transições d-d permitidas por spin, as quais correspondem a transição de um dos três níveis de orbitais d ocupados de menor energia para o orbital vazio $d_{x^2-y^2}$. Entretanto, em concordância com dados apresentados na literatura (OLIVEIRA, 2003), somente uma banda de transição $d \rightarrow d$ pode ser observada em 437 – 438 nm, região típica para transições eletrônica $d \rightarrow d$ de complexos quadráticos (LEVER, 1986). Essa atribuição foi corroborada pela verificação da ausência de bandas de absorção acima de 400 nm no espectro eletrônico de complexos análogos de Zn(II), centro metálico d^{10} que não possibilita a existência desse tipo de transição. Importante observar que, no caso de complexos tetraédricos, transições $d \rightarrow d$ aparecem em uma região de menor energia, normalmente acima de 600 nm, consequência da menor energia envolvida no desdobramento do campo ligante de complexos tetraédricos quando comparado a complexos quadráticos de um mesmo centro metálico e igual esfera de coordenação (HUHEEY *et al*, 1993).

1.5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foram sintetizados sete complexos heteroléticos inéditos do tipo bis(trifenilfosfina)-*N-R*-sulfonilditiocarbimato paládio(II) (**4a** - **4g**), os quais foram caracterizados pela faixa de temperatura de fusão, análises elementares de CHN e Pd, espectroscopia vibracional, espectroscopia eletrônica, espectrometria de RMN dos núcleos de ^1H , ^{13}C e ^{31}P , bem como por dados de difração de raios X. Todas as caracterizações discutidas mostraram-se coerentes e em concordância com as previamente reportadas na literatura (OLIVEIRA *et al*, 2003; SINGH *et al*, 2010; 2011).

Os complexos aniônicos bis(4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)paladato(II) e bis(4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) foram sintetizados e isolados como sais de fosfônio (**5a-d**, **6a-d**) e como sal de tetrabutilamônio (**6e**). Os sais inéditos (**5a-d**, **6a-c**) foram caracterizados pela faixa de temperatura de fusão, análise elementar do metal, condutividade molar eletrolítica, espectroscopia vibracional, espectroscopia eletrônica, bem como por RMN dos núcleos de ^1H e ^{13}C . Esses dados estão em concordância com as estruturas propostas e com os complexos não inéditos **6d** e **6e** disponíveis na literatura (ALVES *et al*, 2009; AMIN *et al*, 2011).

CAPÍTULO 2

AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE BIOLÓGICA DE COMPLEXOS DE Pd(II) E Zn(II) DERIVADOS DE *N*-R-SULFONILDITIOCARBIMATOS

2.1. INTRODUÇÃO

2.1.1. Atividade de complexos derivados de *N*-R-sulfonilditiocarbimatos contra fungos fitopatogênicos: progressos e perspectivas

O uso de substâncias químicas no combate a pragas agrícolas é conhecido desde a antiguidade. Porém, somente no século XIX surgem os primeiros estudos sistemáticos sobre o uso de compostos químicos visando à proteção das culturas (BRAIBANTE; ZAPPE, 2012). Esses estudos foram impulsionados durante a Segunda Guerra Mundial com a produção em larga escala de substâncias que se revelariam importantes agroquímicos, antes desenvolvidos com a finalidade de proteger os soldados de pragas transmissoras de doenças, ou desenvolvidos com finalidade bélica. Destacam-se nesse período as descobertas do poder inseticida do organoclorado diclorodifeniltricloreto (DDT), utilizado por tropas norte-americanas no combate a piolhos que transmitiam a doença tifo exantemático (BRAIBANTE; ZAPPE, 2012) e do organofosforado Sharadam, inicialmente utilizado como arma e logo incorporado à agricultura (VELASCO E CAPANEMA, 2006).

No fim da década de 1950 foram descobertos os efeitos danosos de diversos agroquímicos, como a rápida evolução da resistência dos insetos, persistência por um longo período no meio ambiente e acúmulo dos resíduos em plantas, animais e tecidos humanos. A partir desse momento, empresas do setor de agroquímicos dedicaram enorme atenção na busca de novos defensivos que fossem mais ativos contra as pragas agrícolas e menos tóxicos aos demais seres vivos. Nesse contexto destacam-se as pesquisas envolvendo os ditiocarbimatos, uma das classes fungicidas mais estudadas e comercializadas, originalmente produzidos como aceleradores no processo de vulcanização da borracha (RUSSELL, 2006).

De acordo com a FAO (Food and Agriculture Organization), fungicidas são insumos importantes e imprescindíveis para a produção mundial de alimentos. Além de terem função na manutenção do potencial produtivo das culturas, contribuem para a

manutenção da germinação e vigor das sementes, bem como para prolongamento da vida útil dos frutos em pós-colheita (ZAMBOLIM *et al*, 2012).

O primeiro derivado ditiocarbamato a alcançar bons resultados como fungicida foi o dissulfeto de tetrametilthiuram, conhecido como Thiram, para o qual foi concedida patente em 1934. Porém, Thiram não era particularmente eficiente quando aplicado em atomização. Compostos mais ativos baseados em ligantes dimetilditiocarbamato logo surgiram e em 1942 foi reportada a atividade antifúngica do tris(dimetilditiocarbamato) de Fe(III), o Ferbam, que ganhou ampla aceitação na proteção de plantas ornamentais. Em sequência surge o Ziram, bis(dimetilditiocarbamato) de Zn(II), o qual mostrou-se mais eficiente no campo (GULLINO *et al*, 2010).

Os primeiros ditiocarbamatos relatados foram preparados a partir de aminas e dissulfeto de carbono. Em 1940, a partir de uma diamina foi preparado um sal de sódio denominado Naban, o primeiro etilenobis(ditiocarbamato) (EBDC) a ser sintetizado e disponível comercialmente. Entretanto, o Naban não mostrou ser um fungicida adequado, visto que possui alta solubilidade em água, o que possibilita sua rápida remoção das culturas vegetais com a chuva. Posteriormente, Heuberger e Manns descobriram que a adição de sulfato de Zn(II) ao tanque de pulverização tinha efeito estabilizador sobre o Naban, sendo que o produto da reação formado era o EBDC de Zn(II), que passou a ser preparado com o nome de Zineb (GULLINO *et al*, 2010).

O desenvolvimento de novos EBDC's continuou em ritmo acelerado e à indústria DuPont foi concedida em 1950 uma patente para o EBDC de Mn(II), conhecido como Maneb, um agroquímico de maior eficiência que Naban ou Zineb. Em 1962, a empresa Rohm & Haas registrou a síntese de um EBDC contendo íons Zn(II) e Mn(II), ingrediente ativo denominado Mancozeb, o qual se tornou o mais importante de todos os EBDC's (GULLINO *et al*, 2010).

Desde que o Mancozeb foi introduzido no mercado de agroquímicos, muitas formulações foram desenvolvidas. Embora seu uso como único ingrediente ativo ainda seja significativo, cerca de 33% de sua produção em 2007 foi aplicada em misturas como componente auxiliar para evitar o desenvolvimento de resistência e para ampliar o espectro de ação do produto (GULLINO *et al*, 2010).

As fórmulas estruturais dos ditiocarbamatos citados com atividade fungicida são apresentadas na Figura 30.

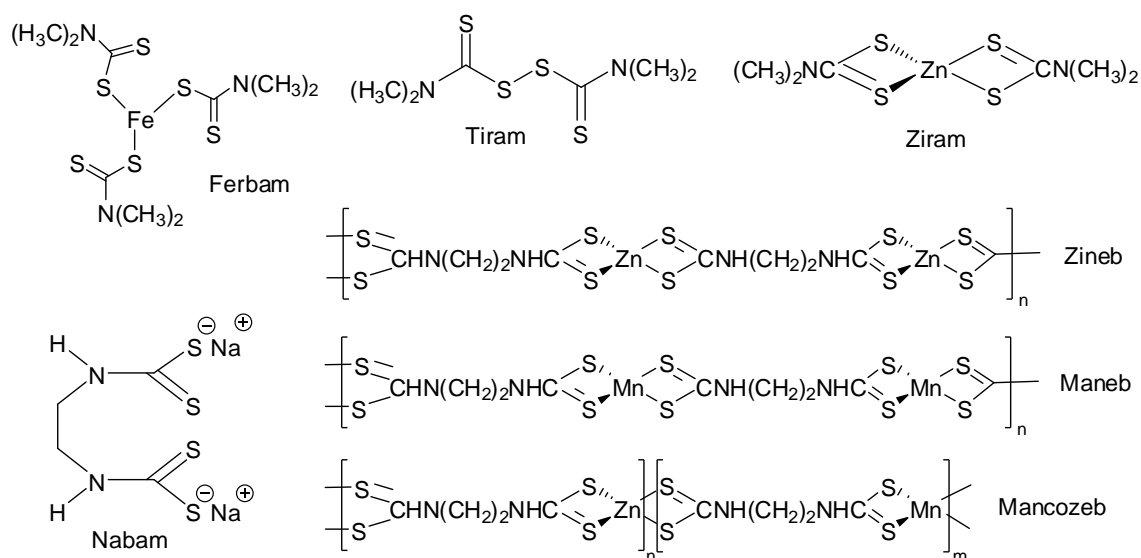


Figura 30. Principais ditiocarbamatos com atividade fungicida

Com a previsão da população mundial de cerca de 9 bilhões em 2050, é evidente a necessidade de fungicidas que possam diminuir as perdas na produtividade agrícola causadas por fitopatógenos. Além disso, há uma contínua necessidade da substituição de ingredientes ativos e formulações para satisfazer as exigências ambientais, bem como combater os mecanismos de resistência (RUSSELL, 2006).

Nessa perspectiva, e devido à semelhança estrutural com os ditiocarbamatos, tem sido investigada a atividade antifúngica de sais contendo complexos aniônicos de *N*-*R*-sulfonilditiocarbimatos. A primeira confirmação de que esses complexos exibiam atividade antifúngica ocorreu em 2009, quando foi reportada a atividade, *in vitro*, de cinco complexos de fórmula geral $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{M}(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$, onde Bu_4N = cátion tetrabutilamônio, ($\text{M} = \text{Ni}$, $\text{R} = 4\text{-FC}_6\text{H}_4$) e ($\text{M} = \text{Zn}$, $\text{R} = 4\text{-FC}_6\text{H}_4$, $4\text{-ClC}_6\text{H}_4$, $4\text{-BrC}_6\text{H}_4$, $4\text{-IC}_6\text{H}_4$) contra *Colletotrichum gloeosporioides*, importante patógeno de espécies de plantas cultivadas. Nesse estudo verificou-se que os complexos inibiam o crescimento do fungo, com IC_{50} (concentração do composto necessária para inibir o crescimento de 50% da colônia) de 0,61 – 1,20 mM (ALVES *et al*, 2009).

A atividade antifúngica, *in vitro*, frente *C. gloeosporioides* também foi investigada para complexos de fórmula geral: $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Sn}(\text{Bu})_2(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$, onde Ph_4P = cátion tetrafenilfosfônio, $\text{Bu} = n$ -butil e $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $4\text{-FC}_6\text{H}_4$, $4\text{-ClC}_6\text{H}_4$, $4\text{-BrC}_6\text{H}_4$ e $4\text{-IC}_6\text{H}_4$. Foram reportados valores de IC_{50} de até 6.2 μM para os complexos de estanho (DIAS *et al*, 2012).

Recentemente foram realizados três novos estudos de avaliação da atividade de complexos metálicos derivados de *N*-*R*-sulfonilditiocarbimatos frente ao fungo *Botrytis*

cinerea.² Os autores avaliaram a atividade antifúngica de complexos de Ni(II) derivados de fosfinas e ditiocarbimatos do tipo $[\text{Ni}(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ e $[\text{Ni}(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)\text{dppe}]$ (R = CH₃, C₂H₅, C₄H₉ e C₈H₁₇), bem como de ditiocarbimatos de Zn(II) e Ni(II) do tipo $(\text{PPh}_4)_2[\text{M}(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$. Além disso, também foram estudados complexos mistos de Ni(II) com ditiocarbimatos e tritiocarbimatos do tipo $(\text{PPh}_4)_2[\text{Ni}(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_3)]$ e tritiocarbimatos de Zn(II) do tipo $(\text{PPh}_4)_2[\text{Zn}(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_3)_2]$ (R = CH₃, C₂H₅, C₆H₅, 2-CH₃C₆H₄, 4-CH₃C₆H₄, 4-FC₆H₄, 4-ClC₆H₄, 4-BrC₆H₄, 4-IC₆H₄). Para os derivados de Zn(II) foram encontrados valores de IC₅₀ em uma escala µM, sendo mais ativos que o dimetilditiocarbamato de zinco(II), ingrediente ativo com ação fungicida.

Esses resultados indicam que a investigação da atividade antifúngica de complexos derivados de *N*-R-sulfonilditiocarbimatos é uma importante área de pesquisas. Assim, neste trabalho foi avaliada a atividade de sais derivados do complexo bis(4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) frente ao fungo *Botrytis cinerea*. Essa espécie causa a doença chamada mofo cinzento em plantas frutíferas, olerícolas e ornamentais (ELAD *et al*, 2007). Por exemplo, o mofo cinzento é uma doença frequente do morangueiro, provocando a formação de uma massa acinzentada representada por hifas e conidióforos sobre o fruto. Com isso, o fruto apodrece, o que ocasiona sérios prejuízos econômicos.

No Brasil existe um número limitado de fungicidas com registro para o controle de *Botrytis cinerea*, sendo que os mais importantes pertencem às classes dos benzimidazóis e dicarboximidazóis (AGROFIT, 2013), para os quais existem relatos de ocorrência de resistência do gênero *Botrytis* (YOURMAN E JEFFERS, 1999; ELAD *et al*, 1992). Para superar esse problema, é importante estudar a ação de novos agentes antifúngicos, o que reforça a importância de avaliação das propriedades antifúngicas de novos princípios ativos tais como os ditiocarbimatos.

² Dissertações de mestrado com resultados ainda não publicados: (a) CASTRO, R. A. *Síntese, caracterização, atividade antifúngica e bactericida de complexos de zinco(II) e níquel(II) contendo ligantes ditiocarbimatos e tritiocarbimatos*. 2013. 168 p. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG. (b) GARCIA, C. V. *Complexos de metais de transição com ligantes ditio e tritiocarbimatos: síntese, atividades antifúngica e aceleradora da vulcanização da borracha natural*. 2013. 156 p. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG. (c) VIDIGAL, A. E. C. *Novos complexos de níquel(II) com fosfinas e *n*-alquilsulfonilditiocarbimatos: síntese, caracterização e atividade antifúngica contra *Botrytis cinerea* e *Colletotrichum acutatum**. 2013. 157 p. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG.

2.1.2. Atividade antimicrobiana de complexos de *N*-R-sulfonilditiocarbimatos: investigações iniciais

Durante muito tempo houve pouco interesse no desenvolvimento de aplicações terapêuticas para complexos metálicos devido, em parte, a existência de numerosos casos de envenenamento, especialmente com metais pesados. Porém, a descoberta realizada por Barnett Rosenberg e seus colaboradores da atividade antitumoral do complexo *cis*-diaminodicloroplatina(II), fármaco conhecido como cisplatina, foi um fato que impulsionou a investigação e o desenvolvimento de fármacos baseados em metais (ROSEMBERG, 1969). Desde então têm sido propostas sínteses de complexos com potenciais aplicações farmacológicas, investigação de seus mecanismos de ação e tentativas de melhorar a atividade de compostos metálicos já são usados clinicamente.

O desenvolvimento de fármacos baseados em metais é uma das principais áreas em Química Inorgânica Medicinal. Ressaltam-se os novos quimioterápicos antitumorais de Pt(II), compostos antimoniais usados para o tratamento da leishmaniose, antimicrobianos de Bi(III) usados no tratamento da úlcera péptica e antiartríticos contendo Au(I) que possuem atividade anti-inflamatória (BERALDO, 2005).

No contexto dos ligantes *N*-R-sulfonilditiocarbimatos e seus complexos metálicos, alguns estudos foram realizados com a finalidade de serem verificadas suas atividades antibacterianas frente a cepas de *Escherichia coli* (bactéria simbiote no corpo humano que, por vezes, relaciona-se a processos de infecção urinária e intestinal) e *Staphylococcus aureus* (patógeno oportunista frequentemente associado a infecções no ambiente hospitalar). Complexos de zinco(II) e níquel(II) mostraram-se ativos (BOTTEGA et al, 2013).³ Por este motivo resolveu-se avaliar a atividade antimicrobiana dos compostos sintetizados contra uma bactéria Gram-negativa, *E. coli* e outra Gram-positiva, *S. aureus*.

2.2. OBJETIVOS

Como mencionado no capítulo 1, sais do tipo $(PPh_4)_2[Zn(RSO_2N=CS_2)_2]$ (R = diversos grupos orgânicos) apresentam atividade contra o fungo *Botrytis cinerea*. Entretanto, a influência do cátion nessa atividade ainda não foi estudada. Neste trabalho

³ Dissertação de mestrado com resultados ainda não publicados: CASTRO, R. A. *Síntese, caracterização, atividade antifúngica e bactericida de complexos de zinco(II) e níquel(II) contendo ligantes ditiocarbimatos e tritiocarbimatos*. 2013. 168 p. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG.

foi avaliada, *in vitro*, a atividade antifúngica dos compostos: $(A)_2[Zn(4-FC_6H_4SO_2N=CS_2)_2]$ [A = PPh₃Me (**6a**), PPh₃Et (**6b**), PPh₃Bu (**6c**), PPh₄ (**6d**) e NBu₄ (**6e**)], frente o fungo *Botrytis cinerea*.

Além disso, uma vez que há relatos de complexos metálicos derivados de ligantes *N-R*-sulfonilditiocarbimatos sendo ativos contra as bactérias *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*, resolveu-se ampliar essas investigações através de testes com os complexos de Zn(II) sintetizados (**6a-e**), bem como com os complexos de Pd(II) (**4a-g** e **5a-d**), sais de potássio contendo os ligantes ditiocarbimatos (**3a-g**) e haletos de contraíons precursores (CH₃PPh₃Br, C₂H₅PPh₃Cl, C₄H₉PPh₃Br, PPh₄Cl e Bu₄NBr).

2.3. METODOLOGIA

Os testes de atividade antifúngica frente à espécie *Botrytis cinerea* foram realizados no Laboratório de Proteção de Plantas do Departamento de Fitopatologia da Universidade Federal de Viçosa. A verificação das atividades antimicrobianas frente às cepas bacterianas *Escherichia coli* (ATCC 11229) e *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923) foi realizada no Laboratório de Química Inorgânica Medicinal do Departamento de Química. Todos os ensaios biológicos foram realizados em capela de fluxo laminar equipada com lâmpada UV (250 - 265 nm, UV-C) e os materiais utilizados foram previamente esterilizados em autoclave sob a temperatura de 121 °C e pressão de 1,1 kgf/cm² por 15 minutos.

2.3.1. Atividade antifúngica

Os ensaios foram realizados pelo método *Poisoned Food* (SINGHA *et al*, 2011). Discos de micélio do fungo de 6,62 mm de diâmetro, retirados de placa contendo o fungo cultivado por três dias, foram colocados no centro de placas de Petri contendo uma mistura homogênea formada por 15 mL de meio de cultura BDA (HIMEDIA[®]), as respectivas substâncias a serem testadas em várias concentrações, DMSO e Tween 80% (1 mL de ambos / 100 mL de meio). O fungo utilizado foi isolado de tecidos do morangueiro com sintomas de mofo cinzento.

Foram realizados dois ensaios independentes, nos quais cada amostra foi preparada em quatro repetições e as placas foram mantidas em câmara incubadora do tipo B.O.D. a 22 °C por três dias. O diâmetro do disco de micélio foi medido a cada doze horas a partir do segundo dia de experimento. As medidas foram feitas em quatro

direções, obtendo-se uma média do diâmetro em cada placa. A partir desses valores foram obtidos os valores médios de micélio considerando-se as oito replicatas. As porcentagens de inibição para cada composto testado em diversas concentrações foram obtidas segundo a fórmula de Abbott (1925):

$$\% \text{ Inibição} = \left(\frac{T-t}{T} \right) \times 100 \quad \text{Equação 1.}$$

Na equação 1, T representa o crescimento fúngico no controle negativo e t, o crescimento micelial na presença do composto testado. A partir das porcentagens de inibição de crescimento foram obtidas curvas que correlacionam a dose empregada do composto (mM) e a porcentagem de inibição observada. Através das curvas construídas obteve-se o valor de IC₅₀ para cada composto. Esse parâmetro indica a quantidade de matéria do fungicida por unidade de volume de meio de cultura (mM) necessária para inibir em 50% o crescimento micelial do fungo em relação ao controle negativo. Para comparação, determinou-se o IC₅₀ de dimetilditiocarbamato de Zn(II) (Sigma-Aldrich), princípio ativo conhecido como Ziram.

2.3.2. Atividade antibacteriana

As culturas de *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus* empregadas foram cultivadas aerobicamente a 37 °C em meio líquido Nutriente Broth (HIMEDIA[®]) e armazenadas a 4 °C em meio semi-sólido Nutriente Agar (ACUMEDIA[®]). Suspensões a 9x10⁸ UFC/mL dos microorganismos foram utilizadas nos respectivos ensaios, sendo suas concentrações determinadas por uso do padrão 3 da escala de McFarland (1907).

A ação antimicrobiana dos compostos foi verificada por testes de difusão em meio semi-sólido, no qual discos de papel de 7,15 mm de diâmetro esterilizados foram colocados na placa previamente inoculada com 100 µL da suspensão do microorganismo. Sobre o disco de papel foram adicionados 10µL de suspensões em DMSO dos compostos (250 mmol/L). DMSO foi utilizado como padrão negativo e os antibióticos norfloxacino e ciprofloxacino foram utilizados como padrões positivos.

As placas de Petri contendo a cultura apropriada e o composto a ser avaliado foram mantidas a 37 °C por 24 horas. As atividades antimicrobianas foram avaliadas mediante a presença ou ausência de halo de inibição em torno dos discos. As medidas foram expressas como a média de triplicatas avaliadas em dois ensaios independentes.

2.4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

2.4.1. Avaliação da atividade antifúngica frente ao fungo *Botrytis cinerea*

A atividade dos compostos de Zn(II) (**6**) foi avaliada frente ao fungo *Botrytis cinerea*. Como os compostos são formados pelo ânion complexo bis(4-fluorofenil-sulfonilditiocarbimato)zincato(II) e por cinco diferentes cátions, também foi avaliado o potencial inibidor do crescimento micelial exibido por haletos dos contraíons. Curvas de crescimento micelial indicam que tanto os sais do complexo de Zn(II) quanto os haletos dos cátions correspondentes, exceto o brometo de tetrabutilamônio, apresentam atividade antifúngica. Como exemplo, na Figura 31 são apresentadas as curvas de crescimento micelial obtidas para o composto **6d** em sete diferentes concentrações.

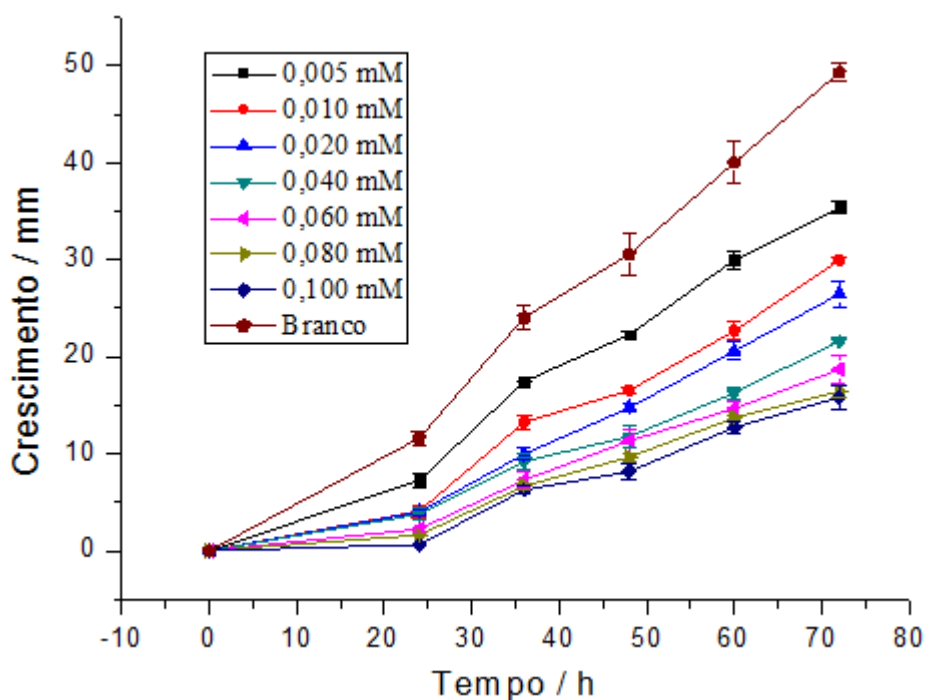


Figura 31. Curvas de crescimento micelial de *Botrytis cinerea* em função do tempo para variadas concentrações do composto **6d**

Para todos os compostos avaliados observou-se um crescimento micelial quase linear ao longo do tempo, independentemente da concentração empregada. A partir das curvas de crescimento micelial dois parâmetros foram avaliados, o IC_{50} e a AACCM (área abaixo da curva do crescimento micelial). O IC_{50} é a concentração do composto necessária para inibir em 50% o crescimento radial da colônia, sendo obtido em curvas de porcentagem de inibição em função da concentração. No caso deste trabalho essas

curvas foram obtidas a partir de medidas dos diâmetros de micélio após 72 horas de incubação. Curvas que correlacionam AACCM versus concentração, assim como as curvas dose-inibição, mostram a influência da dose do composto no crescimento micelial e, de forma complementar, permite verificar se a mesma tendência verificada nas curvas dose-inibição ocorrem durante as 72 horas de experimento, uma vez que são construídas a partir das integrais das curvas de crescimento micelial. Como exemplo, são mostradas abaixo as curvas dose – inibição (Figura 32) e dose – AACCM (Figura 33) obtidas para o composto **6d**.

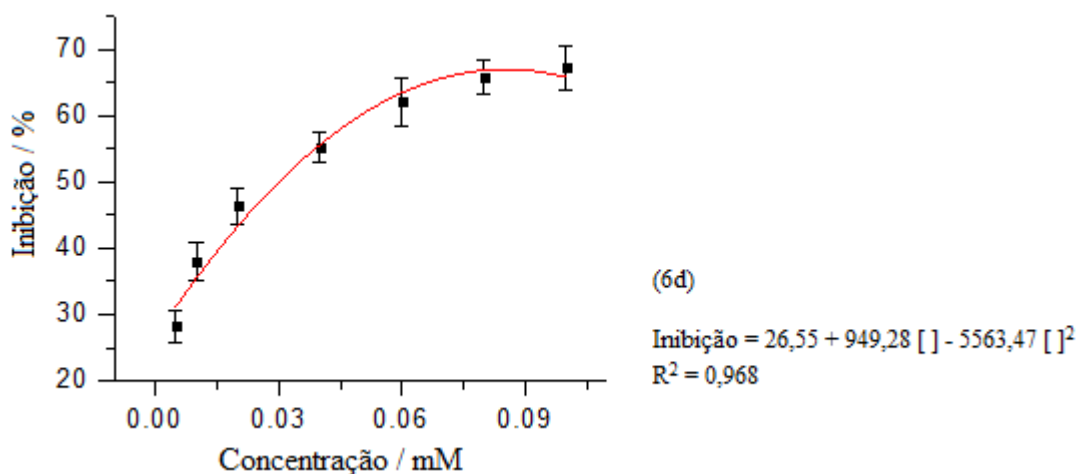


Figura 32. Curva de porcentagem de inibição do crescimento das colônias de *Botrytis cinerea* em função das concentrações de **6d** após 72 horas de incubação

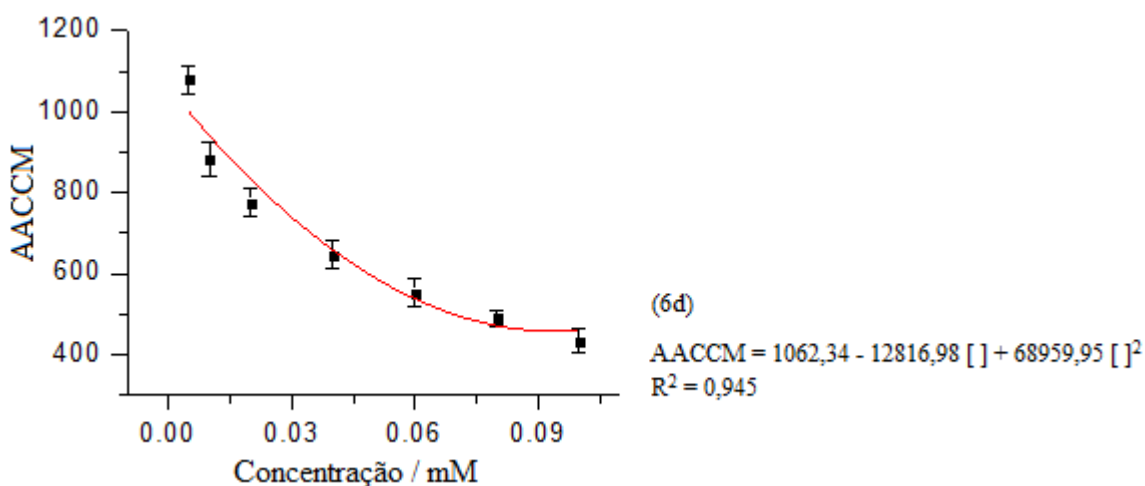


Figura 33. Curva de AACCM das colônias de *Botrytis cinerea* em função das concentrações de **6d** durante 72 horas de incubação

Com a finalidade de compararem-se as atividades dos compostos testados, foi necessária a obtenção das curvas de regressão em gráficos dose-inibição e dose-

AACCM. Em todos os casos o modelo polinomial de 2º grau foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais.

As curvas dose-inibição e dose-AACCM apresentaram tendência polinomial inversa, uma vez que AACCM e inibição percentual são grandezas inversas que relacionam-se ao crescimento micelial. Conforme apresentado na Tabela 23, através da primeira derivada nas equações de regressão polinomial obtidas para essas curvas encontram-se valores próximos entre as concentrações dos compostos necessárias para obter a máxima porcentagem de inibição do crescimento micelial (C_{max}) e a mínima AACCM (C_{min}). Esses resultados indicaram uma boa concordância entre a tendência de inibição exibida pelos compostos no tempo de 72 horas e durante todo o experimento.

Tabela 23. Valores de IC_{50} , C_{max} e C_{min} obtidos pelos compostos avaliados

Composto	IC_{50} / mM	C_{max} / mM	C_{min} / mM
6a	0,625	1,521	1,350
6b	0,356	0,874	0,856
6c	0,109	0,280	0,261
6d	0,030	0,085	0,093
6e	1,243	2,058	1,862
CH ₃ PPh ₃ Br	1,943	4,954	4,970
C ₂ H ₅ PPh ₃ Cl	0,878	2,014	2,254
C ₄ H ₉ PPh ₃ Br	0,318	0,771	0,799
PPh ₄ Cl	0,057	0,116	0,117
Zn(DMDC) ₂	0,149	-	-

A partir dos valores de IC_{50} conclui-se que a natureza dos grupos R no cátion *R*-trifenilfosfônio influencia a atividade biológica dos haletos, sendo verificado a ordem decrescente de atividade $PPh_4^+ > C_4H_9PPh_3^+ > C_2H_5PPh_3^+ > CH_3PPh_3^+$. A mesma tendência foi verificada na atividade biológica exibida pelos sais de Zn(II), em que a ordem decrescente de atividade é **6d** > **6c** > **6b** > **6a**. Os compostos **6c**, **6d** e o sal PPh₄Cl mostraram maior atividade frente *Botrytis cinerea* que Zn(DMDC)₂.

Compostos positivamente carregados tais como derivados de sais de amônio e sais de fosfônio são usados como desinfetantes na agricultura e na indústria alimentícia (KANAZAWA *et al*, 1994). A atividade biológica desses compostos está relacionada à habilidade de interação com a membrana citoplasmática microbiana, sítio de ação dos biocidas catiônicos. Assim, conforme esperado, os compostos contendo os derivados de fosfônio mais lipofílicos resultaram em maior atividade antifúngica.

A atividade do sal brometo de tetrabutylamônio foi avaliada até a concentração de 5 mM, máxima concentração a partir da qual o composto precipita no meio de cultura. Verificou-se que esse sal não apresenta qualquer atividade inibitória no crescimento micelial. Entretanto, o complexo bis(4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato) zincato(II) de tetrabutylamônio apresenta atividade antifúngica, com IC₅₀ de 1,243 mM. Apesar de superior aos valores de IC₅₀ dos demais compostos, esse valor é importante, pois se relaciona a atividade intrínseca do cátion complexo, que é aumentada quando esse é isolado na forma de sais de fosfônio.

Para o sais 4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato de potássio diidratado, fonte do ligante utilizado, e acetato de zinco(II) diidratado, fonte do centro metálico Zn(II), foram realizadas tentativas de obtenção de valores de IC₅₀, porém isso não foi possível devido ao crescimento irregular da colônia nas concentrações testadas. Entretanto, uma comparação pode ser estabelecida entre a atividade exibida pelo sal 4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato de potássio diidratado na concentração de 2,600 mM, a atividade exibida pelo acetato de zinco(II) diidratado na concentração de 1,300 mM e o IC₅₀ intrínseco ao complexo bis(4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de 1,243 mM. As concentrações avaliadas correspondem a valores aproximados dos respectivos equivalentes molares do ligante e do centro metálico Zn(II) no complexo **6e**.

Nessas concentrações, acetato de zinco(II) e 4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato de potássio diidratado apresentavam valores de inibição de 19,87% e 38,18%, respectivamente. Esse resultado mostra que o quelato de Zn(II) é mais tóxico ao fungo *Botrytis cinerea* quando comparado aos sais precursores contendo o ligante e o centro metálico nas mesmas condições de experimento. Essa atividade pode ser devido ao efeito do íon metálico nos processos celulares. Íons metálicos são adsorvidos nas paredes celulares de microorganismos, interferindo no processo de respiração celular e assim bloqueado a síntese de proteínas requeridas para o crescimento dos microrganismos (AL-AMIERY *et al*, 2012).

Uma atividade aumentada do complexo de zinco(II) pode ser considerada com base nas teorias de Overton (AL-AWOATI, 1999) e Tweedy (TWEEDY, 1964). De acordo com a idéia de Overton, a membrana lipídica que cerca a célula favorece a passagem de materiais solúveis em lipídeos. Segundo Tweedy, a quelação reduz consideravelmente a polaridade do íon metálico devido ao parcial compartilhamento de sua carga positiva com os ligantes. Logo, a quelação facilita a penetração do íon metálico na membrana lipídica, restringindo assim a o crescimento do microrganismo.

Aliado a isso, o próprio ligante 4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato exibe atividade antifúngica, o que resultada em atividades antifúngicas aditivas.

2.4.2. Avaliação da atividade antimicrobiana frente *E. coli* e *S. aureus*

O teste de difusão em ágar foi utilizado para se avaliar qualitativamente se os compostos sintetizados (classes **4**, **5** e **6**), ligantes precursores (classe **3**), sais fonte dos contraíons (PPh₃MeBr, PPh₃EtCl, PPh₃BuBr, PPh₄Cl, Bu₄NBr) e sais precursores dos centros metálicos (K₂[PdCl₄] e Zn(OAc)₂.2H₂O) exibiam atividade antimicrobiana frente a *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*. DMSO foi utilizado como solvente dos compostos. Os halos de inibição observados são apresentados na Tabela 24.

Tabela 24. Halos de inibição do crescimento de *E. coli* e *S. aureus*

Composto avaliado	Halo de inibição / mm	
	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Escherichia coli</i>
3a	17,83 ± 0,46	16,08 ± 0,96
3b	20,87 ± 1,29	17,51 ± 1,87
3c	26,98 ± 1,62	19,44 ± 2,25
3d	18,36 ± 1,24	17,53 ± 2,04
3e	19,79 ± 1,36	20,81 ± 1,94
3f	23,05 ± 0,72	21,98 ± 2,02
3g	22,76 ± 0,97	20,52 ± 1,73
(4a – 4g) e (5a – 5d)	7,15	7,15
6a	11,88 ± 1,56	13,68 ± 0,49
6b	13,20 ± 1,55	14,87 ± 2,02
6c	14,18 ± 0,20	12,84 ± 1,58
6d	18,82 ± 1,70	14,07 ± 0,70
6e	13,71 ± 0,48	16,31 ± 1,08
PPh ₃ MeBr	20,32 ± 1,70	20,88 ± 0,96
PPh ₃ EtCl	21,92 ± 1,51	22,29 ± 1,75
PPh ₃ BuBr	27,10 ± 0,87	28,17 ± 1,99
PPh ₄ Cl	32,22 ± 0,06	29,95 ± 1,16
Bu ₄ NBr	11,40 ± 1,02	7,15
K ₂ PdCl ₄	19,97 ± 1,81	19,94 ± 0,75
Zn(OAc) ₂ .2H ₂ O	20,43 ± 2,00	17,94 ± 2,15
Ciprofloxacino	29,73 ± 1,24	34,42 ± 2,47
Norfloxacino	31,38 ± 0,45	29,12 ± 2,12

Os ligantes *N-R*-sulfonilditiocarbimatos (**3**), sais de Zn(II) (**6**), haletos dos contraíons e sais fonte dos centros metálicos ($K_2[PdCl_4]$ e $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$) exibiram atividades inibitórias semelhantes sobre as duas cepas. O brometo de tetrabutylamônio exibiu apenas atividade sobre *S. aureus* e ambos os microrganismos não mostraram ser sensíveis aos compostos das classes **4 e 5**. Além disso, a maioria dos compostos exibiu menores halos de inibição que as fluorquinolonas empregadas como padrões positivos.

A formação do halo de inibição depende da difusão do composto colocado sobre o papel para o meio de cultura. Sendo o meio utilizado uma matriz aquosa, espera-se que os compostos menos hidrofílicos tenham maior dificuldade no processo de difusão. Além disso, é possível que o tamanho da estrutura química do composto interfira no processo de difusão. Assim, nem sempre é possível fazer uma correlação entre o diâmetro do halo formado e o potencial antimicrobiano do composto. Entretanto, os testes indicam que os complexos apresentam atividade antibacteriana.

Para os haletos de contraíons, com tamanhos e solubilidades em água próximas, pode-se estabelecer uma relação entre a lipofilidade do composto e o halo de inibição formado, segundo a qual o aumento da cadeia carbônica do cátion resultou no aumento da atividade antimicrobiana. Tendência similar foi exibida pelos sais **6** nos testes realizados com *S. aureus*. Esses resultados estão de acordo com a Teoria de Overton (AL-AWOATI, 1999), válida para explicar muitos resultados biológicos.

2.5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O potencial antifúngico dos complexos de Zn(II) e haletos dos contraíons foi avaliado pelo método *Poisoned Food* contra *Botrytis cinerea*. Exceto pelo sal Bu_4NBr , todos os compostos exibiram atividade inibitória no crescimento micelial do fungo, sendo encontrados valores de IC_{50} de até 30 μM para **6d**, menor que o obtido por $Zn(DMDC)_2$, princípio ativo do fungicida Ziram. Os resultados indicaram a viabilidade da complexação para obtenção dos novos compostos com atividade antifúngica. Além disso, tendo baixa solubilidade em água, os compostos poderiam ser utilizados como fungicidas protetores, prevenindo o processo de germinação e penetração de esporos de *Botrytis cinerea* nos tecidos de plantas susceptíveis ao fungo.

A atividade antimicrobiana dos inéditos compostos sintetizados (**4, 5, 6**) foi avaliada sobre cepas bacterianas de *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*. Os compostos de Pd(II) mostraram-se inativos, ao passo que os sais de zinco(II) foram ativos contra ambos os microrganismos.

CONCLUSÕES GERAIS

No presente trabalho foram discutidos a síntese e a caracterização de sete complexos heteroléticos do tipo $[\text{Pd}(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_8\text{H}_{17}, 4\text{-FC}_6\text{H}_4, 4\text{-ClC}_6\text{H}_4, 4\text{-BrC}_6\text{H}_4, 4\text{-IC}_6\text{H}_4$), quatro sais do tipo $[\text{PPh}_3\text{R}]_2[\text{Pd}(4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_5$) e três sais do tipo $[\text{PPh}_3\text{R}]_2[\text{Zn}(4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_4\text{H}_9$). Os quatorze compostos inéditos foram caracterizados, sendo os dados obtidos coerentes com as estruturas propostas.

Ensaio da atividade biológica realizados frente as bactérias *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus* mostraram que apenas os sais de Zn(II) são ativos. Esses derivados de Zn(II), bem como os haletos dos contraíons tiveram a atividade antifúngica avaliada frente a espécie *Botrytis cinerea*. O sal brometo de tetrabutílamônio não mostrou atividade, de forma que foi possível verificar a atividade intrínseca do complexo bis(4-fluorfenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) em ensaios realizados com o composto **6e**. Verificou-se, ainda, que natureza lipofílica do contraíon afeta a atividade dos sais de Zn(II), com ordem decrescente de atividade $\text{PPh}_4^+ > \text{C}_4\text{H}_9\text{PPh}_3^+ > \text{C}_2\text{H}_5\text{PPh}_3^+ > \text{CH}_3\text{PPh}_3^+ > \text{Bu}_4\text{N}^+$.

De modo geral, esse trabalho ajuda a ampliar as informações relacionadas à natureza estrutural e a atividade biológica de sais derivados de complexos metálicos de *N*-R-sulfonilditiocarbimatos e de sais normalmente utilizados como fonte de contraíons. Os estudos apresentados são importantes, pois mostram a viabilidade da utilização de derivados de *N*-R-sulfonilditiocarbimatos como inibidores *in vitro* do crescimento de microorganismos patogênicos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBOTT, W. S. A method of computing the effectiveness of an insecticide. *Journal of Economic Entomology*, v. 18(2), p.265- 267, **1925**.

AGROFIT – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Sistema de Agrotóxicos Fitossanitários. Disponível em: <http://agrofit.agricultura.gov.br/>. Acesso em 25/06/2013.

AL-AMIERY, A. A.; KADHUM, A. H.; MOHAMAD, A. B. Antifungal and Antioxidant Activities of Pyrrolidone Thiosemicarbazone Complexes. *Bioinorganic Chemistry and Applications*, Article ID 795812, **2012**.

AL-AWQATI, Q. One hundred years of membrane permeability: does Overton still rule? *Nature Cell Biology*, v. 1, **1999**.

ALBRIGHT, T. A.; FREESMAN, W. J.; SCHWEIZER, E. E. Magnetic Investigation of Phosphonium Salts Containing Unsaturated Groups by ^{13}C and ^{31}P Nuclear Magnetic Resonance. *Journal of the American Chemical Society*, v. 97(11), p. 2946-2950, **1975**.

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

ALVES, L. C. *Síntese, caracterização, atividade aceleradora na vulcanização da borracha natural e antifúngica de complexos de zinco com ditiocarbimatos*. **2009**. 288 p. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG.

ALVES, L. C.; RUBINGER, M. M. M.; LINDERMANN, R. H.; PERPETUO, G. J.; JANZACK, J.; MIRANDA, L. D. L.; ZAMBOLIM, L.; OLIVEIRA, M. R. L. Syntheses, crystal structure, spectroscopic characterization and antifungal activity of new *N*-*R*-sulfonyldithiocarbamate metal complexes. *Journal of Inorganic Biochemistry*, v. 103(7), p. 1045-1053, **2009**.

AMIM, R. S.; OLIVEIRA, M. R. L.; AMIN JR., J.; DE BELLIS, V. M. Synthesis and characterization of gold(III) complexes with dithiocarbimatos derived from sulfonamides. *Transition Metal Chemistry*, v.31(8), p. 1071-1074, **2006**.

AMIM, R. S.; OLIVEIRA, M. R. L.; PERPETUO, G. J.; JANCZAK, J.; MIRANDA, L. Syntheses, crystal structure and spectroscopic characterization of new platinum(II) dithiocarbimato complexes. *Polyhedron*, v. 27(7), p. 1891-1897, **2008**.

AMIM, R. S.; OLIVEIRA, M. R. L.; JANCZAK, J.; RUBINGER, M. M. M.; VIEIRA, L. M. M.; ALVES, L. C.; ZAMBOLIM, L. Syntheses, characterization, crystal structure and antifungal activity of four tetraphenylphosphonium bis(*N*-*R*-sulfonyldithiocarbimato)zincate(II) salts. *Polyhedron*, v. 30(5), p. 693 – 689, **2011**.

ATKINS, P. W.; OVERTON, T. L.; ROURKE, J. P.; WELLER, M. T.; ARMSTRONG, F. A. *Shriver & Atkins' Inorganic Chemistry*. 5thed, Oxford University Press, **2010**.

BERALDO, H. Contribuições da Química Inorgânica para a Química Medicinal. *Química Nova na Escola*, v.6, p. 4 – 6, **2005**.

BORGES, G. A. *Síntese e caracterização de complexos de paládio contendo o grupo ditiocarbimato*. **2013**. 31 p. Monografia de conclusão de curso – Bacharelado em Química, Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG.

BOTTEGA, F. C.; OLIVEIRA, M. R. L.; GARCIA, C. V.; MENEZES, D. C.; RUBINGER, M. M. M.; ZAMBOLIM, L. Syntheses, characterization and antifungal activity of tris(1,10-phenanthroline) iron(II) bis(N-R-sulfonyldithiocarbamate) zincate(II). *Química Nova*, v. 36(6), p. 803-807, **2013**.

BRAIBANTE, M. E. F.; ZAPPE, J. A. A química dos agrotóxicos. *Química Nova na Escola*, v. 34(1), p. 10-15, **2012**.

BROWN, D. A.; WILLIAM, K.; BURKE, M. The general use of i.r. spectral criteria in discussions of the bonding and structure of metal dithiocarbamates. *Spectrochimica Acta*, v. 32A, p. 137-143, **1976**.

CASTAÑEDA, F.; ALIAGA, C.; ACUÑA, C.; SILVA, P.; BUNTON, C. A. Thermal Decomposition of Triphenylphosphonium Alkyl Ester Salts. *Phosphorus, Sulfur, Silicon and the related elements*, v. 183(5), p. 1188 – 1208, **2008**.

CHEN, D.; CINDY, Q.; YANG, H. Disulfiram, a Clinically Used Anti-Alcoholism Drug and Copper-Binding Agent, Induces Apoptotic Cell Death in Breast Cancer Cultures and Xenografts via Inhibition of the Proteasome Activity. *Cancer Research*, v. 66 (21), p. 10425-10433, **2006**.

COSTA, H. M.; VISCONTE, L. L. Y.; NUNES, R. C. R; FURTADO, C. R. G. Aspectos históricos da vulcanização. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 13 (2), p. 125-129, **2003**.

COTTON, F. A.; MCCLEVERTY, J.A. Transition Metal Complexes of the N-Cyanocarbamate Ion. *Inorganic chemistry*, v. 6 (2), p. 229-232, **1967**.

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.

DIAS, L. C.; RUBINGER, M. M. M.; BAROLLI, J. P.; ARDISSON, J. D.; MENDES, I. C. LIMA, G. M.; ZAMBOLIM, L.; OLIVEIRA, M. R. L. Syntheses, crystal structure, spectroscopic characterization and antifungal activity of novel dibutylbis(N-R-sulfonyldithiocarbimato)stannate(IV) complexes. *Polyhedron*, v. 47(1), p. 30-36, **2012**.

ELAD, Y.; YUNIS, H.; KATAN, T. Multiple resistance to benzimidazoles, dicarboximides and diethofencarb in field isolates of *Botrytis cinerea* in Israel. *Plant Pathology*, v. 41(1), p. 41 – 46, **1992**.

ELAD, Y.; WILLIAMSON, B.; TUDZYNSKI, P.; DELEN, N. *Botrytis: Biology, Pathology and Control*, Springer, 403p, **2007**.

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

FINER, E. G; HARRIS, R. K. Spin-spin coupling between phosphorus nuclei. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, v. 6, p. 61-118, **1970**.

FACKLER, J. P.; COUCOUVANIS, D. Metal Complexes of the 1,1 -Dithiolato Anions S_2CS^{2-} , S_2CNCN^{2-} and $S_2CC(CN)_2^{2-}$. *Journal of the American Chemical Society*, v. 88, p. 3913-3920, **1966**.

FRANCA, E. F.; OLIVEIRA, M. R. L.; GUILARDI, S.; ANDRADE, R. P.; LINDERMANN, R. H.; AMIN JR.; J. ELLENA, J.; DE BELLIS, V. M.; RUBINGER, M. M. M. Preparation, crystal structure and spectroscopic characterization of nickel(II) complexes with dithiocarbamate derivated of sulfonamides. *Polyhedron*, v. 25(10), p. 2119-2126, **2006**.

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

GOWDA, B. T.; JYOTHI, K.; D'SOUZA, J. D. Infrared and NMR Spectra of Arylsulphonamides, 4-X-C₆H₄SO₂NH₂ and i-X, j-YC₆H₃SO₂NH₂ (X= H; CH₃; C₂H₅; F; Cl; Br; I or NO₂ and i-X, j-Y = 2,3-(CH₃)₂; 2,4-(CH₃)₂; 2,5-(CH₃)₂; 2-CH₃, 4-Cl; 2-CH₃, 5-Cl; 3-CH₃, 4-Cl; 2,4-Cl₂ or 3,4-Cl₂). *Zeitschrift für Naturforschung*, v.57a, p. 967-973, **2002**.

GRAY, G. A. Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance of Organophosphorus Compounds. VIII. Triphenylphosphoranes and Triphenylphosphonium Salts. *Journal of the American Chemical Society*, v. 95(23), p. 7736-7742, **1973**.

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

HARTKE, K.; BICKERT, J. M.; WARDA, S. A. Reaction of sulfonylcarboniminodithioates with the dibromides of cyclooctatetraene. *Zeitschrift für Naturforschung, B: Chemical Sciences*, v. 52(6), p. 735-741, **1997**.

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

HUHEEY, J. E.; KEITER, E. A.; KEITER, R. L. *Inorganic Chemistry: Principles of structure and reactivity*. 4th ed, HarperCollins College Publishers, **1993**.

HUMMEL, H. U.; KORN, U.Z. *Zeitschrift für Naturforschung, B: Chemical Sciences*, v. 44(1), p. 24-28, **1989**.

KANAZAWA, A.; IKEDA, T.; ENDO, T. Synthesis and Antimicrobial Activity of Dimethyl- and Trimethyl-Substituted Phosphonium Salts with Alkyl Chains of Various Lengths. *Antimicrobial Agents and Chemoterapy*, v. 38(5), p. 945 – 952, **1994**.

LEVER, A. B. P. *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2nd ed., Elsevier Science Publication, **1986**.

MAIA, P. I. S.; GRAMINHA, A.; PAVAN, F. R.; LEITE, C. Q. F.; BATISTA, A. A.; BACK, D. F.; LANG, E. S.; ELLENA, J.; LEMOS, S. S.; ARAUJO, H. S. S.; DEFLON, V. M. Palladium(II) Complexes with Thiosemicarbazones. Syntheses, Characterization and Cytotoxicity against Breast Cancer Cells and Anti-*Mycobacterium tuberculosis* Activity. *Journal of Brazilian Chemical Society*, v. 281(7), p. 1177-1186, **2010**.

MALIK, M. A.; AFZAAL, M.; O'BRIEN, P. Precursor Chemistry for Main Group Elements in Semiconducting Materials. *Chemical Reviews*, v. 110(7), p. 4417-4446, **2010**.

MARZANO, C.; TREVISAN, A.; GIOVAGNINI, C. L.; FREGONA, D. Synthesis of a new platinum(II) complex: anticancer activity and nephrotoxicity in vitro. *Toxicology in Vitro*. v. 16(4), p. 413-419, **2002**.

MCFARLAND, J. The nephelometer: an instrument for estimating the number of bacteria in suspensions for calculating the opsonic index and for vaccines. *Journal Of American Medical Association*, v. 49, p. 1176-1178, **1907**.

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

MONTI, S. M.; MARESCA, A.; VIPARELLI, F.; CARTA, F.; SIMONE, G.; MÜHLSCHLEGEL, F. A.; SCOZZAFAVA, A.; SUPURAN, C. T. Dithiocarbamates are strong inhibitors of the beta-class fungal carbonic anhydrases from *Cryptococcus neoformans*, *Candida albicans* and *Candida glabrata*. *Bioorganic & Medical Chemistry Letters*, v. 22(2), p. 859–862, **2012**.

NAKAMOTO, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry*. 6th ed., John Wiley & Sons, Inc., Ney Jersey, **2009**.

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

OLIVEIRA, M. R. L.; AMIN JR., J.; SOARES, I. A.; DE BELLIS, V. M.; SIMONE, C. A.; NOVAIS, C.; GUILARDI, S. Syntheses, crystal structure and spectroscopic characterization of novel 1,2-bis(diphenylphosphine)ethane-(N-R-sulfonyldithiocarbimato)nickel(II) complexes. *Polyhedron*, v. 27(2), p. 727 – 733, **2008**.

OLIVEIRA, M. R. L.; FRANCA, E. F.; NOVAIS, C. N.; GUILARDI, S.; MACHADO, I.; ELLENA, J.; AMIN JR., J.; DE BELLIS, V. M.; RUBINGER, M. M. M. Syntheses, crystal structure and theoretical investigation of novel heteroleptic complexes of nickel(II) with N-R-sulfonyldithiocarbimate and phosphine ligands. *Inorganica Chimica Acta*, v. 376(1), p. 238–244, **2011**.

- ROSENBERG, B.; VANCAMP, L.; TROSKO, J. E.; MANSOUR, V. H. Platinum compounds: a new class of potent antitumour agents. *Nature*, v. 222, p. 385–386, **1969**.
- RUSSELL, P. E. The development of commercial disease control. *Plant Pathology*, v. 55, p. 585-594, **2006**.
- SHOBATAKE, K.; NAKAMOTO, K. Metal Isotope Effect on Metal-Ligand Vibrations. I. Phosphine Complexes. *Journal of the American Chemical Society*, v. 92(11), p. 3332–3335, **1970**.
- SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. *Spectrometric identification of organic compounds*. 7th ed, John Wiley & Sons, Inc., **2005**.
- SINGH, N.; DREW, B.; THAPLIYAL, K.; DREW, M. G. B. Synthesis, X-ray crystal structures and properties of complex salts and sterically crowded heteroleptic complexes of group 10 metal ions with aromatic sulfonyl dithiocarbimates and triphenylphosphine ligand. *Inorganica Chimica Acta*, v. 363 (13), p. 3589-3596, **2010**.
- SINGH, B.; DREW, M. G. B.; KOHN, G. K.; MOLLOY, K. C.; SINGH, N. Unprecedented coordination of dithiocarbamate in multinuclear and heteroleptic complexes. *Dalton Transactions*, v. 40(3), p. 623-631, **2011**.
- SINGHA, L.M.; UNNNI, B. G.; KAKOTY, Y.; WANN, S. B.; SINGH, L.; KALITA, M. C. *Archives of Phytopathology and Plant Protection*, v. 44(11), p. 1033-1040, **2011**.
- SUH, J.; PETINATI, H. M.; O'BRIEN, C.P. *Journal of Clinical Psychopharmacology*, v. 26 (3), p. 290-302, **2006**.
- TWEEDY, B.G. Plant extracts with metal ions as potential antimicrobial agents. *Phytopathology*, v.55, p. 910-914, **1964**.
- VALLE, E. M. A.; NASCIMENTO, F. B.; FERREIRA, A. G.; BATISTA A. A.; MONTEIRO, M. C. R.; MACHADO, S. P.; ELLENA, J.; CASTELLANO, E. E.; AZEVEDO, E. R. Sobre uma degenerescência acidental nos deslocamentos químicos de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ em complexos difosfínicos de rutênio. *Química Nova*, v. 31 (4), p. 807-812, **2008**.
- VARIAN ANALYTICAL METHODS. *Flame Atomic Absorption Spectrometry*. Varian Australia Pty Ltd, **1989**.
- VELASCO, L. O. M.; CAPANEMA, L. X. L. O setor de agroquímicos. *BNDES Setorial*, Rio de Janeiro, n. 24, p. 69-96, **2006**.
- VOGEL, A. I. *Vogel's Textbook of practical organic chemistry*. 5th ed. / rev. by FURNISS, B. S.; et al. John Wiley & Sons, Inc., New York, **1989**
- VOGLER, A.; KUNKELY, H. Excited state properties of transition metal phosphine complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 230(1), p. 243-251, **2002**.

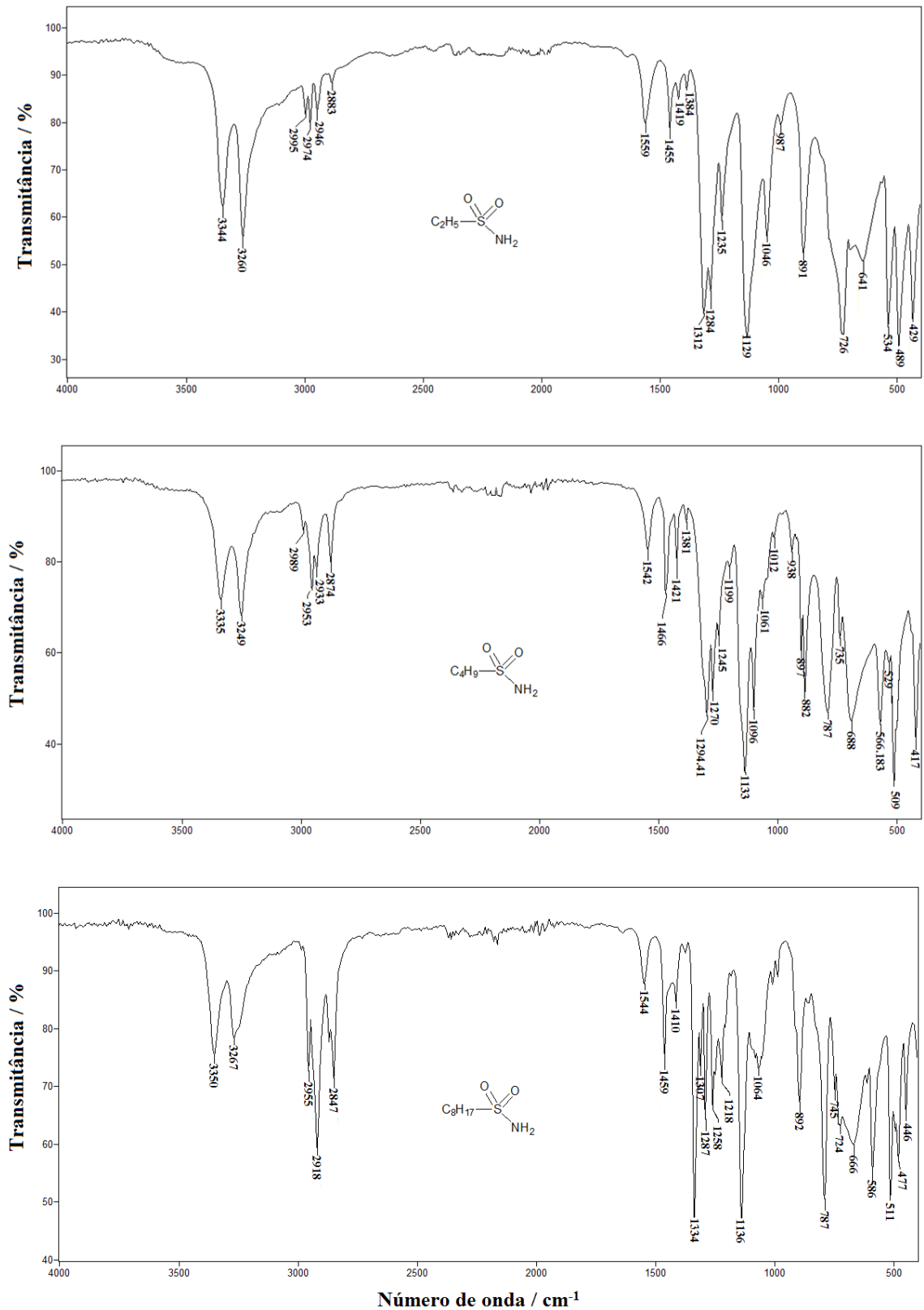
YOURMAN, L. F.; JEFFERS, S. N. Resistance to Benzimidazole and Dicarboximide Fungicides in Greenhouse Isolates of *Botrytis cinerea*. *Plant Disease*, v.83(6), p. 569-575, **1999**

ZAMBOLIM, L.; JÚNIOR, W. C. J. Fungicidas empregados no controle de doenças. In: ZAMBOLIM, L.; PICANÇO, M. C.; SILVA, A. B.; FERREIRA, L. R.; FERREIRA, F. A.; JUNIOR, W. C. J. *Produtos fitossanitários (Fungicidas, Inseticidas, Acaricidas e Herbicidas)*. p. 77-148, **2008**.

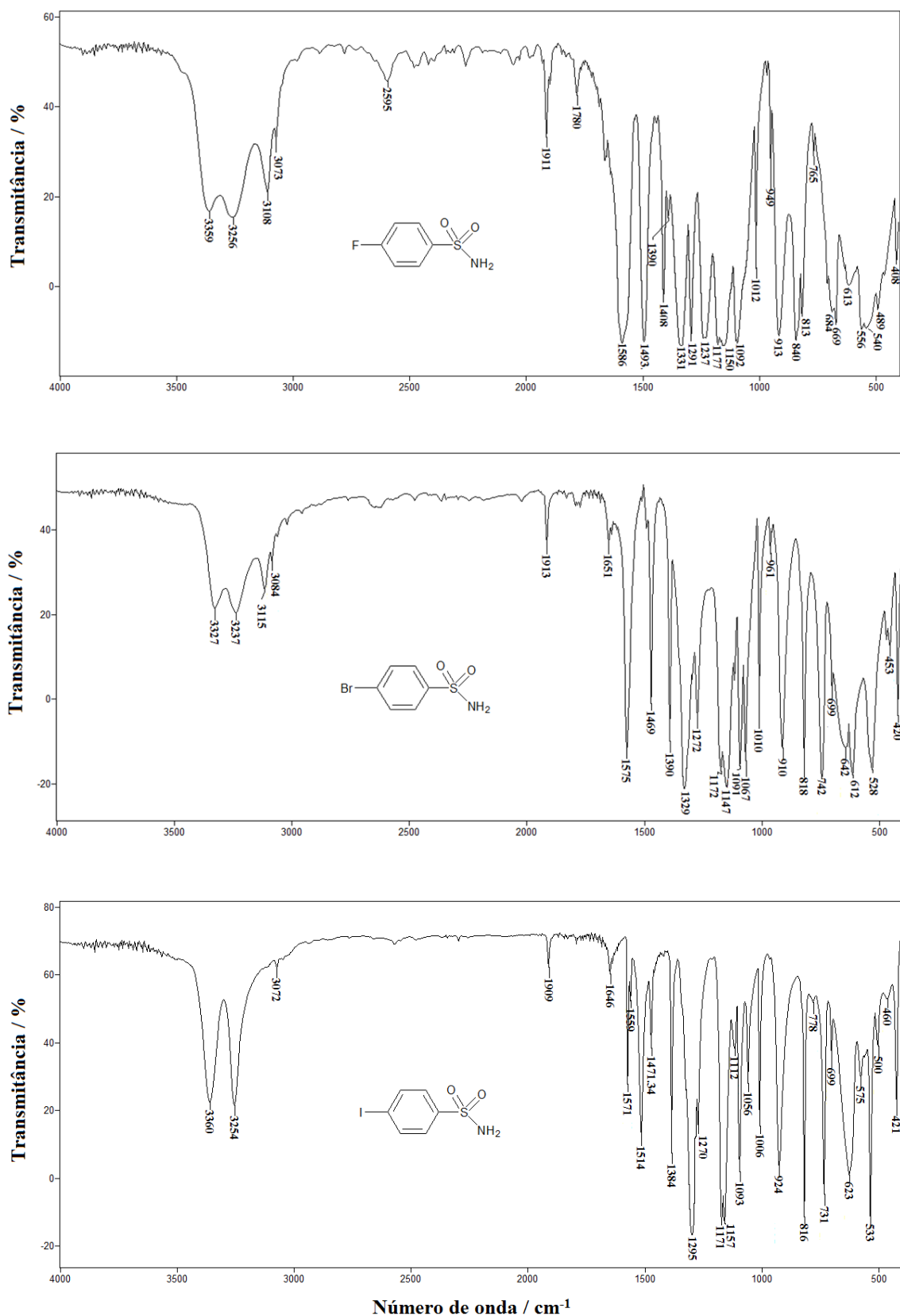
ZAMBOLIM, L.; JÚNIOR, W. C. J.; PEREIRA, O. L. *O essencial da fitopatologia – Agentes causais*. Editora UFV, v. 1, 2012.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. Dithiocarbamate pesticides, ethylenethiourea and propylenethiourea: a general introduction. *Environmental Health Criteria*, v. 78, **1988**.

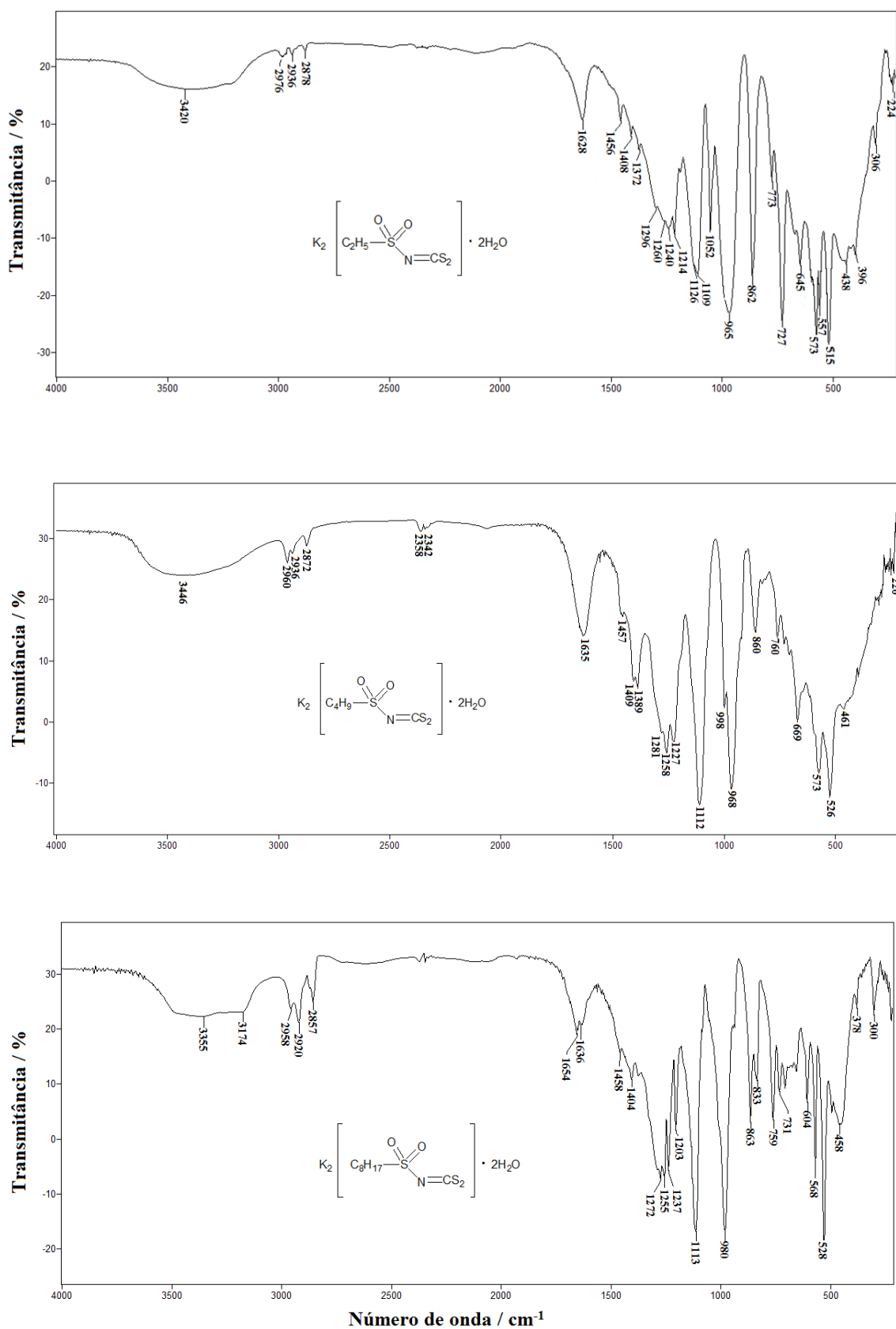
ANEXO A
ESPECTROS VIBRACIONAIS FT-IR



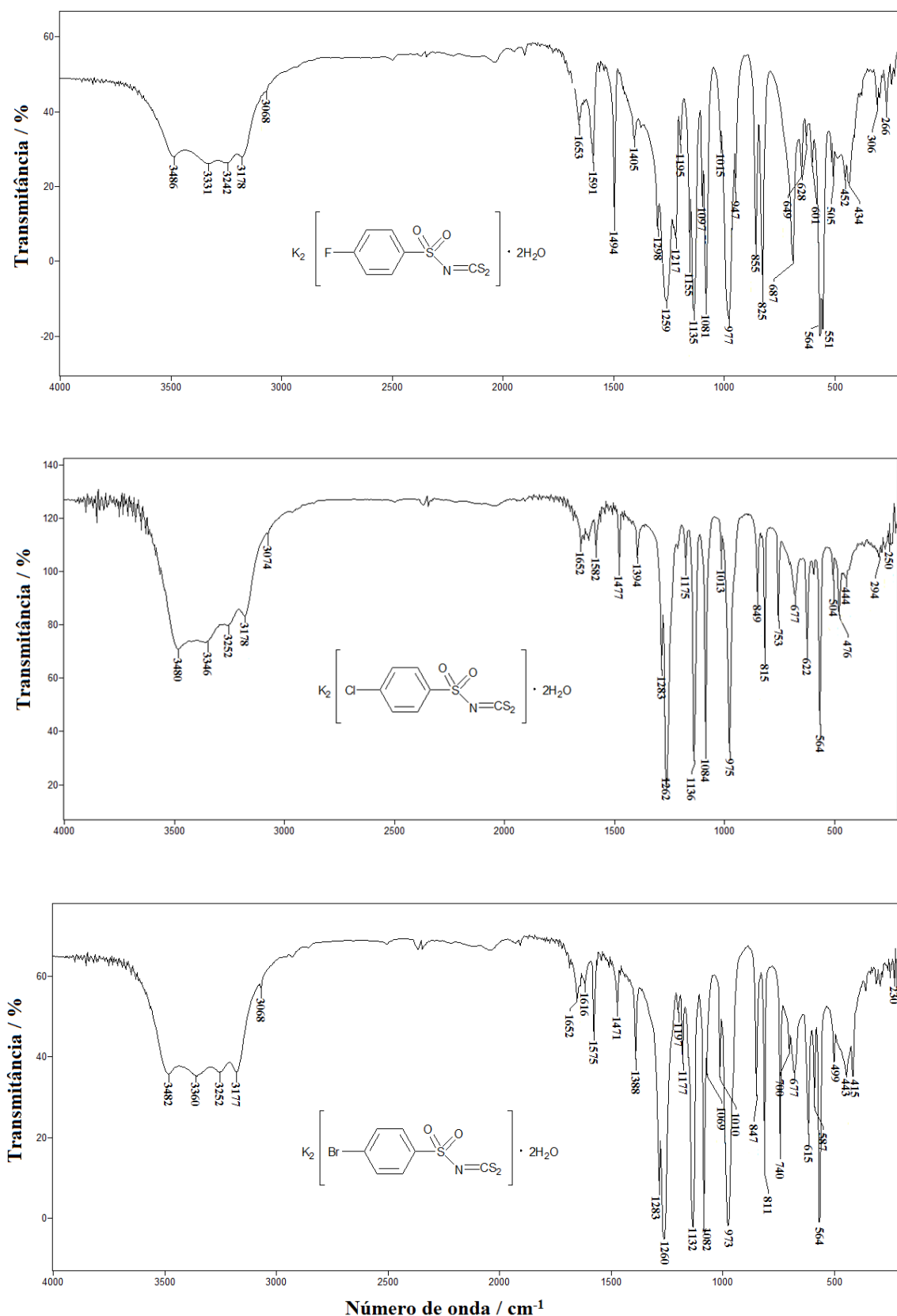
Espectro na região do IV, 4000 a 400 cm⁻¹, método de reflectância total atenuada, para etanosulfonamida (2a), butanosulfonamida (2b) e octanosulfonamida (2d).



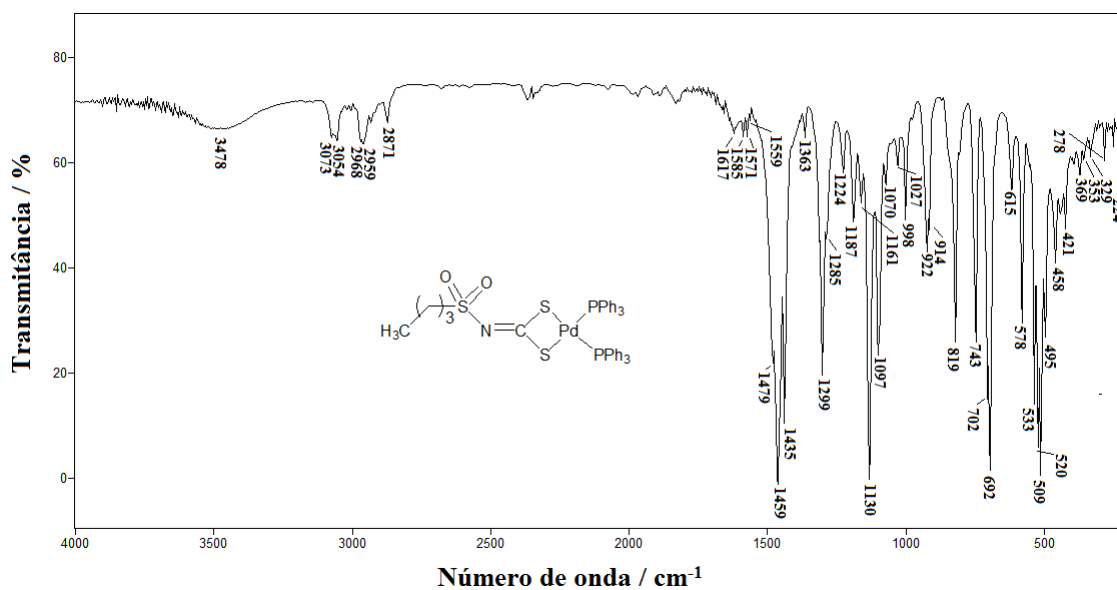
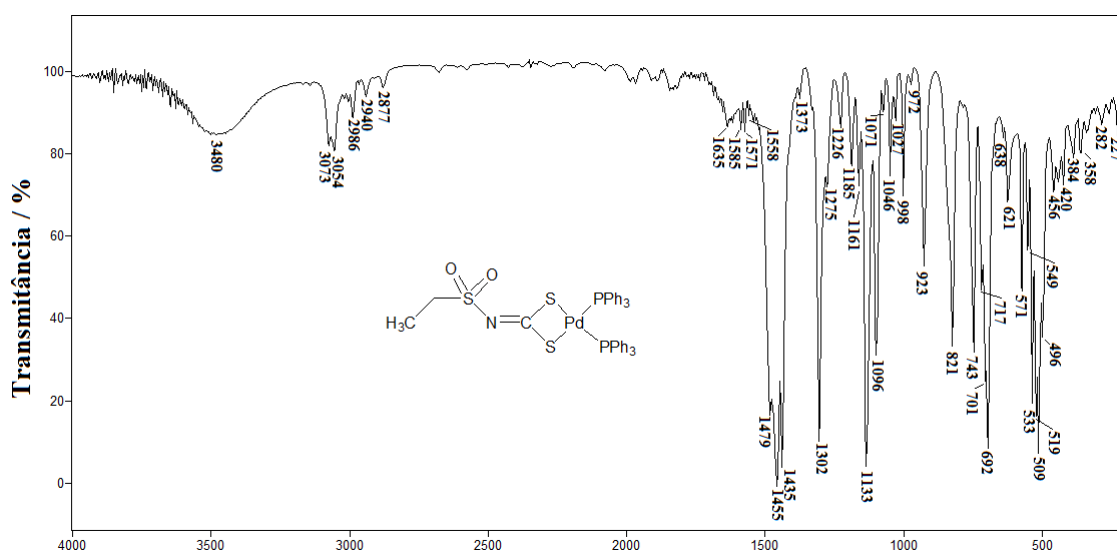
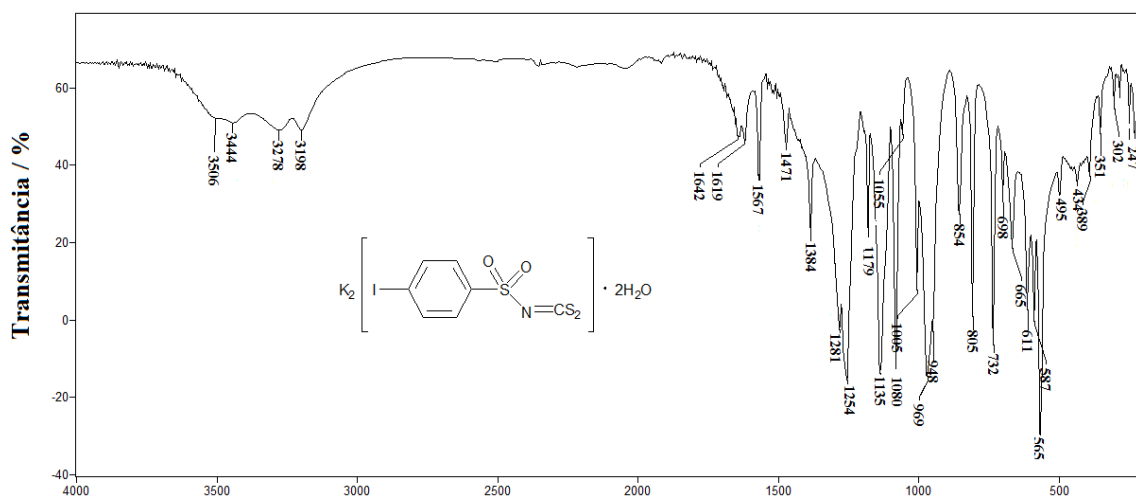
Espectro na região do IV, 4000 a 400 cm⁻¹, método de reflectância total atenuada, para a 4-fluorobenzenosulfonamida (**2f**), 4-bromobenzenosulfonamida (**2h**) e 4-iodobenzenosulfonamida (**2i**).



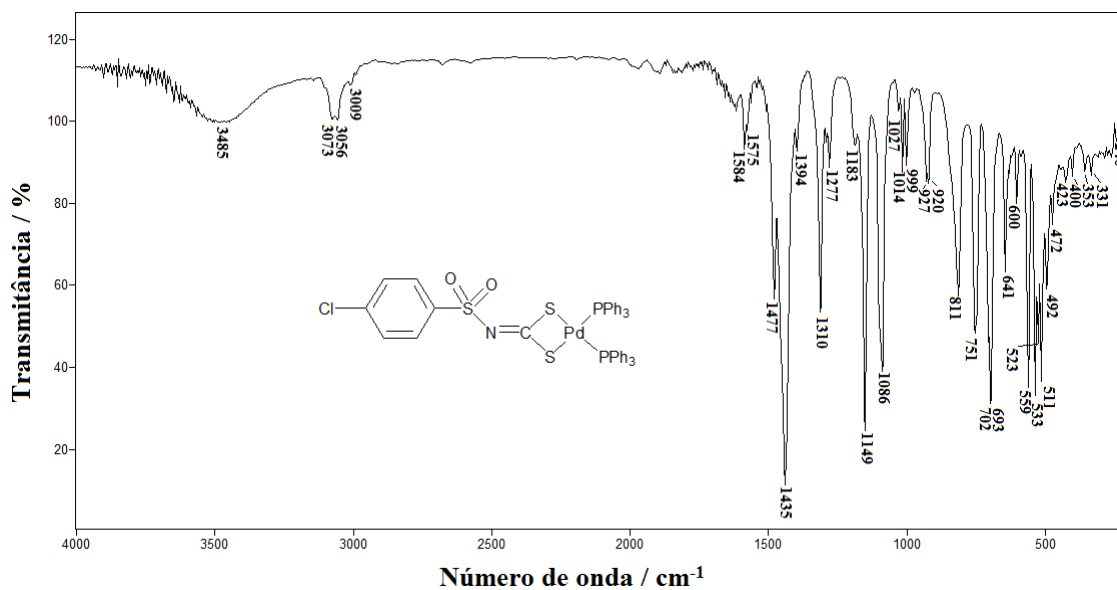
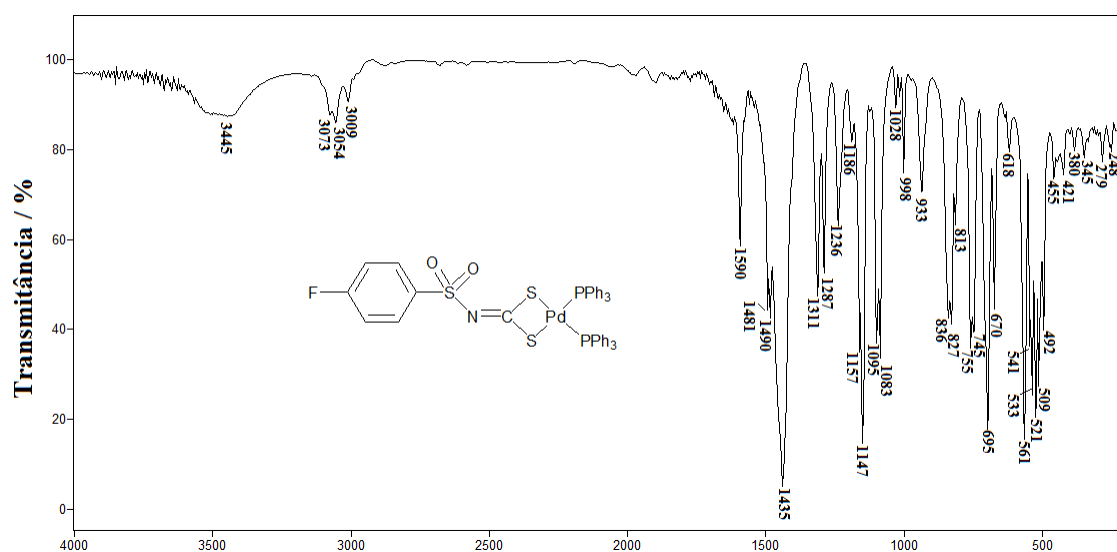
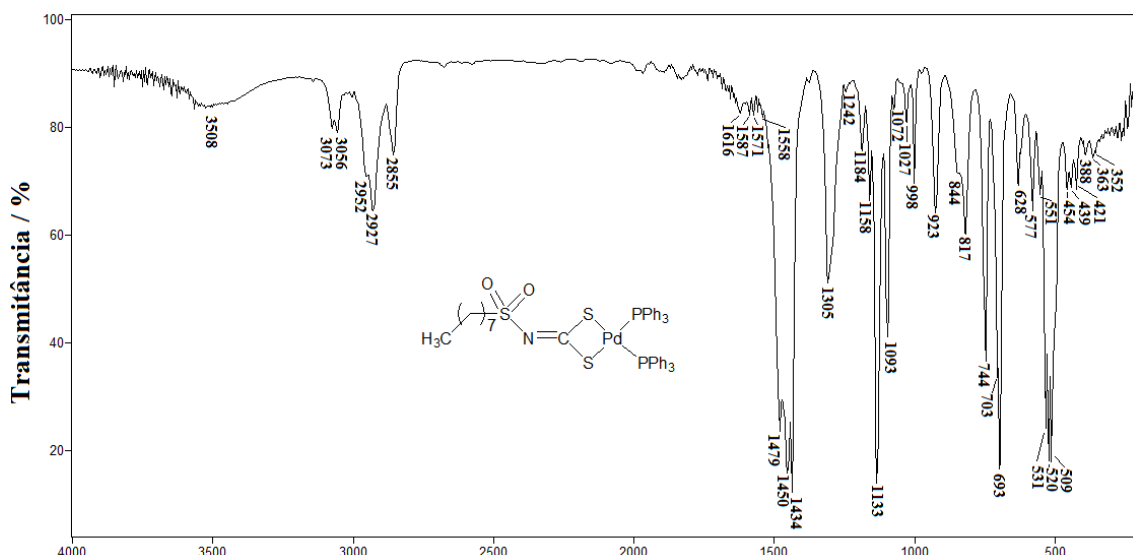
Espectro na região do IV, 4000 a 200 cm⁻¹, método de transmitância e janela de CsI, para os sais diidratados etilsulfonilditiocarbimato de potássio (**3a**), butilsulfonilditiocarbimato de potássio (**3b**) e octilsulfonilditiocarbimato de potássio (**3c**).



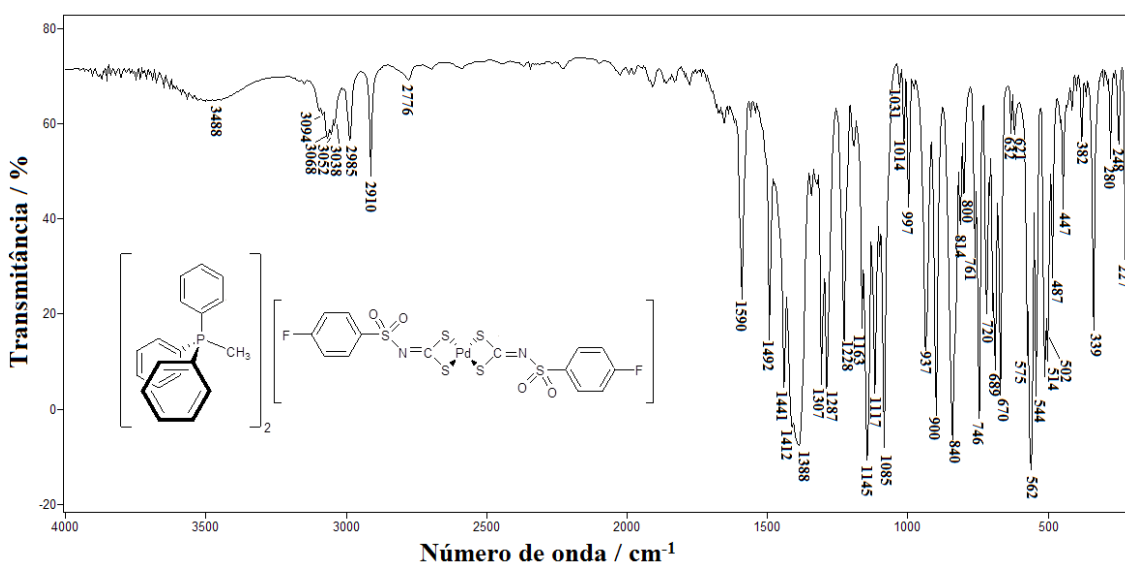
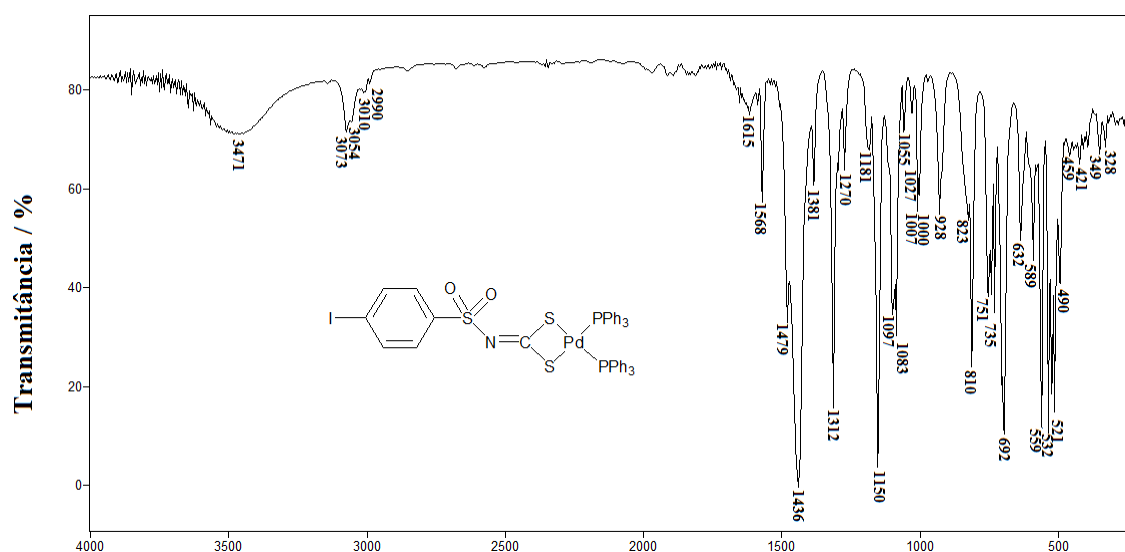
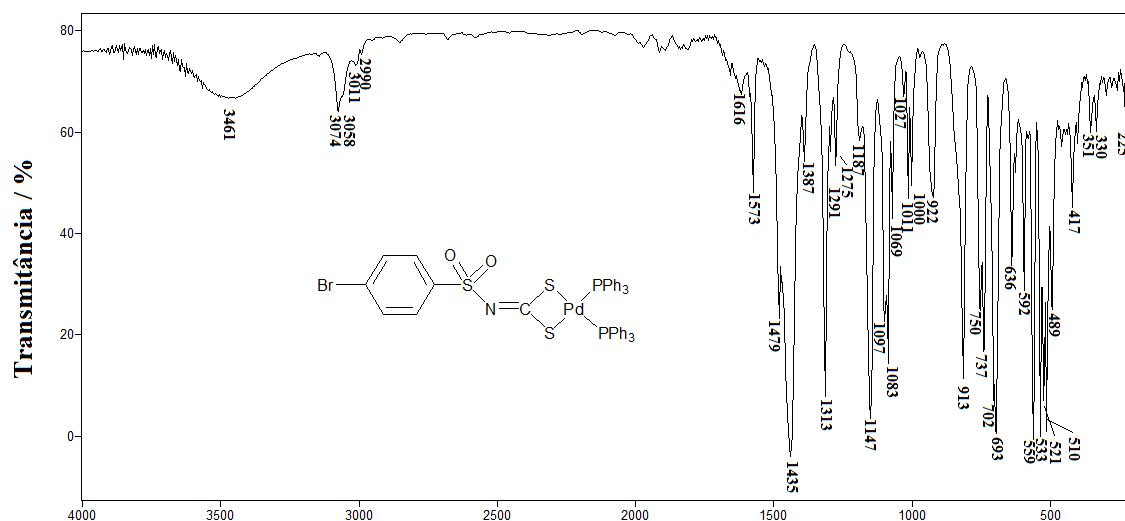
Espectro na região do IV, 4000 a 200 cm⁻¹, método de transmitância e janela de CsI, para os sais diidratados 4-fluorfenilsulfonilditiocarbimato de potássio (**3d**), 4-clorofenilsulfonilditiocarbimato de potássio (**3e**) e 4-bromofenilsulfonilditiocarbimato de potássio (**3f**).



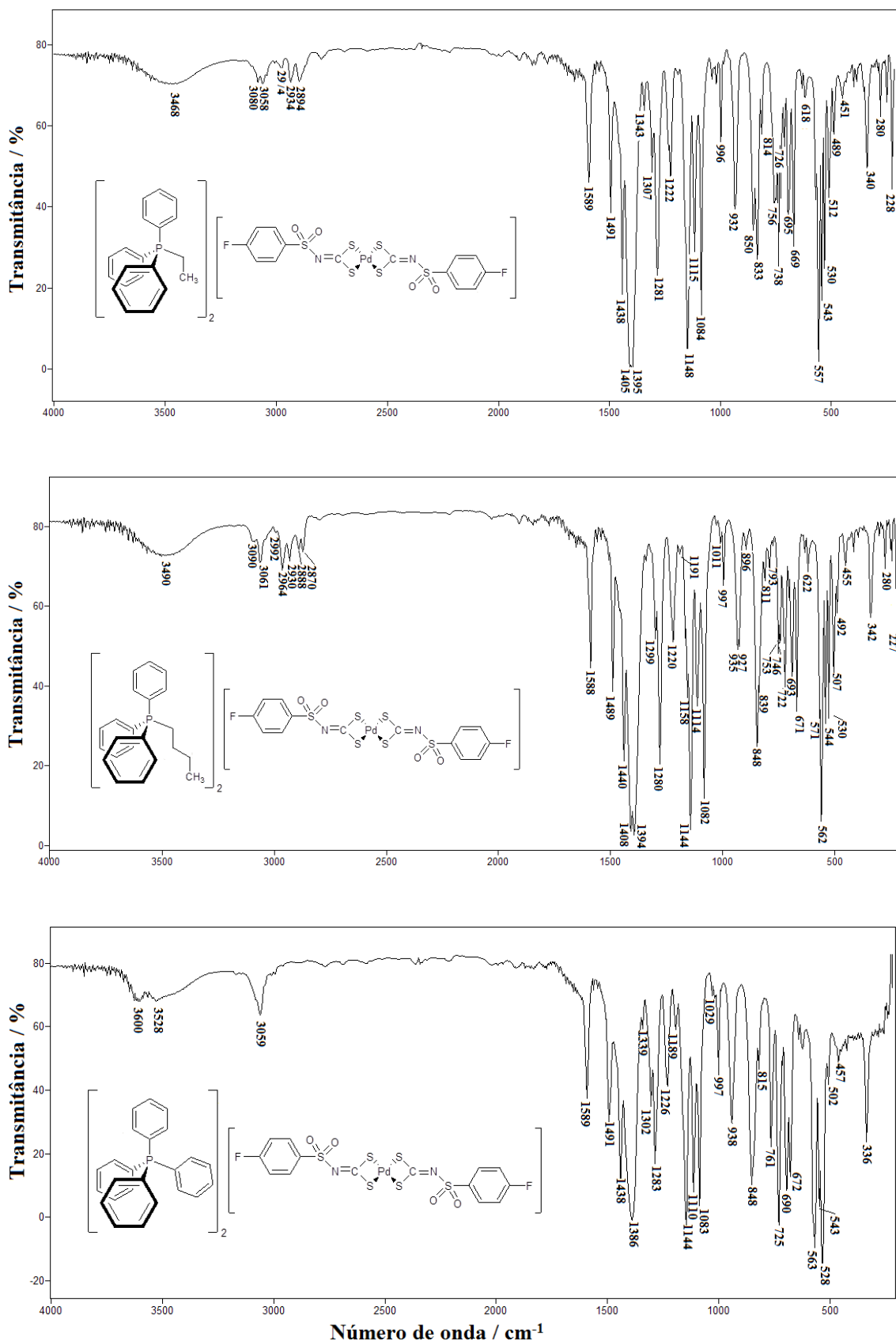
Espectro na região do IV, 4000 a 200 cm^{-1} , método de transmitância e janela de CsI, para o sal diidratado 4-iodofenilsulfonilditiocarbimato de potássio (**3g**) e para os complexos bis(trifenilfosfina)-*N*-etil-sulfonilditiocarbimato-paládio(II) (**4a**) e bis(trifenilfosfina)-*N*-butilsulfonilditiocarbimato-paládio(II) (**4b**)



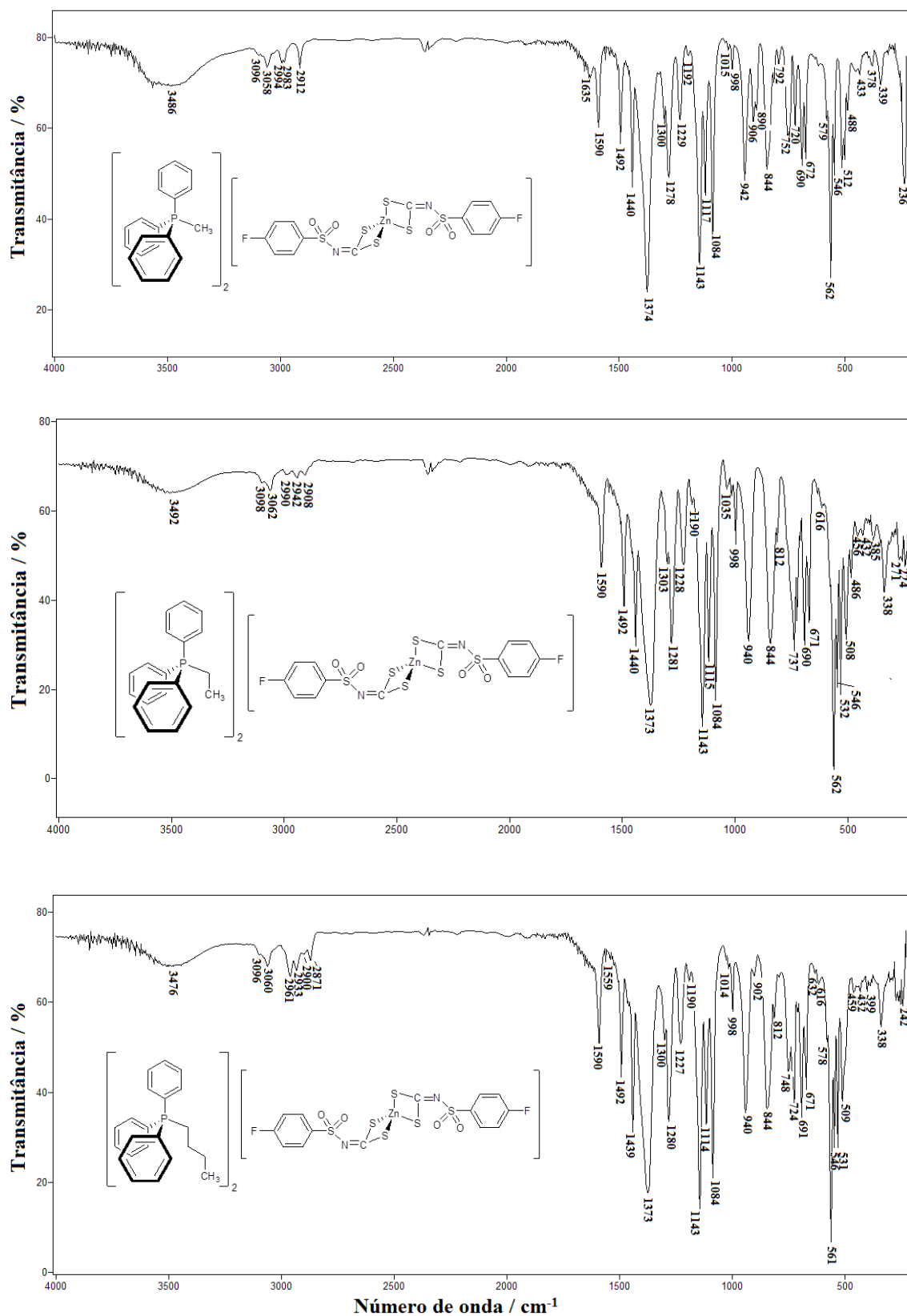
Espectro na região do IV, 4000 a 200 cm^{-1} , método de transmitância e janela de CsI, para os complexos bis(trifenilfosfina)-*N*-octilsulfonilditiocarbimato-paládio(II) (**4c**), bis(trifenilfosfina)-*N*-4-fluorofenil-sulfonilditiocarbimato-paládio(II) (**4d**) e bis(trifenilfosfina)-*N*-4-clorofenilsulfonilditiocarbimato-paládio(II) (**4e**)



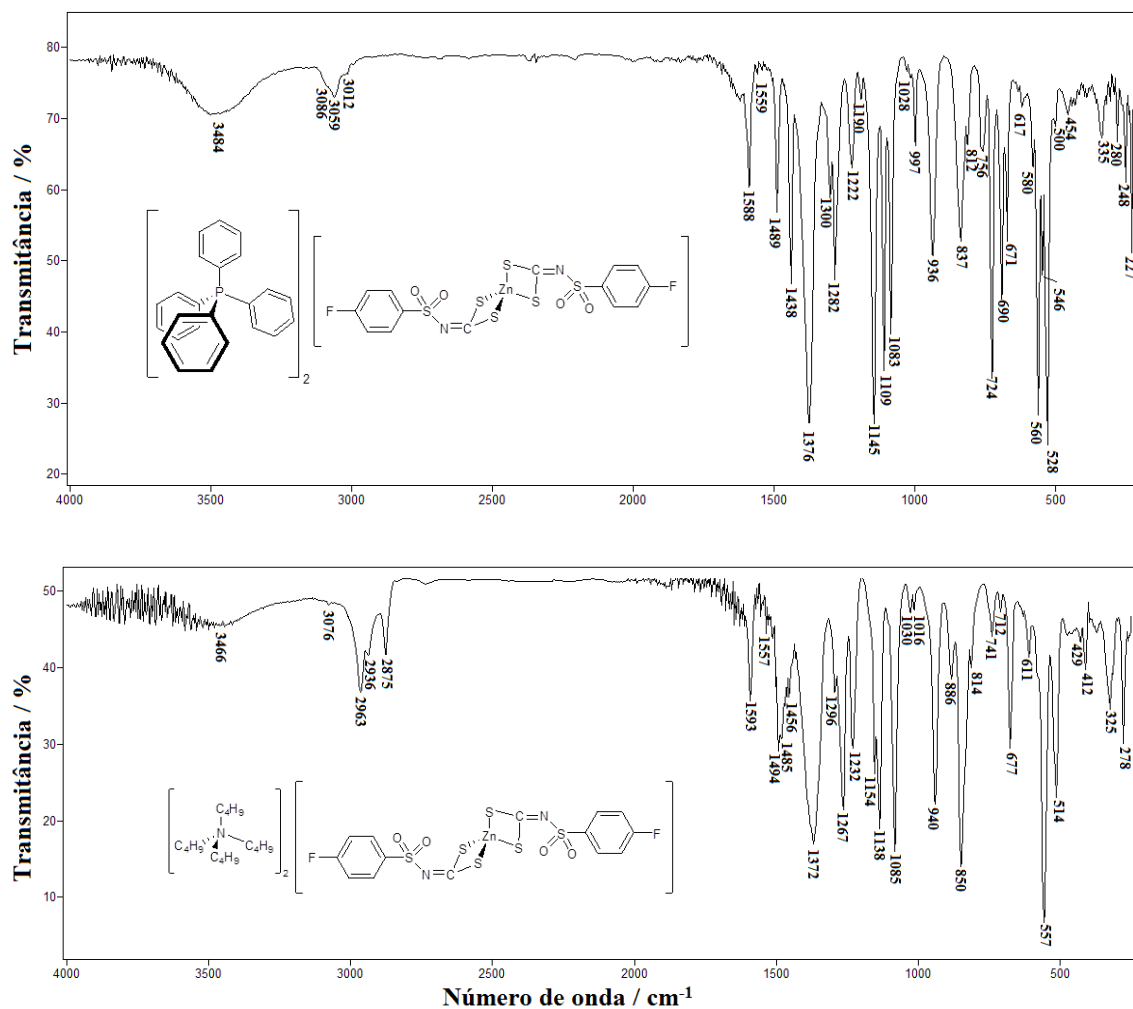
Espectro na região do IV, 4000 a 200 cm^{-1} , método de transmitância e janela de CsI, para os complexos bis(trifenilfosfina)-*N*-4-bromofenilsulfonilditiocarbimato-paládio(II) (**4f**), bis(trifenilfosfina)-*N*-4-iodofenilsulfonilditiocarbimato-paládio(II) (**4g**) e para o sal bis(4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)paladato(II) de metiltrifenilfosfônio (**5a**).



Espectro na região do IV, 4000 a 200 cm⁻¹, método de transmitância e janela de CsI, para os sais bis(4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)paladato(II) de etiltrifenilfosfônio (**5b**), bis(4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)paladato(II) de butiltrifenilfosfônio (**5c**) e bis(4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)paladato(II) de tetrafenilfosfônio (**5d**).



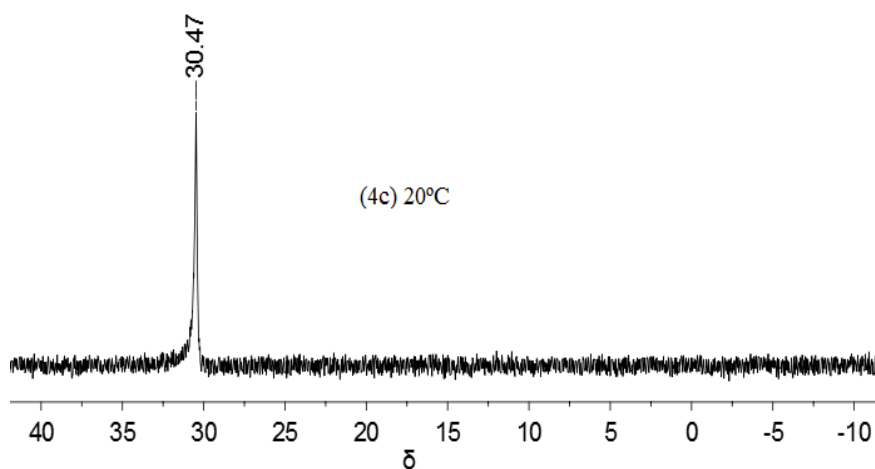
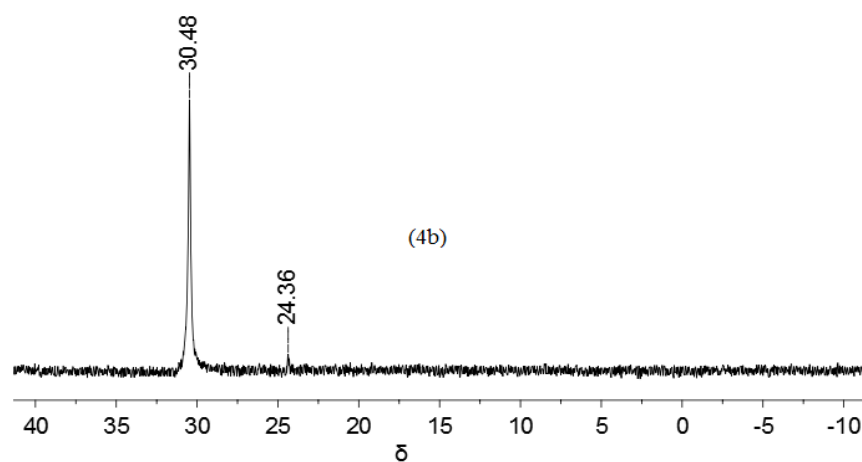
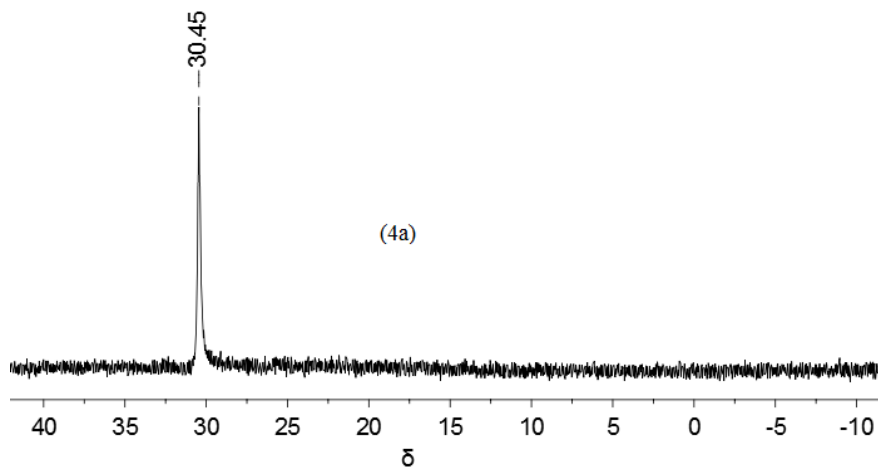
Espectro na região do IV, 4000 a 200 cm⁻¹, método de transmitância e janela de CsI, para os sais bis(4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de metiltrifenilfosfônio (**6a**), bis(4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de etiltrifenilfosfônio (**6b**) e bis(4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de butiltrifenilfosfônio (**6c**).



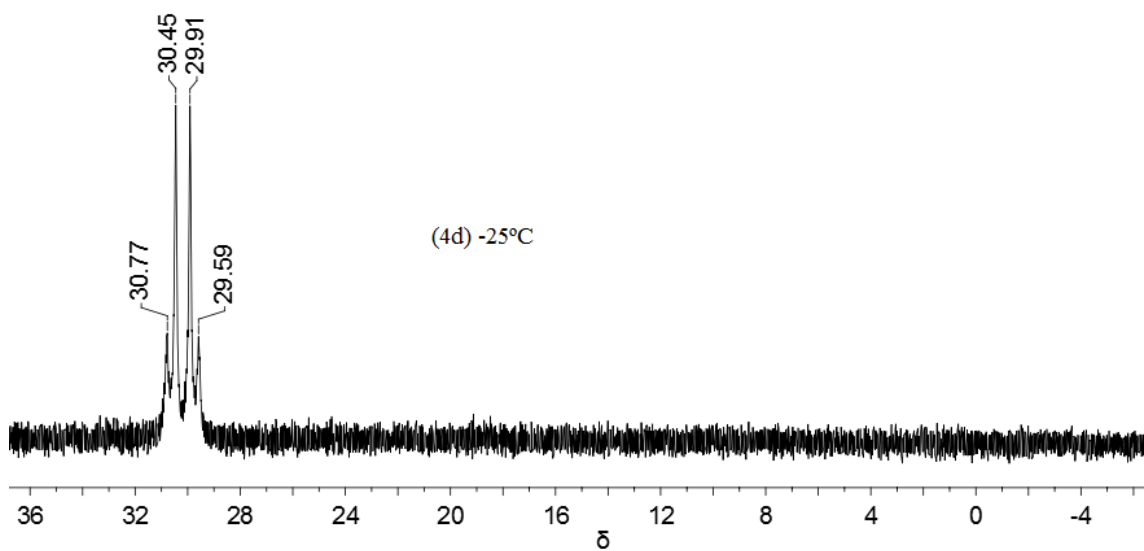
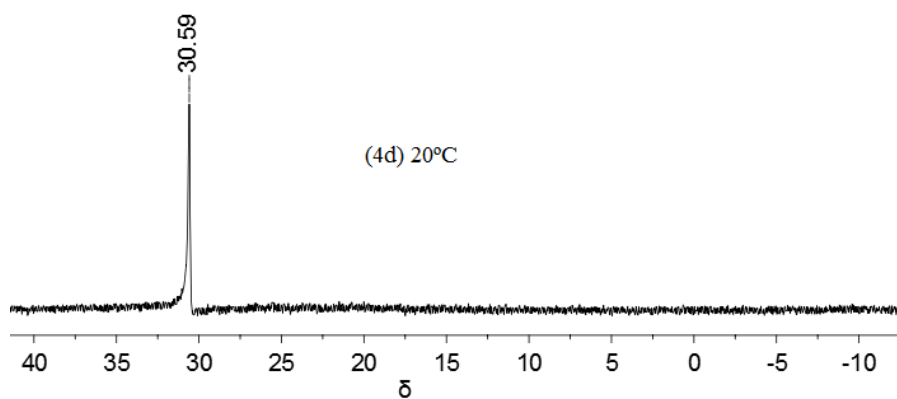
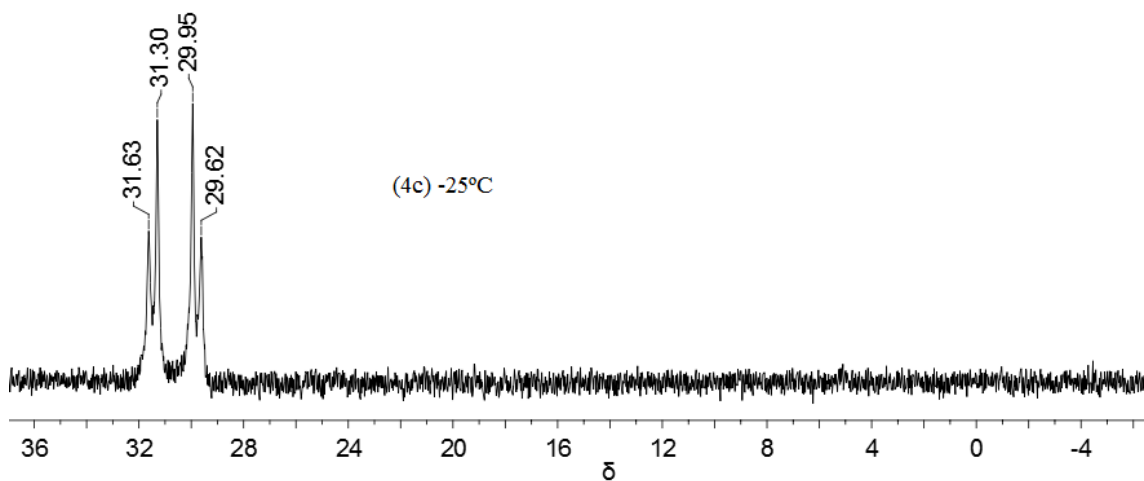
Espectro na região do IV, 4000 a 200 cm^{-1} , método de transmitância e janela de CsI, para os complexos bis(4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrafenilfosfônio (**6d**) e bis(4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio (**6e**).

ANEXO B

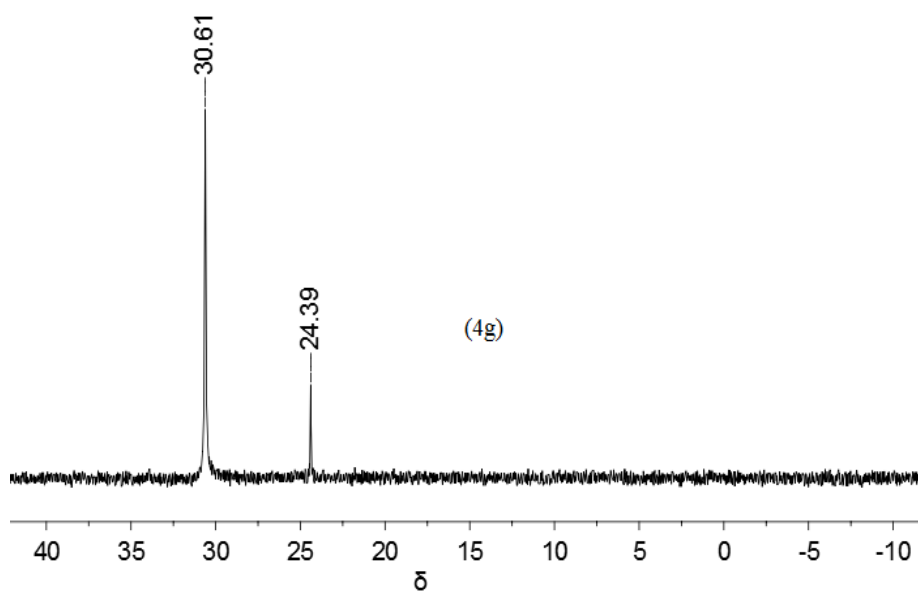
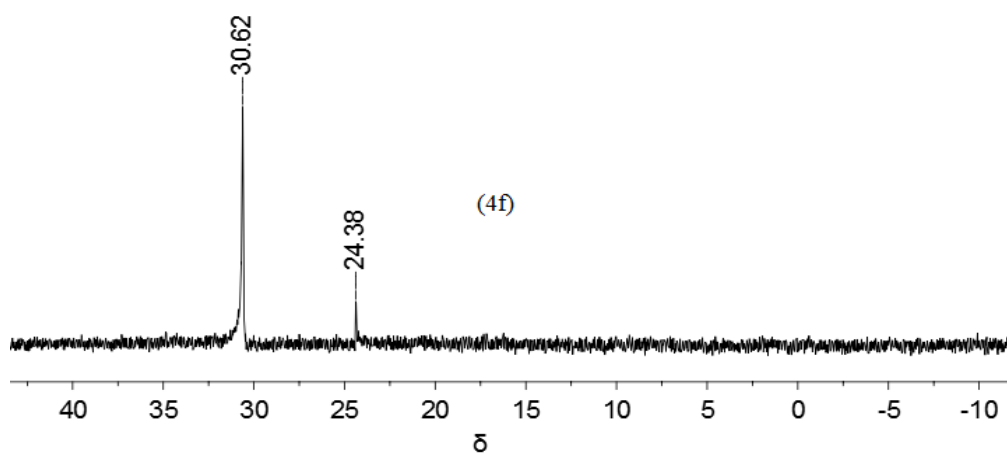
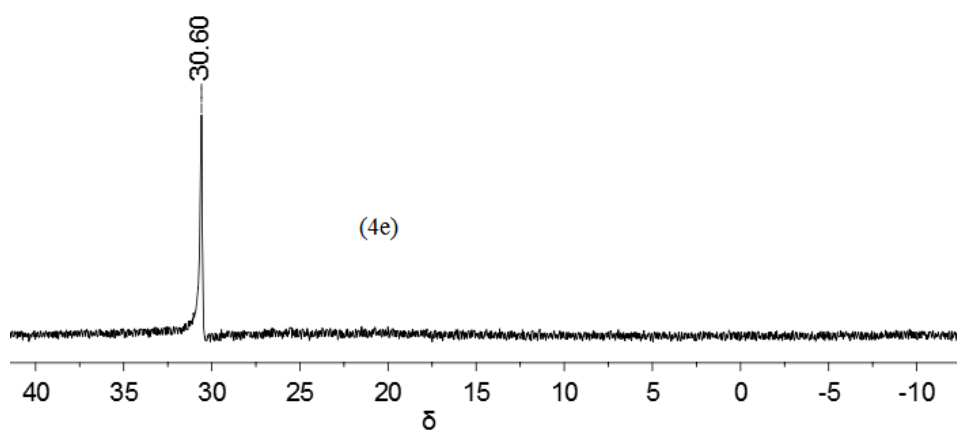
ESPECTROS DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ^1H , ^{13}C E ^{31}P $\{^1\text{H}\}$



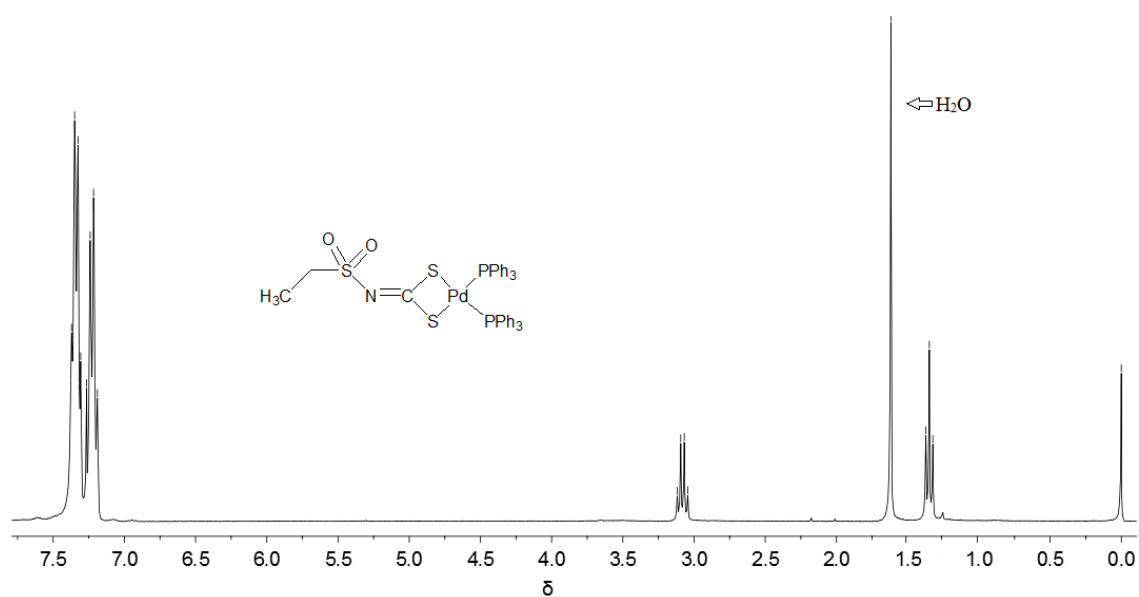
Espectro de RMN de ^{31}P dos complexos bis(trifenilfosfina)-*N*-etilsulfonilditiocarbimato paládio(II) (**4a**), bis(trifenilfosfina)-*N*-butilsulfonilditiocarbimato paládio(II) (**4b**) e bis(trifenilfosfina)-*N*-octilsulfonilditiocarbimato paládio(II) (**4c**) (CDCl_3 , 121 MHz, H_3PO_4 como padrão interno, 20°C).



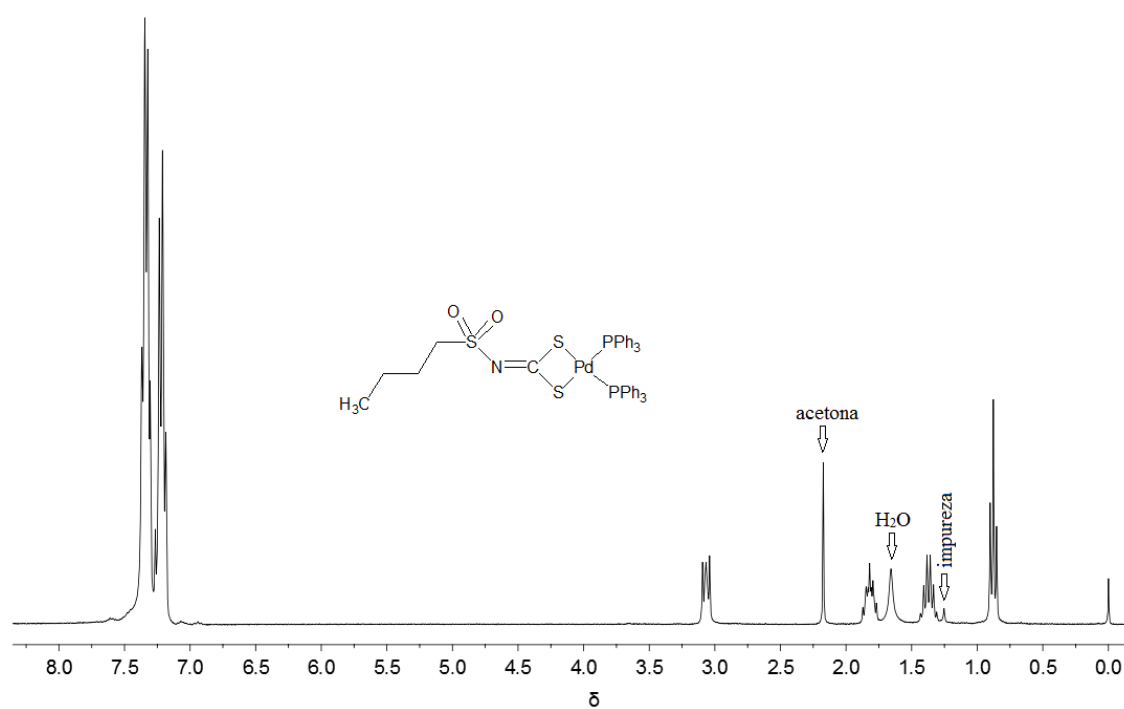
Espectro de RMN de ^{31}P do bis(trifenilfosfina)-*N*-octilsulfonilditiocarbimatopaládio(II) (**4c**) à -25°C, bis(trifenilfosfina)-*N*-4-fluorofenilsulfonilditiocarbimatopaládio(II) (**4d**) a 20°C e bis(trifenilfosfina)-*N*-4-fluorofenilsulfonilditiocarbimatopaládio(II) (**4d**) a -25°C (CDCl₃, 121 MHz, H₃PO₄ como padrão interno)



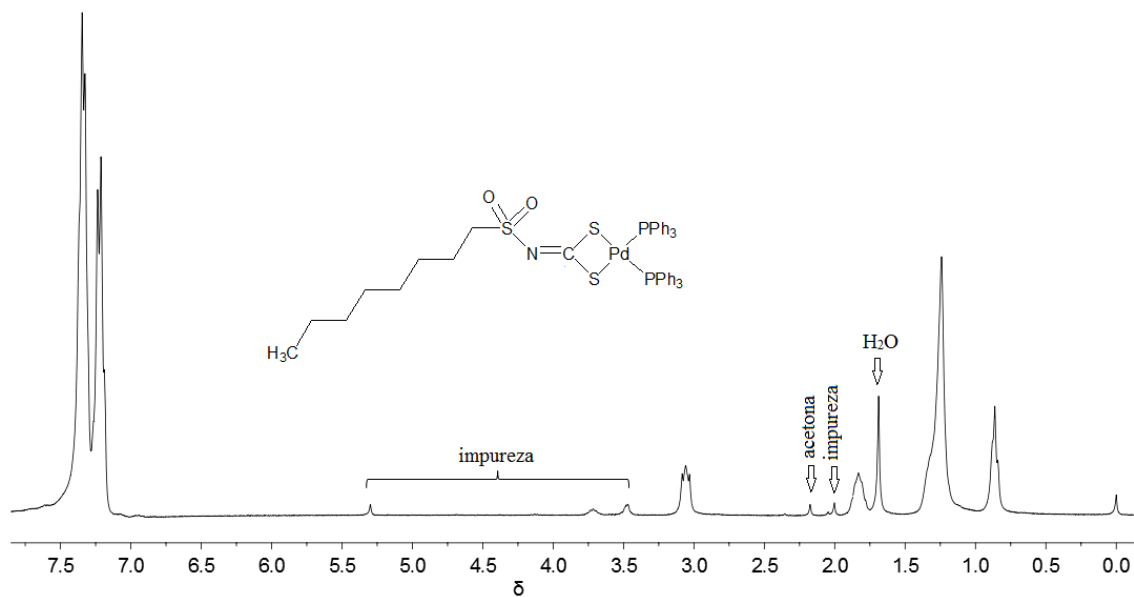
Espectro de RMN de ^{31}P do bis(trifenilfosfina)-*N*-4-clorofenilsulfonilditiocarbimato paládio(II) (**4e**), bis(trifenilfosfina)-*N*-4-bromofenilsulfonilditiocarbimato paládio(II) (**4f**), bis(trifenilfosfina)-*N*-4-iodofenilsulfonilditiocarbimato paládio(II) (**4g**) (CDCl_3 , 121 MHz, H_3PO_4 como padrão interno, 20°C)



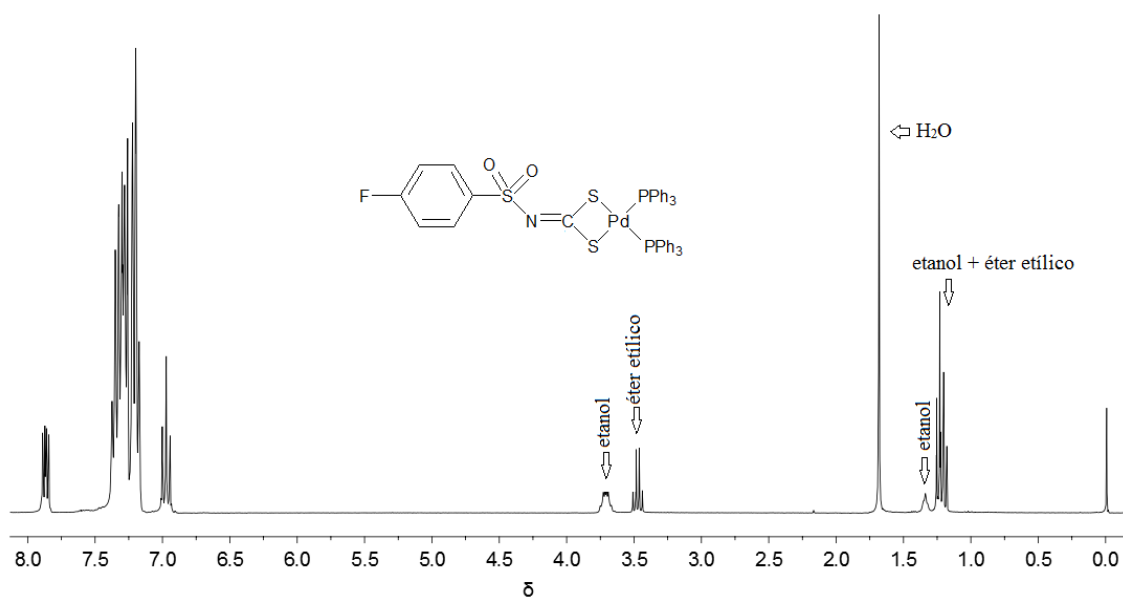
Espectro de RMN de ^1H do bis(trifenilfosfina)-*N*-etilsulfonilditiocarbimatopaládio(II) (**4a**)
(CDCl_3 , 300 MHz, TMS como padrão interno)



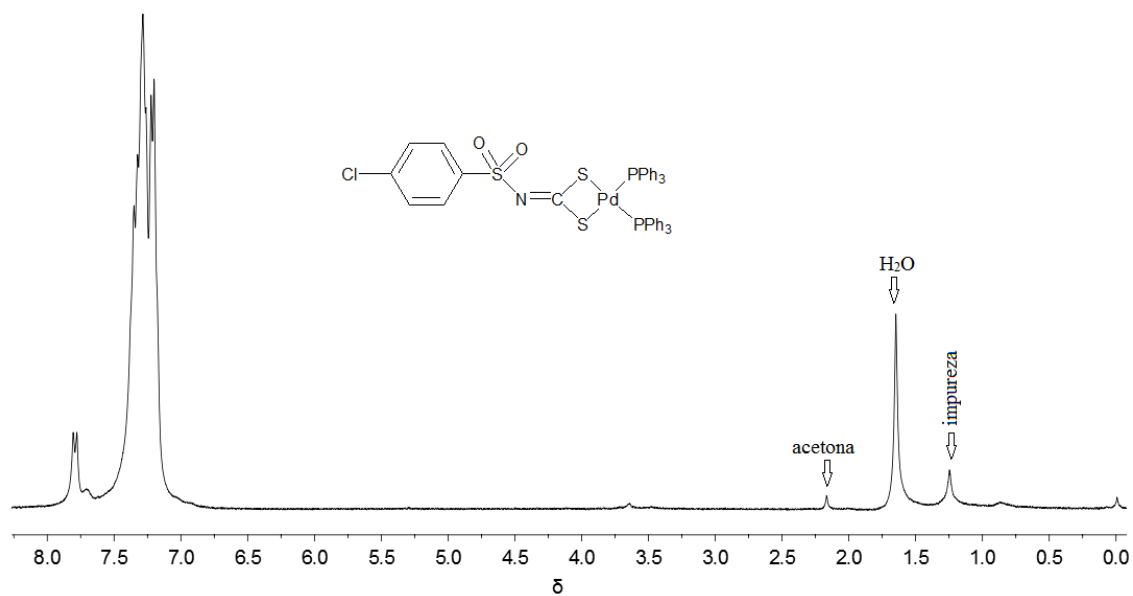
Espectro de RMN de ^1H do bis(trifenilfosfina)-*N*-butilsulfonilditiocarbimatopaládio(II) (**4b**)
(CDCl_3 , 300 MHz, TMS como padrão interno)



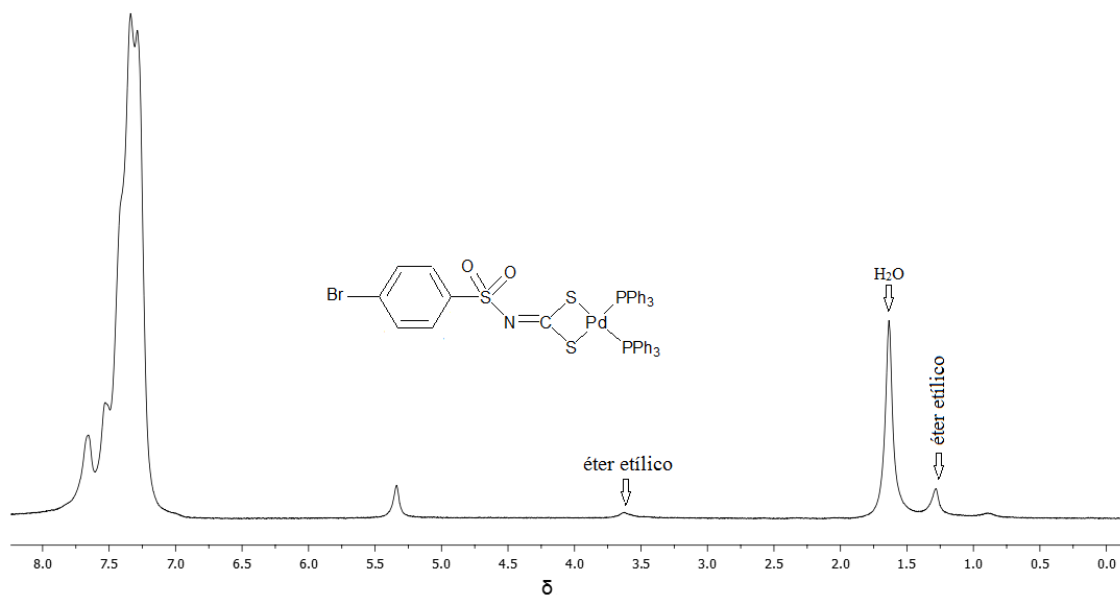
Espectro de RMN de ^1H do bis(trifenilfosfina)-*N*-octilsulfonilditiocarbimato paládio(II) (**4c**)
(CDCl_3 , 300 MHz, TMS como padrão interno)



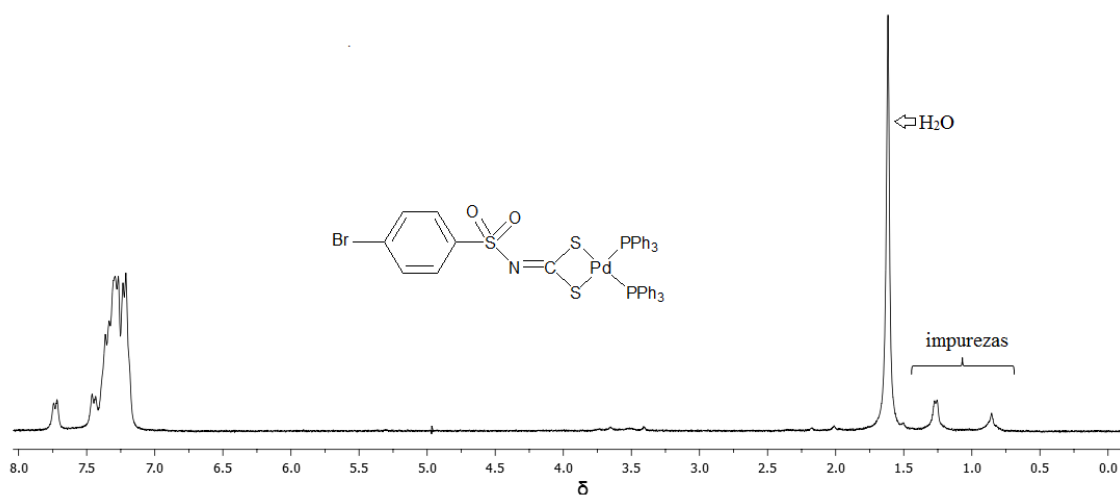
Espectro de RMN de ^1H do bis(trifenilfosfina)-*N*-4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato paládio(II) (**4d**)
(CDCl_3 , 300 MHz, TMS como padrão interno)



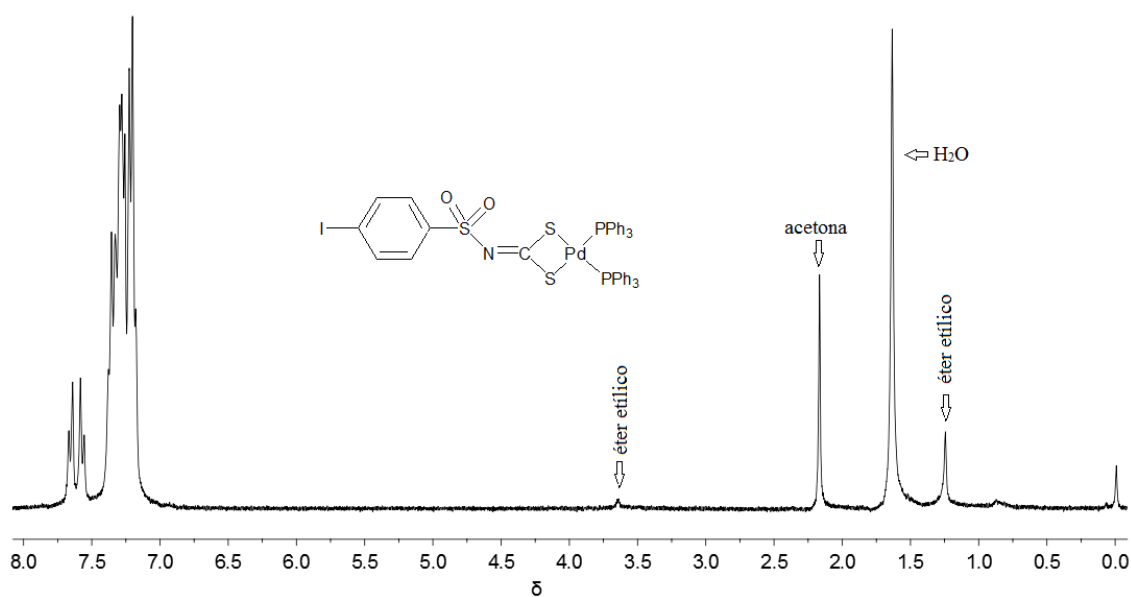
Espectro de RMN de ^1H do bis(trifenilfosfina)-*N*-4-clorofenilsulfonilditiocarbimatoaládio(II) (**4e**)
(CDCl_3 , 300 MHz, TMS como padrão interno)



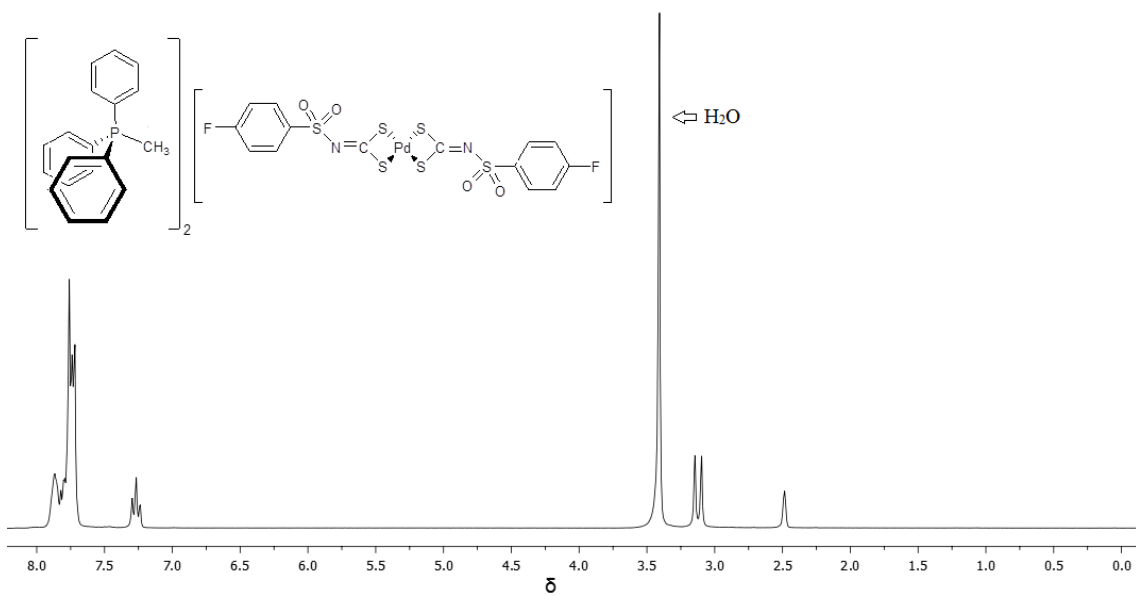
Espectro de RMN de ^1H do bis(trifenilfosfina)-*N*-4-bromofenilsulfonilditiocarbimatoaládio(II) (**4f**)
(CD_2Cl_2 , 300 MHz)



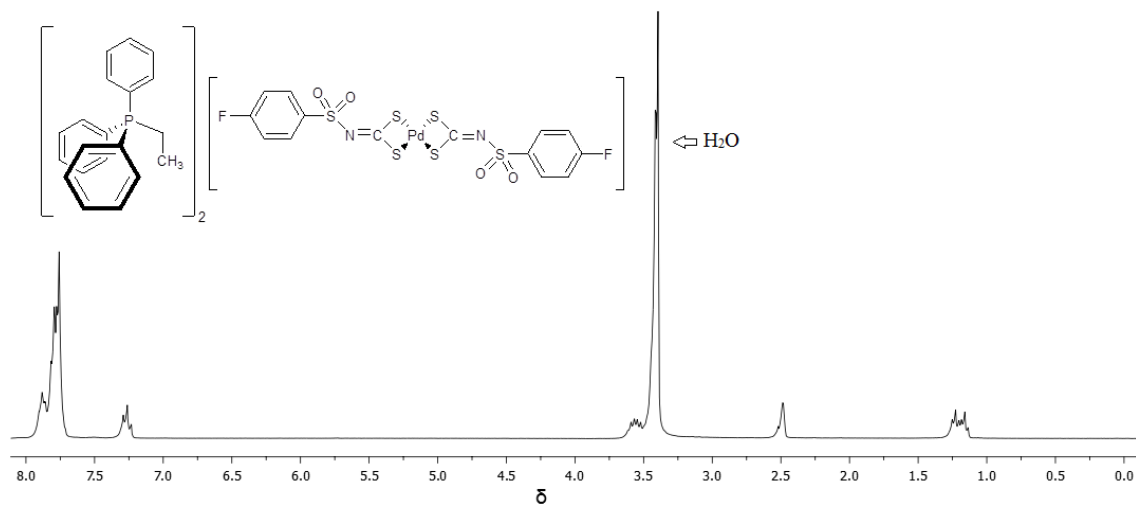
Espectro de RMN de ^1H do bis(trifenilfosfina)-*N*-4-bromofenilsulfoniditiocarbimatopaládio(II) (**4f**)
(CDCl_3 , 300 MHz, TMS como padrão interno)



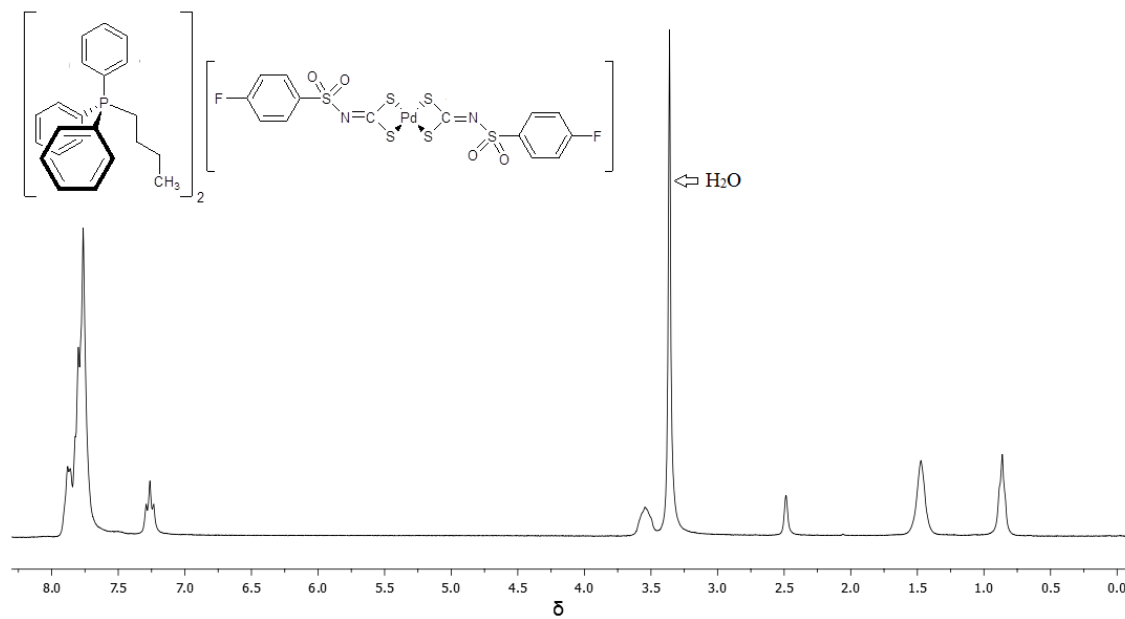
Espectro de RMN de ^1H do bis(trifenilfosfina)-*N*-4-iodofenilsulfoniditiocarbimatopaládio(II) (**4g**)
(CDCl_3 , 300 MHz, TMS como padrão interno)



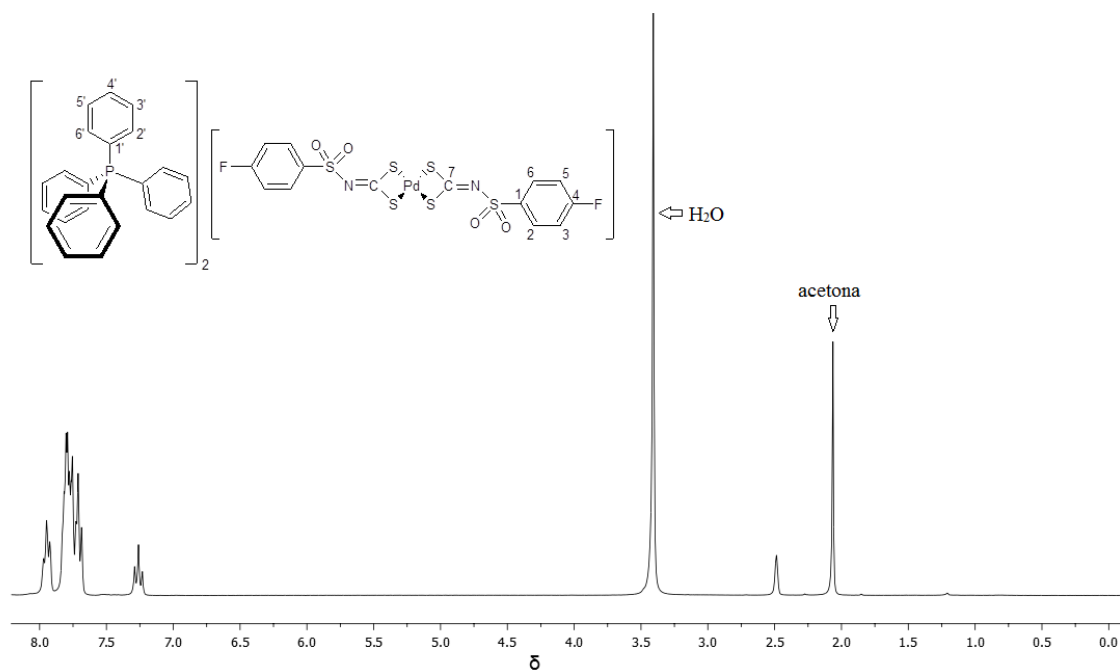
Espectro de RMN de ^1H do bis(4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)paladato(II) de metiltrifenílfosfônio (**5a**) (DMSO- d_6 , 300 MHz, TMS como padrão interno)



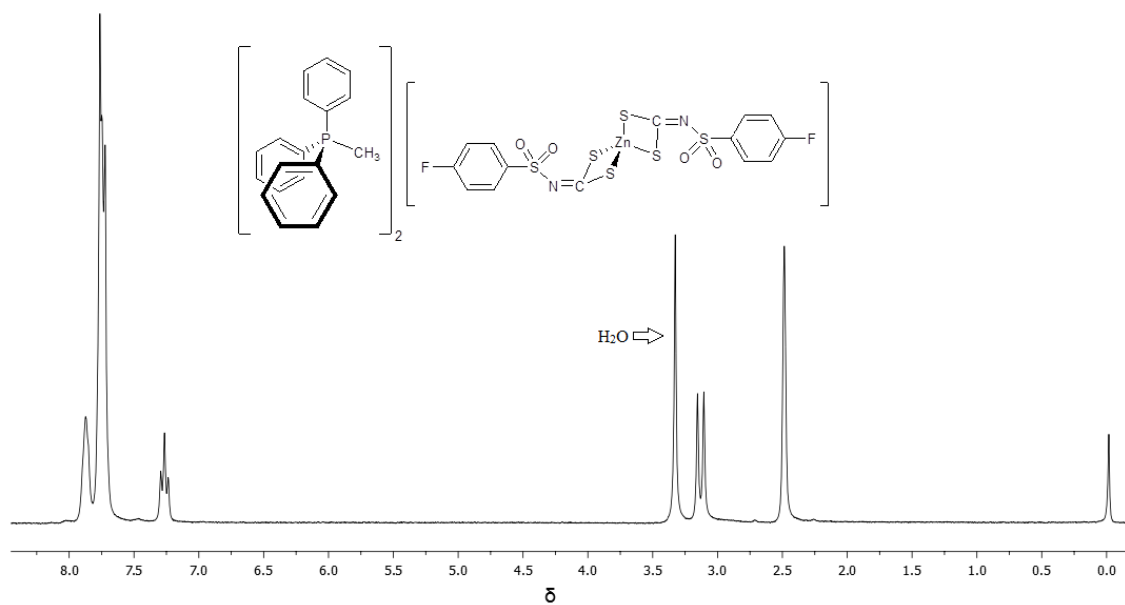
Espectro de RMN de ^1H do bis(4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)paladato(II) de etiltrifenílfosfônio (**5b**) (DMSO- d_6 , 300 MHz, TMS como padrão interno)



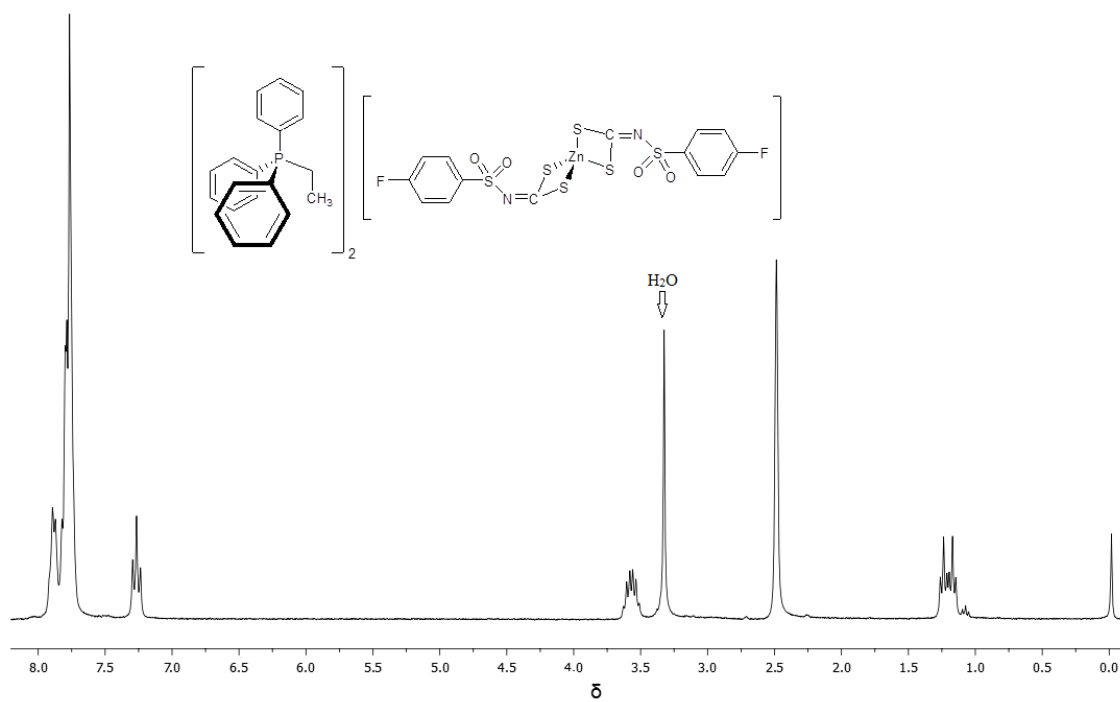
Espectro de RMN de ¹H do bis(4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)paladato(II) de butiltrifenilfosfônio **(5c)** (DMSO-d₆, 300 MHz, TMS como padrão interno)



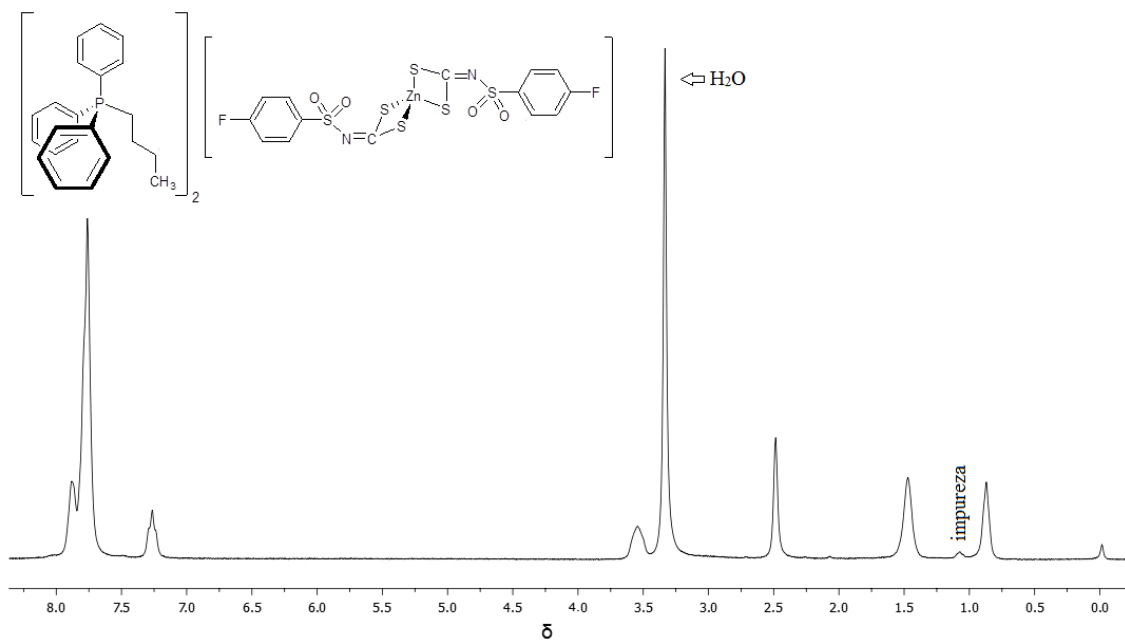
Espectro de RMN de ¹H do bis(4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)paladato(II) de tetrafenilfosfônio **(5d)** (DMSO-d₆, 300 MHz, TMS como padrão interno)



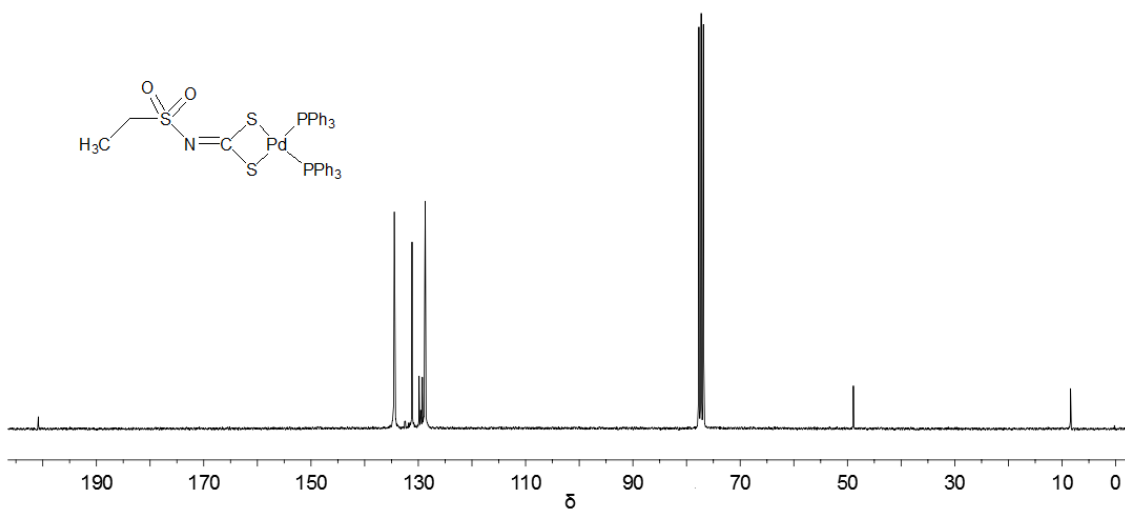
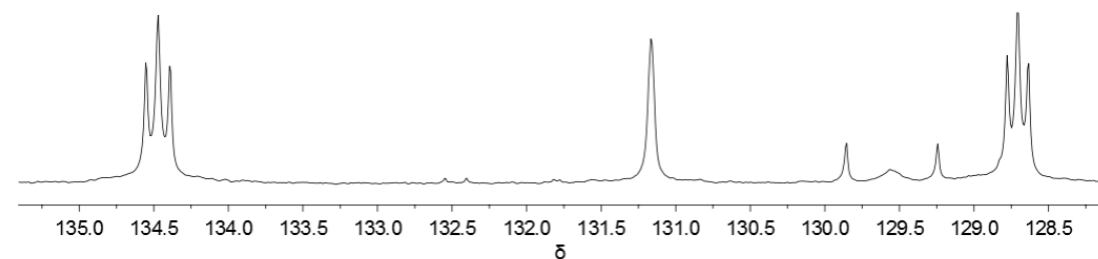
Espectro de RMN de ¹H do bis(4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de metiltrifenilfosfônio
(6a) (DMSO-d₆, 300 MHz, TMS como padrão interno)



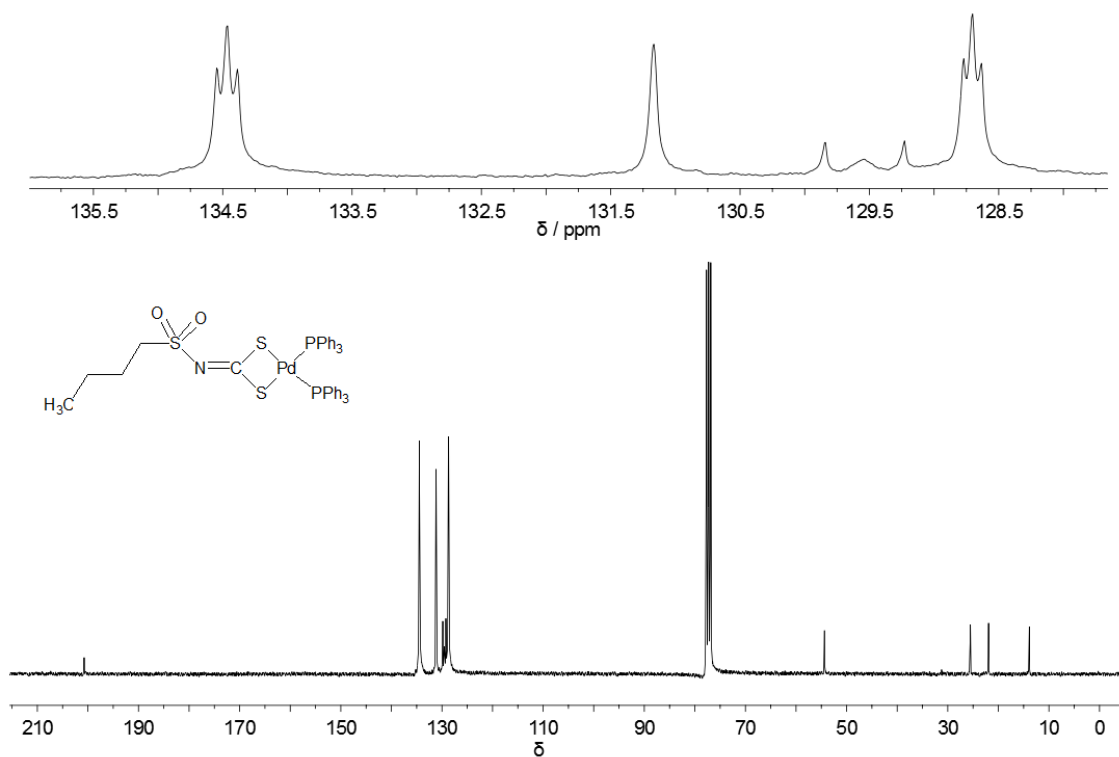
Espectro de RMN de ¹H do bis(4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de etiltrifenilfosfônio **(6b)**
(DMSO-d₆, 300 MHz, TMS como padrão interno)



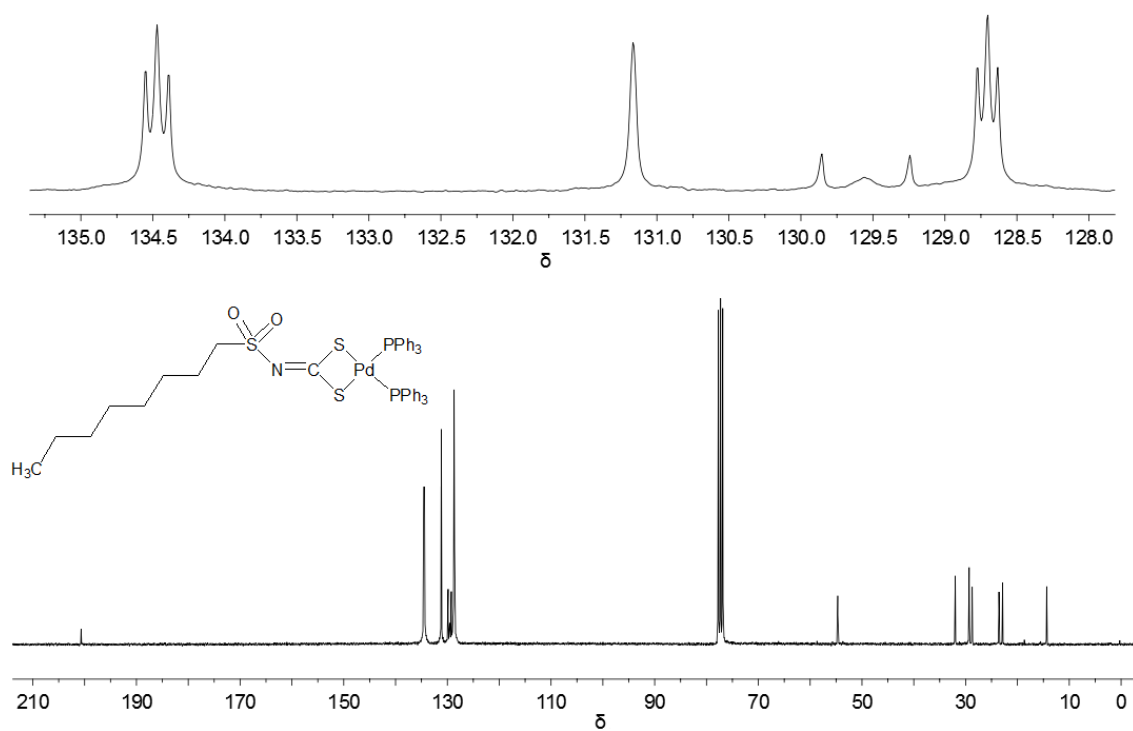
Espectro de RMN de ¹H do bis(4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de butiltrifenilfosfônio (**6c**) (DMSO-d₆, 300 MHz, TMS como padrão interno)



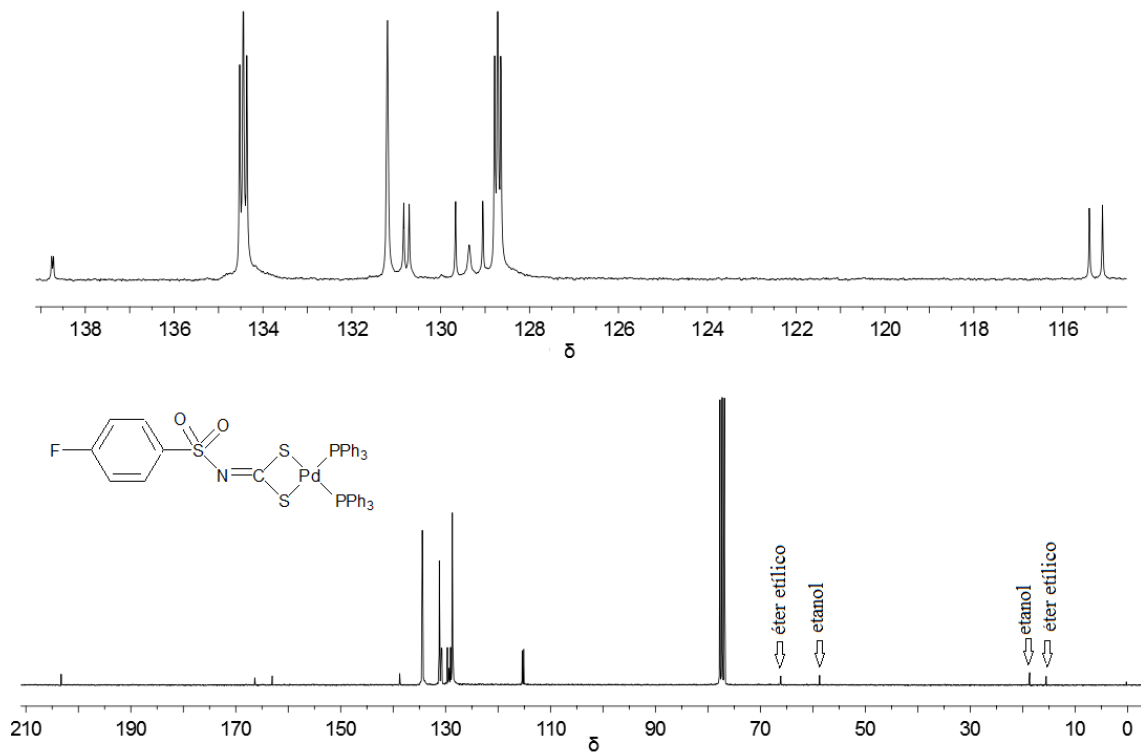
Espectro de RMN de ¹³C do bis(trifenilfosfina)-*N*-etilsulfonilditiocarbimato paládio(II) (**4a**) (CDCl₃, 75 MHz, TMS como padrão interno)



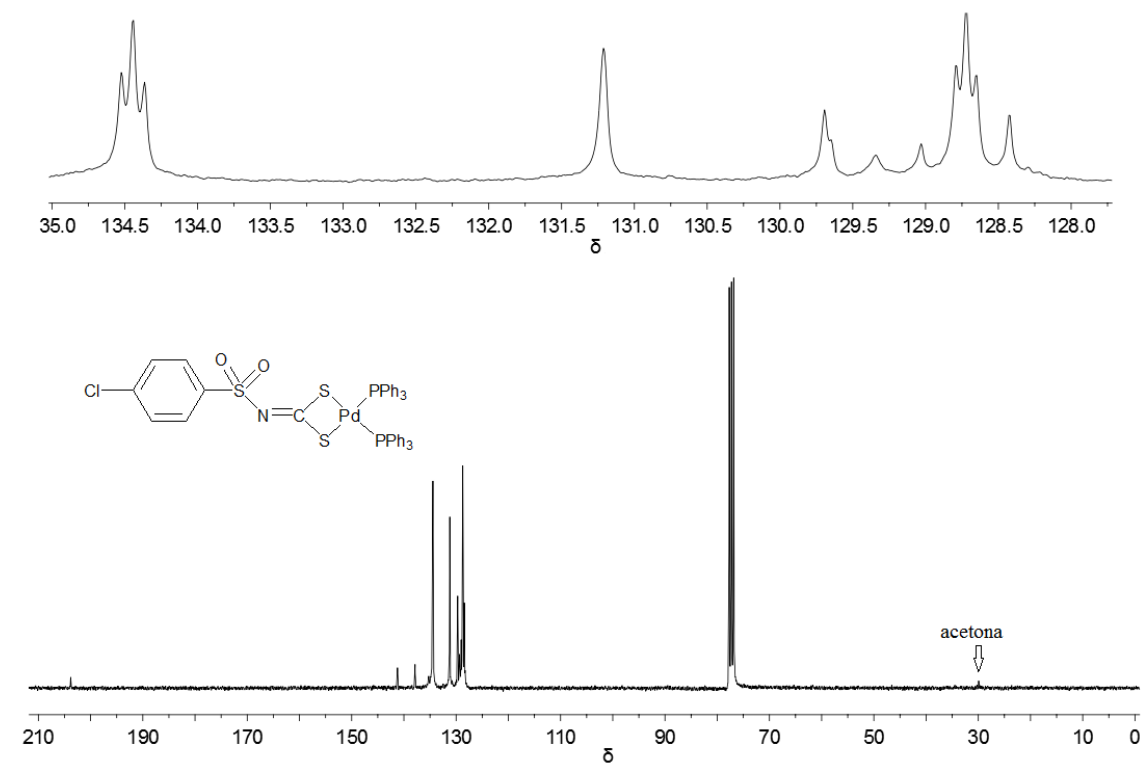
Espectro de RMN de ^{13}C do bis(trifenilfosfina)-*N*-butilsulfonilditiocarbimatopaládio(II) (**4b**)
(CDCl_3 , 75 MHz, TMS como padrão interno)



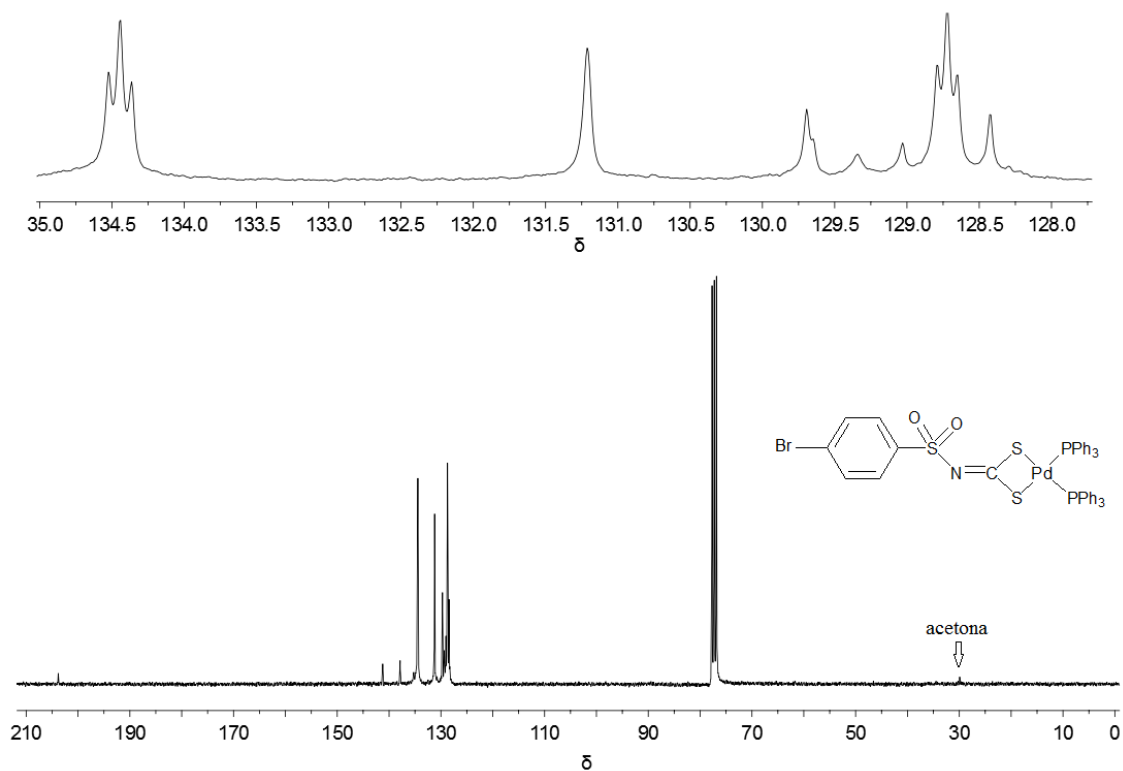
Espectro de RMN de ^{13}C do bis(trifenilfosfina)-*N*-octilsulfonilditiocarbimatopaládio(II) (**4c**)
(CDCl_3 , 75 MHz, TMS como padrão interno)



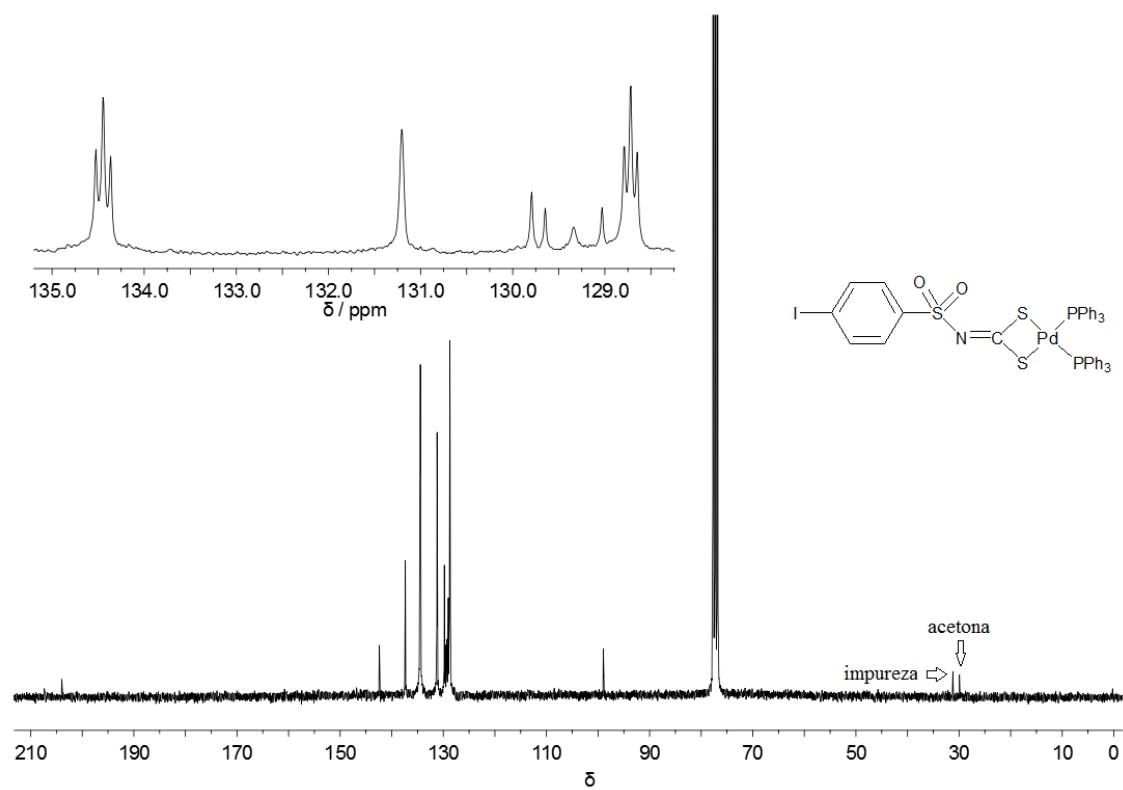
Espectro de RMN de ^{13}C do bis(trifenilfosfina)-*N*-4-fluorofenilsulfonilditiocarbimatoaládio(II) (**4d**)
(CDCl_3 , 75 MHz, TMS como padrão interno)



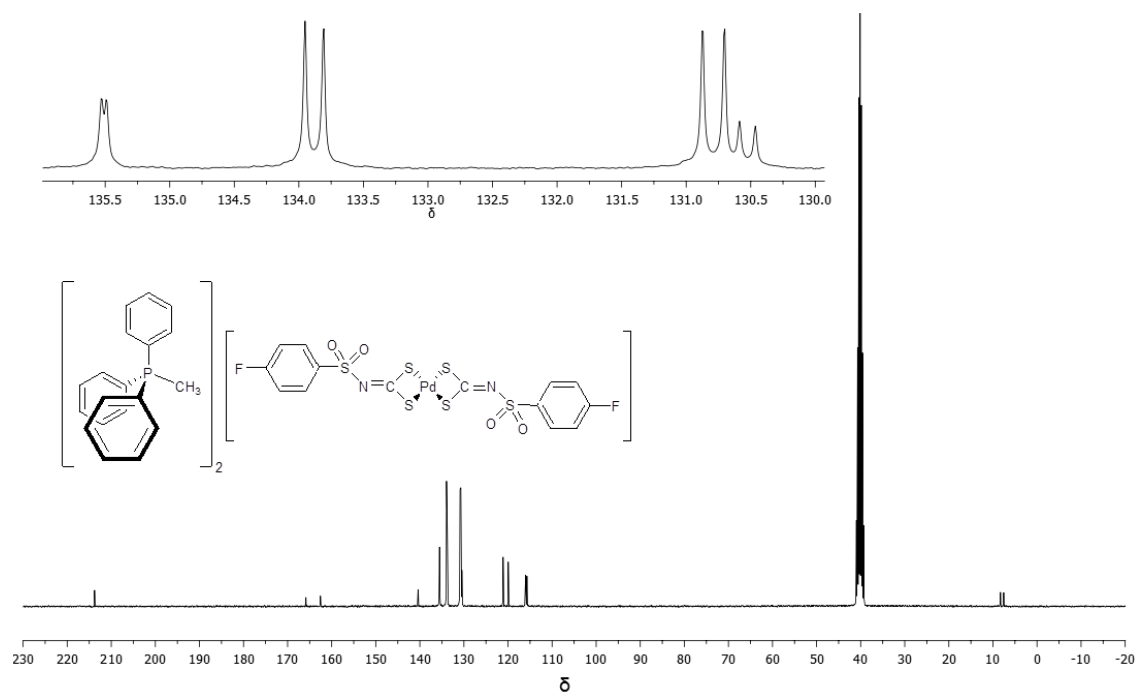
Espectro de RMN de ^{13}C do bis(trifenilfosfina)-*N*-4-clorofenilsulfonilditiocarbimatoaládio(II) (**4e**)
(CDCl_3 , 75 MHz, TMS como padrão interno)



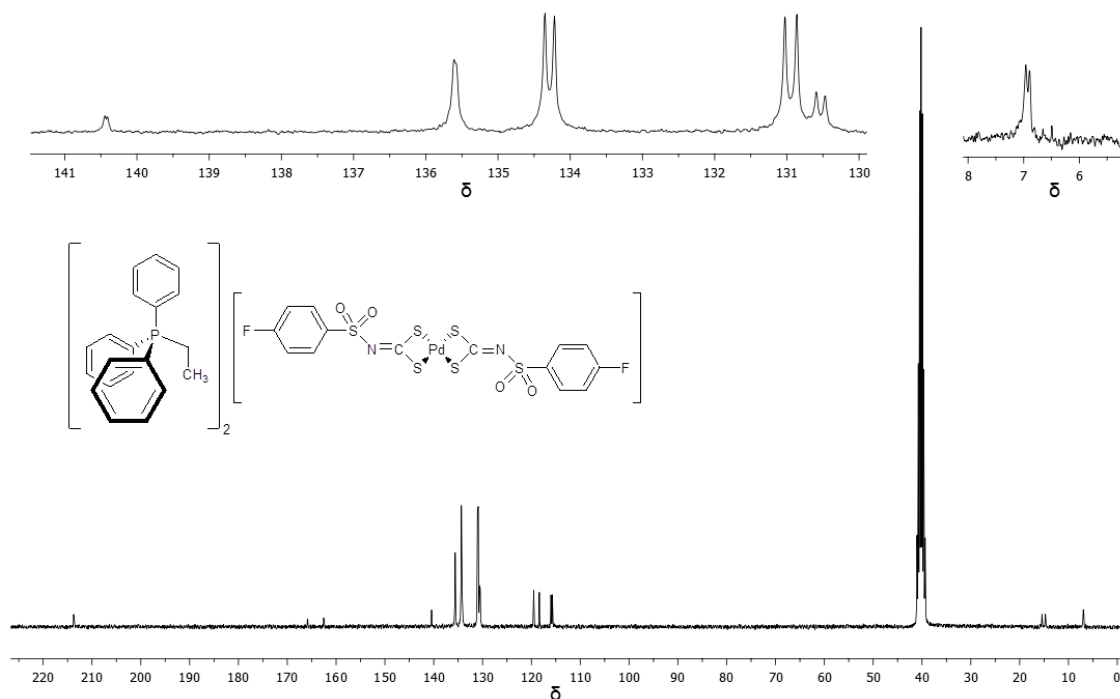
Espectro de RMN de ^{13}C do bis(trifenilfosfina)-*N*-4-bromofenilsulfonilditiocarbimatopaládio(II) (**4f**)
(CDCl_3 , 75 MHz, TMS como padrão interno)



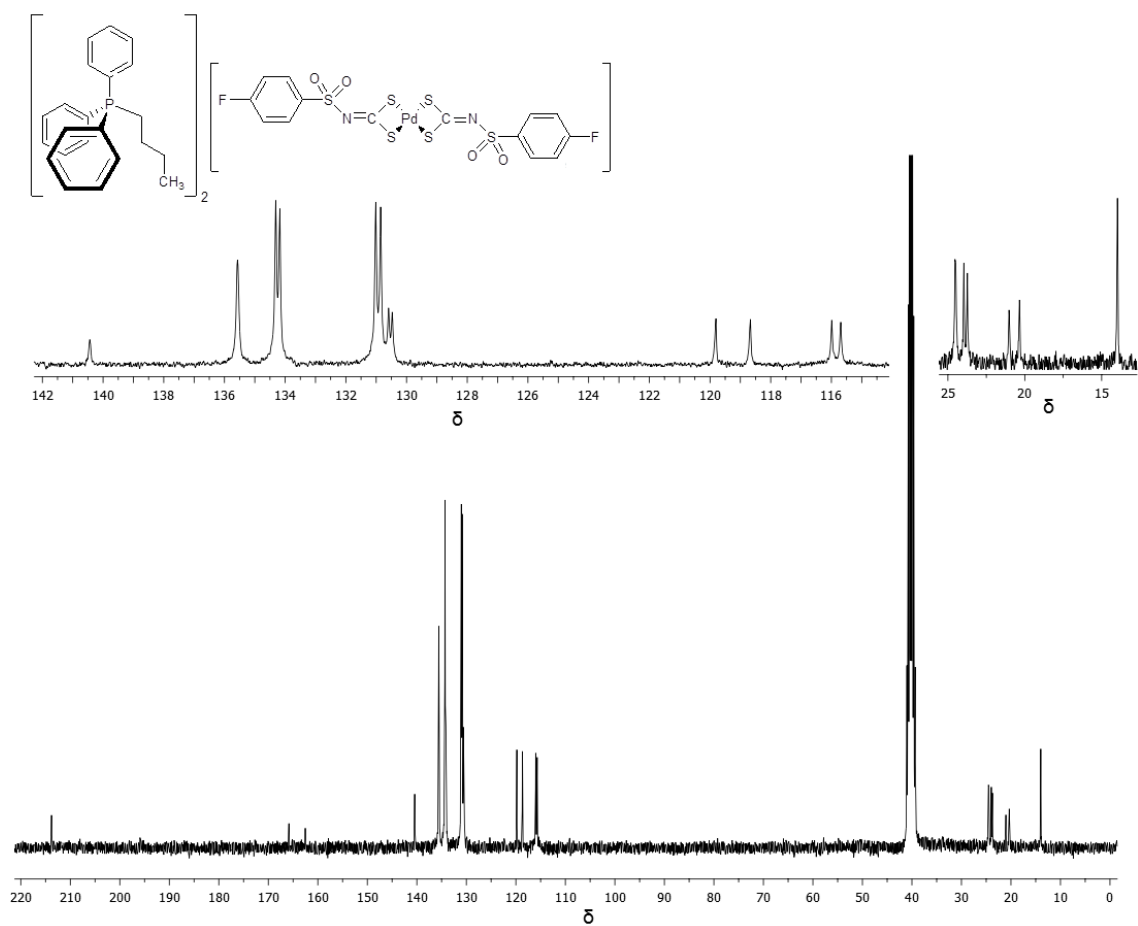
Espectro de RMN de ^{13}C do bis(trifenilfosfina)-*N*-4-iodofenilsulfonilditiocarbimatopaládio(II) (**4g**)
(CDCl_3 , 75 MHz, TMS como padrão interno)



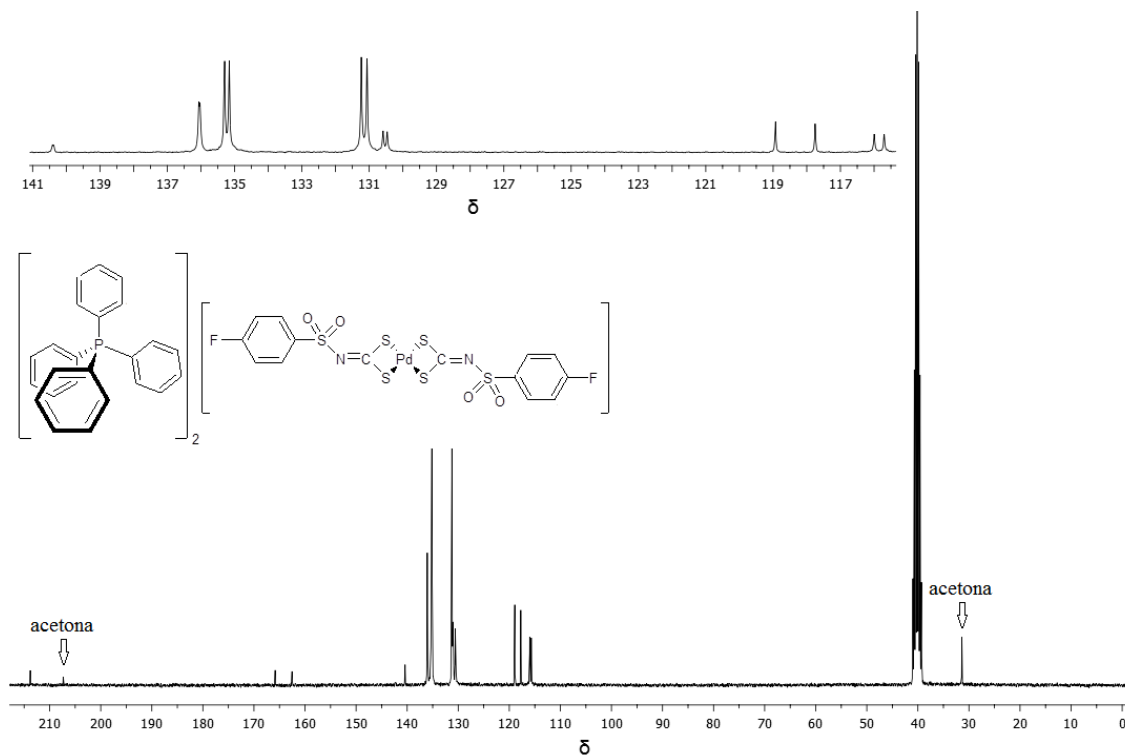
Espectro de RMN de ^{13}C do bis(4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)paladato(II) de metiltrifenilfosfônio (**5a**) (DMSO- d_6 , 75 MHz, TMS como padrão interno)



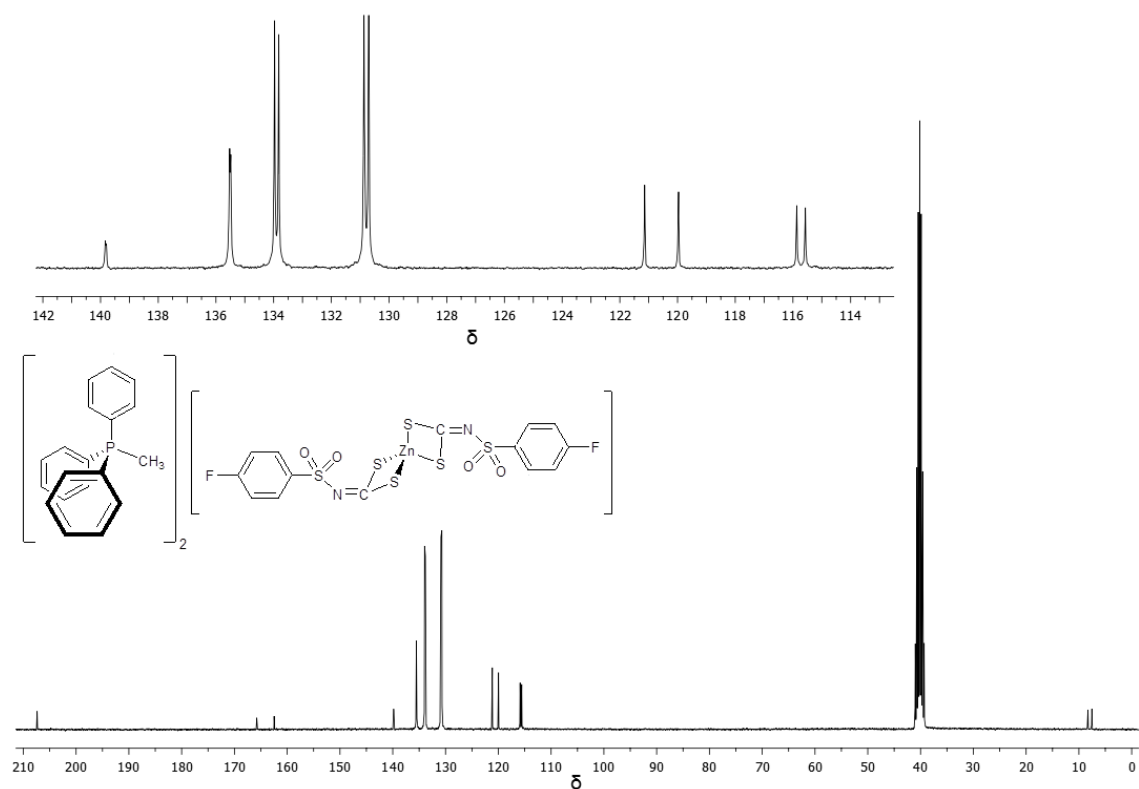
Espectro de RMN de ^{13}C do bis(4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)paladato(II) de etiltrifenilfosfônio (**5b**) (DMSO- d_6 , 75 MHz, TMS como padrão interno)



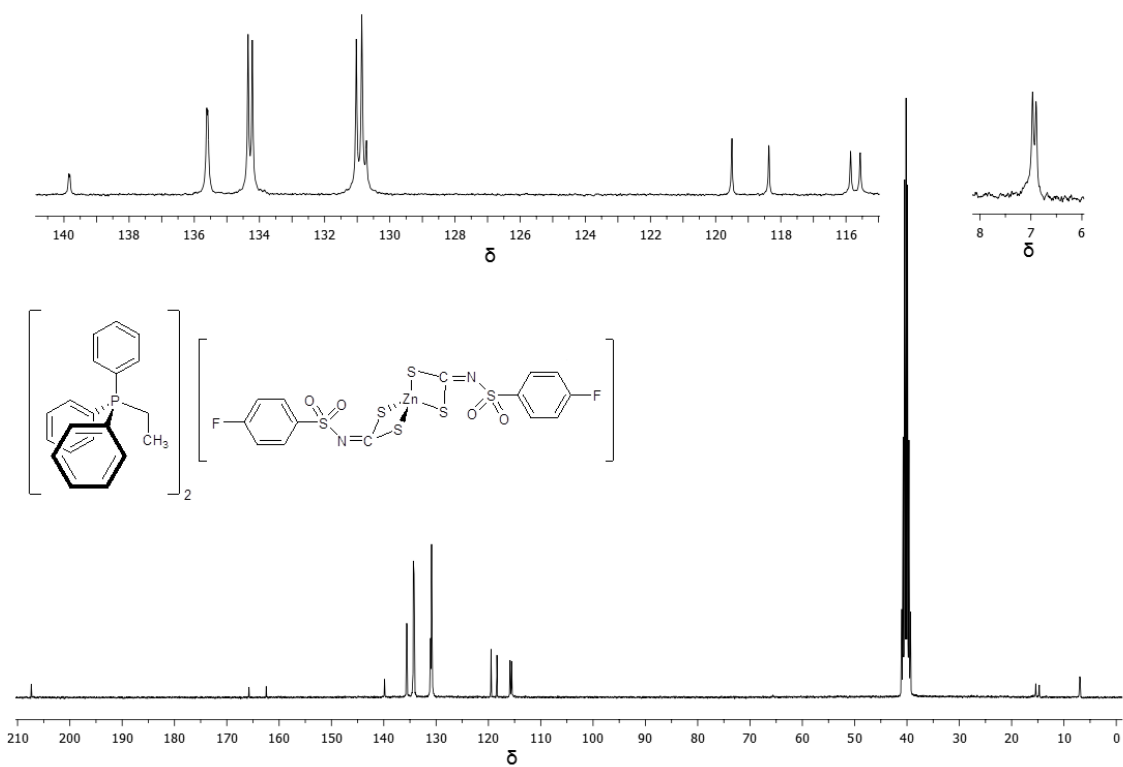
Espectro de RMN de ^{13}C do bis(4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)paladato(II) de butiltrifenilfosfônio (**5c**) (DMSO- d_6 , 75 MHz, TMS como padrão interno)



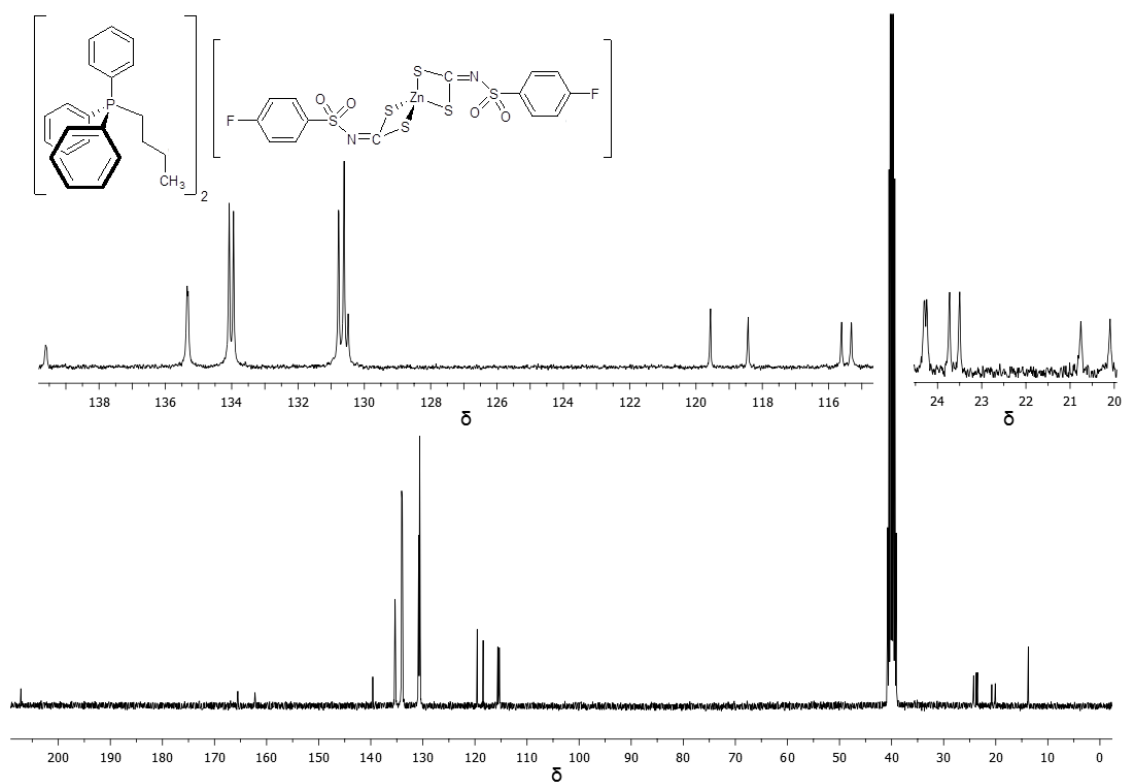
Espectro de RMN de ^{13}C do bis(4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)paladato(II) de tetrafenilfosfônio (**5d**) (DMSO- d_6 , 75 MHz, TMS como padrão interno)



Espectro de RMN de ^{13}C do bis(4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de metiltrifenilfosfônio (**6a**) (DMSO- d_6 , 75 MHz, TMS como padrão interno)

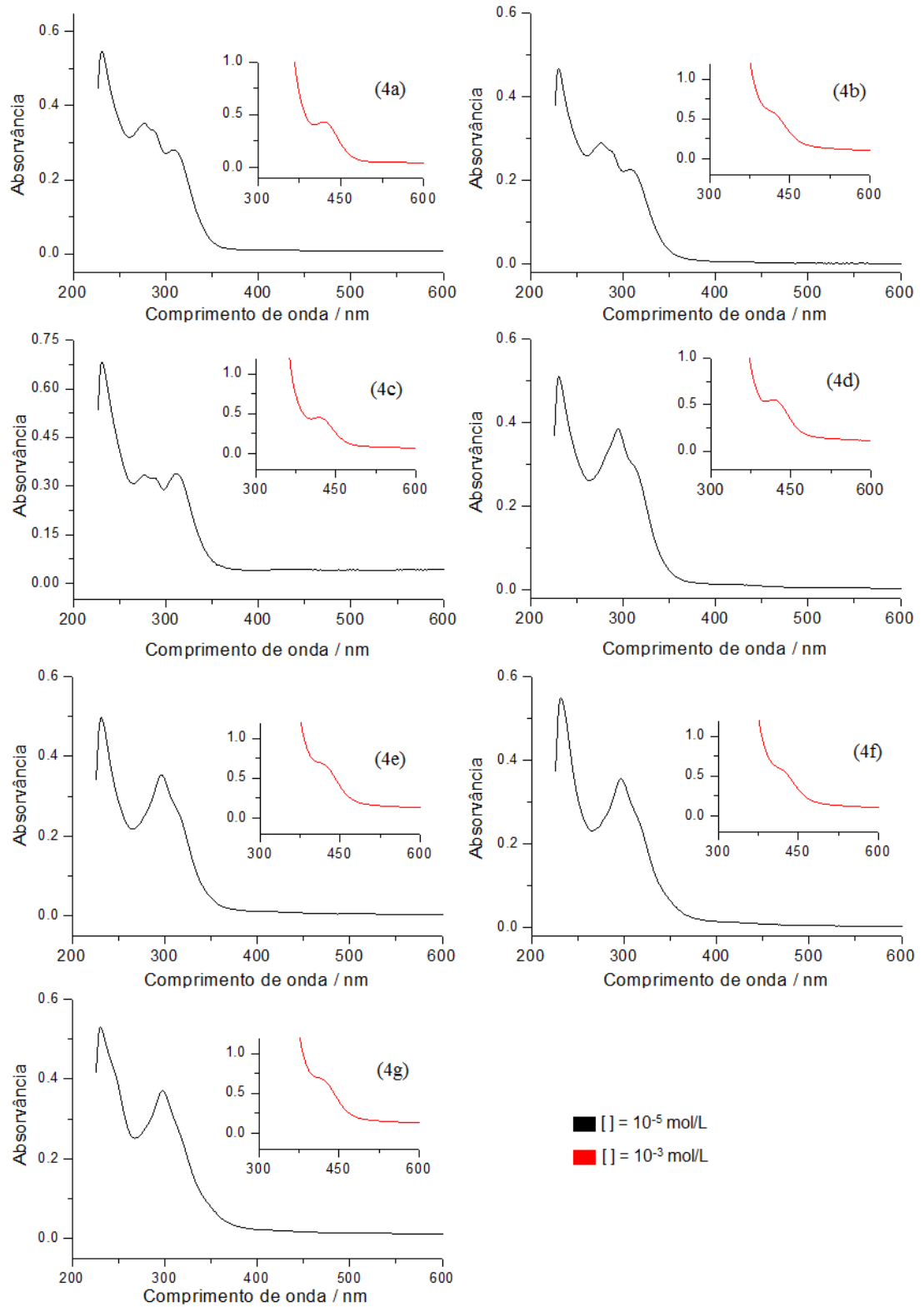


Espectro de RMN de ^{13}C do bis(4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de etiltrifenilfosfônio (**6b**) (DMSO- d_6 , 75 MHz, TMS como padrão interno)

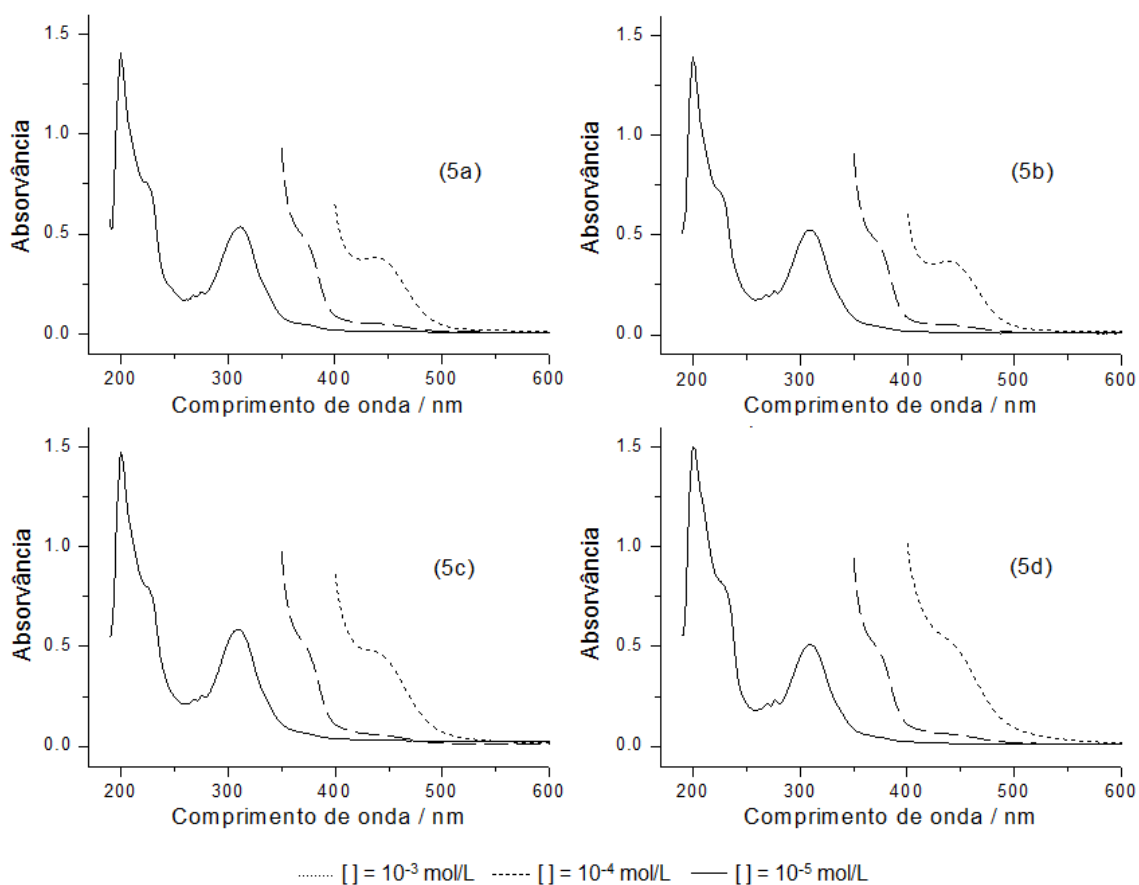


Espectro de RMN de ^{13}C do bis(4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de butiltrifenilfosfônio (6c) (DMSO- d_6 , 75 MHz, TMS como padrão interno)

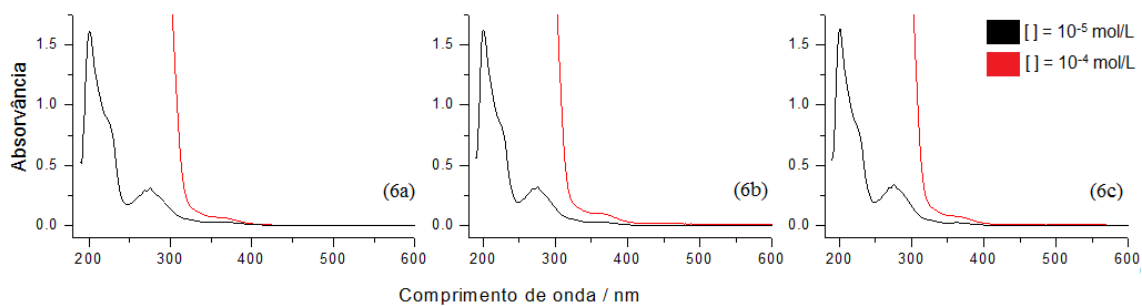
ANEXO C
ESPECTROS ELETRÔNICOS UV - VIS



Espectro eletrônico dos complexos *cis*-[PdL(PPh₃)₂] (4)
(CH₂Cl₂, C ≈ 10⁻³ mol/L e 10⁻⁵ mol/L, caminho óptico de 1 cm)



Espectro eletrônico dos sais derivados do ânion bis(4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)paladato(II) (5) (CH_3CN , $C \approx 10^{-5}$ M, 10^{-4} e 10^{-3} M, caminho óptico de 1 cm)



Espectro eletrônico dos sais derivados do ânion bis(4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) (6) (CH_3CN , $C \approx 10^{-4}$ M e 10^{-5} M, caminho óptico de 1 cm)

ANEXO D
DADOS CRISTALOGRAFICOS

a) Dados cristalográficos referentes à estrutura do complexo *cis*-bis(trifenilfosfina)-*N*-etilsulfonilditiocarbimatopaládio(II) (**5a**)

Tabela a.1 – Dados cristalográficos e refinamento da estrutura

Empirical formula	C ₃₉ H ₃₅ NO ₂ P ₂ PdS ₃	
Formula weight	814,26	
Temperature	296(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 11.6074(3) Å b = 12.5104(3) Å c = 14.1866(3) Å	α = 86.2000(10)°. β = 72.8300(10)°. γ = 76.7830(10)°.
Volume	1916.13(8) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.434 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.768 mm ⁻¹	
F(000)	842	
Crystal size	0.26 x 0.26 x 0.13 mm ³	
Theta range for data collection	1.50 to 40.99°.	
Index ranges	-19<=h<=19, -23<=k<=19, -26<=l<=25	
Reflections collected	72506	
Independent reflections	22443 [R(int) = 0.0268]	
Completeness to theta = 40.99°	88.9 %	
Max. and min. transmission	0.9067 and 0.8252	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	22443 / 0 / 445	
Goodness-of-fit on F ²	0.990	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0471, wR2 = 0.1336	
R indices (all data)	R1 = 0.0703, wR2 = 0.1533	
Largest diff. peak and hole	1.581 and -2.636 e.Å ⁻³	

Tabela a.2 – Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamento ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

	x	y	z	U(eq)
Pd	7191(1)	7135(1)	6446(1)	28(1)
S(1)	7771(1)	7992(1)	4926(1)	51(1)
S(3)	5808(1)	6893(1)	5627(1)	37(1)
S(5)	6653(1)	8772(1)	3053(1)	42(1)
P(1)	6389(1)	6160(1)	7828(1)	27(1)
P(2)	8641(1)	7756(1)	6977(1)	30(1)
N(4)	6016(2)	8018(2)	3962(2)	41(1)
O(6)	7955(2)	8386(3)	2703(2)	76(1)
O(7)	5965(2)	8857(2)	2351(2)	68(1)
C(2)	6492(2)	7712(2)	4679(2)	33(1)
C(15)	5085(2)	5589(2)	7795(2)	33(1)
C(16)	3890(2)	5969(3)	8393(2)	49(1)
C(17)	2955(3)	5460(4)	8350(3)	71(1)
C(18)	3195(4)	4607(3)	7708(3)	74(1)
C(19)	4376(4)	4239(3)	7096(3)	65(1)
C(20)	5329(3)	4718(2)	7139(2)	49(1)
C(21)	7469(2)	4931(2)	8043(2)	33(1)
C(26)	8666(2)	4689(2)	7405(2)	42(1)
C(25)	9488(3)	3714(2)	7506(2)	55(1)
C(24)	9117(3)	2988(2)	8247(3)	61(1)
C(23)	7930(3)	3212(2)	8878(3)	62(1)
C(22)	7095(2)	4182(2)	8778(2)	48(1)
C(27)	5770(2)	7026(2)	8916(1)	31(1)
C(32)	5876(2)	6713(2)	9846(2)	41(1)
C(31)	5317(3)	7442(3)	10637(2)	57(1)
C(30)	4657(3)	8476(3)	10500(2)	63(1)
C(29)	4565(3)	8801(2)	9566(3)	60(1)
C(28)	5123(2)	8085(2)	8777(2)	45(1)
C(8)	6290(5)	10115(3)	3579(3)	75(1)
C(45)	10227(2)	7084(2)	6334(2)	34(1)
C(50)	11212(2)	7230(2)	6647(2)	45(1)
C(49)	12412(2)	6678(3)	6174(2)	52(1)
C(48)	12631(2)	5965(3)	5409(2)	56(1)
C(47)	11660(3)	5803(3)	5103(2)	55(1)
C(46)	10454(2)	6371(2)	5553(2)	41(1)
C(39)	8473(2)	9221(2)	6728(2)	35(1)
C(44)	9466(3)	9728(3)	6453(3)	67(1)
C(43)	9275(4)	10851(3)	6313(4)	91(2)
C(42)	8095(4)	11489(3)	6434(3)	77(1)
C(41)	7119(3)	10998(2)	6693(3)	63(1)
C(40)	7296(2)	9875(2)	6847(2)	48(1)
C(33)	8627(2)	7633(2)	8271(2)	33(1)
C(34)	7975(2)	8485(2)	8937(2)	42(1)
C(35)	7928(3)	8359(3)	9932(2)	53(1)
C(36)	8542(3)	7404(3)	10265(2)	56(1)
C(37)	9188(3)	6567(3)	9615(2)	56(1)
C(38)	9238(3)	6664(2)	8618(2)	45(1)
C(9)	7048(6)	10808(5)	2821(4)	108(2)
C(1S)	10791(4)	9331(4)	9896(3)	83(1)
C(2S)	10233(5)	10033(4)	9284(4)	97(1)
N(1S)	11237(3)	8798(3)	9189(3)	82(1)

Tabela a.3 – Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação

Pd-P(1)	2.3069(5)	P(1)-Pd-S(3)	94.876(18)	C(50)-C(45)-P(2)	120.76(17)
Pd-S(3)	2.3213(5)	P(1)-Pd-S(1)	169.56(2)	C(49)-C(50)-C(45)	120.1(2)
Pd-S(1)	2.3282(6)	S(3)-Pd-S(1)	74.858(19)	C(48)-C(49)-C(50)	120.3(2)
Pd-P(2)	2.3292(5)	P(1)-Pd-P(2)	99.268(18)	C(47)-C(48)-C(49)	120.0(2)
S(1)-C(2)	1.735(2)	S(3)-Pd-P(2)	164.98(2)	C(48)-C(47)-C(46)	120.4(3)
S(3)-C(2)	1.746(2)	S(1)-Pd-P(2)	91.128(19)	C(45)-C(46)-C(47)	119.7(2)
S(5)-O(6)	1.421(2)	C(2)-S(1)-Pd	88.07(7)	C(44)-C(39)-C(40)	118.0(2)
S(5)-O(7)	1.434(2)	C(2)-S(3)-Pd	88.03(6)	C(44)-C(39)-P(2)	122.9(2)
S(5)-N(4)	1.641(2)	O(6)-S(5)-O(7)	117.41(16)	C(40)-C(39)-P(2)	119.13(17)
S(5)-C(8)	1.793(4)	O(6)-S(5)-N(4)	112.00(13)	C(43)-C(44)-C(39)	120.2(3)
P(1)-C(27)	1.8115(2)	O(7)-S(5)-N(4)	106.17(12)	C(44)-C(43)-C(42)	121.0(3)
P(1)-C(21)	1.820(2)	O(6)-S(5)-C(8)	110.1(2)	C(41)-C(42)-C(43)	119.1(3)
P(1)-C(15)	1.829(2)	O(7)-S(5)-C(8)	105.8(2)	C(42)-C(41)-C(40)	120.5(3)
P(2)-C(39)	1.821(2)	N(4)-S(5)-C(8)	104.34(16)	C(41)-C(40)-C(39)	121.2(3)
P(2)-C(45)	1.824(2)	C(27)-P(1)-C(21)	110.62(9)	C(34)-C(33)-C(38)	118.7(2)
P(2)-C(33)	1.827(2)	C(27)-P(1)-C(15)	103.46(9)	C(34)-C(33)-P(2)	120.97(17)
N(4)-C(2)	1.292(3)	C(21)-P(1)-C(15)	101.27(9)	C(38)-C(33)-P(2)	120.29(17)
C(15)-C(16)	1.388(3)	C(27)-P(1)-Pd	111.31(7)	C(33)-C(34)-C(35)	120.2(2)
C(15)-C(20)	1.404(3)	C(21)-P(1)-Pd	113.89(7)	C(36)-C(35)-C(34)	120.6(3)
C(16)-C(17)	1.395(4)	C(15)-P(1)-Pd	115.43(6)	C(37)-C(36)-C(35)	119.5(3)
C(17)-C(18)	1.375(6)	C(39)-P(2)-C(45)	107.51(10)	C(36)-C(37)-C(38)	121.2(3)
C(18)-C(19)	1.381(6)	C(39)-P(2)-C(33)	103.97(10)	C(33)-C(38)-C(37)	119.8(2)
C(19)-C(20)	1.391(4)	C(45)-P(2)-C(33)	102.61(10)	N(1S)-C(1S)-C(2S)	83.1(4)
C(21)-C(26)	1.393(3)	C(39)-P(2)-Pd	108.62(7)	C(1S)-C(2S)-N(1S)	42.7(3)
C(21)-C(22)	1.395(3)	C(45)-P(2)-Pd	112.55(7)	C(1S)-N(1S)-C(2S)	54.1(3)
C(26)-C(25)	1.394(4)	C(33)-P(2)-Pd	120.63(7)		
C(25)-C(24)	1.378(5)	C(2)-N(4)-S(5)	121.34(17)		
C(24)-C(23)	1.381(5)	N(4)-C(2)-S(1)	131.09(17)		
C(23)-C(22)	1.398(4)	N(4)-C(2)-S(3)	120.37(16)		
C(27)-C(32)	1.384(3)	S(1)-C(2)-S(3)	108.53(11)		
C(27)-C(28)	1.398(3)	C(16)-C(15)-C(20)	119.6(2)		
C(32)-C(31)	1.396(4)	C(16)-C(15)-P(1)	122.97(18)		
C(31)-C(30)	1.379(5)	C(20)-C(15)-P(1)	117.43(18)		
C(30)-C(29)	1.388(5)	C(15)-C(16)-C(17)	119.4(3)		
C(29)-C(28)	1.384(4)	C(18)-C(17)-C(16)	121.0(3)		
C(8)-C(9)	1.532(7)	C(17)-C(18)-C(19)	120.0(3)		
C(45)-C(46)	1.394(3)	C(18)-C(19)-C(20)	120.1(3)		
C(45)-C(50)	1.394(3)	C(19)-C(20)-C(15)	119.9(3)		
C(50)-C(49)	1.392(3)	C(26)-C(21)-C(22)	119.3(2)		
C(49)-C(48)	1.379(4)	C(26)-C(21)-P(1)	119.11(17)		
C(48)-C(47)	1.380(4)	C(22)-C(21)-P(1)	121.33(16)		
C(47)-C(46)	1.396(4)	C(21)-C(26)-C(25)	120.5(2)		
C(39)-C(44)	1.386(3)	C(24)-C(25)-C(26)	119.8(3)		
C(39)-C(40)	1.390(3)	C(25)-C(24)-C(23)	120.4(3)		
C(44)-C(43)	1.383(5)	C(24)-C(23)-C(22)	120.4(3)		
C(43)-C(42)	1.386(6)	C(21)-C(22)-C(23)	119.6(2)		
C(42)-C(41)	1.357(5)	C(32)-C(27)-C(28)	119.2(2)		
C(41)-C(40)	1.384(4)	C(32)-C(27)-P(1)	125.34(16)		
C(33)-C(34)	1.394(3)	C(28)-C(27)-P(1)	115.44(16)		
C(33)-C(38)	1.396(3)	C(27)-C(32)-C(31)	120.1(2)		
C(34)-C(35)	1.397(4)	C(30)-C(31)-C(32)	120.4(3)		
C(35)-C(36)	1.375(4)	C(31)-C(30)-C(29)	119.8(3)		
C(36)-C(37)	1.367(5)	C(28)-C(29)-C(30)	120.1(3)		
C(37)-C(38)	1.397(4)	C(29)-C(28)-C(27)	120.4(3)		
C(1S)-N(1S)	1.159(5)	C(9)-C(8)-S(5)	106.7(3)		
C(1S)-C(2S)	1.384(6)	C(46)-C(45)-C(50)	119.4(2)		
C(2S)-N(1S)	1.696(6)	C(46)-C(45)-P(2)	119.75(16)		

Tabela a.4 – Ângulos torsionais (°)

P(1)-Pd-S(1)-C(2)	15.32(17)	C(21)-P(1)-C(27)-C(32)	-13.0(2)
S(3)-Pd-S(1)-C(2)	4.70(7)	C(15)-P(1)-C(27)-C(32)	94.7(2)
P(2)-Pd-S(1)-C(2)	-169.84(8)	Pd-P(1)-C(27)-C(32)	-140.70(18)
P(1)-Pd-S(3)-C(2)	177.25(7)	C(21)-P(1)-C(27)-C(28)	167.97(17)
S(1)-Pd-S(3)-C(2)	-4.67(7)	C(15)-P(1)-C(27)-C(28)	-84.29(18)
P(2)-Pd-S(3)-C(2)	16.90(11)	Pd-P(1)-C(27)-C(28)	40.28(19)
S(3)-Pd-P(1)-C(27)	-117.19(7)	C(28)-C(27)-C(32)-C(31)	1.5(4)
S(1)-Pd-P(1)-C(27)	-127.48(15)	P(1)-C(27)-C(32)-C(31)	-177.5(2)
P(2)-Pd-P(1)-C(27)	57.74(7)	C(27)-C(32)-C(31)-C(30)	-0.1(4)
S(3)-Pd-P(1)-C(21)	116.91(8)	C(32)-C(31)-C(30)-C(29)	-1.0(5)
S(1)-Pd-P(1)-C(21)	106.63(15)	C(31)-C(30)-C(29)-C(28)	0.7(5)
P(2)-Pd-P(1)-C(21)	-68.15(8)	C(30)-C(29)-C(28)-C(27)	0.8(5)
S(3)-Pd-P(1)-C(15)	0.34(8)	C(32)-C(27)-C(28)-C(29)	-1.9(4)
S(1)-Pd-P(1)-C(15)	-9.95(17)	P(1)-C(27)-C(28)-C(29)	177.2(2)
P(2)-Pd-P(1)-C(15)	175.27(8)	O(6)-S(5)-C(8)-C(9)	49.9(4)
P(1)-Pd-P(2)-C(39)	-131.72(8)	O(7)-S(5)-C(8)-C(9)	-77.9(4)
S(3)-Pd-P(2)-C(39)	28.44(12)	N(4)-S(5)-C(8)-C(9)	170.3(3)
S(1)-Pd-P(2)-C(39)	49.23(8)	C(39)-P(2)-C(45)-C(46)	-113.68(19)
P(1)-Pd-P(2)-C(45)	109.36(8)	C(33)-P(2)-C(45)-C(46)	137.05(19)
S(3)-Pd-P(2)-C(45)	-90.48(11)	Pd-P(2)-C(45)-C(46)	5.9(2)
S(1)-Pd-P(2)-C(45)	-69.70(8)	C(39)-P(2)-C(45)-C(50)	69.7(2)
P(1)-Pd-P(2)-C(33)	-12.02(8)	C(33)-P(2)-C(45)-C(50)	-39.6(2)
S(3)-Pd-P(2)-C(33)	148.15(10)	Pd-P(2)-C(45)-C(50)	-170.74(18)
S(1)-Pd-P(2)-C(33)	168.93(8)	C(46)-C(45)-C(50)-C(49)	0.8(4)
O(6)-S(5)-N(4)-C(2)	44.8(3)	P(2)-C(45)-C(50)-C(49)	177.4(2)
O(7)-S(5)-N(4)-C(2)	174.1(2)	C(45)-C(50)-C(49)-C(48)	-1.5(5)
C(8)-S(5)-N(4)-C(2)	-74.4(3)	C(50)-C(49)-C(48)-C(47)	0.6(5)
S(5)-N(4)-C(2)-S(1)	2.5(3)	C(49)-C(48)-C(47)-C(46)	1.1(5)
S(5)-N(4)-C(2)-S(3)	-179.02(12)	C(50)-C(45)-C(46)-C(47)	0.8(4)
Pd-S(1)-C(2)-N(4)	172.3(2)	P(2)-C(45)-C(46)-C(47)	-175.8(2)
Pd-S(1)-C(2)-S(3)	-6.36(10)	C(48)-C(47)-C(46)-C(45)	-1.8(4)
Pd-S(3)-C(2)-N(4)	-172.44(19)	C(45)-P(2)-C(39)-C(44)	-22.9(3)
Pd-S(3)-C(2)-S(1)	6.38(10)	C(33)-P(2)-C(39)-C(44)	85.4(3)
C(27)-P(1)-C(15)-C(16)	10.8(2)	Pd-P(2)-C(39)-C(44)	-144.9(3)
C(21)-P(1)-C(15)-C(16)	125.5(2)	C(45)-P(2)-C(39)-C(40)	159.2(2)
Pd-P(1)-C(15)-C(16)	-111.00(19)	C(33)-P(2)-C(39)-C(40)	-92.5(2)
C(27)-P(1)-C(15)-C(20)	-168.31(18)	Pd-P(2)-C(39)-C(40)	37.1(2)
C(21)-P(1)-C(15)-C(20)	-53.67(19)	C(40)-C(39)-C(44)-C(43)	0.5(6)
Pd-P(1)-C(15)-C(20)	69.84(19)	P(2)-C(39)-C(44)-C(43)	-177.4(4)
C(20)-C(15)-C(16)-C(17)	1.7(4)	C(39)-C(44)-C(43)-C(42)	-0.6(8)
P(1)-C(15)-C(16)-C(17)	-177.5(2)	C(44)-C(43)-C(42)-C(41)	-0.1(8)
C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	-1.7(5)	C(43)-C(42)-C(41)-C(40)	0.8(7)
C(16)-C(17)-C(18)-C(19)	0.4(6)	C(42)-C(41)-C(40)-C(39)	-0.9(6)
C(17)-C(18)-C(19)-C(20)	0.9(5)	C(44)-C(39)-C(40)-C(41)	0.2(5)
C(18)-C(19)-C(20)-C(15)	-0.9(5)	P(2)-C(39)-C(40)-C(41)	178.2(3)
C(16)-C(15)-C(20)-C(19)	-0.4(4)	C(39)-P(2)-C(33)-C(34)	29.7(2)
P(1)-C(15)-C(20)-C(19)	178.8(2)	C(45)-P(2)-C(33)-C(34)	141.64(19)
C(27)-P(1)-C(21)-C(26)	-124.48(18)	Pd-P(2)-C(33)-C(34)	-92.27(19)
Pd-P(1)-C(21)-C(26)	1.8(2)	C(39)-P(2)-C(33)-C(38)	-152.44(19)
C(27)-P(1)-C(21)-C(22)	61.1(2)	C(45)-P(2)-C(33)-C(38)	-40.5(2)
C(15)-P(1)-C(21)-C(22)	-48.1(2)	Pd-P(2)-C(33)-C(38)	85.58(19)
Pd-P(1)-C(21)-C(22)	-172.61(19)	C(38)-C(33)-C(34)-C(35)	-0.8(4)
C(22)-C(21)-C(26)-C(25)	-0.8(4)	P(2)-C(33)-C(34)-C(35)	177.1(2)
P(1)-C(21)-C(26)-C(25)	-175.3(2)	C(33)-C(34)-C(35)-C(36)	1.4(4)
C(21)-C(26)-C(25)-C(24)	-0.5(4)	C(34)-C(35)-C(36)-C(37)	-1.0(5)
C(26)-C(25)-C(24)-C(23)	1.2(5)	C(35)-C(36)-C(37)-C(38)	0.0(5)
C(25)-C(24)-C(23)-C(22)	-0.6(6)	C(34)-C(33)-C(38)-C(37)	-0.1(4)
C(26)-C(21)-C(22)-C(23)	1.4(4)	P(2)-C(33)-C(38)-C(37)	-178.0(2)
P(1)-C(21)-C(22)-C(23)	175.8(3)	C(36)-C(37)-C(38)-C(33)	0.5(5)

b) Dados cristalográficos referentes à estrutura do *cis*-bis(trifenilfosfina)-*N*-butilsulfonilditiocarbimato paládio(II) (**5b**)

Tabela b.1 – Dados cristalográficos e refinamento da estrutura

Empirical formula	C ₄₁ H ₃₉ NO ₂ P ₂ PdS ₃	
Formula weight	842.25	
Temperature	296(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 11.7773(6) Å	α = 86.2910(10)°
	b = 12.2573(6) Å	β = 72.2160(10)°
	c = 14.3807(8) Å	γ = 76.6330(10)°
Volume	1923.18(17) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.454 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.765 mm ⁻¹	
F(000)	864	
Crystal size	0.36 x 0.31 x 0.23 mm ³	
Theta range for data collection	1.71 to 36.32°.	
Index ranges	-18 ≤ h ≤ 19, -20 ≤ k ≤ 20, -23 ≤ l ≤ 23	
Reflections collected	22052	
Independent reflections	11454 [R(int) = 0.0219]	
Completeness to theta = 36.32°	61.4 %	
Max. and min. transmission	0.8437 and 0.7703	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	11454 / 0 / 451	
Goodness-of-fit on F ²	0.820	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0317, wR2 = 0.0945	
R indices (all data)	R1 = 0.0415, wR2 = 0.1065	
Largest diff. peak and hole	0.846 and -0.545 e.Å ⁻³	

Tabela b.2 – Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamento ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

	x	y	z	U(eq)
Pd	2832(1)	2853(1)	3522(1)	26(1)
S(3)	2296(1)	2004(1)	5044(1)	50(1)
S(1)	4313(1)	3009(1)	4236(1)	34(1)
S(5)	3373(1)	1356(1)	6920(1)	37(1)
P(2)	3582(1)	3872(1)	2157(1)	26(1)
P(1)	1350(1)	2241(1)	3060(1)	27(1)
O(7)	2164(2)	2019(2)	7332(2)	52(1)
O(6)	4161(2)	1158(2)	7530(2)	67(1)
N(4)	4090(2)	1946(2)	5927(2)	39(1)
C(2)	3614(2)	2249(2)	5221(2)	30(1)
C(8)	3277(4)	14(2)	6577(2)	60(1)
C(9)	2826(4)	-705(2)	7500(3)	73(1)
C(10)	1577(4)	-355(3)	8157(3)	75(1)
C(11)	1290(5)	-1145(4)	8987(4)	91(1)
C(46)	4884(2)	4434(2)	2181(2)	30(1)
C(51)	4661(3)	5291(2)	2855(2)	45(1)
C(50)	5622(3)	5744(2)	2911(3)	57(1)
C(49)	6772(3)	5364(3)	2316(3)	63(1)
C(48)	7006(3)	4521(3)	1651(3)	62(1)
C(47)	6067(2)	4041(2)	1586(2)	44(1)
C(33)	4167(2)	3016(2)	1056(2)	30(1)
C(34)	4812(2)	1929(2)	1154(2)	41(1)
C(35)	5355(3)	1222(2)	344(3)	57(1)
C(36)	5223(3)	1587(3)	-547(2)	60(1)
C(37)	4563(3)	2638(3)	-647(2)	55(1)
C(38)	4027(3)	3361(2)	156(2)	39(1)
C(39)	2514(2)	5140(2)	1973(2)	32(1)
C(40)	1318(2)	5376(2)	2590(2)	39(1)
C(41)	501(3)	6360(2)	2483(2)	54(1)
C(42)	879(3)	7105(2)	1763(3)	62(1)
C(43)	2072(3)	6898(2)	1158(3)	60(1)
C(45)	2898(3)	5914(2)	1261(2)	46(1)
C(27)	-213(2)	2935(2)	3709(2)	30(1)
C(32)	-449(2)	3693(2)	4473(2)	37(1)
C(31)	-1631(3)	4287(2)	4906(2)	47(1)
C(30)	-2588(2)	4125(2)	4612(2)	50(1)
C(29)	-2378(2)	3352(2)	3888(2)	48(1)
C(28)	-1195(2)	2778(2)	3427(2)	40(1)
C(15)	1521(2)	742(2)	3322(2)	33(1)
C(16)	538(3)	236(2)	3632(3)	50(1)
C(17)	719(3)	-916(2)	3788(3)	64(1)
C(18)	1882(4)	-1558(2)	3630(3)	69(1)
C(19)	2858(3)	-1071(2)	3341(3)	63(1)
C(20)	2690(3)	80(2)	3180(2)	49(1)
C(21)	1342(2)	2335(2)	1789(2)	30(1)
C(26)	755(3)	3320(2)	1437(2)	41(1)
C(25)	782(3)	3407(2)	466(2)	51(1)
C(24)	1416(3)	2534(3)	-179(2)	53(1)
C(23)	2001(3)	1561(3)	159(2)	54(1)
C(22)	1969(2)	1451(2)	1136(2)	42(1)

Tabela b.3 – Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação

Pd-P(2)	2.3082(6)	C(16)-C(17)	1.391(4)	C(50)-C(51)-C(46)	119.9(3)
Pd-S(1)	2.3252(5)	C(17)-C(18)	1.372(5)	C(49)-C(50)-C(51)	120.6(3)
Pd-S(3)	2.3313(7)	C(18)-C(19)	1.357(5)	C(50)-C(49)-C(48)	120.1(3)
Pd-P(1)	2.3299(5)	C(19)-C(20)	1.393(4)	C(49)-C(48)-C(47)	120.6(3)
S(3)-C(2)	1.741(2)	C(21)-C(26)	1.393(3)	C(46)-C(47)-C(48)	119.7(2)
S(1)-C(2)	1.739(3)	C(21)-C(22)	1.393(3)	C(38)-C(33)-C(34)	119.08(19)
S(5)-O(7)	1.431(2)	C(26)-C(25)	1.385(3)	C(38)-C(33)-P(2)	125.37(15)
S(5)-O(6)	1.4343(17)	C(25)-C(24)	1.377(4)	C(34)-C(33)-P(2)	115.55(16)
S(5)-N(4)	1.639(3)	C(24)-C(23)	1.373(4)	C(33)-C(34)-C(35)	120.2(2)
S(5)-C(8)	1.785(3)	C(23)-C(22)	1.392(4)	C(36)-C(35)-C(34)	119.8(2)
P(2)-C(33)	1.8151(19)	P(2)-Pd-S(1)	94.31(2)	C(35)-C(36)-C(37)	120.6(2)
P(2)-C(39)	1.8206(18)	P(2)-Pd-S(3)	168.34(2)	C(36)-C(37)-C(38)	120.2(3)
P(2)-C(46)	1.830(2)	S(1)-Pd-S(3)	74.76(2)	C(33)-C(38)-C(37)	120.0(2)
P(1)-C(27)	1.820(2)	P(2)-Pd-P(1)	99.880(19)	C(40)-C(39)-C(45)	119.35(19)
P(1)-C(21)	1.827(2)	S(1)-Pd-P(1)	164.04(2)	C(40)-C(39)-P(2)	119.70(19)
P(1)-C(15)	1.829(2)	S(3)-Pd-P(1)	91.49(2)	C(45)-C(39)-P(2)	120.82(18)
N(4)-C(2)	1.299(2)	C(2)-S(3)-Pd	88.05(9)	C(39)-C(40)-C(41)	120.6(3)
C(8)-C(9)	1.568(5)	C(2)-S(1)-Pd	88.28(6)	C(42)-C(41)-C(40)	119.7(2)
C(9)-C(10)	1.468(6)	O(7)-S(5)-O(6)	116.63(14)	C(41)-C(42)-C(43)	120.6(2)
C(10)-C(11)	1.493(7)	O(7)-S(5)-N(4)	110.35(11)	C(42)-C(43)-C(45)	120.0(3)
C(46)-C(47)	1.386(4)	O(6)-S(5)-N(4)	106.05(12)	C(39)-C(45)-C(43)	119.7(3)
C(46)-C(51)	1.400(3)	O(7)-S(5)-C(8)	109.26(16)	C(28)-C(27)-C(32)	118.43(19)
C(51)-C(50)	1.396(4)	O(6)-S(5)-C(8)	106.79(14)	C(28)-C(27)-P(1)	120.97(15)
C(50)-C(49)	1.355(5)	N(4)-S(5)-C(8)	107.31(13)	C(32)-C(27)-P(1)	120.50(16)
C(49)-C(48)	1.376(5)	C(33)-P(2)-C(39)	109.70(9)	C(31)-C(32)-C(27)	119.9(2)
C(48)-C(47)	1.396(4)	C(33)-P(2)-C(46)	103.78(10)	C(30)-C(31)-C(32)	120.7(2)
C(33)-C(38)	1.381(3)	C(39)-P(2)-C(46)	101.47(9)	C(31)-C(30)-C(29)	120.1(2)
C(33)-C(34)	1.395(3)	C(33)-P(2)-Pd	111.80(8)	C(30)-C(29)-C(28)	119.8(2)
C(34)-C(35)	1.391(3)	C(39)-P(2)-Pd	114.86(9)	C(29)-C(28)-C(27)	120.9(2)
C(35)-C(36)	1.371(5)	C(46)-P(2)-Pd	114.25(7)	C(16)-C(15)-C(20)	118.6(2)
C(36)-C(37)	1.366(4)	C(27)-P(1)-C(21)	102.34(9)	C(16)-C(15)-P(1)	122.72(16)
C(37)-C(38)	1.395(3)	C(27)-P(1)-C(15)	107.60(11)	C(20)-C(15)-P(1)	118.7(2)
C(39)-C(40)	1.391(4)	C(21)-P(1)-C(15)	103.58(9)	C(15)-C(16)-C(17)	120.5(3)
C(39)-C(45)	1.395(4)	C(27)-P(1)-Pd	113.98(6)	C(18)-C(17)-C(16)	120.1(3)
C(40)-C(41)	1.391(3)	C(21)-P(1)-Pd	120.49(8)	C(19)-C(18)-C(17)	120.2(3)
C(41)-C(42)	1.374(5)	C(15)-P(1)-Pd	107.82(6)	C(18)-C(19)-C(20)	120.4(3)
C(42)-C(43)	1.383(5)	C(2)-N(4)-S(5)	121.81(18)	C(15)-C(20)-C(19)	120.2(3)
C(43)-C(45)	1.394(3)	N(4)-C(2)-S(3)	130.3(2)	C(26)-C(21)-C(22)	118.2(2)
C(27)-C(28)	1.393(3)	N(4)-C(2)-S(1)	121.01(18)	C(26)-C(21)-P(1)	120.49(15)
C(27)-C(32)	1.404(3)	S(3)-C(2)-S(1)	108.67(10)	C(22)-C(21)-P(1)	121.24(15)
C(32)-C(31)	1.385(3)	C(9)-C(8)-S(5)	111.0(2)	C(25)-C(26)-C(21)	120.6(2)
C(31)-C(30)	1.376(4)	C(10)-C(9)-C(8)	119.6(3)	C(24)-C(25)-C(26)	120.8(2)
C(30)-C(29)	1.379(4)	C(9)-C(10)-C(11)	112.7(3)	C(25)-C(24)-C(23)	119.0(2)
C(29)-C(28)	1.385(3)	C(47)-C(46)-C(51)	119.0(2)	C(24)-C(23)-C(22)	121.0(2)
C(15)-C(16)	1.381(4)	C(47)-C(46)-P(2)	123.50(16)	C(23)-C(22)-C(21)	120.3(2)
C(15)-C(20)	1.389(3)	C(51)-C(46)-P(2)	117.47(19)		

Tabela b.4 – Ângulos torsionais (°)

P(2)-Pd-S(3)-C(2)	-23.99(15)	C(34)-C(35)-C(36)-C(37)	-0.1(5)
S(1)-Pd-S(3)-C(2)	-3.14(6)	C(35)-C(36)-C(37)-C(38)	0.9(5)
P(1)-Pd-S(3)-C(2)	168.64(7)	C(34)-C(33)-C(38)-C(37)	-2.2(4)
P(2)-Pd-S(1)-C(2)	179.01(6)	P(2)-C(33)-C(38)-C(37)	177.4(2)
S(3)-Pd-S(1)-C(2)	3.14(7)	C(36)-C(37)-C(38)-C(33)	0.2(5)
P(1)-Pd-S(1)-C(2)	-28.18(10)	C(33)-P(2)-C(39)-C(40)	121.86(18)
S(1)-Pd-P(2)-C(33)	114.43(7)	C(46)-P(2)-C(39)-C(40)	-128.83(17)
S(3)-Pd-P(2)-C(33)	134.58(13)	Pd-P(2)-C(39)-C(40)	-5.06(18)
P(1)-Pd-P(2)-C(33)	-58.25(7)	C(33)-P(2)-C(39)-C(45)	-62.2(2)
S(1)-Pd-P(2)-C(39)	-119.74(7)	C(46)-P(2)-C(39)-C(45)	47.1(2)
S(3)-Pd-P(2)-C(39)	-99.59(13)	Pd-P(2)-C(39)-C(45)	170.86(16)
P(1)-Pd-P(2)-C(39)	67.59(7)	C(45)-C(39)-C(40)-C(41)	1.7(3)
S(1)-Pd-P(2)-C(46)	-3.06(7)	P(2)-C(39)-C(40)-C(41)	177.67(19)
S(3)-Pd-P(2)-C(46)	17.09(14)	C(39)-C(40)-C(41)-C(42)	0.0(4)
P(1)-Pd-P(2)-C(46)	-175.73(7)	C(40)-C(41)-C(42)-C(43)	-1.7(5)
P(2)-Pd-P(1)-C(27)	-107.51(8)	C(41)-C(42)-C(43)-C(45)	1.6(5)
S(1)-Pd-P(1)-C(27)	100.04(11)	C(40)-C(39)-C(45)-C(43)	-1.8(4)
S(3)-Pd-P(1)-C(27)	69.92(9)	P(2)-C(39)-C(45)-C(43)	-177.7(2)
P(2)-Pd-P(1)-C(21)	14.73(7)	C(42)-C(43)-C(45)-C(39)	0.1(5)
S(1)-Pd-P(1)-C(21)	-137.73(9)	C(21)-P(1)-C(27)-C(28)	39.4(2)
S(3)-Pd-P(1)-C(21)	-167.85(7)	C(15)-P(1)-C(27)-C(28)	-69.4(2)
P(2)-Pd-P(1)-C(15)	133.11(9)	Pd-P(1)-C(27)-C(28)	171.11(19)
S(1)-Pd-P(1)-C(15)	-19.34(12)	C(21)-P(1)-C(27)-C(32)	-137.0(2)
S(3)-Pd-P(1)-C(15)	-49.46(9)	C(15)-P(1)-C(27)-C(32)	114.2(2)
O(7)-S(5)-N(4)-C(2)	-52.0(2)	Pd-P(1)-C(27)-C(32)	-5.3(2)
O(6)-S(5)-N(4)-C(2)	-179.20(19)	C(28)-C(27)-C(32)-C(31)	-2.0(4)
C(8)-S(5)-N(4)-C(2)	66.9(2)	P(1)-C(27)-C(32)-C(31)	174.5(2)
S(5)-N(4)-C(2)-S(3)	-8.1(3)	C(27)-C(32)-C(31)-C(30)	1.6(5)
S(5)-N(4)-C(2)-S(1)	172.91(11)	C(32)-C(31)-C(30)-C(29)	0.9(5)
Pd-S(3)-C(2)-N(4)	-174.85(19)	C(31)-C(30)-C(29)-C(28)	-3.0(5)
Pd-S(3)-C(2)-S(1)	4.28(9)	C(30)-C(29)-C(28)-C(27)	2.7(5)
Pd-S(1)-C(2)-N(4)	174.94(16)	C(32)-C(27)-C(28)-C(29)	-0.2(4)
Pd-S(1)-C(2)-S(3)	-4.29(9)	P(1)-C(27)-C(28)-C(29)	-176.6(2)
O(7)-S(5)-C(8)-C(9)	-71.0(3)	C(27)-P(1)-C(15)-C(16)	21.7(2)
O(6)-S(5)-C(8)-C(9)	56.0(3)	C(21)-P(1)-C(15)-C(16)	-86.2(2)
N(4)-S(5)-C(8)-C(9)	169.4(2)	Pd-P(1)-C(15)-C(16)	145.0(2)
S(5)-C(8)-C(9)-C(10)	66.5(4)	C(27)-P(1)-C(15)-C(20)	-159.9(2)
C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	178.9(3)	C(21)-P(1)-C(15)-C(20)	92.2(2)
C(33)-P(2)-C(46)-C(47)	-12.5(2)	Pd-P(1)-C(15)-C(20)	-36.5(2)
C(39)-P(2)-C(46)-C(47)	-126.3(2)	C(20)-C(15)-C(16)-C(17)	-0.7(4)
Pd-P(2)-C(46)-C(47)	109.5(2)	P(1)-C(15)-C(16)-C(17)	177.7(3)
C(33)-P(2)-C(46)-C(51)	168.89(18)	C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	-0.3(6)
C(39)-P(2)-C(46)-C(51)	55.1(2)	C(16)-C(17)-C(18)-C(19)	1.4(6)
Pd-P(2)-C(46)-C(51)	-69.11(18)	C(17)-C(18)-C(19)-C(20)	-1.5(6)
C(47)-C(46)-C(51)-C(50)	0.7(4)	C(16)-C(15)-C(20)-C(19)	0.6(4)
P(2)-C(46)-C(51)-C(50)	179.4(2)	P(1)-C(15)-C(20)-C(19)	-177.9(3)
C(46)-C(51)-C(50)-C(49)	0.2(5)	C(18)-C(19)-C(20)-C(15)	0.5(5)
C(51)-C(50)-C(49)-C(48)	-0.3(5)	C(27)-P(1)-C(21)-C(26)	42.0(2)
C(50)-C(49)-C(48)-C(47)	-0.5(5)	C(15)-P(1)-C(21)-C(26)	153.8(2)
C(51)-C(46)-C(47)-C(48)	-1.6(4)	Pd-P(1)-C(21)-C(26)	-85.7(2)
P(2)-C(46)-C(47)-C(48)	179.8(2)	C(27)-P(1)-C(21)-C(22)	-141.1(2)
C(49)-C(48)-C(47)-C(46)	1.5(5)	C(15)-P(1)-C(21)-C(22)	-29.3(2)
C(39)-P(2)-C(33)-C(38)	12.1(3)	Pd-P(1)-C(21)-C(22)	91.2(2)
C(46)-P(2)-C(33)-C(38)	-95.7(2)	C(22)-C(21)-C(26)-C(25)	0.9(4)
Pd-P(2)-C(33)-C(38)	140.7(2)	P(1)-C(21)-C(26)-C(25)	177.8(2)
C(39)-P(2)-C(33)-C(34)	-168.34(19)	C(21)-C(26)-C(25)-C(24)	-1.8(5)
C(46)-P(2)-C(33)-C(34)	83.9(2)	C(26)-C(25)-C(24)-C(23)	1.6(5)
Pd-P(2)-C(33)-C(34)	-39.7(2)	C(25)-C(24)-C(23)-C(22)	-0.5(5)
C(38)-C(33)-C(34)-C(35)	3.0(4)	C(24)-C(23)-C(22)-C(21)	-0.3(5)
P(2)-C(33)-C(34)-C(35)	-176.6(2)	C(26)-C(21)-C(22)-C(23)	0.1(4)
C(33)-C(34)-C(35)-C(36)	-1.9(5)	P(1)-C(21)-C(22)-C(23)	-176.8(2)

c) Dados cristalográficos referentes à estrutura do bis(trifenilfosfina)-*N*-4-fluorofenilsulfonilditiocarbimatopaládio(II) (**5d**)

Tabela c.1 – Dados cristalográficos e refinamento da estrutura

Empirical formula	C ₄₃ H ₃₄ F NO ₂ P ₂ PdS ₃	
Formula weight	880.23	
Temperature	296(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Ortorrômbico	
Space group	Pca2 ₁	
Unit cell dimensions	a = 16.6501(3) Å	α = 90°.
	b = 12.6010(2) Å	β = 90°.
	c = 18.3221(3) Å	γ = 90°.
Volume	3844.12(11) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.521 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.773 mm ⁻¹	
F(000)	1792	
Crystal size	0.030 mm x 0.086 mm x 0.264 mm	
Theta range for data collection	2.03 to 26.37°.	
Index ranges	-19 ≤ h ≤ 20, -11 ≤ k ≤ 15, -22 ≤ l ≤ 22	
Reflections collected	16166	
Independent reflections	6680 [R(int) = 0.0370]	
Completeness to theta = 26.37°	99.8 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	6680 / 1 / 478	
Goodness-of-fit on F ²	1.008	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0362, wR2 = 0.0657	
R indices (all data)	R1 = 0.0529, wR2 = 0.0732	
Absolute structure parameter	-0.05(2)	
Largest diff. peak and hole	0.320 and -0.285 e.Å ⁻³	

Tabela c.2 – Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamento ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

	x	y	z	U(eq)
Pd	4506(1)	4869(1)	2477(1)	34(1)
S(1)	3782(1)	5265(1)	1414(1)	44(1)
S(3)	4596(1)	6687(1)	2355(1)	45(1)
S(5)	4002(1)	8578(1)	1259(1)	54(1)
P(1)	5143(1)	4910(1)	3603(1)	36(1)
P(2)	4396(1)	3033(1)	2338(1)	37(1)
F(14)	2494(3)	9937(3)	3985(3)	118(2)
O(7)	4855(2)	8711(2)	1332(2)	64(1)
O(6)	3609(3)	9146(3)	682(2)	77(1)
C(21)	4438(3)	4540(3)	4319(2)	38(1)
N(4)	3756(2)	7332(3)	1137(2)	49(1)
C(27)	6065(3)	4136(3)	3612(3)	40(1)
C(32)	6370(4)	3585(4)	4202(3)	69(2)
C(31)	7112(4)	3068(5)	4140(5)	90(2)
C(30)	7524(4)	3081(5)	3506(5)	87(2)
C(29)	7235(3)	3625(4)	2921(4)	73(2)
C(28)	6503(3)	4131(4)	2969(3)	55(1)
C(22)	4639(3)	4314(5)	5025(3)	65(2)
C(24)	3279(4)	4218(4)	5382(3)	62(2)
C(25)	3057(3)	4485(5)	4685(3)	68(2)
C(26)	3627(3)	4646(4)	4156(3)	57(1)
C(15)	5487(3)	6221(3)	3899(2)	38(1)
C(16)	6228(3)	6587(4)	3756(4)	90(2)
C(18)	5969(4)	8231(4)	4343(3)	69(2)
C(19)	5209(4)	7922(5)	4447(3)	87(2)
C(2)	4018(3)	6594(3)	1570(2)	40(1)
C(8)	3556(3)	8986(3)	2088(3)	52(1)
C(13)	2741(3)	9188(4)	2111(4)	71(2)
C(12)	2382(4)	9509(5)	2743(4)	81(2)
C(11)	2844(4)	9635(4)	3339(4)	75(2)
C(10)	3650(4)	9450(4)	3349(4)	75(2)
C(9)	4019(3)	9115(3)	2710(3)	56(1)
C(33)	5152(2)	2519(3)	1723(2)	37(1)
C(34)	5636(3)	3216(4)	1325(3)	53(1)
C(35)	6224(4)	2843(4)	865(3)	66(2)
C(36)	6353(3)	1778(5)	787(3)	65(2)
C(37)	5872(3)	1056(4)	1158(3)	56(1)
C(38)	5287(3)	1432(4)	1633(3)	47(1)
C(39)	4493(3)	2238(3)	3166(2)	38(1)
C(40)	5230(3)	1814(4)	3373(3)	48(1)
C(42)	5321(4)	1309(4)	4044(3)	63(2)
C(43)	4683(4)	1261(4)	4515(3)	66(2)
C(44)	3953(4)	1666(4)	4317(3)	64(2)
C(45)	3857(3)	2154(4)	3647(3)	50(1)
C(46)	3427(3)	2629(3)	1953(3)	43(1)
C(51)	2732(3)	3092(4)	2234(3)	57(1)
C(50)	1981(3)	2740(5)	2002(4)	74(2)
C(49)	1929(4)	1973(5)	1477(4)	82(2)
C(48)	2600(4)	1545(4)	1180(4)	77(2)
C(47)	3349(3)	1869(4)	1420(3)	58(1)
C(20)	4967(3)	6916(5)	4235(4)	86(2)
C(17)	6459(4)	7607(5)	3967(5)	111(3)
C(23)	4060(4)	4120(5)	5550(3)	72(2)

Tabela c.3 – Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação

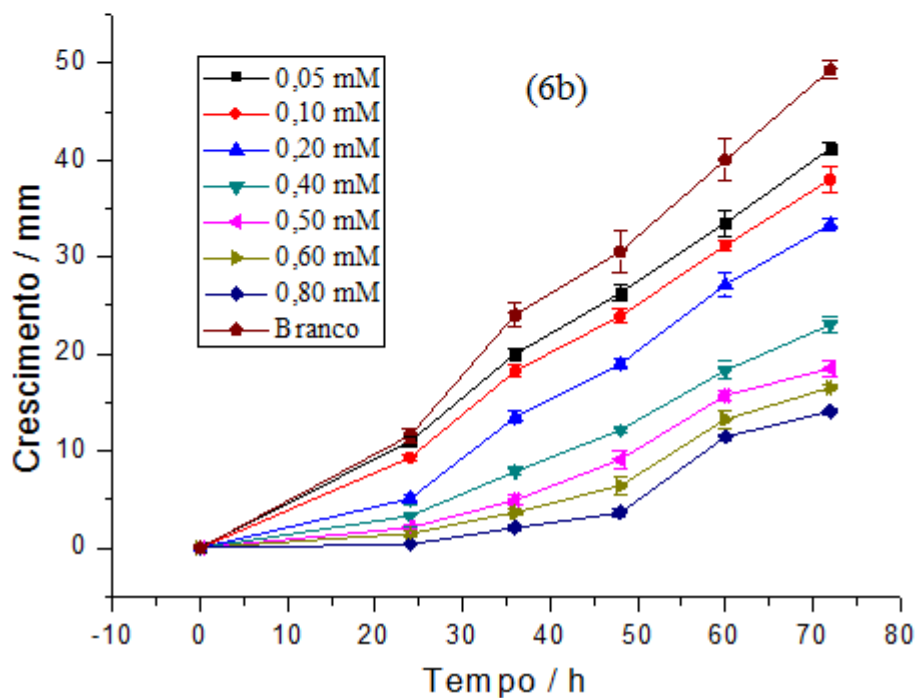
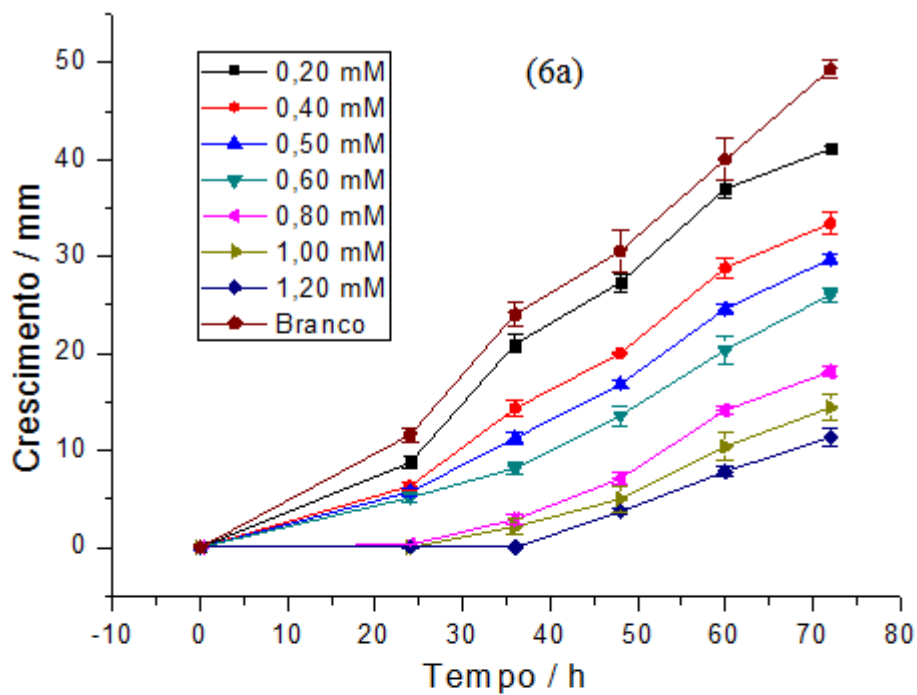
Pd-S(3)	2.3072(11)	S(3)-Pd-P(1)	91.94(4)	C(8)-C(9)-C(10)	118.9(5)
Pd-P(1)	2.3202(12)	S(3)-Pd-P(2)	168.20(5)	C(34)-C(33)-C(38)	117.6(4)
Pd-P(2)	2.3340(11)	P(1)-Pd-P(2)	98.89(4)	C(34)-C(33)-P(2)	120.1(3)
Pd-S(1)	2.3444(12)	S(3)-Pd-S(1)	75.03(4)	C(38)-C(33)-P(2)	122.4(4)
S(1)-C(2)	1.744(4)	P(1)-Pd-S(1)	165.67(4)	C(35)-C(34)-C(33)	121.0(5)
S(3)-C(2)	1.735(5)	P(2)-Pd-S(1)	94.63(4)	C(36)-C(35)-C(34)	120.8(5)
S(5)-O(6)	1.434(4)	C(2)-S(1)-Pd	87.26(15)	C(35)-C(36)-C(37)	120.0(5)
S(5)-O(7)	1.436(3)	C(2)-S(3)-Pd	88.68(14)	C(38)-C(37)-C(36)	119.2(5)
S(5)-N(4)	1.638(4)	O(6)-S(5)-O(7)	117.5(2)	C(37)-C(38)-C(33)	121.3(5)
S(5)-C(8)	1.767(5)	O(6)-S(5)-N(4)	105.3(2)	C(45)-C(39)-C(40)	118.2(4)
P(1)-C(27)	1.819(4)	O(7)-S(5)-N(4)	111.82(19)	C(45)-C(39)-P(2)	120.3(4)
P(1)-C(21)	1.821(5)	O(6)-S(5)-C(8)	107.2(2)	C(40)-C(39)-P(2)	121.0(4)
P(1)-C(15)	1.831(4)	O(7)-S(5)-C(8)	107.6(2)	C(39)-C(40)-C(42)	120.8(5)
P(2)-C(33)	1.810(4)	N(4)-S(5)-C(8)	106.9(2)	C(43)-C(42)-C(40)	119.4(5)
P(2)-C(39)	1.825(4)	C(27)-P(1)-C(21)	113.6(2)	C(44)-C(43)-C(42)	120.4(5)
P(2)-C(46)	1.834(5)	C(27)-P(1)-C(15)	102.50(19)	C(43)-C(44)-C(45)	120.3(5)
F(14)-C(11)	1.373(7)	C(21)-P(1)-C(15)	102.7(2)	C(39)-C(45)-C(44)	120.8(5)
C(21)-C(22)	1.367(6)	C(27)-P(1)-Pd	112.46(15)	C(47)-C(46)-C(51)	118.4(4)
C(21)-C(26)	1.389(6)	C(21)-P(1)-Pd	109.88(15)	C(47)-C(46)-P(2)	123.4(4)
N(4)-C(2)	1.298(5)	C(15)-P(1)-Pd	115.27(14)	C(51)-C(46)-P(2)	118.2(4)
C(27)-C(32)	1.383(7)	C(33)-P(2)-C(39)	105.1(2)	C(46)-C(51)-C(50)	119.9(5)
C(27)-C(28)	1.385(6)	C(33)-P(2)-C(46)	105.9(2)	C(49)-C(50)-C(51)	119.8(6)
C(32)-C(31)	1.401(8)	C(39)-P(2)-C(46)	104.2(2)	C(48)-C(49)-C(50)	120.9(6)
C(31)-C(30)	1.350(9)	C(33)-P(2)-Pd	111.58(15)	C(49)-C(48)-C(47)	119.9(6)
C(30)-C(29)	1.361(9)	C(39)-P(2)-Pd	116.53(14)	C(46)-C(47)-C(48)	121.1(5)
C(29)-C(28)	1.379(6)	C(46)-P(2)-Pd	112.69(14)	C(15)-C(20)-C(19)	121.7(5)
C(22)-C(23)	1.383(7)	C(22)-C(21)-C(26)	117.5(5)	C(18)-C(17)-C(16)	121.3(6)
C(24)-C(23)	1.342(7)	C(22)-C(21)-P(1)	125.3(4)	C(24)-C(23)-C(22)	120.0(5)
C(24)-C(25)	1.372(7)	C(26)-C(21)-P(1)	116.6(3)		
C(25)-C(26)	1.371(7)	C(2)-N(4)-S(5)	121.3(3)		
C(15)-C(16)	1.343(6)	C(32)-C(27)-C(28)	118.1(5)		
C(15)-C(20)	1.377(6)	C(32)-C(27)-P(1)	125.9(4)		
C(16)-C(17)	1.396(7)	C(28)-C(27)-P(1)	116.0(4)		
C(18)-C(17)	1.327(8)	C(27)-C(32)-C(31)	119.6(6)		
C(18)-C(19)	1.338(8)	C(30)-C(31)-C(32)	120.9(7)		
C(19)-C(20)	1.385(7)	C(31)-C(30)-C(29)	120.3(6)		
C(8)-C(13)	1.381(7)	C(30)-C(29)-C(28)	119.7(6)		
C(8)-C(9)	1.385(7)	C(29)-C(28)-C(27)	121.4(5)		
C(13)-C(12)	1.365(7)	C(21)-C(22)-C(23)	121.7(5)		
C(12)-C(11)	1.347(8)	C(23)-C(24)-C(25)	119.8(5)		
C(11)-C(10)	1.363(8)	C(24)-C(25)-C(26)	120.5(5)		
C(10)-C(9)	1.388(7)	C(25)-C(26)-C(21)	120.4(5)		
C(33)-C(34)	1.396(6)	C(16)-C(15)-C(20)	116.5(5)		
C(33)-C(38)	1.397(6)	C(16)-C(15)-P(1)	122.7(4)		
C(34)-C(35)	1.376(6)	C(20)-C(15)-P(1)	120.7(4)		
C(35)-C(36)	1.366(7)	C(15)-C(16)-C(17)	121.1(5)		
C(36)-C(37)	1.389(7)	C(17)-C(18)-C(19)	118.9(5)		
C(37)-C(38)	1.390(7)	C(18)-C(19)-C(20)	120.1(6)		
C(39)-C(45)	1.381(6)	N(4)-C(2)-S(3)	130.2(3)		
C(39)-C(40)	1.391(6)	N(4)-C(2)-S(1)	120.8(3)		
C(40)-C(42)	1.393(7)	S(3)-C(2)-S(1)	109.0(2)		
C(42)-C(43)	1.370(8)	C(13)-C(8)-C(9)	120.0(5)		
C(43)-C(44)	1.367(8)	C(13)-C(8)-S(5)	119.5(5)		
C(44)-C(45)	1.383(7)	C(9)-C(8)-S(5)	120.4(4)		
C(46)-C(47)	1.374(6)	C(12)-C(13)-C(8)	120.7(6)		
C(46)-C(51)	1.394(6)	C(11)-C(12)-C(13)	118.2(6)		
C(51)-C(50)	1.395(6)	C(12)-C(11)-C(10)	123.6(6)		
C(50)-C(49)	1.366(8)	C(12)-C(11)-F(14)	119.3(6)		
C(49)-C(48)	1.354(8)	C(10)-C(11)-F(14)	117.0(7)		
C(48)-C(47)	1.385(7)	C(11)-C(10)-C(9)	118.5(6)		

Tabela c.4 – Ângulos torsionais (°)

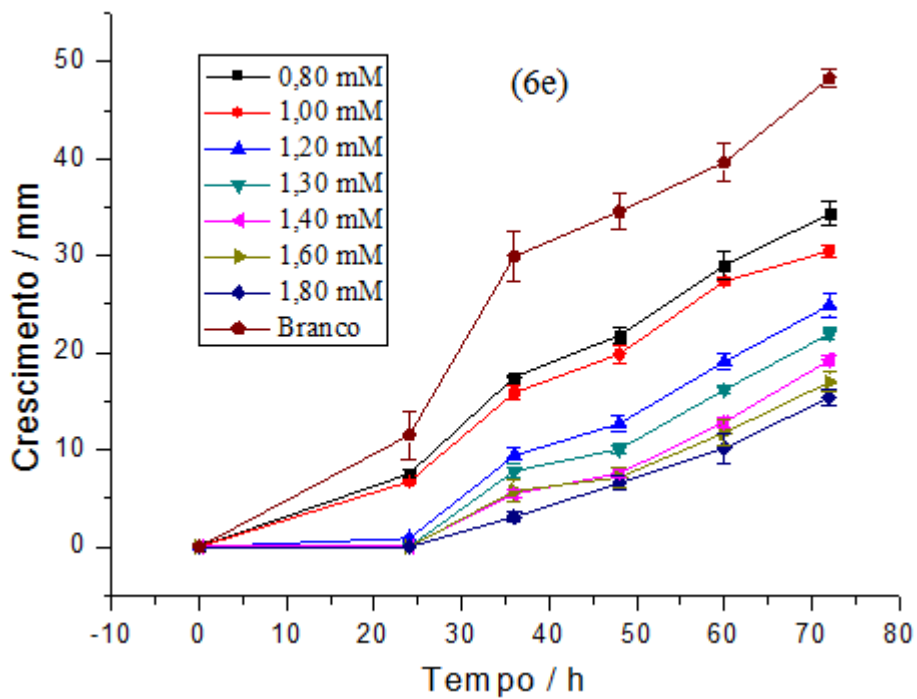
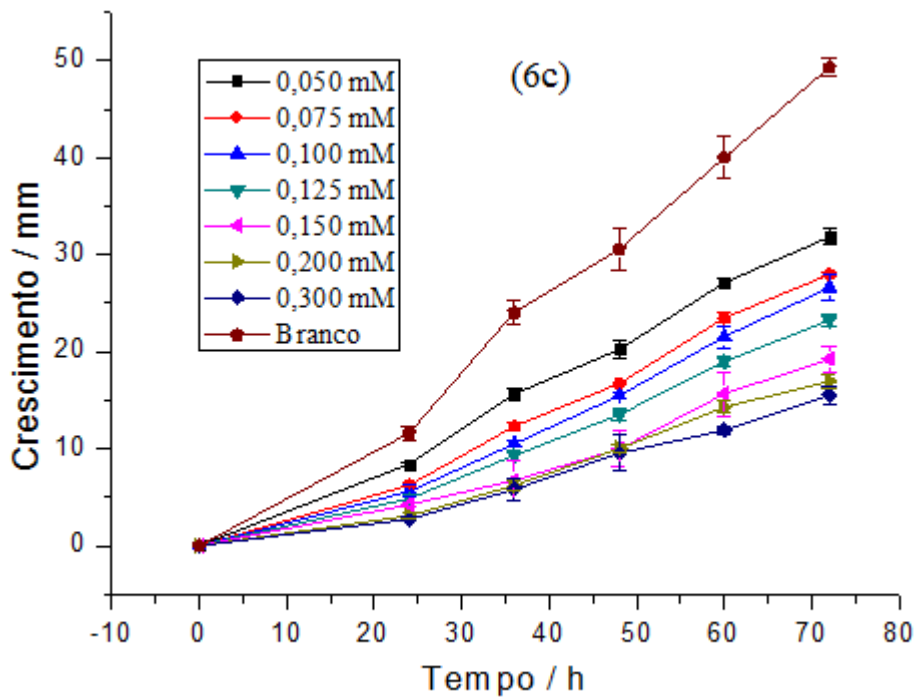
S(3)-Pd-S(1)-C(2)	-0.24(14)	Pd-S(1)-C(2)-N(4)	-178.6(4)
P(1)-Pd-S(1)-C(2)	24.9(2)	Pd-S(1)-C(2)-S(3)	0.33(19)
P(2)-Pd-S(1)-C(2)	-174.48(15)	O(6)-S(5)-C(8)-C(13)	37.0(5)
P(1)-Pd-S(3)-C(2)	-173.73(14)	O(7)-S(5)-C(8)-C(13)	164.2(4)
P(2)-Pd-S(3)-C(2)	29.6(3)	N(4)-S(5)-C(8)-C(13)	-75.5(4)
S(1)-Pd-S(3)-C(2)	0.24(14)	O(6)-S(5)-C(8)-C(9)	-142.3(4)
S(3)-Pd-P(1)-C(27)	-120.25(16)	O(7)-S(5)-C(8)-C(9)	-15.1(4)
P(2)-Pd-P(1)-C(27)	55.06(16)	N(4)-S(5)-C(8)-C(9)	105.2(4)
S(1)-Pd-P(1)-C(27)	-144.5(2)	C(9)-C(8)-C(13)-C(12)	-0.3(8)
S(3)-Pd-P(1)-C(21)	112.12(16)	S(5)-C(8)-C(13)-C(12)	-179.7(5)
P(2)-Pd-P(1)-C(21)	-72.58(16)	C(8)-C(13)-C(12)-C(11)	0.7(10)
S(1)-Pd-P(1)-C(21)	87.9(2)	C(13)-C(12)-C(11)-C(10)	-0.6(10)
S(3)-Pd-P(1)-C(15)	-3.24(16)	C(13)-C(12)-C(11)-F(14)	-178.7(5)
P(2)-Pd-P(1)-C(15)	172.07(16)	C(12)-C(11)-C(10)-C(9)	0.1(10)
S(1)-Pd-P(1)-C(15)	-27.4(3)	F(14)-C(11)-C(10)-C(9)	178.3(5)
S(3)-Pd-P(2)-C(33)	54.7(3)	C(13)-C(8)-C(9)-C(10)	-0.2(7)
P(1)-Pd-P(2)-C(33)	-101.76(15)	S(5)-C(8)-C(9)-C(10)	179.1(4)
S(1)-Pd-P(2)-C(33)	83.00(15)	C(11)-C(10)-C(9)-C(8)	0.3(8)
S(3)-Pd-P(2)-C(39)	175.4(3)	C(39)-P(2)-C(33)-C(34)	-135.7(4)
P(1)-Pd-P(2)-C(39)	18.92(17)	C(46)-P(2)-C(33)-C(34)	114.4(4)
S(1)-Pd-P(2)-C(39)	-156.32(17)	Pd-P(2)-C(33)-C(34)	-8.5(4)
S(3)-Pd-P(2)-C(46)	-64.3(3)	C(39)-P(2)-C(33)-C(38)	43.3(4)
P(1)-Pd-P(2)-C(46)	139.30(17)	C(46)-P(2)-C(33)-C(38)	-66.6(4)
S(1)-Pd-P(2)-C(46)	-35.94(17)	Pd-P(2)-C(33)-C(38)	170.5(3)
C(27)-P(1)-C(21)-C(22)	41.7(5)	C(38)-C(33)-C(34)-C(35)	-0.3(7)
C(15)-P(1)-C(21)-C(22)	-68.2(5)	P(2)-C(33)-C(34)-C(35)	178.7(4)
Pd-P(1)-C(21)-C(22)	168.7(4)	C(33)-C(34)-C(35)-C(36)	-0.2(8)
C(27)-P(1)-C(21)-C(26)	-148.0(4)	C(34)-C(35)-C(36)-C(37)	2.0(8)
C(15)-P(1)-C(21)-C(26)	102.1(4)	C(35)-C(36)-C(37)-C(38)	-3.1(8)
Pd-P(1)-C(21)-C(26)	-21.0(4)	C(36)-C(37)-C(38)-C(33)	2.6(8)
O(6)-S(5)-N(4)-C(2)	179.8(4)	C(34)-C(33)-C(38)-C(37)	-0.9(7)
O(7)-S(5)-N(4)-C(2)	51.1(4)	P(2)-C(33)-C(38)-C(37)	-179.9(4)
C(8)-S(5)-N(4)-C(2)	-66.4(4)	C(33)-P(2)-C(39)-C(45)	-157.8(3)
C(21)-P(1)-C(27)-C(32)	-21.4(5)	C(46)-P(2)-C(39)-C(45)	-46.7(4)
C(15)-P(1)-C(27)-C(32)	88.6(4)	Pd-P(2)-C(39)-C(45)	78.2(4)
Pd-P(1)-C(27)-C(32)	-147.1(4)	C(33)-P(2)-C(39)-C(40)	30.2(4)
C(21)-P(1)-C(27)-C(28)	160.2(3)	C(46)-P(2)-C(39)-C(40)	141.3(4)
C(15)-P(1)-C(27)-C(28)	-89.8(4)	Pd-P(2)-C(39)-C(40)	-93.9(4)
Pd-P(1)-C(27)-C(28)	34.6(4)	C(45)-C(39)-C(40)-C(42)	0.6(7)
C(28)-C(27)-C(32)-C(31)	1.7(8)	P(2)-C(39)-C(40)-C(42)	172.8(4)
P(1)-C(27)-C(32)-C(31)	-176.6(4)	C(39)-C(40)-C(42)-C(43)	-2.2(8)
C(27)-C(32)-C(31)-C(30)	-1.6(9)	C(40)-C(42)-C(43)-C(44)	2.7(8)
C(32)-C(31)-C(30)-C(29)	2.0(10)	C(42)-C(43)-C(44)-C(45)	-1.8(8)
C(31)-C(30)-C(29)-C(28)	-2.6(9)	C(40)-C(39)-C(45)-C(44)	0.4(7)
C(30)-C(29)-C(28)-C(27)	2.8(8)	P(2)-C(39)-C(45)-C(44)	-171.9(4)
C(32)-C(27)-C(28)-C(29)	-2.3(7)	C(43)-C(44)-C(45)-C(39)	0.2(7)
P(1)-C(27)-C(28)-C(29)	176.2(4)	C(33)-P(2)-C(46)-C(47)	14.7(5)
C(26)-C(21)-C(22)-C(23)	4.7(8)	C(39)-P(2)-C(46)-C(47)	-95.8(4)
P(1)-C(21)-C(22)-C(23)	174.9(4)	Pd-P(2)-C(46)-C(47)	137.0(4)
C(23)-C(24)-C(25)-C(26)	0.5(9)	C(33)-P(2)-C(46)-C(51)	-167.5(4)
C(24)-C(25)-C(26)-C(21)	0.0(8)	C(39)-P(2)-C(46)-C(51)	81.9(4)
C(22)-C(21)-C(26)-C(25)	-2.5(8)	Pd-P(2)-C(46)-C(51)	-45.3(4)
P(1)-C(21)-C(26)-C(25)	-173.6(4)	C(47)-C(46)-C(51)-C(50)	3.5(7)
C(27)-P(1)-C(15)-C(16)	30.7(5)	P(2)-C(46)-C(51)-C(50)	-174.4(4)
C(21)-P(1)-C(15)-C(16)	148.8(5)	C(46)-C(51)-C(50)-C(49)	-2.8(8)
Pd-P(1)-C(15)-C(16)	-91.8(5)	C(51)-C(50)-C(49)-C(48)	0.3(9)
C(27)-P(1)-C(15)-C(20)	-154.3(5)	C(50)-C(49)-C(48)-C(47)	1.3(9)
C(21)-P(1)-C(15)-C(20)	-36.3(5)	C(51)-C(46)-C(47)-C(48)	-1.8(7)
Pd-P(1)-C(15)-C(20)	83.2(5)	P(2)-C(46)-C(47)-C(48)	175.9(4)
C(20)-C(15)-C(16)-C(17)	2.4(10)	C(49)-C(48)-C(47)-C(46)	-0.6(9)
P(1)-C(15)-C(16)-C(17)	177.6(5)	C(16)-C(15)-C(20)-C(19)	-3.0(9)
C(17)-C(18)-C(19)-C(20)	7.2(10)	P(1)-C(15)-C(20)-C(19)	-178.3(5)
S(5)-N(4)-C(2)-S(3)	3.8(6)	C(18)-C(19)-C(20)-C(15)	-1.7(10)
S(5)-N(4)-C(2)-S(1)	-177.6(2)	C(19)-C(18)-C(17)-C(16)	-7.8(11)
Pd-S(3)-C(2)-N(4)	178.4(4)	C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	3.0(12)
Pd-S(3)-C(2)-S(1)	-0.3(2)	C(25)-C(24)-C(23)-C(22)	1.6(9)

ANEXO E

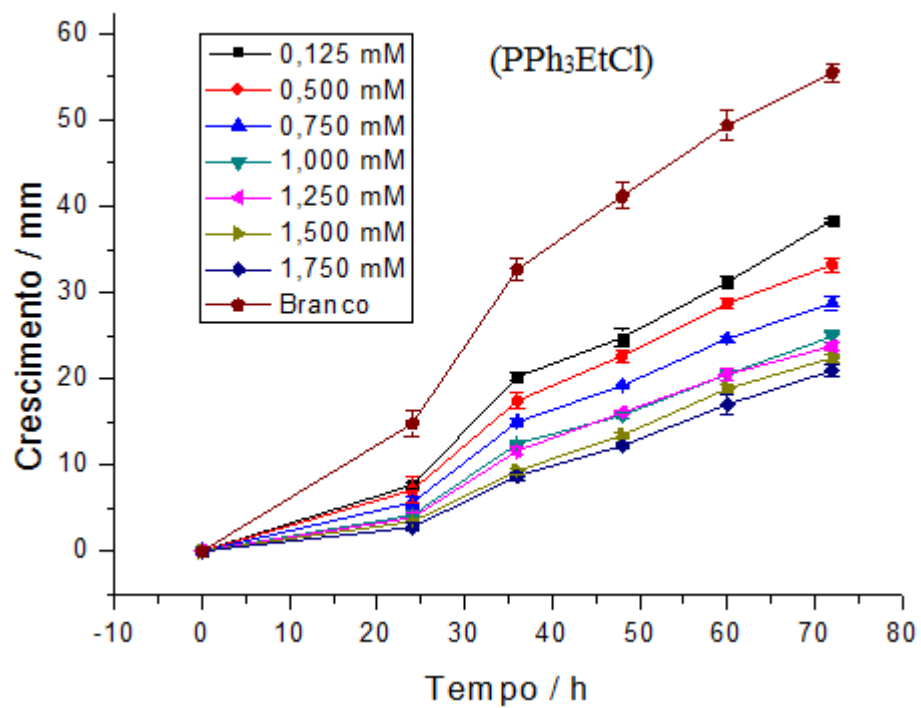
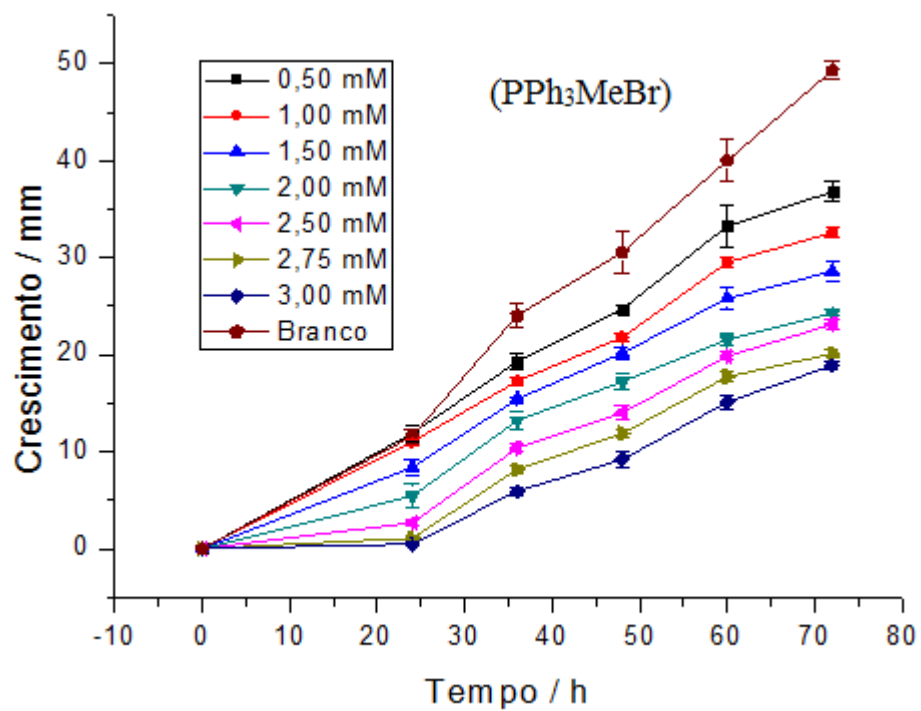
CURVAS DE CRESCIMENTO DAS COLÔNIAS DE *BOTRYTIS CINEREA*



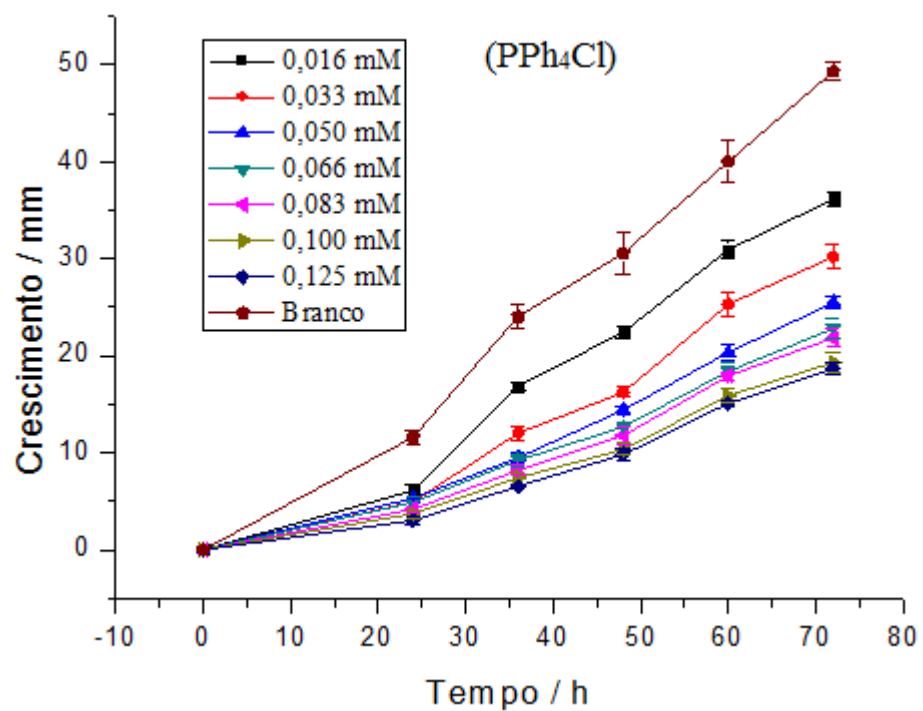
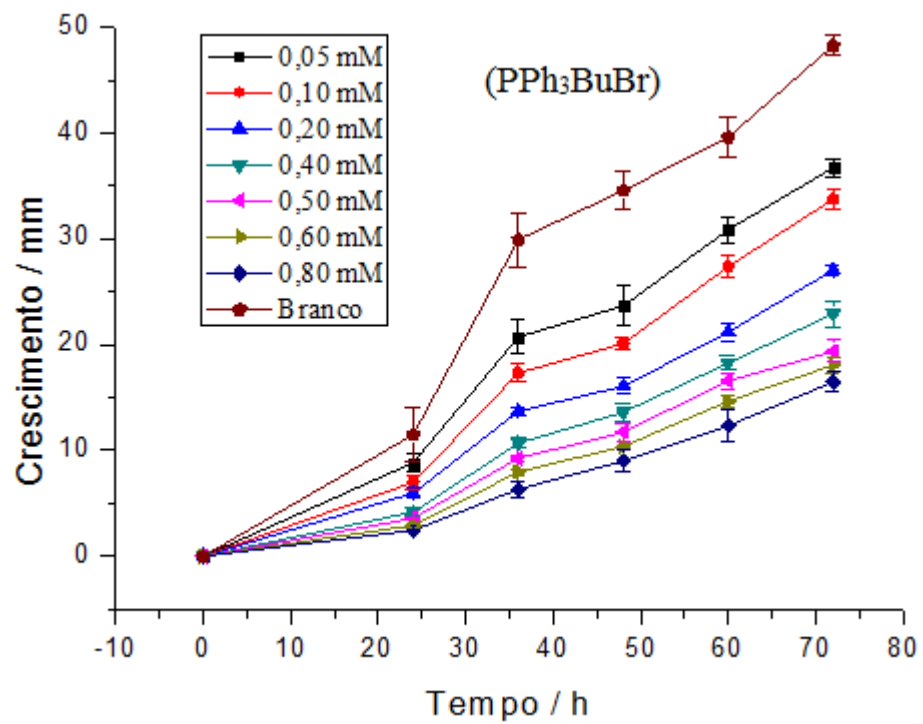
Curvas de crescimento micelial de *Botrytis cinerea* quando submetido ao tratamento com os compostos (6a) e (6b) em variadas concentrações.



Curvas de crescimento micelial de *Botrytis cinerea* quando submetido ao tratamento com os compostos (6c) e (6e) em variadas concentrações.

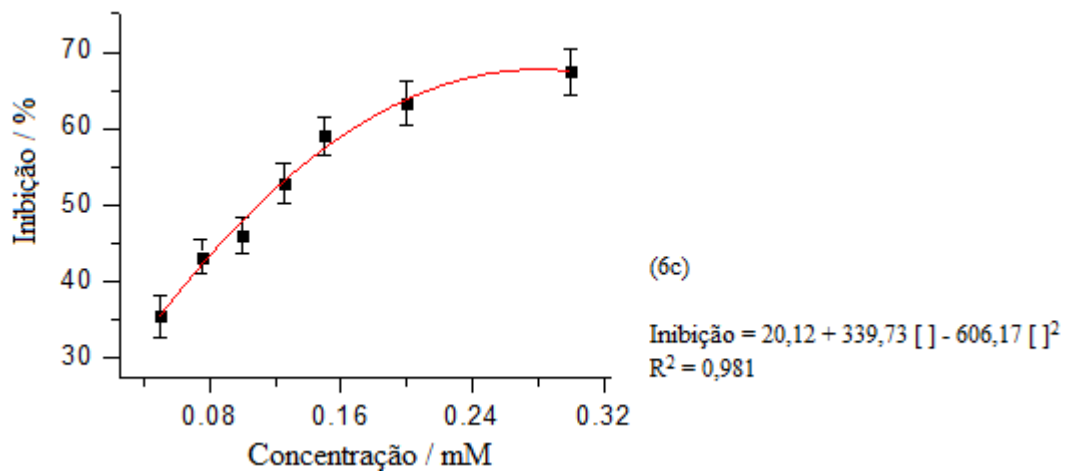
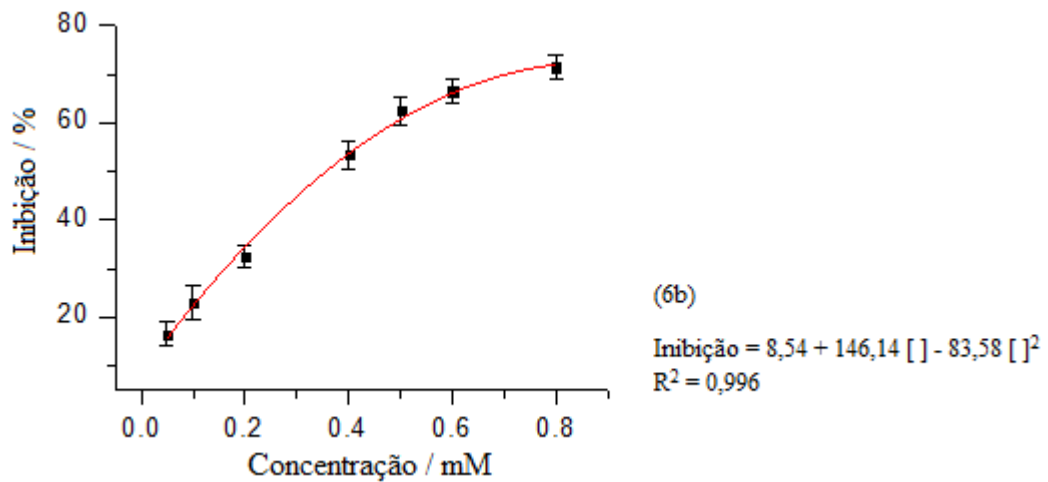
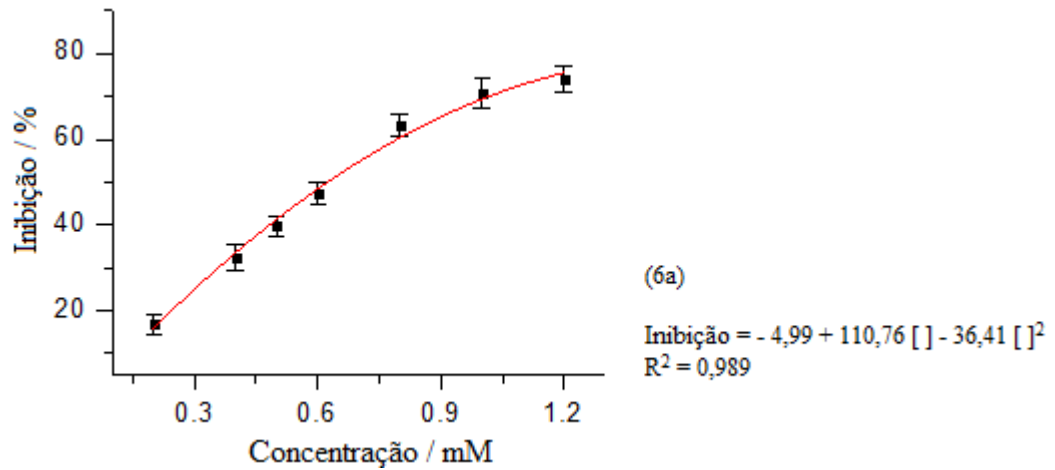


Curvas de crescimento micelial de *Botrytis cinerea* quando submetido ao tratamento com os sais brometo de metiltripenilfosfônio (PPh₃MeBr) e cloreto de etiltripenilfosfônio (PPh₃EtCl) em variadas concentrações.

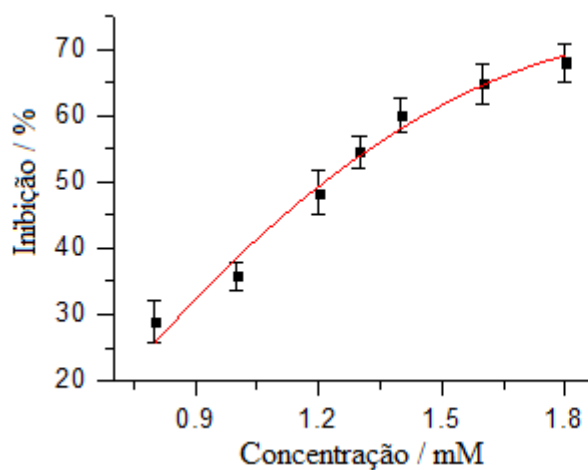


Curvas de crescimento micelial de *Botrytis cinerea* quando submetido ao tratamento com os sais brometo de butiltrifenilfosfônio (PPh₃BuBr) e cloreto de tetrafenilfosfônio (PPh₄Cl) em variadas concentrações.

ANEXO F
CURVAS DOSE VS INIBIÇÃO DO CRESCIMENTO
DAS COLÔNIAS DE *BOTRYTIS CINEREA*



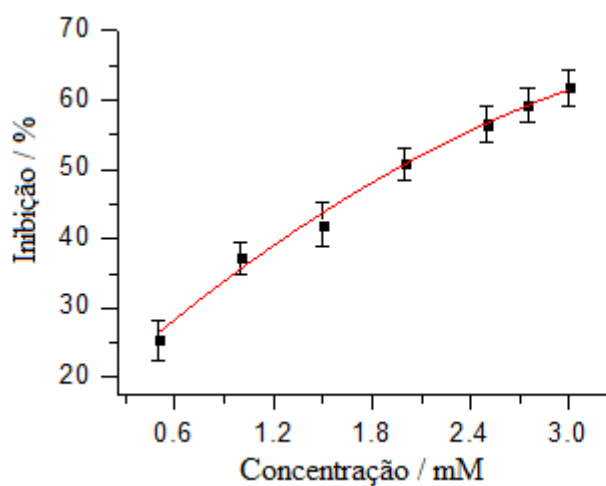
Curva de correlação entre as doses dos compostos (6a – 6c) versus inibição percentual do crescimento das colônias de *Botrytis cinerea* após 72 horas de incubação.



(6e)

$$\text{Inibição} = -47,17 + 112,02 [] - 27,22 []^2$$

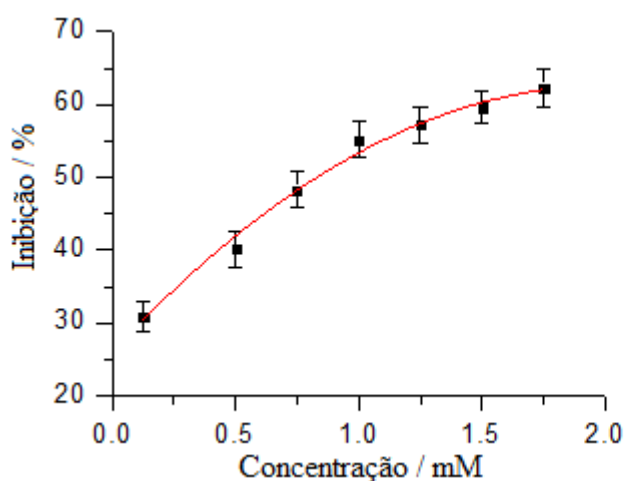
$$R^2 = 0,968$$



PPh₃MeBr

$$\text{Inibição} = 16,11 + 21,70 [] - 2,19 []^2$$

$$R^2 = 0,991$$

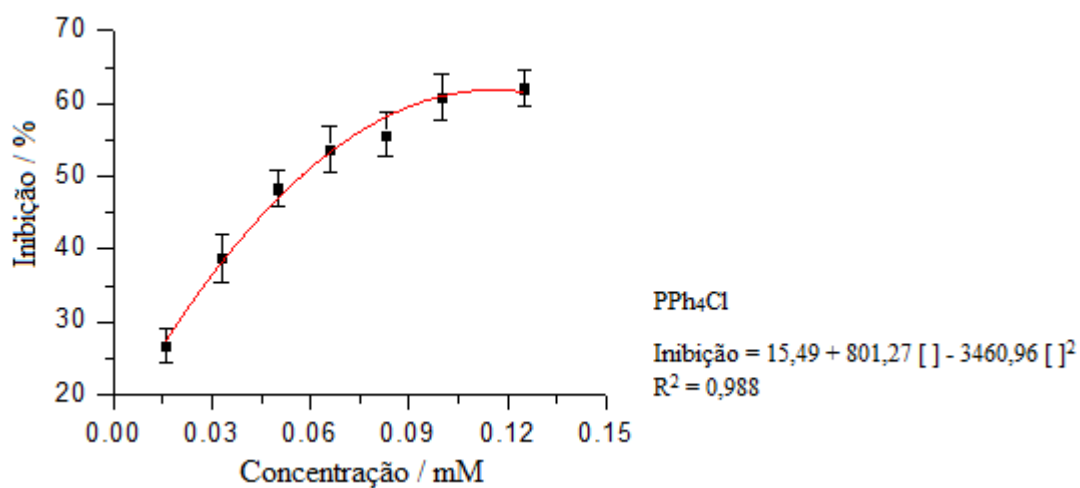
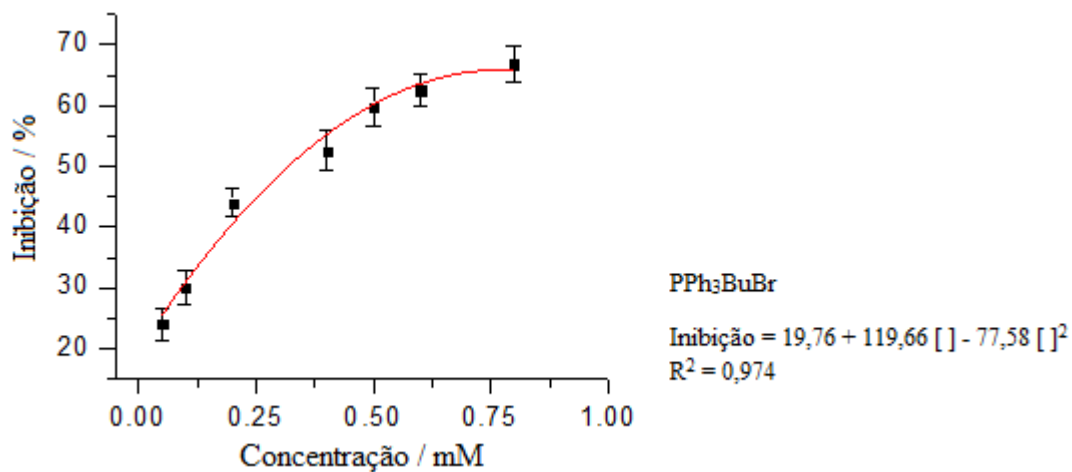


PPh₃EtCl

$$\text{Inibição} = 25,01 + 36,41 [] - 9,04 []^2$$

$$R^2 = 0,989$$

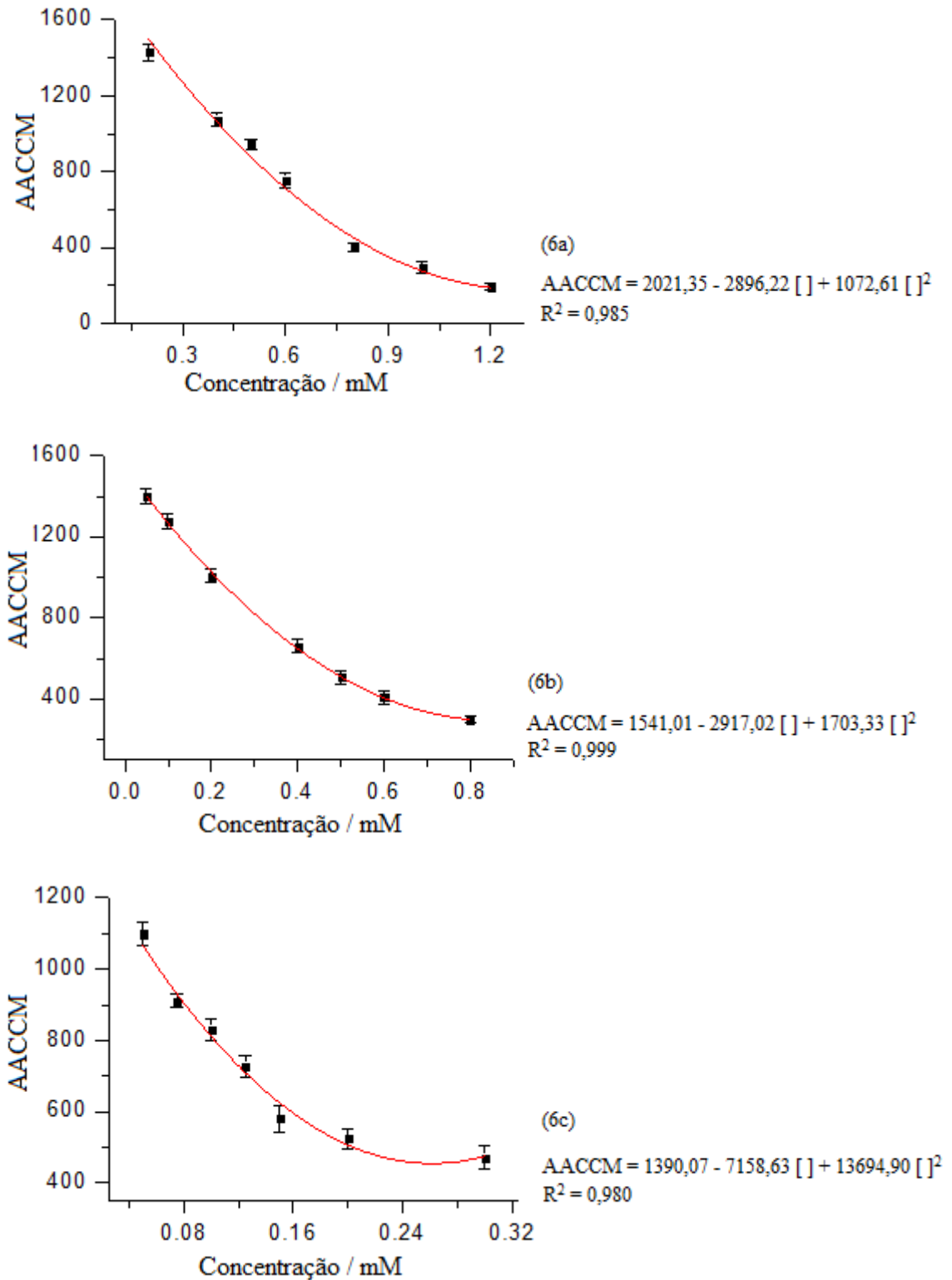
Curva de correlação entre as doses dos compostos (**6e**, **PPh₃MeBr** e **PPh₃EtCl**) versus inibição percentual do crescimento das colônias de *Botrytis cinerea* após 72 horas de incubação.



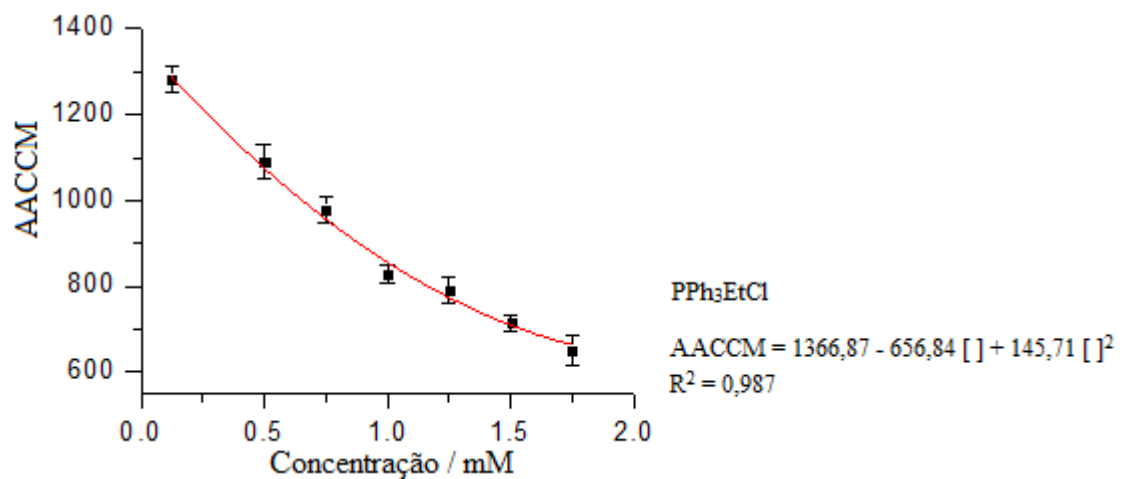
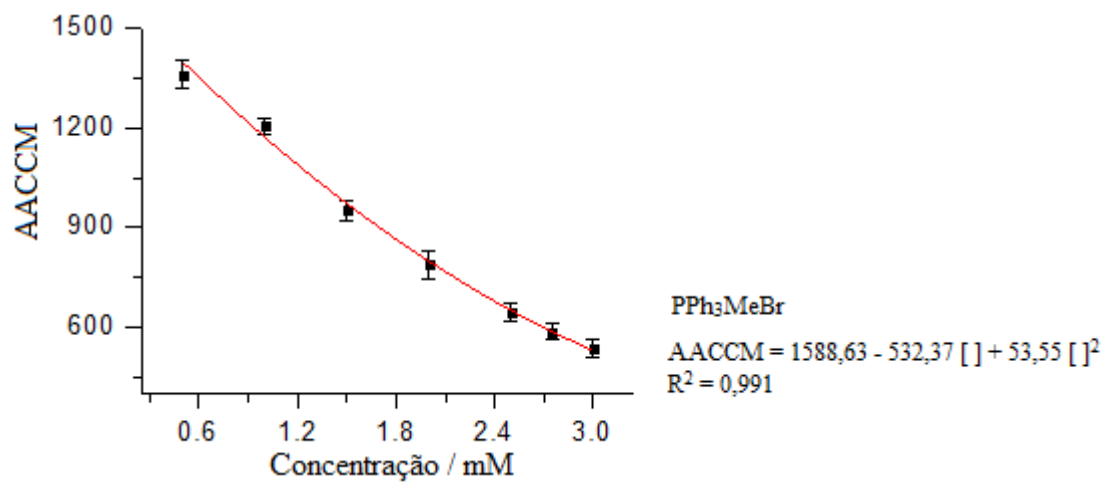
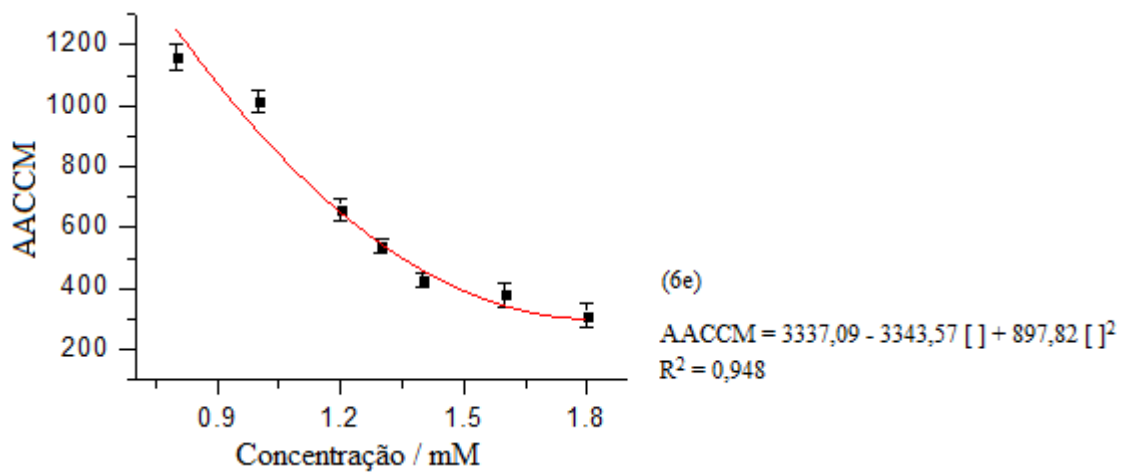
Curva de correlação entre as doses dos compostos (**PPh₃BuBr** e **PPh₄Cl**) versus inibição percentual do crescimento das colônias de *Botrytis cinerea* após 72 horas de incubação.

ANEXO G

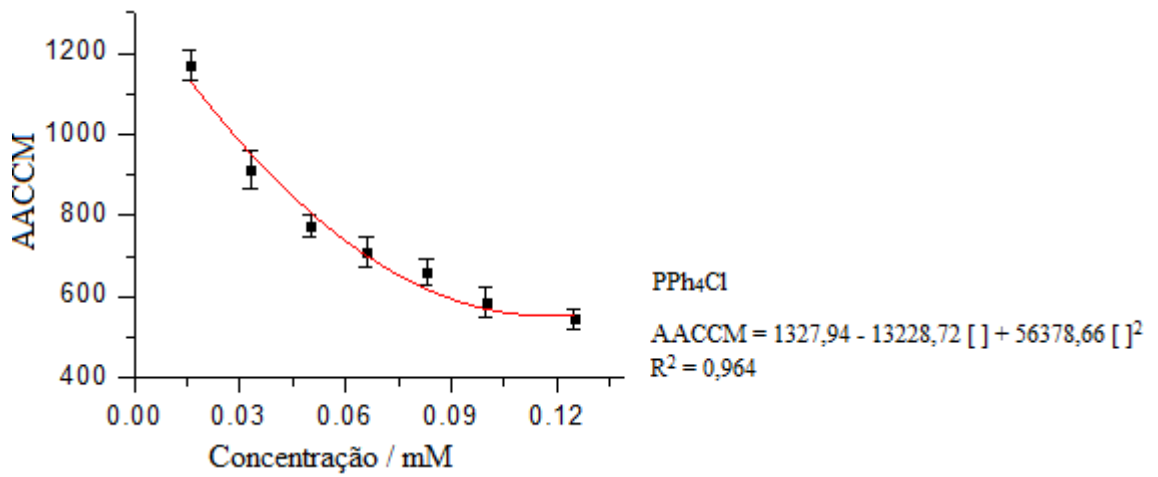
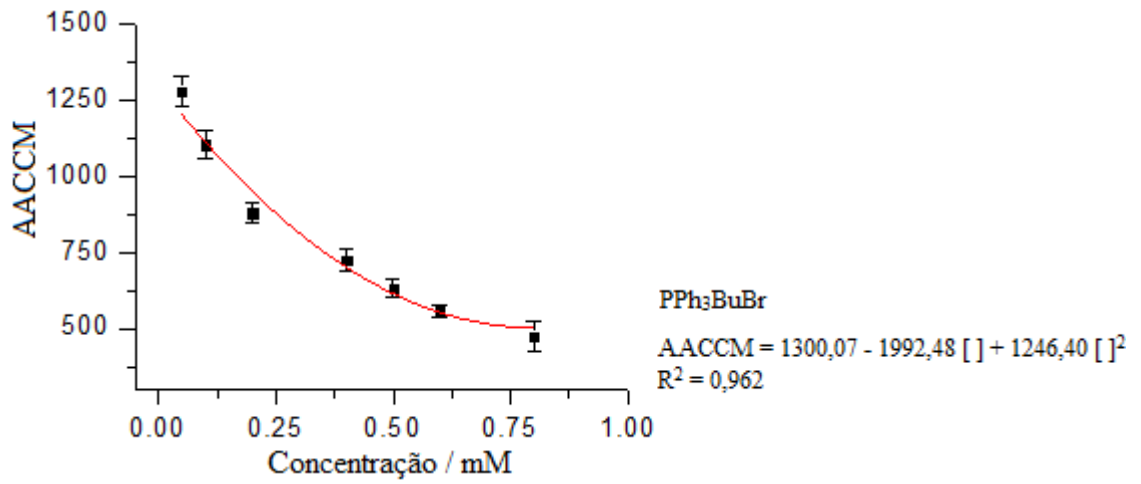
CURVAS DOSE VS ÁREA ABAIXO DA CURVA DO CRESCIMENTO MICELIAL
(AACCM) DAS COLÔNIAS DE *BOTRYTIS CINEREA*



Curva de correlação entre as doses dos compostos (6a, 6b e 6c) versus AACCM das colônias de *Botrytis cinerea* durante 72 horas de incubação.



Curva de correlação entre as doses dos compostos (**6e**, **PPh₃MeBr** e **PPh₃EtCl**) versus AACCM das colônias de *Botrytis cinerea* durante 72 horas de incubação.



Curva de correlação entre as doses dos compostos (**PPh₃BuBr** e **PPh₄Cl**) versus AACCM das colônias de *Botrytis cinerea* durante 72 horas de incubação.