

LETÍCIA COSTA DIAS

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA
ATIVIDADE ANTIFÚNGICA DE COMPOSTOS
ORGANOMETÁLICOS DE ESTANHO(IV) DERIVADOS
DE SULFONILDITIOCARBIMATOS**

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
2011**

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

T

D541s
2011

Dias, Letícia Costa, 1985-.

Síntese, caracterização e avaliação da atividade antifúngica de compostos organometálicos de estanho(IV) derivados de sulfonilditiocarbimatos / Letícia Costa Dias. – Viçosa, MG, 2011.

xiv, 177f. : il. (algumas col.) ; 29cm.

Inclui anexos.

Orientador: Mayura Marques Magalhães Rubinger.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f. 169-177

1. Compostos organoestanho - Síntese. 2. Ditiocarbimatos.
3. Fungicidas. I. Universidade Federal de Viçosa. II. Título.

CDD 22. ed. 546.686

LETÍCIA COSTA DIAS

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA
ATIVIDADE ANTIFÚNGICA DE COMPOSTOS
ORGANOMETÁLICOS DE ESTANHO(IV) DERIVADOS
DE SULFONILDITIOCARBIMATOS**

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: 18 de fevereiro de 2011.

Prof. Marcelo Ribeiro Leite de Oliveira
(Coorientador)

Prof. Róbson Ricardo Teixeira

Prof. Márcio José da Silva

Prof^a. Daniele Cristiane Menezes

Prof^a. Mayura Marques Magalhães Rubinger
(Orientadora)

Este trabalho foi desenvolvido nos Departamentos de Química e de Fitopatologia da Universidade Federal de Viçosa com o apoio da Coordenação de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG).

Para ser feliz, o Homem deve ter pequenos desejos, que ele pode realizar diariamente, e um grande projeto, que o faz sonhar por anos a fio.

(Autor desconhecido)

*Dedico este trabalho aos meus pais, Antonio e Célia,
pelo carinho, amor, incentivo e apoio incondicional.*

AGRADECIMENTOS

A DEUS POR TODAS AS CONQUISTAS DA MINHA VIDA!

À *Universidade Federal de Viçosa* pela oportunidade concedida para realização deste curso, sobretudo aos Departamentos de Química e Fitopatologia.

À Prof^a. Dr^a. *Mayura Marques Magalhães Rubinger* pela orientação eficiente, paciência, incentivo, atenção. Sou-lhe grata, ainda, pela amizade e pelas lições adquiridas neste período que contribuíram bastante para a minha formação.

Ao Prof. Dr. *Marcelo Ribeiro Leite de Oliveira* pelas sugestões, paciência, atenção, amizade e ensinamentos.

Ao Prof. Dr. *Laércio Zambolim* pela amizade, sugestões nos ensaios biológicos e por ter possibilitado a realização dos testes no Laboratório de Proteção de Plantas.

À Prof^a. Dr^a. *Daniele Cristiane Menezes* pela atenção, contribuições e disponibilidade para a composição da banca.

Ao Prof. Dr. *Márcio José da Silva* pela disponibilidade de participar da banca.

Ao Prof. Dr. *Róbson Ricardo Teixeira* pela disponibilidade de composição da banca.

Ao Dr. *José Domingos Ardisson* por ter me acolhido tão bem e ter se disponibilizado para realização dos espectros Mössbauer de ^{119}Sn .

À Prof^a. Dr. *Isolda Maria de Castro Mendes* pela obtenção dos dados de difração de raios-X.

Aos professores do Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

Aos técnicos *Geraldo Vitor Teixeira Filho* (laboratório de análise elementar de CHN), *Márcio* (laboratório de espectroscopia de infravermelho), *Onesina e Bruno* (almoxarifado) pela disponibilidade, atenção e presteza sempre que necessário.

Aos secretários do Programa de pós-graduação em Agroquímica, *Marisa e Jorge* pela atenção, amizade, conselhos e risadas.

Aos amigos e colegas que conquistei no Mestrado que colaboraram e preocuparam comigo. Sou grata a vocês: *Éder, Elba, Gabriela, Henrique, Leandro Alves, Leandro Cunha, Luciana, Paula, Pedro, Roselaine (Rose), Thayane e Tiago*.

Aos amigos e colegas de mestrado *Ana Paula, Anna Isabel, Aparecida, Antonio (Toninho), Carlos, Guilherme, Igor, José Luís, Katalin, Liany, Lígia, Lílian, Maiby, Natália, Ricardo Motanari, Roberta (Robertinha), Sérgio Milagres, Simone, Ueder, Ulisses e Viviane* pela amizade, convivência e momentos de distração.

Às agências FAPEMIG e CAPES pelo apoio financeiro.

Em especial:

Aos meus pais, *Antonio e Célia*, pelo amor, carinho, oportunidades disponibilizadas, atenção, dedicação, apoio, respeito, orientação nas minhas decisões.

Aos meus irmãos: *Vinícius e Laura* pela preocupação, carinho, amor, amizade, pelas horas de divertimento.

Ao *Thiago* que mesmo distante se fez muito presente. Obrigada pelo amor, amizade, confiança, conselhos, por me escutar falando sobre os complexos e fungos por muitas e muitas vezes e pelos momentos felizes que passamos juntos.

A todas as pessoas que de alguma forma contribuíram, auxiliaram e incentivou meu crescimento profissional e pessoal, meu MUITO OBRIGADA!

BIOGRAFIA

LETÍCIA COSTA DIAS, filha de Antonio Dias de Arruda e Célia Costa Dias, nasceu no dia 15 de junho de 1985, na cidade de Manhuaçu, Minas Gerais.

Em março de 2005, ingressou na Universidade Federal de Lavras, onde obteve o título de Licenciada em Química em janeiro de 2009.

Em março do mesmo ano, iniciou o curso de mestrado em Agroquímica, na Universidade Federal de Viçosa, submetendo-se à defesa em fevereiro de 2011.

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	x
RESUMO	xi
ABSTRACT	xiii
INTRODUÇÃO GERAL	1
1 CAPÍTULO 1	3
1.1 INTRODUÇÃO	3
1.2 MATERIAL E MÉTODOS	6
1.2.1 Reagentes e Solventes	6
1.2.2 Aparelhos e Equipamentos	6
1.2.3 Cromatografia em Camada Delgada (CCD)	7
1.2.4 Outros aparelhos e equipamentos	7
1.2.5 Sínteses	8
1.2.6 Síntese das Sulfonamidas	10
1.2.7 Síntese dos <i>N</i> -(<i>R</i> -sulfonil)ditiocarbimatos de potássio diidratados.....	13
1.2.8 Síntese dos Dibutilbis(<i>N</i> - <i>R</i> -sulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) de tetrafenilfosfônio.....	19
1.2.9 Síntese dos Tributil(<i>N</i> - <i>R</i> -sulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) de tetrafenilfosfônio	25
1.2.10 Síntese dos Trifenil(<i>N</i> - <i>R</i> -sulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) de tetrafenilfosfônio	30
1.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
1.3.1 Síntese das Sulfonamidas	41
1.3.2 Síntese dos <i>N</i> -(<i>R</i> -sulfonil)ditiocarbimatos de potássio diidratados	45
1.3.3 Síntese dos Dibutilbis(<i>N</i> - <i>R</i> -sulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) de tetrafenilfosfônio.	49
1.3.4 Sínteses dos Tributil(<i>N</i> - <i>R</i> -sulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) de tetrafenilfosfônio	65
1.3.5 Síntese dos Trifenil(<i>N</i> - <i>R</i> -sulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) de tetrafenilfosfônio	72
1.4 CONCLUSÕES	83
2 CAPÍTULO 2	86
2.1 INTRODUÇÃO	86
2.2 MATERIAL E MÉTODOS	92
2.2.1 Reagentes e Solventes	92
2.2.2 Aparelhos e equipamentos	92
2.2.3 Preparo do Meio de Cultura	93
2.2.4 Repicagem dos Fungos	93
2.2.5 Preparação dos ensaios biológicos pelo método do Disco de Difusão... ..	95
2.2.6 Preparação dos ensaios biológicos pelo método do <i>Poison Food</i>	96
2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	99
2.3.1 Método do Disco de Difusão	99
2.3.2 Método <i>Poison Food</i>	100
2.4 CONCLUSÕES	108
3 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	109
4 ANEXO A: PROPOSTA PARA AS ESTRUTURA DOS COMPOSTOS SINTETIZADOS	110
5 ANEXO B: ESPECTROS VIBRACIONAIS	116
6 ANEXO C: ESPECTROS DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ¹³ C E ¹ H	139

7 ANEXO D: ESPECTROS DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ^{119}Sn	158
8 ANEXO E: MATERIAL SUPLEMENTAR EXPERIMENTOS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	166
9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFIAS	169

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

BDA - batata dextrose ágar
Bu - grupo butila
CDCl₃ - clorofórmio deuterado
d - duplete
DMF - *N,N*-dimetilformamida
FM - fórmula molecular
J - constante de acoplamento
K - Kelvin
MM - massa molecular
m - multiplete
Ph - grupo fenila
q - quarteto
R_f - fator de retenção
R² - coeficiente de determinação
s - simpleto
sext - sexteto
T_f - temperatura de fusão
TMS - tetrametilsilano
t - tripleto
°C - grau Celsius
 ρ - densidade (g.cm⁻³)
 $\nu_{máx}$ - número de onda máximo
 Δ - desdobramento quadrupolar
 Γ - largura da banda à meia-altura
 δ - deslocamento químico
 δ - desvio isomérico
 λ - comprimento de onda
 σ - desvio padrão

RESUMO

DIAS, Letícia Costa, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2011. **Síntese, caracterização e avaliação da atividade antifúngica de compostos organometálicos de estanho(IV) derivados de sulfonilditiocarbimatos.** Orientadora: Mayura Marques Magalhães Rubinger. Co-orientadores: Marcelo Ribeiro Leite de Oliveira e Laércio Zambolim.

Este trabalho descreve a síntese de dezenove compostos de estanho derivados de sulfonilditiocarbimatos: cinco complexos obtidos a partir de dicloreto de dibutilestanho, cinco a partir de cloreto de tributilestanho e nove a partir de cloreto de trifenilestanho. As sulfonamidas precursoras (RSO_2NH_2), onde $\text{R} = 4\text{-FC}_6\text{H}_4$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{C}_4\text{H}_9$ e $-\text{C}_8\text{H}_{17}$, foram preparadas a partir dos respectivos cloretos de sulfonila (RSO_2Cl) em reação com solução de amônia concentrada. As demais sulfonamidas, com $\text{R} = 4\text{-ClC}_6\text{H}_4$, $4\text{-BrC}_6\text{H}_4$, $4\text{-IC}_6\text{H}_4$, $-\text{C}_6\text{H}_5$ e $-\text{CH}_3$, foram obtidas comercialmente. Sulfonilditiocarbimatos de potássio diidratados ($\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) foram obtidos a partir das sulfonamidas em reação com quantidade equimolar de dissulfeto de carbono e o dobro de hidróxido de potássio, em *N,N*-dimetilformamida. Os sulfonilditiocarbimatos foram os intermediários comuns para a preparação dos complexos sintetizados. A reação de dois equivalentes dos sulfonilditiocarbimatos de potássio com um equivalente de dicloreto de dibutilestanho e dois de cloreto de tetrafenilfosfônio, em *N,N*-dimetilformamida forneceram os 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 $\text{R} = 4\text{-FC}_6\text{H}_4$, $4\text{-ClC}_6\text{H}_4$, $4\text{-BrC}_6\text{H}_4$, $4\text{-IC}_6\text{H}_4$ e C_6H_5 . Complexos de fórmula geral $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{Sn}(\text{Bu})_3(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)]$, onde ($\text{R} = 4\text{-FC}_6\text{H}_4$, $4\text{-ClC}_6\text{H}_4$, $4\text{-BrC}_6\text{H}_4$, $4\text{-IC}_6\text{H}_4$ e C_6H_5), foram obtidos pela reação de sulfonilditiocarbimatos de potássio diidratados com cloreto de tributilestanho e cloreto de tetrafenilfosfônio, em metanol. Os complexos de estanho de fórmula geral $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{Sn}(\text{Ph})_3(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)]$, onde $\text{R} = 4\text{-FC}_6\text{H}_4$, $4\text{-ClC}_6\text{H}_4$, $4\text{-BrC}_6\text{H}_4$, $4\text{-IC}_6\text{H}_4$, $-\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{C}_4\text{H}_9$ e $-\text{C}_8\text{H}_{17}$, foram obtidos pela reação de sulfonilditiocarbimatos de potássio diidratados com cloreto de trifenilestanho e cloreto de tetrafenilfosfônio, em *N,N*-dimetilformamida. As análises elementares (CHN) e os dados de espectroscopias no infravermelho, de ressonância magnética nuclear de ^1H , ^{13}C e ^{119}Sn e de Mössbauer ^{119}Sn foram consistentes com as fórmulas propostas para os complexos. Estudos de difração de raios-X

do composto $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Sn}(\text{Bu})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$ mostram que o estanho(IV) se liga a um dos átomos de enxofre de cada grupo ditiocarbimato e aos dois grupos butila. Porém, interações foram observadas entre o metal e os átomos de nitrogênio dos ligantes, com distâncias intermediárias entre ligações formais Sn-N e interações intramoleculares. O complexo de estanho $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Sn}(\text{Bu})_2(4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$ foi ativo *in vitro* contra *Aspergillus flavus* e *Colletotrichum gloeosporioides* pelo método do Disco de Difusão em uma concentração de 25 mmol/L. Este teste permitiu a seleção de *C. gloeosporioides* para estudos de dose-inibição, devido à maior atividade apresentada contra este fungo. A atividade antifúngica dos complexos de ditiocarbimatos com dibutilestanho foi estudada em diferentes concentrações pelo método *Poison Food* contra *C. gloeosporioides*. Todos foram ativos sendo o dibutilbis(*N*-4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) de tetrafenilfosfônio o mais ativo, com IC_{50} igual a 6,2 μM , e IC_{90} igual a 0,96 mM.

ABSTRACT

DIAS, Letícia Costa, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, February 2011. **Synthesis, characterization and antifungal activity evaluation of organometallic tin(IV) derivatives sulfonyldithiocarbimates.** Adviser: Mayura Marques Magalhães Rubinger. Co-advisers: Marcelo Ribeiro Leite de Oliveira and Laércio Zambolim.

This work describes the syntheses of nineteen compounds derived from sulfonyldithiocarbimates: five complexes obtained from dibutyltin dichloride, nine from triphenyltin chloride, and five from tributyltin chloride. The parent sulfonamides (RSO_2NH_2), $\text{R} = 4\text{-FC}_6\text{H}_4$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{C}_4\text{H}_9$ and $-\text{C}_8\text{H}_{17}$, were prepared from the respective sulfonyl chlorides (RSO_2Cl) in reaction with concentrated ammonia solution. The other sulfonamides, where $\text{R} = 4\text{-FC}_6\text{H}_4$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{C}_4\text{H}_9$ and $-\text{C}_8\text{H}_{17}$, were obtained commercially. Potassium sulfonyldithiocarbimates dihydrate ($\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2\text{K}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) were obtained from the sulfonamides in reaction with one equivalent of carbon disulfide and two equivalents of potassium hydroxide in *N,N*-dimethylformamide. These sulfonyldithiocarbimates were common intermediates for the preparation of the complexes synthesized. The reaction of two equivalents of the potassium sulfonyldithiocarbimates with one equivalent of dibutyltin dichloride and two equivalents of tetraphenylphosphonium chloride yielded the compounds with the general formula $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Sn}(\text{Bu})_2(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$, where $\text{R} = 4\text{-FC}_6\text{H}_4$, $4\text{-ClC}_6\text{H}_4$, $4\text{-BrC}_6\text{H}_4$, $4\text{-IC}_6\text{H}_4$ and C_6H_5 . Complexes of the general formula $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{Sn}(\text{Bu})_3(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)]$, where $\text{R} = 4\text{-FC}_6\text{H}_4$, $4\text{-ClC}_6\text{H}_4$, $4\text{-BrC}_6\text{H}_4$, $4\text{-IC}_6\text{H}_4$ e C_6H_5 , were prepared from tributyltin chloride in reaction with equimolar amounts of the potassium sulfonyldithiocarbimates and tetraphenylphosphonium chloride, in methanol. The tin complexes of the general formula $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{Sn}(\text{Ph})_3(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)]$, where $\text{R} = 4\text{-FC}_6\text{H}_4$, $4\text{-ClC}_6\text{H}_4$, $4\text{-BrC}_6\text{H}_4$, $4\text{-IC}_6\text{H}_4$, C_6H_5 , CH_3 , C_2H_5 , C_4H_9 and C_8H_{17} , were prepared from triphenyltin chloride in reaction with equimolar amounts of the potassium sulfonyldithiocarbimates and tetraphenylphosphonium chloride, in *N,N*-dimethylformamide. The elemental analyses (CHN), infrared, ^1H , ^{13}C and ^{119}Sn nuclear magnetic resonance spectra, and Mössbauer ^{119}Sn data were consistent with the proposed formulae. X-ray diffraction studies on monocrystals of compound $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Sn}(\text{Bu})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$ showed that tin(IV)

coordinates to two butyl groups, and one sulfur and one nitrogen atom of each dithiocarbamate group. However the bond distances of Sn-N are in the limit between a formal chemical bond and an intramolecular interaction. The compound $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Sn}(\text{Bu})_2(4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$ was active *in vitro* against *Aspergillus flavus* and *Colletotrichum gloeosporioides* by the Disc Diffusion method at 25 mmol/L. *C. gloeosporioides* was selected for dose-inhibition studies due to the greater activity observed. The antifungal activity of the complexes of dithiocarbamate with dibutyltin(IV) were evaluated by the *Poison Food* method against *C. gloeosporioides* in different concentrations. All the compounds were active, tetraphenylphosphonium dibutylbis(*N*-4-fluorophenylsulphonyldithiocarbamate)stannate(IV) being the most active, with IC_{50} of 6,2 μM , and IC_{90} of 0,96 mM.

INTRODUÇÃO GERAL

As plantas estão sujeitas a doenças causadas por diversos fungos. Os microrganismos fitopatogênicos podem ocasionar a diminuição do poder de germinação e da produtividade, odor desagradável, mudanças nas propriedades químicas e nutricionais da planta, perda de qualidade. Além disso, algumas espécies de fungos produzem compostos tóxicos como as micotoxinas, contaminando os alimentos.

O arsenal de produtos químicos que a tecnologia moderna coloca à disposição do agricultor para controlar doenças de plantas está sempre se renovando. Alguns produtos caem em desuso, por serem pouco eficientes, gerarem resistência ou por limitações toxicológicas. Outros, mais eficientes e com menos restrições de uso, são lançados continuamente ao mercado (KIMATI et *al.*, 1986). Entretanto, com a repetição das aplicações de um mesmo princípio ativo, os agentes causais da doença, notadamente os fungos, adquirem resistência. Dessa forma, a necessidade de estudos constantes por novos compostos ativos com diferentes modos de ação é de fundamental importância.

Os ditiocarbamatos são uma classe de compostos orgânicos amplamente estudados e com algumas aplicações. Em 1931 foi descoberta sua ação fungicida e a partir de 1945 passaram a ser empregados na agricultura (ABETA, 1967). Estudos recentes relatam que organoestânicos derivados de ditiocarbamatos apresentam atividade contra fungos leveduriformes (MENEZES et *al.*, 2005; MENEZES et *al.*, 2008; KHAN et *al.*, 2008).

Os ditiocarbimatos são estruturalmente semelhantes aos ditiocarbamatos (Figura 1). A principal diferença está no tipo de ligação entre o átomo de carbono e o de nitrogênio em seu grupo funcional. Enquanto nos ditiocarbamatos essa ligação é simples, nos ditiocarbimatos ela é formalmente dupla. Tal diferença provoca mudanças na configuração eletrônica dos compostos, tornando os ditiocarbamatos ânions monovalentes e os ditiocarbimatos ânions bivalentes, o que proporciona propriedades físico-químicas diferentes entre esses compostos (OLIVEIRA et *al.*, 2007).

Apesar da relativa semelhança estrutural entre os ditiocarbamatos e ditiocarbimatos, pouco se conhece sobre as propriedades dos compostos

organoestânicos derivados de ditiocarbimatos. Alguns estudos (REIS, et al., 2009; MIRANDA, 2010) abordaram somente a síntese e caracterização estrutural, mas nenhuma aplicação promissora.

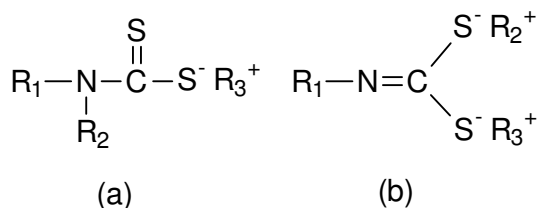


Figura 1: Estruturas gerais para ânions ditiocarbimatos (a) e ditiocarbimatos (b).

Sabendo-se que complexos de zinco contendo ânions ditiocarbimatos são antifúngicos (ALVES, 2009) e que alguns compostos de estanho, sobretudo os organometálicos, apresentam atividades bactericidas, fungicidas, pesticidas, inseticidas, moluscidas (OMAE, 1989) decidiu-se aprofundar os estudos sobre a atividade biológica de organoestânicos derivados de ditiocarbimatos.

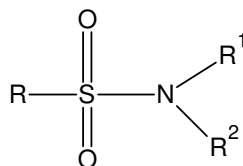
Este trabalho está organizado em dois capítulos. O capítulo 1 descreve os detalhes experimentais das sínteses de sulfonilditiocarbimatos de potássio e seus compostos de estanho(IV) a partir do dicloreto de dibutilestanho, cloretos de tributilestanho e trifenilestanho. Esses compostos foram caracterizados por temperaturas de fusão, espectroscopias no infravermelho, de ressonância magnética nuclear de ^1H , ^{13}C e ^{119}Sn , e Mössbauer de ^{119}Sn . Para os compostos que forneceram cristais adequados foram realizados estudos por difração de raios-X. No capítulo 2 são relatados estudos sobre a atividade antifúngica *in vitro* dos complexos de dibutilestanho com sulfonilditiocarbimatos contra os fungos *Aspergillus flavus* e *Colletotrichum gloeosporioides* pelo método do Disco de Difusão e contra o fungo *C. gloeosporioides* pelo método *Poison Food*.

CAPÍTULO 1

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS ORGANOMETÁLICOS DE ESTANHO(IV) DERIVADOS DE SULFONILDITIOCARBIMATOS

1.1 INTRODUÇÃO

A Figura 2 mostra a estrutura geral de uma sulfonamida. A variação dos grupos R ligados ao enxofre ou ao nitrogênio produz compostos com propriedades físicas, químicas e biológicas diferentes.



R, R¹, R² = Grupo alquila, arila, ou H

Figura 2: Representação da estrutura geral de uma sulfonamida.

Muitas sulfonamidas, especialmente as arilsulfonamidas com substituintes halogenados possuem atividade bactericida, fungicida e herbicida (SAHA et al., 2000). Ademais, as sulfonamidas apresentam uma vasta aplicação farmacêutica, sendo utilizadas no controle de doenças da tireóide, atuam na liberação da insulina (ÖZBEK, 2007), no tratamento das infecções do sistema nervoso central, respiratório, gastrointestinal e do trato urinário. Algumas apresentam citotoxicidade *in vitro* contra células pulmonares cancerosas (BADAWI et al., 2008).

Os sulfonilditiocarbimatos podem ser obtidos a partir da reação de sulfonamidas com dissulfeto de carbono em meio alcalino, de acordo com o Esquema 1. Como os ditiocarbimatos são necessariamente diânions, são gastos dois equivalentes de base para cada equivalente de sulfonamida. Segundo FRANCA (2006), os ditiocarbimatos de potássio são, geralmente, sólidos amarelos e possuem moléculas de água em suas redes cristalina.



Esquema 1: Esquema geral de obtenção dos sulfonilditiocarbimatos de potássio.

Em 1965 Fackler e Coucovanis sintetizaram o primeiro complexo metálico com um ligante ditiocarbimato. Entretanto, somente em 1968 a estrutura do complexo de níquel $[\text{Ni}(\text{NCN}=\text{CS}_2)]^{2-}$ foi determinada por estudos de difração de raios-X (COTTON e HARRIS, 1968).

O primeiro complexo metálico com um ligante sulfonilditiocarbimato foi obtido por Oliveira e colaboradores em 1997. Esse trabalho descreve a síntese e caracterização por difração de raios-X de $(\text{NBu}_4)_2[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$ (OLIVEIRA et al., 1997).

A partir de então, complexos de vários metais de transição com sulfonilditiocarbimatos foram sintetizados, como por exemplo, complexos de cobalto (OLIVEIRA et al., 1999), níquel (OLIVEIRA et al., 2002), paládio (OLIVEIRA et al., 2003), zinco (PÉRPETUO et al., 2003), platina (OLIVEIRA et al., 2004), ouro (AMIM et al., 2006).

Em 2009, foi publicado o primeiro artigo sobre a síntese e caracterização estrutural de um complexo de estanho derivado de sulfonilditiocarbimato: $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{NO}_2\text{S}_3)_3]$ (REIS et al., 2009).

Outros organoestânicos, também derivados de sulfonilditiocarbimatos foram sintetizados por REIS (2009): $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Sn}(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_3]$, $(\text{Ph}_4\text{P})_2\{\text{Sn}(\text{Bu})_2(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2\}$ e $(\text{BuN})_2[\text{Sn}(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_3]$, e MIRANDA (2010): $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Sn}(\text{Me})_2(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$ e $[\text{Sn}(\text{Me})_2(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)]$.

Os compostos organoestânicos estão inseridos no grupo dos organometálicos e caracterizam-se pela presença de um átomo de estanho ligado covalentemente a pelo menos um átomo de carbono (PELLERITO et al., 2006). Quimicamente, estes compostos são representados pela fórmula $\text{R}_n\text{SnX}_{4-n}$ (R = fenil, butil, metil, etc e X = halogênio) e podem ser classificados como mono-, di-, tri- ou tetrassubstituídos (PELLERITO e NAGY, 2002).

A natureza e o número de grupos orgânicos ligados ao estanho causam um profundo efeito nas propriedades químicas e biológicas dos organoestânicos, permitindo diversas aplicações (GODOI et al., 2003). Nos anos cinquenta observou-se um crescimento notável na utilização de derivados organoestânicos. Após as primeiras utilizações desses compostos como

catalisadores na indústria de PVC (STARNES Jr., 2002) estes passaram a ser empregados como bactericidas, fungicidas, pesticidas, inseticidas, moluscicidas (OMAE, 1989 e VIEIRA et al., 2010). Atividades diversas envolvendo compostos organoestânidos como agentes antimicrobianos, antitumorais, antimaláricos e antiinflamatórios também têm sido relatadas (GIELEN, 1996; NATH et al., 2005; NATH et al., 2010). Estes compostos são aplicados tanto na área farmacológica como em nano-tecnologia, como precursores de semicondutores (EVANS e KARPEL, 1995; COSTA et al., 2000). Na última década, descobriu-se que eles têm futuro no estudo de processos catalíticos envolvendo fixação de CO₂ (NICHIO et al., 2000; LLORCA et al., 2001).

A fim de aprofundar os estudos sobre a química e a atividade biológica de organoestânicos derivados de sulfonilditiocarbimatos, neste trabalho foram sintetizados complexos a partir de dibutil, tributil e trifenilestanho. Este capítulo descreve sua preparação e a comprovação das estruturas químicas propostas através de análises elementares de C, H, e N, espectroscopias no infravermelho, de ressonância magnética nuclear de ¹H, ¹³C e ¹¹⁹Sn, espectroscopia Mössbauer de ¹¹⁹Sn e, para algumas amostras cristalinas, difração de raios-X.

Espera-se que o presente trabalho contribua para ampliar os conhecimentos a respeito das propriedades físico-químicas e espectroscópicas dos ditiocarbimatos e seus complexos de estanho.

1.2 MATERIAL E MÉTODOS

1.2.1. Reagentes e Solventes

Para a síntese dos compostos foram utilizados os seguintes reagentes (fornecedor): cloreto de 4-fluorobenzenossulfonila 98% (Alfa Aesar), cloreto de etanossulfonila 98%, $\rho = 1,37 \text{ g.cm}^{-3}$ (Aldrich), cloreto de butanossulfonila 98%, $\rho = 1,23 \text{ g.cm}^{-3}$ (Aldrich), cloreto de octanossulfonila 98%, $\rho = 1,10 \text{ g.cm}^{-3}$ (Aldrich), metanossulfonamida (Aldrich), 4-clorobenzenossulfonamida 98% (Alfa Aesar), 4-bromobenzenossulfonamida (Aldrich), 4-iodobenzenossulfonamida (Aldrich), benzenossulfonamida (Aldrich), solução concentrada de amônia 25%, $\rho = 0,91 \text{ g.cm}^{-3}$ (Vetec), sulfato de sódio anidro (Vetec), hidróxido de potássio (Vetec), dissulfeto de carbono (Vetec), cloreto de tetrafenilfosfônio 98% (Alfa Aesar), dicloreto de dibutilestanho 96% (Alfa Aesar), cloreto de tributilestanho 96%, $\rho = 1,21 \text{ g.cm}^{-3}$ (Alfa Aesar), cloreto de trifenilestanho 95% (Aldrich).

Os solventes utilizados foram *N,N*-dimetilformamida, acetona, acetato de etila, éter dietílico, metanol, etanol, diclorometano, clorofórmio, hexano e dimetilsulfóxido, todos adquiridos da Vetec.

1.2.2. Aparelhos e Equipamentos

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

Os espectros no infravermelho foram realizados num espectrofotômetro FT-IR 1000 modelo PERKIN ELMER na região entre $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$, utilizando-se pastilhas de KBr para determinação das sulfonamidas e ditiocarbimatos. Os espectros dos compostos organometálicos foram obtidos a partir de pastilhas de CsI na região entre $200\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$. As amostras foram preparadas utilizando-se 2 mg do composto a ser analisado. Para um estudo comparativo entre as sulfonamidas e ditiocarbimatos com os compostos organometálicos, os espectros das sulfonamidas e ditiocarbimatos também foram registrados em pastilhas de CsI.

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) foram feitos nos aparelhos VARIAN MERCURY plus 300 (300 MHz para ^1H ; 75 MHz para

¹³C) do Departamento de Química da UFV. Para obtenção dos espectros foram dissolvidos 20 a 30 mg de cada composto em clorofórmio deuterado, sendo utilizado o TMS como referência. Os espectros de RMN ¹¹⁹Sn em 75 MHz foram feitos em aparelho Bruker AVANCE DPX 200 no Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

A análise por espectroscopia Mössbauer ¹¹⁹Sn foi realizada no espectrômetro Mössbauer CMTE modelo MA250 acoplado a um Criostato Ótico modelo SVT-400 com amostras no estado sólido. Os dados de espectroscopia Mössbauer foram coletados à temperatura de 78K em um espectrômetro de aceleração constante convencional com uma fonte de CaSnO₃ mantido à temperatura ambiente. Todos os valores do deslocamento isomérico relatados neste trabalho são dados em relação a esta fonte. A calibração da velocidade do instrumento foi feita a temperatura ambiente com folha enriquecida de ⁵⁷Fe. Os espectros Mössbauer ¹¹⁹Sn foram obtidos no Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear (CDTN) em Belo Horizonte, MG.

As análises elementares de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio foram realizadas no aparelho PERKIN ELMER 2400 do Departamento de Solos da UFV.

Os experimentos de difração de raios-X, para a determinação das estruturas, foram realizados em um difratômetro no Departamento de Química da UFMG.

1.2.3. Cromatografia em Camada Delgada (CCD)

Foram utilizadas placas prontas de sílica gel 60 (espessura de 250 µm) da Sigma-Aldrich sobre alumínio, como indicador fluorescente para a CCD. Utilizaram-se como reveladores câmara de luz UV de $\lambda = 254$ nm e solução alcoólica de ácido fosfomolibdico (4,0 g de ácido/ 100,0 mL de etanol comercial).

1.2.4. Outros aparelhos e equipamentos

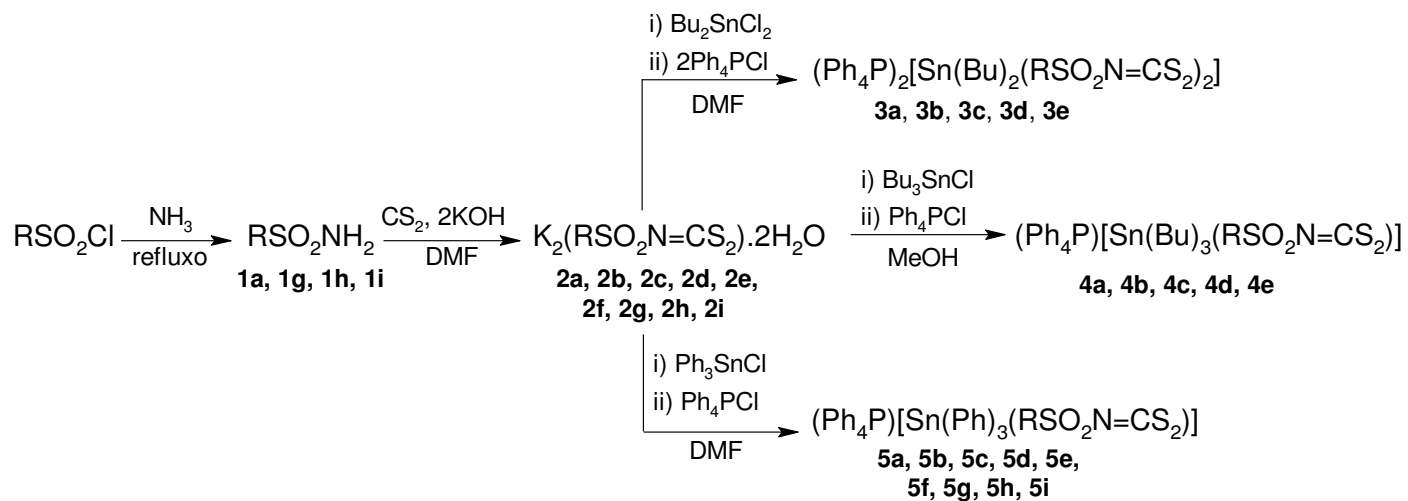
Durante o desenvolvimento da rota sintética foram necessários dessecador com agente dessecante CaCl₂ e sílica gel azul acoplado a bomba

de vácuo (MARCONI) para secagem dos produtos obtidos; evaporador rotatório para concentrar fases orgânicas sob pressão reduzida; placa agitadora com aquecimento para desenvolvimento das reações; balança de precisão (0,0001 g) Mettler Toledo (AB-204) para pesagem; estufa para secagem de vidrarias.

1.2.5. Sínteses

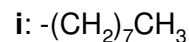
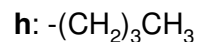
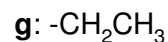
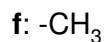
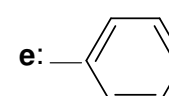
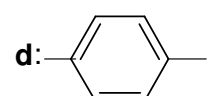
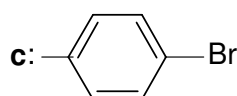
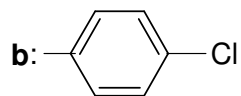
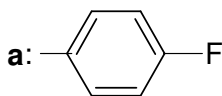
O Esquema 2 mostra a rota sintética simplificada dos complexos de estanho.

Utilizaram-se os seguintes códigos para facilitar a referência aos compostos a serem estudados: às sulfonamidas foi atribuído o número **1**; os sais de ditiocarbimatos de potássio tiveram código **2**, os complexos de estanho sintetizados com dicloreto de dibutilestanho receberam o código **3**, os complexos de estanho sintetizados com cloreto de tributilestanho tiveram código **4** e os complexos de estanho sintetizados com cloreto de trifenilestanho tiveram código **5**. As letras **a, b, c, d, e, f, g, h, e i** referem-se aos grupos 4-F-C₆H₄, 4-Cl-C₆H₄, 4-Br-C₆H₄, 4-I-C₆H₄, -C₆H₅, -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃, respectivamente. Encontram-se no Anexo A, na página 110, as estruturas propostas para todos os compostos sintetizados.



- 1- Sulfonamidas.
- 2- R-sulfonilditiocarbimato de potássio.
- 3- dibutilbis(R-sulfonilditiocarbimato)estanato(IV) de tetrafenilfosfônio.
- 4- tributil(R-sulfonilditiocarbimato)estanato(IV) de tetrafenilfosfônio.
- 5- trifenil(R-sulfonilditiocarbimato)estanato(IV) de tetrafenilfosfônio.

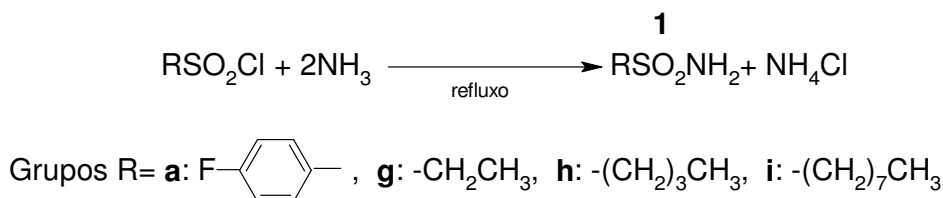
Grupos R:



Esquema 2: Representação das rotas sintéticas utilizadas para a preparação dos complexos de estanho.

1.2.6. Síntese das Sulfonamidas

O Esquema 3 mostra a síntese das sulfonamidas. Foram sintetizadas as sulfonamidas **1a**, **1g**, **1h** e **1i**, de acordo com procedimentos descritos na literatura para substâncias semelhantes (VOGEL, 1983). As demais foram adquiridas comercialmente.



Esquema 3: Síntese das Sulfonamidas.

A um balão de fundo redondo contendo 50,0 mL de solução concentrada de amônia (25%; $\rho = 0,91 \text{ g.cm}^{-3}$) foram adicionados 25,0 g do cloreto de 4-fluorobenzenosulfonila 98%. Adicionaram-se mais 200,0 mL de solução concentrada de amônia e um condensador de bola foi adaptado ao balão.

Para os cloretos de alquilsulfonila, as reações foram realizadas em um balão bitubulado contendo 50,0 mL de solução concentrada de amônia. Um condensador de bola foi adaptado ao balão e, posteriormente, foram adicionados 5,0 mL do cloreto de alquilsulfonila apropriado.

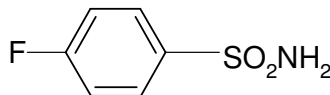
Deixou-se sob aquecimento e agitação até atingir a temperatura de refluxo. Após 25 minutos de refluxo em banho de glicerina, deixou-se esfriar e adicionaram-se 500 mL de água destilada fria, havendo a precipitação das sulfonamidas **1a** e **1i**. Filtrou-se o produto em funil de vidro sinterizado G4 sob vácuo e lavou-se com água destilada fria (5 x 80 mL).

Para a obtenção das sulfonamidas **1g** e **1h** evaporou-se aproximadamente metade da solução aquosa no próprio banho de glicerina. Após resfriamento até a temperatura ambiente, realizou-se extração líquido-líquido com acetato de etila (10 x 15 mL). A fase aquosa foi separada e coletou-se a fase orgânica em um béquer. Adicionaram-se 1 a 2 g de sulfato de sódio anidro, filtrou-se em funil de Büchner e a solução resultante foi concentrada em evaporador rotatório.

As sulfonamidas foram obtidas como sólidos brancos e deixadas em dessecador sob pressão reduzida até massa constante para em seguida serem

caracterizadas. Os rendimentos para as sulfonamidas **1a**, **1g**, **1h** e **1i** foram 44, 63, 80 e 83%, respectivamente.

1.2.6.1. Características da 4-fluorobenzenossulfonamida (**1a**)



FM: C₆H₆NSO₂F

MM: 175,188 g.mol⁻¹

Aspecto: sólido branco.

Tf: 126,7 - 128,2 °C.

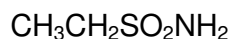
Solubilidade: solúvel em acetona, éter dietílico, etanol, acetato de etila, dmetilsulfóxido; insolúvel em água, clorofórmio e diclorometano.

CCD: Rf: 0,39 (hexano/acetato de etila 1:1).

Infravermelho (KBr, $\nu_{m\acute{a}x}/cm^{-1}$): 3361, 3260, 3109, 1911, 1587, 1493, 1408, 1337, 1291, 1227, 1177, 1150, 1093, 1013, 949, 914, 841, 832, 686, 670, 613, 558, 539, 490, 409.

Infravermelho (Csl, $\nu_{m\acute{a}x}/cm^{-1}$): 3364, 3264, 3114, 1589, 1495, 1411, 1338, 1293, 1242, 1178, 1151, 1102, 1015, 917, 842, 816, 687, 671, 558, 539, 491, 410, 375, 292, 230.

1.2.6.2. Características da etanossulfonamida (**1g**)



FM: C₂H₇NSO₂

MM: 109,156 g.mol⁻¹

Aspecto: sólido branco.

Tf: 50,4 - 51,8 °C.

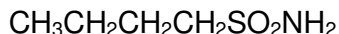
Solubilidade: solúvel em acetona, éter dietílico, etanol, acetato de etila, dmetilsulfóxido, diclorometano, clorofórmio, água; insolúvel em hexano.

CCD: Rf: 0,20 (hexano/acetato de etila 1:1).

Infravermelho (KBr, $\nu_{m\acute{a}x}/cm^{-1}$): 3355, 3265, 2995, 2974, 2945, 2884, 1560, 1458, 1321, 1287, 1237, 1145, 1149, 898, 731, 538, 494, 432.

Infravermelho (Csl, $\nu_{m\acute{a}x}/cm^{-1}$): 3356, 3268, 2992, 2883, 1568, 1458, 1320, 1288, 1239, 1144, 1051, 898, 788, 774, 734, 647, 539, 495, 434, 378, 368, 324, 279, 225.

1.2.6.3. Características da butanossulfonamida (1h)



FM: C₄H₁₁NSO₂

MM: 137,208 g.mol⁻¹

Aspecto: sólido branco.

Tf: 40,4 - 41,1 °C.

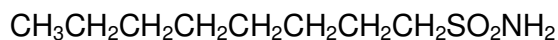
Solubilidade: solúvel em acetona, éter dietílico, etanol, acetato de etila, dimetilsulfóxido, diclorometano, clorofórmio, água; insolúvel em hexano.

CCD: Rf: 0,48 (hexano/acetato de etila 1:1).

Infravermelho (KBr, $\nu_{m\acute{a}x}/cm^{-1}$): 3341, 3253, 2954, 2933, 2875, 1543, 1468, 1421, 1299, 1272, 1161, 1137, 1099, 1062, 938, 899, 885, 808, 737, 701, 571, 513, 419.

Infravermelho (Csl, $\nu_{m\acute{a}x}/cm^{-1}$): 3358, 3260, 2966, 2928, 2882, 1470, 1300, 1273, 1142, 1101, 1064, 901, 886, 812, 739, 706, 574, 514, 499, 422, 367, 336, 279, 226.

1.2.6.4. Características da octanossulfonamida (1i)



FM: C₈H₁₉NSO₂

MM: 193,312 g.mol⁻¹

Aspecto: sólido branco.

Tf: 67,0 - 68,0 °C.

Solubilidade: solúvel em acetona, éter dietílico, etanol, acetato de etila, dimetilsulfóxido, diclorometano, clorofórmio; insolúvel em água e hexano.

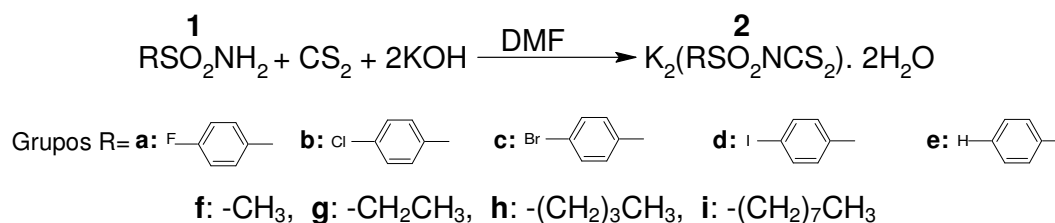
CCD: Rf: 0,59 (hexano/acetato de etila 1:1).

Infravermelho (KBr, $\nu_{\text{máx.}}/\text{cm}^{-1}$): 3355, 3248, 2955, 2919, 2847, 1543, 1461, 1411, 1338, 1308, 1289, 1259, 1218, 1139, 1099, 1047, 1005, 985, 911, 897, 792, 746, 723, 669, 591, 513, 478, 447.

Infravermelho (CsI, $\nu_{\text{máx.}}/\text{cm}^{-1}$): 3356, 3249, 2956, 2921, 2849, 1546, 1462, 1411, 1339, 1309, 1290, 1261, 1220, 1140, 1066, 986, 912, 898, 794, 747, 727, 670, 592, 514, 480, 448, 393, 364, 323, 279, 225.

1.2.7. Síntese dos *N*-(*R*-sulfonil)ditiocarbimatos de potássio diidratados

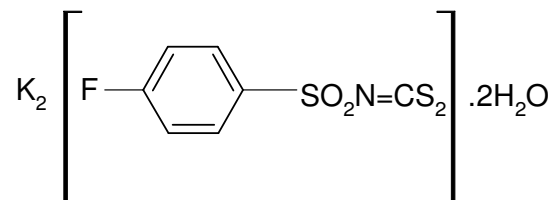
Os *N*-(*R*-sulfonil)ditiocarbimatos de potássio diidratados foram sintetizados seguindo procedimentos descritos na literatura (RUBINGER et al., 2006 e OLIVEIRA e BELLIS, 1999) para compostos semelhantes, como indicado no Esquema 4.



Esquema 4: Síntese dos *N*-(*R*-sulfonil)ditiocarbimato de potássio.

A um balão de fundo redondo contendo 15,0 mmol da sulfonamida apropriada, adicionaram-se 15,0 mL de *N,N*-dimetilformamida, 15,0 mmol de dissulfeto de carbono (0,90 mL) e 15,0 mmol de hidróxido de potássio em lentilhas (0,84 g). Deixou-se sob agitação até a dissolução total das lentilhas. Para obtenção de **2f** e **2g** as reações foram realizadas em banho de gelo e as demais à temperatura ambiente. A seguir adicionaram-se mais 15,0 mmol de hidróxido de potássio (0,84 g) deixando-se sob agitação até total consumo das lentilhas, indicando o término da reação. Posteriormente, adicionaram-se 15 mL de etanol gelado à solução formando um precipitado amarelo que foi filtrado a vácuo em funil de vidro sinterizado G4 e lavado com etanol gelado, acetato de etila e éter dietílico (5 x 15 mL), respectivamente. O sólido amarelo foi deixado em dessecador sob pressão reduzida até massa constante.

1.2.7.1. Características do *N*-(4-fluorofenilsulfonil)ditiocarbimato de potássio diidratado (2a)



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

MM: 363,554 g.mol⁻¹

Aspecto: sólido amarelo.

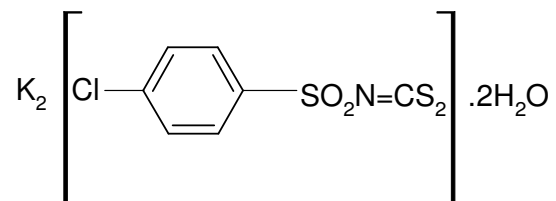
Tf: decomposição em torno de 255,6 - 256,1 °C.

Solubilidade: solúvel em água, metanol, dimetilsulfóxido; insolúvel em etanol, acetato de etila, clorofórmio, éter dietílico.

Infravermelho (KBr, $\nu_{\text{máx.}}/\text{cm}^{-1}$): 3482, 3324, 3173, 1653, 1591, 1493, 1404, 1298, 1261, 1217, 1135, 1081, 980, 947, 855, 825, 687, 649, 564, 551, 514, 435, 452.

Infravermelho (Csl, $\nu_{\text{máx.}}/\text{cm}^{-1}$): 3486, 1592, 1494, 1298, 1260, 1218, 1155, 1136, 1082, 980, 948, 856, 826, 688, 649, 564, 552, 436, 255, 228.

1.2.7.2. Características do *N*-(4-clorofenilsulfonil)ditiocarbimato de potássio diidratado (2b)



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

MM: 380,004 g.mol⁻¹

Aspecto: sólido amarelo.

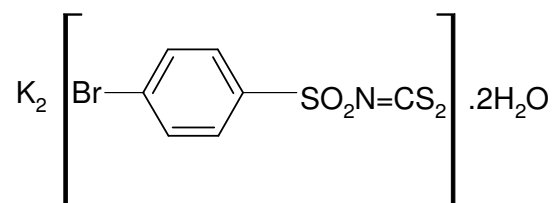
Tf: decomposição em torno de 215 - 233,7 °C.

Solubilidade: solúvel em água, metanol, dimetilsulfóxido; insolúvel em etanol, acetato de etila, éter dietílico, clorofórmio, acetona.

Infravermelho (KBr, $\nu_{m\acute{a}x./cm^{-1}}$): 3473, 3176, 1582, 1559, 1477, 1394, 1283, 1262, 1174, 1136, 1083, 1013, 976, 848, 815, 753, 677, 622, 564, 503, 476, 445.

Infravermelho (Csl, $\nu_{m\acute{a}x./cm^{-1}}$): 3480, 1583, 1478, 1394, 1284, 1262, 1175, 1136, 1084, 1014, 976, 849, 815, 753, 676, 622, 565, 477, 446, 237.

1.2.7.3. Características do *N*-(4-bromofenilsulfonil)ditiocarbimato de potássio diidratado (2c)



FM: $K_2C_7H_4NS_3O_2Br \cdot 2H_2O$

MM: 424,454 g.mol⁻¹

Aspecto: sólido amarelo.

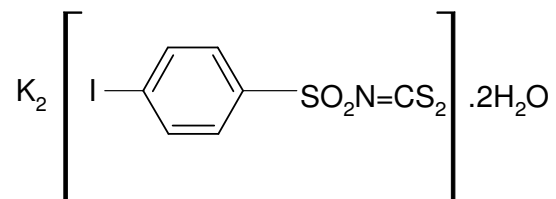
Tf: decomposição em torno de 218 - 224,1 °C.

Solubilidade: solúvel em água, metanol, dimetilsulfóxido; insolúvel em etanol, acetato de etila, éter dietílico, clorofórmio, acetona.

Infravermelho (KBr, $\nu_{m\acute{a}x./cm^{-1}}$): 3473, 3243, 3171, 1650, 1574, 1471, 1388, 1283, 1259, 1197, 1177, 1131, 1081, 1009, 975, 846, 810, 739, 670, 675, 615, 563, 499, 442, 414.

Infravermelho (Csl, $\nu_{m\acute{a}x./cm^{-1}}$): 3480, 3180, 1575, 1472, 1388, 1283, 1261, 1178, 1132, 1083, 1010, 975, 847, 811, 740, 674, 616, 564, 443, 415, 239, 221.

1.2.7.4. Características do *N*-(4-iodofenilsulfonil)ditiocarbimato de potássio diidratado (2d)



FM: $K_2C_7H_4NS_3O_2 \cdot 2H_2O$

MM: 471,454 $g \cdot mol^{-1}$

Aspecto: sólido amarelo.

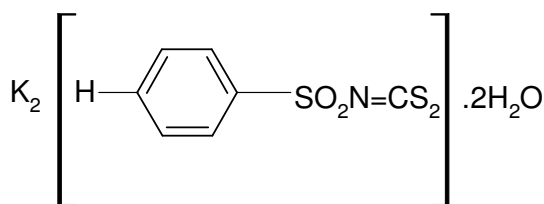
Tf: decomposição em torno de 215,8 - 256 °C.

Solubilidade: solúvel em água, metanol, dimetilsulfóxido; insolúvel em etanol, acetato de etila, éter dietílico, clorofórmio, acetona.

Infravermelho (KBr, $\nu_{máx}/cm^{-1}$): 3433, 3272, 3197, 1637, 1617, 1567, 1471, 1383, 1280, 1255, 1178, 1135, 1080, 1055, 1004, 970, 948, 854, 805, 732, 664, 611, 587, 565, 494.

Infravermelho (Csl, $\nu_{máx}/cm^{-1}$): 3444, 3201, 1568, 1472, 1384, 1280, 1255, 1179, 1135, 1081, 1005, 971, 855, 806, 733, 666, 611, 588, 566, 441, 355, 242, 232, 224.

1.2.7.5. Características do *N*-(fenilsulfonil)ditiocarbimato de potássio diidratado (2e)



FM: $K_2C_7H_5NS_3O_2 \cdot 2H_2O$

MM: 345,562 $g \cdot mol^{-1}$

Aspecto: sólido amarelo.

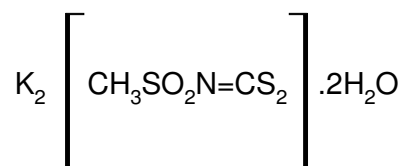
Tf: decomposição em torno de 206,2 - 206,5 °C.

Solubilidade: solúvel em água, metanol, dimetilsulfóxido; insolúvel em etanol, acetato de etila, éter dietílico, clorofórmio, acetona.

Infravermelho (KBr, $\nu_{máx}/cm^{-1}$): 3466, 3343, 3159, 1652, 1451, 1404, 1267, 1181, 1135, 1083, 1023, 972, 840, 750, 724, 683, 607, 576, 563, 447.

Infravermelho (Csl, $\nu_{máx}/cm^{-1}$): 3471, 3165, 1452, 1268, 1257, 1136, 1083, 1024, 972, 841, 751, 725, 684, 608, 577, 565, 445, 294, 240.

1.2.7.6. Características do *N*-(metilsulfonil)ditiocarbimato de potássio diidratado (2f)



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

MM: 283,496 g.mol⁻¹

Aspecto: sólido amarelo.

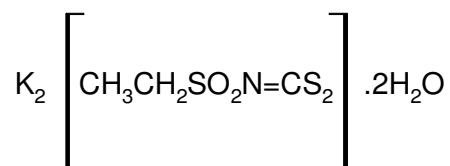
Tf: decomposição em torno de 221,1 - 266,1 °C.

Solubilidade: solúvel em água, dimetilsulfóxido; insolúvel em metanol, acetato de etila, éter dietílico, clorofórmio, acetona, diclorometano, etanol, hexano.

Infravermelho (KBr, $v_{\text{máx.}}/\text{cm}^{-1}$): 3521, 3011, 2989, 2911, 1635, 1508, 1416, 1325, 1271, 1231, 1081, 973, 869, 755, 643, 523, 489, 466.

Infravermelho (Csl, $v_{\text{máx.}}/\text{cm}^{-1}$): 3527, 3316, 3015, 2993, 2915, 1637, 1418, 1326, 1268, 1231, 1216, 1082, 974, 960, 870, 758, 645, 524, 491, 468, 420, 367, 352, 265, 248.

1.2.7.7. Características do *N*-(etilsulfonyl)ditiocarbimato de potássio diidratado (2g)



FM: $\text{K}_2\text{C}_3\text{H}_5\text{NS}_3\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

MM: 297,522 g.mol⁻¹

Aspecto: sólido amarelo.

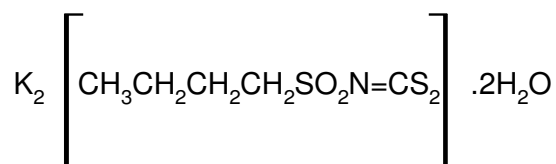
Tf: decomposição em torno de 210,9 - 222,7 °C.

Solubilidade: solúvel em água, dimetilsulfóxido; insolúvel em metanol, acetato de etila, éter dietílico, clorofórmio, acetona, diclorometano, etanol, hexano.

Infravermelho (KBr, $v_{\text{máx.}}/\text{cm}^{-1}$): 3403, 2974, 2936, 2876, 1628, 1455, 1408, 1372, 1297, 1243, 1214, 1124, 1111, 1051, 966, 859, 771, 725, 641, 572, 556, 515, 459.

Infravermelho (Csl, $\nu_{m\acute{a}x./cm^{-1}}$): 3421, 2976, 2937, 2878, 1629, 1456, 1409, 1373, 1297, 1263, 1243, 1214, 1126, 1112, 1052, 969, 862, 773, 727, 645, 574, 558, 518, 459, 399, 247, 229.

1.2.7.8. Características do *N*-(butilsulfonil)ditiocarbimato de potássio diidratado (2h)



FM: $K_2C_5H_9NS_3O_2 \cdot 2H_2O$

MM: 325,574 g.mol⁻¹

Aspecto: sólido amarelo.

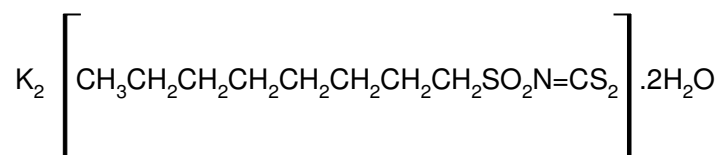
Tf: decomposição em torno de 152,3 - 207,5 °C.

Solubilidade: solúvel em água, dimetilsulfóxido; insolúvel em metanol, acetato de etila, éter dietílico, clorofórmio, acetona, diclorometano, etanol, hexano.

Infravermelho (KBr, $\nu_{m\acute{a}x./cm^{-1}}$): 3445, 2959, 2935, 2873, 1633, 1405, 1261, 1224, 1109, 967, 921, 858, 832, 757, 705, 645, 571, 523, 463.

Infravermelho (Csl, $\nu_{m\acute{a}x./cm^{-1}}$): 3415, 2960, 2873, 1634, 1406, 1260, 1225, 1106, 969, 922, 862, 833, 759, 706, 644, 572, 525, 465, 232, 224.

1.2.7.9. Características do *N*-(octilsulfonil)ditiocarbimato de potássio diidratado (2i)



FM: $K_2C_9H_{17}NS_3O_2 \cdot 2H_2O$

MM: 381,678 g.mol⁻¹

Aspecto: sólido amarelo.

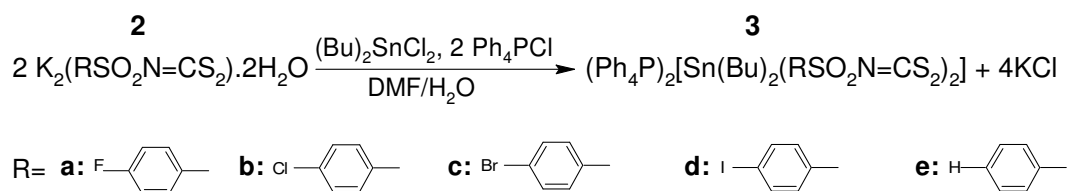
Tf: decomposição em torno de 151,4 - 266,7 °C.

Solubilidade: solúvel em água, dimetilsulfóxido; insolúvel em metanol, acetato de etila, éter dietílico, clorofórmio, acetona, diclorometano, etanol, hexano.

Infravermelho (KBr, $\nu_{\text{máx.}}/\text{cm}^{-1}$): 3354, 3173, 2955, 2919, 2854, 1653, 1633, 1457, 1403, 1375, 1285, 1273, 1255, 1236, 1202, 1112, 978, 862, 833, 757, 729, 652, 567, 527, 460.

Infravermelho (CsI, $\nu_{\text{máx.}}/\text{cm}^{-1}$): 3383, 2964, 2921, 2857, 1654, 1636, 1405, 1375, 1274, 1256, 1237, 1203, 1114, 980, 864, 833, 760, 730, 705, 604, 568, 528, 280, 226.

1.2.8. Síntese dos Dibutilbis(*N*-R-sulfonilditiocarbimato)estanato(IV) de tetrafenilfosfônio



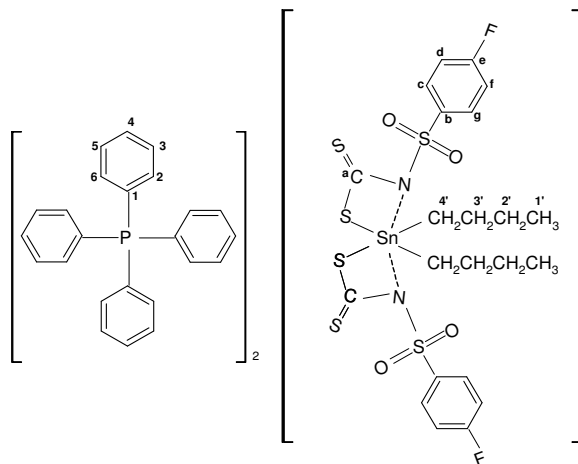
Esquema 5: Síntese dos Dibutilbis(*N*-R-sulfonilditiocarbimato)estanato(IV) de tetrafenilfosfônio.

A um balão de fundo redondo contendo uma solução de 2,00 mmol do ditiocarbimato de potássio diidratado apropriado adicionaram-se 15,0 mL de *N,N*-dimetilformamida e 1,00 mmol de dicloreto de dibutilestanho (0,317 g). A mistura ficou sob agitação por 1 hora e 30 minutos à temperatura ambiente. Em seguida, adicionaram-se 2,00 mmol do cloreto de tetrafenilfosfônio (0,765 g) solubilizados em 10,0 mL de água destilada gota a gota. O precipitado foi filtrado em funil de vidro sinterizado G4 sob vácuo e lavado com água destilada. O sólido branco obtido foi deixado em dessecador sob pressão reduzida até massa constante. Os rendimentos obtidos para os compostos **3a**, **3b**, **3c**, **3d** e **3e** foram 86, 94, 80, 99 e 89%, respectivamente.

Foram feitas tentativas de recristalização em acetona/água, metanol/água, clorofórmio/tolueno, acetona a quente/água em diversas proporções. Para o composto **3a** houve formação de cristais amarelos ao ser recristalizado com acetona/água (3:1) e o composto **3e** formou cristais brancos

ao ser recristalizado com acetona quente/água (3:1). Nas tentativas de recristalização dos compostos **3b**, **3c** e **3d** observou-se decomposição.

1.2.8.1. Características do dibutilbis(*N*-4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)-estano(IV) de tetrafenilfosfônio (**3a**)



FM: C₇₀H₆₆N₂S₆O₄P₂F₂Sn

MM: 1410,298 g.mol⁻¹

Aspecto: sólido branco.

Tf sólido amorfo: 121,7 -123,6 °C.

Tf cristal: 122,6 - 123,2 °C.

Solubilidade: solúvel em clorofórmio, diclorometano, dimetilsulfóxido, acetona, metanol; insolúvel em água, acetato de etila, hexano, éter dietílico, etanol.

CCD: R_f = 0,52 (acetato de etila /acetona 1:1).

Análise Elementar: Calculado: 59,61% C; 4,72% H; 1,99% N.

Experimental: 58,40% C; 4,55% H; 1,94% N.

Infravermelho (Csl, $\nu_{\text{máx.}}/\text{cm}^{-1}$): 3501, 3058, 2957, 2923, 2868, 1588, 1491, 1438, 1401, 1317, 1280, 1225, 1190, 1142, 1109, 1085, 996, 968, 836, 811, 758, 724, 691, 568, 546, 529, 455, 343, 304, 256.

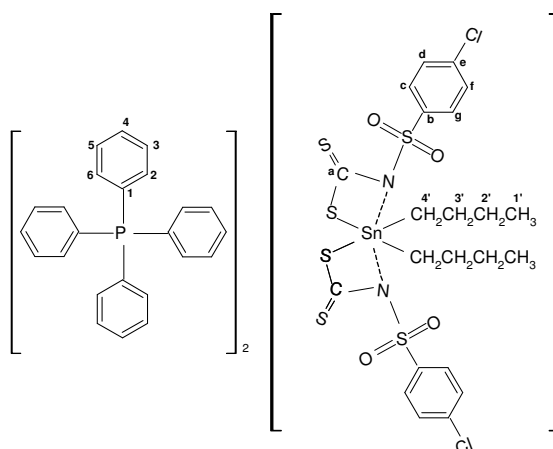
RMN de ¹³C (75 MHz) em CDCl₃ δ : 209,21 (Ca), 139,47 (d, $J = 2,6$ Hz, Cb), 130,62 (d, $J = 8,9$ Hz, Cc,Cg), 114,08 (d, $J = 22,4$ Hz, Cd,Cf), 163,77 (d, $J = 247,9$ Hz, Ce), 117,42 (d, $J = 89,3$ Hz, C1), 130,80 (d, $J = 12,6$ Hz, C2,C6), 134,41 (d, $J = 10,4$ Hz, C3,C5), 135,76 (d, $J = 2,9$ Hz, C4), 28,20 (C4'), 27,21 (C3'), 26,67 (C2'), 13,83 (C1').

RMN de ^1H (300 MHz) em CDCl_3 δ : 7,98-7,93 (m, 4H, Hc,Hg), 6,91 (t, 4H, $J = 8,7$ Hz, Hd,Hf), 7,66-7,58 (m, 16H, H2,H6), 7,79-7,72 (m, 16H, H3,H5), 7,90-7,84 (m, 8H, H4), 1,77-1,35 (m, 8H, H3',H4'), 1,21-1,07 (m, 4H, H2'), 0,66 (t, 6H, $J = 7,2$ Hz, H1').

RMN de ^{119}Sn (75 MHz) CDCl_3 δ : -220,0; -170,7; 128,3.

Mössbauer de ^{119}Sn : $\delta = 1,48$; $\Delta = 2,64$; $\Gamma = 0,86$ mm s $^{-1}$; $\rho = 1,78$.

1.2.8.2. Características do dibutilbis(*N*-4-clorofenilsulfonilditiocarbimato)-estanoato(IV) de tetrafenilfosfônio (3b)



FM: $\text{C}_{70}\text{H}_{66}\text{N}_2\text{S}_6\text{O}_4\text{P}_2\text{Cl}_2\text{Sn}$

MM: 1443,198 g.mol $^{-1}$

Aspecto: sólido branco.

Tf: 106,1 - 107,9 °C.

Solubilidade: solúvel em clorofórmio, diclorometano, dimetilsulfóxido, acetona, metanol; insolúvel em água, acetato de etila, hexano, éter dietílico, etanol.

CCD: $R_f = 0,67$ (acetato de etila /acetona 1:1).

Análise Elementar: Calculado: 58,25% C; 4,61% H; 1,94% N.

Experimental: 57,01% C; 4,77 % H; 1,85% N.

Infravermelho (Csl, $\nu_{\text{máx.}}/\text{cm}^{-1}$): 3508, 3058, 2958, 2923, 2867, 1669, 1586, 1476, 1438, 1392, 1316, 1273, 1189, 1142, 1110, 1086, 1016, 996, 980, 955, 820, 752, 725, 690, 616, 567, 528, 476, 342, 287, 259.

RMN de ^{13}C (50 MHz) em CDCl_3 δ : 209,44 (Ca), 142,05 (Cb), 129,77 (Cc,Cg), 127,33 (Cd,Cf), 135,97 (Ce), 117,44 (d, $J = 89,0$ Hz, C1), 130,78 (d, J

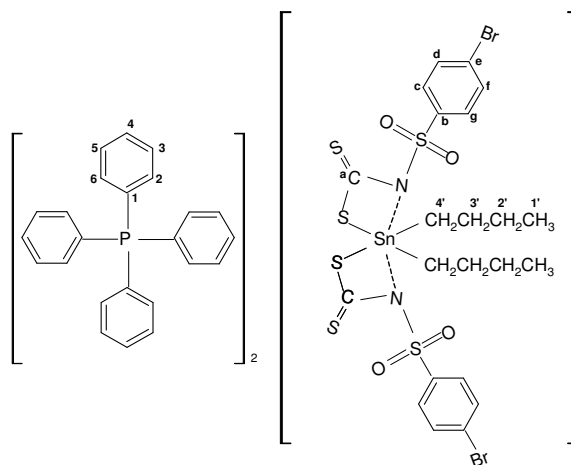
= 13,0 Hz, C2,C6), 134,36 (d, $J = 10,5$ Hz, C3,C5), 135,75 (d, $J = 3,0$ Hz, C4), 28,18 (C4'), 27,20 (C3'), 26,66 (C2'), 13,81 (C1').

RMN de ^1H (300 MHz) em CDCl_3 δ : 7,91 (d, 4H, $J = 1,2$ Hz, Hc,Hg), 7,25 (d, 4H, $J = 9,3$ Hz, Hd,Hf), 7,66-7,58 (m, 16H, H2,H6), 7,79-7,73 (m, 16H, H3,H5), 7,89-7,85 (m, 8H, H4), 1,71-1,35 (m, 8H, H3',H4'), 1,28-1,14 (m, 4H, H2'), 0,72 (t, 6H, $J = 7,2$ Hz, H1').

RMN de ^{119}Sn (75 MHz) CDCl_3 δ : -219,1; 128,7.

Mössbauer de ^{119}Sn : $\delta = 1,48$; $\Delta = 2,54$; $\Gamma = 0,89$ mm s $^{-1}$; $\rho = 1,72$.

1.2.8.3. Características do dibutilbis(*N*-4-bromofenilsulfonilditiocarbimato)estano(IV) de tetrafenilfosfônio (3c)



FM: $\text{C}_{70}\text{H}_{66}\text{N}_2\text{S}_6\text{O}_4\text{P}_2\text{Br}_2\text{Sn}$

MM: 1532,098 g.mol $^{-1}$

Aspecto: sólido branco.

Tf: 123,7 - 124,9 °C.

Solubilidade: solúvel em clorofórmio, diclorometano, dimetilsulfóxido, acetona, metanol; insolúvel em água, acetato de etila, hexano, éter dietílico, etanol.

CCD: Rf = 0,66 (acetato de etila /acetona 1:1).

Análise Elementar: Calculado: 54,87% C; 4,34% H; 1,83% N.

Experimental: 53,38% C; 4,16 % H; 1,82% N.

Infravermelho (Csl, $\nu_{\text{máx.}}/\text{cm}^{-1}$): 3507, 3059, 2957, 2923, 2867, 1586, 1575, 1484, 1437, 1387, 1313, 1273, 1141, 1110, 1084, 1012, 997, 953, 817, 757, 738, 724, 690, 606, 566, 528, 451, 417, 339, 307, 274.

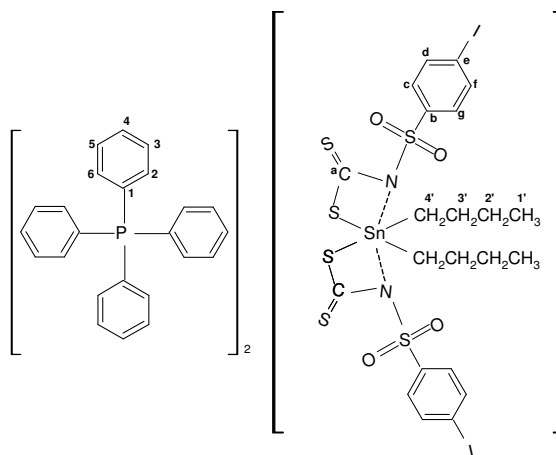
RMN de ^{13}C (75 MHz) em CDCl_3 δ : 209,76 (Ca), 142,85 (Cb), 130,27 (Cc,Cg), 130,57 (Cd,Cf), 124,83 (Ce), 117,66 (d, $J = 88,7$ Hz, C1), 130,06 (d, $J = 12,6$ Hz, C2,C6), 134,65 (d, $J = 10,3$ Hz, C3,C5), 136,03 (d, $J = 2,9$ Hz, C4), 28,46 (C4'), 27,50 (C3'), 26,94 (C2'), 14,10 (C1').

RMN de ^1H (300 MHz) em CDCl_3 δ : 7,89-7,83 (m, 12H, Hc,Hg e H4), 7,35 (d, 4H, $J = 8,4$ Hz, Hd,Hf), 7,65-7,58 (m, 16H, H2,H6), 7,80-7,72 (m, 16H, H3,H5), 1,85-1,35 (m, 8H, H3',H4'), 1,16-1,11 (m, 4H, H2'), 0,66 (t, 6H, $J = 7,2$ Hz, H1').

RMN de ^{119}Sn (75 MHz) CDCl_3 δ : -218,7; 128,9.

Mössbauer de ^{119}Sn : $\delta = 1,48$; $\Delta = 2,63$; $\Gamma = 0,85$ mm s $^{-1}$; $\rho = 1,78$.

1.2.8.4. Características do dibutilbis(*N*-4-iodofenilsulfonilditiocarbimato)-estano(IV) de tetrafenilfosfônio (3d)



FM: $\text{C}_{70}\text{H}_{66}\text{N}_2\text{S}_6\text{O}_4\text{P}_2\text{I}_2\text{Sn}$

MM: 1629,098 g.mol $^{-1}$

Aspecto: sólido branco.

Tf: 121,2 - 122,9 °C.

Solubilidade: solúvel em clorofórmio, diclorometano, dimetilsulfóxido, acetona, metanol; insolúvel em água, acetato de etila, hexano, éter dietílico, etanol.

CCD: $R_f = 0,61$ (acetato de etila /acetona 1:1).

Análise Elementar: Calculado: 51,60% C; 4,08% H; 1,72% N.

Experimental: 49,30% C; 3,89 % H; 1,76% N.

Infravermelho (Csl, $\nu_{\text{máx.}}/\text{cm}^{-1}$): 3486, 3057, 2955, 2921, 2872, 1586, 1568, 1484, 1438, 1381, 1341, 1306, 1268, 1144, 1109, 1083, 1055, 1007, 997, 964, 828, 812, 756, 727, 690, 603, 564, 528, 456, 389, 336, 262, 246.

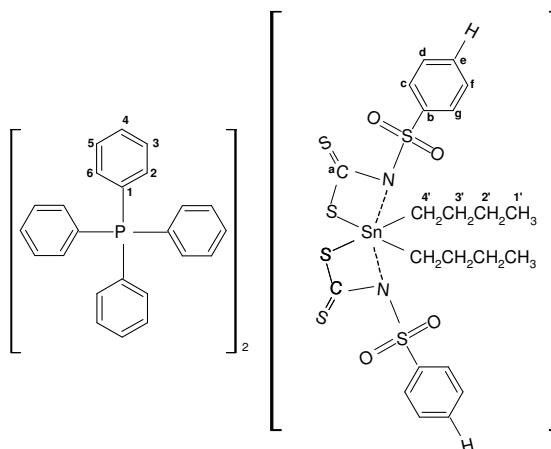
RMN de ^{13}C (75 MHz) em CDCl_3 δ : 209,85 (Ca), 142,50 (Cb), 130,27 (Cc,Cg), 136,61 (Cd,Cf), 96,00 (Ce), 117,67 (d, $J = 88,7$ Hz, C1), 131,06 (d, $J = 12,6$ Hz, C2,C6), 134,66 (d, $J = 10,4$ Hz, C3,C5), 136,04 (d, $J = 2,9$ Hz, C4), 28,45 (C4'), 27,51 (C3'), 26,85 (C2'), 14,13 (C1').

RMN de ^1H (300 MHz) em CDCl_3 δ : 7,90-7,85 (m, 12H, Hc,Hg e H4), 7,49-7,35 (m, 4H, Hd,Hf), 7,65-7,58 (m, 16H, H2,H6), 7,78-7,72 (m, 16H, H3,H5), 1,84-1,37 (m, 8H, H3',H4'), 1,28-1,15 (m, 4H, H2'), 0,69 (t, 6H, $J = 7,2$ Hz, H1').

RMN de ^{119}Sn (75 MHz) CDCl_3 δ : -230,7; 128,8.

Mössbauer de ^{119}Sn : $\delta = 1,49$; $\Delta = 2,58$; $\Gamma = 0,89$ mm s $^{-1}$; $\rho = 1,73$.

1.2.8.5. Características do dibutilbis(*N*-fenilsulfonilditiocarbimato)-estano(IV) de tetrafenilfosfônio (3e)



FM: $\text{C}_{70}\text{H}_{68}\text{N}_2\text{S}_6\text{O}_4\text{P}_2\text{Sn}$

MM: 1374,314 g.mol $^{-1}$

Aspecto: sólido branco.

Tf: 128,7 - 132,1 °C.

Tf cristal: 129,8 - 130,7 °C

Solubilidade: solúvel em clorofórmio, diclorometano, dimetilsulfóxido, acetona, metanol; insolúvel em água, acetato de etila, etanol.

CCD: Rf = 0,56 (acetato de etila /acetona 1:1).

Análise Elementar: Calculado: 61,17% C; 4,99% H; 2,04% N.

Experimental: 61,06% C; 4,95 % H; 1,96% N.

Infravermelho (Csl, $\nu_{m\acute{a}x}/cm^{-1}$): 3445, 3056, 2956, 2922, 2853, 1623, 1586, 1484, 1438, 1306, 1284, 1188, 1164, 1143, 1109, 1087, 1025, 998, 965, 880, 825, 756, 723, 689, 616, 592, 568, 530, 460, 440, 348, 318, 264.

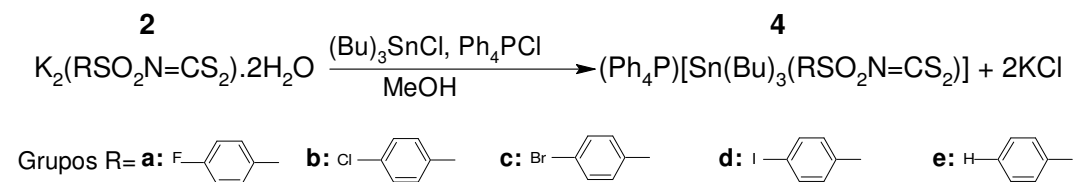
RMN de ^{13}C (75 MHz) em $CDCl_3$ δ : 209,12 (Ca), 143,81 (Cb), 130,34 (Cc,Cg), 128,34 (Cd,Cf), 127,54 (Ce), 117,67 (d, $J = 89,3$ Hz, C1), 131,06 (d, $J = 13,2$ Hz, C2,C6), 134,66 (d, $J = 10,4$ Hz, C3,C5), 136,01 (d, $J = 2,9$ Hz, C4), 28,47 (C4'), 27,45 (C3'), 26,94 (C2'), 14,13 (C1').

RMN de 1H (300 MHz) em $CDCl_3$ δ : 7,95-7,93 (m, 4H, Hc,Hg), 7,27-7,23 (m, 6H, Hd,He,Hf), 7,64-7,57 (m, 16H, H2,H6), 7,77-7,71 (m, 16H, H3,H5), 7,88-7,83 (m, 8H, H4), 1,84-1,38 (m, 8H, H3',H4'), 1,14-1,08 (m, 4H, H2'), 0,64 (t, 6H, $J = 7,2$ Hz, H1').

RMN de ^{119}Sn (75 MHz) $CDCl_3$ δ : -221,1; 128,4.

Mössbauer de ^{119}Sn : $\delta = 1,49$; $\Delta = 2,73$; $\Gamma = 0,85$ mm s $^{-1}$; $\rho = 1,83$.

1.2.9. Síntese dos Tributil(*N*-R-sulfonilditiocarbimato)estanato(IV) de tetrafenilfosfônio



Esquema 6: Síntese dos Tributil(*N*-R-sulfonilditiocarbimato)estanato(IV) de tetrafenilfosfônio.

A um balão de fundo redondo contendo uma solução de 1,08 mmol do ditiocarbimato de potássio diidratado apropriado em 10,0 mL de metanol foram adicionados 1,08 mmol do cloreto de tributilestanho (0,3 mL; $\rho = 1,21$ g.cm $^{-3}$; 96%). A mistura ficou sob agitação por 1 hora a temperatura ambiente. Em seguida, adicionaram-se 1,08 mmol do cloreto de tetrafenilfosfônio (0,4131 g) agitando-se por mais 30 minutos. Posteriormente, concentrou-se a solução no evaporador rotatório e obteve-se um sólido de aspecto gelatinoso que foi lavado com clorofórmio e filtrado em papel quantitativo. A seguir, concentrou-se o filtrado novamente no rota evaporador obtendo um sólido amarelo, que foi

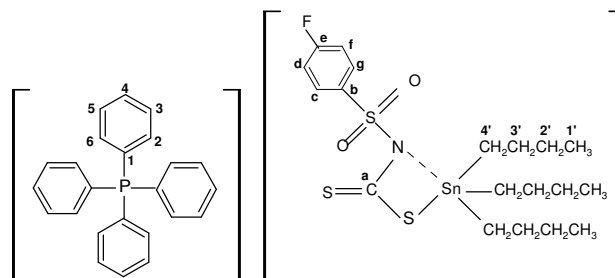
secado em dessecador sob pressão reduzida até massa constante. A Tabela 1 apresenta as quantidades do material de partida e rendimentos obtidos.

Os compostos **4a** e **4e** foram recristalizados em acetona/água (3:1) fornecendo cristais brancos.

Tabela 1: Quantidade dos materiais de partida, e rendimentos das sínteses dos tributil(*N*-*R*-sulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) de tetrafenilfosfônio

Composto obtido	Material de partida (ditiocarbimato) (g)	Quantidade de Produto (g)	Rendimento obtido (%)
4a	0,3926	0,8754	92
4b	0,4104	0,8748	91
4c	0,4584	0,9054	80
4d	0,5092	0,9728	92
4e	0,3732	0,8782	95

1.2.9.1. Características do tributil(*N*-4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)-estanoato(IV) de tetrafenilfosfônio (**4a**)



FM: C₄₃H₅₁NS₃O₂PSnF

MM: 878,718 g.mol⁻¹

Aspecto: sólido amarelo.

Tf sólido amorfo: 84,6 - 87,0 °C.

Tf cristal: 85,2 - 86,7 °C.

Solubilidade: solúvel em clorofórmio, diclorometano, dimetilsulfóxido, acetona; insolúvel em água, acetato de etila, etanol, éter dietílico.

CCD: R_f = 0,53 (acetato de etila /hexano 1:1).

Análise Elementar: Calculado: 58,77% C; 5,85% H; 1,59% N.

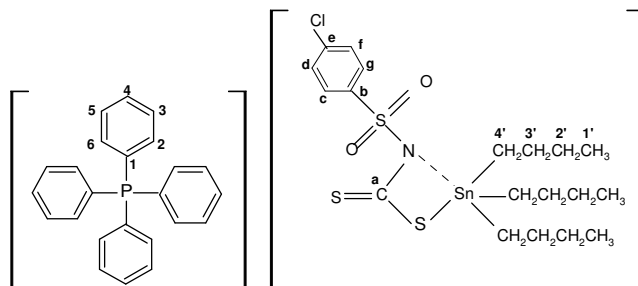
Experimental: 58,07% C; 6,36% H; 2,00% N.

Infravermelho (Csl, $\nu_{m\acute{a}x}/cm^{-1}$): 2956, 2924, 2868, 2846, 1589, 1492, 1437, 1379, 1340, 1278, 1230, 1143, 1109, 1084, 998, 960, 838, 753, 724, 690, 564, 546, 528, 456, 370, 307, 230.

RMN de ^{13}C (50 MHz) em $CDCl_3$ δ : 199,03 (Ca), 134,52 (Cb), 127,44 (Cc,Cg), 116,05 (d, $J = 22,3$ Hz, Cd,Cf), 163,34 (d, $J = 248,1$ Hz, Ce), 117,67 (d, $J = 88,9$ Hz, C1), 131,03 (d, $J = 12,8$ Hz, C2,C6), 134,63 (d, $J = 10,3$ Hz, C3,C5), 136,00 (d, $J = 3,0$ Hz, C4), 28,88 (C4'), 27,34 (C3'), 16,07 (C2'), 13,85 (C1').

RMN de 1H (300 MHz) em $CDCl_3$ δ : 7,91 (m, 2H, Hc,Hg), 6,73 (t, $J = 8,7$ Hz, 2H, Hd,Hf), 7,65-7,58 (m, 8H, H2,H6), 7,78-7,72 (m, 8H, H3,H5), 7,88-7,86 (m, 4H, H4), 1,60-1,50 (m, 6H, H4'), 1,39-1,25 (m, 6H, H3'), 1,07 (t, $J = 8,4$ Hz, 6H, H2'), 0,89 (t, 9H, $J = 7,2$ Hz, H1').

1.2.9.2. Características do tributil(*N*-4-clorofenilsulfonilditiocarbimato)-estanoato(IV) de tetrafenilfosfônio (4b)



FM: $C_{43}H_{51}NS_3O_2PSnCl$

MM: $895,168 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Aspecto: sólido amarelo.

Tf sólido amorfo: 119,3 - 121,5 °C.

Solubilidade: solúvel em clorofórmio, diclorometano, dimetilsulfóxido, acetona; insolúvel em água, acetato de etila, etanol, éter dietílico.

CCD: $R_f = 0,59$ (acetato de etila /hexano 1:1).

Análise Elementar: Calculado: 57,69% C; 5,74% H; 1,57% N.

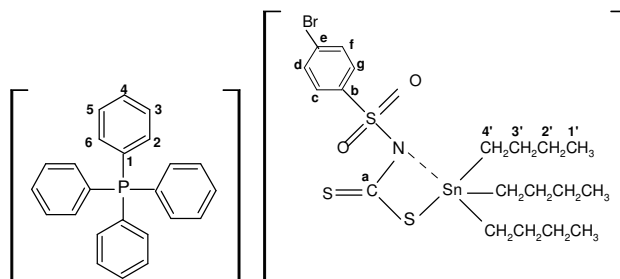
Experimental: 58,33% C; 5,86% H; 2,15% N.

Infravermelho (Csl, $\nu_{m\acute{a}x}/cm^{-1}$): 2956, 2924, 2868, 2854, 1586, 1481, 1436, 1393, 1270, 1146, 1109, 1087, 1015, 998, 960, 823, 753, 724, 690, 616, 562, 528, 478, 370, 250, 226.

RMN de ^{13}C (75 MHz) em CDCl_3 δ : 193,43 (Ca), 142,54 (Cb), 129,78 (Cc,Cg), 127,78 (Cd,Cf), 134,61 (Ce), 117,62 (d, $J = 88,1$ Hz, C1), 131,04 (d, $J = 12,9$ Hz, C2,C6), 134,61 (d, $J = 10,2$ Hz, C3,C5), 136,07 (d, $J = 2,9$ Hz, C4), 28,90 (C4'), 27,39 (C3'), 16,06 (C2'), 13,90 (C1').

RMN de ^1H (300 MHz) em CDCl_3 δ : 7,91 (m, 2H, Hc,Hg), 7,21 (d, $J = 8,7$ Hz, 2H, Hd,Hf), 7,64-7,57 (m, 8H, H2,H6), 7,79-7,73 (m, 8H, H3,H5), 7,90-7,85 (m, 4H, H4), 1,63-1,49 (m, 6H, H4'), 1,35-1,26 (m, 6H, H3'), 1,06 (t, $J = 8,4$ Hz, 6H, H2'), 0,89 (t, 9H, $J = 7,2$ Hz, H1').

1.2.9.3. Características do tributil(*N*-4-bromofenilsulfonilditiocarbimato)-estano(IV) de tetrafenilfosfônio (4c)



FM: $\text{C}_{43}\text{H}_{51}\text{NS}_3\text{O}_2\text{PSnBr}$

MM: $939,618 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Aspecto: sólido amarelo.

Tf sólido amorfo: $124,9 - 126,7 \text{ }^\circ\text{C}$.

Solubilidade: solúvel em clorofórmio, diclorometano, dimetilsulfóxido, acetona; insolúvel em água, acetato de etila, etanol, éter dietílico.

CCD: $R_f = 0,49$ (acetato de etila /hexano 1:1).

Análise Elementar: Calculado: 54,96% C; 5,47% H; 1,49% N.

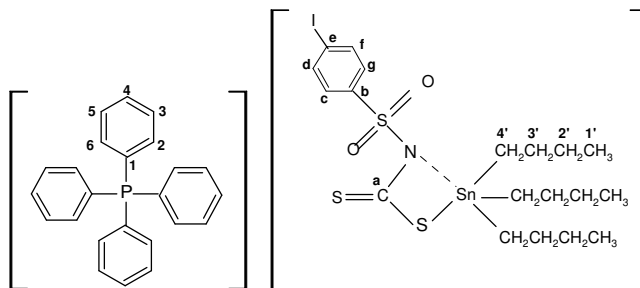
Experimental: 54,74% C; 5,99% H; 2,04% N.

Infravermelho (Csl, $\nu_{\text{máx.}}/\text{cm}^{-1}$): 2955, 2922, 2854, 2874, 1586, 1484, 1437, 1386, 1322, 1270, 1142, 1109, 1084, 1068, 998, 961, 814, 753, 738, 724, 690, 606, 562, 528, 450, 416, 369, 278, 227.

RMN de ^{13}C (75 MHz) em CDCl_3 δ : 199,20 (Ca), 142,33 (Cb), 128,46 (Cc,Cg), 132,16 (Cd,Cf), 126,93 (Ce), 117,67 (d, $J = 88,9$ Hz, C1), 131,02 (d, $J = 12,8$ Hz, C2,C6), 134,65 (d, $J = 10,3$ Hz, C3,C5), 136,01 (d, $J = 2,9$ Hz, C4), 28,88 (C4'), 27,35 (C3'), 16,07 (C2'), 13,85 (C1').

RMN de ^1H (300 MHz) em CDCl_3 δ : 7,91-7,85 (m, 6H, Hc,Hg, H4), 7,34 (d, $J = 9,0$ Hz, 2H, Hd,Hf), 7,65-7,58 (m, 8H, H2,H6), 7,79-7,72 (m, 8H, H3,H5), 1,56-1,50 (m, 6H, H4'), 1,36-1,27 (m, 6H, H3'), 1,07 (t, $J = 8,1$ Hz, 6H, H2'), 0,89 (t, 9H, $J = 7,2$ Hz, H1').

1.2.9.4. Características do tributil(*N*-4-iodofenilsulfonilditiocarbimato)-estanoato(IV) de tetrafenilfosfônio (4d)



FM: $\text{C}_{43}\text{H}_{51}\text{NS}_3\text{O}_2\text{PSnI}$

MM: $986,618 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Aspecto: sólido amarelo.

Tf sólido amorfo: $155,4 - 156,7 \text{ }^\circ\text{C}$.

Solubilidade: solúvel em clorofórmio, diclorometano, dimetilsulfóxido, acetona; insolúvel em água, acetato de etila, etanol, éter dietílico.

CCD: $R_f = 0,49$ (acetato de etila /hexano 1:1).

Análise Elementar: Calculado: 52,34% C; 5,21% H; 1,42% N.

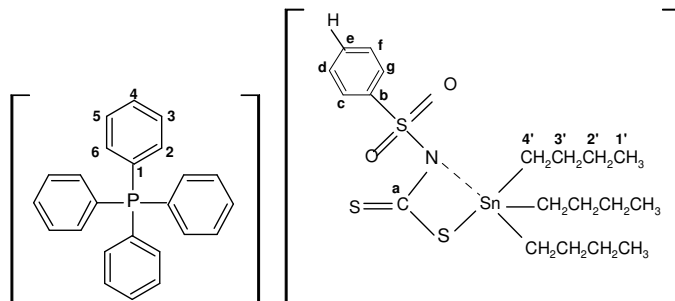
Experimental: 51,45% C; 5,23% H; 1,92% N.

Infravermelho (Csl, $\nu_{\text{máx.}}/\text{cm}^{-1}$): 2956, 2924, 2868, 2850, 1587, 1482, 1436, 1387, 1283, 1267, 1188, 1146, 1109, 1088, 998, 961, 822, 755, 725, 690, 593, 566, 528, 452, 369, 233.

RMN de ^{13}C (75 MHz) em CDCl_3 δ : 193,52 (Ca), 143,91 (Cb), 130,02 (Cc,Cg), 136,69 (Cd,Cf), 97,09 (Ce), 117,67 (d, $J = 88,9$ Hz, C1), 131,04 (d, $J = 12,8$ Hz, C2,C6), 134,63 (d, $J = 10,2$ Hz, C3,C5), 136,05 (d, $J = 3,0$ Hz, C4), 28,88 (C4'), 27,35 (C3'), 16,07 (C2'), 13,85 (C1').

RMN de ^1H (300 MHz) em CDCl_3 δ : 7,91-7,86 (m, 6H, Hc,Hg,H4), 7,42-7,35 (m, 2H, Hd,Hf), 7,65-7,57 (m, 8H, H2,H6), 7,79-7,73 (m, 8H, H3,H5), 1,58-1,50 (m, 6H, H4'), 1,36-1,29 (m, 6H, H3'), 1,07 (t, $J = 8,4$ Hz, 6H, H2'), 0,89 (t, 9H, $J = 7,2$ Hz, H1').

1.2.9.5. Características do tributil(*N*-fenilsulfonilditiocarbimato)-estano(IV) de tetrafenilfosfônio (4e)



FM: C₄₃H₅₂NS₃O₂PSn

MM: 860,726 g.mol⁻¹

Aspecto: sólido amarelo.

Tf sólido amorfo: 113,2 - 115,7 °C.

Tf cristal: 113,9 - 115,0 °C.

Solubilidade: solúvel em clorofórmio, diclorometano, dimetilsulfóxido, acetona; insolúvel em água, acetato de etila, etanol, éter dietílico.

CCD: R_f = 0,55 (acetato de etila /hexano 1:1).

Análise Elementar: Calculado: 59,99% C; 6,09% H; 1,62% N.

Experimental: 60,68% C; 6,08% H; 2,28% N.

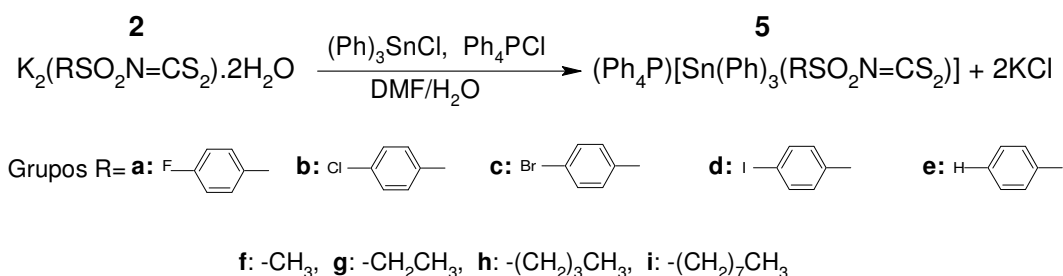
Infravermelho (Csl, $\nu_{m\acute{a}x./cm^{-1}}$): 2955, 2922, 2870, 2851, 1586, 1482, 1437, 1344, 1320, 1279, 1188, 1143, 1109, 1085, 1026, 998, 961, 828, 754, 724, 690, 594, 565, 528, 367, 316, 259.

RMN de ¹³C (75 MHz) em CDCl₃ δ : 193,72 (Ca), 155,03 (Cb), 126,61 (Cc,Cg), 127,87 (Cd,Cf), 129,05 (Ce), 117,67 (d, $J = 88,9$ Hz, C1), 131,02 (d, $J = 12,8$ Hz, C2,C6), 134,65 (d, $J = 10,3$ Hz, C3,C5), 135,99 (d, $J = 2,9$ Hz, C4), 28,88 (C4'), 27,35 (C3'), 16,07 (C2'), 13,85 (C1').

RMN de ¹H (300 MHz) em CDCl₃ δ : 8,01-7,97 (m, 2H, Hc,Hg), 7,26-7,19 (m, 3H, Hd,He,Hf), 7,63-7,56 (m, 8H, H2,H6), 7,77-7,73 (m, 8H, H3,H5), 7,88-7,83 (m, 4H, H4), 1,58-1,52 (m, 6H, H4'), 1,35-1,29 (m, 6H, H3'), 1,06 (t, $J = 8,4$ Hz, 6H, H2'), 0,89 (t, 9H, $J = 7,2$ Hz, H1').

RMN de ¹¹⁹Sn (75 MHz) CDCl₃ δ : 83,63.

1.2.10. Síntese dos Trifenil(*N*-R-sulfonilditiocarbimato)estano(IV) de tetrafenilfosfônio



Esquema 7: Síntese dos Trifenil(*N*-R-sulfonilditiocarbimato)estanato(IV) de tetrafenilfosfônio.

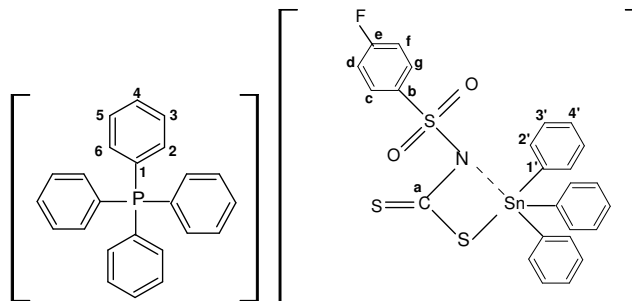
A um balão de fundo redondo contendo 2,00 mmol do ditiocarbimato de potássio diidratado apropriado adicionaram-se 15,0 mL de *N,N*-dimetilformamida e 2,00 mmol de cloreto de trifenilestanho (0,8115 g). A mistura ficou sob agitação por 1 hora e 30 minutos à temperatura ambiente. Em seguida, adicionaram-se gota a gota 2,00 mmol do cloreto de tetrafenilfosfônio (0,765 g) solubilizados em 10,0 mL de água destilada. O precipitado foi filtrado em funil de vidro sinterizado G4 sob vácuo e lavado com água destilada. O sólido branco obtido foi deixado em dessecador sob pressão reduzida até massa constante. A Tabela 2 apresenta as quantidades do material de partida e rendimentos obtidos.

Os compostos **5a** - **5i** foram recristalizados em acetona/água (3:1) fornecendo cristais brancos.

Tabela 2: Quantidades dos materiais de partida, e rendimentos nas sínteses dos trifenil(*N*-R-sulfonilditiocarbimato)estanato(IV) de tetrafenilfosfônio

Composto obtido	Material de partida (ditiocarbimato) (g)	Quantidade de Produto (g)	Rendimento obtido (%)
5a	0,727	1,515	81
5b	0,760	1,440	75
5c	0,849	1,732	87
5d	0,943	1,789	85
5e	0,691	1,687	92
5f	0,567	1,567	91
5g	0,595	1,194	68
5h	0,651	1,574	87
5i	0,763	1,184	62

1.2.10.1. Características do trifenil(*N*-4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)-estanato(IV) de tetrafenilfosfônio (**5a**)



FM: C₄₉H₃₉NS₃O₂PFSn

MM: 939,682 g.mol⁻¹

Aspecto: sólido branco.

Tf: 55,6 - 58,2 °C.

Tf cristal: 56,3 - 57,7 °C.

Solubilidade: solúvel em clorofórmio, diclorometano, dimetilsulfóxido, acetona; insolúvel em água, acetato de etila, etanol, éter dietílico.

CCD: R_f = 0,60 (acetato de etila /acetona 2:1).

Análise Elementar: Calculado: 62,69% C; 4,19% H; 1,49% N.

Experimental: 60,22% C; 3,99% H; 1,43% N.

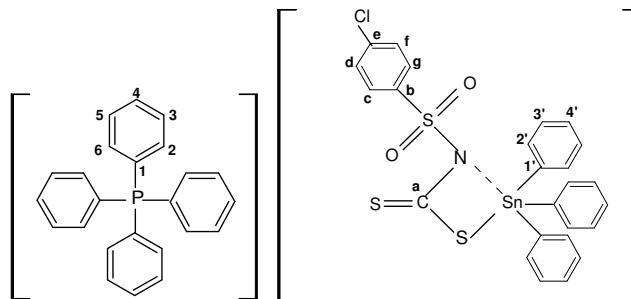
Infravermelho (Csl, $\nu_{\text{máx.}}/\text{cm}^{-1}$): 3061, 1674, 1589, 1492, 1438, 1386, 1320, 1284, 1226, 1190, 1145, 1110, 1085, 1023, 998, 966, 838, 824, 804, 726, 692, 659, 580, 564, 544, 528, 454, 369, 286, 270, 238, 224.

RMN de ¹³C (75 MHz) em CDCl₃ δ : 204,04 (Ca), 137,46 (Cb), 131,14 (Cc,Cg), 114,20 (d, $J = 21,8$ Hz, Cd,Cf), 163,91 (d, $J = 247,9$ Hz, Ce), 117,63 (d, $J = 88,7$ Hz, C1), 130,97 (d, $J = 12,5$ Hz, C2,C6), 134,61 (d, $J = 10,3$ Hz, C3,C5), 135,96 (d, $J = 2,9$ Hz, C4), 129,16 (d, $J = 60,7$ Hz, C4'), 128,46 (d, $J = 25,1$ Hz, C3'), 137,09 (d, $J = 54,9$ Hz, C2'), 142,75 (C1').

RMN de ¹H (300 MHz) em CDCl₃ δ : 7,81-7,22 (m, 37H, H2',H3',H4', H2,H6, H3,H5, H4, Hc,Hg), 6,74-6,67 (m, 2H, Hd,Hf).

RMN de ¹¹⁹Sn (75 MHz) CDCl₃ δ : -155,8; -53,4.

1.2.10.2. Características do trifenil(*N*-4-clorofenilsulfonilditiocarbimato)-estano(IV) de tetrafenilfosfônio (5b)



FM: C₄₉H₃₉NS₃O₂PClSn

MM: 955,132 g.mol⁻¹

Aspecto: sólido branco.

Tf: 67,9 - 73,1 °C.

Tf cristal: 68,1 - 70,2 °C.

Solubilidade: solúvel em clorofórmio, diclorometano, dimetilsulfóxido, acetona; insolúvel em água, acetato de etila, etanol, éter dietílico.

CCD: R_f = 0,53 (acetato de etila /acetona 2:1).

Análise Elementar: Calculado: 61,62% C; 4,12% H; 1,47% N.

Experimental: 59,55% C; 3,87% H; 1,40% N.

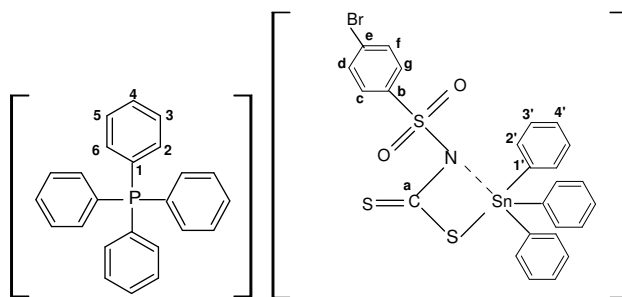
Infravermelho (Csl, $\nu_{m\acute{a}x}/cm^{-1}$): 3061, 1652, 1586, 1480, 1437, 1430, 1392, 1317, 1274, 1189, 1146, 1109, 1086, 1015, 998, 964, 813, 752, 726, 698, 659, 616, 563, 529, 476, 453, 374, 325, 270, 248, 228.

RMN de ¹³C (75 MHz) em CDCl₃ δ : 204,38 (Ca), 139,24 (Cb), 129,84 (d, $J = 40,7$ Cc,Cg), 127,51 (Cd,Cf), 136,72 (Ce), 117,65 (d, $J = 89,3$ Hz, C1), 130,98 (d, $J = 12,6$ Hz, C2,C6), 134,63 (d, $J = 10,3$ Hz, C3,C5), 135,98 (d, $J = 2,9$ Hz, C4), 129,16 (d, $J = 60,7$ Hz, C4'), 128,51 (d, $J = 26,9$ Hz, C3'), 137,10 (d, $J = 54,4$ Hz, C2'), 142,62 (C1').

RMN de ¹H (300 MHz) em CDCl₃ δ : 7,84-7,19 (m, 37H, H2',H3',H4', H2,H6, H3,H5, H4, Hc,Hg), 6,99 (d, $J = 8,7$ Hz, 2H, Hd,Hf).

RMN de ¹¹⁹Sn (75 MHz) CDCl₃ δ : -154,4; -139,3; -53,3.

1.2.10.3. Características do trifenil(*N*-4-bromofenilsulfonilditiocarbimato)-estano(IV) de tetrafenilfosfônio (5c)



FM: C₄₉H₃₉NS₃O₂PBrSn

MM: 999,582 g.mol⁻¹

Aspecto: sólido branco.

Tf: 68,1 - 73,2 °C.

Tf cristal: 70,2 - 72,5 °C.

Solubilidade: solúvel em clorofórmio, diclorometano, dimetilsulfóxido, acetona; insolúvel em água, acetato de etila, etanol, éter dietílico.

CCD: R_f = 0,68 (acetato de etila /acetona 2:1).

Análise Elementar: Calculado: 58,87% C; 3,93% H; 1,40% N.

Experimental: 56,09% C; 3,67% H; 1,45% N.

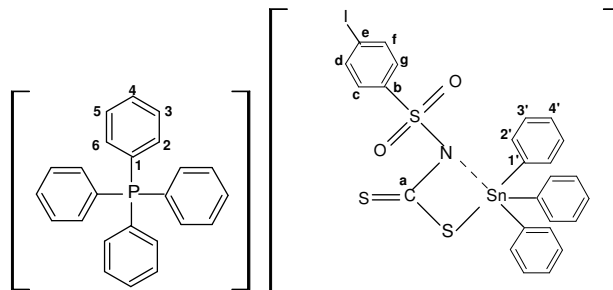
Infravermelho (Csl, $\nu_{\text{máx.}}/\text{cm}^{-1}$): 3061, 1674, 1575, 1482, 1437, 1386, 1317, 1274, 1189, 1144, 1109, 1084, 1012, 998, 964, 811, 726, 698, 659, 606, 563, 528, 453, 416, 370, 351, 270, 239.

RMN de ¹³C (75 MHz) em CDCl₃ δ : 204,21 (Ca), 141,32 (Cb), 129,66 (d, $J = 57,2$ Cc,Cg), 130,15 (Cd,Cf), 124,62 (Ce), 117,34 (d, $J = 88,7$ Hz, C1), 130,68 (d, $J = 12,6$ Hz, C2,C6), 134,33 (d, $J = 10,3$ Hz, C3,C5), 135,67 (d, $J = 2,9$ Hz, C4), 128,87 (d, $J = 60,7$ Hz, C4'), 128,21 (d, $J = 26,9$ Hz, C3'), 136,80 (d, $J = 54,9$ Hz, C2'), 142,33 (C1').

RMN de ¹H (300 MHz) em CDCl₃ δ : 7,81-7,22 (m, 37H, H2',H3',H4', H2,H6, H3,H5, H4, Hc,Hg), 7,18 (d, $J = 9,9$ Hz, 2H, Hd,Hf).

RMN de ¹¹⁹Sn (75 MHz) CDCl₃ δ : -154,0; -53,3.

1.2.10.4. Características do trifenil(*N*-4-iodofenilsulfonilditiocarbimato)-estanoato(IV) de tetrafenilfosfônio (5d)



FM: C₄₉H₃₉NS₃O₂PISn

MM: 1046,582 g.mol⁻¹

Aspecto: sólido branco.

Tf: 52,0 - 55,0 °C.

Tf cristal: 52,1 - 53,7 °C.

Solubilidade: solúvel em clorofórmio, diclorometano, dimetilsulfóxido, acetona; insolúvel em água, acetato de etila, etanol, éter dietílico.

CCD: R_f = 0,69 (acetato de etila /acetona 2:1).

Análise Elementar: Calculado: 56,23% C; 3,76% H; 1,34% N.

Experimental: 53,44% C; 3,99% H; 1,38% N.

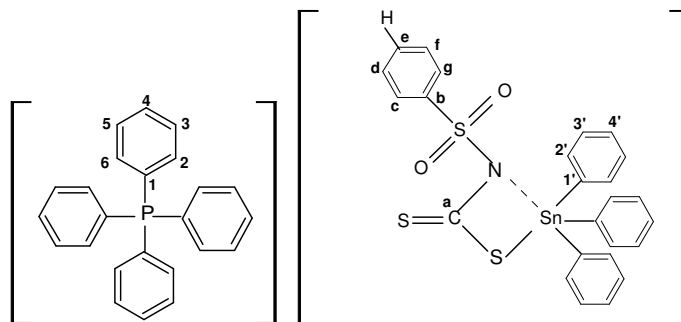
Infravermelho (Csl, $\nu_{m\acute{a}x}/cm^{-1}$): 3061, 1652, 1569, 1483, 1436, 1385, 1317, 1269, 1146, 1110, 1084, 1023, 998, 963, 812, 728, 698, 660, 604, 563, 528, 454, 370, 328, 269, 238, 220.

RMN de ¹³C (75 MHz) em CDCl₃ δ : 204,13 (Ca), 139,24 (Cb), 129,94 (d, $J = 56,7$ Cc,Cg), 136,43 (Cd,Cf), 96,58 (Ce), 118,23 (d, $J = 88,7$ Hz, C1), 130,98 (d, $J = 12,6$ Hz, C2,C6), 134,63 (d, $J = 10,3$ Hz, C3,C5), 135,97 (d, $J = 2,9$ Hz, C4), 129,16 (d, $J = 61,2$ Hz, C4'), 128,51 (d, $J = 26,9$ Hz, C3'), 137,09 (d, $J = 54,9$ Hz, C2'), 142,60 (C1').

RMN de ¹H (300 MHz) em CDCl₃ δ : 7,82-7,20 (m, 37H, H2',H3',H4', H2,H6, H3,H5, H4, Hc,Hg), 7,03 (d, $J = 8,1$ Hz, 2H, Hd,Hf).

RMN de ¹¹⁹Sn (75 MHz) CDCl₃ δ : -153,9; -138,6; -53,4.

1.2.10.5. Características do trifenil(*N*-fenilsulfonilditiocarbimato)-estano(IV) de tetrafenilfosfônio (5e)



FM: C₄₉H₄₀NS₃O₂PISn

MM: 920,690 g.mol⁻¹

Aspecto: sólido branco.

Tf: 69,1 - 72,4 °C.

Tf cristal: 71,8 - 72,1 °C.

Solubilidade: solúvel em clorofórmio, diclorometano, dimetilsulfóxido, acetona; insolúvel em água, acetato de etila, etanol, éter dietílico.

CCD: R_f = 0,57 (acetato de etila /acetona 2:1).

Análise Elementar: Calculado: 63,92% C; 4,38% H; 1,52% N.

Experimental: 62,64% C; 4,02% H; 1,57% N.

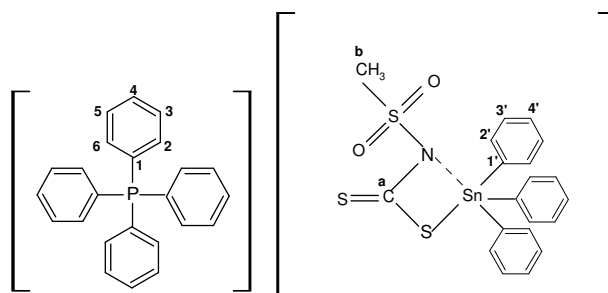
Infravermelho (Csl, $\nu_{m\acute{a}x}/cm^{-1}$): 3061, 1674, 1587, 1482, 1442, 1386, 1318, 1285, 1189, 1145, 1110, 1086, 1024, 998, 965, 816, 756, 726, 690, 660, 694, 565, 528, 454, 378, 312, 269, 237, 226.

RMN de ¹³C (75 MHz) em CDCl₃ δ : 204,23 (Ca), 142,60 (Cb), 129,95 (d, $J = 57,8$ Cc,Cg), 128,63 (Cd,Cf), 127,42 (Ce), 117,63 (d, $J = 88,7$ Hz, C1), 130,97 (d, $J = 13,1$ Hz, C2,C6), 134,63 (d, $J = 10,3$ Hz, C3,C5), 135,93 (d, $J = 2,9$ Hz, C4), 129,16 (d, $J = 60,7$ Hz, C4'), 128,40 (d, $J = 23,5$ Hz, C3'), 137,10 (d, $J = 56,6$ Hz, C2'), 143,04 (C1').

RMN de ¹H (300 MHz) em CDCl₃ δ : 7,80-7,20 (m, 37H, H2',H3',H4', H2,H6, H3,H5, H4, Hc,Hg), 7,07 (t, $J = 7,5$ Hz, 3H, Hd,He,Hf).

RMN de ¹¹⁹Sn (75 MHz) CDCl₃ δ : -161,6; -144,0; -53,1.

1.2.10.6. Características do trifenil(*N*-metilsulfonilditiocarbimato)-estanoato(IV) de tetrafenilfosfônio (5f)



FM: C₄₄H₃₈NS₃O₂PSn

MM: 858,624 g.mol⁻¹

Aspecto: sólido branco.

Tf: 138,1 - 141,7 °C.

Tf cristal: 139,7 - 140,1 °C.

Solubilidade: solúvel em clorofórmio, diclorometano, dimetilsulfóxido, acetona; insolúvel em água, acetato de etila, etanol, éter dietílico.

CCD: Rf = 0,60 (acetato de etila /acetona 2:1).

Análise Elementar: Calculado: 61,53% C; 4,46% H; 1,63% N.

Experimental: 60,64% C; 4,27% H; 1,57% N.

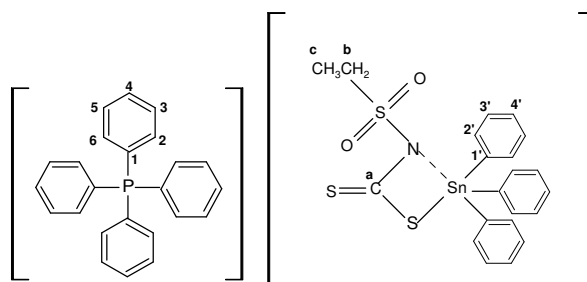
Infravermelho (Csl, $\nu_{m\acute{a}x}/cm^{-1}$): 3061, 1653, 1586, 1481, 1438, 1429, 1373, 1302, 1282, 1188, 1130, 1110, 1072, 1022, 997, 960, 942, 837, 803, 756, 726, 696, 617, 581, 528, 511, 454, 372, 330, 270, 240.

RMN de ¹³C (75 MHz) em CDCl₃ δ : 203,91 (Ca), 37,96 (Cb), 117,64 (d, $J = 89,3$ Hz, C1), 130,99 (d, $J = 12,6$ Hz, C2,C6), 134,63 (d, $J = 10,3$ Hz, C3,C5), 135,97 (d, $J = 2,9$ Hz, C4), 128,73 (d, $J = 60,8$ Hz, C4'), 128,44 (d, $J = 28,7$ Hz, C3'), 137,07 (d, $J = 51,5$ Hz, C2'), 142,97 (C1').

RMN de ¹H (300 MHz) em CDCl₃ δ : 7,82-7,20 (m, 35H, H2',H3',H4', H2,H6, H3,H5, H4), 2,71 (s, 3H, Hb).

RMN de ¹¹⁹Sn (75 MHz) CDCl₃ δ : -159,7; -53,1.

1.2.10.7. Características do trifenil(*N*-etilsulfonilditiocarbimato)estanato-(IV) de tetrafenilfosfônio (5g)



FM: C₄₅H₄₀NS₃O₂PSn

MM: 872,650 g.mol⁻¹

Aspecto: sólido branco.

Tf: 69,2 - 72,3 °C.

Tf cristal: 70,1 - 71,9 °C.

Solubilidade: solúvel em clorofórmio, diclorometano, dimetilsulfóxido, acetona; insolúvel em água, acetato de etila, etanol, éter dietílico, metanol.

CCD: R_f = 0,62 (acetato de etila /acetona 2:1).

Análise Elementar: Calculado: 61,95% C; 4,62% H; 1,60% N.

Experimental: 60,21% C; 4,30% H; 1,50% N.

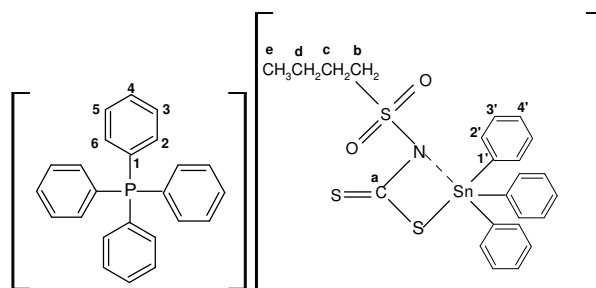
Infravermelho (Csl, $\nu_{máx./cm^{-1}}$): 3061, 2935, 1674, 1587, 1481, 1473, 1430, 1387, 1341, 1291, 1264, 1232, 1190, 1125, 1109, 1073, 998, 956, 832, 814, 756, 726, 698, 659, 581, 528, 503, 454, 379, 328, 269, 247.

RMN de ¹³C (75 MHz) em CDCl₃ δ : 203,75 (Ca), 44,01 (Cb), 7,83 (Cc), 117,62 (d, $J = 89,3$ Hz, C1), 130,98 (d, $J = 12,6$ Hz, C2,C6), 134,61 (d, $J = 10,3$ Hz, C3,C5), 135,99 (d, $J = 2,9$ Hz, C4), 129,16 (d, $J = 60,8$ Hz, C4'), 128,39 (d, $J = 27,5$ Hz, C3'), 137,11 (d, $J = 58,4$ Hz, C2'), 143,04 (C1').

RMN de ¹H (300 MHz) em CDCl₃ δ : 7,82-7,22 (m, 35H, H2',H3',H4', H2,H6, H3,H5, H4), 3,22-3,15 (q, $J = 7,2$ Hz, 2H, Hb), 0,95 (t, $J = 7,5$ Hz, 3H, Hc).

RMN de ¹¹⁹Sn (75 MHz) CDCl₃ δ : -162,5; -53,3.

1.2.10.8. Características do trifenil(*N*-butilsulfonilditiocarbimato)-estano(IV) de tetrafenilfosfônio (5h)



FM: C₄₇H₄₄NS₃O₂PSn

MM: 900,702 g.mol⁻¹

Aspecto: sólido branco.

Tf: 48,8 - 51,5 °C.

Tf cristal: 49,9 - 50,5 °C.

Solubilidade: solúvel em clorofórmio, diclorometano, dimetilsulfóxido, acetona; insolúvel em água, acetato de etila, etanol, éter dietílico, metanol.

CCD: Rf = 0,55 (acetato de etila /acetona 2:1).

Análise Elementar: Calculado: 62,69% C; 4,93% H; 1,55% N.

Experimental: 60,98% C; 4,69% H; 1,51% N.

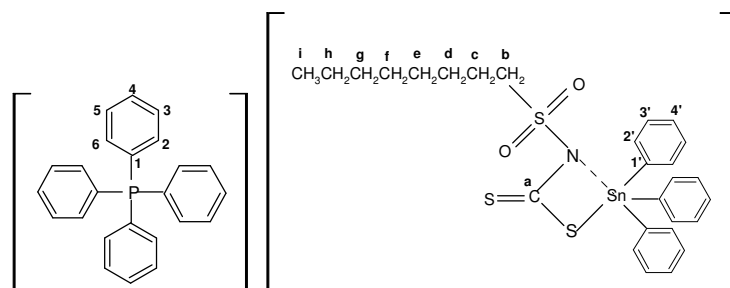
Infravermelho (Csl, $\nu_{\text{máx.}}/\text{cm}^{-1}$): 3062, 2959, 2871, 1675, 1587, 1482, 1437, 1430, 1388, 1341, 1269, 1229, 1190, 1125, 1110, 1073, 1023, 998, 960, 820, 726, 698, 660, 589, 556, 528, 454, 378, 331, 269, 238.

RMN de ¹³C (75 MHz) em CDCl₃ δ : 203,59 (Ca), 49,54 (Cb), 25,16 (Cc), 22,08 (Cd), 13,99 (Ce), 117,63 (d, $J = 88,7$ Hz, C1), 130,99 (d, $J = 12,6$ Hz, C2,C6), 134,63 (d, $J = 10,4$ Hz, C3,C5), 135,98 (d, $J = 2,9$ Hz, C4), 129,16 (d, $J = 61,3$ Hz, C4'), 128,38 (d, $J = 27,5$ Hz, C3'), 137,12 (d, $J = 58,9$ Hz, C2'), 143,08 (C1').

RMN de ¹H (300 MHz) em CDCl₃ δ : 7,82-7,22 (m, 35H, H2',H3',H4', H2,H6, H3,H5, H4), 3,15 (t, $J = 8,1$ Hz, 2H, Hb), 1,45-1,39 (m, 2H, Hc), 1,18 (sext, $J = 7,5$ Hz, 2H, Hd), 0,73 (t, $J = 7,2$ Hz, 3H, He).

RMN de ¹¹⁹Sn (75 MHz) CDCl₃ δ : -162,4; -53,4.

1.2.10.9. Características do trifenil(*N*-octilsulfonilditiocarbimato)-estano(IV) de tetrafenilfosfônio (5i)



FM: C₅₁H₅₂NS₃O₂PSn

MM: 956,806 g.mol⁻¹

Aspecto: sólido amarelo.

Tf: 126,6 - 131,6 °C.

Tf cristal: 127,7 - 129,3 °C.

Solubilidade: solúvel em clorofórmio, diclorometano, dimetilsulfóxido, acetona; insolúvel em água, acetato de etila, etanol, éter dietílico, metanol.

CCD: Rf = 0,61 (acetato de etila /acetona 2:1).

Infravermelho (Csl, $\nu_{m\acute{a}x./cm^{-1}}$): 3062, 2927, 2855, 1674, 1587, 1482, 1436, 1387, 1341, 1281, 1190, 1125, 1110, 1074, 1023, 998, 960, 848, 753, 727, 698, 660, 617, 590, 528, 454, 371, 328, 268, 238, 219.

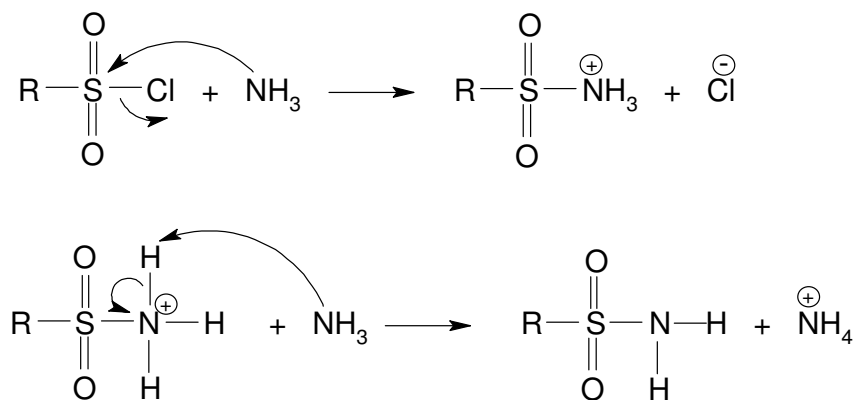
RMN de ¹³C (75 MHz) em CDCl₃ δ : 203,56 (Ca), 49,84 (Cb), 32,06 (Cc), 29,42 (Cd), 29,35 (Ce), 28,94 (Cf), 23,12 (Cg), 22,88 (Ch), 14,37 (Ci), 117,63 (d, $J = 88,9$ Hz, C1), 130,97 (d, $J = 12,7$ Hz, C2,C6), 134,63 (d, $J = 10,3$ Hz, C3,C5), 135,98 (d, $J = 2,9$ Hz, C4), 129,15 (d, $J = 60,8$ Hz, C4'), 128,37 (d, $J = 27,8$ Hz, C3'), 137,11 (d, $J = 58,4$ Hz, C2'), 143,07 (C1').

RMN de ¹H (300 MHz) em CDCl₃ δ : 7,83-7,22 (m, 35H, H2',H3',H4', H2,H6, H3,H5, H4), 3,15-3,10 (m, 2H, Hb), 1,81-1,18 (m, 12H, Hc-Hh), 0,86 (t, $J = 7,2$ Hz, 3H, Hi).

1.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

1.3.1. Síntese das Sulfonamidas

As sulfonamidas utilizadas neste trabalho 4-clorobenzenossulfonamida, 4-bromobenzenossulfonamida, 4-iodobenzenossulfonamida, benzenossulfonamida e metanossulfonamida foram obtidas comercialmente. As sulfonamidas **1a**, **1g**, **1h** e **1i** (Anexo A) foram sintetizadas a partir da reação do cloreto de sulfonila apropriado com solução de amônia concentrada em excesso (VOGEL, 1983). O Esquema 8 apresenta uma proposta de mecanismo para essas reações.



Esquema 8: Proposta de mecanismo para a síntese das sulfonamidas.

Na síntese das sulfonamidas são necessários dois equivalentes de amônia para um equivalente do cloreto de sulfonila. Enquanto uma molécula de amônia age como nucleófilo deslocando o cloreto, outra age como base, abstraindo um próton ligado ao nitrogênio do cátion resultante da primeira reação. O excesso de amônia visou garantir, prioritariamente, a ocorrência da reação entre amônia e o cloreto de sulfonila, evitando a reação entre este composto e a água.

As sulfonamidas **1a**, **1g**, **1h** e **1i** são sólidos brancos. As substâncias **1a** e **1i** são insolúveis em água e foram obtidas por precipitação com a adição de água gelada, filtração e lavagem com água gelada, para remover o excesso de amônia e cloreto de amônio. Os compostos **1g** e **1h**, por apresentarem maior solubilidade em água, foram obtidos por extrações líquido-líquido da solução aquosa com acetato de etila. As fases orgânicas foram secadas com sulfato de

sódio anidro e os produtos sólidos foram obtidos após a evaporação do solvente sob pressão reduzida a temperatura ambiente.

A diferença de solubilidade das sulfonamidas pode ser explicada pela diferença do tamanho das cadeias carbônicas. No caso de **1g** e **1h**, por possuírem cadeia alifática pequena, com dois e quatro carbonos respectivamente, quando em solução aquosa, há o predomínio das ligações de hidrogênio, o que as tornam solúveis em água. No entanto, a sulfonamida **1a** por apresentar anel aromático, e a **1i** por possuir cadeia alifática grande, com oito carbonos, faz com que aumente a força de ligação entre as moléculas das sulfonamidas por interações de London. Outras sulfonamidas aromáticas como 4-bromobenzenossulfonamida e 4-iodobenzenossulfonamida também são insolúveis em água (ALVES, 2009 e LINDEMANN, 2004) pelo mesmo motivo.

A Tabela 3 apresenta os rendimentos obtidos neste trabalho e aqueles descritos na literatura.

Tabela 3: Quantidade de produto e rendimento obtido na síntese das sulfonamidas

Composto Obtido	Quantidade de Produto (g)	Rendimento reportado na literatura (%)		Rendimento obtido (%)
1a	9,75	49**		44
1g	4,34	45*	68***	63
1h	4,93	100**	92***	80
1i	4,55	60**	81***	83

* LINDEMANN, 2004; ** ALVES, 2009; *** REIS, 2009.

Os rendimentos obtidos neste trabalho tiveram uma pequena variação em relação àqueles reportados na literatura.

A pureza das sulfonamidas foi verificada através de sua estreita faixa de fusão, variando entre 0,7 a 1,5 °C, conforme mostra a Tabela 4. Por cromatografia em camada delgada foi feita a revelação das placas constatando-se a presença de uma única mancha, indicando apenas um produto.

Tabela 4: Dados referentes às temperaturas de fusão das sulfonamidas reportadas na literatura e sintetizadas neste trabalho

Produto	Faixas de Fusão reportadas na literatura (°C)		Faixa de Fusão obtida (°C)
1a	125*	122,8 - 124,1****	126,7 - 128,2
1g	52,2 - 54,4**	52,4 - 54,7***	50,4 - 51,8
1h	36,1 - 39,2***	35,0 - 36,1****	40,4 - 41,1
1i	70,7- 71,4***	69,1 - 69,5****	67,0 - 68,0

* VOGEL, 1971; ** LINDEMANN, 2004; *** CUNHA, 2008; **** ALVES, 2009.

As diferenças observadas entre os valores das faixas de temperatura de fusão das sulfonamidas sintetizadas com os valores reportados na literatura se devem aos diferentes aparelhos utilizados, sendo que não foram realizadas curvas de calibração.

As Figuras 3 e 4 mostram exemplos de espectros vibracionais de uma das sulfonamidas aromáticas e alifáticas obtidas. Os demais espectros estão dispostos no Anexo B.

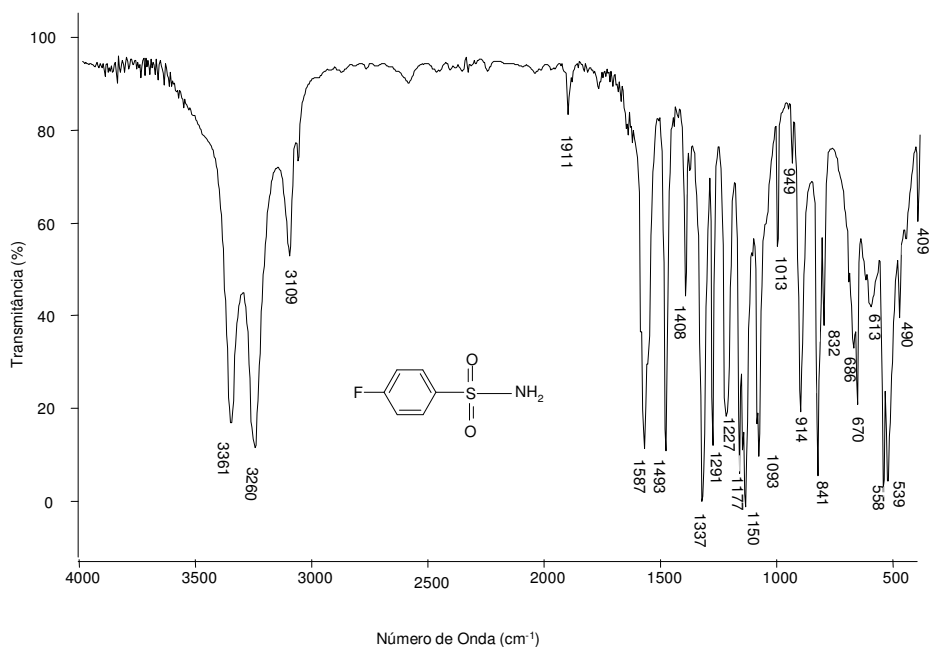


Figura 3: Espectro vibracional da sulfonamida aromática **1a** (pastilha de KBr).

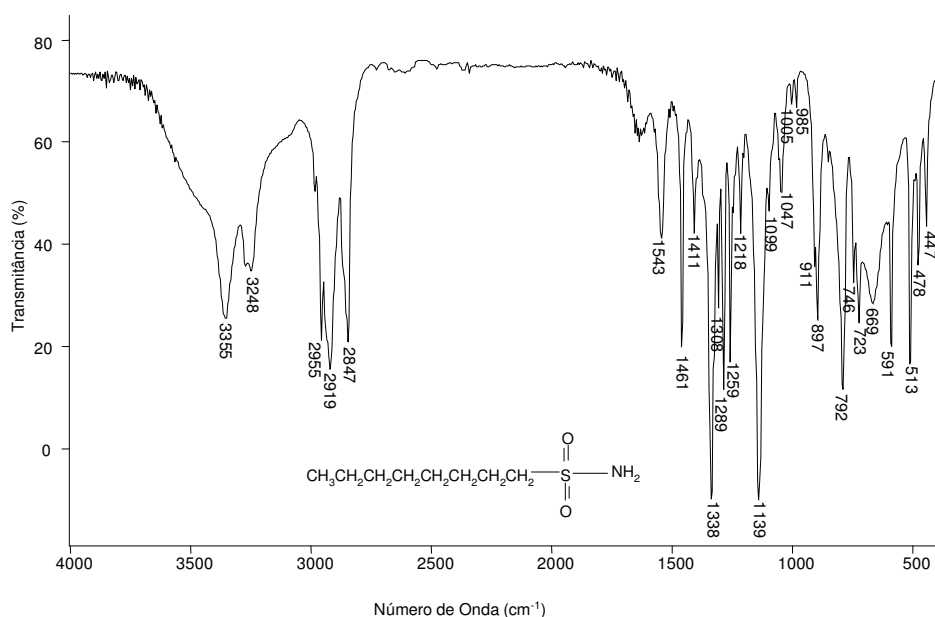


Figura 4: Espectro vibracional da sulfonamida alifática **1i** (pastilha de KBr).

A Tabela 5 mostra as principais bandas presentes nos espectros vibracionais das sulfonamidas sintetizadas.

Tabela 5: Principais bandas (cm^{-1}) dos espectros no infravermelho das sulfonamidas (pastilhas de KBr)

Composto	ν_{asNH}	(sN H	(NH	(C-H	(C=C	(asSO 2	(s SO2	(SN
1a	3361	3260	1587	3109	1587	1337	1150	914
1g	3355	3265	1560	2995-2884	-	1321	1145	898
1h	3341	3253	1543	2954-2875	-	1299	1137	899
1i	3355	3248	1543	2955-2847	-	1338	1139	897

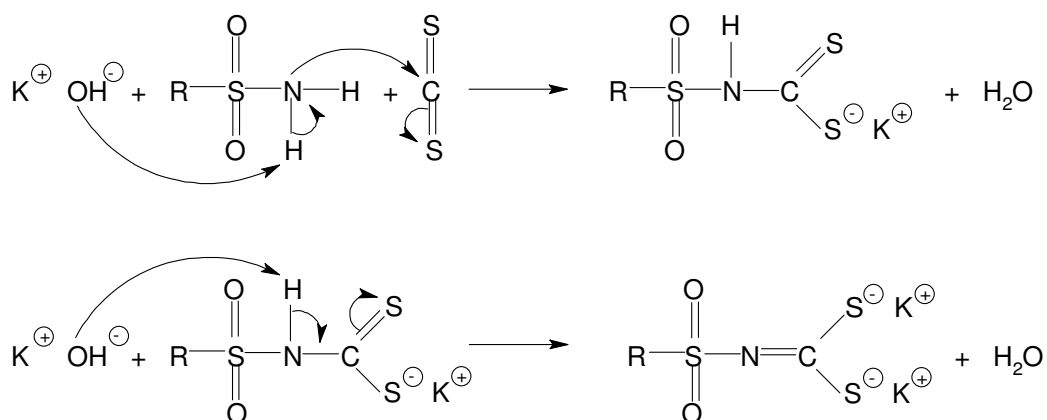
Segundo Silverstein e Webster (2000), as sulfonamidas apresentam bandas em seu espectro vibracional características de estiramento assimétrico e simétrico das ligações N-H no intervalo de 3390 a 3330 cm^{-1} e 3300 a 3247 cm^{-1} , respectivamente. Nos espectros das sulfonamidas sintetizadas (**1a**, **1g**, **1h** e **1i**) estes valores foram condizentes com a literatura, apresentando bandas de estiramento NH_2 assimétrico entre 3361 e 3341 cm^{-1} , e simétrico na região de 3265 a 3248 cm^{-1} .

Secundo Socrates (1997), as bandas de estiramentos assimétricos e simétricos de SO₂ são muito intensas e são observadas nas regiões de 1360 a 1315 cm⁻¹ e 1180 a 1140 cm⁻¹, respectivamente. Nos espectros das sulfonamidas obtidas esses valores se apresentaram em 1338-1299 cm⁻¹ e 1150-1137 cm⁻¹.

De acordo com Gowda e colaboradores (2002), outra indicação da formação das sulfonamidas partindo do cloreto de sulfonila é a banda de estiramento de ligação S-N que aparece no intervalo de 947 a 924 cm⁻¹ para as sulfonamidas aromáticas. Entretanto a banda de estiramento para a sulfonamida **1a** foi observada em 914 cm⁻¹. Para as sulfonamidas alifáticas esses valores variaram entre 899-897 cm⁻¹. Porém esses resultados estão de acordo com outros relatos da literatura que mostraram valores em números de onda para essas bandas nos espectros das sulfonamidas aromáticas em 925-905 cm⁻¹ (ALVES, 2009). Para as sulfonamidas alifáticas essas bandas foram observadas em 898-897 cm⁻¹ (ALVES, 2009) e 911-897 cm⁻¹ (CUNHA, 2009).

1.3.2. Síntese dos *N*-(*R*-sulfonil)ditiocarbimatos de potássio diidratados

Os *N*-(*R*-sulfonil)ditiocarbimatos de potássio **2a-2i** (Anexo A) foram preparados a partir das sulfonamidas em reação com um equivalente de dissulfeto de carbono e dois de hidróxido de potássio, em *N,N*-dimetilformamida (RUBINGER et al., 2006 e OLIVEIRA e BELLIS, 1999). O Esquema 9 apresenta uma proposta de mecanismo para essas reações.



Esquema 9: Proposta de mecanismo para a síntese dos ditiocarbimatos de potássio.

Nota-se que são necessários dois equivalentes da base, pois do contrário seriam obtidos os ditiocarbamatos correspondentes ou até mesmo os ditiocarbimatos, porém em menor rendimento.

Todos os ditiocarbimatos de potássio foram obtidos como sólidos amarelos. Foram solúveis em água, dimetilsulfóxido e insolúveis em etanol, acetato de etila, éter dietílico, clorofórmio e acetona. Uma observação a ser feita é que apenas os ditiocarbimatos aromáticos sintetizados foram solúveis em metanol, sendo os demais insolúveis.

A Tabela 6 mostra as quantidades do material de partida, produtos obtidos, rendimentos destes sais reportados na literatura e rendimentos das reações realizadas.

Tabela 6: Quantidade do material de partida, produtos e rendimentos obtidos nas sínteses dos ditiocarbimatos de potássio

Composto Obtido	Material de partida (sulfonamida) (g)	Quantidade de Produto (g)	Rendimento reportado na literatura (%)		Rendimento obtido (%)
2a	2,628	4,01		69***	74
2b	2,933	4,30	80*	64***	74
2c	3,541	4,84	87*	85***	76
2d	4,246	5,40	64*	62***	76
2e	2,358	3,91		82***	75
2f	1,427	#	78*	66** 60***	#
2g	1,637	3,47	60*	91** 70***	78
2h	2,058	3,13		69** 83***	64
2i	2,900	1,72		62** 33***	30

* LINDEMANN, 2004; ** CUNHA, 2008; *** ALVES, 2009; # Valor não medido.

Os rendimentos das reações obtidos neste trabalho tiveram uma pequena variação em relação àqueles reportados na literatura provavelmente devido a diferentes temperaturas e tempos de reação.

O grau de pureza dos ditiocarbimatos de potássio não pode ser constatado pela temperatura de fusão, pois estes se decompõem antes ou durante a fusão.

Os ditiocarbimatos de potássio sintetizados não são inéditos. Na literatura já existem estudos sobre esses sais (LINDEMANN, 2004; CUNHA, 2008; REIS, 2009; ALVES, 2009; MIRANDA, 2010). Dessa forma, sua

obtenção foi confirmada pela comparação dos espectros no infravermelho com aqueles reportados na literatura, e com os espectros obtidos para as sulfonamidas precursoras.

Os números de onda dos estiramentos mais importantes referentes às bandas observadas nos espectros vibracionais dos ditiocarbimatos de potássio sintetizados estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7: Principais bandas (cm^{-1}) dos espectros no infravermelho dos ditiocarbimatos de potássio obtidos (pastilhas de KBr)

Composto	$\nu\text{O-H}$	$\delta\text{O-H}$	$\nu_{\text{as}}\text{SO}_2$	$\nu_{\text{s}}\text{SO}_2$	$\nu\text{C=N}$	νCS_2
2a	3482-3173	1653	1261	1135	1298	980
2b	3473-3176	1651	1262	1136	1283	976
2c	3473-3171	1650	1259	1131	1283	975
2d	3433-3197	1637	1255	1135	1280	970
2e	3466-3159	1652	1267	1135	1267	972
2f	3521	1635	1271	1231	1271	973
2g	3403	1628	1243	1111	1297	966
2h	3445	1633	1261	1109	1261	967
2i	3354-3173	1633	1255	1112	1285	978

A Figura 5 mostra, como exemplo, a comparação dos espectros da sulfonamida **1a** e do ditiocarbimato de potássio **2a** e a Figura 6 apresenta a comparação dos espectros de **1i** e **2i**. Os demais espectros dos ditiocarbimatos de potássio podem ser observados no Anexo B.

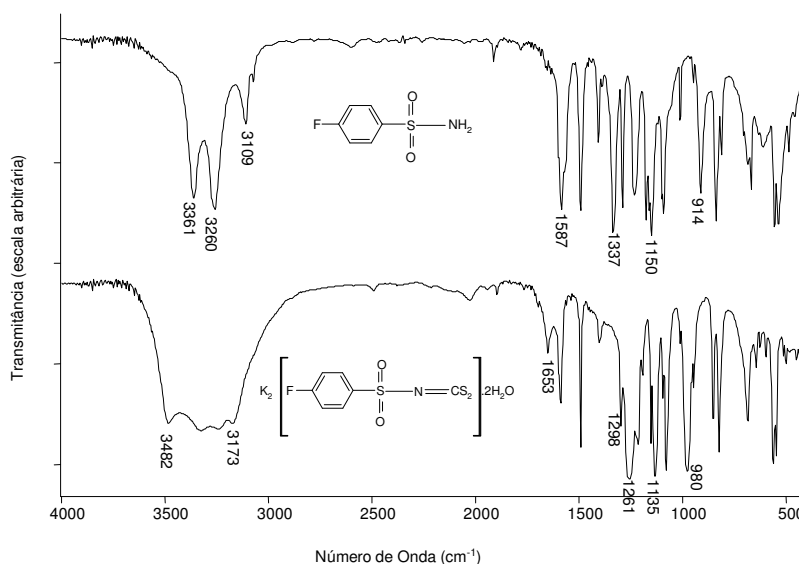


Figura 5: Comparação dos espectros no infravermelho da sulfonamida **1a** e do ditiocarbimato de potássio **2a** (pastilha de KBr).

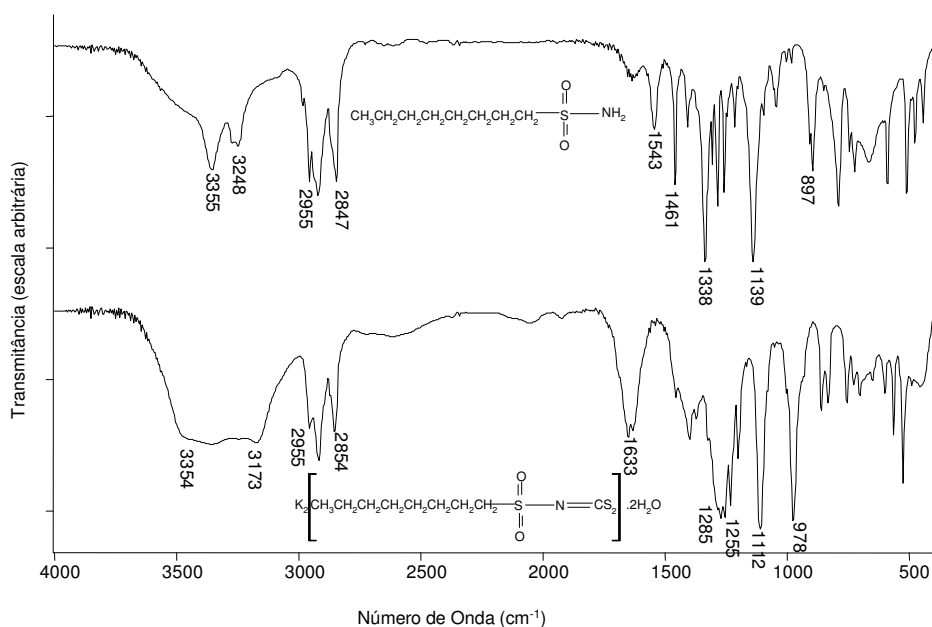


Figura 6: Comparação dos espectros no infravermelho da sulfonamida **1i** e do ditiocarbimato de potássio **2i** (pastilha de KBr).

Analisando as Figuras 5 e 6, observa-se que as bandas de estiramento da ligação N-H presentes nos espectros das sulfonamidas foram substituídas por bandas largas em torno de $3700\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$, características de estiramentos de O-H. Esta banda é sempre acompanhada de outra absorção em torno de 1640 cm^{-1} , devida à deformação angular de H-O-H (BARBOSA, 2008), indicando a hidratação desses sais (FRANCA *et al.*, 2006).

Nos espectros dos ditiocarbimatos de potássio nota-se um deslocamento para menores números de onda nas bandas correspondentes aos estiramentos assimétrico e simétrico da ligação SO_2 em relação às sulfonamidas precursoras. Enquanto nos espectros dos ditiocarbimatos essas bandas aparecem nas regiões de $1271\text{-}1243\text{ cm}^{-1}$ e $1231\text{-}1109\text{ cm}^{-1}$, respectivamente, nos espectros das sulfonamidas precursoras essas bandas são observadas em $1338\text{-}1299$ e $1150\text{-}1137\text{ cm}^{-1}$, o que está em acordo com a literatura (SILVERSTEIN e WEBSTER, 2000; ALVES, 2009).

Duas bandas importantes não presentes nos espectros das sulfonamidas são observadas nos espectros dos ditiocarbimatos de potássio, confirmando a ocorrência da reação. Uma delas está associada ao estiramento da ligação C=N, parcialmente encoberta pela banda de estiramento assimétrico do grupo SO_2 , podendo ser vista entre 1298 a 1261 cm^{-1} . A outra é a banda de estiramento do grupo CS_2 localizada entre 980 a 966 cm^{-1} .

1.3.3. Síntese dos Dibutilbis(*N*-*R*-sulfonilditiocarbimato)estanato(IV) de tetrafenilfosfônio

A síntese dos dibutilbis(*N*-*R*-sulfonilditiocarbimato)estanato(IV) de tetrafenilfosfônio **3a**, **3b**, **3c**, **3d** e **3e** (Anexo A) foi realizada em *N,N* dimetilformamida a partir de dois equivalentes dos ditiocarbimatos de potássio correspondentes e um equivalente do dicloreto de dibutilestanho. O sólido foi obtido após adição de dois equivalentes de cloreto de tetrafenilfosfônio solubilizados em água. Os complexos **3a**, **3c** e **3d** são inéditos. Os complexos **3b** e **3e** foram descritos por REIS, 2009.

Os complexos da série **3** (Figura 7) são sólidos brancos solúveis em clorofórmio, diclorometano, dimetilsulfóxido, acetona, metanol e insolúveis em água, acetato de etila, hexano, éter dietílico, etanol.

A Tabela 8 mostra as quantidades dos ditiocarbimatos de potássio de partida, produtos obtidos e rendimentos das reações realizadas. Nos casos dos produtos já descritos, são apresentados os rendimentos das reações reportados na literatura

Tabela 8: Quantidade do material de partida, produto e rendimento das sínteses dos dibutilbis(*N*-*R*-sulfonilditiocarbimato)estanato(IV) de tetrafenilfosfônio

Composto Obtido	Material de partida (ditiocarbimato) (g)	Quantidade de Produto (g)	Rendimento reportado na literatura (%)	Rendimento obtido (%)
3a	0,727	1,202		86
3b	0,760	1,355	73,7*	94
3c	0,849	1,230		80
3d	0,943	1,610		99
3e	0,691	1,226	68,7*	89

* REIS, 2009.

Os compostos sintetizados apresentaram bons rendimentos. Foi possível melhorar os rendimentos das reações de obtenção dos complexos **3b** e **3e** em relação aos valores relatados na literatura. Entre as alterações do procedimento destaca-se a adição do cloreto de tetrafenilfosfônio que foi feita gota a gota e não em porção única como no procedimento da literatura.

A pureza dos compostos foi comprovada pelas faixas de fusão, por cromatografia em camada delgada e pelas análises de composição percentual de carbono, hidrogênio e nitrogênio, apresentados na Tabela 9.

Tabela 9: Dados referentes às temperaturas de fusão, fatores de retenção em CCD e análise elementar dos complexos sintetizados (**3a-3e**)

Composto	Faixa de Fusão obtida (°C)	Fator de retenção (Rf)*	CHN		
			Calculado(%); Experimental(%)		
			C	H	N
3a	122,6-123,2	0,52	59,61; 58,40	4,72; 4,55	1,99; 1,94
3b	106,1-107,9	0,67	58,25; 57,01	4,61; 4,77	1,94; 1,85
3c	123,7-124,9	0,66	54,87; 53,38	4,34; 4,16	1,83; 1,82
3d	121,2-122,9	0,61	51,60; 49,30	4,08; 3,89	1,72; 1,76
3e	129,8-130,7	0,56	61,17; 61,06	4,99; 4,95	2,04; 1,96

* Eluente: acetato de etila /acetona 1:1

As faixas de fusão tiveram variação de 0,6 a 1,8 °C, as placas de CCD apresentaram apenas uma mancha, e os dados de análises elementares estão consistentes com as fórmulas propostas.

Foram feitas várias tentativas de recristalização de acordo com os pares de solventes: acetona/éter dietílico, clorofórmio/tolueno, acetona/etanol, acetona/água como descritos na literatura (MAYO et al., 2000). Para os compostos **3b**, **3c** e **3d** observou-se decomposição das amostras. O composto **3a** foi recristalizado com acetona/água (3:1) obtendo-se cristais amarelos. O composto **3e** formou cristais brancos a partir da solução em acetona quente e água. Os cristais foram encaminhados para UFMG para serem realizados os estudos de difração de raios-X e até o presente momento foi feita a determinação da estrutura **3e**. A partir desse estudo foram propostas as estruturas de **3a** a **3e** mostradas na Figura 7, cujos dados espectroscópicos serão discutidos detalhadamente a seguir.

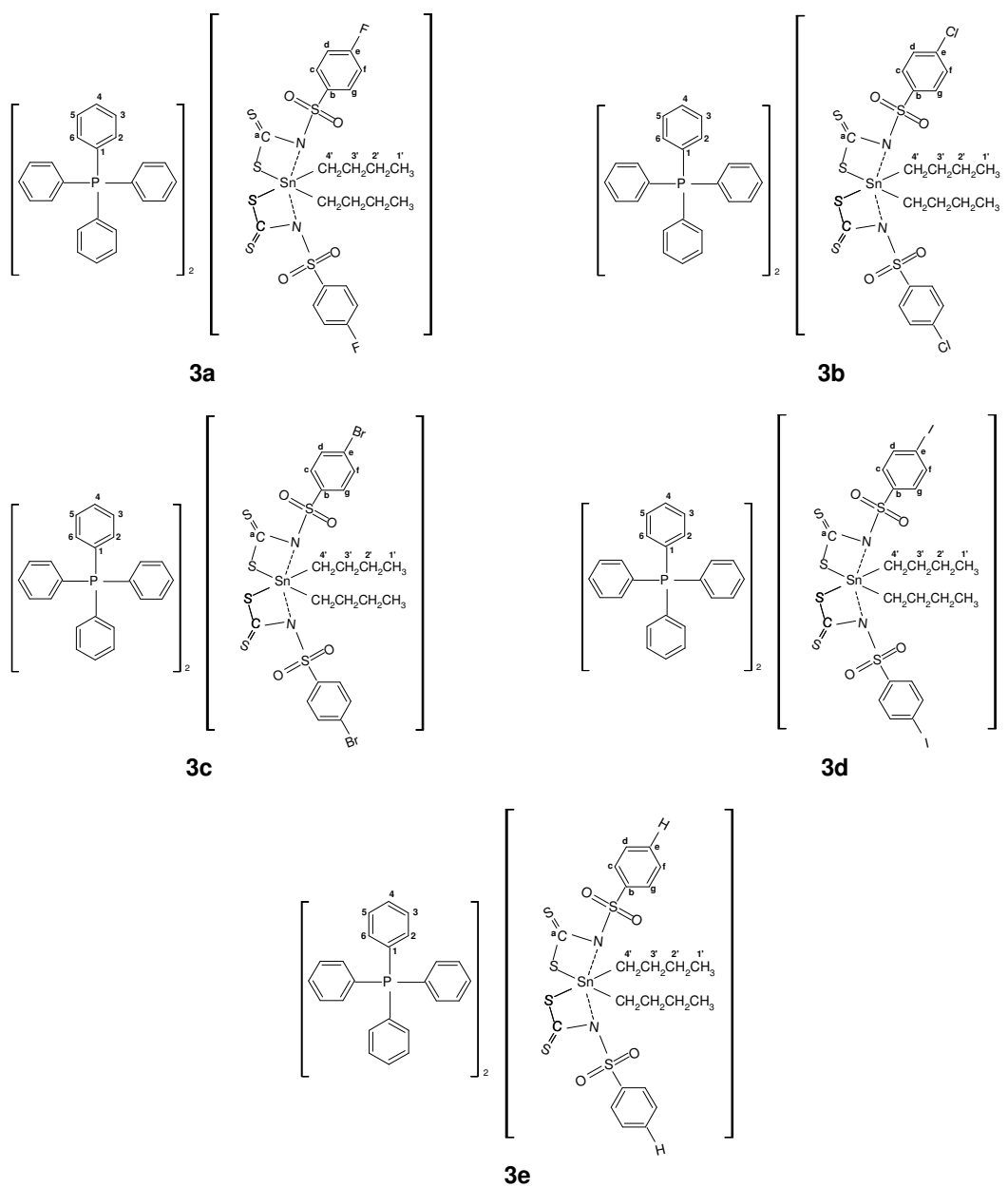


Figura 7: Complexos de dibutilbis(*N*-*R*-sulfonilditiocarbamato)estano(IV) de tetrafenilfosfônio sintetizados neste trabalho.

Os espectros vibracionais de todos os complexos podem ser visualizados no Anexo B. Como exemplo, a Figura 8 mostra uma comparação entre os espectros no infravermelho da sulfonamida **1a**, o ditiocarbimato **2a** e o complexo correspondente **3a**.

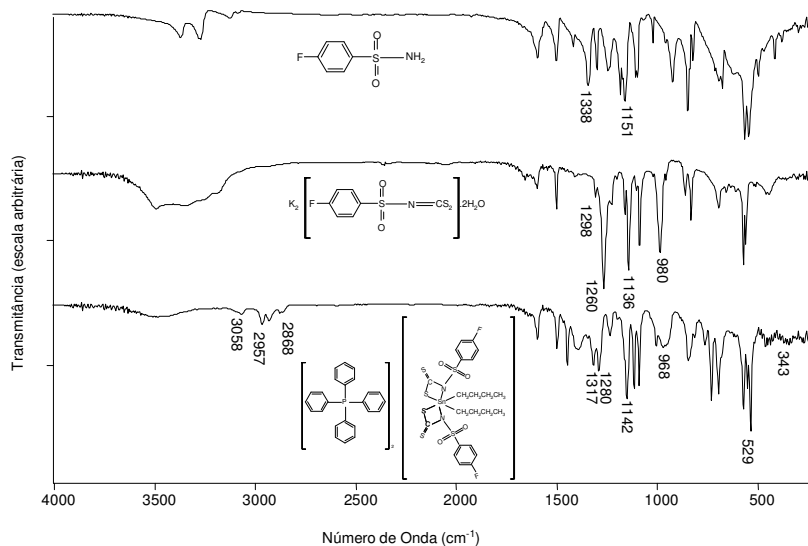


Figura 8: Comparação dos espectros no infravermelho dos compostos **1a**, **2a** e **3a** (pastilhas de CsI).

No espectro do composto **3a** (Figura 8) uma banda em torno de 3058 cm^{-1} foi atribuída aos estiramentos das ligações $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$ dos anéis aromáticos, também presente no espectro da sulfonamida **1a**. No espectro do ditiocarbimato de potássio correspondente (**2a**) a banda de $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$ aromático provavelmente está superposta à banda larga devida aos estiramentos O-H das moléculas de água que hidratam o cristal.

Também aparecem no espectro do composto **3a**, bandas características de estiramentos de ligações C-H referente ao grupo butila em 2957, 2923 e 2868 cm^{-1} . Tais bandas não estão presentes nos espectros da sulfonamida e ditiocarbimato correspondentes.

Outra importante comprovação da reação de conversão dos ditiocarbimatos em complexos de estanho são os deslocamentos das bandas atribuídas aos estiramentos das ligações CN, SO_2 e CS_2 . Observa-se um deslocamento para maiores números de onda das bandas de estiramento de CN e SO_2 , acompanhado de um deslocamento oposto da banda de estiramento de CS_2 . Por exemplo, na Figura 8 pode-se comparar nos espectros do ditiocarbimato **2a** e do complexo **3a** os deslocamentos das bandas de estiramento da ligação CN de 1298 para 1317 cm^{-1} , as bandas de estiramento da ligação SO_2 deslocando de 1260 para 1280 cm^{-1} . A Figura 8 mostra também um deslocamento da banda de CS_2 de 980 cm^{-1} para 968 cm^{-1} e, mais importante que isto, um alargamento dessa banda. A literatura reporta que as bandas de estiramento assimétrico de CS_2 para os ditiocarbimatos costumam

aparecer em números de onda entre 1000 a 900 cm^{-1} , e que o desdobramento desta banda sugere a coordenação de apenas um dos átomos de enxofre do ligante ao centro metálico (COUCOVANIS, 1969). Todos os espectros da série **3** apresentaram desdobramentos dessa banda (Anexo B), indicando assim que somente um dos átomos de enxofre do grupo ditiocarbimato se ligaram ao metal.

No espectro dos complexos aparecem bandas de intensidade fraca compreendidas no intervalo de 400-300 cm^{-1} que são atribuídas ao estiramento simétrico da ligação Sn-S (MENEZES et al., 2005; REIS, 2009; MIRANDA, 2010). Observa-se na Figura 8 que as bandas de estiramento Sn-S não aparecem nos espectros dos ditiocarbimatos.

A literatura reporta que a banda de estiramento da ligação Sn-C está presente na região entre 500 a 600 cm^{-1} (XANTHOULOPOULOU et al., 2007). De acordo com Sócrates (1997), as bandas de estiramento assimétrico e simétrico para a ligação Sn-C variam de 610 a 500 cm^{-1} e 530 a 450 cm^{-1} , respectivamente. Entretanto, como havia várias bandas nessa região nos espectros dos ditiocarbimatos de potássio precursores e do cátion tetrafenilfosfônio, as atribuições dessas bandas nos espectros de **3a** a **3e** ficou dificultada.

Segundo Nath (2006), o estiramento Sn-N origina uma banda de intensidade fraca entre 470 a 400 cm^{-1} . Entretanto a análise da banda Sn-N foi dificultada pela presença de várias bandas do cátion tetrafenilfosfônio, como mostrado na Figura 9, e do ligante ditiocarbimato.

Os espectros no infravermelho indicaram que realmente houve a formação dos complexos, porém devido à complexidade da região de menores números de onda, não é possível concluir sobre o modo de coordenação utilizando apenas os dados de espectroscopia vibracional no infravermelho.

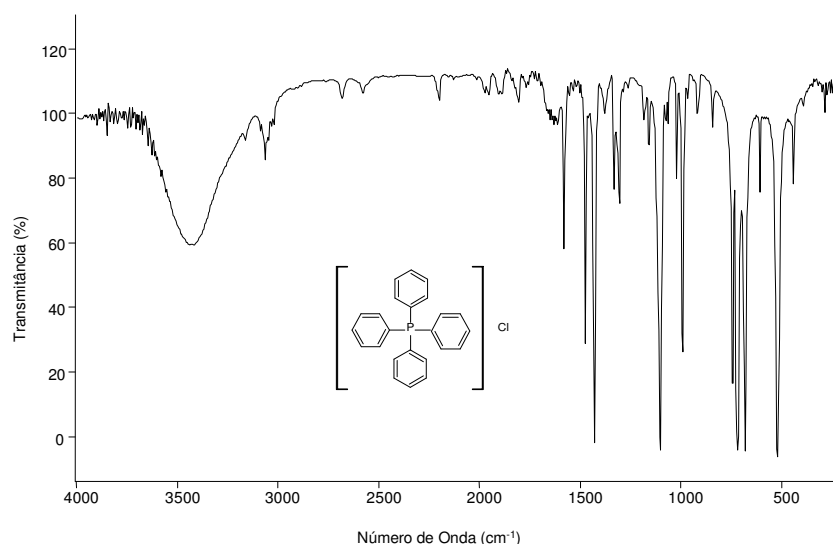


Figura 9: Espectro no infravermelho do Ph₄PCl em pastilha de CsI.

A Tabela 10 mostra um resumo das principais bandas nos espectros vibracionais dos complexos de estanho com ditiocarbimatos.

Tabela 10: Principais bandas (cm⁻¹) dos espectros no infravermelho dos complexos de estanho **3a** a **3e** (pastilhas de CsI)

Composto	vC-H	vCN	v _{as} SO ₂	v _s SO ₂	vCS ₂	vSnS
3a	2957-2868	1317	1280	1142	968	343
3b	2958-2867	1316	1273	1142	955	342
3c	2957-2867	1313	1273	1141	953	339
3d	2955-2872	1306	1268	1144	964	336
3e	2956-2853	1306	1284	1143	965	348

Os espectros de RMN de ¹³C e ¹H para os complexos de estanho com ditiocarbimatos podem ser vistos no Anexo C. A numeração dos átomos de carbono e de hidrogênio nos espectros de RMN foi feita de acordo com a Figura 10.

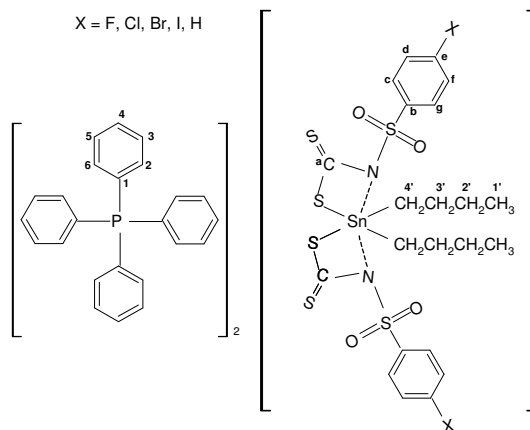


Figura 10: Numeração utilizada para a atribuição de sinais de RMN ^1H e ^{13}C para os complexos de estanho (**3a** a **3e**).

A Tabela 10 mostra os deslocamentos químicos (δ), multiplicidades e constantes de acoplamento (J) dos átomos de carbono referentes aos espectros de RMN de ^{13}C dos complexos **3a** a **3e**.

Tabela 10: Dados de RMN ^{13}C (δ ppm, multiplicidade e J) dos complexos de estanho (**3a** a **3e**) em CDCl_3

Atribuições	Compostos de estanho				
	3a	3b	3c	3d	3e
C1	117,42 (d, $J = 89,3\text{Hz}$)	117,44 (d, $J = 89,0\text{Hz}$)	117,66 (d, $J = 88,7\text{Hz}$)	117,67 (d, $J = 88,7\text{Hz}$)	117,67 (d, $J = 89,3\text{Hz}$)
C2,C6	130,80 (d, $J = 12,6\text{Hz}$)	130,78 (d, $J = 13,0\text{Hz}$)	130,06 (d, $J = 12,6\text{Hz}$)	131,06 (d, $J = 12,6\text{Hz}$)	131,06 (d, $J = 13,2\text{Hz}$)
C3,C5	134,41 (d, $J = 10,4\text{Hz}$)	134,36 (d, $J = 10,5\text{Hz}$)	134,65 (d, $J = 10,3\text{Hz}$)	134,66 (d, $J = 10,4\text{Hz}$)	134,66 (d, $J = 10,4\text{Hz}$)
C4	135,76 (d, $J = 2,9\text{Hz}$)	135,75 (d, $J = 3,0\text{Hz}$)	136,03 (d, $J = 2,9\text{Hz}$)	136,04 (d, $J = 2,9\text{Hz}$)	136,01 (d, $J = 2,9\text{Hz}$)
Ca	209,21	209,44	209,76	209,85	209,12
Cb	139,47 (d, $J = 2,6\text{Hz}$)	142,05	142,85	142,50	143,81
Cc,Cg	130,62 (d, $J = 8,9\text{Hz}$)	129,77	130,27	130,27	130,34
Cd,Cf	114,08 (d, $J = 22,4\text{Hz}$)	127,33	130,57	136,61	128,34
Ce	163,77 (d, $J = 247,9\text{Hz}$)	135,97	124,83	96,00	127,54
C1'	13,83	13,81	14,10	14,13	14,13
C2'	26,67	26,66	26,94	26,85	26,94
C3'	27,21	27,20	27,50	27,51	27,45
C4'	28,20	28,18	28,46	28,45	28,47

A Tabela 11 apresenta os deslocamentos químicos, multiplicidades, constantes de acoplamento e integração dos sinais dos hidrogênios nos espectros de RMN dos complexos de estanho.

Tabela 11: Dados de RMN ^1H (δ ppm, multiplicidade, J e integração) dos complexos de estanho (**3a** a **3e**) em CDCl_3

Atribuições	Compostos de estanho				
	3a	3b	3c	3d	3e
H2,H6	7,66-7,58 (m, 16H)	7,66-7,58 (m, 16H)	7,65-7,58 (m, 16H)	7,65-7,58 (m, 16H)	7,64-7,57 (m, 16H)
H3,H5	7,79-7,72 (m, 16H)	7,79-7,73 (m, 16H)	7,80-7,72 (m, 16H)	7,78-7,72 (m, 16H)	7,77-7,71 (m, 16H)
H4	7,90-7,84 (m, 8H)	7,89-7,85 (m, 8H)	7,89-7,83 (m, 12H)	7,90-7,85 (m, 12H)	7,88-7,83 (m, 8H)
Hc,Hg	7,98-7,93 (m, 4H)	7,91 (d, 4H, $J = 1,2$ Hz)	(m, 12H)	(m, 12H)	7,95-7,93 (m, 4H)
Hd,Hf	6,91 (t, 4H, $J = 8,7$ Hz)	7,25 (t, 4H, $J = 9,3$ Hz)	7,35 (d, 4H, $J = 8,4$ Hz)	7,49-7,35 (m, 4H)	7,27-7,23 (m, 6H)
Hd,He,Hf	-	-	-	-	-
H1'	0,66 (t, 6H, $J = 7,2$ Hz)	0,72 (t, 6H, $J = 7,2$ Hz)	0,66 (t, 6H, $J = 7,2$ Hz)	0,69 (t, 6H, $J = 7,2$ Hz)	0,64 (t,6H, $J = 7,2$ Hz)
H2'	1,21-1,07 (m, 4H)	1,28-1,14 (m, 4H)	1,16-1,11 (m, 4H)	1,28-1,15 (m, 4H)	1,14-1,08 (m, 4H)
H3'H4'	1,77-1,35 (m, 8H)	1,71-1,35 (m, 8H)	1,85-1,35 (m, 8H)	1,84-1,37 (m, 8H)	1,84-1,38 (m, 8H)

Em todos os espectros de RMN de ^1H dos complexos **3a** a **3e** (Anexo C), as curvas de integração são consistentes com a proporção 2:1 entre os cátions tetrafenilfosfônio e o ânion complexo. As curvas de integração, conforme exemplifica a Figura 11, determinaram a proporção de dois grupos butila em cada ânion complexo.

Nos espectros de RMN de ^{13}C dos complexos **3a** a **3e**, os sinais do cátion tetrafenilfosfônio aparecem como dupletos (Tabela 10) devido ao acoplamento carbono-fósforo. Como exemplo, a Figura 12 mostra o espectro do cloreto de tetrafenilfosfônio, onde é possível notar a presença de quatro dupletos em δ : 117,6 ($J = 88,9$ Hz); 130,9 ($J = 12,8$ Hz); 134,6 ($J = 10,3$ Hz); 135,7 ($J = 2,8$ Hz). Estes valores foram similares àqueles observados nos espectros dos complexos de estanho sintetizados neste trabalho.

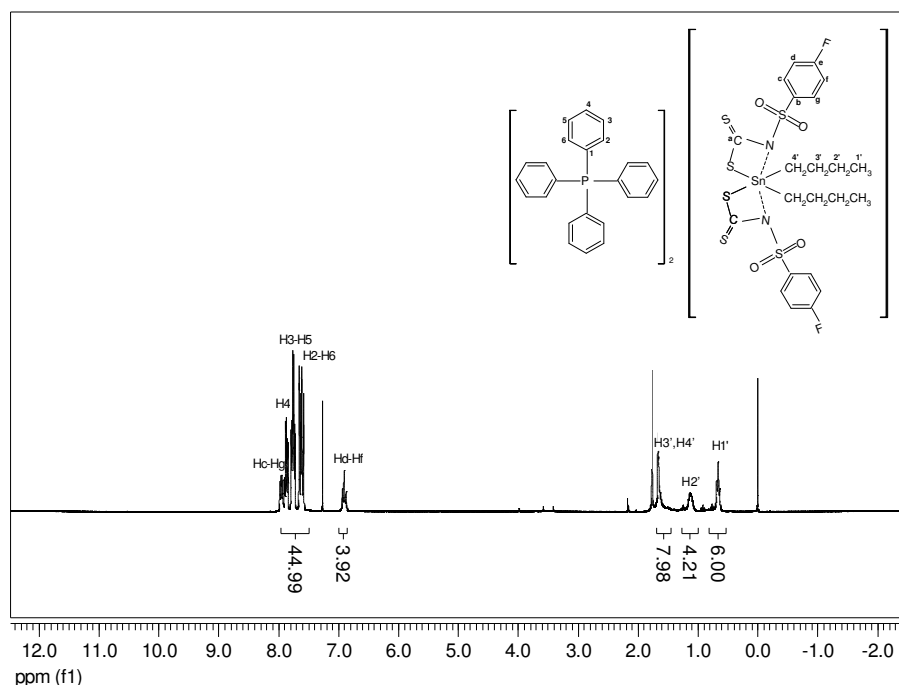


Figura 11: Espectro de RMN de ^1H do complexo **3a** em CDCl_3 (300 MHz).

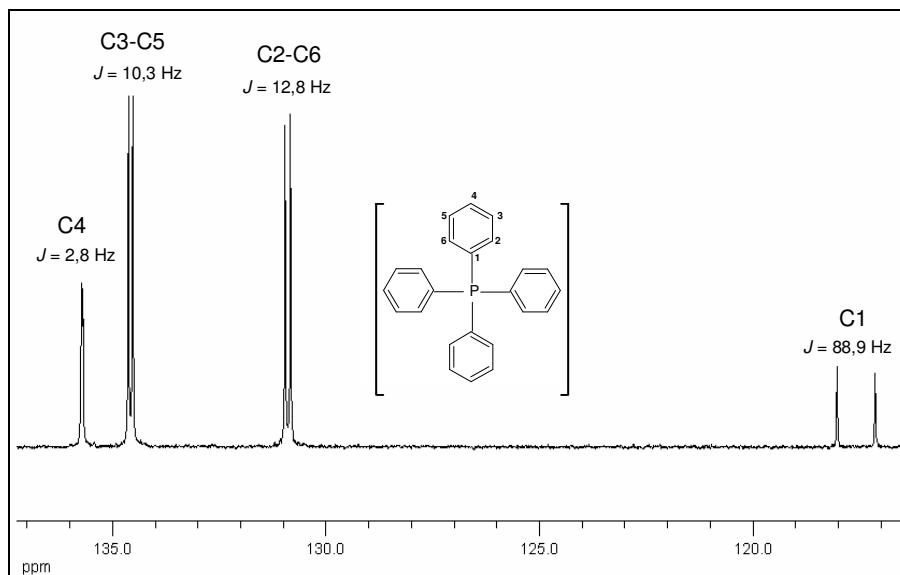


Figura 12: Espectro de RMN de ^{13}C do cloreto de tetrafenilfôsfônio mostrando os deslocamentos químicos (ppm) e constantes de acoplamento (J) dos átomos de carbono.

O sinal de ressonância atribuído átomo de carbono **Ca** do grupo ditiocarbimato ($\text{N}=\text{CS}_2$) foi observado em torno de δ 209 no espectro do composto **3a**, conforme ilustrado na Figura 13, em menor deslocamento químico que o sinal desse mesmo átomo de carbono no espectro do ditiocarbimato de potássio precursor, aproximadamente em δ 225 (ALVES, 2009). O deslocamento desse sinal para campo magnético efetivo menor

indica que houve um aumento da densidade eletrônica em torno do átomo de carbono provocado pela complexação. Este deslocamento ocorreu em todos os espectros dos compostos da série **3**, como pode ser observado no Anexo C e na Tabela 10.

Em alguns espectros de RMN de ^1H observa-se um sinal em torno de δ 2,16 indicando a presença de acetona como impureza. Também pode ser notada a presença de *N,N*-dimetilformamida residual em δ 2,88; 2,95 e 8,01. O espectro de RMN de ^{13}C deste solvente apresenta os sinais em δ 31,1 e 36,2 (PAVIA, 2001).

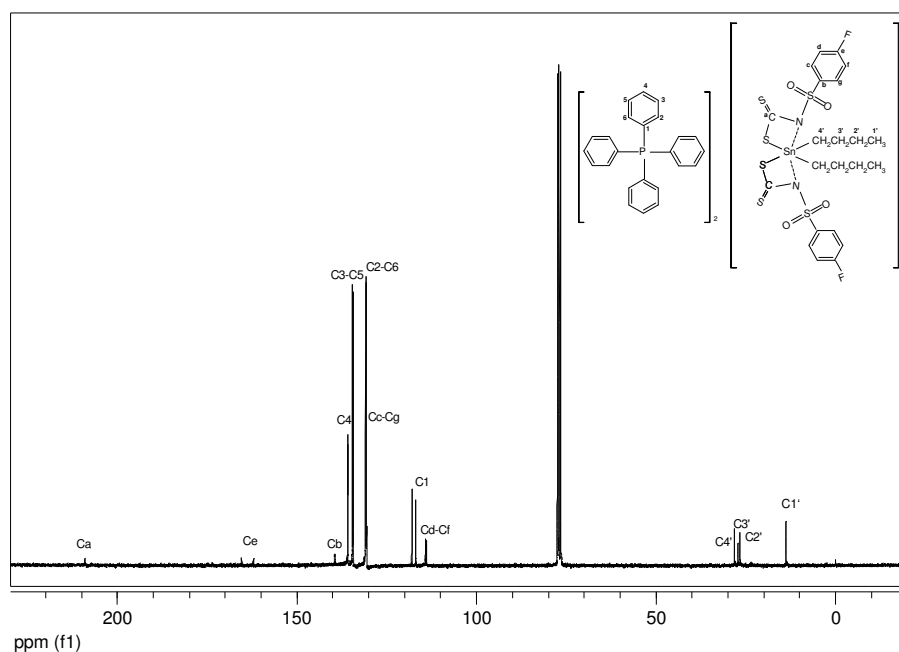


Figura 13: Espectro de RMN de ^{13}C do complexo **3a** em CDCl_3 (75 MHz).

Os complexos de estanho(IV) também foram analisados quanto a espectroscopia RMN ^{119}Sn . Os resultados estão dispostos no Anexo D. Pode-se caracterizar um espectro de RMN ^{119}Sn pelos seguintes aspectos: o solvente não interfere muito no deslocamento químico, a menos que ele se coordene ao metal; a faixa de deslocamento químico em complexos pode variar entre - 561 a + 25 ppm; algumas vezes, por intermédio da espectroscopia de RMN ^{119}Sn , pode-se detectar diferentes compostos em uma mistura mesmo se eles são indistinguíveis por espectroscopias de RMN (^1H e ^{13}C), isto porque uma grande diferença de deslocamento químico é observada para uma pequena diferença de densidade eletrônica em torno do Sn(IV); o sinal é

simples, usualmente um singlete, quando desacoplado do próton; há um aumento do deslocamento químico para campo alto com o aumento do número de coordenação.

Os dados de deslocamento químico de RMN ^{119}Sn em clorofórmio dos complexos **3a** a **3e** e o número de coordenação provável (NC) segundo a literatura estão mostrados na Tabela 13.

Tabela 13: Dados de deslocamento químico (δ) para compostos **3a-3e** em solução clorofórmica e o número de coordenação

Composto	δ ^{119}Sn (NC)
3a	-220,0 (5); -170,7 (5); 128,3 (4)
3b	-219,1 (5); 128,7 (4)
3c	-218,7 (5); 128,9 (4)
3d	-230,7 (5); 128,8 (4)
3e	-221,1 (5); 128,4 (4)

A literatura reporta que faixas de deslocamentos químicos têm sido propostos para alguns derivados ditiocarbamatos de Sn(IV) em função do número de coordenação apresentado em solução: δ entre - 150 a - 250 para complexos pentacoordenados, - 300 a - 500 para hexacoordenados, - 700 a - 800 para heptacoordenados e, entre 200 e - 60, para tetracoordenados (OMAE, 1989).

Ademais, a literatura sugere sinais típicos em espectros de ^{119}Sn para derivados *n*-butílicos de Sn(IV) em função do número de coordenação (NC) nos seguintes intervalos: δ 200 a - 60, NC = 4; δ - 90 a - 190, NC = 5 e δ - 210 a - 400 para NC = 6 (MENEZES, 2008).

Os valores de δ ^{119}Sn para os complexos sintetizados foram condizentes com número de coordenação dos centros metálicos de Sn(IV) variando de quatro e cinco, em solução, como pode ser observado na Tabela 13. Uma possível explicação para esses dois valores de δ nos espectros de **3b-3e**, e de um terceiro valor no de **3a**, é a existência de interações intramoleculares entre o átomo de estanho e os átomos de nitrogênio. Provavelmente essa interação em solução está dissociada na maioria das espécies, apresentando coordenação 4, e há um equilíbrio com espécies pentacoordenadas, conforme ilustra a Figura 14.

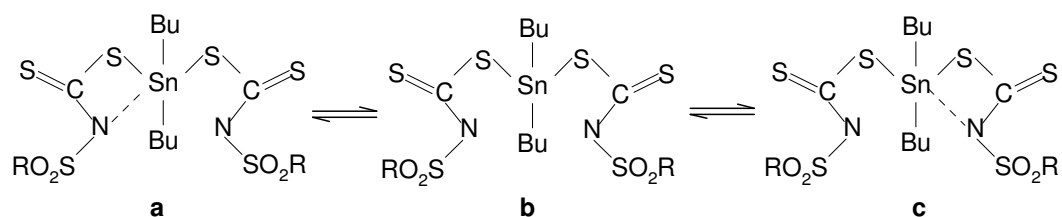


Figura 14: Representação do equilíbrio dinâmico entre as espécies tetracoordenadas (**b**) e pentacoordenadas (**a** e **c**) presentes em solução para os complexos **3a** a **3e** sintetizados.

Um dos parâmetros mais importantes na espectroscopia Mössbauer é o desvio isomérico (δ). Os valores de δ estão na faixa de 0 a 4,0 mms^{-1} em relação a SnO_2 , tomado como valor 0, e dependem da densidade eletrônica s no núcleo de estanho. Assim, um valor de $\delta > 0$ significa um aumento na densidade eletrônica s em relação à referência. Valores de δ variando de 0 a 2,0 mms^{-1} estão relacionados a espécies de Sn(IV), ao passo que valores maiores que 2,0 mms^{-1} correspondem a Sn(II). Assim, os resultados obtidos confirmaram o estado de oxidação Sn(IV) para os compostos **3a-3e**.

Outro parâmetro importante da espectroscopia Mössbauer é o desdobramento quadrupolar (Δ), relacionado à assimetria na distribuição eletrônica em torno do átomo de estanho. Para compostos com distribuição perfeitamente simétrica, como o SnCl_4 , o valor de Δ é igual a 0. No entanto, à medida que a assimetria em torno do estanho aumenta, também cresce o valor do desdobramento quadrupolar. Ademais, a formação de um aduto do tipo $[\text{SnCl}_4\text{L}]$, por exemplo, faz aparecer um desdobramento quadrupolar, que será devido à remoção da distribuição eletrônica perfeitamente esférica do SnCl_4 . Os compostos **3a-3e** apresentam o desdobramento quadrupolar variando 2,73 a 2,54 mms^{-1} , conforme é mostrado na Tabela 14. Estes valores sugerem uma grande assimetria em torno do núcleo de estanho, já que existem dois grupos butila e dois grupos ditiocarbimatos.

Os espectros Mössbauer são obtidos como uma série de pares de valores de transmissão relativa versus velocidade da fonte (mm/s). Os dados experimentais são ajustados (em geral através de planilhas eletrônicas de cálculo) como curvas lorentzianas, e este ajuste é essencial para a análise de amostras que contém mais de um componente. Um dos parâmetros utilizados para controlar a qualidade do ajuste matemático é a largura da banda à meia-

altura (Γ), relacionada à meia vida do estado nuclear excitado, que para o estanho deve se situar na faixa 0,80-1,20 mm/s.

Os dados apresentados na Tabela 14 indicam os valores de ambos os parâmetros de Mössbauer: desvio isomérico (δ), desdobramento quadrupolar (Δ) e largura da banda à meia-altura (Γ), dos complexos **3a** a **3e** e de seu respectivo composto de partida, dicloreto de dibutilestanho.

Tabela 14: Parâmetros espectroscópicos de Mössbauer dos complexos **3a** a **3e** e de seu precursor sintético

Compostos	δ^* (mms ⁻¹)	Δ^* (mms ⁻¹)	ρ (Δ/δ)	Γ^* (mms ⁻¹)	Área [*]
Sn(Bu) ₂ Cl ₂ ^{**}	1,75	3,50	2,00		
3a	1,48	2,64	1,78	0,86	100
3b	1,48	2,54	1,72	0,89	100
3c	1,48	2,63	1,78	0,85	100
3d	1,49	2,58	1,73	0,89	100
3e	1,49	2,73	1,83	0,85	100

* O erro associado ao δ , Δ e Γ são de 0,05 mm s⁻¹; ** (NATH et al., 2006).

Os espectros dos complexos **3a** a **3e** apresentaram desvios isoméricos de 1,49 a 1,48 mms⁻¹ indicando número de oxidação igual a + 4. Além disso, apresentaram 100% de área, sugerindo a presença de apenas um centro metálico. Também pode ser observada a obtenção de dupletos bem resolvidos, como ilustra a Figura 15.

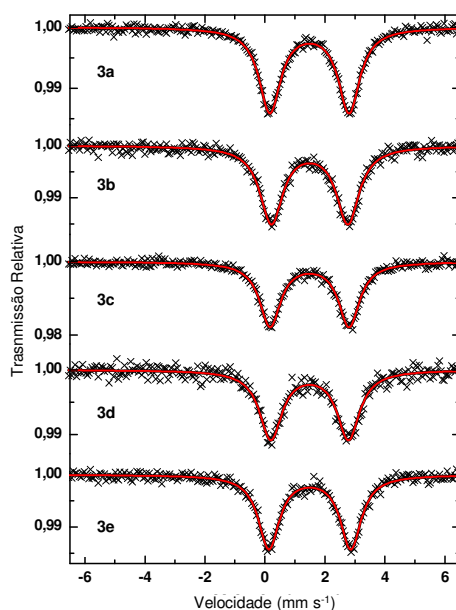


Figura 15: Espectros de Mössbauer ¹¹⁹Sn dos complexos **3a** a **3e** a 78K.

Segundo Duong e colaboradores (2006), o número de coordenação do átomo de estanho tem sido relacionado com o valor de ρ (razão entre Δ / δ). Valores de ρ inferiores a 1,9 são indicativos de compostos de estanho tetracoordenados, enquanto valores maiores que 2,1 foram atribuídos a complexos de estanho com mais de quatro coordenações. Os valores de ρ para os ditiocarbimatos de diorganoestanho em estudo estão na faixa de 1,83-1,72.

Assim, a espectroscopia Mössbauer indicou que os complexos **3a-3e** são tetracoordenados no estado sólido com um arranjo tetraédrico distorcido ao redor do átomo de estanho. Também ficou claro que, diferentemente do comportamento em solução, no estado sólido está presente apenas um composto de estanho por amostra.

A fim de se determinar os detalhes estruturais, monocristais do composto **3e** obtidos por evaporação lenta de solução em acetona quente/água (3:1) foram estudados por difração de raios-X. Cristais de **3a** foram obtidos também a partir de solução em acetona/água (3:1). Porém até o momento da redação deste trabalho não foi possível realizar a coleta de dados de difração de raio-X. Apesar dos compostos da série **3** diferirem apenas no grupo substituinte do anel aromático, a recristalização dos compostos **3b**, **3c** e **3d** não foi possível, pois observou-se decomposição das amostras.

O complexo **3e** se cristaliza no sistema monoclinico e se encaixa no grupo espacial C12/c1. Os dados cristalográficos determinados encontram-se disponíveis no Anexo E deste trabalho. A Figura 16 mostra o diagrama Ortep para o composto **3e**.

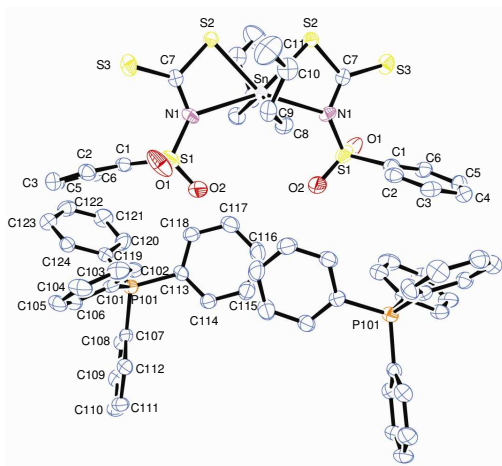


Figura 16: Diagrama Ortep do complexo dibutilbis(*N*-4-fenilsulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) de tetrafenilfosfônio (**3e**).

Estudos cristalográficos mostram que o átomo de estanho é coordenado por dois grupos butila e dois ligantes ditiocarbimatos. Ademais, o átomo de estanho se coordena a apenas um dos átomos de enxofre de cada ditiocarbimato, como haviam indicado os dados das espectroscopias no infravermelho e de Mössbauer. Porém, pelo menos para o composto **3e**, a difração de raios-X mostrou duas coordenações adicionais, com um átomo de nitrogênio de cada grupo ditiocarbimato.

Segundo Baul (2007), o comprimento da ligação Sn-N para outros complexos derivados de dibutilestanho encontra-se em torno de 2,259 Å. Entretanto, as ligações Sn-N no composto **3e** são mais longas, apresentando comprimentos de 2,578 Å (Tabela 15), indicando ser esta uma situação limite entre uma ligação química formal e uma interação intramolecular. A geometria octaédrica distorcida em torno do átomo de estanho na Figura 16 pode caracterizar, portanto, uma pseudo-coordenação. Esta situação apoia a proposta da existência de espécies pentacoordenadas em solução em equilíbrio com os ânions tetracoordenados, feita com base nos espectros de RMN de ^{119}Sn .

A literatura reporta que os ânions correlatos bis(*N*-4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)dimetilestanato(IV) e bis(*N*-4-clorofenilsulfonilitiocarbimato)dimetilestanato(IV) apresentam o átomo de estanho coordenado pelos átomos de nitrogênio e enxofre de cada ditiocarbimato e a ligação Sn-N para esses compostos apresentam o comprimento de 2,735 Å e 2,600 Å, respectivamente (MIRANDA, 2010). Entretanto, em complexos de ditiocarbimatos com outros metais como ouro, platina, níquel e zinco (AMIN et al., 2006; AMIN et al., 2008; CUNHA et al., 2010; ALVES et al., 2009), observa-se o metal coordenado apenas por átomos de enxofre dos ligantes ditiocarbimato.

A situação peculiar de coordenação do complexo **3e**, e também dos compostos sintetizados por Miranda (2010), se deve, possivelmente, ao fato de Sn^{4+} ser um ácido de Lewis mais duro do que os ácidos de Lewis mencionados anteriormente (Au^{3+} , Pt^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+}), tornando a ligação Sn-N preferencial a uma segunda ligação Sn-S.

A Tabela 15 mostra distâncias de ligação selecionadas para o complexo **3e**.

Tabela 15: Distância de ligações selecionadas (Å) para o complexo **3e**

Ligações	Distância das ligações do complexo 3e
Sn(1)-S(2)	2,5219(12)
Sn(1)-S(2)	2,5219(12)
Sn(1)-C(8)	2,141(5)
Sn(1)-C(8)	2,141(5)
Sn(1)-N(1)	2,578(4)
Sn(1)-N(1)	2,578(4)

A literatura reporta que os compostos organoestânicos contendo um ou mais ânions ditiocarbamato raramente apresentam os ligantes ligados simetricamente ao estanho, ou seja, uma ligação Sn-S é normalmente mais longa que a outra (KANA *et al.*, 2001). No entanto, as distâncias para as duas ligações Sn-S no composto **3e** apresentaram-se iguais, conforme mostrado na Tabela 15.

As ligações Sn-S em torno de 2,52 Å estão consistentes com os comprimentos de ligação observados para os organoestânicos derivados de ditiocarbamatos que, segundo a literatura podem variar de 2,95 a 2,45 Å (MENEZES *et al.*, 2005) ou 3,08 a 2,46 Å (KANA *et al.*, 2001) e organoestânicos derivados de ditiocarbimatos que apresentam ligações Sn-S em torno de 2,49 Å (MIRANDA, 2010).

O comprimento da ligação Sn-C, 2,141 Å, para o complexo **3e**, apresenta valor próximo aos da literatura, como 2,141 e 2,135 Å (ZIA-UR-REHMAN *et al.*, 2009), 2,126 e 2,122 Å (BAUL, *et al.*, 2007), 2,129 e 2,141 Å (XANTHOPOULOU, *et al.*, 2003), sendo estes compostos derivados de dibutilestanho.

A técnica de RMN de ^{119}Sn evidenciou um deslocamento químico típico de um composto pentacoordenado e outro tetracoordenado em solução (Figura 14). A espectroscopia Mössbauer sugere a presença de um único composto tetracoordenado no estado sólido. Os resultados de difração de raios-X para um dos complexos revelou a existência adicional de duas ligações Sn-N longas formando uma geometria octaédrica distorcida. Assim, supõe-se que as ligações Sn-N nesses complexos não sejam fortes o suficiente para interferirem nos resultados da espectroscopia Mössbauer, sendo uma situação intermediária entre uma ligação química fraca e uma forte interação intramolecular.

Apesar de ainda não haver resultados de difração de raios-X para os demais compostos dessa série, a semelhança entre os demais dados espectroscópicos obtidos para todos eles permite afirmar que devem apresentar estruturas semelhantes à do composto **3e**.

1.3.4. Sínteses dos Tributil(*N*-R-sulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) de tetrafenilfosfônio

Os tributil(*N*-R-sulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) de tetrafenilfosfônio **4a**, **4b**, **4c**, **4d** e **4e** (Anexo A) foram sintetizados a partir de um equivalente dos ditiocarbimatos de potássio correspondentes em metanol com um equivalente do cloreto de tributilestanho e um equivalente do cloreto de tetrafenilfosfônio. Após a concentração dos sólidos obtidos no evaporador rotatório, estes foram redissolvidos em clorofórmio e as misturas foram filtradas para retirar o KCl ainda presente. Os complexos da série **4** também são inéditos.

Os complexos **4a** a **4e** são sólidos amarelos solúveis em clorofórmio, diclorometano, dimetilsulfóxido, acetona e insolúveis em água, acetato de etila, etanol, éter dietílico. A pureza dos compostos foi comprovada pelas faixas de fusão, por cromatografia em camada delgada e as análises de composição percentual para compostos estão de acordo com as fórmulas propostas, apresentados na Tabela 16.

Tabela 16: Dados referentes às temperaturas de fusão, fator de retenção e análise elementar dos complexos sintetizados (**4a-4e**)

Composto	Faixa de Fusão obtida (°C)	Fator de retenção (Rf)	CHN		
			Calculado(%); Experimental(%)		
			C	H	N
4a	85,2-86,7	0,53	58,77; 58,07	5,85; 6,36	1,59; 2,00
4b	119,3-121,5	0,59	57,69; 58,33	5,74; 5,86	1,57; 2,15
4c	124,9-126,7	0,49	54,96; 54,74	5,47; 5,99	1,49; 2,04
4d	155,4-156,7	0,49	52,34; 51,45	5,21; 5,23	1,42; 1,92
4e	113,9-115,0	0,55	59,99; 60,68	6,09; 6,08	1,62; 2,28

As faixas de fusão variaram de 1,1 a 2,2 °C, as placas de CCD apresentaram apenas uma mancha.

Os compostos **4a** e **4e** foram recristalizados lentamente em acetona/água. (3:1) a temperatura ambiente obtendo-se cristais brancos. Por analogia, acredita-se que as estruturas sintetizadas da série **4** devem apresentar um modo de coordenação do Sn(IV) com o ânion ditiocarbimato semelhante aos compostos da série **3**, e as estruturas químicas assim propostas estão apresentadas na Figura 17.

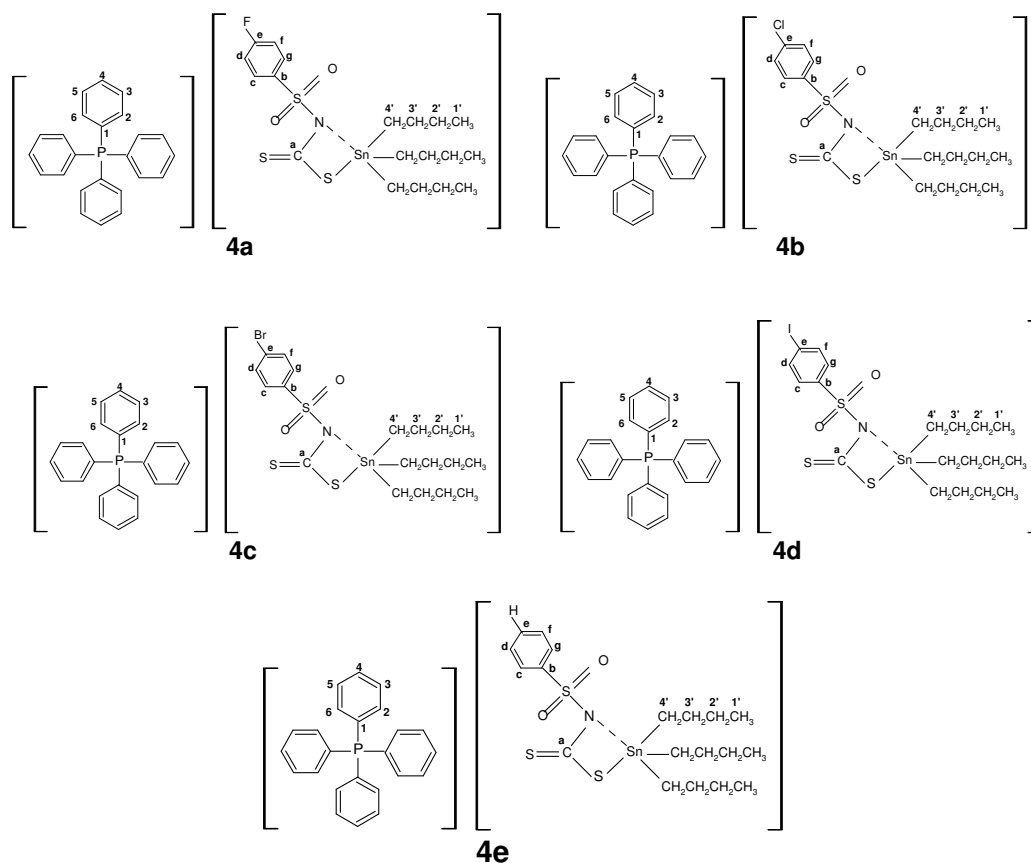


Figura 17: Complexos de tributil(*N*-R-sulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) de tetrafenilfosfônio sintetizados neste trabalho.

Os espectros vibracionais dos complexos estão dispostos no Anexo B. Como exemplo, a Figura 18 mostra uma comparação entre os espectros no infravermelho para o ditiocarbimato **2a** e o complexo correspondente **4a**.

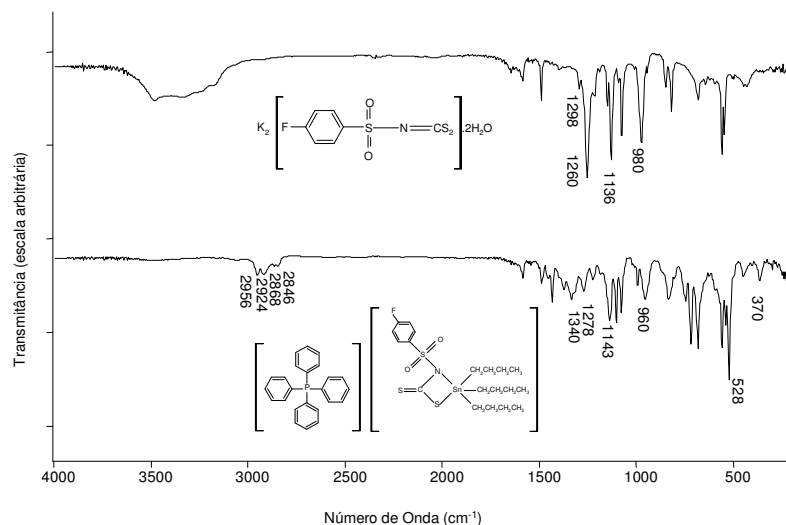


Figura 18: Comparação dos espectros no infravermelho dos compostos **2a** e **4a** (pastilhas de CsI).

No espectro do composto **4a** aparecem bandas características de estiramentos de ligações C-H referente ao grupo butila em 2956, 2924, 2868 e 2846 cm^{-1} . Segundo Nath (2006), essas bandas aparecem em 2957 e 2922 cm^{-1} . Tais bandas não estão presentes no espectro do ditiocarbimato correspondente.

Assim como ocorreu com os compostos da série **3**, pode-se observar na Figura 59 que há um deslocamento das bandas no infravermelho do complexo **4a** em relação ao ditiocarbimato **2a**. A banda referente ao estiramento CN aumenta de 1298 para 1340 cm^{-1} , a de estiramento assimétrico de SO_2 aumenta de 1260 para 1278 cm^{-1} e a banda referente ao estiramento CS_2 diminui de 980 para 960 cm^{-1} .

Outra importante banda para a comprovação da reação de conversão dos ditiocarbimatos em complexos de estanho é aquela referente ao estiramento Sn-S. Essa banda aparece com intensidade fraca na região de 390 a 310 cm^{-1} (NATH, 2006). Os valores de estiramento Sn-S para os compostos da série **4** podem ser analisados na Tabela 17.

Não foi possível identificar as bandas referentes ao estiramento Sn-N compreendida entre 470-400 cm^{-1} (NATH, 2006) devido à presença de várias bandas do cátion tetrafenilfosfônio e do grupo ditiocarbimato nesta região.

As bandas de estiramento assimétrico e simétrico para a ligação Sn-C variam de 610 a 500 cm^{-1} e 530 a 450 cm^{-1} , respectivamente (SÓCRATES, 1997). No espectro do cátion tetrafenilfosfônio aparece uma banda com intensidade forte em 528 cm^{-1} , não podendo, portanto, afirmar o número de onda da ligação Sn-C para os complexos **4** nesta região.

A Tabela 17 apresenta as principais bandas nos espectros vibracionais dos complexos de estanho com ditiocarbimatos.

Tabela 17: Principais bandas (cm^{-1}) dos espectros no infravermelho dos complexos de estanho **4a** a **4e** (pastilhas de CsI)

Composto	$\nu\text{C-H}$	νCN	$\nu_{\text{as}}\text{SO}_2$	$\nu_{\text{s}}\text{SO}_2$	νCS_2	νSnS
4a	2956-2846	1340	1278	1143	960	370
4b	2956-2854	1393	1270	1146	960	370
4c	2955-2874	1322	1270	1142	961	369
4d	2956-2850	1387	1267	1146	961	369
4e	2955-2851	1320	1279	1143	961	367

Os espectros de RMN de ^{13}C e ^1H para os complexos da série **4** estão disponíveis no Anexo C. A numeração dos átomos de carbono e de hidrogênio nos espectros de RMN está de acordo com as atribuições mostradas na Figura 19.

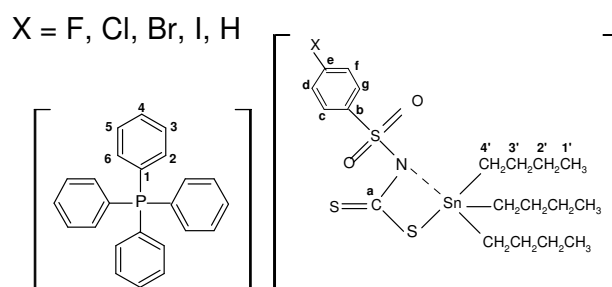


Figura 19: Numeração utilizada para a atribuição de sinais de RMN ^1H e ^{13}C para os complexos de estanho (**4a** a **4e**).

A Tabela 18 apresenta os deslocamentos químicos, multiplicidades e constantes de acoplamento dos átomos de carbono referentes aos espectros de RMN dos complexos de estanho.

Tabela 18: Dados de RMN ^{13}C (δ ppm, multiplicidade e J) dos complexos de estanho (**4a** a **4e**) em CDCl_3

Atribuições	Compostos de estanho				
	4a	4b	4c	4d	4e
C1	117,67 (d, $J = 88,9\text{Hz}$)	117,62 (d, $J = 88,1\text{Hz}$)	117,67 (d, $J = 88,9\text{Hz}$)	117,67 (d, $J = 88,9\text{Hz}$)	117,67 (d, $J = 88,9\text{Hz}$)
C2,C6	131,03 (d, $J = 12,8\text{Hz}$)	131,04 (d, $J = 12,9\text{Hz}$)	131,02 (d, $J = 12,8\text{Hz}$)	131,04 (d, $J = 12,8\text{Hz}$)	131,02 (d, $J = 12,8\text{Hz}$)
C3,C5	134,63 (d, $J = 10,3\text{Hz}$)	134,61 (d, $J = 10,2\text{Hz}$)	134,65 (d, $J = 10,3\text{Hz}$)	134,63 (d, $J = 10,2\text{Hz}$)	134,65 (d, $J = 10,3\text{Hz}$)
C4	136,00 (d, $J = 3,0\text{ Hz}$)	136,07 (d, $J = 2,9\text{ Hz}$)	136,01 (d, $J = 2,9\text{ Hz}$)	136,05 (d, $J = 3,0\text{ Hz}$)	135,99 (d, $J = 2,9\text{Hz}$)
Ca	199,03	193,43	199,20	193,52	193,72
Cb	134,52	142,54	142,33	143,91	155,03
Cc,Cg	127,44	129,78	128,46	130,02	126,61
Cd,Cf	116,05 (d, $J = 22,3\text{Hz}$)	127,78	132,16	136,69	127,87
Ce	163,34 (d, $J = 248,1\text{Hz}$)	134,61	126,93	97,09	129,05
C1'	13,85	13,90	13,85	13,85	13,85
C2'	16,07	16,06	16,07	16,07	16,07
C3'	27,34	27,39	27,35	27,35	27,35
C4'	28,88	28,90	28,88	28,88	28,88

A Tabela 19 mostra os deslocamentos químicos, multiplicidades, constantes de acoplamento e integração dos sinais dos hidrogênios nos espectros de RMN de ^1H dos complexos **4a-4e**.

Tabela 19: Dados de RMN ^1H (δ ppm, multiplicidade, J e integração) dos complexos de estanho (**4a** a **4e**) em CDCl_3

Atribuições	Compostos de estanho				
	4a	4b	4c	4d	4e
H2,H6	7,65-7,58 (m, 8H)	7,64-7,57 (m, 8H)	7,65-7,58 (m, 8H)	7,65-7,57 (m, 8H)	7,63-7,56 (m, 8H)
H3,H5	7,78-7,72 (m, 8H)	7,79-7,73 (m, 8H)	7,79-7,72 (m, 8H)	7,79-7,73 (m, 8H)	7,77-7,73 (m, 8H)
H4	7,88-7,86 (m, 4H)	7,90-7,85 (m, 4H)	7,91-7,85 (m, 6H)	7,91-7,86 (m, 6H)	7,88-7,83 (m, 4H)
Hc,Hg	7,91 (m, 2H)	7,91 (m, 2H)	(m, 6H)	(m, 6H)	8,01-7,97 (m, 2H)
Hd,Hf	6,73 (t, 2H, $J = 8,7$ Hz)	7,21 (d, 2H, $J = 8,7$ Hz)	7,34 (d, 2H, $J = 9,0$ Hz)	7,42-7,35 (m, 2H)	7,26-7,19 (m, 3H)
Hd,He,Hf	-	-	-	-	
H1'	0,89 (t, 9H, $J = 7,2$ Hz)	0,89 (t, 9H, $J = 7,2$ Hz)	0,89 (t, 9H, $J = 7,2$ Hz)	0,89 (t, 9H, $J = 7,2$ Hz)	0,89 (t,9H, $J = 7,2$ Hz)
H2'	1,07 (t, 6H, $J = 8,4$ Hz)	1,06 (t, 6H, $J = 8,4$ Hz)	1,07 (t, 6H, $J = 8,1$ Hz)	1,07 (t, 6H, $J = 8,4$ Hz)	1,06 (t,6H, $J = 8,4$ Hz)
H3'	1,39-1,25 (m, 6H)	1,35-1,26 (m, 6H)	1,36-1,27 (m, 6H)	1,36-1,29 (m, 6H)	1,36-1,29 (m, 6H)
H4'	1,60-1,50 (m, 6H)	1,63-1,49 (m, 6H)	1,56-1,50 (m, 6H)	1,58-1,50 (m, 6H)	1,58-1,52 (m, 6H)

Assim como para os compostos das séries **3**, os sinais do cátion tetrafenilfosfônio aparecem praticamente na mesma posição e com as mesmas multiplicidades em todos os espectros. As curvas de integração são consistentes com a proporção 1:1 entre os cátions tetrafenilfosfônio e o ânion complexo, e conforme exemplifica a Figura 20, nota-se a proporção de três grupos butila para um grupo ditiocarbimato e cátion tetrafenilfosfônio.

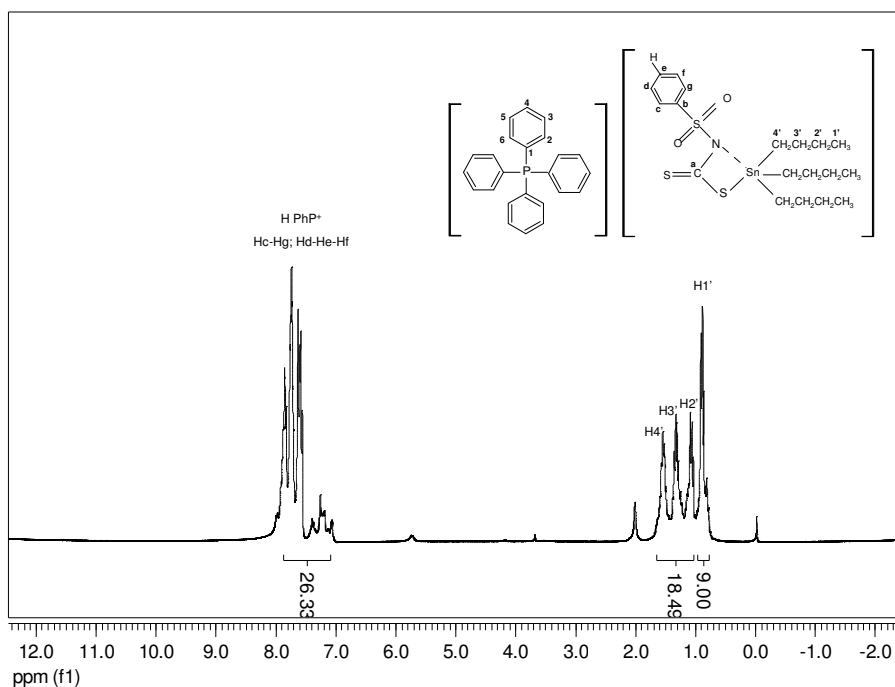


Figura 20: Espectro de RMN de ^1H do complexo **4e** em CDCl_3 (300 MHz).

A Figura 21 mostra o espectro de RMN de ^{13}C do composto **4e**. Os demais espectros de RMN de ^1H e ^{13}C da série **4** aparecem no Anexo C.

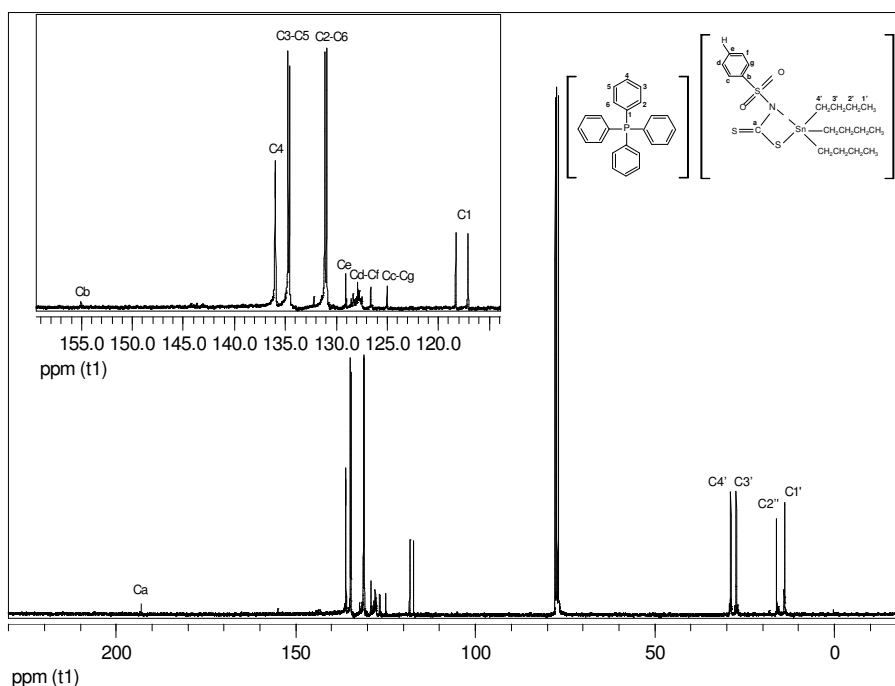


Figura 21: Espectro de RMN de ^{13}C do complexo **4e** em CDCl_3 (75 MHz).

Não foi possível observar o sinal correspondente ao átomo **Ce** do complexo **4b**. Esse sinal, provavelmente, está encoberto pelos sinais do cátion tetrafenilfosfônio, **C3** e **C5**.

O sinal de RMN atribuído ao átomo de carbono **Ca** do grupo ditiocarbimato ($N=CS_2$) no espectro do complexo **4e** pode ser observado em torno de δ 199 (Figura 21), em menor deslocamento químico que o sinal desse mesmo átomo de carbono no espectro do ditiocarbimato de potássio precursor, aproximadamente em δ 225 (ALVES, 2009). O deslocamento desse sinal para campo alto indica que houve um aumento da densidade eletrônica em torno do átomo de carbono provocado pela complexação.

Observa-se em alguns espectros de RMN de 1H sinal em torno de δ 2,16 indicando a presença de acetona como impureza. Também pode ser notada a presença de metanol residual em δ 3,48. O espectro de RMN de ^{13}C deste solvente apresenta os sinais de carbono em δ 49,0 (SILVERSTEIN e WEBSTER, 2000).

O complexo **4e** também foi analisado quanto à espectroscopia RMN de ^{119}Sn . Este complexo de estanho apresentou apenas um sinal em torno de δ 83,6 ao ser realizado em solução clorofórmica. Conforme a literatura, sinais típicos em espectros de ^{119}Sn para derivados *n*-butílicos de Sn(IV), neste valor corresponde a número de coordenação igual a 4, em solução. Os demais compostos da série **4** ainda não foram analisados quanto à espectroscopia RMN de ^{119}Sn . O espectro de RMN ^{119}Sn para o composto **4e** pode ser visualizado no Anexo D.

A proposta do modo de coordenação S-Sn-N foi feita por analogia com os resultados de difração de raios-X do complexo **3e**. Entretanto, os dados de análise elementar e espectroscopias também estão consistentes com a coordenação S-Sn-S. Dados conclusivos sobre o modo de coordenação dos compostos da série **4** serão obtidos ainda a partir de análises de espectroscopia de RMN de ^{119}Sn para os complexos **4a-4d**, espectroscopia de Mössbauer ^{119}Sn e estudos de difração de raios-X, em andamento.

1.3.5. Síntese dos Trifenil(*N*-R-sulfonilditiocarbimato)estanato(IV) de tetrafenilfosfônio

Os complexos inéditos trifenil(*N*-R-sulfonilditiocarbimato)estanato(IV) de tetrafenilfosfônio **5a**, **5b**, **5c**, **5d**, **5e**, **5f**, **5g**, **5h** e **5i** (Anexo A) foram preparados em *N,N*-dimetilformamida a partir de um equivalente do ditiocarbimato de potássio apropriado e um equivalente do cloreto de trifenilestanho. A adição de

um equivalente do cloreto de tetrafenilfosfônio solubilizado em água resultou na precipitação dos complexos **5a-5i** como sólidos brancos.

Os complexos da série **5** são solúveis em clorofórmio, diclorometano, dimetilsulfóxido, acetona e insolúveis em água, acetato de etila, éter dietílico, etanol. Os complexos com substituintes aromáticos são solúveis em metanol, enquanto os alifáticos são insolúveis.

A pureza dos compostos foi comprovada pelas faixas de fusão, por cromatografia em camada delgada e análises de composição percentual de carbono, hidrogênio e nitrogênio, apresentados na Tabela 20.

Tabela 20: Dados referentes às temperaturas de fusão, fator de retenção e análise elementar dos complexos sintetizados (**5a** a **5i**)

Composto	Faixa de Fusão obtida (°C)	Fator de retenção (Rf)**	CHN		
			Calculado(%); Experimental(%)		
			C	H	N
5a	56,3 - 57,7	0,60	62,69; 60,22	4,19; 3,99	1,49; 1,43
5b	68,1 - 70,2	0,53	61,62; 59,55	4,12; 3,87	1,47; 1,40
5c	70,2 - 72,5	0,68	58,87; 56,09	3,93; 3,67	1,40; 1,45
5d	52,1 - 53,7	0,69	56,23; 53,44	3,76; 3,99	1,34; 1,38
5e	71,8 - 72,1	0,57	63,92; 62,64	4,38; 4,02	1,52; 1,57
5f	139,7- 140,1	0,60	61,53; 60,64	4,46; 4,27	1,63; 1,57
5g	70,1 - 71,9	0,62	61,95; 60,21	4,62; 4,30	1,60; 1,50
5h	49,9 - 50,5	0,55	62,69; 60,98	4,93; 4,69	1,55; 1,51
5i	127,7- 129,3	0,61	*	*	*

* Dados não obtidos. ** Eluente: acetato de etila /acetona 2:1

As faixas de fusão variaram de 0,3 a 2,3 °C, as placas de CCD apresentaram apenas uma mancha e os dados de análises elementares estão consistentes com as fórmulas propostas.

Os compostos foram recristalizados lentamente em acetona/água (3:1) a temperatura ambiente, fornecendo cristais brancos. Os cristais foram encaminhados para a realização de estudos de difração de raios-X, ainda não obtidos até o momento de redação desta dissertação. Supondo que as estruturas sintetizadas da série **5** apresentam um modo de coordenação do Sn(IV) com o ânion ditiocarbimato semelhante aos compostos da série **3** foram propostas as estruturas representadas na Figura 22.

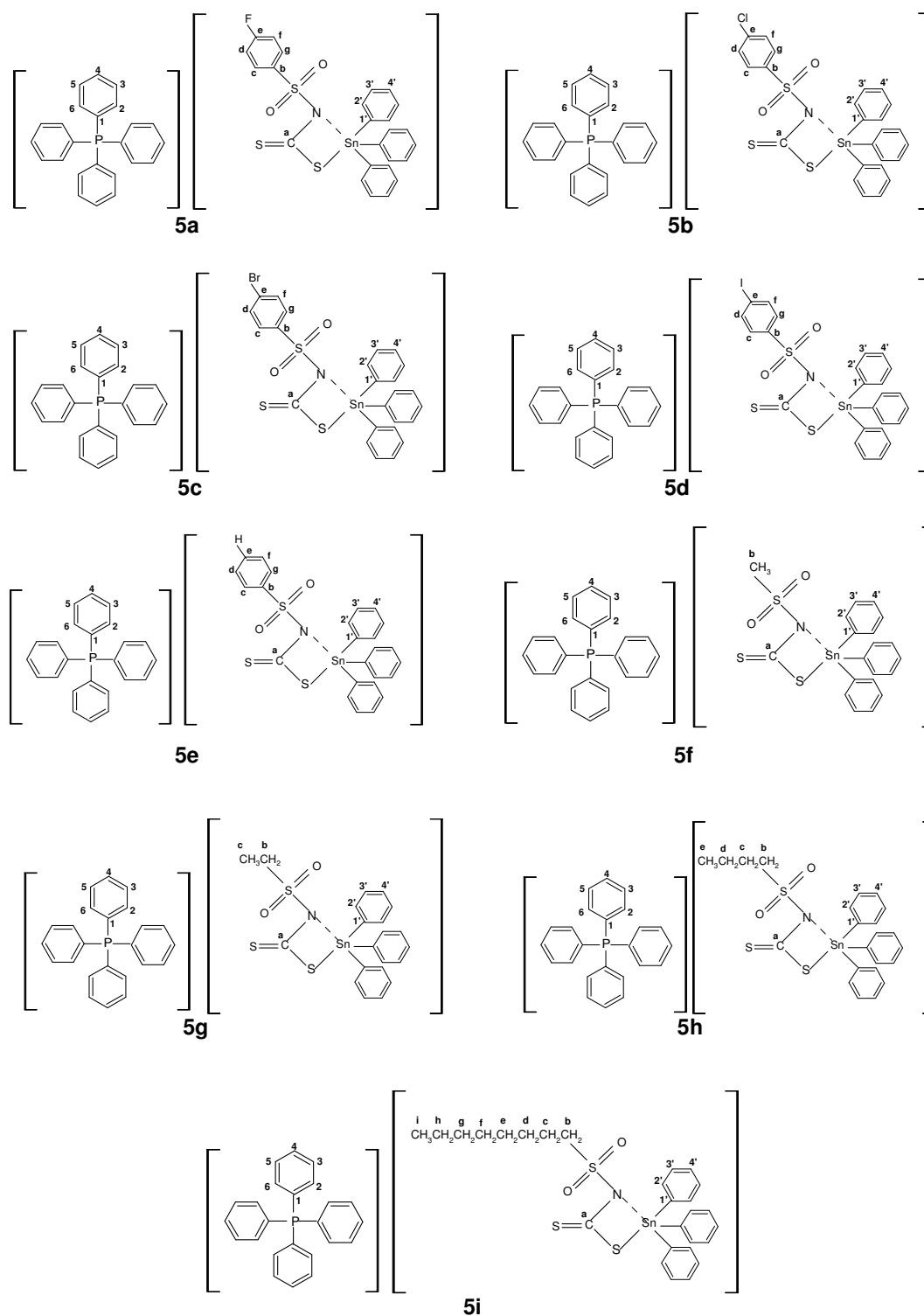


Figura 22: Estruturas propostas para os complexos de trifetil(*N*-*R*-sulfonilditiocarbimato)estano(IV) de tetrafenilfosfônio sintetizados neste trabalho.

Os espectros vibracionais dos complexos **5a-5i** podem ser vistos no Anexo B. Como exemplo, a Figura 23 mostra uma comparação entre os

espectros no infravermelho do ditiocarbimato **2a** e do complexo correspondente **5a**.

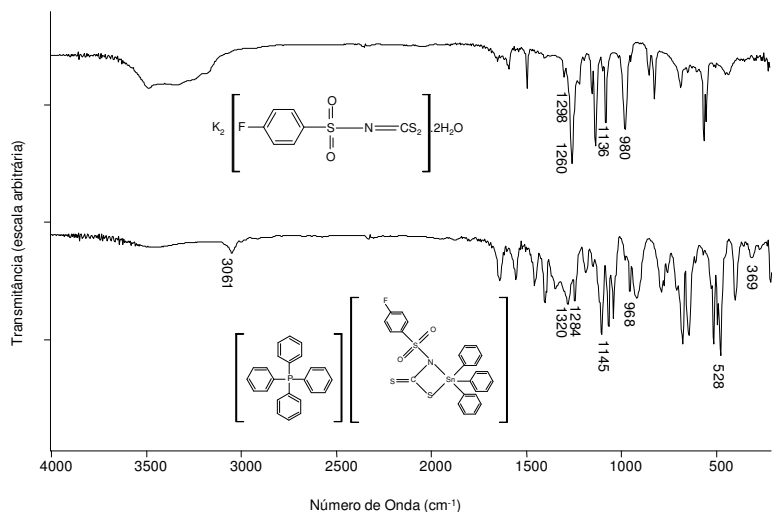


Figura 23: Comparação dos espectros no infravermelho dos compostos **2a** e **5a** (pastilhas de CsI).

No espectro do composto **5a** (Figura 23), a banda em 3061 cm⁻¹ foi atribuída aos estiramentos das ligações C_{sp}²-H dos anéis aromáticos. No espectro do ditiocarbimato de potássio correspondente (**2a**) esta banda provavelmente está superposta à banda larga devida aos estiramentos O-H das moléculas de água que hidratam o cristal.

Também aparecem nos espectros dos compostos com substituintes alifáticos (Anexo B) bandas características de estiramentos de ligações C-H em 3062 a 2855 cm⁻¹, sendo a primeira devida aos cátions tetrafenilfosfônio.

Observa-se um deslocamento para maiores números de onda das bandas de estiramento de CN e SO₂, enquanto a banda de estiramento de CS₂ se desloca para menores números de onda em relação aos espectros dos ditiocarbimatos de potássio. Por exemplo, na Figura 23, pode-se comparar nos espectros do ditiocarbimato **2a** e do complexo **5a** os deslocamentos das bandas de estiramento da ligação CN de 1298 para 1320 cm⁻¹, as bandas de estiramento da ligação SO₂ deslocando de 1260 para 1284 cm⁻¹ e de CS₂ de 980 para 966 cm⁻¹.

Bandas importantes para a comprovação da reação da complexação dos ditiocarbimatos com o trifenilestanho são as bandas referentes ao

estiramento Sn-S e Sn-N. A primeira aparece com intensidade fraca entre 379-369 cm^{-1} , estando ausente nos espectros dos ditiocarbimatos de potássio. Assim como os espectros da série **3** e **4**, a análise da banda Sn-N foi dificultada pela presença de várias bandas do cátion tetrafenilfosfônio e do grupo ditiocarbimato na região característica entre 470 e 400 cm^{-1} (NATH, 2006).

A literatura reporta que as bandas referentes ao estiramento Sn-C aparecem entre 560-500 cm^{-1} (XANTHOULOPOULOU *et al.*, 2007). Nos espectros da série **5** foram observadas em 528 e 529 cm^{-1} . Essas bandas foram identificadas por comparação com os espectros dos ditiocarbimatos precursores. Entretanto, no espectro do cátion tetrafenilfosfônio também se encontra uma banda intensa em torno de 528 cm^{-1} .

As mudanças verificadas quando se comparam os espectros dos complexos e ligantes indicam que houve a formação dos complexos, entretanto, diante da complexidade das regiões estudadas, não é possível concluir sobre o modo de coordenação utilizando apenas dados de espectroscopia vibracional.

A Tabela 21 apresenta as principais bandas observadas nos espectros vibracionais no infravermelho dos complexos da série **5**.

Tabela 21: Principais bandas (cm^{-1}) dos espectros no infravermelho dos complexos de estanho **5a** a **5i** (pastilhas de CsI)

Composto	ν_{CN}	ν_{asSO_2}	ν_{sSO_2}	ν_{CS_2}	ν_{SnS}
5a	1320	1284	1145	966	369
5b	1317	1274	1146	964	374
5c	1317	1274	1144	964	370
5d	1317	1269	1146	963	370
5e	1318	1285	1145	965	378
5f	1302	1282	1130	960	372
5g	1341	1264	1125	956	379
5h	1341	1269	1125	960	378
5i	1341	1281	1125	960	371

Os espectros de RMN de ^{13}C e ^1H dos complexos **5a-5i** estão dispostos no Anexo C. A numeração dos átomos de carbono utilizada para as atribuições dos sinais de RMN está mostrada na Figura 24.

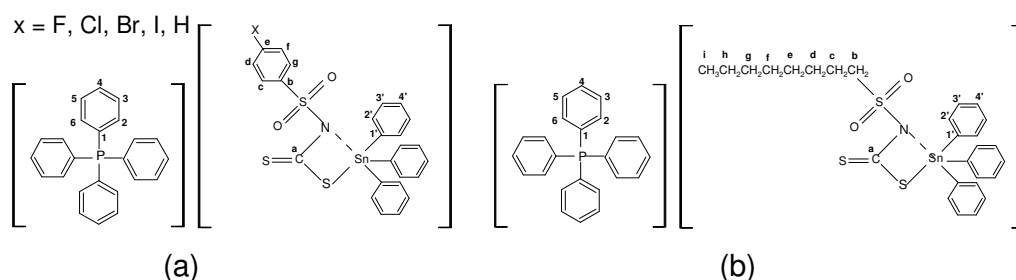


Figura 24: Numeração utilizada para a atribuição de sinais de RMN ^1H e ^{13}C para os complexos de estanho (**5a** a **5i**) com substituintes aromáticos (a) e alifáticos (b).

As Tabelas 22 e 23 mostram os deslocamentos químicos, multiplicidades e constantes de acoplamento referentes aos espectros de RMN dos complexos de estanho **5a-5i** com substituintes aromáticos e alifáticos, respectivamente.

Tabela 22: Dados de RMN ^{13}C (δ ppm, multiplicidade e J) dos complexos de estanho com grupos ditiocarbimatos aromáticos (**5a** a **5e**) em CDCl_3

Atribuições	Compostos de estanho				
	5a	5b	5c	5d	5e
C1	117,63 (d, $J = 88,7\text{Hz}$)	117,65 (d, $J = 89,3\text{Hz}$)	117,34 (d, $J = 88,7\text{Hz}$)	118,23 (d, $J = 88,7\text{Hz}$)	117,63 (d, $J=88,7\text{Hz}$)
C2,C6	130,97 (d, $J = 12,5\text{Hz}$)	130,98 (d, $J = 12,6\text{Hz}$)	130,68 (d, $J = 12,6\text{Hz}$)	130,98 (d, $J = 12,6\text{Hz}$)	130,97 (d, $J=13,1\text{Hz}$)
C3,C5	134,61 (d, $J = 10,3\text{Hz}$)	134,63 (d, $J = 10,3\text{Hz}$)	134,33 (d, $J = 10,3\text{Hz}$)	134,63 (d, $J = 10,3\text{Hz}$)	134,63 (d, $J=10,3\text{Hz}$)
C4	135,96 (d, $J = 2,9\text{Hz}$)	135,98 (d, $J = 2,9\text{Hz}$)	135,67 (d, $J = 2,9\text{Hz}$)	135,97 (d, $J = 2,9\text{Hz}$)	135,93 (d, $J = 2,9\text{Hz}$)
Ca	204,04	204,38	204,21	204,13	204,23
Cb	137,46	139,24	141,32	139,24	142,60
Cc,Cg	131,14	129,56	129,27	129,56	129,56
Cd,Cf	114,20 (d, $J = 21,8\text{Hz}$)	127,51	130,15	136,43	128,63
Ce	163,91 (d, $J = 247,9\text{Hz}$)	136,72	124,62	96,58	127,42
C1'	142,75	142,62	142,33	142,60	143,04
C2'	137,09 (d, $J = 54,9\text{Hz}$)	137,10 (d, $J = 54,4\text{Hz}$)	136,80 (d, $J = 54,9\text{Hz}$)	137,09 (d, $J = 54,9\text{Hz}$)	137,10 (d, $J=56,6\text{Hz}$)
C3'	128,46 (d, $J = 25,1\text{Hz}$)	128,51 (d, $J = 26,9\text{Hz}$)	128,21 (d, $J = 26,9\text{Hz}$)	128,51 (d, $J = 26,9\text{Hz}$)	128,40 (d, $J=23,5\text{Hz}$)
C4'	129,16 (d, $J = 60,7\text{Hz}$)	129,16 (d, $J = 60,7\text{Hz}$)	128,87 (d, $J = 60,7\text{Hz}$)	129,16 (d, $J = 61,2\text{Hz}$)	129,16 (d, $J=60,7\text{Hz}$)

Tabela 23: Dados de RMN ^{13}C (δ ppm, multiplicidade e J) dos complexos de estanho com grupos ditiocarbimatos alifáticos (**5f** a **5i**) em CDCl_3

Atribuições	Compostos de estanho			
	5f	5g	5h	5i
C1	117,64 (d, $J = 89,3\text{Hz}$)	117,62 (d, $J = 89,3\text{Hz}$)	117,63 (d, $J = 88,7\text{Hz}$)	117,63 (d, $J = 88,9\text{Hz}$)
C2,C6	130,99 (d, $J = 12,6\text{Hz}$)	130,98 (d, $J = 12,6\text{Hz}$)	130,99 (d, $J = 12,6\text{Hz}$)	130,97 (d, $J = 12,7\text{Hz}$)
C3,C5	134,63 (d, $J = 10,3\text{Hz}$)	134,61 (d, $J = 10,3\text{Hz}$)	134,63 (d, $J = 10,4\text{Hz}$)	134,63 (d, $J = 10,3\text{Hz}$)
C4	135,97 (d, $J = 2,9\text{Hz}$)	135,99 (d, $J = 2,9\text{Hz}$)	135,98 (d, $J = 2,9\text{Hz}$)	135,98 (d, $J = 2,9\text{Hz}$)
C1'	142,97	143,04	143,08	143,07
C2'	137,07 (d, $J = 51,5\text{Hz}$)	137,11 (d, $J = 58,4\text{Hz}$)	137,12 (d, $J = 58,9\text{Hz}$)	137,11 (d, $J = 58,4\text{Hz}$)
C3'	128,44 (d, $J = 28,7\text{Hz}$)	128,39 (d, $J = 27,5\text{Hz}$)	128,38 (d, $J = 27,5\text{Hz}$)	128,37 (d, $J = 27,8\text{Hz}$)
C4'	128,73 (d, $J = 60,8\text{Hz}$)	129,16 (d, $J = 60,8\text{Hz}$)	129,16 (d, $J = 61,3\text{Hz}$)	129,15 (d, $J = 60,8\text{Hz}$)
Ca	203,91	203,75	203,59	203,56
Cb	37,96	44,01	49,54	49,84
Cc	-	7,83	25,16	32,06
Cd	-	-	22,08	29,42
Ce	-	-	13,99	29,35
Cf	-	-	-	28,94
Cg	-	-	-	23,12
Ch	-	-	-	22,88
Ci	-	-	-	14,37

Os sinais de ressonância do carbono do grupo ($\text{N}=\text{CS}_2$) indicados por **Ca** nas Tabelas 23 e 24 apareceram em torno de δ 204. Como foi visto, nos espectros dos ditiocarbimatos esse sinal aparece em aproximadamente δ 225 (ALVES, 2009). Isso indica que os complexos da série **5** apresentam uma blindagem maior sobre **Ca** em relação aos ditiocarbimatos. Esse fato pode ser explicado pelo maior deslocamento da nuvem eletrônica dos ligantes para o átomo de estanho, aumentando a densidade eletrônica sobre o átomo de carbono **Ca**.

Quando se comparam as posições dos sinais de carbono do grupo ditiocarbimato ($\text{N}=\text{CS}_2$), observa-se, tanto para os complexos da série **5** quanto para os complexos da série **4** e da série **3** uma diminuição nos valores

de deslocamento desses carbonos. Essa mudança está de acordo com o esperado.

Segundo a literatura, os sinais dos átomos de carbono C4', C3', C2' e C1' de grupos fenila ligados ao estanho aparecem em torno de δ 129,24; 128,45; 136,15 e 140,21, respectivamente (NATH *et al.*, 2010). Esses valores estão condizentes com aqueles apresentados nas Tabelas 22 e 23. Também os sinais dos carbonos dos grupos metila (**f**), etila (**g**), butila (**h**) e octila (**i**) do fragmento ditiocarbimato estão de acordo com os dados apresentados por Cunha (2008), para complexos de Zinco e Níquel com esses ditiocarbimatos alifáticos.

Como exemplo, a Figura 25 apresenta o espectro de RMN de ^{13}C do trifenil(*N*-octilsulfonilditiocarbimato)estano(IV) de tetrafenilfosfônio (**5i**) com os sinais ampliados.

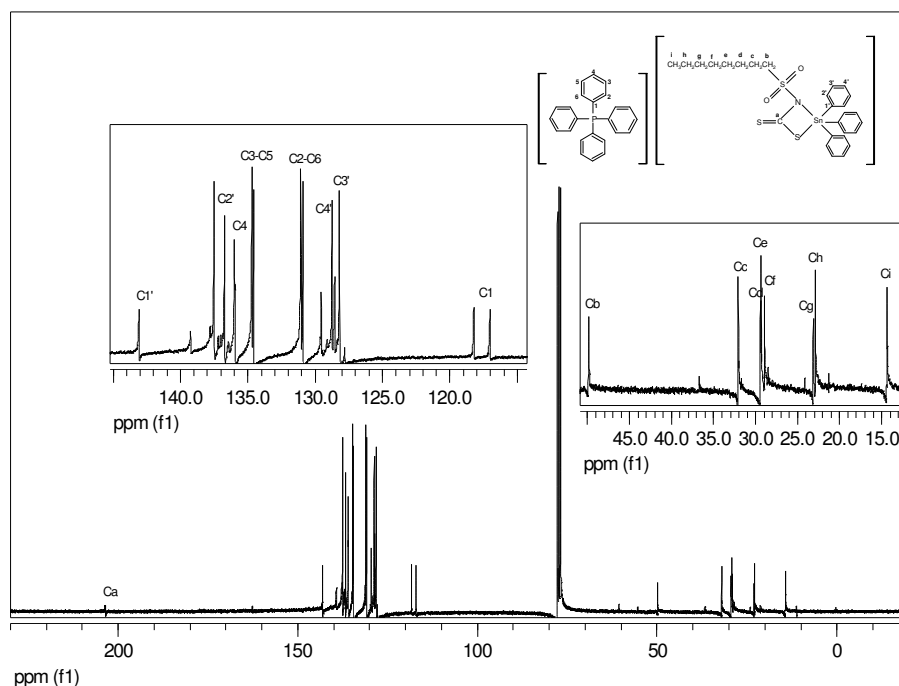


Figura 25: Espectro de RMN de ^{13}C do complexo **5i** em CDCl_3 (75 MHz).

As Tabelas 24 e 25 mostram os deslocamentos químicos, multiplicidades, constantes de acoplamento e integração dos sinais dos hidrogênios nos espectros de RMN dos complexos de estanho com substituintes aromáticos e alifáticos, respectivamente.

Tabela 24: Dados de RMN ^1H (δ ppm, multiplicidade, J e integração) dos complexos de estanho (**5a** a **5e**) em CDCl_3

Atribuições	Compostos de estanho				
	5a	5b	5c	5d	5e
Hd,Hf	6,74-6,67 (m, 2H)	6,99 (d, 2H, $J = 8,7$ Hz)	7,18 (d, 2H, $J = 9,9$ Hz)	7,03 (d, 2H, $J = 8,1$ Hz)	7,07 (t, 3H, $J = 7,5$ Hz)
Hd,He,Hf	-	-	-	-	
Ph₄P⁺; H2', H3', H4'; Hc,Hg	7,81-7,22 (m, 37H)	7,84-7,19 (m, 37H)	7,81-7,22 (m, 37H)	7,82-7,20 (m, 37H)	7,80-7,20 (m, 37H)

Tabela 25: Dados de RMN ^1H (δ ppm, multiplicidade, J e integração) dos complexos de estanho (**5f** a **5i**) em CDCl_3

Atribuições	Compostos de estanho			
	5f	5g	5h	5i
Hb	2,71 (s, 3H)	3,22-3,15 (q, 2H, $J = 7,2$ Hz)	3,15 (t, 2H, $J = 8,1$ Hz)	3,15-3,10 (m, 2H,)
Hc	-	0,95 (t, 3H, $J = 7,5$ Hz)	1,45-1,39 (m, 2H)	
Hd	-	-	1,18 (sext, 2H, $J = 7,5$ Hz)	1,81-1,18 (m, 12H)
He	-	-	0,73 (t, 3H, $J = 7,2$ Hz)	
Hc - Hh	-	-	-	
Hi	-	-	-	0,86 (t, 3H, $J = 7,2$ Hz)
Ph₄P⁺; H2', H3', H4';	7,82-7,20 (m, 35H)	7,82-7,22 (m, 35H)	7,82-7,22 (m, 35H)	7,83-7,22 (m, 35H)

Devido à sobreposição dos sinais na região de δ 7,0 a 8,0 do cátion tetrafenilfosfônio, dos grupos fenila referente ao trifenil e dos grupos substituintes aromáticos, não foi possível analisar os sinais correspondentes aos átomos de hidrogênios separadamente.

Entretanto, nos espectros de RMN de ^1H , as curvas de integração estão consistentes com a proporção 1:1 entre os cátions tetrafenilfosfônio e o ânion complexo.

Os deslocamentos químicos dos sinais atribuídos aos hidrogênios dos grupos substituintes metila (**f**), etila (**g**), butila (**h**) e octila (**i**) estão de acordo

com os dados apresentados por Cunha (2008) para complexos de Zinco e Níquel com os mesmos ligantes.

Como exemplo, a Figura 26 apresenta o espectro de RMN de ^1H do trifenil(*N*-octilsulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) de tetrafenilfosfônio (**5i**).

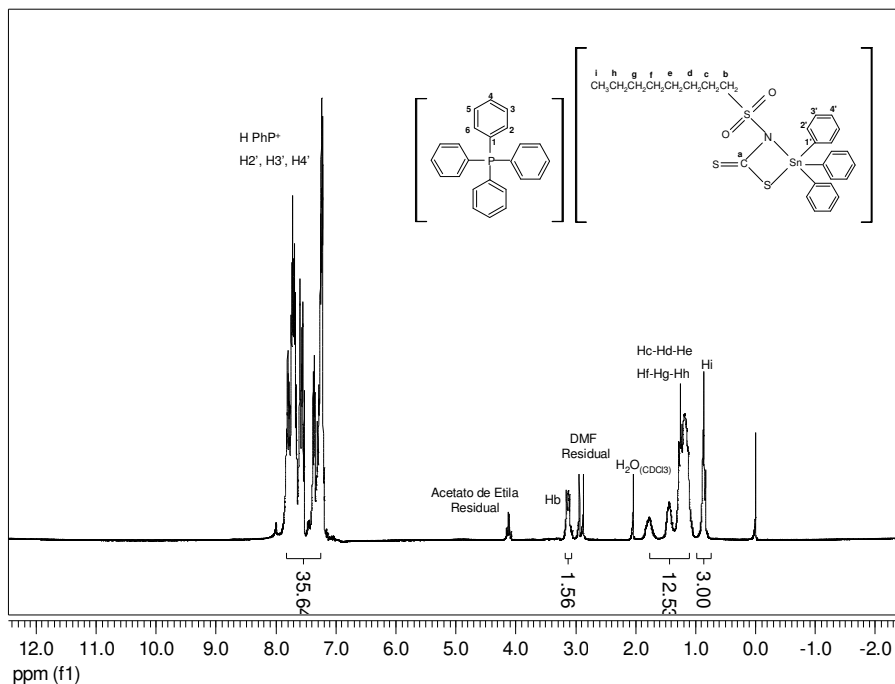


Figura 26: Espectro de RMN de ^1H do complexo **5i** em CDCl_3 (300 MHz).

Os compostos de estanho da série **5** também foram analisados quanto a espectroscopia de RMN de ^{119}Sn e a Tabela 26 apresenta os deslocamentos químicos em solução clorofórmica e os números de coordenação determinados. Os espectros de RMN ^{119}Sn podem ser visualizados no Anexo D.

Tabela 26: Dados de deslocamentos químicos (δ) para compostos **5a-5h** em solução clorofórmica e o número de coordenação

Composto	$\delta^{119}\text{Sn}$ / (NC)
5a	-155,8 (5); -53,4 (4);
5b	-154,4 (5); -139,3 (5); -53,3 (4)
5c	-154,0 (5); -53,3 (4)
5d	-153,9 (5); -138,6 (5); -53,4 (4)
5e	-161,6 (5); -144,0 (5); -53,1 (4)
5f	-159,7 (5); -53,1 (4)
5g	-162,5 (5); -53,3 (4)
5h	-162,4 (5); -53,4 (4)

Os espectros de RMN de ^{119}Sn apresentaram de dois a três sinais. Os valores de ^{119}Sn para os complexos sintetizados da série **5** apresentam número de coordenação quatro e cinco, em solução. Assim como os compostos da série **3**, há a possibilidade de interações entre o átomo de estanho e os átomos de nitrogênio, apresentando um equilíbrio em solução, conforme a Figura 27. Ademais, o modo de coordenação S-Sn-N foi proposto por analogia com os resultados de difração de raios-X do composto **3e**, já que os resultados de difração de raios-X da série **5** ainda não estão concluídos. Entretanto, os dados de análise elementar e espectroscopias também estariam consistentes com as estruturas propostas caso a coordenação seja S-Sn-S.

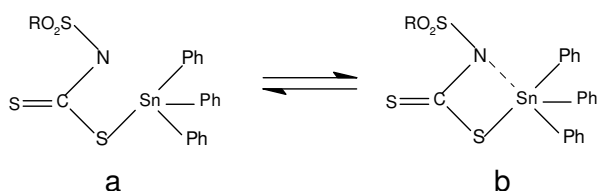


Figura 27: Equilíbrio dinâmico entre espécies tetracoordenadas (**a**) e pentacoordenadas (**b**) presentes em soluções dos complexos **5a** a **5h**.

Amostras **5a** a **5h** também foram enviadas para obtenção de parâmetros espectroscópicos de Mössbauer ^{119}Sn , entretanto os resultados ainda não foram obtidos.

1.4 CONCLUSÕES

No decorrer deste capítulo foram descritos os procedimentos de síntese e caracterização dos seguintes compostos:

Quatro sulfonamidas de fórmula geral: RSO_2NH_2 , onde (R= 4- FC_6H_4 , - C_2H_5 , - C_4H_9 e - C_8H_{17}).

Nove *N*-R-sulfonilditiocarbimatos de potássio (**2a** a **2i**) com fórmula geral: $(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2\text{K}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$, onde R= 4- FC_6H_4 , 4- ClC_6H_4 , 4- BrC_6H_4 , 4- IC_6H_4 , - C_6H_5 , - CH_3 , - C_2H_5 , - C_4H_9 e - C_8H_{17} .

Dezenove compostos de estanho, sendo cinco complexos (**3a** a **3e**) de fórmula geral: $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Sn}(\text{Bu})_2(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$, onde R= 4- FC_6H_4 , 4- ClC_6H_4 , 4- BrC_6H_4 , 4- IC_6H_4 e C_6H_5 ; cinco complexos (**4a** a **4e**) de fórmula geral: $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{Sn}(\text{Bu})_3(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)]$, onde R= 4- FC_6H_4 , 4- ClC_6H_4 , 4- BrC_6H_4 , 4- IC_6H_4 e C_6H_5 e nove complexos (**5a** a **5i**) de fórmula geral: $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{Sn}(\text{Ph})_3(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)]$, onde R= 4- FC_6H_4 , 4- ClC_6H_4 , 4- BrC_6H_4 , 4- IC_6H_4 , - C_6H_5 , - CH_3 , - C_2H_5 , - C_4H_9 e - C_8H_{17} .

As quatro sulfonamidas foram obtidas pela reação dos respectivos cloretos de sulfonila com amônia. As demais sulfonamidas necessárias à rota sintética foram adquiridas comercialmente. Os sulfonilditiocarbimatos de potássio (**2a** a **2i**) foram obtidos pela reação das respectivas sulfonamidas com dissulfeto de carbono em meio básico. Esses compostos não são inéditos e foram caracterizados por comparação com dados da literatura de temperaturas de fusão e espectroscopia vibracional.

Os dibutilbis(*N*-R-sulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) de tetrafenilfosfônio **3a-3e** foram obtidos a partir da reação dos respectivos ditiocarbimatos com dicloreto de dibutilestanho e cloreto de tetrafenilfosfônio, em *N,N*-dimetilformamida. Esses complexos foram caracterizados por cromatografia em camada delgada, temperaturas de fusão, análise elementar de C, H e N, espectroscopia vibracional, de ressonância magnética nuclear de ^1H , ^{13}C e ^{119}Sn , e Mössbauer. Os compostos **3a**, **3c** e **3d** são inéditos. A estrutura do composto **3e** foi determinada, ainda por difração de raios-X.

As análises elementares, temperaturas de fusão, cromatografia em camada delgada e espectroscopia Mössbauer dos compostos **3a-3e** indicaram a presença de uma única substância no estado sólido. A espectroscopia Mössbauer confirmou o número de oxidação + 4 para o estanho, sugerindo

uma geometria tetraédica distorcida em torno do metal. Os espectros no infravermelho indicaram que os grupos ditiocarbimato se ligam ao Sn do dibutilestanho por apenas um dos enxofres de cada grupo N=CS₂. A espectroscopia RMN de ¹¹⁹Sn confirmou que os compostos **3a-3e** apresentam-se tetracoordenados em solução, notando-se porém a presença de uma espécie pentacoordenada minoritária, provavelmente em equilíbrio com o isômero principal. Propõe-se a formação e dissociação dinâmicas de ligações adicionais entre os nitrogênios dos grupos ditiocarbimato e o estanho em solução. Estudos por difração de raios-X de monocristal do composto **3e** confirmou que o estanho se liga aos dois grupos butila e a um enxofre de cada grupo ditiocarbimato, com o acréscimo de duas pseudo-coordenações Sn-N, com distância intermediária entre uma ligação química formal e uma interação intramolecular, gerando uma geometria octaédrica distorcida.

Os tributil(*N*-R-sulfonilditiocarbimato)estanato(IV) de tetrafenilfosfônio **4a-4e**, também inéditos, foram obtidos a partir da reação dos respectivos ditiocarbimatos com cloreto de tributilestanho e cloreto de tetrafenilfosfônio, em metanol. A pureza desses compostos foi constatada por cromatografia em camada delgada, temperaturas de fusão e análises elementares de C, H e N, que confirmaram as fórmulas propostas. A espectroscopia no infravermelho apresentou as bandas características de estiramento das ligações C=N, CS₂, Sn-C, Sn-S, e C-H de aromáticos, em total acordo com a formação dos complexos. Os espectros de RMN de ¹H e ¹³C dos compostos **4a-4e** apresentaram os sinais esperados. As áreas dos sinais dos hidrogênios tiveram integração consistente com a proporção de 1:1 entre o cátion tetrafenilfosfônio e o ânion complexo. A espectroscopia de RMN de ¹¹⁹Sn do composto **4e** mostrou sinais típicos para derivados *n*-butílicos de Sn(IV) com número de coordenação igual a quatro, em solução.

Os trifetil(*N*-R-sulfonilditiocarbimato)estanato(IV) de tetrafenilfosfônio **5a-5i** são inéditos e foram obtidos a partir da reação dos respectivos ditiocarbimatos com cloreto de trifenilestanho e cloreto de tetrafenilfosfônio, em *N,N*-dimetilformamida. A pureza dos complexos foi constatada por temperaturas de fusão, cromatografia em camada delgada e análises elementares de C, H e N, que confirmaram as fórmulas propostas. A espectroscopia no infravermelho confirmou a ocorrência da complexação e indicou a existência de ligações Sn-S. As possíveis bandas de estiramento Sn-

N não foram analisadas por haver absorções do cátion e do grupo ditiocarbimato na mesma região do espectro. Os espectros de RMN ^1H e ^{13}C dos complexos **5a-5i** apresentaram os sinais esperados. As áreas dos sinais dos hidrogênios tiveram integração consistente com a proporção de 1:1 entre o cátion tetrafenilfosfônio e o ânion complexo. Espécies penta e tetracoordenadas também estão presentes nas soluções dos compostos **5a-5i** segundo dados de espectroscopia de RMN de ^{119}Sn . Assim, supõe-se um modo de coordenação ao metal semelhante ao apresentado pelos compostos da série **3**.

A generalização proposta para as estruturas quanto ao modo de coordenação dos grupos ditiocarbimato com o estanho nos diversos complexos obtidos em relação àquela determinada para o composto **3e** requer a coleta de maior número de dados de difração de raios-X. Monocristais de outros complexos dessas séries foram obtidos com o objetivo de ampliar as conclusões desse trabalho.

CAPÍTULO 2

AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE ANTIFÚNGICA DE COMPOSTOS ORGANOMETÁLICOS DE ESTANHO(IV) DERIVADOS DE SULFONILDITIOCARBIMATOS

2.1 INTRODUÇÃO

Os fungos são um dos principais agentes decompositores de matéria orgânica na natureza. Eles têm a capacidade de se desenvolver em diversos substratos, em alguns casos causando prejuízos econômicos. Produtos agrícolas, como grãos, sementes e frutas são severamente afetados por fungos, que podem começar a deteriorá-los no campo durante a maturação e continuar nos processos de colheita, secagem, transporte e armazenamento (LIMA *et al.*, 2005).

O uso de defensivos agrícolas tem por objetivo minimizar perdas pré e pós-colheita, resultando na manutenção do potencial produtivo das culturas. Isto favorece os agricultores, e também os consumidores. O preço dos alimentos geralmente determina o seu consumo e o aumento no consumo de frutas e verduras reflete-se na melhoria da saúde e das condições de vida da população (TREWAVAS *et al.*, 2004).

Embora haja diversos fungicidas ativos no mercado, existe uma grande demanda por novos produtos com diferentes modos de ação, uma vez que os organismos desenvolvem resistência devido a aplicações contínuas de um mesmo princípio ativo. Dessa forma, os agroquímicos passam a ser menos eficazes e, em alguns casos, perdem a atividade sendo necessário substituí-los.

Os fungicidas podem ser classificados com base na natureza química e no modo de ação como: protetores (ação residual), contato (ação erradicante) e sistêmicos (ação sistêmica e erradicante). Os fungicidas sistêmicos penetram nos tecidos das plantas e são tóxicos, seletivamente, aos processos vitais dos fungos, discriminando células do hospedeiro e do patógeno. Os de contato são solúveis em água possuindo ação de contato direto com o patógeno que apresenta crescimento vegetativo e reprodutivo na superfície do hospedeiro,

eliminando-o da superfície da planta. Os protetores são pouco solúveis em água e previnem a germinação e penetração dos esporos dos fungos na superfície da planta hospedeira (ZAMBOLIM et al., 2008).

A aplicação de fungicidas em larga escala para o controle de doenças vegetais teve início em 1882, com a descoberta da calda bordalesa. Em 1914 foram introduzidos os organo-minerais e, na década de 30, os ditiocarbamatos (ZAMBOLIM et al., 2008).

No Brasil existem registrados diversos tipos de substâncias da classe dos ditiocarbamatos como ingredientes ativos, para quarenta culturas diferentes (ZAMBOLIM et al., 2008). A Figura 28 mostra as estruturas químicas de alguns desses princípios ativos encontrados nas formulações de fungicidas que já foram ou são usados para a proteção de lavouras.

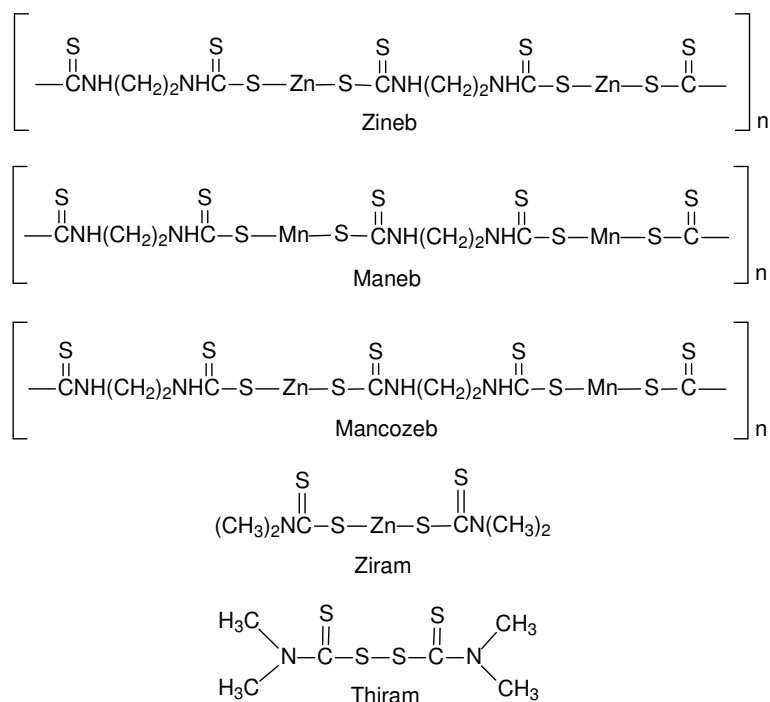


Figura 28: Princípios ativos de alguns fungicidas comerciais.

Os ditiocarbamatos estão incluídos no grupo de fungicidas protetores que são os mais empregados no controle de doenças de plantas. Além disso, eles raramente induzem resistência ou provocam seleção no surgimento de mutantes resistentes na população dos fungos (ZAMBOLIM, 2006).

A relevância toxicológica dos ditiocarbamatos deve-se a dois principais produtos de degradação, etilenotiouréia (ETU) e propilenotiouréia (PTU),

suspeitos de serem bociogênicos, carcinogênicos (VETTORAZZI et al., 1995; WHO, 1994). No Brasil, o uso de ditiocarbamatos em culturas é intenso, conforme relatado pelo programa gerenciado pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), o Programa Nacional de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA) (BASTOS et al., 2007).

Devido à versatilidade e importância dessa classe de substâncias, existem muitos estudos sobre sua degradação em solos (ROBERTS e HUTSON, 1999) e o efeito de seus metabólitos na saúde humana. Geralmente os ditiocarbamatos são considerados pouco tóxicos. No entanto sua toxicidade aumenta com a presença de um metal pesado na molécula. A exposição em curto prazo pode causar irritação nos olhos, pele e vias respiratórias, e em longo prazo causam dermatites e sensibilização da pele (KAZOS et al., 2007).

A toxicidade de organoestânicos está relacionada com o número e a natureza dos grupos orgânicos ligados ao centro metálico. Os compostos di- e trissubstituídos com o grupo metil e etil são os mais tóxicos aos humanos. Com o aumento da cadeia carbônica esses compostos tornam-se mais tóxicos para animais aquáticos, porém menos tóxicos aos humanos e outros mamíferos (SHERMAN, 1995). Entretanto, os compostos diorganoestânicos são menos tóxicos para os mamíferos que os compostos triorganoestânicos. Com exceção de compostos cíclicos, derivados organoestânicos com quatro ou mais carbonos no grupo orgânico têm baixa toxicidade a mamíferos (WHO, 1990). Os efeitos ambientais mais significantes foram observados para os compostos tributilestânicos. Em relação aos microorganismos, estudos com *Anabaena cylindrica* e *Plectonema boryanum* mostraram que a toxicidade decresce na seguinte ordem: $(\text{Bu}_3\text{SnCl}) > (\text{Pr}_3\text{SnCl}) \geq (\text{Bu}_2\text{SnCl}_2) \geq (\text{Ph}_3\text{SnCl}) > (\text{Et}_3\text{SnCl}) > (\text{Me}_3\text{SnCl}) > (\text{BuSnCl}_3)$ (WHITE et al., 1999).

Os ditiocarbimatos, embora semelhantes aos ditiocarbamatos ainda não são utilizados comercialmente. Em 2004, Lindemann estudou a atividade biológica dos complexos de zinco derivados de sulfoniditiocarbimatos e comprovou que esses compostos possuíam atividade antifúngica contra *Colletotrichum gloeosporioides*. Porém a atividade biológica observada nos testes realizados pelo método do Disco de Difusão mostrou que os compostos de partida eram mais ativos que os complexos de zinco sob investigação (LINDEMANN, 2004). ALVES (2009), também estudou a atividade antifúngica dos complexos de zinco derivados de sulfoniditiocarbimatos contra

Colletotrichum gloeosporioides pelo método *Poison Food* e observou que os complexos foram bastante ativos, apresentando IC₅₀ na ordem de mmol.L⁻¹.

Muitos compostos organometálicos, sobretudo os organoestânicos, apresentam ação biológica e agem contra diversos tipos de microrganismos (BERALDO e LIMA, 2008).

Em relação aos ditiocarbimatos de estanho, foi encontrado apenas um artigo na literatura, que descreve a síntese e a estrutura do ânion tris(*N*-metilsulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) (REIS et al., 2009). Estudos acadêmicos com compostos organoestânicos derivados de sulfonilditiocarbimatos indicaram potencial antifúngico pelo método do Disco de Difusão, entretanto não se obteve um resultado promissor (REIS, 2009 e MIRANDA, 2010).

A Figura 29 apresenta dois agroquímicos (fungicidas) a base de estanho aplicados no controle de doenças em plantas.

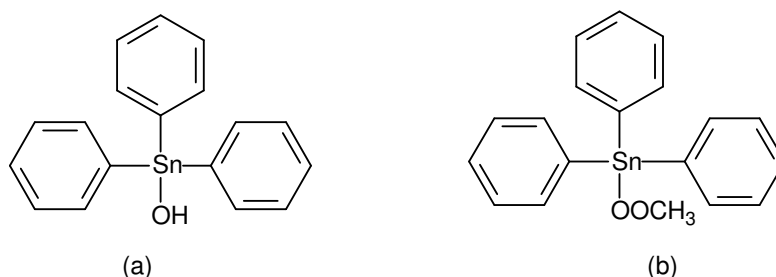


Figura 29: Agroquímicos a base de estanho: (a) hidróxido de trifenilestanho e (b) acetato de trifenilestanho.

A utilização na agricultura de hidróxido e acetato de trifenilestanho(IV), [Sn(C₆H₅)₃OH] e [Sn(C₆H₅)₃OOCH₃], como fungicidas são exemplos de aplicações de compostos organoestânicos no âmbito biológico. Entretanto, de acordo com o IMA - Instituto Mineiro de Agropecuária (2010), o acetato de trifenilestanho(IV) não se encontra mais registrado na lista dos agrotóxicos permitidos (IMA, 2010).

Na busca por alternativas para contribuir com o controle de fungos de importância agrícola, conforme descrição no capítulo 1 desta dissertação, foram sintetizados compostos potencialmente ativos (organometálicos de estanho derivados de ditiocarbimatos). Esses compostos foram submetidos a testes biológicos contra os fungos *Aspergillus flavus* e *Colletotrichum gloeosporioides*.

O gênero *Aspergillus* causa doenças como a Podridão de *Aspergillus*, relatada pela primeira vez em 1926 como podridão da coroa. A doença está disseminada em todas as áreas de cultivo do amendoim. Plântulas e plantas novas são muito suscetíveis ao patógeno. Nesse caso o agente causal é o *Aspergillus niger*, cuja esporulação é favorecida por alta umidade e calor. Trata-se de um fungo de solo, mas em alguns lotes de sementes sua incidência pode estar acima de 90%. A predisposição é um fator principal para a ocorrência da doença. Assim, condições desfavoráveis à planta, variações bruscas na umidade do solo, semente de má qualidade e danos ocasionados por outros fatores geralmente estão associados à doença (KIMATI et al., 2005).

Outra doença associada ao gênero *Aspergillus* é o mofo amarelo. Os agentes causais, *Aspergillus flavus* e *Aspergillus parasiticus*, são considerados muito importantes pelas micotoxinas (aflatoxinas) que produzem, quando associados a sementes de amendoim, especialmente em regiões tropicais e subtropicais (KIMATI et al., 2005).

As espécies de *Colletotrichum* são fitopatógenos mundialmente importantes nas regiões tropicais e subtropicais e são causadores de uma diversidade de doenças conhecidas como antracnoses. Tais doenças podem causar considerável perda em culturas como em cereais, café e legumes (BAILEY e JEGGER, 1992; LENNÉ, 1992), também queda prematura dos frutos cítricos (KUPPER et al., 2003), além de serem encontradas em frutos caídos de plantas silvestres (TANG et al., 2003), antracnose pós-colheita em frutos tropicais como o abacate, banana, manga (JEFFRIES et al., 1990 e ZAMBOLIM et al., 1997) e citros (FISHER et al., 2008).

Assim sendo, o capítulo 2 deste trabalho descreve uma avaliação da atividade antifúngica dos compostos mostrados na Figura 30 contra os fungos *Aspergillus flavus* e *Colletotrichum gloeosporioides* pelos métodos do Disco de Difusão e *Poison Food*. Avaliou-se a determinação da resposta em relação a diferentes concentrações.

Espera-se que o presente trabalho contribua para ampliar os conhecimentos a respeito da atividade antifúngica de organoestânicos derivados de ditiocarbimatos.

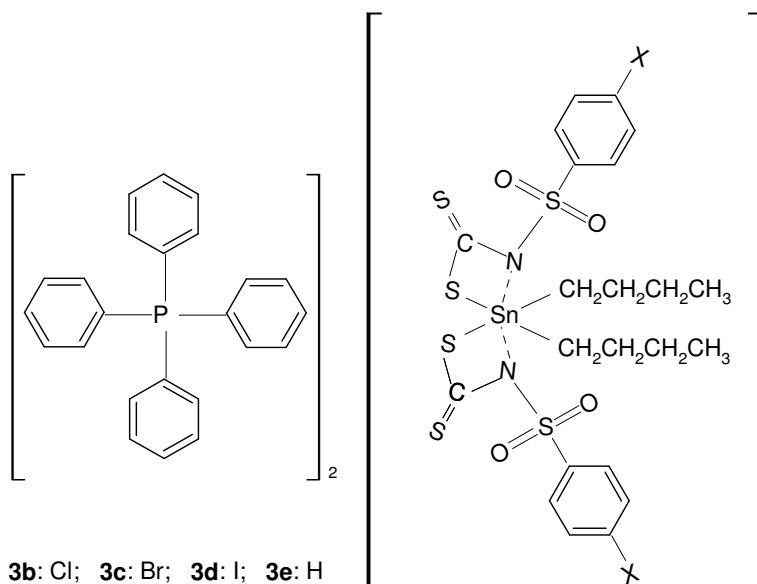


Figura 30: Compostos sintetizados utilizados nos ensaios de atividade fungicida.

2.2 MATERIAL E MÉTODOS

Os ensaios biológicos foram realizados no Laboratório de Proteção de Plantas do Departamento de Fitopatologia da UFV sob a orientação do Prof. Laércio Zambolim.

A ação antifúngica dos compostos sintetizados da série **3** (Figura 30) foi avaliada sobre os fungos *Colletotrichum gloeosporioides* isolado de tecidos doentes de banana e *Aspergillus flavus*, este isolado do amendoim. A princípio foi feito um teste preliminar com um dos compostos pela metodologia de Disco de Difusão utilizando os dois fungos citados. Posteriormente, a metodologia do *Poison Food* (ALVES, 2009) com as substâncias **3a-3e** foi realizada apenas com o *C. gloeosporioides*.

2.2.1. Reagentes e Solventes

Para o desenvolvimento dos testes biológicos foi necessária a utilização de BDA (Batata, Dextrose, Ágar) (OXOID) para o preparo do meio de cultura dos fungos, o antibiótico sulfato de estreptomicina (Sigma Chemical Co.) para evitar a contaminação por bactérias. Para o preparo das amostras e realização dos testes foram utilizados diclorometano (VETEC), dimetilsulfóxido (VETEC), água destilada e etanol comercial 70% para desinfecção dos materiais a serem manipulados. Como controle positivo foram utilizados os fungicidas comerciais dimetilcarbamato de Zinco, 97% (ALDRICH) e hidróxido de trifenilestanho 400 g/L (Syngenta).

2.2.2. Aparelhos e equipamentos

Na preparação dos testes biológicos, os materiais utilizados foram previamente esterilizados em estufa (320-SE Circulação Mecânica FANEM) a 150 °C por 3 horas e câmara de fluxo laminar com luz ultravioleta (VECO). Para a fusão do meio de cultura utilizou-se forno de microondas (BRASTEMP). No preparo das amostras foi necessário utilizar balança de precisão (0,0001 g) Mettler Toledo (AB-204) e micropipeta (Labtex). Também se utilizou microscópio ótico (CX41 OLYMPUS) para acompanhamento da esporulação dos fungos e cálculo de concentração de esporos em suspensão, bem como

um hemacitômetro (câmara de Neubauer) para contagem dos esporos em solução. Para o crescimento dos fungos foi necessária uma câmara incubadora (CÂMARA DE GERMINAÇÃO - B.O.D. 411D - Nova Ética) com controle da temperatura em 25 °C. A esterilização do meio de cultura foi realizado por vapor úmido em autoclave vertical (MOD. 415 FANEM).

2.2.3. Preparo do meio de cultura

O meio de cultura foi preparado seguindo a proporção de 39 g de BDA (Batata-Dextrose-Ágar) para 1000 mL de água destilada de acordo com a metodologia descrita no manual de fitopatologia de Bergamin Filho, Kimati e Amorin (1995). A mistura foi agitada vigorosamente e aquecida em forno de microondas em potência alta por 10 minutos. A seguir foram transferidos 50 mL de meio de cultura fundido para cada erlenmeyer de 125 mL. Vedaram-se os erlenmeyers com bucha de algodão e papel alumínio para evitar contaminação por agentes externos. Em seguida, os erlenmeyers contendo o meio de cultura foram autoclavados por vapor úmido, a 121 °C e pressão de 1,2 kgf.cm⁻² durante 25 minutos.

Para o teste do Disco de Difusão adicionou-se cerca de 100 mL de água destilada a um erlenmeyer de 250 mL e este foi vedado com bucha de algodão e papel alumínio e autoclavado juntamente com os meios de cultura.

Os meios de cultura e a água destilada assim preparados foram armazenados em local limpo e seco no laboratório até a realização dos experimentos.

2.2.4. Repicagem dos fungos

O meio de cultura BDA previamente preparado como descrito no item 2.2.3. foi fundido em forno microondas, um erlenmeyer de cada vez. Após o aquecimento, foi agitado até temperatura próxima a 45 °C.

Antes de serem colocados na capela de fluxo laminar, os erlenmeyers foram borrifados com etanol comercial 70% na parte externa. Na capela previamente esterilizada, foram removidas as buchas de algodão e adicionaram-se cerca de 25 mg de sulfato de estreptomicina para cada 50 mL de meio, com agitação vigorosa. Aproximadamente 10 mL de meio foram

transferidos para cada placa de Petri. Após a solidificação do BDA, isolados de fungos *A. flavus* ou *C. gloeosporioides* foram repicados, conforme a Figura 31, e discos de micélio dos fungos (6 mm de diâmetro) foram colocados no centro das placas de Petri através de uma haste de platina. As placas foram vedadas com papel filme, identificadas e transferidas para uma câmara incubadora B.O.D. à temperatura de 25 °C, sob um regime diário de oito horas de luz.



Figura 31: Representação de repicagem do fungo *C. gloeosporioides*.

Em uma das repicagens do fungo *C. gloeosporioides* os discos de esporos encontravam-se em vidros lacrados e conservados com sílica gel para evitar umidade e proliferação de contaminantes. Estes foram colocados sobre o meio de cultura BDA contendo sulfato de estreptomicina em placas de Petri e levados a incubadora à temperatura de aproximadamente 25 °C por dez dias. Antes de repicar para placas de Petri contendo o meio de cultura, preparou-se lâmina para comprovar no microscópio a esporulação.

Numa das tentativas de repicagem observou-se que as colônias de *C. gloeosporioides* estavam contaminadas por ácaros. Uma das origens de contaminação poderia ser a incubadora. A desinfecção foi feita com formaldeído, deixando-a fechada por 96 horas e, após limpa foram esperadas mais 24 horas para utilização da incubadora. Ao dar sequência aos experimentos notou-se que as colônias de *C. gloeosporioides* não apresentavam mais contaminação por ácaros.

2.2.5. Preparação dos ensaios biológicos pelo método do Disco de Difusão

Após a higienização completa da sala onde foram realizados os experimentos, da câmara de fluxo e todo o material a ser utilizado dentro da capela, iniciou-se o teste biológico.

Os ensaios foram realizados 10 dias após a repicagem dos fungos *A. flavus* e *C. gloeosporioides*. Foram testados um complexo de estanho(IV) (**3b**), o fungicida comercial dimetilditiocarbamato de Zinco (controle positivo), ambos na concentração de 25,0 mmol/L e, para o controle negativo, o solvente utilizado no preparo das soluções (diclorometano).

Em cada placa de Petri contendo o fungo em estudo, já em fase de esporulação, foram vertidos aproximadamente 10 mL de água esterilizada. Com um bastão de vidro foi feita uma raspagem sobre o meio de cultura e posteriormente filtrou-se com gazes esterilizadas adaptadas a um béquer coletor. O cálculo da concentração de esporos por mililitro desta suspensão filtrada foi feito com auxílio de um hemacitômetro (câmara de Neubauer) (Figura 32a) e de um microscópio.

O hemacitômetro consiste de uma lâmina retangular, tendo no centro dois compartimentos delimitados, um ao lado do outro, cada um com uma superfície de 9 mm² e profundidade de 0,1 mm, circundados por uma pequena canaleta. Cada um de seus compartimentos é, por sua vez, dividido em nove compartimentos de 1 mm² de área. Esses nove compartimentos são de três tipos: "A", "B" e "C" (Figura 32b). Os compartimentos "A" estão localizados nos quatro cantos e subdivididos em 16 quadrados ("a"). Selecionaram-se os quatro quadrados "a" dos cantos de cada compartimento, sendo feita a leitura do número de conídios em cada um deles com auxílio de um microscópio. A concentração de conídios por mL de suspensão foi calculada multiplicando-se o número médio de conídios em "a" por $1,6 \times 10^5$. A concentração de esporos de *A. flavus* foi de $1,47 \times 10^7$ conídios/mL, e a de esporos de *C. gloeosporioides* foi de $6,40 \times 10^6$ conídios/mL.

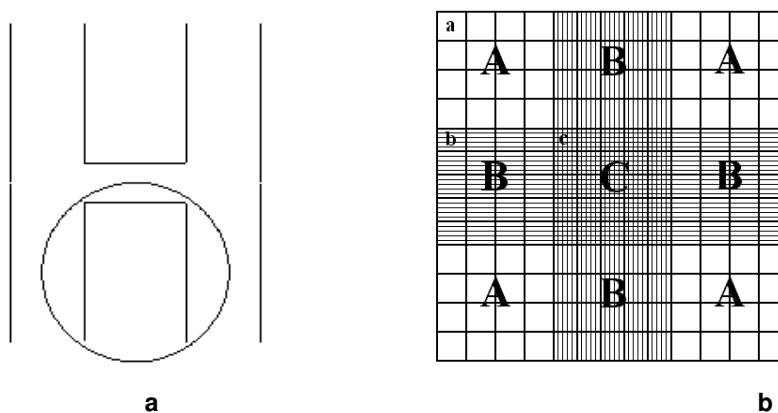


Figura 32: Esquema de um hemacitômetro tipo Neubauer.

Posteriormente, o meio de cultura foi fundido em forno de microondas, resfriado aproximadamente a 45 °C e, dentro da câmara de fluxo, acrescentou-se o antibiótico sulfato de estreptomicina. Adicionaram-se 1,7 mL e 3,9 mL da suspensão de conídios dos fungos *A. flavus* e *C. gloeosporioides*, respectivamente, ao meio fundido e agitou-se. O meio de cultura juntamente com o antibiótico e a suspensão de conídios foi transferido para as placas de Petri e após a solidificação fixaram-se os discos de papel Blanck estéreis ao centro de cada placa. A estes foram adicionados, com auxílio de uma micropipeta, 10 µL da solução de **3b**, 10 µL da solução do fungicida comercial (controle positivo) ou 10 µL de diclorometano (controle negativo). As placas foram lacradas com filme plástico para evitar contaminação, identificadas e deixadas na incubadora a 25 °C.

As placas contendo a substância teste, o controle positivo e o controle negativo foram preparadas em 3 repetições e para cada repetição foram feitas medidas do halo de inibição em quatro direções: horizontal, vertical e duas diagonais. Através das medidas das quatro direções calculou-se a média do crescimento fúngico e utilizou-se o valor médio do crescimento após 48 horas de ensaio.

2.2.6. Preparação dos ensaios biológicos pelo método do *Poison Food*

Após a esterilização da câmara de fluxo e de todo o material a ser utilizado dentro da capela iniciou-se o teste biológico.

Os ensaios foram realizados 15 dias após a repicagem do fungo *C. gloeosporioides*. Foram testados cinco complexos de estanho(IV) sintetizados

neste trabalho: **3a**, **3b**, **3c**, **3d**, **3e**; como controles positivos foram usados os fungicidas comerciais: dimetilcarbamato de zinco e hidróxido de trifenilestanho; para o controle negativo, o solvente utilizado para o preparo das soluções: dimetilsulfóxido (1 mL/50 mL de meio). Os testes foram realizados nas concentrações de 0,25; 0,50; 1,00 e 2,00 mmol/L em cinco repetições cada uma.

O meio de cultura previamente preparado foi fundido em forno de microondas e resfriado a aproximadamente 45 °C. Dentro da capela de fluxo laminar foi acrescentado ao meio fundido o sulfato de estreptomicina (25 mg / 50 mL de meio) e a solução da substância teste (compostos **3a-3e** ou dimetilditiocarbamato de zinco ou hidróxido de trifenilestanho). O meio de cultura com esses aditivos foi transferido para as placas de Petri e, após a solidificação, um disco de micélio de *C. gloeosporioides* (6 mm de diâmetro) foi colocado no centro de cada placa de Petri com auxílio de uma haste de platina. Para a realização do controle negativo acrescentou-se ao meio fundido apenas o sulfato de estreptomicina e o dimetilsulfóxido. As placas foram lacradas com filme plástico para evitar contaminação, identificadas e deixadas na incubadora a 25 °C.

Os halos de crescimento fúngico foram medidos a cada 24 horas a partir do segundo dia de incubação até que o controle negativo preenchesse completamente toda a placa, tendo para esse experimento duração de 6 dias. Cada amostra foi preparada em 5 repetições e para cada repetição foram feitas medidas dos halos de crescimento fúngico em quatro direções: horizontal, vertical e duas diagonais, conforme a Figura 33. E com as medidas das quatro direções calculou-se a média do crescimento fúngico e a porcentagem de inibição para cada composto nas diversas concentrações.

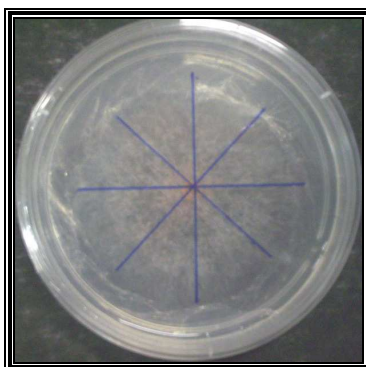


Figura 33: Representação da medida dos halos de crescimento durante o teste.

Os testes também foram realizados nas concentrações de 97,90; 48,95; 24,48; 12,24; 6,12; 3,06; 1,53; 0,76 e 0,38 $\mu\text{mol/L}$ seguindo o mesmo procedimento descrito anteriormente. Entretanto, os ensaios biológicos foram realizados 10 dias após a repicagem dos fungos e os testes foram realizados em quatro repetições. As placas foram lacradas com filme plástico, identificadas e deixadas na incubadora a 25 °C. Os halos de crescimento fúngico também foram medidos a cada 24 horas a partir do segundo dia de incubação durante 12 dias.

Através dos dados de crescimento fúngico no último dia de experimento foi possível à obtenção das curvas dose-inibição por regressão não linear no programa Microsoft-Excel (MICROSOFT, 2007).

2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Compostos da série **3** sintetizados neste trabalho (Figura 30) foram submetidos a ensaios de atividade antifúngica pelas metodologias do Disco de Difusão e *Poison Food*.

2.3.1. Método do Disco de Difusão

Os ensaios pelo método do Disco de Difusão foram realizados de maneira preliminar contra os fungos *A. flavus* e *C. gloeosporioides* utilizando o composto **3b**. Este método consiste na difusão do agente antifúngico em meio de cultura sólido, sendo a substância em teste aplicada em discos de papel (de antibiograma) localizados no centro de placas contendo os esporos dispersos no meio de cultura. A concentração é máxima no ponto de aplicação do disco e quanto mais distante deste ponto o crescimento do patógeno (fungo) for inibido, maior será a sensibilidade à droga. Porém este teste é limitado, uma vez que a solubilidade da substância em água interfere no grau de sua dispersão pela placa, o que dificulta comparações. Entretanto, por apresentar um resultado rápido, é bastante utilizado em uma avaliação inicial do potencial antifúngico da substância.

O padrão escolhido como um controle positivo da atividade foi o Ziram cujo princípio ativo é o dimetilcarbamato de zinco. A solução do Ziram foi preparada em diclorometano na mesma concentração da amostra do composto **3b**. O controle negativo de atividade foi o diclorometano, solvente utilizado no preparo das soluções.

A Tabela 27 apresenta as medidas dos halos observados após 48 horas de incubação e o percentual de inibição da esporulação de *A. flavus* e *C. gloeosporioides* em relação ao controle positivo.

Tabela 27: Medidas dos halos de inibição, em mm, obtidas após 48 horas contra os fungos *A. flavus* e *C. gloeosporioides*

Composto (25,0 mmol/L)	<i>A. flavus</i>		<i>C. gloeosporioides</i>	
	Média ± σ (mm)*	Inibição (%)	Média ± σ (mm)*	Inibição (%)
3b	8,7 ± 0,4	38,5	12,5 ± 0,3	49,2
Controle (+)	22,6 ± 0,3	100	25,4 ± 0,6	100
Controle (-)	0,0	0	0,0	0

* Média de três repetições ± desvio padrão.

Pode-se observar na Tabela 27 que o fungicida comercial dimetilcarbamato de zinco (controle positivo) foi mais ativo contra *C. gloeosporioides* que contra *A. flavus*, assim como ocorreu com o organometálico **3b**. Em ambos os casos, a atividade do controle superou a de **3b**, porém essa diferença foi menor em relação a *C. gloeosporioides*.

Assim, para aprofundar os estudos de atividade antifúngica dos complexos da série **3** pelo método *Poison Food*, foi escolhido o fungo *C. gloeosporioides* que se mostrou mais promissor.

2.3.2. Método *Poison Food*

Com base no teste preliminar realizado pela metodologia do Disco de Difusão, observou-se uma maior atividade do complexo sintetizado **3b** contra o fungo *C. gloeosporioides* em relação ao *A. flavus*. Nesse sentido, resolveu avaliar a atividade dos compostos sintetizados da série **3** contra o fungo *C. gloeosporioides* pelo método *Poison Food*.

Essa metodologia envolve o crescimento do patógeno sobre um meio de cultura, ao qual foi incorporado o composto cuja atividade antifúngica se deseja determinar. Uma estimativa da influência do princípio ativo no crescimento fúngico é obtida através da medida do diâmetro do halo da colônia em comparação com o controle negativo preparado na ausência da substância teste.

Os padrões (controles positivos) escolhidos para comparação foram o dimetilcarbamato de zinco, fungicida também utilizado na metodologia do Disco de Difusão e o hidróxido de trifenilestanho. As soluções dos fungicidas comerciais, dimetilcarbamato de zinco e hidróxido de trifenilestanho, e dos

compostos **3a-3e** foram preparadas em dimetilsulfóxido (1 mL/50 mL de meio) nas seguintes concentrações: 0,25; 0,50; 1,00 e 2,00 mmol/L.

As Figuras 34, 35, 36 e 37 mostram o crescimento fúngico dos compostos da série **3** durante os seis dias de experimento em comparação com o crescimento do fungo no controle negativo nas quatro concentrações avaliadas.

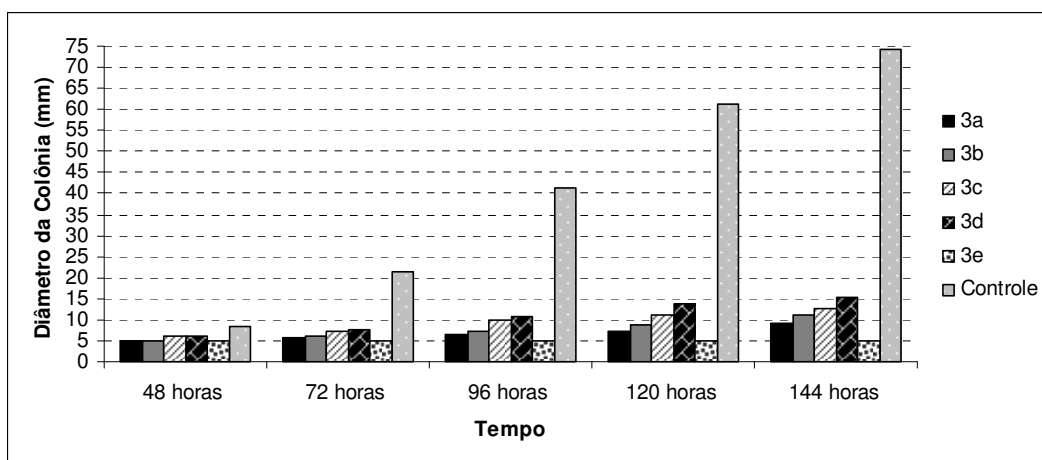


Figura 34: Diâmetro da colônia de *C. gloeosporioides* durante seis dias de incubação a 25 °C quando tratadas com os compostos **3a a 3e** (0,25 mmol/L) em comparação com o controle.

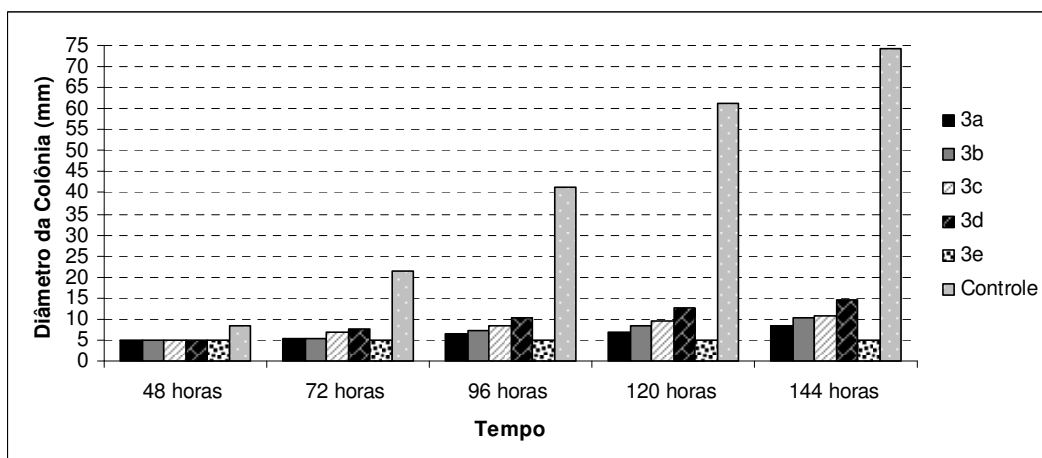


Figura 35: Diâmetro da colônia de *C. gloeosporioides* durante seis dias de incubação a 25 °C quando tratadas com os compostos **3a a 3e** (0,50 mmol/L) em comparação com o controle.

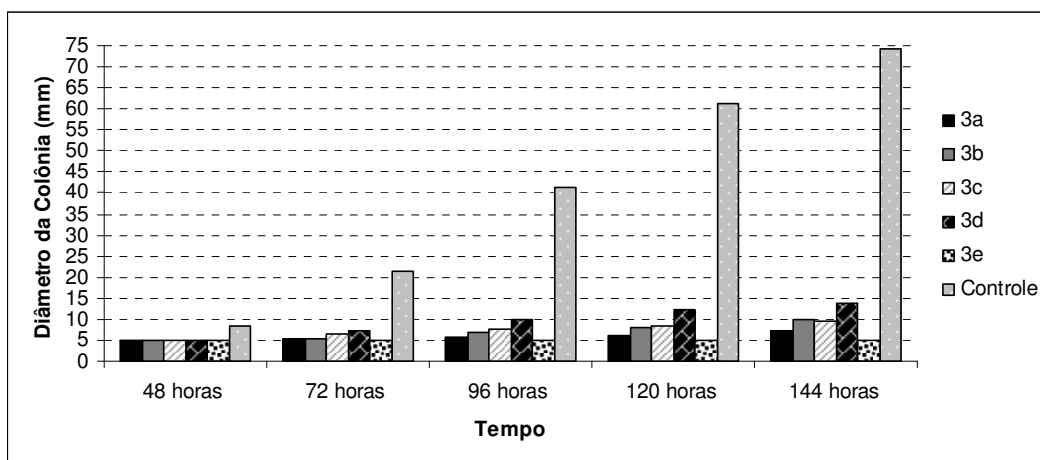


Figura 36: Diâmetro da colônia de *C. gloeosporioides* durante seis dias de incubação a 25 °C quando tratadas com os compostos **3a** a **3e** (1,00 mmol/L) em comparação com o controle.

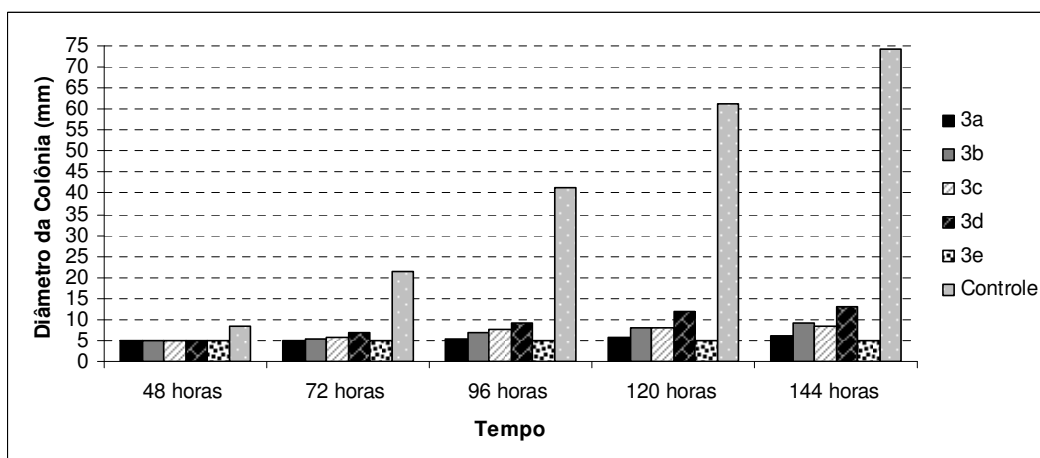


Figura 37: Diâmetro da colônia de *C. gloeosporioides* durante seis dias de incubação a 25 °C quando tratadas com os compostos **3a** a **3e** (2,00 mmol/L) em comparação com o controle.

É possível observar nas Figuras 75 a 78 que todos os compostos foram ativos contra o fungo *C. gloeosporioides* nas diferentes concentrações. No entanto, todos os compostos foram menos ativos que os fungicidas comerciais em estudo, que inibiram 100% do crescimento fúngico nas doses testadas.

As percentagens de inibição foram calculadas substituindo-se os valores obtidos na Equação 2.1, onde C_c é a média de crescimento do controle (branco) e C_f é a média de crescimento do fungo em contato com os compostos sintetizados.

$$\% \text{ Inibição} = \frac{(C_c - C_f)}{C_c} \times 100\%$$

Equação 2.1

A Tabela 28 mostra as medidas dos halos fúngicos e as percentagens de inibição em relação ao controle, no sexto dia de observação, para os compostos **3a-3e** nas concentrações testadas.

Tabela 28: Crescimento fúngico e percentagem de inibição em relação ao controle no sexto dia de incubação a 25 °C

Concentração	Composto testado / Crescimento médio (mm)* ± σ/ Inibição(%)				
	3a	3b	3c	3d	3e
0,25 mmol/L	9,14 ± 0,5	10,92 ± 0,9	12,45 ± 0,3	15,29 ± 0,9	5,0 ± 0
	87,7	85,3	83,2	79,4	93,3
0,50 mmol/L	8,52 ± 0,3	10,49 ± 0,8	10,77 ± 0,7	14,58 ± 0,2	5,0 ± 0
	88,5	85,8	85,5	80,3	93,3
1,00 mmol/L	7,47 ± 0,4	9,86 ± 0,5	9,63 ± 0,4	13,86 ± 0,3	5,0 ± 0
	89,9	86,7	87,0	81,3	93,3
2,00 mmol/L	6,24 ± 0,3	9,32 ± 0,4	8,54 ± 0,5	12,84 ± 0,5	5,0 ± 0
	91,6	87,4	88,5	82,7	93,3
Controle	74,11 ± 1,6 / 100				

* Média de cinco repetições ± desvio padrão.

Dentre os compostos testados, o mais ativo foi o **3a** (com o substituinte flúor na posição 4 do anel aromático). Pode-se notar que houve um aumento da atividade antifúngica com a concentração (de 0,25 a 2,0 mmol/L). Esse aumento gerou curvas de formas logarítmicas como pode ser notado na Figura 38.

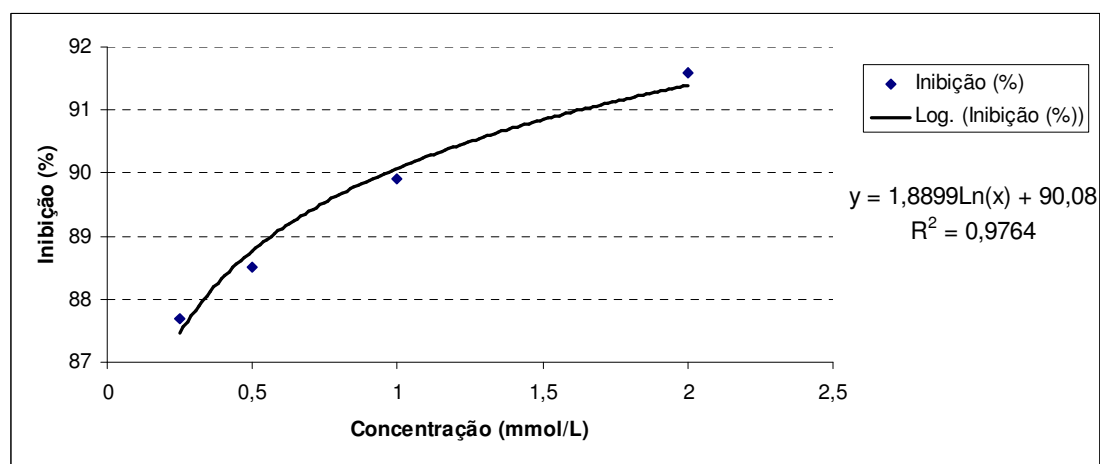


Figura 38: Curva dose-inibição para o complexo de estanho **3a**.

O IC₉₀ é a dose mínima necessária para inibir 90% do crescimento do fungo e dá uma estimativa do potencial antifúngico de uma determinada substância. A equação da curva dose-inibição determinada para o composto **3a** permitiu o cálculo do IC₉₀ obtendo-se o valor de 0,96 mmol/L. Entretanto, para os compostos **3b-3e** não foram possíveis esses cálculos, pois as concentrações analisadas não compreenderam a faixa dos 90% de inibição. Para o composto **3e** observou-se uma inibição constante de 93,3% nas diversas concentrações testadas.

O IC₅₀ é um índice mais utilizado que o IC₉₀ para a comparação de atividades biológicas. Consiste na dose mínima de uma substância para inibir 50% do crescimento fúngico. A fim de se obter o IC₅₀ para os complexos em estudo, o mesmo método de avaliação antifúngica foi aplicado para os compostos **3a-3e**, porém em concentrações menores (de 0,38 a 97,90 µmol/L).

A Tabela 29 mostra as medidas dos halos fúngicos e as percentagens de inibição em relação ao controle, no décimo segundo dia de observação, para os compostos **3a a 3e** nas concentrações testadas.

Tabela 29: Crescimento fúngico e inibição em relação ao controle no décimo segundo dia de incubação a 25 °C

Concentração	Composto testado / Crescimento médio (mm)* ± σ/ Inibição(%)				
	3a	3b	3c	3d	3e
0,38 µmol/L	51,0 ± 1,6	67,1 ± 0,7	62,2 ± 1,3	57,1 ± 1,0	64,3 ± 1,0
	30,2	6,9	17,7	18,5	5,72
0,76 µmol/L	46,4 ± 0,6	66,4 ± 0,9	57,2 ± 1,5	56,5 ± 0,9	62,4 ± 1,3
	34,1	8,0	24,3	19,3	8,50
1,53 µmol/L	43,3 ± 0,5	62,1 ± 1,4	48,9 ± 1,2	55,7 ± 1,0	60,6 ± 0,9
	38,4	14,9	35,2	20,4	11,1
3,06 µmol/L	41,8 ± 1,3	59,0 ± 0,7	46,0 ± 0,5	55,4 ± 0,9	52,3 ± 1,3
	40,6	18,2	39,1	20,8	23,3
6,12 µmol/L	37,3 ± 0,6	53,3 ± 1,4	41,5 ± 1,0	48,7 ± 1,3	49,1 ± 0,1
	46,9	26,1	45,1	30,5	28,0
12,24 µmol/L	34,4 ± 0,9	46,1 ± 1,4	38,1 ± 1,1	43,6 ± 1,4	42,5 ± 0,9
	51,1	36,0	49,6	37,7	37,7
24,48 µmol/L	24,8 ± 1,4	36,2 ± 0,5	36,0 ± 1,1	39,2 ± 1,5	34,8 ± 1,3
	64,7	49,8	52,3	44,1	48,9
48,95 µmol/L	22,3 ± 0,9	28,1 ± 1,6	28,0 ± 1,1	36,7 ± 1,6	30,9 ± 1,2
	68,3	61,0	63,0	47,6	54,7
97,90 µmol/L	18,2 ± 0,9	19,0 ± 0,6	25,8 ± 0,5	34,7 ± 0,9	29,0 ± 1,4
	74,1	73,6	65,9	50,5	57,5
Controle	70,3 ± 1,1	72,1 ± 1,3	75,6 ± 1,2	70,0 ± 1,1	68,2 ± 0,9

* Média de quatro repetições ± desvio padrão.

Para melhor visualização dos dados dispostos na Tabela 29, a Figura 39 mostra um gráfico com as percentagens de inibição do crescimento fúngico na presença das substâncias 3a-3e nas nove concentrações testadas, em relação ao controle, considerado como 100% de crescimento.

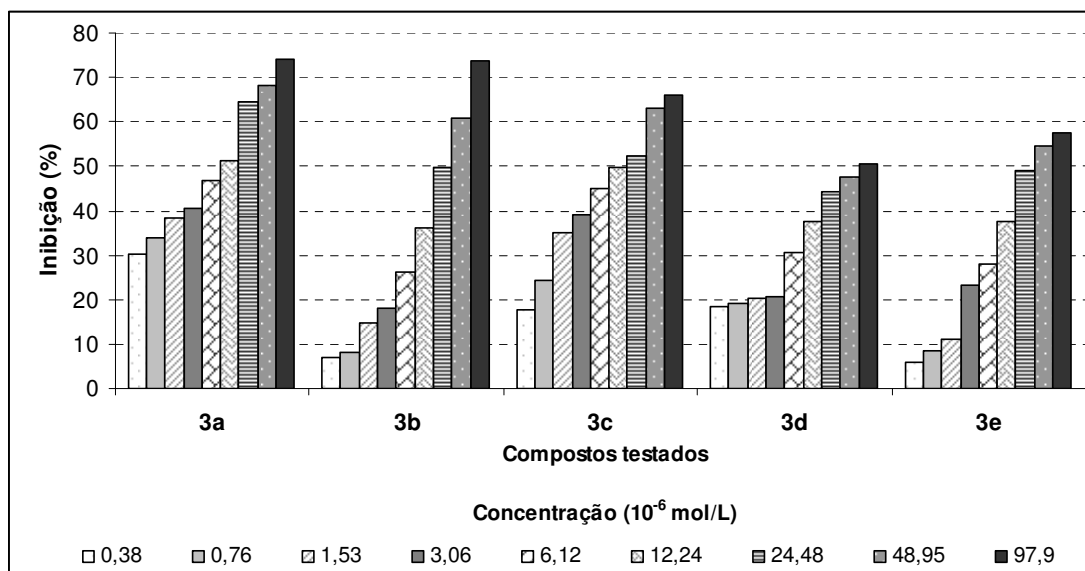


Figura 39: Inibição do crescimento fúngico no décimo segundo dia de incubação a 25 °C para os complexos de estanho **3a-3e** em comparação com o crescimento no controle.

O composto **3a** foi o mais ativo em comparação aos compostos testados. A Figura 40 mostra o crescimento da colônia do fungo *C. gloeosporioides* ao longo dos 12 dias de incubação a 25° C do controle em comparação com o crescimento da colônia na presença do composto **3a** com 6,12 µM. Nas primeiras medidas, após 48 horas de incubação, já era possível visualizar o efeito do composto **3a**, o crescimento da colônia. É interessante notar que, enquanto *C. gloeosporioides* continuou a desenvolver de forma linear nos discos de controle sobre os 12 dias de incubação, no composto **3a** foi observado um crescimento de inclinação variável logarítmica.

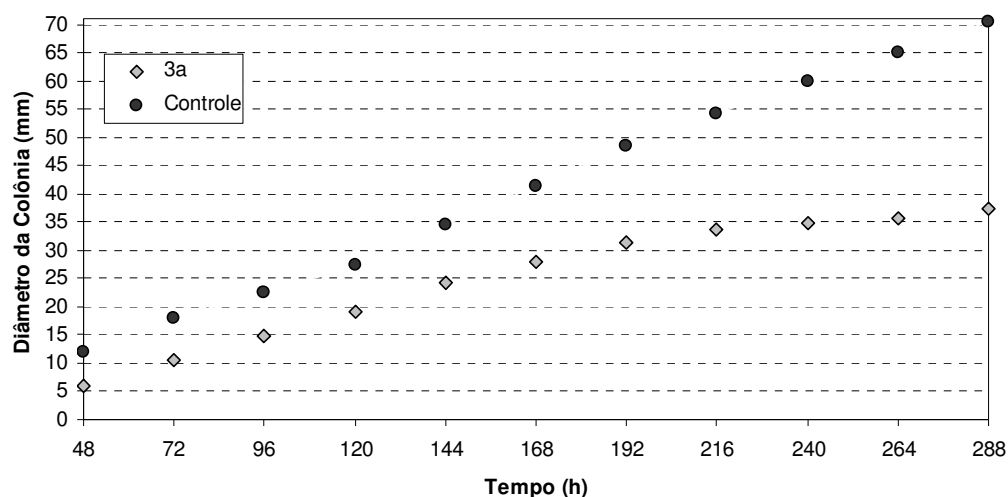


Figura 40: Diâmetro de colônias de *C. gloeosporioides* ao longo dos 12 dias de incubação a 25 °C, quando tratados com o composto **3a** (a 6,12 μM) em comparação com o controle (100% de crescimento).

A análise de regressão indicou uma curva dose x inibição logarítmica. A Tabela 30 apresenta as equações de regressão, os coeficientes de determinação obtidos das curvas e os IC₅₀ dos compostos de estanho testados.

Tabela 30: Curvas logarítmicas, coeficientes de determinação e doses mínimas para inibição de 50% do crescimento fúngico em relação ao controle

Composto	Regressão não linear		Concentração inibitória (μM)
	Curva logarítmica	R ²	IC ₅₀
3a	Y = 8,2073Ln(x) + 34,971	0,9656	6,2
3b	Y = 12,376Ln(x) + 10,216	0,9496	25
3c	Y = 8,4946Ln(x) + 28,211	0,9822	13
3d	Y = 6,6568Ln(x) + 20,106	0,9344	89
3e	Y = 10,444Ln(x) + 11,639	0,9774	39

Com os dados das equações de regressão foi possível o cálculo do IC₅₀. Quanto menor o IC₅₀ mais ativo é o produto, concluindo, portanto uma maior atividade para o composto **3a**. Todos os compostos em estudo apresentaram-se bastante ativos, entretanto o composto **3a** foi aproximadamente quatro vezes mais ativo que **3b**, duas vezes mais ativo que **3c**, quatorze vezes mais ativo que **3d** e aproximadamente seis vezes mais ativo que **3e**. A Tabela 30 mostra, porém, que não há correlação de fácil explicação entre a atividade dos

compostos e a variação dos grupos substituintes na posição 4 do anel aromático.

Os compostos **3a-3e** foram menos ativos que os fungicidas comerciais em estudo, que inibiram 100% do crescimento fúngico nas doses testadas.

Comparando a atividade antifúngica dos complexos de estanho com os complexos de zinco avaliado por ALVES em 2009 de fórmula geral: $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Zn}(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$, onde R= 4-FC₆H₄, 4-ClC₆H₄, 4-BrC₆H₄ e 4-IC₆H₄, pelo método *Poison Food* contra o fungo *C. gloeosporioides*, observa-se que os IC₅₀ para os complexos de zinco derivados de sulfonilditiocarbimatos estão na ordem de mmol/L, enquanto os dos complexos de estanho derivados de sulfonilditiocarbimatos se encontra na ordem de μmol/L, tendo, portanto uma maior atividade antifúngica que os complexos de zinco com os mesmos grupos ditiocarbimatos.

2.4 CONCLUSÕES

A atividade antifúngica do complexo dibutilbis(*N*-4-clorofenilsulfonil-ditiocarbimato)estanho(IV) de tetrafenilfosfônio (**3b**) foi avaliada pelo método do Disco de Difusão na concentração de 25,0 mmol/L contra *Aspergillus flavus* isolado do amendoim e *Colletotrichum gloeosporioides*, isolado de tecidos doentes de banana. Este teste preliminar indicou que **3b** é ativo, causando maior inibição contra *C. gloeosporioides* (49,2% em relação ao fungicida comercial dimetilcarbamato de zinco). Contra *A. flavus* a percentagem de inibição foi de 38,5% em relação ao mesmo padrão positivo. Com este resultado, selecionou-se o fungo *C. gloeosporioides* para estudos de dose-resposta incluindo os demais compostos da série **3** sintetizados neste trabalho.

A atividade antifúngica contra *C. gloeosporioides* dos complexos de estanho **3a-3e** foi avaliada pelo método *Poison Food* nas concentrações de 0,25; 0,50; 1,00 e 2,00 mmol/L e observou-se que houve um aumento da atividade com a concentração. Para o composto **3e** observou-se uma inibição constante de 93,3% nas diversas concentrações testadas. A partir das curvas dose-inibição obtidas para estas concentrações foi possível calcular o IC₉₀ para o complexo **3a** que foi de 0,96 mmol/L.

O teste pelo método *Poison Food* realizado com as substâncias **3a-3e** nas concentrações de 97,90; 48,95; 24,48; 12,24; 6,12; 3,06; 1,53; 0,76 e 0,38 µmol/L mostrou um aumento na inibição do crescimento do fungo com a dose. As porcentagens de inibição variaram de 5,67 a 74,1% nos tratamentos.

A partir das curvas dose-inibição nessas concentrações foi possível o cálculo do IC₅₀ para todos os complexos, sendo o composto **3a** o mais ativo dentre eles. Os valores de IC₅₀ para os compostos **3a-3e** foram iguais a 6,2; 25; 13; 89 e 39 µmol/L, respectivamente.

Os compostos **3a-3e** são mais ativos que complexos de zinco contendo os mesmos grupos ditiocarbimatos, considerando-se valores de IC₅₀ reportados na literatura (ALVES, 2009).

Os fungicidas comerciais, dimetilditiocarbamato de zinco e hidróxido de trifenilestanho, foram mais ativos que os complexos em estudo em todas as concentrações.

3. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho foram preparados quatro sulfonamidas, nove ditiocarbimatos de potássio diidratados e dezenove complexos a partir de dibutil-, tributil- e trifenilestanho derivados de sulfonilditiocarbimatos, sendo dois complexos de dibutilestanho(IV) já relatados na literatura.

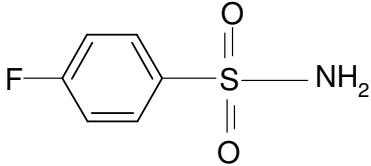
Os complexos de estanho da série **3** apresentaram a fórmula geral $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Sn}(\text{Bu})_2(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$, onde R = 4-FC₆H₄, 4-ClC₆H₄, 4-BrC₆H₄, 4-IC₆H₄ e C₆H₅. Os complexos de estanho da série **4** obtiveram a fórmula geral $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{Sn}(\text{Bu})_3(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)]$, onde R = 4-FC₆H₄, 4-ClC₆H₄, 4-BrC₆H₄, 4-IC₆H₄ e C₆H₅. E os complexos de estanho da série **5** forneceram a fórmula geral $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{Sn}(\text{Ph})_3(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)]$, onde R = 4-FC₆H₄, 4-ClC₆H₄, 4-BrC₆H₄, 4-IC₆H₄, C₆H₅, CH₃, C₂H₅, C₄H₉ e C₈H₁₇.

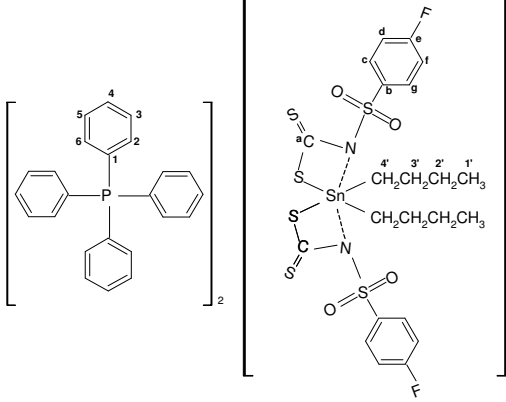
Estes complexos foram caracterizados por pontos de fusão, análises elementares de C, H e N, espectroscopias no infravermelho, de ressonância magnética nuclear de ¹³C, ¹H. Ademais, os complexos da série **3**, também foram caracterizados por ressonância magnética nuclear de ¹¹⁹Sn e Mössbauer de ¹¹⁹Sn. Além disso, o complexo **3e** (R = C₆H₅) teve sua estrutura determinada por difração de raios-X. Para os complexos **4e** (R = C₆H₅) e **5a-5h** foi possível também a caracterização por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ¹¹⁹Sn.

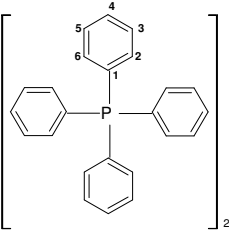
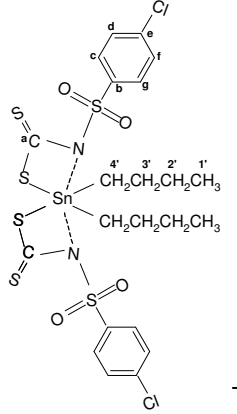
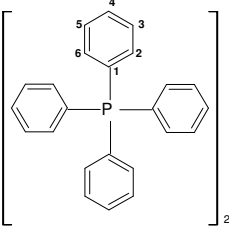
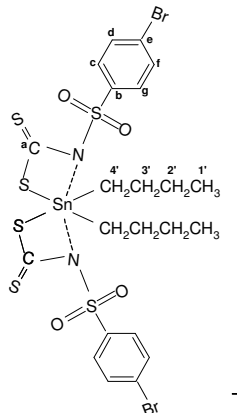
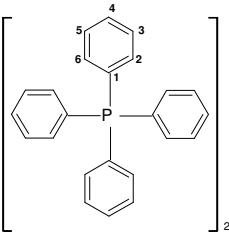
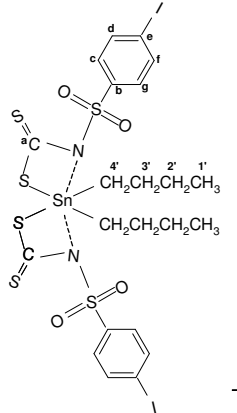
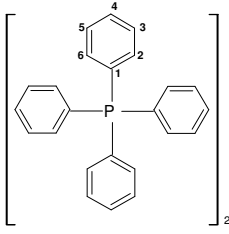
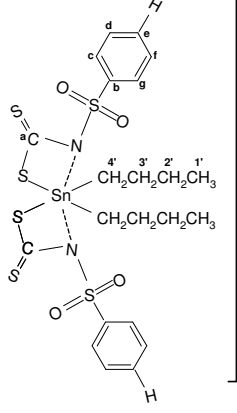
A atividade antifúngica do complexo de estanho $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Sn}(\text{Bu})_2(4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$ foi testada *in vitro* contra os fungos *Aspergillus flavus* e *Colletotrichum gloeosporioides* pelo método do Disco de Difusão. O composto foi ativo contra os dois fungos em estudo, entretanto apresentou um resultado mais promissor contra *C. gloeosporioides*.

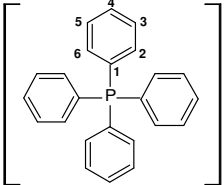
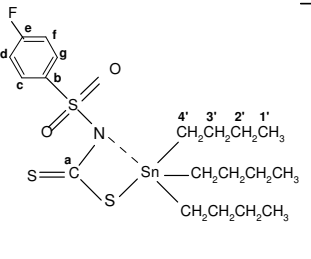
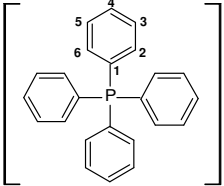
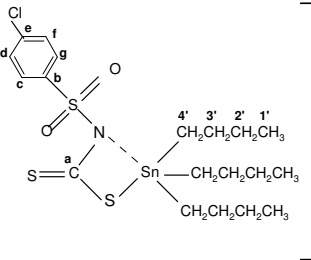
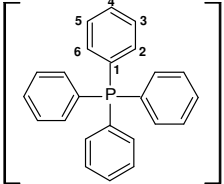
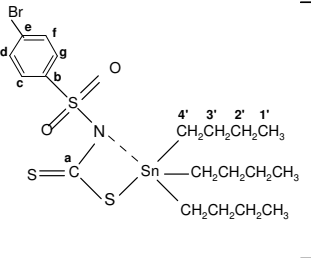
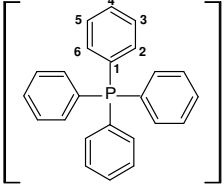
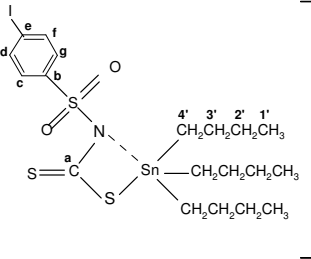
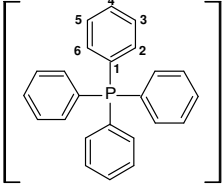
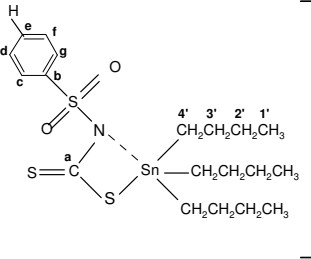
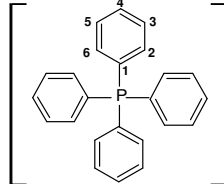
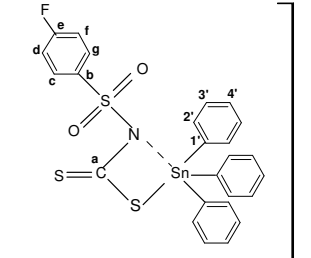
A atividade antifúngica dos complexos de estanho da série **3** também foram avaliadas pelo método *Poison Food* em diferentes concentrações contra o fungo *C. gloeosporioides*. Todos os compostos apresentaram atividade antifúngica e o complexo **3a** foi o mais ativo, com IC₅₀ igual a 6,2 μmol/L, e IC₉₀ igual a 0,96 mmol/L. Os complexos de estanho da série **3** são mais ativos contra *C. gloeosporioides* que complexos de zinco de fórmula geral $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Zn}(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$, onde R = 4-FC₆H₄, 4-ClC₆H₄, 4-BrC₆H₄ e 4-IC₆H₄. No entanto, todos os complexos testados foram menos ativos que os fungicidas comerciais dimetilditiocarbamato de zinco e hidróxido de trifenilestanho.

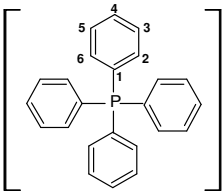
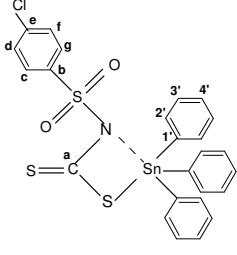
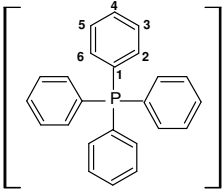
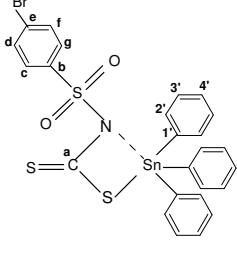
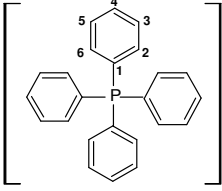
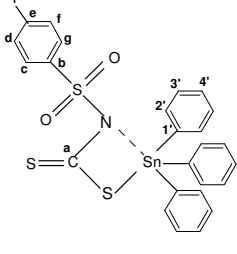
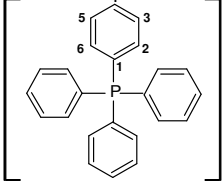
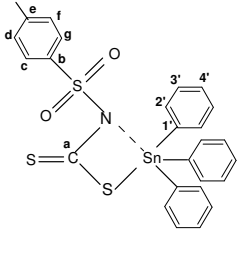
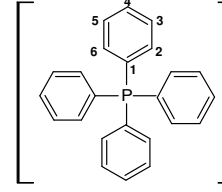
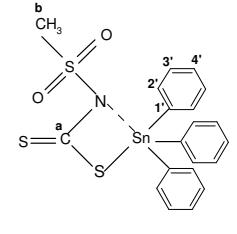
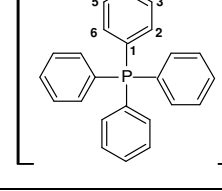
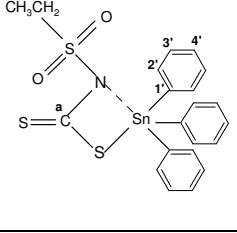
4. ANEXO A: PROPOSTAS PARA AS ESTRUTURAS DOS COMPOSTOS SINTETIZADOS

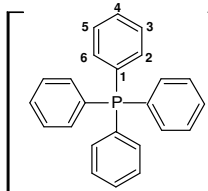
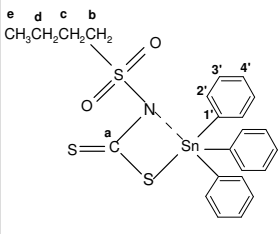
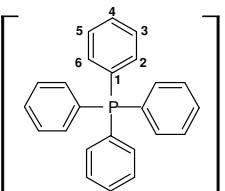
Códigos	Estrutura dos compostos
1a	
1g	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{NH}_2$
1h	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{NH}_2$
1i	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{NH}_2$
2a	$\text{K}_2 \left[\text{F}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{N}=\text{CS}_2 \right] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
2b	$\text{K}_2 \left[\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{N}=\text{CS}_2 \right] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
2c	$\text{K}_2 \left[\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{N}=\text{CS}_2 \right] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

2d	$K_2 \left[\text{I}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}(=\text{O})_2-\text{N}=\text{CS}_2 \right] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
2e	$K_2 \left[\text{H}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}(=\text{O})_2-\text{N}=\text{CS}_2 \right] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
2f	$K_2 \left[\text{CH}_3-\text{S}(=\text{O})_2-\text{N}=\text{CS}_2 \right] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
2g	$K_2 \left[\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{S}(=\text{O})_2-\text{N}=\text{CS}_2 \right] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
2h	$K_2 \left[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S}(=\text{O})_2-\text{N}=\text{CS}_2 \right] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
2i	$K_2 \left[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S}(=\text{O})_2-\text{N}=\text{CS}_2 \right] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
3a	

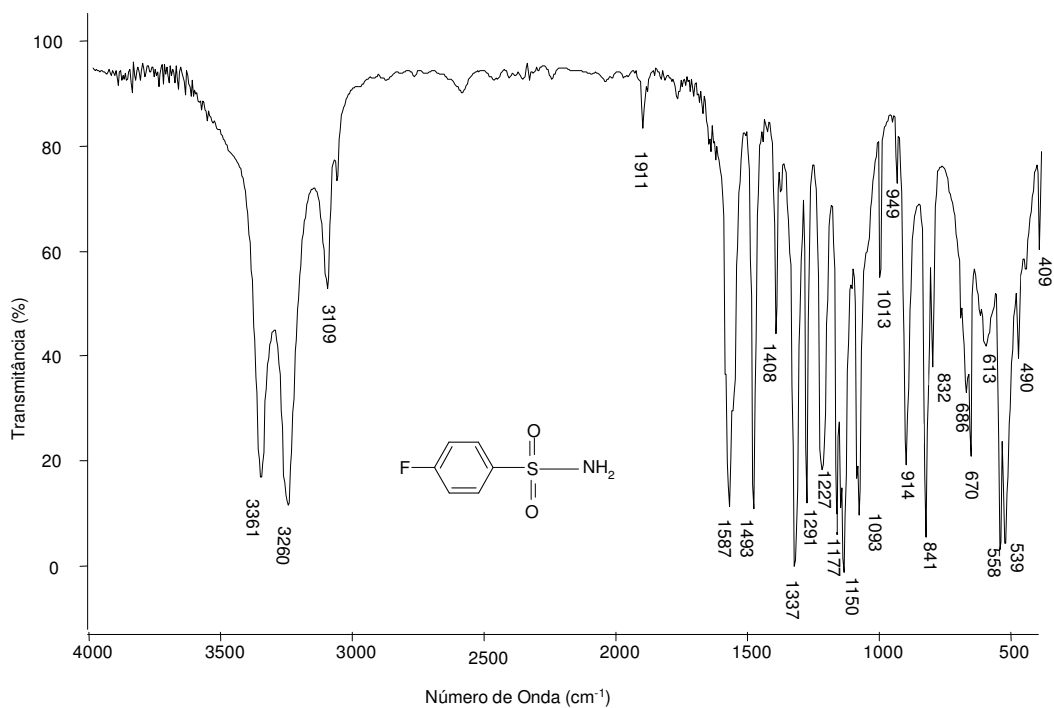
<p>3b</p>		
<p>3c</p>		
<p>3d</p>		
<p>3e</p>		

<p>4a</p>		
<p>4b</p>		
<p>4c</p>		
<p>4d</p>		
<p>4e</p>		
<p>5a</p>		

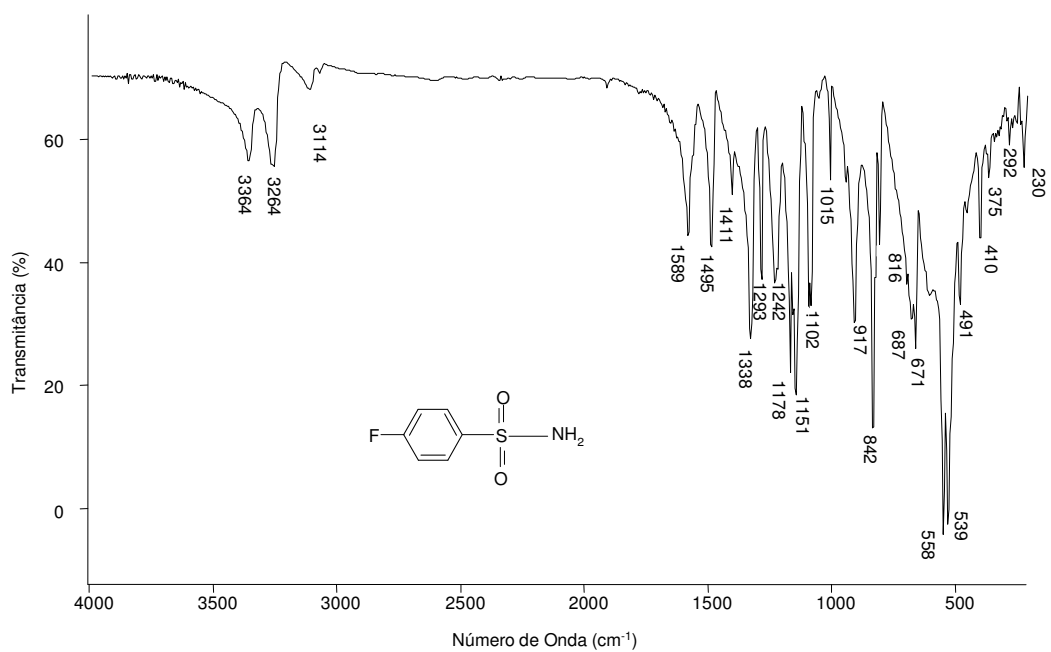
5b		
5c		
5d		
5e		
5f		
5g		

<p>5h</p>		
<p>5i</p>		

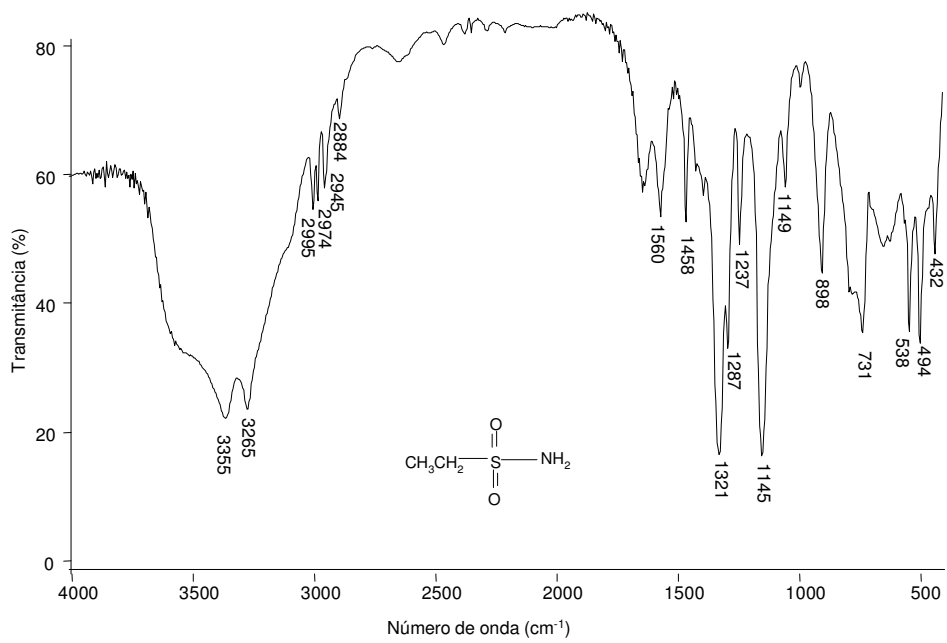
5. ANEXO B: ESPECTROS VIBRACIONAIS NO INFRAVERMELHO



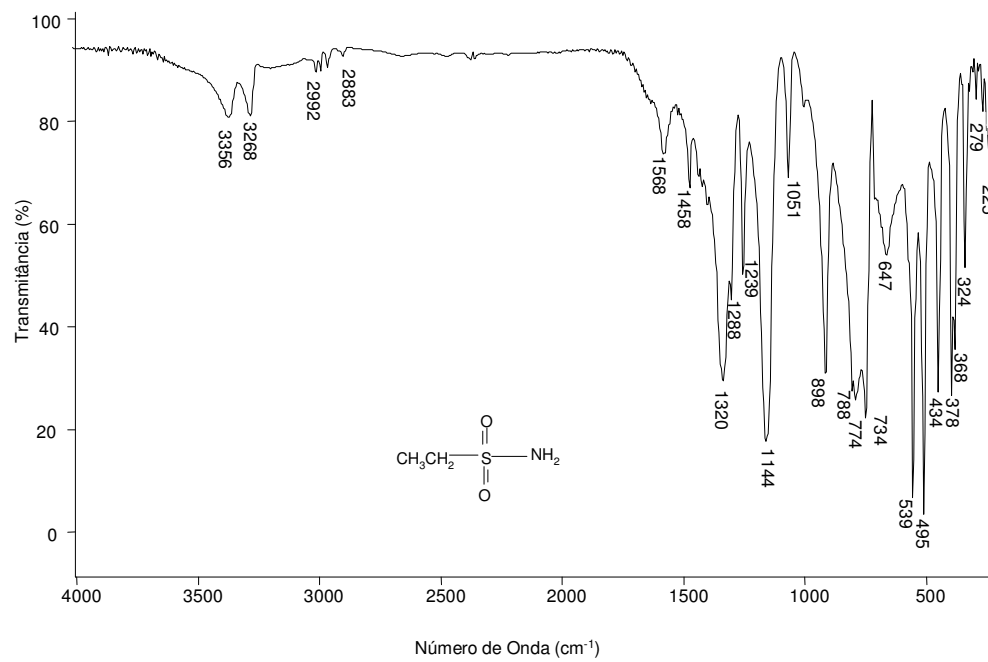
Espectro no infravermelho do 4-fluorobenzenossulfonamida **1a** (pastilha de KBr)



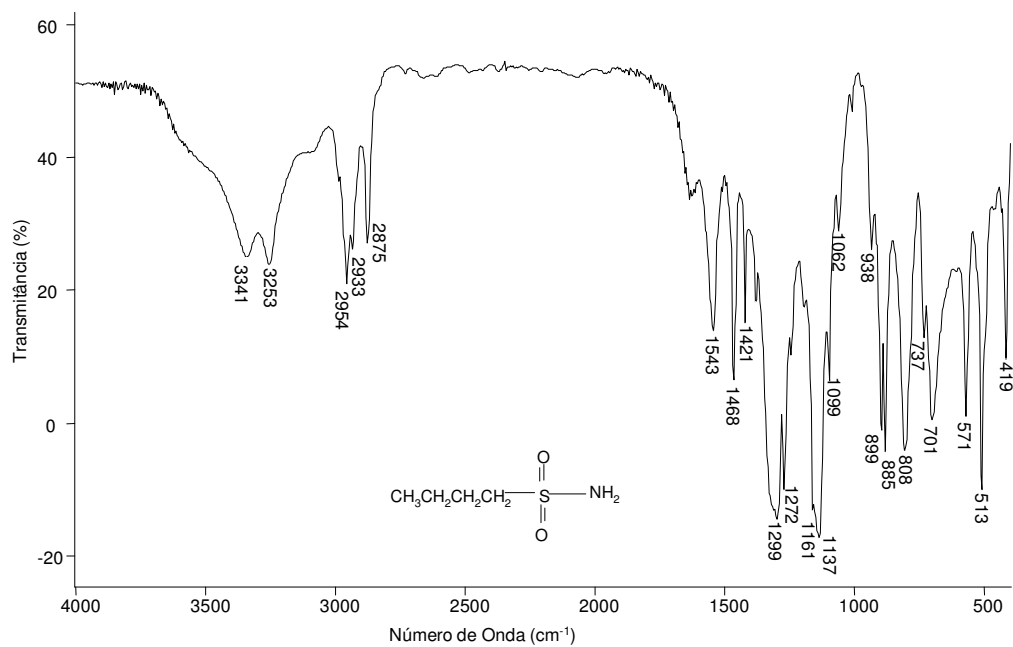
Espectro no infravermelho do 4-fluorobenzenossulfonamida **1a** (pastilha de CsI)



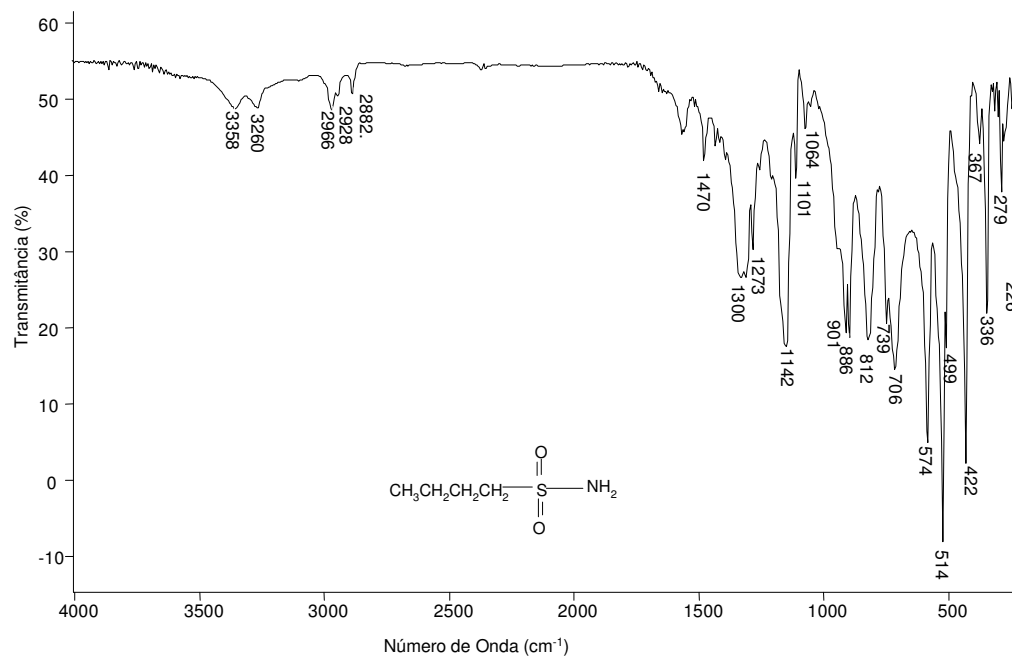
Espectro no infravermelho do etanossulfonamida **1g** (pastilha de KBr)



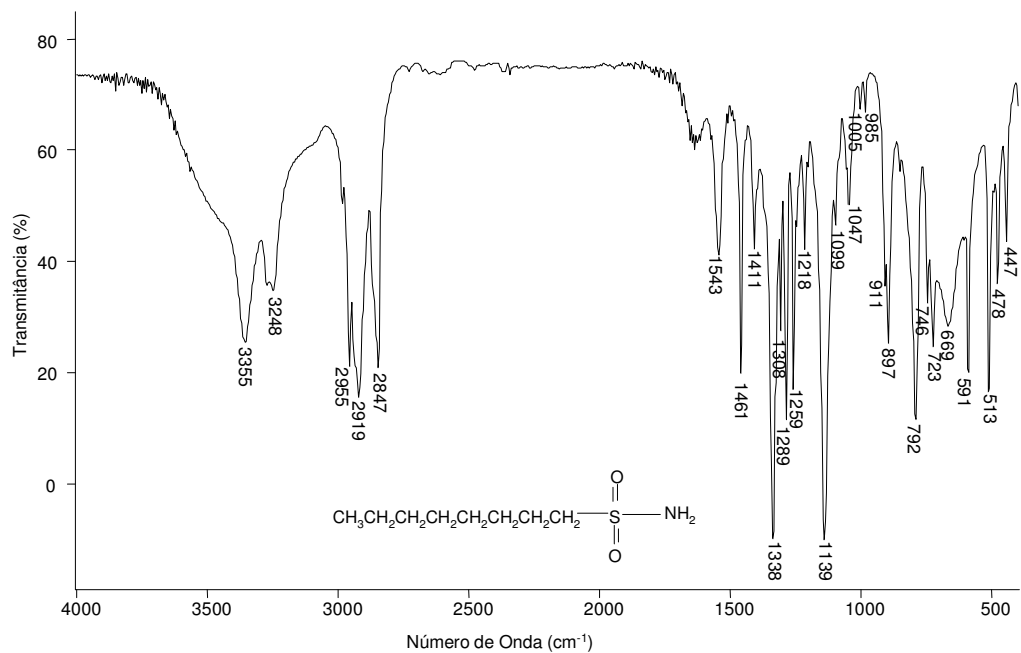
Espectro no infravermelho do etanossulfonamida **1g** (pastilha de CsI)



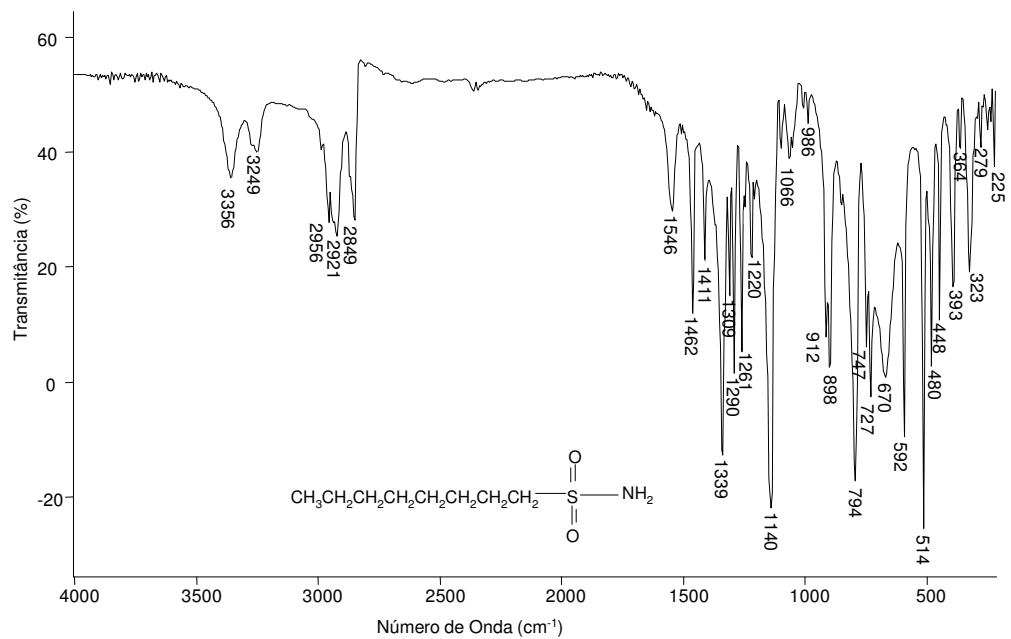
Espectro no infravermelho do butanossulfonamida **1h** (pastilha de KBr)



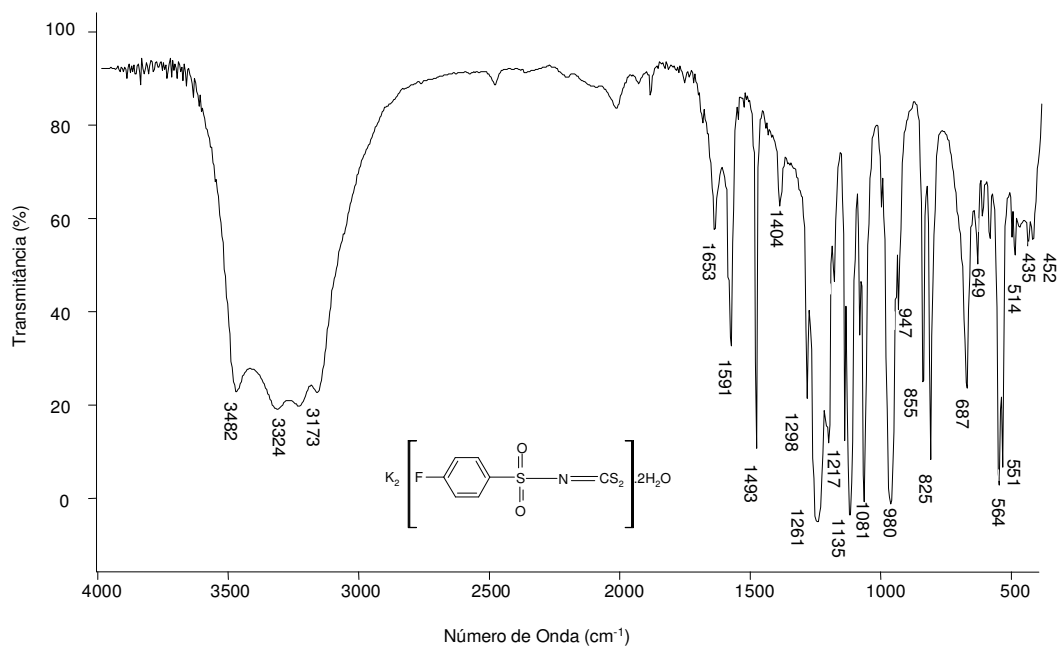
Espectro no infravermelho do butanossulfonamida **1h** (pastilha de CsI)



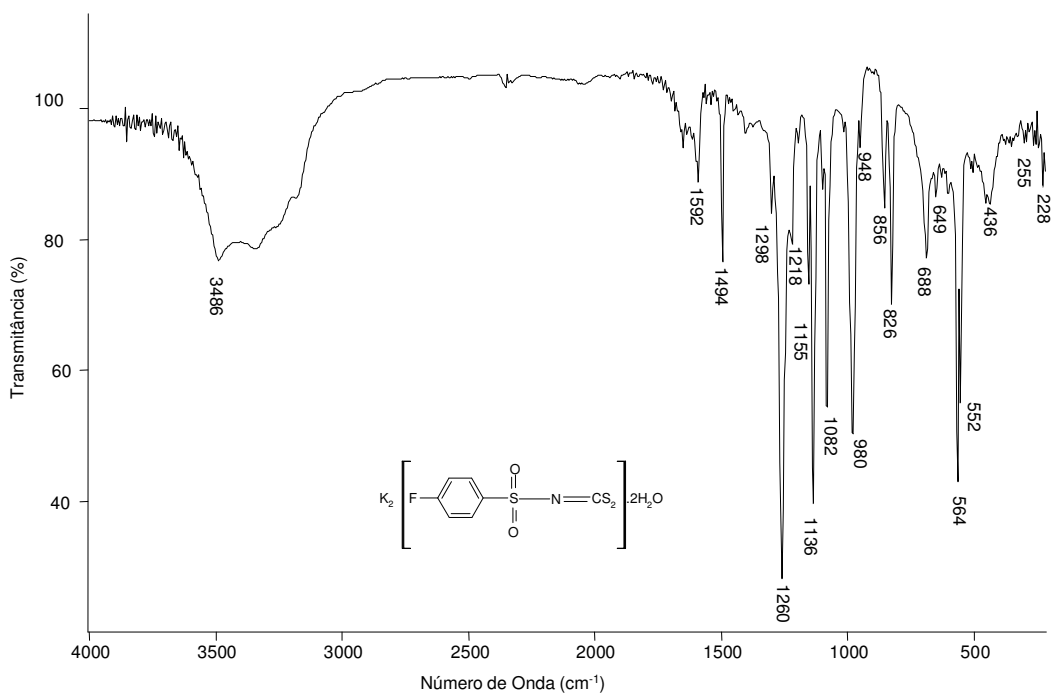
Espectro no infravermelho do octanossulfonamida **1i** (pastilha de KBr)



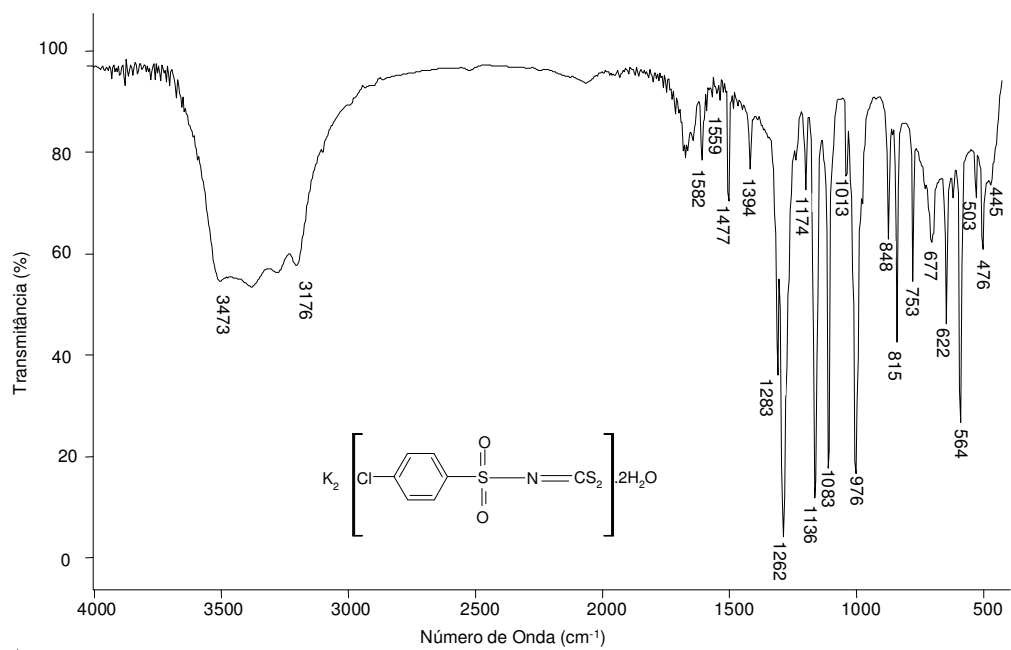
Espectro no infravermelho do octanossulfonamida **1i** (pastilha de CsI)



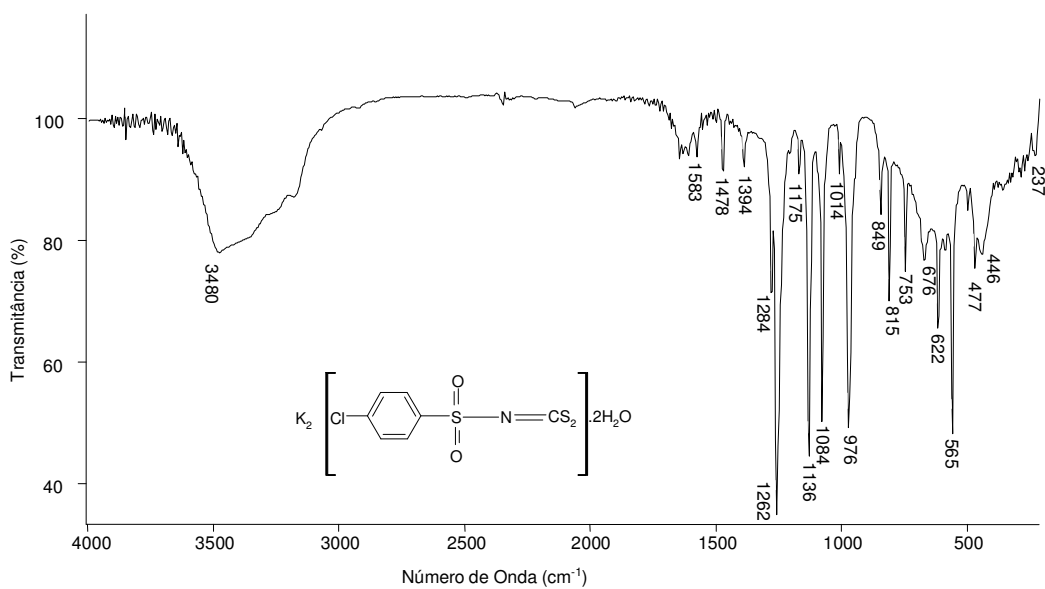
Espectro no infravermelho do *N*-(4-fluorofenilsulfonyl)ditiocarbamato de potássio diidratado **2a** (pastilha de KBr)



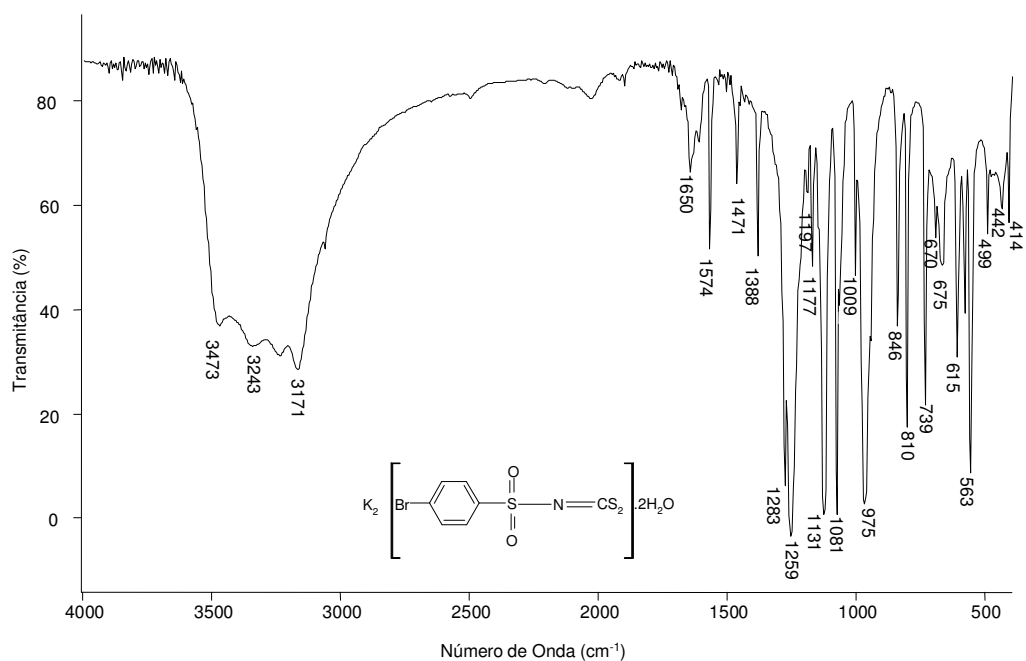
Espectro no infravermelho do *N*-(4-fluorofenilsulfonyl)ditiocarbamato de potássio diidratado **2a** (pastilha de CsI)



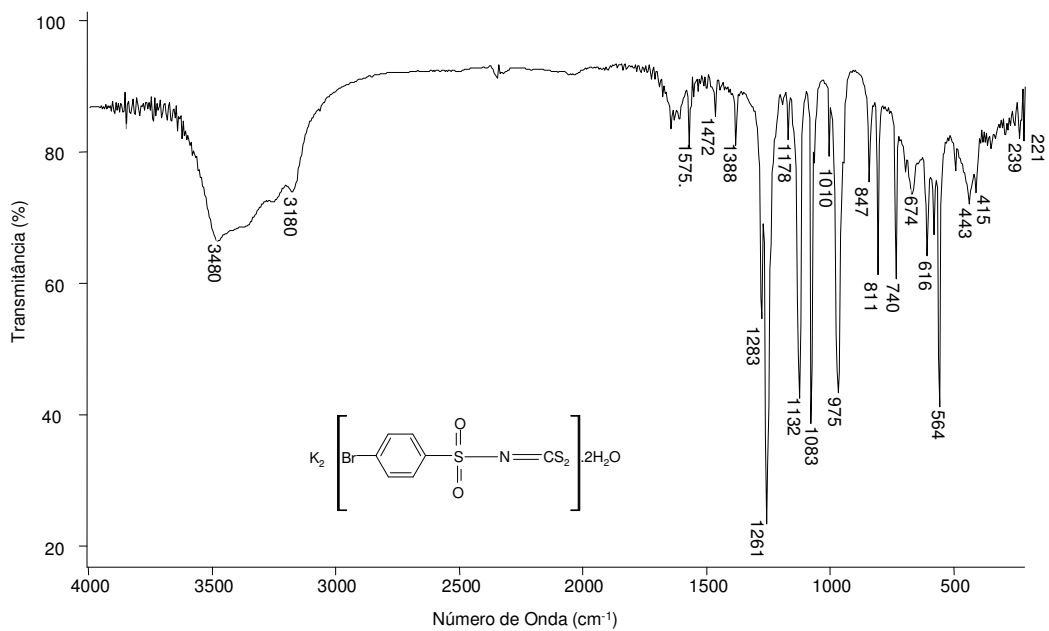
Espectro no infravermelho do *N*-(4-clorofenilsulfonil)ditiocarbimato de potássio diidratado **2b** (pastilha de KBr)



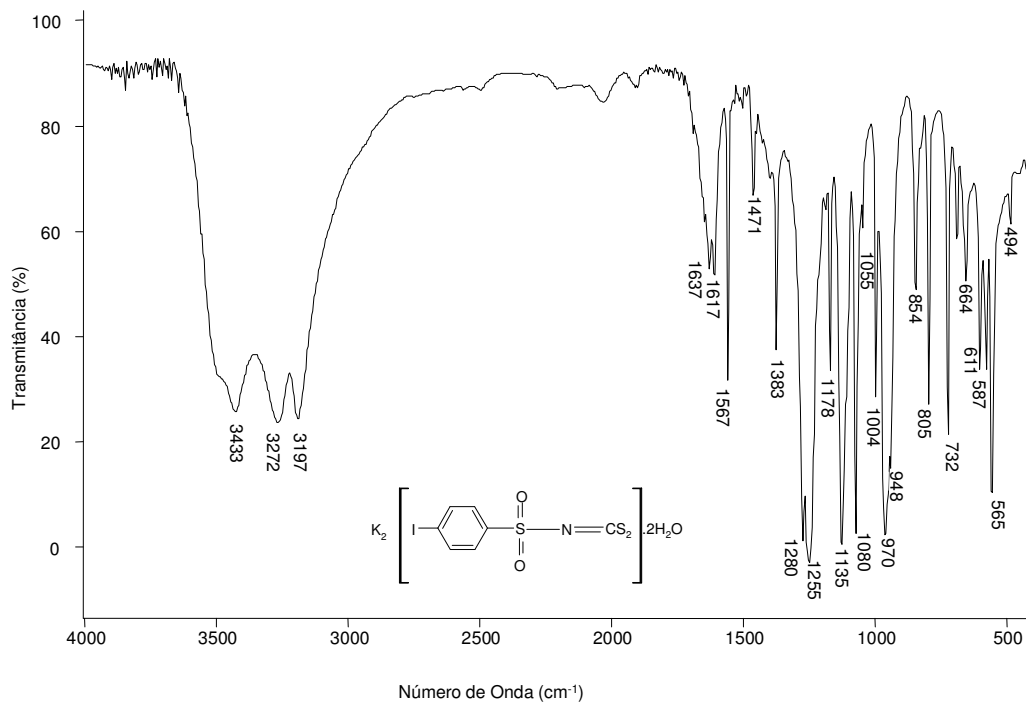
Espectro no infravermelho do *N*-(4-clorofenilsulfonil)ditiocarbimato de potássio diidratado **2b** (pastilha de CsI)



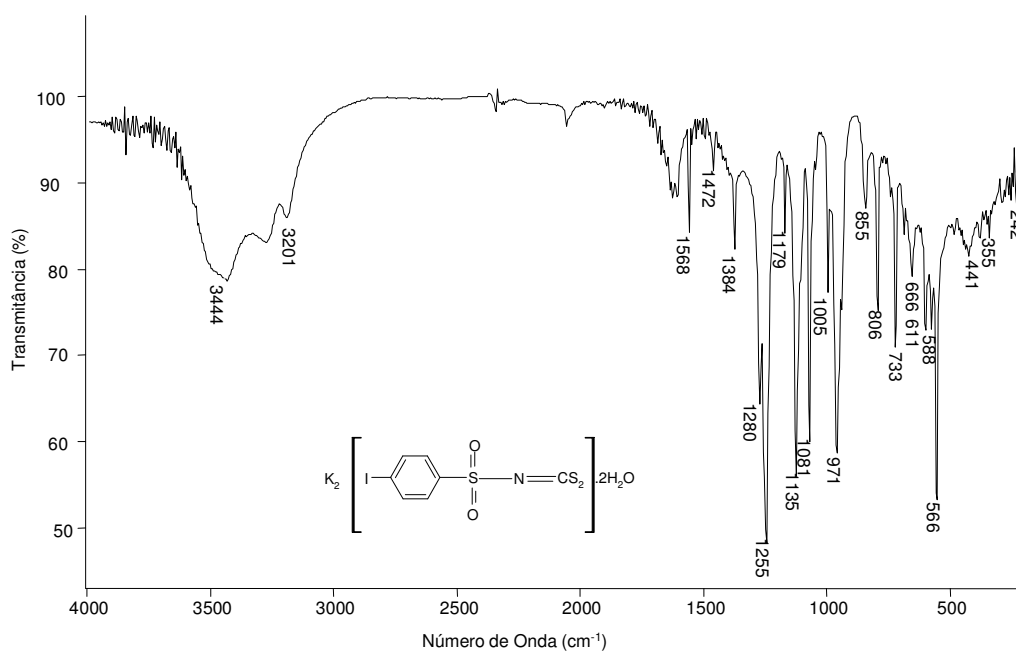
Espectro no infravermelho do *N*-(4-bromofenilsulfonil)ditiocarbimato de potássio diidratado **2c** (pastilha de KBr)



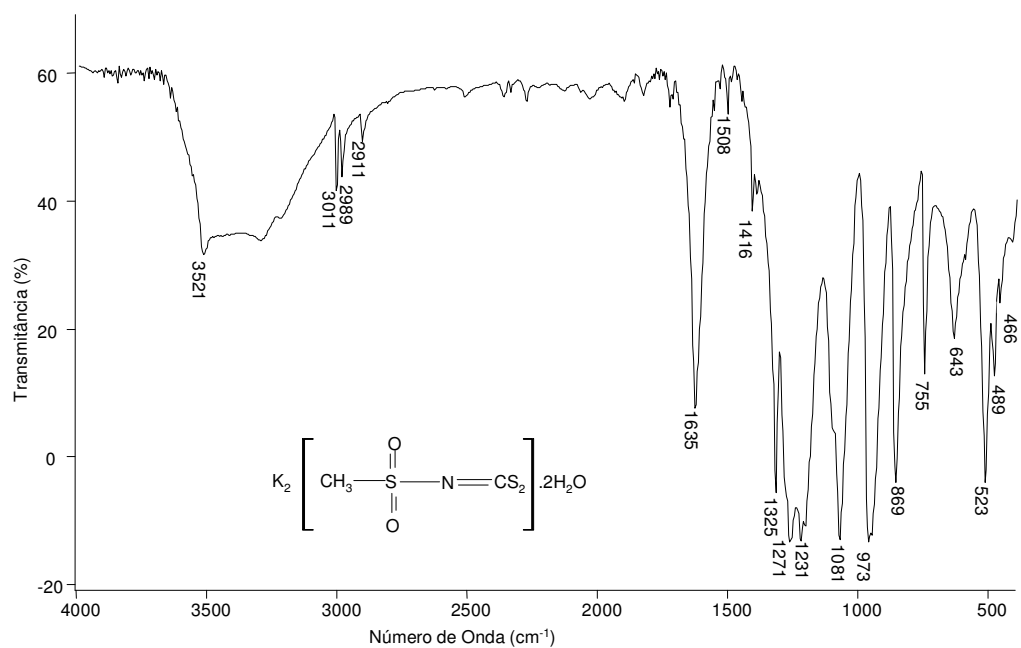
Espectro no infravermelho do *N*-(4-bromofenilsulfonil)ditiocarbimato de potássio diidratado **2c** (pastilha de CsI)



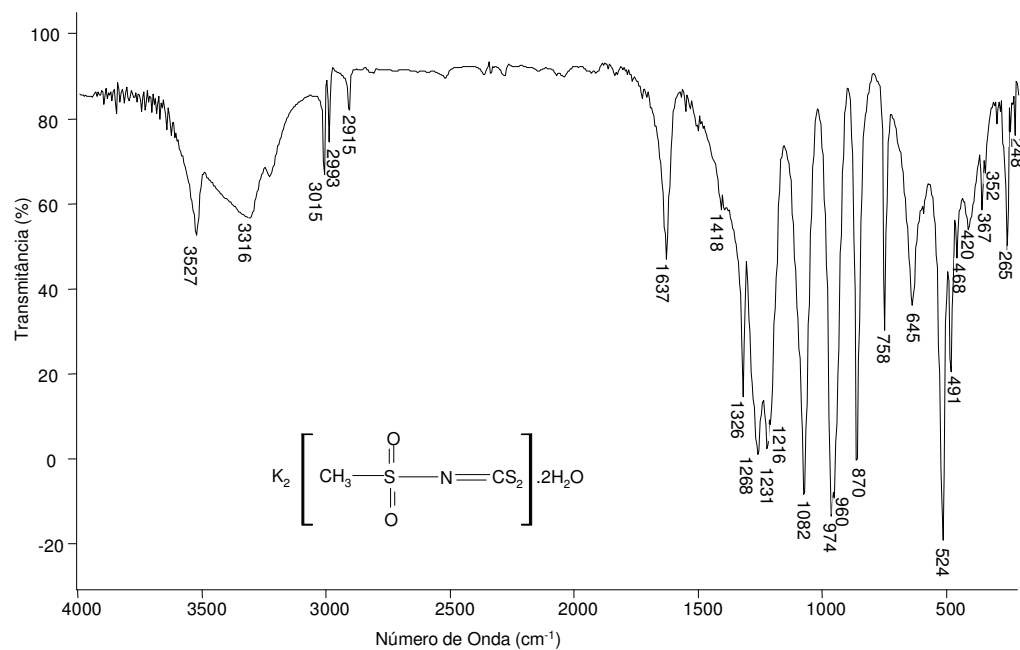
Espectro no infravermelho do *N*-(4-iodofenilsulfonyl)ditiocarbimato de potássio diidratado **2d** (pastilha de KBr)



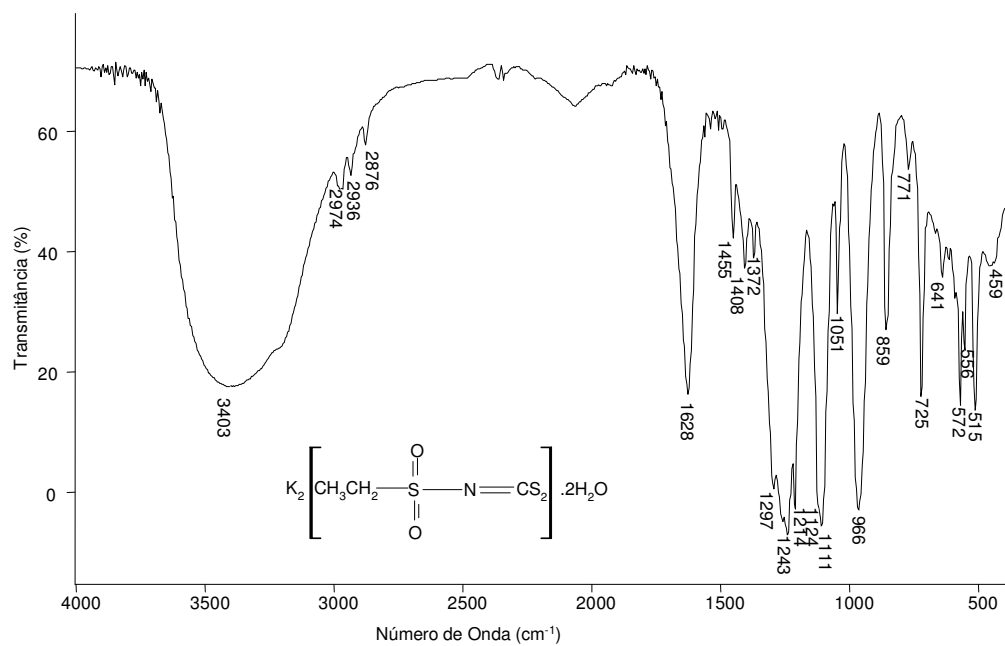
Espectro no infravermelho do *N*-(4-iodofenilsulfonyl)ditiocarbimato de potássio diidratado **2d** (pastilha de CsI)



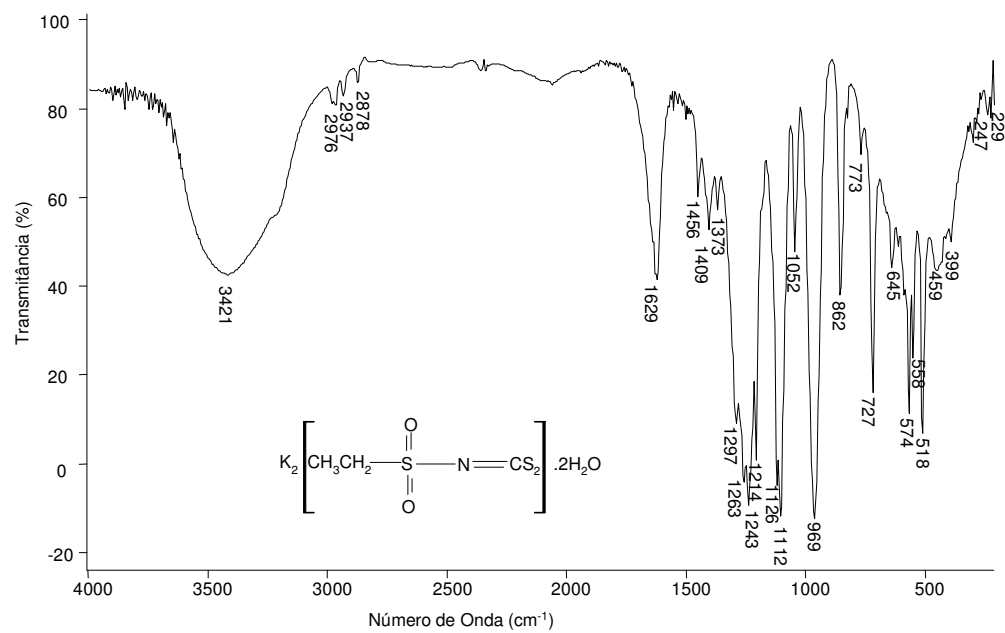
Espectro no infravermelho do *N*-(metilsulfonil)ditiocarbimato de potássio diidratado **2f**
(pastilha de KBr)



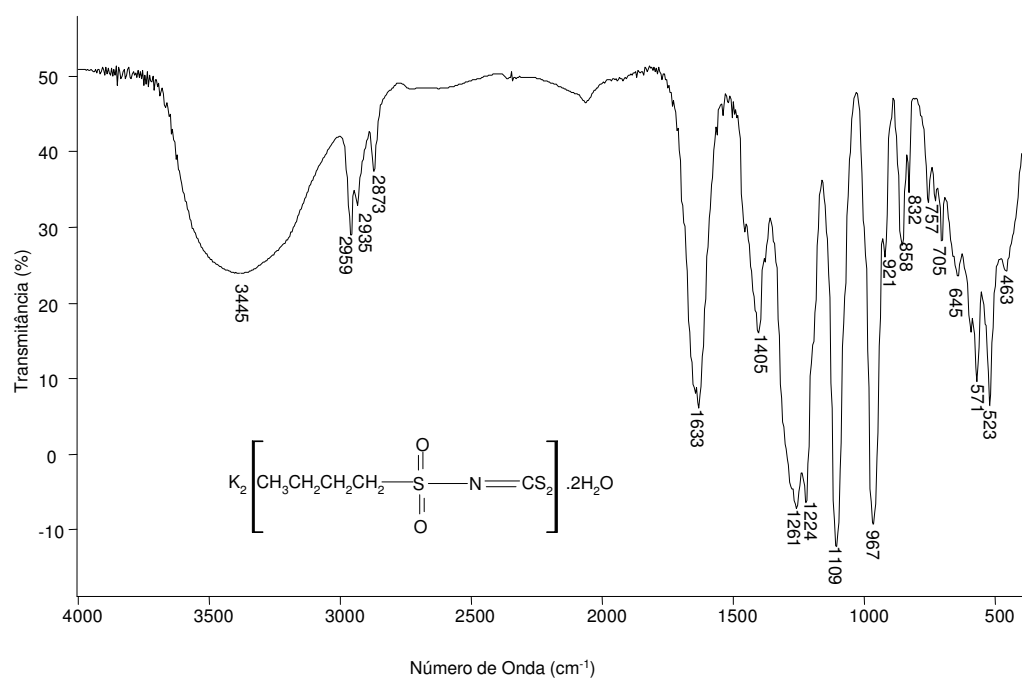
Espectro no infravermelho do *N*-(metilsulfonil)ditiocarbimato de potássio diidratado **2f**
(pastilha de CsI)



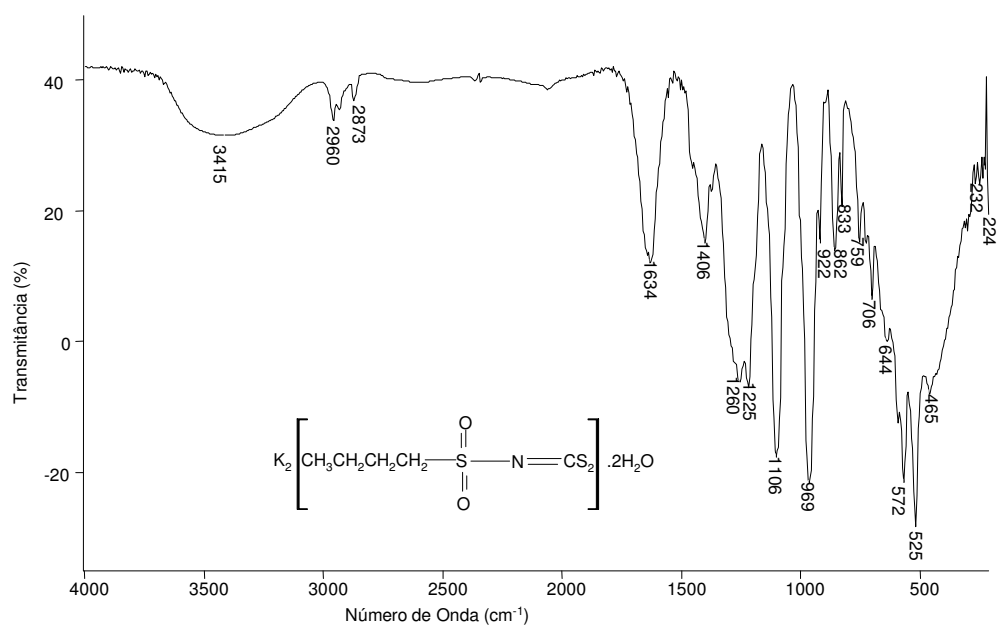
Espectro no infravermelho do *N*-(etilsulfonyl)ditiocarbimato de potássio diidratado **2g**
(pastilha de KBr)



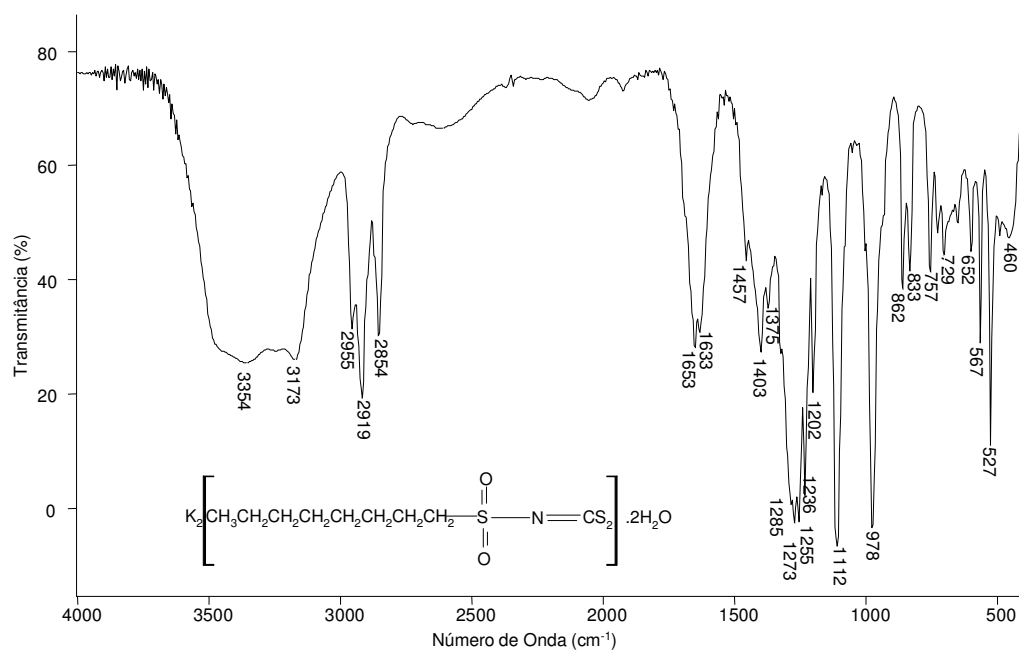
Espectro no infravermelho do *N*-(etilsulfonyl)ditiocarbimato de potássio diidratado **2g**
(pastilha de CsI)



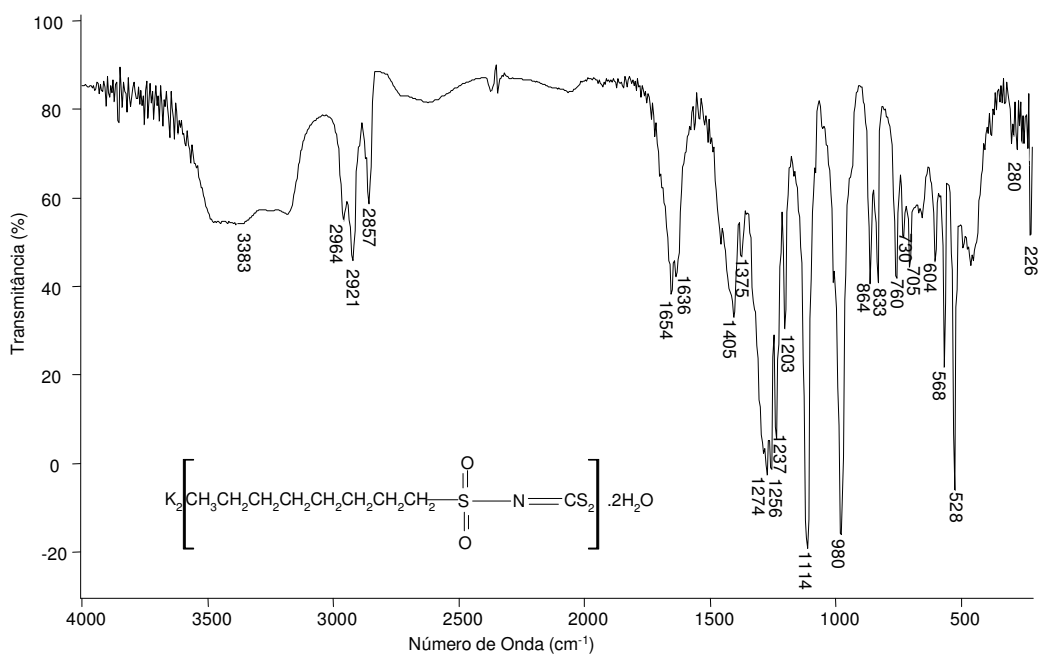
Espectro no infravermelho do *N*-(butilsulfonil)ditiocarbimato de potássio diidratado **2h**
(pastilha de KBr)



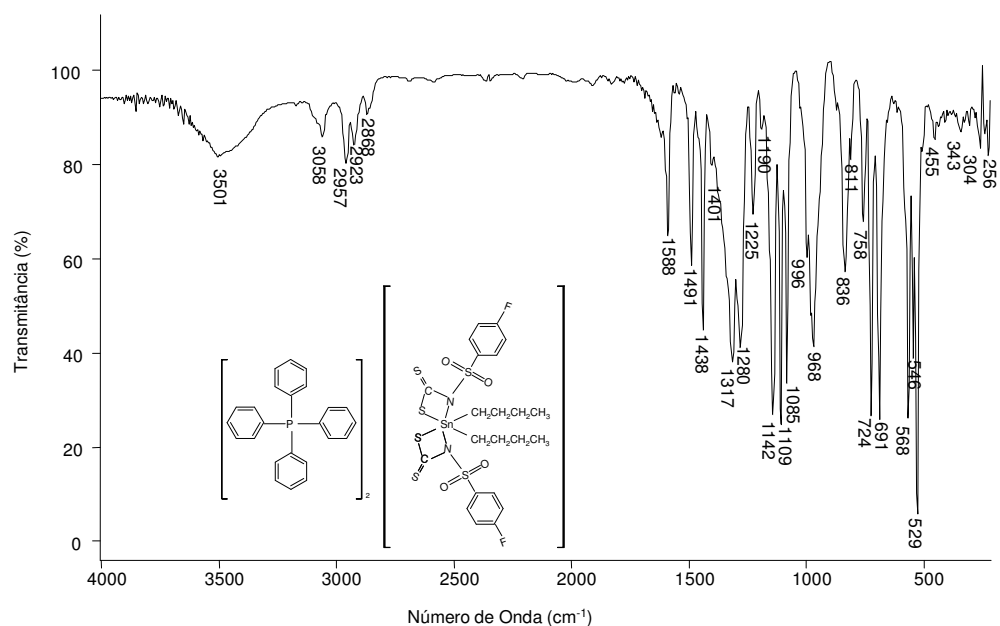
Espectro no infravermelho do *N*-(butilsulfonil)ditiocarbimato de potássio diidratado **2h**
(pastilha de CsI)



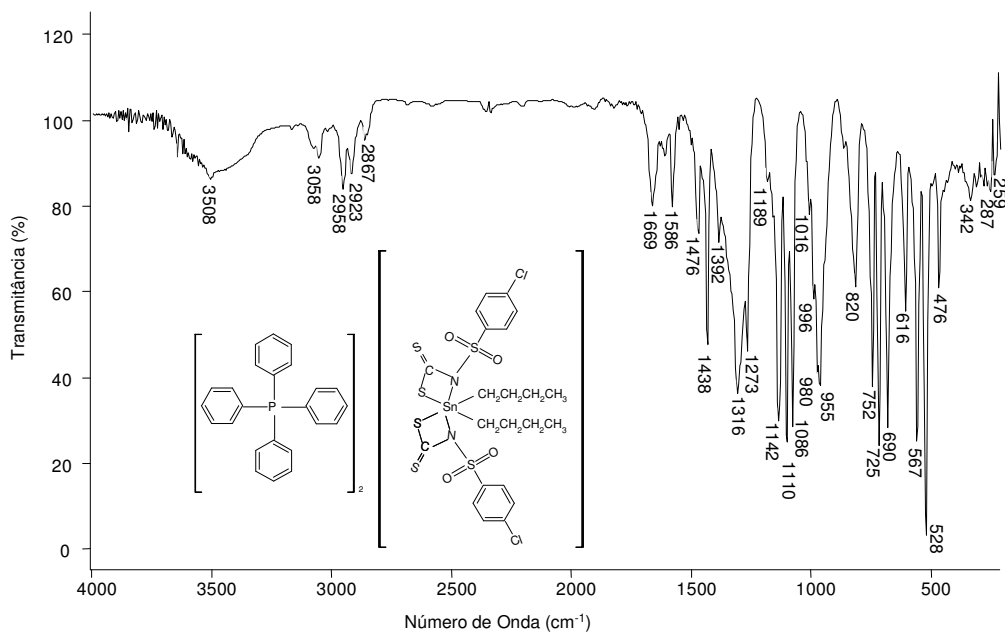
Espectro no infravermelho do *N*-(octilsulfonil)ditiocarbimato de potássio diidratado **2i** (pastilha de KBr)



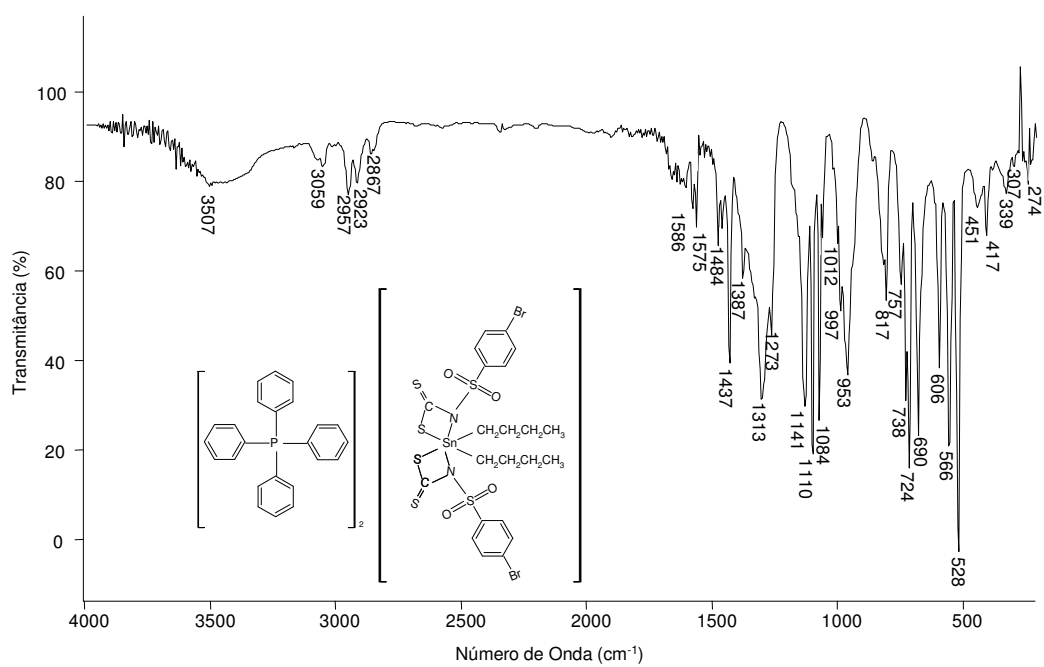
Espectro no infravermelho do *N*-(octilsulfonil)ditiocarbimato de potássio diidratado **2i** (pastilha de CsI)



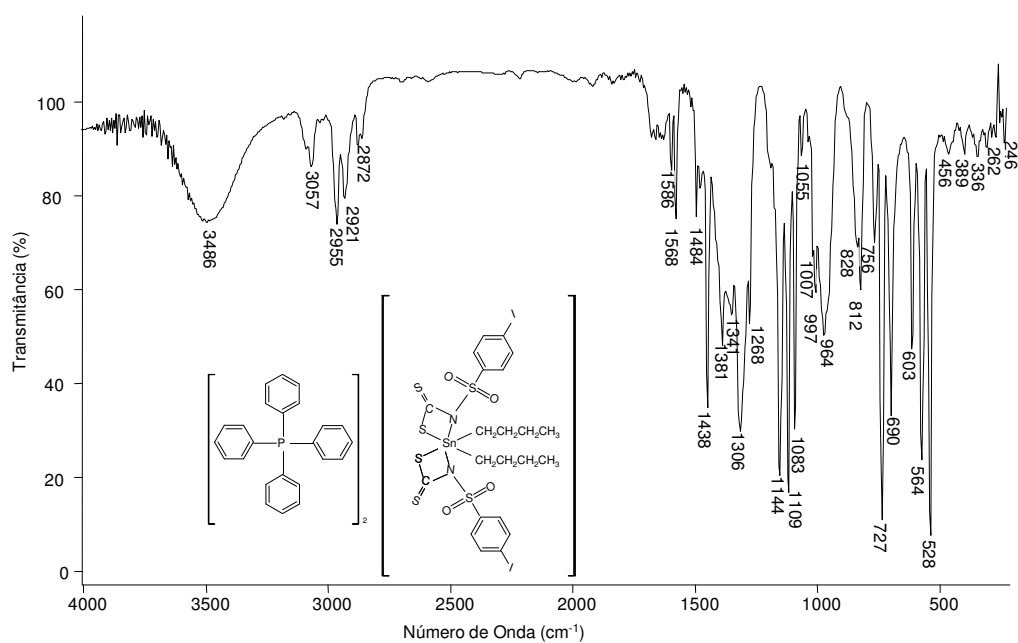
Espectro no infravermelho do dibutilbis(*N*-4-fluorfenilsulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) de tetrafenilfosfônio **3a** (pastilha de CsI)



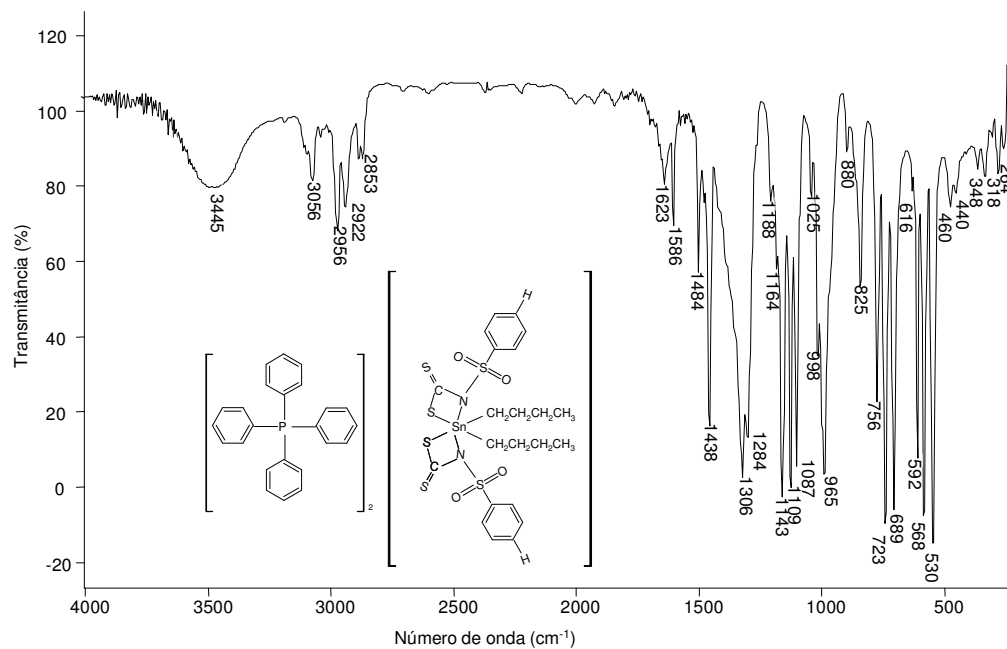
Espectro no infravermelho do dibutilbis(*N*-4-clorofenilsulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) de tetrafenilfosfônio **3b** (pastilha de CsI)



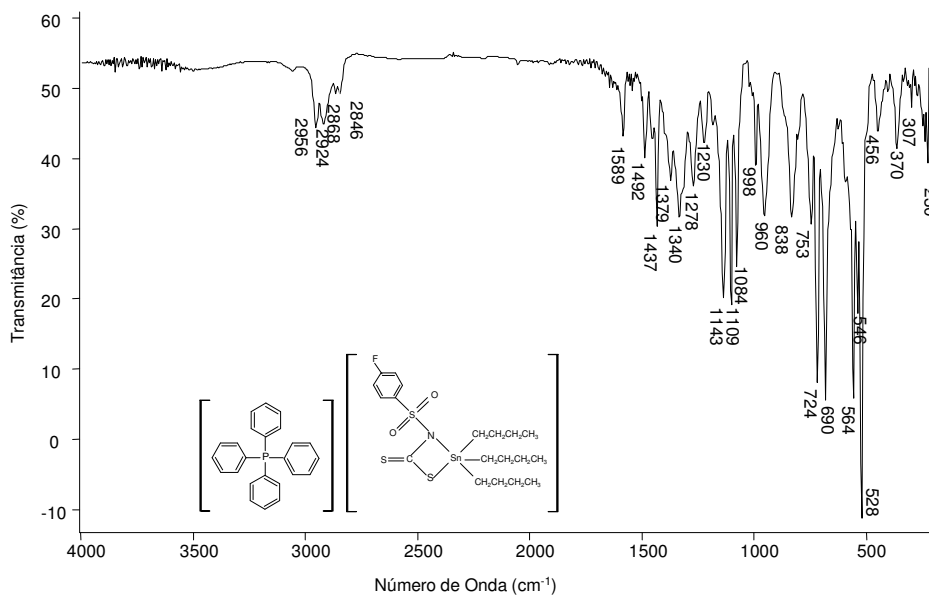
Espectro no infravermelho do dibutilbis(*N*-4-bromofenilsulfonilditiocarbimato)estanato(IV) de tetrafenilfosfônio **3c** (pastilha de CsI)



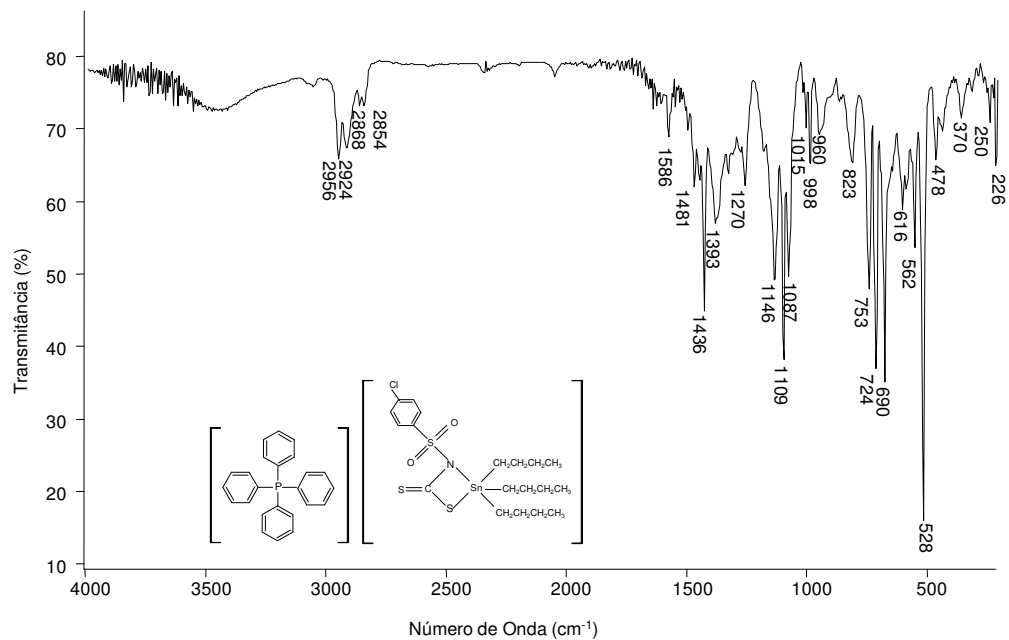
Espectro no infravermelho do dibutilbis(*N*-4-iodofenilsulfonilditiocarbimato)estanato(IV) de tetrafenilfosfônio **3d** (pastilha de CsI)



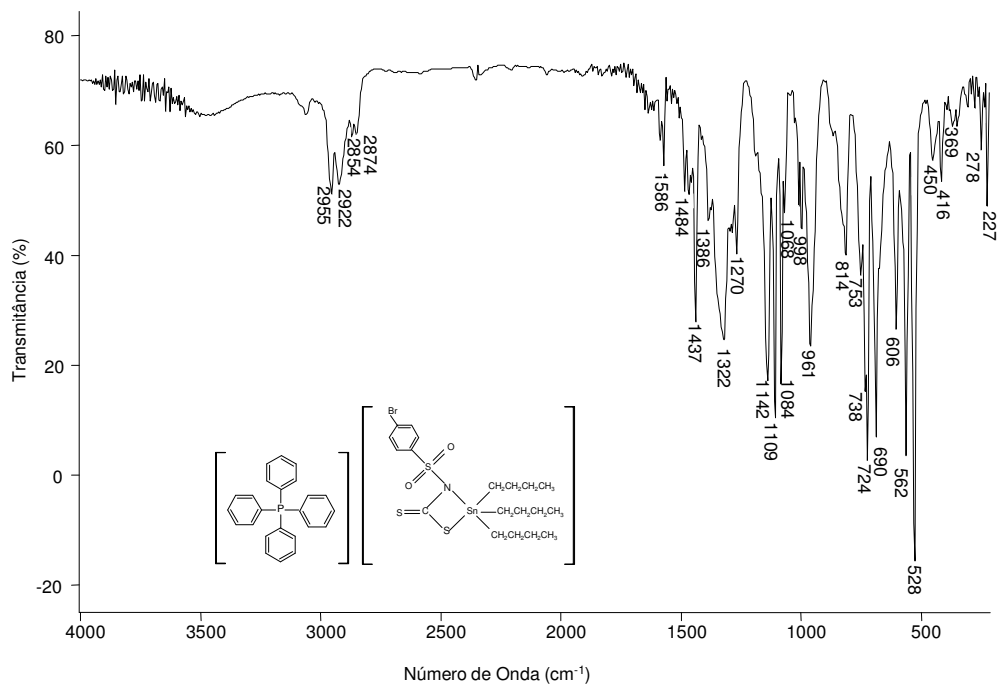
Espectro no infravermelho do dibutilbis(*N*-fenilsulfonilditiocarbamato)estano(IV) de tetrafenilfosfônio **3e** (pastilha de CsI)



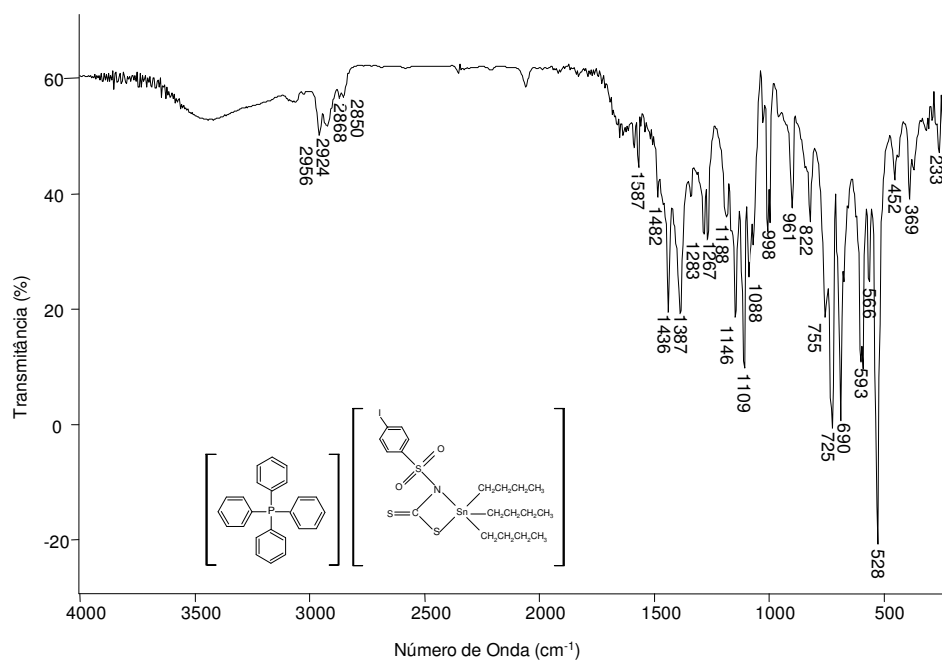
Espectro no infravermelho do tributil(*N*-4-fluorofenilsulfonilditiocarbamato)estano(IV) de tetrafenilfosfônio **4a** (pastilha de CsI)



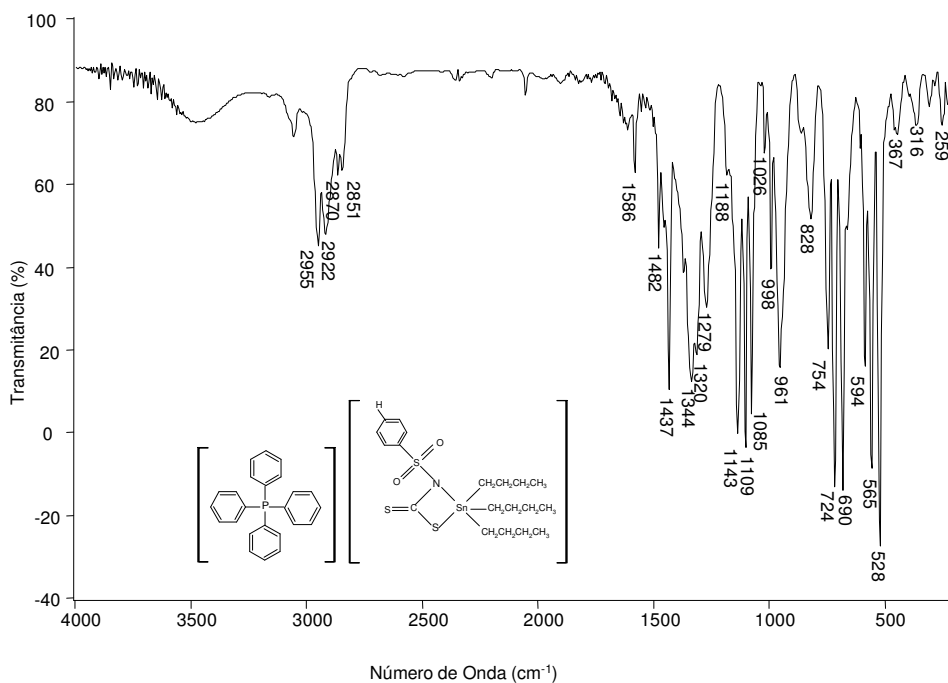
Espectro no infravermelho do tributil(*N*-4-clorofenilsulfonilditiocarbimato)estanato(IV) de tetrafenilfosfônio **4b** (pastilha de CsI)



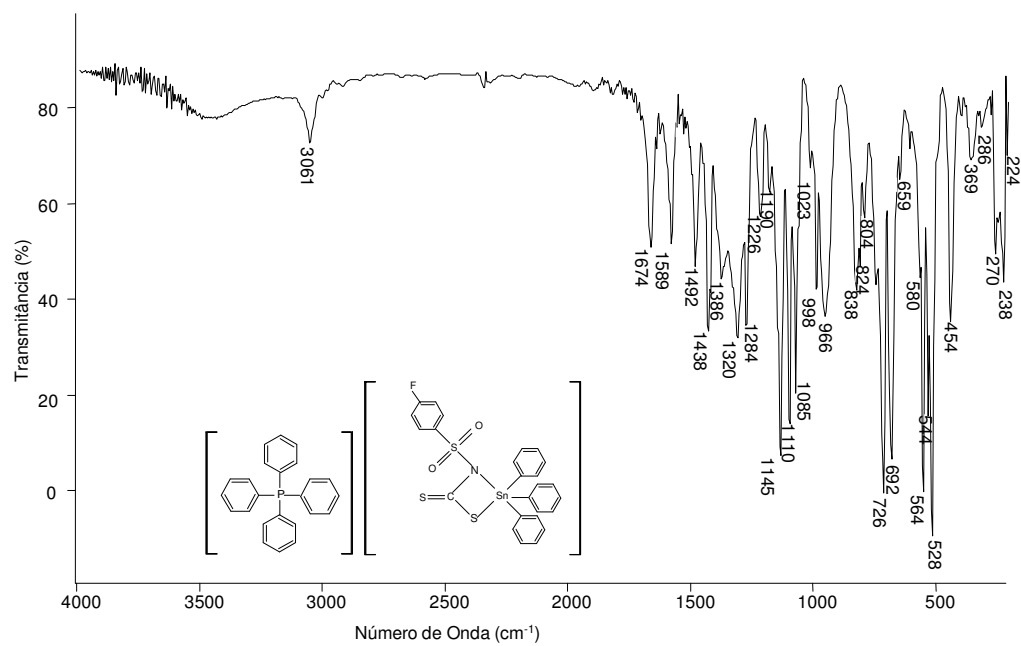
Espectro no infravermelho do tributil(*N*-4-bromofenilsulfonilditiocarbimato)estanato(IV) de tetrafenilfosfônio **4c** (pastilha de CsI)



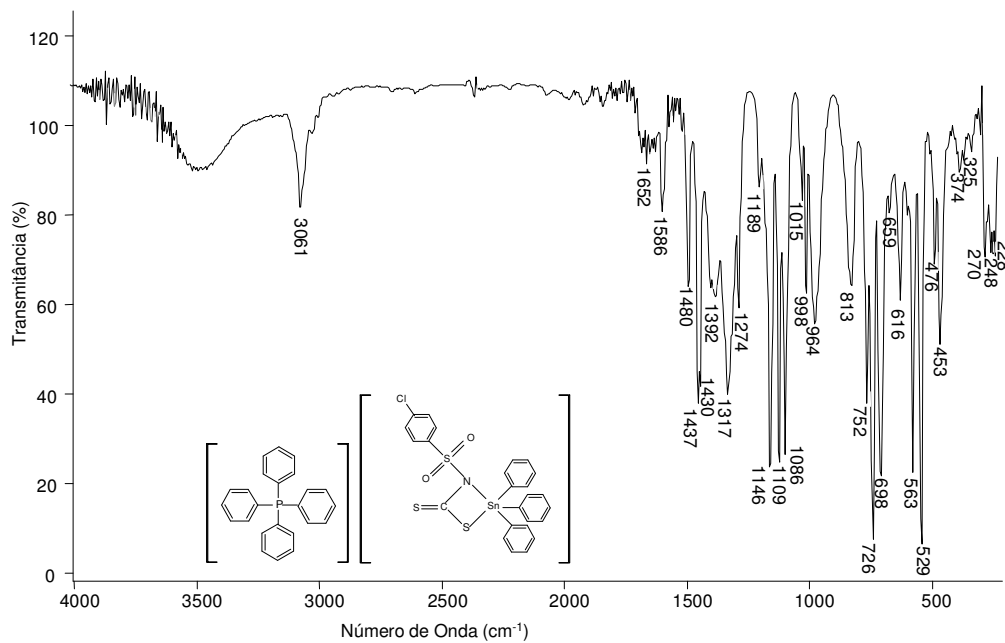
Espectro no infravermelho do tributil(*N*-4-iodofenilsulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) de tetrafenilfosfônio **4d** (pastilha de CsI)



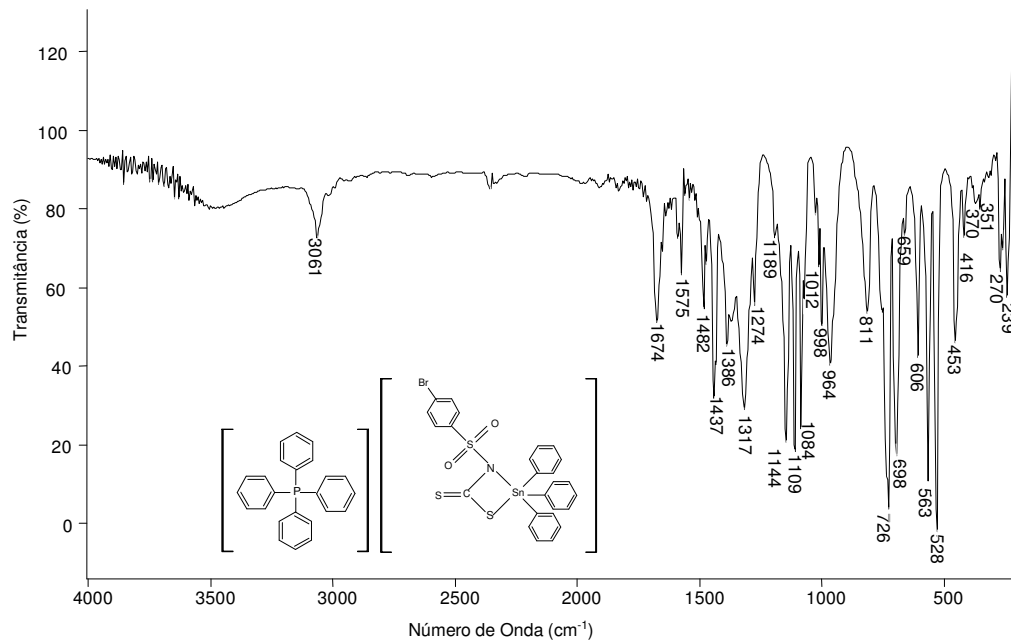
Espectro no infravermelho do tributil(*N*-fenilsulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) de tetrafenilfosfônio **4e** (pastilha de CsI)



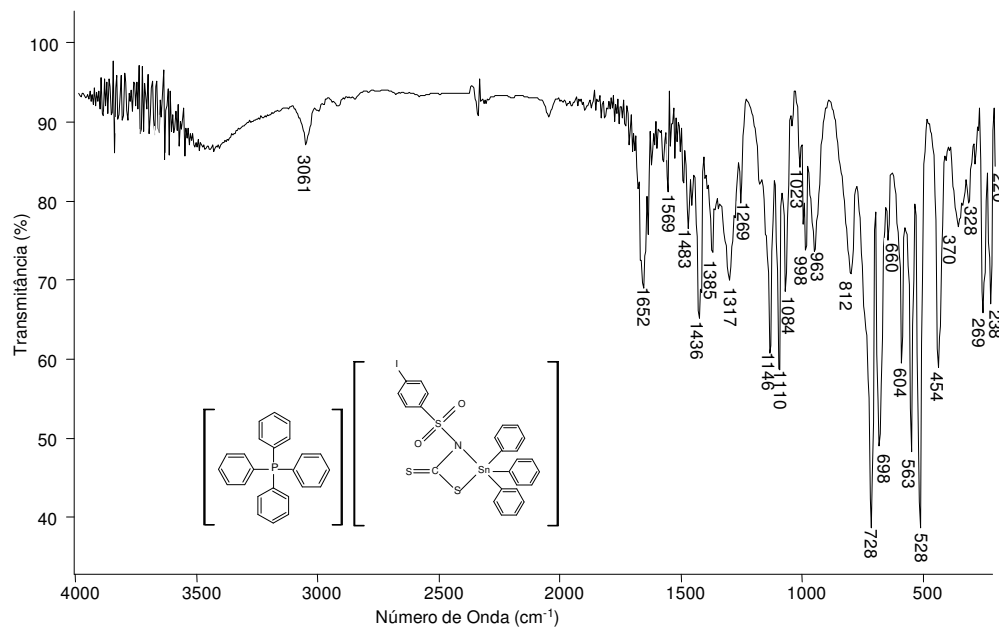
Espectro no infravermelho do trifenil(*N*-4-fluorofenilsulfonilditiocarbamato)estano(IV) de tetrafenilfosfônio **5a** (pastilha de CsI)



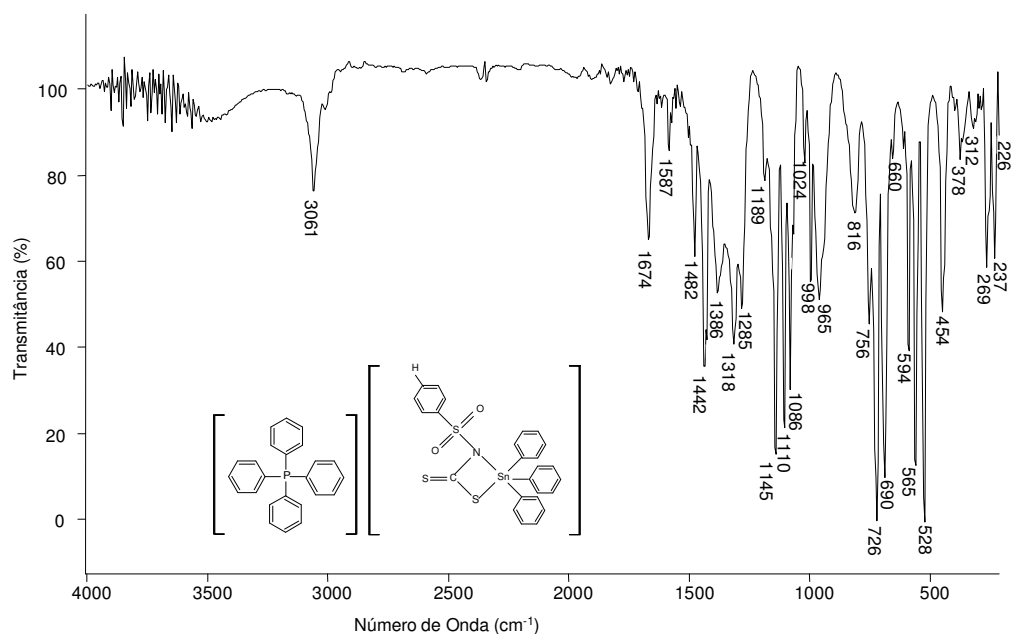
Espectro no infravermelho do trifenil(*N*-4-clorofenilsulfonilditiocarbamato)estano(IV) de tetrafenilfosfônio **5b** (pastilha de CsI)



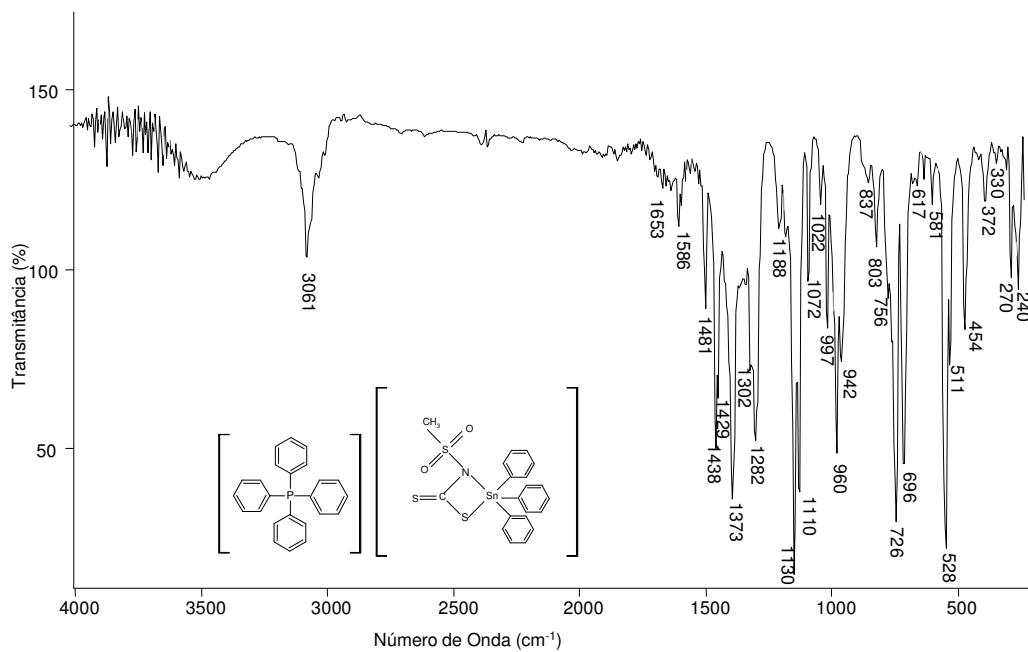
Espectro no infravermelho do trifenil(*N*-4-bromofenilsulfoniditiocarbimato)estanato(IV) de tetrafenilfosfônio **5c** (pastilha de CsI)



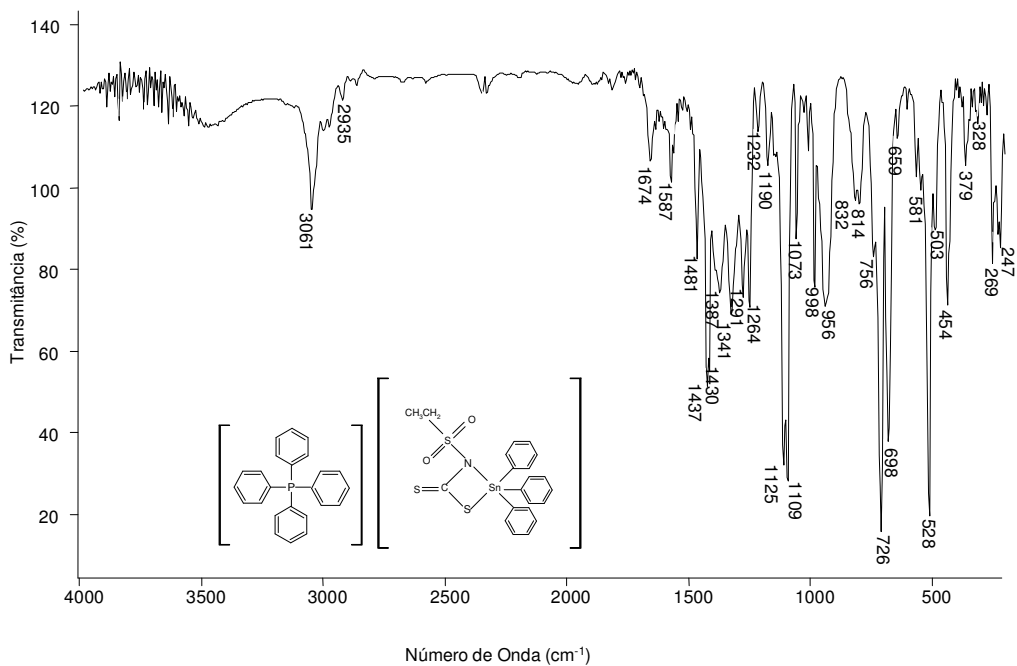
Espectro no infravermelho do trifenil(*N*-4-iodofenilsulfoniditiocarbimato)estanato(IV) de tetrafenilfosfônio **5d** (pastilha de CsI)



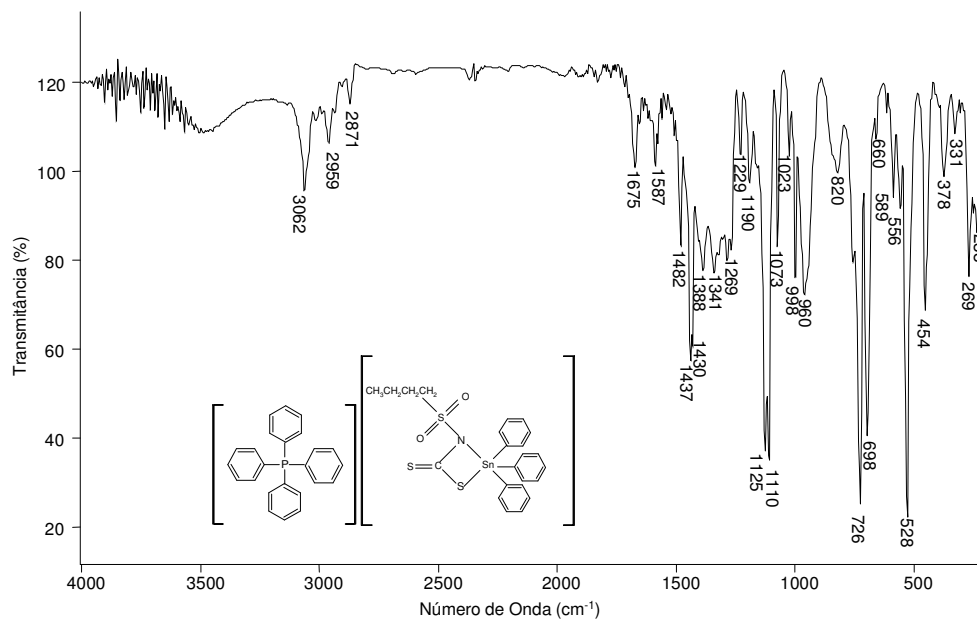
Espectro no infravermelho do trifenil(*N*-fenilsulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) de tetrafenilfosfônio **5e** (pastilha de CsI)



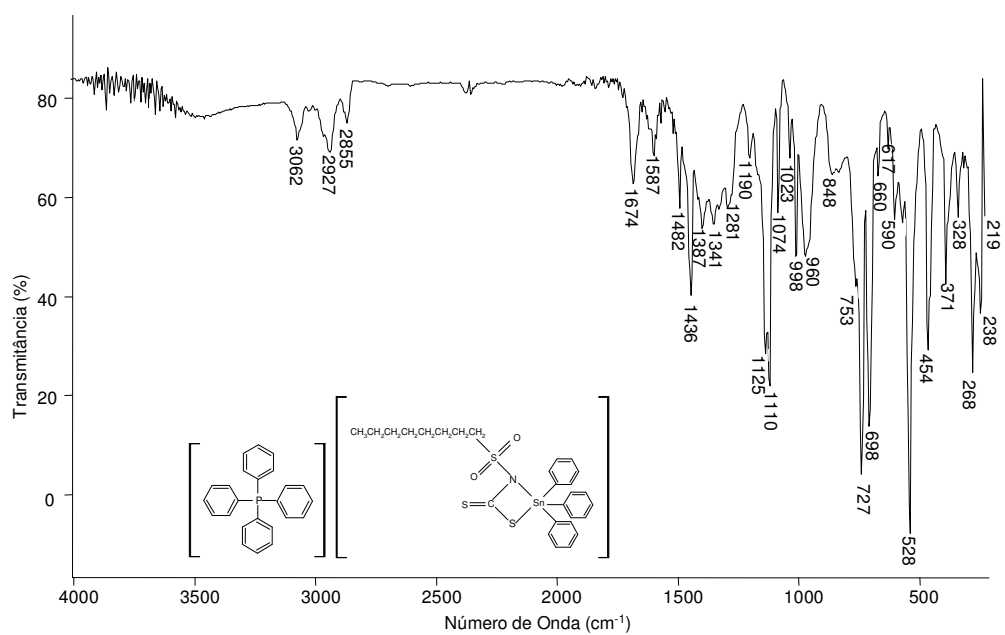
Espectro no infravermelho do trifenil(*N*-metilsulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) de tetrafenilfosfônio **5f** (pastilha de CsI)



Espectro no infravermelho do trifenil(*N*-etilsulfoniditiocarbimato)estanoato(IV) de tetrafenilfosfônio **5g** (pastilha de CsI)

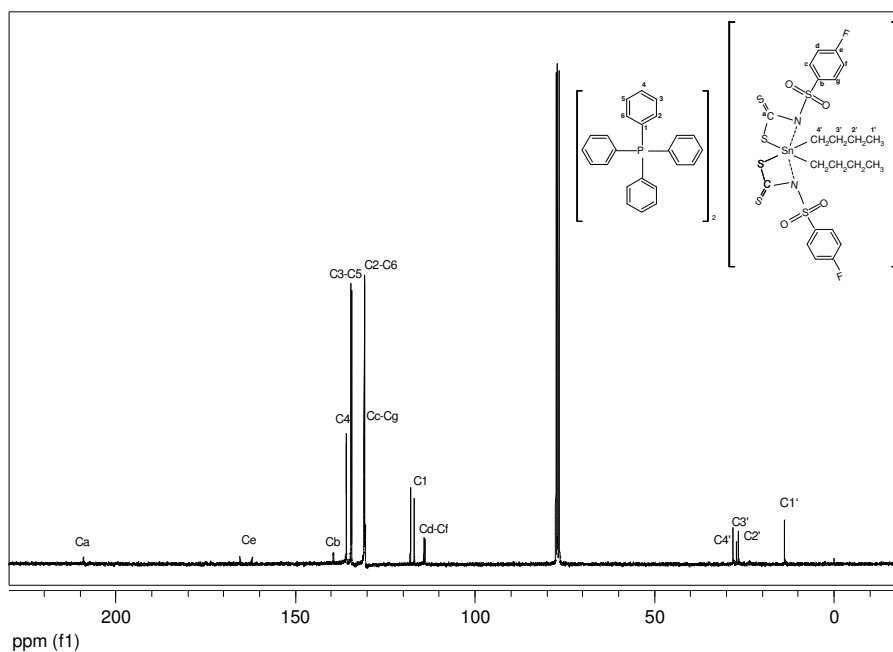


Espectro no infravermelho do trifenil(*N*-butilsulfoniditiocarbimato)estanoato(IV) de tetrafenilfosfônio **5h** (pastilha de CsI)

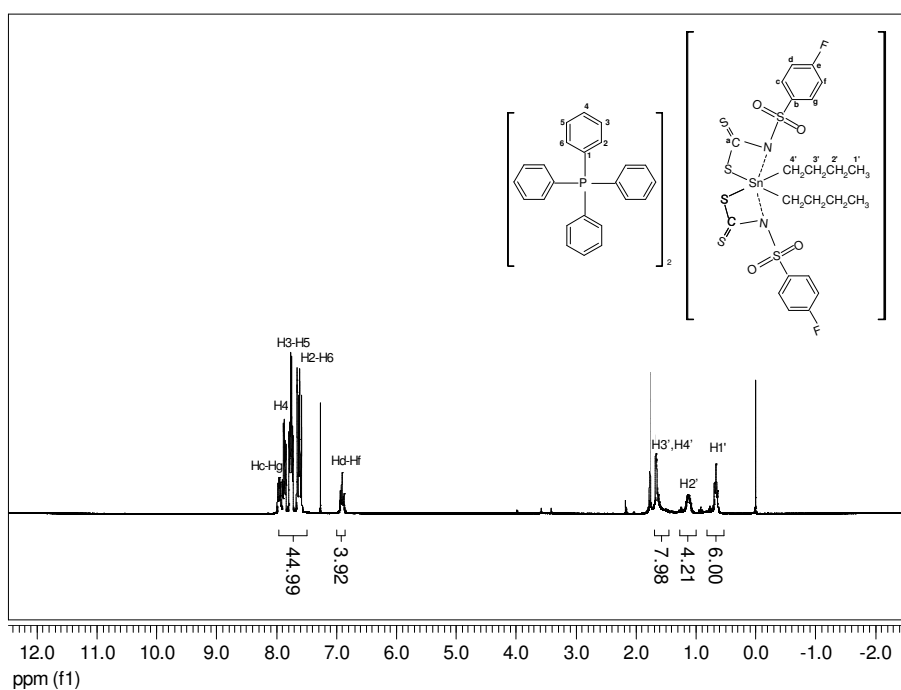


Espectro no infravermelho do trifenil(*N*-octilsulfonilditiocarbamato)estano(IV) de tetrafenilfosfônio **5i** (pastilha de CsI)

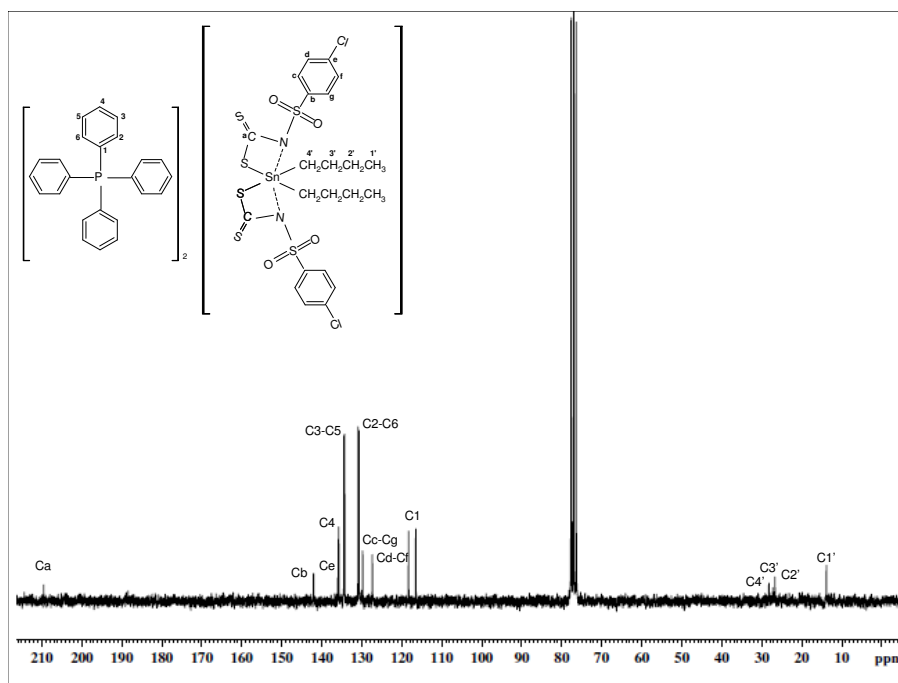
6. ANEXO C: ESPECTROS DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ^{13}C E ^1H



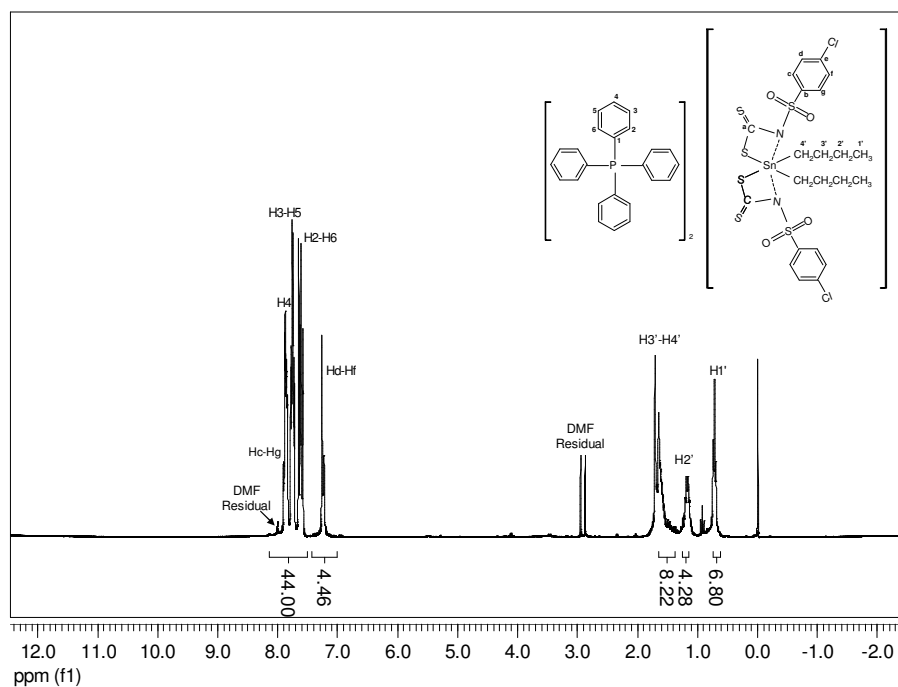
Espectro de RMN de ^{13}C do dibutilbis(*N*-4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) de tetrafenilfosfônio **3a** (CDCl_3 , 75 MHz)



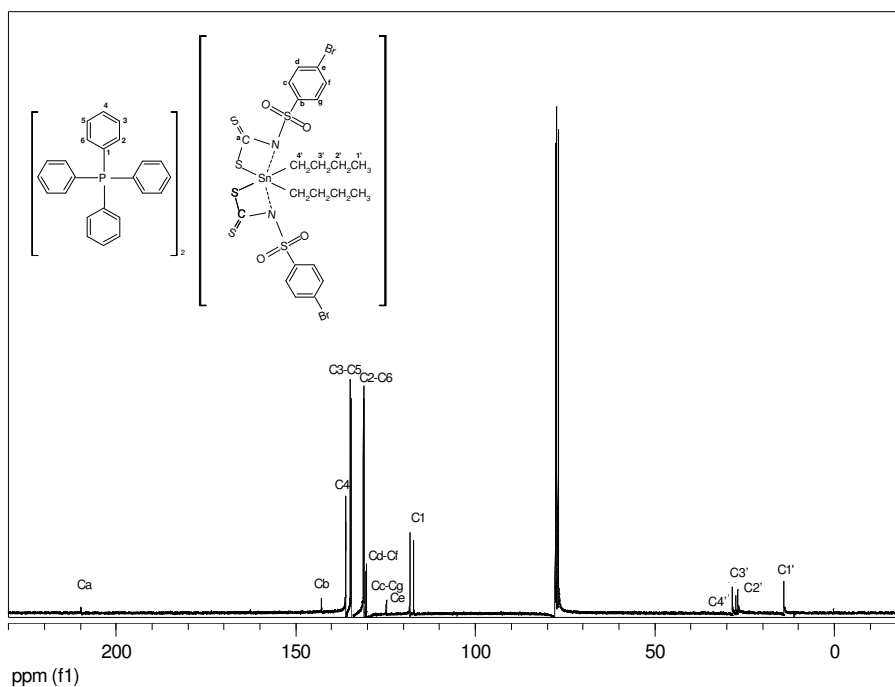
Espectro de RMN de ^1H do dibutilbis(*N*-4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) de tetrafenilfosfônio **3a** (CDCl_3 , 300 MHz)



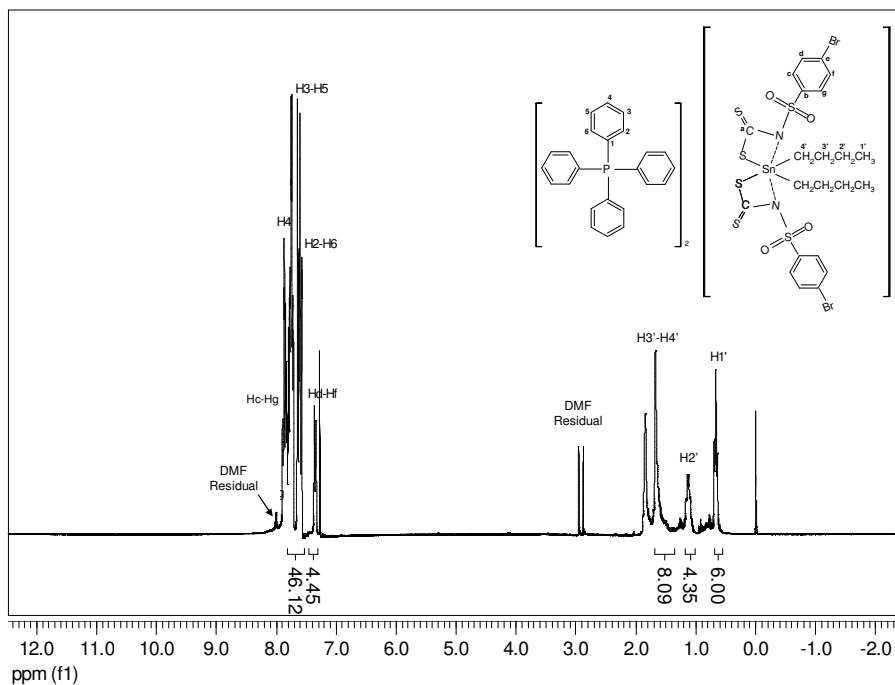
Espectro de RMN de ^{13}C do dibutilbis(*N*-4-clorofenilsulfonilditiocarbimato)estano(IV) de tetrafenilfosfônio **3b** (CDCl_3 , 50 MHz)



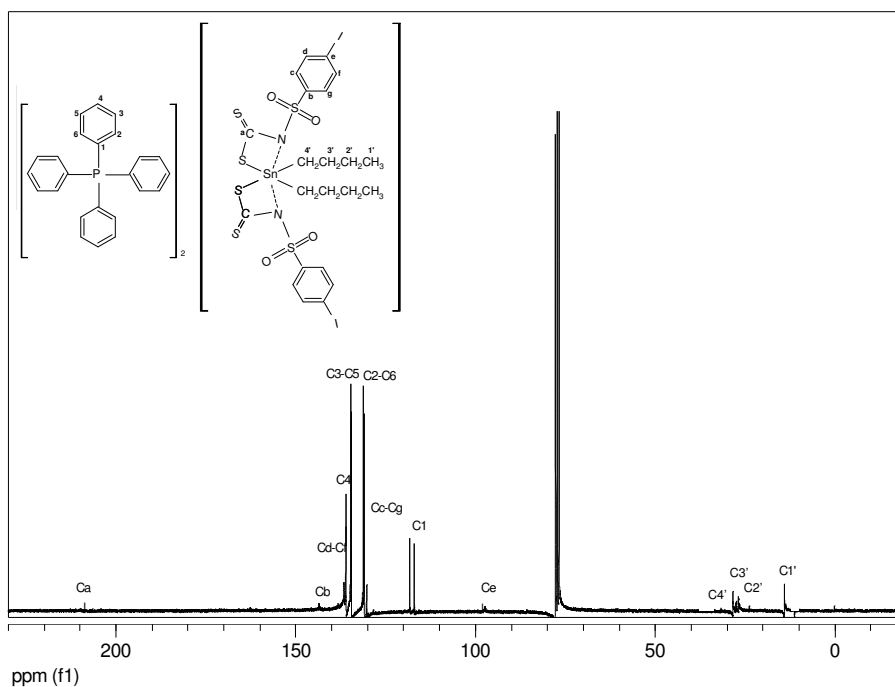
Espectro de RMN de ^1H do dibutilbis(*N*-4-clorofenilsulfonilditiocarbimato)estano(IV) de tetrafenilfosfônio **3b** (CDCl_3 , 300 MHz)



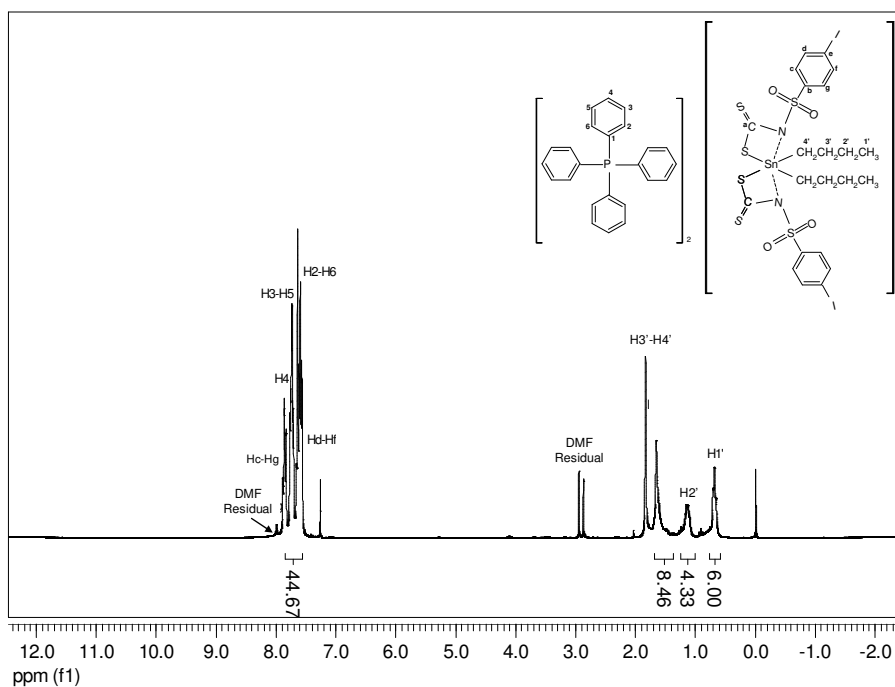
Espectro de RMN de ^{13}C do dibutilbis(*N*-4-bromofenilsulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) de tetrafenilfosfônio **3c** (CDCl_3 , 75 MHz)



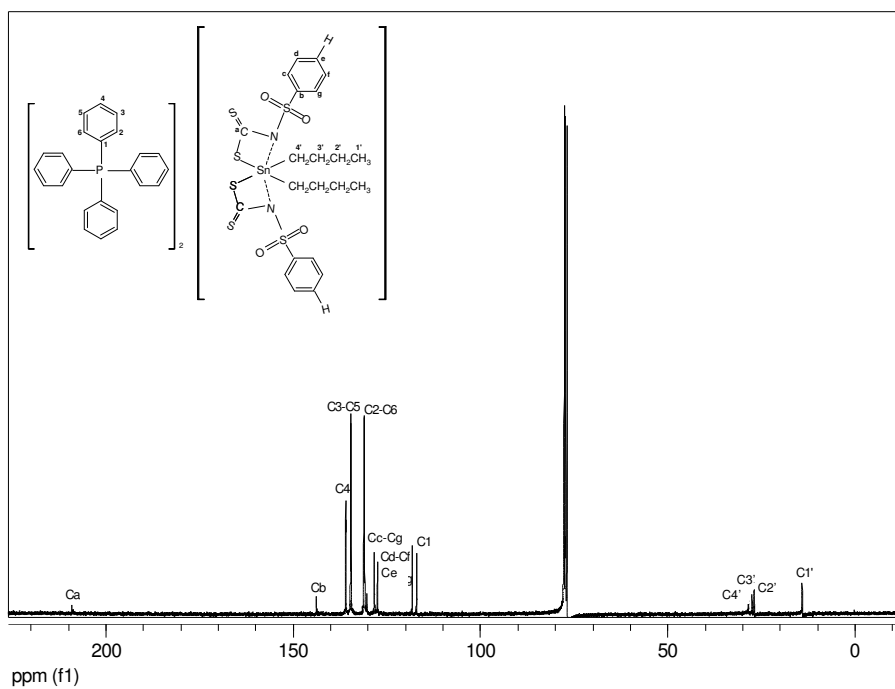
Espectro de RMN de ^1H do dibutilbis(*N*-4-bromofenilsulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) de tetrafenilfosfônio **3c** (CDCl_3 , 300 MHz)



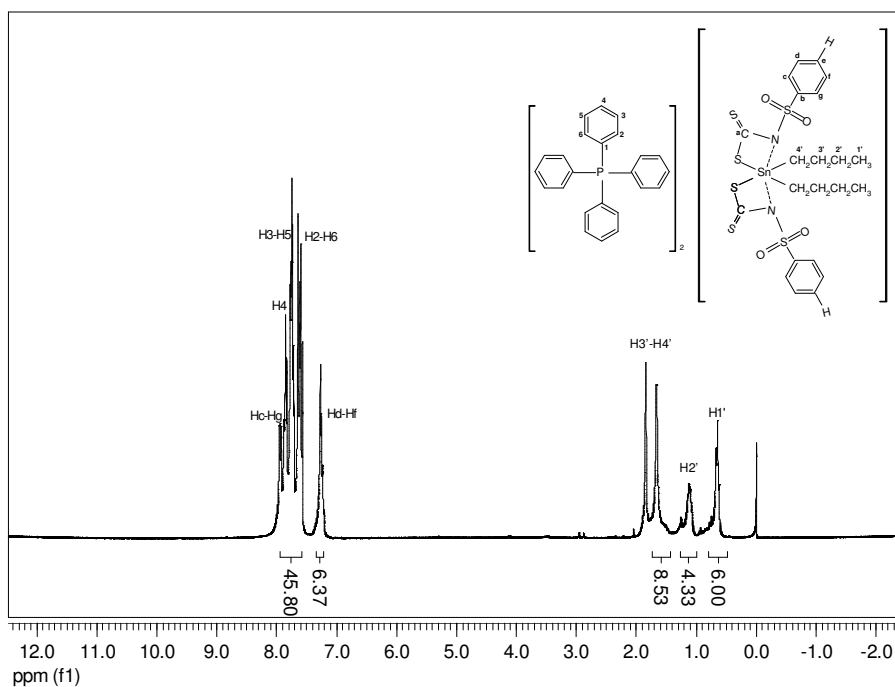
Espectro de RMN de ^{13}C do dibutilbis(*N*-4-iodofenilsulfonilditiocarbimato)estano(IV) de tetrafenilfosfônio **3d** (CDCl_3 , 75 MHz)



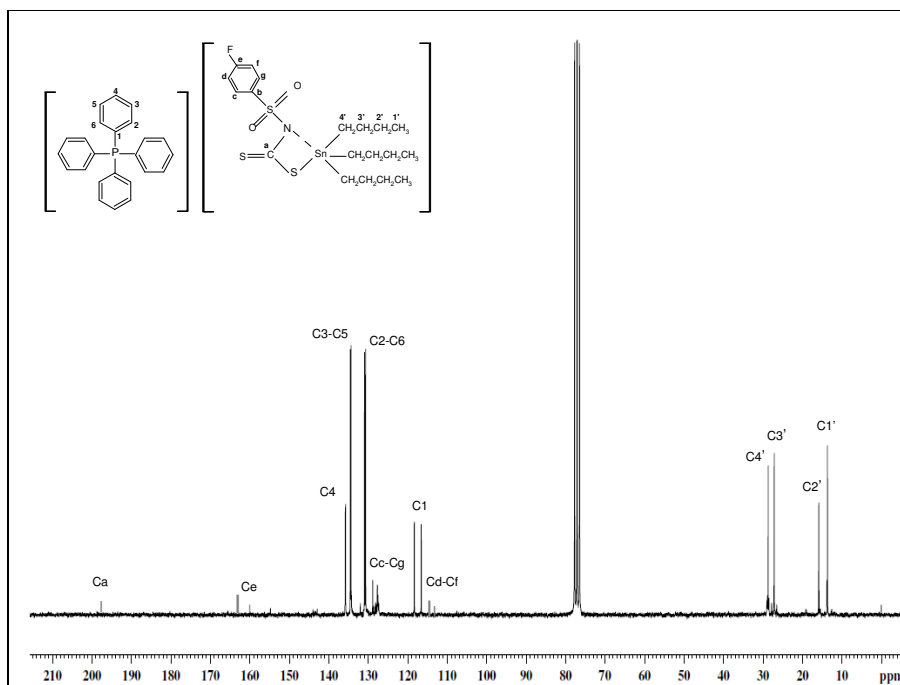
Espectro de RMN de ^1H do dibutilbis(*N*-4-iodofenilsulfonilditiocarbimato)estano(IV) de tetrafenilfosfônio **3d** (CDCl_3 , 300 MHz)



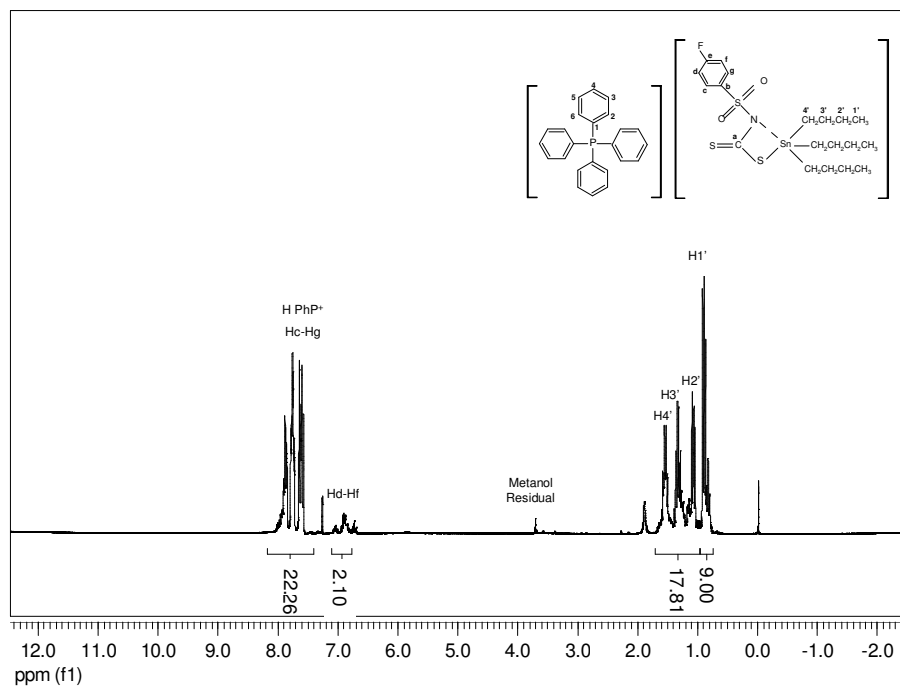
Espectro de RMN de ^{13}C do dibutilbis(*N*-fenilsulfonilditiocarbimato)estano(IV) de tetrafenilfosfônio **3e** (CDCl_3 , 75 MHz)



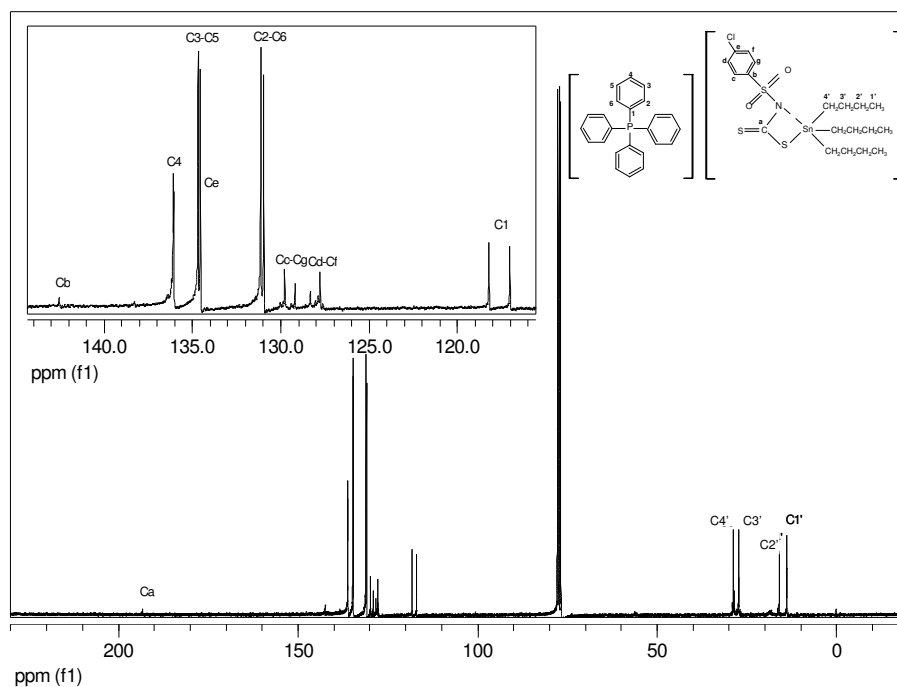
Espectro de RMN de ^1H do dibutilbis(*N*-fenilsulfonilditiocarbimato)estano(IV) de tetrafenilfosfônio **3e** (CDCl_3 , 300 MHz)



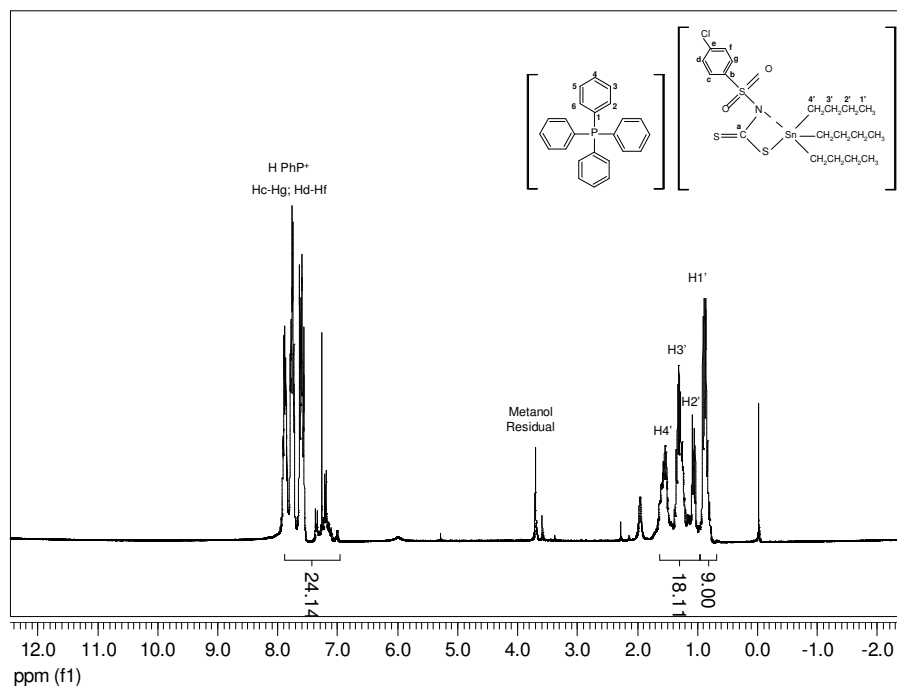
Espectro de RMN de ^{13}C do tributil(*N*-4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)estanato(IV) de tetrafenilfosfônio **4a** (CDCl_3 , 50 MHz)



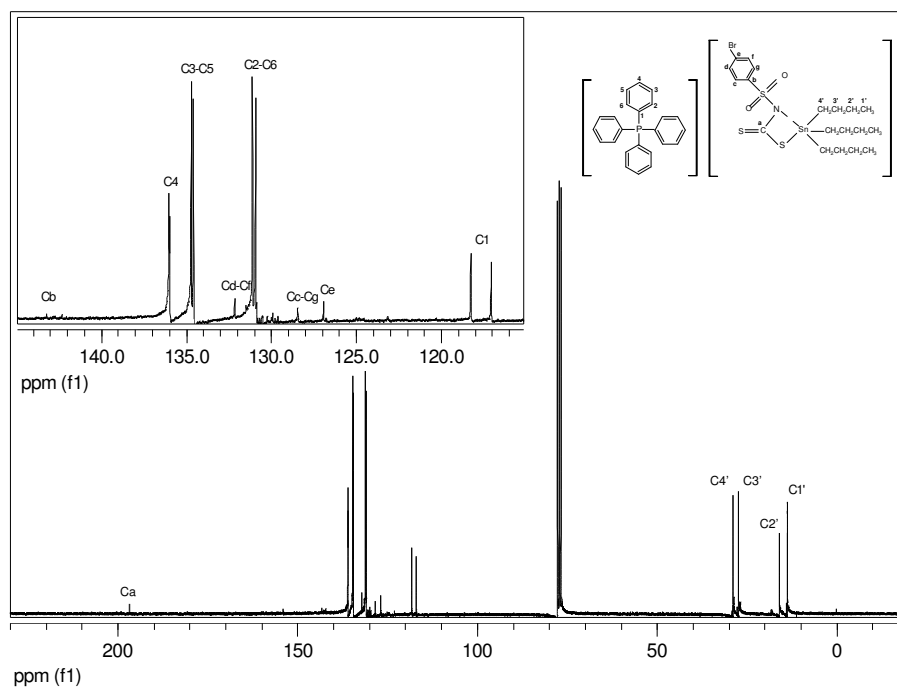
Espectro de RMN de ^1H do tributil(*N*-4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)estanato(IV) de tetrafenilfosfônio **4a** (CDCl_3 , 300 MHz)



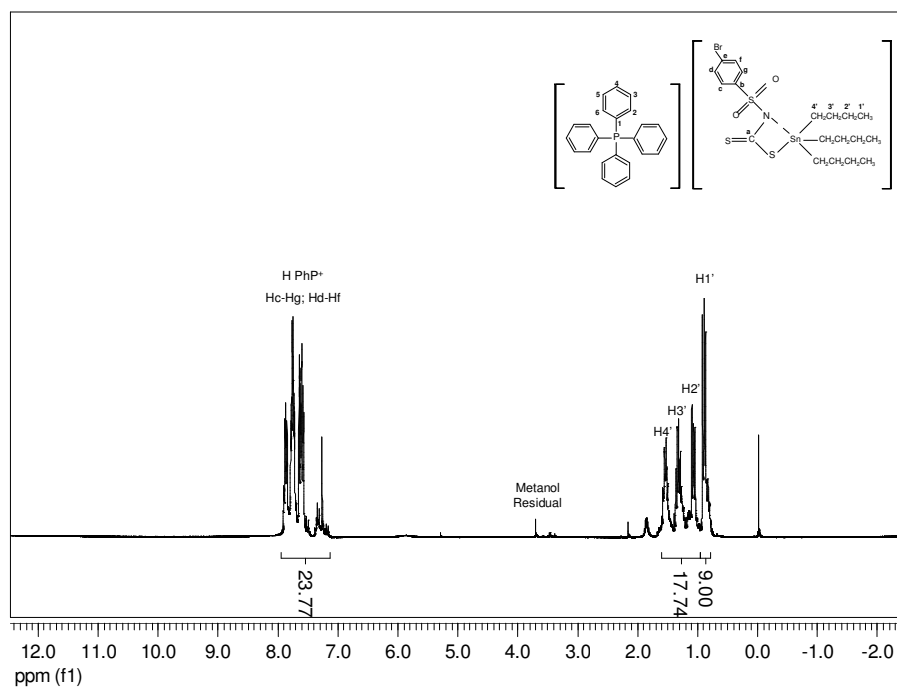
Espectro de RMN de ^{13}C do tributil(*N*-4-clorofenilsulfonilditiocarbimato)estanato(IV) de tetrafenilfosfônio **4b** (CDCl_3 , 75 MHz)



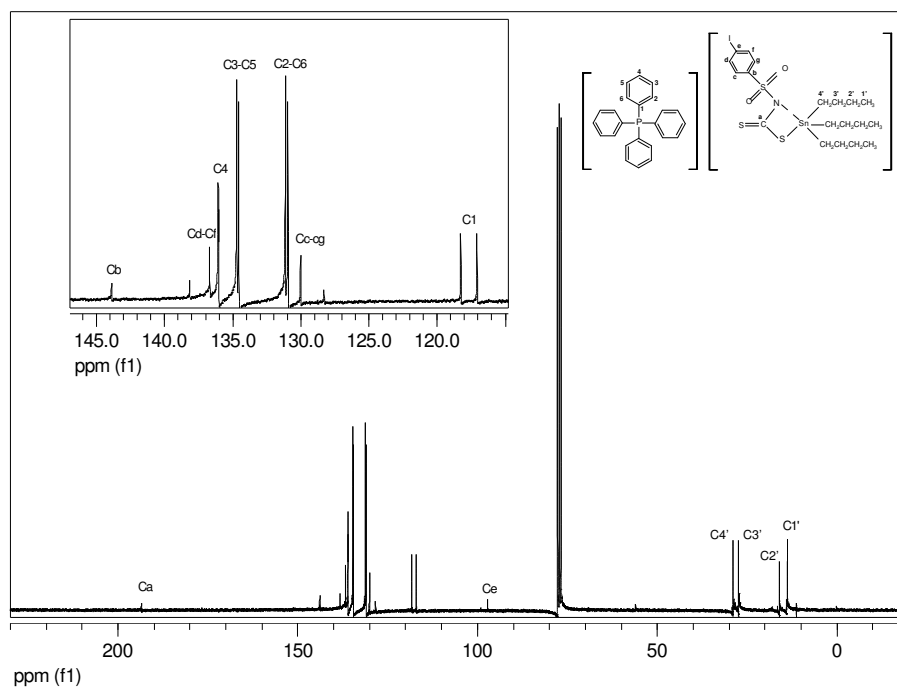
Espectro de RMN de ^1H do tributil(*N*-4-clorofenilsulfonilditiocarbimato)estanato(IV) de tetrafenilfosfônio **4b** (CDCl_3 , 300 MHz)



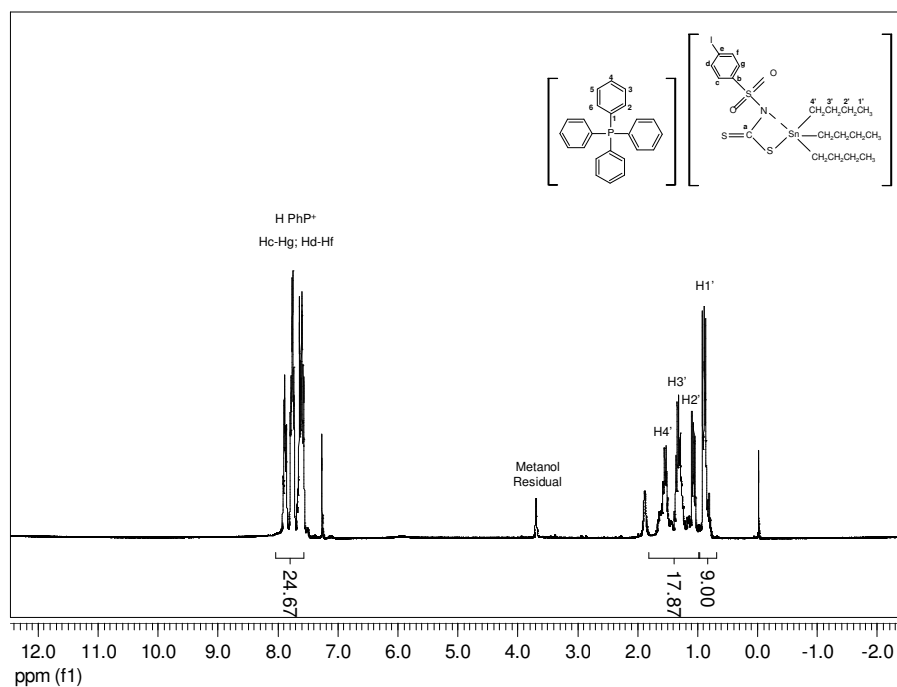
Espectro de RMN de ^{13}C do tributil(*N*-4-bromofenilsulfonilditiocarbimato)estano(IV) de tetrafenilfosfônio **4c** (CDCl_3 , 75 MHz)



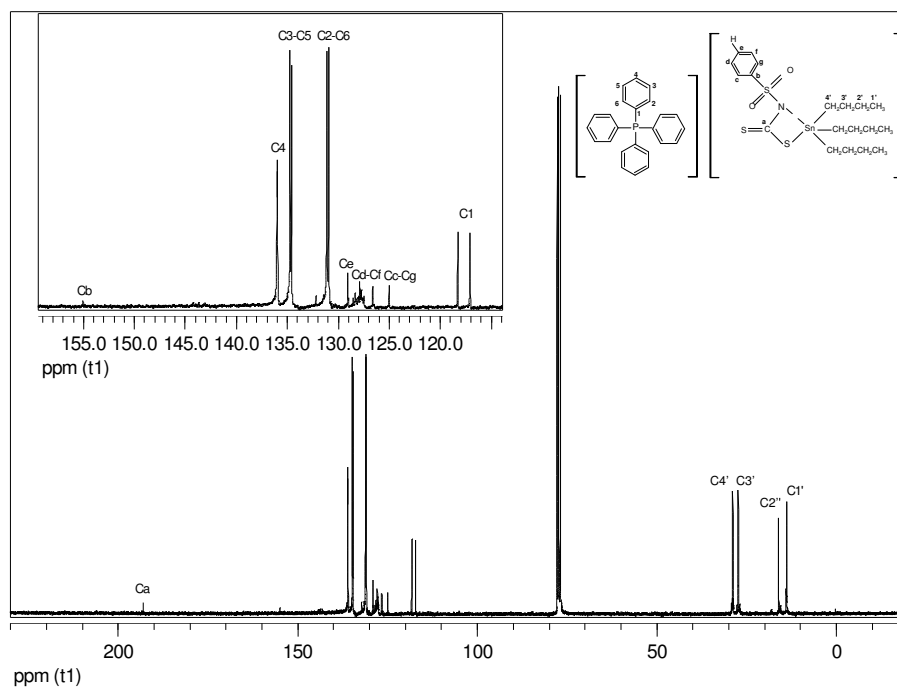
Espectro de RMN de ^1H do tributil(*N*-4-bromofenilsulfonilditiocarbimato)estano(IV) de tetrafenilfosfônio **4c** (CDCl_3 , 300 MHz)



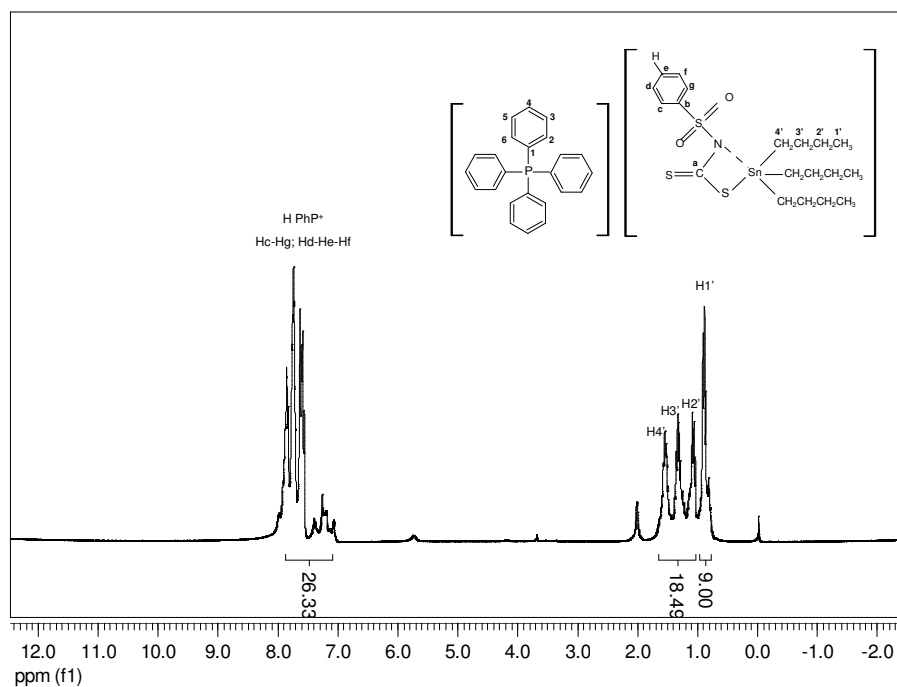
Espectro de RMN de ^{13}C do tributil(*N*-4-iodofenilsulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) de tetrafenilfosfônio **4d** (CDCl_3 , 75 MHz)



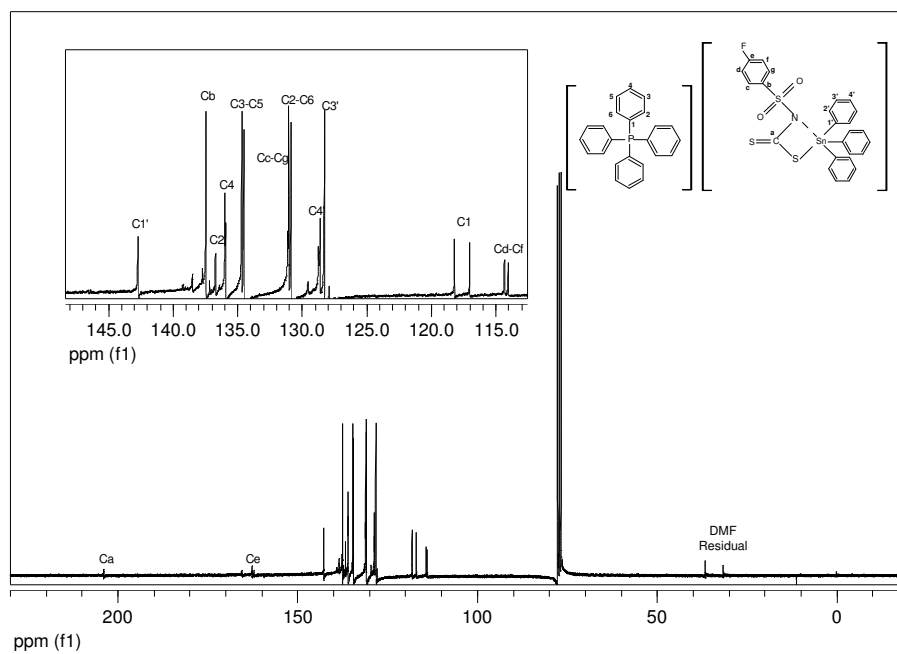
Espectro de RMN de ^1H do tributil(*N*-4-iodofenilsulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) de tetrafenilfosfônio **4d** (CDCl_3 , 300 MHz)



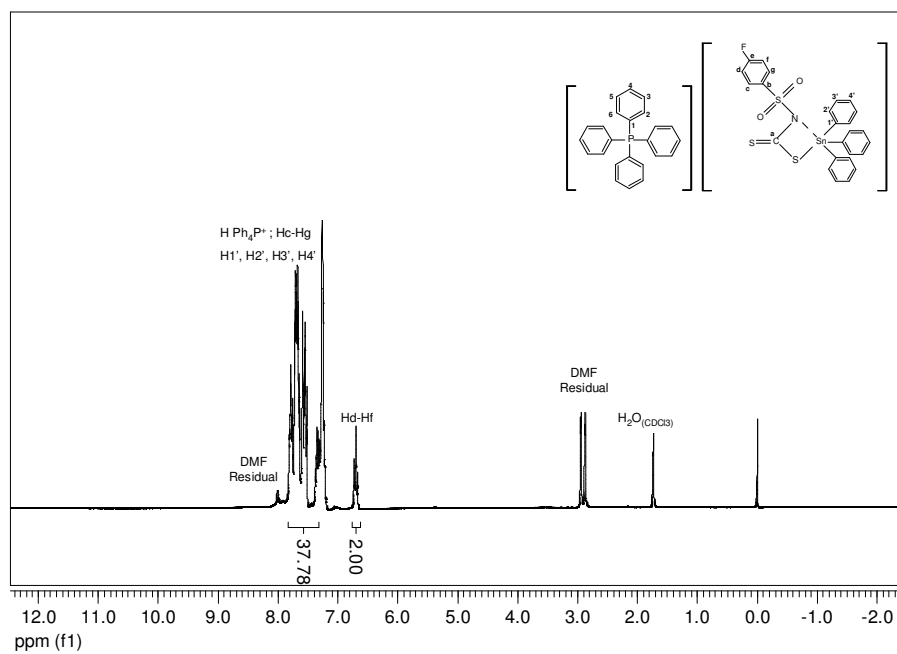
Espectro de RMN de ^{13}C do tributil(*N*-fenilsulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) de tetrafenilfosfônio **4e** (CDCl_3 , 75 MHz)



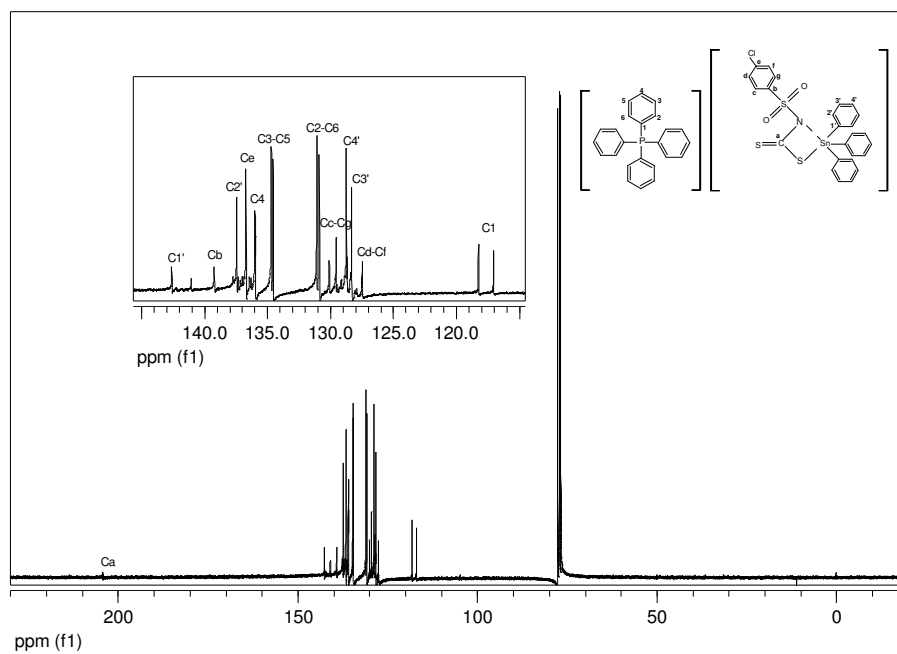
Espectro de RMN de ^1H do tributil(*N*-fenilsulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) de tetrafenilfosfônio **4e** (CDCl_3 , 300 MHz)



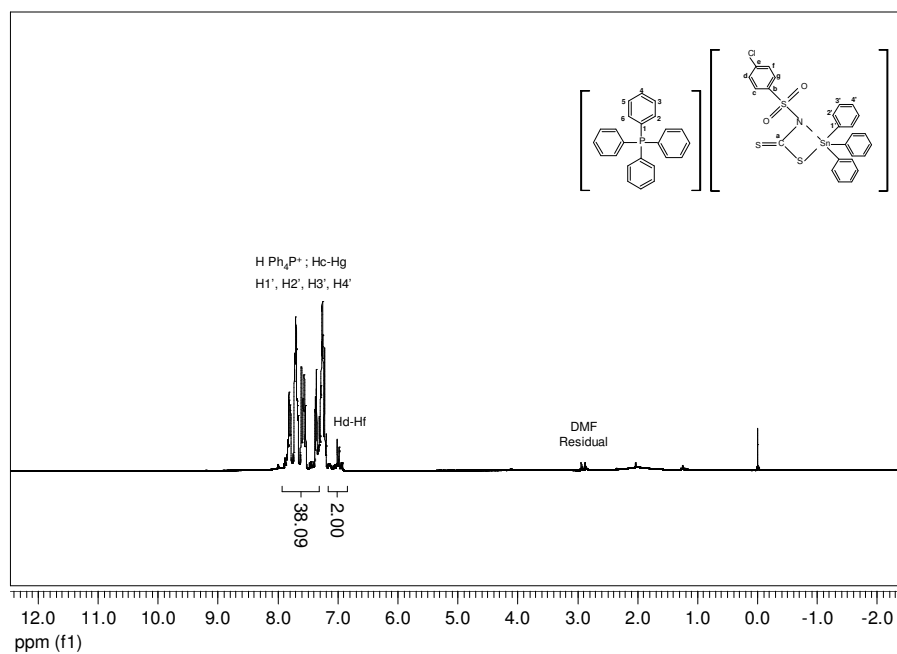
Espectro de RMN de ^{13}C do trifenil(*N*-4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) de tetrafenilfosfônio **5a** (CDCl_3 , 75 MHz)



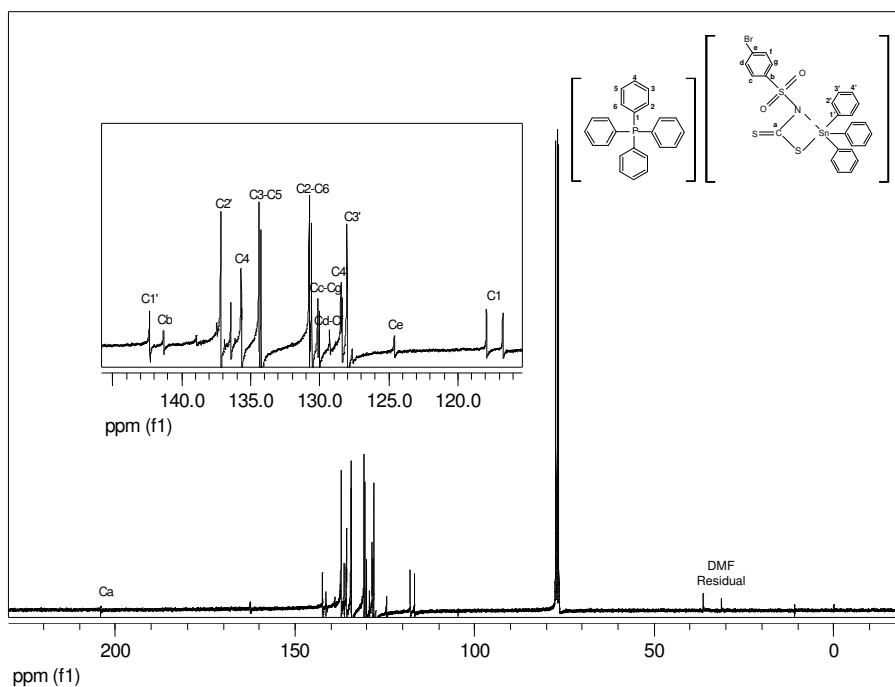
Espectro de RMN de ^1H do trifenil(*N*-4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) de tetrafenilfosfônio **5a** (CDCl_3 , 300 MHz)



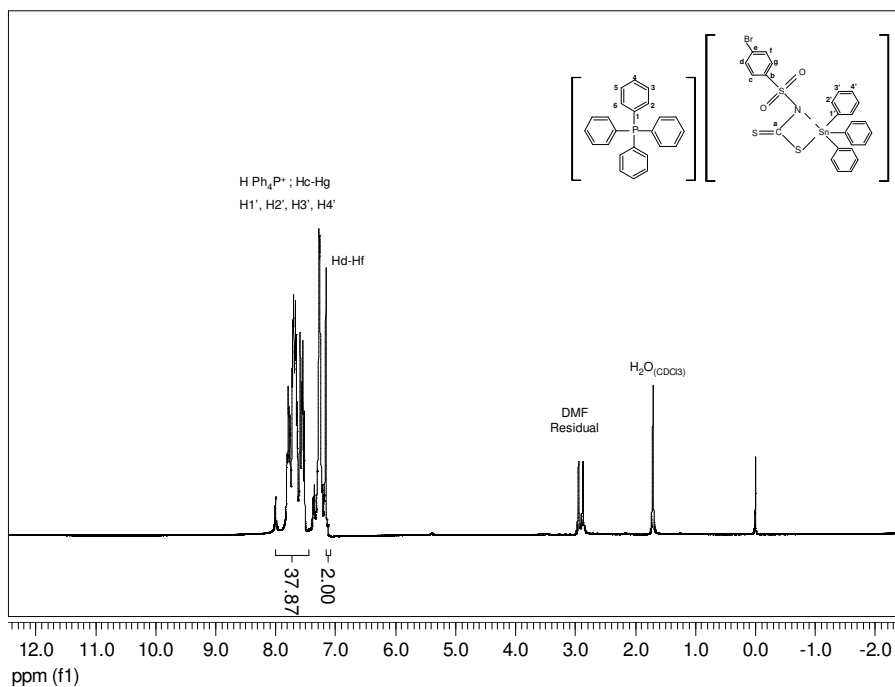
Espectro de RMN de ^{13}C do trifenil(*N*-4-clorofenilsulfonilditiocarbimato)estanato(IV) de tetrafenilfosfônio **5b** (CDCl_3 , 75 MHz)



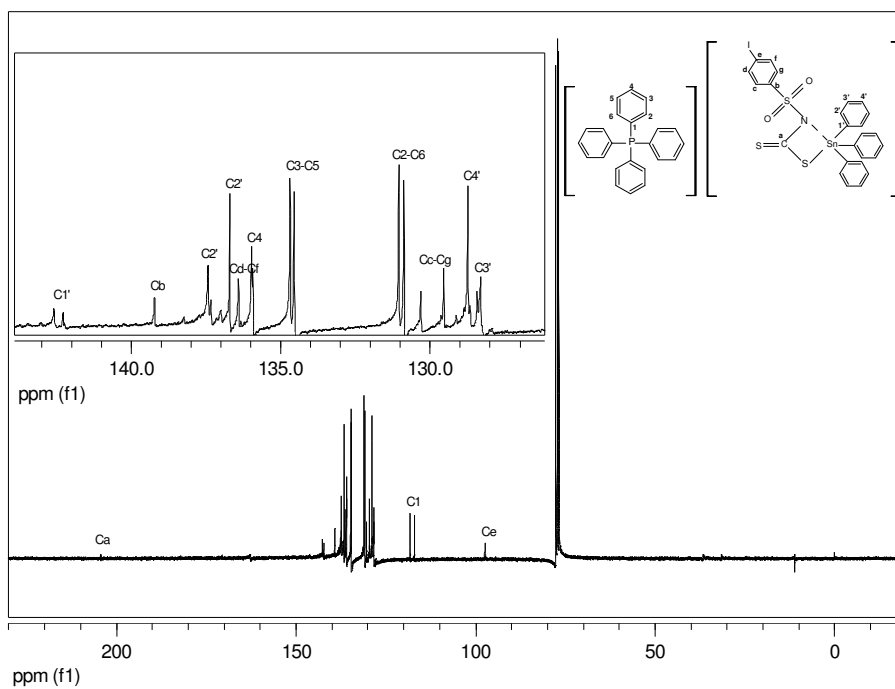
Espectro de RMN de ^1H do trifenil(*N*-4-clorofenilsulfonilditiocarbimato)estanato(IV) de tetrafenilfosfônio **5b** (CDCl_3 , 300 MHz)



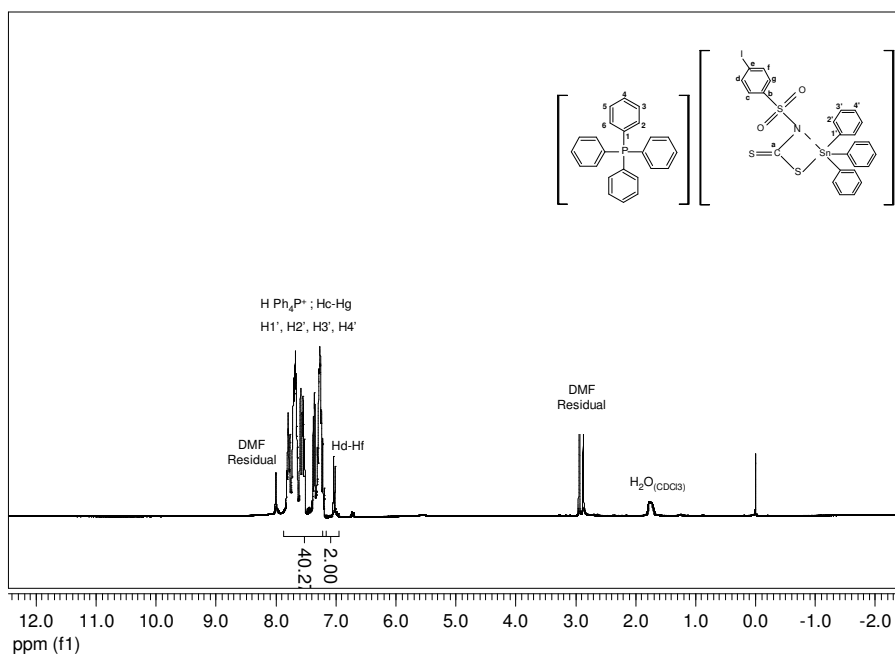
Espectro de RMN de ^{13}C do trifenil(*N*-4-bromofenilsulfonilditiocarbimato)estano(IV) de tetrafenilfosfônio **5c** (CDCl_3 , 75 MHz)



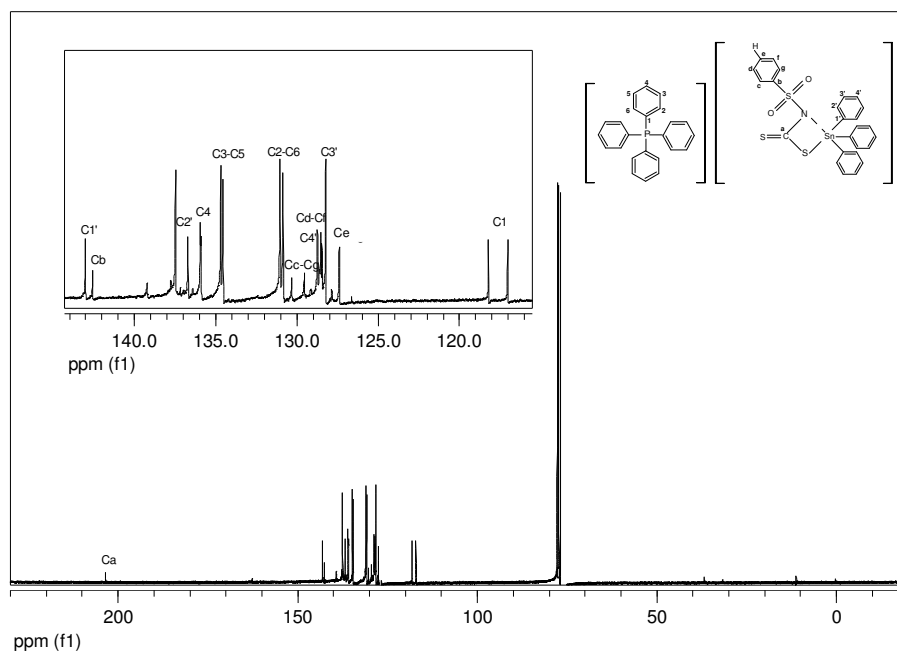
Espectro de RMN de ^1H do trifenil(*N*-4-bromofenilsulfonilditiocarbimato)estano(IV) de tetrafenilfosfônio **5c** (CDCl_3 , 300 MHz)



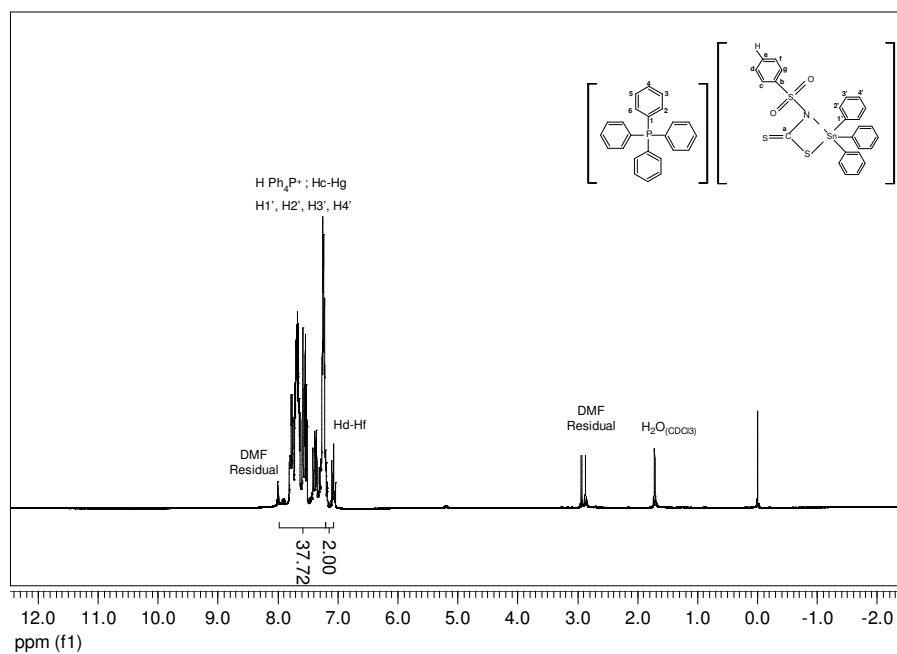
Espectro de RMN de ^{13}C do trifetil(*N*-4-iodofenilsulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) de tetrafenilfosfônio **5d** (CDCl_3 , 75 MHz)



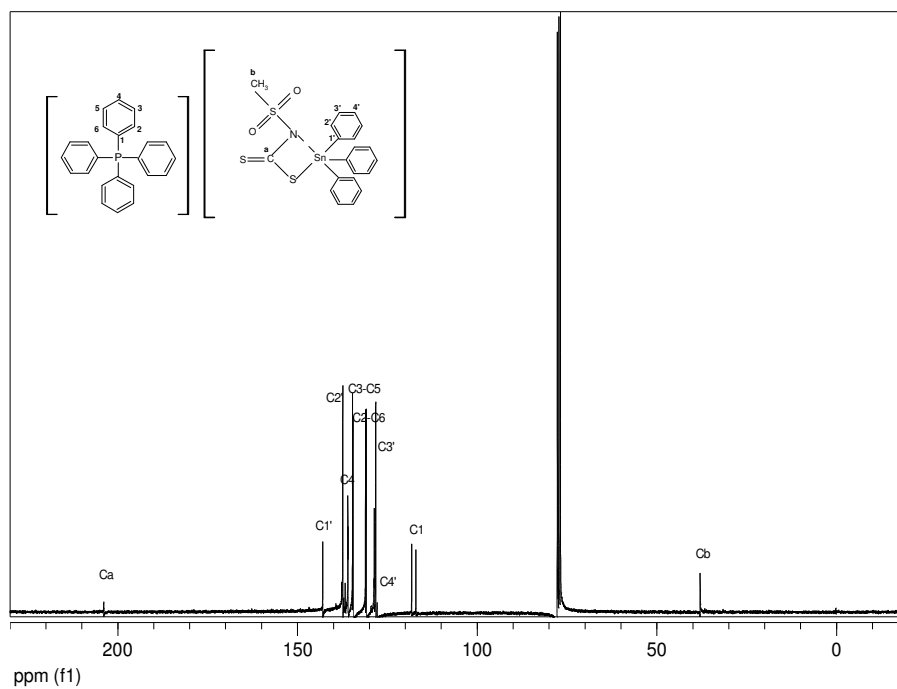
Espectro de RMN de ^1H do trifetil(*N*-4-iodofenilsulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) de tetrafenilfosfônio **5d** (CDCl_3 , 300 MHz)



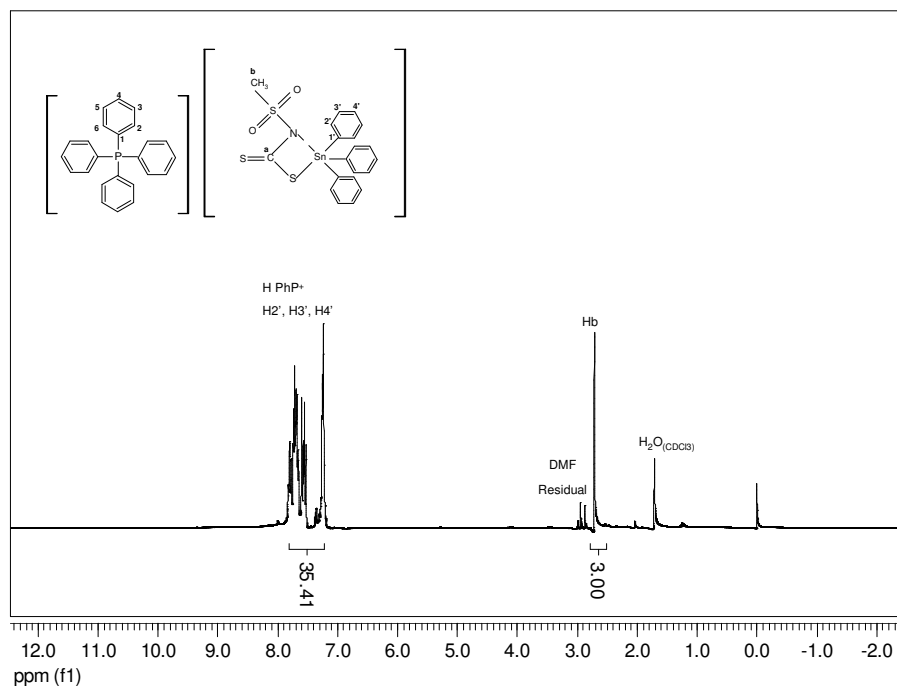
Espectro de RMN de ^{13}C do trifetil(*N*-fenilsulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) de tetrafenilfosfônio **5e** (CDCl_3 , 75 MHz)



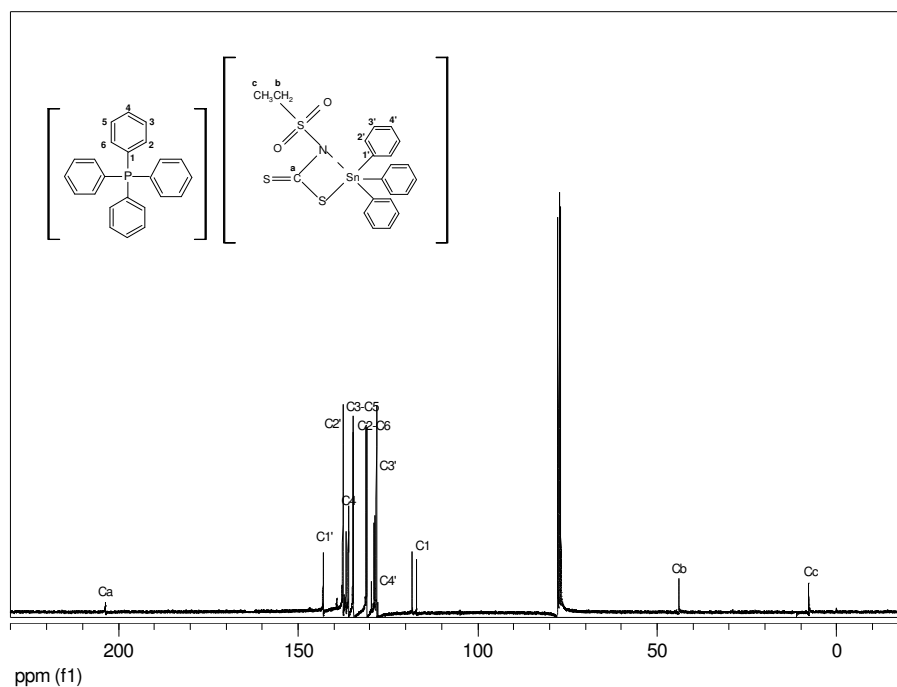
Espectro de RMN de ^1H do trifetil(*N*-fenilsulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) de tetrafenilfosfônio **5e** (CDCl_3 , 300 MHz)



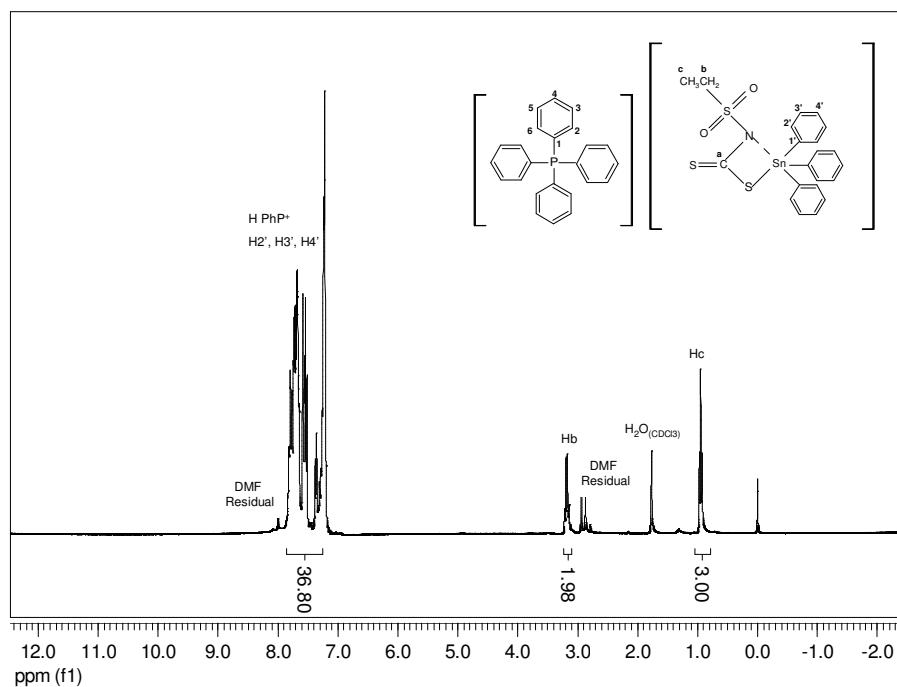
Espectro de RMN de ^{13}C do trifetil(*N*-metilsulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) de tetrafenilfosfônio **5f** (CDCl_3 , 75 MHz)



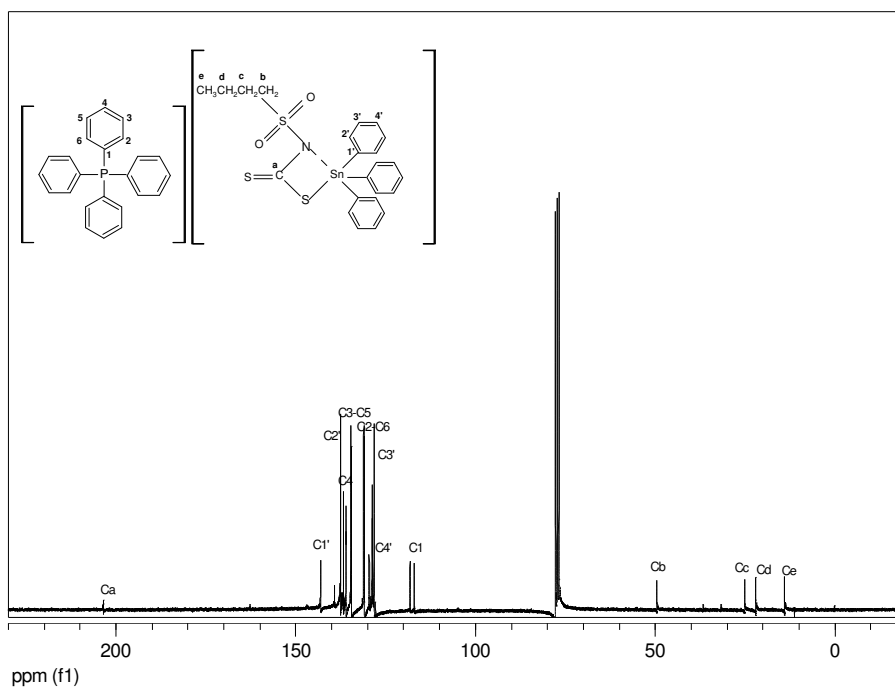
Espectro de RMN de ^1H do trifetil(*N*-metilsulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) de tetrafenilfosfônio **5f** (CDCl_3 , 300 MHz)



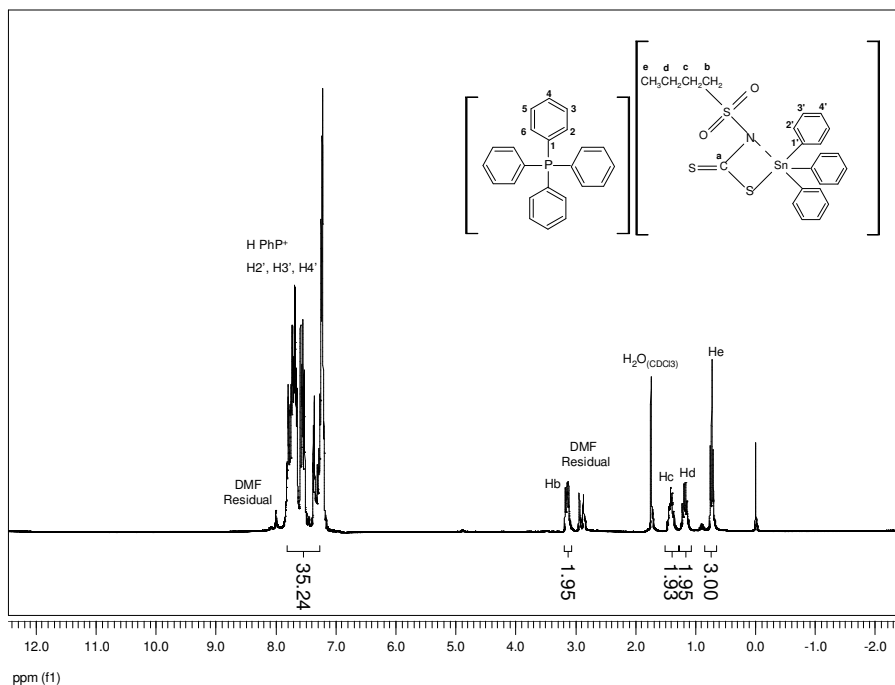
Espectro de RMN de ^{13}C do trifenil(*N*-etilsulfoniditiocarbamato)estanato(IV) de tetrafenilfosfônio **5g** (CDCl_3 , 75 MHz)



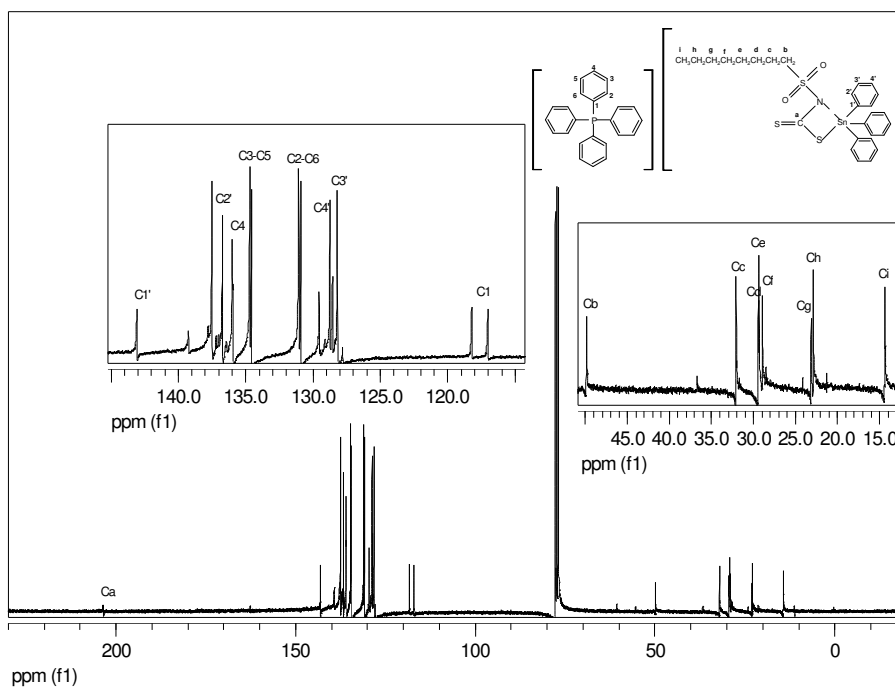
Espectro de RMN de ^1H do trifenil(*N*-etilsulfoniditiocarbamato)estanato(IV) de tetrafenilfosfônio **5g** (CDCl_3 , 300 MHz)



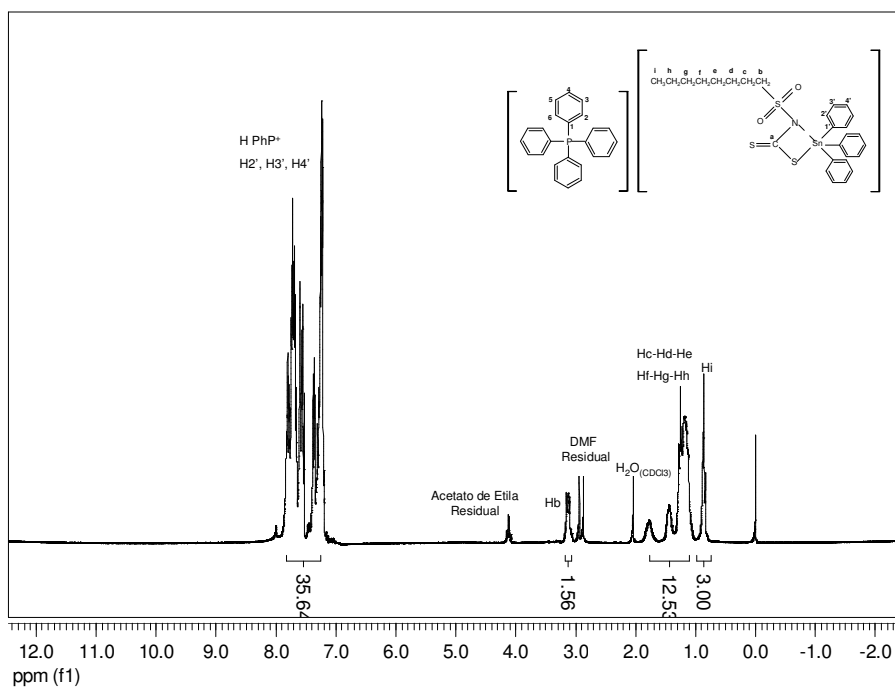
Espectro de RMN de ^{13}C do trifenil(*N*-butilsulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) de tetrafenilfosfônio **5h** (CDCl_3 , 75 MHz)



Espectro de RMN de ^1H do trifenil(*N*-butilsulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) de tetrafenilfosfônio **5h** (CDCl_3 , 300 MHz)

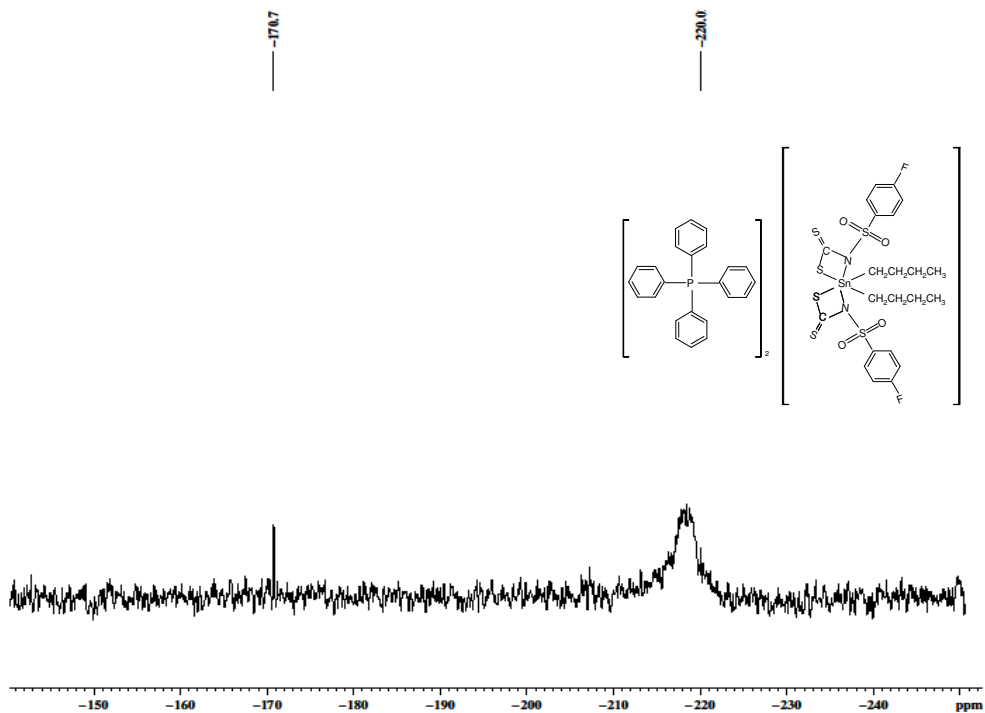


Espectro de RMN de ^{13}C do trifenil(*N*-octilsulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) de tetrafenilfosfônio **5i** (CDCl_3 , 75 MHz)

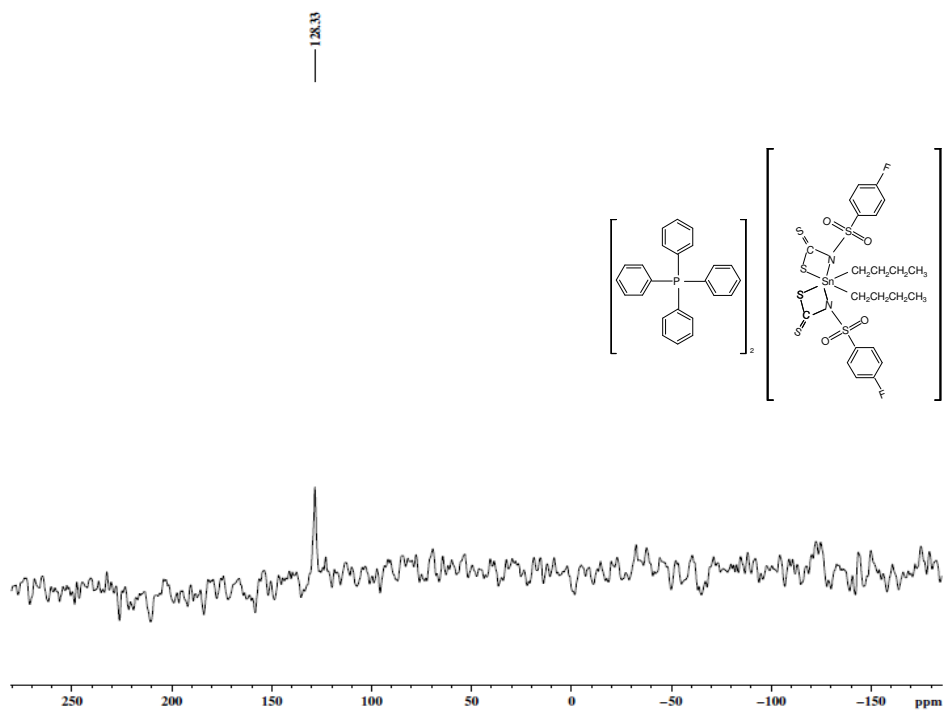


Espectro de RMN de ^1H do trifenil(*N*-octilsulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) de tetrafenilfosfônio **5i** (CDCl_3 , 300 MHz)

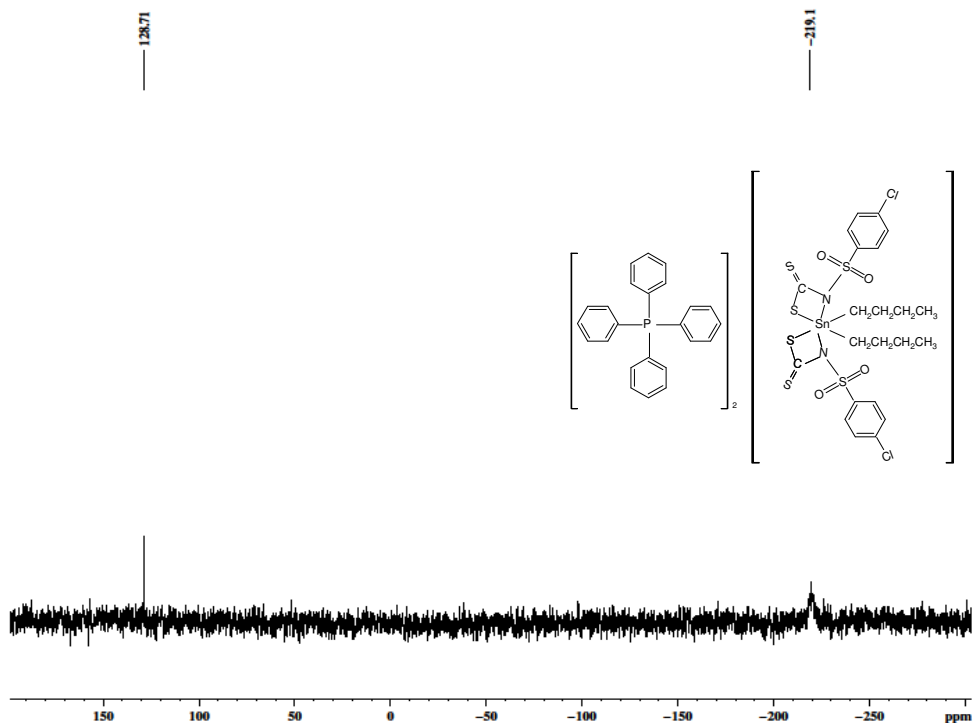
7. ANEXO D: ESPECTROS DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ^{119}Sn



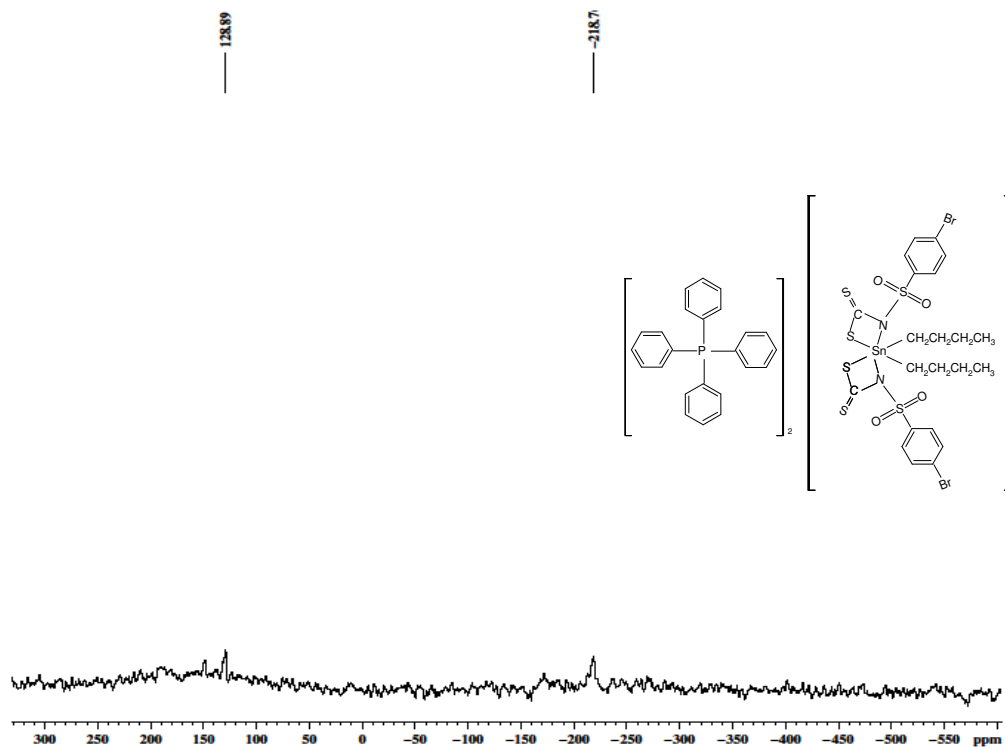
Espectro de RMN de ^{119}Sn do dibutilbis(*N*-4-fluorofenilsulfoniliditiocarbimato)estanato(IV) de tetrafenilfosfônio **3a** (CDCl_3 , 75 MHz)



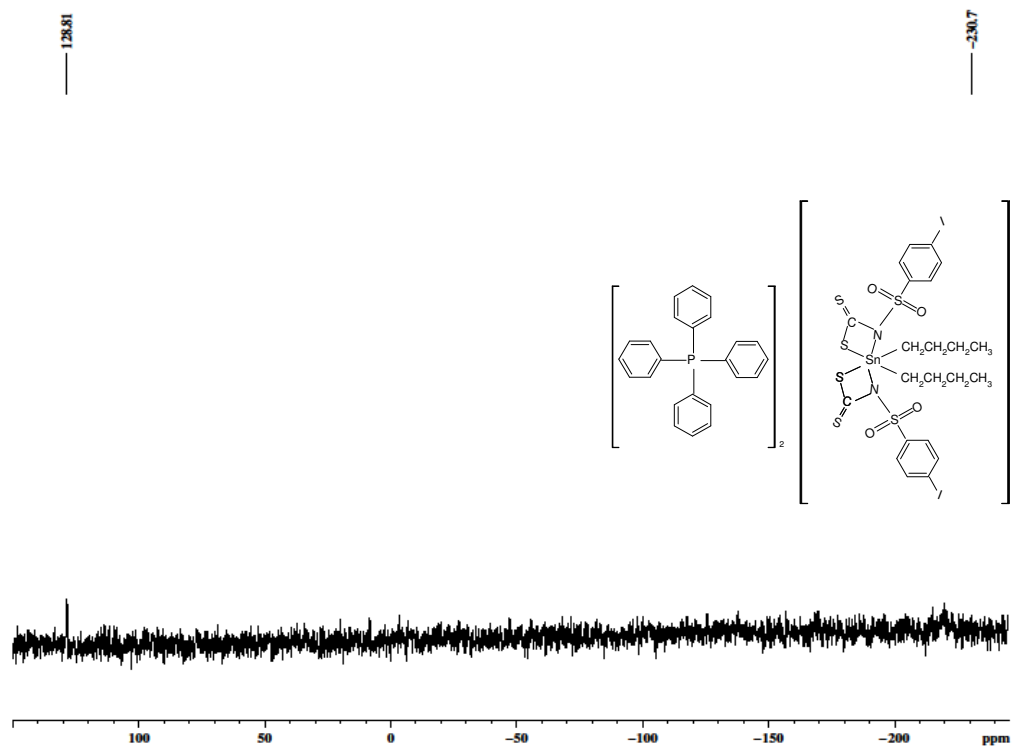
Espectro de RMN de ^{119}Sn do dibutilbis(*N*-4-fluorofenilsulfoniliditiocarbimato)estanato(IV) de tetrafenilfosfônio **3a** (CDCl_3 , 75 MHz)



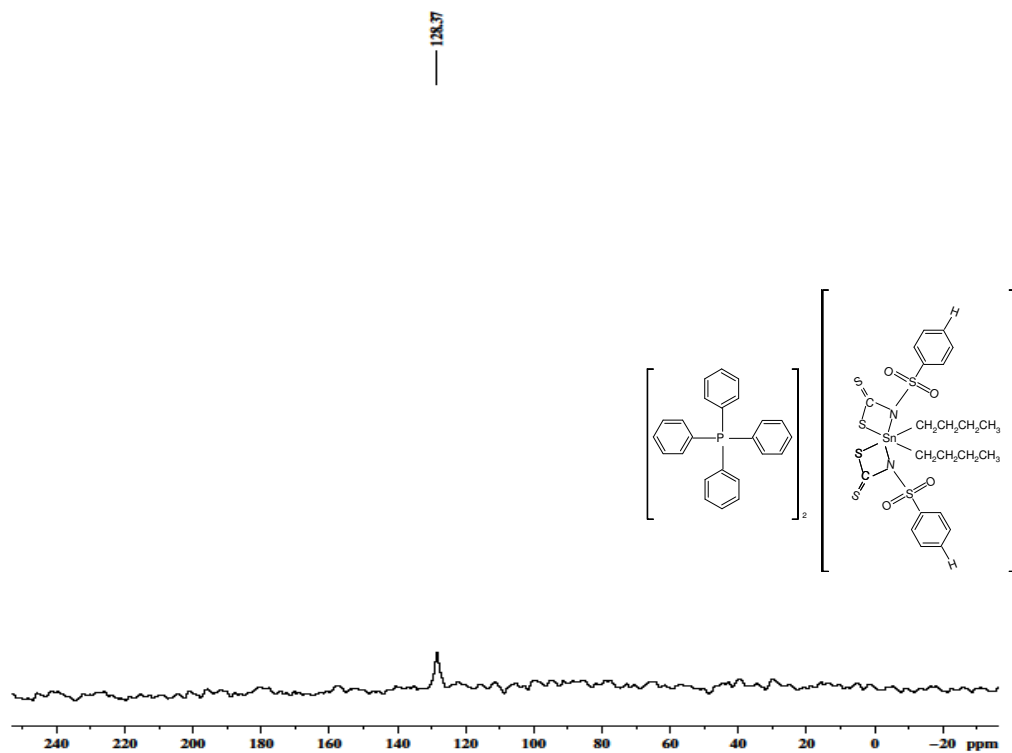
Espectro de RMN de ^{119}Sn do dibutilbis(*N*-4-clorofenilsulfonilditiocarbimato)estanato(IV) de tetrafenilfosfônio **3b** (CDCl_3 , 75 MHz)



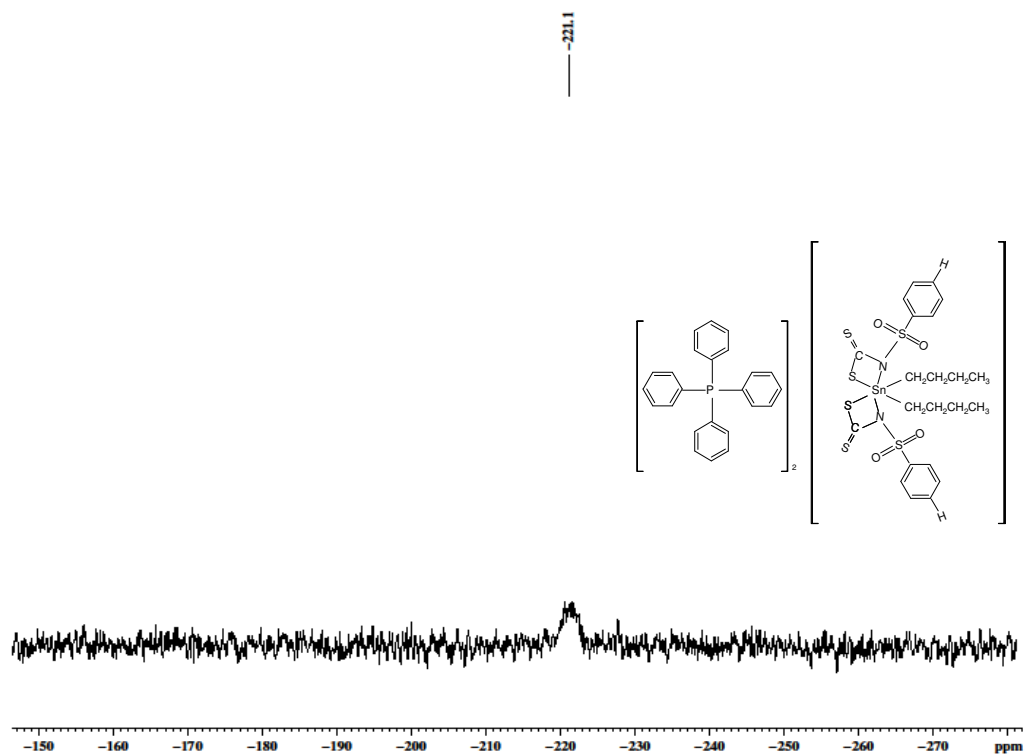
Espectro de RMN de ^{119}Sn do dibutilbis(*N*-4-bromofenilsulfonilditiocarbimato)estanato(IV) de tetrafenilfosfônio **3c** (CDCl_3 , 75 MHz)



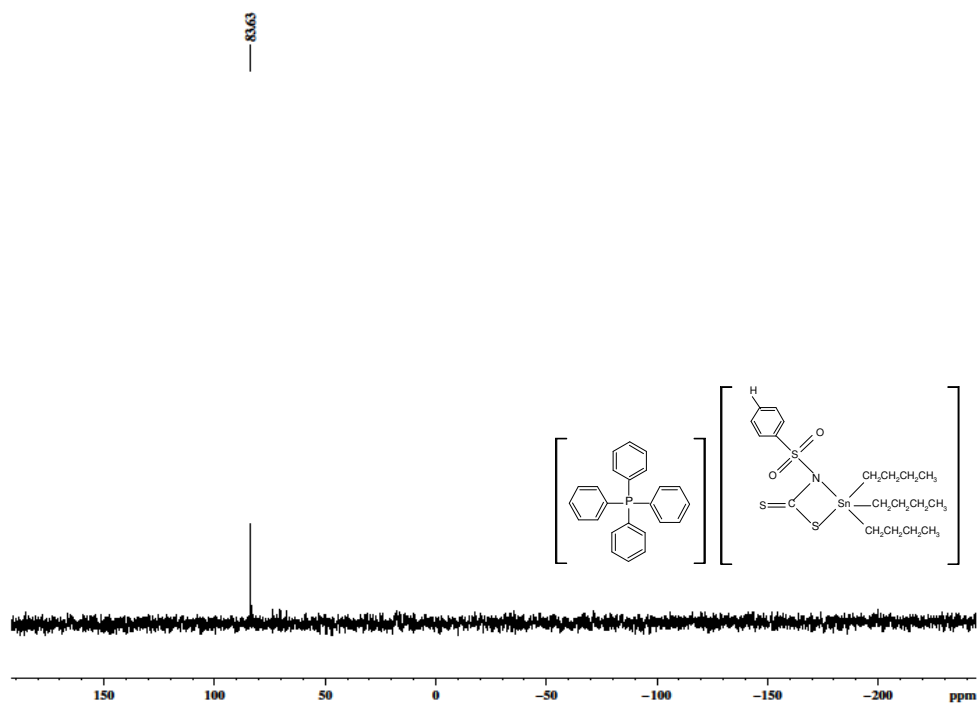
Espectro de RMN de ^{119}Sn do dibutilbis(*N*-4-iodofenilsulfonilditiocarbimato)estano(IV) de tetrafenilfosfônio **3d** (CDCl_3 , 75 MHz)



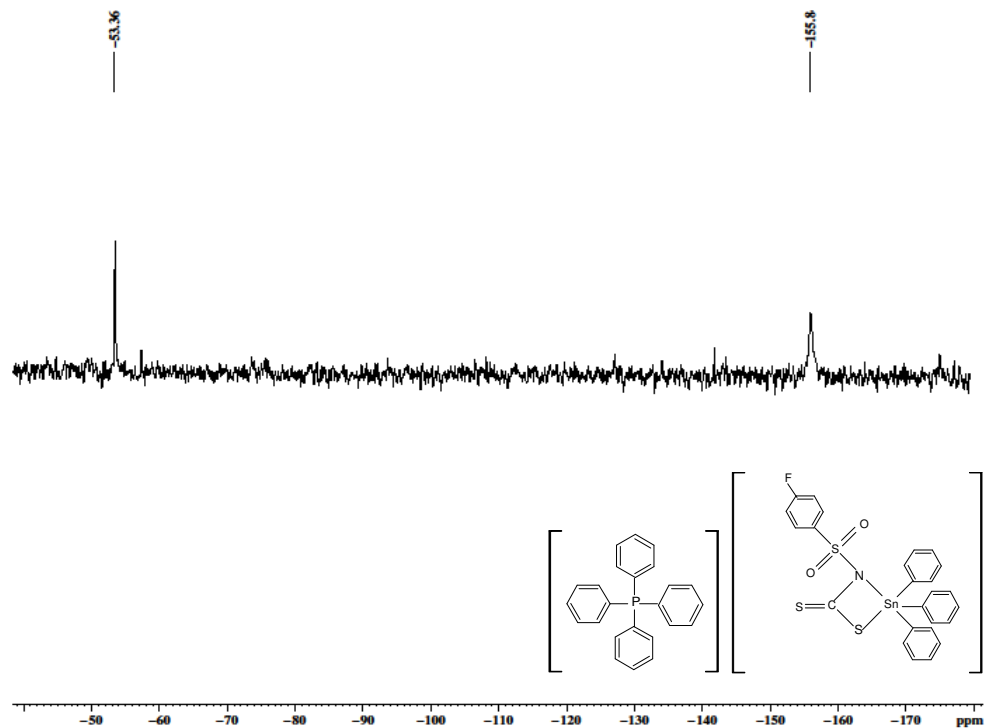
Espectro de RMN de ^{119}Sn do dibutilbis(*N*-fenilsulfonilditiocarbimato)estano(IV) de tetrafenilfosfônio **3e** (CDCl_3 , 75 MHz)



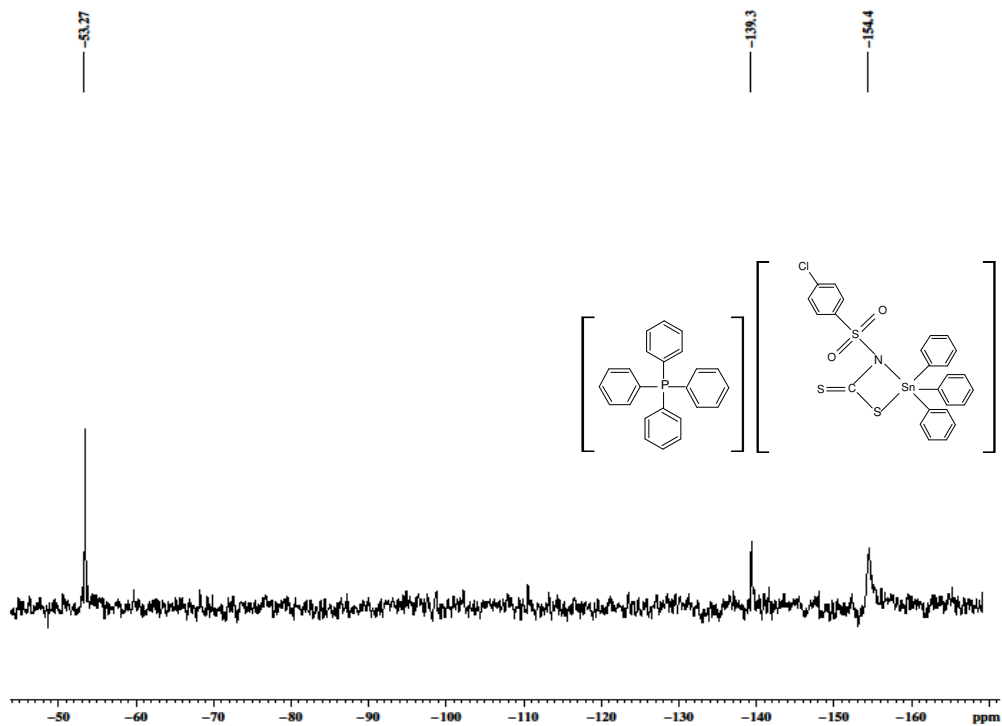
Espectro de RMN de ^{119}Sn do dibutilbis(*N*-fenilsulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) de tetrafenilfosfônio **3e** (CDCl_3 , 75 MHz)



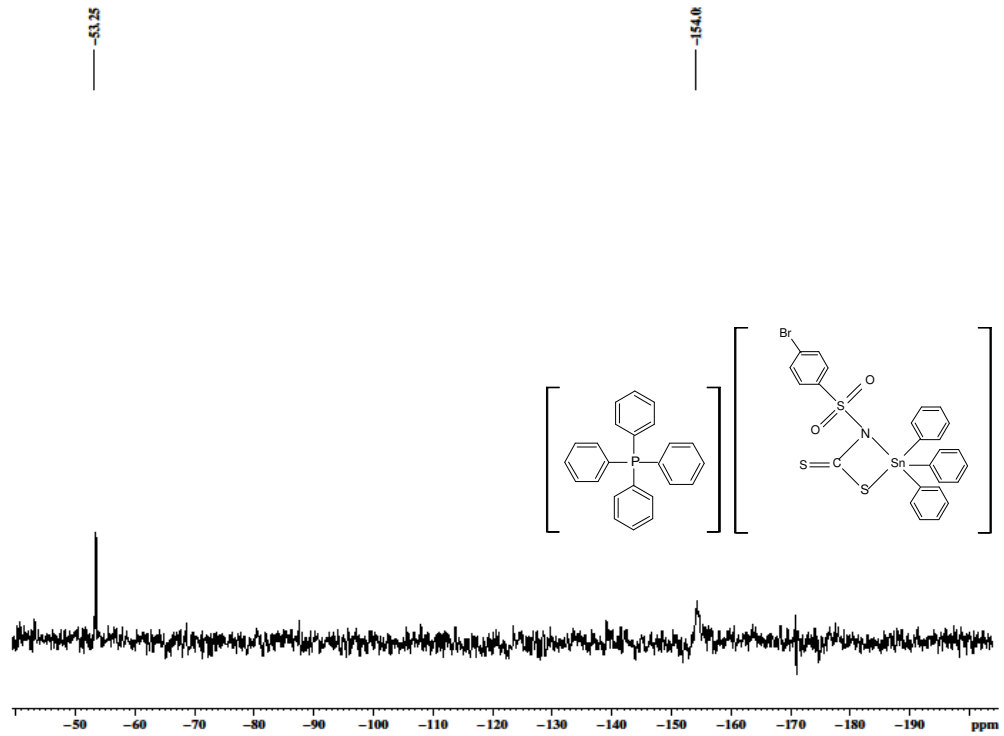
Espectro de RMN de ^{119}Sn do tributil(*N*-fenilsulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) de tetrafenilfosfônio **4e** (CDCl_3 , 75 MHz)



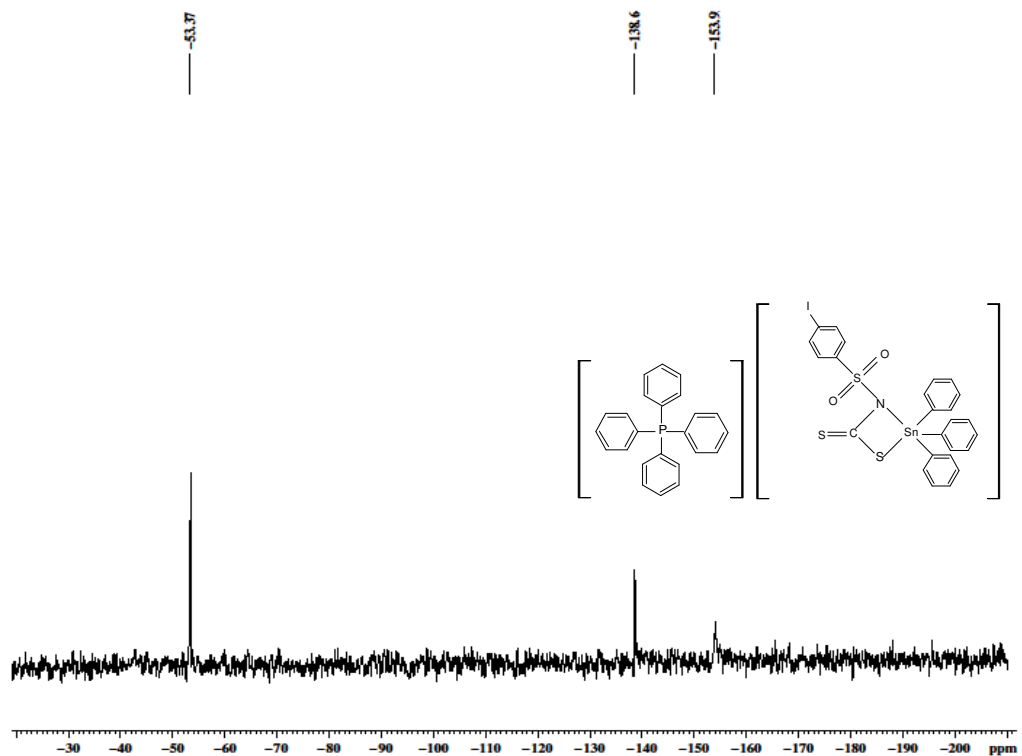
Espectro de RMN de ^{119}Sn do trifenil(*N*-4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) de tetrafenilfosfônio **5a** (CDCl_3 , 75 MHz)



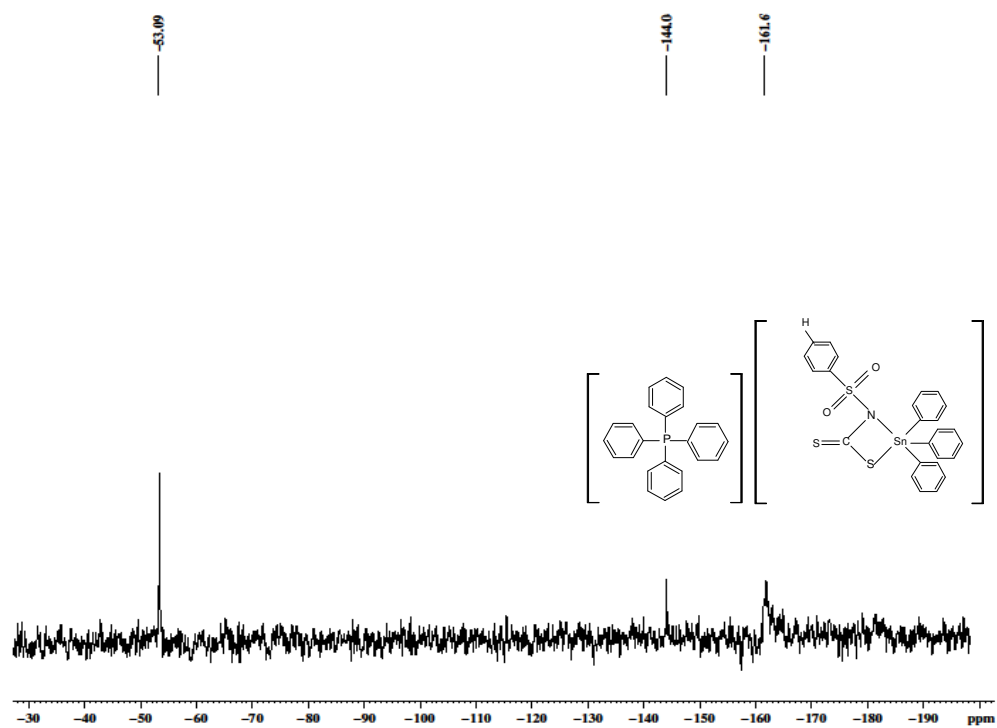
Espectro de RMN de ^{119}Sn do trifenil(*N*-4-clorofenilsulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) de tetrafenilfosfônio **5b** (CDCl_3 , 75 MHz)



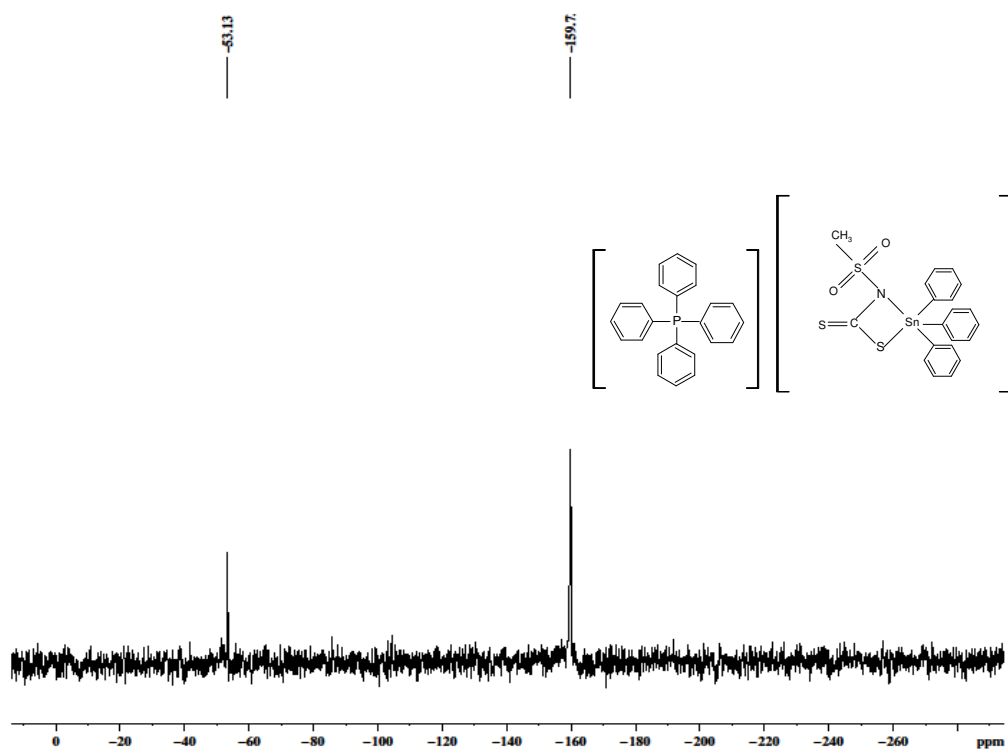
Espectro de RMN de ^{119}Sn do trifetil(*N*-4-bromofenilsulfonilditiocarbimato)estano(IV) de tetrafenilfosfônio **5c** (CDCl_3 , 75 MHz)



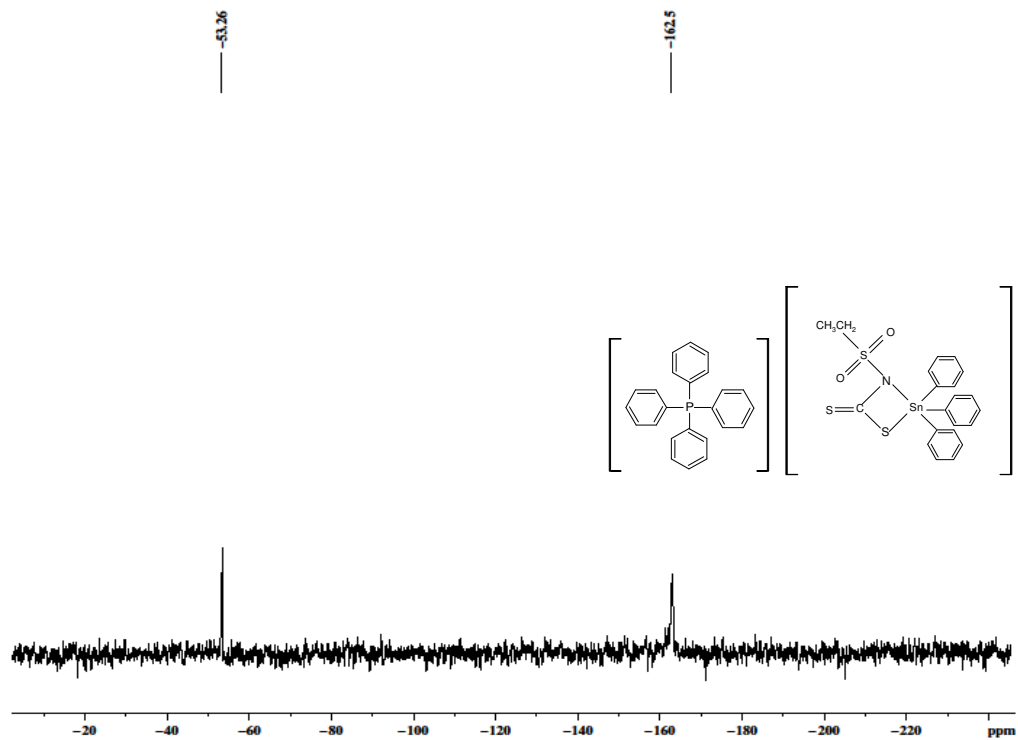
Espectro de RMN de ^{119}Sn do trifetil(*N*-4-iodofenilsulfonilditiocarbimato)estano(IV) de tetrafenilfosfônio **5d** (CDCl_3 , 75 MHz)



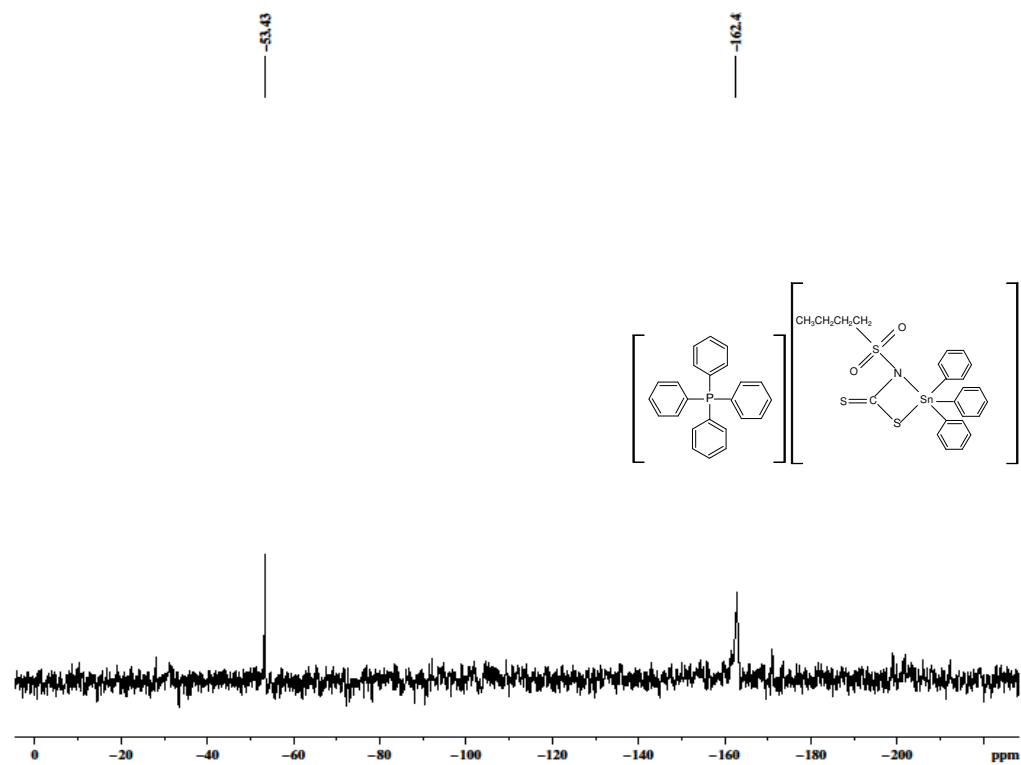
Espectro de RMN de ^{119}Sn do trifetil(*N*-fenilsulfonilditiocarbimato)estanato(IV) de tetrafenilfosfônio **5e** (CDCl_3 , 75 MHz)



Espectro de RMN de ^{119}Sn do trifetil(*N*-metilsulfonilditiocarbimato)estanato(IV) de tetrafenilfosfônio **5f** (CDCl_3 , 75 MHz)



Espectro de RMN de ^{119}Sn do trifenil(*N*-etilsulfonilditiocarbimato)estanato(IV) de tetrafenilfosfônio **5g** (CDCl_3 , 75 MHz)



Espectro de RMN de ^{119}Sn do trifenil(*N*-butilsulfonilditiocarbimato)estanato(IV) de tetrafenilfosfônio **5h** (CDCl_3 , 75 MHz)

8. ANEXO E: MATERIAL SUPLEMENTAR

EXPERIMENTOS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Dibutilbis(*N*-fenilsulfonilditiocarbimato)estanato(IV) de tetrafenilfosfônio (**3e**)

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

Identification code	3e
Empirical formula	C ₇₀ H ₆₈ N ₂ O ₄ P ₂ S ₆ Sn
Formula weight	1374.25
Temperature	150(2) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system, space group	monoclinic, C 1 2/c 1
Unit cell dimensions	a = 30.8572(18) Å α = 90°. b = 11.7255(5) Å β = 119.876(8)°. c = 20.7717(13) Å γ = 90°.
Volume	6516.8(6) Å ³
Z	4
Calculated density	1.401 Mg/m ³
Absorption coefficient	5.775 mm ⁻¹
F(000)	2840
Crystal size	0.32 x 0.30 x 0.08 mm
Theta range for data collection	3.30 to 62.53°.
Limiting indices	-31<=h<=34, -13<=k<=7, -22<=l<=23
Reflections collected / unique	9258 / 5051 [R(int) = 0.0485]
Completeness to theta = 62.53	97.1 %
Absorption correction	multi-scan
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5051 / 0 / 384
Goodness-of-fit on F ²	1.019
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0588, wR2 = 0.1556
R indices (all data)	R1 = 0.0765, wR2 = 0.1698
Largest diff. peak and hole	2.290 and -1.410 e.Å ⁻³

Table 2. Bond lengths [Å] and angles [°] for **3e**.

C(1)-C(2)	1.379(8)	C(117)-C(118)	1.388(8)
C(1)-C(6)	1.393(7)	C(119)-C(120)	1.375(8)
C(1)-S(1)	1.783(5)	C(119)-C(124)	1.409(8)
C(2)-C(3)	1.373(8)	C(119)-P(101)	1.800(6)
C(3)-C(4)	1.392(9)	C(120)-C(121)	1.387(8)
C(4)-C(5)	1.380(8)	C(121)-C(122)	1.374(9)
C(5)-C(6)	1.379(8)	C(122)-C(123)	1.382(9)
C(7)-N(1)	1.344(7)	C(123)-C(124)	1.375(8)
C(7)-S(3)	1.684(5)	N(1)-S(1)	1.611(4)
C(7)-S(2)	1.757(5)	N(1)-Sn(1)	2.578(4)
C(8)-C(9)	1.542(8)	O(1)-S(1)	1.437(4)
C(8)-Sn(1)	2.141(5)	O(2)-S(1)	1.447(5)
C(9)-C(10)	1.501(8)	S(2)-Sn(1)	2.5219(12)
C(10)-C(11)	1.527(8)	Sn(1)-C(8)#1	2.141(5)
C(101)-C(106)	1.388(8)	Sn(1)-S(2)#1	2.5219(12)
C(101)-C(102)	1.391(7)	Sn(1)-N(1)#1	2.578(4)
C(101)-P(101)	1.801(5)	C(2)-C(1)-C(6)	121.9(5)
C(102)-C(103)	1.376(8)	C(2)-C(1)-S(1)	119.2(4)
C(103)-C(104)	1.386(8)	C(6)-C(1)-S(1)	118.5(4)
C(104)-C(105)	1.368(8)	C(3)-C(2)-C(1)	118.6(5)
C(105)-C(106)	1.401(8)	C(2)-C(3)-C(4)	120.7(6)
C(107)-C(112)	1.389(7)	C(5)-C(4)-C(3)	119.7(5)
C(107)-C(108)	1.395(7)	C(6)-C(5)-C(4)	120.6(5)
C(107)-P(101)	1.810(5)	C(5)-C(6)-C(1)	118.5(5)
C(108)-C(109)	1.373(8)	N(1)-C(7)-S(3)	128.9(4)
C(109)-C(110)	1.385(8)	N(1)-C(7)-S(2)	111.3(3)
C(110)-C(111)	1.394(8)	S(3)-C(7)-S(2)	119.8(3)
C(111)-C(112)	1.385(7)	C(9)-C(8)-Sn(1)	116.4(4)
C(113)-C(114)	1.374(8)	C(10)-C(9)-C(8)	112.5(5)
C(113)-C(118)	1.385(8)	C(9)-C(10)-C(11)	112.8(5)
C(113)-P(101)	1.804(5)	C(106)-C(101)-C(102)	119.6(5)
C(114)-C(115)	1.382(8)	C(106)-C(101)-P(101)	119.9(4)
C(115)-C(116)	1.373(8)	C(102)-C(101)-P(101)	120.5(4)
C(116)-C(117)	1.378(9)	C(103)-C(102)-C(101)	120.5(5)

C(102)-C(103)-C(104)	120.0(5)	O(1)-S(1)-N(1)	113.1(3)
C(105)-C(104)-C(103)	120.1(6)	O(1)-S(1)-O(2)	117.6(3)
C(104)-C(105)-C(106)	120.5(5)	O(2)-S(1)-N(1)	104.6(2)
C(101)-C(106)-C(105)	119.2(5)	O(1)-S(1)-C(1)	106.8(3)
C(112)-C(107)-C(108)	120.2(5)	O(2)-S(1)-C(1)	105.7(3)
C(112)-C(107)-P(101)	119.1(4)	N(1)-S(1)-C(1)	108.7(2)
C(108)-C(107)-P(101)	120.6(4)	C(8)-Sn(1)-C(8)#1	130.0(3)
C(109)-C(108)-C(107)	119.5(5)	C(8)-Sn(1)-S(2)#1	106.89(16)
C(108)-C(109)-C(110)	120.5(5)	C(8)#1-Sn(1)-S(2)#1	107.55(15)
C(109)-C(110)-C(111)	120.5(5)	C(8)-Sn(1)-S(2)	107.55(15)
C(112)-C(111)-C(110)	119.1(5)	C(8)#1-Sn(1)-S(2)	106.89(16)
C(111)-C(112)-C(107)	120.2(5)	S(2)#1-Sn(1)-S(2)	91.01(6)
C(114)-C(113)-C(118)	120.5(5)	C(8)-Sn(1)-N(1)#1	83.17(18)
C(114)-C(113)-P(101)	118.7(4)	C(8)#1-Sn(1)-N(1)#1	83.43(18)
C(118)-C(113)-P(101)	120.3(4)	S(2)#1-Sn(1)-N(1)#1	60.53(10)
C(113)-C(114)-C(115)	120.1(5)	S(2)-Sn(1)-N(1)#1	151.53(10)
C(116)-C(115)-C(114)	119.9(6)	C(8)-Sn(1)-N(1)	83.43(19)
C(115)-C(116)-C(117)	120.1(6)	C(8)#1-Sn(1)-N(1)	83.17(18)
C(116)-C(117)-C(118)	120.5(6)	S(2)#1-Sn(1)-N(1)	151.53(10)
C(113)-C(118)-C(117)	118.9(5)	S(2)-Sn(1)-N(1)	60.53(10)
C(120)-C(119)-C(124)	120.2(5)	N(1)#1-Sn(1)-N(1)	147.94(19)
C(120)-C(119)-P(101)	120.2(4)	C(119)-P(101)-C(101)	111.8(2)
C(124)-C(119)-P(101)	119.6(4)	C(119)-P(101)-C(113)	107.3(3)
C(119)-C(120)-C(121)	119.5(5)	C(101)-P(101)-C(113)	110.1(2)
C(122)-C(121)-C(120)	120.8(6)	C(119)-P(101)-C(107)	107.6(2)
C(121)-C(122)-C(123)	119.7(6)	C(101)-P(101)-C(107)	109.4(2)
C(124)-C(123)-C(122)	120.7(5)	C(113)-P(101)-C(107)	110.2(7)
C(123)-C(124)-C(119)	119.1(5)	N(1)-C(013)-S(2)	111.2(3)
C(7)-N(1)-S(1)	125.9(4)		
S(3)-C(013)-S(2)	119.9(3)		
C(12)-C(13)-C(14)	120.1(5)		
C(7)-N(1)-Sn(1)	98.2(3)		
S(1)-N(1)-Sn(1)	134.6(2)		
C(7)-S(2)-Sn(1)	89.95(17)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 - x,y,-z+1/2.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ESTUDOS TÉCNICOS DE AGRICULTURA, ABETA, São Paulo, **Manual de Fitopatologia**, SP, Brasil, 1967. 159p.

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

ALVES, L. C. **Síntese, caracterização, estudo da atividade aceleradora na vulcanização da borracha natural e da atividade antifúngica de dissulfetos e complexos de zinco com ditiocarbimatos**. 2009. 288f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica)-Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, 2009.

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

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

BADAWI, A. M.; EL-SHARKAWY, H.; ISMAIL, D. A. Synthesis, characterization, and antitumor activity of four sulphonamide compounds, **Australian Journal of Basic and Applied Sciences**, v. 2, n. 2, p.301-309, 2008.

BAILEY, A. J.; JEGGER, J. M. *Colletotrichum: biology, pathology and control*. Oxford: **British Society for Plant Pathology**, p.88-120, 1992.

BARBOSA, L. C. A. **Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. 6ª ed. Editora: UFV, 2007. 189 p.

BASTOS, L. H. P.; Góes, H. C. A.; Cardoso, M. H. W. M.; Gouvêa, A. V.; Dias, D. P.; Almeida, R. R. R.; Nóbrega, A.; Abrantes, S.; Ensaio de proficiência para análise de ditiocarbimatos em polpa de banana, **Química Nova**, vol.30, n.1, p. 32-35, 2007

BAUL, T. S. B.; MASHARING, C.; RUISI, G.; JIRÁSKO, R.; HOLCAPEK, M.; VOS, D.; WOLSTENHOLME, D.; LINDEN, A.; Self-assembly of extended Schiff base amino acetate skeletons, 2-[[*(2Z)*-(3-hydroxy-1-methyl-2 butenylidene)]-amino} phenylpropionate and 2-[[*(E)*-1-(2-hydroxyaryl)alkylidene]amino} phenylpropionate skeletons incorporating organotin(IV) moieties: Synthesis, spectroscopic characterization, crystal structures, and *in vitro* cytotoxic activity; **Journal of Organometallic Chemistry**, v.692, p.4849-4862, 2007.

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

COSTA, G. A. A.; SILVA, M. C.; SILVA, A. C. B.; LIMA, G. M.; LAGO, R. M.; SANSIVIERO, M. T. C.; Thermal decomposition of sulfur-containing organotin molecular precursors to produce phase-pure SnS, **Physical Chemistry Chemical Physics**, 2, p. 5708-5711, 2000.

COTTON, F. A.; HARRIS, C. B. **Inorganic Chemistry**, v. 7, p. 2140, 1968.

COUCOVANIS, D. The chemistry of the dithioacid and 1,1 dithiolate complex. **Progress in inorganic chemistry (II)**. p.233-272, 1969.

CUNHA, L. M. G. **Síntese de complexos de metais com ditiocarbimatos e estudo de sua atividade como aceleradores na vulcanização da borracha natural**. 2008. 171f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica)-Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, 2008.

CUNHA, L.M.G.; RUBINGER, M.M.M.; SABINO, L.L.Y.V.; OLIVEIRA, R.L.; Synthesis, crystal structure and spectroscopic characterization of bis(dithiocarbimato)-níquel(II) complexes: A new class of vulcanization accelerators. **Polyhedron**, v.29, p. 2278-2282, 2010.

DUONG, Q.; SONG, X.; MITROJORGJI, E.; GORDON, S.; ENG, G.; Larvicidal and structural studies of some triphenyl-and tricyclohexyltin *para*- substituted benzoates, **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 691, p.1775-1779, 2006.

EVANS, C. J.; KARPEL, S.; J. Organomet. Chem. Library 16, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterda, (1995).

FISCHER, I. H.; LOURENÇO, S. A.; AMORIM, L.; Doenças pós-colheita em citros e caracterização da população fúngica ambiental no mercado atacadista de São Paulo. **Tropical Plant Pathology**, 33, 3, p. 219-226, 2008.

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

GIELEN, M.; Tin-based antitumour drugs, **Coordination Chemistry Reviews**, 151, p.41-51, 1996.

GODOI, A. F. L.; SILVA, S.; FAVORETO, R.; Contaminação ambiental por compostos organoestânicos, **Química Nova**, 26, p.708-716, 2003.

GOWDA, B. T.; JYOTHI, K. D'SOUZA, J. D. Infrared and NMR spectra of arylsulphonamides, 4-X-C₆H₄SO₂NH₂ and i-X, j-YC₆H₄SO₂NH₂ (X=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.

IMA (Instituto Mineiro de Agropecuária), **Agrotóxicos Aptos para Comercialização no Estado de Minas Gerais** - 09 de Agosto de 2010 – Gerência de Defesa Sanitária Vegetal - GDV - Setor de Agrotóxico, Disponível em: <http://www.ima.mg.gov.br/cadastro-agrotóxico>; Acesso em: 17 de dez. de 2010.

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

KAZOS, E. A.; STALIKAS, C. D.; NANOS, C. G.; KONIDARI, C. N. Determination of dithiocarbamate fungicide propineb and its main metabolite propylenethiourea in airborne samples. **Chemosphere**, v.68, p. 2104-2110, 2007.

KHAN, S.; NAMI, S.A.A.; SIDDIQI, K.S.; Mononuclear indolyldithiocarbamates of SnCl₄ and R₂SnCl₂: Spectroscopic, thermal characterizations and cytotoxicity assays *in vitro*, **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 693, p.1049-1057, 2008.

KIMATI, H., SOAVE, J., ESQUES, A.B., KUROZAWA, C., BRIGNANI NETO, F., FERNANDES, N.G.; **Guia de Fungicidas Agrícolas**, 2.ed. Piracicaba: Livroceres, 1986. 281p.

KIMATI, H.; AMORIM, L.; REZENDE, J. A. M.; BERGAMIN FILHO, A.; CAMARGO, L. E. A.; **Manual de Fitopatologia - Doenças das plantas cultivadas**, 4. ed., Ed. Agronômica Ceres Ltda., 2005. Volume 2, Cap. 10, p.71-72

KUPPER, K. C.; GIMENES-FERNANDES, .N; GOES, A. **Controle Biológico de Colletotrichum acutatum, Agente Causal da Queda Prematura dos Frutos Cítricos**, Fitopatologia Brasileira, 2003.

JEFFRIES, P.; DODD, J.C.; JEGER, M.J.; PLUMBLEY, R.A.; The biology and control of Colletotrichum species on tropical fruit crops. **Plant Pathology**, 39, p. 343-366, 1990.

LENNÉ, J.M. **Colletotrichum disease in legumes**. In: Colletotrichum – Biology, Pathology and Control (eds. J.A. Bailey and M.J. Jeger). CAB International, Wallingford, UK: 237-249, 1992.

LIMA, M. I. P. M.; PORTELLA, J. A.; ARIAS, G.; Fungos de grãos de cereais de inverno, **Embrapa**, 2005.

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

LLORCA, J.; HOMS, N.; SALES, J.; PISCINA, P. R.; On The Reaction between Carbon Dioxide, Ethylene, and Water over Supported Platinum–Tin Catalysts. A Combined Drift–Mass Spectrometry Study, **Journal of Catalysis**, 197, p. 220-223 2001.

MAYO, D. W., PIKE, R. M., TRUMPER, P. K. **Microscale Organic Laboratory with multistep and multiscale synthesis**. 4nd ed. New York: Wiley, 2000. cap.5, p.71-74.

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

MENEZES, D.C., **Síntese e caracterização de complexos ditiocarbamatos de Sn(IV), In(III), Ga(III) e metais de transição: Decomposição térmica e perfil farmacológico in vitro**, 2008. 171f. Tese (Doutorado em Química)- Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG, Belo Horizonte -MG, 2008.

MENEZES, D.C.; VIEIRA, F.T.; LIMA, G.M; WARDELL, J.L.; CORTÉS, 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* – model for biological interaction of organotin complexes. **Applied Organometallic Chemistry**, 22, p.221-226, 2008.

MICROSOFT, **Office Excel**, parte do Microsoft Office Enterprise 2007, 2007.

MIRANDA, L.D.L., **Síntese, Caracterização e atividade antifúngica de complexos de estanho(IV) com ditiocarbimatos e dimetilestanho**. 2010. 163f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica)-Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, 2010.

NATH, M.; JAIRATH R.; ENG; SONG, X.; KUMAR, A.; Triorganotin(IV) derivatives of umbelliferone (7-hydroxycoumarin) and their adducts with 1,10-phenanthroline: synthesis, structural and biological studies, **Journal of Organometallic Chemistry**, 690, p. 134-144, 2005.

NATH, M.; SULAXNA.; SONG, X.; ENG, GEORGE.; Organotin(IV) triazolates: Synthesis and their spectral characterization, **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 691, p.1649-1657, 2006.

NATH, M.; SAINI, P. K.; KUMAR, A.; New di- and triorganotin(IV) complexes of tripodal Schiff base ligand containing three imidazole arms: Synthesis, structural characterization, anti-inflammatory activity and thermal studies, **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 695, p.1353-1362, 2010.

NICHIO, N.; CASELLA, M. L.; SANTORI, G. F.; PONZI, E. N.; FERRETTI, O. A.; Stability promotion of Ni/ α -Al₂O₃ catalysts by tin added via surface organometallic chemistry on metals Application in methane reforming processes, **Catalysis Today** 62, p. 231- 240, 2000.

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

OLIVEIRA, M.R.L.; de BELLIS, V.M.; FERNANDES, N.G. Preparation and X-Ray Crystal Structure of a Novel Nickel(II) Complex with Dithiocarbamate. **Structural Chemistry**. v. 8, n. 3, p.205, 1997.

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

OLIVEIRA, M.R.L.; VIEIRA, H.P.; PERPÉTUO, G.J.; JANCZAK, J.; de BELLIS, V.M. Syntheses, crystal structure and spectroscopic characterization of novel N-R-sulfonyldithiocarbamate and triphenylphosphine nickel(II) complexes, **Polyhedron**. v. 21, p.2243-2250, 2002.

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

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

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

OMAE I.; **Organotin chemistry**, Amsterdam; new York: Elsevier, 1989. 355p.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S., **Introduction to Spectroscopic-A Guide for students of organic chemistry**, 3. ed. Brooks/Cole, 2001. 680p.

PELLERITO, L.; NAGY, L.; Organotin(IV)ⁿ⁺ complexes formed with biologically active ligands: equilibrium and structural studies, and some biological aspects **Coordination Chemistry Reviews** 224, p.111-150, 2002.

PELLERITO, C.; NAGY, L.; PELLERITO, L.; SZORCSIK, A.; Biological activity studies on organotin(IV)ⁿ⁺ complexes and parent compounds **Journal of Organometallic Chemistry**, 691, p.1733-1747, 2006.

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

REIS, J. P. B. **Síntese, caracterização de complexos de estanho com ditiocarbimatos derivados de sulfonamidas, e estudo de sua atividade biológica antifúngica para *Colletotrichum gloeosporioides***. 2009. 141f.

Dissertação (Mestrado em Agroquímica)-Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, 2009.

REIS, J.P.B. OLIVEIRA, M. R. L.; CORRÊA, E. J.; Bis(tetraphenylphosphonium) tris[(methylsulfonyl) dithiocarbimato(2-)- k^2S,S' stannate(IV). **Acta Crystallogr. Section E**, 65, p.m1154-m1155, 2009.

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

RUBINGER, M.M.M.; ALVES, L.C.; MIRANDA, L.D.S.; OLIVEIRA, M.R.L.; ZAMBOLIM, L., **Síntese e Estudo da Atividade Fungicida de Complexos de Zinco(II) com Ditiocarbimatos Derivados de Sulfonamidas**, CD de Resumos Expandidos In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, XLVI, 2006, CD-ROM.

SAHA, A.K.; LIU, L.; SIMONEAUX, R.L.; KUKLA, M.J.; MARICHAL, P.; ODDS, F.; Novel Antifungals Based on 4-Substituted Imidazole: A Combinatorial Chemistry Approach to Lead Discovery and Optimization, **Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters**. v. 10, n. 24, p.2175, 2000.

SHERMAN, L.R. Organotin toxicology. In: PATAI, S. **The Chemistry of Organic Germanium, Tin and Lead Compounds**. New York : Ed. John Wiley & Sons, Ltd., 1995. Volume 1, Cap. II, p. 865-870

SILVERSTEIN, R., WEBSTER F. X., **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 6. ed. Editora LTC, 2000. 460p.

SOCRATES, G. **Infrared Characteristic Group Frequencies. Tables and charts**. 2. ed., London: Jhon Willey & Sons, 1997. 249p.

STARNEs Jr., W. H.; Structural and mechanistic aspects of the thermal degradation of poly(vinyl chloride) **Progress in Polymer Science**. 27, p.2133-2170, 2002.

TANG, A.M.C., HYDE, K.D.; CORLETT, R.T.; Diversity of fungi on wild fruits in Hong Kong, **Fungal Diversity**, 14, p.165-185, 2003.

TREWAVAS, A. *et al.* **The true price of progress**. Chemistry and Industry. v.2, p.12-13, 2004.

VETTORAZZI, G.; ALMEIDA, W. F.; BURIN, G. J.; JAEGER, R. B.; PUGA, F. R.; RHADE, A. F.; REYES, F. G.; CHVARTSMAN, S.; International safety assessment of pesticides: Dithiocarbamate pesticides, ETU, and PTU - A review and update, **Teratogenesis, Carcinogenesis, and Mutagenesis**, 15, p.313-337, 1995.

VIEIRA, F. T.; LIMA, G. M.; MAIA, J. R. S.; SPEZIALI, N. L.; ARDISSON, J. D.; RODRIGUES, L.; JUNIOR, A. C.; ROMERO, O. B.; Synthesis, characterization and biocidal activity of new organotin complexes of 2-(3-oxocyclohex-1-enyl)benzoic acid, **European Journal of Medicinal Chemistry**, 45, p.883-889, 2010.

VOGEL, A. I., **Química Orgânica - Análise Orgânica Qualitativa**, p. 578-579, Rio de Janeiro, 1983.

VOGEL, A. I., **Química Orgânica - Análise Orgânica Qualitativa**, 3. ed. p. 580, v.2, Rio de Janeiro: GB, 1971.

XANTHOPOULOU, M. N.; HADJIKAKOU, S. K.; HADJILIADIS, N.; SCHURMANN, M.; JURKSCHAT, K.; MICHAELIDES, A.; SKOULIKA, S.; BAKAS, T.; BINOLIS, J.; KARKABOUNAS, S.; CHARALABOPOULOS, K.; Synthesis, structural characterization and in vitro cytotoxicity of organotin(IV) derivatives of heterocyclic thioamides, 2-mercaptobenzothiazole and 2-mercaptonicotinic acid. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v.96, p. 425-434, 2003.

XANTHOPOULOU, M. N.; HADJIKAKOU, S. K.; HADJILIADIS, N.; KUBICKI, M.; SKOULIKA, S.; BAKAS, T.; BARIL, M.; BUTLER, I. S.; Synthesis, Structural Characterization, and Biological Studies of Six- and Five-Coordinate Organotin(IV) Complexes with the Thioamides 2-Mercaptobenzothiazole, 5-Chloro-2-mercaptobenzothiazole, and 2-Mercaptobenzoxazole. **Inorganic Chemistry**, v.46, n.4, p.1187-1195, 2007.

WHITE, J.S.; TOBIN, J.M. COONEY, J.J; Organotin compounds and their interactions with microorganisms, **Canadian Journal of Microbiology**, 45, p.541-554, 1999.

WHO Working Group, 'TBT', Environment Health Criteria, v. 116, p.1, 1990.

WHO (World Health Organization); **Pesticides Residues in Food 1993**. Evaluations. Part II Toxicology, International Programme on Chemical Safety: Geneva, 1994.

ZAMBOLIM, L. VALE, F. X. R. PEREIRA, A. A. CHAVES, G. M. Controle de doenças causadas por fungos, bactérias e vírus”, Em: VALE, F. X. R. ZAMBOLIM, L. **Controle de doenças de plantas cultivadas: Grandes culturas**”. Viçosa: Editora UFV, v.1, 1997.

ZAMBOLIM, L. **Fungicidas de contato, modo de ação e usos**. Associação Brasileira de Educação Agrícola Superior – ABEAS. Brasília, DF: ABEAS; Viçosa, MG: UFV; 2006.

ZAMBOLIM, L.; PICANÇO, M. C.; SILVA, A. A. da; FERREIRA, L. R.; FERREIRA, F. A. **Produtos fitossanitários (fungicidas, inseticidas, acaricidas e herbicidas)**, Viçosa: DFP, 652 p., 2008.

ZIA-UR-REHMAN; MUHAMMAD, N.; SHUJA, S.; ALI, S.; BUTLER, I. S.; MEETSMA, A.; KHAN, M.; New dimeric, trimeric and supramoleculat organotin(IV) dithiocarboxylates: Synthesis, structural characterization and biocidal activites. **Polyhedron**, v.28, p. 3439-3448, 2009.