

JOÃO PAULO BAROLLI REIS

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE
ESTANHO COM DITIOCARBIMATOS DERIVADOS DE
SULFONAMIDAS, E ESTUDO DE SUA ATIVIDADE
ANTIFÚNGICA PARA *Colletotrichum gloeosporioides*

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
2009

JOÃO PAULO BAROLLI REIS

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE
ESTANHO COM DITIOCARBIMATOS DERIVADOS DE
SULFONAMIDAS, E ESTUDO DE SUA ATIVIDADE
ANTIFÚNGICA PARA *Colletotrichum gloeosporioides*

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

APROVADA: 19 de fevereiro de 2009.

Prof^ª. Mayura Marques Magalhães Rubinger
(Co-orientadora)

Prof. Laércio Zambolim
(Co-orientador)

Prof. Márcio José da Silva

Prof^ª. Daniele Cristiane Menezes

Prof. Marcelo Ribeiro Leite de Oliveira
(Orientador)

“Se não houver frutos, valeu a beleza das flores. Se não houver flores, valeu a sombra das folhas. Se não houver folhas, valeu a intenção das sementes.”

Autor desconhecido

Dedico esta dissertação

À minha querida mamãe, Maria Aparecida Barolli, pelo amor, incentivo e conselhos.

Aos meus irmãos Flávio Augusto, Oswaldo Henrique e Luis Eduardo, pela amizade, companheirismo, incentivo e união.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Química pela oportunidade de realização deste trabalho.

À Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG) pela aprovação e concessão de recursos financeiros que foram essenciais para a o desenvolvimento deste trabalho.

À Capes pela concessão de bolsas.

Ao orientador deste trabalho, Marcelo Ribeiro Leite de Oliveira, pela orientação, dedicação, apoio, paciência e ensinamentos ao longo dos dois anos deste trabalho.

Aos professores Mayura Marques Magalhães Rubinger e Laércio Zambolim pela co-orientação, apoio, críticas e sugestões, que muito contribuíram para minha formação acadêmica e profissional.

Aos professores Élon Santiago e Sérgio Antônio Fernandes, que obtiveram os espectros de ressonância magnética nuclear.

Aos colegas do laboratório de Físico-Química pela amizade e convivência agradável.

Aos colegas do laboratório de Química Inorgânica e Orgânica (Camila, Leandro Cunha, Leandro Alves, Thayane, Tiago, Elisa, Ulisses, Hebert e Lígia) pelos ensinamentos, boa convivência e conselhos durante o desenvolvimento experimental deste trabalho.

Ao Leandro Alves pela ajuda nos testes biológicos.

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

À Marisa, funcionária do Departamento de Química.

Aos professores do Departamento de Química que, de alguma forma, contribuíram para o meu crescimento pessoal e profissional durante as disciplinas ministradas.

À minha querida, Jane Carla, pela paciência e amor.

Aos amigos do Canelas, Renato, Letícia e Leandro, pela harmonia e convivência saudável durante esses dois anos de mestrado.

SUMÁRIO

SÍMBOLOS E ABREVIATÓES.....	vii
RESUMO	viii
ABSTRACT.....	ix
INTRODUÇÃO GERAL.....	1
CAPÍTULO 1: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE ESTANHO(IV) COM DITIOCARBIMATOS DERIVADOS DE SULFONAMIDAS	3
1.1. INTRODUÇÃO.....	3
1.1.1. Estanho.....	3
1.1.2. Sulfonamidas	7
1.1.3. Ditiocarbamatos	8
1.1.4. Ditiocarbimatos	11
1.2. MATERIAIS E MÉTODOS	14
1.2.1. Solventes	14
1.2.2. Reagentes.....	14
1.2.3. Ponto de fusão	15
1.2.4. Análise elementar.....	15
1.2.5. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho	15
1.2.6. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear	16
1.2.7. Espectroscopia mössbauer ¹¹⁹ Sn.....	16
1.2.8. Outros equipamentos	16
1.3. SÍNTESES	17
1.3.1. Sulfonamidas (1)	18
1.3.2. <i>N</i> -R-sulfonilditiocarbimatos de potássio diidratado (2)	20
1.3.3. Tris(<i>N</i> -R-sulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) de tetrafenilfosfônio (3) ..	25
1.3.4. Tris(<i>N</i> -R-sulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) de tetrabutylamônio (3') ..	34
1.3.5. Organometálicos de estanho(IV) com ditiocarbimatos derivados de sulfonamidas (4)	37
1.4. DISCUSSÃO.....	45
1.4.1 Sulfonamidas.....	45
1.4.2. Preparo dos ditiocarbimatos de potássio	48

1.4.3. Síntese e caracterização dos complexos de estanho(IV) – complexos homoléticos (3a-3h) e 3e' , 3g' e 3h'	51
1.4.4. Complexos heteroléticos (4a-4c , 4e , 4g e 4h)	55
1.4.5. Espectroscopia Vibracional na região do infravermelho.....	57
1.4.6. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear	62
1.4.7. Espectroscopia Mössbauer de ¹¹⁹ Sn.....	71
1.5. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	76

Capítulo 2: AVALIAÇÃO DA AÇÃO ANTIFÚNGICA DE COMPLEXOS DE ESTANHO(IV) COM DITIOCARBIMATOS DERIVADOS DE SULFONAMIDAS	78
2.1. INTRODUÇÃO.....	78
2.2. MATERIAIS E MÉTODOS	82
2.2.1. Reagentes e solventes.....	82
2.2.2. Aparelhos e equipamentos.....	82
2.3. DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL.....	83
2.3.1. Preparo do meio de cultura	83
2.3.2. Repicagem dos fungos.....	83
2.2.3. Preparo das amostras	84
2.3.4. Montagem dos ensaios biológicos	84
2.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	86
2.5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	99
CONCLUSÕES GERAIS	101
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	102
ANEXO 1: Espectros vibracionais.....	111
ANEXO 2: Espectros de RMN de ¹ H e de ¹³ C	120
ANEXO 3: Estrutura dos compostos sintetizados	136

SÍMBOLOS E ABREVIações

δ - Deslocamento químico

ρ – Densidade (g.cm⁻³)

ν – Estiramento axial

BDA - Batata, dextrose e ágar

Bu = Grupo butila

d - Duplete

DI – Desvio isomérico

DMF - Dimetilformamida

DQ – Desdobramento quadropolar

f – Intensidade fraca

F – Intensidade forte

FM – Fórmula molecular

IV - Infravermelho

J - Constante de acoplamento

m - Multiplete

M – Intensidade média

MM – Massa molar

o - Ombro

[O] – Oxidação

OEs – Organoestânico

q - Quarteto

R – Substituintes alquilas e arilas

RMN de ¹H – Ressonância magnética nuclear de hidrogênio 1

RMN de ¹³C – Ressonância magnética nuclear de carbono 13

s - Singleto

t- Tripleto

Td - Temperatura de decomposição

Tf - Ponto de fusão

TMS – Tetrametilsilano

RESUMO

REIS, João Paulo Barolli, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, Fevereiro, 2009.
Síntese e caracterização de complexos de estanho com ditiocarbimatos derivados de sulfonamidas e estudo da atividade antifúngica para *Colletotrichum gloeosporioides*. Orientador: Marcelo Ribeiro Leite de Oliveira. Co-Orientadores: Mayura Marques Magalhães Rubinger e Laércio Zambolim.

Este trabalho envolve a síntese e caracterização por análise elementar; espectroscopias vibracional na região do infravermelho, de ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C e Mössbauer de ^{119}Sn de complexos aniônicos de estanho(IV) com ditiocarbimatos derivados de sulfonamidas. Oito complexos de fórmula geral: $[\text{Sn}(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_3]^{2-}$ (R= CH_3 , CH_2CH_3 , $(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$, $(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$, C_6H_5 , $o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, $p\text{-ClC}_6\text{H}_4$) foram sintetizados e isolados na forma de sais de tetrafenilfosfônio; outros seis complexos de fórmula geral: $[\text{Sn}(\text{Bu})_2(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$ (Bu = n-butila; R= CH_3 , CH_2CH_3 , $(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$, C_6H_5 , $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, $p\text{-ClC}_6\text{H}_4$) foram preparados e isolados na forma de sais de tetrafenilfosfônio, e três complexos de fórmula geral $[\text{Sn}(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_3]^{2-}$ (R= C_6H_5 , $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ e $p\text{-ClC}_6\text{H}_4$), foram sintetizados e isolados na forma de sais de tetrabutilamônio. As análises elementares foram condizentes com as estruturas propostas. Todos os dados espectroscópicos mostram a coordenação aos metais pelos dois átomos de enxofre dos ânions ditiocarbimatos. Além disso, dados de espectroscopia Mössbauer ^{119}Sn confirmam uma geometria de número de coordenação igual a seis. Todos os ditiocarbimatos de potássio e seus complexos de estanho(IV) foram submetidos a testes *in vitro* de atividade antifúngica pelo método de difusão em ágar. O fungo teste foi *Colletotrichum gloeosporioides*, isolado de tecidos doentes de mamão. Os compostos foram testados nas concentrações $1,00 \text{ mmol.L}^{-1}$ e $2,00 \text{ mmol.L}^{-1}$. Todos os compostos foram ativos. Foi feito um segundo teste nas concentrações $1,00$; $2,00$; $3,00$; $4,00$ e $5,50 \text{ mmol.L}^{-1}$ para alguns sais de ditiocarbimatos e complexos selecionados contendo os grupos R = CH_3 , CH_2CH_3 e C_6H_5 . Os compostos contendo os ânions: $[\text{Sn}(\text{Bu})_2(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$ foram os mais ativos na concentração $4,00 \text{ mmol.L}^{-1}$. Acima dessa concentração não foi observado o aumento de atividade de nenhum dos compostos.

ABSTRACT

REIS, João Paulo Barolli, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2009.

Syntheses and characterization of tin complexes with dithiocarbimates derived from sulphonamides and study of the antifungal activity against *Colletotrichum gloeosporioides*. Adviser: Marcelo Ribeiro Leite de Oliveira. Co-Advisers: Mayura Marques Magalhães Rubinger and Laércio Zambolim.

This work describes the syntheses of tin(IV) complexes with dithiocarbimates derived from sulfonamides and their characterization by elemental analyses, Mössbauer, infrared, ^1H and ^{13}C NMR spectroscopies. Eight complexes of the general formula: $[\text{Sn}(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_3]^{2-}$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{CH}_3\text{CH}_2, \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3, \text{CH}_3(\text{CH}_2)_7, \text{C}_6\text{H}_5, o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4, p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4, p\text{-ClC}_6\text{H}_4$), were synthesized and isolated as their tetraphenylphosphonium salts. Six complexes of the general formula: $[\text{Sn}(\text{Bu})_2(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$ ($\text{Bu} = \text{Butyl}, \text{R} = \text{CH}_3, \text{CH}_3\text{CH}_2, \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3, \text{C}_6\text{H}_5, p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4, p\text{-ClC}_6\text{H}_4$), were synthesized and isolated as their tetraphenylphosphonium salts. The three complexes of general formula: $[\text{Sn}(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_3]^{2-}$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ and $p\text{-ClC}_6\text{H}_4$), were also isolated as their tetrabutylammonium salts. Elemental analyses were consistent with the proposed formulae. Spectroscopic data confirmed the coordination of the metal by the two sulfur atoms of the dithiocarbimate anions. Mössbauer spectroscopic data confirmed a distorted octahedral geometry around the tin atom. All the dithiocarbimate potassium salts and their tin(IV) complexes were tested *in vitro* against *Colletotrichum gloeosporioides* isolated from infected tissues of papaya. All the compounds were active at $1,00 \text{ mmol.L}^{-1}$ e $2,00 \text{ mmol.L}^{-1}$. The potassium dithiocarbimate containing the R groups $\text{CH}_3, \text{CH}_3\text{CH}_2$ and C_6H_5 and the tetraphenylphosphonium salts of their complexes were also tested in the concentrations of $3,00, 4,00$ and $5,50 \text{ mmol.L}^{-1}$. The compounds containing the anions $[\text{Sn}(\text{Bu})_2\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2]^{2-}$ were the most active at $4,00 \text{ mmol.L}^{-1}$. Above this concentration no improvement of the activity was observed for any of the compounds.

INTRODUÇÃO GERAL

A produção de alimentos vem sendo foco de discussões e acordos multilaterais entre os países, ganhando espaço no cenário mundial, principalmente quando se trata da escassez e dos problemas ambientais causados durante a sua produção em larga escala.

Diversos agroquímicos vêm sendo empregados na agricultura com intuito de conter a proliferação de insetos, pragas e doenças visando manter o potencial produtivo das culturas por meio de um manejo integrado adequado. O controle químico destaca-se como uma das mais empregadas táticas de manejo na agricultura.

A importância de agroquímicos se deve à crescente modernização do modelo da monocultura implantado após a revolução verde (pós-segunda guerra mundial). Em consequência do aumento populacional, buscaram-se mecanismos de aumento da produção agrícola em associação ao controle químico.

Dentre as diversas substâncias empregadas no controle químico da produção agrícola, destacam-se os fungicidas. Alguns dos principais produtos utilizados comercialmente como fungicidas protetores são à base de metais (zinco e manganês) com ditiocarbamatos.

Ânions ditiocarbamatos e seus complexos são bastante conhecidos por apresentarem atividade biológica. Os ditiocarbimatos (Figura 1b) são substâncias estruturalmente semelhantes aos ditiocarbamatos (Figura 1a). Entretanto, a descrição na literatura desses compostos e de seus complexos com metais é escassa, portanto, merecedora de atenção e estudo (OLIVEIRA et al., 1999a).

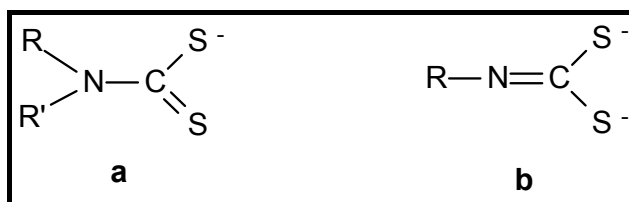


Figura 1 - *N*-*R*,*R*'-Ditiocarbamato (a) e ânion *N*-*R*-ditiocarbimato (b)

Um aspecto interessante deste trabalho é a possibilidade de ampliação dos conhecimentos sobre compostos da classe dos ditiocarbimatos,

contribuindo para o entendimento da ação de compostos inorgânicos em sistemas biológicos.

Compostos de estanho possuem propriedades biológicas diversas (sendo inclusive fungicidas) de grande interesse em diversos segmentos industriais. Por isso, vêm sendo desenvolvidos e utilizados desde a década de 50 em diversos setores da atividade humana. Uma aplicação comercial importante dos organoestânicos ocorre nos estabilizadores de PVC, além de serem empregados como biocidas na área de preservação de madeira e papel, controle de fungos e bactérias. (FILGUEIRAS, 1998).

Este trabalho compreende a síntese, caracterização e o estudo da atividade antifúngica de complexos de estanho com ditiocarbimatos. Devido à semelhança estrutural com os ditiocarbamatos, espera-se que os ditiocarbimatos apresentem propriedades biológicas semelhantes.

No primeiro capítulo deste trabalho estão descritas a síntese e caracterização de 17 compostos de estanho(IV) com ditiocarbimatos derivados de sulfonamidas, todos inéditos.

No segundo capítulo, são apresentados os resultados qualitativos e quantitativos de ensaios biológicos *in vitro*, dos complexos de estanho(IV) sintetizados juntamente com seus precursores ditiocarbimatos tendo *Colletotrichum gloeosporioides* como fungo teste, agente causal de antracnoses.

CAPÍTULO 1

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

1.1. INTRODUÇÃO

A obtenção de novos agroquímicos vem sendo impulsionada por diversas pesquisas objetivando dosagens de alta eficiência, baixa toxicidade e alta seletividade. Devido a recentes estudos, o uso de agroquímicos em lavouras decresceu de 1-10 kg/ha para 10 g/ha ou menos, indicando uma expressiva evolução na qualidade de ação desses compostos (DELANEY et al., 2006).

A maioria dos agroquímicos produzidos após a década de 80, possui ação seletiva sobre sítios moleculares específicos, e isto proporcionou uma diminuição da toxicidade desses compostos sendo menos prejudiciais à saúde humana se comparado a muitos medicamentos de uso comum da população humana (DELANEY et al., 2006).

1.1.1. Estanho

A química do estanho é extremamente rica e os compostos desse metal apresentam muitas aplicações industriais (PELLERITO e NAGY, 2002).

Membro do Grupo 14 da tabela periódica, o estanho, devido à sua baixa eletronegatividade possui características metálicas. Forma ligação covalente forte com carbono e muitos outros elementos (REHMAN, et al., 2008). Sua configuração eletrônica é $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^2$. Devido à força da ligação carbono estanho, muitos compostos organometálicos (compostos contendo a ligação metal-carbono) desse elemento apresentam grande estabilidade (PELLERITO e NAGY, 2002).

As aplicações dos compostos organoestânicos são mais recentes que as dos compostos inorgânicos de estanho. GODOI et al. (2003) apresentam um histórico sobre a síntese e aplicações dos organometálicos de estanho, ou organoestânicos, mostrando que o primeiro estudo feito sobre essa classe de

substâncias foi realizado por Edward Frankland (1825-1899) que, em 1853, preparou o diiodeto de dietilestanho(IV) e, em 1859, o tetraetilestanho(IV). A primeira citação de aplicação prática desses compostos foi feita em uma patente apresentada em 1925 (GODOI et al., 2003), onde eram chamados de “agentes anti-traças”, apesar de nunca terem sido usados como tal.

Compostos organoestânicos são utilizados como estabilizantes de PVC desde a década de 40, após a expansão da indústria de polímeros impulsionada pela segunda guerra mundial. O processo de degradação térmica do PVC ocorre através de reações radicalares, catalisadas pelo HCl formado durante o próprio processo de decomposição. Estabilizantes organoestânicos atuam no PVC capturando íons cloretos que são formados impedindo a propagação da reação e conseqüente autocatálise do processo de degradação (NUNES, 2002).

Tabela 1.1 – Aplicações industriais de compostos organoestânicos. (adaptado de MACKAY 1995)

Aplicações	Compostos organoestânicos
Agricultura	R_3SnX
- fungicidas	R_3SnX (X= OH, OAc)
- acaricidas	R_3SnX (X= OH, OAc)
Moluscicidas	Bu_3SnF , $(Bu_3Sn)_2O$
Estabilizantes para PVC	$R_2Sn(SCH_2COO-Oct)_2$ (R= Me, Bu, Oct) $(R_2SnOCOCH=CHCOO^-)_n$ (R= Bu, Oct) $RSn(SCH_2COO-Oct)_3$ (R= Me, Bu, Oct)
Preservação da madeira	$(Bu_3Sn)_2O$, Bu_3Sn (naftalenato), $(Bu_3Sn)_3PO_4$
Catálise	$(BuSn(O)OH)_n$, $BuSn(OH)_2Cl$

Obs: OAc= acetato; Me= metil; Et= etil; Bu= n-butil; Oct= n-octil;

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

O uso de compostos organoestânicos na agricultura como agentes fungicidas (Tabela 1.2) tem sido de grande utilidade durante os últimos 25 anos. Já em 1929, havia relatórios de atividade biológica para esta classe de

compostos, seguido por estudos clássicos nos anos cinquenta feitos por van der Kerk e Liujtender (GODOI, et al. 2003) que estudaram a atividade antifúngica e antibacteriana *in vitro*. Esses autores pesquisaram diversas variações desses compostos como; por exemplo: R_4Sn , R_3SnX , R_2SnX_2 , e R_2SnX_2 (R = grupo alquila ligado ao átomo de estanho, enquanto X pode ser um halogênio).

Os resultados apresentados deram origem à seguinte ordem crescente de atividade: $R_2SnX_2 < R_4Sn < R_3SnX$, R = alquil e X = Cl.

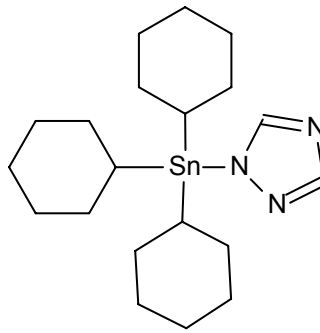
Estudos posteriores definiram que trialquilestanhos podiam ser considerados fungicidas poderosos além de apresentarem atividade fitotóxica (PATAI, 1995).

Na Tabela 1.2 são apresentados cinco agroquímicos a base de estanho registrados no Ministério da Agricultura, que podem ser utilizados como acaricidas e fungicidas no controle de doenças em plantas.

Tabela 1.2 – Agroquímicos a base de estanho permitidos pelo Ministério da Agricultura. (2008)*

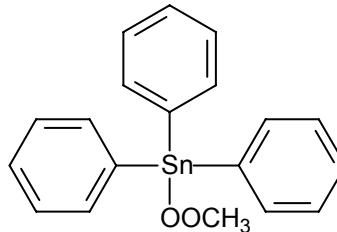
Agroquímico	Fórmula mínima	Categoria agrônômica
Óxido de bis[tris(2-metil-2-fenilpropil)estanho(IV)]		Acaricida
Hidróxido de trifenilestanho		Fungicida
Hidróxido de tricicloexilestanho		Acaricida

1,2,4-
triazotricicloexilestanho



Acaricida

Acetato de
trifenilestanho



Fungicida

*(Consultado em outubro de 2008 em Agrofit – Ministério da Agropecuária).

Existem poucos estudos clínicos ou epidemiológicos a cerca de intoxicações por estanho inorgânico, principalmente porque são pouco absorvidos por mamíferos. A absorção pelo intestino da maioria desses compostos é inferior a 2%. (SHERMAN, 1986).

Organoestânicos, por outro lado, são consideravelmente mais tóxicos. Sua toxicidade é dependente do tamanho da cadeia carbônica ligada ao estanho e do número de ligações de estanho-carbono na molécula. A absorção em mamíferos é geralmente mais alta, sendo aproximadamente 8% para trietilestanho em ratos e 10% para compostos de trifenilestanho em bovinos. Os compostos di e tri substituídos com grupo metil e etil são os mais tóxicos aos humanos. Com o aumento da cadeia carbônica esses compostos ficam mais tóxicos para animais aquáticos, porém menos tóxicos aos humanos e outros mamíferos (SHERMAN, 1986).

Os compostos diorganoestânicos são, aproximadamente, três ordens de grandeza 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 (SOLOMON e KRISHNAMURTY, 1992).

1.1.2. Sulfonamidas

A química das sulfonamidas é de grande interesse, pois elas apresentam propriedades físicas, químicas e biológicas distintas dependendo dos grupos R ligados ao enxofre ou ao nitrogênio (Figura 1.1).

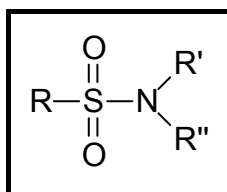
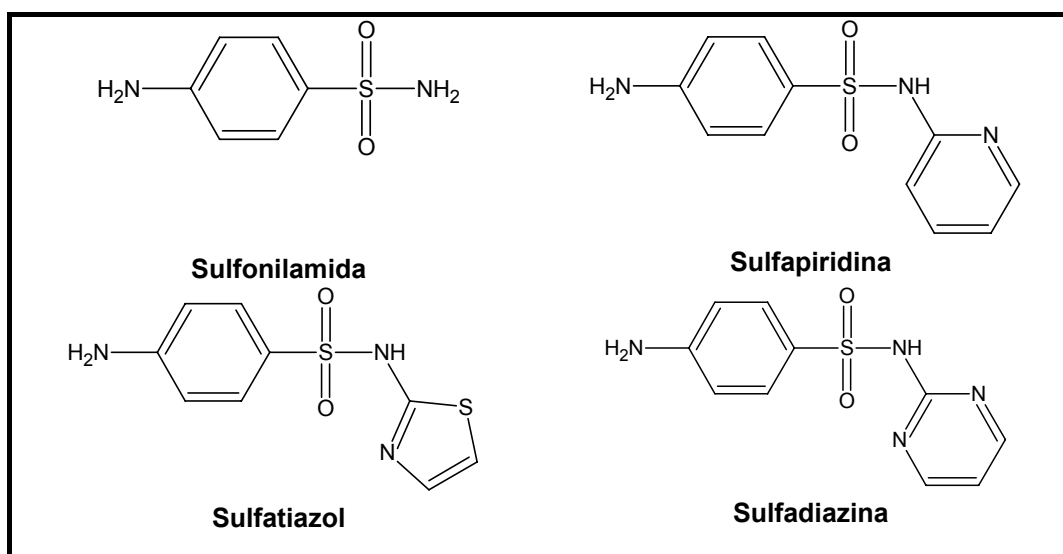


Figura 1.1 – Estrutura geral da sulfonamida.

Muitas sulfonamidas, especialmente as arilsulfonamidas com substituintes halogenados possuem atividade bactericida, fungicida e herbicida devido a sua ação oxidativa em sistemas aquosos, parcialmente aquosos e não aquosos (GOWDA, 2003 e SAHA, et al., 2000).

Centenas de sulfonamidas, especialmente as derivadas da *p*-aminobenzenossulfonamida, que foi o primeiro agente químico-terapêutico disponível para uso sistêmico na profilaxia e tratamento de doenças de causa bacteriana, são comercializadas como agentes bactericidas (Figura 1.2); possuem diversas variações estruturais principalmente para aumentar sua eficiência, obtendo um espectro de ação mais amplo e maior solubilidade em sistemas biológicos (RANG, et al., 1997).



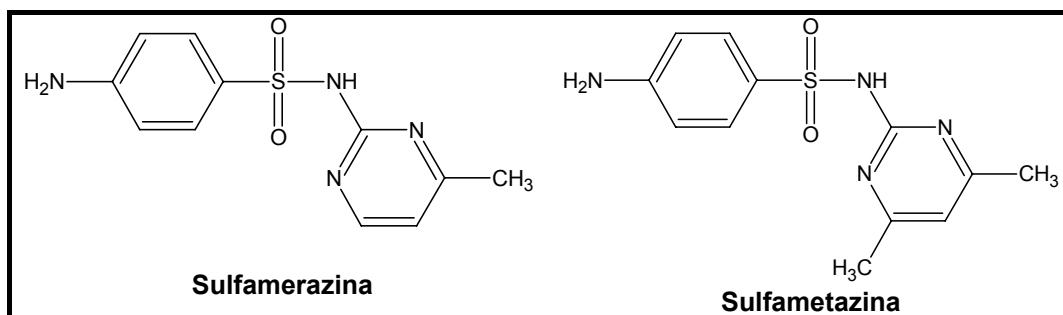


Figura 1.2 – Estruturas de compostos inibitórios de várias bactérias.

1.1.3. Ditiocarbamatos

Os ditiocarbamatos (Figura 1.3) são ligantes muito versáteis podendo se coordenar com a maioria dos metais representativos, de transição e transição interna, podendo, também, estabilizar vários estados de oxidação de um mesmo metal e em diversas geometrias de coordenação. Devido a essa versatilidade, e pelo fato de apresentarem diversas aplicações, os ditiocarbamatos despertam grande interesse. Entre outras aplicações, destacam-se: aceleradores do processo de vulcanização da borracha, agentes quelantes de metais pesados em ambientes aquáticos, precursores de sulfetos de interesse semicondutor, quimioprotetores em quimioterapia e, especialmente, antifúngicos (COUCOUVANIS, 1969; HEARD, 2005; HOGARTH, 2005;).

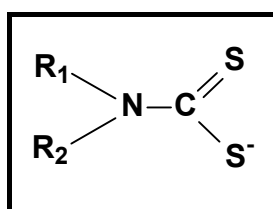


Figura 1.3 - Ânion ditiocarbamato.

As propriedades aceleradoras de vulcanização dos ditiocarbamatos foram investigadas pela primeira vez em 1918 (COSTA, 2003a). O processo de cura utilizando esses compostos é muito rápido, podendo causar alguns problemas como a vulcanização prematura, por isso são classificados como ultra-aceleradores de vulcanização (MARIANO, et al., 2007).

São também utilizados para extração e análise espectrofotométrica de metais pesados. Sua alta sensibilidade e habilidade para formar complexos estáveis em uma grande faixa de pH resultam em numerosas aplicações (MARQUES e CHIERICE, 1998).

Complexos metálicos do grupo 12-16 (principalmente de Zn e Cd) com ligantes contendo enxofre, tais como ditiocarbamatos vêm sendo utilizados com sucesso na produção de sulfetos metálicos, que possuem importantes aplicações tecnológicas por serem semicondutores e apresentarem fotocondutividade (BARBOSA e SANSIVIERO, 2005).

Ligantes sulfurados são estudados como potenciais agentes quelantes em tratamentos quimioterápicos a base de cisplatina. Em especial, moléculas contendo grupos tiocarbonilas, como no caso dos ditiocarbamatos, e tióis têm apresentado promissoras propriedades de uso químico na atenuação dos efeitos de nefrotoxicidade da cisplatina (SHAHZADI, et al., 2006).

Os ditiocarbamatos pertencem ao grupo de agroquímicos organossulfurados e são considerados em muitos casos fungicidas de amplo espectro. No Brasil, existem registrados cinco tipos de substâncias da classe dos ditiocarbamatos, para mais de quarenta diferentes tipos de culturas agrícolas (ZAMBOLIM, et al., 2008).

Os agroquímicos a base de ditiocarbamatos ilustrados na Tabela 1.3 são utilizados como fungicidas, além do Tiram ser também utilizado como acaricida.

Tabela 1.3 – Alguns agroquímicos permitidos pelo Ministério da Agricultura. (2008)*

Agroquímico	Fórmula Mínima
Mancozeb	$\left[\text{—} \overset{\text{S}}{\parallel} \text{CNH(CH}_2)_2\text{NHC—S—Zn—S—} \overset{\text{S}}{\parallel} \text{CNH(CH}_2)_2\text{NHC—S—Mn—S—} \overset{\text{S}}{\parallel} \text{C—} \right]_n$
Maneb	$\left[\text{—} \overset{\text{S}}{\parallel} \text{CNH(CH}_2)_2\text{NHC—S—Mn—S—} \overset{\text{S}}{\parallel} \text{CNH(CH}_2)_2\text{NHC—S—Mn—S—} \overset{\text{S}}{\parallel} \text{C—} \right]_n$
Propineb	$\left[\text{—S—} \overset{\text{S}}{\parallel} \text{C—NH—CH}_2\text{—} \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{—NH—} \overset{\text{S}}{\parallel} \text{C—S—Zn} \right]_n$
Tiram	$\text{H}_3\text{C—N—} \overset{\text{S}}{\parallel} \text{C—S—S—} \overset{\text{S}}{\parallel} \text{C—N—CH}_3$

Fungicidas a base de ditiocarbamatos são comumente divididos em duas classes: dialquilditiocarbamatos, e alquilenobisditiocarbamatos (LEN, et al., 1996). São usados como fungicidas protetores em diversas culturas agrícolas. Sua atividade biológica está relacionada com a capacidade de se ligarem às enzimas contendo funções tiol (HS-) e coenzimas de células de fungos bloqueando sua ação catalítica (SANCHEZ-CORTEZ, et al., 1998). São largamente utilizados na agricultura como fungicidas devido a sua baixa fitotoxicidade e baixa toxicidade a mamíferos. Além disso, promovem um efetivo controle de doenças em plantas. (ZAMBOLIM e VALE, 2001; ZANDONÁ, et al., 2006).

Como ilustrado na Figura 1.4, dos dez agroquímicos mais vendidos em 2003, três são fungicidas (DELANEY et al., 2006), sendo um deles a base de ditiocarbamato, confirmando a importância desta classe de compostos.

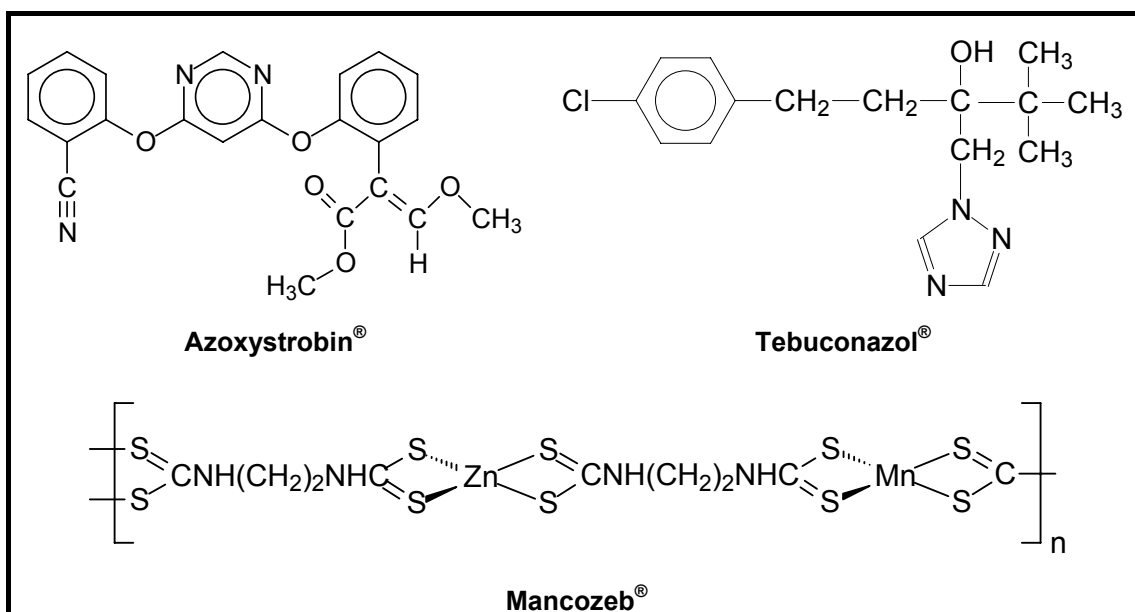


Figura 1.4 - Três fungicidas dos dez agroquímicos mais vendidos em 2003.

Tanto os compostos contendo ditiocarbamatos, quanto diversos complexos de estanho, apresentam aplicações na agricultura. É possível que compostos de estanho com ditiocarbamatos apresentem um efeito potencializador gerando compostos mais ativos.

1.1.4. Ditiocarbimatos

Os ditiocarbimatos (Figura 1.5) são compostos estruturalmente semelhantes aos ditiocarbamatos, porém são pouco estudados. Na literatura são encontrados diversos trabalhos sobre ditiocarbamatos e seus complexos, sendo que para os ditiocarbimatos esse número está na casa das dezenas (COUCOUVANIS, 1969; COUCOUVANIS, 1979; HEARD, 2005; HOGARTH, 2005).

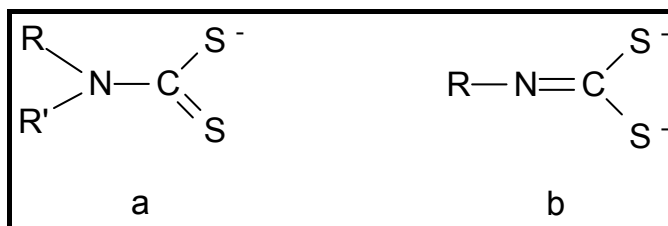


Figura 1.5 – Estruturas dos ânions: *N,N*-*R,R*-ditiocarbamato (a) e *N-R*-ditiocarbimato (b).

A Tabela 1.4 apresenta um histórico sobre a síntese de complexos metálicos com ânions ditiocarbimatos.

Tabela 1.4 – Algumas publicações que descrevem a síntese de complexos metálicos de ditiocarbimatos.

Compostos	Ano	Referências
$[\text{Ni}(\text{NCN}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$	1965	FACKLER, J.P. <i>et.al</i>
$[\text{M}(\text{NCN}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$ M= Ni, Pd, Pt	1966	FACKLER, J.P. <i>et.al</i>
$[\text{Ni}(\text{PhN}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$	1967	COUCOUVANIS, D. <i>et.al</i>
$[\text{M}(\text{NCN}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$; M = Ni, Pd, Cu, Zn e Pt	1967	COTTON, F.A. <i>et.al</i>
$[\text{M}(\text{NCN}=\text{CS}_2)_2]$; M = Au e Tl		
$[\text{R}_2\text{Sn}(\text{NCN}=\text{CS}_2)]$; R = $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7$, C_6H_5	1968	SELTZER, R.
$[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$	1970	COUCOUVANIS, J. P. <i>et. al</i>
$[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OOCN}=\text{CS}_2)(\text{Ph}_3\text{P})_2]$	1977	AHMED, J. <i>et.al</i>
$[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$	1979	van GAAL, H.L.M. <i>et.al</i>
$[\text{Pd}(\text{PhN}=\text{CS}_2)(\text{PhMe}_2\text{P})_2]$	1982	BERTLEFF, W. <i>et.al</i>
$[\text{M}(\text{RN}=\text{CS}_2)(\text{X})]$ M = Pd e Pt; R= C_6H_5 , <i>t</i> - C_4H_9 ; X = difosfinas	1984	KATSOULOS, G.A. <i>et.al</i>
$[\text{Ni}(\text{RN}=\text{CS}_2)(\text{X})_2]$; R= diversos grupos orgânicos; X = Bu_3P e Ph_3P	1984	TSIPIS, C. A. <i>et.al</i>

$[M(RN=CS_2)(R'_3P)_2]$; M = Pd e Pt R e R' = diversos grupos orgânicos	1984	SCHIERL, R. et.al.
$[M(BuN=CS_2)_2]^{2-}$; $[M(PhN=CS_2)_2]^{2-}$; M = Pd e Pt	1987	HADJIKOSTAS, C.C. et.al.
$[Rh\{CH_3C(CH_2PPh_2)_3\}(PhN=CS_2)]$	1987	BIANCHINI, C. e MELI
$[Ni(PhSO_2N=CS_2)_2]^{2-}$; $[Ni(4-ClC_6H_4SO_2N=CS_2)_2]^{2-}$	1989b	HUMMEL, H. et.al.
$[Au_2(RN=CS_2)_2]^{2-}$	1995	ASSEFA, Z. et.al.
$[M(NH_2C_6H_4N=CS_2)_2]^{2-}$; M = Pd e Pt	1996	TIAN, Y. et.al.
$[Re(CO)_4\{(EtO_2C)_2NC=CS_2\}Re(CO)_4]$ $[Re(CO)_4\{(EtO_2C)_2NC=CS_2\}Re(CO)_3(NCMe)]$ $[Re(CO)_4\{(EtO_2C)(H)NC=CS_2\}Re(CO)_4]$	1996	ADAMS, R. D. et.al.
$[Ni(CH_3SO_2N=CS_2)_2]^{2-}$	1997	OLIVEIRA, M.R.L. et.al.
$[Ni(4-NO_2C_6H_4CN=CS_2)_2]^{2-}$	1997	SCHOUGAARD, S. B. et.al.
$[Au_2(RN=CS_2)_2]^{2-}$; R = C_6F_5 , 4- $NO_2C_6H_4$	1998	VICENTE, J. et.al.
$[Ni(4-NCC_6H_4N=CS_2)_2]^{2-}$	1998	SCHOUGAARD, et.al.
$[Co(RSO_2N=CS_2)_3]^{3-}$; R = CH_3 , Ph, <i>p</i> - $CH_3C_6H_4$, <i>o</i> - $CH_3C_6H_4$, <i>p</i> - ClC_6H_4 , <i>p</i> - BrC_6H_4	1999a	OLIVEIRA, M.R.L. et.al.
$[Ni(4-CH_3C_6H_4SO_2N=CS_2)_2]^{2-}$	1999b	OLIVEIRA, M.R.L. et.al.
$[Re(S)(S)_4(RN=CS_2)]$; $[Re_2(S)_5(RN=CS_2)_2]^{2-}$ R = CH_3 , C_4H_9 , C_6H_{11}	2000	SCHWARTZ, D. E. et.al.
$[Ni(Ph_3P)_2(RSO_2N=CS_2)]$; R = 2- $CH_3C_6H_4$, 4- $CH_3C_6H_4$, 4- BrC_6H_4	2002	OLIVEIRA, M.R.L. et.al.
$[Pd(RSO_2N=CS_2)_2]^{2-}$ R = CH_3 , C_6H_5 , 2- $CH_3C_6H_4$	2003a	OLIVEIRA, M.R.L. et.al.
$[Zn(RSO_2N=CS_2)_2]^{2-}$ R = C_6H_5 , 4- $CH_3C_6H_4$	2003	PERPÉTUO, G.J. et.al.
$[Ni(RSO_2N=CS_2)_2]^{2-}$; R = C_6H_5 , 2- $CH_3C_6H_4$, 4- ClC_6H_4 , 4- BrC_6H_4	2003b	OLIVEIRA, M. R. L. et.al.
$[MnRe(CO)_6(RN=CS_2)(SCHPR'_3)]$ R e R' = diversos grupos orgânicos	2003	LI, J. et.al.
$[Pt(RSO_2N=CS_2)_2]^{2-}$ R = C_6H_5 , 4- BrC_6H_4	2004	OLIVEIRA, M.R.L. et.al.
$[Ni(RSO_2N=CS_2)_2]^{2-}$; R = CH_3CH_2 , 4- $I C_6H_4$, 2,5- $Cl_2C_6H_3$	2006	FRANCA, E.F. et.al.
$[Au(RSO_2N=CS_2)_2]$; R = C_6H_5 , 4- ClC_6H_4 , 2- $CH_3C_6H_4$, 4- $CH_3C_6H_4$	2006	AMIM, R.S. et.al.
$[Zn(CH_3SO_2N=CS_2)_2]^{2-}$	2007	OLIVEIRA, M.R.L. et.al.
$[Zn(4-CH_3C_6H_4SO_2N=CS_2)_2]^{2-}$	2007	MARIANO, R. M. et. al.
$\{Ni[CH_3(CH_2)_7SO_2N=CS_2]_2\}^{2-}$	2008	CUNHA, L.M.G. et.al.

$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$; R = 4- IC_6H_4 , 4- FC_6H_4 . 2008 AMIM, R. S. *et al.*

$\text{Ni}(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)(\text{dppe})$; R = CH_3 , CH_3CH_2 e 2- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ 2008 OLIVEIRA, M.R.L. *et al.*
dppe = 1,2-bis(difenilfosfina)etano

Há um número muito pequeno de publicações envolvendo compostos da classe dos ditiocarbimatos (Tabela 1.4). Esse pequeno número de artigos, geralmente encontrados em importantes revistas especializadas em química inorgânica, além de estudos promissores sobre ditiocarbimatos e seus complexos metálicos com potencial atividade antifúngica (LINDERMAN, 2004; AMIM, 2007), justificam a investigação dessa classe de compostos.

Por outro lado, de acordo com a Tabela 1.4, é dada ênfase aos metais de transição. Esse fato mostra que ainda existem muitos estudos a serem feitos, especialmente envolvendo complexos com elementos representativos.

Finalmente, observa-se um único artigo envolvendo estanho (SELTZER, 1968), metal estudado neste trabalho.

Este capítulo descreve a síntese e caracterização de novos complexos homoléticos aniônicos de estanho(IV) com ditiocarbimatos derivados de sulfonamidas, conforme mostrado na Figura 1.6; e complexos heteroléticos aniônicos de estanho(IV) com ditiocarbimatos derivados de sulfonamidas e grupos butila, conforme mostrado na Figura 1.7.

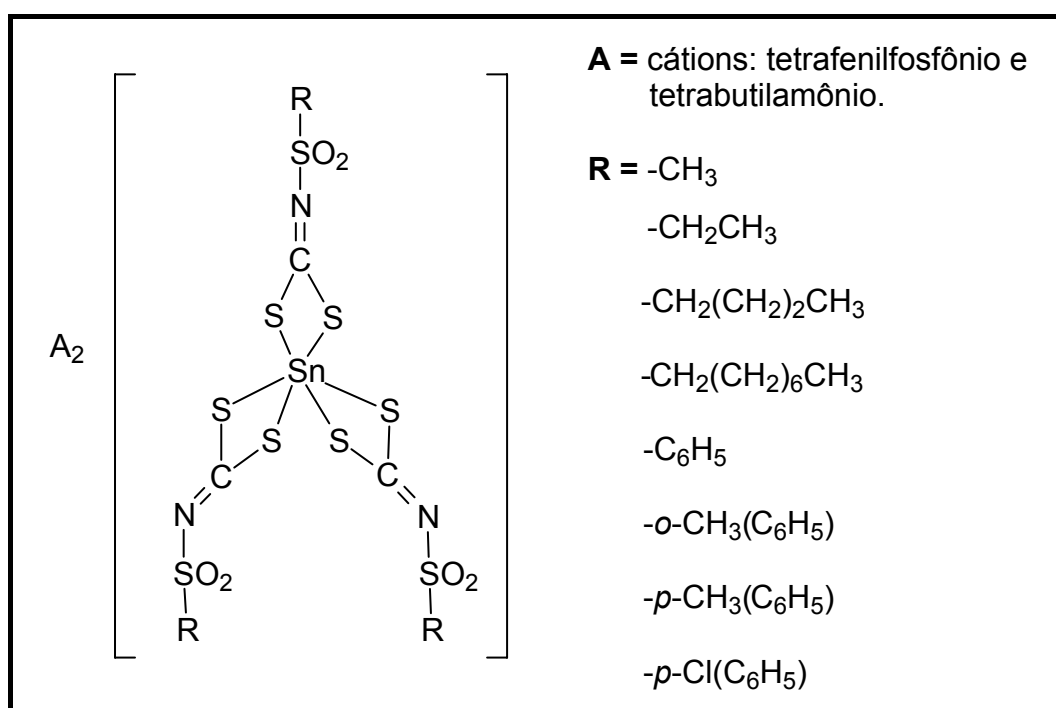


Figura 1.6 – Estrutura geral dos compostos homoléticos estudados neste trabalho.

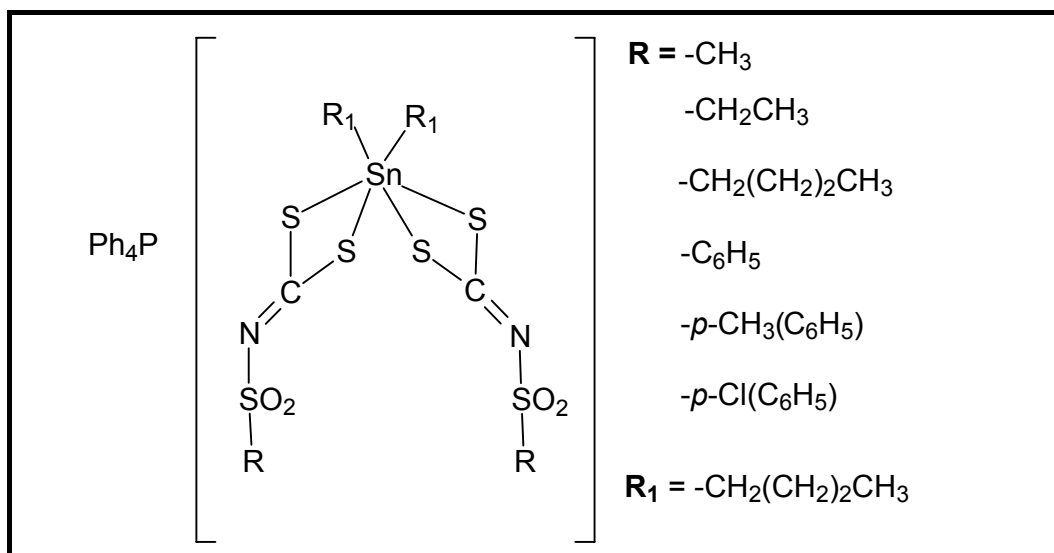


Figura 1.7 – Estrutura geral dos compostos heterolépticos estudados neste trabalho.

Os métodos utilizados para elucidar as estruturas obtidas foram: ponto de fusão, análise elementar (C, H e N), espectroscopias vibracional na região do infravermelho, de Ressonância Magnética Nuclear de ¹H e ¹³C e Mössbauer ¹¹⁹Sn.

1.2. MATERIAIS E MÉTODOS

1.2.1. Solventes

Os solventes utilizados para o desenvolvimento deste trabalho foram:

Acetato de etila (ECIBRA)

Etanol (NUCLEAR e QUIMEX)

Acetona (Chemco)

Éter dietílico (ECIBRA)

Acetonitrila (ECIBRA)

Hexano (ECIBRA)

Clorofórmio (REAGEN)

Metanol (QUIMEX)

Diclorometano (ECIBRA)

N,N-dimetilformamida (VETEC)

Dimetilsulfóxido (VETEC)

1.2.2. Reagentes

Os reagentes utilizados para o desenvolvimento deste trabalho foram:

Ácido clorídrico (QUIMEX)	Dibutildicloroestanho(IV) (doação)
Ácido nítrico (QUIMEX)	Dissulfeto de carbono (VETEC)
Ácido sulfúrico (QUIMEX)	Hidróxido de amônio (MERCK)
Cloreto de estanho(II) diidratado (MAST QUÍMICA)	Hidróxido de potássio (REAGEN)
Benzenossulfonamida (Aldrich)	Metanossulfonamida (Aldrich)
Brometo de tetrafenilfosfônio (Aldrich)	4-clorobenzenossulfonamida (Aldrich)
Brometo de tetrabutilamônio (Aldrich)	2-metilbenzenossulfonamida (Aldrich)
Cloreto de butanossulfonila (Aldrich)	4-metilbenzenossulfonamida (Aldrich)
Cloreto de etanossulfonila (Aldrich)	Sulfato de sódio anidro (Vetec)
Cloreto de octanossulfonila (Aldrich)	Iodeto de estanho(IV) (doação)

1.2.3. Pontos de fusão

As temperaturas de fusão foram medidas com o aparelho Microquímica MQAPF-302 Mettler FP%, sem correção no Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa.

1.2.4. Análise elementar

As dosagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram realizadas nos equipamentos Perkin-Elmer 200 no Departamento de Solos da Universidade Federal de Viçosa (UFV) e Perkin-Elmer 2400 na Central Analítica da Universidade de São Paulo (USP).

1.2.5. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Os espectros no infravermelho foram registrados em pastilhas de KBr e Csl. Em alguns casos foi utilizado Nujol[®] em suporte de Csl. Em algumas amostras o complexo foi dissolvido em diclorometano e espalhado sobre cristal de Csl. Os dados foram obtidos em espectrofotômetro Perkin Elmer FT-IR 1000 na faixa de 4000 a 200 cm⁻¹ no Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa.

1.2.6. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear

Parte dos espectros de RMN de ^1H (300 MHz) e de ^{13}C (75 MHz) foi obtida em espectrômetro VARIAN (MERCURY 300) (Departamento de Química – UFV). Alguns espectros de RMN de ^1H (200 MHz) e de ^{13}C (50 MHz) foram registrados em espectrômetro BRUKER DPX200 AVANCE (Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG)). Todos os experimentos foram realizados a 25 graus celsius.

Foi utilizado como solvente para os experimentos de RMN clorofórmio deuterado e tetrametilsilano como padrão interno de referência, todos adquiridos da Cambridge Isotope Laboratories, Inc. As constantes de acoplamento (J) foram expressas em Hertz (Hz), e os deslocamentos químicos em δ (ppm).

1.2.7. Espectroscopia Mössbauer de ^{119}Sn

A análise por espectroscopia Mössbauer ^{119}Sn foi realizada com amostras no estado sólido. Os dados de espectroscopia Mössbauer foram coletados à temperatura de 70K em equipamento movendo uma fonte de CaSnO_3 em aceleração constante á temperatura ambiente. Os espectros Mössbauer ^{119}Sn foram obtidos no Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear (CDTN) na UFMG sob a responsabilidade do Professor José Domingos Ardisson.

1.2.8. Outros equipamentos

Durante o desenvolvimento deste trabalho foi utilizado dessecador, com agente dessecante CaCl_2 anidro e sílica gel azul com indicador de umidade acoplado a bomba de vácuo (MARCONI) para secagem e armazenamento dos compostos. Foi também utilizada placa agitadora e de aquecimento CORNING (PC-420) para desenvolvimento das reações.

Utilizaram-se balanças semi-analítica (0,001g) e analítica (0,0001 g) METTLER TOLEDO (AB-204) para pesagem dos reagentes e produtos. Foi utilizado também evaporador rotatório Tecnal TE-210 durante a purificação das sulfonamidas.

1.3. SÍNTESES

Na Figura 1.8 é apresentado um esquema geral das sínteses dos compostos estudados neste trabalho.

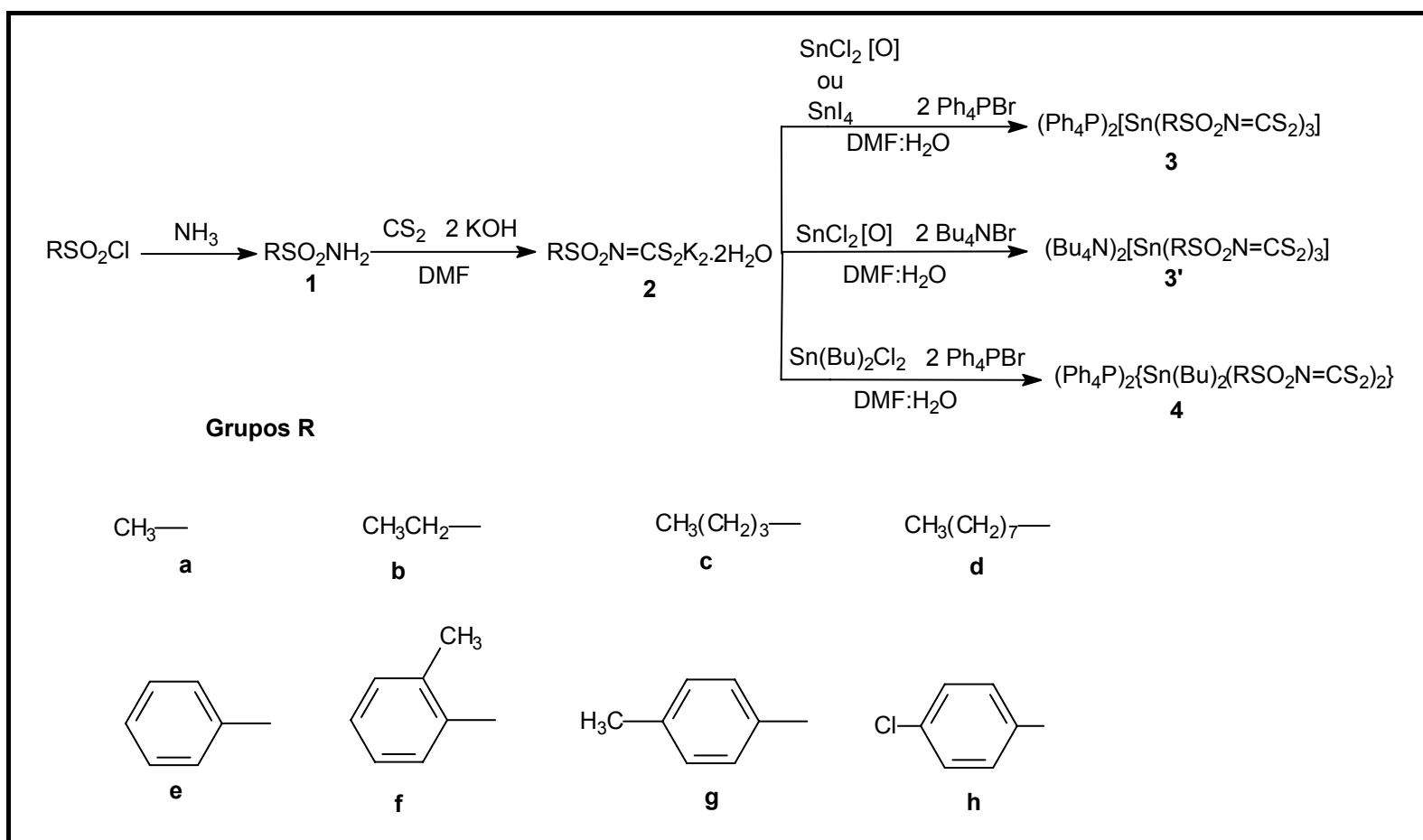


Figura 1.8 – Esquema das sínteses dos compostos estudados neste trabalho.

1.3.1. Sulfonamidas (1)

No desenvolvimento deste trabalho foram preparadas as sulfonamidas: etanossulfonamida (**1b**), butanosulfonamida (**1c**) e octanosulfonamida (**1d**) conforme a literatura (OLIVEIRA et al., 1999a). As sulfonamidas: metanosulfonamida (**1a**), benzenosulfonamida (**1e**), 2-metilbenzenosulfonamida (**1f**), 4-metilbenzenosulfonamida (**1g**) e a 4-clorobenzenosulfonamida (**1h**) estavam disponíveis comercialmente.

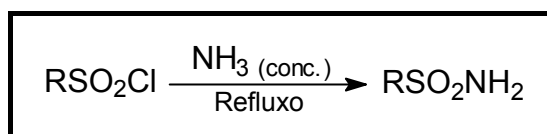
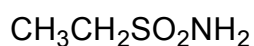


Figura 1.9 - Esquema de síntese das sulfonamidas.

A um balão contendo 100 mL de solução de amônia concentrada (29%; $d = 0,91 \text{ g.cm}^{-3}$) adicionaram-se 10,0 mL do cloreto de sulfonila correspondente sob agitação. Adaptou-se um condensador de refluxo ao balão e, em seguida, a mistura foi submetida a aquecimento até atingir a temperatura de refluxo. Após 10 minutos, o condensador foi retirado e o volume da mistura foi reduzido a quente até a metade do volume inicial. As sulfonamidas **1b** e **1c** foram obtidas por extrações sucessivas com acetato de etila (6 x 25 mL). Aos extratos reunidos foi adicionado sulfato de magnésio anidro. A mistura foi filtrada e a solução obtida foi evaporada em roto-evaporador sob pressão reduzida restando um sólido branco. A sulfonamida **1d**, um sólido branco, foi obtida por precipitação e filtração após adição 100,0 mL de água destilada resfriada ao final da reação para auxiliar a precipitação. As reações apresentaram rendimentos, em relação aos cloretos de sulfonila de 68, 92 e 81% respectivamente para **1b**, **1c** e **1d**.

Etanossulfonamida (1b)



FM: $\text{C}_2\text{H}_7\text{NSO}_2$

MM = $109,15 \text{ g.mol}^{-1}$

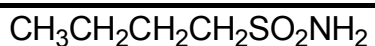
Tf = $50,9 - 52,0 \text{ }^\circ\text{C}$

Aspecto: Sólido branco

Solubilidade: Solúvel em água, metanol, etanol, acetato de etila, acetona. Insolúvel em clorofórmio, diclorometano e hexano.

Infravermelho (KBr, $\nu_{m\acute{a}x}/cm^{-1}$): 3355(M), 3265(M), 2995(f), 2974(f), 2946(f), 2883(f), 1636(f), 1560(M), 1457(M), 1320(F), 1286(M), 1237(M), 1145(F), 1049(f), 897(M), 776(M), 733(M), 645(f), 538(M), 494(M).

Butanosulfonamida (1c)



FM: C₄H₁₁SO₂N

MM = 137,20 g.mol⁻¹

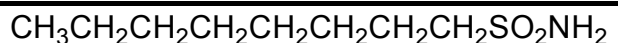
Tf: 35,5 – 38,3 °C

Aspecto: Sólido branco

Solubilidade: Solúvel em água, metanol, etanol, clorofórmio, diclorometano, acetona e acetato de etila. Insolúvel em hexano.

Infravermelho (KBr, $\nu_{m\acute{a}x}/cm^{-1}$): 3340(F), 3254(F), 2954(M), 2875(M), 1544(M), 1467(M), 1421(f), 1381(f), 1299(F), 1272(F), 1137(F), 1098(M), 900(M), 885(M), 808(M), 737(f), 701(M), 571(M), 513(M), 420(M).

Octanosulfonamida (1d)



FM: C₈H₁₉NSO₂

MM = 193,31 g.mol⁻¹

Tf: 70,1 – 71,8 °C

Aspecto: Sólido branco

Solubilidade: Solúvel em metanol, etanol, diclorometano, clorofórmio e acetona. Insolúvel em água.

Infravermelho (KBr, $\nu_{m\acute{a}x}/cm^{-1}$): 3355(M), 3268(M), 3248(M), 2955(F), 2919(F), 2847(F), 1544(M), 1461(M), 1410(M), 1338(F), 1308(M), 1289(M), 1259(M), 1218(f), 1140(F), 1047(M), 911(M), 897(M), 792(F), 746(M), 726(M), 669(M), 591(F), 513(F), 478(f).

1.3.2. *N-R*-sulfonilditiocarbimatos de potássio diidratados (2)

No desenvolvimento deste trabalho foram preparados os ditiocarbimatos **2a-2h**. Esses compostos não são inéditos e em todos os casos em que foram caracterizados por difração de raios-X, verificou-se que são diidratados (Hummel et al., 1989a e AMIM, et al., 2008). Além disso, não são muito estáveis e se decompõem em solução em alguns dias e no estado sólido depois de alguns meses.

A um balão de fundo redondo (50 mL) contendo 0,01 mol da sulfonamida apropriada adicionaram-se 10,00 mL de dimetilformamida, 0,60 mL (0,01 mol) de dissulfeto de carbono e 0,56 g (0,01 mol) de hidróxido de potássio. Deixou-se a mistura sob agitação por aproximadamente 2 horas (até o total consumo das pastilhas de hidróxido de potássio). Adicionaram-se, então, mais 0,56 g (0,01 mol) de hidróxido de potássio e deixou-se a mistura sob agitação por aproximadamente 1 hora (até total consumo das pastilhas de hidróxido de potássio) (Figura 1.10).

Para as sulfonamidas alifáticas as reações foram feitas em banho de gelo, mantendo-se a temperatura entre 0 e 6 graus Celsius. Em alguns casos, foi necessária a adição de mais 5,00 mL de dimetilformamida antes da adição da segunda porção de hidróxido de potássio, devido à formação de grande quantidade de precipitado que impedia a agitação magnética. Além disso, foram adicionados 5,00 mL de etanol no final da reação para aumentar o rendimento.

O sólido amarelo obtido foi separado por filtração a pressão reduzida, lavado com etanol, acetato de etila e éter dietílico. Os ditiocarbimatos de potássio apresentam coloração amarela clara e os rendimentos variaram de 46 a 79% com respeito à sulfonamida (Tabela 1.5).

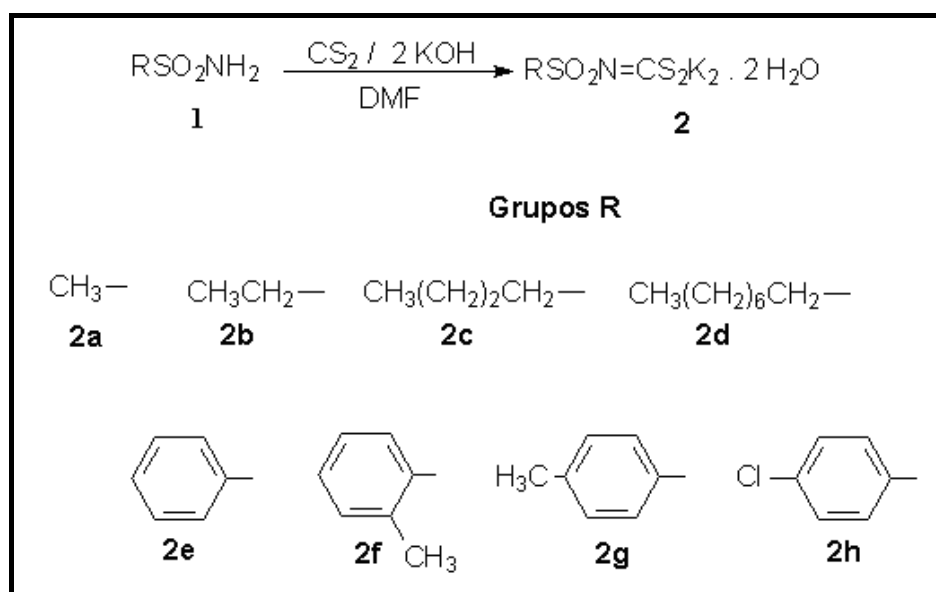
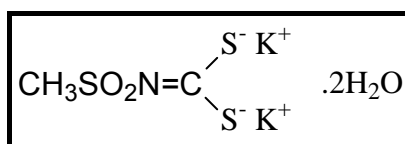


Figura 1.10 – Ligantes sintetizados para a realização deste trabalho.

Tabela 1.5 – Condições reacionais para obtenção dos ligantes ditiocarbimatos.

Reagente de partida	Produto (g)	Temperatura	Tempo de reação	Rendimento (%)
$\text{CH}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$	2a (1,416)	0 a 6 (°C)	4 h	50,0
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SO}_2\text{NH}_2$	2b (1,817)	0 a 6 (°C)	5 h e 20 min	61,1
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{SO}_2\text{NH}_2$	2c (3,578)	0 a 6 (°C)	4 h	55,0
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{SO}_2\text{NH}_2$	2d (0,897)	0 a 6 (°C)	4 h e 15 min	46,4
$\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}_2$	2e (7,203)	ambiente	3 h	68,1
$2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}_2$	2f (7,693)	ambiente	3 h	53,5
$4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}_2$	2g (7,009)	ambiente	3 h	62,1
$4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}_2$	2g (5,971)	ambiente	3 h	79,6

***N*-metilsulfonilditiocarbimato de potássio diidratado (2a)**



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

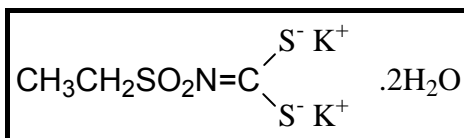
MM = 283,48 g.mol⁻¹

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

Infravermelho (KBr, $\nu_{m\acute{a}x./cm^{-1}}$): 3521(M), 3299(LM), 3011(M), 2989(f), 2911(f), 1635(M), 1416(f), 1325(M-F), 1270(F), 1230(F), 1213(ombro-F), 1081(F), 973(F), 869(M-F), 756(M), 643(M), 524(M-F), 489(M).

Infravermelho (Nujol/CsI $\nu_{m\acute{a}x./cm^{-1}}$): 489(M), 467(M), 419(f), 387(f), 366(f), 303(f), 264(f), 246(M), 229(f), 211(f).

***N*-etilsulfonilditiocarbimato de potássio diidratado (2b)**

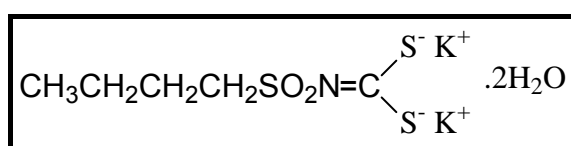


FM: $\text{C}_3\text{H}_5\text{NS}_3\text{O}_2\text{K}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ **MM =** 297,50 g.mol⁻¹

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

Infravermelho (CsI, $\nu_{m\acute{a}x./cm^{-1}}$): 3375(LF), 2984(f), 2968(f), 2938(f), 2878(f), 1629(LM), 1558(f), 1455(f), 1407(f), 1394(f), 1373(f), 1296(M-F), 1262(M-F), 1243(F), 1214(M-F), 1111(F), 1051(f), 968(F), 861(f-M), 820(f), 772(f), 726 (M-F), 644(f-M), 573(M), 557(M), 513(M), 398(f), 307(f), 280(f), 225(f).

***N*-butilsulfonilditiocarbimato de potássio diidratado (2c)**

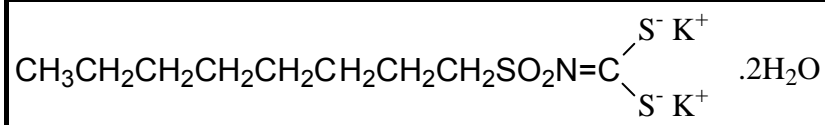


FM: $\text{C}_5\text{H}_9\text{NS}_3\text{O}_2\text{K}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ **MM =** 325,55 g.mol⁻¹

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

Infravermelho (CsI, $\nu_{m\acute{a}x./cm^{-1}}$): 3418(L-M), 2961(f), 2936(f), 2873(f), 1633(L-M), 1557(f), 1403(f), 1283(F), 1263(M-F), 1263(F), 1225(F), 1107(F), 966(F), 966(F), 859(f), 572(M), 525(F), 456(M), 280(f).

***N*-octilsulfonilditiocarbimato de potássio diidratado (2d)**



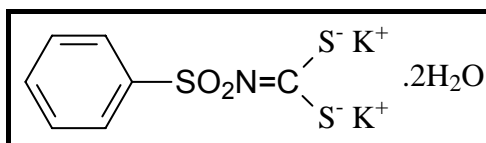
FM: C₉H₁₇NS₃O₂K₂ · 2 H₂O

MM = 381,66 g.mol⁻¹

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

Infravermelho (KBr, $\nu_{\text{máx.}}/\text{cm}^{-1}$): 3420(L-M), 2956(f), 2920 (f-M), 2852(f), 1654(M), 1648(ombro), 1635(M), 1630(ombro), 1405(M), 1273(M), 1255(M), 1236(F), 1202(f), 1113(F), 1006(M), 979(M), 832(M), 671(M), 617(f), 567(f), 527(f).

***N*-fenilsulfonilditiocarbimato de potássio diidratado (2e)**



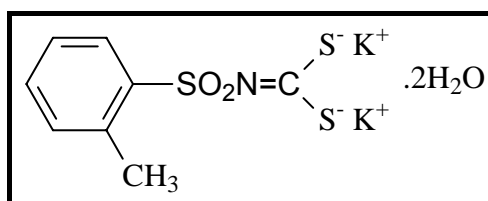
FM: C₇H₅NS₃O₂K₂ · 2 H₂O

MM = 345,54 g.mol⁻¹

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

Infravermelho (Csl, $\nu_{\text{máx.}}/\text{cm}^{-1}$): 3473(L-M), 3164(L-M), 2058(f), 1652(M), 1619(ombro), 1451(M), 1267(F), 1083(F), 971(F), 840(M), 750(M), 724(M), 683(M), 607(M), 576(M), 564(M), 447(M), 294(f).

***N*-(2-metilfenil)sulfonilditiocarbimato de potássio diidratado (2f)**



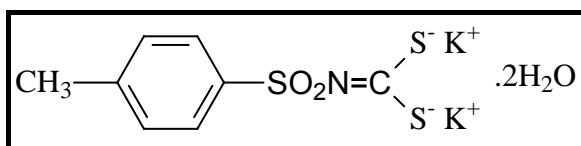
FM: C₈H₇NS₃O₂K₂ · 2 H₂O

MM = 359,57 g.mol⁻¹

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

Infravermelho (KBr, $\nu_{\text{máx.}}/\text{cm}^{-1}$): 3408(L-M), 3191(M), 3074(M), 2981(f), 1646(M), 1636(M), 1627(M), 1467(f), 1284(F), 1271(F), 1246(F), 1141(M), 1116(F), 1053(M), 967(F), 849(M), 744(M), 696(M), 602(M), 578(M), 568(M), 540(M), 499(M).

***N*-(4-metilfenil)sulfonilditiocarbimato de potássio diidratado (2g)**



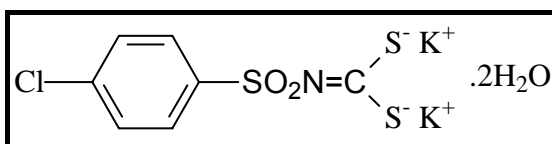
FM: C₈H₇NS₃O₂K₂ . 2 H₂O

MM = 359,57 g.mol⁻¹

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

Infravermelho (Csl, $\nu_{\text{máx.}}/\text{cm}^{-1}$): 3476(L-M), 3166(M), 3074(M), 3016(f), 2926(f), 2052(f), 1936(f), 1918(f), 1650(M), 1600(M), 1494(M), 1400(M), 1261(L-F), 1180(M), 1133(F), 1083(M), 978(F), 847(M), 808(M), 687(M), 650(M), 565(M), 551(M), 448(M), 501(M), 367(f), 297(f).

***N*-(4-clorofenil)sulfonilditiocarbimato de potássio diidratado (2h)**



FM: C₇H₄ClNS₃O₂K₂ . 2 H₂O

MM = 379,99 g.mol⁻¹

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

Infravermelho (Csl, $\nu_{\text{máx.}}/\text{cm}^{-1}$): 3479(L-M), 3357(L-M), 1650(M), 1582(M), 1477(M), 1399(M), 1282(M), 1261(F), 1136(F), 1083(F), 1013(f), 975(M), 848(M), 814(M), 753(M), 677(M), 622(M), 564(M), 503(f), 476(M), 245(f).

1.3.3. Tris(*N*-R-sulfonilditiocarbimato)estanho(IV) de tetrafenilfosfônio (3)

No desenvolvimento deste trabalho foram preparados oito complexos homolépticos aniônicos de estanho(IV) com ditiocarbimatos, que foram isolados sob a forma de sais de tetrafenilfosfônio. Todos os compostos são inéditos. Foram utilizadas duas rotas de síntese utilizando-se dois reagentes de diferentes: cloreto de estanho(II) e iodeto de estanho(IV). Os novos compostos foram caracterizados por ponto de fusão ou decomposição, e análise elementar (CHN), espectroscopias: vibracional na região do infravermelho, de ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C , e Mössbauer ^{119}Sn . Todos eles são estáveis ao ar na temperatura ambiente.

A um balão contendo 2,4 mmol do ditiocarbimato de potássio diidratado apropriado em 10,0 mL de DMF, foram adicionados 0,70 mmol de cloreto de estanho(II) diidratado ou 0,70 mmol de iodeto de estanho(IV). A mistura ficou sob agitação por 1 hora e 30 minutos, em temperatura ambiente. Sendo então filtrada. O filtrado foi transferido para um balão de fundo redondo. Ao filtrado, foram adicionados 1,3 mmol de brometo de tetrafenilfosfônio. Após 15 minutos de agitação adicionaram-se 20,0 mL de H_2O destilada gota a gota. A mistura foi agitada por mais uma hora e o precipitado amarelo claro obtido foi filtrado, lavado com água, etanol, éter etílico e mantido em dessecador sob pressão reduzida. Em alguns casos, obteve-se um produto oleoso. Nesses casos, obteve-se o sólido na forma de pó após adição éter de petróleo ou éter etílico seguida de agitação manual. Foram feitas tentativas de recristalizações em misturas de clorofórmio/etanol, metanol/água, metanol/etanol, acetona/água e acetona/etanol em proporções 5:1 e 2:1. Na maioria dessas tentativas observou-se a decomposição da amostra. Obteve-se sucesso na recristalização para o composto **3a** em metanol/água na proporção 5:1.

Os rendimentos obtidos foram de 34% a 78% em relação ao cloreto de estanho(II) diidratado ou iodeto de estanho(IV), conforme pode ser observado na Tabela 1.6.

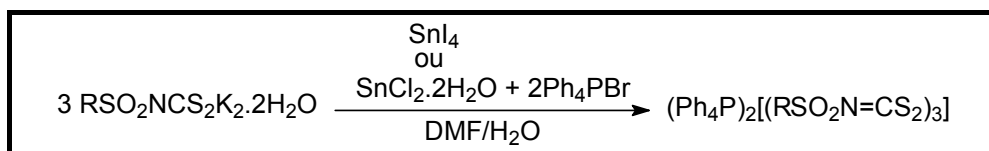
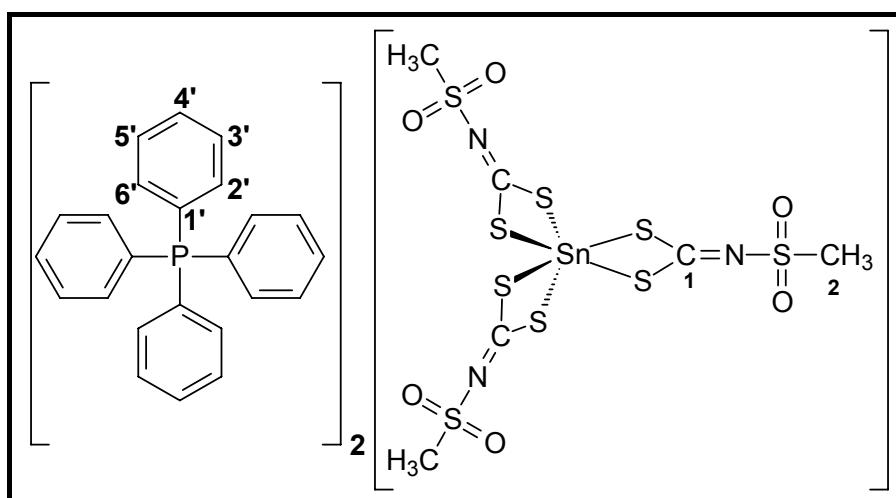


Figura 1.11 – Esquema geral de reação de obtenção dos sais de tetrafenilfosfônio de complexos de estanho(IV) com ditiocarbimatos

Tabela 1.6 – Valores de rendimento obtidos nas sínteses dos complexos

Ligante	Complexo	Rendimento (%) (Em relação ao SnI ₄)
CH ₃ SO ₂ N=CS ₂ K ₂ ·2H ₂ O	3a	70,5
CH ₃ CH ₂ SO ₂ N=CS ₂ K ₂ ·2H ₂ O	3b	75,1
CH ₃ (CH ₂) ₃ SO ₂ N=CS ₂ K ₂ ·2H ₂ O	3c	59,1
CH ₃ (CH ₂) ₇ SO ₂ N=CS ₂ K ₂ ·2H ₂ O	3d	34,3
C ₆ H ₄ SO ₂ N=CS ₂ K ₂ ·2H ₂ O	3e	70,8
2-CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₂ N=CS ₂ K ₂ ·2H ₂ O	3f	77,7
4-CH ₃ C ₆ H ₃ SO ₂ N=CS ₂ K ₂ ·2H ₂ O	3g	49,7
4-ClC ₆ H ₃ SO ₂ N=CS ₂ K ₂ ·2H ₂ O	3h	69,2

tris(*N*-metilsulfonilditiocarbimato)estano(IV) de tetrafenilfosfônio (3a)



FM: C₅₄H₄₉N₃O₆P₂S₉Sn

MM = 1305,23 g.mol⁻¹

Tf: 147,4 – 148,9 °C

Aspecto: Sólido amarelo claro

Análise Elementar: calculada: 49,69% C, 3,78% H, 3,22% N; experimental: 49,69% C, 3,91% H, 3,04% N.

Solubilidade: Solúvel em clorofórmio, diclorometano, dimetilsulfóxido, dimetilformamida, etanol, metanol e acetonitrila. Insolúvel em água, tolueno, hexano e éter etílico.

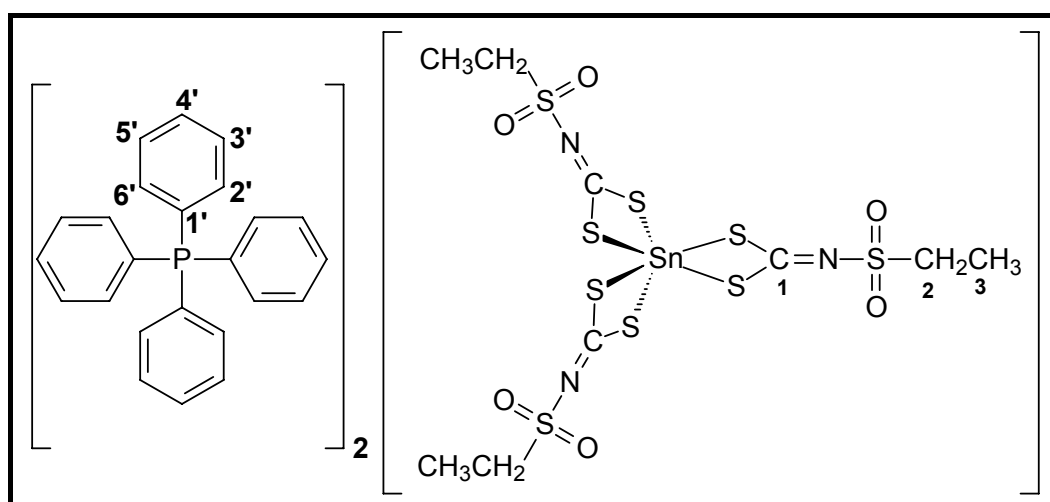
Infravermelho (Csl, $\nu_{\text{máx.}}/\text{cm}^{-1}$): 3057(M-f), 3024(f), 2934(f), 1585(M-f), 1483(M), 1437(L-F), 1291(M), 1188(f), 1127(M-F), 1109(M-F), 997(M), 960(M), 938(M), 916(ombro), 832(M), 723(M), 689(M), 615(f), 572(f), 527(M-F), 513(M), 491(M), 415(f), 316(L-f).

RMN ^1H (300 MHz) CDCl_3 δ : 7,91-7,60 (m, 40H, H2', H3', H4', H5' e H6'); 2,85 (s, 9H, H2).

RMN ^{13}C (75 MHz) CDCl_3 δ : 135,96(d, $J=2,85$ Hz, C4'), 135,26 (d, $J=10,28$ Hz, C3', C5'), 131,04 (d, $J=12,60$ Hz, C2', C6'), 117,76 (d, $J=89,33$ Hz, C1'), 198,02 (C1), 39,67(C2).

Mössbauer ^{119}Sn : DI (mm/s): 0,98, DQ (mm/s $^{-1}$): 0. Área (%): 100%.

tris(*N*-etilsulfonilditiocarbimato)estano(IV) de tetrafenilfosfônio (3b)



FM: $\text{C}_{57}\text{H}_{55}\text{N}_3\text{S}_9\text{P}_2\text{O}_6\text{Sn}$ **MM =** 1347, 31 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Tf: Decomposição a partir de 75,2 °C

Aspecto: Sólido amarelo

Análise Elementar: calculado: 50,81% C, 4,11% H, 3,12% N, experimental: 50,45% C, 3,99% H, 3,17% N.

Solubilidade: solúvel em clorofórmio, diclorometano, dimetilsulfóxido, dimetilformamida, etanol, metanol, acetonitrila e acetona. Insolúvel em água, hexano e éter etílico.

Infravermelho (Csl, $\nu_{\text{máx.}}/\text{cm}^{-1}$): 3057(M), 2988(M), 2936(M), 2878(f), 1585(f), 1483(M), 1438(L-F), 1298(M), 1271(M), 1231(f), 1188(f), 1120(M-F), 1109(M),

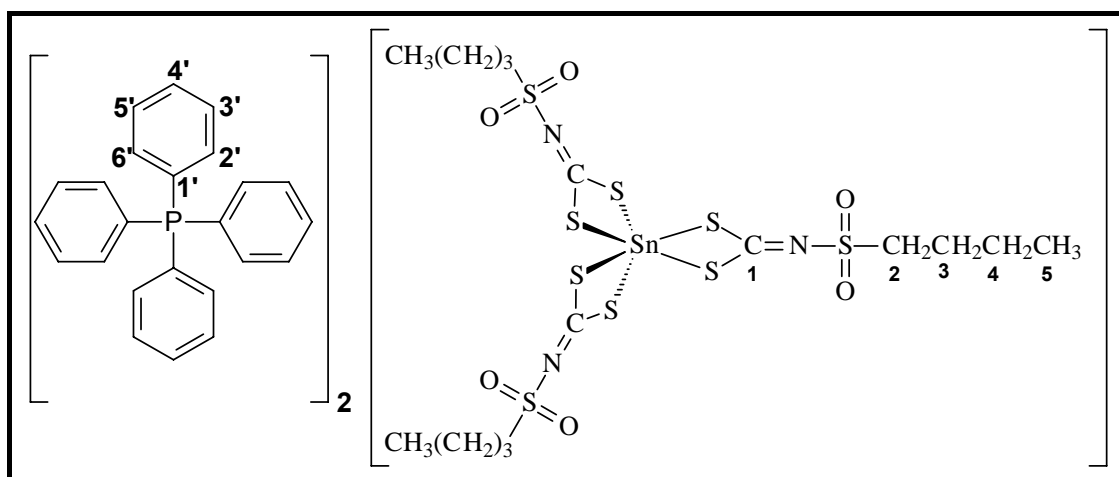
1043(f), 996(M), 938(M), 915(ombro), 827(M), 754(f), 723(M-F), 689(M), 614(f), 561(M), 527(F), 494(M), 455(f), 412(f), 315(M).

RMN ^1H (300 MHz) CDCl_3 δ : 7,89-7,60 (m, 40H, H2', H3', H4', H5' e H6'); 1,25 (t, $J=7,5$ Hz, 9H, H3), 3,02 (q, $J=7,5$ Hz, 6H, H2).

RMN ^{13}C (75 MHz) CDCl_3 δ : 135,94 (d, $J=2,85$ Hz, C4'), 134,79 (d, $J=10,28$ Hz, C3', C5'), 131,02 (d, $J=12,60$ Hz, C2', C6'), 117,74 (d, $J=88,73$ Hz, C1'), 197,73 (C1), 46,44 (C2), 8,36 (C3).

Mössbauer ^{119}Sn : DI (mm/s): 0,97; DQ (mm/s $^{-1}$): 0. Área (%): 100%.

tris(*N*-butilsulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) de tetrafenilfosfônio (3c)



FM: $\text{C}_{63}\text{H}_{67}\text{N}_3\text{S}_9\text{O}_6\text{P}_2\text{Sn}$ **MM** = 1431,47 g mol $^{-1}$

Tf: Decomposição a partir de 58,3 °C

Aspecto: Sólido amarelo claro

Análise Elementar: calculado: 52,86% C, 4,72% H, 2,94% N; experimental: 51,93% C, 4,49% H, 3,01% N.

Solubilidade: solúvel em clorofórmio, diclorometano, etanol, metanol, acetonitrila, dimetilsulfóxido, dimetilformamida e acetona. Insolúvel em água, éter etílico e hexano.

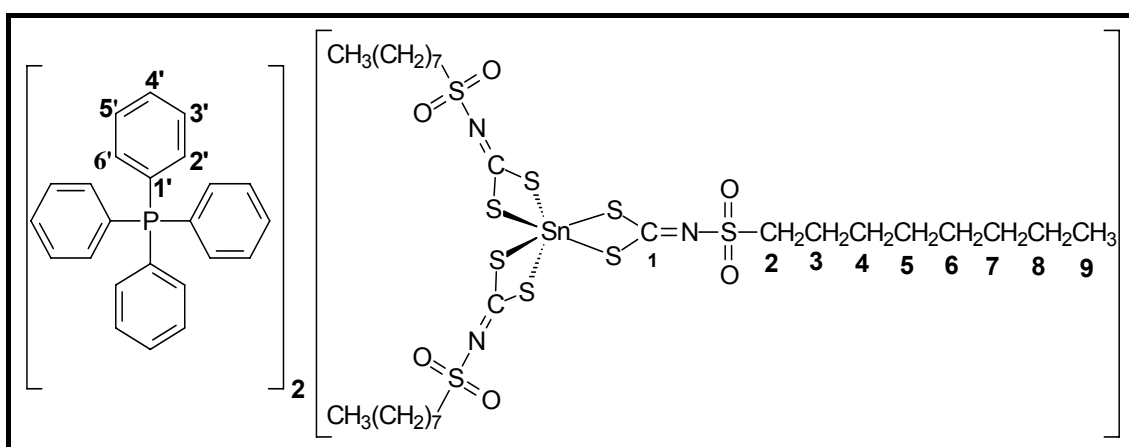
Infravermelho (Csl, $\nu_{\text{máx.}}/\text{cm}^{-1}$): 3058(M), 2958(M), 2932(M), 2871(M), 1586(M), 1483(M), 1437(F), 1289(M-F), 1231(M), 1188(M), 1123(F), 1109(F), 997(M), 938(M), 914(ombro), 832(M), 755(M), 724(M), 690(M), 615(f), 575(f), 559(f), 527(F), 511(M), 405(f), 315(L-f).

RMN ¹H (300 MHz) CDCl₃ δ: 7,91-7,61 (m, 40H, H2', H3', H4', H5' e H6'), 3,04 (t, *J*=7,5 Hz, 6H, H2), 1,78 (m, 6H, H3), 1,38 (sext, *J*=7,5 Hz, 6H, H4), 0,87 (t, *J*=7,5 Hz, 9H, H5).

RMN ¹³C (75 MHz) CDCl₃ δ: 135,93 (d, *J*=2,85 Hz, C4'), 134,79 (d, *J*=10,35 Hz, C3', C5'), 131,02 (d, *J*=12,60 Hz, C2', C6'), 117,73 (d, *J*=89,32 Hz, C1'), 197,64 (C1), 51,71 (C2), 25,54 (C3), 21,98 (C4), 14,01 (C5).

Mössbauer ¹¹⁹Sn: DI (mm/s): 0,99; DQ (mm/s⁻¹): 0. Área (%): 100%.

tris(*N*-octilsulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) de tetrafenilfosfônio (3d)



FM: C₇₅H₉₁N₃S₉O₆P₂Sn **MM** = 1599,79 g.mol⁻¹

Aspecto: Sólido oleoso amarelo

Análise Elementar: calculado: 56,31% C, 5,73% H, 2,63% N, experimental: 55,94% C, 5,82% H, 3,21% N.

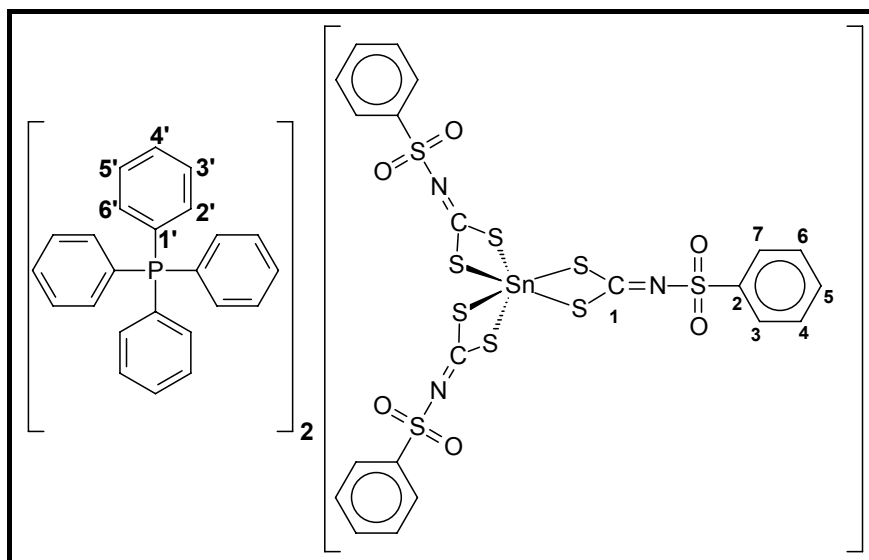
Solubilidade: solúvel em clorofórmio, diclorometano, etanol, metanol, acetonitrila, dimetilsulfóxido e acetona. Insolúvel em água, hexano e éter dietílico.

Infravermelho (Csl, ν_{máx}/cm⁻¹): 3058 (f), 2951(M), 2924(M), 2853(M), 1670(f), 1586(f), 1483(ombro), 1438(F), 1340(f), 1287(M), 1189(f), 1124(M-F), 1109(M-F), 997(M), 938(M), 915(M) 833(L-M), 753(M), 723(M-F), 689(M), 616(f), 563(f), 527(F), 513(ombro), , 412(f), 315(L-f).

RMN ¹H (300 MHz) CDCl₃ δ: 7,90-7,61 (m, 40H, H2', H3', H4', H5' e H6'), 3,04(t, *J*=7.9 Hz, 6H, H2), 1,80-1,70 (m, 6H, H3), 1,33-1,23 (m, 30H, H4, H5, H6, H7 e H8), 0,84 (t, *J*=5,4 Hz, 9H, H9).

RMN ^{13}C (75 MHz) CDCl_3 δ : 135,88 (d, $J=2,85\text{Hz}$, $\text{C4}'$), 134,82 (d, $J=10,28\text{Hz}$, $\text{C3}'$, $\text{C5}'$), 131,00 (d, $J=13,20\text{Hz}$, $\text{C2}'$, $\text{C6}'$), 117,79 (d, $J=88,73\text{Hz}$, $\text{C1}'$), 197,52 (C1), 52,10 (C2), 32,01 (C3), 29,44 (C4), 29,29(C5), 28,81(C6), 23,52(C7), 22,86(C8), 14,34(C9).

tris(*N*-fenilsulfonilditiocarbimato)estano(IV) de tetrafenilfosfônio (3e)



FM: $\text{C}_{69}\text{H}_{55}\text{N}_3\text{S}_9\text{O}_6\text{P}_2\text{Sn}$ **MM =** 1491,44 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Tf: Decomposição a partir de 102,3 °C

Aspecto: Sólido amarelo claro

Análise Elementar: calculado: 55,57% C, 3,72% H, 2,82% N, experimental: 55,78% C, 3,44%H, 2,70% N.

Solubilidade: solúvel em clorofórmio, diclorometano, acetonitrila, dimetilformamida, dimetilsulfóxido. Insolúvel em água, hexano, metanol, etanol, etanol a quente e éter dietílico.

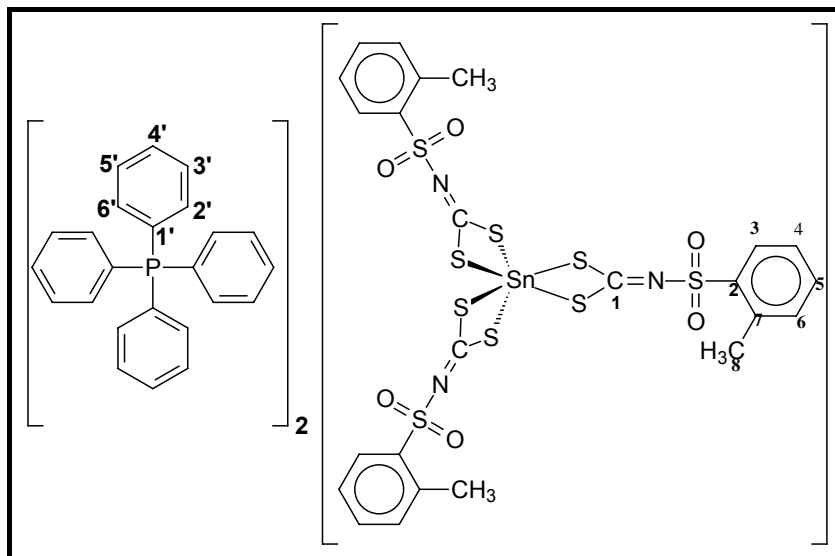
Infravermelho (Csl, $\nu_{\text{máx.}}/\text{cm}^{-1}$): 3080(f), 3061(M), 1824(f), 1730(f), 1712(f), 1586(f), 1483(M), 1437(F), 1417(F), 1287(M), 1267(M), 1147(F), 1109(M-F), 1085(F), 997(M), 939(M), 920(ombro), 823(M), 755(M), 723(M), 689(M-F), 592(M), 559(F), 527(F), 453(f), 336(L-f).

RMN ^1H (300 MHz) CDCl_3 δ : 8,00-7,58 (m, 49H, $\text{H2}'$, $\text{H3}'$, $\text{H4}'$, $\text{H5}'$ e $\text{H6}'$, H3 e H7); 7,38-7,25 (m, 6H, CHCl_3 , H4 , H6);

RMN ^{13}C (75 MHz) CDCl_3 δ : 135,87 (d, $J=2,78\text{Hz}$, $\text{C4}'$), 134,75 (d, $J=10,28\text{Hz}$, $\text{C3}'$, $\text{C5}'$), 130,98 (d, $J=12,83\text{Hz}$, $\text{C2}'$, $\text{C6}'$), 117,71 (d, $J=89,25\text{Hz}$, $\text{C1}'$), 198,57 (C1), 142,00 (C2), 131,72 (C3 , C7), 128,39 (C4 , C6), 127,72 (C5).

Mössbauer ^{119}Sn : DI (mm/s): 0,99; DQ (mm/s $^{-1}$): 0. Área (%): 100%.

tris(*N*-2-metilfenilsulfonilditiocarbimato)estano(IV) de tetrafenilfosfônio (3f)



FM: $\text{C}_{72}\text{H}_{61}\text{N}_3\text{S}_9\text{O}_6\text{P}_2\text{Sn}$ **MM** = 1533,52 g.mol $^{-1}$

Tf: Decomposição a partir de 98,7 °C

Aspecto: Sólido amarelo claro

Análise Elementar: calculado: 56,39% C, 4,01% H, 2,74% N; experimental: 55,76% C, 3,81% H, 2,98% N.

Solubilidade: solúvel em dimetilformamida, acetonitrila, metanol, clorofórmio, diclorometano, dimetilsulfóxido e acetona. Insolúvel em água, tolueno, etanol e éter dietílico.

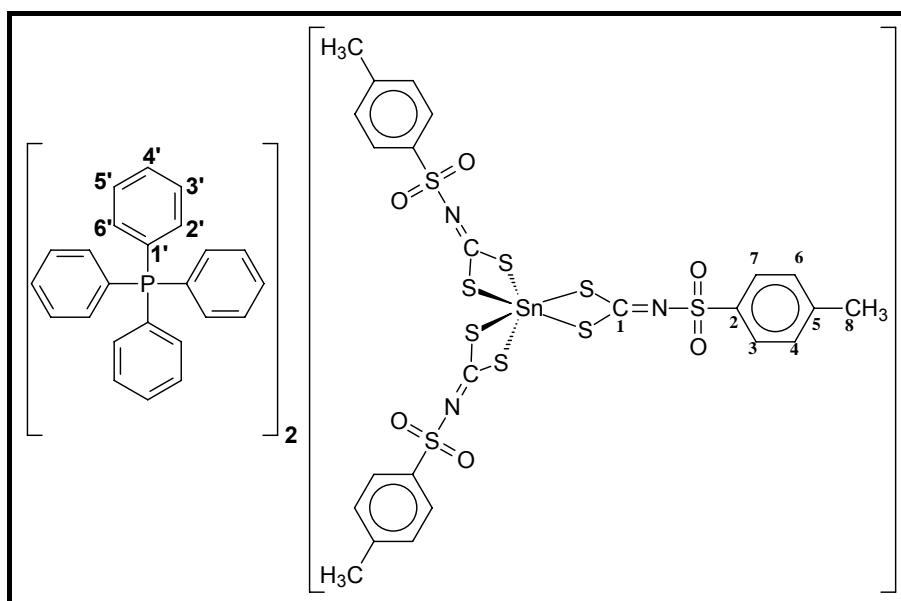
Infravermelho (Csl, $\nu_{\text{máx.}}/\text{cm}^{-1}$): 3057(M), 3024(f), 2980(f), 2928(f), 1830(f), 1586(f), 1483(M), 1437(F), 1419(F), 1298(M), 1287(M), 1150(M-F), 1126(M-F), 1108(M), 1061(M), 1028(f), 997(M), 939(M), 917(ombro) 821(M), 799(M), 757(M), 724(M), 690(M-F), 627(f), 598(M), 565(F), 527(F), 500(M), 418(f), 336(L-f).

RMN ^1H (300 MHz) CDCl_3 δ : 7,84-7,59 (m, 43H, H2', H3', H4', H5' e H6', H3); 7,26-7,05 (m, 9H, H4, H5, H6 e CHCl_3), 2,53 (s, 9H, H8).

RMN ^{13}C (75 MHz) CDCl_3 δ : 135,86 (d, $J=3,00\text{Hz}$, C4'), 134,79 (d, $J=10,35\text{Hz}$, C3', C5'), 130,96 (d, $J=12,75\text{Hz}$, C2', C6'), 117,75 (d, $J=88,88\text{Hz}$, C1'), 197,65 (C1) 140,19 (C2), 138,05 (C7), 131,99 (C3), 131,66 (C4), 129,44 (C5), 125,16 (C6), 20,96 (C8).

Mössbauer ^{119}Sn : DI (mm/s): 0,98; DQ (mm/s $^{-1}$): 0. Área (%): 100%.

tris(*N*-4-metilfenilsulfonilditiocarbimato)estano(IV) de tetrafenilfosfônio (3g)



FM: C₇₂H₆₁N₃S₉O₆P₂Sn **MM** = 1533,52 g.mol⁻¹

Tf: decomposição a partir de 100,6 °C

Aspecto: Sólido amarelo claro

Análise Elementar: calculado: 56,39% C, 4,01% H, 2,74% N; experimental: 55,43% C, 4,02% H, 2,63% N.

Solubilidade: solúvel em clorofórmio, diclorometano, acetonitrila, dimetilformamida, dimetilsulfóxido. Insolúvel em água, tolueno, metanol, etanol, etanol a quente e éter dietílico.

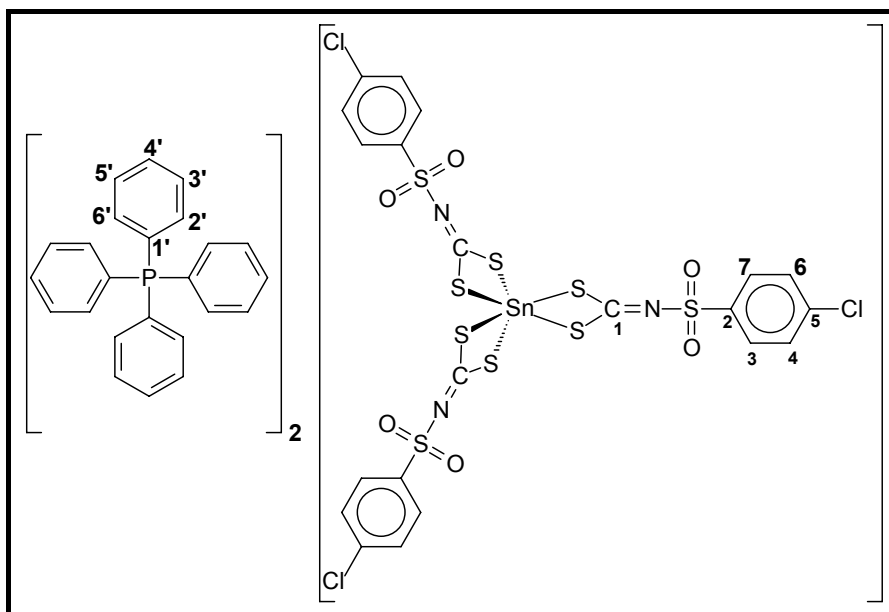
Infravermelho (Csl, $\nu_{\text{máx.}}/\text{cm}^{-1}$): 3059(f), 3028(f), 1822(f), 1614(M), 1483(M), 1438(F), 1419(F), 1297(M), 1285(M), 1185(f), 1147(M-F), 1109(M), 1085(M), 997(f-M), 935(M), 829(M), 813(M), 791(f), 753(f), 723(M-F), 689(M), 666(M), 558(F), 558(F), 527(F), 456(f), 355(L-f), 324(f).

RMN ¹H (300 MHz) CDCl₃ δ : 7,83-7,59 (m, 46H, H2', H3', H4', H5', H6', H3), 7,09 (d, $J=8,10\text{Hz}$, 6H, H4), 2,30 (s, 9H, H8).

RMN ¹³C (75 MHz) CDCl₃ δ : 135,72 (d, $J=2,87\text{Hz}$, C4'), 134,79 (d, $J=10,34\text{Hz}$, C3', C5'), 130,85 (d, $J=12,90\text{Hz}$, C2', C6'), 117,76 (d, $J=89,49\text{Hz}$, C1'), 198,16 (C1), 142,01(C2), 129,00(C3, C7), 127,82 (C4, C6), 139,13(C5), 21,75 (C8).

Mössbauer ¹¹⁹Sn: DI (mm/s): 0,99; QS (mm/s⁻¹): 0. Área (%): 100%.

tris(*N*-4-clorofenilsulfonilditiocarbimato)estanato(IV) de tetrafenilfosfônio (3h)



FM: C₆₉H₅₂Cl₃N₃S₉O₆P₂Sn

MM = 1594,78 g.mol⁻¹

Tf: Decomposição a partir de 104,3 °C

Aspecto: Sólido amarelo claro

Análise Elementar: calculado: 51,97% C, 3,29% H, 2,63% N; experimental: 54,08% C, 3,18% H, 2,68% N.

Solubilidade: solúvel em clorofórmio, diclorometano, acetonitrila, dimetilformamida, dimetilsulfóxido e acetona. Insolúvel em água, hexano, metanol, etanol e éter dietílico.

Infravermelho (Csl, $\nu_{\text{máx.}}/\text{cm}^{-1}$): 3080(f), 3058(f), 3024(f), 1832(f), 1584(f), 1484(M), 1476(M), 1436(F), 1408(F), 1304(M), 1273(M), 1147(F), 1108(M-F), 1085(F), 1013(M), 997(M), 941(M), 917(ombro), 819(M), 751(M), 723(M), 689(M), 626(f), 557(M), 527(M), 474(M), 420(f), 331(M).

RMN ¹H (300 MHz) CDCl₃ δ : 7,88-7,58 (m, 46H, H2', H3', H4', H5', H6', H3, H7), 7,25 (m, 6H, H4 e CHCl₃).

RMN ¹³C (75 MHz) CDCl₃ δ : 135,66 (d, $J=2,85\text{Hz}$, C4), 134,43 (d, $J=10,28\text{Hz}$, C2', C6'), 130,70 (d, $J=12,83\text{Hz}$, C3', C5'), 117,43 (d, $J=88,95\text{Hz}$, C1'), 198,93 (C1), 140,23 (C2), 129,07 (C3, C7), 128,30 (C4, C6), 137,58 (C5).

Mössbauer ¹¹⁹Sn: DI (mm/s): 0,97; DQ (mm/s⁻¹): 0. Área (%): 100%.

1.3.4. Tris(*N*-*R*-sulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) de tetrabutilamônio (3')

No desenvolvimento deste trabalho foram preparados três complexos homolépticos aniônicos de estanho(IV) com ditiocarbamatos isolados sob a forma de sais de tetrabutilamônio. Foram caracterizados por: ponto de fusão ou decomposição, espectroscopia vibracional, análise elementar (CHN). Apenas o composto **3g'** foi caracterizado por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C .

A um balão contendo 2,4 mmol do ditiocarbimato de potássio apropriado dissolvidos em 10,0 mL de dimetilformamida, foram adicionados 0,7 mmol de cloreto de estanho(II) diidratado. A mistura ficou sob agitação por 1 hora e 30 minutos, em temperatura ambiente. A mistura foi filtrada e o filtrado foi transferido para um balão de fundo redondo. Ao balão foram adicionados 1,4 mmol de brometo de tetrabutilamônio. Após 15 minutos de agitação adicionaram-se 20,0 mL de H_2O destilada. A mistura foi agitada por mais uma hora e o precipitado amarelo claro obtido foi filtrado, lavado com água, etanol, éter etílico e secado em dessecador sob pressão reduzida. Em todos os casos obteve-se o produto na forma de pasta. Tentou-se obter o sólido na forma de pó após misturá-lo com éter de petróleo ou éter etílico sem sucesso. Foram feitas tentativas de recristalizações em misturas de clorofórmio/etanol, metanol/água, metanol/etanol. Em nenhum caso foram obtidos cristais.

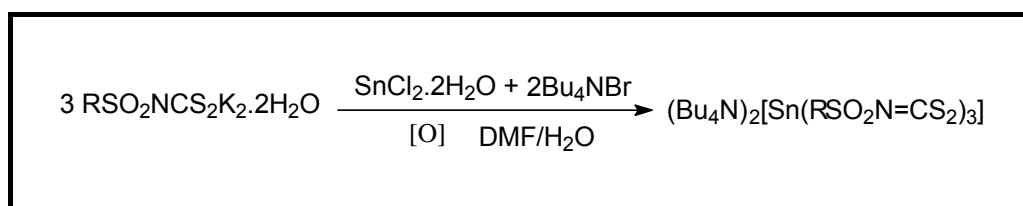
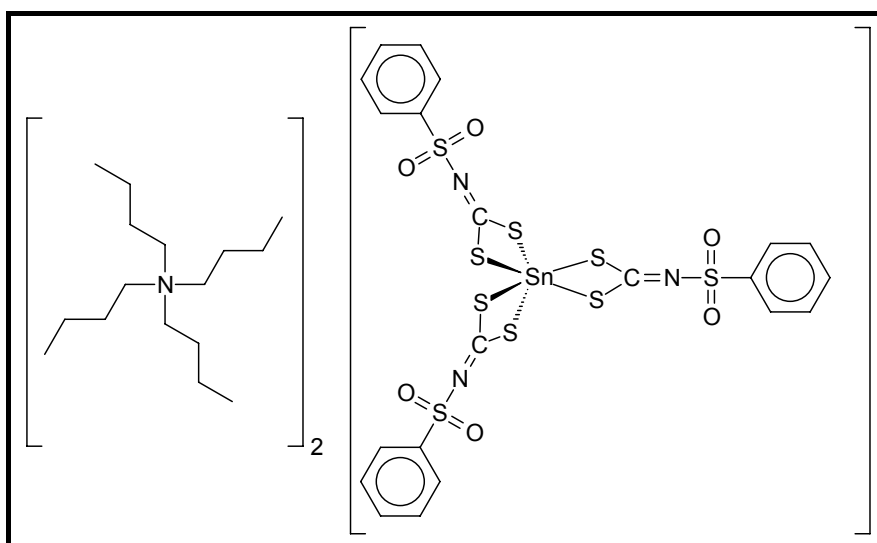


Figura 1.12 – Esquema geral de reação de obtenção dos sais de tetrabutilamônio de complexos de estanho(IV) com ditiocarbimatos

Os rendimentos brutos foram de 56, 47% e 59% para os compostos **3e'**, **3g'** e **3h'** em relação ao cloreto de estanho(II) diidratado.

tris(*N*-fenilsulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) de tetrabutilamônio (3e')



FM: C₅₃H₈₇N₅S₉O₆Sn

MM = 1297,59 g.mol⁻¹

Aspecto: Sólido pastoso amarelo claro

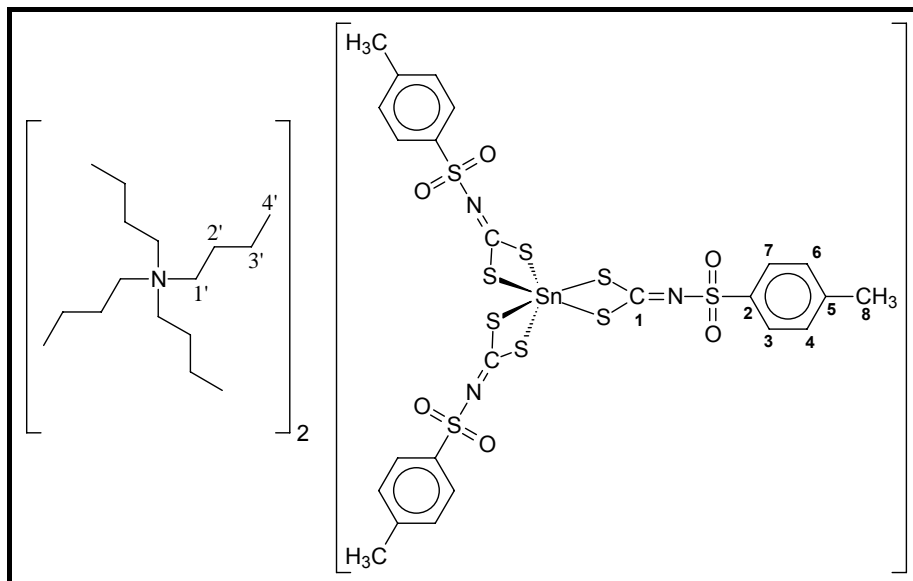
Tf: decomposição a partir de 39,8 °C

Análise Elementar: calculado: 49,06% C, 6,76% H, 5,40% N, experimental: 47,73% C, 6,59% H, 5,08% N.

Solubilidade: solúvel em metanol, dimetilformamida, acetonitrila, clorofórmio, diclorometano, dimetilsulfóxido e acetona. Insolúvel em água, tolueno, etanol e éter dietílico.

Infravermelho (Csl, $\nu_{\text{máx.}}/\text{cm}^{-1}$): 2962(M), 2938(f), 2875(M), 1632 (f), 1484(M), 1447(F), 1419(F), 1301(M), 1150(F), 1086(F), 1024(f), 939(M), 922(ombro), 885(f), 821(M), 757(M), 717(M), 690(M), 592(M), 559(F), 460(f), 334(f-M), 312(f-M).

tris(*N*-4-metilfenilsulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) de tetrabutilamônio (3g')



FM: C₅₆H₉₃N₅S₉O₆Sn

MM = 1399,67 g.mol⁻¹

Tf: decomposição a partir de 38,6 °C

Aspecto: Sólido pastoso amarelo claro

Análise Elementar: calculado: 50,21% C, 7,00% H, 5,23% N; experimental: 50,55% C, 6,75% H, 4,98% N.

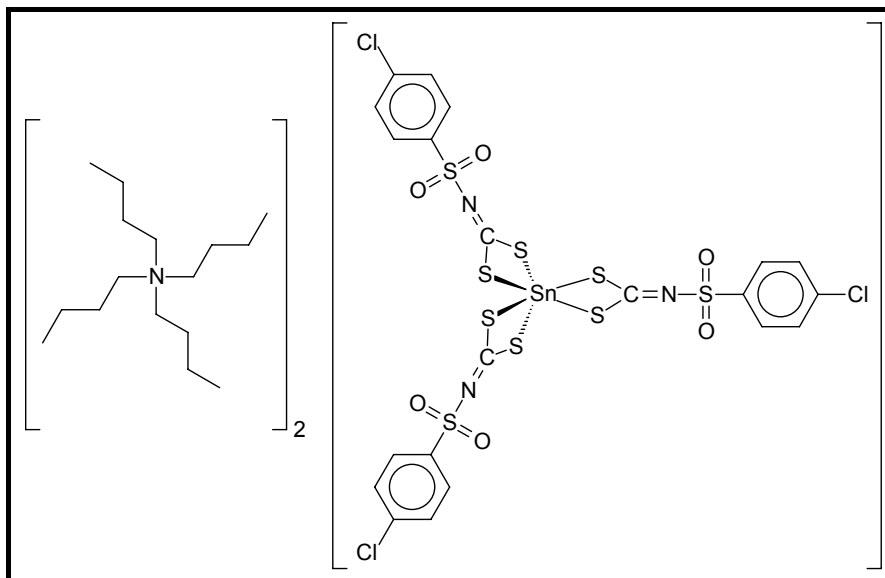
Solubilidade: solúvel em metanol, dimetilformamida, acetonitrila, clorofórmio, diclorometano, dimetilsulfóxido e acetona. Insolúvel em água, tolueno, etanol e éter dietílico.

Infravermelho (Csl, $\nu_{\text{máx.}}/\text{cm}^{-1}$): 2963(f), 2934(f), 2875(f), 1673(f), 1599(M), 1419(L-F), 1298(M-F), 1285(M-F), 1181(M), 1147(F), 1087(F), 1020(f), 940(M-F), 917(ombro), 882(f), 830(M-F), 812(M), 791(M), 739(f), 707(f), 666(F), 607(f), 557(F), 543(M), 515(f-M), 485(f), 435(F), 420(f), 348(f), 324(f), 277(f).

RMN ¹H (300 MHz) CDCl₃ δ : 1,03 (d, 6H, H4'), 1,50 (s, 4H, H3'), 2,43 (s, 4H, H2'), 3,33 (d, 4H, H1'), 1,74 (s, 9H, H8), 7,27 (s, 6H, H4 e H6), 7,82 (s, 6H, H3 e H7).

RMN ¹³C (75 MHz) CDCl₃ δ : 59,04 (C1'), 24,02 (C2'), 19,74 (C3'), 13,71 (C4'), 196,86 (C1), 142,26 (C2), 128,91 (C3 e C7), 127,39 (C4 e C6), 138,59 (C5), 21,49 (C6).

tris(*N*-4-clorofenilsulfonilditiocarbimato)estanato(IV) de tetrabutilamônio (3h')



FM: C₅₃H₈₄N₅Cl₃S₉O₆Sn **MM** = 1400,93 g.mol⁻¹

Tf: decomposição a partir de 38,2°C

Aspecto: Sólido amarelo claro

Análise Elementar: calculado: 45,44% C, 6,04% H, 5,00% N; experimental: 45,78% C, 5,94% H, 4,44% N.

Solubilidade: solúvel em dimetilformamida, acetonitrila, clorofórmio, diclorometano, dimetilsulfóxido e acetona. Insolúvel em água, metanol, tolueno, etanol e éter etílico.

Infravermelho (Csl, $\nu_{\text{máx.}}/\text{cm}^{-1}$): 2963(M), 2934(M), 2875(f), 1672(M), 1584(f), 1476(M), 1410(F), 1304(M), 1275(M), 1151(F), 1087(F), 1014(M), 943(M), 921(ombro), 882(f), 821(M-F), 751(M), 706(f), 641(M), 626(M), 557(F), 475(F), 419(f), 333(f-M).

1.3.5. Organometálicos de estanho(IV) com ditiocarbimatos derivados de sulfonamidas (4)

Foram sintetizados seis sais de tetrafenilfosfônio de ânions dibutilbis(*N*-*R*-sulfonilditiocarbimato)estanato(IV). Todos os compostos são inéditos. Estes compostos foram caracterizados por ponto de fusão, espectroscopia vibracional, ressonância magnética nuclear de ¹H e ¹³C, análise elementar

(CHN) e espectroscopia mössbauer (**4a** e **4b**). Todos os compostos são estáveis ao ar na temperatura ambiente.

A um balão de fundo redondo contendo uma solução de 2,00 mmol do ditiocarbimato de potássio diidratado apropriado em mistura de 5,00 mL de dimetilformamida e 5 mL de água, foram adicionados 0,304 g (1,0 mmol) de diclorodibutilestanho e 0,839 g (2,0 mmol) de brometo de tetrafenilfosfônio. A mistura ficou sob agitação por 1 hora e 30 minutos, à temperatura ambiente. O precipitado branco obtido foi filtrado, lavado com água e seco em dessecador sob pressão reduzida.

Foram feitas tentativas de recristalizações em metanol/água, metanol/etanol, acetona/água e acetona/etanol em proporções 5:1 e 2:1. Em alguns casos (**4a** e **4b**) houve formação de cristais com formato de agulhas. Na maioria dessas tentativas se observou decomposição.

Os rendimentos obtidos em relação ao diclorodibutilestanho variaram de 57% a 75%, conforme a Tabela 1.7.

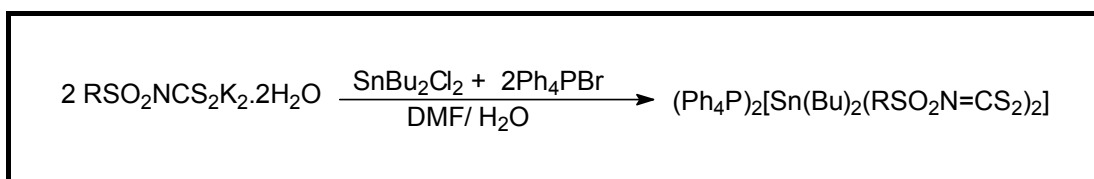
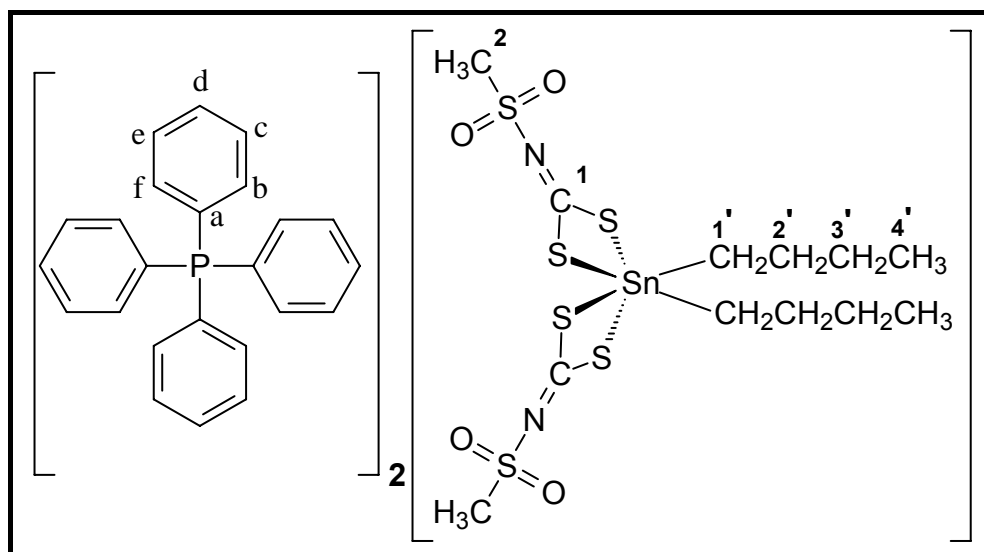


Figura 1.13 – Esquema de reação para obtenção dos complexos organoestânicos com tetrafenilfosfônio.

Tabela 1.7 – Rendimentos das sínteses dos complexos

Ligante	Composto	Produto (g)	Rendimento (%)
CH ₃ SO ₂ N=CS ₂ K ₂ ·2H ₂ O	4a	0,887	71,0
CH ₃ CH ₂ SO ₂ N=CS ₂ K ₂ ·2H ₂ O	4b	0,762	59,6
CH ₃ (CH ₂) ₃ SO ₂ N=CS ₂ K ₂ ·2H ₂ O	4c	0,744	58,0
C ₆ H ₄ SO ₂ N=CS ₂ K ₂ ·2H ₂ O	4e	0,944	68,7
4-CH ₃ C ₆ H ₃ SO ₂ N=CS ₂ K ₂ ·2H ₂ O	4g	1,050	74,9
4-ClC ₆ H ₃ SO ₂ N=CS ₂ K ₂ ·2H ₂ O	4h	1,064	73,7

**dibutilbis(*N*-metilsulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) de tetrafenilfosfônio
(4a)**



FM: C₆₀H₆₄N₂P₂S₆O₄Sn

MM = 1250,21 g.mol⁻¹

Tf: 130,6 – 132,3 °C

Aspecto: Sólido branco

Análise Elementar: calculado: 57,64% C, 5,16% H, 2,24% N; experimental: 57,04% C, 5,09% H, 2,10% N.

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

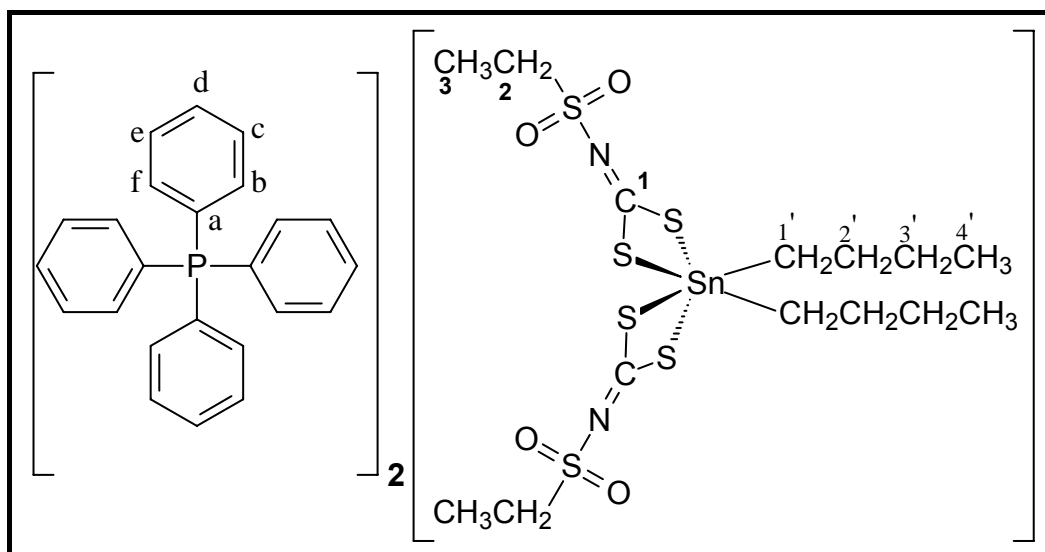
Infravermelho (Csl, $\nu_{m\acute{a}x}/cm^{-1}$): 3055(f), 2954(M), 2921(M), 2862(f), 1584(M), 1482(M), 1438(M), 1362(M), 1334(M), 1327(M), 1287(F), 1188(F), 1125(M), 1109(F), 963(M-F), 870(f), 815(f), 748(M), 724(F), 690(M), 580(f), 527(F), 475(f), 336(M).

RMN ¹H (200 MHz) CDCl₃ δ : 7,92-7,57 (m, 40H, H_b, H_c, H_d, H_e, H_f); 3,06 (s, 6H, H₂), 0,69 (s, 6H, H₄'), 1,18 (s, 4H, H₃'), 1,75 (s, 4H, H₂'), 2,10 (s, 6H, H₁').

RMN ¹³C (50 MHz) CDCl₃ δ : 136,09 (*d*, *J*=3,45Hz, C_d), 134,66 (*d*, *J*=10,35Hz, C_c, C_e), 131,10 (*d*, *J*=12,60Hz, C_b, C_f), 117,65 (*d*, *J*=89,33Hz, C_a), 209,07 (C₁), 38,14 (C₂), 28,27 (C₁'), 27,12 (C₂'), 26,64 (C₃'), 13,90 (C₄').

Mössbauer ¹¹⁹Sn: DI (mm/s): 1,48; DQ (mm/s⁻¹): 2,63. Área (%): 100%.

dibutilbis(*N*-etilsulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) de tetrafenilfosfônio (4b)



FM: C₆₂H₆₈N₂P₂S₆O₄P₂Sn **MM** = 1278,27 g.mol⁻¹

Tf: 89,5 – 91,4 °C

Aspecto: Sólido branco

Análise Elementar: calculado: 58,26% C, 5,36% H, 2,19% N; experimental: 56,30% C, 5,49% H, 2,40% N.

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

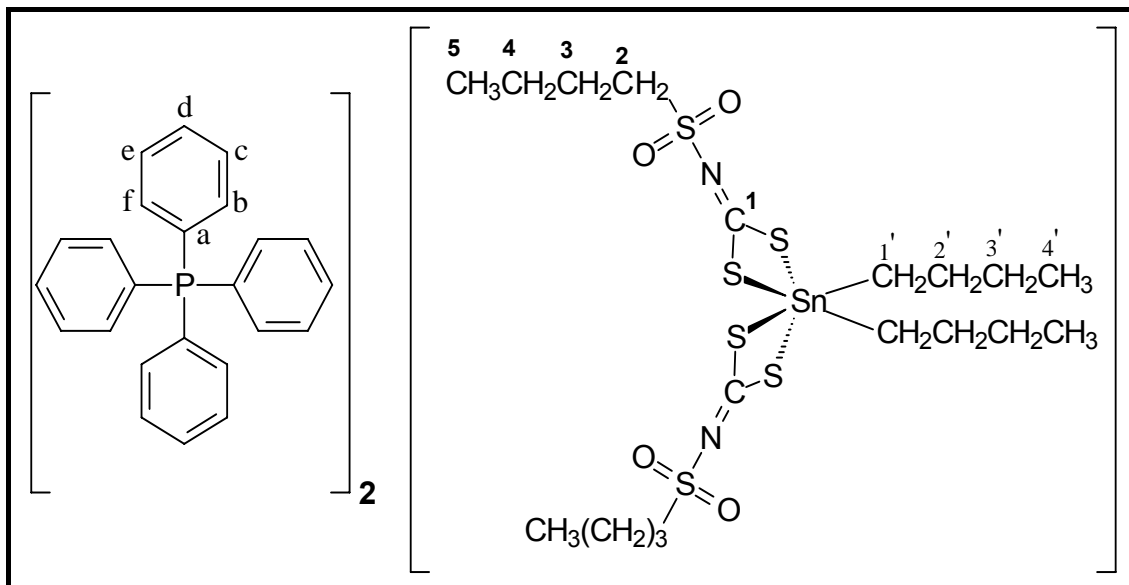
Infravermelho (Csl, $\nu_{\text{máx.}}/\text{cm}^{-1}$): 3055(f), 2955(M), 2921(M), 2868(f), 2852(f), 1585(M), 1483(M), 1437(M), 1375(M), 1316(M), 1285(M), 1261(M), 1232(f), 1119(F), 1108(F), 1040(f), 996(M), 961(M-F), 825(f), 756(M), 723(F), 690(M), 581(f), 563(f), 527(F), 504(M), 455(f), 329(f).

RMN ¹H (200 MHz) CDCl₃ δ : 7,92-7,59 (m, 40H, H_b, H_c, H_d, H_e, H_f); 3,45 (d, 4H, $J=6,7$ Hz, H₂), 0,91 (t, 6H, $J=7,16$ Hz, H₃), 2,12-1,19 (m, 12H, H_{1'}, H_{2'}, H_{3'}), 3,43(t, 6H, $J=7,5$ Hz, H_{4'}).

RMN ¹³C (50 MHz) CDCl₃ δ : 135,87 (d, $J=2,85$ Hz, C_d), 134,45 (d, $J=10,30$ Hz, C_c, C_e), 130,89 (d, $J=12,80$ Hz, C_b, C_f), 117,46 (d, $J=88,90$ Hz, C_a), 208,90 (C₁), 44,32 (C₂), 13,90 (C₃), 8,24 (C_{1'}), 23,62 (C_{2'}), 26,64 (C_{3'}), 28,13 (C_{4'}).

Mössbauer ¹¹⁹Sn: IS (mm/s): 1,48; QS (mm/s⁻¹): 2,45. Área (%): 100%.

dibutilbis(*N*-butilsulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) de tetrafenilfosfônio (4c)



FM: C₆₆H₇₆N₂S₆O₄P₂Sn

MM = 1334,37 g.mol⁻¹

Tf. 116,5 – 118,2 °C

Aspecto: Sólido branco

Análise Elementar: calculado: 59,41% C, 5,74% H, 2,10% N; experimental: 57,87% C, 5,68% H, 2,67% N.

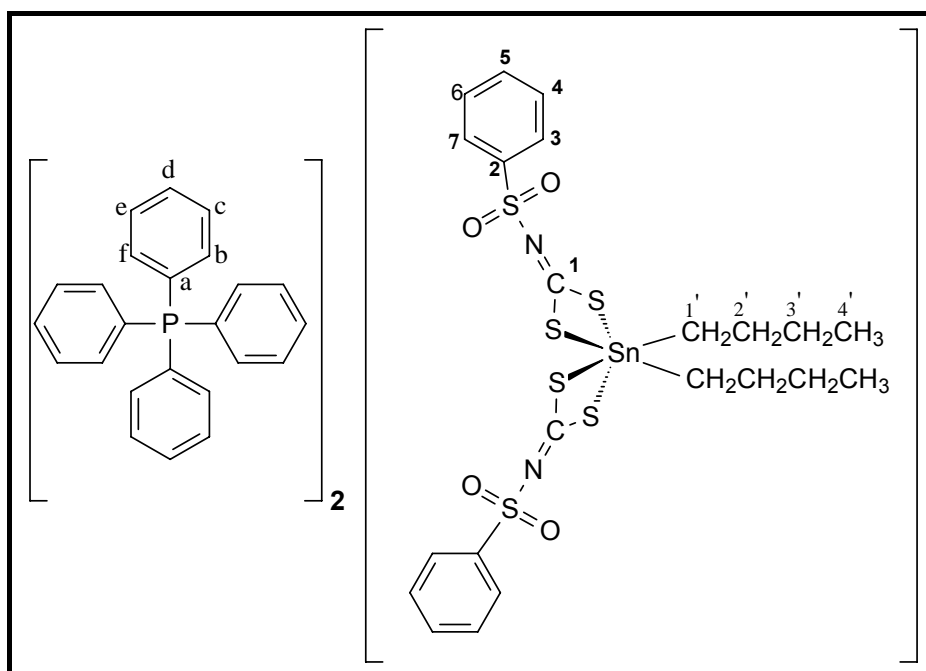
Solubilidade: solúvel em metanol, etanol, acetonitrila, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, clorofórmio, diclorometano e acetona. Insolúvel em água, tolueno, hexano, acetato de etila e éter dietílico.

Infravermelho (Csl, $\nu_{\text{máx.}}/\text{cm}^{-1}$): 3056(M), 2955(M), 2926(M), 2868(M), 1585(f), 1483(M), 1437(M), 1384(M), 1315(M), 1266(M), 1228(f), 1187(f), 1121(F), 1109(F), 996(M), 963(M-F), 828(f), 755(M), 723(F), 690(M), 587(f), 557(f), 527(F), 457(f), 337(f).

RMN ¹H (300 MHz) CDCl₃ δ : 7,92-7,59 (m, 40H, H_b, H_c, H_d, H_e, H_f), 0,94-0,70 (m, 12H, H₅ e H_{4'}), 1,87-1,20 (m, 20H, H₄, H₃, H_{3'} e H_{2'}, H_{1'}), 3,48-3,10 (m, 4H, H₂).

RMN ¹³C (75 MHz) CDCl₃ δ : 136,05 (*d*, *J*=2,85 Hz, C_d), 134,66 (*d*, *J*=10,28 Hz, C_c, C_e), 131,08 (*d*, *J*=12,75 Hz, C_b, C_f), 117,68 (*d*, *J*=88,95 Hz, C_a), 207,84 (C₁), 50,29 (C₂), 26,85 (C₃), 23,84 (C₄), 14,08 (C₅), 28,52 (C_{1'}), 25,79 (C_{2'}), 22,20 (C_{3'}), 14,04 (C_{4'}).

**dibutilbis(*N*-fenilsulfonilditiocarbimato)estano(IV) de tetrafenilfosfônio
(4e)**



FM: C₇₀H₆₈N₂S₆O₄P₂Sn

MM = 1374,35 g.mol⁻¹

Tf: 131,0 – 133,1 °C

Aspecto: Sólido branco

Análise Elementar: calculado: 61,17% C, 4,99% H, 2,04% N; experimental: 60,86% C, 4,91% H, 2,33% N.

Solubilidade: solúvel em metanol, etanol, clorofórmio, diclorometano, acetonitrila, dimetilformamida, dimetilsulfóxido e acetona. Insolúvel em água, hexano e éter dietílico.

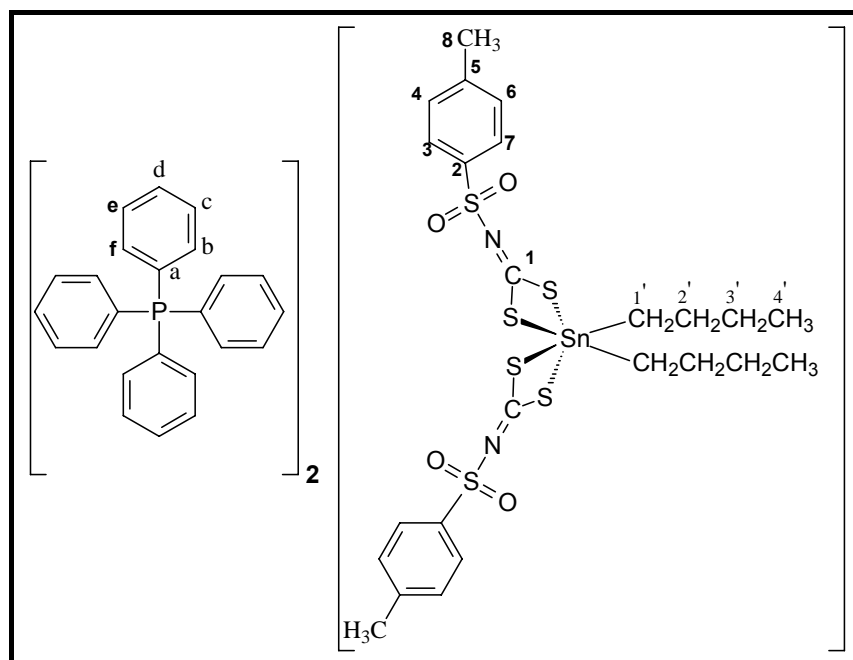
Infravermelho (Csl, $\nu_{\text{máx.}}/\text{cm}^{-1}$): 3057(M), 2955(M), 2921(F), 2867(M), 2853(M), 1585(M), 1483(M), 1439(M), 1378(M), 1340(M), 1305(M), 1281(M), 1141(F), 1108(F), 1084(F), 996(M), 966(M), 825(M), 754(M), 723(F), 689(F), 592(M), 563(M), 527(F), 457(f), 346(f), 317(f).

RMN ¹H (200 MHz) CDCl₃ δ : 7,94-7,24 (m, 50H, H_b, H_c, H_d, H_e, H_f, H₃, H₄, H₅, H₆, H₇ e CHCl₃), 2,03 (s, 4H, H_{1'}), 1,12 (s, 8H, H_{3'}, H_{2'}), 0,65 (t, J = 1,57, 6H, H_{4'}).

RMN ¹³C (50 MHz) CDCl₃ δ : 135,80 (*d*, J = 2,80 Hz, C_d), 134,41 (*d*, J = 10,20 Hz, C_c, C_f), 130,84 (*d*, J = 12,80 Hz, C_b, C_e), 117,41 (*d*, J = 88,85 Hz, C_a), 207,64 (C₁), 143,15 (C₂), 130,97 (C₃, C₇), 128,10 (C₄, C₆), 127,32 (C₅), 32,53 (C_{1'}), 28,22 (C_{2'}), 26,68 (C_{3'}), 13,89 (C_{4'}).

**dibutilbis(*N*-4-metilfenilsulfonilditiocarbimato)estanoato(IV)
tetrafenilfosfônio (4g)**

de



FM: C₇₂H₇₂N₂S₆O₄P₂Sn

MM = 1402,41 g.mol⁻¹

Tf: 111,4 – 112,8 ° C

Aspecto: Sólido branco

Análise Elementar: calculado: 61,66% C, 5,17% H, 2,00% N, experimental: 59,09% C, 5,30% H, 1,82% N.

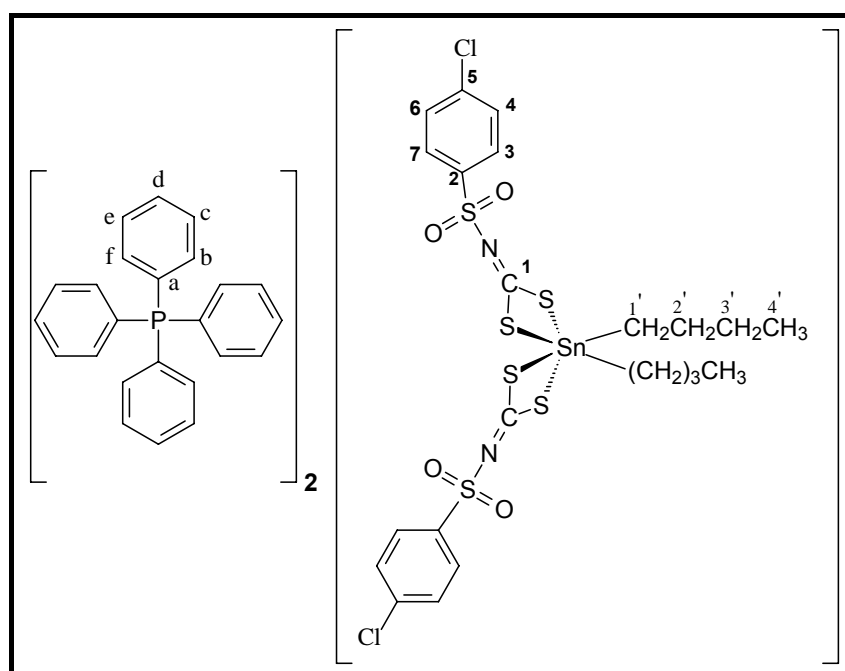
Solubilidade: solúvel em metanol, etanol, clorofórmio, diclorometano, acetonitrila, dimetilformamida, dimetilsulfóxido. Insolúvel em água, hexano e éter dietílico.

Infravermelho (Csl, $\nu_{\text{máx.}}/\text{cm}^{-1}$): 3057(M), 2955(M), 2921(M), 2867(f), 2852(f), 1597(f), 1586(f), 1483(M), 1437(F), 1381(M), 1309(M), 1281(M), 1182(f), 1142(F), 1108(F), 1085(F), 996(f), 963(M), 948(M), 830(M), 811(M), 754(f), 724(F), 689(M), 615(f), 561(M), 545(F), 527(F), 455(f), 345(L-f).

RMN ¹H (300 MHz) CDCl₃ δ : 7,87-7,56 (m, 44H, H_b, H_c, H_d, H_e, H_f, H₃ e H₇), 7,28-7,04 (m, 4H, H₄, H₆ e CHCl₃), 2,28 (s, 6H, H₈), 0,96-0,66 (s, 4H, H_{1'}), 1,12 (s, 8H, H_{3'}, H_{2'}), 0,65 (t, J = 1,57, 6H, H_{4'}). .

RMN ¹³C (75 MHz) CDCl₃ δ : 135,79 (*d*, J = 2,80 Hz, C_d), 134,44 (*d*, J = 10,30 Hz, C_c, C_f), 130,84 (*d*, J = 12,80 Hz, C_b, C_e), 117,45 (*d*, J = 88,85 Hz, C_a), 208,36 (C₁), 142,73 (C₂), 128,15 (C₃, C₇), 126,46 (C₄, C₆), 140,50 (C₅), 21,70 (C₈), 28,37 (C_{1'}), 27,52 (C_{2'}), 26,74 (C_{3'}), 14,01 (C_{4'}).

dibutilbis(*N*-4-clorofenilsulfonilditiocarbimato)estano(IV) de tetrafenilfosfônio (4h)



FM: C₇₀H₆₆N₂S₆O₄P₂Sn

MM = 1443,24 g.mol⁻¹

Tf: 118,5 – 119,7 ° C

Aspecto: Sólido branco

Análise Elementar: calculado: 58,25% C, 4,61% H, 1,94% N; experimental: 57,35% C, 4,61% H, 1,95% N.

Solubilidade: solúvel em metanol, etanol, clorofórmio, diclorometano, acetonitrila, dimetilformamida, dimetilsulfóxido. Insolúvel em água, hexano e éter dietílico.

Infravermelho (Csl, $\nu_{\text{máx.}}/\text{cm}^{-1}$): 3057(M), 2956(M), 2922(M), 2867(f), 2853(f), 1584(f), 1463(M), 1437(F), 1391(f), 1341(M), 1307(M), 1270(M), 1145(F), 1109(F), 1086(F), 1014(f), 997(f), 955(M), 819(M), 751(M), 724(F), 689(M), 613(f), 563(M), 527(F), 474(M), 337(M).

RMN ¹H (200 MHz) CDCl₃ δ : 7,86-7,60 (m, 46H, Hb, Hc, Hd, He, Hf e H3 e H7), 7,28-7,21 (m, 4H, H4, H6 e CHCl₃), 0,67 (s, 6H, H1'), 1,15 (s, 4H, H2'), 1,68 (s, 4H, H3'), 1,95 (s, 4H, H4').

RMN ¹³C (50 MHz) CDCl₃ δ : 135,83 (d, J=2,85 Hz, Cd), 134,43 (d, J=10,25 Hz, Cc e Ce), 130,85 (d, J=12,75 Hz, Cb e Cf), 117,44 (d, J=88,85Hz, Ca). 13,87 (C1'), 26,68 (C2'), 27,31 (C3'), 28,23 (C4'). 209,36 (C1), 142,04(C²), 129,82 (C3 e C7), 127,44 (C4 e C6), 137,02 (C5).

1.4. DISCUSSÃO

Os objetivos desse trabalho foram a síntese e caracterização de duas classes de complexos aniônicos de estanho(IV) com ditiocarbimatos: dibutilbis(N-R-sulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) e tris(N-R-sulfonilditiocarbimato)estanoato(IV), bem como a avaliação da atividade fungicida dos sais desses complexos frente ao fungo *Colletotrichum gloeosporioides*. Os resultados dos testes fungicidas serão apresentados e discutidos no capítulo 2 desta dissertação.

Na seção 1.3 foram descritas as sínteses das sulfonamidas, ditiocarbimatos de potássio diidratados, complexos homoléticos de estanho(IV) e complexos heteroléticos de estanho(IV) com ânions N-R-sulfonilditiocarbimato com diversos grupos R (quatro alifáticos e quatro aromáticos). A Figura 1.8 ilustra o esquema geral dessas sínteses. A última página deste trabalho reproduz a Figura 1.8 para facilitar a consulta dos compostos obtidos.

Nesta seção serão discutidos os dados de ponto de fusão, análise elementar, espectroscopia vibracional, espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e ^{13}C e espectroscopia Mössbauer ^{119}Sn ; com o objetivo de elucidar as estruturas dos complexos sintetizados neste trabalho.

Todos os complexos sintetizados são aniônicos e foram utilizados como contra-íon tetrabutilamônio para os compostos **3e'**, **3g'**, **3h'** e tetrafenilfosfônio para os demais compostos.

1.4.1. Sulfonamidas

A Figura 1.14 ilustra as estruturas das sulfonamidas utilizadas neste trabalho.

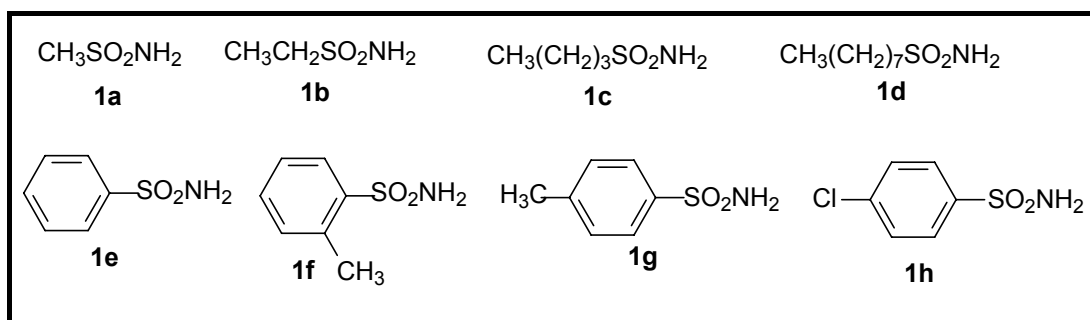


Figura 1.14 – Estruturas das sulfonamidas utilizadas.

Todas as sulfonamidas são sólidos brancos. As sulfonamidas **1a**, **1e**, **1f**, **1g** e **1h** foram adquiridas comercialmente (Aldrich). As sulfonamidas **1b**, **1c** e **1d** foram obtidas pela reação do cloreto de sulfonila correspondente com solução de amônia concentrada em excesso (VOGEL, 1997) e caracterizadas por ponto de fusão e espectroscopia vibracional.

Após as respectivas reações, as sulfonamidas **1b** e **1c** foram isoladas por extração com acetato de etila. Esta etapa de extração é justificada pelo fato de serem solúveis em água devido à predominância das ligações de hidrogênio com o solvente.

As sulfonamidas alifáticas **1b** e **1c** foram solúveis em água, metanol, etanol, acetona e insolúveis em hexano. Os rendimentos foram de 68 e 92 % respectivamente. Já a sulfonamida alifática **1d** foi insolúvel em água, já que possui grupo R alifático linear de oito carbonos prevalecendo interações de London. Todas as sulfonamidas aromáticas apresentaram solubilidade semelhante à da sulfonamida **1d**.

A Figura 1.15 ilustra o mecanismo para a obtenção das sulfonamidas a partir dos cloretos de sulfonila. São necessários dois mols de amônia para um mol do cloreto de sulfonila. Enquanto uma molécula de amônia age como nucleófilo deslocando o íon cloreto, outra molécula de amônia age como base, abstraindo um próton ligado ao nitrogênio do cátion formado como intermediário da primeira reação. Foi utilizado excesso de amônia para garantir que a reação se completasse evitando que a H₂O agisse como nucleófilo formando subprodutos indesejáveis (ácidos sulfônicos), já que a amônia está disponível comercialmente em solução aquosa.

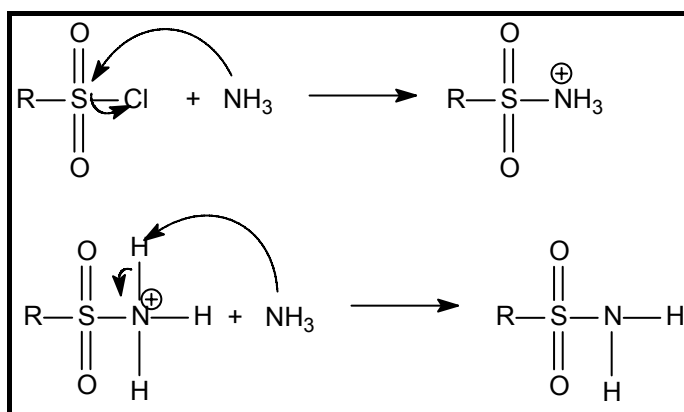


Figura 1.15 – Proposta de mecanismo para a síntese das sulfonamidas.

Os espectros vibracionais na região do infravermelho das sulfonamidas utilizadas neste trabalho (**1a-1h**) (anexo 1) apresentaram bandas características de estiramento de NH₂ assimétrico entre 3325-3380 cm⁻¹ e estiramento de NH₂ simétrico na região de 3239-3265 cm⁻¹ (tabelas 1.8 e 1.9) condizentes com a literatura (BARBOSA, 2007 e SILVERSTEIN, 2000).

Tabela 1.8 – Números de onda (cm⁻¹) dos principais estiramentos das sulfonamidas alifáticas.

Atribuições	2a	2b	2c	2d
v _{ass} NH	3333(F)	3355(F)	3342(F)	3355(F)
v _s NH	3253(F)	3265(F)	3254(F)	3248(F)
v _{SN}	881(M)	897(M)	899(M)	897(M)
v _{ass} SO ₂	1315(L-F)	1320(L-F)	1326(F)	1338(F)
v _s SO ₂	1165(F) 1146(L-F)	1145(F)	1144(F)	1140(F)

F= intensidade forte; L-F= larga e intensidade forte; M= intensidade média.

Tabela 1.9 – Números de onda (cm⁻¹) dos principais estiramentos das sulfonamidas aromáticas.

Atribuições	2e	2f	2g	2h
v _{ass} NH	3350(F)	3380(F)	3325(F)	3331(F)
v _s NH	3259(F)	3259(F)	3239(F)	3239(F)
v _{SN}	904(M)	921(M)	908(M)	913(M)
v _{ass} SO ₂	1334(F)	1315(L-F)	1326(F)	1331(F)
v _s SO ₂	1159(F)	1152(F)	1171(F) 1151(F)	1151(F)
C-Cl	-	-	-	1089(M) 533(M)

F= intensidade forte; L-F= larga e intensidade forte; M= intensidade média.

As bandas de estiramento da ligação S-N das sulfonamidas aromáticas **1e-1h** estão consistentes com a literatura (GOWDA, 2002), que atribui bandas de intensidade variada na região de 900 a 950 cm⁻¹ a este estiramento. Já para as sulfonamidas alifáticas (**1a-1d**) essas bandas aparecem em números de onda ligeiramente menores, variando na região 881 e 899 cm⁻¹, também condizente com a literatura (CUNHA, 2008).

As bandas de estiramentos assimétricos e simétricos de SO₂ são muito intensas e são observadas nas regiões de 1315 a 1338 cm⁻¹ e 1144 a 1171 cm⁻¹, respectivamente. Gowda (2002) relata, mais especificamente, que as bandas das sulfonamidas aromáticas são observadas em torno de 1317 a 1338 cm⁻¹ para o estiramento assimétrico e 1153 a 1172 cm⁻¹ para o estiramento simétrico de SO₂. Por exemplo, o espectro da p-clorobenzenosulfonamida (**1h**)

apresentou as bandas de νSO_2 assimétrico e simétrico respectivamente em 1331 cm^{-1} e 1151 cm^{-1} . Todos os valores experimentais obtidos para os espectros das sulfonamidas **1a-1h** estão consistentes com os valores tabelados (SILVERSTEIN, 2000).

O estiramento da ligação C-Cl em compostos aromáticos *para*-substituídos é observado entre 1089 e 1100 cm^{-1} (SOCRATES, 1997; SILVERSTEIN, 2000). No espectro obtido para a sulfonamida **1h** (anexo 1) foi observada uma banda de intensidade média em 1089 cm^{-1} (Tabela 1.10) atribuída ao estiramento de ligação C-Cl.

1.4.2. Preparo dos ditiocarbimatos de potássio

O primeiro relato da síntese de ditiocarbimatos foi dado por Fleischer (1875) que descreveu a preparação compostos do ânion cianoditiocarbimato: $(\text{CNDtc})^{2-}$ com K^+ , Cu(II) , Pb(II) , Ag(I) e NH_4^+ . (COUCOUVANIS, 1969).

Neste trabalho os ditiocarbimatos de potássio foram preparados a partir das sulfonamidas, em reação com dissulfeto de carbono e hidróxido de potássio nas proporções de 1:1:2, em *N,N*-dimetilformamida (OLIVEIRA et al., 1999a).

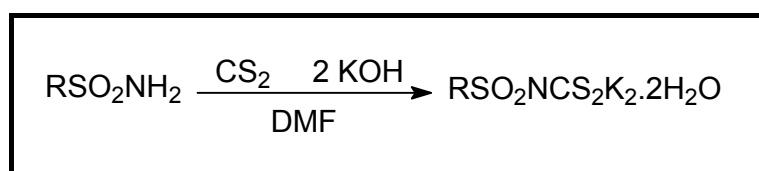


Figura 1.16 – Reação de obtenção dos ditiocarbimatos.

Os sólidos obtidos foram lavados com etanol, acetato de etila e éter etílico. Todos os ditiocarbimatos de potássio obtidos apresentaram coloração amarela. Foram solúveis em água e insolúveis em solventes orgânicos. Os rendimentos variaram entre 46 a 78% (Tabela 1.6).

Os ditiocarbimatos sintetizados neste trabalho não são inéditos (LINDERMAN, 2004; AMIM, 2007 e CUNHA, 2008). O grau de pureza desses compostos não pode ser constatado pela temperatura de fusão, pois estes se decompõem, apresentando alterações na coloração a partir de 66°C . Foi feita análise elementar para alguns deles, mas os resultados não foram consistentes com as fórmulas propostas. Porém, dois dos ditiocarbimatos de potássio utilizados neste trabalho (**2e** e **2h**) foram caracterizados por difração de raios-X sendo confirmada a presença de duas moléculas de água de hidratação

(HUMMEL, et al., 1989a). Não foi possível recristalizar nenhum dos sais utilizados.

Todos os ligantes utilizados foram acondicionados sob refrigeração durante o desenvolvimento deste trabalho para evitar a decomposição.

A Figura 1.17 mostra o mecanismo proposto para a síntese dos ditiocarbimatos de potássio diidratados a partir das sulfonamidas. São necessários dois mols da base, pois do contrário seriam obtidos os ditiocarbamatos correspondentes ou até mesmo os ditiocarbimatos, porém em menor rendimento.

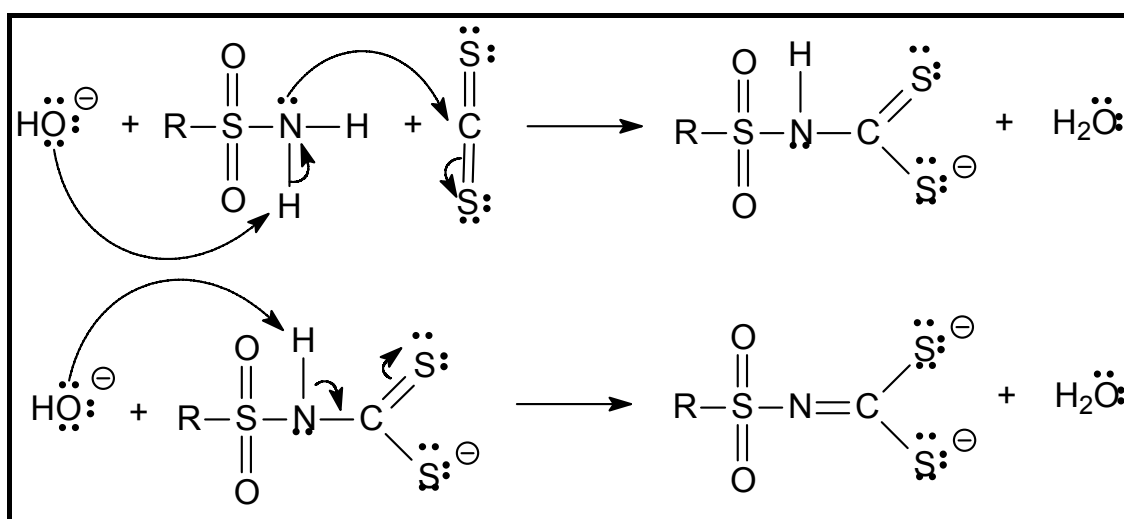


Figura 1.17 – Provável mecanismo para obtenção de ditiocarbimatos partindo-se de sulfonamidas.

Foram obtidos espectros vibracionais desses compostos. A presença de água na estrutura desses sólidos foi confirmada pela observação de banda intensa e larga característica de estiramento OH na região de $3480\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ e, também, por outra banda de intensidade média em torno de 1630 cm^{-1} .

As figuras 1.18 e 1.19 mostram os espectros no infravermelho do *N*-butanosulfonilditiocarbimato de potássio diidratado (**2c**) e *N*-*p*-clorofenilsulfonilditiocarbimato de potássio diidratado (**2h**) respectivamente.

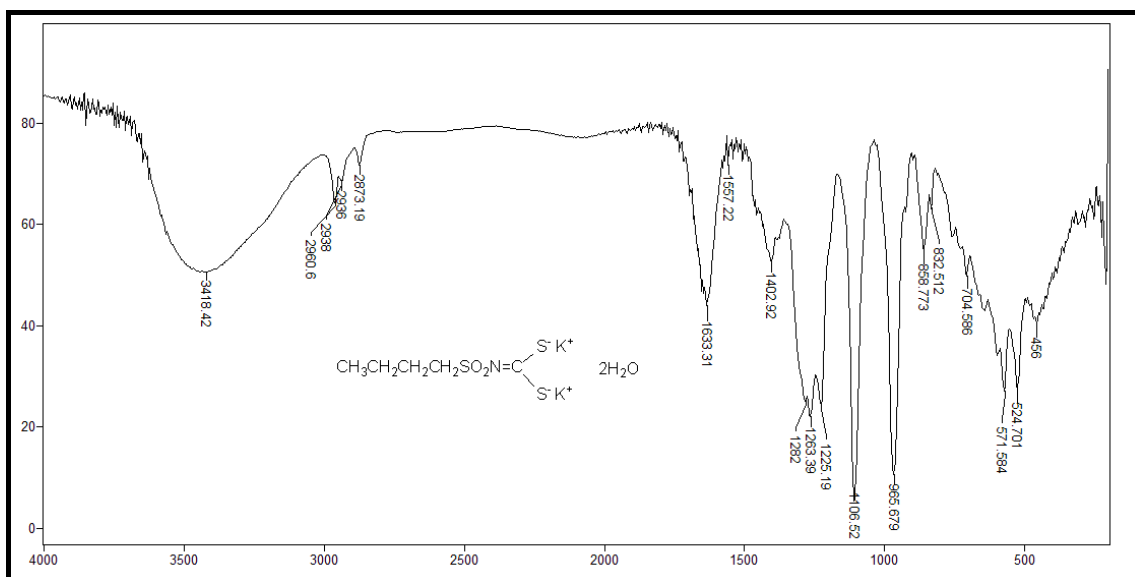


Figura 1.18 – Espectro no infravermelho de *N*-butanosulfonilditiocarbimato de potássio diidratado (**2c**) (pastilha de CsI).

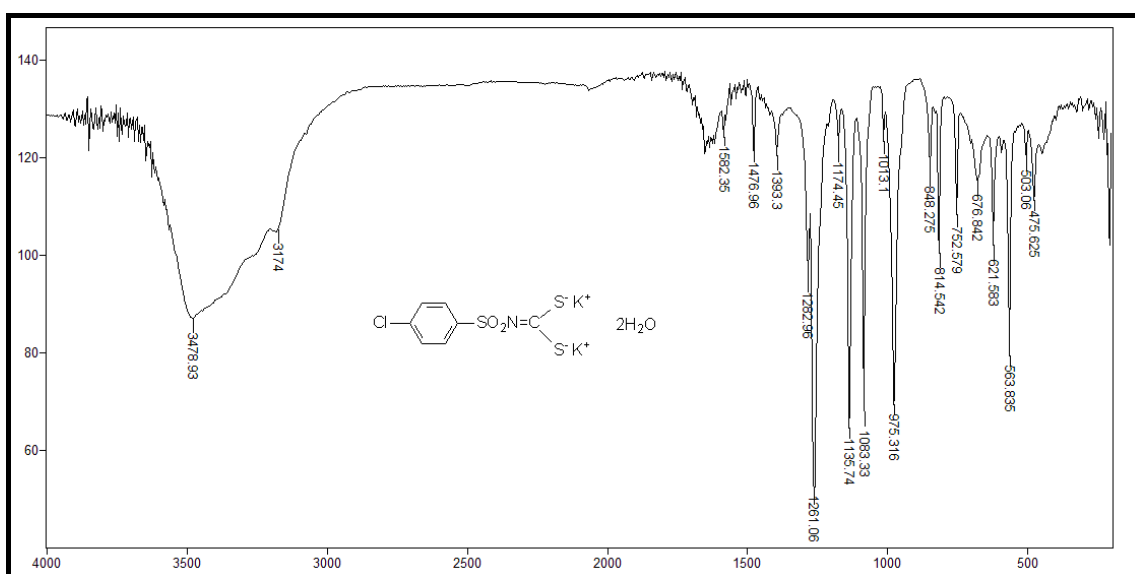


Figura 1.19 – Espectro no infravermelho de *N*-*p*-clorofenilsulfonilditiocarbimato de potássio diidratado (**2h**) (pastilha de CsI).

Algumas informações importantes podem ser retiradas a partir da interpretação dos espectros vibracionais destes ligantes. O surgimento de bandas de estiramento CN e CS₂ nos espectros dos ditiocarbimatos de potássio não presentes nos espectros das sulfonamidas precursoras, além do deslocamento de bandas de estiramento assimétrico e simétrico de SO₂ sugerem a obtenção desses sais.

As bandas de estiramento SO₂ assimétrico são observadas entre 1261 e 1225 cm⁻¹ e as bandas de estiramento SO₂ simétrico foram observadas entre 1141 e 1081 cm⁻¹. As bandas associadas ao estiramento da ligação C=N, em alguns casos, parcialmente encoberta pela banda de estiramento SO₂

assimétrico podem ser localizadas entre 1283 e 1260 cm^{-1} . As bandas de estiramento de CS_2 assimétrico podem ser vistas entre 979 e 967 cm^{-1} , sendo que essas duas últimas não estão presentes nos espectros das sulfonamidas correspondentes. Finalmente a banda de estiramento da ligação C-Cl para o composto **2h** pode ser observada em 1084 cm^{-1} .

Na Tabela 1.10 são apresentados os principais estiramentos para todos os oito ligantes sintetizados.

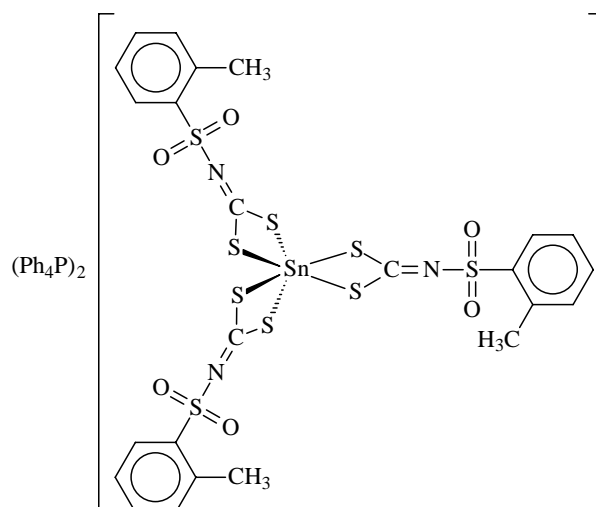
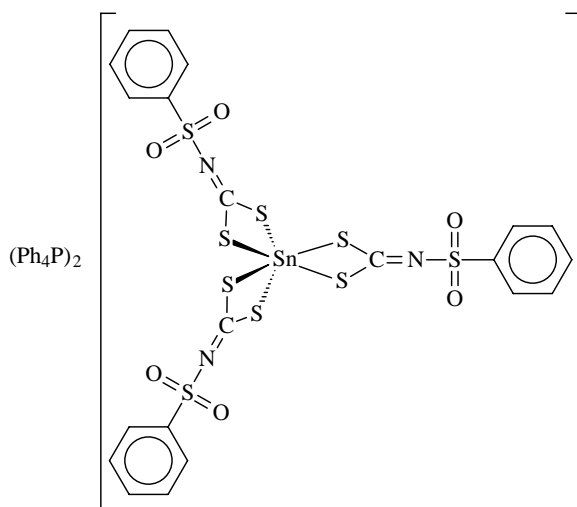
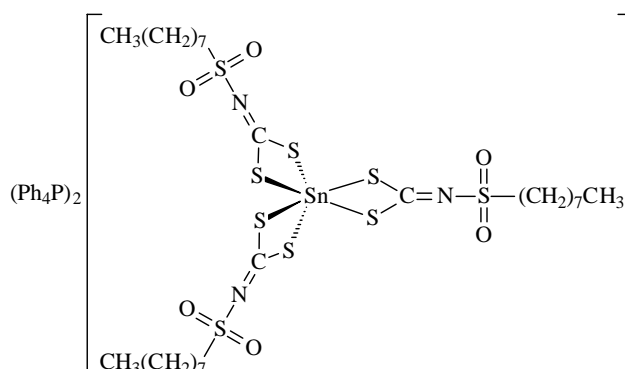
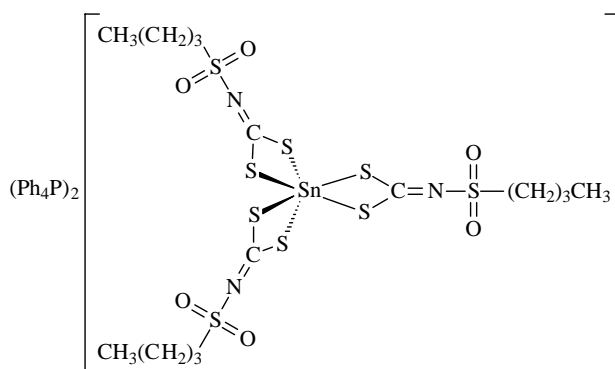
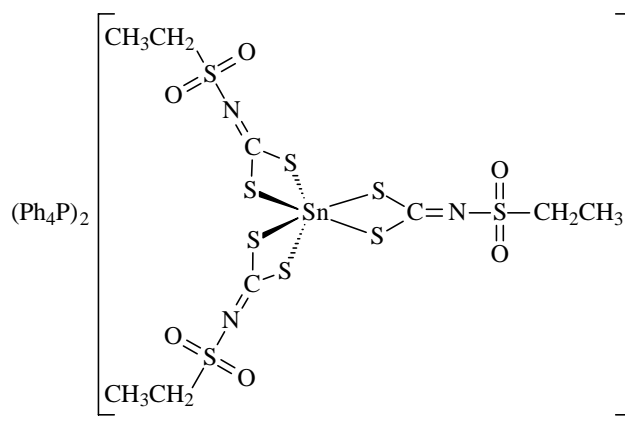
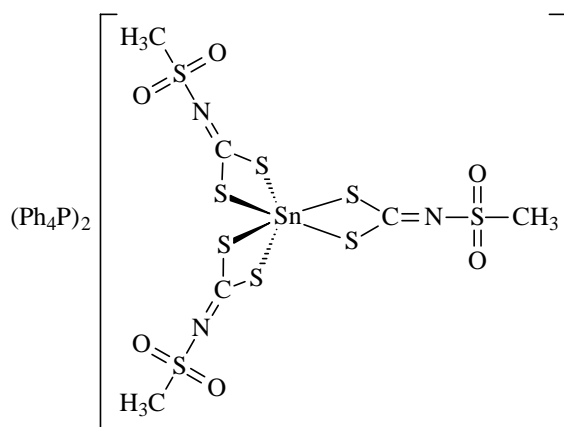
Tabela 1.10 – Dados dos espectros vibracionais dos sais de ditiocarbimatos utilizados neste trabalho.

Composto	νOH	$\nu\text{C}=\text{C}$	νCN	$\nu_{\text{ass}}\text{SO}_2$	$\nu_{\text{sim}}\text{SO}_2$	νCS_2	$\nu\text{C-Cl}$
2a	3300 (L-M)	-	1270 (F)	1230 (F)	1081 (F)	973 (F)	-
2b	3421 (L-F)	-	1260 (F)	1243 (F)	1111 (F)	967 (F)	-
2c	3418 (L-M)	-	1264 (F)	1225 (F)	1106 (F)	966 (F)	-
2d	3421 (L-M)	-	1273 (M)	1255 (M)	1133 (F)	979 (M-F)	-
2e	3463 (L-M)	1451	1267 (F)	1256 (F)	1136 (F)	973 (F)	-
2f	3408 (L-F)	1468	1271 (F)	1246 (M)	1141 (F)	967 (F)	-
2g	3358 (L-M)	1599 e 1494	1263 (F)	1254 (F)	1133 (F)	979 (M)	-
2h	3479(L-M)	1567 e 1477	1283 (M)	1261 (F)	1136 (F)	975 (F)	1084 (F)

F= intensidade forte; L-F= larga e intensidade forte; M= intensidade média; L-M= larga e intensidade média.

1.4.3. Síntese e caracterização dos complexos de estanho(IV) - complexos homolépticos (3a-3h) e 3e', 3g' e 3h'

Foram realizadas as sínteses de oito complexos aniônicos de estanho(IV). Todos foram isolados como sais de tetrafenilfosfônio, e três deles também isolados sob a forma de sais de tetrabutilamônio (figuras 1.20 e 1.21).



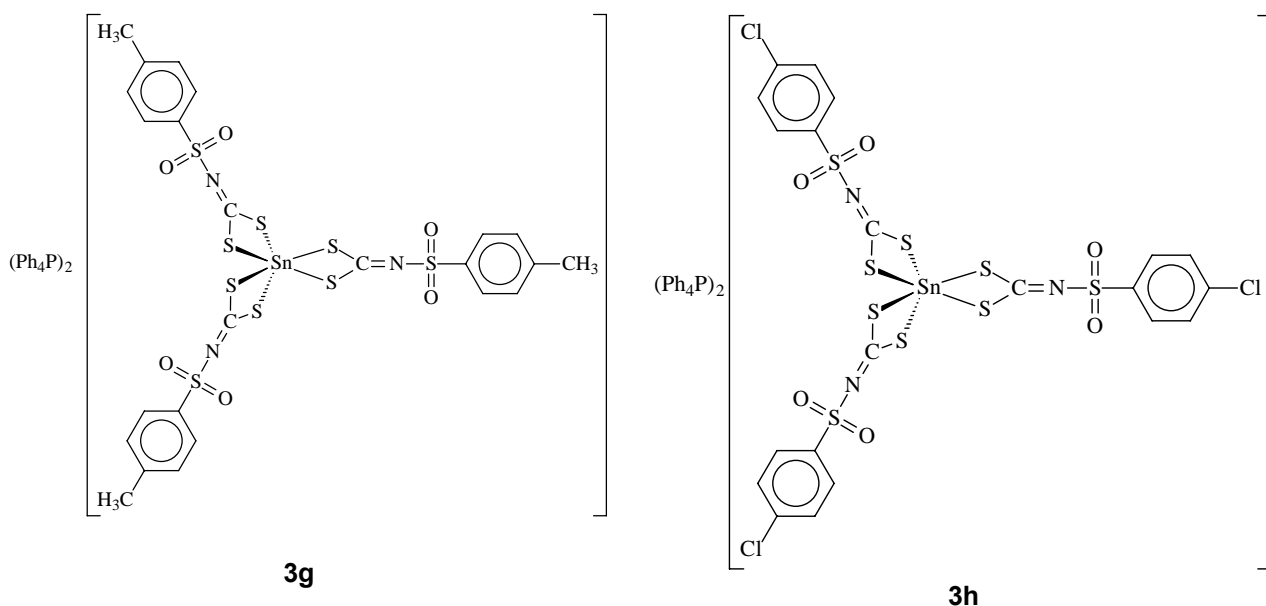


Figura 1.20 – Compostos aniônicos sintetizados utilizando tetrafenilfosfônio como contra-íon

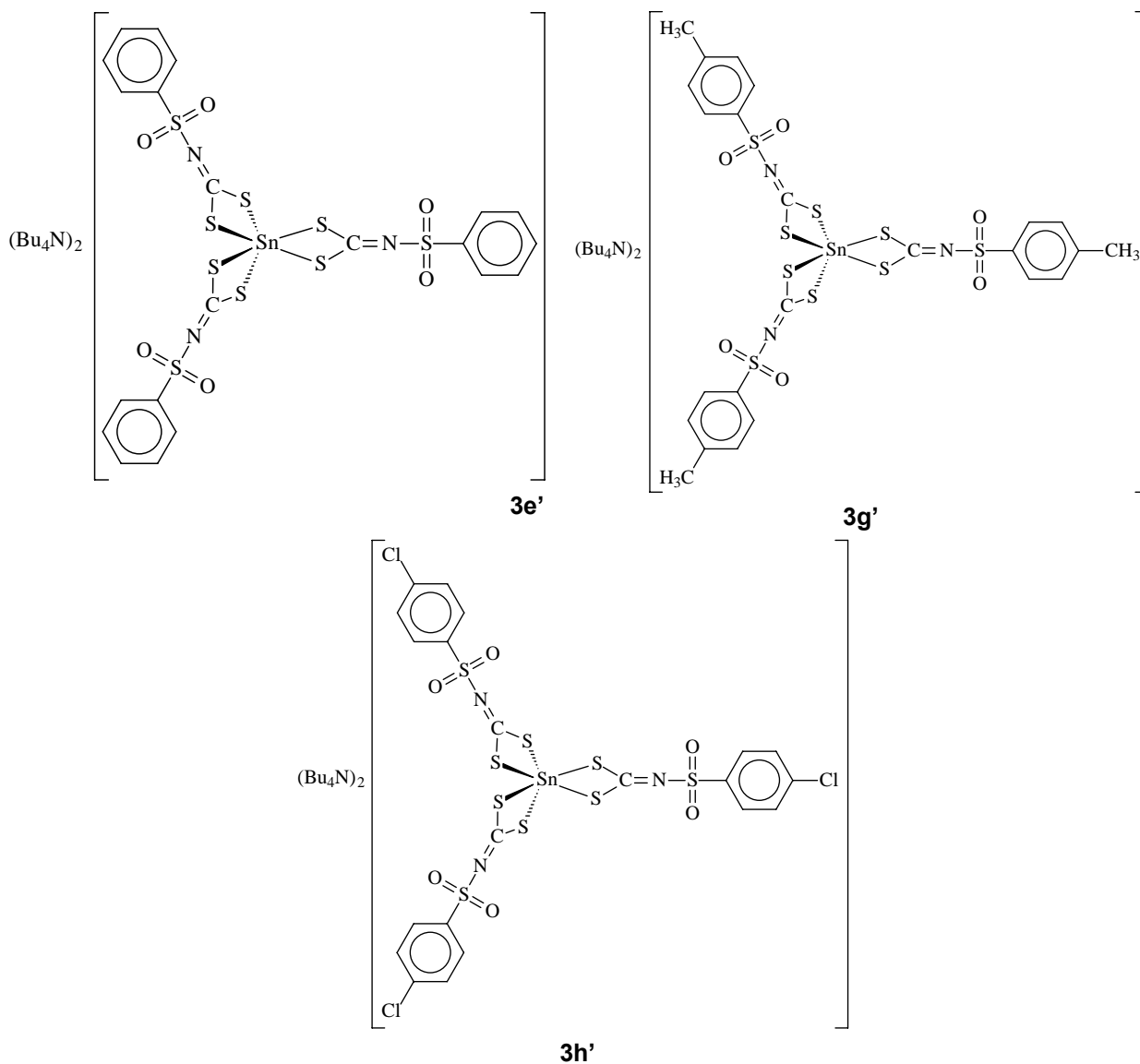


Figura 1.21 – Compostos aniônicos sintetizados utilizando tetrabutilamônio como contra-íon

Segundo SELVARAJU e PANCHANATHESWARAN (1994), a reação de dietilditiocarbamato de sódio com cloreto de estanho(II) anidro, em condições aeróbicas, produz o complexo cis-[SnCl₂(S₂CNEt₂)₂]. Devido à semelhança estrutural entre ditiocarbamatos e ditiocarbimatos tentou-se obter, inicialmente, os ânions diclorobis(N-R-sulfonilditiocarbimato)estanoato(IV).

A partir de medidas de curvas de integração RMN de ¹H e da análise elementar para as primeiras tentativas de síntese, ficou evidente a complexação do estanho por três ligantes e não dois, como sugerido na literatura. A saída dos dois íons cloretos pôde ser confirmada também pela presença, nos espectros vibracionais dos complexos, de uma única banda na região de baixa de frequência (300-400 cm⁻¹) sendo atribuída ao estiramento Sn-S (NAKAMOTO, 1986).

Por analogia com a literatura (SELVARAJU e PANCHANATHESWARAN, 1994), esperava-se que a oxidação do estanho(II) em condições aeróbicas também ocorresse nas reações com os ditiocarbimatos. Depois de confirmado que em qualquer estequiometria de reação sempre se coordenavam ao estanho três grupos ditiocarbimato, optou-se por sempre utilizar excesso de ligante, pois o próprio ligante poderia estar oxidando o estanho, diminuindo o rendimento da reação.

Apenas para o composto **3a** foi observada uma faixa de fusão satisfatória (Tabela 1.11). A decomposição dos compostos **3b-3h** foi observada a partir de 58,6 °C. Já para os compostos **3e'**, **3g'** e **3h'** foi observada decomposição a partir de 38,2 °C.

Tabela 1.11 – Resultados de análise elementar, ponto de fusão e rendimento para os compostos homoléticos.

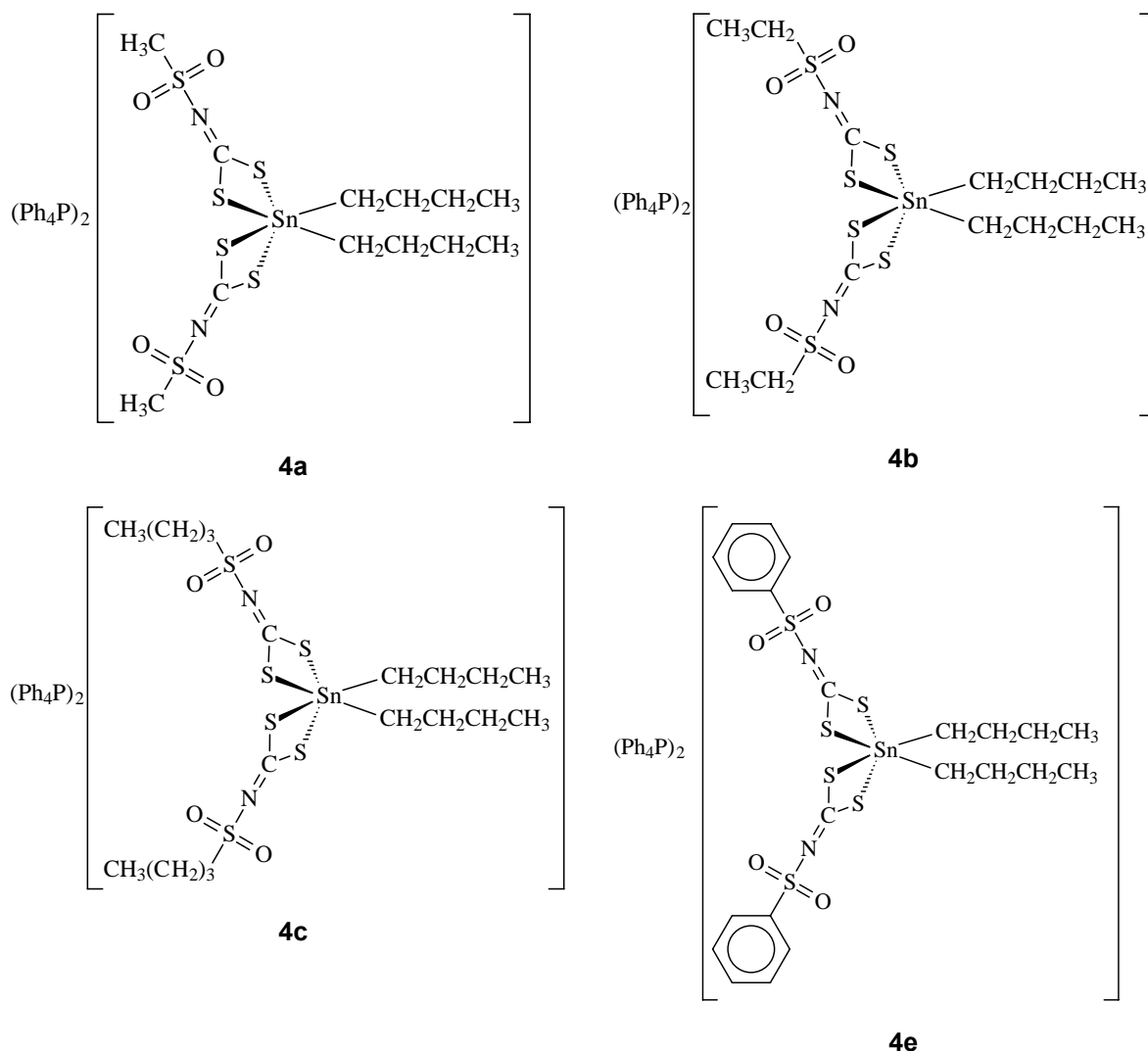
Composto	%C: exp (teo)	% H: exp (teo)	% N: exp (teo)	Temperatura de fusão (° C)	Rendimento (%)
3a	49,69 (49,69)	3,91 (3,78)	3,04 (3,22)	147,4 – 148,9	70,5
3b	50,45 (50,81)	4,02 (4,11)	2,52 (3,12)	75,2*	75,1
3c	51,93 (52,86)	4,49 (4,72)	3,01 (2,94)	58,3 *	59,1
3d	55,94 (56,31)	5,82 (5,73)	3,21 (2,63)	**	34,3
3e	55,78 (55,57)	3,44 (3,72)	2,70 (2,82)	102,3*	70,8
3f	55,76 (56,39)	3,81 (4,01)	2,98 (2,74)	98,7*	77,7
3g	55,43 (56,39)	4,02 (4,01)	2,63 (2,74)	100,6*	49,6
3h	54,08 (51,97)	3,18 (3,29)	2,68 (2,63)	104,3*	69,2

exp = medida experimental; teo = valor calculado; *Decomposição. **Líquido.

Todos os compostos foram insolúveis em água e éter dietílico. Foram solúveis em clorofórmio, diclorometano, dimetilsulfóxido e acetona. Os compostos **3a-3d** (alifáticos) também foram solúveis em metanol e etanol. As tentativas de recristalização dos compostos foram realizadas em mistura de metanol e água. Apenas para o composto **3a** foram obtidos cristais, que foram enviados para análise por difração de raios-X com o objetivo de determinar sua estrutura, mas ainda não há resultados desses experimentos. Todos os compostos foram submetidos a análises elementares de C, H, N. As análises elementares estão consistentes com as estruturas propostas.

1.4.4. Complexos heterolépticos (4a-4c, 4e, 4g e 4h)

Foram realizadas as sínteses de seis complexos organometálicos aniônicos de estanho(IV) com tetrafenilfosfônio (Figura 1.22).



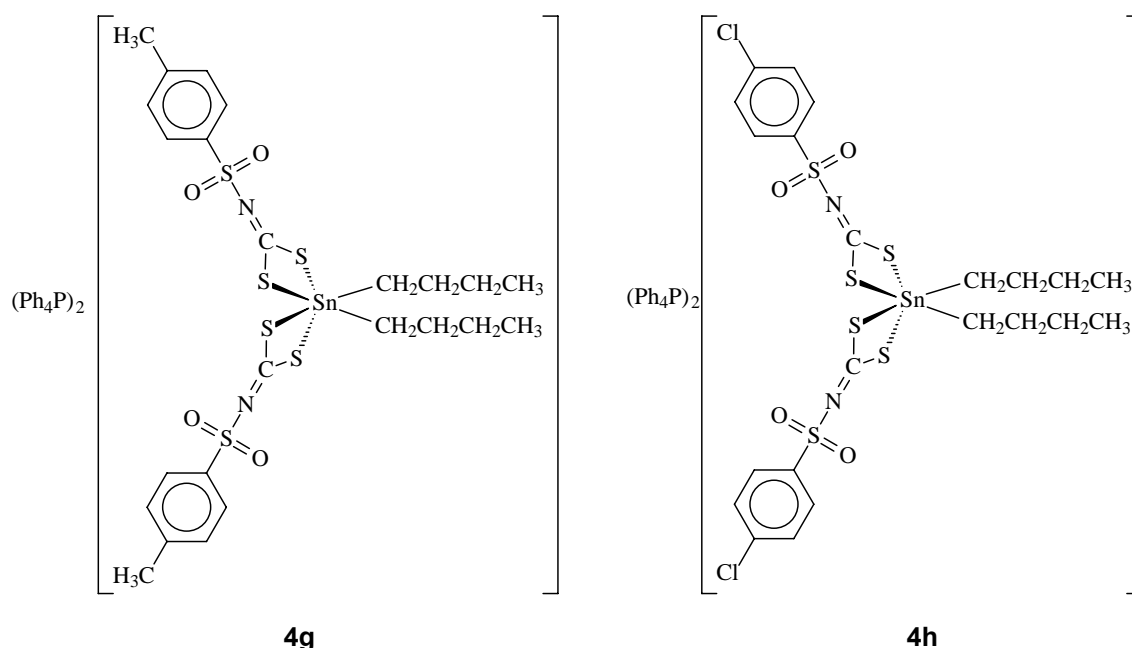


Figura 1.22 – Compostos organometálicos sintetizados.

As sínteses desses complexos foram feitas a partir da reação de dois equivalentes dos ditiocarbimatos de potássio correspondentes com um equivalente do diclorodibutilestanho e dois equivalentes de brometo de tetrafenilfosfônio em solução de dimetilformamida/água. Esses complexos, por serem também insolúveis em água, foram obtidos por precipitação seguida de filtração. Os complexos apresentaram coloração branca. Os dados de análises elementares estão consistentes com as estruturas propostas. As estruturas dos compostos apresentaram faixas de fusão satisfatórias. Foram ainda confirmadas as estruturas por espectroscopias no infravermelho, de Ressonância Magnética Nuclear e Mössbauer ^{119}Sn , cujos dados serão discutidos nos itens a seguir.

Tabela 1.12 – Resultados de análise elementar, ponto de fusão e rendimento para os compostos heterolépticos.

Composto	%C: exp (teo)	% H: exp (teo)	% N: exp (teo)	Temperatura de fusão (° C)	Rendimento (%)
4a	57,04 (57,64)	5,09 (5,16)	2,10 (2,24)	130,6 – 132,3	71,0
4b	54,31 (58,26)	5,48 (5,36)	1,69 (2,19)	89,5 – 91,4	59,6
4c	57,87 (59,41)	5,68 (5,74)	2,67 (2,10)	116,5 – 118,2	58,0
4e	60,74 (61,17)	5,07 (4,99)	1,66 (2,01)	131,0 – 133,1	68,7
4g	59,09 (61,66)	5,30 (5,17)	1,82 (2,00)	111,4 – 112,1	74,9
4h	57,35 (58,25)	4,61 (4,61)	1,95 (1,94)	118,5 – 119,7	73,7

exp = medida experimental; teo = valor calculado.

1.4.5. Espectroscopia Vibracional na região do infravermelho

A Tabela 1.14 mostra as principais bandas de interesse no estudo dos sais de complexos de estanho(IV) com os ditiocarbimatos com tetrafenilfosfônio e tetrabutilamônio obtidos. Os espectros encontram-se no anexo I.

Tabela 1.14 – Principais bandas observadas nos espectros vibracionais dos sais dos complexos de estanho(IV) com ditiocarbimatos.

Composto	vCN	v_{ass}SO₂	v_{sim}SO₂	vCS₂	vSn-S
3a	1437 (F)	1291 (F)	1127 (F)	938 (M) 916 (o)	316(f)
3b	1438 (F)	1298 (M) 1271 (M)	1120 (F)	938 (M) 915 (o)	315 (f)
3c	1437 (F)	1289 (M)	1123 (F)	938 (M) 914 (o)	315 (f)
3d	1438 (F)	1287 (M)	1124 (F)	938 (M) 915 (o)	315 (f)
3e	1437 (F)	1287 (M) 1267 (M)	1147 (F)	939 (M) 920 (o)	336 (f)
3f	1437 (F)	1298 (M) 1287 (M)	1150 (F)	939 (M) 917 (o)	336 (f)
3g	1438 (F)	1297 (M) 1285 (M)	1147 (F)	935 (M)	356 (f)
3h	1436 (F)	1304 (M) 1273 (M)	1147 (F)	941 (M) 917 (o)	331 (f)
3e'	1419 (F)	1301 (M)	1150 (F)	939 (M) 922 (o)	334 (f)
3g'	1419 (F)	1298 (M) 1285 (M)	1147 (F)	940 (M) 917 (o)	348 (f)
3h'	1410 (F)	1304 (M) 1275 (M)	1151(F)	943 (M) 921 (o)	333 (f)
4a	1362 (M) 1321 (M)	1287 (F)	1125(F)	963 (M-F)	336 (f)
4b	1375 (M) 1316 (M)	1285 (M) 1261 (M)	1119(F)	961(M-F)	329 (f)
4c	1384 (M) 1315 (M)	1266 (M)	1121(F)	963(M-F)	337 (f)
4e	1378 (M) 1340 (M)	1281 (M)	1108 (F)	966 (M)	346 (f)

4g	1381 (M)	1281 (M)	1108 (F)	963(M) 948 (M)	345(f)
4h	1391 (M)	1270 (M)	1109 (F)	955 (M)	337 (f)

F= intensidade forte; M= intensidade média; f= intensidade fraca; o= ombro.

A primeira observação importante, nos espectros vibracionais é a presença das bandas dos contra-íons usados nos espectros dos compostos obtidos. As figuras 1.23 e 1.24 ilustram a sobreposição de estiramentos C-H aromáticos e C-H alifáticos nos dois casos.

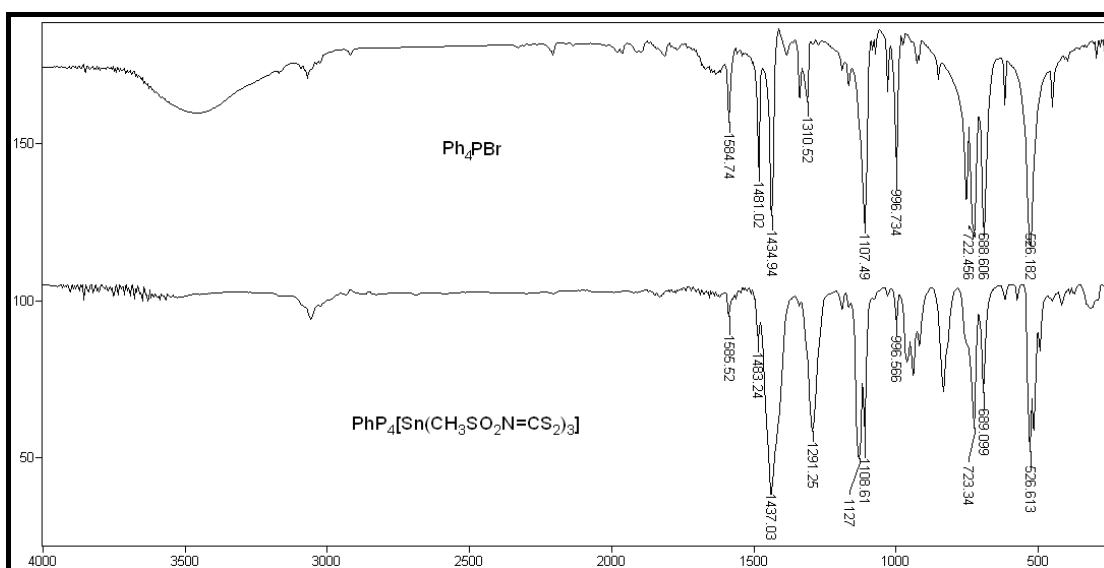


Figura 1.23 – Espectros vibracionais do contra-íon tetrafenilfosfônio e do composto **3a** em pastilhas de CsI.

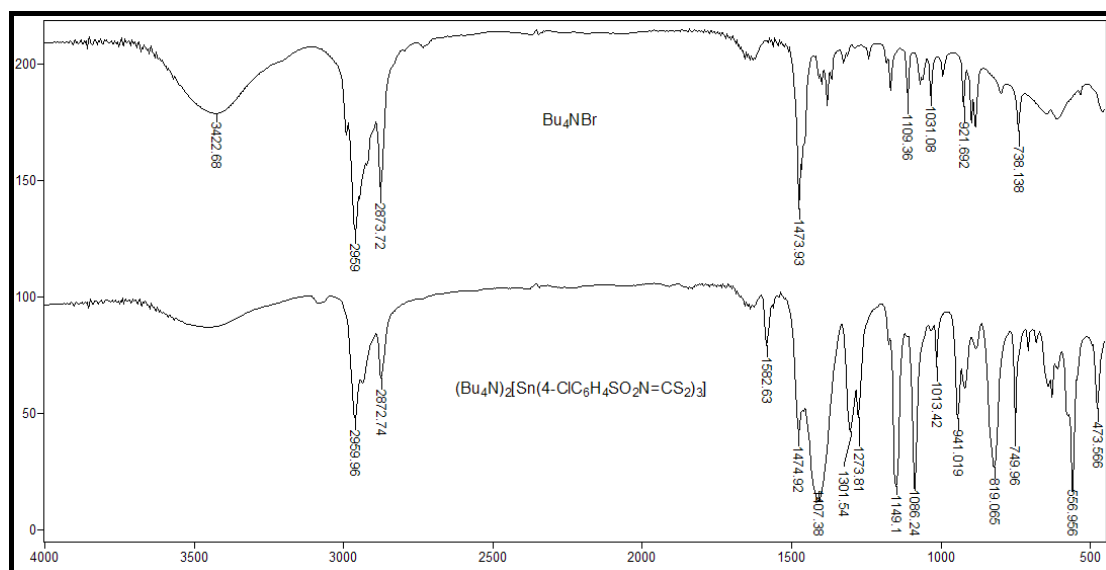


Figura 1.24 – Espectros vibracionais do contra-íon e do composto **3h'** em pastilhas de CsI.

Uma primeira alteração observada nos espectros dos complexos em relação aos espectros dos ditiocarbimatos de potássio precursores é o surgimento da banda entre 400-300 cm^{-1} indicando a presença de ligação Sn-S (NAKAMOTO, 1986) (Tabela 1.14). A Figura 1.25 ilustra esta observação, por exemplo, para o composto **3h** e seu respectivo precursor **2h**.

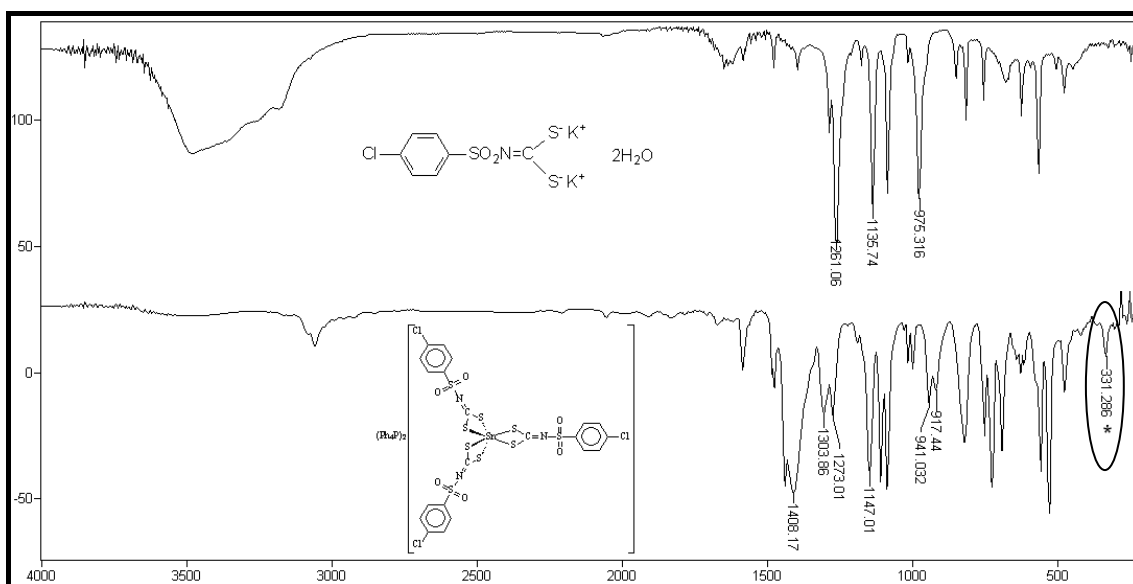


Figura 1.25 – Espectros vibracionais dos compostos **2h** e **3h** em pastilhas de CsI.

Essas bandas não estão presentes nos espectros dos ditiocarbimatos de potássio. Em espectros de complexos de ditiocarbimatos com outros metais observam-se bandas semelhantes nesta faixa. Para complexos de platina, são observadas bandas entre 350-300 cm^{-1} (AMIM, et al., 2008). Já em outro estudo, para complexos de níquel com ditiocarbimatos (OLIVEIRA, et al., 2002) estas bandas foram observadas entre 400-300 cm^{-1} .

Os estiramentos vibracionais para a ligação Sn-S para os complexos homolépticos com substituintes alifáticos foram observados entre 315 a 316 cm^{-1} e de 331 a 356 cm^{-1} para os com complexos homolépticos contendo substituintes aromáticos. Os estiramentos vibracionais para a ligação Sn-S para os complexos heterolépticos (Figura 1.26) foram observados entre 329 e 346 cm^{-1} .

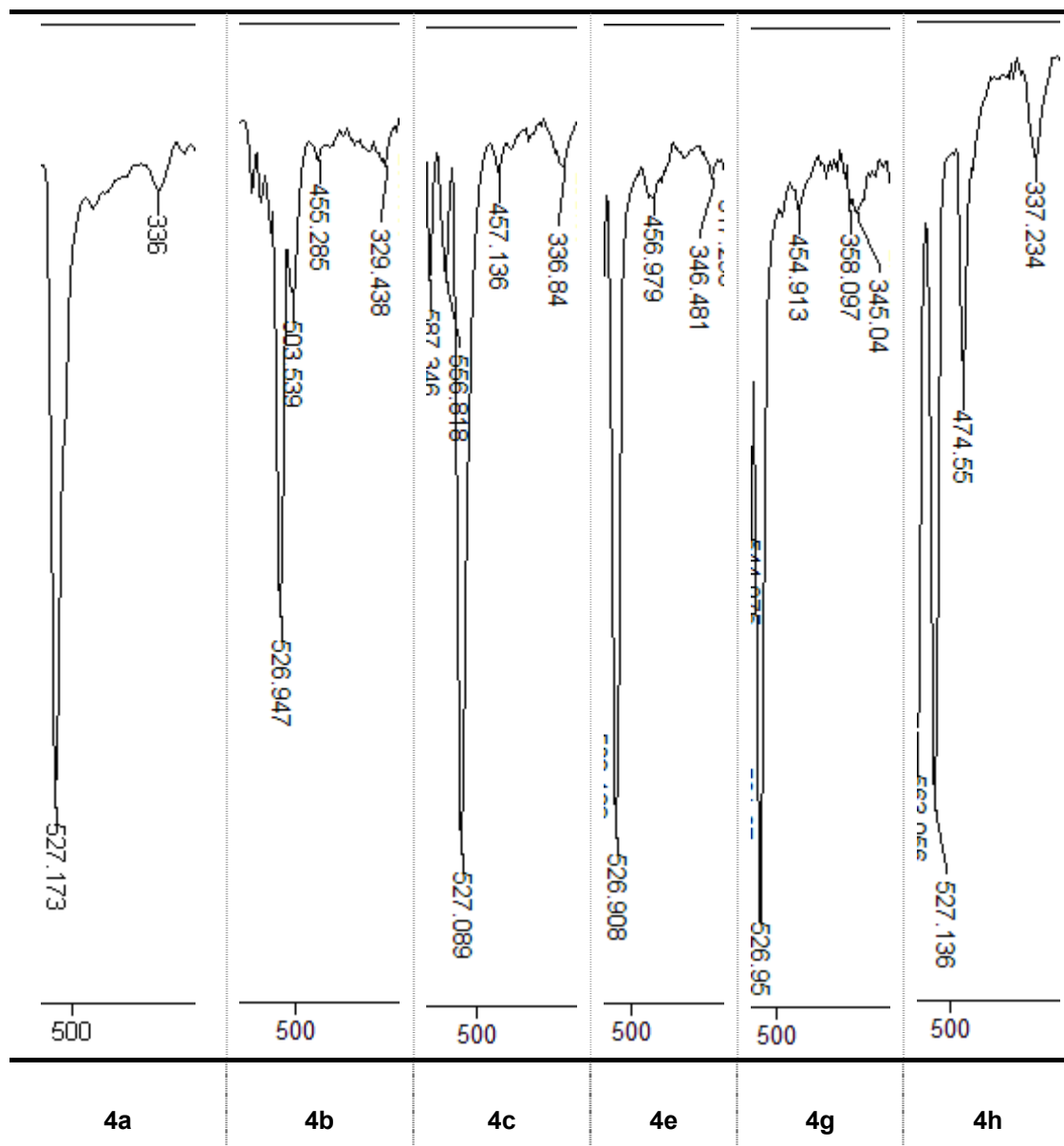


Figura 1.26 – Região de estiramento da ligação Sn-S nos complexos heterolépticos.

A Figura 1.27 mostra três possíveis estruturas de ressonância para o ânion *N*-R-sulfonilditiocarbimato.

A partir da análise do deslocamento das principais bandas nos espectros dos ligantes e de seus respectivos complexos podem-se tirar algumas informações de grande importância.

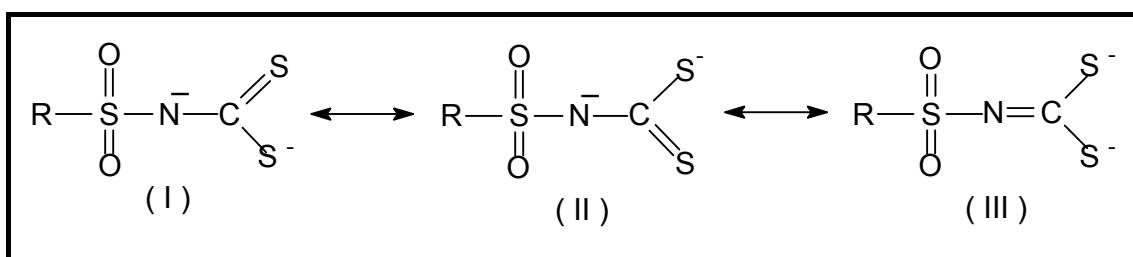


Figura 1.27 – Estruturas de ressonância para o ânion *N*-sulfonilditiocarbimato

É observado, para todos os casos, o deslocamento das bandas atribuídas aos estiramentos das ligações CN para maiores números de onda e um deslocamento da banda de estiramento assimétrico CS₂ para menores números de onda, quando comparados os espectros dos complexos (Tabela 1.14) com os de seus precursores ditiocarbimatos (Tabela 1.11). Por exemplo, observa-se na Figura 1.25 o deslocamento ν_{CN} de 1261 cm⁻¹ no espectro de **2h** para 1408 cm⁻¹ no espectro de **3h**. Por outro lado, a banda ν_{CS_2} assimétrica desloca em sentido contrário, de 975 cm⁻¹ no espectro de **2h** para 941 cm⁻¹ no espectro de **3h**. Todos os demais espectros vibracionais estão apresentados no anexo 1.

Estes deslocamentos podem ser explicados pelo aumento da contribuição da estrutura de ressonância III com a complexação, indicando um aumento do caráter de dupla ligação de carbono-nitrogênio, e um maior caráter de ligação simples nas ligações carbono-enxofre no grupo CS₂.

Estes deslocamentos foram variáveis. Para os complexos de estanho com ligantes ditiocarbimatos contendo grupo R alifáticos (**3a-3d**) houve um maior deslocamento das bandas atribuídas aos estiramentos das ligações CN, do que para os compostos com substituintes aromáticos (**3e-3h**). Para os compostos heteroléticos o deslocamento foi menor, como ilustrado na Figura 1.28 para o composto **4e**.

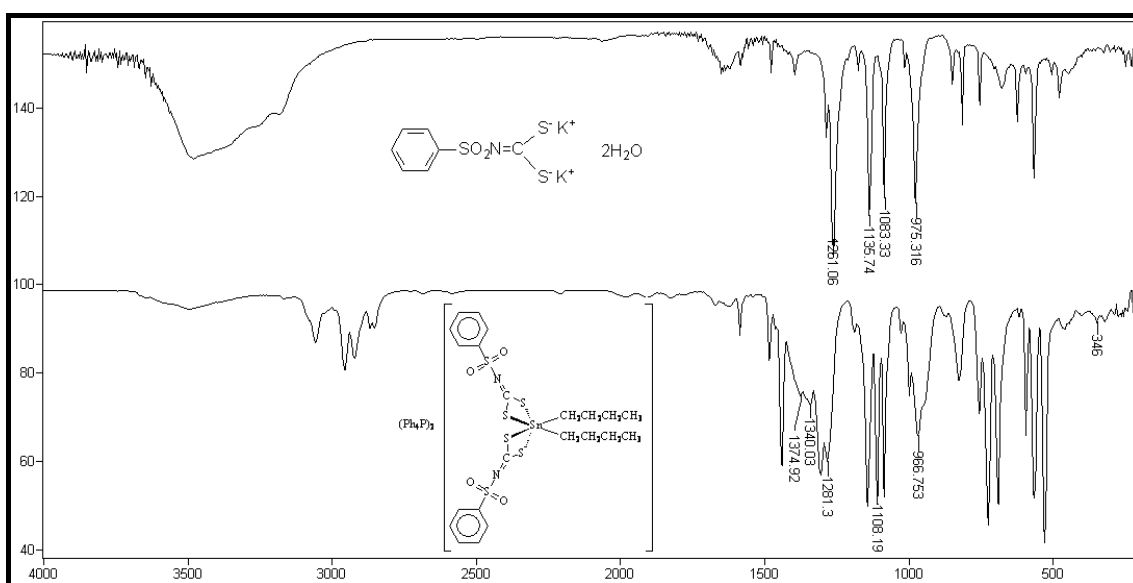


Figura 1.28 – Espectro vibracional composto **4e** e seu precursor **2e** em pastilhas de CsI.

Foram observadas bandas intensas de estiramento SO₂ assimétrico e simétrico nos espectros vibracionais dos complexos respectivamente em 1304 -

1266 cm^{-1} e 1150 - 1108 cm^{-1} (Tabela 1.14). Essas bandas também tiveram um deslocamento para maiores números de onda nos espectros dos complexos comparadas às observadas nos espectros dos ligantes. Este deslocamento também é devido ao aumento da contribuição da estrutura de ressonância III (Figura 1.27) conferindo um maior caráter de dupla às ligações enxofre-oxigênio.

O estiramento assimétrico de CS_2 de ditiocarbamatos corresponde a bandas de estiramento na faixa 1000 - 900 cm^{-1} . A ocorrência de mais de uma banda ou o desdobramento desta banda, pode indicar a coordenação de apenas um dos átomos de enxofre, ou uma assimetria nas ligações M-S. (HEARD, 2005 e COUCOVANIS, 1969). Isso também foi observado para a maioria dos compostos obtidos. Além disso, observou-se o deslocamento dessas bandas para menores números de onda, quando comparadas com os espectros dos ditiocarbimatos de potássio. Novamente, pode-se inferir a maior contribuição da estrutura de ressonância III com a complexação, e as ligações C-S nos complexos devem ser mais longas que nos ditiocarbimatos de potássio correspondentes.

Os espectros vibracionais confirmaram a obtenção dos complexos planejados.

1.4.6. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

Os espectros de ressonância magnética nuclear de ^1H e de ^{13}C dos compostos apresentaram sinais bem definidos indicando compostos diamagnéticos. Em todos os espectros de RMN das substâncias sintetizadas foram observados os sinais de hidrogênio e carbono consistentes com os grupos R utilizados. Além destes, estão presentes os sinais do contra-íon tetrafenilfosfônio. Finalmente, na maioria dos casos foi observado o sinal do átomo de carbono do grupo C=N.

Para os sais de ditiocarbimatos de potássio utilizados neste trabalho não foram obtidos espectros de RMN, os dados foram obtidos da literatura. A numeração utilizada para os átomos de hidrogênio e de carbono encontra-se na Figura 1.29.

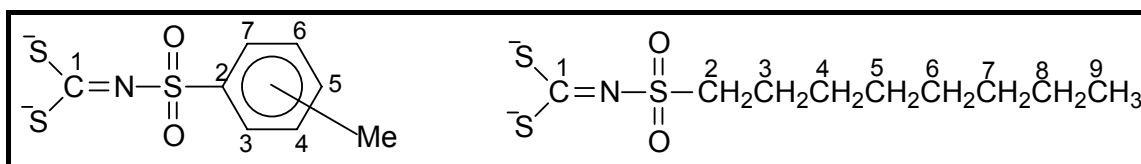


Figura 1.29 – Numeração utilizada para a atribuição de sinais de RMN ^1H e ^{13}C aos átomos de carbono dos ditiocarbimatos de potássio.

As tabelas 1.15 e 1.16 mostram os deslocamentos químicos observados nos espectros de RMN de ^1H e ^{13}C obtidos para os complexos homoléticos de estanho com ditiocarbimatos alifáticos **3a-3d**. Para uma melhor exposição dos resultados, os valores dos deslocamentos correspondentes aos cátions tetrafenilfosfônio foram omitidos.

Tabela 1.15 – Sinais δ (ppm) de RMN ^1H (J em Hz) dos complexos homoléticos de estanho(IV) com ditiocarbimatos (alifáticos) em CDCl_3 .

Deslocamento químico (δ)								
Composto	H2	H3	H4	H5	H6	H7	H8	H9
3a	2,85 s (9H)	-	-	-	-	-	-	-
3b	3,02 t($J=7,5$ Hz, 6H)	1,25 q($J=7,5$ Hz, 9H)	-	-	-	-	-	-
3c	3,04 t ($J=7,5$ Hz, 6H)	1,78 m (6H)	1,36 sext ($J=7,5$ Hz, 6H)	0,86 t ($J=7,5$ Hz, 9H)	-	-	-	-
3d	3,04 t ($J=7.9$ Hz, 6H)	1,80-1,70 m (6H)		1,33 – 1,23 m (30H)				0,84 t ($J=5,4$ Hz, 9H)

Tabela 1.16 – Sinais δ (ppm) de RMN ^{13}C dos complexos homoléticos de estanho(IV) com ditiocarbimatos (alifáticos) em CDCl_3 .

Deslocamento químico (δ)									
Composto	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9
3a	198,02	39,67	-	-	-	-	-	-	-
3b	197,73	46,44	8,36	-	-	-	-	-	-
3c	197,33	51,42	25,25	21,69	13,72	-	-	-	-
3d	197,52	52,10	32,01	29,44	29,29	28,81	23,52	22,86	14,34

A Figura 1.30 mostra, como exemplo, o espectro de RMN de ^1H obtido para o composto **3c**. Os demais espectros podem ser encontrados no anexo II.

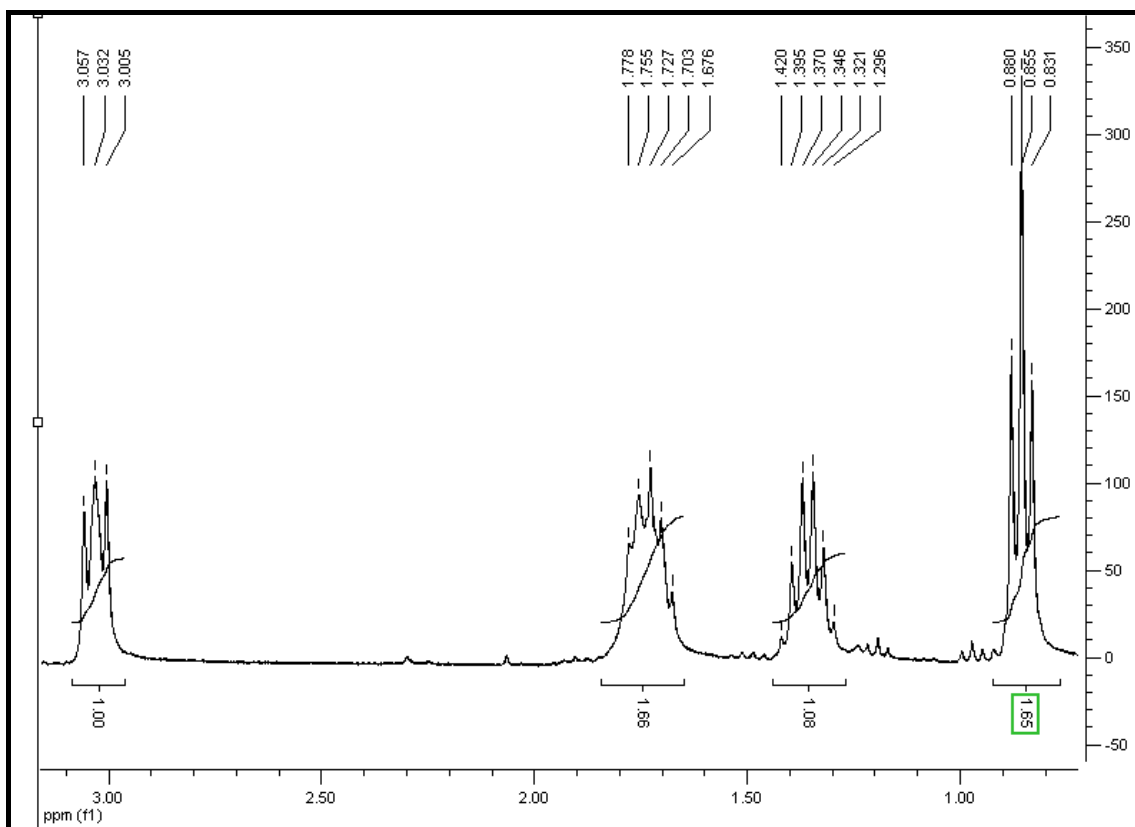


Figura 1.30 – Espectro de RMN ^1H para o **3c** em CDCl_3 (300 MHz)

Os sinais do cátion tetrafenilfosfônio apareceram em torno de δ 7,8 ppm como ser observado na Figura 1.30. Em todos os espectros, as curvas de integração estão consistentes com a proporção 2:1 entre os cátions tetrafenilfosfônio e o ânion complexo.

A Figura 1.31 mostra, como exemplo, o espectro de RMN de ^{13}C obtido para o **3c**. Os demais espectros podem ser encontrados no anexo II.

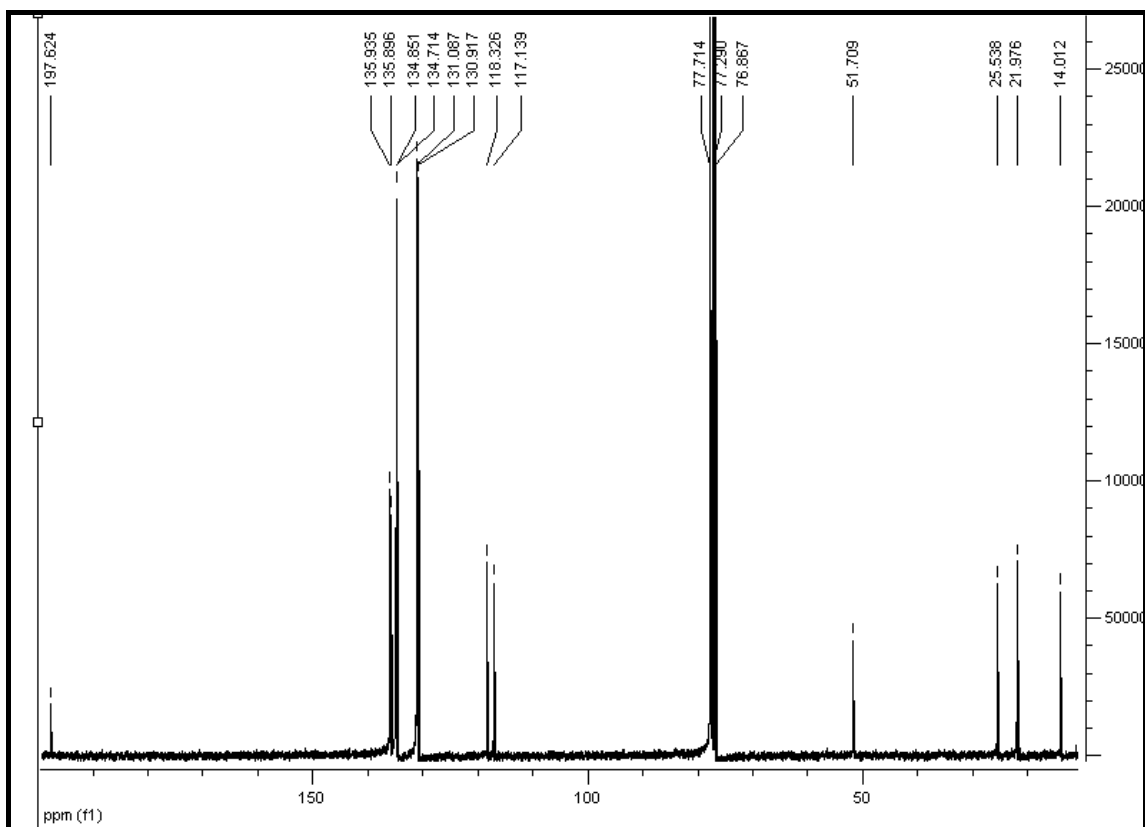


Figura 1.31 – Espectro de RMN ^{13}C para o **3c** em CDCl_3 (300 MHz)

As tabelas 1.18 e 1.19 mostram os deslocamentos químicos observados nos espectros de RMN de ^1H e ^{13}C obtidos para os complexos homoléticos de estanho com ditiocarbimatos aromáticos **3e-3h**. Para uma melhor exposição dos resultados, os sinais dos cátions tetrafenilfosfônio serão omitidos da Tabela 1.19.

Tabela 1.17 – Sinais δ (ppm) de RMN ^1H dos complexos homoléticos de estanho(IV) com ditiocarbimatos (aromáticos) em CDCl_3 .

Compostos	PPh_4^+	H(5)	H(4), H(6)	Me(<i>orto</i>)	Me(<i>para</i>)
		H(3), H(7)			
3e	8,00-7,58 (m, 46H)	7,38-7,25 (m, 8H) e CHCl_3	-	-	-
3f	7,84-7,59 (m, 43H)	7,26-7,05 (m, 9H) e CHCl_3	2,53 (s, 9H)	-	-
3g	7,83-7,59 (m, 46H)	-	7,09 (s, 6H)	-	2,30 (s, 9H)
3h	7,88-7,58 (m, 46H)	-	7,25 (s, 6H) e CHCl_3	-	-

A Figura 1.32 mostra como exemplo o espectro de RMN de ^1H obtido para o composto **3e**. Os demais espectros podem ser encontrados no anexo II.

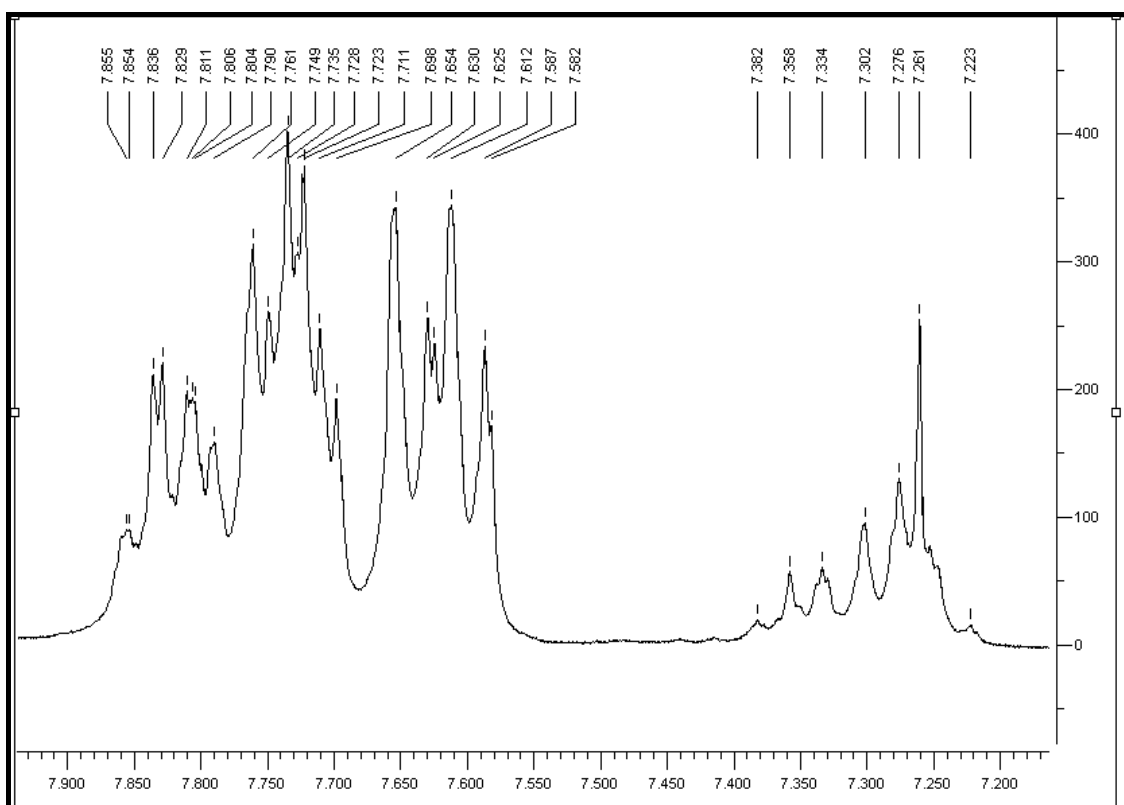


Figura 1.32 – Espectro de RMN ^1H para o **3e** em CDCl_3 (300 MHz)

Tabela 1.18 – Sinais δ (ppm) de RMN ^{13}C dos complexos homoléticos de estanho(IV) com ditiocarbimatos (aromáticos) em CDCl_3 .

Compostos	C(1)	C(2)	C(3), C(7)	C(4), C(6)	C(5)	Me(<i>orto</i>)	Me(<i>para</i>)
3e	198,57	142,00	131,72	128,39	127,72	-	-
3f	197,65	140,19	131,99 ; 138,05	131,66 , 125,16	129,44	20,96	-
3g	198,16	142,01	129,00	127,82	139,13	-	21,75
3h	198,93	140,23	129,07	128,30	137,58	-	-

As tabelas 1.19 e 1.20 mostram os deslocamentos químicos observados nos espectros de RMN de ^1H e ^{13}C obtidos para os complexos heteroléticos de estanho com ditiocarbimatos alifáticos **4a-4c**. Para uma melhor exposição dos resultados, os valores dos deslocamentos correspondentes aos cátions tetrafenilfosfônio foram omitidos.

Tabela 1.19 – Sinais δ (ppm) de RMN ^1H (J em Hz) dos complexos heteroléticos de estanho(IV) com ditiocarbimatos (alifáticos) em CDCl_3 .

Deslocamento químico (δ)								
Composto	H2	H3	H4	H5 e H4'	H1'	H2'	H3'	H4'
4a	3,06	-	-	-	2,10	1,75	1,18	0,69
	s (6H)				s(6H)	s(4H)	s(4H)	s(6H)
4b	3,45	0,91						
	t($J=6,7$ Hz, 4H)	t($J=7,16$ Hz, 6H)	-	-	2,12-1,19 m (12H)			3,43
4c								
	3,48-3,10 m (4H)	1,87-1,20 m(20H)		0,94-0,70 m (12H)			1,87-1,20 m(20H)	

Tabela 1.20 – Sinais δ (ppm) de RMN ^{13}C dos complexos heteroléticos de estanho(IV) com ditiocarbimatos (alifáticos) em CDCl_3 .

Deslocamento químico (δ)									
Composto	C1	C2	C3	C4	C5	C1'	C2'	C3'	C4'
4a	209,07	38,14	-	-	-	28,27	27,12	26,64	13,90
4b	208,90	44,32	13,90	-	-	28,13	26,64	23,62	8,24
4c	207,84	50,29	26,85	23,84	14,08	28,52	25,79	22,20	14,04

A Figura 1.33 mostra, como exemplo, o espectro de RMN de ^1H obtido para o composto **4a**. Os demais espectros podem ser encontrados no anexo II.

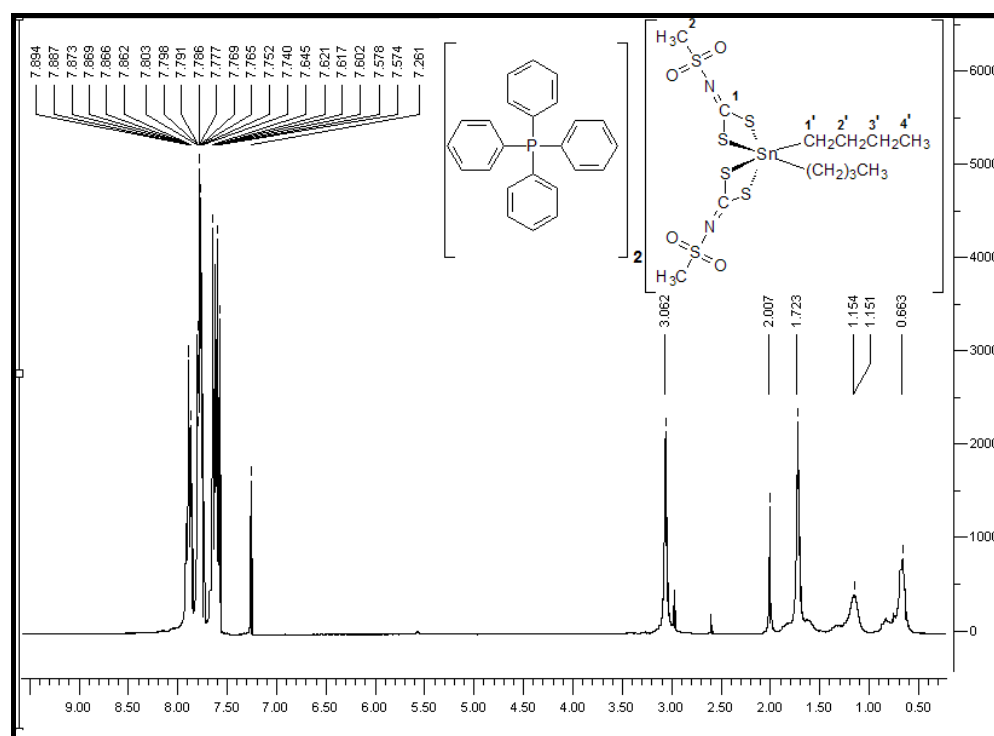


Figura 1.33 – Espectro de RMN ^1H para o composto **4a** em CDCl_3 (300 MHz)

Os sinais do cátion tetrafenilfosfônio apareceram entre δ 7,89 a 7,57 ppm (Figura 1.33). A Figura 1.34 mostra o espectro de RMN de ^{13}C obtido para o composto **4a** com as regiões de maior interesse ampliadas.

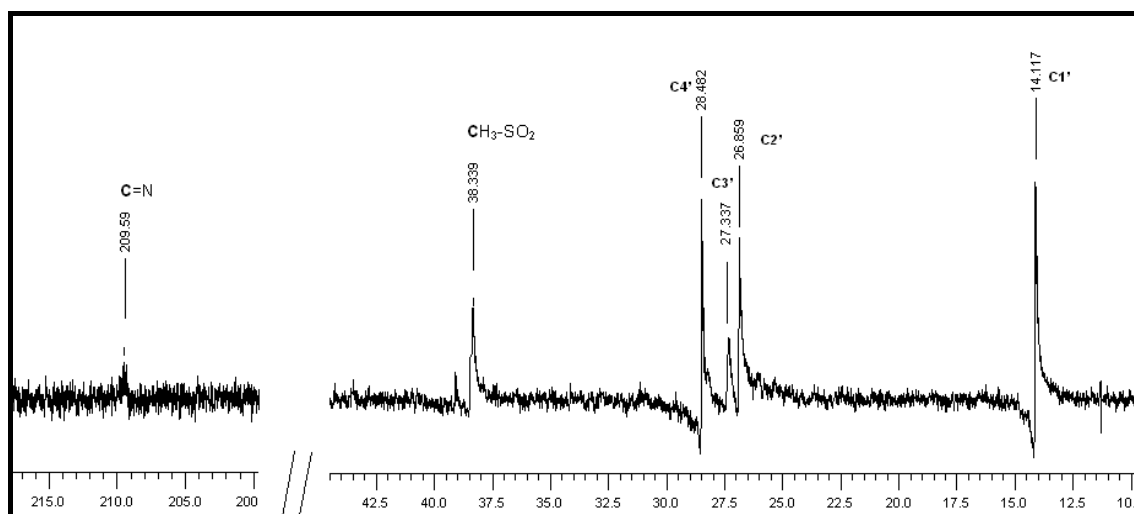


Figura 1.34 – Espectro de RMN ^{13}C para o composto **4a** em CDCl_3 (300 MHz)

As tabelas 1.21 e 1.22 mostram os deslocamentos químicos observados nos espectros de RMN de ^1H e ^{13}C obtidos para os complexos heteroléticos de estanho com ditiocarbimatos aromáticos **4e**, **4g** e **4h**.

Tabela 1.21 – Sinais δ (ppm) de RMN ^1H (J em Hz) dos complexos heteroléticos de estanho(IV) com ditiocarbimatos (aromáticos) em CDCl_3 .

Compostos	PPh_4^+	H(5)	H(4), H(6)	H(8)	H(1')	H(2')	H(3')	H(4')
		H(3), H(7)						
4e		7,94-7,24 (m, 50H)		-	2,03 (s, 4H)	1,12 (s, 8H)		0,65 (t, $J=1,57$, 6H)
4g	7,87-7,56 (m, 46H)		7,28-7,04 (m, 4H) e CHCl_3	2,28 (s, 6H)	0,96-0,66 (m, 4H)	1,12 (s, 8H)		0,65 (t, $J=1,57$, 6H)
4h	7,86-7,60 (m, 46H)		7,28-7,21 (m, 4H) e CHCl_3	-	1,95 (s, 4H)	1,68 (s, 4H)	1,15 (s, 4H)	0,67 (s, 6H)

Tabela 1.22 – Sinais δ (ppm) de RMN ^{13}C dos complexos heteroléticos de estanho(IV) com ditiocarbimatos (aromáticos) em CDCl_3 .

Compostos	C(1)	C(2)	C(3), C(7)	C(4), C(6)	C(5)	C(8)	C(1')	C(2')	C(3')	C(4')
4e	207,64	143,15	130,97	128,10	127,32	-	32,53	28,22	26,68	13,89
4g	208,36	142,73	128,15	126,46	140,50	21,70	28,37	27,52	26,74	14,01
4h	209,36	142,04	129,82	127,44	137,02	-	28,23	27,31	26,68	13,87

Não houve grandes alterações na posição dos sinais dos átomos de carbono dos grupos R aromáticos ou alifáticos nos espectros dos complexos quando comparados aos dos ligantes. Porém, houve um deslocamento do sinal

do carbono não hidrogenado (C=N) do grupo carbimato. O sinal é encontrado em torno de $\delta = 224$ ppm nos espectros dos ligantes ditiocarbimatos (OLIVEIRA et al., 1999a). Para os complexos homoléticos e heteroléticos de estanho esse sinal aparece em torno de $\delta = 198$ e 209, respectivamente. Isto também pode ser explicado pelo aumento da importância da estrutura canônica III (Figura 1.27) para o híbrido de ressonância dos complexos.

Nos espectros de RMN de ^{13}C dos complexos, os sinais do contra-íon tetrafenilfosfônio aparecem como dupletos devido ao acoplamento C-P. Como exemplo, a Figura 1.35 mostra uma ampliação da região do espectro do composto **4h**, compreendendo os sinais do cátion tetrafenilfosfônio. Nesta Figura é possível notar a presença de quatro dupletos com δ em ppm: 117,44 ($J_{\text{C}^{\text{a}}\text{P}} = 88,85$ Hz); 130,85 ($J_{\text{C}^{\text{b}}\text{P}} = 12,75$ Hz); 134,43 ($J_{\text{C}^{\text{c}}\text{P}} = 10,25$ Hz); 135,83 ($J_{\text{C}^{\text{d}}\text{P}} = 2,85$ Hz).

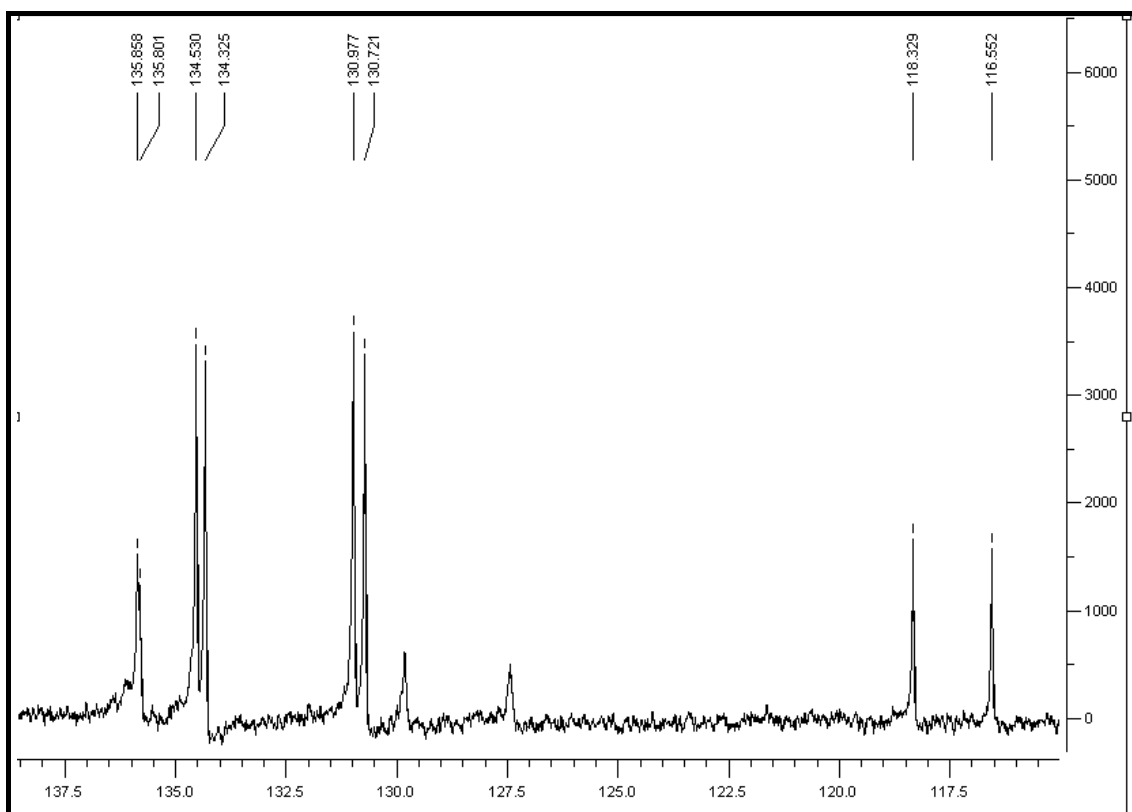


Figura 1.35 – Ampliação do espectro de ^{13}C para o composto **4h**.

Neste momento é interessante uma comparação entre os dados obtidos para os complexos homoléticos e heteroléticos de estanho(IV) obtidos neste trabalho.

Uma das principais diferenças observadas nos espectros vibracionais

envolve as bandas de estiramento C=N e CS_{2ass} (Tabela 1.14). A principal diferença observada nos espectros de RMN ¹³C relaciona-se ao sinal correspondente ao átomo de carbono não hidrogenado do grupo N=CS₂ encontrados na região de 196-210 ppm. A Tabela 1.23 mostra dados de ν(CN), ν(CS_{2ass}) e δ(NCS₂) dos compostos obtidos bem como de complexos de zinco(II) contendo os ânions dos sais **2a** e **2e**.

Tabela 1.23 – Comparação entre ν(CN), ν(CS_{2ass}), e δ(NCS₂) observados em espectros no infravermelho e de RMN ¹³C de complexos homolépticos e heterolépticos.

Composto	ν(CN) cm ⁻¹	ν(CS _{2ass}) cm ⁻¹	δ(NCS ₂) ppm
2a	1270 (F)	973 (F)	224,31
3a	1437 (F)	938 (M)	198,02
4a	1374 (M); 1320(M)	963 (M-F)	209,07
(Ph ₄ P) ₂ [Zn(CH ₃ SO ₂ N=CS ₂) ₂]*	1375	936 (M)	208.71
2e	1267 (F)	973 (F)	223,19
3e	1417 (F)	939 (M)	198.57
4e	1378 (M); 1340 (M)	966 (M)	207,64
(Ph ₄ P) ₂ [Zn(C ₆ H ₅ SO ₂ N=CS ₂) ₂]**	1368	937	209.76

*(OLIVEIRA, et al., 2007), **(PERPÉTUO, et al., 2003).

Analisando a Tabela 1.23, verifica-se que a banda de estiramento CN tem número de onda crescente nos espectros vibracionais dos compostos estudados na seguinte ordem: ditiocarbimatos de potássio < complexos heterolépticos < complexos homolépticos. A complexação pelos dois átomos de enxofre favorece o aumento da contribuição da forma canônica III com um conseqüente aumento do caráter de dupla ligação CN. Isso explica o maior número de onda para essa banda nos espectros dos complexos. Para complexos heterolépticos encontrou-se uma banda muito larga nesta região, existindo sobreposição de algumas bandas do contra-íon e dos grupos butila, o que dificulta a inferência da posição exata deste estiramento.

Espera-se que, quanto maior for a carga positiva do centro metálico, mais importante será a forma canônica III (Figura 1.27) para a estrutura do complexo formado. O fato do íon de estanho(IV) ser mais eletronegativo que o íon zinco(II) implica um estiramento νCN para maiores números de onda quando comparado a espectros de complexos de zinco, por exemplo.

Existe uma correlação entre valores de δ (NCS₂) no espectro de RMN e a vibração da ligação carbono–nitrogênio no espectro no infravermelho: altos valores de ν (N-CS₂) e baixos valores de δ (NCS₂) indicam o aumento do caráter de dupla ligação carbono-nitrogênio e que está correlacionado com a maior densidade de eletrônica em torno desse átomo de carbono. A Tabela 1.23 confirma essa correlação.

1.4.7. Espectroscopia Mössbauer de ¹¹⁹Sn

A espectroscopia Mössbauer fornece informações sobre a natureza, tamanho, composição e cristalinidade das substâncias que compõem a amostra. A ressonância nuclear gama, ou Efeito Mössbauer, foi predita por KUHN em 1929, e só foi comprovada experimentalmente em 1958 por R. L. Mössbauer.

Raios- γ podem ser emitidos e absorvidos pelos núcleos atômicos sem perda de energia por recuo, desde que os átomos, cujos núcleos emitam ou absorvam, estejam ligados em um sólido.

Essa técnica espectroscópica é um eficiente método de avaliação da densidade eletrônica no núcleo. A simples interpretação do deslocamento isomérico dá informações importantes como, por exemplo, o número de oxidação e coordenação.

Na caracterização do material por espectroscopia Mössbauer, são utilizados os parâmetros oriundos das interações hiperfinas entre o núcleo atômico e sua vizinhança. Os campos elétricos ou magnéticos em torno do núcleo, gerados pelos elétrons do próprio átomo ou de outros átomos, provocam pequenas alterações nos níveis energéticos nucleares. Esta interação é chamada de interação hiperfina, que pode promover deslocamento e/ou desdobramento dos níveis de energia do núcleo atômico (Figura 1.36).

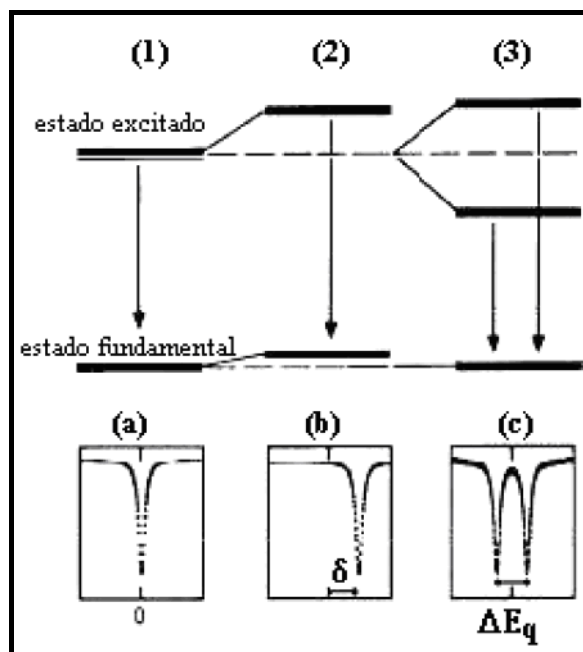


Figura 1.36 – Interações hiperfinas na espectroscopia Mössbauer. (1a) Núcleo livre; (2b) Deslocamento isomérico; (3c) Desdobramento quadrupolar.

As interações hiperfinas de interesse são:

(a) Interação Elétrica Monopolar

A Interação Elétrica Monopolar dá origem ao “deslocamento isomérico” (**DI**). É a interação entre os elétrons *s* do núcleo com as cargas nucleares. Desloca o espectro para energias maiores ou menores devido a maior ou menor concentração de energia eletrônica no núcleo (Figura 1.36 b). Como a densidade de elétrons *s* no núcleo é dependente do estado de oxidação e covalência das ligações, estas propriedades são investigadas pelo deslocamento isomérico.

(b) Interação Elétrica Quadrupolar

A Interação Elétrica Quadrupolar dá origem ao “desdobramento quadrupolar” (**DQ**). São as interações de cargas nucleares com o gradiente de campo elétrico externo, criada pela distribuição de cargas em torno do núcleo. O gradiente de campo elétrico é devido às contribuições dos elétrons de valência do átomo considerado (^{119}Sn), das cargas elétricas dos ligantes na rede. Em consequência destas interações, ocorre um desdobramento da linha de ressonância do espectro Mössbauer do ^{119}Sn , produzindo um espectro de duas linhas (Figura 1.36 c). A distância entre as duas linhas corresponde ao desdobramento quadrupolar, que fornece informações acerca da simetria do

sítio ocupado pelo átomo Mössbauer e populações de elétrons nos orbitais *p* e *d* (adaptado de LELIS, 2003).

Valores de desvio isomérico Mössbauer ^{119}Sn são diretamente dependentes da densidade eletrônica 5s no núcleo de Sn. Assim, um aumento no número de coordenação dos compostos de estanho implica em uma diminuição no valor de desvio isomérico. Espectroscopia Mössbauer ^{119}Sn também pode ser usada para distinguir o estado de oxidação do centro metálico de estanho podendo ser 2^+ e 4^+ (BITZER et al., 2005).

O desvio isomérico para compostos de Sn(IV) é esperado no intervalo de $-0,5$ a $2,1 \text{ mm s}^{-1}$, e para compostos de Sn(II) é esperado no intervalo de $+2,5$ a $5,0 \text{ mm s}^{-1}$. Portanto, os dados de espectroscopia mössbauer são consistentes com a presença de Sn(IV) para todos os complexos sintetizados conforme pode ser observado na Tabela 1.24.

Tabela 1.24 – Resultados experimentais dos complexos homoléticos e heteroléticos obtidos a partir da espectroscopia mössbauer.

Composto	DI / mm.s^{-1}	DQ / mm.s^{-1}	Referência
SnCl₂·2H₂O	3,66	1,30	STIEVANO et al. (1999)
SnI₄	1,55	0	FILGUEIRAS, 1998
SnL₄	1,16	0	de VRIES e HERBER, 1972
SnL'₄	1,10	0	de VRIES e HERBER, 1972
3a	0,98	0	Sintetizado neste trabalho
3b	0,97	0	Sintetizado neste trabalho
3c	0,99	0	Sintetizado neste trabalho
3e	0,99	0	Sintetizado neste trabalho
3f	0,98	0	Sintetizado neste trabalho
3g	0,99	0	Sintetizado neste trabalho
3h	0,97	0	Sintetizado neste trabalho
SnBu₂L₂	1,56	2,91	de VRIES e HERBER, 1972
SnBu₂Cl₂	1,75	3,50	NATH et al. 2006
4a	1,48	2,63	Sintetizado neste trabalho
4b	1,48	2,45	Sintetizado neste trabalho

L= Dimetilditiocarbamato, L'= Dietilditiocarbamato.

Os espectros obtidos estão apresentados na Figura 1.37.

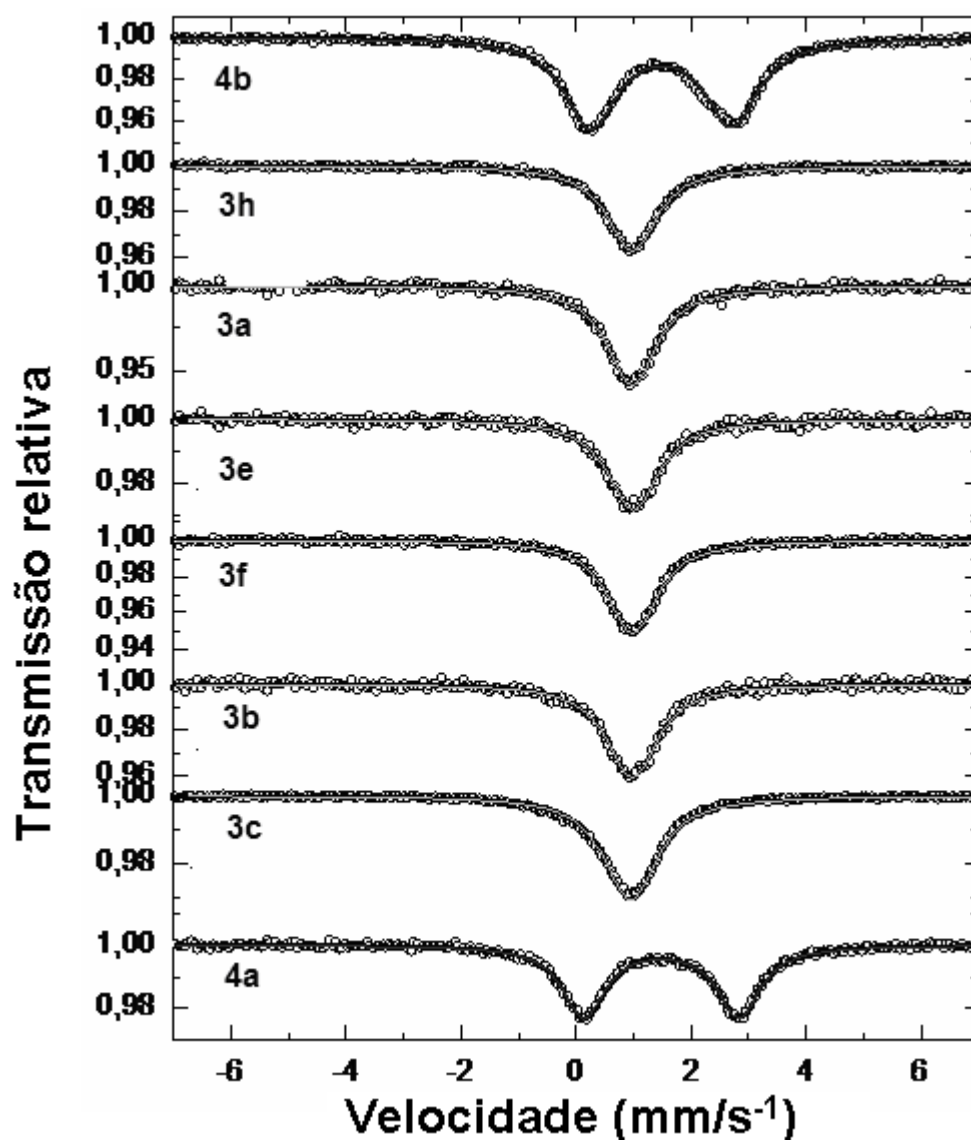


Figura 1.37 – Espectros Mössbauer de ^{119}Sn obtidos a 77K das amostras **4b**, **3h**, **3a**, **3e**, **3f**, **3b**, **3c** e **4a**.

Os valores de desvio isomérico para os complexos são menores quando comparados aos seus precursores de estanho. Isto pode ser explicado em decorrência da expansão do número de coordenação do estanho após complexação (quatro para seis). Como visto anteriormente, o desvio isomérico é linearmente dependente do caráter *s* exibido pelo estanho em suas ligações (FILGUEIRAS, 1998). A contribuição do orbital *s* na geometria tetraédrica (sp^3) é de 25%. Já para complexos octaédricos (d^2sp^3) esta contribuição diminui para 16,67%. Condizente com a diminuição do desvio isomérico observado para todos os complexos sintetizados.

Dados de desdobramento quadrupolar estão relacionados a uma mudança na simetria de distribuição de densidade eletrônica em torno do núcleo de estanho. Os precursores inorgânicos possuem valores de

desdobramento quadrupolar igual a zero (SnI_4) ou próximo de zero ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Após a complexação, o desdobramento quadrupolar para complexos homoléticos apresentou valor nulo. Significando uma grande ou total simetria de densidade eletrônica em torno do centro metálico.

Para os complexos heteroléticos **4a** e **4b** foram obtidos dupletos bem resolvidos, apresentando desdobramento quadrupolar 2,63 (**4a**) e 2,45 (**4b**). Estes valores estão condizentes com uma grande assimetria em torno do núcleo de estanho, já que existem dois grupos butila além dos dois grupos ditiocarbimatos.

Esses resultados confirmam a formação de complexos de estanho(IV) de número de coordenação igual a 6, ou seja, octaédricos, onde os dois átomos de enxofre de cada ligante ditiocarbimato está coordenado ao centro metálico.

1.5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foram sintetizados e caracterizados dezessete compostos de estanho(IV) a partir de ditiocarbimatos derivados de sulfonamidas, cloreto de estanho(II) diidratado/iodeto de estanho(IV) e diclorodibutilestanho. Quatorze ânions complexos foram precipitados como sais de tetrafenilfosfônio (**3a-3h**, **4a-4c**, **4e**, **4g**, **4h**) e três deles, também como sais de tetrabutilamônio (**3e'**, **3g'** e **3h'**) (Figura 1.37). As sulfonamidas **1b-1d**, foram preparadas a partir dos cloretos de sulfonila correspondentes por reação com amônia. As demais sulfonamidas já se encontravam disponíveis. Os oito ditiocarbimatos de potássio **2a-2h** foram preparados por reação das sulfonamidas com dissulfeto de carbono e hidróxido de potássio.

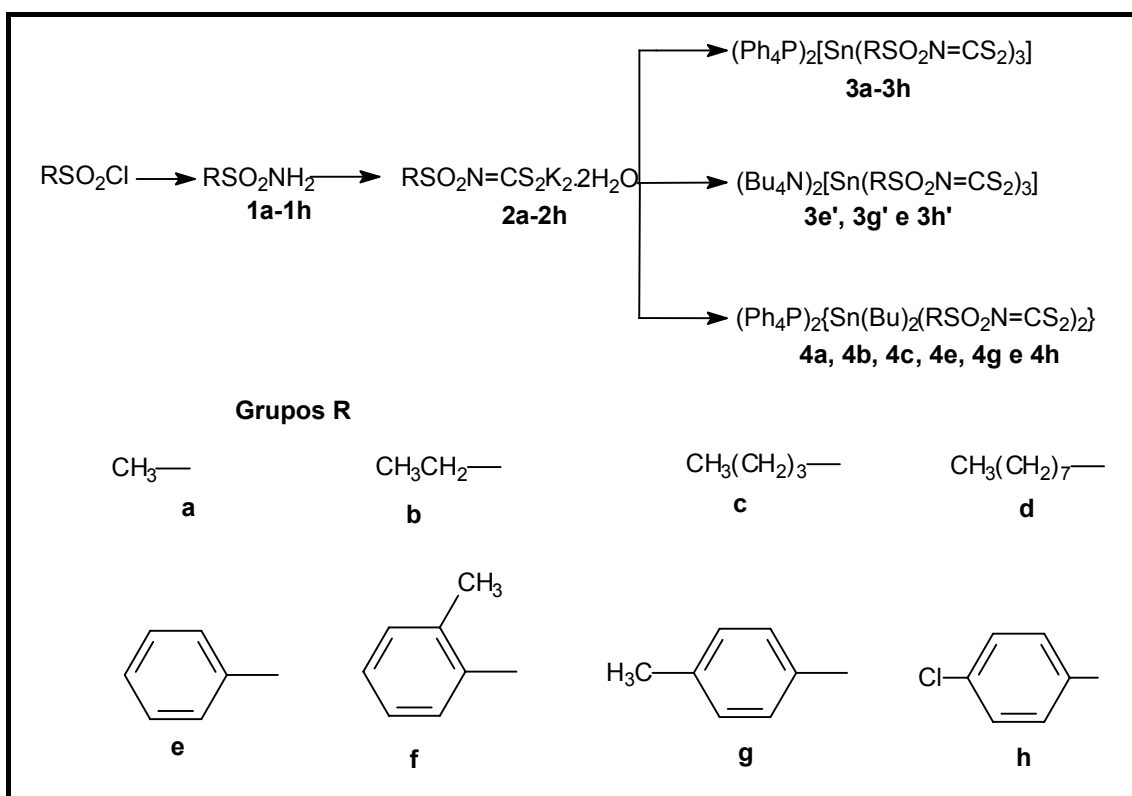


Figura 1.37 – Compostos obtidos neste trabalho.

Foram obtidos dados de análise elementar de C, H, N, espectroscopia no infravermelho, RMN de ^{13}C e ^1H e espectroscopia Mössbauer ^{119}Sn .

Os espectros vibracionais de todos os compostos apresentaram bandas de estiramento C=N em números de onda superiores (1378 a 1438 cm^{-1}) quando comparados aos espectros dos ditiocarbimatos de potássio correspondentes (1260 a 1283 cm^{-1}). As bandas de estiramento SO_2 também

foram observadas em números de onda superiores nos espectros dos complexos ($\nu_{\text{ass}}\text{SO}_2$ 1266 a 1298 cm^{-1} e $\nu_{\text{s}}\text{SO}_2$ 1108 a 1150 cm^{-1}) em relação às bandas nos espectros dos ditiocarbimatos de potássio correspondentes ($\nu_{\text{ass}}\text{SO}_2$ 1231 a 1262 cm^{-1} e $\nu_{\text{s}}\text{SO}_2$ 1082 a 1135 cm^{-1}).

As bandas de estiramento $\text{CS}_{2\text{ass}}$ apresentaram variação contrária, apresentando menores números de onda nos espectros dos complexos (938 a 966 cm^{-1}) comparados aos ditiocarbimatos de potássio (966 a 979 cm^{-1}). Além da presença de bandas devidas às ligações entre os átomos de estanho e enxofre, na região de baixa frequência (315 a 358 cm^{-1}) nos espectros dos complexos.

Todos esses resultados confirmam a ocorrência da complexação pelos dois átomos de enxofre pelo estanho.

Nos espectros de RMN de ^{13}C dos complexos, observou-se o sinal atribuído ao carbono do grupo ditiocarbimato em torno de δ 198 ppm para os complexos homoléticos e δ 209 ppm para os heteroléticos. Como esperado, este sinal foi observado mais blindado que nos espectros dos ditiocarbimatos precursores (aproximadamente δ 224 ppm).

Os espectros de ^1H dos complexos aromáticos (**3e-3h**, **4e**, **4g** e **4h**) apresentaram sinais na região característica de δ 7,22 a 7,99 e, os dos alifáticos, sinais devidos aos grupos CH_3 (**3a** e **4a**), (e CH_2 nos casos dos complexos **3b**, **3c**, **3d**, **4b** e **4c**). No caso dos complexos, foram observados os sinais de acoplamento carbono-fósforo do contra-íon tetrafenilfosfônio, sendo que as integrações confirmam a proporção 2:1 entre o cátion e o ânion complexo.

Os espectros Mössbauer ^{119}Sn apresentaram desvios isoméricos característicos de estanho com número de oxidação igual a quatro. Os complexos homoléticos, apesar de desdobramento quadrupolar zero, podem não ser totalmente simétricos devido a presença de mais de uma banda de estiramento assimétrico CS_2 desviando-a da total simetria observada para a medida obtida ($\text{DI}=0$ mm/s). Porém, os compostos heteroléticos são totalmente assimétricos devido à presença dos grupos alquila, além dos ditiocarbimatos.

CAPÍTULO 2

AVALIAÇÃO DA AÇÃO ANTIFÚNGICA DE COMPLEXOS DE ESTANHO(IV) COM DITIOCARBIMATOS DERIVADOS DE SULFONAMIDAS

2.1. INTRODUÇÃO

O Reino Fungi compreende organismos eucariontes, heterotróficos, com espécies multicelulares formadas por filamentos denominados hifas e espécies unicelulares. Seus representantes são encontrados predominantemente no habitat terrestre e são divididos em três classes fundamentais: leveduriformes (patógenos ou não), filamentosos (também popularmente conhecidos como bolores e mofos) e macroscópicos (cogumelos). São importantes decompositores e recicladores de nutrientes. São, ainda, encontrados em associação simbiótica com algas e plantas, promovendo a fixação de nitrogênio. Na indústria alimentícia, são usados na forma de cogumelos comestíveis, fermentos biológicos e produção de bebidas (BERALDO e de LIMA, 2008). Encontram também aplicação na indústria farmacêutica. O antibiótico Penicilina[®], por exemplo, é um produto derivado de fungos do gênero *Penicillium sp.*

Entretanto, os fungos também causam uma série de doenças em animais e plantas. A procura por novos compostos de efeito antifúngico é de grande importância e medicamentos a base de metais podem representar uma rota terapêutica alternativa. O estanho pode, em princípio, ser um metal de escolha, considerando que compostos organoestânicos apresentam propriedades fungicidas (BERALDO e de LIMA, 2008).

Compostos organoestânicos apresentam atividade antifúngica, mas o mecanismo de ação biológica dessa classe de substâncias ainda não está bem definido (BERALDO e de LIMA, 2008). Os exemplos a seguir mostram que existe grande interesse científico no estudo dessa classe de substâncias.

Recentemente, foi feito estudo da atividade fungicida dos complexos [(n-Bu)Sn(L)Cl₂] e [(n-Bu)₂Sn(L)Cl] com L = 2-benzoilpiridina-N(4)-

feniltiosemicarbazona contra *Candida albicans*. O ligante livre foi mais ativo que os complexos de estanho (BERALDO et al., 2003).

Outro recente estudo realizado; potencial atividade fungicida de compostos diorganoestânicos complexados com o ligante 4-metil-1-piperidinaditiocarbamato contra seis patógenos de humanos e de plantas diferentes: *Trichophyton longifusus*, *Candida albicans*, *Aspergillus flavus*, *Microsporium canis*, *Fusarium solani*, e *Candida glaberata*. Os complexos foram mais ativos que os ligantes livres (SHAHZADI et al., 2006).

E, por último, o estudo da síntese de complexos de estanho(IV) com pirrolidinoditiocarbamatos, sendo eles: $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Ph}_2\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$, $[\text{Ph}_3\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}]$, e $[(n\text{-Bu})_2\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$. A atividade antifúngica foi testada contra *Candida albicans*. Todos os complexos testados todos foram ativos. A atividade máxima foi observada para os compostos $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2\text{Cl}_2]$ e $[(n\text{-Bu})_2\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (de LIMA, et al., 2005).

Entretanto, o principal interesse deste trabalho é estudar a atividade de compostos de estanho contra fungos fitopatogênicos. As doenças provocadas por fungos em plantas são motivo de grandes perdas no Brasil e no mundo. A produtividade, qualidade e comercialização de produtos agrícolas dependem do uso de fungicidas.

No processo de obtenção de novos fungicidas, cerca de dez anos é o tempo envolvido entre a descoberta de um composto químico e o início de sua produção em escala comercial, podendo chegar a um custo de US\$ 150 milhões. No Brasil um ingrediente ativo de um fungicida necessita de registro no Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, Ministério da Saúde e IBAMA (ANDEF, 2008).

Há relatos de usos de fungicidas no controle de doenças em plantas desde a antiguidade, sendo o enxofre inorgânico o ingrediente ativo mais utilizado, pois não requer período de carência. A partir de 1882, a calda bordalesa e a mistura de enxofre e cal foram muito utilizadas em diversas culturas. Na década de 1930, surgiram os compostos fixos de cobre (oxicloretos, óxidos, hidróxidos) e, nos anos 40, surgiu o grupo dos ditiocarbamatos. Eles são empregados até hoje no controle de doenças em plantas e são objeto de estudo deste trabalho. Já o uso fungicida de compostos contendo estanho começou na década de 1950-60 juntamente com os

aromáticos e outros fungicidas orgânicos. Somente a partir da década de 60 surgiram os fungicidas sistêmicos (triazóis). Finalmente, no início de 2000, surgiu o grupo das estrobilurinas, utilizadas em misturas juntamente com os fungicidas triazóis (ZAMBOLIM, et al., 2008).

Na Tabela 2.1 é apresentado um histórico da evolução dos fungicidas.

Tabela 2.1 – Evolução histórica dos fungicidas no século XX.

Ano	Era	Fungicidas
Até 1882	1ª era	Inorgânicos Sulfurados (enxofre e calda sulfocálcica).
1882 a 1934	2ª era	Inorgânicos Cúpricos.
1934 a 1969	3ª era	Fungicidas Protetores Orgânicos.
a partir de 1966	4ª era	Fungicidas Sistêmicos.
a partir de 2000	5ª era	Fungicidas Orgânicos Sistêmicos com algum movimento no simplasto e que induz resistência aos patógenos (SAR)

Modificado de ZAMBOLIM et al. 2008.

A classificação dos fungicidas é baseada na natureza química e no modo de ação do produto. Com base no modo de ação podem ser classificados como: protetores (ação residual), contato (ação erradicante) e sistêmicos (ação sistêmica e erradicante), (Tabela 2.2).

Tabela 2.2 – Classificação de fungicidas de acordo com o modo de ação.

Classificação	Atuação	Local de aplicação
Protetor	Previnem a germinação e penetração dos esporos dos fungos na superfície da planta hospedeira. Insolúveis em água.	Folhas, brotações, flores, frutos, sementes.
Contato	Contato direto com o patógeno, que apresenta crescimento vegetativo e reprodutivo na superfície do hospedeiro, eliminando-o da superfície de partes da planta. Solúveis em água.	Folhas, brotações, flores, frutos, sementes.
Sistêmico	Penetram na planta e são tóxicos, seletivamente, aos processos vitais dos fungos, discriminando células do hospedeiro e do patógeno.	Folhas, brotações, flores, frutos, sementes.

Fonte: ZAMBOLIM et al., 2008.

No Reino Fungi se destaca o gênero *Colletotrichum* como o mais importante agente causador de doenças pós-colheita em frutos. O desenvolvimento do *C. gloeosporioides* é favorecido por temperatura e umidade relativa elevadas. Seus conídios são liberados e disseminados

quando os acérvulos se encontram úmidos. Eles podem ser disseminados por respingo das chuvas, vento, insetos, etc. (TAVARES e SOUZA, 2004).

Esse patógeno ataca o fruto em sua fase inicial de crescimento, se manifestando vigorosamente no estágio pós-colheita. Daí a importância dos fungicidas protetores.

O gênero *Colletotrichum* é muito citado como causador da antracnose principalmente em fruteiras tropicais (mamão, banana, manga, maracujá) e nas culturas de feijão, soja e sorgo (ZAMBOLIM e VALE, 2001). As antracnoses podem causar perdas de até 100% da produção agrícola.

O complexo de doenças em mamoeiro (antracnose, podridão peduncular e mancha chocolate), causado por *Colletotrichum gloeosporioides* em estações chuvosas, podem reduzir a produção em até oitenta por cento (ZAMBOLIM, et al. 2008).

Neste trabalho os estudos sobre atividade fungicida foram concentrados no gênero *Colletotrichum*, causadores de inúmeras doenças em culturas economicamente importantes em Minas Gerais e no Brasil como pode ser visto na Tabela 2.3 (PERES, et al., 2002, ZANDONÁ, et al., 2006, COSTA, et al., 2003b, FALEIRO, et al., 2003, NASCIMENTO, et al., 2006 e MORAES, et al., 2006), mais especificamente a espécie *Colletotrichum gloeosporioides*,

Tabela 2.3 – Fungos do gênero *Colletotrichum* que causam danos a espécies de plantas no país.

Cultura	Espécie de <i>Colletotrichum</i>
Banana	<i>C. musae</i>
Feijão	<i>C. lindemuthianum</i>
Manga	<i>C. gloeosporioides</i>
Soja	<i>C. truncatum</i>
Sorgo	<i>C. graminicola</i>
Mandioca	<i>C. gloeosporioides</i>
Melancia	<i>C. gloeosporioides</i>
Mamão	<i>C. gloeosporioides</i>

2.2 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho foi avaliada a atividade fungicida em testes *in vitro* envolvendo o fungo *Colletotrichum gloeosporioides*, obtido de tecidos doentes do mamão com sintomas de antracnose, fornecido pelo laboratório de Proteção de Plantas do Departamento de Fitopatologia da Universidade Federal de Viçosa. Os ensaios biológicos foram realizados com os conídios do fungo, que são sua estrutura assexuada básica de reprodução.

2.2.1. Reagentes e solventes

Para o desenvolvimento dos testes biológicos foi necessária a utilização de BDA (Batata, Dextrose, Agar) (DIFCO) para o preparo do meio de cultura dos fungos, antibiótico estreptomicina (Farmácia Viçosa) para evitar a proliferação de bactérias e, como solventes para o preparo das amostras foram utilizados diclorometano (ECIBRA-P.A.), e água destilada. Utilizou-se também etanol comercial para desinfecção dos materiais a serem manipulados.

Como padrão de comparação, foi utilizado o principio ativo do Folicur[®] (Bayer) cujo nome sistemático de acordo com a IUPAC é (RS)-1-(p-clorofenil)-4,4-dimetil-3-(1H-1,2,4-triazol-1-ilmetil)pentan-3-ol.

Foi testado também o sal do contra-íon utilizado, o brometo de tetrafenilfosfônio (ALDRICH).

2.2.2. Aparelhos e equipamentos

Na montagem dos testes biológicos, os materiais utilizados foram previamente esterilizados em autoclave (FANEN MOD. 415C) e câmara de fluxo laminar com luz ultravioleta (VECO).

Para a fusão do meio de cultura utilizou-se forno de microondas (BRASTEMP). Para o preparo das amostras foi necessário utilizar balança de precisão 0,0001 g (AB-204 Mettler Toledo). Foi também utilizado microscópio ótico (ZEISS) para acompanhamento da esporulação dos fungos e para cálculo de concentração de esporos em suspensão, bem como um hemacitômetro (câmara de Neubauer) para contagem dos conídeos em suspensão.

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

2.3. DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

Neste trabalho foi avaliada a atividade fungicida em testes *in vitro* com o fungo *Colletotrichum gloeosporioides*, obtido de tecidos doentes do mamão, com sintomas de antracnose. Os ensaios biológicos foram realizados segundo metodologia Poison Food.

2.3.1. Preparo do meio de cultura

O meio de cultura utilizado foi o BDA (Batata-Dextrose-Ágar), que foi preparado segundo metodologia descrita por ALFENAS (2007). Para cada litro de água destilada adicionaram-se 39 g de BDA, agitou-se e levou-se ao microondas por aproximadamente 4 minutos na potência máxima para fundir e tornar o meio homogêneo. Dividiu-se em porções de 50,0 mL em Erlenmeyers de 250 mL. Este material foi vedado com bucha de algodão e papel jornal para evitar contaminação por agentes externos. Os Erlenmeyers foram levados à autoclave por aproximadamente 121°C, por 20 minutos. Esse procedimento foi realizado 24 horas antes da montagem do experimento.

Antes de ser utilizado, o meio de cultura foi novamente fundido em microondas, por aproximadamente 50 segundos. Logo após, resfriou-se até 40-45°C e adicionam-se, a cada 50mL de meio, 50 mg de estreptomicina.

2.3.2. Repicagem do fungo

Cultura do fungo *Colletotrichum gloeosporioides* existente no laboratório de Proteção de Plantas da Universidade Federal de Viçosa foram utilizadas para inocular asépticamente placas de Petri contendo o meio de cultura BDA e incubadas por 15 dias à temperatura de 25°C.

2.3.3. Preparo das amostras

As amostras dos compostos testes avaliados foram preparadas sobre discos de papel “Blanck” estéreis de 6 mm de diâmetro (CECON). A cada cinco discos adicionaram-se quantidades conhecidas do composto teste.

As soluções ($1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ e $2,0 \text{ mmol.L}^{-1}$) para os ditiocarbimatos de potássio, brometo de tetrafenilfosfônio foram preparadas em água destilada; as dos complexos e Tebuconazol[®] em diclorometano. Os discos foram mergulhados em soluções de concentração conhecidas para cada composto testado. Também foram mergulhados nos solventes utilizados para controle de sua atividade (branco). Após três minutos os discos foram retirados da solução e o solvente foi evaporado em temperatura ambiente. Os discos foram armazenados em frascos de penicilina e guardados em dessecador contendo sílica-gel e cloreto de cálcio anidro, sob vácuo. As amostras do padrão (Tebuconazol[®]) foram preparadas da mesma maneira que as das substâncias-teste.

2.3.4. Montagem dos ensaios biológicos

A montagem do ensaio biológico foi realizada 15 após a repicagem dos fungos. Foram testados os oito sais de potássio de ditiocarbimatos, oito complexos homolépticos de estanho(IV), seis complexos heterolépticos de estanho(IV) e brometo de tetrafenilfosfônio, assim como o branco contendo os solventes utilizados para o preparo das soluções.

Verteram-se cerca de 5 mL de água esterilizada sobre cada placa de Petri contendo os fungos já em fase de esporulação. Com um pincel esterilizado, fez-se uma varredura sobre o meio e filtrou-se com gazes esterilizadas adaptadas ao béquer coletor. Para esta suspensão filtrada de esporos foi feito o cálculo da concentração de esporos por mililitro. A determinação desta concentração foi feita com auxílio de um hemacitômetro (câmara de Neubauer) e microscópio (Olympus) (Figura 2.1.a). O hemacitômetro utilizado consiste de uma lâmina retangular, tendo no centro dois compartimentos delimitados, cada um com superfície de 9 mm^2 e profundidade de 0,1 mm, circundados por uma pequena canaleta. Cada um dos compartimentos é, por sua vez, dividido em nove compartimentos de 1

mm² de área, de três tipos diferentes : “A”, “B” e “C” (Figura 2.1.b). Os compartimentos “A” estão localizados nos 4 cantos e subdivididos em 16 quadrados (“a”). A concentração de esporos por mL foi calculada, para cada experimento, multiplicando-se o número médio de esporos em “A” por $1,0 \times 10^4$.

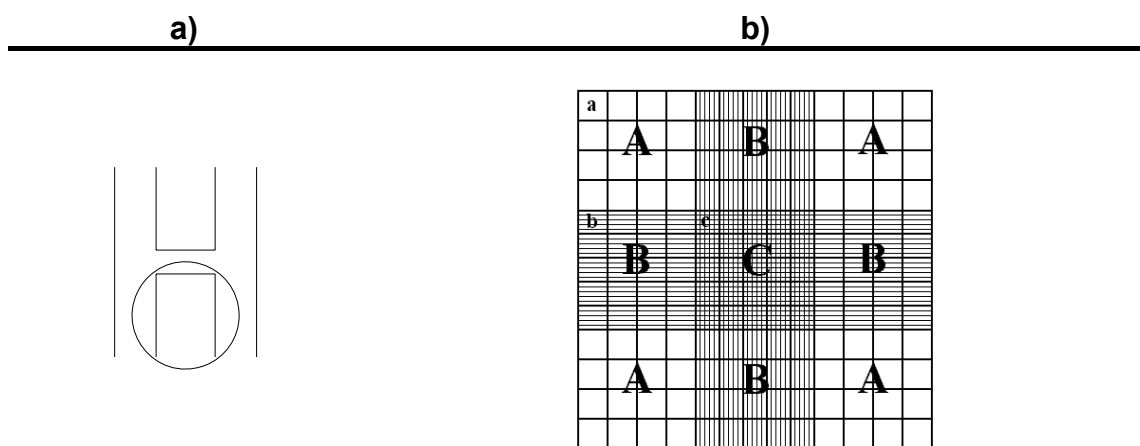


Figura 2.1 - Esquema de um hemacitômetro tipo Neubauer: lâmina retangular em forma de “H” (I), compartimentos (A, B e C) e subcompartimentos (a, b e c) da lâmina (II).

Posteriormente, o meio de cultura foi fundido em microondas e resfriado até 40-45°C e, para cada 50,0 mL de meio de cultura adicionaram-se 50 mg de estreptomicina e a suspensão de esporos, de modo que a concentração final de esporos fosse de $1,0 \times 10^5$ esporos mL⁻¹. Homogeneizou-se o meio por agitação manual e, antes de solidificar, verteram-se aproximadamente 15 mL sobre cada placa de Petri com auxílio de uma seringa descartável.

Após a solidificação do meio de cultura colocaram-se sobre cada placa um disco contendo a substância-teste ou do padrão (Folicur[®]), todos na mesma concentração (cerca de 1,0 mmol.L⁻¹ e 2,0 mmol.L⁻¹). Também foram feitos testes com o branco. Esses testes foram feitos em triplicata.

As placas foram lacradas com filme plástico para evitar contaminação e levadas a incubadora com temperatura em torno de 25 °C.

Para cada repetição foram feitas medidas do halo de inibição em quatro direções, uma horizontal, uma vertical e duas diagonais das quais tirou-se a média. As leituras foram realizadas após 72 horas, quando os halos foram bem visualizados.

A partir dos resultados preliminares obtidos deste teste, decidiu-se repetir o mesmo teste para os compostos **2a**, **2b**, **2e**, **3a**, **3b**, **3e**, **4a**, **4b** e **4e**

nas concentrações 1,00 , 2,00 , 3,00 , 4,00 e 5,50 mmol.L⁻¹. Foram utilizados os mesmos procedimentos descritos anteriormente.

2.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados foram obtidos a partir dos testes realizados com os 14 complexos, além dos ligantes ditiocarbimatos sintetizados neste trabalho (Figuras 2.2 e 2.3). Os testes com os sais de potássio dos ditiocarbimatos foram realizados a partir de soluções aquosas desses compostos e os com os complexos a partir de soluções em diclorometano. O brometo de tetrafenilfosfônio (em água), também foi testado com o objetivo de verificar a atividade do íon tetrafenilfosfônio. Foram também preparados brancos com os solventes utilizados.

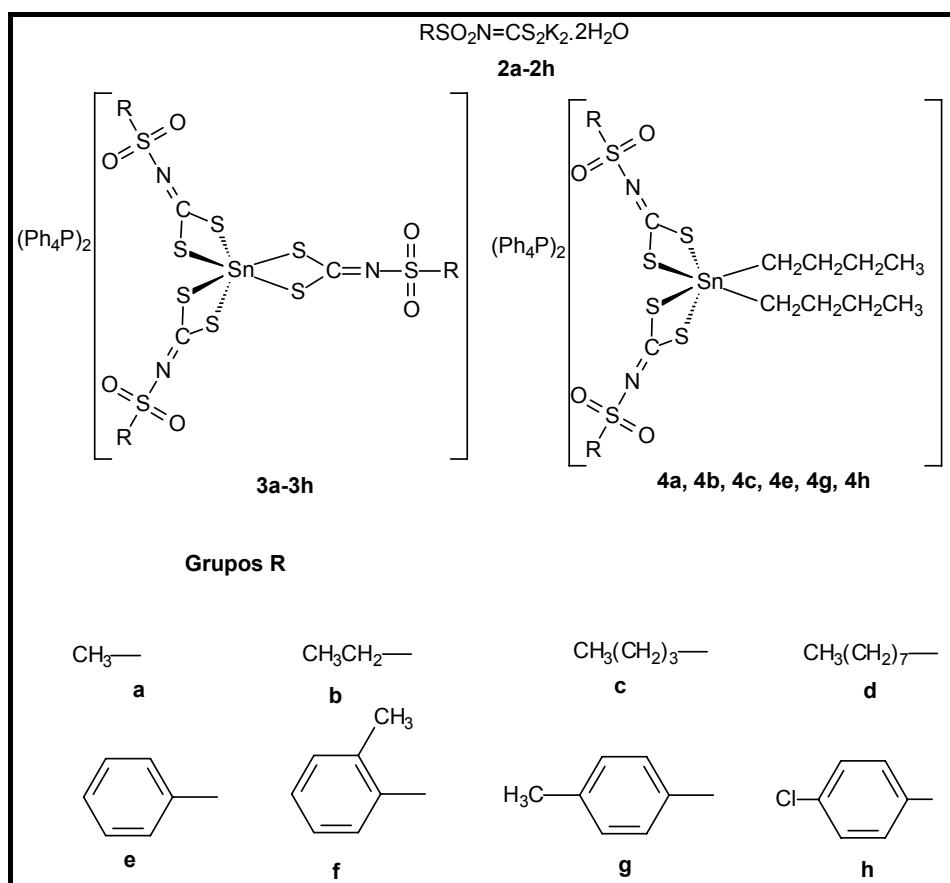


Figura 2.2 – Compostos utilizados em testes preliminares contra o fungo *Colletotrichum gloeosporioides*.

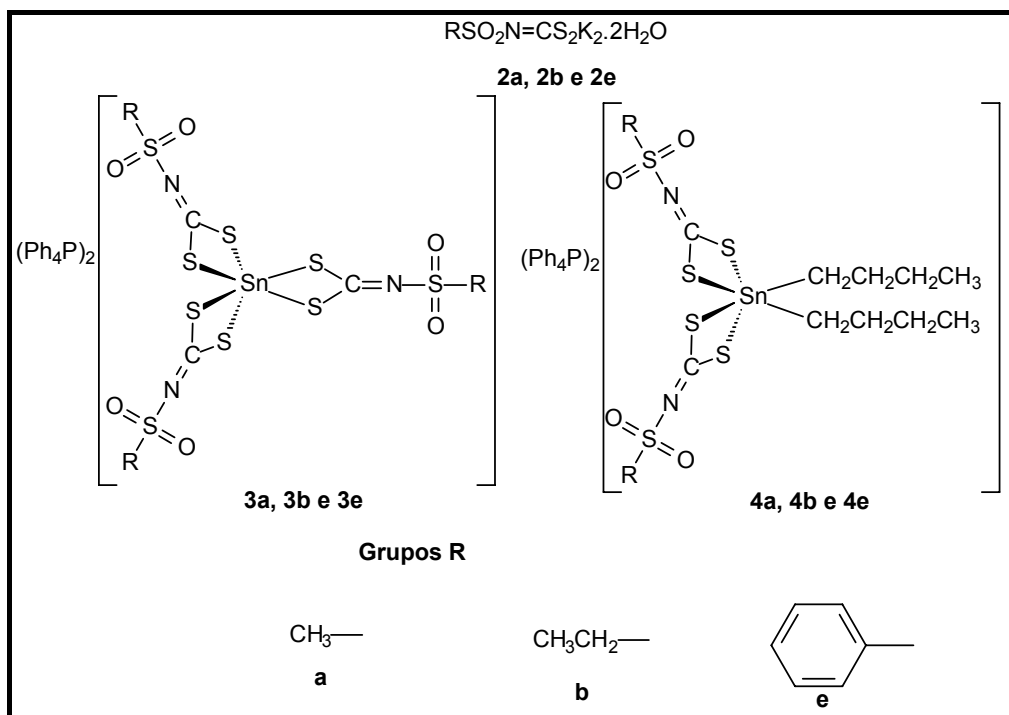


Figura 2.3 – Compostos utilizados no teste quantitativo contra o fungo *Colletotrichum gloeosporioides*.

O padrão escolhido para comparação foi o Folicur[®], fungicida sistêmico comercial em uso contra o tipo de fungo em estudo, cujo princípio ativo é conhecido como Tebuconazol. É constituído por uma emulsão de óleo em água com 200 g/L de Tebuconazol. O Folicu foi obtido comercialmente.

Foram analisadas 24 amostras (8 ditiocarbimatos de potássio, 8 complexos homolépticos, 6 complexos heterolépticos, o contra-íon brometo de tetrafenilfosfônio, o padrão Folicur[®] e o branco em diversas concentrações), com três repetições cada. As medidas correspondem à média dos diâmetros do halo de inibição obtidos (Figura 2.4).

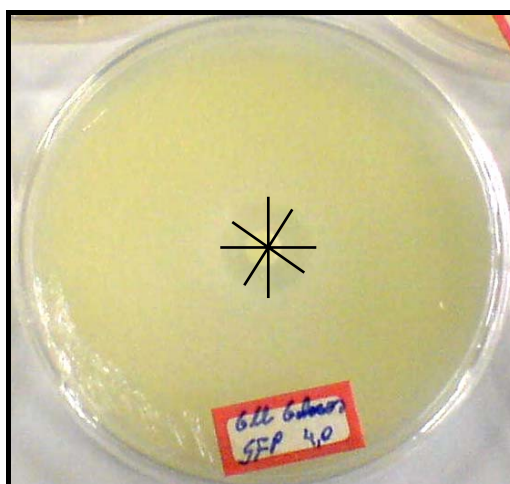


Figura 2.4 – Representação da medição dos halos de inibição formados no teste com o composto **3a** (foto após 72 horas).

Foi utilizado o software SAEG (Sistema para análises estatísticas) para realizar a análise estatística das médias dos halos de inibição. Este teste compara as médias duas a duas agrupando-os hierarquicamente (Tabelas 2.4 e 2.5). O teste Scott Knott a 5% de significância foi o teste utilizado (RIBEIRO e MELO, 2008).

As Tabelas 2.4 a 2.7 apresentam as medidas dos halos observados após 72 horas e o percentual de inibição da esporulação de *Colletotrichum gloeosporioides*, assim como a análise das médias pelo teste Scott Knott.

Tabela 2.4 – Medidas dos halos de inibição, em mm, obtidas após 72 horas dos ligantes e complexos homolépticos ($1,00 \text{ mmol.L}^{-1}$) contra o fungo *Colletotrichum gloeosporioides*.

Composto ($1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$)	Médias \pm s (mm) ¹	Teste Scott Knott ²	Inibição (%)
Tebuconazol*	18,3 \pm 0,6	A	100
2a	9,2 \pm 0,3	F	50,0
3a	12,4 \pm 0,1	D	67,8
2b	8,0 \pm 0,4	G	43,6
3b	14,5 \pm 0,5	C	79,1
2c	6,8 \pm 0,8	H	37,3
3c	12,2 \pm 0,6	D	66,6
2d	13,7 \pm 0,5	C	74,8
3d	8,3 \pm 0,4	G	45,2
2e	15,6 \pm 0,1	B	86,4
3e	9,00 \pm 0,1	F	49,1
2f	11,3 \pm 0,5	E	61,8
3f	8,8 \pm 0,7	F	47,7
2g	11,0 \pm 0,5	E	60,0
3g	12,3 \pm 0,1	D	67,3
2h	9,5 \pm 0,3	F	51,8
3h	10,9 \pm 0,9	E	59,6
Ph₄PBr	0	I	-
Branco	0	I	-

¹Média de três repetições. *Tebuconazol na formulação de Folicur®

²As médias seguidas de uma mesma letra não diferem entre si ao nível de 5 % de significância pelo teste Scott-knott.

Tabela 2.5 – Medidas dos halos de inibição, em mm, obtidas após 72 horas dos ligantes e complexos homolépticos (2,00 mmol.L⁻¹) contra o fungo *Colletotrichum gloeosporioides*.

Composto (2,0 mmol.L⁻¹)	Média ± s (mm)¹	Teste Scott Knott²	Inibição (%)
Tebuconazol*	29,3 ± 0,6	A	100
2a	10,8 ± 0,3	F	36,9
3a	18,7 ± 1,0	D	63,7
2b	21,5 ± 1,2	C	73,3
3b	13,6 ± 1,0	E	46,5
2c	11,5 ± 0,5	F	39,2
3c	11,6 ± 0,1	F	39,5
2d	11,3 ± 0,3	F	38,6
3d	8,7 ± 0,5	H	29,7
2e	11,1 ± 0,2	F	37,9
3e	11,0 ± 0,3	F	37,4
2f	25,9 ± 0,4	B	88,4
3f	8,5 ± 0,4	H	28,8
2g	11,0 ± 1,0	G	37,4
3g	10,3 ± 0,3	H	35,1
2h	10,8 ± 0,3	G	36,9
3h	12,8 ± 0,1	E	43,7
Ph₄PBr	0	I	-
Branco	0	I	-

¹Média de três repetições. *Tebuconazol na formulação de Folicur[®]
As médias seguidas de uma mesma letra não diferem entre si ao nível de 5 % de significância pelo teste Scott-knott.

Tabela 2.6 – Medidas dos halos de inibição, em mm, obtidas após 72 horas dos ligantes e complexos heterolépticos (1,00 mmol.L⁻¹) contra o fungo *Colletotrichum gloeosporioides*.

Composto (1,0 mmol.L⁻¹)	Média ± s (mm)¹	Teste Scott Knott²	Inibição (%)
Tebuconazol*	18,3 ± 0,6	A	100
2a	12,4 ± 0,3	F	67,8
4a	9,2 ± 0,6	D	50,0
2b	14,5 ± 0,5	G	79,1
4b	8,0 ± 0,5	C	43,6
2c	12,2 ± 0,9	H	66,6
4c	6,8 ± 0,6	D	37,3
2e	9,0 ± 0,1	B	49,1
4e	15,6 ± 0,1	F	85,0
2g	12,3 ± 0,5	E	67,3
4g	11,0 ± 0,1	D	60,0
2h	10,9 ± 0,3	E	59,6
4h	9,5 ± 0,9	E	51,8
Ph₄PBr	0	I	-
Branco	0	I	-

¹Média de três repetições. *Tebuconazol na formulação de Folicur[®].
As médias seguidas de uma mesma letra não diferem entre si ao nível de 5 % de significância pelo teste Scott-knott.

Tabela 2.7 – Medidas dos halos de inibição, em mm, obtidas após 72 horas dos ligantes e complexos heterolépticos (2,00 mmol.L⁻¹) contra o fungo *Colletotrichum gloeosporioides*.

Composto (2,0 mmol.L⁻¹)	Médias ± s (mm)¹	Teste Scott Knott²	Inibição (%)
Tebuconazol*	29,3 ± 0,6	A	100
2a	11,6 ± 0,6	D	39,7
4a	10,8 ± 0,3	D	36,9
2b	15,1 ± 0,1	C	51,4
4b	21,5 ± 1,3	B	73,3
2c	11,3 ± 0,3	D	38,6
4c	11,5 ± 0,5	D	39,2
2e	8,7 ± 0,3	F	29,7
4e	11,1 ± 0,2	D	38,0
2g	9,5 ± 0,4	E	32,3
4g	10,3 ± 1,0	D	36,0
2h	8,2 ± 0,6	F	28,0
4h	10,0 ± 0,3	E	34,2
Ph₄PBr	0	G	-
Branco	0	G	-

¹Média de três repetições. *Tebuconazol na formulação de Folicur[®].
As médias seguidas de uma mesma letra não diferem entre si ao nível de 5 % de significância pelo teste Scott-knott.

Nas Tabelas 2.4 a 2.7, pode-se observar que o contra-íon utilizado não apresentou atividade em nenhum dos testes realizados. Portanto, a atividade das substâncias está diretamente relacionada ao ânion complexo.

Também é possível observar que todas as substâncias foram ativas, mas não se verificou uma tendência quando se comparam os sais de ditiocarbimatos e os respectivos complexos, tanto os homolépticos quanto os heterolépticos. Em alguns casos o sal foi mais ativo, em outros os complexos e há casos em que a atividade foi igual. Quando se comparam os complexos, também não é possível estabelecer qual das duas classes (homolépticos e heterolépticos) foi mais ativa, como pode ser verificado na Tabela 2.8.

Tabela 2.8 – Porcentagens de inibição obtidas após 72 horas dos complexos homolépticos e heterolépticos em duas concentrações contra o fungo *Colletotrichum gloeosporioides*.

Composto (1,0 mmol.L ⁻¹)	Inibição (%)	Composto (2,0 mmol.L ⁻¹)	Inibição (%)
Tebuconazol*	100	Tebuconazol*	100
3a	67,8	3a	63,7
4a	50,0	4a	36,9
3b	79,1	3b	46,5
4b	43,6	4b	73,3
3c	66,6	3c	39,5
4c	37,7	4c	39,2
3e	49,1	3e	37,4
4e	85,0	4e	38,0
3g	67,3	3g	35,1
4g	60,0	4g	36,0
3h	59,6	3h	43,7
4h	51,8	4h	34,2
Ph ₄ PBr	0	Ph ₄ PBr	0
Branco	0	Branco	0

*Tebuconazol na formulação de Folicur®

A Figura 2.5 resume os resultados obtidos para os compostos homolépticos, mostrando a variação da atividade dos compostos sintetizados após 72 h de incubação.

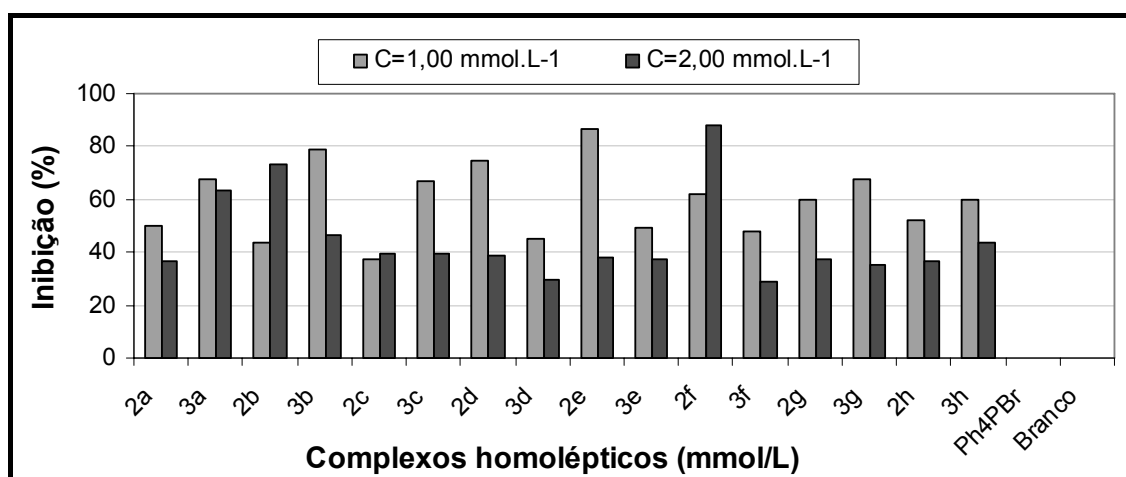


Figura 2.5 – Efeito dos compostos homolépticos sobre a porcentagem de inibição do crescimento do *Colletotrichum gloeosporioides*, após 72 horas.

Observou-se, para o primeiro teste, que os compostos **3a** e **3b** apresentaram os melhores desempenhos entre os complexos nas duas concentrações testadas.

A Figura 2.6 resume os resultados obtidos para os compostos heteroléticos, mostrando a variação da atividade dos compostos sintetizados após 72 h de incubação.

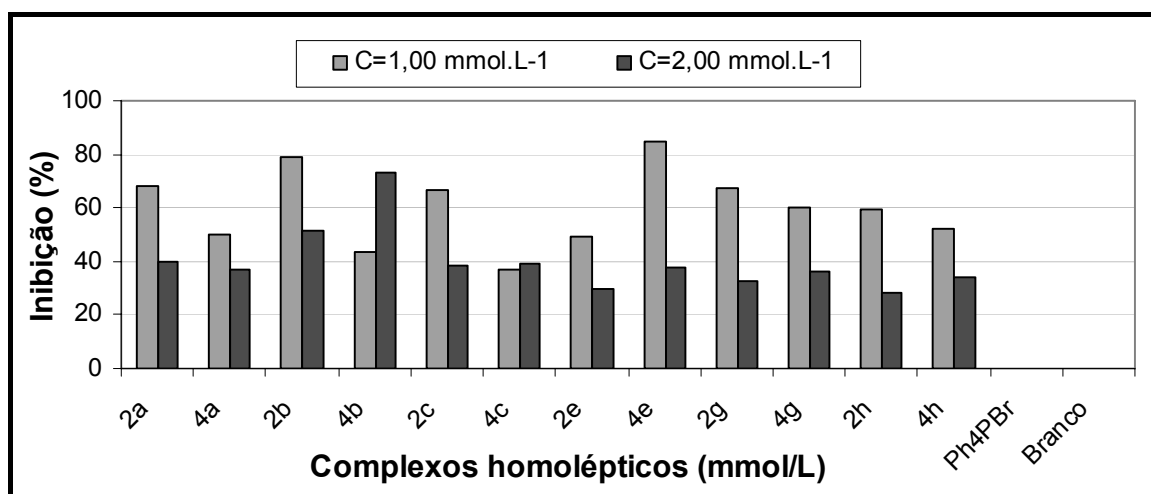


Figura 2.6 – Efeito dos compostos heteroléticos sobre a porcentagem de inibição do crescimento do *Colletotrichum gloeosporioides*, após 72 horas.

Observou-se, para o segundo teste, um bom desempenho inibitório para os compostos **4e** na concentração de $1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ e **4b** na concentração de $2,0 \text{ mmol.L}^{-1}$.

As porcentagens de inibição são relativas a porcentagem de inibição do controle positivo Folicur®. A partir da análise das Figuras 2.5 e 2.6 é possível observar que com o aumento da concentração as inibições relativas diminuem consideravelmente, com exceção para os compostos **2b**, **2c** e **2f** para os compostos homoléticos e **4b** e **4c** para os compostos heteroléticos.

Todos os dois testes anteriores foram montados em dias alternados. Talvez, a grande variabilidade genética pelas quais os fungos estão sujeitos, faça com que não seja possível concluir se os ditiocarbimatos de potássio são mais ou menos ativos que os complexos, e se uma classe de complexo é mais ativa que outra.

A partir desses resultados, decidiu-se montar um terceiro experimento com um número menor de compostos (**2a**, **3a**, **4a**, **2b**, **3b**, **4b**, **2e**, **3e** e **4e**) em cinco concentrações, além do branco, no intuito de observar as tendências de inibição com o aumento da concentração comparado ao padrão positivo Folicur®. Este teste foi montado no mesmo dia com apenas uma solução de conídios na concentração de $5,92 \times 10^7 \text{ esp.mL}^{-1}$.

Tabela 2.7 – Medidas dos halos de inibição, em mm, obtidas após 72 horas dos ligantes e complexos em cinco concentrações contra o fungo *Colletotrichum gloeosporioides*.

Compostos	1,00 mmol/L	2,00 mmol/L	3,00 mmol/L	4,00 mmol/L	5,50 mmol/L
Branco	0	0	0	0	0
2a	9,3 ± 0,6	12,5 ± 0,3	11,3 ± 1,6	12,4 ± 1,1	13,8 ± 2,0
3a	10,6 ± 0,5	15,5 ± 0,4	14,4 ± 0,4	14,8 ± 0,5	15,9 ± 1,3
4a	10,5 ± 0,7	12,1 ± 0,9	14,7 ± 1,8	16,9 ± 3,4	18,0 ± 1,7
2b	6,8 ± 0,8	10,2 ± 0,3	12,4 ± 0,8	12,2 ± 1,6	11,8 ± 0,8
3b	10,8 ± 0,3	11,2 ± 0,8	12,8 ± 1,0	14,0 ± 0,4	14,2 ± 0,8
4b	9,3 ± 0,3	11,8 ± 0,8	14,7 ± 0,8	17,3 ± 0,7	17,0 ± 0
2e	9,3 ± 0,6	11,3 ± 0,7	13,0 ± 0,8	13,3 ± 0,3	14,2 ± 0,9
3e	6,0 ± 0,0	6,0 ± 0,0	7,5 ± 0,5	7,8 ± 0,3	7,3 ± 0,3
4e	8,6 ± 0,4	12,4 ± 0,5	16,0 ± 0,5	19,2 ± 1,5	19,0 ± 0
Tebuconazol*	22,3 ± 0,8	30,1 ± 0,6	33,8 ± 0,7	34,3 ± 1,3	39,4 ± 2,3

Obs: Desvio padrão (s) calculado para três replicatas. *Tebuconazol na formulação de Folicur®

Na Figura 2.7 estão plotadas todas as concentrações dos três sais ditiocarbimatos e seus respectivos complexos homolépticos e heterolépticos. É possível afirmar que o fungicida comercial Folicur® possui atividade superior aos compostos em todas as concentrações utilizadas.

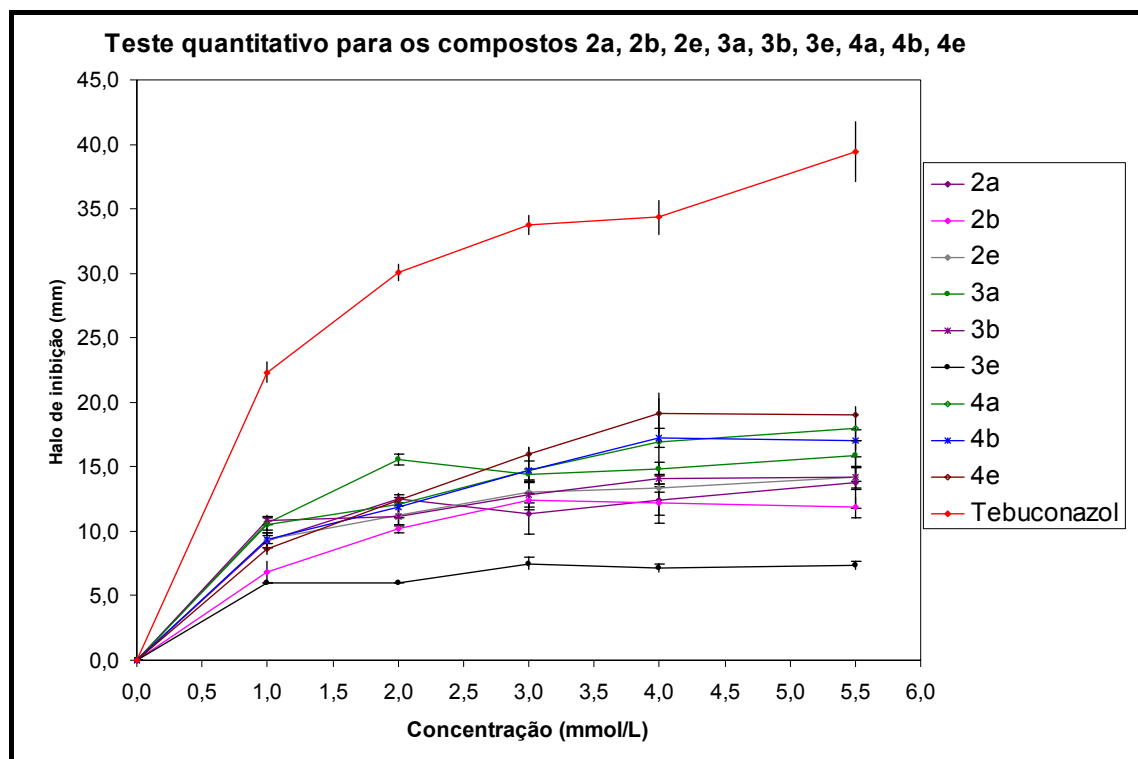


Figura 2.7 – Inibição do crescimento do *Colletotrichum gloeosporioides*, após 72 horas da aplicação dos compostos sintetizados.

A partir dos resultados obtidos pelo teste quantitativo é possível observar que para os três ligantes utilizados há uma tendência de inibição constante com o aumento da concentração. Esta evidência é facilmente observada na Figura 2.8. Todos os três ligantes (**2a**, **2b** e **2e**) tiveram inibição máxima na concentração de $2,00 \text{ mmol.L}^{-1}$. Ou seja, com o aumento da concentração desses compostos não se observa um aumento da atividade para o *Colletotrichum gloeosporioides*.

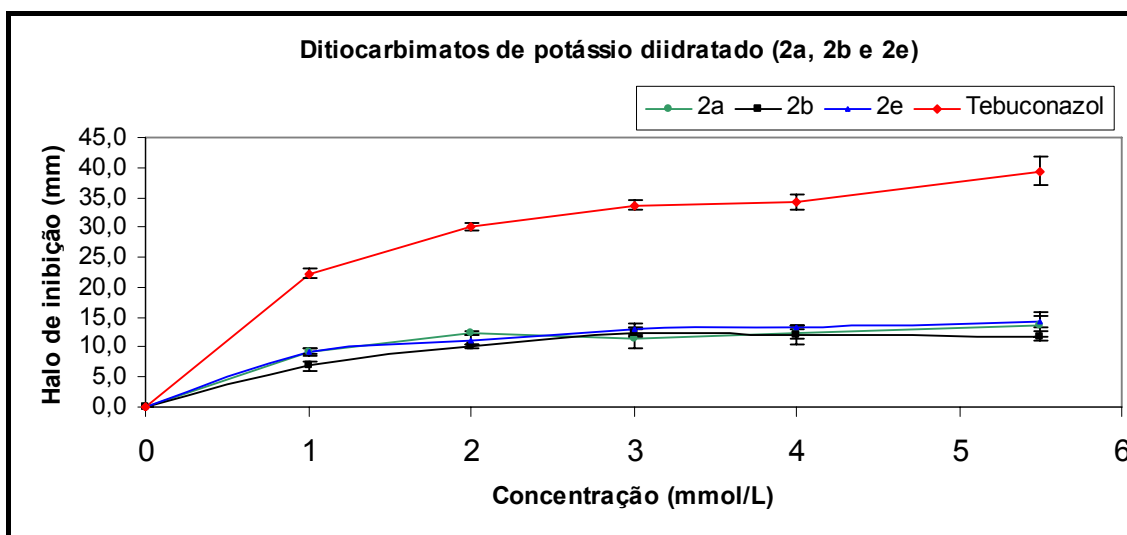


Figura 2.8 – Inibição do crescimento do *Colletotrichum gloeosporioides*, após 72 horas da aplicação dos ditiocarbimatos de potássio **2a**, **2b** e **2e**.

A Figura 2.9 mostra uma replicata para o composto **2b** nas cinco concentrações testadas.

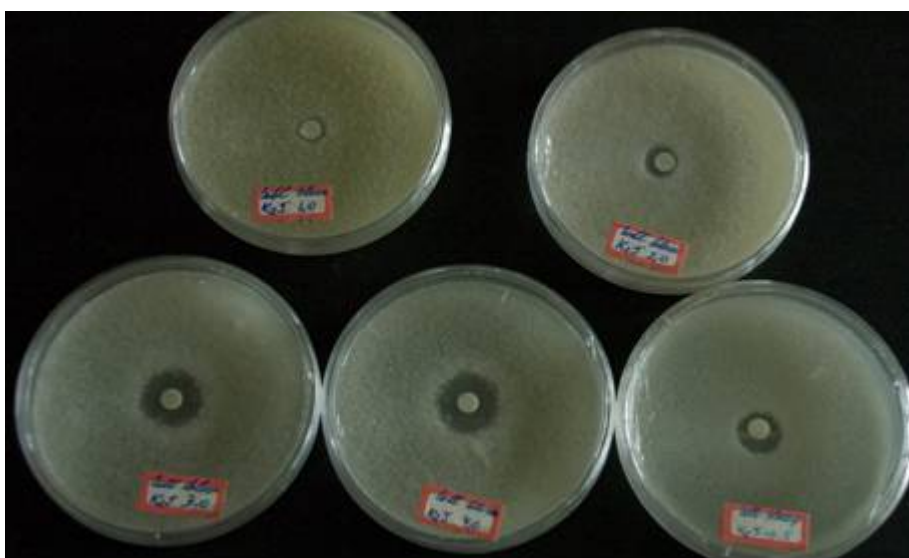


Figura 2.9 – Halo de inibição da esporulação de *Colletotrichum gloeosporioides*, observado após 72 horas da aplicação do composto **2b**.

Na Figura 2.10 estão plotadas as cinco concentrações dos três complexos homolépticos testados (**3a**, **3b** e **3e**).

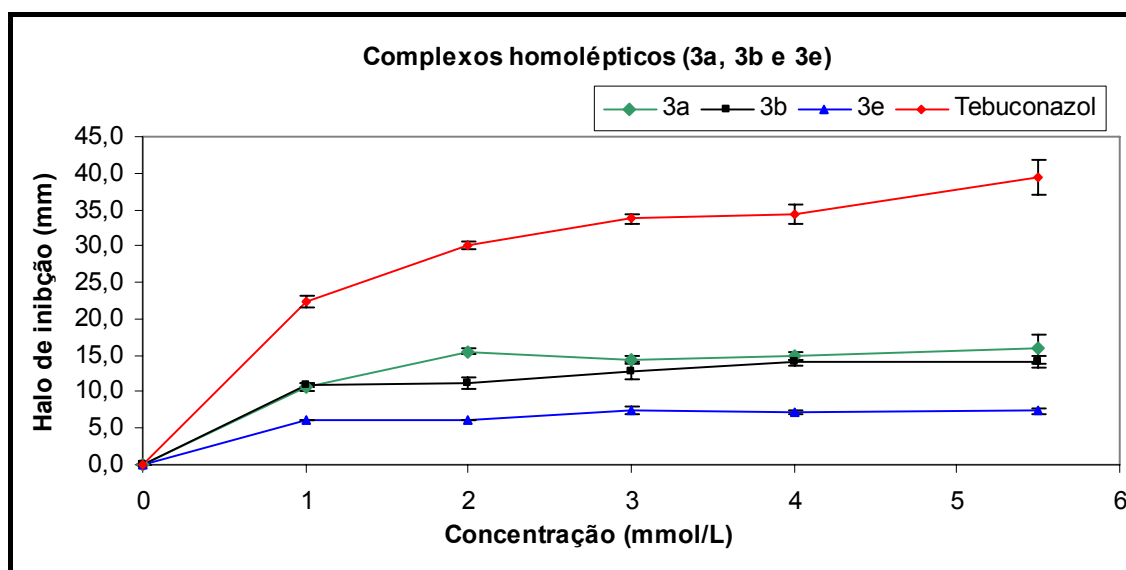


Figura 2.10 – Teste quantitativo da inibição do crescimento do *Colletotrichum gloeosporioides*, após 72 horas da aplicação dos ditiocarbimatos de potássio **3a**, **3b** e **3e**.

Os complexos homolépticos também tiveram inibição semelhante aos seus sais precursores, porém observa-se aumento da inibição do crescimento de *C. gloeosporioides* (Figura 2.10). Os compostos (**3a**, **3b** e **3e**) tiveram inibição máxima entre as concentrações 2,00 mmol.L⁻¹ e 3,00 mmol.L⁻¹, sendo o composto **3a** mais ativo nas concentrações testadas.

A Figura 2.11 ilustra o resultado inibitório de uma replicata do composto **3b**.

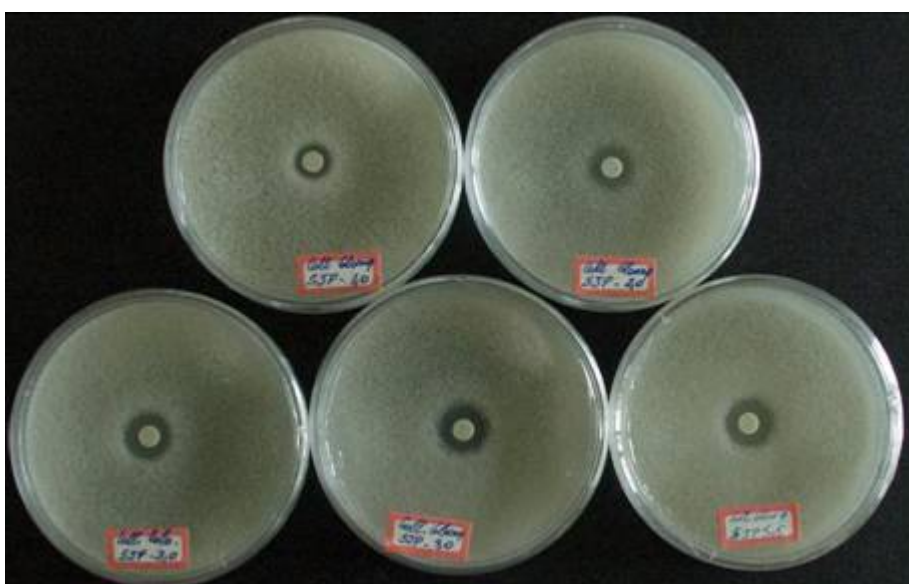


Figura 2.11 – Halo de inibição da esporulação de *Colletotrichum gloeosporioides*, 72 horas após a aplicação do composto **3b**.

Na Figura 2.12 estão plotadas as cinco concentrações dos três complexos heterolépticos testados (4a, 4b e 4e).

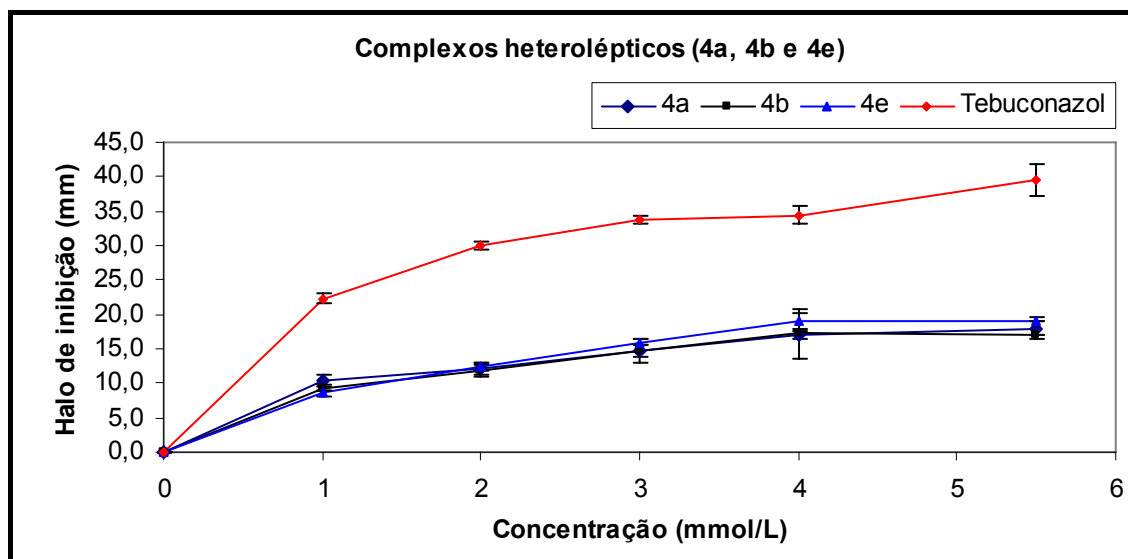


Figura 2.12 – Teste quantitativo da inibição do crescimento do *Colletotrichum gloeosporioides*, 72 horas após a aplicação dos complexos heterolépticos 4a, 4b e 4e.

Para os complexos heterolépticos houve um aumento da atividade inibitória com o aumento das concentrações dos compostos testados. Esta tendência foi observada até a concentração de 4,00 mmol. L⁻¹, indicando que esta classe de compostos é mais ativa que os complexos de estanho homolépticos. O composto 4e destacou-se como o mais ativo na concentração de 4,00 mmol.L⁻¹.

A Figura 2.13 ilustra uma replicata para o composto 4e.

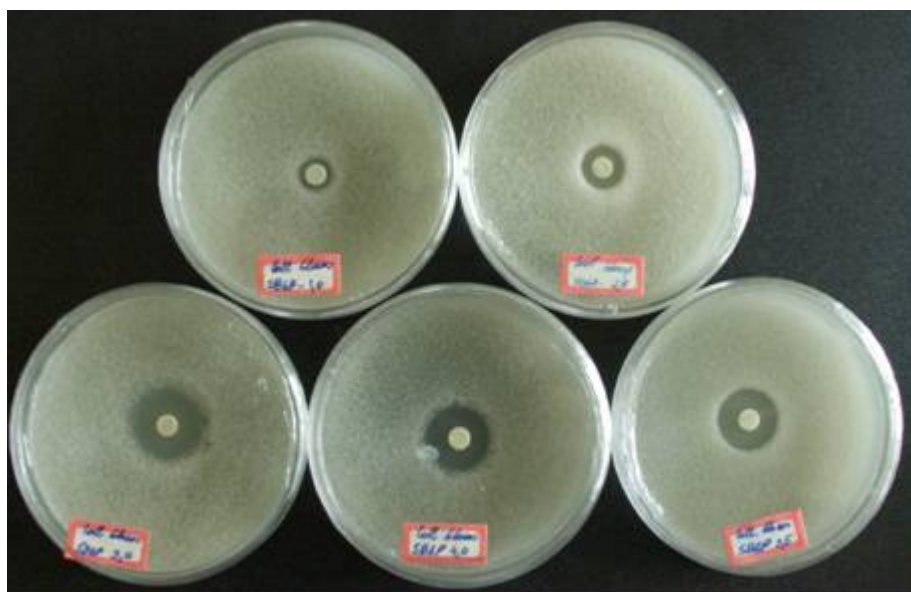


Figura 2.13 – Halo de inibição da esporulação de *Colletotrichum gloeosporioides*, 72 horas após a aplicação do composto 4e.

Todos os compostos apresentam atividade menor quando comparados ao composto comercial Folicur[®]. A Figura 2.14 ilustra uma replicata para o Folicur[®].

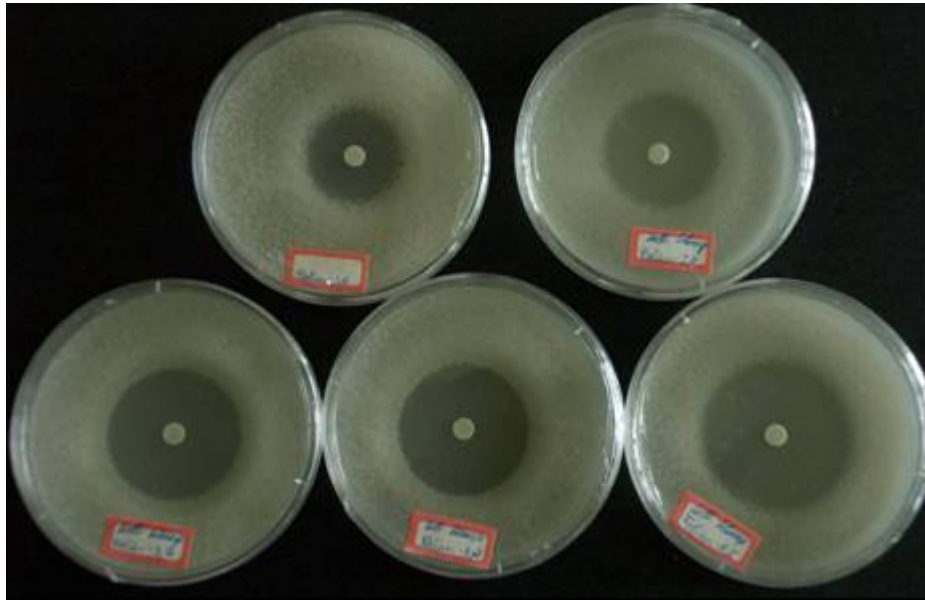


Figura 2.14 – Halo de inibição da esporulação de *Colletotrichum gloeosporioides*, 72 horas após a aplicação do folicur[®].

Um dos fatores que podem interferir nos resultados desses testes é o meio de cultura aquoso. Como os complexos são insolúveis em água, isso pode dificultar sua difusão no meio. Supõe-se que eles podem ser ainda mais ativos que os sais de potássio dos ditiocarbimatos (solúveis em água). Por outro lado, a formulação do fungicida comercial Folicur[®] envolve coadjuvantes que facilitam a difusão do princípio ativo.

Uma importante contribuição para refinar os resultados desses experimentos seria comparar a atividade dos compostos diretamente com o tebuconazol, o princípio ativo do Folicur[®], sem uma formulação que facilite sua difusão no meio. Além disso, é de interesse também, comparar a atividade dos compostos contendo ânions ditiocarbimatos com os ditiocarbimatos disponíveis no mercado, por exemplo, Mancozeb[®], fungicida de amplo espectro e de baixa toxicidade.

Sabendo que os complexos de estanho estudados foram ativos, a substituição do contra-íon tetrafenilfosfônio (“peso morto” na atividade desses compostos) por outro contra-íon ativo é um dos aspectos promissores deste trabalho. Outro aspecto de interesse é a possibilidade de se testar a atividade

contra outras espécies de fungos, investigando a seletividade dos novos compostos sintetizados neste trabalho. Finalmente, seria importante realizar estudos em “campo” (*in vivo*), para se verificar a dose realmente necessária para que esses compostos tenham eficiência como fungicidas protetores.

2.5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foi testada a atividade inibidora do crescimento de *Colletotrichum gloeosporioides*, isolados de tecidos doentes de mamão dos seguintes ditiocarbimatos de potássio e sais complexos homolépticos e heterolépticos de estanho(IV) com tetrafenilfosfônio (Figura 2.15):

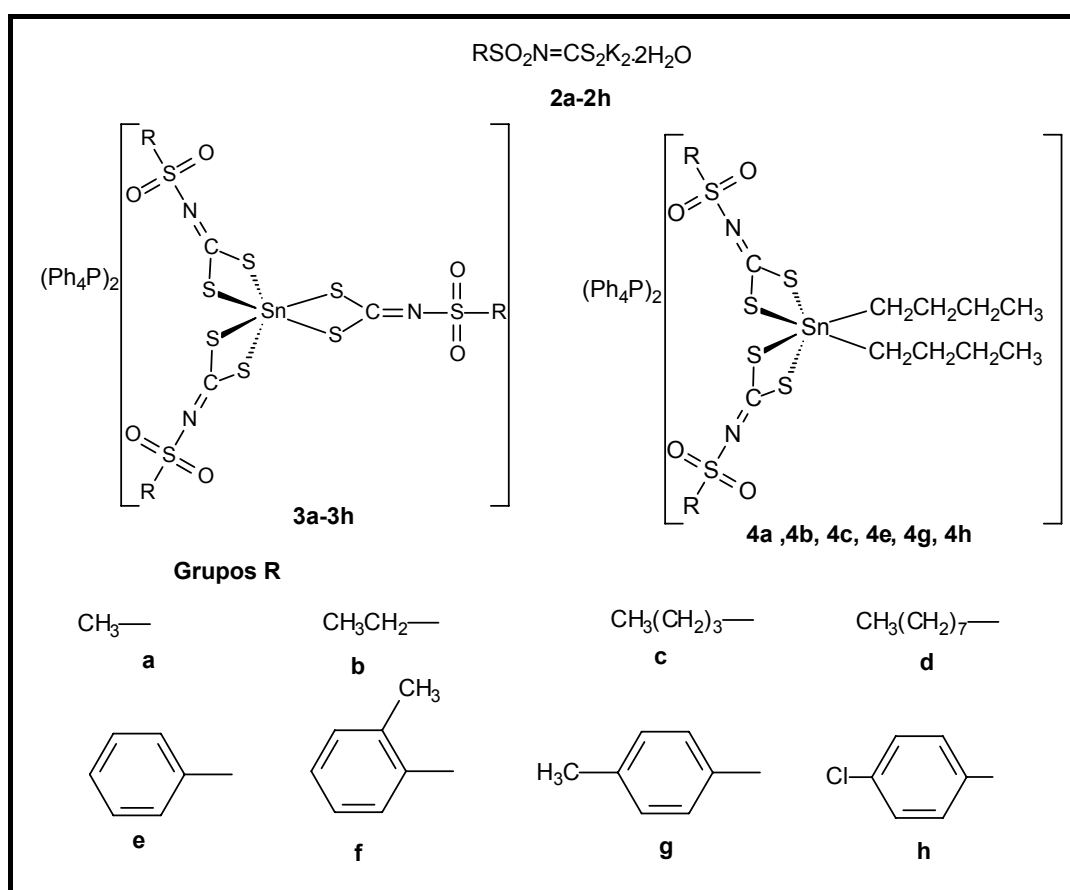


Figura 2.15 – Compostos testados.

Em relação aos complexos, pode-se concluir que a atividade apresentada é devida aos ânions complexos, uma vez que o brometo de tetrafenilfosfônio não foi ativo.

Em relação aos complexos homoléticos alifáticos **3a** e **3b** foram bem mais ativos que os complexos alifáticos **3c** e **3d**. Os complexos homoléticos aromáticos tiveram pouca atividade.

Em relação aos complexos heteroléticos aparentemente são mais ativos que os precursores ditiocarbimatos. Esta hipótese pode ser parcialmente confirmada pelo teste quantitativo, onde se testou cinco concentrações e houve inibição crescente para os dois complexos alifáticos e um complexo aromático.

Complexos aniônicos de estanho(IV) com ditiocarbimatos mostraram atividade antifúngica. Os complexos heteroléticos apresentaram maior atividade antifúngica comparados aos homoléticos. A troca do contra-íon utilizado poderá potencializar o efeito fungicida dessa classe de compostos.

CONCLUSÕES GERAIS

Foram sintetizados neste trabalho o total de três sulfonamidas (**1b**, **1c** e **1d**), oito ditiocarbimatos de potássio diidratados (**2a-2h**), quatorze complexos aniônicos de estanho(IV) com ditiocarbimatos tendo como contra-íon o cátion tetrafenilfosfônio, sendo 8 homolépticos (**3a-3h**) e 6 heterolépticos (**4a**, **4b**, **4c**, **4e**, **4g** e **4h**). Além de três complexos homolépticos tendo como contra-íon o cátion tetrabutilamônio (**3e'**, **3g'** e **3h'**). Todos os compostos de estanho obtidos são inéditos.

Foi avaliada num primeiro estudo a atividade fungicida dos oito ditiocarbimatos de potássio e dos 14 complexos de estanho(IV) com o contra-íon tetrafenilfosfônio em relação ao crescimento de *Colletotrichum gloeosporioides* obtidos de tecidos doentes de mamão. Para os testes utilizou-se como meio de cultura o BDA, sendo as substâncias testadas na dose de 1,00 mmol.L⁻¹ e 2,00 mmol.L⁻¹. Posteriormente foi feito um segundo teste com um número maior de concentrações para três ligantes e respectivos complexos homolépticos e heterolépticos. Os complexos heterolépticos obtiveram maior inibição do crescimento de *Colletotrichum gloeosporioides*, com o aumento da dose testada.

Os complexos homolépticos com substituintes aromáticos foram praticamente inativos frente ao fungo *C. gloeosporioides*.

Este trabalho poderá nortear as próximas pesquisas a serem desenvolvidos para essas duas classes de compostos. Sabendo-se que existe atividade fungicida para a maioria dos ânions complexos testados, a utilização de outros contra-íons poderá potencializar este efeito fungicida desta nova classe de compostos.

Além disso, seria interessante ampliar o estudo da atividade observada, com outros gêneros e espécies de fungos fitopatogênicos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

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

ALFENAS, A.C. MÁFIA, R.G. **Métodos em Fitopatologia**. Editora UFV. 1ª Edição. Viçosa-MG, 2007. 382 p.

AMIM, R.S. **Síntese, caracterização e estudo da atividade biológica de complexos metálicos com ditiocarbimatos**. Dissertação – Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, 2007. 126 p.

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

AMIM, R.S.; OLIVEIRA, M.R.L.; PERPÉTUO, G.J.; JANCZAK, J.; MIRANDA, L.D.L.; RUBINGER, M.M.M. *Polyhedron*. v. 27(7), p.1891, 2008.

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

BARBOSA, L. C. A. **Espectroscopia no Infravermelho na Caracterização de Compostos Orgânicos**. Viçosa: ed. UFV, 2007. 189 p.

BARBOSA, C. M. L.; SANSIVIERO, M. T. C. *Química Nova*. v. 28, n. 5, p. 761, 2005.

BERALDO, H.; de LIMA, G.M.; REBOLLEDO, A.P.; GAMBI, L.N.; SPEZIALI, N.L.; ARDISSON, J.D.; MAIA, D.F.; PINHEIRO, C.B.; CORTÉS, M.E. *Applied Organometallic Chemistry*. v. 17, p. 945, 2003.

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

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

BIANCHINI, C.; MELI, A. *Inorganic Chemistry*. v. 26(25), p. 4268, 1987.

BITZER, R.S.; TELES, W.M.; ABRASC, A., ARDISSON, J.D.; FILGUEIRAS, C.A.L. *Journal Brazilian Chemical Society*. v. 16, n. 5, 963, 2005.

COSTA, H. M. da C.; VISCONTE, L. L. Y.; NUNES, R. C. R.; FURTADO, C. R. G. *Polímeros: ciência e tecnologia. Associação Brasileira de Polímeros*. V. 13, n. 2, p. 125, 2003a.

COSTA, R.V.; CASELA, C.R.; ZAMBOLIM, L.; FERREIRA, A.S. *Fitopatologia Brasileira*. v. 28, p. 345, 2003b.

COTTON, F.A.; MECLEVERTY, J.A. *Inorganic Chemistry*. v. 6, p. 229, 1967.

COUCOUVANIS, D.; FACKLER, J.P. *Inorganic Chemistry*. v. 6, (11), p. 2047, 1967.

COUCOUVANIS, D., *Progress Inorganic Chemistry*. v. 22, p.301, 1970.

COUCOVANIS, D. *Progress Inorganic Chemistry*. v. 2, p. 233, 1969.

COUCOUVANIS, D. *Progress Inorganic Chemistry*. v. 22, p. 301, 1979.

CUNHA, L.M.G. **Síntese de complexos de metais com ditiocarbimatos e estudo de sua atividade como aceleradores na vulcanização da borracha natural**. Dissertação de mestrado – Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, 2008. 189 p.

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

DELANEY, J.; CLARKE, E.; HUGHES, D.; RICE, M. *Drug Discovery Today*. v. 11, p. 839, 2006.

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

de VRIES, J.L.K.F.; HERBER, R.H. *Inorganic Chemistry*. v. 11, n. 10, p. 2458, 1972.

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

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

FALEIRO, F.G.; RAGAGNIN, V.A.; MOREIRA, M.A.; de BARROS, E. G., *Euphytica*. v. 138, p. 213, 2004.

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

FRANCA, E. F.; OLIVEIRA, M. R. L.; GUILARDI, S.; ANDRADE, R. P.; LINDEMANN, R. H.; AMIM, J.; ELLENA, J.; DE BELLIS, V. M.; RUBINGER, M. M. *Polyedron*. v. 25, p. 2119, 2006.

GODOI, A.F.L.; FAVORETO, R.; SANTIAGO-SILVA, M. *Química Nova*. v. 26, n. 5, 708, 2003.

GOWDA, B. T., JYOTHI, K.; SOUZA, J. D. D. *Zeitschrift für Naturforschung*. v. 57a, p. 967, 2002.

GOWDA, B. T.; USHA, K. M. *Zeitschrift für Naturforschung*. v. 58a, p. 351, 2003.

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

HEARD, P. J. *Progress in inorganic chemistry*. v. 53, n. 1, p. 1, 2005.

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

HUMMEL, HANS-ULRICH; KORN, U. *Zeitschrift für Naturforschung B*. v.44, n.1, p.29, 1989a.

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

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

LELIS, M.F.F. **Ferritas dopadas com níquel e cobalto: síntese, caracterização, e ação catalítica na oxidação do monóxido de carbono.** Tese de doutorado – Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte-MG, 2003. 240 p.

LEN, C.; BOULOGNE-MERLOT, A.; POSTEL, D.; RONCO, G.; VILLA, P. *Journal Agricultural and Food Chemistry*. v. 44, p. 2856, 1996.

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

LINDEMANN, R. H. **Síntese, Caracterização e Avaliação da Atividade Fungicida de Complexos de Zinco(II) com Ditiocarbimatos Derivados de Sulfonamidas.** Dissertação – Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, 2004. 173 p.

MACKAY, K.M. Structural aspects of compounds containing C-E (E= Ge, Sn, Pb) bonds. 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. 98-194.

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

MARQUES, A.L.B.; CHIERICE, G.O. *Journal Brazilian Chemical Society*. v. 9, n. 6, p. 531, 1998.

Ministério da Agricultura – Sistema Agrofit. Consultado em www.agricultura.gov.br em outubro de 2008.

MORAES, W.S.; ZAMBOLIM, L.; LIMA, J.D. *Summa Phytopathology – Botucatu*. v. 32, p. 67, 2006.

NASCIMENTO, J.F.; ZAMBOLIM, L.; do VALE, F.X.R.; BERGER, P.G.; CECON, P.R. *Summa phytopatology*. v. 32, p. 9, 2006.

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

NATH, M.; POKHARIA, S.; ENG, G.; SONG, X., and KUMAR, A., *Spectrochim. Acta A*. v. 63, p. 66, 2006.

NUNES, L.R. **Tecnologia do PVC**. São Paulo: ed. proeditores/Bransken, 2002. 400 p.

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

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

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

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

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

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

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

OLIVEIRA, M. R. L.; PERPÉTUO, G. J.; JANCZAK, J.; RUBINGER, M. M. M., *Polyhedron*. v. 26, p. 163, 2007.

OLIVEIRA, M.R.L.; AMIM Jr, J.; SOARES, I.A.; de BELLIS, V.M.; de SIMONE, C.A.; NOVAIS, C.; GUILARDI, S. *Polyhedron*. v. 27, p. 727, 2008.

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

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

PERES, N.A.R.; KURAMAE, E.E.; DIAS, M.S.C.; de SOUZA, N.L., *Journal of Phytopathology*. v. 150, p. 128, 2002.

PERPÉTUO, G. J.; OLIVEIRA, M. R. L.; JANCZAK, J.; VIEIRA, H. P.; AMARAL, F. F.; de BELLIS, V. M. *Polyhedron*. v. 22, p. 3355, 2003.

RANG, H. P.; RITTER, J. M.; DALE, M.M.; **Farmacologia**. 3^a ed., Rio de Janeiro, Guanabara Koogan, 1997.

REHMAN, W.; BADSHAH, A.; BALOCH, M.K.; MUHAMMAD, B. *Russian Journal of Coordination Chemistry*. v. 34, n. 4, p. 256, 2008

RIBEIRO, J.I.; MELO, A.L.P. **Guia prático para utilização do SAEG**. Editora independente, 2008. 287p.

SAHA, A.K.; LIU, L.; SIMONEAUX, R.L.; KUKLA, M.J.; MARICHAL, P.; ODDS, F. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. v. 10, n. 24, p. 2175, 2000.

SANCHEZ-CORTEZ, S.; VASINA, M.; FRANCIOSO, O.; GARCIA-RAMOS, J. V. *Vibrational Spectroscopy*. v. 17, p. 133, 1998.

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

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

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

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

SELVARAJU, R.; PANCHANATHESWARAN, K. *Polyhedron*. v. 13 p. 903, 1994.

SELTZER, R. *Journal of organic Chemistry*. v. 33(10), p. 3896, 1968.

SHAHZADI, S.; ALI, S.; BHATTI, M. H.; FETTOUHI, M.; ATHAR, M. *Journal of Organometallic Chemistry*. v. 691(8), p.1797, 2006.

SHERMAN, L.R. Organotin toxicology. In: PATAI, S. **The Chemistry of Organic Germanium, Tin and Lead Compounds**. New York : Ed. John Wiley & Sons, Ltd., 1995. Volume 1, Cap. II, p. 865-870.

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

SOCRATES, G. **Infrared characteristic group frequencies**. Tables and charts. London: Jhon Willey & Sons, 1997.

SOLOMON, R.; KRISHNAMURTY, V. *Toxicology*. v. 76(1), p. 39, 1992.

STIEVANO, L.; CALOGERO, S.; WAGNER, F.E; GALVAGNO, S.; MILONE, C., *Journal of Physical Chemistry B*. v. 103, p. 9545, 1999.

TAVARES, G.M.T.; SOUSA, P.E. Ciências agrotécnicas - UFLA. V. 29, n.1, 2005.

TIAN, Y. DUAN, C.; LU, Z.; YOU, X. *Polyhedron*. v.11, n.9, p.1495, 1996.

TSIPIS, C.A.; MELEZIADIS, I.J.; KESSISSOGLU, D.P.; KATSOULOS, G. A. *Inorganica chimica acta*. v. 90(2), L19, 1984.

van GAAL, H.L.M.; DIESVELD, J.W.; PIJPERS, F.W.W.; van der LINDEN, J.G.M. *Inorganic Chemistry*. v. 18(11), p. 3251, 1979.

VICENTE, J.; CHICOTE, M.T.; ABRISQUETA, M.D.; GONZÁLES-HERRERO, P.; GUERRERO, R. *Gold Bulletin*. v. 31(4), p. 126, 1998.

VOGEL, A.I., **Química Orgânica: Análise orgânica qualitativa**. 8ª ed. Livro técnico S/A Indústria e comércio. Rio de Janeiro, 1997.

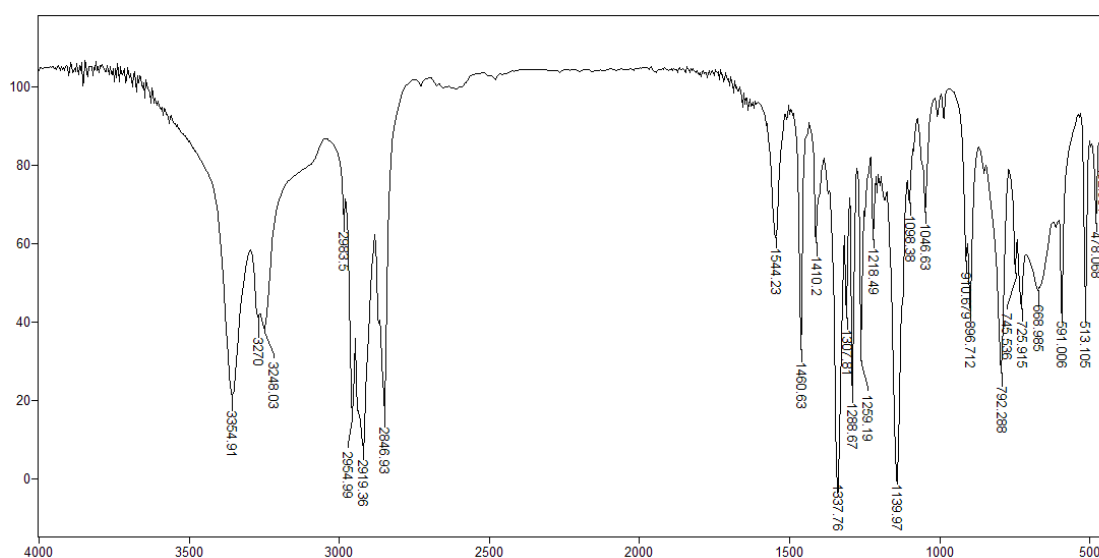
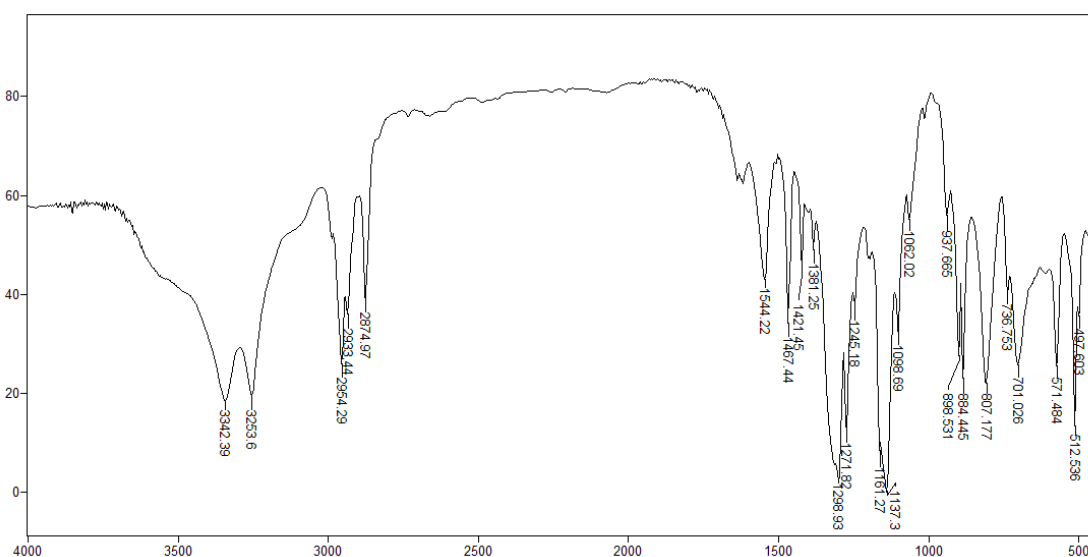
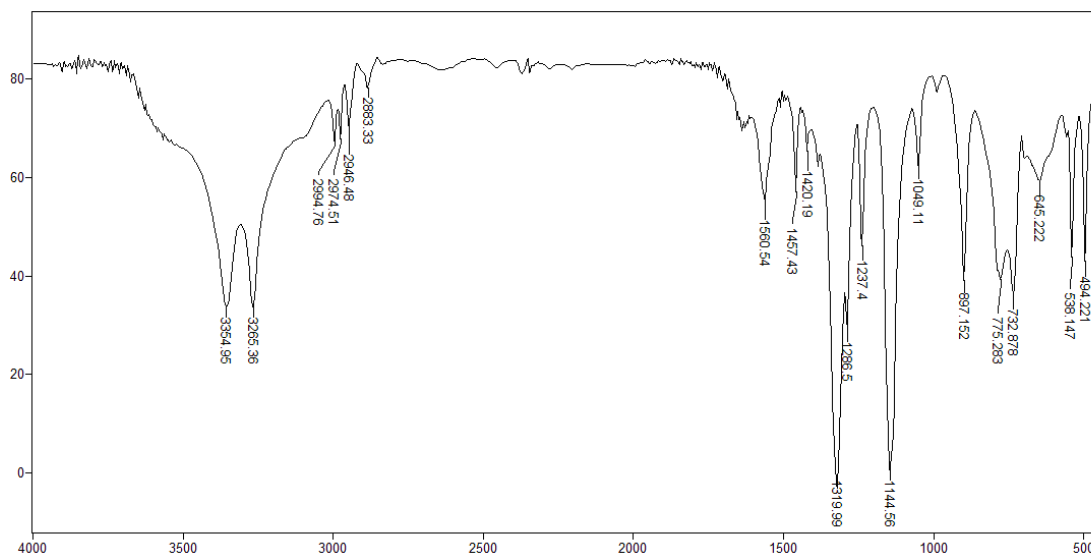
WHO Working Group, 'TBT', *Environment Health Criteria*, v. 116, p. 1, 1990.

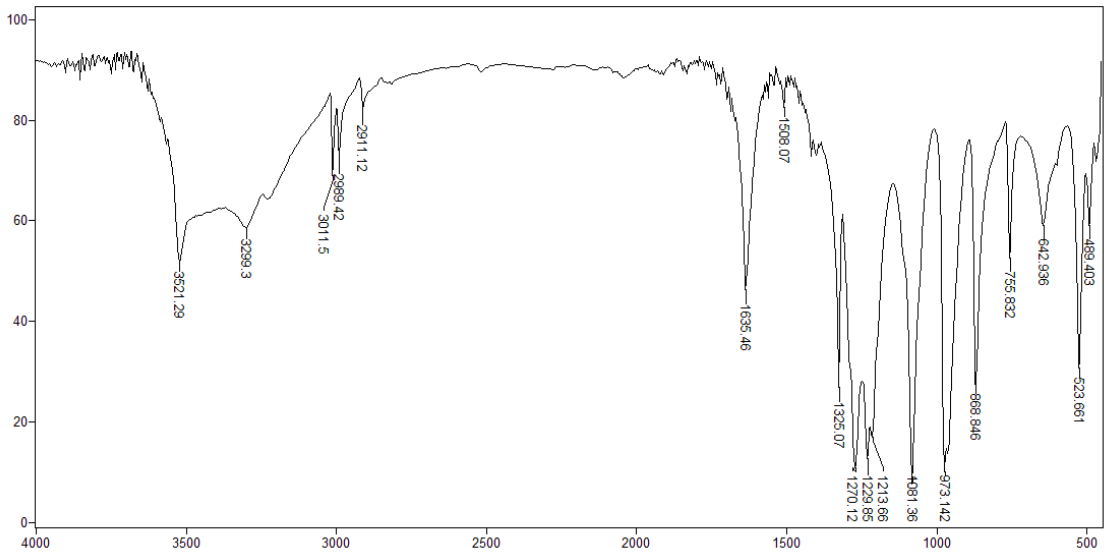
ZAMBOLIM, L.; VALE, F.X.R. **Fungicidas de contato. Controle de doenças de plantas.** Associação Brasileira de Educação Agrícola Superior. Brasília – DF; Viçosa - UFV, 2001.

ZAMBOLIM, L.; PIKANÇO, M.C.; da SILVA, A.A.; FERREIRA, L.R.; FERREIRA, F.A.; de JESUS JUNIOR, W.C. **Produtos Fitossanitários (fungicidas, inseticidas, acaricidas e herbicidas).** 1ª ed. Viçosa-MG: DFP, 2008.

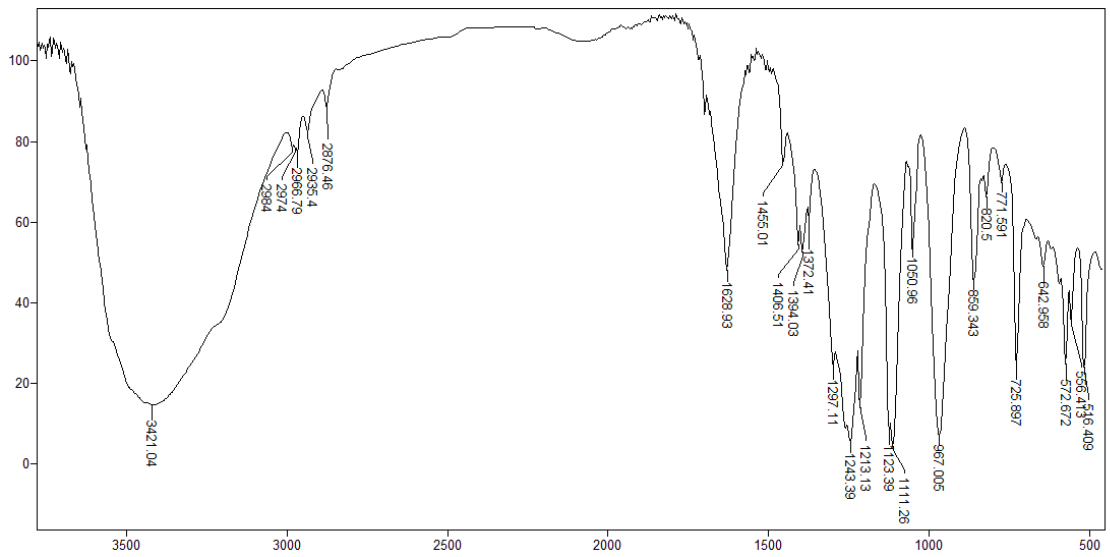
ZANDONÁ, C.; NOVAES, T.G.; MEHTA, Y.R.; SCHSUTER, I.; TEIXEIRA, E.A.; CUNHA, H. *Fitopatologia Brasileira*. v. 31, p. 76, 2006.

Anexo 1: Espectros vibracionais





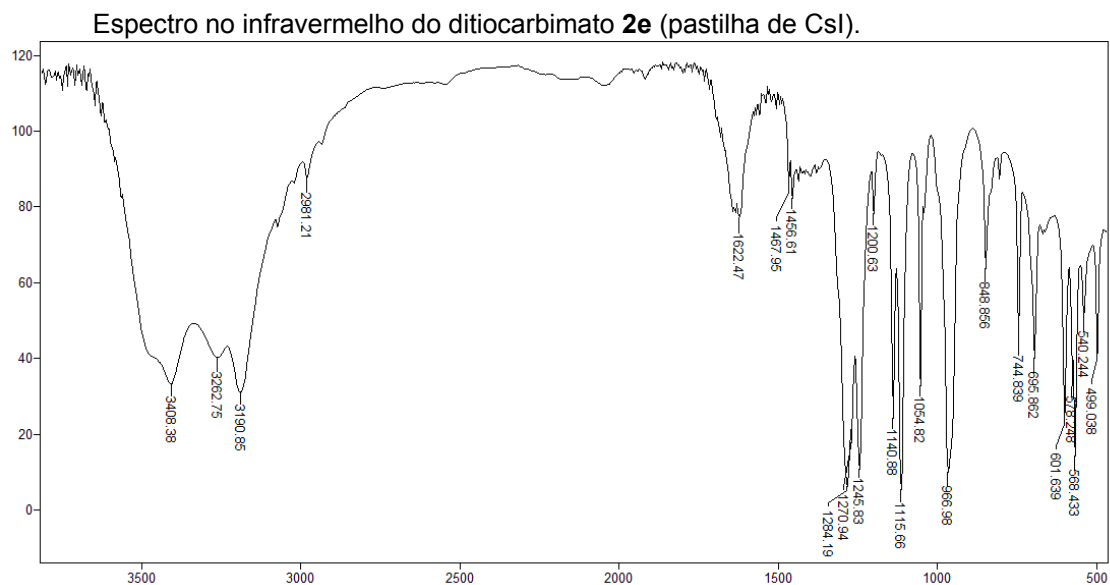
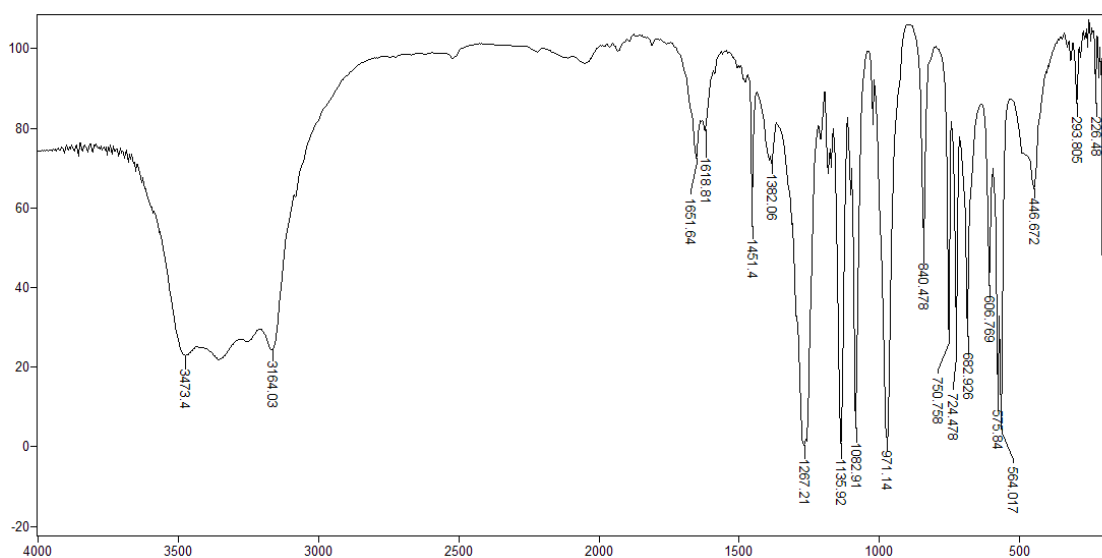
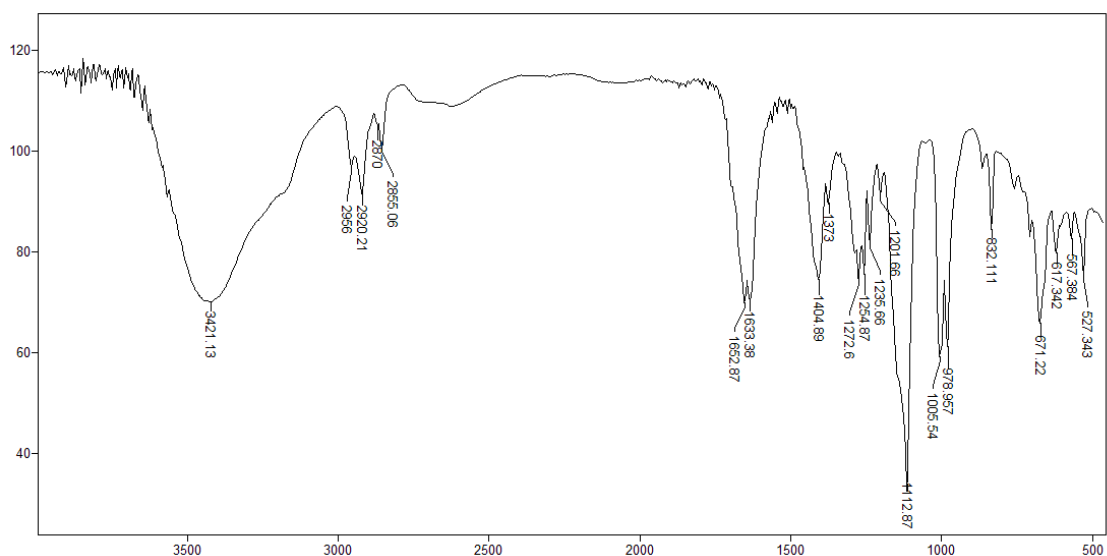
Espectro no infravermelho do ditiocarbimato **2a** (pastilha de KBr).

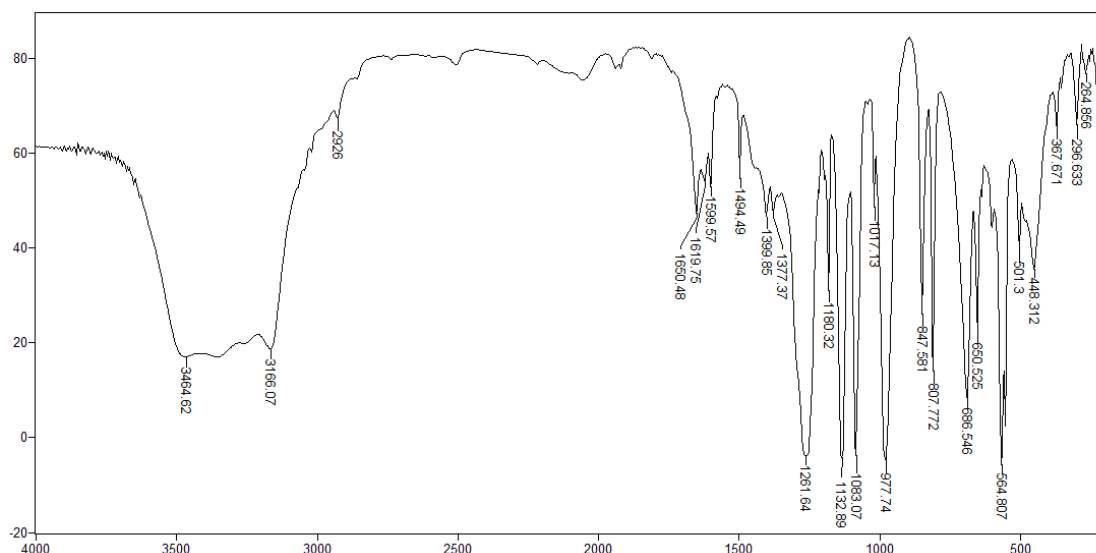


Espectro no infravermelho do ditiocarbimato **2b** (pastilha de KBr).

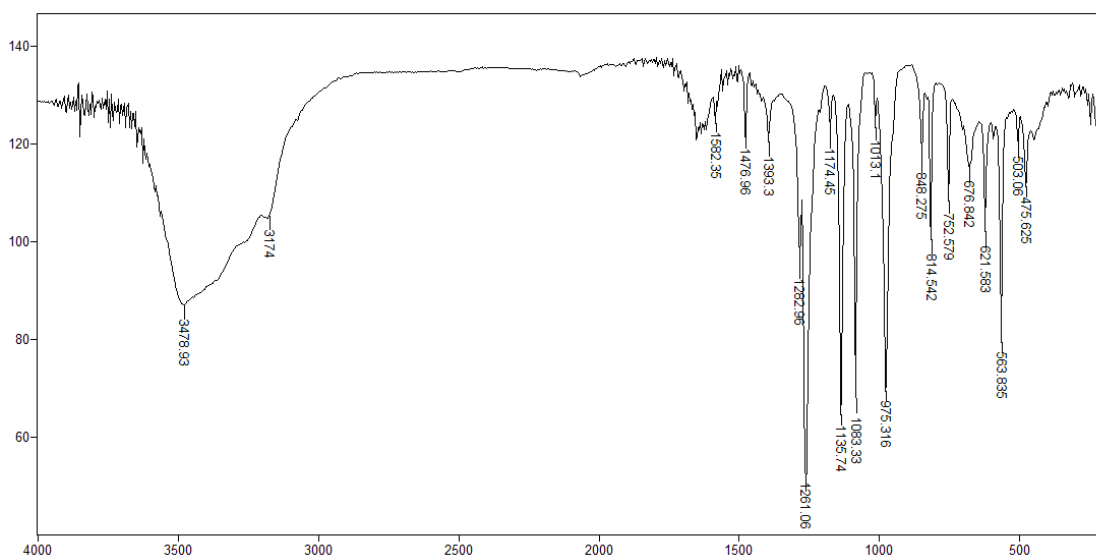


Espectro no infravermelho do ditiocarbimato **2c** (pastilha de CsI).

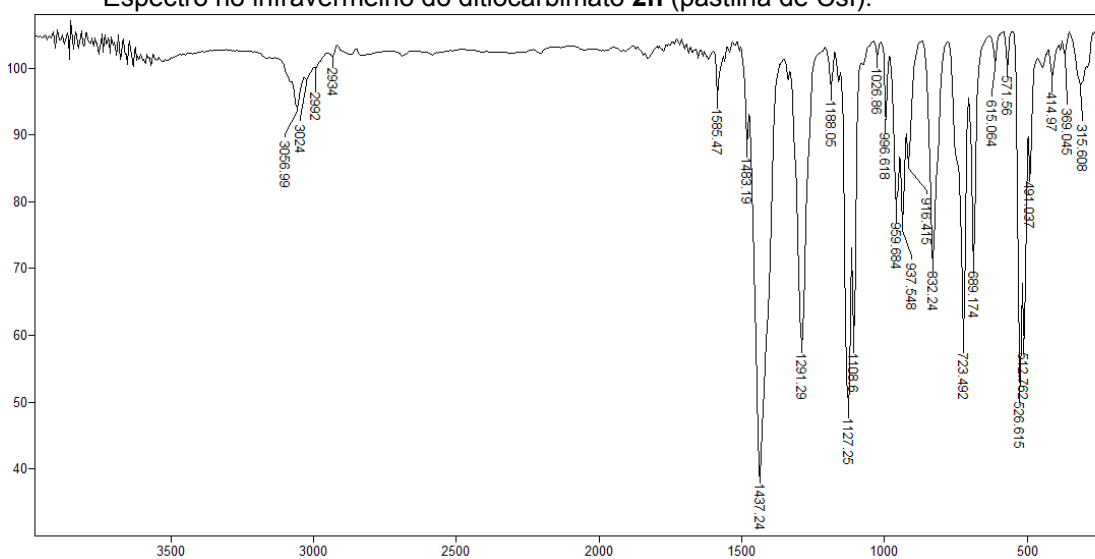




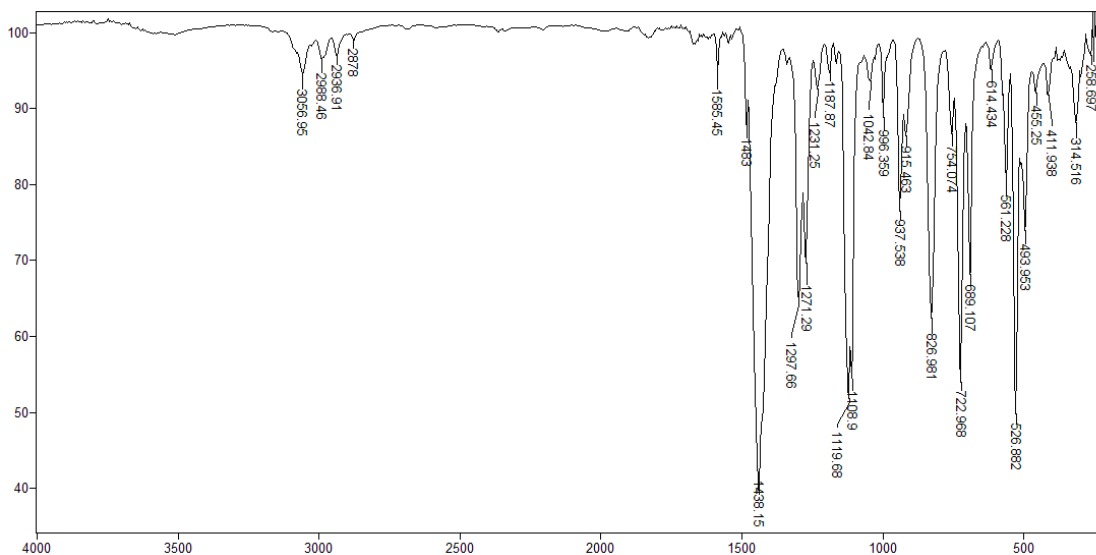
Espectro no infravermelho do ditiocarbimato **2g** (pastilha de CsI).



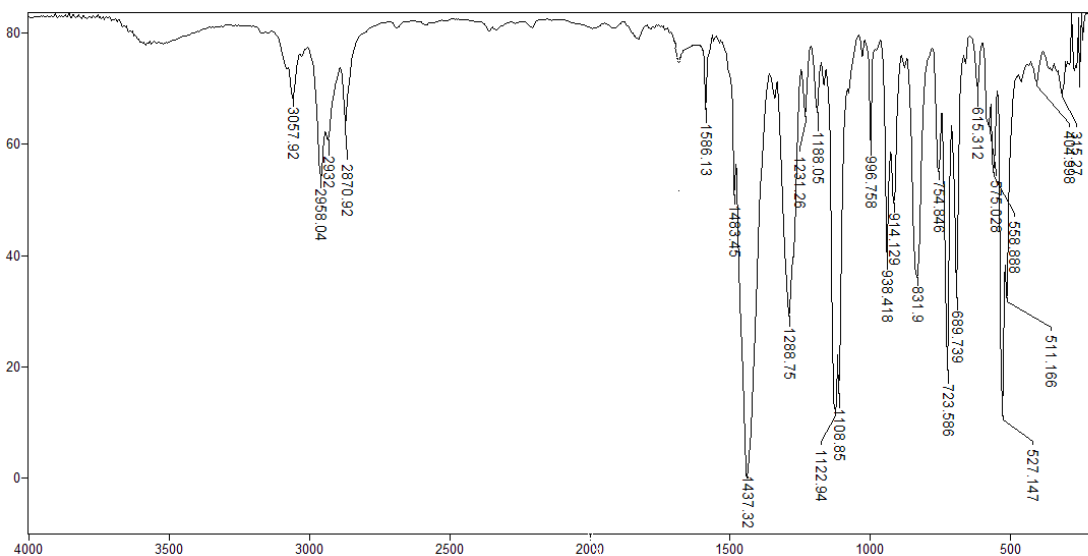
Espectro no infravermelho do ditiocarbimato **2h** (pastilha de CsI).



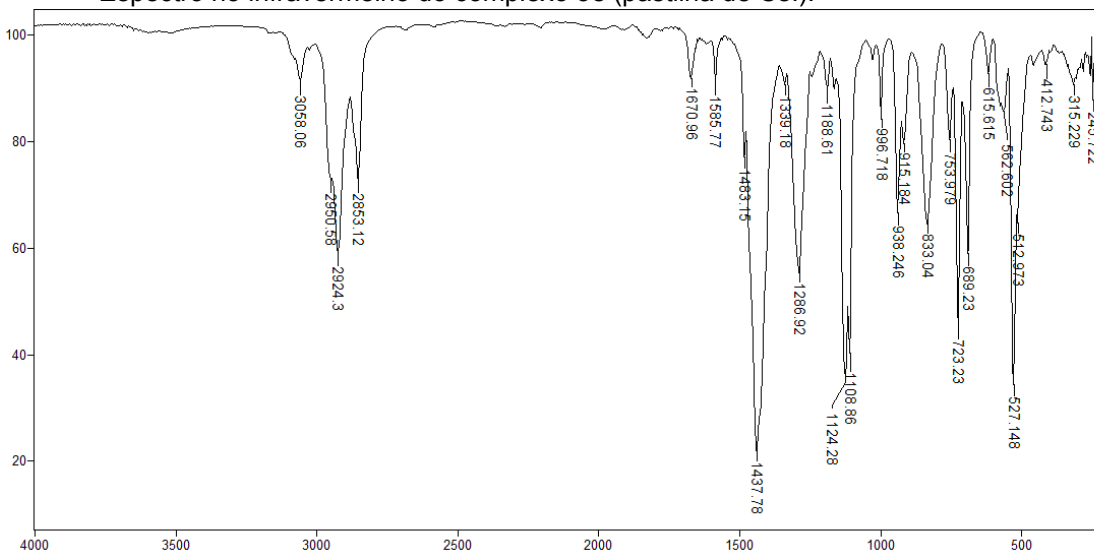
Espectro no infravermelho do complexo **3a** (pastilha de CsI).



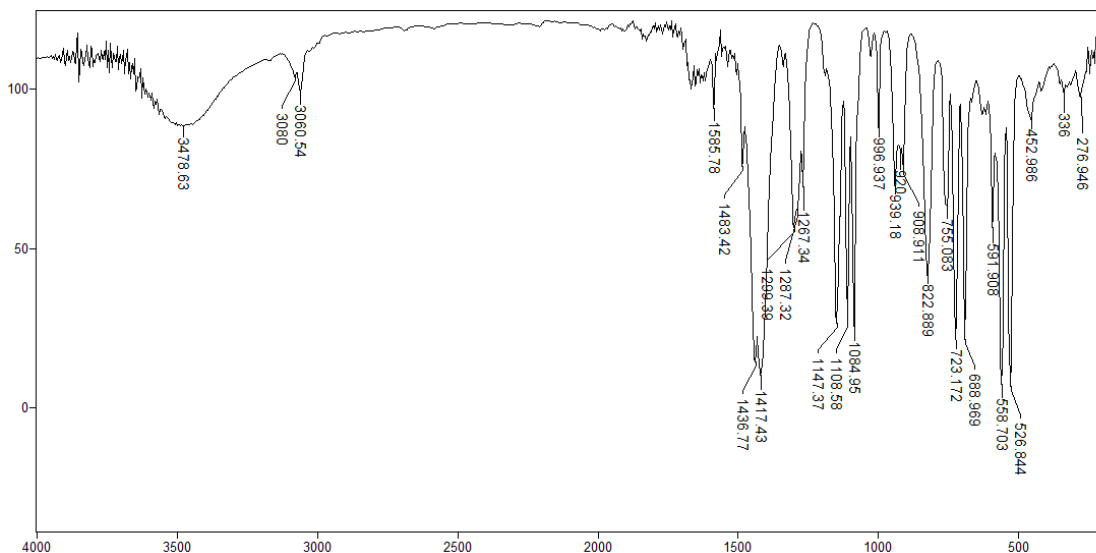
Espectro no infravermelho do complexo **3b** (pastilha de CsI).



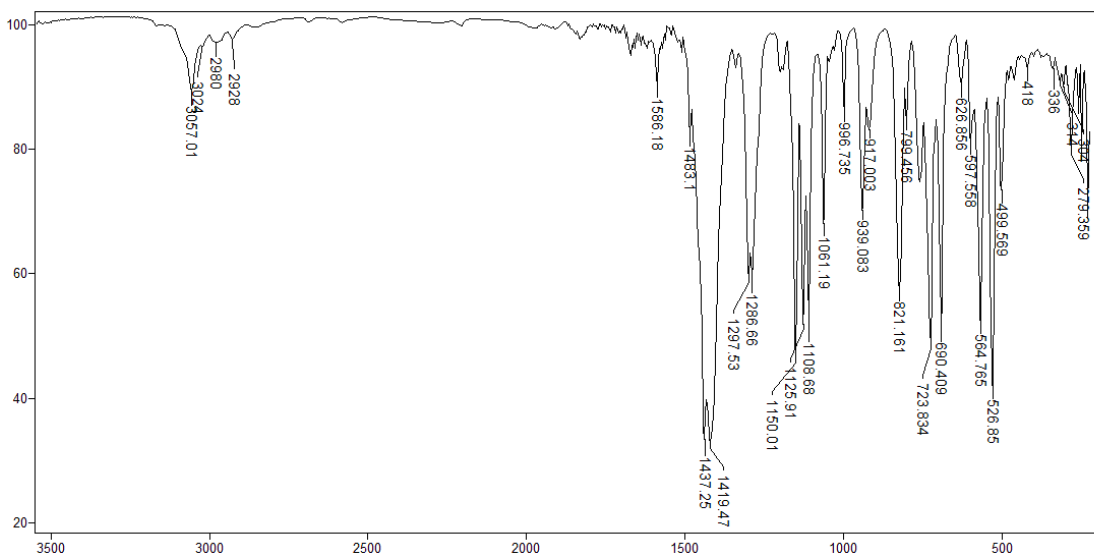
Espectro no infravermelho do complexo **3c** (pastilha de CsI).



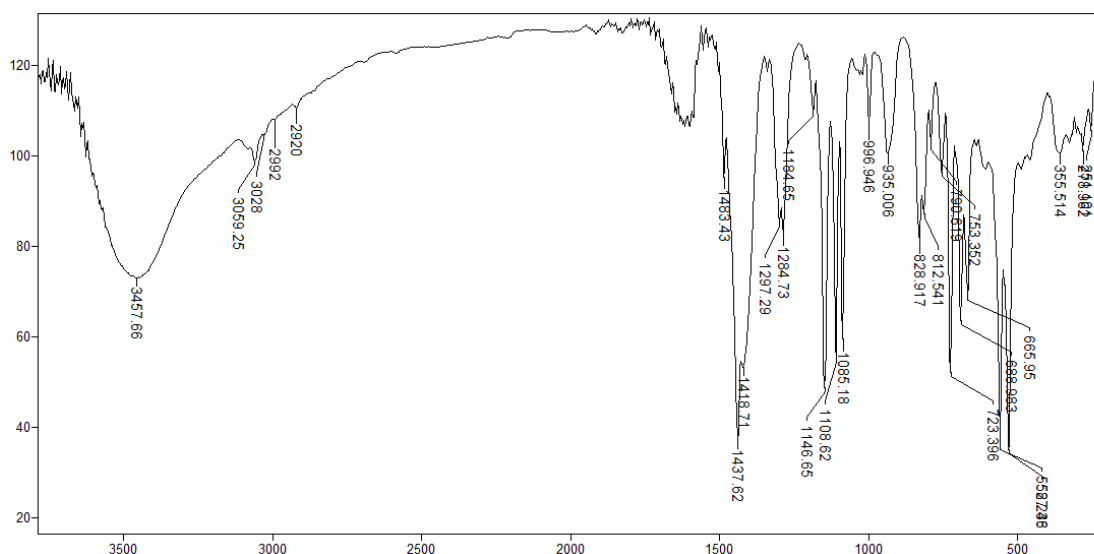
Espectro no infravermelho do complexo **3d** (pastilha de CsI).



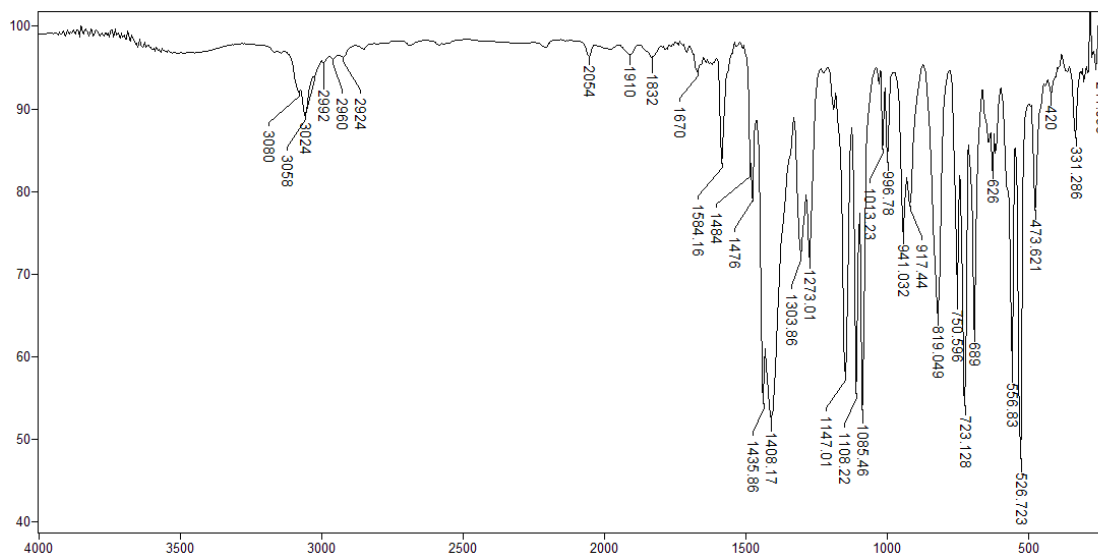
Espectro no infravermelho do complexo **3e** (pastilha de CsI).



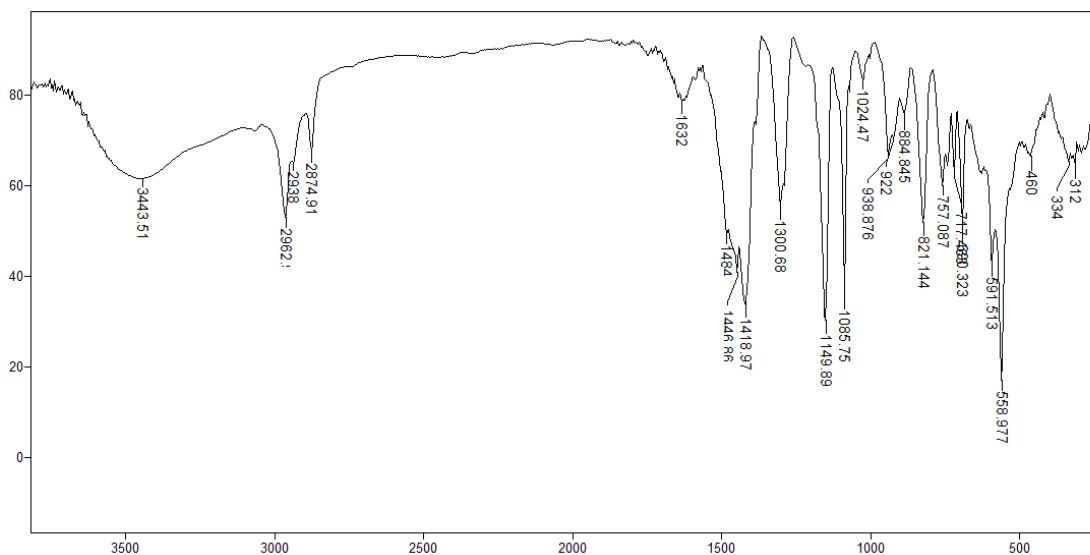
Espectro no infravermelho do complexo **3f** (pastilha de CsI).



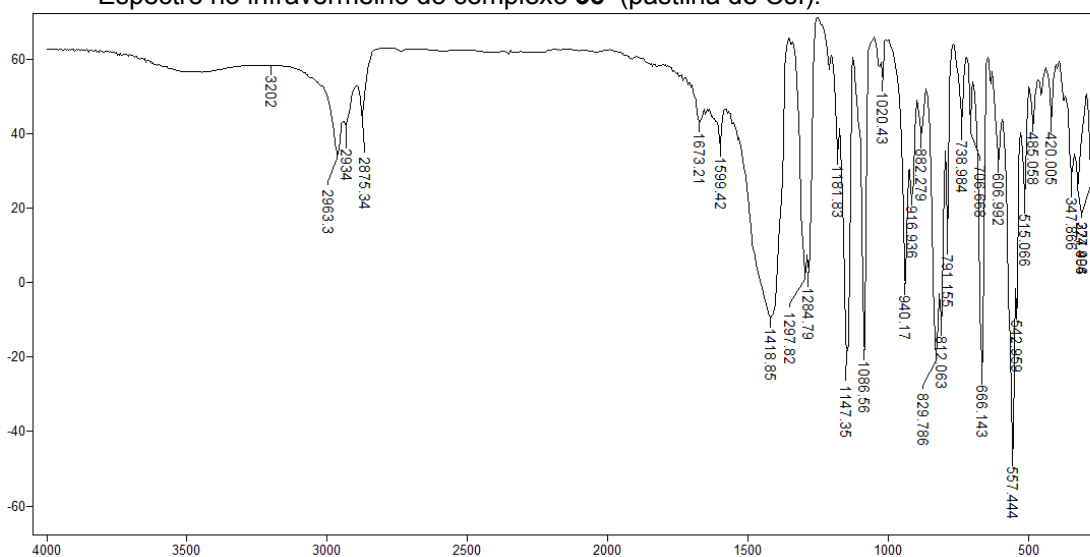
Espectro no infravermelho do complexo **3g** (pastilha de CsI).



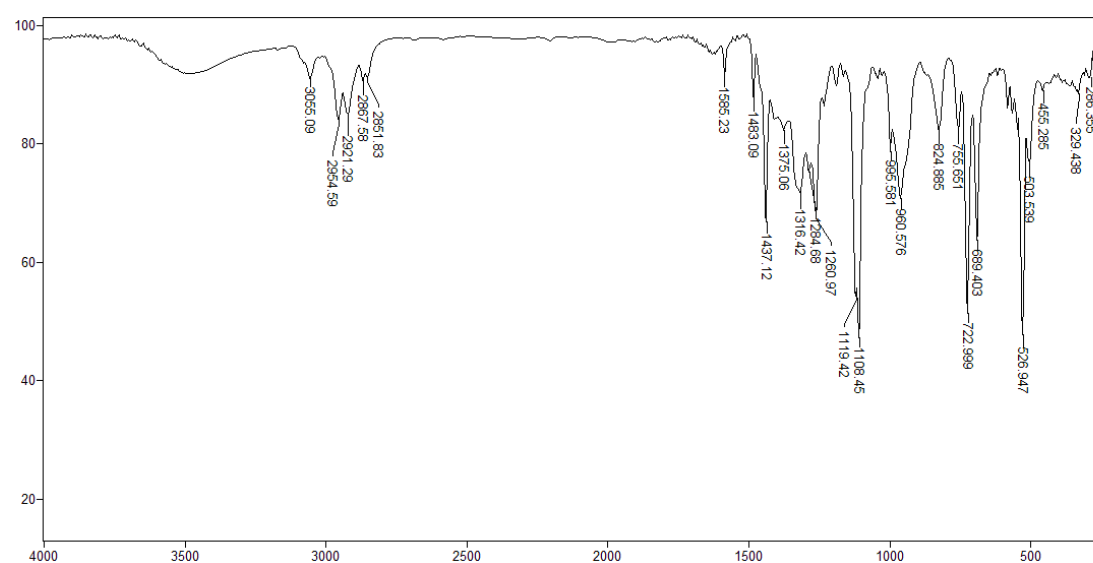
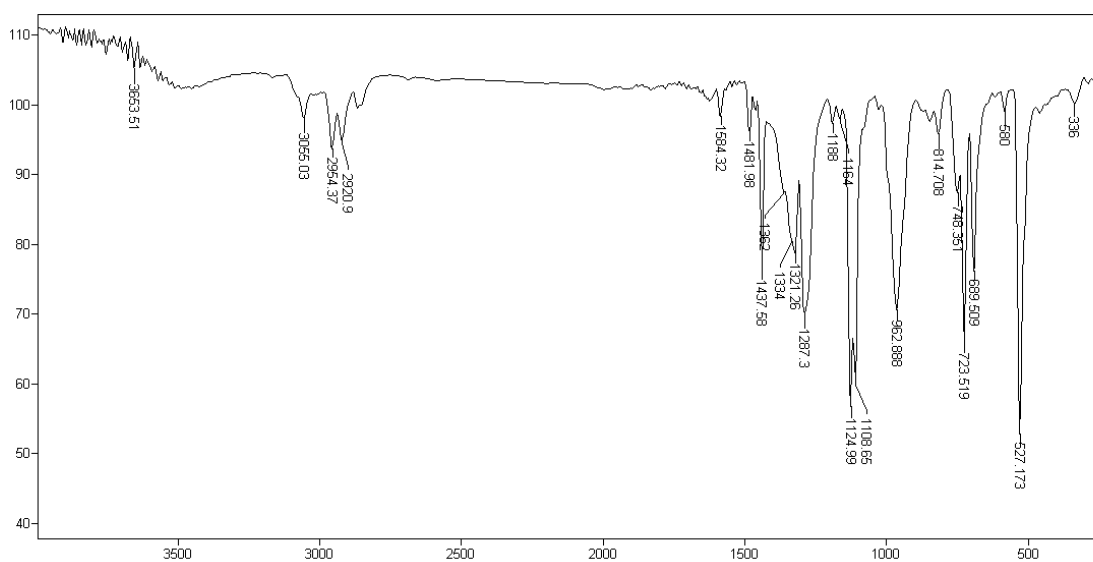
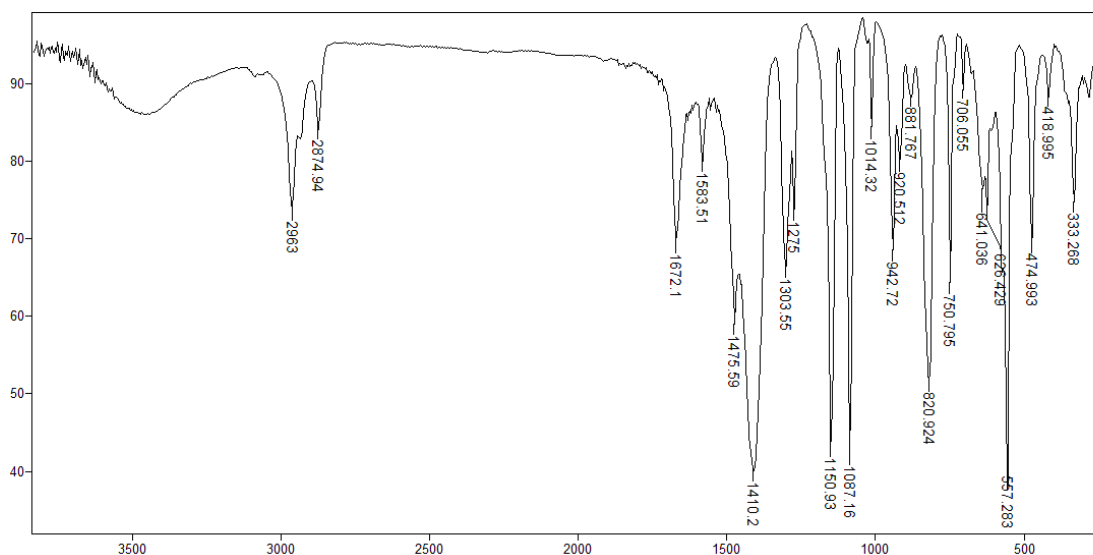
Espectro no infravermelho do complexo **3h** (pastilha de CsI).

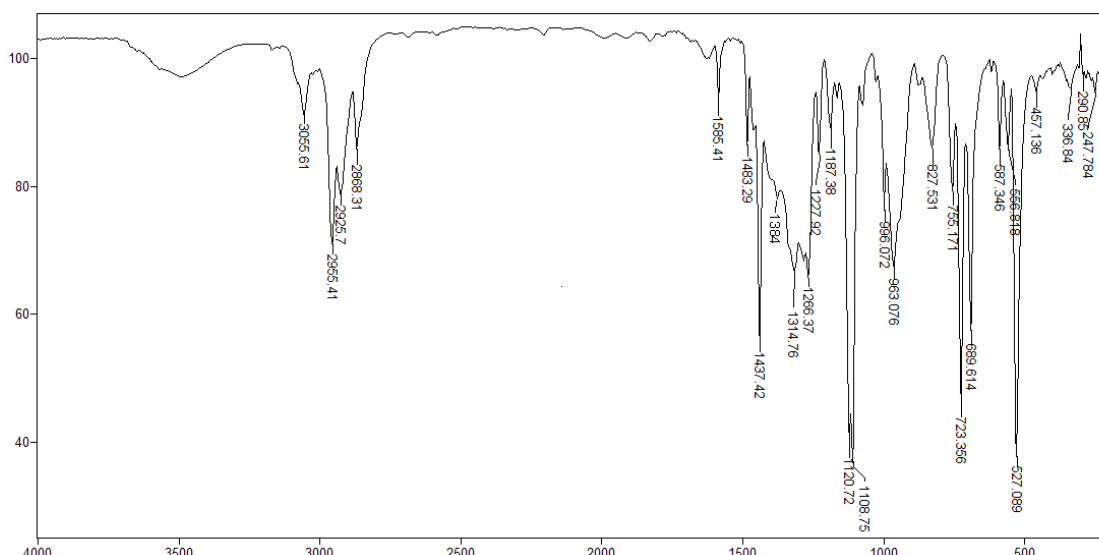


Espectro no infravermelho do complexo **3e'** (pastilha de CsI).

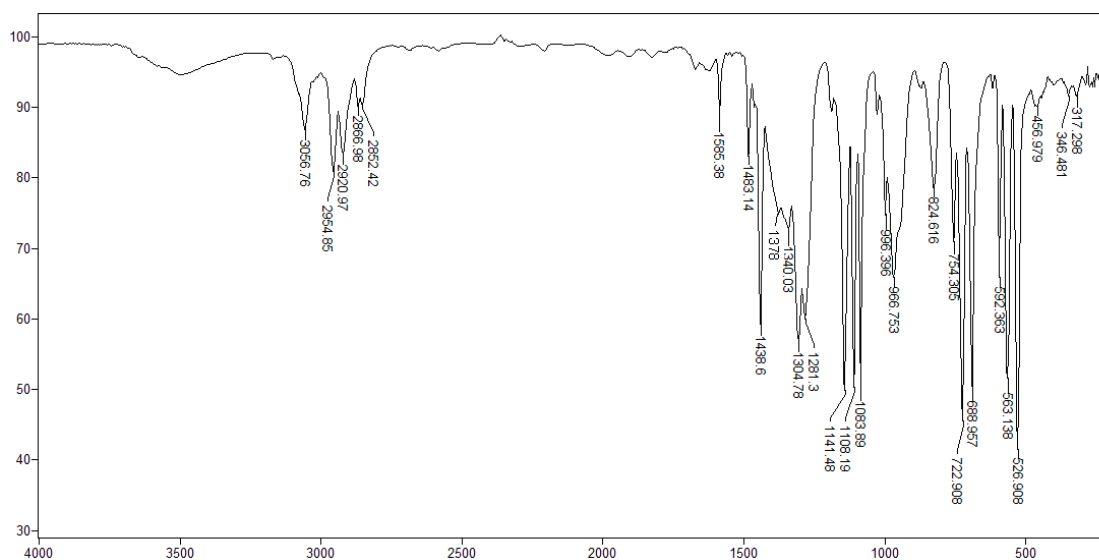


Espectro no infravermelho do complexo **3g'** (pastilha de CsI).

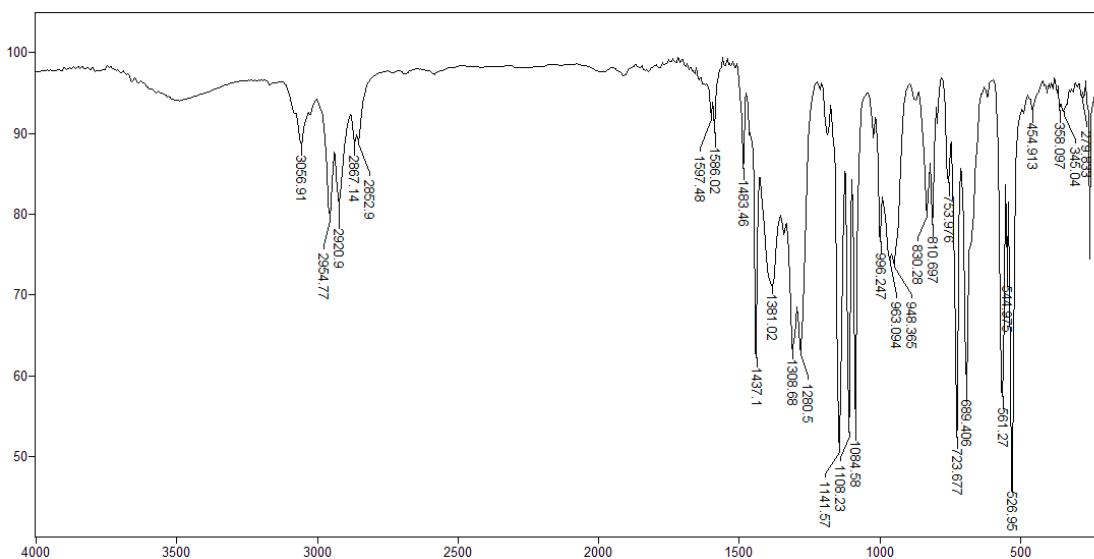




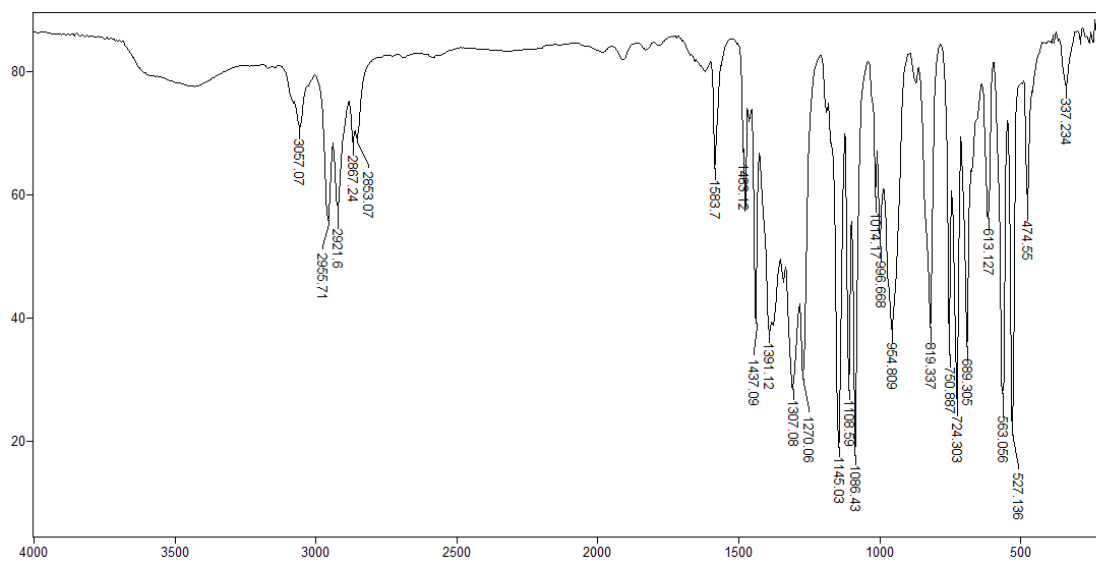
Espectro no infravermelho do complexo **4c** (pastilha de CsI).



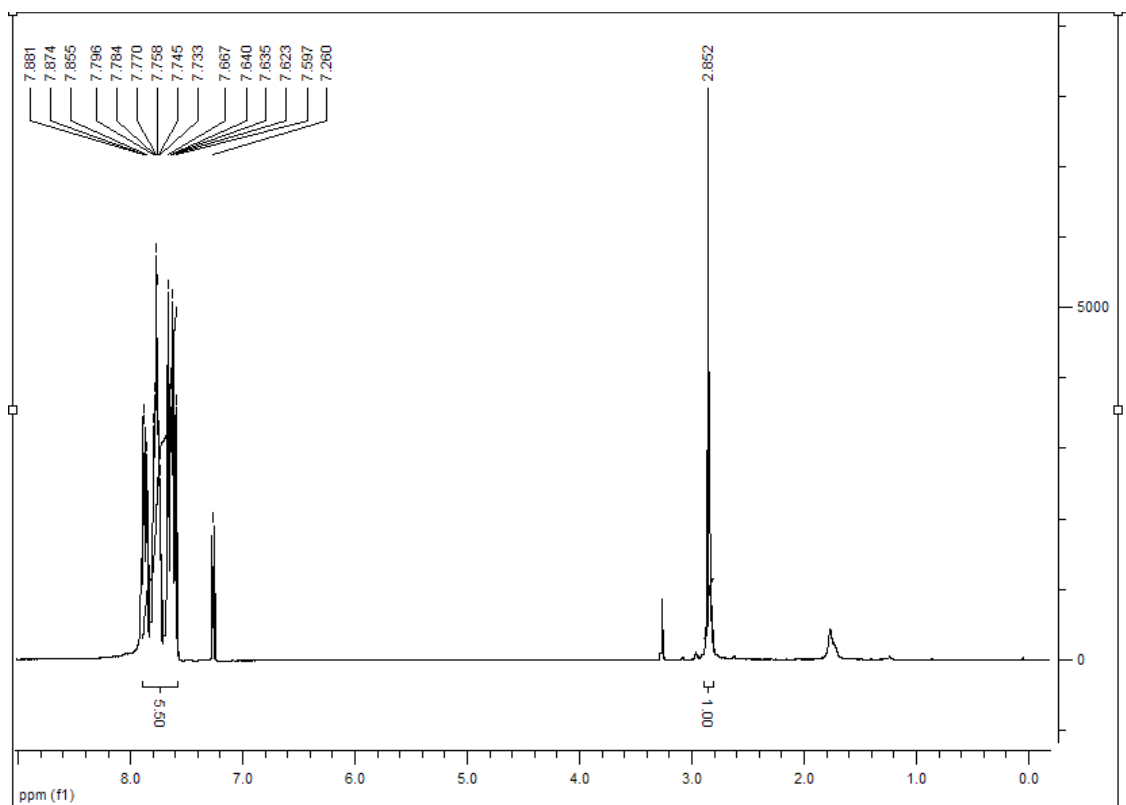
Espectro no infravermelho do complexo **4e** (pastilha de CsI).

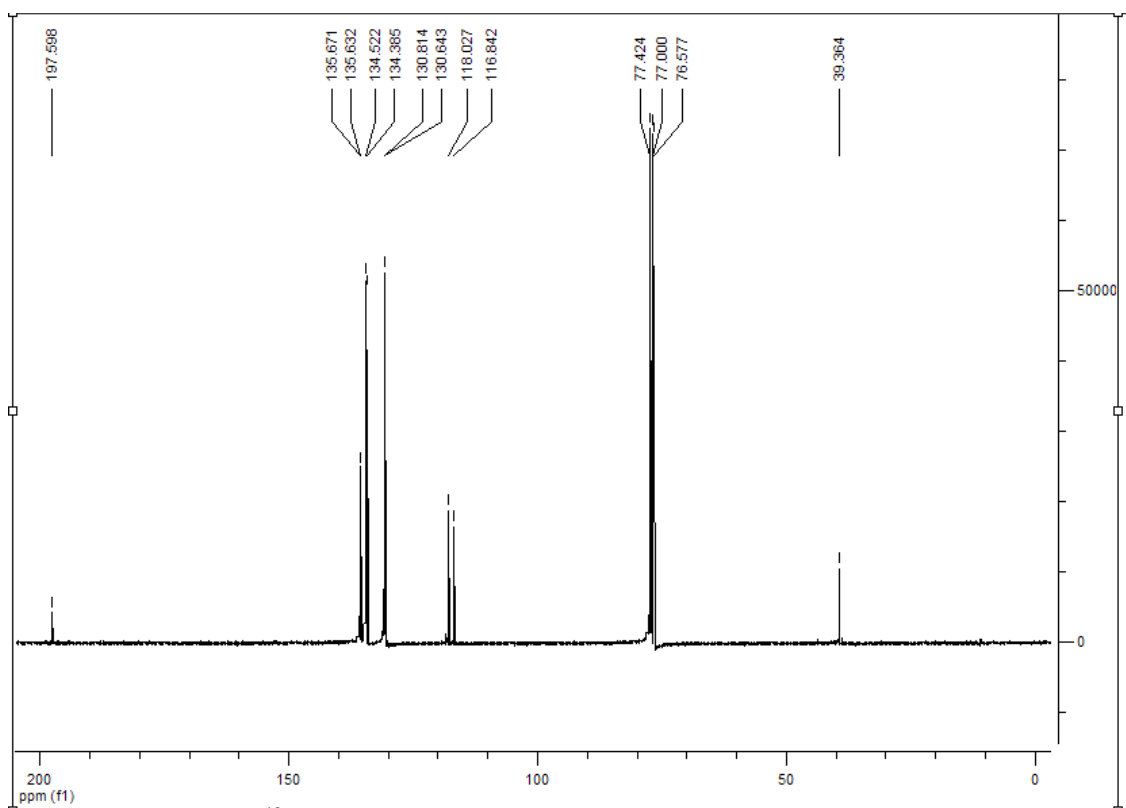


Espectro no infravermelho do complexo **4g** (pastilha de CsI).

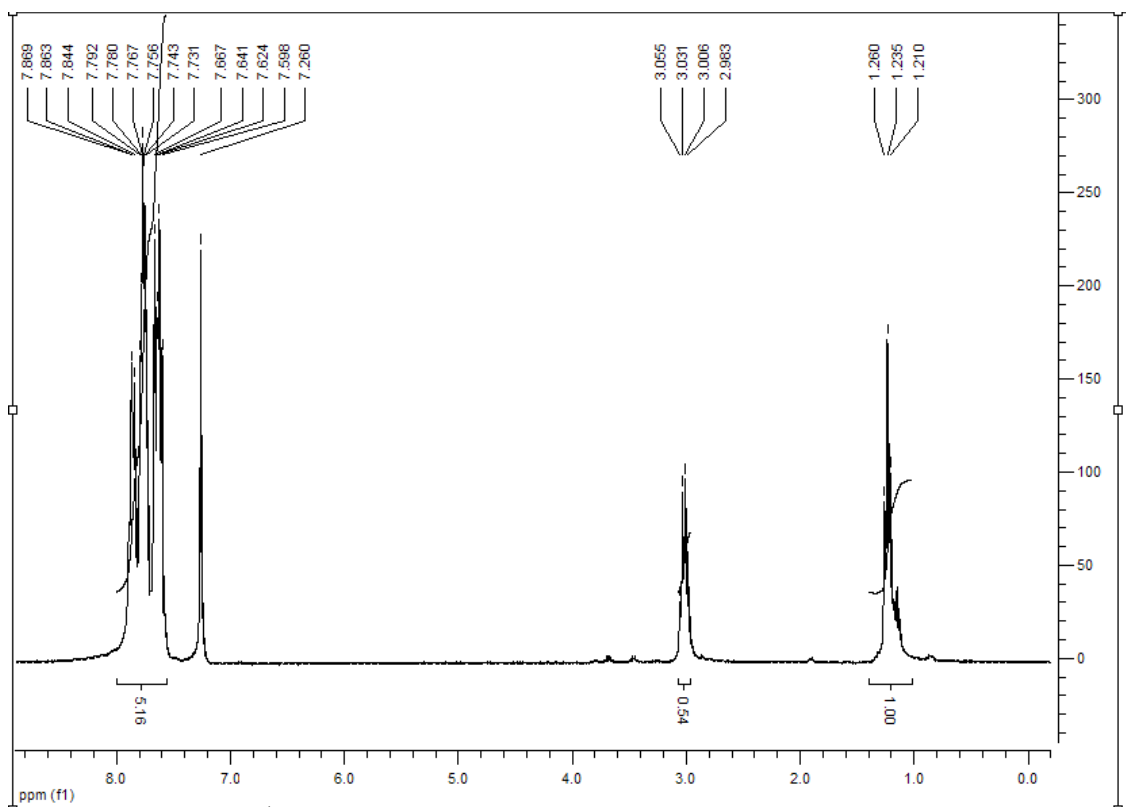


Anexo 2: Espectros de RMN ¹H e ¹³C

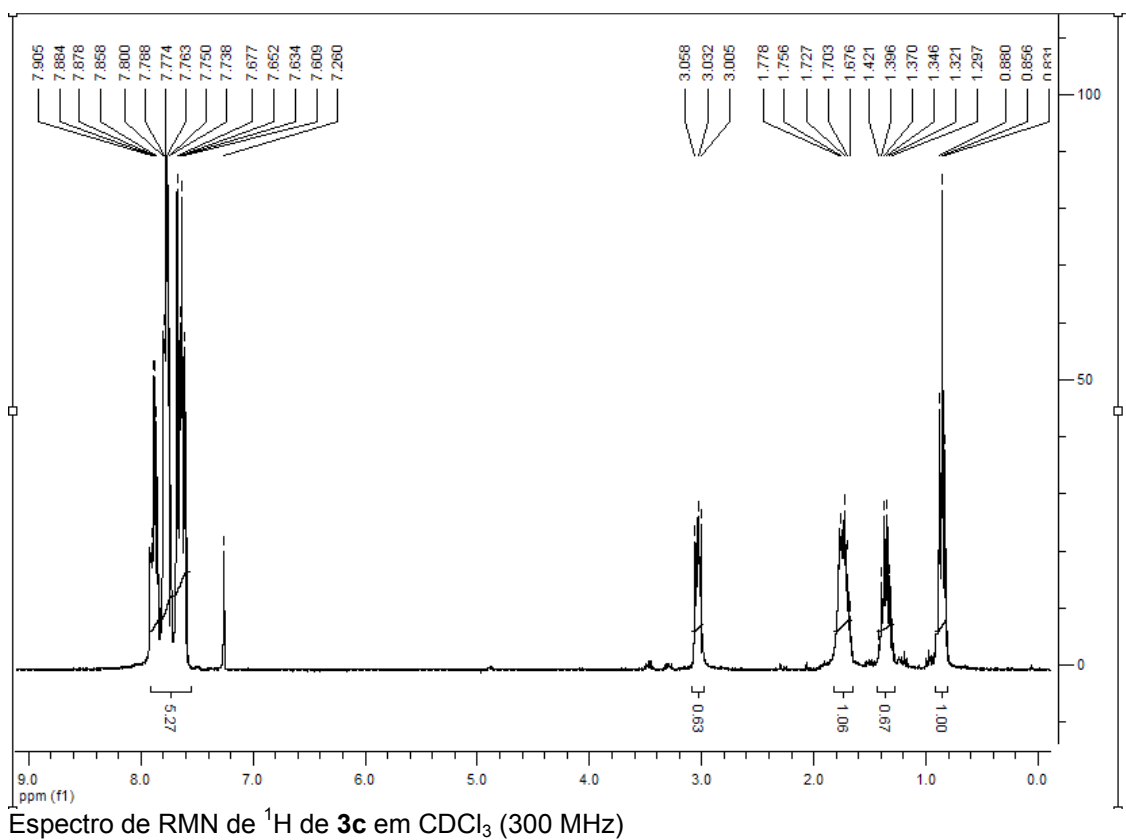
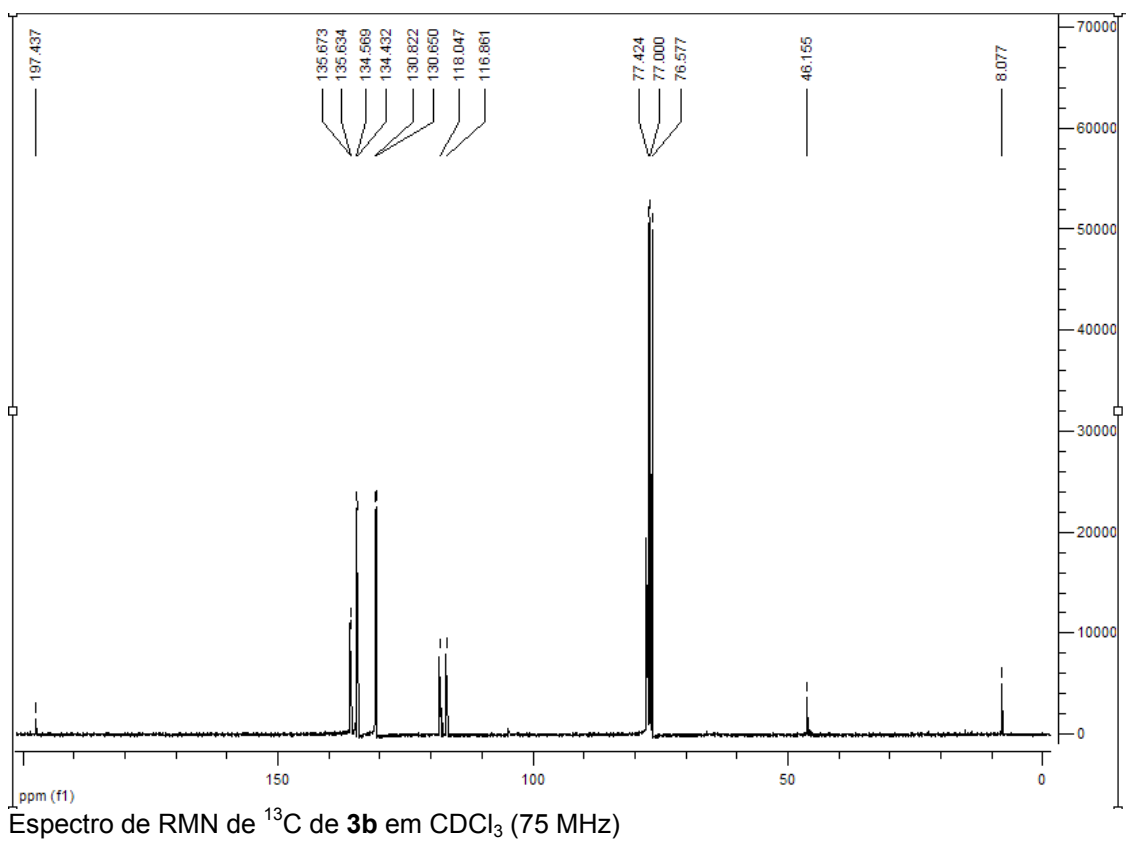


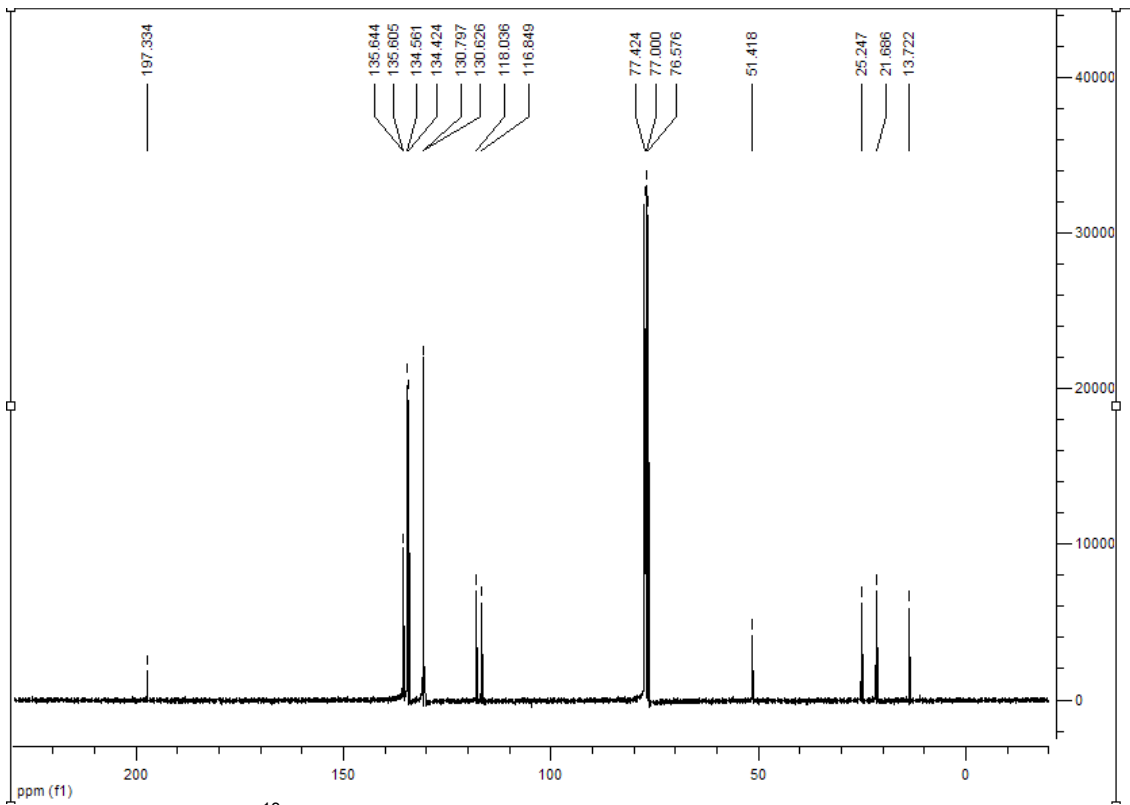


Espectro de RMN de ^{13}C de **3a** em CDCl_3 (75 MHz)

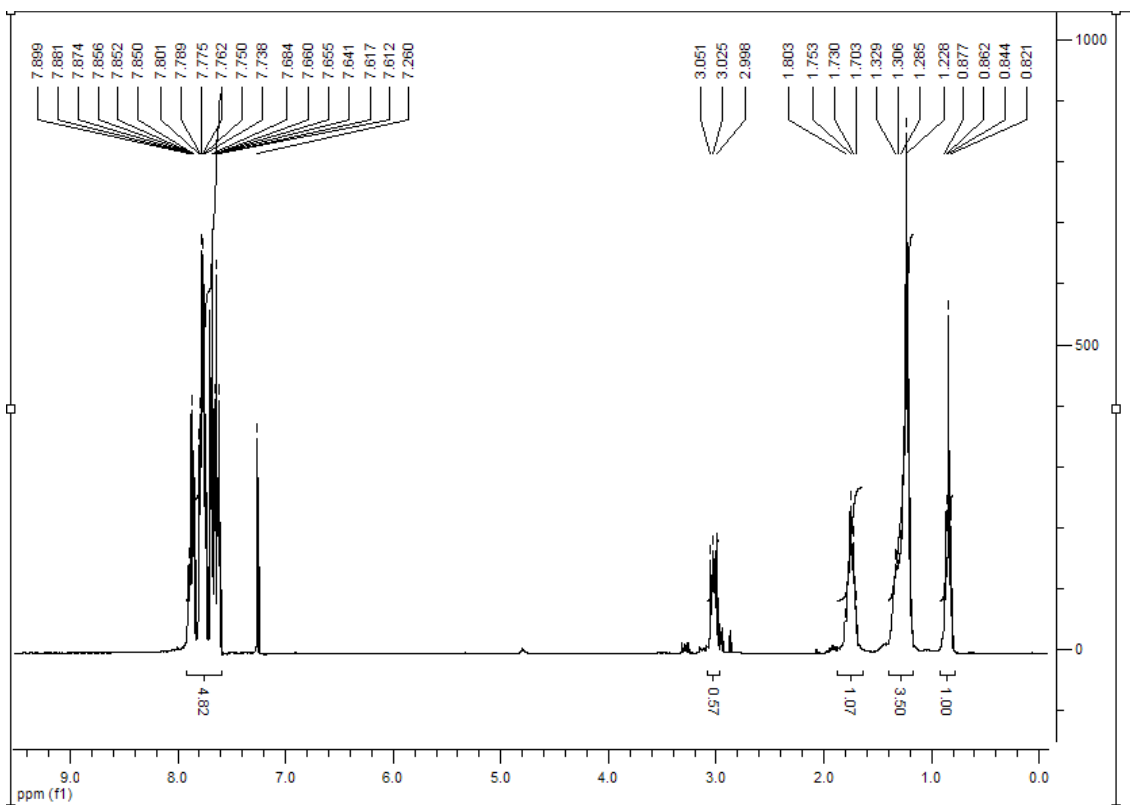


Espectro de RMN de ^1H de **3b** em CDCl_3 (300 MHz)

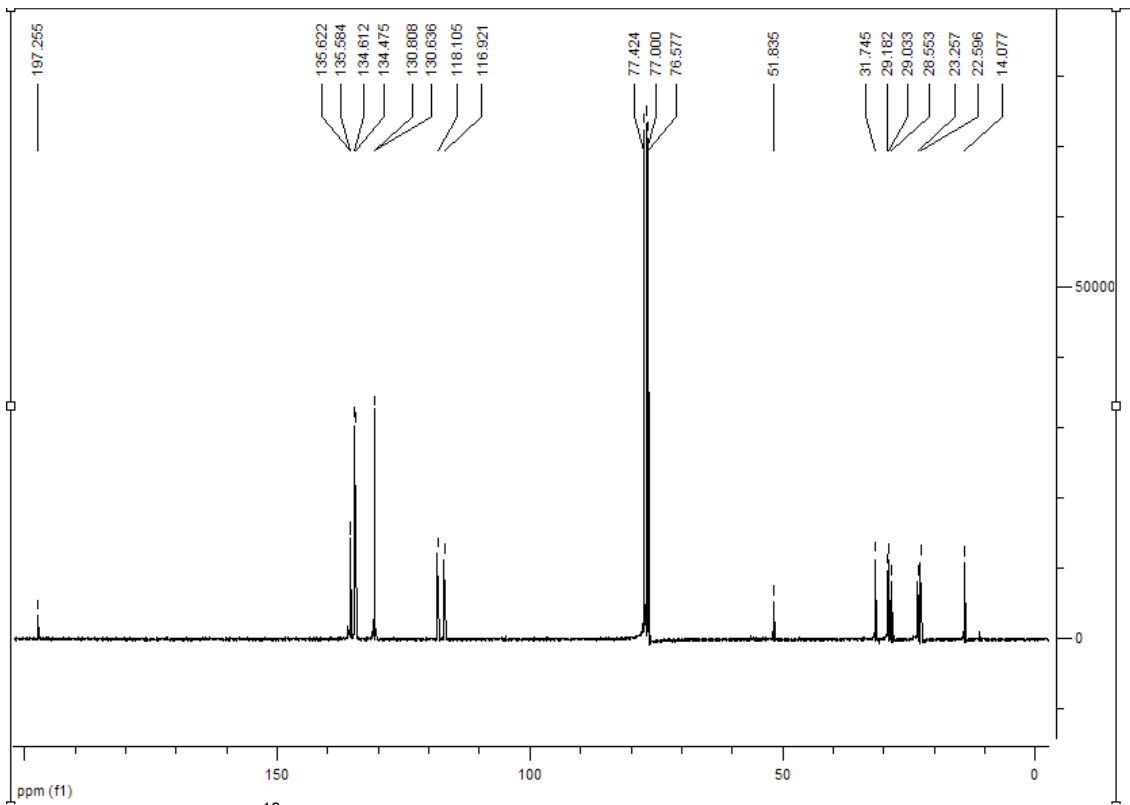




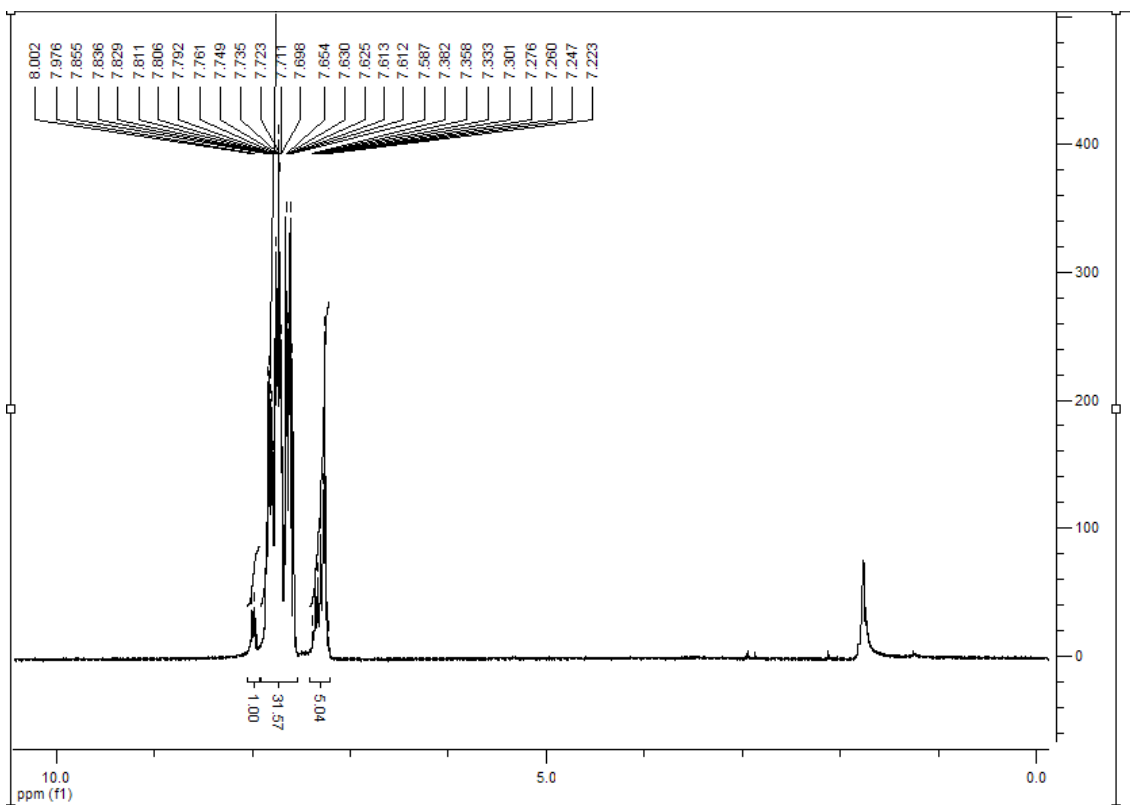
Espectro de RMN de ^{13}C de **3c** em CDCl_3 (75 MHz)



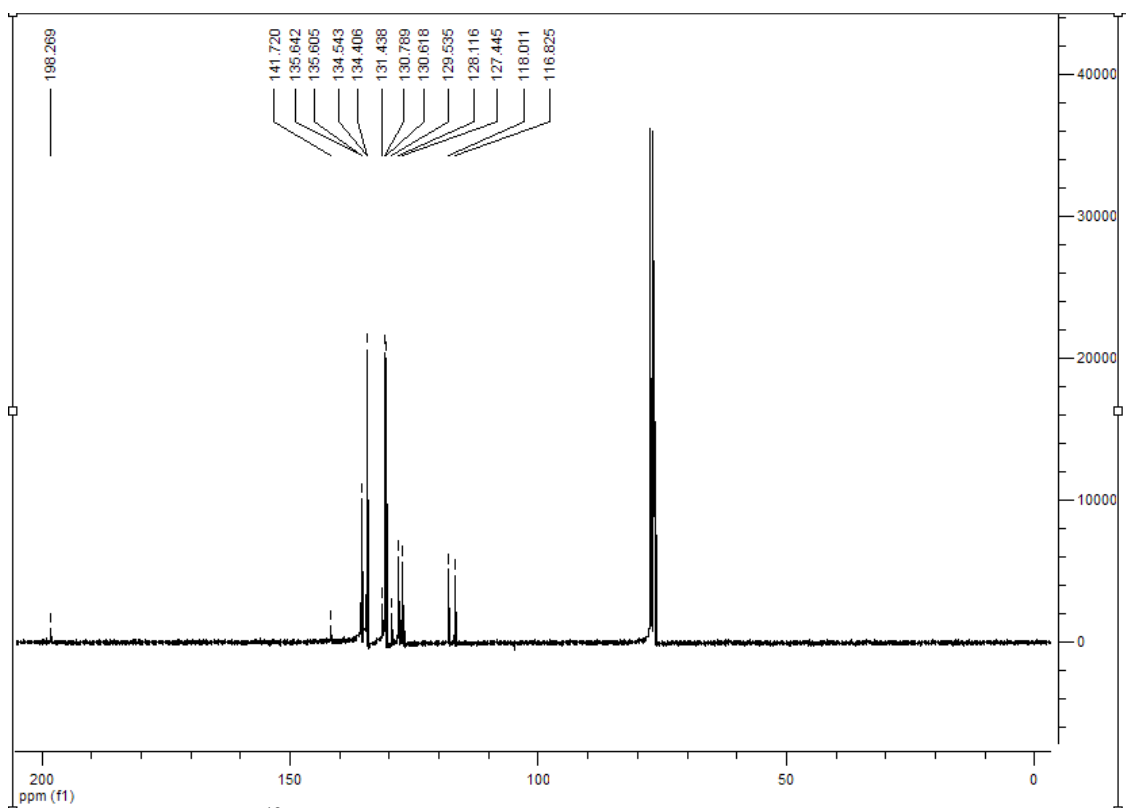
Espectro de RMN de ^1H de **3d** em CDCl_3 (300 MHz)



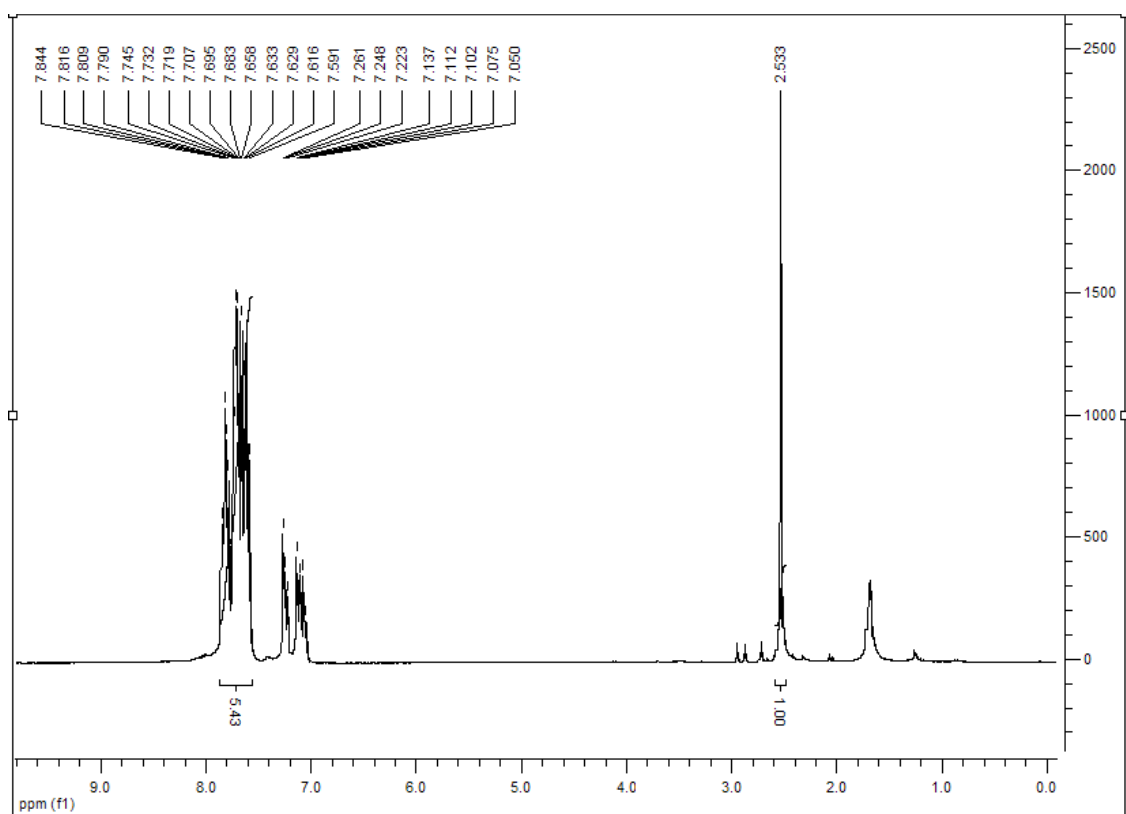
Espectro de RMN de ^{13}C de **3d** em CDCl_3 (75 MHz)



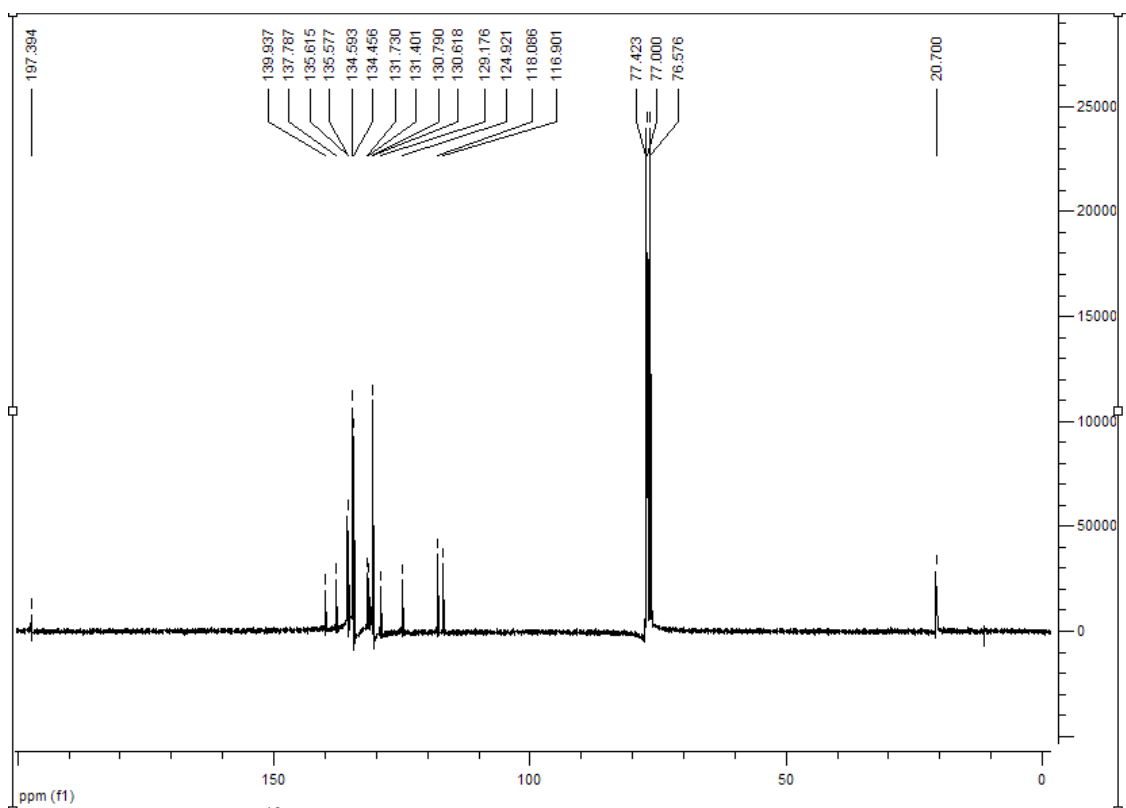
Espectro de RMN de ^1H de **3e** em CDCl_3 (300 MHz)



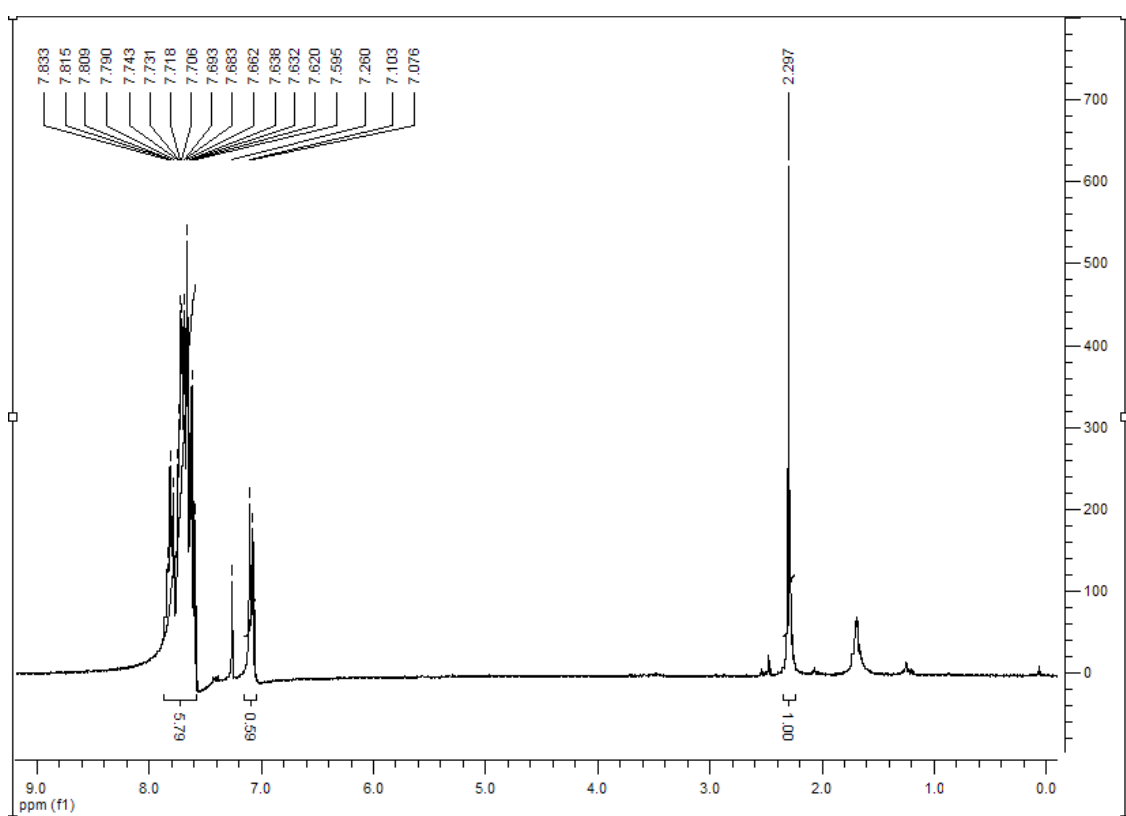
Espectro de RMN de ^{13}C de **3e** em CDCl_3 (75 MHz)



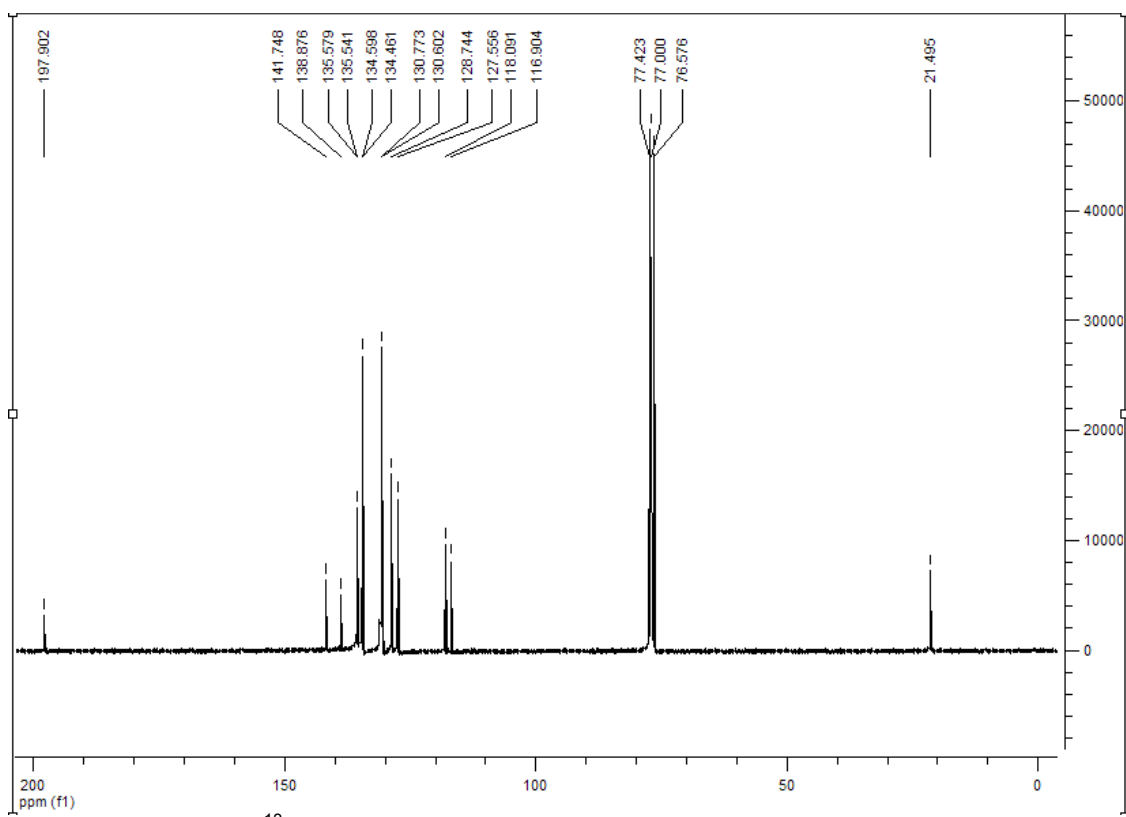
Espectro de RMN de ^1H de **3f** em CDCl_3 (300 MHz)



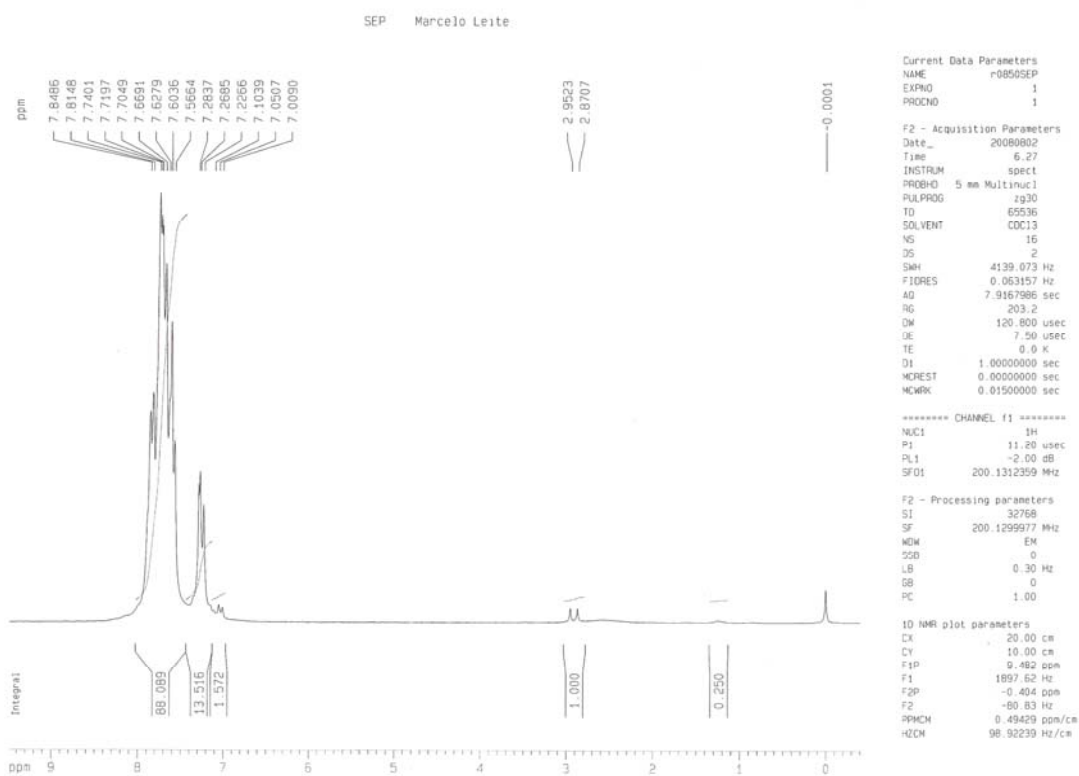
Espectro de RMN de ^{13}C de **3f** em CDCl_3 (75 MHz)



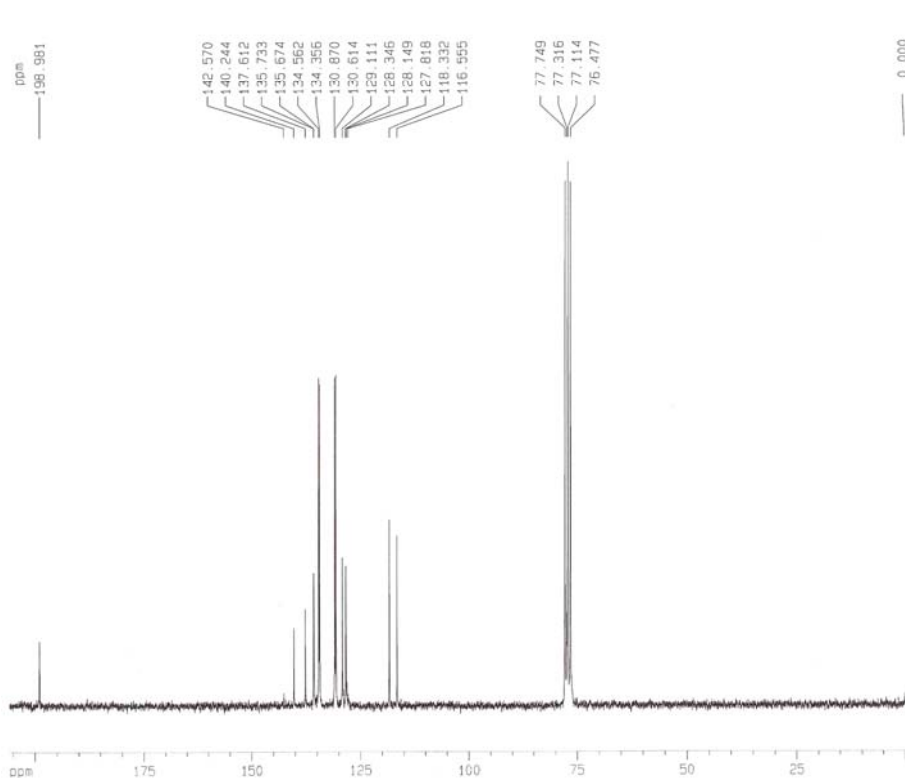
Espectro de RMN de ^1H de **3g** em CDCl_3 (300 MHz)



Espectro de RMN de ¹³C de **3g** em CDCl₃ (75 MHz)



Espectro de RMN de ¹H de **3h** em CDCl₃ (200 MHz)



Current Data Parameters
NAME r0850SEP
EXPNO 2
PROCNO 1

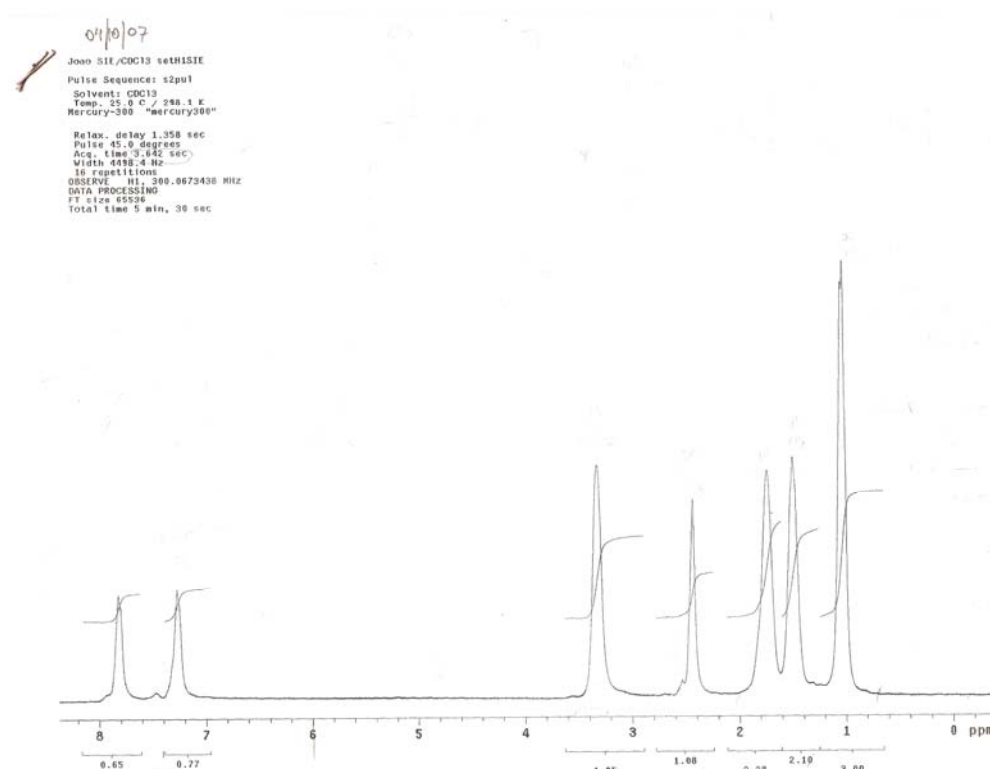
F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20060802
Time 11.12
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm Multisuc1
PULPROG zgpg30
TD 32768
SOLVENT CDCl3
NS 5120
DS 0
SWH 12562.814 Hz
FIDRES 0.383387 Hz
AQ 1.3042164 sec
RG 4096
SW 39.900 usec
DE 7.50 usec
TE 0.0 K
D1 2.0000000 sec
d11 0.0300000 sec
MCHST 0.0000000 sec
MCHW 0.0150000 sec

***** CHANNEL f1 *****
NUC1 13C
P1 10.00 usec
PL1 0.00 dB
SFO1 50.3282440 MHz

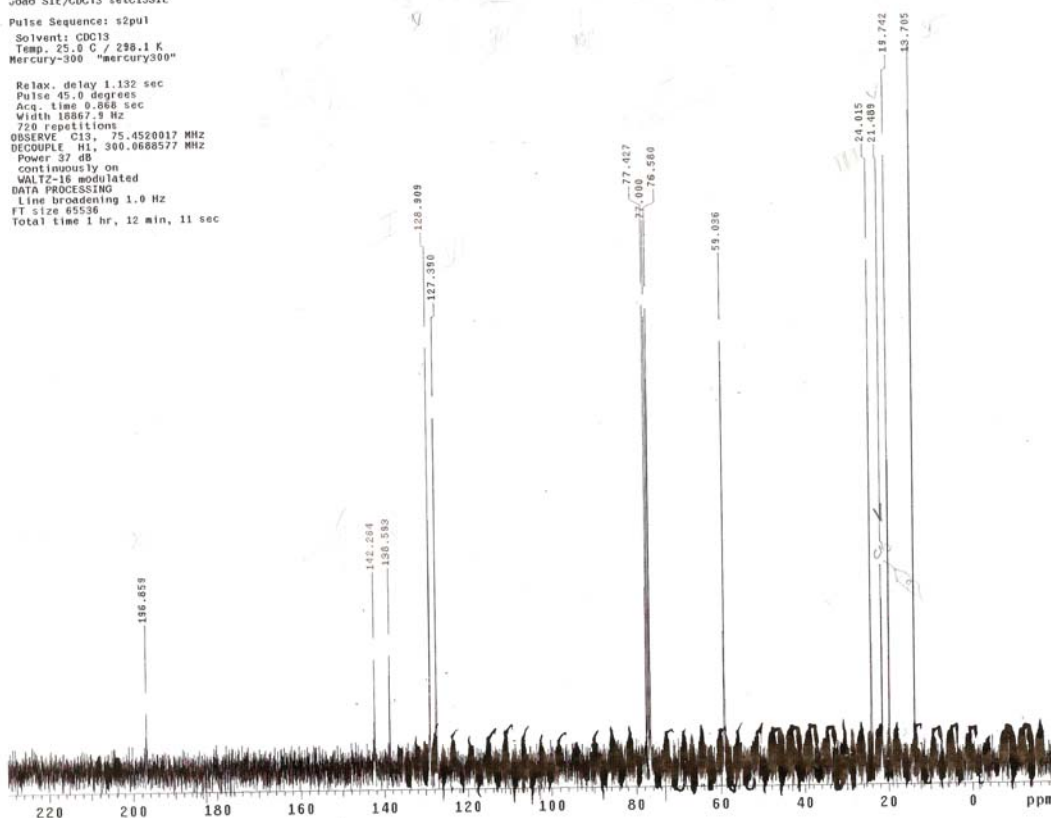
***** CHANNEL f2 *****
CPDPRG2 wait116
NUC2 1H
PCPD2 70.00 usec
PL2 -2.00 dB
PL12 13.92 dB
PL13 120.00 dB
SFO2 200.1308005 MHz

F2 - Processing parameters
SI 32768
SF 50.3227294 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 1.00 Hz
GB 0
PC 1.40

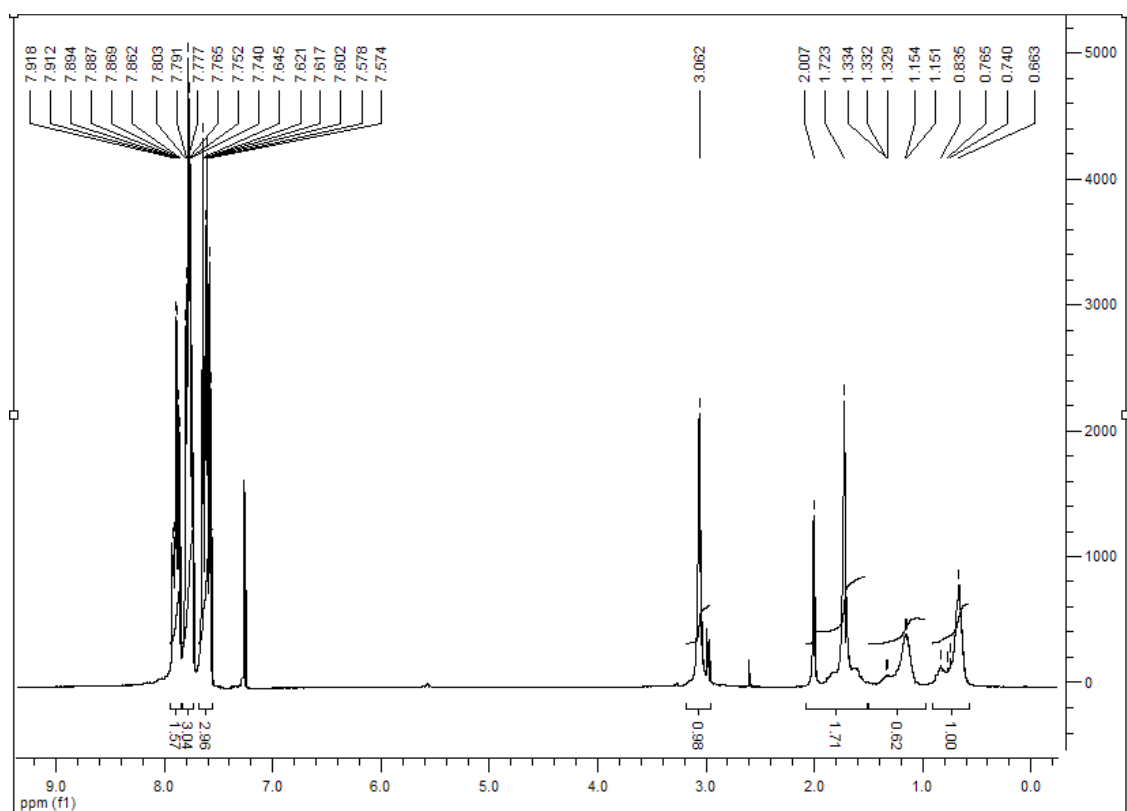
1D NMR plot parameters
CX 20.00 cm
CY 12.00 cm
F1P 205.839 ppm
F1 10398.40 Hz
F2P -1.932 ppm
F2 -92.19 Hz
PPMCH 10.38356 ppm/cm
HZCH 522.52905 Hz/cm

Espectro de RMN de ^{13}C de **3h** em CDCl_3 (50 MHz)Espectro de RMN de ^1H de **3g'** em CDCl_3 (300 MHz)

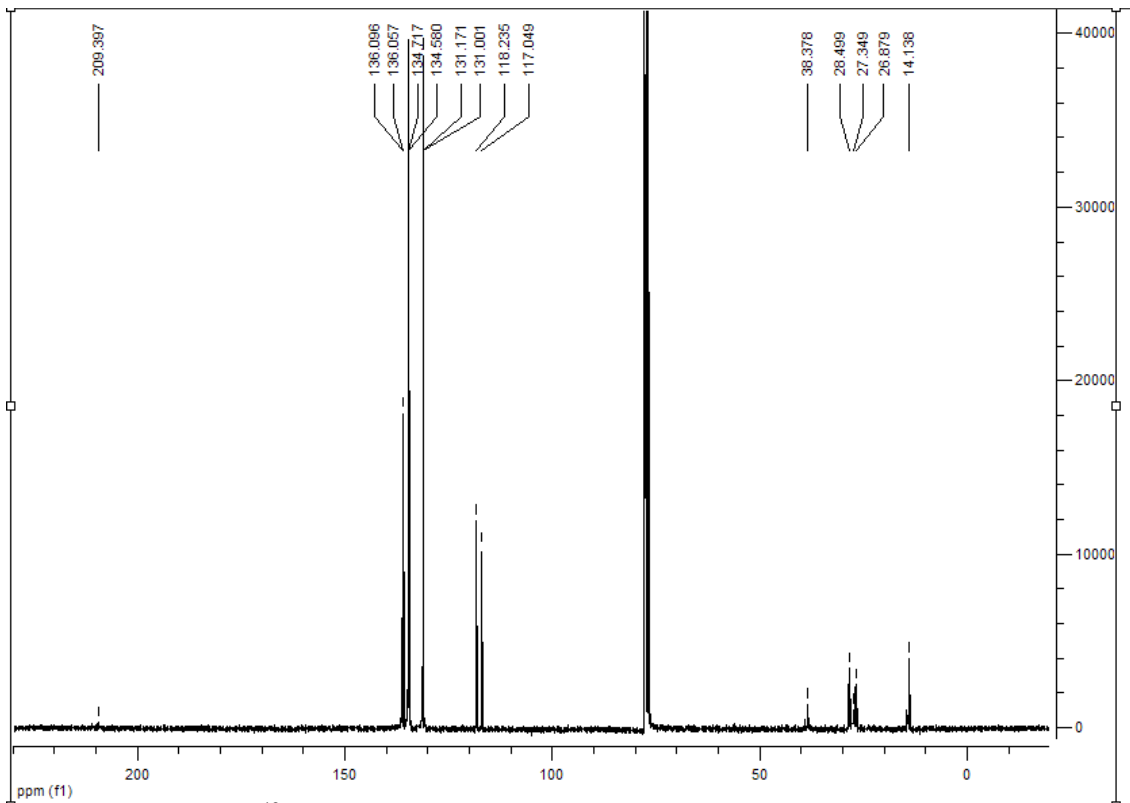
João SIE/CDC13 setC13SIE
 Pulse Sequence: s2pul
 Solvent: CDCl3
 Temp: 25.0 C / 298.1 K
 Mercury-300 "mercury300"
 Relax. delay 1.132 sec
 Pulse 45.0 degrees
 Acq. time 0.868 sec
 Width 18667.9 Hz
 720 repetitions
 OBSERVE C13, 75.4520017 MHz
 DECOUPLE H1, 300.0688577 MHz
 Power 37 dB
 continuously on
 WALTZ-16 modulated
 DATA PROCESSING
 Line broadening 1.0 Hz
 FT size 65536
 Total time 1 hr, 12 min, 11 sec



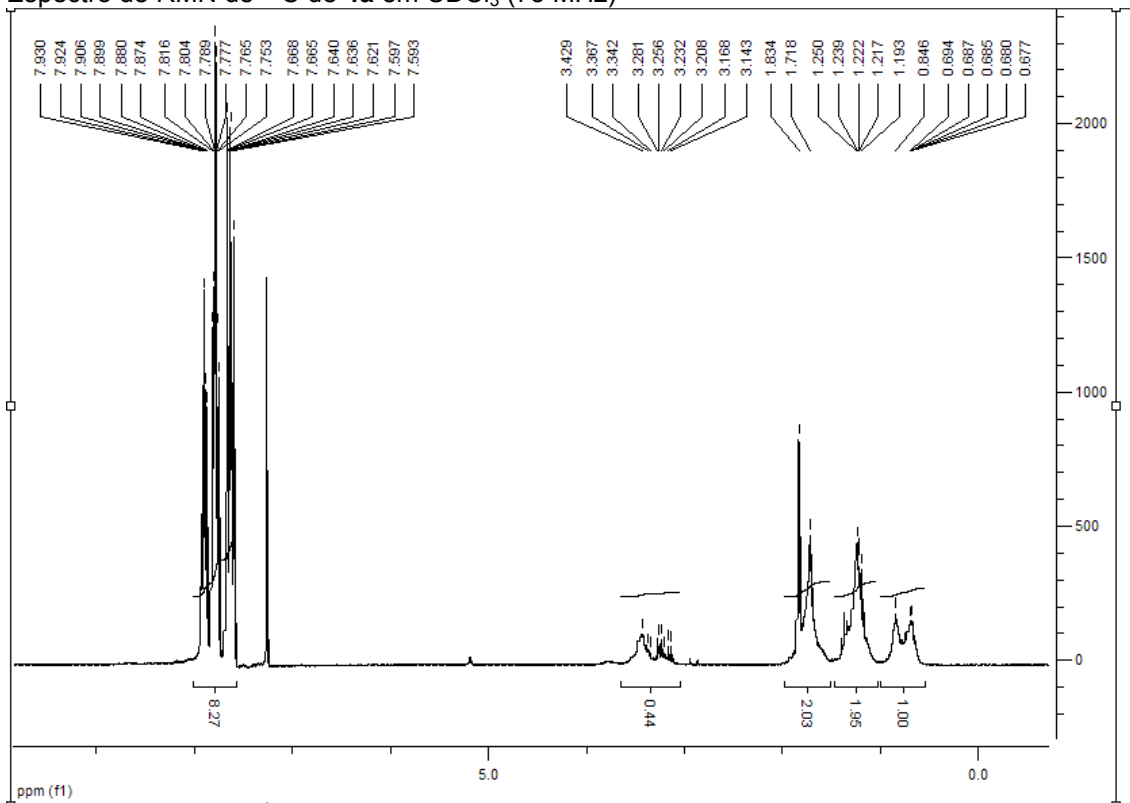
Espectro de RMN de ^{13}C de **3g'** em CDCl_3 (75 MHz)



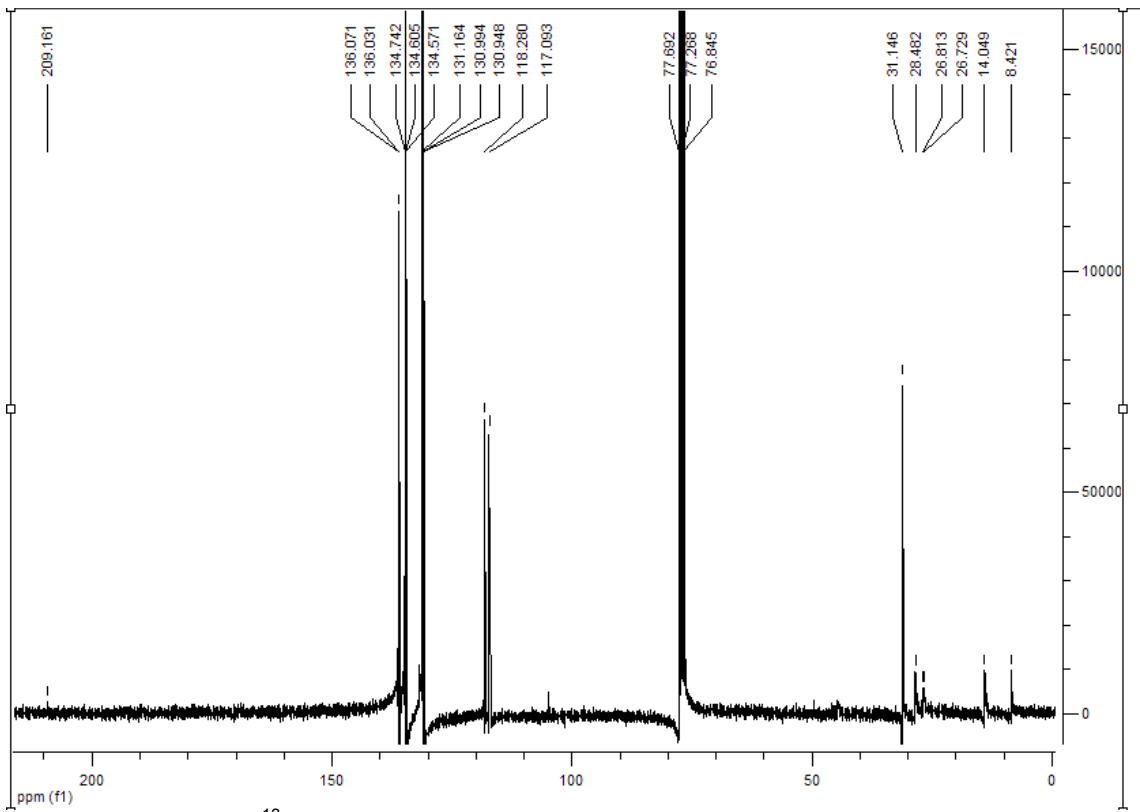
Espectro de RMN de ^1H de **4a** em CDCl_3 (300 MHz)



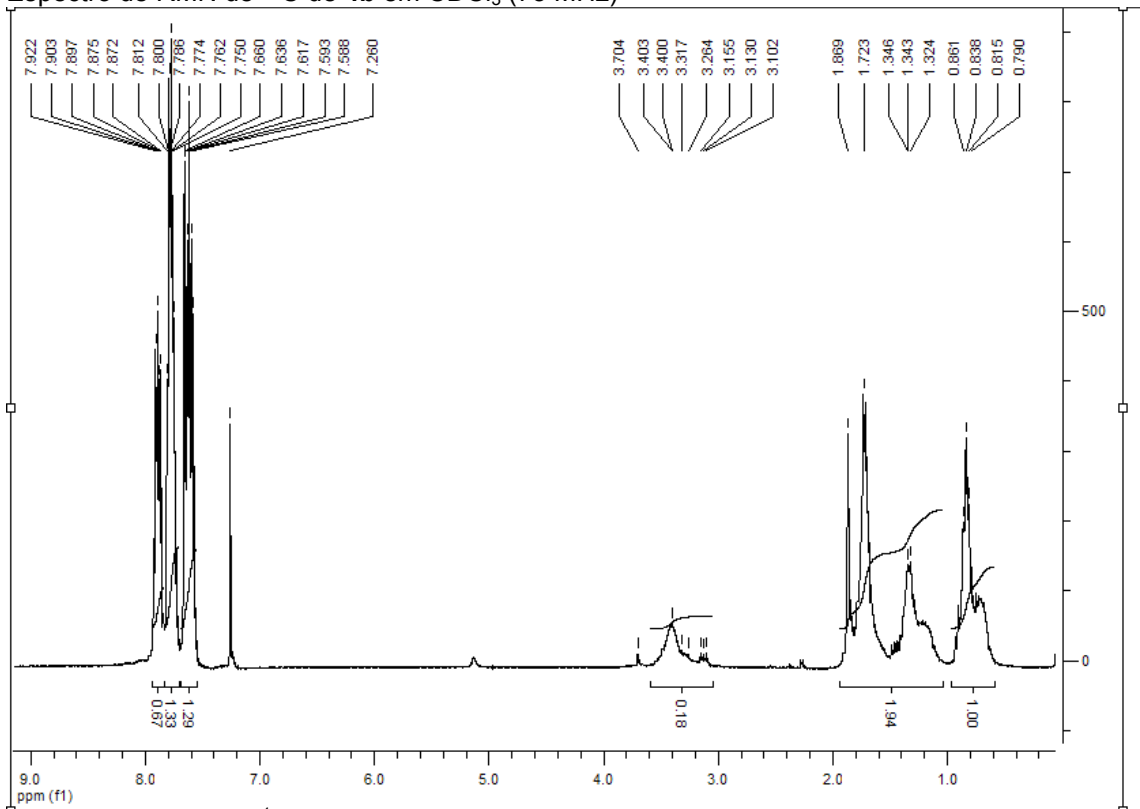
Espectro de RMN de ^{13}C de **4a** em CDCl_3 (75 MHz)



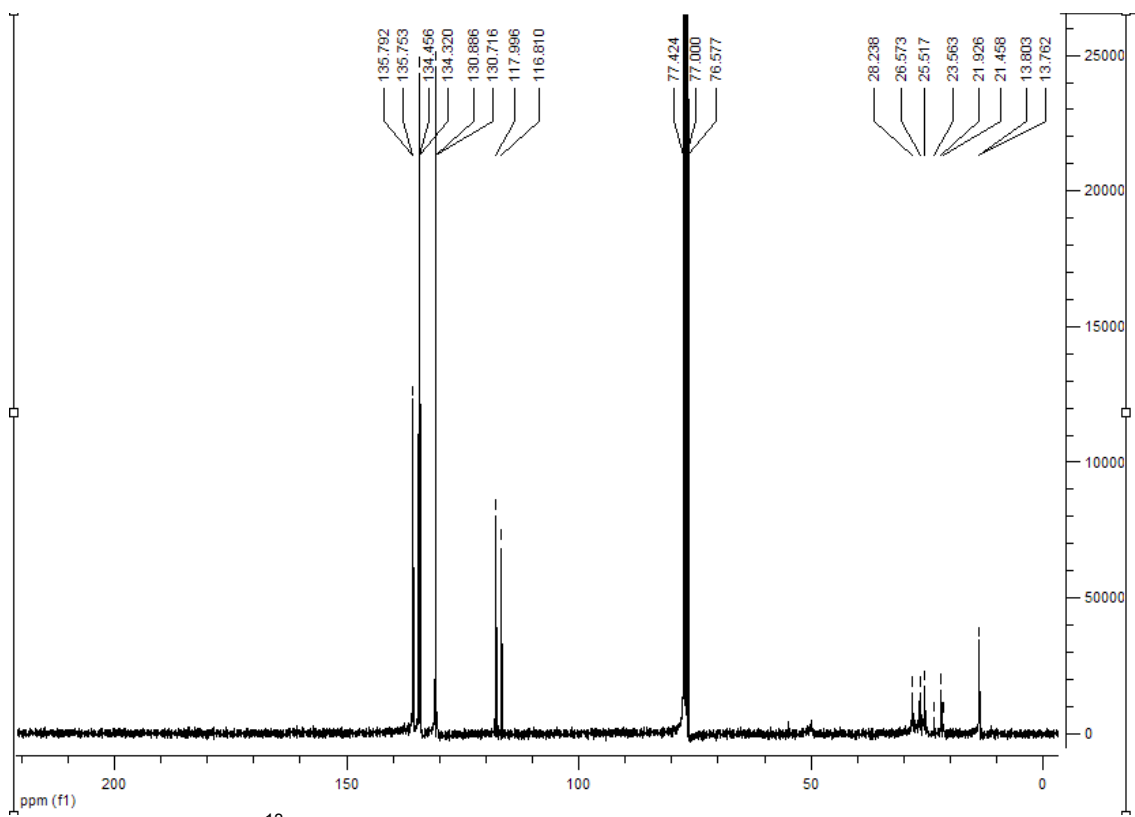
Espectro de RMN de ^1H de **4b** em CDCl_3 (300 MHz)



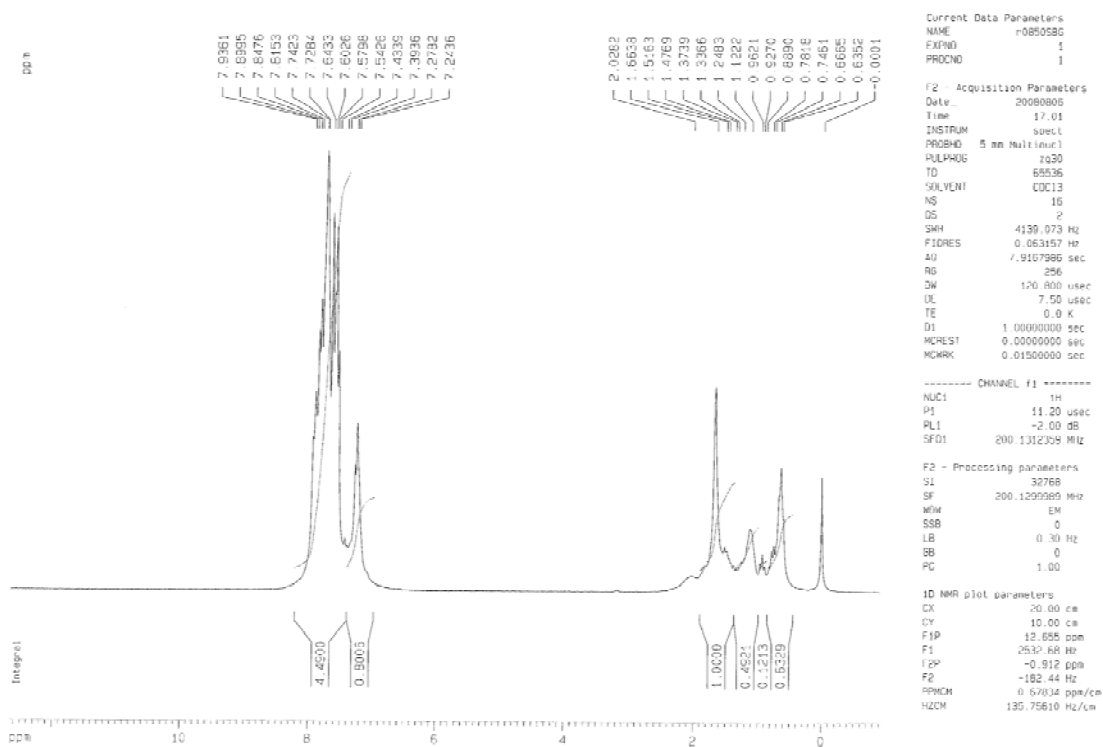
Espectro de RMN de ¹³C de **4b** em CDCl₃ (75 MHz)



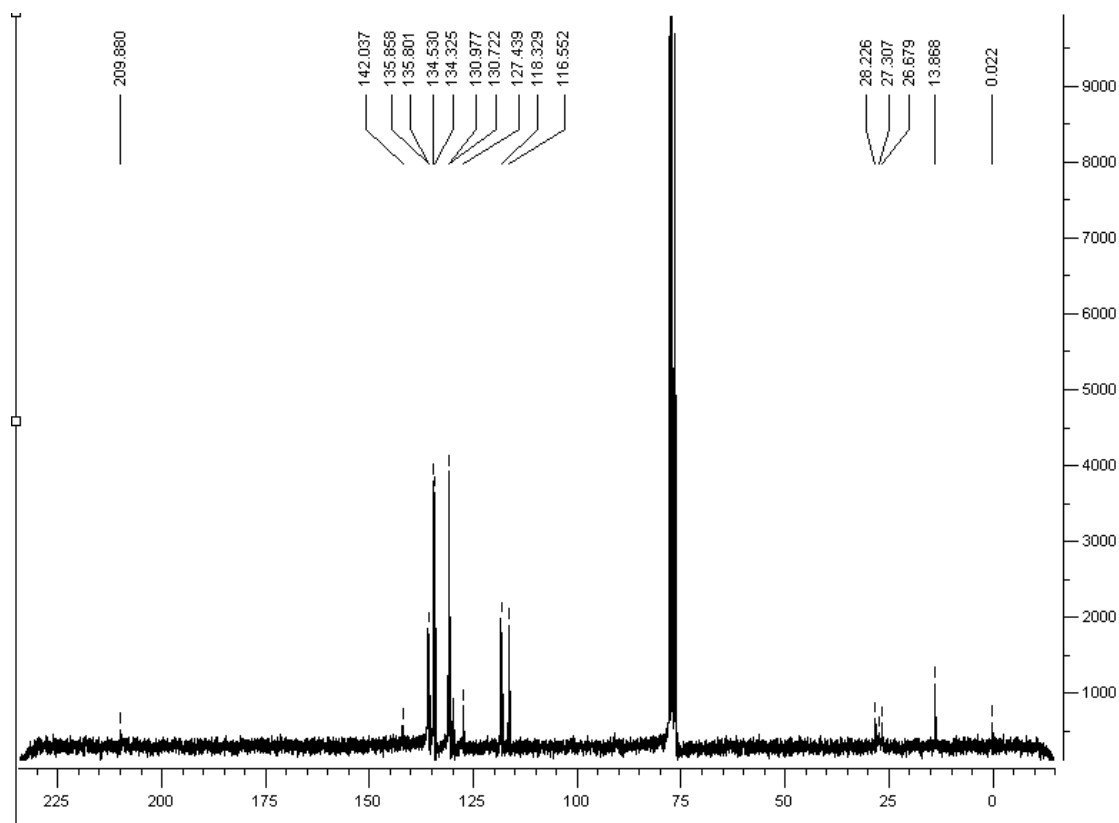
Espectro de RMN de ¹H de **4c** em CDCl₃ (300 MHz)



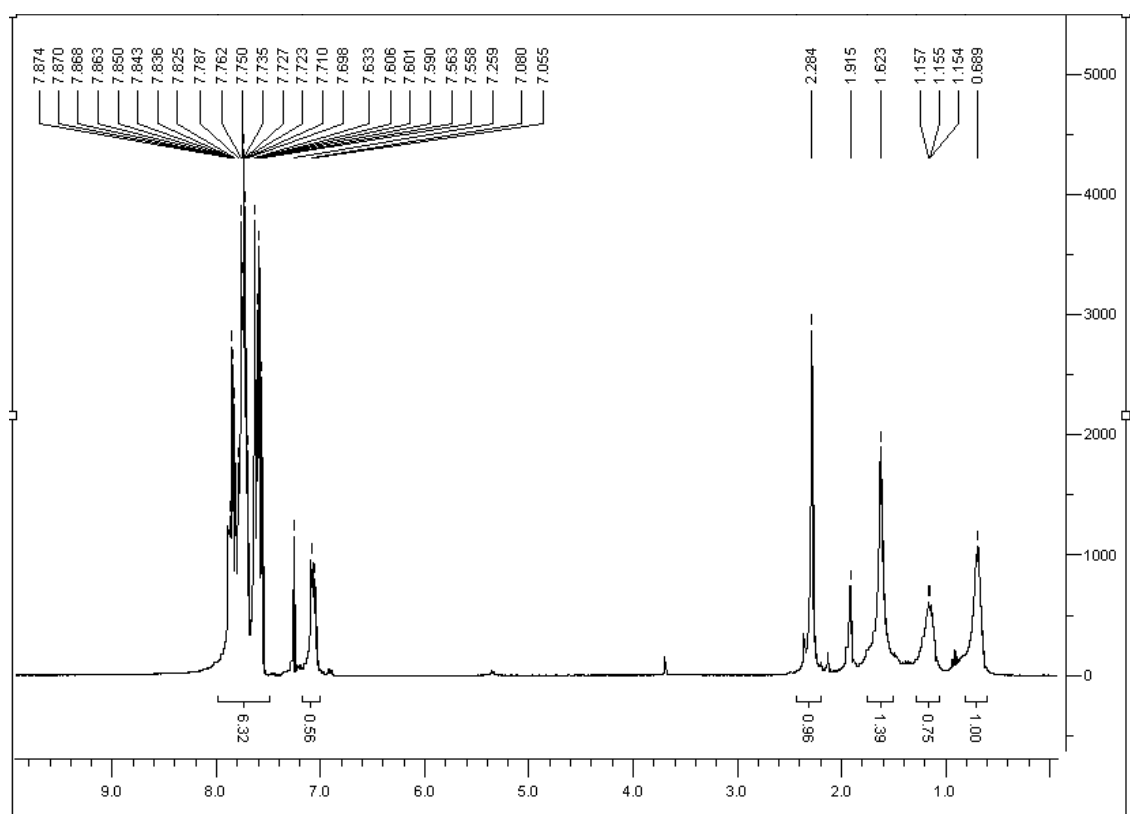
Espectro de RMN de ^{13}C de **4c** em CDCl_3 (75 MHz)



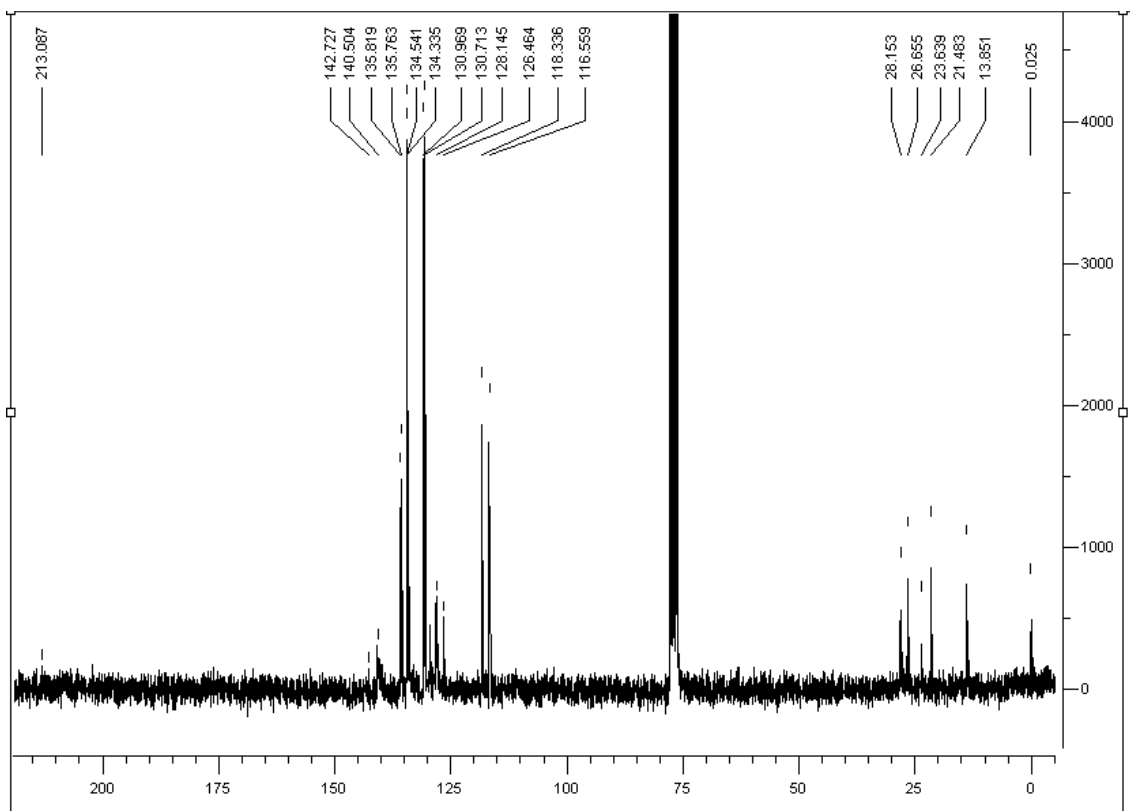
Espectro de RMN de ^1H de **4e** em CDCl_3 (200 MHz)



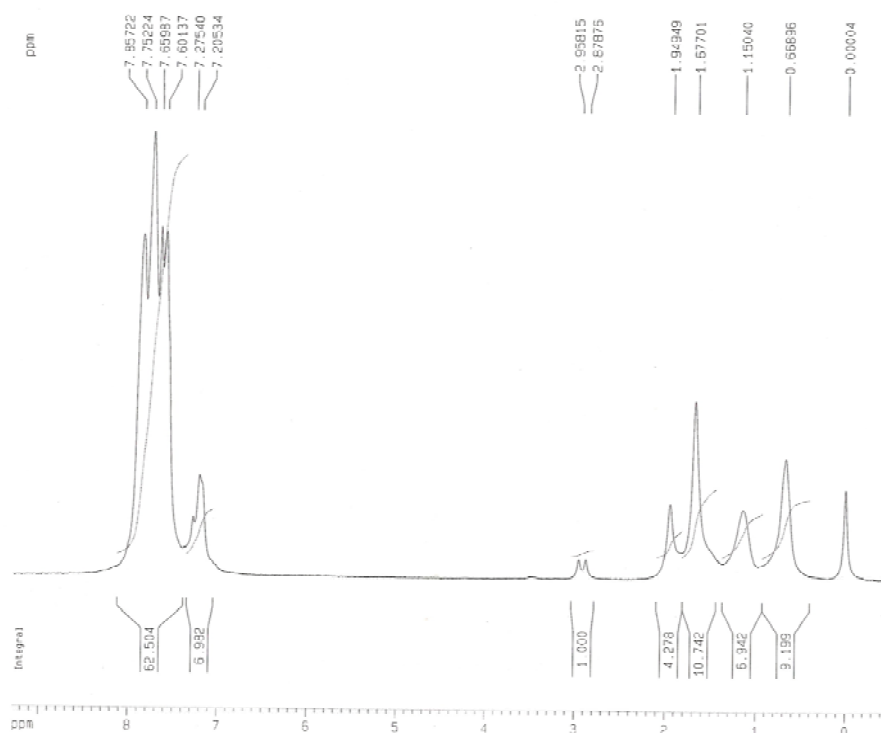
Espectro de RMN de ^{13}C de **4e** em CDCl_3 (50 MHz)



Espectro de RMN de ^1H de **4g** em CDCl_3 (300 MHz)



Espectro de RMN de ^{13}C de **4g** em CDCl_3 (50 MHz)



```

Current Data Parameters
NAME      F005030L
EXPNO    1
PROCNO   1

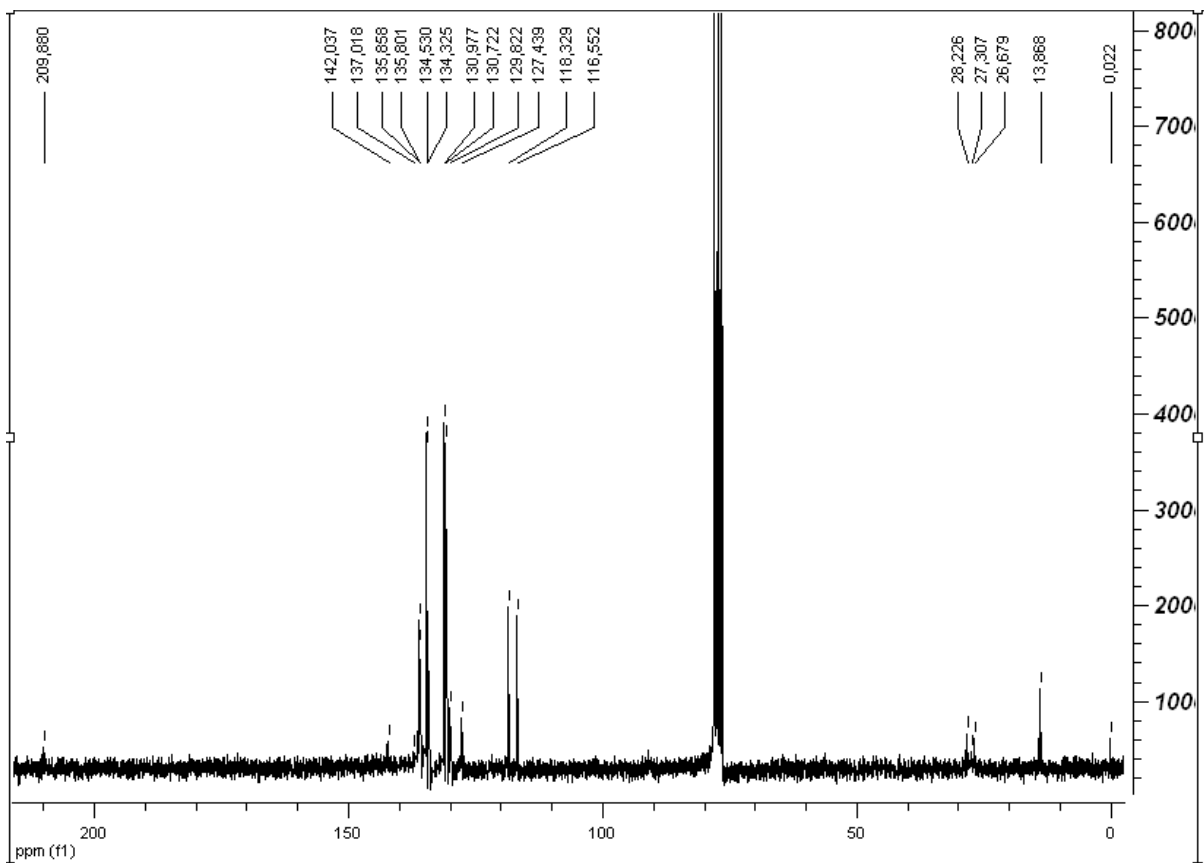
F2 - Acquisition Parameters
Date_    20080806
Time     8.51
INSTRUM  spect
PROBHD   5 mm Multinucl
PULPROG  zg30
TD        65536
SOLVENT  CDCl3
NS        16
DS        2
SWH       4139.073 Hz
FIDRES    0.053157 Hz
AQ        7.916985 sec
RG        287.4
DW        120.800 usec
DE        7.50 usec
TE        0.0 K
D1        1.00000000 sec
MCREST    0.00000000 sec
MCWRK    0.01500000 sec

***** CHANNEL f1 *****
NUC1      1H
P1        11.20 usec
PL1       2.00 dB
SFO1     200.1312359 MHz

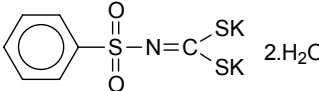
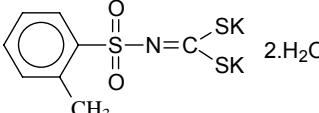
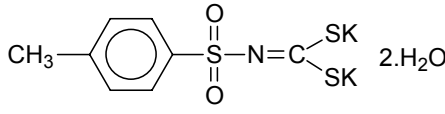
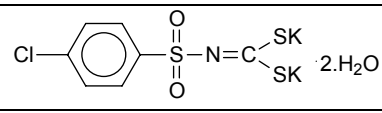
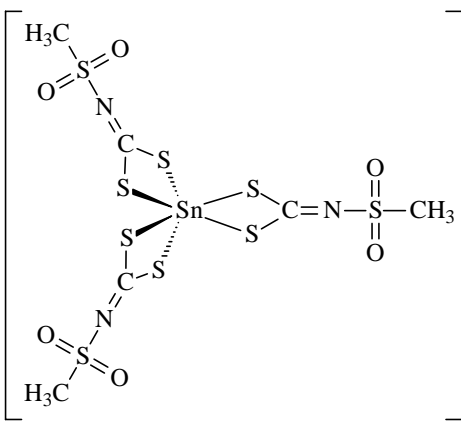
F2 - Processing parameters
SI        32768
SF        200.1299998 MHz
WDW       EM
SSB       0
LB        0.30 Hz
GB        0
PC        1.00

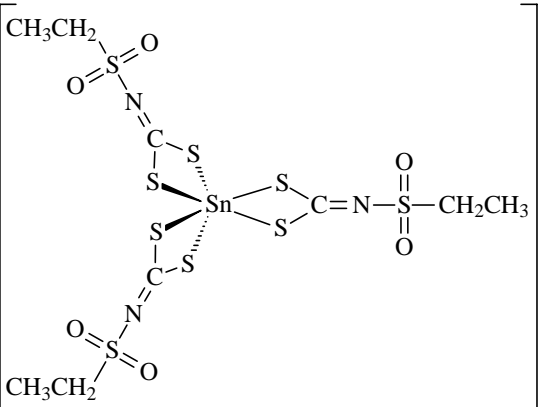
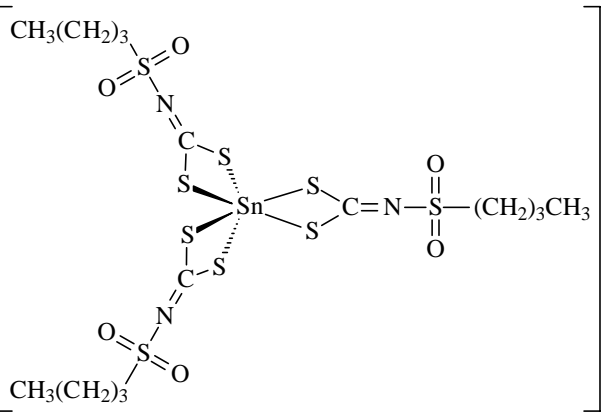
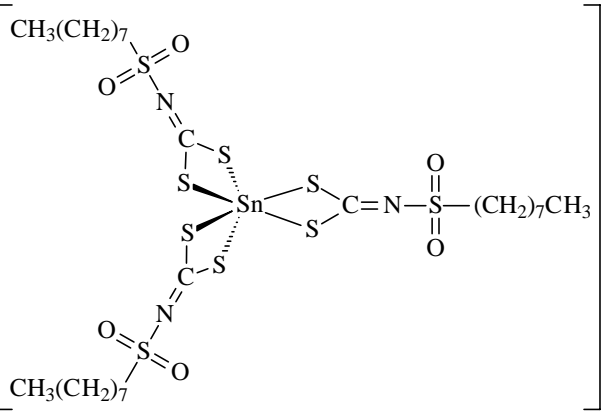
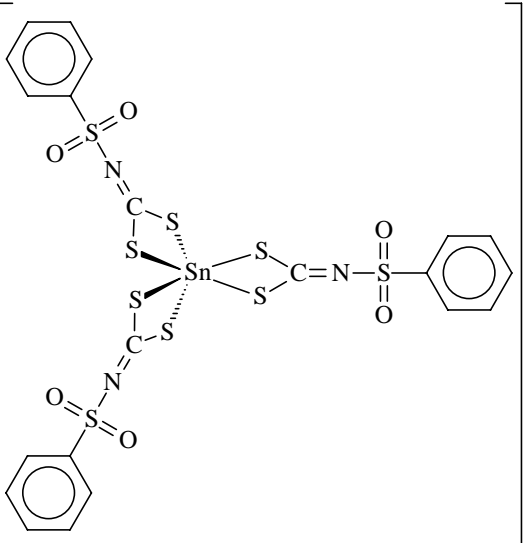
1D NMR plot parameters
CX        20.00 cm
CY        10.00 cm
FIP       9.290 ppm
F1        1859.16 Hz
F2        -0.523 ppm
PPMCH    0.49065 ppm/cm
HZCM     98.19369 Hz/cm
  
```

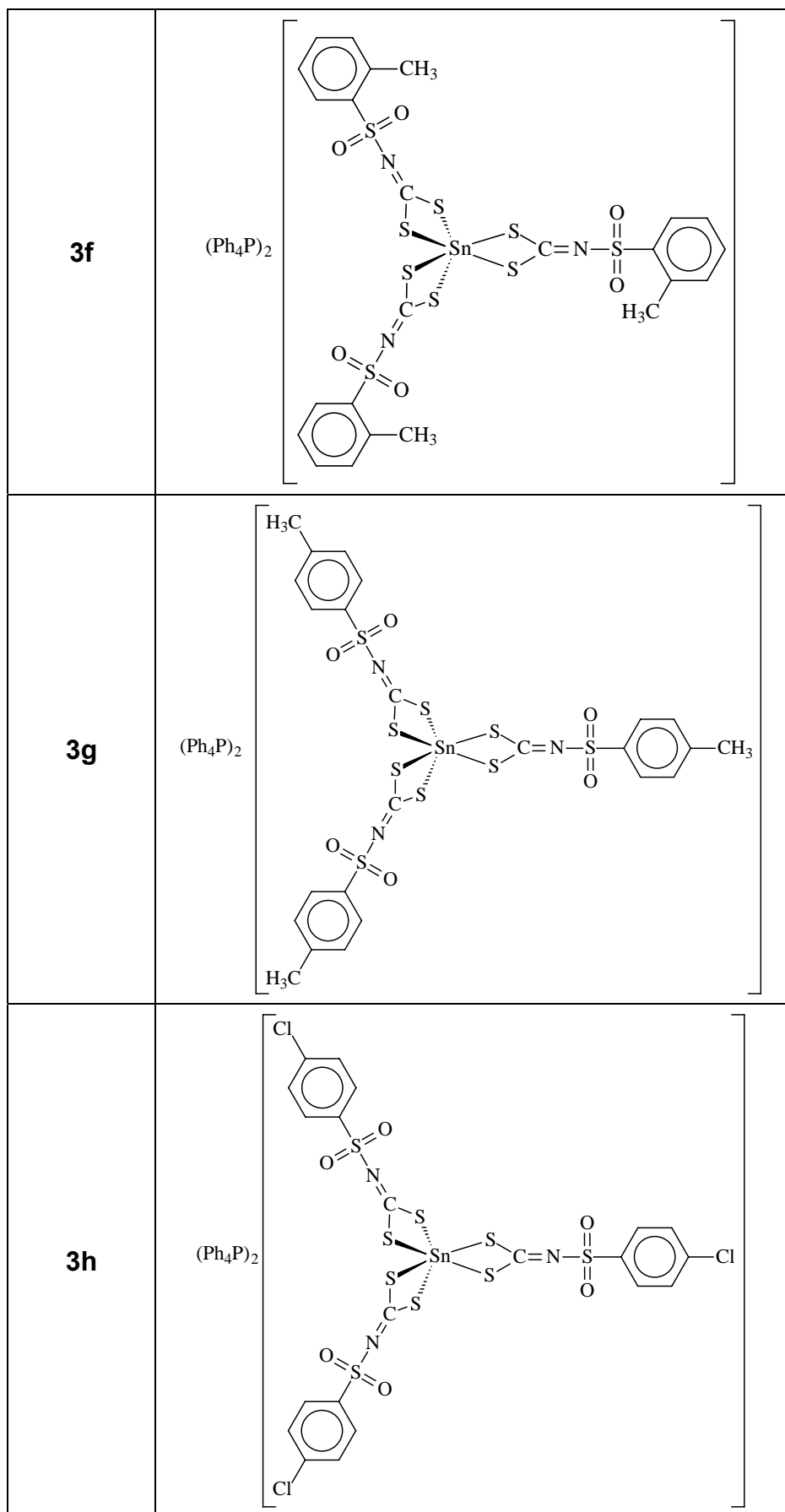
Espectro de RMN de ^1H de **4h** em CDCl_3 (200 MHz)

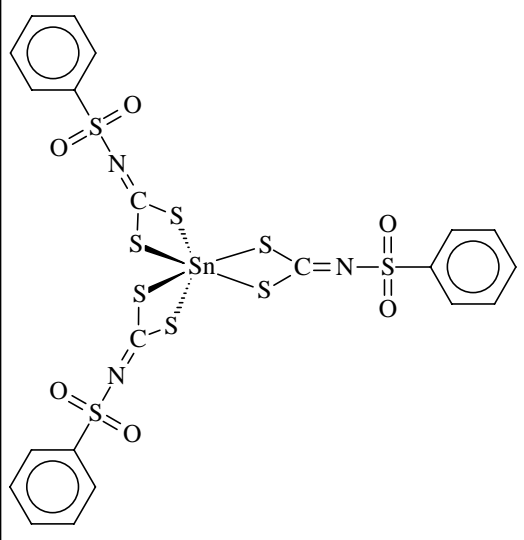
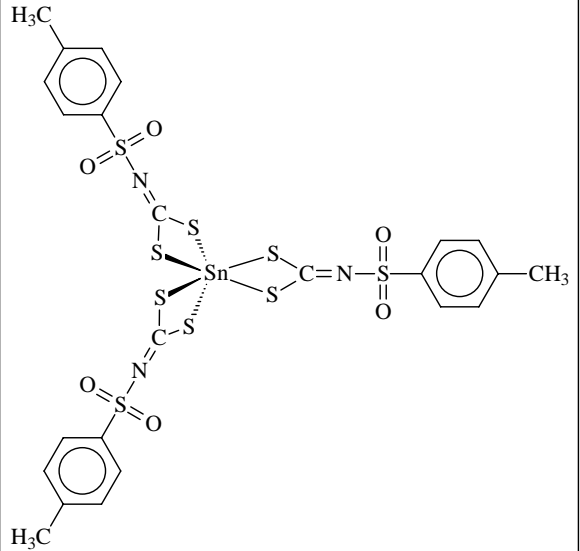
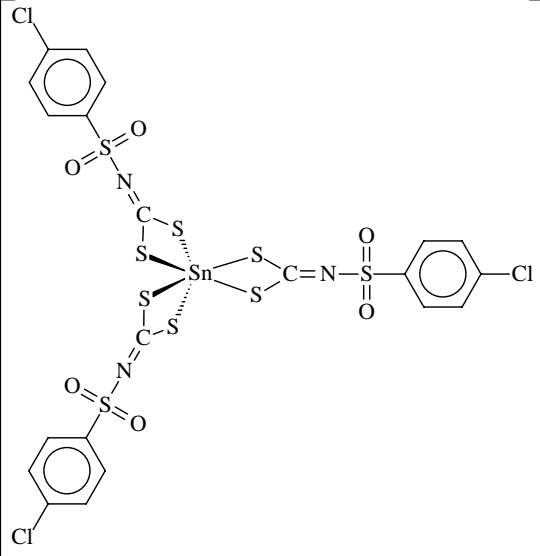


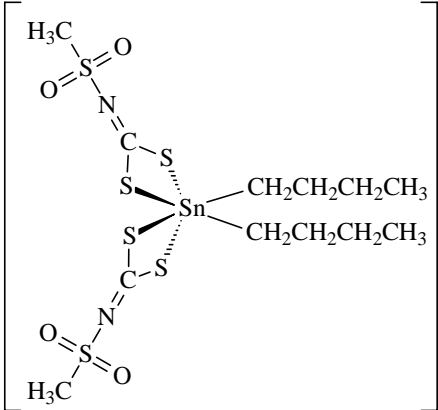
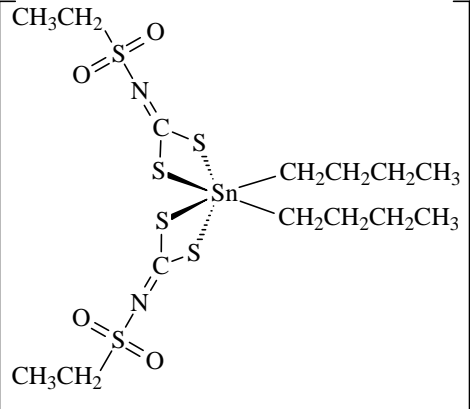
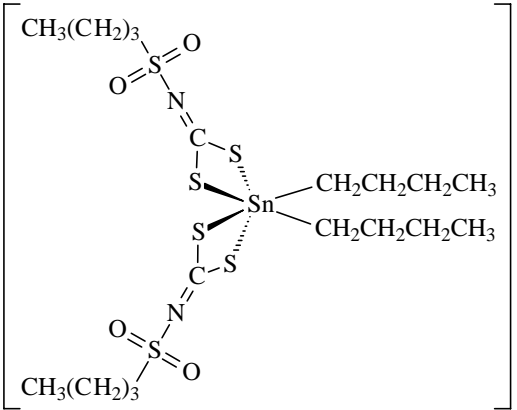
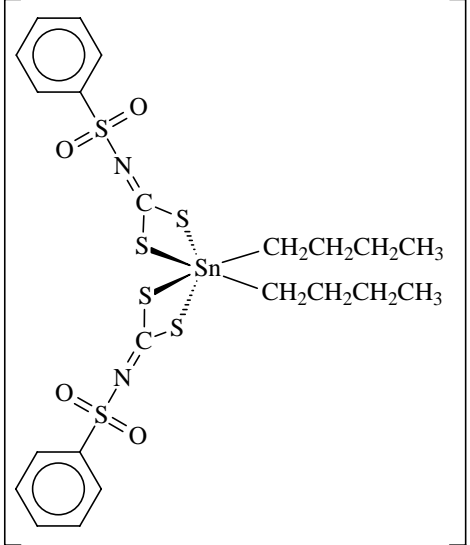
Espectro de RMN de ^{13}C de **4h** em CDCl_3 (50 MHz).

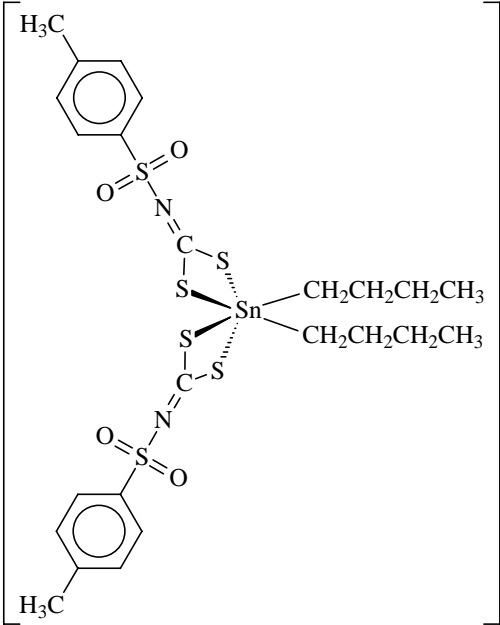
Códigos	Estrutura dos compostos
1b	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{NH}_2$
1c	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{NH}_2$
1d	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{NH}_2$
2a	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{N}=\overset{\text{SK}}{\text{C}}-\overset{\text{SK}}{\text{S}} \quad 2.\text{H}_2\text{O}$
2b	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{N}=\overset{\text{SK}}{\text{C}}-\overset{\text{SK}}{\text{S}} \quad 2.\text{H}_2\text{O}$
2c	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{N}=\overset{\text{SK}}{\text{C}}-\overset{\text{SK}}{\text{S}} \quad 2.\text{H}_2\text{O}$
2d	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{N}=\overset{\text{SK}}{\text{C}}-\overset{\text{SK}}{\text{S}} \quad 2.\text{H}_2\text{O}$
2e	
2f	
2g	
2h	
3a	

<p>3b</p>	<p>(Ph₄P)₂</p> 
<p>3c</p>	<p>(Ph₄P)₂</p> 
<p>3d</p>	<p>(Ph₄P)₂</p> 
<p>3e</p>	<p>(Ph₄P)₂</p> 



<p>3e'</p>	<p>(Bu₄N)₂</p> 
<p>3g'</p>	<p>(Bu₄N)₂</p> 
<p>3h'</p>	<p>(Bu₄N)₂</p> 

<p>4a</p>	<p>(Ph₄P)₂</p> 
<p>4b</p>	<p>(Ph₄P)₂</p> 
<p>4c</p>	<p>(Ph₄P)₂</p> 
<p>4e</p>	<p>(Ph₄P)₂</p> 

<p>4g</p>	<p>(Ph₄P)₂</p> 
<p>4h</p>	<p>(Ph₄P)₂</p> 