

RAFAEL CESAR RUSSO CHAGAS

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE COBRE
(II) E ESTANHO (IV) COM LIGANTES (N,S) E (N,N)
AMBIDENTADOS**

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

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2005

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

T

C433s
2005

Chagas, Rafael Cesar Russo, 1981-

Síntese e caracterização de complexos de cobre (II) e estanho (IV) com ligantes (N, S) e (N, N) ambidentados / Rafael Cesar Russo Chagas. – Viçosa : UFV, 2005.

xi, 209f. : il. ; 29cm.

Inclui anexos e bibliografia.

Orientador: José Roberto da Silveira Maia.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

1. Complexos metálicos. 2. Produtos químicos - Síntese.
3. Ligantes. I. Universidade Federal de Viçosa. II. Título.

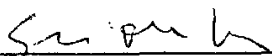
CDD 22.ed. 546.3

RAFAEL CESAR RUSSO CHAGAS

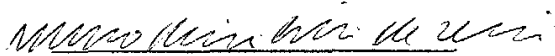
**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE COBRE
(II) E ESTANHO (IV) COM LIGANTES (N,S) E (N,N)
AMBIDENTADOS**

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


APROVADA: 29 de Julho de 2005.



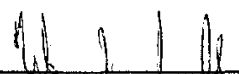
Prof. Elita Duarte Costa



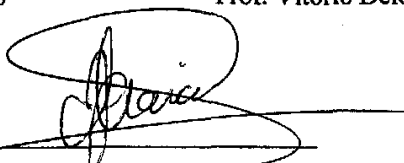
Prof. Marcelo Ribeiro Leite de Oliveira



Prof. Paulo Henrique Fidêncio



Prof. Vitorio Delogo de Castro



Prof. José Roberto da Silveira Maia

(Orientador)

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer em primeiro lugar a Deus por me ajudar nesta jornada. Aos meus pais, Jorge (*in memoriam*) e Onélia, pelo apoio e amor incondicional durante toda minha formação. Ao professor José Roberto da Silveira Maia, pela dedicação, paciência e amizade durante toda a graduação e durante todo o mestrado.

Gostaria de agradecer a Universidade Federal de Viçosa e a CAPES pela bolsa concedida.

Gostaria de agradecer também ao professor Luís Henrique Mendes da Silva pelo aconselhamento, não só a respeito do trabalho desenvolvido, mas sobre vários aspectos da vida. Gostaria de agradecer ao aluno de graduação Sidney pelo auxílio prestado na fase final da tese. Aos meus amigos Jorge, Kelly, Paulo, Wallace, William e a todos os outros que caminharam junto comigo.

Ao professor Marcelo Ribeiro Leite de Oliveira por nos fornecer o DMSO deuterado para o RMN de ^1H e ^{13}C .

Ao professor Carlos Alberto Lombardi Filgueiras pelo aconselhamento e a Leonice (UFRJ) pela realização do CHN.

A professora Vany Ferraz pelas análises no GPC e à Ivana S. Lula pelo RMN de ^{119}Sn .

Ao Professor Onkar Dev Dhingra e a Renata Lindemann pelos testes biológicos com as bases de Schiff.

Agradeço também a Priscila de Paula, pelo companheirismo e compreensão durante o período do desenvolvimento deste trabalho.

ÍNDICE

RESUMO.....	vii
ABSTRACT.....	viii
LISTA DE FIGURAS.....	ix
LISTA DE TABELAS.....	x
LISTA DE ABREVIATURAS.....	xii
INTRODUÇÃO.....	1
MATERIAIS E MÉTODOS.....	13
1. Gás.....	14
2. Vidrarias.....	14
3. Reagentes.....	14
4. Solventes.....	15
5. Equipamentos.....	15
5.1. Análise Elementar.....	15
5.2. Espectroscopia no Infravermelho.....	15
5.3. RMN de ^1H , ^{13}C e ^{119}Sn	15
5.4. Ponto de Fusão.....	16
5.5. Calorimetria Diferencial Exploratória.....	16
5.6. Análise Termogravimétrica.....	16
5.7. Cromatografia por Exclusão de Tamanho.....	17
5.8. Espectroscopia Eletrônica.....	17
REFERÊNCIAS.....	18

CAPÍTULO 1.....	19
COMPOSTOS DERIVADOS DE MERCAPTOPYRIMIDILALCANOS COM ORGANOESTÂNICOS E SnCl ₄	
A. Introdução.....	20
B. Parte Experimental.....	21
1. Síntese do bis(2-mercaptopyrimidil)metano.....	21
1.1. Síntese do [Sn ₂ Cl ₂ Ph ₆ (C ₉ H ₈ N ₄ S ₂)]......	21
1.2. Síntese do [Sn ₂ Cl ₄ Ph ₄ (C ₉ H ₈ N ₄ S ₂)]......	22
1.3. Síntese do [Sn ₂ Cl ₆ Ph ₂ (C ₉ H ₈ N ₄ S ₂)]......	23
1.4. Síntese do [Sn ₂ Cl ₈ (C ₉ H ₈ N ₄ S ₂)]......	24
2. Síntese do bis(2-mercaptopyrimidil)etano.....	25
2.1. Síntese do [Sn ₂ Cl ₂ Ph ₆ (C ₁₀ H ₁₀ N ₄ S ₂)]......	25
2.2. Síntese do [Sn ₂ Cl ₄ Ph ₄ (C ₁₀ H ₁₀ N ₄ S ₂)]......	26
2.3. Síntese do [Sn ₂ Cl ₆ Ph ₂ (C ₁₀ H ₁₀ N ₄ S ₂)]......	26
2.4. Síntese do [Sn ₂ Cl ₈ (C ₁₀ H ₁₀ N ₄ S ₂)]......	27
3. Síntese do bis(2-mercaptopyrimidil)hexano.....	28
3.1. Síntese do [SnClPh ₃ (C ₁₄ H ₁₈ N ₄ S ₂)]......	29
3.2. Síntese do [Sn ₂ Cl ₂ Ph ₆ (C ₁₄ H ₁₈ N ₄ S ₂)]......	29
3.3. Síntese do [Sn ₂ Cl ₄ Ph ₄ (C ₁₄ H ₁₈ N ₄ S ₂)]......	30
3.4. Síntese do [Sn ₂ Cl ₆ Ph ₂ (C ₁₄ H ₁₈ N ₄ S ₂)]......	30
3.5. Síntese do [Sn ₂ Cl ₈ (C ₁₄ H ₁₈ N ₄ S ₂)]......	31
C. Resultados e Discussão.....	33
1. Espectroscopia no Infravermelho.....	33
2. Ressonância Magnética Nuclear de ¹ H, ¹³ C e ¹¹⁹ Sn.....	40
D. Conclusão.....	47
E. Referências.....	48

CAPÍTULO 2.....	49
COMPOSTOS DERIVADOS DA N,N'-BIS-PIRIDIN-2-ILMETILENO-ETANO-1,2-DIAMINA COM ORGANOESTÂNICOS E SnCl ₄	
A. Introdução.....	50
B. Parte Experimental.....	51
1. Síntese da N,N'-bis-piridin-2-ilmetileno-etano-1,2-diamina.....	51
1.1. Síntese do [SnPh ₃ (C ₁₄ H ₁₄ N ₄)]Cl.....	52
1.2. Síntese do [Sn ₂ Cl ₄ Ph ₄ (C ₁₄ H ₁₄ N ₄)].....	52
1.3. Síntese do [Sn ₂ Cl ₆ Ph ₂ (C ₁₄ H ₁₄ N ₄)].....	53
1.4. Síntese do [Sn ₂ Cl ₈ (C ₁₄ H ₁₄ N ₄)].....	54
C. Resultados e Discussão.....	55
1. Cromatografia de Exclusão de Tamanho.....	55
2. Espectroscopia no Infravermelho.....	56
3. Ressonância Magnética Nuclear de ¹ H, ¹³ C e ¹¹⁹ Sn.....	60
4. Análise Termogravimétrica.....	63
5. Calorimetria Diferencial Exploratória.....	65
D. Conclusão.....	67
E. Referências.....	69
APÊNDICES.....	70
Apêndice A- Reação entre os ligantes MPM e MPE com CuCl ₂ .H ₂ O e Cu(H ₃ CCOO) ₂ .H ₂ O.....	71
A.1. Introdução.....	71
A.2. Parte Experimental.....	72
1. Síntese do [CuCl ₂ (C ₉ H ₈ N ₄ S ₂)] _n	72
2. Síntese do [Cu(H ₃ CCOO) ₂ (C ₉ H ₈ N ₄ S ₂)].....	72
3. Síntese do [CuCl ₂ (C ₁₀ H ₁₀ N ₄ S ₂)].....	72

A.3. Resultados e Discussão.....	74
1. Espectroscopia no Infravermelho.....	74
2. Espectroscopia Eletrônica.....	76
3. Cromatografia por Exclusão de Tamanho.....	77
A.4. Conclusão.....	79
A.5. Referências.....	80
Apêndice B- Reações com SnCIPh ₃	81
B.1. Procedimento de reação entre o SnCIPh ₃ e o MPH utilizando AgNO ₃	81
B.1.1. Procedimento de reação entre o SnCIPh ₃ e o MPH utilizando AgNO ₃	81
B.2. Procedimento de reação entre SnCIPh ₃ com o MPH em solventes polares com aquecimento.....	82
B.3. Procedimento de reação entre SnCIPh ₃ com o MPH utilizando o derivado organoestânico fundido.....	83
Apêndice C- Dados de Viscosidade.....	84
Apêndice D- Valores encontrados para o ¹¹⁹ Sn RMN e para o Acoplamento C-Sn dos Precursores Organoestânicos utilizados.....	85
Apêndice E- Teste biológico do N,N'-bis-piridin-2-il-metileno-etano-1,2-diamina.....	86
Apêndice F- Solubilidade dos Novos Compostos Sintetizados.....	90
Apêndice G- Espectro de alguns compostos obtidos.....	91

RESUMO

CHAGAS, Rafael César Russo, M.S., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2005.
Síntese e Caracterização de Complexos de Cobre(II) e Estanho(IV) Com Ligantes (N,S) e (N,N) Ambidentados. Orientador: José Roberto da Silveira Maia.
Conselheiros: Luis Henrique Mendes da Silva e Carlos Alberto Lombardi Filgueiras.

Este trabalho envolveu a síntese e caracterização de novos compostos derivados de reações entre organoestânicos, SnCl_4 , CuCl_2 e $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ com os ligantes bis-(2-mercaptopirimidil) alcanos de fórmula geral $\text{pymS}-(\text{CH}_2)_n\text{-Spym}$ ($n = 1, 2, 6$) e, a base de Schiff N, N'-bis-piridin-2-il-metileno-etano-1,2-diamina de fórmula $\text{pyCN}-(\text{CH}_2)_2\text{-NCpy}$. Os compostos foram caracterizados via Espectroscopia no Infravermelho, ^1H , ^{13}C , ^{119}Sn RMN e Espectroscopia Eletrônica, Cromatografia por Exclusão Molecular (GPC), Termogravimetria (TG), Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC), Microanálise e Ponto de fusão. Os produtos derivados da reação entre o SnClPh_3 ou SnCl_2Ph_2 com o $\text{pymS}-(\text{CH}_2)_n\text{-Spym}$ são pentacoordenados os quais tem o metal formando uma ligação via o átomo de enxofre no primeiro e no segundo. O mesmo não ocorreu nas reações entre o SnCl_3Ph e SnCl_4 com estes ligantes, onde o metal encontra-se hexacoordenado e quelatado via os átomos de enxofre e nitrogênio. A reação entre o SnClPh_3 com o $\text{pyCN}-(\text{CH}_2)_2\text{-NCpy}$ originou um complexo pentacoordenado no estado sólido bem como em solução via o nitrogênio azo. Os derivados envolvendo os precursores SnCl_2Ph_2 , SnCl_3Ph e SnCl_4 são hexacoordenados em solução formando ligações via os nitrogênios azo e piridínico do ligante. A cromatografia por exclusão molecular (GPC) sugere uma pequena polimerização dos derivados da reação entre o SnCl_2Ph_2 , e o SnCl_4 com a base de Schiff $\text{pyCN}(\text{CH}_2)_2\text{NCpy}$. As reações entre os precursores de cobre(II) com o $\text{pymS}-(\text{CH}_2)_n\text{-Spym}$ ($n = 1, 2$) levou a formação de novos compostos nos quais o metal encontra-se coordenado via o átomo de enxofre e o átomo de cloro. A análise por exclusão molecular mostrou a formação de um polímero de massa molecular média de 41511 g/mol resultante da reação entre o CuCl_2 e o $\text{pymS}-(\text{CH}_2)_n\text{-Spym}$. Entretanto, a reação com o $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ não levou a formação de polímeros. Infelizmente nenhuma evidência segundo a mesma técnica até o momento pôde ser inferida para o derivado entre o CuCl_2 com o $\text{pymS}-(\text{CH}_2)_2\text{-Spym}$. De uma maneira geral a acidez dos precursores de estanho influíram no modo de coordenação com o $\text{pymS}-(\text{CH}_2)_n\text{-Spym}$ ($n = 1, 2, 6$) preferindo a quelatação com o aumento da acidez. Para os derivados do cobre, a preferência para coordenação ocorreu via o átomo de enxofre.

ABSTRACT

CHAGAS, Rafael César Russo, M.S., Universidade Federal de Viçosa, July 2005. **Synthesis and Characterization of Copper(II) and Tin(IV) complexes with (N,S) and (N,N) ambidentate Ligands.** Adviser: José Roberto da Silveira Maia. Committee Members: Luis Henrique Mendes da Silva and Carlos Alberto Lombardi Filgueiras.

The achievement in this work concerns the synthesis and characterization of novel compounds derivatives of organotin, SnCl_4 , CuCl_2 and $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ with bis-(2-mercaptopyrimidil)alkanes of general formula $\text{pymS}-(\text{CH}_2)_n\text{-Spym}$ ($n = 1, 2, 6$) and, the Schiff base $\text{N,N}'$ -bis-pyridin-2-yl-methylene-ethane-1,2-diamine, $\text{pyCN}-(\text{CH}_2)_2\text{-NCpy}$. The resulting products were characterized by Infrared, ^1H , ^{13}C , ^{119}Sn NMR and, Electronic Spectroscopy. In addition, Gel Permeation Chromatography (GPC) Thermogravimetry (TG), Melting point, Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Microanalysis. The derivative compounds of reaction between SnClPh_3 as well as SnCl_2Ph_2 and $\text{pymS}-(\text{CH}_2)_n\text{-Spym}$ have 5-fold coordination whereas the tin atom is bound through sulphur in the former and in the latter. The same did not happen by reacting SnCl_3Ph and SnCl_4 with those ligands where the metal is 6-coordinated forming a chelate through sulphur and nitrogen atoms. The reaction between SnClPh_3 and $\text{pyCN}-(\text{CH}_2)_2\text{-NCpy}$ have given a 5-fold coordination compound in solid state as well as in solution through the azo nitrogen. The derivatives of SnCl_2Ph_2 , SnCl_3Ph and SnCl_4 , however, have 6-fold coordination in solution with the metal bound to the azo nitrogen as well as to the pyridine moiety of the ligand. In addition, the resulting data obtained by DSC have pointed out a degree of polymerization involving the derivatives of reaction between SnCl_2Ph_2 as well as SnCl_4 and the Schiff base $\text{pyCN}-(\text{CH}_2)_2\text{-NCpy}$. The chemical reaction involving the copper(II) precursors and $\text{pymS}-(\text{CH}_2)_n\text{-Spym}$ ($n = 1, 2$) has afforded new compounds in which the metal is bound to the sulphur and chloride moiety. The gel permeation chromatography has given evidence for a polymer formation with an average molar mass of 41511 g/mol as result of reaction between CuCl_2 and $\text{pymS}-(\text{CH}_2)_n\text{-Spym}$. However, the reaction involving $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ did not achieve polymerization. Unfortunately no evidence of polymer formation has been accomplished by the same technique on the reaction product derivative of CuCl_2 and $\text{pymS}-(\text{CH}_2)_2\text{-Spym}$. As a general fact, the acidity of the tin precursors seems to have an influence on the coordination of those towards $\text{pymS}-(\text{CH}_2)_n\text{-Spym}$ ($n = 1, 2, 6$) whereas the chelation is favored with the increase of the acid character. Nevertheless the copper derivatives have shown a preference of bonding the sulphur atom.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Estrutura parcial do complexo $[\text{Cd}(\text{L1})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_2$ onde $\text{L1} = 2,5\text{-bis}(4\text{-piridil})\text{-}1,3,4\text{-oxadiazol}$	7
Figura 2	Estrutura do composto $[\text{Cu}_2(\text{OOCCH}_3)_4(4,4'\text{-bpy})]_n \cdot \text{DMF}$ onde $4,4'\text{-bpy} = 4,4'\text{-bipiridina}$	8
Figura 3	Esquema da síntese dos ligantes derivados da 2-mercaptopirimidina.....	20
Figura 4	Esquema da síntese dos complexos derivados dos mercaptopirimidilalcanos.....	20
Figura 5	Estruturas propostas dos ligantes sintetizados: A- MPM. B- MPE. C- MPH.....	34
Figura 6	Possíveis isômeros para o composto 4	36
Figura 7	Estrutura proposta para os compostos sintetizados derivados da reação entre SnCl_2Ph_2 e $\text{pymS}-(\text{CH}_2)_n\text{-Spym}$ onde $n = 1, 2$ e 6	39
Figura 8	Estrutura proposta para o composto 4 derivado da reação entre o SnCl_4 e o ligante MPM.....	44
Figura 9	Estruturas propostas para os compostos (A = composto 3 , B = composto 7 e 12) derivado das reações entre o SnCl_3Ph e os ligantes.....	45
Figura 10	Esquema da síntese dos complexos derivados da $\text{N,N}'\text{-bis-piridin-}2\text{-ilmetileno-etano-}1,2\text{-diamina}$	50
Figura 11	Estrutura proposta para o composto 14 derivado da reação entre o SnClPh_3 e o pmea.....	57
Figura 12	Estrutura proposta para o composto 15 derivado da reação entre o SnCl_2Ph_2 e o pmea.....	58
Figura 13	Possíveis estruturas para o composto 16 derivado do pmea e do SnCl_3Ph	56
Figura 14	Esquema da síntese dos complexos derivados dos mercaptopirimidilalcanos com CuCl_2 e $\text{Cu}(\text{H}_3\text{CCOO})_2$	71
Figura 15	Estrutura propostas para os compostos : A- 18 , B- 19	75
Figura 16	Cromatograma obtido para o composto 18 em DMF.....	77
Figura 17	Cromatograma obtido para o composto 18 em DMSO.....	78
Figura 15	Cromatograma obtido para o composto 19 em DMF.....	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Análise Elementar e Ponto de Fusão do MPM e dos seus derivados.....	24
Tabela 2	Análise Elementar e Ponto de Fusão do MPE e dos seus derivados.....	28
Tabela 3	Análise Elementar e Ponto de Fusão do MPH e dos seus derivados.....	32
Tabela 4	Dados da Espectroscopia no infravermelho para o MPM e seus derivados.....	33
Tabela 5	Dados da Espectroscopia no infravermelho para o MPE e seus derivados.....	35
Tabela 6	Dados da Espectroscopia no infravermelho para o MPH e seus derivados.....	38
Tabela 7	Dados de RMN de ^1H , ^{13}C e ^{119}Sn (em ppm) para os compostos derivados do MPM.....	41
Tabela 8	Dados de RMN de ^1H , ^{13}C e ^{119}Sn (em ppm) para os compostos derivados do MPE.....	43
Tabela 9	Dados de RMN de ^1H , ^{13}C e ^{119}Sn (em ppm) para os compostos derivados do MPH.....	46
Tabela 10	Análise Elementar e Ponto de Fusão dos derivados do pmea	54
Tabela 11	Massa Molecular Média e grau de polidispersidade dos compostos derivados do pmea	55
Tabela 12	Dados da Espectroscopia no infravermelho para o pmea e seus derivados.....	56
Tabela 13	Dados de RMN de ^1H e ^{13}C (em ppm) para os compostos sintetizados.....	61
Tabela 14	Dados de RMN de ^{119}Sn para os compostos sintetizados.....	63
Tabela 15	Análise Elementar e Ponto de Fusão dos compostos derivados do MPM e do MPE com CuCl_2 e $\text{Cu}(\text{H}_3\text{CCOO})_2$	73
Tabela 16	Dados da Espectroscopia no infravermelho para o MPM, o MPE e para os seus derivados com o CuCl_2 e o $\text{Cu}(\text{H}_3\text{CCOO})_2$	74
Tabela 17	Valores de ^{119}Sn RMN para os precursores organoestânicos.....	85
Tabela 18	Valores de $J(\text{C-Sn})$ para os precursores organoestânicos.....	85

Tabela 19	Efeito do pmea sobre o crescimento do fungo <i>Colletotrichum gloesporioides</i> isolado de mamão.....	88
Tabela 20	Efeito do pmea sobre o crescimento do fungo <i>Colletotrichum musae</i> isolado de banana.....	88

LISTA DE ABREVIATURAS

C_p	Capacidade Térmica a pressão constante
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
DSC	Calorimetria Diferencial Exploratória
GPC	Cromatografia por Exclusão Molecular
nJ	Acoplamento de ordem n
m	Multiplete
MPM	bis(2-mercaptopirimidil)metano
MPE	bis(2-mercaptopirimidil)etano
MPH	bis(2-mercaptopirimidil)hexano
M_n	Massa Molecular Média Numérica
M_w	Massa Molecular Média Mássica
Pmea	N,N'-bis-piridin-2-il-metileno-etano-1,2-diamina
Ph	Fenil
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
TG	Termogravimetria
δ	Deslocamento Químico
η_{red}	Viscosidade Reduzida

INTRODUÇÃO

O estanho é o 48° elemento em abundância na crosta terrestre. Seus compostos são conhecidos e utilizados pela humanidade desde a antigüidade [1].

Compostos de Estanho apresentam uma química singular do ponto de vista do número de coordenação, que pode variar de dois a sete. Seus compostos apresentam várias aplicações tecnológicas tais como estabilizantes de polímeros, agentes biocidas, catalisadores em diversas reações e como agentes antitumorais [2].

O efeito biocida dos compostos organoestânicos de fórmula geral R_nSnX_{4-n} , onde R é um substituinte orgânico, X é um halogênio e n varia de 0 a 4, está diretamente ligado ao número n e à natureza dos grupos substituintes R e X sendo que os organoestânicos com n igual a três possuem o maior efeito biológico e são os mais usados comercialmente[3,4]. Entretanto, compostos onde o grupo R é um radical alquila como metil, propil ou n-butil não são utilizados como fungicidas ou acaricidas, em parte devido sua elevada fitotoxicidade e ao fato de apresentarem atividade biológica em mamíferos [3].

A possível causa da toxicidade dos organoestânicos se deve a alta afinidade do estanho por grupos mercaptanos em enzimas bloqueando então o sítio ativo. Além disso, os átomos de enxofre tiólico e os átomos de nitrogênio heterocíclico em hemoglobinas de ratos e gatos são conhecidos por coordenar com centros estânicos [5].

Para a caracterização de compostos organoestânicos são comumente utilizadas técnicas como a espectroscopia Mössbauer de ^{119}Sn , ressonância magnética nuclear de ^1H , ^{13}C e ^{119}Sn , difração de raios X, espectroscopia no infravermelho, entre outros.

Bases de Schiff são compostos onde se encontram uma ou mais ligações duplas entre átomos de carbono e nitrogênio. Desde o trabalho de Ettlíng, Schiff e Pfeiffer, complexos metal-quelato com bases de Schiff têm sido um dos mais importantes modelos estereoquímicos na química de coordenação, devido à facilidade de preparação, diversidade e variabilidade estrutural [6,7].

Uma grande quantidade de informações a respeito das propriedades de bases de Schiff sintéticas de potencial interesse biológico também têm sido descobertas durante os últimos anos. A aplicação destes compostos em reações catalíticas também tem sido amplamente considerada [6,7].

Segundo PETTINARI [4], a força aceptora de pares de elétrons dos derivados de estanho R_nSnX_{4-n} decresce na ordem: $SnX_4 > RSnX_3 > R_2SnX_2 > R_3SnX$ ($X = NCS \sim F > Cl > Br > I$, $R = Ph > Me > Et > Pr > Bu > Oct$).

O composto $[Ph_2SnCl_2(ACCCD)]$ (1'-amino-1'-ciclohexil2-ciclohexilidenoamino-1-ciclohexeno-1-ditiocarboxilato) exibe uma banda em 1570 cm^{-1} , atribuída ao estiramento da ligação C=N no espectro de infravermelho. Esta frequência está deslocada de 10 cm^{-1} em relação ao ligante livre em 1580 cm^{-1} indicando uma coordenação via o nitrogênio. Outra banda em 1235 cm^{-1} foi atribuída ao estiramento da ligação C=S estando deslocada de 15 cm^{-1} em relação ao ligante livre. Para este composto as bandas em 365 e 280 cm^{-1} foram atribuídas às ligações Sn-S e Sn-C respectivamente [8].

Para complexos entre óxido de trifenilestanho, cloretos de dimetilestanho, dibutilestanho e trifenilestanho com 2-mercaptobenzotiazol (Hmbzt), 5-cloro-2-mercaptobenzotiazol (Hcmbzt), 3-metil-2-mercaptobenzotiazol (mmbzt) e ácido 2-mercapto-nicotínico (Hmna) as bandas

em 1410-1585 e 1330-1240 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento da ligação CN e, em 1100-1005 cm^{-1} e 950-640 cm^{-1} , ao estiramento da ligação CS, freqüências abaixo daquelas encontradas para o ligante livre. As bandas em 380-395 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento da ligação Sn-S [9].

O composto $[\text{SnPh}_2(\text{L})]$ (L= tiosemicarbazona salicilaldeído) não apresenta deslocamento na posição da banda correspondente ao estiramento da ligação C=N no espectro de infravermelho, apesar da coordenação via nitrogênio comprovada pela difração de raios-X, porém um pequeno deslocamento para baixa freqüência na ligação C=S. A freqüência da ligação C-O neste complexo deslocou-se para freqüências ligeiramente mais altas que no ligante livre. Este comportamento é típico para a tiosemicarbazona salicilaldeído quando ela forma ligação com o metal via N, S e O. Novas bandas na região de 400-300 cm^{-1} foram atribuídas ao estiramento das ligações Sn-N e Sn-S[10].

Para o composto $[\text{SnMe}_2\text{X}_2(\text{Hmimt})]$ (X = Cl, Br; Hmimt= 1-metil-2(3H)-imidazolintiona), bandas em 340 e 350 cm^{-1} foram atribuídas a ligação Sn-S [11].

Outros organoestânicos derivados dos ligantes 1-metil-imidazolin-2(3H)-tiona (Hmimt) e imidazolin-2(1,3H)-tiona (Himt) com SnMeCl_3 , SnBuCl_3 , SnPh_3Cl , SnMe_2Cl_2 e SnCl_4 apresentam novas bandas na região de 400-300 cm^{-1} indicando a formação da ligação Sn-S. Os compostos $[\text{SnMeCl}_3(\text{Hmimt})]_2$, $[\text{SnBuCl}_3(\text{Hmimt})]_2$, $[\text{SnMeCl}_3(\text{Himt})]_2$ e $\text{SnCl}_4(\text{Himt})_2$ também apresentam bandas em 330-300 cm^{-1} atribuídas a ligação Sn-Cl terminal [12].

Compostos resultantes da reação entre derivados di- e triorganoestânicos com o ligante 2-mercapto-6-nitrobenzotiazol apresentam

deslocamento da banda vibracional da ligação C=N para baixas frequências indicando coordenação via nitrogênio heterocíclico. Frequências na região de 488-448 cm^{-1} e 346-265 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento das ligações Sn-N e Sn-S, respectivamente [13]. Entretanto, para complexos entre SnX_4 (onde X= Cl, I) e derivados do ácido 2-mercaptopiridino-5-carboxílico o deslocamento da frequência relativa à ligação CN ocorreu para energias mais altas em comparação com aquelas do ligante livre [14].

Quando o centro metálico coordena-se ao átomo de nitrogênio das bases de Schiff espera-se que a energia vibracional da ligação C=N seja deslocada para frequências menores, indicando que a ligação foi enfraquecida pela doação dos elétrons do nitrogênio para o metal. Entretanto encontram-se na literatura alguns exemplos de compostos como o cloreto de bis-*N*-aril-5-bromo-salicilaldiminato ferro(III) substituído e μ -dicloro-bis-cloro-*N*-aril-5-bromo-salicilaldiminato ferro(III) substituído onde o deslocamento é observado para frequências maiores. Esta diferença foi atribuída a um caráter ácido de Lewis maior no íon ferro (III); então, a hibridização do nitrogênio azometino muda para uma maior contribuição enol-imina na coordenação [6].

Um aumento na frequência de estiramento $\nu_{\text{C=N}}$ foi observada quando algumas bases de Schiff reagem com ácidos de Lewis, como o trifluoreto de boro, levando a uma mudança na hibridização do nitrogênio azometino. Este resultado foi confirmado por cálculos *ab initio* [6].

Os deslocamentos químicos para o RMN de ^{119}Sn são influenciados por diversos fatores como aumento no número de coordenação, interação soluto-solvente, auto-associação, natureza e conformação dos ligantes sendo que mudança na posição do deslocamento químico para campo alto indica uma

maior blindagem do átomo de estanho devido a um aumento na densidade eletrônica em torno do metal. A faixa de valores de RMN de estanho para compostos penta e hexacoordenado é de -90 a -330 ppm e -125 a -515 ppm respectivamente para organoestânicos em soluções de clorofórmio [15].

Para o composto $[\text{SnPh}_2(\text{L})]$ (L = tiosemicarbazona salicilaldeído) foi encontrado um valor de ^{119}Sn RMN de -235,4 ppm em CHCl_3 , valor típico para compostos pentacoordenados [10].

Já os compostos $[\text{SnMe}_2\text{X}_2(\text{Hmimt})]$ (X = Cl, Br; Hmimt= 1-metil-2(3H)-imidazolintiona) apresentaram sinal de ^{119}Sn RMN em 22,0 e 19,2 ppm. Apesar destes valores estarem fora da faixa normalmente encontrada para compostos pentacoordenados, esta geometria foi confirmada pela difração de raios-X [11].

O composto $[\text{SnBuCl}_3(\text{Hmimt})]_2$ apresentou um sinal em -193,7 em CDCl_3 sugerindo um composto pentacoordenado e um sinal em -460,0 em D_2O indicando um composto hexacoordenado. Isso pode indicar a substituição de moléculas de ligante por água ou ocorre uma hidrólise parcial [12].

Para todos os compostos onde um dos substituintes ligados ao átomo de estanho é um fenil, foram encontrados multipletos entre 6,60 e 8,00 ppm devido aos prótons ligados a este grupo. A integração desses sinais confirma a atribuição pois indica um número de prótons iguais a 5 ou múltiplos de 5.

Em um ligante derivado da condensação da 2-mercaptopiridina com o dibromometano (2:1), sinais de RMN de ^1H relativos ao anel piridínico foram observados em 8,50 ppm, 7,52 ppm, 7,19 ppm, e 7,04 ppm e, em 5,06 ppm correspondente ao grupo CH_2 . Foram encontrados também sinais no espectro de RMN de carbono em 158, 149, 136, 122, e 119 ppm relativos ao anel piridínico e, em 31 ppm ao grupo CH_2 [15].

Uma área de interesse crescente é a síntese de polímeros inorgânicos e compostos híbridos orgânicos-inorgânicos pois eles podem combinar ou melhorar as propriedades usuais de compostos orgânicos e inorgânicos.

Dentre as estratégias de síntese para a obtenção de polímeros, uma das escolhas é o uso de ligantes orgânicos contendo dois grupos ligantes terminais que podem agir como ponte em combinação com íons de metais de transição.

A síntese destes materiais requer a consideração de um número de variáveis importantes como a geometria de coordenação preferida, ou provável, do metal, a natureza do grupo doador do ligante orgânico e também o tipo de unidade espacial que conecta esses grupos doadores.

A grande maioria dos ligantes usados neste tipo de trabalho tem empregado grupos doadores nitrogenados como piridinas, pirazóis e imidazóis.

Exemplos destes tipos de compostos encontrados na literatura são mostrados nas Figuras 1 e 2.

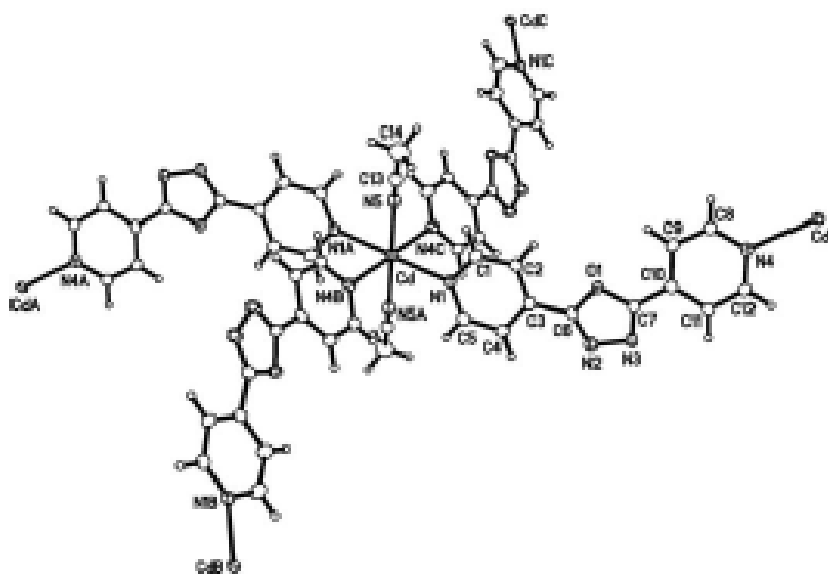


Figura 1- Estrutura parcial do complexo $[Cd(L1)_2(CH_3CN)_2](ClO_4)_2 \cdot (CH_3CN)_2$ onde L1 = 2,5-bis(4-piridil)-1,3,4-oxadiazol

Na Figura 1, o átomo de cádmio encontra-se com uma geometria octaédrica com 2 átomos de nitrogênio da acetonitrila em posição *trans* e 4 átomos de nitrogênio piridínico completando o octaedro [16].

Na Figura 2, o átomo de cobre possui uma geometria quadrática piramidal distorcida coordenado via oxigênio dos ânions acetato e via nitrogênio da bipyridina [17].

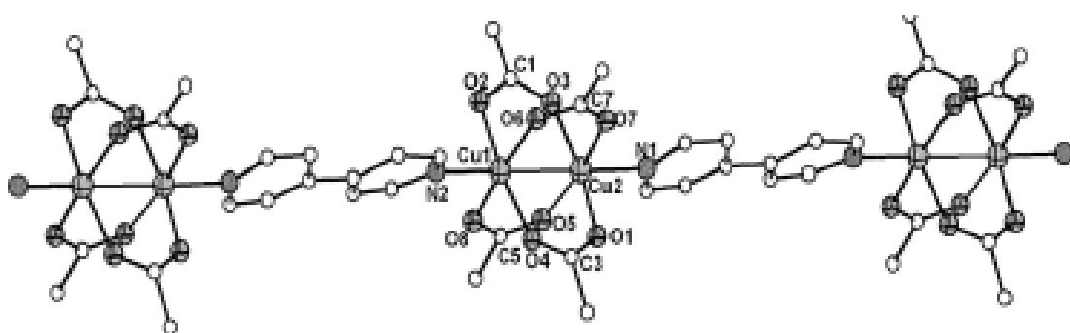


Figura 2- Estrutura do composto $[Cu_2(OOCCH_3)_4(4,4'-bpy)]_n \cdot DMF$ onde 4,4'-bpy = 4,4'-bipyridina

Além das técnicas espectroscópicas usuais para caracterização dos complexos tais como a difração de raios-X, espectroscopia no infravermelho, RMN, espectroscopia no UV/Visível, entre outras, pode-se utilizar algumas outras técnicas para encontrar a massa molar dos polímeros. Dentre estas técnicas, uma das mais utilizadas é o GPC (Gel Permeation Chromatography).

A Cromatografia por Permeação em Gel (GPC) ou Cromatografia por Exclusão Molecular (CEM) é uma técnica comum que pode ser usada para avaliar a massa molecular média (tanto M_w quanto M_n) bem como a distribuição de massa de um polímero [18]. A separação é baseada no fato de moléculas grandes serem incapazes de difundir nos pequenos poros entrelaçados da coluna de gel passando então pela coluna mais rapidamente que moléculas

menores. As moléculas menores gastam mais tempo nos pequenos poros no seu caminho pela coluna. Na faixa de massas moleculares para as quais a coluna é útil, o tempo na coluna é aproximadamente proporcional ao inverso do logaritmo das massas moleculares das moléculas. Normalmente, uma série de amostras de poliestireno monodispersa, dissolvida em um solvente que será usado com as amostras do polímero desconhecido, é usada para calibrar a coluna do GPC. A coluna deve ser listada de acordo com a faixa de massas moleculares para as quais ela é efetiva ou pelo tamanho do poro da coluna. Colunas de diferentes porosidades podem ser usadas para melhorar a resolução e a faixa de massa molecular que pode ser analisada. Deve-se notar que com uma coluna apropriada quase qualquer faixa de massa molecular pode ser determinada, relativamente. As colunas devem ser mantidas em solvente todo o tempo por serem, geralmente, géis. Apesar das colunas serem tipicamente encontradas nos fornecedores em vários solventes, a mudança para outro solvente requer um fluxo intenso na coluna com o novo solvente. Para colunas de poliestireno, pode-se utilizar como solventes compostos diversos como tetrahidrofurano (THF), benzeno, tolueno, e muitos outros derivados fenil substituídos, dimetilformamida (DMF) e dimetilacetamida (DMA), clorofórmio, etc [18].

Um problema comum com esta técnica é uma curva de GPC que é polimodal, isto é, a curva possui mais que um pico. Se um dos picos é bem definido e ocorre na mesma faixa de um trímero, um tetrâmero ou um hexâmero, a formação de anéis envolvendo estas espécies pode estar ocorrendo. Pequenos anéis de siloxanos e fosfazenos são comuns e atualmente usados em polimerizações com abertura do anel. A formação de

dois ou três anéis pode ocorrer e a curva do GPC pode ser um pouco mais complicada [18], mas isto não invalida a técnica e os seus resultados.

REFERÊNCIAS

- 1- FILGUEIRAS, C. A. L. *Química Nova*. **1998**, 21(2), 176-191.
 - 2- LIMA, G. M. *Química Nova*. **1999**, 22(2), 178-181.
 - 3- GODOI, A. F. L.; FAVORETO, R.; SILVA, M. S. *Química Nova*. **2003**, 26(5), 708-716.
 - 4- PETTINARI, C.; PELLEI, M.; MILIANI, M. *et al. Journal of Organometallic Chemistry*. **1998**, 553, 345-369.
 - 5- SCHMIEDGEN, R.; HUBER, F.; PREUT, H. *et al. Applied Organometallic Chemistry*. **1994**, 8, 397-407.
 - 6- COSTAMAGNA, J.; VARGAS, J.; LATORRE R. *et al. Coordination Chemistry Reviews*. **1992**, 119, 67-88.
 - 7- GARG, B. S.; KUMAR, D. N. *Spectrochimica Acta Part A* **2003**, 59, 229-234.
 - 8- TARASSOLI, A.; SEDAGHAT, T. *Inorganic Chemistry Communication*. **1999**, 2, 595-598.
 - 9- XANTHOPOULOU, M. N.; HADJIKAKOU S. K.; HADJILIADIS, N. *et al. Journal of Inorganic Biochemistry*. **2003**, 96, 425-434.
 - 10- CASAS, J. S.; SÁNCHEZ, A.; SORDO, J. *et al. Inorganica Chimica Acta*. **1994**, 216, 169-175.
 - 11- MARTÍNEZ, E. G.; GONZÁLEZ, A. S.; CASA, J. S. *et al. Journal of Organometallic Chemistry*. **1993**, 453, 47-52.
 - 12- DEMERTZI, D. K.; TAURIDOU, P.; RUSSO, U. *et al. Inorganica Chimica Acta*. **1995**, 239, 177-183.
 - 13- MA, C.; JIANG, Q.; ZHANG, R. *Polyhedron*. **2004**, 23, 779-786.
-

14- COUCE, M. D.; FARAGLIA, G.; RUSSO, U. *et al.* *New Journal of Chemistry*.

1997, 21, 1103-1111.

15- CASTRO, V. D.; LIMA, G. M.; FILGUEIRAS, C. A. L. *et al.* *Journal of*

Molecular Structure. **2002**, 609, 199-203.

16- CHENG, J. Y.; DONG, Y. B.; HUANG, R. Q. *et al.* *Inorganica Chimica Acta*.

2005, 358, 891-902.

17- BIE, H. Y.; YU, J. H.; ZHAO, K. *et al.* *Journal of Molecular Structure*. **2005**,

77-84.

18- ARCHER, R. D. *Inorganic and Organometallic Polymers*. New York: John

Wiley & Sons, **2001**.

MATERIAIS E MÉTODOS

1- Gás

Utilizou-se nitrogênio seco 4, de procedência White Martins S/A em todos os experimentos, com exceção da síntese dos ligantes MPM, MPE e MPH que foram sintetizados em atmosfera ambiente.

2- Vidrarias

Todas as preparações que necessitaram de atmosfera inerte foram realizadas em linha de vácuo utilizando vidraria Schlenk.

3- Reagentes

O ligante N,N'-bis-piridin-2-ilmetileno-etano-1,2-diamina foi preparado no laboratório do Departamento de Química da UFV antes do início deste projeto. Foi realizada a determinação do ponto de fusão e a espectroscopia no infravermelho do material para verificar se o mesmo se encontrava puro ou se ele havia decomposto. Ambas as análises confirmaram que o ligante estava puro e podia ser utilizado nas reações.

Os demais reagentes utilizados nos experimentos foram utilizados sem prévia purificação sendo obtido de procedência variadas tais como Aldrich e Merck.

4- Solventes

Os solventes utilizados em todas as reações não receberam tratamento prévio sendo obtidos de procedências variadas tais como Vetec.

5- Equipamentos

5.1- Análise Elementar

As análises elementares foram realizadas em um aparelho Perkin Elmer 2400 CHN Elemental Analyser, pertencente ao Departamento de Química da UFMG.

5.2- Espectroscopia no Infravermelho

O espectro dos complexos bem como dos ligantes foram obtidos em um espectrofotômetro Perkin-Elmer FT-IR 1000 do Departamento de Química da UFV, em emulsão de Nujol entre janelas de Csl e em pastilhas de Csl na faixa de 4000 a 200 cm^{-1} . [1, 2, 3]

5.3- RMN de ^1H , ^{13}C e ^{119}Sn .

Os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C dos compostos foram feitos em CDCl_3 e em $\text{DMSO}-d_6$ em um aparelho de Mercury-300 de 300 MHz com tratamento de dados através de Transformada de Fourier, do Departamento de Química

da UFV. O RMN de ^{119}Sn foi feito em CH_2Cl_2 , em CH_3CN e DMF em um aparelho Bruker Advance DRX 400 com tratamento de dados através de Transformada de Fourier, do Departamento de Química da UFMG. [1, 2, 3]

5.4- Ponto de Fusão

As determinações dos pontos de fusão foram realizadas em aparelho digital da marca Microquímica, modelo MQAPF-301, do Departamento de Química da UFV, utilizando-se lamínulas de vidro.

5.5- Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

O DSC foi realizado em um equipamento Shimadzu DSC-50, do Departamento de Química da UFMG, utilizando célula de Alumínio com atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50,00 mL/min. O experimento foi realizado na faixa de 25-400 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. [1]

5.6- Análise Termogravimétrica (TG)

As curvas de TG foram obtidas TG foi realizado em um equipamento Mettler TG-50, do Departamento de Química da UFMG, com um fluxo de ar de 200.0 mL/min. O experimento foi realizado na faixa de temperatura de 25-750 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. [1]

5.7- Cromatografia por Exclusão de Tamanho (GPC)

Os cromatogramas foram obtidos em um Cromatógrafo Líquido Shimadzu, do Departamento de Química da UFMG, utilizando as colunas GPC-803D e GPC-802D, de dimensões 2 x 300 x 8.0 mm da Shimadzu. A fase móvel utilizada foi a dimetilformamida com um fluxo de 1.0 mL/min. Utilizou-se um detector UV a 270 nm. A curva de calibração foi obtida com padrões de poliestireno. [4]

5.8- Espectroscopia eletrônica

Os espectros eletrônicos obtidos neste trabalho foram feitos em um espectrômetro CARY100, do Departamento de Química da UFV, em metanol, na faixa de 190 a 1100 nm, em células de quartzo de 1,0 cm de caminho ótico. [1]

REFERÊNCIAS

- 1- SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. *Princípios de Análise Instrumental*, 5ª ed. São Paulo:Bookman Editora, **2002**, 836 pp.
 - 2- SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, 6ª ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora, **1998**, 460 pp.
 - 3- SOLOMONS, T. W. G. *Química Orgânica 1*, 6ª ed. São Paulo: Livros Técnicos e Científicos Editora, **1996**, 777 pp.
 - 4- ARCHER, R. D. *Inorganic and Organometallic Polymers*. New York: John Wiley & Sons, **2001**.
-

CAPÍTULO 1

COMPOSTOS DERIVADOS DE MECAPTOPIRIMIDILALCANOS COM ORGANOESTÂNICOS E SnCl₄

A. INTRODUÇÃO

Neste capítulo serão descritas a síntese e caracterização dos ligantes derivados da 2-mercaptopirimidina bem como dos complexos obtidos entre estes com o SnClPh_3 , SnCl_2Ph_2 , SnCl_3Ph e o SnCl_4 .

Todos os compostos sintetizados foram caracterizados por análise elementar, ponto de fusão, espectroscopia no infravermelho, RMN de ^1H e ^{13}C e utilizou-se também o RMN de ^{119}Sn para os compostos de estanho.

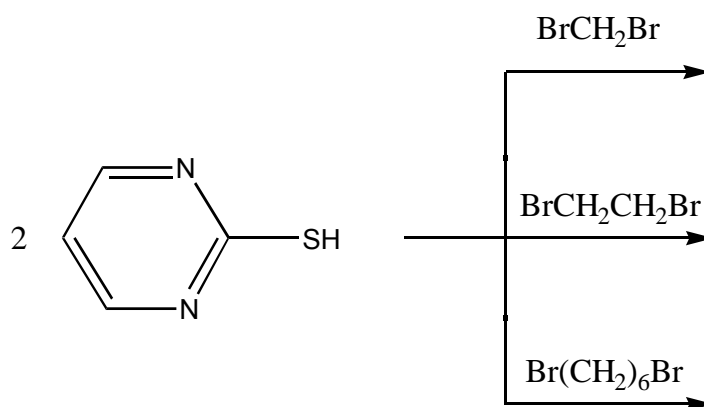


Figura 3- Esquema da síntese dos ligantes derivados da 2-mercaptopirimidina.

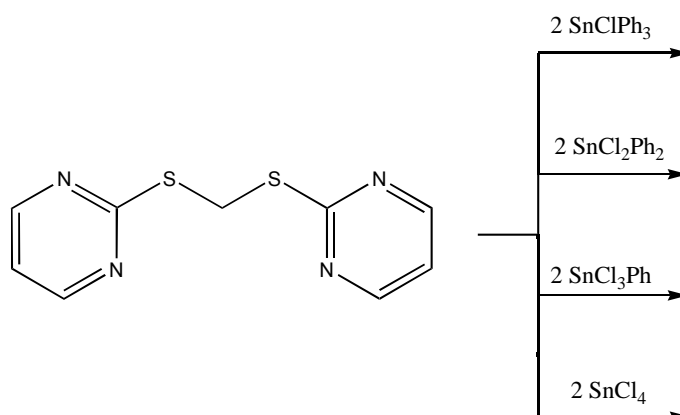


Figura 4- Esquema da síntese dos complexos derivados dos mercaptopirimidilalcanos.

B. PARTE EXPERIMENTAL

1. Síntese do bis(2-mercaptopirimidil)metano (MPM)

Em um balão de fundo redondo contendo 60,0 mL de etanol, foram acrescentados 2,500 g (22,3 mmols) de 2-mercaptopirimidina e 1,880 g (33,4 mmols) de KOH. Após a dissolução dos sólidos, acrescentou-se lentamente à solução 1,900 g (10,9 mmols, 0,78 mL) de dibromometano. A mistura foi mantida sob agitação e refluxo por duas horas. À solução resultante, de coloração laranja, foi acrescentada uma mistura de água e gelo produzindo um precipitado branco que foi filtrado e lavado com 500 mL de água gelada e, em seguida, com 100 mL de n-hexano. Rendimento: 1,51 g (34 %), P.F(°C). 150-151; análise elementar para C₉H₈N₄S₂, Calc: C, 45,71; H, 3,42; N, 23,70. Exp: C, 45,64; H, 3,41; N, 23,12; ¹H RMN (CDCl₃, 300 MHz): δ 4,92 (s, CH₂, 2 H), 7,00 (t, pym, 2 H), 8,55 (d, pym, 4 H); ¹³C RMN (CDCl₃, 300 MHz): δ 33,0 (CH₂), 117,1 (pym), 157,6 (pym), 171,5 (pym); IV (Nujol/CsI): 1563 (C=N), 1547 (C=C).

1.1. Síntese do [Sn₂Cl₂Ph₆(C₉H₈N₄S₂)] (1)

Em um tubo Schlenk, sob atmosfera inerte, foi acrescentado 0,816 g (2,11 mmols) de SnClPh₃ dissolvido em 30,0 mL de diclorometano. Sobre esta solução foi acrescentado 0,250 g (1,06 mmols) de MPM também dissolvido em 30 mL de diclorometano. A solução foi deixada sob agitação por duas horas em atmosfera inerte. Em seguida, a mistura foi transferida para um béquer e

deixada para evaporação lenta à temperatura ambiente resultando em um sólido amarelo-claro. Rendimento: 0,790 g (74%). P.F(°C). 94-95, análise elementar para $\text{Sn}_2\text{C}_{45}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{S}_2\text{Cl}_2$, Calc: C, 53,56; H, 3,79; N, 5,55. Exp: C, 53,53; H, 3,90; N, 5,59; ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz): δ 4,94 (s, CH_2 , 2 H), 7,01 (t, pym, 2 H), 7,46-7,49 (m, C_6H_5), 7,65-7,69 (m, C_6H_5), 8,56 (d, pym, 4 H); ^{13}C RMN (CDCl_3 , 300 MHz): δ 33,0 (CH_2), 117,4 (pym), 129,4 ($^3\text{J}(\text{C-Sn}) = 123,6$ Hz) (C_6H_5), 130,7 ($^4\text{J}(\text{C-Sn}) = 27,6$ Hz) (C_6H_5), 136,4 ($^2\text{J}(\text{C-Sn}) = 98,4$ Hz) (C_6H_5), 137,5 (C_6H_5), 157,6 (pym); ^{119}Sn RMN (CH_2Cl_2 , 400 MHz, $R_{\text{int}}\%$): δ -46,8 (100). IV (Nujol/CsI): 1564 (C=N), 1547 (C=C), 334 (Sn-Cl), 271 (Sn-C).

1.2. Síntese do $[\text{Sn}_2\text{Cl}_4\text{Ph}_4(\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_4\text{S}_2)]$ (2)

Repetiu-se o procedimento do item 1.1. utilizando-se 0,727 g (2,11 mmols) de SnCl_2Ph_2 . Obteve-se um sólido de cor branca. Rendimento: 0,872 g (89 %). P.F(°C). 103-104, análise elementar para $\text{Sn}_2\text{C}_{33}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{S}_2\text{Cl}_4$, Calc: C, 42,90; H, 3,06; N, 6,06. Exp: C, 42,30; H, 3,16; N, 6,43; ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz): δ 4,93 (s, CH_2 , 2 H), 7,01 (t, pym, 2 H), 7,54 (m, C_6H_5), 7,70 (m, C_6H_5), 8,56 (d, pym, 4 H); ^{13}C RMN (CDCl_3 , 300 MHz): δ 33,0 (CH_2), 117,0 (pym), 129,4 (C_6H_5), 132,1 (C_6H_5), 135,3 (C_6H_5), 137,2 (C_6H_5), 157,6 (pym), 171,5 (pym); ^{119}Sn RMN (CH_2Cl_2 , 400 MHz, $R_{\text{int}}\%$): δ -36,8 (83), δ -38,3 (100). IV (Nujol/CsI): 1567 (C=N), 1554 (C=C), 452 (Sn-N), 354, 326 (Sn-Cl), 276 (Sn-C).

1.3. Síntese do $[Sn_2Cl_6Ph_2(C_9H_8N_4S_2)]$ (3)

Em um tubo Schlenk, sob atmosfera inerte, foi acrescentado 0,250 g (1,06 mmols) de MPM dissolvido em 30,0 mL de diclorometano. Sobre esta solução foi acrescentado 0,35 mL (0,639 g; 2,12 mmols) de $SnCl_3Ph$ com o auxílio de uma seringa. A solução foi deixada sob agitação por duas horas em atmosfera inerte.

Houve o aparecimento de um sólido amarelo que ficou aderido as paredes do tubo de Schlenk. A purificação do material se deu pela dissolução do mesmo em 30,0 mL de acetonitrila seguido por evaporação lenta do solvente resultando novamente no sólido de cor amarela.

A esse sólido foram acrescentados 30,0 mL de éter etílico e deixou-se sob agitação por 2 horas e meia. Após a evaporação do solvente foram obtidos cristais de cor amarela. Rendimento: 0,681 g (76 %). P.F(°C). 98-99, análise elementar para $Sn_2C_{21}H_{18}N_4S_2Cl_6$, Calc.: C, 27,15; H, 2,16; N, 6,67. Exp.: C, 27,40; H, 2,35; N, 6,35; 1H RMN (DMSO d_6 , 300 MHz): δ 4,88 (s, CH_2 , 2 H), 7,26-7,37 (m, pym, C_6H_5 , 10 H), 7,89 (q, C_6H_5 , 2 H), 8,69 (d, pym, 4 H); ^{13}C RMN (DMSO d_6 , 300 MHz): δ 32,5 (CH_2), 118,4 (pym), 128,0 (C_6H_5), 128,5 (C_6H_5), 129,0 (C_6H_5), 135,4 (C_6H_5), 158,7 (pym), 170,4 (pym); IV (Nujol/CsI): 1602 (C=N) 1568 (C=C), 468 (Sn-N), 360 (Sn-S), 322, 314, 304 (Sn-Cl), 279 (Sn-C).

1.4. Síntese do [Sn₂Cl₈(C₉H₈N₄S₂)] (4)

Repetiu-se o procedimento do item 1.3. utilizando-se 0,245 mL (0,554 g; 2,12 mmols) de SnCl₄. Houve o aparecimento de um sólido levemente amarelado que foi separado por filtração à vácuo e lavado com 10,0 mL de diclorometano. Rendimento: 0,799 g (99 %). P.F(°C). 181-182, análise elementar para Sn₂C₉H₁₀N₄OS₂Cl₈, Calc: C, 14,27; H, 1,06; N, 7,39. Exp: C, 14,07; H, 1,16; N, 7,23; ¹H RMN (DMSO *d*₆): δ 4,87(s, CH₂, 2 H), 7,27(t, pym, 2 H), 8,69 (d, pym, 4 H); ¹³C RMN (DMSO *d*₆): δ 32,5 (CH₂), 118,4 (pym), 158,8 (pym), 170,4 (pym); ¹¹⁹Sn RMN (CH₃CN, R_{int}%): δ -638,3 (100), δ -674,6 (47). IV (Nujol/CsI): 1601 (C=N) 1578 (C=C), 466 (Sn-N), 384 (Sn-S), 304 (Sn-Cl).

A Tabela 1 resume os dados analíticos para o composto MPM e seus derivados.

Tabela 1- Análise Elementar^a e Ponto de Fusão do MPM e dos seus derivados.

Composto	P.F./°C	C	H	N
MPM (C ₉ H ₈ N ₄ S ₂)	150-151	(45,71) 45,64	(3,42) 3,41	(23,70) 23,12
1- [Sn ₂ Cl ₂ Ph ₆ (C ₉ H ₈ N ₄ S ₂)]	94-95	(53,56) 53,53	(3,79) 3,90	(5,55) 5,59
2- [Sn ₂ Cl ₄ Ph ₄ (C ₉ H ₈ N ₄ S ₂)]	103-104	(42,90) 42,30	(3,06) 3,16	(6,06) 6,43
3-[Sn ₂ Cl ₆ Ph ₂ (C ₉ H ₈ N ₄ S ₂)]	98-99	(27,15) 27,40	(2,16) 2,35	(6,67) 6,35
4- [Sn ₂ Cl ₈ (C ₉ H ₈ N ₄ S ₂)]	181-182	(14,27) 14,07	(1,06) 1,16	(7,39) 7,23

^a (calc) exp.

2. Síntese do bis(2-mercaptopirimidil)etano (MPE)

Repetiu-se o procedimento do item 1 utilizando-se 2,734 g (24,3 mmols) de 2-mercaptopirimidina, 1,742 g (31,0 mmols) de KOH e, 2,180 g (11,6 mmols, 1,00 mL) de 1,2-dibromoetano. Obteve-se um sólido amarelo escuro. Rendimento: 1,96 g (40 %), P.F(°C). 144-145; análise elementar para $C_{10}H_{10}N_4S_2$, Calc: C, 47,94; H, 4,04; N, 22,37. Exp: C, 47,26; H, 4,09; N, 21,67; 1H RMN ($CDCl_3$, 300 MHz): δ 3,51 (s, CH_2 , 4 H), 6,73 (t, pym, 2 H), 8,51 (d, pym, 2 H); ^{13}C RMN ($CDCl_3$, 300 MHz): δ 30,7 (CH_2 , 2 C), 116,9 (pym), 157,6 (pym), 172,2 (pym); IV (Nujol/CsI): 1564 (C=N), 1546 (C=C).

2.1. Síntese do $[Sn_2Cl_2Ph_6(C_{10}H_{10}N_4S_2)]$ (5)

Repetiu-se o procedimento do item 1.1., utilizando-se 0,770 g (2,0 mmols) de $SnClPh_3$ e 0,250 g (1,0 mmol) de MPE. Obteve-se um sólido de cor castanho. Rendimento: 0,917 g (90 %). P.F(°C). 97-98, análise elementar para $Sn_2C_{46}H_{40}N_4S_2Cl_2$, Calc: C, 54,10; H, 3,95; N, 5,48. Exp: C, 53,98; H, 4,03; N, 5,00; 1H RMN ($CDCl_3$, 300 MHz): δ 3,53 (s, CH_2 , 4 H), 6,98 (t, pym, 2 H) 7,45-7,51 (m, C_6H_5 , 24 H), 7,66-7,70 (m, C_6H_5 , 16 H), 8,53 (d, pym, 4 H); ^{13}C RMN ($CDCl_3$, 300 MHz): δ 30,7 (CH_2 , 2 C), 116,9 (pym), 129,4 ($^3J(C-Sn) = 128,1$ Hz) (C_6H_5), 130,7 ($^4J(C-Sn) = 27,6$ Hz) (C_6H_5), 136,4 ($^2J(C-Sn) = 96$ Hz) (C_6H_5), 137,6 (C_6H_5), 157,6 (pym), 172,2 (pym); ^{119}Sn RMN (CH_2Cl_2 , 400 MHz, $R_{int}\%$): δ -48,0 (100). IV (Nujol/CsI): 1563 (C=N), 1546 (C=C), 335 (Sn-Cl), 271 (Sn-C).

2.2. Síntese do $[Sn_2Cl_4Ph_4(C_{10}H_{10}N_4S_2)]$ (6)

Repetiu-se o procedimento do item 1.1., utilizando-se 0,687 g (2,0 mmols) de $SnCl_2Ph_2$ e 0,250 g (1,0 mmol) de MPE. A solução resultante, de cor amarela, foi transferida para um béquer e deixada para evaporação lenta a temperatura ambiente. Foi obtido um óleo amarelo. A esse óleo foram acrescentados 30,0 mL de éter etílico e deixou-se sob agitação por 2 horas e meia. Obteve-se um sólido marrom que foi filtrado e lavado com 10,0 mL de éter etílico. Rendimento: 0,250 g (27 %). P.F(°C). 171 (dec.), análise elementar para $Sn_2C_{34}H_{30}N_4S_2Cl_4$, Calc: C, 43,53; H, 3,22; N, 5,97. Exp: C, 43,53; H, 3,20; N, 5,94; 1H RMN ($CDCl_3$, 300 MHz): δ 5,04 (t, CH_2 , 4 H), 6,35 (m, pym, 2H), 6,92-7,86 (m, C_6H_5 , 21 H), 8,23 (d, pym, 4 H); ^{13}C RMN ($CDCl_3$, 300 MHz): δ 129,02*; IV (Nujol/CsI): 1564 (C=N) 1547 (C=C), 451 (Sn-N), 358 (Sn-Cl), 280 (Sn-C).

* Tempo de aquisição insuficiente

2.3. Síntese do $[Sn_2Cl_6Ph_2(C_{10}H_{10}N_4S_2)]$ (7)

Repetiu-se o procedimento do item 1.3., utilizando-se 0,33 mL (0,603 g; 2,0 mmols) de $SnCl_3Ph$ e 0,250 g (1,0 mmol) de MPE. A solução resultante foi transferida para um béquer e deixada para evaporação lenta a temperatura ambiente resultando em um sólido amarelo-claro que foi lavado com 20,0 mL de diclorometano. Rendimento: 0,783 g (92 %). P.F(°C). 263 (dec.), análise elementar para $Sn_2C_{22}H_{20}N_4S_2Cl_6$, Calc: C, 30,92; H, 2,36; N, 6,55. Exp: C, 30,58; H, 2,32; N, 6,50; 1H RMN ($DMSO-d_6$, 300 MHz): δ 3,44 (s, CH_2 , 4 H),

7,20-7,35 (m, C₆H₅, pym, 8 H), 7,90 (q, C₆H₅, 4 H), 8,63 (d, pym, 4 H); ¹³C RMN (DMSO *d*₆, 300 MHz): δ 30,5 (CH₂, 2 C), 118,1 (pym), 127,8 (C₆H₅), 128,4 (C₆H₅), 135,4 (C₆H₅), 158,6 (pym), 171,0 (pym); ¹¹⁹Sn RMN (CH₃CN, 400 MHz, R_{int}%): δ -510,1 (41), δ -625,2 (100), δ -632,5 (23), δ -668,7 (32). IV (Nujol/CsI): 1599 (C=N) 1579 (C=C), 465 (Sn-N), 381 (Sn-S), 309, 325 (Sn-Cl), 288 (Sn-C).

2.4. Síntese do [Sn₂Cl₈(C₁₀H₁₀N₄S₂)] (8)

Repetiu-se o procedimento do item 1.4. utilizando-se 0,18 mL (0,404 g; 1,55 mmols) de SnCl₄ e 0,194 g (0,78 mmols) de MPE. Foi obtido um sólido levemente amarelo. Rendimento: 0,568 g (95 %). P.F(°C). 182 (dec.), análise elementar para Sn₂C₁₀H₁₀N₄S₂Cl₈, Calc: C, 15,57; H, 1,31; N, 7,26. Exp: C, 15,39; H, 1,46; N, 7,03; ¹H RMN (DMSO *d*₆, 300MHz): δ 3,44 (s, CH₂, 4 H), 7,22 (t, pym, 2 H), 8,62 (t, pym, 4 H); ¹³C RMN (DMSO *d*₆, 300 MHz): δ 30,5 (CH₂, 2 C), 118,1 (pym), 158,6 (pym), 171,0 (pym); ¹¹⁹Sn RMN (CH₃CN, 400 MHz, R_{int}%): δ -617,9 (37), δ -638,7 (100), δ -675,1 (56). IV (Nujol/CsI): 1599 (C=N) 1580 (C=C), 465 (Sn-N), 381 (Sn-S), 311 (Sn-Cl).

A Tabela 2 resume os dados analíticos para o composto MPE e seus derivados.

Tabela 2- Análise Elementar^a e Ponto de Fusão do MPE e dos seus derivados.

Composto	P.F./°C	C	H	N
MPE (C ₁₀ H ₁₀ N ₄ S ₂)	144-145	(47,94) 47,26	(4,04) 4,09	(22,37) 21,67
5- [Sn ₂ Cl ₂ Ph ₆ (C ₁₀ H ₁₀ N ₄ S ₂)]	97-98	(54,10) 53,98	(3,95) 4,03	(5,48) 5,00
6- [Sn ₂ Cl ₄ Ph ₄ (C ₁₀ H ₁₀ N ₄ S ₂)]	171 d	(43,53) 43,53	(3,22) 3,20	(5,97) 5,94
7- [Sn ₂ Cl ₆ Ph ₂ (C ₁₀ H ₁₀ N ₄ S ₂)]	263 d	(30,92) 30,58	(2,36) 2,32	(6,55) 6,50
8- [Sn ₂ Cl ₈ (C ₁₀ H ₁₀ N ₄ S ₂)]	182 d	(15,57) 15,39	(1,31) 1,46	(7,26) 7,03

^a(calc) exp. d- decomposição

3. Síntese do bis(2-mercaptopirimidil)hexano (MPH)

Repetiu-se o procedimento do item 1. utilizando-se 2,231 g (19,9 mmols) de 2-mercaptopirimidina, 1,674 g (29,8 mmols) de KOH e, 2,379 g (9,7 mmols, 1,5 mL) de 1,6-dibromohexano. Foi obtido um sólido amarelo. Rendimento: 2,33 g (51 %). P.F(°C). 57-58; análise elementar para C₁₄H₁₈N₄S₂, Calc: C, 54.83; H, 5.93; N, 18.28. Exp: C, 54,69; H, 6,05; N, 18,60; ¹H RMN (CDCl₃, 300 MHz): δ 1,47-1,52 (m, CH₂, 4 H), 1,74-1,76 (m, CH₂, 4 H), 3,13 (t, S-CH₂, 4 H), 6,95 (t, pym, 2 H), 8,49 (d, pym, 4 H); ¹³C RMN (CDCl₃, 300 MHz): δ 28,6(CH₂, 2 C), 29,2 (CH₂, 2 C), 31,0 (S-CH₂, 2 C), 116,5 (pym), 157,4 (pym), 172,8 (pym); IV (Nujol/Csl): 1561 (C=N), 1548 (C=C).

3.1. Síntese do [SnClPh₃(C₁₄H₁₈N₄S₂)] (9)

Repetiu-se o procedimento do item 1.1. utilizando-se 0,385 g (1,0 mmol) de SnClPh₃ e 0,306 g (1,0 mmol) de MPH. O solvente foi retirado em linha de

vácuo, obtendo-se um material de cor amarela. Este foi dissolvido em diclorometano e deixado para evaporação lenta a temperatura ambiente. Houve o aparecimento de um óleo que, após ser colocado em um dessecador sob vácuo, tornou-se um sólido amarelo. Rendimento: 0,621 g (90 %). P.F(°C). 47-48, análise elementar para $\text{SnC}_{32}\text{H}_{33}\text{N}_4\text{S}_2\text{Cl}$, Calc: C, 55,56; H, 4,81; N, 8,10. Exp: C, 55,29; H, 5,06; N, 7,99; ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz): δ 1,50-1,54 (m, CH_2 , 4 H), 1,73-1,78 (m, CH_2 , 4 H), 3,14 (t, S- CH_2 , 4 H), 6,94(t, pym, 2 H), 7,44-7,50 (m, C_6H_5 , 13 H), 7,65-7,70 (m, C_6H_5 , 8 H), 8,50 (d, pym, 4 H); ^{13}C RMN (CDCl_3 , 300 MHz): δ 28,6 (CH_2 , 2 C), 29,2 (CH_2 , 2 C), 31,0 (S- CH_2 , 2 C), 116,5 (pym), 129,4 ($^3\text{J}(\text{C-Sn}) = 123,6$ Hz) (C_6H_5), 130,7 ($^4\text{J}(\text{C-Sn}) = 27,3$ Hz) (C_6H_5), 136,4 ($^2\text{J}(\text{C-Sn}) = 98,4$ Hz) (C_6H_5), 137,5 (C_6H_5), 157,4 (pym); ^{119}Sn RMN (CH_2Cl_2 , 400 MHz, $R_{\text{int}}\%$): δ -51,3 (100). IV (Nujol/CsI): 1565 (C=N), 1548 (C=C), 335 (Sn-Cl), 275 (Sn-C).

3.2. Síntese do $[\text{Sn}_2\text{Cl}_2\text{Ph}_6(\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{S}_2)]$ (10)

Repetiu-se o procedimento do item 1.1. utilizando-se 0,629 g (1,63 mmols) de SnClPh_3 e 0,250 g (0,81 mmols) de MPH. Obteve-se um sólido amarelo. Rendimento: 0,816 g (93 %). P.F(°C). 50-51, análise elementar para $\text{Sn}_2\text{C}_{50}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{S}_2\text{Cl}_2$, Calc: C, 55,75; H, 4,49; N, 5,20. Exp: C, 55,31; H, 4,80; N, 5,76; ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz): δ 1,49-1,54 (m, CH_2 , 4 H), 1,72-1,78 (m, CH_2 , 4 H), 3,15 (t, S- CH_2 , 4 H), 6,95(t, pym, 2 H), 7,44-7,51 (m, C_6H_5 , 13 H), 7,66-7,70 (m, C_6H_5 , 8 H), 8,50 (d, pym, 4 H); ^{13}C RMN (CDCl_3 , 300 MHz): δ 28,6 (CH_2 , 2 C), 29,2 (CH_2 , 2 C), 31,0 (S- CH_2 , 2 C), 116,5 (pym), 129,4 ($^3\text{J}(\text{C-Sn}) = 123,6$ Hz) (C_6H_5), 130,7 ($^4\text{J}(\text{C-Sn}) = 27,6$ Hz) (C_6H_5), 136,4 ($^2\text{J}(\text{C-Sn}) = 100,5$

Hz) (C₆H₅), 137,5 (C₆H₅), 157,4 (pym), 172,9 (pym); ¹¹⁹Sn RMN (CH₂Cl₂, 400 MHz, R_{int}%): δ -47,2 (100). IV (Nujol/CsI): 1562 (C=N), 1548 (C=C), 335 (Sn-Cl), 272 (Sn-C).

3.3. Síntese do [Sn₂Cl₄Ph₄(C₁₄H₁₈N₄S₂)] (11)

Repetiu-se o procedimento do item 2.2. utilizando-se 0,561 g (1,63 mmols) de SnCl₂Ph₂ e 0,250 g (0,81 mmols) de MPH. Obteve-se um sólido vermelho. Rendimento: 0,594 g (73%). P.F(°C). 242 (dec.), análise elementar para Sn₂C₃₈H₃₈N₄S₂Cl₄, Calc: C, 45,92; H, 3,85; N, 5,64. Exp: C, 46,00; H, 3,85; N, 5,61; ¹H RMN (CDCl₃, 300 MHz): δ 1,38 (largo, CH₂, 4 H), 1,61 (largo, CH₂, 4 H), 3,07 (largo, S-CH₂, 4 H), 7,10 (largo, pym, 2 H), 7,29 (largo, C₆H₅, 13 H), 7,75 (largo, C₆H₅, 8 H), 8,60 (largo, pym, 4 H); ¹³C RMN (CDCl₃, 300 MHz): δ 28,4 (CH₂, 2 C), 29,3 (CH₂, 2 C), 30,5 (S-CH₂, 2 C), 117,8 (pym), 127,8-136,7 (C₆H₅), 156,1 (pym), 171,8 (pym); IV (Nujol/CsI): 1592 (C=N), 450 (Sn-N), 309 (Sn-Cl), 286 (Sn-C).

3.4. Síntese do [Sn₂Cl₆Ph₂(C₁₄H₁₈N₄S₂)] (12)

Repetiu-se o procedimento do item 1.3. utilizando-se 0,270 mL (0,493 g; 1,62 mmols) de SnCl₃Ph e 0,250 g (0,81 mmols) de MPH. Houve o aparecimento de um sólido amarelo-claro na solução que ficou aderido as paredes do tubo. Este material foi dissolvido em 20 mL de acetona e transferido para um béquer que continham 30 mL de éter etílico. A solução foi deixada para evaporação lenta a temperatura ambiente resultando em um sólido

amarelo. Rendimento: 0,419 g (56 %). P.F(°C). 116-117, análise elementar para $\text{Sn}_2\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{S}_2\text{Cl}_6$, Calc: C, 34,29; H, 3,10; N, 6,15. Exp: C, 34,24; H, 3,13; N, 6,15; ^1H RMN (DMSO d_6 , 300 MHz): δ 1,40 (m, CH_2 , 4 H), 1,64 (m, CH_2 , 4 H), 3,07 (t, S- CH_2 , 4 H), 7,15-7,29 (m, C_6H_5 , pym, 10 H), 7,91-7,94 (q, C_6H_5 , 4 H), 8,59 (d, pym, 4 H); ^{13}C RMN (DMSO d_6 , 300 MHz): δ 28,4 (CH_2 , 2 C), 29,3 (CH_2 , 2 C), 30,5 (S- CH_2 , 2 C), 117,8 (pym), 127,7 (C_6H_5), 128,1 (C_6H_5), 135,5 (C_6H_5), 158,4 (pym), 172,9 (pym); IV (Nujol/CsI): 1608 (C=N), 1594 (C=C), 458 (Sn-N), 387 (Sn-S), 328, 314 (Sn-Cl), 289 (Sn-C).

3.5. Síntese do $[\text{Sn}_2\text{Cl}_8(\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{S}_2)]$ (13)

Repetiu-se o procedimento do item 1.4. utilizando-se 0,20 mL (0,425 g; 1,62 mmols) de SnCl_4 e 0,250 g (0,81 mmols) de MPH e, como solvente, 50,0 mL de uma mistura 1:1 de diclorometano e éter dietílico. Houve o aparecimento de um sólido amarelo que foi separado por filtração a vácuo e lavado com 10,0 mL de diclorometano. Rendimento: 0,353 g (56 %). P.F(°C). 155-156, análise elementar para $\text{Sn}_2\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{S}_2\text{Cl}_8$, Calc: C, 20,32; H, 2,19; N, 6,77. Exp: C, 20,45; H, 2,10; N, 6,51; IV (Nujol/CsI): 1601, 1566 (C=N), 1548 (C=C), 470 (Sn-N), 309 (Sn-Cl).

A **Tabela 3** resume os dados analíticos obtidos para o composto MPH e seus derivados.

Tabela 3- Análise Elementar^a e Ponto de Fusão do MPH e dos seus derivados.

Composto	P.F./°C	C	H	N
MPH (C ₁₄ H ₁₈ N ₄ S ₂)	57-58	(54,83) 54,69	(5,93) 6,05	(18,28) 18,60
9- [SnClPh ₃ (C ₁₄ H ₁₈ N ₄ S ₂)]	47-48	(55,56) 55,29	(4,81) 5,06	(8,10) 7,99
10- [Sn ₂ Cl ₂ Ph ₆ (C ₁₄ H ₁₈ N ₄ S ₂)]	50-51	(55,75) 55,31	(4,49) 4,80	(5,20) 5,76
11- [Sn ₂ Cl ₄ Ph ₄ (C ₁₄ H ₁₈ N ₄ S ₂)]	242 d	(45,92) 46,00	(3,85) 3,85	(5,64) 5,61
12- [Sn ₂ Cl ₆ Ph ₂ (C ₁₄ H ₁₈ N ₄ S ₂)]	116-117	(34,29) 34,24	(3,10) 3,13	(6,15) 6,15
13- [Sn ₂ Cl ₈ (C ₁₄ H ₁₈ N ₄ S ₂)]	155-156	(20,32) 20,45	(2,19) 2,10	(6,77) 6,51

^a(calc.) exp. d- decomposição

C. RESULTADOS E DISCUSSÃO

1. Espectroscopia no Infravermelho

As Tabelas 4, 5 e 6 mostram as principais bandas no infravermelho para os compostos sintetizados.

Tabela 4- Dados da Espectroscopia no infravermelho^a para o MPM e seus derivados.

Composto	$\nu(\text{C=N}) + \nu(\text{C=C})$	$\nu(\text{Sn-C})$	$\nu(\text{Sn-N})$	$\nu(\text{Sn-S})$	$\nu(\text{Sn-Cl})$
MPM (C ₉ H ₈ N ₄ S ₂)	1563, 1547	–	–	–	–
1- [Sn ₂ Cl ₂ Ph ₆ (C ₉ H ₈ N ₄ S ₂)]	1564, 1547	271	–	*	335
2- [Sn ₂ Cl ₄ Ph ₄ (C ₉ H ₈ N ₄ S ₂)]	1567, 1554	276	–	356	326
3- [Sn ₂ Cl ₆ Ph ₂ (C ₉ H ₈ N ₄ S ₂)]	1602, 1568	279	468	360	322, 314, 304
4- [Sn ₂ Cl ₈ (C ₉ H ₈ N ₄ S ₂)]	1601, 1578	–	466	384	304

^a cm⁻¹, * banda superposta

Os ligantes MPM, MPE e MPH não apresentam bandas na região de 2250 cm⁻¹, banda essa presente no espectro da 2-mercaptopirimidina e que é atribuída ao estiramento da ligação -SH [1,2]. A ausência desta banda é uma forte evidência da reação de condensação entre a 2-mercaptopirimidina e os dibromoalcanos utilizados. Não se atribuiu à ligação C-S nenhuma banda pois segundo SILVERSTEIN a intensidade desta banda é baixa e a banda varia muito de posição [2]. As estruturas propostas para os ligantes são mostrados

na **Figura 5**.

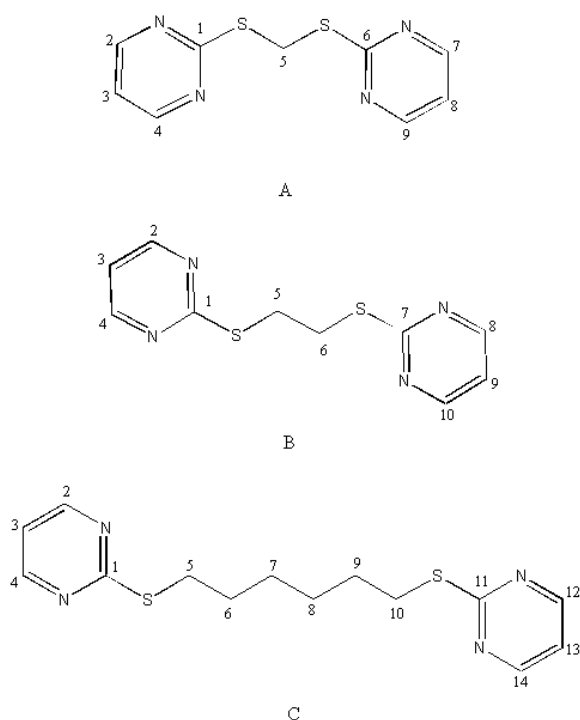


Figura 5- Estruturas propostas dos ligantes sintetizados: A- MPM. B- MPE. C-MPH.

Analisando as Tabelas **4**, **5** e **6** pode-se notar que para os compostos **3**, **4**, **7**, **8** e para os compostos **12**, houve um deslocamento das bandas atribuídas ao estiramento das ligações C=N e C=C dos anéis pirimidínicos. Apesar de alguns autores como NAKAMOTO considerarem que as bandas relativas ao estiramento das ligações C=C e C=N serem pouco sensíveis a coordenação, outros autores utilizam o deslocamento destas mesmas bandas para justificar a coordenação de átomos metálicos ao nitrogênio pirimidínico. [3,4,5].

Para os compostos **1**, **5**, **9** e **10**, não houve um deslocamento significativo das bandas atribuídas à ligação C=N e C=C. Entretanto, este fato não é conclusivo sobre a coordenação dos átomos de estanho ao nitrogênio pirimidínico uma vez que compostos nos quais esta variação é pequena, a ligação via nitrogênio do anel foi comprovada por difração de raios-X [6].

O composto **13** apresentou uma banda relativa à ligação C=N em 1601 cm⁻¹. Entretanto, foram encontradas bandas em 1565 e 1548 cm⁻¹ indicando que podem existir anéis pirimidínicos não coordenados. Outra hipótese é a presença de ligante livre como impureza o que contradiz a faixa de fusão encontrado para este composto.

Na região de baixa frequência encontrou-se uma nova banda em 354 cm⁻¹ para o composto **2**. Esta banda foi atribuída a ligação Sn-S [6] confirmando a coordenação via enxofre. A banda 326 cm⁻¹ foi atribuídas ao estiramento da ligação Sn-Cl em posição *trans*.

Tabela 5- Dados da Espectroscopia no infravermelho^a para o MPE e seus derivados.

Composto	$\nu(\text{C=N}) + \nu(\text{C=C})$	$\nu(\text{Sn-C})$	$\nu(\text{Sn-N})$	$\nu(\text{Sn-S})$	$\nu(\text{Sn-Cl})$
MPE (C ₁₀ H ₁₀ N ₄ S ₂)	1564, 1546	—	—	—	—
5- [Sn ₂ Cl ₂ Ph ₆ (C ₁₀ H ₁₀ N ₄ S ₂)]	1563, 1546	271	—	*	335
6- [Sn ₂ Cl ₄ Ph ₄ (C ₁₀ H ₁₀ N ₄ S ₂)]	1564, 1547	280	451	—	358
7- [Sn ₂ Cl ₆ Ph ₂ (C ₁₀ H ₁₀ N ₄ S ₂)]	1599, 1579	288	465	381	325, 309
8- [Sn ₂ Cl ₈ (C ₁₀ H ₁₀ N ₄ S ₂)]	1599, 1580	—	465	381	311

^a cm⁻¹, * banda superposta.

Para os compostos **3** e **4** as bandas vibracionais correspondentes às ligações C=C e C=N do anel foram deslocadas para frequências mais altas em comparação ao composto **2**. Na região de baixa frequência observaram-se novas bandas em 468 e 360 cm⁻¹ para o composto **3** e 466 e 384 cm⁻¹ para o

composto **4**. A primeira banda foi atribuída a ligação Sn-N e a segunda a ligação Sn-S segundo a literatura [6,7]. É importante notar que, diferentemente do composto **2**, estes compostos possuem bandas referentes à ligação Sn-N. Isto pode ser decorrente da maior acidez do SnCl₃Ph e do SnCl₄ levando uma coordenação não apenas via enxofre mas também via nitrogênio.

Nestes compostos encontraram-se também 3 bandas para o composto **3** e um envelope de bandas para o composto **4** relativas a ligação Sn-Cl. O envelope de bandas para o composto **4** sugere que os cloros estão como mostrados na Figura **6-b**, pois, do contrário, esperava-se encontrar uma banda bem definida para a ligação Sn-Cl. Para os compostos **8** e **13** foi encontrada uma banda bem definida em 311 e 309 cm⁻¹ respectivamente. Portanto, para estes compostos, os átomos de cloros devem estar como mostrados na Figura **6-a**. Outra hipótese é que na reação entre o SnCl₄ e os ligantes MPE e MPH dois átomos de cloro tenham saído da esfera de coordenação do estanho. Assim, os átomos de cloro que ainda estão ligados ao estanho teriam isomeria *trans* em torno do centro metálico.

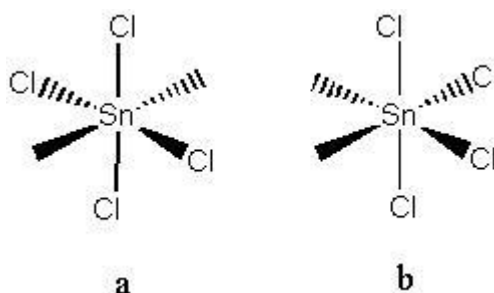


Figura 6- Possíveis isômeros para o composto 4.

Segundo a literatura [10], são esperadas três bandas relativas à ligação M-X, onde X é um halogênio, para compostos do tipo ML₃X₃ que apresentam isomeria *mer* em relação ao centro metálico. Também são esperadas duas

bandas relativas à ligação M-X para compostos do tipo ML_3X_3 que apresentam isomeria *fac* em relação ao centro metálico. Então, o composto **3**, deve ser o isômero *mer*. Para o composto **7**, a frequência em 309 cm^{-1} foi atribuída a ligação Sn-Cl. Nota-se também a presença de um ombro em aproximadamente 325 cm^{-1} que também foi atribuída à ligação Sn-Cl. Com isso, o composto **7** deve ser o isômero *fac*. Para o composto **12** foram encontradas duas bandas atribuídas a ligação Sn-Cl, indicando que para este composto os átomos de cloro também possuem isomeria *fac* em relação ao centro metálico.

Como mencionado anteriormente, não houve deslocamento das bandas vibracionais das ligações C=C e C=N para os compostos **1**, **5**, **9** e **10**. Este comportamento já foi verificado em outros compostos citados na literatura [6,10]. Entretanto, para os compostos **1**, **5**, **9** e **10**, não houve, na região de baixa frequência, o surgimento de bandas novas, relativas às ligações Sn-N e Sn-S.

Uma possível explicação para este fato é que o átomo de estanho esteja coordenado via enxofre e não via nitrogênio pirimidínico e a frequência relativa à ligação Sn-S esteja superposta por outras bandas. Esta hipótese reforça o fato das frequências relativas ao estiramento das ligações C=C e C=N pirimidínicos não terem se deslocado em função da coordenação, estando então de acordo com os dados analíticos e de infravermelho.

O composto **11**, derivado da reação entre o $SnCl_2Ph_2$ e o MPH, ao contrário dos outros compostos derivados do $SnCl_2Ph_2$, apresentou um deslocamento significativo para a banda relativa a ligação C=C e C=N. Uma hipótese para explicar esta diferença pode ser que o aumento da cadeia carbônica entre os anéis pirimidínicos resulta em um menor impedimento

estereoquímico, possibilitando então uma maior interação entre o nitrogênio pirimidínico e o átomo de estanho. Na região de baixa frequência uma banda em torno de 450 cm^{-1} foi atribuída ao estiramento Sn-N. Pode-se notar também uma banda superposta na região de 360 cm^{-1} que pode ser atribuída à ligação Sn-S. Isto indica que no composto **11** o metal está ligado tanto via nitrogênio quanto via enxofre, ao contrário dos outros compostos derivados do SnCl_2Ph_2 .

A ausência de coordenação via nitrogênio nos compostos **2** e **6**, que possuem dois grupos fenila, pode ser devido a uma baixa acidez do precursor organoestânico ou razões cinéticas ou termodinâmicas, não observadas neste trabalho.

Como para o composto **11** foi atribuída apenas uma banda relativa a ligação Sn-Cl, os átomos de cloro devem estar em posição *trans*.

Tabela 6- Dados da Espectroscopia no infravermelho^a para o MPH e seus derivados.

Composto	$\nu(\text{C}=\text{N}) + \nu(\text{C}=\text{C})$	$\nu(\text{Sn}-\text{C})$	$\nu(\text{Sn}-\text{N})$	$\nu(\text{Sn}-\text{S})$	$\nu(\text{Sn}-\text{Cl})$
MPH ($\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{S}_2$)	1561, 1548	—	—	—	—
9- $[\text{SnClPh}_3(\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{S}_2)]$	1565, 1548	275	—	*	335
10- $[\text{Sn}_2\text{Cl}_2\text{Ph}_6(\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{S}_2)]$	1562, 1548	272	—	*	335
11- $[\text{Sn}_2\text{Cl}_4\text{Ph}_4(\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{S}_2)]$	1592	286	450	*	307
12- $[\text{Sn}_2\text{Cl}_6\text{Ph}_2(\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{S}_2)]$	1608, 1594	289	458	387	328, 314
13- $[\text{Sn}_2\text{Cl}_8(\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{S}_2)]$	1601, 1566, 1548	—	470	—	309

^a cm^{-1} , * banda superposta.

Para o composto **13**, derivado da reação entre o SnCl₄ e o MPH, foi encontrada uma banda em 470 cm⁻¹ que foi atribuída à ligação Sn-N. Entretanto, não foi encontrada banda relativa à ligação Sn-S. Portanto, diferente dos compostos **4** e **8**, o SnCl₄ se coordenou ao ligante MPH apenas via nitrogênio.

Apesar da análise dos dados de infravermelho para os compostos **1**, **5**, **9** e **10** sugerirem que não houve reação entre o cloreto de trifenilestanho com os ligantes, a ligação pode ter ocorrido via o átomo de enxofre, sendo que esta não poderia ser identificada no espectro em razão da superposição de bandas na região de baixa frequência.

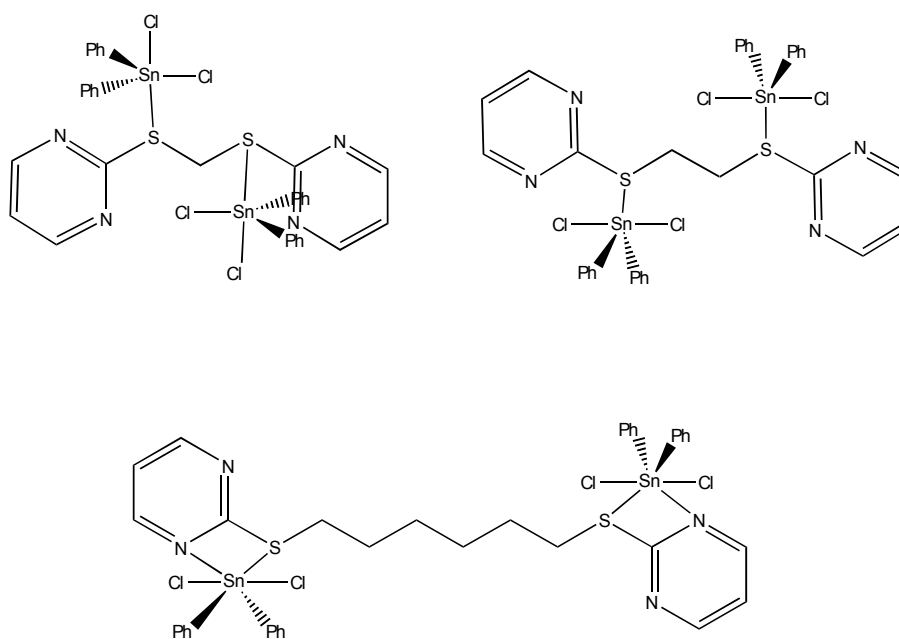


Figura 7- Estrutura proposta para os compostos sintetizados derivados da reação entre SnCl₂Ph₂ e pymS-(CH₂)_n-Spym onde n= 1, 2 e 6.

Pode-se inferir também que para os compostos derivados do SnCl₂Ph₂ a coordenação ocorreu apenas via nitrogênio. É interessante notar que em todas as séries de compostos com os três ligantes, quanto maior a acidez do precursor de estanho, mais facilmente haverá a formação de quelatos via os

átomos de nitrogênio e enxofre dos ligantes ao estanho. As estruturas propostas para os compostos **2**, **6** e **11** são mostradas na Figura 7.

2. Ressonância Magnética Nuclear de ^1H , ^{13}C e ^{119}Sn .

As Tabelas 7, 8 e 9 mostram os dados de RMN de ^1H , ^{13}C , e ^{119}Sn obtidos para os compostos derivados do MPM, MPE e MPH.

Os sinais dos RMN de ^1H e de ^{13}C estão de acordo com o esperado para os ligantes [8]. A ausência de um sinal em torno de 10,8 ppm, correspondente ao hidrogênio do grupo -SH da 2-mercaptopirimidina, confirma a reação de condensação entre os dibromoalcanos e a 2-mercaptopirimidina, fato este também observado por espectroscopia no infravermelho.

Pode-se perceber ao se analisar as tabelas 7, 8 e 9 que os deslocamentos dos sinais de hidrogênio para os compostos **1**, **5**, **9** e **10** não foram muito significativos, indicando que ou não houve coordenação do SnClPh_3 aos ligantes, o que está em contradição com os dados analíticos, ou que a interação do estanho com o átomo de enxofre é tão fraca que não interfere com o ambiente magnético dos átomos de hidrogênio e carbono do ligante. Entretanto, os valores encontrados para as constantes de acoplamento $^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}$ foram maiores que as encontradas na literatura para o SnClPh_3 [12]. Pode-se então concluir que o SnClPh_3 realmente se coordenou aos ligantes, provavelmente via enxofre. O sinal de ^{119}Sn RMN para os compostos **1**, **5**, **9** e **10** foi deslocado ligeiramente para um campo mais alto em relação aos precursores organoestânicos (ver apêndice D), em valores normalmente atribuídos a compostos pentacoordenados [9,11].

Tabela 7- Dados de RMN de ^1H , ^{13}C e ^{119}Sn (em ppm) para os compostos derivados do MPM.

Compostos	^1H RMN	^{13}C RMN	^{119}Sn RMN
MPM ($\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_4\text{S}_2$) ^a	4,92 (s, CH_2 , 2 H), 7,00 (t, pym, 2 H), 8,55 (d, pym, 4 H)	33,0 (CH_2), 117,0 (pym), 157,6(pym), 171,5(pym).	—
1- [$\text{Sn}_2\text{Cl}_2\text{Ph}_6(\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_4\text{S}_2)$] ^a	4,94 (s, CH_2 , 2 H), 7,01 (t, pym, 2 H), 7,46-7,49 (m, C_6H_5), 7,65-7,69 (m, C_6H_5), 8,56 (d, pym, 4 H)	33,0 (CH_2), 117,4 (pym), 129,4 ($^3\text{J}(\text{C-Sn}) = 123,6$ Hz) (C_6H_5), 130,7 ($^4\text{J}(\text{C-Sn}) = 27,6$ Hz) (C_6H_5), 136,4 ($^2\text{J}(\text{C-Sn}) = 98,4$ Hz) (C_6H_5), 137,5 (C_6H_5), 157,6 (pym)	-46,81 ^c (100)
2- [$\text{Sn}_2\text{Cl}_4\text{Ph}_4(\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_4\text{S}_2)$] ^a	4,93 (s, CH_2 , 2 H), 7,01 (t, pym, 2 H), 7,54 (m, C_6H_5), 7,70 (m, C_6H_5), 8,56 (d, pym, 4 H)	33,0 (CH_2), 117,0 (pym), 129,4 (C_6H_5), 132,1 (C_6H_5), 135,3 (C_6H_5), 137,2 (C_6H_5), 157,6 (pym), 171,5 (pym)	-36,84 ^c (83) -38,25 (100)
3- [$\text{Sn}_2\text{Cl}_6\text{Ph}_2(\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_4\text{S}_2)$] ^b	δ 4,88 (s, CH_2 , 2 H), 7,26-7,37 (m, pym, C_6H_5 , 10 H), 7,89 (q, C_6H_5 , 2 H), 8,69 (d, pym, 4 H);	32,5(CH_2), 118,4 (pym), 128,0 (C_6H_5), 128,5 (C_6H_5), 129,0 (C_6H_5), 135,4 (C_6H_5), 158,7 (pym), 170,4 (pym)	
4- [$\text{Sn}_2\text{Cl}_8(\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_4\text{S}_2)$] ^b	4,87(s, CH_2 , 2 H), 7,27(t, pym, 2 H), 8,69 (d, pym, 4 H)	32,5 (CH_2), 118,4 (pym), 158,7 (pym), 170,4 (pym)	-638,32 ^d (100) -674,56 (47)

a- Em CDCl_3 ; b- Em DMSO d_6 ; c- Em CH_2Cl_2 ; d- Em CH_3CN .

No espectro do composto **2**, não se observou um deslocamento significativo nos sinais de hidrogênio e de carbono. Entretanto, a análise por infravermelho mostrou um deslocamento da banda atribuída as ligações C=C e C=N, bem como uma nova banda atribuída à ligação Sn-N. O fato dos sinais de hidrogênio e carbono não terem se deslocado pode ser devido a fraca interação do estanho com os átomos de nitrogênio pirimidínicos a ponto de não interferir nos sinais de ressonância dos átomos do anel. Para os compostos **6** e

11, os espectros de RMN de hidrogênio e carbono resultaram em sinais coalescidos e de baixa intensidade, impedindo assim uma análise precisa dos mesmos. Entretanto, para o composto **11**, pode-se notar que os sinais relativos aos grupos fenil estão presentes. Pode-se notar também que houve um pequeno deslocamento no sinal dos átomos de hidrogênio e carbono do anel pirimidínico, podendo então sugerir uma coordenação ao átomo de nitrogênio pirimidínico, como foi proposto na Figura **6**. No entanto, como o RMN do composto **11** foi obtido em DMSO deuterado, ao contrário do RMN do ligante que foi obtido em clorofórmio, este deslocamento pode ter sido provocado por efeito de solvente.

O espectro de ^{119}Sn RMN mostrou dois sinais muito próximos para o composto **2** na faixa referente a compostos pentacoordenados [9,11]. Estes sinais sugerem um efeito de conformação do ligante coordenado no sinal de Sn(IV) pois o estanho é bastante sensível ao ambiente magnético a sua volta. Pode haver também uma mistura de dois centros pentacoordenados ligeiramente diferentes do ponto de vista magnético. Isso pode ocorrer em razão da conformação da molécula do ligante em torno dos átomos de estanho, levando a ambientes magnéticos diferentes.

Os compostos **3** e **4** apresentaram um deslocamento mais significativo para os sinais de hidrogênio e principalmente para os sinais de carbono. Os átomos de carbono 2, 3 e 4 do anel sofreram um deslocamento para campo baixo estando, portanto, mais desblindados em relação ao ligante livre. Já o carbono 1 do anel, que está ligado ao enxofre, sofreu um deslocamento para campo alto, estando mais blindado, isto comprova a complexação do estanho via nitrogênio pirimidínico e enxofre.

Tabela 8- Dados de RMN de ^1H , ^{13}C e ^{119}Sn (em ppm) para os compostos derivados do MPE.

Compostos	^1H RMN	^{13}C RMN	^{119}Sn RMN
MPE ($\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{S}_2$) ^a	3,51 (s, CH ₂ , 4 H), 6,73 (t, pym, 2 H), 8,51 (d, pym, 2 H)	30,7 (CH ₂ , 2 C), 116,9 (pym), 157,6 (pym), 172,1, (pym);	—
5- [$\text{Sn}_2\text{Cl}_2\text{Ph}_6(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{S}_2)$] ^a	3,53 (s, CH ₂ , 4 H), 6,98 (t, pym, 2 H) 7,45-7,51 (m, C ₆ H ₅ , 24 H), 7,66-7,70 (m, C ₆ H ₅ , 16 H), 8,53 (d, pym, 4 H)	30,7 (CH ₂ , 2 C), 116,9 (pym), 129,4 ($^3\text{J}(\text{C}-\text{Sn}) = 128,1$ Hz) (C ₆ H ₅), 130,7 ($^4\text{J}(\text{C}-\text{Sn}) = 27,6$ Hz) (C ₆ H ₅), 136,4 ($^2\text{J}(\text{C}-\text{Sn}) = 96$ Hz) (C ₆ H ₅), 137,6 (C ₆ H ₅), 157,6 (pym), 172,2 (pym)	-48,03 ^c (100)
6- [$\text{Sn}_2\text{Cl}_4\text{Ph}_4(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{S}_2)$] ^a	5,04 (t, CH ₂ , 4 H), 6,35 (m, pym, 2H), 6,92-7,86 (m, C ₆ H ₅ , 21 H), 8,23 (d, pym, 4 H)	129,0 *	
7- [$\text{Sn}_2\text{Cl}_6\text{Ph}_2(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{S}_2)$] ^b	3,44 (s, CH ₂ , 4 H), 7,20-7,35 (m, C ₆ H ₅ , pym, 8 H), 7,90 (q, C ₆ H ₅ , 4 H), 8,63 (d, pym, 4 H)	30,5 (CH ₂ , 2 C), 118,1 (pym), 127,8 (C ₆ H ₅), 128,4 (C ₆ H ₅), 135,4 (C ₆ H ₅), 158,6(pym), 171,0(pym)	-510,09 ^d (41) -625,17 (100) -632,46 (23) -668,67 (32)
8- [$\text{Sn}_2\text{Cl}_8(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{S}_2)$] ^b	δ 3,44 (s, CH ₂ , 4 H), 7,22 (t, pym, 2 H), 8,62 (t, pym, 4 H)	30,5 (CH ₂ , 2 C), 118,1 (pym), 158,6 (pym), 171,0 (pym)	-617,9 ^d (37) -638,73 ^d (100) -675,06 (56)

a- Em CDCl₃; b- Em DMSO-*d*₆; c- Em CH₂Cl₂; d- Em CH₃CN. * Tempo de aquisição insuficiente.

Entretanto, como para o composto **11**, o deslocamento do sinal de carbono e hidrogênio deve ser também devido ao efeito de solvente pois o

RMN para este complexo foi feito em DMSO deuterado enquanto para o ligante o RMN foi feito em clorofórmio. O mesmo pode ser observado ao se analisar os dados do RMN de ^{13}C dos compostos **7**, **8** e **12**.

O ^{119}Sn RMN apresentou para os compostos **4**, **7** e **8** mais de um sinal na faixa usualmente atribuídas a compostos hexacoordenados [8]. A presença de vários sinais pode ser devido à conformação dos ligantes em torno do átomo de estanho embora não se possa desconsiderar a interação de moléculas de solvente com o centro metálico. A estrutura proposta para o composto **4** é mostrada na Figura 8.

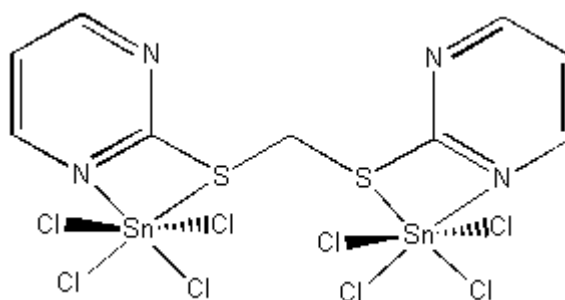


Figura 8- Estrutura proposta para o composto **4** derivado da reação entre o SnCl_4 e o ligante MPM.

É interessante notar que para os compostos **3**, **7** e **12**, derivados do SnCl_3Ph , o sinal de um dos átomos de hidrogênio do anel pirimidínico, entre 6.5 e 7.0 ppm, está coalescido com o sinal de hidrogênio dos grupos fenila. Este fato pode ser comprovado pela integração dos sinais que apresentaram número de átomos de hidrogênio igual a soma dos átomos de hidrogênio do grupo fenil com os átomos de hidrogênio respectivo ao anel pirimidínico. Este deslocamento do sinal deste hidrogênio para um campo mais baixo sugere fortemente a coordenação via nitrogênio pirimidínico confirmando os dados

obtidos a partir da espectroscopia no infravermelho. As estruturas propostas para os compostos **3**, **7** e **12** são mostrados na Figura 9.

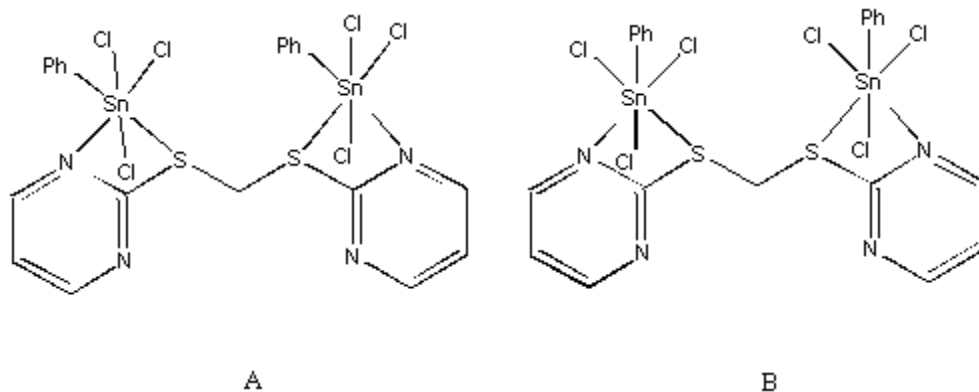


Figura 9- Estruturas propostas para os compostos (A = composto 3, B = composto 7 e 12)

derivado das reações entre o $SnCl_3Ph$ e os ligantes.

Tabela 9- Dados de RMN de ^1H , ^{13}C e ^{119}Sn (em ppm) para os compostos derivados do MPH.

Compostos	^1H RMN	^{13}C RMN	^{119}Sn RMN
MPH ($\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{S}_2$) ^a	1,47-1,52 (m, CH_2 , 4 H), 1,74-1,76 (m, CH_2 , 4 H) 3,13 (t, S- CH_2 , 4 H), 6,95 (t, pym, 2 H), 8,49 (d, pym, 4 H)	28,6(CH_2 , 2 C), 29,2 (CH_2 , 2 C), 31,0 (S- CH_2 , 2 C), 116,5 (pym), 157,4 (pym), 172,8 (pym)	—
9- $[\text{SnClPh}_3(\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{S}_2)]^{\text{a}}$	1,50-1,54 (m, CH_2 , 4 H), 1,73-1,78 (m, CH_2 , 4 H), 3,14 (t, S- CH_2 , 4 H), 6,94(t, pym, 2 H), 7,44-7,50 (m, C_6H_5 , 13 H), 7,65-7,70 (m, C_6H_5 , 8 H), 8,50 (d, pym, 4 H)	28,6 (CH_2 , 2 C), 29,2 (CH_2 , 2 C), 31,0 (S- CH_2 , 2 C), 116,5 (pym), 129,4 ($^3\text{J}(\text{C-Sn}) = 123,6$ Hz) (C_6H_5), 130,7 ($^4\text{J}(\text{C-Sn}) = 27,3$ Hz) (C_6H_5), 136,4 ($^2\text{J}(\text{C-Sn}) = 98,4$ Hz) (C_6H_5), 137,5 (C_6H_5), 157,4 (pym)	-51,27 ^c (100)
10- $[\text{Sn}_2\text{Cl}_2\text{Ph}_6(\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{S}_2)]^{\text{a}}$	1,49-1,54 (m, CH_2 , 4 H), 1,72-1,78 (m, CH_2 , 4 H), 3,15 (t, S- CH_2 , 4 H), 6,95(t, pym, 2 H), 7,44-7,51 (m, C_6H_5 , 13 H), 7,66-7,70 (m, C_6H_5 , 8 H), 8,50 (d, pym, 4 H)	28,6 (CH_2 , 2 C), 29,2 (CH_2 , 2 C), 31,0 (S- CH_2 , 2 C), 116,5 (pym), 129,4 ($^3\text{J}(\text{C-Sn}) = 123,6$ Hz) (C_6H_5), 130,7 ($^4\text{J}(\text{C-Sn}) = 27,6$ Hz) (C_6H_5), 136,4 ($^2\text{J}(\text{C-Sn}) = 100,5$ Hz) (C_6H_5), 137,5 (C_6H_5), 157,4 (pym), 172,9 (pym)	-47,19 ^c (100)
11- $[\text{Sn}_2\text{Cl}_4\text{Ph}_4(\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{S}_2)]^{\text{a}}$	1,38 (l, CH_2 , 4 H), 1,61 (l, CH_2 , 4 H), 3,07 (l, S- CH_2 , 4 H), 7,10 (l, pym, 2 H), 7,29 (l, C_6H_5 , 13 H), 7,75 (l, C_6H_5 , 8 H), 8,60 (l, pym, 4 H)	28,4 (CH_2 , 2 C), 29,3 (CH_2 , 2 C), 30,5 (S- CH_2 , 2 C), 117,8 (pym), 127,8-136,7 (C_6H_5), 156,1 (pym), 171,8 (pym)*	
12- $[\text{Sn}_2\text{Cl}_6\text{Ph}_2(\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{S}_2)]^{\text{b}}$	1,40 (m, CH_2 , 4 H), 1,64 (m, CH_2 , 4 H), 3,07 (t, S- CH_2 , 4 H), 7,15-7,29 (m, C_6H_5 , pym, 10 H), 7,91-7,94 (q, C_6H_5 , 4 H), 8,59 (d, pym, 4 H)	28,4 (CH_2 , 2 C), 29,3 (CH_2 , 2 C), 30,5 (S- CH_2 , 2 C), 117,8 (pym), 127,7 (C_6H_5), 128,1 (C_6H_5), 135,5 (C_6H_5), 158,4 (pym), 171,89 (pym)	

a- Em CDCl_3 ; b- Em $\text{DMSO}-d_6$; c- Em CH_2Cl_2 ; d- Em CH_3CN . * Tempo de aquisição insuficiente

D. CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos na análise elementar, espectroscopia no infravermelho e RMN de ^1H , ^{13}C e ^{119}Sn pode-se chegar a algumas conclusões.

As reações entre a 2-mercaptopirimidina e os dibromoalcanos tiveram como resultado a síntese de novos ligantes de estruturas mostradas na Figura 5. As reações entre o SnClPh_3 e os ligantes MPM, MPE e MPH provavelmente produziram compostos em que a coordenação ocorreu via enxofre.

Os compostos **2** e **6**, derivados da reação entre o SnCl_2Ph_2 e os ligantes MPM e MPE, devem ser novos compostos em que o átomo de estanho está pentacoordenado ligado via enxofre. O composto **11**, derivado da reação entre o SnCl_2Ph_2 e o MPH, deve ser hexacoordenado com os átomos de estanho ligados via nitrogênio com os átomos de cloro na posição *trans*. Suas prováveis estruturas foram mostradas na Figura 6.

Os compostos derivados das reações entre os ligantes com o SnCl_3Ph e o SnCl_4 resultaram em novos compostos hexacoordenados onde a coordenação ocorre via átomos de nitrogênio e enxofre com exceção do composto **13** que coordenou-se apenas via nitrogênio. Suas possíveis estruturas foram mostradas nas Figuras 8 e 9.

E. REFERÊNCIAS

- 1- KIDWAY, M.; DAVE, B.; MISRA, P. *et al.* *Inorganic Chemistry Communication*. 2000, 3, 465-468.
 - 2- SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, 6^a ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora, **1998**, 460 pp.
 - 3- COUCE, M. D.; FARAGLIA, G.; RUSSO, U. *et al.* *New Journal of Chemistry*. **1997**, 21, 1103-1111.
 - 4-TARASSOLI, A.; SEDAGHAT, T. *Inorganic Chemistry Communication*. **1999**, 2, 595-598.
 - 5- XANTHOPOULOU, M. N.; HADJIKAKOU S. K.; HADJILIADIS, N. *et al.* *Journal of Inorganic Biochemistry*. **2003**, 96, 425-434.
 - 6- CASAS, J. S.; SÁNCHEZ, A.; SORDO, J. *et al.* *Inorganica Chimica Acta*. **1994**, 216, 169-175.
 - 7- MA, C.; JIANG, Q.; ZHANG, R. *Polyhedron*. **2004**, 23, 779-786.
 - 8- CASTRO, V. S.; LIMA, G. M.; FILGUEIRAS, C. A. L. *et al.* *Journal of Molecular Structure*. **2002**, 609, 199-203.
 - 9- MARTÍNEZ, E. G.; GONZÁLEZ, A. S.; CASA, J. S. *et al.* *Journal of Organometallic Chemistry*. **1993**, 453, 47-52.
 - 10- AL-ALLAF, T. A. K. *Journal of Organometallic Chemistry*. **1986**, 306, 337-346.
 - 11- COSTA, L. C. M. *Dissertação de Mestrado*, UFMG, **2003**.
 - 12- NAKAMOTO, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Part B, 5th Edition*. John Wiley & Sons, **1997**.
-

CAPÍTULO 2

COMPOSTOS DERIVADOS DA N,N'-BIS-PIRIDIN-2-ILMETILENO- ETANO-1,2-DIAMINA COM ORGANOESTÂNICOS E SnCl₄

A. INTRODUÇÃO

Neste capítulo serão descritas a síntese e caracterização dos complexos obtidos a partir da reação entre o N,N'-bis-piridin-2-ilmetileno-etano-1,2-diamina (pmea) com o SnClPh₃, SnCl₂Ph₂, SnCl₃Ph e o SnCl₄.

Todos os compostos sintetizados foram caracterizados por análise elementar, ponto de fusão, espectroscopia no infravermelho, RMN de ¹H, ¹³C e ¹¹⁹Sn, TG, GPC e DSC.

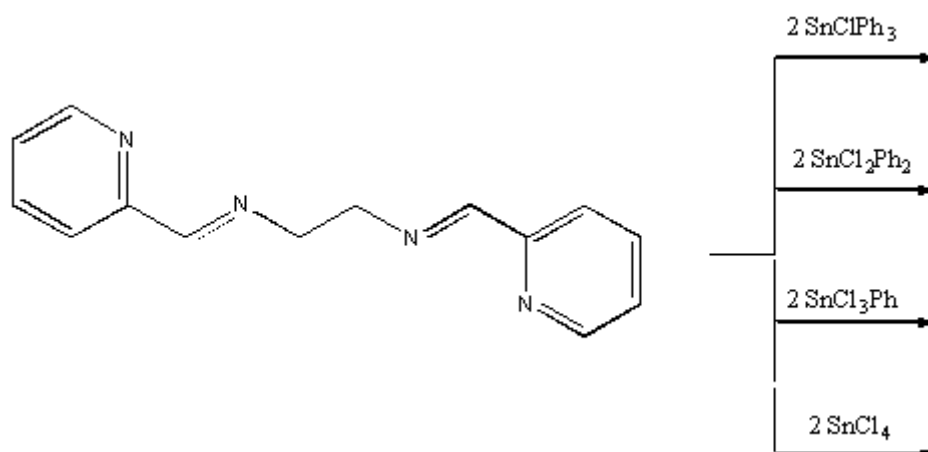


Figura 10- Esquema da síntese dos complexos derivados da N,N'-bis-piridin-2-ilmetileno-etano-1,2- diamina.

B. PARTE EXPERIMENTAL

1. Síntese da N,N'-bis-piridin-2-ilmetileno-etano-1,2-diamina (pmea).

O ligante N,N'-bis-piridin-2-ilmetileno-etano-1,2-diamina foi preparado de modo diferente do encontrado na literatura [1]. Em um balão de fundo redondo, foram adicionados 9,0 mL (8,010 g; 74,8 mmols) de 2-Piridinocarbaldeído recém destilado. Acrescentaram-se então 2,5 mL de etilenodiamina (2,247 g; 37,4 mmols) e 80,0 mL de etanol. Observou-se despreendimento de calor durante o processo. A solução resultante (de coloração vermelho intensa) foi aquecida sob refluxo durante duas horas. O solvente foi retirado sob pressão reduzida restando um óleo vermelho.

Um excesso de água foi acrescentado ao material e houve aparecimento de um sólido marrom que foi separado por filtração, lavado com três porções de n-hexano e colocado em um dessecador. Rendimento: 3,795 g (37 %). P.F.(°C). 63-64; análise elementar para C₁₄H₁₄N₄, Calc: C, 70,63; H, 5,90; N, 23,56. Exp: C, 70,15; H, 5,59; N, 24,21; ¹H RMN (CDCl₃, 300 MHz): δ 4,03 (s, CH₂, 4 H), 7,24-7,28 (m, py, 2 H), 7,68-7,71 (t d, py, 2 H), 7,92-7,96 (d t, py, 2 H), 8,38 (s, N=CH, 2 H), 8,57-8,59 (m, py, 2 H); ¹³C RMN (CDCl₃, 300 MHz): δ 61,5 (CH₂), 121,58 (py), 124,9 (py), 136,8 (py), 149,6 (py), 154,5 (py), 163,6 (N=CH); IV (Nujol/CsI): 1644 (C=N), 1588 (C=N)_{py}, 1568 (C=C)_{py}.

1.1. Síntese do $[SnPh_3(C_{14}H_{14}N_4)]Cl$ (14)

Em um tubo Schlenk sob atmosfera inerte foram acrescentados 0,810 g (2,10 mmols) de $SnClPh_3$ dissolvido em 30,0 mL de diclorometano. Sobre esta solução foi acrescentado 0,250 g (1,05 mmols) de N,N'-bis-piridin-2-ilmetileno-etano-1,2-diamina, também dissolvido em 30,0 mL de diclorometano. A solução foi deixada sob agitação por duas horas em atmosfera inerte e, em seguida, foi transferida para um béquer e deixada para evaporação lenta a temperatura ambiente resultando em um sólido marrom. Rendimento: 1,030 g (97 %), P.F(°C). 72-73; análise elementar para $SnC_{33}H_{31}N_4Cl_3$, Calc: C, 55,93; H, 4,41; N, 7,90. Exp: C, 56,25; H, 4,31; N, 7,67; 1H RMN ($CDCl_3$, 300MHz): δ 4,06 (s, CH_2 , 4 H), 7,26-7,99 (m, C_6H_5 , py, 23 H), 8,42 (s, N=CH, 2 H), 8,61-8,63 (d, py, 2 H), 10,09 (s, ligação de hidrogênio); ^{13}C RMN ($CDCl_3$, 300 MHz): δ 61,6 (CH_2), 121,6 (py), 125,1 (py), 136,4 (py), 149,6 (py), 154,0 (py), 164,0 (N=CH); ^{119}Sn RMN (CH_2Cl_2 , $R_{int}\%$): δ -62,64 multipleteo (100); IV (Nujol/CsI): 1654 (C=N), 1588 (C=N)_{py}, 1568 (C=C)_{py}, 412 (Sn-N), 274 (Sn-C).

1.2. Síntese do $[Sn_2Cl_4Ph_4(C_{14}H_{14}N_4)]$ (15)

Repetiu-se o procedimento do item 1.1. utilizando-se 0,722 g (2,10 mmols) de $SnCl_2Ph_2$. Obteve-se um sólido branco. Rendimento: 0,537 g (55 %). P.F(°C). 171 (dec.); análise elementar para $Sn_2C_{38}H_{34}N_4Cl_4$, Calc: C, 49,31; H, 3,70; N, 6,05 Exp: C, 49,79; H, 3,73; N, 6,33; 1H RMN (DMSO d_6 , 300 MHz): δ 5,74 (s, CH_2 , 4 H), 7,26-7,99 (m, C_6H_5 , py, 26 H), 8,42 (s, N=CH, 2 H), 8,65 (d, py, 2 H), 9,97 (s, ligação de hidrogênio); ^{13}C RMN (DMSO d_6): δ 57,4 (CH_2),

121,6 (py), 126,1 (py), 127,0-135,5 (C₆H₅), 135,9 (py), 150,1 (py), 154,5 (py), 156,6 (N=CH); ¹¹⁹Sn RMN (DMF, R_{int}%): δ -330,8 (100), -429,4 (27), -443,2 (17), -444,6 (18), -447,3 (18), -467,0 (25), -468,4 (43), -509,1 (78); IV (Nujol/CsI): 1662 (C=N), 1595 (C=N)_{py}, 1573 (C=C)_{py}, 456, 420 (Sn-N), 322, 308 (Sn-Cl), 279 (Sn-C).

1.3. Síntese do [Sn₂Cl₆Ph₂(C₁₄H₁₄N₄)] (16)

Em um tubo Schlenk sob atmosfera inerte foram acrescentados 0,250 g (1,05 mmols) de N,N'-bis-piridin-2-ilmetileno-etano-1,2-diamina dissolvido em 30,0 mL de diclorometano. Sobre esta solução foi acrescentado 0,35 mL (0,635 g; 2,10 mmols) de SnCl₃Ph com o auxílio de uma seringa. A solução foi deixada sob agitação por duas horas em atmosfera inerte. Houve o aparecimento de um sólido rosa claro que foi separado por filtração à vácuo e lavado com 10,0 mL de diclorometano. Rendimento: 0,876 g (99 %). P.F(°C). 187 (dec.); análise elementar para Sn₂C₂₆H₂₄N₄Cl₆, Calc: C, 37,06; H, 2,87; N, 6,65. Exp: C, 36,95; H, 2,80; N, 6,85; ¹H RMN (DMSO *d*₆, 300 MHz): δ 5,74 (s, CH₂, 4 H), 7,22-7,97 (m, C₆H₅, py, 16 H), 8,47 (s, N=CH, 2 H), 8,61-8,64 (m, py, 2 H), 9,98 (s, ligação de hidrogênio); ¹³C RMN (DMSO *d*₆, 300 MHz): δ 55,6 (CH₂), 61,1 (CH₂), 121,3 (py), 125,8 (py), 138,4 (py), 150,1 (py), 156,2 (py), 163,7 (N=CH); ¹¹⁹Sn RMN (DMF, R_{int}%): δ -430,1 (39), -438,2 (37), -446,0 (100), -447,5 (95), -452,8 (28), -458,3 (24), -462,6 (24), -467,9 (48), -471,9 (32), -499,7 (46), -510,1 (31), -519,5 (37), -572,0 (23); IV (Nujol/CsI): 1649 (C=N), 1600 (C=N)_{py}, 1573 (C=C)_{py}, 445, 421 (Sn-N), 322, 296 (Sn-Cl), 279 (Sn-C).

1.4. Síntese do [Sn₂Cl₈(C₁₄H₁₄N₄)] (17)

Repetiu-se o procedimento do item 1.3. utilizando-se 0,246 mL (0,547 g; 2,10 mmols) de SnCl₄. Obteve-se um sólido rosa. Rendimento: 0,769 g (96,5 %) P.F.(°C). 255 (dec.); análise elementar para Sn₂C₁₄H₁₄N₄Cl₈, Calc: C, 22,16; H, 1,86; N, 7,38 Exp: C, 21,09; H, 1,78; N, 7,03; ¹H RMN (DMSO *d*₆, 300 MHz): δ 5,74 (s, CH₂, 4 H), 7,27-7,82 (m, py, 6 H), 8,57 (s, N=CH, 2 H), 8,61-8,64 (m, py, 2 H), 9,98 (s, ligação de hidrogênio); ¹³C RMN (DMSO *d*₆, 300 MHz): δ 57,5 (CH₂), 121,7 (py), 126,2 (py), 137,5 (py), 150,1 (py), 154,5 (py), 165,3 (N=CH); ¹¹⁹Sn RMN (DMF, R_{int}%): δ -542,7 (29), -544,3 (40), -559,6 (31), -562,3 (70), -562,8 (39), -571,0 (100), -571,5 (57), -580,7 (44), -591,6 (37), -629,7 (40), -667,1 (36); IV (Nujol/CsI): 1645 (C=N), 1600 (C=N)_{py}, 1570 (C=C)_{py}, 448, 422 (Sn-N), 321 (Sn-Cl).

A Tabela 10 resume os dados analíticos obtidos para os derivados do N,N'-bis-piridin-2-ilmetileno-etano-1,2-diamina.

Tabela 10- Análise Elementar^a e Ponto de Fusão dos derivados do pmea.

Composto	P.F./°C	C	H	N
14- [SnPh ₃ (C ₁₄ H ₁₄ N ₄)]Cl	72-73	(61,62) 60,89	(4,68) 4,53	(8,98) 8,55
15- [Sn ₂ Cl ₄ Ph ₄ (C ₁₄ H ₁₄ N ₄)]	171 d	(49,31) 49,79	(3,70) 3,73	(6,05) 6,33
16- [Sn ₂ Cl ₆ Ph ₂ (C ₁₄ H ₁₄ N ₄)]	187 d	(37,06) 36,95	(2,87) 2,80	(6,65) 6,85
17- [Sn ₂ Cl ₈ (C ₁₄ H ₁₄ N ₄)]	255 d	(22,16) 21,09	(1,86) 1,78	(7,38) 7,03

d- decomposição, ^a (calc.)exp.

C. RESULTADOS E DISCUSSÃO

1. Cromatografia por Exclusão de Tamanho (GPC)

A Tabela 11 mostra a massa molecular média mássica, a massa molecular numérica e o grau de polidispersidade para os compostos sintetizados.

Tabela 11- Massa Molecular Média e grau de polidispersidade dos compostos derivados do pmea

Composto	$M_w / \text{g.mol}^{-1}$	Int./ %	M_w/M_n
14- $[\text{Sn}_2\text{Ph}_3(\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4)]\text{Cl}$	1462	100	2,96
15- $[\text{Sn}_2\text{Cl}_4\text{Ph}_4(\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4)]$	74791	2,5	1,14
	1451	100	66,91
16- $[\text{Sn}_2\text{Cl}_6\text{Ph}_2(\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4)]$	1650	100	3,32
17- $[\text{Sn}_2\text{Cl}_8(\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4)]$	51286	8,0	1,26
	2478	100	3,49

Os compostos **15** e **17** apresentaram a presença de um pico de massa molar elevada. Entretanto, a altura deste pico é muito baixa, portanto quantidade de polímero formada é baixa visto que a altura do pico é proporcional à concentração do material. A baixa concentração deste pico pode ser devido ao fato do solvente utilizado (DMF, dimetilformamida) reagir com o material e romper a cadeia polimérica, dando sinais de monômeros e oligômeros de baixa massa molecular. Neste caso, o material no estado sólido

pode ser polimérico. Entretanto não é possível concluir a respeito da polimerização apenas com os dados do GPC.

2. Espectroscopia no Infravermelho

A Tabela 12 resume as principais bandas no infravermelho dos derivados do pmea com os organoestânicos e o SnCl₄.

Pode-se notar ao examinar a Tabela 12 que para o composto 14 a banda relativa a ligação C=N azo foi deslocada para frequências mais altas indicando coordenação neste sítio. Já as bandas relativas às ligações C=C e C=N do anel piridínico não se deslocaram significativamente, pois a resolução do aparelho é de 4 cm⁻¹. Com isto pode-se inferir que para este composto a coordenação do estanho ocorreu apenas via nitrogênio azo.

Tabela 12- Dados da Espectroscopia no infravermelho^a para o pmea e seus derivados.

Composto	$\nu(\text{C=N})_{\text{azo}}$	$\nu(\text{C=N}),$ $\nu(\text{C=C})$	$\nu(\text{Sn-C})$	$\nu(\text{Sn-N})_{\text{azo}}$	$\nu(\text{Sn-N})_{\text{py}}$	$\nu(\text{Sn-Cl})$
Pmea (C ₁₄ H ₁₄ N ₄)	1644	1583 1563	—	—	—	—
14- [SnPh ₃ (C ₁₄ H ₁₄ N ₄)]Cl	1654	1588 1568	274	407	—	—
15- [Sn ₂ Cl ₄ Ph ₄ (C ₁₄ H ₁₄ N ₄)]	1662	1595 1573	279	419	446	322, 296
16- [Sn ₂ Cl ₆ Ph ₂ (C ₁₄ H ₁₄ N ₄)]	1649	1600 1573	276	421	445	340, 322, 296
17- [Sn ₂ Cl ₈ (C ₁₄ H ₁₄ N ₄)]	1645	1600 1570	—	—	448	321

^a (cm⁻¹)

Na região de baixa frequência, surgiu uma nova banda em 407 cm^{-1} que foi atribuída a ligação Sn-N [2,3,4]. Outro fato que deve ser destacado é a ausência de uma banda relativa à ligação Sn-Cl, presente no material de partida em 335 cm^{-1} . Isso indica que o átomo de cloro saiu da esfera de coordenação do átomo de estanho, podendo estar como contra-íon. Uma provável estrutura para este composto, que estaria de acordo com os dados da espectroscopia no infravermelho e com a análise elementar é apresentada na Figura 11.

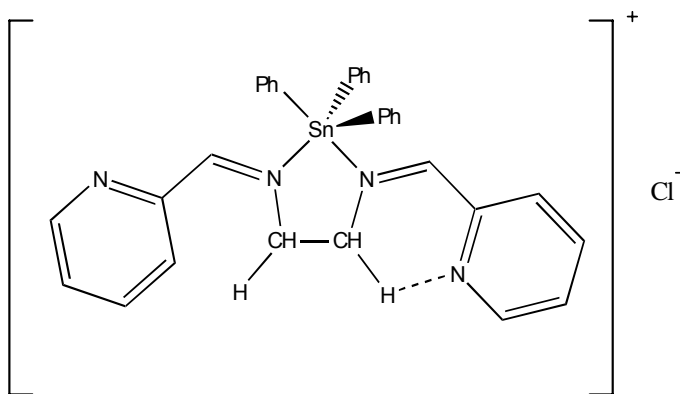


Figura 11- Estrutura proposta para o composto 14, derivado da reação entre o SnClPh_3 e o pmea

Os dados mostrados na Tabela 12 para o composto 15 foram retirados de um espectro obtido após a síntese do material. Pode-se notar que tanto a frequência relativa a ligação C=N azo quanto a frequência relativo a ligação C=C e C=N do anel piridínico foram significativamente deslocadas para frequências mais altas indicando coordenação tanto via nitrogênio azo quanto via nitrogênio piridínico. Duas novas bandas surgiram em 446 e 419 cm^{-1} , as

quais foram atribuídos a duas ligações Sn-N [2,3,4], uma via nitrogênio azo e outra via nitrogênio piridínico confirmam esta possibilidade. Duas bandas em 322 e 296 cm^{-1} foram atribuídas à frequência da ligação Sn-Cl. A presença destas duas bandas indica que os átomos de cloro estão em posição *cis* em relação ao centro metálico [5]. Uma possível estrutura para este composto é mostrado na Figura 12.

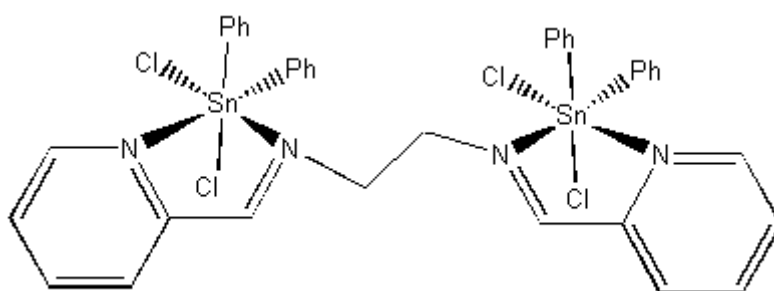


Figura 12- Estrutura proposta para o composto 15, derivado da reação entre o SnCl_2Ph_2 e o pmea.

Para o composto **16** apenas a banda atribuída à ligação C=N azo foi deslocada ligeiramente para campo mais altos. Em compensação, as bandas associadas às ligações C=C e C=N do anel piridínico foram deslocadas para frequências mais altas indicando que a ligação via nitrogênio piridínico deve ser mais forte que a ligação via nitrogênio azo.

Na região de baixa frequência nota-se o surgimento de novas bandas em 445 e 421 cm^{-1} que foram atribuídas a ligação Sn-N [2,3,4]. Ainda na região de baixa frequência, duas bandas, em 322 e 296 cm^{-1} foram atribuídas à ligação Sn-Cl. Segundo a literatura [5], a presença de duas bandas relativas a átomos de cloro ligado ao metal em compostos octaédricos do tipo $[\text{MCl}_3\text{L}_3]$ indica que os cloretos estão em posição *fac* em torno do centro metálico.

Uma outra hipótese é que o estanho seja pentacoordenado, ligado apenas via nitrogênio piridínico, estando o nitrogênio azo livre. Isto justificaria o fato de a banda relativa a ligação Sn-N azo não se deslocar significativamente.

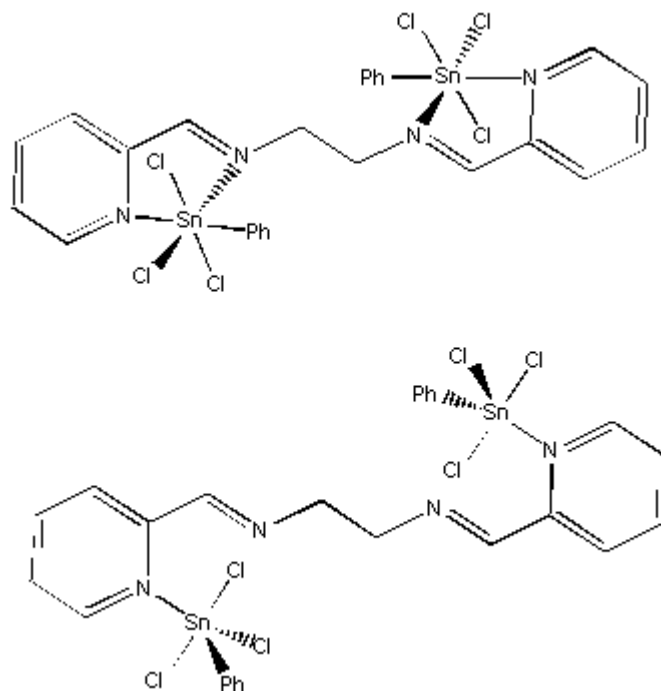


Figura 13- Possíveis estruturas para o composto 16 derivado do pmea e do SnCl₃Ph.

Duas possíveis estruturas compatíveis com os dados de análise elementar e espectroscopia no infravermelho são apresentadas na Figura 13.

Analisando os dados do composto **17**, pode-se perceber que a frequência relativa à ligação C=N azo não foi deslocada significativamente, em relação ao ligante livre, enquanto as frequências relativas as ligações C=C e C=N do anel piridínico foram significativamente deslocadas. Com isso pode-se inferir que para este composto a ligação ocorreu apenas via nitrogênio piridínico. Na região de baixa frequência, foi atribuída uma banda em 448 cm⁻¹ a ligação Sn-N [2,3,4]. A banda relativa às ligações Sn-Cl aparece em 321 cm⁻¹ como uma única banda forte e bem definida, sugerindo então que os cloretos provavelmente estão em *trans* posição, sendo todos eles terminais.

3. Ressonância Magnética Nuclear de ^1H , ^{13}C e ^{119}Sn .

A Tabela **13** mostra os dados de RMN de ^1H e ^{13}C e a Tabela 14 mostra os dados de RMN de ^{119}Sn obtidos para os compostos sintetizados.

Em todos os espectros de RMN realizados para os compostos derivados do pmea, foram observados sinais na faixa relativa a carbono e hidrogênio dos grupos fenilas, embora os espectros não sejam simples de interpretar por possuírem muitos sinais coalescidos e de baixa intensidade.

Ao se analisar a Tabela **13**, pode-se perceber que, com exceção do composto 14, todos os outros sofreram deslocamento significativo, no RMN de hidrogênio, do sinal atribuído aos átomos de hidrogênio dos grupos CH_2 para campo mais baixo, estando estes átomos mais desblindados, possivelmente devido à redução da densidade eletrônica devido à coordenação com o metal. Isso pode indicar coordenação via nitrogênio azo para os compostos **15**, **16** e **17**. Outro deslocamento que evidencia esta coordenação é o deslocamento do sinal relativo ao átomo de hidrogênio do grupo CH para campo mais baixo. Isso sugere que o composto **16** deve possuir a primeira estrutura proposta. Entretanto, como o RMN do ligante foi realizado em um solvente diferente do solvente que foi utilizado para os compostos 15, 16 e 17, esse deslocamento deve ser devido a efeito da coordenação do metal e do solvente.

Ao se analisar o RMN de hidrogênio de todos os compostos derivados do pmea, foi encontrado em torno de 10 ppm um pequeno simpleto. Segundo a literatura [6] este sinal, nesta região, pode ser atribuído a hidrogênio ligado a carboníla de aldeídos. Isto poderia indicar que os compostos sintetizados

estariam contaminados com 2-piridinocarbaldeído, um dos reagentes de partida para a síntese do ligante.

No entanto, se isso estivesse realmente acontecendo, no RMN de carbono dos complexos deveria aparecer um sinal de carbono em torno de 190

Tabela 13- Dados de RMN de ^1H e ^{13}C (em ppm) para os compostos sintetizados.

Compostos	^1H RMN	^{13}C RMN
Pmea ($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4$) ^a	4,03 (s, CH_2 , 4 H), 7,24-7,28 (m, py, 2 H), 7,68-7,71 (t d, py, 2 H), 7,92-7,96 (d t, py, 2 H), 8,38 (s, $\text{N}=\text{CH}$, 2 H), 8,57-8,59 (m, py, 2 H)	61,5 (CH_2), 121,6 (py), 124,9 (py), 136,8 (py), 149,6 (py), 154,5 (py), 163,6 ($\text{N}=\text{CH}$)
14- $[\text{SnPh}_3(\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4)]\text{Cl}^{\text{a}}$	4,06 (s, CH_2 , 4 H), 7,26-7,99 (m, C_6H_5 , py, 23 H), 8,42 (s, $\text{N}=\text{CH}$, 2 H), 8,61-8,63 (m, py, 2 H), 10,09(s, ligação de hidrogênio)	61,6 (CH_2), 121,6 (py), 125,1 (py), 136,8 (py), 149,6 (py), 154,0 (py), 164,0 ($\text{N}=\text{CH}$)
15- $[\text{Sn}_2\text{Cl}_4\text{Ph}_4(\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4)]^{\text{b}}$	5,74 (s, CH_2 , 4 H), 7,26-7,99 (m, C_6H_5 , py, 26 H), 8,42 (s, $\text{N}=\text{CH}$, 2 H), 8,65 (d, py, 2 H), 9,97 (s, ligação de hidrogênio)	57,4 (CH_2), 121,6 (py), 126,1 (py), 135,9 (py), 150,1 (py), 154,5 (py), 163,4($\text{N}=\text{CH}$)
16- $[\text{Sn}_2\text{Cl}_6\text{Ph}_2(\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4)]^{\text{b}}$	5,74 (s, CH_2 , 4 H), 7,22-7,97 (m, C_6H_5 , py, 16 H), 8,47 (s, $\text{N}=\text{CH}$, 2 H), 8,61-8,64 (m, py, 2 H), 9,98 (s, ligação de hidrogênio)	55,6 (CH_2), 121,1 (py), 125,9 (py), 138,4 (py), 150,9 (py), 156,2(py), 163,7 ($\text{N}=\text{CH}$)
17- $[\text{Sn}_2\text{Cl}_8(\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4)]^{\text{b}}$	5,74 (s, CH_2 , 4 H), 7,27-7,82 (m, py, 6 H), 8,57 (s, $\text{N}=\text{CH}$, 2 H), 8,61-8,64 (m, py, 2 H), 9,98 (s, ligação de hidrogênio)	57,5 (CH_2), 121,7 (py), 126,2 (py), 137,5 (py), 150,1 (py), 154,5 (py), 165,3 ($\text{N}=\text{CH}$)

a- Em CDCl_3 ; b- Em $\text{DMSO}-d_6$;

ppm relativo ao carbono da ligação $\text{C}=\text{O}$ do aldeído [6], o que não aconteceu. Entretanto o RMN de carbono é menos sensível que o RMN de hidrogênio.

Então, se a concentração de aldeído presente na amostra for muito baixa, não seria possível encontrar esse sinal no espectro de RMN de carbono.

Uma outra hipótese é a existência nos compostos sintetizados de ligações de hidrogênio intramolecular, que também daria sinal nessa faixa de deslocamento químico, como mostrado na Figura 9, onde é mostrada a estrutura proposta para o composto 14, derivado do SnClPh₃. Então as estruturas para os complexos sintetizados deve ser tal que permita a interação entre um átomo de hidrogênio com um átomo de nitrogênio.

Pode-se perceber ao se analisar a Tabela 14 que, com exceção do composto 14 que apresentou um multiplete numa faixa de valores normalmente atribuído a compostos pentacoordenados [7,8], todos os outros apresentaram sinais em valores atribuídos a compostos hexacoordenados[9], confirmando a geometria para o átomo de estanho proposta na Figura 9. Entretanto nada pode ser concluído a respeito das estruturas propostas na Figura 13 para o composto 16, pois se a segunda estrutura proposta for a correta, o solvente pode estar se coordenando ao átomo de estanho em solução, levando então a um composto hexacoordenado [10].

A presença de vários sinais para os compostos 15, 16 e 17 em solução de DMF pode ser devido a vários fatores como conformação do ligante em torno do estanho, variação no ângulo de ligação de compostos ligados ao enxofre e efeito de solvente. Este fator em especial pode ser o encontrado para os compostos sintetizados, pois, em solução, o DMF pode estar substituindo um ou mais átomos de cloro.

Tabela 14- Dados de RMN de ^{119}Sn para os compostos sintetizados.

Compostos	^{119}Sn RMN
Pmea ($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4$) ^a	—
14- $[\text{SnPh}_3(\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4)]\text{Cl}^a$	-62,64 m(100)
15- $[\text{Sn}_2\text{Cl}_4\text{Ph}_4(\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4)]^b$	-330,8 (100), -429,4 (27), -443,2 (17), -444,6 (18), -447,3 (18), -467,0 (25), -468,4 (43), -509,1 (78)
16- $[\text{Sn}_2\text{Cl}_6\text{Ph}_2(\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4)]^b$	-430,1 (39), -438,2 (37), -446,0 (100), -447,5 (95), -452,8 (28), -458,3 (24), -462,6 (24), -468,0 (48), - 471,9 (32), -499,7 (46), -510,1 (31), -519,5 (37), - 572,0 (23)
17- $[\text{Sn}_2\text{Cl}_8(\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4)]^b$	-542,7 (29), -544,3 (40), -559,6 (31), -562,3 (70), - 562,8 (39), -571,0 (100), -571,5 (57), -580,7 (44), -591,6 (37), -629,7 (40), -667,1 (36)

a- Em CH_2Cl_2 ; b- Em DMF;

4. Análise Termogravimétrica (TG).

Foram realizados para os compostos **15**, **16** e **17**, análises termogravimétricas.

Para o composto **15**, o primeiro patamar de perda de massa ocorre em torno de 165 °C onde foi perdido 30,18 % da massa inicial. O segundo patamar ocorre em torno de 325 °C com perda de 21,48 % da massa. Entretanto esses dois patamares não estão bem definidos, portanto o que pode ter acontecido realmente foi uma perda de massa de 51,66 % da massa inicial em apenas uma etapa. Tendo a estrutura proposta na Figura **10** como correta, essa perda de massa pode corresponder a perda do ligante e de três grupos fenila.

O terceiro patamar ocorre em 625 °C com a perda de 14,47 % de massa. Esta etapa pode ser atribuída a perda de átomos de cloro e do grupo fenil restante em um mecanismo não muito claro. É interessante notar que até a temperatura de 750°C não foi encontrado o patamar relativo ao resíduo de SnO₂.

O primeiro patamar para o composto **16** ocorre em torno de 185 °C com uma perda de massa de 24,78 %. É interessante notar que a temperatura na qual acontece esse primeiro patamar é uma temperatura próxima daquela encontrada para o primeiro patamar do composto **15**. O segundo patamar ocorre em 325 °C com uma perda de massa de 34,51 %. Deve-se notar novamente que a temperatura na qual ocorre este patamar é uma temperatura próxima daquela encontrada para o segundo patamar do composto **15**. E como para o composto **15**, o primeiro e o segundo patamar não estão bem definidos, podendo então a perda de massa ser de 59,29 % da massa inicial. Essa percentagem pode corresponder a perda de um ligante, dois grupos fenila e três átomos de cloro.

O terceiro patamar ocorre em torno de 655 °C com uma perda de massa de 15,98 %. Esse patamar pode indicar a perda de um dos três átomos de cloro e a formação de espécies em mecanismos não determinados. O último patamar ocorre em torno de 655°C com uma perda de 7,71 % de massa, restando um resíduo branco, normalmente associado à SnO₂.

O primeiro patamar para o composto **17** ocorre em torno de 65 °C com perda de 3,24 % da massa. Esse patamar pode indicar perda de água adsorvida no material. O segundo patamar acontece em 275 °C, com perda de massa de 59,60 %, podendo ser perda de moléculas do ligante e de 6 átomos

de cloro. O terceiro patamar ocorre em 545 °C com perda de massa de 18,57 %, que deve corresponder a perda de átomos de cloro gerando espécies como SnOCl₂. O último patamar ocorre em 635 °C com perda de massa de 4,70 % e liberação dos últimos átomos de cloro, gerando o resíduo de SnO₂.

5. Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC).

Para estudar a dependência da capacidade térmica a pressão constante (C_p) dos compostos **15**, **16** e **17** com a temperatura e assim verificar transições de fase relacionadas ao sistema, realizou-se um DSC para verificar se existe algum sinal relativo a temperatura de transição vítrea, que corresponde a mudança na flexibilidade da macromolécula e que ocorre em temperaturas inferiores à da sua fusão ou decomposição.

O composto **15** não mostrou nenhum sinal relativo a processos endo ou exotérmicos até próximo a temperatura de 160 °C. Em 173 °C existe um sinal endotérmico que foi atribuído a decomposição do composto, que foi determinada pelo ponto de fusão em 171 °C, estando também de acordo com o TG onde o primeiro patamar de perda de massa ocorre em 165 °C. Nenhum outro sinal, seja endo ou exotérmico, foi notado no DSC em temperatura até 400 °C. Para o composto **16** também não foi encontrado nenhum sinal relativo a processos endo ou exotérmicos até próximo de 180 °C. Em 193 °C existe um sinal endotérmico que foi atribuído a decomposição do composto, que foi determinada pelo ponto de fusão em 187 °C, estando também de acordo com o TG, onde o primeiro patamar de perda de massa ocorreu em 185°C. Sinais endotérmicos foram encontrados em 371 °C, que podem ser atribuídos à

decomposição do material restante da primeira decomposição.

Como os compostos **15** e **16**, o composto **17** não mostrou nenhum sinal relativo a processos endo ou exotérmicos até próximo a 220 °C onde começa aparecer um sinal endotérmico com máximo em 244 °C que foi atribuído a decomposição do material, que foi determinada pelo ponto de fusão em 255 °C, estando também de acordo com o TG, onde a temperatura do primeiro patamar de perda de massa ocorreu em 275 °C.

Pode-se perceber pelos dados obtidos que nenhum dos três compostos apresentou sinal relativo a transição vítrea que é característica para macromoléculas. Entretanto, a transição vítrea pode estar acontecendo abaixo de 20 °C, sendo necessário posterior análise na faixa de -60 °C até 400 °C, a fim de confirmar esta hipótese.

D. CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos na análise elementar, espectroscopia no infravermelho e RMN de ^1H , ^{13}C e ^{119}Sn , GPC, TG e DSC pode-se chegar a algumas conclusões.

O SnClPh_3 provavelmente se coordenou ao ligante via nitrogênio azo sendo pentacoordenado com o átomo de cloro fora da esfera de coordenação do centro metálico. Uma estrutura proposta foi mostrada na Figura 9.

O composto **15** deve ser hexacoordenado via nitrogênio azo e via anel piridínico com os átomos de cloro em posição *cis* em torno do centro metálico. O GPC possui um pico relacionado a massa molecular elevada, entretanto o composto **15** não apresentou no DSC nenhum sinal relativo a transição vítrea na faixa de temperatura estudada. Uma estrutura proposta para esse composto foi mostrada na Figura 10.

O composto derivado da reação entre o ligante pmea com o SnCl_3Ph resultou em um novo composto. Entretanto, o material pode ser penta ou hexa coordenado no estado sólido. Se o material for pentacoordenado, ele estará ligado apenas via nitrogênio piridínico. Se o material for hexacoordenado ele estará fortemente ligado ao nitrogênio do anel e fracamente ligado ao nitrogênio azo estando os átomos de cloro com uma isomeria *fac* em torno do centro metálico. Em solução o composto deve ser hexacoordenado, seja por manter a mesma geometria do estado sólido, seja pelo fato do ligante estar entrando na esfera de coordenação do estanho. As estruturas propostas para o composto **16** foi mostrado na Figura 11.

O composto **17** deve estar coordenado apenas via nitrogênio do anel

com os átomos de cloro em posição *trans* em relação ao centro metálico. Este composto deve ser hexacoordenado e, como o composto **15**, pode polimerizar como percebe-se ao se analisar o resultado do GPC.

E- REFERÊNCIAS

- 1- BAAR, C. R.; JENNINGS, M. C.; VITTAL, J. J. *et al. Organometallics*. **2000**, 19, 4150-4158.
 - 2- PETTINARI, C.; PELLEI, M.; MILIANI, M. *et al. Journal of Organometallic Chemistry*. **1998**, 553, 345-369.
 - 3- SAXENA, A.; TANDON, J. P. *Polyhedron*. **1985**, 4(6), 1085-1089.
 - 4- YEARWOOD, B.; PARKIN, S.; ATWOOD, D. A. *Inorganica Chimica Acta*. **2002**, 333, 124-131.
 - 5- NAKAMOTO, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Part B, 5th Edition*. John Wiley & Sons, **1997**.
 - 6- SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos, 6^a ed.* Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora, **1998**, 460 pp.
 - 7- COSTA, L. C. M. *Dissertação de Mestrado*, UFMG, **2003**.
 - 8- MARTÍNEZ, E. G.; GONZÁLEZ, A. S.; CASA, J. S. *et al. Journal of Organometallic Chemistry*. **1993**, 453, 47-52.
 - 9- CASTRO, V. S.; LIMA, G. M.; FILGUEIRAS, C. A. L. *et al. Journal of Molecular Structure*. **2002**, 609, 199-203.
 - 10- DEMERTZI, D. K.; TAURIDOU, P.; RUSSO, U. *et al. Inorganica Chimica Acta*. **1995**, 239, 177-183.
-

APÊNDICES

APÊNDICE A- REAÇÃO ENTRE OS LIGANTES MPM E MPE COM $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Cu}(\text{H}_3\text{CCOO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

A.1. INTRODUÇÃO

Neste capítulo serão descritas a síntese e caracterização dos complexos obtidos a partir da reação entre os ligantes bis(2-mercaptopirimidil)metano (MPM) e bis(2-mercaptopirimidil)etano (MPE) com o CuCl_2 e o $\text{Cu}(\text{OOCCH}_3)_2$.

Todos os compostos sintetizados foram caracterizados por análise elementar, ponto de fusão, espectroscopia no infravermelho, espectroscopia eletrônica e GPC.

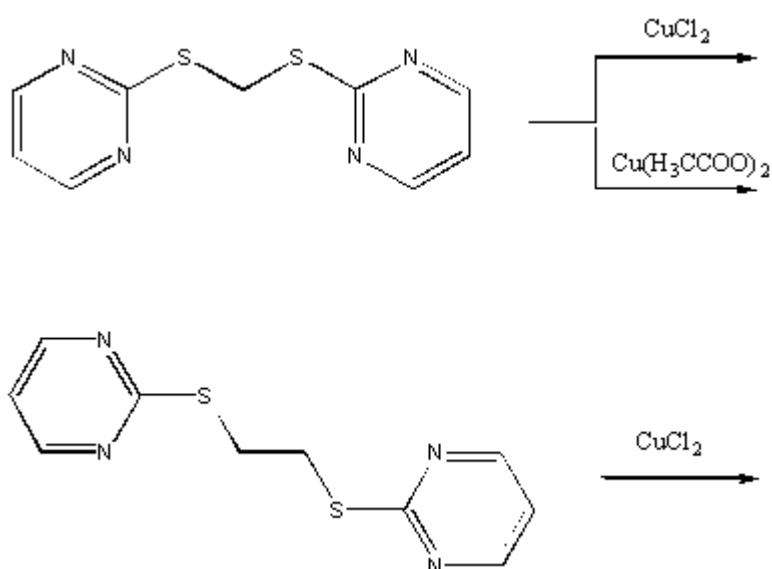


Figura 14- Esquema da síntese dos complexos derivados dos mercaptopirimidilalcanos com CuCl_2 e $\text{Cu}(\text{H}_3\text{CCOO})_2$.

A.2. PARTE EXPERIMENTAL

1. Síntese do $[\text{CuCl}_2(\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_4\text{S}_2)]_n$ (18)

Em um tubo Schlenk sob atmosfera inerte foram acrescentados 0,180 g (1,05 mmols) de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dissolvido em 30,0 mL de etanol. Sobre esta solução foram acrescentados 0,250 g (1,05 mmols) de MPM, também dissolvidos em 30,0 mL de etanol. A solução foi deixada sob agitação por duas horas em atmosfera inerte e, em seguida, foi transferida para um béquer e deixada para evaporação lenta à temperatura ambiente resultando em um sólido verde. Rendimento: 0,310 g (72 %), P.F(°C). 155-156; análise elementar para $\text{CuC}_9\text{H}_8\text{N}_4\text{S}_2\text{Cl}_2$, Calc: C, 29,16; H, 2,17; N, 15,11. Exp: C, 29,80; H, 2,40; N, 15,56; IV (Nujol/CsI): 1563 (C=N)_{py}, 1547 (C=C)_{py}, 375 (Cu-S), 317 (Cu-Cl).

2. Síntese do $[\text{Cu}(\text{H}_3\text{CCOO})_2(\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_4\text{S}_2)]$ (19)

Repetiu-se o procedimento do item 1 utilizando-se 0,211 g (1,05 mmols) de $\text{Cu}(\text{H}_3\text{CCOO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Obteve-se um sólido de cor azul. Rendimento: 0,226 g (49 %). P.F(°C). 174 (dec.); análise elementar para $\text{CuC}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{S}_2\text{O}_4$, Calc: C, 31,32; H, 3,10; N, 13,27 Exp: C, 31,17; H, 3,05; N, 13,40; IV (Nujol/CsI): 1619, 1458 (COO)_{s, as}, 1556 (C=N)_{py}, 1545 (C=C)_{py}, 393 (Cu-S).

3. Síntese do $[\text{CuCl}_2(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{S}_2)]$ (20)

Repetiu-se o procedimento do item 1 utilizando-se 0,170 g (1,0 mmols) de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e 0,250 g (1,0 mmols) de MPE. Obteve-se um sólido de cor verde escuro. Rendimento: 0,235 g (56 %). P.F(°C). 150 (dec.); análise

elementar para $\text{CuC}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{S}_2\text{Cl}_2$, Calc: C, 31,22; H, 2,62; N, 14,56 Exp: C, 31,13; H, 2,88; N, 14,65; IV (Nujol/CsI): 1567 (C=N)_{py}, 1555 (C=C)_{py}, 382 (Cu-S), 329, 264 (Cu-Cl).

A Tabela 15 resume os dados analíticos para o compostos sintetizados.

Tabela 15- Análise Elementar^a e Ponto de Fusão dos compostos derivados do MPM e do MPE com CuCl_2 e $\text{Cu}(\text{H}_3\text{CCOO})_2$.

Composto	P.F./°C	C	H	N
MPM ($\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_4\text{S}_2$)	150-151	(45,71)	(3,42)	(23,70)
		45,64	3,41	23,12
MPE ($\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{S}_2$)	144-145	(47,94)	(4,04)	(22,37)
		47,26	4,09	21,67
18- $[\text{CuCl}_2(\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_4\text{S}_2)]_n$	155-156	(29,16)	(2,17)	(15,11)
		29,80	2,40	15,56
19- $[\text{Cu}(\text{H}_3\text{CCOO})_2(\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_4\text{S}_2)]$	174 d	(31,32)	(3,10)	(13,27)
		31,17	3,05	13,40
20- $[\text{CuCl}_2(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{S}_2)]$	150 d	(31,22)	(2,62)	(14,56)
		31,13	2,88	14,65

^a (calc.) exp. d- decomposição

A.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

1. Espectroscopia no Infravermelho

A Tabela 16 resume as principais bandas encontradas no espectro de infravermelho dos compostos sintetizados.

Tabela 16- Dados da Espectroscopia no infravermelho^a para o MPM, o MPE e para os seus derivados com o CuCl₂ e o Cu(H₃CCOO)₂.

Composto	$\nu(\text{C}=\text{N}) + \nu(\text{C}=\text{C})$	$\nu(\text{OAc})_s^b$	$\nu(\text{OAc})_{\text{ass}}^b$	$\nu(\text{Cu-S})$	$\nu(\text{Cu-Cl})$
MPM (C ₉ H ₈ N ₄ S ₂)	1563, 1547	—	—	—	—
MPE (C ₁₀ H ₁₀ N ₄ S ₂)	1564, 1546	—	—	—	—
18- [CuCl ₂ (C ₉ H ₈ N ₄ S ₂)] _n	1563, 1547	—	—	375	317, 272
19- [Cu(H ₃ CCOO) ₂ (C ₉ H ₈ N ₄ S ₂)]	1556, 1545	1619	1458	393	—
20- [CuCl ₂ (C ₁₀ H ₁₀ N ₄ S ₂)]	1567, 1555	—	—	382	329, 264

^a cm⁻¹, ^b- OAc = H₃CCOO

Deve-se notar que para os compostos **18**, **19** e **20**, não houve deslocamento da banda atribuída ao estiramento da ligação C=N e C=C do anel pirimidínico. Pode-se inferir então que não houve coordenação do metal ao nitrogênio do anel.

Para o composto **18** encontrou-se na região de baixa frequência uma banda em 375 cm⁻¹ que foi atribuída à ligação Cu-S [1,2]. Não foi encontrada na região de 450-470 cm⁻¹ uma nova banda que pudesse ser atribuída a ligação Cu-N [1,3]. Portanto para este composto a coordenação provavelmente

ocorreu apenas via enxofre e não via nitrogênio pirimidínico. Duas bandas em 317 e 272 cm^{-1} foram atribuídas à ligação Cu-Cl. A banda em 272 cm^{-1} indica que existem no composto átomos de cloro em ponte [4]. Uma estrutura proposta para o composto **18** é mostrada na Figura 15-A.

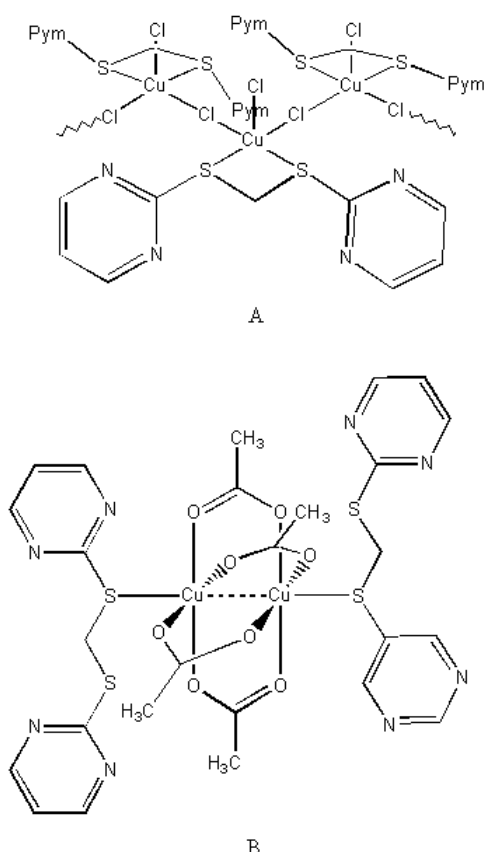


Figura 15- Estrutura propostas para os compostos : A- **18**, B- **19**, Pym = 2-pirimidil.

O composto **20** derivado do CuCl_2 com o MPE também apresenta na região de baixa frequência uma banda em 382 cm^{-1} que também foi atribuída a ligação Cu-S [1,2]. Também não foram encontradas bandas relativas à ligação Cu-N que ocorrem na faixa de 450-470 cm^{-1} [1,3]. Foram encontradas bandas em 329 e 264 cm^{-1} relativo a ligação Cu-Cl. A banda em 264 cm^{-1} indica que existem no composto átomos de cloro em ponte [4].

As bandas relativas aos estiramentos COO simétrico e assimétrico do

composto **19** foram encontradas em 1619 e 1458 cm^{-1} . A diferença entre os números de onda das duas bandas é 180 cm^{-1} , o mesmo valor encontrado para $\text{Cu}(\text{H}_3\text{CCOO})_2$, valor comum para compostos onde o íon acetato encontra-se em ponte entre os átomos metálicos [4]. O espectro apresentou, na região de baixa frequência, uma banda em 382 cm^{-1} atribuída à frequência Cu-S.

2. Espectroscopia Eletrônica

Para se conhecer a geometria dos átomos de cobre nos compostos **18**, **19** e **20**, foram realizados experimentos de espectroscopia eletrônica dos mesmos de 190 a 1000 nm em metanol.

O composto **18**, de coloração verde, apresentou uma banda larga com um máximo em 805 nm ($\epsilon = 69,3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Já o composto **19**, de coloração azul, apresentou também uma banda larga com um máximo em 800 nm ($\epsilon = 151,1 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Encontraram-se na literatura [5] compostos de cobre com uma banda nesta região com geometria quadrático piramidal, confirmando a estrutura proposta na Figura **15**.

O composto **20**, também de coloração verde, apresentou uma banda larga com um máximo em 780 nm ($\epsilon = 87,5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Portanto o composto **20** também deve possuir uma geometria quadrático piramidal com átomos de cloro em ponte como o composto **18**.

3. Cromatografia por Exclusão de Tamanho (GPC)

Para verificar se os compostos **18** e **19** são poliméricos foi realizado uma cromatografia por exclusão de tamanho (GPC). Foram obtidos então os cromatogramas das Figuras 16, 17 e 18.

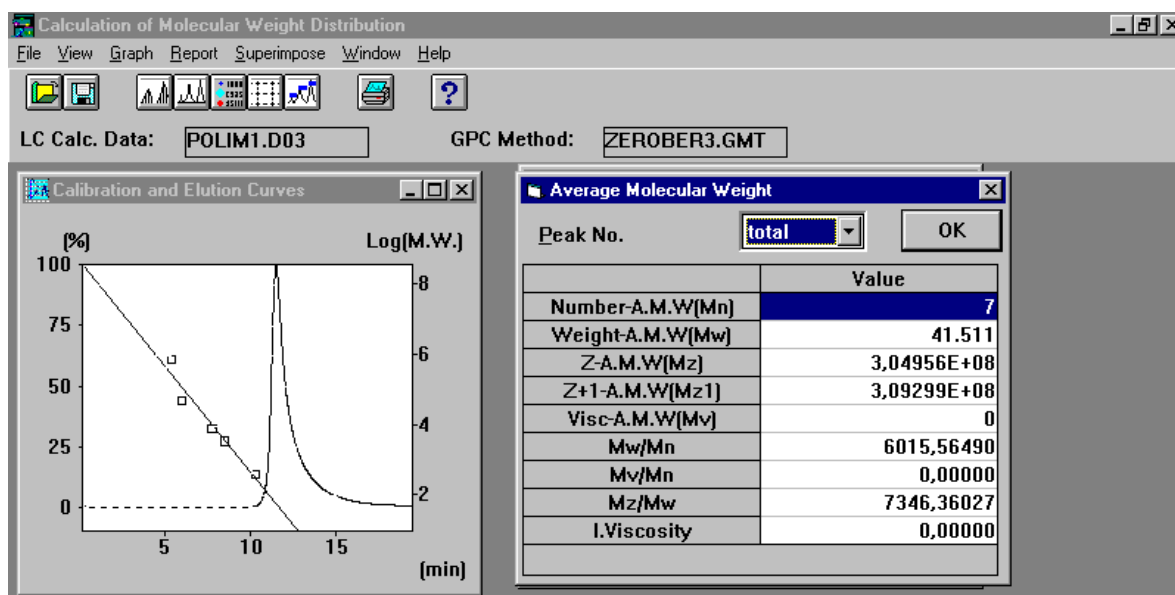


Figura 16- Cromatograma obtido para o composto **18** em DMF.

Como pode-se observar, a massa molar média obtida para o composto **18** foi de 41511 g/mol em DMF. No entanto, encontram-se na literatura [6] exemplos de polímeros inorgânicos de cobre com a dimetilformamida, o solvente utilizado no GPC do composto **18**. O GPC do CuCl_2 em DMF de fato comprova a formação de polímero. No entanto, para o caso estudado, não houve interação de DMF com o metal uma vez que a massa molar média para o polímero CuCl_2/DMF é muito inferior que a do composto **18**. Portanto este composto é polimérico segundo análise de GPC.

Entretanto, o GPC do composto **18** em DMSO comprovou a interação deste com o metal, uma vez que o sinal relativo à massa molar média

desapareceu. O cromatograma obtido para o composto **18** em DMSO é mostrado na Figura 17.

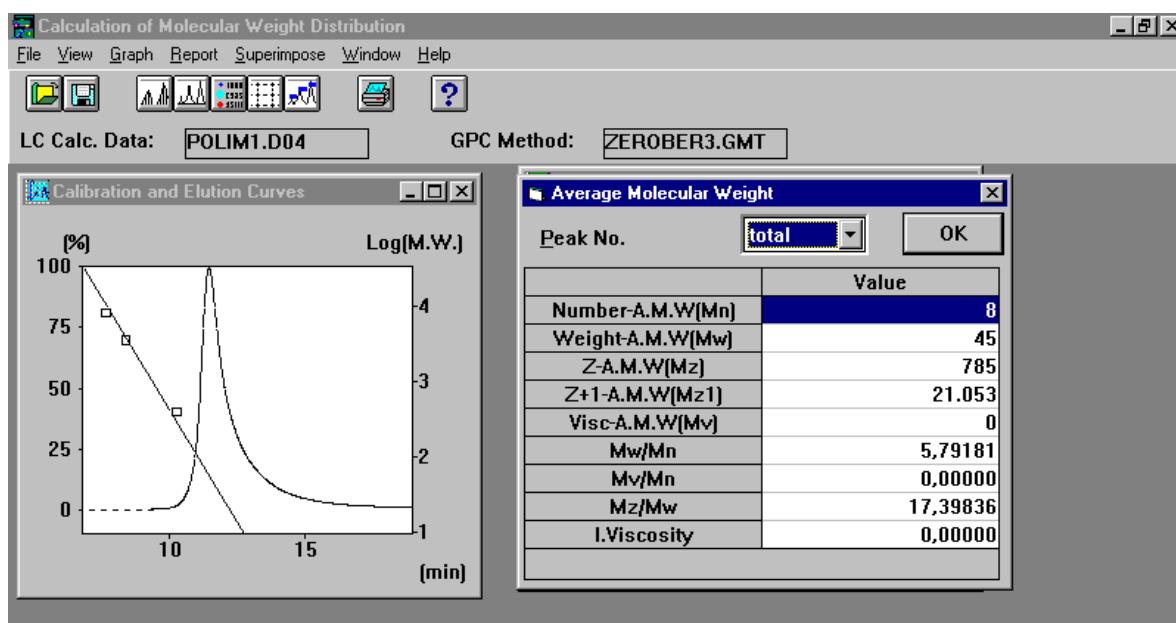


Figura 17- Cromatograma obtido para o composto **18** em DMSO.

O GPC do composto **19** apresentou um pico de massa molar 1127 g/mol e um pico muito pequeno de massa molar 46314 g/mol. Isto indica que o composto **19** pode polimerizar, se as condições reacionais forem alteradas. No entanto o composto obtido não é polimérico.

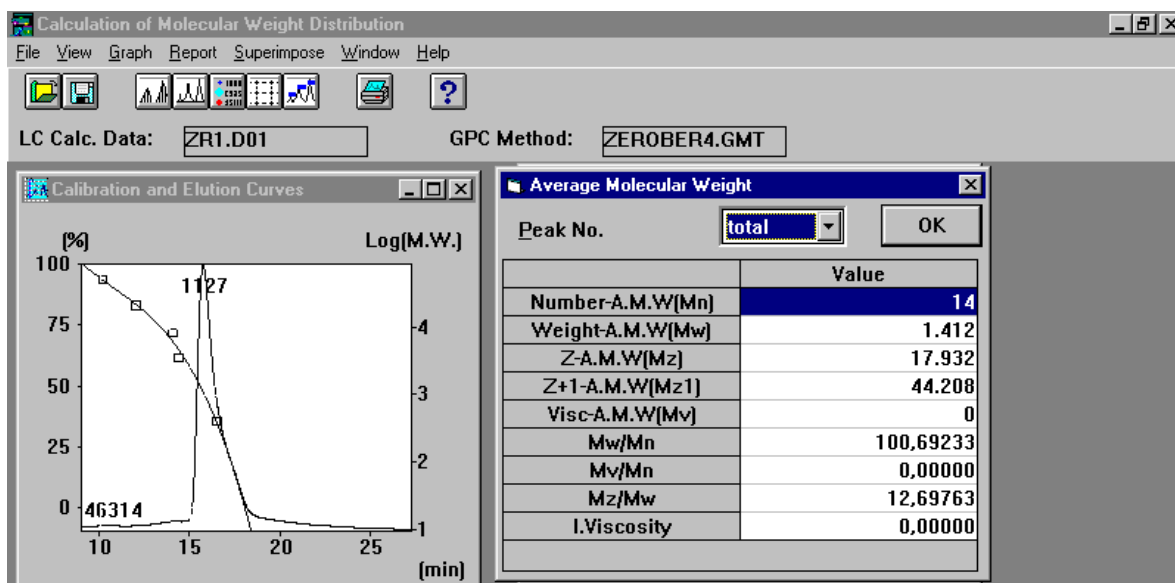


Figura 18- Cromatograma obtido para o composto **19** em DMF.

A.4. CONCLUSÃO

Foram obtidos dois novos compostos derivados da reação entre $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e o MPM e o MPE, e um novo composto derivado da reação entre o MPM e o $\text{Cu}(\text{H}_3\text{CCOO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

O composto **18** deve estar ligado ao MPM via enxofre. Este composto deve ser pentacoordenado em uma geometria quadrático piramidal com átomos de cloro em ponte. O composto **18** é polimérico, segundo as análises de GPC.

No composto **19** a geometria do átomo de cobre deve ser também quadrático piramidal, ligado ao MPM via enxofre.

O composto **20** também deve estar ligado ao MPE via enxofre. Este composto deve ser pentacoordenado em uma geometria quadrático piramidal com átomos de cloro em ponte.

E. REFERÊNCIAS

- 1- DUAN, C. Y.; TIAN, Y. P.; YOU, X. Z. *et al. Polyhedron*. **1997**, 16(23), 4097-4103.
 - 2- ADAMS, D. M. *Metal-Ligand and Related Vibrations*. **1967**, Arnold, Londres.
 - 3- TARAFDER, M. T. H.; AKBAR ALI, M. *Canadian Journal of Chemistry*. **1978**, 56, 2000.
 - 4- NAKAMOTO, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Part B, 5th Edition*. John Wiley & Sons, **1997**.
 - 5- MONTES-AYALA, J.; ESCARTÍN-GUZMÁN, C.; CASTILLO-BLUM, S. E. *et al. Journal of Inorganic Biochemistry*. **2005**.
 - 6- BIE, H. Y.; YU, J. H.; ZHAO, K. *et al. Journal of Molecular Structure*. **2005**, 77-84.
-

APÊNDICE B- REAÇÕES COM SnCIPh₃

Como os dados espectroscópicos obtidos para os compostos **1**, **5**, **9** e **10**, derivados da reação entre o SnCIPh₃ e os ligantes MPM, MPE e MPH, não indicaram claramente reação entre os materiais de partida, realizou-se alguns experimentos para comprovar a reação entre o SnCIPh₃ e os ligantes.

B.1- Procedimento de reação entre o SnCIPh₃ e o MPH utilizando AgNO₃

Para facilitar a coordenação do átomo de estanho, reagiu-se o SnCIPh₃ com o AgNO₃ para retirar o cloro da esfera de coordenação do estanho gerando um cátion SnPh₃⁺.

B.1.1- Procedimento de reação entre o SnCIPh₃ e o MPH utilizando AgNO₃.

Em um tubo Schlenk sob atmosfera inerte, dissolveram-se 0,277g (1,63 mmols) de AgNO₃ em 40,0 mL de uma solução 1:5 de H₂O/metanol. Acrescentaram-se então 0,628 g (1,63 mmols) de SnCIPh₃. Houve a formação de um precipitado branco de AgCl que foi filtrado. Ao filtrado foram acrescentado 0,250 g (0,82 mmols) de MPH. A solução foi deixada sob agitação por 2 horas.

A solução resultante de coloração amarela foi deixada a temperatura ambiente para evaporação lenta. Obteve-se um sólido branco que foi filtrado. O filtrado foi deixado para evaporar resultando em um sólido amarelo.

O espectro vibracional no infravermelho para o sólido branco obtido

revelou bandas relativas a nitrato coordenado ao estanho e bandas Sn-C. Já o espectro vibracional para o sólido amarelo foi semelhante ao espectro do ligante puro. Concluiu-se então que essa reação não aconteceu.

A mesma conclusão foi obtida de reações semelhantes com os ligantes MPE e MPM.

B.2- Procedimento de reação entre SnClPh₃ com o MPH em solventes polares com aquecimento.

Repetiu-se o procedimento 3.2 do capítulo 1 utilizando como solvente 40 mL de metanol. Aqueceu-se então o sistema a 65 °C com agitação por 3 horas. A solução foi então transferida para um béquer e deixada a temperatura ambiente para evaporação lenta que gerou um sólido. Obteve-se o espectro de infravermelho e o ponto de fusão do sólido obtido. Tanto o espectro quanto o ponto de fusão foram iguais ao do sólido obtido com o procedimento descrito na reação 3.2 do capítulo 1.

Repetiu-se então este procedimento utilizando agora como solvente 40,0 mL de acetonitrila. Aqueceu-se o sistema a 81 °C com agitação por 3 horas. A solução foi então transferida para um béquer e deixada a temperatura ambiente para evaporação lenta. Obteve-se o infravermelho e o ponto de fusão do sólido obtido. Tanto o espectro quanto o ponto de fusão foram iguais ao do sólido obtido com o procedimento descrito na reação 3.2 do capítulo 1.

B.3- Procedimento de reação entre SnClPh₃ com o MPH utilizando o derivado organoestânico fundido.

Em um tubo Schlenk sob atmosfera inerte acrescentou-se sob agitação 0,671 g (1,63 mmols) de SnClPh₃. O sistema foi aquecido até que todo o sólido fundisse.

Após a fusão do SnClPh₃ acrescentaram-se 0,250 g (0,82 mmols) de ligante que dissolveram no organoestânico fundido. O sistema foi deixado a quente sob agitação por 3 horas. O sólido obtido após o resfriamento do sistema foi caracterizado por espectroscopia no infravermelho e ponto de fusão.

Tanto o espectro quanto o ponto de fusão foram iguais ao do sólido obtido com o procedimento descrito na reação 3.2 do capítulo 1.

APÊNDICE C- DADOS DE VISCOSIDADE

A fim de se confirmar se os compostos **15**, **16** e **17** são poliméricos, utilizaram-se medidas do coeficiente de Viscosidade. Entretanto esses dados não foram conclusivos.

Valor da Constante do Aparelho: $K = 7,21423 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}^2$

Viscosidade do DMF à 25 °C: $\eta_{\text{DMF}} = 8,7602 \times 10^{-4} \text{ Pa.s}$

Viscosidade reduzida do composto 16:

$c = 6 \times 10^{-3} \text{ g/mL}$	$\eta_{\text{red}} = 5,479 \times 10^{-3}$
$c = 5 \times 10^{-3} \text{ g/mL}$	$\eta_{\text{red}} = 6,4368 \times 10^{-2}$
$c = 4 \times 10^{-3} \text{ g/mL}$	$\eta_{\text{red}} = - 4,260 \times 10^{-2}$
$c = 3 \times 10^{-3} \text{ g/mL}$	$\eta_{\text{red}} = 5,479 \times 10^{-2}$
$c = 2 \times 10^{-3} \text{ g/mL}$	$\eta_{\text{red}} = 3,782 \times 10^{-2}$
$c = 1 \times 10^{-3} \text{ g/mL}$	$\eta_{\text{red}} = - 2,841 \times 10^{-2}$

Viscosidade reduzida do composto 17:

$c = 6 \times 10^{-3} \text{ g/mL}$	$\eta_{\text{red}} = 3,227 \times 10^{-2}$
$c = 5 \times 10^{-3} \text{ g/mL}$	$\eta_{\text{red}} = 4,582 \times 10^{-2}$
$c = 4 \times 10^{-3} \text{ g/mL}$	$\eta_{\text{red}} = 6,307 \times 10^{-2}$
$c = 3 \times 10^{-3} \text{ g/mL}$	$\eta_{\text{red}} = -4,439 \times 10^{-2}$
$c = 2 \times 10^{-3} \text{ g/mL}$	$\eta_{\text{red}} = 2,352 \times 10^{-2}$
$c = 1 \times 10^{-3} \text{ g/mL}$	$\eta_{\text{red}} = 5,669 \times 10^{-2}$

APÊNDICE D- VALORES ENCONTRADOS PARA O ^{119}Sn RMN E PARA O ACOPLAMENTO C-Sn DOS PRECURSORES ORGANOESTÂNICOS UTILIZADOS

Tabela 17- Valores de ^{119}Sn RMN para os precursores organoestânicos.

Composto	$\delta^{119}\text{Sn}$	Solvente
SnCIPh ₃	-44,7 ^a	CDCl ₃
	-176,1 ^b	Metanol
SnCl ₂ Ph ₂	-32,0 ^a	CH ₂ Cl ₂
	-235,6 ^b	Metanol
SnCl ₃ Ph	-63,0 ^a	CH ₂ Cl ₂
SnCl ₄	-150,0 ^a	CS ₂ , -30 °C

^a WRACKMEYER, B. *Annual Reports on NMR Spectroscopy*. **1985**, 16, 73-186.

^b VIEIRA, F. T. *Dissertação de Mestrado*, UFV, **2003**.

Tabela 18- Valores de J(C-Sn) para os precursores organoestânicos^a.

Composto	Solvente	¹ J(C-Sn)/Hz	² J(C-Sn)/Hz	³ J(C-Sn)/Hz	⁴ J(C-Sn)/Hz
SnCIPh ₃	CHCl ₃	614,7	50,0	64,7	11,8
	DMSO	811,8	50,0	70,6	17,0
SnCl ₂ Ph ₂	CHCl ₃	786,8	63,3	86,8	17,7
	DMSO	1548,7	70,6	125,0	23,5
SnCl ₃ Ph	CHCl ₃	1123,6	77,5	126,4	25,4
	DMSO	1629,6	79,4	138,3	50,0

^a AL-ALLAF, T. A. K. *Journal of Organometallic Chemistry*. **1986**, 306, 337-346.

APÊNDICE E- TESTE BIOLÓGICO DO COMPOSTO N,N'-BIS-PIRIDIN-2-IL-METILENO-ETANO-1,2-DIAMINA

O meio de cultura BDA (batata, dextrose e ágar) para o teste fungicida foi preparado de acordo com a literatura [1]. O fungo *Colletotrichum musae* foi isolado de cascas de bananas apodrecidas por raspagem na superfície da fruta. Os esporos foram coletados e colocados em uma placa de Petri que continha o meio de cultura recém preparado. O fungo *Colletotrichum gloesporioides* foi fornecido pelo laboratório de Proteção de Plantas do Departamento de Fitopatologia da Universidade Federal de Viçosa para testes patogênicos. Este fungo se encontrava em perfeitas condições para o experimento. A temperatura de incubação do fungo foi acertada em aproximadamente 21°C em uma câmara germinatória (MA403- Marconi) onde esporos de ambos os fungos, selados em placas de Petri, permaneceram por 7 dias. O crescimento dos esporos foi acompanhado por 110 dias e a presença destes foi monitorada antes do teste biológico. A substancia teste foi colocada em disco de papel esterilizado de 6 mm de diâmetro. A massa da substancia teste foi acrescentada gotejando várias vezes 10 µl de uma solução em diclorometano de concentração conhecida no centro do papel até que se alcançasse a massa de 500 µg. Após a secagem do disco de papel em dessecador, o mesmo foi colocado sobre o meio de cultura que foi colocado em uma câmara de incubação para o crescimento do fungo. O experimento foi repetido 5 vezes e a medida do crescimento radial foi realizada duas vezes em intervalo de 48 horas para cada disco. Diclorometano foi o solvente utilizado

como branco no experimento. A amostrado fungicida comercial utilizado como padrão (Benlate 500) foi preparado do mesmo modo que a substancia teste.

Antracnose é uma doença de plantas comuns de frutas pós-colheita, que tem sido motivo de pesquisas agrônômicas para o controle de fungos patogênicos como o *Colletotrichum musae*, e *Colletotrichum gloesporioides*, os agentes conhecidos para este tipo de infecção. O primeiro é freqüentemente encontrado em colheitas de banana [2,3] e o segundo em mamão [4] e outras culturas [5]. A sensibilidade destes fungos é bastante notável como reportado para dois *Colletotrichum musae* isolados (CM100 e CM103) os quais apresentaram diferença significativa na atividade para fungicidas tiabendazol e imazalil [3]. A latência do *Colletotrichum gloesporioides* também foi estabelecida sob condições de campo [6].

Não foi encontrado na literatura testes fungicidas do composto N, N'-bis-piridin-2-il-metileno-etano-1,2-diamina (pmea) contra o *Colletotrichum musae* e o *Colletotrichum gloesporioides*. A base de Schiff mostrou baixa inibição em comparação ao fungicida comercial Benomil, cujo princípio ativo é o benlate-500 (metil-1-(butilcarbamil)-2-benzimidazol-carbamato). O pmea apresentou baixa percentagem de inibição de crescimento contra o *Colletotrichum gloesporioides* e contra o *Colletotrichum musae* como mostrado nas Tabelas **19 e 20**.

Tabela 19- Efeito do pmea sobre o crescimento do fungo *Colletotrichum gloesporioides* isolado de mamão

Tratamento (Produtos)	Halo de Inibição/cm^A
Branco	0,00 ^c
pmea	1,31 ^b
Benlate	6,30 ^a
C.V.(%)	1,43

^A Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey

Tabela 20- Efeito do pmea sobre o crescimento do fungo *Colletotrichum musae* isolado de banana

Tratamento (Produtos)	Halo de Inibição/cm^A
Branco	0,00 ^c
pmea	2,32 ^b
Benlate	6,18 ^a
C.V.(%)	7,16

^A Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey

REFERÊNCIAS

- 1- DHINGRA, O. D.; SINCLAIR, J. B. *Basic Plant Pathology Methods*, Boca Raton: CRC Press, **1995**.
 - 2- PERES, N. A. R.; KURAMAE E. E.; DIAS M. S. C. *et al. Journal of Phytopathology - Phytopathologische Zeitschrift*, **2002**, 150, 128-134
 - 3- KHAN, S. H.; AKED, J.; MAGAN N. *Plant Pathology*, **2001**, 50, 601-608.
 - 4- ECHEVERRI F.; TORRES, F.; QUINONES, W. *et al. Phytochemistry*, **1997**, 44, 255-256.
 - 5- ALAHAKOON, P. W.; BROWN, A. E. *International Journal of Pest Management*, **1994**, 40, 23-26.
 - 6- COATES, L. M.; IRWIN, J. A. G.; MUIRHEAD, I. F. *Australian Journal of Agricultural Research*, **1993**, 44, 763-772.
-

APÊNDICE F- SOLUBILIDADE DOS NOVOS COMPOSTOS SINTETIZADOS

Composto	Solvente							
	Metanol	Etanol	CH ₃ CN	Acetona	CH ₂ Cl ₂	Hexano	Éter	DMF
MPM	S	S	S	S	S	I	S	S
MPE	S	S	S	S	S	I	PS	S
MPH	S	S	S	S	S	I	PS	S
1	S	S	S	S	S	PS	S	S
2	S	S	S	S	S	I	S	S
3	S	S	S	PS	I	I	I	S
4	S	S	S	S	I	I	I	S
5	PS	S	S	S	S	I	I	S
6	S	S	S	S	S	I	I	S
7	I	I	I	I	I	I	I	S
8	S	S	S	S	I	I	I	S
9	S	S	S	S	S	I	S	S
10	S	S	S	S	S	I	S	S
11	S	S	S	S	S	I	I	S
12	S	S	I	S	I	I	I	S
13	S	S	S	S	I	I	I	S
14	S	S	S	S	S	I	I	S
15	I	I	I	I	I	I	I	S
16	I	I	I	I	I	I	I	S
17	PS	PS	PS	PS	I	I	I	S
18	S	S	I	I	I	I	I	S
19	S	S	I	I	I	I	I	S
20	S	S	I	I	I	I	I	S

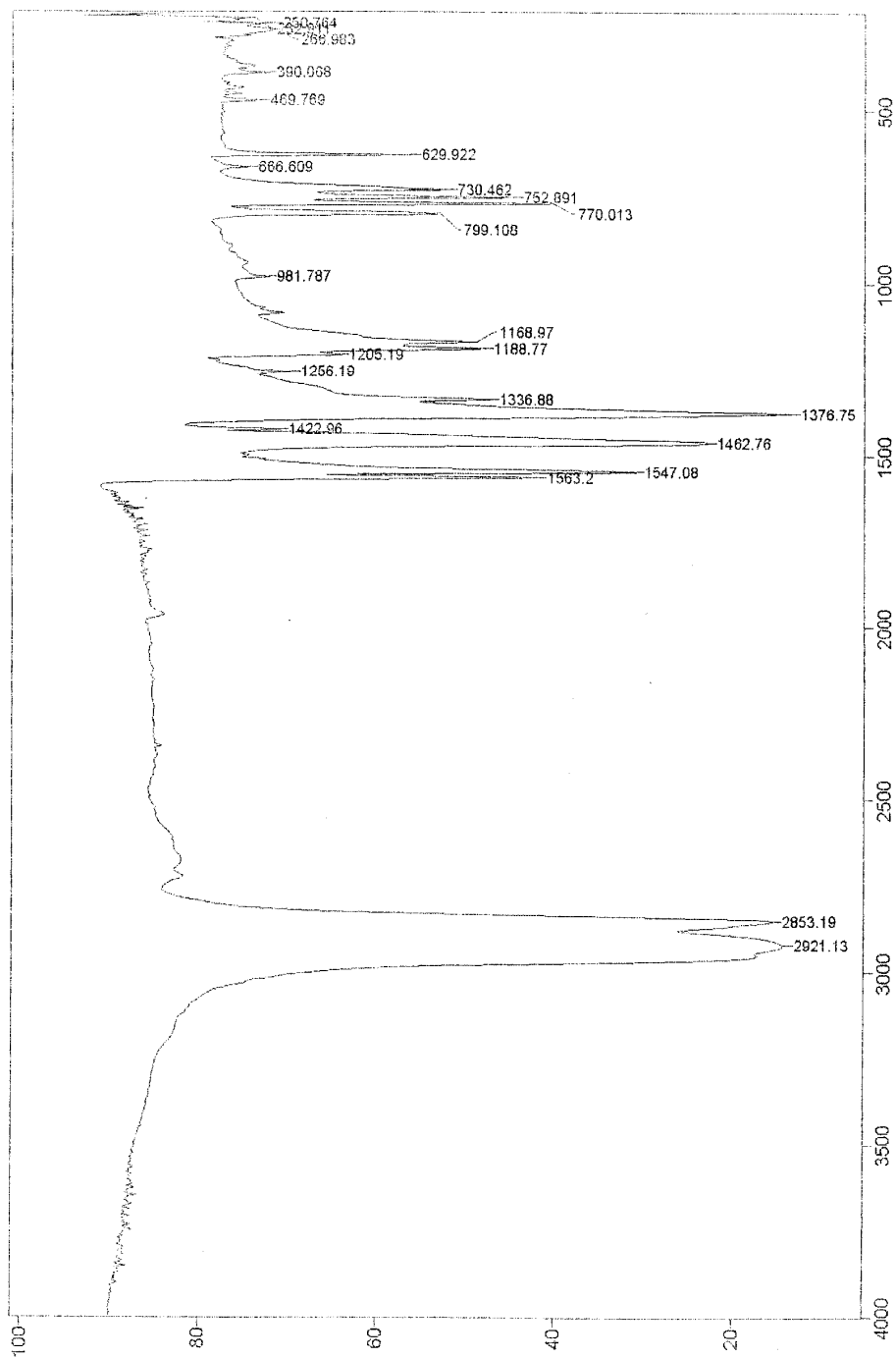
S- Solúvel; I- Insolúvel; PS- Parcialmente solúvel.

APÊNDICE G- ESPECTROS DOS COMPOSTOS OBTIDOS

MPM
(C₉H₈N₄S₂)

Espectro de Infravermelho

Espectro de Infravermelho



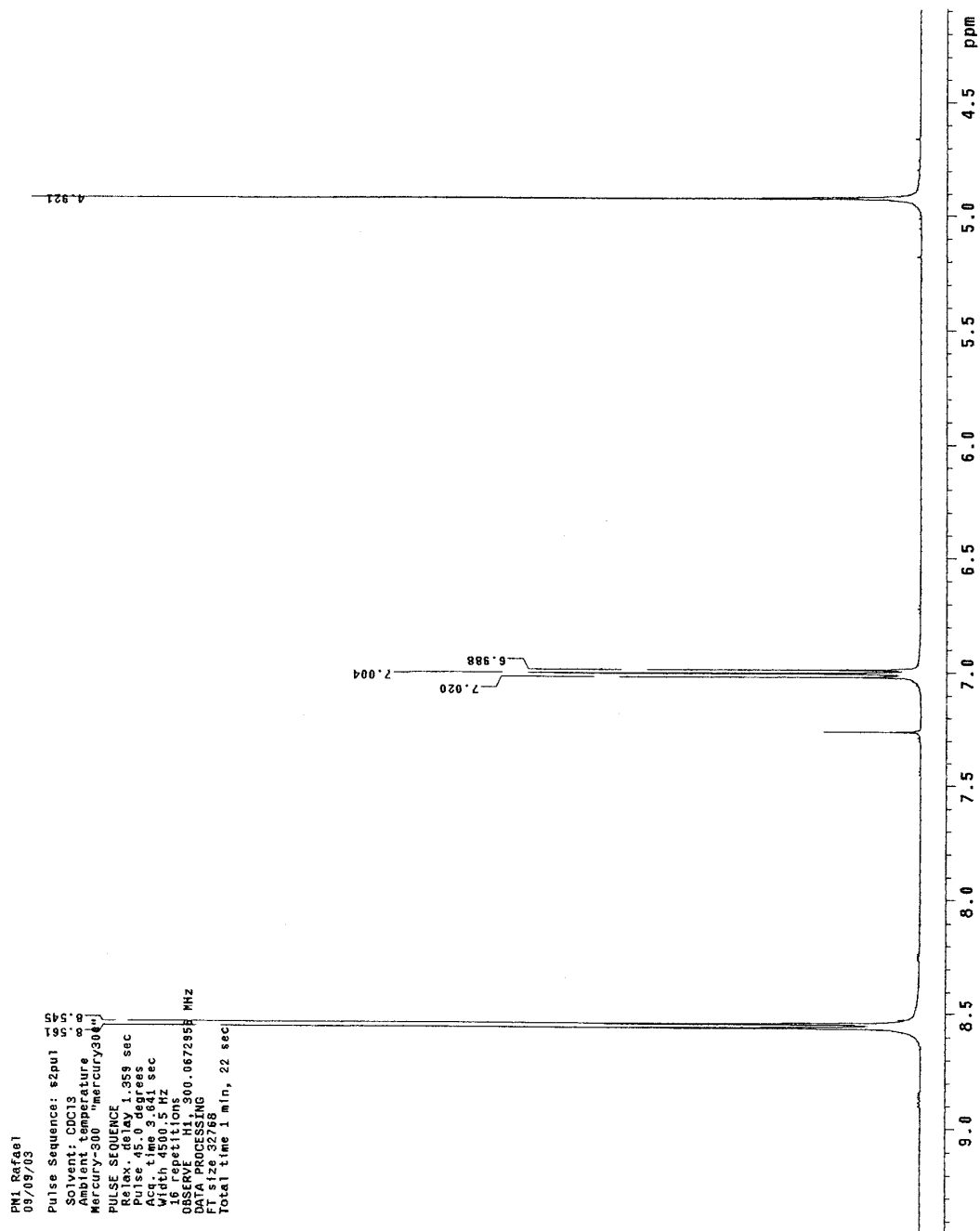
Number of Scans= 8 Apodization= Strong

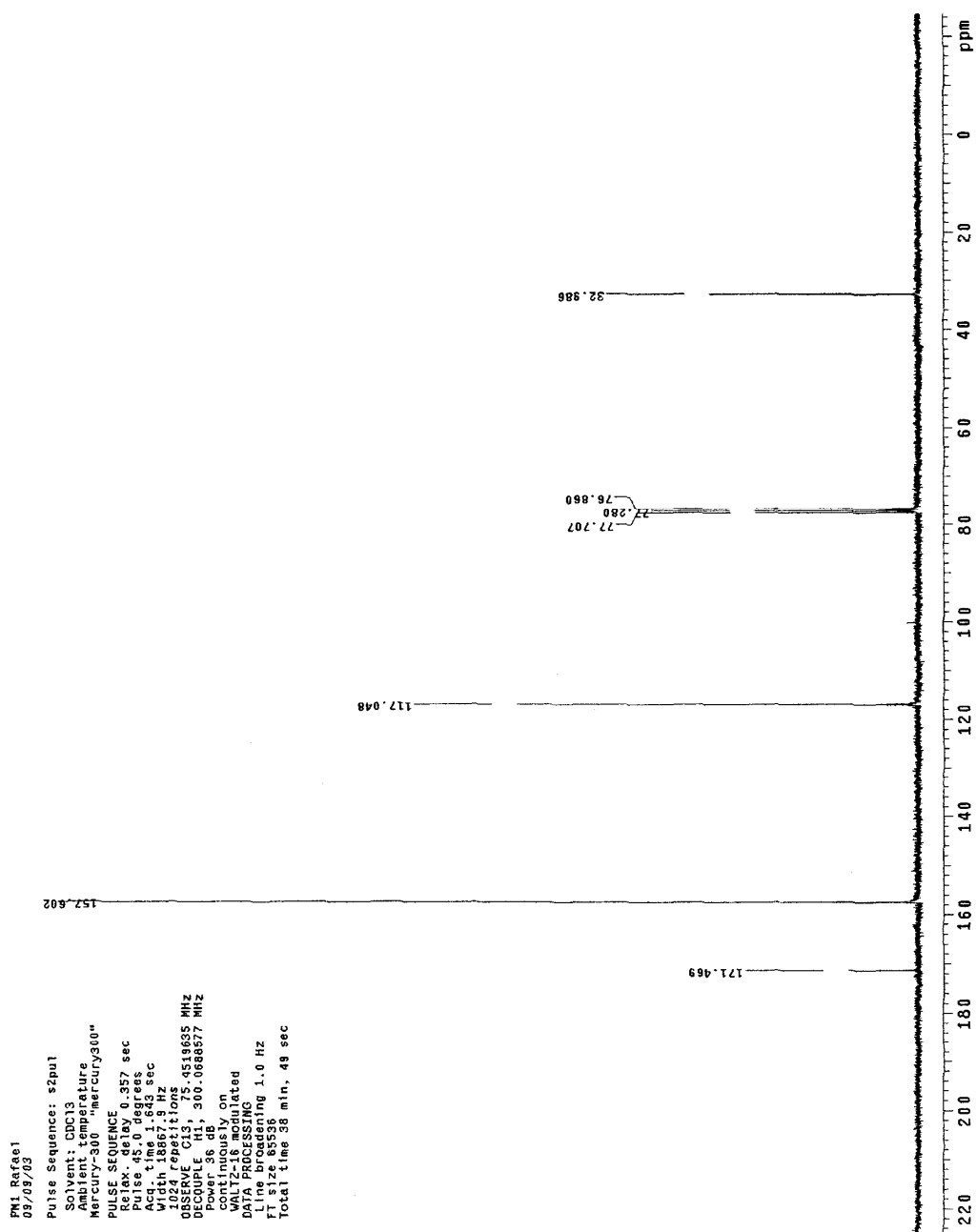
10/09/2003 09:31 Res=4 cm-1

Transmittance / Wavenumber (cm-1)

File # 2 : PM-1-N-

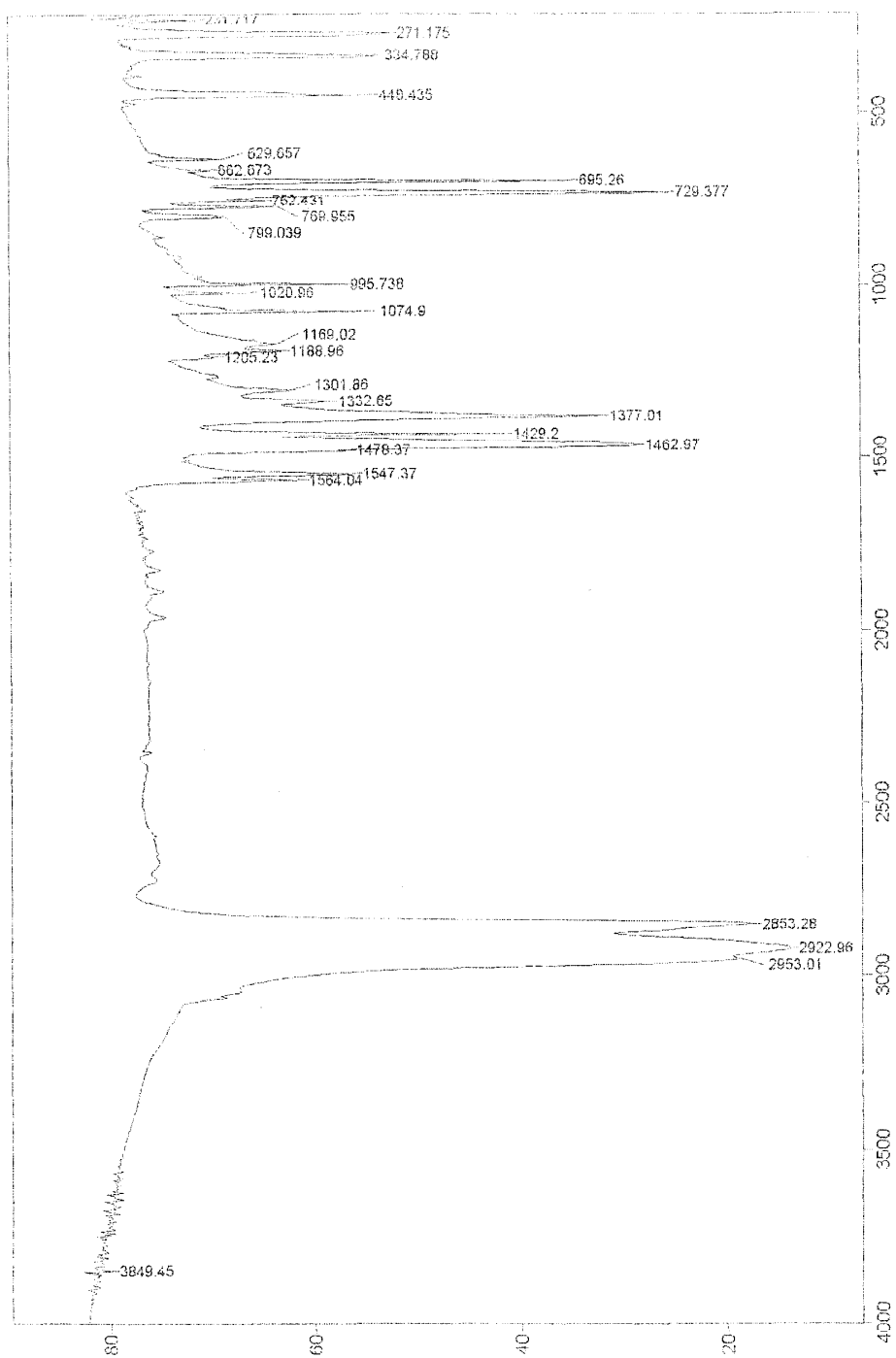
Rafael (José R) - PM-1-n - ruji-bkosi

RMN de ^1H 

RMN de ^{13}C 

COMPOSTO 1
[Sn₂Cl₂Ph₆(C₉H₈N₄S₂)]

Espectro de Infravermelho



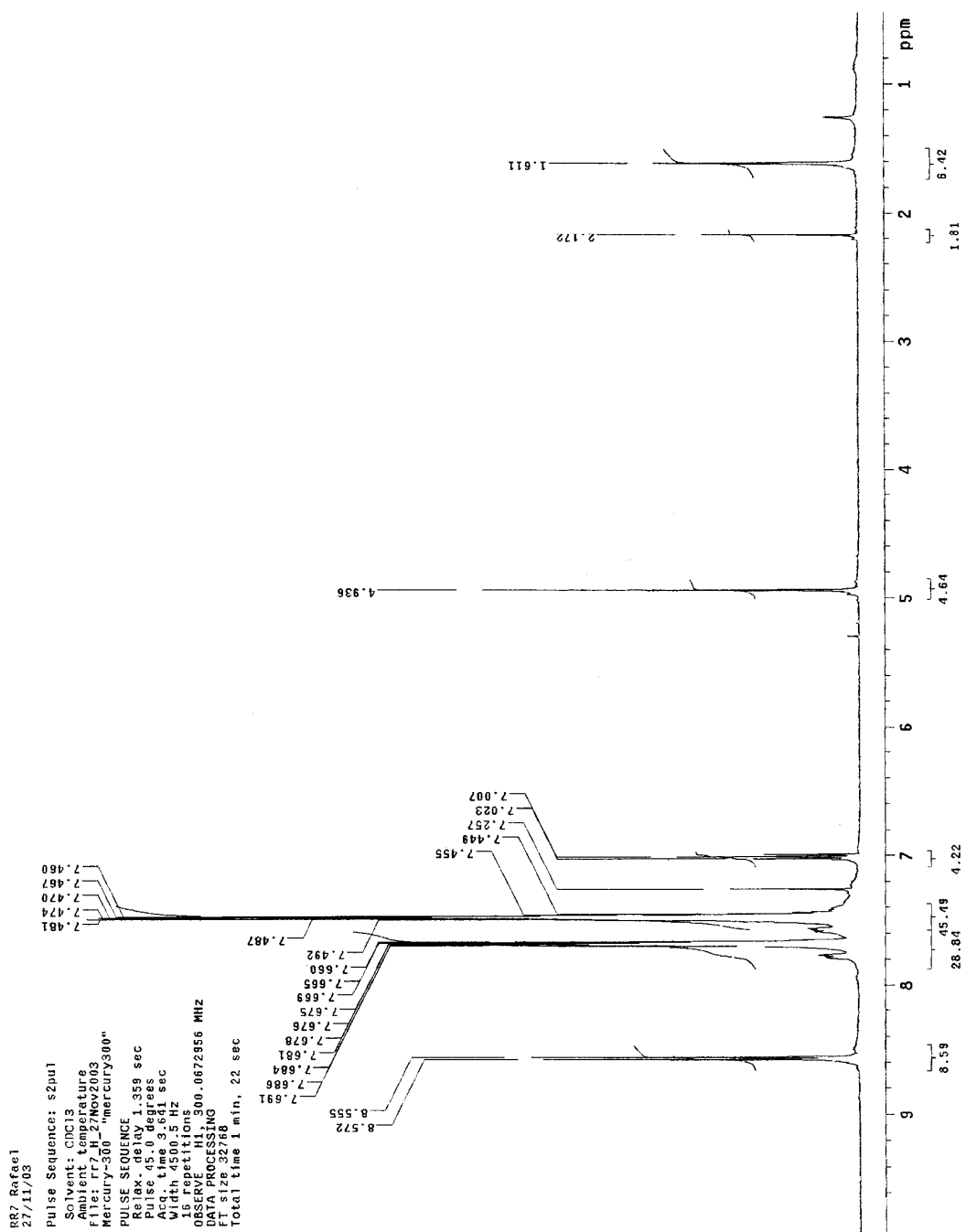
Number of Scans= 8 Apodization= Strong

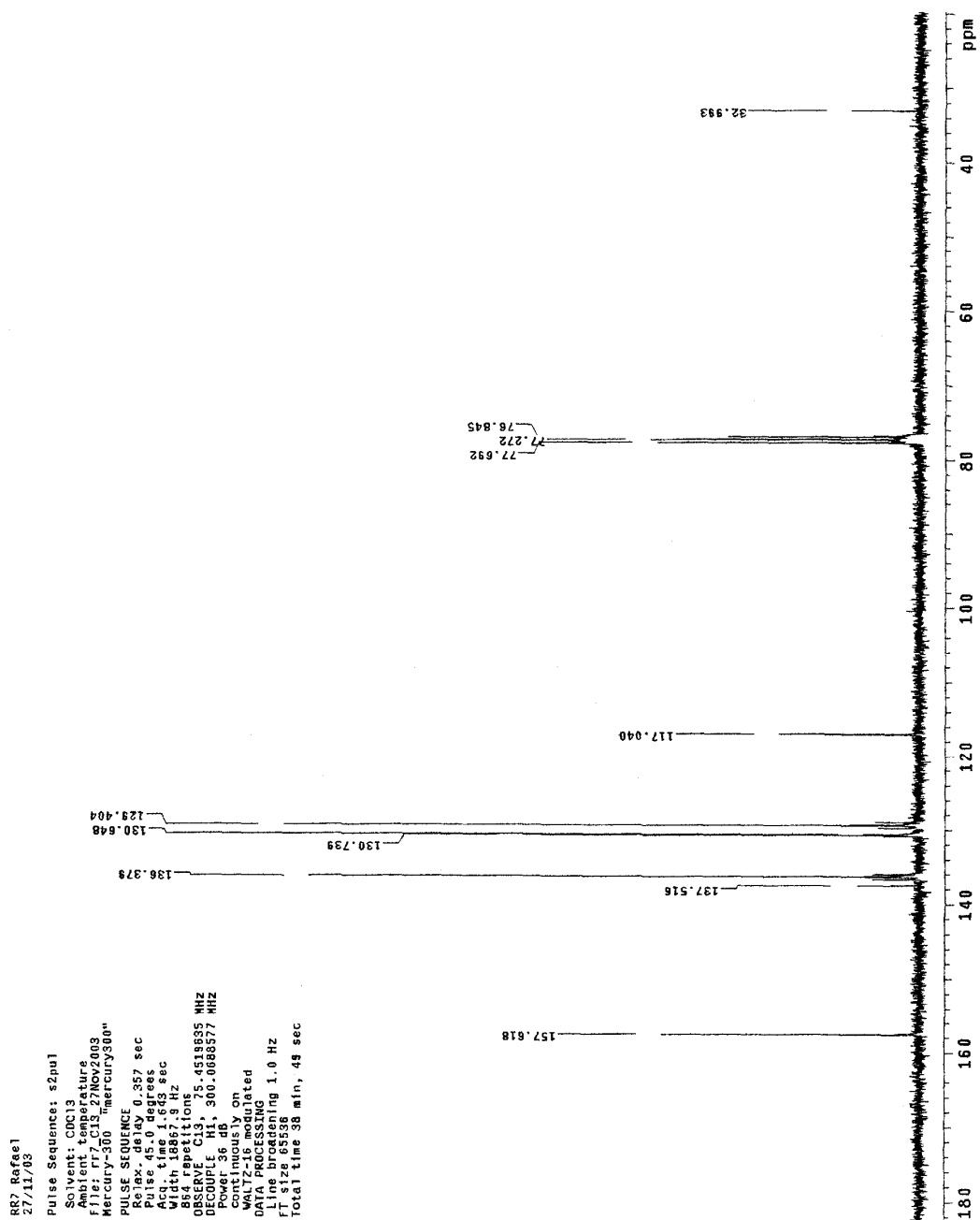
17/10/2004 09:39 Res=4 cm⁻¹

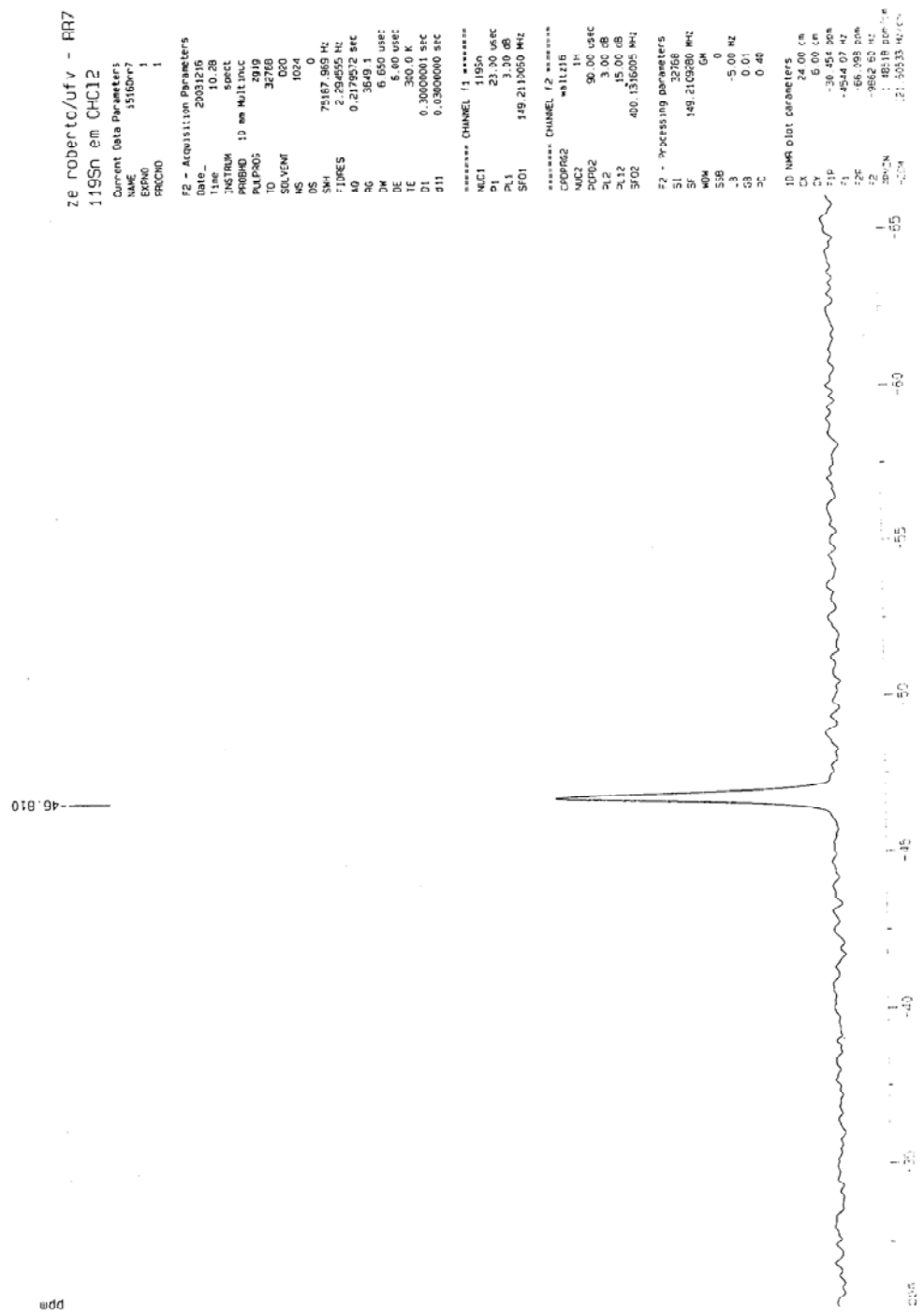
Transmittance / Wavenumber (cm⁻¹)

File #10 : 7-

Rafael (Jose Eob) - 7 - nujol-bkcsi

RMN de ^1H 

RMN de ^{13}C 

RMN de ^{119}Sn 

Cromatografia por Exclusão Molecular

GPC Report Version 1.01

*** Peak No.1 ***

[Peak Information]

	Time	Molecular Weight	Height
Start	13,167	29.823	822
Top	17,473	4.493	60883
End	18,167	3.604	52620

[Ave. Molecular Weight]

Number-A.M.W.(Mn)	: 5193
Weight-A.M.W.(Mw)	: 5868
Z-A.M.W.(Mz)	: 7176
(Z+1)-A.M.W.(Mz1)	: 9622
Viscosity-A.M.W.(Mv)	: 0
Mw/Mn	: 1,12994
Mz/Mw	: 1,22287

*** Peak No.2 ***

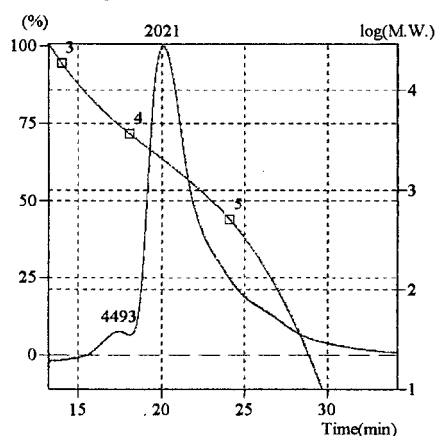
[Peak Information]

	Time	Molecular Weight	Height
Start	18,167	3.604	52620
Top	20,106	2.021	682809
End	34,167	1	134

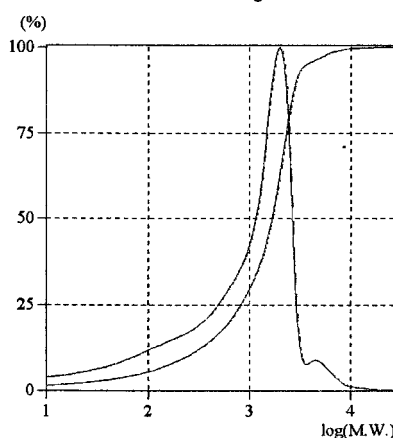
[Ave. Molecular Weight]

Number-A.M.W.(Mn)	: 83
Weight-A.M.W.(Mw)	: 1383
Z-A.M.W.(Mz)	: 1875
(Z+1)-A.M.W.(Mz1)	: 2110
Viscosity-A.M.W.(Mv)	: 0
Mw/Mn	: 16,65949
Mz/Mw	: 1,35517

** Chromatogram & Calibration Curve **



** Differential M.W. Curve & Integral M.W. Curve **



*** Title ***

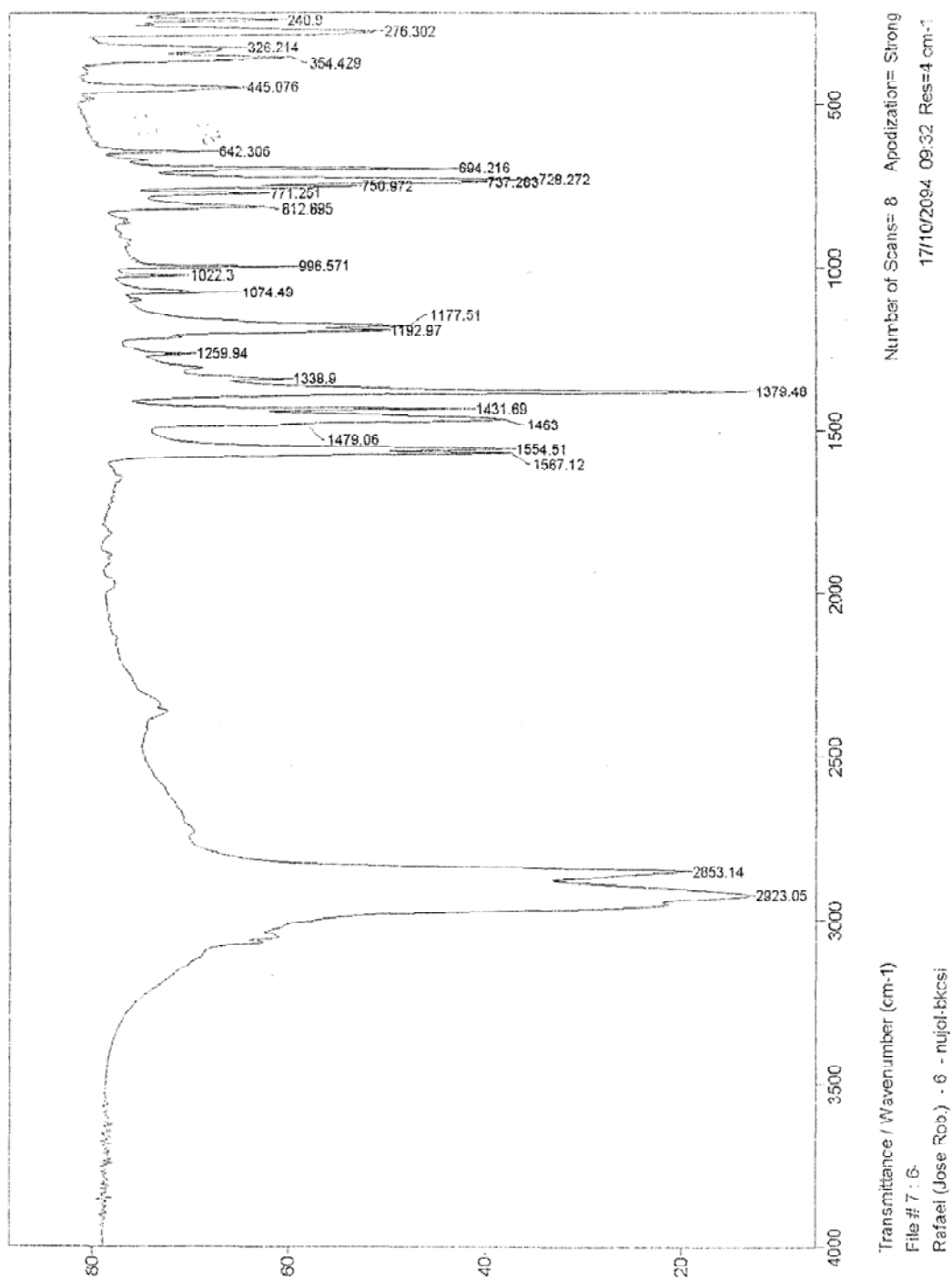
Data File : JR3.D01
Method File : DMF.GMT

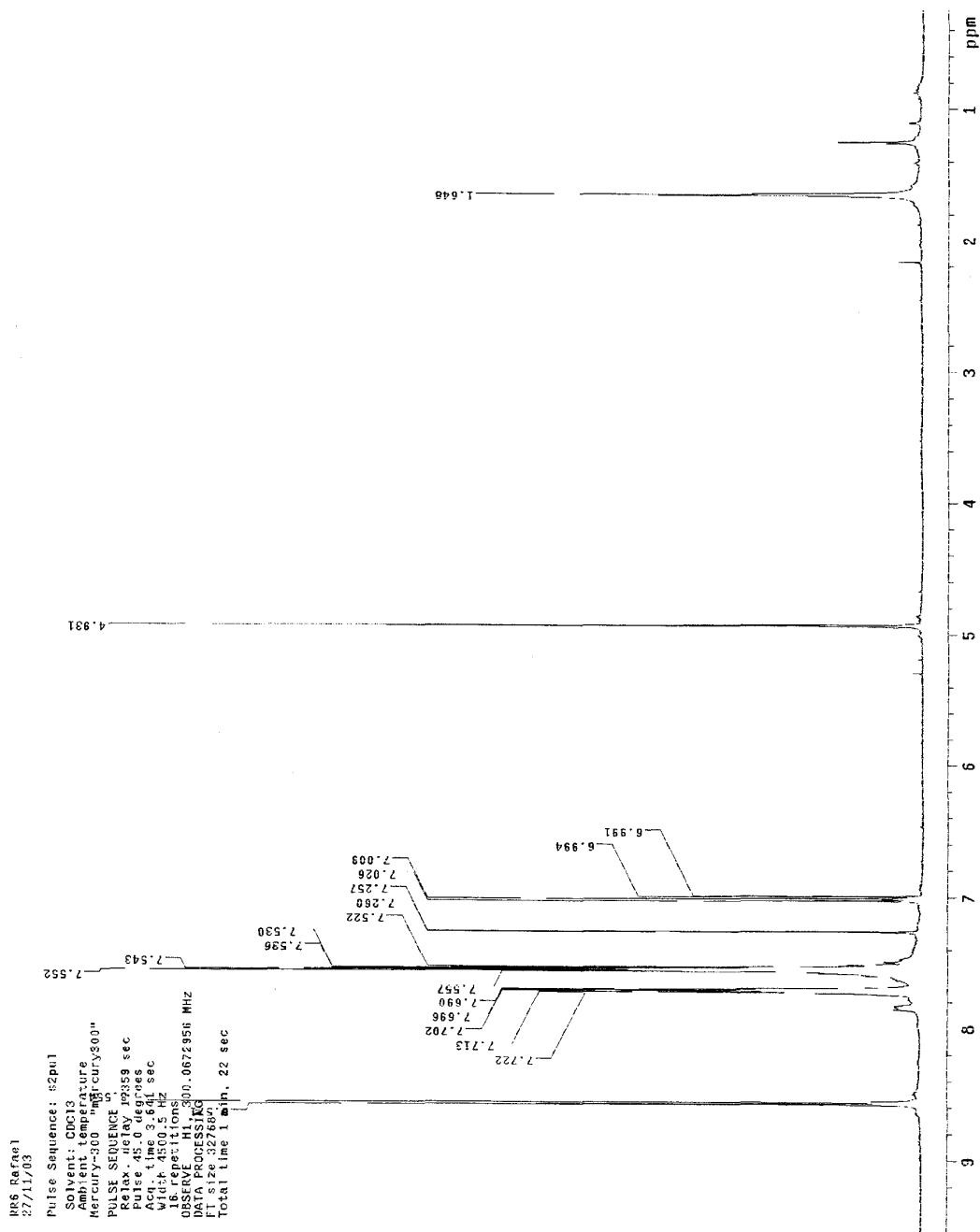
RR7

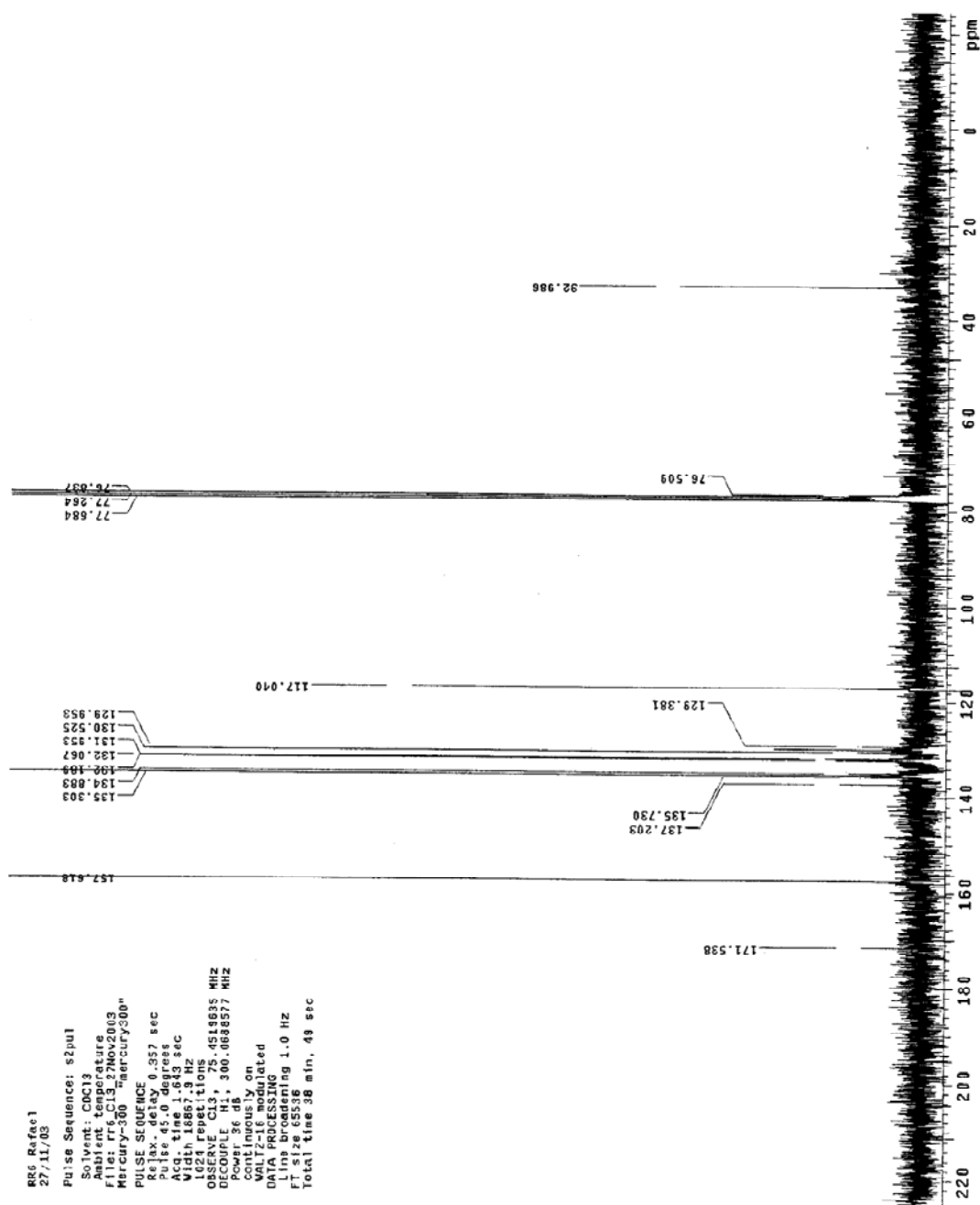
*** Comment ***

COMPOSTO 2
[Sn₂Cl₄Ph₄(C₉H₈N₄S₂)]

Espectro de Infravermelho



RMN de ^1H 

RMN de ^{13}C 

RMN de ^{119}Sn

ze roberto/ufv - RR6

119Sn em CHCl₃

Current Data Parameters
 NAME 15160rr6
 EXPNO 1
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters

Date_ 20031216
 Time 9.44
 INSTRUM spect
 PROBHD 10 mm Multinuc
 PULPROG zg30
 TD 32768
 SOLVENT D2O
 NS 1152
 DS 0
 SWH 75187.569 Hz
 FIDRES 2.294355 Hz
 AQ 0.2179572 sec
 RG 3649.1
 DW 6.550 usec
 DE 6.00 usec
 TE 300.0 K
 D1 0.30000001 sec
 d11 0.03000000 sec

***** CHANNEL f1 *****
 NUC1 119Sn
 P1 23.00 usec
 PL1 3.00 dB
 SF01 149.2110060 MHz

***** CHANNEL f2 *****
 CPDPRG2 waltz16
 NUC2 1H
 PCPD2 90.00 usec
 PL2 3.00 dB
 PL12 15.00 dB
 SF02 400.1316005 MHz

F2 - Processing parameters

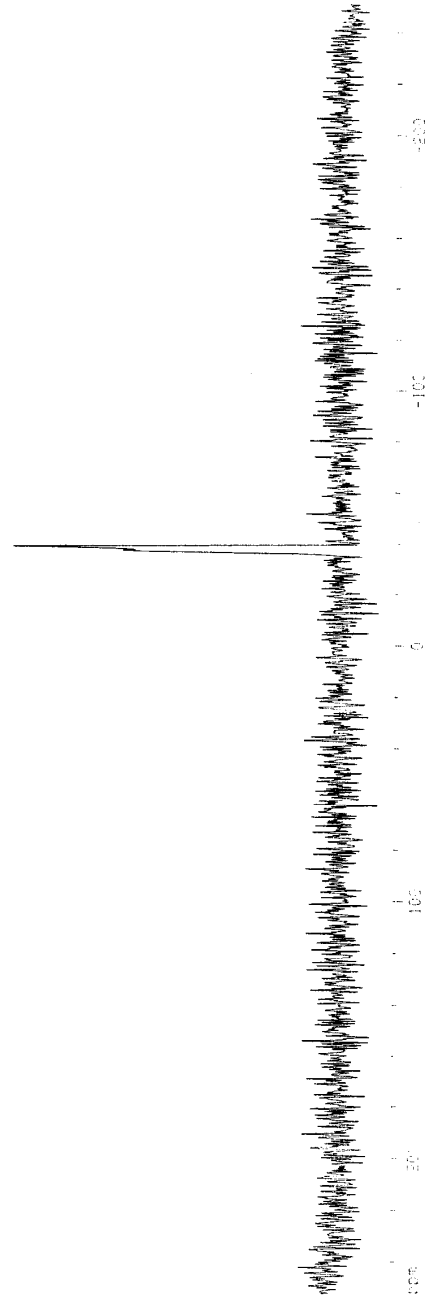
SI 32768
 SF 149.2109990 MHz
 EN
 SFO 0
 GB -100.00 Hz
 CB 0.02
 PC 1.00

1D NMR plot parameters

CK 24.00 cm
 CY 6.00 cm
 ZP 252.475 ppm
 F1 37672.00 Hz
 F2 -251.429 ppm
 F2 20.9810 ppm
 SFO1 149.2110060 MHz

-38.227

ppm



Cromatografia por Exclusão Molecular

GPC Report Version 1.01

*** Peak No.1 ***

[Peak Information]

	Time	Molecular Weight	Height
Start	14,667	13.434	1948
Top	17,150	5.003	50531
End	18,167	3.604	39497

[Ave. Molecular Weight]

Number-A.M.W.(Mn) :	5184
Weight-A.M.W.(Mw) :	5534
Z-A.M.W.(Mz) :	5956
(Z+1)-A.M.W.(Mz1) :	6447
Viscosity-A.M.W.(Mv) :	0
Mw/Mn :	1,06756
Mz/Mw :	1,07616

*** Peak No.2 ***

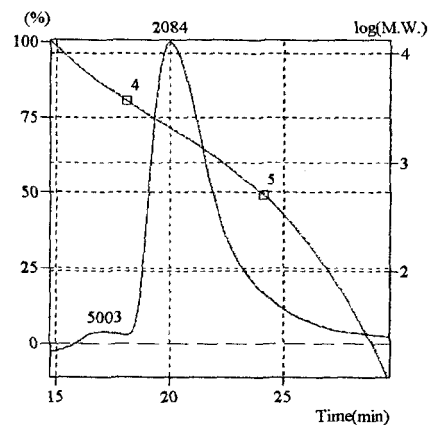
[Peak Information]

	Time	Molecular Weight	Height
Start	18,167	3.604	39497
Top	20,003	2.084	883532
End	29,667	10	-675

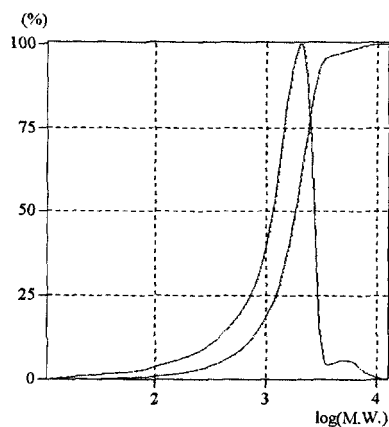
[Ave. Molecular Weight]

Number-A.M.W.(Mn) :	821
Weight-A.M.W.(Mw) :	1590
Z-A.M.W.(Mz) :	1921
(Z+1)-A.M.W.(Mz1) :	2121
Viscosity-A.M.W.(Mv) :	0
Mw/Mn :	1,93704
Mz/Mw :	1,20800

** Chromatogram & Calibration Curve **



** Differential M.W. Curve & Integral M.W. Curve **



*** Title ***

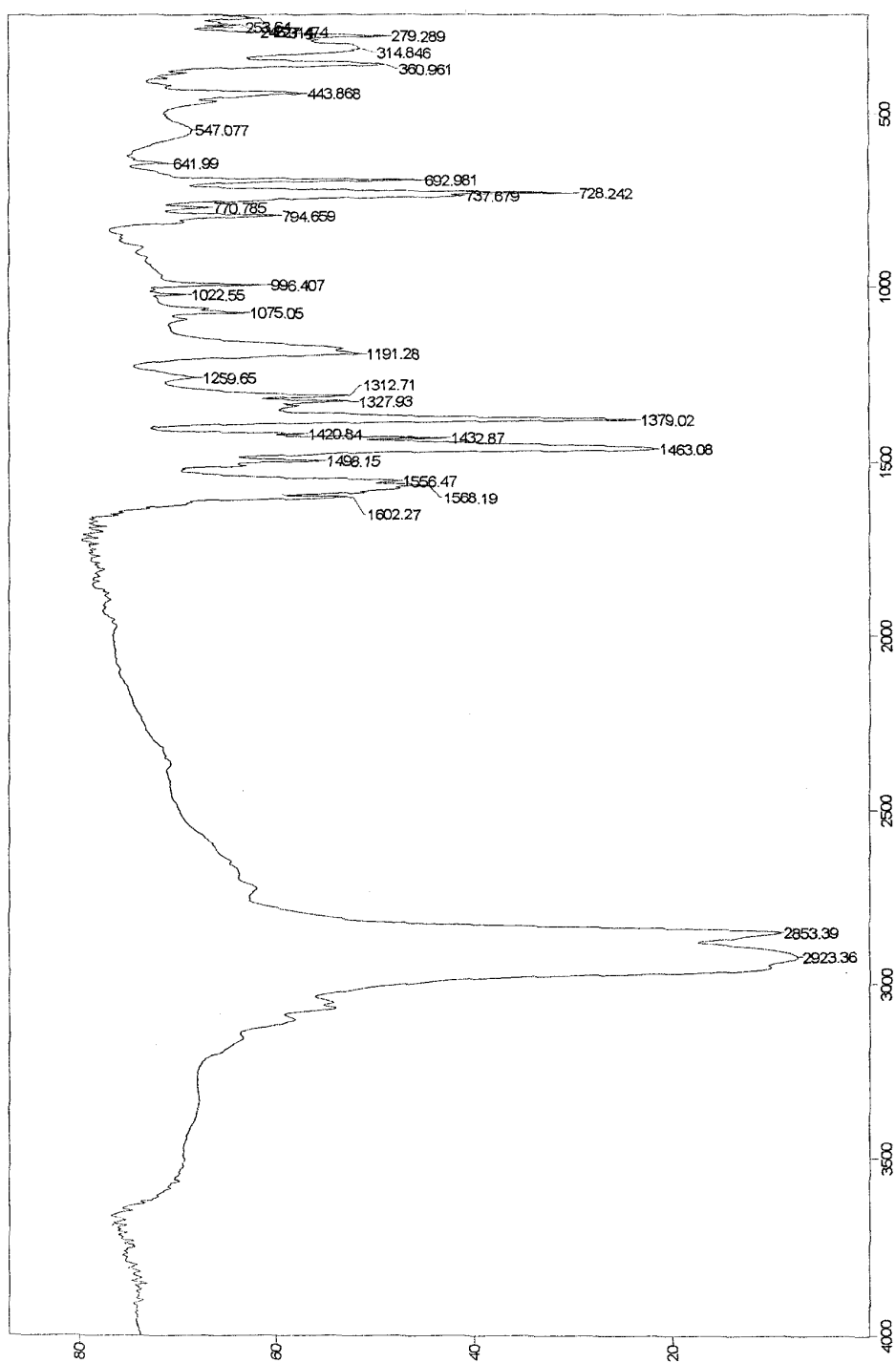
Data File : JR1.D06
Method File : DMF.GMT

RR6

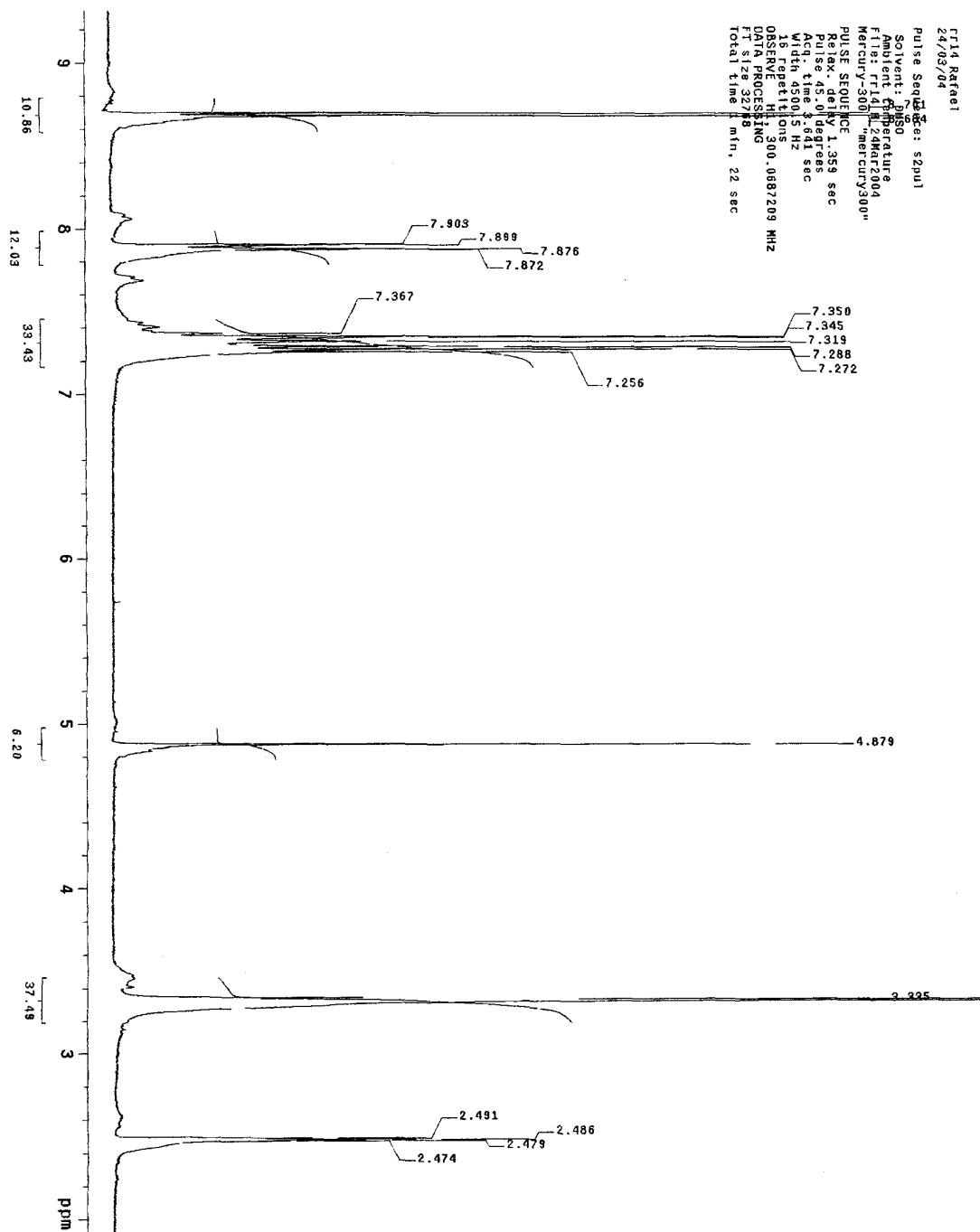
*** Comment ***

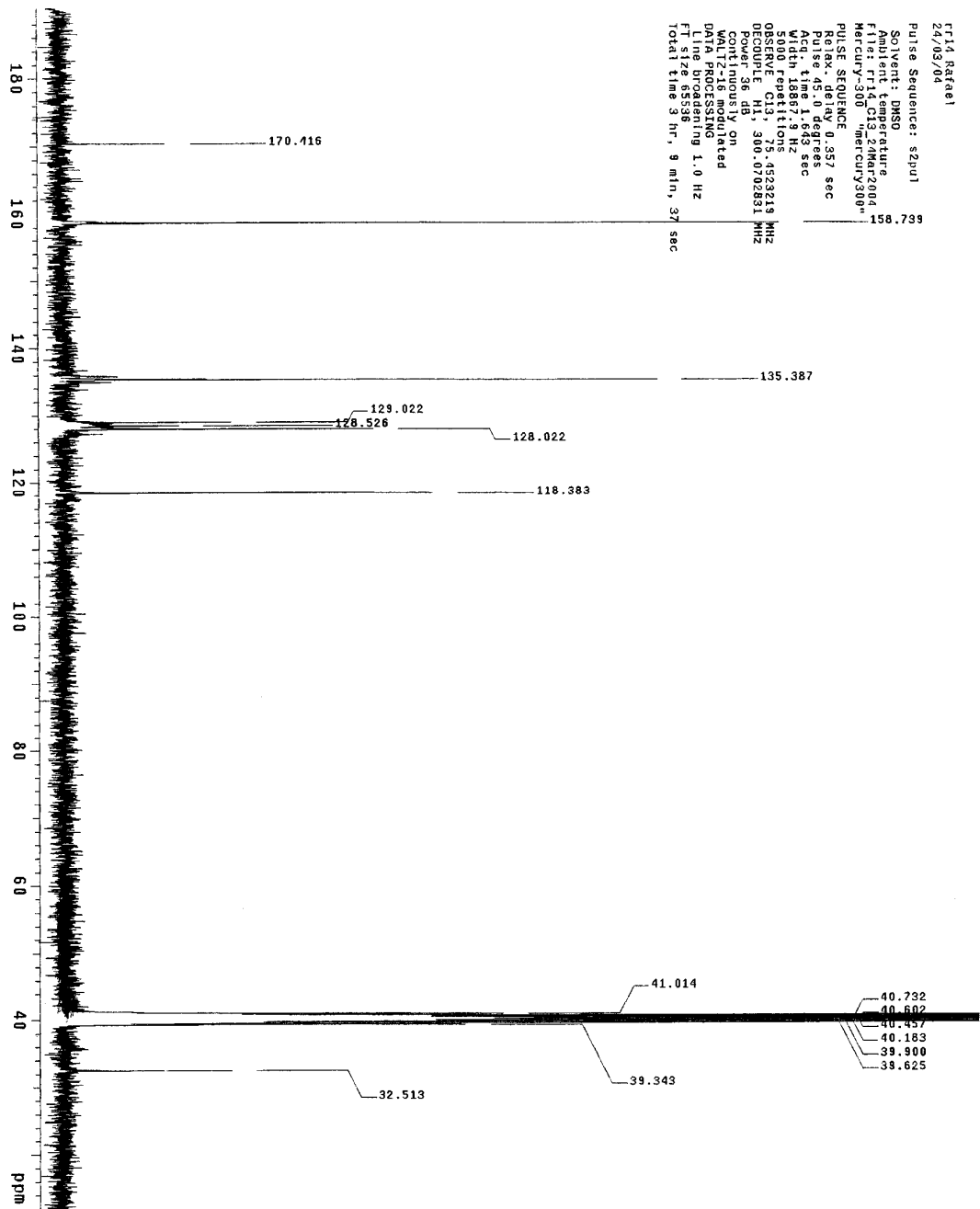
COMPOSTO 3
[Sn₂Cl₆Ph₂(C₉H₈N₄S₂)]

Espectro de Infravermelho



Transmittance / Wavenumber (cm-1)
File # 2 : 14-
Rafael (Jose Rob) - 14 - bkCsl
Number of Scans= 8 Apodization= Strong
20/02/2004 14:07 Res=4 cm-1

RMN de ^1H 

RMN de ^{13}C 

Cromatografia por Exclusão Molecular

GPC Report Version 1.01

*** Peak No.1 ***

[Peak Information]

	Time	Molecular Weight	Height
Start	14,833	12.430	1158
Top	17,468	4.500	40623
End	18,250	3.512	31780

[Ave. Molecular Weight]

Number-A.M.W.(Mn) :	4860
Weight-A.M.W.(Mw) :	5151
Z-A.M.W.(Mz) :	5530
(Z+1)-A.M.W.(Mz1) :	6018
Viscosity-A.M.W.(Mv) :	0
Mw/Mn :	1,05996
Mz/Mw :	1,07367

*** Peak No.2 ***

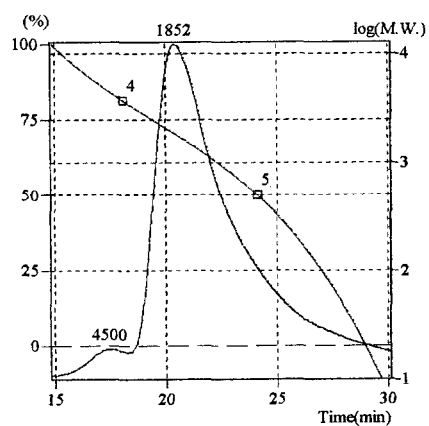
[Peak Information]

	Time	Molecular Weight	Height
Start	18,250	3.512	31780
Top	20,400	1.852	572917
End	30,083	7	-740

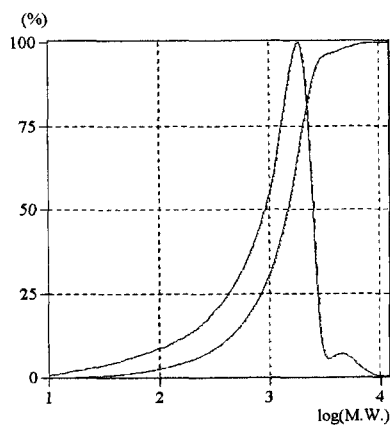
[Ave. Molecular Weight]

Number-A.M.W.(Mn) :	517
Weight-A.M.W.(Mw) :	1346
Z-A.M.W.(Mz) :	1737
(Z+1)-A.M.W.(Mz1) :	1966
Viscosity-A.M.W.(Mv) :	0
Mw/Mn :	2,60063
Mz/Mw :	1,29096

** Chromatogram & Calibration Curve **



** Differential M.W. Curve & Integral M.W. Curve **



*** Title ***

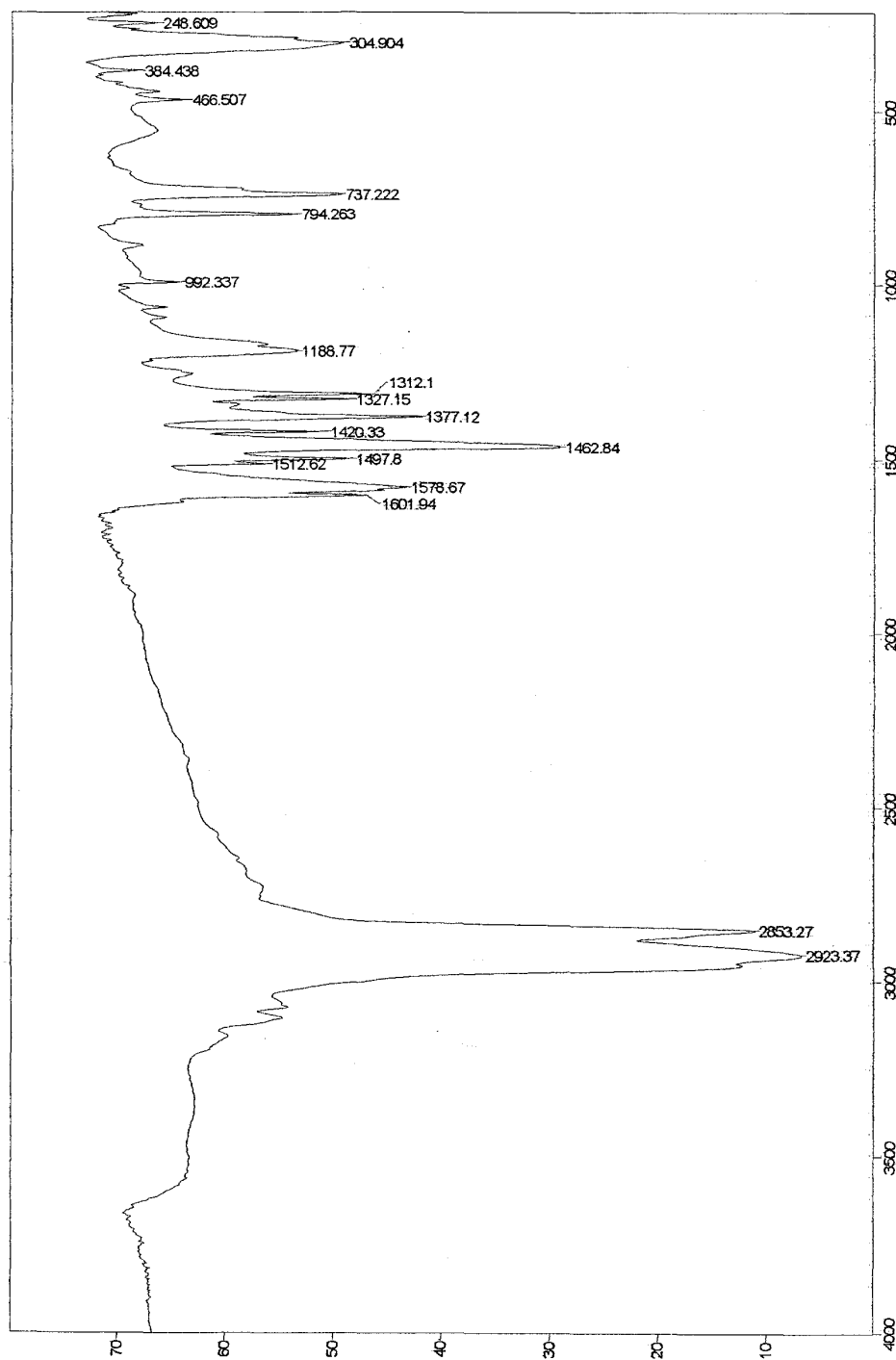
Data File : JR3.D07
Method File : DMF.GMT

RRV4

*** Comment ***

COMPOSTO 4
[Sn₂Cl₈(C₉H₈N₄S₂)]

Espectro de Infravermelho



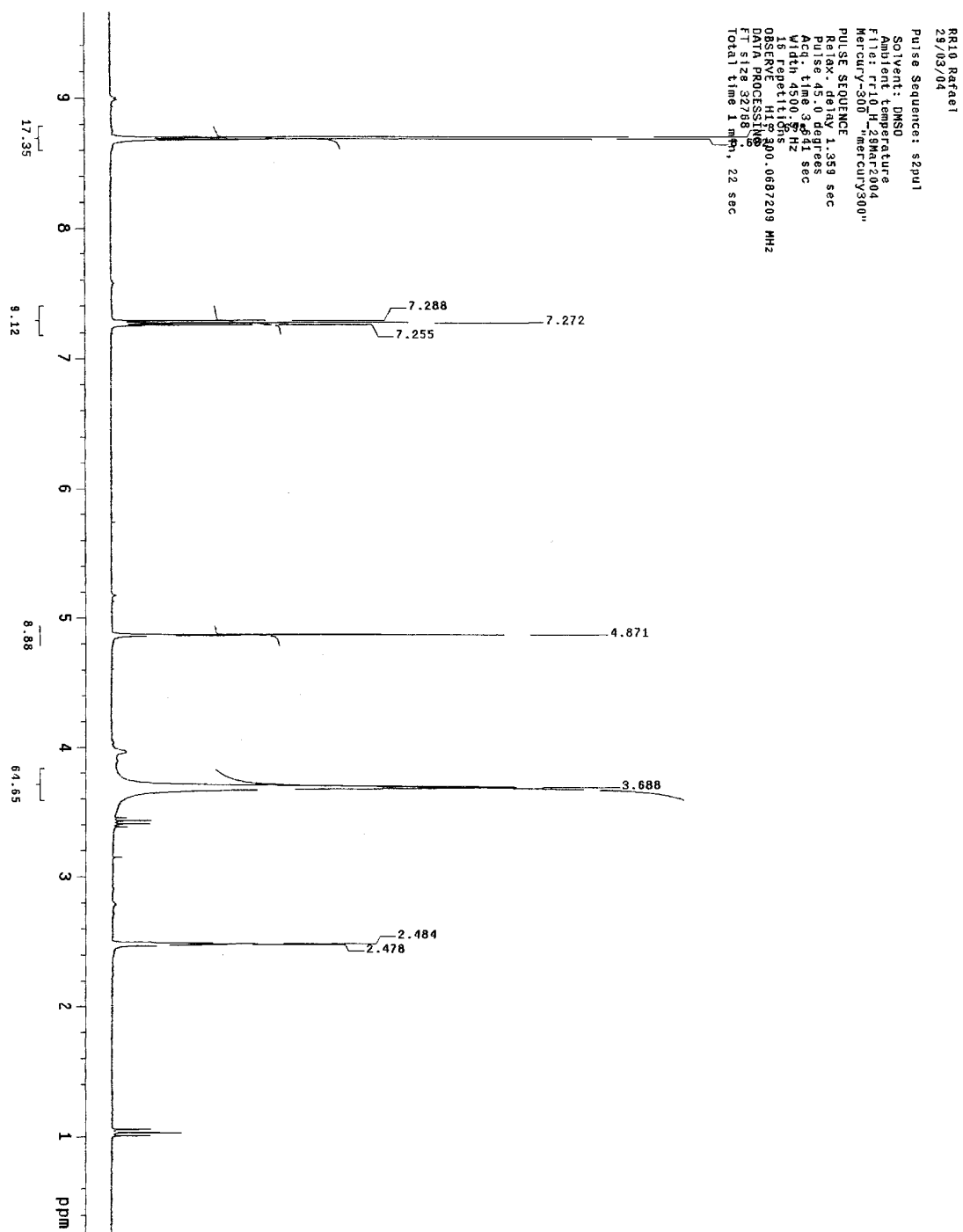
Number of Scans= 8 Apodization= Strong

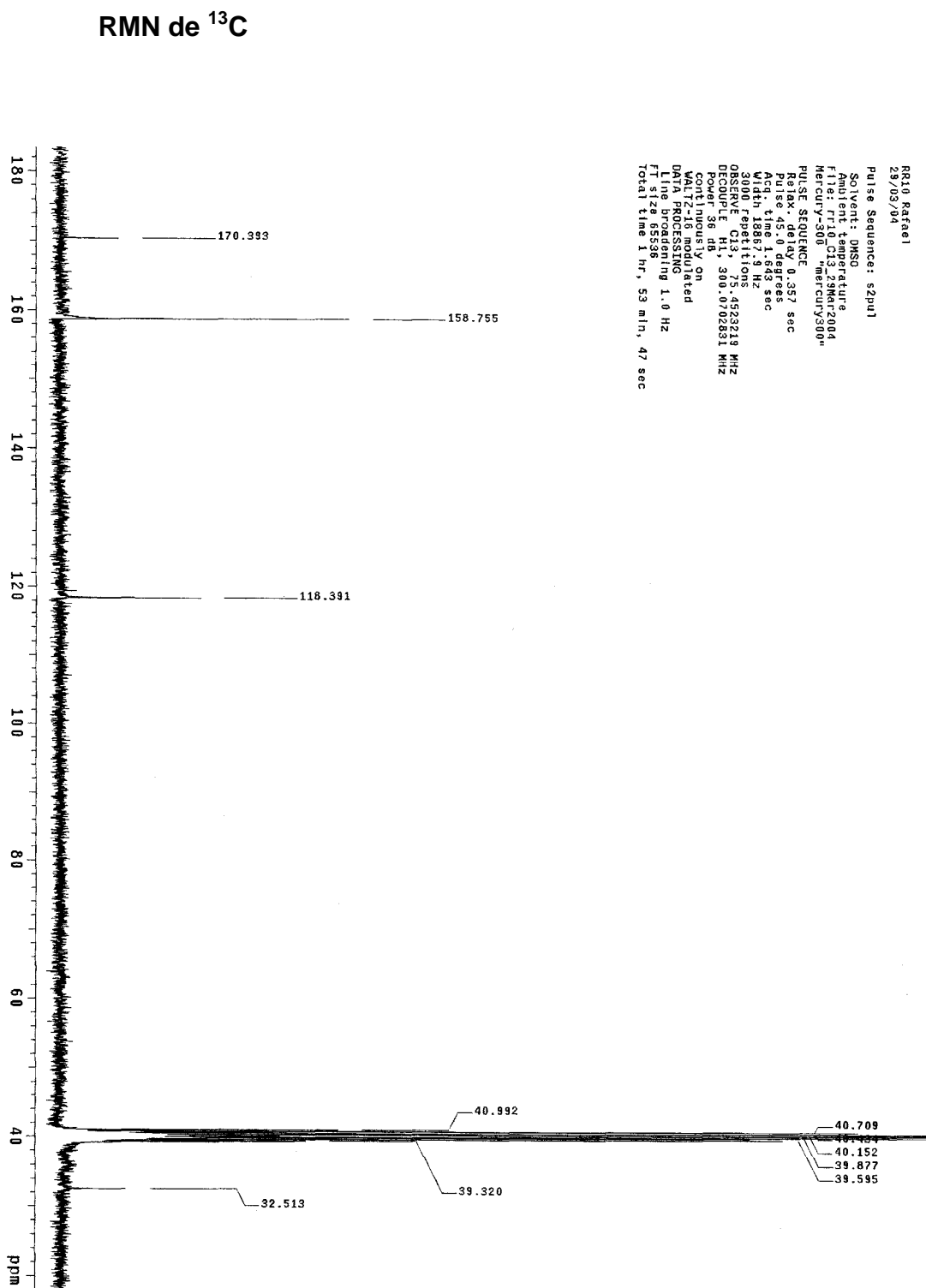
11/11/2003 10:15 Res=4 cm⁻¹

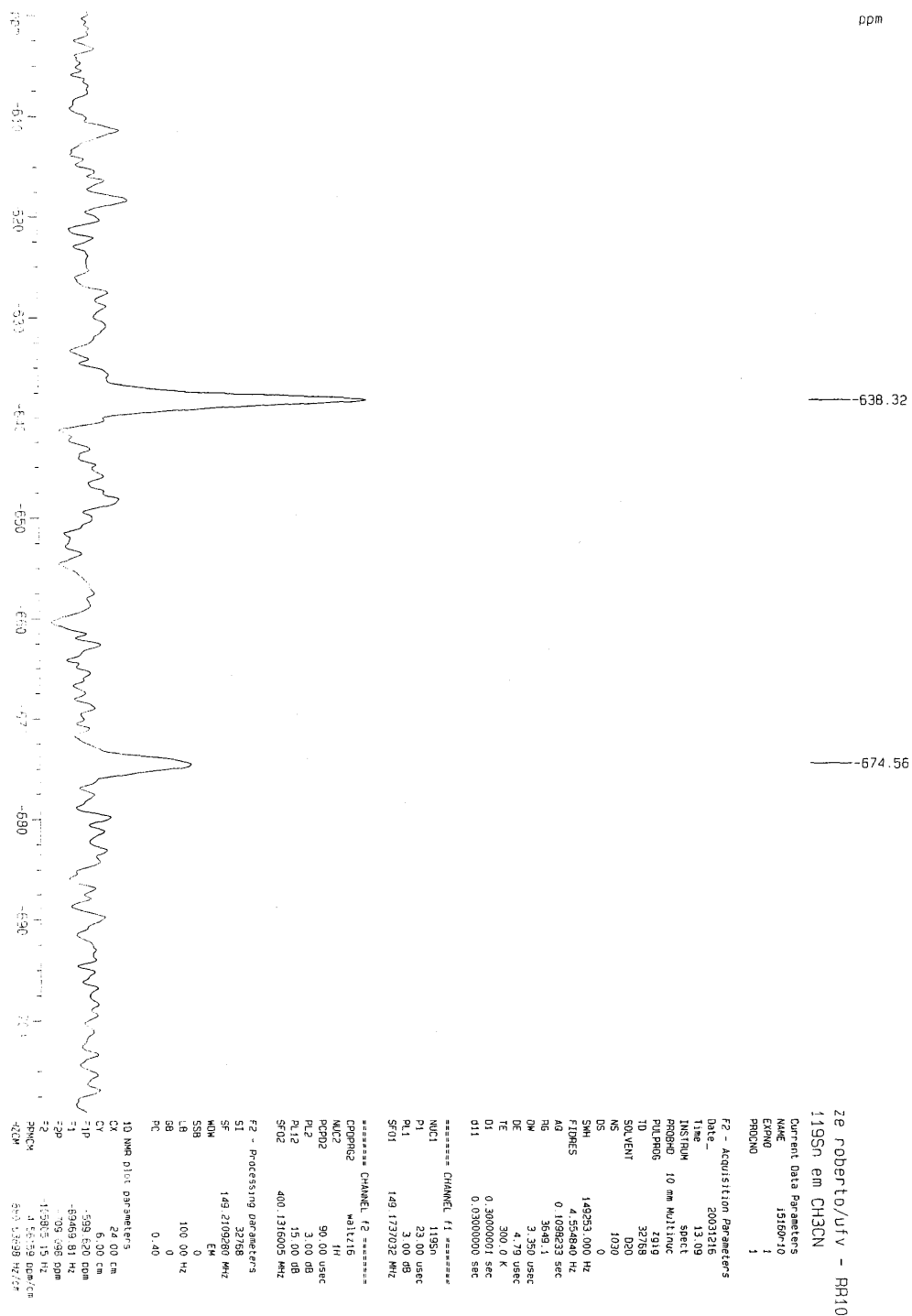
Transmittance / Wavenumber (cm⁻¹)

File # 2 : 10-

Rafael (J. Roberto) - 10 - nujol-bkcsi

RMN de ^1H 



RMN de ^{119}Sn 

Cromatografia por Exclusão Molecular

GPC Report Version 1.01

*** Peak No.1 ***

[Peak Information]

	Time	Molecular Weight	Height
Start	14,667	13,434	1744
Top	17,166	4,976	87721
End	18,333	3,423	63735

[Ave. Molecular Weight]

Number-A.M.W.(Mn)	: 4734
Weight-A.M.W.(Mw)	: 4976
Z-A.M.W.(Mz)	: 5271
(Z+1)-A.M.W.(Mz1)	: 5635
Viscosity-A.M.W.(Mv)	: 0
Mw/Mn	: 1,05121
Mz/Mw	: 1,05928

*** Peak No.2 ***

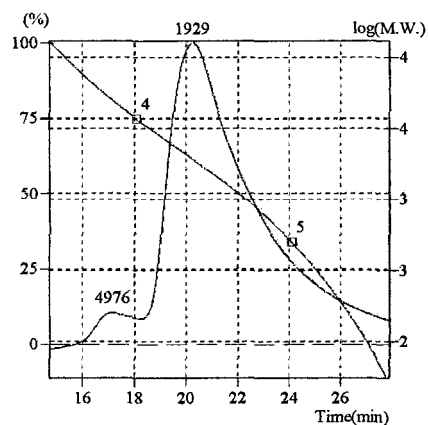
[Peak Information]

	Time	Molecular Weight	Height
Start	18,333	3,423	63735
Top	20,264	1,929	844256
End	27,833	54	-1603

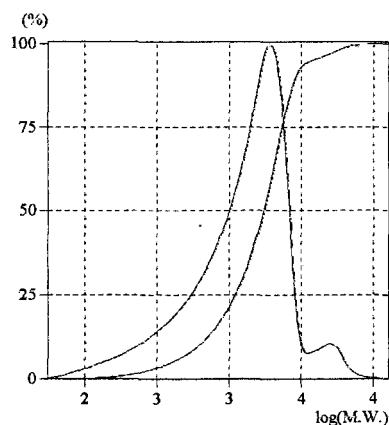
[Ave. Molecular Weight]

Number-A.M.W.(Mn)	: 953
Weight-A.M.W.(Mw)	: 1491
Z-A.M.W.(Mz)	: 1821
(Z+1)-A.M.W.(Mz1)	: 2034
Viscosity-A.M.W.(Mv)	: 0
Mw/Mn	: 1,56412
Mz/Mw	: 1,22100

** Chromatogram & Calibration Curve **



** Differential M.W. Curve & Integral M.W. Curve **



*** Title ***

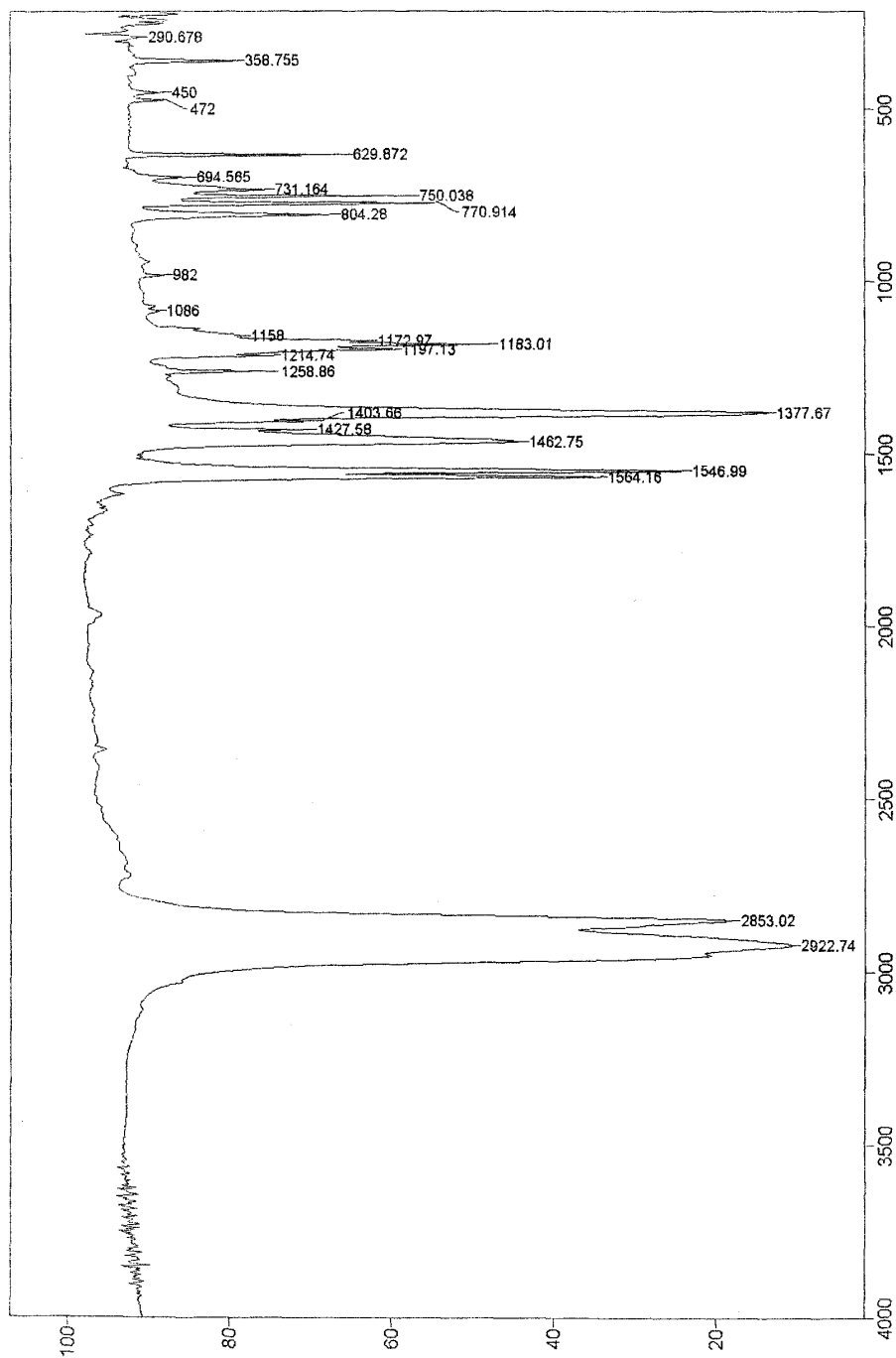
Data File : JR3.D04
Method File : DMF.GMT

RR10

*** Comment ***

MPE
(C₁₀H₁₀N₄S₂)

Espectro de Infravermelho

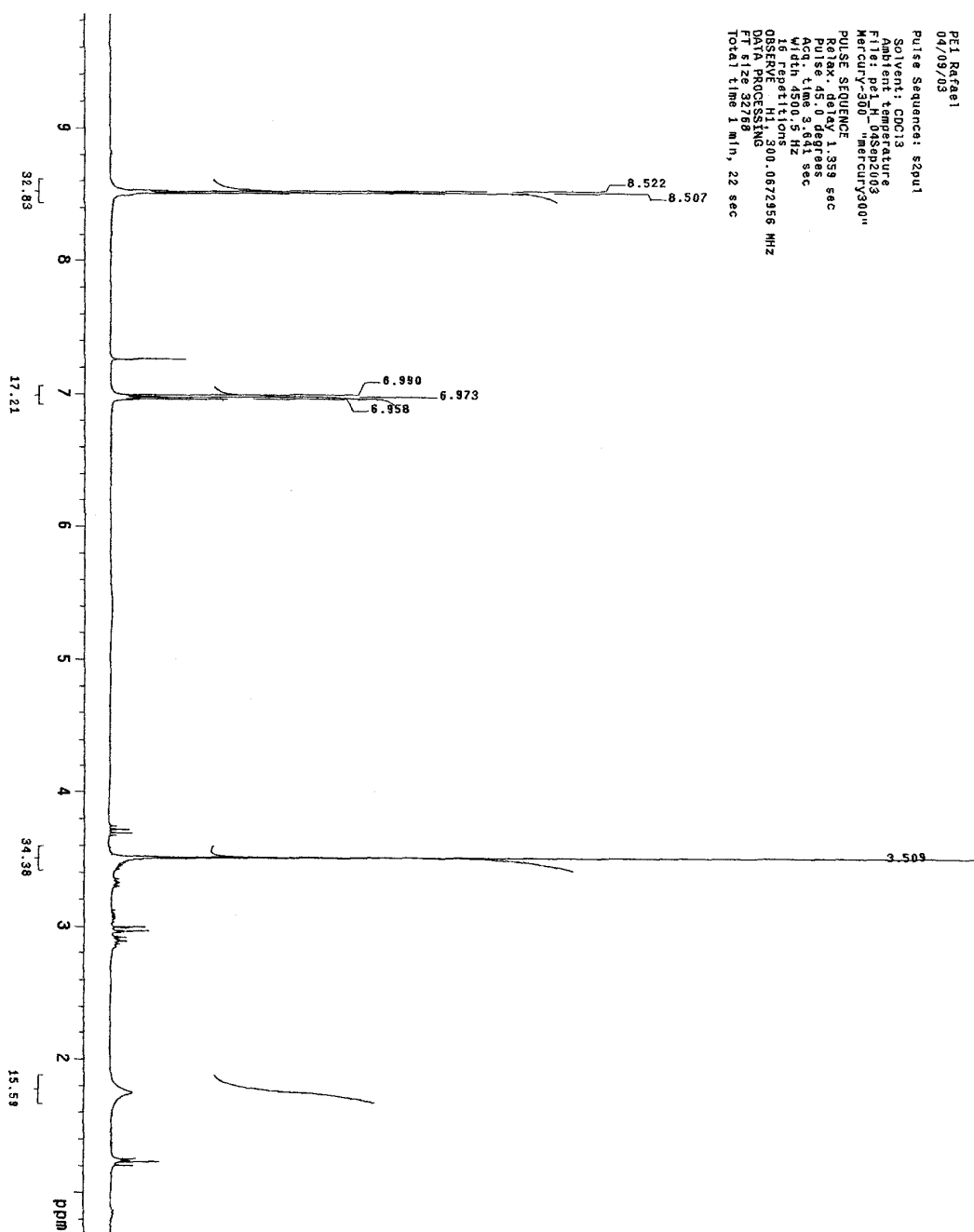


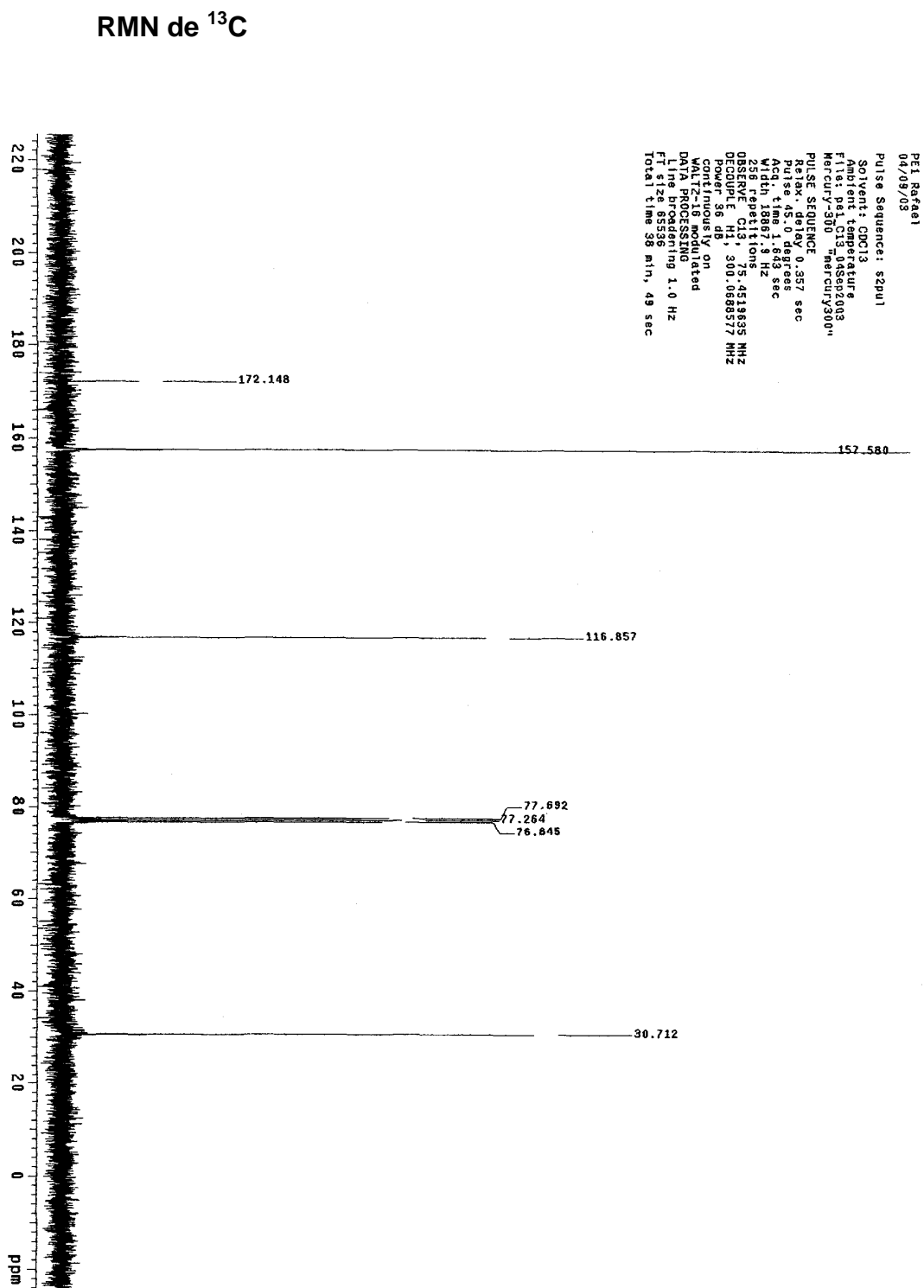
Number of Scans= 8 Apodization= Strong

04/09/2003 09:04 Res=4 cm⁻¹Transmittance / Wavenumber (cm⁻¹)

File # 6 : PE-1-N-

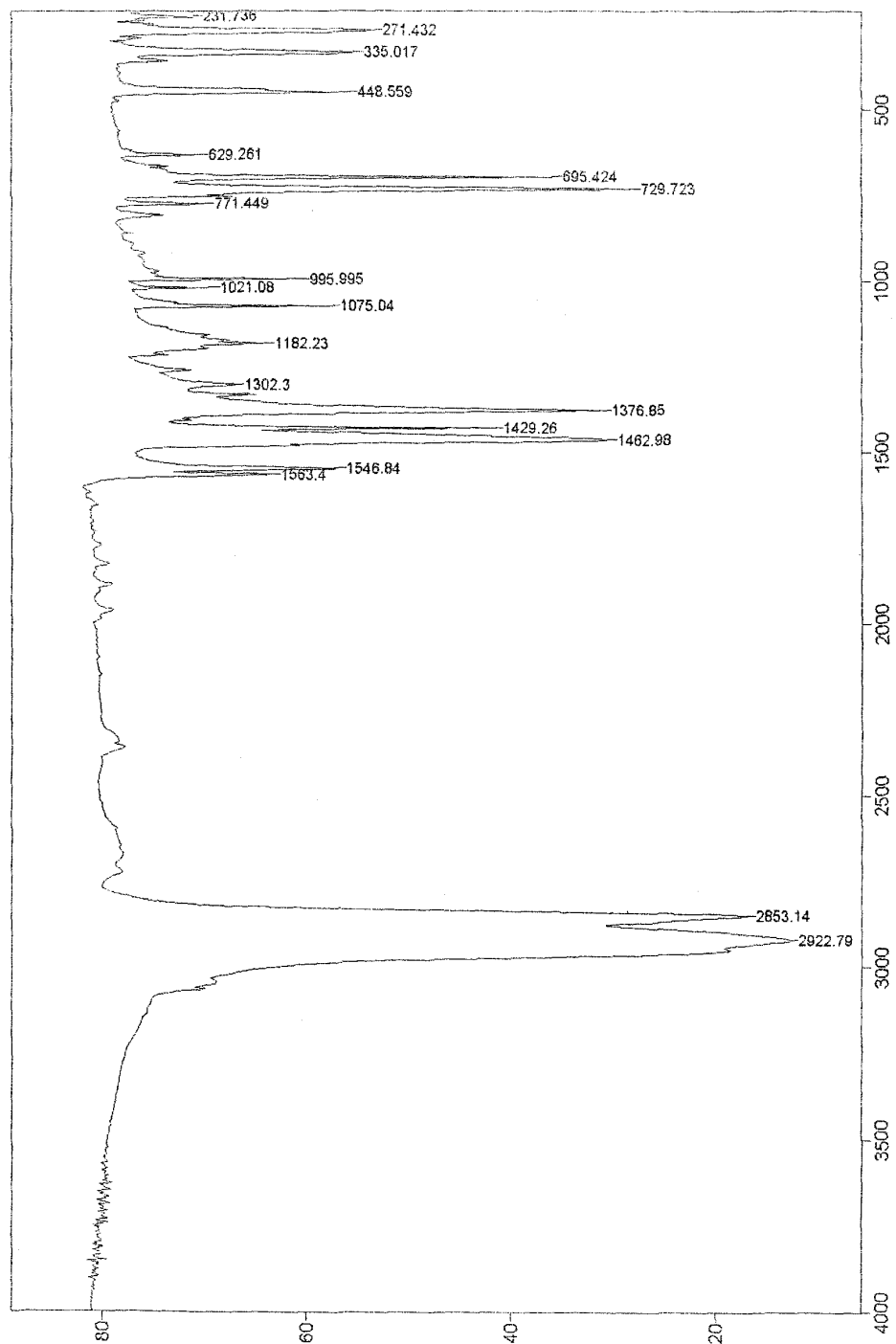
Rafael (JR) - PE-1 - nujol-bkcsi

RMN de ^1H 

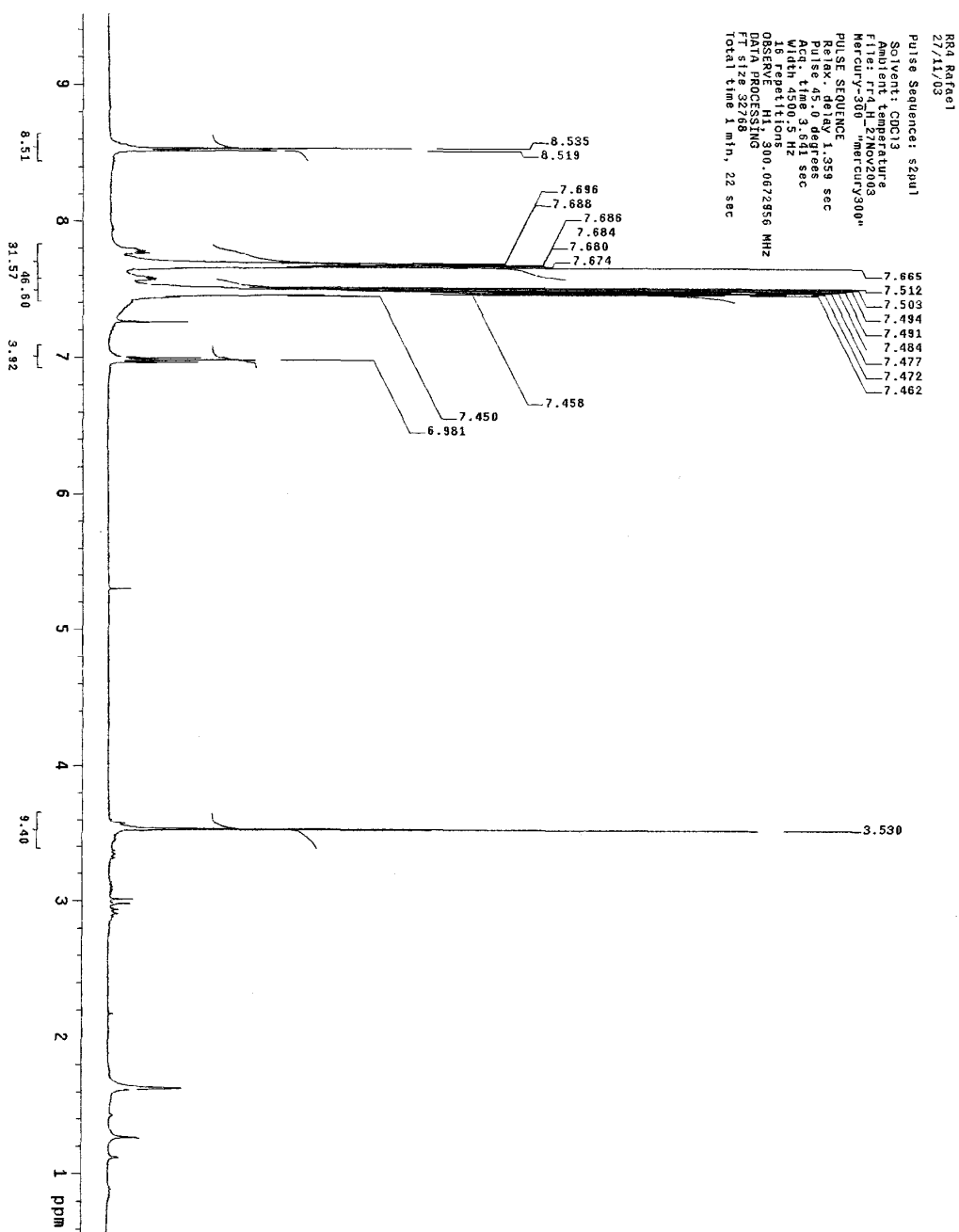


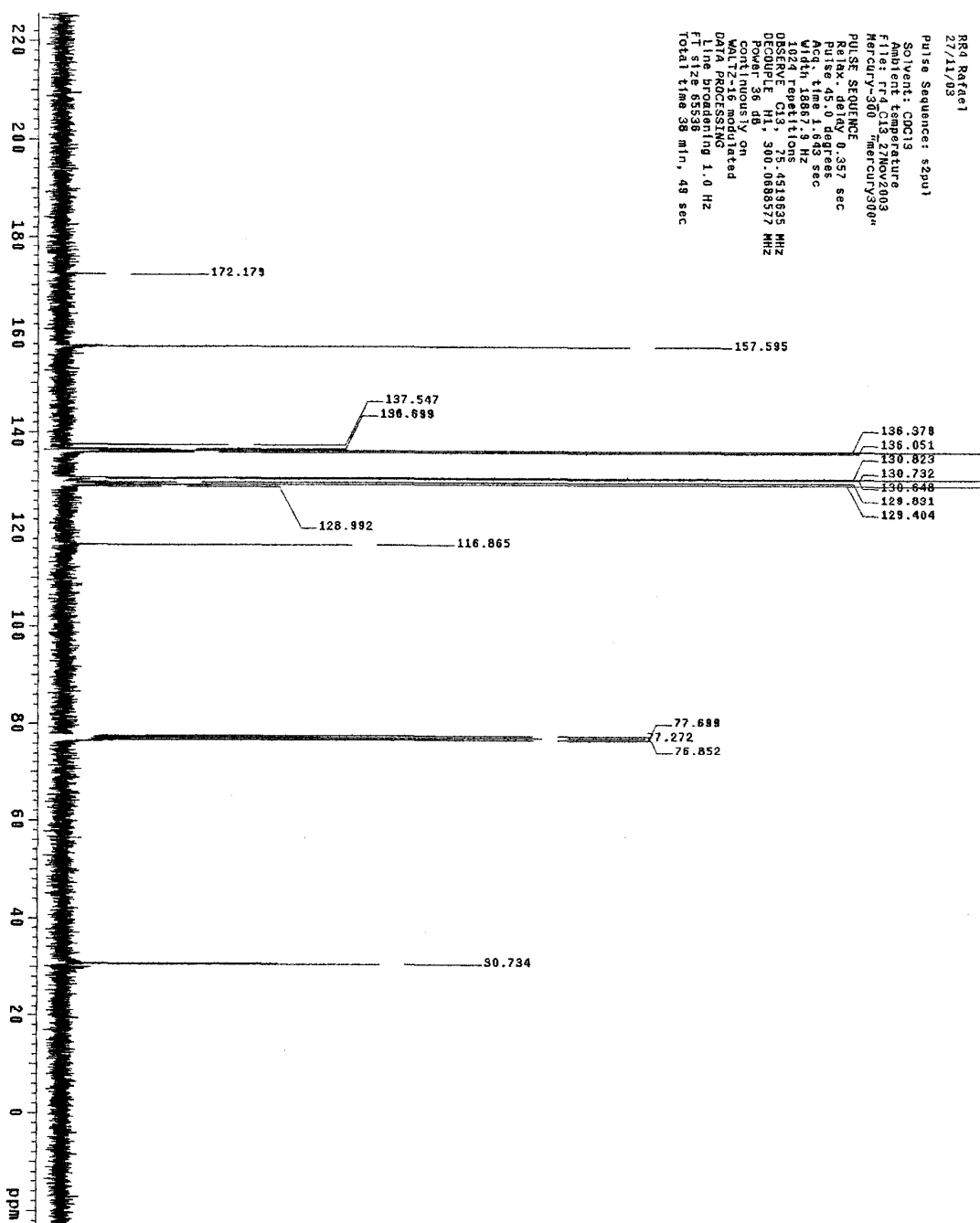
COMPOSTO 5
[Sn₂Cl₂Ph₆(C₁₀H₁₀N₄S₂)]

Espectro de Infravermelho

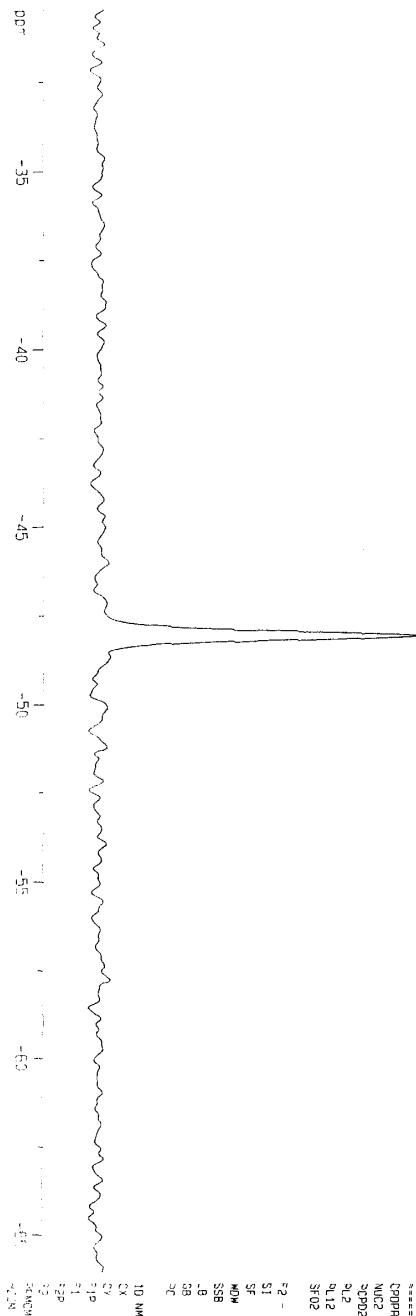


Transmittance / Wavenumber (cm⁻¹)
File # 4 :
Rafael (Jose Rob.) - 4 - nujol-bkcsi

RMN de ^1H 

RMN de ^{13}C 

RMN de ¹¹⁹Sn



ppm

48.031

ze roberto/ufv - RR4
 119Sn em CHCl2

Current Data Parameters
 NAME 15160-r4
 EXPNO 1
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20031216
 Time 10.15
 INSTRUM spect
 PROBRW 10 mm Multisoc
 PULPROG zgpg30
 TD 32768
 SOLVENT D2O
 NS 1024
 DS 0
 SWH 75187.869 Hz
 FIDRES 2.294655 Hz
 AQ 0.217972 sec
 SFO 149.210000 MHz

***** CHANNEL f1 *****
 NU1C1 11989
 P1 23.90 usec
 PL1 1.00 dB
 SFO1 149.210000 MHz

***** CHANNEL f2 *****
 CPDPRG2 waltz16
 NU2C2 1H
 P2 90.00 usec
 PL2 2.00 dB
 PL12 13.00 dB
 SFO2 400.131000 MHz

F2 - Processing Parameters
 SI 32768
 SF 149.210000 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 LB -5.00 Hz
 GB 0.01
 SC 0.40

10 NMR Plot Parameters
 CN 24.00 cm
 CZ 6.00 cm
 F1 -30.954 dBm
 F2 -49.94 dBm
 F3 98.198 dBm
 F4 98.198 dBm
 F5 18.18 dBm
 F6 18.18 dBm
 F7 18.18 dBm
 F8 18.18 dBm

Cromatografia por Exclusão Molecular

GPC Report Version 1.01

*** Peak No.1 ***

[Peak Information]

	Time	Molecular Weight	Height
Start	14,000	18.715	-558
Top	16,821	5.603	49848
End	18,167	3.604	40638

[Ave. Molecular Weight]

Number-A.M.W.(Mn) :	5360
Weight-A.M.W.(Mw) :	5819
Z-A.M.W.(Mz) :	6386
(Z+1)-A.M.W.(Mz1) :	7062
Viscosity-A.M.W.(Mv) :	0
Mw/Mn :	1,08559
Mz/Mw :	1,09754

*** Peak No.2 ***

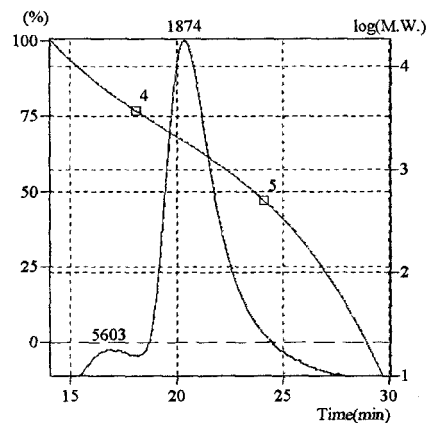
[Peak Information]

	Time	Molecular Weight	Height
Start	18,167	3.604	40638
Top	20,361	1.874	472448
End	30,000	7	-774

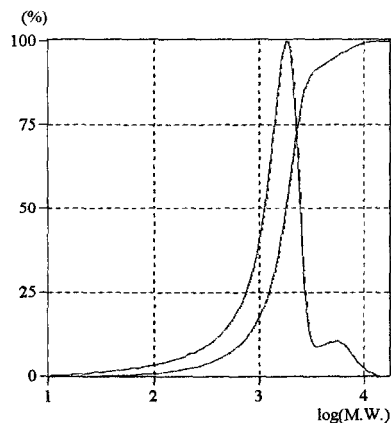
[Ave. Molecular Weight]

Number-A.M.W.(Mn) :	795
Weight-A.M.W.(Mw) :	1532
Z-A.M.W.(Mz) :	1841
(Z+1)-A.M.W.(Mz1) :	2044
Viscosity-A.M.W.(Mv) :	0
Mw/Mn :	1,92682
Mz/Mw :	1,20201

** Chromatogram & Calibration Curve **



** Differential M.W. Curve & Integral M.W. Curve **



*** Title ***

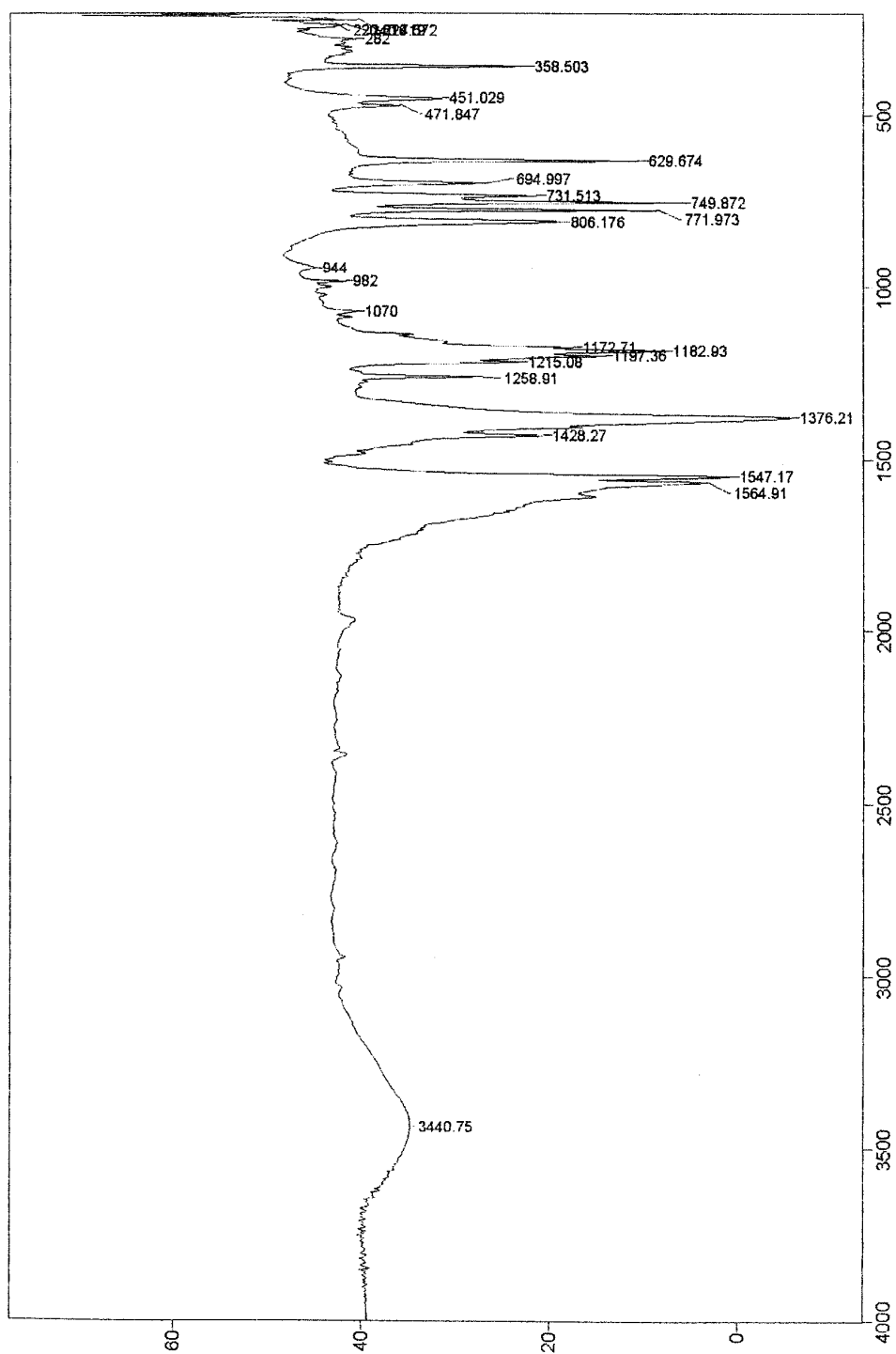
Data File : JR1.D04
Method File : DMF.GMT

RR4

*** Comment ***

COMPOSTO 6
[Sn₂Cl₄Ph₄(C₁₀H₁₀N₄S₂)]

Espectro de Infravermelho



Number of Scans= 16 Apodization= Strong

15/06/2005 15:27 Res=4 cm-1

Transmittance / Wavenumber (cm-1)

File # 2 : RR3

Rafael (José Rob) - RR3 - Csl-bkc

Cromatografia por Exclusão Molecular

GPC Report Version 1.01

*** Peak No.1 ***

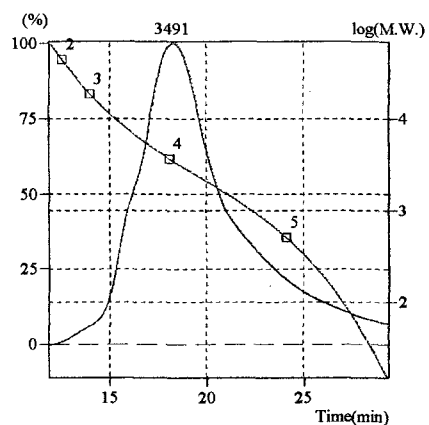
[Peak Information]

	Time	Molecular Weight	Height
Start	11,833	72,227	823
Top	18,270	3,491	1200578
End	29,333	14	-1744

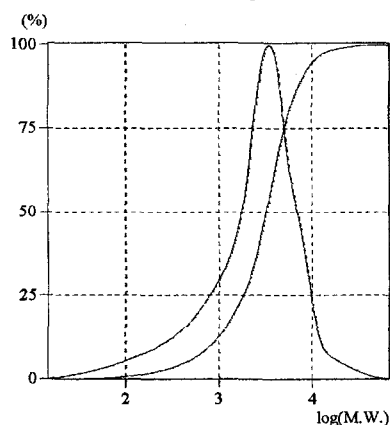
[Ave. Molecular Weight]

Number-A.M.W.(Mn) :	1200
Weight-A.M.W.(Mw) :	3613
Z-A.M.W.(Mz) :	6891
(Z+1)-A.M.W.(Mz1) :	14157
Viscosity-A.M.W.(Mv) :	0
Mw/Mn :	3,01101
Mz/Mw :	1,90695

** Chromatogram & Calibration Curve **



** Differential M.W. Curve & Integral M.W. Curve **



*** Title ***

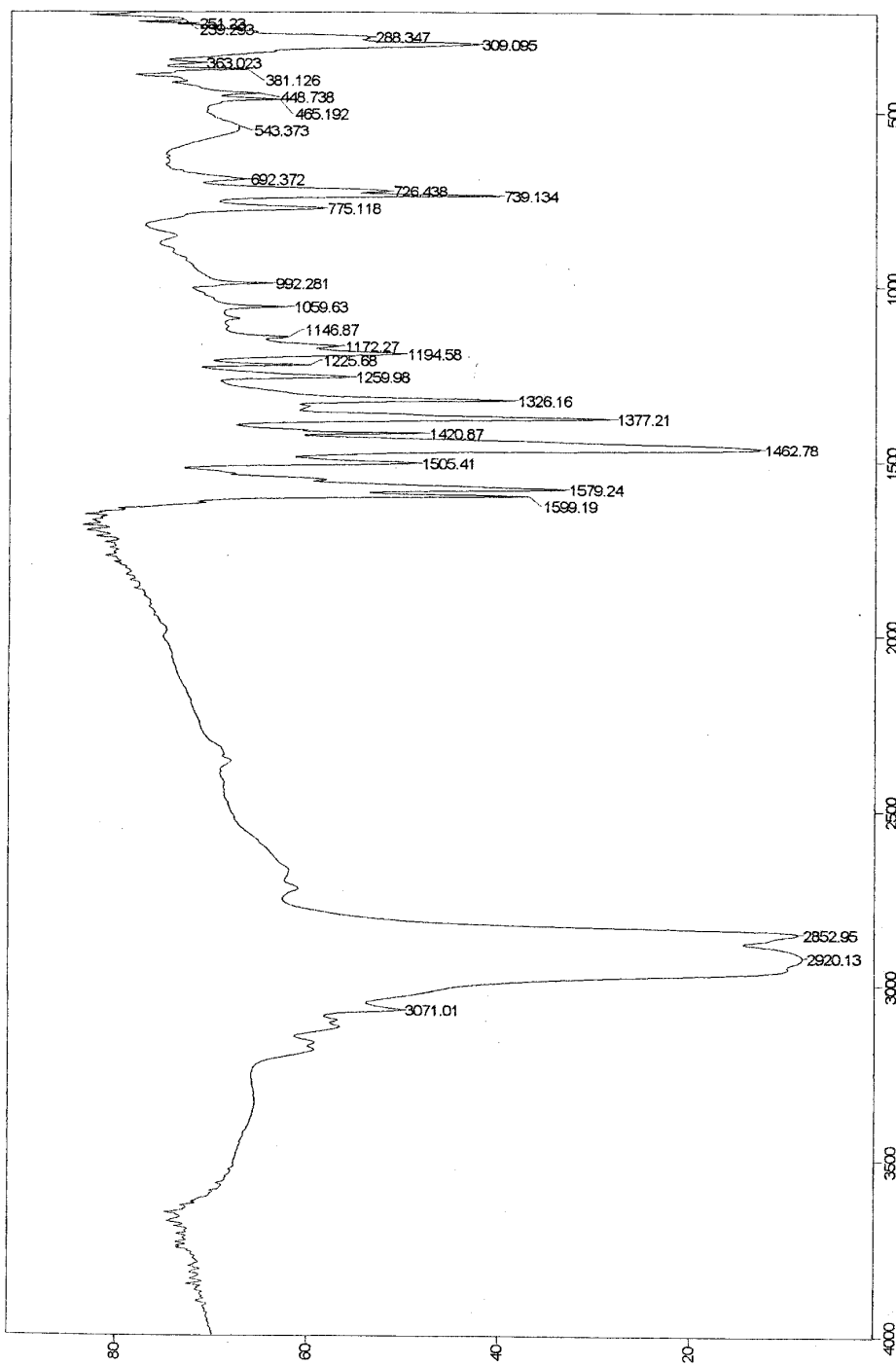
Data File : JR1.D03
Method File : DMF.GMT

RR3

*** Comment ***

COMPOSTO 7
[Sn₂Cl₆Ph₂(C₁₀H₁₀N₄S₂)]

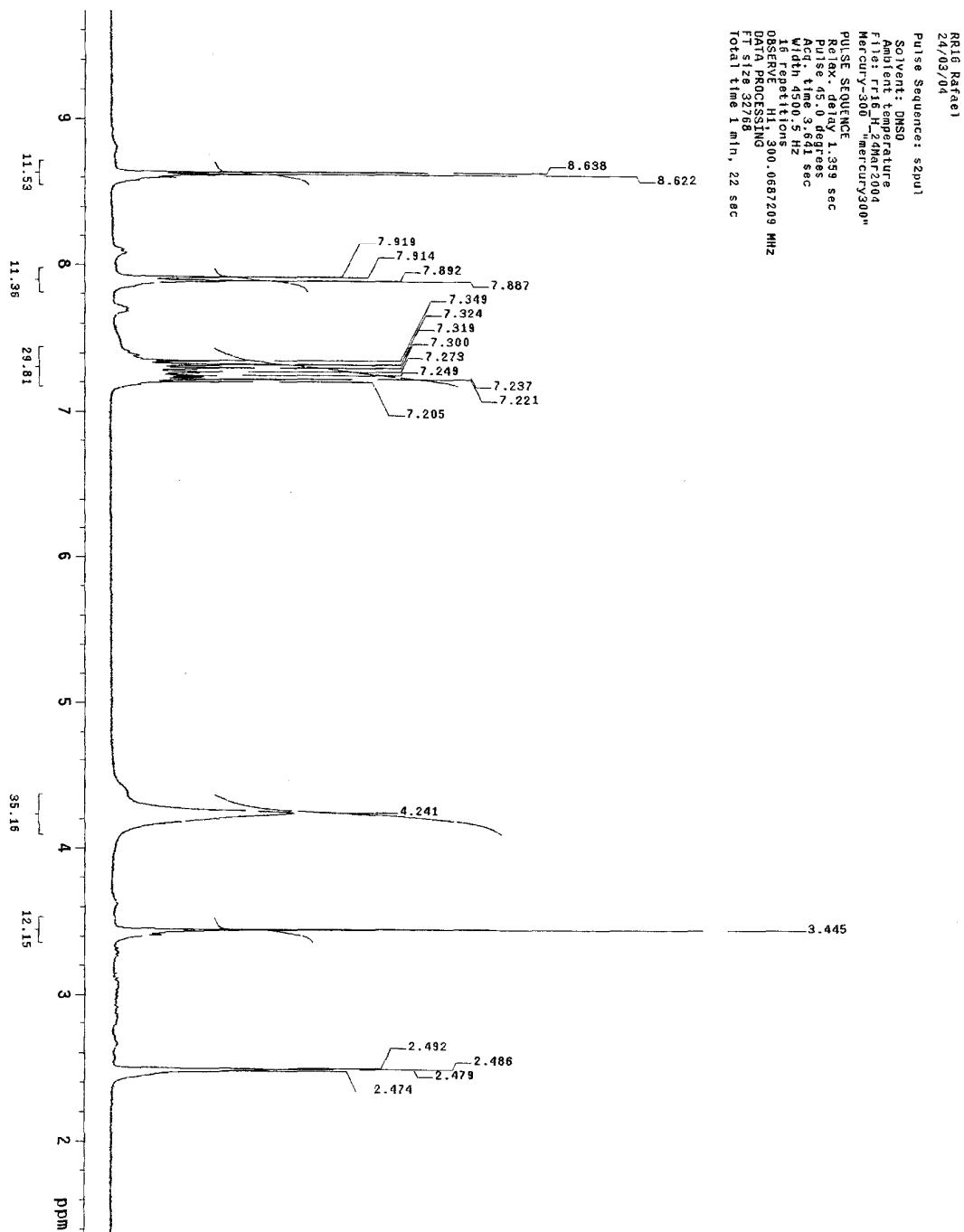
Espectro de Infravermelho

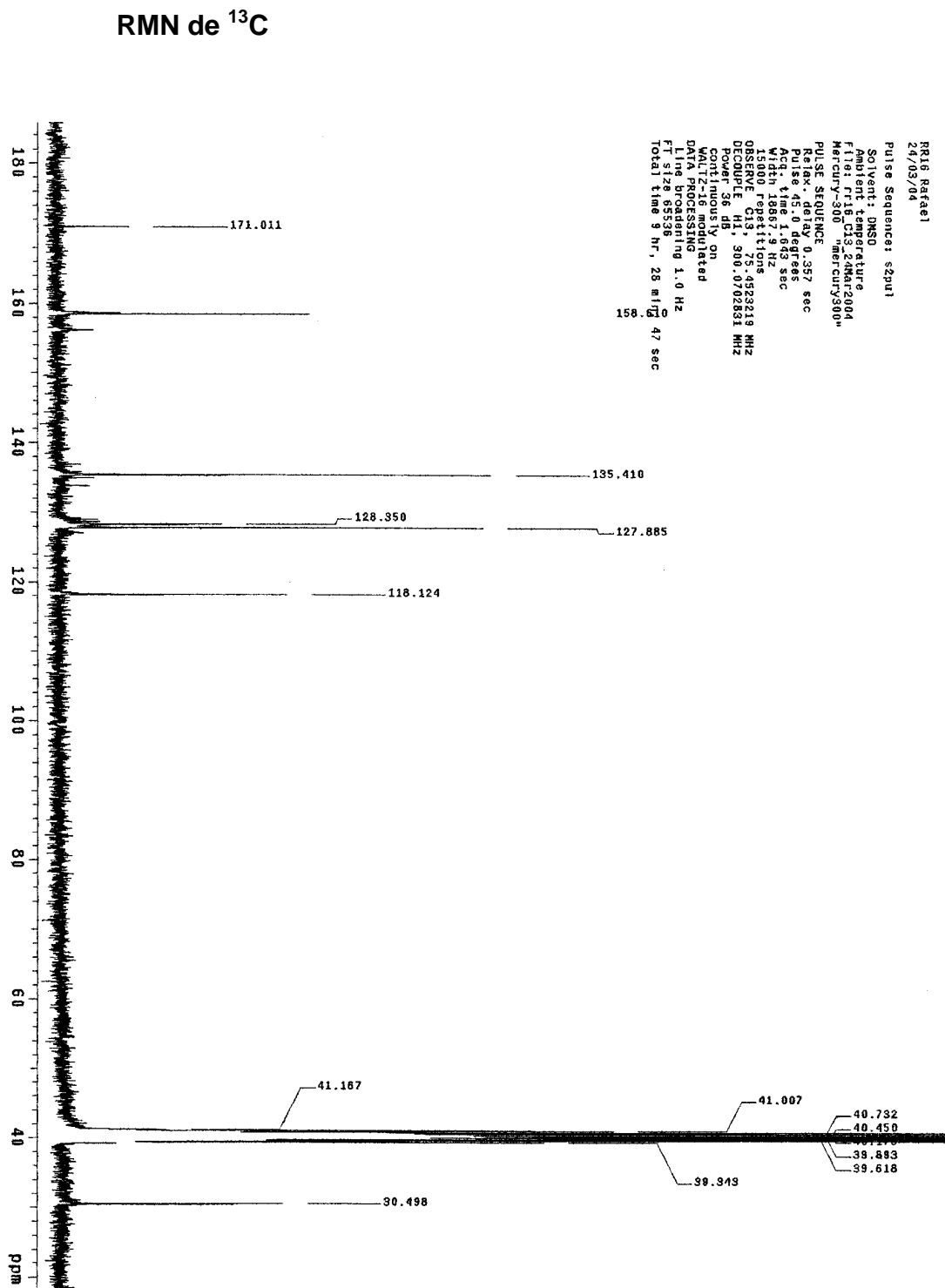


Number of Scans= 8 Apodization= Strong
20/02/2004 14:16 Res=4 cm-1

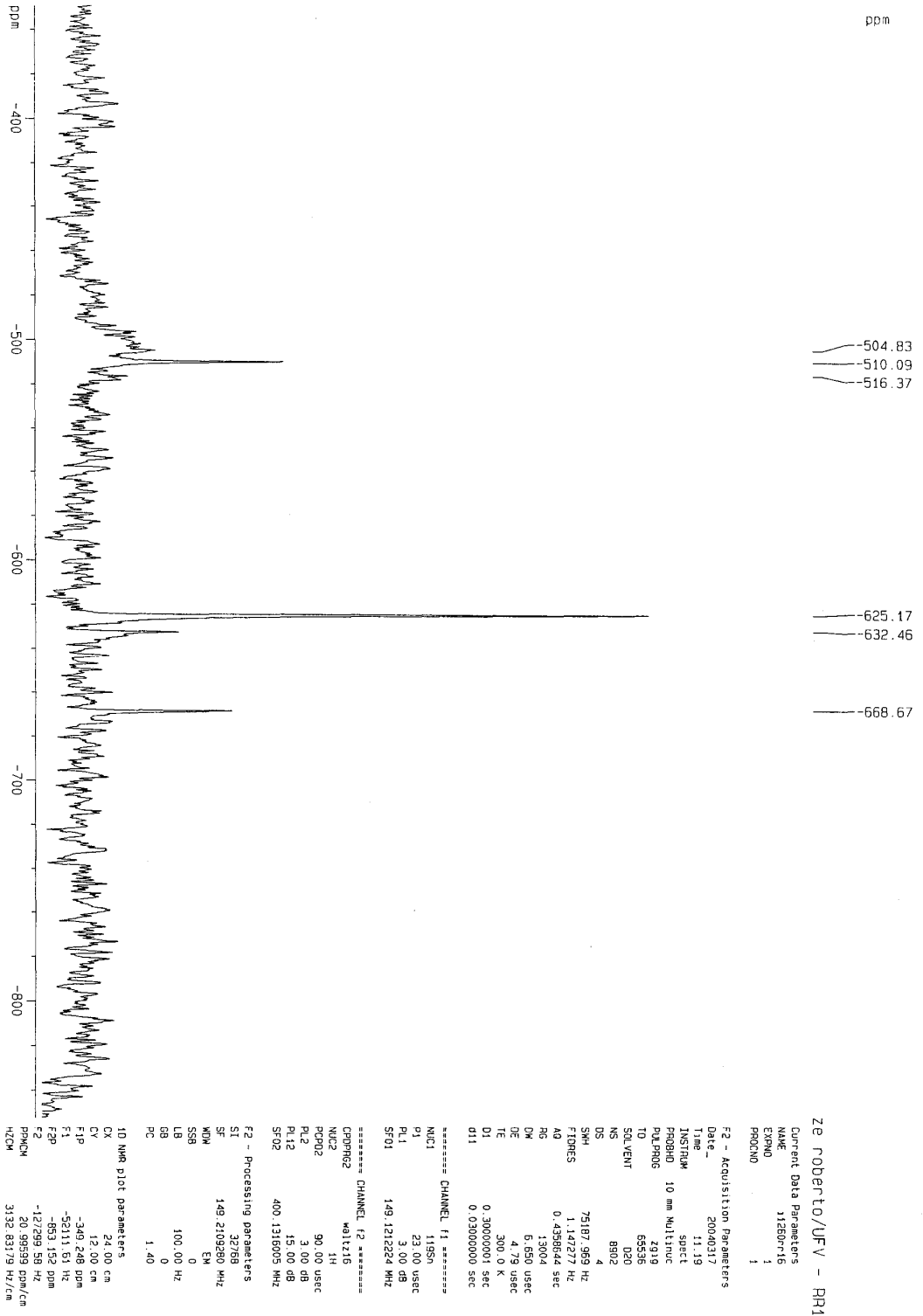
$S_n Cl_3 Ph + MPE (2:1)$
R.R.16

Transmittance / Wavenumber (cm-1)
File # 5 : 16-
Rafael (Jose Rob) - 16 - bkCsl

RMN de ^1H 



RMN de ¹¹⁹Sn



Cromatografia por Exclusão Molecular

GPC Report Version 1.01

*** Peak No.1 ***

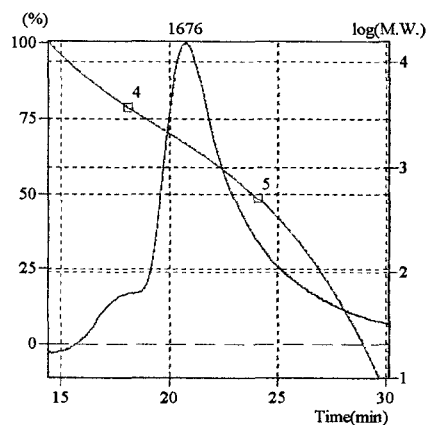
[Peak Information]

	Time	Molecular Weight	Height
Start	14,417	15.152	322
Top	20,732	1.676	417778
End	30,083	7	-1206

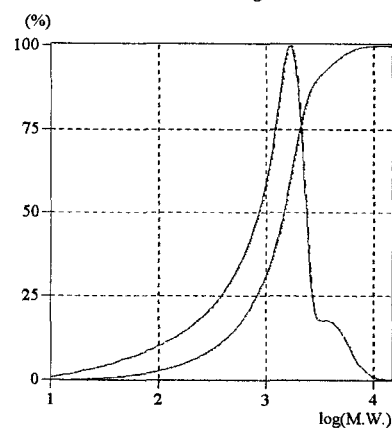
[Ave. Molecular Weight]

Number-A.M.W.(Mn) :	518
Weight-A.M.W.(Mw) :	1575
Z-A.M.W.(Mz) :	2595
(Z+1)-A.M.W.(Mz1) :	3983
Viscosity-A.M.W.(Mv) :	0
Mw/Mn :	3,04135
Mz/Mw :	1,64791

** Chromatogram & Calibration Curve **



** Differential M.W. Curve & Integral M.W. Curve **



*** Title ***

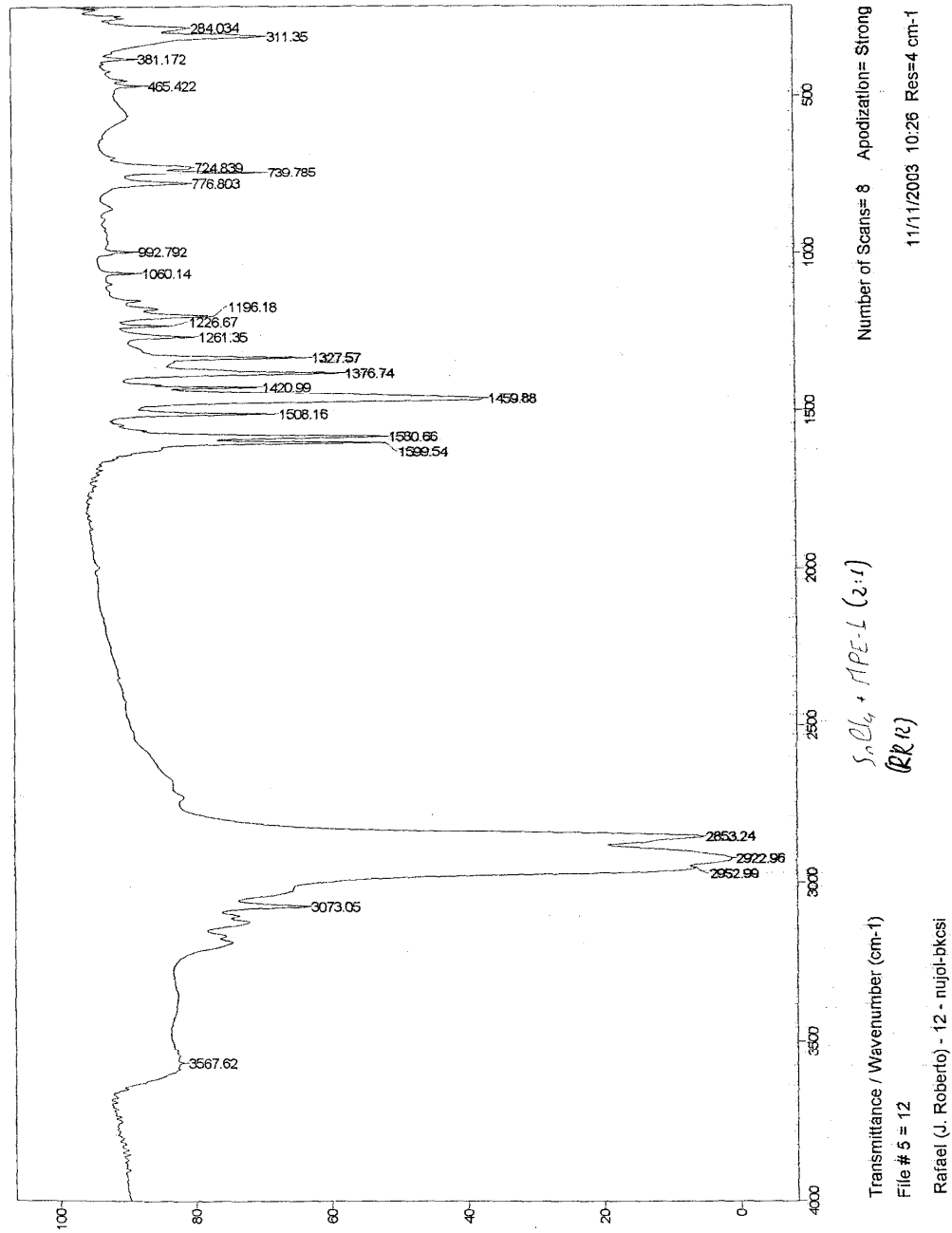
Data File : JR3.D08
Method File : DMF.GMT

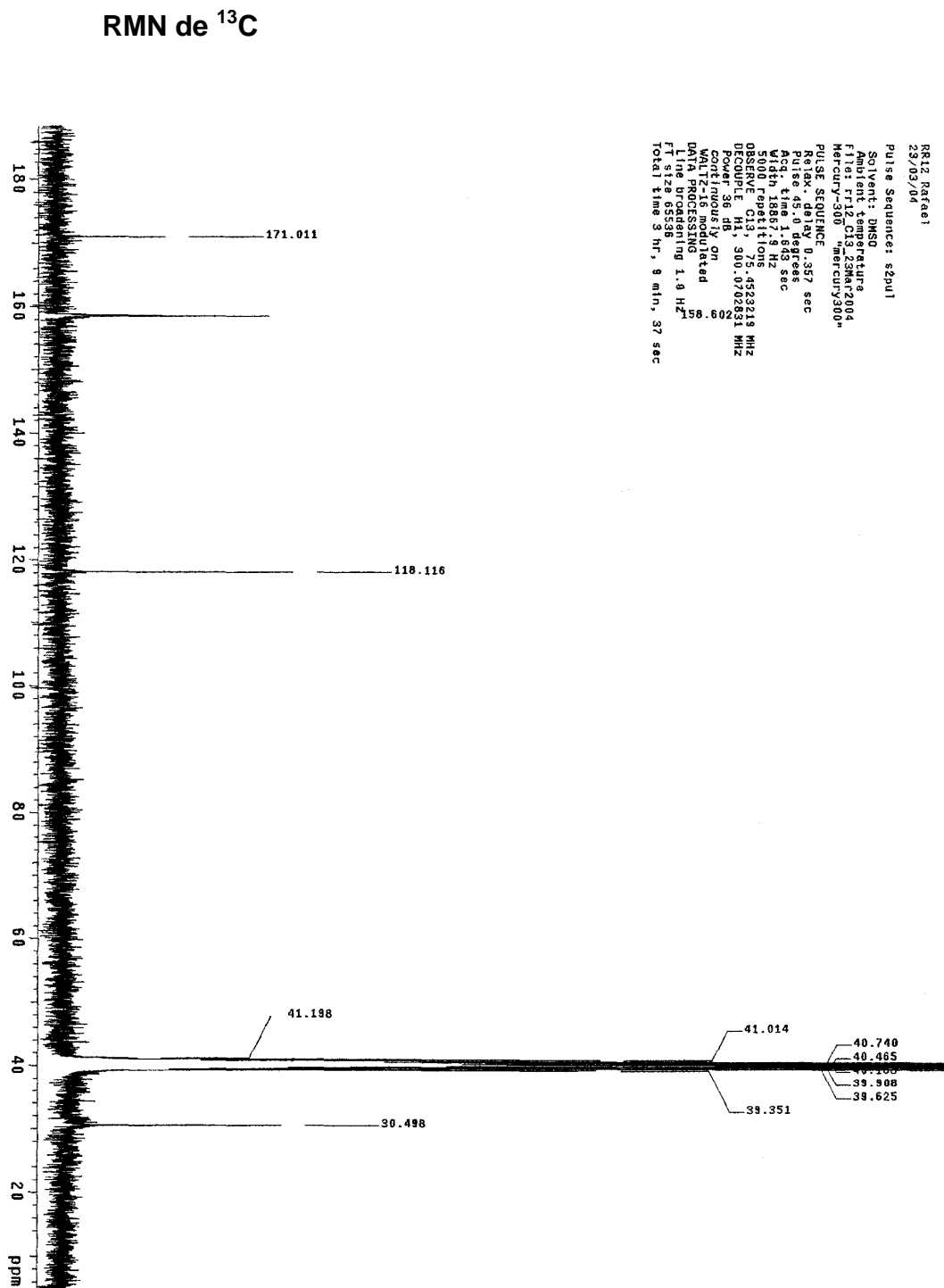
RR16

*** Comment ***

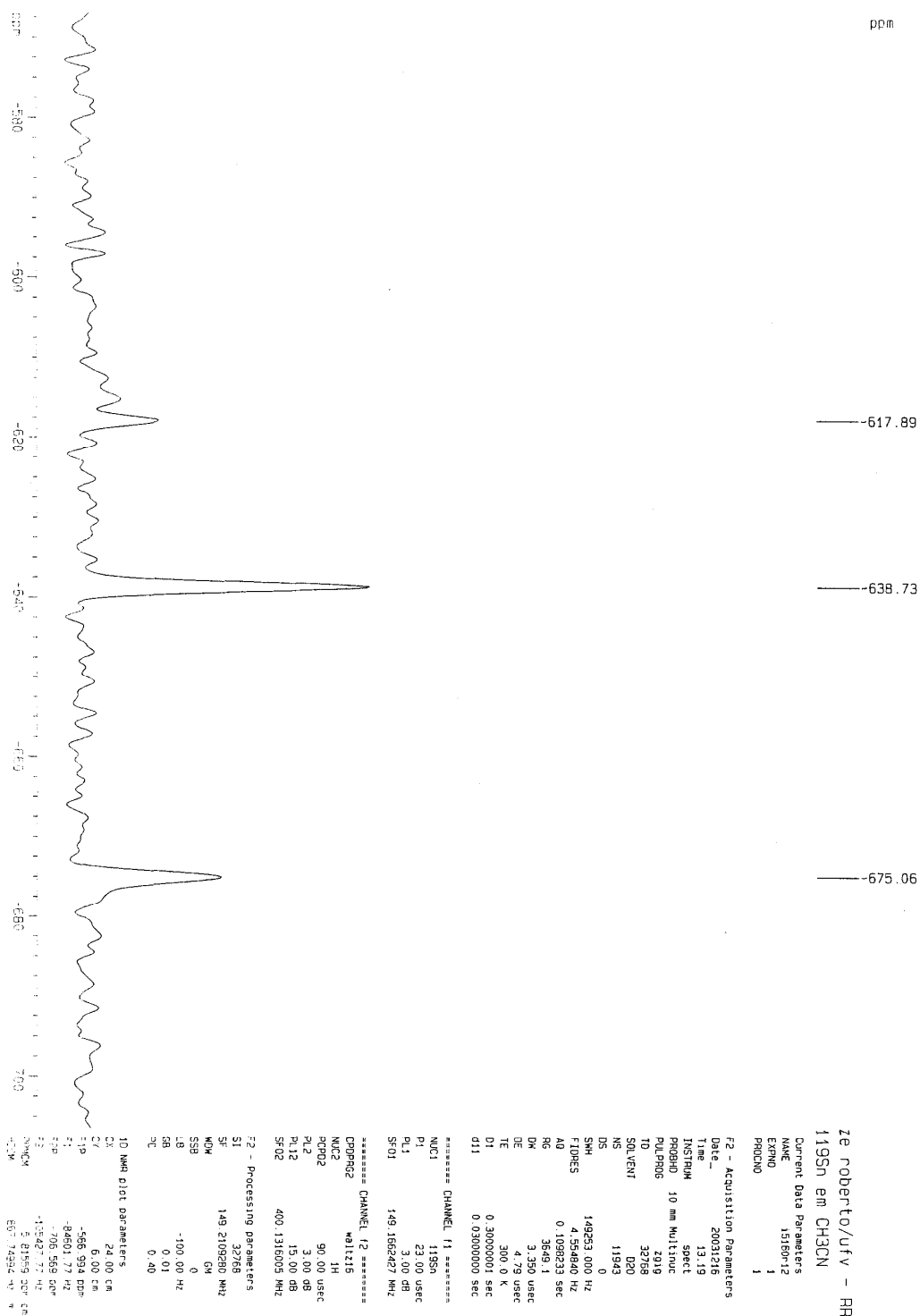
COMPOSTO 8
[Sn₂Cl₈(C₁₀H₁₀N₄S₂)]

Espectro de Infravermelho





RMN de ¹¹⁹Sn



ze roberto/ufv - RR12
119Sn em CHCN

Current Data Parameters
NAME 15160-12
EXPNO 1
PROCNO 1

Cromatografia por Exclusão Molecular

GPC Report Version 1.01

*** Peak No.1 ***

[Peak Information]

	Time	Molecular Weight	Height
Start	14,667	13.434	1057
Top	17,890	3.929	86915
End	18,167	3.604	84422

[Ave. Molecular Weight]

Number-A.M.W.(Mn)	: 4854
Weight-A.M.W.(Mw)	: 5152
Z-A.M.W.(Mz)	: 5553
(Z+1)-A.M.W.(Mz1)	: 6083
Viscosity-A.M.W.(Mv)	: 0
Mw/Mn	: 1,06125
Mz/Mw	: 1,07788

*** Peak No.2 ***

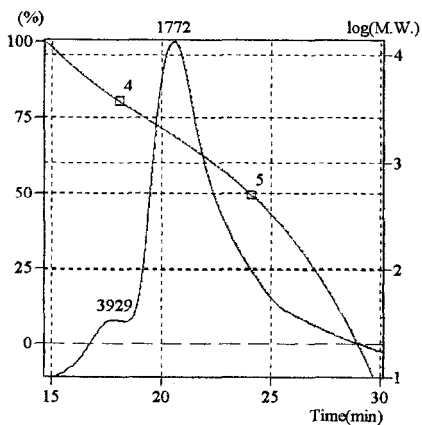
[Peak Information]

	Time	Molecular Weight	Height
Start	18,167	3.604	84422
Top	20,547	1.772	529341
End	30,083	7	-601

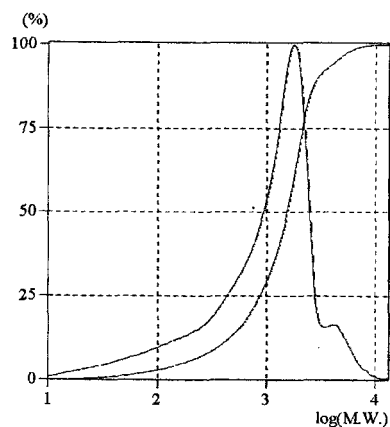
[Ave. Molecular Weight]

Number-A.M.W.(Mn)	: 489
Weight-A.M.W.(Mw)	: 1380
Z-A.M.W.(Mz)	: 1812
(Z+1)-A.M.W.(Mz1)	: 2078
Viscosity-A.M.W.(Mv)	: 0
Mw/Mn	: 2,82343
Mz/Mw	: 1,31260

** Chromatogram & Calibration Curve **



** Differential M.W. Curve & Integral M.W. Curve **



*** Title ***

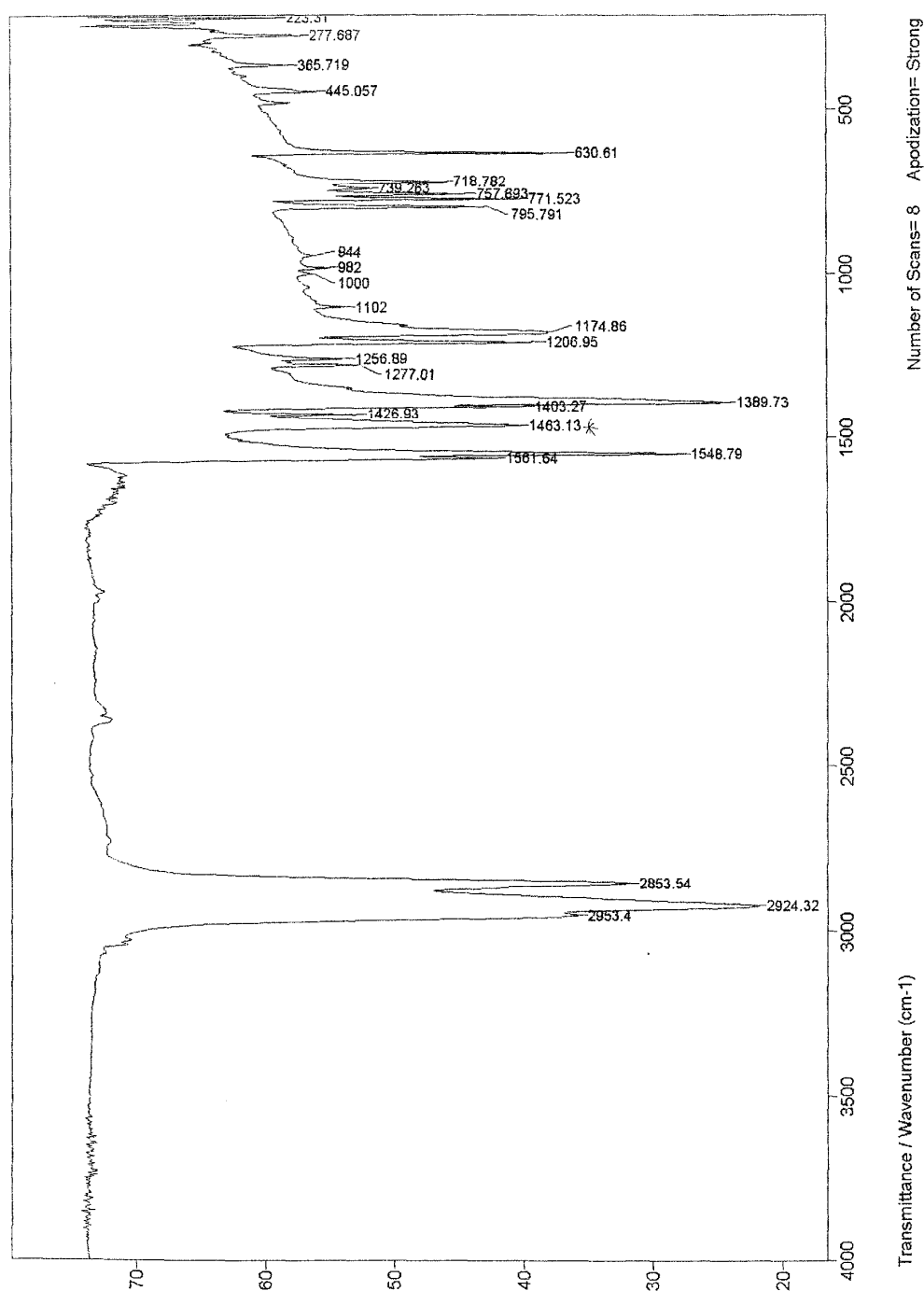
Data File : JR3.D05
Method File : DMF.GMT

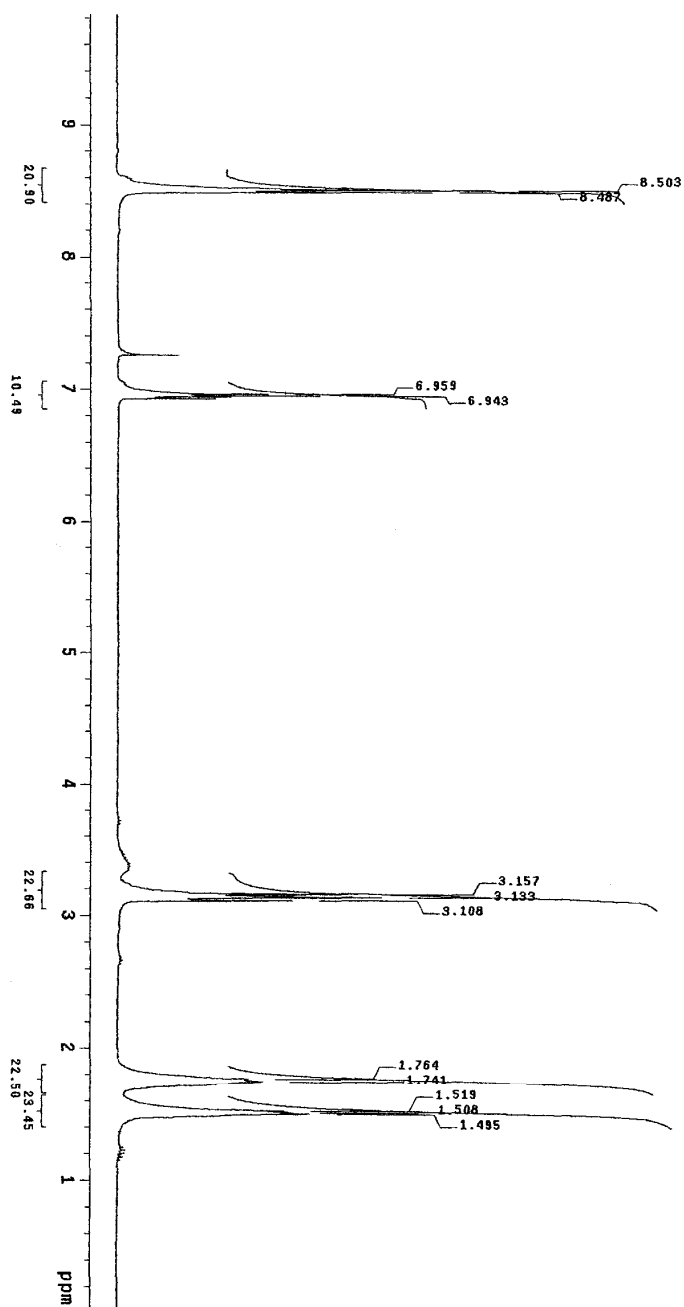
RR12

*** Comment ***

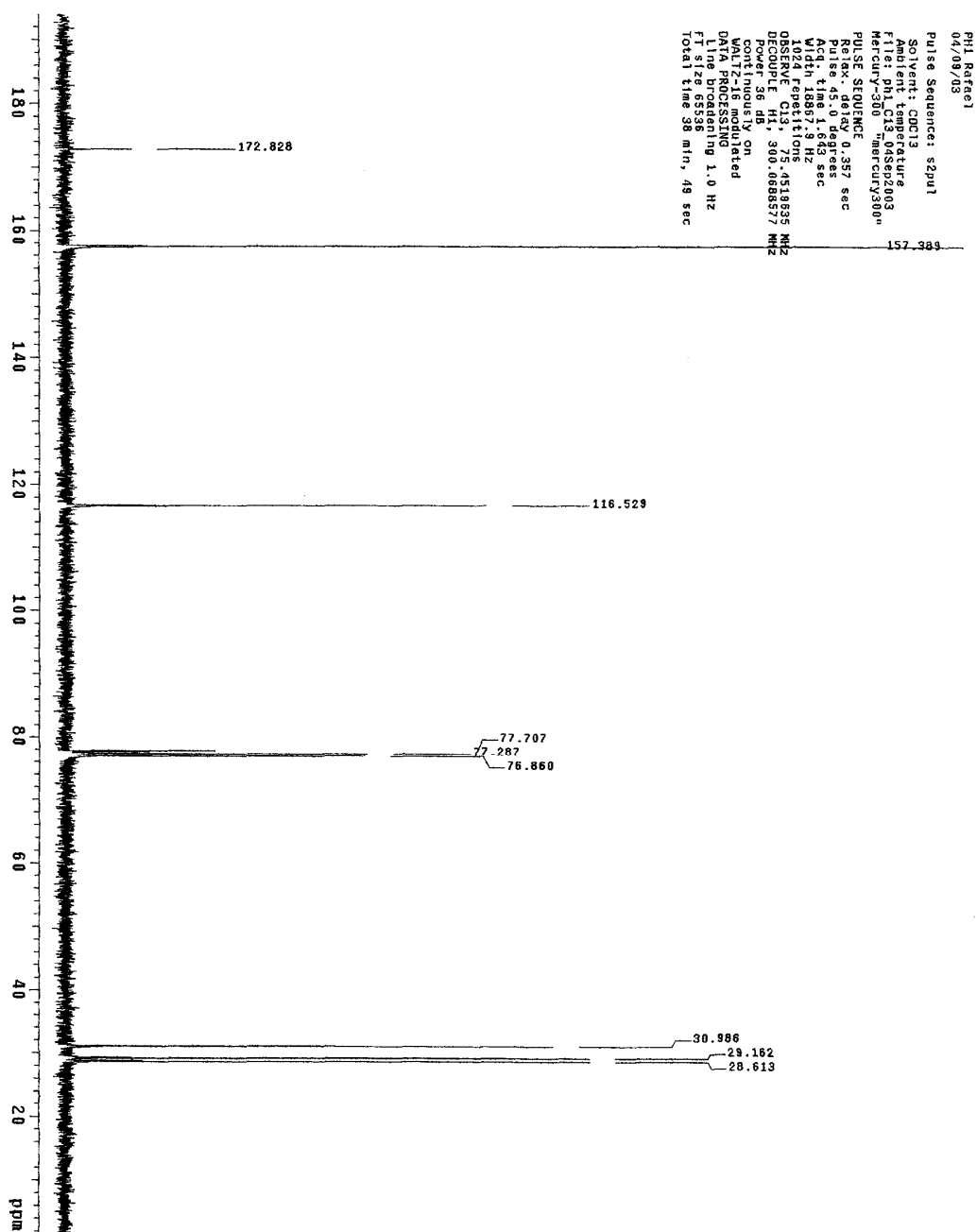
MPH
(C₁₄H₁₈N₄S₂)

Espectro de Infravermelho



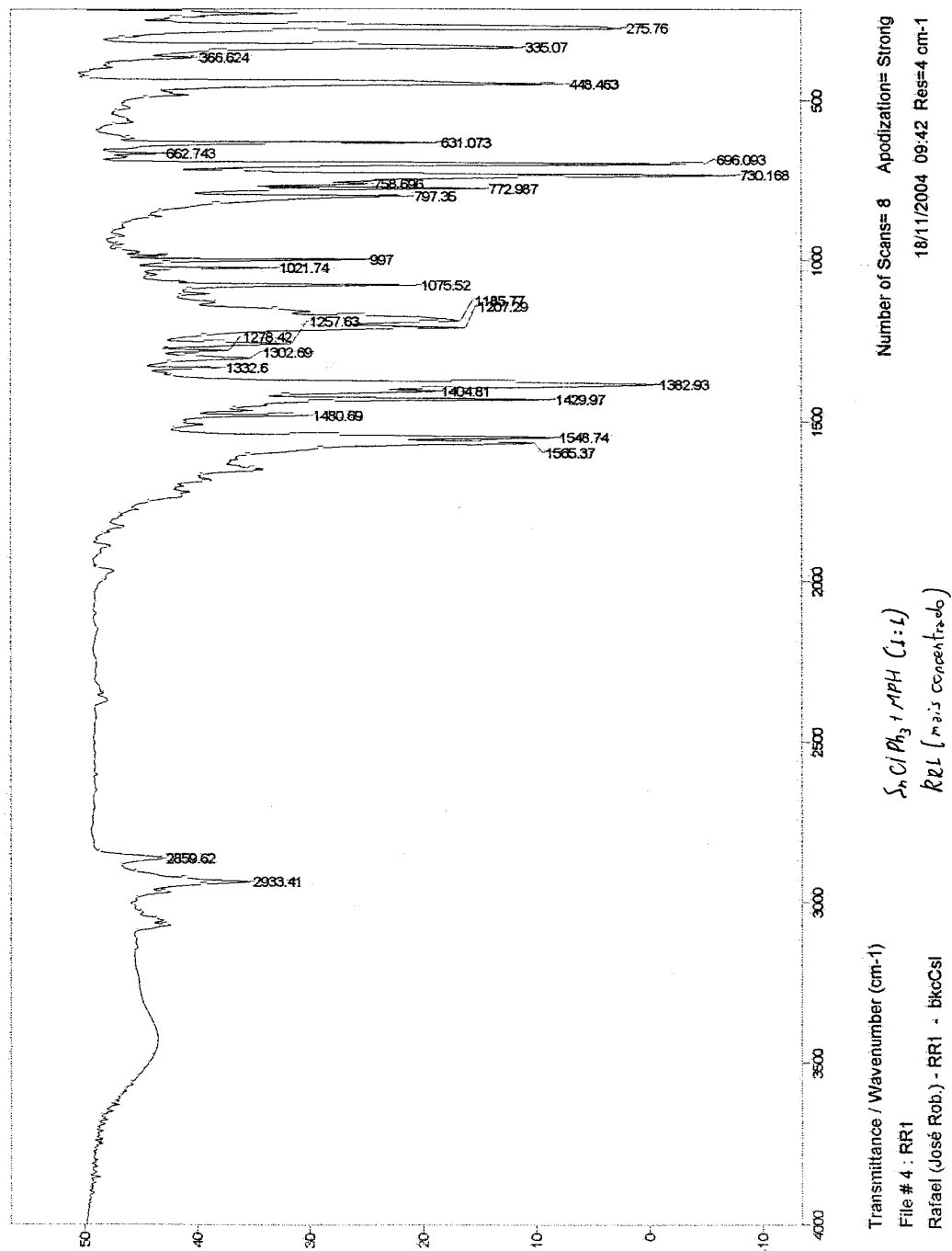
RMN de ^1H 

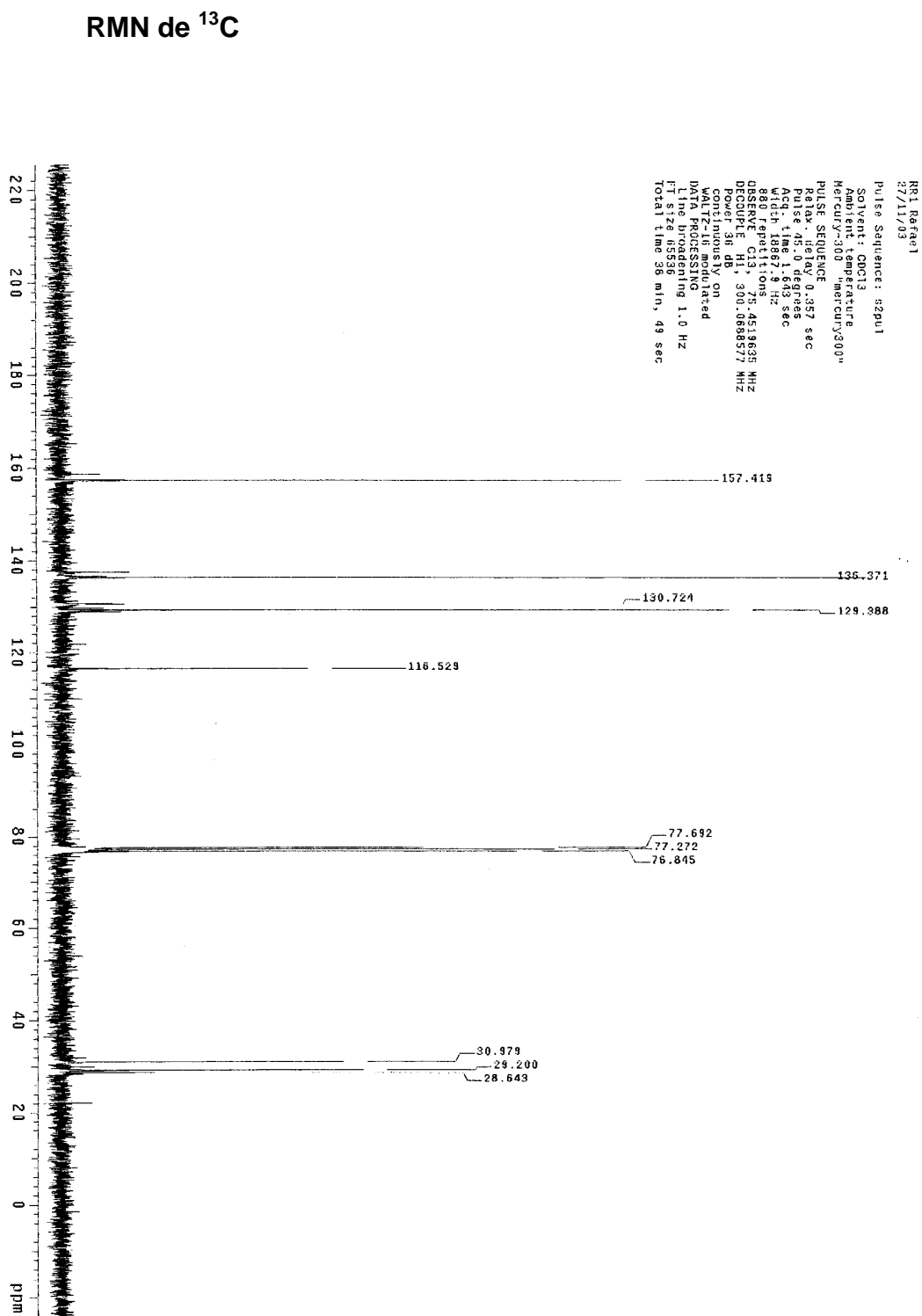
PH1_Rafael
04/03/03
Pulse Sequence: s2pu1
Solvent: CDCl3
Ambient temperature
F1: ph1_04Sep2003
Mercury-300 "Mercury300"
PULSE SEQUENCE
Relax: delay 1.359 sec
Acq: 450.000 sec
Acq: time 9.841 sec
Width 4500.5 Hz
16 repetitions
OBSERVE: h1, 300.0672956 MHz
P1: 12.00000000 sec
P1a: 9.00000000 sec
Total time 1 min, 22 sec

RMN de ^{13}C 

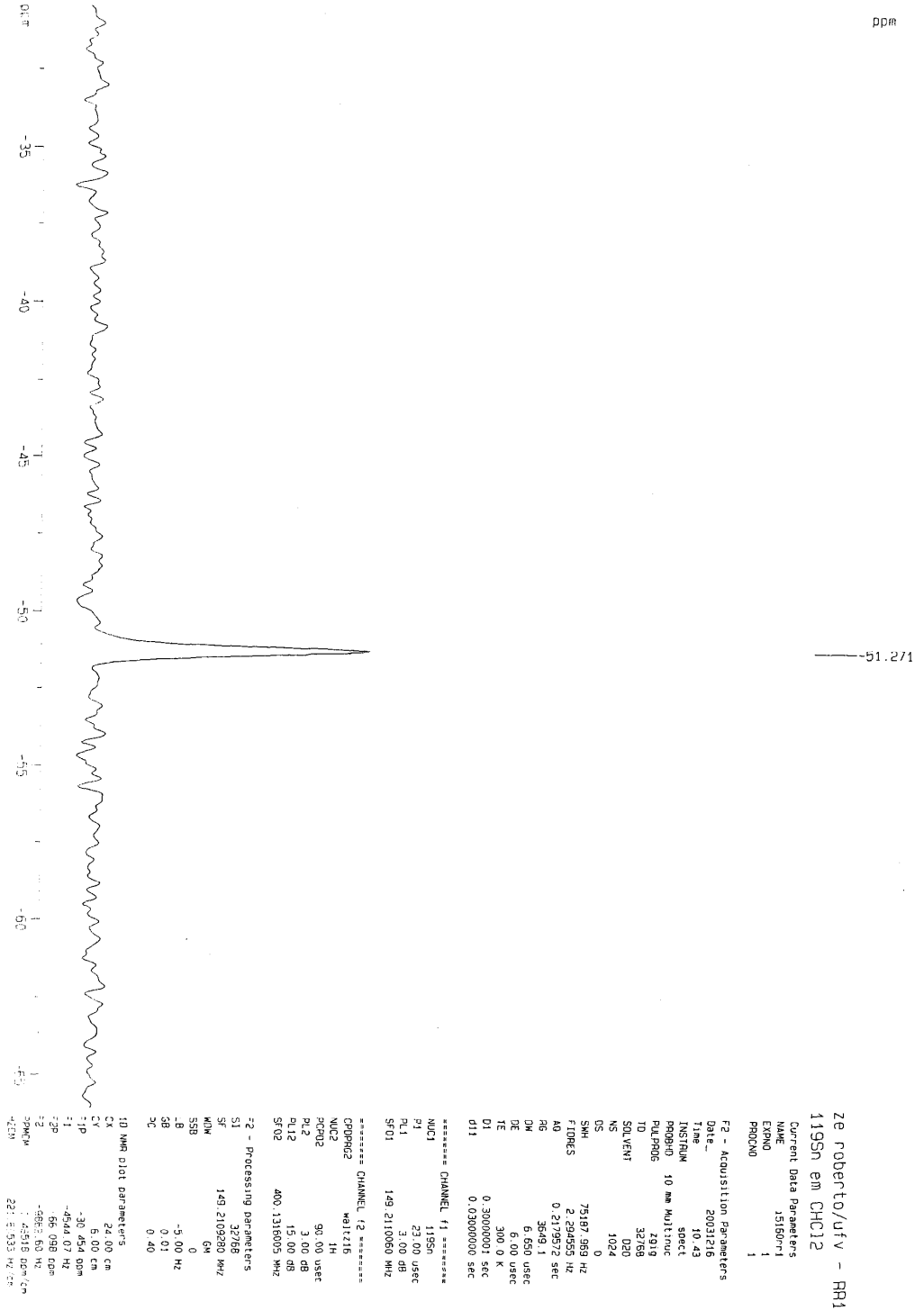
COMPOSTO 9
[SnClPh₃(C₁₄H₁₈N₄S₂)]

Espectro de Infravermelho





RMN de ¹¹⁹Sn



Cromatografia por Exclusão Molecular

GPC Report Version 1.01

*** Peak No.1 ***

[Peak Information]

	Time	Molecular Weight	Height
Start	14,833	12,430	378
Top	18,321	3,437	398608
End	19,333	2,538	330109

[Ave. Molecular Weight]

Number-A.M.W.(Mn) :	3523
Weight-A.M.W.(Mw) :	3732
Z-A.M.W.(Mz) :	3998
(Z+1)-A.M.W.(Mz1) :	4337
Viscosity-A.M.W.(Mv) :	0
Mw/Mn :	1,05947
Mz/Mw :	1,07128

*** Peak No.2 ***

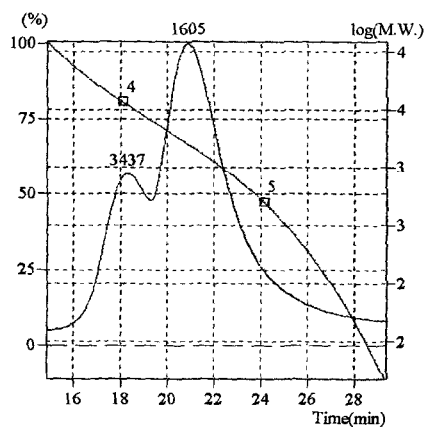
[Peak Information]

	Time	Molecular Weight	Height
Start	19,333	2,538	330109
Top	20,874	1,605	732584
End	29,333	14	-916

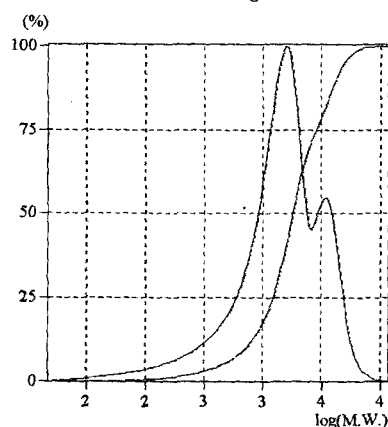
[Ave. Molecular Weight]

Number-A.M.W.(Mn) :	801
Weight-A.M.W.(Mw) :	1331
Z-A.M.W.(Mz) :	1582
(Z+1)-A.M.W.(Mz1) :	1740
Viscosity-A.M.W.(Mv) :	0
Mw/Mn :	1,66227
Mz/Mw :	1,18911

** Chromatogram & Calibration Curve **



** Differential M.W. Curve & Integral M.W. Curve **



*** Title ***

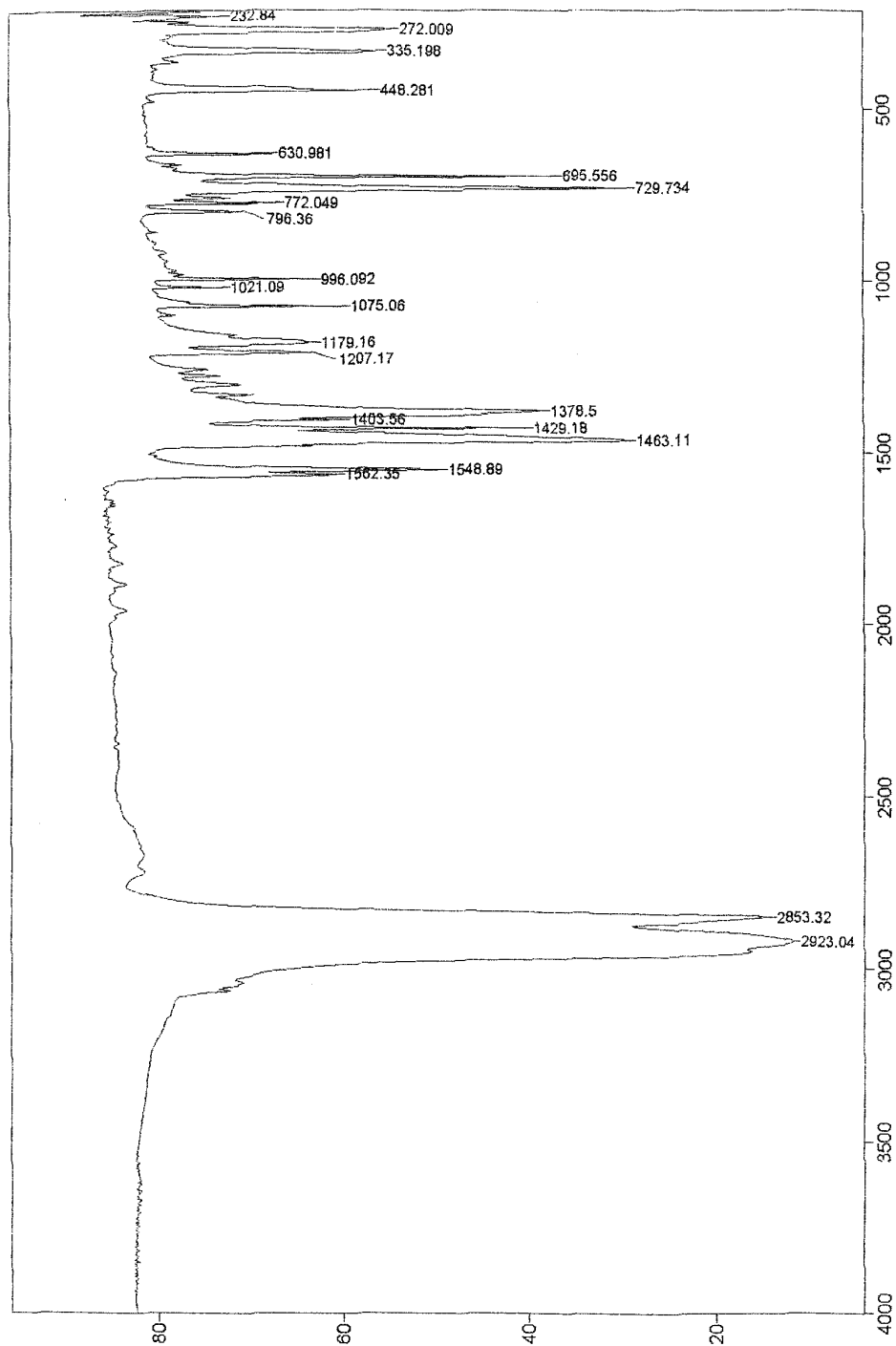
Data File : JR1.D01
Method File : DMF.GMT

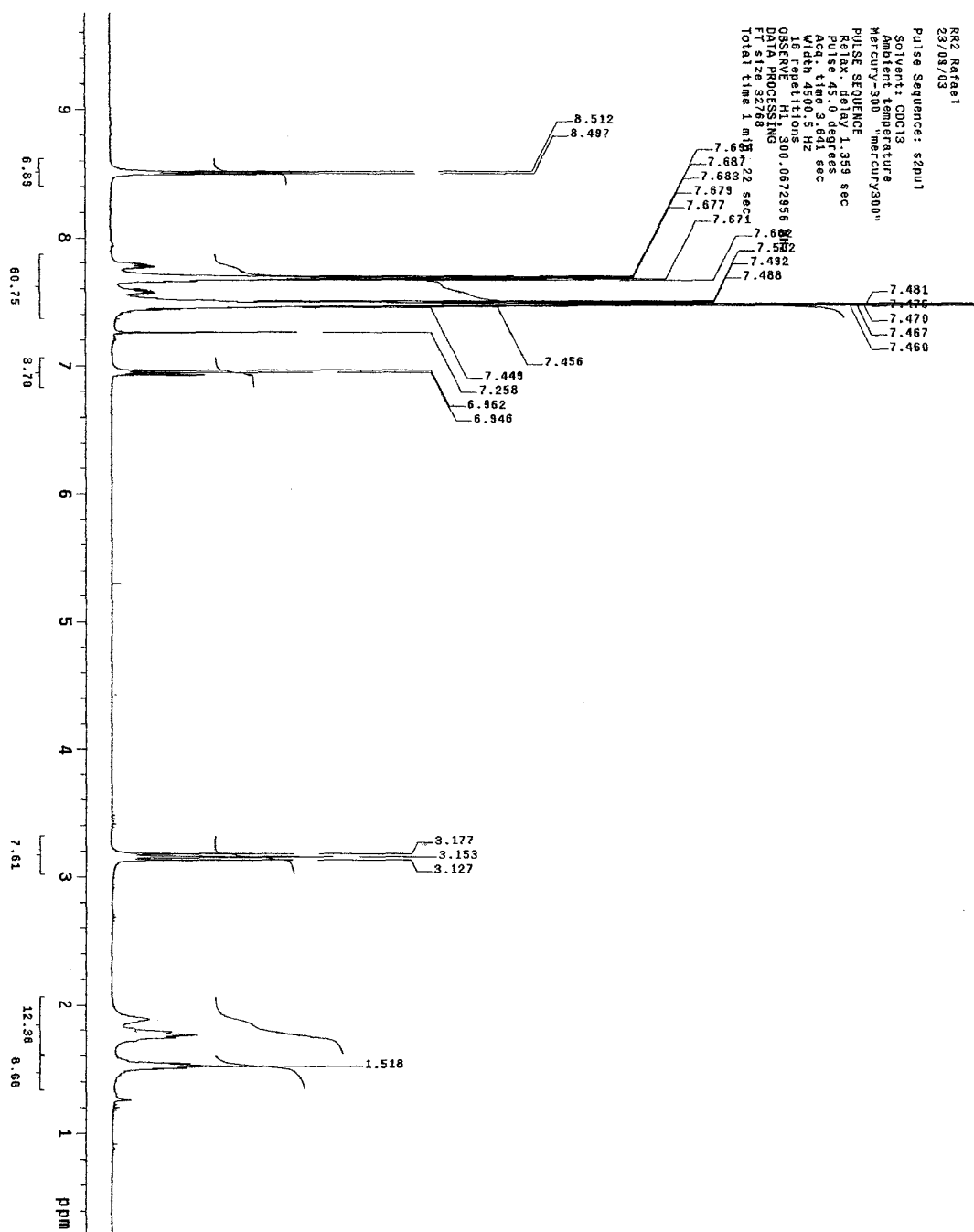
RRL

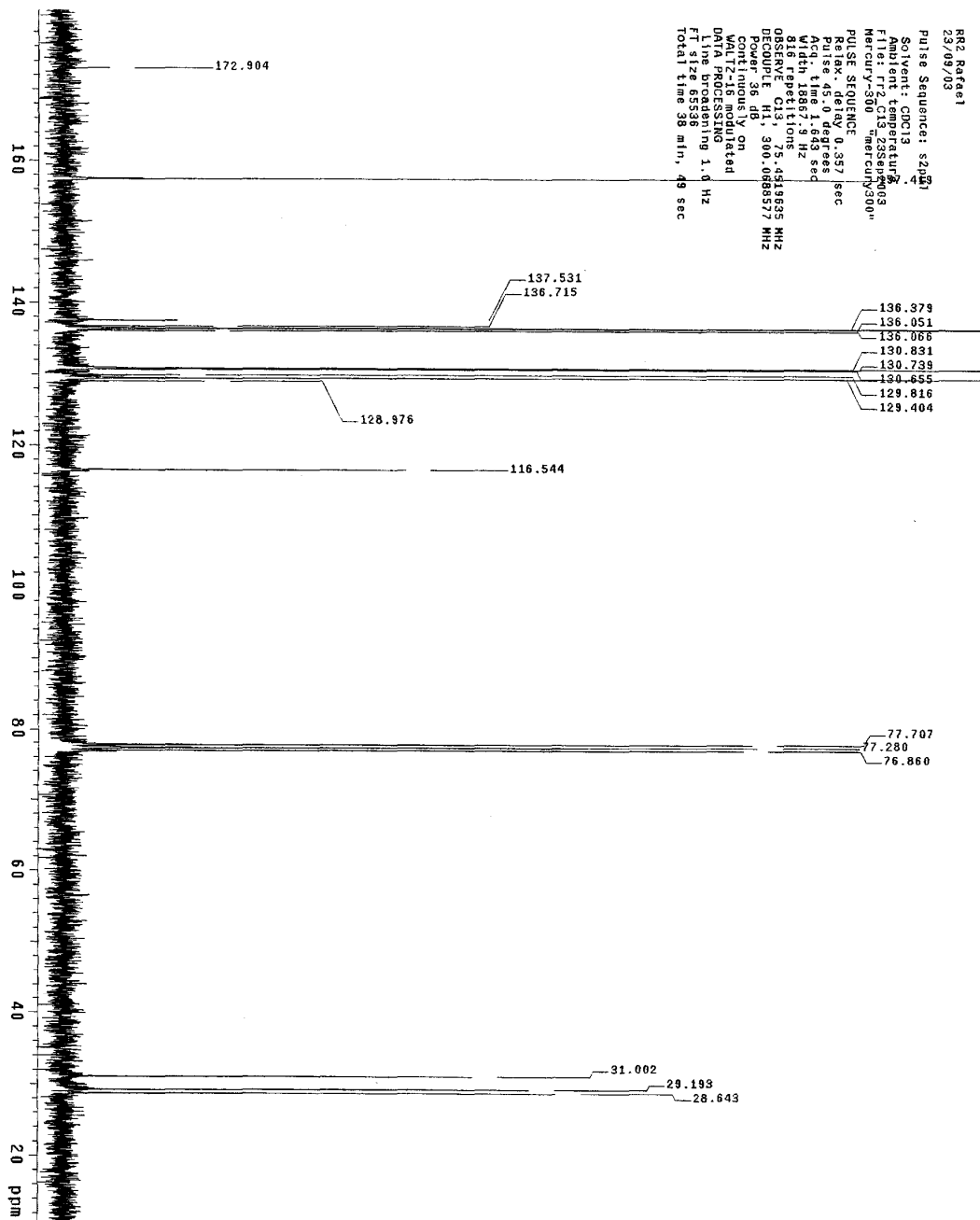
*** Comment ***

COMPOSTO 10
[Sn₂Cl₂Ph₆(C₁₄H₁₈N₄S₂)]

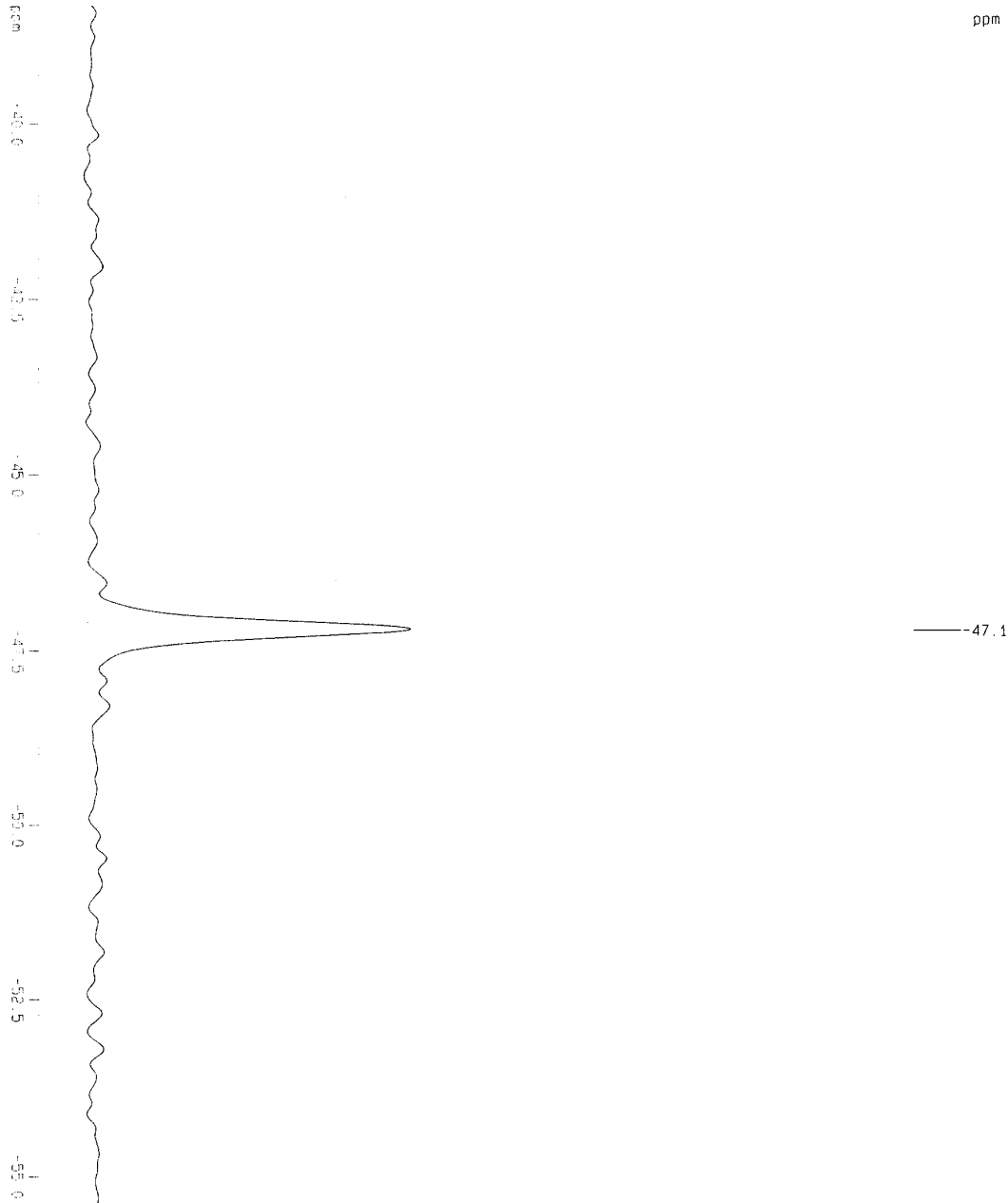
Espectro de Infravermelho



RMN de ^1H 

RMN de ^{13}C 

RMN de ¹¹⁹Sn



ze roberto/ufv - RR2
119Sn em CHCl2

Current Data Parameters
NAME 15160rr2
EXPNO 1
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters

Date_ 20031216
Time 9.54
INSTRUM spect
PROBHD 10 mm Multinu
PULPROG zgpg
TD 32768
SOLVENT D2O
NS 1024
DS 0
SM 75187.509 Hz
FIDRES 2.234555 Hz
AQ 0.2179572 sec
RG 3649.1
GM 6.650 usec
DE 6.00 usec
TE 300.0 K
D1 0.30000001 sec
d11 0.03000000 sec

***** CHANNEL f1 *****
NUC1 119Sn
P1 23.00 usec
PL1 3.00 dB
SFO1 149.2110060 MHz

***** CHANNEL f2 *****
CPDPRG2 waltz16
NUC2 1H
PCPD2 90.00 usec
PL2 3.00 dB
PL12 13.00 dB
SFO2 400.1316005 MHz

F2 - Processing parameters
SI 32768
SF 149.2109280 MHz
MOM GM
S98 0
LB -5.00 Hz
GB 0.01
PC 0.40

10 NMR plot parameters
CX 24.00 cm
CY 6.00 cm
FIP -38.311 ppm
F1 -5716.47 Hz
F2 -56.421 ppm
F3 -9388.55 Hz
NUC1 119Sn
NUC2 1H

Cromatografia por Exclusão Molecular

GPC Report Version 1.01

*** Peak No.1 ***

[Peak Information]

	Time	Molecular Weight	Height
Start	14,667	13.434	-82
Top	17,663	4.223	57319
End	19,000	2.801	31418

[Ave. Molecular Weight]

Number-A.M.W.(Mn)	: 4314
Weight-A.M.W.(Mw)	: 4659
Z-A.M.W.(Mz)	: 5068
(Z+1)-A.M.W.(Mz1)	: 5538
Viscosity-A.M.W.(Mv)	: 0
Mw/Mn	: 1,07999
Mz/Mw	: 1,08780

*** Peak No.2 ***

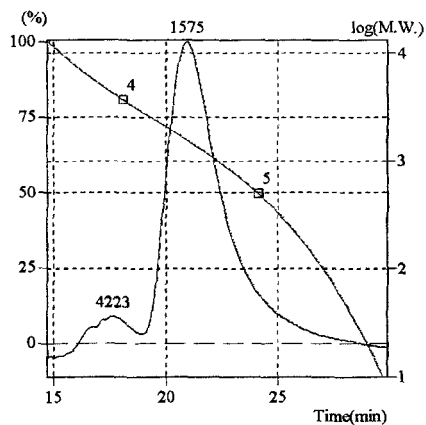
[Peak Information]

	Time	Molecular Weight	Height
Start	19,000	2.801	31418
Top	20,935	1.575	460488
End	29,833	9	-464

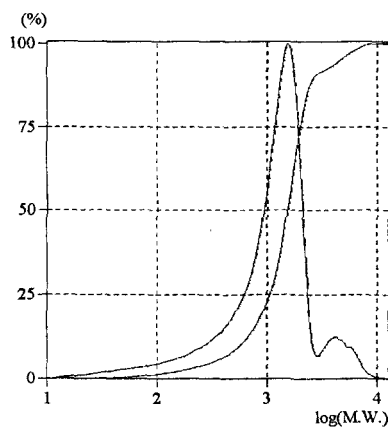
[Ave. Molecular Weight]

Number-A.M.W.(Mn)	: 669
Weight-A.M.W.(Mw)	: 1281
Z-A.M.W.(Mz)	: 1536
(Z+1)-A.M.W.(Mz1)	: 1691
Viscosity-A.M.W.(Mv)	: 0
Mw/Mn	: 1,91529
Mz/Mw	: 1,19879

** Chromatogram & Calibration Curve **



** Differential M.W. Curve & Integral M.W. Curve **



*** Title ***

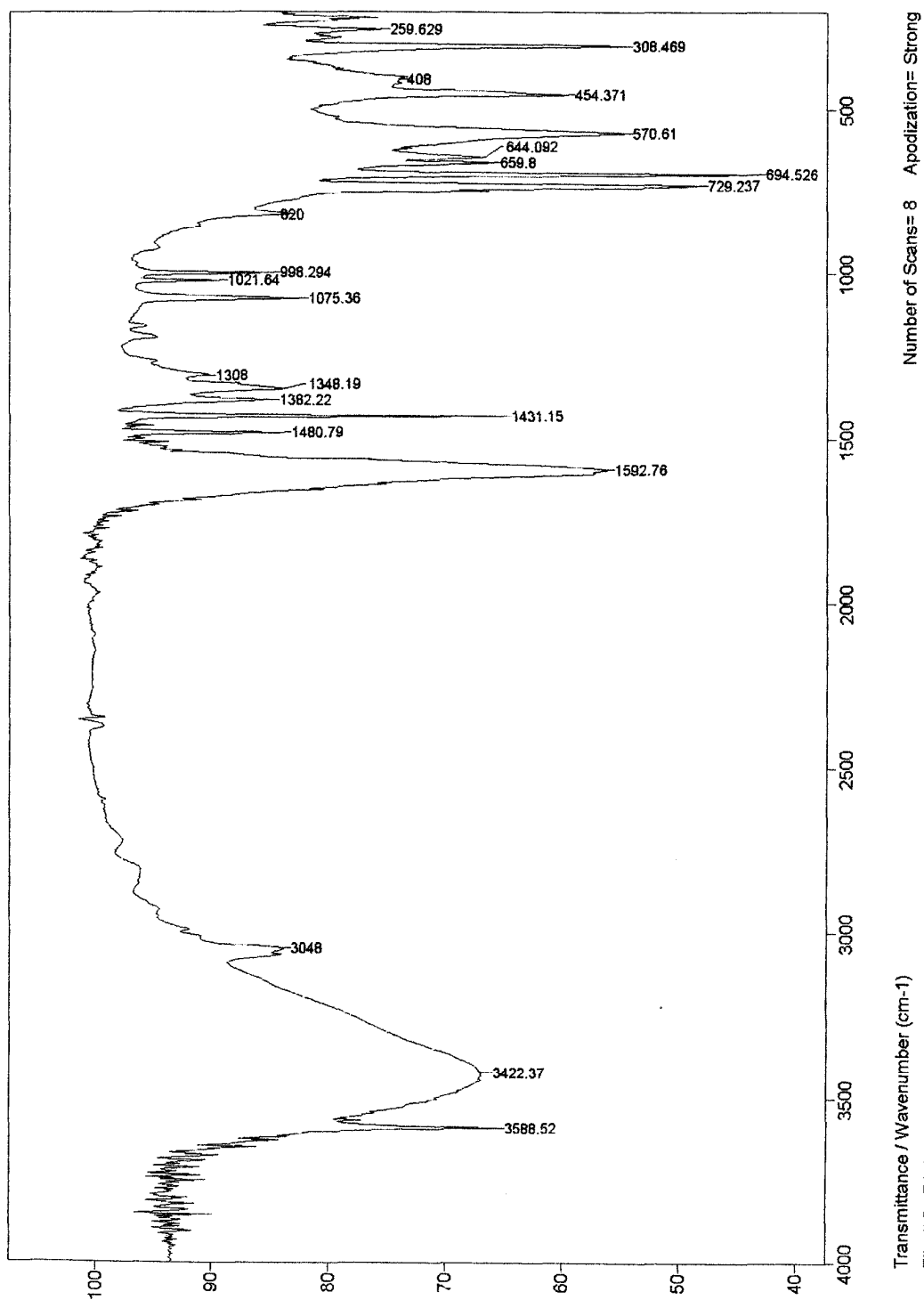
Data File : JR1.D02
Method File : DMF.GMT

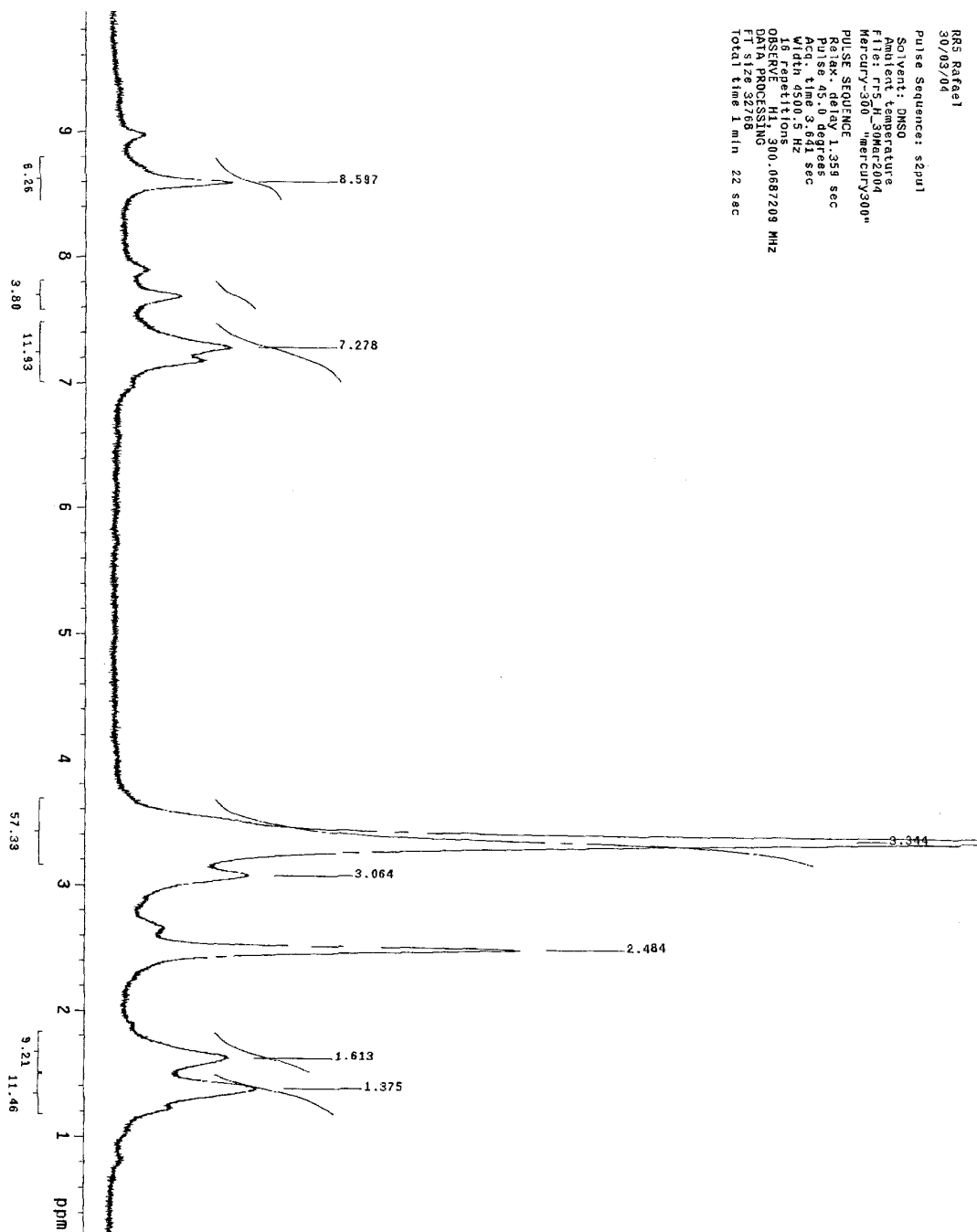
RR2

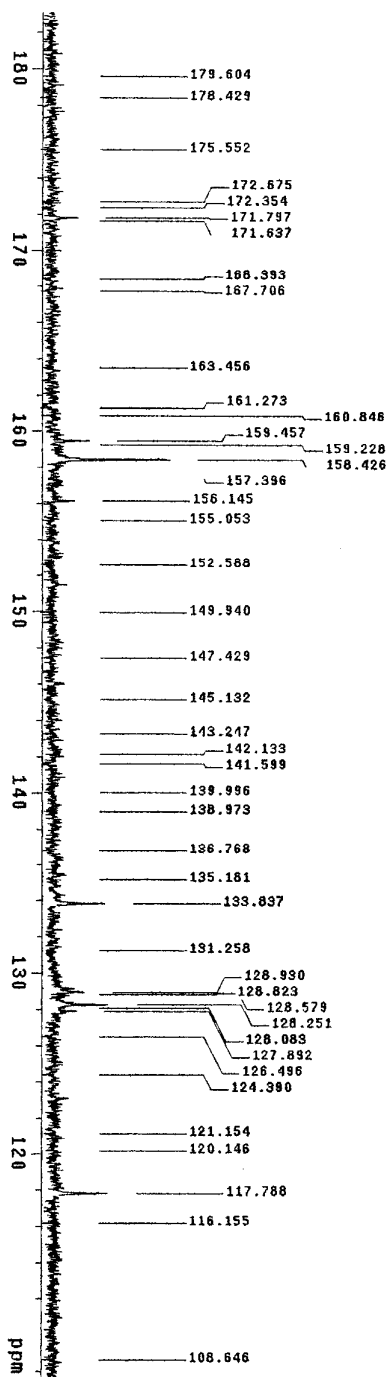
*** Comment ***

COMPOSTO 11
[Sn₂Cl₄Ph₄(C₁₄H₁₈N₄S₂)]

Espectro de Infravermelho



RMN de ^1H 

RMN de ^{13}C 

RRS Rafael
30/03/04
Pulse Sequence: s2pul1
Solvent: DMSO
Ambient temperature
F1 (ppm) 99.62604
Mercury-500 Mercury9000
PULSE SEQUENCE
PROBHD 5mm
PULSE PROGRAM
Acq. time 1.643 sec
Width 18667.9 Hz
30000 repetitions
OBSERVE G13, 75.453219 MHz
DECOUPLE H1, 300.0702831 MHz
CONTINUOUSLY ON
WALTZ-16 modulated
DATA PROCESSING
Line broadening 1.0 Hz
FT size 65536
Total time 18 hr, 57 min, 30 sec

Cromatografia por Exclusão Molecular

GPC Report Version 1.01

*** Peak No.1 ***

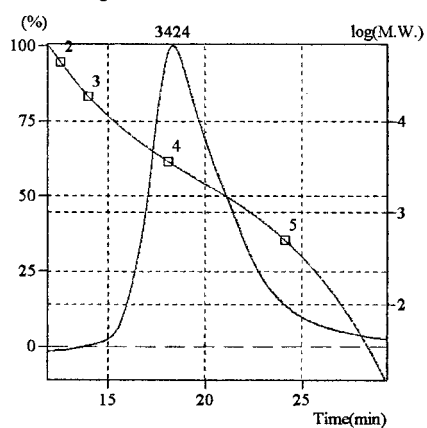
[Peak Information]

	Time	Molecular Weight	Height
Start	11,833	72,227	734
Top	18,332	3,424	621085
End	29,333	14	101

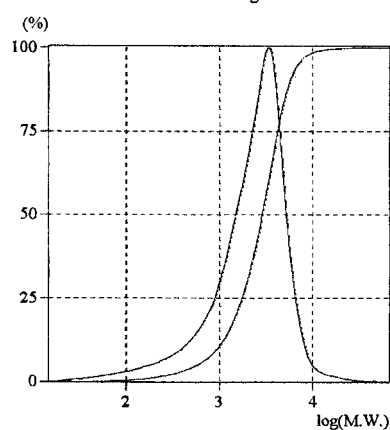
[Ave. Molecular Weight]

Number-A.M.W.(Mn)	: 1320
Weight-A.M.W.(Mw)	: 2915
Z-A.M.W.(Mz)	: 4698
(Z+1)-A.M.W.(Mz1)	: 10252
Viscosity-A.M.W.(Mv)	: 0
Mw/Mn	: 2,20877
Mz/Mw	: 1,61184

** Chromatogram & Calibration Curve **



** Differential M.W. Curve & Integral M.W. Curve **



*** Title ***

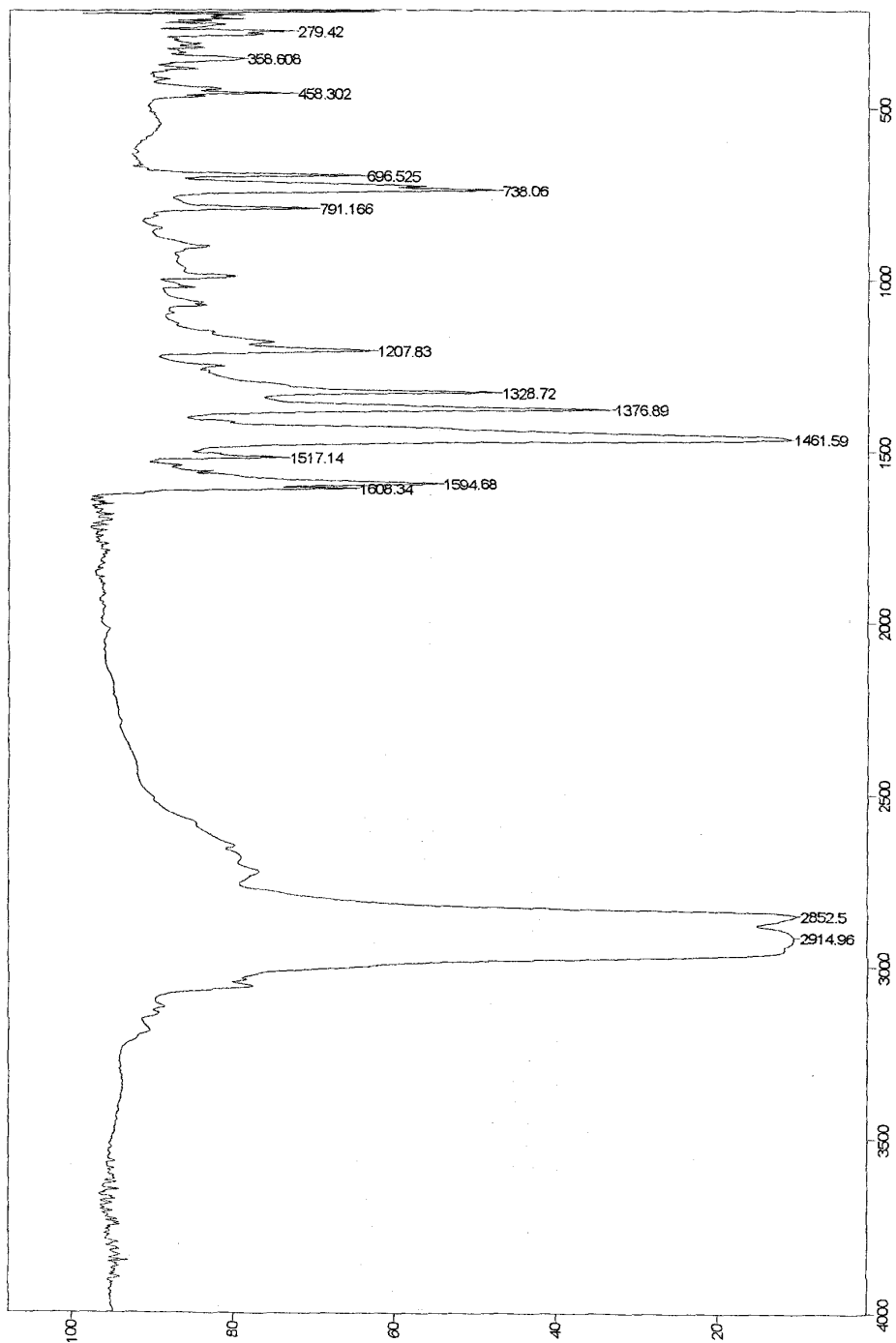
Data File : JR1.D05
Method File : DMF.GMT

RR5

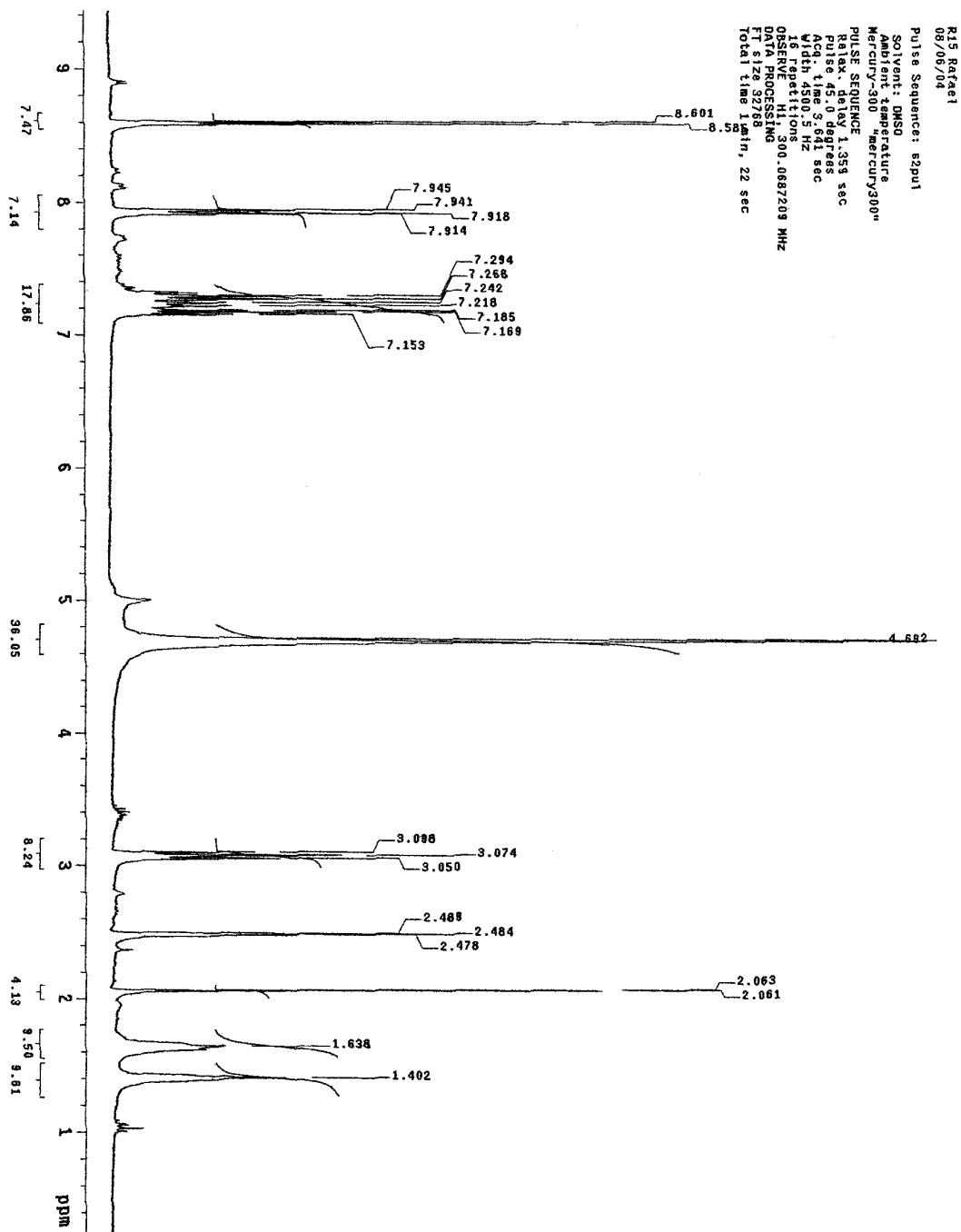
*** Comment ***

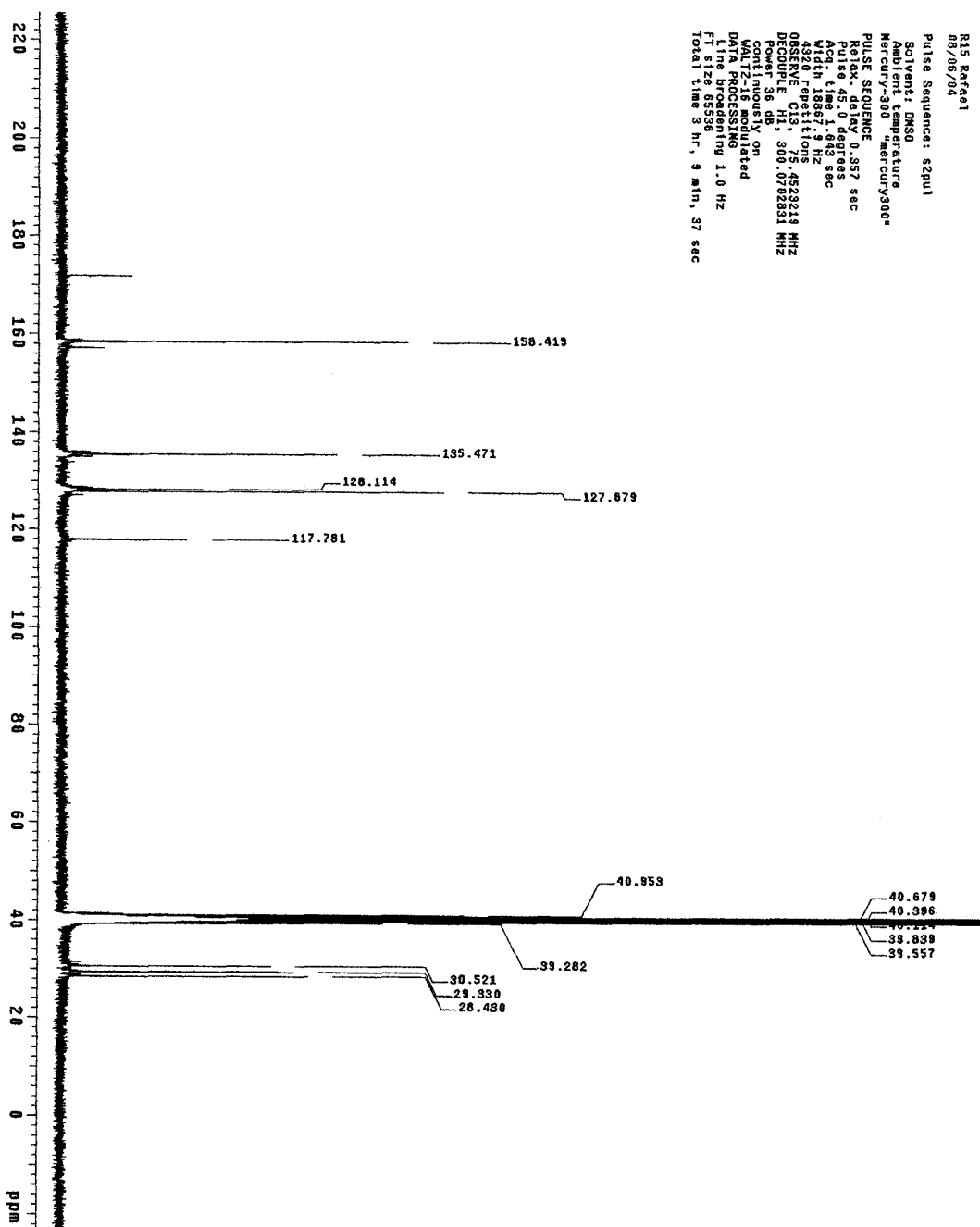
COMPOSTO 12
[Sn₂Cl₆Ph₂(C₁₄H₁₈N₄S₂)]

Espectro de Infravermelho



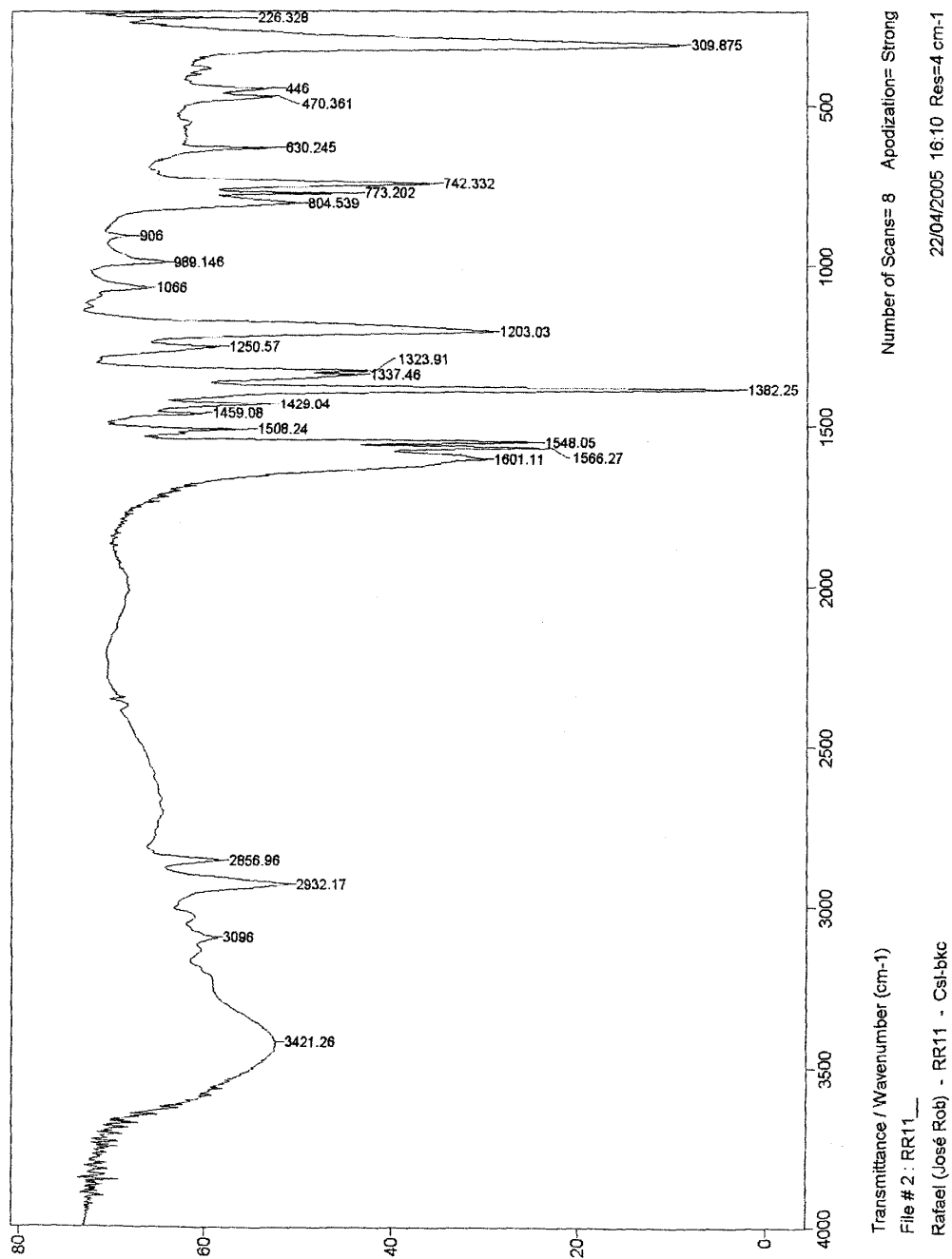
Transmittance / Wavenumber (cm⁻¹)
File # 7 : RR15-
Rafael (José Rob.) - RR15 - mujol-bkCsl
Number of Scans= 8 Apodization= Strong
07/04/2004 14:23 Res=4 cm⁻¹

RMN de ^1H 

RMN de ^{13}C 

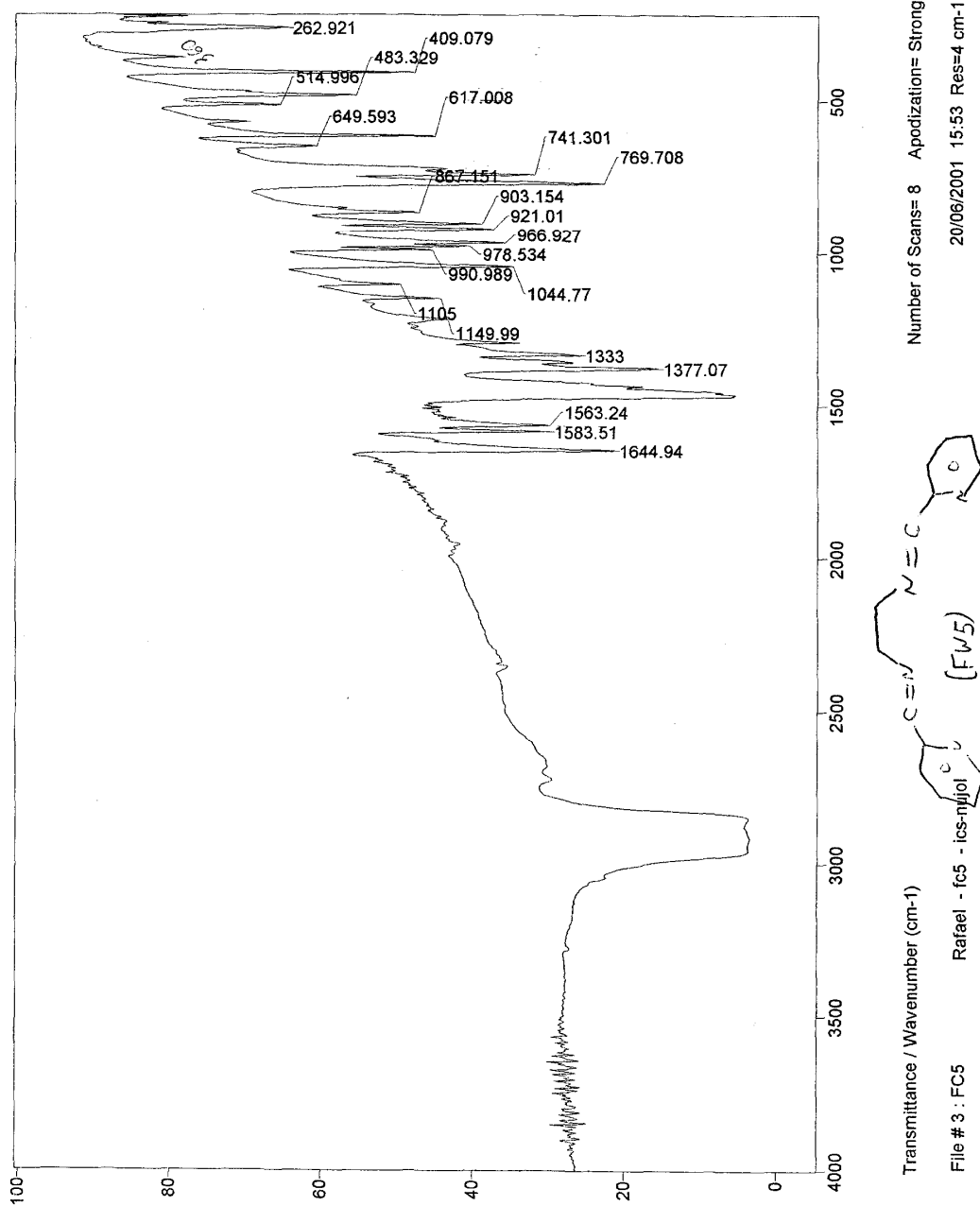
COMPOSTO 13
[Sn₂Cl₈(C₁₄H₁₈N₄S₂)]

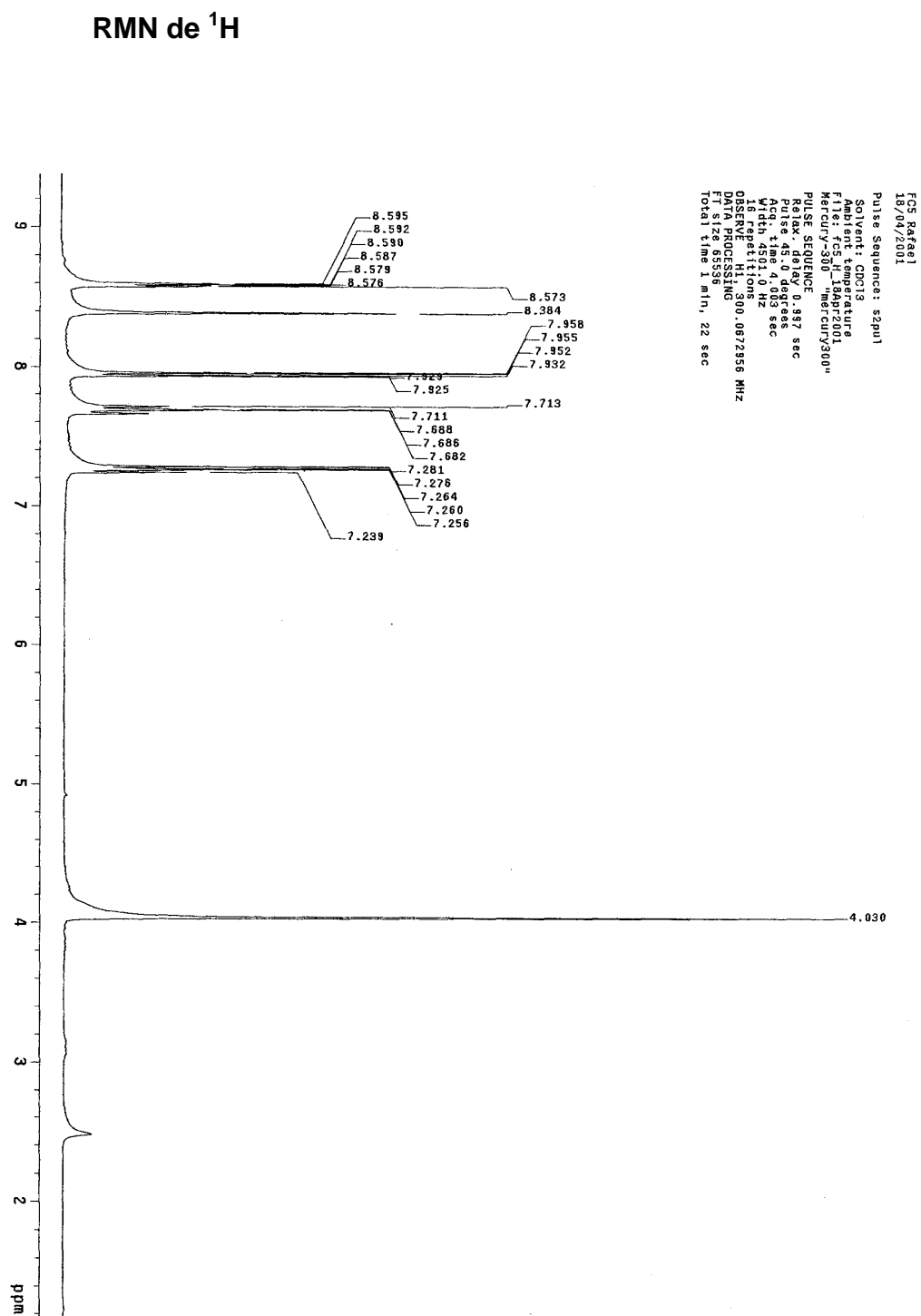
Espectro de Infravermelho

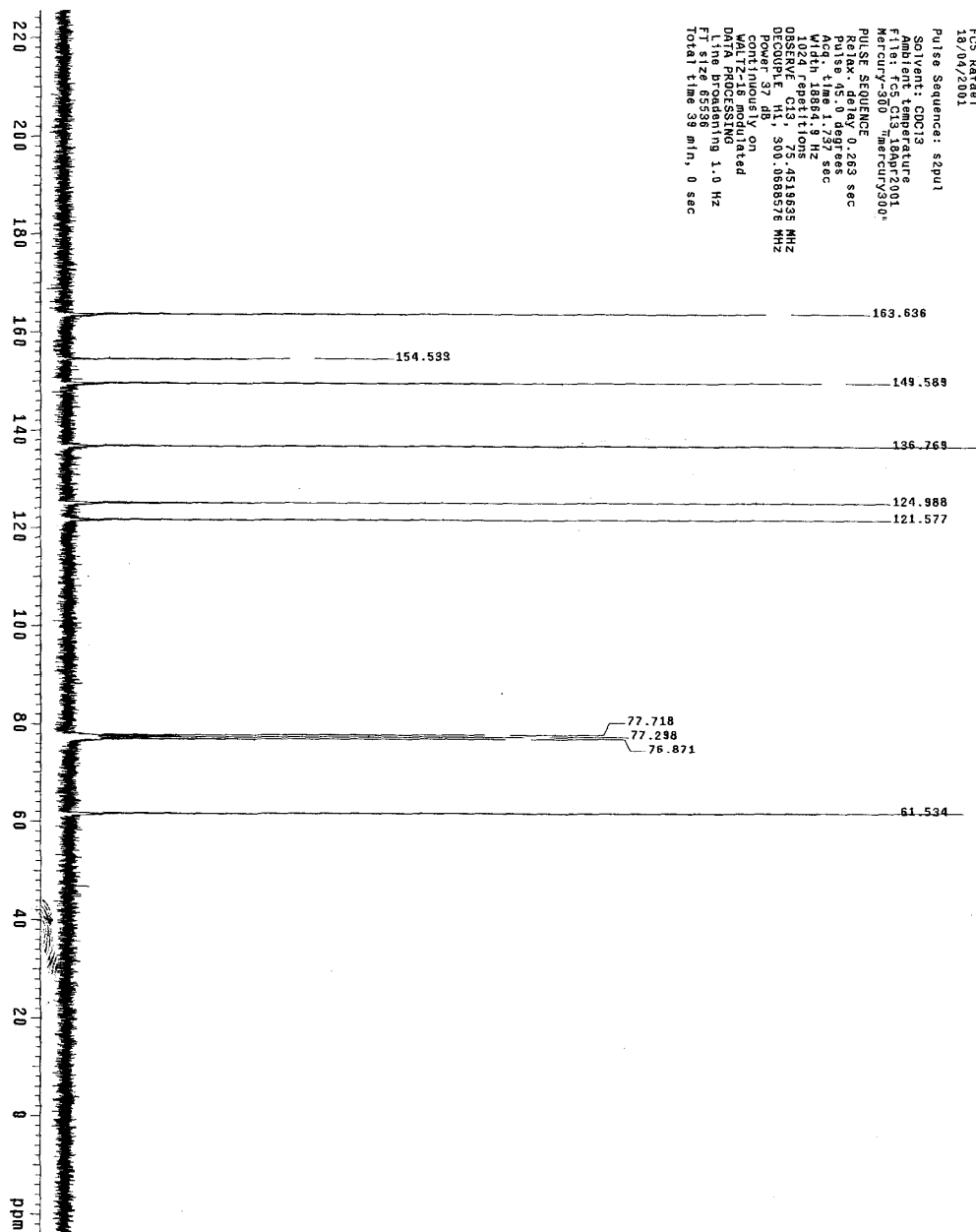


PMEA
(C₁₄H₁₄N₄)

Espectro de Infravermelho

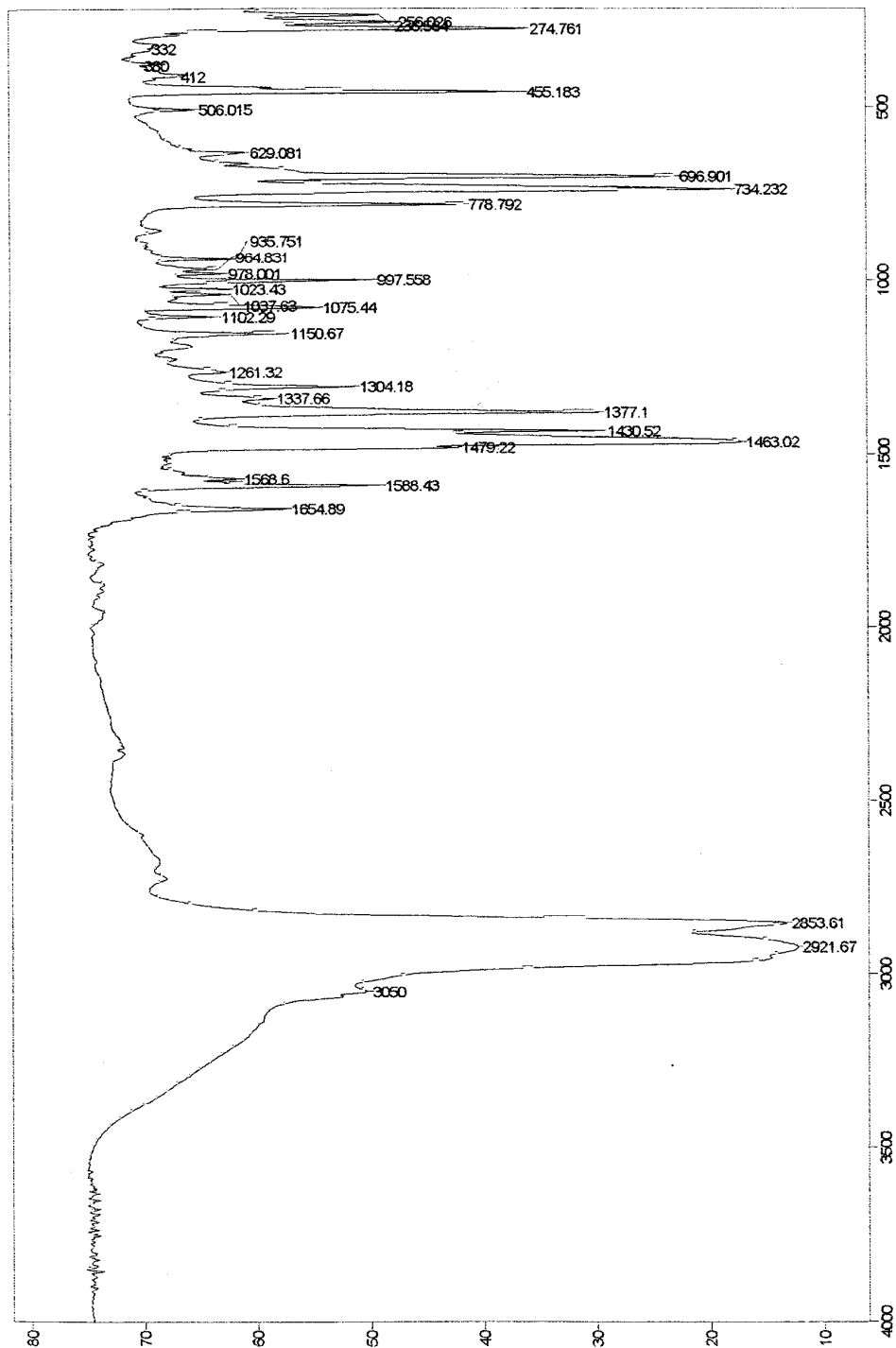




RMN de ^{13}C 

COMPOSTO 14
[SnPh₃(C₁₄H₁₄N₄)]Cl

Espectro de Infravermelho



Number of Scans= 8 Apodization= Strong

06/10/2094 10:05 Res=4 cm-1

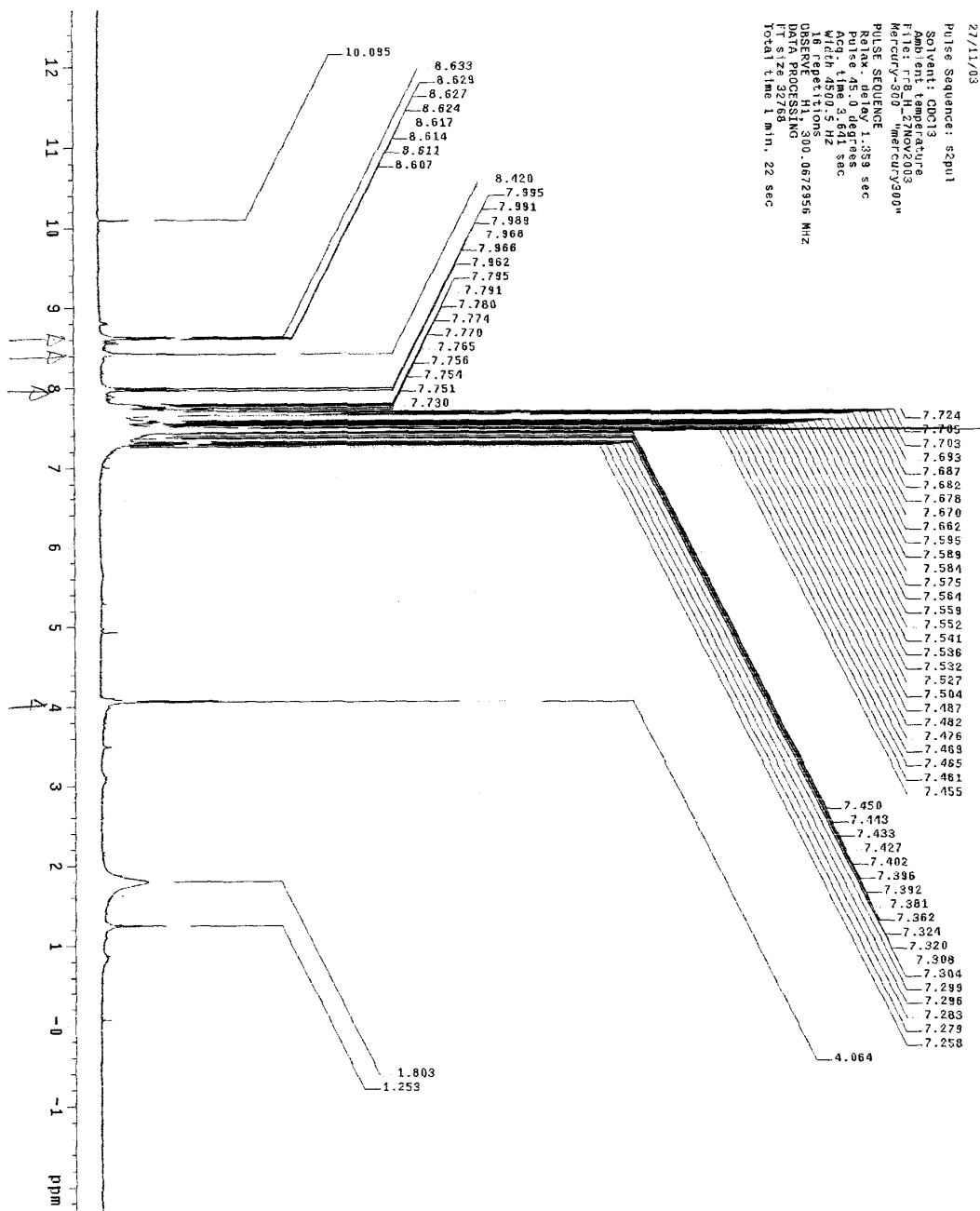
RR8 - SnCl₄ + FW5
(2-1)

Transmittance / Wavenumber (cm-1)

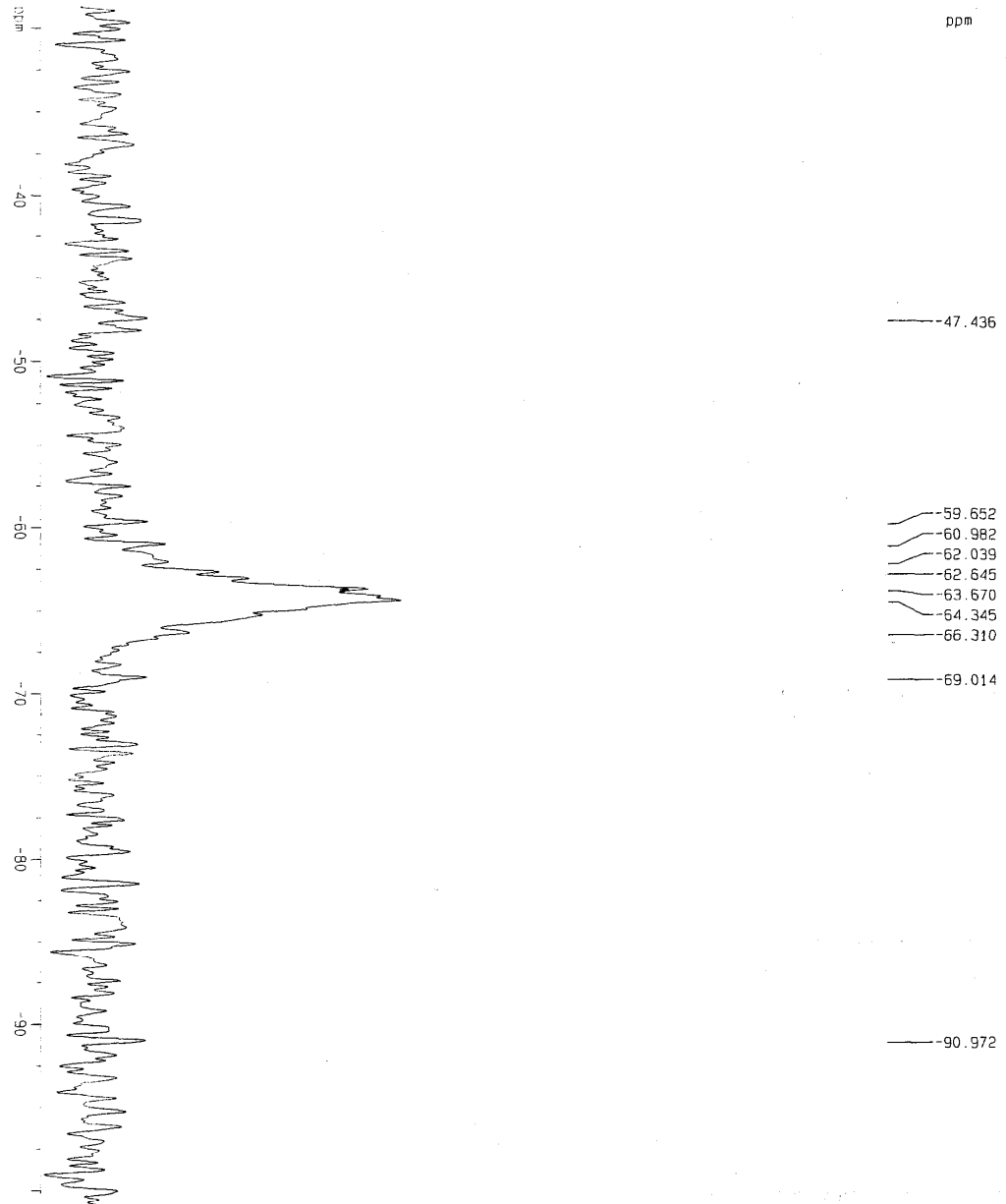
File # 2 : RR8

Rafael (Jose Rob.) - RR8 - nujol-bkCsl

RMN de ¹H



RMN de ¹¹⁹Sn



ze roberto/ufv - RRB
 119Sn em CHCl2
 Current Data Parameters
 NAME j15160r8
 EXPNO 1
 PROCNO 1
 F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20031216
 Time 11:05
 INSTRUM spect
 PROBRD 10 mm Multinuc
 PULPROG zgpg30
 TD 32768
 SFO1 149.2170650 MHz
 SOLVENT D2O
 NS 1910
 DS 0
 SMH 75187.969 Hz
 FIDRES 2.294555 Hz
 AQ 0.2179572 sec
 RG 3649.1
 DW 6.650 usec
 DE 6.00 usec
 TE 300.0 K
 D1 0.3000001 sec
 d11 0.0300000 sec
 ***** CHANNEL f1 *****
 NUC1 119Sn
 P1 23.00 usec
 PL1 3.00 dB
 SFO1 149.2170650 MHz
 ***** CHANNEL f2 *****
 CPDPRG2 waltz16
 NUC2 1H
 PCDP02 90.00 usec
 PL2 3.00 dB
 PL12 13.00 dB
 SFO2 400.1318005 MHz
 F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 149.2170650 MHz
 NDM 64
 SSB 0
 B -5.00 Hz
 CB 0.01
 CC 0.40
 ID HMP D101 parameters
 CY 24.00 cm
 CZ 6.00 cm
 FIP -28.704 ppm
 F1 -1
 F2 -101.457 ppm
 F3 15138.53 Hz
 SFOF3 3.03140 ppm
 SFOF4 -55.31775 Hz

Cromatografia por Exclusão Molecular

GPC Report Version 1.01

*** Peak No.1 ***

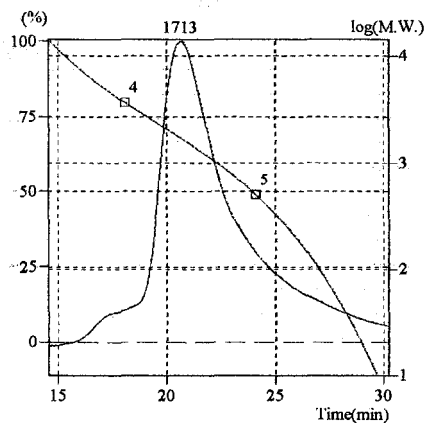
[Peak Information]

	Time	Molecular Weight	Height
Start	14,500	14,549	1433
Top	20,659	1,713	870802
End	30,167	6	-969

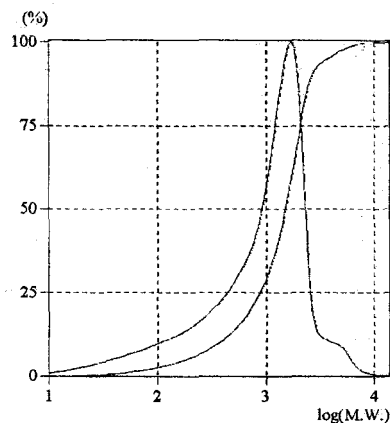
[Ave. Molecular Weight]

Number-A.M.W.(Mn) :	494
Weight-A.M.W.(Mw) :	1462
Z-A.M.W.(Mz) :	2244
(Z+1)-A.M.W.(Mz1) :	3349
Viscosity-A.M.W.(Mv) :	0
Mw/Mn :	2,95620
Mz/Mw :	1,53549

** Chromatogram & Calibration Curve **



** Differential M.W. Curve & Integral M.W. Curve **



*** Title ***

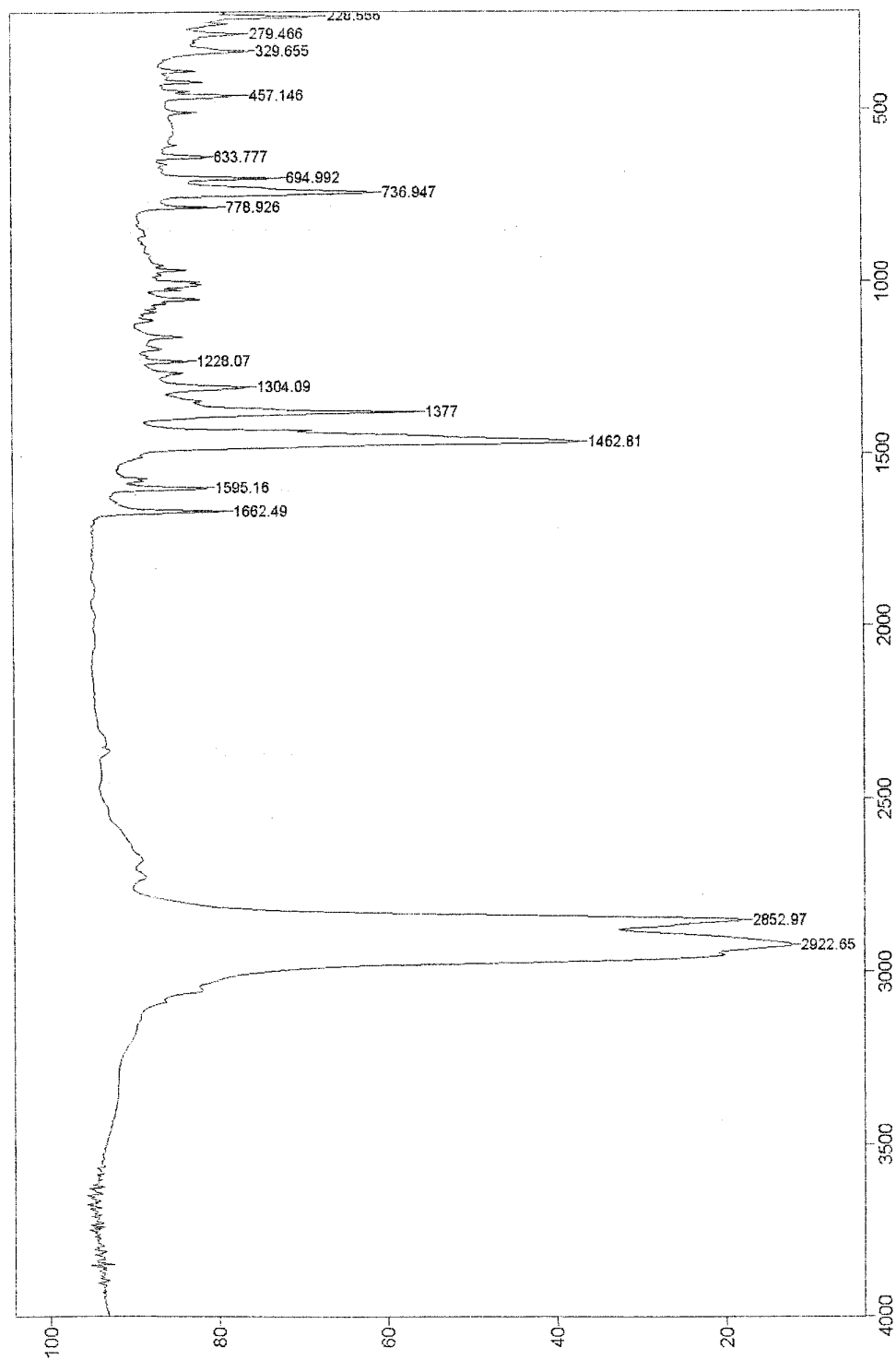
Data File : JR3.D02
Method File : DMF.GMT

RR8

*** Comment ***

COMPOSTO 15
[Sn₂Cl₄Ph₄(C₁₄H₁₄N₄)]

Espectro de Infravermelho



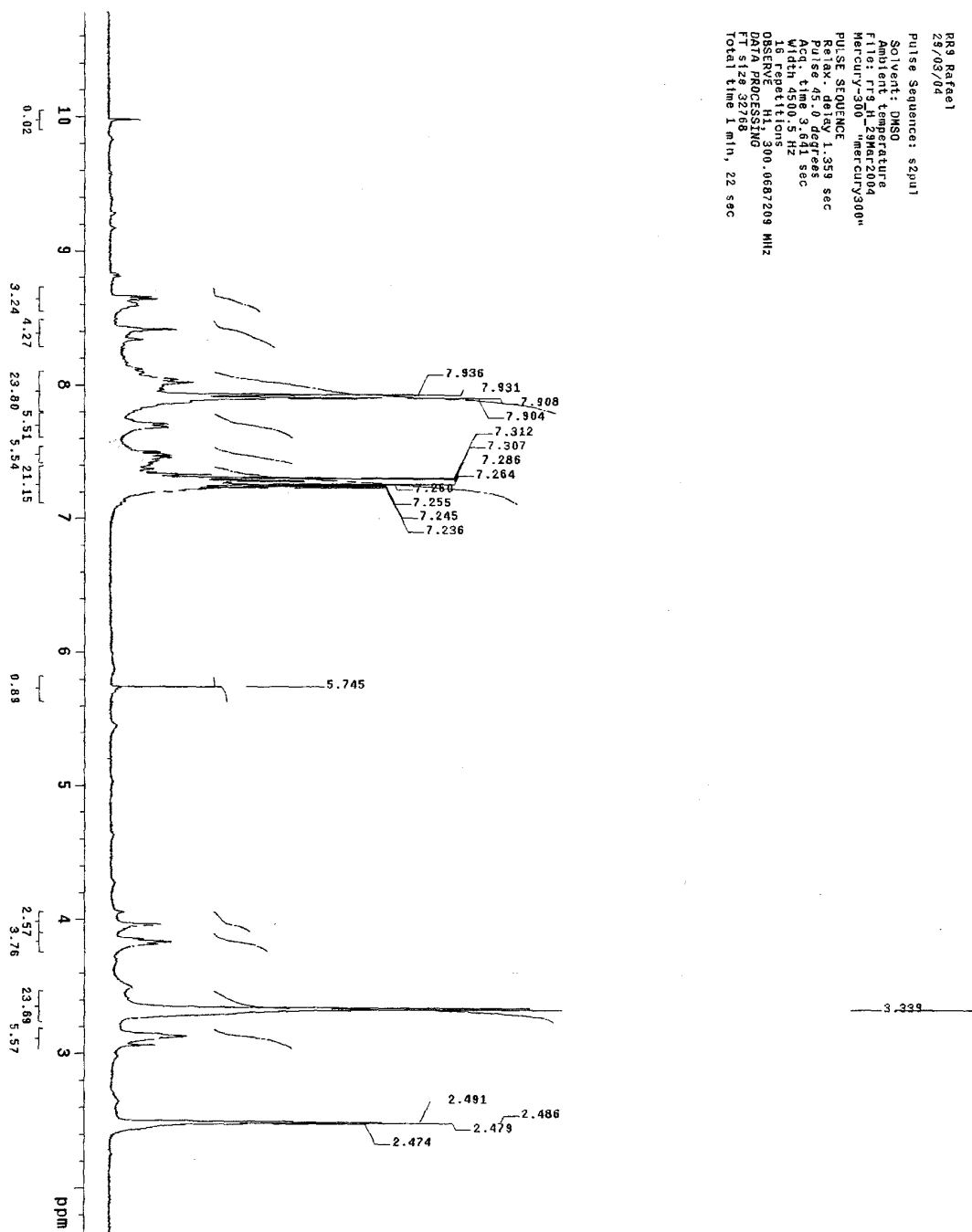
Number of Scans= 8 Apodization= Strong

17/10/2094 09:57 Res=4 cm-1

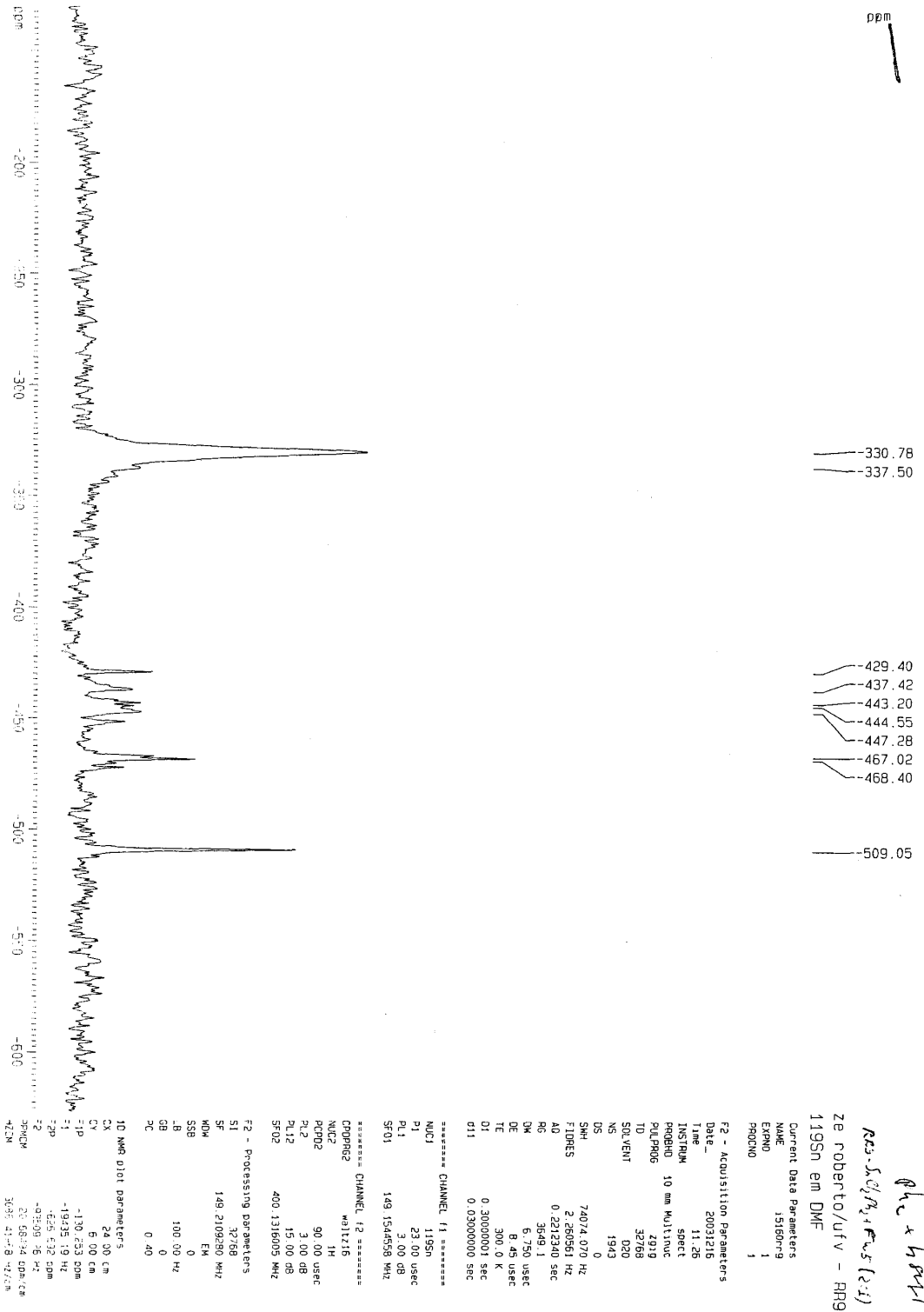
Transmittance / Wavenumber (cm-1)

File #12 : 9-

Rafael (Jose Rob.) - 9 - rujol-blkcsi

RMN de ^1H 

RMN de ¹¹⁹Sn



Cromatografia por Exclusão Molecular

GPC Report Version 1.01

*** Peak No.1 ***

[Peak Information]

	Time	Molecular Weight	Height
Start	10,417	230.663	194
Top	11,885	69.565	15412
End	13,333	27.036	409

[Ave. Molecular Weight]

Number-A.M.W.(Mn) :	65414
Weight-A.M.W.(Mw) :	74791
Z-A.M.W.(Mz) :	86928
(Z+1)-A.M.W.(Mz1) :	101947
Viscosity-A.M.W.(Mv) :	0
Mw/Mn :	1,14335 ✓
Mz/Mw :	1,16227

*** Peak No.2 ***

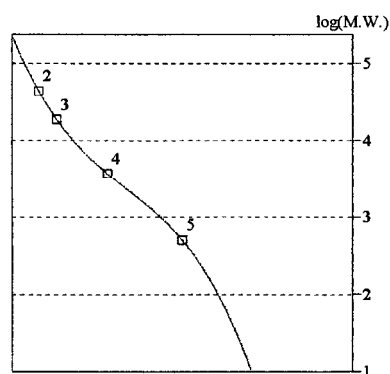
[Peak Information]

	Time	Molecular Weight	Height
Start	13,500	24.571	410
Top	20,797	1.643	605757
End	37,833	1	6784

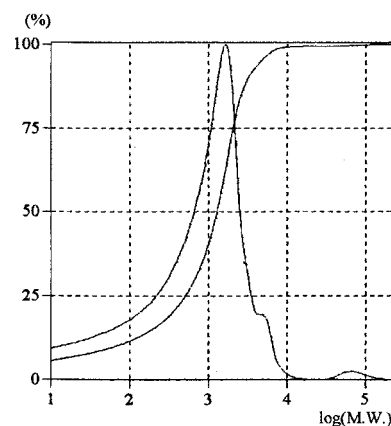
[Ave. Molecular Weight]

Number-A.M.W.(Mn) :	22
Weight-A.M.W.(Mw) :	1451
Z-A.M.W.(Mz) :	2812
(Z+1)-A.M.W.(Mz1) :	4471
Viscosity-A.M.W.(Mv) :	0
Mw/Mn :	66,91107 ✓
Mz/Mw :	1,93772

** Chromatogram & Calibration Curve **



** Differential M.W. Curve & Integral M.W. Curve **



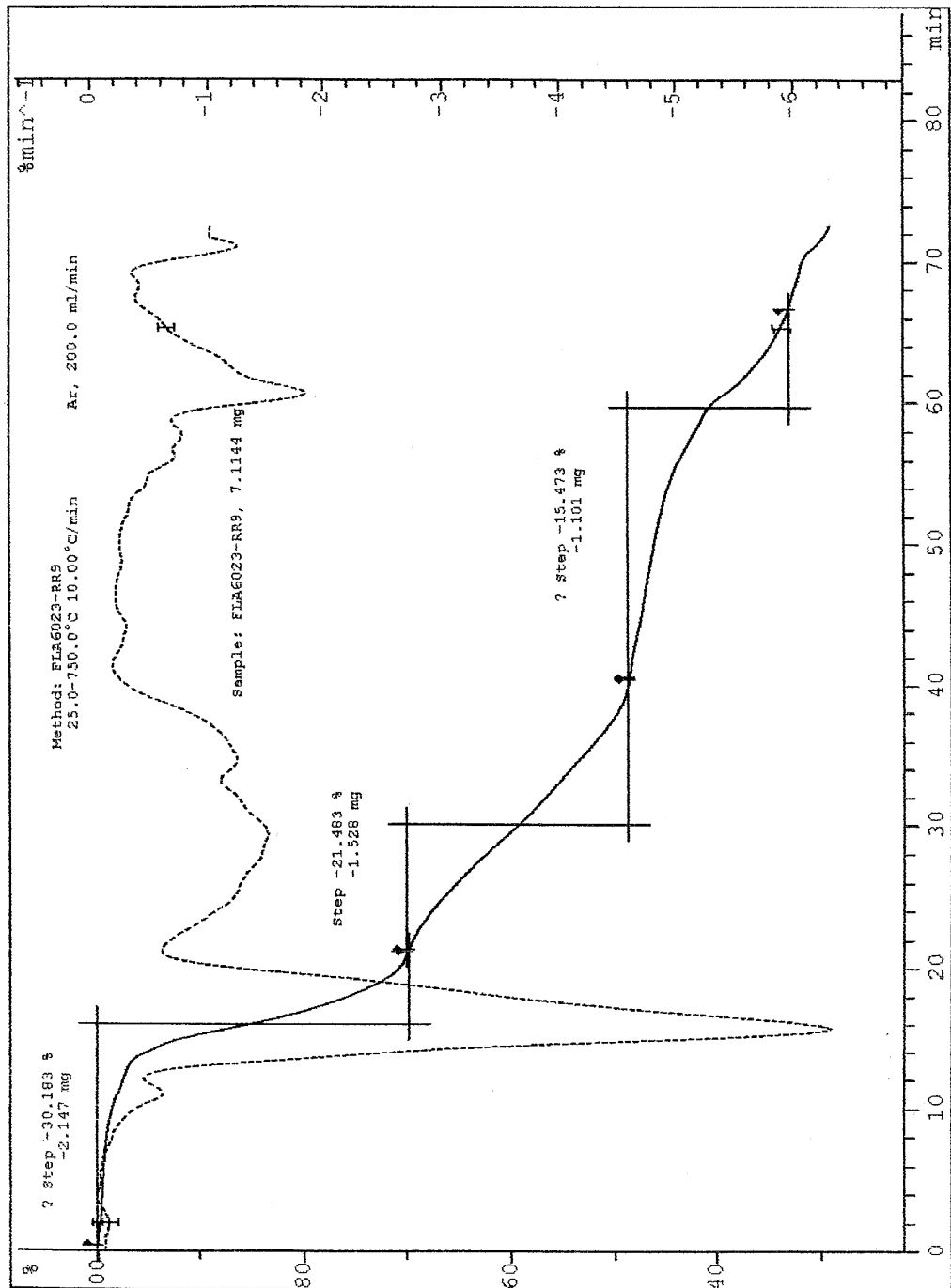
*** Title ***

Data File : JR3.D03
Method File : DMF.GMT

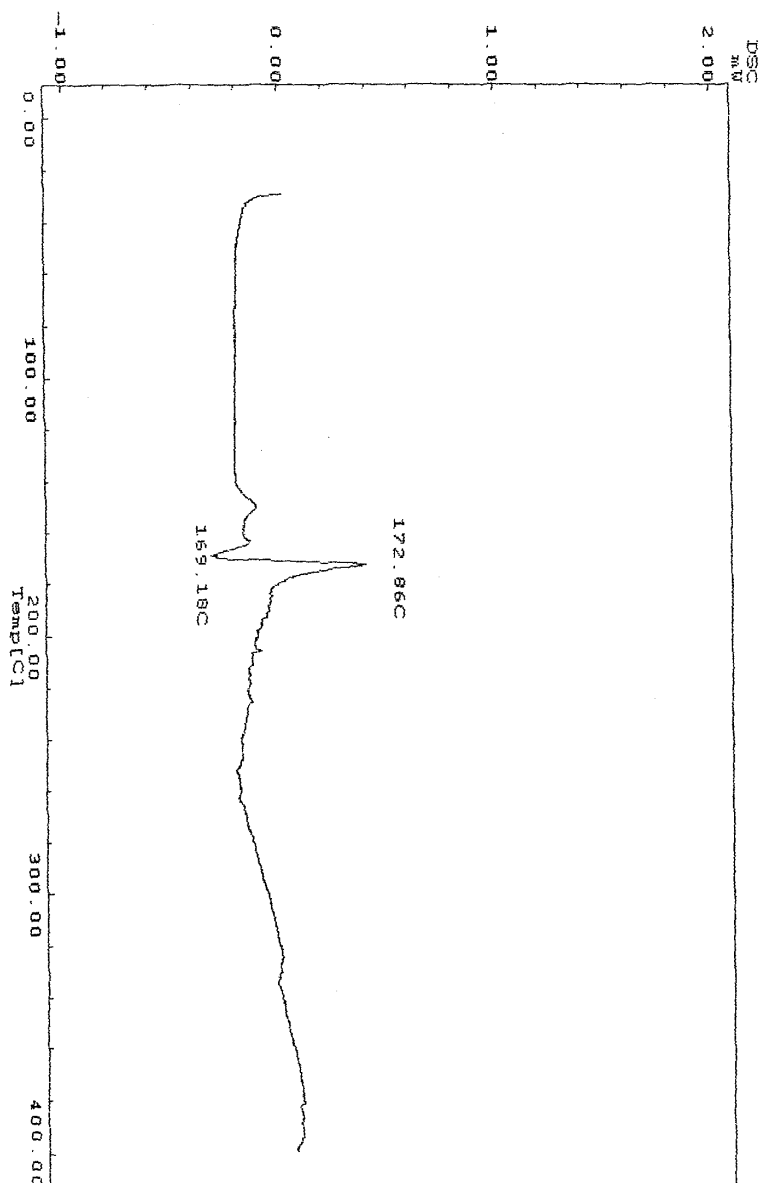
RR9

*** Comment ***

Análise Termogravimétrica

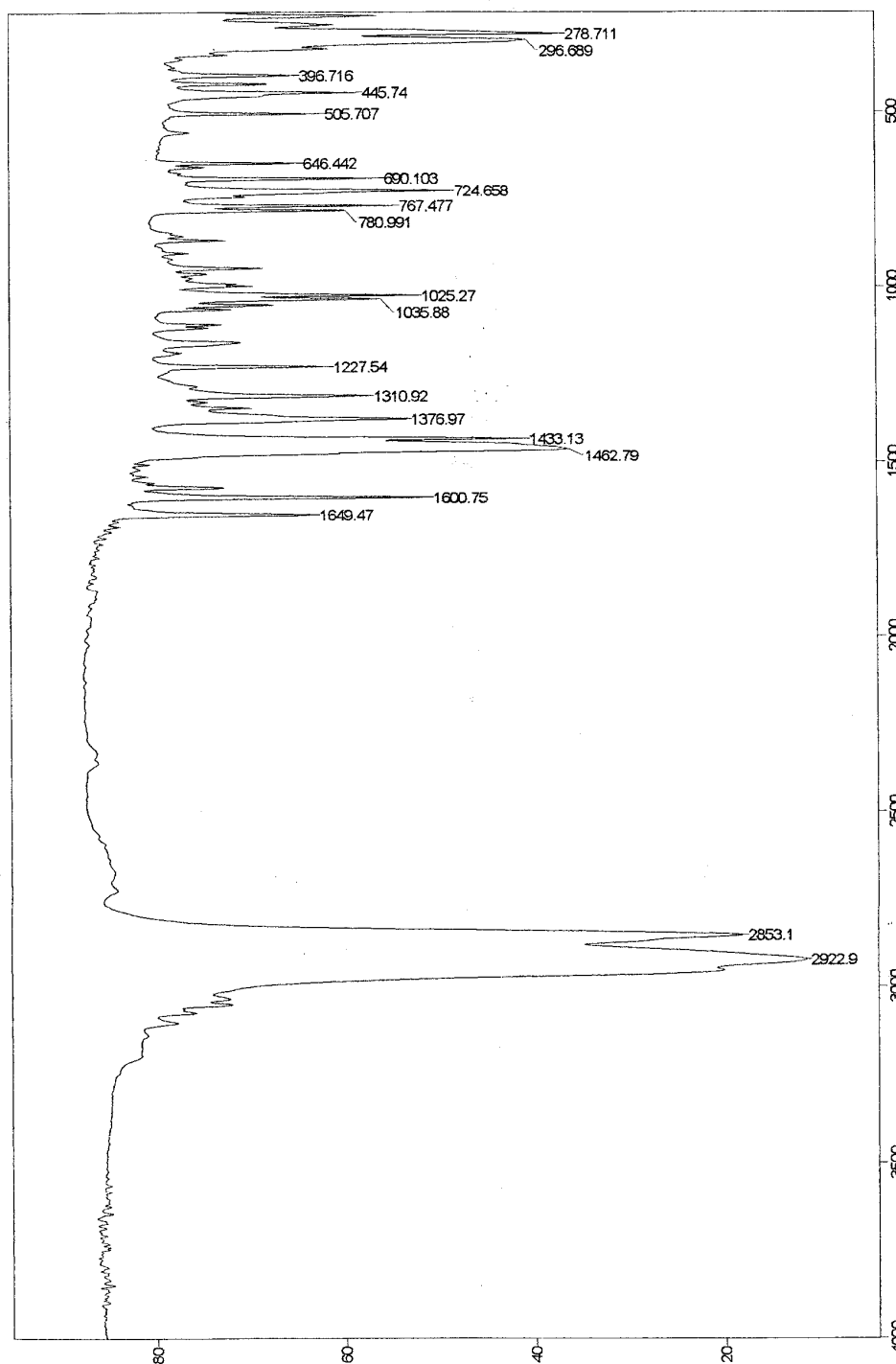
LAB. ANALISE TERMICA - UFMG/DQ: METTLER TOLEDO STAR^e System

Calorimetria Diferencial Exploratória



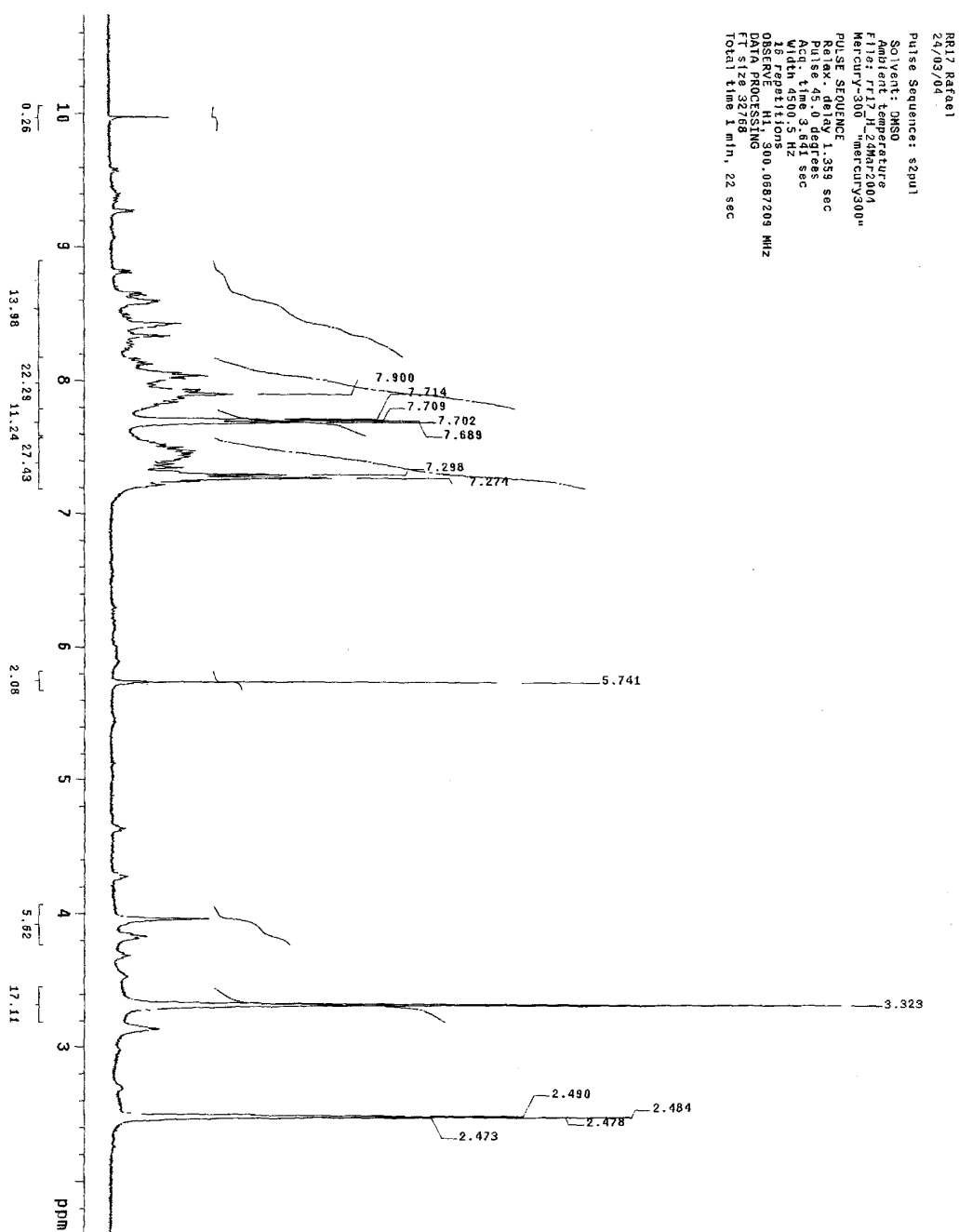
COMPOSTO 16
[Sn₂Cl₆Ph₂(C₁₄H₁₄N₄)]

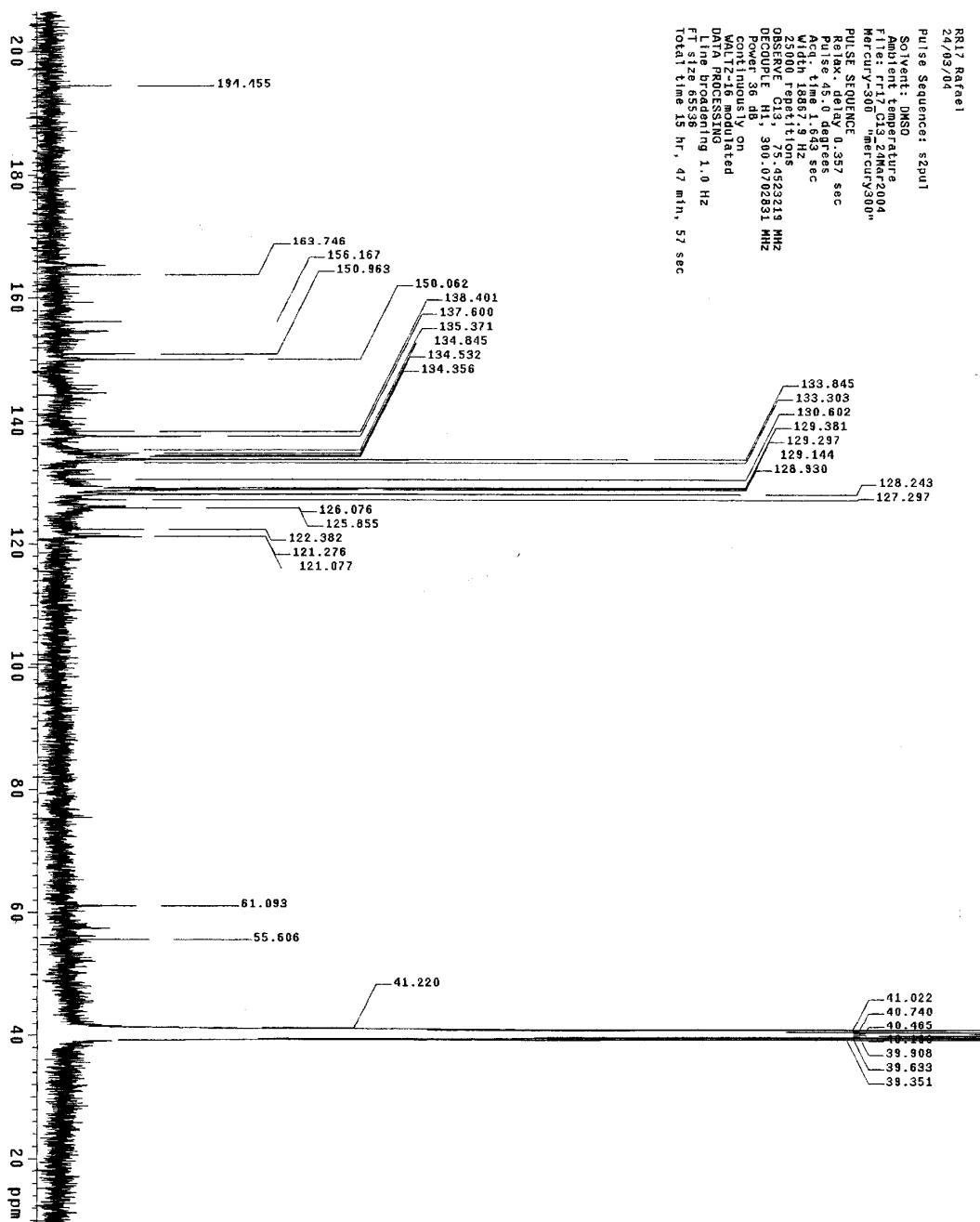
Espectro de Infravermelho



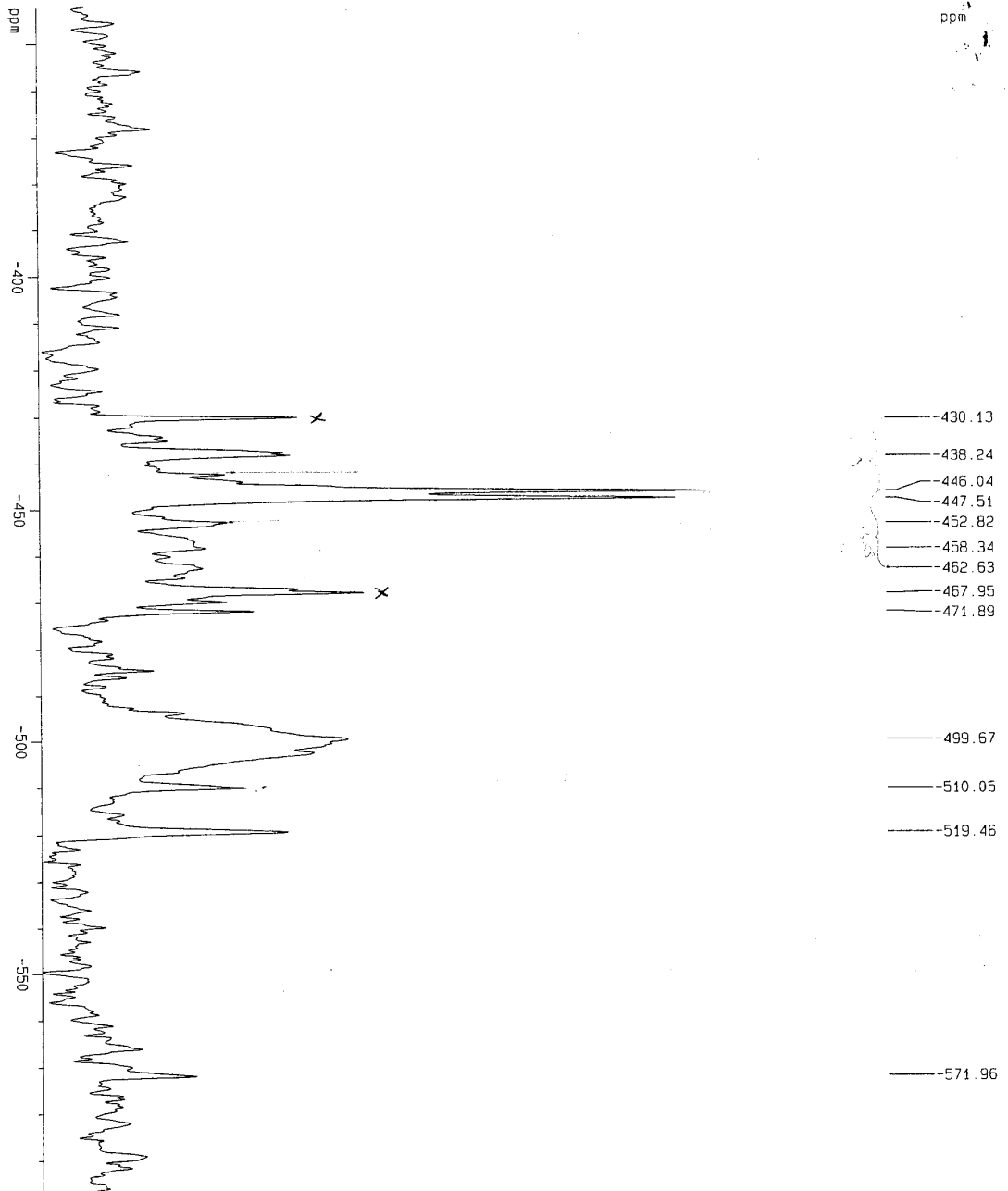
Number of Scans= 8 Apodization= Strong
20/02/2004 14:39 Res=4 cm-1

Transmittance / Wavenumber (cm-1)
File #10 : 17-
Rafael (Jose Rob) - 17 - bkCsl

RMN de ^1H 

RMN de ^{13}C RM
Rafael

RMN de ¹¹⁹Sn



Revis. J. O. B. P. + F. W. S.
(2:1)

Ze Roberto/UFV - RR17

Current Data Parameters
NAME 11260r17
EXPNO 2
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters

Date_ 20040317
Time 10:55
INSTRUM spect
PROBHD 10 mm Multicruc
PULPROG zg30
TO 65536
SOLVENT D2O
NS 1874
DS 4
SMH 75187.969 Hz
FIDRES 1.147277 Hz
AQ 0.4356644 sec
RG 13004
DM 6.650 usec
DE 4.79 usec
TE 300.0 K
D1 0.30000001 sec
d11 0.03000000 sec

***** CHANNEL f1 *****
NUC1 119Sn
P1 23.00 usec
PL1 3.00 dB
SFO1 149.1543059 MHz

***** CHANNEL f2 *****
GPROG2 waltz16
NUC2 1H
PCPD2 90.00 usec
PL2 3.00 dB
PL12 15.00 dB
SFO2 400.1316005 MHz

F2 - Processing parameters
SI 32768
SF 149.2102880 MHz
MOM EM
SSB 0
LB 100.00 Hz
GB 0
PC 1.40

1D NMR plot parameters
CX 24.00 cm
CY 12.00 cm
FIP -342.094 ppm
F1 -5104.420 Hz
F2P -600.303 ppm
F2 -89631.53 Hz
PPHVM 10.77335 DDM/cm
HZCM 1607.80318 HZ/cm

Cromatografia por Exclusão Molecular

GPC Report Version 1.01

*** Peak No.1 ***

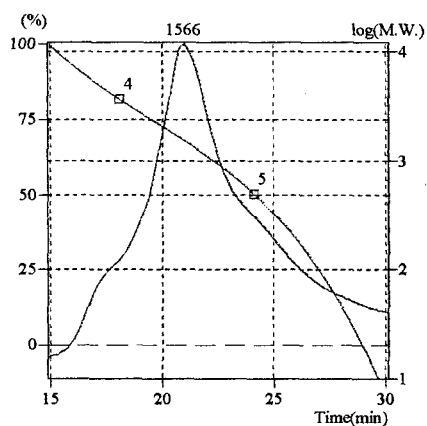
[Peak Information]

	Time	Molecular Weight	Height
Start	14,917	11,965	238
Top	20,955	1,566	511335
End	30,083	7	-967

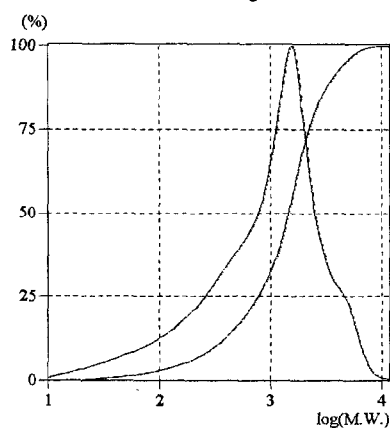
[Ave. Molecular Weight]

Number-A.M.W.(Mn)	: 496
Weight-A.M.W.(Mw)	: 1650
Z-A.M.W.(Mz)	: 2750
(Z+1)-A.M.W.(Mz1)	: 3909
Viscosity-A.M.W.(Mv)	: 0
Mw/Mn	: 3,32510
Mz/Mw	: 1,66642

** Chromatogram & Calibration Curve **



** Differential M.W. Curve & Integral M.W. Curve **



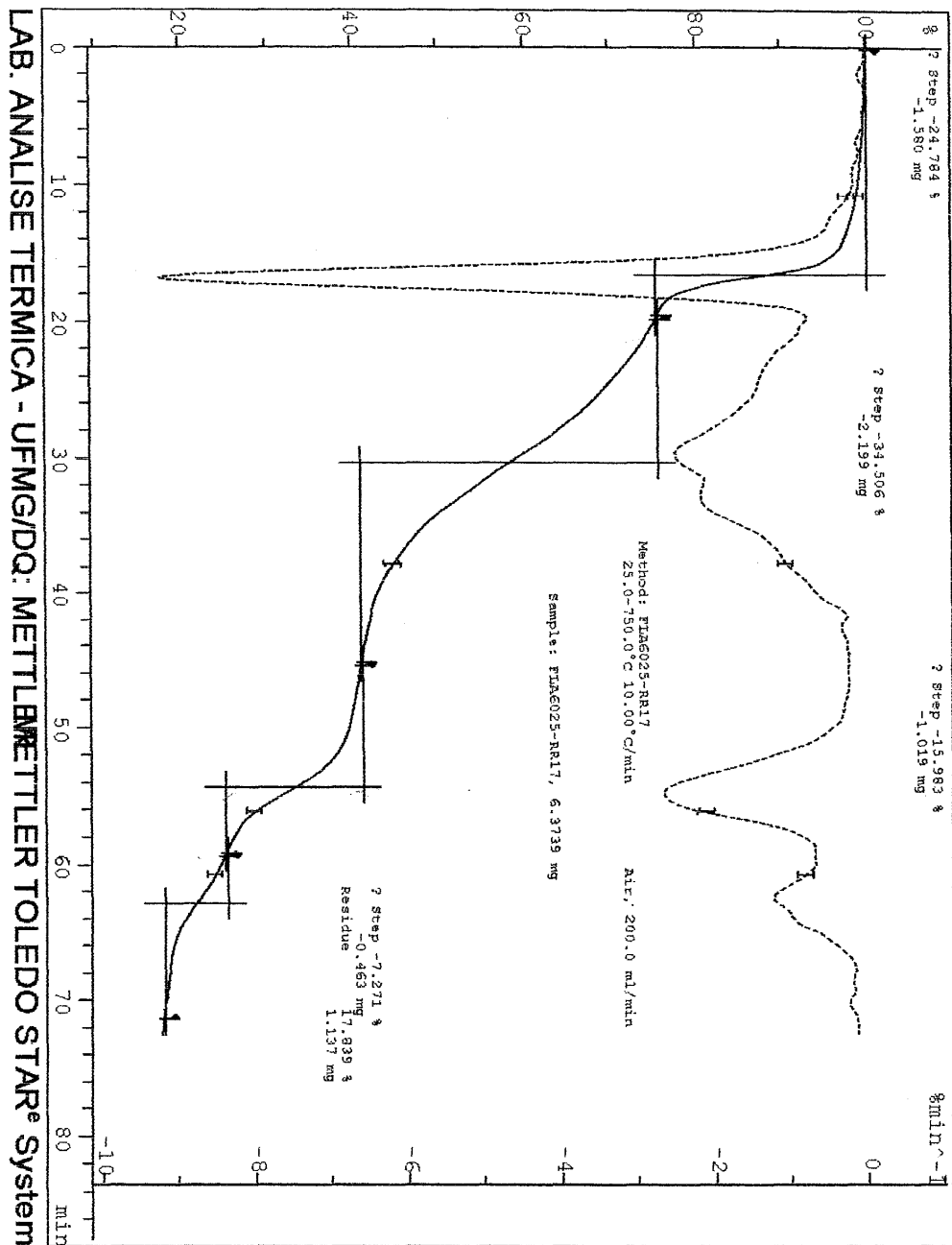
*** Title ***

Data File : JR3.D09
Method File : DMF.GMT

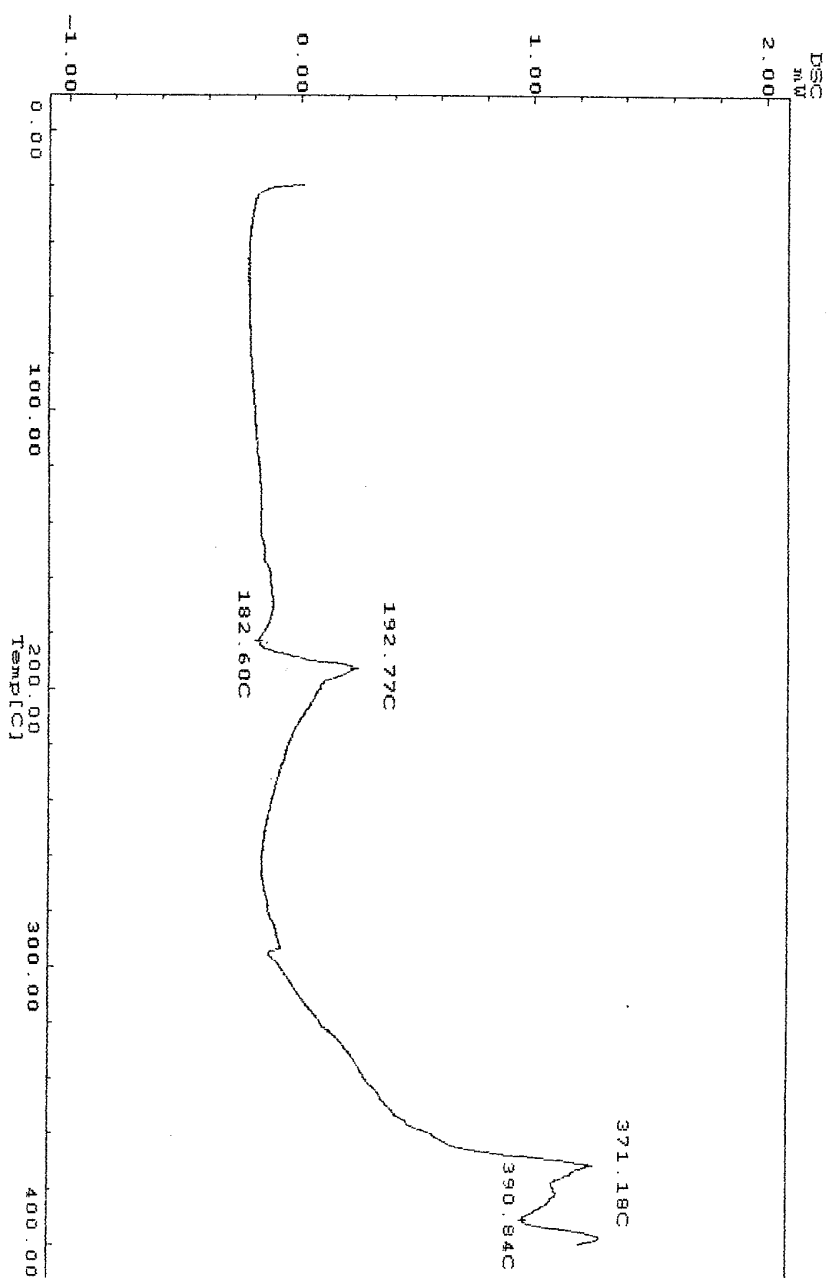
RR17

*** Comment ***

Análise Termogravimétrica

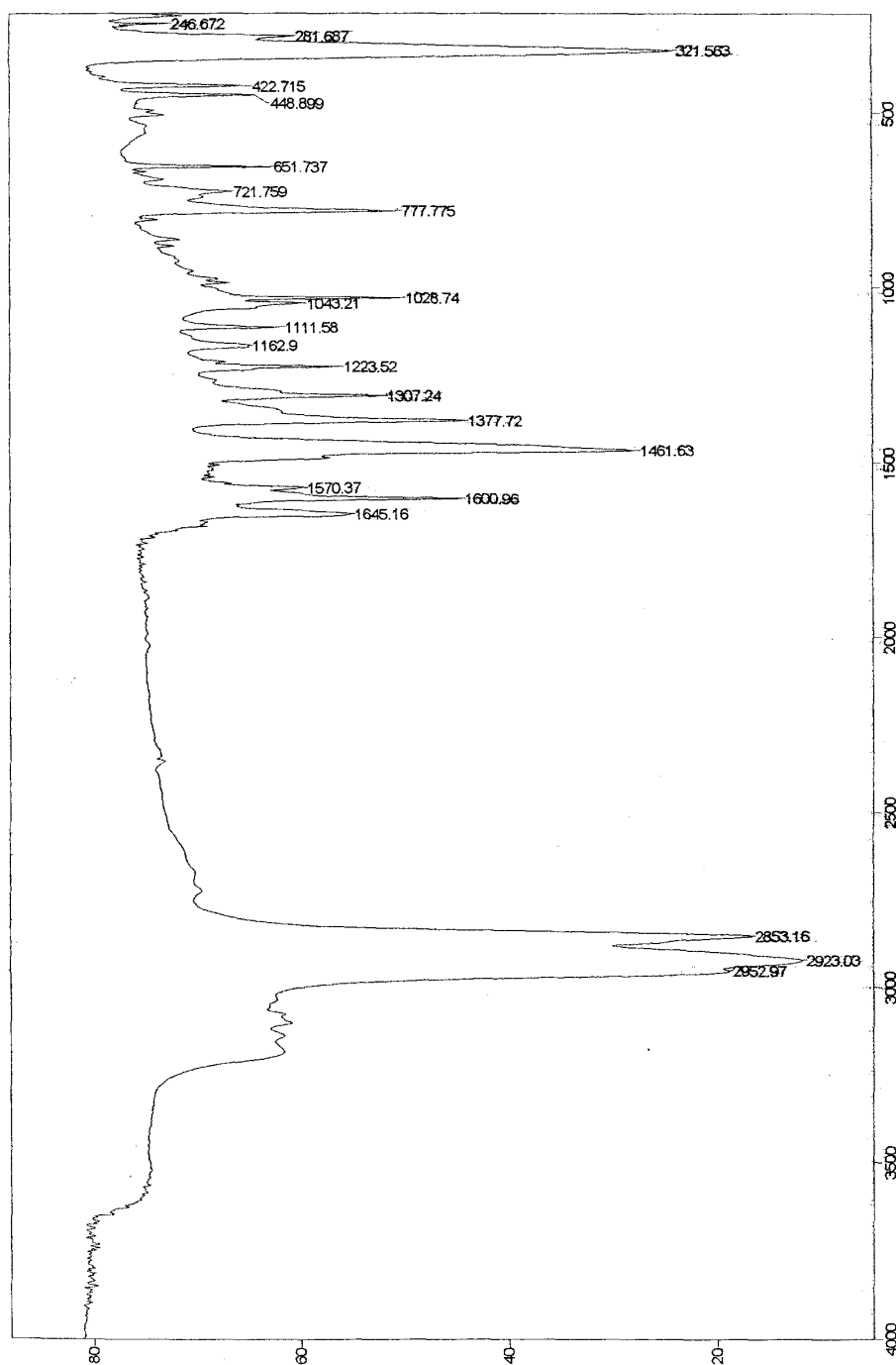


Calorimetria Diferencial Exploratória



COMPOSTO 17
[Sn₂Cl₈(C₁₄H₁₄N₄)]

Espectro de Infravermelho



Number of Scans= 8 Apodization= Strong

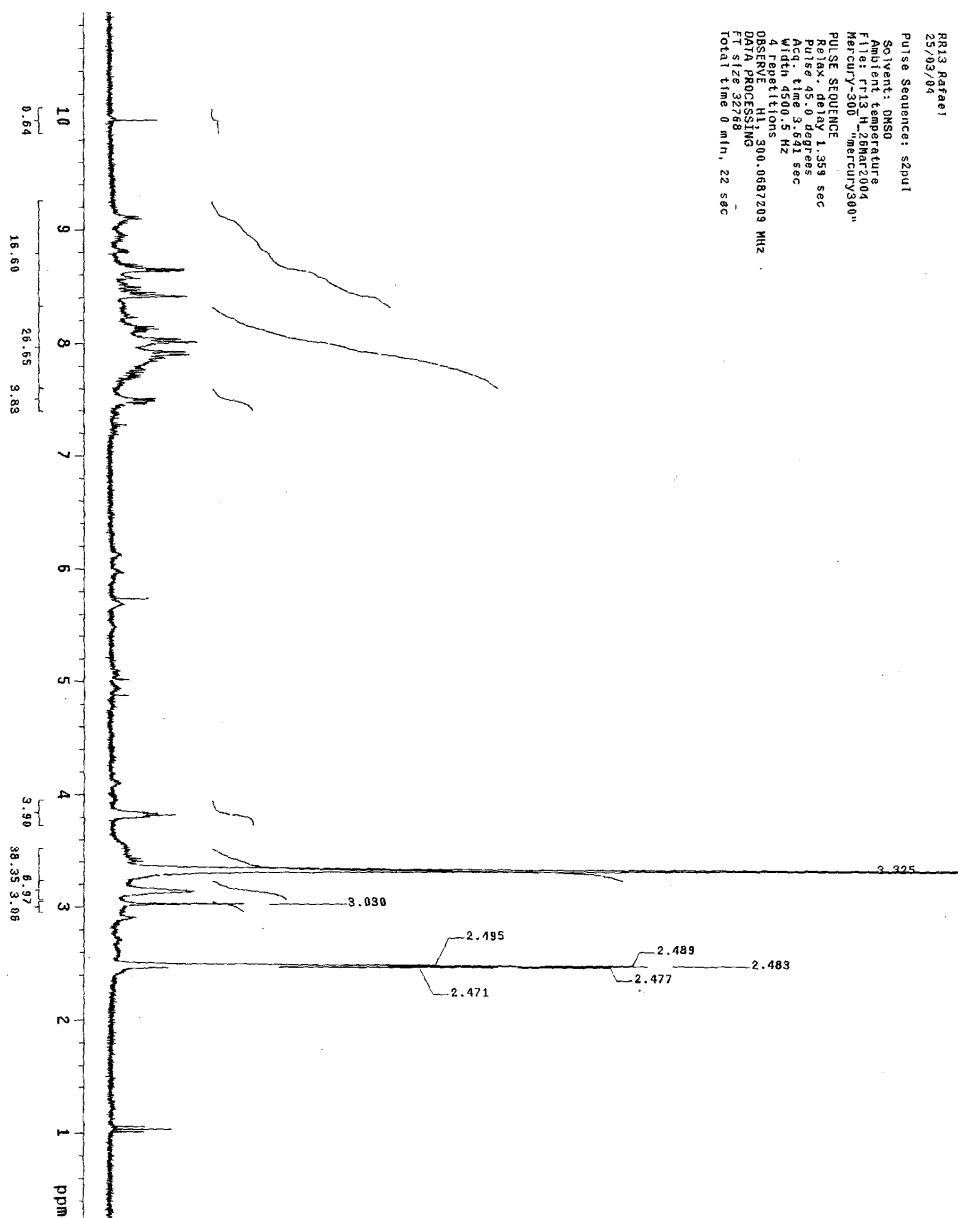
11/11/2003 10:38 Res=4 cm-1

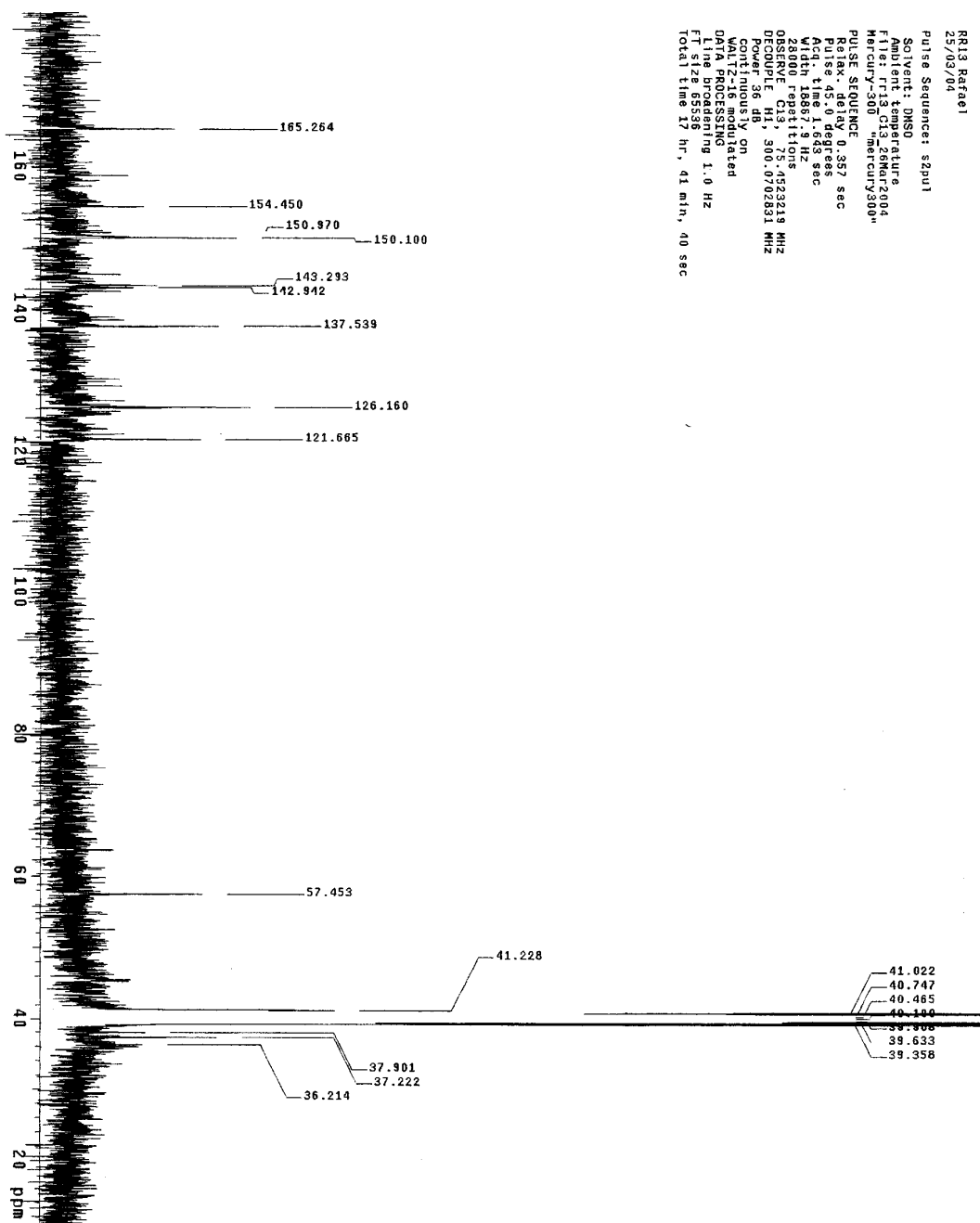
1074

Transmittance / Wavenumber (cm-1)

File # 2 : 13-

Rafael (J. Roberto) - 13 - nujol-bkosi

RMN de ^1H 

RMN de ^{13}C 

Cromatografia por Exclusão Molecular

GPC Report Version 1.01

*** Peak No.1 ***

[Peak Information]

	Time	Molecular Weight	Height
Start	10,500	213.925	83
Top	12,326	50.977	33670
End	13,833	20.445	22521

[Ave. Molecular Weight]

Number-A.M.W.(Mn) :	40829
Weight-A.M.W.(Mw) :	51286
Z-A.M.W.(Mz) :	65262
(Z+1)-A.M.W.(Mz1) :	81384
Viscosity-A.M.W.(Mv) :	0
Mw/Mn :	1,25611
Mz/Mw :	1,27251

*** Peak No.2 ***

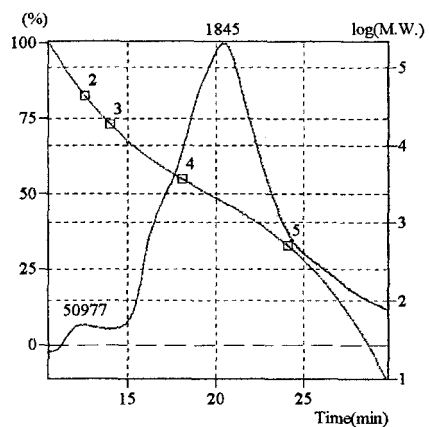
[Peak Information]

	Time	Molecular Weight	Height
Start	13,833	20.445	22521
Top	20,412	1.845	421828
End	29,750	9	-455

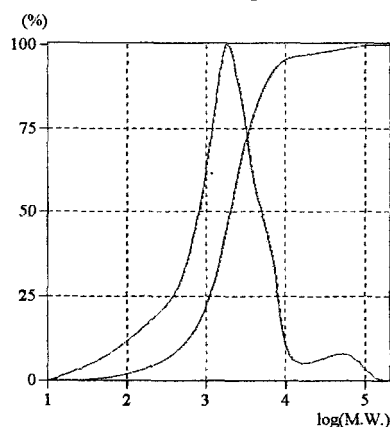
[Ave. Molecular Weight]

Number-A.M.W.(Mn) :	710
Weight-A.M.W.(Mw) :	2478
Z-A.M.W.(Mz) :	4653
(Z+1)-A.M.W.(Mz1) :	7686
Viscosity-A.M.W.(Mv) :	0
Mw/Mn :	3,49233
Mz/Mw :	1,87773

** Chromatogram & Calibration Curve **



** Differential M.W. Curve & Integral M.W. Curve **



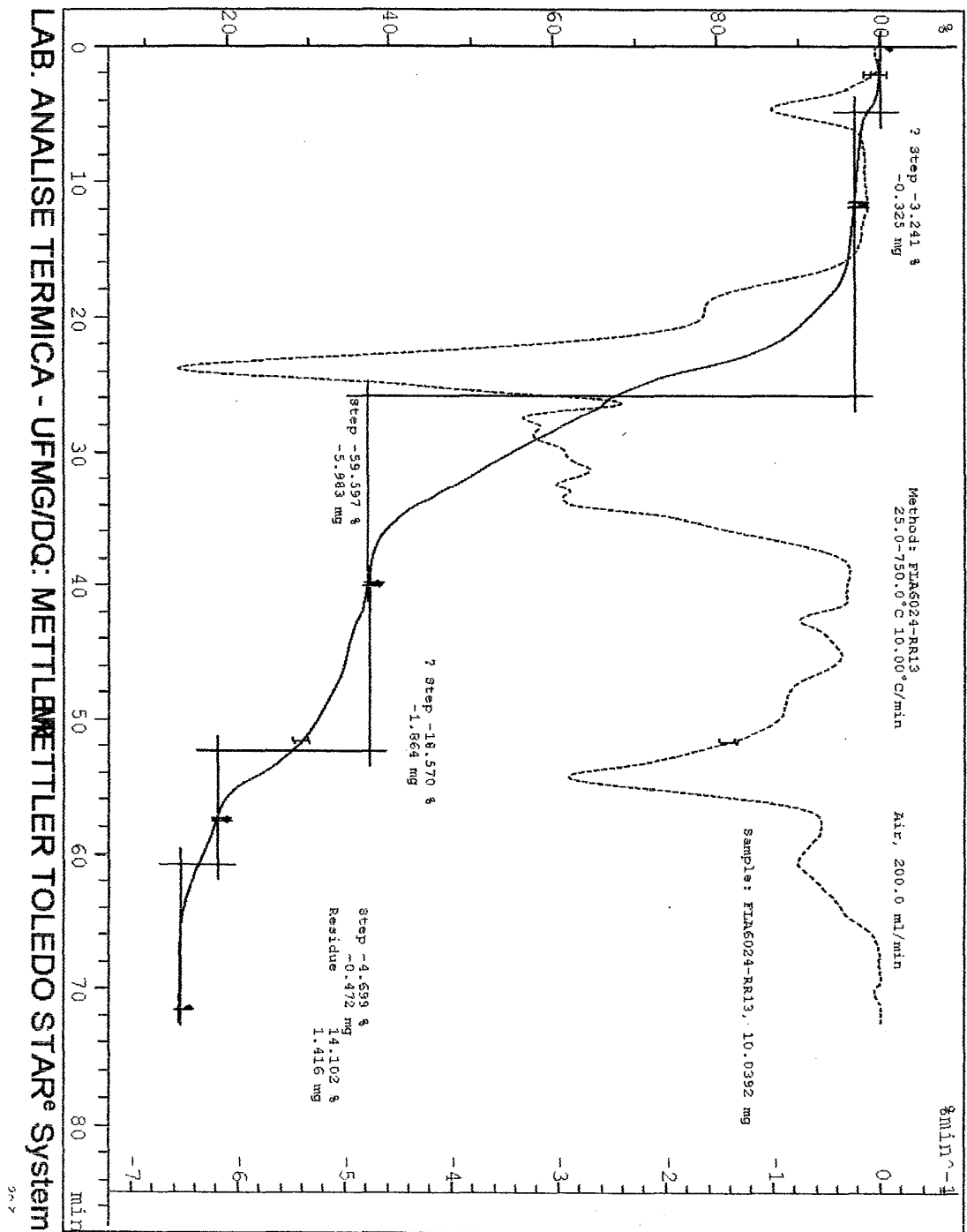
*** Title ***

Data File : JR3.D06
Method File : DMF.GMT

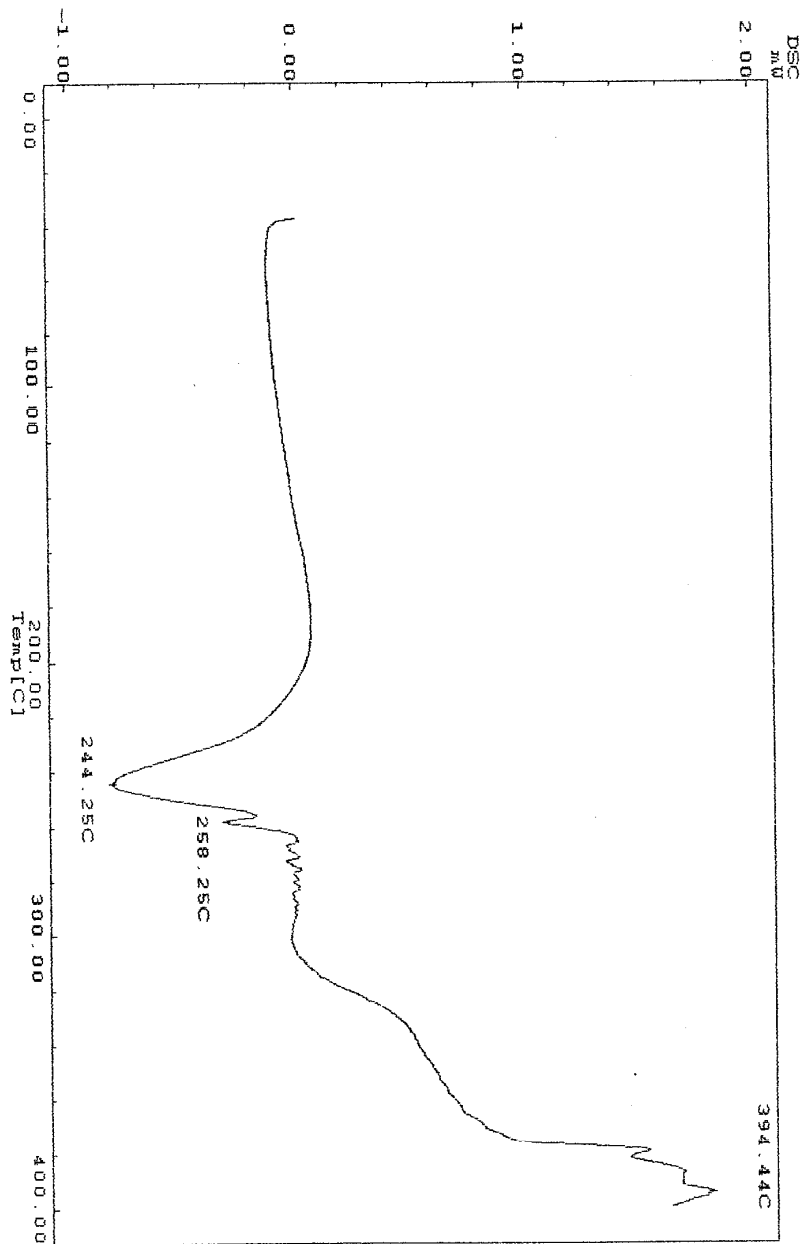
RR13

*** Comment ***

Análise Termogravimétrica

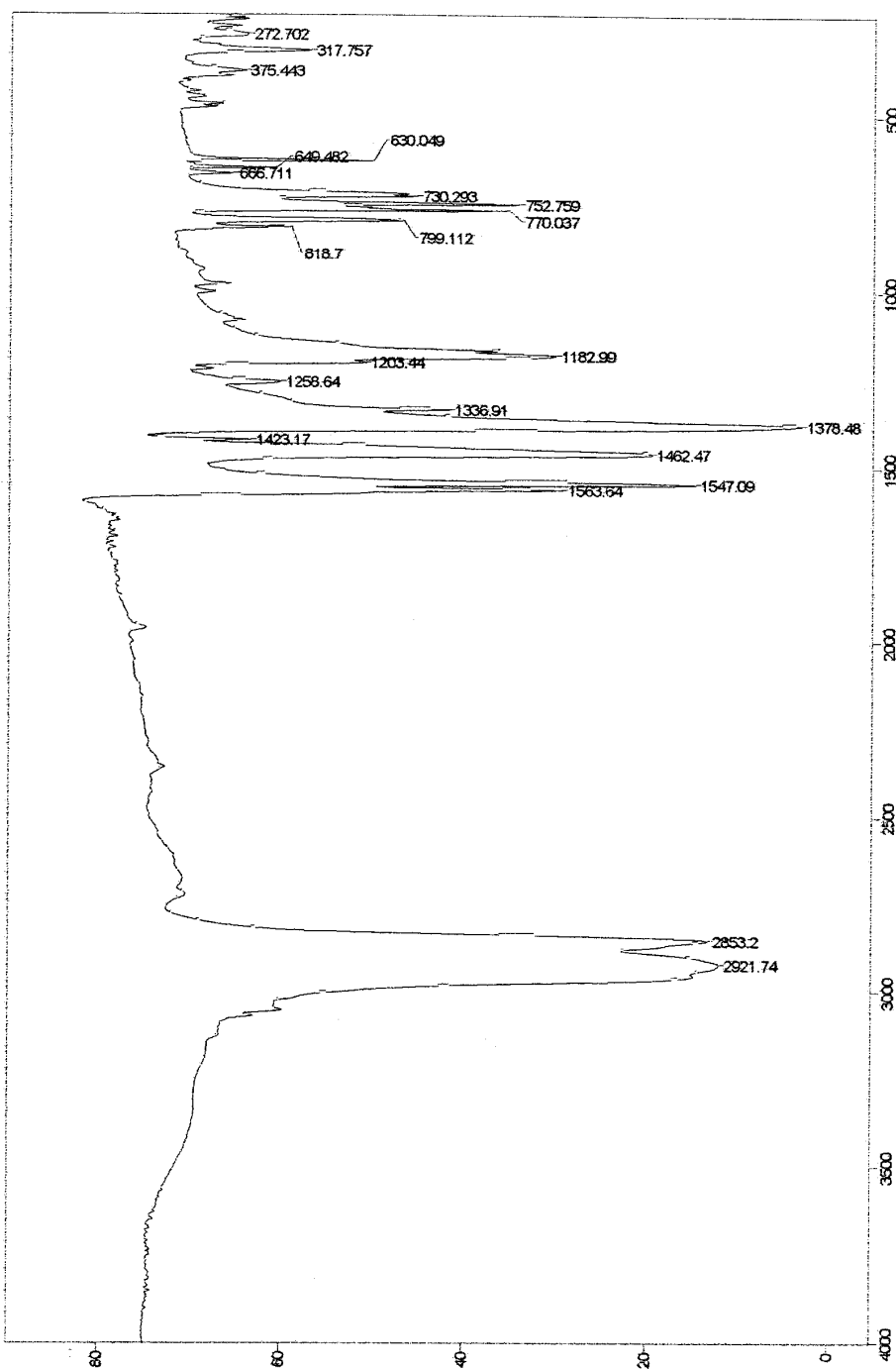


Calorimetria Diferencial Exploratória



COMPOSTO 18
[CuCl₂(C₉H₈N₄S₂)]_n

Espectro de Infravermelho



Number of Scans= 8 Apodization= Strong

18/11/2004 09:23 Res=4 cm-1

205 *

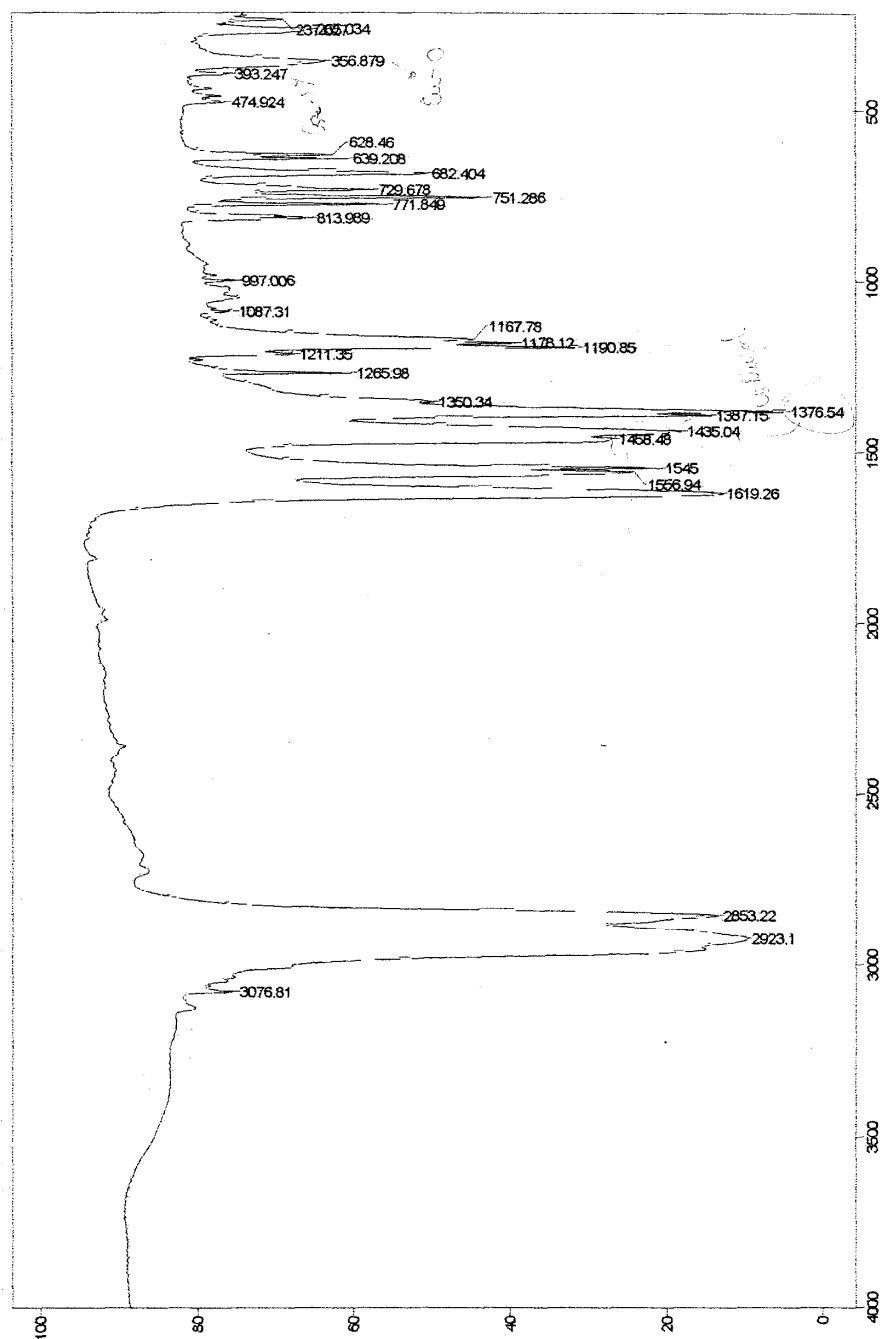
Transmittance / Wavenumber (cm-1)

File # 2 : R1

Rafael (José Rob.) - R1 - nujol-bkccsl

COMPOSTO 19
[Cu(H₃CCOO)₂(C₉H₈N₄S₂)]

Espectro de Infravermelho



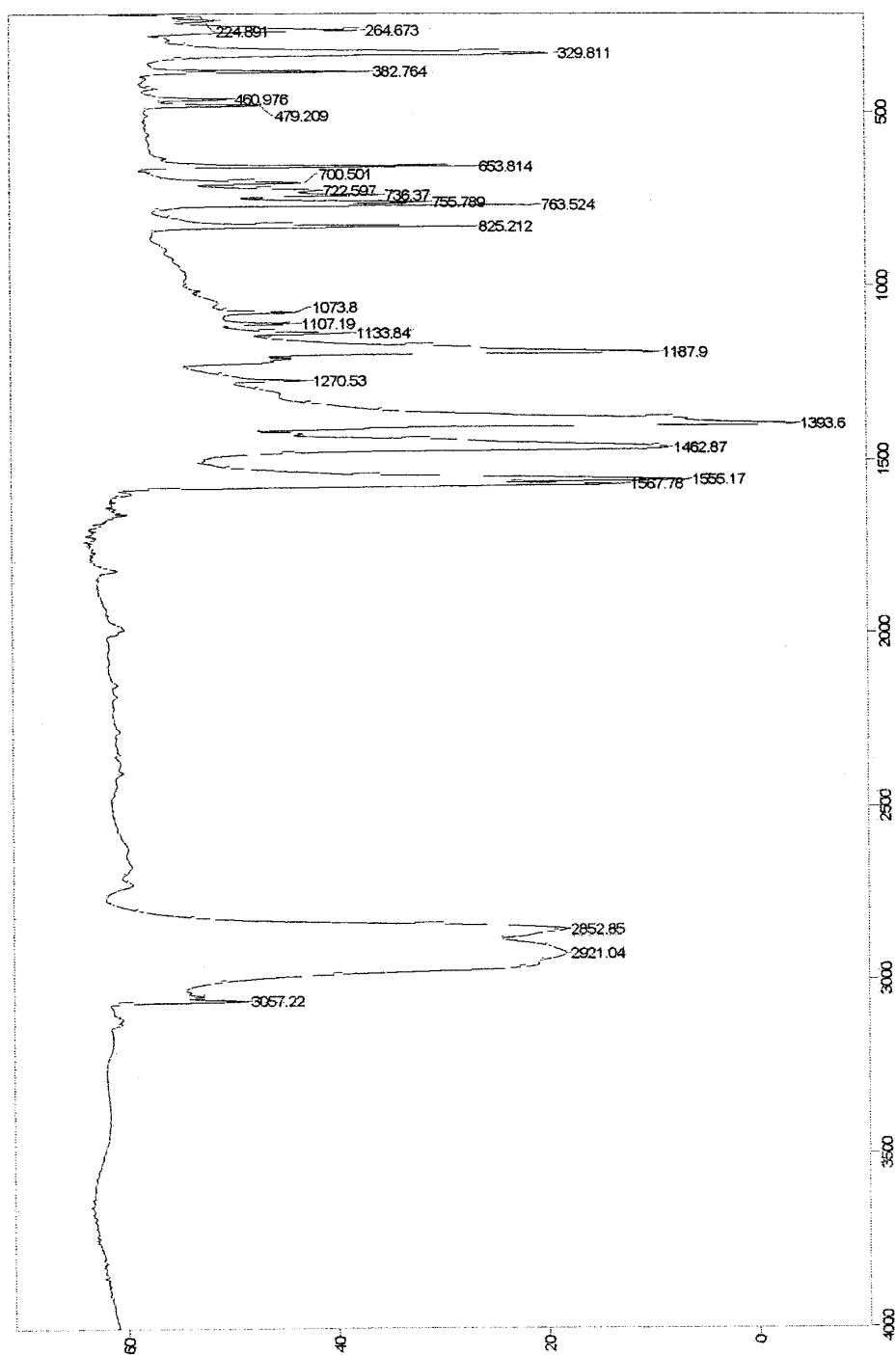
Number of Scans= 8 Apodization= Strong
23/11/2004 14:26 Res=4 cm⁻¹

207

Transmittance / Wavenumber (cm⁻¹)
File # 2 : R2
Rafael (José Rob) - R2 - nujol-bkcsI

COMPOSTO 20
[CuCl₂(C₁₀H₁₀N₄S₂)]_n

Espectro de Infravermelho



Number of Scans= 8 Apodization= Strong

23/11/2004 14:38 Res=4 cm⁻¹

Transmittance / Wavenumber (cm⁻¹)

File # 2 : R3

Rafael (José Rob) - R3 - nujol-bkocsl