

RODRIGO ANTUNES E CASTRO

**DITIOCARBIMATOS E TRITIOCARBIMATOS DE NÍQUEL, ZINCO,
ESTANHO E PLATINA: SÍNTESE E AVALIAÇÃO DE SUA ATIVIDADE
ANTIFÚNGICA, ACELERADORA DA VULCANIZAÇÃO DA BORRACHA
NATURAL E INTERAÇÕES COM O DNA**

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

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2018

Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa

T

Castro, Rodrigo Antunes e, 1988-

C355d
2018

Ditiocarbimatos e tritiocarbimatos de níquel, zinco, estanho e platina : síntese e avaliação de sua atividade antifúngica, aceleradora da vulcanização da borracha natural e interações com o DNA / Rodrigo Antunes e Castro. – Viçosa, MG, 2018. x,187f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui apêndices.

Orientador: Marcelo Ribeiro Leite de Oliveira.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Complexos metálicos - Síntese. 2. Níquel. 3. Zinco. 4. Estanho. 5. Platina. 6. Fungicidas. 7. Borracha - Vulcanização. 8. Pinça ótica. I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Química. Programa de Pós-graduação em Agroquímica. II. Título.

CDD 22 ed. 586.6

RODRIGO ANTUNES E CASTRO

**DITIOCARBIMATOS E TRITIOCARBIMATOS DE NÍQUEL, ZINCO,
ESTANHO E PLATINA: SÍNTESE E AVALIAÇÃO DE SUA ATIVIDADE
ANTIFÚNGICA, ACELERADORA DA VULCANIZAÇÃO DA BORRACHA
NATURAL E INTERAÇÕES COM O DNA**

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

APROVADA:

Carlos Roberto Bellato

Laércio Zambolim

Leila Léa Yuan Visconte

Mayura Marques Magalhães Rubinger
(Coorientadora)

Marcelo Ribeiro Leite de Oliveira
(Orientador)

Aos meus pais Maria Beatriz e Murilo,

A minha irmã Luiza

A Pamela

Dedico

“Somos apenas um punhado de átomos querendo saber mais sobre nós mesmos.”

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a minha família pelo apoio e carinho.

À Pamela pelo companheirismo, atenção e apoio incondicional neste percurso.

Aos professores Marcelo, Mayura e Márcio, pela orientação e por compartilharem seus conhecimentos.

Às professoras Leila e Regina por possibilitarem a realização dos experimentos de vulcanização.

Aos professores Laércio e Anésia por permitirem a realização dos ensaios biológicos.

Aos professores Carlos Bellato, Laércio Zambolim, Leila Léa e Mayura Rubinger por participarem da banca de defesa.

Aos amigos de Viçosa por fazer essa caminhada muito mais prazerosa.

Às amigas Jamille, Bárbara e Flora pelo auxílio nos experimentos.

Aos colegas do Laboratório de Química Inorgânica / Orgânica, Física Biológica, Laboratório de Proteção de Plantas e do Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano pela ajuda, apoio e momentos de alegria.

Aos funcionários do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais pela ajuda e atenção.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Programa de Pós-Graduação em Agroquímica por possibilitarem a realização deste trabalho.

Ao Conselho de Aperfeiçoamento de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de doutorado.

Enfim, a todos que de alguma forma contribuíram, meu sincero agradecimento.

BIOGRAFIA

Rodrigo Antunes e Castro, filho de Maria Beatriz Antunes de Castro e Murilo Machado de Castro, nasceu no dia 17 de junho de 1988 na cidade de Belo Horizonte em Minas Gerais.

Em maio de 2006 ingressou na Universidade Federal de Viçosa, onde obteve os títulos de Bacharel e Licenciado em Química em janeiro de 2011. Em fevereiro do mesmo ano, ingressou no Programa de pós-graduação em Agroquímica da Universidade Federal de Viçosa, no nível de Mestrado, obtendo seu título em fevereiro de 2013. Em março de 2013 iniciou o doutorado em Química Inorgânica no Programa de Pós-graduação em Agroquímica na Universidade Federal de Viçosa, submetendo-se a defesa em janeiro de 2018.

SUMÁRIO

RESUMO	ix
ABSTRACT	x
CAPÍTULO 1	1
INTRODUÇÃO GERAL	1
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	7
CAPÍTULO 2	10
ARTIGO 1 – PUBLICADO (APÊNDICE II)	10
ABSTRACT	10
1. INTRODUCTION	11
2. EXPERIMENTAL	12
2.1. Materials and methods	12
2.2. Syntheses	12
2.3. X-ray diffraction experiments	19
3. RESULTS AND DISCUSSION	21
4. CONCLUSION	30
5. REFERENCES	31
CAPÍTULO 3	34
ARTIGO 2	34
RESUMO	34
1. INTRODUÇÃO	35
2. PARTE EXPERIMENTAL	37
2.1. Materiais e métodos	37
2.2. Procedimento geral para a síntese dos compostos	39
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
3.1. Química	46
3.2. Vulcanização	49
4. CONCLUSÃO	53
5. REFERÊNCIAS	55

CAPÍTULO 4	60
ARTIGO 3.....	60
RESUMO	60
1. INTRODUÇÃO	61
2. PARTE EXPERIMENTAL	62
2.1. Materiais e métodos	62
2.2. Procedimento geral para síntese dos compostos	63
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	70
3.1. Química	70
3.2. Ensaios biológicos.....	74
4. CONCLUSÕES	79
5. REFERÊNCIAS.....	80
CAPÍTULO 5	84
ARTIGO 4.....	84
RESUMO	84
1. INTRODUÇÃO	84
2. PARTE EXPERIMENTAL	86
2.1. Materiais e métodos	86
2.2. Procedimento geral para a síntese dos compostos	87
2.3. Montagem da Pinça ótica	88
2.4. Preparo da amostra de λ -DNA	89
2.5. Preparo do porta-amostra	89
2.6. Experimento de estiramento de molécula única de DNA	90
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	92
3.1. Química	92
3.2. Avaliação do comprimento de contorno	94
3.3. Avaliação do comprimento de persistência.....	97
4. CONCLUSÃO	99
5. REFERÊNCIAS.....	100
CONCLUSÃO GERAL.....	107

APÊNDICE I.....	109
Espectros obtidos para os compostos sintetizados	109
APÊNDICE II	179

RESUMO

CASTRO, Rodrigo Antunes, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, janeiro de 2018. **Ditiocarbimatos e tritioarbimatos de níquel, zinco, estanho e platina: Síntese e avaliação de sua atividade antifúngica, aceleradora da vulcanização da borracha natural e interações com o DNA.** Orientador: Marcelo Ribeiro Leite de Oliveira. Coorientadores: Mayura Marques Magalhaes Rubinger e Márcio Santos Rocha.

Este trabalho descreve a síntese de complexos de zinco, níquel, estanho e platina com as seguintes fórmulas gerais: $(PPh_4)_2[Zn(RSO_2N=CS_3)_2]$, $(PPh_4)_2[Ni(RSO_2N=CS_2)(RSO_2N=CS_3)]$, $(PPh_4)_2[Sn(RSO_2N=CS_2)_3]$, $(PPh_4)_2[Sn(RSO_2N=CS_3)_3]$, $[Fe(phen)_3][Sn(RSO_2N=CS_2)_3]$, $K_2[Pt(RSO_2N=CS_2)_2]$, onde PPh_4 , é o cátion tetrafenilfosfônio, $[Fe(phen)_3]$ é o cátion tris(1,10-fenantrolina)ferro(II) e R, diversos grupos orgânicos: C_6H_5 , $2-CH_3C_6H_4$, $4-CH_3C_6H_4$, $4-FC_6H_4$, $4-ClC_6H_4$, $4-BrC_6H_4$ e $4-IC_6H_4$, CH_3 e CH_3CH_2 . Os compostos foram caracterizados por análises elementares e diversas técnicas espectroscópicas. Os ditiocarbimatos de estanho produzidos tiveram seus efeitos sobre a inibição do crescimento de colônias de *Botrytis cinerea* e *Rhizoctonia solani* estudados. Esses compostos foram mais ativos *in vitro* que o dimetilditiocarbamato de zinco, princípio ativo do fungicida comercial Ziram. Os ditiocarbimatos e tritioarbimatos de estanho contendo tetrafenilfosfônio como contraíon tiveram suas propriedades como aceleradores da vulcanização da borracha natural avaliadas e comparadas com a atividade de aceleradores comerciais. Foi verificado que os novos compostos são mais lentos que ditiocarbimatos aceleradores comerciais, mas são mais eficientes na formação de ligações cruzadas. A interação de ditiocarbimatos de platina com o DNA foi estudada. A variação do grupo R (CH_3 ou $4-FC_6H_4$) influenciou no tipo de interação com o DNA que foi apenas covalente no primeiro caso e covalente com intercalação no segundo. Esse trabalho demonstra a grande diversidade de aplicações de compostos contendo ditiocarbimatos e tritioarbimatos como ligantes.

ABSTRACT

CASTRO, Rodrigo Antunes, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, January, 2018. **Dithiocarbimates and tritiocarbimates of nickel, zinc, tin and platinum: Syntheses and evaluation of their antifungal activities, their action as accelerators of natural rubber vulcanization and interaction with DNA.** Advisor: Marcelo Ribeiro Leite de Oliveira. Co-advisors: Mayura Marques Magalhaes Rubinger and Márcio Santos Rocha.

This work describes the syntheses of zinc, nickel, tin and platinum complexes with the following general formulae: $(PPh_4)_2[Zn(RSO_2N=CS_3)_2]$, $(PPh_4)_2[Ni(RSO_2N=CS_2)(RSO_2N=CS_3)]$, $(PPh_4)_2[Sn(RSO_2N=CS_2)_3]$, $(PPh_4)_2[Sn(RSO_2N=CS_3)_3]$, $[Fe(phen)_3][Sn(RSO_2N=CS_2)_3]$ and $K_2[Pt(RSO_2N=CS_2)_2]$, where PPh_4 is the cation tetraphenylphosphonium, $[Fe(phen)_3]$ is the cation tris(1,10-phenanthroline)iron (II) and R are the organic groups: C_6H_5 , 2- $CH_3C_6H_4$, 4- $CH_3C_6H_4$, 4- FC_6H_4 , 4- ClC_6H_4 , 4- BrC_6H_4 e 4- IC_6H_4 , CH_3 e CH_3CH_2 . The compounds were characterized by elemental analyses and various spectroscopic techniques. The inhibition effects of the tin dithiocarbimates on the mycelial growth of *Botrytis cinerea* and *Rhizoctonia solani* was studied. These compounds were more active *in vitro* than zinc-dimethyldithiocarbamate, the active principal of the fungicide Ziram. Tetraphenylphosphonium salts of tin dithiocarbimates and tritiocarbimates had their properties as natural rubber vulcanization accelerators evaluated. It was discovered that the new compounds are slower than the dithiocarbamate commercial accelerators. However, they are more effective in producing cross-links. The interaction of platinum dithiocarbimates with the DNA was also studied. The variation of the R group (CH_3 or 4- FC_6H_4) influenced the type of interaction with the DNA, which was covalent in the first case and covalent with intercalation in the second. This work demonstrates the great diversity of applications of metal complexes with dithiocarbimates and tritiocarbimates ligands.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO GERAL

Desde a síntese do primeiro complexo com ditiocarbimatos, em 1965 Fig.1 (Fackler, 1965), muitas informações sobre as propriedades dessa classe de compostos vêm se acumulando.

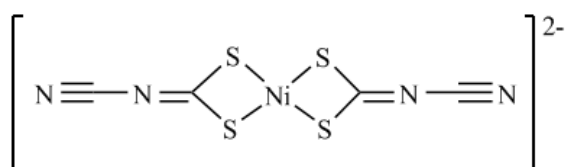


Figura 1. Primeiro complexo de ditiocarbimato descrito na literatura

Hoje são conhecidas algumas importantes aplicações de ditiocarbimatos envolvendo metais representativos (zinco e estanho, por exemplo), Figura 2, e de transição (níquel, por exemplo) que são eficientes fungicidas e aceleradores da vulcanização da borracha (Cunha, 2010; Cunha, 2012; Bottega 2016a)

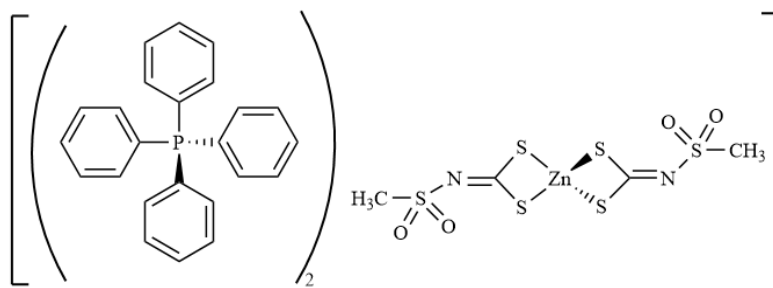


Figura 2. Ditiocarbimato de zinco descrito na literatura com atividade na vulcanização da borracha.

Contudo, apesar do desenvolvimento ocorrido nessas mais de cinco décadas, as informações sobre essas substâncias ainda são escassas, se comparadas com o que se conhece sobre os ditiocarbimatos, Figura 3, uma classe muito semelhante aos ditiocarbimatos. Isso pode estar relacionado ao fato de que os primeiros complexos com ditiocarbimatos foram descobertos há muito mais tempo, sintetizados pela primeira vez em 1907 (Hogarth, 2005).

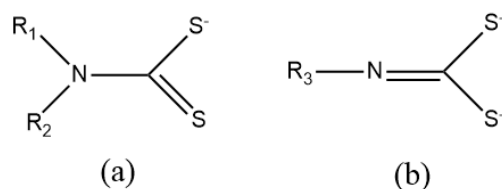


Figura 3: (a) Estrutura geral de um ditiocarbamato. (b) estrutura geral de um ditiocarbimato.

Ditiocarbamatos e seus derivados são muito empregados como agroquímicos. Fungicidas contendo zinco associado a ânions ditiocarbamato, em especial, etilenobisditiocarbamato, são largamente utilizados no campo e controlam uma grande variedade de doenças. São os princípios ativos de produtos de alto uso como o Mancozeb (Gullino, 2010).

Ditiocarbamatos de zinco também são utilizados em todo o mundo na vulcanização de borracha. São conhecidos como ultra-aceleradores devido às suas propriedades de vulcanização extremamente rápida (Nieuwenhuizen, 1997; Nieuwenhuizen, 1998; Nieuwenhuizen, 1999).

Os estudos de propriedades anti-fúngicas e da atividade aceleradora da vulcanização da borracha para os ditiocarbimatos são os principais temas deste trabalho.

Com respeito à aceleração da vulcanização da borracha, até o momento só foram estudados ditiocarbimatos de níquel, de zinco e de estanho. Observou-se que os ditiocarbimatos de níquel são menos ativos que os análogos de zinco (Cunha, 2010; Cunha, 2012; Bottega 2016a). Uma hipótese para isso é o fato de os complexos quadráticos de níquel serem mais inertes que os complexos tetraédricos de zinco.

O mecanismo mais aceito para a atividade como aceleradores de vulcanização da borracha dos ditiocarbamatos é a formação de politiocarbamatos na presença de enxofre elementar, com posterior doação de átomos de enxofre para a formação de pontes sulfídicas na matriz polimérica (Nieuwenhuizen, 1997). Se o mesmo mecanismo ocorrer com os ditiocarbimatos, a labilidade dos complexos de zinco deve ser um fator importante para aceleração da vulcanização. Uma das maneiras de averiguar essa hipótese é estudar a reatividade desses complexos frente enxofre elementar.

Já existem alguns trabalhos nesse sentido, relatando que complexos de níquel não reagem com enxofre e que ocorre a adição de átomos de enxofre ao grupo ditiocarbimato nos complexos de zinco, formando tritiocarbimatos (Castro, 2013; Garcia, 2013). Mas são inconclusivos, porque não foram esgotadas todas as condições de síntese. Assim, um dos objetivos deste trabalho foi aprofundar esses estudos

repetindo reações já descritas na literatura com ditiocarbimatos e tritiocarbimatos de zinco, Figura 4, propor novas condições de reação para os complexos de níquel, além de promover tentativas de reações com ditiocarbimatos de estanho e os outros metais do grupo do níquel na tabela periódica.

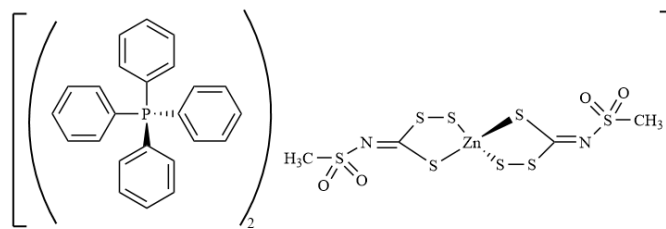


Figura 4: Tritiocarbimato de zinco descrito na literatura (Oliveira, 2007).

Neste trabalho pôde ser observado que, em determinadas condições, os complexos de níquel também reagem com enxofre elementar, embora mais lentamente que os complexos de zinco. Esses resultados foram publicados recentemente (Castro, 2017). Também foi verificado que os ditiocarbimatos de platina e de paládio não reagem nas mesmas condições, indicando que são ainda mais inertes.

A literatura também reporta essa atividade aceleradora de vulcanização da borracha para ditiocarbimatos de organoestanho (complexos de estanho contendo ao menos uma ligação Sn-C) Figura 5a (Bottega, 2016a). Mas ainda não foram feitos estudos com complexos análogos de estanho sem a ligação Sn-C, Figura 6a.

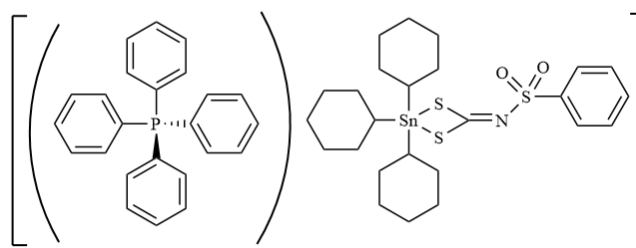


Figura 5: Ditiocarbimato de estanho com atividade aceleradora da vulcanização da borracha.

Neste trabalho, verificou-se que as reações de ditiocarbimatos de estanho com enxofre apresentam um comportamento semelhante aos dos complexos com zinco (uma reação rápida), indicando que poderiam ser bons aceleradores da vulcanização da borracha. Portanto, além do estudo da reatividade com enxofre, foram feitos testes de

atividade aceleradora de vulcanização da borracha, tanto com ditiocarbimatos de estanho quanto com os tritio carbimatos, produtos das reações dos ditiocarbimatos com enxofre (Fig. 6). Uma proposta de artigo sobre os resultados obtidos com ditiocarbimatos e tritio carbimatos de estanho será apresentada ao longo deste trabalho.

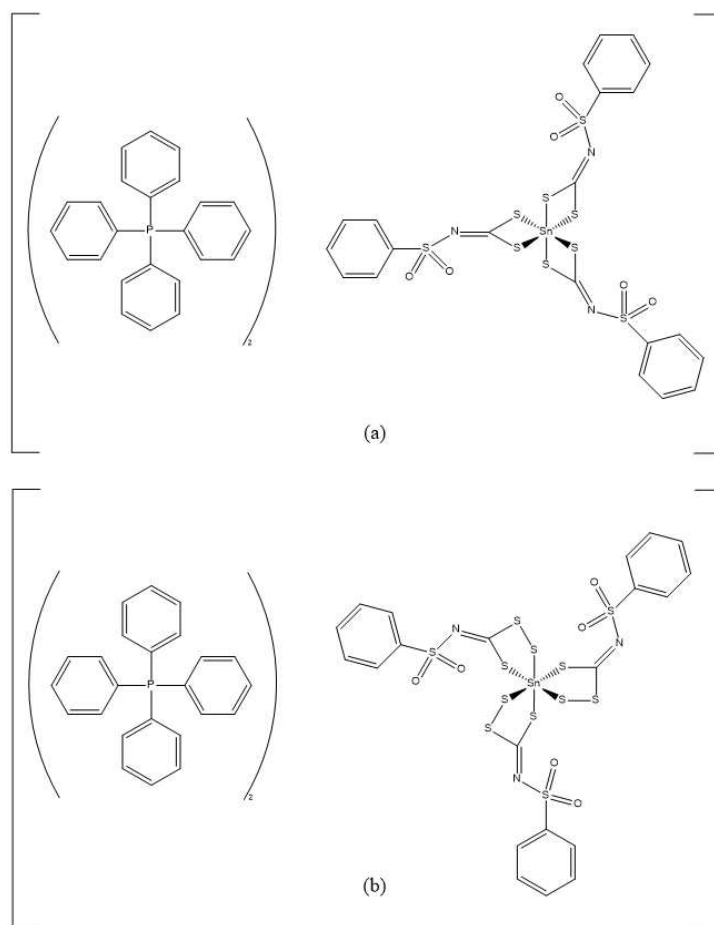


Figura 6: (a) Ditiocarbimato de estanho (b) Tritio carbimato de estanho

Assim como os ditiocarbimatos de zinco, compostos de estanho, especialmente organoestânicos têm sido utilizado como fungicidas. Este é o caso do hidróxido de trifenilestanho e do acetato de trifenilestanho, Figura 7 (Barbiéri, 2006; Mahanty, 2017).

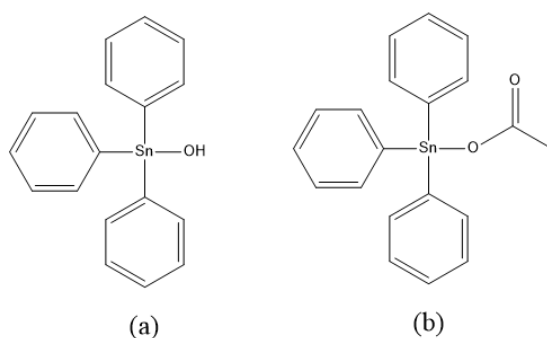


Figura 7: (a) hidróxido de trifenilestanho (b) acetato de trifenilestanho

Também os ditiocarbimatos de organoestânicos apresentam essa atividade (Bottega, 2016b). Entretanto, não existem trabalhos sobre essa propriedade envolvendo ditiocarbimatos de estanho sem a presença da ligação Sn-C. Assim, outro objetivo deste trabalho foi avaliar a ação antifúngica dessa classe de substâncias. Para isso, foi estudada a influência dos grupos ligados ao ditiocarbimato bem como dos cátions utilizados para isolar o complexo de estanho. Este trabalho será apresentado como proposta de artigo.

Foram escolhidos dois fungos para o estudo: *Botrytis cinerea* e *Rhizoctonia solani*. O fungo *B. cinerea* é responsável pela doença conhecida como mofo cinzento e infecta os mais diversos cultivares, nos períodos de cultivo, armazenamento e transporte, sendo um importante patógeno, causando anualmente milhares de dólares de perdas (Elad, 2007). *R. solani* ataca as plantas majoritariamente em seus estágios iniciais de desenvolvimento ainda no solo, principalmente suas raízes e sementes embora também possa atacar caules, galhos, folhas e vagens (Parmeter, 1970; Sneh, 1996).

Uma área de pesquisa ainda pouco explorada é a atividade de ditiocarbimatos como antitumorais. Complexos de platina e paládio com bis ditiocarbimatos apresentam uma pequena atividade (Hogarth, 2005). Mas ainda não há estudos sobre essa atividade com ditiocarbimatos. Durante a execução deste projeto, surgiu a oportunidade de interação com o Laboratório de Física Biológica do departamento de física da UFV. Assim, alguns complexos de platina foram selecionados para estudos de sua interação com DNA utilizando-se a técnica de estiramento de molécula única em uma pinça ótica. Uma proposta de artigo sobre esses resultados será apresentada ao longo deste trabalho.

Portanto esse trabalho trata de diversos aspectos da química de ditiocarbimatos de metais de transição (níquel e platina) e metais representativos (zinco e estanho), especialmente reações que envolva a formação de tritiocarbimatos. Além disso, avalia a possível aplicação dessas classes de substâncias como aceleradores da vulcanização da borracha, fungicidas, bem como sua interação com DNA.

O trabalho será apresentado em forma de artigo e propostas de artigos, segundo o esquema descrito a seguir.

Artigo 1 (publicado): Trata da comparação das reatividades de ditiocarbimatos de zinco e níquel com enxofre e da descrição de novos complexos heteroléticos de níquel contendo ânions ditiocarbimato e tritiocarbimato.

Artigo 2: Síntese, caracterização e atividade aceleradora da vulcanização da borracha de complexos de estanho com ditio e tritiocarbimatos

Artigo 3: Síntese, caracterização e estudo da atividade fungicida de sais de ditiocarbimatos de estanho com os cátions tetrafenilfosfônio e tris(1,10-fenantrolina)ferro(II).

Artigo 4: Síntese, caracterização e estudo das propriedades mecânicas da interação DNA-ditiocarbimatos de platina por estiramentos de molécula única.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Barbiéri, R. S.; Lima, E. P.; Silva, S. F.; Dias, A. K. C.; Cardoso, M. G.; Terra, V. R.; Síntese e caracterização de um novo composto obtido pela reação entre hidreto de trifenilestanho e ácido (\pm)-mandélico e avaliação de seu potencial biocida sobre o fungo *Fusarium oxysporum* SP.Cubense. *Ciência e Agrotecnologia*, v. 30, p. 467-473, 2006.

Bottega, F. C.; Oliveira, M. R. L.; Sérvulo, V. Pio; Visconte, L. L. Y.; Ardisson, J. D.; Rubinger, M. M. M. Syntheses and characterization of novel organometallic tin(IV) complexes with dithiocarbimato and their action as accelerators in the nitrile rubber vulcanization. *Química Nova*, v. 39, p. 801-801-806, 2016a.

Bottega, F. C. , Oliveira, M. R. L. , Rubinger, M. M. M. , Bellato, C. R. , Ardisson, J. D. , Zambolim, Laércio . Sais de tetrafenilfosfônio e tris(1,10-fenantrolina)ferro(II) de complexos aniônicos de dibutilestanho(II) com ditiocarbimatos: síntese, caracterização e atividade antifúngica. *Química Nova*, v. 39, p. 554-560, 2016b.

Castro, R.A.; Síntese, caracterização, atividade antifúngica e antibacteriana de complexos de zinco (II) e níquel (II) contendo ligantes ditiocarbimato e tritiocarbimato. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, 181p, 2013.

Castro, R. A.; Oliveira, M. R. L.; Janczak, J.; Rubinger, M. M. M.; Syntheses and characterization of novel heteroleptic nickel complexes with dithiocarbimato and trithiocarbimato. *Inorganica Chimica Acta*, v. 462, p. 195-203, 2017.

Cunha, L. M. G.; Rubinger, M. M. M.; Sabino J. R.; Visconte, L. L. Y.; Oliveira, M. R. L. Syntheses, crystal structure and spectroscopic characterization of bis(dithiocarbimato)-nickel(II)-complexes: A new class of vulcanization accelerators. *Polyhedron*, v. 29, p. 2278-2282, 2010.

Cunha, L. M. G.; Rubinger, M. M. M.; Oliveira, M. R. L.; Tavares, E. C.; Sabino J. R.; Pacheco, E. B. A. V.; Visconte, L. L. Y. Syntheses, crystal structure and spectroscopic characterization of bis(dithiocarbimato)zinc(II) complexes: A new class of vulcanization accelerators. *Inorganica Chimica Acta*, v. 383, p. 194-198, 2012.

Elad Y., Williamson, B.; Tudzynski, P.; Delen, N. Botrytis: Biology, pathology and control, Springer, The Netherlands, 403p, 2007.

Fackler, J.P.; Coucouvanis, D.; Anionic complexes of dithiocarboxylates. Chemical Communications, v. 21, p. 556–557, 1965.

Garcia, C. V.; Complexos de metais de transição com ligantes ditio e tritio carbimatos: síntese, atividades antifúngica e aceleradora da vulcanização da borracha natural. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, 177p, 2013.

Gullino, M. L.; Tinivella, F.; Garibaldi, A.; Kemmitte, G. M.; Bacci, Sheppard, B.; Mancozeb: past, present and future. Plant Disease, v. 94, p. 1076-1087, 2010.

Hogarth, G. Transition Metal Dithiocarbamates:1978-2003 In: Karlin, K. D. Progress in Inorganic Chemistry, New York: John Wiley & Sons, 490p , 2005.

Mahanty, S.; Raghav, D.; Rathinasamy K.; In vitro evaluation of the cytotoxic and bactericidal mechanism of the commonly used pesticide triphenyltin hydroxide. Chemosphere, v. 183, p. 339-352, 2017.

Nieuwenhuizen, P. J.; Reedijk, J.; van Duin, M.; McGill, W. J Thiuram- and dithiocarbamate-accelerated sulfur vulcanization from the chemist's perspective; Methods, materials and mechanisms reviewed. Rubber Chemistry and Technology, v. 70, p. 368-429, 1997.

Nieuwenhuizen, P. J.; Ehlers, A. W.; Hofstraat, J. H.; Janse, S. R.; Nielen, M. W. F.; Reedijk, J.; Baerends, E. J. The first theoretical and experimental proof of polythiocarbamatezinc(II) complexes, catalysts for sulfur vulcanization. Chemistry - A European Journal, v. 4, p. 1816-1821, 1998.

Nieuwenhuizen, P. J.; Ehlers, A.; Haasnoot, J. G.; Janse, S. R.; Reedijk, J.; Baerends, E. J. Mechanism of zinc(II) dithiocarbamate accelerated vulcanization uncovered:

theoretical and experimental evidence. *Journal of American Chemistry Society*, v. 121, p. 163-168, 1999.

Oliveira, M. R. L.; Perpetuo, G. J.; Janczak, J.; Rubinger, M. M. M. Synthesis, structural and spectroscopic characterization of novel zinc(II) complexes with *N*-methylsulfonyldithiocarbimato and *N*-methylsulfonyltrithiocarbimato ligands. *Polyhedron*, v. 26, p. 163-168, 2007.

Parmeter, J. R. *Rhizoctonia Solani*, biology and pathology. London, UK: University of California, 255p. 1970.

Sneh, B.; Jabaji-Hare, S.; Neate, S.; Dijst, G. *Rhizoctonia species: Taxonomy, molecular biology, ecology, pathology, and control*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 578 p. 1996.

CAPÍTULO 2

ARTIGO 1 – PUBLICADO (APÊNDICE II)

Syntheses and characterization of novel heteroleptic nickel complexes with dithiocarbimates and trithiocarbimates

Rodrigo A. Castro^a, Marcelo R. L. Oliveira^{a*}, Jan Janczak^b, Mayura M. M. Rubinger^a

^a Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa MG, CEP 36570-900, Brazil.

^bInstitute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Science, P.O.Box 1410, 50-950 Wrocław, Poland.

ABSTRACT

The potassium *N*-R-sulfonyldithiocarbimates, $K_2(RSO_2N=CS_2)$ [$R = CH_3$ (**1a**), CH_3CH_2 (**1b**), C_6H_5 (**1c**), 2- $CH_3C_6H_4$ (**1d**) and 4- $CH_3C_6H_4$ (**1e**)], reacted with nickel sulfate or zinc acetate to yield complex anions which were isolated as their tetraphenylphosphonium salts with the formulae $(PPh_4)_2[M(RSO_2N=CS_2)_2]$, where $M = Ni$ (**2a-2e**) and $M = Zn$ (**3a-3e**). The compounds **3a-3e** readily react with sulfur in dimethylformamide producing bis(trithiocarbimato)-zinc complexes (**4a-4e**) with the formula $(PPh_4)_2[Zn(RSO_2N=CS_3)_2]$. Mixed nickel complexes (**5a-5e**), $(PPh_4)_2[Ni(RSO_2N=CS_2)(RSO_2N=CS_3)]$, were obtained from the zinc compounds **4a-4e** by reaction with nickel sulfate in dimethylsulfoxide. The complexes **5a-5e** are the first examples of *N*-R-sulfonyldithiocarbimate and *N*-R-sulfonyltrithiocarbimate heteroleptic nickel complexes. The structures of **5a** and **5e** were determined by X-ray crystallography. Both compounds crystallize in the centrosymmetric space group of the triclinic system. The Ni^{2+} cation is *S,S*-chelated by one dithio- and one trithiocarbimate ligands, forming distorted square-planar configurations. The square planar geometry around the nickel atom was confirmed for compounds **5a-5e** by electronic, vibrational and nuclear magnetic resonance spectroscopies. High-resolution mass spectrometry and elemental analyses confirmed the molecular formulae.

Keywords: Dithiocarbimates, trithiocarbimates, zinc complexes, nickel complexes.

1. INTRODUCTION

The first metal(II) complexes with *N*-R-sulfonyldithiocarbimates, $(\text{PPh}_4)_2[\text{Ni}(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ and $4\text{-ClC}_6\text{H}_4$), were reported in 1989 (Hummel, 1989). Since then, other metal complexes, including Zn(II), with *N*-R-sulfonyldithiocarbimates have been described (Perpétuo, 2003). Tetraphenylphosphonium salts of bis(*N*-R-sulfonyldithiocarbimato)zincate(II) dianionic complexes and their nickel analogs were shown to be good accelerators for the vulcanization of the natural rubber, the zinc(II) complexes being more active than the nickel(II) complexes (Cunha, 2010; Cunha, 2012).

Trithiocarbamato-zinc(II) complexes are inferred to be important intermediates when dithiocarbamates are used in the rubber vulcanization. It has been suggested that they are formed when the zinc complex incorporate extra sulfur atoms from the vulcanization mixture into the dithiocarbamate ring (Nieuwenhuizen, 1997; Nieuwenhuizen, 1998). Although examples of such species have not yet been reported, the analogous bis(*N*-R-sulfonyltrithiocarbimato)zincate(II) complexes have been prepared by the reaction of the corresponding bis(*N*-R-sulfonyldithiocarbimato)zincate(II) with sulfur, being isolated as tetraphenylphosphonium or tetrabutylammonium salts (Tavares, 2012).

In view to obtain sulfur rich nickel analogues, we attempted to prepare bis(*N*-R-sulfonyltrithiocarbimato)nickelate(II) complexes by two different routes: the direct reaction of the parent nickel *N*-R-sulfonyldithiocarbimates with sulfur and the metathetical reaction between zinc *N*-R-sulfonyltrithiocarbimates and nickel(II) cations. In both cases, heteroleptic nickel complexes with one *N*-R-sulfonyldithiocarbimate and one *N*-R-sulfonyltrithiocarbimate ligands were obtained instead of the bis(*N*-R-sulfonyltrithiocarbimato)-nickel complexes.

Thus, here we describe the synthesis of five heteroleptic nickel(II) complexes with the general formulae $(\text{PPh}_4)_2[\text{Ni}(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_3)]$, where $\text{R} = \text{CH}_3$ (**5a**), CH_3CH_2 (**5b**), C_6H_5 (**5c**), $2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ (**5d**) and $4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ (**5e**). The novel compounds were characterized by electronic, vibrational and nuclear magnetic resonance spectroscopies, high-resolution mass spectrometry, and by elemental analyses. The structures of two of these complexes (**5a** and **5e**) were determined by X-ray diffraction.

2. EXPERIMENTAL

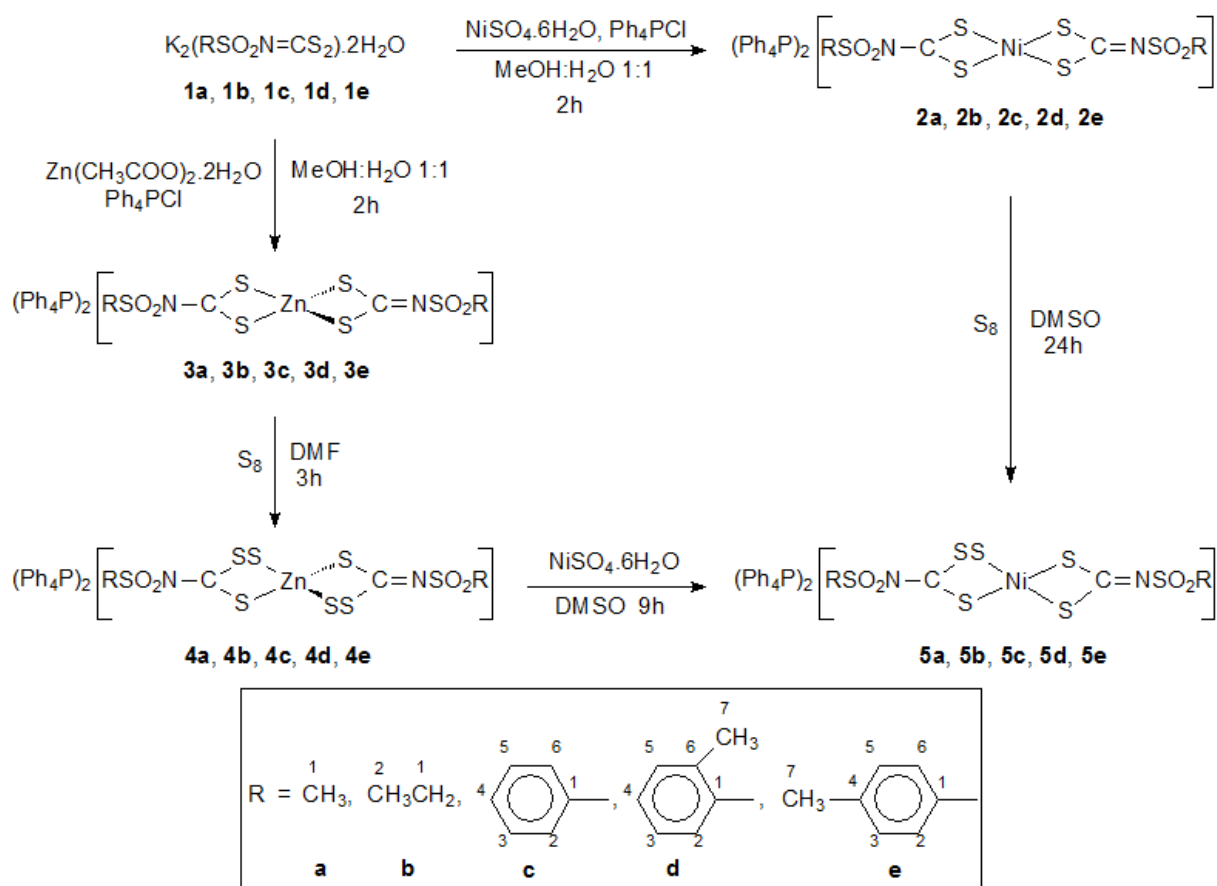
2.1. Materials and methods

Sulfur, potassium hydroxide, concentrated ammonia solution, carbon disulfide and the solvents dimethylformamide (DMF), dimethyl sulfoxide (DMSO), ethanol, diethyl ether, ethyl acetate and methanol were purchased from Vetec and were used as supplied. DMSO-D₆ was purchased from the Cambridge Isotope Laboratories.

Benzenesulfonamide, methanesulfonamide, 4-methylbenzenesulfonamide, 2-methylbenzenesulfonamide, ethanesulfonyl chloride, tetraphenylphosphonium chloride, zinc acetate dihydrate, and nickel sulfate hexahydrate were purchased from Aldrich. The ethanesulfonamide was prepared from ethanesulfonyl chloride in reaction with a concentrated ammonia solution, according to the methodology applied for the syntheses of sulfonamides (Vogel, 1996). The potassium *N*-*R*-sulfonyldithiocarbimides dihydrate were prepared from the parent sulfonamides in reaction with carbon disulfide and potassium hydroxide in DMF, according to the methodology described in the literature (Hummel, 1989). The UV-Vis spectra were recorded with a Varian Cary 50 spectrometer in acetonitrile. The IR spectra were recorded with a Perkin-Elmer 1000 FT-IR spectrophotometer using CsI pellets. The NMR spectra were recorded with a Varian-300 spectrophotometer in DMSO-D₆ with TMS as internal standard. High resolution mass spectra (HRMS) were recorded on a Shimadzu LCMS-IT-TOF mass spectrometer. Analyses for C, H, N and S were obtained from a Perkin-Elmer 2400 CHN elemental analyzer. Nickel was analyzed by atomic absorption with a Hitachi Z-8200 Atomic Absorption Spectrophotometer. Uncorrected melting points were measured with a Microquímica MQAPF-302 melting point apparatus.

2.2. Syntheses

The compounds were prepared as shown in Scheme 1. The spectra (NMR and IR) of all the new compounds present the expected signals of the tetraphenylphosphonium cation. Thus, these signals were omitted from the NMR data listed below.



Scheme 1 – Syntheses and numbering for the NMR assignments

Bis(N-R-sulfonyldithiocarbimato)nickelate(II) complexes (2a-2e) and bis(N-R-sulfonyldithiocarbimato)zincate(II) complexes (3a-3e)

The compounds **2a**, **2b**, **3a-3c** and **3e** were prepared as described in the literature (Perpétuo, 2003; Cunha, 2010; Cunha, 2013), and the new compounds **2c-2e** and **3d** were synthesized using the same methodology. Nickel(II) sulfate hexahydrate or zinc(II) acetate dihydrate (7.5 mmol) and tetraphenylphosphonium chloride (15.0 mmol) were added to a solution of the appropriate potassium *N-R*-sulfonyldithiocarbamate (15.0 mmol) in 1:1 methanol:water (50 mL). The mixture was stirred at room temperature for two hours and the green solid (Ni-complexes) or white solid (Zn-complexes) obtained was filtered, washed with distilled water and dried under reduced pressure for one day, yielding $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{M}(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$ (M = Ni or Zn) (ca. 90%, based on nickel(II)/zinc(II) salts). The data obtained for compound **2a**, **2b**, **3a-3c** and **3e** are in accordance with the literature (Perpétuo, 2003; Cunha, 2010; Cunha, 2013) and the new compounds **2c-2e** and **3d** data are as follows.

Tetraphenylphosphonium bis(N-phenylsulfonyldithiocarbimato)nickelate(II) (2c):

Anal. Calcd. for $C_{62}H_{50}N_2O_4P_2S_6Ni$: C, 62.05; H, 4.20; N, 2.33; S, 16.03. Found: C, 61.27; H, 4.12; N, 2.37; S, 16.03%. Mp ($^{\circ}C$): 212.1 – 213.4. IR (selected bands) (cm^{-1}): 1439, 1386, 1372, 1280, 1141, 1108, 1083, 946, 389. 1H NMR (300 MHz, DMSO-D6) (δ): 7.95-7.44 (m, aromatic hydrogens). ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO-D6) (δ): 210.48 (CN), 143.99 (C1), 131.87 (C4), 128.77 (C3, C5), 127.54 (C2, C6). HRMS (ESI) m/z : Found (Calc. for $[C_{14}H_{10}N_2NiO_4S_6]^{2-}/2$) 259.9137 (259.9159).

Tetraphenylphosphonium bis(N-2-methylphenylsulfonyldithiocarbimato)nickelate(II) (2d):

Anal. Calcd. for $C_{64}H_{54}N_2O_4P_2S_6Ni$: C, 62.59; H, 4.43; N, 2.28; S, 15.66. Found: C, 63.12; H, 4.42; N, 2.28; S, 15.44%. Mp ($^{\circ}C$): 197.8 – 198.8. IR (selected bands) (cm^{-1}): 1437, 1389, 1379, 1280, 1147, 1124, 1108, 943, 392. 1H NMR (300 MHz, DMSO-D6) (δ): 7.38 – 7.17 (m, 8H), 2.45 (s, 6H). ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO-D6) (δ): 209.65 (CN), 142.68 (C1), 137.10 (C2), 131.98 (C3), 131.83 (C4), 129.04 (C5), 125.75 (C6), 20.77 (C7). HRMS (ESI) m/z : Found (Calc. for $[C_{16}H_{14}N_2NiO_4S_6]^{2-}/2$) 273.9364 (273.9315).

Tetraphenylphosphonium bis(N-4-methylphenylsulfonyldithiocarbimato)nickelate(II) (2e):

Anal. Calcd. for $C_{64}H_{54}N_2O_4P_2S_6Ni$: C, 62.59; H, 4.43; N, 2.28; S, 15.66. Found: C, 62.56; H, 4.48; N, 2.27; S, 15.36%. Mp ($^{\circ}C$): 200.7 – 201.4. IR (selected bands) (cm^{-1}): 1437, 1399, 1389, 1278, 1140, 1110, 1082, 940, 382. 1H NMR (300 MHz, DMSO-D6) (δ): 7.58- 7.23 (m, 8H), 2.31 (s, 6H). ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO-D6) (δ): 210.06 (CN), 141.83 (C1), 141.16 (C4), 129.20 (C3, C5), 127.68 (C2, C6), 21.66 (C7). HRMS (ESI) m/z : Found (Calc. for $[C_{16}H_{14}N_2NiO_4S_6]^{2-}/2$) 273.9366 (273.9315).

Tetraphenylphosphonium bis(N-2-methylphenylsulfonyldithiocarbimato)zincate(II) (**3d**):

Anal. Calcd. for $C_{64}H_{54}N_2O_4P_2S_6Zn$: C, 62.25; H, 4.41; N, 2.27; S, 15.58. Found: C, 63.20; H, 4.36; N, 2.33; S, 15.53%. Mp ($^{\circ}C$): 175.9 – 176.2. IR (selected bands) (cm^{-1}): 1437, 1362, 1282, 1149, 1127, 1107, 943, 341, 322. 1H NMR (300 MHz, DMSO- D_6) (δ): 7.35 – 7.17 (m, 8H), 2.46 (s, 6H). ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO- D_6) (δ): 206.05 (CN), 142.07 (C1), 137.10 (C2), 131.99 (C3), 131.68 (C4), 129.48 (C5); 125.59 (C6), 20.85 (C7). HRMS (ESI) m/z : Found (Calc. for $[C_{16}H_{14}N_2ZnO_4S_6]^{2-}/2$) 276.9270 (276.9284).

Bis(N-R-sulfonyltrithiocarbimato)zincate(II) complexes (4a-4e)

The compounds **4a-4e** were synthesized using a variation of the methodology reported for the synthesis of **4a** and **4e** (Tavares, 2012). The appropriate tetraphenylphosphonium bis(*N*-R- sulfonyldithiocarbimato)zincate(II) (**3a-3e**, 10 mmol) was dissolved in DMF (45 mL). Sulfur (2.75 mmol) was added to the solution. The reaction mixture was stirred for 3 h and filtered. Water (80 mL) was added to the filtrate and the yellow solid thus obtained was filtered, washed with water, ethanol and diethyl ether, and dried under reduced pressure for one day, yielding $(Ph_4P)_2[Zn(RSO_2N=CS_3)_2]$ (ca 90% based on the $(Ph_4P)_2[Zn(RSO_2N=CS_2)_2]$). The data obtained for compound **4a** and **4e** are in accordance with the literature (Tavares, 2012) and the new compounds **4b-4d** data are as follows.

Tetraphenylphosphonium bis(N-ethylsulfonyltrithiocarbimato)zincate(II) (**4b**):

Anal. Calcd. for $C_{54}H_{50}N_2O_4P_2S_8Zn$: C, 55.21; H, 4.29; N, 2.38; S, 21.83. Found: C, 55.26; H, 4.23; N, 2.29; S, 21.23%. Mp ($^{\circ}C$): 77.1 – 78.3. IR (selected bands) (cm^{-1}): 1439, 1388, 1316, 1290, 1267, 1189, 986, 934, 331, 280. 1H NMR (300 MHz, DMSO- D_6) (δ): 3.40 (s, 4H); 1.09 (s, 6H). ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO- D_6) (δ): 206.10 (CN), 65.61 (C1), 15.87 (C2). HRMS (ESI) m/z : Found (Calc. for

$[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_8\text{Zn}]^{2-}/2)$ 246.8896 (246.8848).

Tetraphenylphosphonium bis(N-phenylsulfonyltrithiocarbimato)zincate(II) (**4c**):

Anal. Calcd. for $\text{C}_{62}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_8\text{Zn}$: C, 58.59; H, 3.97; N, 2.20; S, 20.18. Found: C, 58.57; H, 3.95; N, 2.19; S, 19.65%. Mp (°C): 76.4 – 77.3. IR (selected bands) (cm^{-1}): 1440, 1373, 1309, 1285, 1145, 1109, 1085, 985, 940, 338, 319. ^1H NMR (300 MHz, DMSO- D_6) (δ): 7.57 – 7.36 (m, 10H). ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO- D_6) (δ): 207.96 (CN), 142 (C1) 132.12 (C4), 128.92 (C3, C5); 128.00 (C2, C6). HRMS (ESI) m/z : Found (Calc. for $[\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_8\text{Zn}]^{2-}/2)$ 294.8822 (294.8848).

Tetraphenylphosphonium bis(N-2-methylphenylsulfonyltrithiocarbimato)zincate(II) (**4d**):

Anal Calcd. for $\text{C}_{64}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_8\text{Zn}$: C, 59.18; H, 4.19; N, 2.16; S, 19.75. Found: C, 60.55; H, 4.17; N, 2.18; S, 19.41%. Mp (°C): 85.7 – 86.9. IR (selected bands) (cm^{-1}): 1439, 1373, 1282, 1147, 1125, 1109, 938, 325. ^1H NMR (300 MHz, DMSO- D_6) (δ): 7.36 – 7.22 (m, 8H), 2.42 (s, 5H). ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO- D_6) (δ): 207.41 (CN), 141.47 (C1), 137.07 (C2), 132.17 (C3), 132.09 (C4), 129.87 (C5), 125.90 (C6), 20.78 (C7). HRMS (ESI) m/z : Found (Calc. for $[\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_8\text{Zn}]^{2-}/2)$ 308.9027 (308.9005).

(N-R-sulfonyldithiocarbimato)(N-R-sulfonyltrithiocarbimato)nickelate(II) complexes

The novel sulfur rich nickel(II) compounds **5a-5e** were first obtained using the same methodology described above for the preparation of the bis(*N-R*-sulfonyltrithiocarbimate) zinc(II) by the direct reaction of **2a-2e** with sulfur, in DMF. Nevertheless, the reactions required longer times (24 h), and in some cases (**5a**, **5c**, **5d**), small amounts of the starting materials were still observed in the ^{13}C NMR spectra of the products.

The compounds **5a-5e** were prepared and isolated in high purity, using the following methodology: The appropriate tetraphenylphosphonium bis(*N-R*-sulfonyltrithiocarbimato)zincate(II) (**4a-4e**) (10 mmol) was dissolved in DMSO

(30 mL). Nickel sulfate hexahydrate (11.5 mmol) was added to the solution. The reaction mixture was stirred for 9 h at room temperature and filtered producing a small amount of a yellowish solid. Water (60 mL) was added to the filtrate. The greenish yellow solid formed was filtered, washed with distilled water, ethanol and diethyl ether and dried under reduced pressure for one day, yielding $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Ni}(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_3)]$ (ca 90% based on the $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Zn}(\text{N}-\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_3)_2]$). Suitable crystals for X-ray structure analyses were obtained after slow evaporation of the solutions of the compounds **5a** and **5e** (R = CH_3 and $4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$, respectively) in methanol/water 4:1.

Tetraphenylphosphonium *(N-methylsulfonyldithiocarbimato)(N-methylsulfonyltrithiocarbimato)nickelate(II)* (**5a**):

Calcd. for $\text{C}_{52}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_7\text{Ni}$: C, 56.37; H, 4.18; N, 2.53; S, 20.25; Ni, 5.30. Found: C, 56.22; H, 4.15; N, 2.52; S, 20.24; Ni, 4.99%. Mp (°C): 186.9–188.8. UV–Vis [λ (nm), ϵ ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)]: 197 (211236), 229 (83804), 325 (31711), 387 (7759), 601 (73). IR (selected bands) (cm^{-1}): 1437, 1424, 1382, 1357, 1310, 1288, 1259, 1126, 1108, 950 (broad), 384. ^1H NMR (300 MHz, DMSO- D_6) (δ): 2.81 – 2.78 (m, 6H). ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO- D_6) (δ): 216.85 and 205.19 (CN), 41.20 (C1). HRMS (ESI) m/z : Found (Calc. for $[\text{C}_4\text{H}_6\text{NiN}_2\text{O}_4\text{S}_7]^{2-}/2$): 213.8906 (213.8863).

Tetraphenylphosphonium *(N-ethylsulfonyldithiocarbimato)(N-ethylsulfonyltrithiocarbimato)nickelate(II)* (**5b**):

Calcd. for $\text{C}_{54}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_7\text{Ni}$: C, 57.09; H, 4.44; N, 2.47; S, 19.75; Ni, 5.17. Found: C, 56.32; H, 4.27; N, 2.44; S, 19.62; Ni, 5.18%. Mp (°C): 181.6–182.9. UV–Vis [λ (nm), ϵ ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)]: 197 (212623), 228 (85136), 326 (32448), 387 (8067), 602 (73). IR (selected bands) (cm^{-1}): 1436 (broad), 1373 (broad), 1290, 1265, 1109, 944 (broad), 387. ^1H NMR (300 MHz, DMSO- D_6) (δ): 2.92 (s, 4H); 1.07 (s, 6H). ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO- D_6) (δ): 216.59 and 204.88 (CN), 47.32 and 46.26 (C1), 8.94 and 8.82 (C2). HRMS (ESI) m/z : Found (Calc. for $[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NiN}_2\text{O}_4\text{S}_7]^{2-}/2$): 227.9075 (227.9020).

Tetraphenylphosphonium (N-phenylsulfonyldithiocarbimato)(N-phenylsulfonyltrithiocarbimato)nickelate(II) (**5c**):

Anal Calcd. for $C_{62}H_{50}N_2O_4P_2S_7Ni$: C, 60.44; H, 4.09; N, 2.27; S, 18.21; Ni, 4.76; Found: C, 60.48; H, 4.02; N, 2.16; S, 18.53; Ni, 4.66%. Mp ($^{\circ}C$): 199.8–200.3. UV–Vis [λ (nm), ϵ ($L\ mol^{-1}\ cm^{-1}$)]: 199 (199413), 225 (83593), 328 (31558), 399 (9058), 598 (91). IR (selected bands) (cm^{-1}): 1440 (broad), 1364 (broad), 1294, 1283, 1141, 1110, 1084, 945, 923, 386, 315. 1H NMR (300 MHz, DMSO-D6) (δ): 7.95–7.47 (m, 10H). ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO-D6) (δ): 217.39 and 206.75 (CN), 143.75 and 143.08 (C1), 132.09 and 131.92 (C4), 128.96 (C3, C5), 127.43 and 127.40 (C2, C6). HRMS (ESI) m/z : Found (Calc. for $[C_{14}H_{10}NiN_2O_4S_7]^{2-}/2$): 275.9072 (275.9020).

Tetraphenylphosphonium (N-2-methylphenylsulfonyldithiocarbimato)(N-2-phenylsulfonyltrithiocarbimato)nickelate(II) (**5d**):

Anal Calcd. for $C_{64}H_{54}N_2O_4P_2S_7Ni$: C, 61.00; H, 4.32; N, 2.22; S, 17.81; Ni, 4.66. Found: C, 60.69; H, 4.33; N, 2.14; S, 17.35; Ni, 4.59%. Mp ($^{\circ}C$): 171.2 – 172.3. UV–Vis [λ (nm), ϵ ($L\ mol^{-1}\ cm^{-1}$)]: 197 (228962), 227 (82560), 328 (31428), 398 (8718), 599 (84). IR (selected bands) (cm^{-1}): 1437, 1417, 1370, 1280, 1146, 1122, 1109, 942 (broad), 387, 304. 1H NMR (300 MHz, DMSO-D6) (δ): 7.35 – 7.23 (m, 8H); 2.06 (s, 6H). ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO-D6) (δ): 217.45 and 206.81 (CN); 143.19 and 142.07 (C1), 137.96 (C2), 133.11 and 132.94 (C3), 132.90 and 132.76 (C4), 130.07 and 129.69 (C5), 126.75 and 126.61 (C6), 21.53 (C7). HRMS (ESI) m/z : Found (Calc. for $[C_{16}H_{14}NiN_2O_4S_7]^{2-}/2$): 289.9224 (289.9176).

Tetraphenylphosphonium (N-4-methylphenylsulfonyldithiocarbimato)(N-4-phenylsulfonyltrithiocarbimato)nickelate(II) (**5e**):

Anal Calcd. for $C_{64}H_{54}N_2O_4P_2S_7Ni$: C, 61.00; H, 4.32; N, 2.22; S, 17.81; Ni, 4.66. Found: C, 60.52; H, 4.57; N, 2.23; S, 17.32; Ni, 4.61%. Mp ($^{\circ}C$): 196.4–

197.8. UV–Vis [λ (nm), ϵ (L mol⁻¹ cm⁻¹): 197 (237359), 224 (100900), 328 (36383), 399 (10839), 595 (90). IR (selected bands) (cm⁻¹): 1437, 1413, 1355, 1343, 1281, 1143, 1109, 1083, 953 (broad), 382, 310. ¹H NMR (300 MHz, DMSO-D₆) (δ): 7.58 – 7.23 (m, 8H), 2.30 (s, 6H). ¹³C NMR (75 MHz, DMSO-D₆) (δ): 216.86 and 206.10 (CN), 146.83 and 146.66 (C1), 145.58 and 144.91 (C4), 134.12 and 132.28 (C3, C5), 123.69 and 123.51 (C3, C6), 26.41 (C7). HRMS (ESI) m/z : Found (Calc. for [C₁₄H₁₄NiN₂O₄S₇]^{2-/2}) 289.9211 (289.9176).

2.3. X-ray diffraction experiments

Suitable dark-yellow single crystals of **5a** and **5e** were used for data collection on a four-circle κ -geometry KUMA KM4 diffractometer equipped with two-dimensional area CCD detector. The graphite monochromatized Mo-K α radiation ($\lambda=0.71073$ Å) and the ω -scan technique ($\Delta\omega=1^\circ$) were used for data collection. The 960 images for six different runs covering over 99% of the Ewald sphere were performed. One image was used as a standard after every 40 images for monitoring the crystal's stability as well as for monitoring the data collection, and no correction for intensity variation was necessary. Data collection and reduction along with absorption correction were performed using CrysAlis software package (CrysAlis, 2009). The structures were solved by direct methods using SHELXS-97 giving positions of almost all non-hydrogen atoms. The remaining atoms were located from subsequent difference Fourier syntheses. The structures were refined using SHELXL-97 (Sheldrick, 2008) with the anisotropic thermal displacement parameters. Hydrogen atoms of the aromatic ring and methyl groups were located from the difference Fourier maps, but in the final refinement, the positions of all hydrogen atoms were constrained. Details of the data collection parameters, crystallographic data and final agreement parameters are collected in Table 1. Selected geometrical parameters are listed in Table 2. The figures were prepared using the Diamond 3.0 program (Brandenburg, 2006). The crystal densities were measured using the standard floatation methods in a mixture of dichloromethane-chloroform.

Table 1. Crystallographic data and structure refinement parameters.

Compound	5a	5e
Formula	C ₅₂ H ₄₆ N ₂ O ₄ P ₂ S ₇ Ni	C ₆₄ H ₅₄ N ₂ O ₄ P ₂ S ₇ Ni
Molecular weight	1107.98	1260.16
Temperature [K]	295(2)	295(2)
Crystal system	triclinic	triclinic
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$ (No. 2)	<i>P</i> $\bar{1}$ (No. 2)
<i>a</i> (Å)	10.1054(4)	15.0591(6)
<i>b</i> (Å)	13.4226(5)	15.5643(7)
<i>c</i> (Å)	20.1581(7)	15.7627(7)
α (°)	107.710(3)	101.030(4)
β (°)	90.675(3)	101.928(4)
γ (°)	92.492(3)	117.504(4)
<i>V</i> (Å ³)	2601.32(17)	3026.1(2)
<i>Z</i>	2	2
<i>D</i> _{calc} [g cm ⁻³]	1.415	1.383
<i>D</i> _{obs.} [g cm ⁻³]	1.41	1.38
μ (mm ⁻¹)	0.762	0.664
Crystal size (mm ³)	0.32 × 0.26 × 0.20	0.32 × 0.27 × 0.21
Total/unique/observed Refls.	36399 / 12516 / 6680	38059 / 12506 / 6570
<i>R</i> _{int}	0.067	0.064
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)]	0.066	0.078
<i>wR</i> [<i>F</i> ² all refls] ^a	0.164	0.180
<i>S</i>	1.01	1.01
$\Delta\rho_{\max}$, $\Delta\rho_{\min}$ (e·Å ⁻³)	+ 0.99, -0.64	+ 0.65, -0.41

^a $w=1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0572P)^2 + 2.9423P]$ for **5a** and $w=1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0572P)^2 +$

2.0560P] for **5e**, where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

3. RESULTS AND DISCUSSION

The bis(*N*-*R*-sulfonyldithiocarbimate)nickelate(II) complexes (**2c-2e**) and the bis(*N*-2-methylphenylsulfonyldithiocarbimate)zincate(II) complex (**3d**) were not yet described in the literature. These compounds were synthesized according to the methodology described for the preparation of the analogues **2a-2b**, **3a-3c** and **3e** (Perpétuo, 2003; Cunha, 2010; Cunha, 2013). The bis(*N*-*R*-sulfonyltrithiocarbimate)zincate(II) complexes (**4a-4e**) were synthesized by the reaction of **3a-3e** with sulfur in DMF, and the compounds **4b-4d** are also unpublished. All these complexes were isolated as tetraphenylphosphonium salts. These reactions are summarized in Scheme 1. The compounds **2a-2e** are green, **3a-3e** are white, and **4a-4e** are yellow solids. The properties of the new compounds **2c-2e**, **3d** and **4b-4d** are similar to those reported for the previously published analogues **2a** and **2b** (Perpétuo, 2003), **3a-3c** and **3e** (Cunha, 2010; Cunha, 2013), **4a** and **4e** (Tavares, 2012), respectively.

The reaction of the anionic complexes bis(*N*-*R*-sulfonyldithiocarbimate)zincate(II) (**3a-3e**) with sulfur is fast at room temperature (up to 3 h), forming the sulfur rich anionic complexes bis(*N*-*R*-sulfonyltrithiocarbimate)zincate(II) (**4a-4e**) in high yields (*ca* 90%). The attempt to prepare the analogous bis(*N*-*R*-sulfonyltrithiocarbimate)nickelate(II) complexes by the reactions of **2a-2e** with sulfur produced instead the heteroleptic complexes **5a-5e**. The reactions were very slow and, in most cases (**5a**, **5c** and **5d**), the isolated products were contaminated with small amounts of the parent bis(*N*-*R*-sulfonyldithiocarbimate)nickelate(II) (**2a**, **2c** and **2d**) even after 24 hours of reaction, as shown by ¹³C NMR.

The literature reports that bis(trithiolate)nickel(II) complexes have been prepared by the metathetic reaction of nickel(II) salts with bis(trithiolate)zinc(II) complexes (Fackler, 1968; Fackler, 1972). Thus, attempting to prepare the bis(*N*-*R*-sulfonyltrithiocarbimate)nickelate(II) complexes, we added nickel sulfate to solutions of the bis(*N*-*R*-sulfonyltrithiocarbimate)zincate(II) complexes **4a-4e**.

Again, the heteroleptic compounds (**5a-5e**) were obtained instead (Scheme 1). The reaction was complete in up to 9 hours at room temperature. The infrared spectrum of the yellowish solid separated by filtration during the experimental workup showed bands at 239 and 465 cm^{-1} , which can be assigned to vibrations of elemental sulfur. The NMR spectra of compounds **5a-5e** obtained through this methodology showed no secondary products or starting materials signals.

The compounds **5a-5e** are the first examples of complexes containing at the same time one *N-R*-sulfonyldithiocarbamate and one *N-R*-sulfonyltrithiocarbamate ligands. They are greenish-yellow solids insoluble in water and are very stable at room temperature. They are soluble in polar organic solvents such as DMF, DMSO, ethanol, methanol, dichloromethane and chloroform.

The electronic spectra of the **5a-5e** complexes showed five bands. The absorptions at 196–328 nm were assigned to the internal transitions of the ligands. Additional absorptions near 390 and 590 nm were assigned to MLCT and d–d transitions in typical ranges for nickel square planar complexes (Singh, 2010).

In general two bands are observed in the range of 1400-1370 cm^{-1} in the IR spectra of the tetraphenylphosphonium salts of bis(*N-R*-sulfonyldithiocarbimato)nickelate(II) complexes **2a**, **2b** (Perpétuo, 2003) and **2c-2e** (this work). This region can be assigned to the stretching of the CN bonds of the NCS_2 groups and to the vibrations of the tetraphenylphosphonium cation (Perpétuo, 2003). A more complex feature was observed in the spectra of the heteroleptic complexes **5a-5e**, with the broadening of bands and/or additional bands in this region.

For example, the spectrum of **2e** presents three bands at 1437, 1399 and 1389 cm^{-1} , while the spectrum of compound **5e** presents four bands at 1437, 1413, 1355 and 1343 cm^{-1} . A similar effect is observed in the νCS_2 region, particularly the broadening of the bands. Further, the spectra of the compounds **5a-5e** show a variable number of bands in the 400-300 cm^{-1} range that could be assigned to the νNiS . Thus the infrared spectra were consistent with the formation of new nickel(II) complexes **5a-5e** from the bis(*N-R*-sulfonyltrithiocarbimato)zinc(II) complexes **4a-4e**.

The integration curves on the ^1H NMR spectra of **5a-5e** were consistent with a 2:1 proportion between the tetraphenylphosphonium cation and the

complex anions. The hydrogen atoms of the methyl groups in the spectrum of **5a** appeared as two partially overlapped signals at δ 2.81 and 2.78, indicating two different chemical environments in the complex anion. Accordingly, the hydrogen atoms of the ethyl groups in the spectrum of **5b** appeared as broad signals. Further, the different environments of the RSO₂ groups within the dithio- and trithiocarbamate ligands were clearly observed in the ¹³C NMR spectra of the compounds **5a-5e**, where almost all the signals are duplicated as exemplified in Figure 1.

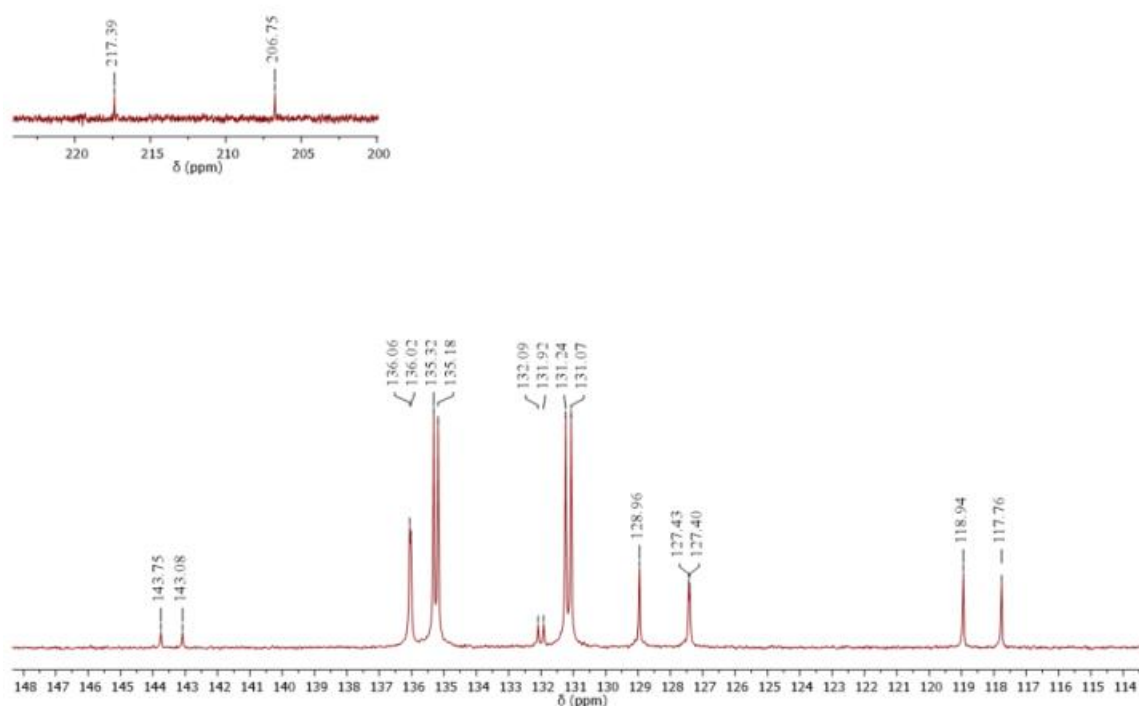


Fig. 1. ¹³C NMR spectrum of **5c** in DMSO-D₆ (75 MHz)

The signals at around δ 205 and δ 217 in the ¹³C NMR spectra of the compounds **5a-5e** were assigned to the carbon atoms of the CN groups of the dithio- and trithiocarbamate ligands, respectively. These assignments and the formation of heteroleptic nickel(II) complexes were confirmed by X-ray diffraction studies on compounds **5a** and **5e**.

The molecular structures of **5a** and **5e** were determined by X-ray diffraction and are shown in Figure 2. Both compounds crystallise in the centrosymmetric space group of the triclinic system with two molecules in the unit

cell. The data confirmed that the Ni²⁺ cation is *S,S*-chelated by one dithio- and one trithiocarbamate ligands: *N*-methylsulfonyldithiocarbamate and *N*-methylsulfonyltrithiocarbamate ligands in **5^a** and *N*-4-methylphenylsulfonyldithiocarbamate and *N*-4-methylphenylsulfonyltrithiocarbamate ligands in **5^e**, forming distorted square-planar configurations.

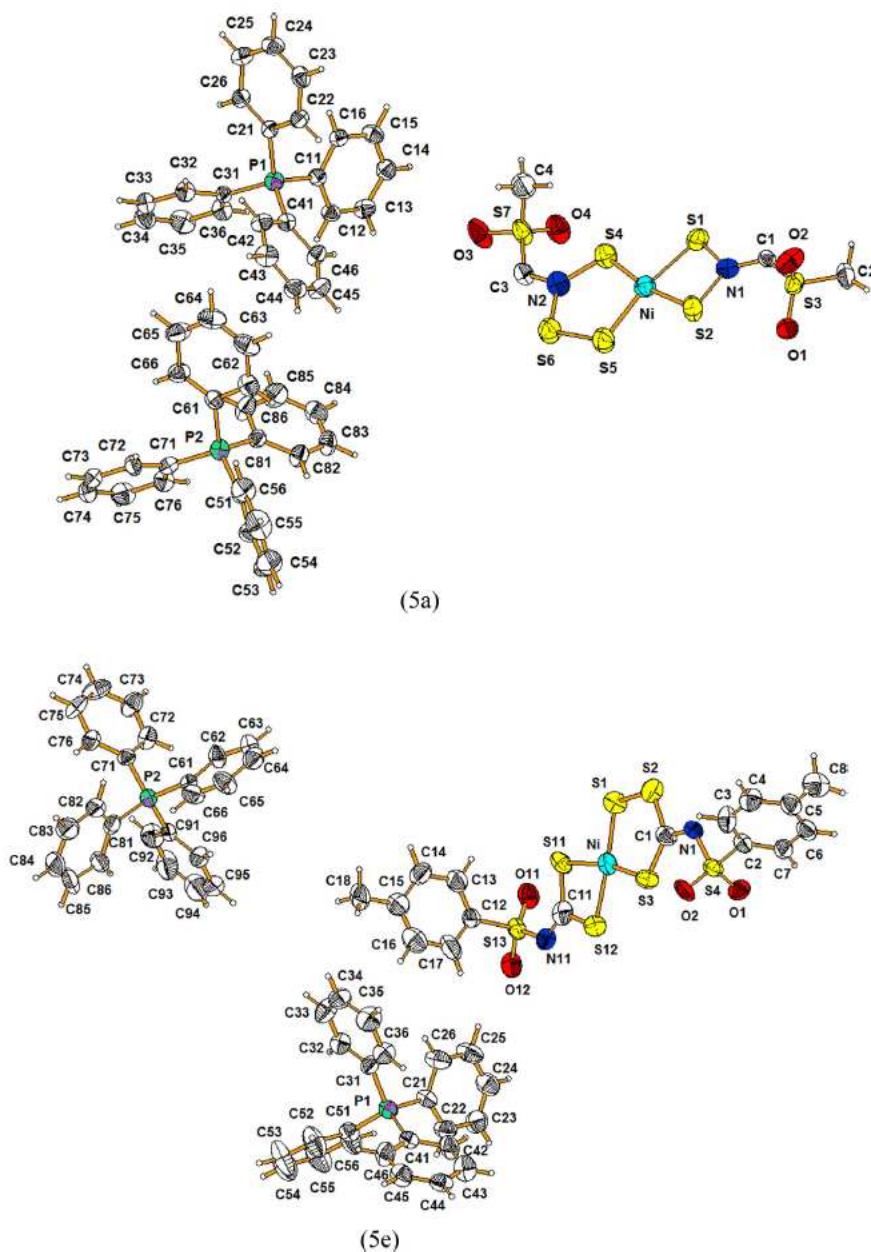


Fig. 2. View of the molecular structures of **5^a** and **5^e** with the labelling of the atoms. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level and H atoms are represented by spheres of arbitrary size.

The Ni—S bonds in both compounds linking the metal to the trithiocarbamate ligands are slightly shorter (Table 2) than those linking the dithiocarbamate ligands. Due to the chelating effect, the S—Ni—S angles containing the sulfur atoms (S11 and S12) of the dithiocarbamate ligands are significantly smaller than those containing the sulfur atoms (S1 and S3) of the trithiocarbamate ligands, whereas the S1—Ni—S11 and S3—Ni—S12 angles containing the sulfur atoms of both dithio- and trithiocarbamate ligands do not significantly differ from 90°.

Table 2. Selected geometrical parameters (Å, °)

Compound	5a	5e
Ni—S1	2.1356(15)	2.0814(18)
Ni—S3	2.1353(14)	2.1296(13)
Ni—S11	2.2264(15)	2.3050(17)
Ni—S12	2.1758(14)	2.1842(18)
S1—S2	2.030(2)	1.996(2)
S2—C1	1.733(5)	1.750(5)
S3—C1	1.690(5)	1.683(5)
N1—C1	1.344(6)	1.341(5)
N1—S4	1.604(5)	1.621(4)
S4—O1	1.427(4)	1.441(3)
S4—O2	1.418(4)	1.437(3)
S11—C3	1.709(5)	—
S11—C11	—	1.698(6)
S12—C3	1.738(4)	—
S12—C11	—	1.758(5)
N2—C3	1.285(5)	—

N11—C11	—	1.293(6)
N2—S13	1.613(4)	—
N11—S13	—	1.589(4)
S13—O11	1.433(3)	1.425(3)
S13—O12	1.413(3)	1.432(3)
S1—Ni—S3	98.01(5)	101.48(6)
S11—Ni—S12	78.07(5)	75.51(6)
S1—Ni—S11	91.39(5)	91.59(6)
S3—Ni—S12	92.65(5)	91.55(6)
S1—Ni—S12	168.34(5)	165.72(6)
S3—Ni—S11	170.54(6)	166.92(6)
C1—S2—S1	106.59(17)	108.29(17)

The C—S, C—N and N—S bond lengths do not differ significantly from the complex **5a** to the complex **5e** (Table 2). The C—S bond lengths in the dithiocarbamate and trithiocarbamate ligands are shorter than the typical C—S single bond length (*ca.* 1.81 Å) and longer than a typical C=S double bond as observed in the thioformaldehyde H₂C=S [1.602(1) Å] (Johnson, 1971). The S—S bond in the trithiocarbamate ligands with distances of 2.030(2) Å in **5a** and 1.996(2) Å in **5e** are slightly shorter than the typical S—S single bond (*ca.* 2.057 Å) (Allen, 2002). These S—S bond lengths are also slightly shorter than that reported for the tetraphenylarsonium bis(*N*-4-chlorophenylsulfonyldithiocarbamate)-disulfide monohydrate complex (2.047 Å) (Hummel, 1989) as well as in the tetrabutylammonium salts of *N*-(4-*X*-phenylsulfonyldithiocarbamate)disulfides (*X*= H, F, Cl, Br and I) with distances ranging from 2.033(2) to 2.060(2) Å (Alves, 2013).

A significant difference between the geometrical parameters of the dithio- and trithiocarbamate ligands in the complexes **5a** and **5e** is observed for the C—N bond. The C—N bond lengths of the dithiocarbamate ligands with distances of 1.285(5) Å in **5a** and 1.293(5) Å in **5e** are shorter than those observed for the trithiocarbamate ligands: 1.344(6) Å in **5a** and 1.341(5) Å in **5e**. This observation is

in agreement with the ^{13}C NMR data, which indicated that the C=N carbon atom of the dithiocarbamate is more shielded than the C=N carbon atom of the trithiocarbamate.

The arrangements of the **5a** and **5e** molecules in the crystals are mainly determined by the ionic attractions between the oppositely charged tetraphenylphosphonium cations and Ni(II) anionic complexes and by the van der Waals forces (Figure 3). In the arrangement of the oppositely charged units in the crystal **5a**, the almost planar anionic complex and the layers of tetraphenylphosphonium cations are alternatively located in the crystal parallel to the (100) crystallographic plane. In **5e**, the 4-methylphenyl group of dithiocarbamate ligand of the anionic complex unit is almost perpendicular to the square plane of NiS_4 (the dihedral angle between the NiS_4 plane and the ring plane of 4-methylphenyl group of dithiocarbamate ligand is *ca.* 77.5°) and penetrate the cationic layer aligned almost parallel to the (-1 1 1) crystallographic plane (Figure 3).

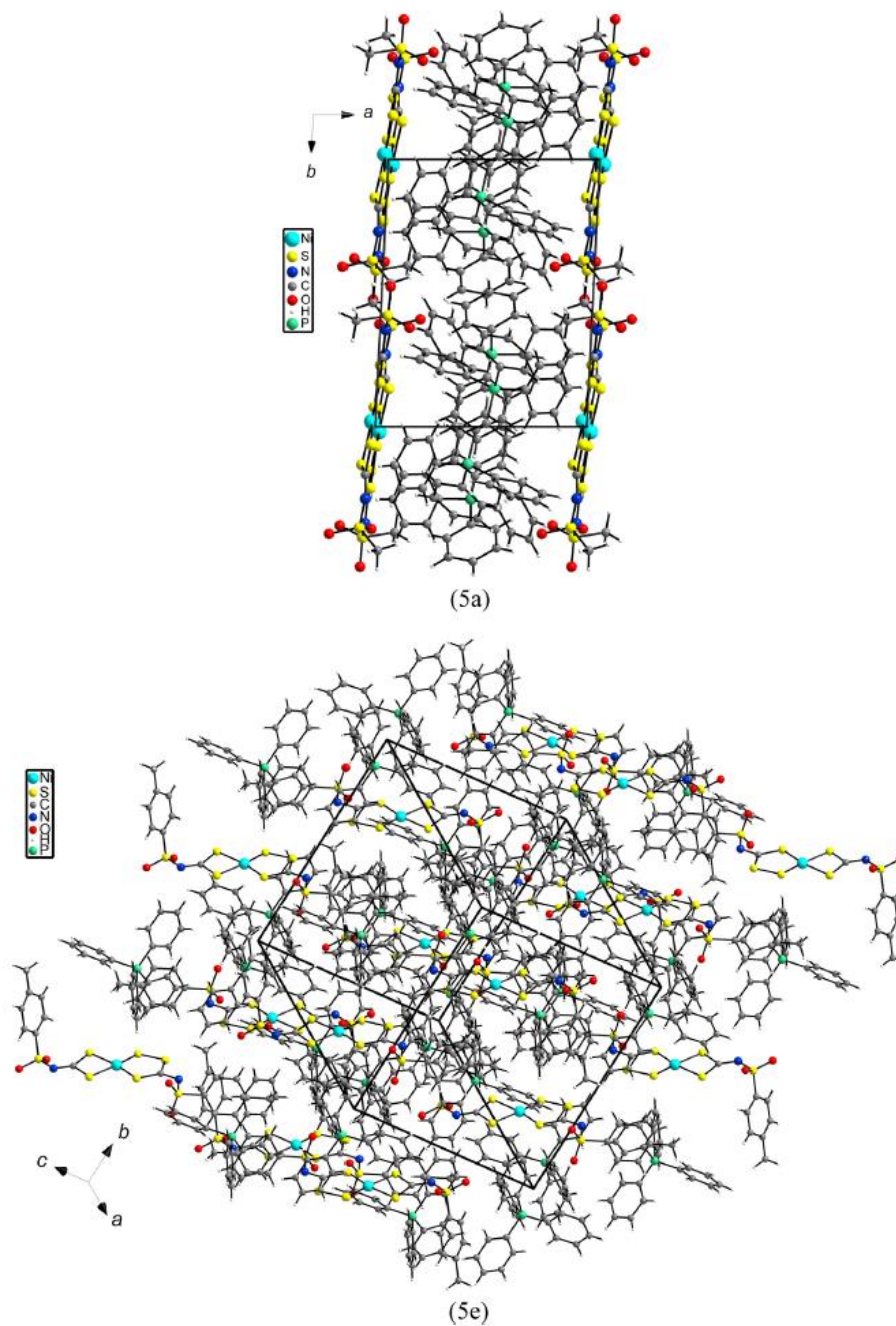
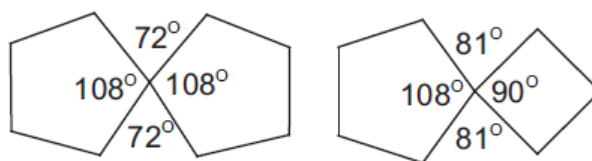


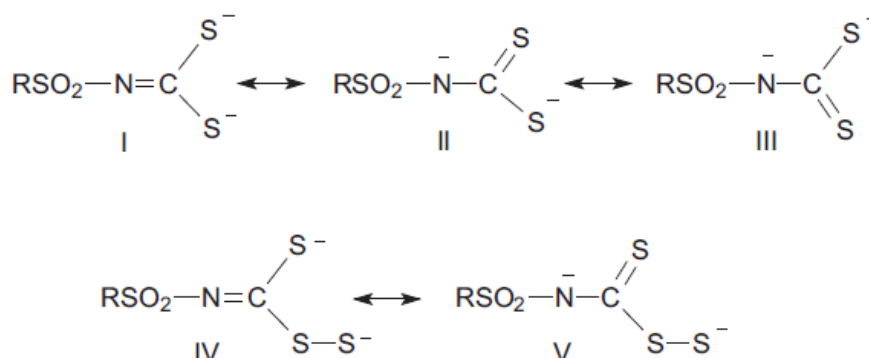
Fig. 3. Arrangements of **5a** and **5e** in their crystals.

The mixed-ligand nickel(II) complexes are probably formed due to a positive balance between the effects of chelate ring size and resonance stabilization (Fackler, 1968). The compounds **5a** and **5e** present two S—Ni—S angles of *ca.* 90°, one of *ca.* 100° and only one strained angle (*ca.* 77°). As the trithiocarbamate S—Ni—S angle is of *ca.* 100°, one would expect that a bis-trithiocarbamate

nickel(II) quadratic complex would have a greater angular strain, with two angles of *ca.* 75° (See Scheme 3). Besides, the reduced electron delocalization in both trithiocarbamate ligands would reduce considerably the stability of the compound (Scheme 4). Thus it is an advantage to form the dithio-trithiocarbamate nickel(II) complex. The presence of the disulfide group also seems to be decisive for the orientation of the SO₂R group, which is in an opposite position to the S-S bond (Figure 2).



Scheme 3. Expected angles in hypothetical homo and heteroleptic spiro ring systems in quadratic plane geometries.



Scheme 4. Electron delocalization in the *N*-R-sulfonyldithiocarbamate (I-III) and *N*-R-sulfonyltrithiocarbamate (IV-V) anions

The literature reports that the rubber vulcanization under the action of bis(*N*-R-sulfonyldithiocarbamate)zincate(II) complexes is faster than with nickel(II) analogues (Cunha, 2010; Cunha, 2012). These results might be related to the much faster reactions observed for the zinc compounds **4a-4e** with sulfur (3 h) when compared to the reactions of the more inert quadratic nickel(II)-compounds **2a-2e** (24h).

The best methodology for the preparation of the sulfur rich nickel compounds **5a-5e** proved to be via the methatetical reactions of the zinc-complexes **4a-4e** with

NiSO₄, not only due to the shorter time reactions, but also for the purity of the products thus obtained.

4. CONCLUSION

A new class of anionic nickel(II) complexes containing both *N*-R-sulfonidithiocarbimato and *N*-R-sulfonitrithiocarbimato ligands were obtained as tetraphenylphosphonium salts: (PPh₄)₂[Ni(RSO₂N=CS₃)(RSO₂N=CS₂)]. The complexes were fully characterized by vibrational and nuclear magnetic resonance spectroscopies, high-resolution mass spectrometry, and elemental analyses. Single crystal X-ray diffraction experiments confirmed the proposed structures for the heteroleptic nickel complexes. As the direct reactions of (PPh₄)₂[Ni(RSO₂N=CS₂)₂] with sulfur were very slow, the most appropriate methodology for the preparation of the sulfur rich heteroleptic nickel(II) complexes was the metathetical reaction of (PPh₄)₂[Zn(RSO₂N=CS₂)₂] compounds with NiSO₄.

5. REFERENCES

Allen, F.H.; The Cambridge Structural Database: a quarter of a million crystal structures and rising. *Acta Crystallographica Section B*, v. 58, p. 380–388, 2002.

Alves, L. C.; Rubinger, M. M. M.; Tavares, E. C.; Janczak, J.; Pacheco, E. B. A. V.; Visconte, L. L. Y.; Oliveira, M. R. L. Syntheses, spectroscopic characterization, crystal structure and natural rubber vulcanization activity of new disulfides derived from sulfonyldithiocarbimates. *Journal of Molecular Structure*, v. 1048, p. 244–251, 2013.

Brandenburg, K. H.; Putz, DIAMOND Version 3.0, Crystal Impact GbR, Bonn, Germany, (2006).

Cunha, L. M. G.; Rubinger, M. M. M.; Sabino J. R.; Visconte, L. L. Y.; Oliveira, M. R. L. Syntheses, crystal structure and spectroscopic characterization of bis(dithiocarbimato)-nickel(II)-complexes: A new class of vulcanization accelerators. *Polyhedron*, v. 29, p. 2278-2282, 2010.

Cunha, L. M. G.; Rubinger, M. M. M.; Oliveira, M. R. L.; Tavares, E. C.; Sabino J. R.; Pacheco, E. B. A. V.; Visconte, L. L. Y. Syntheses, crystal structure and spectroscopic characterization of bis(dithiocarbimato)zinc(II) complexes: A new class of vulcanization accelerators. *Inorganica Chimica Acta*, v. 383, p. 194-198, 2012.

CrysAlis CCD and CrysAlis RED program, Version 1.171.33.42, Oxford Diffraction Poland, Wrocław, Poland, 2009.

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

Journal of the American Chemical Society, v. 94, p. 7323–7333, 1972.

Fackler, J.P.; Coucouvanis, J. D.; Fetchin, J.A.; Seidel, W.C.; Sulfur chelates. VIII. Oxidative addition of sulfur to dithioaryl acid complexes of nickel(II) and zinc(II). Journal of the American Chemical Society, v. 90, p. 2784–2788, 1968.

Hummel, H. U.; Korn, U.; Dithiocarbimates from Sulfonamides, Part 1: Preparation and X-Ray Crystal Structures of $K_2[S_2C=N-SO_2-C_6H_5] \cdot 2H_2O$ and $K_2[S_2C=N-SO_2-C_6H_4-Cl] \cdot 2H_2O$. Zeitschrift fur Naturforschung - Section B., v. 44, p. 24–28, 1989.

Hummel, H. U.; Korn, U.; Dithiocarbimates from Sulfonamides, Part 2: Preparation and X-Ray Crystal Structures of $(PPh_4)_2[Ni(S_2C=N-SO_2-Ph)_2]$ and $(PPh_4)_2[Ni(S_2C=N-SO_2-C_6H_4-Cl)_2] \cdot 2H_2O$. Zeitschrift fur Naturforschung - Section B., v. 44, p. 29–34, 1989.

Hummel, H.U.; Korn, U.; Otto, P.; Dithiocarbimates from sulfonamides Part 3. The crystal structure of bis(tetraphenylarsonium)-N-(p-chlorophenylsulfonyl)-dithiocarbimatosulfide hydrate and an ab initio MO study on the characteristic S-S dihedral angle in the dinegative model system $[HN=C(S)C-S(S)C=NH]^{2-}$. Inorganica Chimica Acta, v. 165, p. 99–104, 1989.

Johnson, D.R.; Powell, F.X.; Kirchoff, W.H.; Microwave spectrum, ground state structure, and dipole moment of thioformaldehyde. Journal of Molecular Spectroscopy, v.39, p. 136–145, 1971.

Nieuwenhuizen, P. J.; Reedijk, J.; van Duin, M.; McGill, W. J Thiuram- and dithiocarbamate-accelerated sulfur vulcanization from the chemist's perspective; Methods, materials and mechanisms reviewed. Rubber Chemistry and Technology, v. 70, p. 368-429, 1997.

Nieuwenhuizen, P. J.; Ehlers, A. W.; Hofstraat, J. H.; Janse, S. R.; Nielen, M. W. F.; Reedijk, J.; Baerends, E. J. The first theoretical and experimental proof of polythiocarbamatozinc(II) complexes, catalysts for sulfur vulcanization. *Chemistry - A European Journal*, v. 4, p. 1816-1821, 1998.

Perpétuo, G. J., Oliveira, M. R. L., Janczak, J., Vieira, H. P., Amaral, F. F., De Bellis, V. M.; Syntheses, crystal structure and spectroscopic characterization of novel N-R-sulfonyldithiocarbimate zinc(II) complexes. *Polyhedron*, v. 22, p. 3355–3362, 2003.

Sheldrick, G. M.; A short history of SHELX. *Acta Crystallographica Section A*, v. 64, p. 112-122, 2008.

Singh, N.; Singh, B.; Thapliyal, K.; Drew, M. G. B.; Synthesis, X-ray crystal structures and properties of complex salts and sterically crowded heteroleptic complexes of group 10 metal ions with aromatic sulfonyl dithiocarbimates and triphenylphosphine ligand. *Inorganica Chimica Acta*, v. 363, p. 3589–3596, 2010.

Tavares, E. C.; Oliveira, M. R. L.; Janczak, J.; Vieira, C. G.; Alves, L. C.; Castro, R. A.; Vieira, L. M. M.; Lindemann, R. H.; Perpétuo, G. J.; Visconte, L. L. Y.; Rubinger, M. M. M. Syntheses, structural and spectroscopic characterization of novel zinc(II)-bis(trithiocarbimate) complexes and bis(N-methylsulfonyldithiocarbimate)-sulfide. *Polyhedron*, v. 31, p. 494–501, 2012.

Vogel, A.I.; *A Textbook of Practical Organic Chemistry including Qualitative Organic Analysis*, Longmans Green and Co. Ltd., London, 1996.

CAPÍTULO 3

ARTIGO 2

Síntese, caracterização e atividade aceleradora da vulcanização da borracha natural de complexos de estanho com ditio e tritio carbimatos

Rodrigo Antunes e Castro^a, Marcelo Ribeiro Leite Oliveira^a, Nathalia Matias Albuini^a, Jamille Carvalho de Souza^a, Mayura Marques Magalhães Rubinger^a, Ivana Silva Lula^b, Leila Léa Yuan Visconte^c.

^aDepartamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, 36570-000 Viçosa - MG, Brasil

^bDepartamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, 31270-901 Belo Horizonte - MG, Brasil

^cInstituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Ilha do Fundão, 21945-970; Escola Politécnica/Programa de Engenharia Ambiental, Ilha do Fundão, 21941-909 Rio de Janeiro - RJ, Brasil

RESUMO

Sete novos tris(ditio carbimatos) de estanho(IV), de fórmula geral $(PPh_4)_2[Sn(RSO_2N=CS_2)_3]$, onde Ph_4P^+ é o cátion tetrafenilfosfônio e os grupos R são C_6H_5 , $2-CH_3C_6H_4$, $4-CH_3C_6H_4$, $4-FC_6H_4$, $4-ClC_6H_4$, $4-BrC_6H_4$ e $4-IC_6H_4$, foram sintetizados através da reação entre sete diferentes *N*-R-sulfonilditio carbimatos de potássio, iodeto de estanho(IV) e cloreto de tetrafenilfosfônio. As análises elementares de C, H e N dos novos compostos foram consistentes com as fórmulas propostas. Os sinais dos espectros de RMN de ^{119}Sn indicaram hexacoordenação em torno do átomo de estanho. Análises de condutância eletrolítica molar e as integrações dos sinais nos espectros de RMN de 1H confirmaram a proporção 2:1 cátion Ph_4P^+ /ânion complexo. Os espectros de RMN de ^{13}C e os dados de espectroscopia vibracional foram consistentes com a complexação do estanho pelos átomos de enxofre dos ligantes. A reação desses complexos com enxofre molecular produziu compostos ricos em enxofre contendo ligantes tritio carbimato

$(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_3)^{2-}$. Isto indicou uma potencial aplicação como aceleradores de vulcanização. Foi avaliada a influência dos novos compostos, bem como a de seus derivados ricos em enxofre na vulcanização de borracha natural. Os novos compostos são aceleradores um pouco mais lentos que os padrões comerciais TBBS, TMTD, ZDEC e MBTS. Entretanto, análises de reometria e de avaliação das propriedades dos vulcanizados indicaram que os novos aceleradores apresentam performance superior à dos aceleradores comerciais, produzindo borrachas mais resistentes à tração e ao rasgamento e com maior densidade de ligações cruzadas.

Palavras-chave: *ditiocarbimatos; tritioarbimatos; estanho; aceleradores de vulcanização.*

1. INTRODUÇÃO

Aceleradores de vulcanização são substâncias que aumentam a velocidade ou reduzem a temperatura necessária para a vulcanização da borracha, Fig 1 (Cole, 1987; Garvey, 1987; Costa, 2003; Santos, 2011). Os ditiocarbamatos estão entre os aceleradores de vulcanização mais utilizados (Nieuwenhuizen, 2001). Por exemplo, o dietilditiocarbamato de zinco (ZDEC) é classificado como ultra-acelerador, por apresentar tempos de cura muito baixos (Costa, 2003). Entretanto, o uso de ditiocarbamatos na indústria também está ligado a problemas ambientais, uma vez que a degradação dessas substâncias, derivadas de amins secundárias, pode gerar nitrosaminas secundárias potencialmente cancerígenas (Incavo, 2006; Dutra, 2007; Mariano, 2008).

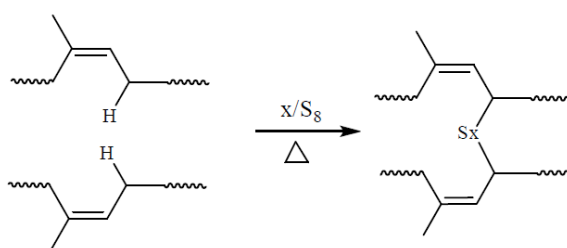


Figura 1. Processo geral da vulcanização da borracha.

Um único relato pode ser encontrado sobre a ação de compostos de estanho com sulfonilditiocarbimatos na vulcanização (Bottega, 2016). O artigo descreve que organometálicos de fórmula geral $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{Sn}(\text{Cy})_3(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)]$ [Ph_4P = cátion tetrafenilfosfônio; Cy = ciclohexila; $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, 4- ClC_6H_4 , 4- BrC_6H_4 , e 4- IC_6H_4] foram ativos como aceleradores de vulcanização de borracha sintética (nitrílica). Existem, ainda, trabalhos publicados sobre a atividade de complexos aniônicos de zinco e níquel, além de dissulfetos derivados de sulfonilditiocarbimatos como aceleradores de vulcanização de borrachas natural e sintéticas. (Oliveira, 2010; Cunha, 2010; Santos, 2011; Cunha, 2012; Alves, 2013). Os resultados foram promissores e comparáveis aos obtidos com aceleradores comerciais.

O uso de sulfonilditiocarbimatos como aceleradores de vulcanização da borracha, pode apresentar vantagens, uma vez que são derivados de sulfonamidas, o que evitaria a produção de nitrosaminas como produtos de degradação.

O mecanismo mais aceito para vulcanização da borracha natural na presença de ditiocarbimatos propõe a formação inicial de politiocarbimatos pela reação com enxofre elementar, com posterior doação de átomos de enxofre para a formação de pontes sulfídicas na matriz polimérica (Nieuwenhuizen, 1997; Nieuwenhuizen, 1998). Até o momento, politiocarbimatos não foram isolados. A literatura também não reporta tentativas de síntese de politiocarbimatos de estanho a partir dos ditiocarbimatos correspondentes. Entretanto, tritio carbimatos de níquel e zinco já foram descritos (Fig 2) (Oliveira, 2007; Tavares, 2012; Castro, 2017). A formação de tritio carbimatos por essa rota tem sido apontada como indício de que o processo de vulcanização na presença de ditiocarbimatos pode envolver etapas em que se formam essas espécies ricas em enxofre (Castro, 2017). Assim, o estudo da reação de ditiocarbimatos de estanho com enxofre é um tema novo e importante para a compreensão dos processos de vulcanização na presença dessa classe de substâncias.

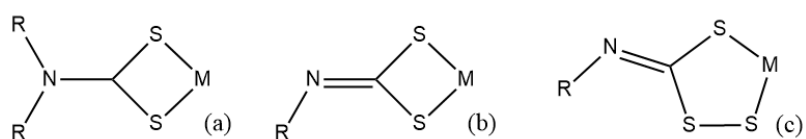


Figura 2. Estruturas gerais de complexos de metais (M) com ligantes ditiocarbamato (a), ditiocarbimato (b) e tritio carbimato (c).

Procurando ampliar o conhecimento sobre a atividade de ditiocarbimatos de estanho como aceleradores de vulcanização da borracha, bem como da ação de seus derivados ricos em enxofre, neste trabalho foram preparados sete complexos de estanho de fórmula geral $(PPh_4)_2[Sn(RSO_2N=CS_2)_3]$ [Ph_4P = tetrafenilfosfônio; $R = C_6H_5$ (**1**), $2-CH_3C_6H_4$ (**2**), $4-CH_3C_6H_4$ (**3**), $4-FC_6H_4$ (**4**), $4-ClC_6H_4$ (**5**), $4-BrC_6H_4$ (**6**) e $4-IC_6H_4$ (**7**)]. Foi estudada a reação desses compostos com enxofre, sendo isolados sete derivados de fórmula geral $(PPh_4)_2[Sn(RSO_2N=CS_3)_3]$ [$R = C_6H_5$ (**8**), $2-CH_3C_6H_4$ (**9**), $4-CH_3C_6H_4$ (**10**), $4-FC_6H_4$ (**11**), $4-ClC_6H_4$ (**12**), $4-BrC_6H_4$ (**13**) e $4-IC_6H_4$ (**14**)].

Tanto os ditiocarbimatos quanto os tritiocarbimatos são derivados de sulfonamidas e não de aminas. Portanto, não devem produzir nitrosaminas como produtos de degradação. Essas substâncias foram caracterizadas por espectroscopias no infravermelho (IV), de ressonância magnética nuclear (RMN) de 1H , ^{13}C , e ^{119}Sn , condutividades molares e análises elementares de C, H e N. Além disso, os compostos foram testados como aceleradores na vulcanização da borracha natural.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Materiais e métodos

Química

Os espectros no IV foram registrados em um espectrofotômetro Varian 660 FT-IR por reflectância difusa. Os espectros de RMN de 1H (300 MHz) e ^{13}C (75 MHz) foram obtidos em um espectrômetro Varian Mercury 300 em DMSO- D_6 utilizando como padrão interno TMS e os espectros de RMN de ^{119}Sn (75 MHz) em um equipamento Bruker Avance DPX 200, em DMSO- D_6 . A condutividade molar foi obtida em soluções dos compostos em concentrações 10^{-3} mol.L $^{-1}$ em um aparelho Jenway 4010 Conductivity Meter utilizando *N,N*-dimetilformamida (DMF) como solvente. As análises de C, H e N foram realizadas em equipamento TruSpec Micro da Leco. As faixas de fusão foram obtidas em um aparelho Microquímica MQAPF-302, sem correção. Hidróxido de potássio, cloreto de tetrafenilfosfônio, enxofre, DMF, solução aquosa de amônia concentrada e dissulfeto de carbono foram

adquiridos da Vetec, éter etílico da Proquímicos, dimetilsulfóxido da Neon, iodeto de estanho(IV) da Alfa Aesar, bis(dietilditiocarbamato)zinco, 4-iodobenzenossulfonamida, 4-bromobenzenossulfonamida, 4-clorobenzenossulfonamida, benzenossulfonamida, 4-metilbenzenossulfonamida, 2-metilbenzenossulfonamida e cloreto de 4-fluorofenilsulfonila, da Sigma Aldrich. A 4-fluorobenzenossulfonamida foi sintetizada a partir da reação entre cloreto de 4-fluorobenzenossulfonila e amônia sob refluxo, de acordo com procedimento descrito na literatura (Amin, 2008). Os *N-R*-sulfonilditiocarbimatos de potássio di-hidratados foram sintetizados utilizando-se a sulfonamida apropriada, dissulfeto de carbono e hidróxido de potássio em DMF, e sua obtenção foi confirmada por comparação de seus espectros no IV com dados da literatura (Franca, 2006).

Vulcanização da borracha

Foi utilizada borracha natural coagulada cedida por Teadit Indústria e Comércio, além dos aditivos: ácido esteárico, irganox (tetraquis[3-(3',5'-di-terc-butil-4'-hidroxifenil)]pentaeritritol) e óxido de zinco, que foram obtidos da Uniroyal Chemical). Os aceleradores comerciais utilizados como referência foram: TBBS (*N*-terc-butilbenzotiazol-2-sulfenamida), TMTD (Dissulfeto de tetrametiltiuram), ZDEC (Dietilditiocarbamato de zinco) e MBTS (Dissulfeto de 2,2'-dibenzotiazol), fornecidos pela Teadit.

As composições de borracha natural foram preparadas em misturador de rolos LRMS com aquecimento a óleo e recirculação de água da Lab Tech Engineering. As propriedades reométricas foram medidas em um Reômetro de disco oscilatório RPA 2000 da Alpha Technologies, e a cura do material elastomérico foi realizada em uma prensa hidráulica aquecida MA 098 da CARVER. As composições de borracha natural foram preparadas de acordo com a norma ASTM D 3182 – 07 (ASTM D 3182, 2007). A velocidade do misturador de rolos foi de 24/30 rpm e, a razão de fricção, igual a 1:1,25. Os aditivos foram misturados à temperatura ambiente e adicionados ao elastômero conforme a norma ASTM D 3184 – 07 (ASTM D 3184, 2007), para composições do tipo goma pura. Foi utilizada a seguinte formulação: borracha natural, 100 g; estearina 2,50 g; óxido de zinco 3,50 g; enxofre 2,5 g e irganox 2,0 g. A duração do processo foi de 16 minutos, incluindo a mastigação da borracha natural, acréscimo dos ativos e homogeneização final da mistura.

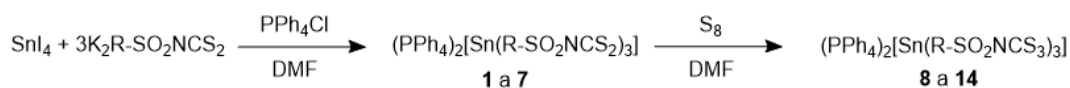
Foram utilizados 0,800 phr (0,800 g ou 0,407 mmol) do composto **14**, de maior massa molecular, como referência. Para efeito de comparação, foram utilizados 0,407 mmol para todos os complexos, aceleradores comerciais testados. Foi realizada também a vulcanização na presença de 0,814 mmol do cloreto de tetrafenilfosfônio.

Após 24h da preparação da composição, amostras de 5 g da massa foram adicionadas ao reômetro para a coleta dos valores torque em função do tempo, durante 1h de aquecimento a 160 °C, com arco de oscilação de 1°, seguindo a norma ASTM D 2084 – 07 (ASTM D 2084, 2007).

A massa restante foi curada em uma prensa hidráulica aquecida a 160 °C, sob pressão de 9,5 MPa, pelo tempo ótimo de cura, (t_{90}), determinado na análise por reometria. As medidas de resistência à tração, alongamento na ruptura e resistência ao rasgamento foram obtidas em máquina universal de ensaios EMIC modelo DL 3000, seguindo as especificações da norma ASTM D 624 - 00 (ASTM D 624, 2012). As propriedades mecânicas foram medidas na direção longitudinal de saída das composições do misturador de rolos. Durante os testes, a velocidade usada na separação das garras foi a de 500 mm/min e a célula de carga utilizada de 100 N.

2.2. Procedimento geral para a síntese dos compostos

A síntese de ditiocarbimatos de estanho **1-7** (Fig 3) foi feita de acordo com procedimentos descritos na literatura para compostos semelhantes (Barolli, 2009). Foram adicionados em um balão de fundo redondo 3 mmol do ditiocarbimato de potássio apropriado, 1 mmol de iodeto de estanho(IV) em 15 mL de DMF. A mistura foi deixada sob agitação por 1,5 h e, em seguida, filtrada em funil de vidro sinterizado. Foram adicionados 2 mmol de cloreto de tetrafenilfosfônio ao filtrado. A mistura foi agitada por 15 minutos e adicionaram-se 50 mL de água destilada gelada. O sólido branco-amarelado obtido foi filtrado, lavado com água e secado sob pressão reduzida. Os rendimentos variaram de 60 a 80% em relação ao iodeto de estanho(IV).



R= (1) C₆H₅; (2) 4-CH₃C₆H₄; (3) 2-CH₃C₆H₄; (4) 4-FC₆H₄; (5) 4-ClC₆H₄; (6) 4-BrC₆H₄; (7) 4-IC₆H₄;
 (8) C₆H₅; (9) 4-CH₃C₆H₄; (10) 2-CH₃C₆H₄; (11) 4-FC₆H₄; (12) 4-ClC₆H₄; (13) 4-BrC₆H₄; (14) 4-IC₆H₄

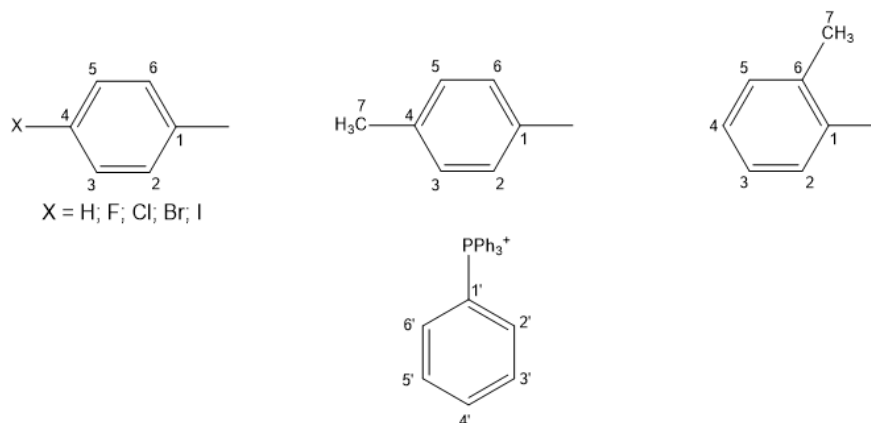


Figura 3 Procedimento geral para síntese dos compostos e numeração para RMN

Os tris(tritiocarbimatos) de estanho (**8-14**) foram sintetizados de acordo com o esquema apresentado na Figura 3. Foram adicionados a um balão de fundo redondo 3 mmol do tris(ditiocarbimato) de estanho apropriado (**1-7**) e 0,375 mmol de enxofre (S₈) em 15 mL de DMF. A mistura foi deixada em agitação por 24 h. Em seguida, foi filtrada e, à solução obtida, foram adicionados 50 mL de água destilada gelada. O sólido amarelo formado foi filtrado, lavado com água e secado sob pressão reduzida. Os rendimentos variaram de 75 a 90% em relação ao tris(ditiocarbimato) de estanho precursor.

Tris(*N*-fenilsulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) de tetrafenilfosfônio (**1**)

T.F. (°C): 107,2 – 108,5. Condutância eletrolítica Λ_m : 141 ohm⁻¹ cm² mol⁻¹. IV (cm⁻¹): 1407 ν (C=N); 1286 ν (SO₂ass); 1145 ν (SO₂sim); 937 ν (CS₂); 333 ν (Sn-S). RMN de ¹H (300 MHz, DMSO-D₆) (δ): 7,95 – 7,59 (m, 46H, H1', H2', H3', H4', H5', H6', H2 e H5); 7,56-7,52 (m, 9H, H3, H4 e H5). RMN de ¹³C (75 MHz, DMSO-D₆) (δ): 194,4 (C=N); 141,6 (C1); 135,8 (d, J = 3 Hz, C4'); 135,0 (d, J = 10,5 Hz, C3' e C5'); 132,7 (C4); 130,9 (d, J = 12,75Hz, C2' e C6'); 129,2 (C3 e C5); 127,4 (C2 e C6); 118,1 (d, J = 89,25 Hz, C1'). RMN de ¹¹⁹Sn (75 MHz, DMSO-D₆) (δ): -808,0. Análise elementar (%): Esperado C, 55,57; H, 3,72; N, 2,82. Encontrado: C, 55,67;

H, 3,80; N, 1,92. EM (modo aniônico) m/z: Calculado para $C_{21}H_{15}N_3O_6S_9Sn^{2-}$: 406,4; Encontrado: 406,3.

Tris(*N*-2-metilfenilsulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) de tetrafenilfosfônio (**2**)

T.F. (°C): 83,3 – 84,8. Condutância eletrolítica Λ_m : 165 $ohm^{-1} cm^2 mol^{-1}$. IV (cm^{-1}): 1409 $\nu(C=N)$; 1284 $\nu(SO_2_{ass})$; 1149 $\nu(SO_2_{sim})$; 935 $\nu(CS_2)$; 337 $\nu(Sn-S)$. RMN de 1H (300 MHz, DMSO-D6) (δ): 7,97 – 7,69 (m, 46H, H1', H2', H3', H4', H5', H6', H3 e H5); 7,56-7,52 (m, 9H, H4, H5 e H6); 7,45 – 7,40 (m, 3H, H4); 7,31 – 7,25 (m, 3H, H6); 2,74 (s, 9H, H7). RMN de ^{13}C (75 MHz, DMSO-D6) (δ): 193,9 (C=N); 139,9 (C1); 137,3 (C6); 135,8 (d, J = 3 Hz, C4'); 135,0 (d, J = 10,5 Hz, C3' e C5'); 132,5 (C4); 132,3 (C5); 130,9 (d, J = 12,75Hz, C2' e C6'); 128,8 (C2); 126,0 (C3); 118,1(d, J = 88,5 Hz, C1'); 20,4 (C7). RMN de ^{119}Sn (75 MHz, DMSO-D6) (δ): -807,2. Análise elementar (%): Esperado C, 56,39; H, 4,01; N 2,74. Encontrado C, 56,21; H, 5,31; N, 1,54. EM (modo aniônico) m/z: Calculado para $C_{24}H_{21}N_3O_6S_9Sn^{2-}$: 427,4; Encontrado: 427,4.

Tris(*N*-4-metilfenilsulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) de tetrafenilfosfônio (**3**)

T.F. (°C): 97,5 – 98,7. Condutância eletrolítica Λ_m : 153 $ohm^{-1} cm^2 mol^{-1}$. IV (cm^{-1}): 1405 $\nu(C=N)$; 1282 $\nu(SO_2_{ass})$; 1143 $\nu(SO_2_{sim})$; 937 $\nu(CS_2)$; 322 $\nu(Sn-S)$. RMN de 1H (300 MHz, DMSO-D6) (δ): 7,95 – 7,63 (m, 46H, H1', H2', H3', H4', H5', H6', H2 e H5); 7,33 (m, 6H, H3 e H5); 2,35 (s, 9H, H7). RMN de ^{13}C (75 MHz, DMSO-D6) (δ): 194,0 (C=N); 142,9 (C1); 138,8 (C4); 135,8 (d, J = 3 Hz, C4'); 135,0 (d, J = 10,5 Hz, C3' e C5'); 130,9 (d, J = 12,75Hz, C2' e C6'); 129,6 (C2 e C6); 127,4 (C3 e C5); 118,1 (d, J = 89,25 Hz, C1'); 21,5 (C7). RMN de ^{119}Sn (75 MHz, DMSO-D6) (δ): -807,2. Análise elementar (%): Esperado C, 56,39; H, 4,01; N 2,74. Encontrado: C, 57,00; H, 4,07; N, 2,66. EM (modo aniônico) m/z: Calculado para $C_{24}H_{21}N_3O_6S_9Sn^{2-}$: 427,4; Encontrado: 427,3.

Tris(*N*-4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) de tetrafenilfosfônio (**4**)

T.F. (°C): 89,5 – 90,9. Condutância eletrolítica Λ_m : 167 $ohm^{-1} cm^2 mol^{-1}$. IV (cm^{-1}): 1400 $\nu(C=N)$; 1284 $\nu(SO_2_{ass})$; 1143 $\nu(SO_2_{sim})$; 939 $\nu(CS_2)$; 325 $\nu(Sn-S)$. RMN de 1H (300 MHz, DMSO-D6) (δ): 7,95 – 7,73 (m, 46H, H1', H2', H3', H4', H5', H6', H2 e H6); 7,35 (m, 6H, H3 e H5). RMN de ^{13}C (75 MHz, DMSO-D6) (δ): 194,8

(C=N); 164,4 (d, J = 249 Hz, C4); 137,9 (d, J = 3Hz, C3); 135,8 (d, J = 3 Hz, C4'); 135,0 (d, J = 9,75 Hz, C3' e C5'); 130,9 (d, J = 12,75Hz, C2' e C6'); 130,5 (d, J = 9,75 Hz, C2 e C6); 118,1 (d, J = 88,95 Hz, C1'); 116,3 (d, J = 22,5 Hz, C3 e C5). RMN de ^{119}Sn (75 MHz, DMSO-D6) (δ): -808,2. Análise elementar (%): Esperado C, 53,63; H, 3,39; N 2,72. Encontrado: C, 53,69; H, 3,51; N, 2,68. EM (modo aniônico) m/z: Calculado para $\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{F}_3\text{N}_3\text{O}_6\text{S}_9\text{Sn}^{2-}$: 433,3; Encontrado: 433,3.

Tris(*N*-4-clorofenilsulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) de tetrafenilfosfônio (5)

T.F. (°C): 103,4 – 104,8. Condutância eletrolítica Λ_m : 165 $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$. IV (cm^{-1}): 1402 $\nu(\text{C}=\text{N})$; 1274 $\nu(\text{SO}_2\text{ass})$; 1147 $\nu(\text{SO}_2\text{sim})$; 939 $\nu(\text{CS}_2)$; 329 $\nu(\text{Sn-S})$. RMN de ^1H (300 MHz, DMSO-D6) (δ): 7,95 – 7,60 (m, 52H, H1', H2', H3', H4', H5', H6', H2, H3, H5 e H6). RMN de ^{13}C (75 MHz, DMSO-D6) (δ): 195,2 (C=N); 140,4 (C1); 137,5 (C4); 135,8 (d, J = 3 Hz, C4'); 135,0 (d, J = 10,5 Hz, C3' e C5'); 130,9 (d, J = 12,75Hz, C2' e C6'); 129,4 (C3 e C5); 129,4 (C2 e C6); 118,1 (d, J = 88,5 Hz, C1'). RMN de ^{119}Sn (75 MHz, DMSO-D6) (δ): -808,8. Análise elementar (%): Esperado C, 51,97; H, 3,29; N 2,63. Encontrado: C, 52,25; H, 3,61; N, 2,71. EM (modo aniônico) m/z: Calculado para $\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{Cl}_3\text{N}_3\text{O}_6\text{S}_9\text{Sn}^{2-}$: 457,3; Encontrado: 457,4.

Tris(*N*-4-bromofenilsulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) de tetrafenilfosfônio (6)

T.F. (°C): 110,0 – 111,8. Condutância eletrolítica Λ_m : 169 $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$. IV (cm^{-1}): 1402 $\nu(\text{C}=\text{N})$; 1272 $\nu(\text{SO}_2\text{ass})$; 1143 $\nu(\text{SO}_2\text{sim})$; 941 $\nu(\text{CS}_2)$; 323 $\nu(\text{Sn-S})$. ^1H RMN (300 MHz, DMSO-D6) (δ): 7,94 – 7,71 (m, 52H, H1', H2', H3', H4', H5', H6', H2, H3, H5 e H6). RMN de ^{13}C (75 MHz, DMSO-D6) (δ): 195,3 (C=N); 140,9 (C1); 135,8 (d, J = 3 Hz, C4'); 135,0 (d, J = 9,75 Hz, C3' e C5'); 132,3 (C3 e C5); 130,9 (d, J = 12,75Hz, C2' e C6'); 129,5 (C2 e C6); 126,5 (C4) 118,1 (d, J = 88,5 Hz, C1'). RMN de ^{119}Sn (75 MHz, DMSO-D6) (δ): -808,8. Análise elementar (%): Esperado C, 47,96; H, 3,03; N 2,43. Encontrado: C, 48,07; H, 3,59; N, 2,09. EM (modo aniônico) m/z: Calculado para $\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{Br}_3\text{N}_3\text{O}_6\text{S}_9\text{Sn}^{2-}$: 523,2; Encontrado: 523,2.

Tris(*N*-4-iodofenilsulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) de tetrafenilfosfônio (7)

T.F. (°C): 102,5 – 104,2. Condutância eletrolítica Λ_m : 132 $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$. IV (cm^{-1}): 1400 $\nu(\text{C}=\text{N})$; 1268 $\nu(\text{SO}_2\text{ass})$; 1145 $\nu(\text{SO}_2\text{sim})$; 939 $\nu(\text{CS}_2)$; 314 $\nu(\text{Sn-S})$. RMN de ^1H (300 MHz, DMSO-D6) (δ): 7,97 – 7,69 (m, 46H, H1', H2', H3', H4', H5', H6', H3 e H5) 7,51 – 7,48 (d, J = 9 Hz, 6H, H2 e H6). RMN de ^{13}C (75 MHz, DMSO-D6) (δ): 195,2 (C=N); 141,3 (C1); 138,1 (C3 e C5); 135,8 (d, J = 3 Hz, C4'); 135,0 (d, J = 10,5 Hz, C3' e C5'); 130,9 (d, J = 12,75Hz, C2' e C6'); 129,2 (C2 e C6); 127,9 (C4); 118,1 (d, J = 88,5 Hz, C1'). RMN de ^{119}Sn (75 MHz, DMSO-D6) (δ): -808,6. Análise elementar (%): Esperado C, 44,34; H, 2,80; N 2,25. Encontrado: C, 42,73; H, 3,80; N, 2,25. EM (modo aniônico) m/z: Calculado para $\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{I}_3\text{N}_3\text{O}_6\text{S}_9\text{Sn}^{2-}$: 595,2; Encontrado: 595,1.

Tris(*N*-fenilsulfoniltritiocarbimato)estanoato(IV) de tetrafenilfosfônio (8)

T.F. (°C): 87,4 – 88,6. Condutância eletrolítica Λ_m : 141 $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$. IV (cm^{-1}): 1394 $\nu(\text{C}=\text{N})$; 1282 $\nu(\text{SO}_2\text{ass})$; 1143 $\nu(\text{SO}_2\text{sim})$; 925 $\nu(\text{CS}_3)$; 331 $\nu(\text{Sn-S})$. RMN de ^1H (300 MHz, DMSO) (δ): 7,93 – 7,70 (m, 46H, H1', H2', H3', H4', H5', H6', H2 e H6); 7,56-7,51 – 7,49 (m, 9H, H3, H4 e H5). RMN de ^{13}C (75 MHz, DMSO-D6) (δ): 198,2 (C=N); 142,0 (C1); 135,8 (d, J = 3 Hz, C4'); 134,9 (d, J = 10,5 Hz, C3' e C5'); 132,4 (C4), 130,9 (d, J = 12,75Hz, C2' e C6'); 129,0 (C3 e C5); 127,3 (C2 e C6); 118,1 (d, J = 88,5 Hz, C1'). RMN de ^{119}Sn (75 MHz, DMSO-D6) (δ): -604,9; -615,7. Análise elementar (%): Esperado C, 52,20; H, 3,49; N 2,65. Encontrado: C, 52,52; H, 3,44; N, 2,29. EM (modo aniônico) m/z: Calculado para $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_6\text{S}_{12}\text{Sn}^{2-}$: 454,3; Encontrado: 454,6.

Tris(*N*-2-metilfenilsulfoniltritiocarbimato)estanoato(IV) de tetrafenilfosfônio (9)

T.F. (°C): 115,5 – 117,0. Condutância eletrolítica Λ_m : 168 $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$. IV (cm^{-1}): 1402 $\nu(\text{C}=\text{N})$; 1282 $\nu(\text{SO}_2\text{ass})$; 1147 $\nu(\text{SO}_2\text{sim})$; 925 $\nu(\text{CS}_3)$; 339 $\nu(\text{Sn-S})$. RMN de ^1H (300 MHz, DMSO-D6) (δ): 7,95 – 7,74 (m, 46H, H1', H2', H3', H4', H5', H6', H2 e H4); 7,41 – 7,28 (m, 6H, H3 e H5); 2,48 (s, 9H, H7). RMN de ^{13}C (75 MHz, DMSO-D6) (δ): 197,3 e 196,5 (C=N); 140,4 (C1); 137,2 (C6); 135,8 (d, J = 3 Hz, C4'); 135,0 (d, J = 10,5 Hz, C3' e C5'); 132,3 (C4); 132,2 (C5); 130,9 (d, J = 12,75Hz, C2' e C6'); 128,9 (C2); 125,9 (C3); 118,1 (d, J = 88,5 Hz, C1'); 20,5 (C7). RMN de ^{119}Sn (75 MHz, DMSO-D6) (δ): -604,4; -615,1. Análise elementar (%):

Esperado C, 53,07; H, 3,77; N 2,58. Encontrado: C, 53,01; H, 3,80; N, 2,55. EM (modo aniônico) m/z: Calculado para $C_{24}H_{21}N_3O_6S_{12}Sn^{2-}$: 475,4; Encontrado: 475,4.

Tris(*N*-4-metilfenilsulfoniltritiocarbimato)estanoato(IV) de tetrafenilfosfônio (**10**)

T.F. (°C): 94,6 – 95,8. Condutância eletrolítica Λ_m : 136 $ohm^{-1} cm^2 mol^{-1}$. IV (cm^{-1}): 1396 $\nu(C=N)$; 1280 $\nu(SO_{2ass})$; 1141 $\nu(SO_{2sim})$; 927 $\nu(CS_3)$; 322 $\nu(Sn-S)$. RMN de 1H (300 MHz, DMSO-D6) (δ): 7,94 – 7,71 (m, 46H, H1', H2', H3', H4', H5', H6', H2 e H6); 7,59 – 7,26 (m, 6H, H3 e H5); 2,32 (s, 9H, H7). RMN de ^{13}C (75 MHz, DMSO-D6) (δ): 197,6 (C=N); 142,3 (C1); 139,4 (C4); 135,8 (d, J = 3 Hz, C4'); 135,0 (d, J = 10,5 Hz, C3' e C5'); 130,9 (d, J = 12,75Hz, C2' e C6'); 129,4 (C2 e C6); 127,4 (C3 e C5); 118,1 (d, J = 88,5 Hz, C1'); 21,4 (C7). RMN de ^{119}Sn (75 MHz, DMSO-D6) (δ): -604,5; -615,9; -807,1. Análise elementar (%): Esperado C, 53,07; H, 3,77; N 2,58. Encontrado: C, 52,84; H, 3,67; N, 2,59. EM (modo aniônico) m/z: Calculado para $C_{24}H_{21}N_3O_6S_{12}Sn^{2-}$: 475,4; Encontrado: 475,4.

Tris(*N*-4-fluorfenilsulfoniltritiocarbimato)estanoato(IV) de tetrafenilfosfônio (**11**)

T.F. (°C): 89,0 – 91,1. Condutância eletrolítica Λ_m : 148 $ohm^{-1} cm^2 mol^{-1}$. IV (cm^{-1}): 1392 $\nu(C=N)$; 1282 $\nu(SO_{2ass})$; 1143 $\nu(SO_{2sim})$; 925 $\nu(CS_3)$; 323 $\nu(Sn-S)$. RMN de 1H (300 MHz, DMSO-D6) (δ): 7,95 – 7,70 (m, 46H, H1', H2', H3', H4', H5', H6', H2 e H6); 7,34 – 7,28 (m, 6H, H3 e H5). RMN de ^{13}C (75 MHz, DMSO-D6) (δ): 198,6 (C=N); 165,7 (d, J = 248,25 Hz, C4); 138,5 (d, J = 3,75Hz, C3); 135,8 (d, J = 3 Hz, C4'); 135,0 (d, J = 10,5 Hz, C3' e C5'); 130,9 (d, J = 12,75Hz, C2' e C6'); 130,4 (d, J = 9 Hz, C2 e C6); 118,1 (d, J = 88,95 Hz, C1'); 116,0 (d, J = 22,5 Hz, C3 e C5). RMN de ^{119}Sn (75 MHz, DMSO-D6) (δ): -604,7; -615,9. Análise elementar (%): Esperado C, 50,49; H, 3,19; N 2,56. Encontrado: C, 50,36; H, 3,12; N, 2,44. EM (modo aniônico) m/z: Calculado para $C_{21}H_{12}F_3N_3O_6S_{12}Sn^{2-}$: 481,3; Encontrado: 481,2.

Tris(*N*-4-clorofenilsulfoniltritiocarbimato)estanoato(IV) de tetrafenilfosfônio (**12**)

T.F. (°C): 91,7 – 92,5. Condutância eletrolítica Λ_m : 144 $ohm^{-1} cm^2 mol^{-1}$. IV (cm^{-1}): 1390 $\nu(C=N)$; 1274 $\nu(SO_{2ass})$; 1145 $\nu(SO_{2sim})$; 931 $\nu(CS_3)$; 329 $\nu(Sn-S)$. RMN de 1H (300 MHz, DMSO-D6) (δ): 7,96 – 7,71 (m, 46H, H1', H2', H3', H4', H5', H6', H2 e H7); 7,69 – 7,53 (m, 6H, H3 e H5). RMN de ^{13}C (75 MHz, DMSO-D6) (δ):

223,3 (C=N); 141,0 (C1); 135,8 (d, J = 3 Hz, C4'); 135,0 (d, J = 10,5 Hz, C3' e C5'); 132,0 (C3 e C5); 130,9 (d, J = 12,75Hz, C2' e C6'); 129,5 (C2 e C6); 126,0 (C4); 118,1 (d, J = 88,5 Hz, C1'). RMN de ^{119}Sn (75 MHz, DMSO-D6) (δ): -604,9; -616,2; -808,7. Análise elementar (%): Esperado C, 49,01; H, 3,10; N 2,49. Encontrado: C, 49,55; H, 3,12; N, 2,76. EM (modo aniônico) m/z: Calculado para $\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{Cl}_3\text{N}_3\text{O}_6\text{S}_{12}\text{Sn}^{2-}$: 505,2; Encontrado: 505,3.

Tris(*N*-4-bromofenilsulfoniltritiocarbimato)estanato(IV) de tetrafenilfosfônio (**13**)

T.F. (°C): 86,4 – 87,9. Condutância eletrolítica Λ_m : 132 $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$. IV (cm^{-1}): 1396 e 1385 $\nu(\text{C}=\text{N})$; 1272 $\nu(\text{SO}_2\text{ass})$; 1143 $\nu(\text{SO}_2\text{sim})$; 931 $\nu(\text{CS}_3)$; 322 $\nu(\text{Sn-S})$. RMN de ^1H (300 MHz, DMSO-D6) (δ): 7,94 – 7,71 (m, 52H, H1', H2', H3', H4', H5', H6', H2, H3, H5 e H6). RMN de ^{13}C (75 MHz, DMSO-D6) (δ): 223,2 (C=N); 141,5 (C1); 137,0 (C4); 135,8 (d, J = 3 Hz, C4'); 135,0 (d, J = 10,5 Hz, C3' e C5'); 130,9 (d, J = 12,75Hz, C2' e C6'); 129,4 (C3 e C5); 129,1 (C2 e C6); 118,1 (d, J = 88,5 Hz, C1'). RMN de ^{119}Sn (75 MHz, DMSO-D6) (δ): -604,9; -616,2; -808,8. Análise elementar (%): Esperado C, 45,43; H, 2,87; N 2,30. Encontrado: C, 45,88; H, 3,18; N, 2,57. EM (modo aniônico) m/z: Calculado para $\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{Br}_3\text{N}_3\text{O}_6\text{S}_{12}\text{Sn}^{2-}$: 571,2; Encontrado: 571,3.

Tris(*N*-4-iodofenilsulfoniltritiocarbimato)estanato(IV) de tetrafenilfosfônio (**14**)

T.F. (°C): 88,7 – 89,3. Condutância eletrolítica Λ_m : 131 $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$. IV (cm^{-1}): 1394 e 1381 $\nu(\text{C}=\text{N})$; 1268 $\nu(\text{SO}_2\text{ass})$; 1145 $\nu(\text{SO}_2\text{sim})$; 931 $\nu(\text{CS}_3)$; 312 $\nu(\text{Sn-S})$. RMN de ^1H (300 MHz, DMSO-D6) (δ): 7,94 – 7,68 (m, 46H, H1', H2', H3', H4', H5', H6', H3 e H5); 7,58 – 7,40 (m, 6H, H2 e H6). RMN de ^{13}C (75 MHz, DMSO-D6) (δ): 199,0 (C=N); 141,8 (C1); 137,9 (C3 e C5); 135,8 (d, J = 3 Hz, C4'); 135,0 (d, J = 10,5 Hz, C3' e C5'); 130,9 (d, J = 12,75Hz, C2' e C6'); 129,2 (C2 e C6); 127,9 (C4); 118,1 (d, J = 89,25 Hz, C1'). RMN de ^{119}Sn (75 MHz, DMSO-D6) (δ): -604,9; -616,1; -808,6. Análise elementar (%): Esperado C, 42,17; H, 2,67; N 2,14. Encontrado: C, 42,20; H, 2,65; N, 2,09. EM (modo aniônico) m/z: Calculado para $\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{I}_3\text{N}_3\text{O}_6\text{S}_{12}\text{Sn}^{2-}$: 643,1; Encontrado: 643,0.

Todos os espectros vibracionais apresentaram as bandas esperadas para o cátion tetrafenilfosfônio, que foram omitidas nas listas de dados anteriormente apresentados para maior clareza.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Química

Os compostos **1-7** são sólidos brancos amarelados e os compostos **8-14** são sólidos amarelos. Todos são solúveis em dimetilsulfóxido, dimetilformamida, diclorometano, clorofórmio e acetonitrila; e insolúveis em etanol, éter etílico e água. Os complexos fundem-se, sem decomposição, em temperaturas entre 80 e 120 °C. Os resultados de análise elementar foram condizentes com as fórmulas propostas. Os dados de condutividade molar em DMF entre 130 a 170 $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ confirmam a proporção 2:1 entre o cátion tetrafenilfosfônio e os complexos aniônicos de estanho (Geary, 1971).

Os espectros na região do IV de todos os compostos apresentam uma banda em torno de 1435 cm^{-1} e outra em torno de 1105 cm^{-1} , indicando a presença do cátion tetrafenilfosfônio (Oliveira, 2007). Pode ser observada também uma banda intensa entre 1410 e 1400 cm^{-1} para os compostos **1-7** e entre 1410 e 1390 cm^{-1} para os compostos **8-14**, atribuída a estiramento da ligação C=N nos ligantes ditiocarbimatos e tritiocarbimatos, respectivamente. Essa banda, nos espectros dos ligantes livres, aparece em torno de 1270 cm^{-1} (Oliveira, 1999; Franca, 2006; Amin, 2008; Barolli, 2009). Esse deslocamento ocorre quando há a coordenação ao centro metálico pelos dois átomos de enxofre (Oliveira, 1999; Franca, 2006; Amin, 2008). Por outro lado, é observada uma redução no valor de número de onda do estiramento das ligações nos grupos CS_2 ou CS_3 quando comparados com o ligante livre. De acordo com a literatura, a posição dessa banda nos espectros dos ditiocarbimatos de potássio se observa entre 972 e 967 cm^{-1} (Oliveira, 1999; Franca, 2006; Amin, 2008). Nos compostos aqui estudados esses valores estão entre 941 e 935 cm^{-1} para **1-7** e entre 931 e 925 cm^{-1} para os compostos **8-14**. As bandas devidas ao estiramento de ligações Sn-S podem ser observadas entre 340 e 310 cm^{-1} para todos os compostos.

Esses valores estão de acordo com dados da literatura para compostos semelhantes (Barolli, 2009). Em todas as regiões mencionadas, entretanto, os espectros são muito complexos dificultando uma clara diferenciação entre ditio e tritio carbimatos.

Os espectros de RMN de carbono e hidrogênio apresentam todos os sinais esperados. Além disso, as curvas de integração dos sinais nos espectros de RMN de ^1H estão de acordo com a proporção 2:1 entre o cátion tetrafenilfosfônio e o ânion complexo, confirmando os dados de condutividade molar.

Nos espectros de RMN de ^{13}C , os sinais em torno de $\delta = 194$ a 195 atribuídos ao átomo de carbono do grupo $\text{N}=\text{CS}_2$ (compostos **1-7**), estão sempre em campo mais alto do que os sinais atribuídos ao grupo $\text{N}=\text{CS}_3$ ($\delta = 197$ a 223) dos complexos ricos em enxofre correspondentes (**8-14**). Isso ocorre também no caso de complexos de zinco e de níquel em que os átomos de carbono dos grupos ditio carbimatos estão mais blindados que os de grupos tritio carbimatos (Castro, 2017). Em um dos casos (Fig. 4) observaram-se dois sinais nessa região, sugerindo vizinhanças diferentes para o grupo $\text{C}=\text{N}$. Esse fato aponta para a presença de ânions ditio carbimato e tritio carbimato na mesma substância. Entretanto, esses sinais são pouco intensos e nos espectros dos demais compostos só se observa um sinal nessa região.

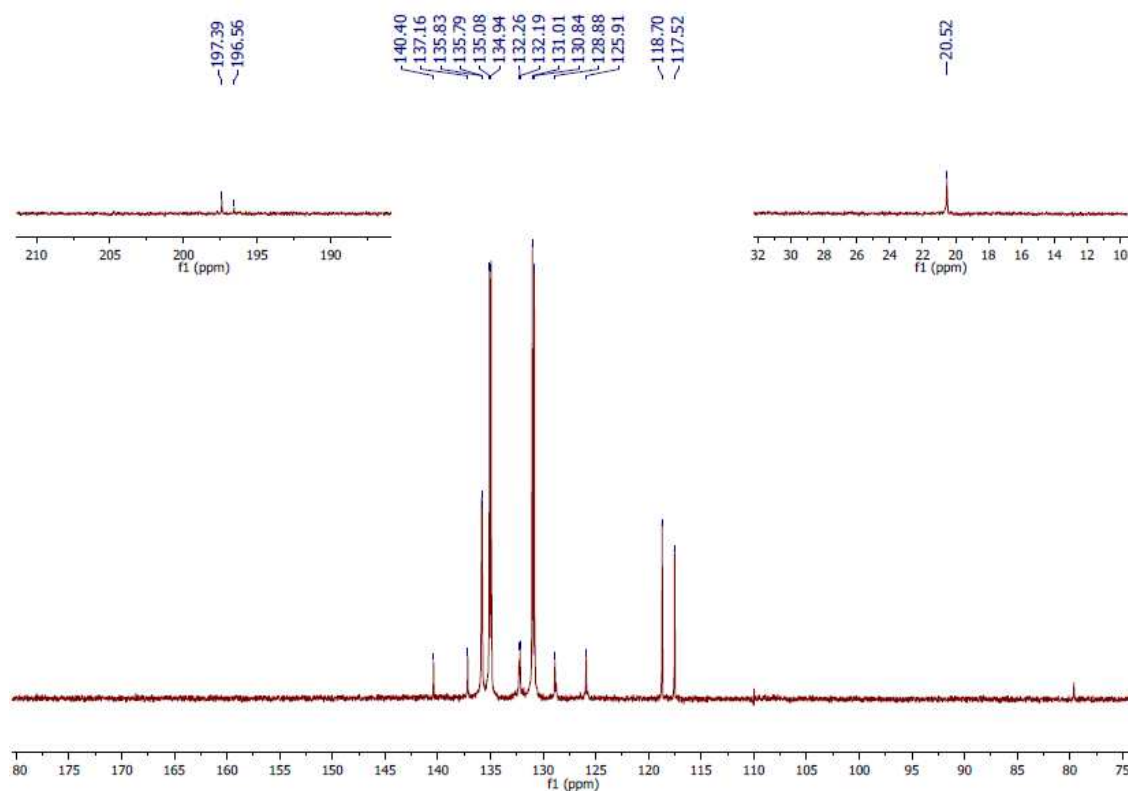


Figura 4 Espectro de RMN de ^{119}Sn do composto **9** mostrando dois sinais próximos de $\delta = 197$ em DMSO-D6

A posição dos sinais de RMN de ^{119}Sn é um critério frequentemente utilizado para a proposição da geometria em torno do estanho. De modo geral, em complexos hexacoordenados, este sinal aparece entre $\delta = -210$ e -400 (Holecek, 1986; Ma, 2005). Valores maiores indicam números de coordenação mais baixos e valores mais negativos indicam uma maior blindagem do átomo de estanho e números de coordenação maiores. Entretanto, esses dados devem ser analisados com cuidado, uma vez que a posição deste sinal é fortemente dependente de outros fatores como, por exemplo, a eletronegatividade dos grupos ligados ao metal (Menezes 2005). No caso de complexos de estanho com ditiocarbamatos, nos quais o metal se encontra hexacoordenado, o sinal de RMN de ^{119}Sn pode ocorrer fora da faixa prevista para essa coordenação. Por exemplo, no espectro do complexo $[\text{Sn}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NCS}_2)_4]$, no qual dois ânions ditiocarbamato se coordenam de forma bidentada e os demais de forma monodentada, este sinal é observado em torno de $\delta = -780$ (Barone, 2002). No caso dos complexos aqui estudados deve-se considerar a carga dupla negativa dos ligantes, que aumenta a blindagem sobre átomo de estanho. Nos espectros de **1-7** foi observado um único sinal em torno de $\delta = -808$ indicando hexacoordenação. Já no caso de **8-14** foram observados dois sinais em torno de $\delta = -600$. A menor blindagem sobre o átomo de estanho, quando comparada aos compostos **1-7** pode indicar diminuição do número de coordenação com um ou mais grupos tritiocarbimato se ligando apenas por um átomo de enxofre em solução. Além disso, a presença de dois sinais indica a formação de isômeros nessas condições (Fig. 5).

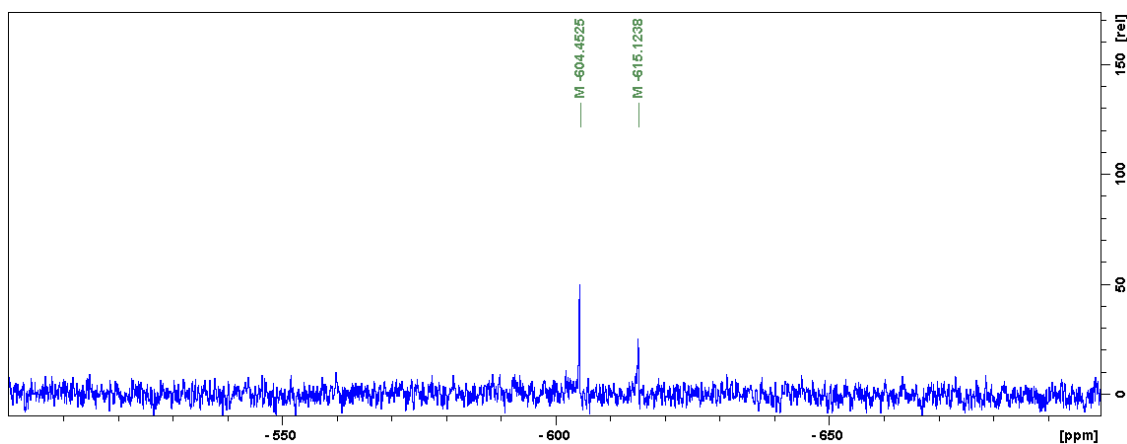


Figura 5 Espectro de RMN de ^{119}Sn do composto **9** mostrando dois sinais próximos de $\delta = -600$

Nos compostos **10**, **12**, **13** e **14** o espectro de RMN de ^{119}Sn contém, ainda, um sinal pouco intenso em torno de $\delta = -808$, na mesma região observada para os compostos **1-7**, sugerindo a presença de resíduos de tris(ditiocarbimato) de estanho, mesmo após 24 horas de reação.

3.2. Vulcanização

A Tabela 1 apresenta os valores obtidos de propriedades reométricas para as composições de borracha natural (NR) com os novos compostos de estanho (**1-14**), os aceleradores comerciais *N-terc*-butil-2-benzotiazolsulfenamida (TBBS), dissulfeto de 2,2'-dibenzotiazol (MBTS), dissulfeto de tetrametiltiuram (TMTD), dietilditiocarbamato de zinco (ZDEC), e um sal do contraíon utilizado, o cloreto de tetrafenilfosfônio.

Tabela 1: Dados reométricos obtidos a 160 °C para as composições de borracha natural sem acelerador (NR) e na presença de 0,407 mmol dos complexos sintetizados (**1-14**) ou padrões comerciais (TBBS, MBTS, TMTD, ZDEC) ou de 0,814 mmol de cloreto de tetrafenilfosfônio (PPh₄Cl).

Composto	M _L (dN.m)	M _H (dN.m)	ΔM (dN.m)	t ₉₀ (min)	ts ₁ (min)	CRI (min ⁻¹) 1)
1	2,01	19,49	17,48	15,61	0,81	6,76
2	1,75	17,94	16,19	17,91	1,28	6,01
3	1,53	16,41	14,88	18,18	1,46	5,98
4	1,63	16,43	14,80	18,85	1,63	5,81
5	1,72	17,70	15,98	17,52	1,13	6,10
6	1,74	18,59	16,85	17,21	1,00	6,17
7	1,74	19,21	17,47	16,80	0,92	6,30
8	1,92	19,93	18,02	16,25	0,98	6,55
9	1,63	19,44	17,81	17,16	1,17	6,25
10	1,75	19,67	17,92	16,16	1,00	6,60

11	1,82	19,61	17,79	16,41	1,04	6,51
12	1,82	20,05	18,22	15,78	0,89	6,72
13	1,81	20,01	18,20	15,11	0,90	7,04
14	1,82	20,33	18,52	15,55	0,87	6,81
TBBS	1,44	13,25	11,81	11,12	1,70	10,62
MBTS	1,38	13,65	12,27	9,73	1,63	12,35
TMTD	1,47	11,84	10,38	4,65	1,20	28,99
ZDEC	1,55	13,33	11,77	3,96	0,91	32,79
PPh ₄ Cl	0,53	10,19	9,66	16,58	1,73	6,73
NR	0,44	4,97	4,53	20,26	4,08	6,18

O torque mínimo (M_L) se relaciona à viscosidade da composição, na temperatura de análise, antes que o processo de vulcanização propriamente dito se inicie. Os valores de M_L da NR e da composição com o acréscimo de Ph₄PCl foram semelhantes (0,44 e 0,53 dN.m), mostrando que este sal pouco influencia na viscosidade da mistura antes do início da vulcanização, ao contrário dos sais de tetrafenilfosfônio dos complexos aniônicos de estanho (**1-14**) e dos aceleradores comerciais, que elevam a viscosidade da mistura para uma faixa entre 1,4 e 2,0 dN.m. O torque máximo (M_H) é o valor alcançado quando 90% das ligações cruzadas possíveis para uma dada formulação foram realizadas. A diferença entre esses dois valores (ΔM) dá uma estimativa da densidade de ligações cruzadas na massa polimérica ao final do processo. Assim, observa-se que os novos aceleradores **1-14**, com valores de ΔM entre 14,8 e 18,5 dN.m, são capazes de levar a borracha vulcanizada a um maior grau de reticulação que os aceleradores padrões comerciais, que apresentaram ΔM inferiores a 12,3 dN.m. Observa-se que o contrário dos complexos **1-14** parece ter alguma contribuição nesse processo, uma vez que o valor de ΔM (9,66 dN.m) alcançado com o uso do Ph₄PCl foi maior que aquele observado sem a adição de aceleradores (para NR, $\Delta M = 4,97$ dN.m).

Comparando os resultados de variação de torque obtidos para os tris(ditiocarbimatos) de estanho (**1-7**) com aqueles alcançados com os análogos ricos em enxofre (**8-14**), nota-se uma performance superior desses últimos, com um aumento de cerca de 10% no valor de ΔM .

Outro parâmetro importante é o tempo necessário para que essas ligações cruzadas sejam efetivadas. O valor de t_{90} (tempo necessário para a formação de 90% das ligações cruzadas) para os compostos **1-14**, foi maior que o observado para os padrões comerciais, principalmente quando comparados com o TMTD e o ZDEC, que são descritos na literatura como ultra-aceleradores (Costa, 2003). Na maioria dos casos, os complexos ricos em enxofre (**8-14**) apresentaram valores de t_{90} menores que os seus precursores (**1-7**). Pode-se supor que o mecanismo de ação dos ditiocarbimatos de estanho **1-7** se inicie com a formação de intermediários ricos em enxofre, como os compostos **8-14**, e que, por isso esses últimos tenham sido aceleradores ligeiramente mais rápidos.

Os compostos ricos em enxofre apresentaram valores de ts_1 menores que os de seus precursores. Isto indica um início precoce da formação de ligações cruzadas, o que reforça a hipótese de que os compostos **8-14** sejam intermediários de vulcanização ativos pré-formados dos aceleradores **1-7**. O ts_1 é conhecido como tempo de segurança, uma vez que ao ser moldada durante esse tempo, a mistura polimérica é fluida o suficiente para preencher todo o molde antes que o endurecimento do material impeça esse procedimento (Cunha, 2012). Um tempo de pré-cura (ts_1) muito pequeno não é desejável quando o objeto de borracha a ser moldado é complexo. Assim, nesse quesito, não houve vantagem em iniciar o processo já com os complexos ricos em enxofre. Entretanto é preciso observar que os valores de ts_1 dos compostos **1-14** (0,9 a 1,6 min) estão dentro da faixa utilizável, não sendo diferentes daqueles apresentados pelos aceleradores comerciais testados (0,9 a 1,7 min).

O índice de velocidade de cura (CRI), definido como $100/(t_{90} - ts_1)$ é um parâmetro indicativo da velocidade do processo de vulcanização. Os valores de CRI observados para os compostos **1-14** foram significativamente menores quando comparados aos aceleradores comerciais. Entretanto, é preciso ter em mente que apesar de mais lentos, os novos aceleradores, ao final da vulcanização, levam a borracha a um grau de reticulação superior, como foi indicado pelos valores de ΔM .

Embora seja possível vulcanizar a borracha sem a adição de aceleradores, o processo além de lento, gera menor densidade de ligações cruzadas e alterações indesejáveis na cadeia principal do elastômero, produzindo materiais de baixa qualidade (Costa, 2003). A tabela 2 apresenta as propriedades mecânicas medidas

para as borrachas vulcanizadas de acordo com os valores de t_{90} determinados para cada composição. Observa-se que a borracha vulcanizada sem a adição de aceleradores (NR) é muito menos resistente à tração e ao rasgamento.

Tabela 2: Propriedades mecânicas de borracha natural (NR) vulcanizada em composições com e sem os seguintes aditivos: 0,407 mmol dos complexos **1-14** e aceleradores comerciais (TBBS, MBTS, TMTD e ZDEC) ou 0,814 mmol de cloreto de tetrafenilfosfônio (Ph_4PCl).

Acelerador	Resistência à tração/ MPa	Módulo a 300% / MPa	Resistência ao Rasgamento/ N/mm	Alongamento na ruptura (%)
1	17,3 ± 1,4	1,415 ± 0,075	25,2 ± 2,6	758 ± 57
2	16,9 ± 0,6	1,286 ± 0,027	22,1 ± 1,7	886 ± 19
3	14,2 ± 1,7	1,320 ± 0,074	22,1 ± 1,0	907 ± 21
4	14,3 ± 0,8	1,329 ± 0,061	20,6 ± 1,7	873 ± 18
5	16,3 ± 0,5	1,308 ± 0,035	20,9 ± 1,4	949 ± 35
6	16,3 ± 0,8	1,325 ± 0,026	23,3 ± 3,5	850 ± 30
7	15,8 ± 1,2	1,309 ± 0,042	21,9 ± 2,1	882 ± 44
8	17,3 ± 0,6	1,437 ± 0,029	24,9 ± 1,4	822 ± 36
9	17,4 ± 1,0	1,417 ± 0,032	25,2 ± 2,0	741 ± 20
10	17,2 ± 1,0	1,468 ± 0,022	25,4 ± 0,3	805 ± 20
11	16,6 ± 1,2	1,362 ± 0,11	23,0 ± 0,4	768 ± 52
12	18,7 ± 0,8	1,514 ± 0,058	23,9 ± 1,5	860 ± 33
13	18,7 ± 0,7	1,498 ± 0,051	25,4 ± 3,0	890 ± 70
14	18,8 ± 1,4	1,464 ± 0,044	25,1 ± 0,9	838 ± 44
TBBS	9,3 ± 1,1	0,881 ± 0,021	15,6 ± 0,8	923 ± 72
MBTS	8,0 ± 0,7	0,902 ± 0,014	16,8 ± 1,1	907 ± 38
TMTD	8,3 ± 0,8	0,865 ± 0,021	16,7 ± 0,6	855 ± 47
ZDEC	13,7 ± 1,5	1,094 ± 0,015	21,4 ± 0,7	927 ± 25
PPh_4Cl	14,6 ± 1,2	1,220 ± 0,067	24,3 ± 1,9	773 ± 42
NR	3,1 ± 0,2	0,556 ± 0,046	11,8 ± 1,2	775 ± 60

De modo geral, a resistência à tração e o módulo a 300%, que representa a resistência à tração quando a borracha atinge 3 vezes o seu comprimento inicial, foram maiores para a borracha vulcanizada com os compostos **1-14** do que com os aceleradores comerciais. A borracha obtida com os novos aceleradores de estanho também foi mais resistente ao rasgamento. O acelerador comercial que mais se aproxima dos resultados alcançados é o ditiocarbamato ZDEC.

Os compostos ricos em enxofre **8-14** apresentaram valores de resistência à tração e ao rasgamento iguais ou superiores àqueles apresentados pelos precursores **1-7**, o que concorda com a maior densidade de ligações cruzadas indicada pelos valores de ΔM (Tabela 1).

O alongamento na ruptura indica quanto o corpo de prova foi alongado antes do rompimento. Os resultados variaram de 741 a 949%, incluindo o experimento com a NR, sem acelerador. Considerando o desvio padrão de cada medida, não foi possível diferenciar a ação dos vários aceleradores quanto a essa propriedade. Entretanto, observa-se que a NR e a borracha obtida apenas com a adição do PPh_4Cl apresentaram valores na porção inferior dessa faixa (Aproximadamente 775%), seguidos pelos compostos **8-14** (Valor médio: 818%), **1-7** (Valor médio: 872%), estando a maioria dos aceleradores comerciais na parte superior da faixa (855 a 927%). É interessante notar que mesmo apresentando uma maior formação de ligações cruzadas, como pode ser visto pelo parâmetro ΔM e pela maior resistência à tração e ao rasgamento, os artefatos de borracha vulcanizada com a adição dos novos complexos de estanho não perdem elasticidade.

4. CONCLUSÃO

Sete novos complexos (**1-7**) contendo ânions tris(*N*-R-sulfonilditiocarbimato)estanato(IV) foram sintetizados, isolados como sais de tetrafenilfosfônio e caracterizados por análises elementares de C, H e N, condutividade molar, espectroscopias no IV, de RMN de ^1H , ^{13}C e ^{119}Sn . As análises elementares confirmaram as fórmulas propostas e a condutividade molar e as curvas de integração dos espectros de RMN de ^1H foram consistentes com a proporção 2:1

entre cátions e ânions. Os dados espectroscópicos indicaram hexacoordenação em torno do átomo de estanho.

Os compostos (**1-7**) reagem com enxofre elementar à temperatura ambiente produzindo uma série de compostos ricos em enxofre (**8-14**), indicando que os ditiocarbimatos são potenciais aceleradores da vulcanização da borracha. Isto foi confirmado com estudos por reometria utilizando borracha natural. Os compostos **8-14** são possíveis intermediários de vulcanização quando os complexos **1-7** são utilizados como aceleradores. A análise dos espectros de RMN dos compostos **8-14** indicou a presença de ligantes *N-R*-sulfoniltritiocarbimatos e os dados de RMN de ^{119}Sn apontaram para a possibilidade da coexistência de isômeros em solução com coordenação menor do que seis, indicando que ligações S-Sn se tornam mais lábeis nesses compostos.

Os testes de vulcanização das misturas de borracha natural com cloreto de tetrafenilfosfônio mostraram que essa substância produz alguns efeitos positivos em relação à vulcanização sem o uso de aceleradores (NR), como um menor valor de t_{90} e maior resistência à tração e rasgamento. Esses resultados são surpreendentes porque, até onde sabemos, nenhum estudo foi reportado sobre a ação do PPh_4Cl no processo de vulcanização. Ainda, pode-se supor que a presença do cátion tetrafenilfosfônio nos sais **1-14** contribui positivamente para os resultados apresentados pelos novos aceleradores de estanho. Entretanto, embora tenha sido observado um aumento expressivo no valor de ΔM com o uso de PPh_4Cl em comparação com a NR pura, a contribuição do PPh_4Cl para a formação de ligações cruzadas é bem inferior à dos sais **1-14**, indicando que os ânions complexos têm um papel importante na vulcanização com esses aditivos.

Os novos aceleradores são mais lentos que os padrões comerciais ZDEC, MBTS, TMTD e TBBS. Entretanto, produzem borrachas com maior densidade de ligações cruzadas (como indicado pelos valores de ΔM) e significativamente mais resistentes à tração e ao rasgamento, porém com elasticidade semelhante. O tempo de *scorch* (t_{s1}) para os novos aceleradores foi próximo aos dos aceleradores comerciais. Assim, os compostos **1-14** apresentam processabilidade adequada ao uso industrial.

5. REFERÊNCIAS

Alves, L. C.; Rubinger, M. M. M.; Tavares, E. C.; Janczak, J.; Pacheco, E. B. A. V.; Visconte, L. L. Y.; Oliveira, M. R. L. Syntheses, spectroscopic characterization, crystal structure and natural rubber vulcanization activity of new disulfides derived from sulfonyldithiocarbimato. *Journal of Molecular Structure*, v. 1048, p. 244–251, 2013.

Amim, R. S.; Oliveira, M. R. L.; Perpétuo, G. J.; Janczak, J.; Miranda, L. D. L.; Rubinger, M. M. M. Syntheses, crystal structure and spectroscopic characterization of new platinum(II) dithiocarbimato complexes. *Polyhedron*, v. 27, p. 1891-1897, 2008.

ASTM D3182-07, Standard practice for rubber-materials, equipment, and procedures for mixing standard compounds and preparing standard vulcanized sheets. American Society for Testing and Materials, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2007.

ASTM D 3184 – 07, Standard test methods for rubber - evaluation of NR (Natural Rubber), American Society for Testing and Materials, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2007.

ASTM D624-00(2012), Standard test method for tear strength of conventional vulcanized rubber and thermoplastic elastomers, American Society for Testing and Materials, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012.

Barolli, J. P.; Oliveira, M. R. L.; Corrêa, R. S.; Ellena, J. Bis(tetraphenylphosphonium)tris[*N*-(methylsulfonyl)dithiocarbimato(2)K₂S₂stannate-(IV)]. *Acta Crystallographica Section E*, v 65, p. 1154-1155, 2009.

Barone, G.; Chaplin, T.; Hibbert, T. G.; Kana, A. T.; Mahon, M. F.; Molloy, K. C.; Worsley, I. D.; Parkin, I. P.; Price, L. S. Synthesis and thermal decomposition studies of homo- and heteroleptic tin(IV) thiolates and dithiocarbamates: molecular

precursors for tin sulfides. *Journal of Chemical Society, Dalton Transactions*. p. 1085-1092, 2002.

Bottega, F. C.; Oliveira, M. R. L.; Sérvulo, V. Pio; Visconte, L. L. Y.; Ardisson, J. D.; Rubinger, M. M. M. Syntheses and characterization of novel organometallic tin(IV) complexes with dithiocarbimates and their action as accelerators in the nitrile rubber vulcanization. *Química Nova*, v. 39, p. 801-801-806, 2016.

Cole, O. D. J. *Natural Rubber*, In: Morton, M. *Rubber Technology*. New York: Van Nostrand Reinhold, 1987, 638p.

Costa, H. M.; Visconte, L. L. Y.; Nunes, R. C. R.; Furtado, C. R. G. Aspectos históricos da vulcanização. *Polímeros*. v. 13, p. 125-129, 2003.

Cunha, L. M. G.; Rubinger, M. M. M.; Oliveira, M. R. L.; Tavares, E. C.; Sabino J. R.; Pacheco, E. B. A. V.; Visconte, L. L. Y. Syntheses, crystal structure and spectroscopic characterization of bis(dithiocarbimato)zinc(II) complexes: A new class of vulcanization accelerators. *Inorganica Chimica Acta*, v. 383, p. 194-198, 2012.

Cunha, L. M. G.; Rubinger, M. M. M.; Sabino J. R.; Visconte, L. L. Y.; Oliveira, M. R. L. Syntheses, crystal structure and spectroscopic characterization of bis(dithiocarbimato)-nickel(II)-complexes: A new class of vulcanization accelerators. *Polyhedron*, v. 29, p. 2278-2282, 2010.

Dutra, C. B.; Rath, S.; Reyes, G. R. Nitrosaminas voláteis em alimentos. *Alimentos e Nutrição*, v. 18, p. 111-120, 2007.

Franca, E. F.; Oliveira, M. R. L.; Guilardi, S.; Andrade, R. P.; Lindemann, R. H.; Amim Jr, J.; Ellena, J.; De Bellis, V. M.; Rubinger, M. M. M. Preparation, crystal structure and spectroscopic characterization of nickel(II) complexes with dithiocarbimate derivated of sulfonamides. *Polyhedron*, v. 25, p. 2119-2126, 2006.

Garvey, B. S. J. *Accelerators of vulcanization*, In: Morton, M. *Rubber Technology*, New York: Van Nostrand Reinhold, 1987, 638p.

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

Holecek, J.; Nádvorník, M.; Handlir, K.; Lycka, A. ^{13}C and ^{119}Sn NMR spectra of di-n-butyltin(IV) compounds *Journal of Organometallic Chemistry*, v. 315, p. 299-308, 1986.

Incavo, J. A.; Schafer, M. A. Simplified method for the determination of nitrosamines in rubber vulcanizates. *Analytica Chimica Acta*, v.557, p. 256- 261, 2006.

Ma, C.; Zhang, J.; Tian, G.; Zhang, R. Syntheses, crystal structures and coordination modes of tri- and di-organotin derivatives with 2-mercapto-4-methylpyrimidine. *Journal of Organometallic Chemistry*, v. 690, p. 519-553, 2005.

Mariano, R. M.; Costa, H. M.; Oliveira, M. R. L.; Rubinger, M. M. M.; Visconte, L. L. Y. The behavior of dithiocarbamate derivative as safety accelerator of natural rubber compounds. *Journal of Applied Polymer Science*, v.110, p. 1938-1944, 2008.

Menezes, D. C.; Vieira, F.T.; Lima, G. M.; Porto, A. O.; Cortés, M. E.; Ardisson, J. D.; Albrecht-Schmitt, T. E.; Tin(IV) complexes of pyrrolidinedithiocarbamate: synthesis, characterization and antifungal activity. *European Journal of Medicinal Chemistry*, v. 40, p. 1277-1282, 2005

Nieuwenhuizen, P. J.; Reedijk, J.; van Duin, M.; McGill, W. J Thiuram- and dithiocarbamate-accelerated sulfur vulcanization from the chemist's perspective; Methods, materials and mechanisms reviewed. *Rubber Chemistry and Technology*, v. 70, p. 368-429, 1997.

Nieuwenhuizen, P. J.; Ehlers, A. W.; Hofstraat, J. H.; Janse, S. R.; Nielen, M. W. F.; Reedijk, J.; Baerends, E. J. The first theoretical and experimental proof of

polythiocarbamatozinc(II) complexes, catalysts for sulfur vulcanization. *Chemistry - A European Journal*, v. 4, p. 1816-1821, 1998.

Nieuwenhuizen, P. J.; Ehlers, A.; Haasnoot, J. G.; Janse, S. R.; Reedijk, J.; Baerends, E.-J. Mechanism of zinc(II) dithiocarbamate accelerated vulcanization uncovered: theoretical and experimental evidence. *Journal of American Chemistry Society*, v. 121, p. 163-168, 1999.

Nieuwenhuizen, P. J.; Zinc accelerator complexes. Versatile homogeneous catalysts in sulfur vulcanization. *Applied Catalysis A: General*, v. 207, p. 55-68, 2001.

Oliveira, I. T. D.; Pacheco, E. B. A. V.; Visconte, L. L. Y.; Oliveira, M. R. L.; Rubinger, M. M. M. Efeito de um novo acelerador de vulcanização nas propriedades reométricas de composições de borracha nitrílica com diferentes teores de AN. *Polímeros*, v. 20, p. 366-370, 2010.

Oliveira, M. R. L.; De Bellis, V. M. Preparation of novel cobalt(III) complexes with dithiocarbimato derived from sulfonamides. *Transition Metal Chemistry*, v. 24, p. 127-130, 1999.

Oliveira, M. R. L.; Perpetuo, G. J.; Janczak, J.; Rubinger, M. M. M. Synthesis, structural and spectroscopic characterization of novel zinc(II) complexes with *N*-methylsulfonyldithiocarbimato and *N*-methylsulfonyltrithiocarbimato ligands. *Polyhedron*, v. 26, p. 163-168, 2007.

Santos, L. F. V.; Mariano, R. M.; Pacheco, E. B. A. V.; Canto, L. B.; Visconte, L. L. Y.; Oliveira, M. R. L.; Rubinger, M. M. M. Avaliação do bis(4-metilfenilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutílamônio como acelerador no processo de vulcanização do elastômero polibutadieno. *Polímeros*, v. 21, p. 299-304, 2011.

Tavares, E. C.; Oliveira, M. R. L.; Janczak, J.; Vieira, C. G.; Alves, L. C.; Castro, R. A.; Vieira, L. M. M.; Lindemann, R. H.; Perpétuo, G. J.; Visconte, L. L. Y.; Rubinger, M. M. M. Syntheses, structural and spectroscopic characterization of novel

zinc(II)-bis(trithiocarbimato) complexes and bis(N-methylsulfonyldithiocarbimate)-sulfide. *Polyhedron*, v. 31, p. 494–501, 2012.

CAPÍTULO 4

ARTIGO 3

Síntese, caracterização e estudo da atividade fungicida de sais de ditiocarbimatos de estanho com os cátions tetrafenilfosfônio e tris(1,10-fenantrolina)ferro(II)

Rodrigo A. Castro, Marcelo R. L. Oliveira, Mayura M. M. Rubinger, Carlos Roberto Bellato, Bárbara da Silva Alves, Jamille Carvalho de Souza, Flora Mitterhofer Eiterer Ponce de León da Costa

Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, 36570-000 Viçosa - MG, Brasil

Laercio Zambolim

Departamento de Fitopatologia, Universidade Federal de Viçosa, 36570-000 Viçosa - MG, Brasil

Palavras-chave: *ditiocarbimatos, estanho; atividade antifúngica.*

RESUMO

Foram sintetizados 14 sais de complexos aniônicos de estanho(IV) com ditiocarbimatos de fórmula geral: $A_n[\text{Sn}(\text{RC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_3]$, onde, para $n = 1$, $A = [\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ (phen = 1,10-fenantrolina) e, para $n = 2$, $A = \text{Ph}_4\text{P}^+$ (Ph = fenil), com grupos $R = \text{H}$, 4- CH_3 , 2- CH_3 , 4-F, 4-Cl, 4-Br e 4-I. Os compostos foram caracterizados por espectroscopias: vibracional, Mössbauer e de ressonância magnética nuclear de ^1H , ^{13}C e ^{119}Sn , e por análises elementares de C, H, N, Fe e Sn. Foram feitas medidas de condutância eletrolítica para todos os compostos. Os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C apresentaram os sinais esperados para os cátions e ânions. Os espectros de RMN ^{119}Sn indicaram a hexacoordenação em torno do átomo de estanho. As condutividades molares foram consistentes com as proporções esperadas entre cátion e ânion. Todos os compostos foram ativos *in vitro*, inibindo o crescimento micelial dos fungos fitopatogênicos *Botrytis cinerea* e *Rhizoctonia solani*.

1. INTRODUÇÃO

Os ditiocarbamatos são ânions caracterizados pela presença do grupo NCS_2 (Figura 1a) e formam uma classe de compostos que apresentam importantes aplicações biológicas e industriais. Entre elas, são utilizados como aceleradores da vulcanização da borracha e como fungicidas agrícolas (Hogarth, 2005).

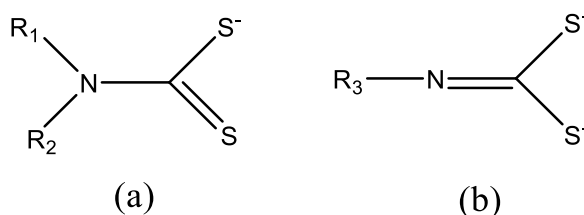


Figura 1: Estrutura genérica do ânion ditiocarbamato (a) e ditiocarbimato (b)

Os ditiocarbimatos são a forma reduzida dos ditiocarbamatos, apresentando o grupo NCSS , sendo, contudo, diânions (Fackler, 1965). A presença duas cargas negativas frequentemente promove a formação de complexos aniônicos, sendo normalmente isolados na forma de sais. As diferentes possibilidades de contra-íons permitem modular propriedades importantes do complexo como solubilidade, ponto de fusão e estabilidade. Além disso, podem influenciar as propriedades biológicas. Isso torna os complexos com ânions ditiocarbimatos substâncias muito versáteis, uma vez que grupos substituintes e também contra-íons diferentes podem promover variações importantes de suas propriedades (Oliveira 2015).

Apesar de serem menos estudados que seus análogos estruturais, os ditiocarbimatos também já foram reportados como apresentando atividade biológica contra fungos fitopatogênicos como: *Botrytis cinerea*, *Colletotrichum acutatum*, *Colletotrichum gloeosporioides*, *Alternaria solani* e *Rhizoctonia solani* (Alves, 2009; Amin 2011; Dias 2012; Bottega, 2013; Tavares, 2014; Oliveira 2015; Bottega, 2016; Vidigal, 2016; Bomfim 2017). Dessas pesquisas, duas envolveram complexos contendo organoestanhos e ditiocarbimatos (Dias 2012; Bottega, 2016; Bomfim 2017)

Neste trabalho foram sintetizados e caracterizados sete sais de ditiocarbimatos de estanho(IV) de fórmula geral: $[\text{Fe}(\text{phen})_3][\text{Sn}(\text{RC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_3]$, $[\text{Fe}(\text{phen})_3 =$

cátion tris(1,10-fenantrolina)ferro(II), R = H (1), 4-CH₃ (2) 2-CH₃ (3), F (4), Cl (5), Br (6) e I (7)] e sete sais dos mesmos ânions complexos, de fórmula geral (Ph₄P)₂[Sn(RC₆H₄SO₂N=CS₂)₃] [Ph₄P = cátion tetrafenilfosfônio, R = H (8), 4-CH₃ (9) 2-CH₃ (10), F (11), Cl (12), Br (13) e I (14)]. Avaliou-se, ainda, a atividade *in vitro* desses compostos frente a *Botrytis cinerea* e *Rhizoctonia solani*, dois bons fungos modelo pertencentes a duas classes distintas, ascomicetos e basidiomicetos respectivamente.

O fungo *B. cinerea* é responsável pela doença conhecida como mofo cinzento e infecta mais de duzentas espécies de plantas nos períodos de cultivo, armazenamento e transporte, causando importantes perdas econômicas (Elad 2007; Yin, 2015). *R. solani* é um dos patógenos mais devastadores, ataca as plantas majoritariamente em seus estágios iniciais de desenvolvimento ainda no solo, principalmente raízes e sementes, embora também possa infectar caules, galhos e folhas (Parmeter, 1970; Sneh, 1996).

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Materiais e métodos

Os espectros no infravermelho foram registrados em espectrofotômetro Varian 660 FT-IR por reflectância difusa. Os espectros de RMN de ¹H (300 MHz) e ¹³C (75 MHz) foram obtidos com espectrofotômetro Varian Mercury 300 em DMSO-D₆, utilizando como padrão interno TMS, e os espectros de RMN de ¹¹⁹Sn (75 MHz) com espectrofotômetro Bruker Avance DPX 200, em DMSO-D₆. Os dados de espectroscopia Mössbauer foram coletados a 78 K em um espectrômetro de aceleração constante convencional com fonte de CaSnO₃ mantido à temperatura ambiente. As análises de absorção atômica de ferro e estanho foram realizadas em um espectrômetro Agilent Technologies 200 series AA (240 FSAA), utilizando-se aquecimento em chapa com água régia para abertura das amostras. As análises de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram realizadas em equipamento TruSpec Micro da Leco. As faixas de fusão foram obtidas em aparelho Microquímica MQAPF-302, sem correção. Hidróxido de potássio, sulfato ferroso amoniacal hexa-hidratado, 1,10-

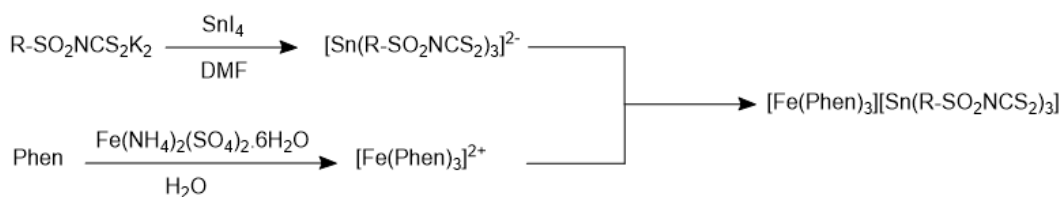
fenantrolina mono-hidratada, *N,N*-dimetilformamida, solução aquosa de amônia concentrada e dissulfeto de carbono foram adquiridos da Vetec, éter dietílico da Proquímicos e dimetilsulfóxido da Neon, iodeto de estanho(IV) da Alfa Aesar, bis(dimetilditiocarbamato)zinco, 4-iodobenzenosulfonamida, 4-bromobenzenosulfonamida, 4-clorobenzenosulfonamida, benzenosulfonamida, 4-metilfenilsulfonamida, 2-metilfenilsulfonamida, cloreto de 4-fluorobenzenossulfonila e tween 80 da Sigma Aldrich. A 4-fluorobenzenossulfonamida foi sintetizada a partir de cloreto de 4-fluorobenzenossulfonila em reação com solução concentrada de amônia, sob refluxo de acordo com procedimento já descritos na literatura (Amin, 2008). Os *N-R*-sulfonilditiocarbimatos de potássio di-hidratados foram sintetizados utilizando-se a sulfonamida apropriada, dissulfeto de carbono e hidróxido de potássio em dimetilformamida, segundo metodologia proposta na literatura. Suas sínteses foram confirmadas por comparação dos seus espectros no infravermelho com dados da literatura (Franca, 2006).

Os fungos *Botrytis cinerea* e *Rhizoctonia solani* foram obtidos da Micoteca do Departamento de Fitopatologia da Universidade de Federal de Viçosa. Foram incubados por 72 horas em B.O.D. a 21,5°C. O meio de cultura Batata Dextrose Agar (BDA) foi adquirido da Aldrich e esterilizado em autoclave vertical a 121°C por 25 min.

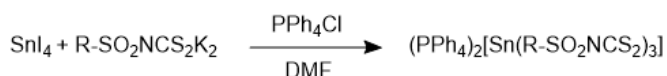
2.2. Procedimento geral para síntese dos compostos

As sínteses foram realizadas conforme ilustrado na Figura 2. Para a síntese dos compostos **1** a **7**, foram adicionados em um balão de fundo redondo 3 mmol do ditiocarbimato de potássio apropriado e 1 mmol de iodeto de estanho(IV) em 10 mL de dimetilformamida. A mistura foi deixada sob agitação por 3 horas. Paralelamente, em outro balão, foram adicionados 3 mmol de 1,10-fenantrolina e 1 mmol de sulfato ferroso amoniacal em 10 mL de água destilada. A mistura foi deixada sob agitação também por 3 horas. Em seguida, as duas soluções foram misturadas. Foi adicionada água destilada gelada e foi obtido um precipitado vermelho. O sólido foi filtrado lavado com água e secado sob pressão reduzida. Os rendimentos variaram de 80 a 90% em relação ao iodeto de estanho.

Para a síntese dos compostos **8** a **14**, foram adicionados em um balão de fundo redondo 3 mmol do ditiocarbimato de potássio apropriado, 1 mmol de iodeto de estanho(IV) em 15 mL de dimetilformamida. A mistura foi deixada sob agitação por 1,5 horas e, em seguida, filtrada. Ao filtrado foram adicionados 2 mmol de cloreto de tetrafenilfosfônio, deixou-se em agitação por 15 minutos e adicionaram-se 50 mL de água destilada gelada. O sólido branco amarelado assim obtido foi filtrado, lavado com água e secado sob pressão reduzida. Os rendimentos variaram de 67 a 84% em relação ao iodeto de estanho(IV).



R= (1) C₆H₅; (2) 4-CH₃C₆H₄; (3) 2-CH₃C₆H₄; (4) 4-FC₆H₄; (5) 4-ClC₆H₄; (6) 4-BrC₆H₄; (7)4-IC₆H₄



R= (8) C₆H₅; (9) 4-CH₃C₆H₄; (10) 2-CH₃C₆H₄; (11) 4-FC₆H₄; (12) 4-ClC₆H₄; (13) 4-BrC₆H₄; (14)4-IC₆H₄

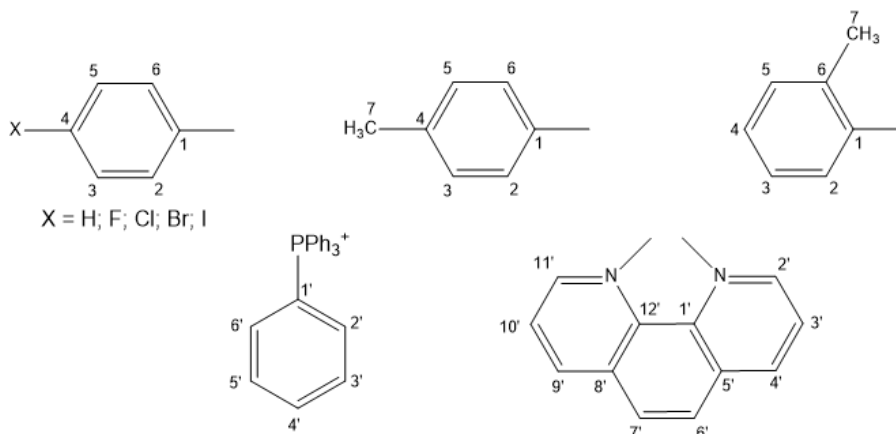


Figura 2: Síntese dos complexos e numeração para as atribuições de sinais de RMN

Tris(*N*-fenilsulfonilditiocarbimato)estano(IV) de tris(1,10-fenantrolina)ferro(II) (**1**)
T.F. (°C): 165,9 - 166,4. Condutância eletrolítica Λ_m : 88 $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$. IV (cm^{-1}):
3060 $\nu(\text{C-H})$; 1421 $\nu(\text{C=N})$; 1286 $\nu(\text{SO}_2\text{ass})$; 1148 $\nu(\text{SO}_2\text{sim})$; 935 $\nu(\text{CS}_2)$; 335 $\nu(\text{Sn-S})$; 246 $\nu(\text{Fe-N})$. RMN ¹H (300 MHz, DMSO-d₆) (δ): 8,77 (d, J = 6 Hz, 6H, H4' e

H9'), 8,37 (s, 6H, H6' e H7'), 7,70 (s, 18H, H2', H11', H3', H10', H2 e H6), 7,55-7,48 (m, 9H, H3, H5 e H4). RMN ¹³C (75 MHz, DMSO-d6) (δ): 194,5 (C=N), 156,2 (C2' e C11'), 149,4 (C1' e C12'), 141,5 (C1), 137,8 (C4' e C9'), 132,7 (C4), 130,4 (C5' e C8'), 129,2 (C3 e C5), 128,4 (C2 e C6), 127,4 (C6' e C7'), 126,7 (C3' e C10'). RMN ¹¹⁹Sn (75 MHz, DMSO-d6) (δ): -807,8. Análise elementar (%): Esperado: C, 48,59; H, 2,79; N, 8,95; Fe, 3,96; Sn, 8,42; Encontrado: C, 48,46; H, 2,80; N, 8,86; Fe, 3,80; Sn, 8,18.

Tris(*N*-4-metilfenilsulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) de tris(1,10-fenantrolina)ferro(II) (**2**)

T.F. (°C): 166,2 – 167,3. Condutância eletrolítica Λ_m : 83 ohm⁻¹ cm² mol⁻¹. IV (cm⁻¹): 3058 ν (C-H); 1409 ν (C=N); 1285 ν (SO₂ass); 1145 ν (SO₂sim); 939 ν (CS₂); 322 ν (Sn-S); 244 ν (Fe-N). RMN ¹H (300 MHz, DMSO-d6) (δ): 8,78 (d, 6H, H4' e H9'), 8,38 (s, 6H, H6' e H7'), 7,71 (d, J = 6 Hz, 12H, H3, H5, H2 e H6), 7,57 (d, J = 15 Hz, 6H, H2' e H11'), 7,27 (d, J = 6 Hz, 6H, H3' e H10'), 2,31 (s, 9H, H7). RMN ¹³C (75 MHz, DMSO-d6) (δ): 193,9 (C=N), 156,3 (C2' e C11'), 149,4 (C1' e C12'), 142,9 (C1), 138,7 (C4), 137,8 (C4' e C9'), 130,3 (C5' e C8'), 129,6 (C2 e C6), 128,5 (C3 e C5) 127,5 (C6' e C7'), 126,7 (C3' e C10'), 21,4 (C7). RMN ¹¹⁹Sn (75 MHz, DMSO-d6) (δ): -806,9. Análise elementar (%): Esperado: C, 49,66; H, 3,13; N, 8,69; Fe, 3,85; Sn, 8,18; Encontrado: C, 49,65; H, 3,21; N, 8,62; Fe, 3,70; Sn, 7,84.

Tris(*N*-2-metilfenilsulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) de tris(1,10-fenantrolina)ferro(II) (**3**)

T.F. (°C): 157,2 – 157,7. Condutância eletrolítica Λ_m : 87 ohm⁻¹ cm² mol⁻¹. IV (cm⁻¹): 3062 ν (C-H); 1410 ν (C=N); 1280 ν (SO₂ass); 1150 ν (SO₂sim); 943 ν (CS₂); 363 ν (Sn-S); 248 ν (Fe-N). RMN ¹H (300 MHz, DMSO-d6) (δ): 8,77 (d, J = 6 Hz, 6H, H4' e H9'), 8,37 (s, 6H, H6' e H7'), 7,75-7,70 (m, 15H, H4, H3', H10', H2' e H11'), 7,44-7,39 (m, 3H, H2), 7,30-7,24 (m, 6H, H3 e H5), 2,45 (s, 9H, H7). RMN ¹³C (75 MHz, DMSO-d6) (δ): 193,8 (C=N), 156,2 (C2' e C11'), 149,5 (C1' e C12'), 139,8 (C1), 137,8 (C4' e C9'), 137,2 (C6), 132,6 (C4), 132,3 (C5), 128,8 (C2), 128,5 (C6' e C7'), 126,7 (C3' e C10'), 126,0 (C3), 20,4 (C7). RMN ¹¹⁹Sn (75 MHz, DMSO-d6) (δ): -807,0. Análise elementar (%): Esperado: C, 49,66; H, 3,13; N, 8,69; Fe, 3,85; Sn, 8,18; Encontrado: C, 49,55; H, 3,11; N, 8,69; Fe, 3,80; Sn, 8,14.

Tris(*N*-4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) de tris(1,10-fenantrolina)ferro(II) (**4**)

T.F. (°C): 168,0 – 168,8. Condutância eletrolítica Λ_m : 83 $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$. IV (cm^{-1}): 3066 $\nu(\text{C-H})$; 1403 $\nu(\text{C=N})$; 1280 $\nu(\text{SO}_2\text{ass})$; 1142 $\nu(\text{SO}_2\text{sim})$; 943 $\nu(\text{CS}_2)$; 322 $\nu(\text{Sn-S})$; 245 $\nu(\text{Fe-N})$. RMN ^1H (300 MHz, DMSO- d_6) (δ): 8,77 (d, $J = 6\text{Hz}$, 6H, H4' e H9'), 8,36 (s, 6H, H6' e H7'), 7,80-7,69 (m, 18H, H2', H11', H3', H10', H2 e H6), 7,35-7,30 (m, 6H, H3 e H5). RMN ^{13}C (75 MHz, DMSO- d_6) (δ): 194,8 (C=N), 164,5 (d, $J = 249\text{ Hz}$, C4), 156,2 (C2' e C11'), 149,4 (C1' e C12'), 137,8 (C4', C9' e C1), 130,4 (d, $J = 9,75\text{ Hz}$, C2 e C6), 130,3 (C5' e C8'), 128,5 (C6' e C7'), 126,6 (C3' e C10'), 116,1 (d, $J = 22,5\text{ Hz}$, C3 e C5). RMN ^{119}Sn (75 MHz, DMSO- d_6) (δ): -808,1. Análise elementar (%): Esperado: C, 46,79; H, 2,48; N, 8,62; Fe, 3,82; Sn, 8,11; Encontrado: C, 46,44; H, 2,07; N, 8,17; Fe, 3,81; Sn, 8,06.

Tris(*N*-4-clorofenilsulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) de tris(1,10-fenantrolina)ferro(II) (**5**)

T.F. (°C): 187,2 – 187,5. Condutância eletrolítica Λ_m : 89 $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$. IV (cm^{-1}): 3082 $\nu(\text{C-H})$; 1413 $\nu(\text{C=N})$; 1280 $\nu(\text{SO}_2\text{ass})$; 1157 $\nu(\text{SO}_2\text{sim})$; 931 $\nu(\text{CS}_2)$; 328 $\nu(\text{Sn-S})$; 262 $\nu(\text{Fe-N})$. RMN ^1H (300 MHz, DMSO- d_6) (δ): 8,77 (d, $J = 6\text{ Hz}$, 6H, H4' e H9'), 8,37 (s, 6H, H6' e H7'), 7,71 (s, 18H, H2', H11', H3', H10', H2 e H6), 7,54-7,51 (m, 6H, H3 e H5). RMN ^{13}C (75 MHz, DMSO- d_6) (δ): 195,2 (C=N), 156,2 (C2' e C11'), 149,5 (C1' e C12'), 140,4 (C1), 137,8 (C4' e C9'), 137,5 (C4), 130,3 (C5' e C8'), 129,4 (C3 e C5), 129,3 (C6' e C7'), 128,5 (C2 e C6), 126,7 (C3' e C10'). RMN ^{119}Sn (75 MHz, DMSO- d_6) (δ): -808,5. Análise elementar (%): Esperado: C, 45,27; H, 2,40; N, 8,34; Fe, 3,69; Sn, 7,85; Encontrado: C, 44,99; H, 2,26; N, 8,21; Fe, 3,68; Sn, 7,72.

Tris(*N*-4-bromofenilsulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) de tris(1,10-fenantrolina)ferro(II) (**6**)

T.F. (°C): 172,0 – 172,5. Condutância eletrolítica Λ_m : 89 $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$. IV (cm^{-1}): 3058 $\nu(\text{C-H})$; 1402 $\nu(\text{C=N})$; 1273 $\nu(\text{SO}_2\text{ass})$; 1141 $\nu(\text{SO}_2\text{sim})$; 943 $\nu(\text{CS}_2)$; 322 $\nu(\text{Sn-S})$; 245 $\nu(\text{Fe-N})$. RMN ^1H (300 MHz, DMSO- d_6) (δ): 8,77 (d, $J = 6\text{ Hz}$, 6H, H4' e H9'), 8,37 (s, 6H, H6' e H7'), 7,74-7,61 (m, 24H, H2', H11', H3', H10', H2, H6, H3

e H5). RMN ^{13}C (75 MHz, DMSO-d6) (δ): 195,3 (C=N), 156,2 (C2' e C11'), 149,4 (C1' e C12'), 140,7 (C1), 137,8 (C4' e C9'), 132,3 (C3 e C5), 130,4 (C5' e C8'), 129,5 (C2 e C6), 128,5 (C4), 126,7 (C3' e C10'), 126,5 (C6' e C7'). RMN ^{119}Sn (75 MHz, DMSO-d6) (δ): -808,6. Análise elementar (%): Esperado: C, 41,60; H, 2,20; N, 7,66; Fe, 3,39; Sn, 7,21; Encontrado: C, 38,37; H, 2,18; N, 7,36; Fe, 3,23; Sn, 7,02.

Tris(*N*-4-iodofenilsulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) de tris(1,10-fenantrolina)ferro(II) (**7**)

T.F. (°C): 176,2 – 177,2. Condutância eletrolítica Λ_m : 85 $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$. IV (cm^{-1}): 3058 $\nu(\text{C-H})$; 1402 $\nu(\text{C=N})$; 1268 $\nu(\text{SO}_2\text{ass})$; 1145 $\nu(\text{SO}_2\text{sim})$; 939 $\nu(\text{CS}_2)$; 316 $\nu(\text{Sn-S})$; 244 $\nu(\text{Fe-N})$. RMN ^1H (300 MHz, DMSO-d6) (δ): 8,77 (d, $J = 6 \text{ Hz}$, 6H, H4' e H9'), 8,37 (s, 6H, H6' e H7'), 7,83 (d, $J = 9 \text{ Hz}$, 6H, H2' e H11'), 7,69 (m, 12H, H2, H6, H3 e H5), 7,45 (d, $J = 9 \text{ Hz}$, 6H, H3' e H10'). RMN ^{13}C (75 MHz, DMSO-d6) (δ): 195,1 (C=N), 156,2 (C2' e C11'), 149,4 (C1' e C12'), 141,1 (C1), 137,8 (C4' e C9'), 137,8 (C3 e C5), 130,3 (C5' e C8'), 129,2 (C2 e C6), 128,5 (C6' e C7'), 126,7 (C3' e C10'), 100,8 (C4). RMN ^{119}Sn (75 MHz, DMSO-d6) (δ): -808,5. Análise elementar (%): Esperado: C, 38,32; H, 2,03; N, 7,06; Fe, 3,13; Sn, 6,64; Encontrado: C, 38,32; H, 2,08; N, 7,12; Fe, 3,11; Sn, 6,43.

Tris(*N*-fenilsulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) de tetrafenilfosfônio (**8**)

T.F. (°C): 107,2 – 108,5. Condutância eletrolítica Λ_m : 141 $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$. IV (cm^{-1}): 1407 $\nu(\text{C=N})$; 1286 $\nu(\text{SO}_2\text{ass})$; 1145 $\nu(\text{SO}_2\text{sim})$; 937 $\nu(\text{CS}_2)$; 333 $\nu(\text{Sn-S})$. RMN ^1H (300 MHz, DMSO-d6) (δ): 7,95 – 7,59 (m, 46H, H1', H2', H3', H4', H5', H6', H2 e H6), 7,56-7,52 (m, 9H, H3, H4 e H5). RMN ^{13}C (75 MHz, DMSO-d6) (δ): 194,4 (C=N), 141,6 (C1), 135,8 (d, $J = 3 \text{ Hz}$, C4'), 135,0 (d, $J = 10,5 \text{ Hz}$, C3' e C5'), 132,7 (C4), 130,9 (d, $J = 12,75 \text{ Hz}$, C2' e C6'), 129,2 (C3 e C5), 127,4 (C2 e C6), 118,1 (d, $J = 89,25 \text{ Hz}$, C1'). RMN ^{119}Sn (75 MHz, DMSO-d6) (δ): -808,0. Análise elementar (%): Esperado: C, 55,57; H, 3,72; N, 2,82; Encontrado: C, 55,67; H, 3,80; N, 1,92.

Tris(*N*-4-metilfenilsulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) de tetrafenilfosfônio (**9**)

T.F. (°C): 97,5 – 98,7. Condutância eletrolítica Λ_m : 153 $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$. IV (cm^{-1}): 1405 $\nu(\text{C}=\text{N})$; 1282 $\nu(\text{SO}_2\text{ass})$; 1143 $\nu(\text{SO}_2\text{sim})$; 937 $\nu(\text{CS}_2)$; 322 $\nu(\text{Sn-S})$. RMN ^1H (300 MHz, DMSO- d_6) (δ): 7,95 – 7,63 (m, 46H, H1', H2', H3', H4', H5', H6', H2 e H6), 7,33 (m, 6H, H3 e H5), 2,35 (s, 9H, H7). RMN ^{13}C (75 MHz, DMSO- d_6) (δ): 194,0 (C=N), 142,8 (C1), 138,7 (C4), 135,8 (d, J = 3 Hz, C4'), 135,0 (d, J = 10,5 Hz, C3' e C5'), 130,9 (d, J = 12,75Hz, C2' e C6'), 129,6 (C2 e C6), 127,4 (C3 e C5), 118,1 (d, J = 89,25 Hz, C1'), 21,5 (C7). RMN ^{119}Sn (75 MHz, DMSO- d_6) (δ): -807,2. Análise elementar (%): Esperado: C, 56,39; H, 4,01; N 2,74; Encontrado: C, 57,00; H, 4,07; N, 2,66.

Tris(*N*-2-metilfenilsulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) de tetrafenilfosfônio (**10**)

T.F. (°C): 83,3 – 84,8. Condutância eletrolítica Λ_m : 165 $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$. IV (cm^{-1}): 1409 $\nu(\text{C}=\text{N})$; 1284 $\nu(\text{SO}_2\text{ass})$; 1149 $\nu(\text{SO}_2\text{sim})$; 935 $\nu(\text{CS}_2)$; 337 $\nu(\text{Sn-S})$. RMN ^1H (300 MHz, DMSO- d_6) (δ): 7,95 – 7,63 (m, 46H, H1', H2', H3', H4', H5', H6', H2 e H4), 7,33 (m, 6H, H3 e H5) 2,35 (s, 9H, H7). RMN ^{13}C (75 MHz, DMSO- d_6) (δ): 193,9 (C=N), 139,9 (C1), 137,2 (C6), 135,8 (d, J = 3 Hz, C4'), 135,0 (d, J = 10,5 Hz, C3' e C5'), 132,5 (C4), 132,3 (C5), 130,9 (d, J = 12,75Hz, C2' e C6'), 128,8 (C2), 126,0 (C3), 118,1 (d, J = 88,5 Hz, C1'), 20,4 (C7). RMN ^{119}Sn (75 MHz, DMSO- d_6) (δ): -807,2. Análise elementar (%): Esperado: C, 56,39; H, 4,01; N 2,74; Encontrado: C, 56,21; H, 5,31; N, 1,54.

Tris(*N*-4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) de tetrafenilfosfônio (**11**)

T.F. (°C): 89,5 – 90,9. Condutância eletrolítica Λ_m : 167 $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$. IV (cm^{-1}): 1400 $\nu(\text{C}=\text{N})$; 1284 $\nu(\text{SO}_2\text{ass})$; 1143 $\nu(\text{SO}_2\text{sim})$; 939 $\nu(\text{CS}_2)$; 325 $\nu(\text{Sn-S})$. RMN ^1H (300 MHz, DMSO) (δ): 7,95 – 7,73 (m, 46H, H1', H2', H3', H4', H5', H6', H2 e H6), 7,35 (m, 6H, H3 e H5). RMN ^{13}C (75 MHz, DMSO- d_6) (δ): 194,8 (C=N), 164,4 (d, J = 249 Hz, C4), 137,9 (d, J = 3Hz, C1), 135,8 (d, J = 3 Hz, C4'), 135,0 (d, J = 9,7 Hz, C3' e C5'), 130,9 (d, J = 12,7Hz, C2' e C6'), 130,5 (d, J = 9,7 Hz, C2 e C6), 118,1 (d, J = 88,9 Hz, C1') 116,3 (d, J = 22,5 Hz, C3 e C5). RMN ^{119}Sn (75 MHz, DMSO- d_6) (δ): -808,2. Análise elementar (%): Esperado: C, 53,63; H, 3,39; N 2,72; Encontrado: C, 53,69; H, 3,51; N, 2,68.

Tris(*N*-4-clorofenilsulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) de tetrafenilfosfônio (**12**)

T.F. (°C): 103,4 – 104,8. Condutância eletrolítica Λ_m : 165 $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$. IV (cm^{-1}): 1402 $\nu(\text{C}=\text{N})$; 1274 $\nu(\text{SO}_2\text{ass})$; 1147 $\nu(\text{SO}_2\text{sim})$; 939 $\nu(\text{CS}_2)$; 329 $\nu(\text{Sn-S})$. RMN ^1H (300 MHz, DMSO- d_6) (δ): 7,95 – 7,60 (m, 52H, H1', H2', H3', H4', H5', H6', H2, H3, H5 e H6). RMN ^{13}C (75 MHz, DMSO- d_6) (δ): 195,2 (C=N), 140,4 (C1), 137,5 (C4), 135,8 (d, J = 3 Hz, C4'), 135,0 (d, J = 10,5 Hz, C3' e C5'), 130,9 (d, J = 12,75Hz, C2' e C6'), 129,4 (C3 e C5), 129,4 (C2 e C6), 118,1 (d, J = 88,5 Hz, C1'). RMN ^{119}Sn (75 MHz, DMSO- d_6) (δ): -808,8. Análise elementar (%): Esperado: C, 51,97; H, 3,29; N 2,63; Encontrado: C, 52,25; H, 3,61; N, 2,71.

Tris(*N*-4-bromofenilsulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) de tetrafenilfosfônio (13)

T.F. (°C): 110,0 – 111,8. Condutância eletrolítica Λ_m : 169 $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$. IV (cm^{-1}): 1402 $\nu(\text{C}=\text{N})$; 1272 $\nu(\text{SO}_2\text{ass})$; 1143 $\nu(\text{SO}_2\text{sim})$; 941 $\nu(\text{CS}_2)$; 323 $\nu(\text{Sn-S})$. RMN ^1H (300 MHz, DMSO- d_6) (δ): 7,94 – 7,71 (m, 52H, H1', H2', H3', H4', H5', H6', H2, H3, H5 e H6). RMN ^{13}C (75 MHz, DMSO- d_6) (δ): 195,3 (C=N), 140,9 (C1), 135,8 (d, J = 3 Hz, C4'), 135,0 (d, J = 9,75 Hz, C3' e C5'), 132,3 (C3 e C5), 130,9 (d, J = 12,75Hz, C2' e C6'), 129,5 (C2 e C6), 126,5 (C4) 118,1 (d, J = 88,5 Hz, C1'). RMN ^{119}Sn (75 MHz, DMSO- d_6) (δ): -808,8. Análise elementar (%): Esperado: C, 47,96; H, 3,03; N 2,43; Encontrado: C, 48,07; H, 3,59; N, 2,09.

Tris(*N*-4-iodofenilsulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) de tetrafenilfosfônio (14)

T.F. (°C): 102,5 – 104,2. Condutância eletrolítica Λ_m : 132 $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$. IV (cm^{-1}): 1400 $\nu(\text{C}=\text{N})$; 1268 $\nu(\text{SO}_2\text{ass})$; 1145 $\nu(\text{SO}_2\text{sim})$; 939 $\nu(\text{CS}_2)$; 314 $\nu(\text{Sn-S})$. ^1H RMN (300 MHz, DMSO) (δ): 7,97 – 7,69 (m, 46H, H1', H2', H3', H4', H5', H6', H3 e H5) 7,51 – 7,48 (d, J = 9 Hz, 6H, H2 e H6). ^{13}C RMN (75 MHz, DMSO) (δ): 195,2 (C=N), 141,3 (C1), 138,1 (C3 e C5), 135,8 (d, J = 3 Hz, C4'), 135,0 (d, J = 10,5 Hz, C3' e C5'), 130,9 (d, J = 12,75Hz, C2' e C6'), 129,2 (C2 e C6), 127,9 (C4), 118,1 (d, J = 88,5 Hz, C1'). RMN ^{119}Sn (75 MHz, DMSO) (δ): -808,6. Análise elementar (%): Esperado: C, 44,34; H, 2,80; N 2,25; Encontrado: C, 42,73; H, 3,80; N, 2,25.

2.2. Ensaios Biológicos

Para os testes *in vitro* foi utilizado o método *Poison food* (Sridhar, 2003; Singh, 2006). Os meios de cultura foram preparados em erlenmeyers de 500 mL utilizando 3,9 g de BDA (batata dextrose ágar) para 100 mL de água destilada. O recipiente foi fechado com bucha de algodão, tampado com papel alumínio e autoclavado a 121°C por 20 minutos. Após resfriados, os meios foram armazenados em ausência de luz e umidade. Utilizaram-se Tween 80 e dimetilsulfóxido 1% v/v em relação ao meio de cultura para a solubilização e dispersão das amostras a serem testadas. Os testes foram realizados em concentrações variadas. As soluções foram adicionadas ao meio de cultura previamente fundido em micro-ondas (aproximadamente 40 °C) e as misturas homogeneizadas foram vertidas em placas de Petri (15 mL por placa). Após o resfriamento e solidificação dos meios de cultura contendo as substâncias em teste, discos de 7,5 mm de diâmetro contendo micélio do fungo (*Botrytis cinerea* ou *Rhizoctonia solani*) foram adicionados no centro de cada placa. As placas lacradas com papel filme foram mantida em incubadora B.O.D. por 72 horas a 21,5°C. O diâmetro de crescimento fúngico foi medido em intervalos de 24 horas. Os testes foram realizados em triplicata e os diâmetros de crescimento micelial foram comparados com o controle negativo (Disco de micélio acrescentado a meio de cultura contendo apenas Tween 80 e dimetilsulfóxido 1% v/v), obtendo-se as respectivas percentagens de inibição. Também foi investigada a atividade do iodeto de estanho(IV), do perclorato de tris(1,10-fenantrolina)ferro(II), do cloreto de tetrafenilfosfônio e do bis(dimetilditiocarbamato)zinco (ZDMC), princípio ativo puro (Sigma-Aldrich) do fungicida comercial Ziram.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Química

Os compostos **1-7** são sólidos vermelhos solúveis em dimetilsulfóxido e dimetilformamida e insolúveis em etanol, metanol, éter etílico, clorofórmio, diclorometano, acetona e em água. Os compostos **8-14** são sólidos brancos amarelados e solúveis em dimetilsulfóxido, dimetilformamida, diclorometano, clorofórmio e acetonitrila, sendo insolúveis em etanol, éter etílico e água. Os novos

compostos fundem-se sem decomposição, sendo que os sais **1-7** apresentam temperaturas de fusão mais altas (157 a 187 °C) que aquelas observadas para os sais **8-14** (80 a 120 °C). Os resultados de análises elementares de C, H e N, e as análises por absorção atômica de Sn e Fe foram condizentes com as fórmulas propostas. Os dados de condutividade molar em DMF indicaram a proporção 1:1 entre o complexo de estanho **1-7** e o cátion tris(1,10-fenantrolina)ferro(II), com valores de condutividade variando de 83 a 89 $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$. Para os compostos **8-14**, foram obtidos valores de 132 a 169 $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$, consistentes com uma proporção 2:1 entre o cátion tetrafenilfosfônio e os complexos aniônicos de estanho (Geary, 1970).

Nos espectros no IV foram observadas as bandas na região de 3054 a 3082 cm^{-1} devidas aos estiramentos das ligações $\text{Csp}^2\text{-H}$ dos anéis aromáticos dos ligantes ditiocarbimatos e dos contra-íons tris(1,10-fenantrolina)ferro(II) e tetrafenilfosfônio (Yoshioka, 1999, Barolli, 2009). Uma banda forte entre 1400 e 1421 cm^{-1} presente em todos os espectros foi atribuída ao estiramento da ligação C=N dos ditiocarbimatos (Barolli, 2009). Pode ser observado um aumento no número de onda dessa banda em relação aos espectros dos ditiocarbimatos de potássio correspondentes (1267 a 1284 cm^{-1}). Esse deslocamento é comum para esse tipo de complexo, onde os dois átomos de enxofre do ligante se ligam ao centro metálico (Oliveira, 1999; Franca, 2006; Amin, 2008). Isto ocorre porque, com a complexação, há um aumento na densidade eletrônica entre os átomos de nitrogênio e carbono adjacentes, fortalecendo essa ligação. Coerentemente, ocorre uma redução no número de onda do estiramento das ligações no grupo CS_2 , onde os valores passam de 967 a 972 cm^{-1} nos sais dos ligantes para 931 a 943 cm^{-1} após a coordenação. Outra evidência da coordenação dos ligantes ao estanho pelos átomos de enxofre é a presença de bandas entre 314 e 363 cm^{-1} , referentes ao estiramento da ligação Sn-S (Bonati, 1967; Barolli, 2009).

As Figuras 3 a 5 apresentam, como exemplo, os espectros de RMN de ^1H , ^{13}C e ^{119}Sn para o composto **2**. Observa-se na Figura 3 uma integração aproximada de 9H para o sinal das três metilas do ânion complexo em δ 2,31 e integrações correspondentes a 6H para as várias duplas de hidrogênios equivalentes do cátion tris(1,10-fenantrolina)ferro(II). Da mesma forma, as curvas de integração nos demais espectros de RMN de ^1H confirmaram a proporção de 1:1 entre os ânions complexos

de estanho e o contra-íon tris(1,10-fenantrolina)ferro(II), e de 2:1 entre o tetrafenilfosfônio e os ânions complexos.

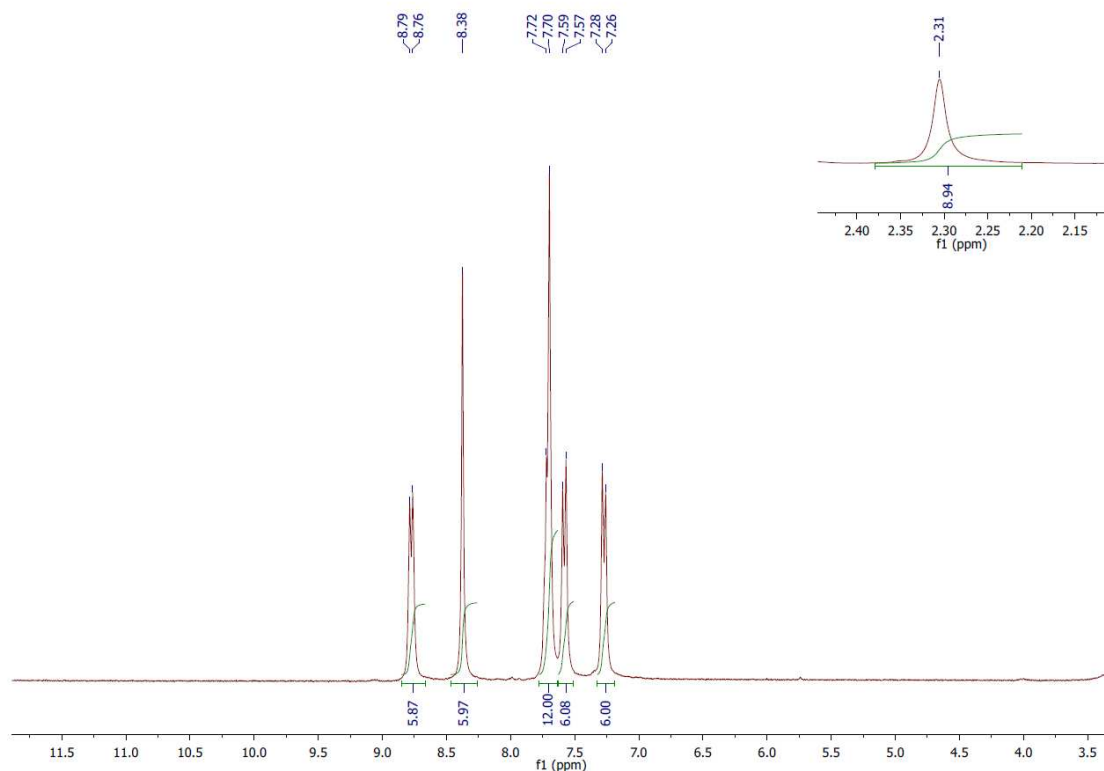


Figura 3. Espectro de RMN ^1H do composto **2** em DMSO-D6

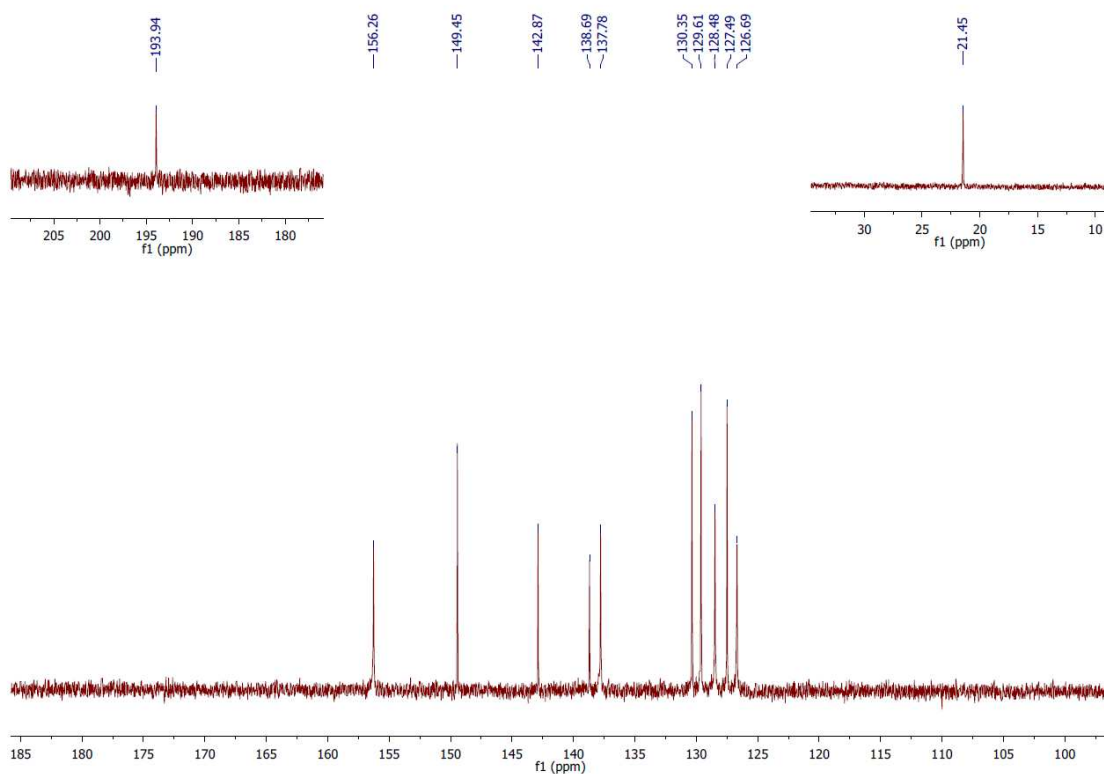


Figura 4. Espectro de RMN ^{13}C do composto **2** em DMSO-D6

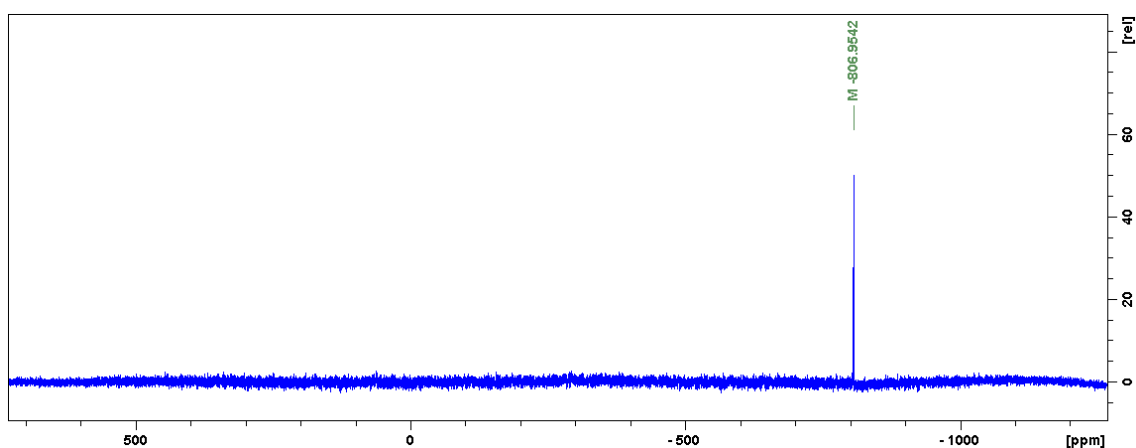


Figura 5. Espectro de RMN ^{119}Sn do composto **2** em DMSO-D₆

Os espectros de RMN de ^{13}C dos compostos **1-14** apresentaram todos os sinais esperados. Como ilustrado pela Figura 4, os seis sinais de carbono correspondentes ao cátion tris(1,10-fenantrolina)ferro(II) estão presentes nos espectros **1-7** em valores de deslocamento químico condizentes com a literatura (Bottega, 2013). Nos espectros dos compostos **8-14**, os sinais do átomos de carbono do cátion tetrafenilfosfônio aparecem como dupletos devido ao acoplamento com o fósforo, com valores de J de acordo com a literatura (Barolli, 2009). Ainda nos espectros de RMN de ^{13}C , foi possível observar uma redução no valor de deslocamento químico do carbono do grupo $\text{C}=\text{N}$ para δ 193-195, em relação aos valores observados nos espectros dos ligantes ditiocarbamatos livres (δ 220 aproximadamente) (Oliveira, 1999; Franca, 2006; Amin, 2008). Isso reflete a maior blindagem desse átomo provocada pela complexação pelos átomos de enxofre e concorda com os resultados dos estudos por espectroscopia vibracional.

No caso de espectros de RMN de ^{119}Sn de complexos com ditiocarbamatos, nos quais o metal se encontra hexacoordenado, o sinal correspondente a ^{119}Sn pode ocorrer fora da faixa prevista para essa coordenação, entre entre $\delta = -210$ e -400 (Holecek, 1986; Ma, 2005). Por exemplo, no espectro do complexo $[\text{Sn}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_4]$ (Et = grupo etila), no qual dois ânions ditiocarbamatos se coordenam de forma bidentada e os demais de forma monodentada, este sinal é observado em torno de $\delta = -780$ (Barone, 2002). No caso dos complexos aqui estudados deve-se considerar a carga dupla negativa dos ligantes que aumenta a blindagem sobre átomo de estanho.

Nos espectros de todos os complexos foi observado um único sinal em torno de $\delta = -808$ indicando hexacoordenação.

3.2. Ensaio biológicos

Os sais complexos sintetizados apresentaram atividade contra os fungos *B. cinerea* e *R. solani*. Observou-se que a atividade inibitória foi dose dependente até um certo valor de concentração, em cada caso, ficando relativamente constante a partir daí. A baixa solubilidade desses compostos em água pode explicar esse comportamento, especialmente em relação aos sais contendo o cátion tris(1,10-fenatrolina)ferro(II), sendo observada precipitação parcial dos compostos a partir da concentração de 0,05 mM. A ainda menor solubilidade do composto **3** no meio de cultura impediu a obtenção de dados para este composto. O composto de partida iodeto de estanho(IV) e o sal perclorato de magnésio não apresentaram atividade contra as espécies estudadas.

Os dados obtidos dos testes com *B. cinerea* estão listados na Tabela 1. É possível observar que nas concentrações mais baixas (0,01 mM), os sais de tetrafenilfosfônio **8-14** foram mais ativos que os correspondentes sais de tris(1,10-fenatrolina)ferro(II) **1-7**. A partir de concentrações na faixa de 0,02 mM, as atividades inibitórias dos dois grupos de sais se aproxima, sendo a série **1-7** mais ativa já a partir de 0,03 mM.

Os resultados foram comparados com aqueles observados para o bis(dimetilditiocarbamato)zinco, princípio ativo do fungicida comercial Ziram, nas mesmas condições experimentais. Enquanto os novos compostos inibem entre 57 e 83% do crescimento micelial de *B. cinerea* a 0,05 mM, a inibição observada com a presença do Ziram nessa concentração ficou em torno de 5%. A maior solubilidade do ditiocarbamato no meio de cultura permitiu medidas de atividade em concentrações maiores, verificando-se que o princípio ativo do Ziram alcança a faixa de 57-83% de inibição em concentrações bem superiores (Em torno de 0,3 mM).

Tabela 1: Porcentagem de inibição do crescimento da colônia de *B. cinerea* (3º dia de incubação a 22°C) pelos compostos **1-14**, SnI₄, [Fe(phen)₃](ClO₄)₂, PPh₄Cl e bis(dimetilcarbamato)zinco e os valores de IC₅₀.

Compostos	Concentração (mM), Inibição (%), ± σ, <i>Botrytis cinerea</i>								IC ₅₀ (mM)
	0,005	0,01	0,02	0,025	0,03	0,05	0,06	0,08	
1	-4,2 ± 1,8	5,2 ± 2,8	58,8 ± 1,7	64,5 ± 1,1	71,5 ± 1,7	80,5 ± 1,7	80,2 ± 0,9	78,7 ± 1,9	0,0184
2	-3,4 ± 1,9	4,2 ± 5,7	61,0 ± 3,0	76,9 ± 0,9	80,9 ± 2,4	83,4 ± 1,4	87,2 ± 1,9	85,0 ± 2,2	0,0177
4	4,7 ± 1,1	16,2 ± 2,4	61,2 ± 1,0	72,1 ± 0,9	75,2 ± 1,0	82,0 ± 0,9	85,6 ± 0,9	85,5 ± 3,6	0,0171
5	0,9 ± 2,6	33,6 ± 2,3	68,7 ± 2,4	74,8 ± 2,8	74,4 ± 2,6	78,3 ± 4,2	80,9 ± 2,3	84,0 ± 1,4	0,0131
6	4,7 ± 2,0	19,5 ± 3,3	73,8 ± 1,5	77,7 ± 3,5	81,3 ± 0,9	73,4 ± 4,0	78,9 ± 1,2	81,8 ± 1,7	0,0136
7	9,0 ± 6,6	23,7 ± 12,3	60,5 ± 2,8	70,2 ± 2,8	74,2 ± 1,2	73,2 ± 1,2	75,8 ± 2,8	80,8 ± 1,6	0,0159
	0,005	0,01	0,03	0,05	0,07	0,1			
8	32,1 ± 1,6	41,4 ± 0,8	60,1 ± 0,7	67,4 ± 1,7	66,2 ± 2,1	73,4 ± 1,5			0,0164
9	25,2 ± 1,5	37,1 ± 1,6	61,1 ± 1,3	62,1 ± 3,1	68,6 ± 2,2	72,4 ± 3,5			0,0172
10	29,5 ± 1,1	41,4 ± 1,4	65,3 ± 3,5	65,0 ± 1,9	66,8 ± 2,9	65,8 ± 2,2			0,0125
11	34,9 ± 2,1	42,4 ± 1,7	58,4 ± 2,0	64,1 ± 1,7	70,8 ± 2,4	71,0 ± 1,9			0,0172

12	22,5 ± 2,5	35,5 ± 1,1	59,4 ± 2,7	62,4 ± 2,2	62,2 ± 3,7	63,2 ± 1,9	0,0168
13	22,2 ± 2,7	34,2 ± 1,5	57,3 ± 3,2	60,7 ± 1,4	64,4 ± 2,2	64,1 ± 1,6	0,0205
14	29,1 ± 3,8	41,2 ± 1,2	59,5 ± 3,0	57,5 ± 1,7	61,2 ± 2,8	61,7 ± 2,0	0,0164
	0,05	0,1	0,15	0,2	0,3	0,4	
Ziram*	4,6 ± 1,6	1,7 ± 1,4	-0,3 ± 2,0	10,1 ± 1,8	70,7 ± 1,0	92,9 ± 2,0	0,267
	0,005	0,01	0,03	0,05	0,1	0,18	
[Fe(phen)₃](ClO₄)₂	7,6 ± 1,1	11,5 ± 2,5	75,1 ± 1,4	85,5 ± 0,8	95,0 ± 0,6	100 ± 0	0,020
	0,005	0,01	0,02	0,05	0,08	0,09	
PPh₄Cl	9,4 ± 2,1	16,2 ± 2,3	28,8 ± 1,9	51,5 ± 2,3	65,2 ± 1,5	71,7 ± 1,4	0,0488

* Foi testado o principio ativo do fungicida comercial Ziram, bis(dimetilcarbamato)zinco

Para investigar a influência dos cátions tris(1,10-fenatrolina)ferro(II) e tetrafenilfosfônio na atividade dos novos compostos, foram realizados ensaios com os sais perclorato de tris(1,10-fenatrolina)ferro(II) e cloreto de tetrafenilfosfônio. O iodeto de estanho(IV) também foi testado, sendo inativo nas doses estudadas. Embora a atividade de um sal não possa ser analisada como a somatória das atividades do cátion e do ânion, a Tabela 1 mostra claramente a importância dos contraíons, tris(1,10-fenatrolina)ferro(II) e tetrafenilfosfônio para a atividade dos compostos. Na concentração de 0,05 mM, observa-se que o $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_2$ foi mais ativo que a maioria dos compostos **1-7**. Já o Ph_4PCl é menos ativo que os compostos **8-14** a 0,05 mM. Porém, sua atividade se iguala à dos complexos em torno de 0,08 mM. A solubilidade em água extremamente baixa dos novos compostos explica, pelo menos em parte, a menor atividade em relação ao $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_2$ e Ph_4PCl .

Ainda pode ser observada como a presença do contraíon influencia na forma como os compostos se comportam, uma vez que as relações entre características estruturais apresentam diferentes resultados em ambas as classes. Entre os sais **1-7**, a 0,05 mM não houve diferença significativa entre os compostos que apresentavam os vários grupos substituintes no anel aromático. Entretanto, para **8-14**, pode-se observar que os compostos contendo Cl, Br e I (**12-14**) foram menos ativos que o análogo com anel não substituído (**8**). A 0,1 mM essa diferença é confirmada. Essa concentração mais alta permitiu, ainda, diferenciar a atividade dos demais sais, podendo-se dividi-los em dois grupos de acordo com a sua atividade: **8, 9, 11** (68,9 a 75,9% de inibição) e **10, 12-14** (61,3 a 72,9% de inibição). Esses resultados indicaram que o grupo metila contribui mais para a atividade quando se encontra na posição 4 do anel do ditiocarbimato que na posição 2. Entre os halogênios, o que confere maior atividade ao complexo é o flúor. Porém, pelos dados obtidos, nenhum desses substituintes é necessário, dada a semelhança de resultados dos compostos mais ativos com os resultados obtidos para o composto **8** que apresenta o anel aromático não substituído.

Apesar de todos os compostos estudados inibirem o crescimento de *R. solani*, começam a ser ativos apenas em uma concentração mais alta e já dentro da faixa limite de solubilidade para os sais de tris(1,10-fenatrolina)ferro(II) (0,08 mM) e de tetrafenilfosfônio (0,1 mM). A baixa solubilidade dos compostos **1-14** no meio de

cultura não possibilitou a obtenção de dados em concentrações maiores. Os ensaios se restringiram, então, às concentrações de 0,08 mM para **1-7** e 0,1 mM para **8-14**. A Tabela 2 mostra os resultados obtidos.

Tabela 2: Porcentagem de inibição do crescimento da colônia de *R. solani* (3º dia de incubação a 22 °C) pelos compostos **1-14**, [Fe(phen)₃](ClO₄)₂, PPh₄Cl e bis(dimetilditiocarbamato)zinco.

Compostos	Concentração (mM),	Compostos	Concentração (mM),
	Inibição (%), ± σ		Inibição (%), ± σ
	0,08		0,10
1	23,6 ± 2,1	8	18,8 ± 2,0
2	28,1 ± 1,5	9	12,1 ± 1,4
3	26,3 ± 2,3	10	13,3 ± 1,4
4	16,6 ± 2,1	11	27,8 ± 1,3
5	12,1 ± 3,4	12	13,3 ± 0,8
6	22,7 ± 1,4	13	8,3 ± 1,2
7	9,8 ± 3,9	14	14,5 ± 0,9
[Fe(phen) ₃] (ClO ₄) ₂	29,5 ± 6,6	PPh ₄ Cl	4,1 ± 2,3
		ZDMC	4,2 ± 0,2

* ZDMC = Bis(dimetilditiocarbamato)zinco, princípio ativo puro do fungicida Ziram.

Observa-se na Tabela 2 que, embora haja exceções, há uma tendência de maior atividade da série **1-7** que da série **8-14** contra *R. solani*. A 0,1 mM, a atividade do perclorato de tris(1,10-fenantrolina)ferro(II) se equipara àquela apresentada pelo composto **2** a 0,08 mM. Entretanto, é preciso ter em mente que essa comparação é prejudicada pelo fato de que, enquanto o [Fe(phen)₃](ClO₄)₂ é solúvel no meio, parte dos compostos **1-7** pode não estar disponível na superfície do meio de cultura e, portanto, fora de contato com o fungo, devido a precipitação desses sais. A série **8-14** é um pouco mais solúvel que os análogos **1-7**. Nesses casos, foi observada atividade dos compostos **8-14** bem superior à do PPh₄Cl. Isto indica que os ânions complexos são responsáveis por parte da inibição do crescimento micelial

de *R. solani*. É interessante notar que os novos compostos foram cerca de 15 vezes mais ativos que o ditiocarbamato, princípio ativo do fungicida Ziram.

4. CONCLUSÕES

Foram sintetizados quatorze novos sais de complexos aniônicos de ditiocarbimatos de estanho contendo como contraíons o complexo tris(1,10-fenantrolina)ferro(II) ou o cátion tetrafenilfosfônio. As análises elementares e espectroscopias de RMN e no infravermelho confirmaram as fórmulas $[\text{Fe}(\text{phen})_3][\text{Sn}(\text{RC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_3]$ e $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Sn}(\text{RC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_3]$, sendo os grupos

R iguais a H, 4-CH₃, 2-CH₃, F, Cl, Br e I.

Os novos compostos apresentaram atividade cerca de 15 vezes superior à do bis(dimetilditiocarbamato)zinco, princípio ativo puro do fungicida Ziram, sendo mais ativos contra *B. cinerea* que contra *R. solani*, apresentando valores de IC₅₀ que variaram de 0,0125 a 0,0205 mM. Há um efeito aditivo entre a atividade dos ânions complexos e dos contraíons, uma vez que outros sais de tetrafenilfosfônio e de tris(1,10-fenantrolina)ferro(II) também foram ativos. A baixa solubilidade dessa classe de compostos em água dificultou, em parte, o estudo da atividade antifúngica, mas pode-se concluir que os grupos substituintes no anel aromático do ditiocarbimato interferem na atividade desses compostos.

5. REFERÊNCIAS

Amim, R. S.; Oliveira, M. R. L.; Perpétuo, G. J.; Janczak, Jan; Miranda, L. D. L.; Rubinger, M. M. M. Syntheses, crystal structure and spectroscopic characterization of new platinum(II) dithiocarbimato complexes. *Polyhedron*, v. 27, p. 1891-1897, 2008.

Amim, R. S.; Oliveira, M. R. L.; Janczak, J.; Rubinger, M. M. M.; Vieira, L. M. M.; Alves, L. C.; Zambolim, L.; Syntheses, characterization, crystal structure and antifungal activity of four tetraphenylphosphonium bis(*N*-*R*-sulfonyldithiocarbimato)zincate(II) salts. *Polyhedron*, v. 30, p. 683–689, 2011.

Barolli, J. P.; Oliveira, M. R. L.; Corrêa, R. S.; Ellena, J. Bis(tetraphenylphosphonium) tris[*N*-(methylsulfonyl)dithiocarbimato(2⁻)-*K*₂*S*]*S*stannate(IV). *Acta Crystallographica. Section E*, v. E65, p. M1154-M1155, 2009.

Barone, G.; Chaplin, T.; Hibbert, T. G.; Kana, A. T.; Mahon, M. F.; Molloy, K. C.; Worsley, I. D.; Parkin, I. P.; Price, L. S.; Synthesis and thermal decomposition studies of homo- and heteroleptic tin(IV) thiolates and dithiocarbamates: molecular precursors for tin sulfides *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* V. 0, P. 1085–1092, 2002.

Bomfim Filho, L. F. O.; Oliveira, M. R. L.; Miranda, L. D. L.; Vidigal, A. E. C.; Souza, R. A. C.; Ellena, J.; Ardisson, J. D.; Zambolim, L.; Rubinger, M. M. M. Syntheses, characterization and antifungal activity of novel dimethylbis(*N*-*R*-sulfonyldithiocarbimato)stannate(IV) complexes. *Journal of Molecular Structure*, v. 1129, p. 60-67, 2017.

Bonati, F.; Ugo, R. J.; Organotin(IV) *N,N*-disubstituted dithiocarbamates. *J. Organomet. Chem* v. 10, p. 257, 1967.

Bottega, F. C.; Oliveira, M. R. L.; Garcia, C. V.; Menezes, D. C.; Rubinger, M. M. M.; Zambolim, L. Syntheses, characterization and antifungal activity of tris(1,10-

phenanthroline)iron(II) bis(*N*-*R*-sulfonyldithiocarbimato)zincate(II). *Química Nova*, v. 36, p. 803-807, 2013.

Bottega, F. C.; Oliveira, M. R. L.; Rubinger, M. M. M.; Bellato, C. R.; Ardisson, J. D.; Zambolim, L. Sais de tetrafenilfosfônio e tris(1,10-fenantrolina)ferro(II) de complexos aniônicos de dibutilestanho(IV) com ditiocarbimatos: síntese, caracterização e atividade antifúngica. *Química Nova*, v. 39, p. 554-560, 2016.

Dias, L. C.; Rubinger, M. M. M.; Barolli, J. P.; Ardisson, J. D.; Mendes, I. C.; Lima, G. M.; Zambolim, L.; Oliveira, M. R. L. Syntheses, crystal structure, spectroscopic characterization and antifungal activity of novel dibutylbis(*N*-*R*-sulfonyldithiocarbimato)stannate(IV) complexes. *Polyhedron*, v. 47, p. 30-36, 2012.

Elad Y., Williamson, B.; Tudzynski, P.; Delen, N. *Botrytis: Biology, pathology and control*, Springer, The Netherlands, (2007) 403p.

Fackler, J.P.; Coucouvanis, D.; Anionic complexes of dithiocarboxylates. *Chemical Communications*, v. 21, p. 556–557, 1965.

Franca, E. F.; Oliveira, M. R. L.; Guilardi, S.; Andrade, R. P.; Lindemann, R. H.; Amim Jr, J.; Ellena, J.; De Bellis, V. M.; Rubinger, M. M. M. Preparation, crystal structure and spectroscopic characterization of nickel(II) complexes with dithiocarbimate derivated of sulfonamides. *Polyhedron*, v. 25, p. 2119-2126, 2006.

Hogarth, G. Transition metal dithiocarbamates:1978-2003 In: Karlin, K. D. *Progress In Inorganic Chemistry*, New York: John Wiley & Sons, Cap.2, 490p., 2005.

Holecek, J.; Nádvornik, M.; Handlir, K.; Lycka, A.; *J. Organomet. Chem.* V. 315, P. 299–308, 1986.

Ma, C.; Zhang, J.; Tian, G.; Zhang, R.; Syntheses, crystal structures and coordination modes of tri- and di-organotin derivatives with 2-mercapto-4-methylpyrimidine *J. Organomet. Chem.* V.690, P. 519–553, 2005

Oliveira, M. R. L.; De Bellis, V. M. Preparation of novel cobalt(III) complexes with dithiocarbimato derived from sulfonamides. *Transition Metal Chemistry*, v. 24, n.2, p. 127-130, 1999.

Oliveira, A. A.; Oliveira, M. R. L.; Rubinger, M. M. M.; Piló, E. D. L.; Menezes, D. C.; Zambolim, L. Bis(4-fluorophenylsulfonyldithiocarbimato)zincate(II) salts: new antifungals for the control of botrytis blight. *Química Nova*, v. 38, p. 757-761, 2015.

Parmeter, J. R. *Rhizoctonia Solani*, biology and pathology. London, UK: University of California, 255p., 1970.

Singh, G.; Marimuthu, P.; Heluani, C. S.; Catalan, C.A.N.; Antioxidant and biocidal activities of *Carum nigrum* (Seed) essential oil, oleoresin, and their selected components. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 54, p. 174–181, 2006.

Sneh, B.; Jabaji-Hare, S.; Neate, S.; Dijst, G. *Rhizoctonia* species: Taxonomy, molecular biology, ecology, pathology, and control. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 578 p., 1996.

Sridhar, S. R.; Rajagopal, R. V.; Rajavel, R.; Masilamani, S.; Narasimhan, S.; Antifungal activity of some essential oils. *Agricultural Food Chemistry* v.51, p. 7596, 2003.

Tavares, E. C. ; Rubinger, M. M.M.; Zacchi, C. H.C. ; Silva, S. A.; Oliveira, M. R.L.; Guilardi, S.; Alcântara, A. F. C.; Piló-Veloso, D.; Zambolim, L. Synthesis, characterization and antifungal activity of novel (Z)-N-(2-cyano-3-phenylprop-2-en-1-yl)-alkyl/aryl-sulfonamides derived from a Morita-Baylis-Hillman adduct. *Journal of Molecular Structure*, v. 1067, p. 43-51, 2014.

Vidigal, A. E. C.; Rubinger, M. M. M.; Oliveira, M. R. L.; Guilardi, S.; Souza, R. A. C.; Ellena, J.; Zambolim, L. Syntheses, characterization and antifungal activity of heteroleptic nickel(II) complexes with N-alkylsulfonyldithiocarbimato and phosphines. *Journal of Molecular Structure*, v. 1114, p. 21-29, 2016.

Yin, D.; Chen, X.; Hamada, M. S.; Yu, M.; Yin, Y.; Ma, Z. Multiple resistance to QoIs and other classes of fungicides in *Botrytis cinerea* populations from strawberry in Zhejiang Province, China. *European Journal of Plant Pathology* v.141, p. 169–177, 2015.

Yoshioka, M. N.; Inoue, H. Iron(II) and nickel(II) mixed-ligand complexes containing 1,10-phenanthroline and 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline. *Transition Metal Chemistry* v. 24, p. 210, 1999.

CAPÍTULO 5

ARTIGO 4

Síntese, caracterização e estudo das propriedades mecânicas da interação DNA-ditiocarbimatos de platina por estiramentos de molécula única

Rodrigo A. Castro, Marcelo R. L. Oliveira, Mayura M. M. Rubinger,

Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, 36570-000 Viçosa - MG, Brasil

Márcio Santos Rocha, Carlos Henrique Moreira Lima, Departamento de Física, Universidade Federal de Viçosa, 36570-000 Viçosa - MG, Brasil

RESUMO

Foram sintetizados dois complexos aniônicos de platina contendo potássio como contraíon com fórmula $K_2[Pt(CH_3SO_2N=CS_2)_2]$ (**1**) e $K_2[Pt(4-FC_6H_4SO_2N=CS_2)_2]$ (**2**). Os compostos foram caracterizados por medidas de condutância eletrolítica, espectroscopias vibracional e ressonância magnética nuclear de 1H , ^{13}C e. Os espectros de RMN de 1H e ^{13}C apresentaram os sinais esperados para os complexos. As condutividades molares foram consistentes com as proporções esperadas entre cátion e ânion. A interação dos compostos com DNA foi avaliada por experimento de estiramento de molécula única em uma pinça ótica. Ambos compostos apresentaram interação com o DNA, sendo o composto **1** apenas por uma forma e o **2** de duas formas, sendo uma delas a intercalação. Essa foi a primeira avaliação de atividade biológica de complexos de platina contendo ligantes ditiocarbimatos.

Palavras-chave: *ditiocarbimatos, platina; DNA, pinça ótica, molécula única.*

1. INTRODUÇÃO

Apesar de complexos de ditiocarbimatos com platina serem uma classe de substâncias conhecida há mais de três décadas, até o momento suas propriedades biológicas não foram testadas, mesmo a platina sendo um metal de grande importância na química medicinal (Schierl, 1984; Hadjikostas, 1987; Tian, 1996; Jieying, 1999; Oliveira, 2004; Amin, 2008; Silverio, 2010; Singh, 2011; Diwan, 2014). Compostos contendo ligantes ditiocarbimatos ligados a outros centros metálicos, no entanto, apresentam atividade biológica, em especial atuam como fungicidas contra diversos fungos fitopatogênicos (Alves, 2009; Amin 2011; Dias 2012; Bottega, 2013; Tavares, 2014; Oliveira 2015; Bottega, 2016; Vidigal, 2016; Bomfim 2017).

Os ditiocarbamatos são uma classe de compostos análoga ao ditiocarbimatos (Fackler, 1965), como pode ser observado na Figura 1, e são muito mais estudados.

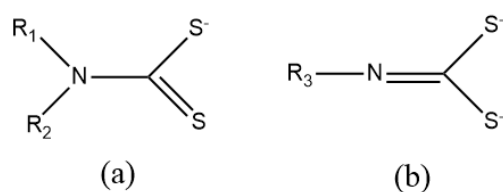


Figura 1: (a) Estrutura geral de um ditiocarbamato. (b) estrutura geral de um ditiocarbimato.

Os ditiocarbamatos possuem uma vasta gama de atividades em sistemas biológicos, em alguns casos apresentando ação antitumoral. Em muitos trabalhos já foram estudadas também sua interação com DNA. Esse tipo de estudo é fundamental para o entendimento do seu comportamento em sistemas biológicos (Mukherjee, 2014; Zheng, 2014; Noureen, 2015; Khan, 2016; Amir, 2016; Hayat, 2017; Al-Jaroudi, 2017; Saeidifar, 2017).

Neste trabalho foi estudada a interação de ditiocarbimatos de platina usando como modelo a cisplatina, devido à vasta aplicação dessa substância em tratamento contra o câncer (Jamieson, 1999; Neves, 2011). Ressalte-se que, apesar de muito usada, a cisplatina é um fármaco muito tóxico, o que torna o estudo da interação com DNA de novas moléculas potencialmente ativas muito importante (Kelland, 2007; Wheate, 2010; Fantini, 2011; Barrya, 2013; Spreckelmeyer, 2014).

A interação da cisplatina com DNA já é bastante conhecida e uma das técnicas utilizadas nessas pesquisas é o estiramento de molécula única de DNA por pinçamento ótico (Crisafuli, 2012a; Crisafuli, 2012b; Oliveira, 2017). Essa técnica

permite a avaliação de propriedades mecânicas da interação entre DNA e o composto estudado fornecendo informações sobre mecanismo de ação (Crisafuli, 2012a).

Procurando ampliar o estudo dos ditiocarbimatos de platina e avaliar a possibilidade de desenvolvimento de novos fármacos, neste trabalho foram sintetizados dois novos sais de potássio de ditiocarbimatos de platina: $K_2[Pt(CH_3SO_2N=CS_2)_2]$ (**1**), contendo o complexo aniônico inédito $[Pt(CH_3SO_2N=CS_2)_2]^{2-}$ e $K_2[Pt(4-FC_6H_4SO_2N=CS_2)_2]$ (**2**). Os novos compostos foram estudados, utilizando técnicas de pinça ótica, com o objetivo de avaliar sua interação com λ -DNA e a influência de um grupo pequeno: CH_3 (composto **1**) ou de um grupo grande: $4-FC_6H_4$ (composto **2**) ligado ao ditiocarbimato no modo de interação.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Materiais e métodos

Os espectros no IV foram registrados em um espectrofotômetro Varian 660 FT-IR por reflectância difusa. Os espectros de RMN de 1H (300 MHz) e ^{13}C (75 MHz) foram obtidos em um espectrômetro Varian Mercury 300 em DMSO- D_6 utilizando como padrão interno TMS. A condutividade molar foi obtida em soluções dos compostos em concentrações $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em um aparelho Jenway 4010 Conductivity Meter utilizando DMF como solvente. As faixas de fusão foram obtidas em um aparelho de ponto de fusão Microquímica MQAPF-302, sem correção. Hidróxido de potássio, *N,N*-dimetilformamida, solução aquosa de amônia concentrada e dissulfeto de carbono foram adquiridos da Vetec, éter etílico da Proquímicos. Tetracloroplatinato de potássio, cloreto de 4-fluorobenzenossulfonila e metanossulfonamida da Sigma Aldrich. A 4-Fluorobenzenossulfonamida foi sintetizada a partir da reação do cloreto de 4-fluorobenzenossulfonila e amônia sob refluxo de acordo com procedimento já descrito na literatura (Amin, 2008). Os *N*-R-sulfonilditiocarbimatos de potássio di-hidratados foram sintetizados utilizando-se a sulfonamida apropriada, dissulfeto de carbono e hidróxido de potássio em dimetilformamida, segundo metodologia proposta na literatura (Franca, 2006). Sua síntese foi confirmada pela comparação com dados de IV da literatura (Franca, 2006).

2.2. Procedimento geral para a síntese dos compostos

A síntese de ditiocarbimatos de platina, Figura 2, foi realizada segundo o seguinte procedimento. Foram adicionados em um béquer de 20 mL 0,72 mmol do ditiocarbimato de potássio apropriado, 0,36 mmol de tetracloroplatinato de potássio em 3 mL de água a temperatura ambiente. A mistura foi deixada sob agitação por 3 horas e, em seguida foi colocada sob banho de gelo por 15 min. O sólido amarelado obtido foi filtrado, lavado com pequenas porções de água resfriada e seco sob pressão reduzida. Os rendimentos foram de 51% para o composto 1 e 59% para o composto 2 em relação ao tetracloroplatinato de potássio.

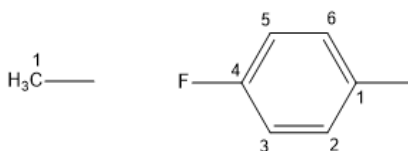
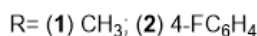
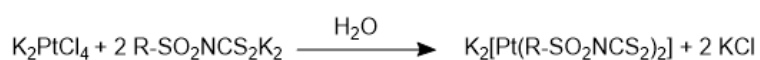


Figura 2: Procedimento geral para síntese dos compostos e numeração para atribuições de sinais de RMN

Bis(*N*-metilsulfonilditiocarbimato)platinato(II) de potássio (**1**)

T.F. (°C): 213,4 – 214,6. Condutância eletrolítica Λ_m : 158,3 ohm⁻¹ cm² mol⁻¹. IV (cm⁻¹): 2983 ν (C-H); 1384 ν (C=N); 1255 ν (SO₂ass); 1116 ν (SO₂sim); 937 ν (CS₂); 333 ν (Pt-S). RMN de ¹H (300 MHz, DMSO) (δ): 2,87 (s, 6H, H1). RMN de ¹³C (75 MHz, DMSO) (δ): 210,73 (C=N), 40,97 (C1). EM (modo aniônico) m/z: Calculado para C₄H₆N₂O₄PtS₆²⁻: 266,4; Encontrado: 266,4.

Bis(*N*-4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)platinato(II) de potássio (**2**)

T.F. (°C): 202,4 – 203,8. Condutância eletrolítica Λ_m : 145,9 ohm⁻¹ cm² mol⁻¹. IV (cm⁻¹): 3099 ν (C-H); 1382 ν (C=N); 1270 ν (SO₂ass); 1135 ν (SO₂sim); 937 ν (CS₂); 323 ν (Pt-S). RMN de ¹H (300 MHz, DMSO) (δ): 7,80 (m, 4H, H2 e H6), 7,23 – 7,27 (m, 4H, H3 e H5). RMN de ¹³C (75 MHz, DMSO) (δ): 212,63 (C=N), 164,0 (d, J =

247,5 Hz, C4), 139,7 (d, J = 2,25 Hz, C1), 130,2 (d, J = 9 Hz, C2 e C6), 115,7 (d, J = 21,75 Hz, C3 e C5). EM (modo aniônico) m/z: Calculado para $C_{14}H_8F_2N_2O_4PtS_6^{2-}$: 346,4; Encontrado: 346,5.

2.3. Montagem da Pinça ótica

A pinça ótica utilizada foi montada de acordo com a literatura (Rocha, 2017) conforme mostrado na Figura 3.

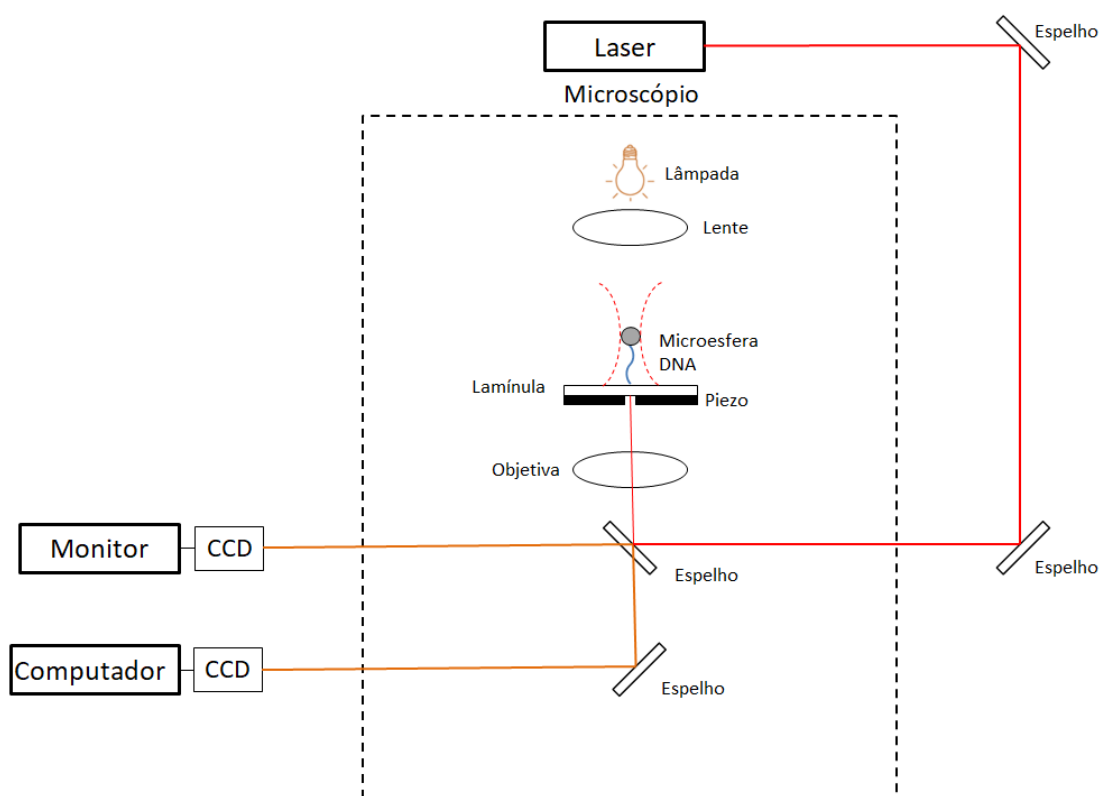


Figura 3: Montagem da pinça ótica

Foi utilizado um laser infravermelho de fibra dopado com itérbio IPG Photonics YRL-5-1064-LP com comprimento de onda de 1064 nm. O feixe do laser percorre o caminho indicado na figura 3 sendo alinhado micrometricamente pelos espelhos. O sistema é montado com um microscópio invertido Nikon Ti-S com uma objetiva de 100x e abertura numérica de 1,4, responsável por focar o feixe do laser. A imagem do microscópio é captada por duas câmeras CCD, sendo uma Jai CV-A510IR, que envia imagem para o monitor para a visualização do experimento e outra Jai BM-500GE, que envia imagem para o computador para a coleta de dados.

No computador também é realizado o controle do estágio piezoelétrico, Physik Instrumente PINano P-545, que movimenta a lamínula no microscópio. O sistema então foi calibrado de acordo com procedimento descrito na literatura (Viana, 2007).

2.4. Preparo da amostra de λ -DNA

As amostras de DNA do vírus bacteriófago λ obtidas da New England Biolabs são preparadas de acordo com o protocolo disponível na literatura (Smith, 1996). As microesferas de poliestireno utilizadas nesse experimento possuem 3 μ m e são recobertas com proteína estreptavidina. Foi utilizado como tampão o PBS (Phosphate Buffer saline) em pH 7,4. Foram adicionados a um microtubo 2 μ L de uma solução contendo as microesferas de poliestireno, 5 μ L da solução de λ -DNA biotilado, e 20 μ L do tampão PBS. Essa mistura foi deixada em banho termostático por 1h a 37°C. Em seguida, 73 μ L do tampão PBS foram adicionados à mistura e o sistema foi deixado por mais 10 min em banho termostático. Após esse tempo a mistura foi acionada ao porta-amostra.

2.5. Preparo do porta-amostra

No centro de uma lamínula de vidro de 0,15 mm de espessura foi adicionado um o-ring de borracha de aproximadamente 0,7 cm, preso com parafina derretida. A região interna do o-ring foi recoberta com 20 μ L de solução de BSA (Bovine serum albumin) biotilada com concentração de 1,8 mg/mL em tampão pH 8,0 (10 mM de MgCl₂, 40 mM de KCl e 25 mM de Tris-HCl). Após 30 min a região interna foi lavada com 50 μ L do tampão em pH 8,0. Então foram adicionados ao o-ring 20 μ L de uma solução de estreptavidina com concentração de 0,2 mg/mL em tampão PBS em pH 7,4. Após 30 min, a região interna do o-ring foi lavada com tampão PBS e levada ao microscópio com a luz acesa para que a superfície fosse secada. Após seca, os 100 μ L da amostra de λ -DNA produzidos foram adicionados ao porta-amostra, e esperou-se uma hora para o início da análise. Um esquema da configuração do porta-amostra após a adição da amostra de λ -DNA pode ser observado na Figura 4.

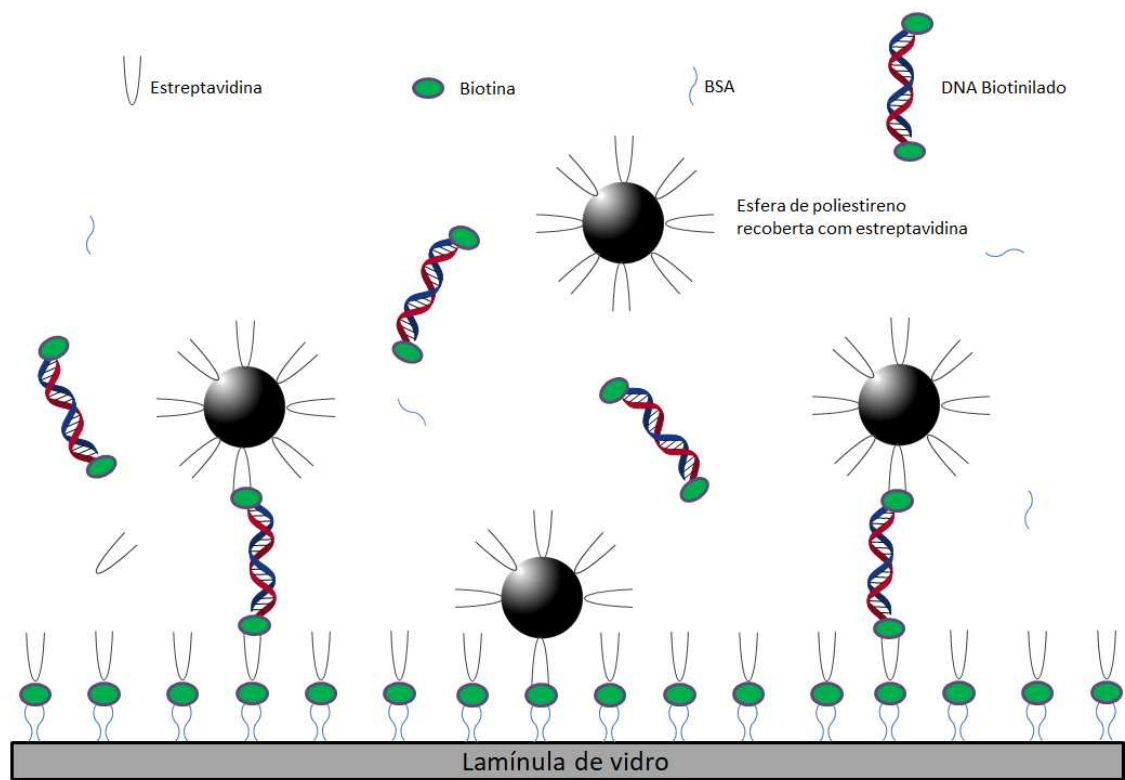


Figura 4: Configuração do porta-amostra após a adição de λ -DNA

2.6. Experimento de estiramento de molécula única de DNA

Uma molécula de DNA presa, simultaneamente, ao conjunto estreptavidina-lamínula e ao conjunto microesfera de poliestireno-estreptavidina, deve ser selecionada. A seleção ocorre por meio da captura e estiramento de uma microesfera presa no poço de potencial da pinça ótica até que ela se solte (Figura 5). A análise da força e a distância percorrida pelo piezo durante o processo de estiramento do DNA fornecem dois importantes parâmetros mecânicos: comprimento de persistência e comprimento de contorno. Um λ -DNA em boas condições para esse experimento tem que ter comprimentos contorno e de persistência e da ordem de 16,5 μm e 50 nm respectivamente (Wang, 1997).

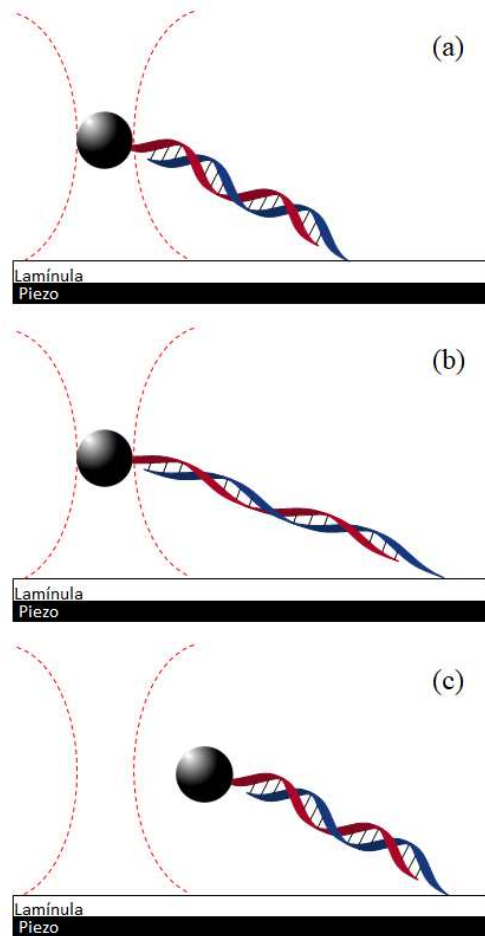


Figura 5: (a) Microesfera presa ao λ -DNA no poço de potencial da pinça na posição de equilíbrio. (b) Microesfera presa ao λ -DNA no poço de potencial da pinça após o DNA ter sido esticado. (c) Microesfera presa ao λ -DNA após ter se soltado do poço de potencial de volta a posição de equilíbrio.

Foi utilizado o software ImageJ para o tratamento das imagens e obtenção do centro de massa das microesferas, fornecendo as posições x e y no poço de potencial. Foi utilizado também o software KaleidaGraph para construção das curvas força x deslocamento do piezo, sendo obtidos em forças até 3pN, trabalhando no regime entrópico do DNA. Os dados foram ajustados ao modelo WLC (Worm-Like Chain), que descreve de maneira satisfatória o comportamento elástico do DNA no regime entrópico (Marko, 1995).

Após selecionar uma molécula de λ -DNA com propriedades mecânicas apropriadas, foram realizadas sete repetições das medidas de força x deslocamento do piezo do λ -DNA na ausência dos complexos. Em seguida, retirou-se a suspensão do o-ring e foram adicionados 100 μ L de solução do complexo **1** ou complexo **2** em PBS com pH de 7,4 com concentrações variando entre 10 e 100 μ M. Cada solução permanecia em repouso por 20 min, para atingir o equilíbrio, e sete novas medidas foram realizadas com o λ -DNA. Posteriormente, a solução do o-ring foi substituída por 100 μ L de uma nova solução com concentração diferente. Os dados obtidos forneceram o comprimento de persistência e de contorno do λ -DNA para cada aumento de concentração dos complexos investigados.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Química

Os compostos **1** e **2** são sólidos amarelos solúveis em água, dimetilsulfóxido, dimetilformamida, etanol, metanol, clorofórmio, diclorometano, acetona e insolúveis em éter dietílico e éter de petróleo. Os compostos fundem-se sem decomposição, sendo que o composto **1** se funde entre 213,4 e 214,6 °C e o composto **2** entre 202,4 e 203,8 °C. Os dados de condutividade molar em DMF entre 145,9 a 158,3 $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ confirmam a proporção 2:1 entre o cátion potássio e os complexos aniônicos de platina (Geary, 1971).

Os espectros na região do IV dos dois compostos apresentam uma banda intensa entre 1382 e 1384 cm^{-1} atribuída a estiramento da ligação C=N nos ligantes ditiocarbimatos. Essa banda, nos espectros dos ligantes livres, aparece em torno de 1270 cm^{-1} (Oliveira, 1999; Amin, 2008). Esse deslocamento ocorre quando há a coordenação ao centro metálico pelos dois átomos de enxofre (Oliveira, 1999; Franca, 2006; Amin, 2008). Por outro lado, pode ser observada uma redução no valor de número de onda do estiramento das ligações nos grupos CS₂ quando comparados com o ligante livre. De acordo com a literatura, a posição dessa banda nos espectros dos ditiocarbimatos de potássio se observa entre 945 e 977 cm^{-1} (Oliveira, 1999;

Amin, 2008). Nos compostos aqui estudados esses valores estão 937 cm^{-1} . As bandas devidas ao estiramento de ligações Pt-S podem ser observadas entre 323 e 333 cm^{-1} para os compostos. Esses valores são semelhantes aos obtidos para o composto $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$ (Bu_4N = cátion tetrabutilamônio), análogo ao composto **2** (Amin, 2008).

O espectro de RMN de ^1H do composto **1** apresenta um singlete em $\delta = 2,87$ característico do grupo CH_3 ligado ao grupo SO_2 (Oliveira, 1999) e os sinais típicos do grupo $4\text{-FC}_6\text{H}_4$ na região dos aromáticos (Amin, 2008). Os espectros de RMN de ^{13}C apresentam todos os sinais esperados (Figs. 6 e 7). Nos espectros de RMN de ^{13}C o sinal atribuído ao átomo de carbono do grupo $\text{N}=\text{CS}_2$ é observado em torno de $\delta = 210,73$ para o composto **1** e $\delta = 212,63$ para o composto **2**.

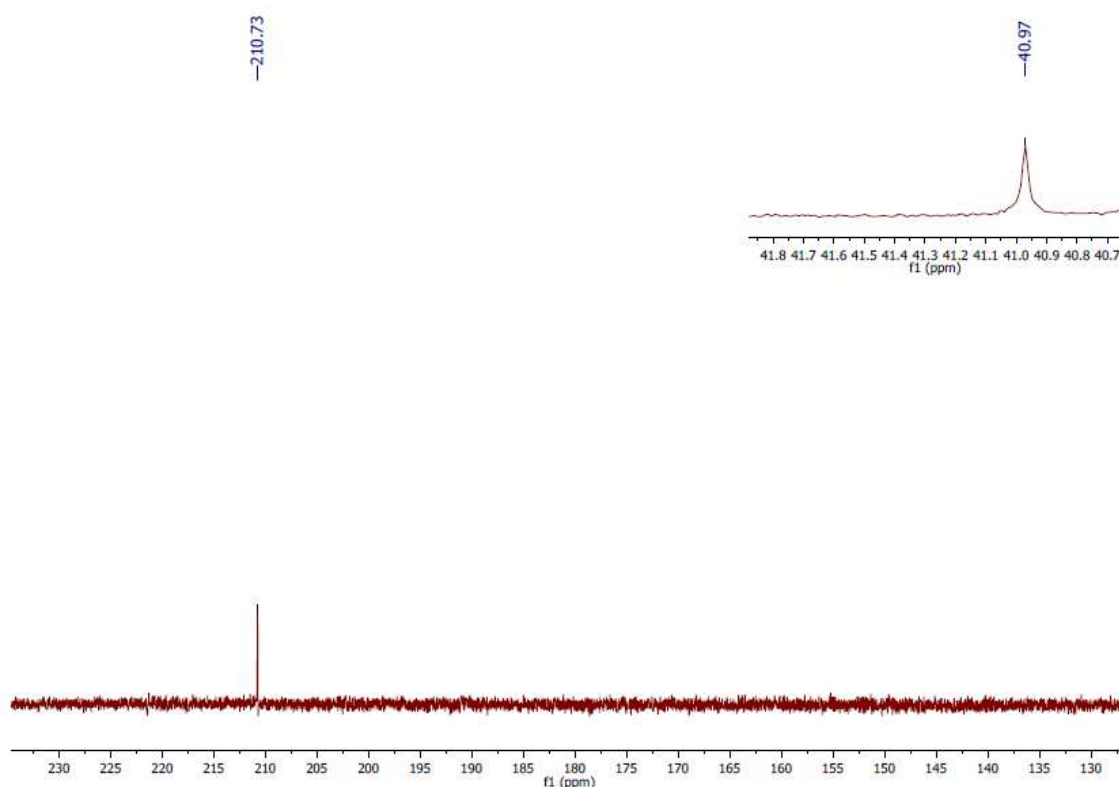


Figura 6: Espectro de RMN ^{13}C do composto **1** em DMSO-D6

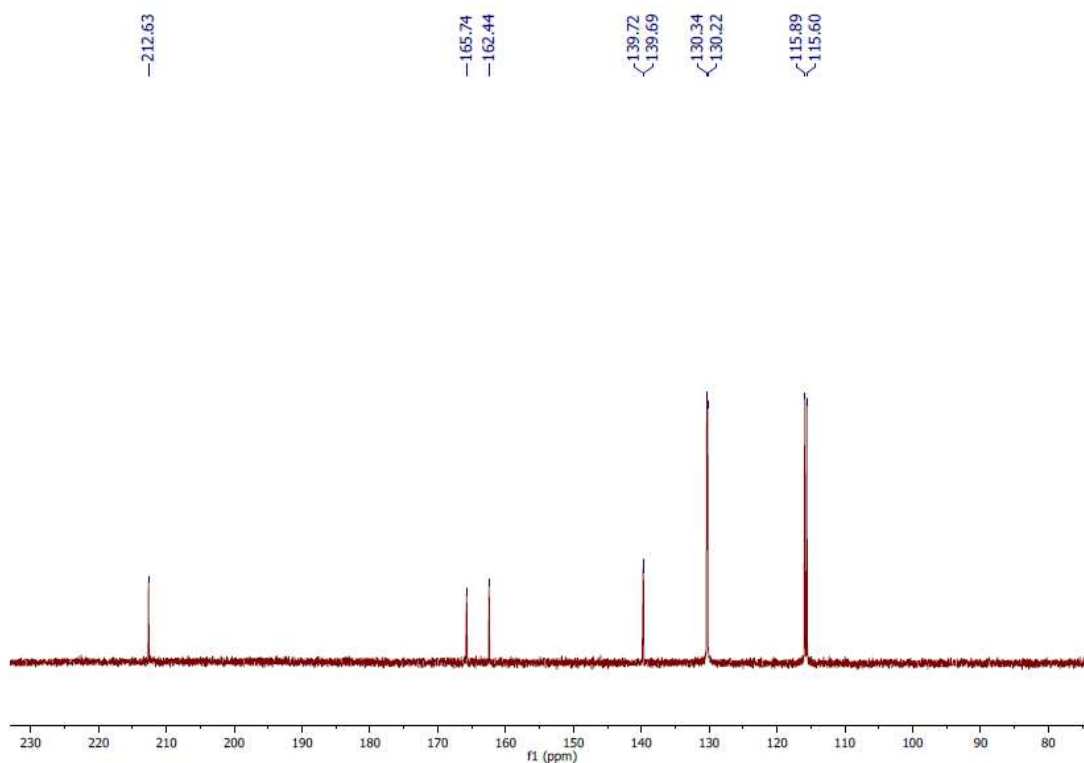


Figura 7: Espectro de RMN ^{13}C do composto **2** em DMSO-D6

3.2. Avaliação do comprimento de contorno

O comprimento de contorno (L) da molécula de λ -DNA é um parâmetro mecânico que indica o comprimento da macromolécula, sem danos a estrutura, de uma ponta a outra, de forma linear e totalmente esticado, indicando o tamanho do λ -DNA na solução (Marko, 1995). Com a avaliação desse parâmetro podemos entender como os compostos **1** e **2** interagem com a molécula de λ -DNA.

Na Figura 8 temos a curva de variação do comprimento de contorno do DNA com o aumento da concentração do composto **1**, com o substituinte metila.

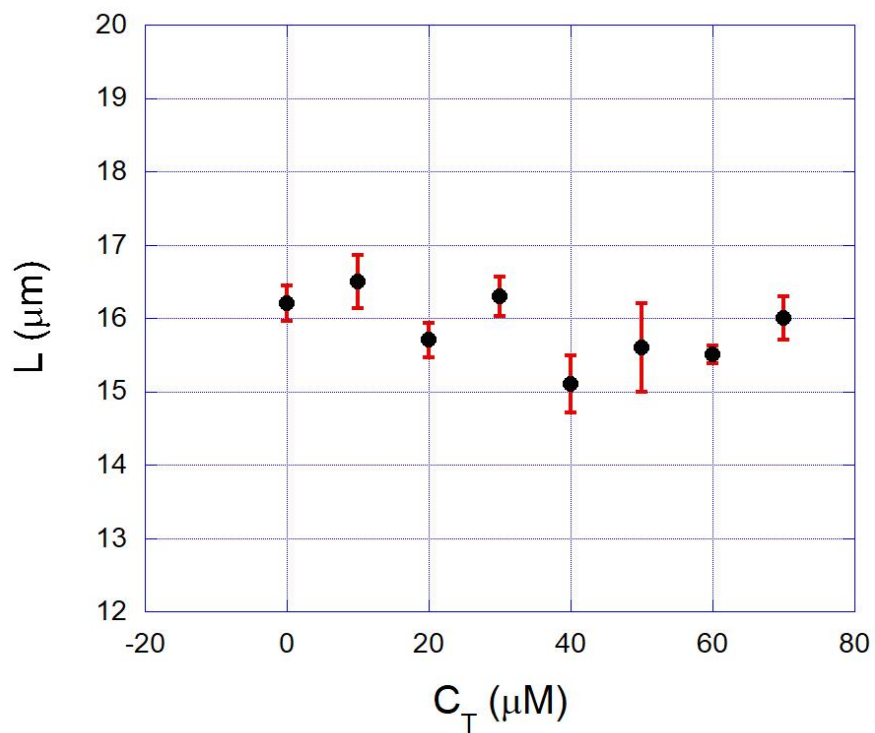


Figura 8: *Variação do comprimento de contorno L do DNA em função da concentração do composto 1.*

Não é possível observar na Figura 8 uma grande variação no comprimento de contorno das moléculas de DNA em função do aumento da concentração do composto **1**. Um comportamento excepcionalmente diferente é obtido para o composto **2** no entanto, como pode ser observado na Figura 9.

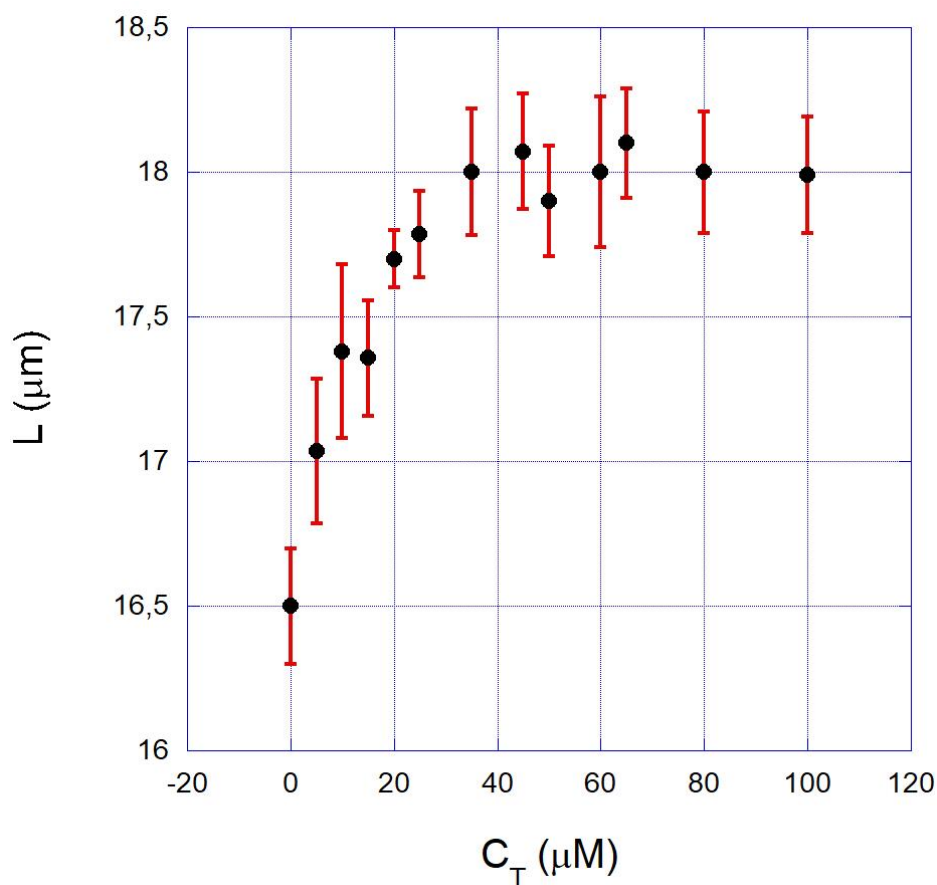


Figura 9: Variação do comprimento de contorno L do DNA em função da concentração do composto **2**.

Como pode ser observado na Figura 9, um aumento da concentração do composto **2** leva a uma variação monótona e expressiva do comprimento de contorno do DNA. Esse tipo de variação no comprimento de contorno é típico para compostos que interagem com o DNA como intercalantes (Rocha, 2009, Cesconetto, 2013). A diferença entre os compostos **1** e **2** é a presença de um anel aromático com um substituinte flúor na posição 4 e esse anel é estruturalmente fundamental para a diferença observada no comportamento desses dois compostos pertencentes a mesma classe. A região central da dupla hélice de DNA tem como característica a interação entre pares de base superior e inferior por empilhamento pi, ou seja a interação entre os anéis aromáticos dos pares de base nitrogenada. Com a inserção de moléculas entre esses pares de base ocorre um distanciamento entre os mesmos e por consequência um aumento do comprimento de contorno do DNA, além disso a formação de novas ligações de hidrogênio entre a molécula intercalante e grupos do

DNA favorece esse tipo de interação (Nakamoto, 2008). A presença do anel aromático do composto **2** é propícia para a intercalação entre os pares de base do DNA, somado ao flúor na posição 4 do anel favorece ainda mais esse tipo de interação.

3.3. Avaliação do comprimento de persistência

O comprimento de persistência (A) é um parâmetro mecânico que dá uma ideia direta sobre a rigidez de uma macromolécula, podendo ser entendido qualitativamente como a distância média entre duas dobras consecutivas ao longo do polímero (Marko, 1995). Na Figura 10 temos a variação do comprimento de persistência do DNA em função da concentração do composto **1**.

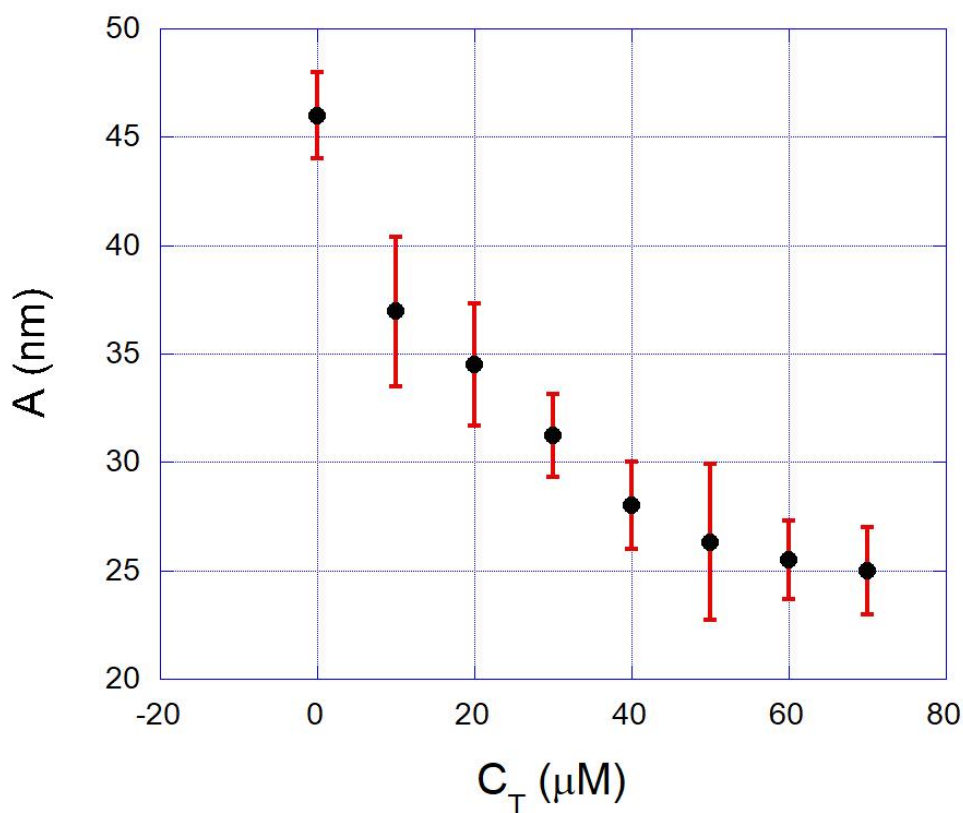


Figura 10: Variação do comprimento de persistência A do DNA em função da concentração do composto **1**.

Como pode ser observado, existe uma queda significativa do comprimento de persistência, indo de 45-50 nm, para aproximadamente 25 nm ao atingir a saturação

do composto **1**, diferente do observado no comprimento de contorno. Esse tipo de comportamento é esperado e semelhante ao observado para a cisplatina na literatura (Crisafuli, 2012a; Crisafuli, 2012b; Oliveira, 2017). Essa queda é um indicativo da interação do composto com o DNA. Esses tipos de ligações podem ocasionar regiões de afastamento ou separações da fita de dupla hélice e, portanto a sua estrutura apresenta uma menor rigidez e, dessa forma, reduz-se o comprimento de persistência (Nakamoto, 2008).

Novamente um comportamento distinto pode ser observado para o composto **2**, como pode ser observado na Figura 11.

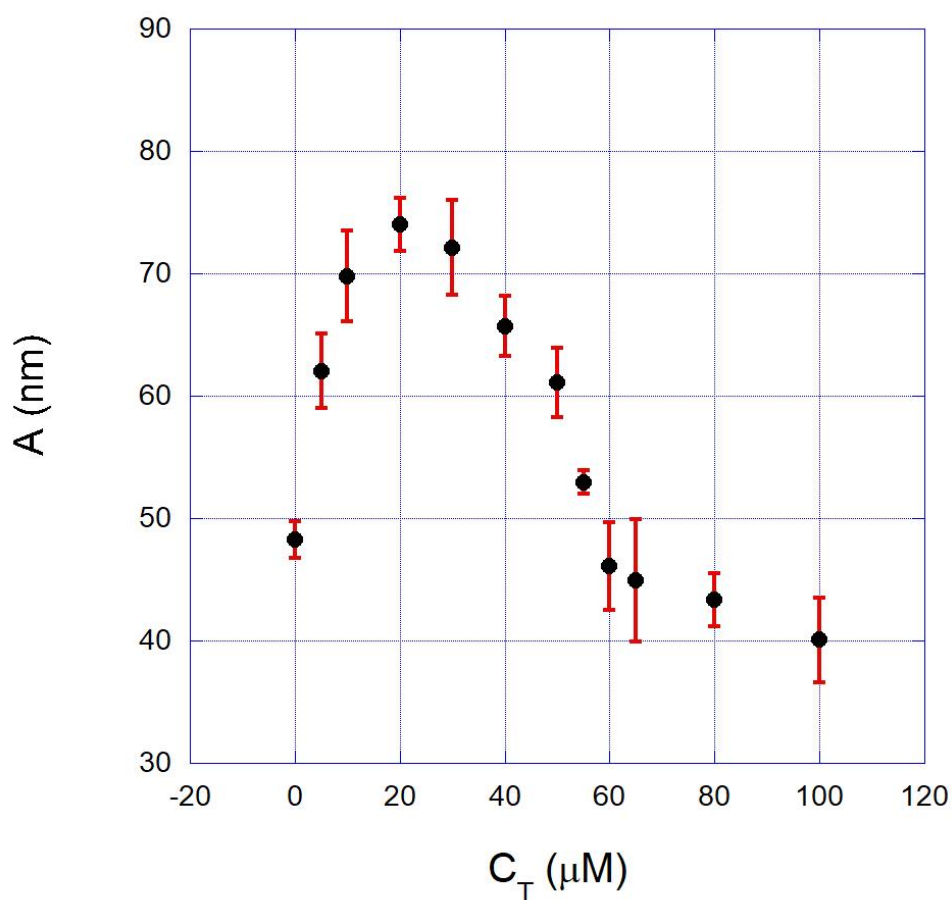


Figura 11: Variação do comprimento de persistência A do DNA em função da concentração do composto **2**.

É possível observar um comportamento não-monótono na variação do comprimento de persistência em função da concentração do composto **2**. Em um primeiro momento observa-se um aumento do comprimento de persistência de

aproximadamente 50 nm para 75 nm quando a concentração atinge 20 μM . Em seguida uma queda pode ser observada de 75 nm para 40 nm ao atingir 100 μM . Esse tipo de comportamento é semelhante ao observado na literatura para compostos que interagem com o DNA de mais de uma forma simultaneamente (Cesconetto, 2013; Bernal 2016). Em um primeiro momento há uma predominância dos efeitos da intercalação do ligante do complexo, onde a parte aromática se insere entre os pares de base do DNA, em seguida o efeito da interação do complexo com o DNA predomina, formando uma forte queda do comprimento de persistência. Essa queda pode ser entendida da mesma forma que para o composto **1**.

É importante ressaltar que, devido a características estruturais, o composto **2** interage com o DNA de duas formas distintas, formando ligações entre o complexo e a macromolécula e ainda se intercalando entre os pares de base. Essa diferença é importante uma vez que aumenta a possibilidade de tipos de interação com o DNA em células e, portanto pode favorecer a atividade em algum tipo específico de célula.

4. CONCLUSÃO

Foram sintetizados dois novos sais de potássio de ditiocarbimatos de platina contendo os ânions $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$ (**1**) e $[\text{Pt}(4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$ (**2**) sendo o ânion do complexo **1** também inédito. As análises de espectroscopias de RMN de ^1H e ^{13}C e no infravermelho confirmaram as fórmulas propostas e os dados de condutividade molar em DMF confirmam a proporção 2:1 entre os íons.

Utilizando um experimento de estiramento de molécula única a variação das propriedades mecânicas do DNA em função da concentração dos complexos sintetizados puderam ser estudadas. Os dados indicaram que estes compostos interagem com o DNA além, disso pode-se observar que a atuação do complexo **1** com a macromolécula se dá apenas de uma forma enquanto que o complexo **2**, pelas suas características estruturais apresentou dois modos de ligação ao DNA distintos. Isso demonstra a potencial atividade dessa classe de compostos em sistemas biológicos. Esse experimento foi a primeira avaliação biológica de complexos de platina contendo ligantes ditiocarbimatos.

5. REFERÊNCIAS.

Al-Jaroudi, S. S.; Altaf, M.; Seliman, A. A.; Yadav, S.; Arjmand, F.; Alhoshani, A.; Korashy, H. M.; Ahmad, S.; Isab, A. A. Synthesis, characterization, in vitro cytotoxicity and DNA interaction study of phosphane-gold(I) complexes with dithiocarbamate ligands. *Inorganica Chimica Acta*, v. 464, p. 37-48, 2017

Alves, L. C.; Rubinger, M. M. M.; Tavares, E. C.; Janczak, J.; Pacheco, E. B. A. V.; Visconte, L. L. Y. Oliveira, M. R. L. Syntheses, spectroscopic characterization, crystal structure and natural rubber vulcanization activity of new disulfides derived from sulfonyldithiocarbimato. *Journal of Molecular Structure*, v. 1048, p. 244–251, 2013.

Amim, R. S.; Oliveira, M. R. L.; Perpétuo, G. J.; Janczak, J.; Miranda, L. D. Li.; Rubinger, M. M. M. Syntheses, crystal structure and spectroscopic characterization of new platinum(II) dithiocarbimato complexes. *Polyhedron*, v. 27, p. 1891-1897, 2008.

Amim, R. S.; Oliveira, M. R. L.; Janczak, J.; Rubinger, M. M. M.; Vieira, L. M. M.; Alves, L. C.; Zambolim, L. Syntheses, characterization, crystal structure and antifungal activity of four tetraphenylphosphonium bis(*N*-R-sulfonyldithiocarbimato)zincate(II) salts. *Polyhedron*, v. 30, p. 683–689, 2011.

Amir, M. K.; Khan, S. Z.; Hayat, F.; Hassan, A.; Butler, I. S.; Zia, R. Anticancer activity, DNA-binding and DNA-denaturing aptitude of palladium(II) dithiocarbamates. *Inorganica Chimica Acta*, v. 451, p.31-40, 2016.

Barrya, N. P. E.; Sadler, P. J. Exploration of the medical periodic table: towards new targets. *Chemical Communications*, v. 49, p. 5106-5131, 2013.

Bernal, W.; Silva, E.; Rocha, M. S. Unraveling the physical chemistry and the mixed binding modes of complex DNA ligands by single molecule stretching experiments. *RSC Advances*, v. 6, p. 105631-105637, 2016.

Bomfim Filho, L. F. O.; Oliveira, M. R. L.; Miranda, L. D. L.; Vidigal, A. E. C.; Souza, R. A. C.; Ellena, J.; Ardisson, J. D.; Zambolim, L.; Rubinger, M. M. M. Syntheses, characterization and antifungal activity of novel dimethylbis(*N*-*R*-sulfonyldithiocarbimato)stannate(IV) complexes. *Journal of Molecular Structure*, v. 1129, p. 60-67, 2017.

Bottega, F. C.; Oliveira, M. R. L.; Garcia, C. V.; Menezes, D. C.; Rubinger, M. M. M.; Zambolim, L. Syntheses, characterization and antifungal activity of tris(1,10-phenanthroline)iron(II) bis(*N*-*R*-sulfonyldithiocarbimato)zincate(II). *Química Nova*, v. 36, p. 803-807, 2013.

Bottega, F. C.; Oliveira, M. R. L.; Rubinger, M. M. M.; Bellato, C. R.; Ardisson, J. D.; Zambolim, L. Sais de tetrafenilfosfônio e tris(1,10-fenantrolina)ferro(II) de complexos aniônicos de dibutilestanho(IV) com ditiocarbimatos: síntese, caracterização e atividade antifúngica. *Química Nova*, v. 39, p. 554-560, 2016.

Cesconetto, E. C.; Junior, F. S. A.; Crisafuli, F. A. P.; Mesquita, O. N.; Ramos, E. B.; Rocha, M. S. DNA interaction with Actinomycin D: mechanical measurements reveal the details of the binding data; *Physical Chemistry Chemical Physics*; v. 15, p. 11070-11077, 2013.

Crisafuli, F. A. P.; Cesconetto, E. C.; Ramos, E. B.; Rocha, M. S. DNA Cisplatin interaction studied with single molecule stretching experiments. *Integrative Biology: A*, v. 4, p. 568-574, 2012a.

Crisafuli, F. A. P.; Cesconetto, E. C.; Ramos, E. B.; Rocha, M. S. DNA-cisplatin binding mechanism peculiarities studied with single molecule stretching experiments. *Applied Physics Letters*, v. 100, p. 083701, 2012b.

Dias, L. C.; Rubinger, M. M. M.; Barolli, J. P.; Ardisson, J. D.; Mendes, I. C.; Lima, G. M.; Zambolim, L.; Oliveira, M. R. L. Syntheses, crystal structure, spectroscopic

characterization and antifungal activity of novel dibutylbis(*N*-*R*-sulfonyldithiocarbimato)stannate(IV) complexes. *Polyhedron*, v. 47, p. 30-36, 2012.

Diwan, K.; Chauhan, R.; Singh, S. K.; Singh, B.; Drew, M. G. B.; Bahadur, L.; Singh, N. Light harvesting properties of some new heteroleptic dithiocarbimate–diamine/diimine complexes of Ni, Pd and Pt studied as photosensitizer in dye-sensitized TiO₂ solar cells. *New Journal of Chemistry*, v. 38, p. 97-108, 2014.

Fackler, J.P.; Coucouvanis, D. Anionic complexes of dithiocarboxylates. *Chemical Communications*, v. 21, p. 556–557, 1965.

Fantini, M.; Gianni, L.; Gianni, C.; Drudi, F.; Castellani, C.; Affatato, A.; Nicolini, M.; Ravaioli, A. Lipoplatin treatment in lung and breast cancer. *Chemotherapy Research and Practice*, v. 2011, p. 125192 1-7, 2011.

Franca, E. F. ; Oliveira, M. R. L. ; Guilardi, S. ; Andrade, R. P. ; Lindermann, R. H. ; Amim Jr, J. ; Ellena, J. ; De Bellis, V. M. ; Rubinger, M. M. M. Preparation, crystal structure and spectroscopic characterization of nickel(II) complexes with dithiocarbimate derivated of sulfonamides. *Polyhedron*, v. 25, p. 2119-2126, 2006.

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

Hadjikostas, C.C.; Katsoulos, G.A.; Shakhathreh, S.K. Synthesis and spectral studies of some new palladium(II) and platinum(II) dithiocarbimato complexes. Reactions of bases with the corresponding *N*-alkyldithiocarbamates. *Inorganica Chimica Acta*, v.133, p. 129-132, 1987.

Hayat, F.; Zia R.; Khan, M. H. Two new heteroleptic ruthenium(II) dithiocarbamates: synthesis, characterization, DFT calculation and DNA binding. *Journal of Coordination Chemistry*, v.70, p. 279-295, 2017.

Hou, X.M.; Zhang, X. H.; Wei, K. J.; Ji, C.; Dou, S. X.; Wang, W. C.; Li, M.; Wang, P. Y. Cisplatin induces loop structures and condensation of single DNA molecules, *Nucleic Acids Res.* v. 37, p. 1400-1410, 2009.

Jamieson, E. R.; Lippard S. J. Structure, recognition, and processing of cisplatin–DNA adducts. *Chemical Reviews*, v. 99, p. 2467-2498, 1999.

Jieying, W.; Yupeng, T.; Fuxin, X.; Shisheng.; N. Synthesis, and third-order nonlinear optical property of some transition metal dithio-complexes. *Chinese Journal Of Applied Chemistry*, v. 16, p. 38-41, 1999.

Kelland L. The resurgence of platinum-based cancer chemotherapy. *Nature Reviews Cancer*, v. 7, p. 573–584, 2007.

Khan, S. Z.; Amir, M. K.; Ullah, I.; Aamir, A.; Pezzuto, J. M.; Kondratyuk, T.; Belanger, G. F.; Ali, A.; Khan, S.; Zia, R. New heteroleptic palladium(II) dithiocarbamates: synthesis, characterization, packing and anticancer activity against five different cancer cell lines. *Applied Organometallic Chemistry*, v. 30, p. 392-398, 2016.

Marko, J. F.; Siggia E. D. Stretching DNA. *Macromolecules*, v. 28, p. 8759–8770, 1995.

Mukherjee, T.; Mukherjee, M.; Sen, B.; Banerjee, S.; Hundal, G.; Chattopadhyay, P. Synthesis, characterization, interactions with DNA and bovine serum albumin (BSA), and antibacterial activity of cyclometalated iridium(III) complexes containing dithiocarbamate derivatives. *Journal of Coordination Chemistry*, v. 67, p. 2643-2660, 2014.

Nakamoto, K.; Tsuboi, M.; Strahan, G. D. Drug-DNA interactions: structures and spectra, John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, New Jersey, 396p, 2008.

Neves, A. P.; Vargas, M. D. Complexos de platina(II) na terapia do câncer. *Revista Virtual de Química*, v. 3, p. 196-209, 2011.

Noureen, S.; Sirajuddin, M.; Ali, S.; Shaheen, F.; Tahir, M. N. Synthesis, structural elucidation and DNA binding study of fluorine substituted organotin(IV) dithiocarbamates. *Polyhedron*, v. 102, p. 750-758, 2015.

Oliveira, M. R. L.; De Bellis, V. M. Preparation of novel cobalt(III) complexes with dithiocarbimates derived from sulfonamides. *Transition Metal Chemistry*, v. 24, p. 127-130, 1999.

Oliveira, M. R. L.; Rubinger, M. M. M. ; Guilardi, S. ; Franca, E. F. ; Ellena, J. ; De Bellis, V. M. Preparation, crystal structure and spectroscopic characterization of novel *N*-R-sulfonyldithiocarbimate platinum(II) complexes. *Polyhedron*, v. 23, p. 1153-1158, 2004.

Oliveira, A. A.; Oliveira, M. R. L.; Rubinger, M. M. M.; Piló, E. D. L.; Menezes, D. C.; Zambolim, L. Bis(4-fluorophenylsulfonyldithiocarbimato)zincate(II) salts: new antifungals for the control of botrytis blight. *Química Nova*, v. 38, p. 757-761, 2015.

Oliveira, L.; Rocha, M. S. Force spectroscopy unravels the role of ionic strength on DNA-cisplatin interaction: Modulating the binding parameters. *Physical Review E*, v. 96, p. 032408 1-8, 2017.

Rocha, M. S.; Lucio, A. D. ; Alexandre, S. S. ; Nunes, R. W. ; Mesquita, O. N. DNA-Psoralen: single-molecule experiments and first principles calculations. *Applied Physics Letters*, v. 95, p. 253703 1-3, 2009.

Rocha, J. C. B.; Silva, E. F.; Oliveira, M. F.; Sousa, F. B.; Teixeira, A. V. N. C.; Rocha, M. S. β -Cyclodextrin polymer binding to DNA: modulating the physicochemical parameters. *Physical Review E*, v. 95, p. 052416 1-6, 2017.

Saeidifar, M.; Mirzaei, H.; Ahmadi, N. N.; Mansouri, T. H. Mononuclear Pd(II) complex as a new therapeutic agent: Synthesis, characterization, biological activity, spectral and DNA binding approaches. *Journal of Molecular Structure*, v. 1148, p. 339-346, 2017.

Schierl R.; Nagel U.; Beck W. Reactions of transition metal compounds with primary amines and carbon disulfide: dithiocarbimato and dithiocarbamato complexes of palladium, platinum, nickel, cobalt and gold. X-Ray structure of $(Et_3P)_2MS_2CNCH_2Ph$ (M=Pd, Pt). *Zeitschrift für Naturforschung. Teil b*, v. 39, p. 649-660, 1984.

Silvério, H. A.; Guilardi, S.; Flauzino Neto, W. P.; Amim, R. S.; Oliveira, M. R. L. Bis(tetraphenylphosphonium)bis[N-(phenylsulfonyl)dithiocarbimato-k₂S,S'] platinate(II) monohydrate. *Acta Crystallographica. Section E*, v. E66, p. m971-m972, 2010.

Singh, B.; Drew, M. G. B.; Kohn, G. K.; Molloy, K. C.; Singh, N. Unprecedented coordination of dithiocarbamate in multinuclear and heteroleptic complexes. *Dalton Transactions*, v. 40, p. 623-631, 2011.

Smith, S. B.; Cui, Y.; Bustamante, C. Overstretching β -DNA: the elastic response of individual double-stranded and single-stranded DNA molecules. *Science*, v. 271, p. 795-799, 1996.

Spreckelmeyer, S.; Orvig, C.; Casini, A. Cellular transport mechanisms of cytotoxic metallodrugs: an overview beyond cisplatin. *Molecules*, v. 19, p. 15584-15610, 2014.

Tavares, E. C. ; Rubinger, M. M.M.; Zacchi, C. H.C. ; Silva, S. A.; Oliveira, M. R.L.; Guilardi, S.; Alcântara, A. F. C.; Piló-Veloso, D.; Zambolim, L. Synthesis, characterization and antifungal activity of novel (Z)-N-(2-cyano-3-phenylprop-2-en-1-yl)-alkyl/aryl-sulfonamides derived from a Morita-Baylis-Hillman adduct. *Journal of Molecular Structure*, v. 1067, p. 43-51, 2014.

Tian, Y.P.; Duan C. Y.; Lu, Z. L.; You, X. Z.; Fun, H.K.; Yip, B. C. Synthesis and spectral studies of some new palladium(II) and platinum(II) dithio complexes: The novel crystal structure of the palladium(II) dithiocarbamate complex. *Polyhedron*, v. 15, p. 1495-1502, 1996.

Viana, N. B.; Rocha, M. S.; Mesquita, O. N.; Mazolli, A.; Neto, P. A. N.; Nussenzveig, H. M. Towards absolute calibration of optical tweezers. *Physical Review. E*, v. 75, p. 021914 1-14, 2007.

Vidigal, A. E. C.; Rubinger, M. M. M.; Oliveira, M. R. L.; Guilardi, S.; Souza, R. A. C.; Ellena, J.; Zambolim, L. Syntheses, characterization and antifungal activity of heteroleptic nickel(II) complexes with *N*-alkylsulfonyldithiocarbamates and phosphines. *Journal of Molecular Structure*, v. 1114, p. 21-29, 2016.

Wang, M. D.; Yin, H.; Landick, R.; Gelles, J.; Block, S. M. Stretching DNA with optical tweezers. *Biophysical journal*, v. 72, p. 1335-1346, 1997.

Wheate, N. J.; Walker, S.; Craiga G. E.; Ouna, R. The status of platinum anticancer drugs in the clinic and in clinical trials. *Dalton Transactions*, v. 39, p. 8113-8127, 2010

Zheng, X.; Lv, J.; Shen, Q.; Chen, Y.; Zhou, Q.; Zhang, W.; Zhu, X. Synergistic effect of pyrrolidine dithiocarbamate and cisplatin in human cervical carcinoma. *Reproductive Sciences*, v. 21, p. 1319-1325, 2014.

CONCLUSÃO GERAL

Neste trabalho foram sintetizados complexos contendo ligantes ditiocarbimatos e tritioicarbimatos de zinco, níquel, estanho e platina. Todos os compostos foram caracterizados e os resultados das análises estão de acordo com as estruturas propostas.

A atividade anti-fúngica de sais de ditiocarbimatos de estanho contendo os cátions tetrafenilfosfônio e bis(1,10-fenantrolina)ferro(II) foi avaliada frente a fungos fitopatogênicos mostrando-se ativos contra *B. cinerea* e *R. solani*, sendo mais ativos do que o Ziram, um fungicida comercial, contra o fungo *B. cinerea*.

Foi avaliada a reatividade de ditiocarbimatos de níquel com enxofre. Isso levou à obtenção de uma nova classe de complexos heteroléticos contendo ligantes ditiocarbimatos e tritioicarbimatos simultaneamente. Esse resultado foi um indício de que reações semelhantes poderiam ocorrer com ditiocarbimatos de estanho.

Foi demonstrado que ditiocarbimatos de estanho reagem com enxofre à temperatura ambiente produzindo tritioicarbimatos. Tanto ditiocarbimatos quanto tritioicarbimatos de estanho tiveram seus sais de tetrafenilfosfônio testados com respeito à atividade aceleradora da vulcanização da borracha. Todos os complexos foram ativos. Embora mais lentos que aceleradores comerciais: TBBS (*N*-terc-butilbenzotiazol-2-sulfenamida), TMTD (Dissulfeto de tetrametiluram), ZDEC (Dietilditiocarbamato de zinco) e MBTS (Dissulfeto de 2,2'-dibenzotiazol), produziram artefatos de borracha com maior densidade de ligações cruzadas e significativamente mais resistentes à tração e ao rasgamento, mas com elasticidade semelhante às borrachas vulcanizadas pelos aceleradores comerciais.

A tentativa de obtenção de tritioicarbimatos de platina a partir da reação de ditiocarbimatos com enxofre não produziu os produtos esperados (tritioicarbimatos de platina).

Novos sais de potássio com ditiocarbimatos de platina foram sintetizados e tiveram sua interação com DNA avaliada. O composto $K_2[Pt(CH_3SO_2N=CS_2)_2]$ interagiu com o DNA reduzindo drasticamente seu comprimento de persistência. O composto $K_2[Pt(4-FC_6H_4SO_2N=CS_2)_2]$, além de interagir de forma semelhante ao composto **1**, apresentou também interação por intercalação mostrando que o grupo

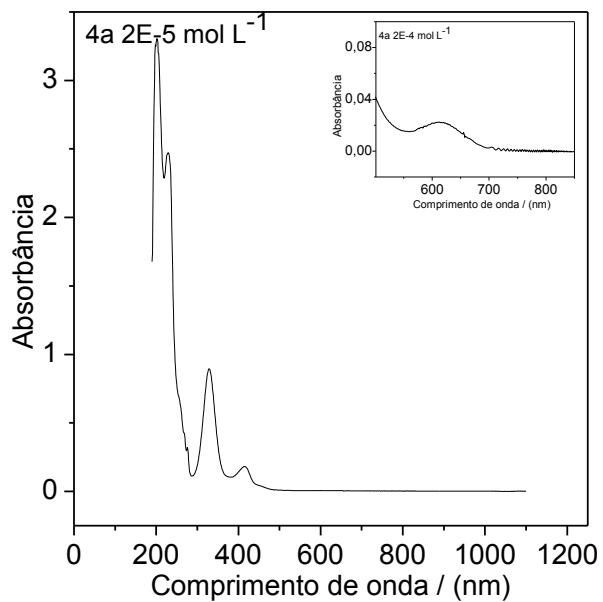
ligado ao ditiocarbimato (CH_3SO_2 no primeiro caso e $4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{SO}_2$, no segundo) é importante para definir o modo de interação.

Essas atividades e aplicações diversas de compostos contendo ligantes ditiocarbimatos e tritiocarbimato destacam a versatilidade de atuação dessa classe compostos. A obtenção e estudo de novos compostos contendo esse tipo de ligante é de grande importância uma vez que apresentam potenciais atividades comerciais.

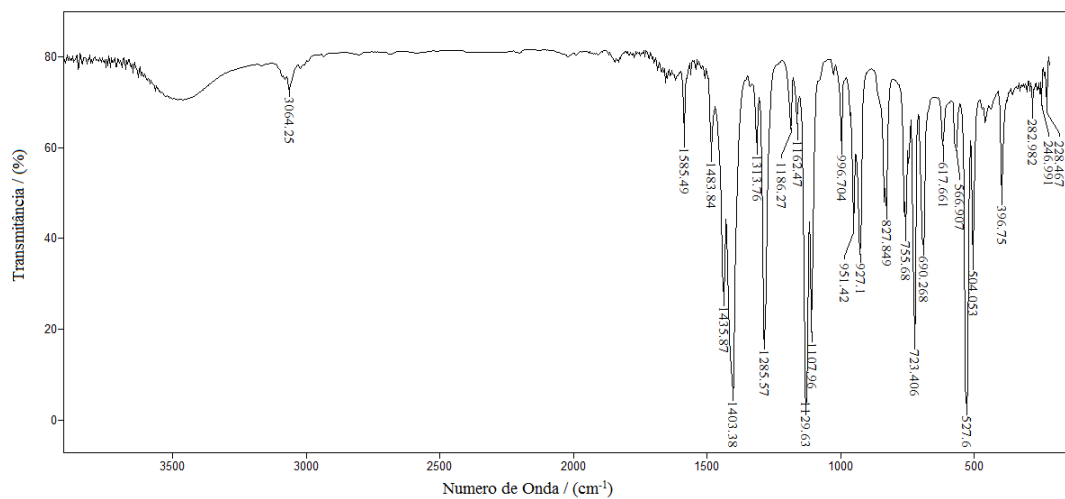
APÊNDICE I

Espectros obtidos para os compostos sintetizados

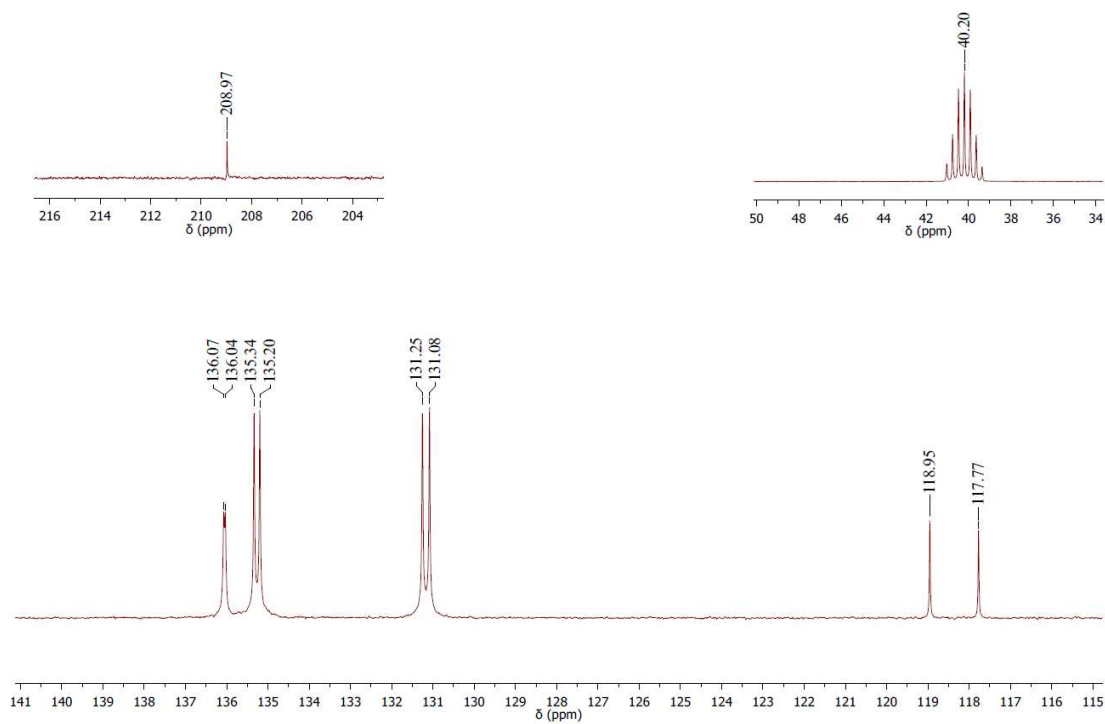
Tetraphenylphosphonium bis(N-phenylsulfonyldithiocarbimato)nickelate(II)



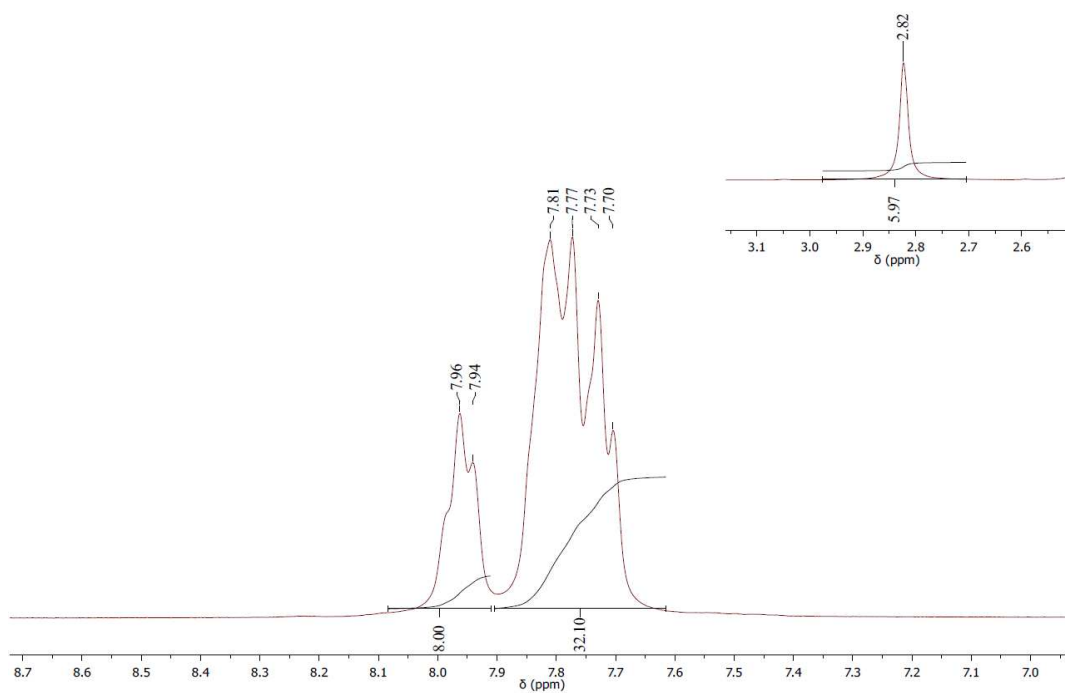
Espectro eletrônico



Espectro Vibracional em pastilha de CsI

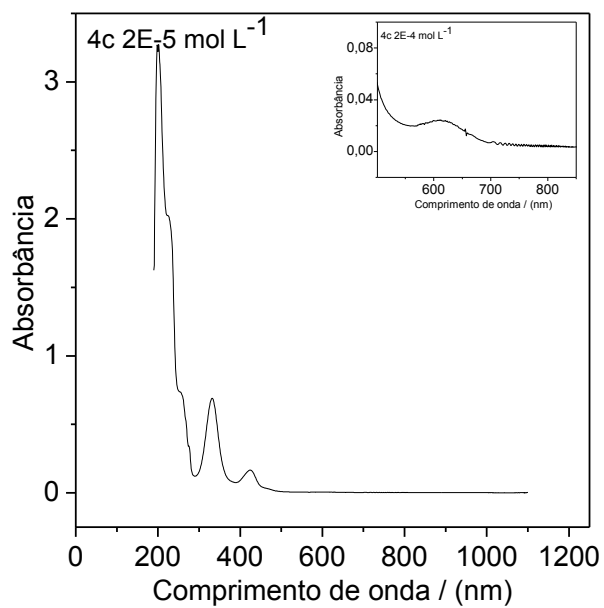


Espectro de RMN ^{13}C em DMSO-D6

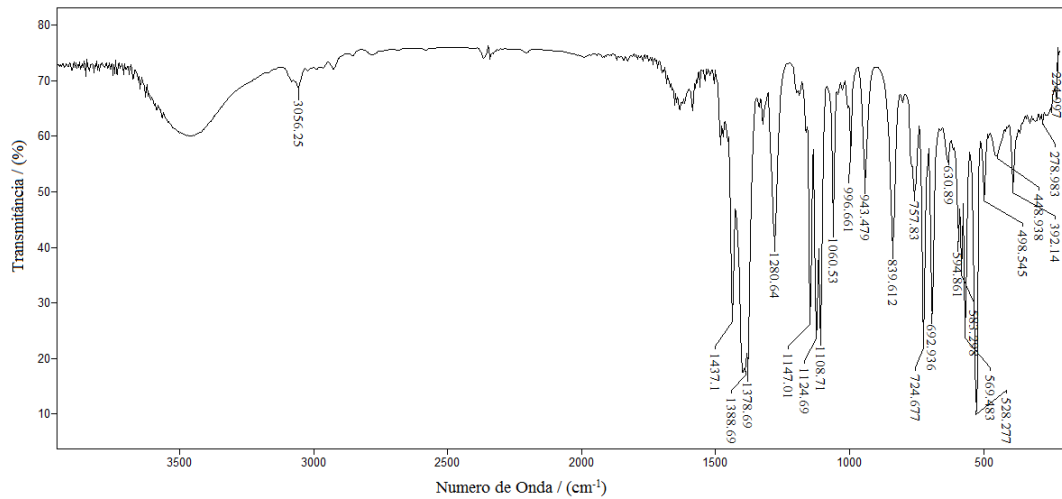


Espectro de RMN ^1H em DMSO-D6

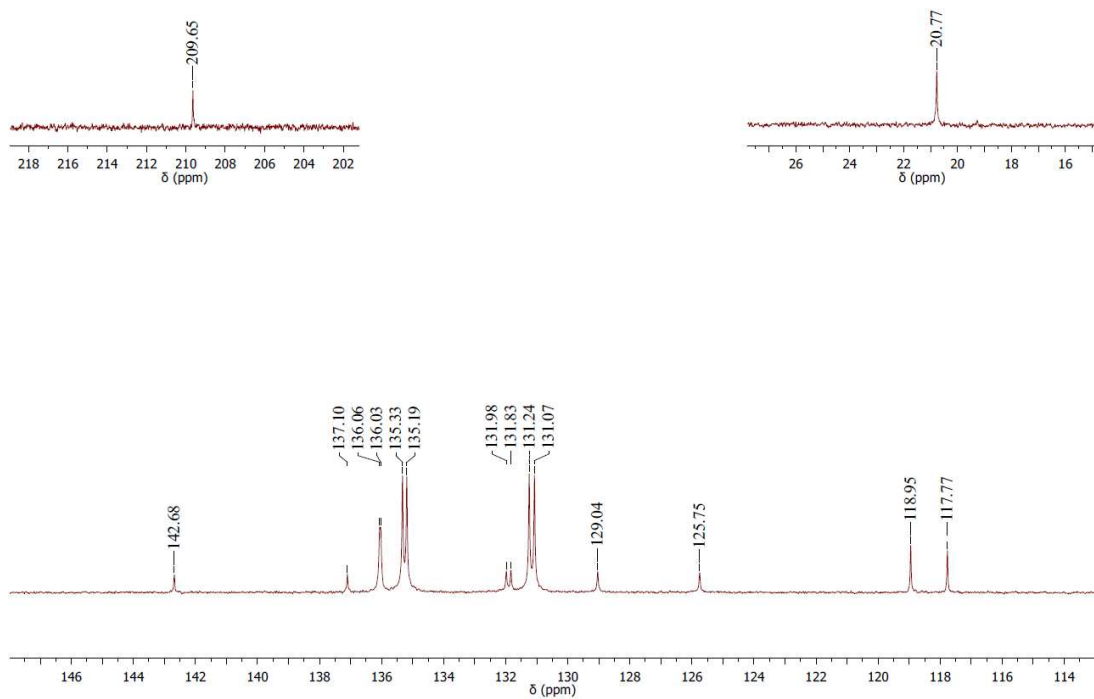
Tetraphenylphosphonium bis(N-2-methylphenylsulfonyldithiocarbimato)nickelate(II)



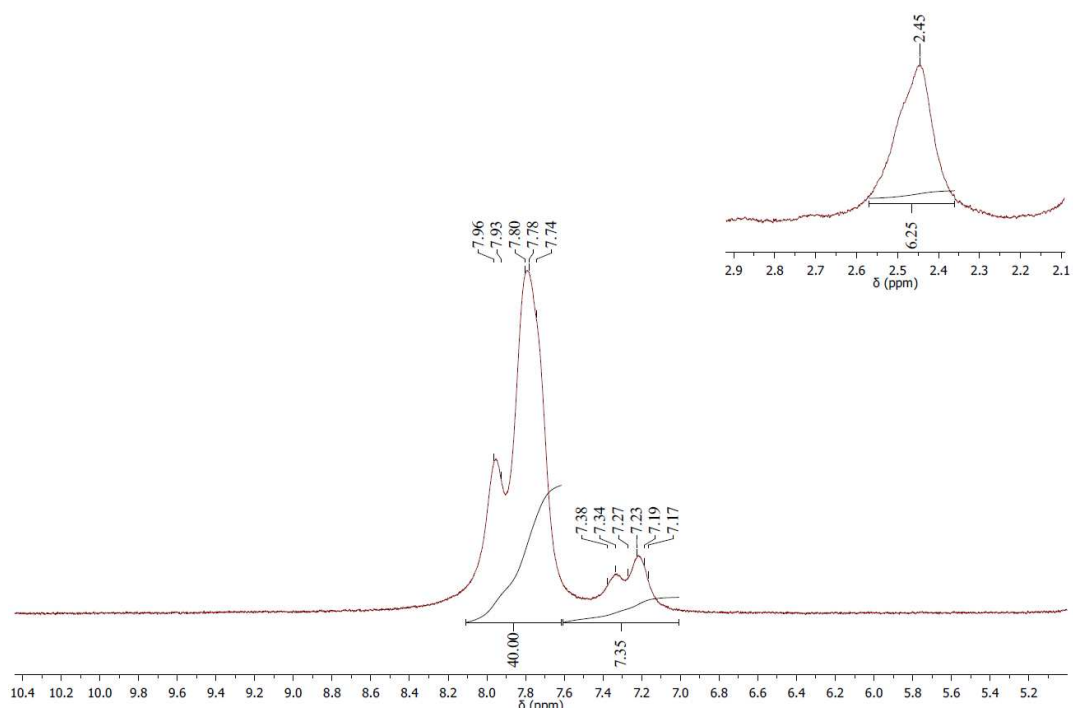
Espectro eletrônico



Espectro Vibracional em pastilha de CsI

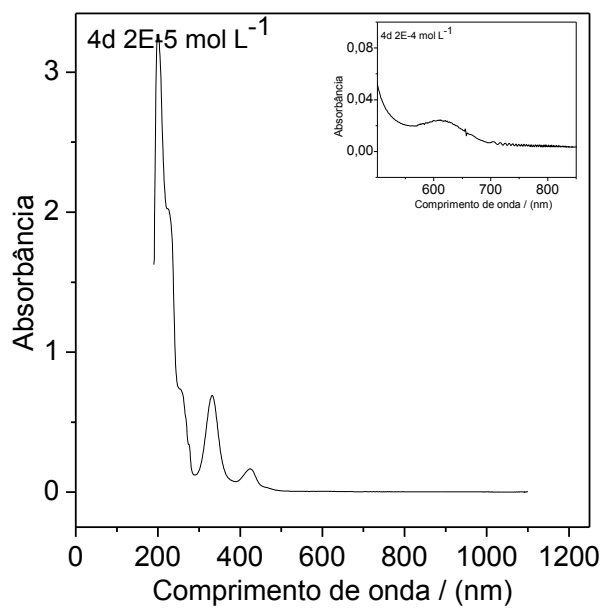


Espectro de RMN ¹³C em DMSO-D6

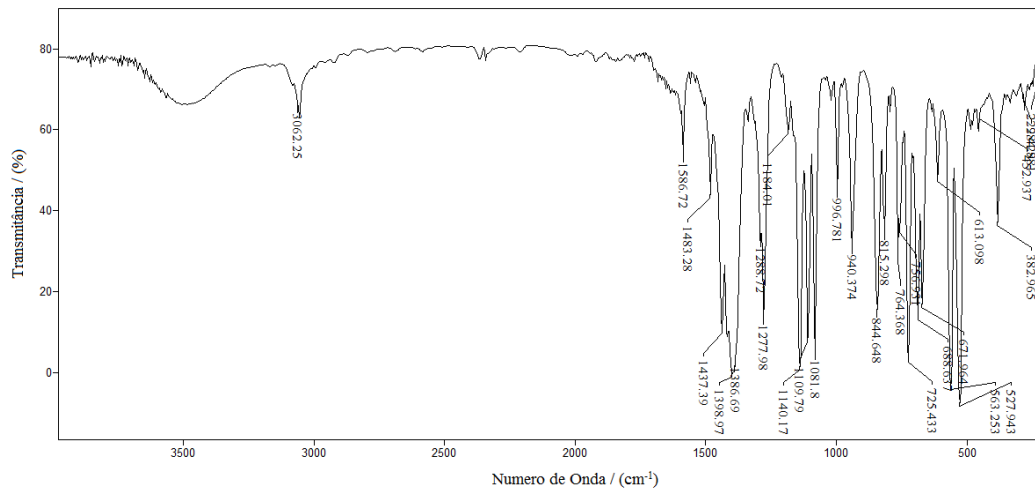


Espectro de RMN ¹H em DMSO-D6

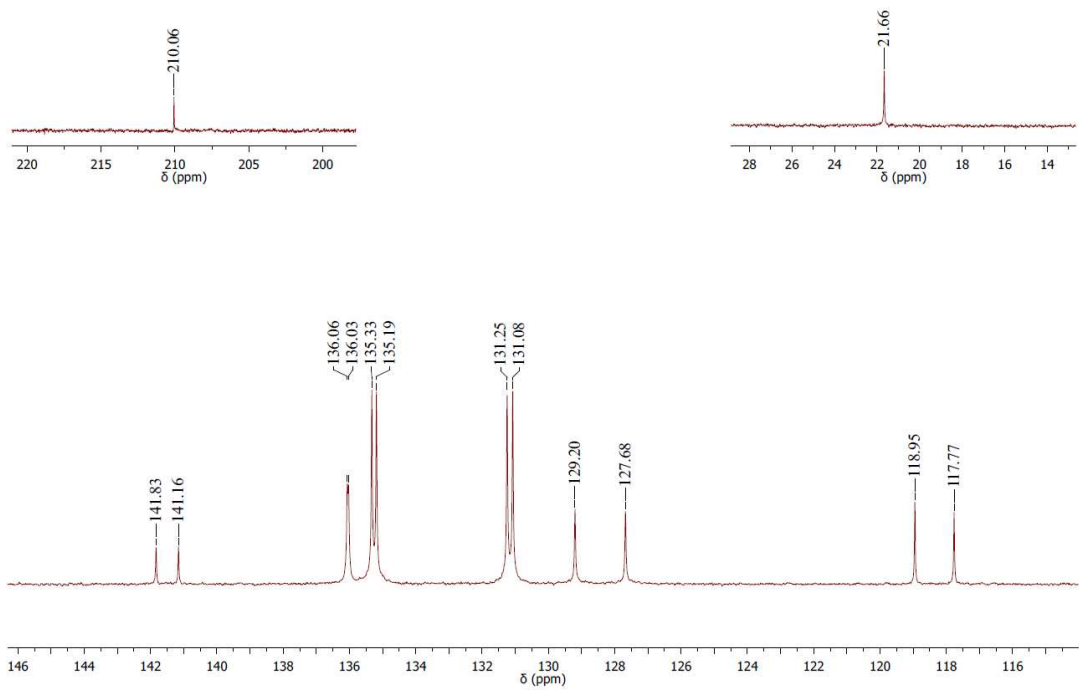
Tetraphenylphosphonium bis(N-4-methylphenylsulfonyldithiocarbimato)nickelate(II)



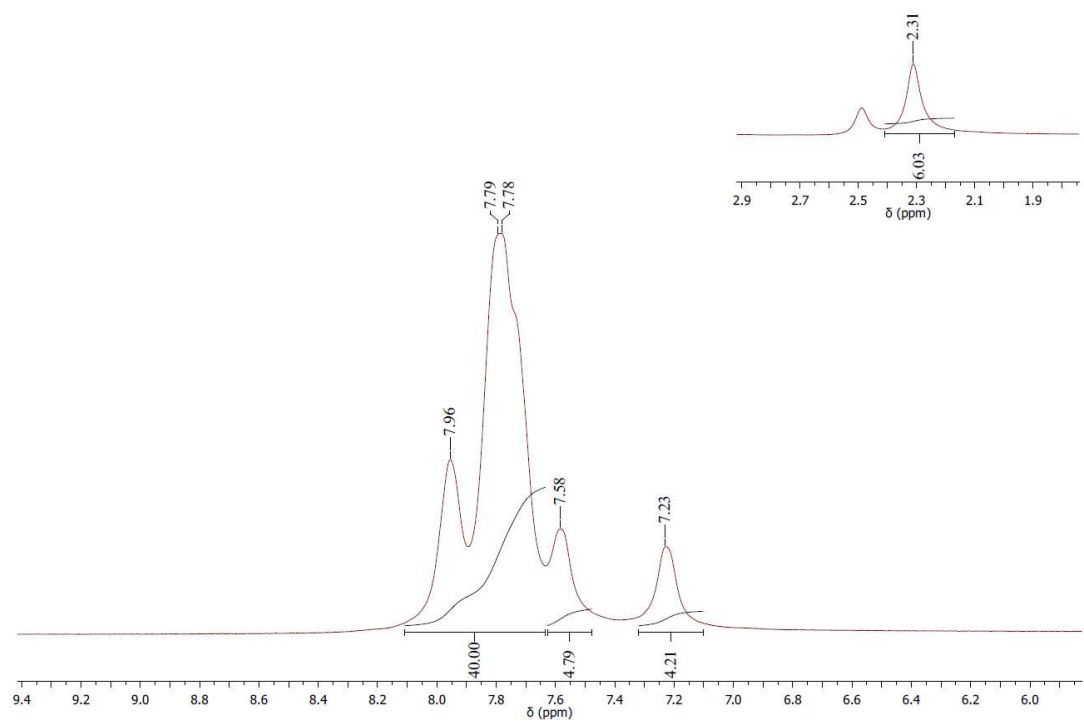
Espectro eletrônico



Espectro Vibracional em pastilha de CsI

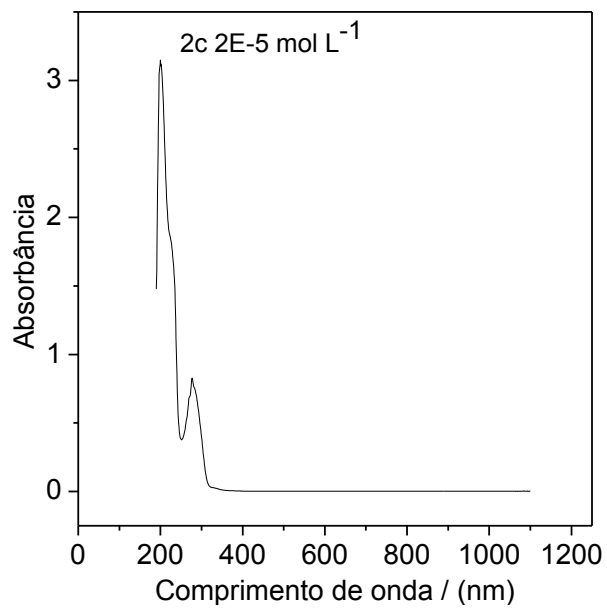


Espectro de RMN ^{13}C em DMSO-D6

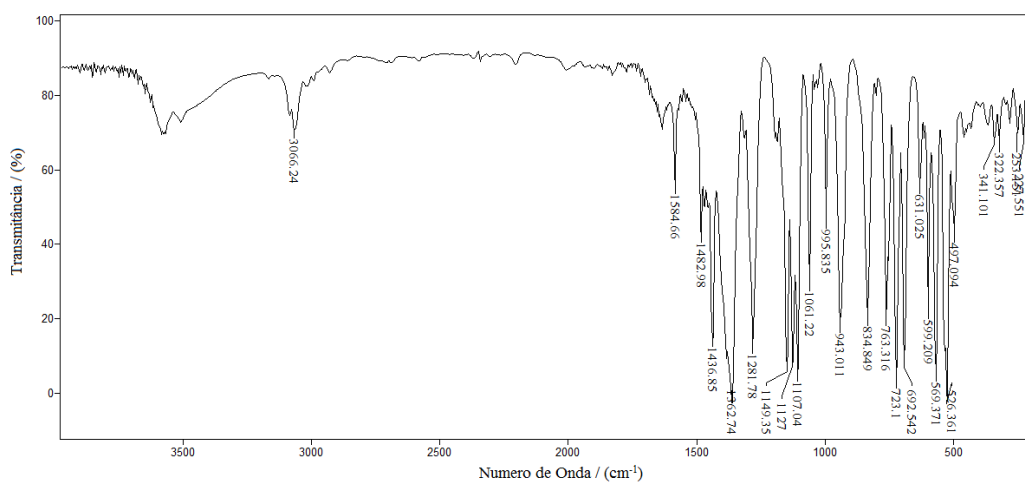


Espectro de RMN ^1H em DMSO-D6

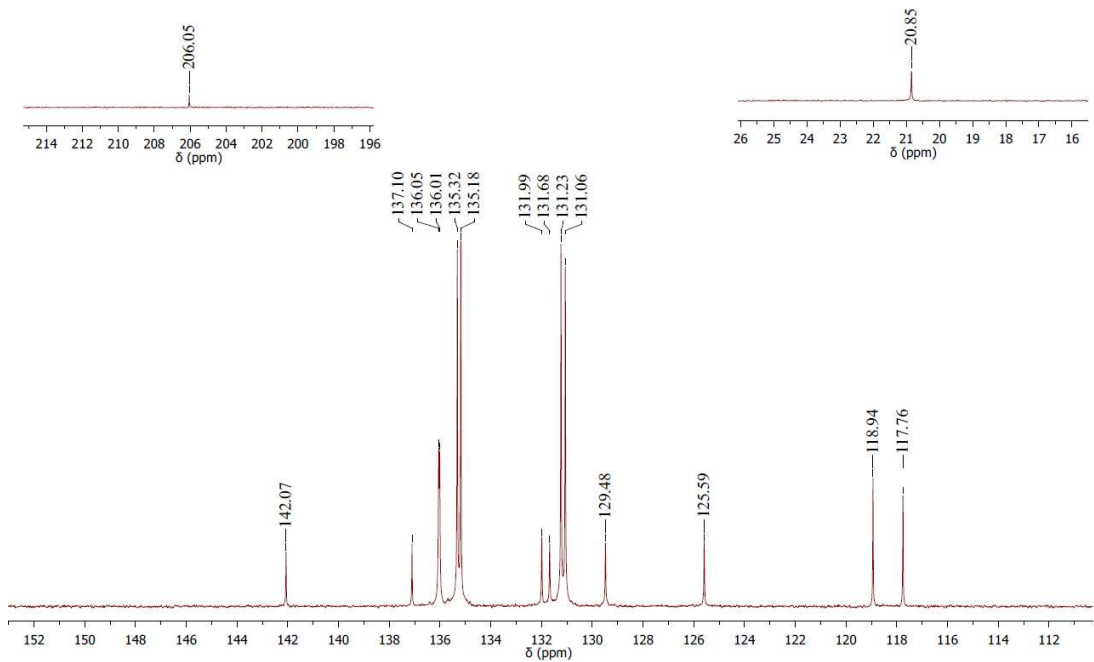
Tetraphenylphosphonium bis(N-2-methylphenylsulfonyldithiocarbimato)zincate(II)



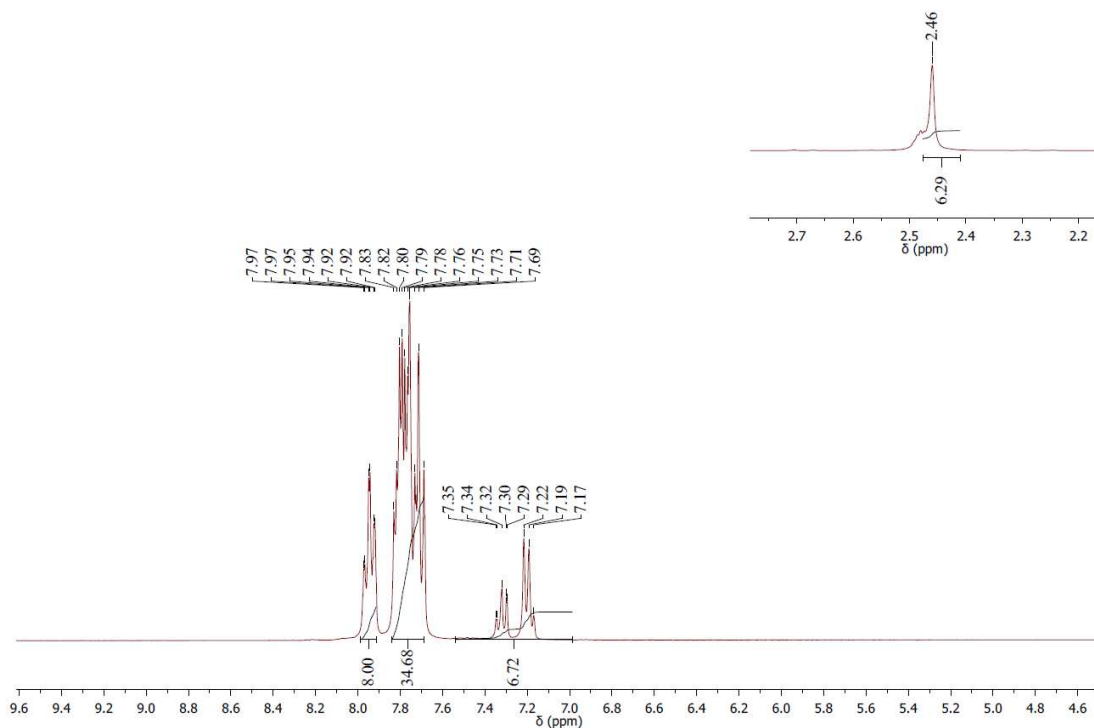
Espectro eletrônico



Espectro Vibracional em pastilha de CsI

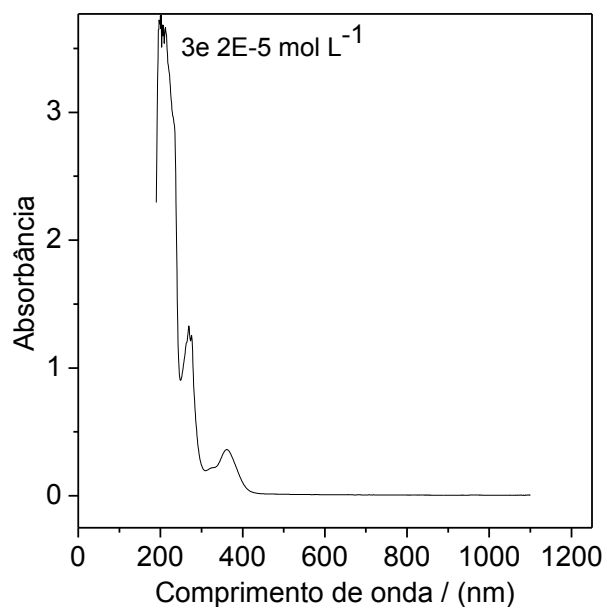


Espectro de RMN ^{13}C em DMSO-D6

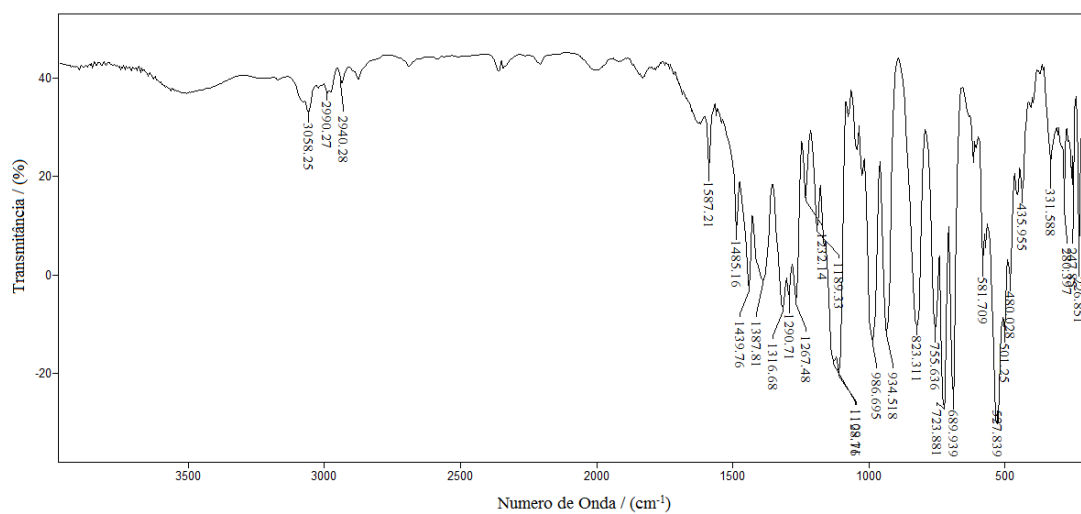


Espectro de RMN ^1H em DMSO-D6

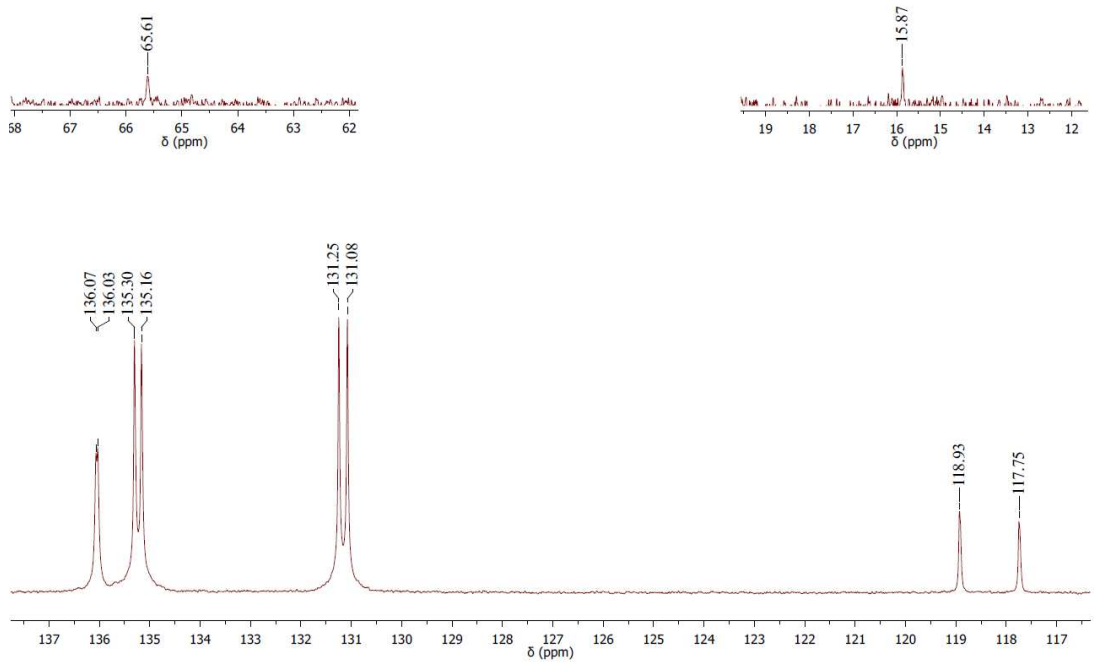
Tetraphenylphosphonium bis(N-ethylsulfonyltrithiocarbimato)zincate(II)



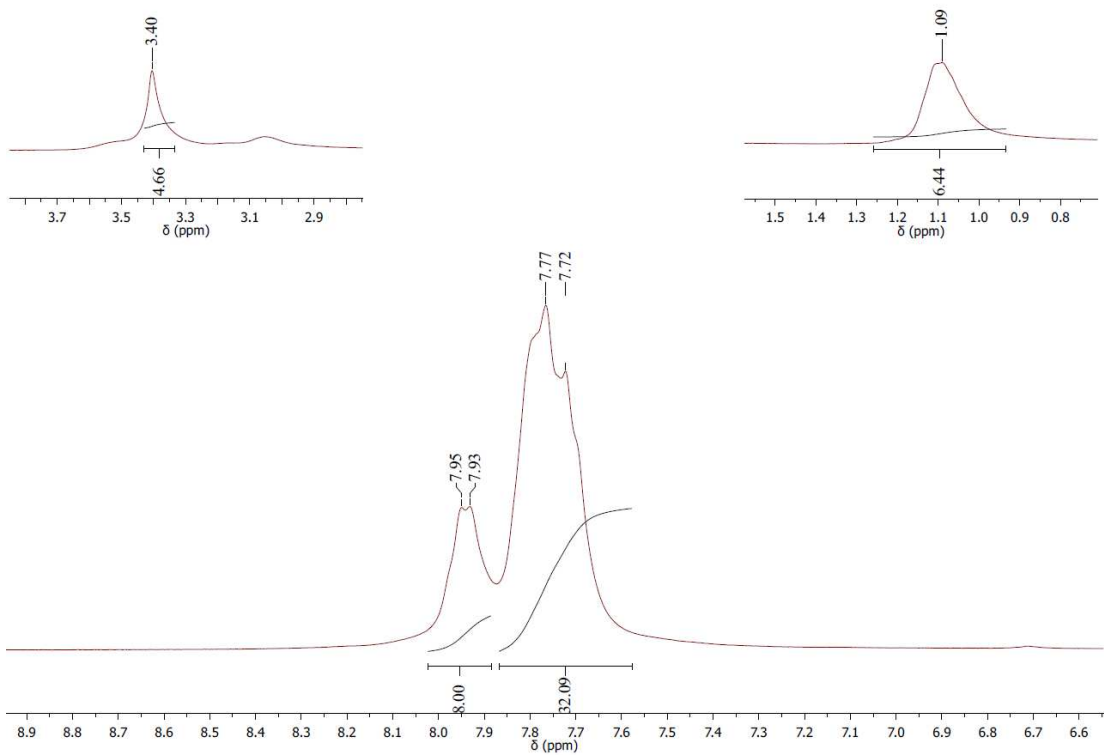
Espectro eletrônico



Espectro Vibracional em pastilha de CsI

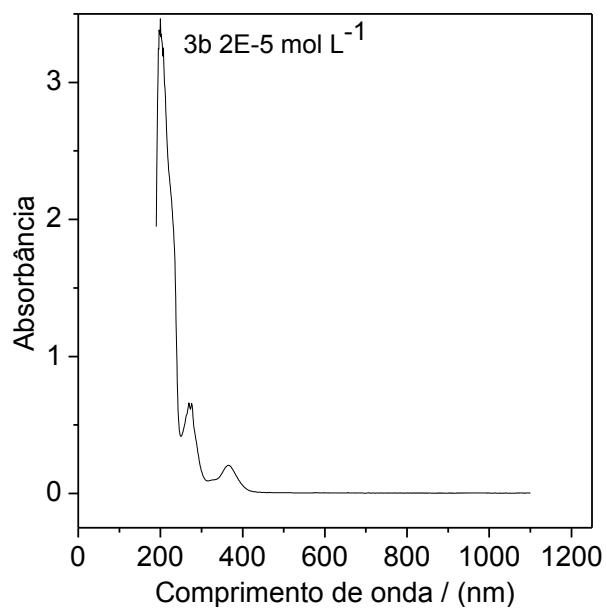


Espectro de RMN ^{13}C em DMSO-D6

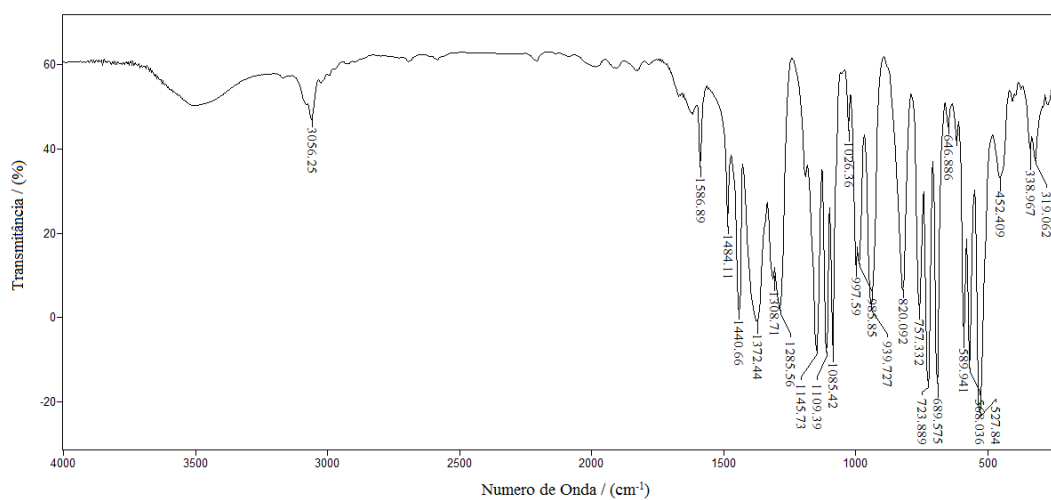


Espectro de RMN ^1H em DMSO-D6

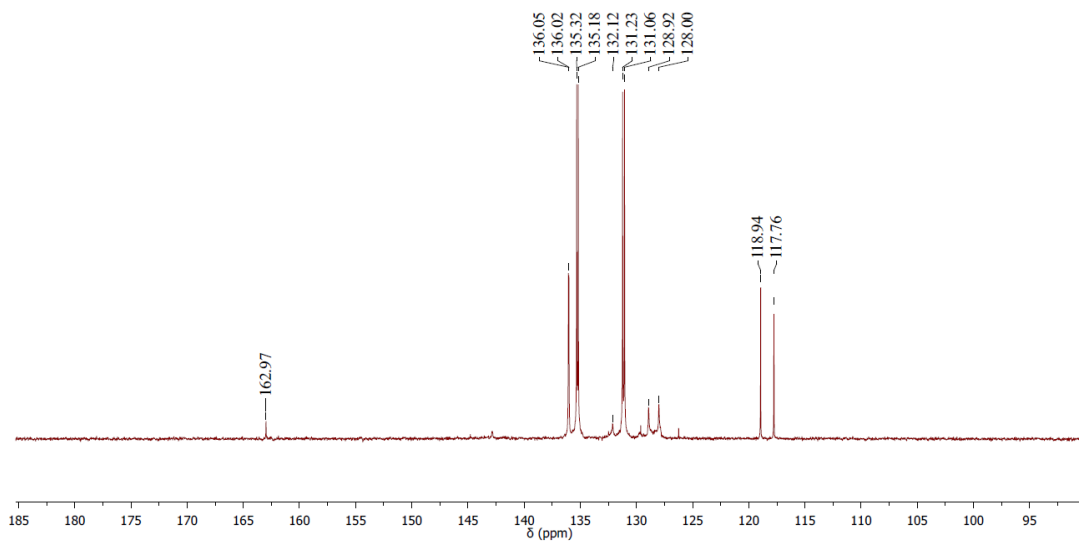
Tetraphenylphosphonium bis(N-phenylsulfonyltrithiocarbimato)zincate(II)



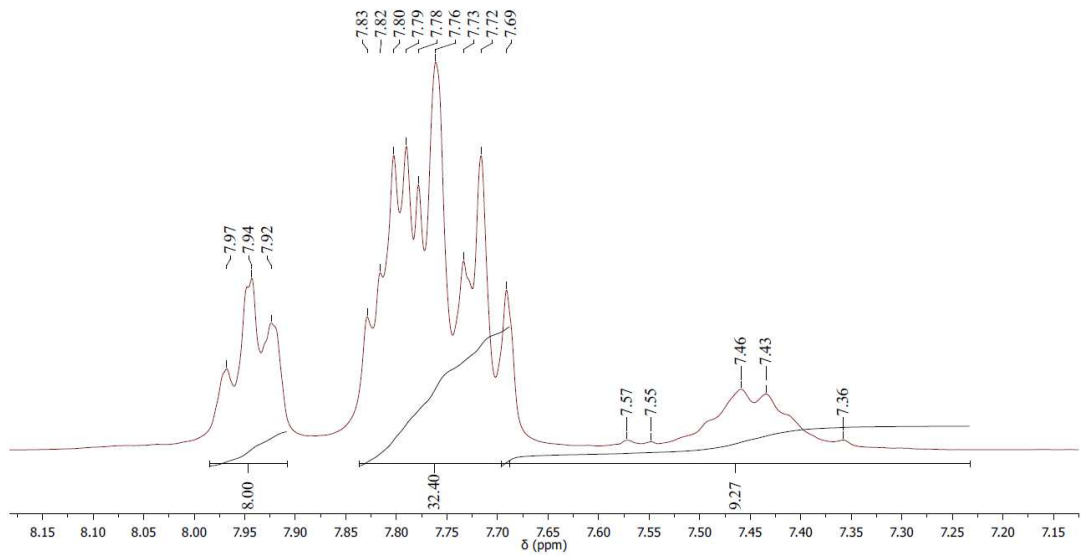
Espectro eletrônico



Espectro Vibracional em pastilha de CsI

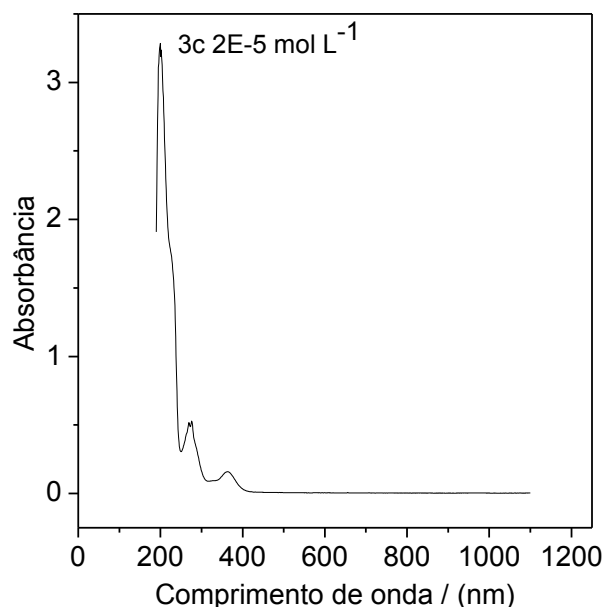


Espectro de RMN ¹³C em DMSO-D6

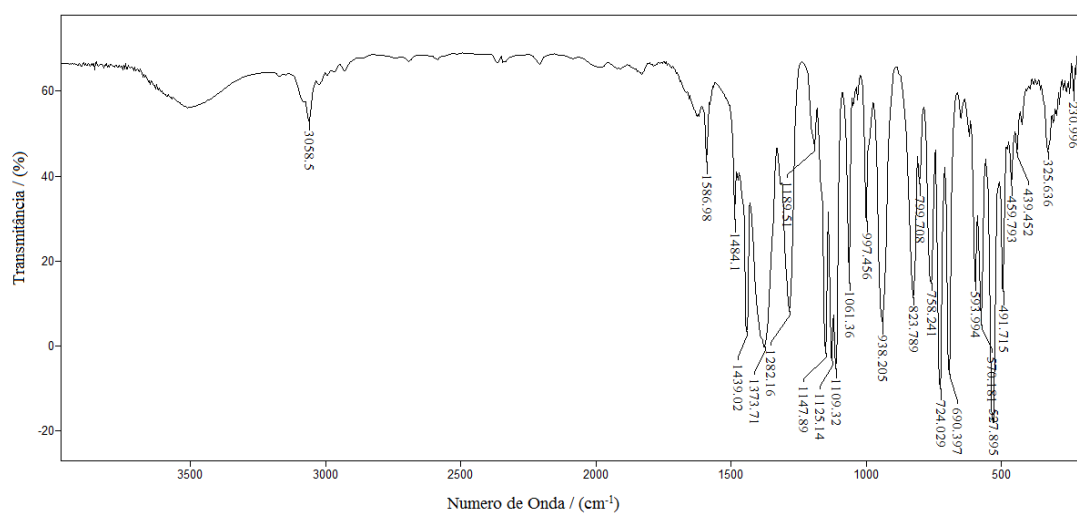


Espectro de RMN ¹H em DMSO-D6

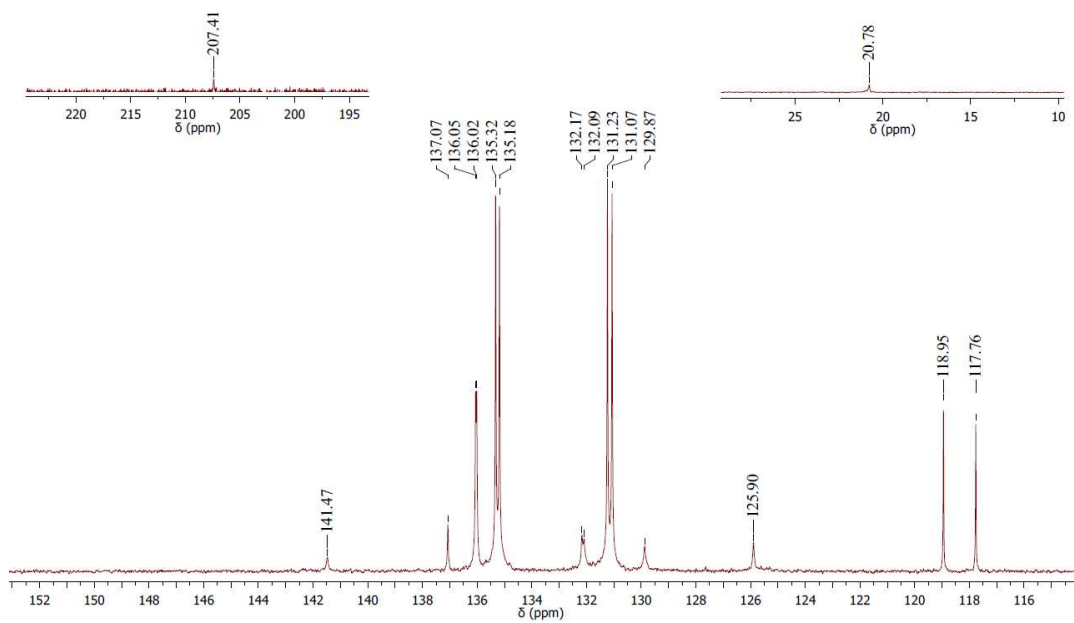
Tetraphenylphosphonium bis(N-2-methylphenylsulfonyltrithiocarbimato)zincate(II)



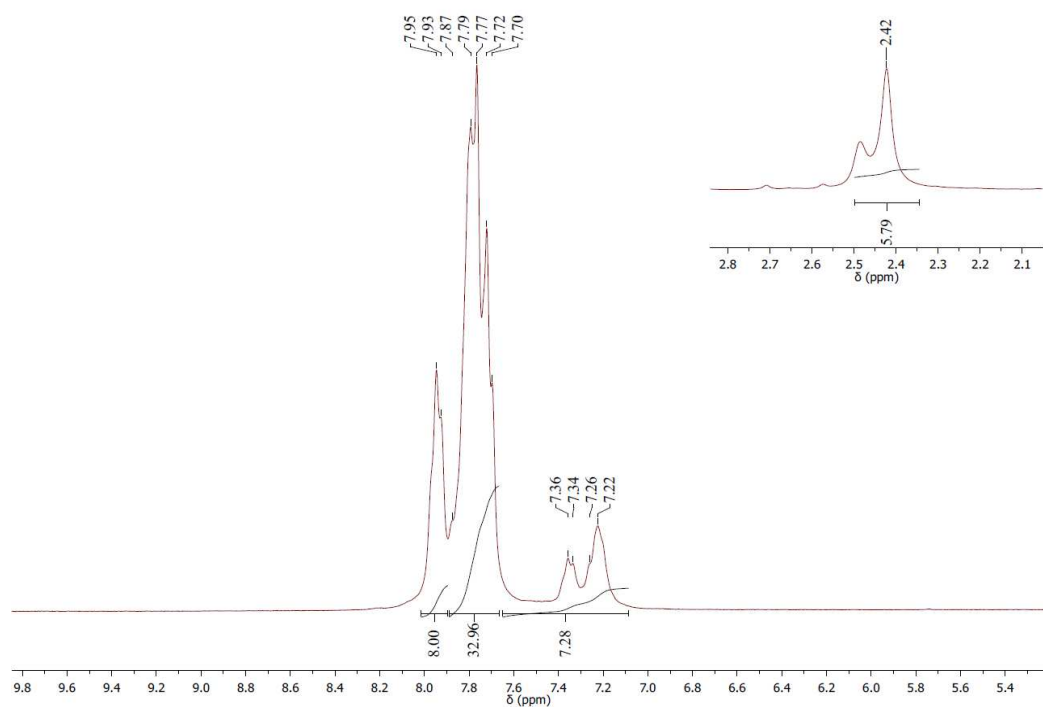
Espectro eletrônico



Espectro Vibracional em pastilha de CsI

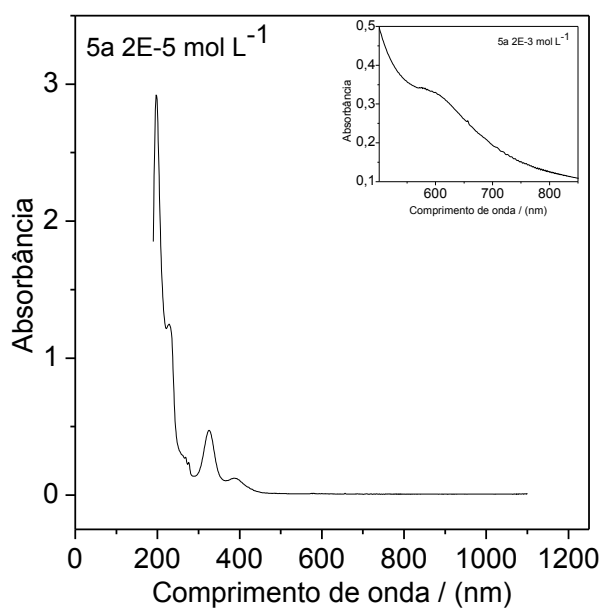


Espectro de RMN ^{13}C em DMSO-D6

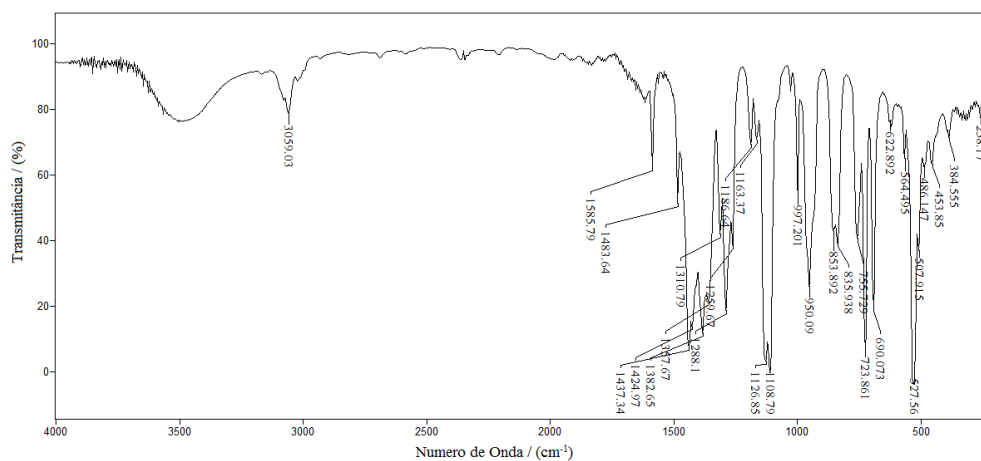


Espectro de RMN ^1H em DMSO-D6

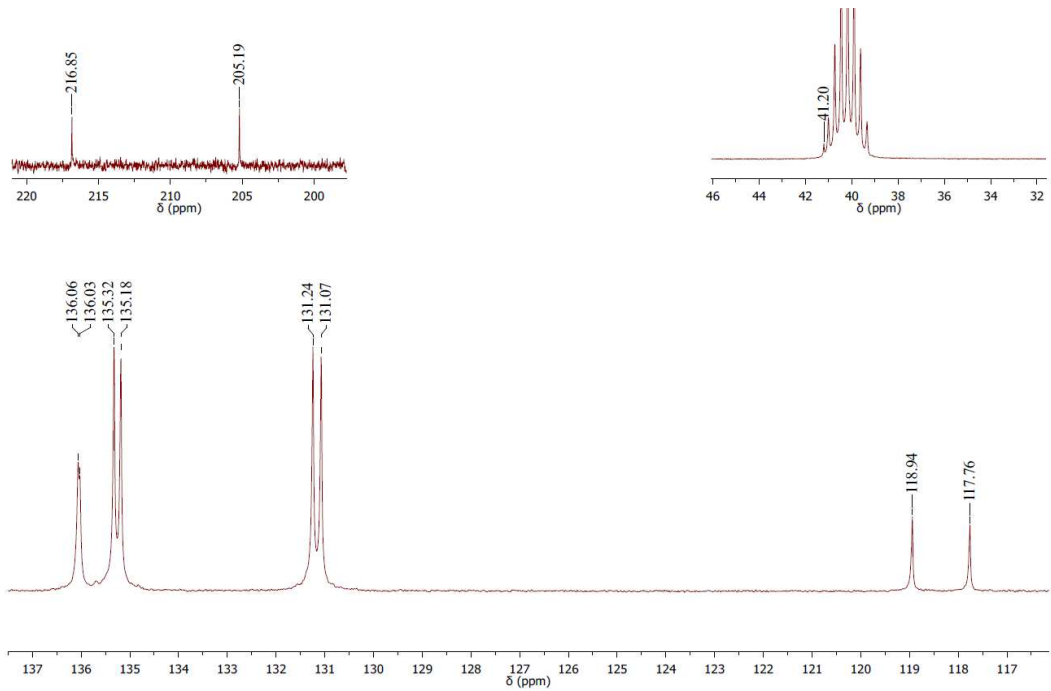
Tetraphenylphosphonium (N-methylsulfonyldithiocarbimato)(N-methylsulfonyltrithiocarbimato)nickelate(II)



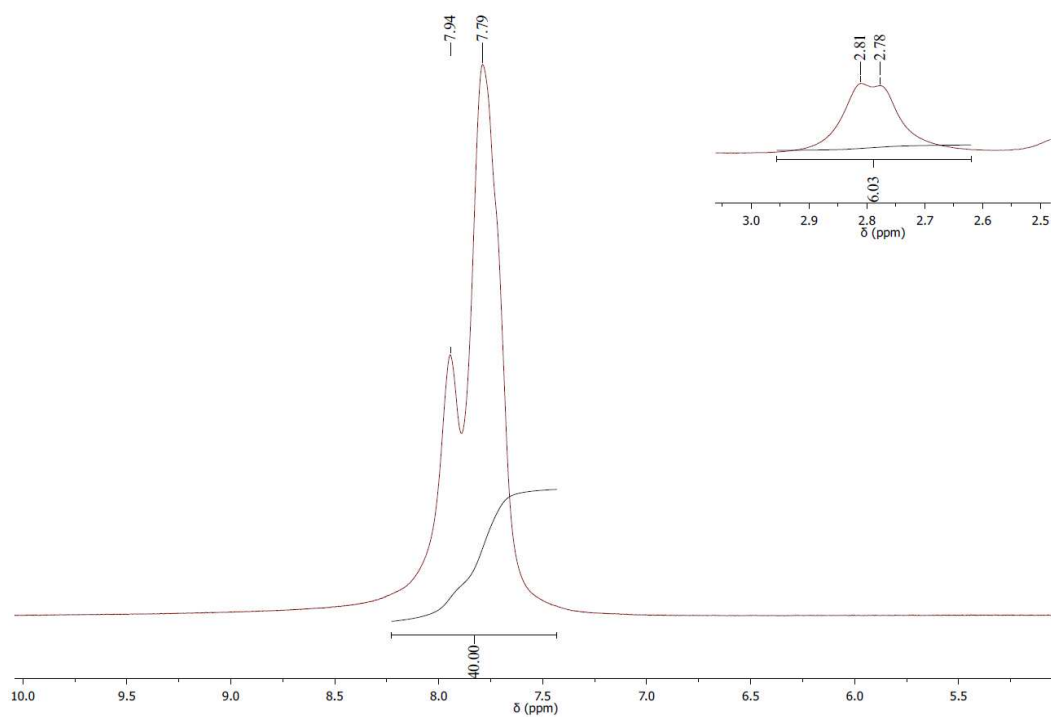
Espectro eletrônico



Espectro Vibracional em pastilha de CsI

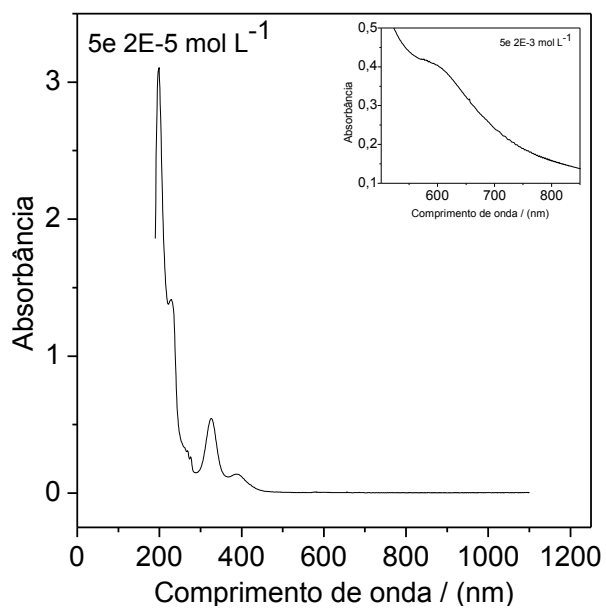


Espectro de RMN ^{13}C em DMSO-D6

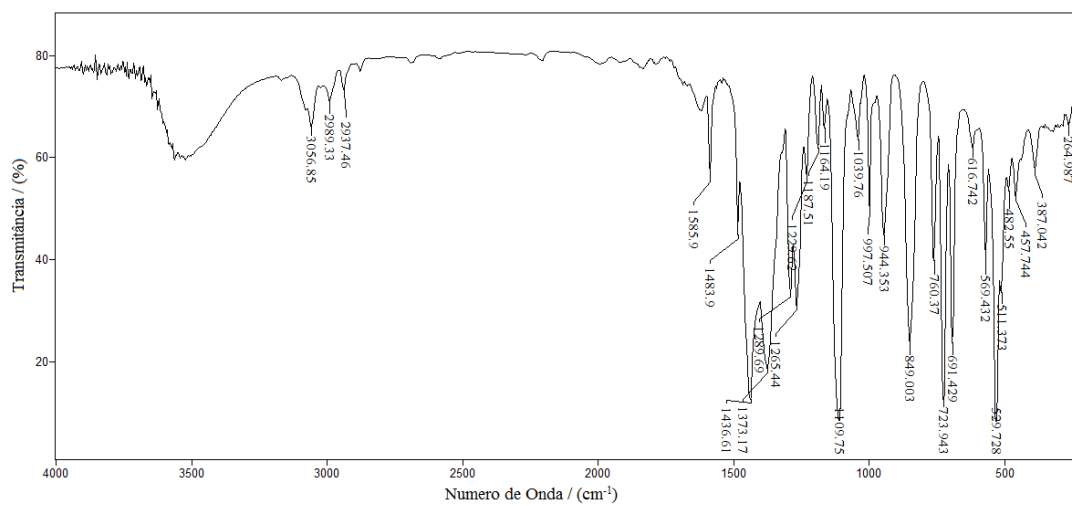


Espectro de RMN ^1H em DMSO-D6

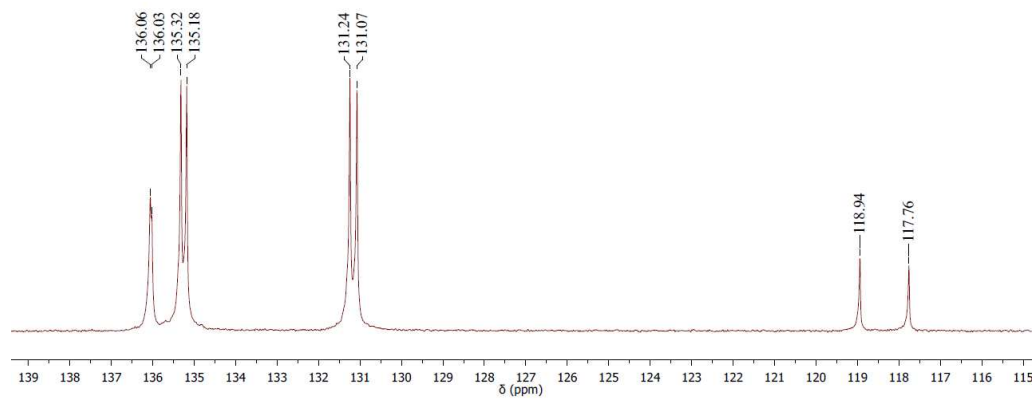
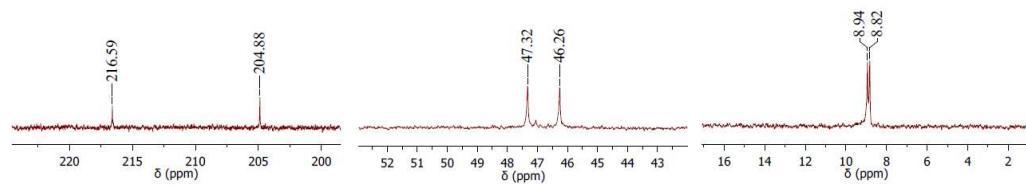
Tetraphenylphosphonium (N-ethylsulfonyldithiocarbimato)(N-ethylsulfonyltrithiocarbimato)nickelate(II)



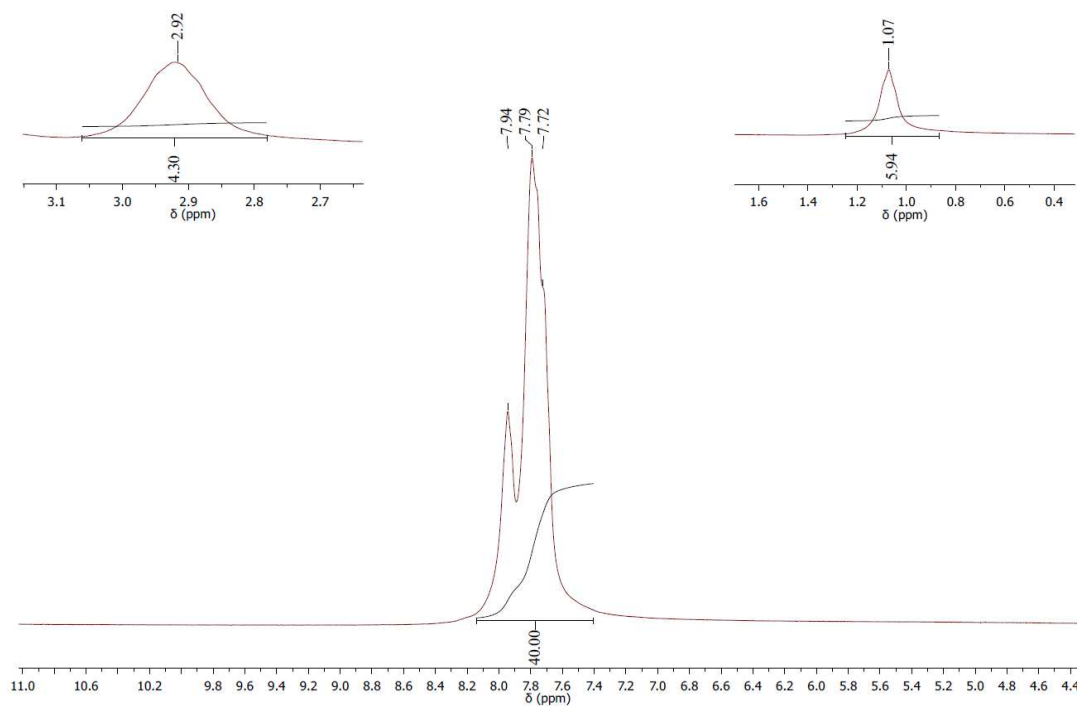
Espectro eletrônico



Espectro Vibracional em pastilha de CsI

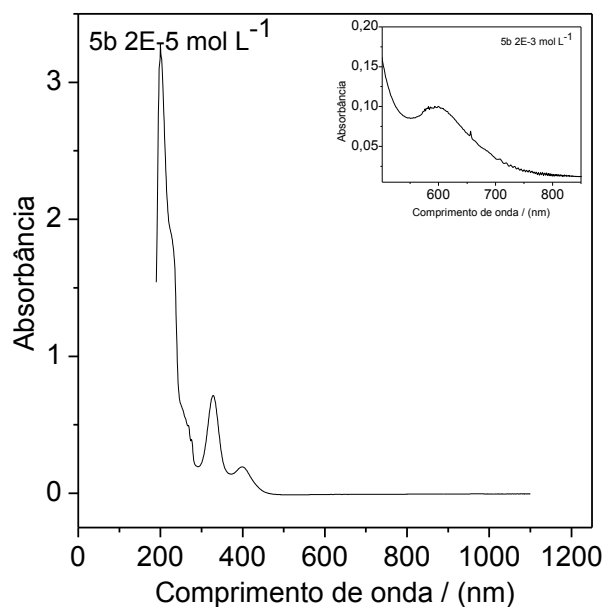


Espectro de RMN ¹³C em DMSO-D6

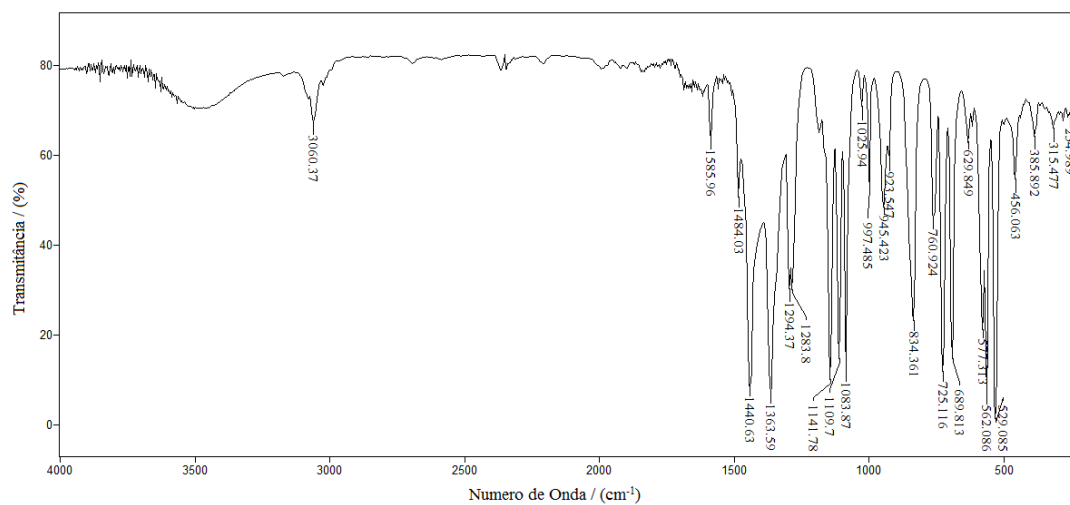


Espectro de RMN ¹H em DMSO-D6

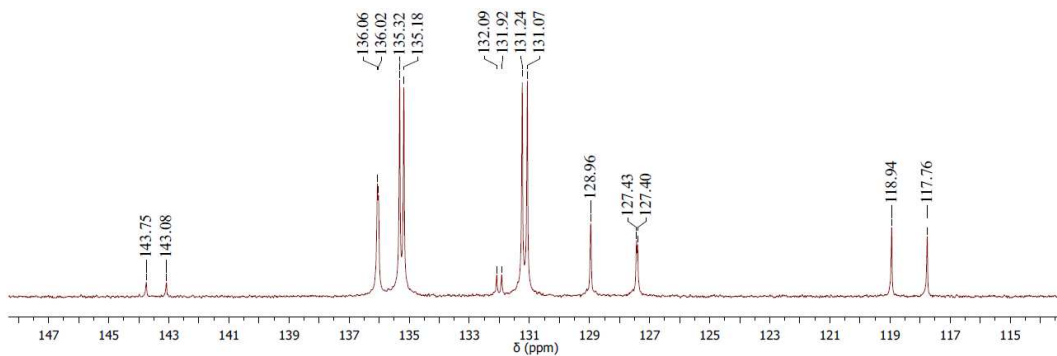
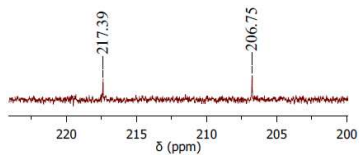
Tetraphenylphosphonium (N-phenylsulfonyldithiocarbimato)(N-phenylsulfonyltrithiocarbimato)nickelate(II)



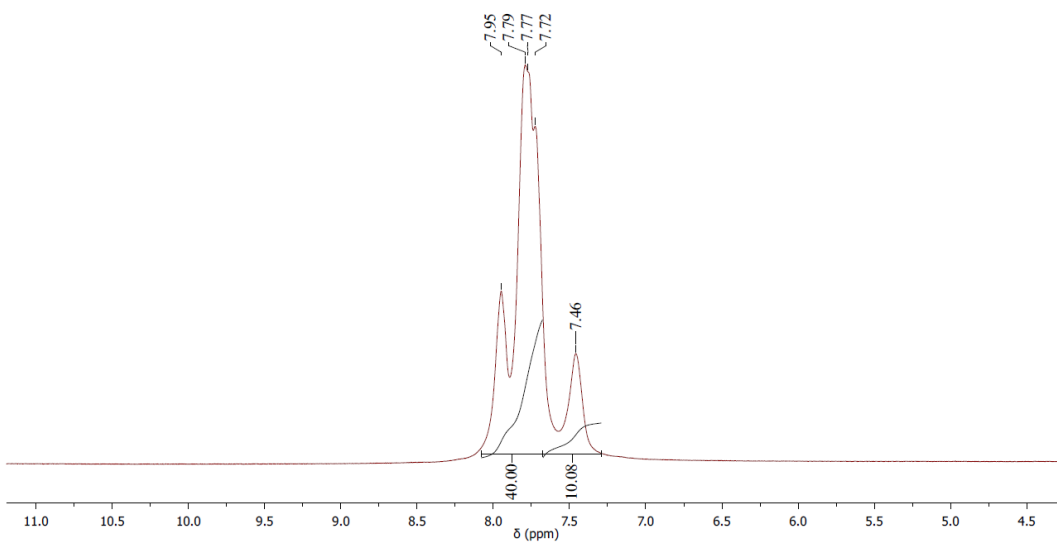
Espectro eletrônico



Espectro Vibracional em pastilha de CsI

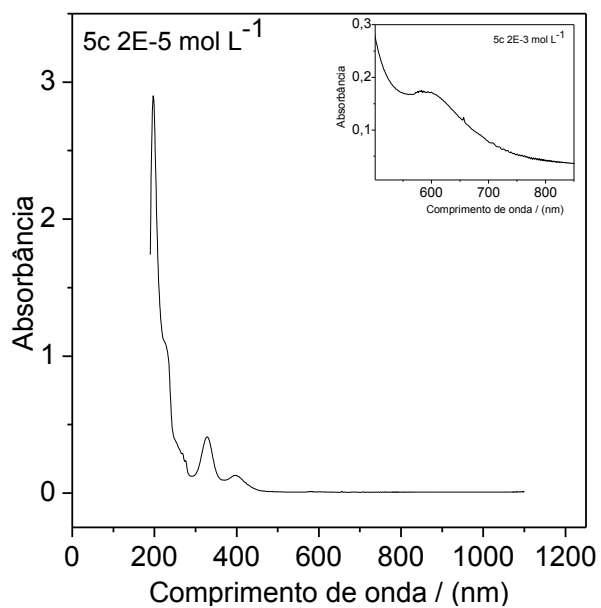


Espectro de RMN ^{13}C em DMSO-D6

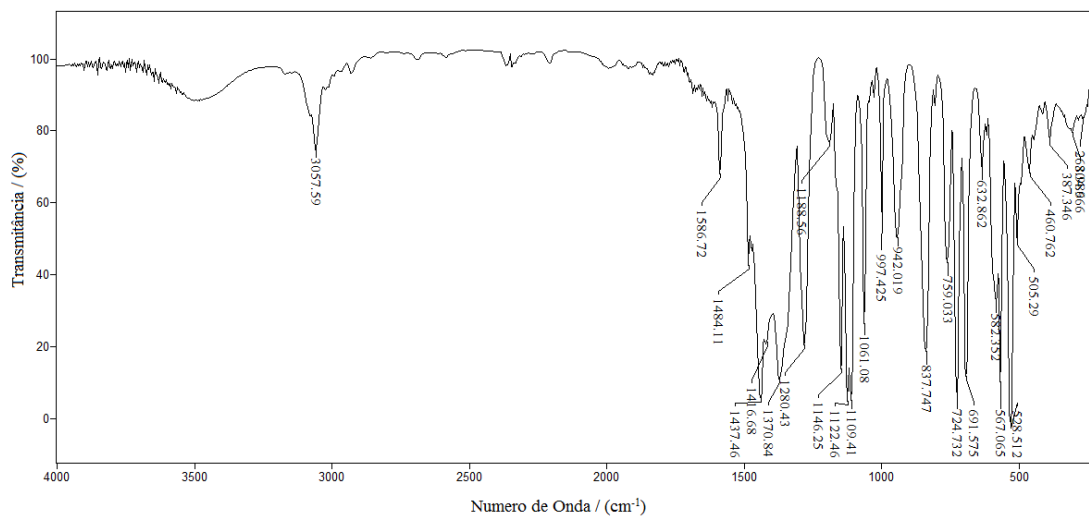


Espectro de RMN ^1H em DMSO-D6

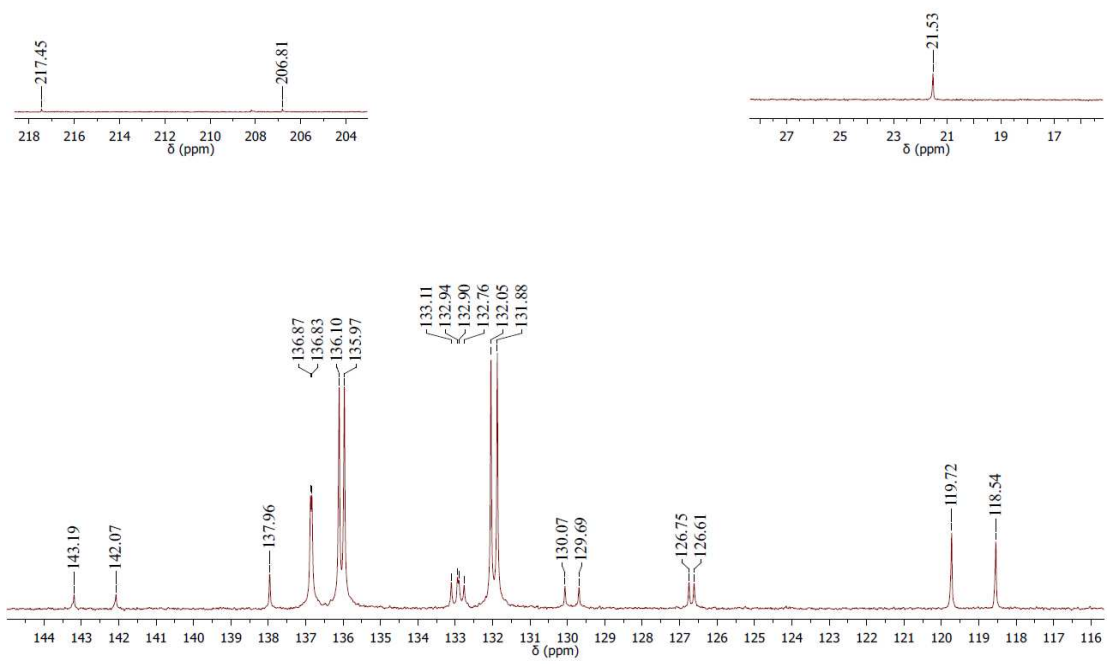
Tetraphenylphosphonium (N-2-methylphenylsulfonyldithiocarbimato)(N-2-phenylsulfonyltrithiocarbimato)nickelate(II)



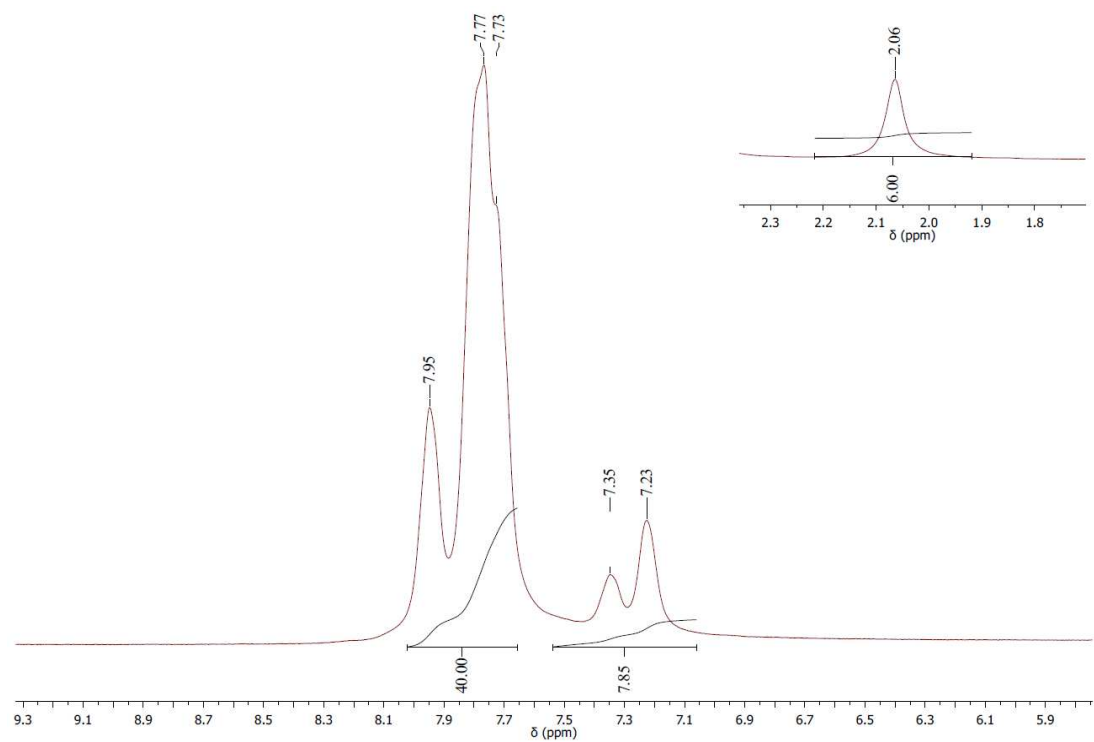
Espectro eletrônico



Espectro Vibracional em pastilha de CsI

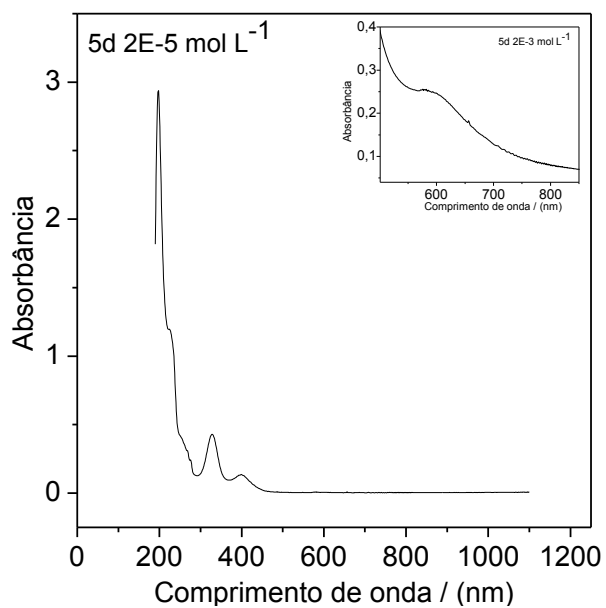


Espectro de RMN ^{13}C em DMSO-D6

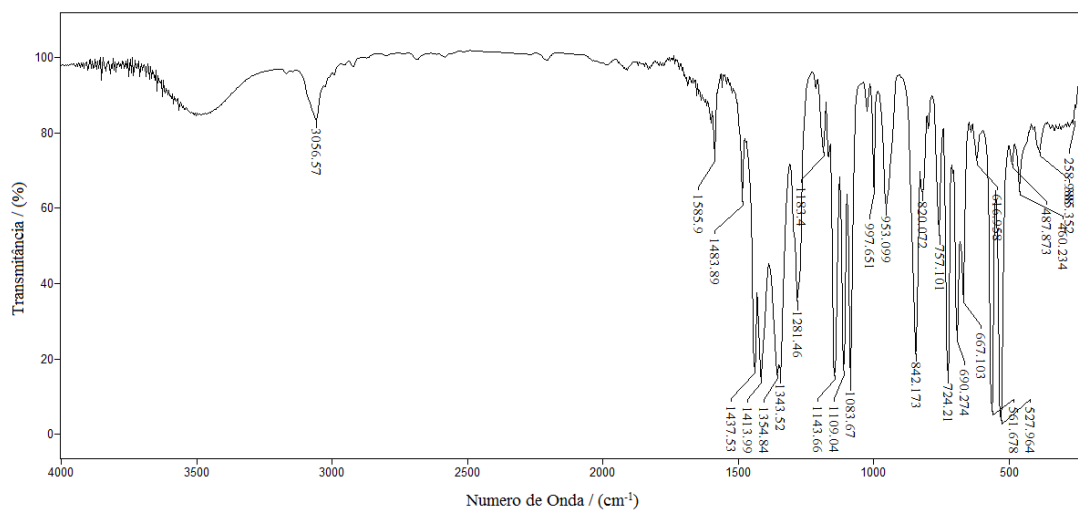


Espectro de RMN ^1H em DMSO-D6

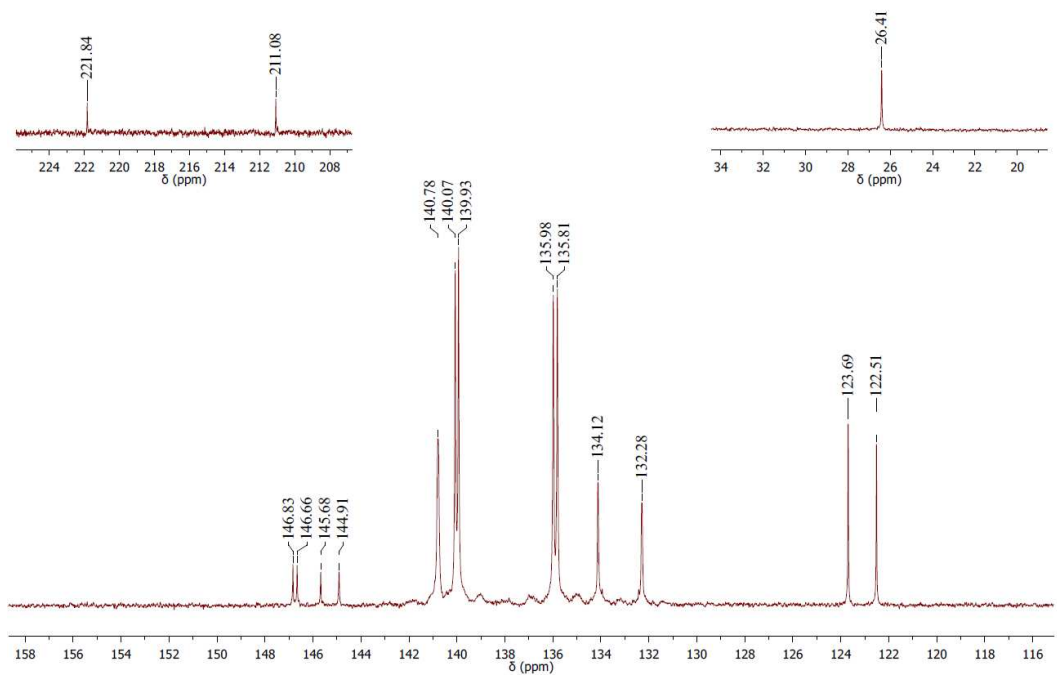
Tetraphenylphosphonium (N-4-methylphenylsulfonyldithiocarbimato)(N-4-phenylsulfonyltrithiocarbimato)nickelate(II)



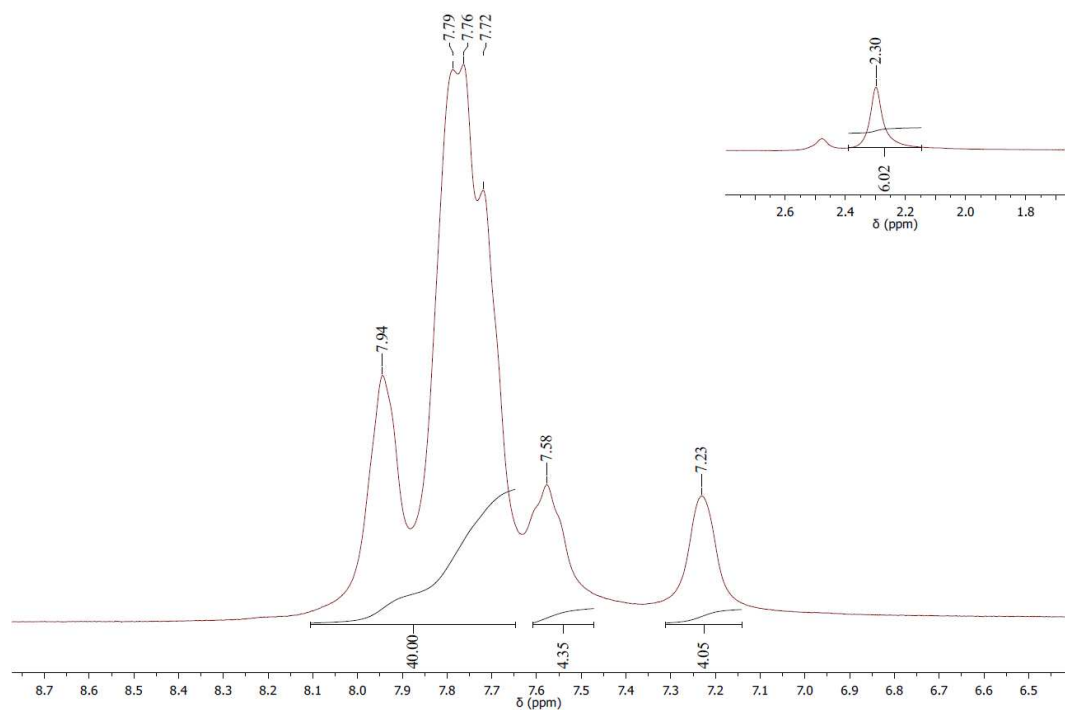
Espectro eletrônico



Espectro Vibracional em pastilha de CsI

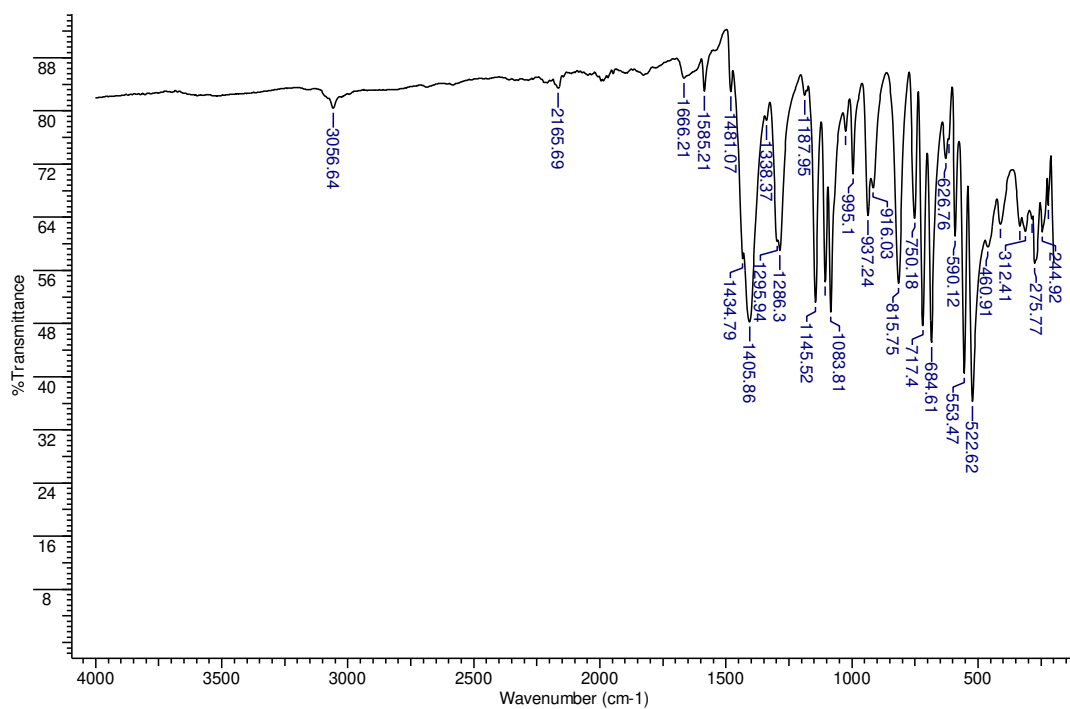


Espectro de RMN ¹³C em DMSO-D6

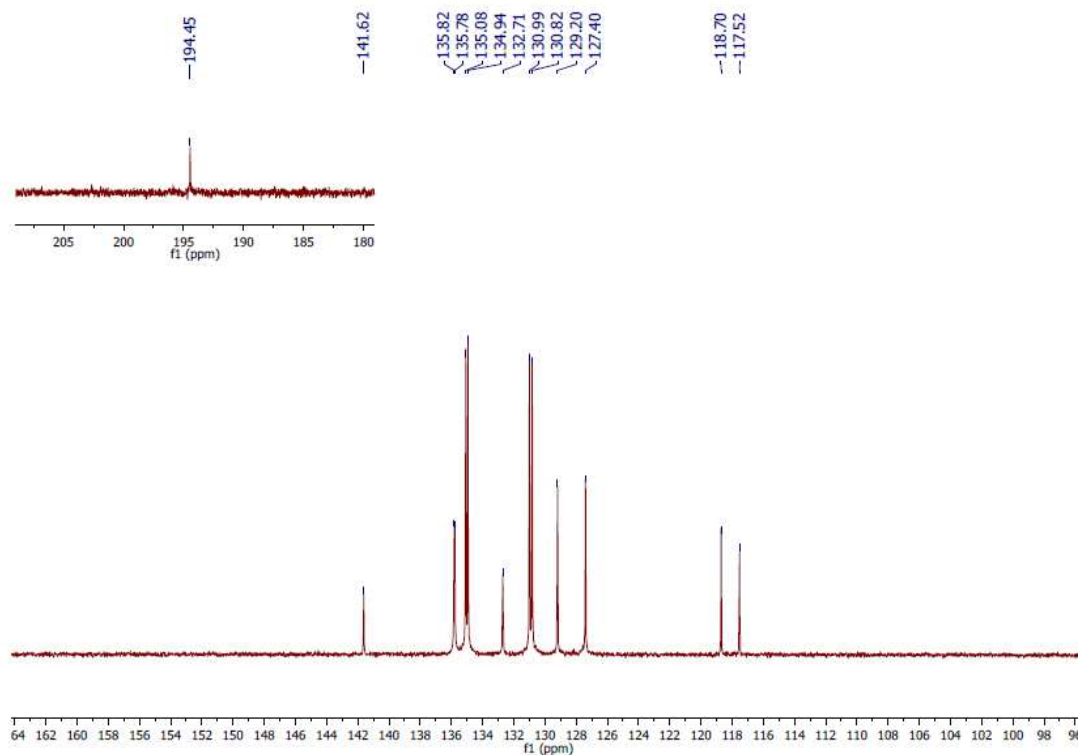


Espectro de RMN ¹H em DMSO-D6

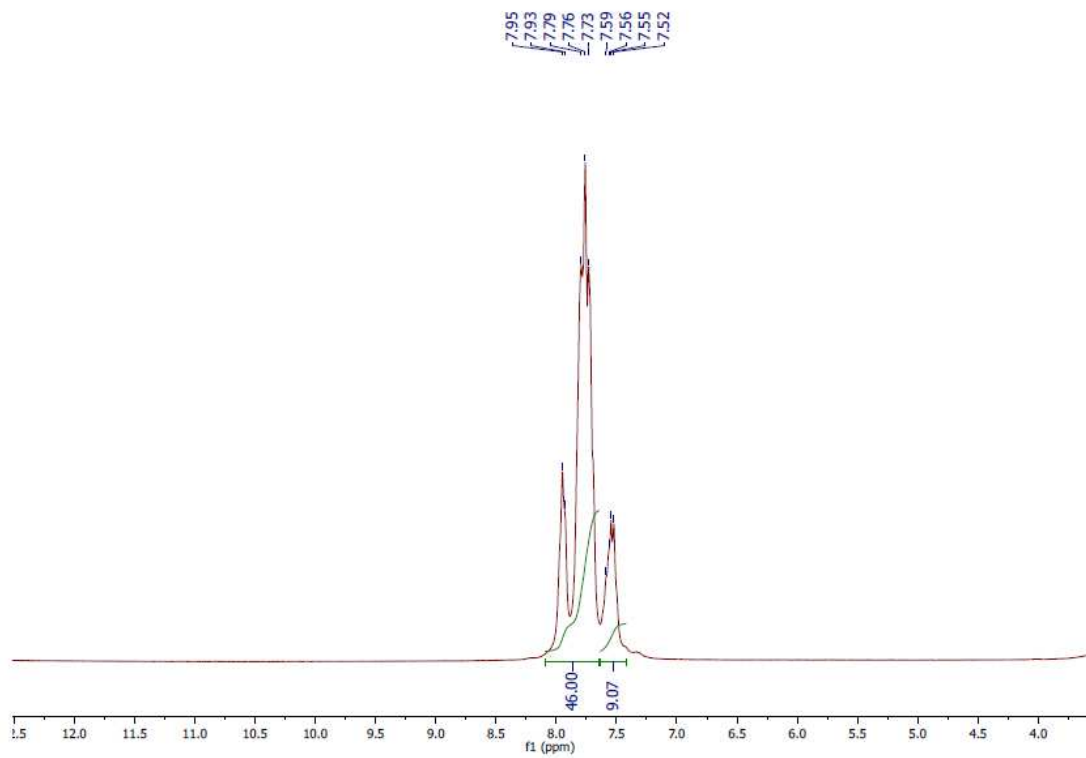
Tris(*N*-fenilsulfonilditiocarbimato)estano(IV) de tetrafenilfosfônio



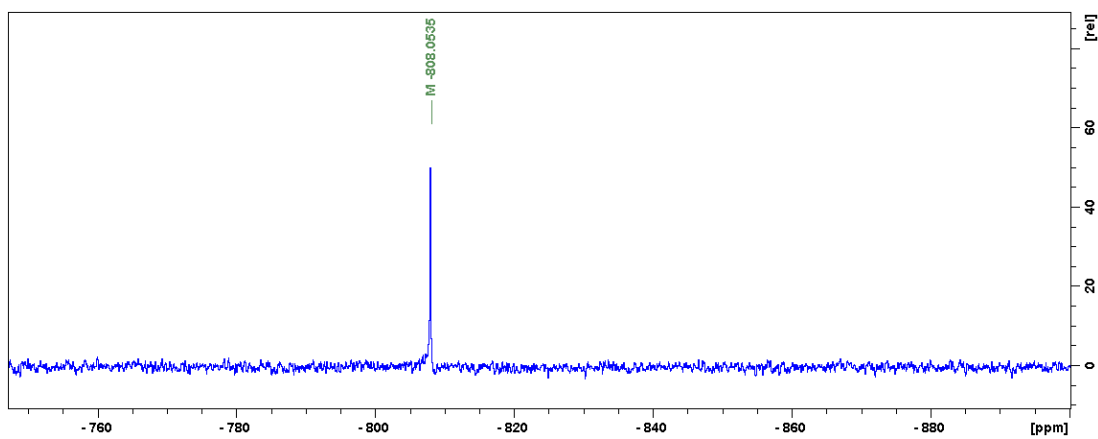
Espectro Vibracional por ATR



Espectro de RMN ¹³C em DMSO-D₆

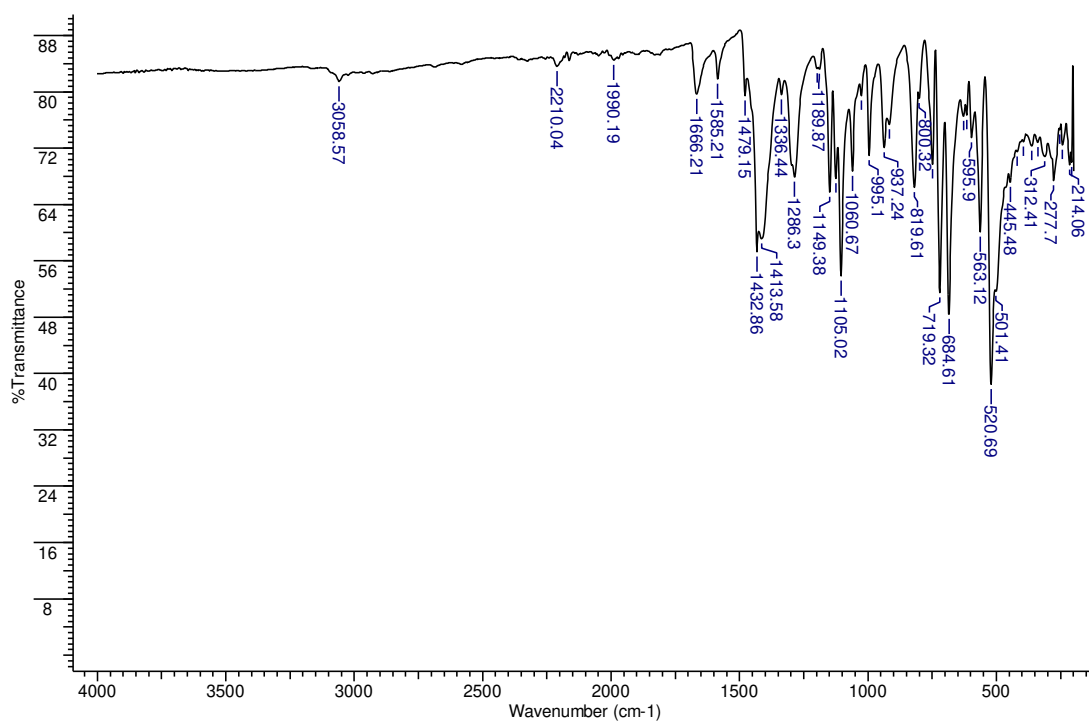


Espectro de RMN ^1H em DMSO-D6

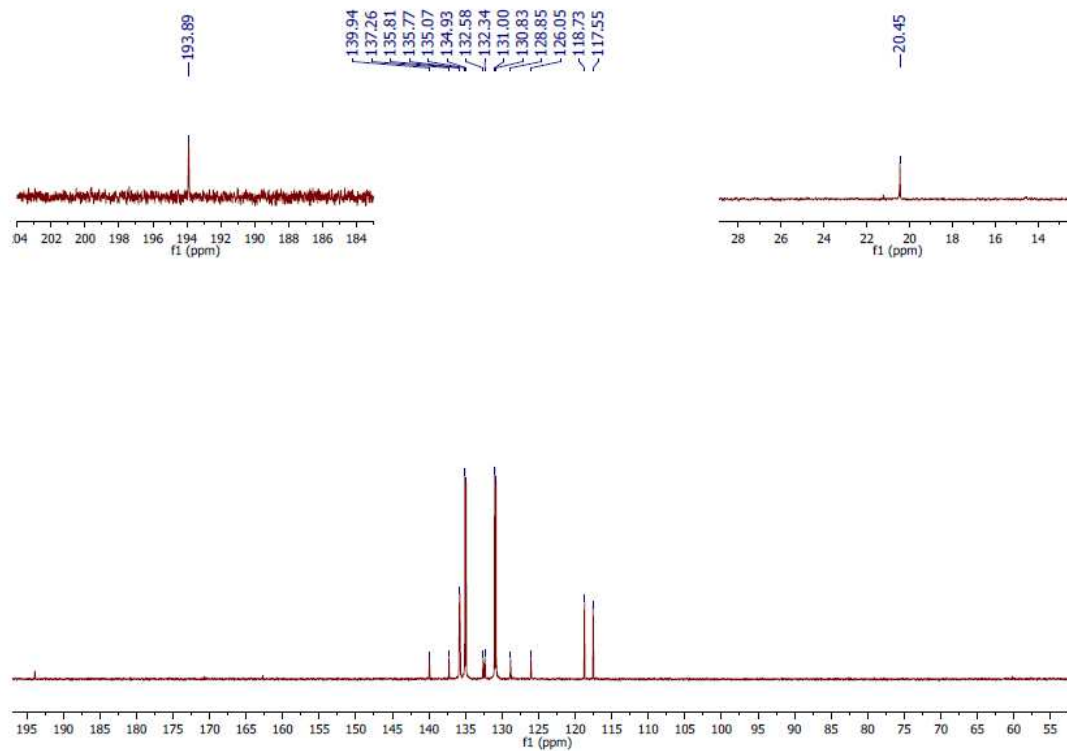


Espectro de RMN ^{119}Sn em DMSO-D6

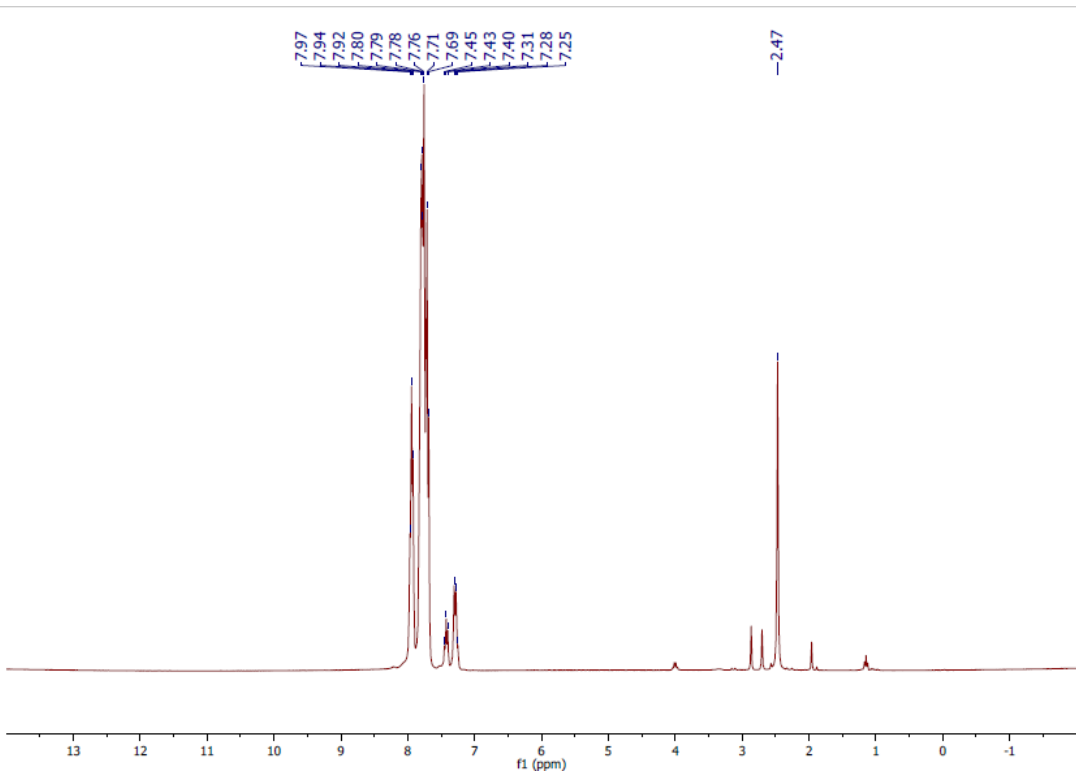
Tris(*N*-2-metilfenilsulfonilditiocarbimato)estano(IV) de tetrafenilfosfônio



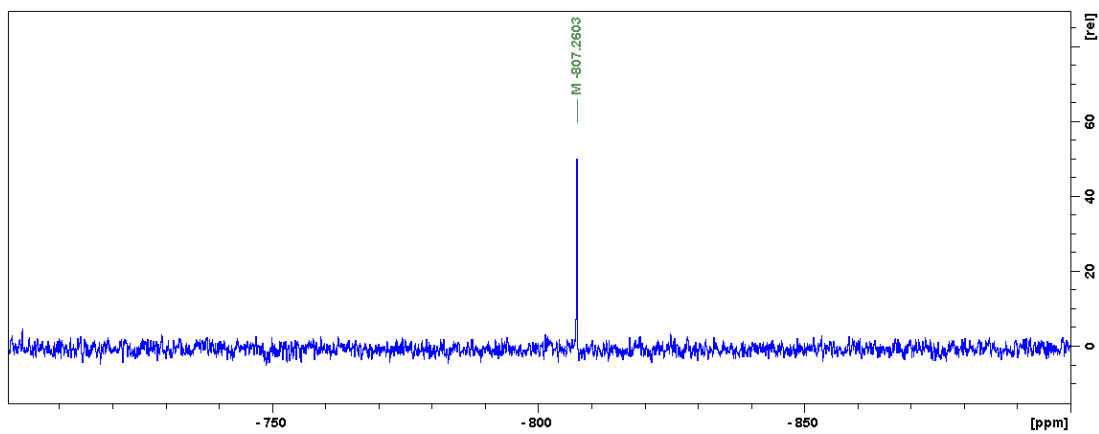
Espectro Vibracional por ATR



Espectro de RMN ^{13}C em DMSO- D_6

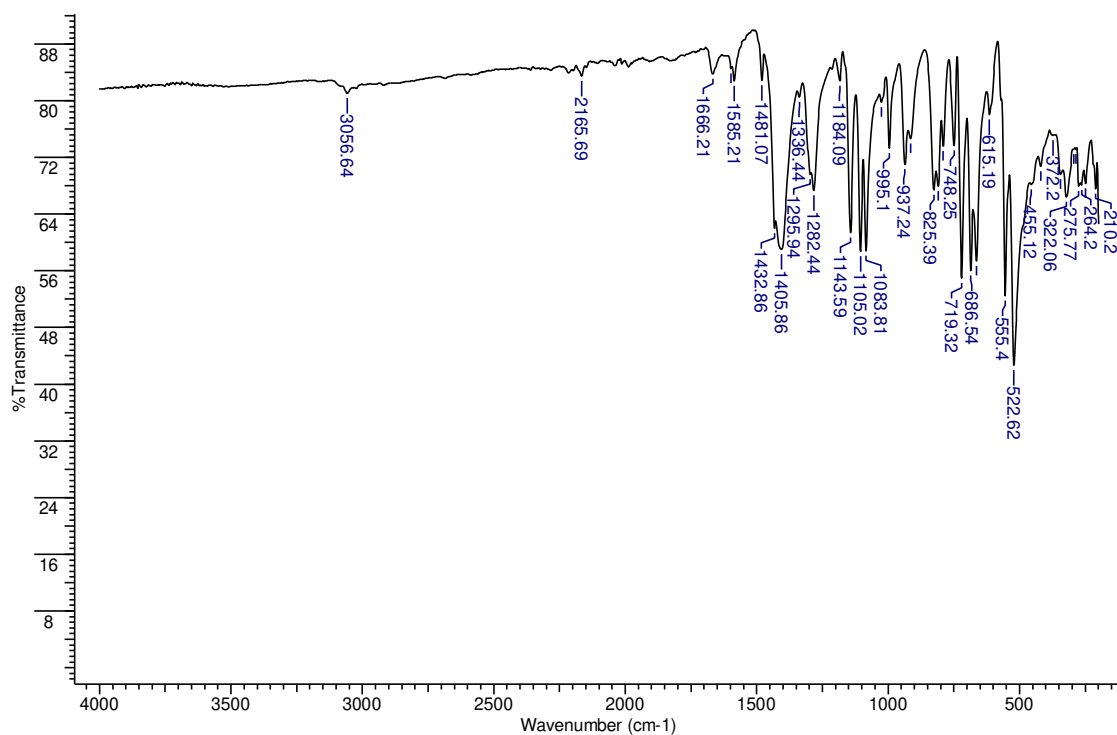


Espectro de RMN ^1H em DMSO-D6

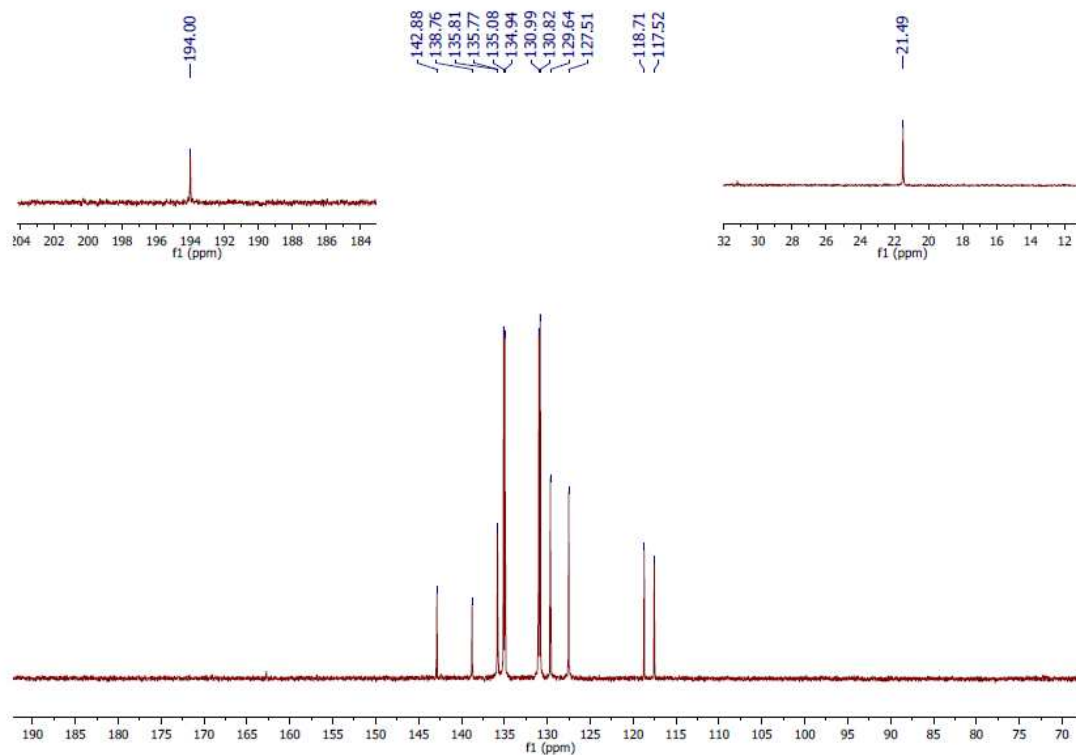


Espectro de RMN ^{119}Sn em DMSO-D6

Tris(*N*-4-metilfenilsulfonilditiocarbimato)estano(IV) de tetrafenilfosfônio

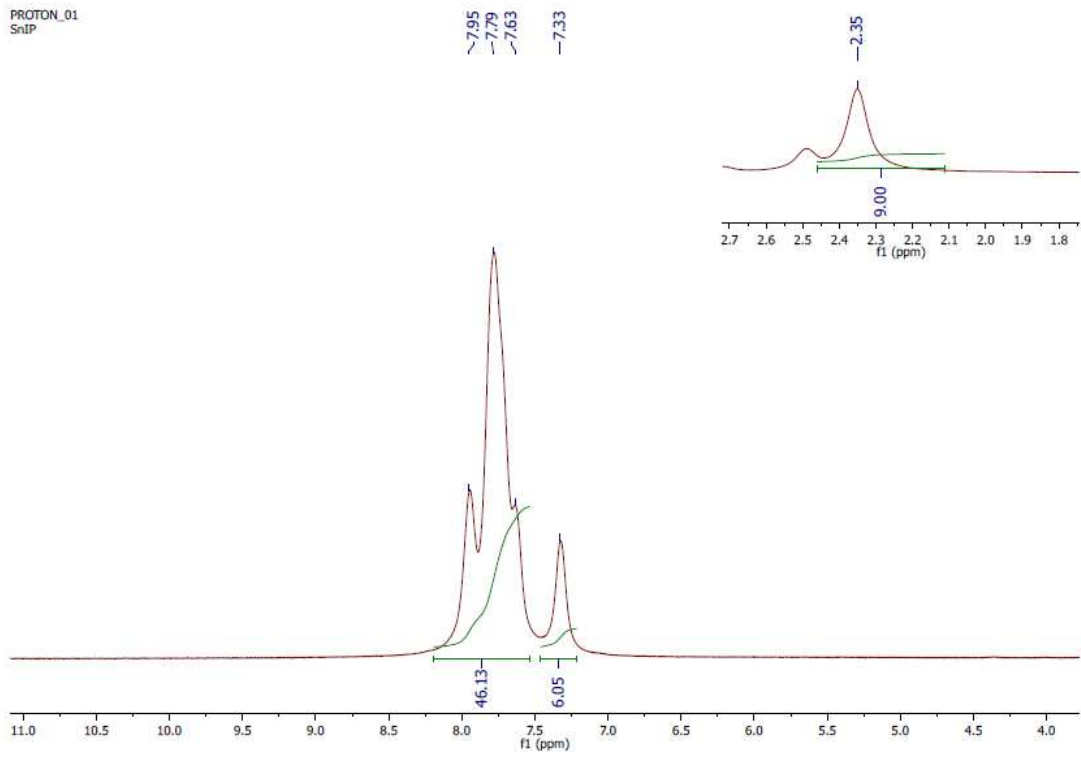


Espectro Vibracional por ATR

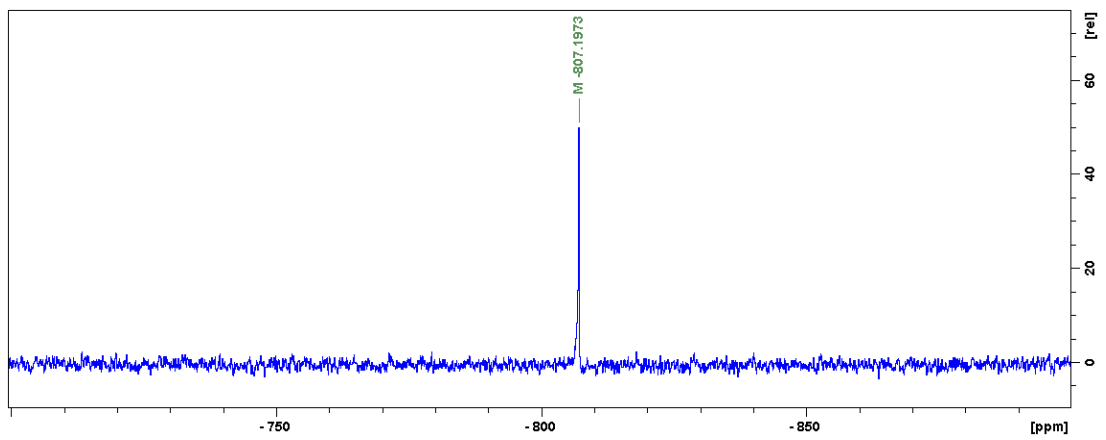


Espectro de RMN ¹³C em DMSO-D6

PROTON_01
SnIP

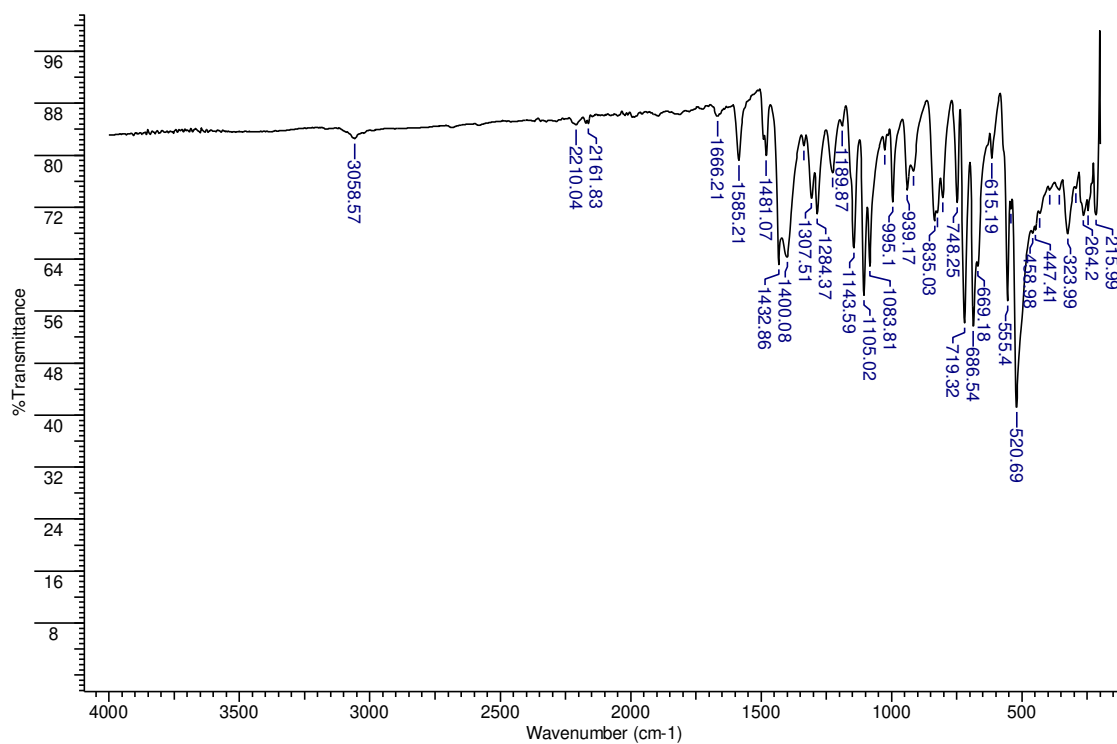


Espectro de RMN ^1H em DMSO-D6

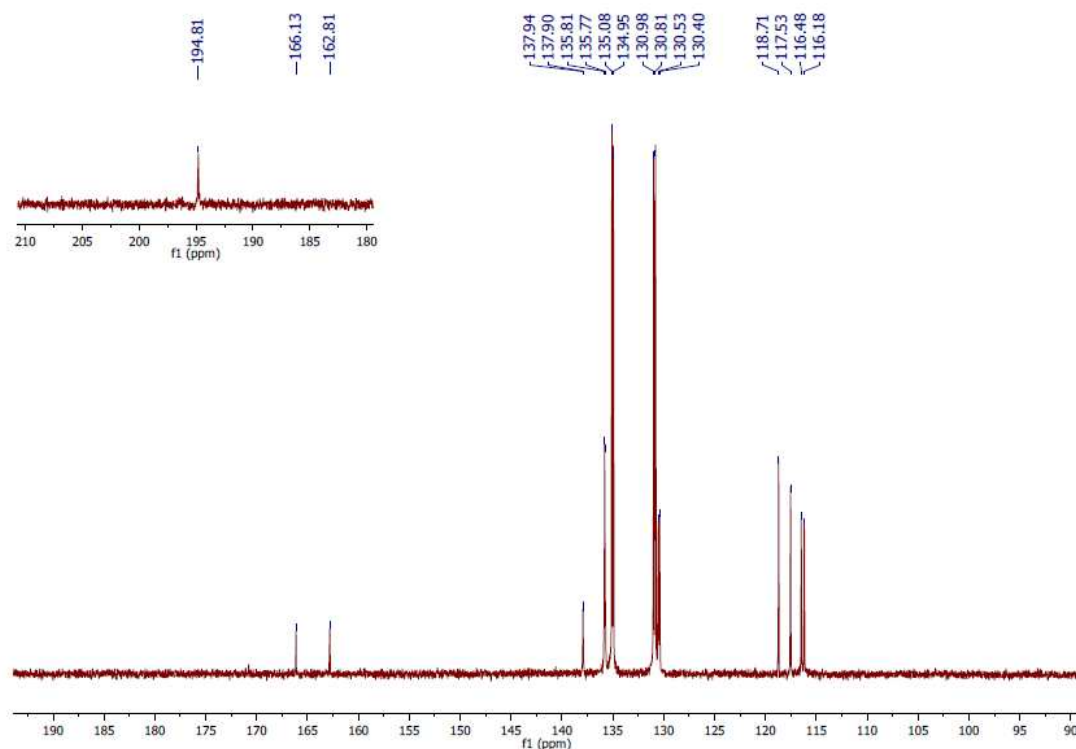


Espectro de RMN ^{119}Sn em DMSO-D6

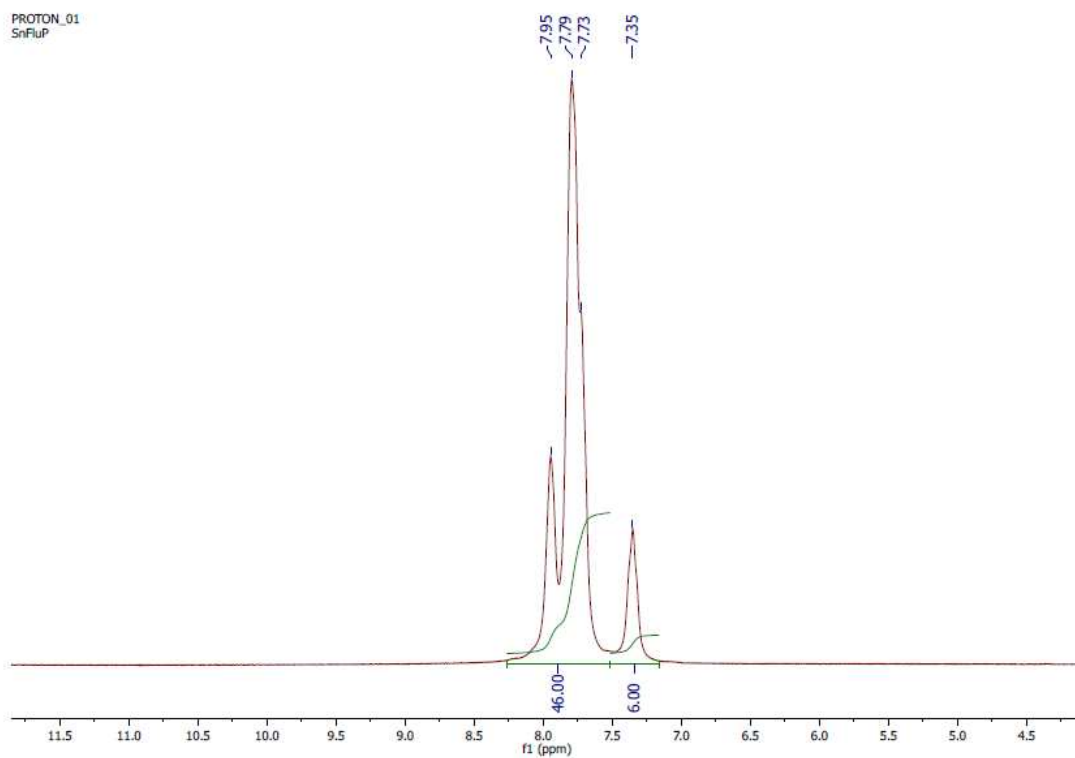
Tris(*N*-4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) de tetrafenilfosfônio



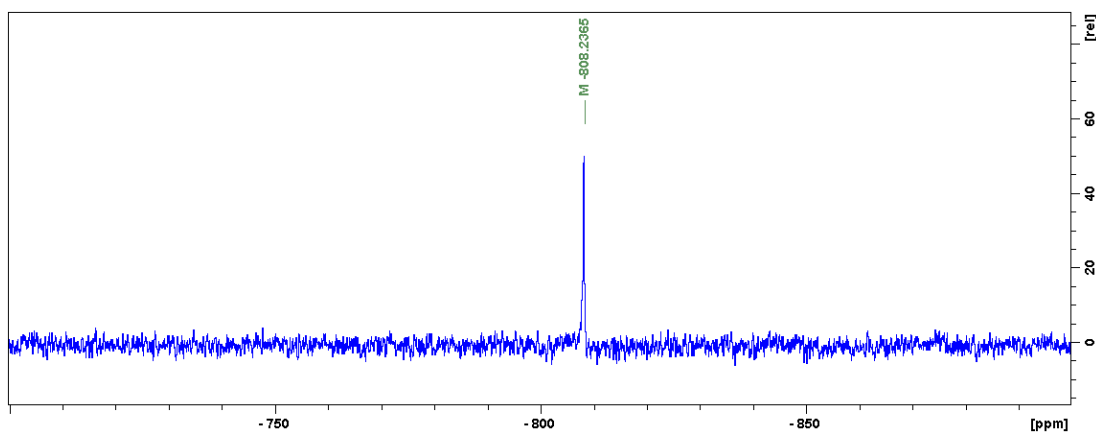
Espectro Vibracional por ATR



Espectro de RMN ^{13}C em DMSO- D_6

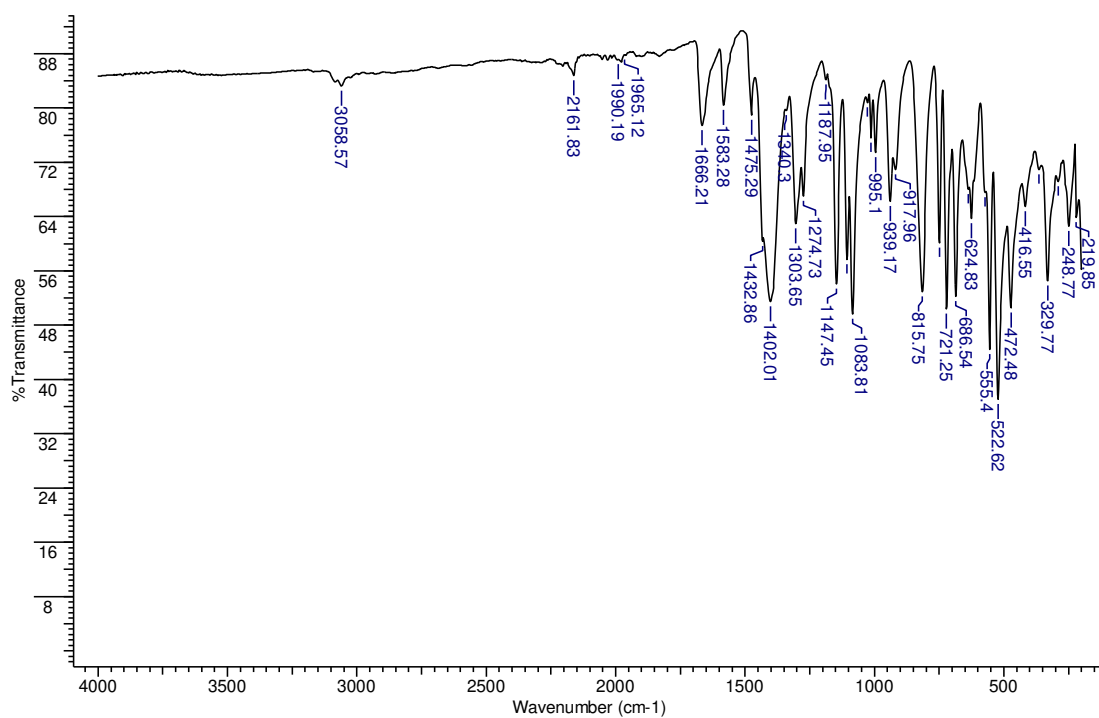


Espectro de RMN ^1H em DMSO-D6

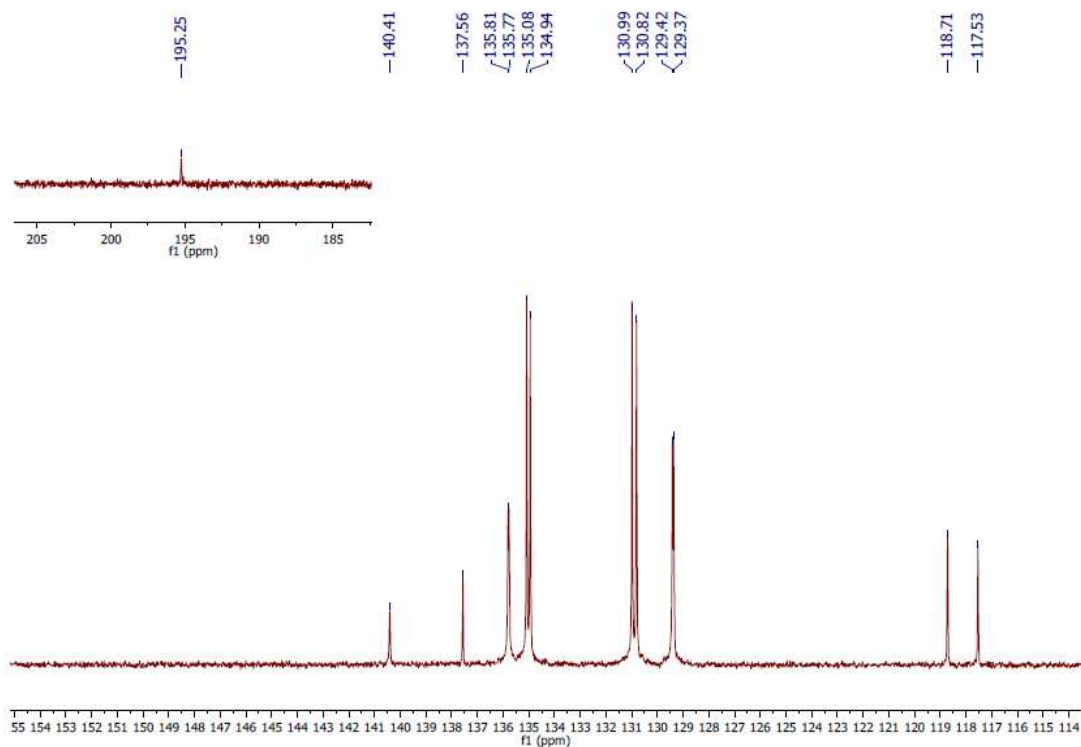


Espectro de RMN ^{119}Sn em DMSO-D6

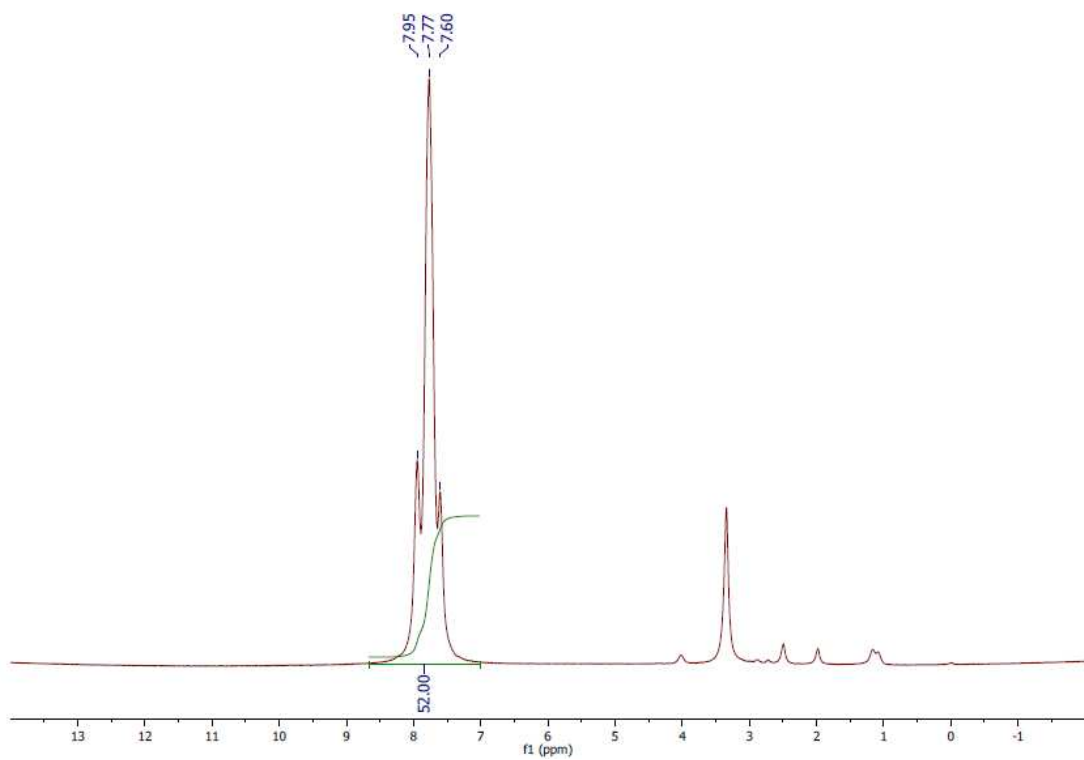
Tris(*N*-4-clorofenilsulfonilditiocarbimato)estano(IV) de tetrafenilfosfônio



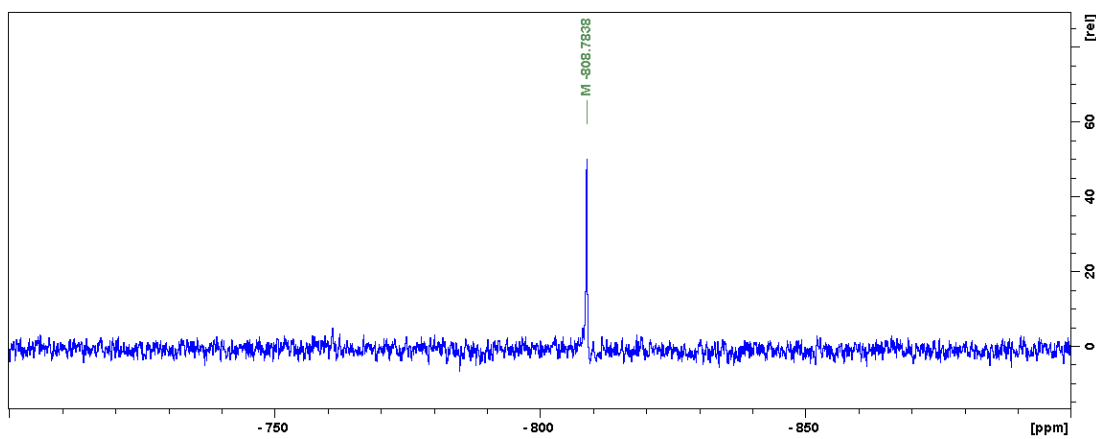
Espectro Vibracional por ATR



Espectro de RMN ¹³C em DMSO-D6

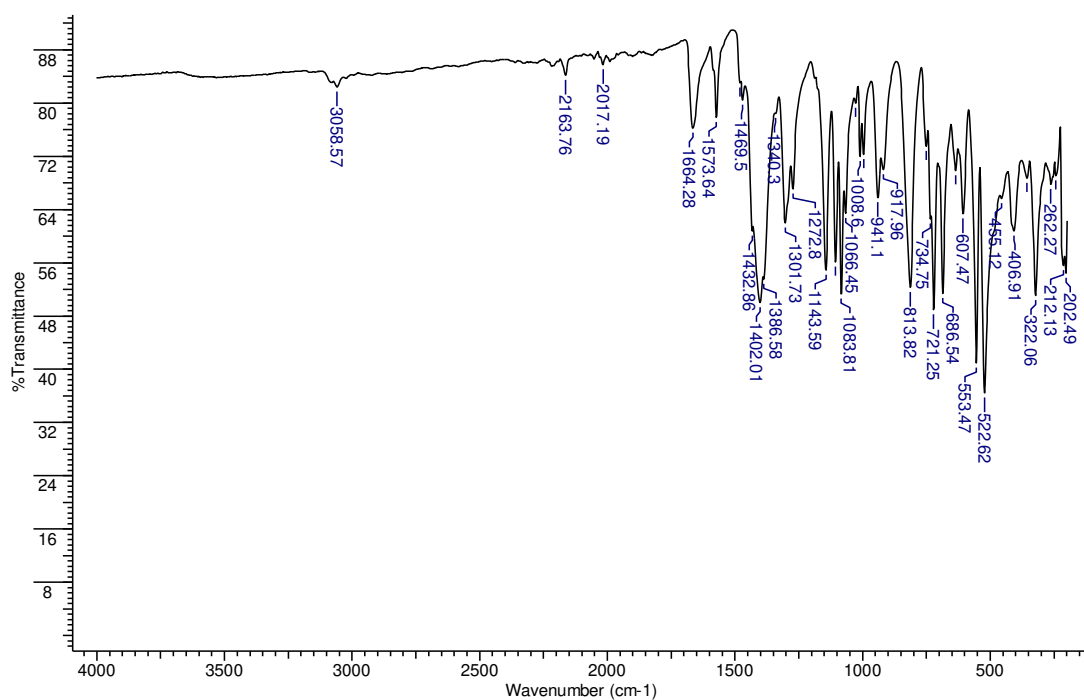


Espectro de RMN ^1H em DMSO- D_6

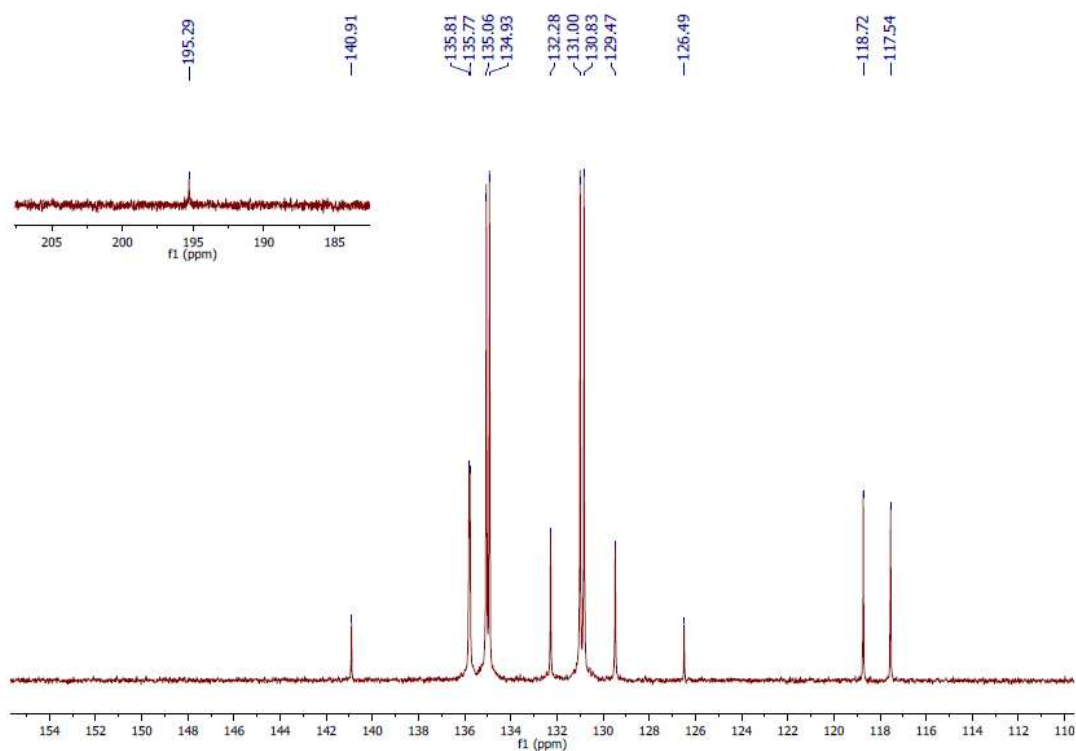


Espectro de RMN ^{119}Sn em DMSO- D_6

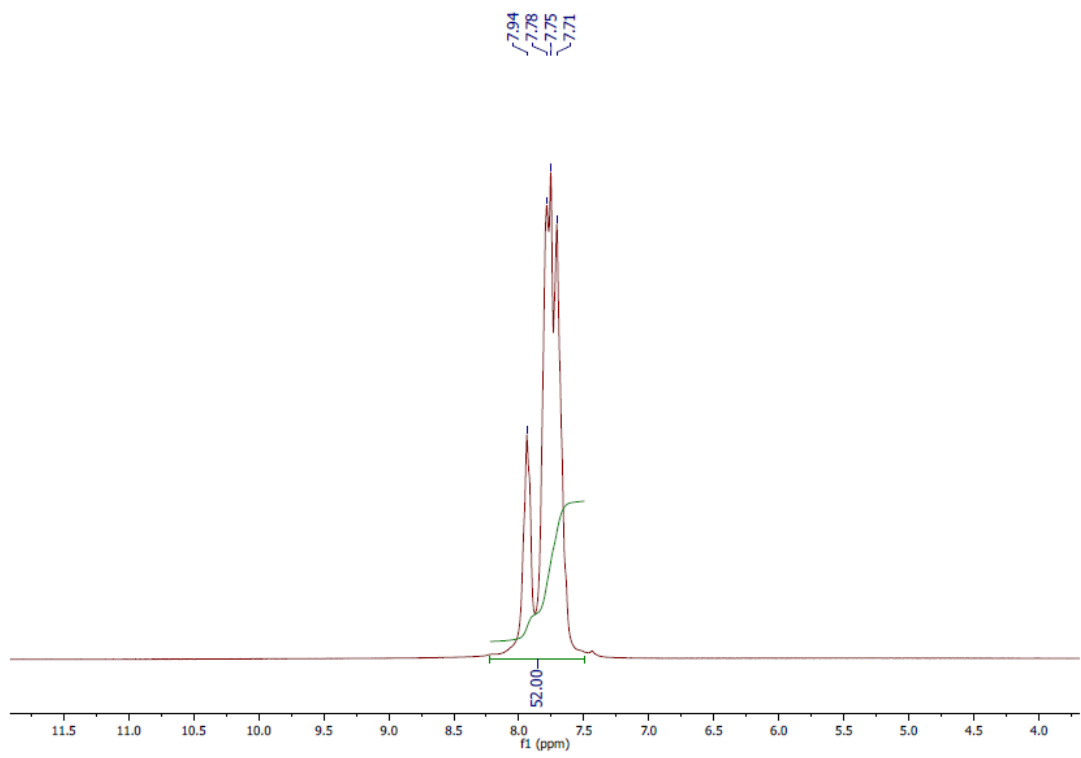
Tris(*N*-4-bromofenilsulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) de tetrafenilfosfônio



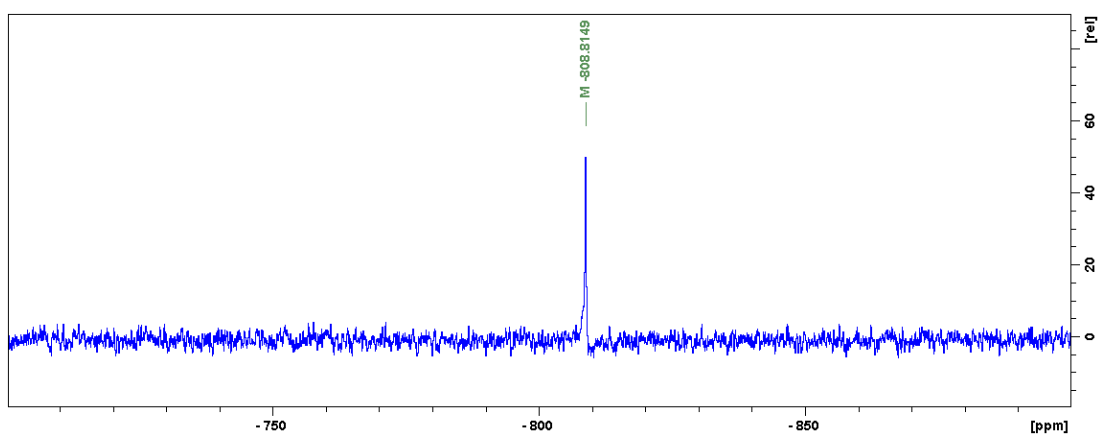
Espectro Vibracional por ATR



Espectro de RMN ¹³C em DMSO-D6

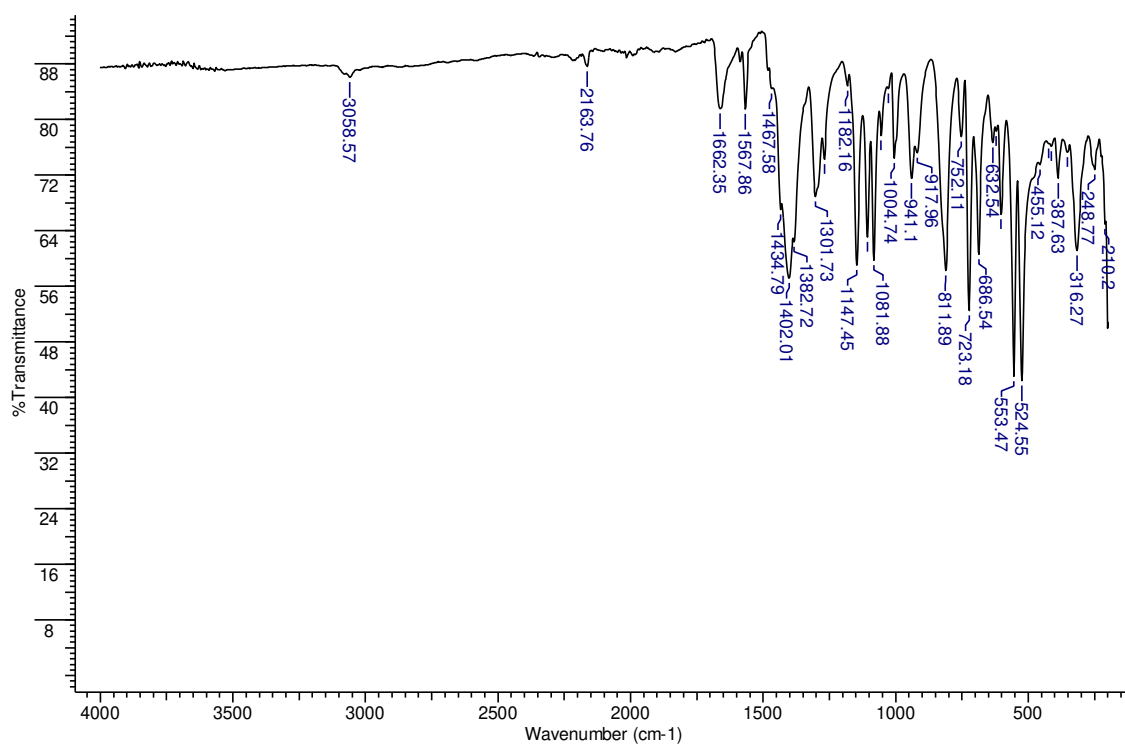


Espectro de RMN ^1H em DMSO- D_6

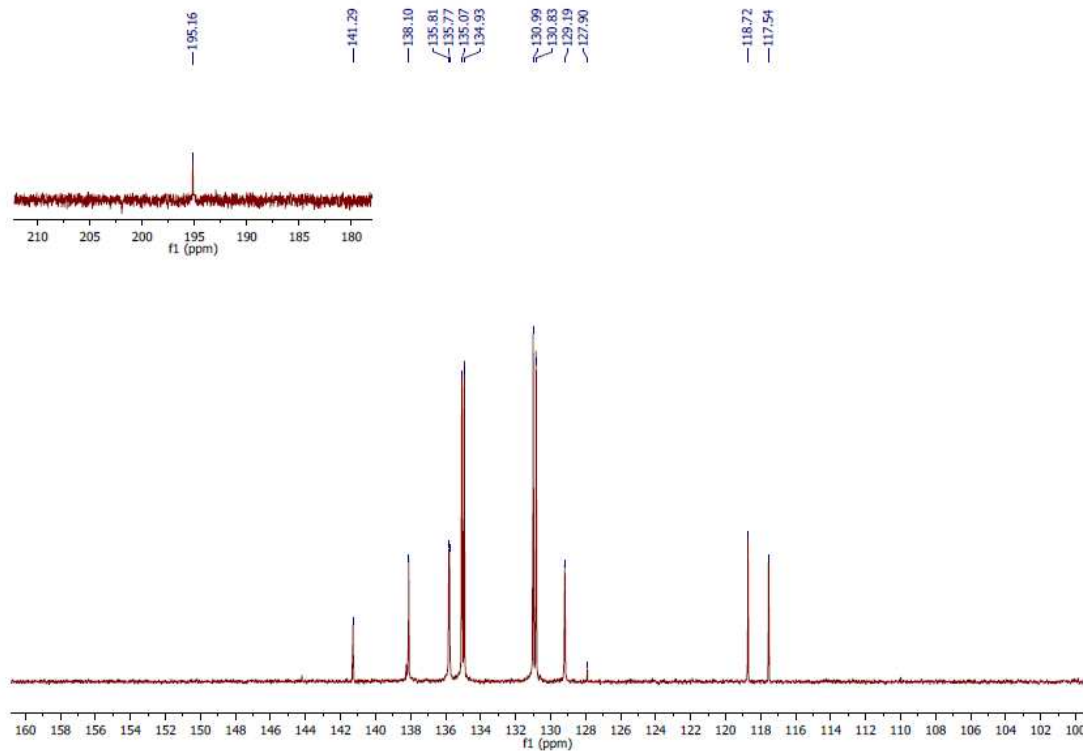


Espectro de RMN ^{119}Sn em DMSO- D_6

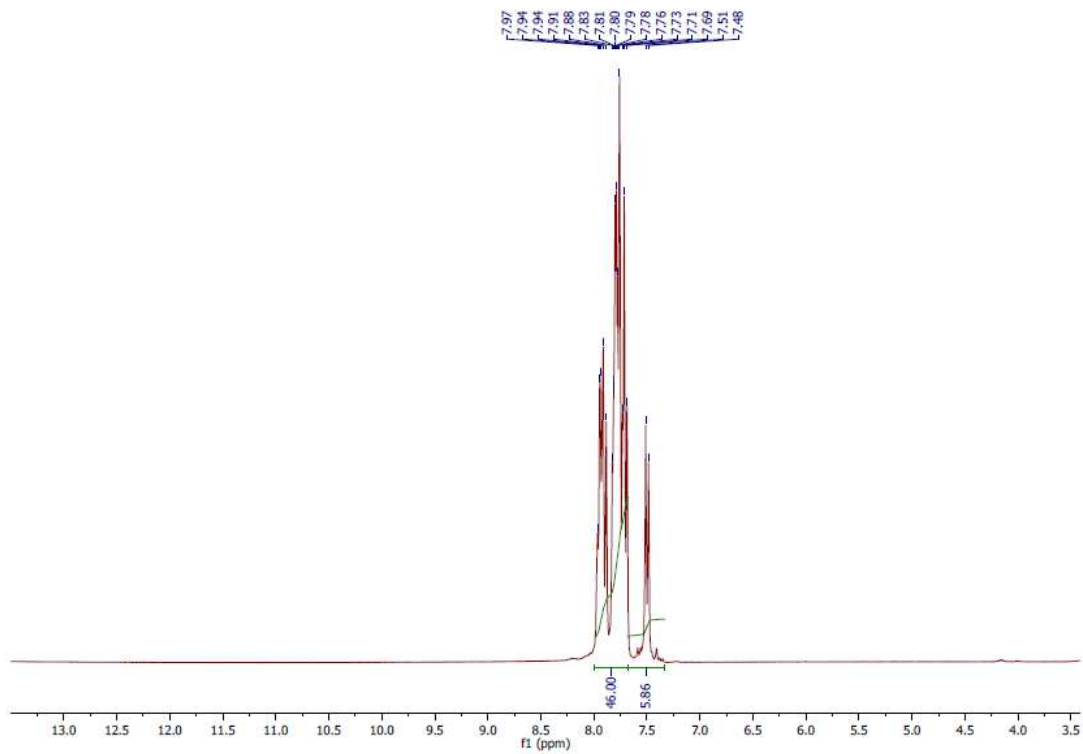
Tris(*N*-4-iodofenilsulfonilditiocarbimato)estano(IV) de tetrafenilfosfônio



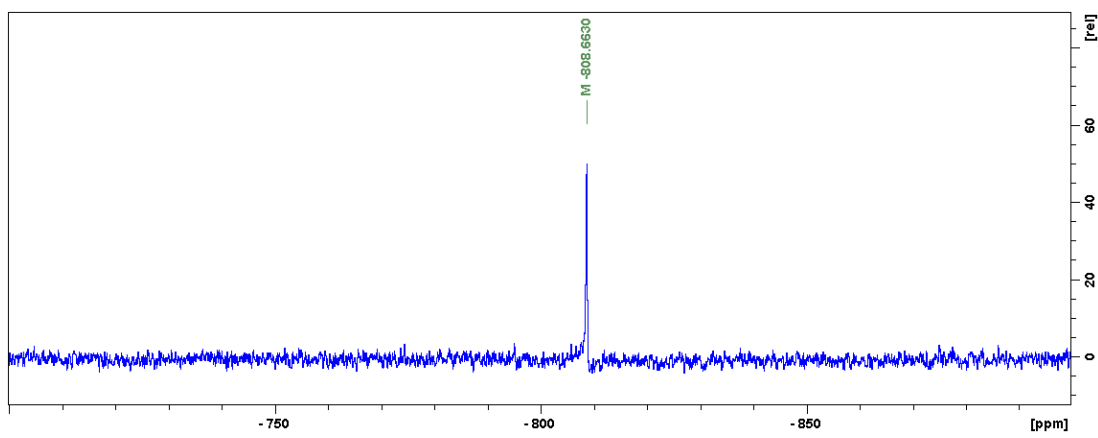
Espectro Vibracional por ATR



Espectro de RMN ¹³C em DMSO-D6

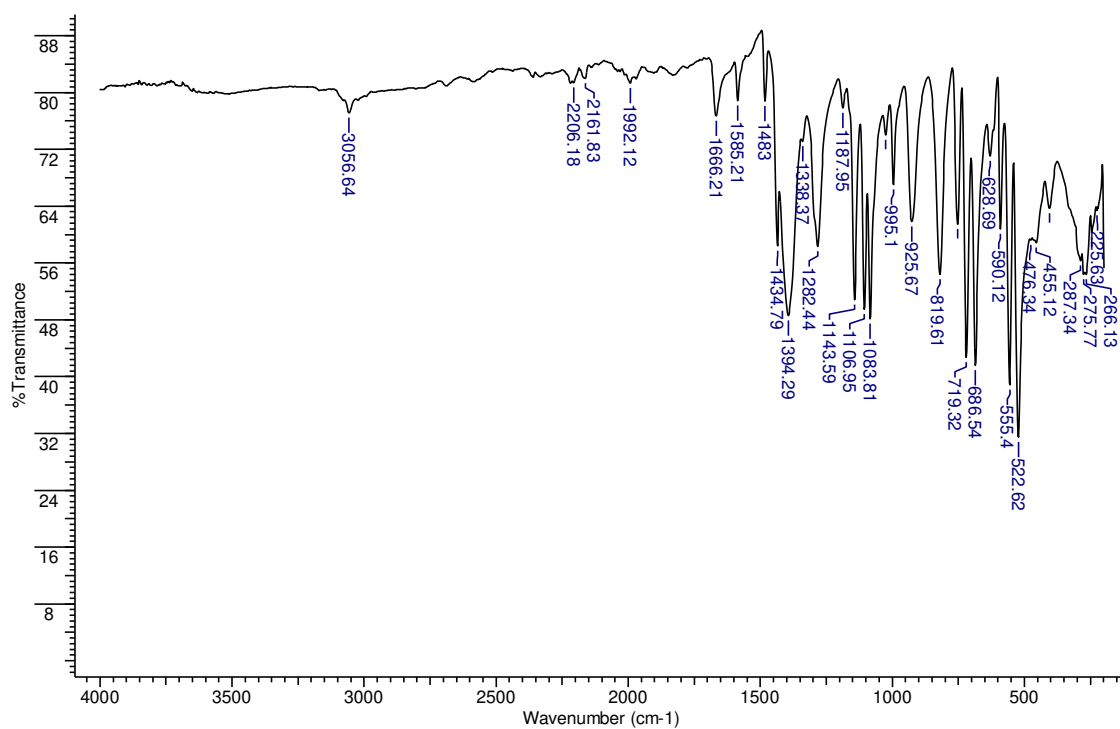


Espectro de RMN ^1H em DMSO-D6

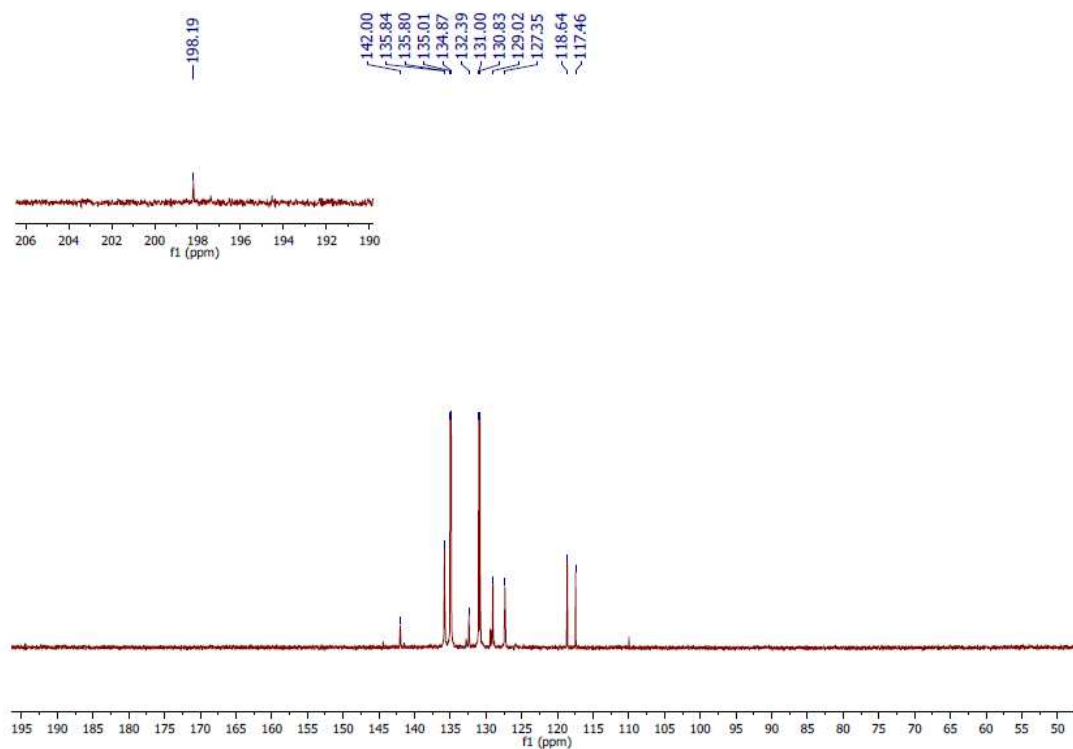


Espectro de RMN ^{119}Sn em DMSO-D6

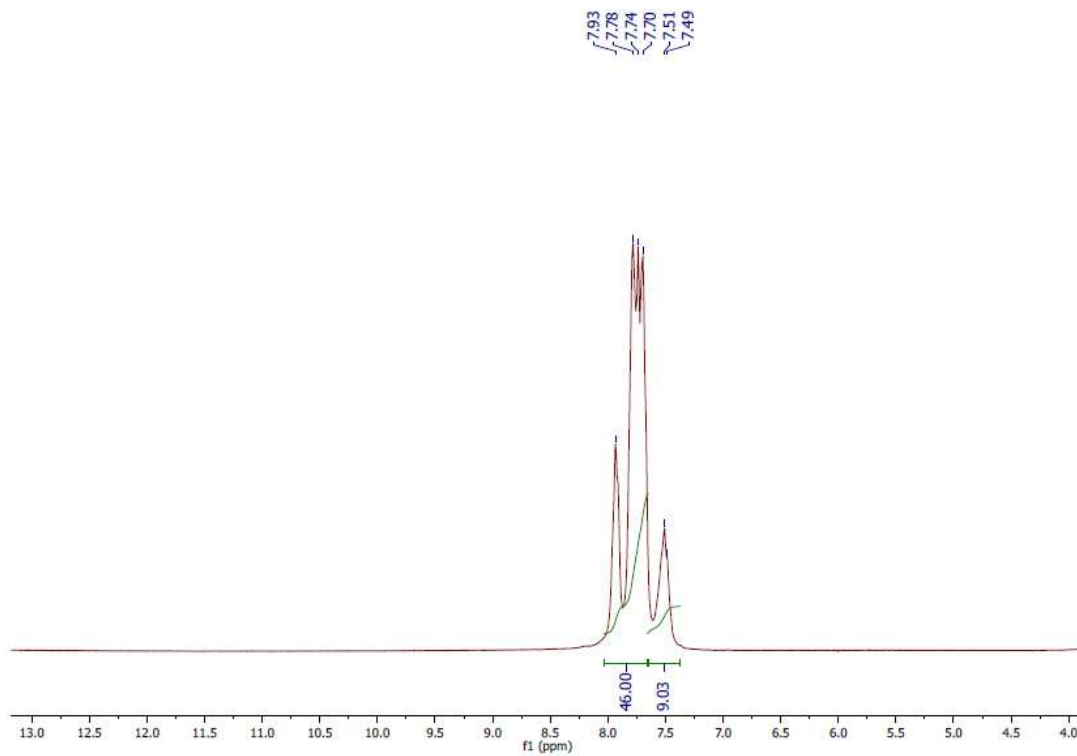
Tris(*N*-fenilsulfoniltritiocarbimato)estanoato(IV) de tetrafenilfosfônio



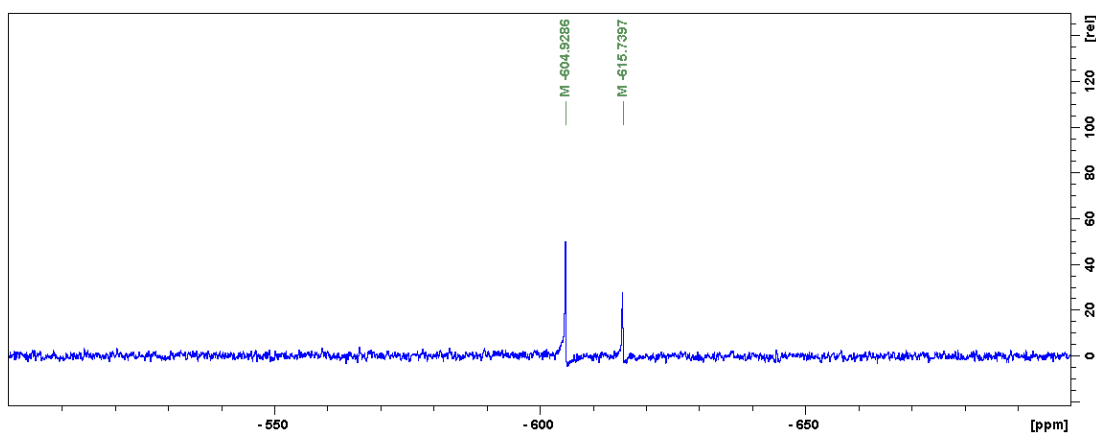
Espectro Vibracional por ATR



Espectro de RMN ¹³C em DMSO-D6

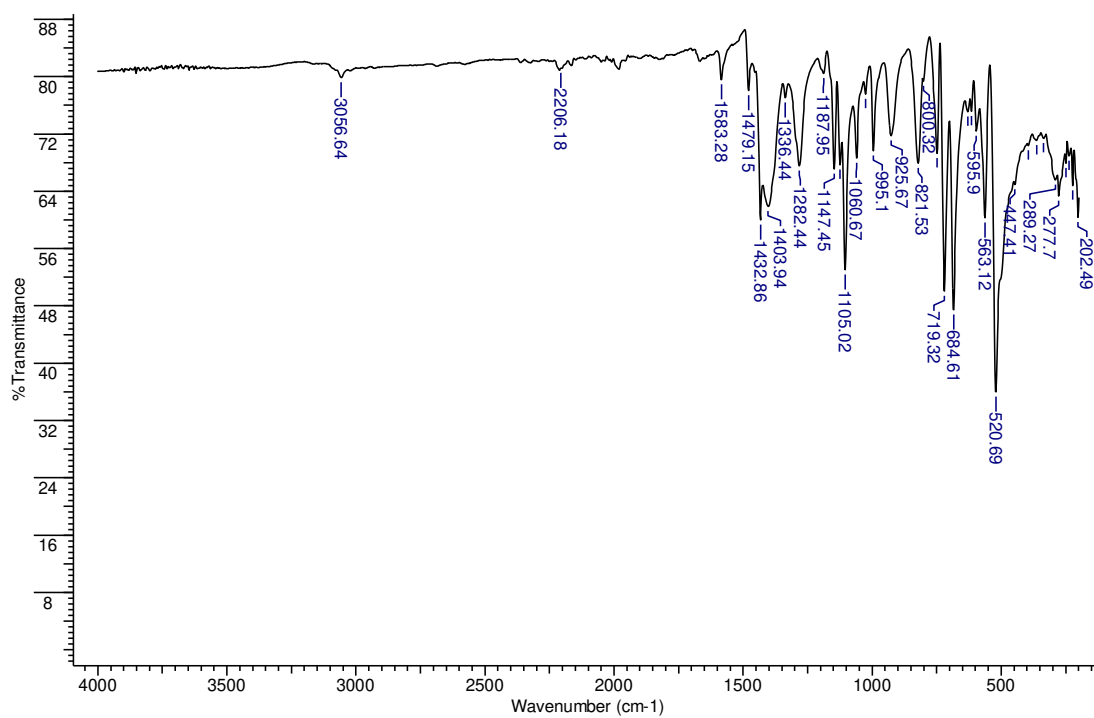


Espectro de RMN ^1H em DMSO-D6

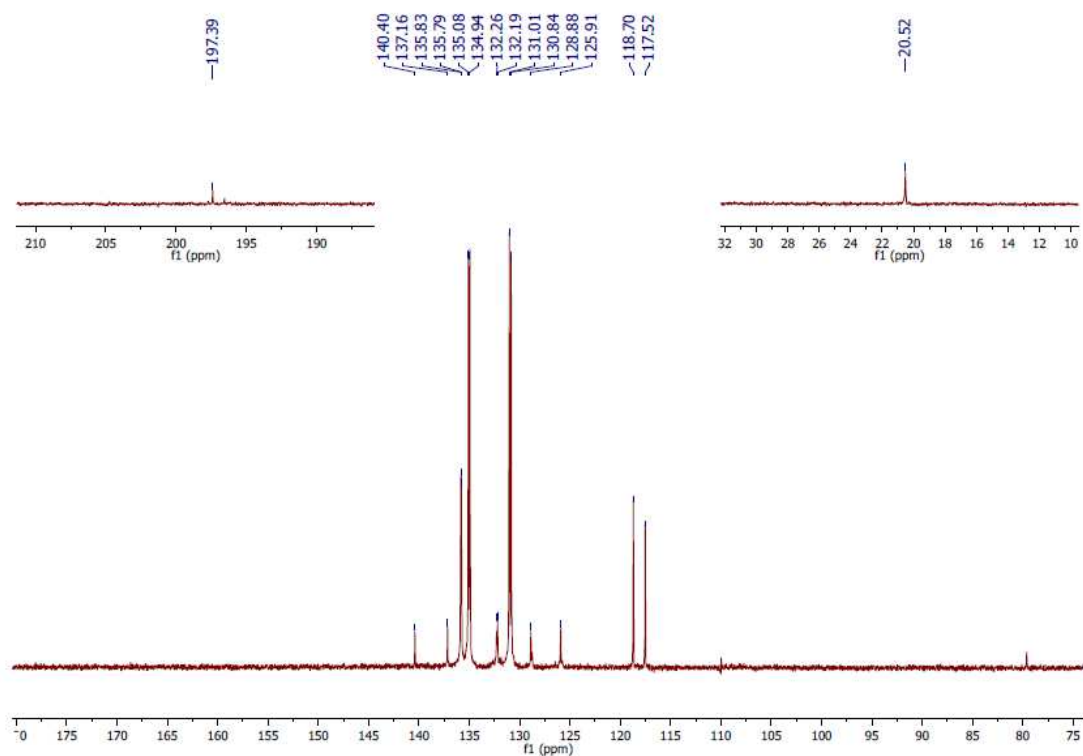


Espectro de RMN ^{119}Sn em DMSO-D6

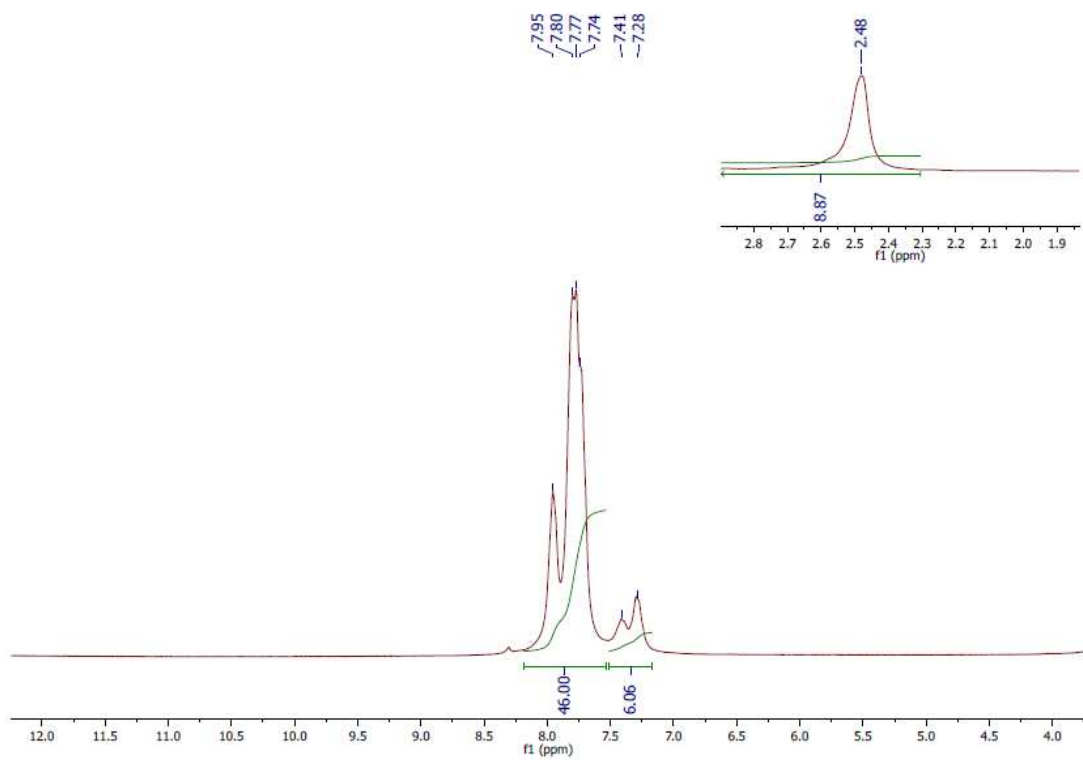
Tris(*N*-2-metilfenilsulfoniltritiocarbimato)estanoato(IV) de tetrafenilfosfônio



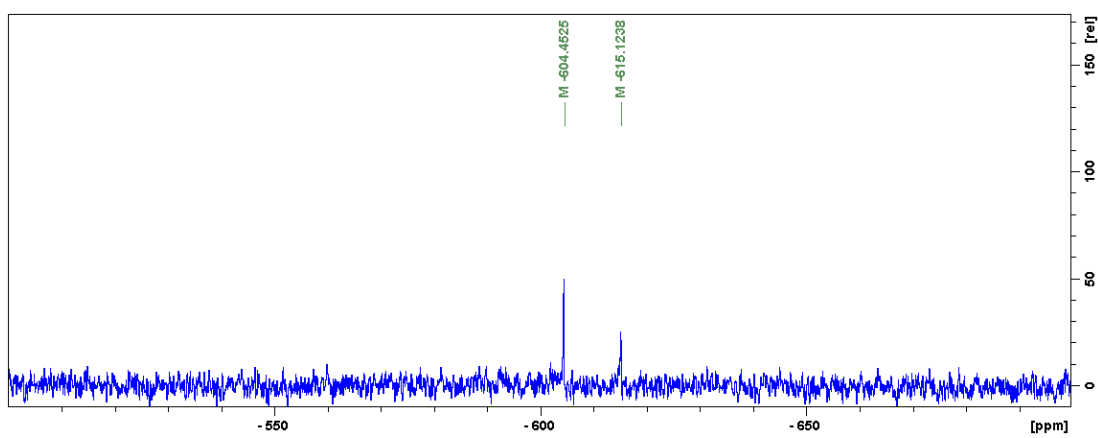
Espectro Vibracional por ATR



Espectro de RMN ¹³C em DMSO-D6

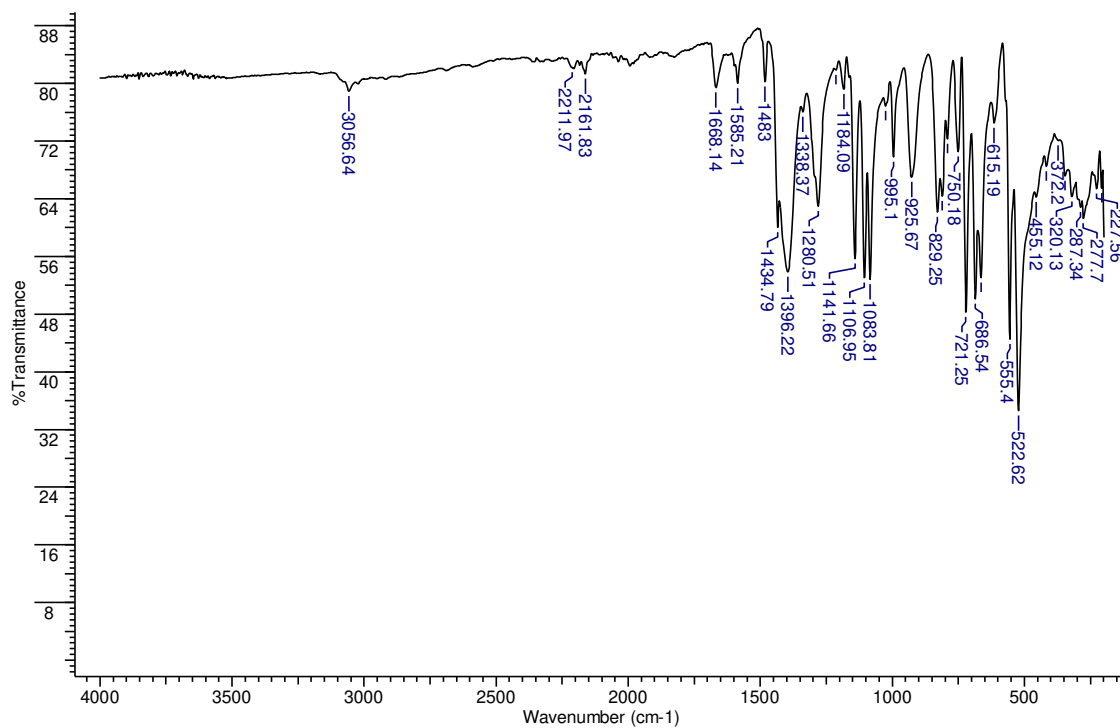


Espectro de RMN ^1H em DMSO-D6

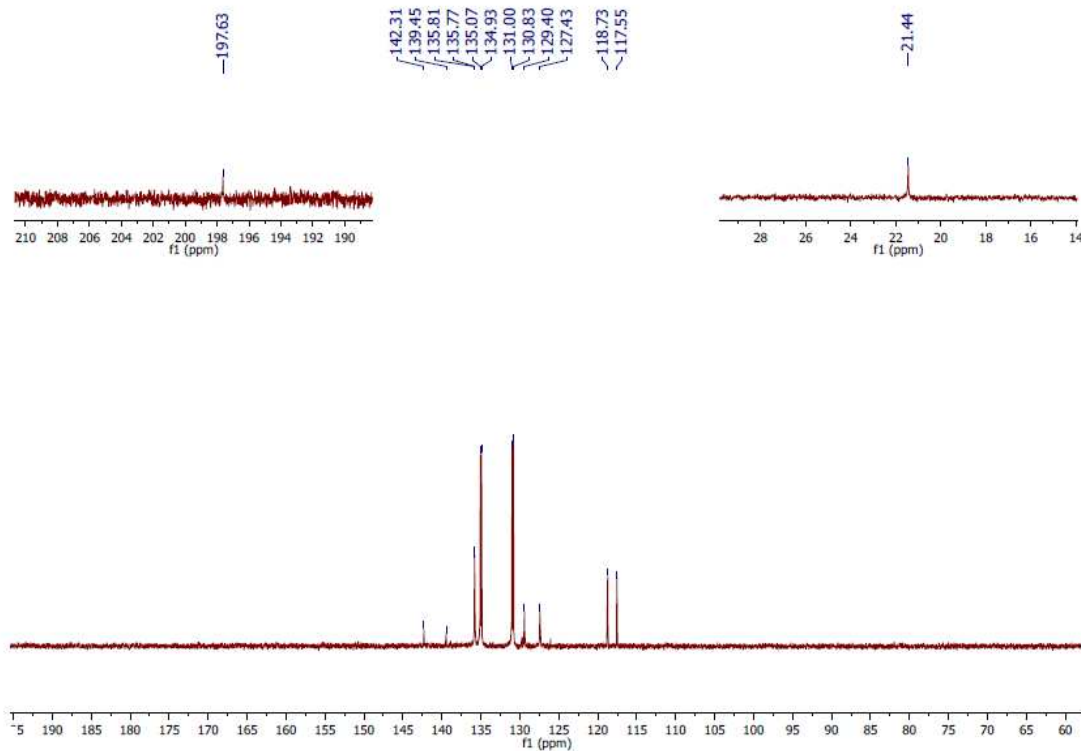


Espectro de RMN ^{119}Sn em DMSO-D6

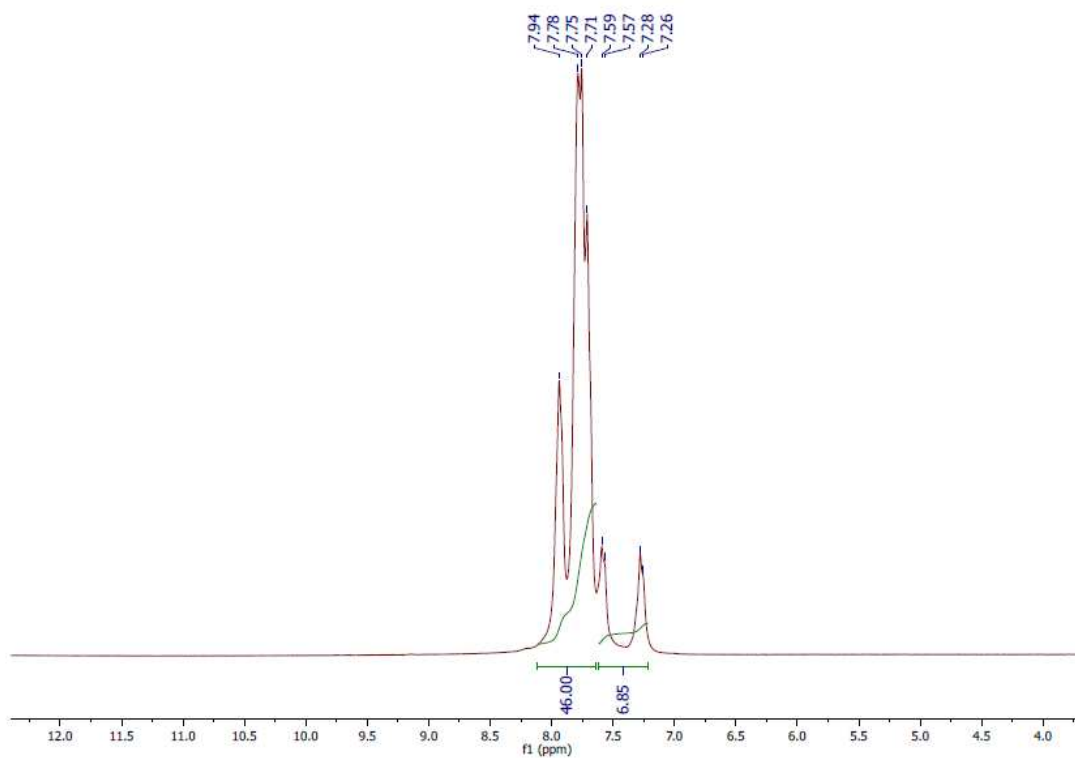
Tris(*N*-4-metilfenilsulfoniltritiocarbimato)estanoato(IV) de tetrafenilfosfônio



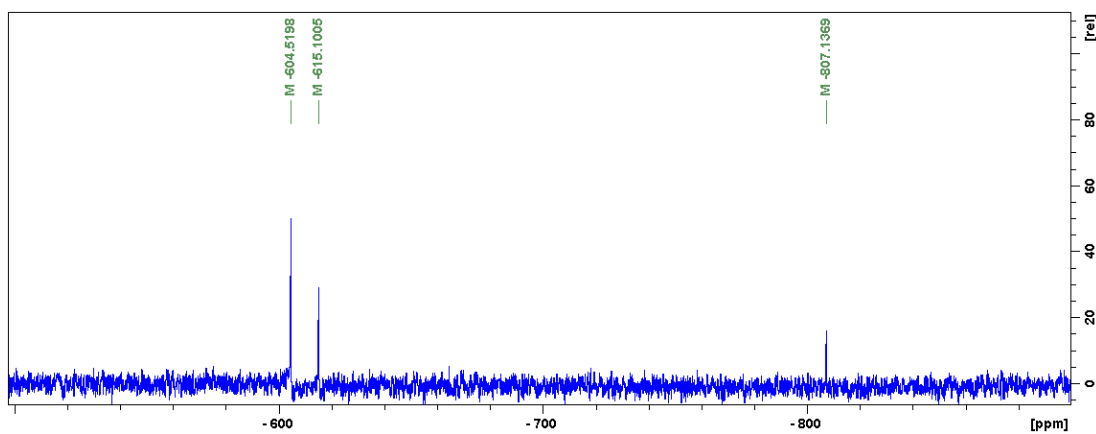
Espectro Vibracional por ATR



Espectro de RMN ¹³C em DMSO-D6

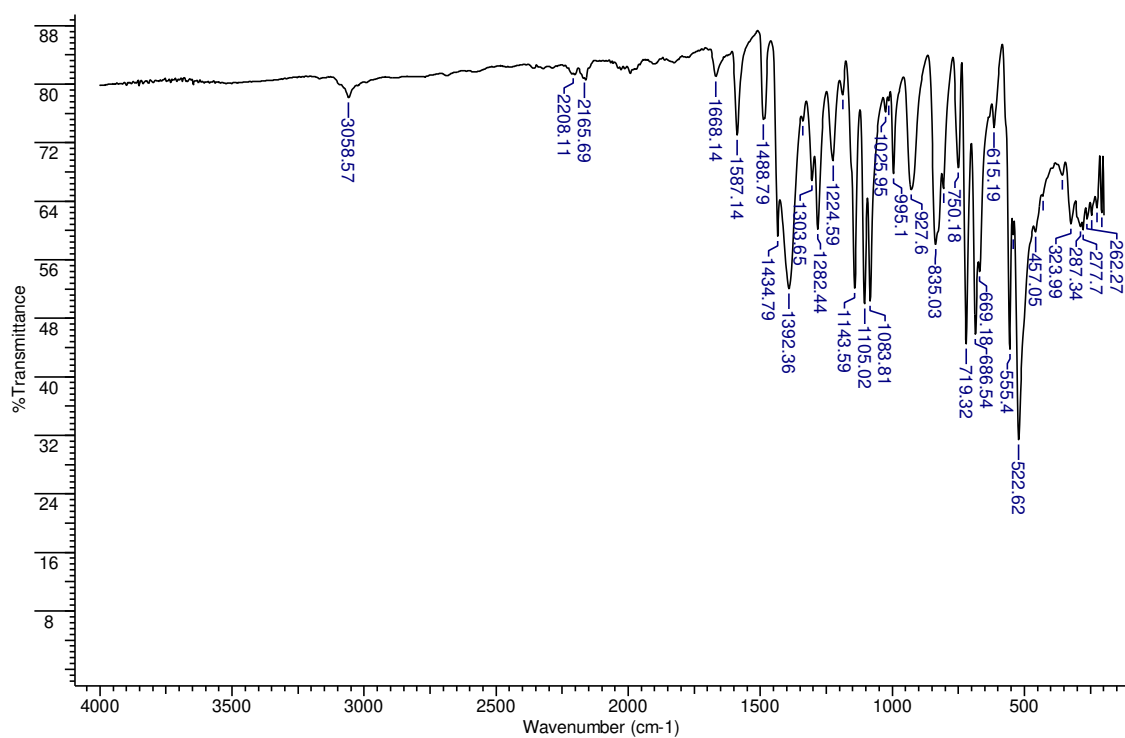


Espectro de RMN ^1H em DMSO-D6

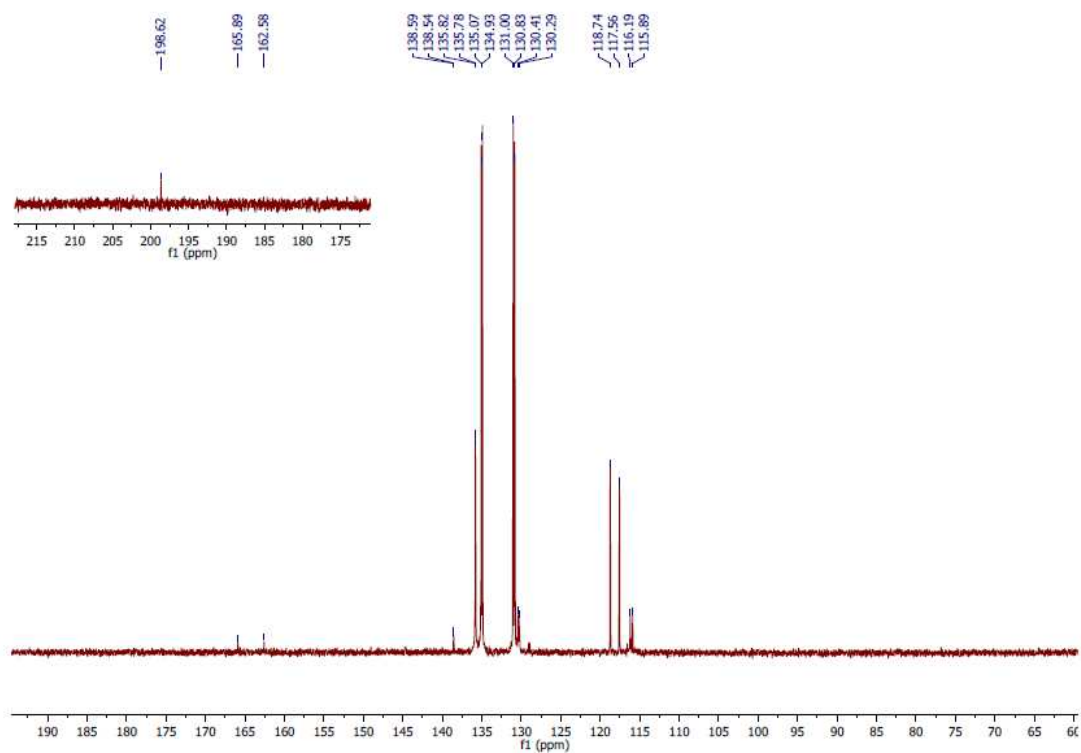


Espectro de RMN ^{119}Sn em DMSO-D6

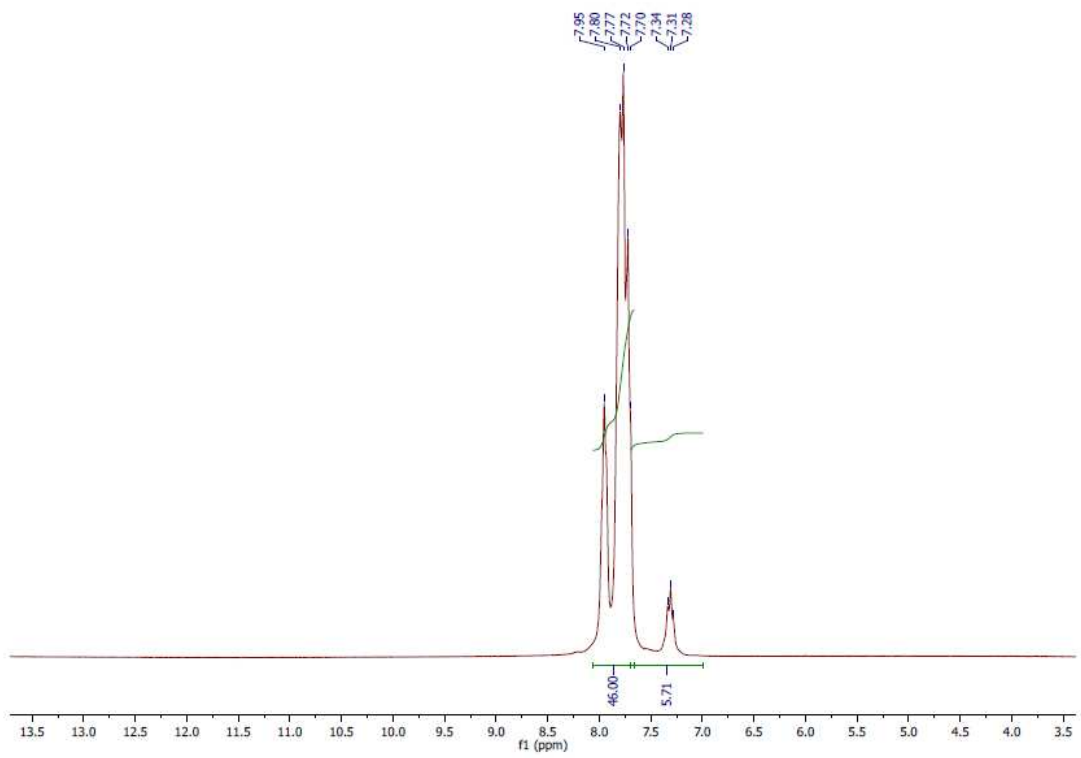
Tris(*N*-4-fluorfenilsulfoniltritiocarbimato)estano(IV) de tetrafenilfosfônio



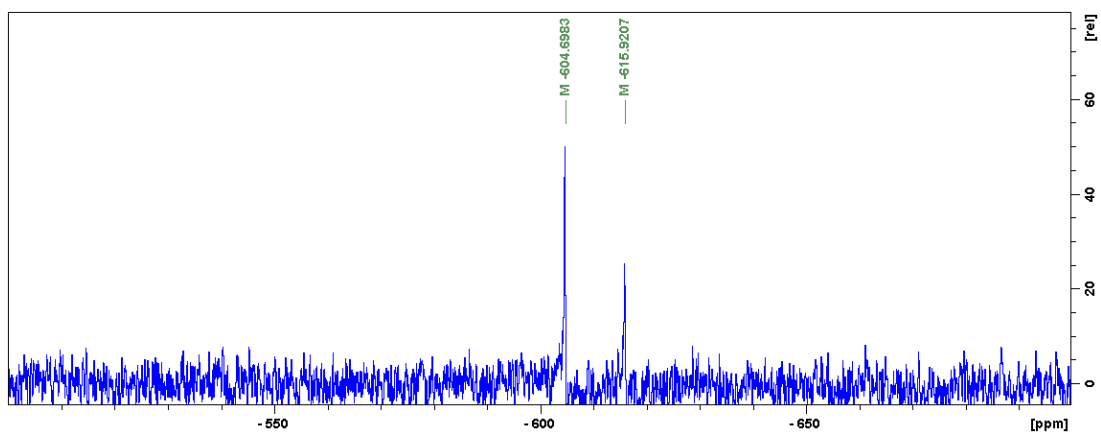
Espectro Vibracional por ATR



Espectro de RMN ¹³C em DMSO-D₆

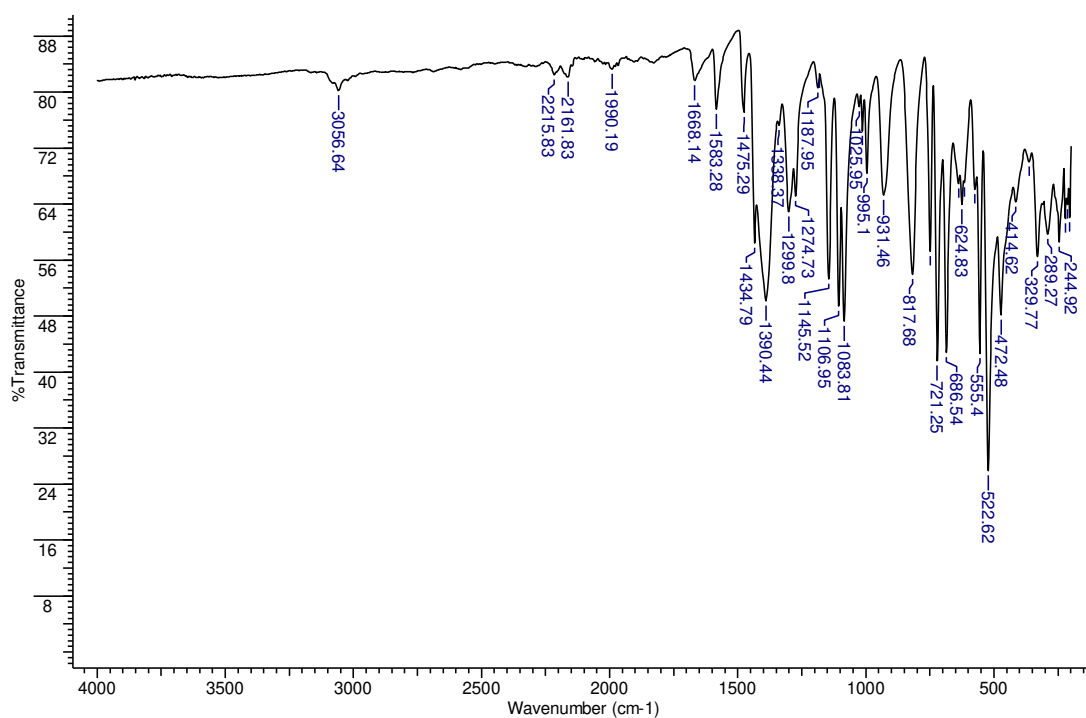


Espectro de RMN ^1H em DMSO-D6

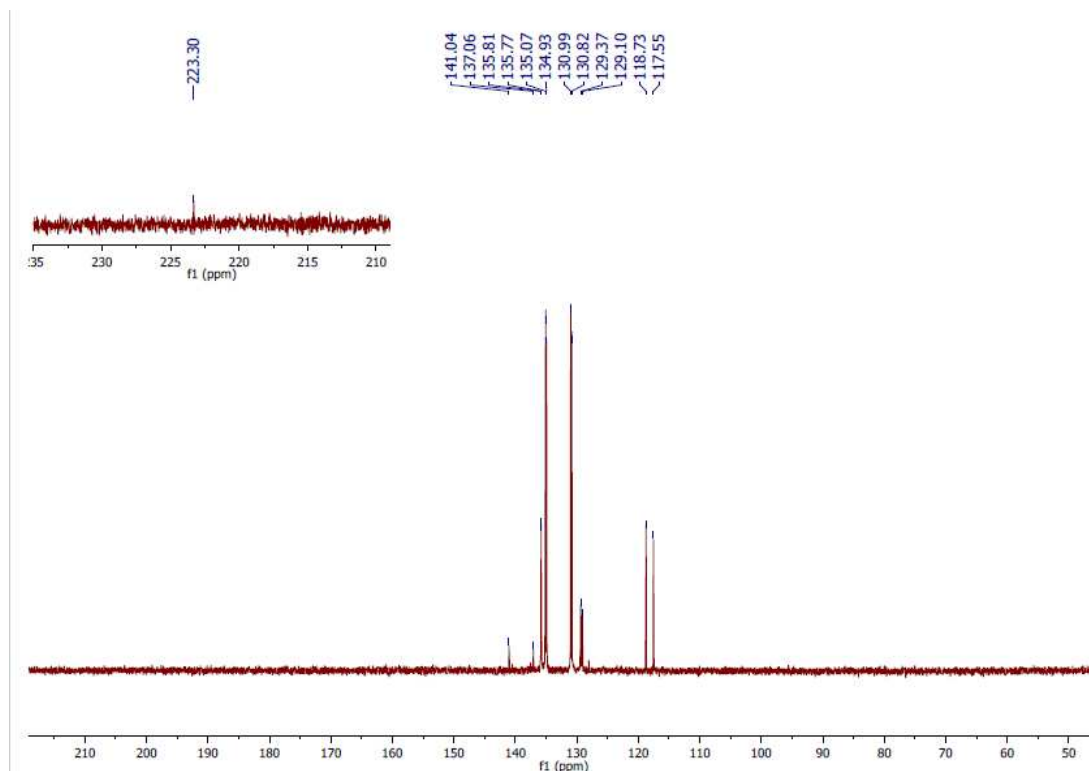


Espectro de RMN ^{119}Sn em DMSO-D6

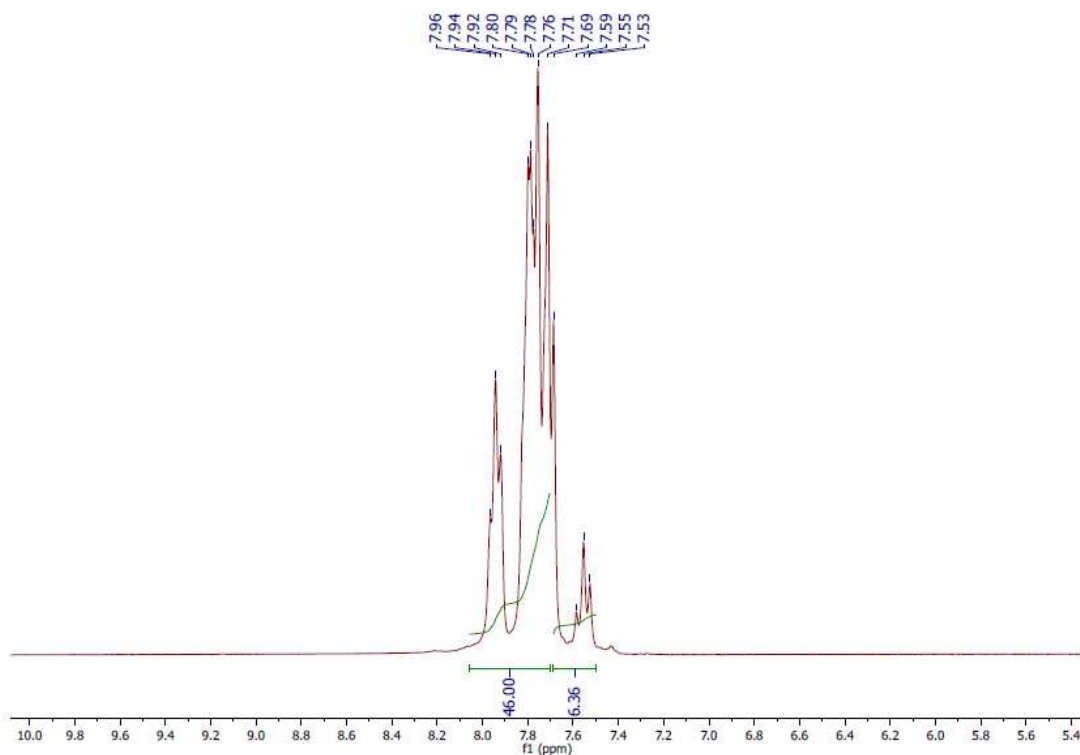
Tris(*N*-4-clorofenilsulfoniltritiocarbimato)estanoato(IV) de tetrafenilfosfônio



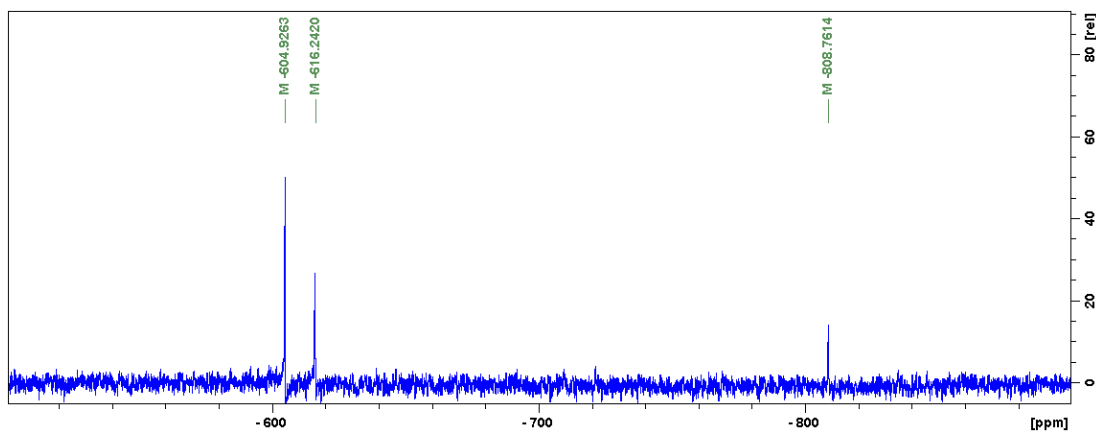
Espectro Vibracional por ATR



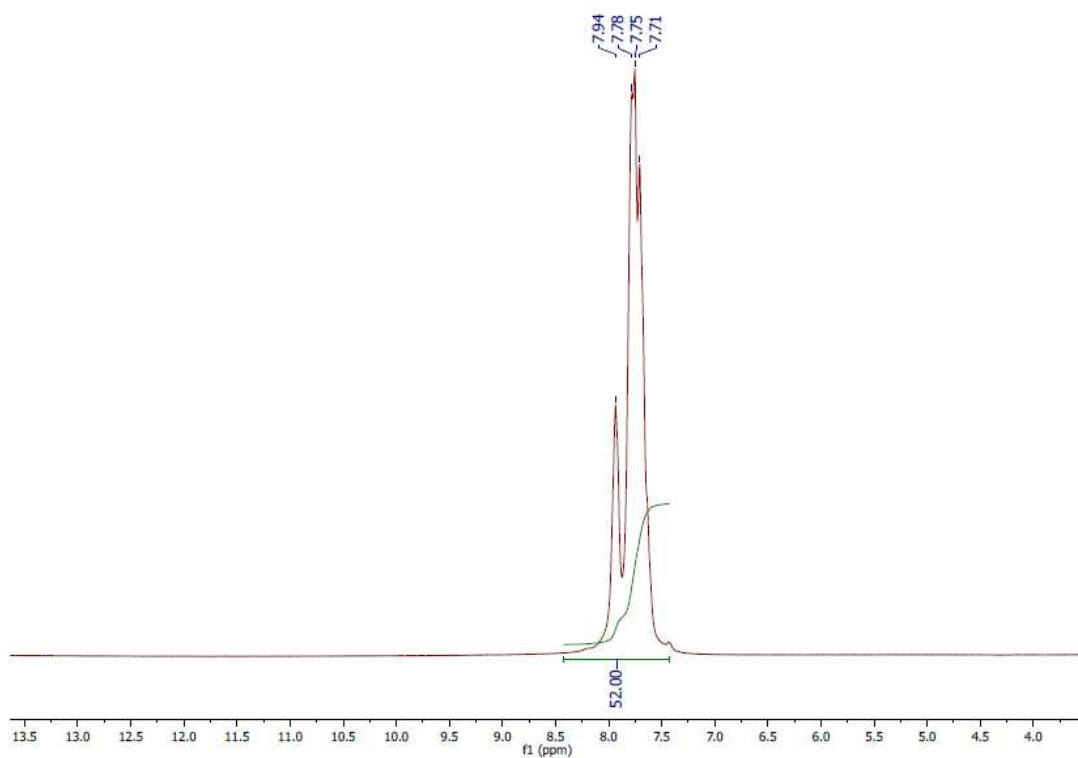
Espectro de RMN ¹³C em DMSO-D₆



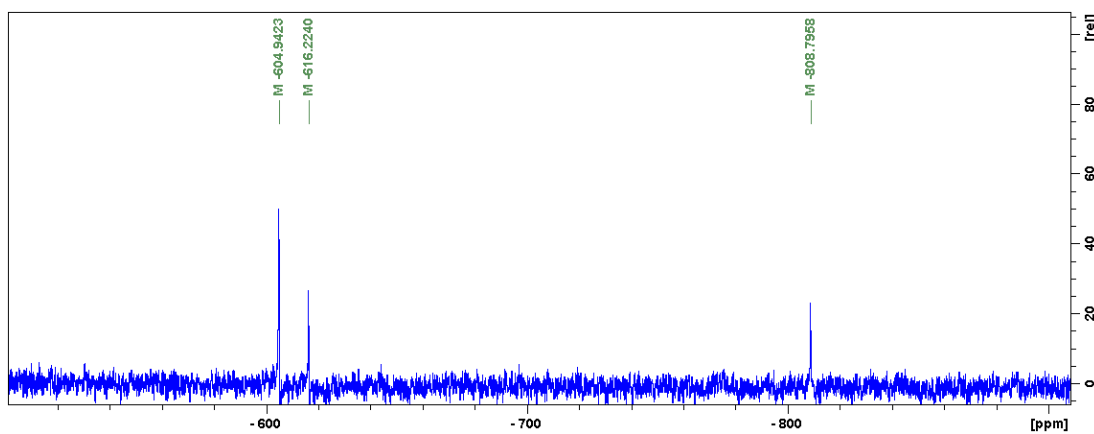
Espectro de RMN ^1H em DMSO-D6



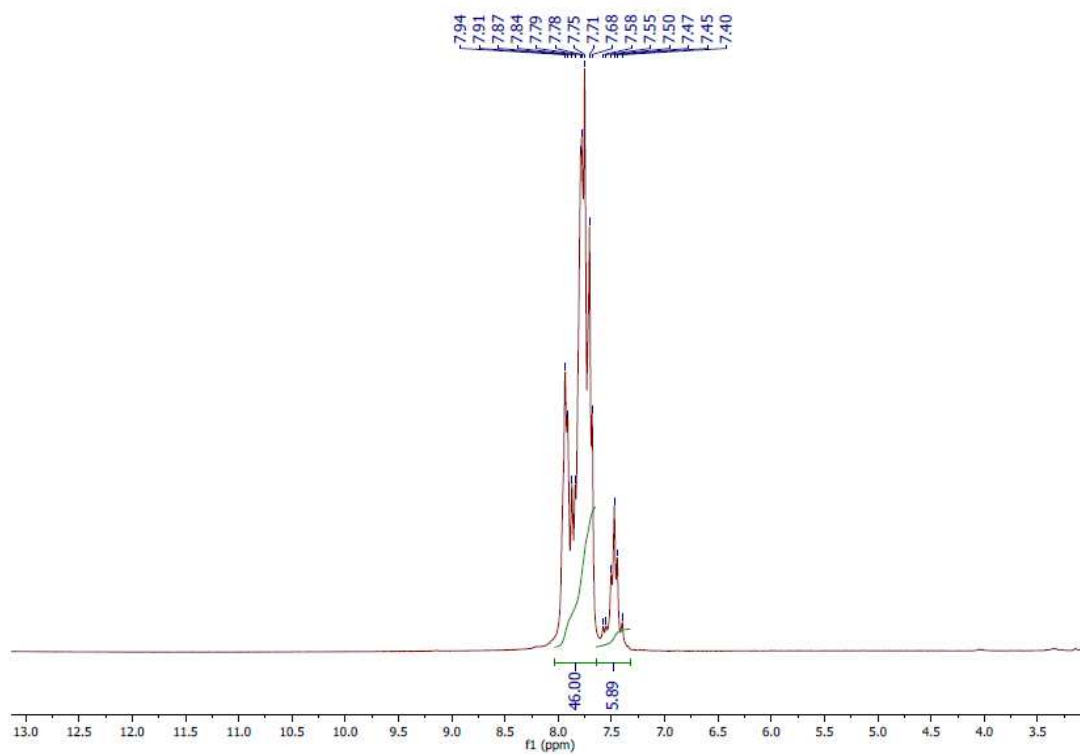
Espectro de RMN ^{119}Sn em DMSO-D6



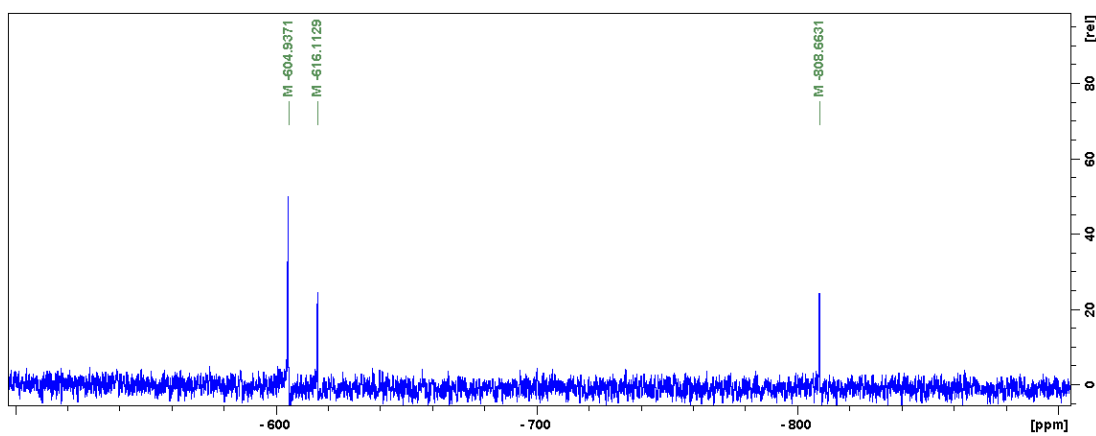
Espectro de RMN ^1H em DMSO-D6



Espectro de RMN ^{119}Sn em DMSO-D6

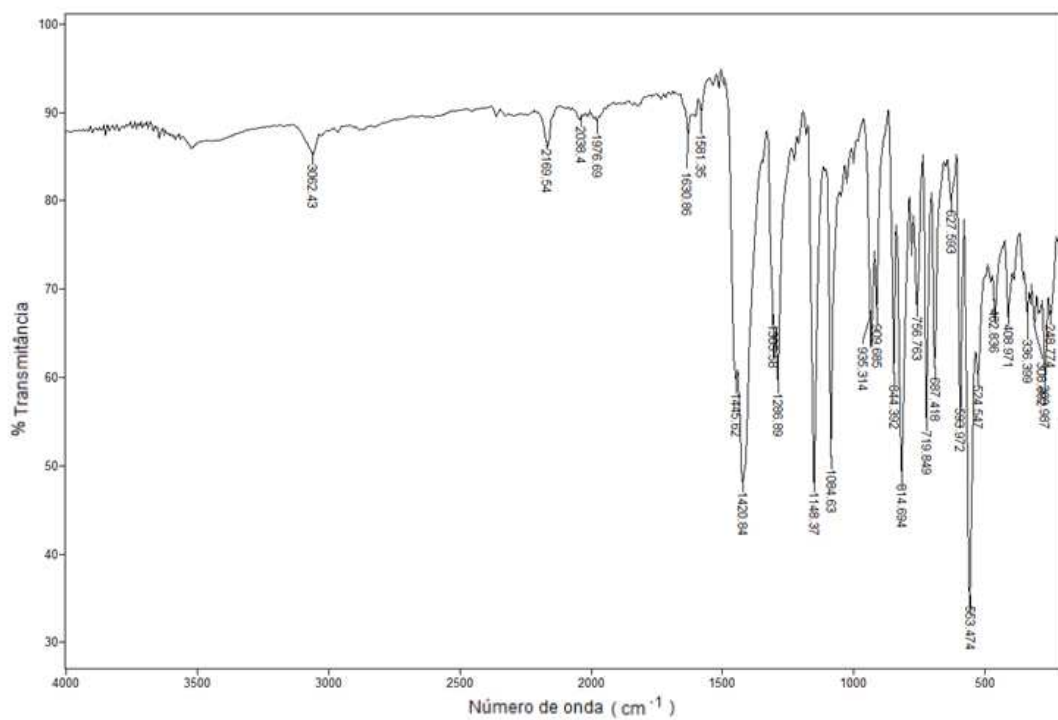


Espectro de RMN ^1H em DMSO-D6

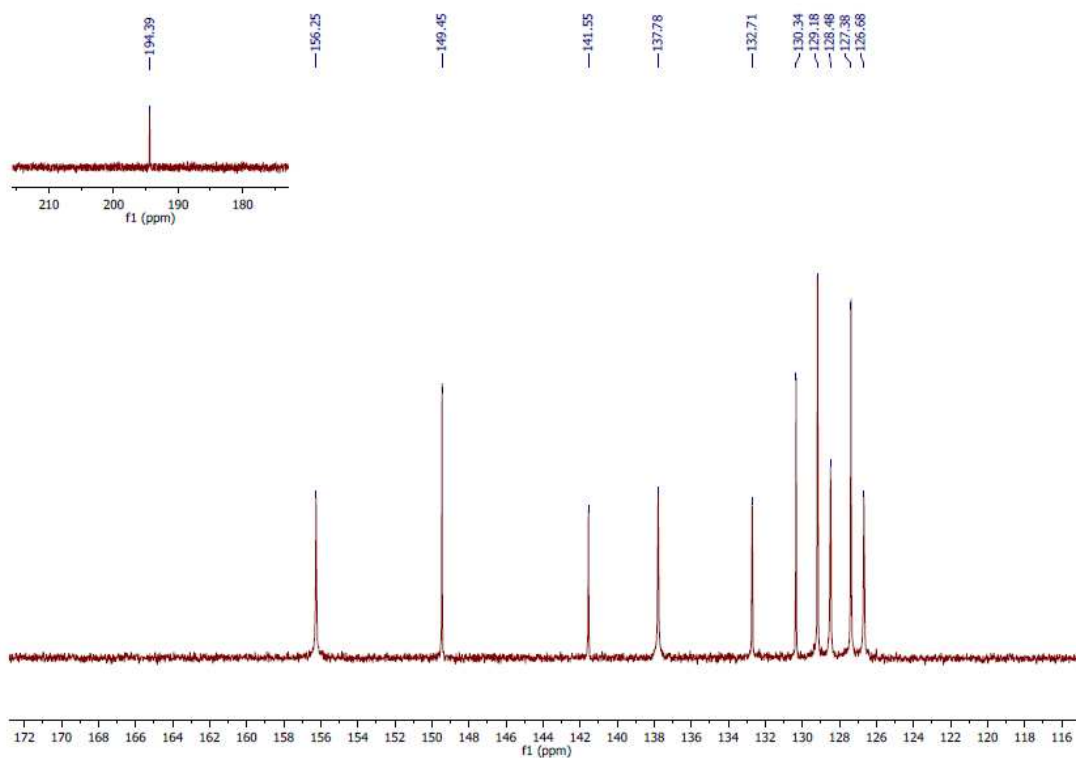


Espectro de RMN ^{119}Sn em DMSO-D6

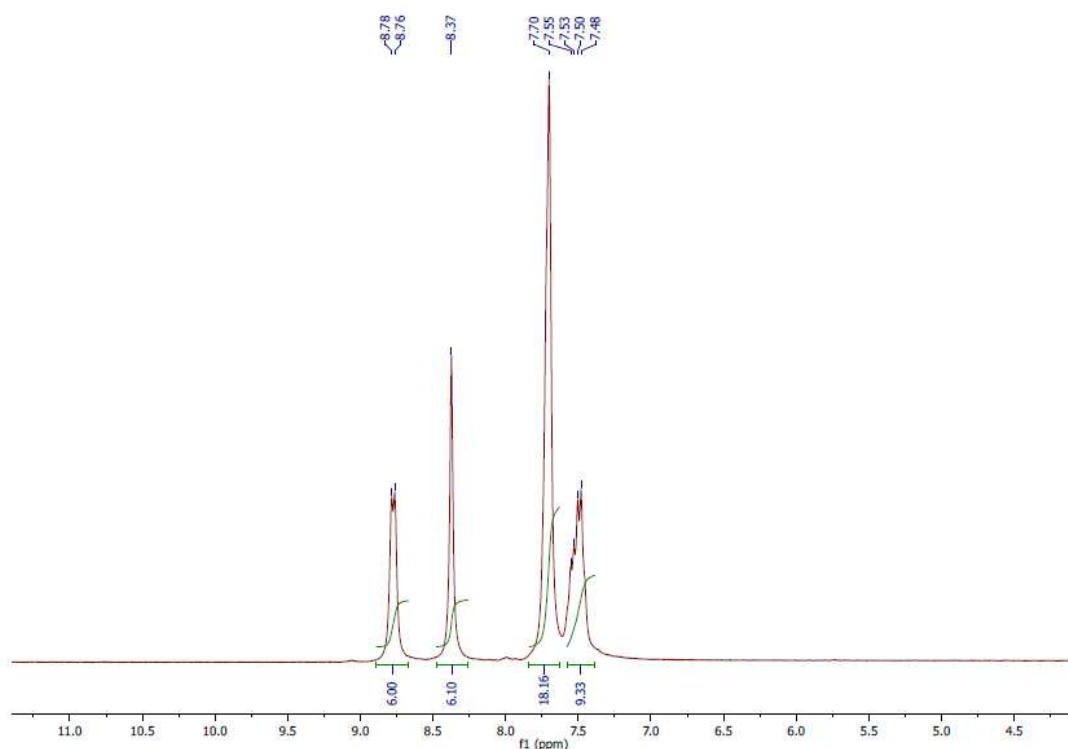
Tris(*N*-fenilsulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) de tris(1,10-fenantrolina)ferro(II)



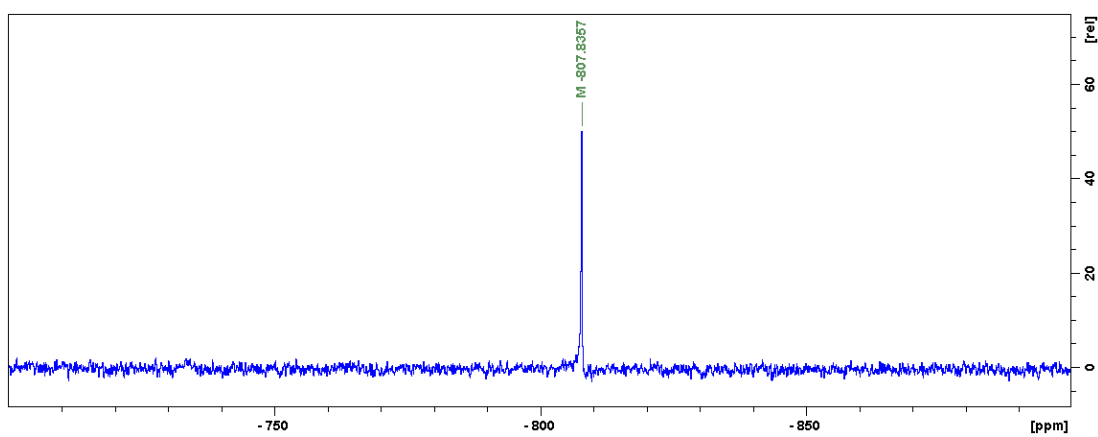
Espectro Vibracional por ATR



Espectro de RMN ¹³C em DMSO-D6

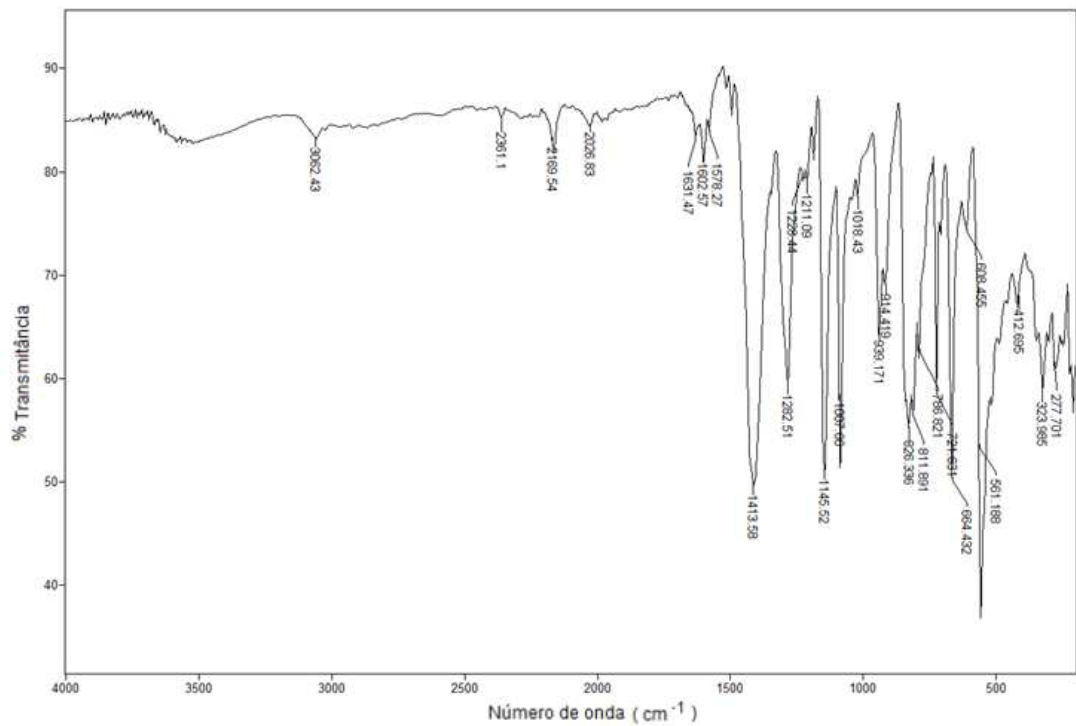


Espectro de RMN ^1H em DMSO- D_6

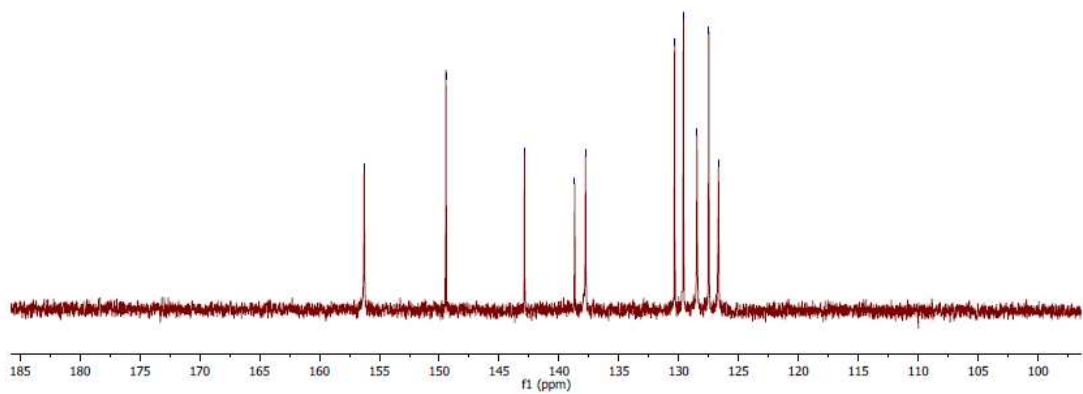
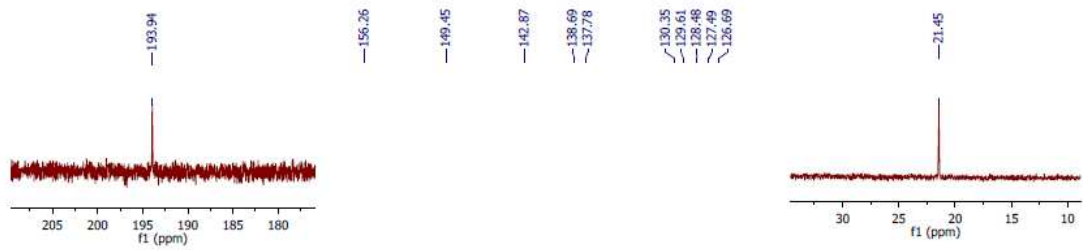


Espectro de RMN ^{119}Sn em DMSO- D_6

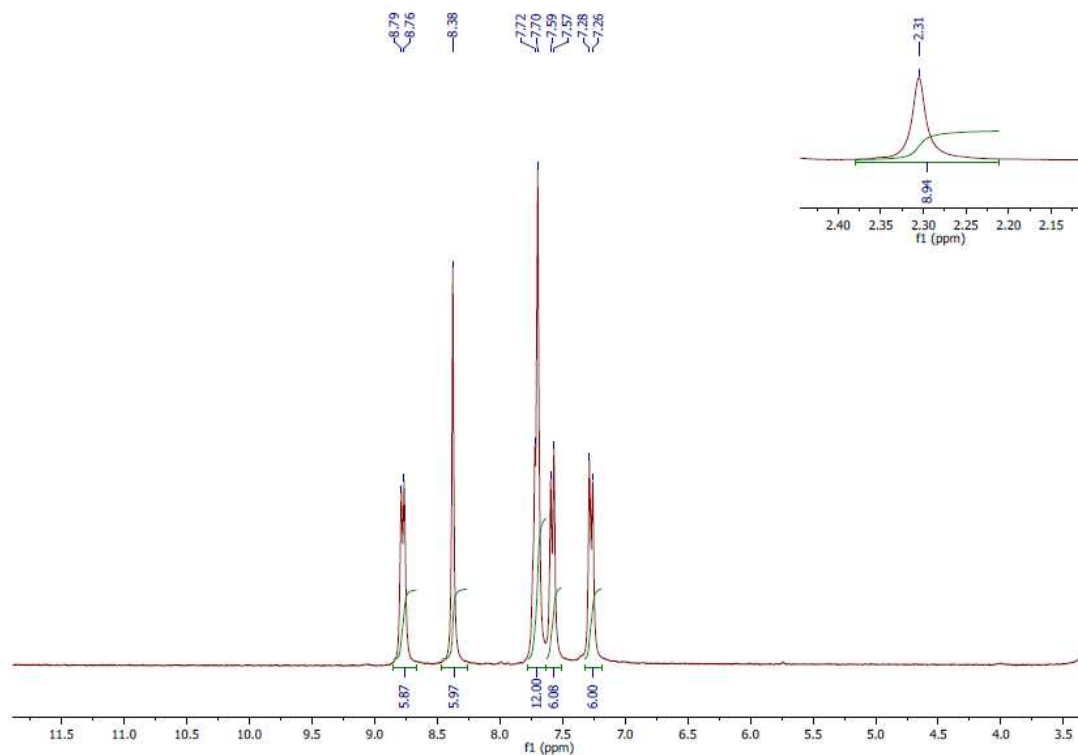
Tris(*N*-4-metilfenilsulfonilditiocarbimato)estano(IV) de tris(1,10-fenantrolina)ferro(II)



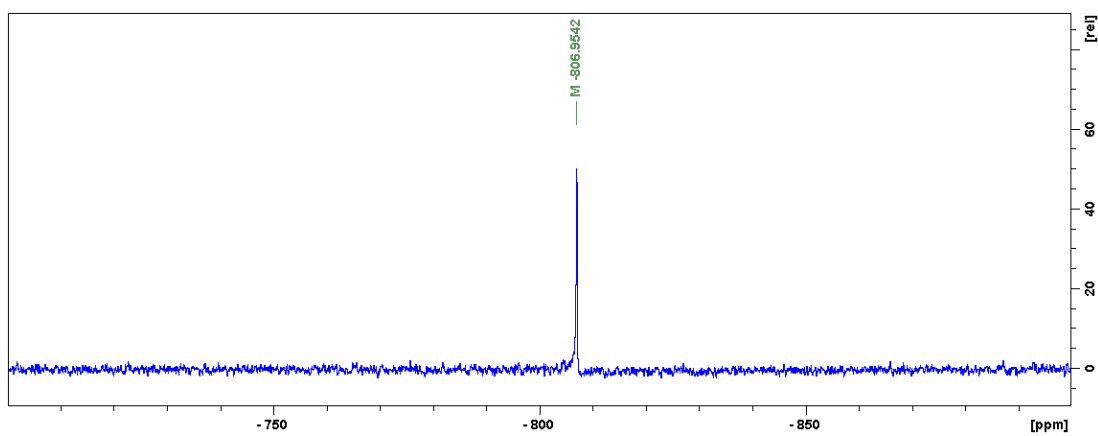
Espectro Vibracional por ATR



Espectro de RMN ¹³C em DMSO-D6

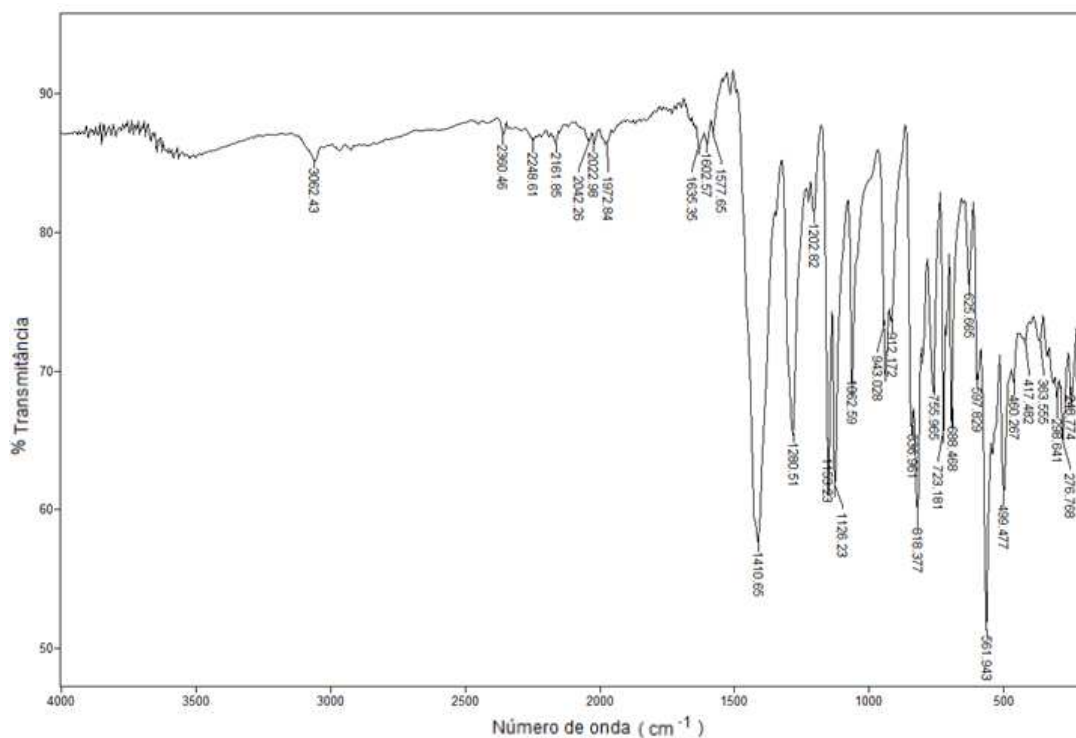


Espectro de RMN ^1H em DMSO-D6

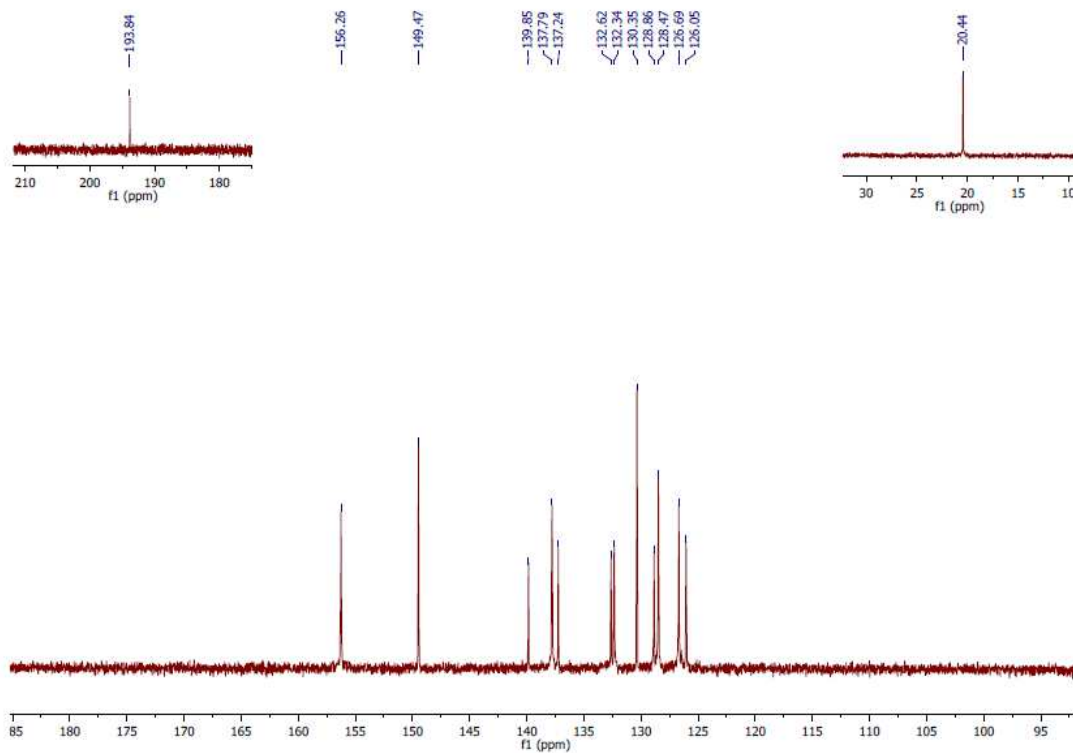


Espectro de RMN ^{119}Sn em DMSO-D6

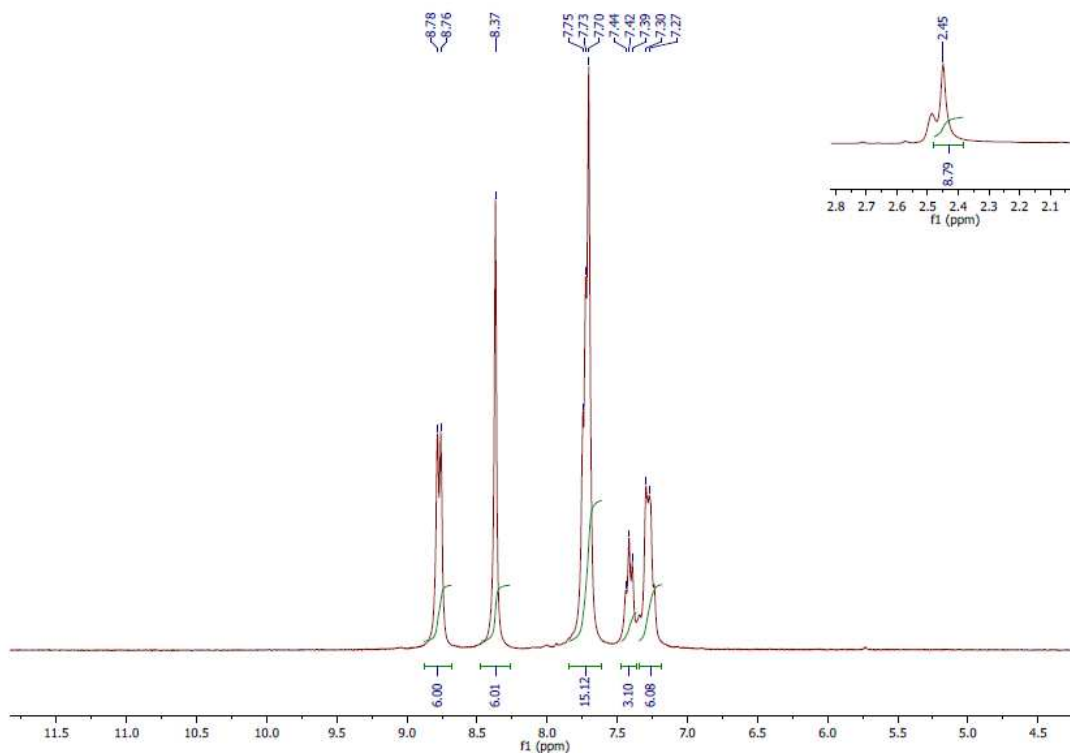
Tris(*N*-2-metilfenilsulfonilditiocarbimato)estano(IV) de tris(1,10-fenantrolina)ferro(II)



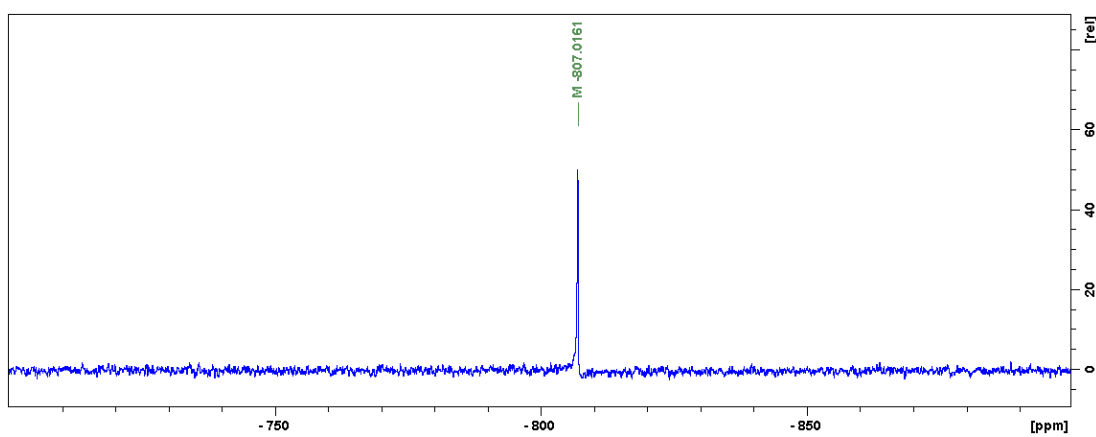
Espectro Vibracional por ATR



Espectro de RMN ¹³C em DMSO-D6

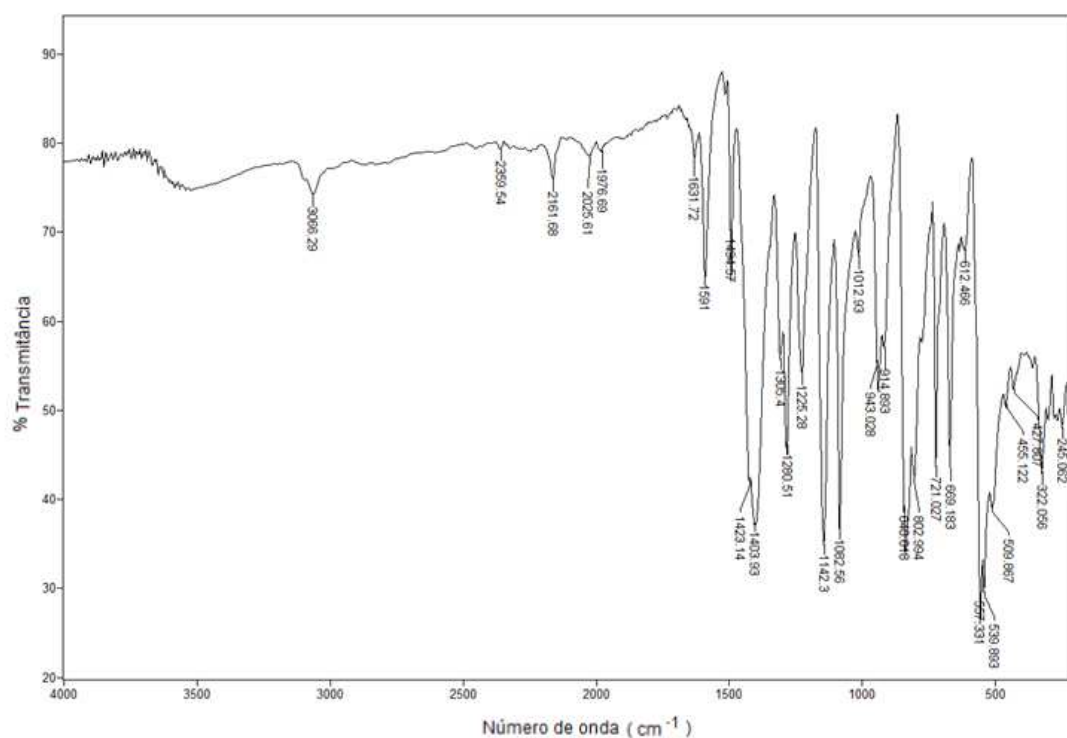


Espectro de RMN ^1H em DMSO-D6

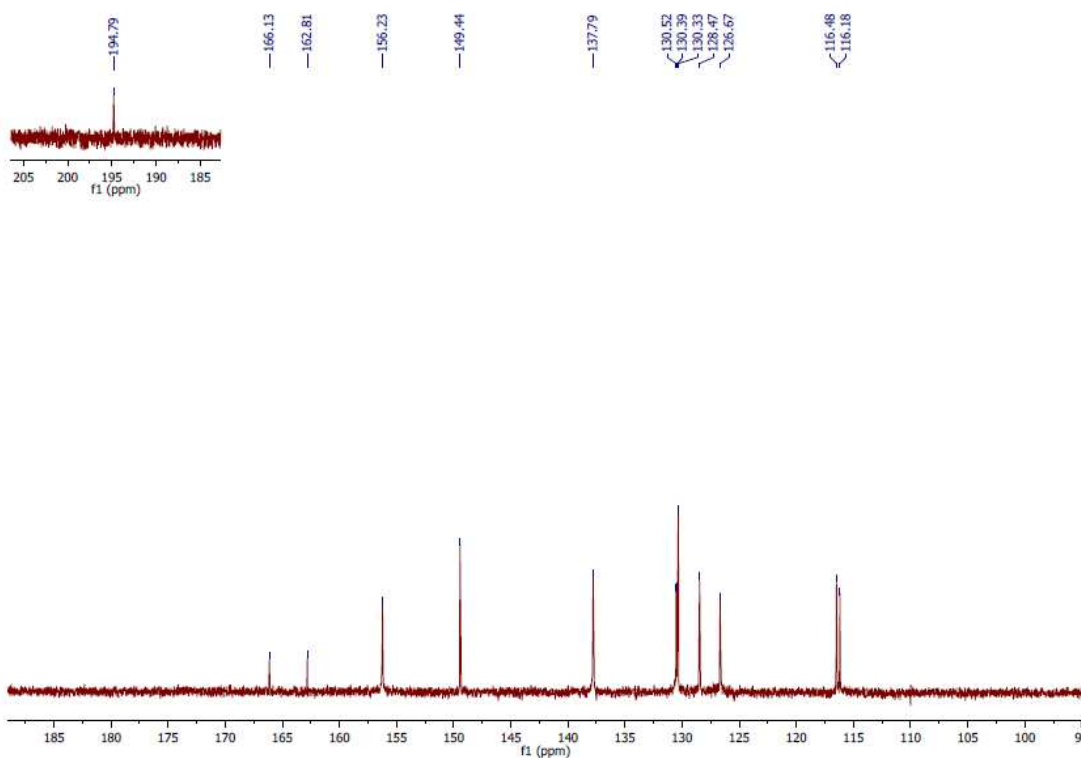


Espectro de RMN ^{119}Sn em DMSO-D6

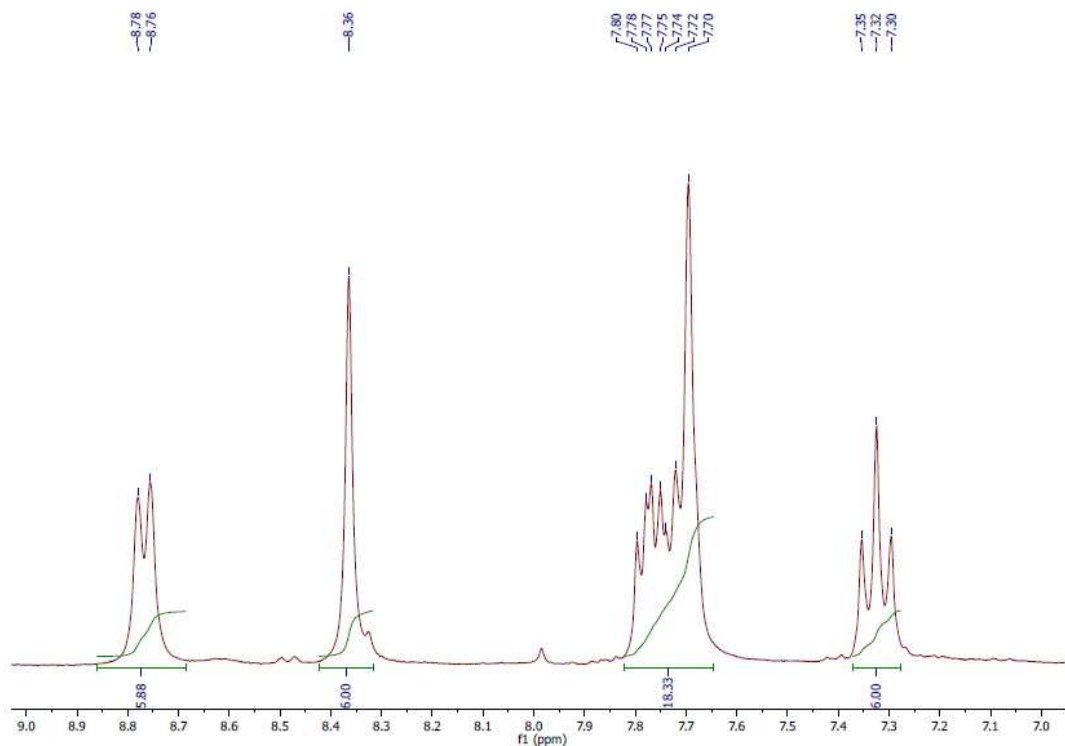
Tris(*N*-4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) de tris(1,10-fenantrolina)ferro(II)



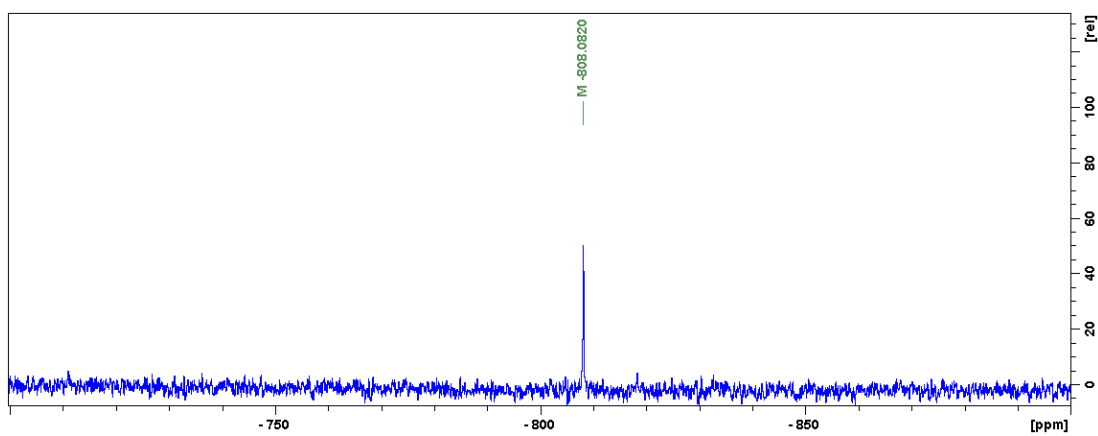
Espectro Vibracional por ATR



Espectro de RMN ¹³C em DMSO-D6

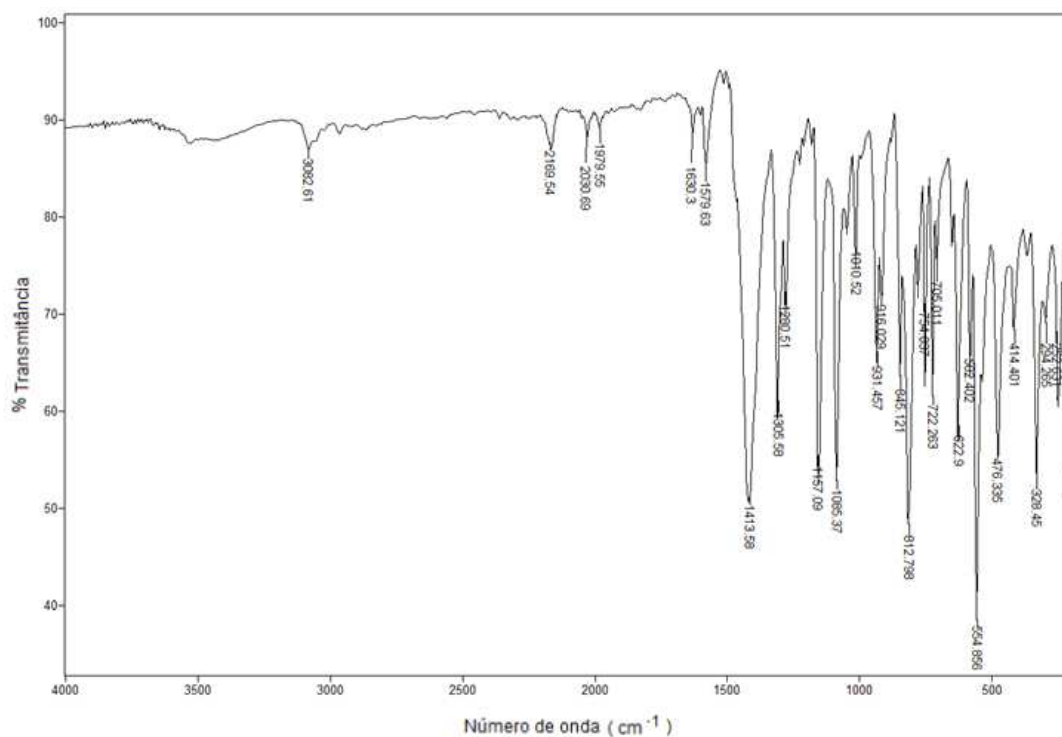


Espectro de RMN ^1H em DMSO-D6

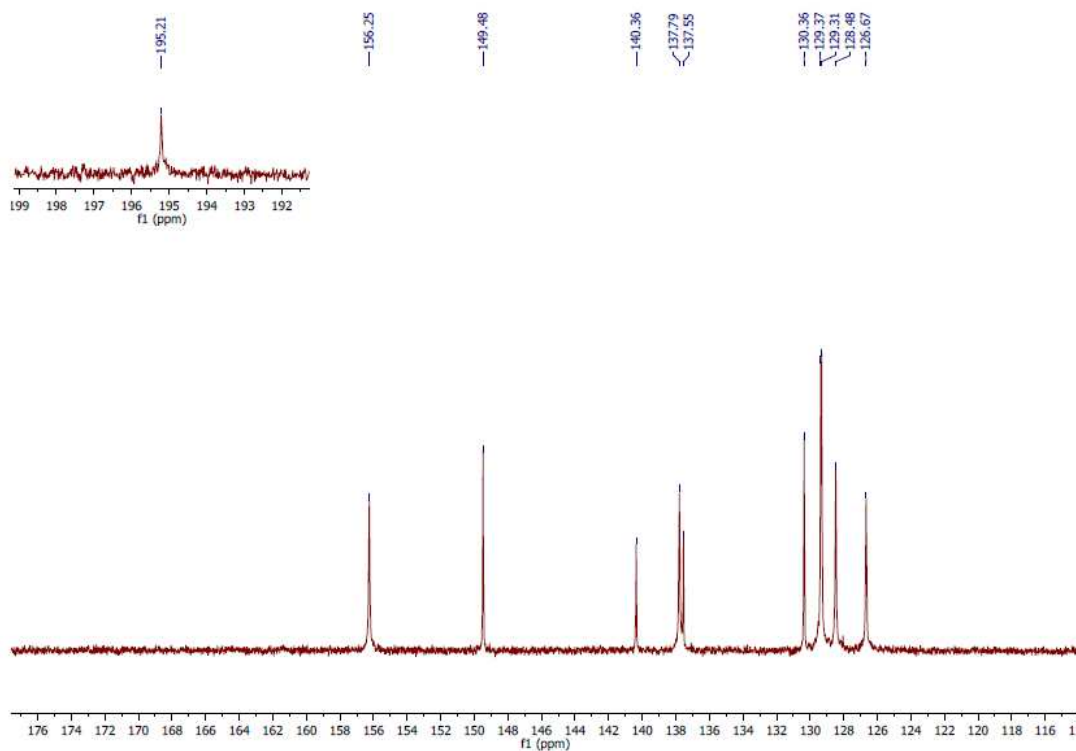


Espectro de RMN ^{119}Sn em DMSO-D6

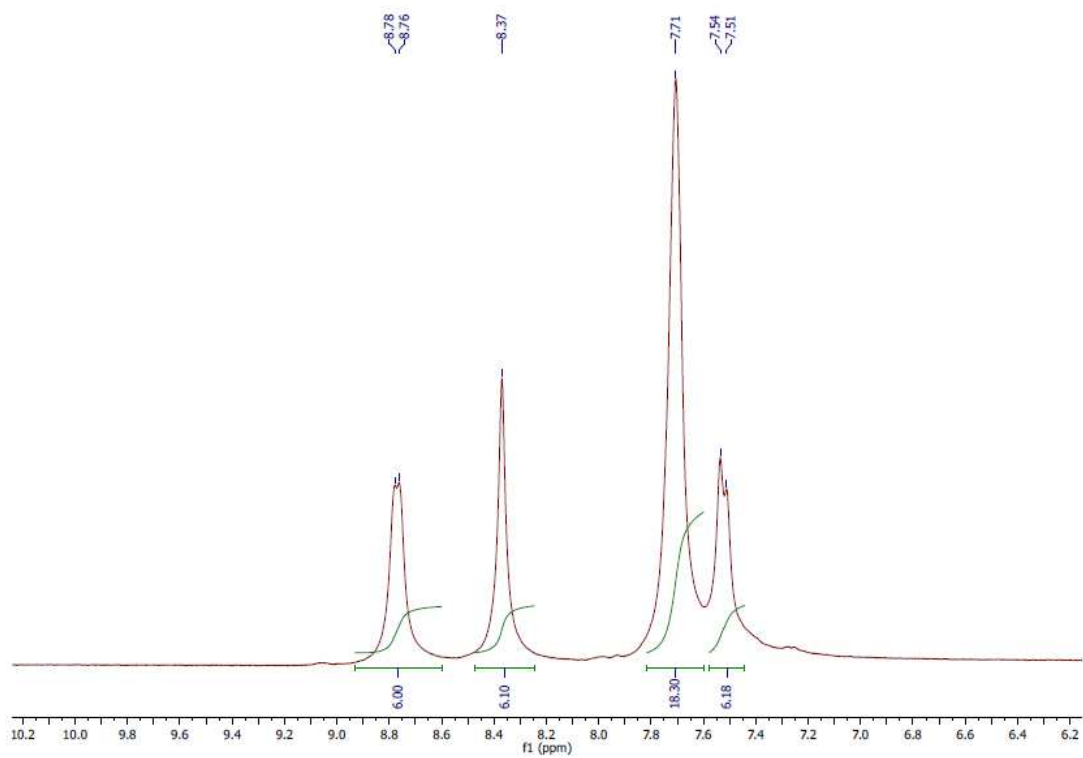
Tris(*N*-4-clorofenilsulfonilditiocarbimato)estano(IV) de tris(1,10-fenantrolina)ferro(II)



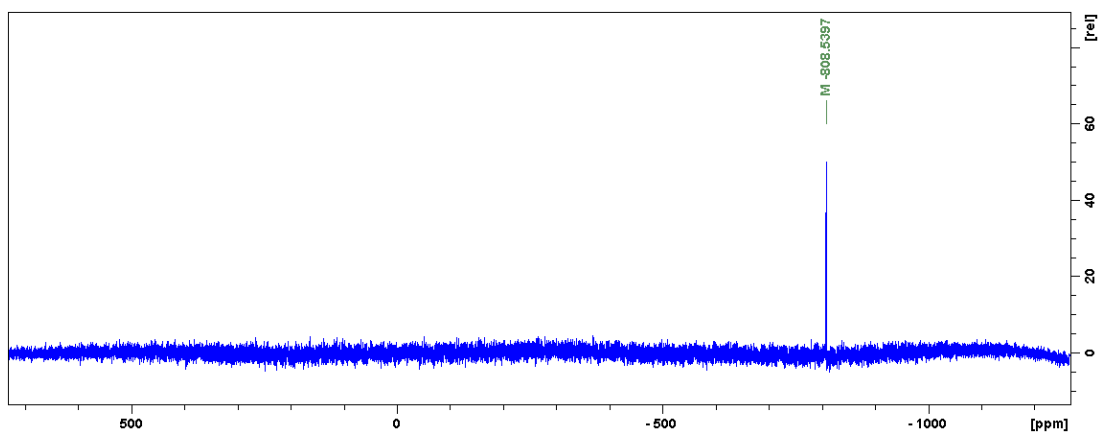
Espectro Vibracional por ATR



Espectro de RMN ¹³C em DMSO-D6

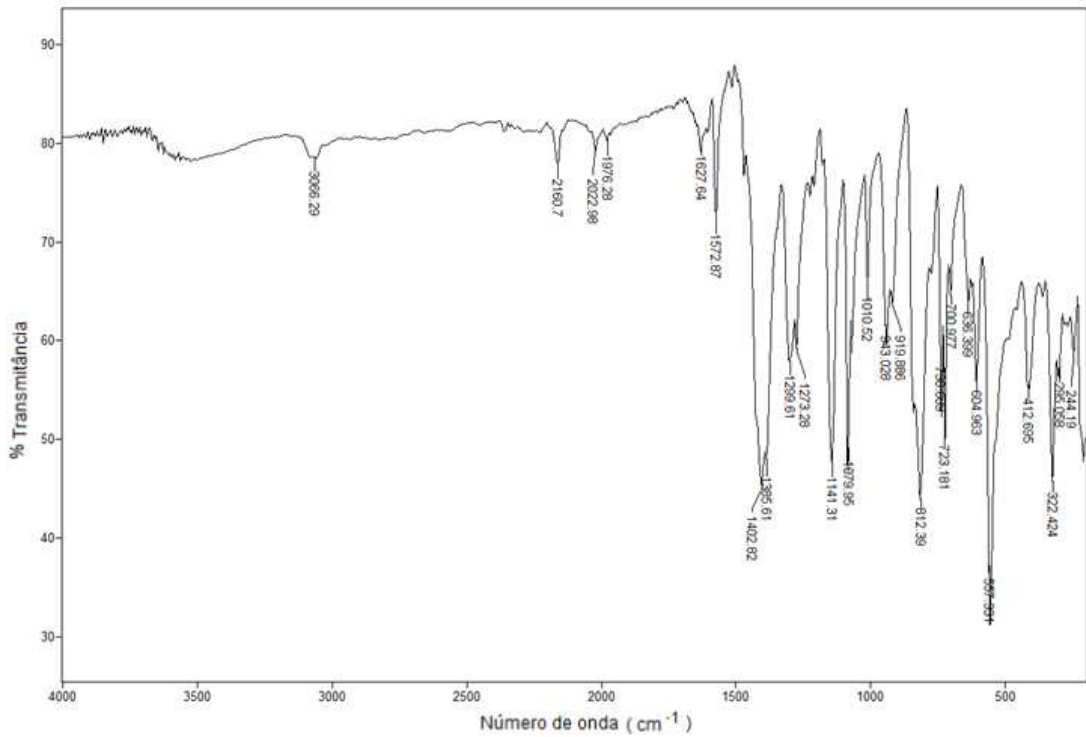


Espectro de RMN ^1H em DMSO-D6

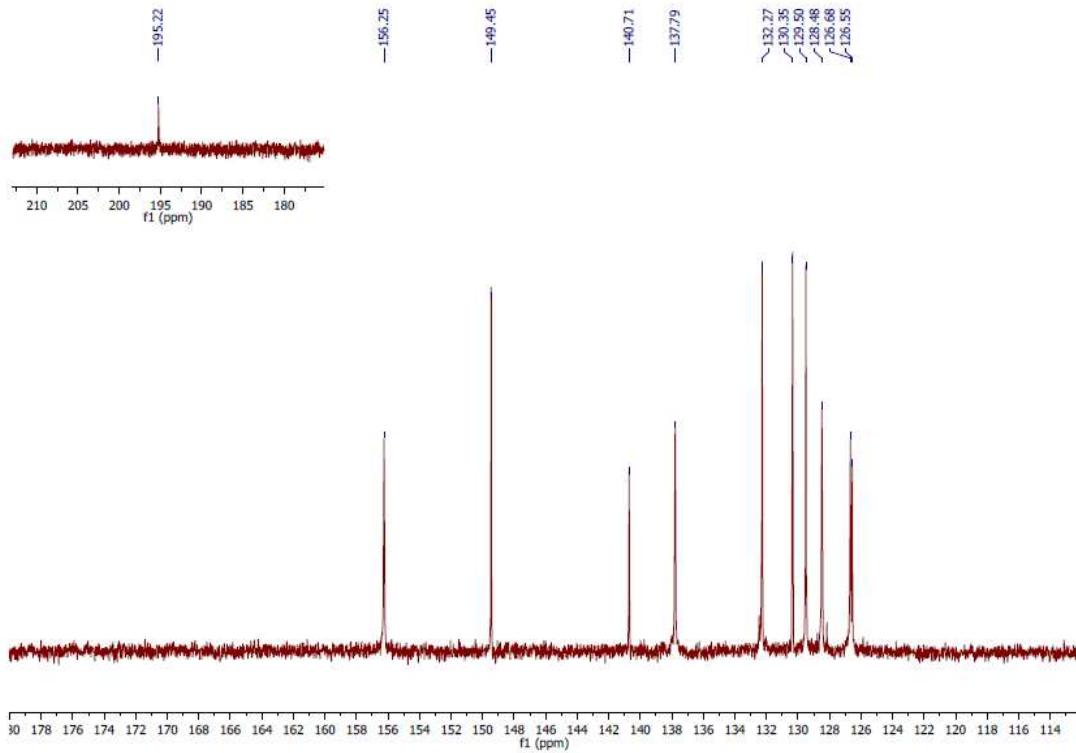


Espectro de RMN ^{119}Sn em DMSO-D6

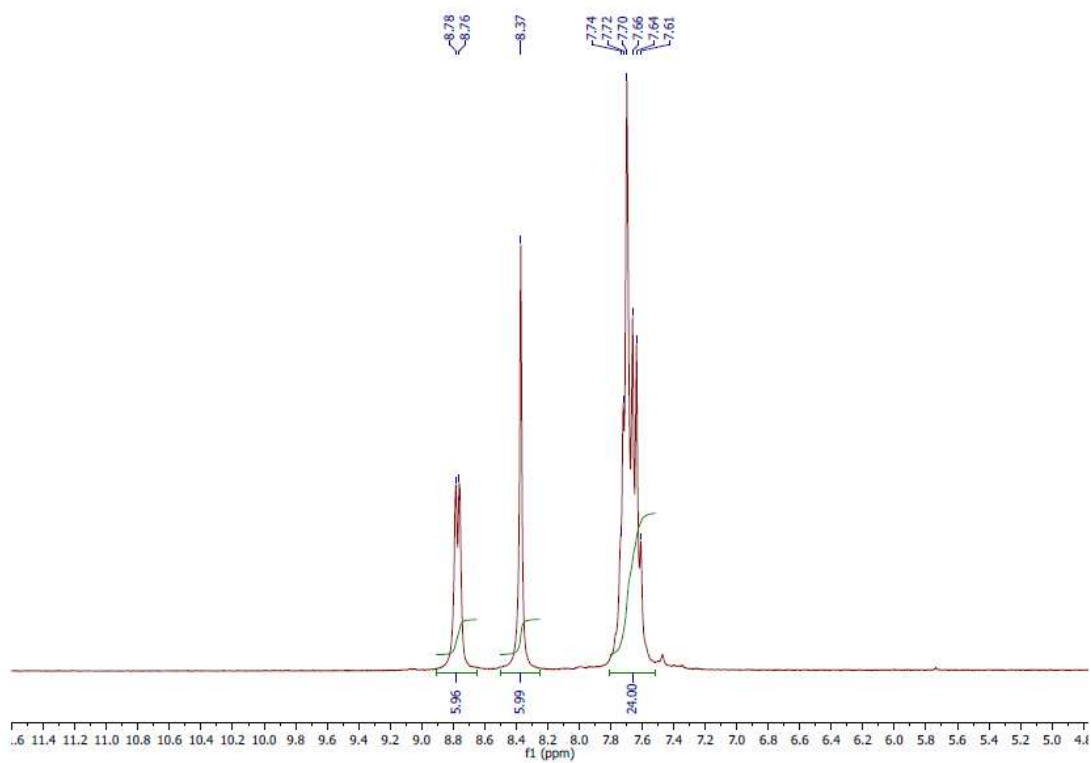
Tris(*N*-4-bromofenilsulfonilditiocarbimato)estano(IV) de tris(1,10-fenantrolina)ferro(II)



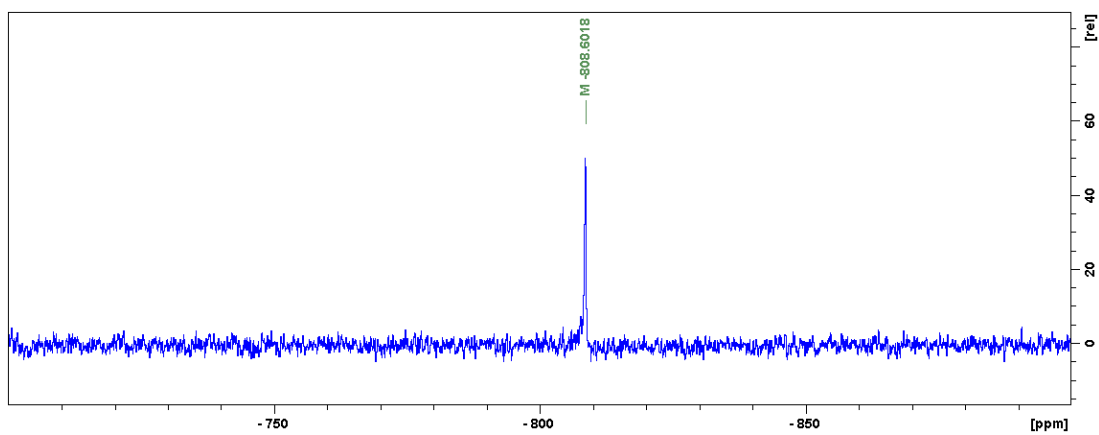
Espectro Vibracional por ATR



Espectro de RMN ¹³C em DMSO-D₆

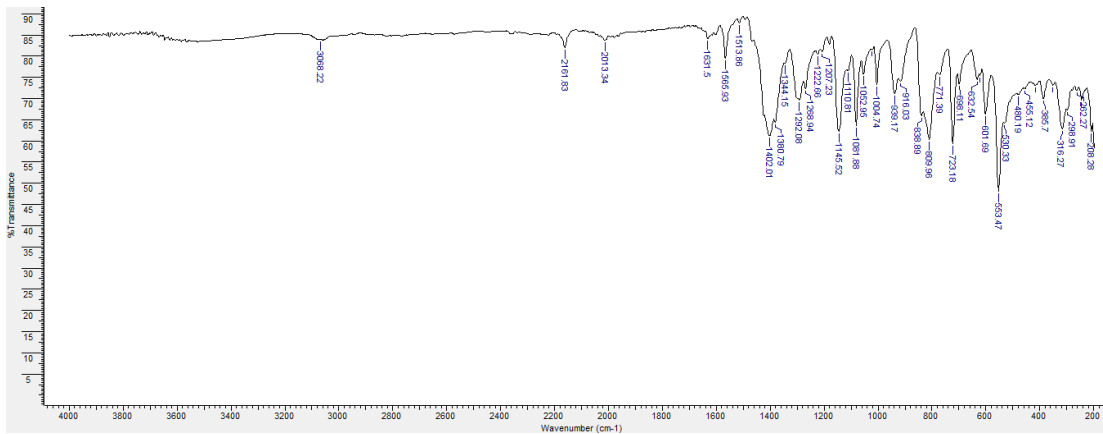


Espectro de RMN ^1H em DMSO-D6

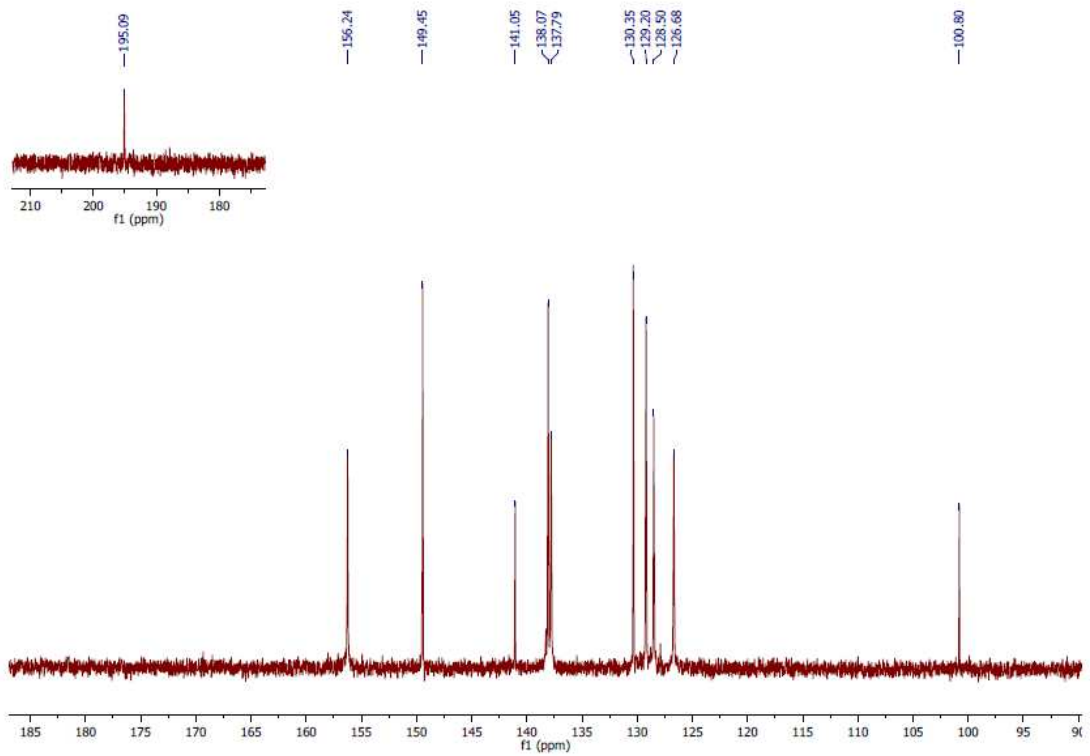


Espectro de RMN ^{119}Sn em DMSO-D6

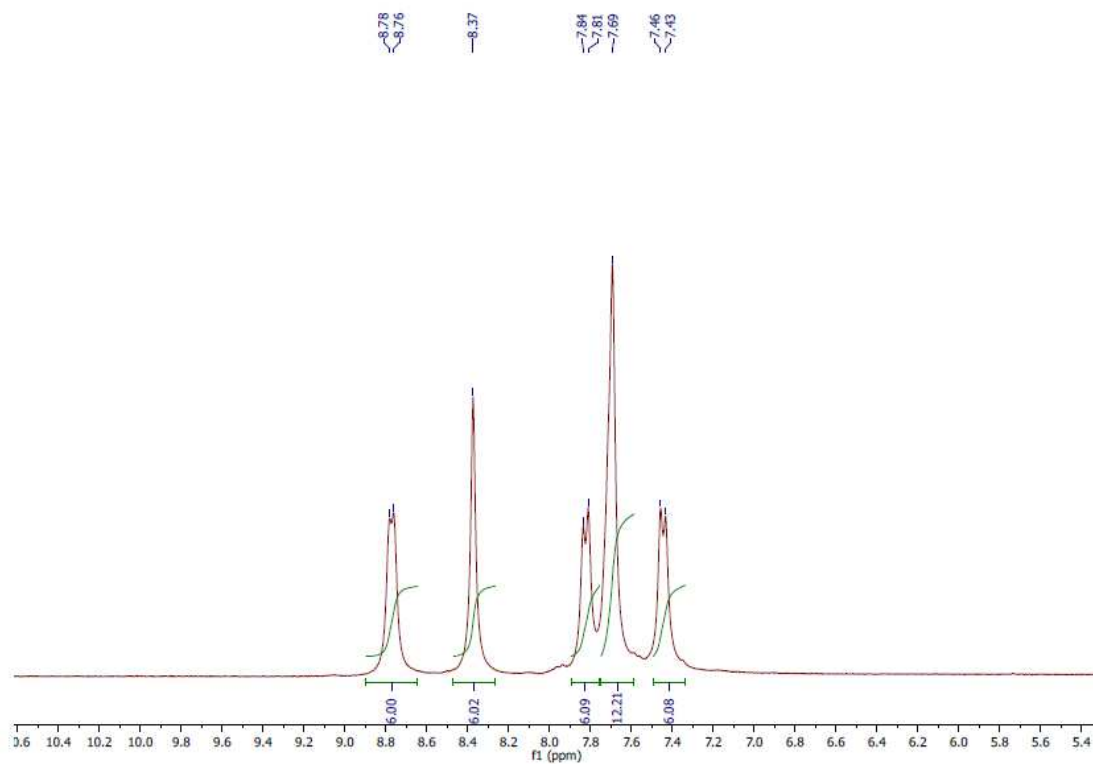
Tris(*N*-4-iodofenilsulfonilditiocarbimato)estano(IV) de tris(1,10-fenantrolina)ferro(II)



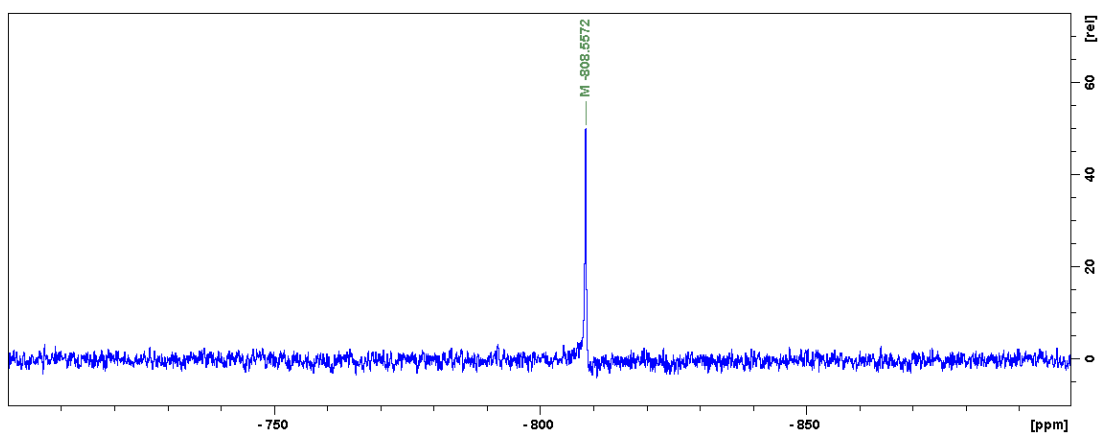
Espectro Vibracional por ATR



Espectro de RMN ¹³C em DMSO-D6

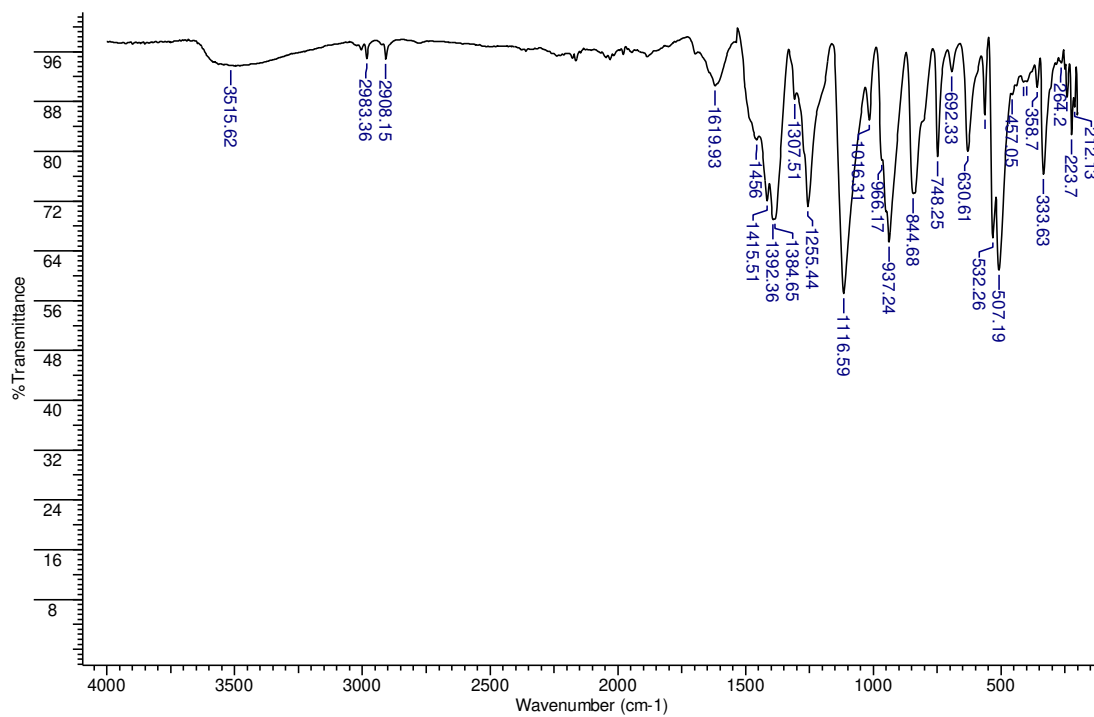


Espectro de RMN ^1H em DMSO-D6

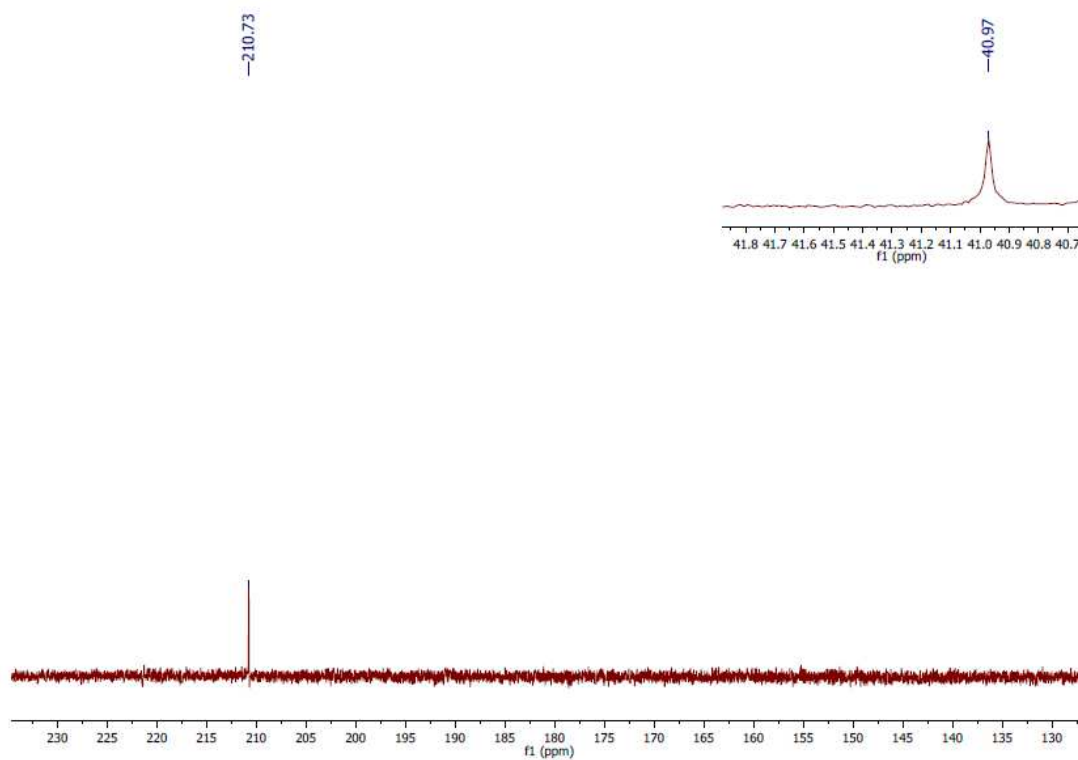


Espectro de RMN ^{119}Sn em DMSO-D6

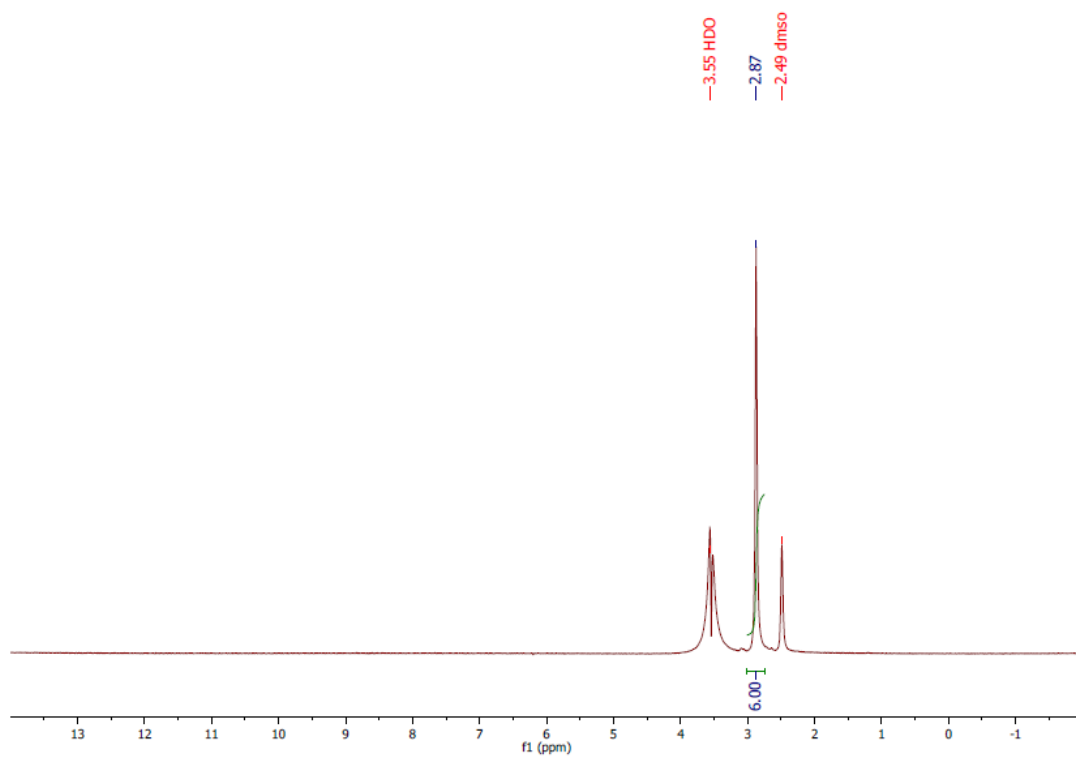
Bis(N-metilsulfonilditiocarbimato)platinato(II) de potássio



Espectro Vibracional por ATR

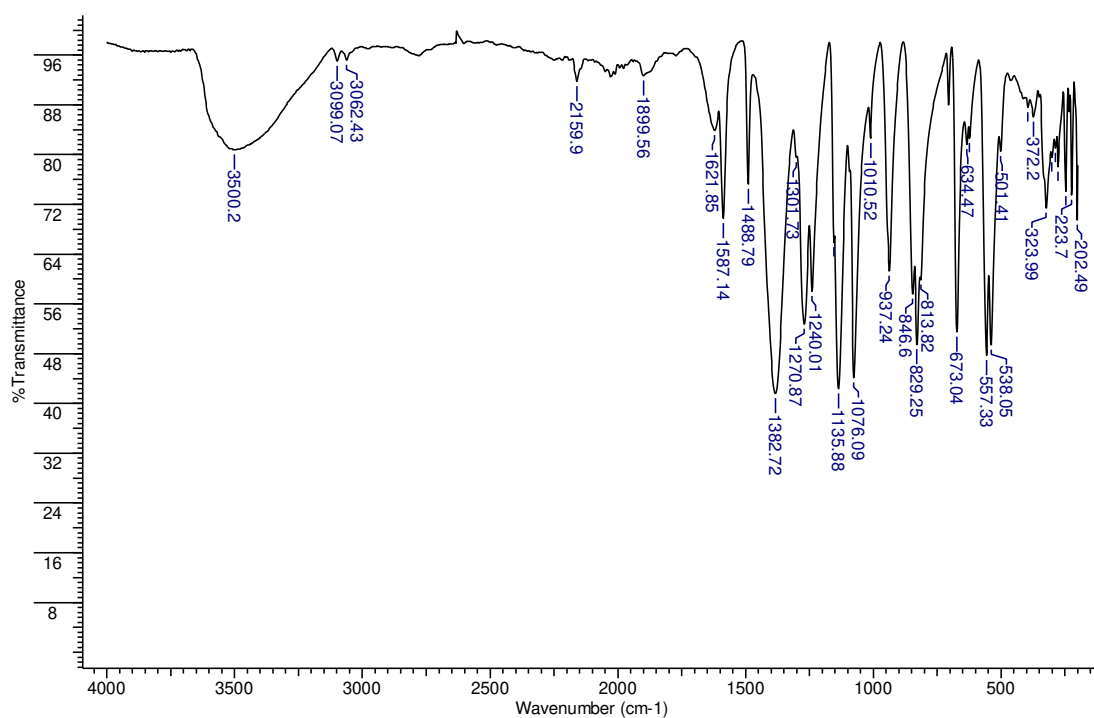


Espectro de RMN ^{13}C em DMSO-D6

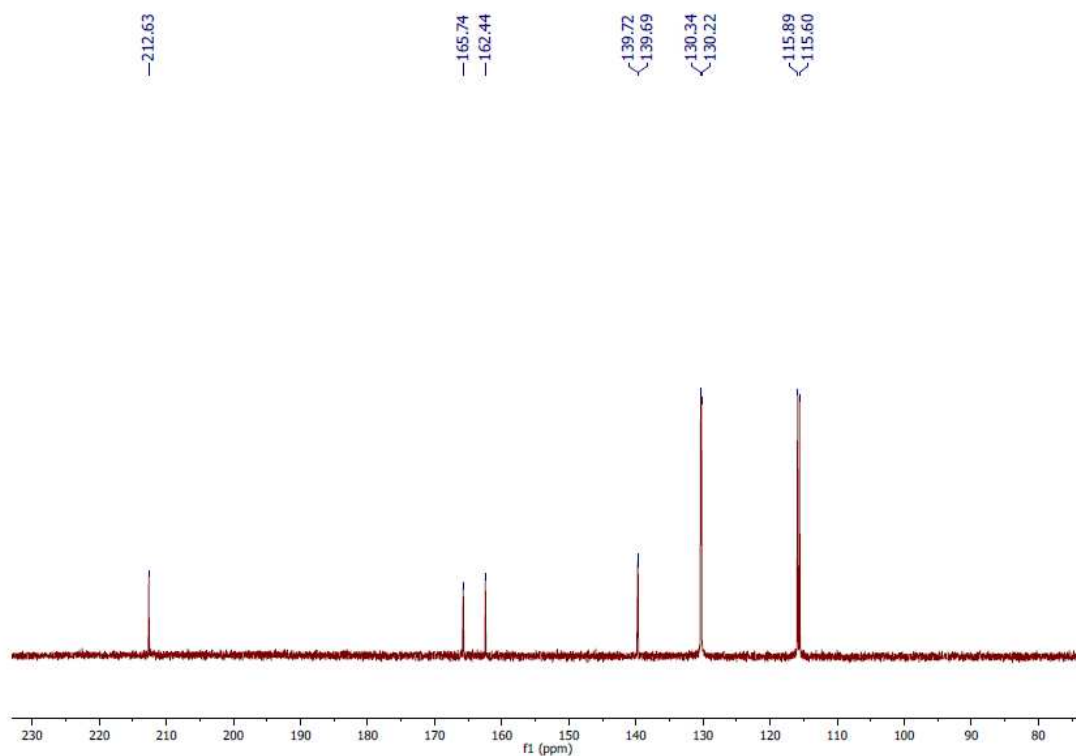


Espectro de RMN ^1H em DMSO-D6

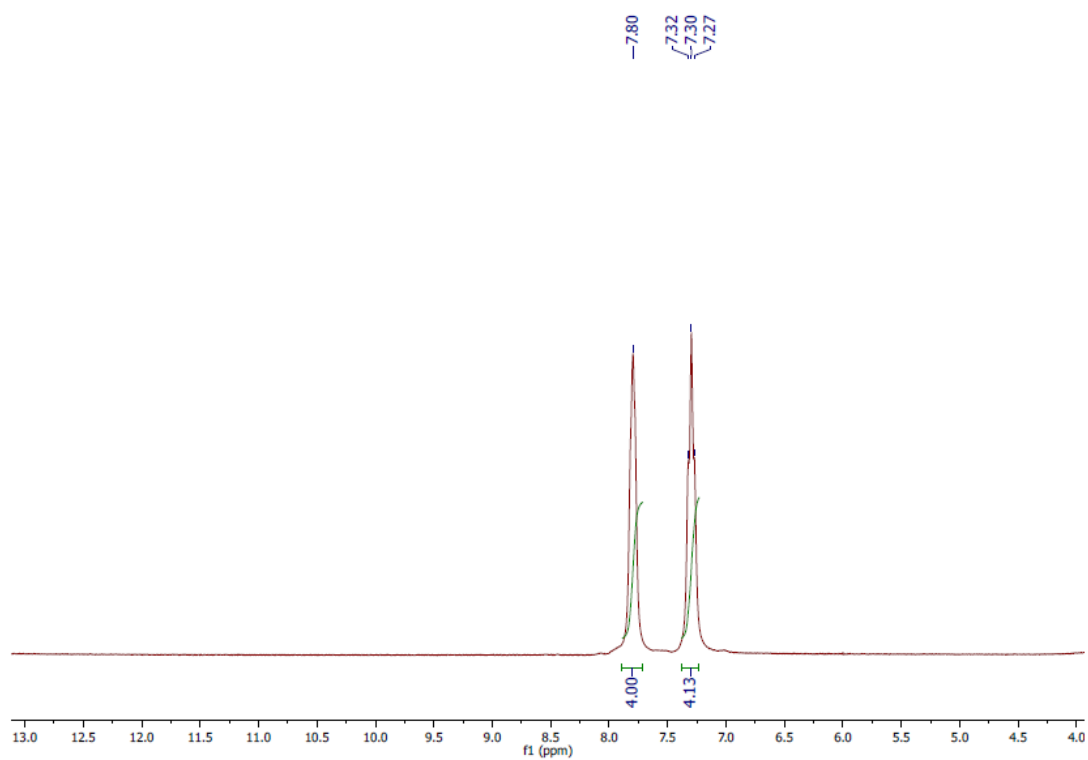
Bis(N-4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)platinato(II) de potássio



Espectro Vibracional por ATR



Espectro de RMN ^{13}C em DMSO-D6



Espectro de RMN ^1H em DMSO- D_6



Research paper

Syntheses and characterization of novel heteroleptic nickel complexes with dithiocarbamates and trithiocarbamates

Rodrigo A. Castro^a, Marcelo R.L. Oliveira^{a,*}, Jan Janczak^b, Mayura M.M. Rubinger^a^a Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG CEP 36570-900, Brazil^b Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Science, P.O. Box 1410, 50-950 Wrocław, Poland

ARTICLE INFO

Article history:

Received 2 January 2017

Received in revised form 7 March 2017

Accepted 13 March 2017

Available online 22 March 2017

Keywords:

Dithiocarbamates

Trithiocarbamates

Zinc complexes

Nickel complexes

ABSTRACT

The potassium *N*-*R*-sulfonyldithiocarbamates, $K_2(RSO_2N=CS_2)_2$ [$R = CH_3$ (**1a**), CH_3CH_2 (**1b**), C_6H_5 (**1c**), $2-CH_3C_6H_4$ (**1d**) and $4-CH_3C_6H_4$ (**1e**)], reacted with nickel sulfate or zinc acetate to yield complex anions which were isolated as their tetraphenylphosphonium salts with the formulae $(PPh_4)_2[M(RSO_2N=CS_2)_2]$, where $M = Ni$ (**2a–2e**) and $M = Zn$ (**3a–3e**). The compounds **3a–3e** readily react with sulfur in dimethylformamide producing bis(trithiocarbamato)-zinc complexes (**4a–4e**) with the formula $(PPh_4)_2[Zn(RSO_2N=CS_2)_2]$. Mixed nickel complexes (**5a–5e**), $(PPh_4)_2[Ni(RSO_2N=CS_2)(RSO_2N=CS_2)]$, were obtained from the zinc compounds **4a–4e** by reaction with nickel sulfate in dimethylsulfoxide. The complexes **5a–5e** are the first examples of *N*-*R*-sulfonyldithiocarbamate and *N*-*R*-sulfonyltrithiocarbamate heteroleptic nickel complexes. The structures of **5a** and **5e** were determined by X-ray crystallography. Both compounds crystallize in the centrosymmetric space group of the triclinic system. The Ni^{2+} cation is *S,S*-chelated by one dithio- and one trithiocarbamate ligands, forming distorted square-planar configurations. The square planar geometry around the nickel atom was confirmed for compounds **5a–5e** by electronic, vibrational and nuclear magnetic resonance spectroscopies. High-resolution mass spectrometry and elemental analyses confirmed the molecular formulae.

© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The first metal(II) complexes with *N*-*R*-sulfonyldithiocarbamates, $(PPh_4)_2[Ni(RSO_2N=CS_2)_2]$ ($R = C_6H_5$ and $4-ClC_6H_4$), were reported in 1989 [1]. Since then, other metal complexes, including Zn(II), with *N*-*R*-sulfonyldithiocarbamates have been described [2]. Tetraphenylphosphonium salts of bis(*N*-*R*-sulfonyldithiocarbamato)zincate(II) dianionic complexes and their nickel analogues were shown to be good accelerators for the vulcanization of the natural rubber, the zinc(II) complexes being more active than the nickel(II) complexes [3,4].

Trithiocarbamato-zinc(II) complexes are inferred to be important intermediates when dithiocarbamates are used in the rubber vulcanization. It has been suggested that they are formed when the zinc complex incorporate extra sulfur atoms from the vulcanization mixture into the dithiocarbamate ring [5,6]. Although examples of such species have not yet been reported, the analogous bis(*N*-*R*-sulfonyltrithiocarbamato)zincate(II) complexes have been prepared by the reaction of the corresponding bis(*N*-sul-

fonyldithiocarbamato)zincate(II) with sulfur, being isolated as tetraphenylphosphonium or tetrabutylammonium salts [7].

In view to obtain sulfur rich nickel analogues, we attempted to prepare bis(*N*-*R*-sulfonyltrithiocarbamato)nickelate(II) complexes by two different routes: the direct reaction of the parent nickel *N*-*R*-sulfonyldithiocarbamates with sulfur and the metathetical reaction between zinc *N*-*R*-sulfonyltrithiocarbamates and nickel(II) cations. In both cases, heteroleptic nickel complexes with one *N*-*R*-sulfonyldithiocarbamate and one *N*-*R*-sulfonyltrithiocarbamate ligands were obtained instead of the bis(*N*-*R*-sulfonyltrithiocarbamato)-nickel complexes.

Thus, here we describe the synthesis of five heteroleptic nickel(II) complexes with the general formulae $(PPh_4)_2[Ni(RSO_2N=CS_2)(RSO_2N=CS_2)]$, where $R = CH_3$ (**5a**), CH_3CH_2 (**5b**), C_6H_5 (**5c**), $2-CH_3C_6H_4$ (**5d**) and $4-CH_3C_6H_4$ (**5e**). The novel compounds were characterized by electronic, vibrational and nuclear magnetic resonance spectroscopies, high-resolution mass spectrometry, and by elemental analyses. The structures of two of these complexes (**5a** and **5e**) were determined by X-ray diffraction.

* Corresponding author.

E-mail address: marcelor@ufv.br (M.R.L. Oliveira).<http://dx.doi.org/10.1016/j.ica.2017.03.028>

0020-1693/© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

2. Experimental

2.1. Materials and methods

Sulfur, potassium hydroxide, concentrated ammonia solution, carbon disulfide and the solvents dimethylformamide (DMF), dimethyl sulfoxide (DMSO), ethanol, diethyl ether, ethyl acetate and methanol were purchased from Vetec and were used as supplied. DMSO-D6 was purchased from the Cambridge Isotope Laboratories. Benzenesulfonamide, methanesulfonamide, 4-methylbenzenesulfonamide, 2-methylbenzenesulfonamide, ethanesulfonyl chloride, tetraphenylphosphonium chloride, zinc acetate dihydrate, and nickel sulfate hexahydrate were purchased from Aldrich. The ethanesulfonamide was prepared from ethanesulfonyl chloride in reaction with a concentrated ammonia solution, according to the methodology applied for the syntheses of sulfonamides [8]. The potassium *N*-R-sulfonyldithiocarbimato dihydrate were prepared from the parent sulfonamides in reaction with carbon disulfide and potassium hydroxide in DMF, according to the methodology described in the literature [9]. The UV-Vis spectra were recorded with a Varian Cary 50 spectrometer in acetonitrile. The IR spectra were recorded with a Perkin-Elmer 1000 FT-IR spectrophotometer using CsI pellets. The NMR spectra were recorded with a Varian-300 spectrophotometer in DMSO- d_6 with TMS as internal standard. High resolution mass spectra (HRMS) were recorded on a Shimadzu LCMS-IT-TOF mass spectrometer. Analyses for C, H, N and S were obtained from a Perkin-Elmer 2400 CHN elemental analyzer. Nickel was analyzed by atomic absorption with a Hitachi Z-8200 Atomic Absorption Spectrophotometer. Uncorrected melting points were measured with a Microquímica MQAPF-302 melting point apparatus.

2.2. Syntheses

The compounds were prepared as shown in Scheme 1. The spectra (NMR and IR) of all the new compounds present the expected signals of the tetraphenylphosphonium cation. Thus, these signals were omitted from the NMR data listed below.

2.2.1. Bis(*N*-R-sulfonyldithiocarbimato)nickelate(II) complexes (2a–2e) and bis(*N*-R-sulfonyldithiocarbimato)zincate(II) complexes (3a–3e)

The compounds **2a**, **2b**, **3a–3c** and **3e** were prepared as described in the literature [2–4], and the new compounds **2c–2e** and **3d** were synthesized using the same methodology. Nickel(II) sulfate hexahydrate or zinc(II) acetate dihydrate (7.5 mmol) and tetraphenylphosphonium chloride (15.0 mmol) were added to a solution of the appropriate potassium *N*-R-sulfonyldithiocarbimato (15.0 mmol) in 1:1 methanol:water (50 mL). The mixture was stirred at room temperature for two hours and the green solid (Ni-complexes) or white solid (Zn-complexes) obtained was filtered, washed with distilled water and dried under reduced pressure for one day, yielding $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{M}(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$ (M = Ni or Zn) (ca. 90%, based on nickel(II)/zinc(II) salts). The data obtained for compound **2a**, **2b**, **3a–3c** and **3e** are in accordance with the literature [2–4] and the new compounds **2c–2e** and **3d** data are as follows.

Tetraphenylphosphonium bis(*N*-phenylsulfonyldithiocarbimato)nickelate(II) (2c)

Anal. Calcd. for $\text{C}_{62}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_6\text{Ni}$: C, 62.05; H, 4.20; N, 2.33; S, 16.03. Found: C, 61.27; H, 4.12; N, 2.37; S, 16.03%. Mp (°C): 212.1–213.4. IR (selected bands) (cm^{-1}): 1439, 1386, 1372, 1280, 1141, 1108, 1083, 946, 389. ^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) (δ): 7.95–7.44 (m, aromatic hydrogens), ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO- d_6) (δ): 210.48 (CN), 143.99 (C1), 131.87 (C4), 128.77 (C3, C5), 127.54

(C2, C6). HRMS (ESI) m/z : Found (Calc. for $[\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{NiO}_4\text{S}_6]^{2-}/2$) 259.9137 (259.9159).

Tetraphenylphosphonium bis(*N*-2-methylphenylsulfonyldithiocarbimato)nickelate(II) (2d)

Anal. Calcd. for $\text{C}_{64}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_6\text{Ni}$: C, 62.59; H, 4.43; N, 2.28; S, 15.66. Found: C, 63.12; H, 4.42; N, 2.28; S, 15.44%. Mp (°C): 197.8–198.8. IR (selected bands) (cm^{-1}): 1437, 1389, 1379, 1280, 1147, 1124, 1108, 943, 392. ^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) (δ): 7.38–7.17 (m, 8H), 2.45 (s, 6H). ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO- d_6) (δ): 209.65 (CN), 142.68 (C1), 137.10 (C2), 131.98 (C3), 131.83 (C4), 129.04 (C5), 125.75 (C6), 20.77 (C7). HRMS (ESI) m/z : Found (Calc. for $[\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{NiO}_4\text{S}_6]^{2-}/2$) 273.9364 (273.9315).

Tetraphenylphosphonium bis(*N*-4-methylphenylsulfonyldithiocarbimato)nickelate(II) (2e)

Anal. Calcd. for $\text{C}_{64}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_6\text{Ni}$: C, 62.59; H, 4.43; N, 2.28; S, 15.66. Found: C, 62.56; H, 4.48; N, 2.27; S, 15.36%. Mp (°C): 200.7–201.4. IR (selected bands) (cm^{-1}): 1437, 1399, 1389, 1278, 1140, 1110, 1082, 940, 382. ^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) (δ): 7.58–7.23 (m, 8H), 2.31 (s, 6H). ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO- d_6) (δ): 210.06 (CN), 141.83 (C1), 141.16 (C4), 129.20 (C3, C5), 127.68 (C2, C6), 21.66 (C7). HRMS (ESI) m/z : Found (Calc. for $[\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{NiO}_4\text{S}_6]^{2-}/2$) 273.9366 (273.9315).

Tetraphenylphosphonium bis(*N*-2-methylphenylsulfonyldithiocarbimato)zincate(II) (3d)

Anal. Calcd. for $\text{C}_{64}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_6\text{Zn}$: C, 62.25; H, 4.41; N, 2.27; S, 15.58. Found: C, 63.20; H, 4.36; N, 2.33; S, 15.53%. Mp (°C): 175.9–176.2. IR (selected bands) (cm^{-1}): 1437, 1362, 1282, 1149, 1127, 1107, 943, 341, 322. ^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) (δ): 7.35–7.17 (m, 8H), 2.46 (s, 6H). ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO- d_6) (δ): 206.05 (CN), 142.07 (C1), 137.10 (C2), 131.99 (C3), 131.68 (C4), 129.48 (C5); 125.59 (C6), 20.85 (C7). HRMS (ESI) m/z : Found (Calc. for $[\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{ZnO}_4\text{S}_6]^{2-}/2$) 276.9270 (276.9284).

2.2.2. Bis(*N*-R-sulfonyltrithiocarbimato)zincate(II) complexes (4a–4e)

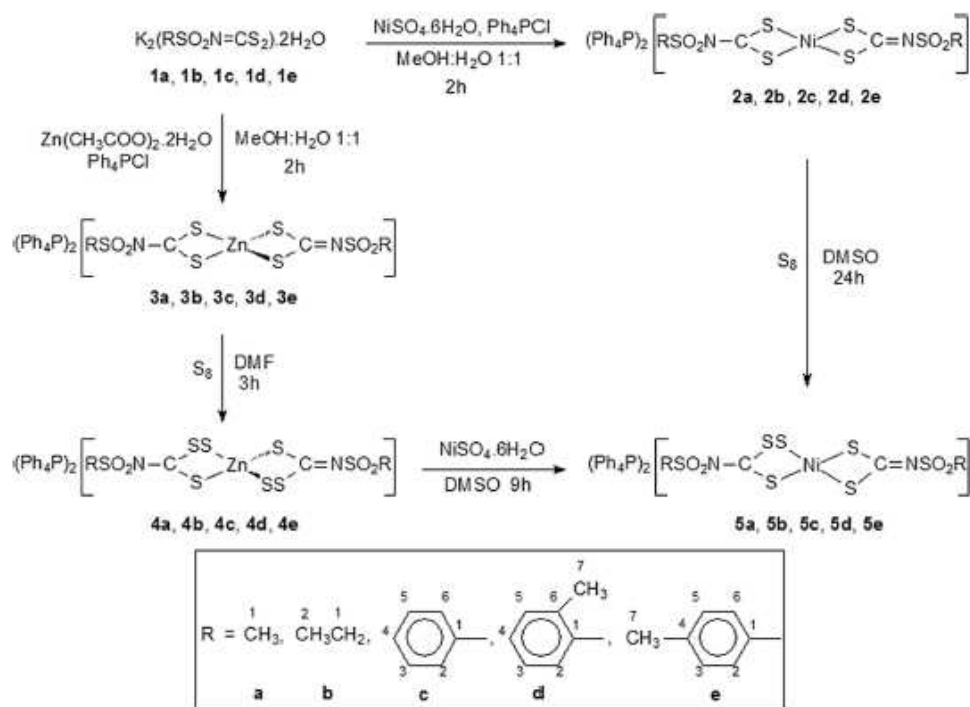
The compounds **4a–4e** were synthesized using a variation of the methodology reported for the synthesis of **4a** and **4e** [7]. The appropriate tetraphenylphosphonium bis(*N*-R-sulfonyldithiocarbimato)zincate(II) (**3a–3e**, 10 mmol) was dissolved in DMF (45 mL). Sulfur (2.75 mmol) was added to the solution. The reaction mixture was stirred for 3 h and filtered. Water (80 mL) was added to the filtrate and the yellow solid thus obtained was filtered, washed with water, ethanol and diethyl ether, and dried under reduced pressure for one day, yielding $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Zn}(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$ (ca. 90% based on the $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Zn}(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$). The data obtained for compound **4a** and **4e** are in accordance with the literature [7] and the new compounds **4b–4d** data are as follows.

Tetraphenylphosphonium bis(*N*-ethylsulfonyltrithiocarbimato)zincate(II) (4b)

Anal. Calcd. for $\text{C}_{54}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_6\text{Zn}$: C, 55.21; H, 4.29; N, 2.38; S, 21.83. Found: C, 55.26; H, 4.23; N, 2.29; S, 21.23%. Mp (°C): 77.1–78.3. IR (selected bands) (cm^{-1}): 1439, 1388, 1316, 1290, 1267, 1189, 986, 934, 331, 280. ^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) (δ): 3.40 (s, 4H); 1.09 (s, 6H). ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO- d_6) (δ): 206.10 (CN), 65.61 (C1), 15.87 (C2). HRMS (ESI) m/z : Found (Calc. for $[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_6\text{Zn}]^{2-}/2$) 246.8896 (246.8848).

Tetraphenylphosphonium bis(*N*-phenylsulfonyltrithiocarbimato)zincate(II) (4c)

Anal. Calcd. for $\text{C}_{62}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_6\text{Zn}$: C, 58.59; H, 3.97; N, 2.20; S, 20.18. Found: C, 58.57; H, 3.95; N, 2.19; S, 19.65%. Mp (°C): 76.4–77.3. IR (selected bands) (cm^{-1}): 1440, 1373, 1309, 1285, 1145, 1109, 1085, 985, 940, 338, 319. ^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6)



Scheme 1. Syntheses and numbering for the NMR assignments.

(δ): 7.57–7.36 (m, 10H). ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO- D_6) (δ): 207.96 (CN), 142 (C1) 132.12 (C4), 128.92 (C3, C5); 128.00 (C2, C6). HRMS (ESI) m/z : Found (Calc. for $[\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2\text{Zn}]^{2-}/2$) 294.8822 (294.8848).

Tetraphenylphosphonium bis(N-2-methylphenylsulfonyltrithiocarbimate) zincate(II) (4d)

Anal. Calcd. for $\text{C}_{64}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_7\text{Zn}$: C, 59.18; H, 4.19; N, 2.16; S, 19.75. Found: C, 60.55; H, 4.17; N, 2.18; S, 19.41%. Mp ($^\circ\text{C}$): 85.7–86.9. IR (selected bands) (cm^{-1}): 1439, 1373, 1282, 1147, 1125, 1109, 938, 325. ^1H NMR (300 MHz, DMSO- D_6) (δ): 7.36–7.22 (m, 8H), 2.42 (s, 5H). ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO- D_6) (δ): 207.41 (CN), 141.47 (C1), 137.07 (C2), 132.17 (C3), 132.09 (C4), 129.87 (C5), 125.90 (C6), 20.78 (C7). HRMS (ESI) m/z : Found (Calc. for $[\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2\text{Zn}]^{2-}/2$) 308.9027 (308.9005).

2.2.3. *(N-R-sulfonyldithiocarbimate)(N-R-sulfonyltrithiocarbimate) nickelate(II) complexes (5a–5e)*

The novel sulfur rich nickel(II) compounds **5a–5e** were first obtained using the same methodology described above for the preparation of the bis(*N-R-sulfonyltrithiocarbimate*) zinc(II) by the direct reaction of **2a–2e** with sulfur, in DMF. Nevertheless, the reactions required longer times (24 h), and in some cases (**5a**, **5c**, **5d**), small amounts of the starting materials were still observed in the ^{13}C NMR spectra of the products.

The compounds **5a–5e** were prepared and isolated in high purity, using the following methodology: The appropriate tetraphenylphosphonium bis(*N-R-sulfonyltrithiocarbimate*)zincate(II) (**4a–4e**) (10 mmol) was dissolved in DMSO (30 mL). Nickel

sulfate hexahydrate (11.5 mmol) was added to the solution. The reaction mixture was stirred for 9 h at room temperature and filtered producing a small amount of a yellowish solid. Water (60 mL) was added to the filtrate. The greenish yellow solid formed was filtered, washed with distilled water, ethanol and diethyl ether and dried under reduced pressure for one day, yielding $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Ni}(\text{R-SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)(\text{R-SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)]$ (ca 90% based on the $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Zn}(\text{N-R-SO}_2\text{N}=\text{CS}_3)_2]$). Suitable crystals for X-ray structure analyses were obtained after slow evaporation of the solutions of the compounds **5a** and **5e** ($\text{R} = \text{CH}_3$ and 4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$, respectively) in methanol/water 4:1.

Tetraphenylphosphonium (N-methylsulfonyldithiocarbimate) (N-methylsulfonyltrithiocarbimate)nickelate(II) (5a)

Calcd. for $\text{C}_{57}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_7\text{Ni}$: C, 56.37; H, 4.18; N, 2.53; S, 20.25; Ni, 5.30. Found: C, 56.22; H, 4.15; N, 2.52; S, 20.24; Ni, 4.99%. Mp ($^\circ\text{C}$): 186.9–188.8. UV-Vis [λ (nm), ϵ ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$): 197 (211236), 229 (83804), 325 (31711), 387 (7759), 601 (73). IR (selected bands) (cm^{-1}): 1437, 1424, 1382, 1357, 1310, 1288, 1259, 1126, 1108, 950 (broad), 384. ^1H NMR (300 MHz, DMSO- D_6) (δ): 2.81–2.78 (m, 6H). ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO- D_6) (δ): 216.85 and 205.19 (CN), 41.20 (C1). HRMS (ESI) m/z : Found (Calc. for $[\text{C}_4\text{H}_6\text{NiN}_2\text{O}_4\text{S}_7]^{2-}/2$): 213.8906 (213.8863).

Tetraphenylphosphonium (N-ethylsulfonyldithiocarbimate) (N-ethylsulfonyltrithiocarbimate)nickelate(II) (5b)

Calcd. for $\text{C}_{64}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_7\text{Ni}$: C, 57.09; H, 4.44; N, 2.47; S, 19.75; Ni, 5.17. Found: C, 56.32; H, 4.27; N, 2.44; S, 19.62; Ni, 5.18%. Mp ($^\circ\text{C}$): 181.6–182.9. UV-Vis [λ (nm), ϵ ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$): 197

(212623), 228 (85136), 326 (32448), 387 (8067), 602 (73). IR (selected bands) (cm^{-1}): 1436 (broad), 1373 (broad), 1290, 1265, 1109, 944 (broad), 387. ^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) (δ): 2.92 (s, 4H); 1.07 (s, 6H). ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO- d_6) (δ): 216.59 and 204.88 (CN), 47.32 and 46.26 (C1), 8.94 and 8.82 (C2). HRMS (ESI) m/z : Found (Calc. for $[\text{C}_{64}\text{H}_{50}\text{NiN}_2\text{O}_4\text{S}_7]^{2-}/2$): 227.9075 (227.9020).

Tetraphenylphosphonium (*N*-phenylsulfonyldithiocarbamate)
(*N*-phenylsulfonyltrithiocarbamate)nickelate(II) (5c)

Anal Calcd. for $\text{C}_{62}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_7\text{Ni}$: C, 60.44; H, 4.09; N, 2.27; S, 18.21; Ni, 4.76; Found: C, 60.48; H, 4.02; N, 2.16; S, 18.53; Ni, 4.66%. Mp ($^{\circ}\text{C}$): 199.8–200.3. UV–Vis [λ (nm), ϵ ($\text{L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$)]: 199 (199413), 225 (83593), 328 (31558), 399 (9058), 598 (91). IR (selected bands) (cm^{-1}): 1440 (broad), 1364 (broad), 1294, 1283, 1141, 1110, 1084, 945, 923, 386, 315. ^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) (δ): 7.95–7.47 (m, 10H). ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO- d_6) (δ): 217.39 and 206.75 (CN), 143.75 and 143.08 (C1), 132.09 and 131.92 (C4), 128.96 (C3, C5), 127.43 and 127.40 (C2, C6). HRMS (ESI) m/z : Found (Calc. for $[\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{NiN}_2\text{O}_4\text{S}_7]^{2-}/2$): 275.9072 (275.9020).

Tetraphenylphosphonium (*N*-2-methylphenylsulfonyldithiocarbamate)
(*N*-2-methylphenylsulfonyltrithiocarbamate)nickelate(II) (5d)

Anal Calcd. for $\text{C}_{64}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_7\text{Ni}$: C, 61.00; H, 4.32; N, 2.22; S, 17.81; Ni, 4.66. Found: C, 60.69; H, 4.33; N, 2.14; S, 17.35; Ni, 4.59%. Mp ($^{\circ}\text{C}$): 171.2–172.3. UV–Vis [λ (nm), ϵ ($\text{L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$)]: 197 (228962), 227 (82560), 328 (31428), 398 (8718), 599 (84). IR (selected bands) (cm^{-1}): 1437, 1417, 1370, 1280, 1146, 1122, 1109, 942 (broad), 387, 304. ^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) (δ): 7.35–7.23 (m, 8H); 2.06 (s, 6H). ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO- d_6) (δ): 217.45 and 206.81 (CN); 143.19 and 142.07 (C1), 137.96 (C2), 133.11 and 132.94 (C3), 132.90 and 132.76 (C4), 130.07 and 129.69 (C5), 126.75 and 126.61 (C6), 21.53 (C7). HRMS (ESI) m/z : Found (Calc. for $[\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{NiN}_2\text{O}_4\text{S}_7]^{2-}/2$): 289.9224 (289.9176).

Tetraphenylphosphonium (*N*-4-methylphenylsulfonyldithiocarbamate)
(*N*-4-methylphenylsulfonyltrithiocarbamate)nickelate(II) (5e)

Anal Calcd. for $\text{C}_{64}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_7\text{Ni}$: C, 61.00; H, 4.32; N, 2.22; S, 17.81; Ni, 4.66. Found: C, 60.52; H, 4.57; N, 2.23; S, 17.32; Ni, 4.61%. Mp ($^{\circ}\text{C}$): 196.4–197.8. UV–Vis [λ (nm), ϵ ($\text{L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$)]: 197 (237359), 224 (100900), 328 (36383), 399 (10839), 595 (90). IR (selected bands) (cm^{-1}): 1437, 1413, 1355, 1343, 1281, 1143, 1109, 1083, 953 (broad), 382, 310. ^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) (δ): 7.58–7.23 (m, 8H), 2.30 (s, 6H). ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO- d_6) (δ): 216.86 and 206.10 (CN), 146.83 and 146.66 (C1), 145.58 and 144.91 (C4), 134.12 and 132.28 (C3, C5), 123.69 and 123.51 (C3, C6), 26.41 (C7). HRMS (ESI) m/z : Found (Calc. for $[\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{NiN}_2\text{O}_4\text{S}_7]^{2-}/2$): 289.9211 (289.9176).

2.3. X-ray diffraction experiments

Suitable dark-yellow single crystals of **5a** and **5e** were used for data collection on a four-circle κ -geometry KUMA KM4 diffractometer equipped with two-dimensional area CCD detector. The graphite monochromatized Mo-K α radiation ($\lambda = 0.71073$ Å) and the ω -scan technique ($\Delta\omega = 1^{\circ}$) were used for data collection. The 960 images for six different runs covering over 99% of the Ewald sphere were performed. One image was used as a standard after every 40 images for monitoring the crystal's stability as well as for monitoring the data collection, and no correction for intensity variation was necessary. Data collection and reduction along with absorption correction were performed using CrysAlis software package [10]. The structures were solved by direct methods using SHELXS-97 giving positions of almost all non-hydrogen atoms. The remaining atoms were located from subsequent

difference Fourier syntheses. The structures were refined using SHELXL-97 [11] with the anisotropic thermal displacement parameters. Hydrogen atoms of the aromatic ring and methyl groups were located from the difference Fourier maps, but in the final refinement, the positions of all hydrogen atoms were constrained. Details of the data collection parameters, crystallographic data and final agreement parameters are collected in Table 1. Selected geometrical parameters are listed in Table 2. The figures were prepared using the Diamond 3.0 program [12]. The crystal densities were measured using the standard floatation methods in a mixture of dichloromethane-chloroform.

3. Results and discussion

The bis(*N*-*R*-sulfonyldithiocarbamate)nickelate(II) complexes (**2c–2e**) and the bis(*N*-2-methylphenylsulfonyldithiocarbamate)zincate(II) complex (**3d**) were not yet described in the literature. These compounds were synthesized according to the methodology described for the preparation of the analogues **2a–2b**, **3a–3c** and **3e** [2–4]. The bis(*N*-*R*-sulfonyltrithiocarbamate)zincate(II) complexes (**4a–4e**) were synthesized by the reaction of **3a–3e** with sulfur in DMF, and the compounds **4b–4d** are also unpublished. All these complexes were isolated as tetraphenylphosphonium salts. These reactions are summarized in Scheme 1. The compounds **2a–2e** are green, **3a–3e** are white, and **4a–4e** are yellow solids. The properties of the new compounds **2c–2e**, **3d** and **4b–4d** are similar to those reported for the previously published analogues **2a** and **2b** [2], **3a–3c** and **3e** [3,4], **4a** and **4e** [7], respectively.

The reaction of the anionic complexes bis(*N*-*R*-sulfonyldithiocarbamate)zincate(II) (**3a–3e**) with sulfur is fast at room temperature (up to 3 h), forming the sulfur rich anionic complexes bis(*N*-*R*-sulfonyltrithiocarbamate)zincate(II) (**4a–4e**) in high yields (ca 90%). The attempt to prepare the analogous bis(*N*-*R*-sulfonyltrithiocarbamate)nickelate(II) complexes by the reactions of **2a–2e** with sulfur produced instead the heteroleptic complexes **5a–5e**. The reactions were very slow and, in most cases (**5a**, **5c** and **5d**), the isolated products were contaminated with small amounts of the parent bis(*N*-*R*-sulfonyldithiocarbamate)nickelate(II) (**2a**, **2c** and **2d**) even after 24 h of reaction, as shown by ^{13}C NMR.

Table 1
Crystallographic data and structure refinement parameters.

Compound	5a	5e
Formula	$\text{C}_{62}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_7\text{Ni}$	$\text{C}_{64}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_7\text{Ni}$
Molecular weight	1107.98	1260.16
Temperature [K]	295(2)	295(2)
Crystal system	triclinic	triclinic
Space group	$P\bar{1}$ (No. 2)	$P\bar{1}$ (No. 2)
<i>a</i> (Å)	10.105(4)	15.059(16)
<i>b</i> (Å)	13.422(5)	15.564(37)
<i>c</i> (Å)	20.158(17)	15.762(77)
α ($^{\circ}$)	107.71(03)	101.030(4)
β ($^{\circ}$)	90.675(3)	101.928(4)
γ ($^{\circ}$)	92.492(3)	117.504(4)
<i>V</i> (Å 3)	2601.32(17)	3026.1(2)
<i>Z</i>	2	2
D_{calc} [g cm^{-3}]	1.415	1.383
D_{obs} [g cm^{-3}]	1.41	1.38
μ (mm^{-1})	0.762	0.664
Crystal size (mm^3)	$0.32 \times 0.26 \times 0.20$	$0.32 \times 0.27 \times 0.21$
Total/unique/observed Refls.	36399/12516/6680	38059/12506/6570
R_{int}	0.067	0.064
R [$\sum F_o - F_c /\sum F_o $]	0.066	0.078
wR [$\sum (w F_o - F_c ^2)/\sum (w F_o ^2)$]	0.164	0.180
<i>S</i>	1.01	1.01
$\Delta\rho_{\text{max}}$, $\Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å^{-3})	+0.99, −0.64	+0.65, −0.41

^a $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0572P)^2 + 2.9423P]$ for **5a** and $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0572P)^2 + 2.0560P]$ for **5e**, where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$.

Table 2
Selected geometrical parameters (Å °).

Compound	5a	5e
Ni–S1	2.1356(15)	2.0814(18)
Ni–S3	2.1353(14)	2.1294(13)
Ni–S11	2.2264(15)	2.3050(17)
Ni–S12	2.1758(14)	2.1842(18)
S1–S2	2.030(2)	1.996(2)
S2–C1	1.733(5)	1.750(5)
S3–C1	1.690(5)	1.683(5)
N1–C1	1.344(6)	1.341(5)
N1–S4	1.604(5)	1.621(4)
S4–O1	1.427(4)	1.441(3)
S4–O2	1.418(4)	1.437(3)
S11–C3	1.708(5)	–
S11–C11	–	1.698(6)
S12–C3	1.738(4)	–
S12–C11	–	1.758(5)
N2–C3	1.285(5)	–
N11–C11	–	1.293(6)
N2–S13	1.613(4)	–
N11–S13	–	1.589(4)
S13–O11	1.433(3)	1.425(3)
S13–O12	1.413(3)	1.432(3)
S1–Ni–S3	98.01(5)	101.48(6)
S11–Ni–S12	78.07(5)	75.51(6)
S1–Ni–S11	91.39(5)	91.59(6)
S3–Ni–S12	92.65(5)	91.55(6)
S1–Ni–S12	168.34(5)	165.72(6)
S3–Ni–S11	170.54(6)	166.92(6)
C1–S2–S1	106.59(17)	108.29(17)

The literature reports that bis(trithiolate)nickel(II) complexes have been prepared by the metathetic reaction of nickel(II) salts with bis(trithiolate)zinc(II) complexes [13,14]. Thus, attempting to prepare the bis(*N*-R-sulfonyltrithiocarbimate)nickelate(II) complexes, we added nickel sulfate to solutions of the bis(*N*-R-sulfonyltrithiocarbimate)zincate(II) complexes **4a–4e**. Again, the heteroleptic compounds (**5a–5e**) were obtained instead (Scheme 1). The reaction was complete in up to 9 h at room temperature. The infrared spectrum of the yellowish solid separated by filtration during the experimental workup showed bands at 239 and 465 cm⁻¹, which can be assigned to vibrations of elemental sulfur. The NMR spectra of compounds **5a–5e** obtained through this methodology showed no secondary products or starting materials signals.

The compounds **5a–5e** are the first examples of complexes containing at the same time one *N*-R-sulfonyldithiocarbimate and one *N*-R-sulfonyltrithiocarbimate ligands. They are greenish-yellow solids insoluble in water and are very stable at room temperature. They are soluble in polar organic solvents such as DMF, DMSO, ethanol, methanol, dichloromethane and chloroform.

The electronic spectra of the **5a–5e** complexes showed five bands. The absorptions at 196–328 nm were assigned to the internal transitions of the ligands. Additional absorptions near 390 and 590 nm were assigned to MLCT and d–d transitions in typical ranges for nickel square planar complexes [15].

In general two bands are observed in the range of 1400–1370 cm⁻¹ in the IR spectra of the tetraphenylphosphonium salts of bis(*N*-R-sulfonyldithiocarbimate)nickelate(II) complexes **2a**, **2b** [2] and **2c–2e** (this work). This region can be assigned to the stretching of the CN bonds of the NCS₂ groups and to the vibrations of the tetraphenylphosphonium cation [2]. A more complex feature was observed in the spectra of the heteroleptic complexes **5a–5e**, with the broadening of bands and/or additional bands in this region. For example, the spectrum of **2e** presents three bands at 1437, 1399 and 1389 cm⁻¹, while the spectrum of compound **5e** presents four bands at 1437, 1413, 1355 and 1343 cm⁻¹. A similar effect is observed in the νCS₂ region, particularly the broadening of

the bands. Further, the spectra of the compounds **5a–5e** show a variable number of bands in the 400–300 cm⁻¹ range that could be assigned to the νNiS. Thus the infrared spectra were consistent with the formation of new nickel(II) complexes **5a–5e** from the bis(*N*-R-sulfonyltrithiocarbimate)zinc(II) complexes **4a–4e**.

The integration curves on the ¹H NMR spectra of **5a–5e** were consistent with a 2:1 proportion between the tetraphenylphosphonium cation and the complex anions. The hydrogen atoms of the methyl groups in the spectrum of **5a** appeared as two partially overlapped signals at δ 2.81 and 2.78 (Fig. 1), indicating two different chemical environments in the complex anion. Accordingly, the hydrogen atoms of the ethyl groups in the spectrum of **5b** appeared as broad signals. Further, the different environments of the RSO₂ groups within the dithio- and trithiocarbimate ligands were clearly observed in the ¹³C NMR spectra of the compounds **5a–5e**, where almost all the signals are duplicated as exemplified in Fig. 2.

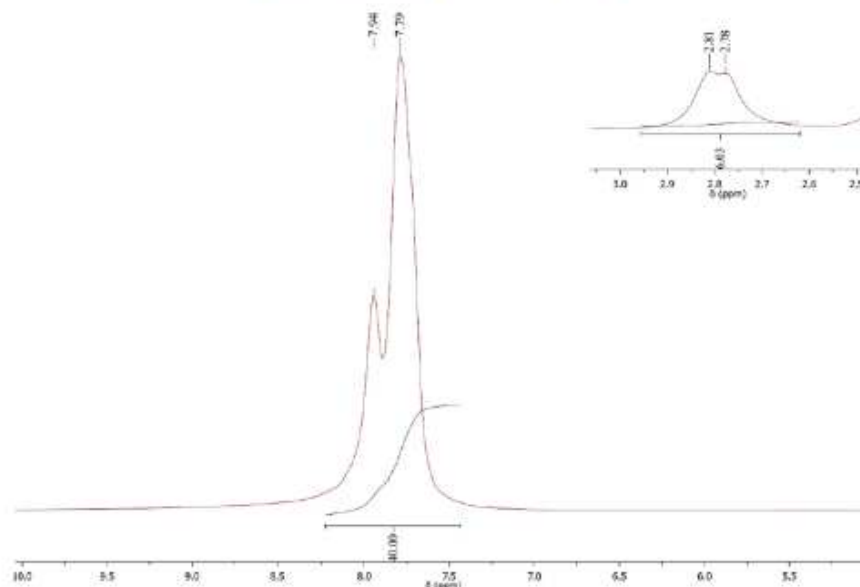
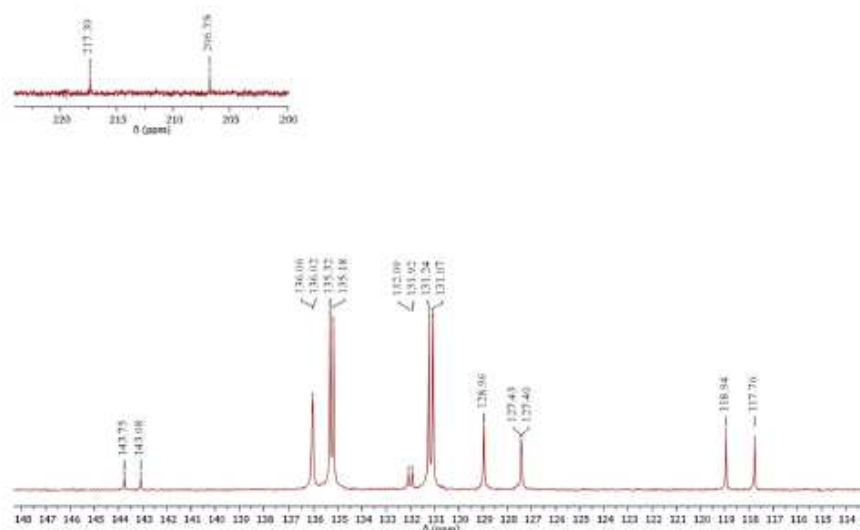
The signals at around δ 205 and δ 217 in the ¹³C NMR spectra of the compounds **5a–5e** were assigned to the carbon atoms of the CN groups of the dithio- and trithiocarbimate ligands, respectively. These assignments and the formation of heteroleptic nickel(II) complexes were confirmed by X-ray diffraction studies on compounds **5a** and **5e**.

The molecular structures of **5a** and **5e** were determined by X-ray diffraction and are shown in Fig. 3. Both compounds crystallise in the centrosymmetric space group of the triclinic system with two molecules in the unit cell. The data confirmed that the Ni²⁺ cation is S,S-chelated by one dithio- and one trithiocarbimate ligands: *N*-methylsulfonyldithiocarbimate and *N*-methylsulfonyltrithiocarbimate ligands in **5a** and *N*-4-methylphenylsulfonyldithiocarbimate and *N*-4-methylphenylsulfonyltrithiocarbimate ligands in **5e**, forming distorted square-planar configurations.

The Ni–S bonds in both compounds linking the metal to the trithiocarbimate ligands are slightly shorter (Table 2) than those linking the dithiocarbimate ligands. Due to the chelating effect, the S–Ni–S angles containing the sulfur atoms (S11 and S12) of the dithiocarbimate ligands are significantly smaller than those containing the sulfur atoms (S1 and S3) of the trithiocarbimate ligands, whereas the S1–Ni–S11 and S3–Ni–S12 angles containing the sulfur atoms of both dithio- and trithiocarbimate ligands do not significantly differ from 90°.

The C–S, C–N and N–S bond lengths do not differ significantly from the complex **5a** to the complex **5e** (Table 2). The C–S bond lengths in the dithiocarbimate and trithiocarbimate ligands are shorter than the typical C–S single bond length (ca. 1.81 Å) and longer than a typical C=S double bond as observed in the thioformaldehyde H₂C=S [1.602(1) Å] [16]. The S–S bond in the trithiocarbimate ligands with distances of 2.030(2) Å in **5a** and 1.996(2) Å in **5e** are slightly shorter than the typical S–S single bond (ca. 2.057 Å) [17]. These S–S bond lengths are also slightly shorter than that reported for the tetraphenylarsonium bis(*N*-4-chlorophenylsulfonyldithiocarbimate)-disulfide monohydrate complex (2.047 Å) [18] as well as in the tetrabutylammonium salts of *N*-(4-*X*-phenylsulfonyldithiocarbimate)disulfides (X = H, F, Cl, Br and I) with distances ranging from 2.033(2) to 2.060(2) Å [19].

A significant difference between the geometrical parameters of the dithio- and trithiocarbimate ligands in the complexes **5a** and **5e** is observed for the C–N bond. The C–N bond lengths of the dithiocarbimate ligands with distances of 1.285(5) Å in **5a** and 1.293(5) Å in **5e** are shorter than those observed for the trithiocarbimate ligands: 1.344(6) Å in **5a** and 1.341(5) Å in **5e**. This observation is in agreement with the ¹³C NMR data, which indicated that the C=N carbon atom of the dithiocarbimate is more shielded than the C=N carbon atom of the trithiocarbimate.

Fig. 1. ^1H NMR spectrum of **5a** in DMSO-D₆ (300 MHz).Fig. 2. ^{13}C NMR spectrum of **5c** in DMSO-D₆ (75 MHz).

The arrangements of the **5a** and **5e** molecules in the crystals are mainly determined by the ionic attractions between the oppositely charged tetraphenylphosphonium cations and Ni(II) anionic complexes and by the van der Waals forces (Fig. 4). In the arrangement of the oppositely charged units in the crystal **5a**, the almost planar anionic complex and the layers of tetraphenylphosphonium cations are alternatively located in the crystal parallel to the (100) crystallographic plane. In **5e**, the 4-methylphenyl group of

dithiocarbamate ligand of the anionic complex unit is almost perpendicular to the square plane of NiS₄ (the dihedral angle between the NiS₄ plane and the ring plane of 4-methylphenyl group of dithiocarbamate ligand is ca. 77.5°) and penetrate the cationic layer aligned almost parallel to the (-111) crystallographic plane (Fig. 4).

The mixed-ligand nickel(II) complexes are probably formed due to a positive balance between the effects of chelate ring size and

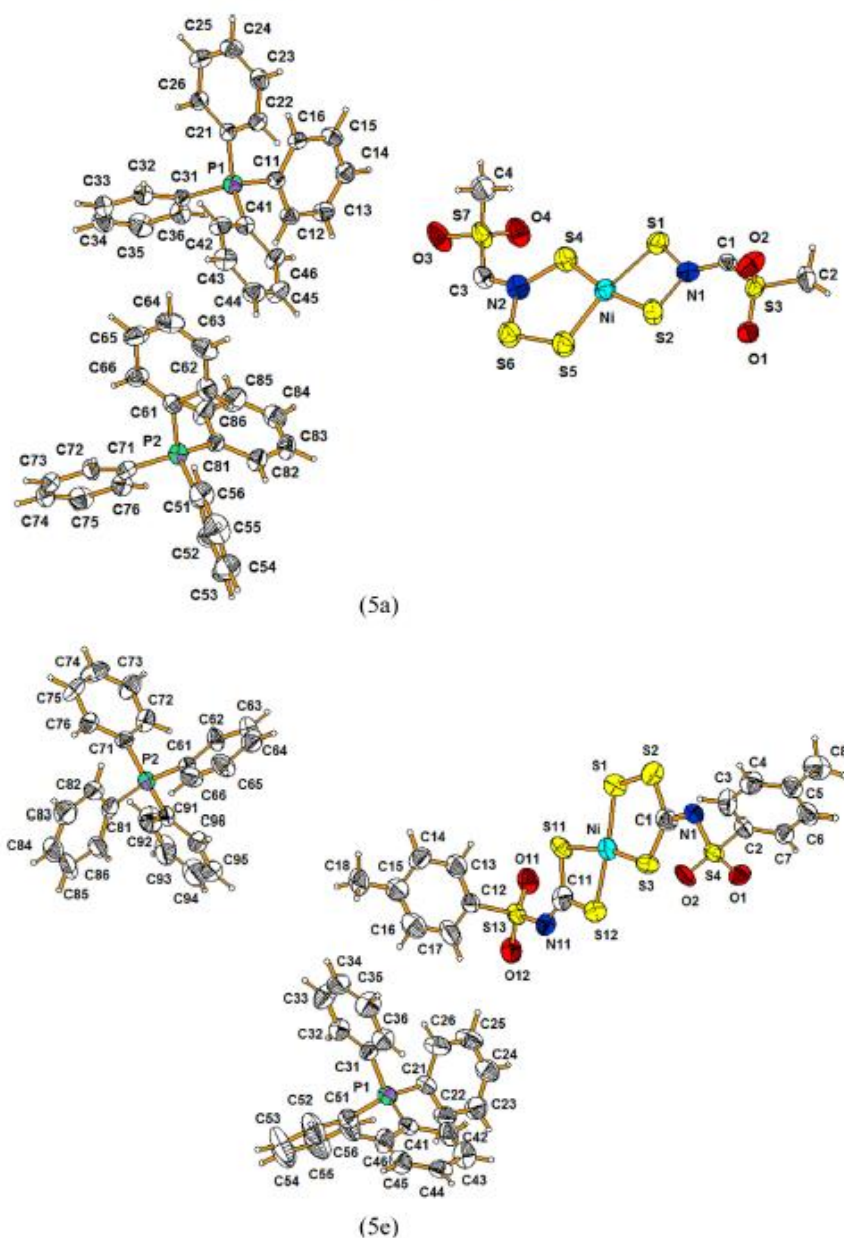


Fig. 3. View of the molecular structures of **5a** and **5e** with the labelling of the atoms. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level and H atoms are represented by spheres of arbitrary size.

resonance stabilization [14]. The compounds **5a** and **5e** present two S–Ni–S angles of ca. 90°, one of ca. 100° and only one strained angle (ca. 77°). As the trithiocarbamate S–Ni–S angle is of ca. 100°, one would expect that a bis-trithiocarbamate nickel(II) quadratic

complex would have a greater angular strain, with two angles of ca. 75° (See Scheme 2). Besides, the reduced electron delocalization in both trithiocarbamate ligands would reduce considerably the stability of the compound (Scheme 3). Thus it is an advantage to

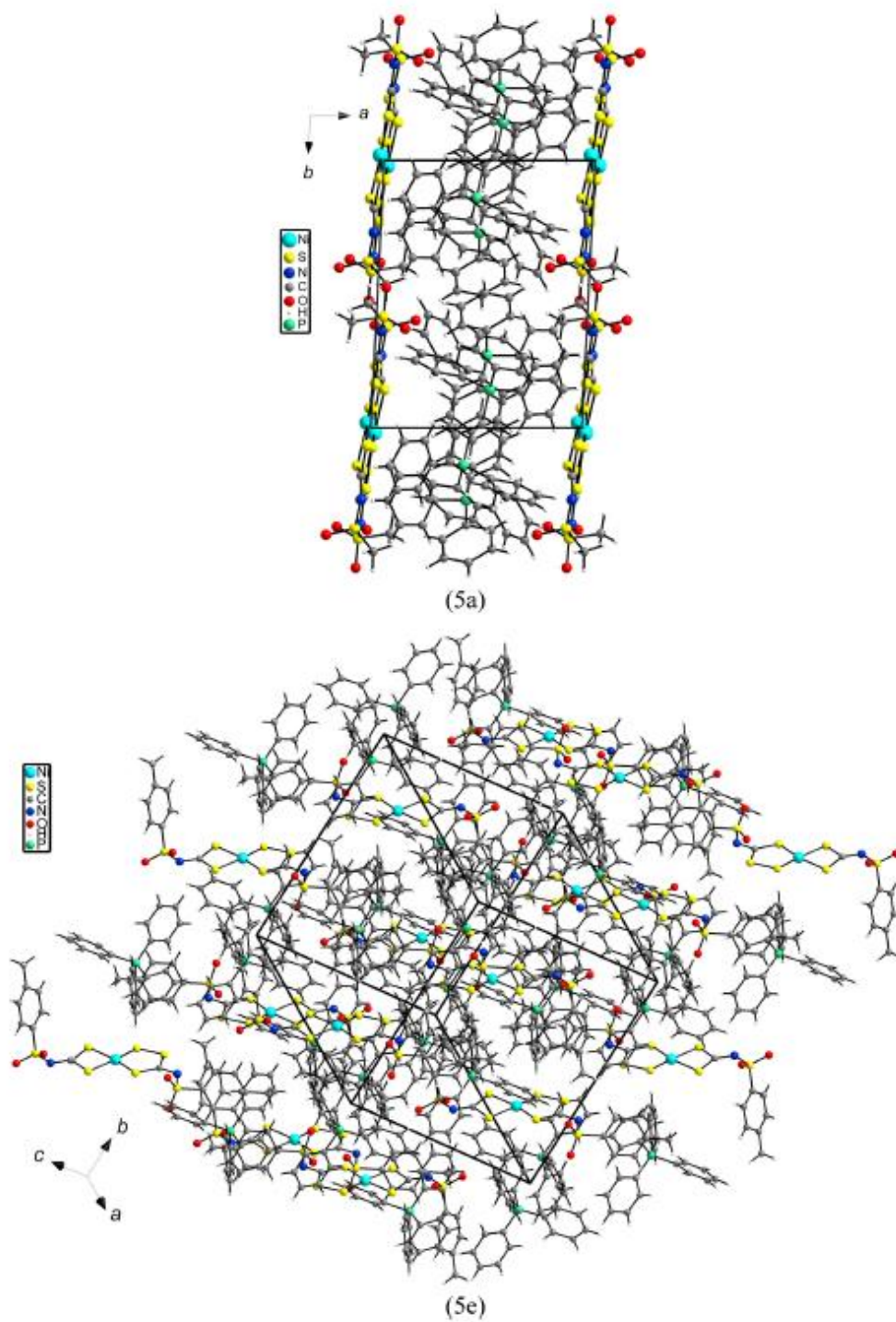
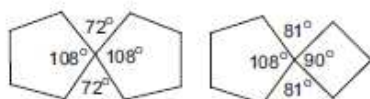
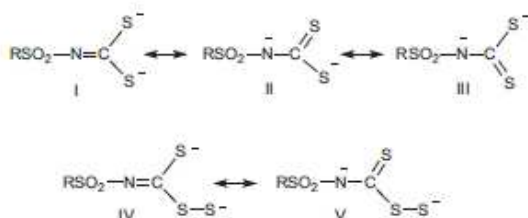


Fig. 4. Arrangements of 5a and 5e in their crystals.



Scheme 2. Expected angles in hypothetical homo and heteroleptic spiro ring systems in quadratic plane geometries.



Scheme 3. Electron delocalization in the *N*-*R*-sulfonyldithiocarbamate (I–III) and *N*-*R*-sulfonyltrithiocarbamate (IV–V) anions.

form the dithio-trithiocarbamate nickel(II) complex. The presence of the disulfide group also seems to be decisive for the orientation of the SO_2R group, which is in an opposite position to the S–S bond (Fig. 3).

The literature reports that the rubber vulcanization under the action of bis(*N*-*R*-sulfonyldithiocarbamate)zincate(II) complexes is faster than with nickel(II) analogues [3,4]. These results might be related to the much faster reactions observed for the zinc compounds **4a–4e** with sulfur (3 h) when compared to the reactions of the more inert quadratic nickel(II)-compounds **2a–2e** (24 h).

The best methodology for the preparation of the sulfur rich nickel compounds **5a–5e** proved to be via the methatetical reactions of the zinc-complexes **4a–4e** with NiSO_4 , not only due to the shorter time reactions, but also for the purity of the products thus obtained.

4. Conclusion

A new class of anionic nickel(II) complexes containing both *N*-*R*-sulfonyldithiocarbamate and *N*-*R*-sulfonyltrithiocarbamate ligands were obtained as tetraphenylphosphonium salts; $(\text{PPh}_4)_2[\text{Ni}(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_3)(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)]$. The complexes were fully characterized by vibrational and nuclear magnetic resonance spectroscopies, high-resolution mass spectrometry, and elemental analyses. Single crystal X-ray diffraction experiments confirmed the proposed structures for the heteroleptic nickel complexes. As

the direct reactions of $(\text{PPh}_4)_2[\text{Ni}(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$ with sulfur were very slow, the most appropriate methodology for the preparation of the sulfur rich heteroleptic nickel(II) complexes was the methatetical reaction of $(\text{PPh}_4)_2[\text{Zn}(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$ compounds with NiSO_4 .

Supplementary material

Crystallographic data for the structural analysis have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre, CCDC Nos. 1059717 and 1059718 for **5a** and **5e**, respectively. Copies of this information may be obtained free of charge from The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge, CB2 1EZ, UK (fax: +44-1223-336-033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk or <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Acknowledgements

This work has been supported by FAPEMIG and CAPES (Brazil).

References

- [1] H.U. Hummel, U. Korn, Z. Naturforsch. 44b (1989) 29–34.
- [2] G.J. Perpétuo, M.R.L. Oliveira, J. Janczak, H.P. Vieira, F.F. Amaral, V.M. De Bellis, Polyhedron 22 (2003) 3355–3362.
- [3] L.M.G. Cunha, M.M.M. Rubinger, M.R.L. Oliveira, E.C. Tavares, J.R. Sabino, E.B.A. V. Pacheco, L.L.Y. Visconte, Inorg. Chim. Acta 383 (2012) 194–198.
- [4] L.M.G. Cunha, M.M.M. Rubinger, J.R. Sabino, L.L.Y. Visconte, M.R.L. Oliveira, Polyhedron 29 (2010) 2278–2282.
- [5] P.J. Nieuwenhuizen, J. Reedijk, M. van Duin, W.J. McGill, Rubber Chem. Technol. 70 (1997) 368–429.
- [6] P.J. Nieuwenhuizen, A.W. Ehlers, J.H. Hofstra, S.R. Jansz, M.W.F. Nielen, J. Reedijk, E.J. Baerends, Chem. Eur. J. 4 (1998) 1816–1821.
- [7] E.C. Tavares, M.R.L. Oliveira, J. Janczak, C.G. Vieira, L.C. Alves, R.A. Castro, L.M.M. Vieira, R.H. Lindemann, G.J. Perpétuo, L.L.Y. Visconte, M.M.M. Rubinger, Polyhedron 31 (2012) 494–501.
- [8] A.J. Vogel, A Textbook of Practical Organic Chemistry including Qualitative Organic Analysis, Longmans Green and Co., Ltd., London, 1966.
- [9] H.U. Hummel, U. Korn, Z. Naturforsch. 44b (1989) 24–28.
- [10] CrysAlis CCD and CrysAlis RED program, Version 1.171.33.42, Oxford Diffraction Poland, Wrocław, Poland, 2009.
- [11] G.M. Sheldrick, Acta Cryst. A64 (2008) 112–122.
- [12] K. Brandenburg, H. Putz, DIAMOND Version 3.0, Crystal Impact GbR, Bonn, Germany, (2006).
- [13] J.P. Fackler Jr., J.A. Fetchin, D.C. Fries, J. Am. Chem. Soc. 94 (21) (1972) 7323–7333.
- [14] J.P. Fackler Jr., D. Coumouvanis, J.A. Fetchin, W.C. Seidel, J. Am. Chem. Soc. 90 (11) (1968) 2784–2788.
- [15] N. Singh, B. Singh, K. Thapliyal, M.G.J. Drew, Inorg. Chim. Acta 363 (2010) 3589–3596.
- [16] D.R. Johnson, F.X. Powell, W.H. Kirchoff, J. Mol. Spectrosc. 39 (1971) 136–145.
- [17] F.H. Allen, Acta Cryst. B58 (2002) 380–388.
- [18] H.U. Hummel, U. Korn, P. Otto, Inorg. Chim. Acta 165 (1989) 99–104.
- [19] L.C. Alves, M.M.M. Rubinger, E.C. Tavares, J. Janczak, E.B.A.V. Pacheco, L.L.Y. Visconte, M.R.L. Oliveira, J. Mol. Struct. 1048 (2013) 244–251.