

**EDUARDO PEREIRA DA ROCHA**

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO  
ANTIFÚNGICA DE COMPLEXOS DE ESTANHO  
COM LIGANTES (N,S)-AMBIDENTADOS**

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

**VIÇOSA  
MINAS GERAIS - BRASIL  
2009**

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

T

R672s  
2009

Rocha, Eduardo Pereira da , 1981-  
Síntese, caracterização e avaliação antifúngica de  
complexos de estanho com ligantes (N,S)-ambidentados /  
Eduardo Pereira da Rocha. – Viçosa, MG, 2009.  
xiv, 173f : il ; 29cm.

Inclui apêndices.

Orientador: José Roberto da Silveira Maia.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f. 166-173.

1. Estanho. 2. Fungicidas. 3. Compostos organometálicos.  
4. Compostos de estanho. I. Universidade Federal de  
Viçosa. II. Título.

CDD 22.ed. 669.6

Eduardo Pereira da Rocha

**Síntese, Caracterização e Avaliação  
Antifúngica de complexos de estanho com  
ligantes (N,S)-ambidentados**

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

Aprovada em: 28 de julho de 2009

---

Prof. Daniele Cristiane Menezes

---

Prof. Sergio Antônio Fernandes

---

Prof. Márcio José da Silva  
(Co-orientador)

---

Prof. Onkar Dev Dhingra  
(Co-Orientador)

---

Prof. José Roberto da Silveira Maia  
(Orientador)

**“A ciência dever-lhe-á renovação completa de suas teorias e métodos. Dever-lhe-á a descoberta de forças incalculáveis e a conquista do universo oculto...”**

**Léon Denis**

## AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Santíssima Trindade, Pai, Filho e Espírito Santo, pela iluminação.

Agradeço aos meus pais, Carmem e Almerindo, pelo apoio familiar.

Agradeço aos meus irmãos, Luciano e Leonardo, pela camaradagem.

Agradeço ao Professor José Roberto da Silveira Maia pela Orientação e pela boa vontade em me ensinar.

Agradeço aos Professores Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz, Antônio Augusto das Neves e Cláudio Ferreira Lima pela sincera amizade e pelo incentivo.

Agradeço aos Professores Onkar Dev Dhingra e Marcio José da Silva pela co-orientação.

Ao professor Fernando Hallwass pelo apoio na realização dos espectros de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  na Universidade Federal de Pernambuco.

Agradeço a Rosimeire, a Vânia e a Lilian pela ajuda no desenvolvimento do trabalho.

Agradeço ao Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa, aos amigos de laboratório e aos professores que compõem o corpo docente do departamento pela companhia nos trabalhos do programa.

Agradeço a Jennyfer pela paciência e por estar do meu lado no final desse trabalho me dando incentivo e carinho.

A todos que eu possa ter esquecido, meu muito obrigado.

## **BIOGRAFIA**

Eduardo Pereira da Rocha nascido em Ubá, Minas Gerais, filho de Almerindo Vaz da Rocha e Carmem Maria Pereira da Rocha, nasceu em 16 de maio de 1981.

Ingressou no curso de Química em 2000, formando-se em Licenciatura e Bacharelado em Química na Universidade Federal de Viçosa em 2003. Durante este período, participou de programas de monitoria em química analítica, em estágios na área de química analítica e inorgânica.

Em agosto de 2007, ingressou no curso de pós-graduação, para a obtenção do título de mestrado em Agroquímica, pela Universidade Federal de Viçosa, submetendo-se a defesa em julho de 2009.

## ÍNDICE

Lista de Figuras	viii
Lista de Tabelas	ix
Lista de Abreviaturas	x
Resumo	xi
Abstract	xiii
Introdução	1
1. Revisão de Literatura	2
1.1. Ligantes (N,S)-ambidentados derivados de grupos mercaptano	7
1.2. Complexos de estanho.	10
Materiais e Métodos	18
1 – Gás	19
2 - Vidrarias	19
3 - Reagentes	19
4 – Solventes	19
5 – Equipamentos	20
5.1 – Análise Elementar CHNS	20
5.2 – Espectros de Ressonância Magnética Nuclear de $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ e $^{119}\text{Sn}$ .	20
5.3 – Espectros vibracionais na região do Infravermelho	20
5.4 – Ponto de Fusão	20
5.5 – Espectrometria de Massas	21
6 – Testes biológicos	21
6.1. Preparação do meio de cultura BDA (batata + dextrose + Ágar).	21
6.2. Preparação das suspensões de fungos.	21
6.3. Testes fungicidas	21
Capítulo 1 - Síntese e caracterização de ligantes derivados do 3-metil-1-mercptoimidazol e mercaptopirimidina.	22
1. Introdução	23
2. Materiais e Métodos	24
2.1. Materiais	24
2.2. Métodos	24
2.2.1. Ligantes derivados do 3-metil-1-mercptoimidazol e 1-mercaptopirimidina.	24
3. Resultados e discussões	29
3.1. Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho	29
3.2. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$	30

3.3. Espectrometria de Massas dos Ligantes	37
4. Conclusões	39
Capítulo 2 – Síntese e caracterização de complexos derivados do cloreto de trifenilestanho(IV)	40
1. Introdução	41
2. Materiais e Métodos	42
2.1. Materiais	42
2.2. Métodos	42
2.2.1. Síntese dos complexos	42
3. Resultados e discussões	46
3.1. Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho	46
3.2. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ e $^{119}\text{Sn}$	49
4. Conclusão	59
Capítulo 3 - Síntese e caracterização de complexos derivados do diclorodifenilestanho(IV).	60
1. Introdução	61
2. Materiais e Métodos	62
2.1. Materiais	62
2.2. Métodos	62
2.2.1. Síntese dos complexos	62
3. Resultados e discussão	65
3.1. Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho	65
3.2. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ e $^{119}\text{Sn}$	68
4. Conclusão	71
Capítulo 4 - Síntese e Caracterização de complexos de cloreto de estanho(II) dihidratado com Ligantes derivados da mercaptopirimidina e 3-metil-1-mecaptoimidazol.	72
1. Introdução	73
2. Materiais e Métodos	74
2.1. Materiais	74
2.2. Métodos	74
2.2.1. Síntese dos complexos	74
3. Resultados e Discussões	77
3.1. Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho	77

3.2. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ e $^{119}\text{Sn}$	80
4. Conclusão	82
Capítulo 5 - Avaliação Fungicida dos ligantes derivados da mercaptopirimidina e 3-metil-1-mercaptoimidazol e dos complexos formados por clorotrifetil- e diclorodifenil-estanho(IV).	83
1. Introdução	84
2. Métodos	85
2.1. Testes Biológicos	85
2.1.1. Preparação da solução de complexos e ligantes	85
2.1.2. Teste com papel de filtro	85
3. Resultados e discussão	86
4. Conclusão	90
Capítulo 6 - Teste Herbicida de complexos e ligantes frente a sorgo ( <i>Sorghum bicolor</i> ) e pepino ( <i>Cucumis sativus</i> )	91
1. Introdução	92
2. Métodos	93
2.1. Ensaios biológicos para avaliação da atividade dos compostos sobre o crescimento radicular e a germinação de sementes de pepino ( <i>Cucumis sativus</i> ) e sorgo ( <i>Sorghum bicolor</i> )	93
2.2. Preparo das soluções utilizadas no ensaio biológico	93
2.3. Avaliação da atividade dos compostos sobre o crescimento radicular e a germinação de pepino ( <i>Cucumis sativus</i> ) e sorgo ( <i>Sorghum bicolor</i> )	93
2.4. Avaliação da atividade dos compostos sobre o crescimento radicular e da parte aérea de plantas.	94
3. Resultados e Discussões	96
4. Conclusão	104
Conclusão Geral	105
Anexos	107
Apendice A – Espectros vibracionais na região do infravermelho dos compostos sintetizados	108
Apêndice B - Espectros de RMN de $^1\text{H}$ dos compostos sintetizados	135
Apendice C – Espectros de RMN de $^{13}\text{C}$ dos compostos sintetizados	144
Apendice D – Espectros de RMN de $^{119}\text{Sn}$ dos compostos sintetizados	159
Bibliografia Geral	166

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 – Exemplos de grupos purínicos.
- Figura 2 – Estrutura do trifenilacetato de estanho(IV).
- Figura 3 – Estrutura da 3-metil-1-mercaptoimidazol e 2-Mercaptopirimidina.
- Figura 4 – Estruturas do 1-fenilimidazol, 2-fenilimidazol e 4-fenilimidazol, respectivamente.
- Figura 5 – Rota sintética para formação de derivados do 3-metil-1-mercaptoimidazol.
- Figura 6 – Reação catalisada por  $\text{SnCl}_2$  produzindo diois vicinias.
- Figura 7 – Estrutura de um ligante que apresenta um grupo S/N vizinhos.
- Figura 8 - Estrutura do complexo formado por clorotrifenilestanho e o ligante 2-amino-1-ciclopenteno-1-carboditionato.
- Figura 9 - Rota de reação para preparo dos ligantes.
- Figura 10 – Estrutura geral dos ligantes L1 ( $n = 1$ ), L2 ( $n = 2$ ) e L3 ( $n = 6$ ).
- Figura 11 – Estrutura do ligante bis(3-metil-1-mercaptoimidazolil)-alcano,  $n = 1$  e 2.
- Figura 12 – Estrutura do ligante bis(3-metil-1-mercaptoimidazolil)-hexano.
- Figura 13 – Estrutura do ligante L4, derivado do 2-mercaptopirimidina.
- Figura 14 – Possíveis fragmentos apresentados pela razão  $m/Z$  no espectro de massas do L1.
- Figura 15 – Possíveis fragmentações apresentadas pela razão  $m/Z$  no espectro de massas do L2.
- Figura 16 - Esquema da formação dos complexos com  $\text{SnPh}_3\text{Cl}$ .
- Figura 17 – Estrutura sugerida para o complexo C1.
- Figura 18 – Representação de um grupo fenila ligado ao centro metálico de estanho.
- Figura 19 – Possível estrutura do complexo C2.
- Figura 20 – Estrutura proposta para o complexo C4.
- Figura 21 - Esquema da formação dos complexos com  $\text{SnPh}_2\text{Cl}_2$ .
- Figura 22 – Proposta estrutural para o complexo C6.
- Figura 23 - Esquema da formação dos complexos com  $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ .
- Figura 24 – Possível estrutura para os complexos 10 e 11.
- Figura 25 – Possível estrutura proposta para os complexos 10 e 11.
- Figura 26 – Estrutura esperada para o complexo C12.
- Figura 27 - Esquema de aplicação e preparo do teste fungicida.

## LISTA DE TABELAS

- Tabela 1 – Dados de RMN de  $^1\text{H}$  (ppm) referente ao ligantes L1, L2 e L3.
- Tabela 2 – Dados de RMN de  $^{13}\text{C}$  para os ligantes L1 a L3.
- Tabela 3 – Dados dos isótopos de estanho ativos ao RMN.
- Tabela 4 – Valores de deslocamento químico dos complexos e seus respectivos acoplamentos químicos, e o RMN de  $^{119}\text{Sn}$ .
- Tabela 5 – Valores de deslocamento químico e acoplamento para os complexo 4.
- Tabela 6 – Resultado do teste fungicida para os complexos, nas três concentrações testadas.
- Tabela 7 – Resultados de inibição no crescimento das raízes de sorgo e pepino para cada complexo ( $C = 0,5 \text{ mmol/L}$ ).
- Tabela 8 – Resultado da inibição do desenvolvimento radicular de quatro espécies de plantas para cada complexo testado.
- Tabela 9 – Resultado da inibição do desenvolvimento aéreo de quatro espécies de plantas para cada complexo testado.

## LISTA DE ABREVIATURAS

s	singleto
d	dubleto
t	tripleto
m	multipleteo
$\delta$	Desclocamento químico
v	Estiramento assimétrico vibracional
$\delta_{as}$	Deformação angular assimétrico
$\delta_{ax}$	Deformação angular axial
$\delta_s$	Deformação angular simétrico
aro	aromático
alif	alifático
MHz	Mega Hertz
Hz	Hertz
DMSO	dimetilsulfóxido
$J$	Constante de Acoplamento
IV	Infravermelho
BDA	Batata, dextrose, Agar
Hmint	3-metil-1-mercaptoimidazol

## RESUMO

Rocha, Eduardo Pereira da. M.Sc. Universidade Federal de Viçosa, Julho, 2009. **Síntese, caracterização e avaliação antifúngica de complexos de estanho com ligantes (N,S)-ambidentados.** Orientador: José Roberto da Silveira Maia. Co-orientadores: Onkar Dev Dhingra, Marcio José da Silva.

Foram sintetizados 4 ligantes derivados do grupo 3-metil-1-mercaptoimidazol, sendo 3 inéditos, preparados pela reação, em meio básico, com dibromometano, 1,2-dibromoetano, 1,6-dibromohexano, geraram derivados bis-(3-metil-1-mercaptoimidazol)-metano (L1), bis-(3-metil-1-mercaptoimidazol)-etano (L2), bis-(3-metil-1-mercaptoimidazol)-hexano (L3) e ainda o bis-(mercaptopirimidina)-butano (L4). Esses ligantes apresentaram em seus espectros de IV ausência de sinais referentes à ligação S-H, mostrando estiramentos da ligação C-S. Estes compostos não apresentaram atividade biológica frente aos fungos *Aspergillus flavus*, *Bipolaris*, *Colletotrechum C64*, *Fusarium semitectum*, *Fusarium graminearis*, *Alternaria alternata*, nas concentrações de 500, 1000 e 2000 ppm. O teste herbicida mostrou que esses ligantes apresentam baixa atividade quando comparado aos complexos e aos precursores metálicos, sendo que o L2 aponta ser estimulante da parte aérea das plantas testadas. A partir desses ligantes, foram obtidos complexos com os precursores metálicos clorotrifenilestanho(IV), diclorodifenilestanho(IV) e dicloroestanho(II). Os complexos apresentaram-se pentacoordenados, tendo valores de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  entre os valores de -46 a -71 ppm. Os complexos, de acordo com o Infravermelho, apresentaram a ligação Sn-N e Sn-S, nos complexos. Os complexos foram testados frente aos mesmos fungos analisados para os ligantes, apresentando os complexos de trifenilestanho(IV) maiores atividades que os complexos de difenilestanho(IV). Para o fungo

*Alternaria alternata* apenas os complexos de trifenilestanho(IV) foram ativos a 500 ppm, para o fungo *Fusarium semitectum* todos os complexos foram inativos. Para o fungo *Fusarium graminearum* apenas os complexos C1 e C4 foram ativos. Para os fungos *Bipolaris sp.* e *Aspergillus flavus* apenas os complexos C2 e C6 foram ativos. Para o *Coletotrechum C64* os complexos C3 e C4 foram ativos. O complexo formado pelo ligante bis-(mercaptopirimidina)-butano (C4) apresentou-se mais ativo que os complexos derivados dos ligantes bis-(3-metil-1-mercaptoimidazol)-alcanos com o clorotrifenilestanho(IV) (C1, C2, C3), e com o diclorodifenilestanho(IV) (C5, C6, C7). O teste herbicida dos complexos mostrou que os precursores metálicos bem como os complexos possuem alta inibição no crescimento de sementes de *Cucumis sativus* e *Sorghum bicolor*, com média de 90%, e que a inibição da parte radicular e aérea apresenta alta inibição, com os valores superiores a 95%.

## ABSTRACT

Rocha, Eduardo Pereira da. M.Sc. Universidade Federal de Viçosa, July, 2009. **Synthesis, characterization and evaluation of fungicide tin complexes with ligands (N, S)-ambidentations.** Adviser: José Roberto da Silveira Maia. Co-advisers: Onkar Dev Dhingra, Marcio José da Silva.

Four ligands derived from the group 3-metil-1-mercaptoimidazol, being 3 unknown ones, prepared for the reaction had been synthesized, in basic way, with dibromomethane, 1,2-dibromoethane, 1,6-dibromohexane, had generated derived bis- (3-methyl-1-mercaptoimidazolyl) - methane (L1), bis- (3-methyl-1-mercaptoimidazolyl) - ethane (L2), bis- (3-methyl-1-mercaptoimidazolyl) - hexane (L3) and still bis- (mercaptopyrimidine) - butane (L4). These ligands had presented in its specters of IV absence of referring signals to linking S-H, having shown stretchings of linking C-S. These composites had not presented biological activity front to the fungus *Aspergillus flavus*, *Bipolaris sp*, *Colletotrechum C64*, *Fusarium semitectum*, *Fusarium graminearis*, *Alternaria alternata*, in the concentrations of 500, 1000 and 2000 ppm. The herbicide test showed that these ligands present low comparative activity when to the complexes and the metallic precursors, being that the L2 points to be stimulant of the aerial part of the tested plants. From these ligands, they had been gotten complex with the metallic precursors chlorotriphenyltin(IV), dichlorodiphenyltin(IV) and dichlorotin(II). The complexes had been presented five coordination, having values of RMN of  $^{119}\text{Sn}$  enter the values of -46 the -71 ppm. The complexes, in accordance with the Infra-red ray, had presented the Sn-N linking and Sn-S, in the complexes. The complexes had been tested fronts to the same fungus analyzed for the ligands, presenting the complexes of triphenyltin(IV) bigger activities that the complexes of diphenyltin(IV). For fungus

*Alternaria alternata* only the complexes of triphenyltin(IV) had been active the 500 ppm, for fungus *Fusarium semitectum* all the complexes had been inactive. For fungus *Fusarium graminearum* only the complexes C1 and C4 had been active. For the fungus *Bipolaris sp. e Aspergillus flavus* only the complexes C2 and C6 had been active. For the *Coletotrechum C64* the complexes C3 and C4 had been active. The complex formed for the ligand bis-( mercaptopyrimidine)-butane (C4) was presented more active than the complexes derived from the ligands bis-(3-methyl-1-mercaptoimidazolyl)-alkanes with chlorotriphenyltin(IV) (C1, C2, C3), and with dichlorodiphenyltin(IV) (C5, C6, C7). The herbicide test of the complexes showed that the metallic precursors as well as the complexes possess high inhibition in the growth of seeds of *Cucumis sativus* and *Sorghum bicolor*, with 90% average, and that the inhibition of the part to radicle and aerial presents high inhibition, with the superior values 95%.

# **Introdução**

## 1. Revisão de Literatura

A demanda alimentar nos últimos anos cresceu, devido ao aumento considerável da população mundial. Estima-se que em 2025 a população mundial será de 7,8 bilhões de habitantes. (Zambolim et. al., 2002)

Dessa forma têm-se aumentado a área de plantio, melhorado as técnicas de cultivo, o uso de variedades modificadas e a utilização de novos métodos fitossanitários. Essas são algumas das ações utilizadas para que a demanda de alimentos possa acompanhar o crescimento populacional. (Zambolim et. al., 2002)

Em países em desenvolvimento, as perdas na agricultura por doenças em plantas chegam a 56,8 %. Dessa forma o desenvolvimento de agro-químicos que possam auxiliar o controle de doenças é importante. (Zambolim et. al., 2002)

Algumas das doenças de plantas estão associadas a fungos. O fungo *Alternaria alternata* ataca o girassol (*Helianthus annuus L*) em várias regiões do mundo. O *Colletotrichum gloeosporioides* ataca o abacate, berinjela, cebola, chuchu, citros, manga, pêssigo, pimentão, tomate, goiaba, o *Colletotrichum gossypii var. cephalosporioides* o algodão, o *Colletotrichum lindemuncianum* ataca o feijão. O *Fusarium roseum var. graminearum* ataca o trigo e a soja, e o *Fusarium semitectum* a soja. O *Bipolaris sorokiniana*, também ataca a produção de trigo. Todos esses fungos causam perdas no cultivo desses produtos agrícolas. (Zambolim et. al., 2002)

Já o *Aspergillus flavus* se encontra em todos os alimentos, porém sua maior incidência é em cereais, amendoim e mandioca. Gerando a aflotoxina-B1 que é altamente venenosa. (Filho et. al., 1975)

Uma ferramenta útil para o controle de perdas na agricultura é a utilização de fungicidas. Fungicidas são por definição substâncias capazes de matar fungos. Porém, algumas dessas substâncias podem atuar como fungicidas que apenas inibem ou atrasam o crescimento dos fungos. (Filho et. al., 1975)

O enxofre foi o primeiro fungicida a ser utilizado, desde 1000 a.c.. Em 470 d.c. Demócrito fazia referência a utilização de um preparado de sementes de oliva para controle de pragas. A partir de 1700, se tem relatos comprovando a utilização de substâncias para o controle de pragas. (Filho et. al., 1975)

Na Inglaterra, começou-se a utilizar cloreto de sódio para controle do "carvão do trigo". Em 1755, Tillet empregou sal e cal para tratamento da cárie do trigo. Outros sais, como nitrato de potássio, cloreto de arsênio ou de mercúrio, também, foram utilizados no controle de doenças do trigo. (Filho et. al., 1975)

Em 1761, o sulfato de cobre passou a ser utilizado contra doenças nas sementes de trigo. Já em 1807, uma suspensão de sulfato de cobre passou a ser utilizado por Prévost contra esporos de *Tilletia*. (Filho et. al., 1975)

O primeiro registro de aplicação na folhagem de pessegueiros data de 1824, quando Robertson empregou enxofre para o tratamento de oídio. Já nos Estados Unidos, Kenrick ferveu enxofre e aplicou contra oídio de videira. (Filho et. al., 1975)

Em 1878, na França, com a disseminação do patógeno *Plasmopara viticola*, causador do míldio-da-videira, Alexis Millardet empregou uma mistura de sulfato de cobre e cal para combater a doença na parte aérea das plantas.

Em 1882, Milladert relatou pela primeira vez o emprego da calda bordalesa no controle de doenças na parte aérea de plantas. (Filho et. al., 1975)

Em 1975, João da Cruz Filho, no departamento de Fitopatologia da UFV desenvolveu a Calda Viçosa, uma mistura de sulfato de cobre, sulfato de zinco, sulfato de magnésio, ácido bórico, uréia e cal hidratada para o controle da ferrugem do cafeeiro no Brasil. (Filho et. al., 1975)

Dentre as classes de fungicidas encontradas, pode-se destacar:

- Nitrogenados heterocíclicos, que são compostos heterocíclicos como as purinas, pirimidinas e auxinas. Esses compostos, além de importantes para os organismos, desempenham papel importante como fungicidas, por terem seus derivados, grande atividade biológica. Os principais fungicidas dessa classe são o captan, folpet e anizalina, que são utilizados no controle de manchas foliares, antracnoses, podridão por *Botrytis cinérea* e outras aplicações. (Mizubuti et. al., 2006)

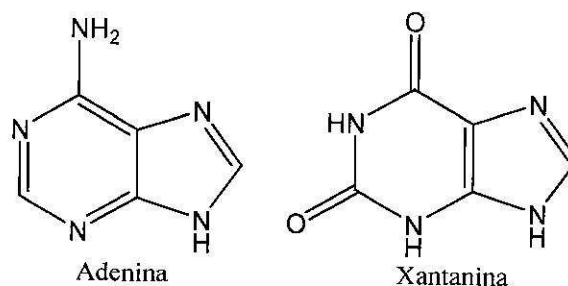


Figura 1 – Exemplos de grupos purínicos.

- Organoestânicos, que são compostos como o trifenilacetato de estanho (fentin acetato), usado no controle de antracnoses, manchas foliares e ferrugens em várias culturas. (Mizubuti et. al., 2006).

Os organoestânicos foram primeiramente empregados como fungicidas na Holanda. Sendo os triarílicos os mais empregados e com maior ação, sendo

empregados no desenvolvimento de dois fungicidas: Brestan e Duter. (Mizubuti et. al., 2006).

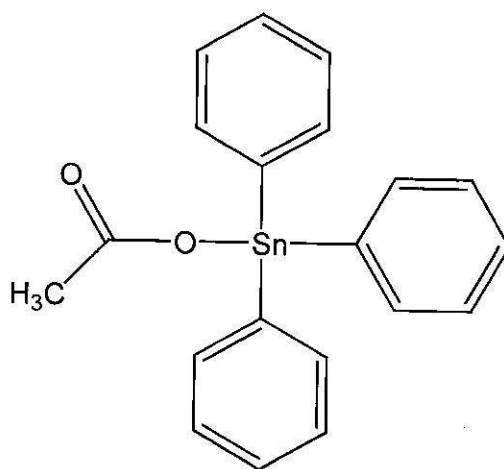


Figura 2 – Estrutura do trifenilacetato de estanho(IV).

O Brestan, cujo princípio é o trifenil acetato de estanho(IV), foi empregado contra: *Phytophthora infestans*, em batatinha; *Cercospora beticola*, em beterraba; *Septoria apili*, em aipo; *Colletotrichum lindemuthianum*, em feijoeiro e *Phytophthora palmivora*, em cacau. (Mizubuti et. al., 2006).

O Duter, cujo princípio é o trifenil-hidróxido de estanho(IV), foi empregado em culturas de alho, contra *Alternaria*; de amendoim, contra (*Cercospora*); Batatinha, contra (*Phytophthora*); Beterraba, contra (*Cercospora*); Cacau, contra (*Phytophthora*); Cebola, contra (*Alternaria*); Pecan (*Fusicladium*). (Mizubuti et. al., 2006).

O emprego desses produtos demandava cuidados por causa da toxicidade desses compostos, em que não se aconselhava o uso das partes irrigadas com o fungicida para alimentação. (Mizubuti et. al., 2006).

Nos recentes anos, o interesse por complexos derivados de organoestânicos tem se intensificado. A variedade de possibilidades

estruturais, com ligantes diferentes, vem chamando a atenção dos pesquisadores e tornando os organoestânicos compostos atrativos e de alta aplicabilidade. (Tarassoli A *et. al.*, 1999) Já se tem relatos de compostos que apresentam atividade biocida, acaricida e anti-neoplásico. (Kovla-Demertzi D *et. al.*, 1995). Assim como tem crescido o uso de compostos organoestânicos, como o clorotributilestanho(IV) e clorotrifenilestanho(IV), como inseticidas agrícolas, preservantes de madeira, agentes desinfetantes e fungicidas empregados na preservação de cascos de navios. (Nakanishi T. *et. al.*, 2006.)

Quanto à toxicidade de compostos triorganoestânicos, para indivíduos eucariontes, são poucas as publicações. Contudo, tem-se reportado a alta toxicidade desses compostos na reprodução e desenvolvimento sexual de moluscos "gastropodes". (Nakanishi T. *et. al.*, 2006)

### 1.1. Ligantes (N,S)-ambidentados derivados de grupos mercaptano

Nos últimos 20 anos, as pesquisas com ligantes que apresentam o enxofre como doador de elétrons têm se intensificado. Principalmente pela busca de bases macias de Lewis empregadas como ligantes. (Silva R. M. *et al.*, 2005)

Compostos de enxofre são mais polarizáveis e apresentam uma acidez maior que seus análogos de oxigênio. Esses compostos são denominados tiois ou mercaptanos (nome dado por serem compostos que reage com íons de mercúrio ou metais pesados formando precipitados). (Solomons G. *et al.*, 2002)

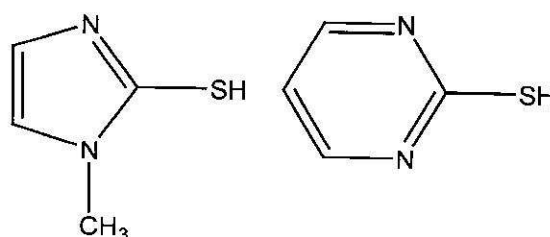


Figura 3 – Estrutura da 3-metil-1-mercaptoimidazol e 2-Mercaptopirimidina.

Os compostos heterocíclicos do tipo, imidazol, tem sido muito investigados, principalmente, por suas aplicações como catalisadores bioinorgânicos e na química supramolecular. (Silva R. M. *et al.*, 2005)

Poucas são as pesquisas envolvendo os bis-(tioimidazolil)-alcanos, porém compostos do tipo bis-(tioimidazolil)-metanos e bis-(tioimidazolil)-boranos tem tido um interesse especial por suas aplicações em sistemas biológicos e industriais. (Silva R. M. *et al.*, 2005). Os primeiros estudos

realizados com esses compostos foram conduzidos por Reglinski e Parkin (1969), estudando os bis-(tioimidazolil)-boranos em catálise metálica, na química de coordenação e na química supramolecular. (Silva R. M. *et. al.*, 2005) Esses compostos, por apresentarem o grupo mercaptano, como os grupos mercaptoimidazol e mercaptopirimidina, apresentam resultados positivos em ensaios biológicos, contra fungos e bactérias. (Silva R. M. *et. al.*, 2005)

Pettinari *et. al.* (1998) descreveram a formação de complexos envolvendo os ligantes 1-benzilimidazol e 4-fenilimidazol com sais de estanho(IV) e organoestânicos. Nos seus estudos, demonstraram que em solução ocorre dissociação dos complexos formados por fatores como: a natureza do grupo halogênio ligado, sendo o cloro o que mais tem influência neste processo, e pela natureza do grupo orgânico substituído. Observaram, também, que em compostos triorganoestânicos essa dissociação é mais marcante enquanto que em di e monoorganoestânicos ela é apenas parcial. (Pettinari *et. al.*, 1998)

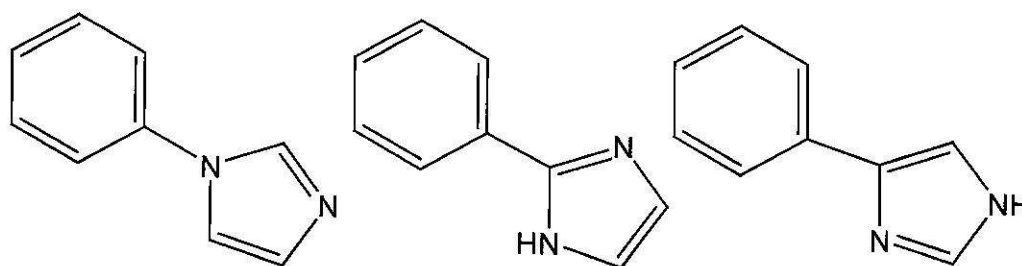


Figura 4 – Estruturas do 1-fenilimidazol, 2-fenilimidazol e 4-fenilimidazol, respectivamente.

A mercaptopiridina e seus derivados, também, já foram descritos como ligantes em complexos de prata, por Xian-He Bu *et. al.* Nos seus estudos,

descreveram a síntese de derivados de mercaptopirimidina, obtendo compostos do tipo bis-(mercaptopiridina)-alcanos, formando os análogos: metano, etano, propano, butano e hexano. Os complexos obtidos, neste estudo, foram poliméricos e macrocíclicos, tendo sua formação à dependência apenas da estrutura dos ligantes usados. (Bu X-H. *et. al.*, 2003)

Nos recentes anos, as pesquisas de Gardineir *et. al.* e Casas *et. al.* (1996) com 3-metil-1-mercaptoimidazolil tem tido um destaque relevante. Baseado em seus estudos, recentemente, grupos de pesquisa sintetizaram e caracterizaram compostos da família dos bis(tioimidazolil)-metano, os quais apresentaram atividade biomédica e potencial aplicação na química de coordenação. (Pellei M. *et. al.*, 2008)

Pellei *et. al.* descreveram a síntese de derivados do 3-metilmercaptoimidazolilcarboxilato de acordo com o esquema sugerido na figura 5.

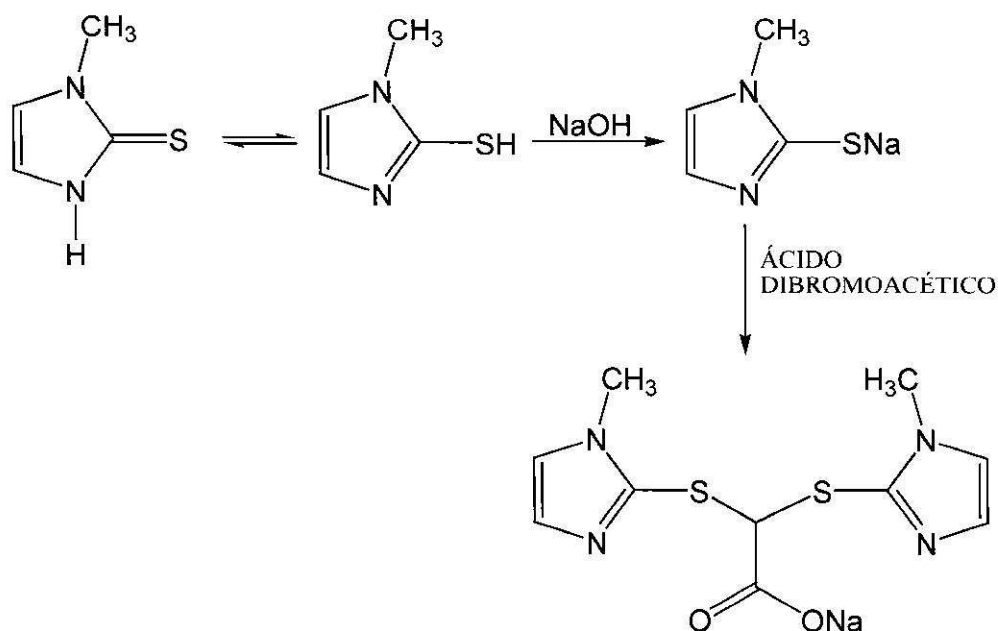


Figura 5 – Rota sintética para formação de derivados do 3-metil-1-mercaptoimidazol.

## 1.2. Complexos de estanho.

O cloreto de estanho(II) apresenta notada atividade catalítica, bem como outros compostos orgnoestânicos. Apresentando alta estereoseletividade em reações de adição de carbonilas (carbonilação). (Yasuda, M. *et. al.*, 2009)

Yasuda *et. al.* (2009) reportam a estereoseletividade do  $\text{SnCl}_2$ , na reação apresentada no figura 6. Apresentando uma reação de adição de um grupo carbonílico a derivados de  $\text{SnBu}_3\text{R}$ , catalisada por cloreto de estanho(II), gerando diois vicinais. (Yasuda, M. *et. al.*, 2009)

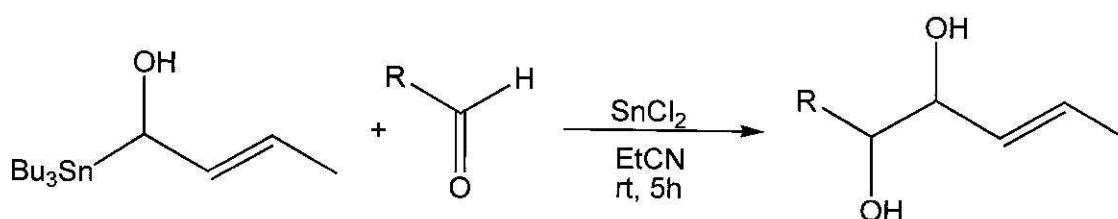


Figura 6 – Reação catalisada por  $\text{SnCl}_2$  produzindo diois vicinias.

O dicloroestanho(II) é empregado na dieta humana como conservantes de bebidas leves, comida manufaturada e na preparação de biocidas. Compostos inorgânicos de estanho têm grande aplicação em processos industriais como no fortalecimento de vidros, base para cores, catalisadores, estabilizantes de perfumes e sopas, além de agentes dentários. O dicloroestanho(II) é empregado como redutor de radio-traços com tecnécio ( $^{99\text{m}}\text{Tc}$ ), que são empregados em procedimentos de medicina nuclear. (El-Demerdash *et. al.*, 2005)

O dicloroestanho(II) é conhecido, ainda, pelo efeito inibidor em roedores e efeito indutor de tumores na glândula da tireóide dos mesmos. A

genotoxicidade desse composto depende das condições físico químicas e da rota de administração usada. (El-Demerdash *et. al.*, 2005)

Complexos de estanho apresentam inúmeras aplicações. Sua aplicação na agricultura se deve principalmente pela ação fungicida desses compostos. A ação antitumoral vem se destacando nos últimos anos. (Xanthopoulou M.N. *et. al.*, 2003) Compostos orgnoestânicos como o clorotributilestanho(IV) e clorotrifenilestanho(IV) tem sido usado como biocidas e inseticidas agrícolas. (Nakanishi T. *et. al.*, 2006)

Quanto à toxicidade dos compostos triorganoestânicos, para indivíduos eucariontes, são poucas as publicações. Contudo, se tem reportado alta toxicidade desses compostos na reprodução e desenvolvimento sexual de moluscos “gastrópodes”. Pesquisas recentes reportaram que os orgnoestânicos têm reconhecida atividade sobre o sistema endócrino desses moluscos. Nessas publicações os autores apontam que a exposição à tributilestanho(IV) e trifenilestanho(IV) é a causa do grande número de organismos marinhos apresentarem anomalias sexuais. Eles apontaram também, que as formas de contaminação mais comuns com orgnoestânicos são: a ingestão de alimentos (vegetais e peixes) contaminados, o contato com os compostos durante a produção e formulação de produtos contendo oraganoestânicos e no processo de remoção de pinturas de navios. (Nakanishi T. *et. al.*, 2006)

Nos últimos anos, pesquisas envolvendo ligantes (N/S)-ambidentados vêm sendo descritos na literatura. Esses ligantes apresentam a fórmula geral  $(CH_2)_n(SAz)_2$ , contendo um anel aromático heterocíclico. Esses ligantes são quelatos fortes por se coordenarem via S/N a vários centros metálicos como

Zn(II), Hg(II), (Ag(I), Cd(II) e Cu(II). Além desses metais, estudos de síntese e caracterização estrutural de complexos com clorotrimetilestano(IV), clorotrifenilestano(IV) e clorotributilestano(IV) envolvendo esses ligantes, vem sendo relatados. (Pellei M. *et. al.*, 2006)

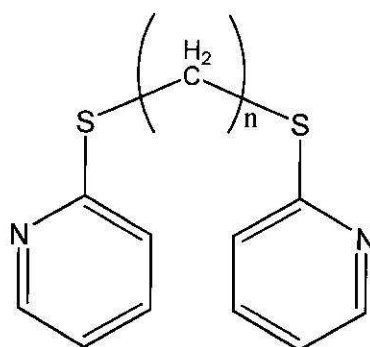


Figura 7 – Estrutura de um ligante que apresenta um grupo S/N vizinhos.

Evidências espectroscópicas demonstram que a ligação entre os ligantes (N/S)-ambidentados com grupos orgnoestânicos se forma através da ligação entre o átomo de nitrogênio e estanho (Sn-N). O átomo de estanho, nesses complexos, passa a apresentar hibridação  $dsp^3$  (trigonal bipiramidal). (Pellei M. *et. al.*, 2006)

O aumento do uso industrial de compostos contendo a ligação Sn-S como estabilizadores e a reconhecida importância dessa ligação para a atividade biológica desses compostos tem dado um impulso nas pesquisas de compostos de estanho complexados a ligantes tiolatos. (Terassoli A. *et. al.*, 2006)

O complexo de trifenilestano(IV) com 2-amino-1-ciclopenteno-1-carboditionato apresenta o centro metálico de estanho ligado ao átomo de

enxofre, tendo uma geometria bipiramidal trigonal distorcida. (Terassoli A. *et. al.*, 2006)

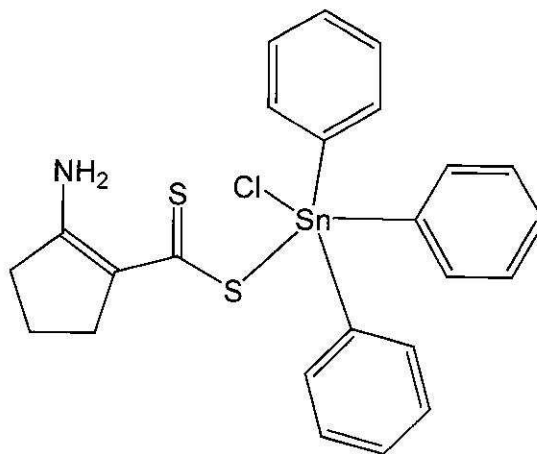


Figura 8 - Estrutura do complexo formado por clorotrifenilestanho e o ligante 2-amino-1-ciclopenteno-1-carboditionato.

Recentemente, compostos orgnoestânicos tem sido usados como reagentes em redução, transmetalização e reações de acoplamento ou como catalisadores versáteis em reações orgânicas, pela sua alta seletividade. Esses compostos têm sido aplicados, também, na proteção e desproteção de grupos em sínteses orgânicas. (Pellei M. *et. al.*, 2008)

Desde a descoberta da *cis*-platina como droga antitumoral, as pesquisas farmacêuticas envolvendo quimioterápicos metálicos têm sido desenvolvidas. Nos últimos 15 anos, os orgnoestânicos têm sido alvo de pesquisas como potencial quimioterápico não platinado com grande atividade antitumoral em células humanas. (Nath M. *et. al.*, 2005)

Muitos orgnoestânicos têm sido testados e apresentam atividade sobre um grande número de tumores. Aliado a essa atividade antitumoral, compostos organoestânicos tem demonstrado atividade antimicrobiana, antiinflamatória,

cardiovascular, tripanocida, anti-herpes e anti-tuberculose. Essa significativa importância desses compostos se deve, também, à sua interação com drogas como: norflaxacin (antimicrobiana), cephalexin (antibiótico), tenoxican (anti-inflamatório) entre outras drogas estudadas. (Nath M. *et. al.*, 2005)

Nath *et. al.* demonstraram a importância quimioterápica de organoestânicos derivados de aminoácidos, peptídeos, carboidratos, fragmentos de DNA, esteróides e coenzimas. Estabelecendo uma variedade de possibilidades de ligantes que teriam influência na atividade desses complexos. (Nath M. *et. al.*, 2005)

Desde 1929, os organoestânicos têm sido usados como fungicidas na agricultura. Em 1950, Van der Kerk e Liujten estudaram os efeitos antibacterianos e antifúngicos de compostos organoestânicos *in vitro*. (Rehman W. *et. al.*, 2005).

A toxicidade dos organoestânicos como antimicrobianos tem sido proposta por Kerk e Liujten segundo a seqüência:  $R_3SnX_3 < R_2SnX_2 < R_4Sn < R_3SnX$  (R = um grupo alquila e X = um contra íon), demonstrando que triorganoestânicos são mais tóxicos contra fungos e, sendo assim, são poderosos antifúngicos. Observaram também que o grupo X tem uma influência muito grande na atividade dos compostos. Quando o grupo X é um cloreto ou sulfato, os compostos são mais ativos que os complexos em que o grupo X é um acetato ou hidróxido. (Rehman W. *et. al.*, 2005)

Rehman W. *et. al.* estudaram complexos de trifenilestanho(IV) com o grupo monometilftalato. Os estudos antifúngicos demonstraram que o grupo fenila ligado a estanho, a presença da ligação entre estanho e oxigênio e a

polaridade da ligação nos compostos exercem uma grande influência na atividade biológica desse complexo. (Rehman W. *et. al.*, 2005)

Rehman W. *et. al.* estudaram, também, os complexos com monometilglutarato complexado a trifenilestanho e testaram sua atividade biológica. O teste fungicida (os fungos testados foram *C. capsici*, *C. gleosporioides*, *A. brassicicola*, *A. brassicae*, *H. graminium*) mostrou que os complexos de trifenilestanho(IV) foram os mais eficientes quando aplicados a todos os fungos testados. (Rehman W. *et. al.*, 2004)

Q. Duong *et. al.* testaram a atividade larvicida de complexos triorgnoestânicos contra larvas de *An. stephensi* e *Ae. aegypti*. Os complexos de trifenilestanho(IV) demonstraram ser mais eficientes em larvas de *Ae. aegypti*, uma vez que as larvas de *An. stephensi* se mostraram mais tolerante a esses compostos. A concentração mínima encontrada no estudo foi de 0,62 ppm para compostos de trifenilestanho(IV) contra as larvas de *Ae. aegypti* enquanto que uma concentração de 3,61 ppm para as larvas de *An. stephensi*. (Duong Q. *et. al.*, 2006)

Nath *et. al.* testaram a atividade de orgnoestânicos como antiinflamatório. Estudos com complexos de dipeptídios apresentaram alta atividade com derivados de trifenilestanho(IV), em comparação com derivados de trialquilestanho(IV). (Nath M. *et. al.*, 2006)

Os compostos orgnoestânicos foram muito utilizados na agricultura e indústria. Depois de descobertas de seus efeitos nocivos ao meio ambiente, sua utilização foi sendo reduzida, principalmente na década de 80. Nos últimos anos, novos compostos orgnoestânicos tem sido utilizados principalmente por suas aplicações biomédicas. (Benetollo F. *et. al.*, 2005)

Complexos derivados de mercaptopirimidina e benzomercaptotiazol se destacam por apresentarem atividades antifúngicas. Apesar da ação biológica desses orgnoestânicos não ser totalmente clara, se sabe que a atividade está relacionada aos grupos ligados ao redor do átomo de estanho, do número de íons e da geometria desses compostos. (Xanthopoulou M.N. *et. al.*, 2003)

Compostos derivados de diorganoestânicos apresentam geometria tetraédrica ( $R_2SnX_2$ ), pentacoordenada ( $R_2SnY$ , se Y for um ligante tridentado) ou hexacoordenado ( $R_2SnX_2L_2$ , sendo que R é um grupo alquil ou aril). (Xanthopoulou M.N. *et. al.*, 2003)

Compostos orgnoestânicos são geralmente tóxicos, porém quando ligados a grupos tiol apresentam considerável atividade biológica. A comparação entre estruturas de compostos ativos com os inativos demonstram que a geometria está diretamente envolvida nessa atividade. Além da geometria, a ligação Sn-X, em que X pode ser um N ou S, também, é importante. Se essa ligação for estável em solução a atividade biológica geralmente é maior. (Xanthopoulou M.N. *et. al.*, 2006)

Comparativamente, complexos de triorganoestânicos, que apresentam geometria trigonal bipiramidal, são mais ativos contra tumores que derivados de diorganoestânicos, que são hexacoordenados. (Xanthopoulou M.N. *et. al.*, 2006)

Caruso *et. al.* destacaram a importância de diorganoestânicos, contendo uma ligação Sn-O, na indústria e agricultura. Segundo estes pesquisadores, esses compostos teriam atividade estabilizadora de polímeros, catalisadoras em reações de transesterificação, auxiliam na polimerização de compostos, em

reações de cura, e algumas atividades biológicas marcantes, como antitumorais. (Caruso F. *et. al.*, 1995)

Couce *et. al.* destacaram que os diorganoestânicos tem sido muito empregados na síntese de derivados de ligantes do tipo mercaptopiridina. Esses compostos apresentam marcante atividade biológica, associada à presença de um radical catiônico do tipo  $R_2Sn^{2+}$ . A presença da ligação Sn-S, colabora para a hidrolização do radical e para a atividade desses compostos, uma vez que compostos derivados de mercaptopiridinas são facilmente absorvidos pela célula. (Couce M.D. *et. al.*, 1996)

Compostos contendo a ligação enxofre-metal apresentam uma atividade em sistemas biológicos marcante. Alguns compostos de platina envolvendo essa ligação (Pt-S) são usados em quimioterapia. Outros são empregados na agricultura como fungicidas. (Shahzadi S. *et. al.*, 2006)

Shahzadi S. *et. al.* testaram a atividade biológica de um complexo formado por difenilestanho(IV) com o ligante ácido 4-metil-1-piperidina carboditióico. Nos testes antibacterianos (contra as bactérias *Escherichia Coli*, *Bacillus subtilis*, *Shigella flexenari*, *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa* e *Salmonella typhi*) observou-se que o complexo foi altamente ativo contra todas as bactérias. Nos testes fungicidas (contra os fungos *Trichophyton longifusus*, *Candida albicans*, *Aspergillus flavus*, *Microsporium canis*, *Fusarium solani* e *Candida glaberata*) observou-se também alta atividade para o complexo. (Shahzadi S. *et. al.*, 2006)

## **Materiais e Métodos**

## **1 – Gás**

Utilizou-se cilindro de gás nitrogênio da marca Withe Martins S/A nos experimentos que envolviam linha de vácuo. Os complexos foram obtidos empregando atmosfera de nitrogênio, enquanto os ligantes foram obtidos em condições ambientes.

## **2 - Vidrarias**

Todas as preparações envolvendo a linha de vácuo foram realizadas empregando vidraria Shlenck. As demais, empregando vidraria de grau analítico.

## **3 - Reagentes**

Os reagentes empregados foram usados sem tratamento prévio, obtidos de empresas como a Aldrich e Merck. Os reagentes bromados foram mantidos em geladeira, sendo que antes da sua utilização foram deixados ao ambiente para que atingissem a temperatura ambiente.

## **4 - Solventes**

Os solventes foram obtidos de empresas como a Vetec, e todos eram de grau P.A.. Não tendo tratamento prévio para sua utilização.

## **5 – Equipamentos**

### **5.1 – Análise Elementar CHNS**

A análise elementar foi obtida em aparelho Eager 200 do departamento de Química na Universidade Federal de Pernambuco, Recife/PE, Brasil.

### **5.2 - Espectro de Ressonância Magnética Nuclear de $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ e $^{119}\text{Sn}$**

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  foram obtidos empregando  $\text{CDCl}_3$  em aparelho Mercury-300 de 300 MHz e 75 MHz com tratamento de dados por transformada de Fourier, do Departamento de Química da UFV, Viçosa/MG, Brasil. Os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  dos ligantes e complexos foram repetidos empregando  $\text{CDCl}_3$ , no Departamento de Química da UFPE, Recife/PE, Brasil. Os espectros de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  dos complexos foram feitos empregando  $\text{CDCl}_3$ , 111 MHz, sendo realizados apenas na UFPE, Recife/PB.

### **5.3 – Espectros vibracionais na região do Infravermelho**

Os espectros de infravermelho foram obtidos em equipamento Perkin-Elmer Spectrum 1000 no Departamento de Química da UFV, em pastilhas de KBr, Csl e nujol, na faixa de 200 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

### **5.4 – Ponto de Fusão**

Os pontos de fusão foram feitos em aparelhos da marca Microquímica MQAPF-301, no Departamento de Química da UFV, Viçosa/MG, Brasil.

## **5.5 – Espectrometria de Massas**

Os espectros de massa foram obtidos em equipamento CG-EM SHIMADZU GCMS—QP5050A, do Departamento de Química da UFV, pelo método de injeção direta. Operando no modo de ionização por impacto direto a 70 eV.

## **6 – Testes biológicos**

### **6.1. Preparação do meio de cultura BDA (batata + dextrose + Ágar)**

Os meios de cultura foram preparados segundo metodologia proposta por Dhingra & Sinclair (1995) na Clínica de Análise e Doenças de Plantas, do departamento de Fitopatologia, UFV, em Viçosa.

### **6.2. Preparação das suspensões de fungos**

As suspensões de fungos foram preparadas segundo Dhingra & Sinclair (1995) na Clínica de Análise e Doenças de Plantas, do departamento de Fitopatologia, UFV, em Viçosa.

### **6.3. Testes fungicidas**

Os testes fungicidas foram realizados na Clínica de Análise e Doenças de Plantas, do Departamento de Fitopatologia, UFV, em Viçosa, segundo metodologia descrita por Dhingra & Sinclair (1995).

# **Capítulo 1**

**Síntese e caracterização de ligantes  
derivados do 3-metil-1-mercaptoimidazol e  
2-mercaptopirimidina**

## 1. Introdução

A formação de ligantes ambidentados com os grupos mercaptopirimidina e 3-metil-1-mercaptoimidazol foi o foco desse estudo, seguindo uma rota sintética adaptada da reação descrita na figura 9. As formações desses ligantes envolveram reações simples do tipo ácido-base e de substituição nucleofílica. A síntese de derivados empregando dibromometano, 1,2-dibromoetano, 1,6-dibromohexano envolveu o 3-metil-1-mercaptoimidazol, enquanto o 1,4-dibromobutano foi empregado para a síntese com o 2-mercaptopirimidina. A caracterização desses ligantes está descritas neste capítulo.

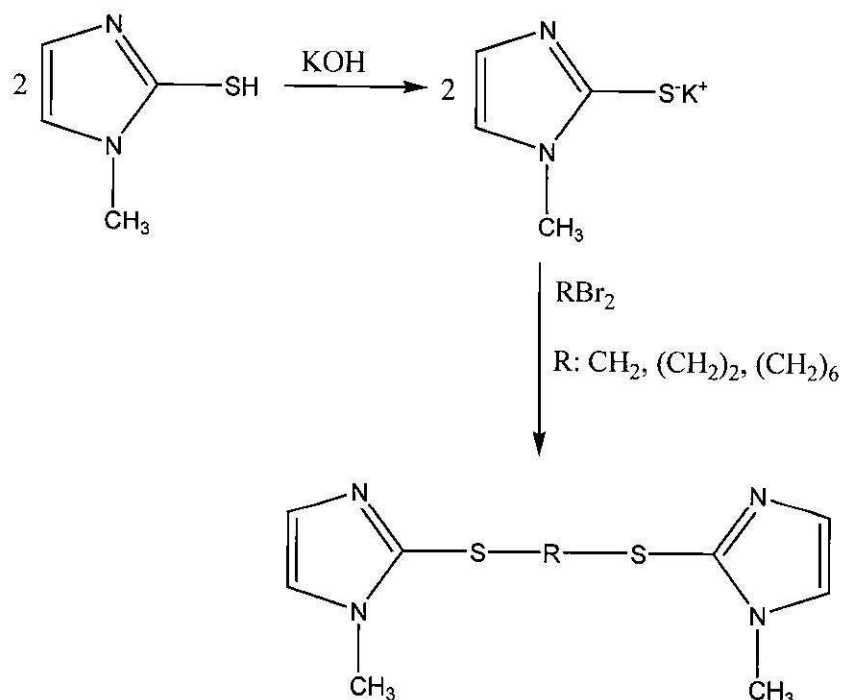


Figura 9 - Rota de reação para preparo dos ligantes.

## 2. Materiais e Métodos

### 2.1. Materiais

3-metil-1-mercaptoimidazol (Aldrich)

Mercaptopirimidina (Aldrich)

Dibromometano (Aldrich)

Dibromoetano (Aldrich)

1,4-dibromobutano (Aldrich)

1,6-dibromohexano (Aldrich)

Hidróxido de potássio p.a. (KOH) (Aldrich)

Etanol absoluto (Vetec)

Dibromometano (Vetec)

Clorofórmio(Vetec)

Hexano (Vetec,Merck)

Acetato de etila (Vetec/Merck)

### 2.2. Métodos

#### 2.2.1. Ligantes derivados do 3-metil-1-mercaptoimidazol e 1-mercaptopirimidina

**[C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>]**. (L1). Em um balão de 250 mL, contendo 80 mL de etanol, foram colocados 2,00 g (0,017 mol) de 2-mercapto-1-metilimidazol (Hmimt). Após completa dissolução do material, adicionou-se 1,56 g (0,028 mol) de KOH mantendo-se a mistura sob agitação por 2 horas. Em seguida, 0,70 mL (1,56 g; 0,008 mol) de CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> foram adicionados ao balão e a mistura mantida sob refluxo (65°C) por 2 horas e 40 minutos. Após o tempo de refluxo,

a mistura foi vertida em um Becker de 500 mL contendo gelo picado. Não houve turvação e o produto da reação foi separado por extração com diclorometano (3 x 25 mL). O volume do extrato foi reduzido em evaporador rotatório obtendo-se ao final um óleo viscoso de cor amarela com rendimento de 70 % (2,49 g). A purificação do óleo foi feita mediante coluna cromatográfica de sílica-gel utilizando-se como eluentes da fase móvel o metanol seguido de éter etílico. O mesmo óleo foi obtido com rendimento de 75% (1,90 g). IV(Pastilhas de Csl):  $\nu$  3106 ( $\nu_{(C-H)}$ ), 2994, 2944 ( $\nu_{(C-H)aro} + (C-H)alif.$ ), 1643, 1509 ( $\nu_{(C=C) + (C=N)}$ ), 1458 ( $\delta_{as}, CH_3$ ), 1412, 1378 ( $\delta_s, CH_3$ ), 1336, 1279 ( $\delta_{ax}, C-N$ ), 915, 830, 750 ( $\nu_{(C-S)}$ )  $cm^{-1}$ . O RMN de  $^1H$  {CDCl<sub>3</sub>, 299,95 MHz, TMS}:  $\delta$  6,9 (d,  $J(H-H)_{imidazol} = 1,2$  Hz, 2H), 6,8 (d,  $J(H-H)_{imidazol} = 1,2$  Hz, 2H), 4,5 (s, 2H), 3,5 (s, 6H). O RMN de  $^{13}C$  {CDCl<sub>3</sub>, 75,45 MHz,  $\delta$  (ppm)} apresenta os sinais: 140 (N=C-S), 129 (imidazol), 123 (imidazol), 40 (CH<sub>2</sub>), 33 (NCH<sub>3</sub>). O Espectro de massas do L1 apresentou os seguintes picos (m/Z): 240 [C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>]<sup>+</sup>; 194; 127 [C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>S]<sup>+</sup>; 113 [C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>S]<sup>+</sup>; 95; 83 [C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>; 72; 68; 54.

**[(C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]. (L2).** Em um balão de 250 mL contendo 40 mL de etanol foram colocados 2,00 g (0,017 mol) de 2-mercapto-1-metilimidazol (Hmimt). Após completa dissolução do material, adicionou-se 2,01 g (0,037 mol) de KOH mantendo-se a mistura sob agitação por 2 horas. Em seguida, 0,90 mL (1,73 g; 0,009 mol) de (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> foram adicionados ao balão e a mistura mantida sob refluxo (65°C) por 2 horas e 40 minutos. A solução apresentou-se de coloração laranja durante o refluxo. Após o tempo de refluxo, a mistura foi vertida em um Becker de 500 ml contendo gelo picado. Não houve turvação e o produto da reação foi separado por extração com

diclorometano (3 x 25 mL). O volume do extrato foi reduzido em evaporador rotatório obtendo-se ao final um óleo amarelado, que foi colocado em geladeira. O óleo, que se solidificou em geladeira, foi, então, dissolvido em acetato de etila/hexano, quando se formou um sólido amarelado, que foi seco, e deixado em dessecador. A massa obtida desse sólido foi 2,18 g, com rendimento de 72 % (2,52 g). CHNS para [(C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]: C, 41,36; H, 6,25; N, 19,29; S, 22,08; analisado: C, 41,36; H, 6,88; N, 19,15; S, 24,16. IV(pastilhas de Csl); 3108 (ν<sub>C-H</sub>), 2943 (ν<sub>(C-H)aro</sub> + (C-H)<sub>alif.</sub>), 1681, 1651, 1605, 1517 (ν<sub>C=C + C=N</sub>), 1466 (δ<sub>as</sub>, CH<sub>3</sub>), 1417, 1374 (δ<sub>s</sub>, CH<sub>3</sub>), 1339 (δ<sub>ax</sub>, C-N), 1279 (δ<sub>ax</sub>, C-N), 924, 843, 754 (ν<sub>C-S</sub>) cm<sup>-1</sup>. O RMN de <sup>1</sup>H {CDCl<sub>3</sub>, 299,95 MHz, TMS}: δ 6,9 ppm (d, *J*(H-H)<sub>imidazol</sub> = 1,2 Hz, 2 H); 6,8 (d, *J*(H-H)<sub>imidazol</sub> = 1,5 Hz, 2 H); 3,5 ppm (s, 6 H); 3,2 ppm (s, 4 H). O RMN de <sup>13</sup>C {CDCl<sub>3</sub>, 75,45 MHz, δ (ppm)} apresenta: 140 (N=C-S), 129 (imidazol), 122 (imidazol); 33,79 (CH<sub>2</sub>) e 33,18 (NCH<sub>3</sub>). O Espectro de massas do L2 apresentou os seguintes picos (m/Z): 141 [C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>S]<sup>+</sup>; 113 [C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>S]<sup>+</sup>; 83 [C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>; 72; 55.

**[C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>] (L3).** Em um balão de 250 mL contendo 30 mL de etanol foram colocados 2,03 g (0,017 mol) de 2-mercapto-1-metilimidazol (Hmimt). Após completa dissolução do material, adicionou-se 2,17 g (0,038 mol) de KOH mantendo-se a mistura sob agitação por 2 horas. Em seguida, 1,40 mL (2,22 g; 0,009 mol) de (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>Br<sub>2</sub>, foram adicionados ao balão e a mistura mantida sob refluxo (65°C) por 3 horas. Durante o refluxo, observa-se a mudança na coloração da solução para amarelo, e observa-se a formação de um sólido branco no fundo do recipiente. Após o tempo de refluxo, a mistura foi vertida em um Becker de 500 ml contendo gelo picado. Não houve turvação e o

produto da reação foi separado por extração com diclorometano (3 x 25 mL). O óleo foi deixado em geladeira por 24 horas para solidificar. Ao sólido obtido foi misturada uma solução de acetato de etila/hexano formando-se um sólido amarelo que foi filtrado e seco. O sólido obtido teve com rendimento de 70% (2,80 g). CHNS para  $[C_{14}H_{22}N_4S_2]$  é: C 54,16; H 7,14; N 18,04; S 20,65, analisado, C 53,92; H 9,54; N 17,73; S 23,9. IV (Csl): 3097 ( $\nu_{C-H}$ ), 2928, 2859 ( $\nu_{(C-H)aro} + (C-H)alif.$ ), 1604, 1519 ( $\nu_{C=C} + C=N + C-N$ ), 1462 ( $\delta_{as}$ ,  $CH_3$ ), 1439, 1417, 1391 ( $\delta_s$ ,  $CH_3$ ), 1283 ( $\delta_{ax}$ , CN), 915, 754, 740 ( $\nu_{C-S}$ )  $cm^{-1}$ . O RMN de  $^1H$  ( $CDCl_3$ , 299,95 MHz, TMS):  $\delta$  6,9 (d,  $J(H-H)_{imidazol} = 1,5$  Hz, 2H); 6,8 (d,  $J(H-H)_{imidazol} = 1,2$  Hz, 2H); 3,6 ppm (s, 6H); 2,9 (t, 4H); 1,6 (t, 4H); 1,3 (m, 4H). O RMN de  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ , 75,45 MHz,  $\delta$  (ppm)) apresenta os sinais: 142 (N=C-S); 129 (imidazol); 122 (imidazol); 34 ( $SCH_2$ ); 33 ( $NCH_3$ ); 29 ( $CH_2$ ); 28 ( $CH_2$ ).

**$[C_{12}H_{14}N_4S_2]$  (L4).** Em um balão de 250 mL contendo 60 mL de etanol foram colocados 1,00 g (0,003 mol) de 1-mercaptopirimidina. Após completa dissolução do material, adicionou-se 1,00 g (0,017 mol) de KOH mantendo-se a mistura sob agitação por 1 horas. À solução foi então adicionado 1,40 mL (1,01 g; 0,002 mol) de  $(CH_2)_4Br_2$  e deixado sob refluxo por 4 horas. Após este tempo, a solução amarela foi vertida em gelo e deixada em geladeira por 48 horas. Procedeu-se a filtração do precipitado amarelo. Este foi lavado até todo o caráter básico desaparecer. O sólido obtido teve com rendimento de 57% (1,20 g). O CHNS para  $[C_{12}H_{14}N_4S_2]$ : C 38,66; H 5,06; N 14,38; S 18,87, analisado, C 51,77; H 7,32; N 20,12; S 23,03. O IV em pastilhas de KBr: 3032 ( $\nu_{C-H}$ ), 2957, 2934, 2910, 2867 ( $\nu_{(C-H)aro} + \nu_{(C-H)alif.}$ ), 1970, 1564, 1548 ( $\nu_{C=C} + C=N + C-N$ ), 1458 ( $\delta_{as}$ ,  $CH_3$ ), 1430, 1410 ( $\delta_s$ ,  $CH_3$ ), 1261 ( $\delta_{ax}$ , C-N),

981, 856, 796, 770, 751 ( $\nu_{C-S}$ )  $\text{cm}^{-1}$ . O RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 299,95 MHz, TMS):  $\delta$  8,4 (d,  $J(H-H) = 4,8$  Hz, 2H); 6,9 (t, 1H); 3,1 (m, 2H) e 1,9 (m, 2H). O RMN de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75,45 MHz,  $\delta$  (ppm)) apresenta os sinais: 172 (Py-1), 157 (Py-3), 116 (Py-4), 30 ( $\text{SCH}_2$ ) e 28 ( $\text{CH}_2$ ).

### 3. Resultados e discussões

#### 3.1. Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho

Os ligantes apresentam bandas na região de 3300 a 2900  $\text{cm}^{-1}$ , região característica de estiramento assimétrico  $\nu_{\text{C-H}}$ . Os valores para L1 em 3106, 2994 e 2946  $\text{cm}^{-1}$  estão associados a estiramentos dos grupos aromáticos do anel imidazol, bem como dos grupos (N-CH<sub>3</sub>). Conforme descrito por Barbosa (2007), a região de 3000 a 2850  $\text{cm}^{-1}$  esta associada a estiramentos  $\nu_{\text{C-H}}$  de grupos alquila de alcanos, bem como dos grupos (NCH<sub>3</sub>) e (OCH<sub>3</sub>). Como confirmação da presença do grupo (NCH<sub>3</sub>) pode-se observar a banda em 1458  $\text{cm}^{-1}$ , decorrente da deformação angular assimétrica  $\delta_{\text{CH}_3}$ .

O anel aromático imidazolil apresenta estiramentos das ligações C=C e C-N na faixa de 1650 a 1450  $\text{cm}^{-1}$ . Neste contexto, as bandas em 1643 e 1509  $\text{cm}^{-1}$  foram atribuídas a uma combinação do estiramento dessas duas ligações  $\nu_{(\text{C}=\text{C} + \text{C}=\text{N})}$ . Por outro lado, bandas em 1336 e 1279  $\text{cm}^{-1}$  estão associados ao estiramento da ligação  $\nu_{(\text{C}-\text{N})}$ .

Na região de 2600 a 2100  $\text{cm}^{-1}$  não foi observado bandas relativas ao estiramento da ligação S-H do precursor mercaptano. Isto é evidencia de que a reação produziu o composto desejado. A ligação C-S pôde ser comprovada pelo estiramento em 750  $\text{cm}^{-1}$ , de acordo com Silva *et. al.* (2005).

Todas estas atribuições no infravermelho foram observadas para todos os ligantes preparados, os quais têm uma fórmula estrutural geral como mostra a figura 10.

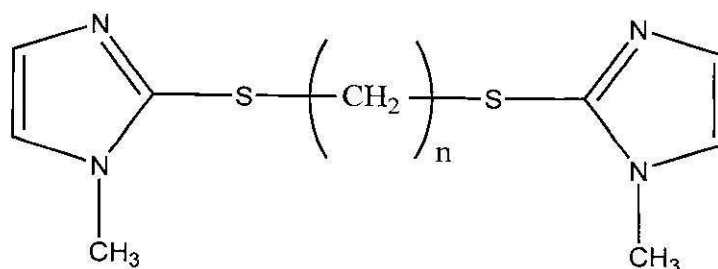


Figura 10 – Estrutura geral dos ligantes L1 ( $n = 1$ ), L2 ( $n = 2$ ) e L3 ( $n = 6$ ).

Para o L4, que apresenta um grupo pirimidínico na sua estrutura podemos destacar a banda  $3032\text{ cm}^{-1}$  que está relacionada com estiramento da ligação  $\nu_{\text{C-H}}$  aromática e, bandas em  $1564$  e  $1548\text{ cm}^{-1}$  referentes ao estiramento das ligações  $\text{C}=\text{C}$  e  $\text{C}=\text{N}$ . Absorções vibracionais em  $1430$ ,  $1410$  e  $1391\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas a deformações angulares simétricas e assimétricas da ligação  $\text{C-H}$ , de grupos  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$ . Uma banda nova em  $715\text{ cm}^{-1}$  foi atribuída à deformação angular do grupo butano,  $\rho[-(\text{CH}_2)_4-]$ .

### 3.2. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$

Segundo Silva, *et. al.* (2005), o grupo bis(3-metil-1-mercaptoimidazol)-metano apresenta no espectro de RMN de  $^1\text{H}$  um par de dubletos em  $7,14$  ppm para o  $^2\text{H}$  e  $6,99$  ppm para o  $\text{H}^3$ , cada um com uma constante de acoplamento de  $J = 1,2$  Hz. Apresenta ainda um sinal em  $4,96$  ppm referente ao  $\text{H}^5$  e em  $3,71$  ppm para o  $\text{H}^4$ . Comparativamente, para os ligantes L1, L2 e L3 observam-se a presença desses valores de deslocamento químico para os hidrogênios mostrados na figura 11.

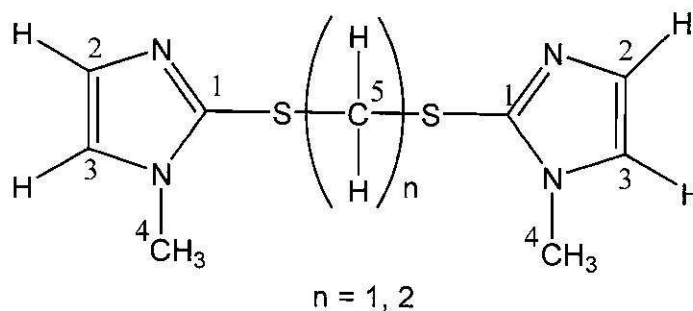


Figura 11 – Estrutura do ligante bis(3-metil-1-mercaptoimidazolil)-alcano,  $n = 1$  e 2.

Na tabela 1 estão relacionados os valores de deslocamento químico para os ligantes L1, L2 e L3. Apresentando os sinais referentes aos Hidrogênios do grupo imidazol, assim como dos grupos ( $\text{CH}_3$ ) e ( $\text{SCH}_2$ ).

Tabela 1 – Dados de RMN de  $^1\text{H}$  (ppm) referente ao ligantes L1, L2 e L3.

Ligante	$\delta(^2\text{H})^*$	$\delta(^1\text{H})^*$	$\delta(^5\text{H})^*$	$\delta(^4\text{H})^*$	$\delta(^6\text{H})^{**}$	$\delta(^7\text{H})^{**}$
L1	6,9***	6,8	4,5	3,5	-	-
L2	6,9	6,8	3,2	3,5	-	-
L3	6,9	6,8	2,9	3,5	1,6	1,3

\*Refere-se aos carbonos marcados da figura 11 \*\*Refere-se aos hidrogênios da figura 12.  
\*\*\*Valores em ppm (solvente  $\text{CDCl}_3$ , em 299,95 MHz).

Observa-se em todos os ligantes a presença dos sinais do par de dubletos característicos do anel imidazol. Bem como a presença do sinal do  $\text{H}^4$  em torno de 3,55 ppm, sempre com uma integração de 6 H, identificando a presença dos dois grupos ( $\text{CH}_3$ ) presentes no ligante.

Já o  $\text{H}^5$  apresenta-se deslocado à medida que o número de carbonos aumenta do ligante L1, que apresenta apenas um grupo ( $\text{CH}_2$ ), para o L3 que apresenta seis grupos ( $\text{CH}_2$ ). Considerando que os grupos ( $\text{CH}_2$ ) doam densidade eletrônica para o átomo de enxofre ( $\text{SCH}_2$ ), com o aumento do

número de carbonos doadores este efeito torna o (CH<sub>2</sub>) menos desblindado, fazendo com que o sinal apareça deslocado para a região de campo alto.

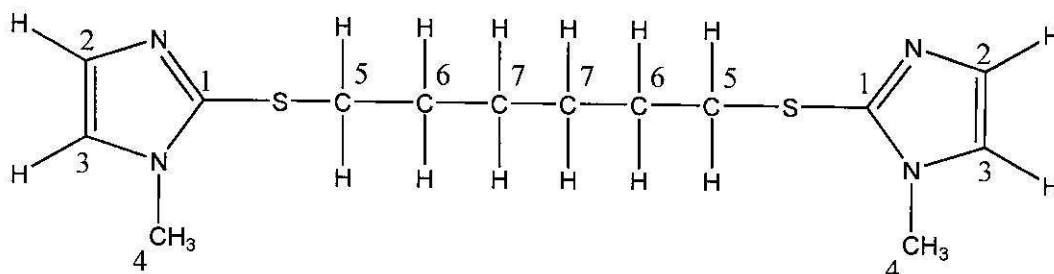


Figura 12 – Estrutura do ligante bis(3-metil-1-mercaptoimidazolil)-hexano.

De acordo com o espectro obtido para o composto L3, podemos perceber os H<sup>6</sup> e H<sup>7</sup> nos valores de deslocamento químico integrado para 4 hidrogênios em 1,606 ppm (apresenta-se na forma de um tripleto) e 1,374 ppm (apresenta-se na forma de um multipletto), respectivamente. No caso do L2, em que a cadeia é formada por 2 grupos metileno (S-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-S), a integração do sinal em 3,228 ppm mostra 4 hidrogênios. Isso é devido à simetria da molécula, em que os dois grupos metileno são idênticos em ambiente magnético descrevendo apenas um único sinal no espectro de <sup>1</sup>H.

Na tabela 2 estão relacionados os valores de deslocamento químico dos espectros de RMN de <sup>13</sup>C para os ligantes 1, 2 e 3.

Tabela 2 – Dados de RMN de  $^{13}\text{C}$  para os ligantes L1 a L3.

Ligantes	*C <sup>1</sup>	C <sup>2</sup>	C <sup>3</sup>	C <sup>4</sup>	C <sup>5</sup>	C <sup>6</sup>	C <sup>7</sup>
L1	140**	129	123	33	40	-	-
L2	140	129	122	33,1	33,7	-	-
L3	142	129	122	33	34	29	28

\*Refere-se aos carbonos marcados da figura 12 \*\* Valores em ppm (solvente  $\text{CDCl}_3$ , em 75,45 MHz).

Observa-se que os sinais do grupamento imidazol aparecem em uma mesma região de campo baixo do espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$ , devido à aromaticidade do anel imidazol, de acordo com Silva *et. al.* (2005).

O C<sup>1</sup> apresenta um sinal em torno de 140 ppm, sendo uma região de campo baixo, demonstrando ser mais desblindado em relação aos demais carbonos. Isso ocorre devido à presença de dois nitrogênios, retiradores de elétrons, ligados a ele. Os carbonos C<sup>2</sup> e C<sup>3</sup> aparecem mais desblindado, na região de carbonos aromáticos, uma vez que fazem parte do anel imidazol, que apresenta aromaticidade devido ao deslocamento de elétrons entre as duplas ligações e o par de elétrons não ligante do nitrogênio. O C<sup>4</sup>, do grupo  $\text{CH}_3$ , também se apresenta em concordância em todos os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  dos ligantes L1, L2 e L3.

Para o C<sup>5</sup>, observa-se uma diferença nos valores de deslocamento químico do ligante L1. Essa diferença pode ser explicada pela deslocalização eletrônica por indução dos grupos metileno vizinhos. Assim, no caso do L1 o átomo de carbono estaria mais desprotegido em razão do efeito indutivo retirador de elétrons do grupo 3-metil-1-mercaptoimidazol, que reduz a densidade eletrônica do enxofre sobre o carbono do grupo  $\text{CH}_2$  (carbono  $\alpha$ ). À medida que o número de grupos  $\text{CH}_2$  aumenta, L3 e L4, há uma inversão no

deslocamento químico do sinal em razão da diminuição do efeito indutivo retirador do grupo 3-metil-1-mercaptoimidazol. A presença do átomo de enxofre favorece o efeito de blindagem sobre o grupo CH<sub>2</sub>, tornando este grupo mais protegido deslocando seu sinal para a região de campo alto.

Para o L4, que apresenta um anel pirimidínico, os sinais de deslocamento químico para os carbonos do anel são diferentes. Porém, coerentes com a estrutura do ligante apresentado na figura 13.

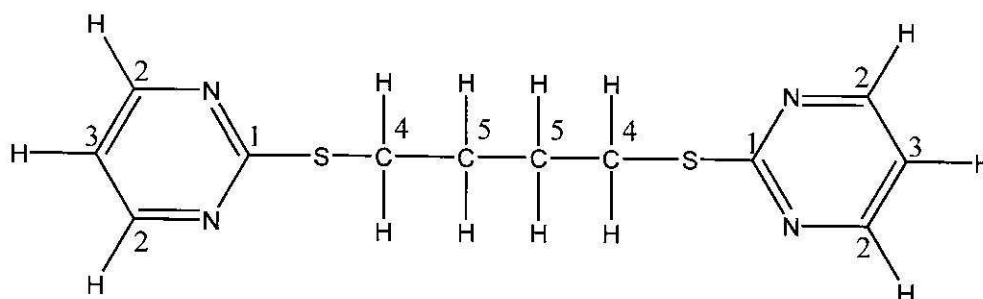


Figura 13 – Estrutura do ligante L4, derivado do 2-mercaptopirimidina.

O <sup>2</sup>H apresenta um deslocamento químico em 8,5 ppm representado por um dubleto, com J = 4,8 Hz, integrado para 2 hidrogênios, conforme mostrado na figura 13, em que se pode observar a simetria molecular. O <sup>1</sup>H apresenta deslocamento químico em 6,9 ppm, na forma de um tripleto integrado para 1 hidrogênio coerente com a estrutura.

O H<sup>3</sup> está numa região desblindada em relação ao H<sup>2</sup>, devido à presença da ligação C–N, uma vez que o nitrogênio, sendo um elemento mais eletronegativo, deslocará a densidade eletrônica do carbono, deixando esse hidrogênio menos blindado. O H<sup>2</sup> não está ligado diretamente a elementos eletronegativos, apresentando apenas o efeito da deslocalização eletrônica referentes ao anel pirimidínico (anel aromático). Por isso seu sinal aparece em

uma região do espectro mais desblindado, porém menos deslocada no espectro que o sinal do H<sup>3</sup>.

Os valores de deslocamento químico em 3,2 e 1,9 ppm relacionam-se aos hidrogênios <sup>4</sup>H e <sup>5</sup>H, respectivamente. O <sup>4</sup>H, que se apresenta ligado ao carbono diretamente ligado a enxofre, apresenta-se na forma de um tripleto centrado em 3,2 ppm integrado para 4 hidrogênios. Assim como o <sup>5</sup>H, que se apresenta na forma de um multipeto centrado em 1,9 ppm. A integração dos dois sinais mostram 4 hidrogênios devido a simetria molecular, como mostrado na figura 13.

O espectro de RMN de <sup>13</sup>C apresenta sinais característicos do grupo mercaptopirimidina. Os carbonos simétricos (indicados por 2 na figura 13) apresentam um valor de deslocamento químico igual a 157 ppm. Devido ao fato desses carbonos estarem próximo a nitrogênios retiradores de elétrons, sua densidade eletrônica é deslocada para os nitrogênios, apresentando um valor de deslocamento químico apreciável na região de campo baixo do espectro, apresentando-se mais desblindado. O C<sup>3</sup> apresenta um sinal em 117 ppm, como o C<sup>3</sup> não está diretamente ligado a nitrogênio, ele está mais protegido pelo campo magnético do anel pirimidínico, e com isso o sinal encontra-se mais desblindado no espectro, comum aos compostos aromáticos.

O C<sup>1</sup> apresenta-se ligado diretamente a dois átomos de nitrogênio e um átomo de enxofre. Ele sofre influência do efeito retirador de elétrons dos dois átomos de nitrogênio e de um átomo de enxofre, devido a alta eletronegatividade desses átomos, apresentando-se, assim, mais desblindado que os demais átomos de carbono do anel pirimidínico, ou mais desprotegido.

Mostrando um valor de deslocamento químico em 172 ppm, numa região mais desblindada do espectro.

Os carbonos C<sup>4</sup> e C<sup>5</sup> mostrados na estrutura representam os grupos metileno. Seus valores de deslocamento químico são identificados no espectro com os sinais em 30 e 28 ppm. O C<sup>5</sup> apresenta sinal em 28 ppm, por estar ligado diretamente a outros dois átomos de carbono, sofre pouco influência em sua densidade eletrônica aparecendo na região mais blindado no espectro. O sinal em 30 ppm é relativo ao C<sup>4</sup>, ligado diretamente ao enxofre, que por sua vez o torna mais blindado que o carbono 5 em razão de sua proximidade a um elemento de eletronegatividade próxima e com maior densidade eletrônica. Os sinais apresentados são coerentes com o que foi relatado por Schmiedgen *et al.* (1998).

### 3.3. Espectrometria de Massas dos Ligantes

O esquema da figura 14 mostra os possíveis fragmentos apresentados no espectro de massas do ligante 1, bis-(3-metil-1-mercaptoimidazol)-metano. O bombardeamento do ligante pelo feixe de elétrons faz com o átomo de enxofre, mais carregado em elétrons, perca um elétron, sugerindo a quebra da ligação enxofre/carbono, originando os fragmentos apresentados na figura 14. Dessa forma observa-se que os dados apresentados pela análise elementar estão de acordo com os valores apresentados no espectro de massas. Este apresenta uma estrutura formada por dois anéis imidazol, ligado por um grupo metileno central.

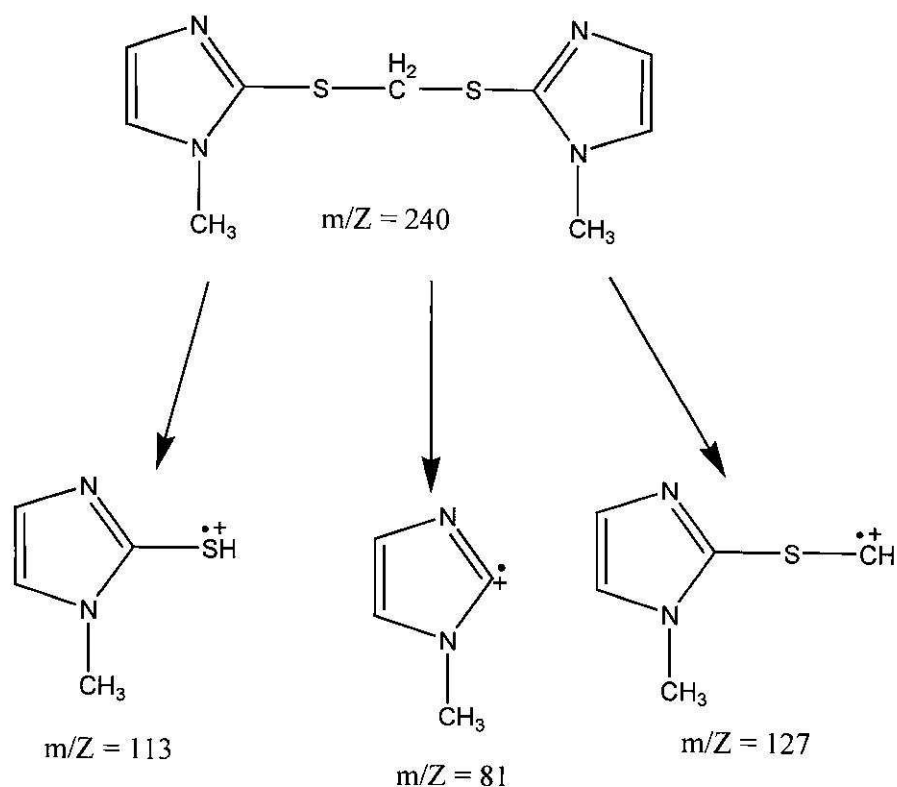


Figura 14 – Possíveis fragmentos apresentados pela razão  $m/Z$  no espectro de massas do L1.

Para o ligante L2 observa-se que o espectro de massas apresenta alguns fragmentos distintos do L1, o que sugere um mecanismo de ruptura molecular diferente. Indicando a presença de dois grupos metileno na estrutura do ligante, conforme o esperado.

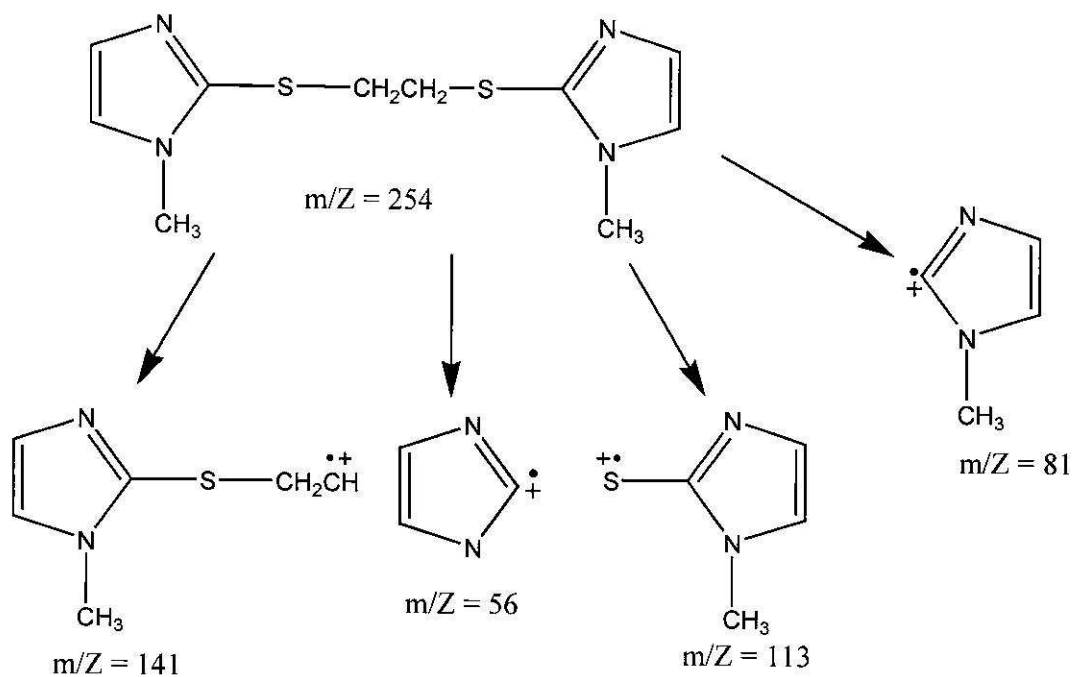


Figura 15 – Possíveis fragmentações apresentadas pela razão  $m/Z$  no espectro de massas do L2.

Em ambos os casos o pico do íon molecular aparece no caso do L1 em  $m/Z = 240$  e no L2 em  $m/Z = 254$ . Esses fragmentos colaboram para o entendimento da estrutura do ligante.

## 4. Conclusões

Os ligantes preparados com derivados do 3-metil-1-mercaptoimidazol foram analisados e caracterizados por espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , espectroscopia vibracional na região do Infravermelho, análise elementar e espectrometria de massas.

O infravermelho mostrou ausência da ligação S-H do mercaptano de origem, bem como a formação de novas ligações C-S dos produtos. A análise elementar está coerente com a estrutura dos ligantes L1, L2 e L3, mostrando, ainda, que o L4 apresenta água de hidratação. Essas estruturas foram confirmadas pelo espectro de massas que apontou fragmentação coerente com a quebra das ligações C-S, bem como fragmentos que apontam a existência dos anéis imidazol, bem como dos grupos metileno presentes.

A caracterização por espectroscopia de RMN mostrou que os grupos metilenos ligados aos anéis imidazol dos ligantes L1, L2 e L3 se apresentam em regiões distintas, devido ao efeito indutivo provocado pelo aumento da cadeia carbônica entre os anéis.

## **Capítulo 2**

**Síntese e caracterização de complexos derivados do clorotrifenilestanho(IV).**

## 1. Introdução

Empregando os ligantes L1, L2, L3 e L4, foi realizada a síntese de novos complexos a partir do clorotrifenilestanho(IV), inéditos na literatura, seguindo o esquema da figura 16. A caracterização dos complexos e a sua interpretação são alvo deste capítulo. A formação desses complexos envolveu reações de complexação simples, sob atmosfera de nitrogênio, em que os precursores metálicos e ligantes foram dissolvidos em clorofórmio. A reação se processa em temperatura ambiente, e os complexos formados apresentaram-se sólidos.

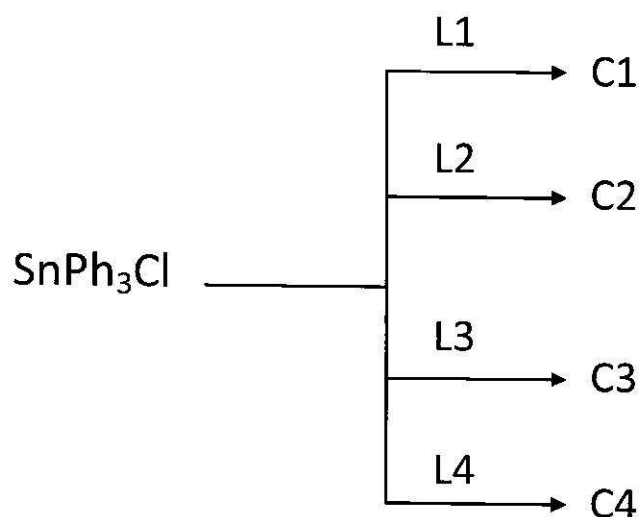


Figura 16 - Esquema da formação dos complexos com  $\text{SnPh}_3\text{Cl}$ .

## 2 – Materiais e Métodos

### 2.1. Materiais

Cloreto de trifenilestanho(IV) (Aldrich)

Tubo de Shlenck

Linha de vácuo

Etanol absoluto (Vetec/Merck)

Dibromometano (Vetec/Merck)

Clorofórmio (Vetec/Merck)

Hexano (Vetec/Merck)

Acetato de etila (Vetec/Merck)

### 2.2. Métodos

#### 2.2.1. Síntese dos Complexos

**[C<sub>27</sub>H<sub>27</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>SnCl](H<sub>2</sub>O)** (C1). Em um tubo de Shlenck de 250 mL, sob atmosfera inerte (N<sub>2</sub>), foi adicionado 0,250 g (0,001 mol) de bis(3-metil-1-mercaptoimidazol)-metano, 0,884 g (0,002 mol) de clorotrifenilestanho(IV) e 40 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, sendo deixado sob agitação magnética por 4 horas. Ao final, o sólido branco formado foi filtrado, seco e guardado em dessecador sob vácuo. O sólido branco apresentou temperatura de fusão igual a 78 °C. O sólido obtido teve com rendimento de 73% (0,827 g). CHNS para {[C<sub>27</sub>H<sub>27</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>SnCl](H<sub>2</sub>O)}: C, 50,36; H, 4,53; N, 8,70; S, 9,95; analisado: C, 49,62; H, 3,73; N, 8,19; S, 9,34. O IV (KBr): 3446 (ν<sub>H<sub>2</sub>O</sub>), 3132, 3110, 3048 (ν<sub>C-H</sub>), 1634, 1511 (ν<sub>(C=C) + (C=N) + (C-N)</sub>), 1480, 1457 (δ<sub>as</sub>, CH<sub>3</sub>), 1428,

1408 ( $\delta_s$ , CH<sub>3</sub>), 1281 ( $\delta_{ax}$ , C-N), 998, 930, 769, 755 ( $\nu_{C-S}$ ), 456 ( $\nu_{Sn-N}$ ) cm<sup>-1</sup>. O IV (Nujol/CsI): 328 ( $\nu_{Sn-S}$ ), 273, 246, 235 ( $\nu_{Sn-C}$ ) cm<sup>-1</sup>. O RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 299,95 MHz, TMS):  $\delta$  7,7 ppm (m, 5H, Ph); 7,4 ppm (m, 10H, Ph); 6,9 ppm (d,  $J(H-H)_{imidazol} = 0,6$  Hz, 2H); 6,9 (s, 2H), 4,4 ppm (s, 2H); 3,5 ppm (s, 6H), 2,6 ppm (s, 2H). O RMN de <sup>13</sup>C {CDCl<sub>3</sub>, 75,45 MHz,  $\delta$  (ppm)} apresenta os sinais: 139 (N=C-S); 138,4 (s, Ph); 138,3 (imidazol); 136 (t,  $J^2(^{13}C-^{119}Sn) = 48,6$  Hz, Ph) ; 130 (t,  $J^4(^{13}C-^{119}Sn) = 13,2$  Hz, Ph) ; 129,6 (imidazol); 129,0 (t,  $J^3(^{13}C-^{119}Sn) = 64,5$  Hz, Ph); 122 (imidazol); 39 (NCH<sub>3</sub>); 33 (CH<sub>2</sub>) . O RMN de <sup>119</sup>Sn (CDCl<sub>3</sub>, 111,84 MHz): - 71,5 ppm (m).

**[C<sub>46</sub>H<sub>44</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>] (C2).** Em um tubo de Shlenck de 250 mL, sob atmosfera inerte (N<sub>2</sub>), foi adicionado 0,250 g (0,0009 mol) de bis(3-metil-1-mercaptoimidazol)-etano, 0,782 g (0,002 mol) de clorotrifenilestanho(IV) e 40 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, sendo deixado sob agitação magnética por 4 horas. Ao final, o sólido branco formado foi filtrado, seco e guardado em dessecador sob vácuo. O sólido branco apresentou faixa de fusão entre 99 - 103 °C. O sólido obtido teve com rendimento de 70% (0,730 g). O CHNS para [C<sub>46</sub>H<sub>44</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>] foi: C 53,88; H 4,32; N 5,46; S 6,25, analisado, C 53,15; H 3,44; N 4,57; S 6,23. O IV (KBr): 3132, 3063, 3045, 2988 ( $\nu_{C-H}$ ), 1520 ( $\nu_{(C=C) + (C=N) + (C-N)}$ ), 1479, 1458 ( $\delta_{as}$ , CH<sub>3</sub>), 1428, 1411, 1331 ( $\delta_s$ , CH<sub>3</sub>), 1302, 1283 ( $\delta_{ax}$ , C-N), 996, 939, 771, 747 ( $\nu_{(C-S)}$ ), 458 ( $\nu_{Sn-N}$ ) cm<sup>-1</sup>. O IV (Nujol/CsI): 458 ( $\nu_{Sn-N}$ ), 340 ( $\nu_{Sn-S}$ ), 277, 228 ( $\nu_{Sn-C}$ ) cm<sup>-1</sup>. O RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 299,95 MHz, TMS): 7,7 ppm (m, 5H, Ph); 7,4 ppm (m, 10H, Ph); 7,0 ppm (s, 2H); 6,4 ppm (d,  $J(H-H)_{imidazol} = 0,9$  Hz, 2H); 3,6 ppm (s, 6H); 3,2 ppm (s, 4H). O RMN de <sup>13</sup>C {CDCl<sub>3</sub>, 75,45 MHz,  $\delta$

(ppm)} apresenta os sinais: 141 (N=C-S); 138 (s, Ph); 136 (t,  $J^2(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 49,4$  Hz, Ph); 130 (t,  $J^4(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 13,7$  Hz, Ph); 129 (t,  $J^3(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 65,2$  Hz, Ph); 128 (s, imidazol); 122 (s, imidazol); 33 (CH<sub>2</sub>). O RMN de <sup>119</sup>Sn (CDCl<sub>3</sub>, 111,84 MHz): - 60,5 ppm.

**[C<sub>50</sub>H<sub>52</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>] (C3).** Em um tubo de Shlenck de 250 mL, sob atmosfera inerte (N<sub>2</sub>), foi adicionado 0,257 g (0,0008 mol) de bis(3-metil-1-mercaptoimidazol)-hexano, 0,621 g (0,0016 mol) de clorotrifenilestanho(IV) e 40 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, sendo deixado sob agitação magnética por 4 horas. Ao final, o sólido branco formado foi filtrado, seco e guardado em dessecador sob vácuo. O sólido branco apresentou temperatura de fusão de 153 - 154 °C. O sólido obtido teve com rendimento de 70% (0,614 g). O CHNS para [C<sub>50</sub>H<sub>52</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>]: C 54,61; H 4,94; N 5,09; S 5,83; analisado, C 54,31; H 4,79; N 4,75; S 5,56. O IV em pastilhas de CsI apresentou os sinais: 3115, 3063 (ν<sub>C-H</sub>), 2935, 2854 (ν<sub>(C-H)aro + (C-H)alif.</sub>), 1645, 1590, 1521 (ν<sub>(C=C) + (C=N) + (C-N)</sub>), 1481, 1457 (δ<sub>as</sub>, CH<sub>3</sub>), 1430, 1408, 1331 (δ<sub>s</sub>, CH<sub>3</sub>), 1305, 1281, 1258, (δ<sub>ax</sub>, C-N), 997, 935, 778, 732 (ν<sub>C-S</sub>), 458 (ν<sub>Sn-N</sub>), 311 (ν<sub>Sn-S</sub>, *fraco*), 279, 247, 227 (ν<sub>Sn-C</sub>), cm<sup>-1</sup>. O RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 299,95 MHz, TMS): δ 7,6 (m, 5 H, Ph); 7,4 (m, 10 H, Ph); 7,0 (d,  $J(H-H)_{\text{imidazol}} = 1,2$  Hz, 2H); 6,9 (d,  $J(H-H)_{\text{imidazol}} = 1,2$  Hz, 2H); 3,6 (s, 6H); 3,0 (t,  $J(H-H) = 14,7$  Hz, 4H); 1,6 (m, 4H); 1,4 (m, 4H). O RMN de <sup>13</sup>C {CDCl<sub>3</sub>, 75,45 MHz, δ (ppm)} apresenta os sinais: 142 (N=C-S); 137 (s, Ph); 136 (t,  $J^2(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 48,7$  Hz, Ph); 130 (t,  $J^4(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 13,6$  Hz, Ph); 129,4 (imidazol); 129,3 (t,  $J^3(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 63,4$  Hz, Ph); 122 (imidazol); 34 (NCH<sub>3</sub>); 33 (SCH<sub>2</sub>); 29 (CH<sub>2</sub>); 28 (CH<sub>2</sub>). O RMN de <sup>119</sup>Sn (CDCl<sub>3</sub>, 111,84 MHz): - 52,8 ppm.

**[C<sub>48</sub>H<sub>58</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>] (C4)**. Em um tubo de Shlenck de 250 mL, sob atmosfera inerte (N<sub>2</sub>), foi adicionado 0,260 g (0,0009 mol) de bis(2-mercaptopirimidina)-butano, 0,705 g (0,0018 mol) de clorotrifenilestanho(IV) e 40 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, sendo deixado sob agitação magnética por 4 horas. Ao final, o sólido branco formado foi filtrado, seco e guardado em dessecador sob vácuo. O sólido branco apresentou temperatura de fusão de 71 °C. O sólido obtido teve com rendimento de 70% (0,670 g). O CHNS para [C<sub>48</sub>H<sub>58</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>]: C 54,94; H 4,22; N 5,33 e S 4,51; analisado, C 55,44; H 3,43; N 2,88; S 6,11. O IV em pastilhas de Csl apresenta os sinais: 2952, 2923, 2853 (ν<sub>(C-H)aro</sub> + (C-H)alif.), 1564, 1548 (ν<sub>C=C</sub> + C=N + C-N), 1478, 1462 (δ<sub>as</sub>, CH<sub>3</sub>), 1429, 1377, 1331 (δ<sub>s</sub>, CH<sub>3</sub>), 1301, 1261 (δ<sub>ax</sub>, C-N), 995, 796, 770, 729 (ν<sub>C-S</sub>), 448 (ν<sub>Sn-N</sub>), 335 (ν<sub>Sn-Cl</sub>, forte), 271, 243, 231 (ν<sub>Sn-C</sub>) cm<sup>-1</sup>. O RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 299,95 MHz, TMS): 8,5 (d, J(H-H) = 4,2 Hz, 4H); 7,7 (m, Ph, 10H); 7,4 (m, Ph, 20H); 6,9 (t, 2H); 3,2 (m, 4H); 1,9 (m, 4H). O RMN de <sup>13</sup>C {CDCl<sub>3</sub>, 75,45 MHz, δ (ppm)} apresenta os sinais: 172 (Py-1); 157 (Py-3); 137 (m, J<sup>1</sup>(<sup>13</sup>C-<sup>119</sup>Sn) = 616 Hz, Ph); 136 (t, J<sup>2</sup>(<sup>13</sup>C-<sup>119</sup>Sn) = 48,9 Hz, Ph); 130 (t, J<sup>4</sup>(<sup>13</sup>C-<sup>119</sup>Sn) = 13,4 Hz, Ph); 129 (t, J<sup>3</sup>(<sup>13</sup>C-<sup>119</sup>Sn) = 63,3 Hz, Ph); 116 (Py-4); 30 (SCH<sub>2</sub>); 28 (CH<sub>2</sub>). O <sup>119</sup>Sn RMN (CDCl<sub>3</sub>, 111,84 MHz): - 46,4 ppm.

### 3. Resultados e Discussões

Os complexos C1, C2, C3 e C4 apresentaram-se solúveis em solventes típicos de laboratório, como clorofórmio, diclorometano e metanol. Insolúveis em água, e em solventes como pentano e hexano. Todos os complexos apresentaram ponto de fusão, sem que nenhum dos complexos apresentasse ponto de decomposição. Apresentaram-se todos de coloração branca, devido à presença do metal estanho, uma vez que os ligantes têm tom amarelado.

#### 3.1. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

Os sinais vibracionais no infravermelho da ligação M-X, normalmente aparecem em regiões de baixo número de onda, principalmente, os sinais de estiramento das ligações entre Sn-X. A ligação Sn-N tem sua absorção descrita pela literatura na região entre 330 a 400  $\text{cm}^{-1}$ . (Pellei, 2006). Porém, Nath *et. al.* (2005) destacaram sinais dessa ligação em 451  $\text{cm}^{-1}$ , Ma *et. al.* (2004) apontaram a banda em 458  $\text{cm}^{-1}$  como sendo relacionado à ligação Sn-N. A ligação Sn-C, para grupos alifáticos, tem sua absorção vibracional relatada entre 500 e 600  $\text{cm}^{-1}$ . (Petinari *et. al.*, 1998 / Benetollo *et. al.*, 2005) Enquanto que para a ligação Sn-C, de grupos fenila, a absorção vibracional ocorre na faixa de 224 a 237  $\text{cm}^{-1}$  (Benetollo *et. al.*, 2005). Os estiramentos da ligação Sn-S têm sido reportados na faixa de 300 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , sendo um sinal de baixa intensidade. (Ma *et. al.*, 2006). Por outro lado, Shalzadi *et. al.* (2006) apresentaram as bandas entre 458 e 428  $\text{cm}^{-1}$ , como referentes ao estiramento Sn-S. Enquanto que Xanthopoulou *et. al.* (2006) apresentaram a faixa de 380 a 395  $\text{cm}^{-1}$ . Para os estiramentos da ligação entre Sn-X, em que X é um

halogênio, a literatura apresenta a faixa de 220 a 293  $\text{cm}^{-1}$ , destacadas por M. Pellei *et. al.* (2006), Tarassoli *et. al.* (1999), e Papadoki *et. al.* (2008).

Os estiramentos das ligações entre o átomo de estanho e os átomos doadores de elétrons dos ligantes são, portanto, bastante complexos de serem analisados e identificados. Sendo assim modificações na intensidade dos sinais e surgimento de novas bandas nos espectros, quando comparados com os espectros dos ligantes auxiliam na identificação dessas ligações.

Os complexos C1, C2 e C3 apresentam bandas de estiramento na região de 458  $\text{cm}^{-1}$ , referente à ligação Sn-N, diferentemente do precursor metálico que apresenta um estiramento na região de 448  $\text{cm}^{-1}$ , referente à ligação Sn-C. Observa-se a ausência de bandas para o estiramento Sn-Cl nos complexos C1, C2 e C3, sugerindo que o halogênio, não se encontra coordenado ao metal, uma vez que seu estiramento aparece como uma banda de alta intensidade na região de 300  $\text{cm}^{-1}$ . Observa-se, porém, no espectro dos complexos, bandas de baixa intensidade nessa região de 280 a 320  $\text{cm}^{-1}$ , que sugere a presença da ligação Sn-S. Para o complexo C2 a banda aparece em 340  $\text{cm}^{-1}$ , já para o complexo C3 a banda aparece em 311  $\text{cm}^{-1}$ . O complexo C1 não apresenta uma banda que pode ser atribuída a essa ligação sugerindo como mostrado na figura 17, que o estanho está coordenado pelo átomo de nitrogênio dos grupos imidazol.

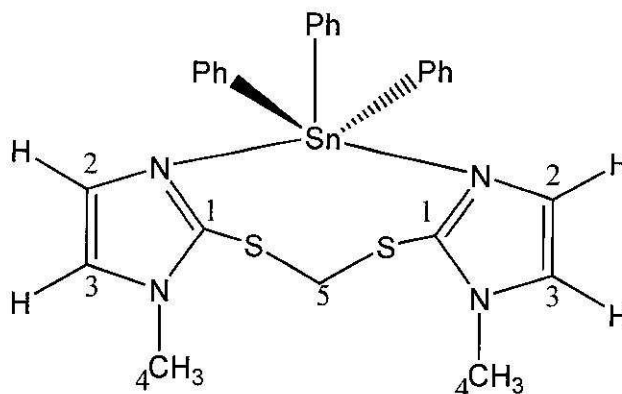


Figura 17 – Estrutura sugerida para o complexo C1.

No espectro do complexo C4 apresenta-se uma banda em  $629\text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento da ligação C-S, está banda inexistente no espectro do precursor metálico apresenta-se apenas no espectro do L4. As bandas em  $770$  e  $796\text{ cm}^{-1}$  aparecem nos espectros do L4 e C4, mas não constam do espectro do precursor metálico, referente ao estiramento das ligações duplas do anel pirimidínico. As bandas em  $3051\text{ cm}^{-1}$  referem-se aos estiramentos dos grupos aromáticos, bem como suas bandas de ressonância típicas na região de  $1960$  a  $1771\text{ cm}^{-1}$ . As bandas em  $1585$  e  $1562\text{ cm}^{-1}$  do precursor metálico não aparecem no espectro de C4, porém observam-se duas bandas em  $1564$  e  $1548\text{ cm}^{-1}$ , presentes no espectro do L4. A banda presente no L4 em  $1391\text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento das ligações C=N e C=C, teve sua posição modificada no espectro do C4, sendo uma evidencia da modificação da força da ligação devido à complexação do nitrogênio pelo estanho.

Em todos os espectros, assim como evidenciado para o complexo 4, pode-se observar as bandas referentes aos estiramentos dos ligantes. Os estiramentos compreendidos entre  $2950$  e  $2850\text{ cm}^{-1}$  evidenciam a presença da ligação C-H, dos grupos aromáticos e alifáticos, do ligante. Os sinais em  $1458$

$\text{cm}^{-1}$  referem-se aos estiramentos das ligações C=N e C-N, foi alterado no complexo para  $1428 \text{ cm}^{-1}$ , evidenciando alterações devido à complexação, tornando as ligações mais fracas por isso se deslocando para um número de onda menor. E os sinais em  $750 \text{ cm}^{-1}$  que se referem à ligação C-S observa-se uma diminuição para  $734 \text{ cm}^{-1}$  no espectro dos complexos, evidenciando diminuição na força da ligação C-S, devido à complexação. Essas evidências nos espectros dos complexos demonstram as alterações da intensidade das ligações existentes nos ligantes L1, L2, L3 e L4 e a formação de novas ligações com o centro metálico de estanho.

### 3.2. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ e $^{119}\text{Sn}$

O átomo de estanho apresenta três isótopos ativos no espectro de RMN, ou seja, com spin diferente de zero. A tabela 4 lista os isótopos e sua abundância natural.

Tabela 3 – Dados dos isótopos de estanho ativos ao RMN.

Isótopo	Spin	Abundancia relativa (%)
$^{115}\text{Sn}$	$\frac{1}{2}$	0,35
$^{117}\text{Sn}$	$\frac{1}{2}$	7,61
$^{119}\text{Sn}$	$\frac{1}{2}$	8,58

Como a abundância relativa do  $^{119}\text{Sn}$  é maior, ele é usado como isótopo de referência. Dessa forma ele, também, sofre influência dos outros isótopos, como  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ , formando constantes de acoplamentos do tipo  $J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn})$ ,  $J(^{119}\text{Sn}-^{115}\text{Sn})$ ,  $J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H})$ ,  $J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$  e  $J(^{119}\text{Sn}-\text{X})$ , em que X são outros

elementos ativos no RMN. Algumas dessas constantes de acoplamentos são difíceis de serem encontrados ou detectados, por apresentarem sinais semelhantes aos do ruído do equipamento, e com valores muito altos tendo sinais distantes do pico central.

O clorotrifenilestanho(IV) ( $\text{SnPh}_3\text{Cl}$ ) apresenta sinais característicos no RMN de carbono. Sinais que identificam os carbonos ligados ao átomo de estanho, bem como os sinais característicos da presença do átomo de estanho que é ativo ao RMN. Essa presença pode ser percebida pelas constantes de acoplamentos  $J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn})$  que se referem aos carbonos do grupo fenila ligado ao átomo de estanho, conforme mostrado na figura 18.

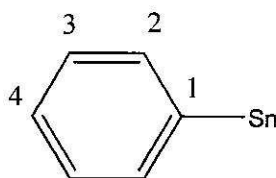


Figura 18 – Representação de um grupo fenila ligado ao centro metálico de estanho.

Os carbonos 1, 2, 3 e 4 da estrutura do grupo fenila apresentam constantes de acoplamento  $J^1(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$ ,  $J^2(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$ ,  $J^3(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$  e  $J^4(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$ , e se refere a posição do átomo de carbono e do átomo de estanho. A literatura reporta os valores das constantes de acoplamentos  $J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$  para o  $\text{SnPh}_3\text{Cl}$  em torno dos valores  $J^1(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 614$  Hz,  $J^2(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 50$  Hz,  $J^3(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 64$  Hz e  $J^4(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 12$  Hz. (Talal A.K. *et. al.*, 1986)

O estanho sendo ativo no RMN, seus complexos podem ser analisados e os valores de deslocamento químico para o RMN de  $^{119}\text{Sn}$  gerado fornece informações relevantes com relação a esfera de coordenação do complexo. A

literatura reporta para complexos hexacoordenados valores de deslocamento químico no RMN de  $^{119}\text{Sn}$  compreendidos entre  $-210$  e  $-400$ . Para complexos penta coordenados é reportado valores de deslocamento químico entre  $-90$  e  $-190$ . E complexos tetra coordenados apresentam valores entre  $200$  e  $-60$ . (Ma *et. al.*, 2006)

O complexo 1 apresenta sinais de RMN de  $^1\text{H}$  que identificam a estrutura da figura 17. O sinal em  $6,9$  ppm referente ao  $\text{H}^2$  do grupo imidazol, de acordo com a figura 17, apresenta uma constante de acoplamento  $J(\text{H-H}) = 0,6$  Hz, menor que a apresentada pelo ligante livre  $J(\text{H-H}) = 1,2$  Hz. Essa diminuição na constante de acoplamento  $J(\text{H-H})$  é devido à aproximação dos grupos fenila, presentes no precursor metálico, que ao se ligar a estrutura do ligante promove uma interferência no ambiente magnético dos hidrogênios do grupo imidazol, fazendo com que a constante de acoplamento desses hidrogênios se modifique. O sinal em  $6,9$  ppm se refere ao  $\text{H}^3$ , que nesse espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , teve seu dubleto deslocado de modo a ocorrer uma superposição dos sinais que o formavam, apresentando-se agora como um singlete largo. Os hidrogênios do grupo metileno aparecem no valor de deslocamento químico  $4,4$  ppm e os do grupo metila em  $3,5$  ppm, em concordância com as atribuições de Pellei *et. al.* (2008).

O sinal no valor de deslocamento químico  $7,7$  ppm, integrado para 5 hidrogênios, sugere uma estrutura em que um grupo fenila que está num ambiente magnético diferente dos outros dois grupos, que aparecem no valor de deslocamento químico  $7,4$  ppm, integrado para 10 hidrogênios, que estão em posição trans em relação ao estanho. Esses dois sinais,  $7,7$  e  $7,4$  ppm, aparecem em concordância em todos os espectro de RMN de  $^1\text{H}$  dos

complexos C1, C2, C3 e C4. Os dois grupos fenila estão em um ambiente magnético diferente por estarem na posição axial de uma bipirâmide trigonal, enquanto o terceiro grupo fenila está em posição equatorial. A coordenação via os átomos de nitrogênio forma um quelato estável de seis membros. Essa configuração justifica a mudança nas posições dos deslocamentos químicos dos hidrogênios da ligação dupla do anel imidazol do ligante. A constante de acoplamento no complexo C1 foi de  $J(H-H) = 0,6$  Hz, devido à presença dos grupos fenila vizinhos aos hidrogênios do grupo imidazol.

O complexo 2 apresenta os sinais para os hidrogênios do grupo imidazol nos valores de deslocamento químico 7,0 ppm para o  $H^2$  e 6,5 ppm para o  $H^3$ . Sendo que o  $H^2$ , apresenta-se na forma de um singleto, assim como no complexo 1, evidenciando interferência dos grupos fenila ligados ao estanho no ambiente magnético dos hidrogênios do grupo imidazol. O  $H^3$  apresenta-se na forma de um dubleto integrado para 2 hidrogênios, sendo que a constante de acoplamento no complexo para esse hidrogênio é  $J(H-H) = 0,9$  Hz. Um valor mais alto que o encontrado para o complexo C1,  $J(H-H) = 0,6$  Hz, porém menor que o valor encontrado para o ligante livre L2,  $J(H-H) = 1,2$  Hz.

Observa-se, também, que o valor do deslocamento químico para esses hidrogênios ( $H^2$  e  $H^3$ ) sofreu uma variação, essa devido à presença da ligação Sn-N, em que o átomo de estanho retira densidade eletrônica do átomo de nitrogênio, fazendo com que a densidade eletrônica do átomo de carbono seja ainda mais deslocada para o nitrogênio, tornando os hidrogênios mais desprotegidos e com isso modificando o valor de deslocamento químico para uma região mais desblindada que no ligante livre.

O sinal em 3,6 ppm integrado para 6 hidrogênios é referente aos hidrogênios do grupo metila. Este se encontra deslocado no espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para uma região mais desblindada em relação ao espectro do ligante, também, evidenciando a complexação do ligante L2 com o centro metálico. O sinal em 3,2 ppm integrado para 4 hidrogênios refere-se aos hidrogênios  $\text{H}^4$  ligados aos carbonos que se ligam diretamente aos átomos de enxofre. Esses hidrogênios apresentam deslocamento químico diferentes do ligante, também, evidenciando a ligação do estanho com o átomo de enxofre. O estanho apresenta uma maior polarizabilidade, interferindo na densidade eletrônica dos átomos vizinhos, com isso, altera os valores de deslocamento químico dos hidrogênios para uma região mais desblindada do espectro.

O complexo 3 exibe os sinais para os hidrogênios do grupo imidazol em 7,0 ppm para o  $\text{H}^2$  e 6,9 ppm para o  $\text{H}^3$ . Ambos apresentam-se na forma de dubletos integrados para 2 Hidrogênios. A constante de acoplamento  $J(\text{H}-\text{H})$  do  $\text{H}^2$  e do  $\text{H}^3$  é igual ao apresentado no espectro do ligante L3. Ainda observa-se que os valores de deslocamento químico dos  $\text{H}^2$  e  $\text{H}^3$  estão deslocados para uma região mais desblindada, em relação ao ligante livre, evidenciando a presença da ligação entre estanho e nitrogênio. O valor de deslocamento químico de 3,6 ppm integrado para 6 hidrogênios, refere-se ao grupo metila, e apresenta-se, também, deslocado no espectro. O sinal em 3,0 ppm integrado para 4 hidrogênios apresenta-se como um dubleto e refere-se ao  $\text{H}^4$  (ver figura 19) e apresenta-se deslocado em relação ao ligante L3, evidenciando a ligação Sn-S. Os  $\text{H}^5$  e  $\text{H}^6$  aparecem deslocados, também, uma vez que o deslocamento é devido a presença da ligação Sn-S.

O espectro RMN de  $^{13}\text{C}$  apresenta valores de deslocamento químico e constantes de acoplamento nos valores 136 ppm (t,  $J^2(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 48,6$  Hz, Ph) ; 130 ppm (t,  $J^4(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 13,3$  Hz, Ph) e 129 (t,  $J^3(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 64,5$  Hz, Ph), referentes aos carbonos do grupo fenila do Complexo, em conformidade com a literatura consultada. (Talal A.K. *et. al.*, 1986.). Esses valores nos permitem identificar a posição dos carbonos do grupo fenila e relacioná-los com a posição dos mesmos no anel aromático. Porém, o valor de 138 ppm apresenta-se como um duplete alargado, esse sinal não deve se referir a um acoplamento de sinais, mas sim a uma superposição de dois sinais, um proveniente do grupo imidazol e outro do sinal do grupo fenila. Não se observa o acoplamento de  $J^1$  para os complexos formados, C1, C2, C3 e C4, que poderia dar informações sobre a geometria molecular e ângulo de ligação.

Os ligantes L1, L2, L3 e L4 apresentam-se nos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  pelos sinais de deslocamento químico apresentados nos valores de 140, 130 e 122 ppm, para o anel imidazol, e na região dos sinais de carbonos menos desblindado, nos valores de 34 a 28 ppm, para os grupos metila e metileno presentes.

A figura 19 representa a estrutura do complexo C2 demonstrando que em conformidade com a análise elementar e em contraposição com o C1, que apresenta apenas um centro metálico, os complexos C2 e C3 apresentam dois centros metálicos ligados a átomos de N e S.

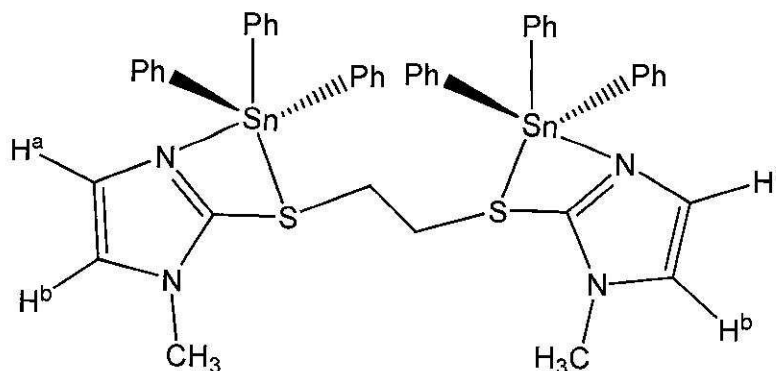


Figura 19 – Possível estrutura do complexo C2.

Comparativamente os valores das constantes de acoplamento  $J^n(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$  e os valores de deslocamento químico observados para os três complexos derivados do bis(3-metil-1-mercaptoimidazol)-alcanos são bem próximos, conforme mostrado na Tabela 5.

Tabela 4 – Valores de deslocamento químico dos complexos e seus respectivos acoplamentos químicos, e o RMN de  $^{119}\text{Sn}$ .

Complexo	$\delta(\text{ppm}) (J^2(\text{Hz}))$	$\delta(\text{ppm}) (J^3(\text{Hz}))$	$\delta(\text{ppm}) (J^4(\text{Hz}))$	RMN $^{119}\text{Sn}$
1	136 (48,66)	129 (64,51)	130 (13,28)	- 71,5 ppm
2	136 (49,41)	129 (65,26)	130 (13,23)	- 60,5 ppm
3	136 (48,39)	129 (63,26)	130 (13,65)	- 52,8 ppm

Solvente:  $\text{CDCl}_3$  (75,45 MHz). O  $J^1$  não foi observado nos espectros de RMN.

Os valores de deslocamentos químicos apresentados nos espectros de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  indicam que os complexos C1, C2 e C3 são penta-coordenados em solução, uma vez que o  $\text{SnPh}_3\text{Cl}$  que apresenta geometria tetraédrica distorcida apresenta um sinal de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  em  $-44,7$  ppm. Dessa forma, a geometria provável desses complexos seria uma bipirâmide trigonal, com dois

grupos fenila em posições axiais e um grupo fenila na posição equatorial em relação ao centro metálico de estanho, bem como o ligante, complexado pelo átomo de N/S nos complexos C2 e C3 e no complexo C1 pelos átomos de N.

O complexo 4 apresenta um deslocamento químico em 8,5 ppm integrado para 4 hidrogênios referente ao H<sup>2</sup> da figura 20. Este hidrogênio apresenta um deslocamento químico em relação ao ligante de 8,4 ppm. Esse deslocamento se deve ao fato de que ao se ligar no nitrogênio do grupo pirimidínico o estanho retira elétrons do nitrogênio que por sua vez altera a densidade eletrônica do átomo de carbono 2, ao qual está ligado ao H<sup>2</sup>, tornando-o menos protegido e com isso o deslocamento químico ocorre mais desblindado que o apresentado no espectro do ligante L4. O espectro de RMN de <sup>1</sup>H apresenta um sinal no valor de deslocamento químico igual a 6,9 ppm referente ao H<sup>3</sup>. Este, também, se apresenta deslocado em relação ao ligante. Observa-se um sinal em 3,2 e 1,9 ppm para os hidrogênios H<sup>4</sup> e H<sup>5</sup>, respectivamente. Todos os valores de deslocamento químico para os hidrogênios do ligante nesse complexo se apresentam deslocados em relação ao espectro do ligante isolado, sugerindo que a complexação pelo centro metálico alterou o ambiente magnético desses hidrogênios, tornando-os mais desprotegidos, ou seja, retirando densidade eletrônica dos carbonos, os quais eles se ligam. No espectro de RMN de <sup>1</sup>H do complexo 4 pode-se observar, também, sinais referentes aos grupos fenila, novamente numa relação de integração de 1:2, como observado para os complexos C1, C2 e C3.

O espectro RMN de <sup>13</sup>C mostra valores de deslocamento químico referentes aos carbonos aromáticos dos grupos fenila bem como para os carbonos do ligante. O valor em 172 ppm refere-se ao C<sup>1</sup> do anel pirimidínico

(ver figura 20) que se encontra ligado a dois nitrogênios, retiradores de elétrons, e um átomo de enxofre. Os sinais em 157 ppm refere-se ao C<sup>2</sup> (ver figura 20) que está ligado a um nitrogênio, retirador de elétrons. Estes carbonos têm baixa densidade eletrônica e com isso encontram-se desprotegidos, aparecendo, os sinais dos mesmos em uma região menos desblindados. O sinal em 116 ppm refere-se ao C<sup>3</sup> do anel pirimidínico que está ligado a dois carbonos. O anel pirimidínico por apresentar características aromáticas desloca os sinais de seus carbonos para uma região de campo baixo característico de grupos aromáticos.

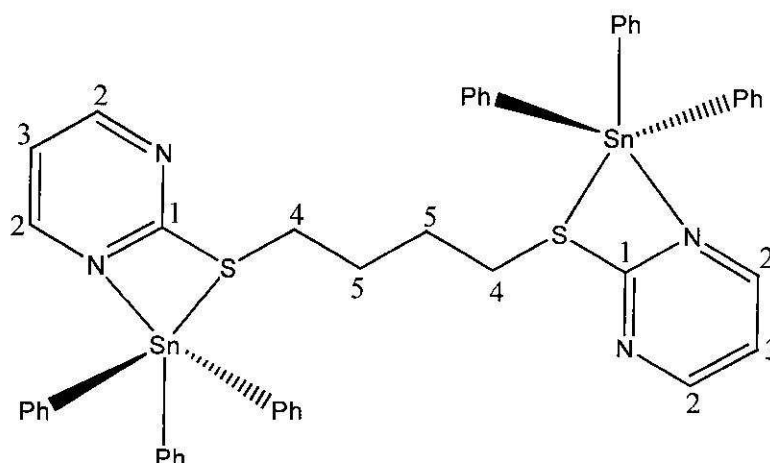


Figura 20 – Estrutura proposta para o complexo C4.

Os sinais do grupo clorotrifenilestanho(IV) complexado ao ligante aparecem, também demonstrando valores de deslocamento químico e acoplamento coerentes com os resultados esperados para o complexo, conforme tabela 6.

Tabela 5 – Valores de deslocamento químico e acoplamento para os complexo 4.

$\delta$ (ppm)	$J^n (^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn})$ (Hz)
137	616 (1)
136	48,9 (3)
129	63,3 (2)
130	13,4 (4)

Solvente:  $\text{CDCl}_3$  (75,45 MHz).

No espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do complexo 4 foi possível a identificação dos valores da constante de acoplamento  $J^1(\text{Sn-C})$  a  $J^4(\text{Sn-C})$ , em conformidade com a literatura. Comparativamente com os demais complexos, 1, 2 e 3, os valores de  $J^2$  a  $J^4$  são bem semelhantes.

O espectro de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  para o complexo 4 apresenta sinal em -46,45 ppm, o que sugere um estrutura pentacoordenada em solução, comparando com o valor apresentado para o  $\text{SnPh}_3\text{Cl}$ , que tem valor de -44,7 ppm.

#### 4. Conclusão

Os complexos formados apresentaram análise elementar coerente com as estruturas propostas. O infravermelho mostra a presença das ligações Sn-N e Sn-S para os complexos C2, C3 e C4, enquanto que o complexo C1 a presença da ligação apenas entre Sn-N. O RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  corrobora com estas informações, sugerindo alterações nas posições dos deslocamentos químicos por modificações no ambiente magnético dos ligantes. Apresenta ainda, que dois grupos fenila estão em posições equatoriais e que um grupo se apresenta em posição axial em relação ao centro metálico, colaborando para a sugestão de uma geometria bipiramidal trigonal. O RMN de  $^{119}\text{Sn}$  indica que os complexos formados são pentacoordenados em solução, quando comparado com o valores do  $\text{SnPh}_3\text{Cl}$ .

## **Capítulo 3**

### **Síntese e caracterização de complexos derivados do diclorodifenilestanho(IV)**

## 1. Introdução

Empregando os ligantes L1, L2, L3, derivados do 3-metil-1-mercaptoimidazol, e L4, derivado da 2-mercaptopirimidina, foi realizada a síntese de novos complexos a partir do diclorodifenilestanho(IV), seguindo o esquema da figura 21. A caracterização dos complexos e a sua interpretação são alvo deste capítulo. A formação desses complexos envolveu reações de complexação simples, sob atmosfera inerte de nitrogênio, em que os precursores metálicos e ligantes foram dissolvidos em clorofórmio. A reação se processa em temperatura ambiente, e os complexos formados apresentaram-se sólidos.

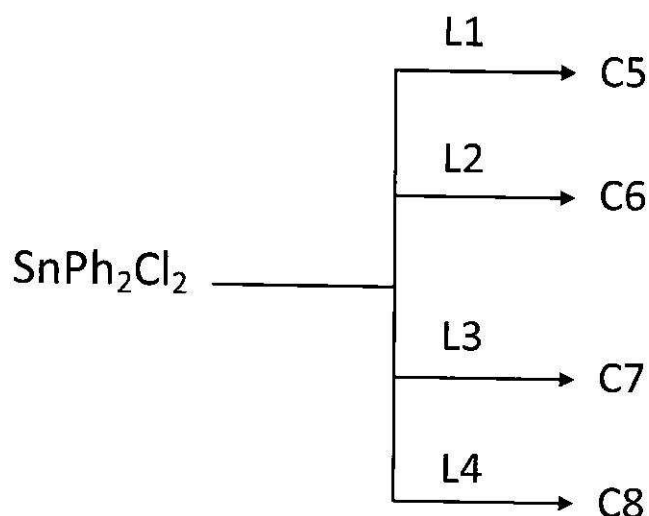


Figura 21 - Esquema da formação dos complexos com  $\text{SnPh}_2\text{Cl}_2$ .

## 2. Materiais e métodos

### 2.1. Materiais

Diclorodifenilestanho(IV) (Aldrich)

Ligantes

Tubo de Shlenck

Gás nitrogênio (Röetin-Martins)

Diclorometano (Vetec/Merck)

### 2.2. Métodos

#### 2.2.1. Síntese dos complexos

**[C<sub>33</sub>H<sub>32</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>Sn<sub>2</sub>] (c5)**. Em um tubo de Shlenck de 250 mL, sob atmosfera inerte (N<sub>2</sub>), foi adicionado 0,250 g (0,001 mol) de bis(3-metil-1-mercaptoimidazol)-metano, 0,714 g (0,002 mol) de diclorodifenilestanho(IV) e 40 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, sendo deixado sob agitação magnética por 4 horas. Ao final, o sólido branco formado foi filtrado, seco e guardado em dessecador. O IV em pastilhas de CsI/Nujol apresenta os sinais: 3585, 3445, 3046 (ν<sub>C-H</sub>), 1575 (ν<sub>(C=C)</sub> + (C=N) + (C-N)), 1479, 1458, 1430 (δ<sub>as</sub>, CH<sub>3</sub>), 1331, 1304, 1277 (δ<sub>ax</sub>, C-N), 1212, 1184, 1156, 1130, 1074, 1020, 997, 916, 815, 746 (ν<sub>C-S</sub>), 733, 694, 659, 643, 569, 455 (ν<sub>Sn-N</sub>) cm<sup>-1</sup>. Em nujol, têm-se ainda as bandas: 444, 402, 368 (ν<sub>Sn-S</sub>), 310 (ν<sub>Sn-Cl</sub>), 260, 251, 230 (ν<sub>Sn-C</sub>) cm<sup>-1</sup>.

**[C<sub>34</sub>H<sub>34</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>Sn<sub>2</sub>] (c6)**. Em um tubo de Shlenck de 250 mL, sob atmosfera inerte (N<sub>2</sub>), foi adicionado 0,270 g (0,001 mol) de bis(3-metil-1-mercaptoimidazol)-etano, 0,718 g (0,002 mols) de diclorodifenilestanho(IV) e 40 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, sendo deixado sob agitação magnética por 4 horas. Ao final, o

sólido branco formado foi filtrado, seco e guardado em dessecador. O IV em pastilhas de Csl/Nujol apresenta os sinais: 3410, 3340, 3164, 3130, 3115, 3041( $\nu_{C-H}$ ), 2977, 2836 ( $\nu_{(C-H)aro} + (C-H)alif.$ ), 2750, 1576 ( $\nu_{(C=C)} + (C=N) + (C-N)$ ), 1482, 1430 ( $\delta_{as}$ , CH<sub>3</sub>), 1403 ( $\delta_s$ , CH<sub>3</sub>), 1371, 1300, 1271( $\delta_{ax}$ , C-N), 1226, 1215, 1164, 1139, 1112, 1070, 1023, 998, 922, 873, 811, 767 ( $\nu_{C-S}$ ), 735, 693, 676, 570, 510, 458 ( $\nu_{Sn-N}$ ), 328 ( $\nu_{Sn-S}$ ), 289, 226 ( $\nu_{Sn-C}$ )  $cm^{-1}$ . O RMN de  $^1H$  (CDCl<sub>3</sub>, 299,95 MHz, TMS):  $\delta$  7,7 (m, Ph), 7,4 (m, Ph), 7,0 (d,  $J(H-H)_{imidazol} = 1,2$  Hz), 6,9 (d,  $J(H-H)_{imidazol} = 1,2$  Hz), 3,6 (s, 6H), 3,2 (s, 4H). O RMN de  $^{13}C$  {CDCl<sub>3</sub>, 75,45 MHz,  $\delta$  (ppm)} apresenta os sinais: 140 (N=C-S), 137, 136 (t,  $J^2(^{13}C-^{119}Sn) = 48$  Hz, Ph), 130 (t,  $J^4(^{13}C-^{119}Sn) = 13$  Hz, Ph), 129,7 (t,  $J^3(^{13}C-^{119}Sn) = 63$  Hz, Ph), 129,3 (imidazol), 122 (imidazol), 33,9 (NCH<sub>3</sub>), 33,7 (CH<sub>2</sub>). O RMN de  $^{119}Sn$  (CDCl<sub>3</sub>, 111,84 MHz): - 57,13 ppm.

**[C<sub>38</sub>H<sub>42</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>Sn<sub>2</sub>] (c7).** Em um tubo de Shlenck de 250 mL, sob atmosfera inerte (N<sub>2</sub>), foi adicionado 0,313 g de bis(3-metil-1-mercaptoimidazol)-hexano, 0,750 g de diclorodifenilestanho(IV) e 50 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, sendo deixado sob agitação magnética por 4 horas. Ao final, o sólido branco formado foi filtrado, seco e guardado em dessecador. O sólido obtido teve rendimento de 43%. O IV em pastilhas de Csl/Nujol apresenta os sinais: 3586, 3428, 3048 ( $\nu_{C-H}$ ), 1576 ( $\nu_{(C=C)} + (C=N) + (C-N)$ ), 1479, 1430 ( $\delta_{as}$ , CH<sub>3</sub>), 1332 ( $\delta_s$ , CH<sub>3</sub>), 1302, 1260 ( $\delta_{ax}$ , C-N), 1020, 997, 920, 815, 727 ( $\nu_{C-S}$ ), 691, 657, 594, 564  $cm^{-1}$ . Em nujol, têm-se ainda as bandas:  $\nu$  447 ( $\nu_{Sn-N}$ ), 305 ( $\nu_{Sn-S}$ ), 249, 239 ( $\nu_{Sn-C}$ )  $cm^{-1}$ .

**[C<sub>36</sub>H<sub>34</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>Sn<sub>2</sub>] (c8)**. Em um tubo de Shlenck de 250 mL, sob atmosfera inerte (N<sub>2</sub>), foi adicionado 0,189 g de bis-(1-mercaptopirimidina)-butano, 0,529 g de diclorodifenilestanho(IV) e 50 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, sendo deixado sob agitação magnética por 4 horas. Ao final, o sólido branco formado foi filtrado, seco e guardado em dessecador. O IV em pastilhas de Csl/Nujol apresenta os sinais: 3586, 3445, 3053 (ν<sub>C-H</sub>), 2988, 1884, 1638, 1576 (ν<sub>(C=C) + (C=N) + (C-N)</sub>), 1479, 1430 (δ<sub>as</sub>, CH<sub>3</sub>), 1382, 1332 (δ<sub>s</sub>, CH<sub>3</sub>), 1303, 1192, 1066, 1020, 997, 919, 820, 726 (ν<sub>C-S</sub>), 691, 655, 596, 565. Em nujol apresenta as bandas: ν 448 (ν<sub>Sn-N</sub>), 304 (ν<sub>Sn-Cl</sub>), 279, 234 (ν<sub>Sn-C</sub>) cm<sup>-1</sup>.

### 3. Resultados e discussão

Os complexos sintetizados apresentaram-se insolúveis em clorofórmio, pouco solúveis em metanol, porém solúveis em uma mistura de metanol e DMSO. Apresentaram ponto de fusão, e nenhum deles sofreu decomposição. Todos se apresentaram brancos, devido à presença do centro metálico formado por estanho. O rendimento dos complexos formados variou de 50 a 70 %.

#### 3.1. Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho

Os complexos C4, C5, C6 apresentam bandas características do estiramento da ligação C-H, nos sinais existentes em 2977 e 2836  $\text{cm}^{-1}$ . A ausência de bandas na região de 2600 e 2100  $\text{cm}^{-1}$ , no espectro de todos os complexos, como relatado por Silva *et. al.* (2005), dá suporte à idéia de não haver a ligação S-H, e a banda em 767  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuída ao estiramento da ligação C-S. Em 1575  $\text{cm}^{-1}$  aparece o sinal referente ao estiramento das ligações C=N, C-N e C=C, que contribuem para a formação de bandas nessa região. A presença de bandas em 1430  $\text{cm}^{-1}$  auxilia na identificação da ligação C-H, uma vez que está relacionado às deformações angulares simétricas e assimétricas dos grupos  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$ . Pode-se observar que a posição das bandas em 565 e 600  $\text{cm}^{-1}$  do precursor metálico para 642 e 659  $\text{cm}^{-1}$  no espectro dos complexos confirma a presença do centro metálico de estanho ligado ao átomo de nitrogênio do ligante, uma vez que o estanho contribui para

a mudança na força das ligações C-C e C-N, observada pela alteração na posição dessas bandas.

Apresentam ainda estiramentos referentes às ligações com o centro metálico, como a banda em  $456\text{ cm}^{-1}$  que se refere ao estiramento da ligação entre Sn-N. Aparecem, também, nos espectros o estiramento da ligação Sn-Cl em  $310\text{ cm}^{-1}$ , uma banda de alta intensidade. Essa banda indica que os átomos de cloro ligados ao centro metálico apresentam em posição trans, uma vez que essa banda não apresenta duplicidade. Outra banda presente nos espectros desses complexos é uma banda de baixa intensidade em  $368\text{ cm}^{-1}$ , que pode ser atribuída à ligação Sn-S, evidenciando que a ligação nesses complexos se dá via nitrogênio e enxofre.

E ainda a mudança de posição das bandas de  $565$  e  $600\text{ cm}^{-1}$  do precursor metálico para  $642$  e  $659\text{ cm}^{-1}$  no espectro dos complexos, demonstra que a presença do centro metálico de estanho ao se ligar ao grupo nitrogênio do ligante mudou a força das ligações C-C e C-N, alterando a posição dessas bandas.

O complexo 8 apresenta em seu espectro de infravermelho, bandas características do estiramento da ligação C-H, como a banda em  $2988\text{ cm}^{-1}$ . Em  $3053\text{ cm}^{-1}$ , uma banda característica do estiramento de ligações C-H do anel aromático, presente nos grupos fenila e pirimidínico. Em  $1479$  e  $1576\text{ cm}^{-1}$  apresentam-se bandas relacionadas ao estiramento das ligações C=C e C=N. Em  $1430\text{ cm}^{-1}$ , uma banda relacionada à deformação assimétrica da ligação C-H dos grupos  $\text{CH}_3$  presentes. No espectro de IV observa-se uma banda em  $448\text{ cm}^{-1}$ , devido a presença de ligações Sn-N e Sn-C e uma banda de alta intensidade (forte) referente à ligação Sn-Cl em  $304\text{ cm}^{-1}$ .

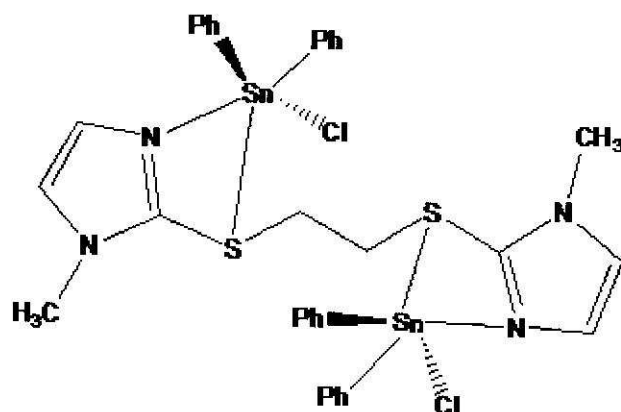


Figura 22 – Proposta estrutural para o complexo C6.

Os complexos C5, C6, C7 e C8 apresentam bandas no infravermelho que comprovam a complexação do ligante pelo diclorodifenilestanho. Essas bandas sugerem a complexação pelo átomo de nitrogênio, sendo que apenas no complexo C5, C6 e C7, observam-se a presença da ligação Sn-S. Nos complexos C6, e C7 não se observa as bandas que caracterizam a ligação Sn-Cl.

### 3.2. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ e $^{119}\text{Sn}$

Os complexos C5, C7 a C8 são de difícil solubilidade, o que dificultou a realização de RMN. Dessa maneira apenas para o complexo 6, solúvel em  $\text{CDCl}_3$ , foi possível obter o espectro.

O complexo 6 apresenta no seu espectro de RMN de  $^1\text{H}$  sinais referentes aos hidrogênios dos grupos fenila presentes no precursor metálico em 7,7 e 7,4 ppm. Ambos na forma de um multipletto, integrados na proporção de 1:2. Apresenta, também, sinais referentes ao ligante, em 7,0 e 6,9 ppm aparecem sinais referentes aos hidrogênios presentes no anel imidazol. Ambos os sinais aparecem na forma de um dubleto, em que a constante de acoplamento  $J(\text{H-H})$  é de 1,2 Hz, próximo ao valor apresentado pelo ligante. Evidenciando que nesse caso, a complexação não afetou o acoplamento dos hidrogênios do anel imidazol, no entanto, pelos valores de deslocamento químico estarem em uma região mais blindada, pode-se perceber que a complexação com estanho, retirou densidade eletrônica próximo a esses carbonos, ocasionando uma maior blindagem. Apresenta em 3,6 ppm um singleto referente aos grupamentos metila presentes, integrado para 6 H, evidenciando a presença de dois grupos  $\text{CH}_3$ . Em 3,2 ppm, outro singleto é observado, integrado para 4 hidrogênios, confirmando a presença de dois grupos  $\text{CH}_2$ , referente ao grupo etano.

O RMN de  $^{13}\text{C}$  para o complexo 6 apresenta um sinal em 140 ppm referente ao carbono 1 do ligante. Esse carbono, pertencente ao anel imidazol, se encontra mais blindado que os demais carbonos. Em 129,3 e 122 ppm, apresentam-se os sinais dos outros dois carbonos,  $\text{C}^2$  e  $\text{C}^3$  respectivamente,

existentes no anel imidazol. Esses sinais apresentam-se na região de aromático e menos blindado que o C<sup>1</sup>, devido à presença apenas dos nitrogênios ligados a eles. O valor de deslocamento químico em 122 ppm refere-se ao C<sup>3</sup>, que se apresenta ligado ao nitrogênio ligado ao grupo metila, este sofre um aumento da sua densidade eletrônica devido à doação eletrônica por indução desse grupo, e com isso desblinda menos esse carbono.

O grupamento CH<sub>3</sub> presente na estrutura aparece com um sinal em 33,9 ppm, e os carbonos do grupo CH<sub>2</sub> aparecem em 33,7 ppm. Os carbonos dos grupos fenila presentes, aparecem respectivamente em 137, 136, 130 e 129,7 ppm. O deslocamento químico em 137 ppm, não apresentou constante de acoplamento, em razão do número de contagem para a obtenção do sinal não ter sido suficiente. Devido ao deslocamento da nuvem eletrônica para o centro metálico de estanho este carbono fica menos blindado tendo seu sinal deslocado para uma região mais afastada e desblindada no espectro de RMN, em relação aos demais carbonos do grupo. O sinal de deslocamento químico em 136 ppm apresenta uma constante de acoplamento  $J^2(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 48$  Hz, o que sugere constante para o C<sup>2</sup>, o deslocamento químico em 130 apresenta constante de acoplamento  $J^4(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 13$  Hz, próprio do C<sup>4</sup>. O valor em 129,7 ppm apresenta constante de acoplamento no valor de  $J^3(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 63$  Hz, sugerindo ser o C<sup>2</sup>. Dessa forma, o reconhecimento do grupo fenila no espectro de RMN de <sup>13</sup>C pode ser facilitado, uma vez que essas constantes de acoplamento sugerem as posições típicas de cada carbono.

No valor de deslocamento químico de 129,7 ppm observa-se que os sinais do acoplamento apresentam-se na forma de dubletos. Essa observação

pode sugerir acoplamentos com  $^{115}\text{Sn}$ ,  $J(^{13}\text{C}-^{115}\text{Sn}) = 0,5 \text{ Hz}$ , demonstrando a fluxionalidade do grupo imidazol em solução.

O RMN de  $^{119}\text{Sn}$  apresenta um sinal no valor de  $-57 \text{ ppm}$ . Esse valor sugere que em solução o complexo apresenta-se pentacoordenado, como uma geometria bipiramidal trigonal.

#### 4. Conclusão

O complexo C7 apresentou-se solúvel em clorofórmio, com isso foi possível sua melhor caracterização por RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  e  $^{119}\text{Sn}$ . Indicando que a ligação entre o centro metálico de estanho se dá através de uma ligação via nitrogênio, os demais complexos apresentam no espectro de IV evidências dessa ligação. Ainda pode-se perceber que os complexos 5, 7 e 8 apresentam evidências no IV da ligação Sn-Cl, sendo que no complexo 5 estes estão em posição trans um ao outro. O espectro de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  e  $^{119}\text{Sn}$  mostrou que o complexo 6 é penta coordenado, tendo uma estrutura sugerida bipiramidal trigonal.

## **Capítulo 4**

**Síntese e Caracterização de complexos de cloreto de estanho(II) di-hidratado com Ligantes derivados da mercaptopirimidina e 3-metil-1-mecaptoimidazol.**

## 1. Introdução

Empregando os ligantes L1, L2, L3 e L4, foi realizada a síntese de novos complexos de cloreto de estanho (II), seguindo o esquema da figura X.. A caracterização dos complexos e a sua interpretação são alvo deste capítulo. A formação desses complexos envolveu reações de complexação simples, sob atmosfera de nitrogênio.

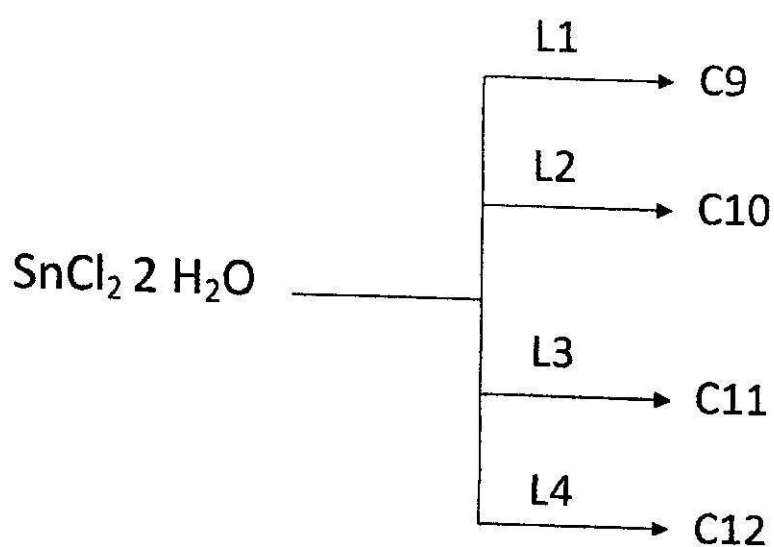


Figura 20 - Esquema da formação dos complexos com SnCl<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O.

## 2. Materiais e Métodos

### 2.1. Materiais

Tubo de Shlenck

Cloreto de estanho(II) di-hidratado (Aldrich)

Etanol (Vetec/Merck)

### 2.2. Métodos

**[C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>Sn<sub>2</sub>] (C9)**. Em um tubo de Shlenck de 250 mL, sob atmosfera inerte (N<sub>2</sub>), foi adicionado 0,250 g de bis(3-metil-1-mercaptoimidazol)-metano, 0,470 g de cloreto de estanho(II) e 60 mL de etanol, sendo deixado sob agitação magnética por 4 horas e aquecimento a 60°C. Ao final, o sólido branco formado foi filtrado, seco e guardado em dessecador. Obteve-se uma massa de 0,413 g, referente a 57% de rendimento. O sólido branco apresentou-se insolúvel nos solventes comuns de laboratório. O IV em pastilhas de KBr apresenta os sinais: 3251, 3174, 3151, 3056, 2986, 2960, 2942 (ν<sub>C-H</sub>), 1616, 1576, 1519 (ν<sub>(C=C) + (C=N) + (C-N)</sub>), 1488, 1458, 1441 (δ<sub>as</sub>, CH<sub>3</sub>), 1406 (δ<sub>s</sub>, CH<sub>3</sub>), 1370, 1294, 1254 (δ<sub>ax</sub>, C-N), 924, 861, 844, 757, 724 (ν<sub>C-S</sub>), 685, 666, 613 cm<sup>-1</sup>. O IV em Nujol/CsI: 413, 314 (ν<sub>Sn-S</sub>) cm<sup>-1</sup>.

**[C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>Sn<sub>2</sub>] (C10)**. Em um tubo de Shlenck de 250 mL, sob atmosfera inerte (N<sub>2</sub>), foi adicionado 0,256 g de bis(3-metil-1-

mercaptoimidazol)-etano, 0,570 g de cloreto de estanho(II) e 60 mL de etanol, sendo deixado sob agitação magnética por 4 horas e aquecimento a 60°C. Ao final, o sólido branco formado foi filtrado, seco e guardado em dessecador. Obteve-se uma massa de 0,407 g, referente a 50% de rendimento. O sólido branco apresentou-se insolúvel nos solventes comuns de laboratório. O IV em pastilhas de KBr apresenta os sinais: 3411, 3120, 2988, 2832 ( $\nu_{C-H}$ ), 1616, 1573, 1526 ( $\nu_{(C=C) + (C=N) + (C-N)}$ ), 1481, 1458 ( $\delta_{as}$ ,  $CH_3$ ), 1405 ( $\delta_s$ ,  $CH_3$ ), 1369, 1331, 1292, 1279 ( $\delta_{ax}$ , C-N), 1217, 1163, 1142, 1095, 1078, 1038, 948, 926, 909, 825, 782 ( $\nu_{C-S}$ ), 688, 670, 553, 505  $cm^{-1}$ . O IV em Nujol/CsI: 309 ( $\nu_{Sn-S}$ )  $cm^{-1}$ .

**[C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>Sn<sub>2</sub>] (C11).** Em um tubo de Shlenck de 250 mL, sob atmosfera inerte (N<sub>2</sub>), foi adicionado 0,250 g de bis(3-metil-1-mercaptoimidazol)-etano, 0,364 g de cloreto de estanho(II) e 30 mL de etanol, sendo deixado sob agitação magnética por 4 horas e aquecimento a 60°C. Ao final, o sólido branco formado foi filtrado, seco e guardado em dessecador. Obteve-se uma massa de 0,497 g, referente a 80% de rendimento. O sólido branco apresentou-se insolúvel nos solventes comuns de laboratório. O IV em pastilhas de KBr apresenta os sinais: 3405 ( $\nu_{H_2O}$ ), 3138, 2942, 2856 ( $\nu_{C-H}$ ), 1616, 1578 ( $\nu_{(C=C) + (C=N) + (C-N)}$ ), 1486, 1457 ( $\delta_{as}$ ,  $CH_3$ ), 1337, 1272 ( $\delta_{ax}$ , C-N), 966, 926 ( $\nu_{C-S}$ )  $cm^{-1}$ . O IV em Nujol/CsI: 721, 553, 305 ( $\nu_{Sn-S}$ )  $cm^{-1}$ .

**[C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>Sn<sub>2</sub>] (C12).** Em um tubo de Shlenck de 250 mL, sob atmosfera inerte (N<sub>2</sub>), foi adicionado 0,250 g de bis(3-metil-1-

mercaptoimidazol)-etano, 0,406 g de cloreto de estanho(II) e 60 mL de etanol, sendo deixado sob agitação magnética por 4 horas e aquecimento a 60°C. Ao final, o sólido branco formado foi filtrado, seco e guardado em dessecador. Obteve-se uma massa de 0,330 g, referente a 50% de rendimento. O sólido branco apresentou-se solúvel em clorofórmio. O IV em pastilhas de KBr apresenta os sinais: 3032, 2956, 2932, 2853 ( $\nu_{C-H}$ ), 1660, 1563, 1547 ( $\nu_{(C=C) + (C=N) + (C-N)}$ ), 1458, 1429, 1410 ( $\delta_{as}$ , CH<sub>3</sub>), 1389 ( $\delta_s$ , CH<sub>3</sub>), 1314, 1261 ( $\delta_{ax}$ , C-N), 980, 796, 770, 750 ( $\nu_{C-S}$ ), 714, 628 cm<sup>-1</sup>. O IV em Nujol/CsI: 473, 453 ( $\nu_{Sn-N}$ ), 441 ( $\nu_{Sn-S}$ ), 313 ( $\nu_{Sn-Cl}$ ), cm<sup>-1</sup>. O RMN de <sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>, 299,95 MHz, d = dubleto; s = singleto; m = multipleteo; t = tripleto):  $\delta$  8,501 ppm (d, J(H-H) = 4,79 Hz, 2H); 6,943 ppm (t, 1H); 3,184 (m, 2H); 1,910 (m, 2H). O RMN de <sup>13</sup>C RMN {CDCl<sub>3</sub>, 75,45 MHz,  $\delta$  (ppm)} apresenta os sinais: 172 (Py-1), 157 (Py-3), 116 (Py-4), 30 (SCH<sub>2</sub>) e 28 (CH<sub>2</sub>). O RMN de <sup>119</sup>Sn: - 212, - 298 ppm.

### 3. Resultados e Discussões

#### 3.1. Infravermelho

Os complexos produzidos pela reação do cloreto de estanho(II) com os ligantes preparados apresentaram resultados semelhantes aos encontrados pelos outros complexos preparados. Para identificação do ligante, observa-se os sinais em 2850 a 3000  $\text{cm}^{-1}$ , referente aos estiramentos da ligação C-H, presente nos ligantes, assim como, os sinais da deformação axial assimétrico e simétrico na região de 1500 a 1400  $\text{cm}^{-1}$ . Esses sinais aparecem nos espectros de todos os complexos preparados. Outra identificação do ligante é a presença de sinais em torno de 750  $\text{cm}^{-1}$ , referente ao estiramento da ligação C-S.

A presença da ligação entre o ligante e o centro metálico de estanho(II) pode ser observado com algumas variações entre os complexos preparados. O complexo obtido com o ligante 1 apresenta um sinal em 413  $\text{cm}^{-1}$ , referindo ao estiramento da ligação Sn-N. Outro sinal referente a ligação com o estanho é o sinal em 314  $\text{cm}^{-1}$ , de alta intensidade que sugere a ligação Sn-Cl, bem como o sinal em 281  $\text{cm}^{-1}$ . Esses dois sinais dão a idéia de que os cloros apresentam-se em posição cis. Para o complexo preparado com o ligante 4, observa-se que existe a presença do estiramento da ligação Sn-N em 453  $\text{cm}^{-1}$ , além do estiramento da ligação Sn-Cl, em 313  $\text{cm}^{-1}$ , por ser uma banda intensa e forte. Nesse composto, os cloros podem estar em posição trans ao centro metálico, pois se observa apenas uma banda no espectro.

O infravermelho dos complexos 9 e 12 parecem esclarecer melhor a natureza da ligação entre ligante e complexo do que os espectros dos complexos 10 e 11. Esses compostos em razão da sua insolubilidade em

solventes comuns de rotina em laboratório, como clorofórmio, metanol, etc, não foi possível uma caracterização completa.

Os complexos 10 e 11 apresentam sinais de uma ligação entre o centro metálico de estanho e um grupo  $\text{NH}^+$  evidenciado pelo estiramento em  $3120\text{ cm}^{-1}$ . Essa banda vibracional nos dá uma informação de que deve existir no complexo formado uma ligação com  $\text{NH}^+$ , como proposto na figura 21 e 22.

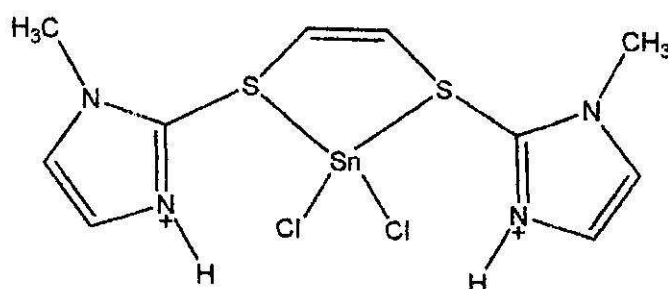


Figura 21 – Possível estrutura para os complexos 10 e 11.

Nos espectros vibracionais dos complexos 10 e 11 observam-se variações em algumas bandas quando comparado ao espectro do ligante livre e do precursor metálico, dentre elas a presença de um banda em  $550\text{ cm}^{-1}$ , e a ausência de sinais entre  $500$  e  $400\text{ cm}^{-1}$ , que identificariam uma ligação entre Sn-N.

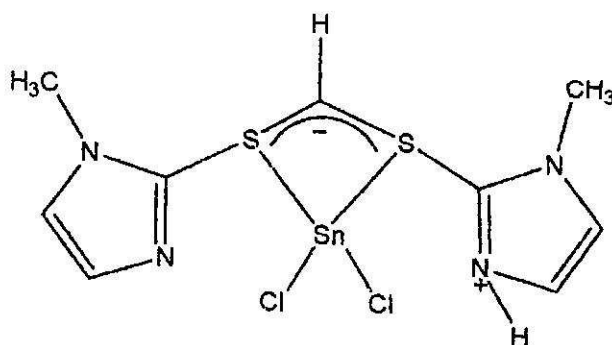


Figura 22 – Possível estrutura proposta para os complexos 10 e 11.

A presença da banda em  $1616\text{ cm}^{-1}$ , reforça a idéia da estrutura proposta na figura 10, que faz referencia ao estiramento da ligação dupla em um anel de 5 membros, conforme mostrado por Barbosa, 2007. Essas evidências tornam a hipótese dessa estrutura conforme proposto por Barbosa, 2007, que indica que ligações de duplas em alquenos cíclicos acontecem na faixa de  $1650$  a  $1600\text{ cm}^{-1}$  do espectro vibracional.

### 3.2. Ressonância Magnética Nuclear de $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$ .

O complexo 12, formado pela reação de cloreto de estanho(II) e o ligante bis-(mercaptopirimidina)-butano, foi solúvel em clorofórmio, dessa forma o RMN desse complexo pode ser obtido.

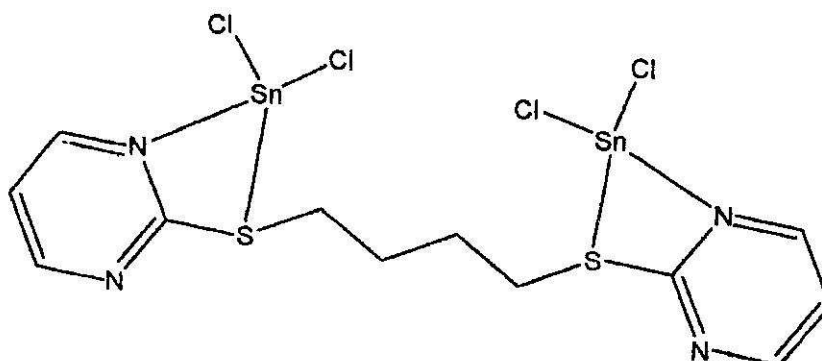


Figura 23 – Estrutura esperada para o complexo C12.

O RMN de  $^1\text{H}$  apresenta sinais característicos do ligante, mostrando um sinal em 8,50 ppm, integrado para dois hidrogênios na forma de um dubleto, referente aos hidrogênios  $^a\text{H}$  dos carbonos 2 da estrutura da figura 5, com constante de acoplamento  $J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 4,79$  Hz. Essa constante de acoplamento é igual a apresentada pelo ligante livre. Em 6,94 ppm, observa-se um tripleto integrado para 1 hidrogênio, referente ao  $^b\text{H}$  ligado ao carbono 3. Esses sinais coincidem com o observado para o ligante, uma vez que esses hidrogênios compõem a parte aromática da molécula, caindo em região de campo baixo. Em 3,18 ppm, observa-se um multipletto integrado para 2 hidrogênios referente ao  $^c\text{H}$ , que se apresenta mais desblindado em relação ao  $^d\text{H}$ . O sinal em 1,91 ppm, refere-se ao  $^d\text{H}$ , que apresenta-se na forma de um multipletto integrado para dois hidrogênios.

O RMN de  $^{13}\text{C}$  apresenta os mesmos sinais observados pelo ligante. Um sinal em 172 ppm, referente ao carbono 1, que se encontra desblindado pela ligação com dois átomos de nitrogênio. Um sinal em 157 ppm que se refere aos carbonos 2, que se apresentam ligados ao nitrogênio, e portanto, mais desblindados que o carbono 3, o qual aparece em 116 ppm. Os carbonos 4 e 5 aparecem, respectivamente em 30 e 28 ppm.

Como o centro metálico de estanho(II) é rico em elétrons, a deslocalização eletrônica para este centro será menor. Com isso, pouco afetará os deslocamentos químicos dos hidrogênios e carbonos presentes nos ligantes, uma vez que é essa alteração do ambiente químico dos carbonos e hidrogênios que evidenciam a presença do centro metálico complexado aos ligantes.

O RMN de estanho apresenta dois valores distintos, o que sugere dois centros metálicos diferentes, ambos hexa-coordenados, com valores de -212 e -298 ppm. Indicando uma geometria octaédrica distorcida para ambos os centros.

#### 4. Conclusão

Os complexos formados por cloreto de estanho (II) apresentaram uma dificuldade técnica para sua caracterização devido à dificuldade de solubilização dos mesmos em solventes típicos usados em RMN. Isso permitiu que apenas espectros de <sup>119</sup>Sn fossem realizados. Os complexos apresentaram pontos de decomposição, em torno de 230 °C. Dessa forma pode-se especular a estrutura dos compostos 10 e 11, enquanto que o composto 12 apresentou um espectro de RMN que condizem com o esperado no experimento mostrando que no complexo formado existe a ligação Sn-N e Sn-S. O RMN de estanho indicou ser hexa-coordenado os centros de estanho no complexo C12.

## **Capítulo 5**

**Avaliação Fungicida dos ligantes e dos complexos formados por clorotrifênil- e diclorodifenil-estanho(IV)**

## 1. Introdução

A atividade antifúngica dos ligantes L1, L2, L3 e L4, dos complexos C1, C2, C3, C4, derivados do clorotrifenilestanho(IV), C5, C6, C7, derivados do diclorodifenilestanho(IV), e dos precursores metálicos  $\text{SnPh}_3\text{Cl}$  e  $\text{SnPh}_2\text{Cl}_2$  foi investigado e avaliado neste trabalho frente aos fungos *Fusarium graminearum*, *Fusarium semitectum*, *Aspergillus flavus*, *Bipolaris sorokiniana*, *Collectotrichum C44* e *Alternaria alternata*. O teste efetuado é preliminar e avalia a atividade inibitória dos compostos ao crescimento do fungo em papel imerso em placas de petri com meio de cultura BDA.

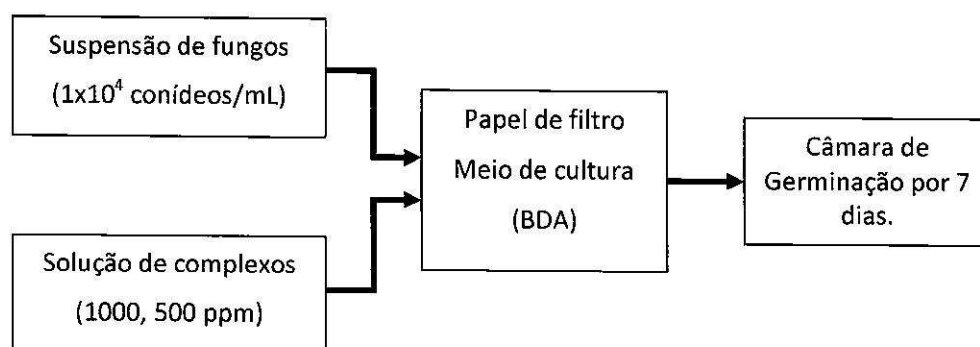


Figura 27 - Esquema de aplicação e preparo do teste fungicida.

## **2. Métodos**

### **2.1. Testes biológicos**

#### **2.1.1. Preparação da solução de complexos e ligantes**

Foram preparadas soluções do precursor metálico ( $\text{SnPh}_3\text{Cl}$  e  $\text{SnPh}_2\text{Cl}_2$ ), dos quatro ligantes orgânicos (L1 ao L4) e dos complexos preparados (complexos 1 ao 8) na concentração de 2000 ppm. As soluções foram preparadas medindo-se a massa de 20 mg de cada material e dissolvendo em 10 mL de metanol. Em alguns casos foi adicionado uma pequena quantidade de DMSO (em torno de 3 mL) para facilitar a dissolução do material. Para as soluções de 1000 e 500 ppm, foram feitas diluições das soluções previamente preparadas de 2000 ppm.

#### **2.1.2. Teste com papel de filtro**

O teste de papel de filtro foi conduzido de acordo com Dhingra & Sinclair (1995) em placa de petri de 9 cm de diâmetro contendo, aproximadamente, 10 ml de BDA-cloranfenicol. Na superfície do meio foram colocados 5 quadrados de  $1 \text{ cm}^2$  de papel de filtro. Em cada quadrado foram aplicados 10  $\mu\text{L}$  da suspensão de conídios ( $1 \times 10^4$  conídios/mL) e 10  $\mu\text{L}$  da solução do complexo ou do ligante (500, 1000 e 2000 ppm). As placas foram vedadas com para-filme e guardadas em câmara de crescimento por 7 dias. Durante esse tempo foi sendo realizada a observação do crescimento dos fungos, depois de passado os sete dias foi feita a leitura do crescimento ou não dos fungos em cada quadro. O teste foi feito em triplicata e anotado se positivo ou negativo para cada ensaio, sendo realizado um teste apenas dos solventes para avaliar se interferiam ou não no método. Esse ensaio foi realizado duas vezes para confirmação dos resultados.

### 3. Resultados e discussão

Os testes foram feitos no período de novembro de 2008 a janeiro de 2009. E realizado de 7 em 7 dias, com a finalidade de examinar se as colônias de fungos cresciam ou não sobre o papel.

Os ligantes e os precursores metálicos apresentaram-se inativos em todas as concentrações testadas contra todos os fungos. Esse fato é bastante promissor uma vez que justifica a realização dos testes com os complexos. Dessa forma pôde-se avaliar como o efeito da complexação desses ligantes altera a atividade fungicida dos mesmos, aumentando ou não a inibição do crescimento dos fungos empregados.

O resultado do teste fungicida para os complexos C1 a C7 estão mostrados na tabela 6. Os complexos em que o precursor metálico era o clorotrifenilestanho(IV) tiveram resultados mais promissores do que os complexos com diclorodifenilestanho(IV), exibindo uma maior atividade contra os seis fungos testados.

Os complexos C5, C6 e C7, complexos formados com o diclorodifenilestanho e o ligantes derivados dos grupos 3-metil-1-mercaptoimidazol, apresentaram-se ativos para os fungos *Alternaria alternata*, *Bipolaris sp.* e *Colletotrichum C44*, na concentração de 2000 ppm, nas outras duas concentrações eles foram inativos, assim como para os outros fungos. Os complexos C5 e C6 ainda tiveram atividade na concentração de 1000 ppm para o fungo *Alternaria alternata*.

Tabela 6 – Resultado do teste fungicida para os complexos, nas três concentrações testadas.

C (ppm)	<i>Fusarium gramineares</i>			<i>Fusarium semitectum</i>			<i>Aspergillus Flavus</i>			<i>Bipolaris</i>			<i>Colletotechrum</i>			<i>Alternaria alternata</i>		
	500	1000	2000	500	1000	2000	500	1000	2000	500	1000	2000	500	1000	2000	500	1000	2000
C1	A*	A	A	IA	IA	IA	IA	A	A	IA	A	A	IA	A	A	A	A	A
C2	IA**	A	A	IA	IA	IA	A	A	A	A	A	A	IA	A	A	A	A	A
C3	IA	IA	A	IA	A	A	IA	IA	A	IA	A	A	A	A	A	A	A	A
C4	A	A	A	IA	IA	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
C5	IA	IA	IA	IA	IA	IA	IA	IA	IA	IA	IA	A	IA	IA	A	IA	A	A
C6	IA	IA	IA	IA	A	A	IA	IA	IA	A	A	A	IA	IA	A	IA	A	A
C7	IA	IA	IA	IA	IA	IA	IA	IA	IA	IA	IA	IA	IA	IA	A	IA	IA	IA

\*A = ativo, \*\* IA= inativo

C1 =  $[C_{27}H_{27}N_4S_2SnCl](H_2O)$ , C2 =  $C_{46}H_{44}N_4S_2Cl_2Sn_2$ , C3 =  $C_{50}H_{52}N_4S_2Cl_2Sn_2$ , C4 =  $C_{48}H_{58}N_4S_2Cl_2Sn_2$ , C5 =  $C_{33}H_{32}N_4S_2Cl_4Sn_2$ ,  
 C6 =  $C_{34}H_{34}N_4S_2Cl_4Sn_2$ , C7 =  $C_{38}H_{42}N_4S_2Cl_4Sn_2$ .

Os complexos C1, C2, C3 e C4 apresentaram-se eficientes contra o fungo *Fusarium graminearum*, apresentando para os complexos C1 e C4 sensibilidade na concentração de 500 ppm. Na concentração de 2000 ppm, contra esse fungo, os quatro complexos foram ativos, na concentração de 1000 ppm apenas o complexo C3, não foi ativo. O *Fusarium semitectum* apresentou-se mais resistente aos complexos, mesmo em concentrações mais elevadas. Apenas dois complexos tiveram atividade contra esse fungo, o C3 e C4. O C4 apresentou atividade na concentração de 2000 e 1000 ppm, já o C3 apenas na concentração de 2000 ppm. Observa-se que os complexos agiram de forma diferente na mesma família de fungos (*Fusarium*).

Os complexos C1, C2, C3 e C4 foram ativos contra o crescimento do *Aspergillus flavus* na concentração de 2000 ppm. Sendo que apenas, o C2 e C4 foram ativos nas concentrações de 1000 e 500 ppm. Para o C1, apenas a concentração de 1000 ppm foi ativo. Esse fungo teve uma resistência maior aos complexos, porém foi menos resistente que o *Fusarium semitectum*. Quando comparado aos demais fungos sua inibição foi semelhante, demonstrando que os complexos são pouco seletivos para os fungos testados.

Os complexos C1, C2, C3 e C4 apresentaram ativos contra os fungos *Bipolaris sp.*, *Alternaria alternata* e *Colletotrichum C44*, nas concentrações de 1000 e 2000 ppm. Para as concentrações de 500 ppm, observa-se que todos os complexos foram ativos contra *Alternaria alternata*. Já, para *Colletotrichum C44*, os complexos C3 e C4 foram ativos a 500 ppm, enquanto que para o *Bipolaris sp.*, apenas os complexos C2 e C4.

O complexo C4 apresenta-se como o composto mais ativo dentre os testados. Sendo apenas inativo para *Fusarium semitectum* nas concentrações

de 1000 e 500 ppm. Esse complexo é formado pela reação de clorotrifenilestanho(IV) e o ligante bis-(1-mercaptopirimidina)-butano, e demonstra ser mais ativo que os complexos derivados do bis-(3-metil-1-mercaptoimidazol)-alcanos. Apesar dos complexos com C1, C2 e C3 serem mais seletivos aos fungos, principalmente quando se diminui a concentração eles apresentam testes de inibição de crescimento satisfatórios, uma vez que para todos os fungos testados eles foram ativos em pelo menos uma concentração.

O complexo 7 mostrou-se inativo para a maioria dos fungos nas concentrações testadas, sendo ativo apenas para *Colletotectrum C44*, na concentração de 2000 ppm. Essa inatividade deve ser atribuída à dificuldade desse complexo de se dissolver nos solventes usados para preparar as soluções. Essa dificuldade pode ter conseqüências como, a existência de uma concentração menor do complexo, a uma dificuldade de interação com o fungo e pouca absorção do complexo pelo fungo.

#### 4. Conclusão

O teste fungicida revelou que os ligantes e os precursores metálicos foram inativos quando testados para a inibição dos fungos. O complexo 4 foi o mais ativo contra o crescimento dos fungos testados, sendo preparado com o ligante bis-(mercaptopyrimidina)-butano. O complexo C7 foi o complexo menos ativo dos compostos testados. Os complexos produzidos com clorotrifenilestanho(IV) apresentaram-se mais ativos quando comparados com os de diclorodifenilestanho(IV). O fungo *Alternaria alternata* apresentou-se mais sensível aos complexos formados por clorotrifenilestanho(IV) do que pelo de diclorodifenilestanho(IV). E o fungo *Fusarium semitectum* apresentou-se mais resistente a todos os complexos e ligantes testados.

## **Capítulo 6**

**Teste Herbicida de complexos e ligantes  
frente a sorgo (*Sorghum bicolor*) e  
pepino (*Cucumis sativus*)**

## 1. Introdução

A avaliação herbicida dos complexos preparados com diclorodifenilestanho(IV) (C5, C6, C7) e dos ligantes L1, L2, L3 e L4, assim como dos precursores metálicos  $\text{SnPh}_3\text{Cl}$  e  $\text{SnPh}_2\text{Cl}_2$  foi reportada neste capítulo. Investigou-se a atividade dos complexos e ligantes quanto à capacidade de inibir o crescimento das raízes de sementes de sorgo e pepino, que são plantas sensíveis ao teste herbicida. Avaliou-se, também, a inibição no desenvolvimento de plantas, avaliando o aumento da biomassa de quatro espécies de plantas *Ipomoea grandifolia*, *Brachiaria decumbens*, *Cucumis sativus* e *Sorghum bicolor*, quando colocados em contato com solução dos compostos e deixando as plantas germinarem e crescerem ao ambiente. Os resultados e a análise dos mesmos estão apresentados neste capítulo.

## **2. Métodos**

### **2.1. Ensaio biológico para avaliação da atividade dos compostos sobre o crescimento radicular e a germinação de sementes de pepino (*Cucumis sativus*) e sorgo (*Sorghum bicolor*)**

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Sementes do Departamento de Engenharia Florestal da UFV e objetivaram avaliar a atividade fitotóxica dos compostos sobre o crescimento radicular e a germinação das sementes de pepino (*Cucumis sativus*) e de sorgo (*Sorghum bicolor*). Os compostos foram avaliados na concentração de  $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ .

### **2.2. Preparo das soluções utilizadas no ensaio biológico**

Em um balão volumétrico de 50 mL foram preparadas soluções contendo a massa de cada composto previamente calculada, 72  $\mu\text{L}$  de Tween, 80 e 150  $\mu\text{L}$  de DMSO (dimetilsulfido), sendo o volume completado com água destilada. As soluções foram mantidas em ultrassom por cinco minutos.

### **2.3. Avaliação da atividade dos compostos sobre o crescimento radicular e a germinação de pepino (*Cucumis sativus*) e sorgo (*Sorghum bicolor*)**

O experimento foi conduzido com quatro repetições, sendo avaliados o crescimento radicular e a porcentagem de germinação das sementes.

Cada tratamento foi composto por quatro placas de Petri (9 cm de diâmetro por 3 cm de altura) contendo dois discos de papel de filtro, às quais

foram adicionados 4 mL da solução do composto a ser avaliado e 20 sementes de pepino (*Cucumis sativus*). No experimento controle foi realizado o mesmo processo, mas sem a presença do composto.

As placas de Petri foram fechadas com microfilme e levadas à câmara para germinação a  $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ , onde permaneceram por 72 horas. Após esse período, contaram-se as sementes que germinaram e mediu-se o crescimento radicular das plântulas. Foi calculada a média do crescimento radicular e a porcentagem de inibição do crescimento das raízes em relação ao tratamento controle. Para comparação das médias, utilizou-se o teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Para avaliar a atividade fitotóxica dos compostos sobre o crescimento radicular de sorgo, utilizou-se a mesma metodologia descrita anteriormente.

#### **2.4. Avaliação da atividade dos compostos sobre o crescimento radicular e da parte aérea de plantas.**

O experimento foi conduzido com quatro repetições, sendo avaliados os crescimentos radiculares e da parte aérea de quatro tipos de plantas.

Cada tratamento foi composto por quatro vasos no qual foi adicionado sementes das espécies. Adicionado areia e fertilizante para que ajudar a adubação das mesmas. Foi adicionada uma solução 0,5 mmol/L dos compostos e deixado em estufa coberta para a germinação e crescimento das plantas. No experimento controle foi realizado o mesmo processo, mas sem a presença do composto.

Após o período de 7 dias, foram retiradas as plantas separados a parte radicular e a parte aérea de cada planta, deixado em estufa para secagem.

Depois de seca, foi medida a massa da parte aérea e da parte radicular de cada planta. Foi calculada a média da porcentagem de inibição do crescimento das raízes em relação ao tratamento controle. Para comparação das médias, utilizou-se o teste de Tukey a 5% de probabilidade.

### 3. Resultados e Discussões

Os resultados da inibição da germinação das sementes de sorgo e pepino estão apresentados na tabela 7. Essas espécies foram utilizadas para se detectar se os compostos podem ser utilizados como herbicida, uma vez que essas espécies são mais sensíveis e se o teste se apresentar negativo, indica que os compostos não têm potencial para serem utilizados como herbicidas para outras espécies. De acordo com os resultados apresentados observa-se que os ligantes L2, L3 e L4 tiveram uma inibição variando entre 10 a 17% das sementes. Demonstra que esses ligantes têm pouca atividade herbicida, assim como já havia sido observada a baixa atividade fungicida dos mesmos. Os ligantes apresentam-se pouco tóxicos a germinação das espécies testadas.

O complexo C10 apresentado na tabela 7, refere-se a complexos envolvendo o cloreto de estanho(II), apresenta relativa baixa toxicidade a germinação de sorgo e pepino, demonstrando que os complexos de cloreto de estanho (II) não terem atividade herbicida destacada.

Os complexos C5, C6 e C7 são complexos sintetizados com diclorodifenilestanho(IV). Eles apresentaram inibição entre 28 a 69%, mostrando que a complexação do ligante aumenta sua atividade fitotóxica. Assim pode-se perceber que nesse caso, os complexos derivados de diclorodifenilestanho(IV) são mais tóxicos que os ligantes, porém menos tóxicos que os complexos derivados de clorotrifenilestanho(IV). Esses complexos, C1, C2, C3 e C4 apresentam porcentagem de inibição entre 81 e 87%.

Os complexos com o ligante L4 apresentaram-se mais tóxicos que os demais complexos, esse complexo é formado com o ligante derivado do grupo 2-mercaptopirimidina, e demonstra ser mais tóxico quando complexado que os derivados dos grupos 3-metil-1-mercaptoimidazol. Dentre os complexos derivados do 3-metil-1-mercaptoimidazol observa-se que o complexo derivado do ligante L2 é o mais ativo, porém a variação entre os complexos C1 e C2 são estatisticamente insignificantes, podendo destacar que ambos são relativamente tóxicos diante desses resultados.

Tabela 7 – Resultados de inibição no crescimento das raízes de sorgo e pepino para cada complexo (C = 0,5 mmol/L).

Composto	<i>Cucumis sativus</i>	<i>Sorghum Bicolor</i>
	Média (%)	Média (%)
C1	83,0 ± 0,2 Aa	79,4 ± 2,1 Aba
C2	84,8 ± 1,2 Aa	84,0 ± 3,7 Aa
C3	81,7 ± 2,9 Aa	72,6 ± 3,5 Bb
C4	87,5 ± 0,8 Aa	86,3 ± 3,5 Aa
C5	67,6 ± 2,1 Bb	80,1 ± 5,0 Aba
C6	28,8 ± 4,1 Db	58,4 ± 2,1 Ca
C7	69,7 ± 4,2 Ba	72,7 ± 5,2 Ba
C10	12,1 ± 5,7 Ea	8,5 ± 4,6 Fa
L2	16,2 ± 5,6 Eb	27,2 ± 5,4 Ea
L3	10,6 ± 4,0 Eb	31,8 ± 5,4 Ea
L4	17,7 ± 4,7 Eb	40,8 ± 5,0 Da
SPh <sub>3</sub> Cl	88,5 ± 0,9 Aa	77,5 ± 2,4 ABb
SPh <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	58,6 ± 5,5 Ca	61,2 ± 2,5 Ca

\* Médias seguidas pelas mesmas letras maiúsculas nas colunas, para cada planta, não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey a 5%.

\* Médias seguidas pelas mesmas letras minúsculas nas linhas, para cada composto, diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey a 5%.

A tabela 8 apresenta a atividade dos ligantes, L1, L2, L3 e L4, dos complexos C5, C6 e C7 além dos precursores metálicos  $\text{SnPh}_3\text{Cl}$  e  $\text{SnPh}_2\text{Cl}_2$  sobre o sistema radicular de quatro espécies de plantas.

Comparativamente observa-se que os precursores metálicos apresentam alta atividade sobre o sistema radicular, tendo uma ação inibitória muito significativa de 78 a 100 % para as quatro espécies de plantas. Observando que o  $\text{SnPh}_3\text{Cl}$  tem 100% de inibição para a espécie *Cucumis sativus*. Essa alta atividade implica na toxicidade do organoestânico ser elevada para plantas, como já indicado por Rehmen, W. *et. al.* (2005), entre outros autores.

Observa-se que a *Cucumis sativus* é a planta mais sensível aos compostos uma vez que três desses apresentaram 100% de inibição do sistema radicular da mesma, um precursor metálico, o ligante L1 e o L4. Para a *Brachiaria decumbens* observa-se que dois compostos apresentaram inibição de 100% do sistema radicular, o ligante L4 e o complexo C5. Observa-se que *Sorghum bicolor* é a espécie mais resistente das quatro, uma vez que os compostos apesar de terem sido altamente inibidores de seu sistema radicular não tiveram ação de 100% de inibição.

Os ligantes apresentaram destacada atividade na inibição do sistema radicular quando aplicado ao solo comparado com a aplicação sobre sementes. A inibição é mais pronunciada no composto L4 e tem ação significativa entre todas as espécies. Dentre as espécies a *Brachiaria decumbens* foi à espécie que mais teve seu sistema radicular afetado pelos complexos C1, C2 e C3.

Tabela 8 – Resultado da inibição do desenvolvimento radicular de quatro espécies de plantas para cada complexo testado.

Planta	<i>Ipomoea grandifolia</i>	<i>Brachiaria decumbens</i>	<i>Cucumis sativus</i>	<i>Sorghum bicolor</i>
S. radicular	média	média	média	média
C5	83,0 ± 5,1 Dc	100,0 ± 0,0 Aa	79,7 ± 7,3 Ed	83,6 ± 1,3 Eb
C6	81,3 ± 6,8 Eb	95,7 ± 3,3 Da	64,4 ± 4,6 lb	78,1 ± 4,1 lc
C7	85,0 ± 4,3 Cb	97,1 ± 2,5 Ca	75,2 ± 4,1 Gd	77,6 ± 2,3 Jc
L1	50,6 ± 7,1 ld	54,0 ± 5,4 Gc	100,0 ± 0,0 Aa	79,2 ± 6,0 Hb
L2	62,9 ± 4,6 Gb	44,0 ± 4,5 lc	69,2 ± 7,3 Ha	29,7 ± 2,8 Md
L3	56,7 ± 6,1 Hc	44,4 ± 6,9 Hd	94,1 ± 2,2 Ba	63,8 ± 3,4 Kb
L4	100,0 ± 0,0 Aa	100,0 ± 0,0 Aa	100,0 ± 0,0 Aa	89,8 ± 1,5 Bb
SPh <sub>3</sub> Cl	92,5 ± 4,4 Bb	91,8 ± 1,0 Ec	100,0 ± 0,0 Aa	80,6 ± 6,4 Fd
SPh <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	78,3 ± 6,0 Fc	90,1 ± 3,0 Fa	75,4 ± 5,8 Fd	84,2 ± 5,5 Db

Médias seguidas pelas mesmas letras maiúsculas na vertical não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey a 5%.

Médias seguidas pelas mesmas letras minúsculas na horizontal não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey a 5%.

C5 = C<sub>33</sub>H<sub>32</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>Sn<sub>2</sub>, C6 = C<sub>34</sub>H<sub>34</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>Sn<sub>2</sub>, C7 = C<sub>38</sub>H<sub>42</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>Sn<sub>2</sub>, L1 = C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>, L2 = (C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, L3 = C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>, L4 = C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>

A parte aérea das espécies foi seca e medida a massa seca da parte aérea de cada espécie, os resultados da porcentagem de inibição do crescimento da parte aérea estão dispostos na tabela 9. Observa-se que algumas espécies tiveram sua parte aérea estimulada, a *Brachiaria decumbens* pelo L1, *Cucumis sativus* e *Sorghum bicolor* pelo ligante L2. O Ligante L4 foi o mais ativo entre todos os compostos testados repetindo o teste de 100% de rendimento para as espécies *Ipomoea grandifolia*, *Brachiaria decumbens* e *Cucumis sativus*.

A espécie *Ipomoea grandifolia* apresentou em relação aos precursores metálicos, resistência aos compostos. Dessa forma os mesmos apresentaram baixa atividade inibitória sobre a parte aérea da mesma. Dentre os ligantes apenas o L4 foi ativo, os ligantes L1, L2 e L3, que são derivados do 3-metil-1-mercaptoimidazol, apresentaram-se pouco ativos em relação a inibição da parte aérea dessa espécie. Isso demonstra que o derivado da 2-mercaptopyrimidina é mais tóxico ou ativo que os outros três compostos. Para esta espécie, os três complexos apresentados demonstram atividade semelhante ao dos precursores metálicos, na faixa de 28 a 42% de inibição. De acordo com os resultados para esta espécie os complexos não são bons herbicidas, uma vez que um ligante é mais ativo, e os precursores metálicos têm a mesma atividade que os complexos.

A espécie *Brachiaria decumbens* apresentou resultados mais promissores para os complexos que a espécie *Ipomoea grandifolia*. Os precursores metálicos tiveram uma ação inibitória mais acentuada, em torno de 72%.

Tabela 9 – Resultado da inibição do desenvolvimento aéreo de quatro espécies de plantas para cada complexo testado.

Planta	<i>Ipomoea grandifolia</i>	<i>Brachiaria decumbens</i>	<i>Cucumis sativus</i>	<i>Sorghum bicolor</i>
P. aérea	Média (%)	Média (%)	Média (%)	Média (%)
C5	42,8 ± 6,7 Cd	68,4 ± 4,7 Ea	53,6 ± 5,8 Dc	58,0 ± 1,6 Ib
C6	21,0 ± 4,9 Hd	57,9 ± 5,6 Gb	36,2 ± 5,4 Gc	60,0 ± 5,0 Ga
C7	33,3 ± 4,6 Ed	65,9 ± 2,4 Fa	43,0 ± 5,4 Ec	59,0 ± 3,2 Hb
L1	37,7 ± 7,4 Dc	-24,2 ± 5,7 Kd	100,0 ± 0,0 Aa	42,2 ± 5,0 Jb
L2	30,3 ± 4,1 Fa	12,5 ± 3,7 Ib	-24,4 ± 3,0 Id	-16,7 ± 3,0 Mc
L3	17,2 ± 3,9 Ic	9,6 ± 2,0 Jd	27,1 ± 6,8 Ha	21,6 ± 3,5 Lb
L4	100,0 ± 0,0 Aa	100,0 ± 0,0 Aa	100,0 ± 0,0 Aa	63,2 ± 3,1 Db
SPh <sub>3</sub> Cl	43,9 ± 5,5 Bd	78,9 ± 4,8 Bb	100,0 ± 0,0 Aa	71,5 ± 5,7 Ac
SPh <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	28,0 ± 4,7 Gd	71,2 ± 5,8 da	37,6 ± 3,7 Fc	61,0 ± 4,5 Fb

Médias seguidas pelas mesmas letras maiúsculas na vertical não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey a 5%.

Médias seguidas pelas mesmas letras minúsculas na horizontal não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey a 5%.

C5 = C<sub>33</sub>H<sub>32</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>Sn<sub>2</sub>, C6 = C<sub>34</sub>H<sub>34</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>Sn<sub>2</sub>, C7 = C<sub>38</sub>H<sub>42</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>Sn<sub>2</sub>, L1 = C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>, L2 = (C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, L3 = C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>, L4 = C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>

Os complexos também tiveram aumento significativo de atividade contra a *Brachiaria decumbens* em relação à espécie *Ipomoea grandifolia*, saindo de 42% para 68% de inibição. Comparativamente, os ligantes tiveram um efeito contrário, diminuindo sua atividade, e até estimulando o crescimento, no caso do ligante L1. Isso colabora para a utilização dos complexos como herbicidas para a espécie *Brachiaria decumbens*.

Para a espécie *Cucumis sativus*, os precursores metálicos foram bem ativos, sendo que o  $\text{SnPh}_3\text{Cl}$  apresentou-se com 100% de inibição. O ligante L4 e L1 apresentam-se com 100% de inibição. Esse comportamento do ligante L1 demonstra que sua ação é específica entre espécies de gêneros diferentes, o que pode ser um dado interessante para a ação seletiva desse ligante. Os complexos tiveram uma baixa porcentagem de inibição para essa espécie, ficando com 50% de inibição na média. Dessa forma observa-se que os complexos aumentaram a toxicidade do precursor metálico  $\text{SnPh}_2\text{Cl}_2$ , apesar de ser um aumento pequeno e pouco significativo, esse aumento revela uma melhora na ação dos complexos e uma maior atividade dos mesmos, demonstrando que os  $\text{SnPh}_2\text{Cl}_2$ , quando na forma de um complexo amplia sua ação biológica e isso torna o centro metálico de estanho mais ativo.

Para a espécie de *Sorghum bicolor* observa-se que os complexos tiveram uma ação em torno de 60%, maior que a encontrada para as espécies *Cucumis sativus* e *Ipomoea grandifolia*. Os ligantes apresentaram o ligante L2 como estimulante do crescimento assim como aconteceu para *Cucumis sativus*. Apresentaram ação inibitória para os precursores metálicos, num valor significativo, uma vez que para o  $\text{SnPh}_2\text{Cl}_2$  o valor encontrado foi de 61%, maior que para outras espécies. Isso colabora para uma maior atividade dos

complexos metálicos, uma vez que os ligantes para este caso são pouco ativos. Para esta espécie observa-se que o valor do complexo C6, o valor de inibição foi igual ao do precursor metálico, bem diferente do valor do ligante que é estimulante do crescimento da parte aérea. Isso demonstra que o precursor metálico  $\text{SnPh}_2\text{Cl}_2$ , atua como agente da inibição, e o complexo mantém a ação inibitória em detrimento da ação estimulante do ligante, isso pode evidenciar que a toxicidade desses complexos está relacionada com o centro metálico com uma intensidade maior que ao ligante.

Comparativamente, uma vez que os precursores metálicos tiveram atividade significativa em relação à inibição do sistema radicular e da parte aérea dessas quatro espécies, observa-se que sua ação na atividade dos complexos é significativa e que o centro metálico tem influencia na ação inibitória. Os ligantes tiveram uma participação bem variada atuando de forma diferente entre as espécies, sendo estimulante em algumas espécies e inibidor em outras. A ação de 100% de inibição do ligante L4 é um resultado promissor para este composto.

#### **4. Conclusão**

Os complexos C5, C6 e C7 apresentaram resultado significativo na inibição da parte aérea das espécies testadas. Os precursores metálicos apresentaram participação ativa na atividade biológica dos compostos. A ação dos ligantes foi diversificada, sendo estimulante ou inibidor do crescimento. Essa ação dos ligantes reforça a toxicidade dos precursores metálicos bem como a toxicidade dos complexos formados por eles. Demonstra, ainda, que a ação inibitória dos mesmos é mais proeminente que a ação estimulante dos ligantes testados.

## Conclusão Geral

Os compostos sintetizados com os precursores metálicos de estanho são inéditos na literatura. Sendo quatro compostos derivados do clorotrifenilestanho(IV), quatro derivados do diclorodifenilestanho(IV) e quatro derivados do dicloroestanho(II).

Os espectros vibracionais na região do infravermelho dos ligantes demonstraram a presença da ligação C-S, e a ausência da ligação S-H.

Os espectros vibracionais na região do infravermelho dos complexos apresentaram evidências da ligação Sn-N e Sn-S, nos valores de  $456\text{ cm}^{-1}$  e  $311\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente.

O espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  apresentou sinais do acoplamento  $J^n(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn})$  referente aos carbonos do grupo fenila ligado ao centro metálico de estanho, em conformidade com o apresentado em literatura, apenas o  $J^1$  não foi detectado nos espectros.

O espectro de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  demonstrou que todos os complexos apresentam valores de deslocamento químico entre os valores de -45 e -71 ppm, indicando um número de coordenação 5 (pentacoordenado). Apenas o complexo C12 apresentou valor de -212 e -298 ppm, indicando ter um número de coordenação 6 (hexacoordenado).

Os complexos derivados do precursor diclorodifenilestanho(IV) e cloreto de estanho(II) apresentaram evidências espectroscópicas da ligação Sn-Cl, os derivados de trifenilestanho(IV) não apresentaram essa ligação.

Os complexos foram ativos no teste fungicida, sendo que o complexo C4 foi o mais ativo, e tiveram grande atividade contra o fungo *Alternaria alternata*.

O teste fungicida revelou que os complexos derivados de trifenilestanho(IV) são mais ativos que os complexos de difenilestanho(IV).

O teste herbicida revelou que os complexos apresentam inibição na ordem de 90% para o crescimento de sorgo e pepino.

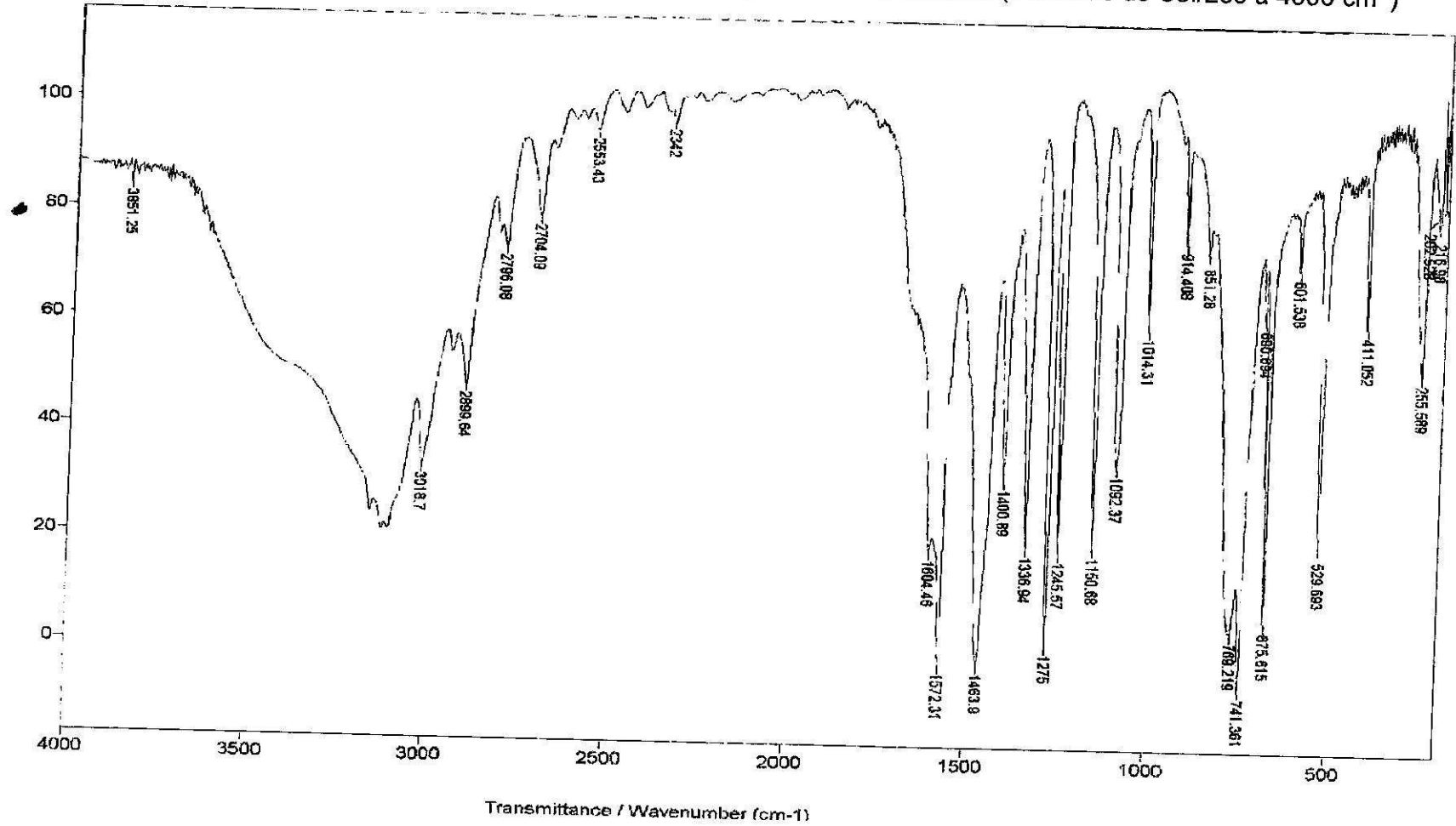
O teste de biomassa revelou que o ligante bis-(3-metil-1-mercaptoimidazol)-etano tem ação estimulante do crescimento e os complexos derivados do difenilestanho(IV) (C5, C6, C7) apresentam atividade inibitória satisfatória contra as espécies testadas.

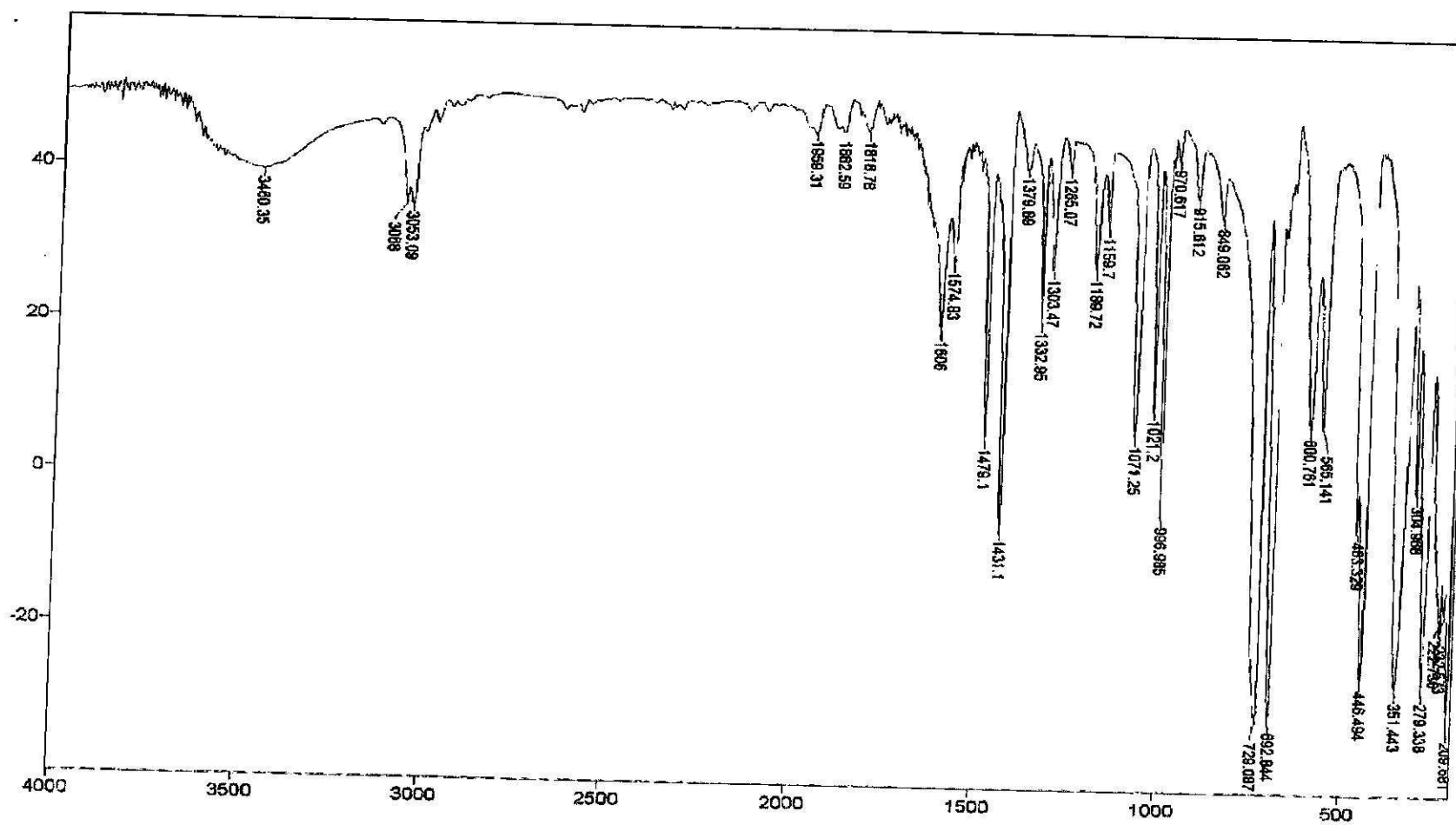
## Apêndices

## Apêndice A

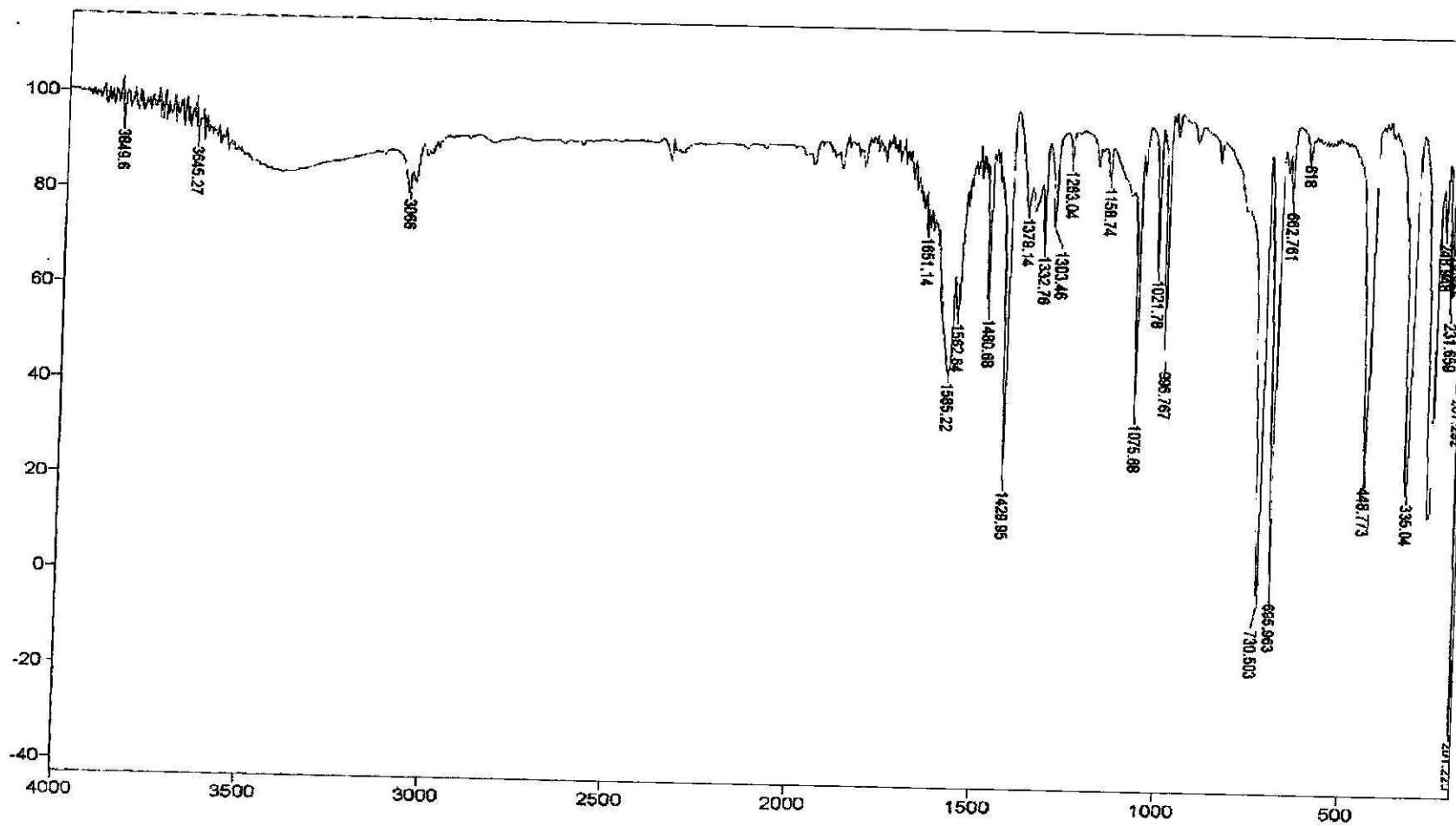
Espectros Vibracionais na região do  
Infravermelho dos compostos

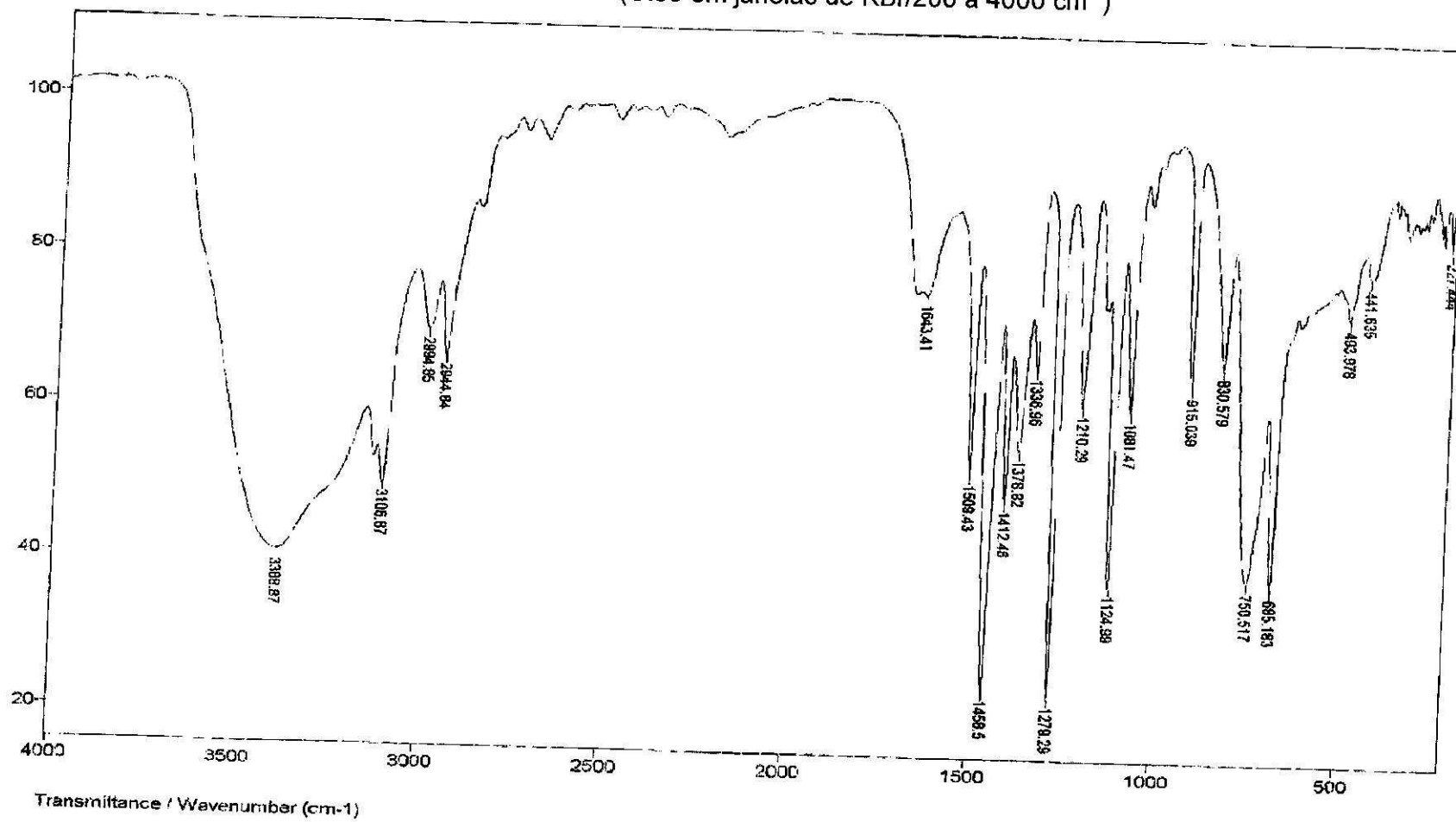
3-METIL-1-MERCAPTOIMIDAZOL – Espectro vibracional na região do infravermelho (Pastilhas de CsI/200 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ )



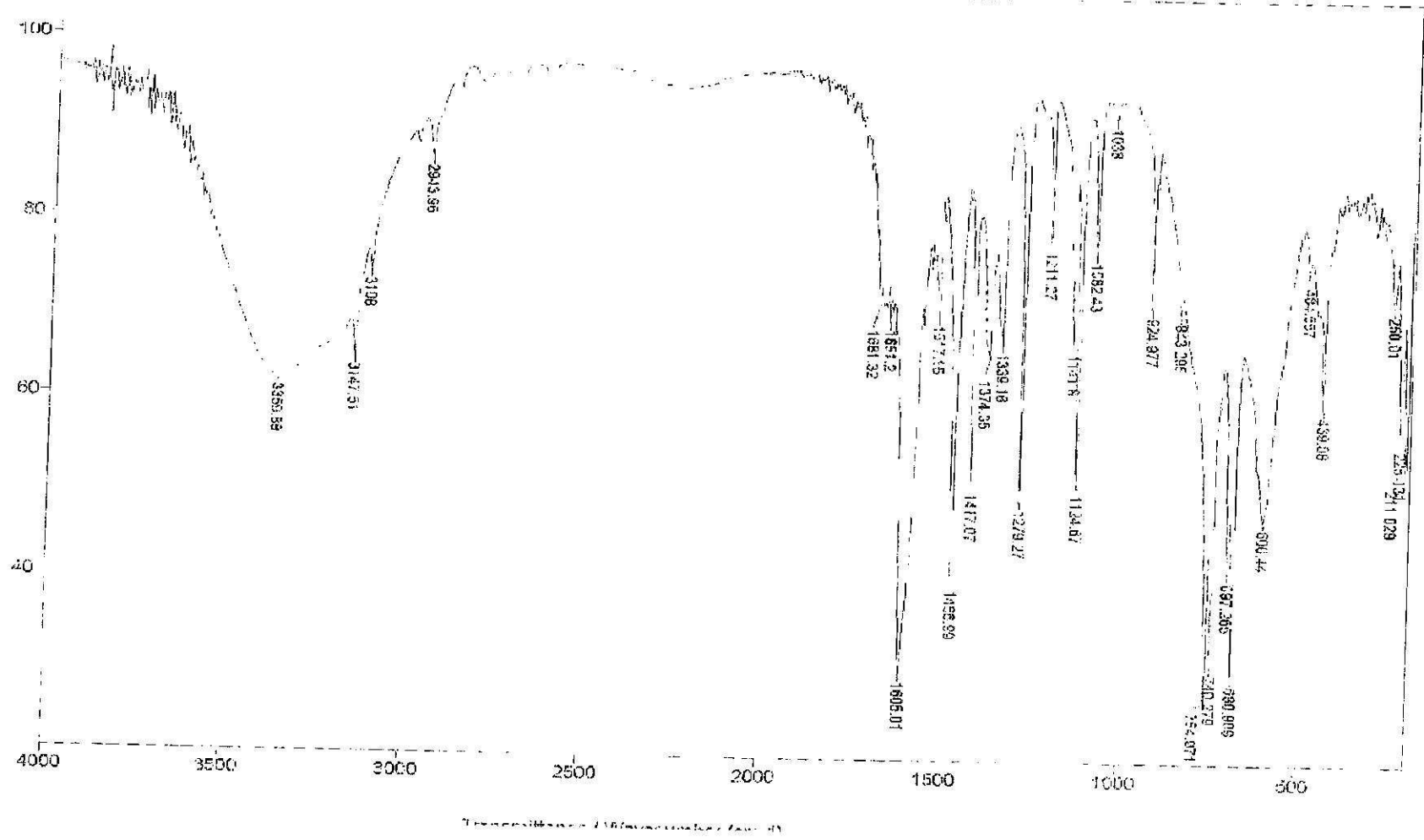
SnPh<sub>3</sub>Cl - Espectro vibracional na região do infravermelho (Pastilhas de CsI/200 a 4000 cm<sup>-1</sup>)

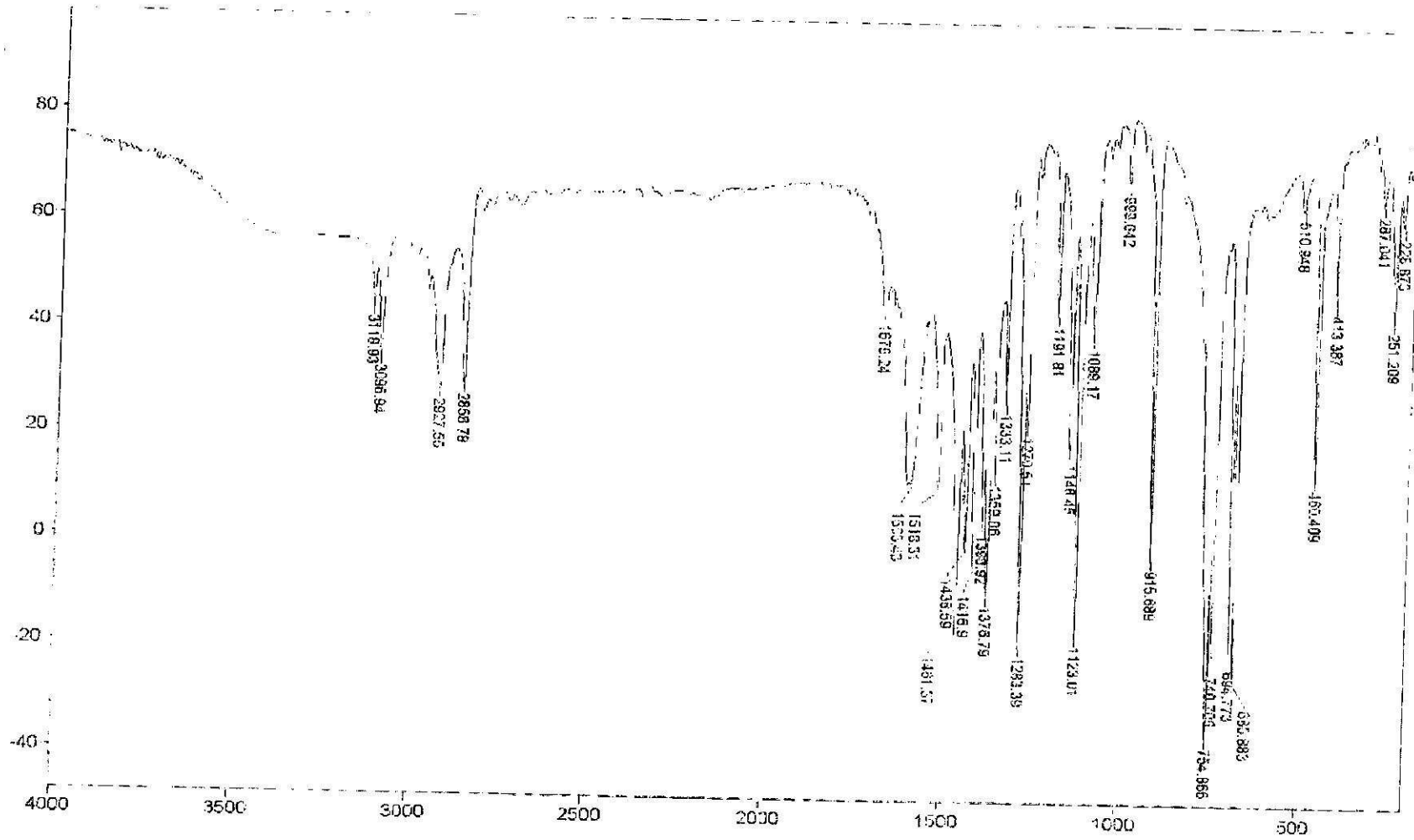
SnPh<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> - Espectro vibracional na região do infravermelho (Pastilhas de CsI/200 a 4000 cm<sup>-1</sup>)

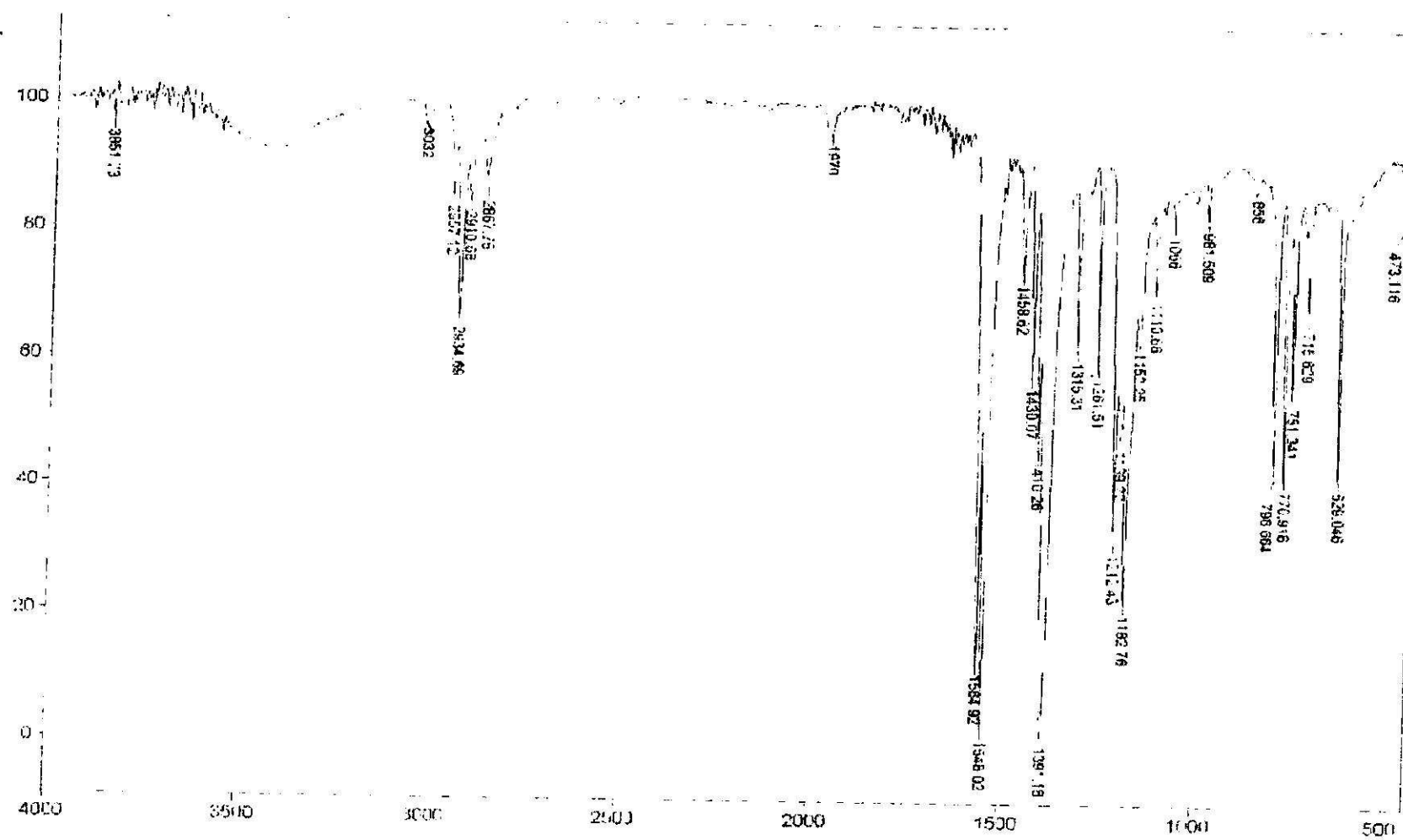


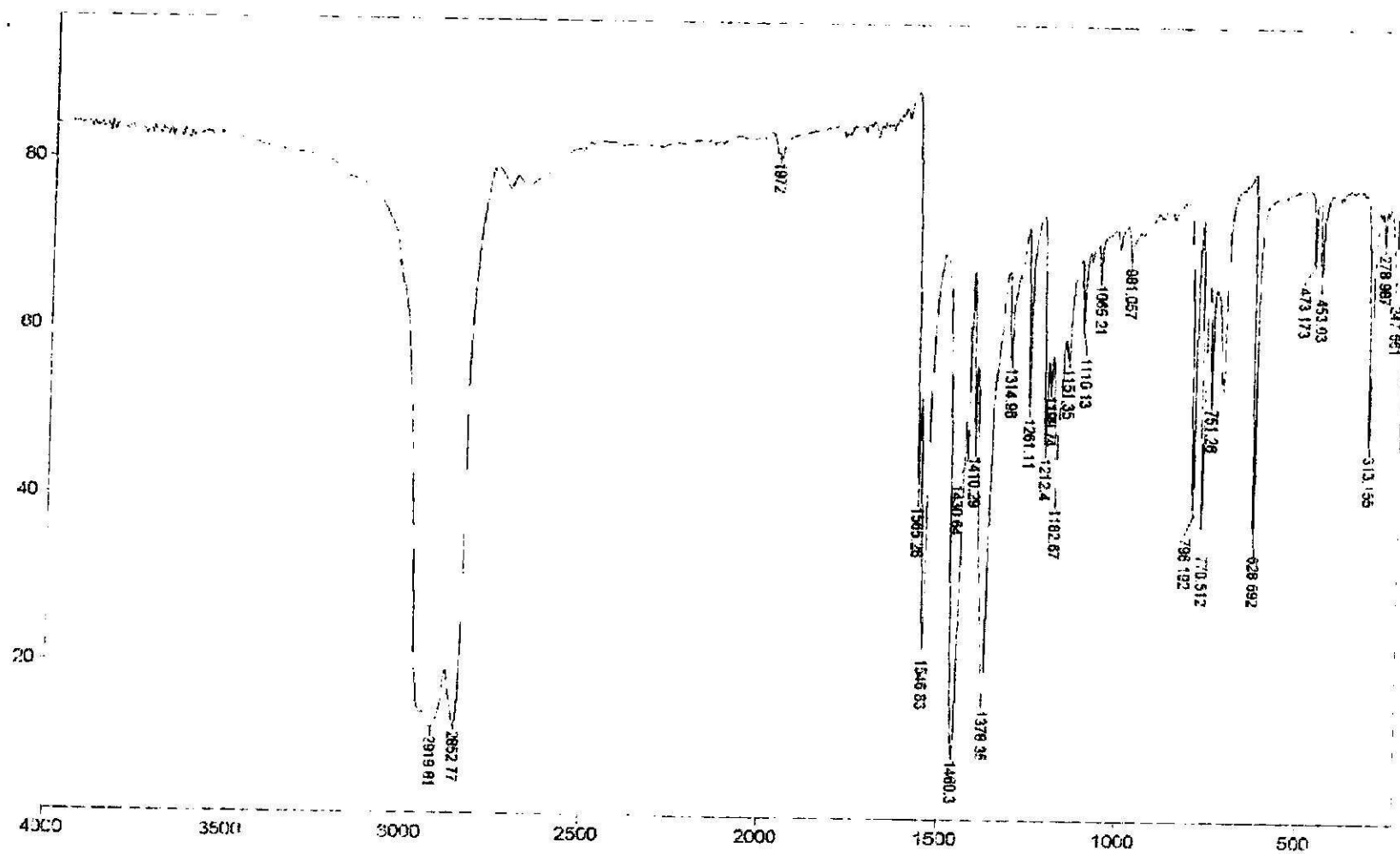
L1 - Espectro vibracional na região do infravermelho (Óleo em janelas de KBr/200 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ )

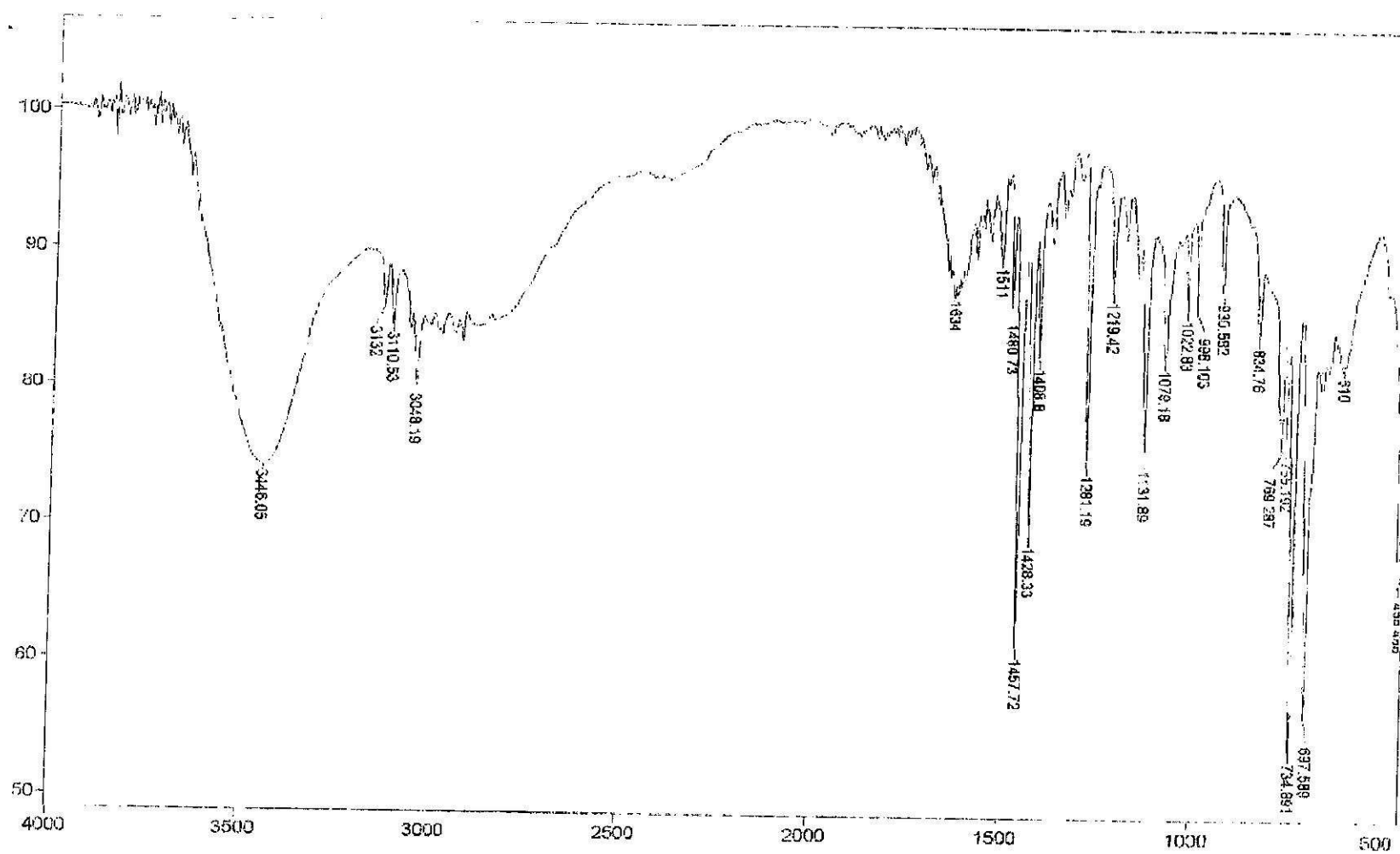
L2 - Espectro vibracional na região do infravermelho (Pastilhas de CsI/200 a 4000 cm<sup>-1</sup>)

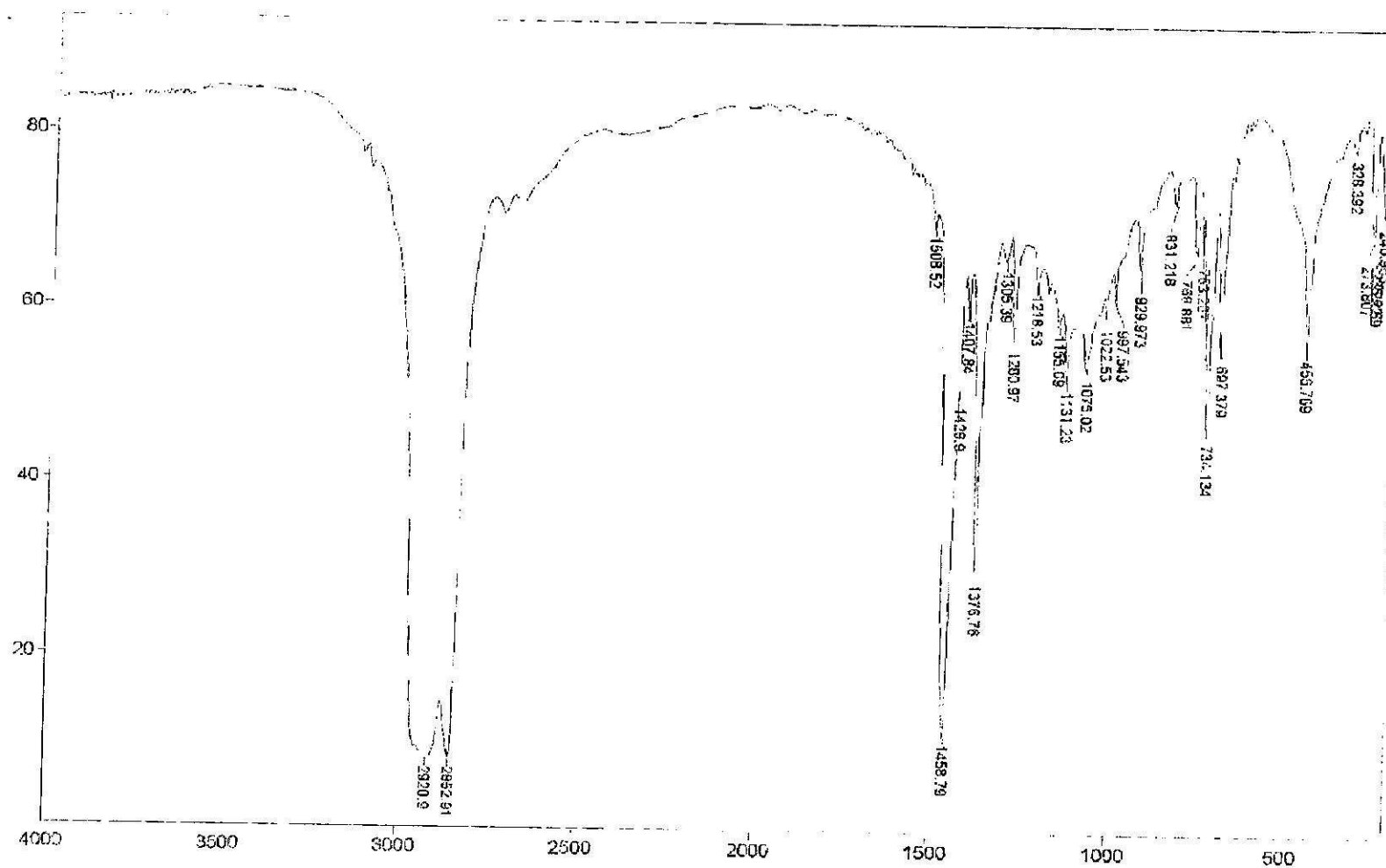


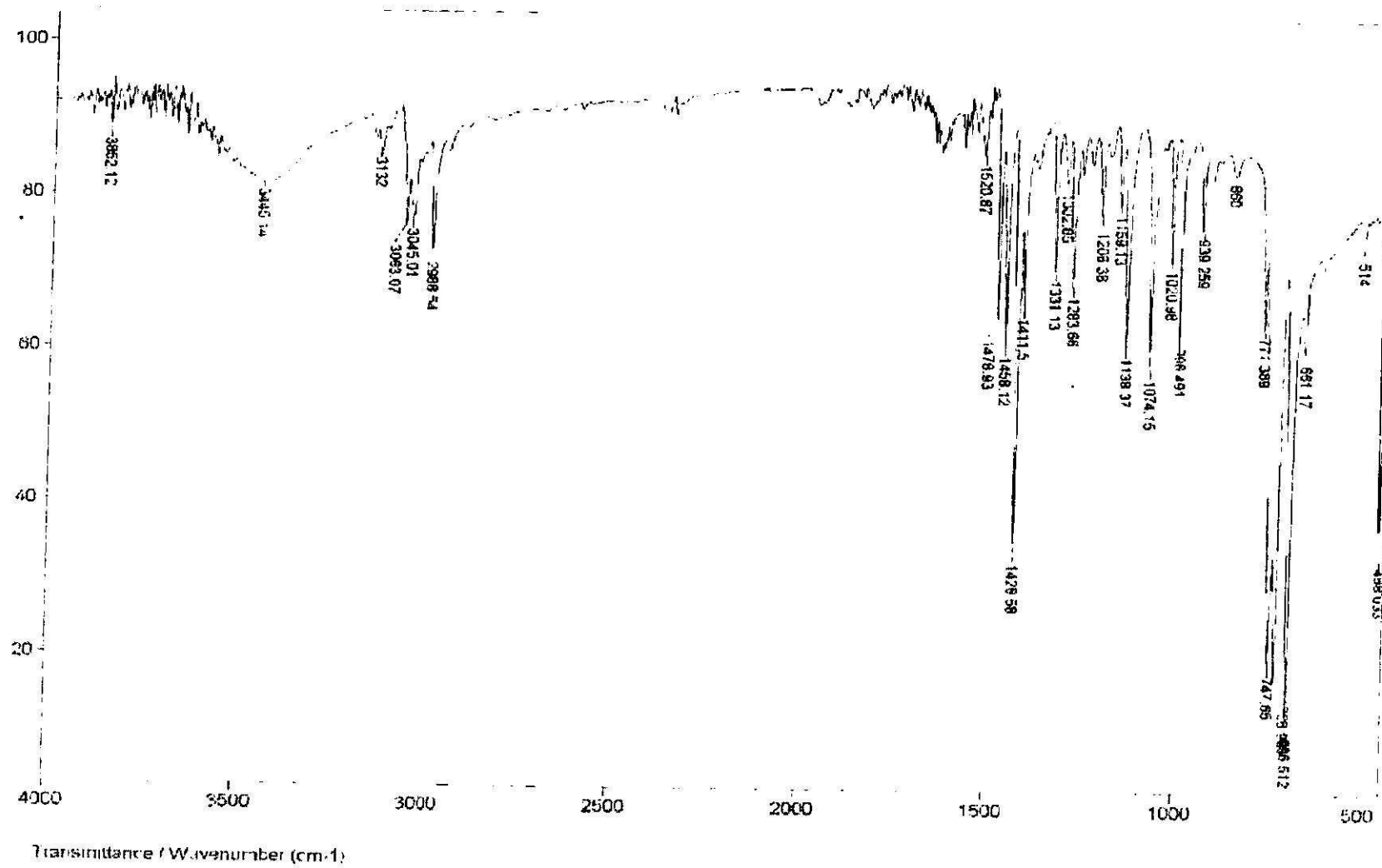
L3 - Espectro vibracional na região do infravermelho (Pastilhas de CsI/200 a 4000 cm<sup>-1</sup>)

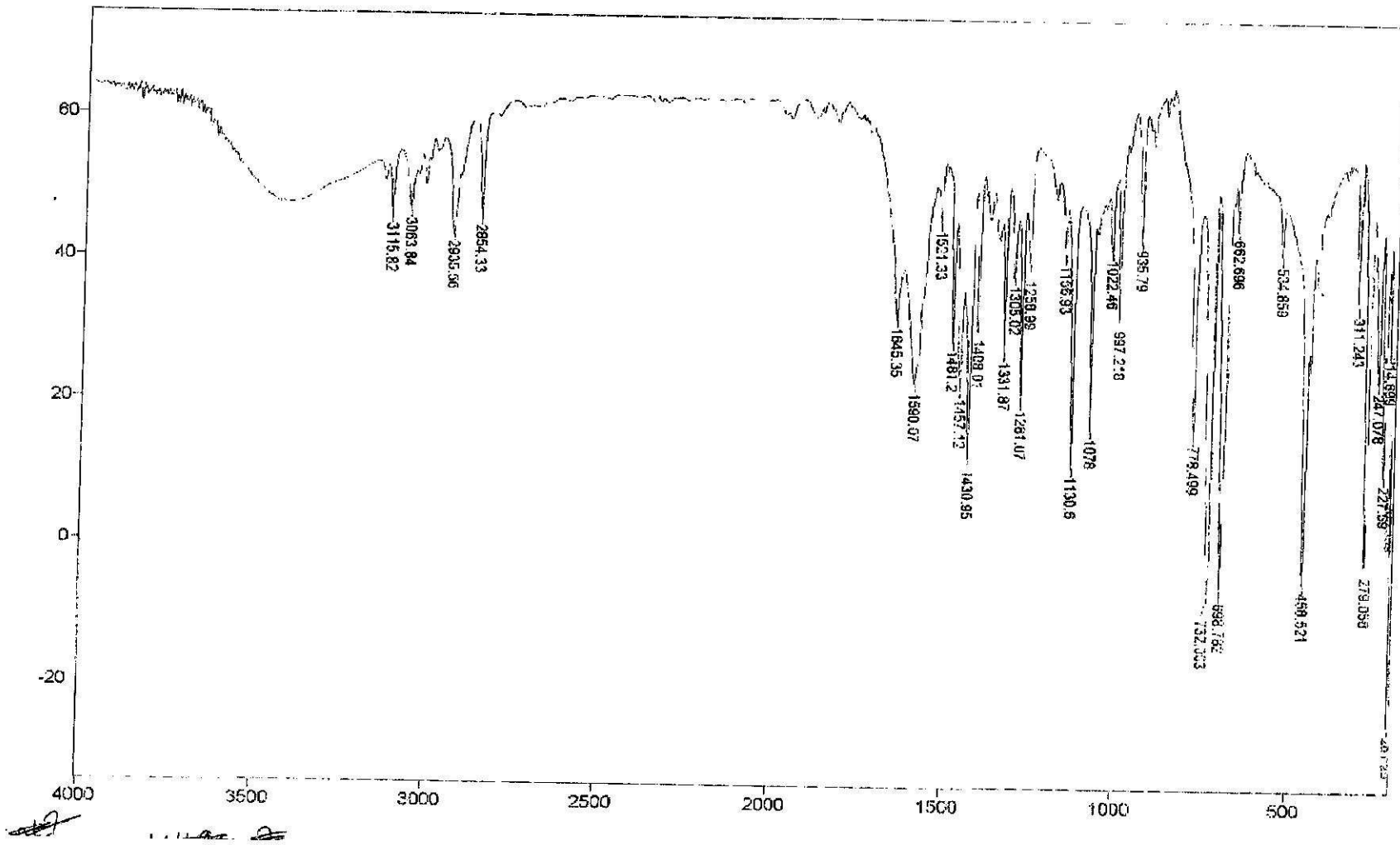
L4 - Espectro vibracional na região do infravermelho (Pastilhas de KBr/450 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ )

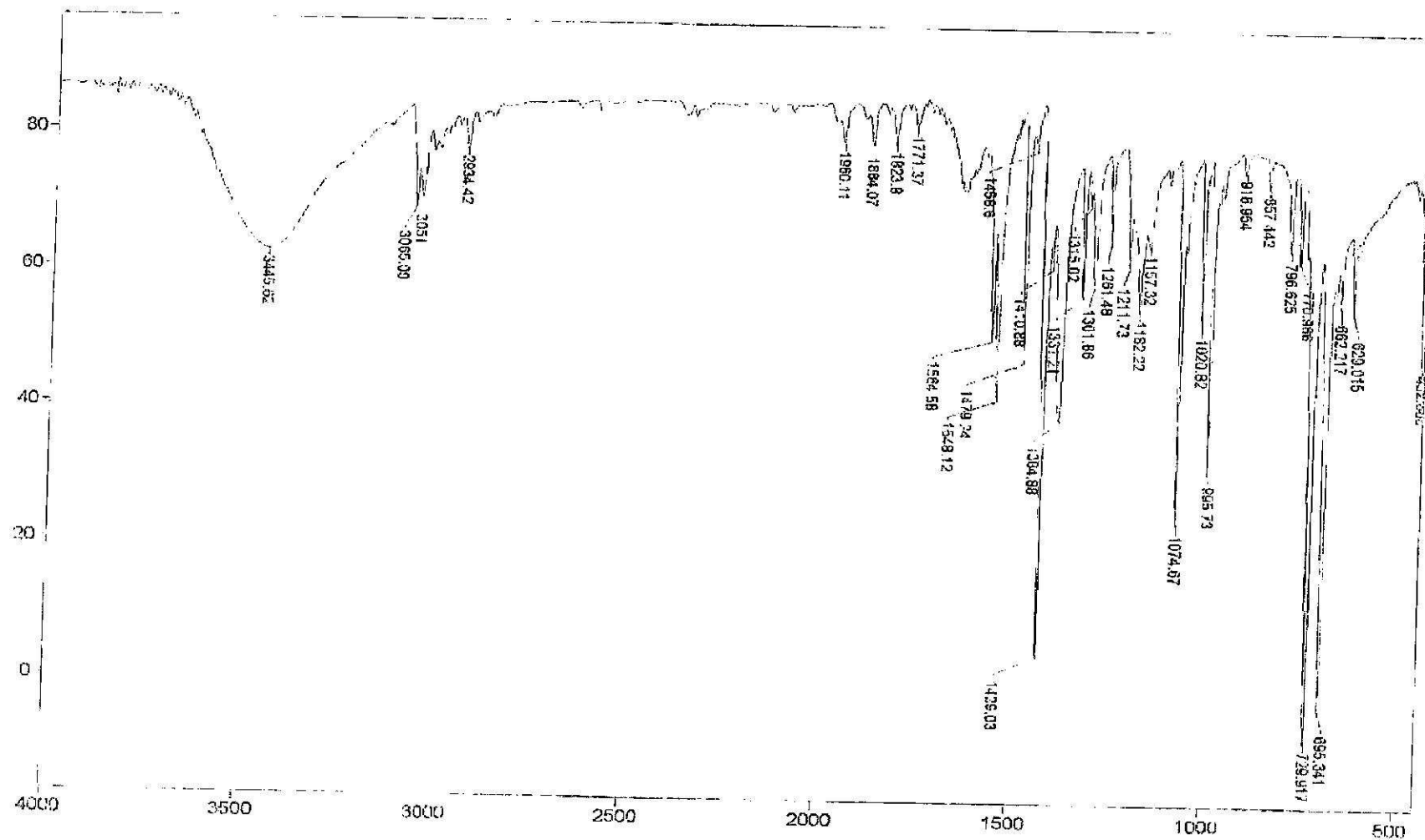
L4 - Espectro vibracional na região do infravermelho (Nujol em janela de KBr/200 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ )

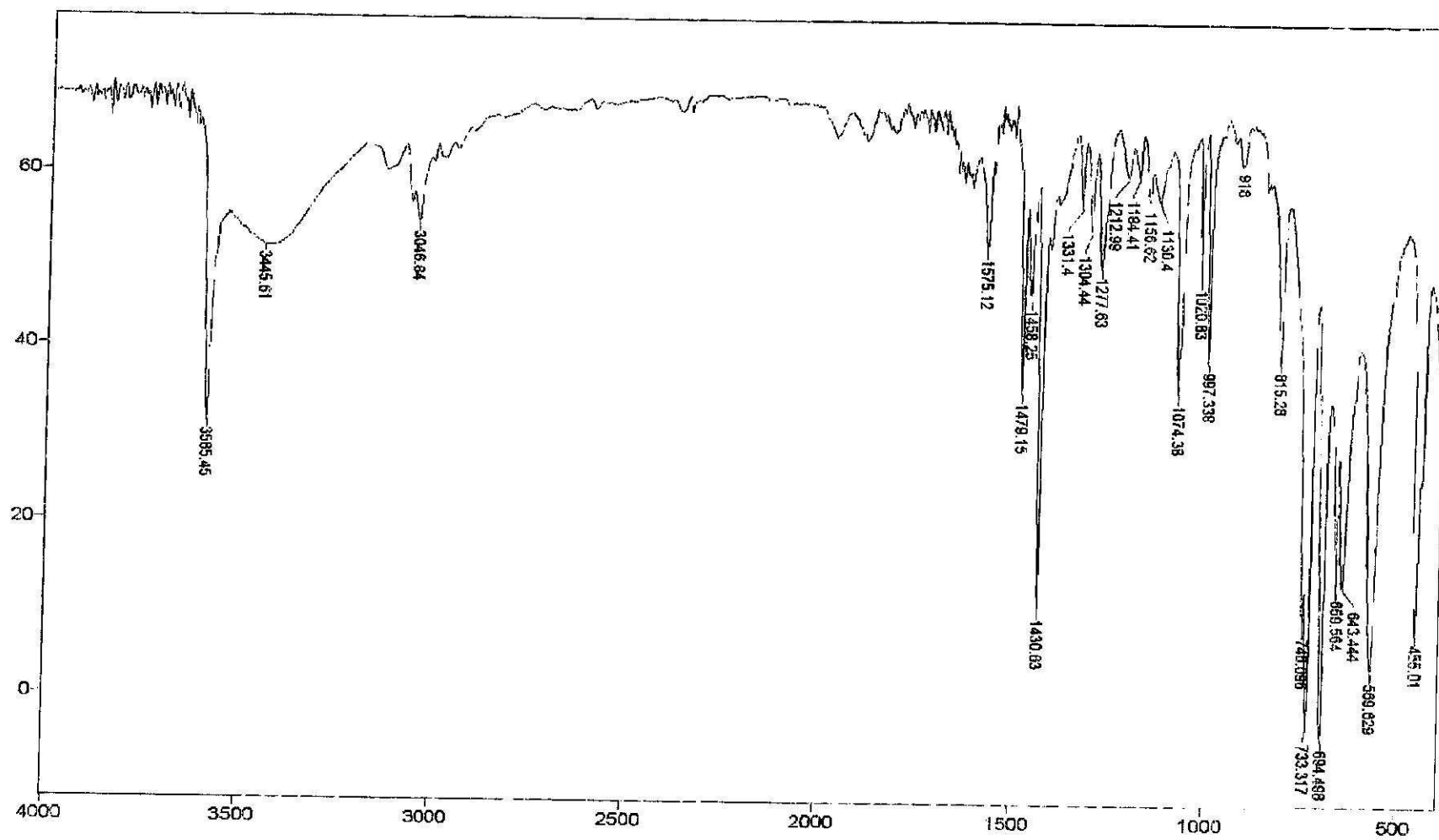
C1 - Espectro vibracional na região do infravermelho (KBr/450 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ )

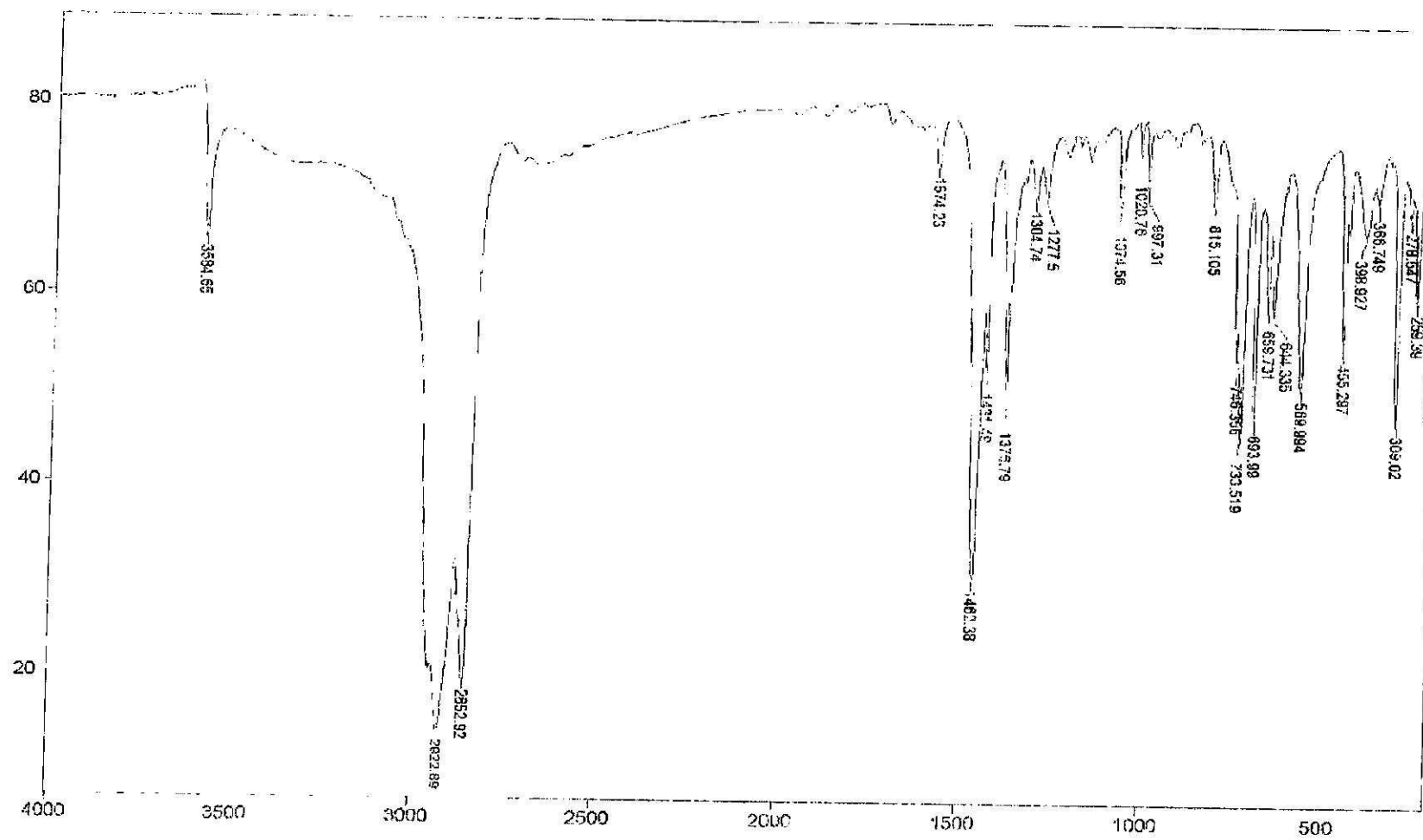
C1 - Espectro vibracional na região do infravermelho (Nujol em janela de KBr/200 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ )

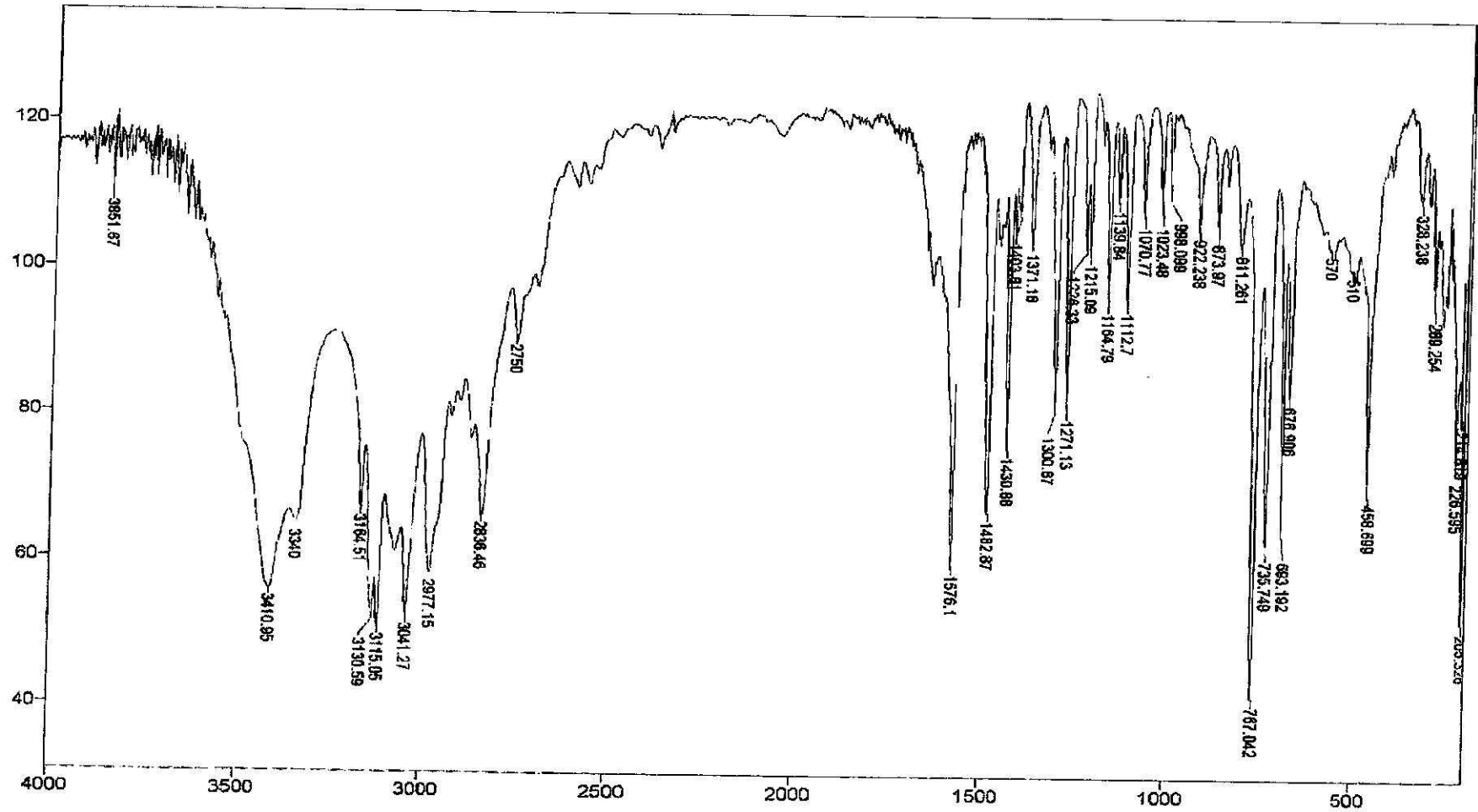
C2 - Espectro vibracional na região do infravermelho (KBr/200 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ )

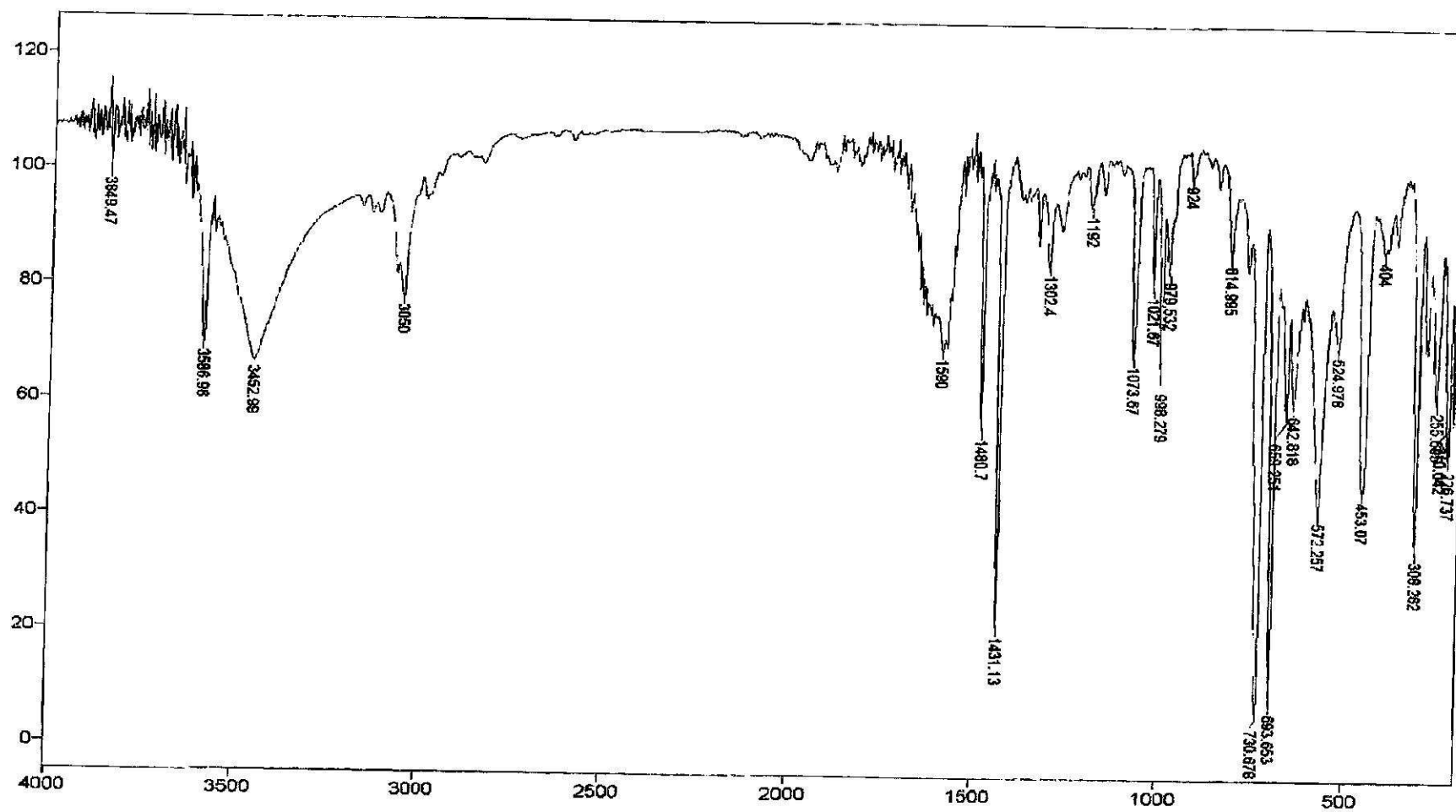
C3 - Espectro vibracional na região do infravermelho (Pastilhas de CsI/200 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ )

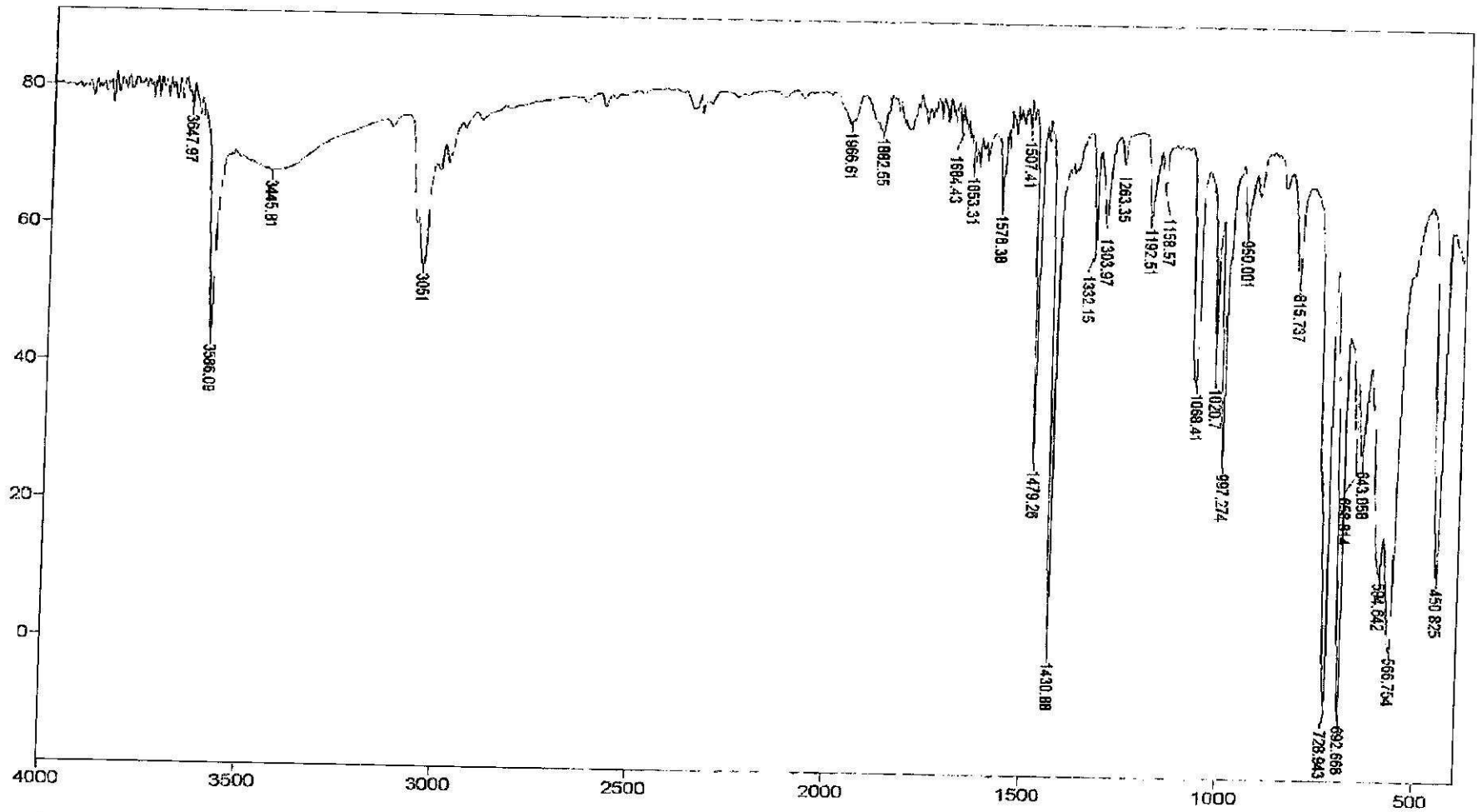
C4 - Espectro vibracional na região do infravermelho (KBr/200 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ )

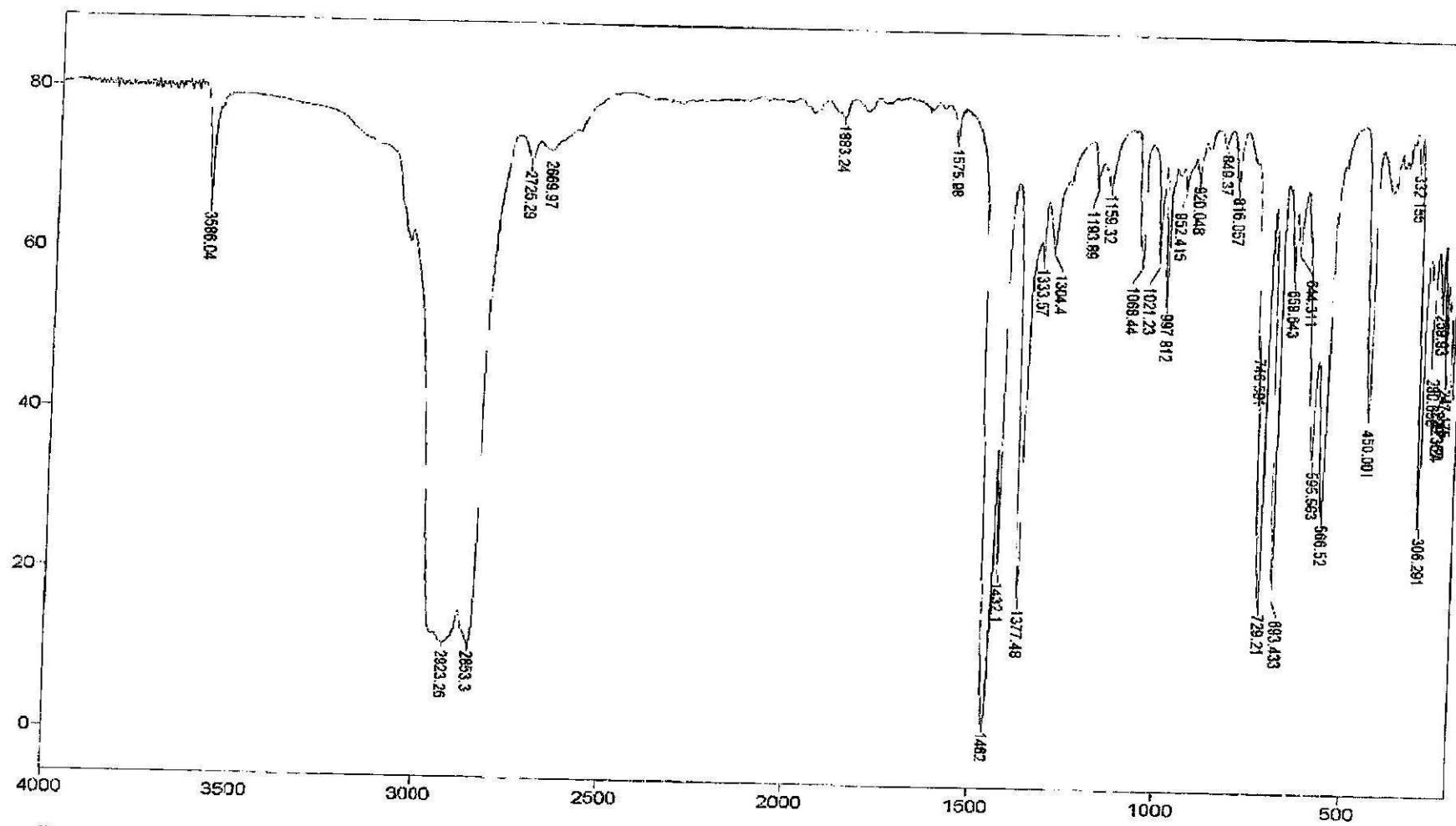
C5 - Espectro vibracional na região do infravermelho (KBr/200 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ )

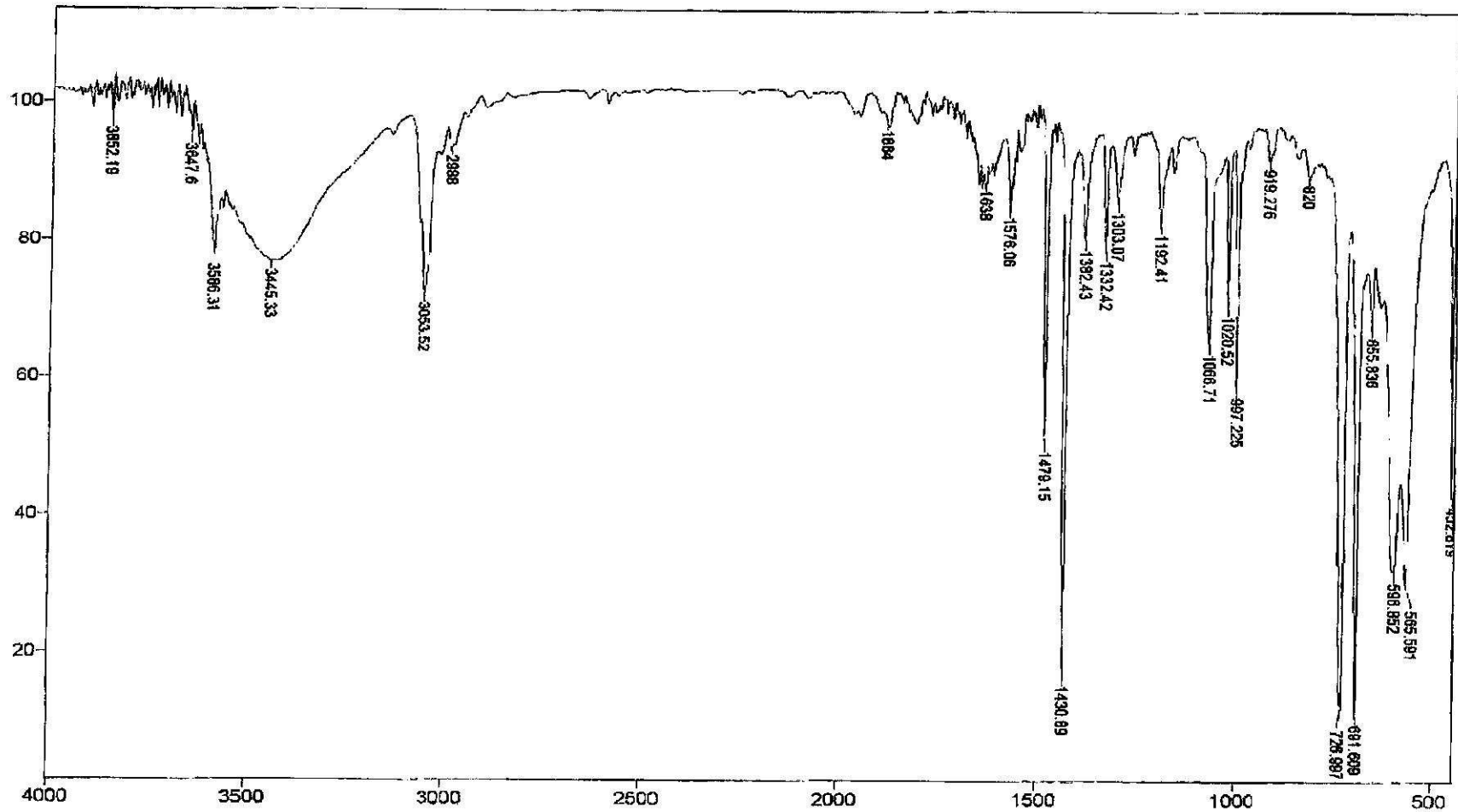
C5 - Espectro vibracional na região do infravermelho (Nujol em janela de KBr/200 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ )

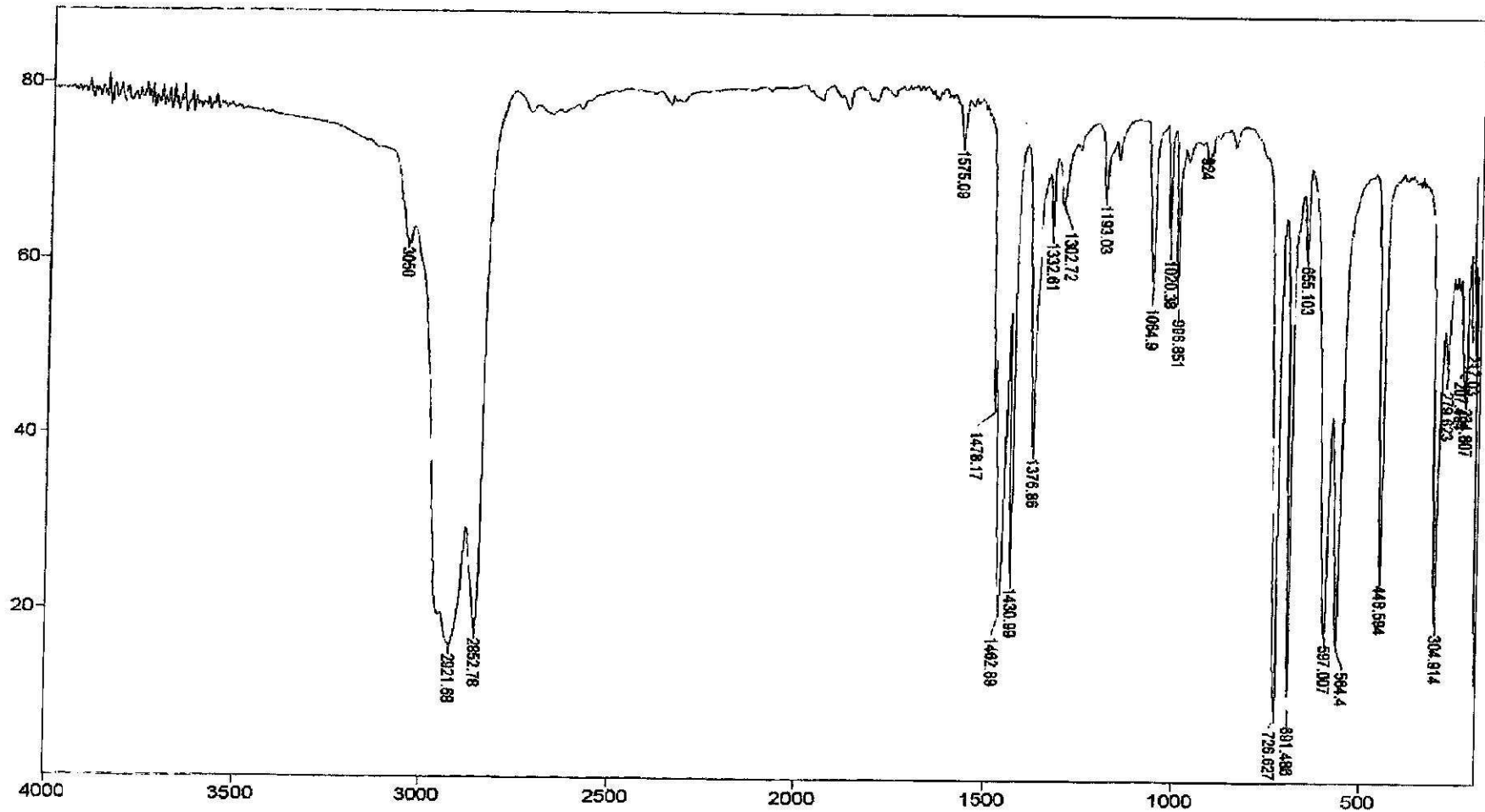
C6 - Espectro vibracional na região do infravermelho (Pastilhas de CsI/200 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ )

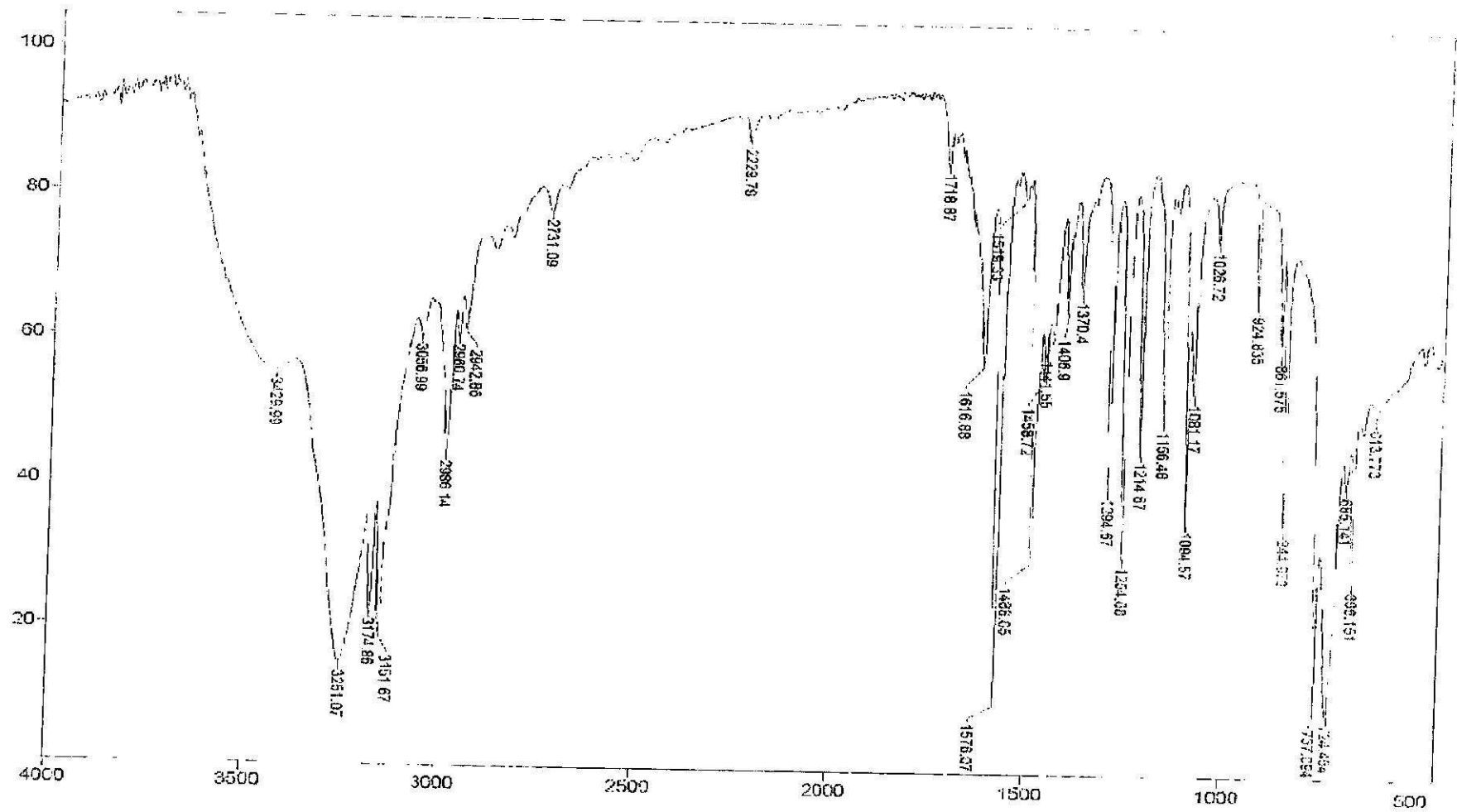
C7 - Espectro vibracional na região do infravermelho (Pastilhas de CsI/200 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ )

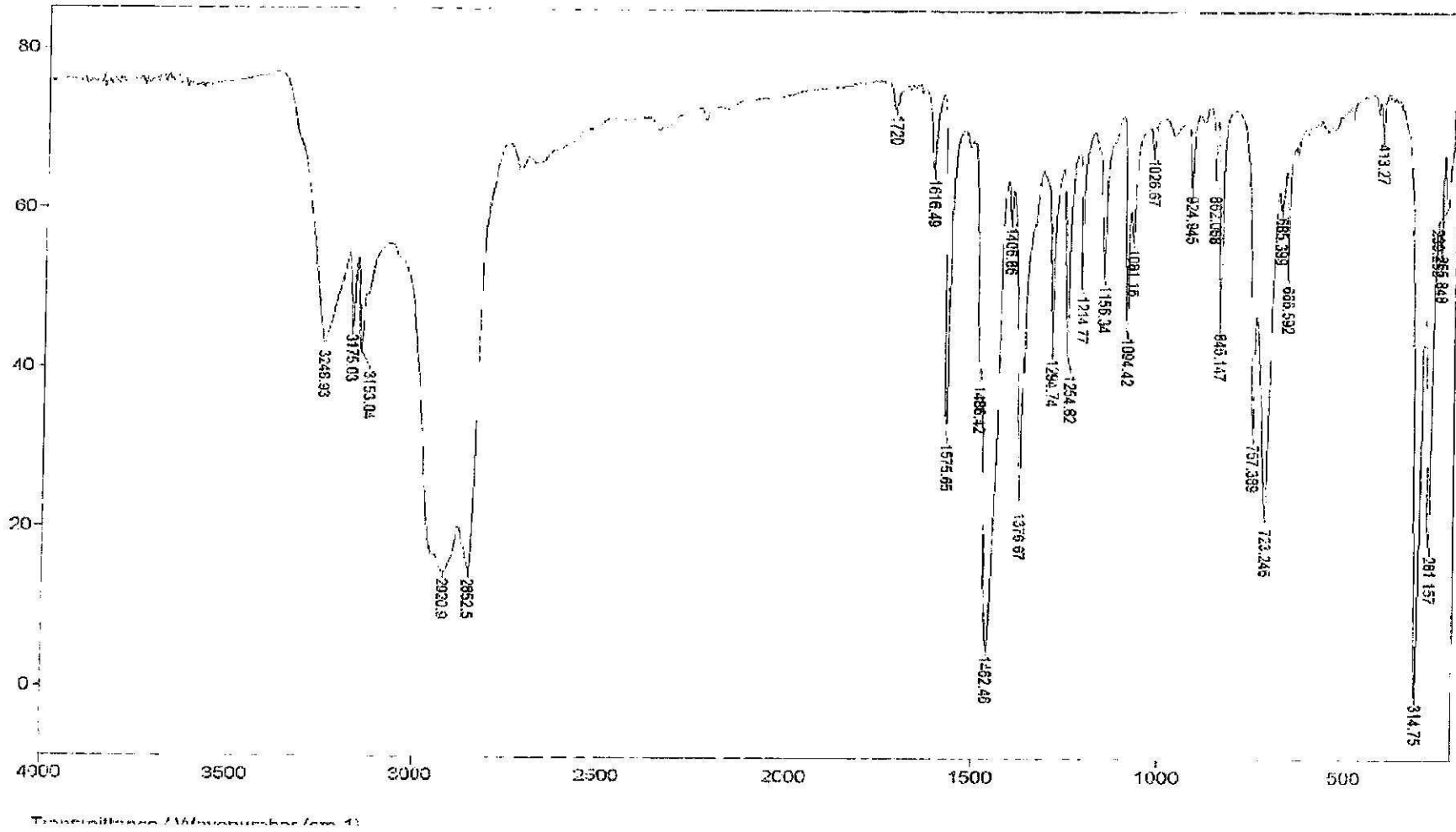
C7 - Espectro vibracional na região do infravermelho (KBr/200 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ )

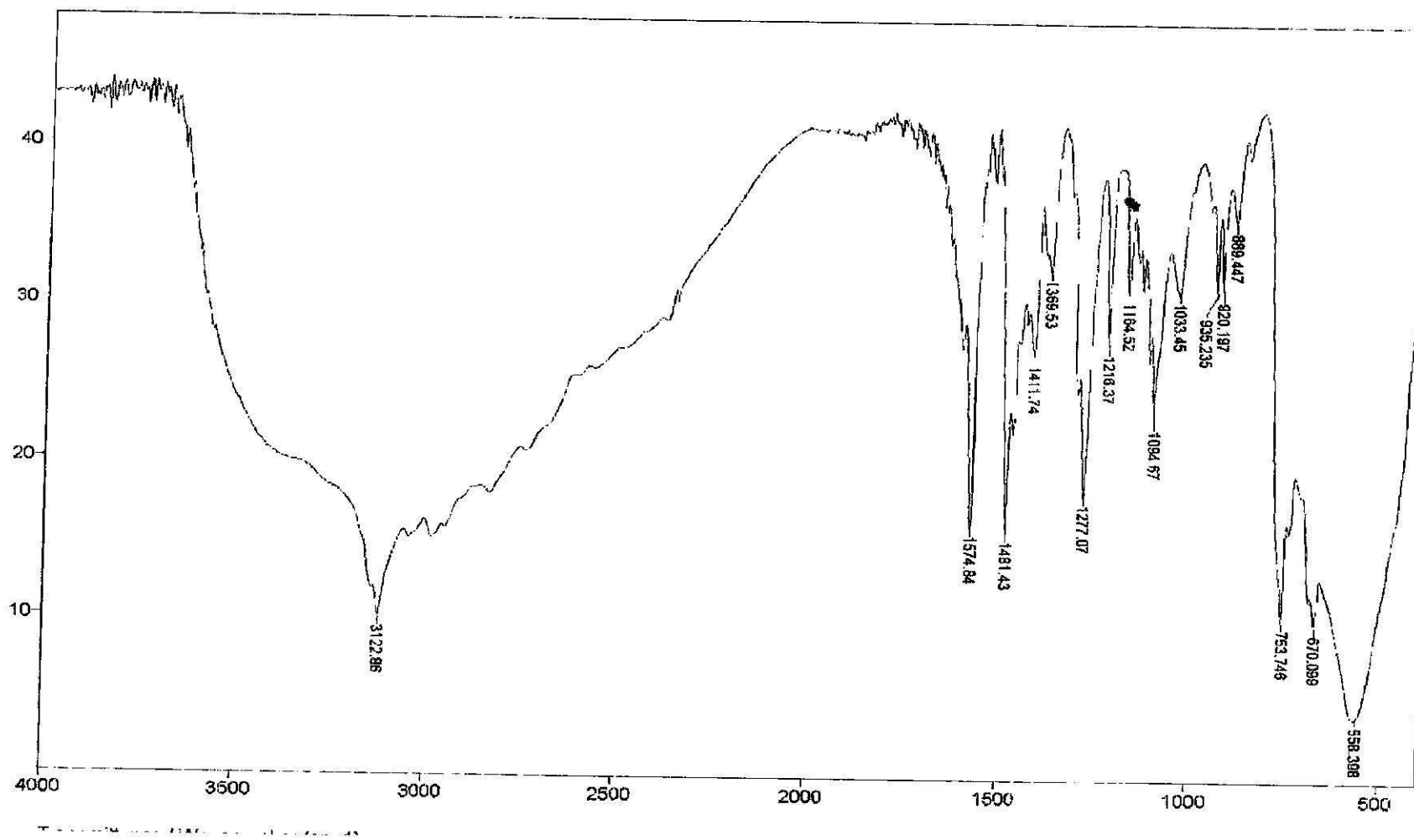
C7 - Espectro vibracional na região do infravermelho (Nujol em janela de KBr/200 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ )

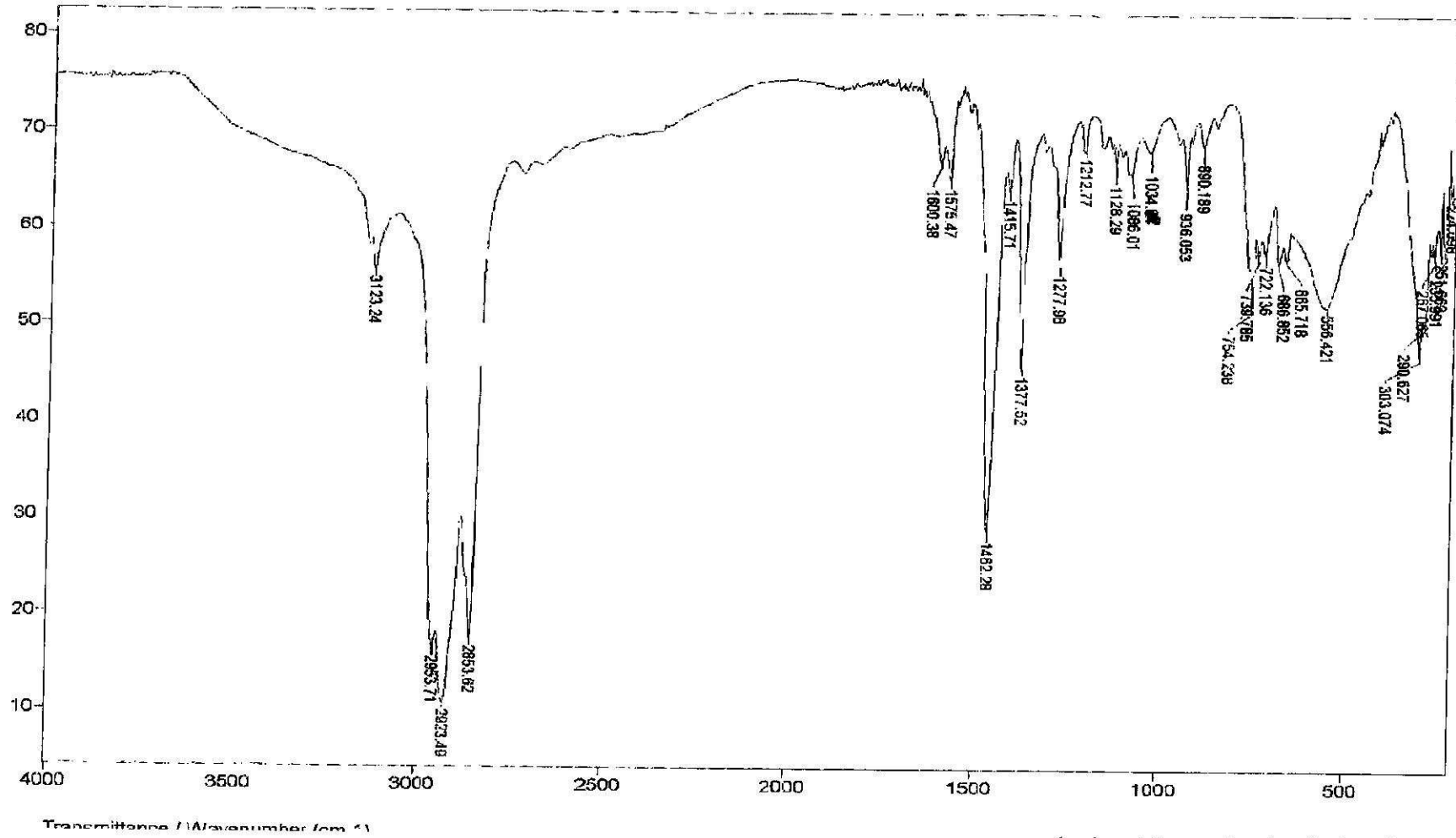
C8 - Espectro vibracional na região do infravermelho (KBr/200 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ )

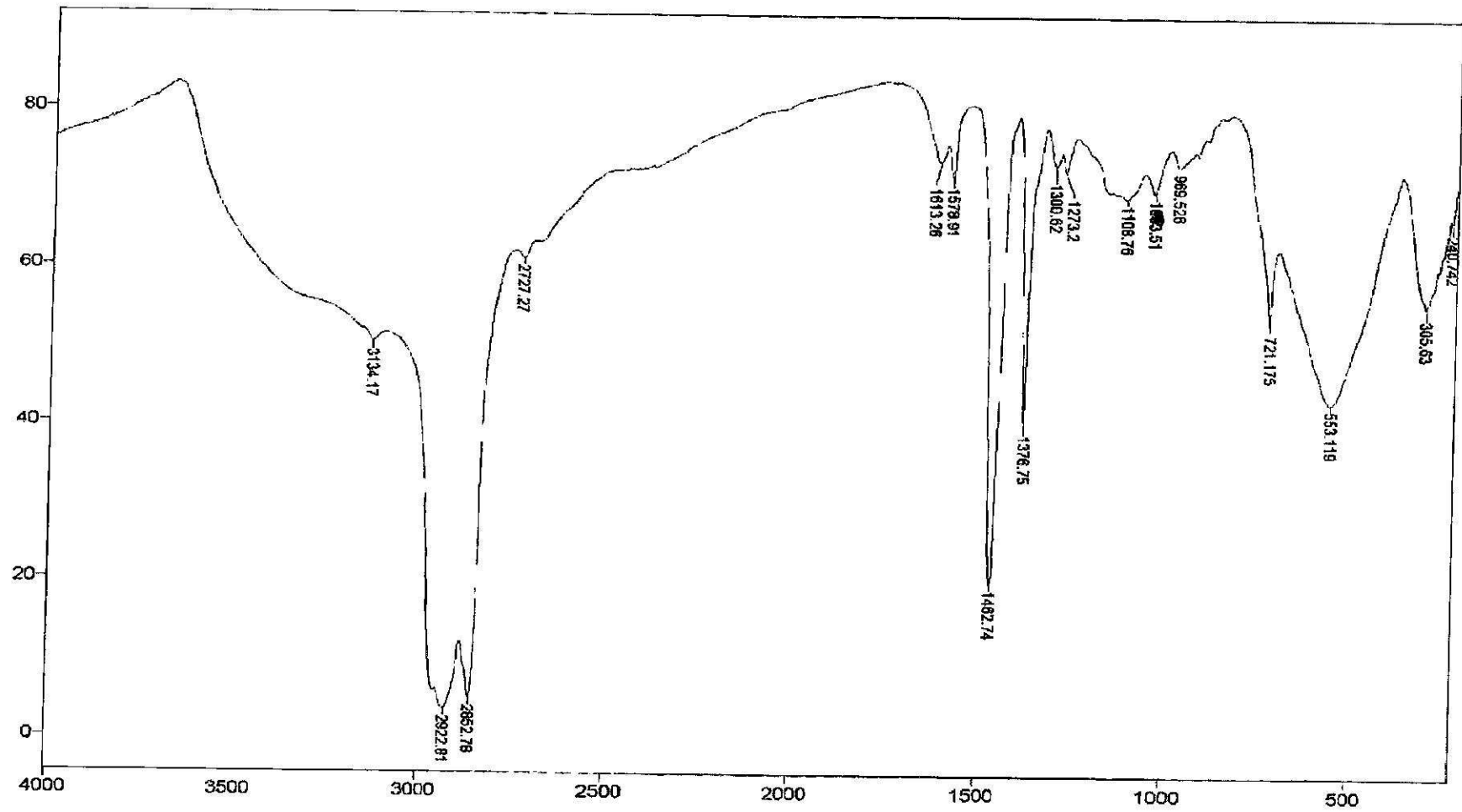
C8 - Espectro vibracional na região do infravermelho (Nujol em janela de KBr/200 a  $4000\text{ cm}^{-1}$ )

C9 - Espectro vibracional na região do infravermelho (KBr/200 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ )

C9 - Espectro vibracional na região do infravermelho (Nujol em janela de KBr/200 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ )

C10 - Espectro vibracional na região do infravermelho (KBr/200 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ )

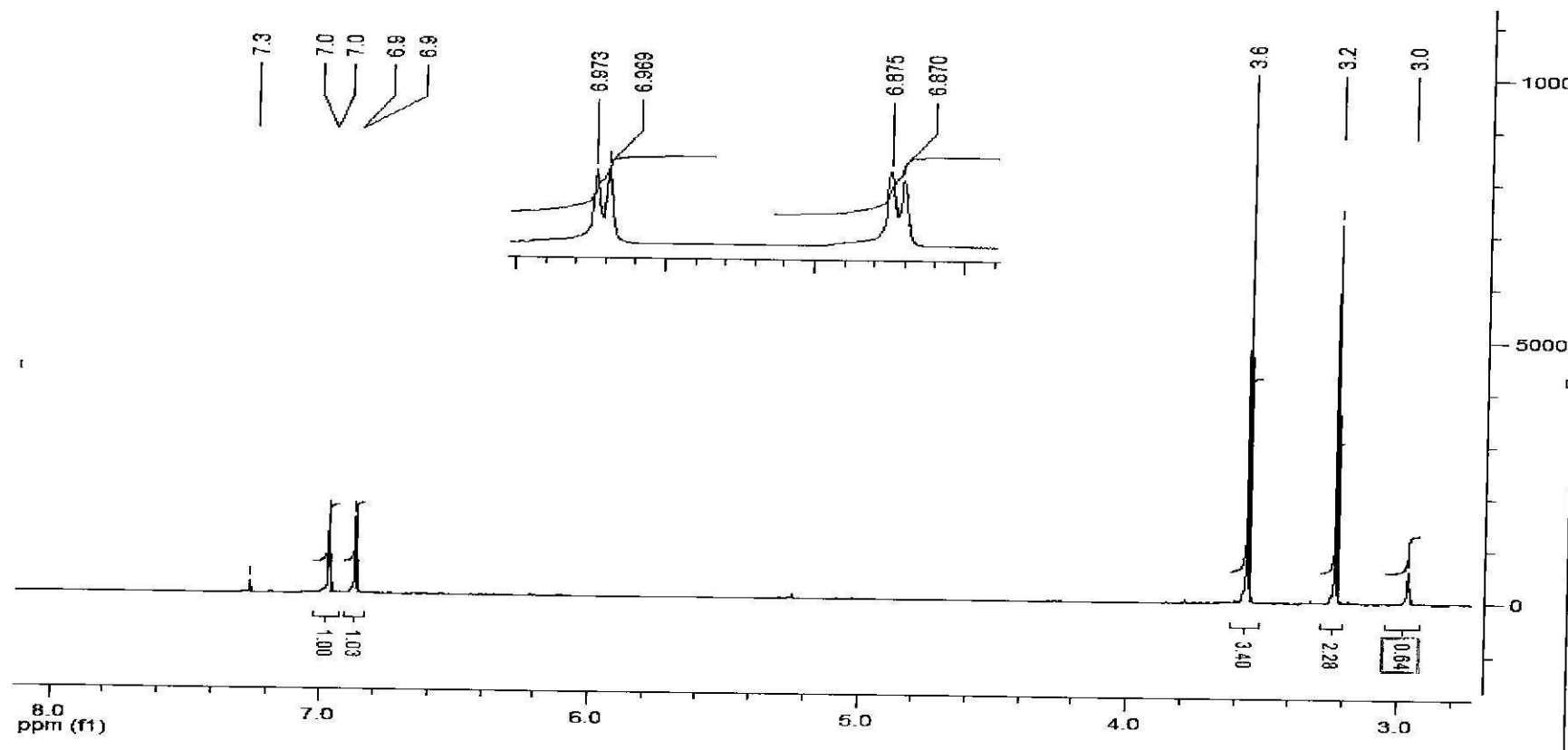
C10 - Espectro vibracional na região do infravermelho (Nujol em janela de KBr/200 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ )

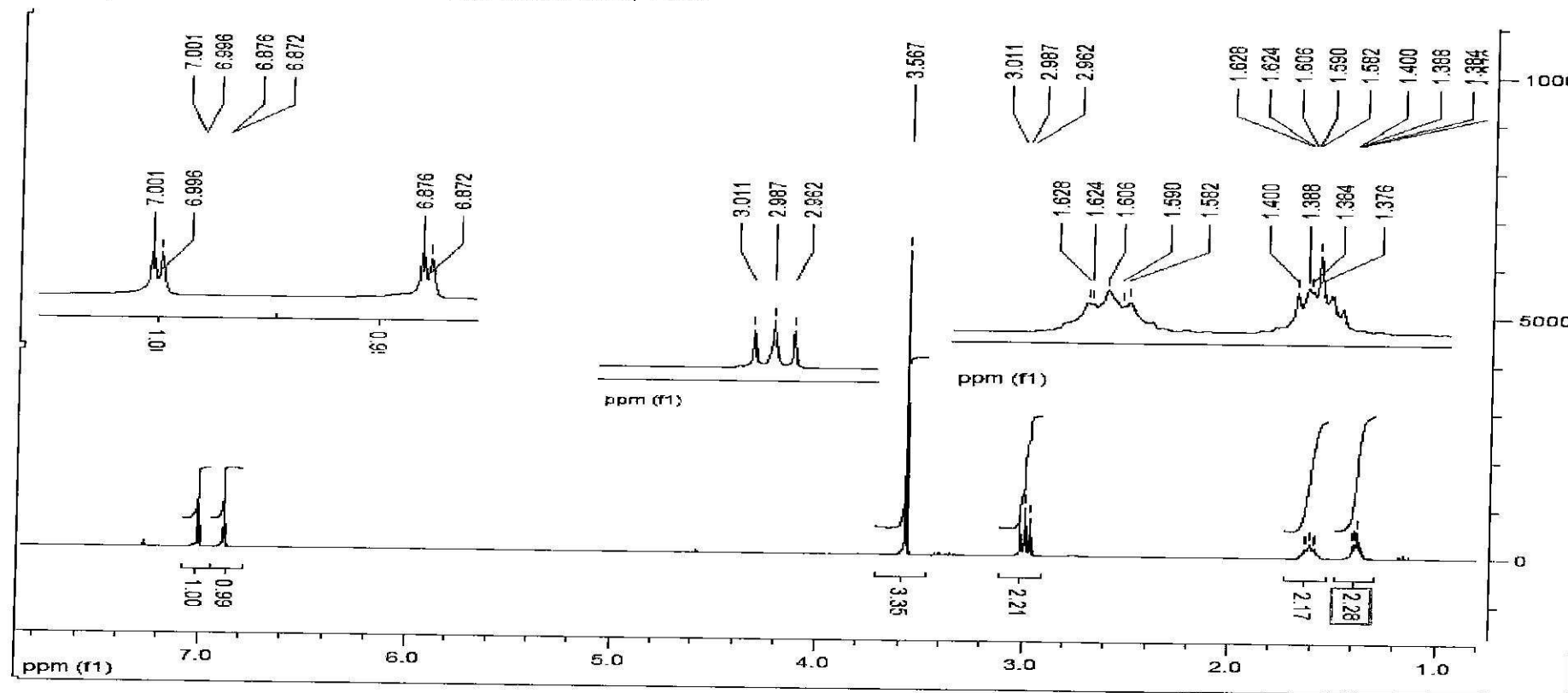
C11 - Espectro vibracional na região do infravermelho (Nujol em janela de KBr/200 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ )

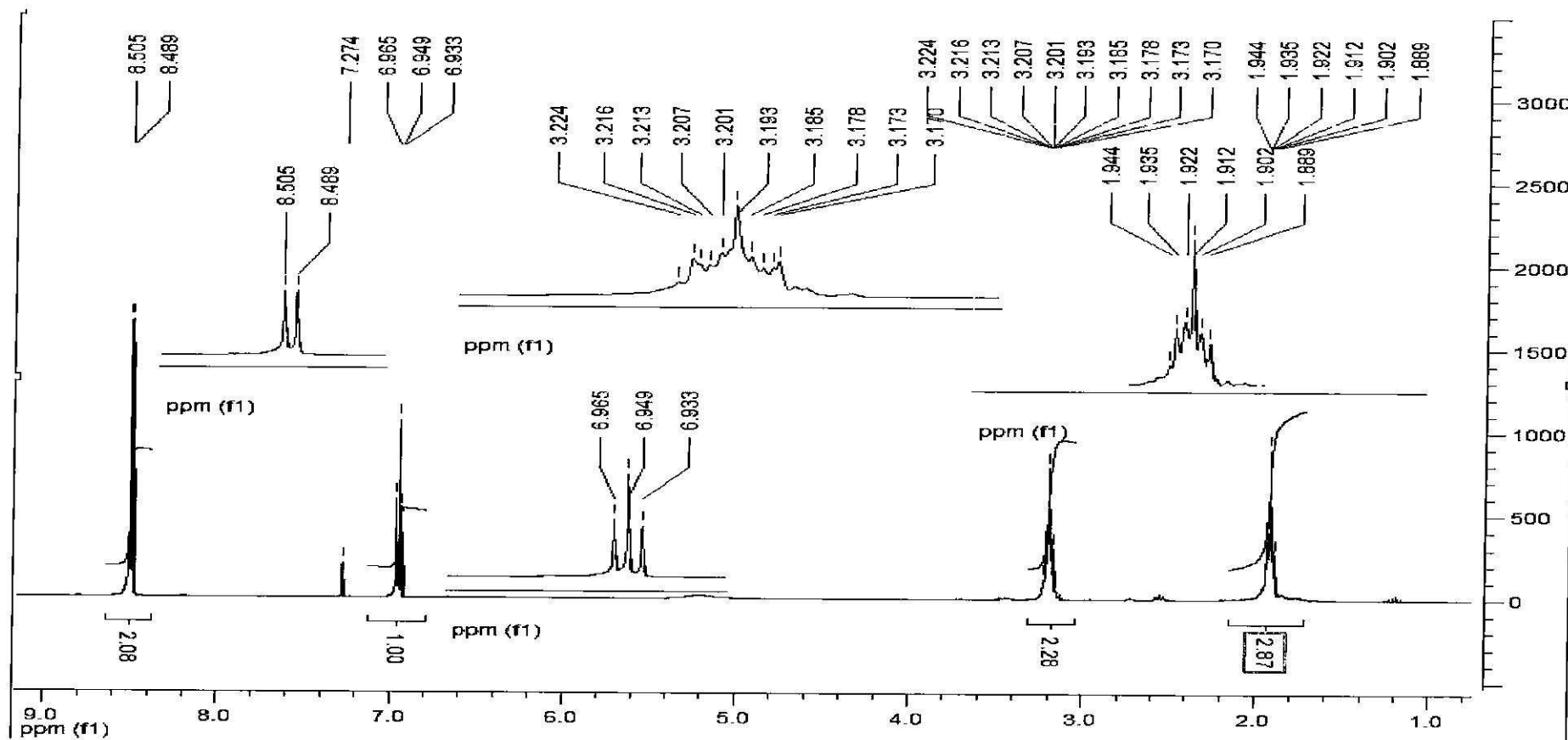
## Apêndice B

Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  dos compostos sintetizados

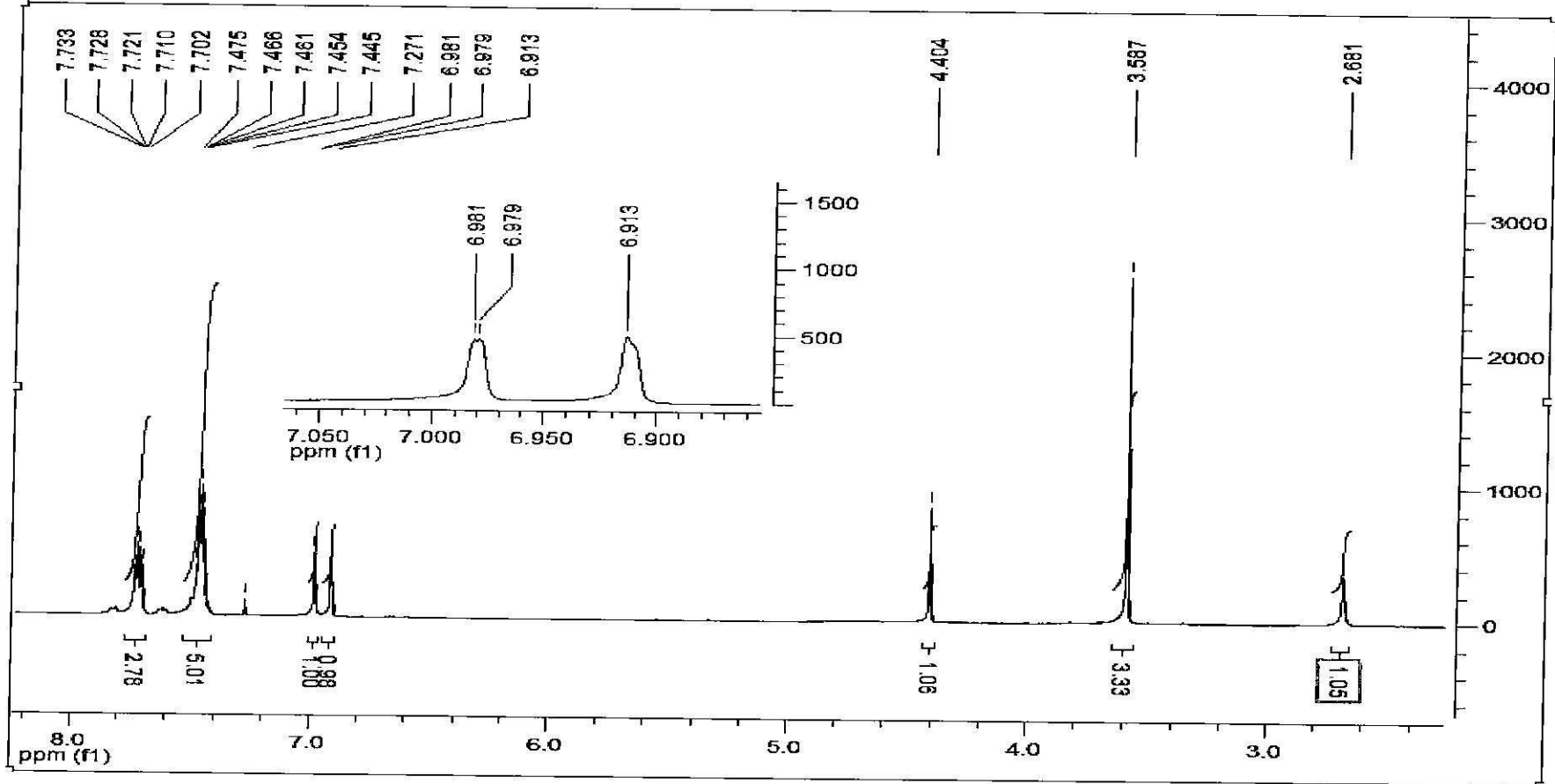
L2 – Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  em  $\text{CDCl}_3$ , 299,95 MHz, TMS.

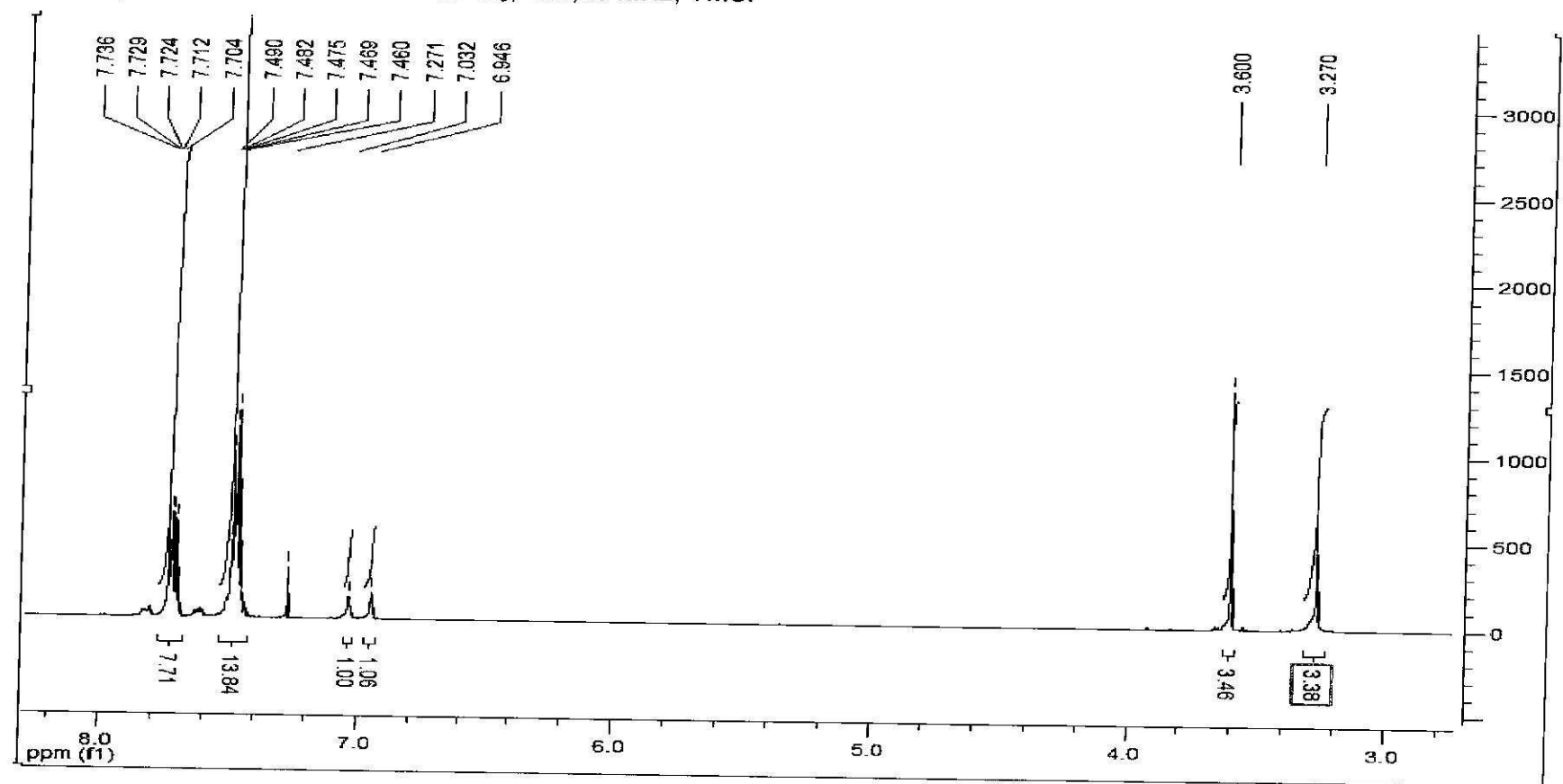


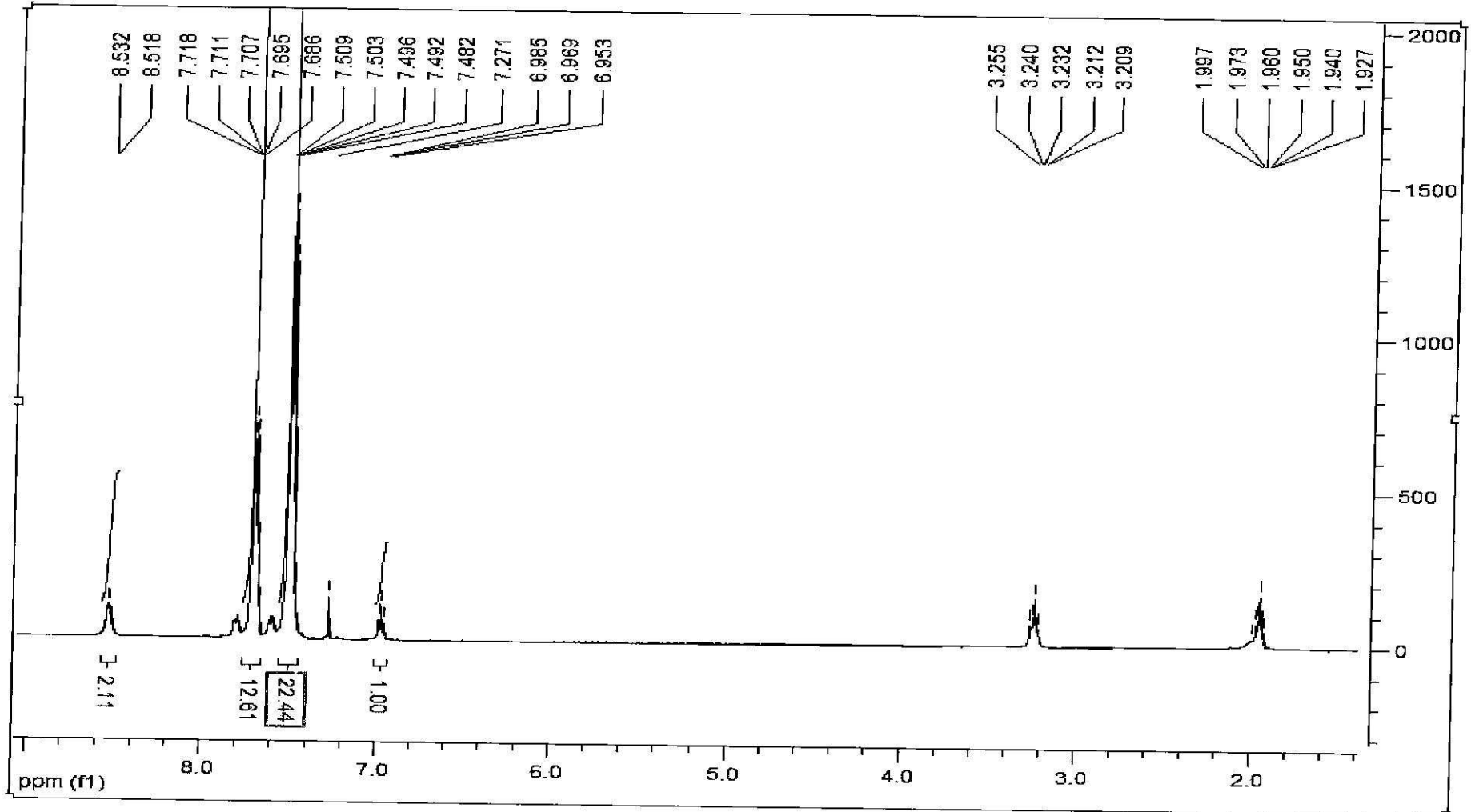
L3 - Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  em  $\text{CDCl}_3$ , 299,95 MHz, TMS.

L4 - Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  em  $\text{CDCl}_3$ , 299,95 MHz, TMS.

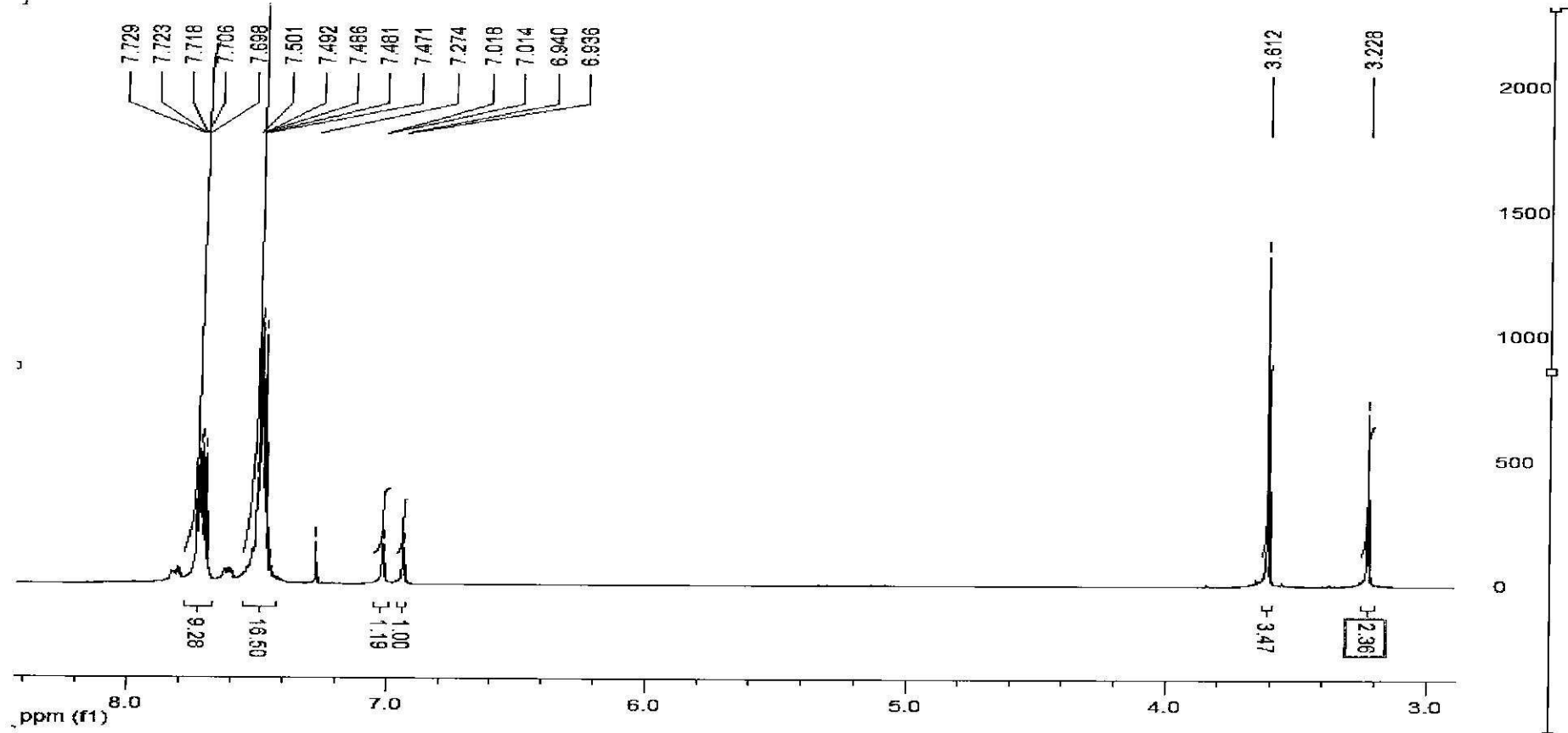
C2 - Espectro de RMN de <sup>1</sup>H em CDCl<sub>3</sub>, 299,95 MHz, TMS.

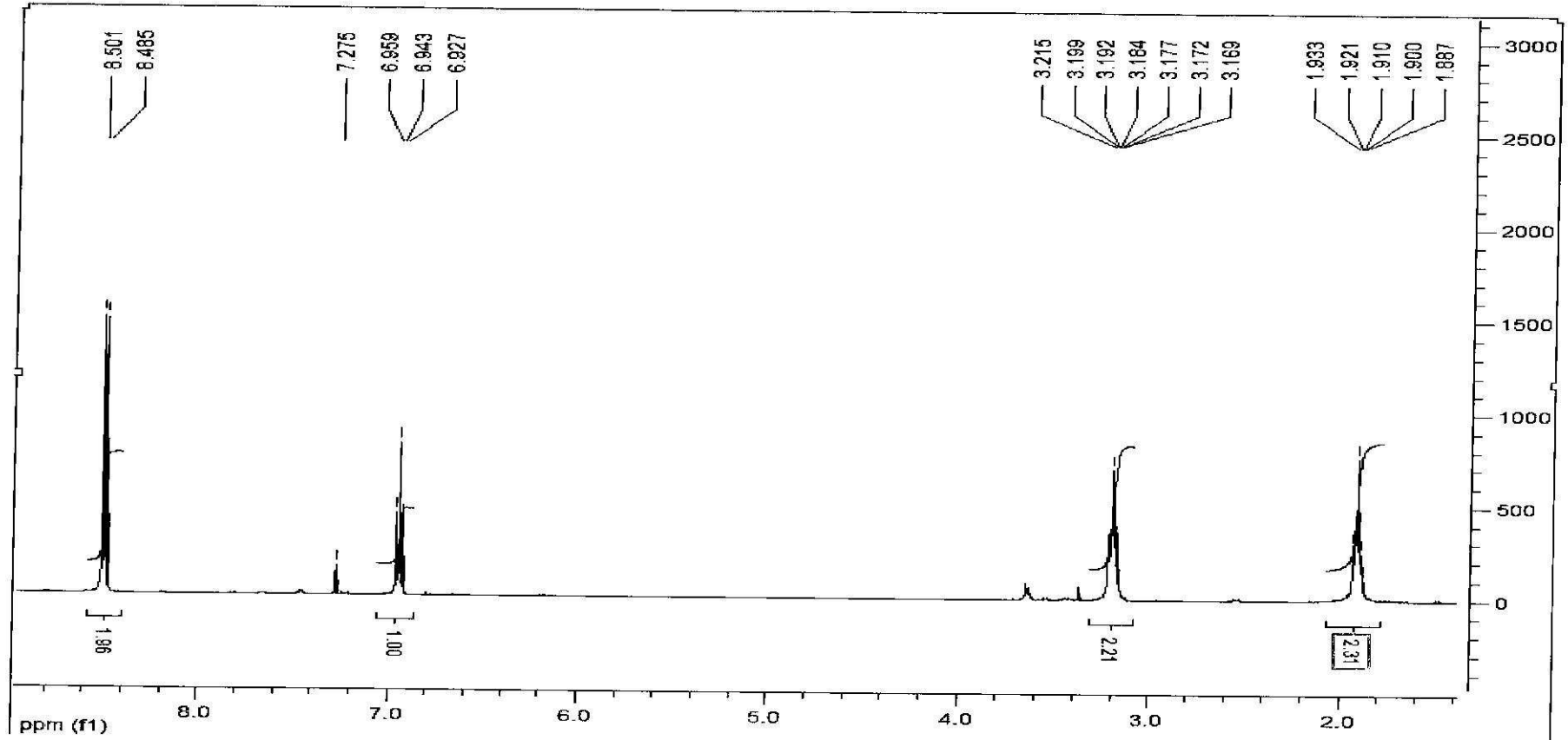


C3 - Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  em  $\text{CDCl}_3$ , 299,95 MHz, TMS.

C4 - Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  em  $\text{CDCl}_3$ , 299,95 MHz, TMS.

C6 - Espectro de RMN de <sup>1</sup>H em CDCl<sub>3</sub>, 299,95 MHz, TMS.

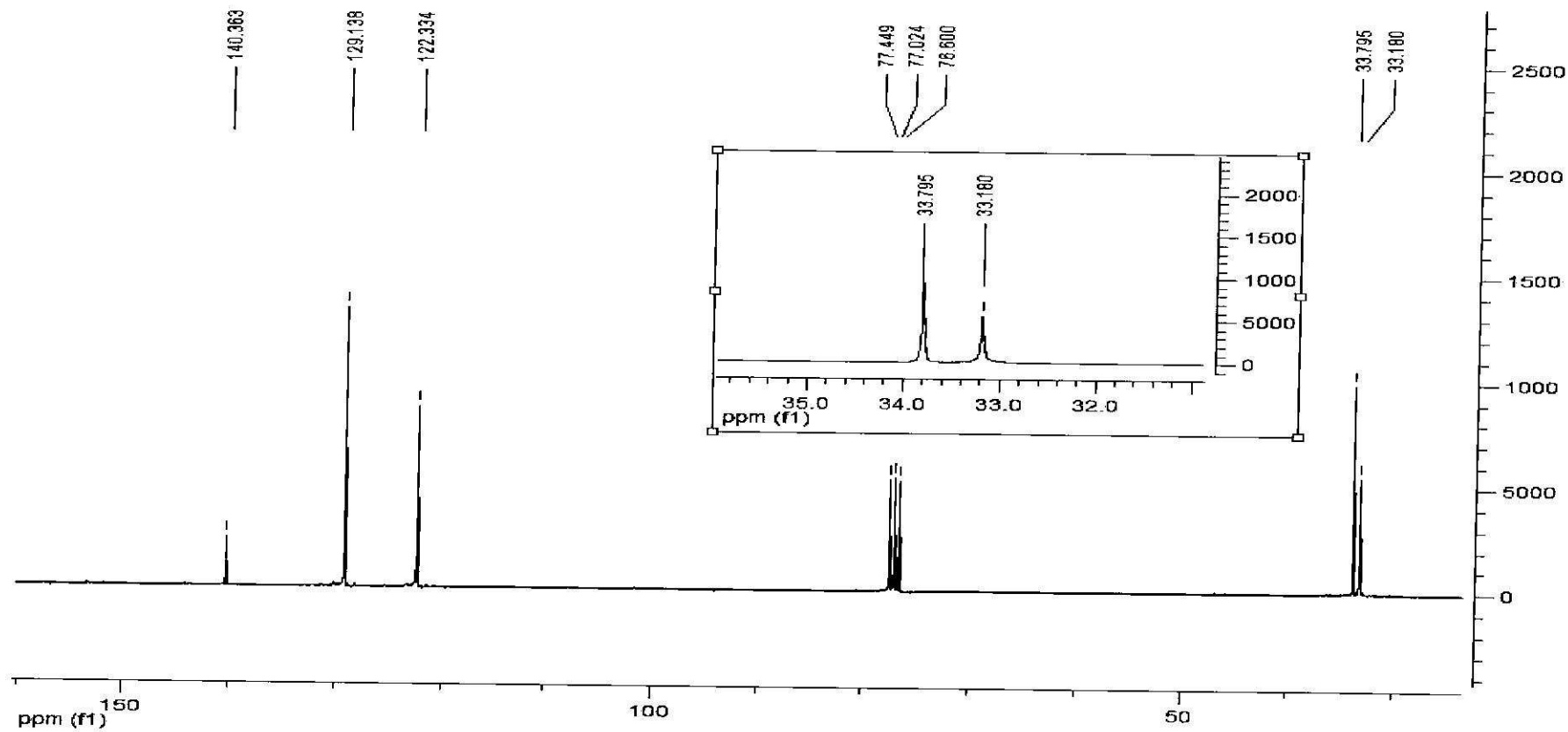


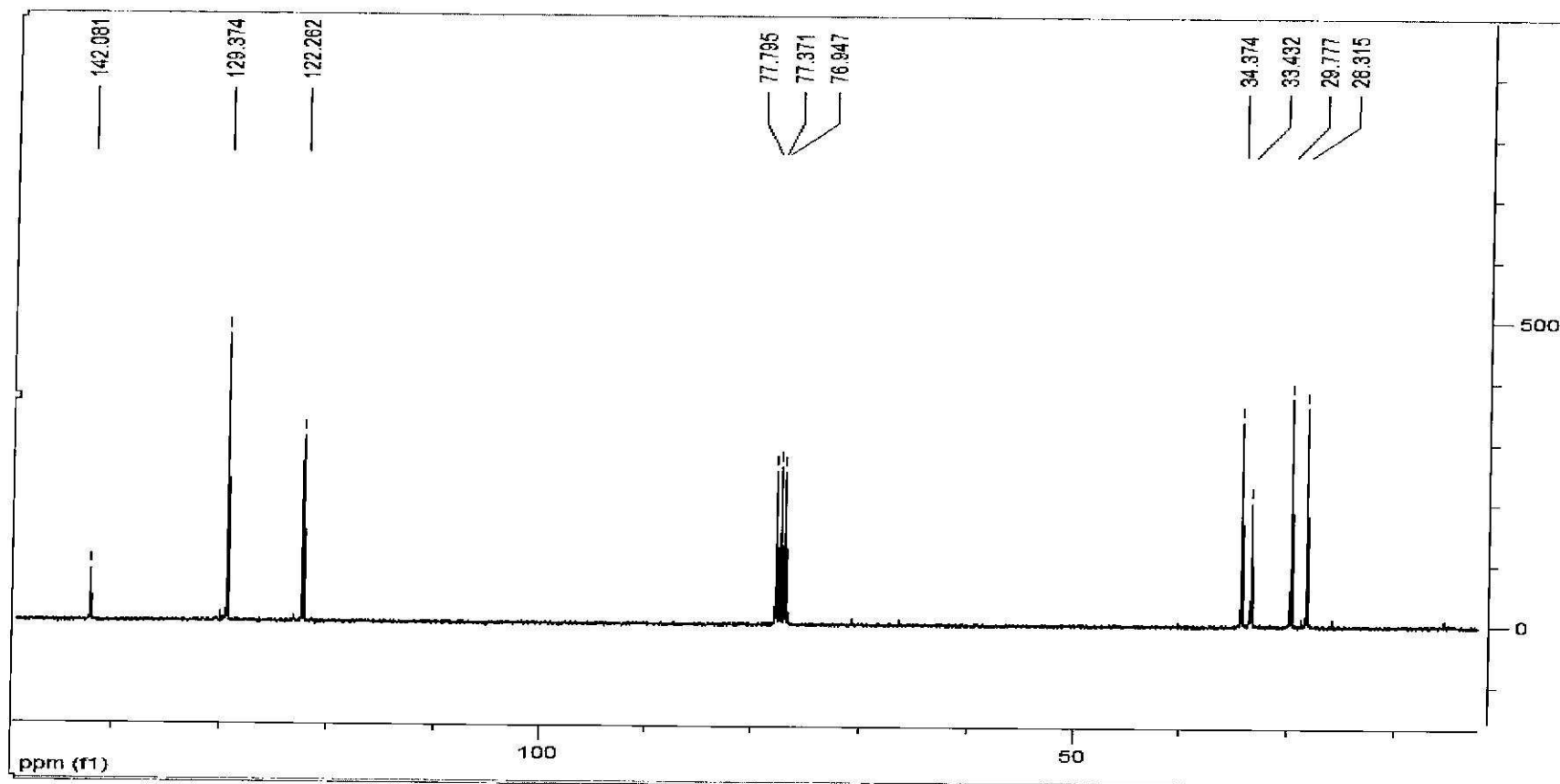
C12 - Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  em  $\text{CDCl}_3$ , 299,95 MHz, TMS.

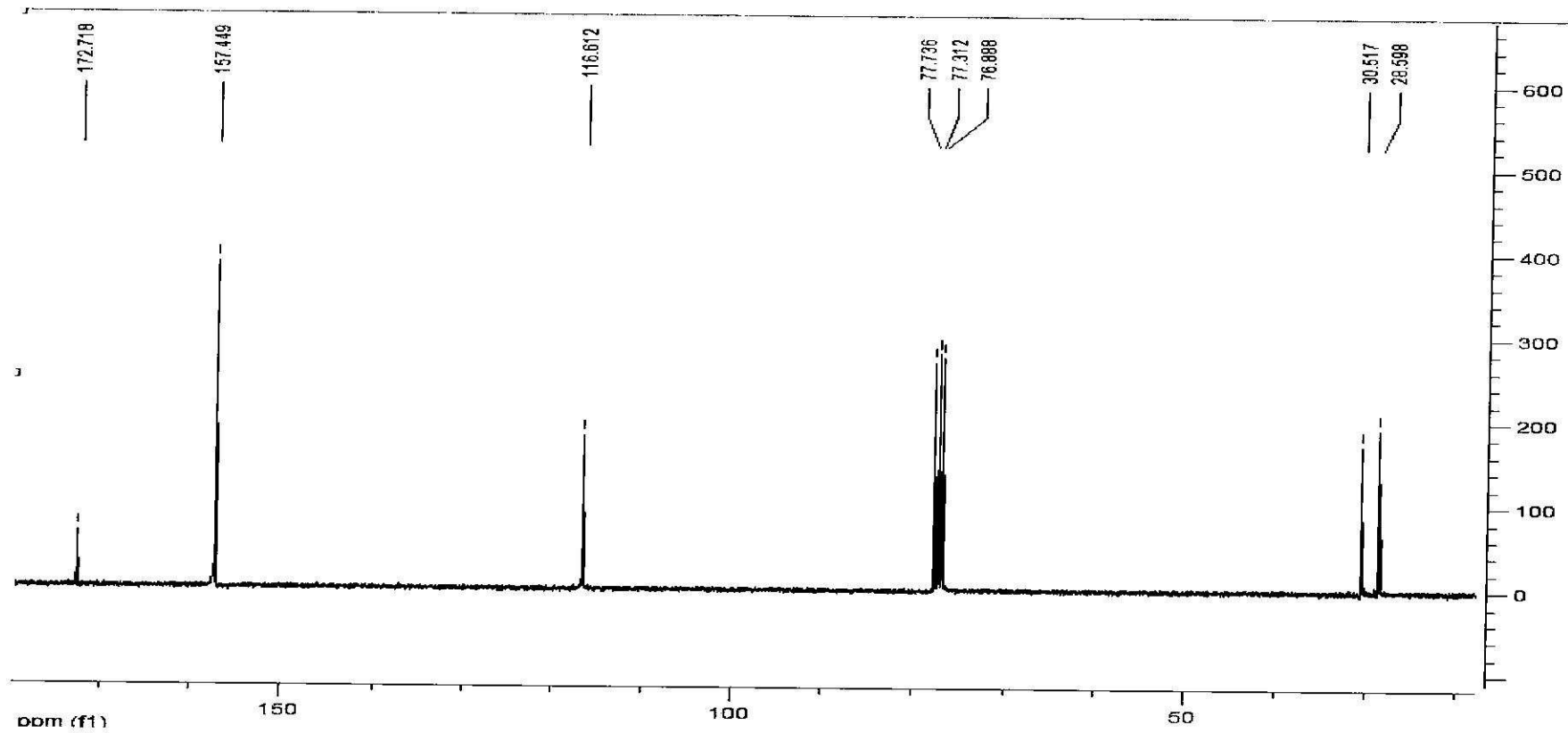
## Apêndice C

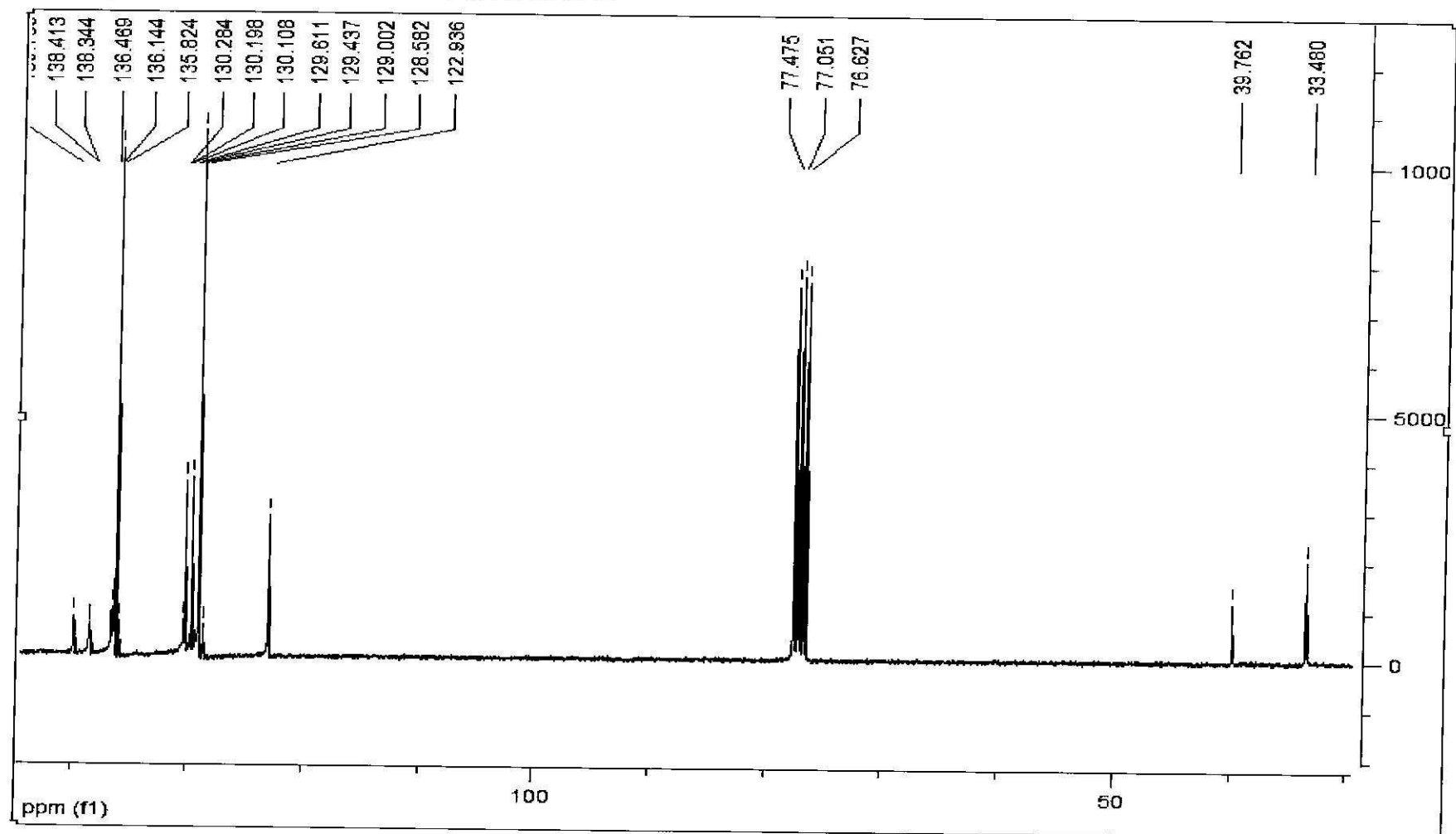
Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  dos compostos sintetizados

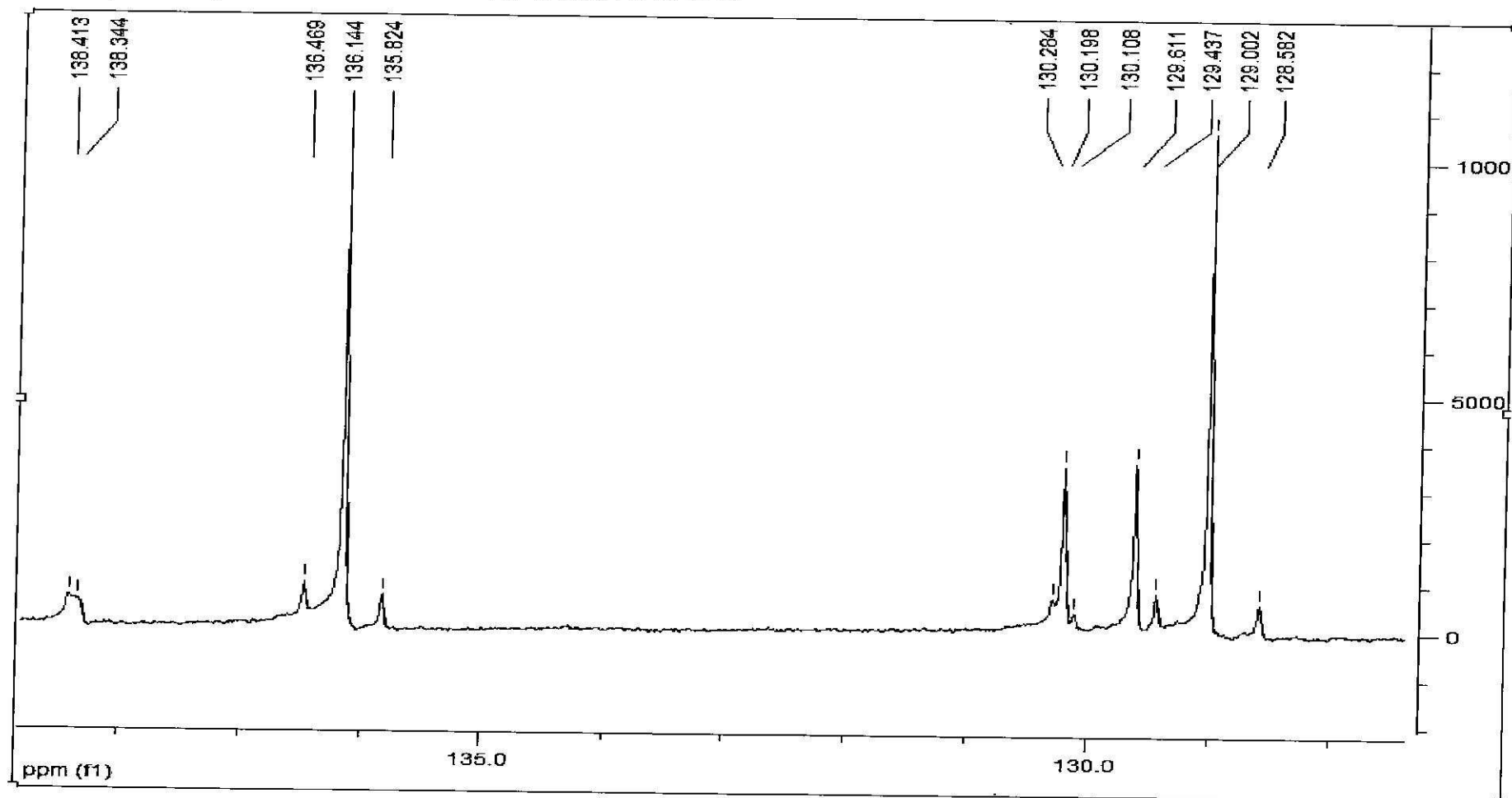
L2 - Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  em  $\text{CDCl}_3$ , 75,45 MHz.

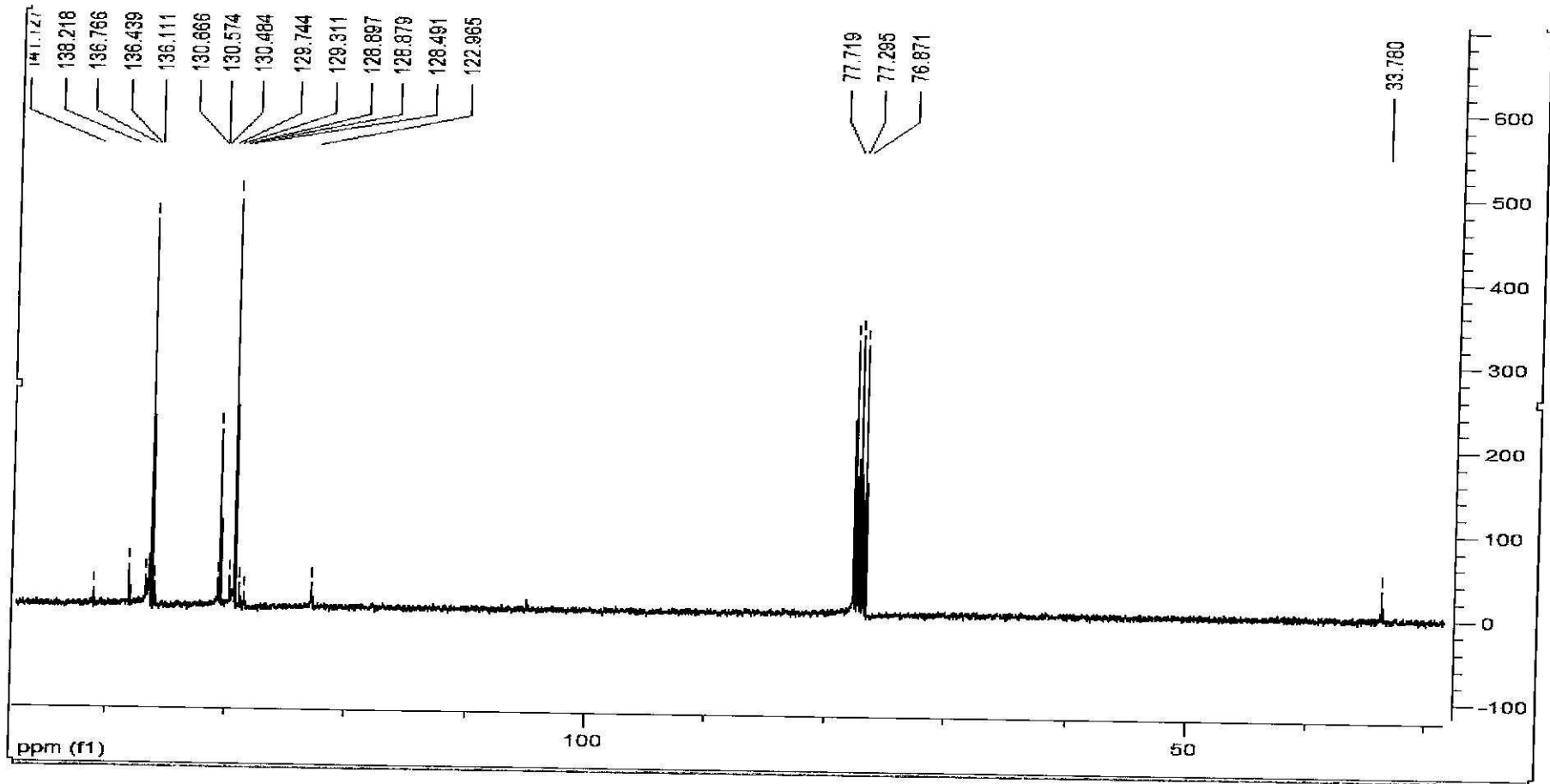


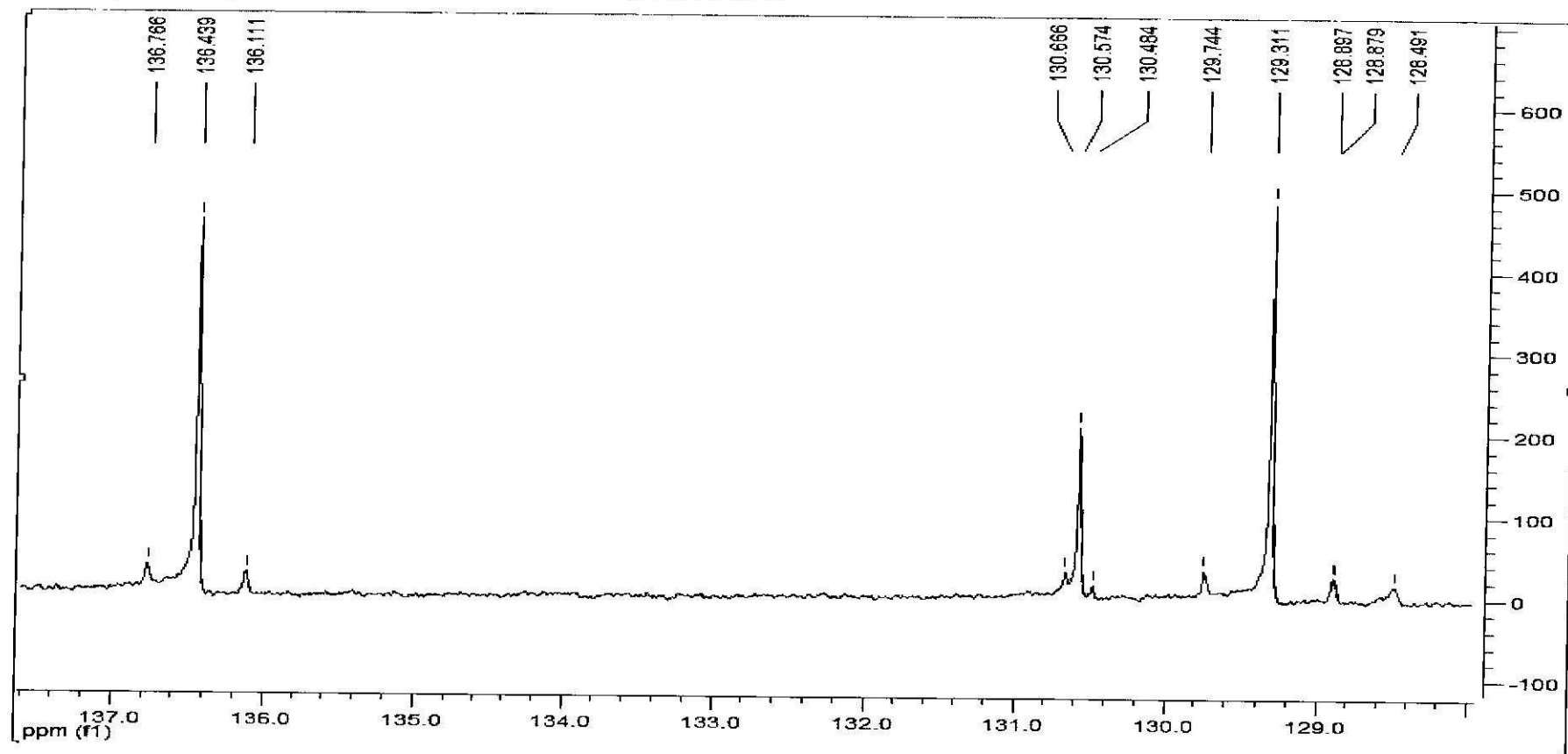
L3 - Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  em  $\text{CDCl}_3$ , 75,45 MHz.

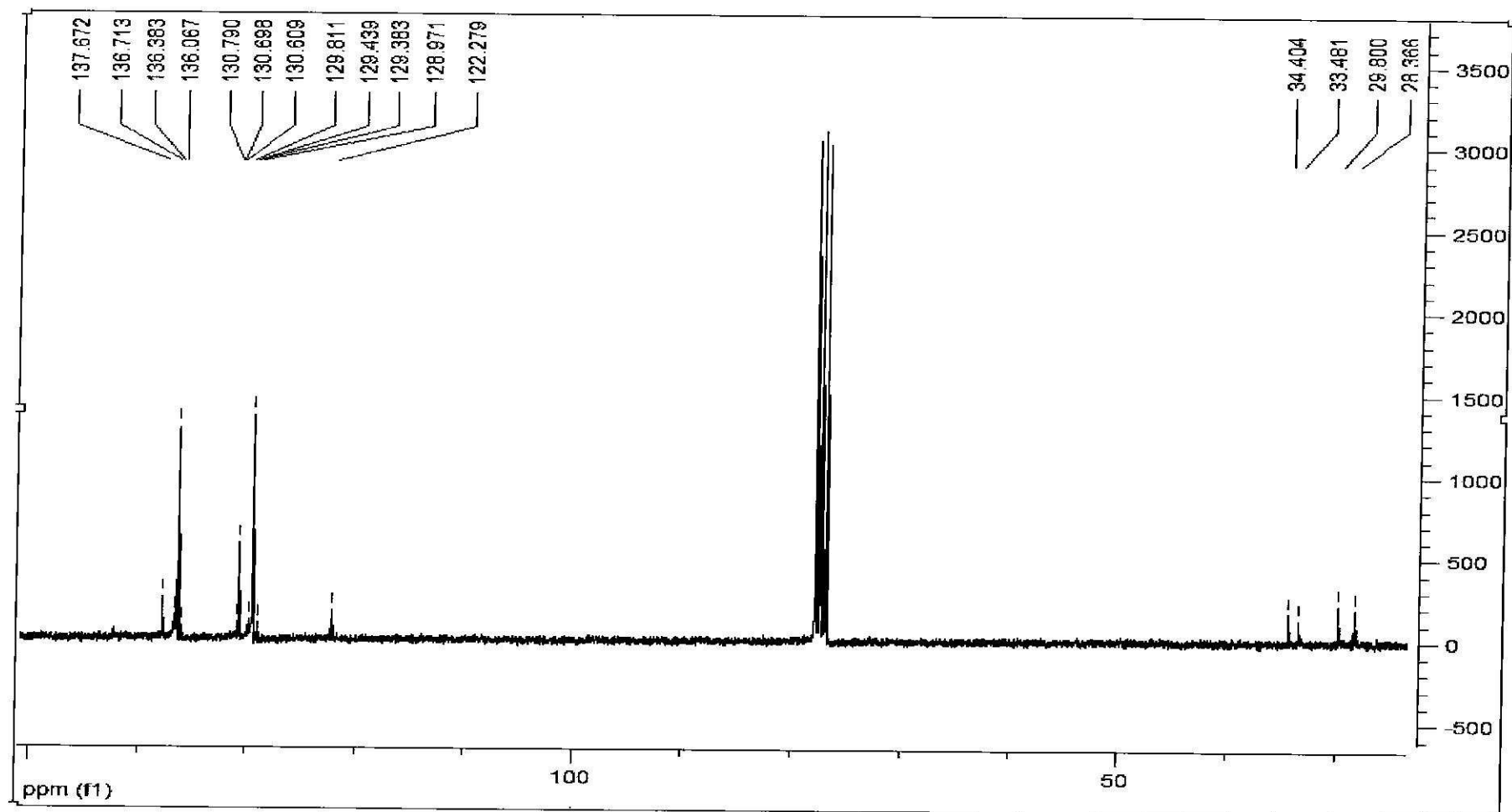
L4 - Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  em  $\text{CDCl}_3$ , 75,45 MHz.

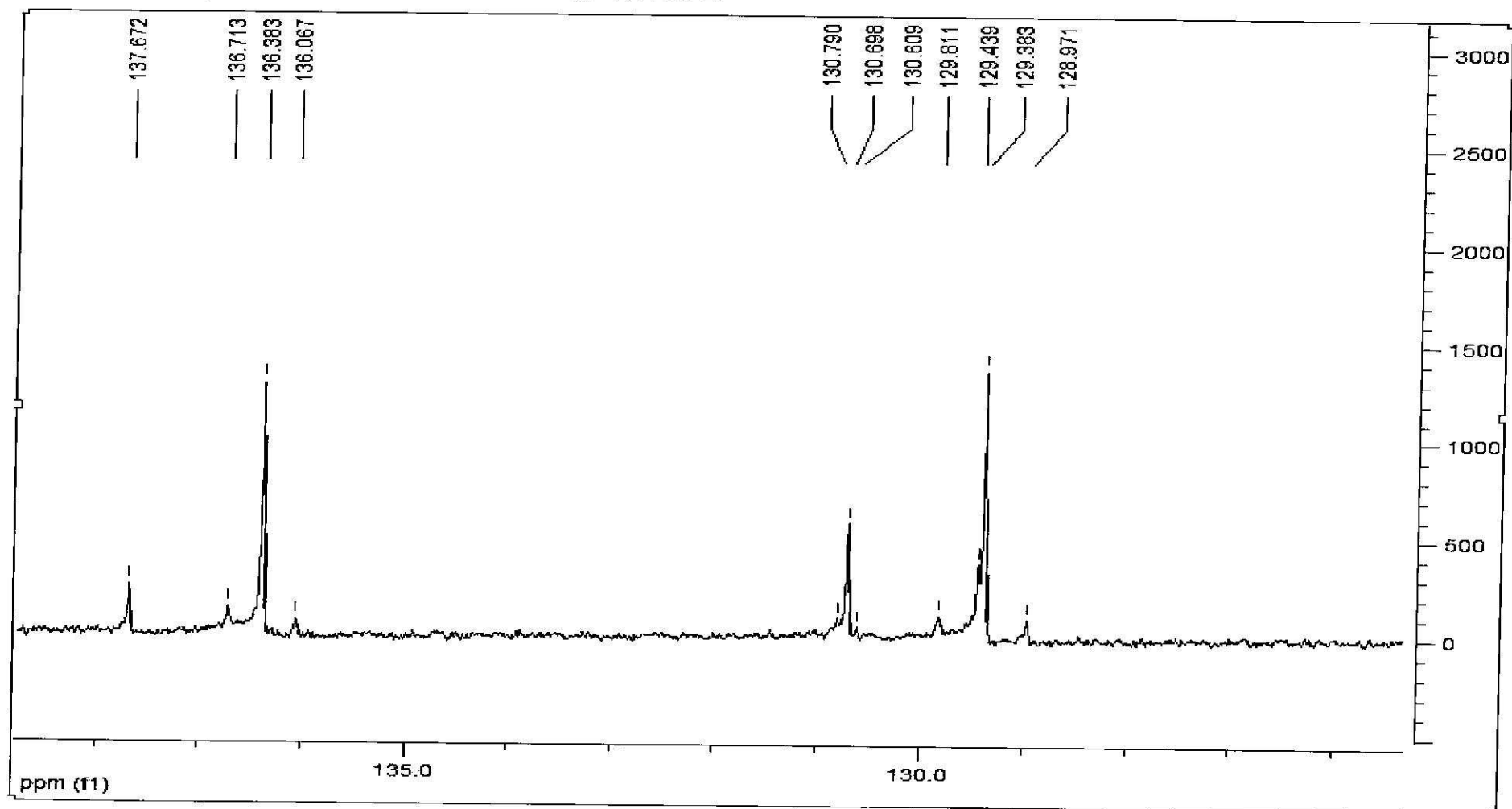
C1 - Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  em  $\text{CDCl}_3$ , 75,45 MHz.

C1 - Espectro expandido de RMN de  $^{13}\text{C}$  em  $\text{CDCl}_3$ , 75,45 MHz.

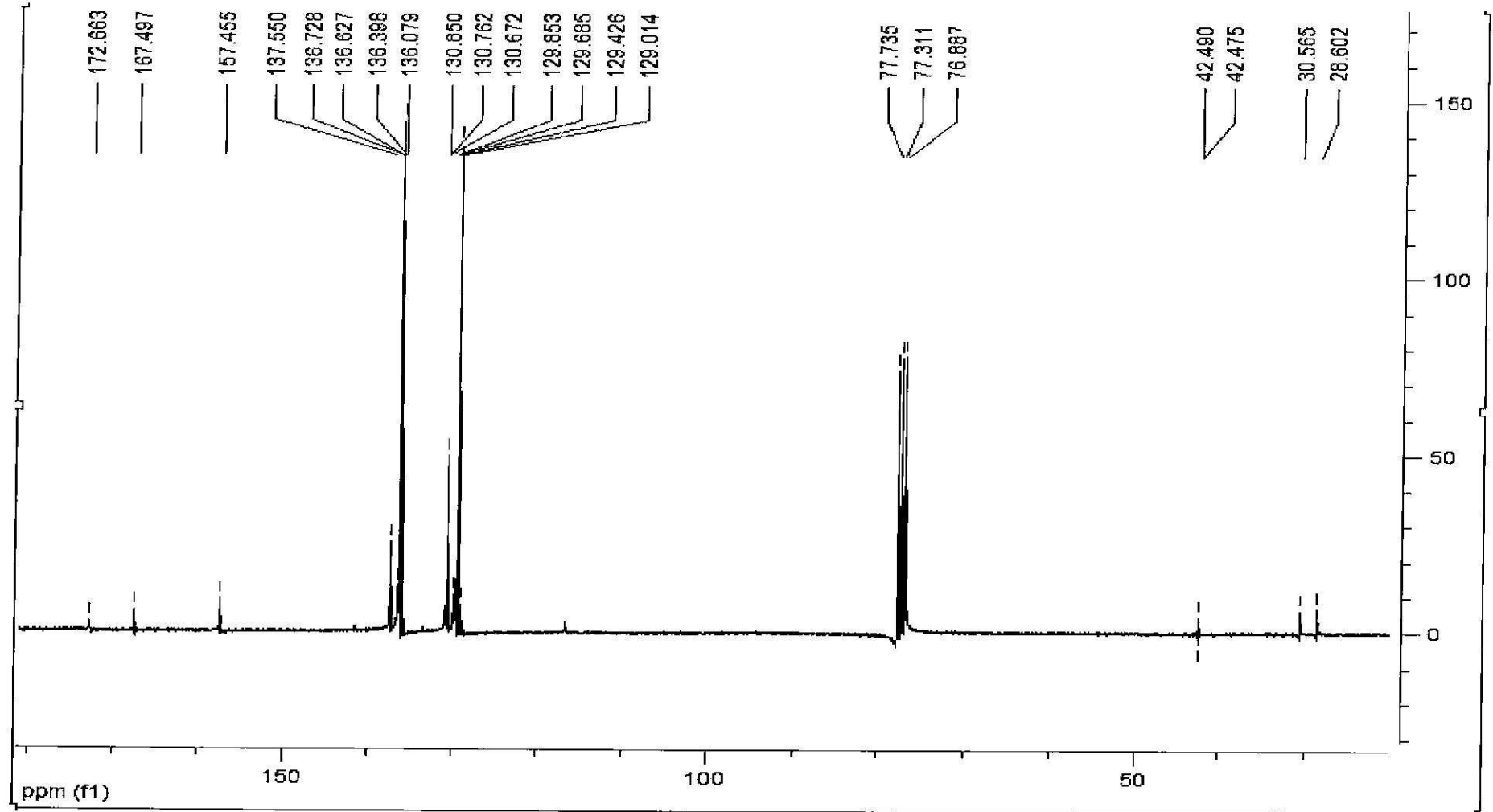
C2 - Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  em  $\text{CDCl}_3$ , 75,45 MHz.

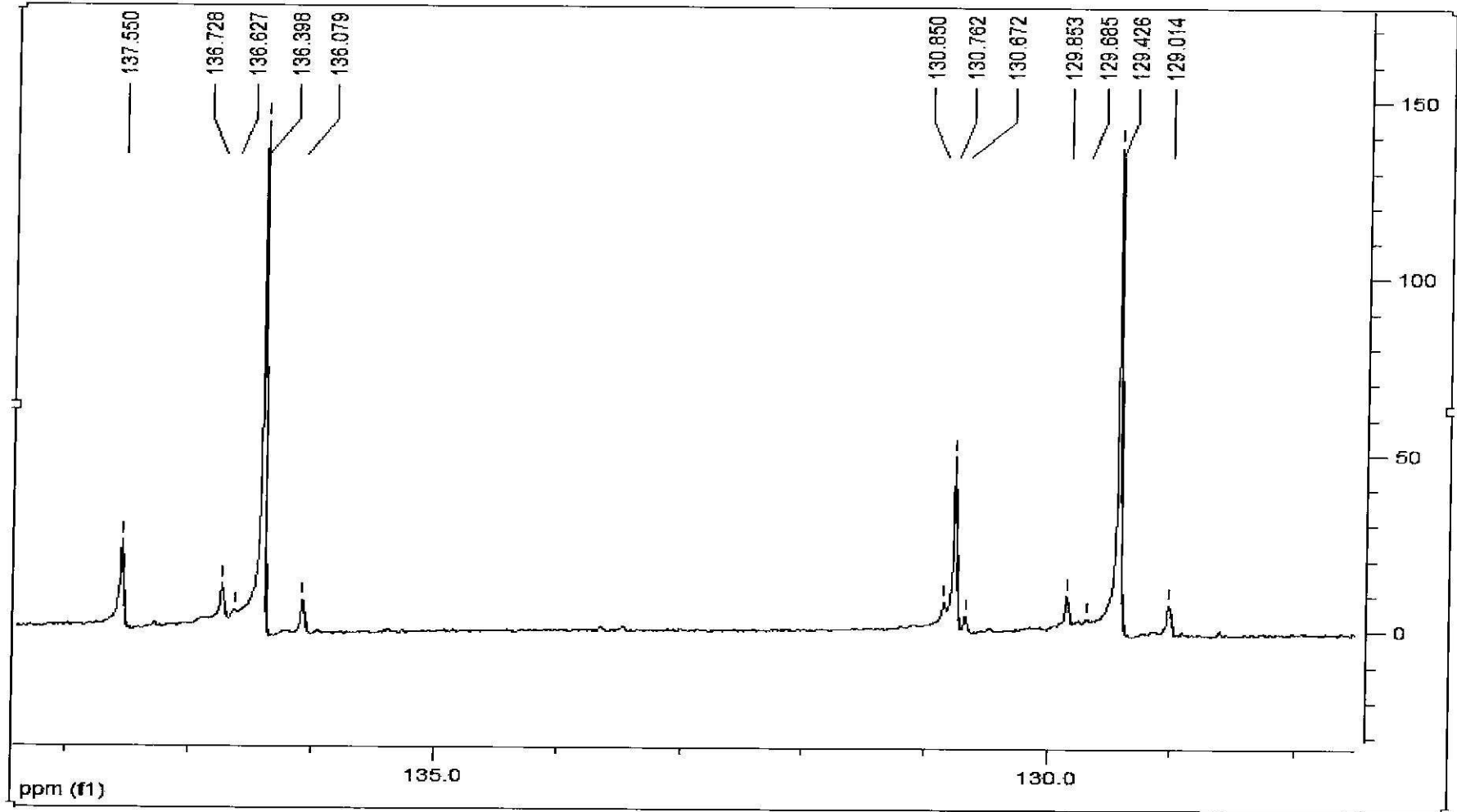
C2 – Espectro expandido do RMN de  $^{13}\text{C}$  em  $\text{CDCl}_3$ , 75,45 MHz.

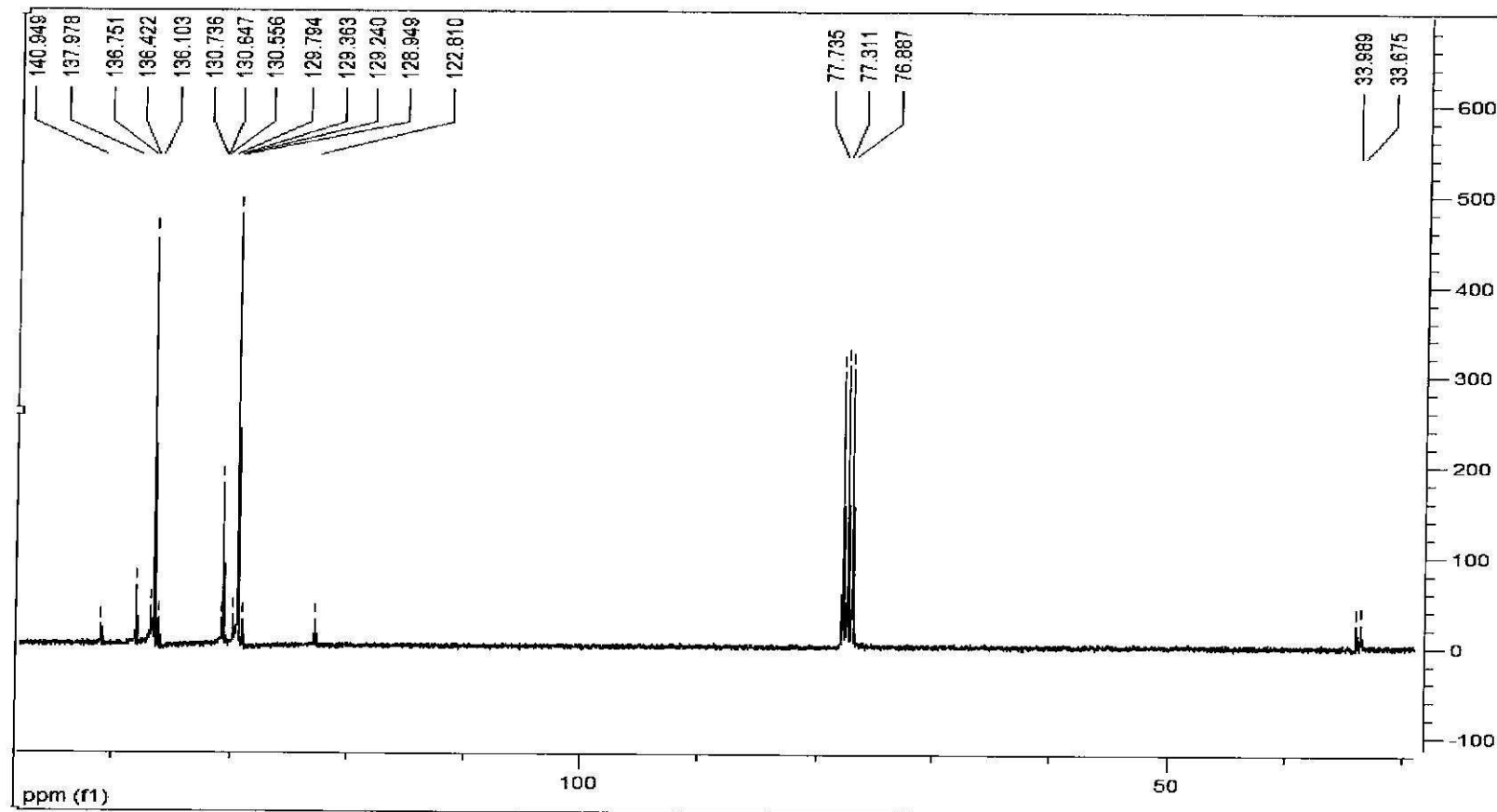
C3 - Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  em  $\text{CDCl}_3$ , 75,45 MHz.

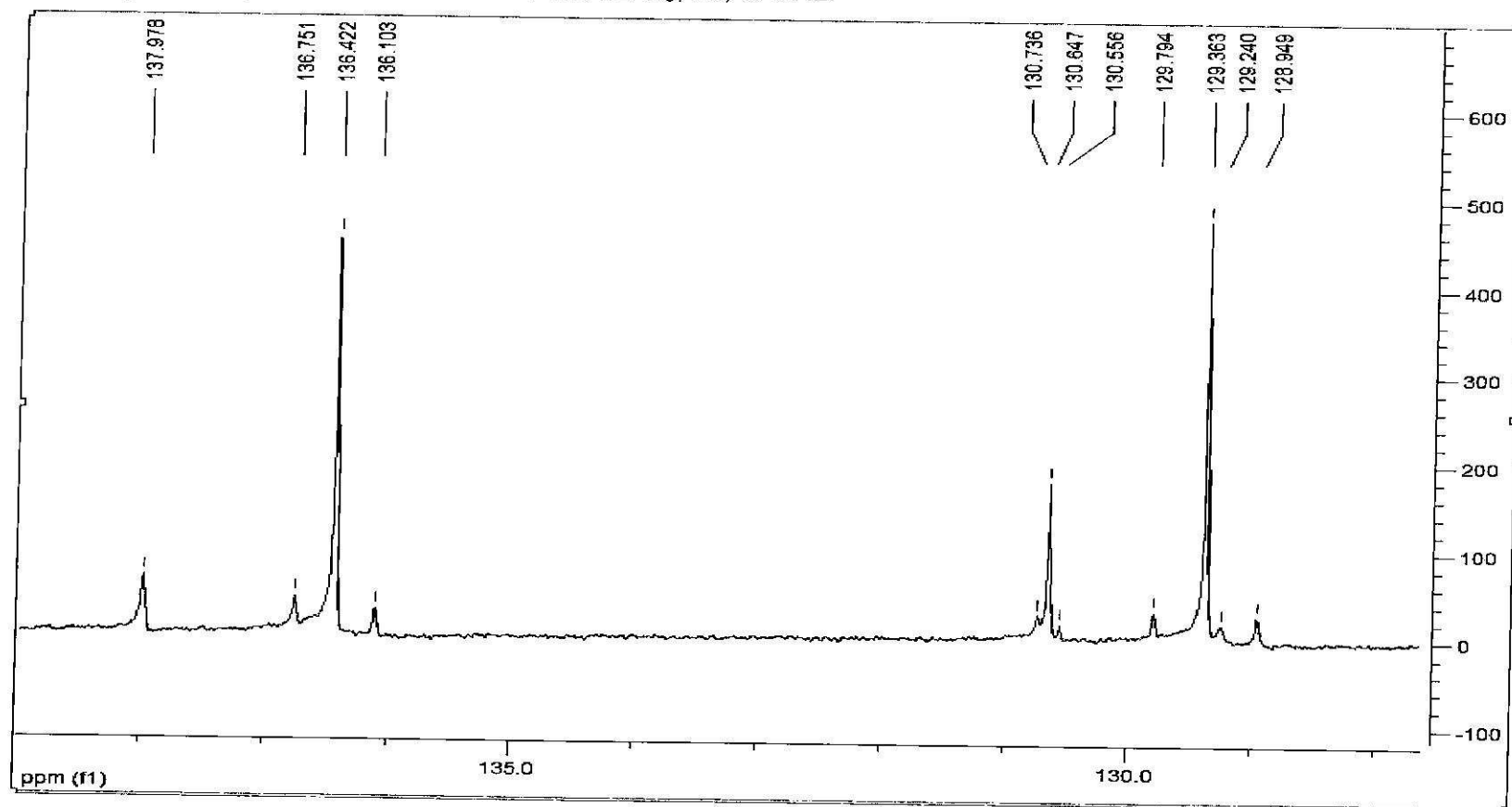
C3 – Espectro expandido do RMN de  $^{13}\text{C}$  em  $\text{CDCl}_3$ , 75,45 MHz.

C4 - Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  em  $\text{CDCl}_3$ , 75,45 MHz.

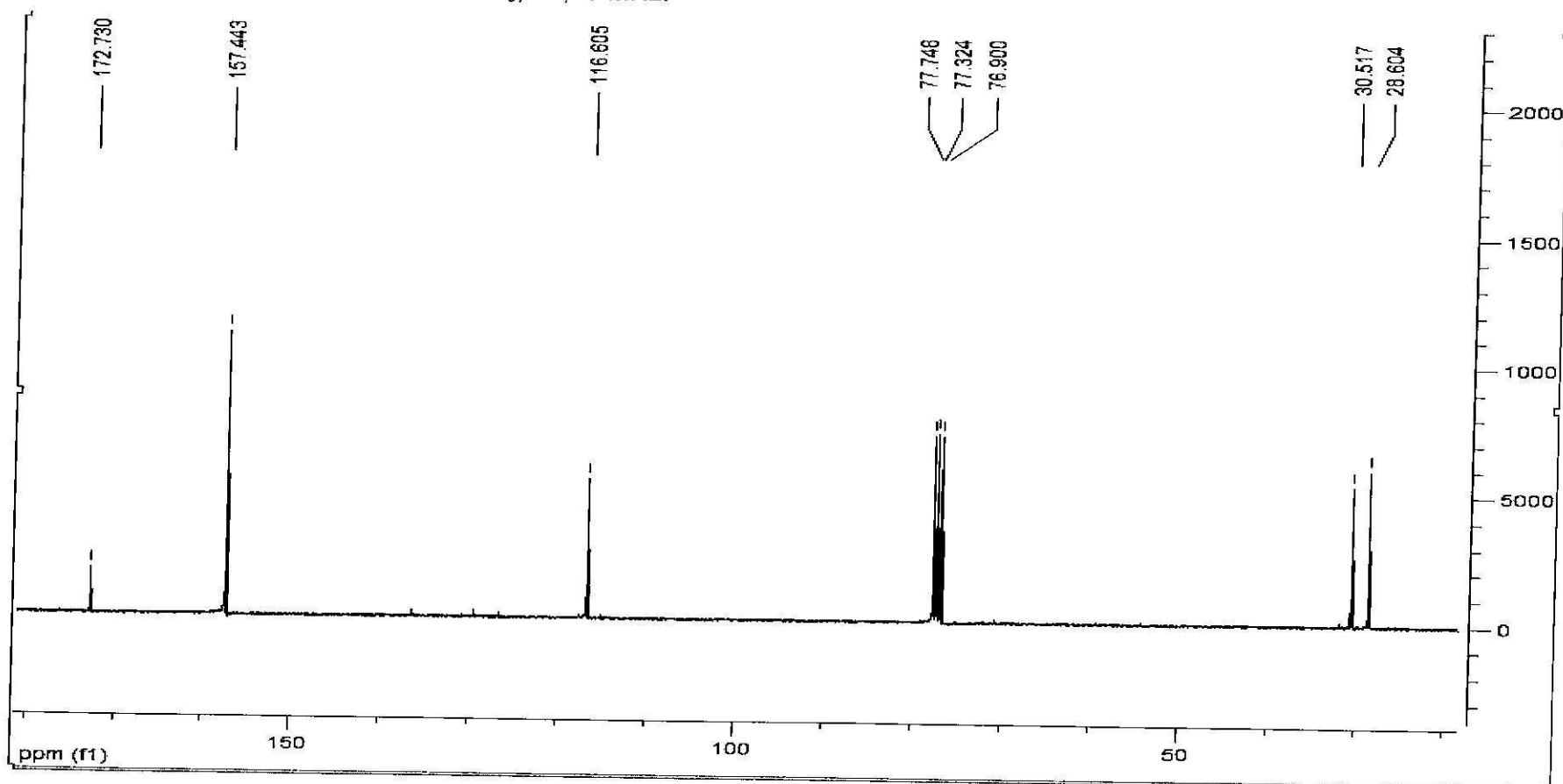


C4 - Espectro expandido do RMN de  $^{13}\text{C}$  em  $\text{CDCl}_3$ , 75,45 MHz.

C6 - Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  em  $\text{CDCl}_3$ , 75,45 MHz.

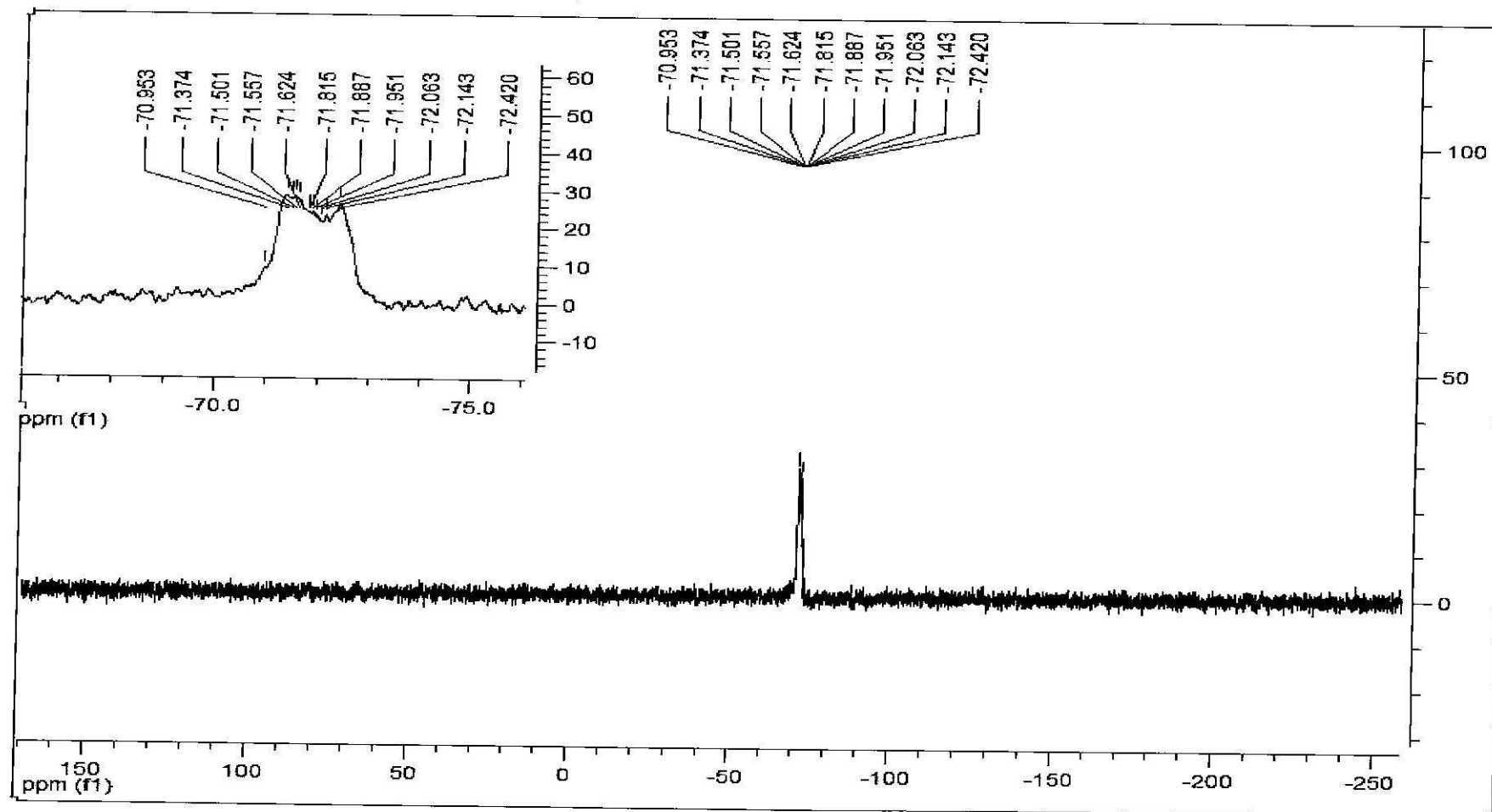
C6 – Espectro expandido do RMN de  $^{13}\text{C}$  em  $\text{CDCl}_3$ , 75,45 MHz.

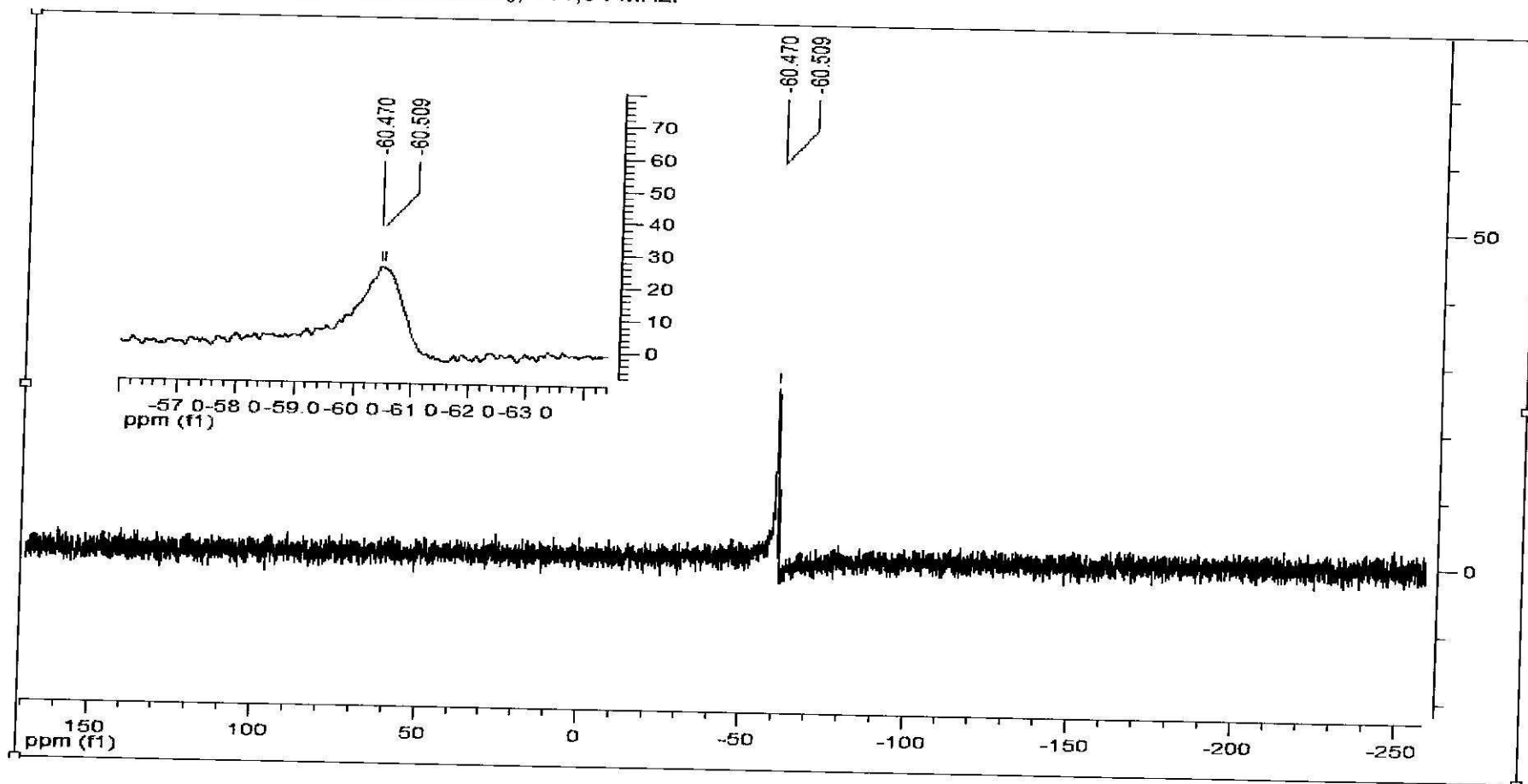
C12 - Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  em  $\text{CDCl}_3$ , 75,45 MHz.

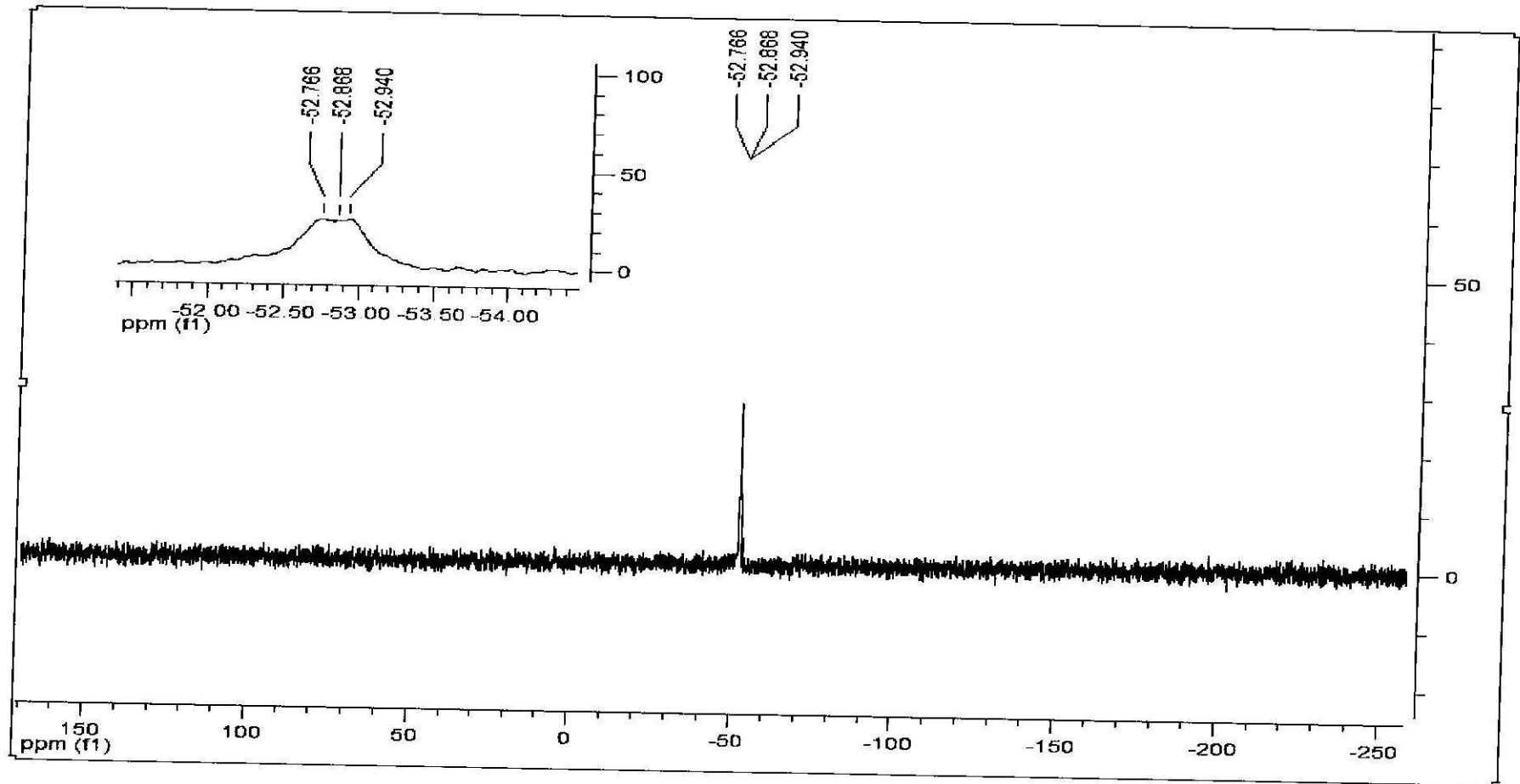


## Apêndice D

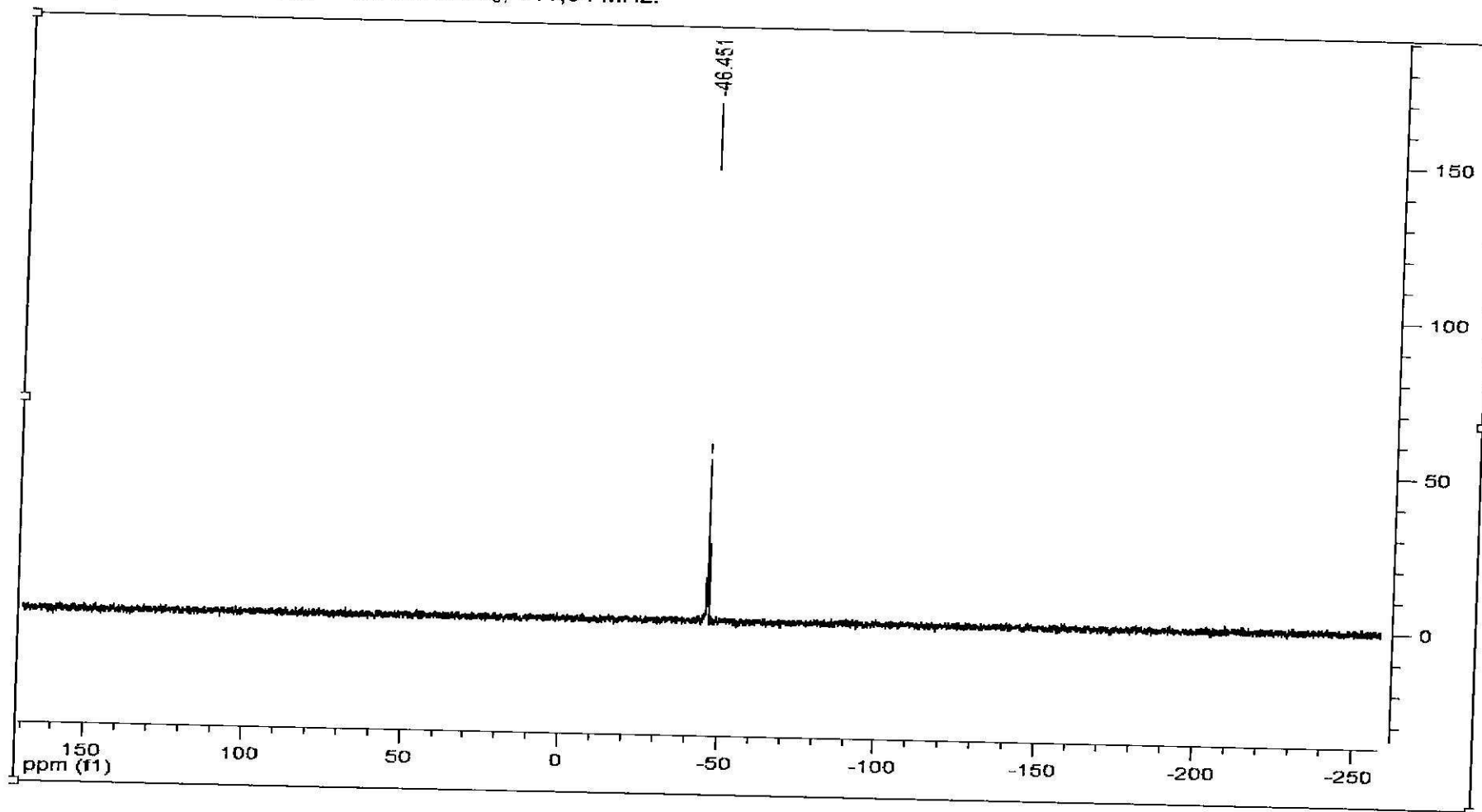
Espectros de RMN de  $^{119}\text{Sn}$   
dos compostos sintetizados

C1 – Espectro de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  em  $\text{CDCl}_3$ , 111,84 MHz.

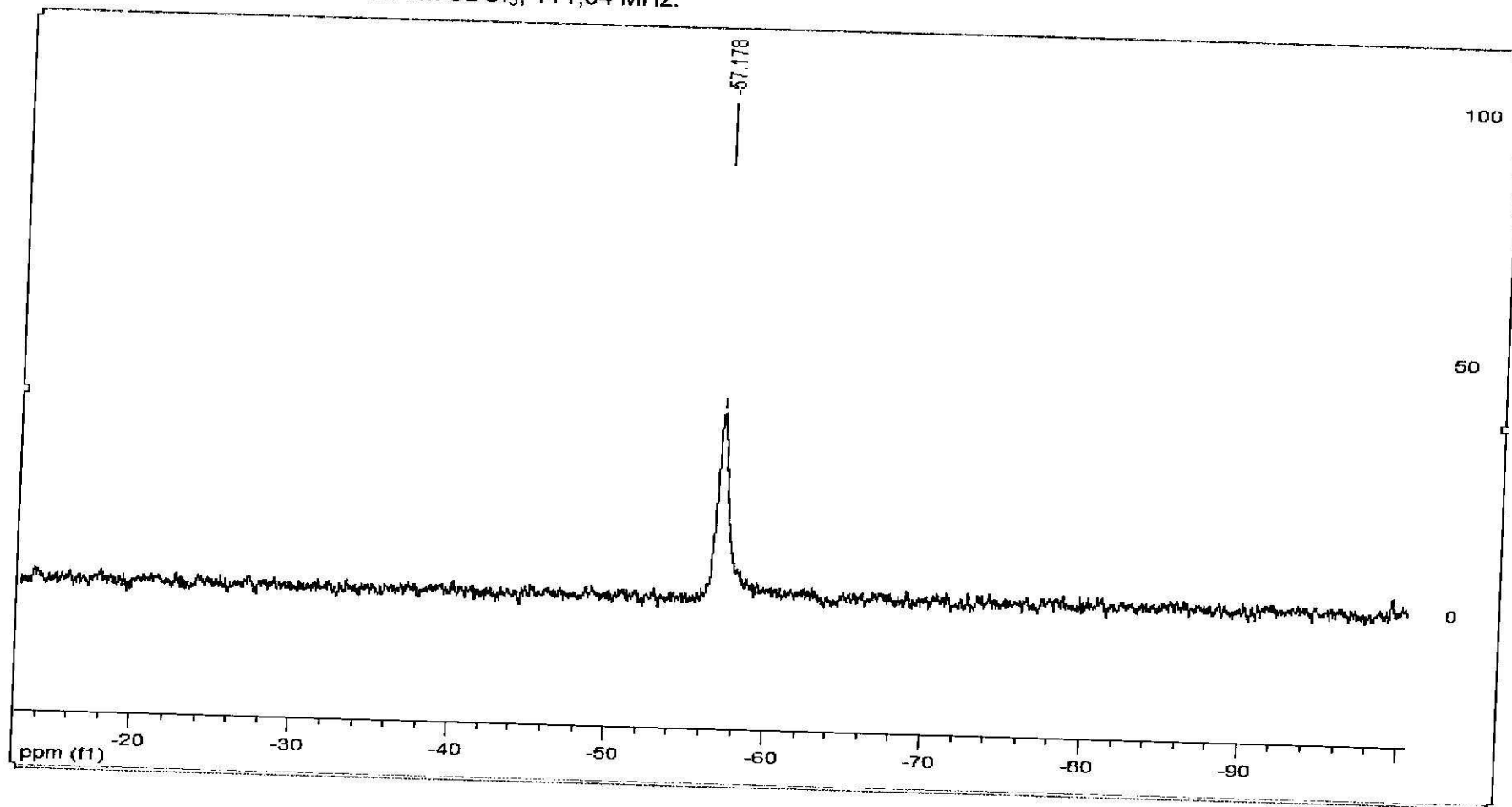
C2 - Espectro de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  em  $\text{CDCl}_3$ , 111,84 MHz.

C3 - Espectro de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  em  $\text{CDCl}_3$ , 111,84 MHz.

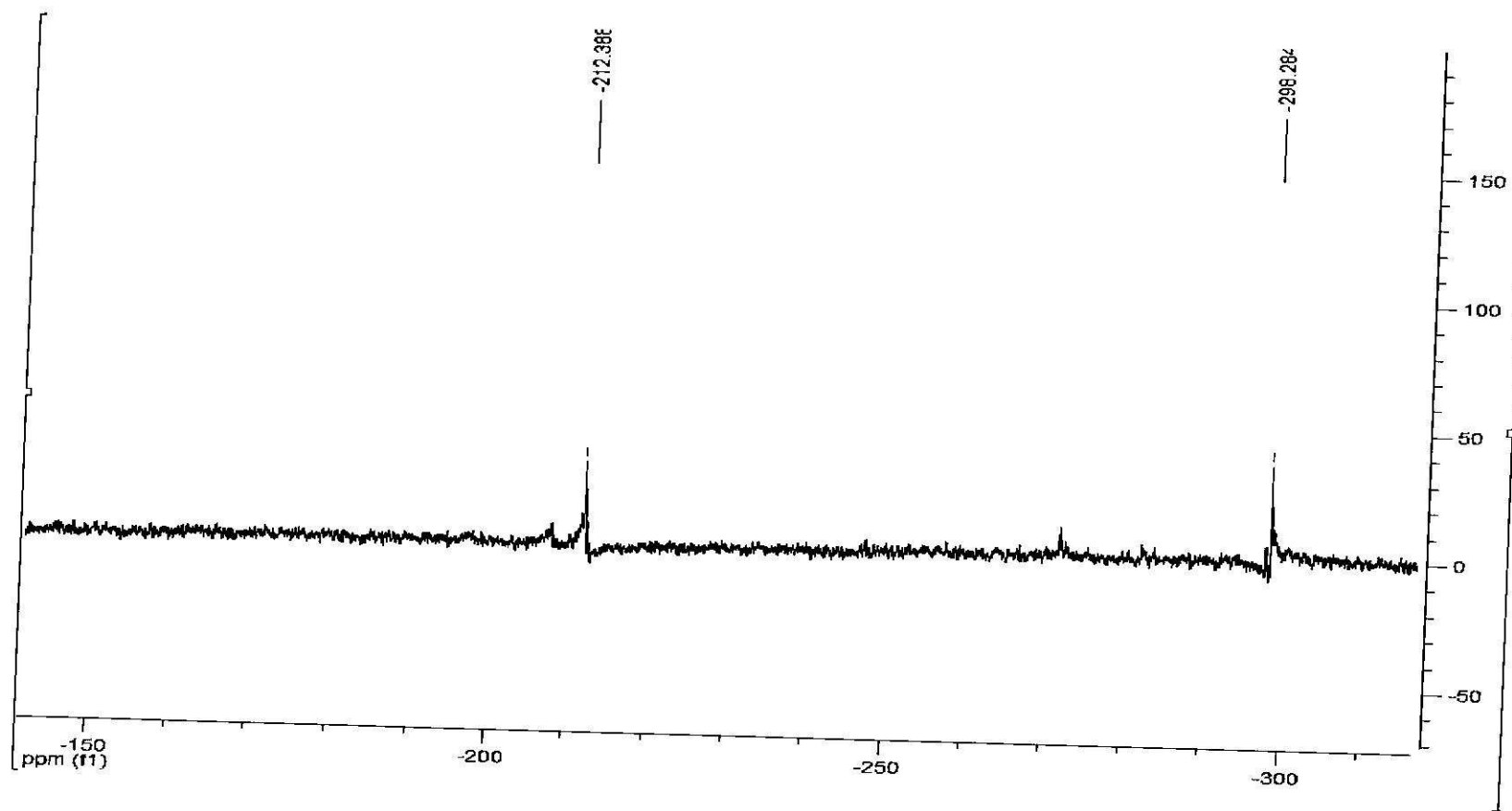
C4 - Espectro de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  em  $\text{CDCl}_3$ , 111,84 MHz.



C6 - Espectro de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  em  $\text{CDCl}_3$ , 111,84 MHz.



C12 - Espectro de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  em  $\text{CDCl}_3$ , 111,84 MHz.



## **Bibliografia Geral**

- [1] Mizubuti, Eduardo Seiti Gomide; Máfia, Luiz Antônio. **INTRODUÇÃO A FITOPATOLOGIA**. Viçosa/MG: Ed. UFV, 2006. 190p.
- [2] Filho, João da Cruz; Chaves, Geraldo Martins. **ANTIBIÓTICOS, FUNGICIDAS E NEMATICIDAS EMPREGADOS NO CONTROLE DE DOENÇAS DAS PLANTAS**. Viçosa/MG: Ed. UFV, 1975. 257p.
- [3] Zambolim, Laércio; Vale, Francisco X. Ribeiro do. **FUNGICIDAS SISTÊMICOS: CONTROLE DE DOENÇAS DE PLANTAS**. Brasília, DF; ABEAS, Associação Brasileira de Educação Agrícola Superior, 2002.
- [4] Ungaro, Maria Regina Gonçalves. **SENSIBILIDADE DE ALTERNARIA ALTERNATA (FR.) KESSLER A TRÊS FUNGICIDAS**. Piracicaba, SP, 1981. Dissertação de Mestrado (Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, SP). Genética e Melhoramentos de Plantas.
- [5] Barbosa, Luiz Cláudio de Almeida. **ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO NA CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS**. Viçosa: Ed. UFV, 2007, 189pg.
- [6] Silverstein, R.M. **SPECTROMETRIC IDENTIFICATION OF ORGANIC COMPOUNDS**. 5Th ed. John Wiley & Sons, inc. 1991, 419pg.
- [7] Dias, L. C.; Demuner, A. J., Valente, V. M. M.; Barbosa, L. C. A.; Martins, F. T., Dorigueto, A. C.; Ellena, J. **PREPARATION OF ACHIRAL AND CHIRAL ENAMINOPYRAN-2,4-DIONES AND THEIR PHYTOTOXIC ACTIVITY**. J. Agric. Food Chem. 2009, 57, 1399–1405.

- [8] Ma, Chunlin; Zhang, J.; Zhang, R. **Syntheses, characterizations and crystal structures of new triorganotin or germanium complexes with 1H-5-mercapto-1,2,3-triazolato**. *Polyhedron*, 2004, 23, 1981-1986.
- [9] Nath, Mala; Jairath, R.; Eng, G.; Song, X.; Kumar, A. **Triorganotin(IV) derivatives of umbelliferone (7-hydroxycoumarin) and their adducts with 1,10-phenantroline: synthesis, structural and biological studies**. *Jour. of Organomet. Chem.*, 2005, 690, 134-144.
- [10] Pellei, Maura; Alidori, S.; Benetollo, F.; Lobbia, G. G.; Mancini, M.; Spagna, R.; Santini, C. **Di- and tri-organotin(IV) complexes of the new bis(1-methyl-1H-imidazol-2-yl-thio)acetate ligand and the decarboxylated analogues**. *Jour. of Organomet. Chem.*, 2008, 693, 996-1004.
- [11] Pellei, Maura; Lobbia, G. G.; Mancini, M.; Spagna, R.; Santini, C. **Synthesis and characterization of new organotin(IV) complexes with polyfunctional ligands**. *Jour. of Organomet. Chem.*, 2006, 691, 1615-1621.
- [12] Pettinari, C.; Pellei, M.; Miliani, M.; Cingolani, A.; Cassetta, A.; Barba, L.; Pifferi, A.; Rivarola, E. **Tin(IV) and organotin(IV) complexes containing mono or bidentate N-donor ligands. III. 1-methylimidazole derivatives: synthesis, spectroscopic and structural characterization**. *J. Organomet. Chem.*, 1998, 553, 345-369.
- [13] Shahzadi, Saira; Ali, S.; Bhatti, M. H.; Fettouhi, M.; Athar, M. **Chloro-diorganotin(IV) complexes of 4-methyl-1-piperidine carbodithioic acid: synthesis, X-ray crystal structures, spectral properties and antimicrobial studies**. *Jour. of Organomet. Chem.*, 2006, 691, 1797-1802.
- [14] Xanthopoulou, Marianna N.; Hadjikakou, S. K.; Hadjiliadis, N.; Kubicki, M.; Karkabounas, S.; Charalabopoulos, K.; Kourkoumelis, N.; Bakas, T. **Synthesis,**

- structural characterization and in vitro cytotoxicity of organotin(IV) derivatives of heterocyclic thioamides, 2-mercaptobenzothiazole, 5-chloro-2-mercaptobenzothiazole, 3-methyl-2-mercaptobenzothiazole and 2-mercaptonicotinic acid. *Jour. of Inorg. Biochem.*, 2003, 96, 425-434.
- [15] Xanthopoulou, Marianna N.; Hadjikakou, S. K.; Hadjiliadis, N.; Kubicki, M.; Karkabounas, S.; Charalabopoulos, K.; Kourkoumelis, N.; Bakas, T. **Synthesis and characterization of a new chloro-di-phenyltin(IV) complex with 2-mercapto-nicotinic acid: study of this influence upon the catalytic oxidation of limoleic acid to hidroperoxylinoleic acid by enzyme lipooxygenase.** *Jour. of Organomet. Chem.*, 2006, 691, 1780-1789.
- [16] Caruso, Francesco; Leonesi, D.; Marchetti, F.; Rivarola, E.; Rossi, M.; Tomov, V.; Pettinari, C. **Tin(IV) and organotin(IV) derivatives of anionic 4-acyl-5-pyrazolonato ligands: synthesis, spectroscopic characterization (IR, far-IR,  $^{119}\text{Sn}$ , Mossbauer,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  and  $^{119}\text{Sn}$  NMR) and behavior in solution** Crystal and molecular structure of trans-diphenylbis[1-phenyl-3-methyl-4-(4-bromobenzoyl)-pyrazolon-5-ato]tin(IV). *Jour. of Organomet. Chem.*, 1996, 519, 29-44.
- [17] Boo, P. Alvarez; Casas, J. S.; Casellato, U.; Couce, M. D.; Freijanes, E.; Graziani, R.; Salgado, B.; Russo, U.; Sordo, J. **Indazole complexes of diorganotin(IV) dihalides. The crystal structures of dichloro and dibromodimethylbis(indazole)tin(IV).** *Jour. of Organomet. Chem.*, 1997, 530, 141-148.
- [18] Tarassoli, Abbas; Asadi, A.; Hitchcock, P. B. **Synthesis and crystal structures of new complexes of di- and tribenzyltin 2- amino-1-**

- cyclopentene-1-carbodithioates.. Jour. of Organomet. Chem., 2006, 691, 1631-1636.
- [19] Nath, Mala; Pokharia, S.; Eng, G.; Song, X.; Kumar, A. **New triorganotin(IV) derivatives of dipeptides as anti-inflammatory-antimicrobial agents.** European Journal of Med. Chem., 2005, 40, 289-298.
- [20] Nath, Mala; Pokharia, S.; Eng, G.; Song, X.; Kumar, A. **New triorganotin(IV) derivatives of dipeptides as models for metal-protein interactions: Synthesis, structural characterization and biological studies.** Spectrochimica Acta Part A, 2006, 63, 66-75.
- [21] Rheman, Wajid; Baloch, M. K.; Badshah, A. **Comparative structural and fungicidal studies of Mono-Methyl Phthalate and its Tin(IV) derivatives.** Russian journal. of Inorg. Chem., 2007, 52, 102-107.
- [22] W. Rhenam; Baloch, M. K.; Badshah, A.; Ali, S. **Synthesis and in vitro Fungicidal Study of Organotin(IV) complexes of monomethyl glutarate.** Russian Journ. of Coord. Chem.; 2005, 31, 902-906.
- [23] Couce, M. D.; Faraglia, G.; Russo, U.; Sindellari, L.; Valle, G. **Synthesis, characterization and X-ray crystal structures of diorganotin(IV) complexes with 2-mercaptopyrimidine derivatives.** Jour. of Organomet. Chem., 1996, 513, 77-83.
- [24] Martínez, E. García; Ganzalez, S.; Casas, J. S.; Sordo. J. **Organotin complexes with 1-methyl-2(3H)-imidazolinethione. The crystal structure of dicloro[1-methyl-2(3H)-imidazolinethione]dimethyltin(IV).** Jour. of Organomet. Chem., 1993, 453, 47-52.

- [25] Domazetis, G.; Magee, R. J.; James, B. D. **Synthesis and spectroscopic studies of organotin compounds containing the Sn-S bond**. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1981, 43, 1351-1359.
- [26] Alvarez, Hamsell M.; Tran, T. B.; Richter, A.; Alyounes, D. M.; Rabinovich, D. **Homoleptic group 12 metal bis(mercaptoimidazoly)borate complexes  $M(BM^R)_2$  (M= Zn, Cd, Hg)**. *Inorg. Chem.*, 2003, 42, 2149-2156.
- [27] Bu, Xian-He; Xie, Ya-bo; Li, J-R.; Zhang, R-H. **Adjusting the frameworks of silver(I) complexes with new pyridyl thioethers by varying the chain lengths of ligand spacers, solvents, and concentrations**. *Inorg. Chem.*, 2003, 42, 7422-7430.
- [28] Senda, Shunsuke; Ohki, Y.; Hirayama, T.; Toda, D.; Chen, J.; Matsumoto, T.; Kawaguchi, H.; Tatsumi, K. **Mono{hydrotris(mercaptoimidazoly)borate} complexes of manganese(II), iron(II), cobalt(II), and nickel(II) halides**. *Inorg. Chem.*, 2006, 45, 9914-9925.
- [29] Silva, Rosalice M.; Liddle, B. J.; Lindeman, S. J.; Smith, M. D.; Gardinier, J. R. **Ligand-Promoted solvent-dependent ionization and conformational equilibria of  $Re(CO)_3Br[CH_2(s-tim)_2]$  (tim = 1-methylthioimidazoly)**. **Crystal structure of  $Re(CO)_3Br[CH_2(s-tim)_2]$  and  $\{Re(CO)_3(CH_3CN)Br[CH_2(s-tim)_2]\}(PF_6)$** . *Inorg. Chem.*, 2006, 45, 6794-6802.
- [30] Lommen, Guy Van; Doyon J. Coesemans, E. Boeckx, S.; Cools, M.; Buntinx, M.; Hermans, B.; Wauwe, J. V. **2-Mercaptoimidazoles, a new class of potent CCR2 antagonists**. *Bioorg. & Med. Chem. Letters.*, 2005, 15, 497-500.
- [31] Angiolini, Luigi; Caretti, D.; Mazzocchetti, L.; Salatelli, E.; Willem, R.; Biesemans, M. **Cross-linker polystyrene resins containing triorganotin-4-**

- vinylbenzoates: Assessment of their catalytic activity in transesterification reactions.** *J. Organomet. Chem.*, 2006, 691, 3043-3052.
- [32] Doung, Quyen; Song, X.; Mitrojjorgji, E.; Gordon, S. Eng, G. **Larvicidal and structural studies of some triphenyl- and tricyclohexyltin para-substituted benzoates.** *J. of Organomet. Chem.*, 2006, 691, 1775-1779.
- [33] Rehman, Sadiq-ur-; Shahid, K.; Ali, S.; Bhatti, M. H.; Parvez, M. **Organotin esterification of (E)-3-(3-fluoro-phenyl)-2-(4-chlorophenyl)-2-propenoic acid: synthesis, spectroscopic characterization and in vitro biological activities. Crystal structure of  $(\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{4-ClC}_6\text{H}_4) = \text{CH}(\text{3-FC}_6\text{H}_4)))$ .** *J. Of Organomet. Chem.*, 2005, 690, 1396-1408.
- [34] Girasolo, M. Assunta; Salvo, C. D.; Schillaci, D.; Barone, G.; Silvestri, A.; Ruisi, G. **Synthesis, characterization, and in vitro antimicrobial activity of organotin(IV) complexes with triazolo-pyrimidine ligands containing exocyclic oxygen atoms.** *J. of Organomet. Chem.*, 2005, 690, 4773-4783.
- [35] Silva, Rosalice M.; Smith, M. D.; Gardinier, J. R. **Unexpected new chemistry of the bis(thioimidazolyl)methanes.** *J. Org. Chem.*, 2005, 70, 8755-8763.
- [36] Silva, Rosalice M.; Smith, M. D.; Gardinier, J. R. **Anion- and solvent-directed assembly in silver bis(thioimidazolyl)methane chemistry and the silver-sulfur interaction.** *Inorg. Chem.*, 2006, 45, 2132-2142.
- [37] Schmiedgen, Ralf; Huber, F.; Preut, H.; Silvestri, A.; Ruisi, G.; Rossi, M.; Barbieri, R. **Diorganotin(IV)-2-mercaptopyridine complexes.** *Appl. Organometal. Chem.*, 1998, 12, 861-871.
- [38] Schmiedgen, Ralf; Huber, F.; Preut, H.; Ruisi, G; Barbieri, R. **Synthesis and characterization of diorganotin(IV) derivatives of 2-**

- mercaptopyrimidine and crystal structures of diphenyl pyridine-2-thiolatoclorotin(IV). *Appl. Organometal. Chem.*, 1994, 8, 397-407.
- [39] Kidwai, Mazaahir; Dave, B.; Misra, P.; Saxena, R. K.; Singh, M. **Novel synthetic approach for antifungal and antibacterial organotin compounds.** *Inorg. Chem. Comm.*, 2000, 3, 465-468.
- [40] Benetollo, F.; Lobbia, G. G.; Mancini, M.; Pellei, M.; Santini, C. **Synthesis, characterization and hydrolytic behavior of new bis(2-pyridylthio)acetate ligand and related organotin(IV) complexes.** *J. of Organomet. Chem.*, 2005, 690, 1994-2001.
- [41] Basu Baul, Tushar S.; Rynjah, W.; Rivarola, E.; Pettinari, C.; Holcapek, M.; Jirasko, R.; Englert, U.; Linden, A. **Di-n-octyltin(IV) complexes with 5-[(E)-2-aryl-1-diazenyl]-2-hydroxybenzoic acid: Syntheses and assessment of solid estate structures by  $^{119}\text{Sn}$  Mossbauer and X-ray diffraction and further insight into the solution structures using electrospray ionization MS,  $^{119}\text{Sn}$  NMR and variable temperature NMR spectroscopy.** *J. Organomet. Chem.*, 2007, 692, 3625-3635.
- [42] Basu Baul, Tushar S.; Dhar, S.; Pyke, S. M.; Tiekink, E. R. T.; Rivarola, E.; Butcher, R.; Smith, F. E. **Syntheses and characterization of triorganotin(IV) complexes of 5-[(E)-2-(aryl)-1-diazenyl]-2-hydroxybenzoic acids. Crystal and molecular structures of series of triphenyltin 5-[(E)-2-(aryl)-1-diazenyl]-2-hydroxybenzoates (aryl=phenyl, 2-methylphenyl, 3-methylphenyl and 4-metoxyphenyl).** *J. Organomet. Chem.*, 2001, 633, 7-17.
- [43] Costa, L. C. M.; Maia, J. R. S.; Ardisson, J. D.. **Spectroscopic investigation of organotin(IV) derivates of N, N'-bis(2-puridil)oxalamide.** *Main Group Metal Chemistry*, 2004, 27, 247-257.

[44] Tarassoli, Abbas; Sedaghat, T. **Synthesis and spectroscopic studies of new adducts of organotin(IV) chlorides with a polydentate N,S ligands.**

Inorg. Chem. Comm., 1999, 21, 595-598.

[45] Dhingra, O. D.; Sinclair, J. B. **Biology and pathology of macrophomina phaseolina.** Imprensa Universitária, Viçosa/MG, 1978, 166pg.