

Daniele Cristiane Menezes

**Síntese e caracterização de complexos
ditiocarbamatos de Sn(IV), In(III), Ga(III) e metais de
transição: Decomposição térmica e perfil
farmacológico *in vitro***

Tese apresentada ao
Departamento de Química do
Instituto de Ciências Exatas da
Universidade Federal de Minas
Gerais, como requisito parcial para a
obtenção do grau de Doutor em
Ciências – Química

Área de Concentração: Química
Inorgânica.

Este trabalho foi realizado sob a orientação do Dr. Geraldo Magela de Lima e co-orientação da Dra. Arilza de Oliveira Porto.

*Ao meu querido Emilio, por todo
amor e carinho.*

Agradecimentos

Ao meu querido Emilio por todo amor, amparo, dedicação, torcida, compreensão, amizade, companheirismo e incentivo em todos os momentos. Obrigada por tudo!

Ao Dr. Geraldo Magela de Lima pela orientação, apoio e disponibilidade em ajudar.

À Dra. Arilza de Oliveira Porto pelo apoio necessário ao desenvolvimento do trabalho.

À Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG, pela oportunidade e contribuição na minha formação profissional.

À Escola Estadual Professor Alisson Pereira Guimarães, onde tudo começou.

À Fundação Universitária Mendes Pimentel (FUMP) por todo o apoio financeiro concedido durante a minha graduação.

À professora Rosalice Mendonça Silva (Rosa) pelo incentivo à pesquisa durante a graduação e amizade.

À Dra. Adlane Vilas Boas pela colaboração, apoio e confiança durante a realização dos ensaios biológicos.

À Dra. Maria Esperanza Cortés pela contribuição e apoio aos ensaios biológicos realizados durante o trabalho.

Aos colegas do *Laboratório de Química de Coordenação e Organometálica do Estanho*, Wellerson, Amanda, Márcio, Flaviana, Ivana, Rogério, Jonas, Lílian, Fabiane, Luciana, Camila e Fabrício, pela torcida e amizade.

Aos colegas do *Laboratório de Genética de Microorganismos*, Marco Aurélio, Geovane, Bianca, Dulce, Michele, Cláudia, Patrícia, Flaviane e Daniela pelo apoio e disponibilidade durante a realização do trabalho.

Ao Dr. José Domingos Ardisson pela prontidão e realização dos espectros Mössbauer de ^{119}Sn .

Ao Dr. Max Passos Ferreira pela ajuda concedida na realização dos espectros de absorção na região do UV-visível.

À Dra. Raigna A. Silva pelas medidas referentes à espectroscopia Raman.

Ao Dr. Klaus Krambrock pelas medidas referentes à espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica.

Ao Dr. Bernardo Neves pela ajuda concedida nos experimentos envolvendo microscopia por força atômica.

Aos doutores Nivaldo Lúcio Speziali (Departamento de Física – UFMG); Solange M.S.V. Wardell (Fundação Oswaldo Cruz – RJ); James L. Wardell (Department of Chemistry, University of Aberdeen, Scotland); Antônio Carlos Doriguetto (Departamento de Química - Universidade Federal de Alfenas) e Thomas E. Albrecht-Schmitt (Department of Chemistry, Auburn University, USA) pela determinação das estruturas cristalográficas descritas no decorrer do trabalho.

Às agências CNPq e Capes pelo apoio financeiro.

As Rosas do Tempo

Admirável espírito dos moços
a vida te pertence. Os alvoroços,

as iras e entusiasmos que cultivas
são as rosas do tempo, inquietas, vivas.

Erra e procura e sofre e indaga e ama,
que nas cinzas do amor perdura a flama.

Carlos Drummond de Andrade

RESUMO

O presente trabalho aborda a síntese e caracterização de complexos ditiocarbamatos de Sn(IV), primordialmente, além de Ga(III), In(III) e alguns metais de transição. Estudos de decomposição térmica envolvendo os complexos de Sn(IV) foram conduzidos visando a preparação de sulfetos sólidos através da técnica de Decomposição de Precursores Metalorgânicos, MOD (*Metal-organic Decomposition*). Além disso, relata-se o perfil farmacológico, sobretudo antifúngico, exibido por derivados de Sn(IV) contendo os ligantes mencionados.

No **Capítulo 1** são descritas, de forma introdutória, algumas perspectivas em relação à química inorgânica de coordenação, abordando a obtenção de novos materiais a partir de precursores metalorgânicos ideais e alguns aspectos da atividade biológica em potencial exibida por compostos metálicos. Ademais, o presente capítulo compreende algumas particularidades exibidas pela classe de ligantes ditiocarbamatos, foco do presente trabalho.

No tocante ao **Capítulo 2**, são apresentados os resultados referentes à preparação de alguns ligantes ditiocarbamatos – pirrolidino ($[\text{NH}_4\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}]$); dietil ($[\text{Na}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}]$); *n*-propiletanol ($[\text{Na}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}\}]$) e *t*-butiletano derivados ($[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_3]$) – posteriormente usados em reações envolvendo a obtenção de complexos de Sn(IV), In(III), Ga(III), Cu(II), Ni(II) e Ag(I). Os ligantes em questão foram caracterizados por técnicas convencionais como análise elementar e espectroscopias na região do infravermelho e de ressonância magnética nuclear (^1H e ^{13}C). Além disso, as estruturas cristalográficas dos derivados *n*-propiletanol e *t*-butiletano ditiocarbamatos foram elucidadas por difração de raios X.

No **Capítulo 3** são descritos os processos de síntese e caracterização de complexos organoestânicos contendo pirrolidino e dietil ditiocarbamatos como ligantes: $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2\text{Cl}_2]$ (**1**), $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2\text{Ph}_2]$ (**2**), $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}\text{Ph}_3]$ (**3**), $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2\text{Bu}_2]$ (**4**), $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}\text{Cy}_3]$ (**5**), $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2\text{Cl}_2]$ (**6**), $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2\text{Ph}_2]$ (**7**), $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}\text{Ph}_3]$ (**8**), $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3\text{Ph}]$ (**9**) e $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}\text{Cy}_3]$ (**10**), nos quais os símbolos Ph, Bu e Cy indicam a presença de grupos fenil, *n*-butil e cicloexil, respectivamente. Estes complexos foram caracterizados por técnicas como análise elementar, microanálise por sonda eletrônica de raios X e espectroscopias na região do infravermelho, de ressonância magnética multinuclear (^1H , ^{13}C e ^{119}Sn) e Mössbauer de ^{119}Sn . As estruturas cristalográficas dos derivados pirrolidínicos **2** e **4** foram também determinadas por difração de raios X.

De maneira complementar, a preparação de complexos contendo metais diversos a partir do ligante *n*-propiletanolditiocarbamato de sódio é relatada no **Capítulo 4**, compreendendo: $[\text{In}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\}_3]$ (**11**), $[\text{Ga}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\}_3]$ (**12**), $[\text{Cu}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\}_2]$ (**13**), $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\}_2]$ (**14**) e $[\text{Ag}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\}]$ (**15**). A estrutura cristalina do derivado contendo Cu(II), complexo **13**, foi elucidada por difração de raios X. Por conseguinte, todos os compostos

citados foram caracterizados por análise elementar, espectrometria de absorção atômica e espectroscopias na região do infravermelho, de ressonâncias magnética nuclear (^1H , ^{13}C) e paramagnética eletrônica para o derivado cúprico.

Ambas as séries de complexos ditiocarbamatos de Sn(IV), apresentados no **Capítulo 3**, foram submetidas a experimentos de decomposição térmica, via MOD, em temperaturas variadas sob atmosfera inerte de N_2 , objetivando a preparação de sulfetos de estanho, como mostrado no **Capítulo 5**. Os produtos de pirólise obtidos neste processo foram caracterizados por técnicas variadas como análise elementar; microanálise por sonda eletrônica de raios X; espectroscopias Mössbauer de ^{119}Sn , de absorção na região do ultravioleta e do visível e Raman; difração de raios X, além de microscopias eletrônica por varredura e de força atômica. Os complexos **4**, **7**, **8** e **9** mostraram-se precursores de sulfeto de estanho(II), SnS , quando submetidos à pirólise a 350°C . O precursor **6** produziu sulfeto de estanho(IV), SnS_2 , a 900°C e os demais complexos geram misturas de sulfetos, SnS e Sn_2S_3 , à temperaturas de decomposição variadas.

No **Capítulo 6** é mostrado um estudo referente ao perfil farmacológico em potencial exibido pelos derivados ditiocarbamatos de Sn(IV) sintetizados no decorrer do trabalho. São apresentadas as atividades destes compostos frente a espécies de *Candida*, fungos patógenos, como *C. albicans* e *C. tropicalis*. Em especial, relata-se a ação dos derivados de Sn(IV) frente a uma cepa de *C. albicans* resistente a antifúngicos disponíveis no mercado, isolada a partir da cavidade bucal de pacientes HIV-soropositivos com candidíase oral, uma forma típica de manifestação desta levedura. Além disso, relata-se a ação inibitória dos compostos contendo o metal em questão frente a fungos fitopatógenos como *Colletotrichum graminicola* e *Neurospora crassa*. Resultados envolvendo a ação antibacteriana dos derivados de Sn(IV) citados frente a *Staphylococcus aureus* também são descritos. As atividades dos compostos organoestânicos em questão foram investigadas pelos métodos de difusão em ágar, a partir da leitura dos diâmetros de inibição dos compostos investigados frente à culturas dos respectivos microorganismos, e da determinação dos valores da concentração inibitória mínima (CIM), em $\mu\text{g mL}^{-1}$. Além disso, uma investigação mais detalhada a respeito do possível mecanismo de ação antifúngica exibida por estes complexos frente a *C. albicans* é descrita a partir das análises da função respiratória celular, do material genético (DNA e RNA) e de lipídios presentes na membrana desta levedura. A função mitocondrial, bem como o material genético deste microorganismo, não são afetados após exposição aos complexos citados. Porém, os resultados sugerem que a ação antifúngica destes derivados esteja intimamente ligada a uma diminuição dos níveis de esteróis presentes na membrana plasmática celular, alvo terapêutico provável da atividade.

ABSTRACT

This work presents three complementary fields, approaching the synthesis of dithiocarbamate organotin(IV) complexes, in special, moreover Ga(III), In(III) and some transition metals. Preparation of solid tin sulphides was investigated through thermal decomposition in different temperatures of Sn(IV) precursors by MOD technique, *Metal-organic Decomposition*. Besides, the *in vitro* pharmacologic profile, mainly antifungal, exhibited for organotin derivatives, is presented.

In the **Chapter 1**, some perspectives in relation to the coordination inorganic chemistry are shown, approaching the obtaining of new materials starting from ideal metal-organic precursors as well as aspects of the potential biological activity exhibited by metallic complexes. In addition, the chapter presents some particularities exhibited by dithiocarbamate ligands class, focus of the present work.

Concerning to the **Chapter 2**, the preparation of ligands is shown: pyrrolidine ($[\text{NH}_4\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}]$); diethyl ($[\text{Na}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}]$); *n*-propylethanol ($[\text{Na}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}\}]$) and *tert*-butylethane ($[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_3]$) dithiocarbamates; used as reagents in reactions for synthesis of Sn(IV), In(III), Ga(III), Cu(II), Ni(II), Ag(I) and Co(III) complexes. The mentioned dithiocarbamate ligands were characterized by elemental analysis; infrared and nuclear magnetic resonance (^1H e ^{13}C) spectroscopies. In addition, the structures of *n*-propylethanol and *tert*-butylethane dithiocarbamates were determined by X-ray crystallography.

In **Chapter 3** are described the synthesis and characterization of tin(IV) compounds with pyrrolidine and diethyl dithiocarbamates ligands: $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2\text{Cl}_2]$ (**1**), $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2\text{Ph}_2]$ (**2**), $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}\text{Ph}_3]$ (**3**), $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2\text{Bu}_2]$ (**4**), $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}\text{Cy}_3]$ (**5**), $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2\text{Cl}_2]$ (**6**), $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2\text{Ph}_2]$ (**7**), $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}\text{Ph}_3]$ (**8**), $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3\text{Ph}]$ (**9**) and $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}\text{Cy}_3]$ (**10**), with Ph, Bu and Cy corresponding to phenyl, butyl and cyclohexyl groups, respectively. These compounds were characterized by elemental analysis; X-ray electron probe microanalysis; infrared, multinuclear magnetic resonance (^1H , ^{13}C and ^{119}Sn) and ^{119}Sn Mössbauer spectroscopies as well as by X-ray crystallography for **2** and **4**.

In additional way, the preparation of complexes contends several metals with sodium *n*-propylethanol dithiocarbamate is related in **Chapter 4**: $[\text{In}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\}_3]$ (**11**), $[\text{Ga}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\}_3]$ (**12**), $[\text{Cu}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\}_2]$ (**13**), $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\}_2]$ (**14**) and $[\text{Ag}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\}]$ (**15**). The crystal structure of copper derivative was elucidated by X-ray diffraction. Moreover, all complexes were characterized by elemental analysis; atomic absorption spectrophotometry; infrared, nuclear magnetic resonance (^1H and ^{13}C) and electron paramagnetic (for compound **13**) spectroscopies.

Thermal decomposition experiments in N_2 were carried out for both serial organotin(IV) compounds, containing pyrrolidine and diethyl dithiocarbamates, in order to prepare tin sulphides

in different temperatures, as shown in **Chapter 5**. All pyrolysis products were characterized by elemental analysis; X-ray; electron probe microanalysis; ^{119}Sn Mössbauer, ultraviolet-visible and Raman spectroscopies; multinuclear magnetic resonance (^1H , ^{13}C and ^{119}Sn) and ^{119}Sn Mössbauer spectroscopies; X-ray powder diffraction and scanning electron microscopy. Precursors **4**, **7**, **8** and **9** yielded SnS at 350°C. Precursor **6** afforded SnS e Sn₂S₃ at 450 and 900°C, respectively, and the results indicate the formation of a mixture of SnS e Sn₂S₃ for remaining precursors.

In **Chapter 6**, an *in vitro* pharmacology study exhibited for dithiocarbamate organotin complexes is presented. The compounds have been tested against pathogen *Candida* species, such as *Candida albicans* (ATCC 18804), *Candida tropicalis* (ATCC 750) and resistant *Candida albicans* collected from HIV-positive Brazilian patients with oral candidiasis. In addition, the inhibitory activity of these compounds is shown against phytopatogenic fungi, *Neurospora crassa* and *Colletotrichum graminicola*. Results involving the antibacterial action of these compounds against *Staphylococcus aureus* also are presented. The activity of all compounds cited was investigated by agar diffusion method and minimal inhibitory concentrations, MIC ($\mu\text{g mL}^{-1}$). The effect of compounds was performed on the cellular activity of the yeast cultures. Changes in mitochondrial function have not been detected. However, all drugs reduced ergosterol and sterols biosynthesis. Preliminary studies on DNA integrity indicated that the compounds do not cause gross damaging on yeast DNA.

SUMÁRIO

I – Índice

Capítulo 1

Introdução - Perspectivas em química de coordenação: de novos materiais a agentes terapêuticos metálicos.

1.1 Ditiocarbamatos no âmbito da química de coordenação	28
1.2 Obtenção de materiais inorgânicos via decomposição de precursores metalorgânicos	30
1.3 Perspectivas em relação a agentes terapêuticos baseados em metais	33
1.3.1 Atividade biológica de complexos de estanho	34

Capítulo 2

Obtenção de ligantes ditiocarbamatos

2.1 Síntese dos ligantes	38
2.1.1 Síntese do ligante $[\text{NH}_4\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}]$ (PDT)	38
2.1.2 Síntese do ligante $[\text{Na}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}]$ (EDT)	38
2.1.3 Síntese do ligante $[\text{K}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}\}]$ (PrDT)	38
2.1.4 Síntese do ligante $[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}_2\text{CNC}(\text{CH}_3)_3]$ (BDT)	39
2.2 Propriedades físicas dos ligantes: Análise elementar, pontos de fusão e solubilidade	39
2.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho	39
2.4 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)	42
2.5 Difração de raios X em monocristal	46
2.6 Conclusões	51

Capítulo 3

Síntese e caracterização de derivados ditiocarbamatos de Sn(IV)

3.1 Síntese dos complexos	53
3.1.1 Síntese do complexo $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2\text{Cl}_2]$ (1)	53
3.1.2 Síntese do complexo $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2\text{Ph}_2]$ (2)	53
3.1.3 Síntese do complexo $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2\text{Ph}_3]$ (3)	53
3.1.4 Síntese do complexo $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2\text{BU}_2]$ (4)	54
3.1.5 Síntese do complexo $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2\text{Cy}_3]$ (5)	54
3.1.6 Síntese do complexo $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2\text{Cl}_2]$ (6)	54
3.1.7 Síntese do complexo $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2\text{Ph}_2]$ (7)	54
3.1.8 Síntese do complexo $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2\text{Ph}_3]$ (8)	55
3.1.9 Síntese do complexo $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3\text{Ph}]$ (9)	55
3.1.10 Síntese do complexo $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3\text{Cy}_3]$ (10)	55
3.2 Propriedades físicas dos complexos: Análise elementar, pontos de fusão, solubilidade e microanálise por sonda eletrônica de raios X	56
3.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho	59
3.4 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)	62
3.4.1 RMN de ^1H e ^{13}C	62
3.4.2 RMN de ^{119}Sn	72
3.5 Espectroscopia Mössbauer de ^{119}Sn	75
3.6 Difração de raios X em monocristal	79
3.7 Conclusões	79

Capítulo 4

Obtenção de complexos de In, Ga e de alguns metais de transição a partir do ligante n-propiletanolditiocarbamato de sódio

4.1 Síntese dos complexos	81
4.1.1 Síntese do complexo $[\text{In}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\}_3]$ (11)	81
4.1.2 Síntese do complexo $[\text{Ga}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\}_3]$ (12)	81
4.1.3 Síntese do complexo $[\text{Cu}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\}_2]$ (13)	81
4.1.4 Síntese do complexo $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\}_2]$ (14)	82
4.1.6 Síntese do complexo $[\text{Ag}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\}_2]$ (15)	82
4.2 Propriedades físicas dos complexos: pontos de fusão, análise elementar e espectroscopia de absorção atômica	83
4.3 Caracterização dos complexos sintetizados	85
4.3.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho	85
4.3.2 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)	88
4.3.3 Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE)	94
4.3.5 Difração de raios X em monocristal	94
4.4 Conclusões	96

Capítulo 5

Decomposição térmica dos derivados ditiocarbamatos de Sn(IV)

5.1 Análise térmica e pirólise dos precursores	98
5.2 Caracterização dos produtos de pirólise obtidos	103
5.2.1 Análise elementar	103
5.2.2 Espectroscopia Mössbauer de ^{119}Sn	105
5.2.3 Difração de raios X	115
5.2.4 Espectroscopia de absorção nas regiões do ultravioleta e do visível	115
5.2.5 Espectroscopia Raman	127
5.2.6 Microscopias eletrônica por varredura (MEV) e força atômica (MFA)	134
5.3 Conclusões	135

Capítulo 6

Atividades antifúngica e antibacteriana de derivados ditiocarbamatos de Sn(IV)

6.1 Atividade antifúngica	137
6.1.1 Fungos patógenos: <i>Candida albicans</i> e <i>Candida tropicalis</i>	137
6.1.1 (a) Teste de difusão em ágar	137
6.1.1 (b) Determinação da concentração inibitória mínima (CIM)	141
6.1.1 (c) Análise da atividade fungicida e função respiratória celular	142
6.1.1 (d) Análise do material genético por eletroforese em gel	144
6.1.1 (e) Análise de lipídios na membrana celular	145
6.1.2 Fungos fitopatógenos: <i>Neurospora crassa</i> , <i>Neurospora crassa</i> OS-1 e <i>Colletotrichum graminicola</i>	148
6.2 Atividade antibacteriana	151
6.2.1 Teste de difusão em ágar	151
6.2.2 Determinação da concentração inibitória mínima (CIM)	154
6.3 Conclusões	156

Apêndice 1

Dados cristalográficos	159
------------------------	-----

Anexo 1

Artigos publicados e trabalhos apresentados em congresso	169
--	-----

II – Lista de Tabelas e Figuras

Capítulo 1

Introdução - Perspectivas em química de coordenação: de novos materiais a agentes terapêuticos metálicos

Figura 1.1 – Representação da reação de obtenção de um ligante ditiocarbamato genérico	29
Figura 1.2 – Modos de coordenação de ligantes ditiocarbamatos frente ao centro metálico	29
Figura 1.3 – Representação da estrutura apresentada pelo sulfeto de estanho(II)	31
Figura 1.4 – Representação da estrutura apresentada pelo sulfeto de estanho de valência mista	31

Capítulo 2

Obtenção de ligantes ditiocarbamatos

Tabela 2.1 – Dados referentes às temperaturas de fusão dos complexos sintetizados	41
Tabela 2.2 – Dados referentes à análise elementar dos complexos sintetizados	41
Tabela 2.3 – Freqüências de vibração das principais ligações	42
Tabela 2.4 – Deslocamentos químicos (δ) dos ligantes sintetizados obtidos a partir dos espectros de RMN de ^1H e ^{13}C	44
Tabela 2.5 – Comprimentos (\AA) e ângulos das principais ligações referentes à estrutura cristalográfica do ligante <i>N</i> -propiletanolditiocarbamato de sódio (PrDT)	49
Tabela 2.6 – Principais comprimentos de ligações (\AA) referentes à estrutura cristalográfica do ligante <i>t</i> -butiletanolditiocarbamato (BDT)	50
Tabela 2.7 – Principais ângulos de ligações ($^\circ$) referentes à estrutura cristalina do ligante <i>t</i> -butiletanolditiocarbamato (BDT)	50
Figura 2.1 – Representação das reações de obtenção dos ligantes PDT , EDT e PrDT	40
Figura 2.2 – Representação da reação de obtenção do ligante <i>t</i> -butiletanolditiocarbamato	41
Figura 2.3 – Espectro na região do infravermelho, de 4000 a 400 cm^{-1} , do ligante <i>n</i> -propiletanolditiocarbamato de sódio (PrDT), em KBr	43
Figura 2.4 – Espectro na região do infravermelho, de 4000 a 400 cm^{-1} , do ligante <i>t</i> -butiletanolditiocarbamato (BDT), em KBr	43
Figura 2.5 – Expansão do espectro de RMN de ^1H na região de δ 0 a 4,8 para o ligante $[\text{Na}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}\}]$ (PrDT)	45
Figura 2.6 – Espectro de RMN de ^{13}C para o ligante $[\text{Na}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}\}]$ (PrDT)	45
Figura 2.7 – Expansão do espectro de RMN ^1H na região de δ 0,6 a 3,8 para o ligante $[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}_2\text{CNC}(\text{CH}_3)_3]$ (BDT)	46
Figura 2.8 – Espectro de RMN de ^{13}C para o ligante $[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}_2\text{CNC}(\text{CH}_3)_3]$ (BDT)	47
Figura 2.9 - Representação da estrutura cristalográfica elucidada por difração de raios X do ligante <i>N</i> -propiletanolditiocarbamato de sódio, $[\text{Na}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}\}]$ (PrDT)	48
Figura 2.10 – Representação da estrutura cristalográfica elucidada por difração de raios X do ligante <i>t</i> -butiletanolditiocarbamato, $[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}_2\text{CNC}(\text{CH}_3)_3]$ (BDT)	48

Capítulo 3

Síntese e caracterização de derivados ditiocarbamatos de Sn(IV)

Tabela 3.1 – Dados referentes às temperaturas de fusão dos complexos sintetizados	58
Tabela 3.2 – Dados referentes à análise elementar dos complexos sintetizados	58
Tabela 3.3 – Freqüências de vibração das principais ligações dos derivados pirrolidino e dietil ditiocarbamatos	59
Tabela 3.4 – Deslocamentos químicos (δ) dos complexos sintetizados obtidos a partir dos espectros de RMN de ^1H e ^{13}C	62
Tabela 3.5 – Valores de deslocamento isomérico (δ) e desdobramento quadrupolar (Δ) para os derivados ditiocarbamatos seus precursores sintéticos	74
Tabela 3.6 – Principais comprimentos de ligações (\AA) e ângulos ($^\circ$) referentes à estrutura cristalográfica do complexo $[\text{SnPh}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (2)	79
Tabela 3.7 – Principais comprimentos de ligações (\AA) e ângulos ($^\circ$) referentes à estrutura cristalográfica do complexo $[\text{SnBu}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (4)	79
Figura 3.1 – Representação das reações de obtenção dos derivados pirrolidino e dietil ditiocarbamatos de Sn(IV)	56
Figura 3.2 – Figura 3.2 – Microanálise por sonda eletrônica de raios X dos compostos: (A) $[\text{SnCl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (1) e (B) $[\text{SnCl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$ (6)	58
Figura 3.3 – Espectro na região do infravermelho, 2000 a 250 cm^{-1} , para o complexo $[\text{SnCl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (1), em CsI	60
Figura 3.4 – Espectro na região do infravermelho, 2000 a 250 cm^{-1} , para o derivado $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2\text{Ph}_2]$ (2), em CsI	60
Figura 3.5 – Espectro na região do infravermelho, 2000 a 250 cm^{-1} , para o complexo $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2\text{Bu}_2]$ (4) em CsI	60
Figura 3.6 – Espectro na região do infravermelho, 2000 a 250 cm^{-1} , para o complexo $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2\text{Cy}_3]$ (5), em CsI	61
Figura 3.7 – Espectro na região do infravermelho, 2000 a 250 cm^{-1} , para o complexo $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2\text{Cy}_3]$ (10), em CsI	61
Figura 3.8 – Espectro de RMN de ^1H para o complexo $[\text{SnCl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (1)	63
Figura 3.9 – Espectro de RMN de ^{13}C para o complexo $[\text{SnCl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (1)	63
Figura 3.10 – Espectro de RMN de ^1H para o complexo $[\text{SnPh}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (2)	63
Figura 3.11 – Espectro de RMN de ^{13}C para o complexo $[\text{SnPh}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (2)	64
Figura 3.12 – Espectro de RMN de ^{13}C expandido para o complexo $[\text{SnPh}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (2)	65
Figura 3.13 – Espectro de RMN de ^1H para o complexo $[\text{SnBu}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (4)	65
Figura 3.14 – Espectro de RMN de ^1H expandido para o complexo $[\text{SnBu}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (4)	65
Figura 3.15 – Espectro de RMN de ^{13}C para o complexo $[\text{SnBu}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (4)	65
Figura 3.16 – Espectros de RMN de ^{13}C para o complexo $[\text{SnBu}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (4): A – Espectro expandido na região de δ 17 a 28; B – Espectro RMN dept de ^{13}C	66
Figura 3.17 – Espectro de RMN de ^1H para o complexo $[\text{SnCy}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}]$ (5)	66
Figura 3.18 – Espectros obtidos para o complexo $[\text{SnCy}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}]$ (5): A – Espectro de RMN de ^{13}C ; B – Expansão do espectro de RMN de ^{13}C na região de δ 20 a 40	67
Figura 3.19 – Espectro de RMN de ^1H para o complexo $[\text{SnCy}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}]$ (10)	67
Figura 3.20 – Espectro de RMN de ^{13}C para o complexo $[\text{SnCy}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}]$ (10)	69

Figura 3.21 – Espectro de RMN de ^{119}Sn para o complexo $[\text{SnCl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (1)	69
Figura 3.22 – Espectro de RMN de ^{119}Sn para o complexo $[\text{SnPh}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (2)	70
Figura 3.23 – Espectro de RMN de ^{119}Sn para o complexo $[\text{SnBu}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (4)	70
Figura 3.24 – Espectro de RMN de ^{119}Sn para o complexo $[\text{SnCy}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}]$ (5)	71
Figura 3.25 – Espectro de RMN de ^{119}Sn para o complexo $[\text{SnCy}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}]$ (10)	73
Figura 3.26 – Espectro Mössbauer de ^{119}Sn obtido para o complexo $[\text{SnCl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (1)	74
Figura 3.27 – Espectro Mössbauer de ^{119}Sn obtido para o complexo $[\text{SnPh}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (2)	74
Figura 3.28 – Espectro Mössbauer de ^{119}Sn obtido para o complexo $[\text{SnBu}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (4)	75
Figura 3.29 – Espectro Mössbauer de ^{119}Sn obtido para o complexo $[\text{SnCy}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}]$ (5)	75
Figura 3.30 – Espectro Mössbauer de ^{119}Sn obtido para o complexo $[\text{SnCy}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}]$ (10)	78
Figura 3.31 – Representação da estrutura cristalográfica do derivado difenílico $[\text{SnPh}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (2), obtida por difração de raios X em monocristal	76
Figura 3.32 – Representação da estrutura cristalina do derivado dibutilíco $[\text{SnBu}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (4), obtida por difração de raios X em monocristal	76

Capítulo 4

Obtenção de complexos de In, Ga e de alguns metais de transição a partir do ligante n-propiletanolditiocarbamato de sódio

Tabela 4.1 – Temperaturas de fusão dos derivados ditiocarbamatos de In, Ga e alguns metais de transição	85
Tabela 4.2 – Dados referentes à análise elementar dos derivados ditiocarbamatos de In, Ga e alguns metais de transição	85
Tabela 4.3 – Dados obtidos a partir da espectroscopia de absorção atômica dos derivados ditiocarbamatos de Cu, Ni e Ag	86
Tabela 4.4 – Frequências de vibração das principais ligações presentes nos derivados ditiocarbamatos de In, Ga e de alguns metais de transição	87
Tabela 4.5 – Deslocamentos químicos (δ) dos complexos sintetizados obtidos a partir dos espectros de RMN de ^1H e ^{13}C	91
Tabela 4.6 – Dados referentes à estrutura cristalográfica do complexo $[\text{Cu}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3\}_2]$ (13)	97
Figura 4.1 – Representação das reações de obtenção dos derivados ditiocarbamatos de In, Ga e alguns metais de transição	83
Figura 4.2 – Espectro obtido na região do infravermelho, 250 a 2000 cm^{-1} , para o complexo $[\text{In}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\}_3]$ (11) em CsI	86
Figura 4.3 – Espectro obtido na região do infravermelho, 380 a 2000 cm^{-1} , para o complexo $[\text{Ga}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\}_3]$ (12) em CsI	86
Figura 4.4 – Espectro obtido na região do infravermelho, 380 a 2000 cm^{-1} , para o complexo $[\text{Cu}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\}_2]$ (13) em CsI	87
Figura 4.5 – Espectro obtido na região do infravermelho, 380 a 2000 cm^{-1} , para o complexo $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\}_2]$ (14) em CsI	87
Figura 4.6 – Espectro obtido na região do infravermelho, 250 a 2000 cm^{-1} , para o complexo $[\text{Ag}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\}_2]$ (15) em CsI	87
Figura 4.7 – Espectro de RMN de ^1H do complexo $[\text{In}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\}_3]$ (11)	88

Figura 4.8 – Espectro de RMN de ^{13}C do complexo $[\text{In}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\}_3]$ (11)	90
Figura 4.9 – Espectro de RMN de ^1H do complexo $[\text{Ga}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\}_3]$ (12)	90
Figura 4.10 – Espectro de RMN de ^{13}C do complexo $[\text{Ga}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\}_3]$ (12)	91
Figura 4.11 – Espectro de RMN de ^1H do complexo $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\}_2]$ (14)	91
Figura 4.12 – Espectro de RMN de ^{13}C do complexo $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\}_2]$ (14)	92
Figura 4.13 – Espectro de RMN de ^1H do complexo $[\text{Ag}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\}_2]$ (15)	92
Figura 4.14 – Espectro de RMN de ^{13}C do complexo $[\text{Ag}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\}_2]$ (15)	93
Figura 4.15 – Espectro de RPE do complexo $[\text{Cu}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\}_2]$ (13)	93
Figura 4.16 – Representação da estrutura cristalográfica do complexo $[\text{Cu}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\}_2]$ (13)	94
Figura 4.17 – Representação do arranjo cristalino referente à estrutura do complexo $[\text{Cu}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\}_2]$ (13)	94

Capítulo 5

Decomposição térmica dos derivados ditiocarbamatos de Sn(IV)

Tabela 5.1 – Dados referentes à análise elementar dos produtos de pirólise obtidos a partir dos precursores pirrolidino e dietil ditiocarbamatos de Sn(IV)	101
Tabela 5.2 – Dados obtidos a partir da espectroscopia Mössbauer de ^{119}Sn referentes aos produtos de pirólise dos derivados pirrolidínicos, 1 – 5	106
Tabela 5.3 – Dados obtidos a partir da espectroscopia Mössbauer de ^{119}Sn referentes aos produtos de pirólise dos derivados dietílicos, 6 – 10	106
Tabela 5.4 – Principais linhas de difração e atribuições para os produtos de pirólise gerados a partir dos derivados pirrolidínicos, 1 – 5	121
Tabela 5.5 – Principais linhas de difração e atribuições para os produtos de pirólise gerados a partir dos derivados dietílicos, 6 – 10	116
Figura 5.1 – Curvas TG e DTG obtidas para o complexo $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2\text{Cl}_2]$ (1)	98
Figura 5.2 – Curvas TG e DTG obtidas para o complexo $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2\text{Ph}_2]$ (2)	98
Figura 5.3 – Curvas TG e DTG obtidas para o complexo $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2\text{Ph}_3]$ (3)	98
Figura 5.4 – Curvas TG e DTG obtidas para o complexo $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2\text{Bu}_2]$ (4)	99
Figura 5.5 – Curvas TG e DTG obtidas para o complexo $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2\text{Cy}_3]$ (5)	99
Figura 5.6 – Curvas TG e DTG obtidas para o complexo $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2\text{Cl}_2]$ (6)	101
Figura 5.7 – Curvas TG e DTG obtidas para o complexo $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2\text{Ph}_2]$ (7)	101
Figura 5.8 – Curvas TG e DTG obtidas para o complexo $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2\text{Ph}_3]$ (8)	101
Figura 5.9 – Curvas TG e DTG obtidas para o complexo $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3\text{Ph}]$ (9)	102
Figura 5.10 – Curvas TG e DTG obtidas para o complexo $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2\text{Cy}_3]$ (10)	102
Figura 5.11 – Gráfico referente à microanálise por sonda eletrônica de raios X do produto de pirólise obtido a partir do complexo $[\text{SnCl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (1) a 450°C	102
Figura 5.12 – Gráfico referente à microanálise por sonda eletrônica de raios X do produto de pirólise obtido a partir do complexo $[\text{SnCl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (1) a 750°C	104
Figura 5.13 – Gráfico referente à microanálise por sonda eletrônica de raios X do produto de pirólise obtido a partir do complexo $[\text{SnCl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (1) a 900°C	104
Figura 5.14 – Gráfico referente à microanálise por sonda eletrônica de raios X do produto de pirólise obtido a partir do complexo $[\text{SnCl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$ (6) a 450°C	104

Figura 5.15 – Gráfico referente à microanálise por sonda eletrônica de raios X do produto de pirólise obtido a partir do complexo $[\text{SnCl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$ (6) a 750°C	104
Figura 5.16 – Gráfico referente à microanálise por sonda eletrônica de raios X do produto de pirólise obtido a partir do complexo $[\text{SnCl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$ (6) a 900°C	105
Figura 5.17 – Espectro Mössbauer de ^{119}Sn obtido para o produto de pirólise do complexo $[\text{SnCl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (1) à temperatura de 450°C	107
Figura 5.18 – Espectro Mössbauer de ^{119}Sn obtido para o produto de pirólise do complexo $[\text{SnCl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (1) à temperatura de 750°C	107
Figura 5.19 – Espectro Mössbauer de ^{119}Sn obtido para o produto de pirólise do complexo $[\text{SnCl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (1) à temperatura de 900°C	107
Figura 5.20 – Espectro Mössbauer de ^{119}Sn obtido para o produto de pirólise do complexo $[\text{SnPh}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (2) à temperatura de 350°C	108
Figura 5.21 – Espectro Mössbauer de ^{119}Sn obtido para o produto de pirólise do complexo $[\text{SnPh}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (2) à temperatura de 750°C	108
Figura 5.22 – Espectro Mössbauer de ^{119}Sn obtido para o produto de pirólise do complexo $[\text{SnPh}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}]$ (3) à temperatura de 750°C	109
Figura 5.23 – Espectro Mössbauer de ^{119}Sn obtido para o produto de pirólise do complexo $[\text{SnPh}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}]$ (3) à temperatura de 750°C	109
Figura 5.24 – Espectro Mössbauer de ^{119}Sn obtido para o produto de pirólise do complexo $[\text{SnBu}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (4) à temperatura de 350°C	110
Figura 5.25 – Espectro Mössbauer de ^{119}Sn obtido para o produto de pirólise do complexo $[\text{SnBu}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (4) à temperatura de 750°C	110
Figura 5.26 – Espectro Mössbauer de ^{119}Sn obtido para o produto de pirólise do complexo $[\text{SnCy}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}]$ (5) à temperatura de 350°C	111
Figura 5.27 – Espectro Mössbauer de ^{119}Sn obtido para o produto de pirólise do complexo $[\text{SnCy}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}]$ (5) à temperatura de 750°C	111
Figura 5.28 – Espectro Mössbauer de ^{119}Sn obtido para o produto de pirólise do complexo $[\text{SnCl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$ (6) à temperatura de 450°C	112
Figura 5.29 – Espectro Mössbauer de ^{119}Sn obtido para o produto de pirólise do complexo $[\text{SnCl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$ (6) à temperatura de 750°C	112
Figura 5.30 – Espectro Mössbauer de ^{119}Sn obtido para o produto de pirólise do complexo $[\text{SnCl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$ (6) à temperatura de 900°C	113
Figura 5.31 – Espectro Mössbauer de ^{119}Sn obtido para o produto de pirólise do complexo $[\text{SnPh}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$ (7) à temperatura de 350°C	113
Figura 5.32 – Espectro Mössbauer de ^{119}Sn obtido para o produto de pirólise do complexo $[\text{SnPh}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}]$ (8) à temperatura de 400°C	113
Figura 5.33 – Espectro Mössbauer de ^{119}Sn obtido para o produto de pirólise do complexo $[\text{SnPh}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3]$ (9) à temperatura de 350°C	114
Figura 5.34 – Espectro Mössbauer de ^{119}Sn obtido para o produto de pirólise do complexo $[\text{SnCy}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}]$ (10) à temperatura de 350°C	114
Figura 5.35 – Difratoograma de raios X do produto de pirólise obtido a partir do complexo $[\text{SnCl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (1) à temperatura de 450°C	117
Figura 3.36 – Difratoograma de raios X do produto de pirólise obtido a partir do complexo	

[SnCl ₂ {S ₂ CN(CH ₂) ₄ } ₂] (1) à temperatura de 750°C	117
Figura 5.37 – Difratoograma de raios X do produto de pirólise obtido a partir do complexo [SnCl ₂ {S ₂ CN(CH ₂) ₄ } ₂] (1) à temperatura de 900°C	117
Figura 5.38 – Difratoograma de raios X do produto de pirólise obtido a partir do complexo [SnPh ₂ {S ₂ CN(CH ₂) ₄ } ₂] (2) à temperatura de 350°C	118
Figura 5.39 – Difratoograma de raios X do produto de pirólise obtido a partir do complexo [SnPh ₂ {S ₂ CN(CH ₂) ₄ } ₂] (2) à temperatura de 750°C	118
Figura 5.40 – Difratoograma de raios X do produto de pirólise obtido a partir do complexo [SnPh ₃ {S ₂ CN(CH ₂) ₄ }] (3) à temperatura de 350°C	118
Figura 5.41 – Difratoograma de raios X do produto de pirólise obtido a partir do complexo [SnPh ₃ {S ₂ CN(CH ₂) ₄ }] (3) à temperatura de 350°C	118
Figura 5.42 – Difratoograma de raios X do produto de pirólise obtido a partir do complexo [SnBu ₂ {S ₂ CN(CH ₂) ₄ } ₂] (4) à temperaturas de 350°C	119
Figura 5.43 – Difratoograma de raios X do produto de pirólise obtido a partir do complexo [SnBu ₂ {S ₂ CN(CH ₂) ₄ } ₂] (4) à temperaturas de 550°C	119
Figura 5.44 – Difratoograma de raios X do produto de pirólise obtido a partir do complexo [SnCy ₃ {S ₂ CN(CH ₂) ₄ }] (5) à temperaturas de 350°C	121
Figura 5.45 – Difratoograma de raios X do produto de pirólise obtido a partir do complexo [SnCy ₃ {S ₂ CN(CH ₂) ₄ }] (5) à temperaturas de 750°C	121
Figura 5.46 – Difratoograma de raios X do produto de pirólise obtido a partir do complexo [SnCl ₂ {S ₂ CN(C ₂ H ₅) ₂ } ₂] (6) à temperaturas de 450°C	121
Figura 5.47 – Difratoograma de raios X do produto de pirólise obtido a partir do complexo [SnCl ₂ {S ₂ CN(C ₂ H ₅) ₂ } ₂] (6) à temperaturas de 750°C	121
Figura 5.48 – Difratoograma de raios X do produto de pirólise obtido a partir do complexo [SnCl ₂ {S ₂ CN(C ₂ H ₅) ₂ } ₂] (6) à temperaturas de 900°C	121
Figura 5.49 – Difratoograma de raios X do produto de pirólise obtido a partir do complexo [SnPh ₂ {S ₂ CN(C ₂ H ₅) ₂ } ₂] (7) à temperatura de 350°C	122
Figura 5.50 – Difratoograma de raios X do produto de pirólise obtido a partir do complexo [SnPh ₃ {S ₂ CN(C ₂ H ₅) ₂ }] (8) à temperatura de 350°C	122
Figura 5.51 – Difratoograma de raios X do produto de pirólise obtido a partir do complexo [SnPh{S ₂ CN(C ₂ H ₅) ₂ } ₃] (9) à temperatura de 350°C	123
Figura 5.52 – Difratoograma de raios X do produto de pirólise obtido a partir do complexo [SnCy ₃ {S ₂ CN(C ₂ H ₅) ₂ }] (10) à temperatura de 350°C	123
Figura 5.53 – Espectros na região do ultravioleta e do visível dos produtos de decomposição obtidos a partir do complexo [SnCl ₂ {S ₂ CN(CH ₂) ₄ } ₂] (1) às temperaturas de 450, 750 e 900°C	125
Figura 5.54 – Espectros na região do ultravioleta e do visível dos produtos de decomposição obtidos a partir do complexo [SnCl ₂ {S ₂ CN(C ₂ H ₅) ₂ } ₂] (6) obtidos a 450, 750 e 900°C	126
Figura 5.55 – Gráfico (Ahv) ² versus hv para os produtos de decomposição obtidos a partir do complexo [SnCl ₂ {S ₂ CN(CH ₂) ₄ } ₂] (1) às temperaturas de 450, 750 e 900°C	126
Figura 5.56 – Gráfico (Ahv) ² versus hv para os produtos de decomposição obtidos a partir do complexo [SnCl ₂ {S ₂ CN(C ₂ H ₅) ₂ } ₂] (6) às temperaturas de 450, 750 e 900°C	126
Figura 5.57 – Espectro Raman obtido para o produto de pirólise do derivado [SnCl ₂ {S ₂ CN(C ₂ H ₅) ₂ } ₂] (6) obtido à temperatura de 900°C	127

Figura 5.58 – Imagens obtidas por MEV para o produto de pirólise do complexo $[\text{SnCl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (1) à temperatura de 450°C	128
Figura 5.59 – Imagens obtidas por MEV para o produto de pirólise do complexo $[\text{SnCl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (1) à temperatura de 750°C	128
Figura 5.60 – Imagens obtidas por MEV para o produto de pirólise do complexo $[\text{SnCl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (1) à temperatura de 900°C	128
Figura 5.61 – Imagens obtidas por MEV para o produto de pirólise do complexo $[\text{SnPh}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (2) à temperatura de 300°C	129
Figura 5.62 – Imagens obtidas por MEV para o produto de pirólise do complexo $[\text{SnPh}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (2) à temperatura de 750°C	129
Figura 5.63 – Imagens obtidas por MEV para o produto de pirólise do complexo $[\text{SnPh}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}]$ (3) à temperatura de 350°C	129
Figura 5.64 – Imagens obtidas por MEV para o produto de pirólise do complexo $[\text{SnPh}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}]$ (3) à temperatura de 750°C	129
Figura 5.65 – Imagens obtidas por MEV para o produto de pirólise do complexo $[\text{SnBu}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (4) à temperatura de 350°C	130
Figura 5.66 – Imagens obtidas por MEV para o produto de pirólise do complexo $[\text{SnBu}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (4) à temperatura de 550°C	130
Figura 5.67 – Imagens obtidas por MEV para o produto de pirólise do complexo $[\text{SnCy}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}]$ (5) à temperatura de 350°C	130
Figura 5.68 – Imagens obtidas por MEV para o produto de pirólise do complexo $[\text{SnCy}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}]$ (5) à temperatura de 750°C	105
Figura 5.69 – Imagens obtidas por MEV para o produto de pirólise do complexo $[\text{SnCl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$ (6) à temperatura de 450°C	131
Figura 5.70 – Imagens obtidas por MEV para o produto de pirólise do complexo $[\text{SnCl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$ (6) à temperatura de 750°C	131
Figura 5.71 – Imagens obtidas por MEV para o produto de pirólise do complexo $[\text{SnCl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$ (6) à temperatura de 900°C	131
Figura 5.72 – Imagens obtidas por MEV para o produto de pirólise do complexo $[\text{SnPh}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$ (7) à temperatura de 350°C	132
Figura 5.73 – Imagens obtidas por MEV para o produto de pirólise do complexo $[\text{SnPh}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}]$ (8) à temperatura de 350°C	132
Figura 5.74 – Imagens obtidas por MEV para o produto de pirólise do complexo $[\text{SnPh}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3]$ (9) à temperatura de 350°C	132
Figura 5.75 – Imagens obtidas por MEV para o produto de pirólise do complexo $[\text{SnCy}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}]$ (10) à temperatura de 350°C	133
Figura 5.76 – Imagens obtidas por MEV para o produto de pirólise do complexo $[\text{SnPh}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}]$ (8) à temperatura de 350°C, depositado em substrato de silício	133
Figura 5.77 – Imagens obtidas por MFA para o produto de pirólise do complexo $[\text{SnPh}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}]$ (8) à temperatura de 350 °C, depositado em substrato de silício	134

Capítulo 6

Atividades antifúngica e antibacteriana de derivados ditiocarbamatos de Sn(IV)

Tabela 6.1 – Valores de concentração inibitória mínima ($\mu\text{g mL}^{-1}$) para os derivados ditiocarbamatos de Sn(IV), 1-10	141
Tabela 6.2 – Crescimento de colônias de <i>C. albicans</i> ATCC 18804 (UFC) mediante a presença de derivados ditiocarbamatos de Sn(IV)	143
Tabela 6.3 – Quantificação de ergosterol extraído a partir de <i>C. albicans</i> ATCC 18804	143
Tabela 6.4 – Valores de concentração inibitória mínima, CIM ($\mu\text{g mL}^{-1}$) obtidos para os derivados ditiocarbamatos de Sn(IV) frente a <i>S. aureus</i> (ATCC 25923)	155
Quadro 6.1 – Diâmetros de inibição para os derivados ditiocarbamatos de Sn(IV)	139
Quadro 6.2 – Diâmetros de inibição (mm) dos complexos ditiocarbamatos de Sn(IV) para os microorganismos <i>N. crassa</i> e o mutante <i>N. crassa os-1</i> obtidos a partir do teste de difusão em ágar	149
Quadro 6.3 – Diâmetros de inibição (mm) dos complexos ditiocarbamatos de Sn(IV) para o microorganismo <i>C. graminicola</i> obtidos a partir do teste de difusão em ágar	150
Quadro 6.4 – Diâmetros de inibição (mm) dos derivados pirrolidino e dietil ditiocarbamatos para a bactéria <i>S. aureus</i> (ATCC 25923) obtidos a partir do teste de difusão em ágar	153
Figura 6.1 – Imagem referente à corrida eletroforética em gel de agarose do material genético de <i>C. albicans</i> (ATCC 18804) após exposição de $10\mu\text{g mL}^{-1}$ dos derivados ditiocarbamatos de Sn(IV) em relação aos controles-padrão	144
Figura 6.2 – Imagem referente à corrida eletroforética em gel de agarose do material genético de <i>C. albicans</i> (ATCC 18804) após exposição de $100\mu\text{g mL}^{-1}$ dos derivados ditiocarbamatos de Sn(IV) em relação aos controles-padrão	145
Figura 6.3 – Espectros de absorção na região do ultravioleta de esteróis extraídos da membrana de <i>C. albicans</i> (ATCC 18804) para os derivados pirrolidínicos	146
Figura 6.4 – Espectros de absorção na região do ultravioleta de esteróis extraídos da membrana de <i>C. albicans</i> (ATCC 18804) para os derivados dietílicos	146
Figura 6.5 – Dosagem de ergosterol em <i>C. albicans</i> (ATCC 18804) para derivados pirrolidino e dietil ditiocarbamatos	146
Figura 6.6 – Atividade inibitória <i>in vitro</i> exibida pelo complexo $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2\text{Cl}_2]$ (6) frente a <i>N. crassa</i> na concentração de 8 mmol L^{-1}	149
Figura 6.7 - Atividade inibitória <i>in vitro</i> exibida pelo complexo $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2\text{Cl}_2]$ (1) frente a <i>N. crassa</i> OS-1 na concentração de 8 mmol L^{-1}	151
Figura 6.8 - Atividade inibitória <i>in vitro</i> exibida pelo complexo $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2\text{Cl}_2]$ (6) frente a <i>C. graminicola</i> na concentração de 8 mmol L^{-1}	151
Figura 6.9 – Zonas de inibição (mm) versus concentração (mmol L^{-1}) frente a <i>S. aureus</i> (ATCC 25923) para os derivados pirrolidínicos	154
Figura 6.10 – Zonas de inibição (mm) versus concentração (mmol L^{-1}) frente a <i>S. aureus</i> (ATCC 25923) para os derivados dietílicos	154

III – Metodologia Empregada

Reagentes e técnicas utilizados

A. Compostos de estanho:

Os compostos de estanho e demais precursores metálicos utilizados foram de procedência das marcas MERCK, Fluka e Synth.

B. Solventes:

Os solventes utilizados em todas as preparações foram de procedências Merck, Synth e Quimex. Os solventes usados nos processos de síntese e purificação dos compostos sensíveis ao ar foram devidamente purificados, como descrito abaixo:

Tetraidrofurano (THF):

Um litro e meio de solvente foi tratado com, aproximadamente, 1,0 g de sódio metálico e 5,0 g de benzofenona, com a finalidade de se eliminar água residual presente neste. A mistura foi mantida sob refluxo até o aparecimento de uma coloração azul. Posteriormente, o solvente foi recolhido em um tubo Schlenk, mantido sob atmosfera de nitrogênio e conservado em presença de peneira molecular.

Hexano:

Em um balão tritubulado foi colocado um litro de solvente, cerca de 2,0 g de sódio metálico finamente dividido, 5,0 g de benzofenona e 10 mL de diglima. Em seguida, esta mistura foi submetida a refluxo até o aparecimento de uma coloração azul. O solvente foi recolhido e acondicionado em um frasco Schlenk contendo peneira molecular e sob atmosfera inerte de nitrogênio.

C. Gases e vidraria:

Todos os compostos cujas sínteses apresentam sensibilidade ao ar, bem como os experimentos de pirólise, foram realizados em atmosfera inerte de nitrogênio de procedência White Martins S/A. Para as sínteses mencionadas foram utilizadas linha de vácuo e vidraria Schlenk. As demais sínteses foram feitas ao ar utilizando, para isso, vidrarias diversas como balões, funis e béqueres.

D. Pontos de fusão:

A determinação das faixas de fusão de todos os compostos presentes neste trabalho foi realizada em um aparelho do tipo Mettler FP90, dotado de célula de aquecimento FP82HT e microscópio da marca Olympus modelo CH-2 com controlador digital de temperatura, localizado no Laboratório de Química de Coordenação e Organometálica do Estanho, no Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG.

E. Análise elementar:

As análises elementares foram realizadas em um aparelho de marca Perkin-Elmer modelo 2400 CHN, pertencente ao Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG.

F. Microanálise por sonda eletrônica de raios X:

Os experimentos de análise por microsonda eletrônica de raios X foram realizados com o equipamento de marca JXA modelo 89000 RL com as amostras previamente tratadas com uma fina camada de carbono, localizado no Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG.

G. Espectrometria de absorção atômica:

Os experimentos referentes à absorção atômica foram conduzidos em um espectrômetro Hitachi modelo Z-8200, pertencente ao Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG.

H. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho:

Os espectros na região do infravermelho dos complexos de Sn(IV), In(III) e Ag(I) sintetizados no presente trabalho foram registrados no espectrofotômetro Perkin-Elmer 283B, na região 4000 a 250 cm^{-1} , utilizando pastilhas de CsI. Os espectros foram obtidos no Centro de Desenvolvimento em Tecnologia Nuclear, CDTN, em Minas Gerais. Os espectros dos ligantes e demais complexos foram obtidos em um espectrofotômetro Perkin-Elmer modelo 283 na região de 4000 a 380 cm^{-1} , em KBr, pertencente ao Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG.

I. Espectroscopia Raman:

O espectro Raman para o produto resultante da pirólise a 900°C do complexo $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2\text{Cl}_2]$ (**6**) foi conduzido em um espectrofotômetro XY-DILOR com monocromador triplo, equipado com um detector CCD acoplado a um microscópio OLYMPUS BH-2, com resolução de aproximadamente 1 μm , pertencente Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG, com a colaboração da Dra. Raigna A. Silva. Empregou-se radiação laser de criptônio com $\lambda = 645,5 \text{ nm}$ com uma potência de 1,5 mW.

J. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear:

Os espectros de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ e $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ foram realizados em solução em equipamentos de marca Bruker Advance modelos DRX 400 e DPX 200, ambos com tratamentos de dados através da transformada de Fourier, pertencentes ao Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais. O composto TMS foi usado como padrão interno nos espectros de ^1H . As frequências utilizadas foram: 400,12 e 200,13 MHz para obtenção dos espectros de ^1H ; 100 e 50,288 MHz para os espectros de ^{13}C e 149,21 MHz para os espectros de ^{119}Sn . Para a obtenção dos espectros de ^1H e ^{13}C foram utilizados os solventes deuterados água, clorofórmio, acetona e dimetilsulfóxido. Para a obtenção dos espectros de ^{119}Sn utilizou-se clorofórmio, com lock externo em água deuterada.

K. Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica:

As medidas referentes a esta técnica foram conduzidas em um espectrômetro Kystron com potência de 500 mW em tubos de ressonância cilíndricos, de procedência Bruker. Um campo magnético máximo de 800 mT foi utilizado, com as amostras previamente resfriadas em hélio líquido num sistema criogênico da marca Oxford. Os espectros foram obtidos como

derivadas primeiras com a frequência fixa de 100 KHz. Para a calibração do fator g utilizou-se o padrão 2,2 – difenil-1-pikryl-hidrazina (DPPH) ($g = 2,0032$). As análises foram realizadas no Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG, com a colaboração do Dr. Klaus Krambrock.

L. Espectroscopia Mössbauer de ^{119}Sn :

Para a obtenção dos espectros Mössbauer utilizou-se uma fonte de ^{119}Sn contida em uma matriz radioativa de BaSnO_3 com ressonância de 23,9 KeV. Em todos os experimentos, a fonte e a amostra permaneceram à 23K, ambas submersas em hélio líquido. As análises foram realizadas no Centro de Desenvolvimento em Tecnologia Nuclear – CDTN – em Minas Gerais, pelo Dr. José Domingos Ardisson.

M. Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e do visível:

Espectros na região do ultravioleta e do visível foram obtidos em um equipamento Shimadzu UV-240, pertencente ao Centro de Desenvolvimento em Tecnologia Nuclear, CDTN, em Minas Gerais, com a colaboração direta do Dr. Max Passos Ferreira.

N. Difração de raios X em monocristais:

As estruturas cristalográficas dos compostos $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2\text{Ph}_2]$ (**2**), $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2\text{Bu}_2]$ (**4**) e $[\text{Cu}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\}_2]$ (**13**), além dos ligantes $[\text{Na}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}\}]$ (**PrDT**) e $[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}_2\text{CNC}(\text{CH}_3)_3]$ (**BDT**), foram elucidadas utilizando-se radiação $K\alpha$ do molibdênio com comprimento de onda de 0,71073 Å. As coletas de dados foram conduzidas a partir de programas como COLLECT, HKL Denzo-Scalepack, WINGX, SHELXS-97, SHELXL-97 e ORTEP-3. As estruturas foram refinadas pelo método de mínimos quadrados de matriz completa utilizando o programa SHELXL-97.

A determinação da estrutura do complexo difenílico **2** foi realizada à temperatura de 120K no difratômetro Kappa-CCD da Enraf-Nonius, pertencente ao grupo de cristalografia do Instituto de Física da USP de São Carlos, em São Paulo, com colaboração direta do Dr. Antônio Carlos Doriguetto. Os dados referentes à estrutura cristalográfica do derivado dibutílico **4** foram coletados a 193(2)K em um difratômetro Bruker APEX pertencente ao Departamento de Química, Auburn University, USA, com a colaboração do Dr. Thomas E. Albrecht-Schmitt. As medidas referentes à estrutura do ligante **BDT** foram conduzidas em um espectrofotômetro Siemens modelo P4, pertencente ao Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG, pelo Dr. Nivaldo Lúcio Speziali. Por fim, os dados referentes ao ligante **PrDT** e ao complexo **13** foram coletados no Departamento de Química, University of Aberdeen, Meston Walk, UK, com a colaboração dos Doutores Solange Wardell e James L. Wardell.

O. Difração de raios X

Os difratogramas de raios X de todos os produtos de pirólise foram obtidos em um equipamento de marca Rigaku Geigerflex com filtro de níquel, monocromador de grafite e radiação $K\alpha$ do cobre, com correspondente comprimento de onda de 1,5418Å, pertencente ao Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG. Todos os experimentos foram feitos com o parâmetro 2θ entre 4 e 80°, a 4°/minuto.

P. Análise térmica:

As curvas TG e DTG foram registradas no equipamento da marca Mettler TG-50 modelo STARe pertencente ao Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG. Foram utilizados fluxo de gás nitrogênio a 200 mL/min e razão de aquecimento de 10 °C/min,

Q. Pirólise:

A pirólise dos precursores foi realizada em um forno tubular sob fluxo constante de 100 mL/min de gás nitrogênio em temperaturas variadas com razões de aquecimento constantes de 5 °C/min, no Laboratório de Química de Coordenação e Organometálica do Estanho, no Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG. Os experimentos de deposição de sulfetos em substratos de Si foram realizados através da técnica de deposição de filmes em fase líquida (*spincoating*) no Laboratório de Nanomateriais, mediante a obtenção prévia de soluções dos precursores em diclorometano, com a colaboração dos doutores Luiz Orlando Ladeira e Rodrigo Gribel Lacerda do Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG.

R. Microscopia eletrônica por varredura:

As imagens obtidas por microscopia eletrônica por varredura (MEV) foram obtidas com um microscópio eletrônico de marca e modelo JEOL JSM-840A, respectivamente, com as amostras previamente cobertas com uma fina camada de ouro, localizado no Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG.

S. Testes de atividade biológica:

Os ensaios biológicos foram realizados no Laboratório de Genética de Microorganismos, no Instituto de Ciências Biológicas, localizado na Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG, sob supervisão direta da Dra. Adlane Vilas Boas, e no Laboratório de Microbiologia e Biomateriais, localizado na Faculdade de Odontologia da mesma instituição, com a colaboração da Dra. Maria Esperanza Cortés.

(i) Condições de preparo das culturas

Culturas de *C. albicans* (ATCC 18804), *C. tropicalis* (ATCC 750) e do isolado clínico de *C. albicans* foram obtidas da Faculdade de Odontologia da UFMG. A amostra clínica foi isolada a partir da cavidade bucal de pacientes HIV-soropositivos com candidíase oral do *Centro de Tratamento de Doenças Sexualmente Transmissíveis*, localizado em Belo Horizonte, Minas Gerais. As culturas das respectivas espécies de leveduras foram crescidas a 37°C em meio Sabouraud dextrosado líquido (1% de peptona, 0,5% extrato para leveduras e 2% de glicose) ou semi-sólido (1% de peptona; 0,5% extrato para leveduras; 2% de glicose e 1,5% ágar), dependendo do ensaio realizado, e estocadas em meio semi-sólido a 4°C. Soluções estoque de todos os compostos de Sn(IV) em diclorometano foram empregadas nos respectivos ensaios. Para os testes referentes à viabilidade celular, integridade do material genético e dosagem de lipídios, culturas de *C. albicans* (ATCC 18804) foram crescidas a 30°C (10^9 UFC mL⁻¹) com agitação contínua no meio líquido citado. Em relação à determinação da concentração inibitória

mínima, CIM, suspensões das células foram preparadas em concentrações entre 10^5 – 10^6 UFCmL⁻¹. As concentrações destas suspensões foram determinadas por contagem manual em células de Neubauer com o uso de um microscópio óptico. Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

Os fungos filamentosos *Neurospora crassa* (ORA), *Neurospora crassa* (OS-1) e *Colletotrichum graminicola* foram obtidos do Laboratório de Genética de Microorganismos, no Instituto de Ciências Biológicas da UFMG. O último microorganismo citado foi isolado a partir de culturas de café pela EMBRAPA e gentilmente cedido ao referido laboratório. Culturas destas espécies foram crescidas aerobicamente a 25°C, na ausência de luz, em meio WG sólido (25% de solução salina – 4,0 g de KNO₃, KH₂PO₄, MgSO₄ . 7H₂O; 0,5 g de CaCl₂ . 2H₂O; 0,4 g de NaCl e 2mg de biotina para 1 L de água deionizada esterilizada – 2% de sacarose e 1,5% de ágar). Suspensões contendo 10^8 UFCmL⁻¹ dos referidos microorganismos foram utilizadas nos respectivos ensaios, sendo também previamente determinadas por contagem manual em células de Neubauer com auxílio de um microscópio óptico. Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

Em relação aos testes de atividade antibacteriana, o microorganismo *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923) foi empregado e crescido aerobicamente a 37°C em meio nutriente líquido (1% de peptona; 0,5% de extrato de carne; 0,5% de NaCl; pH = 6.0) para a determinação da concentração inibitória mínima, CIM, e semi-sólido (1% de peptona; 0,5% de extrato de carne; 0,5% de NaCl; 2% de ágar; pH = 6.0) com relação ao método de difusão em ágar. Suspensões entre 10^5 – 10^6 UFCmL⁻¹ do microorganismo em questão foram utilizadas nos respectivos ensaios sendo previamente determinadas por contagem do número de colônias crescidas em placas de Petri. Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

(ii) Teste de difusão em ágar:

Os testes de difusão em ágar foram conduzidos empregando-se 100 µL de suspensões de concentrações pré-determinadas contendo os microorganismos apropriados em cada caso, dispersos em placas de Petri acrescidas de 20 mL de meio de cultura semi-sólido. Alíquotas de 10 µL de soluções estoques em diclorometano de todos os compostos foram posteriormente pipetadas em discos de papel de filtro dispostos na superfície dos meios de cultura. Discos-controle contendo somente diclorometano foram utilizados apresentando halos de 7,00 mm frente aos microorganismos *S. aureus* e *C. tropicalis*. Ademais, controles contendo nistatina e fluconazol, antifúngicos disponíveis no mercado, foram empregados para os ensaios envolvendo leveduras e fungos filamentosos.

(iii) Determinação da concentração inibitória mínima (CIM).

O parâmetro CIM é definido como a concentração inibitória mínima, em µg, necessária para inibir visualmente o crescimento de um determinado microorganismo contido em 1mL de meio de cultura apropriado. Os meios de cultura utilizados para a determinação do parâmetro em questão foram Sabouraud dextrosado e nutriente para as espécies de *Candida* e *S. aureus*, nesta ordem. Alíquotas de 10µL de soluções estoque em diclorometano, previamente

preparadas para todos os compostos sob investigação, foram empregadas para a introdução dos mesmos aos meios de cultura.

(iv) Análise da atividade fungicida e função respiratória celular.

Culturas de *C. albicans* (ATCC18804) foram crescidas em meio a 10 e 40 $\mu\text{g mL}^{-1}$ de todos os compostos organoestânicos. Estas misturas foram posteriormente centrifugadas a $1,3 \times 10^4$ rpm por 5 minutos e re-suspendidas em uma solução salina tamponada, PBS (*phosphate buffered saline*, PBS - NaCl, 137 mmol/L; KCl, 2,7 mmol/L; Na_2HPO_4 , 10 mmol/L; KH_2PO_4 , 2 mmol/L; pH = 7,4). Alíquotas de 100 μL destas suspensões foram dispersas em 15mL de ágar Sabouraud dextrosado contidos em placas de Petri, sendo incubadas por 48 h a 30°C. Em seguida, as colônias crescidas foram transferidas para placas de Petri contendo 15 mL de Molten-agar (0,5 % glicose e 2 % ágar) e 0,05 % de cloreto de 2, 3, 5-trifeniltetrazólio (TTC), sendo posteriormente novamente incubadas a 30°C por 24 h. O número de colônias foi determinado e expresso como porcentagens em relação ao controle (100%), no qual as células foram crescidas na ausência de todos os compostos. Colônias com capacidade mitocondrial intacta reduzem TTC, resultando em uma pigmentação de coloração vermelha nestas células.

(v) Análise do material genético por eletroforese em gel de agarose.

Neste ensaio, culturas de *C. albicans* (ATCC18804) foram crescidas em três diferentes condições: (a) na ausência de diclorometano e dos compostos organoestânicos; (b) na presença de 10 μL do solvente em questão e (c) na presença de todos os derivados ditiocarbamatos de Sn(IV) em concentrações de 10 e 100 $\mu\text{g mL}^{-1}$, em agar Sabouraud dextrosado líquido, a 30°C sob agitação contínua por 24h. Estas células foram então centrifugadas por 5 minutos a $1,3 \times 10^4$ rpm com a fase líquida posteriormente descartada. Em seguida os resíduos foram re-suspendidos em 200 μL de tampão de lise (2 % Triton X-100; 1 % dodecilsulfato de sódio; 100 mmol/L de NaCl; 10 mmol/L de Tris-HCl pH = 8; 1 mmol/L de EDTA pH = 8). Os tubos contendo o tampão em questão foram imersos em nitrogênio líquido por 2 minutos e transferidos para um banho a 95°C por 1 minuto, sendo este procedimento repetido por duas vezes. Por conseguinte, os tubos foram vortexados por 30 segundos, com a posterior adição de 200 μL de clorofórmio e, novamente, vortexados vigorosamente por 2 minutos. Os tubos foram novamente centrifugados por 3 minutos e a fase aquosa transferida para tubos contendo 400 μL de etanol resfriados. Estes tubos foram incubados por 24h a -20°C, centrifugados novamente e o resíduo obtido lavado com 500 μL de etanol (70%) e seco a temperatura ambiente. Por fim, os resíduos finais foram re-suspendidos em 10 μL de tampão TE (10 mmol/L de Tris-HCl pH = 8 e 1 mmol/L de EDTA pH = 8). A integridade do material genético foi verificada a partir da migração eletroforética das amostras em um gel de 0,8% de agarose preparado em tampão TAE (40 mmol/L de acetato de Tris(hidroximetil)aminometano e 1 mmol/L de EDTA). Para cada alíquota de 5 μL de soluções contendo DNA e RNA foram adicionados 5 μL de uma solução tamponada contendo 0,025 mg de azul de bromofenol, 1 mL de glicerol e 1mL de água destilada estéril. Uma diferença de potencial de 70 mV por cerca de 30 minutos foi aplicada para migração eletroforética, com o gel devidamente marcado com

brometo de etídeo, permitindo assim a visualização deste com a incidência de radiação na região do ultra-violeta.

(vi) Análise de lipídios na membrana celular.

Células de *C. albicans* (ATCC18804) foram crescidas em 2 mL de meio Sabouraud dextrosado líquido sob constante agitação a 30°C por 24h na presença de 10 µg mL⁻¹ de todos os derivados de estanho(IV) sintetizados. Por conseguinte, as culturas foram transferidas para tubos *ependorf* e centrifugadas por 5 minutos a 1.3 x 10⁴ rpm. A fase aquosa foi descartada e os resíduos foram lavados com água deionizada esterilizada, secos e pesados. Posteriormente, os resíduos foram re-suspensos em uma solução alcoólica contendo KOH (25g de KOH em 35 mL de água destilada estéril e 65mL de etanol) até uma concentração final de 1 x 10⁹ cells cm⁻³. Em seguida, os tubos foram incubados por 1h a 90°C. Após resfriamento a temperatura ambiente, adicionou-se 0,5 mL de água destilada estéril e 1 mL de *n*-heptano, com agitação vigorosa com o auxílio de um vórtex, por cerca de 5 minutos. A camada de *n*-heptano foi posteriormente transferida para novos tubos *ependorf* e mantida a -20°C. Alíquotas de 125 µL foram diluídas em 3 mL de etanol e analisadas na região de 230 a 300 nm por absorção na região do ultravioleta. As concentrações de ergosterol e dehidroergosterol foram determinadas pela diferença entre as absorbâncias a 281.5 e 230 nm.

(vii) Análise estatística.

Os experimentos envolvendo difusão em ágar, atividade respiratória e dosagem de esteróis foram analisados estatisticamente pelo teste *T-Student* não-pareado, com p>0,05.

Capítulo 1

Perspectivas em química de coordenação: de novos
materiais a agentes terapêuticos metálicos

Capítulo 1

Perspectivas em química de coordenação: de novos materiais a agentes terapêuticos metálicos.

1. Ditiocarbamatos no âmbito da química de coordenação.

Compostos ditiocarbamatos possuem vasto emprego como catalisadores na indústria e pesticidas ¹, apresentando potencial aplicação biológica como agentes antitumorais, antifúngicos e antibacterianos, por exemplo. ² ³ Atividades antitumoral ⁴ e antiviral ⁵ são relatadas para sais dos derivados pirrolidino e dietil ditiocarbamatos em especial, e alguns estudos sugerem possíveis aplicações no tratamento do alcoolismo crônico ⁶ com o emprego deste último. Além disso, compostos deste tipo são freqüentemente empregados em processos de separação e extração de íons metálicos tóxicos ⁷ em ambientes diversos, e alguns derivados ditiocarbamatos metalorgânicos têm sido foco de atenção especial como potenciais precursores para obtenção de sulfetos metálicos semicondutores. ⁸

No âmbito da química de coordenação, derivados ditiocarbamatos se apresentam como ligantes amplamente versáteis frente a uma gama de íons metálicos, podendo estabilizar uma variedade de estados de oxidação e geometrias de complexação. Ligantes ditiocarbamatos são normalmente preparados na forma de sais solúveis em água de elementos pertencentes ao bloco s da tabela periódica, com o uso de uma amina apropriada,

¹ World Health Organization, *Environ. Health Criter.* **78** (1988) 15.

² D. Coucouvanis, *Prog. Inorg. Chem.* **11** (1970) 233.

³ D. Coucouvanis, *Prog. Inorg. Chem.* **26** (1979) 301.

⁴ (a) S.P. Bach, R. Chinery, S.T. O'Dwier, C.S. Potten, R.G. Coffey, A.J.M. Watson, *Gastroenterology* **118** (2000) 81. (b) R. Chinery, J.A. Brockman, M.O. Peeler, Y. Shyr, R.D. Beauchamp, R.J. Coffey, *Nat. Med.* **3** (1997) 1233. (c) S.H. Kim, S. Han, S.Y. Oh, H.Y. Chung, H.D. Kim, H.S. Kang, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **281** (2001) 367. (d) L. Malaguarnera, M.R. Pilastro, R. Di Marco, C. Scifo, M. Renis, M.C. Mazzarino, A. Messina, *Apoptosis* **8** (2003) 539.

⁵ (a) J.M. Lang, J.L. Touraine, C. Trepo, P. Choutet, M. Kirstetter, A. Falkenrodt, L. Herviou, J.M. Livrozet, G. Retornaz, F. Touraine, *Lancet* **8613** (1988) 702. (b) N. Uchida, K. Ohyama. *J. Antimicrob. Chemother.* **52** (2003) 8.

⁶ C. Brewer, *Alcohol Alcohol.* **28** (1993) 383.

⁷ (a) G. Soundararajan, M. Subbalyan, *Anal. Chem.* **55** (1983) 910. (b) G. Soundararajan, M. Subbalyan, *Separ. Sci. Technol.* **18** (1983) 645. (c) J.C. Yu, C.M. Wai, *Anal. Chem.* **56** (1984) 1689. (d) J. Sary, K. Kratzer, *J. Radioanal. Nuc. Chem. Lett.* **165** (1992) 137. (e) R.K. Dubey, S. Puri, M.K. Gupta, B.K. Puri, *Anal. Lett.* **31** (1998) 2729. (f) B. Wen, X.Q. Liu, R.X. Liu, H.X. Tang, J. Fresenius, *Anal. Chem.* **363** (1999) 251.

⁸ (a) M.B. Bochmann, *Chem. Vap. Deposition* **2** (1996) 85. (b) G. Barone, T. Chaplin, T.G. Hibbert, A.T. Kana, M.F. Mahon, K.C. Molloy, I.D. Worsley, I.P. Parkin, L.S. Price, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (2002) 1085. (c) A.T. Kana, T.G. Hibbert, M.F. Mahon, K.C. Molloy, I.P. Parkin, L.S. Price, *Polyhedron* **20** (2001) 2989. (d) G. Barone, T.G. Hibbert, M.F. Mahon, K.C. Molloy, I.P. Parkin, A.M.E. Hardy, M.N. Field, *J. Mater. Chem.* **11** (2000) 464. (e) T.G. Hibbert, M.F. Mahon, K.C. Molloy, I.P. Parkin, *J. Mater. Chem.* **11** (2001) 469. (f) S.W. Haggata, M. Azad Malik, M. Motevalli, P.O'Brien, J.C. Knowles, *Chem. Mater.* **7** (1995) 716. (g) S.W. Haggata, M. Azad Malik, M. Motevalli, P. O'Brien, *J. Organomet. Chem.* **511** (1996) 199. (h) A. Keys, S.G. Bott, A.R. Barron, *Chem. Mater.*, **11** (1999) 3578.

dissulfeto de carbono e uma base forte contendo o cátion metálico, conforme elucidada a figura 1.1.

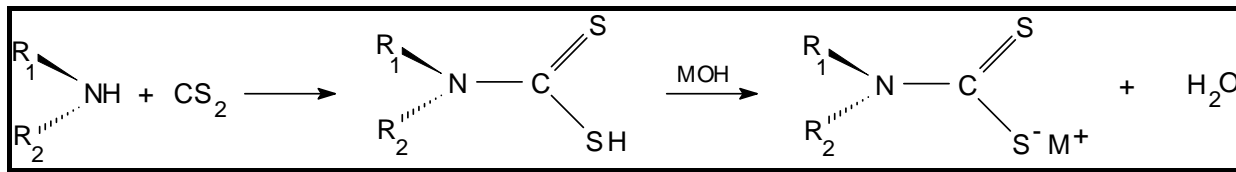


Figura 1.1 – Representação da reação de obtenção de um ligante ditiocarbamato genérico, com R e M correspondendo a grupamentos alquila e um metal alcalino, respectivamente.

As estruturas de um vasto número de ligantes deste tipo têm sido elucidadas por difração de raios X. Em geral, são observados comprimentos compreendidos nos intervalos de 1,24 – 1,52 e 1,52 – 1,82 Å para as ligações C–N e C–S, respectivamente, e ângulos de ligação entre 110,1 e 128,9° presentes em S–C–S para derivados ditiocarbamatos. Ambos os comprimentos das ligações carbono-enxofre presentes são freqüentemente distintos, indicando a presença de deslocalização eletrônica, sendo a ligação C–S mais curta aquela diretamente associada à esfera de coordenação. Além disso, observa-se que o valor do ângulo formado pelas ligações S–C–S aumenta consideravelmente em relação ao tamanho do metal envolvido na coordenação. A presença de ligantes volumosos diretamente ligados ao átomo de nitrogênio também causa uma diminuição no valor do ângulo mencionado. ⁹

Ligantes de tal tipo podem coordenar-se freqüentemente a centros metálicos de formas mono ou bidentada, conforme mostra a figura 1.2. Juntamente com a técnica de difração de raios X, a espectroscopia vibracional na região do infravermelho é constantemente aplicada à caracterização de complexos metálicos contendo ligantes ditiocarbamatos. A visualização de bandas intensas próximas a 1500 cm⁻¹ é comum em espectros vibracionais de compostos deste tipo, sugerindo um caráter misto de dupla e simples ligação para o estiramento C–N em função da deslocalização eletrônica presente. Já a presença de um duplete na região de 1000 ± 70 cm⁻¹ pode indicar a presença de ambas as ligações C–S e C=S, o que sugere um possível modo de coordenação monodentado do ligante ao centro metálico, figura 1.2. ¹⁰

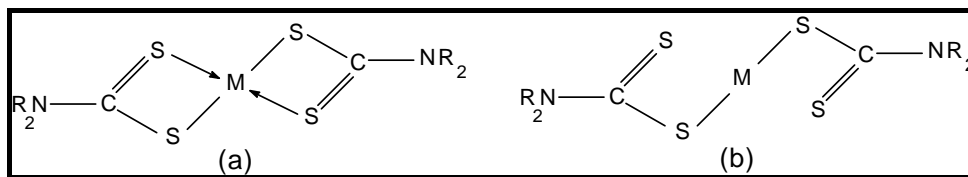


Figura 1.2 – Modos de coordenação de ligantes ditiocarbamatos frente ao centro metálico M: (a) bidentado; (b) monodentado.

⁹ P.J. Heard, *Prog. Inorg. Chem.* **53** (2005) 1.

¹⁰ F. Bonati, R. Ugo, *J. Organomet. Chem.* **10** (1967) 257.

1.2 Obtenção de materiais inorgânicos via decomposição de precursores metalorgânicos

O desenvolvimento tecnológico ocorrido nas últimas décadas deve-se principalmente às novas metodologias sintéticas para obtenção de nanoestruturas, bem como ao estabelecimento de técnicas de caracterização para estes materiais. Propriedades diversas tais como biológicas,¹¹ elétricas,¹² magnéticas,¹³ elásticas¹⁴ e catalíticas,¹⁵ podem ser otimizadas ou modificadas ao se reduzir à escala nanoestrutural o tamanho das partículas constituintes de certos materiais. Muitas estratégias sintéticas têm sido desenvolvidas com o intuito de se obter materiais nanométricos com propriedades específicas.¹⁶

A técnica de decomposição de precursores metalorgânicos, MOD,¹⁷ é empregada na preparação de materiais inorgânicos, como sólidos policristalinos ou na forma de filmes finos, via termólise. O termo *metalorgânico* designa compostos nos quais o centro metálico encontra-se ligado a um grupamento orgânico através de um heteroátomo, comumente oxigênio, enxofre ou nitrogênio.⁷ Precursores adequados devem decompor sem deixar contaminantes e apresentar alto teor do metal de interesse. Ademais, uma alta solubilidade destes precursores em solventes orgânicos e preferencialmente voláteis é requerida para a obtenção de filmes finos sólidos, os quais muitas vezes permite uma maior modulação das propriedades de um determinado material. Outras características inerentes a precursores considerados ideais são as facilidades de síntese e baixa toxicidade.¹⁸ Para casos em que mais de um precursor é utilizado torna-se imprescindível que o comportamento térmico de todos os compostos envolvidos seja similar. Do ponto de vista prático, o uso de precursores ideais simples (também denominados precursores de fonte única) é mais vantajoso devido à possibilidade de obtenção de materiais por rotas de preparação mais simples. O conhecimento do comportamento térmico prévio do precursor ou mistura sob investigação, via análise termogravimétrica, é essencial para a obtenção de novos materiais a partir da técnica de decomposição. Precursores considerados ideais geralmente apresentam etapas de decomposição em um estreito intervalo de temperatura.¹⁹ Cabe ressaltar ainda que a escolha de substratos ideais para a obtenção de filmes é essencial, levando em consideração

¹¹ (a) J. Fan, J.G. Lu, R.S. Xu, R. Jiang, Y. Gao, *J. Coll. Inter. Sci.* **266** (2003) 215. (b) A.G. Barrientos, J.M. De La Fuente, T.C. Rojas, A. Fernandez, S. Penades, *Chem-Eur J.* **9** (2003) 1909.

¹² (a) C. Wang, Z.X. Deng, G.H. Zhang, S.S. Fan, Y.D. Li, *P. Technol.* **125** (2002) 39. (b) X.B. Wang, Y.Q. Liu, W.F. Qiu, D.B. Zhu, *J. Mat. Chem.* **12** (2002) 1636.

¹³ (a) G. Ferey, *Angew. Chem. Inter. Ed.*; **42** (2003) 2576. (b) H. Yang, L.C. Shen, L.J. Zhao, L.Z. Song, J.Z. Zhao, Z.C. Wang, L. Wang, D. Zhang, *Mat. Lett.* **57** (2003) 2455. (c) T. Oku, M. Kuno, *Diam. Rel. Mat* **12** (2003) 840.

¹⁴ C.T. Sun, H.T. Zhang, *J. Appl. Phys.* **93** (2003) 1212.

¹⁵ (a) H. Yang, R. Lu, L.C. Shen, L.Z. Song, J.Z. Zhao, Z.C. Wang, L. Wang, *Mat. Lett.* **57** (2003) 2572. (b) J.A. Wang, M.A. Valenzuela, S. Castillo, J. Salmones, M. Moran-Pineda, *J. Sol-Gel Sci. Tech.* **26** (2003) 879.

¹⁶ C.N.R. Rao, A.K. Cheetham, *J. Mat. Chem.* **11** (2001) 2887.

¹⁷ C. Y. Kuo, *Solid State Technol.* **17** (1974) 49.

¹⁸ R. W. Vest, *Ferroelectrics* **102** (1990) 53.

¹⁹ O.L. Alves, C.M. Ronconi, A. Galembek, *Quím. Nova* **25** (2002) 69.

características superficiais importantes tais como composição e porosidade, estabilidades térmica e química, por exemplo.^{19, 20}

A síntese e caracterização de materiais semicondutores, especialmente SnS_2 e SnS , têm despertado particular atenção devido às propriedades ópticas e eletrônicas apresentadas por esses materiais.²¹ Algumas variedades de fases são conhecidas para os sulfetos de estanho: SnS (herzenbergita), SnS_2 (berndtita), Sn_2S_3 (ottemannita), Sn_4S_5 e um grande número de poli-sulfaestannatos de metais alcalinos e alcalino-terrosos.²² O sulfeto de estanho(II), SnS , possui uma estrutura em camadas semelhante ao GeS ortorrômbico, figura 1.3, e o valor de seu *gap*, 1,3 eV, situa-se entre o encontrada para o silício e o arseneto de gálio (1.08 e 1.51 eV, respectivamente), materiais empregados como semicondutores na indústria atualmente.²³ Esta última característica faz com que os filmes finos de SnS tenham potencial aplicação como dispositivos fotovoltaicos²⁴ e sistemas holográficos.²⁵ O sulfeto de estanho(IV), SnS_2 , um semiconductor do tipo *n* com valores de *gap* freqüentemente compreendido entre 2,07 - 2,18 eV,²⁶ possui estrutura na forma de camadas similar à do PbI_2 ou CdI_2 , tal como àquela apresentada por SnS .^{22, 27} Há mais de setenta tipos de SnS_2 que diferem entre si no tipo e na força das interações enxofre-enxofre entre as lâminas. O sulfeto de estanho de valência mista, Sn_2S_3 , é outro semiconductor com banda de condução em torno de 0,95 eV, onde os átomos de estanho se encontram nos estados de oxidação (II) e (IV).²⁸ Este material possui uma estrutura classificada como “em fita”, com seus cristais apresentando um aspecto tubular, como elucidado na figura 1.4.

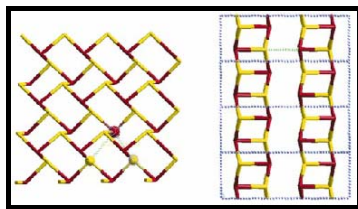


Figura 1.3 – Representação da estrutura apresentada pelo sulfeto de estanho(II), SnS .
*Retirada da referência 22.

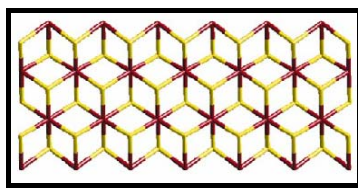


Figura 1.4 – Representação da estrutura apresentada pelo sulfeto de estanho de valência mista, Sn_2S_3 , com Sn(IV) locado nos centros octaédricos e Sn(II) na posição piramidal trigonal.
*Retirada da referência 22.

²⁰ L.T.M. Saraga, *Pure Appl. Chem.* **66** (1994) 1667.

²¹ A. Sanchez-Juarez, A. Ortiz, *J. Electrochem. Soc.* **147** (2000) 3708.

²² T. Jiang and G.A. Ozin, *J. Mat. Chem.* **8** (1998) 1099.

²³ K. Deraman, S. Sakrani, B.B. Ismail, Y. Wahab, R.D. Gould, *Int. J. Electronics* **76** (1996) 917.

²⁴ M. Parenteau and C. Carlone, *Phys. Review B* **41** (1990) 5227.

²⁵ L.I. Berger, *Semiconductor Materials*, CRC Press, New York, 1997.

²⁶ P. Boudjouk, D.J. Seidler, S.R. Bahr, G.J. MacCarthy, *Chem. Mater.* **6** (1994) 2108.

²⁷ B. Palosz, W. Steurer, H. Schultz, *Acta Crystallogr. Sect. B* **46** (1990) 449.

²⁸ R. Kniep, D. Mootz, U. Severin, H. Wunderlich, *Acta Crystallogr. Section B* **38** (1982) 2022.

Diferentes tipos de rotas sintéticas têm sido investigadas para a obtenção de calcogenetos de estanho nanométricos. Filmes de sulfeto de estanho(IV), SnS_2 , foram preparados via experimentos de deposição por vapor químico, CVD (*Chemical Vapor Deposition*), a partir de SnCl_4 e H_2S .²⁹ De maneira análoga filmes de Sn_2S_3 foram reportados a partir dos precursores SnCl_2 e tiouréia através da técnica mencionada.³⁰ Uma variação da CVD recentemente mais empregada na preparação de sulfetos é intitulada como deposição por vapor químico de precursores organometálicos, MOCVD (*Metal-organic Chemical Vapor Deposition*), em se tratando de precursores metalorgânicos de fonte única. Complexos que já contenham ligações Sn-S, como ditiocarbamatos e tiolatos organoestaniados, passaram a ser investigados como candidatos a precursores de sulfetos metálicos; análogos destes compostos têm sido efetivamente empregados para a deposição de materiais como CdS e ZnS via MOCVD.³¹ A decomposição térmica de compostos organoestânicos do tipo $\{(\text{PhCH}_2)_2\text{SnX}\}_3$, (X = Se, Te e S), por exemplo, foi utilizada para a obtenção de pós nanométricos de SnSe, SnTe e $\text{Sn}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)$.³² Complexos de estanho contendo ligantes ditiocarbamatos assimétricos e tiolatos como $[\text{SnMe}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{n-Bu})(\text{Me})\}]$, $[\text{SnPh}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{n-Bu})(\text{Me})\}_3]$, $[\text{Sn}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_2]$ e $[(\text{PhS})_4\text{Sn}]$ (em que Me, Bu e Ph representam grupamentos metila, butila e fenila, respectivamente) produzem filmes de SnS e Sn_2S_3 sob superfícies de vidro entre 350 e 550°C, por MODCVD, com H_2S atuando como co-reagente.^{8(b) - (e)}

Em contraste à obtenção de óxidos de estanho, experimentos por CVD são usualmente rejeitados para a obtenção de sulfetos devido à presença freqüente de contaminantes, em casos em que mais de um precursor é utilizado; além da necessidade de H_2S , gás de alta toxicidade, mesmo com o emprego de precursores que já contenham a ligação Sn-S nos trabalhos reportados na literatura.³³ A técnica em questão é sensível às diferenças de volatilidade dos precursores presentes, geralmente impossibilitando a obtenção de materiais homogêneos. Uma das vantagens da técnica de deposição de precursores metalorgânicos, MOD, em relação a CVD, é o uso de precursores não voláteis e decompostos somente após deposição e evaporação do solvente, para a obtenção de filmes finos sólidos, por exemplo. Além disso, materiais inorgânicos de interesse podem ser obtidos com aparelhagem mais simples por MOD em relação a CVD, envolvendo temperaturas mais baixas sendo independente de processos a vácuo, por exemplo.¹⁹

²⁹ (a) J.C. Alonso, M. Garcia, A. Ortiz, J. Toriz, *Semicond. Sci. Technol.* **11** (1996) 243. (b) L.S. Price, I.P. Parkin, A.M.E. Hardy, R.J.H. Clark, T.G. Hibbert, K.C. Molloy, *Chem. Mater.* **11** (1999) 1792. (c) S.H. Park, V.C. Son, W.S. Willis, S.L. Suib, K.E. Creasy, *Chem. Mater.* **10** (1998) 2389. (d) A. Sanchez-Juarez, A. Tiburcio-Silver, *Semicond. Sci. Technol.* **17** (2002) 931.

³⁰ S. Lopez, S. Granados, A. Ortiz, *Semicond. Sci. Technol.* **11** (1996) 433.

³¹ P. O'Brien, J.R. Walsh, I.M. Watson, M. Motevalli, L. Henriksen, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1996) 2491.

³² D.A. Dixon, *J. Phys. Chem.*, **89** (1985) 5334.

³³ G.M. de Lima, "Tin compounds for CVD (*chemical vapour deposition*)" in Tin Chemistry - Fundamentals, Frontiers and Applications, Wiley, Holanda, 2007.

1.3 Perspectivas em relação a agentes terapêuticos baseados em metais

O crescente interesse na química inorgânica medicinal se deve, em grande parte, à descoberta acidental da atividade antitumoral exibida pelo complexo cis-diaminodicloroplatina(II), $cis-[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, conhecido em termos médicos como cisplatina, um fármaco indicado e eficaz no tratamentos de tumores sólidos testiculares e ovarianos.³⁴ Alguns compostos de coordenação são empregados como drogas e agentes de diagnóstico para o tratamento de uma série de doenças.³⁵ Atualmente, além da cisplatina, outros três fármacos antitumorais à base de Pt(II) contendo ligantes carboxilatos são freqüentemente usados como agentes terapêuticos no tratamento do câncer.³⁶ Tiolatos e tioglicolatos à base de Au(I), como a auranofina, possuem notável ação antiinflamatória sendo empregados no tratamento de artrite.³⁷ A ampla utilização de bismuto como importante componente de drogas estomacais para o tratamento de úlceras e gastrites, como citrato e salicilato de Bi(III), são exemplos da importância da química de coordenação medicinal.³⁸ A mais recente formulação, o complexo citrato de bismuto-ranitidina,³⁹ por exemplo, destaca-se como um poderoso fármaco antimicrobiano frente à bactéria *Helicobacter pylori*, um agente biológico carcinogênico freqüentemente associado ao desenvolvimento de úlceras gástricas e cânceres de estômago.⁴⁰ Ainda, complexos de antimônio merecem destaque devido à notável ação anti-parasitária frente à espécie de *Leishmania*. Drogas a base de Sb(V), como gluconato de antimônio sódico e antimoniato de N-metilglucamina, são freqüentemente utilizados no tratamento da leishmaniose.⁴¹ Outro importante aspecto da química inorgânica medicinal é o desenvolvimento de radiofármacos e agentes de diagnóstico.⁴² ^{99m}Tc é bastante usado para obtenção de imagens de tecidos cardíacos, ao passo que lantanídeos e metais de transição (como Gd, Fe e Mn) são normalmente usados como agentes de contraste.⁴³

O controle da toxicidade e o conhecimento do alvo específico do metal a tecidos, órgãos ou células são de fundamental importância para o desenvolvimento de compostos ativos. Ademais, a atividade farmacológica de complexos metálicos depende não somente do íon metálico, mas da natureza dos ligantes coordenados a este, de sua estrutura bem como da cinética envolvida no processo, do modo de administração e da dose. Algumas condições como estabilidade hidrolítica e parâmetros farmacocinéticos (absorção, distribuição e eliminação específicas), farmacotécnicos (alguma solubilidade em água) e toxicológicos (distribuição específica com alcance do alvo terapêutico de maneira seletiva e eficácia à

³⁴ B. Rosenberg, L. Vancamp, T. Krigas, *Nature* **205** (1965) 698.

³⁵ (a) C. Orvig, M.J. Abrams, *Chem. Rev.* **99** (1999) 2201. (b) C.D Garner, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1997) 3903. (c) R.A. Sanchez-Delgado, A. Anzellotti, *Mini Rev. Med. Chem.* **4** (2004) 23.

³⁶ E.R. Jamieson, S.J. Lippard, *Chem. Rev.* **99** (1999) 2467.

³⁷ C.F. Shaw III, *Chem. Rev.* **99** (1999) 2589.

³⁸ P.J. Sadler, H. Li, H. Sun, *Coord. Chem. Rev.* **185** (1999) 689. (b)

³⁹ P.J. Sadler, H. Sun, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1995) 1395.

⁴⁰ World Health Organization: http://www.who.int/en/helicobacter_pylori.

⁴¹ S. Rath, L.A. Trivelin, T.R. Imbrunito, D.M. Tomazela, M.N. de Jesús, P.C. Marzal, H.F. de Andrade Junior, A.G. Tempone, *Quím. Nova* **26** (2003) 550.

⁴² W.A. Volkert, T.J. Hoffman, *Chem. Rev.* **99** (1999) 2269.

⁴³ H. Breitz, D.R. Fisher, B.W. Wessels, *J. Nucl. Med.* **39** (1998) 234P.

baixas doses) bem definidos são de fundamental importância para a bioatividade de candidatos metálicos a fármacos. ⁴⁴

1.3.1 Atividade biológica de complexos de estanho.

Frouin e Gregoire foram os primeiros a sugerir a ação antibacteriana do óxido, cloreto e de alguns sais à base de estanho(II) e (IV) frente a *Staphylococcus aureus*, em 1917. ⁴⁵ Porém, somente em 1954, torna-se comercializável o primeiro medicamento à base de estanho, "Stalinon", com iodeto de dietilestanho(IV), $[\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{I}_2]$, como princípio ativo e indicado para o tratamento tópico de lesões da pele ocasionadas por *S. aureus*, entre outras bactérias. ⁴⁶ Outra preparação similar intitulada "Staniform" foi comercializada na Europa até 1958 para a mesma finalidade, porém contendo iodeto de di-metilestanho(IV) ($[\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{I}_2]$) como componente. ⁴⁷ Mais recentemente, o medicamento intitulado "Stannoxy", contendo SnO_2 e estanho elementar, foi comercializado até o início da década de 80 na Europa, para administração via oral e destinado a enfermidades cutâneas como a acne. ⁴⁸ Porém, com o advento dos antibióticos, esta formulação foi gradativamente substituída e retirada do mercado. Atualmente, o emprego biológico de compostos de estanho destina-se à aplicação como biocidas marinhos e agroquímicos, sobretudo antifúngicos e acaricidas. Atividades diversas envolvendo compostos organoestânicos como potenciais agentes antimicrobianos,⁴⁹ antitumorais,⁵⁰ antimaláricos, ⁵¹ antiinflamatórios ⁵² e antileishmaniais ⁵³ têm sido relatadas.

Os óxidos de trifênil e tributilestanho(IV), $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn}]_2\text{O}$ e $[(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Sn}]_2\text{O}$ respectivamente, são comumente adicionados a tintas como biocidas possuindo aplicação prática, principalmente, em cascos de embarcações. ⁵⁴ O acúmulo de microorganismos marinhos nos cascos de embarcações causa a deterioração da tinta contida neste, deixando o casco susceptível à oxidação. Os usos de hidróxido e acetato de trifenilestanho(IV), $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{OH}]$ e $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnCOOCH}_3]$, como fungicidas na agricultura são exemplos das principais aplicações de compostos organoestânicos no âmbito biológico. ⁵⁵ Derivados tricicloexílicos possuem conhecida atividade acaricida com uma tolerável toxidez para mamíferos. Dois compostos

⁴⁴ (a) S. Ahmad, A.A. Isab, S. Ali, A.R. Al-Arfaj, *Polyhedron* **25** (2006) 1633. (b) I. Bertini, H. Gray, E.I. Stiefel, J.S. Valentine, *Biological Inorganic Chemistry*, California ed. University Science Books 2007.

⁴⁵ R. Gregoire, A. Frouin, *Bull. Acad. Med. Paris* **77** (1917) 704.

⁴⁶ J.M. Barnes, H.B. Stoner, *Pharmacol. Rev.* **11**(1959) 211.

⁴⁷ P.J. Sadler, *Brit. Med. J.* **1** (1958) 515.

⁴⁸ (a) P.J. Sadler, *Chem. Br.* **18** (1982) 182. (b) J.M. Tsangaris, D.R. Willians, *Appl. Organomet. Chem.* **6** (1992) 3.

⁴⁹ A.K. Sengupta, A.A.Gupta, *Ind. J. Chem. Sect. B (Org.-Med. Chem.)* **22** (1983) 263.

⁵⁰ (a) M. Gielen, *Coord. Chem. Rev.* **151** (1996) 41. (b) S. Tabassum, C. Pettinari, *J. Organomet. Chem.* **69** (2006) 1761. (c) M. Gielen, *Appl. Organomet. Chem.* **16** (2002) 481. (d) M. Gielen, *J. Braz. Chem. Soc.* **14** (2003) 870.

⁵¹ N. Wasi, H.B. Singh, A. Gajanana, A.N. Raichowdary, *Inorg. Chim. Acta* **135** (1987) 133.

⁵² Y. Arakawa, O. Wada, *Biochem. Biophys. Comm.* **125** (1989) 59.

⁵³ W. Peters, E.R. Trotter, B.L. Robinson, *Ann. Trop. Med. Parasitol.* **74** (1980) 321.

⁵⁴ (a) R.J. Huggett, M.A. Unger, P.F. Seligman, A.O. Valkirs, *Environ. Sci. Technol.* **26** (1992) 232. (b) M. Hoch, *Appl. Geochem.* **16** (2001) 719.

⁵⁵ A.M. Coles, *Tin and its Uses* **140** (1984) 12.

comercializados para esta finalidade são o hidróxido de triciclohexilestanho, $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{OH}]$, e o composto (1-triciclohexil-1,2,4-triazol)estanho(IV) usados em plantações de batatas e beterrabas e em depósitos de cereais.⁵⁶

Complexos de Sn(IV) são classificados como mono-, di-, tri- ou tetra-substituídos dependendo do número de grupos alquila ou arila diretamente coordenados ao centro metálico. A atividade biológica de compostos organoestânicos é geralmente influenciada pelo número e natureza dos grupos orgânicos citados anteriormente. Espécies tri-substituídas contendo grupos alquila ou arila, $[\text{R}_3\text{Sn}(\text{IV})^+]$, possuem ação antimicrobiana elevada em comparação a derivados di e mono-substituídos. Porém, com relação à atividade antitumoral observada para muitos compostos estanilados, constata-se um maior desempenho para derivados di-substituídos, $[\text{R}_2\text{Sn}(\text{IV})^{2+}]$.⁵⁷ Ademais, para derivados alquílicos percebe-se uma elevação progressiva no desempenho biológico com o aumento da cadeia carbônica: derivados metílicos e etílicos são tóxicos a mamíferos. Nestes casos a seletividade aumenta progressivamente a partir de derivados propílicos.⁵⁸

Alguns mecanismos têm sido propostos na literatura no que se refere à atividade antimicrobiana, especialmente frente a fungos e bactérias, exibida por derivados organoestânicos.⁵⁸ Devido ao caráter lipofílico apresentado por estes compostos, a membrana plasmática é apontada como um alvo inicial para a ação, e dois principais fatores se apresentam como hipóteses da atividade. Primeiramente, uma desestabilização da permeabilidade da membrana pode ocorrer devido à plausível interação de complexos de estanho com componentes normalmente presentes nesta, ricos em elétrons. Interações diretas entre espécies carregadas positivamente como $[\text{R}_3\text{Sn}(\text{IV})^+]$, $[\text{R}_2\text{Sn}(\text{IV})^{2+}]$ ou $[\text{RSn}(\text{IV})^{3+}]$, previamente dissociadas, e moléculas ricas em elétrons, como resíduos de aminoácidos presentes em proteínas, lipídios, entre outras, são apontadas como causas possíveis. Ademais, a própria inserção destes compostos através da membrana plasmática pode ser um fator que contribua para a conseqüente alteração na permeabilidade celular. Complexos organoestânicos podem interagir com a camada bilipídica em diferentes graus de profundidade e tipos distintos de ligantes podem interferir na polaridade e nas características estruturais de cada composto.⁵⁹ A liberação de K^+ a partir da membrana de células de alguns microorganismos, como bactérias e espécies de leveduras como *C. maltosa*, tem sido usada como monitoramento da toxicidade expressa por derivados organoestânicos, em especial os óxidos de tributil e trifenilestanho(IV), antifúngicos e biocidas marinhos comerciais. Estes estudos

⁵⁶ B. Sugavanam, Tin and its Uses, **126** (1980) 4.

⁵⁷ I. Omae, Organotin Chemistry, Journal of Organometallic Chemistry, vol. 21, Elsevier, Tokyo, 1989.

⁵⁸ (a) W.R. Cullen, F.G. Herring, B.U. Nwata, *Appl. Organomet. Chem.* **11** (1997) 369. (b) A. Ambrosini, E. Bertoli, G. Zolese, F. Tanfani, *Chem. Phys. Lipids* **58** (1991) 73.

⁵⁹ A. Ambrosini, E. Bertoli, G. Zolese, *Appl. Organomet. Chem.* **10** (1996) 53.

demonstram alterações na permeabilidade celular ocasionadas pelos derivados em questão, sugerindo a membrana plasmática como alvo inicial da atividade. ⁶⁰

De maneira análoga, a ação antitumoral exibida por uma variedade de complexos de estanho se deve, provavelmente, a partir de um mecanismo de pré-dissociação. Assim, interações entre espécies carregadas positivamente e moléculas biológicas são apontadas como responsáveis pela atividade frente a tumores. ^{49(b), 61} Em geral, complexos capazes de gerar a espécie di-substituída $[R_2Sn^{2+}]$ em meio biológico se mostram mais ativos, com um potencial carcinoestático mais elevado. A ação destas espécies parece estar relacionada com interações específicas à molécula de DNA, além de inibição enzimática e interferências no metabolismo de células tumorais ⁶², em um mecanismo supostamente similar ao exibido por fármacos a base de Pt(II). ^{36, 63} Vários estudos têm sido relatados envolvendo a atividade antitumoral de complexos de Sn(IV). As primeiras classes de compostos com tal atividade incluem óxidos do tipo R_2SnO além de hidróxidos di-substituídos ($[R_2Sn(OH)X]$), com R correspondendo a grupos alquil e X a halogênios. ⁶⁴ Compostos do tipo $R_2SnX_2L_2$ (com R = metil, etil, n-propil, n-butil, fenil; e X = Cl, Br, I, SCN e L = ligante contendo oxigênio ou nitrogênio) foram sintetizados tendo como modelo drogas antitumorais como a cis-platina, *cis*- $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$. ⁶⁵ Embora a atividade *in vivo* de tais compostos seja cerca de 40% menor que a atividade de fármacos a base de Pt(II), estes derivados não apresentam alta nefrotoxicidade, como a cisplatina, por exemplo. Alguns estudos indicam a existência de atividade antitumoral apenas para complexos $R_2SnX_2L_2$ que possuam ligações Sn-N maiores que 2.39 Å, sugerindo que a atividade destes esteja associada a um mecanismo de pré-dissociação envolvendo a ligação citada, cuja ação mais pronunciada é relatada para espécies $[R_2Sn^{2+}]$. ⁶⁶

⁶⁰ (a) J.J. Cooney, S. Wuertz, *J. Ind. Microbiol.* **4** (1989) 375. (b) O.S. Laurence, J.J. Cooney, G.M. Gadd, *Microb. Ecol.* **17** (1989) 275. (c) J.M. Tobin, J.J. Cooney, *Environ. Contam. Toxicol.* **36** (1999) 7. (d) J.S. White, J.M. Tobin, J.J. Cooney, *Can. J. Microbiol.* **45** (1999) 541. (e) J.S. White, J.M. Tobin, *Environ. Sci. Technol.* **38** (2004) 3877. (f) J.S. White, J.M. Tobin, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **63** (2004) 445.

⁶¹ (a) H. Siegel, *Metal Ions in Biological Systems*, vol. 11, M. Dekker, New York, 1980. (b) D.R. Williams, *Chem. Rev.* **72** (1972) 203.

⁶² M. Gielen, *Tin-Based Antitumour Drugs*, vol. H37, Springer Verlag, Berlin, 1990.

⁶³ S.E. Sherman, D. Gibson, J. Wang, S.J. Lippard, *Science* **230** (1985) 412.

⁶⁴ (a) H.A. Meinema, A.M.J. Liebrechts, H.A. Budding, E.J. Bulten, *Rev. Silicon, Germanium, Tin, Lead Compds* **8** (1985) 157. (b) E.J. Bulten, H.A. Budding, British patent 2 077 266 (1981).

⁶⁵ (a) A.J. Crowe, *Chem. Ind.* (1980) 200. (b) A.J. Crowe, P.J. Smith, G. Atassi, *Chem. Biol. Interest* **32** (1984) 171. (c) A.J. Crowe, P.J. Smith, G. Atassi, *Inorg. Chim. Acta* **32** (1984) 171.

⁶⁶ A.J. Crowe, P.J. Smith, C.J. Cardin, H.E. Parge, F.E. Smith, *Cancer Lett.* **24** (1984) 45.

Capítulo 2

Preparação de ligantes ditiocarbamatos

Capítulo 2

Preparação de ligantes ditiocarbamatos

2.1 Síntese dos ligantes.

2.1.1 Síntese do ligante pirrolidinoditiocarbamato de amônio, $[\text{NH}_4\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}]$ (**PDT**).

Foram colocados 6,4g (9×10^{-2} mol) de pirrolidina, $\text{C}_4\text{H}_8\text{NH}$, em éter dietílico sob agitação e banho de gelo. Em seguida, foram adicionados lentamente 6,84g (9×10^{-2} mol) de dissulfeto de carbono, CS_2 , com a formação de uma suspensão de coloração branca. Após 5 minutos sob agitação constante, o meio reacional foi acrescido de NH_4OH até a total precipitação de um sólido branco, $[\text{NH}_4\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}]$, mantido sob agitação por cerca de 15 minutos. Este produto foi separado por filtração e posteriormente recristalizado em água destilada e etanol apresentando rendimento de 85%.

2.1.2 Síntese do ligante dietilditiocarbamato de sódio, $[\text{Na}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}]$ (**EDT**).

Em um balão contendo 6,6g (9×10^{-2} mol) de dietilamina, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$, em éter dietílico sob agitação e banho de gelo, foram adicionados 6,84g (9×10^{-2} mol) de dissulfeto de carbono, CS_2 , originando uma suspensão branca. Após 5 minutos sob agitação constante, o meio reacional foi acrescido de NaOH (3,60g, 9×10^{-2} mol), previamente solubilizado em uma quantidade mínima de água destilada, originando um sólido branco, $[\text{Na}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}]$. Esta mistura foi mantida sob agitação por cerca de 15 minutos sendo o produto posteriormente filtrado e recristalizado em água destilada e etanol, apresentando rendimento de 90%.

2.1.3 Síntese do ligante *n*-propiletanolditiocarbamato de sódio, $[\text{Na}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}\}]$ (**PrDT**).

Em um balão sob agitação em banho de gelo, foram colocados 9,27g (9×10^{-2} mol) de *n*-propiletanolamina, $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, em éter dietílico. Em seguida, foram gotejados lentamente 6,84g (9×10^{-2} mol) de dissulfeto de carbono, CS_2 . Imediatamente após a adição de CS_2 , o meio reacional foi acrescido de 3,60g (9×10^{-2} mol) de NaOH previamente dissolvido em uma quantidade mínima de água destilada. Após cerca de 5 minutos sob agitação constante ocorre a formação de um sólido branco, $[\text{Na}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}\}]$, misturado a um subproduto oleoso de coloração amarela. O sólido foi imediatamente filtrado e recristalizado em água destilada e etanol por diversas vezes até total separação deste do subproduto oleoso. O rendimento da reação foi em torno de 70%.

2.1.4 Síntese do ligante *t*-butiletanoditiocarbamato, [CH₂CH₂S₂CNC(CH₃)₃] (**BDT**).

O ligante [CH₂CH₂S₂CNC(CH₃)₃] foi obtido de maneira similar ao derivado anterior, item 2.1.3, empregando-se: 10,53g (9x10⁻²mol) de *tert*-butiletanolamina, C(CH₃)₃NHCH₂CH₂OH; 6,84g (9x10⁻²mol) de dissulfeto de carbono, CS₂; e 5,04g (9x10⁻²mol) de KOH. Analogamente, o sólido branco [CH₂CH₂S₂CNC(CH₃)₃] foi obtido juntamente com um óleo de coloração alaranjada, sendo lavado diversas vezes com água e por fim, recristalizado em etanol e água destilada. O rendimento da reação foi de aproximadamente 65%.

2.2 Propriedades físicas dos ligantes: Análise elementar, pontos de fusão e solubilidade.

Os ligantes ditiocarbamatos em questão foram sintetizados conforme os esquemas reacionais representados nas figuras 2.1 e 2.2. Os sais de amônio e sódio dos derivados pirrolidino (PDT), dietil (EDT) e *n*-propiletanol (PrDT) ditiocarbamatos são solúveis em água e sintetizados a partir da adição de dissulfeto de carbono ao grupo amino originando primeiramente ácidos carbâmicos, que por sua vez, reagem com uma base forte originando o sal ditiocarbamato (figura 2.1). Já no que se refere ao derivado *t*-butiletano (BDT), figura 2.2, inesperadamente ocorre a ciclização da molécula. Este fato se deve, provavelmente, à presença de um segundo grupo ativador ou nucleófilo em potencial na molécula, OH, conforme mostra a proposta descrita na figura 2.3. A ausência do ácido ditiocarbâmico, intermediário imprescindível para a obtenção do sal ditiocarbamato, torna possível a ciclização do composto com a saída de água. Este ligante é solúvel em etanol, acetona e dimetilsulfóxido (DMSO).

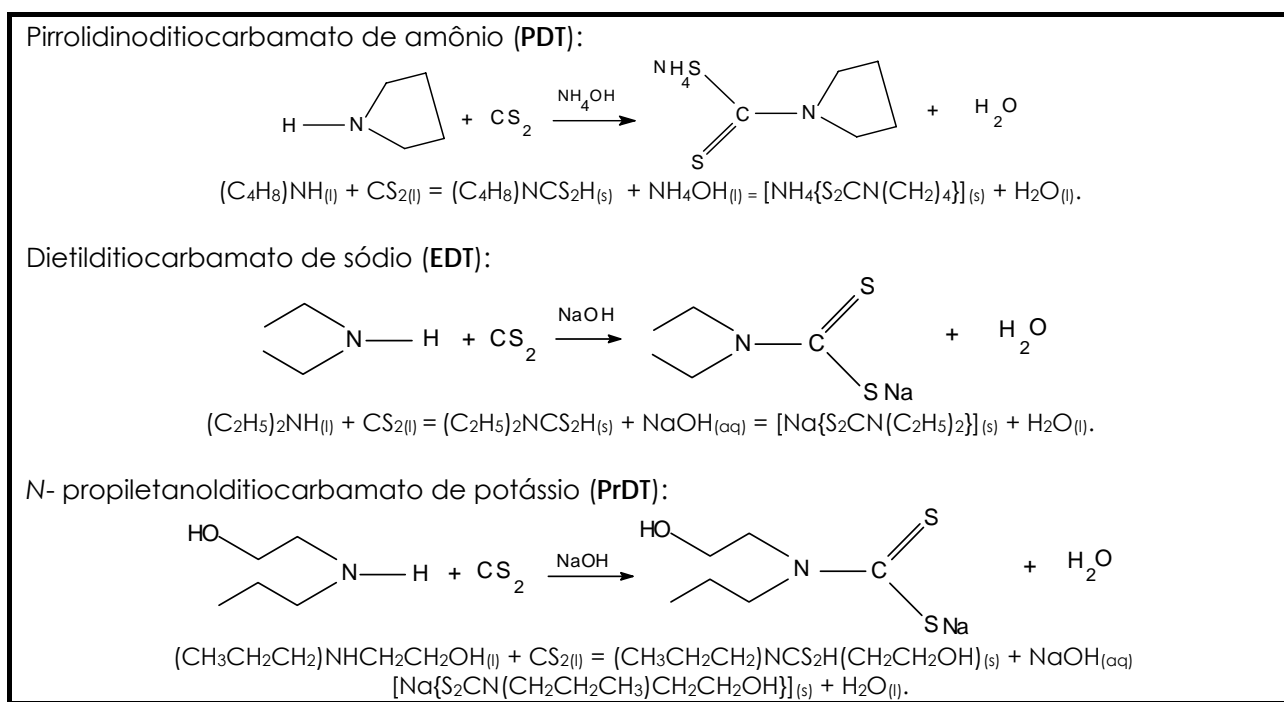


Figura 2.1 – Representação das reações de obtenção dos ligantes PDT, EDT e PrDT.

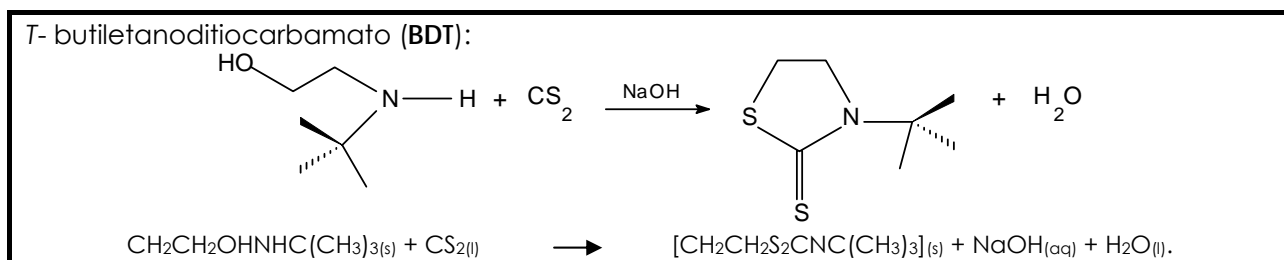


Figura 2.2 – Representação da reação de obtenção do ligante *t*-butiletanoditiocarbamato, BDT.

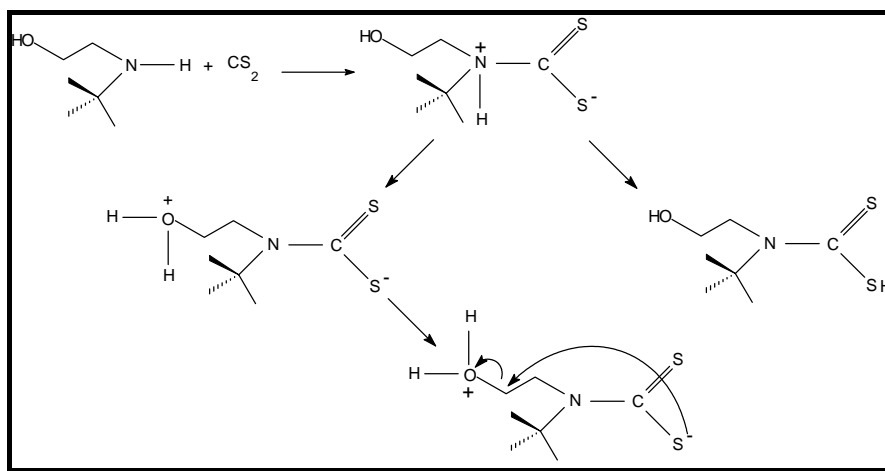


Figura 2.3 – Proposta para a obtenção do ligante *t*-butiletanoditiocarbamato, **BDT**.

Os ligantes pirrolidino (**PDT**) e dietil ditiocarbamatos (**EDT**) são conhecidos na literatura, podendo ser obtidos comercialmente.^{67, 68} Os demais derivados são descritos pela primeira vez, apresentando dificuldades na recristalização e, conseqüentemente, na purificação destes compostos foram observadas resultando em rendimentos relativamente mais baixos em relação aos demais ligantes. Os dados referentes à análise elementar e faixas de fusão para todos os ligantes sintetizados são mostrados nas tabelas 2.1 e 2.2. Todos os ligantes são higroscópicos, sendo armazenados sob atmosfera inerte e acondicionados na ausência de luminosidade, apresentando estreitas faixas de fusão, conforme mostra a tabela 2.1. Além disso, os dados referentes à análise elementar (tabela 2.2) dos ligantes sintetizados se mostram coerentes com as fórmulas moleculares propostas.

Tabela 2.1 – Dados referentes às temperaturas de fusão dos complexos sintetizados.

Ligante	Faixa de Fusão/ °C
[NH ₄ {S ₂ CN(CH ₂) ₄ }] (PDT)	153 -155
[Na{S ₂ CN(C ₂ H ₅) ₂ }] (EDT)	95 – 97
[Na{S ₂ CN(CH ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ OH}] (PrDT)	197 – 198
[CH ₂ CH ₂ S ₂ CNC(CH ₃) ₃] (BDT)	70 – 71

Tabela 2.2 – Dados referentes à análise elementar dos complexos sintetizados.

Ligante	Análise elementar/%					
	<u>C</u> *Exp.	**Calc.	<u>H</u> Exp.	Calc.	<u>N</u> Exp.	Calc.
[NH ₄ {S ₂ CN(CH ₂) ₄ }] (PDT)	35,87	36,59	7,11	7,32	16,99	17,07
[Na{S ₂ CN(C ₂ H ₅) ₂ }] (EDT)	34,71	35,09	5,12	5,85	7,98	8,19
[Na{S ₂ CN(CH ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ OH}] (PrDT)	35,98	35,82	5,98	5,97	6,87	6,97
[CH ₂ CH ₂ S ₂ CNC(CH ₃) ₃] (BDT)	47,12	48,00	7,40	7,42	7,64	8,00

As abreviações *Exp. e **Calc. indicam dados obtidos experimentalmente e calculados teoricamente, respectivamente.

⁶⁷ (a) Chemical Abstracts Service, CAS 5108-96-3.

⁶⁸ (a) Chemical Abstracts Service, CAS 20624-25-3. (b) M. Colapietro A. Domenicano, A. Vaciago, *Chem. Commun.* (1968) 572.

2.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho.

Ligantes ditiocarbamatos apresentam bandas em seu espectro vibracional características da ligação C–N presentes no intervalo de 1250 a 1350 cm^{-1} , sendo normalmente atribuídas a estiramentos vibracionais.^{69, 70} Frequentemente, uma intensa banda próxima a 1500 cm^{-1} , presente no espectro vibracional de compostos deste tipo, sugere um considerável caráter de dupla ligação com a contribuição das interações C–N e C=N.^{3, 4} A ressonância presente em ligantes ditiocarbamatos explica a ocorrência freqüente de todos os estiramentos especificados, conferindo a estes compostos características de mono e bicoordenação frente a íons metálicos.^{5, 6}

Além disso, a presença de bandas na região de 900 a 1000 cm^{-1} no espectro vibracional são características do estiramento C–S. Já a presença de um duplete na região onde a freqüência de vibração seja de $1000 \pm 70 \text{ cm}^{-1}$ evidencia a presença da dupla ligação C=S.⁷¹

Os espectros na região do infravermelho obtidos para os ligantes descritos pela primeira vez, **PrDT** e **BDT**, são mostrados nas figuras 2.3 e 2.4. Na tabela 2.3 estão expostas as freqüências de vibração das ligações C–N, C=N, C–S e C=S obtidas a partir dos espectros dos novos ligantes em questão.

Tabela 2.3 – Freqüências de vibração (cm^{-1}) das principais ligações presentes nos ligantes ditiocarbamatos sintetizados.

Ligante	*Principais Freqüências/ cm^{-1}			
	** $\nu_s(\text{C–N} + \text{C=N})$	$\nu_s(\text{C–N})$	$\nu_s(\text{C=S})$	$\nu_s(\text{C–S})$
[Na{S ₂ CN(CH ₂ CH ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ OH}] (PrDT)	1462 F	1407 m	***NO	974 f
[CH ₂ CH ₂ S ₂ CNC(CH ₃) ₃] (BDT)	1462 F	1418 m	1020 f	971 f
			1005 f	

*As designações *f*, *m* e *F* referem-se às bandas de intensidades fraca, média e forte, respectivamente. **A designação ν_s refere-se ao modo vibracional associado ao movimento de estiramento simétrico. *** A designação NO refere-se à bandas não observadas.

Bandas referentes ao estiramento da ligação C–N, presentes em 1462 cm^{-1} , bem como bandas atribuídas à ligação C–S (971 e 974 cm^{-1}) estão presentes nos espectros de ambos os ligantes, como mostra a Tabela 2.3. Além disso, intensas bandas próximas a 1500 cm^{-1} , características da contribuição C–N + C=N, também se mostram presentes em todos os espectros obtidos para os derivados investigados. As bandas observadas em 1650 e 1609 cm^{-1} no espectro do ligante **PrDT**, figura 2.3, indicam a provável presença de água de cristalização, atribuídas à deformação vibracional (δ_s) da ligação O–H.⁷² O espectro obtido para o ligante

⁶⁹ T.S. Waraich, R.C. Gaur, K.B. Pandeya, R.P. Singh, *J. Indian Chem. Soc.* **59** (1982) 103.

⁷⁰ G.D. Thorn, R.A. Ludwing, *The dithiocarbamates and related compounds*, Elsevier, New York, 1962.

⁷¹ F. Bonati, R. Ugo, *J. Organomet. Chem.* **10** (1967) 257.

⁷² R.M. Silverstain, G.C. Bassler, T.C. Morrill, *Spectrometric Identification of Organic Molecules*, John Wiley and Sons, New York, 1986.

BDT (figura 2.4) sugere a presença da ligação C=S através da observação de um duplete em 1005 e 1020 cm^{-1} , tal como discutido anteriormente.

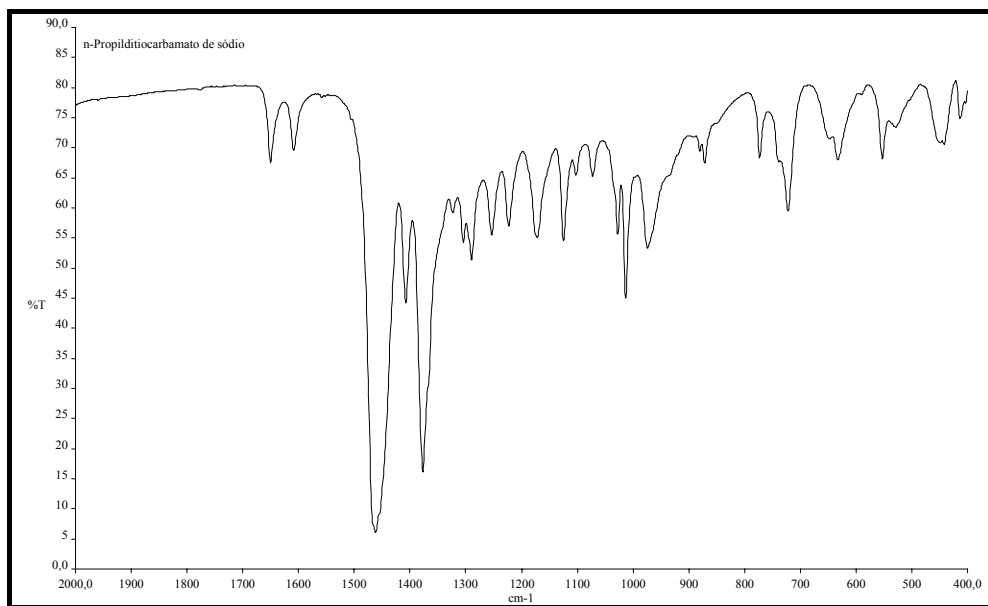


Figura 2.3 – Espectro na região do infravermelho, de 4000 a 400 cm^{-1} , do ligante *n*-propiletanolditiocarbamato de sódio (**PrDT**), em KBr.

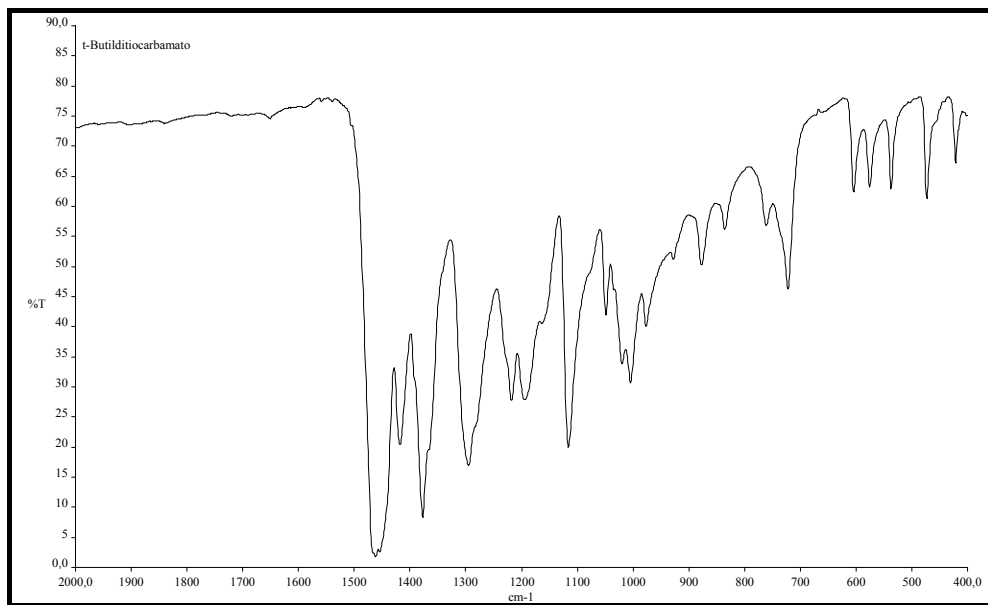


Figura 2.4 – Espectro na região do infravermelho, de 4000 a 400 cm^{-1} , do ligante *t*-butiletanoditiocarbamato (**BDT**), em KBr.

2.4 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)

Os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C para os compostos descritos pela primeira vez são mostrados nas figuras 2.6, 2.7, 2.8 e 2.9. Resumidamente, os sinais obtidos a partir dos espectros destes ligantes encontram-se dispostos na tabela 2.4:

Tabela 2.4 – Deslocamentos químicos (δ) dos ligantes sintetizados obtidos a partir dos espectros de RMN de ^1H e ^{13}C .

Ligante	Deslocamento Químico/ δ e atribuições	
	^1H	^{13}C
[Na{S ₂ CN(CH ₂ CH ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ OH}] (PrDT)*	0,88 † (CH ₂ CH ₂ CH ₃), J = 7,3Hz	11,02 (CH ₂ CH ₂ CH ₃)
	1,63 – 1,82 m (CH ₂ CH ₂ CH ₃) J = 7,6Hz	20,18 (CH ₂ CH ₂ CH ₃)
	3,88 – 4,00 m (CH ₂ CH ₂ OH)	55,91 (CH ₂ CH ₂ OH)
	4,19 † (CH ₂ CH ₂ CH ₃) J = 6,2 Hz	57,89 (CH ₂ CH ₂ OH)
		59,70 (CH ₂ CH ₂ CH ₃)
[CH ₂ CH ₂ S ₂ CNC(CH ₃) ₃] (BDT)**	1,24 s (3CH ₃)	209,4 (S ₂ CN)
	3,02 † (SCH ₂), J = 5,4 Hz	27,54 (3CH ₃)
	3,68 † (NCH ₂), J = 4,9 Hz	27,73 (NCCH ₃)
		57,60 (SCH ₂)
		61,18 (NCH ₂)
	195,8 (S ₂ CN)	

Solventes usados: *água e **dimetilsulfóxido deuterados.

O ligante [Na{S₂CN(CH₂CH₂CH₃)CH₂CH₂OH}] (PrDT) apresenta dois tripletos centrados em δ 0,88 e 4,19 em seu espectro de RMN de ^1H , figura 2.5, atribuídos aos hidrogênios pertencentes aos carbonos identificados por 1 e 3, conforme mostrado na representação estrutural descrita na figura 2.5. Os demais sinais observados, multipletos em δ 1,63 – 1,82 e 3,88 – 4,00, correspondem aos hidrogênios em destaque dos grupos –CH₂CH₂CH₃ e –CH₂CH₂OH, nesta ordem, pertencentes aos carbonos 2, 4 e 5, conforme mostra a figura 2.5. Sinais observados em δ 11,02; 20,18 e 59,70 no espectro de RMN de ^{13}C do composto em discussão (figura 2.6) são atribuídos aos átomos de carbono quimicamente distintos presentes no grupo propil, identificados por 1, 2 e 3 na figura 2.5. Já os sinais observados em δ 55,91 e 57,89 devem-se a carbonos pertencentes ao grupo etanólico do referido ligante, descritos por 4 e 5, conforme numeração representada na figura 2.5. Por fim, o sinal presente em δ 209,1 comprova a formação do derivado ditiocarbamato, correspondente ao carbono do grupo S₂CN (carbono 6, figura 2.5) em destaque.

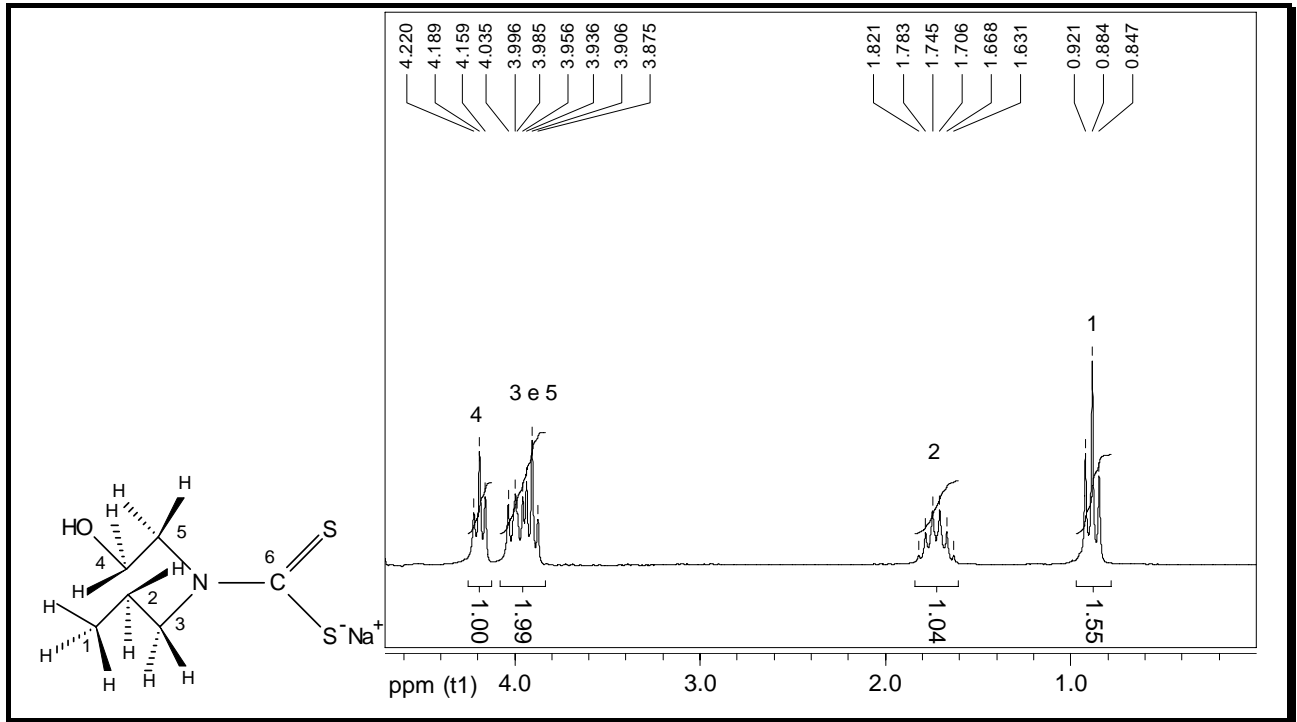


Figura 2.5 – Expansão do espectro de RMN de ^1H na região de δ^0 a 4,8 para o ligante $[\text{Na}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}\}]$ (PrDT), em água deuterada.

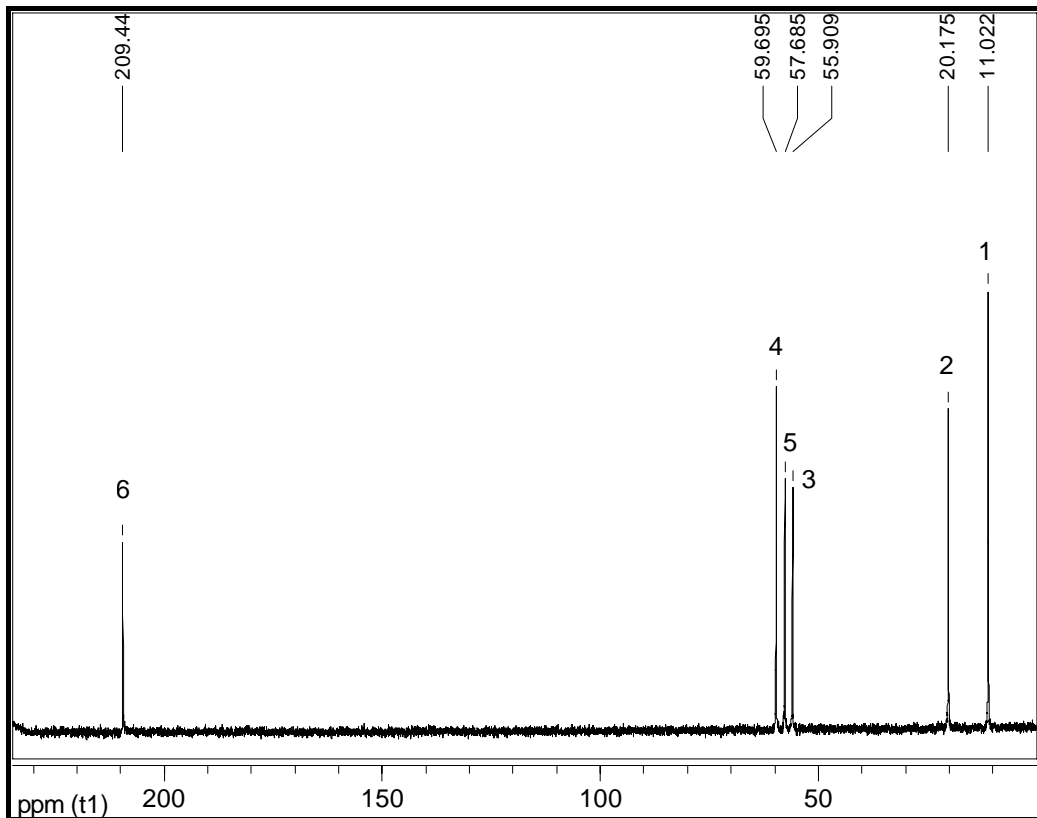


Figura 2.6 – Espectro de RMN de ^{13}C para o ligante $[\text{Na}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}\}]$ (PrDT), em água deuterada.

O composto $[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}_2\text{CNC}(\text{CH}_3)_3]$ (**BDT**) apresenta três sinais em seu espectro de RMN de ^1H (figura 2.7): um simpleto em $\delta 1,24$ e dois tripletos centrados em $\delta 3,02$ e $3,68$. O primeiro sinal é atribuído à presença dos hidrogênios metílicos, assinalados por 2 conforme a representação descrita na figura 2.7. Os demais sinais citados devem-se aos hidrogênios pertencentes ao anel formado, conforme elucidada a figura 2.8, identificados por 3 e 4. O espectro de RMN de ^{13}C deste derivado, figura 2.8, apresenta ainda picos em $\delta 27,54$; $27,73$; $57,60$; $61,18$ e $195,85$ atribuídos aos átomos de carbono, respectivamente, em destaque conforme a numeração descrita na figura 2.7: $3\text{CH}_3(\text{C}2)$; $\text{NCCH}_3(\text{C}1)$; $\text{SCH}_2(\text{C}3)$; $\text{NCH}_2(\text{C}4)$ e $\text{S}_2\text{CN}(\text{C}5)$.

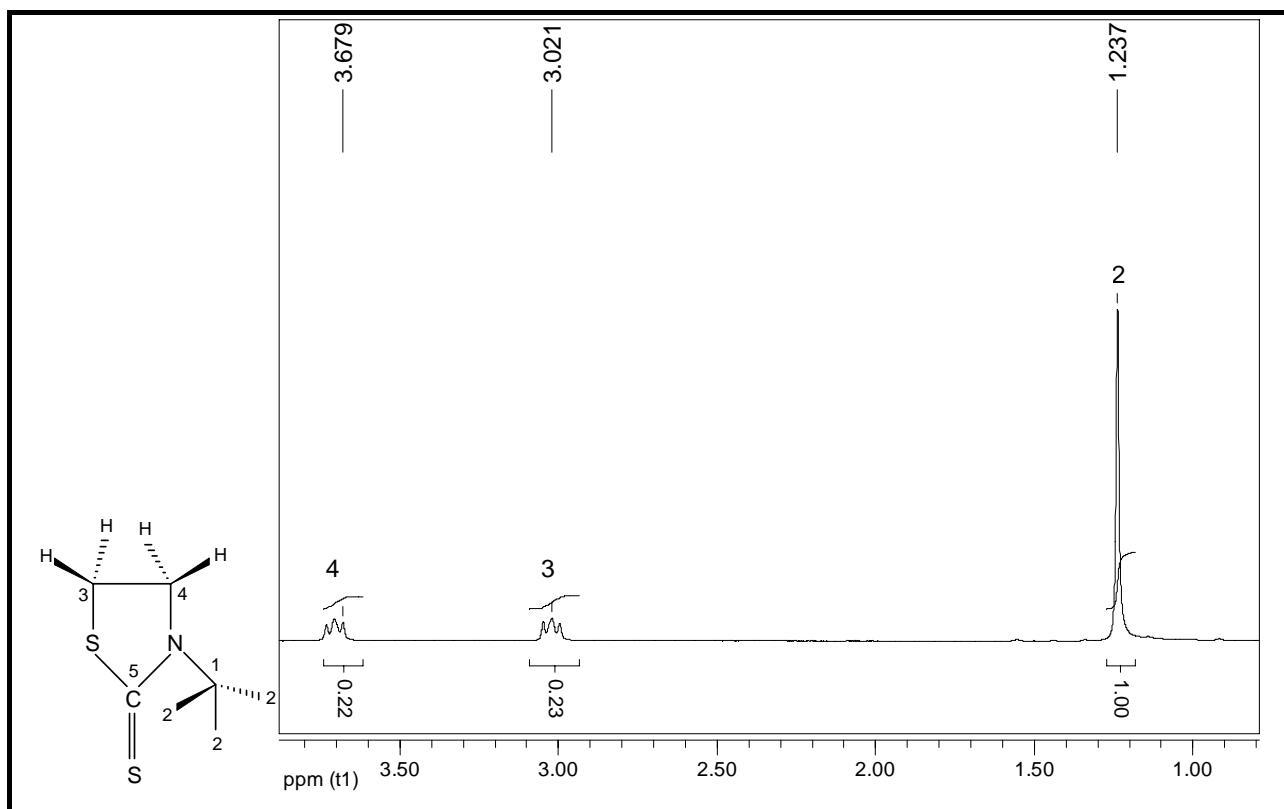


Figura 2.7 – Expansão do espectro de RMN ^1H na região de $\delta 0,6$ a $3,8$ para o ligante $[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}_2\text{CNC}(\text{CH}_3)_3]$ (**BDT**), em dimetilsulfóxido deuterado.

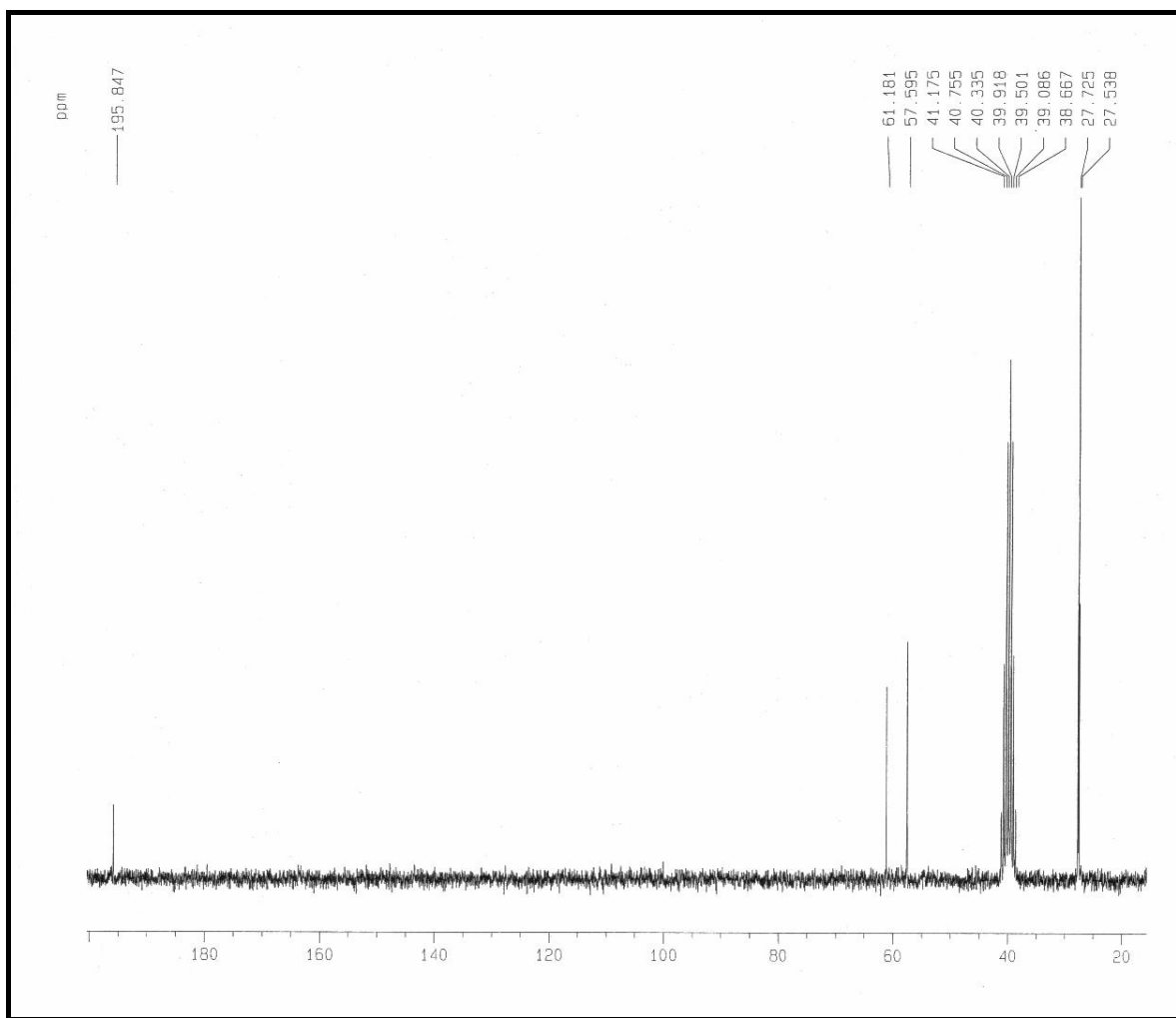


Figura 2.8 – Espectro de RMN de ^{13}C para o ligante $[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}_2\text{CNC}(\text{CH}_3)_3]$ (BDT), em dimetilsulfóxido deuterado.

2.5 Difração de raios X em monocristal

Cristais de ambos os ligantes $[\text{Na}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}\}]$ (**PrDT**) e $[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}_2\text{CNC}(\text{CH}_3)_3]$ (**BDT**) foram obtidos por evaporação lenta de misturas compostas por etanol e água, nas proporções de 1:5 e 10:1, respectivamente. Os valores de ângulos e comprimentos das principais ligações referentes à elucidação das estruturas cristalográficas destes compostos encontram-se dispostos nas tabelas 2.5, 2.6 e 2.7. As representações das estruturas dos respectivos ligantes são mostradas nas figuras 2.9 e 2.10. Os demais dados cristalográficos são mostrados no apêndice 1 deste trabalho.

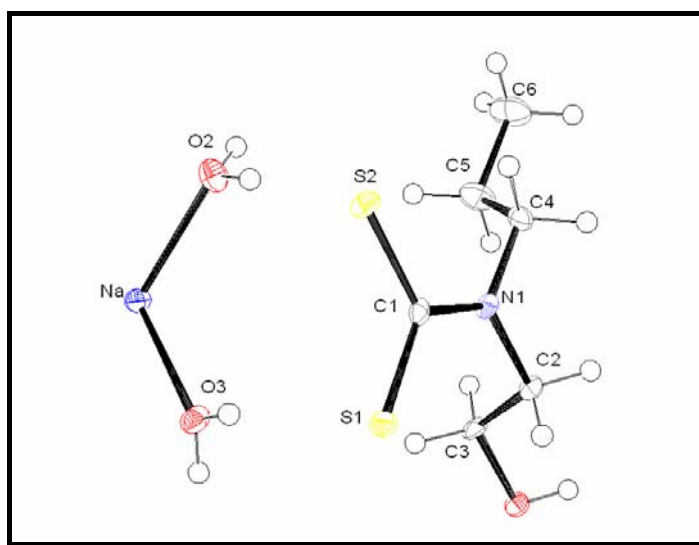


Figura 2.9 - Representação da estrutura cristalográfica elucidada por difração de raios X do ligante *N*-propiletanoditiocarbamato de sódio, $[\text{Na}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}\}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**PrDT**).

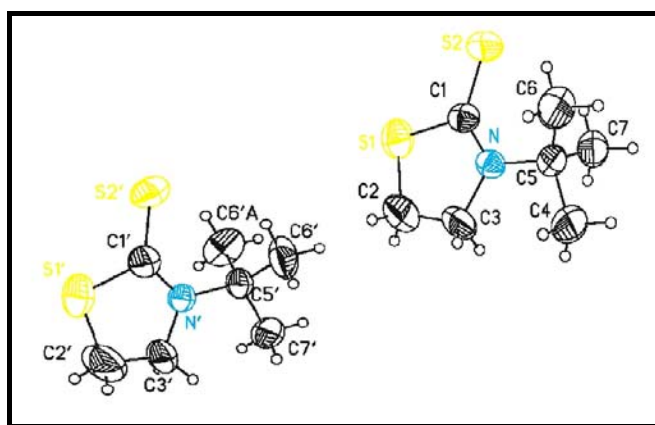


Figura 2.10 – Representação da estrutura cristalográfica elucidada por difração de raios X do ligante *t*-butiletanoditiocarbamato, $[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}_2\text{CNC}(\text{CH}_3)_3]$ (**BDT**).

Em geral, para sais ditiocarbamatos contendo metais pertencentes ao bloco s da tabela periódica, observam-se diferenças nos comprimentos das ligações C-S presentes evidenciando deslocalização de carga, com valores freqüentes compreendidos entre 1,65 e 1,81 Å.⁷³ Distâncias entre 1,32 e 1,43 Å são normalmente auferidas por difração de raios X para ligações C-N.⁶ Ainda, o ângulo envolvido no grupo SCS diminui consideravelmente com a presença de grupos volumosos diretamente ligados ao átomo de nitrogênio, devido a plausíveis interações intermoleculares do tipo S⁻H-C, sendo compreendido no intervalo de 117 a 128,9°.⁶

A estrutura cristalográfica obtida para o ligante [Na{S₂CN(CH₂CH₂CH₃)CH₂CH₂OH}] (**PrDT**) revela similaridades nas distâncias de ambas as ligações C-S presentes, S1-C1 (1,722 Å) e S2-C1 (1,737 Å), como mostra a tabela 2.5. O fato da estrutura indicar a presença de interação do íon Na⁺ com moléculas de água, figura 2.9, provavelmente causa a equivalência nos comprimentos das ligações C-S. Com relação às ligações C-N, nota-se que aquela identificada por N1-C1 (1,345 Å) apresenta comprimento menor se comparada às demais (tabela 2.5). Além disso, o ângulo envolvido nas ligações S1-C1-S2 (119,7°) é relativamente pequeno em virtude das presenças de substituintes volumosos como *n*-propil e etanol, de acordo com literatura.⁶

Tabela 2.5 – Comprimentos (Å) e ângulos das principais ligações referentes à estrutura cristalográfica do ligante *N*-propiletanolditiocarbamato de sódio (**PrDT**).

Comprimentos de ligação / Å				Ângulos / °			
S1 C1	1,722(5)	N1 C1	1,345(6)	C1S1Na	115,22(16)	C2 N1 C4	115,8(3)
S2 C1	1,737(5)	N1 C2	1,467(6)	C1N1C2	121,4(4)	N1 C1 S1	121,0(3)
S1 Na	3,056(2)	N1 C4	1,481(6)	C1N1C4	122,7(4)	N1 C1 S2	119,2(3)
S1C1S2	119,7(3)	N1 C2 C3	112,8(4)	N1C4C5	114,1(4)		

O derivado [CH₂CH₂S₂CNC(CH₃)₃] (**BDT**) foi sintetizado com o objetivo da preparação do sal de um novo ligante ditiocarbamato. Todavia, observa-se a formação de uma estrutura cíclica com a perda da hidroxila pertencente ao grupo etanólico da amina de partida, *t*-butiletanolamina, conforme mostra a figura 2.10. A elucidação da estrutura cristalina deste composto revela que a ligação C1-S2 (1,665 Å) é de fato dupla, apresentando comprimento em angstroms inferior às demais ligações C1-S1 e S1-C2, tabela 2.9. Ademais, a ligação N-C1 (1,323 Å) é consideravelmente menor que as demais ligações N-C presentes. Tal como observado para o ligante **PrDT**, o ângulo formado pelas ligações S2-C1-S1 (116,9°) apresenta reduzido valor, fato que se deve provavelmente à presença do grupo volumoso *t*-butil diretamente ligado ao grupo carbamato (figura 2.10).

⁷³ P.J. Heard, *Prog. Inorg. Chem.* **53** (2005) 1.

Tabela 2.6 – Principais comprimentos de ligações (Å) referentes à estrutura cristalográfica do ligante *t*-butiletanolditiocarbamato (BDT).

Comprimentos de ligação / Å							
N-C(1)	1,323(8)	N'-C(1')	1,334(12)	S(2)-C(1)	1,665(7)	S(2')-C(1')	1,666(11)
N-C(3)	1,472(9)	N'-C(3')	1,463(14)	S(1)-C(1)	1,754(7)	S(1')-C(1')	1,745(10)
N-C(5)	1,507(8)	N'-C(5')	1,518(11)	S(1)-C(2)	1,767(10)	S(1')-C(2')	1,800(17)

Tabela 2.7 – Principais ângulos de ligações (°) referentes à estrutura cristalográfica do ligante *t*-butiletanolditiocarbamato (BDT).

Ângulos / °			
C1-S1-C2	93,3(4)	C1'-S1'-C2'	92,5(6)
C1-N-C3	114,9(5)	C1'-N'-C3'	114,8(7)
C1-N-C5	124,6(5)	C1'-N'-C5'	125,6(8)
C3-N-C5	120,3(5)	C3'-N'-C5'	119,5(7)
N-C1-S2	131,0(5)	N'-C1'-S2'	129,7(8)
N-C1-S1	112,1(5)	N'-C1'-S1'	111,8(8)
S2-C1-S1	116,9(4)	S2'-C1'-S1'	118,5(6)
C3-C2-S1	107,9(6)	C3'-C2'-S1'	105,6(10)
C2-C3-N	110,6(7)	C2'-C3'-N'	110,2(10)
N-C5-C4	110,2(6)	N'-C'5-C'4	110,2(6)
N-C5-C7	108,7(5)	N'-C5'-C7'	108,7(5)
N-C5-C6	109,6(5)	N'-C5'-C6'	109,6(5)

2.6 Conclusões

No decorrer do capítulo foram descritos os procedimentos de síntese e caracterização de ligantes ditiocarbamatos provenientes de quatro aminas distintas: pirrolidina, dietilamina, *n*-propiletanolamina e *t*-butiletanolamina. Mediante a utilização de bases, como NaOH e NH₄OH, e dissulfeto de carbono, CS₂, foi possível a obtenção de sais de sódio ou amônio dos respectivos ligantes ditiocarbamatos, **PDT**, **EDT** e **PrDT**, fato comprovado por todas as técnicas de caracterização utilizadas, incluindo difração de raios X para o último derivado citado. A exceção observada ocorre com o sistema reacional envolvendo *t*-butiletanolamina, no qual a presença de base (seja NaOH, KOH ou NH₄OH) leva à formação de um mesmo produto cíclico, confirmado por difração de raios X. Este fato se deve, provavelmente, à presença de um segundo nucleófilo, a hidroxila etanólica, em potencial na molécula. A ausência do ácido ditiocarbâmico, intermediário imprescindível para a obtenção do sal ditiocarbamato, torna possível a ciclização do composto com a saída de água.

Capítulo 3

Síntese e caracterização de derivados ditiocarbamatos de Sn(IV)

Capítulo 3

Síntese e caracterização de derivados ditiocarbamatos de Sn(IV)

3.1 Síntese dos complexos.

3.1.1 Síntese do complexo diclorobis(pirrolidinoditiocarbamato)estanho (IV), $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2\text{Cl}_2]$ (**1**).

Em um frasco Schlenk foi colocado 0,58g (3×10^{-3} mol) de SnCl_2 e seco à pressão reduzida. Em seguida, foram adicionados cerca de 10mL de tetrahidrofurano (THF) previamente tratado para a eliminação de água contida neste. Esta suspensão foi mantida sob agitação por cinco minutos em atmosfera inerte. Em seguida foram adicionados 1,00g (6×10^{-3} mol) do ligante $[\text{NH}_4\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}]$, previamente seco à pressão reduzida, originando imediatamente uma solução de cor alaranjada intensa. Esta mistura foi mantida sob agitação durante 1 hora. Após este período, a solução foi filtrada mediante a adição de celite. À solução obtida adicionou-se hexano desidratado até observar-se a total precipitação de um sólido alaranjado, $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2\text{Cl}_2]$ (**1**). Em seguida, o composto foi lavado com duas porções de hexano e seco à pressão reduzida. O rendimento foi de 80%.

3.1.2 Síntese do complexo difenilbis(pirrolidinoditiocarbamato)estanho (IV), $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2\text{Ph}_2]$ (**2**).

A uma solução etanólica contendo 1,03g (3×10^{-3} mol) de diclorodifenilestanho(IV), $[\text{SnCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$, foi adicionado lentamente 1,00g (6×10^{-3} mol) do ligante $[\text{NH}_4\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}]$ em etanol. Mediante agitação por 1 hora deu-se a formação de um sólido branco, $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2\text{Ph}_2]$ (**2**), sendo posteriormente filtrado e lavado com água destilada à 70°C para a eliminação de cloreto de amônio presente no meio reacional. Em seguida, o produto foi lavado com etanol e seco à temperatura ambiente apresentando 88% de rendimento.

3.1.3 Síntese do complexo trifenil(pirrolidinoditiocarbamato)estanho (IV), $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}\text{Ph}_3]$ (**3**).

Preparado e elaborado de maneira similar ao derivado difenílico (**2**), item 2.1.2, utilizando-se 0,50g (3×10^{-3} mol) do ligante em questão e 1,16g (3×10^{-3} mol) do precursor clorotrifenilestanho(IV), $[\text{SnCl}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$, contidos em etanol. O complexo formado, $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}\text{Ph}_3]$ (**3**), apresentou rendimento de 90%.

3.1.4 Síntese do complexo dibutilbis(pirrolidinoditiocarbamato)estanho (IV), $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2\text{Bu}_2]$ (**4**).

Este complexo foi preparado de modo análogo ao item 2.1.2 (complexo 2) mediante 0,91g (3×10^{-3} mol) de diclorobis-*n*-butilestanho(IV), $[\text{SnCl}_2(\text{C}_4\text{H}_9)_2]$, e 1,00g (6×10^{-3} mol) do ligante $[\text{NH}_4\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}]$ em etanol. Após agitação por 2 horas deu-se à formação de uma solução incolor. A solução foi filtrada via celite para a remoção de NH_4Cl , subproduto da reação. Após evaporação do solvente, um sólido branco e cristalino foi obtido, $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2\text{Bu}_2]$ (**4**), com rendimento em torno de 85%.

3.1.5 Síntese do complexo tricicloexil(pirrolidinoditiocarbamato)estanho (IV), $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}\text{Cy}_3]$ (**5**).

Este derivado foi preparado conforme a descrição do procedimento referente ao item 2.1.2 empregando-se 0,50g (3×10^{-3} mol) do ligante $[\text{NH}_4\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}]$ e 1,21g (3×10^{-3} mol) de clorotricicloexilestanho (IV), $[\text{SnCl}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3]$. Esta mistura foi mantida sob agitação durante 1 hora e o sólido branco obtido, $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}\text{Cy}_3]$ (**5**), foi filtrado e lavado com água destilada à 75°C e, finalmente, com etanol e seco à temperatura ambiente apresentando rendimento de 88%.

3.1.6 Síntese do complexo diclorobis(dietilditiocarbamato)estanho (IV), $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2\text{Cl}_2]$ (**6**).

Preparou-se uma suspensão contendo 0,58g (3×10^{-3} mol) de SnCl_2 , previamente desidratado, em aproximadamente 10 mL de THF tratado em um frasco Schlenk, à atmosfera inerte. Em seguida foram adicionados a esta 1,00g (6×10^{-3} mol) do ligante $[\text{Na}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}]$ originando uma solução alaranjada. O meio reacional foi mantido sob agitação por 1 hora, sendo em seguida filtrado mediante a adição de celite. À solução obtida adicionou-se hexano até a precipitação de um sólido alaranjado, $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2\text{Cl}_2]$ (**6**). O composto foi então lavado com hexano tratado e seco à pressão reduzida. O rendimento foi de 82%.

3.1.7 Síntese do complexo bis(dietilditiocarbamato)difenilestanho (IV), $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2\text{Ph}_2]$ (**7**).

A uma suspensão etanólica contendo 1,03g (3×10^{-3} mol) do composto diclorodifenilestanho (IV), $[\text{SnCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$, foram adicionados lentamente 1,00g (6×10^{-3} mol) do ligante $[\text{Na}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}]$ em etanol, originando um sólido branco. Esta mistura foi mantida sob agitação por 1 hora. Em seguida, o sólido branco, $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2\text{Ph}_2]$ (**7**), foi separado por filtração, e lavado com água destilada para a eliminação do cloreto de sódio presente, NaCl . Por conseguinte, o composto foi lavado com etanol e, em seguida, com éter dietílico e seco à temperatura ambiente apresentando rendimento de aproximadamente 85%.

3.1.8 Síntese do complexo (dietilditiocarbamato)trifenilestanho (IV), $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}\text{Ph}_3]$ (**8**).

O composto em questão foi preparado e elaborado de maneira similar ao item 3.2.2 (complexo **7**) empregando-se 1,16g (3×10^{-3} mol) de clorotrifenilestanho (IV), $[\text{SnCl}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$, e 0,50g (3×10^{-3} mol) do ligante $[\text{Na}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}]$. O sólido branco formado, $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}\text{Ph}_3]$ (**8**), apresentou rendimento de 90%.

3.1.9 Síntese do complexo tris(dietilditiocarbamato)fenilestanho (IV), $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3\text{Ph}]$ (**9**).

Preparado e elaborado de modo análogo ao procedimento descrito no item 3.2.2 utilizando-se 1,37g ($3,0 \times 10^{-3}$ mol) do composto triclorofenilestanho (IV), $[\text{SnCl}_3(\text{C}_6\text{H}_5)]$, e 1,54g ($9,0 \times 10^{-3}$ mol) do ligante $[\text{Na}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}]$. O sólido amarelo obtido, $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3\text{Ph}]$ (**9**), apresentou rendimento de 87%.

3.1.10 Síntese do complexo tricicloexil(dietilditiocarbamato)estanho (IV), $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}\text{Cy}_3]$ (**10**).

De maneira similar ao produto descrito no item 3.2.2, o complexo em questão foi preparado e elaborado empregando-se 0,50g (3×10^{-3} mol) do ligante $[\text{Na}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}]$ e 1,21g (3×10^{-3} mol) do precursor organoestânico clorotricicloexilestanho (IV), $[\text{SnCl}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3]$. O sólido branco obtido, $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}\text{Cy}_3]$ (**10**), apresentou rendimento de 82%.

3.2 Propriedades físicas dos complexos: Análise elementar, pontos de fusão, solubilidade e microanálise por sonda eletrônica de raios-X.

Todos os complexos sintetizados se mostraram solúveis em clorofórmio, diclorometano e tetrahidrofurano (THF) e foram obtidos a partir dos ligantes $[\text{NH}_4\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}]$ (PDT) e $[\text{Na}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}]$ (EDT), cujas sínteses foram descritas no capítulo 1 deste trabalho, conforme a representação descrita abaixo na figura 3.1:

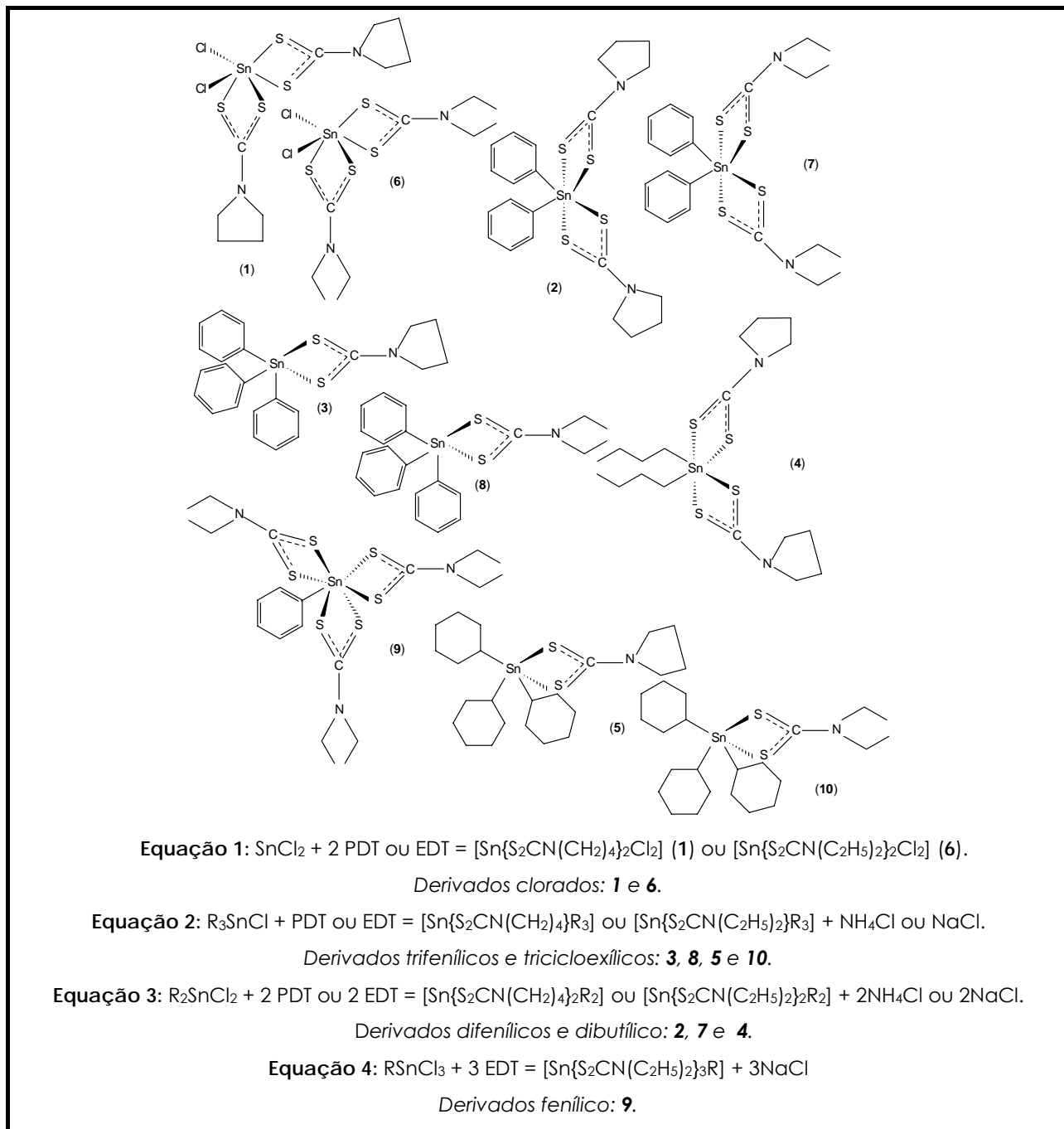


Figura 3.1 – Representação das reações de obtenção dos derivados pirrolidino e dietil ditiocarbamatos de Sn(IV), com Ph, Cy, n-Bu e Et correspondendo a grupos fenil (C_6H_5), cicloexil (C_6H_{11}), n-butil (C_4H_9) e etil (C_2H_5).

A obtenção dos complexos $[\text{SnCl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (**1**) e $[\text{SnCl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$ (**6**) a partir de cloreto de estanho(II), SnCl_2 , ocorre mediante oxidação do íon metálico, Sn(II) para Sn(IV), sem a saída dos ligantes cloretos, conforme proposto na equação 1, figura 3.1. Os demais compostos foram obtidos a partir da substituição dos ligantes cloro pelos respectivos íons ditiocarbamatos, em proporção estequiométrica, originando como subprodutos cloretos de amônio ou sódio, conforme indicado nas equações 2, 3 e 4 (figura 3.1). Os complexos $[\text{SnPh}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}]$ (**3**), $[\text{SnCl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$ (**6**), $[\text{SnPh}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$ (**7**), $[\text{SnPh}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}]$ (**8**) e $[\text{SnPh}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3]$ (**9**) são conhecidos na literatura e possuem suas respectivas estruturas cristalográficas elucidadas por difração de raios X.⁷⁴

Os dados referentes à análise elementar e faixas de fusão para todos os compostos sintetizados se encontram nas tabelas 3.1 e 3.2. Observou-se, através dos dados dispostos na tabela 3.1, que os compostos **1** e **6** sofrem decomposição a partir 200°C, sendo impossível a determinação de uma faixa de fusão para ambos. Além disso, estes mesmos compostos são instáveis em solução e todos os procedimentos referentes à sua obtenção foram realizados sob atmosfera inerte de nitrogênio em linha de vácuo. Os demais compostos sintetizados são estáveis tanto ao ar quanto em solução e apresentaram estreitas faixas de fusão, conforme mostra a tabela 3.1. Os dados referentes à análise elementar dos complexos sintetizados, tabela 3.2, se mostram coerentes com as propostas estruturais e de fórmulas moleculares realizadas, como evidenciado na figura 3.1. A presença de átomos de cloro nos derivados **1** e **6** é indicada através da análise por sonda eletrônica de raios X, conforme mostrado nas figuras 3.2 e 3.3, estando estes dados também concordantes com as estruturas sugeridas para ambos os compostos. É importante ressaltar que os dados obtidos a partir de todas as análises citadas acima se encontram de acordo com a literatura referenciada para os compostos já conhecidos, confirmando a obtenção dos mesmos.¹ Assim, as análises descritas a seguir restringem-se aos complexos inéditos obtidos no decorrer do trabalho.

⁷⁴ (a) E. M. Holt, F. A. K. Nasser, A. Wilson, Jr., J. J. Zuckerman, *Organometallics* **4** (1985) 2073. (b) R. Selvaraju, K. Panchanatheswaran, K. Venkatasubramanian, *Polyhedron* **13** (1994) 903. (c) N.W. Alcock, J. Culver, S.M. Roe, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1992) 1477. (d) J.M. Hook, B. M. Linahan, R.L. Taylor, E.R.T. Tiekink, L. van Gorkom, L.K. Webster, *Main Group Metal Chem.* **17** (1994) 293. (e) E. Kellö, V. Vrábel, I. Skacáni, J. Holecek, *Acta Cryst.* **C51** (1995) 408.

Tabela 3.1 – Dados referentes às temperaturas de fusão dos complexos sintetizados.

Composto	Faixa de Fusão/°C
[SnCl ₂ {S ₂ CN(CH ₂) ₄ } ₂] (1)	Decomposição acima de 200°C
[SnPh ₂ {S ₂ CN(CH ₂) ₄ } ₂] (2)	222,5 – 223,0
[SnPh ₃ {S ₂ CN(CH ₂) ₄ }] (3)	171,1 – 171,4
[SnBu ₂ {S ₂ CN(CH ₂) ₄ } ₂] (4)	100,2 – 101,1
[SnCy ₃ {S ₂ CN(CH ₂) ₄ }] (5)	145,2 – 147,0
[SnCl ₂ {S ₂ CN(C ₂ H ₅) ₂ } ₂] (6)	Decomposição acima de 200°C
[SnPh ₂ {S ₂ CN(C ₂ H ₅) ₂ } ₂] (7)	150,8 – 151,2
[SnPh ₃ {S ₂ CN(C ₂ H ₅) ₂ }] (8)	131,9 – 132,7
[SnPh{S ₂ CN(C ₂ H ₅) ₂ } ₃] (9)	115,2 – 116,2
[SnCy ₃ {S ₂ CN(C ₂ H ₅) ₂ }] (10)	128,8 – 131,0

Tabela 3.2 – Dados referentes à análise elementar dos complexos sintetizados.

Composto	Análise elementar/%					
	<u>C</u> *Exp.	**Calc.	<u>H</u> Exp.	Calc.	<u>N</u> Exp.	Calc.
[SnCl ₂ {S ₂ CN(CH ₂) ₄ } ₂] (1)	24,44	24,91	3,18	3,32	5,59	5,81
[SnPh ₂ {S ₂ CN(CH ₂) ₄ } ₂] (2)	46,59	46,75	4,58	4,60	4,85	4,96
[SnPh ₃ {S ₂ CN(CH ₂) ₄ }] (3)	55,60	55,68	4,64	4,64	2,71	2,82
[SnBu ₂ {S ₂ CN(CH ₂) ₄ } ₂] (4)	36,31	36,59	6,32	6,48	5,20	5,34
[SnCy ₃ {S ₂ CN(CH ₂) ₄ }] (5)	53,73	54,01	7,98	8,35	2,73	2,44
[SnCl ₂ {S ₂ CN(C ₂ H ₅) ₂ } ₂] (6)	19,22	19,77	4,05	4,12	5,22	5,72
[SnPh ₂ {S ₂ CN(C ₂ H ₅) ₂ } ₂] (7)	46,10	46,42	4,82	4,92	5,24	5,27
[SnPh ₃ {S ₂ CN(C ₂ H ₅) ₂ }] (8)	52,98	53,01	4,92	5,02	2,79	2,81
[SnPh{S ₂ CN(C ₂ H ₅) ₂ } ₃] (9)	39,39	38,98	5,47	5,01	6,57	6,78
[SnCy ₃ {S ₂ CN(C ₂ H ₅) ₂ }] (10)	53,52	52,99	8,34	8,21	2,71	2,61

As abreviações *Exp. e **Calc. indicam dados obtidos experimentalmente e calculados teoricamente, respectivamente.

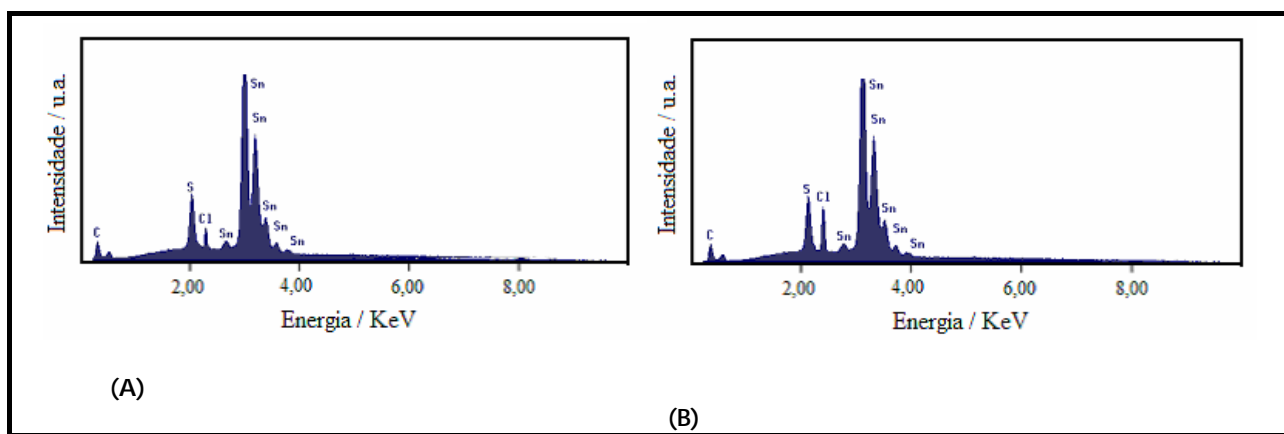


Figura 3.2 – Microanálise por sonda eletrônica de raios X dos compostos: (A) [SnCl₂{S₂CN(CH₂)₄}₂] (1) e (B) [SnCl₂{S₂CN(C₂H₅)₂}₂] (6).

3.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Bandas de intensidades variadas compreendidas no intervalo de 379 – 416 cm^{-1} presentes nos espectros dos compostos $[\text{SnCl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (**1**), $[\text{SnPh}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (**2**), $[\text{SnBu}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (**4**), $[\text{SnCy}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}]$ (**5**) e $[\text{SnCy}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}]$ (**10**), figuras 3.3 a 3.7, são atribuídas ao estiramento simétrico da ligação Sn-S, como mostra a tabela 3.3.^{75, 76, 77} As principais bandas presentes nos espectros de todos os compostos estão dispostas na tabela 3.3.

Bandas observadas nos intervalos de 1327 a 1356 cm^{-1} são atribuídas à presença da ligação C–N, tabela 3.3.⁷⁸ Já a observação de uma forte banda próxima a 1500 cm^{-1} nos espectros de todos os complexos sintetizados indica um caráter misto de dupla e simples ligação para o estiramento C–N, característica de complexos contendo grupos ditiocarbamatos.⁶ As bandas intensas ou medianas na região de 900 a 1000 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento da ligação simples C–S. A literatura sugere indicativos de coordenação monodentada do ligante ao íon metálico a partir da observação de um duplete na região onde a frequência de vibração seja de $1000 \pm 70 \text{ cm}^{-1}$ (correspondente à presença da dupla ligação C=S).⁷⁹ Porém, não foram observados dupletos nesta região, sugerindo a presença de ligantes bidentados coordenados ao íon metálico, no estado sólido, para todos os compostos.

Tabela 3.3 – Frequências de vibração (cm^{-1}) das principais ligações dos derivados pirrolidino e dietil ditiocarbamatos de Sn(IV).

Complexo	Principais Frequências/ cm^{-1} – Atribuição				
	C–N $\nu_s(\text{C–N})+\nu_s(\text{C=N})$	C–N ν_s	C=S ν_s	C–S ν_s	Sn–S ν_s
$[\text{SnCl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (1)	1496F	1344F	NO	985F	389f
$[\text{SnPh}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (2)	1438F	1327F	NO	997m	416f
$[\text{SnBu}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (4)	1464F	1344f	NO	961m	387f
$[\text{SnCy}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}]$ (5)	1440F	1332m	NO	952m	381f
$[\text{SnCy}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}]$ (10)	1488F	1356f	NO	996F	379f

Obs: as designações f, m e F referem-se às bandas de intensidades fraca, média e forte, respectivamente. A designação ν_s refere-se ao modo vibracional de estiramento simétrico. A sigla NO indica bandas não observadas.

⁷⁵ W.P. Neumann, *The Organic Chemistry of Tin*, Wiley, London, 1970.

⁷⁶ T. Tanaka, *Organomet. Chem. Rev. A* **5** (1970) 1.

⁷⁷ A.K. Sawyer, *Organotin Compounds*, vol. 1, 2 and 3, Marcel Dekker, New York, 1971 and 1972.

⁷⁸ C. Preti, G. Tosi, P. Zannini, *J. Molec. Struct.* **65** (1980) 283.

⁷⁹ F. Bonati, R. Ugo, *J. Organomet. Chem.* **10** (1967) 257.

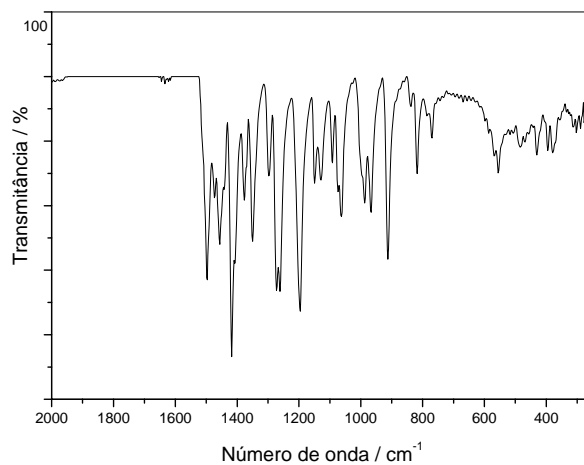


Figura 3.3 – Espectro na região do infravermelho, 2000 a 250 cm^{-1} , para o complexo $[\text{SnCl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (1), em Csl.

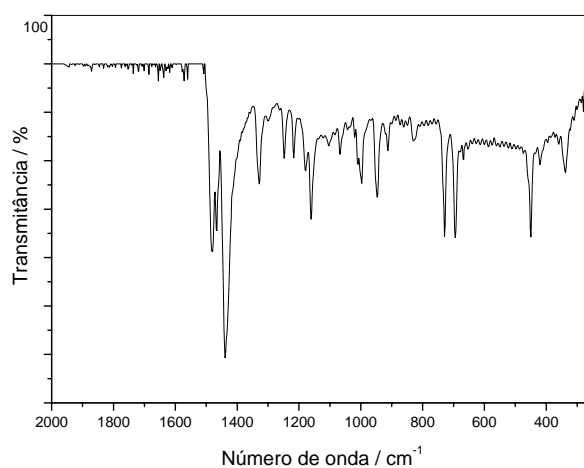


Figura 3.4 – Espectro na região do infravermelho, 2000 a 250 cm^{-1} , para o complexo $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2\text{Ph}_2]$ (2), em Csl.

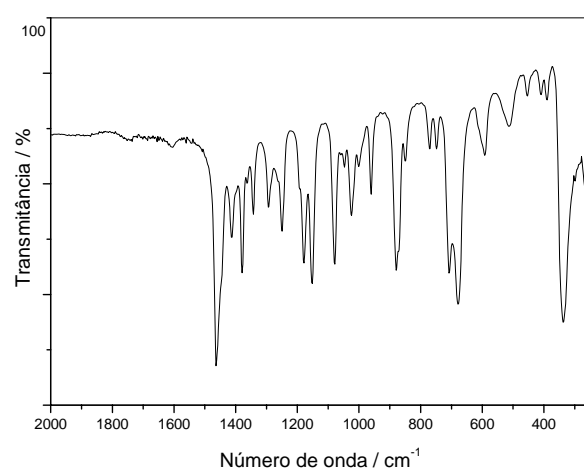


Figura 3.5 – Espectro na região do infravermelho, 2000 a 250 cm^{-1} , para o complexo $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2\text{Bu}_2]$ (4) em Csl.

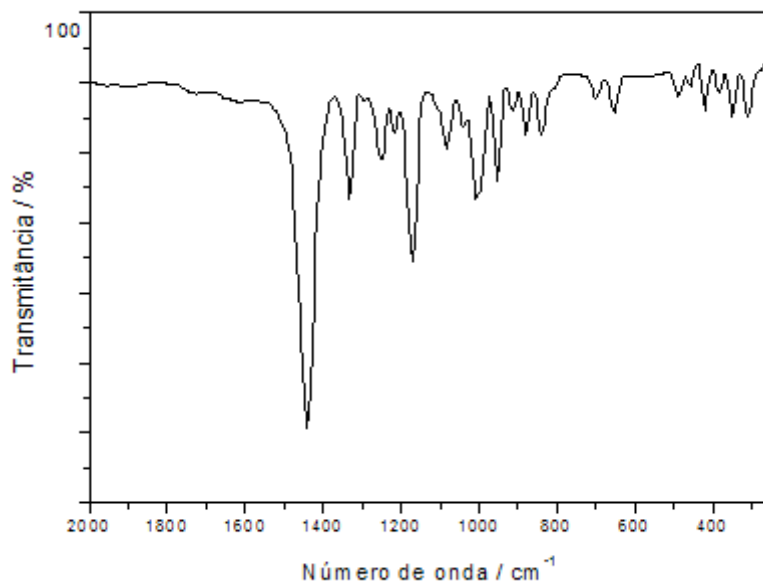


Figura 3.6 – Espectro na região do infravermelho, 2000 a 250 cm⁻¹, para o complexo [Sn{S₂CN(CH₂)₄}Cy₃] (**5**), em Csl.

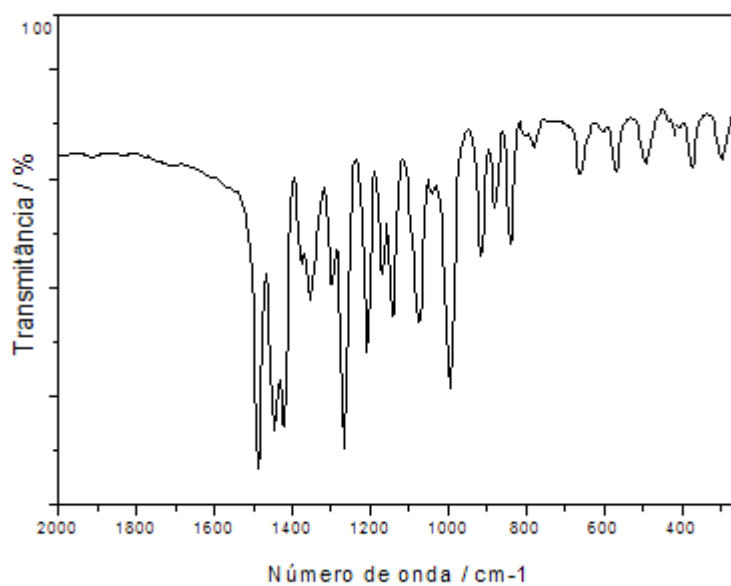


Figura 3.7 – Espectro na região do infravermelho, 2000 a 250 cm⁻¹, para o complexo [Sn{S₂CN(C₂H₅)₂}Cy₃] (**10**), em Csl.

3.4 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)

3.4.1 RMN de ^1H e ^{13}C

Os dados referentes aos sinais dos espectros obtidos para os complexos sintetizados são mostrados na tabela 3.4:

Tabela 3.4 – Deslocamentos químicos (δ) obtidos a partir dos espectros de RMN de ^1H e ^{13}C dos complexos sintetizados.

	Deslocamento Químico (δ) e atribuição*	
	^1H	^{13}C
[SnCl ₂ {S ₂ CN(CH ₂) ₄ } ₂] (1)	2,01 – 2,03 m (CH ₂), J = 3,56 Hz 3,78 – 3,84 m (NCH ₂), J = 7,12 Hz	26,08 (CH ₂) 55,41 (NCH ₂) 202,8 (S ₂ CN)
[SnPh ₂ {S ₂ CN(CH ₂) ₄ } ₂] (2)	1,97 – 2,06 m (CH ₂), J = 6,79 Hz 3,61 – 3,68 m (NCH ₂), J = 6,18 Hz 7,24 – 8,08 m (C ₆ H ₅)	26,70 (CH ₂) 54,84 (NCH ₂) 128,0 (C ₆ H ₅) 128,3 (⁴ J ¹¹⁹ Sn- ¹³ C = 83 Hz; C ₆ H ₅) 134,2 (² J ¹¹⁹ Sn- ¹³ C = 621 Hz; C ₆ H ₅) 151,4 (SnC _{fenilico}) 194,4 (S ₂ CN)
[SnBu ₂ {S ₂ CN(CH ₂) ₄ } ₂] (4)	0,93 t (CH ₃), J = 14,7 Hz 1,35 – 1,52 m (CH ₂ CH ₃), J = 14,4 Hz 1,92 – 2,19 m (SnCH ₂ CH ₂ e CH ₂) 3,72 – 3,79 m (NCH ₂)	13,70 (CH ₃) 26,13 (CH ₂) 26,37 (CH ₂ CH ₃) 28,40 (² J ¹¹⁹ Sn- ¹³ C = 144 Hz; SnCH ₂ CH ₂) 33,94 (¹ J ¹¹⁹ Sn- ¹³ C = 584 Hz; SnCH ₂ CH ₂) 53,91 (NCH ₂) 195,8 (S ₂ CN)
[SnCy ₃ {S ₂ CN(CH ₂) ₄ }] (5)	1,25 – 2,03 m (CH ₂ e C ₆ H ₁₁) 3,76 – 3,83 m (NCH ₂), J = 6,76 Hz	26,45 (CH ₂) 27,05 (C ₆ H ₁₁) 29,36 (³ J ¹¹⁹ Sn- ¹³ C = 258 Hz; C ₆ H ₁₁) 32,13 (C ₆ H ₁₁) 34,53 (SnC _{cicloexilico}) 54,64 (N(CH ₂) ₂) 194,5 (S ₂ CN)
[SnCy ₃ {S ₂ CN(C ₂ H ₅) ₂ }] (10)	1,29 t (CH ₃), J = 7,10 Hz 1,57 – 2,02 m (C ₆ H ₁₁) 3,87 – 3,98 m (CH ₂ CH ₃), J = 7,02 Hz	12,20 (CH ₃) 27,07 (C ₆ H ₁₁) 29,38 (C ₆ H ₁₁) 32,07 (C ₆ H ₁₁) 34,73 (SnC _{cicloexilico}) 198,0 (S ₂ CN)

*Espectros obtidos em clorofórmio deuterado

A expansão do espectro de RMN de ^1H na região de δ 1,9 a 4,0 do composto $[\text{SnCl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (**1**), figura 3.8, apresenta dois multipletos compreendidos entre δ 2,01 – 2,07 e 3,78 – 3,84, ambos atribuídos aos hidrogênios pertencentes aos anéis pirrolidínicos presentes, como elucidado na representação estrutural descrita na mesma figura. O espectro de RMN de ^{13}C deste composto, figura 3.9, apresenta sinais em δ 26,08 e 55,41, ambos correspondentes aos carbonos constituintes dos anéis do ligante pirrolidínico, identificados por 1 e 2, conforme representação descrita na figura 3.8. Além disso, o referido espectro apresenta um sinal em δ 202,8 atribuído à presença do grupo ditiocarbamato, S_2CN , identificado por 3 (figuras 3.8 e 3.9).

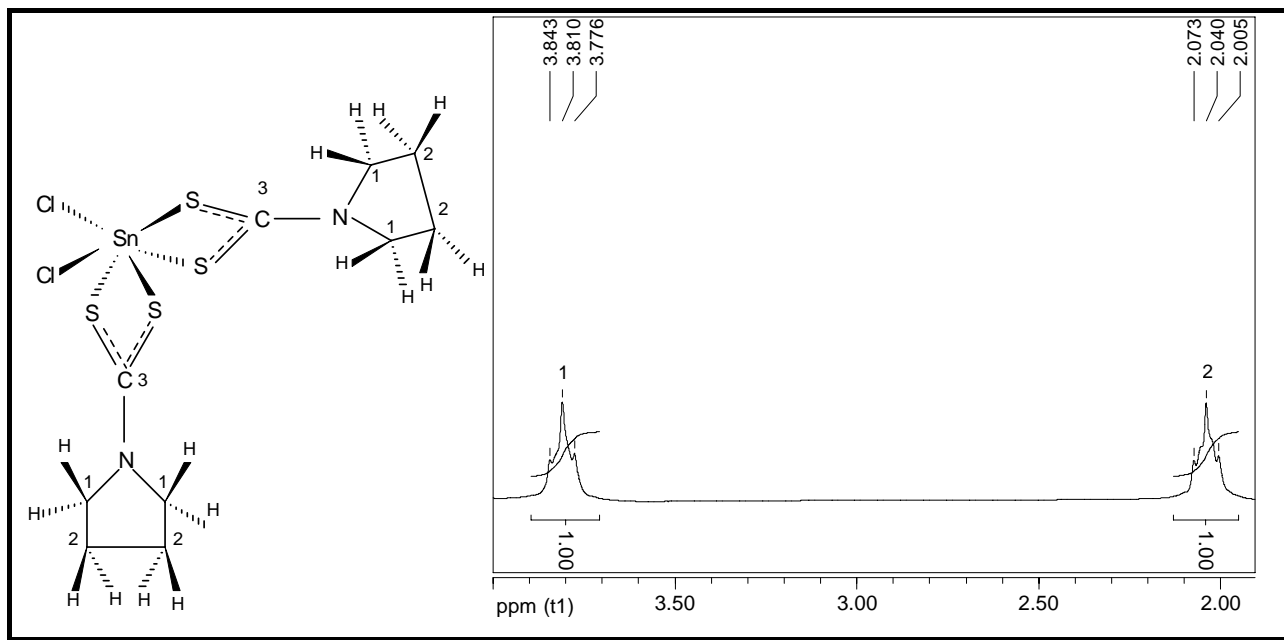


Figura 3.8 – Expansão do espectro de RMN de ^1H na região de δ 1,8 a 4,0 para o complexo $[\text{SnCl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (**1**).

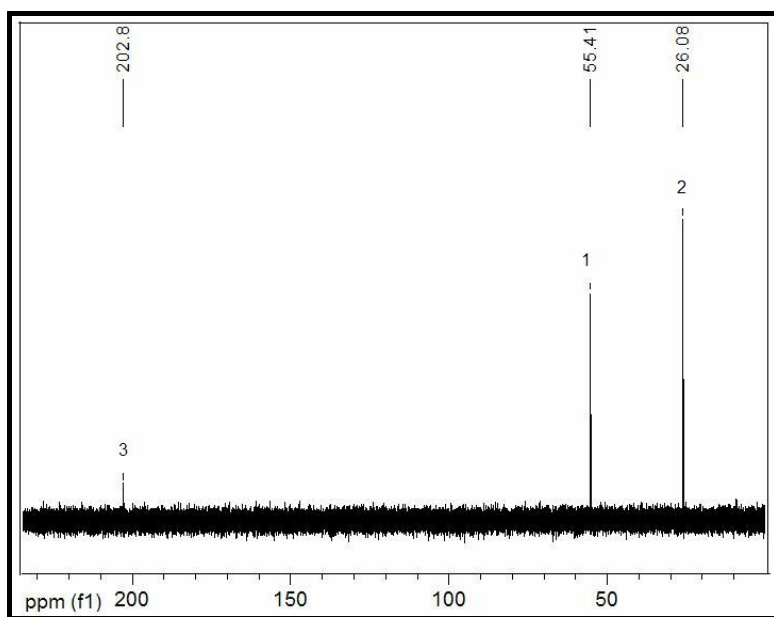


Figura 3.9 – Espectro de RMN de ^{13}C para o complexo $[\text{SnCl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (**1**).

O composto $[\text{SnPh}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (2) apresenta três multipletos em seu espectro de RMN de ^1H (figura 3.10) com suas respectivas atribuições: δ 1,97 – 2,06 (CH_2) e 3,61 – 3,68 (NCH_2), correspondentes aos anéis pirrolidínicos; além de δ 7,24 – 8,08 ($2\text{C}_6\text{H}_5$). O espectro de ^{13}C obtido para o derivado em questão, figuras 3.11 e 3.12, apresenta sinais correspondentes a sete carbonos com vizinhanças quimicamente distintas na estrutura do complexo, observados em: 26,70 (C_2 , CH_2); 54,84 (C_1 , NCH_2); 128,0 (C_6 , C_6H_5); 128,3 (C_5 , C_6H_5); 134,2 (C_4 , C_6H_5); 151,4 (C_3 , $\text{SnC}_{\text{fenilico}}$) e 194,4 (C_7 , S_2CN). A numeração especificada para os respectivos sinais segue a representação estrutural proposta na figura 3.10.

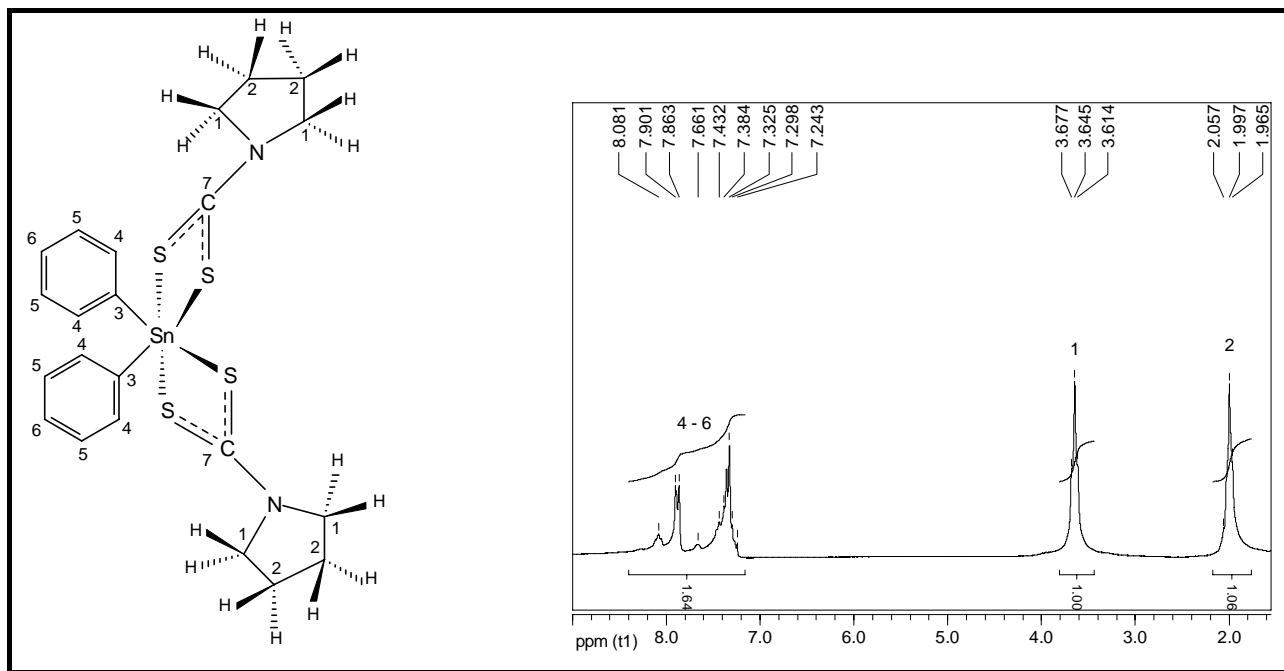


Figura 3.10 – Espectro de RMN de ^1H para o complexo $[\text{SnPh}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (2).

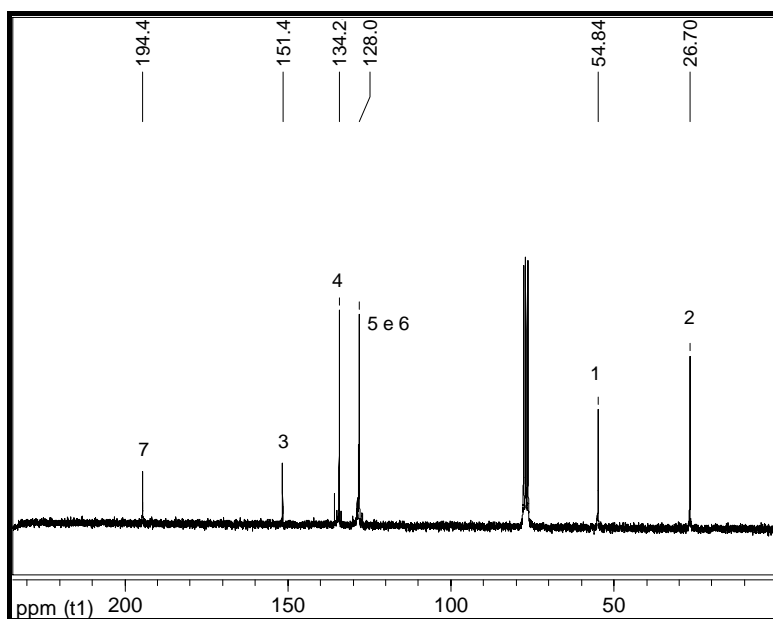


Figura 3.11 – Espectro de RMN de ^{13}C para o complexo $[\text{SnPh}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (2).

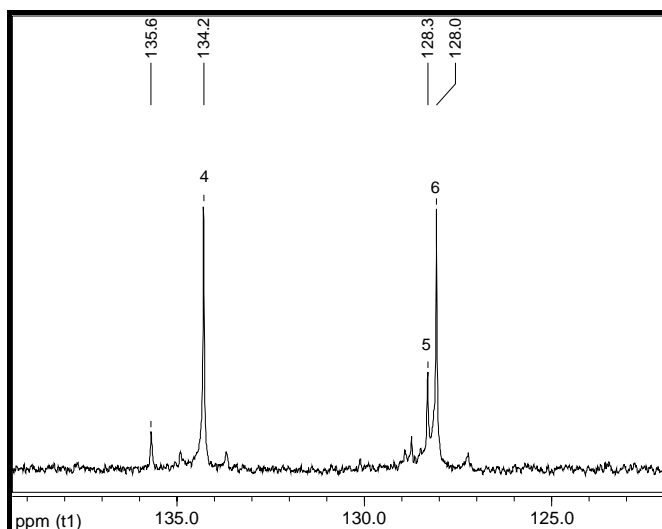


Figura 3.12 – Espectro de RMN de ^{13}C expandido na região de δ 125 a 140 para o complexo $[\text{SnPh}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (**2**).

Para o composto $[\text{SnCl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (**4**), o tripleto centrado em δ 0,97 é atribuído aos hidrogênios metílicos pertencentes ao carbono identificado por 6, em seu espectro de RMN de ^1H , como mostram as figuras 3.13 e 3.14. O sinal de multiplicidade igual a seis observado entre δ 1,35 e 1,52 neste mesmo espectro deve-se aos hidrogênios pertencentes ao carbono 5, e o sinal compreendido entre δ 3,72 e 3,79 é atribuído à presença do ligante pirrolidínico (identificado por 1), conforme as figuras 3.13 e 3.14. Os sinais correspondentes aos hidrogênios do carbono diretamente ligado ao átomo de estanho e aqueles pertencentes aos anéis pirrolidínicos, SnCH_2CH_2 e 2CH_2 , respectivamente, aparecem em regiões muito próximas do espectro, havendo uma sobreposição destes. No que se refere ao espectro de RMN de ^{13}C obtido para este mesmo composto, figuras 3.15 e 3.16, são observados sinais em δ 13,70 (C6, 2CH_3); 26,13 (C2, 2CH_2); 26,37(2C5, CH_2CH_3); 28,40 (C4, SnCH_2CH_2); 33,94(C3, SnCH_2CH_2); 53,91(C1, $2\text{N}(\text{CH}_2)_2$) e 195,8 (C7, S_2CN), com as respectivas atribuições em destaque.

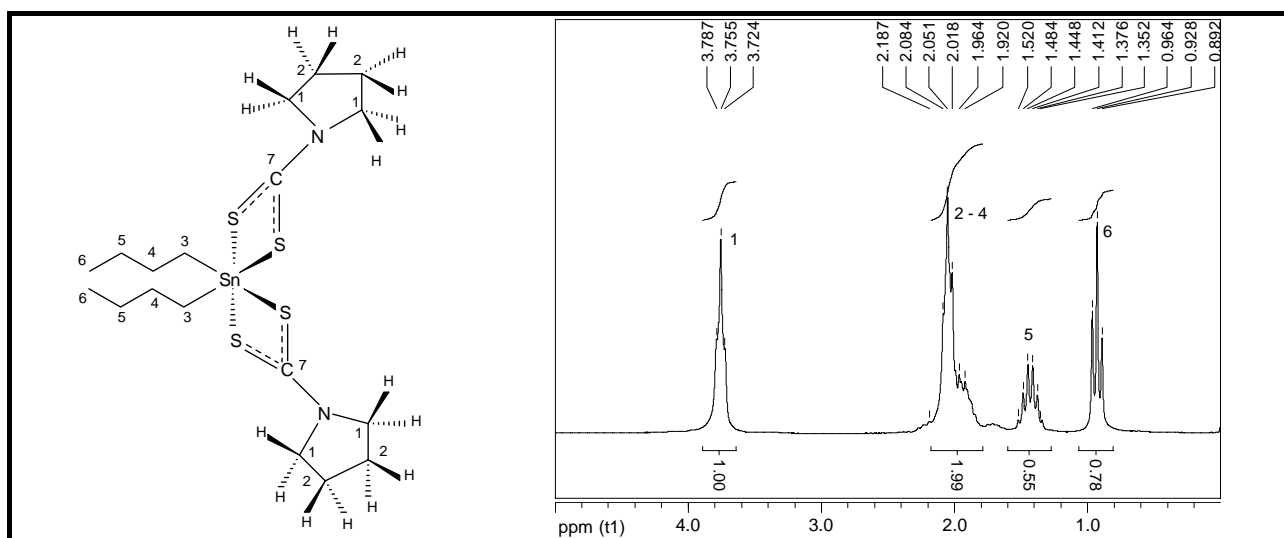


Figura 3.13 – Espectro de RMN de ^1H para o complexo $[\text{SnBu}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (**4**).

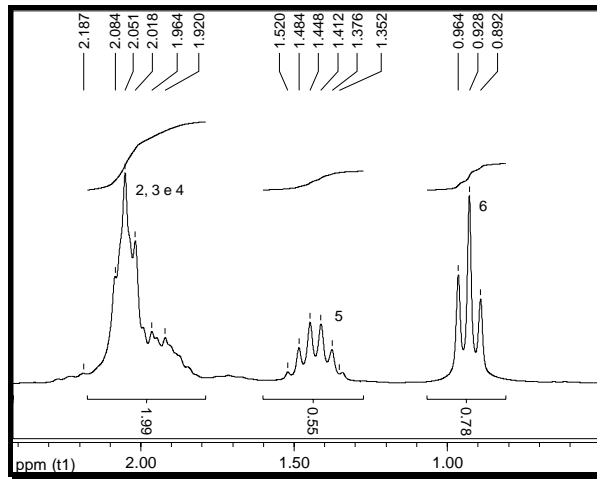


Figura 3.14 – Espectro expandido de RMN de ^1H na região de δ 0 a 2,9 para o complexo $[\text{SnBu}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (**4**).

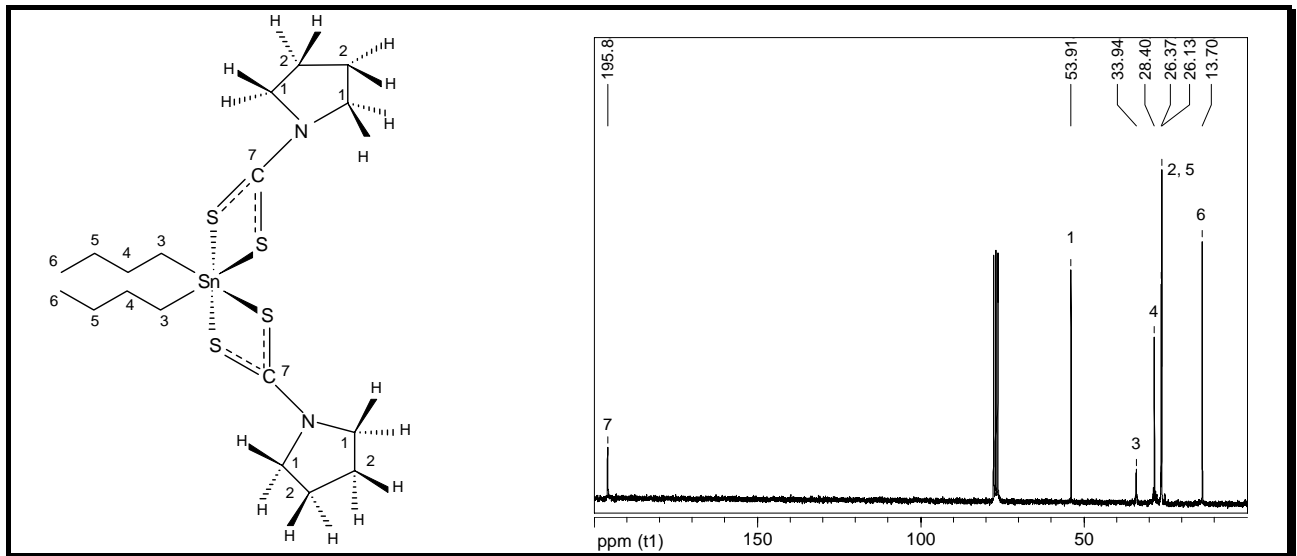


Figura 3.15 – Espectro de RMN de ^{13}C para o complexo $[\text{SnBu}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (**4**).

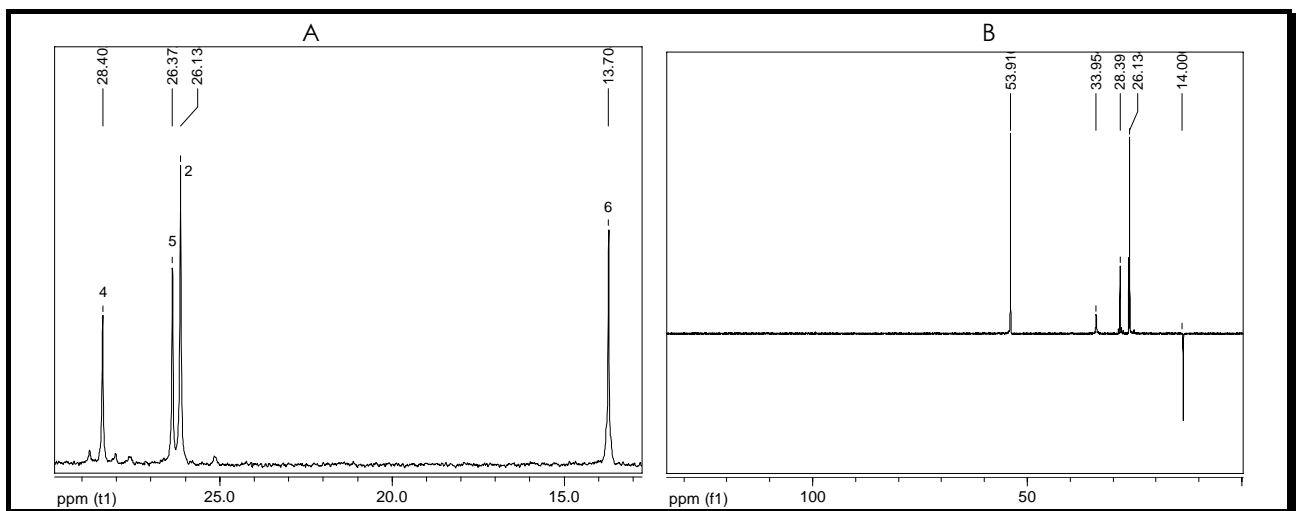


Figura 3.16 – Espectros de RMN de ^{13}C para o complexo $[\text{SnBu}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (**4**): A – Espectro expandido na região de δ 17 a 28; B – Espectro RMN dept de ^{13}C .

O espectro de RMN de ^1H obtido para o complexo $[\text{SnCy}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}]$ (5) apresenta sinais referentes aos grupos cicloexílicos e ao ligante muito próximos, compreendidos entre δ 1,25 e 2,03, como mostra a figura 3.17. O multipletto neste mesmo espectro localizado entre δ 3,76 e 3,83 é atribuído aos demais hidrogênios pertencentes aos carbonos identificados por 1 dos grupamentos pirrolidina ($\text{N}(\text{CH}_2)_2$), como mostra a figura 3.17. O espectro de RMN de ^{13}C obtido para o derivado 5, figura 3.18, evidencia sinais em δ 26,45 e 54,64 correspondentes à presença do ligante, e em 194,5 atribuído ao carbono do grupo ditiocarbamato, identificados por 2, 1 e 7, respectivamente, de acordo com a estrutura proposta na figura 3.17. Os picos observados em δ 27,05 (C6); 29,36 (C5); 32,13 (C4) e 34,53 (C3) se referem aos carbonos pertencentes aos anéis cicloexílicos presentes, como explicitado na figura 3.18.

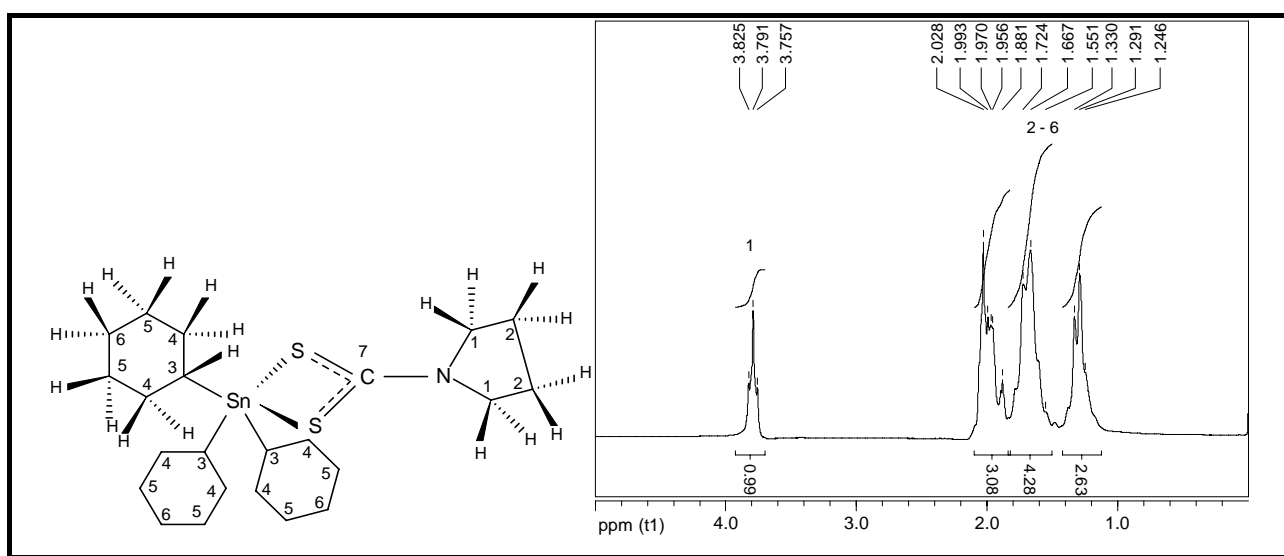


Figura 3.17 – Espectro de RMN de ^1H para o complexo $[\text{SnCy}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}]$ (5).

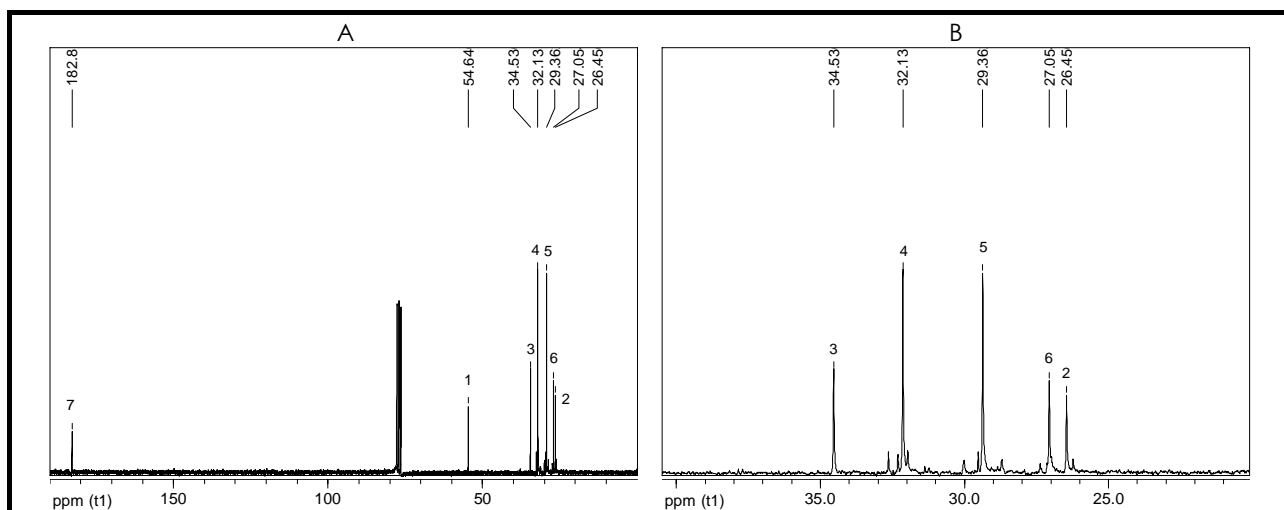


Figura 3.18 – Espectros obtidos para o complexo $[\text{SnCy}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}]$ (5): A – Espectro de RMN de ^{13}C ; B – Expansão do espectro de RMN de ^{13}C na região de δ 20 a 40.

O espectro de RMN de ^1H obtido para o complexo $[\text{SnCy}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}]$ (**10**), figura 3.19, revela um tripleto centrado em $\delta 1,29$ atribuído aos hidrogênios pertencentes ao grupamento metila e um multipletto entre 3,87 e 3,98 referentes aos demais hidrogênios presentes no ligante. Além disso, observa-se um multipletto de 1,57 a 2,02 atribuído à presença dos hidrogênios pertencentes aos grupos cicloexílicos, identificados por 3, 4, 5 e 6 de acordo com a estrutura proposta na figura 3.19. O espectro de RMN de ^{13}C deste composto evidencia picos em $\delta 12,20$ (C2, CH_3); 27,07 (C6, $3\text{C}_6\text{H}_{11}$); 29,38 (C5, $3\text{C}_6\text{H}_{11}$); 32,07 (C4, $3\text{C}_6\text{H}_{11}$); 34,73 (C3, $\text{SnC}_{\text{cicloexílico}}$); 49,71 (C1, CH_2CH_3) e 198,0 (C7, S_2CN), com suas respectivas atribuições em destaque, conforme mostra a figura 3.20.

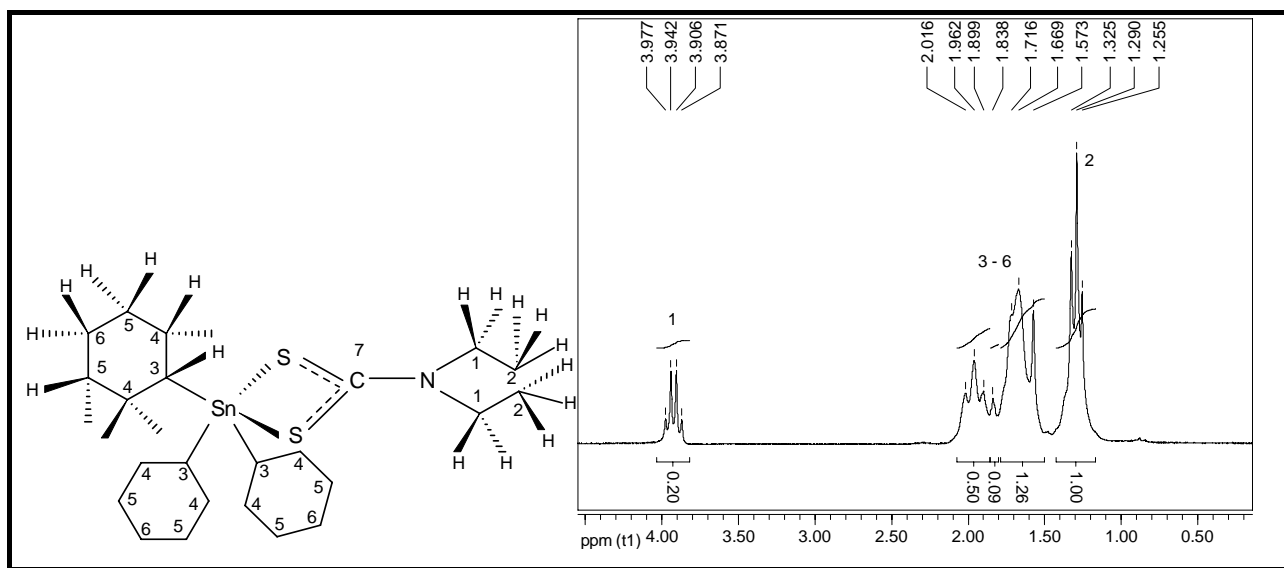


Figura 3.19 – Espectro de RMN de ^1H para o complexo $[\text{SnCy}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}]$ (**10**).

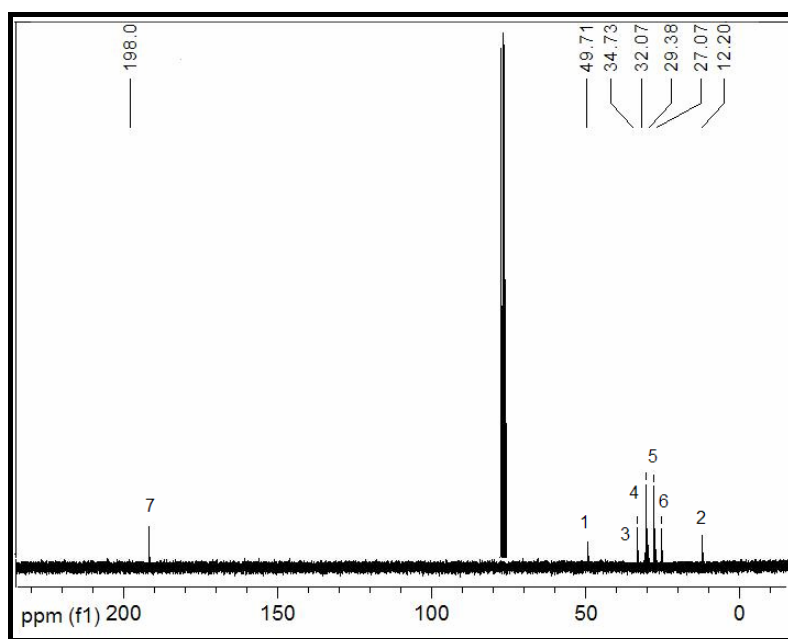


Figura 3.20 – Espectro de RMN de ^{13}C para o complexo $[\text{SnCy}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}]$ (**10**).

3.4.1 RMN de ^{119}Sn

Em geral, sinais presentes em um espectro de ressonância magnética nuclear de ^{119}Sn deslocam-se para regiões de baixa frequência com o aumento do número de coordenação. Embora, o deslocamento químico, δ , seja diretamente dependente da natureza dos substituintes ao redor do íon metálico, valores deste parâmetro têm sido propostos para alguns derivados ditiocarbamatos de Sn(IV) em função do número de coordenação apresentando em solução: δ -150 a -250 para complexos pentacoordenados; δ -300 a -500 para número de coordenação igual a seis e δ -700 a -800 para derivados heptacoordenados.⁸⁰

Assim, sinais observados em δ -521, -478 e -307 em clorofórmio para os complexos $[\text{SnCl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (**1**), $[\text{SnPh}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (**2**) e $[\text{SnBu}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (**4**), respectivamente, sugerem a presença de número de coordenação ao íon metálico igual a seis em solução, conforme mostram as figuras 3.23, 3.24 e 3.25. Além disso, a literatura sugere sinais típicos em espectros de ^{119}Sn para derivados *n*-butílicos de Sn(IV) em função do número de coordenação (NC) nos seguintes intervalos: δ +200 a -60, NC = 4; δ -90 a -190, NC = 5 e δ -210 a -400 para NC = 6.⁸¹ A presença de um único sinal em δ -307 observado no espectro do composto $[\text{SnBu}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (**4**), figura 3.27, ressalta novamente um alto grau de coordenação em solução para este complexo. Já os compostos $[\text{SnCy}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}]$ (**5**) e $[\text{SnCy}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)\}_2]$ (**10**) possuem deslocamentos típicos de número de coordenação igual a cinco em seus espectros obtidos em clorofórmio, aproximadamente δ -174 e -190, nesta ordem, como mostram as figuras 3.26 e 3.27.⁶ Todos estes fatos podem evidenciar a coordenação bidentada para os compostos citados em solução clorofórmica, confirmada também através da espectroscopia vibracional na região do infravermelho, no estado sólido.

⁸⁰ (a) J. Otera, *J. Organomet. Chem.* **221** (1981) 57. (b) J. Otera, T. Hinoishi, R. Okaware, *J. Organomet. Chem.* **202** (1980) C93. (c) J. Otera, T. Yano, K. Kusakabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **56** (1983) 1057. (d) J. Otera, A. Kusaba, T. Hinoishi, Y. Kawasaki, *J. Organomet. Chem.* **228** (1982) 223. (e) J. Otera, T. Hinoishi, Y. Kawabe, R. Okaware, *Chem. Lett.* (1981) 273. (f) D. Dakternieks, H. Zhu, D. Masi, C. Medalli, *Inorg. Chem.* **31** (1992) 3601.

⁸¹ J. Holecek, M. Nádvorník, K. Handlir, A. Lycka, *J. Organomet. Chem.* **315** (1986) 299.

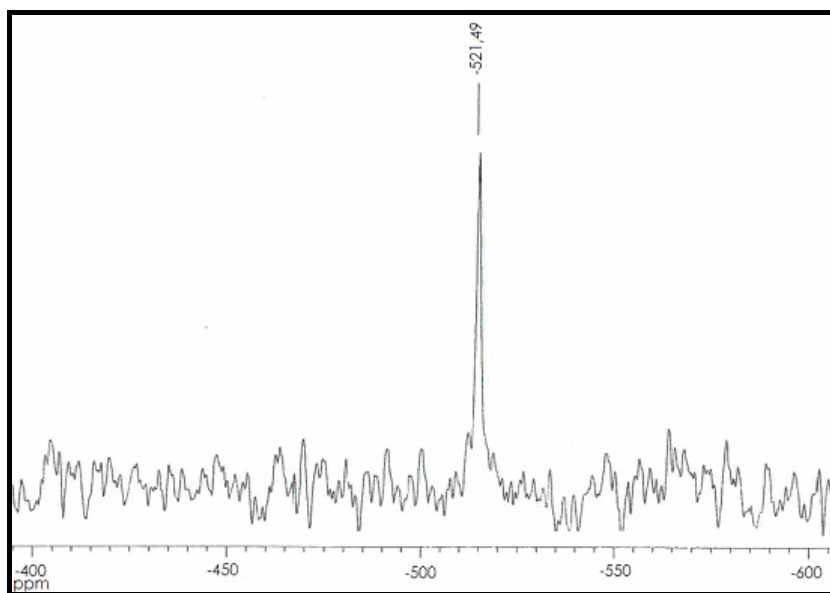


Figura 3.23 – Espectro de RMN de ^{119}Sn para o complexo $[\text{SnCl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (1), $^2J^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C} = 746$ Hz.

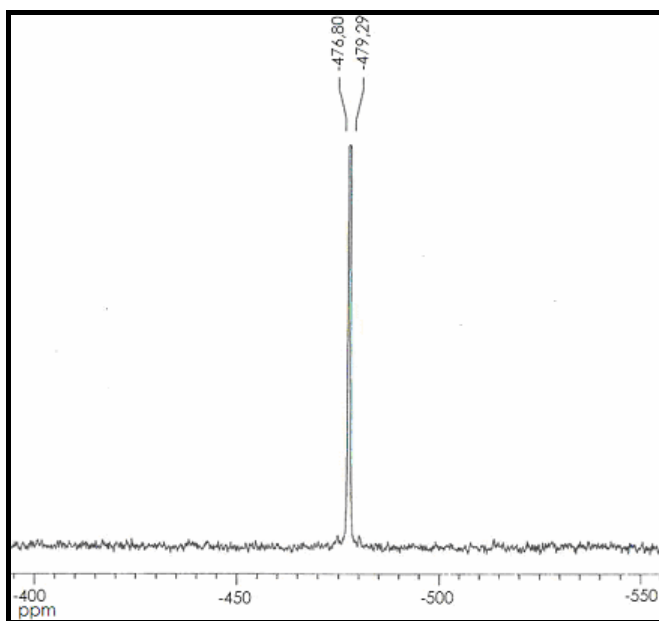


Figura 3.24 – Espectro de RMN de ^{119}Sn para o complexo $[\text{SnPh}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (2), $^1J^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C} = 811$ Hz.

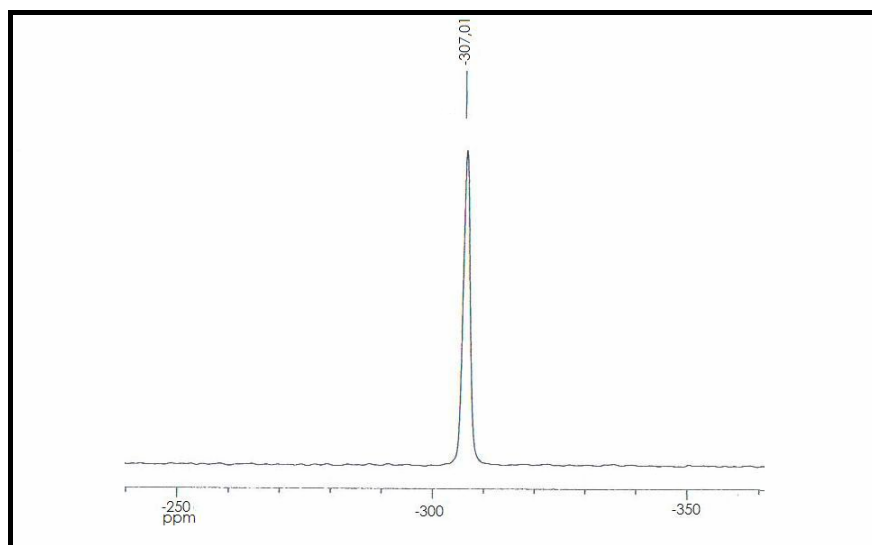


Figura 3.25 – Espectro de RMN de ^{119}Sn para o complexo $[\text{SnBu}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (4).

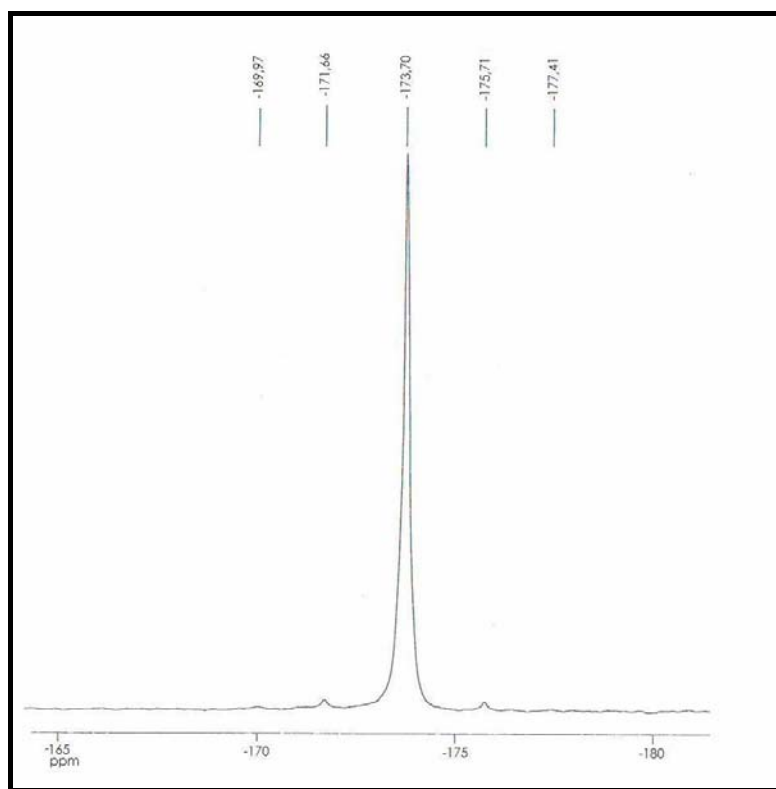


Figura 3.26 – Espectro de RMN de ^{119}Sn para o complexo $[\text{SnCy}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}]$ (5), $^1J^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C} = 619$ Hz.

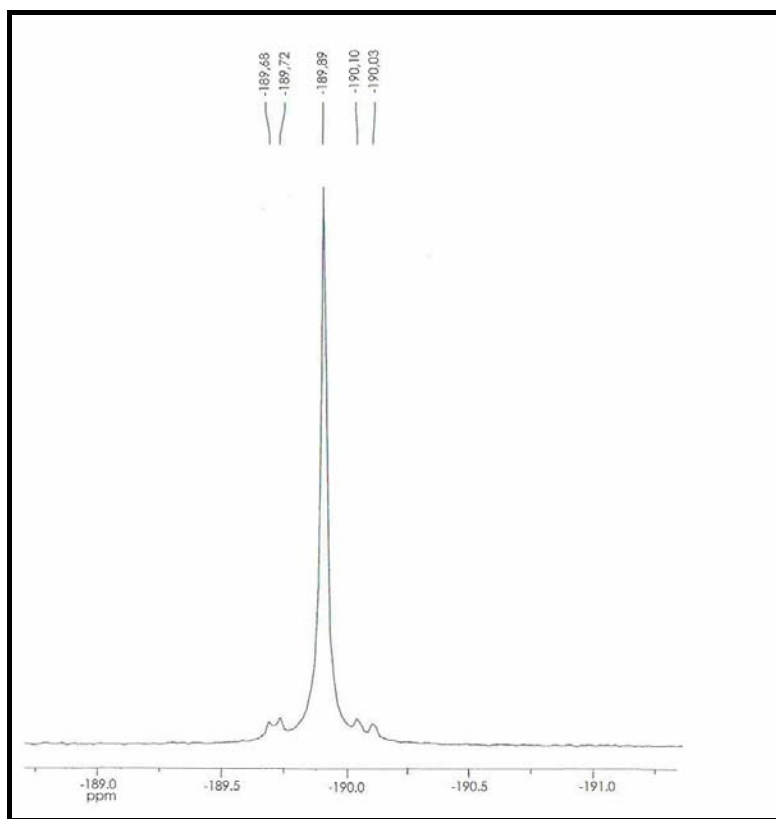


Figura 3.27 – Espectro de RMN de ^{119}Sn para o complexo $[\text{SnCy}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}]$ (**10**), $^1J^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C} = 610$ Hz;
 $^2J^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C} = 276$ Hz.

3.5 Espectroscopia Mössbauer de ^{119}Sn

Os dados dispostos na tabela 3.5 indicam os valores de ambos os parâmetros Mössbauer – deslocamento isomérico, δ , e desdobramento quadrupolar, Δ - de todos os complexos obtidos com relação aos seus respectivos compostos de partida. Os complexos investigados apresentaram espectros característicos de Sn(IV), como mostrados nas figuras 3.28 a 3.32.

Tabela 3.5 – Valores de deslocamento isomérico (δ) e desdobramento quadrupolar (Δ) para os derivados ditiocarbamatos e seus precursores sintéticos.

Complexos	$\delta / \text{mm.s}^{-1}$	$\Delta / \text{mm.s}^{-1}$	Precusores	$\delta / \text{mm.s}^{-1}$	$\Delta / \text{mm.s}^{-1}$	Ref.
$[\text{SnCl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (1)	0,05	0,60	$[\text{SnCl}_2]$	4,15	0	82
$[\text{SnPh}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (2)	1,09	1,72	$[\text{SnCl}_2\text{Ph}_2]$	1,38	2,80	83, 84
$[\text{SnBu}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (4)	1,58	2,94	$[\text{SnBu}_2\text{Cl}_2]$	1,62	3,45	11, 12
$[\text{SnCy}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}]$ (5)	1,47	1,70	$[\text{SnClCy}_3]$	1,51	2,95	11,12
$[\text{SnCy}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}]$ (10)	1,48	2,15				

Aumentos dos números de oxidação e/ou coordenação do centro metálico com a complexação são explicações plausíveis para a diminuição dos valores do parâmetro δ de todos os complexos sintetizados em relação aos seus respectivos compostos de partida. Este parâmetro é proporcional à densidade eletrônica ao redor do átomo em estudo fornecendo assim, informações importantes a respeito do número de oxidação do metal, da natureza das ligações químicas e eletronegatividade dos ligantes ao redor deste, no estudo de complexos, por exemplo. Portanto, uma diminuição na densidade eletrônica do átomo em estudo gera uma conseqüente redução nos valores de deslocamento isomérico. Observam-se experimentalmente valores de δ variando entre $-0,50$ e $+2,70 \text{ mm s}^{-1}$ para compostos de estanho(IV).⁸⁵ A densidade eletrônica ao redor do átomo de estanho para compostos com ligantes na posição geométrica *cis* é muitas vezes menor, resultando em valores de deslocamento isomérico geralmente menores que $1,2 \text{ mm s}^{-1}$. Já para compostos cujos ligantes se encontram dispostos na posição *trans* são esperados valores freqüentemente superiores a $1,2 \text{ mm.s}^{-1}$.¹²

O desdobramento quadrupolar, Δ , está relacionado à assimetria nuclear devido ao desarranjo espacial de átomos ou ligantes sobre o metal, em complexos metálicos. Compostos como Me_4Sn e Ph_4Sn (em que Me e Ph representam grupos metil e fenil, respectivamente) apresentam arranjos espaciais ao redor do íon metálico perfeitamente simétricos tornando Δ nulo para ambos. Deformações intensas na nuvem eletrônica do átomo Mössbauer resultam em valores mais elevados de Δ .

⁸² L. Lefebvre, M. Lannoo, *Phys. Rev. B* **44** (1991) 1004.

⁸³ R.V. Parish, *Prog. Inorg. Chem.* **15** (1972) 101.

⁸⁴ A.G. Davies, H.J. Milledge, D.C. Puxley, P.J. Smith, *J. Chem. Soc. (A)* (1970) 2862.

⁸⁵ I. Omae, *Organotin Chemistry*, Elsevier, Tokyo, 1989.

Uma diminuição no valor do parâmetro δ observada para o complexo $[\text{SnCl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (**1**), tabela 3.9, em relação ao seu respectivo composto de partida, SnCl_2 , sugere um aumento no número de oxidação deste (equivalente a +4) tornando o centro metálico com uma menor densidade eletrônica ao seu redor. De fato, o complexo análogo a este já conhecido na literatura, $[\text{SnCl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$ (**6**), possui uma estrutura cristalográfica com ligantes ditiocarbamatos atuando de forma bidentada com ambos os átomos de cloro presentes na estrutura e coordenados ao átomo central, com estado de oxidação correspondente a Sn(IV). ^{1(b)} Além disso, a provável complexação, sem a saída dos átomos de cloro, com os respectivos ligantes causa uma maior deformação da nuvem eletrônica ao redor do átomo central ocorrendo, assim, um aumento no valor do desdobramento quadrupolar do derivado **1** em relação ao seu precursor (tabela 3.5). O espectro obtido para este composto é mostrado na figura 3.28.

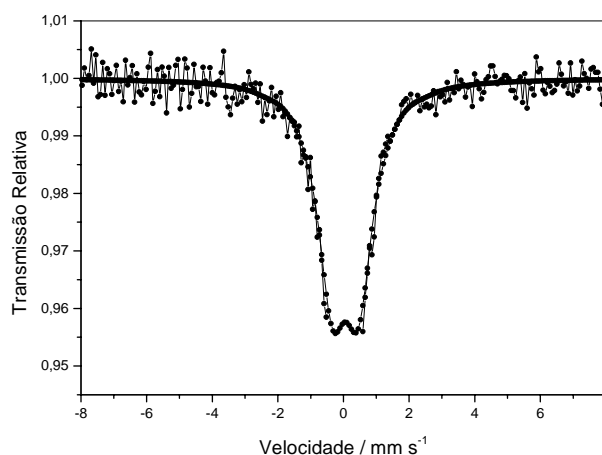


Figura 3.28 – Espectro Mössbauer de ^{119}Sn obtido para o complexo $[\text{SnCl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (**1**).

Comparando-se estruturalmente o composto de partida $[\text{SnCl}_2\text{Ph}_2]$ com o seu respectivo derivado, complexo $[\text{SnPh}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (**2**), observa-se que o número de oxidação é mantido com a complexação. Porém, os valores mais baixos do parâmetro δ deste complexo em relação ao seu precursor (tabela 3.9) deve-se a um provável aumento do número de coordenação com ambos os ligantes ditiocarbamatos atuando de forma bidentada. A estrutura cristalográfica do complexo em questão foi, de fato, determinada por difração de raios X confirmando a presença dos ligantes pirrolidínicos complexados de forma bidentada, no estado sólido, sendo relatada no item 3.5 deste capítulo. A troca de átomos de cloro, bastante eletronegativos, por ditiocarbamatos (embora mais volumosos) confere ao complexo **2** uma menor deformação da nuvem eletrônica do metal em relação ao seu composto de partida, refletindo em uma diminuição do parâmetro Δ . O espectro do referido composto é mostrado na figura 3.29.

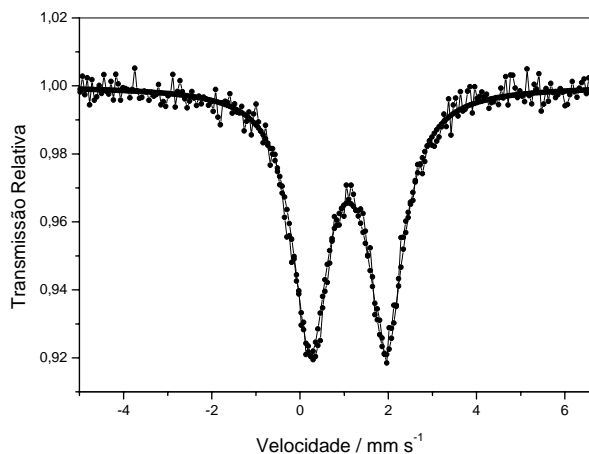


Figura 3.29 – Espectro Mössbauer de ^{119}Sn obtido para o complexo $[\text{SnPh}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (**2**).

Observa-se uma tímida diminuição do valor de δ para o composto $[\text{SnBu}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$ (**4**) em relação ao seu composto de partida, $[\text{SnBu}_2\text{Cl}_2]$. O valor obtido referente a este parâmetro, $1,58 \text{ mm s}^{-1}$, é um indicativo da presença de uma configuração *trans* distorcida para o complexo em questão, no estado sólido. Cabe ressaltar ainda que os ligantes *n*-butílicos são muito volumosos conferindo ao complexo **4** elevados valores de Δ com relação a todos os derivados ditiocarbamatos relatados no presente item. O espectro obtido para o composto **4** é mostrado na figura 3.30.

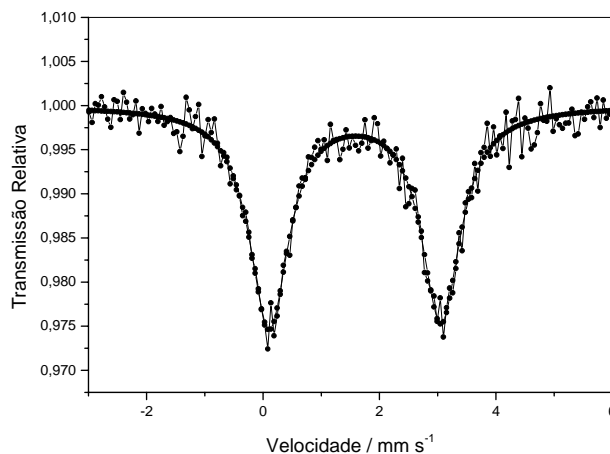


Figura 3.30 – Espectro Mössbauer de ^{119}Sn obtido para o complexo $[\text{SnBu}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (**4**).

A mesma tendência de análise discutida para o complexo **2** pode ser aplicada aos derivados $[\text{SnCy}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}]$ (**5**) e $[\text{SnCy}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}]$ (**10**) para os quais a tímida diminuição nos valores de δ deve-se a um provável aumento do número de coordenação com ambos os ligantes ditiocarbamatos atuando de forma bidentada. Analogamente, a ausência de ligantes cloro, nestes complexos confere aos mesmos uma menor deformação da nuvem eletrônica do metal em relação ao seu composto de partida, refletindo em uma diminuição do parâmetro Δ . Os espectros dos compostos em questão são mostrados nas figuras 3.31 e 3.32.

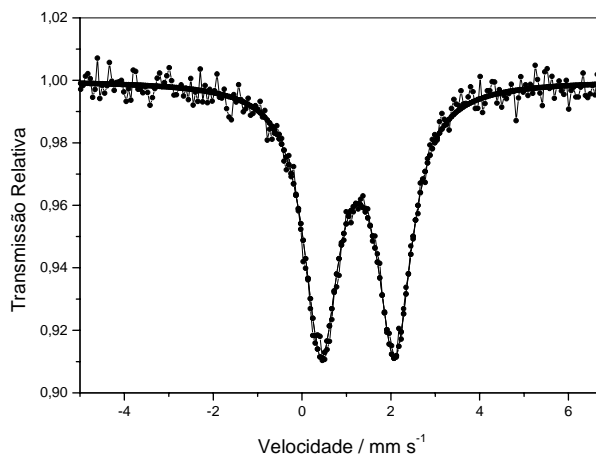


Figura 3.31 – Espectro Mössbauer de ^{119}Sn obtido para o complexo $[\text{SnCy}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}]$ (**5**).

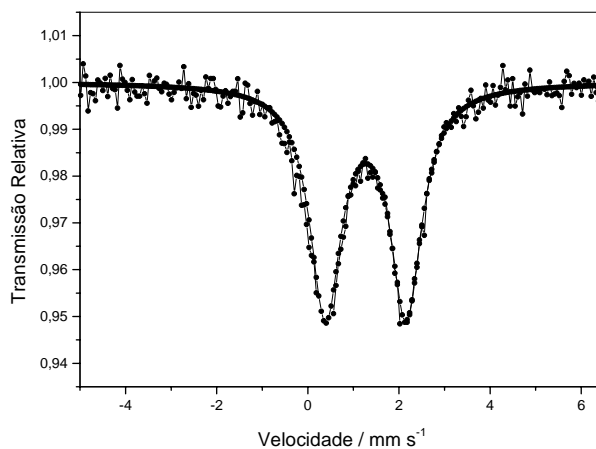


Figura 3.32 – Espectro Mössbauer de ^{119}Sn obtido para o complexo $[\text{SnCy}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}]$ (**10**).

3.6 Difração de raios X

Cristais dos compostos $[\text{SnPh}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (**2**) e $[\text{SnBu}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (**4**) foram obtidos por evaporação lenta de soluções contendo diclorometano/tolueno (1:1) e etanol como solventes, respectivamente, à temperatura de 4°C. Os principais resultados referentes às estruturas cristalinas destes compostos se encontram dispostos nas tabelas 3.6 e 3.7. Os demais dados cristalográficos se encontram dispostos no apêndice 1 deste trabalho. As estruturas dos complexos mencionados são representadas nas figuras 3.33 e 3.34.

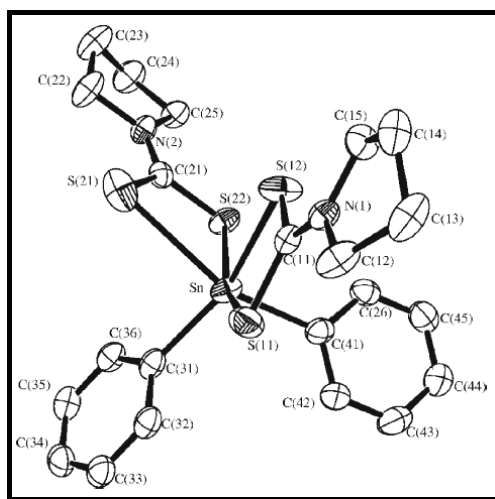


Figura 3.33 – Representação da estrutura cristalográfica do derivado difenílico $[\text{SnPh}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (**2**), obtida por difração de raios-X em monocristal.

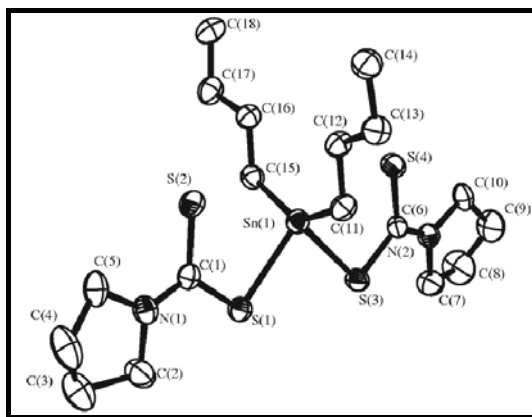


Figura 3.34 – Representação da estrutura cristalina do derivado dibutílico $[\text{SnBu}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (**4**), obtida por difração de raios-X em monocristal.

A estrutura do derivado difenílico **2** apresenta hexacoordenação com ambos os ligantes atuando de forma bidentada na posição geométrica *cis*, conforme mostra a figura 3.37. Diferenças no comprimento das quatro ligações Sn-S são observadas, das quais três ligações são mais curtas (identificadas por S(22)-Sn, S(12)-Sn e S(11)-Sn) e uma é mais longa, sendo esta última identificada por S(21)-Sn, conforme mostra a tabela 3.10. As duas ligações Sn-C_{fenílico} (Sn-C(31) e Sn-C(41)) apresentam tamanhos próximos em angstroms (tabela 3.6). Os ângulos envolvidos nas ligações S-C-S, 117,2 e 118,9°, apresentam valores próximos da literatura

(117 – 128,9°).⁸⁶ De fato, as espectroscopias na região do infravermelho e de ressonância magnética nuclear de ¹¹⁹Sn indicam a presença de hexacoordenação dos ligantes ao centro metálico, no estado sólido e em solução. Além disso, a espectroscopia Mössbauer ressalta a presença de uma estereoquímica *cis* dos ligantes fenila e ditiocarbamatos, com valores de deslocamento isomérico típicos da literatura.

Tabela 3.6 – Principais comprimentos de ligações (Å) e ângulos (°) referentes à estrutura cristalográfica do complexo [SnPh₂{S₂CN(CH₂)₄}₂] (**2**).

Comprimentos de ligação (Å) e Ângulos (°)			
C(31)–Sn	2,156(6)	S(12)–Sn	2,5864(14)
C(41)–Sn	2,166(5)	S(21)–Sn	2,9495(16)
S(11)–Sn	2,6850(17)	S(22)–Sn	2,5737(13)
C(31)–Sn–C(41)	107,58(19)	C(41)–Sn–S(11)	92,66(14)
C(31)–Sn–S(12)	152,82(14)	C(41)–Sn–S(22)	91,18(14)
C(31)–Sn–S(22)	105,35(14)	C(41)–Sn–S(12)	94,29(14)
C(31)–Sn–S(11)	94,87(14)	S(12)–Sn–S(11)	67,55(5)
S(22)–Sn–S(12)	89,77(5)	S(22)–Sn–S(11)	157,20(5)

O estudo cristalográfico do complexo **4** evidencia o íon metálico Sn(IV) locado no centro de um tetraedro distorcido, circundado por dois grupamentos *n*-butila e dois ligantes ditiocarbamatos atuando de forma monodentada, figura 3.34. As distâncias Sn–S observadas, Sn–S(3) = 2,532 e Sn–S(1) = 2,534 Å (tabela 3.11), são ligeiramente menores que àquelas encontradas para o complexo difenílico. Ademais, os ângulos formados pelas ligações S–C–S na estrutura deste complexo, 121,3 e 120,9°, apresentam valores ligeiramente superiores em relação aos ângulos evidenciados para o derivado difenílico **2**. Torna-se plausível uma interação entre os átomos de enxofre não-coordenados e o centro metálico, através da observação da estrutura descrita na figura 3.34. Esta interação, embora não representada na estrutura cristalográfica, poderia explicar os dados obtidos a partir das espectroscopias de ressonância magnética nuclear e Mössbauer de ¹¹⁹Sn, além da espectroscopia na região do infravermelho. A primeira técnica citada evidencia um deslocamento químico típico de um composto hexacoordenado em solução. Já a espectroscopia Mössbauer sugere a presença de uma geometria *trans* distorcida. De forma adicional, o espectro vibracional obtido na região do infravermelho, não apresenta um duplete na região próxima a 1000 cm⁻¹, reforçando indicativos de bicoordenação de ambos os ligantes ditiocarbamatos no estado sólido.

Tabela 3.7 – Principais comprimentos de ligações (Å) e ângulos (°) referentes à estrutura cristalográfica do complexo [SnBu₂{S₂CN(CH₂)₄}₂] (**4**).

Comprimentos de ligação (Å) e Ângulos (°)			
S(1)–Sn	2,534(6)	C(11)–Sn	2,132(3)
S(3)–Sn	2,532(6)	C(15)–Sn	2,138(2)
C(1)–S(1)	1,732(4)	C(6)–S(4)	1,703(4)
C(1)–S(2)	1,702(4)	C(1)–N(1)	1,332(4)
C(6)–S(3)	1,741(3)	C(6)–N(2)	1,324(4)
C(11)–Sn–C(15)	139,35(9)	C(11)–Sn–S(1)	104,51(7)
S(3)–Sn–S(1)	85,88(2)	C(15)–Sn–S(3)	103,05(7)
C(11)–Sn–S(3)	106,79(7)	C(15)–Sn–S(1)	104,57(7)

⁸⁶ P.J. Heard, *Prog. Inorg. Chem.* **53** (2005) 1.

3.7 Conclusões

O presente capítulo aborda os procedimentos de síntese e caracterização de derivados pirrolidino e dietil ditiocarbamatos de Sn(IV): $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2\text{Cl}_2]$ (**1**), $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2\text{Ph}_2]$ (**2**), $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2\text{Ph}_3]$ (**3**), $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2\text{Bu}_2]$ (**4**), $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2\text{Cy}_3]$ (**5**), $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2\text{Cl}_2]$ (**6**), $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2\text{Ph}_2]$ (**7**), $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2\text{Ph}_3]$ (**8**), $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3\text{Ph}]$ (**9**) e $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2\text{Cy}_3]$ (**10**). Os compostos **1**, **2**, **4**, **5** e **10** são descritos pela primeira vez. Embora os demais compostos sintetizados sejam conhecidos na literatura, sua preparação foi conduzida objetivando posteriores estudos do comportamento térmico e da ação antimicrobiana em potencial exibida por estes complexos. Todos os compostos inéditos foram caracterizados por pontos de fusão, análise elementar, microanálise por sonda eletrônica e espectroscopias na região do infravermelho, de ressonância magnética nuclear e Mössbauer de ^{119}Sn . Além disso, foi possível a determinação das estruturas cristalográficas dos complexos difenílico e dibutílico, **2** e **4**, por difração de raios X.

Todas as técnicas espectroscópicas utilizadas para a caracterização dos compostos **1**, **2**, **5** e **10**, tanto no estado sólido quanto em solução, indicam a atuação de ligantes bidentados coordenados ao centro metálico. A ausência de dupletos na região próxima à 1000cm^{-1} nos espectros obtidos na região do infravermelho para os compostos anteriormente mencionados reforça o indicativo de bicoordenação dos respectivos ligantes. Além disso, os espectros de RMN de ^{119}Sn obtidos em solução indicam alto grau de complexação para todos os compostos sintetizados. Para o complexo di-*n*-butílico **4**, observa-se uma estrutura tetragonal com ambos os ligantes ditiocarbamatos atuando de forma monodentada no estado sólido, tal como indicado a partir da determinação da estrutura cristalográfica deste composto por difração de raios X. Por outro lado, em solução, as espectroscopias de RMN e Mössbauer de ^{119}Sn sugerem indicativos de hexacoordenação e de uma geometria *trans* distorcida, respectivamente. Além disso, a espectroscopia vibracional na região ressalta a presença de bicoordenação dos ligantes presentes. Desta forma, torna-se plausível uma interação entre os átomos de enxofre não-coordenados ao centro metálico, através da estrutura cristalográfica obtida. Esta interação, embora não representada, poderia tornar o complexo hexacoordenado e esteoquimicamente *trans* distorcido, podendo explicar os dados obtidos a partir de todas as técnicas espectroscópicas citadas.

Os dados de espectroscopia Mössbauer constataam a presença de Sn(IV) em todos os complexos, inclusive para o derivado clorado **1**, cujo precursor, SnCl_2 , apresenta Sn(II) como centro metálico. Neste complexo, a presença de cloro diretamente coordenado ao metal é confirmada a partir da microanálise por sonda eletrônica de raios X. Além disso, todos os compostos descritos no decorrer do capítulo, **1** – **10**, foram obtidos com alto grau de pureza, comprovado por todas as técnicas de caracterização utilizadas.

Capítulo 4
Obtenção de complexos de In, Ga e de alguns metais de
transição a partir do ligante
***n*-propiletanolditiocarbamato de sódio**

Capítulo 4

Obtenção de complexos de In, Ga e de alguns metais de transição a partir do ligante *n*-propiletanolditiocarbamato de sódio.

4.1 Síntese dos complexos.

4.1.1 Síntese do complexo $[\text{In}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3\}_3]$ (**11**).

A uma suspensão aquosa sob constante agitação contendo acetato de índio(III) (1,00g; $3,43 \times 10^{-3}$ mol), $[\text{In}(\text{CH}_3\text{COO})_3]$, foram adicionados lentamente 2,07g ($1,03 \times 10^{-2}$ mol) do ligante $[\text{Na}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3\}]$, previamente dissolvidos em água destilada. A formação imediata de um sólido branco foi observada, sendo este separado por filtração e lavado diversas vezes com água destilada. Por conseguinte, este sólido foi solubilizado em etanol e a solução resultante filtrada mediante a adição de celite. O solvente foi então evaporado originando um sólido de coloração branca, $[\text{In}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3\}_3]$ (**11**), apresentando rendimento de 80%.

4.1.2 Síntese do complexo $[\text{Ga}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3\}_3]$ (**12**).

Uma solução aquosa contendo 2,36g ($1,17 \times 10^{-2}$ mol) do ligante $[\text{Na}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3\}]$ foi adicionada lentamente a 1,00g ($3,91 \times 10^{-3}$ mol) de nitrato de gálio(III), $[\text{Ga}(\text{NO}_3)_3]$, previamente solubilizados em água destilada, originando um sólido branco imediato, $[\text{Ga}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3\}_3]$ (**12**). O produto obtido foi separado por filtração e lavado por diversas vezes com água destilada, sendo seco à temperatura ambiente. A reação apresentou rendimento de aproximadamente 88%.

4.1.3 Síntese do complexo $[\text{Cu}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3\}_2]$ (**13**).

O composto em questão foi sintetizado e elaborado de maneira similar ao item 3.3.2, complexo **12**, utilizando-se 1,00g ($5,51 \times 10^{-3}$ mol) de acetato de cobre(II), $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$, e 2,21g ($1,10 \times 10^{-2}$ mol) do ligante $[\text{Na}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3\}]$. O sólido de coloração marrom imediatamente formado, $[\text{Cu}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3\}_2]$ (**13**), apresentou rendimento de 90%.

4.1.4 Síntese do complexo $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3\}_2]$ (**14**).

Este complexo foi obtido de acordo com o procedimento descrito para a obtenção do complexo **12**, conforme item 3.1.2, empregando-se 1,00g ($7,71 \times 10^{-3}$ mol) de cloreto de níquel(II), NiCl_2 , e 3,10g ($1,54 \times 10^{-2}$ mol) do ligante $[\text{Na}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3\}]$. O produto de cor verde imediatamente formado, $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3\}_2]$ (**14**), apresentou rendimento de 90%.

4.1.5 Síntese do complexo $[Ag\{S_2CN(CH_2CH_2OH)CH_2CH_2CH_3\}_2]$ (**15**).

Novamente, o composto em questão foi sintetizado e elaborado segundo o procedimento descrito no item 3.1.2, empregando-se 1,00g ($5,89 \times 10^{-3}$ mol) de nitrato de prata, $AgNO_3$, e 1,18g ($5,89 \times 10^{-3}$ mol) do ligante $[Na\{S_2CN(CH_2CH_2OH)CH_2CH_2CH_3\}]$. Um sólido de cor amarela foi imediatamente formado, $[Ag\{S_2CN(CH_2CH_2OH)CH_2CH_3CH_2\}]$ (**16**), apresentando rendimento de 84%.

4.2 Propriedades físicas dos complexos: pontos de fusão, análise elementar, espectrometria de absorção atômica e solubilidade.

Os complexos $[\text{In}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3\}_3]$ (11), $[\text{Ga}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3\}_3]$ (12), $[\text{Cu}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3\}_2]$ (13), $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3\}_2]$ (14), e $[\text{Ag}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3\}]$ (15) foram sintetizados conforme os esquemas reacionais representados na figura 4.1. Os derivados em questão foram obtidos mediante a substituição de ligantes acetato, nitrato e cloreto provenientes dos precursores metálicos por ligantes ditiocarbamatos, em solução aquosa. Em todos os casos as reações ocorreram de forma imediata apresentando altos rendimentos.

Os complexos sintetizados foram solúveis em etanol e acetona. Além disso, o complexo contendo Ni(II) como centro metálico foi também solúvel em clorofórmio e os dados referentes à determinação de faixas de fusão, análise elementar e espectroscopia de absorção atômica são mostrados nas tabelas 4.1, 4.2 e 4.3. Os derivados em questão apresentam estreitas faixas de fusão (tabela 4.1) com fórmulas moleculares estruturas propostas condizentes com os dados obtidos a partir da análise elementar e espectroscopia de absorção atômica, tabelas 4.2 e 4.3.

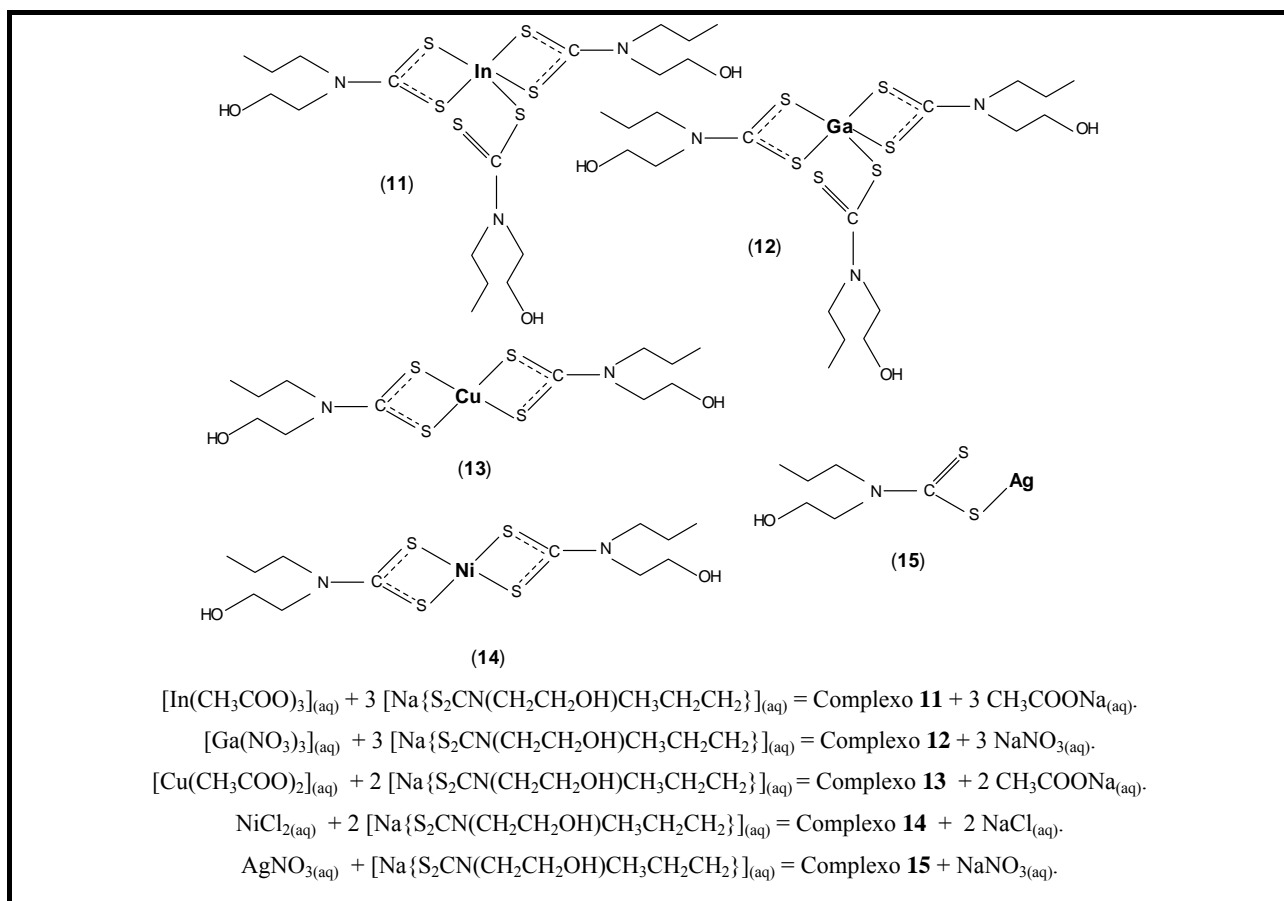


Figura 4.1 – Representação das reações de obtenção dos derivados ditiocarbamatos de In, Ga e alguns metais de transição.

Tabela 4.1 – Temperaturas de fusão dos derivados ditiocarbamatos de In, Ga e alguns metais de transição.

Composto	Faixa de Fusão/°C
[In{S ₂ CN(CH ₂ CH ₂ OH)CH ₂ CH ₂ CH ₃ } ₃] (11)	189,2 – 191,4
[Ga{S ₂ CN(CH ₂ CH ₂ OH)CH ₂ CH ₂ CH ₃ } ₃] (12)	143,5 – 144,0
[Cu{S ₂ CN(CH ₂ CH ₂ OH)CH ₂ CH ₂ CH ₃ } ₂] (13)	135,6 – 136,8
[Ni{S ₂ CN(CH ₂ CH ₂ OH)CH ₂ CH ₂ CH ₃ } ₂] (14)	181,0 – 182,1
[Ag{S ₂ CN(CH ₂ CH ₂ OH)CH ₂ CH ₂ CH ₃ }] (15)	159,2 – 161,0

Tabela 4.2 – Dados referentes à análise elementar dos derivados ditiocarbamatos de In, Ga e alguns metais de transição.

Composto	Análise elementar/%					
	C	H		N		
		*Exp.	**Calc.	Exp.	Calc.	Exp.
[In{S ₂ CN(CH ₂ CH ₂ OH)CH ₃ CH ₂ CH ₂ } ₃] (11)	33,68	33,29	5,69	5,54	5,62	6,47
[Ga{S ₂ CN(CH ₂ CH ₂ OH)CH ₃ CH ₂ CH ₂ } ₃] (12)	34,95	35,78	5,11	5,96	6,44	6,96
[Cu{S ₂ CN(CH ₂ CH ₂ OH)CH ₃ CH ₂ CH ₂ } ₂] (13)	34,90	34,32	5,72	5,55	6,67	6,41
[Ni{S ₂ CN(CH ₂ CH ₂ OH)CH ₃ CH ₂ CH ₂ } ₂] (14)	34,70	34,73	5,80	5,78	7,22	6,75
[Ag{S ₂ CN(CH ₂ CH ₂ OH)CH ₃ CH ₂ CH ₂ }] (15)	24,85	25,19	3,01	3,85	4,80	4,90

Tabela 4.3 – Dados obtidos a partir da espectroscopia de absorção atômica dos derivados ditiocarbamatos de Cu, Ni e Ag.

Derivado ditiocarbamato	Porcentagem do metal / %	
	Teórico	Experimental
[Cu{S ₂ CN(CH ₂ CH ₂ OH)CH ₂ CH ₂ CH ₃ } ₂] (13)	15,15	15,79
[Ni{S ₂ CN(CH ₂ CH ₂ OH)CH ₂ CH ₂ CH ₃ } ₂] (14)	14,15	14,62
[Ag{S ₂ CN(CH ₂ CH ₂ OH)CH ₂ CH ₂ CH ₃ }] (15)	37,73	37,28

4.3 Caracterização dos complexos sintetizados

4.3.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Os valores das freqüências de vibração das principais ligações presentes nos complexos sintetizados encontram-se dispostos na tabela 4.4. Os espectros obtidos para os derivados em questão são mostrados nas figuras 4.2 a 4.7.

Tabela 4.4 – Freqüências de vibração (cm^{-1}) das principais ligações presentes nos derivados ditiocarbamatos de In, Ga e de alguns metais de transição.

Composto	Principais Freqüências/ cm^{-1} – Atribuição				
	C–N	C–N	C–S	C=S	M–S
	ν_s (C–N) + ν_s (C=N)	ν_s	ν_s	ν_s	ν_s
[In{S ₂ CN(CH ₂ CH ₂ OH)CH ₂ CH ₂ CH ₃ } ₃] (11)	1491F	1351F	985F	977F	315f
[Ga{S ₂ CN(CH ₂ CH ₂ OH)CH ₂ CH ₂ CH ₃ } ₃] (12)	1495F	1361m	981m	956m	385f
[Cu{S ₂ CN(CH ₂ CH ₂ OH)CH ₂ CH ₂ CH ₃ } ₂] (13)	1504F	1351m	977m	NO	462f
[Ni{S ₂ CN(CH ₂ CH ₂ OH)CH ₂ CH ₂ CH ₃ } ₂] (14)	1506F	1310f	993f	NO	457f
[Ag{S ₂ CN(CH ₂ CH ₂ OH)CH ₂ CH ₂ CH ₃ }] (15)	1483F	1363m	970F	942F	311f

Obs: as designações *f*, *m* e *F* referem-se às bandas de intensidades fraca, média e forte, respectivamente. A designação ν_s indica estiramento simétrico. A sigla NO indica bandas não observadas.

As bandas observadas no intervalo de 311 a 462 cm^{-1} nos espectros dos compostos em questão, figuras 4.2 a 4.6, são atribuídas ao estiramento simétrico da ligação metal-enxofre, como mostra a tabela 4.4.^{87, 88} Bandas compreendidas entre 1310 e 1363 cm^{-1} são atribuídas ao ligante indicando a presença da ligação C–N, tabela 4.4.⁸⁹ Já a observação de uma forte banda próxima a 1500 cm^{-1} nos espectros em questão sugere um caráter misto de dupla e simples ligação para o estiramento C–N, típico de complexos contendo grupos ditiocarbamatos, como discutido nos capítulos anteriores.³

A presença de dupletos em regiões próximas a 1000 cm^{-1} nos espectros obtidos para os derivados de índio, gálio e prata (complexos **11**, **12** e **15**), figuras 4.2, 4.3 e 4.6, sugere uma possível monocoordenação dos ligantes ditiocarbamatos.³ No tocante aos demais complexos, a visualização de uma única banda na região mencionada sugere a presença de ligantes atuando de forma bidentada ao respectivo centro metálico no estado sólido.³

⁸⁷ T. Tanaka, *Organomet. Chem. Rev. A*, **5** (1970) 1.

⁸⁸ A.Z. El-Sonbati, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **21** (1991) 203.

⁸⁹ F. Bonati, R. Ugo, *J. Organomet. Chem.* **10** (1967) 257.

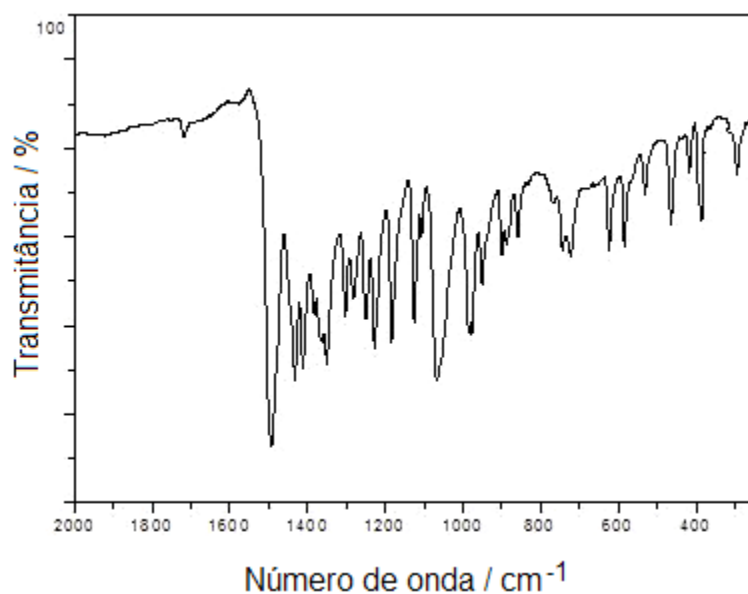


Figura 4.2 – Espectro obtido na região do infravermelho, 250 a 2000 cm^{-1} , para o complexo $[\text{In}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\}_3]$ (**11**) em CsI.

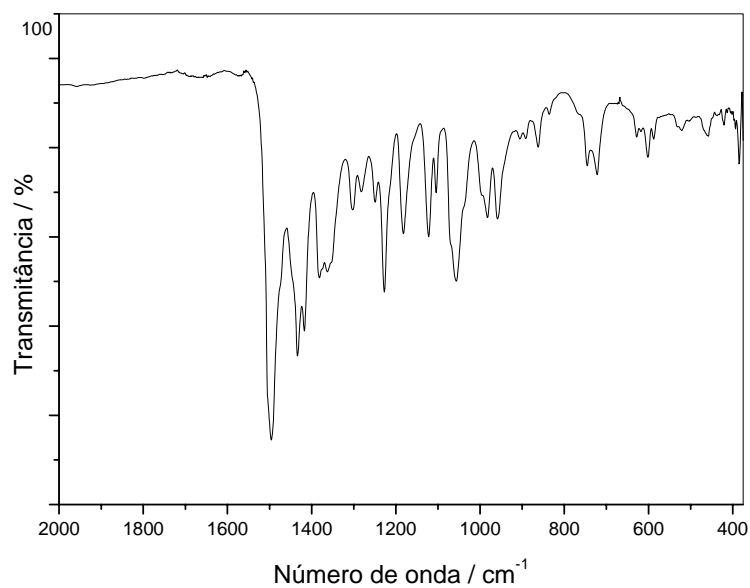


Figura 4.3 – Espectro obtido na região do infravermelho, 380 a 2000 cm^{-1} , para o complexo $[\text{Ga}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\}_3]$ (**12**) em CsI.

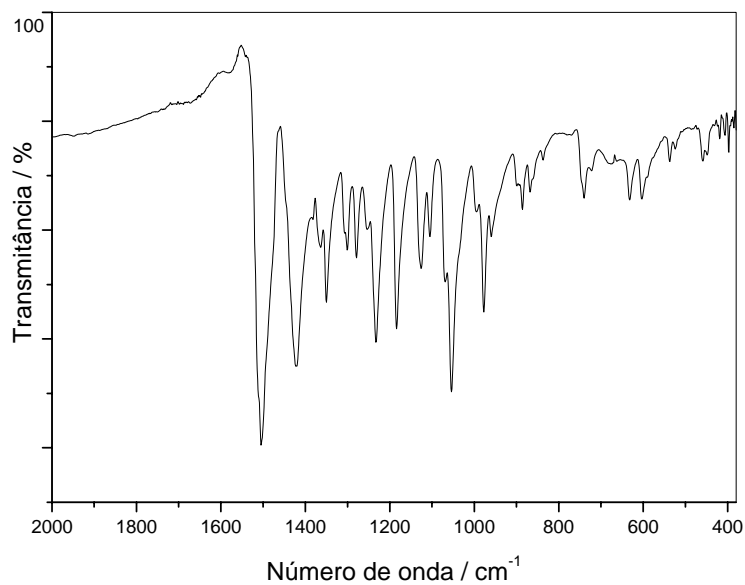


Figura 4.4 – Espectro obtido na região do infravermelho, 380 a 2000 cm⁻¹, para o complexo $[\text{Cu}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\}_2]$ (**13**) em Csl.

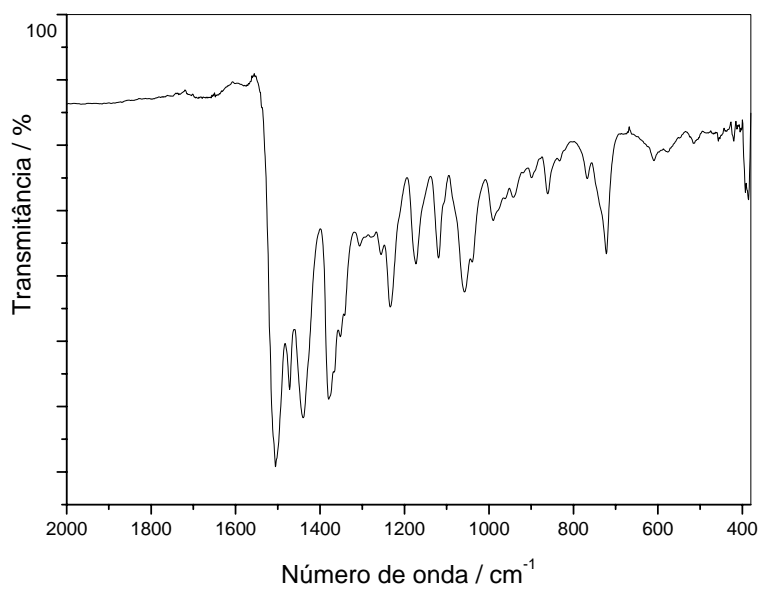


Figura 4.5 – Espectro obtido na região do infravermelho, 380 a 2000 cm⁻¹, para o complexo $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\}_2]$ (**14**) em Csl.

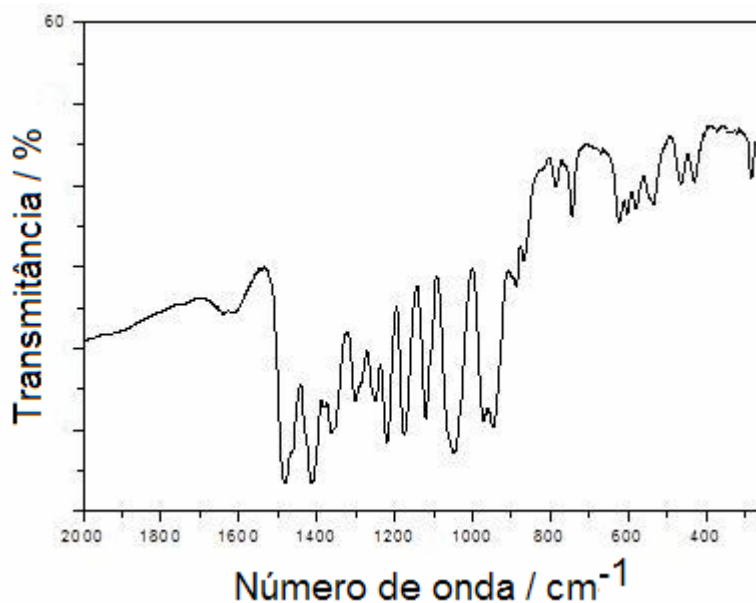


Figura 4.6 – Espectro obtido na região do infravermelho, 250 a 2000 cm^{-1} , para o complexo $[\text{Ag}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\}]$ (**15**) em CsI.

4.3.2 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)

Os dados referentes aos espectros de RMN de ^1H e ^{13}C obtidos para os complexos $[\text{In}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3\}_3]$ (**11**), $[\text{Ga}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3\}_3]$ (**12**), $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3\}_2]$ (**14**), $[\text{Ag}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3\}]$ (**16**) e o ligante PrDT são mostrados na tabela 4.5. Similaridades entre os espectros dos complexos, figuras 4.7 a 4.15, e do respectivo ligante são observadas, como elucidada a tabela 4.5.

Os espectros de RMN de ^1H de todos os derivados apresentam tripletos correspondentes ao grupo *n*-propil ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$). Já os multipletos observados devem-se à presença dos grupos $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ e $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, com as respectivas atribuições em destaque. Observam-se ainda sinais em δ 2,87; 2,78; 1,22 e 3,05 correlacionados à hidroxila do grupo etanólico para os derivados **11**, **12**, **14** e **15** respectivamente.

Os espectros de RMN de ^{13}C obtidos para os compostos em questão evidenciam todos os sinais correspondentes à presença do ligante. Cabe ressaltar a observação de sinais distintos atribuídos ao grupo ditiocarbamato, S_2CN , nos espectros dos complexos (**11**) e (**12**), figuras 4.8 e 4.10, os quais podem sugerir evidências de coordenação mono e bidentada ao centro metálico, ou seja, carbonos quimicamente distintos presentes em solução, C=S e C-S. Além disso, a espectroscopia vibracional na região do infravermelho também sugere a presença de mono-coordenação, no estado sólido, para os mesmos complexos em estudo, como discutido no item 4.3.1.

Tabela 4.5 – Deslocamentos químicos (δ) obtidos a partir dos espectros de RMN de ^1H e ^{13}C dos complexos sintetizados.

Derivados ditiocarbamatos	Deslocamento Químico/ δ	
	^1H	^{13}C
$[\text{In}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3\}_3]$ (11) ^a	0,88 t (CH ₃), $J = 7,32$ Hz 1,72 – 1,91 m (CH ₂ CH ₂ CH ₃), $J = 7,82$ Hz 2,87 (OH) 3,79 – 3,91 m (CH ₂ CH ₂ OH) 4,16 t (CH ₂ CH ₂ CH ₃)	10,87 (CH ₃) 20,00 (CH ₂ CH ₂ CH ₃) 58,58 (CH ₂ CH ₂ OH) 59,17 (CH ₂ CH ₂ OH) 59,84 (CH ₂ CH ₂ CH ₃) 202,3 (S ₂ CN) 205,8 (S ₂ CN)
$[\text{Ga}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3\}_3]$ (12) ^b	0,99 t (CH ₃), $J = 7,01$ Hz 1,72 – 1,96 m (CH ₂ CH ₂ CH ₃), $J = 7,12$ Hz 2,78 (OH) 3,55 – 3,66 m (CH ₂ CH ₂ OH) 3,99 t (CH ₂ CH ₂ CH ₃)	10,01 (CH ₃) 19,88 (CH ₂ CH ₂ CH ₃) 59,45 (CH ₂ CH ₂ OH) 60,15 (CH ₂ CH ₂ OH) 60,85 (CH ₂ CH ₂ CH ₃) 196,7 (S ₂ CN) 198,8 (S ₂ CN)
$[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3\}_2]$ (14) ^c	0,89 t (CH ₃), $J = 7,47$ 1,57 – 1,72 m (CH ₂ CH ₂ CH ₃) 1,22 t (OH) 3,56 – 3,74 m (CH ₂ CH ₂ OH) 3,89 t (CH ₂ CH ₂ CH ₃)	11,66 (CH ₃) 21,11 (CH ₂ CH ₂ CH ₃) 51,60 (CH ₂ CH ₂ OH) 52,26 (CH ₂ CH ₂ OH) 60,43 (CH ₂ CH ₂ CH ₃) 208,36 (S ₂ CN)
$[\text{Ag}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3\}]$ (16) ^d	0,97 t (CH ₃), $J = 7,35$ Hz 1,90 – 1,97 m (CH ₂ CH ₂ CH ₃) 4,05 – 4,22 m (OHCH ₂ CH ₂ NCH ₂ CH ₂ CH ₃)	11,32 (CH ₃) 20,42 (CH ₂ CH ₂ CH ₃) 59,53 (CH ₂ CH ₂ OH) 59,82 (CH ₂ CH ₂ OH) 60,72 (CH ₂ CH ₂ CH ₃) 205,9 (S ₂ CN)
$[\text{Na}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}\}]$ ^e (PrDT)	0,88 t (CH ₂ CH ₂ CH ₃) 1,63 – 1,82 m (CH ₂ CH ₂ CH ₃) 3,88 – 4,00 m (CH ₂ CH ₂ OH) 4,19 t (CH ₂ CH ₂ CH ₃)	11,02 (CH ₃) 20,18 (CH ₂ CH ₂ CH ₃) 55,91 (CH ₂ CH ₂ OH) 57,89 (CH ₂ CH ₂ OH) 59,70 (CH ₂ CH ₂ CH ₃) 209,4 (S ₂ CN)

^{a, b, d} Espectros obtidos em acetona deuterada; ^c espectros obtidos em clorofórmio deuterado; ^e espectros obtidos em água deuterada.

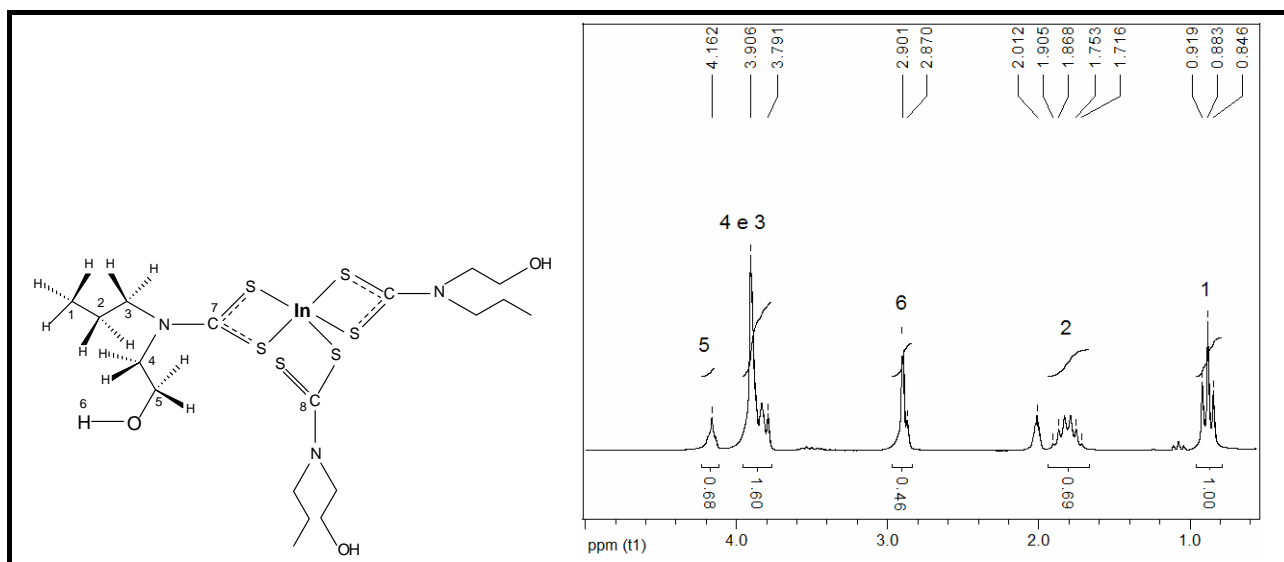


Figura 4.7 – Espectro de RMN de ^1H do complexo $[\text{In}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3\}_3]$ (11).

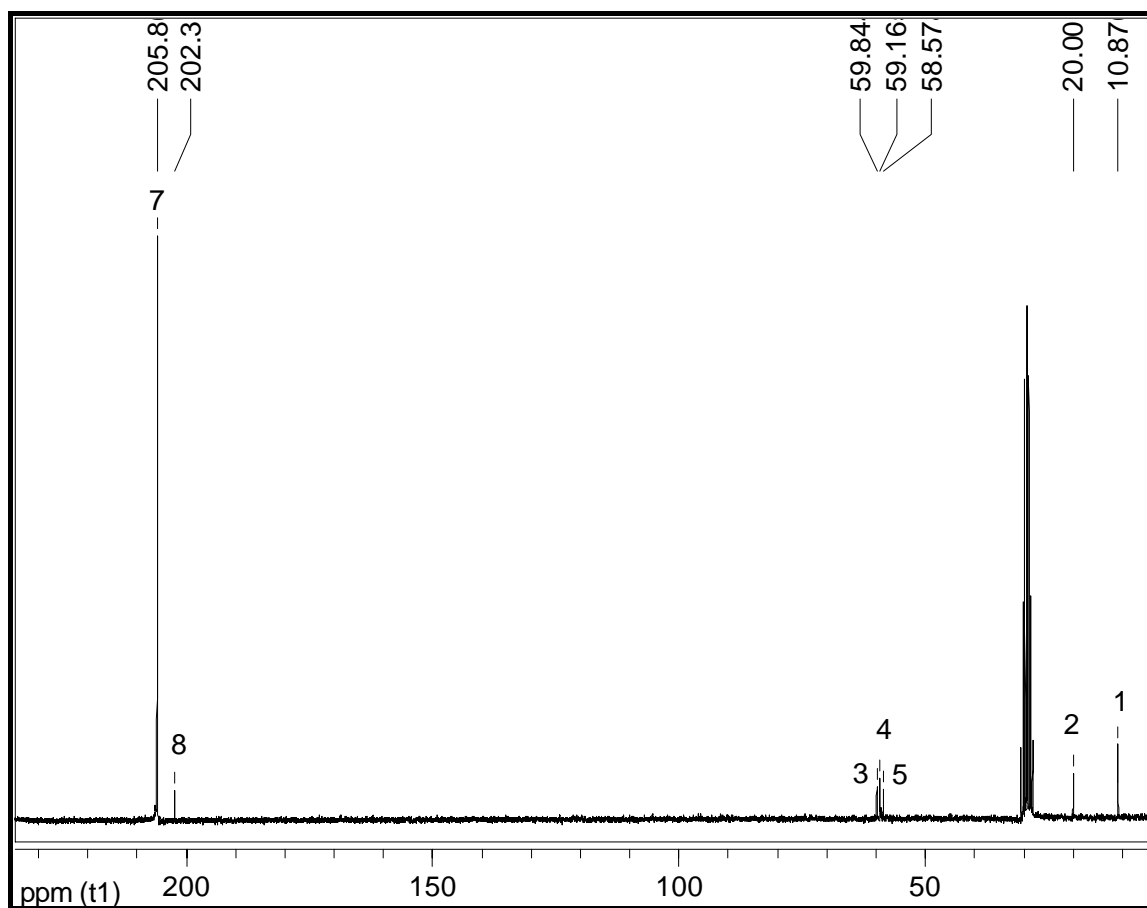


Figura 4.8 – Espectro de RMN de ^{13}C do complexo $[\text{In}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3\}_3]$ (11).

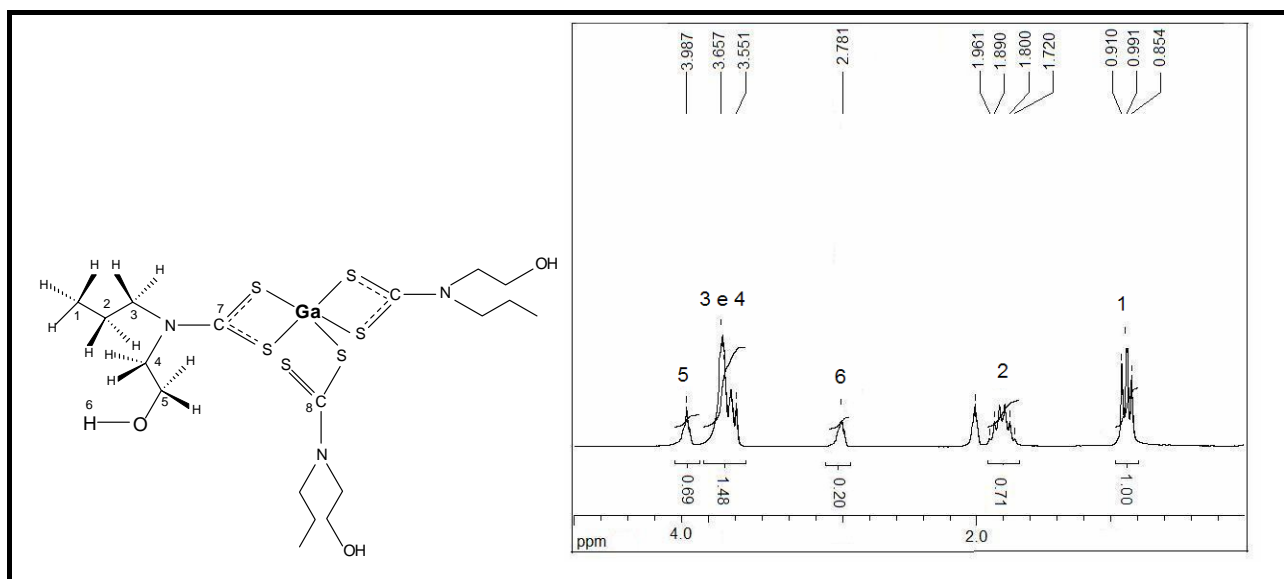


Figura 4.9 – Espectro de RMN de 1H do complexo $[Ga\{S_2CN(CH_2CH_2OH)CH_2CH_2CH_3\}_3]$ (12).

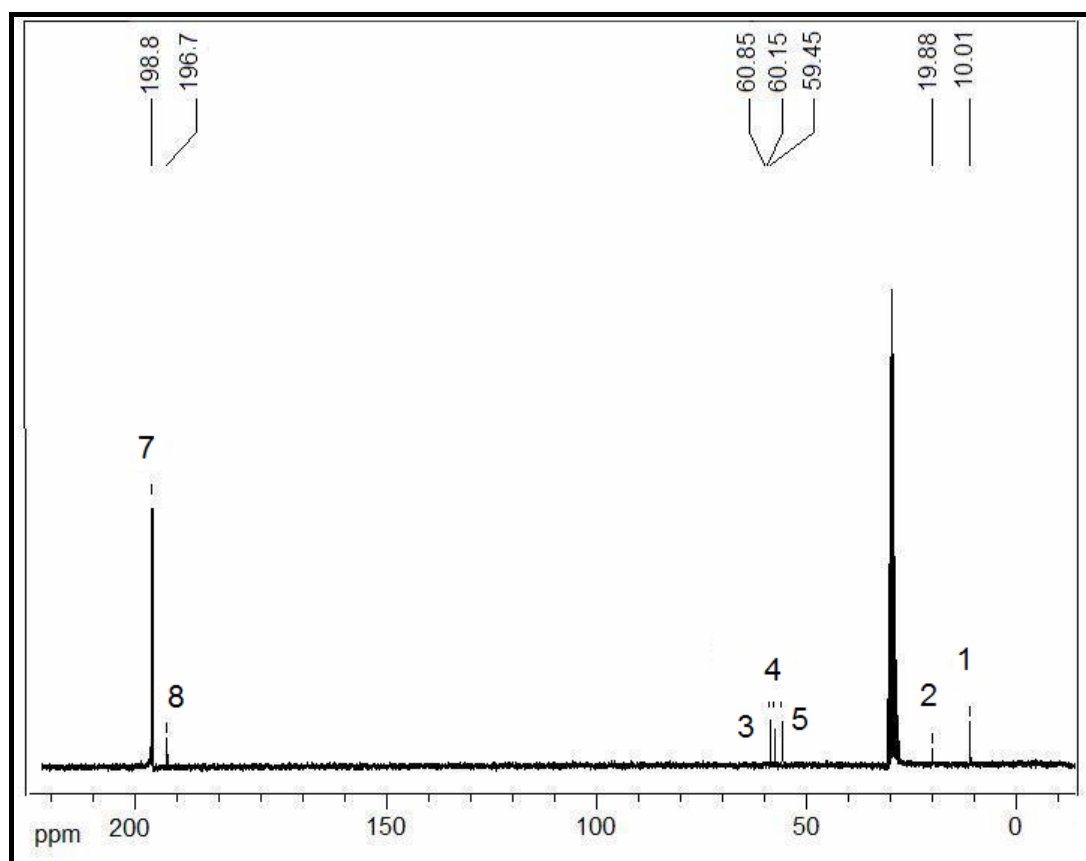


Figura 4.10 – Espectro de RMN de ^{13}C do complexo $[Ga\{S_2CN(CH_2CH_2OH)CH_2CH_2CH_3\}_3]$ (12).

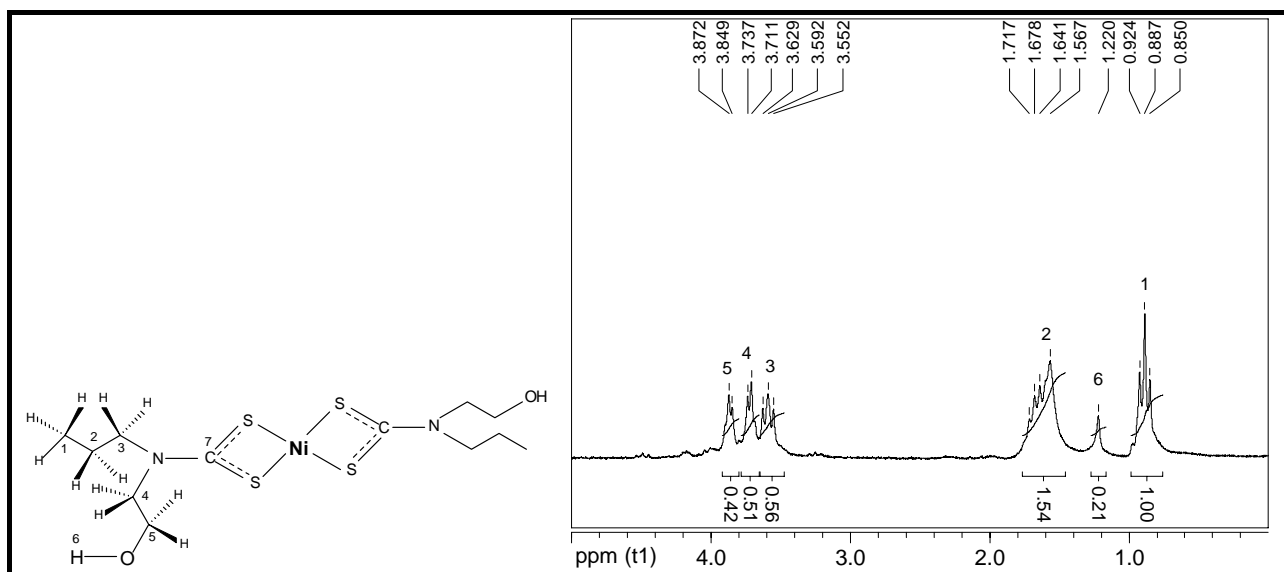


Figura 4.11 – Espectro de RMN de 1H do complexo $[Ni\{S_2CN(CH_2CH_2OH)CH_2CH_2CH_3\}_2]$ (14).

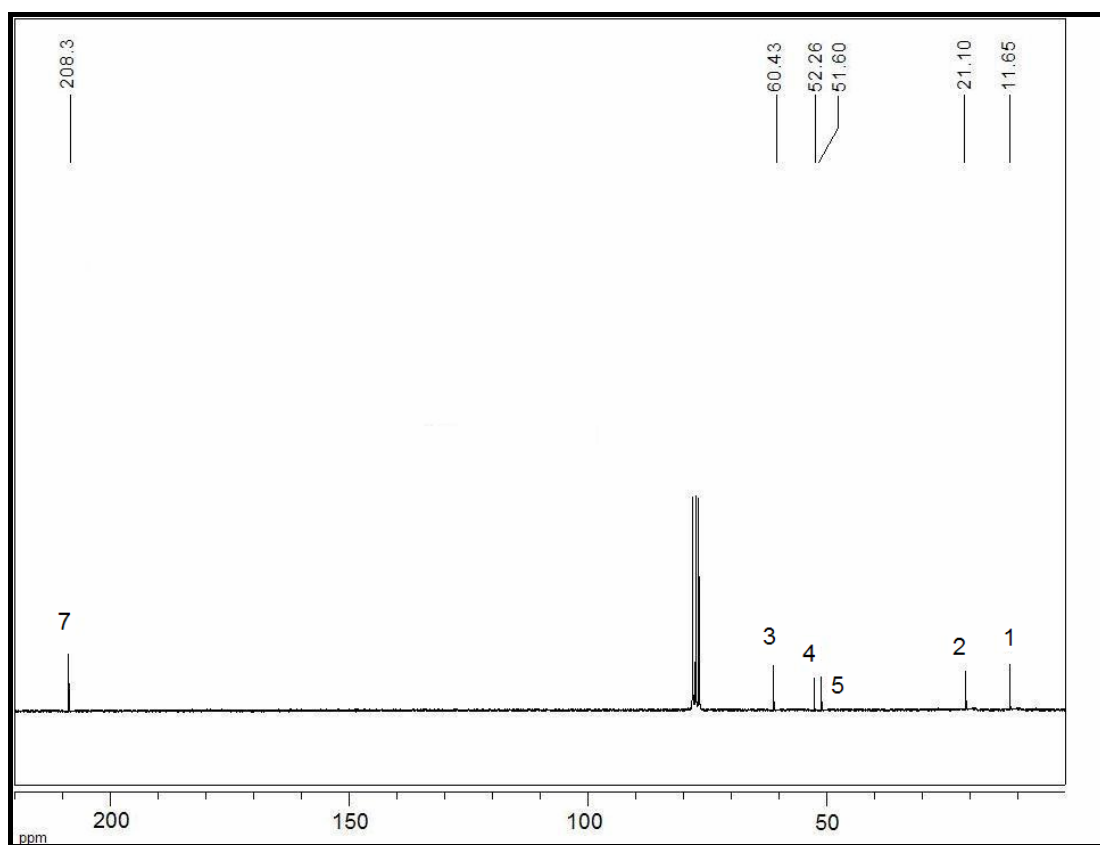


Figura 4.12 – Espectro de RMN de ^{13}C do complexo $[Ni\{S_2CN(CH_2CH_2OH)CH_2CH_2CH_3\}_2]$ (14).

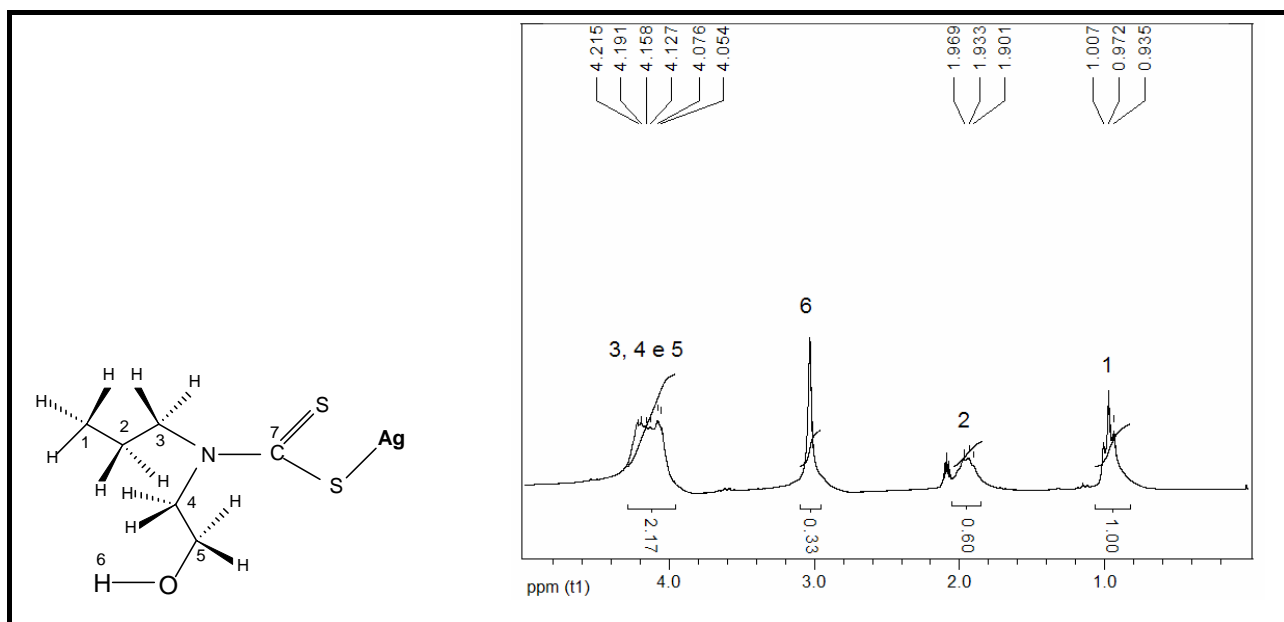


Figura 4.13 – Espectro de RMN de 1H do complexo $[Ag\{S_2CN(CH_2CH_2OH)CH_2CH_2CH_3\}]$ (16).

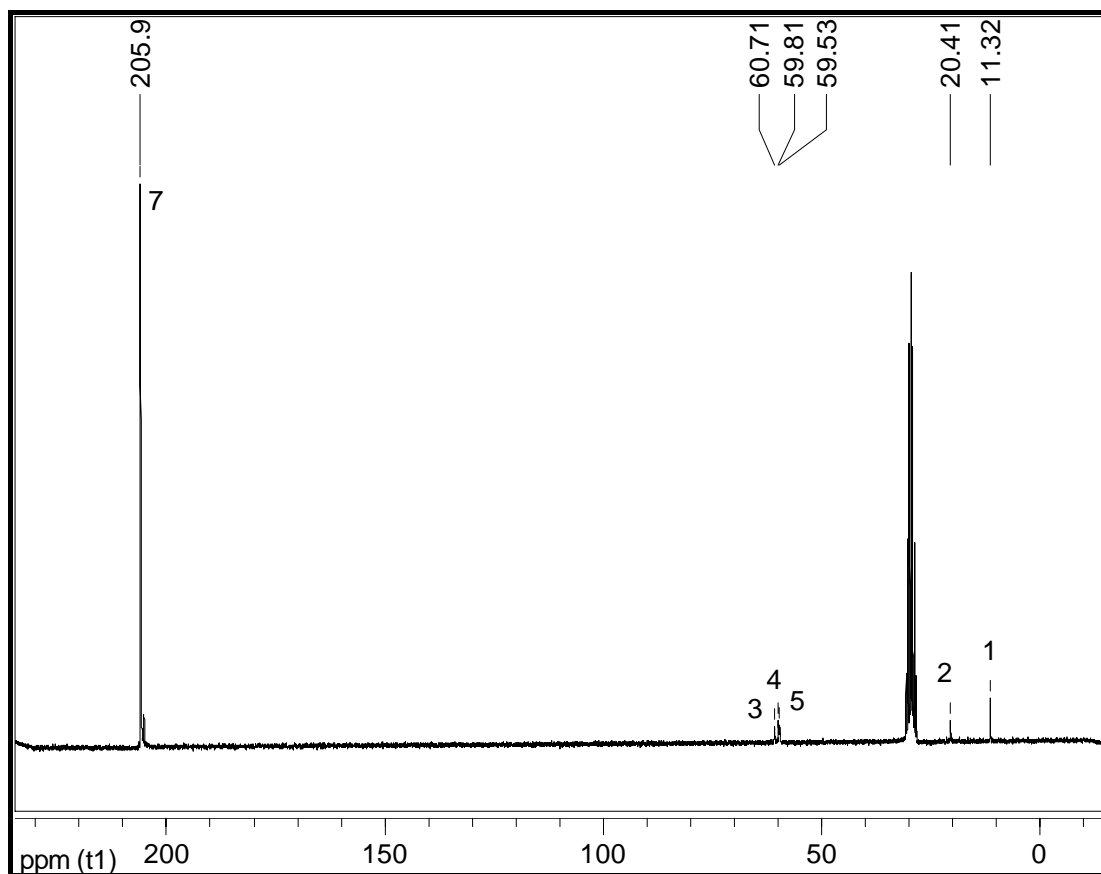


Figura 4.14 – Espectro de RMN de ^{13}C do complexo $[Ag\{S_2CN(CH_2CH_2OH)CH_2CH_2CH_3\}]$ (16).

4.3.3 Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE)

O espectro RPE obtido para o derivado $[\text{Cu}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\}_2]$ (**13**) revela um aspecto típico da presença de Cu^{2+} ,⁹⁰ conforme elucidada a figura 4.15. O valor do parâmetro g pode ser determinado a partir do campo magnético aplicado necessário para alcançar uma absorção ressonante em uma dada frequência. Por exemplo, para o complexo $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$, distorcido tetragonalmente, observam-se valores de g iguais a 2,08 e 2,40 em direções paralela e perpendicular ao eixo C_4 , respectivamente.⁴ A evidência de dois valores de g distintos confirma a existência de distorção na estrutura do referido complexo dado como exemplificação. Assim, o valor de g para um dado complexo paramagnético sugere a simetria do ambiente ocasionado pela presença dos ligantes, fornecendo uma indicação da disponibilidade de estados excitados. Todavia, em relação ao derivado **13**, observam-se valores de g iguais a 2,082 e 2,050, que particularmente diferem muito pouco entre si, sugerindo que o mesmo apresenta praticamente uma simetria quadrática local, com mínimas distorções.

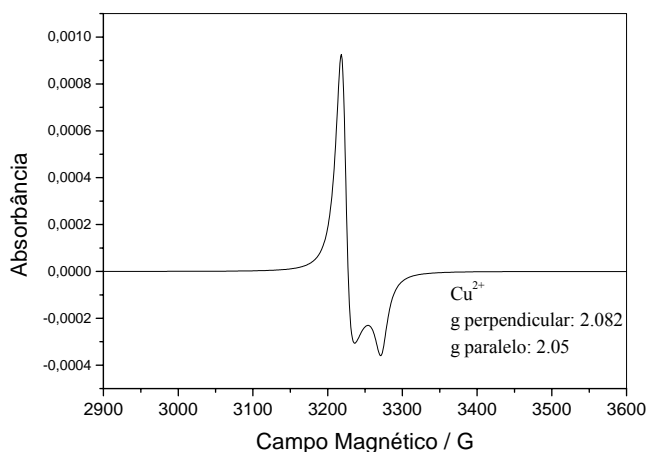


Figura 4.15 – Espectro de RPE do complexo $[\text{Cu}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3\}_2]$ (**13**).

4.3.5 Difração de raios X em monocristal

Observa-se para a estrutura cristalina do complexo $[\text{Cu}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3\}_2]$ (**13**), figuras 4.16 e 4.17, que os comprimentos das ligações Cu-S envolvidas não diferem substancialmente entre si, conforme indicado na tabela 4.6, conferindo ao complexo uma simetria local quadrática. Não obstante, uma das ligações N-C presentes é essencialmente mais curta que as demais, e ambas as ligações C-S não diferem em comprimento, tal como observado para o ligante $[\text{Na}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3\}]$, **PrDT**, cuja estrutura cristalina é discutida no capítulo 2. Nota-se também que o ângulo envolvido nas ligações S-C-S torna-se menor com a complexação, em torno de 113° , em comparação ao sal de sódio do ligante, cujo valor deste ângulo é de $119,7^\circ$, tabela 4.6.

⁹⁰ (a) A.B.P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam, 1984. (b) D.F. Shriver, P.W. Atkins, *Inorganic Chemistry*, Oxford University, Oxford, 1999.

Tabela 4.6 – Dados referentes à estrutura cristalográfica do complexo
 $[\text{Cu}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\}_2]$ (**13**).

Comprimentos de ligação / Å				Ângulos / °			
Cu1A S2A	2,2888(8)	N1A C1A	1,320(4)	S2A Cu1A S2A	180,0(2)	C1A S2A Cu1A	84,78(10)
Cu1A S1A	2,3106(7)	N1A C4A	1,472(4)	S2A Cu1A S1A	102,23(3)	C1B S2B Cu1B	84,61(10)
Cu1B S2B	2,2755(7)	N1A C2A	1,478(4)	S2A Cu1A S1A	77,77(3)	C1A N1A C4A	121,4(2)
Cu1B S1B	2,3172(7)	N1B C1B	1,325(4)	S1A Cu1A S1A	180,000(1)	C1A N1A C2A	121,9(3)
S1A C1A	1,733(3)	N1B C2B	1,473(3)	S2B Cu1B S2B	180,00(3)	C4A N1A C2A	116,7(2)
S1B C1B	1,727(3)	N1B C4B	1,476(4)	S2B Cu1B S1B	102,07(2)	C1B N1B C2B	122,5(2)
S2A C1A	1,726(3)			S2B Cu1B S1B	77,93(2)	C1B N1B C4B	121,4(2)
S2B C1B	1,726(3)			S1B Cu1B S1B	180,0(2)	C2B N1B C4B	115,8(2)
				C1A S1A Cu1A	83,98(10)	N1A C1A S2A	123,3(2)
				C1B S1B Cu1B	83,31(10)	N1A C1A S1A	123,5(2)
				N1A C2A C3A	111,7(2)	S2AC1A S1A	113,17(17)
				N1B C4B C5B	110,6(2)	N1B C1B S2B	123,5(2)
				N1B C1B S1B	123,0(2)	S2B C1B S1B	113,52(16)
				N1B C2B C3B	111,6(2)	N1A C4A C5A	112,4(2)

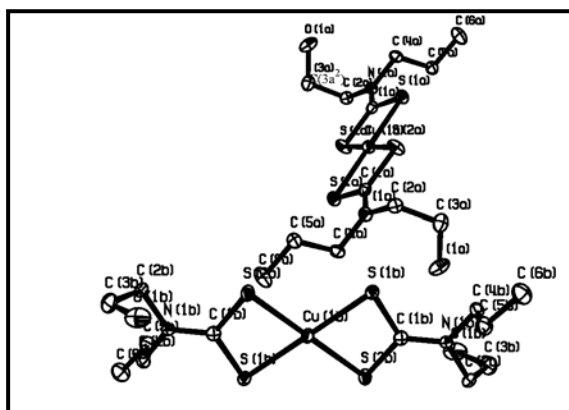


Figura 4.16 – Representação da estrutura cristalográfica do complexo
 $[\text{Cu}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3\}_2]$ (**13**).

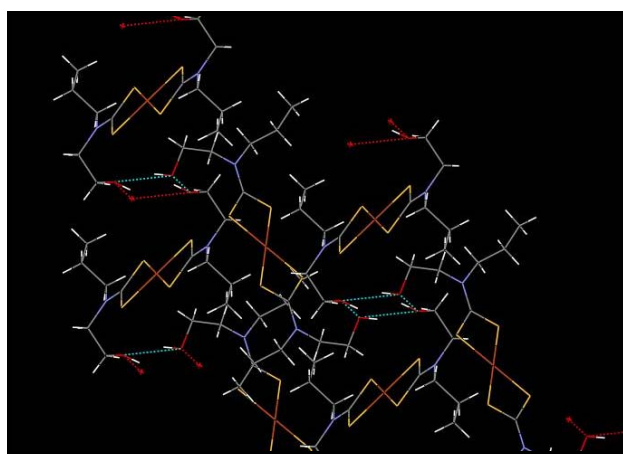


Figura 4.17 – Representação do arranjo cristalino referente à estrutura do complexo
 $[\text{Cu}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3\}_2]$ (**13**).

4.4 Conclusões

No decorrer do presente capítulo foram abordadas as etapas de síntese e caracterização de novos complexos de In(III), Ga(III), Cu(II), Ni(II) e Ag(I) a partir do ligante *n*-propiletanolditiocarbamato de sódio, cuja preparação é descrita no **Capítulo 2** deste trabalho. Os dados referentes à análise elementar e à espectrometria de absorção atômica condizem com as fórmulas moleculares e estruturas propostas para os complexos em questão, indicando coordenações em proporções estequiométricas de acordo com a valência apresentada por cada centro metálico.

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho sugere a presença de mono-coordenação no estado sólido para os derivados de índio, gálio e prata, complexos **11**, **12** e **15**, a partir da observação de dupletos próximos a 1000 cm⁻¹, segundo a proposta de Ugo e Bonati.³ Ainda para os derivados de In(III) e Ga(III) a espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ¹³C revela a presença de carbonos pertencentes ao grupo ditiocarbamato (S₂CN) quimicamente distintos, com sinais típicos observados na região próxima a δ 200 nos espectros destes complexos. Este fato sugere, então, a possibilidade da participação de ambos os modos de coordenação, mono e bidentado, para os três ligantes coordenados aos centros metálicos de In(III) e Ga(III). Em relação aos complexos contendo Cu(II) e Ni(II) (derivados **13** e **15**) a espectroscopia vibracional sugere a presença de coordenação bidentada. Para o complexo cúprico **13**, a espectroscopia de ressonância paramagnética indica mínimas distorções na geometria local do átomo metálico, com parâmetros *g* apresentando valores bem próximos. Além disso, a estrutura cristalográfica obtida por difração do respectivo derivado apresenta mínimas diferenças no comprimento nas ligações Cu–S, confirmando uma geometria quadrática local.

Capítulo 5

Decomposição térmica dos derivados ditiocarbamatos de Sn(IV)

Capítulo 5

Decomposição térmica dos derivados ditiocarbamatos de Sn(IV)

5.1 Análise térmica e pirólise dos precursores.

A obtenção da curva termogravimétrica (TG) e de sua derivada primeira (DTG) consiste no primeiro passo para a pirólise dos complexos ditiocarbamatos de Sn(IV). Estas curvas fornecem dados sobre o comportamento térmico dos compostos sob investigação a determinadas temperaturas. Sendo assim, as temperaturas finais de pirólise dos derivados pirrolidino e dietil ditiocarbamatos de Sn(IV), cujo os procedimentos de síntese e caracterização foram descritos no capítulo 3 deste trabalho, foram escolhidas com base na análise das curvas TG: as decomposições foram realizadas preferencialmente nas temperaturas correspondentes aos patamares presentes, ou seja, onde o produto de pirólise apresenta estabilidade térmica. As curvas TG e DTG obtidas estão dispostas nas figuras 5.1 a 5.10.

O composto $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2\text{Cl}_2]$ (**1**) apresenta seis etapas de decomposição observadas em suas curvas TG e DTG, como mostrado na figura 5.1. A primeira perda de massa é tímida (0,753 %) ocorrendo em torno de 40 °C e correspondendo, provavelmente, à presença de moléculas de hidratação agregadas ao complexo sob análise. As etapas de decomposição seguintes evidenciam uma perda de massa de 18,251 % as quais se iniciam em aproximadamente 120 °C. Próximas a 200 °C, duas perdas simultâneas em massa (23,035 %) são novamente observadas. Por fim, uma diminuição de 5,897 % em massa é observada a partir de 320 °C. Nota-se que a curva obtida para o referido derivado não indica a presença de patamares bem definidos, ou seja, produtos de pirólise termicamente estáveis em uma determinada faixa de temperatura. Apenas o produto final, formado a partir de 700 °C, apresenta certa estabilidade térmica. Assim, o procedimento de pirólise foi também realizado a 450 °C, temperatura correspondente à finalização das principais perdas em massa. De forma complementar, a decomposição térmica do complexo em questão foi também conduzida a 900 °C, a fim de se checar a estabilidade do produto obtido a 750 °C.

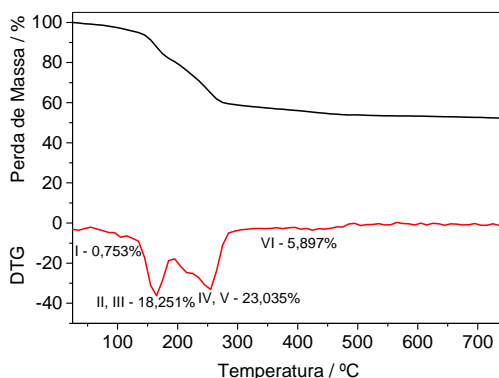


Figura 5.1 – Curvas TG e DTG obtidas para o complexo $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2\text{Cl}_2]$ (**1**).

Através das curvas obtidas para o complexo $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2\text{Ph}_2]$ (**2**), figura 5.2, observa-se quatro perdas consecutivas em massas: a primeira delas correspondendo a 43,547% (em torno de 200 °C); duas perdas consecuintes totalizam 21,837 % sendo iniciadas a partir de 200 °C; e por fim, nota-se 7,816 % de perda em massa iniciada em aproximadamente 325 °C. Assim, a decomposição térmica deste composto foi conduzida às temperaturas de 300 e 750 °C.

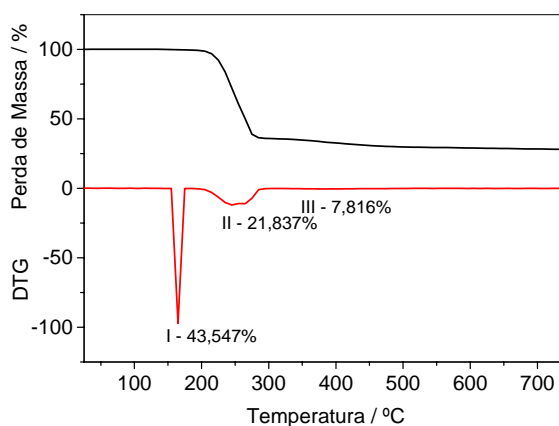


Figura 5.2 – Curvas TG e DTG obtidas para o complexo $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2\text{Ph}_2]$ (**2**).

Para o complexo $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}\text{Ph}_3]$ (**3**) são mostradas duas etapas de decomposição térmica com 73,761 e 4,846 % de perdas em massa iniciadas a partir de aproximadamente 200 e 500 °C, nesta ordem, conforme evidencia a figura 5.3. Experimentos de pirólise foram realizados a 350 e 750 °C para o complexo em questão.

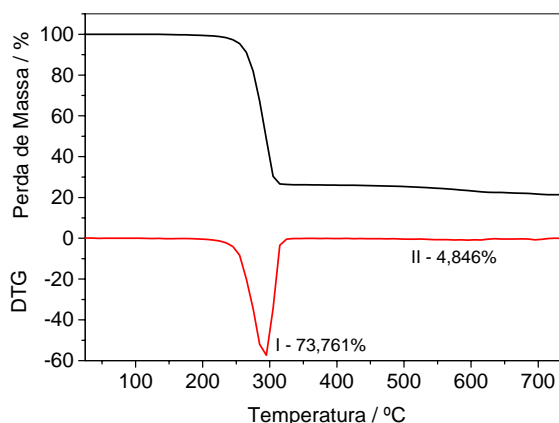


Figura 5.3 – Curvas TG e DTG obtidas para o complexo $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}\text{Ph}_3]$ (**3**).

Já para o derivado butílico $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2\text{Bu}_2]$ (**4**) são observadas quatro etapas de perdas em massa de 0,837, 64,646, 12,512 e 2,577 % ocorrendo a partir de 90, 200, 280 e 390 °C, respectivamente (figura 5.4). A primeira etapa corresponde provavelmente à presença de

moléculas de água agregadas ao complexo e as temperaturas finais de pirólise escolhidas para este complexo foram de 350 e 550 °C.

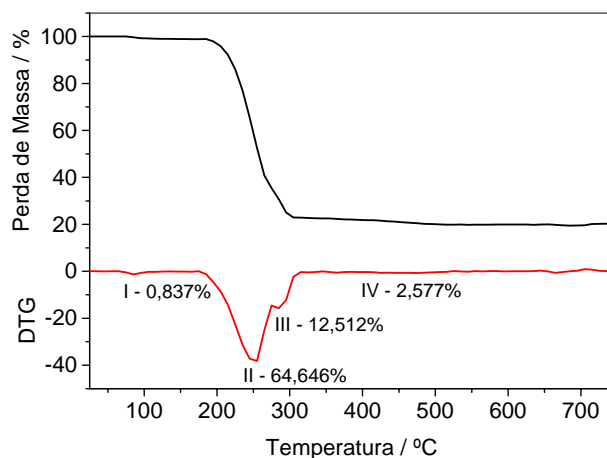


Figura 5.4 – Curvas TG e DTG obtidas para o complexo $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2\text{Bu}_2]$ (4).

O derivado $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}\text{Cy}_3]$ (5) sofre decomposição em três etapas distintas com perdas de 26,866, 52,771 e 1,469 % iniciadas em torno de 120, 300 e 500 °C, respectivamente, conforme a figura 5.5. Assim, resíduos obtidos a temperaturas finais de 350 e 750 °C foram posteriormente analisados.

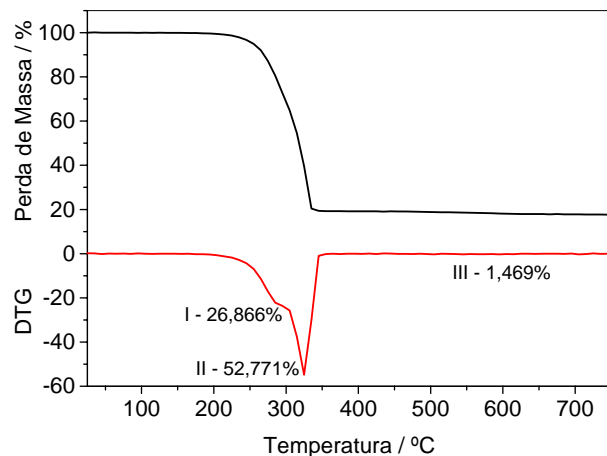


Figura 5.5 – Curvas TG e DTG obtidas para o complexo $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}\text{Cy}_3]$ (5).

As curvas TG e DTG obtidas para o complexo $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2\text{Cl}_2]$ (6) mostram quatro etapas de decomposição distintas com perdas de 4,905, 39,613, 19,528 e 3,194 % iniciadas em, aproximadamente, 80, 180, 250, 600 °C, nesta ordem, como mostrado na figura 5.6. Este precursor apresenta um comportamento térmico mais estável com relação ao seu análogo estrutural, complexo $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2\text{Cl}_2]$ (1). Desta forma, a pirólise deste complexo foi conduzida a temperaturas correspondentes à formação de produtos termicamente estáveis, 450 e 750 °C. Além disso, tal como para o complexo 1, um experimento adicional de pirólise à 900 °C para o referido composto foi realizado.

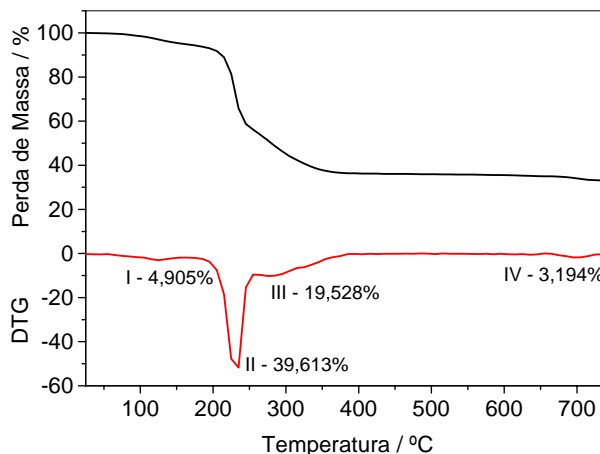


Figura 5.6 – Curvas TG e DTG obtidas para o complexo [Sn{S₂CN(C₂H₅)₂}₂Cl₂] (6).

Os compostos [Sn{S₂CN(C₂H₅)₂}₂Ph₂] (7), [Sn{S₂CN(C₂H₅)₂}₃Ph] (9) e [Sn{S₂CN(C₂H₅)₂}Cy₃] (10) sofrem decomposição térmica em duas etapas consecutivas distintas, conforme mostram as figuras 5.7, 5.9 e 5.10. Os complexos (7) e (9) apresentam perdas de 83, 838 e 76,001 % em massa para as duas etapas citadas, respectivamente, iniciadas em torno de 200 °C. O derivado (10) sofre perdas iniciadas em 190 e 260 °C de 29,909 e 53,256 %, respectivamente. Por fim, observa-se para o complexo [Sn{S₂CN(C₂H₅)₂}Ph₃] (8) que a perda de massa se dá em uma única etapa (92,846 %) a partir de 200 °C (figura 5.8). Todos os complexos citados apresentam comportamento térmico similar com produtos de pirólise estáveis a partir de 350 °C. Assim, os experimentos de decomposição térmica destes precursores foram realizados à temperatura final de 350 °C.

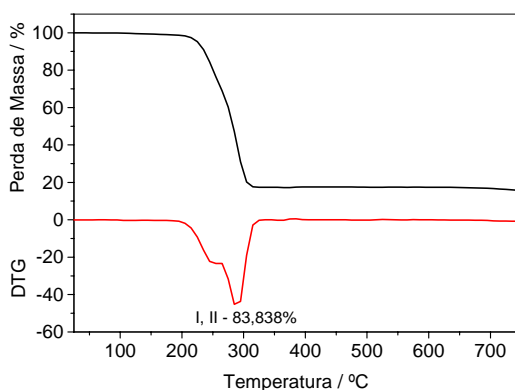


Figura 5.7 – Curvas TG e DTG obtidas para o complexo [Sn{S₂CN(C₂H₅)₂}₂Ph₂] (7).

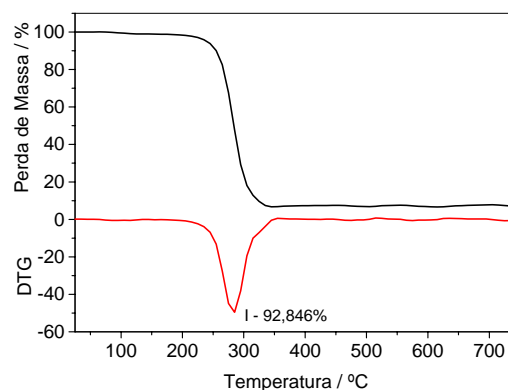


Figura 5.8 – Curvas TG e DTG obtidas para o complexo [Sn{S₂CN(C₂H₅)₂}Ph₃] (8).

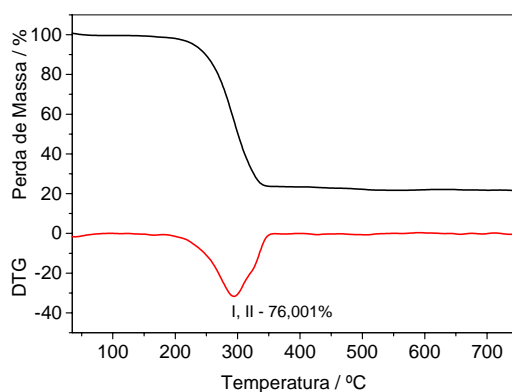


Figura 5.9 – Curvas TG e DTG obtidas para o complexo $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3\text{Ph}]$ (**9**).

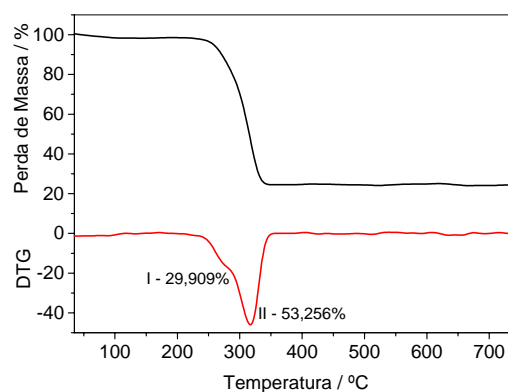


Figura 5.10 – Curvas TG e DTG obtidas para o complexo $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}\text{Cy}_3]$ (**10**).

5.2 Caracterização dos produtos de pirólise obtidos

5.2.1 Análise elementar

Os produtos de pirólise dos precursores obtidos conforme as temperaturas especificadas na seção 5.1 foram inicialmente caracterizados por análise elementar com o objetivo de identificar as possíveis presenças de carbono, nitrogênio e hidrogênio, provenientes dos precursores. Apenas para os produtos obtidos a 350 °C a partir dos complexos $[\text{SnCy}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}]$ (**5**) e $[\text{SnCy}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}]$ (**10**) foram observadas as presenças dos elementos C, H e N como contaminantes. Os resultados estão dispostos na tabela 5.2.

Tabela 5.1 – Dados referentes à análise elementar dos produtos de pirólise obtidos a partir dos precursores pirrolidino e dietil ditiocarbamatos de Sn(IV).

Complexo	Análise elementar/ %		
	C	H	N
$[\text{SnCy}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}]$ (5) Produto obtido a 350 °C	1,85	1,01	1,27
$[\text{SnCy}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}]$ (10) Produto obtido a 350 °C	4,01	2,12	1,89

5.2.2 Microanálise por sonda eletrônica de raios X

Os produtos de decomposição térmica provenientes dos precursores $[\text{SnCl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (**1**) e $[\text{SnCl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$ (**6**) foram submetidos à análise por microsonda eletrônica de raios X com o objetivo de se identificar o elemento cloro como possível contaminante nestas amostras. Os gráficos obtidos se encontram dispostos nas figuras numeradas de 5.11 a 5.16. Observa-se que os produtos obtidos a 450, 750 e 900 °C provenientes da pirólise de ambos os precursores não apresentam cloro em sua constituição.

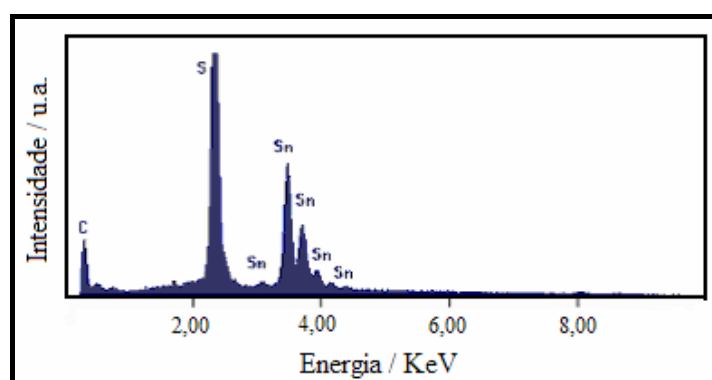


Figura 5.11 – Gráfico referente à microanálise por sonda eletrônica de raios X do produto de pirólise obtido a partir do complexo $[\text{SnCl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (**1**) a 450 °C.

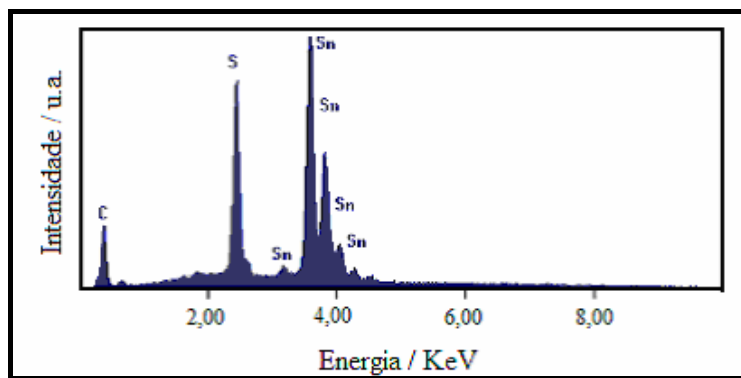


Figura 5.12 – Gráfico referente à microanálise por sonda eletrônica de raios X do produto de pirólise obtido a partir do complexo $[\text{SnCl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (1) a 750 °C.

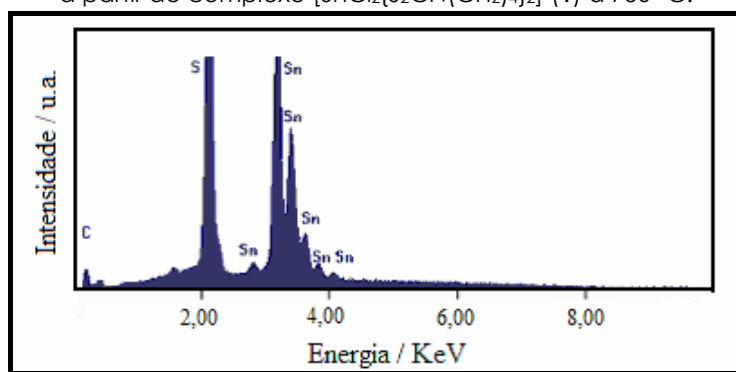


Figura 5.13 – Gráfico referente à microanálise por sonda eletrônica de raios X do produto de pirólise obtido a partir do complexo $[\text{SnCl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (1) a 900 °C.

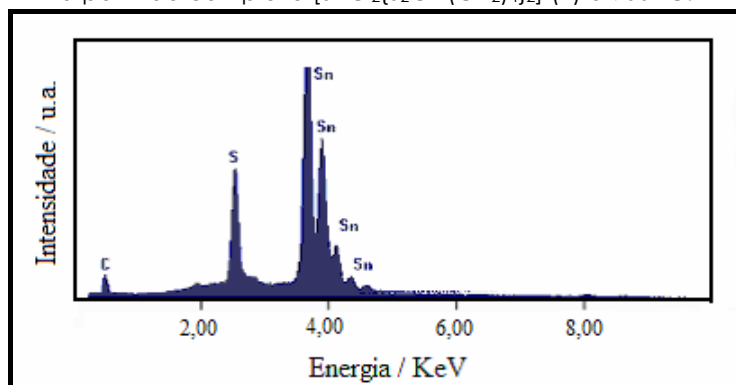


Figura 5.14 – Gráfico referente à microanálise por sonda eletrônica de raios X do produto de pirólise obtido a partir do complexo $[\text{SnCl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$ (6) a 450 °C.

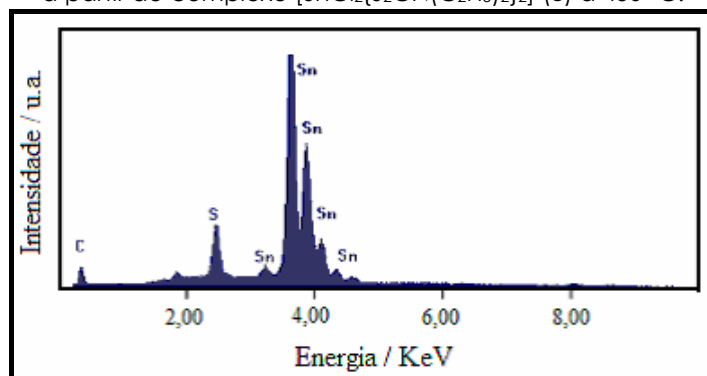


Figura 5.15 – Gráfico referente à microanálise por sonda eletrônica de raios X do produto de pirólise obtido a partir do complexo $[\text{SnCl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$ (6) a 750 °C.

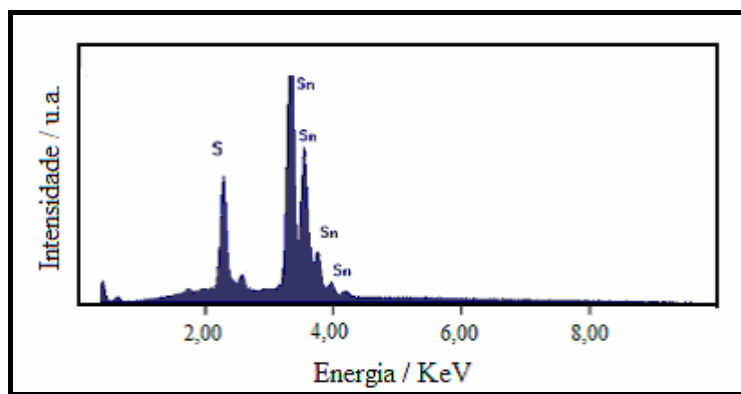


Figura 5.16 – Gráfico referente à microanálise por sonda eletrônica de raios X do produto de pirólise obtido a partir do complexo $[\text{SnCl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$ (**6**) a 900 °C.

5.2.3 Espectroscopia Mössbauer de ^{119}Sn

Conforme foi descrito no capítulo 3, há dois parâmetros de fundamental importância para a espectroscopia Mössbauer, sendo eles: o deslocamento isomérico, δ , e o desdobramento quadrupolar, Δ . O parâmetro δ é proporcional à densidade eletrônica ao redor do átomo em estudo. Já o desdobramento quadrupolar, Δ , está relacionado à simetria da distribuição de carga ao redor do átomo Mössbauer sob investigação.

A espectroscopia Mössbauer de ^{119}Sn consiste-se em uma técnica importante para a caracterização dos produtos obtidos a partir da decomposição térmica dos precursores de estanho(IV). Além de fornecer dados suficientes para a determinação do número de oxidação do íon metálico, estabelece as porcentagens relativas de Sn(II) e/ou Sn(IV) presentes na amostra. Assim, juntamente com a técnica de difração de raios X, a espectroscopia Mössbauer permite a identificação dos principais tipos de sulfetos: SnS, SnS₂, Sn₂S₃ e Sn₃S₄. Tanto SnS quanto SnS₂ apresentam o centro metálico em um único estado de oxidação, Sn(II) ou Sn(IV), respectivamente. O derivado Sn₂S₃ apresenta valência mista com 50 % do íon metálico em ambos os estados de oxidação, sendo formado por agrupamentos de SnS e SnS₂. Já o derivado Sn₃S₄ constitui-se em um arranjo cristalográfico contendo também SnS e SnS₂ (2:1) apresentando 67 % de Sn(II) e 33 % de Sn(IV). Os dados obtidos a partir desta técnica para todos os produtos resultantes da pirólise dos derivados ditiocarbamatos investigados encontram-se dispostos nas tabelas 5.3 e 5.4.

Tabela 5.2 – Dados obtidos a partir da espectroscopia Mössbauer de ^{119}Sn referentes aos produtos de pirólise dos derivados pirrolidínicos, **1 – 5**.

Precursor	$\delta / \text{mm s}^{-1}$	$\Delta / \text{mm s}^{-1}$	Área / %	Atribuição
[SnCl ₂ {S ₂ CN(CH ₂) ₄ } ₂] (1)				
450 °C	0,58	0,95	25	Sn(IV)
	3,31	0,91	75	Sn(II)
750 °C	0,06	0,57	86	Sn(IV)
	3,17	1,07	4	Sn(II)
900 °C	0,03	1,40	87	Sn(IV)
	0,69	0,70	13	Sn(IV)
[SnPh ₂ {S ₂ CN(CH ₂) ₄ } ₂] (2)				
300 °C	0,10	0,71	10	Sn(IV)
	3,25	0,90	90	Sn(II)
750 °C	0,17	0,59	12	Sn(IV)
	3,31	1,03	88	Sn(II)
[SnPh ₃ {S ₂ CN(CH ₂) ₄ }] (3)				
400 °C	0,30	0,80	5	Sn(IV)
	3,28	0,90	95	Sn(II)
750 °C	0,14	0,56	21	Sn(IV)
	3,08	1,07	77	Sn(II)
[SnBu ₂ {S ₂ CN(CH ₂) ₄ } ₂] (4)				
350 °C	3,27	0,93	100	Sn(II)
550 °C	0,10	0,65	24	Sn(IV)
	3,28	0,92	76	Sn(II)
[SnCy ₃ {S ₂ CN(CH ₂) ₄ }] (5)				
350 °C	3,27	0,95	100	Sn(II)
750 °C	0,01	0,40	26	Sn(IV)
	0,99	0,58	74	Sn(IV)

Tabela 5.3 – Dados obtidos a partir da espectroscopia Mössbauer de ^{119}Sn referentes aos produtos de pirólise dos derivados dietílicos, **6 – 10**.

Precursor	$\delta / \text{mm s}^{-1}$	$\Delta / \text{mm s}^{-1}$	Área / %	Atribuição
[SnCl ₂ {S ₂ CN(C ₂ H ₅) ₂ } ₂] (6)				
450 °C	0,07	0,60	46	Sn(IV)
	3,27	1,03	54	Sn(II)
750 °C	0,07	0,60	33	Sn(IV)
	3,10	1,04	67	Sn(II)
900 °C	0,14	0,52	100	Sn(IV)
[SnPh ₂ {S ₂ CN(C ₂ H ₅) ₂ } ₂] (7)				
350 °C	3,29	0,94	100	Sn(II)
[SnPh ₃ {S ₂ CN(C ₂ H ₅) ₂ }] (8)				
350 °C	3,26	0,99	100	Sn(II)
[SnPh{S ₂ CN(C ₂ H ₅) ₂ } ₃] (9)				
350 °C	3,27	0,95	100	Sn(II)
[SnCy ₃ {S ₂ CN(C ₂ H ₅) ₂ }] (10)				
350 °C	1,20	0,70	7	Sn(IV)
	1,46	2,15	51	Sn(IV)
	3,23	0,96	42	Sn(II)

O produto obtido a partir da pirólise do composto $[\text{SnCl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (**1**) à temperatura de 450 °C apresenta dois sinais referentes às presenças tanto de Sn(IV) quanto de Sn(II), com respectivas porcentagens de 25 e 75 %, em seu espectro Mössbauer de ^{119}Sn , conforme mostra a figura 5.17. Ao sinal correspondente a Sn(IV) os parâmetros δ e Δ valem 0,58 e 0,95 mm s^{-1} , respectivamente. Já para o segundo sítio observado (correspondente a Sn^{2+}) estes mesmos parâmetros assumem valores de 3,31 e 0,91 mm s^{-1} . São também observados no espectro do produto de decomposição deste mesmo complexo obtido à temperatura de 750 °C, figura 5.18, dois sítios característicos de Sn(IV) ($\delta = 0,06$ e $\Delta = 0,57$ mm s^{-1}) e Sn(II) ($\delta = 3,27$ e $\Delta = 1,07$ mm s^{-1}) com porcentagem em área de 95 e 5 %, respectivamente. O resíduo obtido a mais alta temperatura, 900 °C, apresenta em seu espectro apenas sinais de Sn(IV) ($\delta = 0,03$ e $\Delta = 1,40$ mm s^{-1} ; $\delta = 0,69$ e $\Delta = 0,70$ mm s^{-1}) com áreas correspondentes a 87 e 13 %, respectivamente (figura 5.19). Com base nos dados obtidos para os produtos de pirólise provenientes do derivado **1**, observa-se a formação de uma possível mistura de sulfetos em todos os casos.

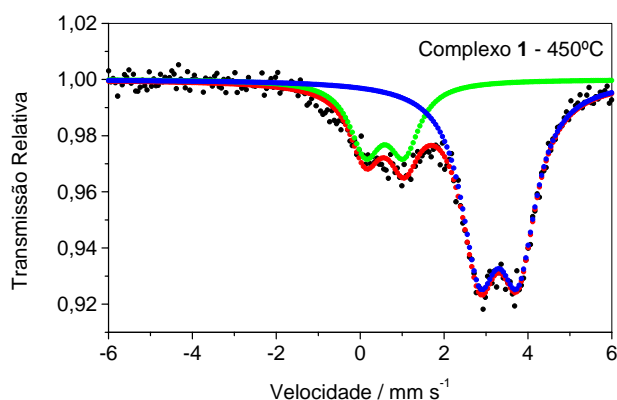


Figura 5.17 – Espectro Mössbauer de ^{119}Sn obtido para o produto de pirólise do complexo $[\text{SnCl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (**1**) à temperatura de 450 °C.

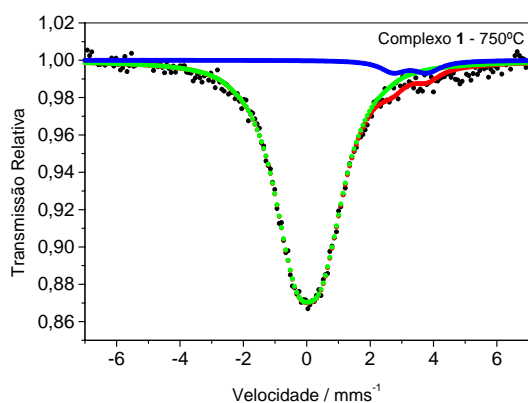


Figura 5.18 – Espectro Mössbauer de ^{119}Sn obtido para o produto de pirólise do complexo $[\text{SnCl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (**1**) a 750 °C.

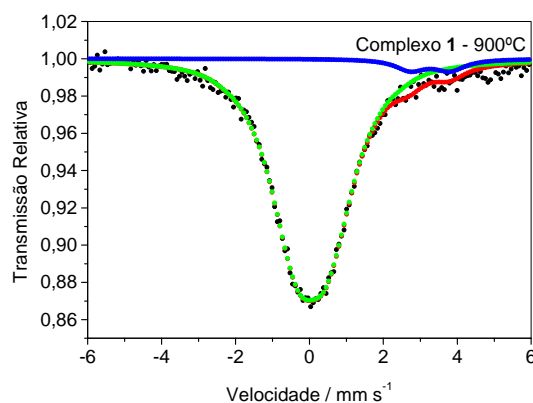


Figura 5.19 – Espectro Mössbauer de ^{119}Sn obtido para o produto de pirólise do complexo $[\text{SnCl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (**1**) a 900°C.

Os produtos de decomposição do composto $[\text{SnPh}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (**2**) obtidos a 300 e 750 °C apresentam espectros similares com sítios correspondentes tanto à presença de Sn(II) quanto de Sn(IV), conforme evidenciam as figuras 5.20 e 5.21. O resíduo obtido à temperatura mais baixa apresenta sinais de Sn(IV) ($\delta = 0,10$ e $\Delta = 0,71$ mm s⁻¹) e Sn(II) ($\delta = 3,25$ e $\Delta = 1,03$ mm s⁻¹) com áreas equivalentes a 10 e 90 %, nesta ordem (figura 5.20). O derivado obtido a 750 °C, figura 5.21, apresenta sítios de Sn(IV) ($\delta = 0,10$ e $\Delta = 0,71$ mm s⁻¹) e Sn(II) ($\delta = 3,25$ e $\Delta = 1,03$ mm s⁻¹) com 12 e 88 % em área espectral, respectivamente. Como os sítios de estanho em ambos os estados de oxidação não possuem porcentagens correspondentes aos tipos de sulfetos mencionados anteriormente, pode-se sugerir que tal como observado para o derivado **1**, a plausível formação de uma mistura de sulfetos para os produtos provenientes da decomposição térmica do complexo **2**.

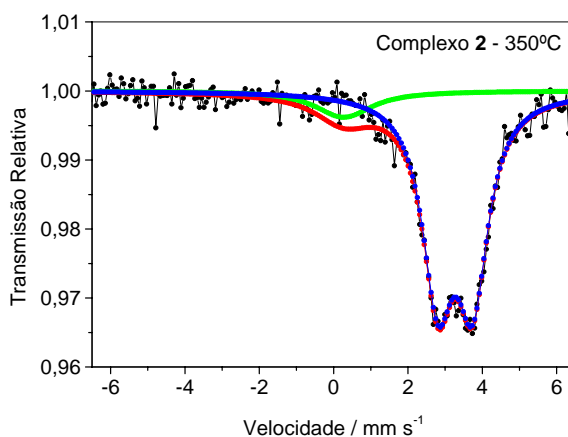


Figura 5.20 – Espectro Mössbauer de ^{119}Sn obtido para o produto de pirólise do complexo $[\text{SnPh}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (**2**) à temperatura de 350 °C.

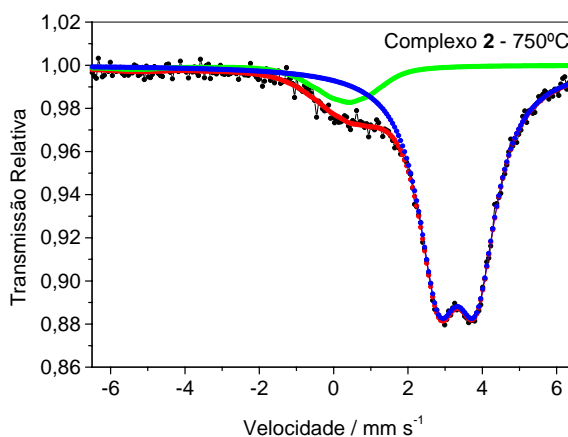


Figura 5.21 – Espectro Mössbauer de ^{119}Sn obtido para o produto de pirólise do complexo $[\text{SnPh}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (**2**) à temperatura de 750 °C.

Para o resíduo obtido a partir do composto $[\text{SnPh}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}]$ (**3**) submetido à pirólise até $350\text{ }^\circ\text{C}$, o espectro obtido mostra a presença de sinais característicos de Sn(IV) ($\delta = 0,30$ e $\Delta = 0,80\text{ mm s}^{-1}$) e Sn(II) ($\delta = 3,28$ e $\Delta = 0,90\text{ mm s}^{-1}$), conforme a figura 5.22. As áreas dos sinais mostram que apenas 5 % da amostra possui Sn(IV) e que os outros 95 % restantes correspondem a Sn(II), indicando novamente a possível presença de uma mistura de sulfetos. O espectro do produto obtido a $750\text{ }^\circ\text{C}$, figura 5.23, apresenta sítios de Sn(IV) ($\delta = 0,14$ e $\Delta = 0,56\text{ mm s}^{-1}$) e Sn(II) ($\delta = 3,08$ e $\Delta = 1,07\text{ mm s}^{-1}$) com áreas correspondentes a 23 e 77 %, respectivamente, sugerindo novamente a formação de uma mistura de diferentes tipos de sulfetos.

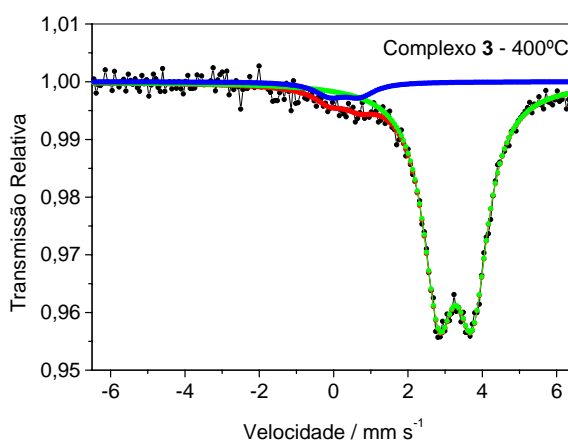


Figura 5.22 – Espectro Mössbauer de ^{119}Sn obtido para o produto de pirólise do complexo $[\text{SnPh}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}]$ (**3**) à temperatura de $750\text{ }^\circ\text{C}$.

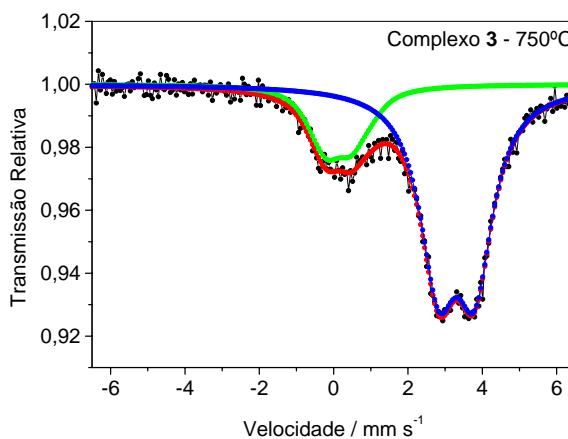


Figura 5.23 – Espectro Mössbauer de ^{119}Sn obtido para o produto de pirólise do complexo $[\text{SnPh}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}]$ (**3**) à temperatura de $750\text{ }^\circ\text{C}$.

O produto obtido a partir da pirólise do derivado $[\text{SnBu}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (**4**) à temperatura de 350 °C apresenta um único sinal em seu espectro Mössbauer, figura 3.24, correspondente a Sn(II) com valores de δ e Δ iguais a 3,27 e 0,93 mm s^{-1} . Este fato sugere a obtenção de sulfeto de estanho(II), SnS, a partir da pirólise deste precursor à temperatura mencionada. Nota-se porém que a decomposição deste mesmo precursor à temperatura de até 550 °C leva à formação de Sn(IV) ($\delta = 0,10$ e $\Delta = 0,65$ mm s^{-1}) e Sn(II) ($\delta = 3,28$ e $\Delta = 0,92$ mm s^{-1}) com áreas espectrais correspondentes a 24 e 76 %, respectivamente, conforme mostrado na figura 5.25. Assim, para o produto obtido à temperatura mais elevada é evidenciada a formação de uma mistura de sulfetos.

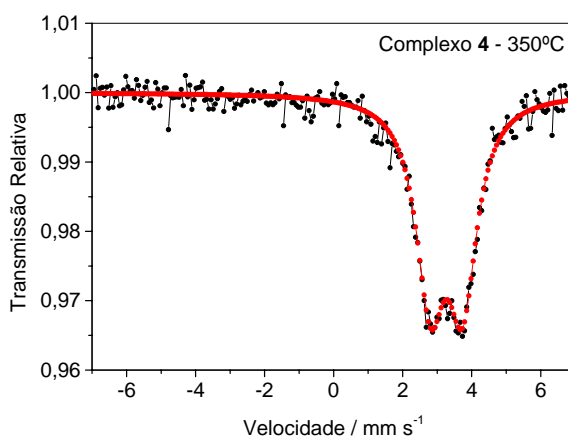


Figura 5.24 – Espectro Mössbauer de ^{119}Sn obtido para o produto de pirólise do complexo $[\text{SnBu}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (**4**) à temperatura de 350 °C.

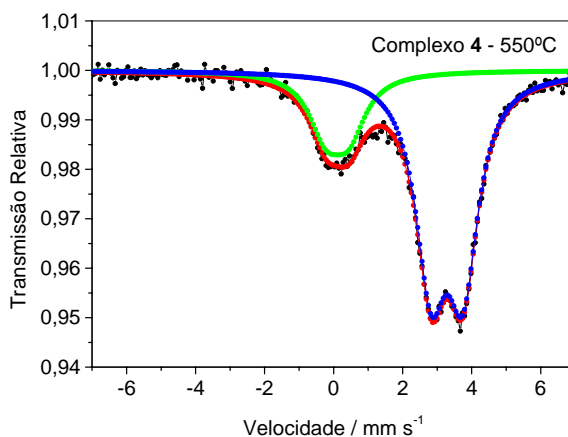


Figura 5.25 – Espectro Mössbauer de ^{119}Sn obtido para o produto de pirólise do complexo $[\text{SnBu}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (**4**) à temperatura de 750 °C.

O espectro do produto gerado a partir do complexo $[\text{SnCy}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}]$ (5), submetido à pirólise até 350 °C (figura 5.26), apresenta apenas um sinal característico de Sn(II) com δ e Δ correspondentes a 3,27 e 0,95 mm s⁻¹, respectivamente. Embora seja observado um único sinal para este resíduo sugerindo a formação de SnS, o produto em questão apresenta porcentagens consideráveis de C, H e N, conforme mostrado pela técnica de análise elementar na seção 5.2.1. O produto obtido à temperatura de 750 °C apresenta em seu espectro (figura 5.27) sítios característicos de Sn(IV). O primeiro sinal observado apresenta 26 % da área total espectral, apresentando valores de δ e Δ iguais a 0,01 e 0,40 mm s⁻¹, respectivamente. O segundo sítio observado no espectro corresponde a uma área de 74 % da amostra, apresentando valores de δ e Δ correspondentes a 0,99 e 0,58 mm s⁻¹, nesta ordem.

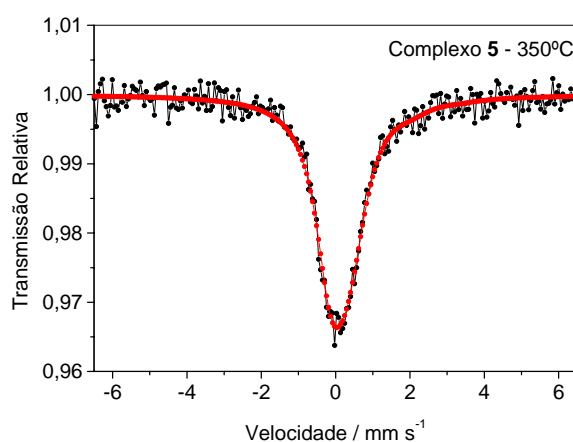


Figura 5.26 – Espectro Mössbauer de ¹¹⁹Sn obtido para o produto de pirólise do complexo $[\text{SnCy}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}]$ (5) à temperatura de 350 °C.

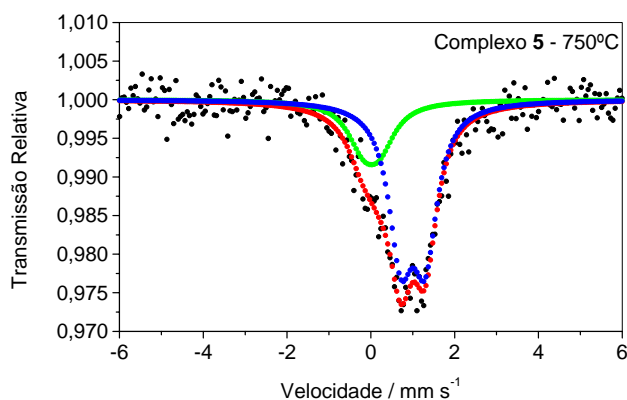


Figura 5.27 – Espectro Mössbauer de ¹¹⁹Sn obtido para o produto de pirólise do complexo $[\text{SnCy}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}]$ (5) à temperatura de 750 °C.

Para o produto de pirólise obtido a 450 °C a partir do composto $[\text{SnCl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$ (**6**) é apresentado um espectro Mössbauer com sinais tanto de Sn(IV) ($\delta = 0,07$ e $\Delta = 0,60$ mm s^{-1}) quanto de Sn(II) ($\delta = 3,27$ e $\Delta = 1,03$ mm s^{-1}) com proporções de 46 e 54 %, respectivamente (figura 5.28). Este resultado elucida duas possibilidades: a primeira delas sugere a formação de uma mistura de sulfetos; e a segunda pode ser atribuída à formação de Sn_2S_3 apenas, pois as porcentagens de sulfetos obtidas são muito próximas de 50 % cada. Já para o produto obtido à 750 °C os sinais observados em regiões típicas de Sn(IV) ($\delta = 0,07$ e $\Delta = 0,60$ mm s^{-1}) e Sn(II) ($\delta = 3,10$ e $\Delta = 1,04$ mm s^{-1}) sugerem a formação de Sn_3S_4 , com extensões de 33 % e 67 %, respectivamente, como mostra a figura 5.29. Com relação ao espectro do produto gerado a 900 °C, figura 5.30, observa-se apenas um sítio característico de Sn(IV) ($\delta = 0,14$ e $\Delta = 0,52$ mm s^{-1}) sugerindo a formação de SnS_2 .

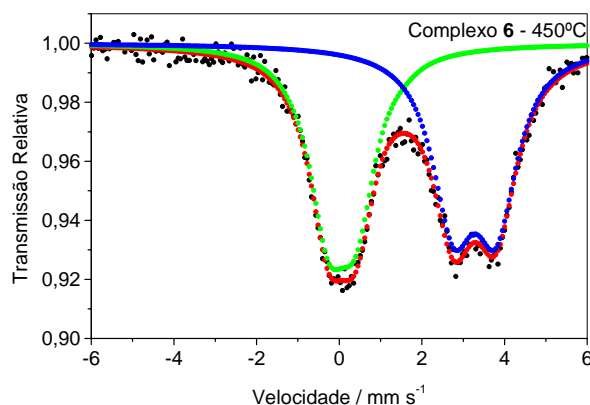


Figura 5.28 – Espectro Mössbauer de ^{119}Sn obtido para o produto de pirólise do complexo $[\text{SnCl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$ (**6**) à temperatura de 450 °C.

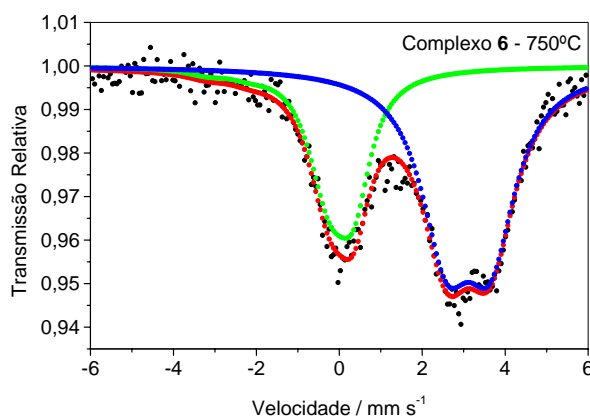


Figura 5.29 – Espectro Mössbauer de ^{119}Sn obtido para o produto de pirólise do complexo $[\text{SnCl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$ (**6**) à temperatura de 750 °C.

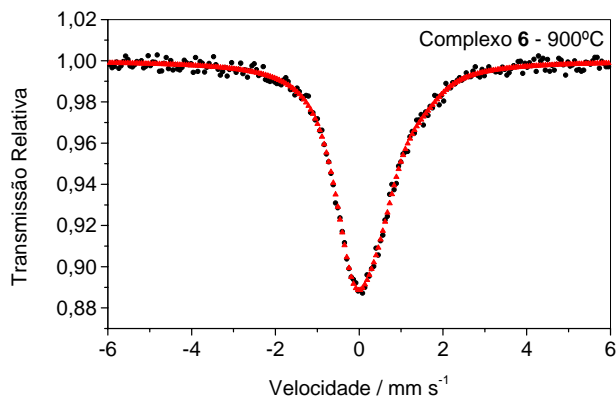


Figura 5.30 – Espectro Mössbauer de ^{119}Sn obtido para o produto de pirólise do complexo $[\text{SnCl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$ (**6**) à temperatura de 900 °C.

Os produtos de decomposição obtidos a partir dos derivados $[\text{SnPh}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$ (**7**), $[\text{SnPh}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}]$ (**8**) e $[\text{SnPh}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3]$ (**9**) apresentam similaridades em seus espectros, com único sítio correspondente a Sn(II). A partir dos espectros obtidos para os complexos **7**, **8** e **9** (figuras 5.31, 5.32 e 5.33, respectivamente) são observados valores de deslocamento isomérico, δ , correspondentes a 3,29, 3,26 e 3,27 mm s^{-1} , respectivamente. Com relação ao parâmetro Δ são obtidos valores de 0,94, 0,99 e 0,95 mm s^{-1} para os derivados **7**, **8** e **9**, nesta ordem. Estes resultados sugerem que estes compostos geram sulfeto de estanho(II), SnS , à uma temperatura de 350 °C.

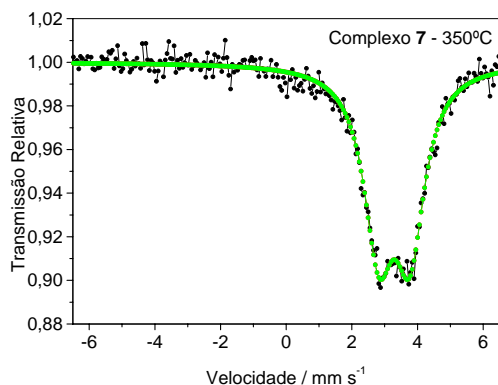


Figura 5.31 – Espectro Mössbauer de ^{119}Sn obtido para o produto de pirólise do complexo $[\text{SnPh}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$ (**7**) a 350 °C.

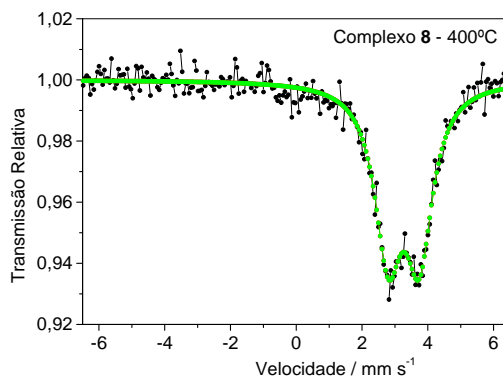


Figura 5.32 – Espectro Mössbauer de ^{119}Sn obtido para o produto de pirólise do complexo $[\text{SnPh}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}]$ (**8**) a 400 °C.

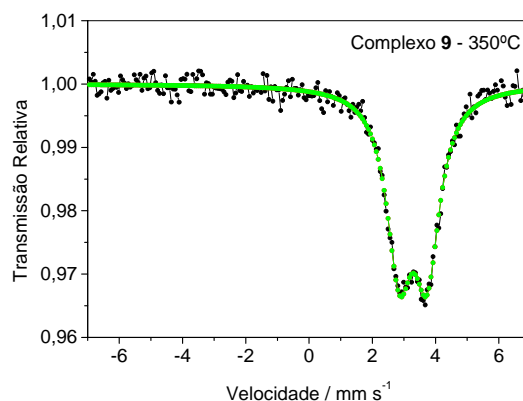


Figura 5.33 – Espectro Mössbauer de ^{119}Sn obtido para o produto de pirólise do complexo $[\text{SnPh}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3]$ (**9**) à temperatura de 350 °C.

O precursor $[\text{SnCy}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}]$ (**10**) submetido à decomposição térmica até 350 °C gera um produto que apresenta três sinais distintos: dois destes atribuídos à presença de Sn(IV) ($\delta = 1,20$ e $1,46 \text{ mm s}^{-1}$; $\Delta = 0,70$ e $2,15 \text{ mm s}^{-1}$) com áreas correspondentes a 7 e 51 %; e o terceiro atribuído à presença de Sn(II) ($\delta = 3,23$ e $\Delta = 0,96 \text{ mm s}^{-1}$) equivalente a 42 % da amostra, conforme a figura 5.34. O segundo sítio de Sn(IV) (área de 51 %) é identificado como o próprio precursor de partida, complexo **10** ($\delta = 1,46$ e $\Delta = 2,15 \text{ mm s}^{-1}$), conforme mostrado no capítulo 2 deste trabalho. Assim, os resultados sugerem a formação de uma mistura de sulfetos juntamente com o precursor em estudo como contaminante, com indicativos de uma decomposição parcial. A análise elementar obtida para o produto em questão confirma as presenças de C, H e N agregados ao mesmo, item 5.2.1.

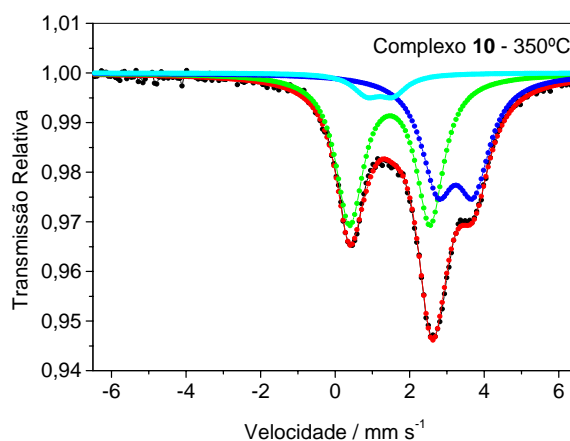


Figura 5.34 – Espectro Mössbauer de ^{119}Sn obtido para o produto de pirólise do complexo $[\text{SnCy}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}]$ (**10**) à temperatura de 350 °C.

5.2.4 Difração de raios X

A difração de raios X consiste em uma importante técnica para a caracterização dos produtos de pirólise obtidos a partir dos compostos organoestânicos investigados. Juntamente com a espectroscopia Mössbauer de ^{119}Sn esta técnica permite a identificação dos possíveis tipos de sulfetos obtidos bem como a eventual formação de uma mistura de sulfetos. Os difratogramas dos principais tipos de sulfetos existentes (SnS , SnS_2 , Sn_2S_3 e Sn_3S_4) diferem muito pouco quanto à posição das principais linhas de difração, e desta forma, a espectroscopia Mössbauer possui fundamental importância no parecer final quanto à identificação dos produtos de decomposição obtidos. As principais linhas de difração obtidas para todos os produtos de pirólise em estudo, bem como para os principais tipos de sulfetos, encontram-se dispostas nas tabelas 5.4 e 5.5.

Tabela 5.4 – Principais linhas de difração e atribuições para os produtos de pirólise gerados a partir dos derivados pirrolidínicos, 1 – 5.

Precursor	$2\theta^* / ^\circ$	Atribuição
$[\text{SnCl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (1)		
450 °C	31,44; 32,16; 30,39; 27,32; 38,93; 25,87; 44,66; 45,32; 48,56; 51,16 e 52,99.	SnS
750 °C	26,46**, 33,82** e 51,42**.	---
900 °C	21,58; 19,56; 10,73; 29,53 e 17,32.	Sn_2S_3
$[\text{SnPh}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (2)		
300 °C	31,49; 22,16; 30,69; 32,58; 31,79; 27,45 e 25,73.	SnS, γ - Sn_2S_3
750 °C	31,83; 31,53; 30,40; 38,98; 44,49; 27,17 e 25,88.	SnS
$[\text{SnPh}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}]$ (3)		
350 °C	31,53; 31,86; 30,46; 30,68; 39,00; 27,31; 26,01; 44,68; 21,97; 45,45; 48,60; 51,29; 54,16; 56,60; 63,98; 66,65; 53,01 e 53,41.	SnS, γ - Sn_2S_3
750 °C	31,51; 25,94; 27,35; 30,33; 38,94 e 22,15.	SnS
$[\text{SnBu}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$ (4)		
350 °C	31,49; 31,85; 30,04; 27,37; 25,93; 39,01; 45,62; 44,63; 51,24; 48,50; 54,08; 56,69; 64,03 e 66,56.	SnS
550 °C	31,52; 31,83; 27,37; 30,45; 26,02; 38,98; 44,68; 45,46; 48,75 e 51,27.	SnS
$[\text{SnCy}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}]$ (5)		
350 °C	15,61, 16,83; 25,08; 26,09; 30,42; 32,90 e 31,84.	SnS_2
750 °C	33,04; 21,02; 15,63; 17,01; 30,53; 26,11 e 28,32.	SnS_2 , SnS e Sn_3S_4
SnS Herzenbergite Ortorrômbico (JCPDS-ICDD 39-0354)	31,53 (1 1 1); 30,47 (1 0 1); 27,43 (0 2 1); 26,01 (1 2 0); 31,97 (0 4 0); 39,05 (1 3 1); 45,50 (0 0 2); 48,11 (2 1 1); 44,74 (1 4 1); 51,31 (1 5 1); 56,67 (0 4 2); 64,01 (2 5 1).	
SnS₂ Berndtite Hexagonal (JCPDS-ICDD 23-0677)	15,03 (0 0 1)***; 32,12 (1 0 1); 28,20 (1 0 0), 49,96 (1 1 0); 41,87 (1 0 2); 52,45 (1 1 1); 54,96 (1 0 3); 60,62 (2 0 1); 62,97 (0 0 4); 67,15 (2 0 2).	
γ-Sn₂S₃ Ortorrômbico (JCPDS-ICDD 30-13790)	31,64 (2 0 1); 32,23 (1 3 1); 26,03 (1 0 1); 27,25 (1 4 0); 30,18 (0 3 1); 48,71 (4 4 0); 48,79 (0 0 2); 55,95 (2 8 0); 64,03 (5 4 1); 66,07 (5 6 0).	
Sn₂S₃ Ottemannite Ortorrômbico (JCPDS-ICDD 14-0619)	21,50 (1 3 0); 16,10 (1 2 0); 33,54 (1 5 0); 12,64 (0 2 0); 23,77 (2 2 0); 32,53 (2 4 0); 27,69 (2 3 0); 30,92 (3 1 0); 39,86 (1 6 0); 37,93 (2 5 0); 26,59 (1 1 1); 31,94 (2 1 1); 20,03 (2 0 0); 40,23 (0 5 1); 42,82 (4 2 0); 43,69 (2 6 0); 45,31 (4 3 0)	

* Os ângulos 2θ estão dispostos conforme ordem decrescente de intensidade. ** Presença de linhas de difração com intensidades equivalentes a 100 %. ***Os termos destacados referem-se ao índice (h k l).

Tabela 5.5 – Principais linhas de difração e atribuições para os produtos de pirólise gerados a partir dos derivados dietílicos, **6 – 10**.

Precursor	2 θ * / °	Atribuição
[SnCl ₂ {S ₂ CN(C ₂ H ₅) ₂ } ₂] (6) 450 °C	31.55; 31.97; 30.51; 26.01; 27.43; 39.05; 44.76; 45.48 e 48.57; 51.27; 48.57 e 64.16.	SnS
750 °C	31.95; 31.48; 30.54; 44.84; 43.82; 39.07; 27.27; 25.99; 51.22; 33.72; 62.49 e 64.50.	SnS
900 °C	Linhas de difração não observadas.	---
[SnPh ₂ {S ₂ CN(C ₂ H ₅) ₂ } ₂] (7) 350 °C	31.77; 30.31; 38.91; 25.85; 27.24; 44.60; 45.38; 48.43 e 51.15; 53.34; 54.00; 56.59; 64.22 e 66.76.	SnS
[SnPh ₃ {S ₂ CN(C ₂ H ₅) ₂ }] (8) 350 °C	31.61; 31.87; 30.38; 45.38; 27.36; 25.91; 38.98; 44.65; 48.52; 56.38 e 54.14	SnS
[SnPh{S ₂ CN(C ₂ H ₅) ₂ } ₃] (9) 350 °C	31.92; 30.56; 25.98; 27.42; 39.01; 43.83; 44.83; 48.56; 51.26; 53.08; 54.09; 55.30; 56.51; 62.45 e 64.51.	SnS
[SnCy ₃ {S ₂ CN(C ₂ H ₅) ₂ }] (10) 350 °C	31.79; 31.53; 30.30; 27.21; 25.82; 38.94; 42.40; 44.51; 45.33 e 54.05.	SnS
SnS Herzenbergite Ortorrômico (JCPDS-ICDD 39-0354)	31,53 (1 1 1); 30,47 (1 0 1); 27,43 (0 2 1); 26,01 (1 2 0); 31,97 (0 4 0); 39,05 (1 3 1); 45,50 (0 0 2); 48,11 (2 1 1); 44,74 (1 4 1); 51,31 (1 5 1); 56,67 (0 4 2); 64,01 (2 5 1).	
SnS₂ Berndtite-2T Hexagonal (JCPDS-ICDD 23-0677)	15,03 (0 0 1)***; 32,12 (1 0 1); 28,20 (1 0 0), 49,96 (1 1 0); 41,87 (1 0 2); 52,45 (1 1 1); 54,96 (1 0 3); 60,62 (2 0 1); 62,97 (0 0 4); 67,15 (2 0 2).	
γ-Sn₂S₃ Ortorrômico (JCPDS-ICDD 30-13790)	31,64 (2 0 1); 32,23 (1 3 1); 26,03 (1 0 1); 27,25 (1 4 0); 30,18 (0 3 1); 48,71 (4 4 0); 48,79 (0 0 2); 55,95 (2 8 0); 64,03 (5 4 1); 66,07 (5 6 0).	

* Os ângulos 2 θ estão dispostos conforme ordem decrescente de intensidade. ***Os termos destacados referem-se ao índice (h k l).

O difratograma correspondente ao produto de pirólise obtido a partir do complexo [SnCl₂{S₂CN(CH₂)₄}₂] (**1**) à temperatura de 450 °C, figura 5.35, indica a presença de uma possível mistura de dois tipos distintos de sulfetos: SnS Herzenbergite ⁹¹ e γ -Sn₂S₃ ⁹², ambos com sistema cristalino ortorrômico. São observadas, neste difratograma, duas linhas de difração localizadas em 2 θ = 31,44 e 32,16°, sendo atribuídas às presenças de SnS e γ -Sn₂S₃, respectivamente. O produto obtido a 750 °C a partir do complexo **1** é amorfo com difícil visualização de linhas de difração específicas, sendo impossível uma identificação precisa deste, conforme mostra a figura 5.36. Com relação ao difratograma exibido pelo produto obtido à temperatura de 900 °C, figura 5.37, a linha observada em 2 θ = 21,58° pode ser atribuída à formação de Sn₂S₃ Ottemannite ⁹³.

⁹¹ JCPDS-ICDD 39-0354, 1996.

⁹² JCPDS-ICDD 30-13790, 1996.

⁹³ JCPDS-ICDD 14-0619, 1996.

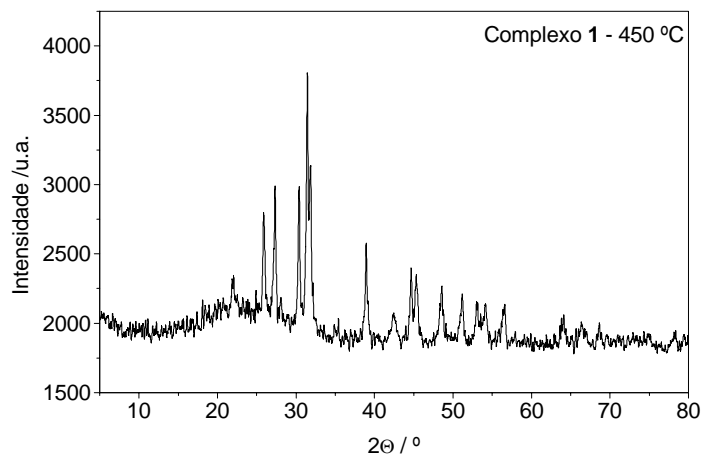


Figura 5.35 – Difratoograma de raios X do produto de pirólise obtido a partir do complexo $[\text{SnCl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (**1**) à temperatura de 450 °C.

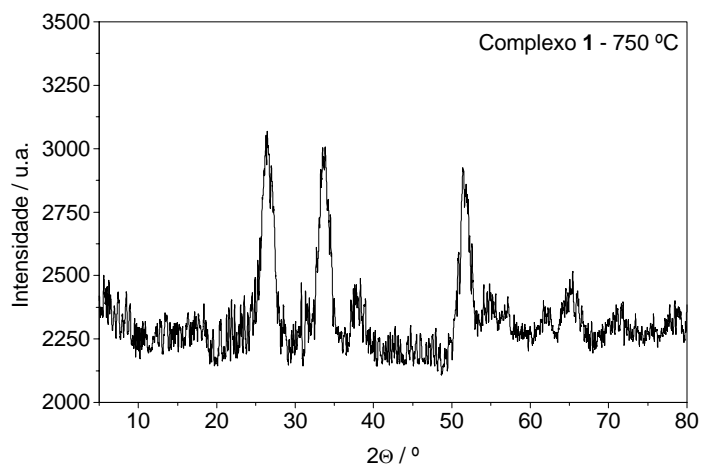


Figura 3.36 – Difratoograma de raios X do produto de pirólise obtido a partir do complexo $[\text{SnCl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (**1**) à temperatura de 750 °C.

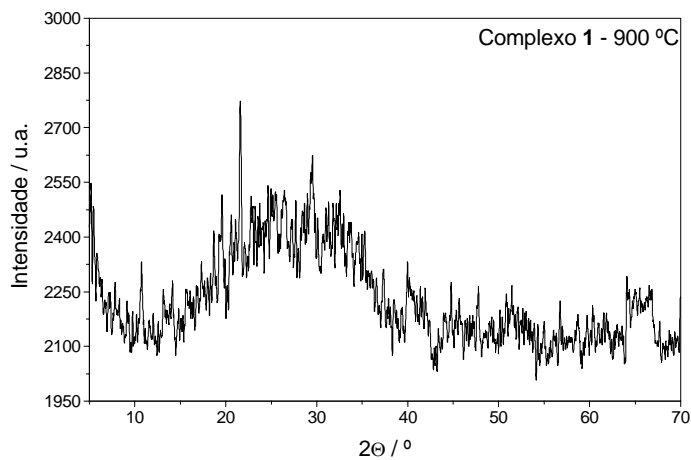


Figura 5.37 – Difratoograma de raios X do produto de pirólise obtido a partir do complexo $[\text{SnCl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (**1**) à temperatura de 900 °C.

O resíduo obtido a 350 °C a partir da decomposição térmica do composto $[\text{SnPh}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (**2**) apresenta-se como uma mistura contendo SnS Herzenbergita ortorrômbico ² e $\gamma\text{-Sn}_2\text{S}_3$ ³, figura 5.38. As linhas de difração localizadas em $2\theta = 31,49$; $30,69$ e $31,79^\circ$ sugerem a presença de SnS. Já a linha observada em $2\theta = 32,58^\circ$ pode ser atribuída à presença do sulfeto de estanho de valência mista, $\gamma\text{-Sn}_2\text{S}_3$. O produto obtido a 750 °C apresenta apenas linhas de difração correspondentes à presença de SnS Herzenbergita ² ($2\theta = 31,83, 31,53, 30,40^\circ$) conforme mostra a figura 5.39, embora o espectro Mössbauer obtido para este produto indique a presença de dois sítios distintos de estanho, Sn(II) e Sn(IV). As linhas de difração de SnS e $\gamma\text{-Sn}_2\text{S}_3$ citados são muito próximas e, talvez, o intervalo das medidas realizadas no aparelho, $4^\circ/\text{minuto}$, não seja suficiente para a observação de todas os picos de difração presentes, separadamente. Observa-se também um alargamento nos picos de maior intensidade presente na maioria dos difratogramas obtidos, o que pode justificar a explicação anteriormente proposta.

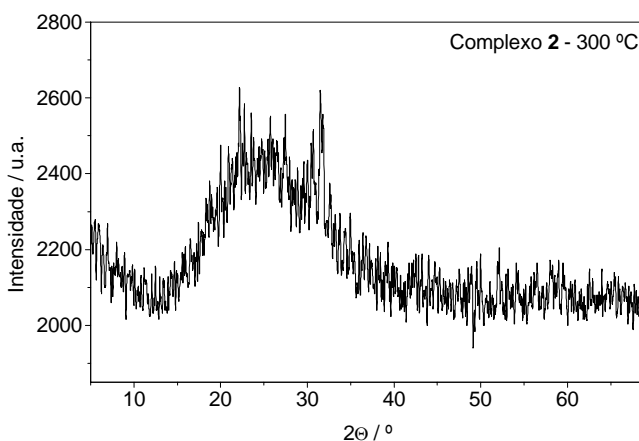


Figura 5.38 – Difratograma de raios X do produto de pirólise obtido a partir do complexo $[\text{SnPh}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (**2**) à temperatura de 350 °C.

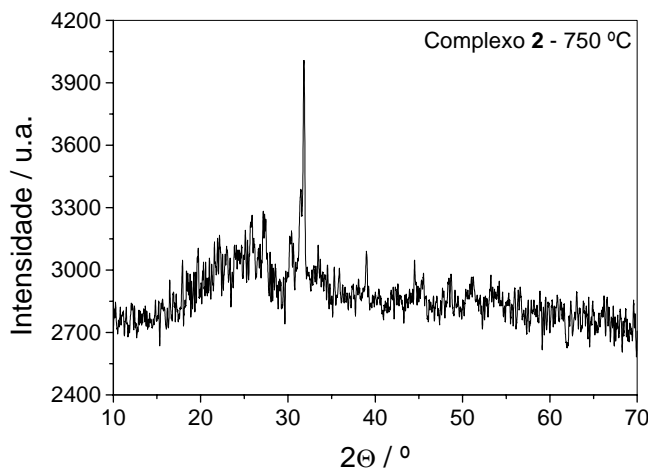


Figura 5.39 – Difratograma de raios X do produto de pirólise obtido a partir do complexo $[\text{SnPh}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (**2**) à temperatura de 750 °C.

O difratograma do produto de pirólise obtido a partir do derivado $[\text{SnPh}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}]$ (**3**) à temperatura de 350 °C apresenta características das presenças de SnS^2 e $\gamma\text{-Sn}_2\text{S}_3^3$, figura 5.40. Linhas de difração localizadas em $2\theta = 31,53$; $31,83$ e $30,68$ indicam a presença de SnS . Já a segunda linha observada em $2\theta = 30,46^\circ$ pode sugerir a presença de outro tipo de sulfeto (provável $\gamma\text{-Sn}_2\text{S}_3$) como também indicado pela espectroscopia Mössbauer de ^{119}Sn . O resíduo proveniente do mesmo complexo obtido à 750 °C apresenta em seu difratograma linhas sugestivas da presença de SnS^2 com $2\theta = 31,51$ e $30,33^\circ$, conforme mostra a figura 5.41.

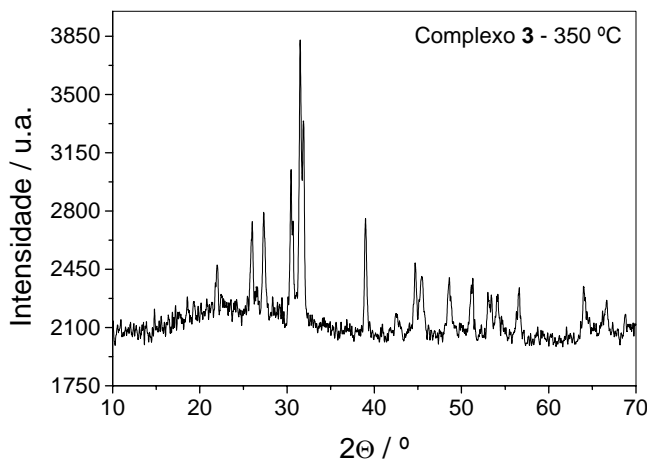


Figura 5.40 – Difratograma de raios X do produto de pirólise obtido a partir do complexo $[\text{SnPh}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}]$ (**3**) à temperatura de 350 °C.

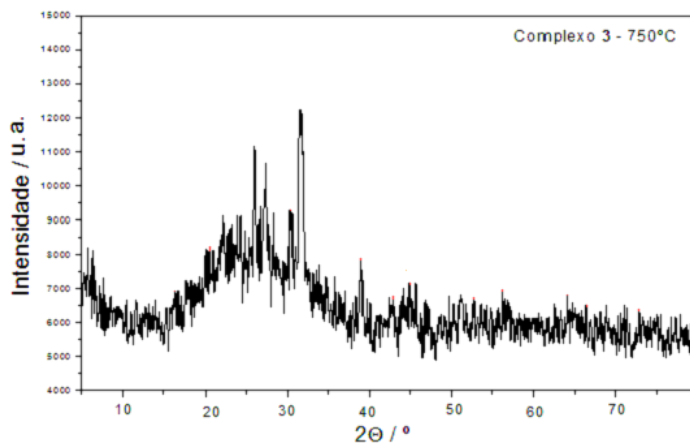


Figura 5.41 – Difratograma de raios X do produto de pirólise obtido a partir do complexo $[\text{SnPh}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}]$ (**3**) à temperatura de 350 °C.

O produto de pirólise proveniente do composto $[\text{SnBu}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (**4**) obtido a $350\text{ }^\circ\text{C}$ apresenta um difratograma característico da presença de SnS Herzenbergita ² com as principais linhas localizadas em $2\theta = 31,49$; $31,85$ e $30,04$, figura 5.42, ressaltando o fato de que a espectroscopia Mössbauer indica também apenas a presença de Sn(II) para este resíduo. O resíduo deste mesmo precursor obtido a $750\text{ }^\circ\text{C}$ apresenta comportamento análogo, com linhas de difração indicativas da formação de SnS (figura 5.43), porém, o espectro Mössbauer indica as presenças de estanho em dois estados de oxidação distintos.

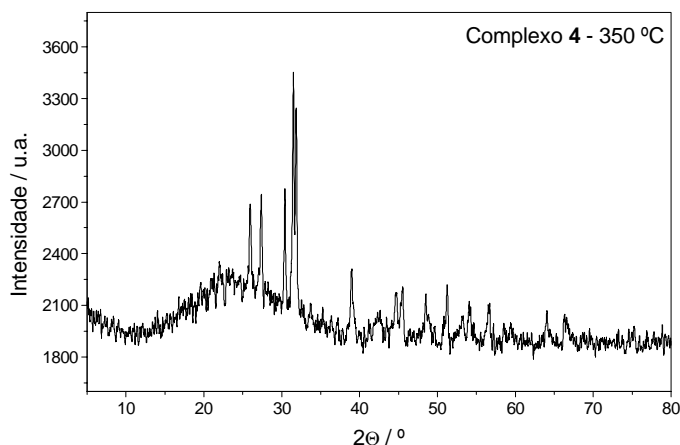


Figura 5.42 – Difratograma de raios X do produto de pirólise obtido a partir do complexo $[\text{SnBu}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (**4**) à temperaturas de $350\text{ }^\circ\text{C}$.

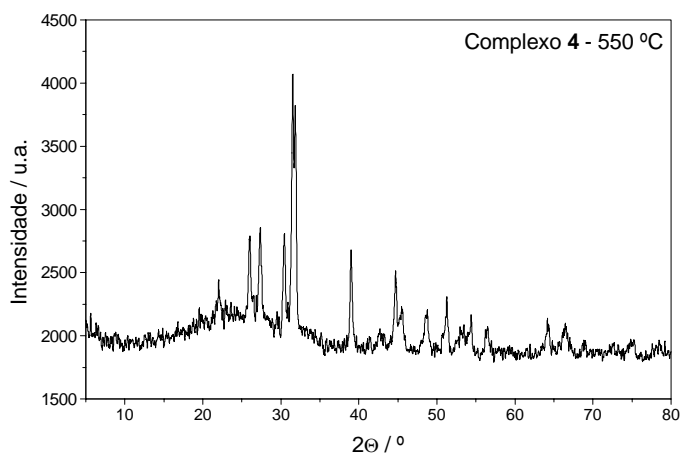


Figura 5.43 – Difratograma de raios X do produto de pirólise obtido a partir do complexo $[\text{SnBu}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (**4**) à temperaturas de $550\text{ }^\circ\text{C}$.

O produto de decomposição obtido a 350 °C a partir do complexo $[\text{SnCy}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}]$ (5) apresenta em seu difratograma uma característica sugestiva à presença de SnS_2 ¹, com $2\theta = 15,61^\circ$ correspondente à linha de difração de intensidade 100 %, como mostrado na figura 5.44. Embora o espectro Mössbauer obtido para este produto indique também a provável formação de SnS_2 , a análise elementar evidencia resíduos de C, H e N agregados a este produto. O difratograma referente ao produto obtido a 750 °C apresenta linhas atribuídas às presenças de SnS_2 ¹ ($2\theta = 15,63^\circ$) e SnS ² ($2\theta = 30,53$ e $26,11^\circ$), conforme a figura 5.45.

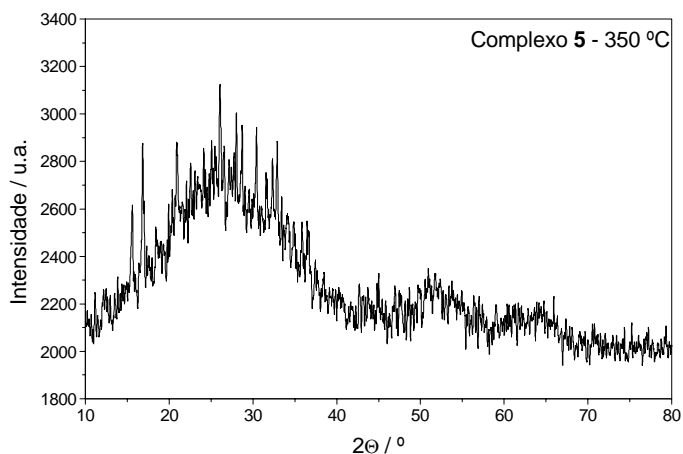


Figura 5.44 – Difratograma de raios X do produto de pirólise obtido a partir do complexo $[\text{SnCy}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}]$ (5) à temperaturas de 350 °C.

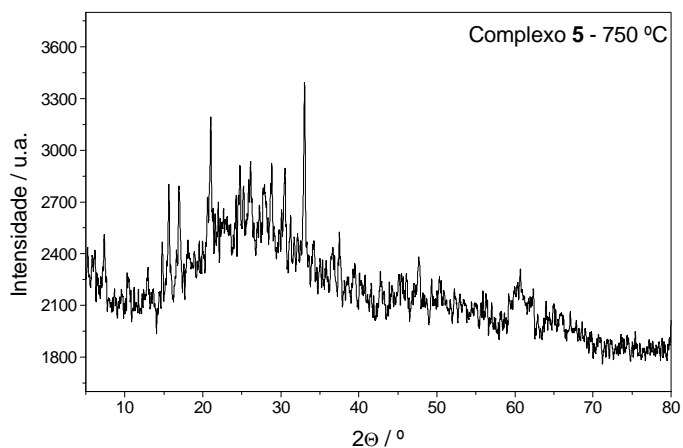


Figura 5.45 – Difratograma de raios X do produto de pirólise obtido a partir do complexo $[\text{SnCy}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}]$ (5) à temperaturas de 750 °C.

O produto de pirólise obtido a 450 °C a partir do complexo $[\text{SnCl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$ (**6**) apresenta as principais linhas de difração em $2\theta = 31,55; 31,97$ e $30,51^\circ$, atribuídas à presença de SnS Herzenbergita ², como mostra a figura 5.46. O produto obtido a 750 °C apresenta comportamento similar ao do resíduo obtido a 450 °C, com indicativos da formação do mesmo tipo de sulfeto mencionado ($2\theta = 31,95; 31,18$ e $30,54$), figura 5.47. Em relação ao difratograma referente ao resíduo obtido a 900 °C, figura 5.48, nenhuma linha de difração é claramente observada.

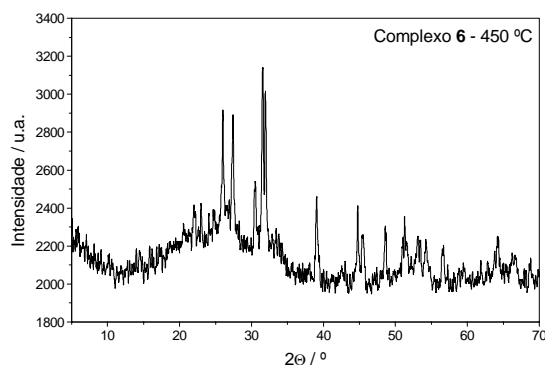


Figura 5.46 – Difratograma de raios X do produto de pirólise obtido a partir do complexo $[\text{SnCl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$ (**6**) à temperaturas de 450 °C.

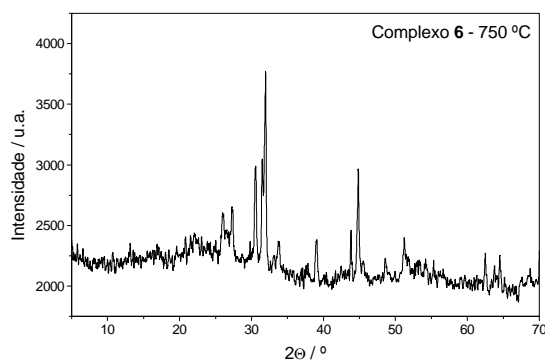


Figura 5.47 – Difratograma de raios X do produto de pirólise obtido a partir do complexo $[\text{SnCl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$ (**6**) à temperaturas de 750 °C.

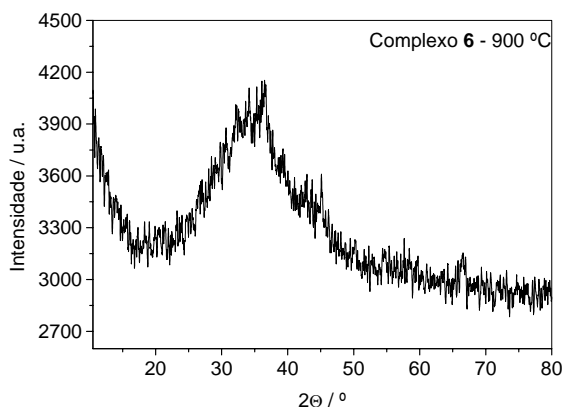


Figura 5.48 – Difratograma de raios X do produto de pirólise obtido a partir do complexo $[\text{SnCl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$ (**6**) à temperaturas de 900 °C.

Os produtos de decomposição térmica obtidos a partir dos compostos $[\text{SnPh}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$ (**7**), $[\text{SnPh}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}]$ (**8**), $[\text{SnPh}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3]$ (**9**) e $[\text{SnCy}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}]$ (**10**) apresentam as principais linhas de difração atribuídas à presença de SnS ². As linhas em $2\theta = 31,77$; $31,61$; $31,92$ e $31,79^\circ$, correspondentes aos picos de maior intensidade nos difratogramas, para os complexos **7**, **8**, **9** e **10**, respectivamente, são características da formação de SnS , conforme mostram as figuras 5.49, 5.50, 5.51 e 5.52. Os espectros Mössbauer obtidos para os produtos resultantes da pirólise dos derivados fenílicos **7**, **8** e **9** indicam a formação de SnS , como mostrado no item 5.2.3 deste capítulo. Para o resíduo obtido a partir da pirólise do complexo **10**, derivado cicloexílico, a análise elementar indica quantidades mensuráveis dos elementos C, H e N.

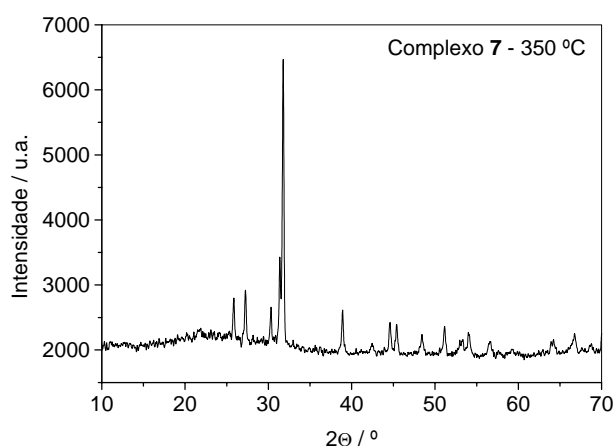


Figura 5.49 – Difratograma de raios X do produto de pirólise obtido a partir do complexo $[\text{SnPh}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$ (**7**) à temperatura de 350 °C.

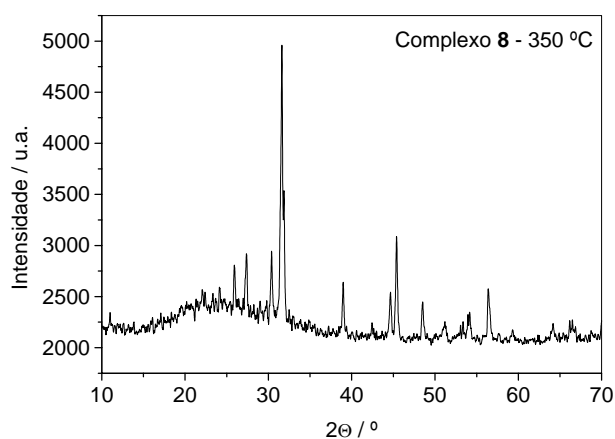


Figura 5.50 – Difratograma de raios X do produto de pirólise obtido a partir do complexo $[\text{SnPh}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}]$ (**8**) à temperatura de 350 °C.

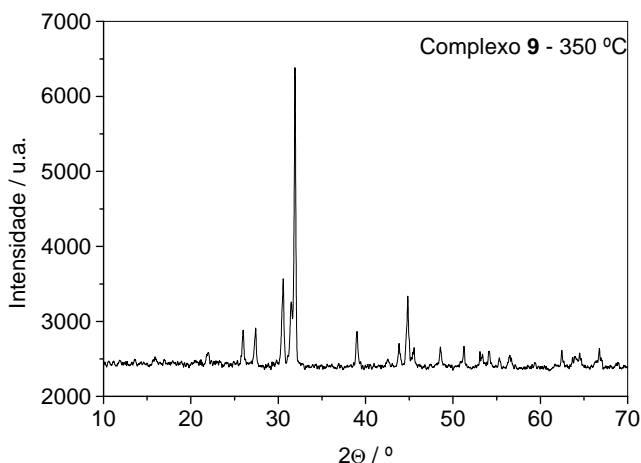


Figura 5.51 – Difratoograma de raios X do produto de pirólise obtido a partir do complexo $[\text{SnPh}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3]$ (**9**) à temperatura de 350 °C.

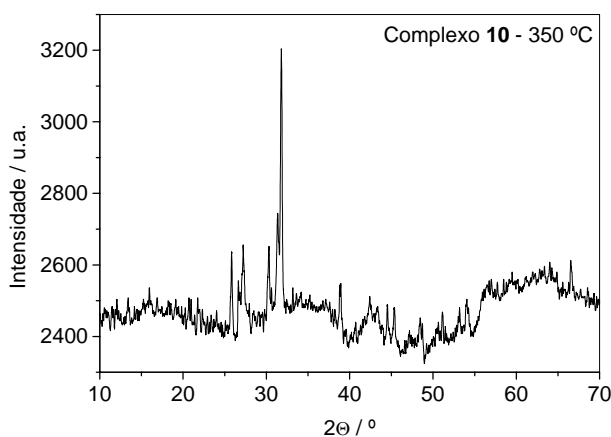


Figura 5.52 – Difratoograma de raios X do produto de pirólise obtido a partir do complexo $[\text{SnCy}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$ (**10**) à temperatura de 350 °C.

5.2.5 Espectroscopia de absorção nas regiões do ultravioleta e do visível

De forma complementar, espectros na região do ultravioleta e do visível foram obtidos para os produtos de decomposição provenientes dos derivados clorados $[\text{SnCl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (**1**) e $[\text{SnCl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$ (**6**), e a partir destes os valores de energia referentes ao “gap” destes materiais foram estimados. Os gráficos $(Ah\nu)^2$ versus $h\nu$ (em que A representa a absorbância; h a constante de Planck e ν refere-se à frequência) foram construídos para a determinação direta dos valores dos “gaps” dos materiais em questão.⁹⁴ Os produtos de pirólise dos demais complexos não forneceram espectros de boa qualidade, tanto no estado sólido quanto em suspensão em etilenoglicol, impossibilitando a determinação dos valores dos gaps destes materiais por esta técnica.

⁹⁴ P.M. Sirimanne, N. Sonoyama, T. Sakata, *J. Solid State Chem.* **154** (2000) 476.

Espectros dos resíduos gerados a partir dos derivados clorados (1) e (6) são mostrados nas figuras 5.53 e 5.54. Observam-se nestes espectros indícios de absorção em regiões espectrais menores que 400 nm. Energias correspondentes ao "gap" dos materiais obtidos às temperaturas de 450, 750 e 900 °C a partir do complexo 1 foram estimadas em 3,63; 3,88 e 3,92 eV, nesta ordem, conforme mostra a figura 5.55. Já no que se refere aos produtos obtidos a partir do derivado clorado 6, foram mensurados os seguintes valores: 3,63; 3,83 e 3,80 eV para os resíduos obtidos a 450, 750 e 900 °C, respectivamente, como mostra a figura 5.56. A espectroscopia Mössbauer de ^{119}Sn indica apenas a presença de Sn(IV) para o resíduo proveniente da pirólise a 900 °C do complexo 6, sugerindo a possível formação de SnS_2 . De fato, a literatura fornece valores compreendidos entre 2,07 e 2,18 eV para o "gap" de SnS_2 .⁹⁵ É possível que a presença de partículas de tamanhos distintos ou de sinterização neste material aumente consideravelmente o valor de seu "gap".⁹⁶ Porém, todas as amostras analisadas e descritas anteriormente apresentam valores de "gaps" em energias compreendidos entre 0 e 5 eV, intervalo este considerado para materiais com propriedades semicondutoras.

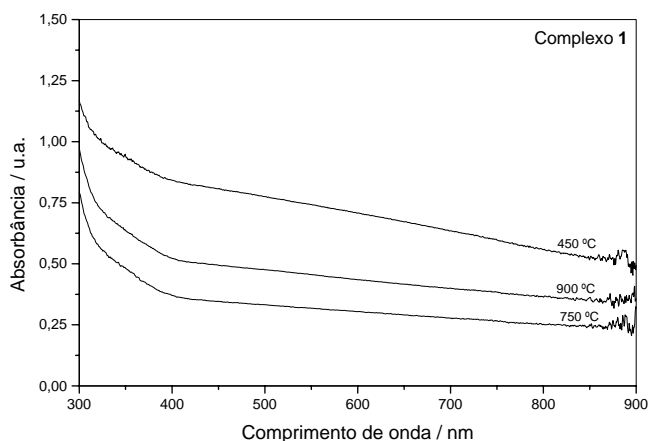


Figura 5.53 – Espectros na região do ultravioleta e do visível dos produtos de decomposição obtidos a partir do complexo $[\text{SnCl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (1) às temperaturas de 450, 750 e 900 °C.

⁹⁵ P. Boudjouk, D.J. Seidler, S.R. Bahr, G.J. McCarthy, *Chem. Mater.* **6** (1994) 2108.

⁹⁶ H. Katahama, S. Nakashima, A. Mitsuishi, M. Ishigame, H. Arashi, *J. Phys. Chem. Solids* **44** (1983) 1081.

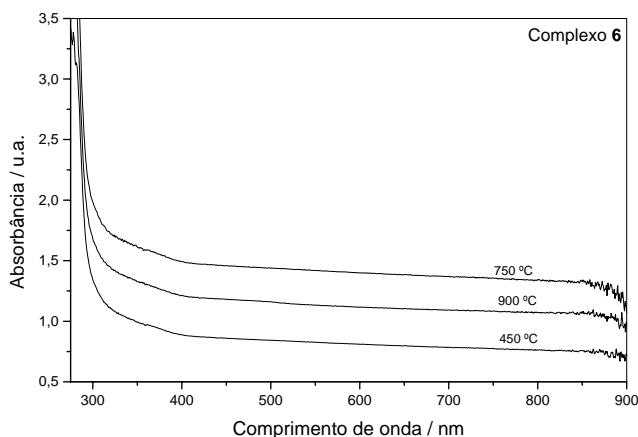


Figura 5.54 – Espectros na região do ultravioleta e do visível dos produtos de decomposição obtidos a partir do complexo $[\text{SnCl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$ (**6**) obtidos às temperaturas de 450, 750 e 900 °C.

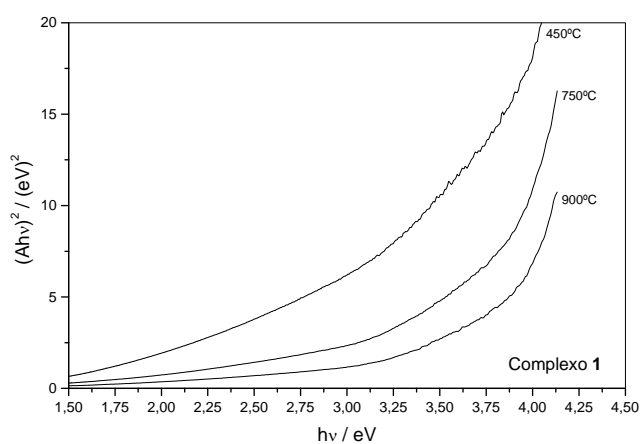


Figura 5.55 – Gráfico $(Ah\nu)^2$ versus $h\nu$ para os produtos de decomposição obtidos a partir do complexo $[\text{SnCl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (**1**) às temperaturas de 450, 750 e 900 °C. **A** representa a absorvância, **h** a constante de Planck e **ν** refere-se à frequência.

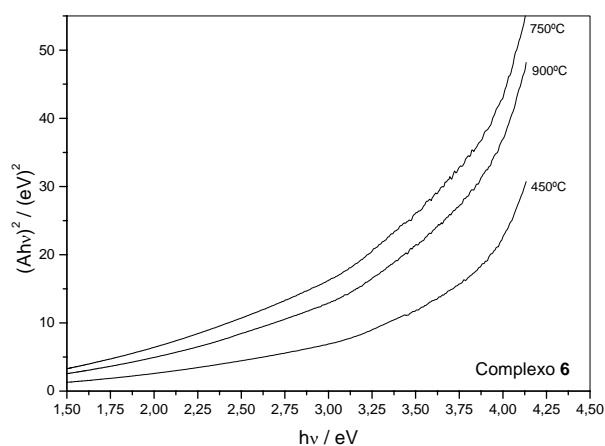


Figura 5.56 – Gráfico $(Ah\nu)^2$ versus $h\nu$ para os produtos de decomposição obtidos a partir do complexo $[\text{SnCl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$ (**6**) às temperaturas de 450, 750 e 900 °C. **A** representa a absorvância, **h** a constante de Planck e **ν** refere-se à frequência.

5.2.6 Espectroscopia Raman

De forma complementar, a espectroscopia Raman foi utilizada com o intuito de se confirmar a formação de SnS_2 correspondente ao produto de pirólise do derivado $[\text{SnCl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$ (**6**) a $900\text{ }^\circ\text{C}$. Apenas a análise por espectroscopia Mössbauer indica a formação de SnS_2 e tanto o valor da energia correspondente ao "gap" do material, obtido por espectroscopia de absorção na região do ultravioleta, quanto a difração de raios X são insuficientes para uma conclusão definitiva a respeito da composição do produto em questão. A intensa banda presente em 315 cm^{-1} no espectro Raman do composto em questão, figura 5.57, é característica da presença de SnS_2 , confirmando de fato a formação deste sulfeto a $900\text{ }^\circ\text{C}$.^{97, 98} A banda próxima a 50 cm^{-1} observada no espectro é decorrente da orientação do laser utilizado.

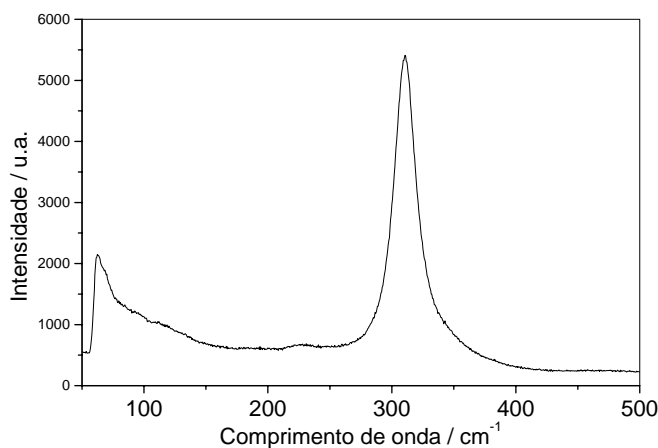


Figura 5.57 – Espectro Raman do produto de pirólise do derivado $[\text{SnCl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$ (**6**) obtido à temperatura de $900\text{ }^\circ\text{C}$.

5.2.7 Microscopias eletrônica por varredura (MEV) e de força atômica (MFA)

Os sulfetos de estanho (II) e (IV), SnS e SnS_2 , são estruturalmente semelhantes ao grafite, com disposição cristalina em forma de camadas ou placas.⁹⁹ Já os sulfetos de estanho de valência mista, Sn_2S_3 e Sn_3S_4 , possuem estruturas classificadas como "em fitas", com seus cristais apresentando um aspecto tubular.¹⁰⁰ A técnica de microscopia eletrônica por varredura (MEV) permite a obtenção de imagens que fornecem a identificação do aspecto estrutural destes sulfetos, formação de placas e de fitas, permitindo estimar também o tamanho das partículas que compõem estes resíduos. Além disso, a visualização da morfologia destas partículas fornece uma idéia sobre a cristalinidade do material e a possível ocorrência de sinterização.

⁹⁷ H. Katahama, S. Nakashima, A. Mitsuishi, M. Ishigame, H. Arashi, *J. Phys. Chem. Solids* **44** (1983) 1081.

⁹⁸ L. S. Price, I.P. Parkin, A.M.E. Hardy, R.J.H. Clark, *Chem. Mater.* **11** (1999) 1792.

⁹⁹ (a) T. Jiang, G.A. Ozin, *J. Mater. Chem.* **8** (1998) 1099. (b) R. Hertzberg, *Rev. Minerals* **4** (1932) 33. (c) B. Polosz, W. Steurer, H. Schultz, *Acta Crystallogr. Sect. B* **46** (1990) 449.

¹⁰⁰ R. Kneip, D. Mootz, U. Severin, H. Wunderlich, *Acta Crystallogr. Sect. B* **38** (1982) 2022.

As imagens obtidas por MEV para os produtos resultantes da decomposição térmica do composto $[\text{SnCl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (**1**) às temperaturas de 450, 750 e 900 °C apresentam partículas sem forma muito bem definidas e com aspecto amorfo, conforme as figuras 5.58, 5.59, 5.60.

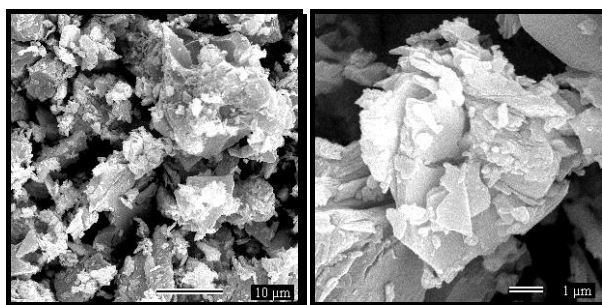


Figura 5.58 – Imagens obtidas por MEV para o produto de pirólise do complexo $[\text{SnCl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (**1**) à temperatura de 450 °C.

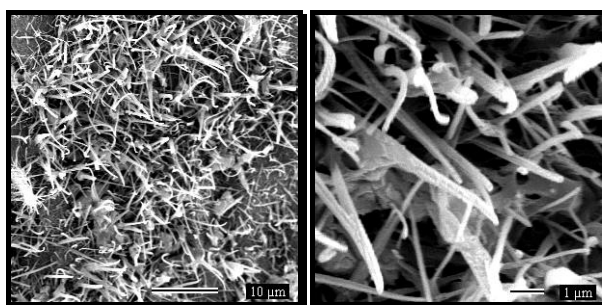


Figura 5.59 – Imagens obtidas por MEV para o produto de pirólise do complexo $[\text{SnCl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (**1**) à temperatura de 750 °C.

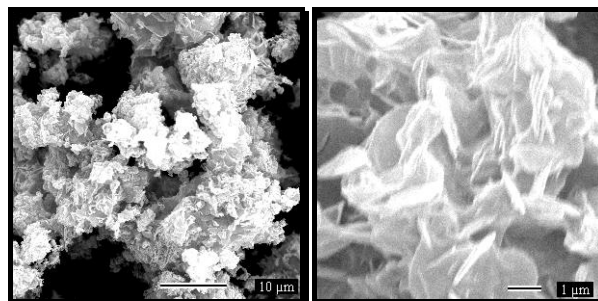


Figura 5.60 – Imagens obtidas por MEV para o produto de pirólise do complexo $[\text{SnCl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (**1**) à temperatura de 900 °C.

O produto resultante da decomposição térmica a 300 °C do complexo difenílico $[\text{SnPh}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (**2**) apresenta uma estrutura em forma de placas bem definidas com espessuras em torno de 0,5 µm e com comprimento variando entre 3 e 6 µm, conforme mostrado na figura 5.61. Já a imagem obtida para o resíduo deste mesmo composto obtido a 750 °C evidencia a formação de placas aparentemente menos definidas em relação ao aspecto morfológico observado para o resíduo obtido a 300 °C (figura 5.62). As imagens obtidas por MEV referentes aos produtos de decomposição do complexo $[\text{SnPh}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}]$ (**3**), figuras 5.63 e 5.64, apresentam comportamento similar àquelas obtidas para os resíduos do complexo **2**. O aumento na temperatura de pirólise favorece a formação de um produto com estruturas na forma de placas não muito bem definidas.

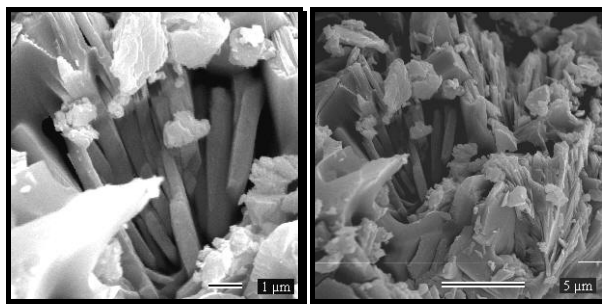


Figura 5.61 – Imagens obtidas por MEV para o produto de pirólise do complexo $[\text{SnPh}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (2) à temperatura de 300 °C.

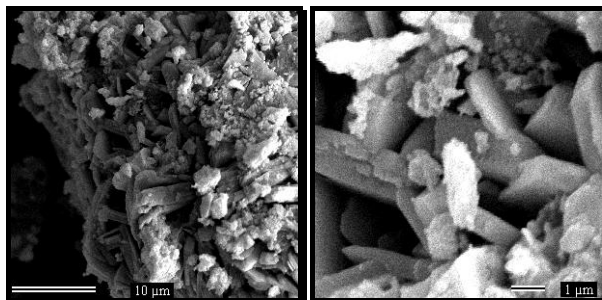


Figura 5.62 – Imagens obtidas por MEV para o produto de pirólise do complexo $[\text{SnPh}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (2) à temperatura de 750 °C.

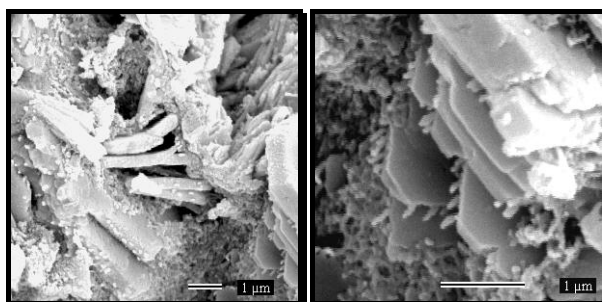


Figura 5.63 – Imagens obtidas por MEV para o produto de pirólise do complexo $[\text{SnPh}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}]$ (3) à temperatura de 350 °C.

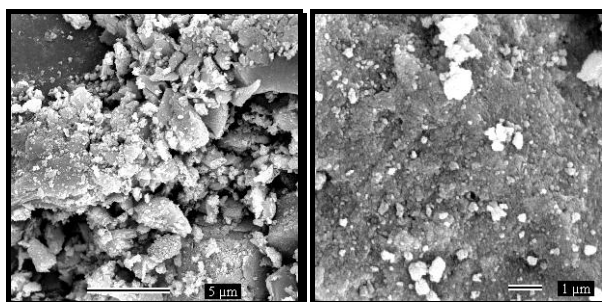


Figura 5.64 – Imagens obtidas por MEV para o produto de pirólise do complexo $[\text{SnPh}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}]$ (3) à temperatura de 750 °C.

As imagens obtidas pela técnica em questão para os complexos $[\text{SnBu}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (4) e $[\text{SnCy}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}]$ (5) submetidos à pirólise até 350 °C sugerem a presença de sinterização com o início da formação de placas aparentemente dispostas em camadas (figuras 5.65 e 5.66). Com o aumento da temperatura de decomposição, 750 °C, observa-se a formação de materiais mais cristalinos, conforme exposto nas figuras 5.67 e 5.68.

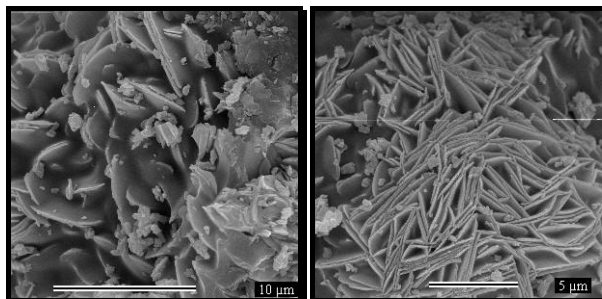


Figura 5.65 – Imagens obtidas por MEV para o produto de pirólise do complexo $[\text{SnBu}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (4) à temperatura de 350 °C.

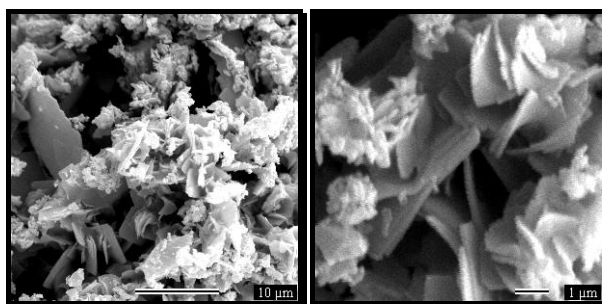


Figura 5.66 – Imagens obtidas por MEV para o produto de pirólise do complexo $[\text{SnBu}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (4) à temperatura de 550 °C.

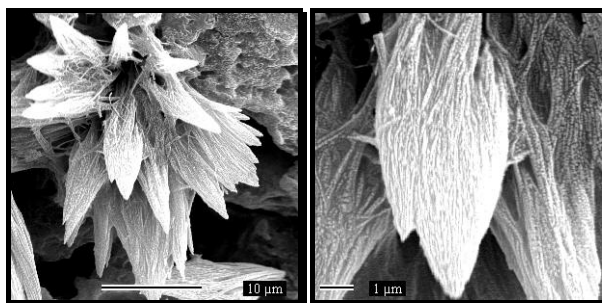


Figura 5.67 – Imagens obtidas por MEV para o produto de pirólise do complexo $[\text{SnCy}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}]$ (5) à temperatura de 350 °C.

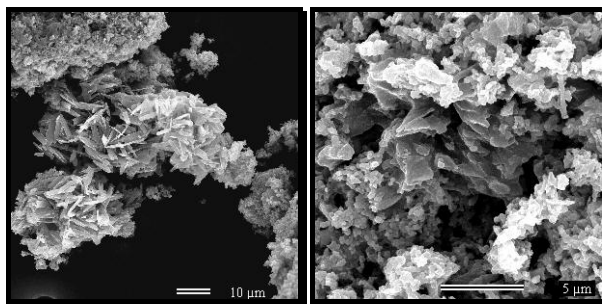


Figura 5.68 – Imagens obtidas por MEV para o produto de pirólise do complexo $[\text{SnCy}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}]$ (5) à temperatura de 750 °C.

As imagens correspondentes aos produtos gerados a partir do derivado $[\text{SnCl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$ (6) às temperaturas de 450 e 750 °C mostram-se cristalinos com a presença de placas de tamanhos variados, figuras 5.69 e 5.70. Com o aumento na temperatura de pirólise, 900 °C, é observada a presença de sinterização, com a formação de um material aparentemente amorfo, figura 5.71.

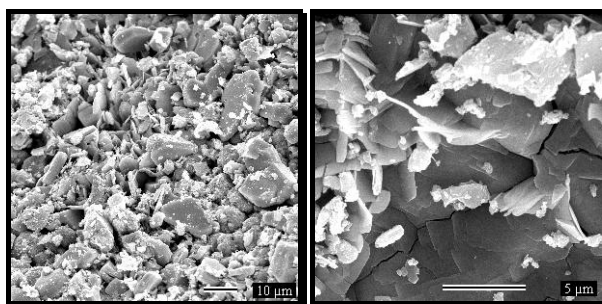


Figura 5.69 – Imagens obtidas por MEV para o produto de pirólise do complexo $[\text{SnCl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$ (6) à temperatura de 450 °C.

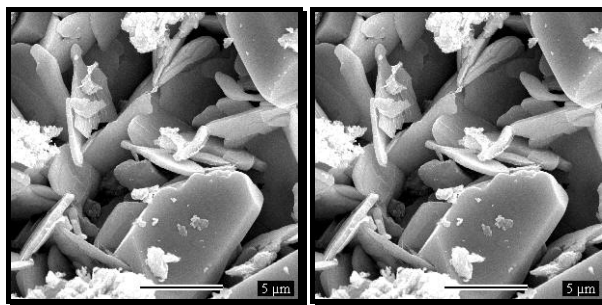


Figura 5.70 – Imagens obtidas por MEV para o produto de pirólise do complexo $[\text{SnCl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$ (6) à temperatura de 750 °C.

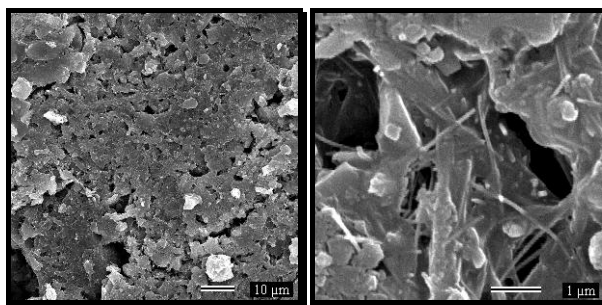


Figura 5.71 – Imagens obtidas por MEV para o produto de pirólise do complexo $[\text{SnCl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$ (6) à temperatura de 900 °C.

Os produtos obtidos a partir dos complexos $[\text{SnPh}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$ (**7**), $[\text{SnPh}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$ (**8**) e $[\text{SnPh}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3]$ (**9**) apresentam estruturas na forma de placas bem delineadas e espessas de tamanhos variados, conforme as figuras dispostas de 5.72 a 5.74. Já para o resíduo obtido a partir do derivado $[\text{SnCy}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$ (**10**) a presença de sinterização é evidente, conforme mostra a figura 5.75. Torna-se importante ressaltar que durante os procedimentos de análise para a obtenção de todas as imagens não foram observadas estruturas condizentes aos aspectos morfológicos exibidos pelos sulfetos de estanho de valência mista, Sn_2S_3 e Sn_3S_4 .

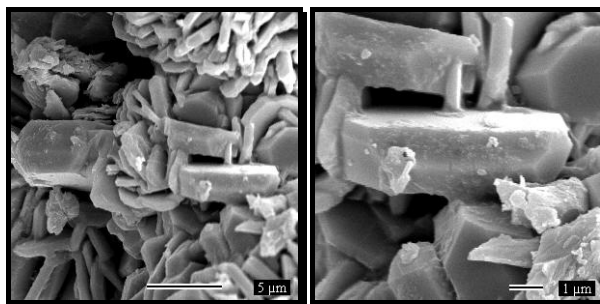


Figura 5.72 – Imagens obtidas por MEV para o produto de pirólise do complexo $[\text{SnPh}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$ (**7**) à temperatura de 350 °C.

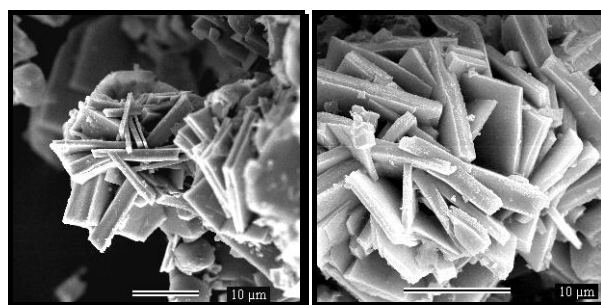


Figura 5.73 – Imagens obtidas por MEV para o produto de pirólise do complexo $[\text{SnPh}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$ (**8**) à temperatura de 350 °C.

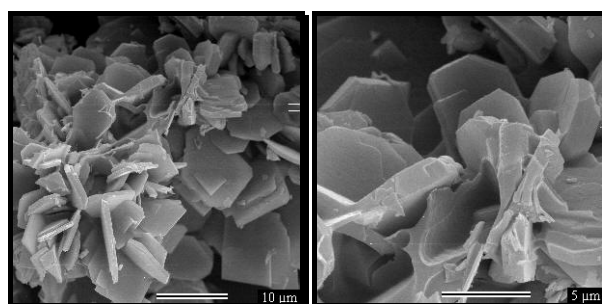


Figura 5.74 – Imagens obtidas por MEV para o produto de pirólise do complexo $[\text{SnPh}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3]$ (**9**) à temperatura de 350 °C.

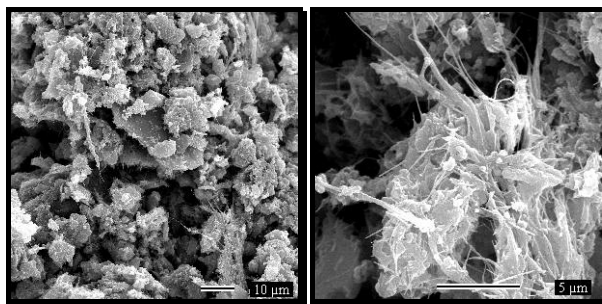


Figura 5.75 – Imagens obtidas por MEV para o produto de pirólise do complexo $[\text{SnCy}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}]$ (**10**) à temperatura de 350 °C.

De forma complementar, procedeu-se a experimentos de deposição dos compostos que se mostraram bons precursores de SnS - $[\text{SnBu}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2]$ (**4**), $[\text{SnPh}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$ (**7**), $[\text{SnPh}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}]$ (**8**) e $[\text{SnPh}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3]$ (**9**) - em substratos de silício recobertos com uma fina camada de ouro, objetivando a preparação de filmes finos sólidos do sulfeto em questão. No entanto, obteve-se um material homogêneo apenas para o derivado trifenílico **8**, com uma notável redução do tamanho das partículas presentes, conforme elucidado na figura 5.76. Os demais compostos citados apresentaram micrografias praticamente idênticas a dos sólidos obtidos. Em virtude do tamanho reduzido das partículas resultantes da deposição em questão, este material foi também analisado através da microscopia por força atômica (MFA). As imagens obtidas por esta técnica revelam a formação de um aglomerado de partículas nanométricas com tamanhos variando, aproximadamente, entre 100 e 180 nm, como mostra a figura 5.77.

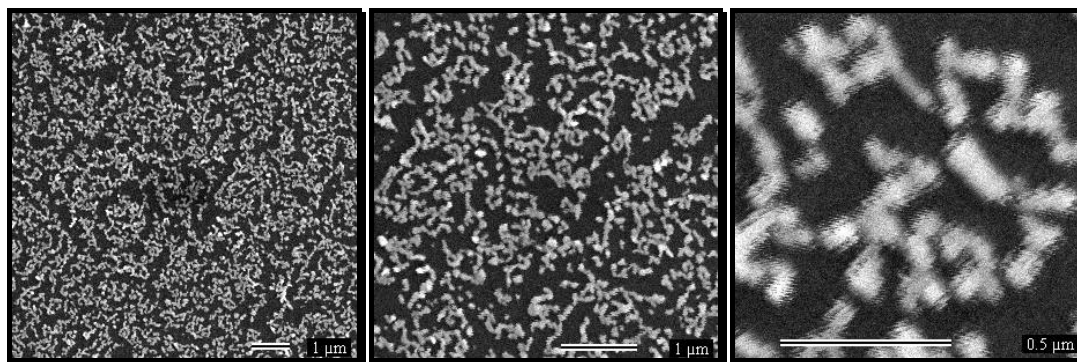


Figura 5.76 – Imagens obtidas por MEV para o produto de pirólise do complexo $[\text{SnPh}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}]$ (**8**) à temperatura de 350 °C, depositado em substrato de silício.

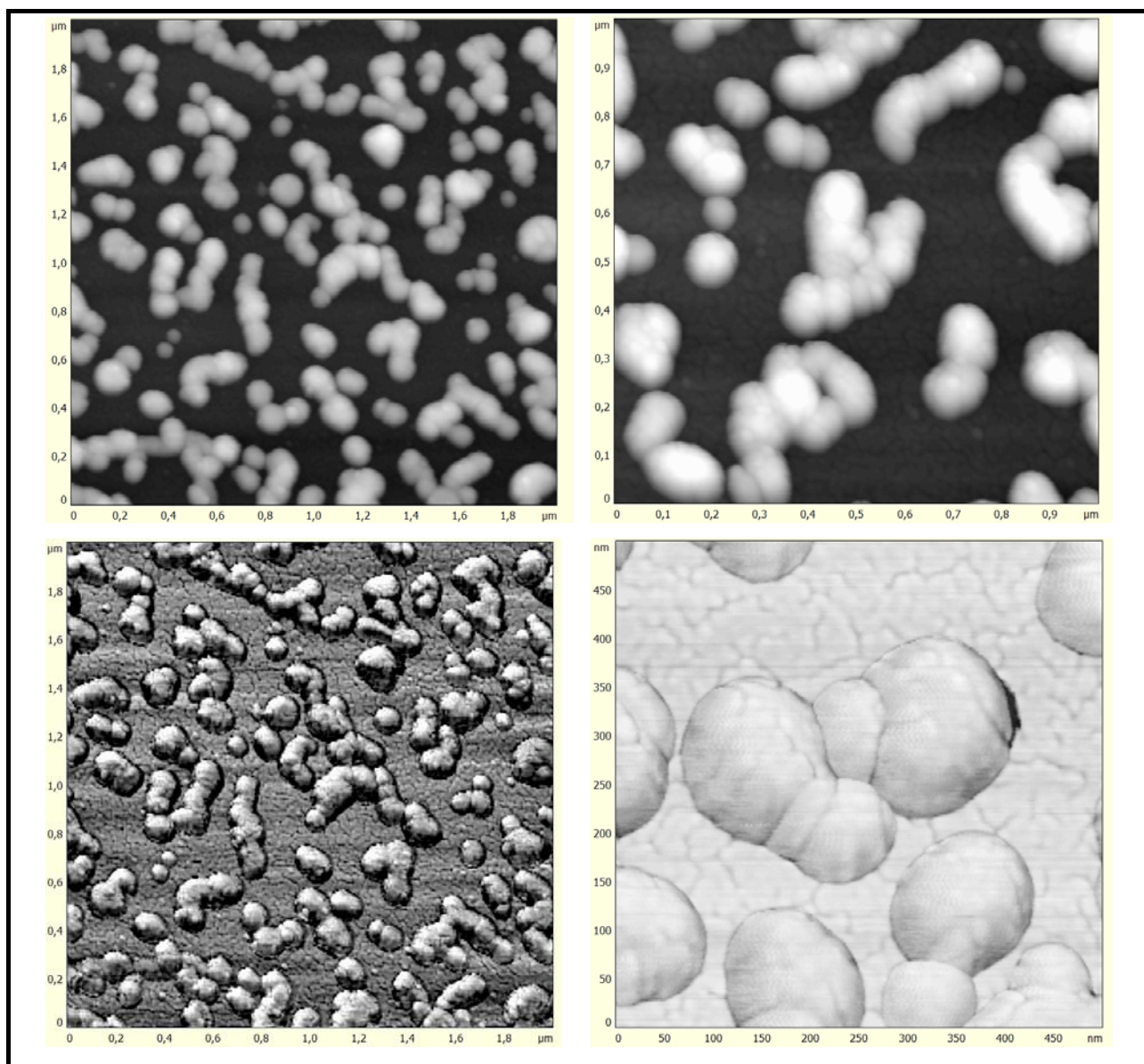


Figura 5.77 – Imagens obtidas por MFA para o produto de pirólise do complexo $[\text{SnPh}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}]$ (8) à temperatura de 350 °C, depositado em substrato de silício.

5.3 Conclusões.

A caracterização dos produtos de pirólise obtidos a partir dos precursores pirrolidínico **4**, a 350 °C, e fenílicos contendo grupos dietil ditiocarbamatos (complexos **7**, **8** e **9**) indicam a obtenção de sulfeto de estanho(II), SnS. Tanto a difração de raios X quanto a espectroscopia Mössbauer de ^{119}Sn apontam apenas para a presença do sulfeto citado. Além disso, os difratogramas de raios X obtidos para estes materiais bem como as análises realizadas por MEV indicam a presença de uma maior cristalinidade destes em comparação aos demais resíduos investigados.

Ademais, as técnicas utilizadas indicam a formação de sulfeto de estanho(IV), SnS₂, para o produto de decomposição gerado a partir do derivado clorado **6** a 900 °C. Embora este material não apresente linhas de difração suficientes para a identificação de tal sulfeto por difração de raios X, as espectroscopias Mössbauer e Raman suportam a formação real de SnS₂.

Todos os demais resíduos obtidos são provavelmente constituídos por uma mistura de sulfetos. Embora a difração de raios X aponte linhas correspondentes a apenas um tipo de sulfeto, na maior parte dos casos, a espectroscopia Mössbauer indica a presença do íon metálico em ambos os estados de oxidação, Sn(II) e Sn(IV).

Capítulo 6

Atividades antifúngica e antibacteriana de derivados ditiocarbamatos de Sn(IV)

Capítulo 6

Atividades antifúngica e antibacteriana de derivados ditiocarbamatos de Sn(IV)

6.1 Atividade antifúngica.

6.1.1 Fungos patógenos: *Candida albicans* e *Candida tropicalis*.

Espécies de *Candida* se constituem em fungos leveduriformes freqüentemente responsáveis por infecções superficiais ou sistêmicas em pacientes imuno-comprometidos, tais como recém-transplantados, HIV-soropositivos ou indivíduos sob terapias imuno-supressivas.¹⁰¹ Drogas poliênicas, como nistatina e anfotericina, e azólicas, como fluconazol e cetoconazol, são normalmente empregadas no tratamento infecções fúngicas. A primeira classe de medicamentos citada atua na membrana fúngica por inserção, ocasionando a formação de poros que interferem na permeabilidade da mesma, causando perda de macromoléculas e íons essenciais à sobrevivência da célula.¹⁰² A atividade antifúngica de derivados azólicos baseia-se, principalmente, na inibição biossintética de ergosterol, um importante lipídio presente na membrana responsável por garantir as funções de permeabilidade e estrutural em espécies fúngicas.^{2, 103} Mecanismos de resistência de leveduras a antifúngicos disponíveis no mercado têm sido relatados,¹⁰⁴ assim como problemas relacionados à toxicidade e baixa absorção oral, fatores que reforçam a necessidade de novas formulações.

6.1.1 (a) Teste de difusão em ágar.

O teste de difusão em ágar¹⁰⁵ foi empregado com o objetivo de avaliar inicialmente a atividade dos derivados ditiocarbamatos de Sn(IV) frente aos microorganismos *C. albicans* (ATCC 18804), *C. tropicalis* (ATCC 750) e uma cepa de *C. albicans* isolada a partir de indivíduos HIV-soropositivos com candidíase bucal. A atividade dos complexos, mensurada a partir dos diâmetros dos halos de inibição, em função da concentração é mostrada no Quadro 6.1.

O solvente utilizado (diclorometano) apresentou uma zona de inibição constante (7,0 mm) no experimento envolvendo *C. tropicalis*. Assim, somente diâmetros maiores que este foram considerados ativos para este microorganismo. Com relação às outras leveduras em estudo, foram considerados ativos os compostos que apresentaram zonas de inibição maiores

¹⁰¹ De Pauw BE. *Eur. J. Clinical Microb. Infect. Dis.* 1997; **16**: 32.

¹⁰² Burgess DS, Hastings RW, Summers KK, Hardin TC, Rinaldi MG. *Diagn. Microbiol. Infect. Dis.* 2000; **36**: 13.

¹⁰³ (a) Barry AL, Brown SD. *Antimicrob. Agents Chemother.* 1996; **40**: 1948. (b) Hay RJ. *J. Antimicrob. Chemother.* 1987; **20**: 1.

¹⁰⁴ (a) Balkis MM, Leidich SD, Mukherjee PK, Ghannoum MA. *Drugs* 2002; **62**: 102. (b) White T, Marr K, Bowden R. *Clin. Microbiol. Rev.* 1998; **11**: 382. (c) Sanglard D, Ischer F, Parkinson T, Falconer D, Bille J. *J. Antimicrob. Agents Chemother.* 2003; **47**: 2404. (d) Parkinson T, Falconer DJ, Hitchcock CA. *Antimicrob. Agents Chemother.* 1995; **39**: 1696.

¹⁰⁵ National Committee for Clinical Laboratory Standards (NCCLS), *Method for Antifungal Disk Diffusion Susceptibility Testing of Yeasts M44-P* (2003) Pennsylvania, USA.

que 6,0 mm (valor este correspondente ao diâmetro dos discos utilizados no experimento). Os sais dos ligantes, pirrolidino e dietil ditiocarbamatos de amônio e sódio, respectivamente, bem como os reagentes de partida usados na obtenção dos complexos de Sn(IV) em questão não apresentaram ação inibitória frente aos fungos relatados. Por outro lado, todos os compostos em estudo apresentaram notável atividade frente aos microorganismos testados, conforme mostram os dados dispostos no Quadro 6.1.

Quadro 6.1 – Diâmetros de inibição para os derivados ditiocarbamatos de Sn(IV)

		Zona de Inibição / mm*							
Complexo	Microorganismo: <i>Candida albicans</i> ATCC 18804								
1	11,0	11,4	12,0	12,0	13,6	13,8	19,5	19,7	
2	8,4	8,5	9,0	9,3	9,3	10,3	10,5	10,5	
3	9,4	9,8	10,0	10,2	10,3	11,2	11,6	11,6	
4	11,7	12,0	11,8	13,2	14,3	14,8	14,5	14,4	
5	9,0	9,8	10,0	10,8	10,7	10,7	10,7	10,7	
6	9,0	9,0	10,0	10,3	10,3	10,3	10,3	10,3	
7	9,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,3	10,3	10,3	
8	9,2	9,2	9,2	10,1	10,0	10,5	11,0	13,0	
9	***	***	***	***	***	***	***	8,0	
10	15,0	14,8	15,0	15,0	15,0	15,0	16,0	16,4	
Complexo	Microorganismo: <i>Candida tropicalis</i> ATCC 750								
1	***	***	***	***	***	***	***	8,0	
2	***	***	***	***	***	***	7,5	9,0	
3	***	***	***	***	***	8,0	10,0	13,0	
4	***	***	***	***	***	***	***	10,0	
5	***	***	***	***	***	***	***	9,0	
6	***	***	***	***	***	***	7,5	8,5	
7	***	***	***	***	***	***	7,5	8,5	
8	***	***	***	***	***	8,5	10,0	12,0	
9	***	***	***	***	***	***	***	8,5	
10	***	***	***	***	***	***	8,0	9,0	
Complexo	Microorganismo: <i>C. albicans</i> – isolado clínico								
1	***	***	***	***	***	***	9,5	12,0	
2	***	***	***	***	***	***	7,0	9,5	
3	***	***	***	***	8,0	10,0	12,0	14,5	
4	***	***	***	***	***	7,0	10,0	12,5	
5	***	***	***	***	***	7,0	7,5	9,0	
6	***	***	***	***	***	7,0	9,0	12,0	
7	***	***	***	***	***	***	7,0	8,5	
8	***	***	***	***	***	8,5	10,0	14,0	
9	***	***	***	***	***	***	***	8,0	
10	***	***	***	***	***	***	7,5	9,0	
Concentração / mmol ⁻¹	0,025	0,050	0,100	0,200	0,400	0,800	1,600	3,200	

*O erro relativo à medida vale ± 1 mm.***simbologia indicando ausência de inibição

Os compostos em estudo se mostraram ativos em todas as concentrações testadas para *C. albicans* ATCC 18804. Porém, com relação à *C. tropicalis* e à amostra de *C. albicans* isolada clinicamente, a atividade foi restrita somente a concentrações mais elevadas.

Com relação à levedura *C. albicans* ATCC 18804, os compostos $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2\text{Cl}_2]$ (**1**) e $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}\text{Cy}_3]$ (**10**) apresentaram notável atividade em relação aos demais, seguidos dos derivados butílico e trifênílico, $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2\text{Bu}_2]$ (**4**) e $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}\text{Ph}_3]$ (**8**). Os complexos $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}\text{Cy}_3]$ (**5**), $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2\text{Cl}_2]$ (**6**) e $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2\text{Cl}_2]$ (**7**) apresentaram zonas de inibição praticamente estáveis (em torno de 10,0 mm) em todas as concentrações testadas e o derivado $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_3\text{Ph}]$ (**9**) mostrou-se ativo apenas à concentração de 3,2 mmolL⁻¹, mais elevada. Os complexos $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2\text{Ph}_2]$ (**2**) e $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}\text{Ph}_3]$ (**3**) apresentaram halos de inibição aproximadamente entre 8,0 - 10,5 e 9,0 - 11,0, nesta ordem.

No experimento envolvendo o microorganismo *C. tropicalis* foi evidenciada uma maior atividade para os derivados trifenílicos, compostos **3** e **8**, com halos de inibição variando entre 8,0 - 13,0 e 8,5 - 12,0 mm, respectivamente. O complexo **4** apresentou considerável atividade apenas à concentração mais elevada com uma zona de inibição de 10,0 mm. Os demais compostos em estudo revelaram atividades inibitórias com diâmetros variando entre 7,5 e 9,0 mm.

Para a amostra clínica de *C. albicans*, os complexos trifenílicos e butílico **3**, **4** e **8** apresentaram zonas de inibição de 14,5; 12,5 e 14,0 mm; nesta ordem, à concentração de 3,2 mmolL⁻¹. Os compostos clorados, **1** e **6**, apresentaram halos de, no máximo, 12,0 mm. O derivado dibutílico, complexo **4**, apresentou uma atividade expressiva à concentração mais elevada (12,5 mm) e os demais complexos mostraram-se menos ativos com diâmetros variando entre 7,0 - 9,5 mm.

Durante os ensaios, as drogas poliênica e azólica, nistatina e fluconazol, respectivamente, foram usadas como controles. Para estes padrões (suspensão contendo concentração aproximada de 25 mmolL⁻¹ para nistatina e discos impregnados com 25 µg de fluconazol) foram observados diâmetros correspondentes a 14 e 22 mm para nistatina e fluconazol, nesta ordem, frente tanto à *C. albicans* quanto à *C. tropicalis*. Ambos os controles não apresentaram atividade inibitória frente à amostra clínica. Para uma direta comparação entre as atividades dos compostos em estudo e das drogas-padrão deve-se considerar a diluição realizada durante o experimento: 10 µL de soluções estoque dos compostos (0,025; 0,050; 0,100; 0,200; 0,400; 0,800; 1,600 and 3,200 mmolL⁻¹) pipetados sobre cada disco, levando a massas após evaporação do solvente variando aproximadamente entre 2,5 e 320 µg, de acordo com os valores das massas molares de cada complexo. O mesmo procedimento foi aplicado aos controles contendo nistatina, levando à quantidades de, aproximadamente, 250 µg em cada disco.

Novamente através dos dados expostos no quadro 6.1, observa-se que todos os compostos em quantidades próximas a 25 µg (quantidade também contida no controle-padrão da droga fluconazol) não apresentaram atividade frente à *C. tropicalis* e à espécie clínica, sendo esta última resistente ao controle em questão. Embora seja observada atividade inibitória de todos os complexos na quantidade especificada para o fungo *C. albicans* ATCC 18804, as zonas de inibição presentes são consideravelmente menores que a exibida pelo controle contendo fluconazol, 22 mm. Já com relação ao controle contendo a droga nistatina, observam-se halos de inibição consideravelmente maiores que 14 mm para os compostos **1** e **10** frente à *C. albicans* ATCC18807, em concentrações próximas a 25 mmolL⁻¹. Os complexos **4** (frente à *C. albicans*), **3** e **8** (em relação à *C. tropicalis*) apresentaram zonas de inibição próximas àquelas contendo o controle mencionado anteriormente. Além disso, cabe ressaltar que a amostra de *C. albicans* isolada clinicamente, a qual apresenta resistência aos controles utilizados, foi susceptível a todos os compostos investigados.

6.1.1 (b) Determinação da concentração inibitória mínima (CIM).

A partir da confirmação das atividades exibidas pelos derivados ditiocarbamatos de Sn(IV) investigados através do teste de difusão em um meio semi-sólido, procedeu-se então à determinação das concentrações inibitórias mínimas (CIM) destes compostos em solução.¹⁰⁶ O parâmetro CIM é definido como a quantidade mínima de uma droga (ou protótipo de droga) em µg capaz de inibir visualmente o crescimento de um microorganismo contido em 1mL de meio de cultura apropriado. A tabela 6.1 traz os valores referentes a este parâmetro para os complexos em questão. As concentrações encontradas variam de 1,25 a valores maiores que 250 µgmL⁻¹ para *C. albicans* (ATCC 18804), *C. tropicalis* (ATCC 750) e para o isolado clínico de *C. albicans*.

Tabela 6.1 – Valores de concentração inibitória mínima (µgmL⁻¹) para os derivados ditiocarbamatos de Sn(IV), 1-10.

Composto	Concentração Inibitória Mínima / µgmL ⁻¹		
	<i>C. albicans</i> ^(a)	<i>C. tropicalis</i> ^(b)	<i>C. albicans</i> ^(c)
(1) [Sn{S ₂ CN(CH ₂) ₄ } ₂ Cl ₂]	50,0	75,0	2,50
(2) [Sn{S ₂ CN(CH ₂) ₄ } ₂ Ph ₂]	50,0	2,50	25,0
(3) [Sn{S ₂ CN(CH ₂) ₄ } ₂ Ph ₃]	5,00	1,25	1,25
(4) [Sn{S ₂ CN(CH ₂) ₄ } ₂ Bu ₂]	30,0	1,25	2,50
(5) [Sn{S ₂ CN(CH ₂) ₄ } ₂ Cy ₃]	>250	75,0	75,0
(6) [Sn{S ₂ CN(C ₂ H ₅) ₂ } ₂ Cl ₂]	30,0	40,0	1,25
(7) [Sn{S ₂ CN(C ₂ H ₅) ₂ } ₂ Ph ₂]	40,0	50,0	75,0
(8) [Sn{S ₂ CN(C ₂ H ₅) ₂ } ₂ Ph ₃]	2,50	2,50	5,00
(9) [Sn{S ₂ CN(C ₂ H ₅) ₂ } ₃ Ph]	>250	75,0	75,0
(10) [Sn{S ₂ CN(C ₂ H ₅) ₂ } ₂ Cy ₃]	>250	75,0	75,0

^(a) ATCC 18804, ^(b) ATCC 750 e ^(c) Isolado clínico

¹⁰⁶ National Committee for Clinical Laboratory Standards (NCCLS), *Reference Method for Broth Dilution Antifungal Susceptibility Testing of Yeasts M27-A2* (2002) Pennsylvania, USA.

Os compostos $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}\text{Ph}_3]$ (**3**) e $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}\text{Ph}_3]$ (**8**) mostraram-se mais ativos com valores de CIM variando entre 1,25 e 5,00 $\mu\text{g mL}^{-1}$, para todas as espécies. Para o complexo **4**, derivado dibutílico $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2\text{Bu}_2]$, é observada notável atividade frente à *C. tropicalis* e *Candida* clínica (com valores CIM de 1,25 e 2,50 $\mu\text{g mL}^{-1}$, respectivamente), mas com menor inibição em relação à *C. albicans* (CIM = 30,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$). Os derivados clorados $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2\text{Cl}_2]$ (**1**) e $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2\text{Cl}_2]$ (**6**) mostram atividades similares, apresentando baixos valores de CIM para a amostra clínica (1,25 e 2,50 $\mu\text{g mL}^{-1}$, nesta ordem), porém elevados para as demais leveduras. O derivado difenílico **2**, $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2\text{Ph}_2]$, mostrou grande atividade apenas com relação à *C. tropicalis*. Já o derivado análogo contendo ligantes dietilditiocarbamatos, composto $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2\text{Ph}_2]$ (**7**), mostrou-se pouco ativo em relação a todos os microorganismos em estudo. Os compostos $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}\text{Cy}_3]$ (**5**), $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3\text{Ph}]$ (**9**) e $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}\text{Cy}_3]$ (**10**) apresentaram valores de CIM correspondentes a 75 $\mu\text{g mL}^{-1}$ tanto para *C. tropicalis* quanto para a amostra clinicamente isolada. Porém, para concentrações de até 250 $\mu\text{g mL}^{-1}$ a inibição total do microorganismo não foi observada em relação à levedura *C. albicans* (ATCC 18804) para os compostos citados anteriormente.

O antifúngico anfotericina B apresenta valores de CIM compreendidos entre 0,25 e 1,00 $\mu\text{g mL}^{-1}$ para espécies de *Candida* sensíveis à esta droga. Já para a fármaco fluconazol, valores de CIM até 8,00 $\mu\text{g mL}^{-1}$ são aceitáveis, demonstrando a espécie ser sensível a este composto.

107, 108, 109

6.1.1 (c) Análise da atividade fungicida e função respiratória celular.

Neste experimento, colônias de *C. albicans* (ATCC 18804) foram incubadas em meio a todos os complexos em duas concentrações distintas – 10 e 100 $\mu\text{g mL}^{-1}$ – e posteriormente inoculadas em meio apropriado. Por conseguinte, o número de colônias foi determinado e expresso como porcentagem em função do controle-padrão, no qual células foram crescidas na ausência de todos os compostos, conforme elucidado na tabela 6.2. Observa-se um crescimento expressivo de colônias na presença de 10 $\mu\text{g mL}^{-1}$ dos compostos, com exceção dos derivados trifenílicos, complexos $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}\text{Ph}_3]$ (**3**) e $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}\text{Ph}_3]$ (**8**) (tabela 6.2). Na presença de uma concentração mais elevada, 100 $\mu\text{g mL}^{-1}$, uma notável atividade inibitória é observada com um número reduzido de colônias. Desta forma, pode-se concluir que todos os complexos investigados atuam de forma fungicida frente à levedura *C. albicans*.

¹⁰⁷ National Committee for Clinical Laboratory Standards (NCCLS), *Reference Method for Broth Dilution Antifungal Susceptibility Testing of Yeasts*, M27-A2 (2002) Pennsylvania, USA.

¹⁰⁸ K.M. Abu-Salah, *British J. Biomed. Science* **53** (1996) 122.

¹⁰⁹ R.J. Hay, *J. Antimicrob. Chemother.* **20** (1987) 1.

Tabela 6.2 – Crescimento de colônias de *C. albicans* ATCC 18804 (UFC) mediante a presença de derivados ditiocarbamatos de Sn(IV).

Crescimento de colônias / UFC* (a)				
Controle	122,67 ± 2,52			
(1) [Sn{S ₂ CN(CH ₂) ₄ } ₂ Cl ₂]	94,67 ± 3,51	2,33 ± 0,58	(6) [Sn{S ₂ CN(C ₂ H ₅) ₂ } ₂ Cl ₂]	78,00 ± 2,65 3,67 ± 0,58
(2) [Sn{S ₂ CN(CH ₂) ₄ } ₂ Ph ₂]	93,33 ± 3,06	3,67 ± 0,58	(7) [Sn{S ₂ CN(C ₂ H ₅) ₂ } ₂ Ph ₂]	90,33 ± 1,53 5,33 ± 0,58
(3) [Sn{S ₂ CN(CH ₂) ₄ } ₂ Ph ₃]	5,67 ± 0,33	1,33 ± 0,57	(8) [Sn{S ₂ CN(C ₂ H ₅) ₂ } ₂ Ph ₃]	1,67 ± 0,58 1,31 ± 0,57
(4) [Sn{S ₂ CN(CH ₂) ₄ } ₂ Bu ₂]	82,33 ± 2,52	3,33 ± 0,56	(9) [Sn{S ₂ CN(C ₂ H ₅) ₂ } ₃ Ph]	117,00 ± 2,00 54,67 ± 3,21
(5) [Sn{S ₂ CN(CH ₂) ₄ } ₂ Cy ₃]	118,33 ± 1,53	62,67 ± 3,06	(10) [Sn{S ₂ CN(C ₂ H ₅) ₂ } ₂ Cy ₃]	119,67 ± 0,58 55,67 ± 3,21
Concentração / µg mL⁻¹	10	100	10	100

*Crescimento de colônias expresso em Unidades Formadoras de Colônias – UFC. ^(a) Número de colônias expresso em porcentagem com relação ao controle: (i) 10 µg mL⁻¹ – Compostos **1** (80%); **2** (76%); **3** (5%); **4** (67%); **5** (96%); **6** (64%); **7** (74%); **8** (1%); **9** (95%) e **10** (98%). (ii) 100 µg mL⁻¹ – Compostos **1** (2%); **2** (3%); **3** (1%); **4** (3%); **5** (51%); **6** (3%); **7** (5%); **8** (1%); **9** (45%) e **10** (45%).

Após a contagem do número de colônias segundo a descrição anterior, procedeu-se à transferência destas para um meio contendo glicose como suplemento e o reagente cloreto de 2,3,5-trifeniltetrazólio disperso superficialmente, de maneira a se checar a função mitocondrial destas células, após exposição aos derivados organoestânicos. Após 24 horas de exposição aos compostos, uma coloração vermelha foi produzida na superfície de todas as colônias na presença do reagente citado, tal como nos controles, nos quais as células foram crescidas na ausência dos compostos em estudo e na presença do solvente diclorometano. Estes resultados indicam que a exposição destes compostos à *C. albicans* em ambas as concentrações citadas não gera um número significativo de células com sua função mitocondrial comprometida, sendo assim capazes de utilizar glicose como fonte de energia no processo respiratório. ^{110, 111} A literatura evidencia que complexos de manganês, prata e cobre contendo ligantes *orto*-fenantrolínicos, bem como alguns compostos de paládio e a droga cisplatina, causam alterações significativas na capacidade respiratória de células de *C. albicans*. Danos na função mitocondrial normalmente resultam na perda de certos citocromos responsáveis pela biossíntese de lipídios na membrana celular leveduriforme. Este fato é apontado por alguns autores como o mecanismo provável de ação antifúngica de alguns complexos metálicos bem como de drogas azólicas (como fluconazol e cetoconazol) amplamente usados na clínica médica. ^{112, 113, 114}

¹¹⁰ M.V. Berridge, P.M. Herst, A.S. Tan, *Biotechnol. Annu. Rev.* **11** (2005) 127.

¹¹¹ T. Mosmann, *J. Immunol. Methods* **65** (1983) 55.

¹¹² B. Coyle, P. Kinsella, M. McCann, M. Devereux, R. O'Connor, M. Clynes, K. Kavanagh, *Toxicology in Vitro* **18** (2004) 63.

¹¹³ N.M. Moussa, M.A. Ghannoum, P.A. Whittaker, M.A. El-Ezaby, M.A. Quraman, *Microbios* **62** (1990) 65.

¹¹⁴ M. Zervos, F. Meunier, *Intern. J. Antimicrob. Agents* **3** (1993) 147.

6.1.1 (d) Análise do material genético por eletroforese em gel.

O experimento em questão foi conduzido de forma a se checar possíveis danos ao material genético nuclear (DNA e RNA) de células de *C. albicans* (ATCC 18804) quando expostas aos compostos investigados.

As figuras 6.1 6.2 evidenciam que os derivados ditiocarbamatos em questão não degradam o material genético da levedura *C. albicans*, em duas concentrações testadas, 10 e 100 $\mu\text{g mL}^{-1}$, apresentando padrões eletroforéticos idênticos aos exibidos pelos controles utilizados, nos quais células foram crescidas na ausência dos compostos e na presença do solvente diclorometano. Este fato sugere uma provável seletividade e baixa toxicidade destes derivados, pois uma fragmentação aleatória de DNA, quando comprovada, pode também ocorrer em diversos tipos de células. Normalmente, agentes tóxicos em potencial induzem ao processo de necrose, morte acidental da célula, caracterizado pelo rompimento celular suscitando à degradação aleatória de organelas celulares e material genético. A literatura relata a observação de degradação do material genético de células de *C. albicans*, bem como oriundas de mamíferos, expostas a derivados orto-fenantrolina contendo Cu(II), Mn(III) e Ag(I) como centros metálicos. ⁶

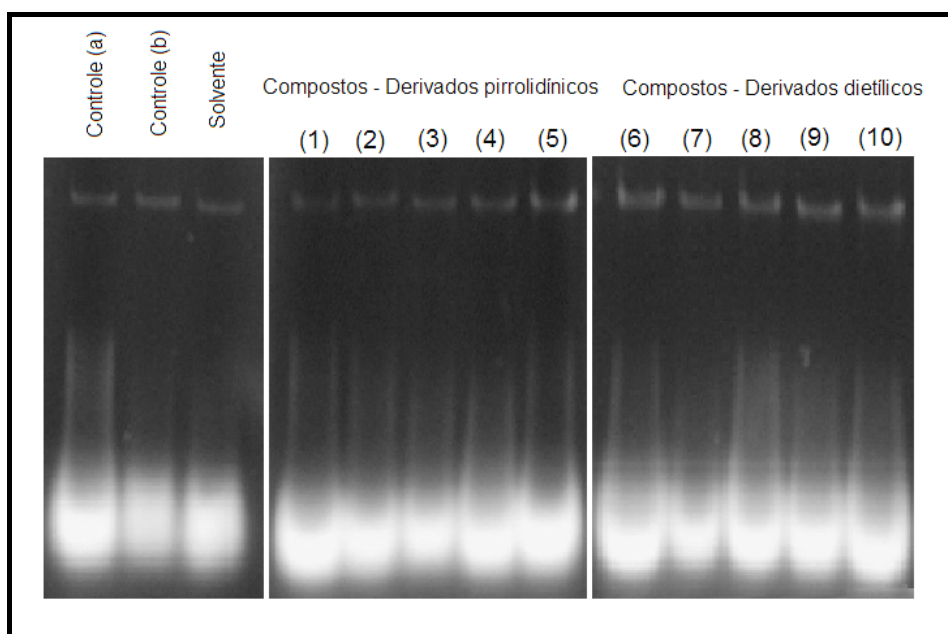


Figura 6.1 – Imagem referente à corrida eletroforética em gel de agarose do material genético de *C. albicans* (ATCC 18804) após exposição de $10\mu\text{g mL}^{-1}$ dos derivados ditiocarbamatos de Sn(IV) em relação aos controles-padrão: (1) $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2\text{Cl}_2]$, (2) $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2\text{Ph}_2]$, (3) $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2\text{Ph}_3]$, (4) $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2\text{Bu}_2]$, (5) $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2\text{Cy}_3]$, (6) $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2\text{Cl}_2]$, (7) $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2\text{Ph}_2]$, (8) $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2\text{Ph}_3]$, (9) $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3\text{Ph}]$ e (10) $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2\text{Cy}_3]$.

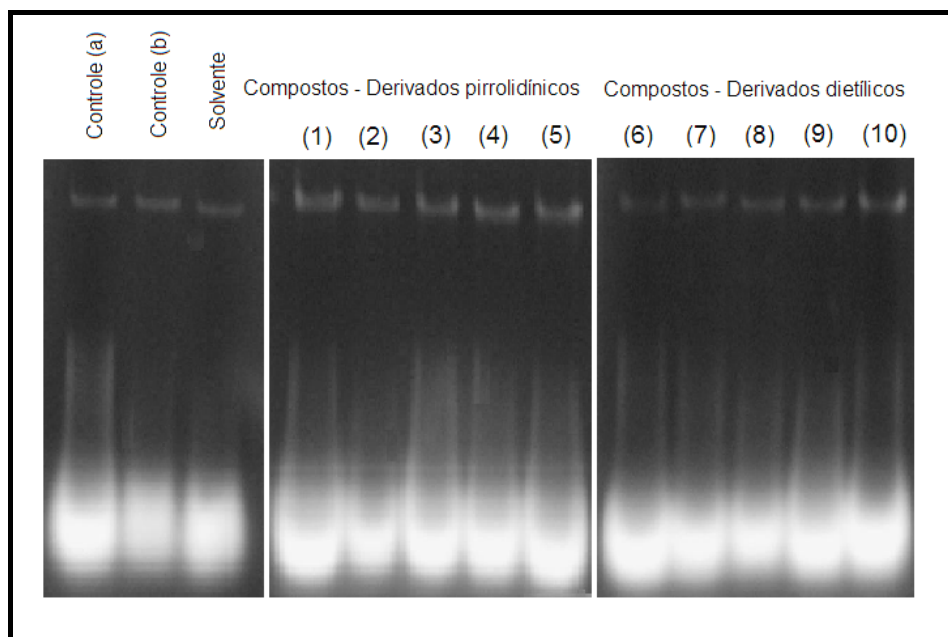


Figura 6.2 – Imagem referente à corrida eletroforética em gel de agarose do material genético de *C. albicans* (ATCC 18804) após exposição de $100\mu\text{g mL}^{-1}$ dos derivados ditiocarbamatos de Sn(IV) em relação aos controles-padrão: (1) $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2\text{Cl}_2]$, (2) $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2\text{Ph}_2]$, (3) $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}\text{Ph}_3]$, (4) $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2\text{Bu}_2]$, (5) $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}\text{Cy}_3]$, (6) $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2\text{Cl}_2]$, (7) $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2\text{Ph}_2]$, (8) $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}\text{Ph}_3]$, (9) $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3\text{Ph}]$ e (10) $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}\text{Cy}_3]$.

6.1.1 (e) Análise de lipídios na membrana celular.

Para a análise dos níveis de esteróis presente na membrana da levedura *C. albicans* (ATCC18804), um método proposto na literatura ¹¹⁵ foi utilizado no qual níveis de esteróis são quantificados via espectroscopia na região do ultravioleta.

As figuras 6.3 e 6.4 exibem os espectros de absorção de esteróis extraídos da membrana celular de *C. albicans* após exposição a ambas as classes de derivados organoestânicos ditiocarbamatos. Estes espectros revelam a redução de esteróis presentes na membrana leveduriforme, em comparação a uma amostra controle, na qual células foram crescidas na ausência dos complexos. Observa-se uma drástica redução nos níveis de lipídios quando células são incubadas na presença dos derivados trifenílicos, $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}\text{Ph}_3]$ (3) e $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}\text{Ph}_3]$ (8), e do complexo dibutílico, $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2\text{Bu}_2]$ (4). Pode-se ressaltar também que os derivados $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}\text{Cy}_3]$ (5), $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3\text{Ph}]$ (9) e $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}\text{Cy}_3]$ (10) promovem uma menor redução dos níveis de esteróis quando comparados aos demais complexos.

¹¹⁵ B.A. Arthington-Skaggs, H. Jradi, T. Desai, C.J. Morrison, *J. Clinical Microbiol.* **37** (1999) 3332.

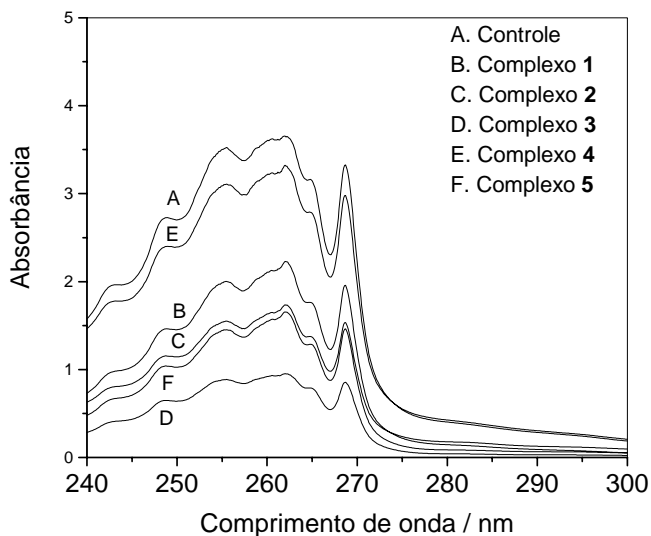


Figura 6.3 – Espectros de absorção na região do ultravioleta (240-300 nm) de esteróis extraídos da membrana de *C. albicans* (ATCC 18804) para os derivados pirrolidínicos: (1) $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2\text{Cl}_2]$; (2) $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2\text{Ph}_2]$; (3) $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2\text{Ph}_3]$; (4) $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2\text{Bu}_2]$ e (5) $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2\text{Cy}_3]$.

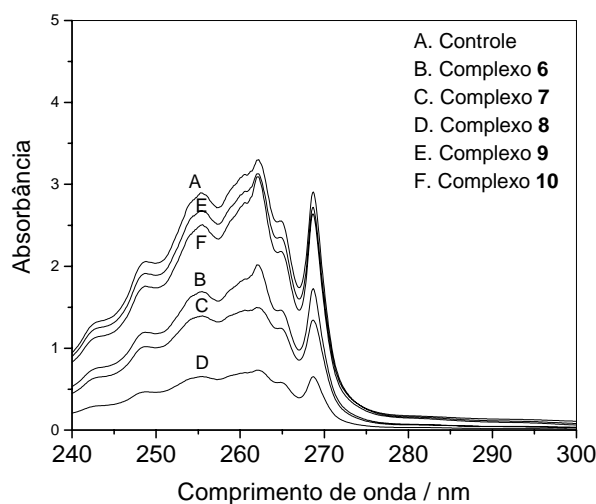


Figura 6.4 – Espectros de absorção na região do ultravioleta (240-300nm) de esteróis extraídos da membrana de *C. albicans* (ATCC 18804) para os derivados dietílicos: (6) $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2\text{Cl}_2]$; (7) $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2\text{Ph}_2]$; (8) $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2\text{Ph}_3]$; (9) $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3\text{Ph}]$ e (10) $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2\text{Cy}_3]$.

Ergosterol é o lipídio mais importante da membrana de leveduras sendo responsável por manter sua permeabilidade e, por conseqüência, a integridade da célula. O mecanismo de ação antifúngica de drogas azólicas envolve principalmente a interferência na síntese de esteróis precursores de ergosterol, levando a uma diminuição drástica dos níveis deste último, ocasionando alterações na permeabilidade da membrana fúngica.^{15, 116} Tanto ergosterol quanto seu intermediário biosintético, dehidroergosterol, absorvem em 281,5 nm. Este intermediário por sua vez absorve intensamente em 230 nm.

¹¹⁶ O.N. Breivik, J.L. Owades, *Agric. Food Chem.* 5 (1957) 360.

Assim, as quantidades de ergosterol podem ser determinadas a partir da leitura da diferença das concentrações nos dois comprimentos de onda especificados.¹⁶ Os valores das porcentagens determinadas para o lipídio ergosterol são mostrados na tabela 6.3. A figura 6.5 mostra a quantificação dos níveis de ergosterol extraídos da membrana de *C. albicans* na presença de todos os compostos e de um controle-padrão. Observa-se uma notável diminuição dos níveis deste lipídio para os compostos em estudo, com uma atenção especial para os derivados trifenílicos, $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}\text{Ph}_3]$ (**3**) e $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}\text{Ph}_3]$ (**8**), com cerca de 75 a 80 % de redução de ergosterol celular, e para o complexo **4**, $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2\text{Bu}_2]$, com redução próxima de 70%. Os complexos clorados **1** e **6**, $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2\text{Cl}_2]$ e $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2\text{Cl}_2]$, e o derivado difenílico $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2\text{Ph}_2]$ (**2**) apresentaram redução em ergosterol próximas a 50%. O complexo $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2\text{Ph}_2]$ (**7**) apresentou uma redução mais fímda do componente celular, em torno de 35%. Os demais compostos, derivados contendo grupos cicloexílicos **5** e **10**, $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}\text{Cy}_3]$ e $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}\text{Cy}_3]$, bem como o complexo monofenílico $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_3\text{Ph}]$ (**9**) apresentaram reduções pouco significativas de ergosterol na concentração testada em, aproximadamente, 8, 27 e 10%, na ordem em que foram mencionados.

Tabela 6.3 – Quantificação de ergosterol extraído a partir de *C. albicans* ATCC 18804.

Derivados Pirrolidínicos	*Ergosterol / %	Derivados Dietílicos	Ergosterol / %
(1) $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2\text{Cl}_2]$	53,53±2,15	(6) $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2\text{Cl}_2]$	56,25±1,41
(2) $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2\text{Ph}_2]$	49,48±1,68	(7) $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2\text{Ph}_2]$	65,61±0,71
(3) $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}\text{Ph}_3]$	23,56±2,00	(8) $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}\text{Ph}_3]$	18,11±1,15
(4) $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2\text{Bu}_2]$	33,31±0,47	(9) $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3\text{Ph}]$	91,02±1,44
(5) $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}\text{Cy}_3]$	92,95±2,12	(10) $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}\text{Cy}_3]$	74,39±1,41

*Porcentagens determinadas conforme as referências 15 e 16.

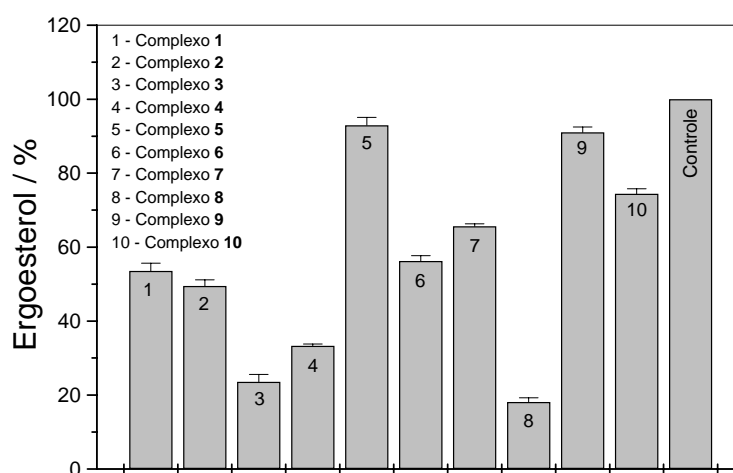


Figura 6.5 – Dosagem de ergosterol em *C. albicans* (ATCC 18804) para derivados pirrolidino e dietil ditiocarbamatos: (1) $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2\text{Cl}_2]$; (2) $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2\text{Ph}_2]$; (3) $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}\text{Ph}_3]$; (4) $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2\text{Bu}_2]$; (5) $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}\text{Cy}_3]$ e (6) $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2\text{Cl}_2]$; (7) $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2\text{Ph}_2]$; (8) $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}\text{Ph}_3]$; (9) $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3\text{Ph}]$ e (10) $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}\text{Cy}_3]$.

6.1.2 Fungos fitopatógenos: *Neurospora crassa* ORA, *Neurospora crassa* OS-1 e *Colletotrichum graminicola*.

Fungicidas são essenciais para garantir a produtividade e qualidade de gêneros agrícolas. Em função de sua ampla utilização, a resistência a antifúngicos agrícolas tem se tornado um grande problema, resultado de simples ou múltiplas mutações genéticas em microorganismos alvo da atividade.¹¹⁷ A resistência a fungicidas pode incluir fatores como alterações no sítio alvo da atividade; efluxo resultando em expulsão do composto do interior da célula, além de alterações no metabolismo de antifúngicos, entre outros.¹⁷ A ampla utilização de hidróxido e acetato de trifenilestanho(IV), $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{OH}]$ e $[\text{SnOOC}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$, como fungicidas na agricultura são exemplos das principais aplicações de compostos organoestânicos de âmbito biológico. Assim, parte deste trabalho procurou investigar a ação de derivados ditiocarbamatos de Sn(IV) frente aos fungos fitopatógenos *N. crassa*, típico em culturas de cana-de-açúcar, e *Colletotrichum graminicola*, que se manifesta principalmente em plantações de café.

6.1.2 (a) Teste de difusão em ágar.

O emprego do teste de difusão em ágar¹¹⁸ possibilitou a avaliação da atividade de todos os complexos de Sn(IV) investigados mediante aos fungos filamentosos agrícolas *N. crassa* ORA, *N. crassa* OS-1 e *C. graminicola*. Os diâmetros das zonas de inibição obtidos são mostrados nos quadros 6.2 e 6.3. Os controles utilizados, diclorometano e fluconazol (8 mmol mL⁻¹), além dos reagentes de partida utilizados nas sínteses de todos os compostos de estanho, inclusive ligantes, não apresentaram atividade frente aos microorganismos em questão durante os ensaios biológicos.

¹¹⁷ Z. Ma, T.J. Michailides, *Crop Protection* **24** (2005) 853.

¹¹⁸ National Committee for Clinical Laboratory Standards. *Method for Antifungal Disk Diffusion Susceptibility Testing for filamentous fungi* (1997) Pennsylvania, USA.

Quadro 6.2 – Diâmetros de inibição (mm) dos complexos ditiocarbamatos de Sn(IV) frente aos microorganismos *N. crassa* ORA e *N. crassa* OS-1, a partir do teste de difusão em ágar.

<i>Neurospora crassa</i> ORA							
Composto*	Diâmetros de Inibição / mm**						
1	***	***	***	19,5	25,5	29,5	34
2	***	***	19	25	26	29	33
3	***	***	12	20	20	27	29
4	***	***	***	19,5	21	28	30
5	***	***	***	10	13	14	14
6	20	24	28	30	35	38	40
7	***	***	***	17	18	20	22
8	9,5	10,5	12	15	17	17	20
9	11,5	12	14,5	17	17	18	18
10	8	8	11	13	13	13	14
<i>Neurospora crassa</i> OS-1							
Composto	Diâmetros de Inibição / mm						
1	***	***	***	12	25	32,5	34
2	***	***	***	***	18	30,5	32
3	***	***	***	***	11	18	18
4	***	***	***	***	15	22	23
5	***	***	***	***	***	9	11
6	***	***	***	***	12	20	21
7	***	***	***	***	***	***	***
8	***	***	***	***	***	15	16
9	***	***	***	***	***	13	14
10	***	***	***	***	***	7,5	8
Concentração / mmol L ⁻¹	0,10	0,20	0,50	1,00	2,00	4,00	8,00

* (1) $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2\text{Cl}_2]$; (2) $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2\text{Ph}_2]$; (3) $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}\text{Ph}_3]$; (4) $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2\text{Bu}_2]$; (5) $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}\text{Cy}_3]$; (6) $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2\text{Cl}_2]$; (7) $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2\text{Ph}_2]$; (8) $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}\text{Ph}_3]$; (9) $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3\text{Ph}]$ e (10) $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}\text{Cy}_3]$. **O erro relativo à medida vale ± 1 mm. ***simbologia indicando ausência de inibição.

Quadro 6.3 – Diâmetros de Inibição (mm) dos complexo ditiocarbamatos de Sn(IV) para o microorganismo *C. graminicola* obtidos a partir do teste de difusão em ágar.

Microorganismo: <i>Colletotrichum graminicola</i>							
Composto*	Diâmetros de Inibição / mm						
1	***	***	***	25	45	47	47
2	***	***	27	32	40	41	42
3	10	15,5	18	24	25	26	28
4	9	9	20	23	37	38	40
5	***	***	***	12	14	14	15
6	***	***	38	48	53	58	57
7	***	***	***	15	28	30	30
8	***	17	23	23	27	28	31
9	***	***	***	***	23	24	24
10	***	***	***	***	12	12,5	13
Concentração / mmol L ⁻¹	0,10	0,20	0,50	1,00	2,00	4,00	8,00

* (1) $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2\text{Cl}_2]$; (2) $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2\text{Ph}_2]$; (3) $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}\text{Ph}_3]$; (4) $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2\text{Bu}_2]$; (5) $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}\text{Cy}_3]$; (6) $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2\text{Cl}_2]$; (7) $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2\text{Ph}_2]$; (8) $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}\text{Ph}_3]$; (9) $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3\text{Ph}]$ e (10) $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}\text{Cy}_3]$. **O erro relativo à medida vale ± 1 mm. ***simbologia indicando ausência de inibição.

Observa-se a partir dos dados expostos no quadro 6.2 uma acentuada atividade inibitória de todos os complexos investigados frente a *N. crassa* ORA, com diâmetros superiores aos exibidos frente às espécies leveduriformes descritas anteriormente. O derivado clorado **6**, $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2\text{Cl}_2]$, exibe melhor desempenho em relação aos demais compostos, com zonas inibitórias consideráveis a baixas concentrações chegando a 40 mm à mais elevada concentração, figura 6.6. Os compostos $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}\text{Ph}_3]$ (**8**), $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3\text{Ph}]$ (**9**) e $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}\text{Cy}_3]$ (**10**) mostraram atividade em toda a faixa de concentração testada, embora mais tímida que os demais complexos investigados. Os derivados $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2\text{Cl}_2]$ (**1**), $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2\text{Ph}_2]$ (**2**), $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}\text{Ph}_3]$ (**3**), $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2\text{Bu}_2]$ (**4**), $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}\text{Cy}_3]$ (**5**) e $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2\text{Ph}_2]$ (**7**) apresentaram notável ação antifúngica apenas com um aumento progressivo da concentração.



Figura 6.6 – Atividade inibitória *in vitro* exibida pelo complexo $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2\text{Cl}_2]$ (**6**) frente a *N. crassa* na concentração de 8,00 mmol L⁻¹. O disco adicional mostrado contém diclorometano usado como controle.

No tocante aos ensaios envolvendo a cepa *N. crassa* OS-1, as zonas inibitórias são menores comparadas à ação exibida frente a *N. crassa* ORA, como mostra o quadro 6.2. Uma exceção é observada para o complexo $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2\text{Cl}_2]$ (**1**) que apresenta halos de diâmetros similares em relação a ambos os microorganismos, figura 6.7. Observa-se que o derivado difenílico $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2\text{Ph}_2]$ (**2**), ativo frente a *N. crassa*, não mostrou ação antifúngica à espécie OS-1 e, ainda, ressalta-se que novamente a maior atividade inibitória foi exibida por um derivado clorado, complexo 1.

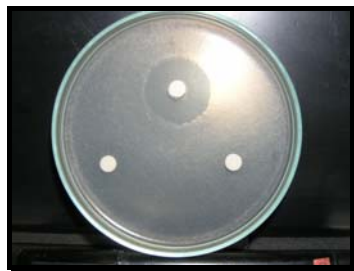


Figura 6.7 - Atividade inibitória *in vitro* exibida pelo complexo $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2\text{Cl}_2]$ (**1**) frente a *N. crassa* OS-1 na concentração de 8 mmol L^{-1} . Os discos adicionais mostrados contêm diclorometano (esquerda) e a droga fluconazol (direita) na mesma concentração, usados como controles.

A inibição *in vitro* exibida por *C. graminicola* é pronunciadamente maior para todos os derivados ditiocarbamatos de Sn(IV) em relação aos demais microorganismos, fungos filamentosos e leveduriformes, conforme mostrado no quadro 6.3. A exceção observada ocorre para os complexos contendo grupos tricicloexil, $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}\text{Cy}_3]$ (**5**) e $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}\text{Cy}_3]$ (**10**), para os quais a ação antifúngica permanece similar em termos de halos de inibição para os três fungos filamentosos descritos. De maneira análoga, nota-se que os complexos contendo cloro como ligantes apresentam maior atividade inibitória, com diâmetros de até 57 mm para $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2\text{Cl}_2]$ (**6**), conforme mostrado na figura 6.8.

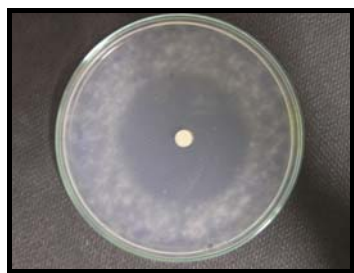


Figura 6.8 - Atividade inibitória *in vitro* exibida pelo complexo $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2\text{Cl}_2]$ (**6**) frente a *C. graminicola* na concentração de 8 mmol L^{-1} .

6.2 Atividade antibacteriana.

Embora encontrada com relativa frequência como membro da microbiota normal do corpo humano, *Staphylococcus aureus* é uma das bactérias patogênicas mais versáteis e importantes. Este microorganismo atua frequentemente como agente de uma ampla gama de infecções, desde de sistêmicas e superficiais a disseminadas com elevada gravidade.¹¹⁹ *S. aureus* é conhecido por sua elevada capacidade de desenvolver resistência a várias drogas antibióticas, determinada por mutações em seus genes ou pela aquisição de genes de resistência de outras bactérias da mesma espécie e, eventualmente, de outras espécies.¹²⁰ Em geral a resistência por mutação é decorrente de uma alteração no sítio de ação do antibiótico; enquanto a resistência por aquisição de genes envolve destruição ou inativação da droga. Amostras que apresentam resistência ao antibiótico meticilina são frequentemente referidas pela sigla MRSA (*m*ethicillin-*r*esistant *S. aureus*) e, muitas vezes, são resistentes a vários outros antimicrobianos. A vancomicina constitui-se na droga de escolha para o tratamento de infecções causadas pela bactéria em questão, especialmente as ocasionadas por amostras MRSA. Entretanto, cepas plenamente resistentes a este antibiótico têm sido isoladas ressaltando a contínua problemática relacionada ao tratamento e ao controle de infecções causadas por *S. aureus*.

6.2.1 Teste de difusão em ágar.

O teste de difusão foi empregado para uma avaliação inicial da atividade antibacteriana dos derivados de Sn(IV) frente a *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923), realizado de acordo com a literatura.¹²¹ Posteriormente a atividade foi quantificada em solução a partir da determinação dos valores da concentração inibitória mínima (CIM) para todos os complexos. O solvente empregado durante o experimento (diclorometano) apresentou um halo inibitório constante de 7,0 mm. Assim, apenas compostos apresentando zonas com diâmetros superiores a este foram considerados ativos. Ambos os sais dos ligantes ditiocarbamatos, bem como os sais de partida de estanho, não apresentaram atividade frente ao microorganismo em questão. Por outro lado, todos os compostos apresentaram apreciável ação antibacteriana, conforme mostrado no quadro 6.4.

¹¹⁹ (a) F.D. Lowy, *N. Engl. J. Med.* **339** (1998) 520.

¹²⁰ (a) N. Balaban, T. Goldkorn, T Nhan, *Science* **280** (1998) 438. (b) L.A Mitscher, S.P. Pillai, E.J. Gentry, D.M. Shankel, *Med. Res. Rev.* **19** (1999) 477.

¹²¹ National Committee for Clinical Laboratory Standards. *Method for Antibacterial Disk Diffusion Susceptibility Testing* (M100-S14) (1997) Pennsylvania, USA.

Quadro 6.4 – Diâmetros de Inibição (mm) dos derivados pirrolidino e dietil ditiocarbamatos frente a bactéria *S. aureus* (ATCC 25923) obtidos a partir do teste de difusão em ágar.

Complexo*	Diâmetros de Inibição / mm*					
	***	***	10,2	12,0	14,0	14,0
1	***	***	10,2	12,0	14,0	14,0
2	***	***	9,3	11,0	12,1	12,2
3	***	10,4	12,0	12,0	12,0	14,1
4	***	***	9,0	10,0	10,1	11,2
5	9,0	9,0	9,0	9,0	11,0	11,0
6	11,0	13,0	14,0	15,4	15,4	20,0
7	10,0	11,1	13,1	14,0	14,0	15,0
8	9,5	10,5	12,0	15,0	15,0	15,5
9	11,5	12,0	14,5	16,5	16,5	18,0
10	8,0	8,0	11,0	11,5	11,5	12,0
Concentração / mmol L⁻¹	0,09	0,18	0,44	0,89	1,77	3,54
Concentração aproximada das soluções estoque /µg mL ⁻¹	50	100	250	500	1000	2000
Quantidade aproximada no disco /µg	0,5	1,0	2,5	5,0	10	20

*(1) $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2\text{Cl}_2]$; (2) $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2\text{Ph}_2]$; (3) $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2\text{Ph}_3]$; (4) $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2\text{BU}_2]$; (5) $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2\text{Cy}_3]$; (6) $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2\text{Cl}_2]$; (7) $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2\text{Ph}_2]$; (8) $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2\text{Ph}_3]$; (9) $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3\text{Ph}]$ e (10) $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2\text{Cy}_3]$. **O erro relativo à medida vale ± 1 mm. ***simbologia indicando ausência de inibição

Os diâmetros obtidos a partir do ensaio em questão foram plotados em função da concentração como mostrado nos gráficos representados nas figuras 6.9 e 6.10. Observa-se que os compostos contendo ligantes dietil ditiocarbamatos, figura 6.10, foram mais ativos em relação aos derivados pirrolidínicos (figuras 6.9). Este experimento revela também uma maior atividade para os derivados $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2\text{Cl}_2]$ (6) e $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3\text{Ph}]$ (9). Para estes compostos é observada uma tendência no aumento da ação antibacteriana com a elevação da concentração, atingindo halos de inibição de 20 e 18 mm, respectivamente, na concentração de 3,54 mmol L⁻¹. Uma tendência similar é também observada para os demais complexos, porém com atividade moderadamente menor. Discos-padrão comerciais contendo quantidades especificadas de antibióticos para uso clínico como tetraciclina (30µg), estreptomicina (10µg) e eritromicina (15µg) produzem halos de inibição compreendidos entre 24,0 – 30,0; 14,0 – 22,0; 22,0 – 30,0 mm, nesta ordem, frente a *S. aureus* (ATCC 25923).²¹ Assim, considerando a diluição realizada no decorrer do experimento conclui-se que os compostos $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2\text{Cl}_2]$ (1); $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2\text{Ph}_3]$ (3); $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2\text{Cl}_2]$ (6); $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2\text{Ph}_2]$ (7); $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2\text{Ph}_3]$ (8) e $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3\text{Ph}]$ (9) possuem ação antibacteriana comparável à droga estreptomicina, conforme mostrado no quadro 6.4.

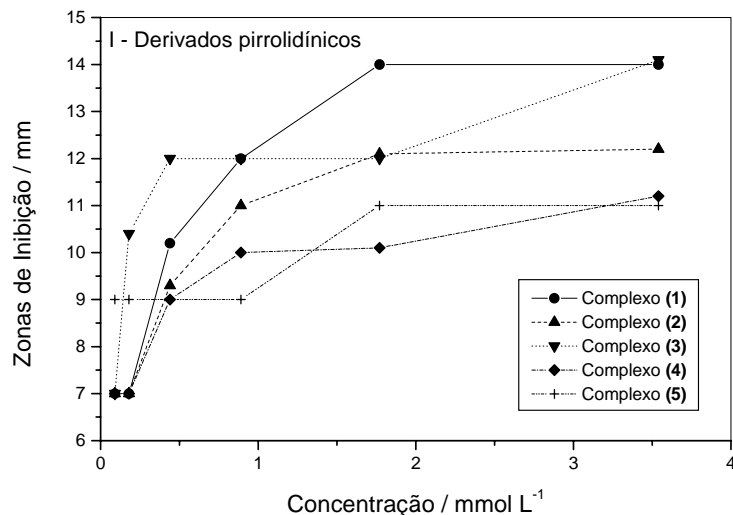


Figura 6.9 – Zonas de inibição (mm) versus concentração (mmol L⁻¹) frente a *S. aureus* (ATCC 25923) para os derivados pirrolidínicos: (1) [Sn{S₂CN(CH₂)₄}₂Cl₂]; (2) [Sn{S₂CN(CH₂)₄}₂Ph₂]; (3) [Sn{S₂CN(CH₂)₄}₂Ph₃]; (4) [Sn{S₂CN(CH₂)₄}₂Bu₂] e (5) [Sn{S₂CN(CH₂)₄}₂Cy₃].

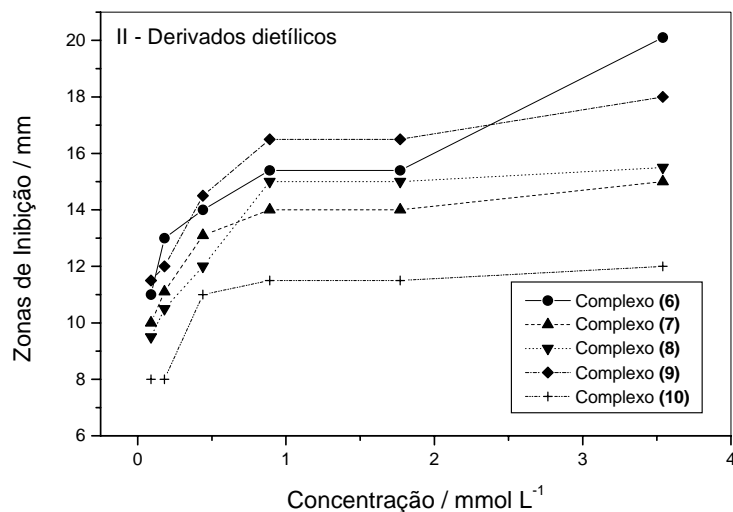


Figura 6.10 – Zonas de inibição (mm) versus concentração (mmol L⁻¹) frente a *S. aureus* (ATCC 25923) para os derivados dietílicos: (6) [Sn{S₂CN(C₂H₅)₂}₂Cl₂]; (7) [Sn{S₂CN(C₂H₅)₂}₂Ph₂]; (8) [Sn{S₂CN(C₂H₅)₂}₂Ph₃]; (9) [Sn{S₂CN(C₂H₅)₂}₃Ph] e (10) [Sn{S₂CN(C₂H₅)₂}₂Cy₃].

6.2.2 Determinação da concentração inibitória mínima (CIM).

Os valores de CIM encontrados para todos os complexos variam de 1 a 70 µg mL⁻¹, de acordo com a tabela 6.4, determinados de acordo a metodologia descrita na literatura.¹²² Os derivados trifenílicos [Sn{S₂CN(CH₂)₄}₂Ph₃] (3) e [Sn{S₂CN(C₂H₅)₂}₂Ph₃] (8) apresentaram acentuada atividade inibitória, exibindo os menores valores do parâmetro mencionado, seguidos dos compostos [Sn{S₂CN(CH₂)₄}₂Bu₂] (4), [Sn{S₂CN(CH₂)₄}₂Cy₃] (5) e [Sn{S₂CN(C₂H₅)₂}₂Cy₃] (10).

¹²² National Committee for Clinical Laboratory Standards (NCCLS), *Reference Method for Broth Dilution Antibacterial Susceptibility Testing*, (M100-S14) (2002) Pennsylvania, USA.

Tabela 6.4 – Valores de concentração inibitória mínima, CIM ($\mu\text{g mL}^{-1}$) obtidos para os derivados ditiocarbamatos de Sn(IV) frente a *S. aureus* (ATCC 25923).

Derivados pirrolidínicos	CIM / $\mu\text{g mL}^{-1}$	Derivados dietílicos	CIM / $\mu\text{g mL}^{-1}$
(1) $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2\text{Cl}_2]$	70,0	(6) $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2\text{Cl}_2]$	50,0
(2) $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2\text{Ph}_2]$	40,0	(7) $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2\text{Ph}_2]$	20,0
(3) $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}\text{Ph}_3]$	1,00	(8) $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}\text{Ph}_3]$	1,00
(4) $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2\text{Bu}_2]$	2,50	(9) $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3\text{Ph}]$	70,0
(5) $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}\text{Cy}_3]$	5,00	(10) $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}\text{Cy}_3]$	2,50

6.3 Conclusões.

Alguns mecanismos de ação biológica exibidos por compostos organoestânicos têm sido propostos, porém, ainda sem um completo entendimento. A liberação de íons K^+ do interior celular por consequência de alterações na permeabilidade da membrana plasmática em leveduras tem sido relatada por alguns autores, indicando-a como um sítio plausível da bioatividade exibida por fungicidas comerciais como o óxido de tributilestanho(IV).^{123, 124, 125} O aumento na permeabilidade da membrana fúngica na presença de derivados organoestânicos se deve, provavelmente, ao caráter lipofílico apresentado por estes compostos.¹²⁶ Possíveis interações destes complexos com moléculas biológicas como aminoácidos, proteínas¹²⁷, carboidratos e esteróides,¹²⁸ ou a própria inserção destes à célula são fatores apontados como hipóteses da atividade. Os ensaios biológicos envolvendo *C. albicans* (ATCC 18804) também sugerem a membrana plasmática como provável sítio de ação antifúngica dos derivados ditiocarbamatos de Sn(IV) investigados. Contudo, alterações no material genético ou na função mitocondrial não foram observadas para células incubadas na presença dos complexos em questão. Porém, redução nos níveis de esteróis presentes na membrana leveduriforme e, especificamente de ergosterol, lipídio responsável pela integridade desta, foram observados em culturas de *C. albicans* após exposição a todos os compostos.

Uma correlação positiva entre os resultados obtidos a partir do teste de difusão em ágar e da determinação dos valores de CIM não é observada, para *C. albicans* (ATCC 18804) e a bactéria *S. aureus*, sugerindo que a ação biológica difere em meios semi-sólido e líquido. O aparente paradoxo sugere possíveis diferenças no comportamento dos derivados ditiocarbamatos de estanho(IV), complexos **1-10**, em termos de difusão. É provável que a mobilidade dos complexos em ágar seja limitada devido a fracas interações entre os complexos e este meio.

Em geral, para as espécies de *Candida*, os derivados trifenílicos **3** e **8** apresentaram os melhores resultados com alta atividade fungicida e maior redução lipídica na membrana plasmática. Zonas de inibição bastante acentuadas, de até 57 mm, foram observadas para as amostras de fungos filamentosos *N. crassa* ORA, *N. crassa* OS-1 e *C. graminicola* quando submetidas aos complexos de Sn(IV). Apenas o derivado difenílico **7** não apresentou atividade frente a espécie *N. crassa* OS-1. Em geral, os complexos clorados **1** e **6** apresentaram os melhores resultados com relação aos fitopatogênicos filamentosos citados anteriormente.

¹²³ Tobin JM, Cooney JJ. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **36** (1999) 7.

¹²⁴ White JS, Tobin JM. *Environ. Sci. Technol.* **38** (2004) 3877.

¹²⁵ White JS, Tobin JM. *J. Appl. Microbiol. Biotechnol.* **63** (2004) 445.

¹²⁶ Laurence OS, Cooney JJ, Gadd GM. *Microb. Ecol.* **17** (1989) 275.

¹²⁷ Buck-Koehntop BA, Porcelli F, Lewin JL, Cramer CJ, Veglia G. *J. Organomet. Chem.* **691** (2006) 1748.

¹²⁸ K.C. Molloy, *Bioorganotin compounds*, vol. 5, Hartley and Wiley Chichester, 1989.

Ademais, ressalta-se que todos os derivados trissubstituídos **3**, **8**, **5** e **10**, trifenílicos e cicloexílicos, apresentaram notável atividade frente a bactéria *S. aureus*.

A literatura mostra que complexos organoestaniados trissubstituídos, $-SnR_3$, geralmente apresentam menor toxicidade e melhor ação antimicrobiana em relação a derivados nono ou dissustituídos.¹²⁹ Além disso, complexos contendo como ligantes grupos *n*-butil, fenil ou cicloexil, apresentam maior atividade antifúngica e antibacteriana. No presente capítulo, os derivados tricicloexílicos **5** e **10** exibiram somente uma marcante atividade antibacteriana. Porém, os complexos trifenílicos **3** e **8** foram considerados mais ativos frente a espécies de *C. albicans*.

¹²⁹ I. Omae, Organotin Chemistry, Journal of Organometallic Chemistry, vol. 21, Elsevier, Tokyo, 1989.

Apêndice 1

Dados Cristalográficos

Dados cristalográficos referentes à estrutura do ligante *t*-butiletanoditiocarbamato, [CH₂CH₂S₂CNC(CH₃)₃] (**BDT**).

Tabela A.1 – Dados cristalográficos e refinamento da estrutura.

Empirical formula	C7 H13 N S2	
Formula weight	175.30	
Temperature	273(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Unit cell dimensions	a = 20.673(3) Å	α = 90°.
	b = 11.9353(15) Å	β = 90°.
	c = 11.303(3) Å	γ = 90°.
Volume	2788.7(10) Å ³	
Z	12	
Density (calculated)	1.253 mg/m ³	
Absorption coefficient	0.504 mm ⁻¹	
F(000)	1128	
Theta range for data collection	1.97 to 26.00°	
Index ranges	-25 ≤ h ≤ 12, 0 ≤ k ≤ 13, -13 ≤ l ≤ 0	
Reflections collected	1884	
Independent reflections	1426 [R(int) = 0.0595]	
Completeness to theta	26.00° 96.0 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	1426 / 1 / 148	
Goodness-of-fit on F ²	0.867	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0532, wR2 = 0.1255	
R indices (all data)	R1 = 0.1001, wR2 = 0.1549	
Absolute structure parameter	0.0(2)	
Largest diff. peak and hole	0.259 and -0.264 eÅ ⁻³	

Tabela A.2 – Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação.

S(2)-C(1)	1,665(7)	C(1)-S(1)-C(2)	93,3(4)	C(1')-S(1')-C(2')	92,9(6)
S(1)-C(1)	1,753(7)	C(1)-N-C(3)	114,9(5)	C(1')-N'-C(3')	114,8(7)
S(1)-C(2)	1,765(10)	C(1)-N-C(5)	124,5(5)	C(1')-N'-C(5')	125,7(8)
N-C(1)	1,323(8)	C(3)-N-C(5)	120,4(5)	C(3')-N'-C(5')	119,5(7)
N-C(3)	1,469(9)	N-C(1)-S(2)	131,0(5)	N'-C(1')-S(2')	129,6(8)
N-C(5)	1,506(8)	N-C(1)-S(1)	112,1(5)	N'-C(1')-S(1')	111,9(8)
C(2)-C(3)	1,468(12)	S(2)-C(1)-S(1)	116,9(4)	S(2')-C(1')-S(1')	118,5(6)
C(2)-H(2A)	0,9700	C(3)-C(2)-S(1)	107,9(6)	C(3')-C(2')-S(1')	109,6(10)
C(2)-H(2B)	0,9700	C(3)-C(2)-H(2A)	110,1	C(3')-C(2')-H(2'A)	109,7
C(3)-H(3A)	0,9700	S(1)-C(2)-H(2A)	110,1	S(1')-C(2')-H(2'A)	109,7
C(3)-H(3B)	0,9700	C(3)-C(2)-H(2B)	110,1	C(3')-C(2')-H(2'B)	109,7
C(4)-C(5)	1,528(10)	S(1)-C(2)-H(2B)	110,1	S(1')-C(2')-H(2'B)	109,7
C(4)-H(4A)	0,9600	H(2A)-C(2)-H(2B)	108,4	H(2'A)-C(2')-H(2'B)	108,2
C(4)-H(4B)	0,9600	C(2)-C(3)-N	110,6(7)	C(2')-C(3')-N'	110,8(10)
C(4)-H(4C)	0,9600	C(2)-C(3)-H(3A)	109,5	C(2')-C(3')-H(3'A)	109,5
C(5)-C(6)	1,527(10)	N-C(3)-H(3A)	109,5	N'-C(3')-H(3'A)	109,5
C(5)-C(7)	1,540(9)	C(2)-C(3)-H(3B)	109,5	C(2')-C(3')-H(3'B)	109,5
C(6)-H(6A)	0,9600	N-C(3)-H(3B)	109,5	C(2')-C(3')-H(3'B)	109,5
C(6)-H(6B)	0,9600	H(3A)-C(3)-H(3B)	108,1	N'-C(3')-H(3'B)	109,5
C(6)-H(6C)	0,9600	C(5)-C(4)-H(4A)	109,5	H(3'A)-C(3')-H(3'B)	108,1
C(7)-H(7A)	0,9600	C(5)-C(4)-H(4B)	109,5	C(7')-C(5')-N'	110,9(8)
C(7)-H(7B)	0,9600	H(4A)-C(4)-H(4B)	109,5	C(7')-C(5')-C(6')	107,7(5)
C(7)-H(7C)	0,9600	C(5)-C(4)-H(4C)	109,5	N'-C(5')-C(6')	108,3(5)
S(1')-C(1')	1,745(10)	H(4A)-C(4)-H(4C)	109,5	C(7')-C(5')-C(6')	107,7(5)
S(1')-C(2')	1,757(16)	H(4B)-C(4)-H(4C)	109,5	N'-C(5')-C(6')	108,3(5)
S(2')-C(1')	1,667(11)	N-C(5)-C(6)	109,7(5)	C(6')-C(5')-C(6')	114,1(10)
N'-C(1')	1,335(12)	N-C(5)-C(4)	110,1(6)	C(5')-C(6')-H(6'A)	109,5
N'-C(3')	1,464(14)	C(6)-C(5)-C(4)	108,0(7)	C(5')-C(6')-H(6'B)	109,5
N'-C(5')	1,517(11)	N-C(5)-C(7)	108,6(5)	H(6'A)-C(6')-H(6'B)	109,5
C(2')-C(3')	1,436(16)	C(6)-C(5)-C(7)	112,5(6)	C(5')-C(6')-H(6'C)	109,5
C(2')-H(2'A)	0,9700	C(4)-C(5)-C(7)	107,8(6)	H(6'A)-C(6')-H(6'C)	109,5
C(2')-H(2'B)	0,9700	C(5)-C(6)-H(6A)	109,5	H(6'B)-C(6')-H(6'C)	109,5
C(3')-H(3'A)	0,9700	C(5)-C(6)-H(6B)	109,5	C(5')-C(7')-H(7'A)	109,5
C(3')-H(3'B)	0,9700	H(6A)-C(6)-H(6B)	109,5	C(5')-C(7')-H(7'B)	109,5
C(5')-C(7')	1,509(14)	C(5)-C(6)-H(6C)	109,5	H(7'A)-C(7')-H(7'B)	109,5
C(5')-C(6')	1,527(9)	H(6A)-C(6)-H(6C)	109,5	C(5')-C(7')-H(7'C)	109,5
C(5')-C(6')#1	1,527(9)	H(6B)-C(6)-H(6C)	109,5	H(7'A)-C(7')-H(7'C)	109,5
C(6')-H(6'A)	0,9600	C(5)-C(7)-H(7A)	109,5	H(7'B)-C(7')-H(7'C)	109,5
C(6')-H(6'B)	0,9600	C(5)-C(7)-H(7B)	109,5	H(7A)-C(7)-H(7B)	109,5
C(6')-H(6'C)	0,9600	C(5)-C(7)-H(7C)	109,5	H(7A)-C(7)-H(7C)	109,5
C(7')-H(7'A)	0,9600				
C(7')-H(7'B)	0,9600				
C(7')-H(7'C)	0,9600				

Dados cristalográficos referentes à estrutura do ligante *n*-propiletanolditiocarbamato de sódio, [Na{S₂CN(CH₂CH₃)CH₂CH₂OH}] (**PrDT**).

Tabela A.3 – Dados cristalográficos e refinamento da estrutura.

Empirical formula	C ₆ H ₁₂ O ₃ NS ₂ Na
Formula weight	158.21
Temperature	120(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Unit cell dimensions	a = 26.8102(15) Å α = 90°. b = 5.8617(2) Å β = 106.278°. c = 14.8147(5) Å γ = 90°.
Volume	2234.85(16) Å ³
Z	12
Density (calculated)	1.411 mg/m ³
Absorption coefficient	0.493 mm ⁻¹
F(000)	1008
Index ranges	-33 ≤ h ≤ 33, -7 ≤ k ≤ 7, -18 ≤ l ≤ 18
Reflections collected	2303
Independent reflections	1889
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	1426 / 7 / 148
Goodness-of-fit on F ²	1.186
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0601, wR2 = 0.1566
R indices (all data)	R1 = 0.0746, wR2 = 0.1509

Tabela A.4 – Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação.

S1 C1	1,722(5)	C1 S1 Na	115,22(16)	H2O O2 H3O	111,8(12)
S1 Na	3,056(2)	O2 Na O3	102,70(14)	Na O3 Na	90,56(13)
S2 C1	1,737(5)	O2 Na O1	170,07(15)	Na O3 H5O	122(3)
Na O2	2,299(4)	O3 Na O1	86,87(13)	Na O3 H4O	87(4)
Na O3	2,365(4)	O2 Na O3	97,88(14)	Na O3 H4O	125(3)
Na O1	2,392(4)	O3 Na O3	89,44(13)	Na O3 H5O	108(4)
Na O3	2,411(4)	O1 Na O3	84,71(12)	H4O O3 H5O	111,3(12)
Na O1	2,506(4)	O2 Na O1	82,89(13)	C1 N1 C2	121,4(4)
Na S1	3,056(2)	O3 Na O1	174,28(14)	C1 N1 C4	122,7(4)
Na Na	3,393(4)	O1 Na O1	87,49(12)	C2 N1 C4	115,8(3)
Na Na	3,539(4)	O3 Na O1	90,99(12)	N1 C1 S1	121,0(3)
O1 C3	1,444(5)	O2 Na S1	85,54(11)	N1 C1 S2	119,2(3)
O1 Na	2,392(4)	O3 Na S1	96,33(11)	S1 C1 S2	119,7(3)
O1 Na	2,506(4)	O1 Na S1	90,83(10)	N1 C2 C3	112,8(4)
O1 H1O	0,8400(10)	O3 Na S1	172,51(12)	N1 C2 H2A	109,0
O2 H2O	0,8400(11)	O1 Na S1	82,79(9)	C3 C2 H2A	109,0
O2 H3O	0,8400(10)	O2 Na Na	104,51(13)	N1 C2 H2B	109,0
O3 Na	2,411(4)	O3 Na Na	45,27(9)	C3 C2 H2B	109,0
O3 H4O	0,8400(11)	O1 Na Na	84,06(11)	H2A C2 H2B	107,8
O3 H5O	0,8400(11)	O3 Na Na	44,17(9)	O1 C3 C2	110,1(4)
N1 C1	1,345(6)	O1 Na Na	134,89 (12)	O1 C3 H3A	109,6
N1 C2	1,467(6)	S1 Na Na	141,37(9)	C2 C3 H3A	109,6
N1 C4	1,481(6)	O2 Na Na	125,32(13)	O1 C3 H3B	109,6
C2 C3	1,530(6)	O3 Na Na	131,88(12)	C2 C3 H3B	109,6
C2 H2A	0,9900	O1 Na Na	45,02(9)	H3A C3 H3B	108,2
C2 H2B	0,9900	O3 Na Na	87,13(11)	N1 C4 C5	114,1(4)
C3 H3A	0,9900	O1Na Na	42,47(8)	N1 C4 H4A	108,7
C3 H3B	0,9900	S1 Na Na	85,46(7)	C5 C4 H4A	108,7
C4 C5	1,513(7)	Na Na Na	115,45(10)	N1 C4 H4B	108,7
C4 H4A	0,9900	C3 O1 Na	121,2(3)	C5 C4 H4B	108,7
C4 H4B	0,9900	C3 O1 Na	115,4(3)	H4A C4 H4B	107,6
C5 C6	1,517(7)	Na O1 Na	92,51(12)	C4 C5 C6	110,2(5)
C5 H5A	0,9900	C3 O1 H1O	105(4)	C4 C5 H5A	109,6
C5 H5B	0,9900	Na O1 H1O	127(4)	C6 C5 H5A	109,6
C6 H6A	0,9800	Na O1 H1O	89(4)	C4 C5 H5B	109,6
C6 H6B	0,9800	Na O2 H2O	118(4)	C6 C5 H5B	109,6
C6 H6C	0,9800	Na O2 H3O	115(4)	H5A C5 H5B	108,1
C5 C6 H6A	109,5	C5 C6 H6B	109,5	H6A C6 H6B	109,5
C5 C6 H6C	109,5	H6A C6 H6C	109,5	H6B C6 H6C	109,5

Dados cristalográficos referentes à estrutura do complexo
 $[\text{Cu}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\}_2]$ (**13**).

Tabela A.5 – Dados cristalográficos e refinamento da estrutura.

Empirical formula	C12 H24 Cu N2 O2 S4
Formula weight	420.11
Temperature	120(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Unit cell dimensions	a = 6.42860(10) Å α = 92.0870(10) b = 11.5308(3) Å β = 97.863(2) c = 12.6699(4) Å γ = 90.401(2)
Volume	929.66 Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.501 mg/m ³
Absorption coefficient	1.628 mm ⁻¹
F(000)	438
Index ranges	-8 ≤ h ≤ 8, -14 ≤ k ≤ 14, -16 ≤ l ≤ 16
Theta minimal	3.20
Theta maximum	27.48
Reflections collected	1884
Independent reflections	4244 [R(int) = 0.0432]
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	1426 / 0 / 195
Goodness-of-fit on F ²	1.079
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0415, wR2 = 0.0897
R indices (all data)	R1 = 0.0525, wR2 = 0.0961

Tabela A.6 – Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação.

Cu1AS2A	2,2888(8)	Cu1AS2A	2,2888(8)
Cu1AS2A	2,2888(8)	Cu1AS2A	2,2888(8)
Cu1AS1A	2,3106(7)	Cu1A S1A	2,3106(7)
Cu1AS1A	2,3106(7)	Cu1AS1A	2,3106(7)
Cu1BS2B	2,2755(7)	Cu1BS2B	2,2755(7)
Cu1BS2B	2,2755(7)	Cu1BS2B	2,2755(7)
Cu1BS1B	2,3172(7)	Cu1BS1B	2,3172(7)
Cu1BS1B	2,3172(7)	Cu1BS1B	2,3172(7)
S1AC1A	1,733(3)	S1AC1A	1,733(3)
S1BC1B	1,727(3)	S1BC1B	1,727(3)
S2AC1A	1,726(3)	S2AC1A	1,726(3)
S2BC1B	1,726(3)	S2B C1B	1,726(3)
O1AC3A	1,426(4)	O1AC3A	1,426(4)
O1BC3B	1,421(4)	O1BC3B	1,421(4)
N1AC1A	1,320(4)	N1AC1A	1,320(4)
N1AC4A	1,472(4)	N1AC4A	1,472(4)
N1AC2A	1,478(4)	N1AC2A	1,478(4)
N1BC1B	1,325(4)	N1BC1B	1,325(4)
N1BC2B	1,473(3)	N1BC2B	1,473(3)
N1BC4B	1,476(4)	N1BC4B	1,476(4)
C2AC3A	1,526(4)	C2AC3A	1,526(4)
C2BC3B	1,512(4)	C2BC3B	1,512(4)
C4AC5A	1,524(4)	C4AC5A	1,524(4)
C4BC5B	1,528(4)	C4BC5B	1,528(4)
C5AC6A	1,526(4)	C5AC6A	1,526(4)
S2ACu1AS2A	180,0	S2ACu1AS1A	102,23(3)
S2ACu1AS1A	77,77(3)	S2ACu1AS1A	77,77(3)
S2ACu1AS1A	102,23(3)	S1ACu1AS1A	180,000(1)
S2BCu1BS2B	180,00(3)	S2BCu1BS1B	102,07(2)
S2BCu1BS1B	77,93(2)	S2BCu1BS1B	77,93(2)
S2BCu1BS1B	102,07(2)	S1BCu1BS1B	180,0
C1AS1ACu1A	83,98(10)	C1BS1BCu1B	83,31(10)
C1AS2ACu1A	84,78(10)	C1BS2BCu1B	84,61(10)
C1AN1AC4A	121,4(2)	C1AN1AC2A	121,9(3)
C4AN1AC2A	116,7(2)	C1BN1BC2B	122,5(2)
C1BN1BC4B	121,4(2)	C2BN1BC4B	115,8(2)
N1AC1AS2A	123,3(2)	N1AC1AS1A	123,5(2)
S2AC1AS1A	113,17(17)	N1BC1BS2B	123,5(2)
N1BC1BS1B	123,0(2)	S2BC1BS1B	113,52(16)
N1AC2AC3A	111,7(2)	N1BC2BC3B	111,6(2)
O1AC3AC2A	111,3(3)	O1BC3BC2B	111,1(3)
N1AC4AC5A	112,4(2)	N1BC4BC5B	110,6(2)
C4AC5AC6A	110,0(3)	C6BC5BC4B	111,8(3)

Dados cristalográficos referentes à estrutura do complexo difenilbis(pirrolidinoditiocarbamato)estanho (IV), $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2\text{Ph}_2]$ (2).

Tabela A.7 – Dados cristalográficos e refinamento da estrutura.

Empirical formula	$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{SnN}_2\text{S}_4$	
Formula weight	581.38	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Unit cell dimensions	$a = 8.7355(11)$ Å	$\alpha = 83.704(4)^\circ$
	$b = 9.1326(7)$ Å	$\beta = 84.318(6)^\circ$
	$c = 16.72.88(17)$ Å	$\gamma = 88.979(5)^\circ$
Volume	$1320.0(2)$ Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.501mg/m^3	
Absorption coefficient	1.300mm^{-1}	
F(000)	588	
Index ranges	$-8 \leq h \leq 8, -14 \leq k \leq 14, -16 \leq l \leq 16$	
Theta minimal	3.20	
Theta maximum	27.48	
Reflections collected	28756	
Independent reflections	4244 [R(int) = 0.0432]	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	1426 / 0 / 195	
Goodness-of-fit on F^2	1.079	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0415, wR2 = 0.0897$	
R indices (all data)	$R1 = 0.0525, wR2 = 0.0961$	

Tabela A.8 – Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação.

C(11)-N(1)	1,312(7)	C(34)-C(35)	1,387(9)	N(1)-C(11)-S(12)	120,0(4)
C(11)-S(12)	1,708(5)	C(35)-C(36)	1,387(8)	N(1)-C(11)-S(11)	122,9(4)
C(11)-S(11)	1,727(5)	C(41)-C(42)	1,377(8)	S(12)-C(11)-S(11)	117,2(3)
C(12)-N(1)	1,480(6)	C(41)-Sn	2,166(5)	N(1)-C(12)-C(13)	102,3(5)
C(12)-C(13)	1,522(9)	C(42)-C(43)	1,383(10)	C(12)-C(13)-C(14)	103,8(4)
C(13)-C(14)	1,524(9)	C(43)-C(44)	1,379(10)	C(15)-C(14)-C(13)	103,4(5)
C(14)-C(15)	1,522(7)	S(11)-Sn	2,6850(17)	N(1)-C(15)-C(14)	103,6(5)
C(15)-N(1)	1,475(7)	S(12)-Sn	2,5864(14)	N(2)-C(21)-S(21)	121,8(4)
C(21)-N(2)	1,317(7)	S(21)-Sn	2,9495(16)	N(2)-C(21)-S(22)	119,2(4)
C(21)-S(21)	1,705(5)	S(22)-Sn	2,5737(13)	S(21)-C(21)-S(22)	118,9(3)
C(21)-S(22)	1,729(5)	C(1)-C(5)	1,176(18)	N(2)-C(22)-C(23)	103,4(5)
C(22)-N(2)	1,481(7)	C(1)-C(4)	1,245(16)	C(24)-C(23)-C(22)	104,2(5)
C(22)-C(23)	1,518(9)	C(1)-C(3)	1,395(14)	C(23)-C(24)-C(25)	103,5(5)
C(23)-C(24)	1,512(9)	C(1)-C(3)	1,560(14)	N(2)-C(25)-C(24)	103,0(4)
C(24)-C(25)	1,522(8)	C(2)-C(3)	1,293(15)	C(41)-C(26)-C(45)	121,3(5)
C(25)-N(2)	1,477(7)	C(2)-C(5)	1,141(19)	C(32)-C(31)-C(36)	118,4(5)
C(26)-C(41)	1,389(8)	C(2)-C(4)	1,625(17)	C(32)-C(31)-Sn	120,5(4)
C(26)-C(45)	1,393(8)	C(3)-C(5)	1,039(19)	C(36)-C(31)-Sn	121,0(4)
C(31)-C(32)	1,391(8)	C(3)-C(4)	1,461(18)	C(33)-C(32)-C(31)	121,1(5)
C(31)-C(36)	1,393(8)	C(3)-C(1)	1,560(14)	C(34)-C(33)-C(32)	120,0(5)
C(31)-Sn	2,156(6)	C(3)-C(3)	1,730(02)	C(33)-C(34)-C(35)	119,6(6)
C(32)-C(33)	1,388(8)	C(4)-C(3)	1,461(18)	C(34)-C(35)-C(36)	120,4(5)
C(33)-C(34)	1,381(9)	C(4)-C(2)	1,625(17)	C(35)-C(36)-C(31)	120,5(5)
				C(42)-C(41)-C(26)	117,9(5)
				C(42)-C(41)-Sn	121,5(4)
				C(26)-C(41)-Sn	120,6(4)
				C(41)-C(42)-C(43)	121,0(6)
				C(44)-C(43)-C(42)	120,3(6)
				C(45)-C(44)-C(43)	119,9(6)

Dados cristalográficos referentes à estrutura do complexo dibutilbis(pirrolidinoditiocarbamato)estanho (IV), $[\text{Sn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}_2\text{BU}_2]$ (**4**).

Tabela A.9 – Dados cristalográficos e refinamento da estrutura.

Empirical formula	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{SnN}_2\text{S}_4$	
Formula weight	525.40	
Temperature	193(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Unit cell dimensions	$a = 6.9117(4)$ Å	$\alpha = 79.2110(10)^\circ$
	$b = 8.9556(7)$ Å	$\beta = 85.9880(10)^\circ$
	$c = 10.3905(10)$ Å	$\gamma = 69.3410(10)^\circ$
Volume	$591.16(7)$ Å ³	
Z	1	
Density (calculated)	1.476mg/m^3	
Absorption coefficient	1.439 mm^{-1}	
F(000)	270	
Crystal size	0.290 (max); 0.052 (mid); 0.050 (min)	
Reflections collected	5215	
Independent reflections	5175	
Max. and min. transmission	0.65855 (min); 0.87708 (max)	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	5215 / 8 / 227	
Goodness-of-fit on F^2	1.013	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0202, wR2 = 0.0492	
R indices (all data)	R1 = 0.0203, wR2 = 0.0493	

Tabela A.10 – Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação.

C(1)-N(1)	1,332(7)	C(11)-Sn	2,132(9)	N(1)-C(1)-S(2)	121,40(4)
C(1)-S(2)	1,702(5)	C(12)-C(13)	1,519(8)	N(1)-C(1)-S(1)	117,20(5)
C(1)-S(1)	1,732(5)	C(12)-C(11)	1,525(8)	S(2)-C(1)-S(1)	121,39(1)
C(2)-N(1)	1,480(6)	C(13)-C(14)	1,515(5)	N(1)-C(2)-C(3)	103,97(2)
C(2)-C(3)	1,512(9)	C(13)-C(12)	1,519(10)	C(4)-C(3)-C(2)	103,55(3)
C(3)-C(4)	1,505(9)	C(14)-C(13)	1,515(10)	C(3)-C(4)-C(5)	105,45(4)
C(3)-C(2)	1,512(7)	C(15)-C(16)	1,521(17)	N(1)-C(5)-C(4)	102,67(5)
C(4)-C(3)	1,505(7)	C(15)-Sn	2,138(14)	N(2)-C(6)-S(4)	121,75(1)
C(4)-C(5)	1,511(7)	C(16)-C(15)	1,521(16)	N(2)-C(6)-S(3)	117,33(4)
C(5)-N(1)	1,477(5)	C(16)-C(17)	1,522(13)	S(4)-C(6)-S(3)	120,9(7)
C(5)-C(4)	1,511(5)	C(17)-C(18)	1,510(18)	N(2)-C(7)-C(8)	103,17(1)
C(6)-N(2)	1,324(7)	C(17)-C(16)	1,522(16)	C(9)-C(8)-C(7)	105,58(5)
C(6)-S(4)	1,703(9)	C(18)-C(17)	1,510(14)	C(8)-C(9)-C(10)	106,49(14)
C(6)-S(3)	1,741(9)	N(1)-C(1)	1,332(14)	N(2)-C(10)-C(9)	103,48(3)
C(7)-N(2)	1,476(8)	N(1)-C(5)	1,477(15)	C(12)-C(11)-Sn	113,58(2)
C(7)-C(8)	1,508(7)	N(1)-C(2)	1,480(19)	C(13)-C(12)-C(11)	113,54(1)
C(8)-C(9)	1,466(8)	N(2)-C(6)	1,324(17)	C(14)-C(13)-C(12)	112,59(10)
C(8)-C(7)	1,508(8)	N(2)-C(10)	1,472(19)	C(16)-C(15)-Sn	114,93(2)
C(9)-C(8)	1,466(8)	N(2)-C(7)	1,476(18)	C(15)-C(16)-C(17)	113,46(11)
C(9)-C(10)	1,497(8)	S(1)-C(1)	1,732(14)	C(18)-C(17)-C(16)	112,61(5)
C(10)-N(2)	1,472(6)	S(1)-Sn	2,534(02)	C(1)-N(1)-C(5)	124,18(5)
C(10)-C(9)	1,497(8)	S(2)-C(1)	1,702(18)	C(1)-N(1)-C(2)	124,32(6)
C(11)-C(12)	1,525(9)	S(3)-C(6)	1,741(17)	C(5)-N(1)-C(2)	111,44(4)
S(3)-Sn	2,532(7)	S(4)-C(6)	1,703(5)	C(6)-N(2)-C(10)	123,90(3)
Sn-C(11)	2,132(4)	Sn-C(15)	2,138(4)	C(6)-N(2)-C(7)	124,70(5)
Sn-S(3)	2,532(1)	Sn-S(1)	2,534(4)	C(10)-N(2)-C(7)	111,34(7)
C(1)-S(1)-Sn	93,30(4)	C(6)-S(3)-Sn	93,51(1)	C(11)-Sn-C(15)	139,35(9)
C(11)-Sn-S(3)	106,79(2)	C(11)-Sn-S(1)	104,51(11)	C(15)-Sn-S(3)	103,05(2)
C(15)-Sn-S(1)	104,57(1)	S(3)-Sn-S(1)	85,88(3)		

Anexo 1

Artigos publicados e trabalhos apresentados em congresso

Artigos publicados e submetidos

1. MENEZES, D. C.; de LIMA, G. M.; Porto, A. O.; Donnici, C. L.; Ardisson, J. D. ; Doriguetto, A. C.; Ellena, J. Synthesis, characterization and thermal decomposition of tin(IV) dithiocarbamate derivatives - single source precursors for tin sulfide powders. *Polyhedron*, v. 23, p. 2103-2109, 2004.
2. MENEZES, D. C.; Vieira, F. T.; de LIMA, G. M.; Porto, A. O.; Cortés, M. E.; Ardisson, J. D.; Albrecht-Schmitt, T. E. Tin(IV) complexes of pyrrolidinedithiocarbamate: synthesis, characterization and antifungal activity. *European Journal of Medicinal Chemistry*, v. 40, p. 1277-1282, 2005.
3. MENEZES, D. C.; de LIMA, G. M.; Porto, A. O.; M.P. Ferreira; Ardisson, J. D.; Silva, R. A. An interesting temperature dependence of the thermal decomposition of dithiocarbamate tin(IV) complexes - Molecular precursors for tin sulphides. *Main Group Metal Chemistry*, v. 30, p. 49-61, 2007.
4. MENEZES, D. C.; Vieira, F. T.; de LIMA, G. M.; Wardell, J. L.; Cortés, M. E. ; Ferreira, M. P.; Soares, M. A.; Vilas Boas, A. The *in vitro* antifungal activity of some dithiocarbamate organotin(IV) compounds on *Candida albicans* - a model for biological interaction of organotin complexes. *Applied Organometallic Chemistry*, 2008, v. 22, p. 221-226, 2008.
5. MENEZES, D. C.; Oliveira, G. S.; de LIMA, G. M.; Porto, A. O.; Vilas Boas, A.; Vieira, F. T. *In vitro* antibacterial activity of dithiocarbamate organotin(IV) complexes towards *Staphylococcus aureus*. *Main Group Metal Chemistry*, 2008, aceito para publicação.
6. Vieira, F. T.; MENEZES, D. C.; de LIMA, G. M.; Wardell, J. L.; Cortés, M. E.; Silva, G. A. B.; Vilas Boas, A.; Maia, J. R. Effect of diorganotin(IV) carboxylate complexes, [N-(2-carboxyphenyl) salicylideneiminato]dimethyltin(IV), bis(μ -3-oxo)bis(μ -O-aminobenzoato-O,O...), bis(O-aminobenzoato) tetrakis[dimethyltin(IV)] and bis(O-aminobenzoato-O,O...)di-n-butyltin(IV), on the membrane of *Candida albicans* cells – a mechanistic investigation of the antifungal activity of organotin complexes. *Applied Organometallic Chemistry*, 2008, aceito para publicação.
7. Vieira, F. T.; MENEZES, D. C.; de LIMA, G. M.; SPEZIALI, N. L. 2-(3-Oxocyclohex-1-enyl)benzoic acid. *Acta Crystallographica, Section E*, v. E63, p. o3376, 2007.
8. Vieira, F. T.; MENEZES, D. C.; de LIMA, G. M.; Maia, J.R. da S. ; SPEZIALI, N. L. catena-Poly[[trimethyltin(IV)]-2-[(3-oxocyclohex-1-enyl)amino]benzoato-2O:O']. *Acta Crystallographica, Section E*, v. E63, p. o3376, 2007.
9. Soares, L. F.; MENEZES, D. C.; Silva, R. M. Potassium tetrakis(2-mercaptothiazolyl)borate; an open-framework material: synthesis and X-ray structure analysis. *Polyhedron*, v. 23, p. 205-209, 2004.
10. Alan Howie, R., de Lima, G. M.; MENEZES, D. C.; Wardell, J. L.; Wardell, S. M. S. V.; Young, D. J.; Tiekink E. R. T. The influence of cation upon the supramolecular aggregation patterns of dithiocarbamate anions functionalised with hydrogen bonding capacity – the prevalence of charge-assisted O-H...S interactions. *Crystal Engineering Chemistry*, submetido, 2008.

Trabalhos completos publicados em anais de congressos

1. MENEZES, D. C.; de LIMA, G. M.; Porto, A. O. Organotin chalcogenides as single source precursors for nanometric tin oxides, sulphides and selenides. In: Abstracts of Papers of the American Chemical Society, 2005, San Francisco. Abstracts of Papers of the American Chemical Society, 2005. v. 229. p. U1055.
2. MENEZES, D. C.; de LIMA, G. M.; Porto, A. O.; Cortés, M. E. Atividade fungicida de compostos organometálicos de estanho. In: X Encontro da Sociedade Brasileira de Odontologia, 2004, Belo Horizonte. Arquivos em Odontologia, 2004. v. 40.

Resumos publicados em anais de congressos

1. MENEZES, D. C.; Vieira, F. T.; Vilas Boas, A.; Cortés, M. E.; de LIMA, G. M.; Porto, A. O. Antifungal activity of pyrrolidinedithiocarbamate tin(IV) complexes on *Candida* species. In: 3rd Brazilian Symposium on Medicinal Chemistry, 2006, São Pedro. 3rd Brazilian Symposium on Medicinal Chemistry, 2006.
2. MENEZES, D. C.; de LIMA, G. M.; Porto, A. O.; Ardisson, J. D. Síntese, caracterização e pirólise de complexos organoestânicos contendo ligantes ditiocarbamatos. In: XIX Encontro Regional da SBQ - MG, 2005, Ouro Preto. XIX Encontro Regional da SBQ - MG, livro de resumos, 2005.
3. MENEZES, D. C.; de LIMA, G. M.; Porto, A. O.; Ardisson, J. D. Síntese, caracterização e pirólise de complexos organoestânicos contendo o ligante pirrolidinoditiocarbamato. In: 28a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2005, Poços de Caldas. 28a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - Livro de resumos, 2005.
4. MENEZES, D. C.; de LIMA, G. M.; Porto, A. O.; Ardisson, J. D. Síntese, caracterização e estudo termico do complexo diclorobis(dietilditiocarbamato)estanho(IV). In: 28a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2005, Poços de Caldas. 28a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - Livro de resumos, 2005.
5. Vieira, F. T.; MENEZES, D. C.; de LIMA, G. M.; Cortés, M. E.; G.A.B. Silva; Vilas Boas, A.; Maia, J.R. da S. Effect of organotin compounds derivated by anthranilic acid and Schiff base on *Candida albicans*. In: 3rd Brazilian Symposium on Medicinal Chemistry, 2006, São Pedro. 3rd Brazilian Symposium on Medicinal Chemistry, 2006.
6. Vieira, F. T.; MENEZES, D. C. ; de LIMA, G. M.; Silva, G.A.B.; Vilas Boas, A.; Cortés, M. E.; Maia, J.R. da S. Investigação do mecanismo de ação de compostos organoestânicos derivados do ácido aminobenzoico. In: XX Encontro Regional da SBQ - MG, 2006, São João Del Rei. XX Encontro Regional da SBQ - MG - Livro de Resumos, 2006.
7. Vieira, F. T.; de LIMA, G. M.; Cortés, M. E.; MENEZES, D. C.; Ardisson, J. D.; Maia, J.R. da S. Síntese, caracterização e estudo antifúngico in vitro do complexo organoestânico dimetilico derivado de uma de Schiff. In: XIX Encontro Regional da SBQ - MG, 2005, Ouro Preto. XIX Encontro Regional da SBQ - MG - Livro de resumos, 2005.