

Universidade Federal de Minas Gerais
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Química

Isabella Pires Ferreira

**Elucidação estrutural, espectroscópica e perfil
farmacológico de novos complexos de ditiocarbamatos
derivados de organoestânicos, de outros metais
representativos e de alguns cátions de metais de
transição**

Isabella Pires Ferreira

Belo Horizonte
2013

UFMG/ICEX.DQ-984^a

T.449^a

Isabella Pires Ferreira

Elucidação estrutural, espectroscópica e perfil farmacológico de novos complexos de ditiocarbamatos derivados de organoestânicos, de outros metais representativos e de alguns cátions de metais de transição

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

Orientador: Prof. Geraldo Magela de Lima

Co-orientador: Prof. Eucler B. Paniago

Belo Horizonte
2013

F383e Ferreira, Isabella Pires
2013 Elucidação estrutural, espectroscópica e perfil
T farmacológico de novos complexos de ditiocarbamatos
derivados de organoestânicos, de outros metais
representativos e de alguns cátions de metais de
transição. [manuscrito] / Isabella Pires Ferreira.
2013.

xxviii, 184f. : il.

Orientador: Geraldo Magela de Lima
Co-orientador: Eucler Bento Paniago

Tese(doutorado) - Universidade Federal de Minas
Gerais. Departamento de Química.

1.Química inorgânica - Teses 2.Compostos
organoestânicos - Teses 3.Atividade antifúngica -
teses I.De Lima, Geraldo Magela, Orientador II.
Paniago, Eucler Bento, Co-orientador Título.

CDU:043

UFMG

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - ICEX
31270-901 - BELO HORIZONTE - MG
TEL.: 031 - 3409-5732
FAX: 031 - 3409-5711
E-MAIL: pgquimic@qui.ufmg.br



"Elucidação Estrutural, Espectroscópica e Perfil Farmacológico de Novos Complexos de Ditiocarbamatos Derivados de Organoestânicos de Outros Metais Representativos e de Alguns Cátions de Metais de Transição"

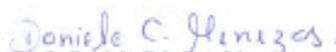
Isabella Pires Ferreira

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:


Prof. Geraldo Magela de Lima - Orientador
UFMG


Prof. Euzler Bento Paniago - Coorientador
ICEB - UFOP


Prof. Ernesto Schulz Lang
UFSM


Prof. Daniele Cristiane Menezes
UFV


Prof. Helmuth Guido Siebald Luna
UFMG


Prof. Hélio Anderson Duarte
UFMG

Belo Horizonte, 30 de agosto de 2013.

Aos meus pais..

AGRADECIMENTOS

A Deus pela vida e por todas as oportunidades

Aos meus pais pelo apoio e incentivo

Ao Prof. Geraldo Magela de Lima pela paciência, pelos ensinamentos, pelo apoio e pela orientação que permitiram o desenvolvimento desta tese.

Ao Prof. Eucler B. Paniago pela amizade e pela co-orientação.

Aos colegas de laboratório.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização desta tese.

À CAPES e ao CNPq pelas bolsas concedidas.

Resumo

Neste trabalho foram preparados e caracterizados três novos sais de sódio de ditiocarbamatos (DTC's), (2,2-dimetoxietil)-N-metilditiocarbamato de sódio, $\text{Na}[\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2]$ (i), (1,3-dioxolano-2-metil)-N-metilditiocarbamato de sódio, $\text{Na}[\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2]$ (ii) e o 0 -1-ditiocarbamato de sódio, $\text{Na}[\text{S}_2\text{C}_7\text{H}_{12}\text{NO}]$ (iii). Estes ligantes foram utilizados na preparação de complexos de metais representativos e de transição. Dentre os complexos de metais representativos destacam-se aqueles derivados de haleto organoestânicos: $[\text{SnMe}_2\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_2]$ (1) $[\text{SnMe}_2\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_2]$ (1), $[\text{Sn}(\text{n-Bu})_2\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_2]$ (2), $[\text{SnPh}_2\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_2]$ (3), $[\text{SnMe}_2\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}_2]$ (4), $[\text{Sn}(\text{n-Bu})_2\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}_2]$ (5), $[\text{SnPh}_2\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}_2]$ (6), $[\text{SnPh}_3\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}]$ (7), $[\text{SnCy}_3\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}]$ (8), $[\text{SnMe}_3\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}]$ (9), $[\text{SnPh}_3\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}]$ (10) e $[\text{SnCy}_3\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}]$ (11). Obtiveram-se ainda complexos com os cátions In(III), Ga(III) e Bi(III): $[\text{In}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_3]$ (12), $[\text{Ga}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_3]$ (13), $[\text{Bi}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_3]$ (14), $[\text{In}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}_3]$ (15), $[\text{Ga}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}_3]$ (16), $[\text{Bi}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}_3]$ (17), $[\text{In}\{\text{S}_2\text{C}_7\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_3]$ (18), $[\text{Ga}\{\text{S}_2\text{C}_7\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_3]$ (19) e $[\text{Bi}\{\text{S}_2\text{C}_7\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_3]$ (20).

Novos complexos DTC de alguns cátions de metais de transição como o Fe(III) e o Co(III): $[\text{M}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_3]$ (21) e (23) e $[\text{M}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}_3]$ (22) e (24), e os cátions Ni(II), Pd(II), Pt(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) e Hg(II) foram também preparados: $[\text{M}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_2]$ (25) - (27), (32) e (35) - (37) e $[\text{M}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_2]$ (28) - (30), (33) e (38) - (40), $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{CN}[(\text{CH}_2)_3\text{NCHPhOCH}_2\text{Ph}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]]\}_2]$ (31), $[\text{Cu}\{\text{S}_2\text{CN}[(\text{CH}_2)_3\text{NCHPhOCH}_2\text{Ph}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]]\}_2]$ (34) e $[\text{Zn}\{\text{S}_2\text{C}_7\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_2]$ (41). Esses compostos foram caracterizados por técnicas físico-químicas de análises tais como: ponto de fusão, análise dos elementos carbono, hidrogênio e nitrogênio, cristalografia de raios-X, espectroscopia na região do infravermelho, ressonância magnética nuclear de ^1H , ^{13}C , ^{119}Sn , espectroscopia Mössbauer, ressonância paramagnética eletrônica e espectroscopia eletrônica.

Dentre complexos (1) - (41), 22 tiveram suas estruturas determinadas por difração de raios-X (1)-(6), (7), (10), (11), (12), (14), (15), (17), (25)-(27), (32), (33), (35) e (36), bem como os sais de sódio (i) e (iii).

A atividade antimicrobiana *in vitro* dos sais de sódio dos ligantes e de seus complexos metálicos foi avaliada frente a cinco espécies de fungos filamentosos:

Aspergillus flavus, *Aspergillus niger*, *Aspergillus parasiticus*, *Penicillium citrinum*, e *Curvularia senegalensis*, e oito espécies de bactérias: Gram positivas, *Staphylococcus aureus*, *Listeria monocytogenes*, *Bacillus cereu* e *Streptococcus sanguinis*, e Gram negativas, *Escherichia coli*, *Citrobacter freundii*, *Salmonella typhimurium*, e *Pseudomonas aeruginosa*.

A atividade biológica dos complexos foi representada em termos dos valores das concentrações inibitórias IC₉₀ e IC₅₀. Os complexos derivados dos triorganoestânicos foram os mais ativos frente às espécies fúngicas testadas, em comparação com os demais complexos preparados cujas atividades fungicidas *in vitro* foram investigadas neste trabalho. Em relação às atividades biológicas na presença de cepas bacterianas os complexos de derivados de diorganoestânicos com R=Me e os complexos de In(III) e de Bi(III) foram os que apresentaram as melhores atividades biológicas em relação aos demais complexos metálicos de DTC que tiveram a sua atividade antibacteriana testada. O ensaio de viabilidade celular, XTT, foi realizado para os ditiocarbamatos triorganoestânicos (7)-(11), e de Cu(II) (32)-(34), evidenciando uma atividade fungistática dos mesmos contra o *A. flavus*. Os sais de sódio do ditiocarbamatos não apresentaram atividades biológicas significativas frente aos microorganismos testados. Assim a coordenação dos ligantes ditiocarbamatos aos centros metálicos aumenta significativamente a atividade biológica dos ditiocarbamatos. A alga *Chlorella vulgaris* foi bastante sensível à presença dos complexos ditiocarbamatos triorganoestânicos indicando uma certa ecotoxicidade desses complexos.

Calculos teóricos a respeito da relação estrutura-atividade (SAR) dos compostos organoestânicos (1)-(11) foram realizados para obtenção de parâmetros estruturais e estereo-eletrônicos relacionados com os possíveis mecanismos de ação dos complexos (1)-(11) como o transporte através das membranas celulares e possíveis interações com macromoléculas biológicas, como por exemplo, as enzimas.

Palavras-chave: Química inorgânica, Compostos organoestânicos, Atividade antifúngica

Abstract

In this thesis three new sodium dithiocarbamates (DTC's) were prepared and characterized: sodium (2,2-dimethoxyethyl)-N-methyldithiocarbamate, $\text{Na}[\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2]$ (i), sodium (1,3-dioxolane-2-methyl)-N-methyldithiocarbamate, $\text{Na}[\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2]$ (ii) and the sodium 2-(hydroxymethyl)piperidina -1-dithiocarbamate, $\text{Na}[\text{S}_2\text{C}_7\text{H}_{12}\text{NO}]$ (iii). They were used as metal coordinating ligands to prepare complexes with representative and transition metal cations. Among the representative metal complexes stands out those which were obtained using organotin halides: $[\text{SnMe}_2\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_2]$ (1) $[\text{SnMe}_2\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}_2]$ (1), $[\text{Sn}(\text{n-Bu})_2\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_2]$ (2), $[\text{SnPh}_2\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_2]$ (3), $[\text{SnMe}_2\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}_2]$ (4), $[\text{Sn}(\text{n-Bu})_2\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}_2]$ (5), $[\text{SnPh}_2\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}_2]$ (6), $[\text{SnPh}_3\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}]$ (7), $[\text{SnCy}_3\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}]$ (8), $[\text{SnMe}_3\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}]$ (9), $[\text{SnPh}_3\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}]$ (10) and $[\text{SnCy}_3\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}]$ (11). In addition the cations In(III), Ga(III) and Bi(III) were used to obtain the complexes: $[\text{In}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_3]$ (12), $[\text{Ga}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_3]$ (13), $[\text{Bi}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_3]$ (14), $[\text{In}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}_3]$ (15), $[\text{Ga}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}_3]$ (16), $[\text{Bi}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}_3]$ (17), $[\text{In}\{\text{S}_2\text{C}_7\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_3]$ (18), $[\text{Ga}\{\text{S}_2\text{C}_7\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_3]$ (19) and $[\text{Bi}\{\text{S}_2\text{C}_7\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_3]$ (20).

New Fe(III) and Co(III) containing complexes were as well prepared: $[\text{M}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_3]$ (21), (23) and $[\text{M}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}_3]$ (22), (24). The cations Ni(II), Pd(II), Pt(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) and Hg(II) were furthermore employed in the synthesis of the following complexes: $[\text{M}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_2]$ (25) - (27), (32) and (35) - (37) and $[\text{M}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}_2]$ (28) - (30), (33) and (38) - (40), $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{CN}[(\text{CH}_2)_3\text{NCHPhOCH}_2\text{Ph}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]]\}_2]$ (31), $[\text{Cu}\{\text{S}_2\text{CN}[(\text{CH}_2)_3\text{NCHPhOCH}_2\text{Ph}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]]\}_2]$ (34) and $[\text{Zn}\{\text{S}_2\text{C}_7\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_2]$ (41).

These compounds were characterized by techniques such as melting point, carbon, hydrogen and nitrogen analysis, infrared spectroscopy, ^1H , ^{13}C and ^{119}Sn nuclear magnetic resonance, ^{119}Sn -Mössbauer spectroscopy, electron paramagnetic resonance and electronic spectroscopy. The structure of the sodium salts, (i) and (iii), and of the complexes (1)-(6), (7), (10), (11), (12), (14), (15), (17), (25)-(27), (32), (33), (35) and (36) were authenticated by X-ray crystallography.

The *in vitro* antimicrobial activity of the sodium salts (i) - (iii), as well as those of their metal complexes were evaluated against five species of filamentous fungi: *Aspergillus flavus*, *Aspergillus niger*, *Aspergillus parasiticus*, *Penicillium citrinum*, and

Curvularia senegalensis, and eight species of bacteria: Gram positive, *Staphylococcus aureus*, *Listeria monocytogenes*, *Bacillus cereu* and *Streptococcus sanguinis* and Gram negative bacteria, *Escherichia coli*, *Citrobacter freundii*, *Salmonella typhimurium* and *Pseudomonas aeruginosa*.

The biological activity of the complexes was represented in terms of the IC₉₀ and IC₅₀ inhibitory concentrations. The complexes derived from triorganotin(IV) were the most active ones against the fungal species which were tested, in comparison with the other complexes prepared and screened in this work. Regarding the biological activities of bacterial strains in the presence of complexes, those derived of diorganotin with R = Me and the complexes of In(III) and Bi(III) were the ones with the best biological activities compared to other metal DTC complexes. The XTT cell viability assay was performed with the triorganotin dithiocarbamates (7) - (11), and with the Cu(II) complexes (32) - (34), indicating a fungistatic activity of them in the presence of *A. flavus*. The sodium dithiocarbamates salts did not show any significant biological activity against the tested microorganisms. Thus, coordination of the dithiocarbamate ligands to metal centers significantly increases their biological activities.

The *Chlorella vulgaris* alga was quite sensitive to the presence of triorganotin(IV) dithiocarbamate complexes, indicating an ecotoxicity of these complexes.

Finally in order to have a better understanding of the structure-activity relationship a theoretical calculations (SAR) of organotin(IV) compounds (1) - (11) were performed to obtain structural and stereo-electronic parameters related to possible mechanisms of action of the complexes (1) - (11) such as transport across cell membranes and possible interactions with biological macromolecules, such as enzymes.

Keywords: Inorganic chemistry, Organotin(IV) compounds, antifungal activity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Estrutura da nistatina e do miconazol, Fonte: wikipedia.org/wiki/Nistatina e wikipedia.org/wiki/Miconazol.....	3
Figura 1.2 - Estrutura genérica para o anion ditiocarbamato.....	3
Figura 1.3 - Estruturas de ressonância para o anion ditiocarbamato.....	4
Figura 1.4 - Diferentes modos de coordenação dos ligantes ditiocarbamatos aos centros metálicos: A: bidentado com ligações M-S simétricas, B: bidentado com ligações M-S assimétricas, C: monodentado e D-E coordenado a mais de um centro metálico.....	5
Figura 1.5 - As três principais geometrias de coordenação para o íon Sn(IV).....	7
Figura 1.6 – Estruturas dos complexos estudados por Menezes et. al.....	9
Figura 3.1 - Representação ORTEP da unidade assimétrica da molécula Na[S ₂ C ₆ H ₁₂ NO ₂], elipsóides com 50% de probabilidade.....	30
Figura 3.2a - Representação da geometria octaédrica em torno do átomo de sódio na molécula.....	31
Figura 3.2b - Representação da geometria octaédrica em torno do átomo de sódio na molécula Na[S ₂ C ₆ H ₁₂ NO ₂].....	31
Figura 3.3 - Visão do polímero em 2D ao longo das direções cristalográficas [100; 010; 001].....	32
Figura 3.4 - Representação ORTEP da unidade assimétrica da molécula Na ₂ [S ₄ C ₁₄ H ₂₈ N ₂ O ₄], elipsoides com 50% de probabilidade.....	34
Figura 3.5 - Unidade tecton.....	34
Figura 3.6 - Visão do polímero inorgânico em 2D ao longo das direções cristalográficas [100; 010; 001].....	35
Figura 3.7 - Estruturas de ressonância para o ânion ditiocarbamato.....	37
Figura 3.8 - Diferentes modos de coordenação dos ligantes ditiocarbamatos aos centros metálicos: A: bidentado com ligações M-S simétricas, B: bidentado com ligações M-S assimétricas e C: monodentado.....	37
Figura 3.9 – Representação da molécula do 2-(hidroximetil)piperidina-1-	

- ditiocarbamato de sódio.....40
- Figura 4.1** - Representação ORTEP das estruturas moleculares dos complexos $[\text{SnMe}_2\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_2]$ (1), $[\text{Sn}(\text{n-Bu}_2)\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_2]$ (2), $[\text{SnPh}_2\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_2]$ (3), $[\text{SnMe}_2\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}_2]$ (4), $[\text{Sn}(\text{n-Bu})_2\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}_2]$ (5) e $[\text{SnPh}_2\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}_2]$ (6). Elipsóides com 50% de probabilidade, os átomos de hidrogênio foram omitidos para obter maior clareza nas imagens. Operadores de simetria: (i) $-x+3/2, -y+3/2, z$, (1); (i) $-x+1, y, -z+1/2$, (2); (i) $-x, y, -z+3/2$, (3); (i) $-x+1, y, -z+1/2$, (5); (i) $-x+1, y, -z+3/2$, (6).....50
- Figura 4.2** - Visão do empacotamento dos complexos $[\text{SnMe}_2\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_2]$ (1), $[\text{Sn}(\text{n-Bu}_2)\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_2]$ (2), $[\text{SnPh}_2\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_2]$ (3), $[\text{SnMe}_2\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}_2]$ (4), $[\text{Sn}(\text{n-Bu})_2\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}_2]$ (5) e $[\text{SnPh}_2\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}_2]$ (6) ao longo do eixo b.....51
- Figura 4.3** - Diagrama do empacotamento dos complexos $[\text{SnMe}_2\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_2]$ (1), $[\text{Sn}(\text{n-Bu}_2)\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_2]$ (2), $[\text{SnPh}_2\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_2]$ (3), $[\text{SnMe}_2\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}_2]$ (4) e $[\text{SnPh}_2\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}_2]$ (6). mostrando as interações intermoleculares presentes nesses complexos.52
- Figura 4.4** - Representação ORTEP das estruturas moleculares dos complexos $[\text{SnPh}_3\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}]$ (7), $[\text{SnPh}_3\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}]$ (10) e $[\text{SnCy}_3\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}]$ (11). Elipsóides com 50% de probabilidade, os átomos de hidrogênio foram omitidos para obter maior clareza nas imagens.55
- Figura 4.5** - Visão do empacotamento dos complexos $[\text{SnPh}_3\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}]$ (7), $[\text{SnPh}_3\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}]$ (10) e $[\text{SnCy}_3\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}]$ (11) ao longo do eixo a.....56
- Figura 4.6** - Diagrama do empacotamento dos complexos $[\text{SnPh}_3\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}]$ (7) e $[\text{SnPh}_3\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}]$ (10) mostrando as interações intermoleculares presentes nesses complexos.58
- Figura 4.7** – Estruturas dos complexos DTC derivados de organoestânicos.....61
- Figura 4.8** - Valores do deslocamento químico de RMN de ^{119}Sn versus o número de coordenação para os complexos apresentados na Tabela 4.9.67
- Figura 5.1** - Representação ORTEP das estruturas moleculares dos complexos $[\text{In}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_1\text{O}_2\}_3]$ (12), $[\text{In}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_1\text{O}_2\}_3]$ (15), $[\text{Bi}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_1\text{O}_2\}_3]$ (14) e $[\text{Bi}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_1\text{O}_2\}_3]$ (17).80
- Figura 5.2** - Visão do empacotamento ao longo do eixo b e das interações

intermoleculares Bi-S para os complexos $[\text{Bi}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_1\text{O}_2\}_3]$ (14) (a) e $[\text{Bi}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_1\text{O}_2\}_3]$ (17) (b).82

Figura 5.3 - Estruturas propostas para os complexos DTC de metais representativos.....84

Figura 6.1 - Representação ORTEP das estruturas moleculares dos complexos $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_1\text{O}_2\}_2]$ (25), $[\text{Pd}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_1\text{O}_2\}_2]$ (26), $[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_1\text{O}_2\}_2]$ (27). Elipsóides com 50% de probabilidade, os átomos de hidrogênio foram omitidos para obter maior clareza nas imagens. Operadores de simetria: (i) $-x+1, -y+1, -z$, complexo (25); (i) $-x, -y, -z$, complexo (26); (i) $-x, -y, -z$, complexo (27).....99

Figura 6.2 - Representação do arranjo 1D através das interações intermoleculares de hidrogênio não clássicas presentes nos complexos $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_1\text{O}_2\}_2]$ (25), simetria: $-x, -y, 1-z$, $[\text{Pd}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_1\text{O}_2\}_2]$ (26), simetria: $-x-1, -y-1, -z+1$ e $[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_1\text{O}_2\}_2]$ (27), simetria: $-x-1, -y-1, -z+1$99

Figura 6.3 - Visão do empacotamento dos complexos $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_1\text{O}_2\}_2]$ (25), $[\text{Pd}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_1\text{O}_2\}_2]$ (26) $[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_1\text{O}_2\}_2]$ (27) ao longo dos eixos a, b e c.....101

Figura 6.4 - Representação ORTEP das estruturas moleculares e das interações intramoleculares dos complexos $[\text{Cu}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_2]$ (32) e $[\text{Cu}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}_2]$ (33), elipsóides com 50% de probabilidade.....104

Figura 6.5 - Representação do arranjo 1D através das interações intermoleculares de hidrogênio não clássicas presentes nos complexos $[\text{Cu}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_2]$ (32) e $[\text{Cu}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}_2]$ (33).....105

Figura 6.6 - Visão do empacotamento dos complexos $[\text{Cu}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_2]$ (32) e $[\text{Cu}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}_2]$ (33) ao longo dos eixos a, b e c. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para obter maior clareza nas imagens.106

Figura 6.7 - Representação ORTEP da unidade assimétrica dos complexos $[\text{Zn}_2\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_1\text{O}_2\}_4]$ (35) e $[\text{Cd}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_1\text{O}_2\}_2]$ (36), elipsóides com 50% de probabilidade.....109

Figura 6.8 - Representação ORTEP das estruturas moleculares dos complexos $[\text{Zn}_2\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_1\text{O}_2\}_4]$ (35) e $[\text{Cd}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_1\text{O}_2\}_2]$ (36). Elipsóides com 50% de probabilidade, os átomos de hidrogênio foram omitidos para obter maior clareza nas imagens. Operadores de simetria: (a) $-x, -y, -z+1$, complexo (35); (a) $-x, -y, -z+2$, (b) -

$x+1,-y,-z+2$, complexo (36).	111
Figura 6.9 - Visão do empacotamento dos complexos $[Zn_2\{S_2C_6H_{12}N_1O_2\}_4]$ (35) e $[Cd\{S_2C_6H_{12}N_1O_2\}_2]$ (36). ao longo dos eixos a, b e c.....	111
Figura 6.10 – Diagrama do empacotamento do complexo $[Cd\{S_2C_6H_{12}N_1O_2\}_2]$ (36) mostrando as interações intermoleculares.	112
Figura 6.11 – Estruturas propostas para os complexos DTC de Co(III).....	115
Figura 6.12 – Estruturas propostas para os complexos DTC de Ni(II), Pd(II) e Pt(II).....	116
Figura 6.13 – Estruturas propostas para os complexos DTC de Zn(II), Cd(II) e Hg(II).....	118
Figura 6.14 - Espectro de EPR de pó (preto) e espectros calculados (vermelho) dos compostos (32) - (34). Todos os espectros foram medidos a temperatura ambiente na frequência de micro-ondas de 9.39 GHz.	121
Figura 7.1 – Estruturas dos complexos DTC de organoestânicos (1)-(11).....	130
Figura 7.2 – Estruturas dos complexos DTC de metais representativos e de transição.....	131
Figura 7.3 - Esquema da redução do XTT. Figura adaptada da referência.....	143
Figura 7.4 - Percentagem da atividade metabólica versus concentrações dos complexos (7) - (11), onde 1 = 250; 2 = 125; 3 = 62,50; 4 = 31,25; 5 = 15,63; 6 = 7,81; 8 = 3,91; 9 = 1,95; 10 = 0,98, 10 = 0,49; 11 = 0,24 e 12 = 0.12 $\mu\text{g mL}^{-1}$	143
Figura 7.5 - Percentagem da atividade metabólica versus concentrações dos complexos (32) - (34), onde 1 = 250; 2 = 125; 3 = 62,50; 4 = 31,25; 5 = 15,63; 6 = 7,81; 8 = 3,91; 9 = 1,95; 10 = 0,98, 10 = 0,49; 11 = 0,24 e 12 = 0.12 $\mu\text{g mL}^{-1}$	144
Figura 7.6 – Percentagem de inibição do crescimento da <i>C. vulgaris</i> após exposição à diferentes concentrações dos complexos (32)-(34) (na faixa de 0 - 20 $\mu\text{mol L}^{-1}$) após 48h de exposição.....	146
Figura 7.7 – Representação dos orbitais HOMO (i) e LUMO (ii), complexos (1) - (6).....	149
Figura 7.8 – Representação dos orbitais HOMO (i) e LUMO (ii), complexos (7) - (11).....	150

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Soluções estoques empregadas no preparo do meio de cultivo Bold's Basal Medium (BBM).....	18
Tabela 3.1 - Propriedades físicas e resultados da análise dos elementos C, H e N para os sais de sódio dos ditiocarbamatos preparados.....	28
Tabela 3.2 - Principais dados obtidos no experimento de difração de raios-X para o composto (2,2-dimetoxietil)-N-metilditiocarbamato de sódio.....	29
Tabela 3.3 - Distâncias de ligação (Å) e ângulos interatômicos (°) com os respectivos desvios padrão para o composto (2,2-dimetoxietil)-N-metilditiocarbamato de sódio....	30
Tabela 3.4 - Principais dados obtidos no experimento de difração de raios-X para o composto 2-(hidroximetil)pipiridina-1-ditiocarbamato de sódio.....	33
Tabela 3.5 - Distâncias de ligação (Å) e ângulos interatômicos (°) com os respectivos desvios padrão para o composto 2-(hidroximetil)pipiridina-1-ditiocarbamato de sódio.....	36
Tabela 3.6 - Frequências de vibração no infravermelho das principais ligações presentes nos sais de sódio os ditiocarbamatos preparados.....	38
Tabela 3.7 - Valores de deslocamento químico, δ , de RMN ^1H e ^{13}C para os sais de sódio dos ligantes ditiocarbamatos e suas atribuições.....	40
Tabela 3.8 - Dados do espectro eletrônico dos compostos (i) e (ii).....	41
Tabela 4.1 - Propriedades físicas e resultados da análise dos elementos C, H e N para os complexos formados através dos ligantes (2,2-dimetoxietil)-N-metilditiocarbamato de sódio ou (1,3-dioxolano-2-metil)-N-metilditiocarbamato de sódio e os derivados organoestânicos.	46
Tabela 4.2 - Principais dados obtidos no experimento de difração de raios-X para os complexos (1) - (6).	49
Tabela 4.3 - Distâncias de ligação (Å) e ângulos interatômicos (°) com os respectivos desvios padrão para os complexos (1) - (6).....	53

Tabela 4.4. - Principais dados obtidos no experimento de difração de raios-X para os complexos (7), (10) e (11).	54
Tabela 4.5 – Distâncias de ligação (Å) e ângulos interatômicos (°) com os respectivos desvios padrão para os complexos (7), (10) e (11)	57
Tabela 4.6 - Frequências de vibração no infravermelho das principais ligações presentes nos complexos derivados organoestânicos dos ligantes (2,2-dimetoxietil)-N-metilditiocarbamato de sódio ou (1,3-dioxolano-2-metil)-N-metilditiocarbamato de sódio.	60
Tabela 4.7 - Valores de deslocamento químico, δ , de RMN de ^1H e ^{13}C e suas atribuições para os complexos diorganoestânicos derivados dos ligantes (2,2-dimetoxietil)-N-metilditiocarbamato de sódio (1)-(3) ou (1,3-dioxolano-2-metil)-N-metilditiocarbamato de sódio (4)-(6).	62
Tabela 4.8 - Valores de deslocamento químico, δ , de RMN de ^1H e ^{13}C e suas atribuições para os complexos triorganoestânicos formados através dos ligantes (2,2-dimetoxietil)-N-metilditiocarbamato de sódio (7)-(8) ou (1,3-dioxolano-2-metil)-N-metilditiocarbamato de sódio (9)-(11).	63
Tabela 4.9 - Valores de $\delta(^{119}\text{Sn})$ para os complexos formados entre os ligantes ditiocarbamatos e os organoestânicos	66
Tabela 4.10 - Valores das constantes de acoplamento $^1\text{J}(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$ e $^2\text{J}(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H})$ e dos ângulos de ligação C-Sn-C calculados e medidos por difração de raios-X	70
Tabela 4.11 – Parâmetros Mössbauer para os complexos ditiocarbamatos organoestânicos e seus precursores.	72
Tabela 5.1 - Propriedades físicas e resultados da análise dos elementos para os complexos DTC formados com os metais representativos.....	77
Tabela 5.2. - Principais dados obtidos no experimento de difração de raios-X para os complexos (12), (15), (14) e (17).....	79
Tabela 5.3 – Distâncias de ligação (Å) e ângulos interatômicos (°) com os respectivos desvios padrão para os complexos (12), (15) (14) e (17).....	81

Tabela 5.4 – Frequências de vibração no infravermelho das principais ligações presentes nos complexos DTC de metais de representativos.....	83
Tabela 5.5 - Valores de deslocamento químico de RMN de ^1H e ^{13}C e suas atribuições para os complexos de In(III), Ga(III) e Bi(III) derivados dos ligantes (2,2-dimetoxietil)-N-metilditiocarbamato de sódio, (1,3-dioxolano-2-metil)-N-metilditiocarbamato de sódio e 2-(hidroximetil)piperidina-1-ditiocarbamato de sódio.....	85
Tabela 6.1: Propriedades físicas e resultados da análise dos elementos C, H e N nos complexos DTC formados com os metais de transição.....	95
Tabela 6.2 - Principais dados obtidos no experimento de difração de raios-X para o complexo (2,2-dimetoxietil)-N-metilditiocarbamato de níquel(II), paládio(II) e platina(II).	98
Tabela 6.3 - Algumas distâncias de ligação (Å) e ângulos interatômicos ($^\circ$) selecionados para os complexos $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_1\text{O}_2\}_2]$ (25), $[\text{Pd}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_1\text{O}_2\}_2]$ (26) e $[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_1\text{O}_2\}_2]$ (27).....	100
Tabela 6.4 - Parâmetros geométricos das interações de hidrogênio não clássicas (Å, $^\circ$).....	100
Tabela 6.5. - Principais dados obtidos no experimento de difração de raios-X para os complexos (32) e (33)	102
Tabela 6.6 - Algumas distâncias de ligação (Å) e ângulos interatômicos ($^\circ$) selecionados para os complexos (32) e (33).....	103
Tabela 6.7 – Parâmetros geométricos das interações de hidrogênio não clássicas (Å, $^\circ$).....	104
Tabela 6.8. - Principais dados obtidos no experimento de difração de raios-X para os complexos (35) e (36).....	110
Tabela 6.9 - Algumas distâncias de ligação (Å) e ângulos interatômicos ($^\circ$) selecionados para os complexos $[\text{Zn}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_1\text{O}_2\}_2]$ (35), $[\text{Cd}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_1\text{O}_2\}_2]$ (36).....	112
Tabela 6.10 - Frequências de vibração no infravermelho das principais ligações presentes nos complexos DTC de metais de transição.	113

Tabela 6.11 - Valores de deslocamento químico, δ , de RMN de ^1H e ^{13}C e suas atribuições para os complexos formados entre os ligantes DTC o íon Co(III).....	115
Tabela 6.12 - Valores de deslocamento químico, δ , de RMN de ^1H e ^{13}C e suas atribuições para os complexos formados entre os ligantes DTC e os metais níquel, paládio ou platina.	117
Tabela 6.13: Valores de deslocamento químico, δ , de RMN de ^1H e ^{13}C e suas atribuições para os complexos formados entre os ligantes 2-(hidroximetil)piridina-1-ditiocarbamato de sódio, (2,2-dimetoxietil)-N-metilditiocarbamato de sódio e (1,3-dioxolano-2-metil)-N-metilditiocarbamato de sódio e os metais Zn, Cd e Hg.....	120
Tabela 6.14 - Parâmetros de EPR para os DTC de Cu(II).....	122
Tabela 6.15 - Dados do espectro eletrônico dos complexos DTC de Fe(III) e Co(III).....	123
Tabela 6.16 - Dados do espectro eletrônico dos complexos DTC de Ni(II), Pd(II) e Pt(II)	125
Tabela 6.17 - Dados do espectro eletrônico dos complexos DTC de Cu(II).....	126
Tabela 6.18 - Dados do espectro eletrônico dos complexos DTC de Zn(II).....	127
Tabela 7.1 - IC ₉₀ e IC ₅₀ em $\mu\text{mol L}^{-1}$ para os complexos DTC organoestânicos.....	133
Tabela 7.2 - IC ₉₀ e IC ₅₀ para os complexos DTC dos metais In(III), Ga(III) e Bi(III) ($\mu\text{mol.L}^{-1}$).	135
Tabela 7.3 - IC ₉₀ e IC ₅₀ para os complexos DTC dos metais Fe(III) e Co(III) em $\mu\text{mol L}^{-1}$	136
Tabela 7.4 - IC ₉₀ e IC ₅₀ para os complexos DTC dos metais Ni(II), Pd(II) e Pt(II) em $\mu\text{mol.L}^{-1}$	137
Tabela 7.5 - IC ₉₀ e IC ₅₀ para os complexos DTC de Cu(II) em $\mu\text{mol.L}^{-1}$	138
Tabela 7.6 - IC ₉₀ e IC ₅₀ para os complexos DTC de Zn(II) em $\mu\text{mol.L}^{-1}$	139
Tabela 7.7 – Valores de IC ₅₀ em $\mu\text{mol L}^{-1}$ para os complexos DTC derivados de organoestânicos.	140

Tabela 7.8 – Valores de IC ₅₀ para os DTC de In(III) e Bi(III) em $\mu\text{mol.L}^{-1}$	141
Tabela 7.9 – Valores de IC ₅₀ para os DTC de Zn(II) em $\mu\text{mol.L}^{-1}$	142
Tabela 7.10 – Valores de IC ₅₀ para os DTC derivados triorganoestânicos ($\mu\text{mol.L}^{-1}$) frente a alga <i>C. vulgaris</i>	145
Tabela 7.11 – Propriedades estereo-eletrônicas calculadas para os complexos (1)-(11).....	148

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1.1 – Preparação do ligante ditiocarbamato.....	4
Esquema 3.1 - Obtenção do ligante (2,2-dimetoxietil)-N-metilditiocarbamato de sódio.....	26
Esquema 3.2 - Obtenção do ligante (1,3-dioxolano-2-metil)-N-metilditiocarbamato de sódio.....	27
Esquema 3.3 - Obtenção do ligante 2-(hidroximetil)piperidina-1-ditiocarbamato de sódio.....	27
Esquema 4.1 - Preparação dos complexos ditiocarbamatos derivados diorganoestânicos.	42
Esquema 4.2 - Preparação dos complexos ditiocarbamatos derivados triorganoestânicos.	44
Esquema 5.1a - Preparação dos complexos ditiocarbamatos de In(III), Ga(III) e Bi(III), compostos (12)-(17).	75
Esquema 5.1b - Preparação dos complexos ditiocarbamatos de In(III), Ga(III) e Bi(III), compostos (18)-(20).	76
Esquema 6.1 - Preparação dos complexos ditiocarbamatos de Fe(III) e Co(III).....	88
Esquema 6.2 - Preparação dos complexos ditiocarbamatos de Ni(II), Pd(II) e Pt(II)..	89
Esquema 6.3 - Preparação do complexo $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{CN}[(\text{CH}_2)_3\text{NCHPhOCH}_2\text{Ph}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]]\}_2]$	91
Esquema 6.4 - Preparação dos complexos ditiocarbamatos de Cu(II) (32) e (33).	92
Esquema 6.5 - Preparação do complexo $[\text{Cu}\{\text{S}_2\text{CN}[(\text{CH}_2)_3\text{NCHPhOCH}_2\text{Ph}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]]\}_2]$	93
Esquema 6.6a - Preparação dos complexos ditiocarbamatos de Zn(II), Cd(II) e Hg(II).....	94
Esquema 6.6b - Preparação do complexo ditiocarbamato de Zn(II) (41).....	94

LISTA DE ABREVIACÕES

BBM - Bold's Basal Medium

BDA - batata dextrose Agar

BHI – infuso de cérebro e coração

Bu - Butila

Cy - Cicloexila

DEPT - Distortionless Enhancement by Polarization Transfer

DFT - Teoria do Funcional de Densidade

DTC - ditiocarbamato

HOMO – Highest Occupied Molecular Orbital

IC₉₀ e IC₅₀ - Concentrações Inibitórias correspondentes a 90 e 50% das inibições

IV - Espectroscopia de infravermelho

IV - infravermelho

LMCT – Ligand to Metal Charge Transfer

LUMO – Lowest Occupied Molecular Orbital

Me - Metila

MEN - Menadiona

MIC - Concentração Inibitória Mínima

MLCT – Metal to Ligand Charge Transfer

OM – Orbital Molecular

PBS - Phosphate buffered saline

Ph - Fenila

RMN - Ressonância Magnética Nuclear

SAR – Structure Activity Relationship

TGA - Análise Termogravimétrica

UV-VIS – Ultra-violeta-visível

XTT - Hidróxido de 2,3- bis(2-metoxi-4-nitro-5-sulfofenil)-5-. (fenilamino)carbonil-2H-tetrazólio

Sumário

Resumo	vi
Abstract	viii
Lista de Figuras	x
Lista de Tabelas	xiv
Lista de Esquemas	xix
Lista de Abreviações	xx
1. Introdução.....	1
1.1 Relevância.....	1
1.1.1 Fungos e Bactérias Patogênicos.....	1
1.1.2 Antifúngicos: Fármacos Poliênicos e Azólicos.....	2
1.2 Ditiocarbamatos.....	3
1.2.1 Obtenção e Propriedades Estruturais dos Ligantes Ditiocarbamatos.....	3
1.2.2 Aplicações dos Complexos Metálicos com DTC.....	5
1.3 Estanho.....	6
1.3.1 A estrutura dos compostos de Sn(IV).....	6
1.3.2 Compostos Organoestânicos.....	7
1.3.2.1 Propriedades Estruturais e Físico-Químicas.....	7
1.3.2.2 Aplicações dos Compostos Organoestânicos.....	8
1.3.2.3 Degradação dos Compostos Organoestânicos.....	10
1.4 Objetivos.....	10
1.5 Referências Bibliográficas.....	11
2 Metodologia Experimental.....	14
2.1 Preparação e Caracterização dos Ditiocarbamatos Preparados neste Trabalho e de seus Complexos.....	14
2.1.1 Reagentes e Solventes.....	14

2.1.2	Instrumentação e Técnicas Experimentais.....	14
2.1.2.1	Ponto de Fusão.....	14
2.1.2.2	Análise de CHN.....	14
2.1.2.3	Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho.....	14
2.1.2.4	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear.....	15
2.1.2.5	Espectroscopia Mössbauer de ^{119}Sn	15
2.1.2.6	Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica.....	15
2.1.2.7	Espectroscopia Eletrônica.....	15
2.1.2.8	Difração de Raios-X em Monocristais.....	16
2.2	Ensaio Biológicos.....	16
2.2.1	Equipamentos Utilizados.....	16
2.2.2	Culturas de Células.....	17
2.2.2.1	Espécies Fúngicas e Bacterianas Estudadas.....	17
2.2.2.2	Microalga.....	17
2.2.3	Culturas Estoques.....	17
2.2.3.1	Preparação do BBM.....	18
2.2.4	Preparação dos Inóculos.....	18
2.2.4.1	Bacteriano.....	18
2.2.4.2	Fúngico.....	19
2.2.4.3	Microalga.....	19
2.2.5	Avaliação da Atividade Antimicrobiana.....	19
2.2.5.1	Preparo das Soluções Estoque dos Complexos.....	20
2.2.5.2	Solução de Trabalho.....	20
2.2.5.3	Triagem Microbiológica.....	20
2.2.5.3.1	Preparação das Microplacas.....	20
2.2.5.4	Cálculo da Percentagem de Inibição.....	21

2.2.5.5	Determinação da Concentração Inibitória Mínima.....	21
2.2.5.5.1	Preparação das Microplacas.....	21
2.2.6	Ensaio da Viabilidade Celular.....	22
2.2.6.1	Micro-organismo.....	22
2.2.6.2	Preparo das Soluções Estoques dos Reagentes.....	22
2.2.6.3	Procedimento para o Teste.....	23
2.2.7	Ensaio da Ecotoxicidade.....	23
2.2.8	Estudo da Relação Estrutura Atividade (SAR)	23
2.3	Referências Bibliográficas.....	24
3	Preparação e Caracterização dos Sais de Sódio dos Ditiocarbamatos.....	26
3.1	Procedimentos para a Preparação dos Sais de Sódio dos Ditiocarbamatos.....	26
3.1.1	Preparação do (2,2-dimetoxietil)-N-metilditiocarbamato de sódio.....	26
3.1.2	Preparação do (1,3-dioxolano-2-metil)-N-metilditiocarbamato de sódio..	26
3.1.3	Preparação do 2-(hidroximetil)piperidina-1-ditiocarbamato de sódio.....	27
3.2	Pontos de Fusão, Rendimentos das Reações e Análise dos Elementos C, H e N..	28
3.3	Difração de Raios-X.....	28
3.4	Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho.....	36
3.4.1	Discussão dos Resultados.....	38
3.5	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e ^{13}C	38
3.5.1	Discussão dos Resultados.....	38
3.6	Espectroscopia Eletrônica.....	40
3.7	Referências Bibliográficas.....	41
4	Preparação e Caracterização dos Ditiocarbamatos Derivados de Organoestânicos.....	42
4.1	Procedimentos para a Preparação dos Complexos Ditiocarbamatos de Derivados Organoestânicos.....	42
4.1.1	Preparação dos Derivados Diorganoestânicos.....	42

4.1.1.1	Preparação do Complexo dimetilbis(2,2-dimetoxietil)-N-metilditiocarbamatoestanho(IV) (1).....	42
4.1.1.2	Preparação do Complexo dibutilbis(2,2-dimetoxietil)-N-metilditiocarbamatoestanho(IV) (2)	43
4.1.1.3	Preparação do Complexo difenilbis(2,2 dimetoxietil)-N-metilditiocarbamatoestanho(IV) (3)	43
4.1.1.4	Preparação do Complexo dimetilbis((1,3-dioxolano-2-metil)-N-metilditiocarbamato)estanho(IV) (4)	43
4.1.1.5	Preparação do Complexo dibutilbis((1,3-dioxolano-2-metil)-N-metilditiocarbamato)estanho(IV) (5)	44
4.1.1.6	Preparação do Complexo difenilbis((1,3-dioxolano-2-metil)-N-metilditiocarbamato)estanho(IV) (6)	44
4.1.2	Preparação dos Derivados Triorganoestânicos.....	44
4.1.2.1	Preparação do Complexo trifenil(2,2-dimetoxietil)-N-metilditiocarbamatoestanho(IV) (7)	45
4.1.2.2	Preparação do complexo tricicloexil(2,2-dimetoxietil)-N-metilditiocarbamatoestanho(IV) (8)	45
4.1.2.3	Preparação do complexo trimetil((1,3-dioxolano-2-metil)-N-metilditiocarbamato)estanho(IV) (9)	45
4.1.2.4	Preparação do complexo trifenil((1,3-dioxolano-2-metil)-N-metilditiocarbamato)estanho(IV) (10)	45
4.1.2.5	Preparação do complexo tricicloexil((1,3-dioxolano-2-metil)-N-metilditiocarbamato)estanho(IV) (11)	46
4.2	Pontos de fusão, Rendimentos das reações e Análises dos elementos C, H e N.....	46
4.3	Difração de Raios-X.....	47
4.3.1	Complexos de DTC Derivados de Diorganoestânicos.....	47
4.3.2	Complexos de DTC Derivados de Triorganoestânicos.....	53
4.4	Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (IV).....	58
4.4.1	Discussão dos Resultados.....	58

4.5	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H , ^{13}C e ^{119}Sn	61
4.5.1	Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e ^{13}C	61
4.5.2	Ressonância Magnética Nuclear de ^{119}Sn	65
4.5.2.1	Discussão dos Resultados.....	65
4.5.3	As constantes de Acoplamento $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$ e $^2J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H})$	67
4.5.3.1	Fundamentos Teóricos.....	67
4.5.3.2	Discussão dos Resultados.....	69
4.6	Espectroscopia Mössbauer.....	71
4.6.1	Discussão dos Resultados.....	71
4.7	Referências Bibliográficas.....	73
5	Preparação e Caracterização dos Ditiocarbamatos de Cátions de Metais Representativos In(III), Ga(III) e Bi(III).....	75
5.1	Procedimento Geral para a Preparação dos DTC de In(III), Ga(III) e Bi(III) (12)-(20)	75
5.1.1	Preparação dos DTC de In(III)	76
5.1.2	Preparação dos DTC de Ga(III)	76
5.1.3	Preparação dos DTC de Bi(III)	77
5.2	Pontos de fusão, Rendimentos das reações e Análises dos elementos C, H e N.....	77
5.3	Difração de Raios-X.....	78
5.4	Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho.....	82
5.5	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e ^{13}C	83
5.6	Referências Bibliográficas.....	86
6	Preparação e Caracterização dos Ditiocarbamatos de Metais de Transição.....	87
6.1	Procedimentos para a Preparação dos Complexos de DTC de Cátions de Metais de Transição.....	87
6.1.1	Procedimentos para a Preparação dos Complexos de DTC de Fe(III) e Co(III).....	87

6.1.1.1	Preparação do Complexo $[\text{Fe}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_3]$ (21).....	88
6.1.1.2	Preparação do Complexo $[\text{Fe}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}_3]$ (22)	88
6.1.1.3	Preparação do Complexo $[\text{Co}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_3]$ (23)	88
6.1.1.4	Preparação do Complexo $[\text{Co}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}_3]$ (24)	89
6.1.2	Procedimento para a Preparação dos Complexos DTC de Ni(II), Pd(II) e Pt(II).....	89
6.1.2.1	Preparação do Complexo $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_2]$ (25).....	89
6.1.2.2	Preparação do Complexo $[\text{Pd}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_2]$ (26)	90
6.1.2.3	Preparação do Complexo $[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_2]$ (27)	90
6.1.2.4	Preparação do Complexo $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}_2]$ (28)	90
6.1.2.5	Preparação do Complexo $[\text{Pd}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}_2]$ (29)	90
6.1.2.6	Preparação do Complexo $[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}_2]$ (30)	90
6.1.2.7	Preparação do Complexo $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{CN}[(\text{CH}_2)_3\text{NCHPhOCH}_2\text{Ph}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]]\}_2]$ (31)	91
6.1.3	Procedimento para a Preparação dos Complexos de DTC de Cu(II)	91
6.1.3.1	Preparação do Complexo $[\text{Cu}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_2]$ (32)	92
6.1.3.2	Preparação do Complexo $[\text{Cu}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}_2]$ (33)	92
6.1.3.3	Preparação do Complexo $[\text{Cu}\{\text{S}_2\text{CN}[(\text{CH}_2)_3\text{NCHPhOCH}_2\text{Ph}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]]\}_2]$ (34)	92
6.1.4	Procedimento Geral para a Preparação dos DTC de Zn(II), Cd(II) e Hg (II) (35)-(40)	93
6.2	Pontos de fusão, Rendimentos das reações e Análises dos elementos C, H e N.....	95
6.3	Difração de Raios-X.....	96
6.3.1	Complexos de Ni(II), Pd(II) e Pt(II)	96
6.3.2	Complexos de Cu(II)	101
6.3.3	Complexos de Zn(II) e Cd(II)	106
6.4	Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho	113

6.5	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e ^{13}C	114
6.5.1	Complexos Formados com Co(III)	114
6.5.2	Complexos Formados com Ni(II), Pd(II) e Pt(II).....	116
6.5.3	Complexos Formados com Zn(II), Cd(II) e Hg(II).....	118
6.6	Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica.....	120
6.6.1	Discussão dos Resultados.....	120
6.7	Espectroscopia Eletrônica.....	122
6.8	Referências Bibliográficas.....	128
7	Atividade Biológica dos Ditiocarbamatos.....	130
7.1	Complexos Testados.....	130
7.2	Resultados e Discussões.....	132
7.2.1	Triagem da Atividade Antimicrobiana.....	132
7.2.2	Determinação da Concentração Inibitória Mínima – MIC frente aos Fungos Fitopatógenos.....	132
7.2.2.1	Complexos DTC Derivados de Organoestânicos	133
7.2.2.2	Complexos DTC de Metais Representativos e de Transição	135
7.2.3	Determinação da Concentração Inibitória Mínima – MIC frente às bactérias.....	139
7.2.3.1	Complexos DTC Derivados de Organoestânicos.....	140
7.2.3.2	Complexos DTC de Metais Representativos e de Transição.....	141
7.2.4	O Ensaio de Viabilidade Celular.....	142
7.2.5	O Ensaio da Ecotoxicidade.....	144
7.2.6	Estudo da Relação Estrutura dos Complexos e a sua Atividade Biológica (SAR).....	147
7.3	Referências Bibliográficas.....	151
8	Conclusões.....	153

8.1	Preparação e Caracterização dos DTC de Derivados Organoestânicos, de Outros Metais Representativos e de Transição.....	153
8.2	Ensaio Biológico.....	155
	Anexos.....	158

Capítulo 1

Introdução

1.1 Relevância

1.1.1 Fungos e Bactérias Patogênicos

Bactérias e fungos são responsáveis por várias doenças em humanos e em plantas. O surgimento, ao longo dos anos, de linhagens de micro-organismos resistentes sinaliza a necessidade de desenvolvimento de novas gerações de fármacos¹⁻².

Os fármacos empregados atualmente como antifúngicos atuam num amplo espectro, sendo, então, interessante a descoberta de novos antifúngicos que sejam mais específicos em relação ao alvo de ação. As publicações apontam para a necessidade de estudos clínicos controlados envolvendo diferentes classes de novos agentes terapêuticos com atividade antifúngica. A busca por novos fármacos mais efetivos, seletivos e menos tóxicos para o hospedeiro tem sido crescente.

Durante as últimas duas décadas espécies fúngicas do tipo leveduras ou filamentosas têm provocado infecções invasivas. Há uma incidência significativa dessas infecções, em pacientes imunodeprimidos, tais como, pacientes soro-positivos, transplantados ou que estão sendo submetidos ao tratamento de quimioterapia, pacientes com doenças hematológicas, endocrinopatias, entre outros vem sendo observada³⁻⁵.

O nosso grupo de pesquisa tem investigado a atividade antifúngica e antibacteriana de ditiocarbamatos e carboxilatos organoestânicos, os quais se mostraram potentes na inibição do crescimento de colônias resistentes do fungo *Candida albicans*, *Criptococcus neoformans*, bem como eficazes agentes bactericidas frente ao *Staphylococcus aureus*⁶⁻⁸.

O gênero *Aspergillus* inclui várias espécies entre as quais trinta e três têm sido associadas a doenças humanas. As aspergiloses são exemplos de infecções causadas por fungos filamentosos onde as espécies *Aspergillus flavus* e *Aspergillus niger* estão envolvidas⁹.

Os fungos, também, provocam doenças em plantas como a ferrugem em cafeeiros, podendo causar danos em várias culturas, diminuindo a sua produtividade. Certos alimentos, como grãos e rações, possuem nutrientes como carboidratos, proteínas e lipídeos sendo um substrato adequado para o desenvolvimento de micro-organismos¹⁰. Intoxicações alimentares

em seres humanos e animais podem ser provocadas por micotoxinas, metabólitos secundários tóxicos produzidos por certos fungos contaminantes de produtos agrícolas¹¹⁻¹².

Os fungos podem ser divididos em dois tipos morfológicos: leveduras que são unicelulares e fungos filamentosos que são multicelulares. Os fungos filamentosos que tiveram a sua atividade biológica avaliada neste trabalho foram: *Aspergillus flavus*, *Aspergillus parasiticus*, *Aspergillus niger* e o *Penicillium citrinum*.

As espécies fúngicas *A. flavus* e *A. parasiticus*: são espécies muito próximas, comumente encontradas em sementes e partes vegetais, causando problemas na pós-colheita. *A. flavus* produz aflatoxinas B1 e B2 e o *A. parasiticus* G1 e G2. O *P. citrinum* é um fungo produtor de micotoxinas, responsável por intoxicações em humanos e animais que se utilizam de alimentos contaminados.

1.1.2 Antifúngicos: Fármacos Poliênicos e Azólicos

A anfotericina B foi o primeiro fármaco eficaz no tratamento de infecções fúngicas. É um fármaco poliênico sendo um dos mais receitados há cerca de cinquenta anos¹³. É empregado em concentrações próximas aos limites superiores de tolerância. Atua, especificamente, ligando-se e alterando os esteróis da membrana celular do fungo, ergosterol, que têm composição diferente do colesterol que é o esterol das células humanas. É utilizado para tratar doenças provocadas por diversos fungos, assim como para tratar doenças causadas por protozoários como a leishmaniose. Pode causar danos renais sendo nefrotóxico. Drogas que apresentam a mesma eficácia e menor toxicidade quando comparada a anfotericina B são de grande interesse.

A nistatina, Figura 1.1, tem ação fungistática e fungicida “*in vitro*” contra uma grande variedade de fungos. Assim como a anfotericina B o mecanismo de ação da nistatina se dá através da ligação aos esteroides existentes na membrana celular dos fungos susceptíveis.

Posteriormente descobriu-se a atividade antifúngica dos derivados azólicos que possuem um amplo espectro de atividade antimicrobiana. Destacam-se entre os imidazóis o cetoconazol e o miconazol.

Estudos conduziram a descoberta dos derivados triazólicos. O fluconazol é um fármaco pertencente à classe dos antifúngicos triazólicos. É um inibidor potente e específico da síntese de esteroides nos fungos. Sua atividade foi demonstrada para uma série de infecções fúngicas como: candidíase vaginal, candidíase orofaríngea, esofágica e formas sistêmicas de

candidíase.

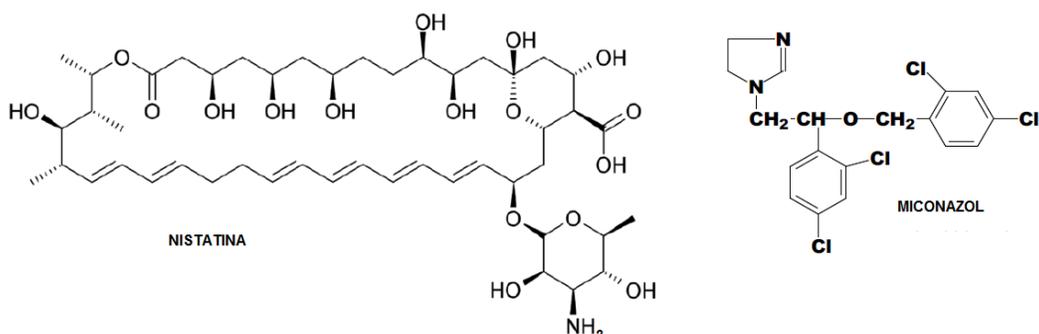


Figura 1.1 - Estrutura da nistatina e do miconazol. Fonte: wikipedia.org/wiki/Nistatina e wikipedia.org/wiki/Miconazol.

1.2 Ditiocarbamatos

A Figura 1.2 representa a estrutura química genérica do ânion ditiocarbamato, onde R e R' podem representar o átomo de hidrogênio e/ou um substituinte orgânico que pode ser de cadeia aberta ou fechada, contendo ou não heteroátomos.

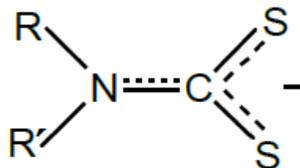


Figura 1.2 - Estrutura genérica para o ânion ditiocarbamato.

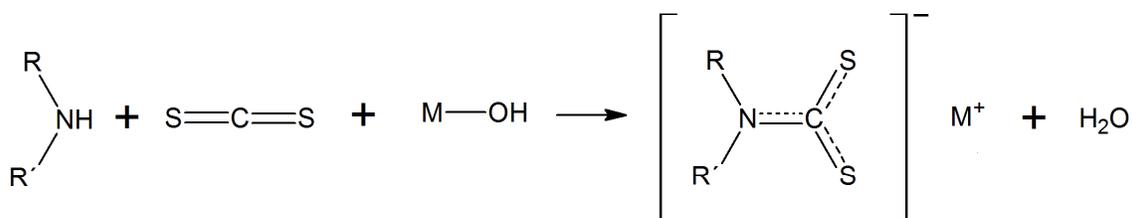
Os ditiocarbamatos (DTC) formam uma importante família de ligantes aniônicos que compõem uma classe de compostos que vêm sendo estudada por apresentar aplicações em diferentes áreas como a industrial, biológica e agrícola ¹⁴⁻¹⁵. A relevância desses compostos na área de catálise ¹⁶ e na ciência dos materiais ¹⁷ tem sido demonstrada. O estudo da química dos complexos metálicos de ditiocarbamatos é importante para a compreensão da sua atividade seja em meio biológico seja na área de materiais.

1.2.1 Obtenção e Propriedades Estruturais dos Ditiocarbamatos

Os ânions ditiocarbamatos são doadores de elétrons, capazes de estabilizar vários centros metálicos em diferentes estados de oxidação e modos de coordenação ¹⁴. Uma característica

importante dos ligantes ditiocarbamatos é a sua capacidade de estabilizar estados de oxidação elevados, por exemplo, ferro(IV), cobre(III), e níquel(IV) ¹⁸.

Devido ao ácido ditiocarbâmico livre ser altamente instável, os ditiocarbamatos são geralmente preparados pela reação de uma amina primária ou secundária com o dissulfeto de carbono na presença de uma base para a produção de sais de amônio ou de metais alcalinos (Esquema 1.1).



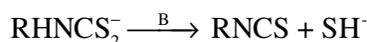
Onde:

R = H, alquila ou arila, e R = R' ou R ≠ R'

M = Li⁺, Na⁺, K⁺ ou NH₄⁺

Esquema 1.1 – Preparação do ligante ditiocarbamato.

Dependendo do tipo de amina usada na síntese, pode ser obtido um mono ou um diaquiditiocarbamato ou, ainda, um derivado cíclico. Os ditiocarbamatos preparados através de aminas primárias tendem a ser menos estáveis, uma vez que eles são susceptíveis a reações de eliminação formando isotiocianatos ¹⁹, conforme a equação abaixo:



As propriedades complexantes dos DTC estão diretamente relacionadas à presença de dois átomos de enxofre doadores de elétrons-π e a estabilidade do complexo formado é devida a uma significativa contribuição da estrutura de ressonância IV, Figura 1.3, característica da forte deslocalização da densidade eletrônica no grupo ditiocarbamato²⁰. Aparentemente pequenas modificações no ligante podem levar a mudanças significativas na estrutura e no comportamento dos complexos formados ¹⁴.

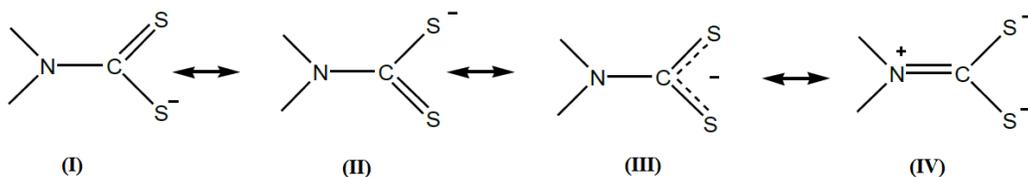


Figura 1.3 - Estruturas de ressonância para o ânion ditiocarbamato.

Os DTC podem atuar como ligantes bidentados ou monodentados, Figura 1.4.

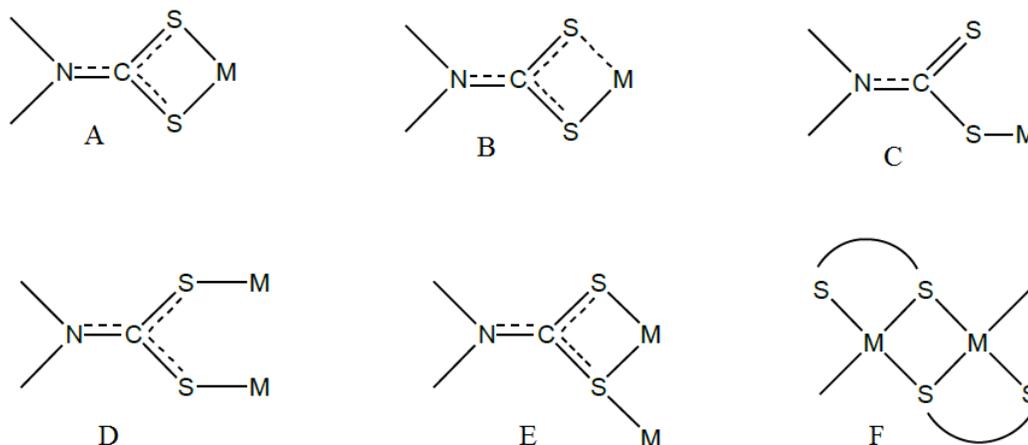


Figura 1.4 - Diferentes modos de coordenação dos ligantes ditiocarbamatos aos centros metálicos: A: bidentado com ligações M-S simétricas, B: bidentado com ligações M-S assimétricas, C: monodentado e D-F: coordenado a mais de um centro metálico.

No modo de coordenação bidentado o DTC liga-se ao centro metálico através dos seus dois átomos de enxofre ocorrendo a formação de um anel quelato de quatro membros. Estudos estruturais mostraram que, muitas vezes, os ligantes ditiocarbamatos apresentam padrões assimétricos de coordenação bidentada, Figura 1.4 B, também chamado de anisobidentado. Ligantes DTC também podem coordenar-se a mais de um centro metálico de diferentes maneiras, com cada átomo de enxofre do fragmento DTC coordenado a um íon metálico, Figura 1.4 D ou formando pontes entre dois metais, Figura 1.4 E e F. Estas propriedades de ligação determinam a organização estrutural dos complexos metálicos resultantes.

1.2.2 Aplicações dos Complexos Metálicos com DTC

Dentre as numerosas aplicações industriais dos complexos metálicos dos ditiocarbamatos pode-se citar, por exemplo, que eles atuam como lubrificantes, antioxidantes, pesticidas ²¹, fungicidas ⁸, aceleradores para a vulcanização da borracha ²² e como precursores sintéticos para a deposição de nanopartículas de sulfetos metálicos ²³⁻²⁴.

Devido à capacidade dos ânions ditiocarbamatos em formar um anel quelato com uma grande variedade de metais através de seus dois átomos de enxofre eles têm sido utilizados

em aplicações analíticas, especialmente, na separação e determinação de metais na forma de quelatos na cromatografia em camada fina²⁵, líquida²⁵ e gasosa²⁶⁻²⁷.

Devido às propriedades quelantes dos DTC, estes ligantes são conhecidos como antídotos para intoxicação por metais como, por exemplo, na doença de Wilson, removedores do excesso de cobre²⁸. Vários protetores químicos têm sido utilizados com o intuito de combater a nefrotoxicidade decorrente do tratamento do câncer com a cis-Pt, dentre eles, está o dietilditiocarbamato²⁹⁻³⁰ (Figura 1.2, R = R' = CH₃CH₂). Muitos complexos de DTCs formados com a platina ou o ouro apresentam atividade antitumoral³¹⁻³³. A forma oxidada do dietilditiocarbamato o dissulfeto de tetraetiltiuram (TETD), é utilizada no tratamento do alcoolismo, uma vez que interfere na via metabólica normal do álcool³⁴.

Ditiocarbamatos e agentes quelantes de ferro tem potencial aplicação no tratamento da AIDS e de doenças neurodegenerativas. R. Schrec et al³⁵ mostraram que DTC derivados da pirrolidina (PDTC) podem bloquear a ativação do fator nuclear kB (NF-KB), que é um fator de transcrição envolvido na expressão humana do vírus tipo 1 da imunodeficiência (HIV-1). Pacientes infectados com o vírus HIV-1 tratados com dietilditiocarbamato (Dithiocarb) apresentaram um significativo atraso na progressão da doença³⁶⁻³⁸. Compostos de DTC e zinco, tais como o ziram (dimetilditiocarbamato de zinco) e o zinebe (etileno-bis-ditiocarbamato de zinco) são comercializados como fungicidas³⁹. Compostos Organoestânicos com os DTC, em particular, continuam a atrair uma significativa atenção em razão da sua diversidade estrutural e variedade de aplicações biológicas, por exemplo, como fungicidas⁸, bactericidas⁶⁻⁷ e atividade antitumorais⁴⁰.

1.3 Estanho

1.3.1 A Estrutura dos Compostos de Sn(IV)

A química estrutural dos derivados de Sn(IV) é relativamente simples. O cátion Sn(IV) possui orbitais 5d vazios que podem estar envolvidos na hibridização, assim, números de coordenação mais altos são possíveis. Há exemplos de complexos de Sn(IV) com números de coordenação sete e oito. A Figura 1.5 mostra a hibridização dos orbitais e as principais geometrias de coordenação do átomo de estanho tetravalente.

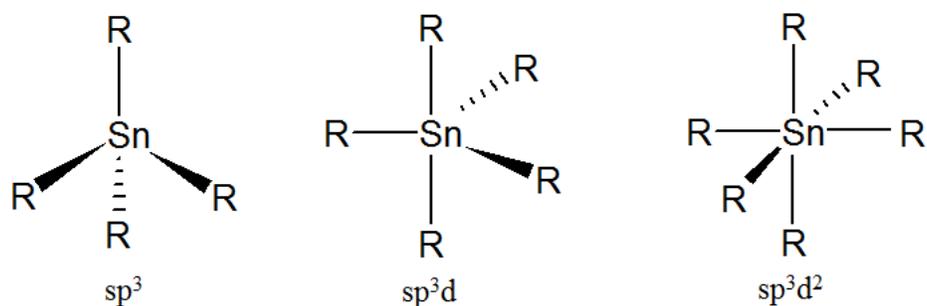


Figura 1.5 - As três principais geometrias de coordenação para o íon Sn(IV).

1.3.2 Compostos Organoestânicos

1.3.2.1 Propriedades Estruturais e Físico-Químicas

Compostos organoestânicos são caracterizados pela presença de uma ou mais ligação covalente (Sn-C). O estanho tetravalente é o átomo central, nesses compostos que são representados por fórmulas do tipo $RnSnX_{4-n}$, em que R é um grupo alquila ou arila e X é uma espécie aniônica, por exemplo, haletos, óxido ou hidróxido ou outro grupo funcional⁴¹. Podem ser classificados como mono-, di-, tri ou tetraorganoestânicos, dependendo do número de grupos R (alquilas ou arilas) ligados ao estanho⁴².

As ligações Sn-C são estáveis na presença de água, O_2 atmosférico e ao calor. A radiação UV, ácidos fortes e agentes eletrofilicos clivam a ligação Sn-C. O número de ligações Sn-C e o comprimento da cadeia carbônica (grupo arila) têm um profundo efeito nas propriedades físicas e químicas dos organoestânicos⁴¹.

Nos organoestânicos o íon Sn(IV) é a espécie receptora de pares eletrônicos (ácido de Lewis) possuindo uma forte afinidade por átomos doadores de elétrons, tais como oxigênio, nitrogênio, fósforo e enxofre⁴²⁻⁴³.

A atividade biológica dos compostos organoestânicos é determinada, basicamente, pelo número e pela natureza dos grupos orgânicos ligados ao estanho. A natureza dos grupos aniônicos tem importância secundária, a não ser que se trate de um componente muito tóxico como, por exemplo, o íon cianeto, CN^- . Em geral, a atividade tóxica máxima é encontrada nos derivados trissubstituídos quando comparados com os derivados di e monossubstituídos. Os tetraorganoestânicos apresentam baixa toxicidade e sua maior aplicação comercial é como precursor para a síntese de outros compostos organoestânicos^{41-42, 44}.

Dentro da série de compostos trissubstituídos $[R_3Sn(IV)]^+$ os compostos com R igual a um grupo metila ou etila são os mais tóxicos. A toxicidade diminui progressivamente com o aumento do tamanho da cadeia carbônica ^{41, 44}. Os compostos triorganoestânicos do tipo R_3SnX possuem alto poder fungicida ⁴⁵.

1.3.2.2 Aplicações dos Compostos Organoestânicos

Ao contrário do estanho metálico e dos seus compostos inorgânicos, os organoestânicos tornaram-se conhecidos apenas nos últimos 150 anos. Os primeiros estudos de organoestânicos foram feitos por Edward Frankland (1825-1899), que em 1853 sintetizou o diiodeto de dietilestanho(IV) e, em 1859, o tetraetilestanho(IV) ⁴¹.

Durante quase 100 anos, os organoestânicos não foram utilizados, porque não existia aplicação comercial. Este fato começou a mudar em 1940 quando a indústria de plásticos, particularmente na produção de policloreto de vinila começou a utilizar derivados organoestânicos como aditivo estabilizante. Ainda hoje esta é a maior aplicação de compostos organoestânicos, cerca de 70% ⁴¹.

A partir de 1950, pesquisas científicas demonstraram a ação dos compostos organoestânicos em fungos, bactérias, moluscos, insetos, vermes parasitas, etc ^{43, 46-47}, resultando em aplicações que incluem fungicidas, acaricidas, moluscicidas, ovicida, repelente, conservantes de madeira e tintas anti-incrustantes, principalmente contendo tributil, trifenil e triciclohexilestanho como aditivos tóxicos ⁴¹. Durante os últimos 40 anos a utilização de compostos organoestânicos se espalhou por outras áreas industriais de suma importância, sendo a segunda maior aplicação dos compostos organoestânicos a agricultura ⁴⁵. Potenciais aplicações biológicas de compostos organoestânicos descritas na literatura incluem atividades anti-oxidante ⁴⁸, antiinflamatórias e vasodressora ⁴⁹, atividades antimaláricas ⁵⁰ e antimicrobiana ^{7, 47}. Nos últimos anos, muitos compostos organoestânicos foram sintetizados e testados quanto à sua atividade antitumoral e têm mostrado ser tão eficazes quanto ou até melhores do que os fármacos anticâncer tradicionais ⁵¹.

Vários complexos organoestânicos são eficazes agentes antineoplásicos (principalmente antileucêmicos) e antivirais. Haletos diorganoestânicos e complexos octaédricos dipseudoaleto com ligantes bidentados tendo o átomo de nitrogênio como doador de elétrons, com os grupos orgânicos, R, em posição trans e cis aos halogênios ostentam uma estreita semelhança estrutural com drogas anti-tumorais de platina (cis-platina), ativo *in vivo* para o tumor leucemia linfocítica P388 em camundongos ⁵².

O nosso grupo de pesquisa tem investigado a atividade antifúngica e antibacteriana de ditiocarbamatos e carboxilatos organoestânicos, os quais se mostraram potentes na inibição do crescimento de colônias resistentes do fungo *Candida albicans*, bem como eficazes agentes biocidas frente ao *Staphylococcus aureus*⁶⁻⁸.

A atividade antifúngica *in vitro* de complexos ditiocarbamatos derivados de organoestânicos, Figura 1.6, frente às espécies de *C. albicans* (ATCC 18804), *C. tropicalis* (ATCC 750) e isolados clínicos resistentes de *C. albicans* coletados de pacientes soropositivos com candidíase oral foi estudada por Menezes et. al.⁵³. Todos os complexos estudados apresentaram atividade antifúngica sendo os melhores resultados apresentados pelos complexos 3 e 8, Figura 1.6. Além dos testes relacionados à atividade biológica dos DTC organoestânicos, estudou-se ainda os possíveis mecanismos de ação desses complexos na célula fúngica. Embora vários complexos organoestânicos possuam conhecida atividade biológica, os correspondentes mecanismos ainda não são conhecidos. Não foi observada alterações na função mitocondrial. Estudos preliminares indicam uma possível redução na biosíntese do ergosterol por todos os complexos estudados. Estudos sobre a integridade do DNA indicaram que os compostos não provocam danos ao DNA da levedura.

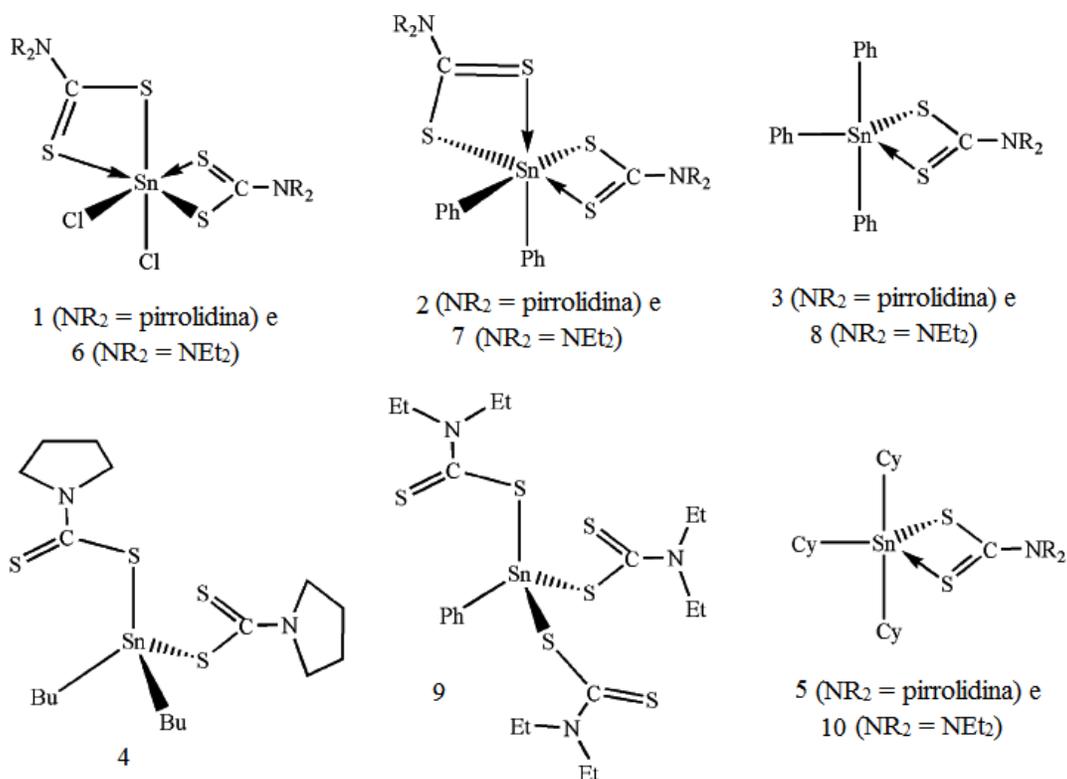


Figura 1.6 – Estruturas dos complexos estudados por Menezes et. al.⁵³.

1.3.2.3 Degradação dos Compostos Organoestânicos^{43, 54}

Vários estudos realizados sobre degradação de compostos organoestânicos em solo e água, têm demonstrando que o processo de degradação geralmente envolve a remoção sequencial dos grupos alquila ou arila do átomo de estanho formando estanho inorgânico, Sn(IV).

As taxas de degradação dos compostos organoestânicos podem ser influenciadas por diversos fatores bióticos e abióticos, tais como a natureza e densidade de populações microbianas, fotólise e degradação química. No meio ambiente, a radiação ultravioleta é um dos processos agentes de degradação mais significativos. Certos fungos e bactérias são capazes de degradar compostos organoestânicos (particularmente os tributilestânicos e compostos trifenilestânicos) e de biometilar compostos inorgânicos de estanho.

1.4 Objetivos

Os objetivos deste trabalho foram:

- i. Preparar e caracterizar novos ditiocarbamatos derivados de aminas secundárias, bem como seus complexos organoestânicos, com metais representativos e de transição e estudar, assim as diferentes formas de coordenação do ânion ditiocarbamato aos derivados organoestânicos e a alguns metais representativos e de transição;
- ii. Caracterizar os complexos obtidos por análise dos elementos (C, H e N), ponto de fusão, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, e, quando possível, por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^1H , ^{13}C e ^{119}Sn em solução, por espectroscopia Mössbauer de ^{119}Sn , por ressonância paramagnética eletrônica, complexos de Cu(II), e espectroscopia eletrônica. Procurou-se ainda determinar as estruturas dos complexos obtidos por difração de raios X em monocristal;
- iii. Investigar a atividade biológica, *in vitro*, dos complexos preparados, assim como as possíveis atividades exibidas pelos novos sais de sódio dos ditiocarbamatos também preparados frente a micro-organismos patogênicos humanos e fitopatogênicos, de grande interesse, tais como:
 - Os fungos filamentosos *Aspergillus niger*, *Aspergillus flavus*, *Aspergillus*

parasiticus, *Penicillium citrinum* e *Curvularia senegalensis*, e;

- As bactérias Gram-positivas: *Staphylococcus aureus*, *Listeria monocytogenes*, *Bacillus cereus* e *Streptococcus sanguinis*; e Gram-negativas: *Escherichia coli*, *Citrobacter freundii*, *Salmonella typhimurium* e *Pseudomonas aeruginosa*.
- iv. Realizar ensaios para a avaliação da viabilidade celular, da ecotoxicidade (atividade frente à alga *Chlorella vulgaris*) e cálculos teóricos à respeito da relação atividade estrutura dos complexos.

1.5 Referências Bibliográficas

- [1] A. Sussman, K. Huss, L.C. Chio, S. Heidler, M. Shaw, D. Ma, G.X. Zhu, R.M. Campbell, T.S. Park, P. Kulanthaivel, J.E. Scott, J.W. Carpenter, M.A. Strega, M.D. Belvo, J.R. Swartling, A. Fischl, W.K. Yeh, C. Shih, X.S. Ye, *Eukaryotic Cell*, 3 (2004) 932-943.
- [2] M. Miyamoto, Y. Furuichi, T. Komiyama, *Yeast*, 28 (2011) 27-41.
- [3] A.K. Person, D.P. Kontoyiannis, B.D. Alexander, *Hematology-Oncology Clinics of North America*, 25 (2011) 193-213.
- [4] J.P. Latge, *Clinical Microbiology Reviews*, 12 (1999) 310-350.
- [5] N. Singh, D.L. Paterson, *Clinical Microbiology Reviews*, 18 (2005) 44-69.
- [6] A.P. Rebolledo, G.M. de Lima, L.N. Gambi, N.L. Speziali, D.F. Maia, C.B. Pinheiro, J.D. Ardisson, M.E. Cortes, H. Beraldo, *Applied Organometallic Chemistry*, 17 (2003) 945-951.
- [7] D.C. Menezes, G.M. de Lima, G.S. de Oliveira, A.V. Boas, A.M.A. Nascimento, F.T. Vieira, *Main Group Metal Chemistry*, 31 (2008) 21-27.
- [8] D.C. Menezes, F.T. Vieira, G.M. de Lima, A.O. Porto, M.E. Cortes, J.D. Ardisson, T.E. Albrecht-Schmitt, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 40 (2005) 1277-1282.
- [9] J.R. Perfect, G.M. Cox, J.Y. Lee, C.A. Kauffman, L. de Repentigny, S.W. Chapman, V.A. Morrison, P. Pappas, J.W. Hiemenz, D.A. Stevens, *Clinical Infectious Diseases*, 33 (2001) 1824-1833.
- [10] H. Gourama, L.B. Bullerman, *Journal of Food Protection*, 58 (1995) 1389-1394.
- [11] G.A. Bennett, J.L. Richard, *Journal of Aoac International*, 77 (1994) 501-506.
- [12] W.S. Khayoon, B. Saad, B. Salleh, N.A. Ismail, N.H.A. Manaf, A.A. Latiff, *Analytica Chimica Acta*, 679 (2010) 91-97.
- [13] I.M. Hann, H.G. Prentice, *International Journal of Antimicrobial Agents*, 17 (2001) 161-169.
- [14] P.J. Heard, Main Group Dithiocarbamate Complexes, in: *Progress in Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2005, pp. 1-69.
- [15] M.R. Chaurasia, A.K. Sharma, S.K. Sharma, *Journal of the Indian Chemical Society*, 58 (1981) 687-689.

- [16] J.C. Bayon, C. Claver, A.M. Masdeu-Bulto, *Coordination Chemistry Reviews*, 193-5 (1999) 73-145.
- [17] M. Bochmann, *Chemical Vapor Deposition*, 2 (1996) 85-96.
- [18] R. Chant, Hendrick.Ar, R.L. Martin, N.M. Rohde, *Australian Journal of Chemistry*, 26 (1973) 2533-2536.
- [19] K.A. Jensen, U. Anthoni, B. Kagi, C. Larsen, C.T. Pedersen, *Acta Chemica Scandinavica*, 22 (1968) 1-50.
- [20] Hulanick.A, *Talanta*, 14 (1967) 1371-1392.
- [21] M. Cicotti, Compound class: Alkylenebis(dithiocarbamates) in: C. Wiley (Ed.) *Handbook of Residue Analytical Methods for agrochemical*, Wiley, chichester, 2003, pp. 1089-1098.
- [22] P.J. Nieuwenhuizen, J. Reedijk, M. Van Duin, W.J. McGill, *Rubber Chemistry and Technology*, 70 (1997) 368-429.
- [23] D. Fan, M. Afzaal, M.A. Mallik, C.Q. Nguyen, P. O'Brien, P.J. Thomas, *Coordination Chemistry Reviews*, 251 (2007) 1878-1888.
- [24] M.S. Vickers, J. Cookson, P.D. Beer, P.T. Bishop, B. Thiebaut, *Journal of Materials Chemistry*, 16 (2006) 209-215.
- [25] K.W. Weissmahr, C.L. Houghton, D.L. Sedlak, *Analytical Chemistry*, 70 (1998) 4800-4804.
- [26] M.L. Riekkola, *Mikrochimica Acta*, 2 (1983) 381-389.
- [27] M.L. Riekkola, T. Pakkanen, L. Niinisto, *Acta Chemica Scandinavica Series a-Physical and Inorganic Chemistry*, 37 (1983) 807-816.
- [28] F.W. Sunderman, *Annals of Clinical and Laboratory Science*, 9 (1979) 1-10.
- [29] D.L. Bodenner, P.C. Dedon, P.C. Keng, R.F. Borch, *Cancer Research*, 46 (1986) 2745-2750.
- [30] R. Qazi, A.Y.C. Chang, R.F. Borch, T. Montine, P. Dedon, J. Loughner, J.M. Bennett, *Journal of the National Cancer Institute*, 80 (1988) 1486-1488.
- [31] C. Marzano, F. Bettio, F. Baccichetti, A. Trevisan, L. Giovagnini, D. Fregona, *Chemico-Biological Interactions*, 148 (2004) 37-48.
- [32] L. Ronconi, L. Giovagnini, C. Marzano, F. Bettio, R. Graziani, G. Pilloni, D. Fregona, *Inorganic Chemistry*, 44 (2005) 1867-1881.
- [33] J.J. Criado, J.L. Manzano, E. Rodriguez-Fernandez, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 96 (2003) 311-320.
- [34] J.J. Suh, H.M. Pettinati, K.M. Kampman, C.P. O'Brien, *Journal of Clinical Psychopharmacology*, 26 (2006) 290-302.
- [35] R. Schreck, B. Meier, D.N. Mannel, W. Droge, P.A. Baeuerle, *Journal of Experimental Medicine*, 175 (1992) 1181-1194.
- [36] J.M. Lang, C. Trepo, M. Kirstetter, L. Herviou, G. Retornaz, G. Renoux, M. Musset, J.L. Touraine, P. Choutet, A. Falkenrodt, J.M. Livrozet, F. Touraine, M. Renoux, J. Caraux, *Lancet*, 2 (1988) 702-706.
- [37] E.M. Hersh, G. Brewton, D. Abrams, J. Bartlett, J. Galpin, P. Gill, R. Gorter, M. Gottlieb, J.J. Jonikas, S. Landesman, A. Levine, A. Marcel, E.A. Petersen, M. Whiteside, J.

- Zahradnik, C. Negron, F. Boutitie, J. Caraux, J.M. Dupuy, L.R. Salmi, *Jama-Journal of the American Medical Association*, 265 (1991) 1538-1544.
- [38] E.C. Reisinger, P. Kern, M. Ernst, P. Bock, H.D. Flad, M. Dietrich, *Lancet*, 335 (1990) 679-682.
- [39] J. Liesivuori, K. Savolainen, *Toxicology*, 91 (1994) 37-42.
- [40] H.D. Yin, S.C. Xue, *Applied Organometallic Chemistry*, 20 (2006) 283-289.
- [41] M. Hoch, *Applied Geochemistry*, 16 (2001) 719-743.
- [42] L. Pellerito, L. Nagy, *Coordination Chemistry Reviews*, 224 (2002) 111-150.
- [43] I. Omae, *Organotin chemistry*, Elsevier, Amsterdam; New York, (USA) 1989.
- [44] J.S. White, J.M. Tobin, J.J. Cooney, *Canadian Journal of Microbiology*, 45 (1999) 541-554.
- [45] R.C. Poller, *The Chemistry of Organotin Compounds*, Logos Press Limited, London, 1970.
- [46] A.F.L. Godoi, R.F.e.M. Santiago-Silva, *Quimica Nova*, 26 (2003) 708-716.
- [47] Aziz-ur-Rehman, M. Hussain, Zia-ur-Rehman, A. Rauf, F.-u.-H. Nasim, A.A. Tahir, S. Ali, *Journal of Organometallic Chemistry*, 695 (2010) 1526-1532.
- [48] H.I. Beltran, C. Damian-Zea, S. Hernandez-Ortega, A. Nieto-Camacho, M.T. Ramirez-Apan, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 101 (2007) 1070-1085.
- [49] M. Nath, S. Pokharia, G. Eng, X.Q. Song, A. Kumar, *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 63 (2006) 66-75.
- [50] N. Wasi, H.B. Singh, A. Gajanana, A.N. Raichowdhary, *Inorganica Chimica Acta-Bioinorganic Chemistry*, 135 (1987) 133-137.
- [51] M. Gielen, *Coordination Chemistry Reviews*, 151 (1996) 41-51.
- [52] A. Tarassoli, T. Sedaghat, *Organometallic chemistry research perspectives*, Nova Science publishers, Inc., new york, 2007.
- [53] D.C. Menezes, F.T. Vieira, G.M. de Lima, J.L. Wardell, M.E. Cortes, M.P. Ferreira, M.A. Soares, A.V. Boas, *Applied Organometallic Chemistry*, 22 (2008) 221-226.
- [54] R.D. Oliveira, R.E. Santelli, *Talanta*, 82 (2010) 9-24.
- [55] S.L. Queiroz, A.A. Batista, *Quimica Nova*, 19 (1996) 651-659.
- [56] P. Melnikov, A. Malzac, M.B. Coelho, *Acta Ortopédica Brasileira*, 16 (2008) 54-57.
- [57] Y. Kaneko, M. Thoendel, O. Olakanmi, B.E. Britigan, P.K. Singh, *Journal of Clinical Investigation*, 117 (2007) 877-888.
- [58] C.R. Chitambar, J. Narasimhan, J. Guy, D.S. Sem, W.J. Obrien, *Cancer Research*, 51 (1991) 6199-6201.
- [59] H.P.S. Chauhan, A. Bakshi, S. Bhatiya, *Applied Organometallic Chemistry*, 24 (2010) 317-325.

Capítulo 2

Metodologia Experimental

2.1 Preparação e Caracterização dos Ditiocarbamatos Preparados neste Trabalho e de seus Complexos

2.1.1 Reagentes e Solventes

Foram utilizados nesse trabalho solventes adquiridos da Merck, Synth e Quimex sem purificação. Os reagentes utilizados foram de procedência das marcas Aldrich, Merck, Fluka e Synth também utilizados sem purificação.

2.1.2 Instrumentação e Técnicas Experimentais

2.1.2.1 Temperatura de Fusão

A determinação das temperaturas de fusão dos compostos apresentados neste trabalho foi realizada no aparelho Mettler FP90, dotado de célula de aquecimento FP82HT e Microscópio Olympus CH-2 com controlador digital de temperatura.

2.1.2.2 Análise de CHN

As análises de CHN foram realizadas em aparelho Perkin Elmer, modelo CHN-2400 Elemental Analyser (Departamento de Química - UFMG).

2.1.2.3 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

Os espectros de infravermelho (IV) foram obtidos no Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais– UFMG. Utilizou-se o espectrômetro Perkin Elmer Spectrum GX FT-IR System para obter os espectros que compreendem a região de 4000 - 400 cm^{-1} , em pastilhas de KBr, na região de 400-200 cm^{-1} em pastilhas de CsI, na proporção 2/200.

2.1.2.4 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

Os espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) de ^1H , ^{13}C e ^{119}Sn , em solução, foram obtidos no LAREMAR – Laboratório de Ressonância Magnética do Departamento de Química – UFMG, utilizando o equipamento Bruker Advance DPX 200 (200 MHz) com tratamento de dados através de transformada de Fourier. Os espectros foram obtidos nos solventes deuterados apropriados como o clorofórmio, metanol, diclorometano, acetona e DMSO, utilizando-se tubos de 5 mm. As referências internas utilizadas foram TMS, para os espectros de RMN de ^1H (200 MHz) e $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (50,28 MHz) e SnMe_4 para os espectros de RMN de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ (74,62 MHz).

2.1.2.5 Espectroscopia Mössbauer de ^{119}Sn

Os espectros de Mössbauer de ^{119}Sn foram obtidos no Centro de Desenvolvimento em Tecnologia Nuclear (CDTN / UFMG). As análises foram realizadas a 23K pelo Dr. José Domingos Ardisson. Foi utilizada uma fonte de ^{119}Sn na matriz radioativa de estanato de bário (BaSnO_3), com ressonância de 23,9 keV do ^{119}Sn .

2.1.2.6 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica

Os espectros de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) foram obtidos no Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG, com a colaboração do Prof. Dr. Klaus Krambrock. Os espectros registrados em um espectrofotômetro Kystron com 500 mW de potência em cavidades de ressonância cilíndricas (Bruker). Um campo magnético com amplitude máxima de 800 mT foi empregado. As amostras foram previamente resfriadas em hélio líquido num sistema criogênico (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-picril-hidrazina (DPPH) ($g = 2,0032$).

2.1.2.7 Espectroscopia Eletrônica

Os espectros de absorção eletrônica dos complexos de DTC foram registrados na faixa de 200-800 nm num espectrofotômetro Hewlett Packard 8453 utilizando uma cubeta de quartzo de 1 cm^{-1} , empregando etanol como solvente. As concentrações das soluções dos complexos utilizadas nas medidas estavam no intervalo de 10^{-5} a $10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$. Essas medidas foram realizadas no Departamento de Química da UFMG.

2.1.2.8 Difração de Raios-X em Monocristais

Os dados para as determinações estruturais dos ligantes $\text{Na}[\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2]$ e $\text{Na}[\text{S}_2\text{C}_7\text{H}_{12}\text{NO}]$ e do complexo $[\text{Cu}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}]_2$, através da técnica de difração de raios-X em monocristal, foram obtidos na Universidade de Southampton, no Reino Unido com a colaboração do Dr. James L. Wardell. Para fazer as medidas utilizou-se o difratômetro Nonius CCD (Bruker), com radiação $\text{K}\alpha/\text{Mo}$ ($\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$) e monocromador de grafita.

Os dados para a determinação da estrutura dos demais complexos ditiocarbamatos preparados foram coletados no laboratório de cristalografia do Departamento de Física da UFMG (LabCri) sob supervisão do Prof. Dr. Carlos Basílio Pinheiro. Utilizou-se o difratômetro Xcalibur, Atlas, Gemini. Integração de dados e escalonamento das reflexões dos compostos foram realizados com o programa CrysAlis¹. Correções de absorção Analítica² e semi-empírica³ foram realizadas utilizando o programa CrysAlis suite⁴. As estruturas dos compostos foram resolvidas utilizando programa SHELXS³. Os refinamentos foram realizados utilizando o programa SHELXL⁴. Todos os átomos com exceção dos hidrogênios foram refinados anisotropicamente. Os átomos de hidrogênio foram adicionados às estruturas dos compostos em posições geometricamente idealizadas e refinadas. Os programas ORTEP-3⁵, Mercury⁶, Platon⁷ e Diamond3⁸ foram utilizados na preparação das Figuras.

2.2 Ensaios Biológicos

Todos os ensaios da atividade biológica foram realizados no Laboratório de Biotecnologia e Bioensaios no Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) com a supervisão da Profa. Dra. Jacqueline Aparecida Takahashi.

3.1.12.2.1 Equipamentos Utilizados

Todos os procedimentos que envolveram cultivo e manipulação de micro-organismos foram conduzidos em capela de fluxo laminar (Capela VECO, modelo JLF 912, série FL 5799).

Os materiais utilizados na manipulação dos micro-organismos foram esterilizados em autoclave vertical Fanen, modelo 415/3, série J03610.

Foi empregado o espectrofotômetro modelo SP – 22, marca BIOSPECTRO, para a leitura das transmitâncias das soluções dos inóculos bacterianos.

As culturas fúngicas e bacterianas foram incubadas em estufa Quimis Q-316.12, série 807.131.

A leitura das absorvâncias dos ensaios biológicos realizados em microplacas foi realizada em leitora ELISA (Thermoplate, modelo: TP-READER).

2.2.2 Culturas de Células

2.2.2.1 Espécies Fúngicas e Bacterianas Estudadas

Para avaliar a atividade antibacteriana e antifúngica dos complexos preparados foram usadas cepas da coleção do CCT (Coleção de Culturas Tropical, S.P. (Brasil)), NRRL (ARS Culture Collection (NRRL, USA)) LABB (Laboratório de Biotecnologia e Bioensaios (Departamento de química, UFMG)) e ATCC (American Type Culture Collection (USA)).

Fungos filamentosos: *Aspergillus flavus* (CCT 4952), *Aspergillus niger* (NRRL 3), *Aspergillus parasiticus* (ATCC 15517), *Penicillium citrinum* (ATCC 756) e *Curvularia senegalensis* (LABB 31).

Cepas bacterianas Gram-positivas: *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923), *Listeria monocytogenes* (ATCC 15313), *Bacillus cereus* (ATCC 11778) e *Streptococcus sanguinis* (ATCC 49456) e **Gram-negativas:** *Escherichia coli* (ATCC 25723), *Citrobacter freundii* (ATCC 8090), *Salmonella typhimurium* (ATCC 13311) e *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 27853).

2.2.2.2 Microalga

A cepa de *Chlorella vulgaris* utilizada no ensaio de citotoxicidade foi cedida pela Profa. Dra. Alessandra Giani, ICB, UFMG (Brazil).

2.2.3 Culturas Estoques

Para manutenção das bactérias utilizou-se como meio de cultura o BHI – infuso de cérebro e coração (Biobrás diagnósticos) preparado dissolvendo 37,0 gramas de BHI por litro de água destilada. Para a manutenção dos fungos filamentosos eles foram cultivados em BDA – batata dextrose Agar (Himedia) preparado pela dissolução de 39 gramas de BDA por litro de água destilada. Ambos meios de cultura foram autoclavados por 20 minutos para a esterilização.

A cultura de *Chlorella vulgaris* foi mantida sob-refrigeração em tubos de ensaio de 10 mL em Bold's Basal Medium (BBM).

2.2.3.1 Preparação do BBM

Bold's Basal Medium (BBM) é um meio de cultivo, composto principalmente por sais inorgânicos, utilizado para a cultura de algas como a *Chlorella vulgaris*. O meio de cultura BBM é preparado em solução aquosa a partir de soluções estoques preparadas separadamente, tal como indicado na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Soluções estoques empregadas no preparo do meio de cultivo Bold's Basal Medium (BBM)⁹.

Solução estoque	Composto	Quantidade (g)	Água destilada (mL)
1	K ₂ HPO ₄	1,875	250
2	KH ₂ PO ₄	4,375	250
3	MgSO ₄ .7H ₂ O	1,875	250
4	NaNO ₃	6,250	250
5	CaCl ₂ .2H ₂ O	0,625	250
6	NaCl	0,625	250
7	EDTA-Na ₄	5,000	100
	KOH	3,100	
8	FeSO ₄ .7H ₂ O	0,498	100
	H ₂ SO ₄	0,1 mL	
9	H ₃ BO ₃	1,142	100
10	ZnSO ₄ .7H ₂ O	0,353	25
11	MnCl ₂ .4H ₂ O	0,058	25
12	CuSO ₄ .5H ₂ O	0,063	25
13	Co(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	0,020	25
14	Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O	0,048	25

Os seguintes volumes das soluções estoque 1-14 listadas na Tabela 2.1 são empregados na preparação de um litro de BBM: 10 mL de cada solução estoque 1-6, 1mL de cada solução 7-9 e 0.1mL de cada solução 10-14. O volume deve ser completado para 1 litro com água destilada. O frasco como o meio de cultura foi sonificado por 30 min e posteriormente o pH foi medido. O valor de pH do meio de cultivo BBM deve estar na faixa de $6,7 \pm 0,3$. O meio então preparado foi autoclavado e estocado sob-refrigeração.

2.2.4 Preparação dos Inóculos

2.2.4.1 Bacteriano

Para a preparação do inóculo bacteriano as cepas foram incubadas por 24 h a 37 °C em meio BHI. A turvação foi ajustada em 75-76% de transmitância em um comprimento de onda

fixo de 530 nm. A concentração final do inóculo bacteriano no teste foi de $4,16 \times 10^3$ células mL^{-1} .

2.2.4.2 Fúngico

Para a preparação da suspensão de esporos dos fungos filamentosos (*A. flavus*, *A. niger*, *A. parasiticus*, *P. citrinum* e *C. senegalensis*) estes foram incubados por sete dias a 28 °C em ágar batata. Posteriormente retirou-se, com auxílio de uma alça estéril, o micélio fúngico que foi transferido para um erlenmeyer de 125 mL contendo água esterilizada. Os esporos fúngicos foram contados na Câmara de Neubauer e realizou-se a diluição adequada para que a concentração final fosse de $5,0 \times 10^3$ esporos mL^{-1} .

2.2.4.3 Microalga

A cultura algácea mantida nos tubos de ensaio foi transferida de forma asséptica para frascos Erlenmeyer de 250 mL contendo 40 mL de meio Bold's Basal Medium (BBM) e incubada por 6 dias a 25°C com iluminação contínua de 8000 lumens proveniente de lâmpadas fluorescentes. Após este período a cultura foi utilizada como inóculo no teste de citotoxicidade, depois da contagem das células na Câmara de Neubauer e subsequente diluição em BBM para que a concentração final do inóculo no experimento fosse de 1×10^6 células mL^{-1} .

2.2.5 Avaliação da Atividade Antimicrobiana

A avaliação da atividade dos complexos foi realizada pelo método da microdiluição, empregando placas de 96 poços com o meio líquido BHI, tanto na triagem quanto na determinação da Concentração Inibitória Mínima – MIC.

Dentre os métodos de avaliação da atividade antimicrobiana, o que apresenta metodologia mais complexa é o método de diluição em meio líquido, no entanto é o mais sensível. Esse método é recomendado na determinação da MIC ¹⁰. MIC é a menor concentração do agente antimicrobiano capaz de inibir completamente o crescimento do micro-organismo em tubos ou placas de microdiluição ¹¹.

Concentrações decrescentes do agente antimicrobiano em meio de cultura foram colocadas em placas de microdiluição com 96 poços e em seguida uma solução, contendo com o inóculo padronizado, foi acrescentada e as placas foram incubadas a 37°C. A resposta

do micro-organismo é evidenciada pela turvação do meio no qual é medida a transmitância em um espectrofotômetro.

2.2.5.1 Preparo das Soluções Estoque dos Complexos

Utilizaram-se soluções estoque, em DMSO ou DMF, com concentração de $12,5 \text{ mg mL}^{-1}$ dos complexos a serem avaliados.

2.2.5.2 Solução de Trabalho

Para o preparo da solução de trabalho foi diluído $40 \mu\text{L}$ da solução estoque em $960 \mu\text{L}$ de meio de cultura BHI (para os testes com fungos e bactérias) ou BBM (testes com a microalga).

2.2.5.3 Triagem Microbiológica ¹²

No estudo da atividade antimicrobiana dos derivados metálicos dos DTC, realizou-se previamente uma triagem dos compostos conforme o procedimento descrito abaixo. A atividade dos complexos foi avaliada em uma concentração fixa de $250 \mu\text{g.mL}^{-1}$. Somente os complexos que inibiram o crescimento dos micro-organismos nessa concentração é que foram submetidos à determinação da Concentração Inibitória Mínima ao MIC.

2.2.5.3.1 Preparação das Microplacas

- **Avaliação da atividade dos complexos**

Pipetaram-se $100 \mu\text{L}$ da solução de trabalho nos poços e, a seguir, adicionou-se $100 \mu\text{L}$ da solução do inóculo padronizada (item 2.2.4). Realizou-se o experimento em duplicata para cada complexo.

- **Controle dos complexos**

Pipetaram-se $100 \mu\text{L}$ da solução de trabalho nos poços e, a seguir, acrescentou-se $100 \mu\text{L}$ de água destilada estéril.

- **Controle do crescimento dos micro-organismos**

Pipetaram-se $100 \mu\text{L}$ do meio de cultura BHI nos poços e, a seguir, foram adicionados $100 \mu\text{L}$ do inóculo do micro-organismo ou da suspensão de esporos (item 2.2.4).

○ **Controle do meio de cultura**

Para o controle da esterilidade do meio de cultura, pipetaram-se 100 µL do meio de cultura BHI nos poços e, a seguir, foram adicionados 100 µL de água destilada estéril.

As microplacas foram incubadas a 37°C durante 48 horas. Realizaram-se leituras em uma leitora ELISA no comprimento de onda fixo de 492 nm com 24 h e 48 h para os testes antibacterianos e 48 horas para os testes com fungos filamentosos.

2.2.5.4 Cálculo da Percentagem de Inibição

A percentagem de inibição foi calculada pela seguinte relação:

$$\% \text{inibição} = 100 - \frac{(EC - CC) \times 100}{(CH - CM)}$$

Onde:

EC é a absorvância dos complexos avaliados; CC é a absorvância do controle do composto; CH é a absorvância do controle do crescimento do fungo e CM é a absorvância do controle do meio de cultura.

2.2.5.5 Determinação da Concentração Inibitória Mínima

Para a determinação da Concentração Inibitória Mínima – MIC, pelo método da microdiluição, concentrações decrescentes do agente antimicrobiano em meio de cultura foram colocadas em placas de microdiluição com 96 poços. A atividade dos complexos foi avaliada na faixa de concentração de 250 µg.mL⁻¹ a 0,12 µg.mL⁻¹, conforme o procedimento descrito abaixo que está de acordo com o método descrito por Gupta e Zacchino ¹².

2.2.5.5.1 Preparação das Microplacas

○ **Avaliação da atividade dos complexos**

Esse experimento foi realizado em triplicata para cada complexo testado. Colocaram-se 200 µL da solução de trabalho dos complexos nos poços nas microplacas. Em seguida, diluições sucessivas foram realizadas repassando 100 µL da solução da primeira coluna para a seguinte contendo 100 µL do meio de cultura previamente pipetado obtendo, assim, as diferentes concentrações testadas. Finalmente, 100 µL da solução do inóculo na concentração padronizada no item 2.2.4 foi acrescentada aos poços correspondentes ao teste.

○ **Controle dos complexos**

Para o controle dos complexos nas diferentes diluições acrescentaram-se 100 µL de água destilada estéril nos poços.

○ **Controle do crescimento dos micro-organismos**

Pipetaram-se 100 µL do meio de cultura BHI nos poços e, a seguir, foram adicionados 100 µL do inóculo do micro-organismo (item 2.2.4).

○ **Controle do meio de cultura**

Para o controle da esterilidade do meio de cultura, pipetaram-se 100 µL do meio de cultura BHI nos poços e, a seguir, foram adicionados 100 µL de água destilada estéril.

As microplacas foram incubadas em estufa a 37 °C durante 48 h. Realizaram-se leituras em leitora ELISA, em comprimento de onda fixo de 492 nm com 24 h e 48 h para os testes antibacterianos e 48 h para os fungos filamentosos.

O cálculo da percentagem de inibição foi feito usando a relação mostrada no item 2.2.5.4.

2.2.6 Ensaio da Viabilidade Celular

O procedimento descrito a seguir, empregado no ensaio da viabilidade celular através do método da microdiluição, foi baseado no procedimento anteriormente descrito por Meletiadis et al.¹³. Esse ensaio foi realizado com os complexos DTC derivados dos triorganoestânicos e de Cu(II) preparados nesse trabalho.

2.2.6.1 Micro-organismo

O fungo *A. flavus* foi utilizado para este ensaio de viabilidade celular.

2.2.6.2 Preparo das Soluções Estoques dos Reagentes

- **XTT (1 mg.mL⁻¹) e Menodiona (10 mM)**

O sal de tetrazólio XTT foi dissolvido em solução de cloreto de sódio 0,9% obtendo-se uma solução com a concentração de 1 mg mL⁻¹ de XTT. A menadiona (MEN) foi inicialmente dissolvida numa solução tampão fosfato (PBS) 0,005M (pH 7.4) obtendo-se uma solução com a concentração de 10 mmol L⁻¹ de MEN. Subsequentemente, 1 mL da solução estoque de

MEM (10 mM) foi adicionada à 9 mL da solução estoque de XTT obtendo-se uma solução estoque de 1 mmol L⁻¹ de MEN.

2.2.6.3 Procedimento para o Teste

Inicialmente as microplacas foram preparadas de acordo com o procedimento empregado no MIC (item 2.2.5.5), na mesma faixa de concentração dos compostos e do inóculo, e incubadas por 48 horas a 37°C.

Após o período de incubação (48 horas) com os respectivos agentes antifúngicos, 50 µL da solução de XTT/MEN foram adicionados a cada poço obtendo uma concentração final de 200 µg mL⁻¹ de XTT e 0,2 mmol L⁻¹ de menadiona. As microplacas foram incubadas durante um período de 3 h a 37 °C. Em seguida, as microplacas foram colocadas num agitador durante 15 minutos para a homogeneização do produto de XTT-formazano. As absorvâncias foram determinadas numa leitora ELISA no comprimento de onda fixo de 450 nm. Calculou-se a atividade metabólica para cada concentração dos compostos testados em relação aos microrganismos que cresceram na ausência de compostos. Os experimentos foram realizados em triplicata.

2.2.7 Ensaio da Ecotoxicidade

A inibição do crescimento da *C. vulgaris* pelos complexos de DTC triorganoestânicos e de Cu(II) foi avaliada nas concentrações de 250 a 0,12 mg mL⁻¹ em placas de microdiluição com 96 poços baseado no ensaio realizado por Zurita et. al. ¹⁴. Os poços foram preenchidos de modo semelhante aos testes descritos acima (MIC e XTT) item 2.2.5. As diluições dos compostos foram feitas em BBM. A cultura foi mantida à temperatura ambiente durante 72 h, com iluminação contínua proveniente de uma fonte de luz fria 8000 lumens Após o período de incubação, a absorvância foi lida a 450 nm. Os experimentos foram realizados em triplicata. A inibição do crescimento de *C. vulgaris* foi calculada em relação ao controle do crescimento da alga na ausência de compostos.

2.2.8 Estudo da Relação Estrutura Atividade (SAR)

Os dados referentes aos cálculos teóricos empregados no estudo da relação estrutura versus atividade biológica dos complexos estudados que são apresentados nesse trabalho foram obtidos com a colaboração do Prof. Dr. Willian Ricardo Rocha (Departamento de Química, UFMG).

A otimização das geometrias e os cálculos das frequências vibracionais de todos os complexos DTC organoestânicos estudados neste trabalho foram realizados através da teoria do funcional de densidade (DFT) ¹⁵ usando o potencial de troca e correlação B3LYP ¹⁶⁻¹⁷ com o conjunto de função de base 6-31G (d) ¹⁸⁻¹⁹. O átomo de estanho foi tratado usando o pseudopotential LANL2DZ para os elétrons internos e o conjunto de base dupla-zeta foi empregado para tratar os elétrons de valência ²⁰. Esses cálculos foram realizados utilizando o programa Gaussian 03 ²¹.

Todas as propriedades envolvidas nos estudos do SAR foram obtidas para as estruturas otimizadas. A área da superfície molecular, o volume molecular e o coeficiente de partição octanol-água (logP) de todos os DTC organoestânicos foram calculados utilizando o programa MarvinView ²².

2.3 Referências Bibliográficas

- [1] CrysAlis PRO: Agilent Technologies (2010). Agilent Technologies UK Ltd., UK, Xcalibur/ CCD system, CrysAlis PRO Software system, Version 1.171.34.34.
- [2] R.C. Clark, J.S. Reid, *Acta Crystallographica A*, 51 (1995) 887-897.
- [3] O.D.L. Absorption correction: multi-scan CrysAlis PRO, Version 1.171.33.49a (release 05-10-2009 CrysAlis171 .NET) (compiled Oct 5 2009,17:28:39). Empirical absorption correction using spherical harmonics, implemented in SCALE3 ABSPACK scaling algorithm.
- [4] G.M. Sheldrick, *Acta Crystallographica A*, 64 (2008) 112-122.
- [5] L.J. Farrugia, *Journal of Applied Crystallography*, 30 (1997) 565-565.
- [6] C.F. Macrae, P.R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G.P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. van De Streek, *Journal of Applied Crystallography*, 39 (2006) 453-457.
- [7] A.L. Spek, *Journal of Applied Crystallography*, 36 (2003) 7-13.
- [8] K. Brandenburg, (1999). DIAMOND. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany (<http://www.crystalimpact.com>).
- [9] <http://www.biosci.rdg.ac.uk/Research/eb/daphnia.htm>.
- [10] J.L. Rios, M.C. Recio, A. Villar, *Journal of Ethnopharmacology*, 23 (1988) 127-149.
- [11] N.C.F.C.L. Standards, in: *Methods for dilution antimicrobial susceptibility tests for bacteria that grow aerobically*, 5th ed., vol. 20, no. 2, 2000, pp. M7-A5.
- [12] A.S. Zacchino, M.P. Gupta, *Manual de técnicas in vitro para la detección de compuestos antifúngicos*, in: Rosario: Corpus Editorial y Distribuidora, 2007, pp. 85-99.
- [13] J. Meletiadis, J.W. Mouton, J. Meis, B.A. Bouman, J.P. Donnelly, P.E. Verweij, E. Network, *Journal of clinical microbiology*, 39 (2001) 3402-3408.
- [14] J.L. Zurita, A. Jos, A. del Peso, M. Salguero, M. Lopez-Artiguez, G. Repetto, *aquatic toxicology*, 75 (2005) 97-107.

- [15] R.G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, Oxford, 1989.
- [16] A.D. Becke, *Journal of Chemical Physics*, 98 (1993) 5648-5652.
- [17] C.T. Lee, W.T. Yang, R.G. Parr, *Physical Review B*, 37 (1988) 785-789.
- [18] R. Ditchfie, W. J. Hehre, J.A. Pople, *Journal of Chemical Physics*, 54 (1971) 724-728.
- [19] W. J. Hehre, R. Ditchfie, J.A. Pople, *Journal of Chemical Physics*, 56 (1972) 2257-2261.
- [20] P.J. Hay, W.R. Wadt, *Journal of Chemical Physics*, 82 (1985) 299-310.
- [21] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A.M. Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople, in, Wallingford CT, 2004.
- [22] M. Calculator Plugins were used for structure property prediction and calculation, in, MarvinView 5.10.3, ChemAxon 2012, <http://www.chemaxon.com>.

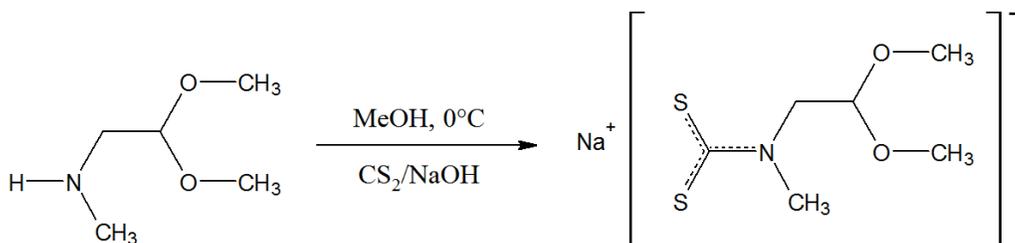
Capítulo 3

Preparação e Caracterização dos Sais de Sódio dos Ditiocarbamatos

3.2 Procedimentos para a Preparação dos Sais de Sódio dos Ditiocarbamatos

3.1.1 Preparação do (2,2-dimetoxietil)-N-metilditiocarbamato de sódio

Em um balão de reação de 250 mL contendo álcool metílico (100 mL), sob um banho de gelo e sal e com agitação constante, adicionaram-se 20,0 g (167,8 mmol) da 2,2-dimetoxi-N-metiletilamina. Em seguida, gotejaram-se, lentamente, 10,1 mL (167,8 mmol) de dissulfeto de carbono, dando origem a uma solução de cor amarelo claro. Acrescentaram-se 6,71 g (167,8 mmol) de NaOH, dissolvidos em uma quantidade mínima de água destilada, ao meio reacional, que foi mantido sob agitação magnética constante por duas horas. A solução final foi deixada em repouso, a temperatura ambiente, até à cristalização do produto. Os cristais obtidos foram filtrados com pressão reduzida e lavados com tolueno. O Esquema 3.1 representa a obtenção do ligante (2,2-dimetoxietil)-N-metilditiocarbamato de sódio.

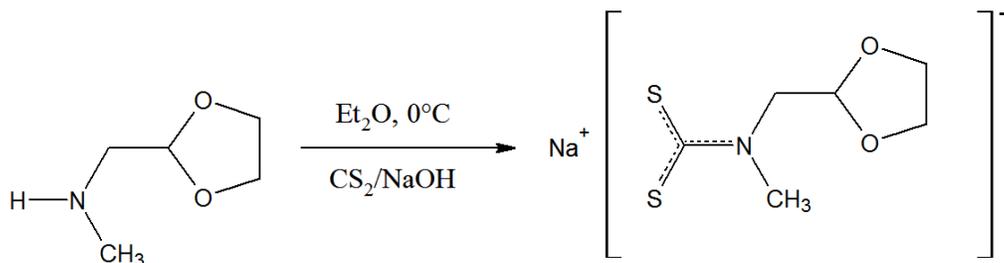


Esquema 3.1 - Obtenção do ligante (2,2-dimetoxietil)-N-metilditiocarbamato de sódio.

3.1.2 Preparação do (1,3-dioxolano-2-metil)-N-metilditiocarbamato de sódio

O Esquema 3.2 apresenta a reação de preparação do ligante (1,3-dioxolano-2-metil)-N-metilditiocarbamato de sódio. A 50 mL de éter etílico contendo 5,0 g (42,7 mmol) da (1,3-dioxolano-2-metil)-N-metilamina gotejaram-se, lentamente, 2,58 mL (42,7 mmol) de

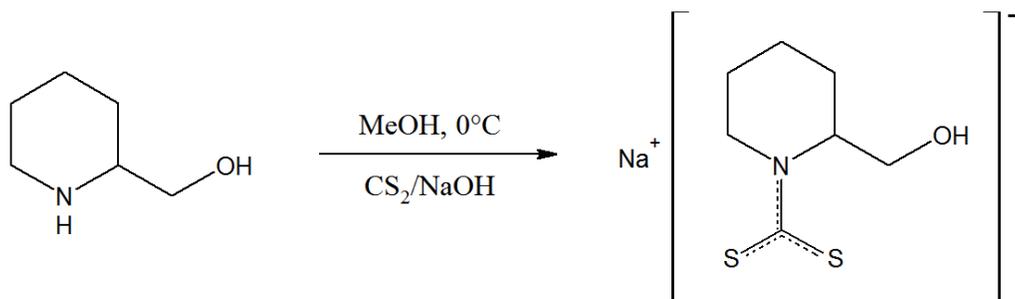
dissulfeto de carbono, CS_2 , dando origem a uma suspensão de coloração branca. Acrescentaram-se ao meio reacional 10,0g (42,7 mmol) de hidróxido de sódio, previamente solubilizado em uma quantidade mínima de água destilada, havendo formação imediata de um precipitado branco. Esse sistema foi mantido sob agitação constante em banho de gelo por uma hora. O precipitado branco formado foi filtrado com pressão reduzida.



Esquema 3.2 - Obtenção do ligante (1,3-dioxolano-2-metil)-N-metilditiocarbamato de sódio.

3.3.3 Preparação do 2-(hidroximetil)piperidina-1-ditiocarbamato de sódio

Em um balão de reação de 250 mL contendo 80 mL de metanol, em banho de gelo e sal, sob agitação magnética contínua, foram colocados 10 g (86,8 mmol) da amina 2-(hidroximetil)piperidina $[(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O})\text{NH}]$. Gotejaram-se, lentamente, 5,3 mL (86,8 mmol) de CS_2 . Esse sistema foi mantido sob agitação constante por 30 minutos. Após esse período, acrescentaram-se 3,47 g (86,8 mmol) de hidróxido de sódio, NaOH, previamente dissolvidos em uma quantidade mínima de água destilada. O produto foi cristalizado a partir do meio reacional, após evaporação lenta do solvente. O Esquema 3.3 mostra a reação de obtenção do composto 2-(hidroximetil)piperidina-1-ditiocarbamato de sódio.



Esquema 3.3 - Obtenção do ligante 2-(hidroximetil)piperidina-1-ditiocarbamato de sódio.

3.4 Pontos de Fusão, Rendimentos das Reações e Análises dos Elementos C, H e N

Os três sais de sódio preparados foram solúveis em solventes, tais como, água, metanol, etanol e acetonitrila. Os dados da análise dos elementos carbono, hidrogênio e nitrogênio concordam com as fórmulas moleculares propostas. As reações de preparação dos sais de sódio dos ligantes DTC apresentaram bons rendimentos e estreita faixa de fusão. Os rendimentos calculados para as reações, a faixa de fusão dos complexos e os resultados obtidos na análise dos elementos carbono, hidrogênio e nitrogênio são apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Propriedades físicas e resultados da análise dos elementos C, H e N para os sais de sódio dos ditiocarbamatos preparados.

Compostos	Cor	Rendimento (%)	TF (°C)	Análise CHN: % encontrada (calculada)		
				C	H	N
Na[S ₂ C ₆ H ₁₂ NO ₂] (i)	Branco	97	83,9 - 85,2	32,15 (33,18)	5,91 (5,57)	6,11 (6,45)
Na[S ₂ C ₆ H ₁₀ NO ₂] (ii)	Branco	93	46,7 - 49,1	32,87 (33,49)	4,52 (4,68)	5,96 (6,51)
Na[S ₂ C ₇ H ₁₂ NO] (iii)	Branco	86		19,07 (19,58)	4,21 (5,16)	3,33 (3,26)

TF = Temperatura de Fusão.

1.1.1.1 3.3 Difração de Raios-X

- **(2,2-dimetoxietil)-N-metilditiocarbamato de sódio (i)**

O composto Na[S₂C₆H₁₂NO₂] cristalizou-se no sistema monoclinico. O grupo espacial determinado foi o P2₁/a, Tabela 3.2. A Figura 3.1 apresenta a unidade assimétrica desse composto, que compreende um ligante ditiocarbamato, um íon sódio e duas moléculas de água. As distâncias e ângulos de ligação medidos para o cristal do composto (2,2-dimetoxietil)-N-metilditiocarbamato de sódio encontram-se na Tabela 3.3.

A estrutura molecular do composto (2,2-dimetoxietil)-N-metilditiocarbamato de sódio apresenta quatro moléculas de água e dois ligantes DTC coordenados a cada átomo de sódio, Figura 3.2. O ligante DTC coordena-se ao átomo de sódio através de um dos seus átomos de enxofre, S1, (modo de coordenação monodentado), formando uma ponte entre dois átomos de sódio. As moléculas de água também formam pontes entre dois átomos de sódio da estrutura cristalina, Figura 3.3. Desse modo, a estrutura cristalina do composto Na[S₂C₆H₁₂NO₂] forma um polímero de coordenação bidimensional, Figura 3.3.

Tabela 3.2 - Principais dados obtidos no experimento de difração de raios-X para o composto (2,2-dimetoxietil)-N-metilditiocarbamato de sódio.

Fórmula molecular	C ₆ H ₁₆ NNaO ₄ S ₂
Peso molecular	253,31
Temperatura, K	283(2)
Comprimento de onda, Å/Radiação	0,71073
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P21/a
Cor do cristal	Incolor
Parâmetros da célula unitária	a(Å) = 11,9590(5) b(Å) = 5,6960(3) c(Å) = 18,0110(8) $\alpha(^{\circ}) = 90$ $\beta(^{\circ}) = 95.261(3)$ $\gamma(^{\circ}) = 90$
V(Å ³)	1221,71(10)
Z	4
Densidade calculada, mg/m ³	1,377
Coefficiente de absorção, mm ⁻¹	0,461
F(000)	536
Dimensões do cristal, mm	0,20 x 0,13 x 0,04
Intervalo de θ (°)	3,41 - 27,51
Intervalo dos índices	-15 ≤ h ≤ 15 -7 ≤ k ≤ 7 -23 ≤ l ≤ 23
Número de reflexões coletadas/únicas	16072/2809 [R(int) = 0,0544]
Integralidade para $\theta = 27,51$	99,6%
S	1,083
R Índices Finais [I>2sigma(I)]	R1 = 0,0390, wR2 = 0,0840
R índices todos os dados	R1 = 0,0535, wR2 = 0,0905

A geometria formada em torno de cada átomo de sódio pode ser descrita como octaédrica distorcida, com base nos ângulos de ligação em torno do sódio e com as distâncias de ligação Na-O variando entre 2,3034(15) e 2,4480(15) Å, Tabela 3.6 e Figura 3.2b. O enxofre S1 do ligante Na[S₂C₆H₁₂NO₂], e um oxigênio de uma das moléculas de água ocupam a posição apical e três moléculas de água e um enxofre S1 de um segundo ligante ocupam as quatro posições no plano basal. Os átomos de enxofre S1 dos dois ligantes ditiocarbamatos coordenados ao átomo de sódio se encontram em posição cis.

As distâncias das ligações S1-C1, 1,7384(19) Å, e S2-C1, 1,7140(19) Å, são aproximadamente iguais e próximas ao valor típico de uma ligação simples C-S (1,8 Å). O comprimento da ligação N1-C1 é de 1,339(2) Å, portanto um intermediário entre os valores típicos de uma ligação simples N-C, 1,46 Å, e uma ligação dupla N=C (1,27 Å). A

configuração em torno de cada átomo de nitrogênio é aproximadamente trigonal planar com os ângulos C1-N1-C3, C1-N1-C2 e C3-N1-C2 sendo de aproximadamente 120°, Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Distâncias de ligação (Å) e ângulos interatômicos (°) com os respectivos desvios padrão para o composto (2,2-dimetoxietil)-N-metilditiocarbamato de sódio.

S1-C1	1,7384(19)	Na1-O3 ⁱⁱⁱ	2,3749(15)	O4-Na1 ⁱⁱ	2,3034(14)
S1-Na1	2,9597(8)	Na1-O4	2,4480(15)	O3-Na1 ⁱⁱⁱ	2,3749(15)
S1-Na1 ⁱ	2,9964(8)	Na1-S1 ^{iv}	2,9964(8)	N1-C1	1,339(2)
S2-C1	1,7140(19)	Na1-Na1 ⁱⁱⁱ	3,4047(14)	N1-C3	1,469(2)
Na1-O4 ⁱⁱ	2,3034(15)	Na1-Na1 ⁱⁱ	3,5560(14)	N1-C2	1,471(2)
Na1-O3	2,3595(15)				
C1-S1-Na1	132,77(6)	O3 ⁱⁱⁱ -Na1-O4	82,47(5)	O4-Na1-S1 ^{iv}	83,08(4)
C1-S1-Na1 ⁱ	113,06(6)	O4 ⁱⁱ -Na1-S1	108,87(4)	S1-Na1-S1 ^{iv}	93,66(2)
Na1-S1-Na1 ⁱ	113,023(19)	O3-Na1-S1	99,50(4)	Na1-O3-Na1 ⁱⁱⁱ	91,97(5)
O4 ⁱⁱ -Na1-O3	93,21(5)	O3 ⁱⁱⁱ -Na1-S1	85,34(4)	Na1 ⁱⁱ -O4-Na1	96,86(5)
O4 ⁱⁱ -Na1-O3 ⁱⁱⁱ	165,28(6)	O4-Na1-S1	167,53(4)	C1-N1-C3	121,32(16)
O3-Na1-O3 ⁱⁱⁱ	88,03(5)	O4 ⁱⁱ -Na1-S1 ^{iv}	88,39(4)	C1-N1-C2	122,54(16)
O4 ⁱⁱ -Na1-O4	83,14(5)	O3-Na1-S1 ^{iv}	165,42(5)	C3-N1-C2	116,04(16)
O3-Na1-O4	82,74(5)	O3 ⁱⁱⁱ -Na1-S1 ^{iv}	86,81(4)	S2-C1-S1	120,98(11)

Códigos de simetria: (i) $-x+3/2, y+1/2, -z+1$; (ii) $-x+2, -y, -z+1$; (iii) $-x+2, -y+1, -z+1$; (iv) $-x+3/2, y-1/2, -z+1$.

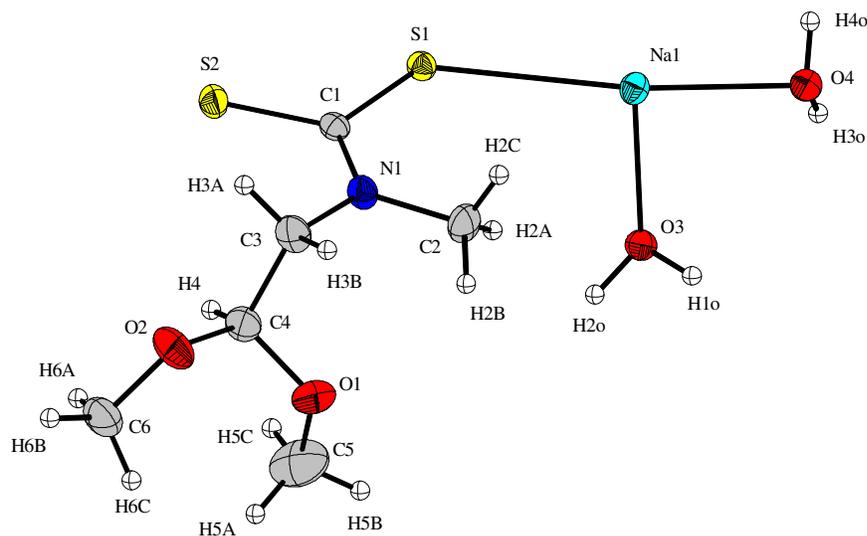


Figura 3.1 - Representação ORTEP da unidade assimétrica da molécula Na[S₂C₆H₁₂NO₂], elipsóides com 50% de probabilidade.

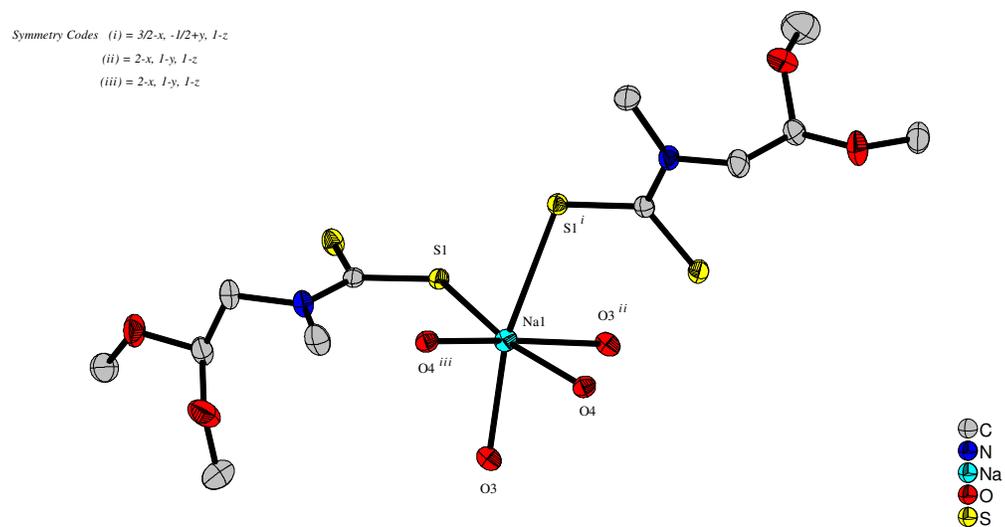


Figura 3.2a - Representação da geometria octaédrica em torno do átomo de sódio na molécula.

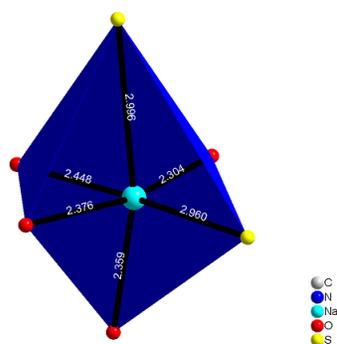
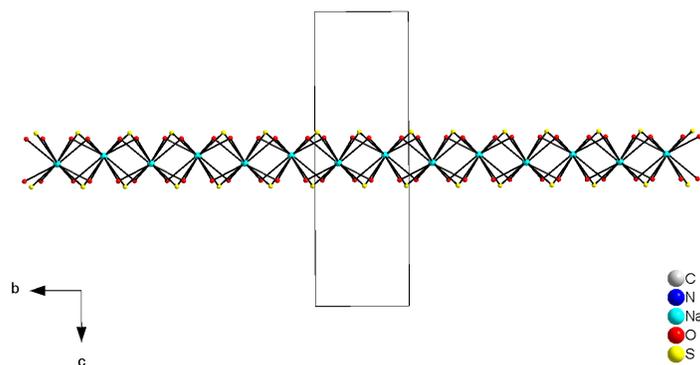


Figura 3.2b - Representação da geometria octaédrica em torno do átomo de sódio na molécula $\text{Na}[\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2]$.



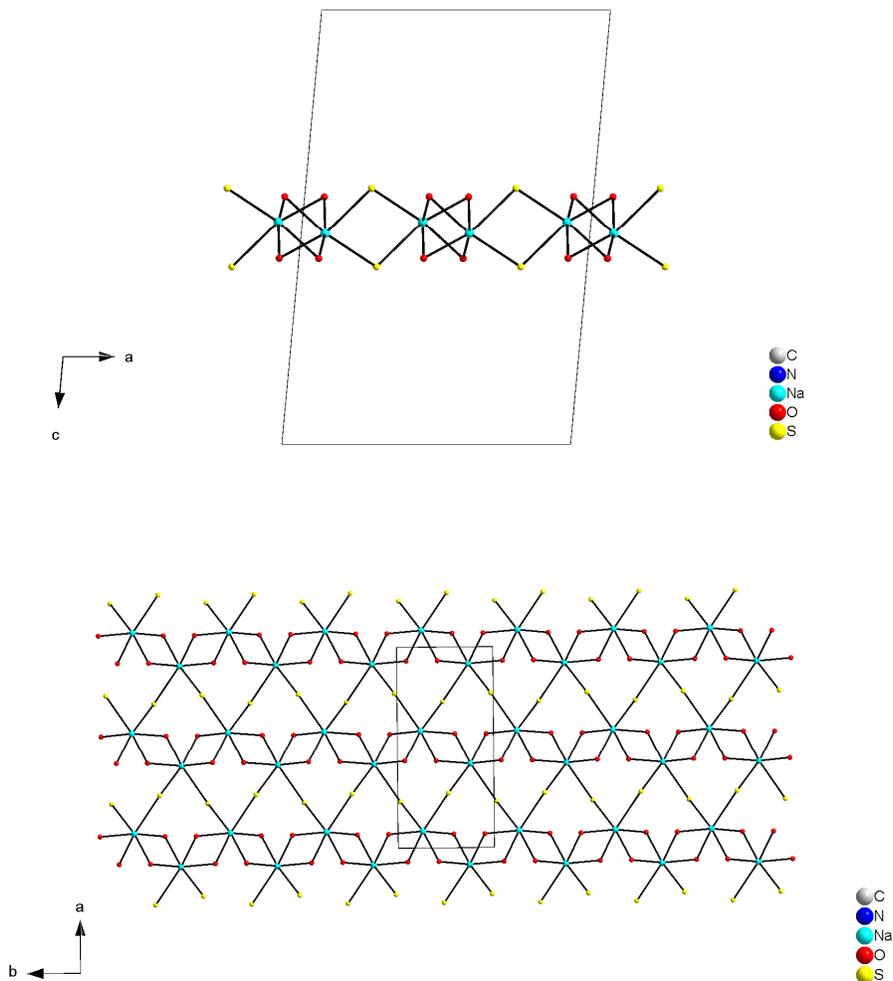


Figura 3.3 - Visão do polímero em 2D ao longo das direções cristalográficas [100; 010; 001].

- **2-(hidroximetil)piperidina-1-ditiocarbamato de sódio (iii)**

Principais dados obtidos no experimento de difração de raios-X, algumas distâncias e ângulos de ligação selecionados para o composto $\text{Na}_2[\text{S}_4\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_4]$ (iii) constam nas Tabelas 3.4 e 3.5.

O 2-(hidroximetil)piperidina-1-ditiocarbamato de sódio cristaliza-se no sistema monoclinico pertencendo ao grupo espacial $\text{P2}_1/\text{c}$, que é centrossimétrico. A Figura 3.4 mostra a representação ORTEP da unidade assimétrica da molécula $\text{Na}_2[\text{S}_4\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_4]$ que compreende um anion ditiocarbamato, um íon sódio e uma molécula de água, ou seja, a metade da sua fórmula molecular. A célula unitária é formada por quatro unidades assimétricas.

A molécula do 2-(hidroximetil)piperidina-1-ditiocarbamato de sódio formou uma estrutura supramolecular conhecida como tecton, Figura 3.5. O nome tecton (do grego, construtor) foi proposto por Simard et al ¹ para qualquer molécula cujas interações são dominadas por forças associativas que induzem a autoformação de uma rede organizada com arquitetura específica e características funcionais. O tecton é formado a partir da unidade assimétrica dando origem a um dímero, que por sua vez origina o polímero 2D.

Tabela 3.4 - Principais dados obtidos no experimento de difração de raios-X para o composto 2-(hidroximetil)piperidina-1-ditiocarbamato de sódio.

Fórmula molecular	C ₁₄ H ₂₈ N ₂ Na ₂ O ₄ S ₄
Peso molecular	462,60
Temperatura, K	283(2)
Comprimento de onda, Å /Radiação	0,71073, K α Mo
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /c
Cor do cristal	Incolor
Parâmetros da célula unitária	a(Å) = 6,2484(2) b(Å) = 8,3221(3) c(Å) = 9,3786 (2) α (°) = 92,843 (2) β (°) = 93,076 (2) γ (°) = 96,752 (2)
V, Å ³	1057,6(15)
Z	2
Densidade calculada, mg/m ³	1,453
Coefficiente de absorção, mm ⁻¹	0,512
F(000)	488
Dimensões do cristal, mm	0,20 x 0,14 x 0,04
Intervalo de θ (°)	2,96 – 25,00
Intervalo dos índices	-14 \leq h \leq 14 -6 \leq k \leq 7 -16 \leq l \leq 14
Número de reflexões coletadas/únicas	5847/1631 [R(int) = 0,1072]
Integralidade para $\theta = 25,00$	87,0%
S	1,039
R Índices Finais [I>sigma2(I)]	R1 = 0,0855, wR2 = 0,1656
R índices todos os dados	R1 = 0,1589, wR2 = 0,1889

Os átomos de enxofre (S1 e S2) da fração ditiocarbamato coordenam-se de maneira bidentada ao íon de sódio Na1 na proporção 1:1. As moléculas de água formam pontes entre dois átomos de sódio e o oxigênio do grupo hidroximetil interage com um sódio de outra molécula do composto Na₂[S₄C₁₄H₂₈N₂O₄], formando uma geometria bipiramidal de base trigonal distorcida em torno do íon sódio. Essa distorção na geometria pode ser explicada pelo pequeno ângulo entre as ligações S-Na-S (63,51°) resultante da formação do anel quelato de

quatro membros. A Figura 3.6 mostra as perspectivas do polímero inorgânico em 2D formado pelas moléculas do $\text{Na}_2[\text{S}_4\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_4]$ ao longo das direções cristalográficas $[100; 010; 001]$.

As distâncias de ligação S1-C1 , $1,726(7) \text{ \AA}$, e S2-C1 , $1,730(7) \text{ \AA}$, são aproximadamente iguais e próximas do valor típico de uma ligação simples C-S ($1,8 \text{ \AA}$) em acordo com um modo de coordenação isobidentado do ânion ditiocarbamato ao íon sódio, o que é confirmado pelos comprimentos das ligações Na1-S1 , $2,817(4) \text{ \AA}$ e Na1-S2 , $2,818(4) \text{ \AA}$ que são praticamente iguais, Tabela 3.5.

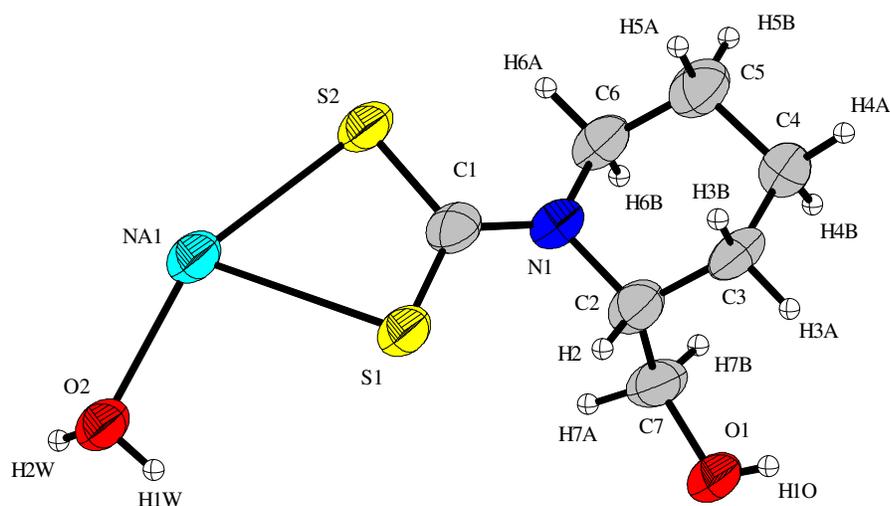


Figura 3.4 - Representação ORTEP da unidade assimétrica da molécula $\text{Na}_2[\text{S}_4\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_4]$, elipsoides com 50% de probabilidade.

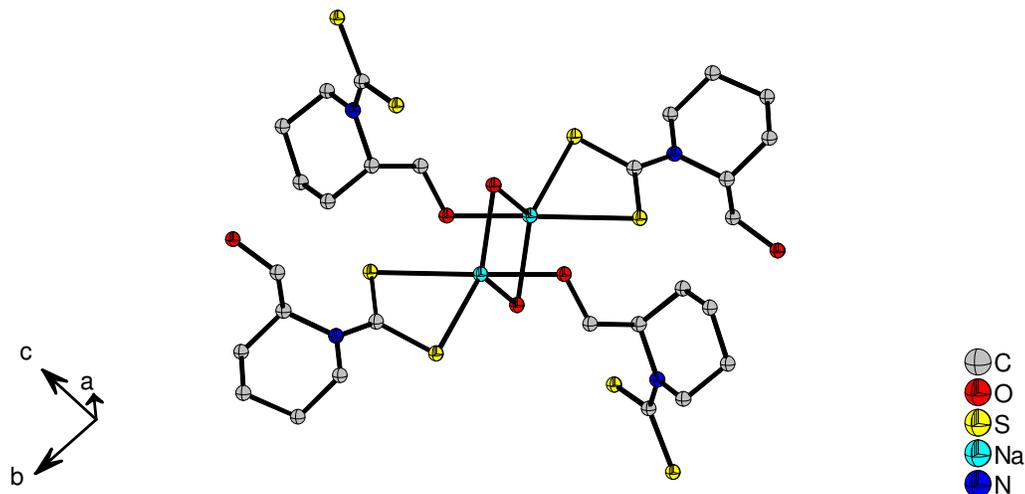


Figura 3.5 - Unidade tecton.

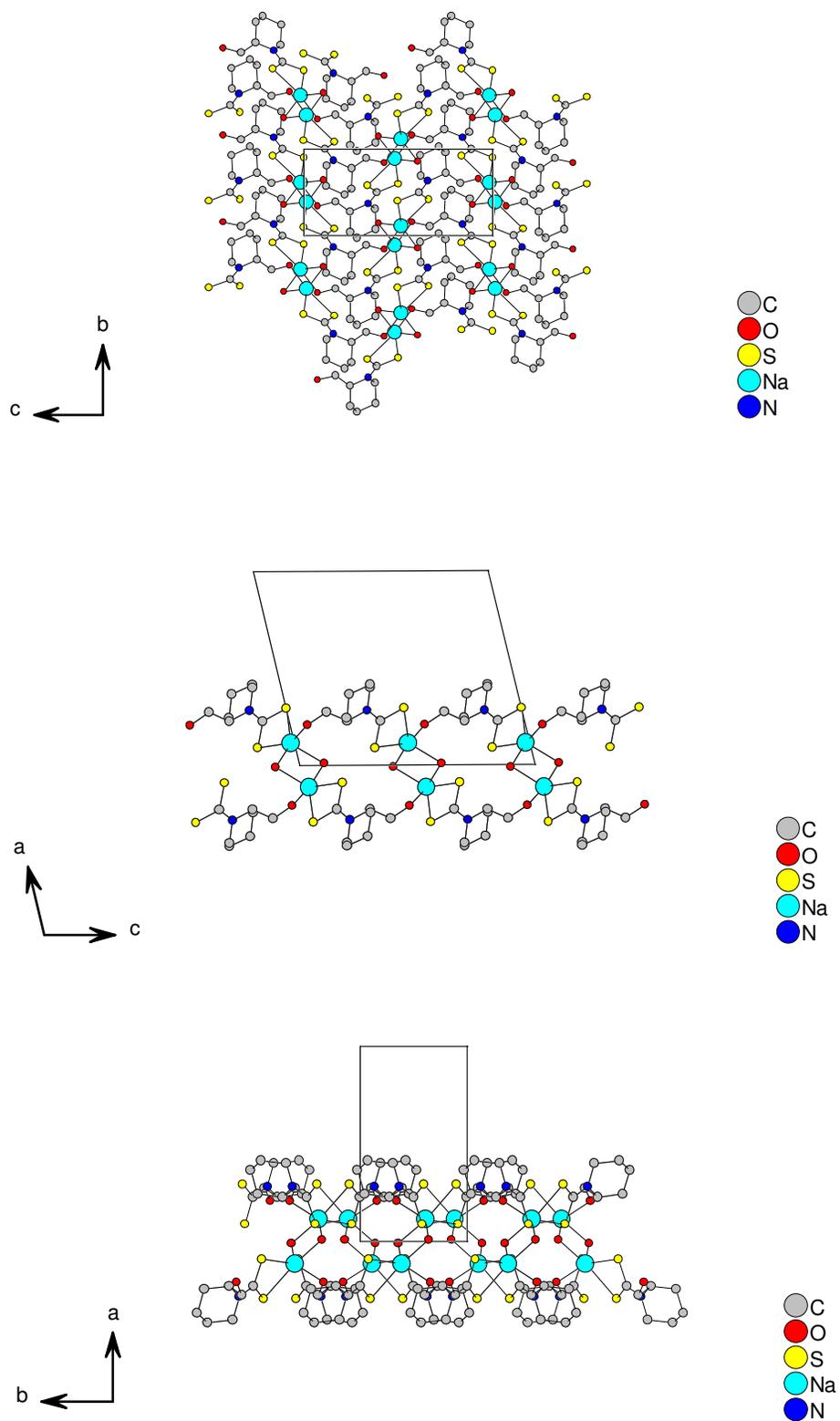


Figura 3.6 - Visão do polímero inorgânico em 2D ao longo das direções cristalográficas $[100; 010; 001]$.

O comprimento da ligação N1-C1, 1,329(9) Å, possui um valor intermediário entre os valores típicos de uma ligação simples N-C (1,46 Å) e uma ligação dupla N=C (1,27 Å), sugerindo assim uma deslocalização da densidade eletrônica no fragmento ditiocarbamato. Os valores dos comprimentos de ligação C2-N1 e C6-N1 1,451(8) Å e 1,489(8) Å, respectivamente, são próximos ao de uma ligação simples N-C (1,46 Å). A soma dos ângulos entre as ligações C1-N1-C6, C1-N1-C2 e C6-N1-C2 é de 359,9° indicando uma configuração plana em torno do átomo de nitrogênio, Tabela 3.5.

O valor médio das ligações C-C do anel piperidínico, com a clássica conformação cadeira, é de 1,512 Å, valor esse em acordo com os encontrados para o composto Na₂[S₄C₁₄H₂₈N₂O₄], Tabela 3.5.

Tabela 3.5 - Distâncias de ligação (Å) e ângulos interatômicos (°) com os respectivos desvios padrão para o composto 2-(hidroximetil)piperidina-1-ditiocarbamato de sódio.

O1-Na1 ⁱ	2,282(7)	Na1-O2 ⁱⁱⁱ	2,357(5)	N1-C6	1,451(8)
S1-C1	1,726(7)	Na1-O2	2,365(6)	N1-C2	1,489(8)
S1-Na1	2,817(4)	Na1-Na1 ⁱⁱⁱ	3,232(6)	C4-C5	1,513(9)
S2-C1	1,730(7)	O2-Na1 ⁱⁱⁱ	2,357(5)	C4-C3	1,513(9)
S2-Na1	2,818(4)	N1-C1	1,329(9)	C5-C6	1,509(10)
Na1-O1 ⁱⁱ	2,282(7)				
C1-S1-Na1	88,5(3)	O2 ⁱⁱⁱ -Na1-O2	93,62(19)	O2-Na1-S2	151,59(15)
C1-S2-Na1	88,4(3)	O1 ⁱⁱ -Na1-S1	152,9(2)	Na1 ⁱⁱⁱ -O2-Na1	86,38(19)
S1-C1-S2	118,2(4)	O2 ⁱⁱⁱ -Na1-S1	119,47(19)	C1-N1-C6	123,6(6)
S1-Na1-S2	63,51(9)	O2-Na1-S1	98,42(17)	C1-N1-C2	122,0(6)
O1 ⁱⁱ -Na1-O2 ⁱⁱⁱ	86,4(2)	O1 ⁱⁱ -Na1-S2	99,9(2)	C6-N1-C2	114,3(6)
O1 ⁱⁱ -Na1-O2	87,2(2)	O2 ⁱⁱⁱ -Na1-S2	114,15(16)		

Códigos de simetria: (i) x, -y+1/2, z-1/2; (ii) x, -y+1/2, z+1/2; (iii) -x, -y+1, -z+2.

1.1. 3.4 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

Considerando o fragmento NCS₂, três regiões são de grande interesse na elucidação dos espectros de infravermelho dos ditiocarbamatos²⁻⁴:

1. Região na faixa de 1450 -1580 cm⁻¹ associada à vibração devida à ligação N-CS₂;
2. Região entre 940 -1060 cm⁻¹ associada com a vibração da ligação C-S;
3. Região entre 250 - 420 cm⁻¹ associada com a vibração da ligação M-S.

As frequências de estiramento das ligações C-NS₂ e C-S são de particular interesse no espectro de infravermelho dos complexos estudados, pois nos permite diferenciar os modos de coordenação monodentado e bidentado dos ligantes ditiocarbamatos.

A banda exibida na região em torno de 1500 cm^{-1} é resultante da vibração da ligação N-CS₂. Essa banda tem um número de onda intermediário entre uma ligação simples C-N ($1250\text{--}1360\text{ cm}^{-1}$) e uma ligação dupla C=N ($1640\text{--}1690\text{ cm}^{-1}$), sugerindo a existência de uma ligação C-N com uma ordem de ligação maior que um e menor que dois e, por conseguinte, uma parcial deslocalização da densidade eletrônica π no fragmento ditiocarbamato. Quatro possíveis estruturas de ressonância para o ânion ditiocarbamato características da forte deslocalização da densidade de elétrons π nesse fragmento são apresentadas na Figura 3.7.

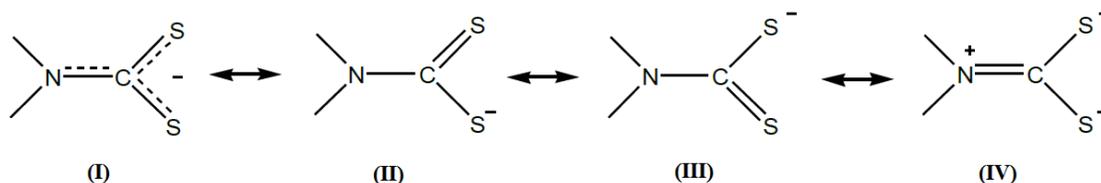


Figura 3.7 - Estruturas de ressonância para o ânion ditiocarbamato.

O modo de vibração no infravermelho $\nu(\text{N-CS}_2)$ também é sensível ao comprimento da cadeia carbônica e ao volume estérico dos substituintes no átomo de nitrogênio do fragmento NCS₂. Esta evidência pode ser explicada tendo em conta o efeito indutivo dos grupos alquila, juntamente com os seus diferentes impedimentos estéricos⁵.

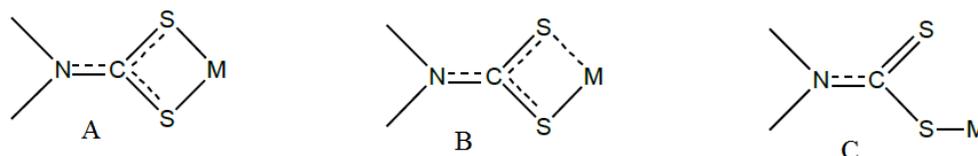


Figura 3.8 - Diferentes modos de coordenação dos ligantes ditiocarbamatos aos centros metálicos: A: bidentado com ligações M-S simétricas, B: bidentado com ligações M-S assimétricas e C: monodentado.

Os modos de vibração assimétrico das ligações S-C-S, $\nu_a(\text{C-S})$, aparecem na região espectral compreendida entre $940\text{--}1060\text{ cm}^{-1}$ ⁶. As bandas associadas ao fragmento CS₂ são normalmente acopladas a outras vibrações e são bastante sensíveis ao ambiente em torno deste grupo sendo úteis na distinção entre os modos de coordenação monodentado e bidentado⁶⁻⁷. A presença de apenas uma banda na região investigada, habitualmente atribuída ao modo de vibração $\nu_a(\text{S-C-S})$, indica que a coordenação do ditiocarbamato ao centro metálico é completamente simétrica, com o ligante atuando de modo bidentado Figura 3.8A. Uma separação de bandas indica uma coordenação bidentada assimétrica $\Delta\nu < 20\text{ cm}^{-1}$, Figura

3.2b ou um ligante com coordenação monodentada $\Delta\nu > 20 \text{ cm}^{-1}$, Figura 3.8C⁸. A banda encontrada para tanto os complexos quanto os sais de sódio dos ligantes ditiocarbamatos na faixa 420-630 cm^{-1} pode ser atribuída aos modos de vibração simétricos (S-C-S).

3.4.1 Discussão dos Resultados

A presença de bandas situadas na região entre 1300-1500 cm^{-1} nos espectros dos ligantes (2,2-dimetoxietil)-N-metilditiocarbamato de sódio, (1,3-dioxolano-2-metil)-N-metilditiocarbamato de sódio e 2-(hidroximetil)piperidina-1-ditiocarbamato de sódio, Tabela 3.6, foram atribuída às absorções das ligações C-N nesses compostos. O que sugere um caráter parcial de dupla dessa ligação, fato esse comprovado pela cristalografia de raios-X de monocristal para os compostos (i) e (iii), item 3.3.

Observa-se, ainda a presença de bandas na região compreendida entre 900 e 1000 cm^{-1} associadas ao estiramento assimétrico das ligações C-S no fragmento DTC [$\nu_a(\text{C}=\text{S})$].

Tabela 3.6 - Frequências de vibração no infravermelho das principais ligações presentes nos sais de sódio dos ditiocarbamatos preparados.

Compostos	^{a,b} Principais Frequências em cm^{-1} – Atribuição		
	$\nu(\text{N}=\text{C}=\text{S}_2)$	$\nu_a(\text{C}=\text{S})$	$\nu_s(\text{C}=\text{S})$
Na[S ₂ C ₆ H ₁₂ NO ₂] (i)	1474F	966F	613m
Na[S ₂ C ₆ H ₁₀ NO ₂] (ii)	1473F	982F	606m
Na[S ₂ C ₇ H ₁₂ NO] (iii)	1399F	978m 932F	694m

^aAs designações f, m, F referem-se as bandas de intensidade fraca, média e forte, respectivamente. ^b ν_a = estiramento assimétrico e ν_s = estiramento simétrico.

3.5 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ¹H e ¹³C

3.5.1 Discussão dos Resultados

As atribuições dos sinais obtidos nos espectros de RMN de ¹H foram feitas baseadas nas características dos sinais e nas suas respectivas integrações. As atribuições dos picos nos espectros de RMN de ¹³C foram feitas com base na densidade eletrônica em torno do átomo de carbono e na análise dos espectros de Intensificação sem Distorção por Transferência de Polarização DEPT (*Distortionless Enhancement by Polarization Transfer*).

Os valores dos deslocamentos químicos isotrópicos, δ , de RMN de ¹H e ¹³C e suas atribuições para os sais de sódio dos três DTC apresentados neste trabalho constam na Tabela 3.7.

- **2-2-metoxi-N-metiletilamina-1-ditiocarbamato de sódio (i)**

Os deslocamentos químicos observados em $\delta = 3,64$ ppm e $\delta = 3,76$ ppm são atribuídos aos 6 prótons pertencentes aos grupos metoxi e aos três prótons do grupo NCH_3 , respectivamente. O duplete em $\delta = 4,39 - 4,42$ ppm foi associado aos dois prótons pertencentes ao grupo CH_2 e o tripleto que aparece na região compreendida entre 5,08 e 5,13 ppm é associado ao hidrogênio do grupo CH (Tabela 3.7).

O espectro de RMN de ^{13}C do sal $\text{Na}[\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2]$ (i) apresenta um sinal em 214,2 ppm correspondente ao carbono CS_2 , comprovando a formação do ditiocarbamato. O sinal observado em 104,5 ppm foi atribuído ao carbono do grupo CH. Os sinais presentes em 44,1, 54,2 e 57,8 ppm foram associados aos carbonos dos grupos NCH_3 , OCH_2 e NCH_2 , respectivamente (Tabela 3.7).

- **(1,3-dioxolano-2-metil)-N-metilditiocarbamato de sódio (ii)**

O espectro de RMN de ^1H do sal $\text{Na}[\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2]$ (ii) apresenta um simpleto em 3,19 ppm associado aos três prótons do grupo NCH_3 . Os prótons pertencentes aos grupos CH_2 (OCH_2 ; anel de cinco membros) levam ao aparecimento de um multipeto na região de entre 4,09 e 4,23 ppm e os prótons pertencentes ao grupo CH (anel de cinco membros) fazem surgir um tripleto na região compreendida entre 5,49 e 5,54 ppm dos espectros de RMN de ^1H . E, finalmente, os prótons do grupo CH_2 (NCH_2) provocam o aparecimento de um duplete entre 4,49-4,51 ppm.

No espectro de RMN de ^{13}C os sinais observados em δ 45,0, 59,3, 65,8 e 103,1 ppm podem ser atribuídos aos carbonos dos grupos: CH_3N , NCH_2 , OCH_2 e OCHO , respectivamente. O valor de $\delta = 214,4$ ppm é atribuído ao carbono CS_2 , comprovando a formação do (1,3-dioxolano-2-metil)-N-metilditiocarbamato de sódio.

- **2-(hidroximetil)piperidina-1-ditiocarbamato de sódio (iii)**

O sal $\text{Na}[\text{S}_2\text{C}_7\text{H}_{12}\text{NO}]$ (iii) apresenta em seu espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio deslocamentos químicos observados entre 1,43-1,91m atribuídos aos prótons ligados aos carbonos 3, 4 e 5 (grupos CH_2 , pertencentes ao anel piperidínico), Figura 3.12. O sinal de $\delta(^1\text{H})$ entre 2,87 e 3,77 ppm pode ser associado aos prótons ligados aos carbonos 2 e 6 grupos NCH e NCH_2 , respectivamente, pertencentes ao anel piperidínico. Os deslocamentos químicos, $\delta(^1\text{H})$, observados entre 5,81-6,18 ppm são atribuídos aos prótons do grupo CH_2OH .

Tabela 3.7 - Valores de deslocamento químico, δ , de RMN ^1H e ^{13}C para os sais de sódio dos ligantes ditiocarbamatos e suas atribuições.

Complexos	Deslocamentos Químicos (δ) e suas atribuições ^a	
	^1H	^{13}C ^b
$\text{Na}[\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2]$ (i)	3,64S (OCH ₃) 3,74S (NCH ₃) 4,39-4,42D (NCH ₂) 5,08-5,13T (CH)	44,1 (NCH ₃) 54,2(OCH ₃) 57,8 (NCH ₂) 104,5 (CH) 214,2 (CS ₂)
$\text{Na}[\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2]$ (ii)	3,19S (NCH ₃) 4,09-4,23m (OCH ₂) 5,49-5,54T (OCHO) 4,49-4,51D (NCH ₂)	45,0 (NCH ₃) 59,3 (NCH ₂) 103,1 (OCHO) 65,8 (OCH ₂) 214,4 (CS ₂)
$\text{Na}[\text{S}_2\text{C}_7\text{H}_{12}\text{NO}]$ (iii)	1,43-1,91m (CH ₂) 3, 4 e 5 2,87-3,77m (NCH) e (NCH ₂) 2 e 6 5,81-6,18 (CH ₂ OH) 7	18,3 (CH ₂) 4 24,3 (CH ₂) 5 25,1 (CH ₂) 3 46,2 (NCH ₂) 6 57,8 (NCH) 2 59,4 (CH ₂ OH) 7 212,1 (CS ₂) 1

^aEspectros obtidos em metanol deuterado. ^bOs números de 1 a 6 representam os carbonos marcados na Figura 3.12.

O espectro de RMN de ^{13}C do composto $\text{Na}[\text{S}_2\text{C}_7\text{H}_{12}\text{NO}]$ (iii) apresenta um deslocamento químico $\delta(^{13}\text{C})$ em 212,1 ppm correspondente ao carbono 1 (NCS₂) comprovando a formação do ditiocarbamato. Os sinais observados em 18,3, 24,3 e 25,1 ppm correspondem aos carbonos (CH₂) nas posições 4, 5 e 3 do anel piperidínico, respectivamente. Já os sinais observados em 46,2, 57,8 e 59,4 ppm são associados aos carbonos 6 (NCH₂), 2 (NCH) e 7 (CH₂OH), respectivamente, Figura 3.9.

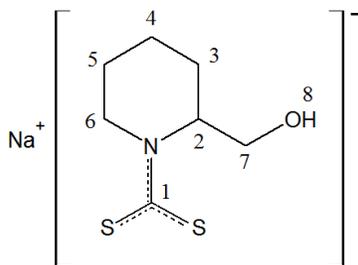


Figura 3.9 - Representação da molécula do 2-(hidroximetil)piperidina-1-ditiocarbamato de sódio.

3.6 Espectroscopia Eletrônica

Os espectros eletrônicos dos sais de sódio dos ditiocarbamatos $\text{Na}[\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2]$, (i) e $\text{Na}[\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2]$, (ii) são caracterizados por três bandas de absorção associadas ao fragmento

de ditiocarbamato. A primeira absorção [que ocorre num comprimento de onda mais curto, 231 nm em (i) e (ii), Tabela 3.8, é atribuída a uma transição do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$, no fragmento de N-C-S. A segunda banda observada na região de UV [306 nm em (i) e 287 nm em (ii)] é devido à outra transição intraligante do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ envolvendo o grupo S-C-S. A terceira banda de absorção é a de menor intensidade entre as três associadas ao fragmento DTC ela aparece no comprimento de onda de 367 nm em (i) e 375 nm em (ii) e envolve a excitação de um par de elétron não ligante do átomo de enxofre ao orbital π anti-ligante ($n \rightarrow \pi^*$).

Tabela 3.8 - Dados do espectro eletrônico dos compostos (i) e (ii).

Compostos	Bandas (nm)	Prováveis associações	$\epsilon \cdot 10^3$ ($M^{-1} \cdot cm^{-1}$)
[Na{S ₂ CN(Me)R ¹ }] (i)	367	$n \rightarrow \pi^*$ (S)	1,31
	306	$\pi \rightarrow \pi^*$ (SCS)	6,04
	231	$\pi \rightarrow \pi^*$ (NCS)	33,4
[Na{S ₂ CN(Me)R ² }] (ii)	375	$n \rightarrow \pi^*$	1,13
	287	$\pi \rightarrow \pi^*$	5,90
	231	$\pi \rightarrow \pi^*$	33,8

3.7 Referências Bibliográficas

- [1] M. Simard, D. Su, J.D. Wuest, Journal of the American Chemical Society, 113 (1991) 4696-4698.
- [2] J. Chatt, L.A. Duncanson, L.M. Venanzi, Nature, 177 (1956) 1042-1043.
- [3] D.C. Bradley, M.H. Gitlitz, Journal of the Chemical Society A: Inorganic Physical Theoretical, (1969) 1152-1156.
- [4] D.A. Brown, W.K. Glass, M.A. Burke, Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 32 (1976) 137-143.
- [5] F.F. Jian, Z.X. Wang, Z.P. Bai, X.Z. You, H.K. Fun, K. Chinnakali, I.A. Razak, Polyhedron, 18 (1999) 3401-3406.
- [6] F. Bonati, R. Ugo, Journal of Organometallic Chemistry, 10 (1967) 257-&.
- [7] R. Kellner, G. Stnikolov, N. Trendafilova, Inorganica Chimica Acta-Articles and Letters, 84 (1984) 233-239.
- [8] Herlinge.Aw, S.L. Wenhold, T.V. Long, Journal of the American Chemical Society, 92 (1970) 6474-6481.

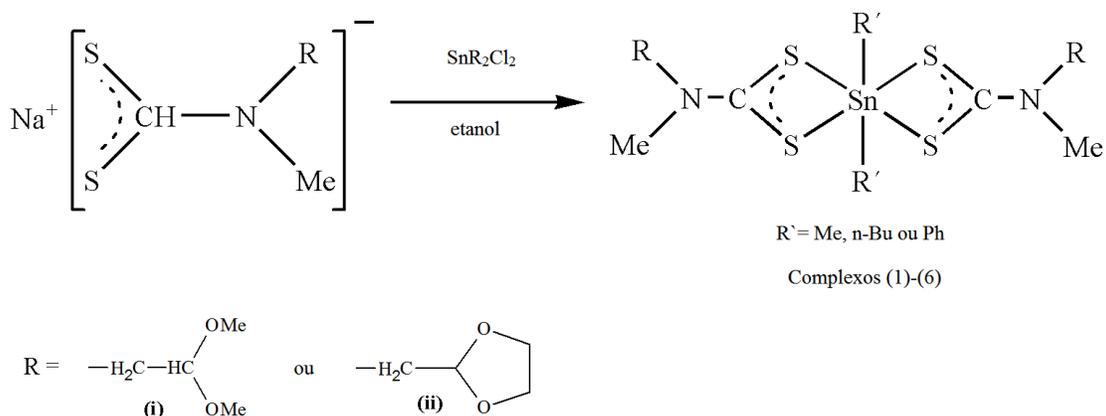
Capítulo 4

Preparação e Caracterização de Ditiocarbamatos Derivados de Organoestânicos

4.1 Procedimentos para a Preparação dos Complexos Ditiocarbamatos de Derivados Organoestânicos

4.1.1 Preparação dos Derivados Diorganoestânicos

O esquema abaixo representa as reações para a formação dos complexos entre os ligantes ditiocarbamatos e os precursores diorganoestânicos:



Esquema 4.1 - Preparação dos complexos ditiocarbamatos derivados diorganoestânicos.

4.1.1.1 Preparação do Complexo dimetilbis(2,2-dimetoxietil)-N-metilditiocarbamatoestanho(IV) (1)

Em um balão de reação de 125 mL, contendo 25 mL de uma solução etanólica do reagente diclorodimetilestano(IV), 1 g (4,6 mmol), sob agitação magnética constante, adicionaram-se, lentamente, 2 g (9,2 mmol) do ligante Na[S₂C₆H₁₂NO₂], previamente dissolvido em 25 mL de etanol. Observou-se a formação imediata de um precipitado branco que foi filtrado. O filtrado foi evaporado à temperatura ambiente originando um pó branco que foi re-cristalizado em

uma mistura de diclorometano e etanol na proporção de 4:1, respectivamente, ocorrendo a formação de cristais apropriados para a difração de raios-X.

4.1.1.2 Preparação do Complexo dibutilbis(2,2-dimetoxietil)-N-metilditiocarbamatoestanho(IV) (2)

Preparado de maneira similar ao item anterior, consumindo 1,39 g (4,6 mmol) do reagente diclorodibutilestanho(IV) e 2 g (9,2 mmol) do ligante $\text{Na}[\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2]$. Observou-se a formação imediata de um precipitado branco que foi filtrado à pressão reduzida e solubilizado em uma mistura de diclorometano e tolueno na proporção de 4:1, respectivamente. A solução resultante foi filtrada para a eliminação da parte não solúvel (cloreto de sódio). O filtrado foi deixado em repouso, à temperatura ambiente, até a formação de cristais apropriados para experimentos de difração de raios-X de monocristal.

4.1.1.3 Preparação do Complexo difenilbis(2,2 dimetoxietil)-N-metilditiocarbamatoestanho(IV) (3)

Preparado de modo análogo ao anterior, item 4.1.1.1, utilizando-se 1,57 g (4,6 mmol) do precursor Ph_2SnCl_2 e 2 g (9,2 mmol) do sal $\text{Na}[\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2]$. O sistema foi mantido sob agitação por 24 horas. O pó branco formado foi filtrado e dissolvido em uma mistura de diclorometano e etanol na proporção de 4:1, respectivamente e filtrado novamente para a eliminação da parte não solúvel (NaCl). O filtrado foi colocado para evaporar à temperatura ambiente dando origem a cristais apropriados para a difração de raios-X de monocristal.

4.1.1.4 Preparação do Complexo dimetilbis((1,3-dioxolano-2-metil)-N-metilditiocarbamato)estanho(IV) (4)

Em um balão de reação de 125 mL, contendo 10 mL de etanol, sob agitação constante, foram dissolvidos 1,02 g (4,6 mmol) do diclorodimetilestanho(IV) e em seguida adicionaram-se 2,0 g (9,2 mmol) do ligante (1,3-dioxolano-2-metil)-N-metilditiocarbamato de sódio, previamente dissolvido em etanol. Observou-se a formação imediata de um precipitado branco que foi filtrado sob pressão reduzida. Esse precipitado foi dissolvido numa mistura de clorofórmio e tolueno na proporção 4:1 e filtrado novamente para a eliminação da parte não solúvel (cloreto de sódio). Evaporou-se essa solução a temperatura ambiente obtendo-se monocristais do complexo formado.

4.1.1.5 Preparação do Complexo dibutilbis((1,3-dioxolano-2-metil)-N-metilditiocarbamato)estanho(IV) (5)

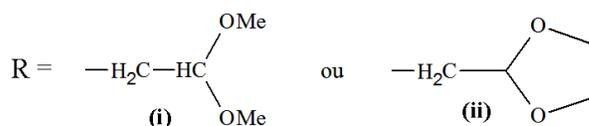
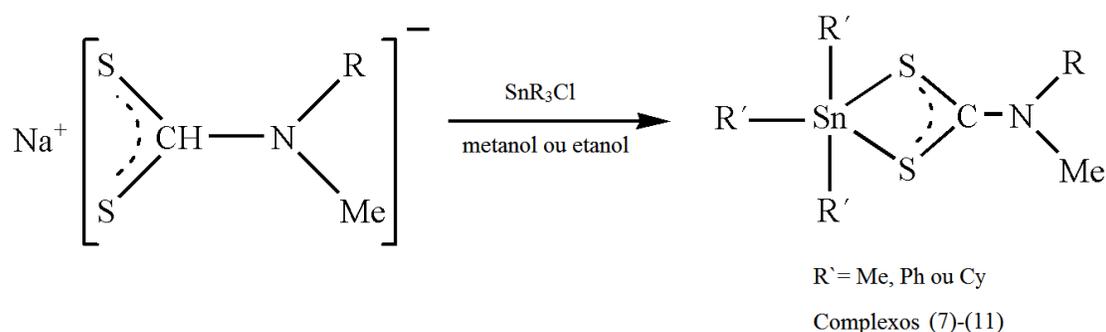
Preparado de modo análogo ao item anterior consumindo 1,41 g (4,6 mmol) do precursor Bu_2SnCl_2 e 2,00 g (9,2 mmol) do ligante $\text{Na}[\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2]$. O precipitado branco imediatamente formado foi filtrado. O filtrado foi evaporado à temperatura ambiente, dando origem a cristais que foram separados após filtração com pressão reduzida e lavados com éter etílico.

4.1.1.6 Preparação do Complexo difenilbis((1,3-dioxolano-2-metil)-N-metilditiocarbamato)estanho(IV) (6)

Este complexo foi elaborado de modo idêntico ao item 4.1.1.1 utilizando-se 1,59 g (4,6 mmol) de diclorodifenilestanho(IV) e 2 g (9,2 mmol) do ligante (1,3-dioxolano-2-metil)-N-metilditiocarbamato de sódio. O sólido branco formado foi separado após filtração com pressão reduzida e recristalizado numa mistura de diclorometano e etanol na proporção de 4:1, respectivamente.

4.1.2 Preparação dos Derivados Triorganoestânicos

O esquema abaixo representa as reações de formação dos complexos entre os ligantes ditiocarbamatos e os precursores triorganoestânicos:



Esquema 4.2 - Preparação dos complexos ditiocarbamatos derivados triorganoestânicos.

4.1.2.1 Preparação do Complexo trifenil(2,2-dimetoxietil)-N-metilditiocarbamatoestanho(IV) (7)

A uma suspensão de 3,53 g (9,2 mmol) de clorotrifenilestanho(IV) em metanol, sob agitação constante e à temperatura ambiente, foram adicionados lentamente, 2,00 g (9,2 mmol) do ligante $\text{Na}[\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2]$, previamente dissolvido em metanol. Esse sistema foi mantido sob agitação constante por 48 horas e o sólido branco obtido foi filtrado e cristalizado em uma mistura de diclorometano e tolueno numa proporção de 4:1, fornecendo cristais apropriados para a difração de raios-X.

4.1.2.2 Preparação do Complexo tricicloexil(2,2-dimetoxietil)-N-metilditiocarbamatoestanho(IV) (8)

A uma suspensão de 1,85 g (4,6 mmol) de clorotricicloexilestanho(IV) em etanol, sob agitação magnética constante e à temperatura ambiente, foram adicionados, lentamente, 1,00 g (4,6 mmol) do ligante $\text{Na}[\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2]$, dissolvido em etanol. Esse sistema foi mantido sob agitação constante por 48 horas e então foi filtrado. O filtrado foi seco à temperatura ambiente dando origem a um sólido branco. Esse sólido formado foi dissolvido em CH_2Cl_2 e tolueno na proporção de 4:1 e a solução foi evaporada a temperatura ambiente dando origem a cristais.

4.1.2.3 Preparação do Complexo trimetil((1,3-dioxolano-2-metil)-N-metilditiocarbamato)estanho(IV) (9)

Dissolveu-se 1,00 g (5,0 mmol) de cloreto de trimetilestanho(IV) em 15 mL de metanol, em um balão de reação de 50 mL. Gotejaram-se, lentamente, nessa solução 1,08 g (5,0 mmol) do ligante $\text{Na}[\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2]$, previamente dissolvido em metanol. Essa mistura foi mantida sob agitação constante por 2 dias ocorrendo à formação de um precipitado branco que foi filtrado e dissolvido numa mistura de clorofórmio e tolueno na proporção de 4:1. Essa solução foi evaporada a temperatura ambiente dando origem a cristais.

4.1.2.4 Preparação do Complexo trifenil((1,3-dioxolano-2-metil)-N-metilditiocarbamato)estanho(IV) (10)

Esse complexo foi preparado de maneira análoga ao complexo (7), item 4.1.2.1 utilizando como reagentes de partida 3,6 g (9,3 mmol) do Ph_3SnCl e 2 g (9,3 mmol) do sal de sódio do ligante $\text{Na}[\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2]$. O sólido branco obtido foi filtrado. Cristais apropriados para a

difração de raios-X foram obtidos através da evaporação à temperatura ambiente de uma solução do complexo formado em uma mistura de diclorometano e etanol numa proporção de 2:1.

4.1.2.5 Preparação do Complexo tricicloexil((1,3-dioxolano-2-metil)-N-metilditiocarbamato)estanho(IV) (11)

Preparado de modo similar ao complexo (8) item 4.1.2.2, consumindo 1 g (2,5 mmol) do reagente Cy_3SnCl e 0,53 g (2,5 mmol) do ligante $Na[S_2C_6H_{10}NO_2]$, previamente dissolvidos em etanol. Esse sistema foi mantido sob agitação constante por 24 horas, ocorrendo à formação de um precipitado branco. Esse precipitado foi filtrado e cristalizado em uma mistura de diclorometano e etanol na proporção de 2:1, fornecendo cristais adequados para a difração de raios-X de monocristal.

4.2 Pontos de Fusão, Rendimentos das Reações e Análises dos Elementos C, H e N

Os rendimentos calculados para as reações, a faixa de fusão dos complexos e os resultados obtidos na análise dos elementos carbono, hidrogênio e nitrogênio são apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Propriedades físicas e resultados da análise dos elementos C, H e N para os complexos formados entre os ligantes (2,2-dimetoxietil)-N-metilditiocarbamato de sódio e (1,3-dioxolano-2-metil)-N-metilditiocarbamato de sódio, e os derivados organoestânicos.

Compostos	Cor	Rendimento (%)	TF(°C)	Análise CHN: % encontrada (calculada)		
				C	H	N
$[SnMe_2\{S_2C_6H_{12}NO_2\}_2]$ (1)	Branco	85	116,9-118,1	31,54 (31,29)	6,01 (5,63)	5,37 (5,21)
$[Sn(n-Bu)_2\{S_2C_6H_{12}NO_2\}_2]$ (2)	Branco	70	118,2-119,2	39,25 (38,66)	6,96 (6,81)	4,66 (4,51)
$[SnPh_2\{S_2C_6H_{12}NO_2\}_2]$ (3)	Branco	76	176,9-178,4	44,79 (43,58)	4,06 (5,18)	4,35 (4,24)
$[SnMe_2\{S_2C_6H_{10}NO_2\}_2]$ (4)	Branco	78	134,5-136,3	31,44 (31,54)	5,03 (4,92)	5,17 (5,25)
$[Sn(n-Bu)_2\{S_2C_6H_{10}NO_2\}_2]$ (5)	Branco	95	69,1-71,1	38,78 (38,91)	6,43 (6,20)	4,49 (4,54)
$[SnPh_2\{S_2C_6H_{10}NO_2\}_2]$ (6)	Branco	95	132,9-134,1	43,88 (43,85)	4,61 (4,60)	4,27 (4,26)
$[SnPh_3\{S_2C_6H_{12}NO_2\}]$ (7)	Branco	71	89,1-91,0	52,43 (52,96)	4,91 (5,00)	2,49 (2,57)
$[SnCy_3\{S_2C_6H_{12}NO_2\}]$ (8)	Branco	50		51,57 (51,26)	7,64 (8,06)	2,38 (2,49)
$[SnMe_3\{S_2C_6H_{10}NO_2\}]$ (9)	Branco	73	139,8-141,4	31,86 (30,36)	5,06 (5,38)	5,39 (3,93)
$[SnPh_3\{S_2C_6H_{10}NO_2\}]$ (10)	Branco	63	111,5-112,8	53,02 (53,16)	4,35 (4,65)	2,62 (2,58)
$[SnCy_3\{S_2C_6H_{10}NO_2\}]$ (11)	Branco	80	103,9-105,9	51,85(51,44)	7,61 (7,73)	2,40 (2,50)

TF = Temperatura de Fusão.

Os complexos organoestânicos derivados dos ditiocarbamatos $\text{Na}[\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2]$ e $\text{Na}[\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2]$ mostraram-se bastante solúveis em solventes como o clorofórmio, diclorometano, DMSO e DMF. E foram pouco solúveis em metanol e etanol.

Os resultados da análise dos elementos carbono, hidrogênio e nitrogênio concordam com as fórmulas moleculares propostas. Todos os compostos apresentaram uma estreita faixa de ponto de fusão (menor que 2°) como consequência da pureza dos compostos preparados. As reações de obtenção dos complexos apresentaram bons rendimentos (50 -95%).

4.3 Difração de Raios-X

4.3.1 Complexos de DTC Derivados de Diorganoestânicos

As estruturas dos seis complexos ditiocarbamatos diorganoestânicos preparados neste trabalho foram determinadas por cristalografia de raios-X. A Tabela 4.2 apresenta alguns parâmetros da coleta de dados e refinamento dos monocristais obtidos para os complexos (1)-(6). Os comprimentos e ângulos de ligação estão resumidos na Tabela 4.3.

As estruturas cristalinas dos complexos (2), (3), (5) e (6) pertencem ao sistema monoclinico com grupo espacial $C2/c$, com exceção do complexo (3) que apresenta o grupo espacial $P2/c$, Tabela 4.2. Os cristais dos complexos (1) e (4), onde o grupo R ligado ao estanho é um grupo metila, cristalizaram nos sistemas ortorrômbico (grupo espacial, $Pccn$) de maior simetria e triclinico (grupo espacial, $P-1$) de menor simetria, respectivamente. As estruturas moleculares dos complexos (1)-(6) estão representadas na Figura 4.1.

As unidades assimétricas dos complexos (1)-(3), (5) e (6) correspondem à metade da fórmula molecular de cada um. A fórmula molecular completa desses complexos é gerada através de um operador de simetria (i), onde (i) $3/2-x, 3/2-y, z$, para o complexo (1), (i) $1-x, y, 1/2-z$, para o complexo (2), (i) $-x, y, 3/2-z$, para o complexo (3), (i) $1-x, y, 1/2-z$, para o complexo (5) e (i) $1-x, y, 3/2-z$, para o complexo (6). Já para o complexo (4), a unidade assimétrica do seu cristal contém uma molécula completa, Figura 4.1. Os complexos (1), (2), (5) e (6) possuem z igual a 4, ou seja, a célula unitária possui quatro fórmulas moleculares. Já os complexos (3) e (4) possuem duas moléculas por célula unitária. A Figura 4.2 mostra a visão do empacotamento dos complexos (1)-(6) ao longo do eixo b.

É possível observar a existência de interações intermoleculares do tipo $C-H\cdots S$, $C-H\cdots O$ e $\pi\cdots\pi$ que mantêm o empacotamento cristalino desses complexos. No empacotamento do complexo (1) estão presentes as interações $C2-H2C\cdots S2$ (2,982 Å), no complexo (2) $C3-$

H3A...O2 (2,551 Å) e no complexo (3) estão presentes interações do tipo [π C9... π C9 (2,389 Å)], onde as moléculas dos complexos encontram-se em posições paralelas entre si, Figura 4.3. Já no complexo (4) foram observadas as seguintes interações intermoleculares C8-H8A...O1 (2,705 Å) e S4...S4 (3,509 Å) e no complexo (6) C8-H8C...S1 (2,959 Å), C9-H9B...S2 (2,7625 Å) e C8-H8B...O1 (2,577 Å), Figura 4.3.

Nos complexos (1)-(6), dois ligantes ditiocarbamatos coordenam-se assimetricamente ao átomo central de estanho, definindo um plano trapezoidal distorcido descrito por dois pares distintos de ligações Sn - S. Ou seja, a vizinhança do átomo de estanho é descrita como uma espécie de bipirâmide trapezoidal distorcida onde os quatro átomos doadores de enxofre na posição equatorial e dois átomos de carbono ocupando a coordenação apical.

Os quatro átomos de enxofre situam-se no mesmo plano, nos complexos (1)-(6). Os menores ângulos entre as ligações S - Sn - S situam-se entre 82,00(3)° em (1) e 86,12(3)° em (6), de acordo com dados encontrados na literatura para complexos análogos¹⁻², esse pequeno ângulo é resultante da formação do anel quelato de quatro membros podendo explicar a distorção da geometria em torno do átomo de estanho, uma vez que seria esperado um ângulo de 90° para as ligações S - Sn - S no caso de uma geometria octaédrica perfeita. O complexo (1) apresentou o menor ângulo entre as ligações C - Sn - C, 136,89(17)° e o complexo (6) apresentou o maior valor para esse mesmo ângulo 144,92(13)°, no entanto, esses valores estão dentro do intervalo observado na literatura para complexos semelhantes²⁻¹¹.

Os comprimentos das ligações Sn - S mais curtas variam de 2,5104(9) Å, complexo (3), a 2,5324(4) Å, em (6). As duas ligações Sn-S mais longas estão em posição cis e variam de 2,8550(6) Å em derivado (6) a 3,0045(11) Å no complexo (4), Tabela 7.6. As ligações Sn - S mais longas foram encontradas nos complexos contendo dois grupos metilas ligados ao estanho(IV), 3,0007(7) Å (1), e 3,0045(11) Å, (4). Entretanto, esses valores são significativamente menores do que a soma dos raios de van der Waals, do Sn e do S (4,0 Å)¹², o que sugere um forte caráter covalente das mesmas. Portanto, o cátion Sn(IV) é rodeado por seis átomos de enxofre doadores de elétrons, resultando em um número de coordenação igual a seis aos invés de quatro, como já relatado na literatura científica¹³⁻¹⁴.

Capítulo 4 – Preparação e Caracterização de Ditiocarbamatos Derivados de Organoestânicos

Tabela 4.2 - Principais dados obtidos no experimento de difração de raios-X para os complexos (1) - (6).

Composto	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
Fórmula molecular	C ₁₄ H ₃₀ N ₂ O ₄ S ₄ Sn	C ₂₀ H ₄₂ N ₂ O ₄ S ₄ Sn	C ₂₄ H ₃₄ N ₂ O ₄ S ₄ Sn	C ₁₄ H ₂₆ N ₂ O ₄ S ₄ Sn	C ₂₀ H ₃₈ N ₂ O ₄ S ₄ Sn	C ₂₄ H ₃₀ N ₂ O ₄ S ₄ Sn
Peso molecular	537,33	621,49	661,46	533,30	617,45	657,43
Temperatura, K	293(2)	293(2)	293(2)	543(2)	293(2)	293(2)
Comprimento de onda, Å /Radiação	0,71073; K α Mo					
Sistema cristalino	Ortorrômico	Monoclínico	Monoclínico	Triclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P c c n	C 1 2/c 1	'P 2/c'	P -1	C2/c	C 2/c'
Cor do cristal	Incolor	Incolor	Incolor	Incolor	Incolor	Incolor
Parâmetros da célula unitária						
a, Å	9,8722(2)	17,0154(4)	8,9344(5)	9,2515(5)	17,2459(5)	24,9271(10)
b, Å	18,8327(4)	6,9787(2)	6,9234(3)	11,7539(8)	20,1857(5)	6,4287(2)
c, Å	12,2749(2)	23,9908(6)	23,9782(10)	11,7895(6)	8,1113(2)	18,1816(8)
α , °	90	90	90	64,217(6)	90	90
β , °	90	91,160(2)	94,149(4)	77,080(4)	92,677(2)	112,584(5)
γ , °	90	90	90	73,183(5)	90	90
Volume, Å ³	2282,15(8)	2848,21(13)	1479,32(12)	1097,88(11)	2820,63(13)	2690,16(18)
Z	4	4	2	2	4	4
Densidade Calculada, Mg/m ³	1,564	1,449	1,485	1,613	1,454	1,623
Coefficiente de absorção, mm ⁻¹	1,505	1,217	1,177	1,564	1,228	1,294
F(000)	1096	1288	676	540	1272	1336
Dimensões do cristal, mm	0,66 x 0,07 x 0,03	0,32 x 0,16 x 0,11	0,21 x 0,16 x 0,04	0,28 x 0,17 x 0,06	0,25 x 0,20 x 0,08	0,14 x 0,10 x 0,01
Intervalo de θ (°)	2,16 - 26,37	2,91 - 26,37	2,29 - 26,37	1,93 - 26,37	2,02 - 26,37	2,39 - 26,37
Intervalo de índices	-12 \leq h \leq 12 -23 \leq k \leq 23 -15 \leq l \leq 15	-19 \leq h \leq 21 -8 \leq k \leq 6 -29 \leq l \leq 22	-11 \leq h \leq 8 -8 \leq k \leq 8 -29 \leq l \leq 29	-11 \leq h \leq 11 -14 \leq k \leq 11 -14 \leq l \leq 14	-21 \leq h \leq 21 -25 \leq k \leq 25 -10 \leq l \leq 10	-30 \leq h \leq 23 -7 \leq k \leq 8 -21 \leq l \leq 22
Número de reflexões coletadas/únicas	25824/2342 [R(int) = 0,0295]	7082/2919 [R(int) = 0,0262]	10480/3033 [R(int) = 0,0575]	7717 /4492 [R(int) = 0,0351]	22253 /2887 [R(int) = 0,0408]	9446 /2749[R(int) = 0,0385]
Integralidade para $\theta = 26,37$	100,0 %	99,9 %	100,0 %	100,0 %	100,0 %	100,0 %
Correção de absorção	multi-scan	multi-scan	multi-scan	multi-scan	multi-scan	multi-scan
S	1,220	0,984	1,042	1,054	1,073	1,068
R índices finais [I \geq 2 σ (I)]	R1 = 0,0243 wR2 = 0,0739	R1 = 0,0232 wR2 = 0,0483	R1 = 0,0401 wR2 = 0,0704	R1 = 0,0380 wR2 = 0,0813	R1 = 0,0219 wR2 = 0,0502	R1 = 0,0260 wR2 = 0,0503
R índices todos os dados	R1 = 0,0285 wR2 = 0,0774	R1 = 0,0298 wR2 = 0,0498	R1 = 0,0660 wR2 = 0,0806	R1 = 0,0530 wR2 = 0,0911	R1 = 0,0279 wR2 = 0,0540	R1 = 0,0349 wR2 = 0,0539
CCDC	883619	883618	883621	883620	883622	883617

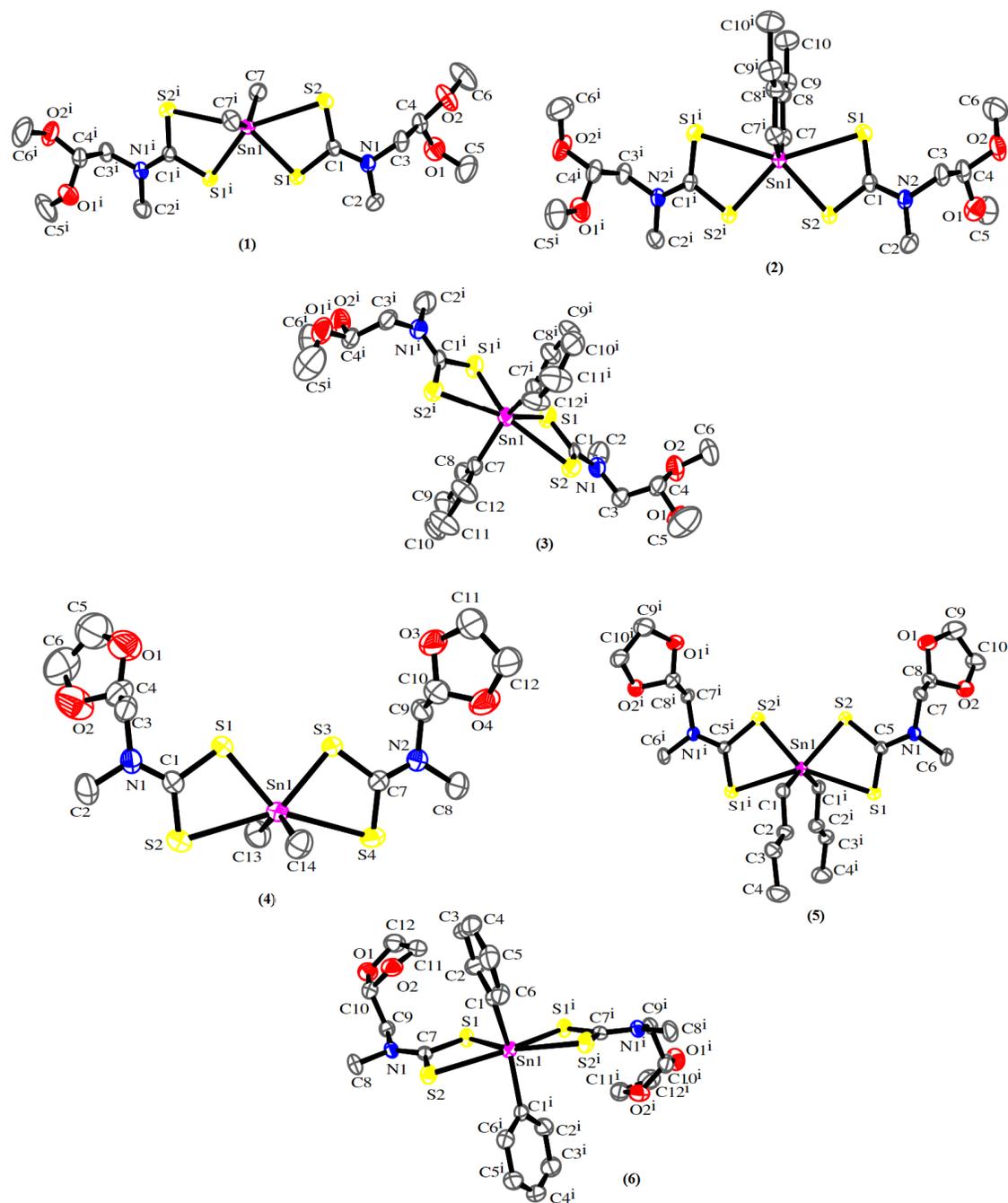


Figura 4.1 - Representação ORTEP das estruturas moleculares dos complexos $[\text{SnMe}_2\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_2]$ (1), $[\text{Sn}(\text{n-Bu})_2\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_2]$ (2), $[\text{SnPh}_2\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_2]$ (3), $[\text{SnMe}_2\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}_2]$ (4), $[\text{Sn}(\text{n-Bu})_2\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}_2]$ (5) e $[\text{SnPh}_2\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}_2]$ (6). Elipsoides com 50% de probabilidade, os átomos de hidrogênio foram omitidos para obter maior clareza nas imagens. Operadores de simetria: (i) $-x+3/2, -y+3/2, z$, (1); (i) $-x+1, y, -z+1/2$, (2); (i) $-x, y, -z+3/2$, (3); (i) $-x+1, y, -z+1/2$, (5); (i) $-x+1, y, -z+3/2$, (6).

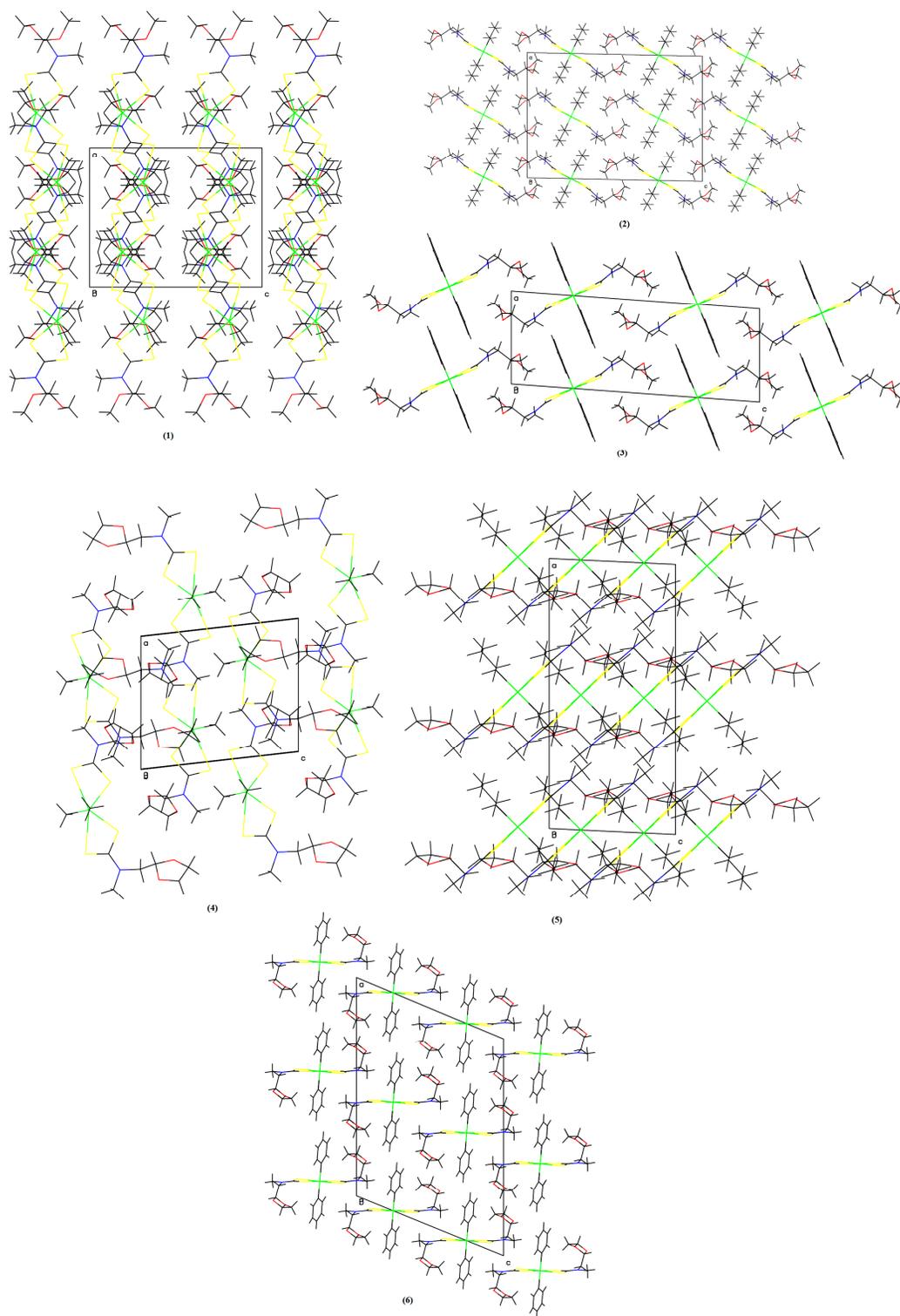


Figura 4.2 - Visão do empacotamento dos complexos $[\text{SnMe}_2\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_2]$ (1), $[\text{Sn}(\text{n-Bu}_2)\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_2]$ (2), $[\text{SnPh}_2\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_2]$ (3), $[\text{SnMe}_2\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}_2]$ (4), $[\text{Sn}(\text{n-Bu})_2\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}_2]$ (5) e $[\text{SnPh}_2\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}_2]$ (6) ao longo do eixo b.

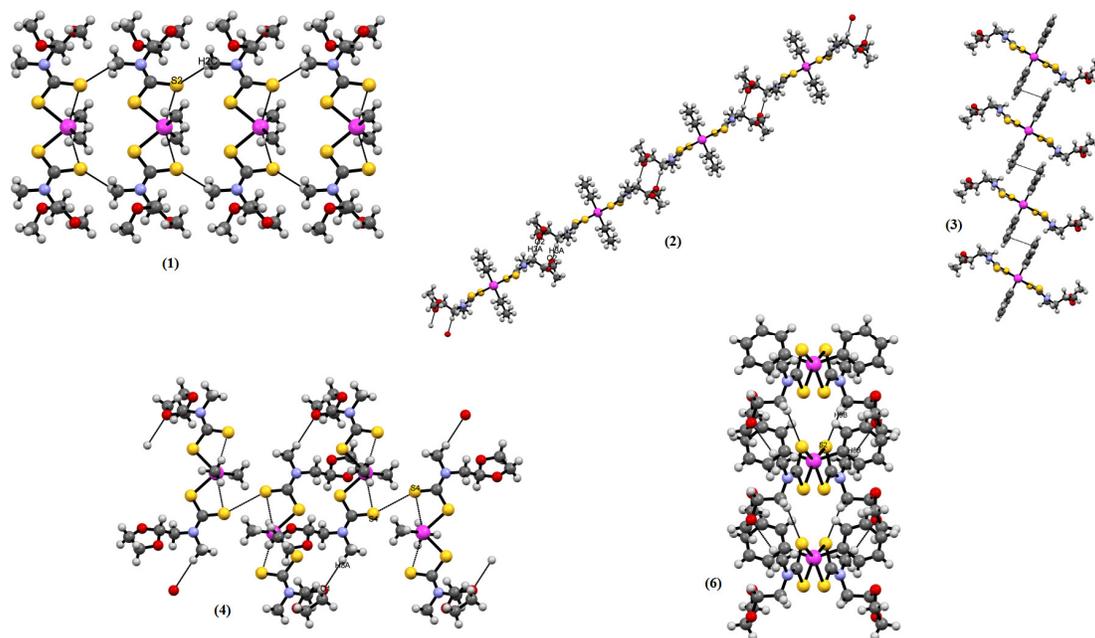


Figura 4.3 - Diagrama do empacotamento dos complexos $[\text{SnMe}_2\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_2]$ (1), $[\text{Sn}(\text{n-Bu})_2\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_2]$ (2), $[\text{SnPh}_2\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_2]$ (3), $[\text{SnMe}_2\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}_2]$ (4) e $[\text{SnPh}_2\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}_2]$ (6). mostrando as interações intermoleculares presentes nesses complexos.

Outro resultado interessante diz respeito à diferença entre as ligações Sn - S mais curtas e mais longas ($\Delta_{\text{Sn-S}}$) nas respectivas moléculas dos complexos (1)-(6). Os valores calculados de $\Delta_{\text{Sn-S}}$ são 0,4809 Å, 0,4523 Å, e 0,4501 Å, nos complexos (1)-(3), respectivamente, e 0,4832/0,4891 Å, 0,4071 Å e 0,3226 Å, nos complexos (4)-(6), respectivamente. Observa-se que quando o grupo orgânico ligado ao estanho é o grupo metila a assimetria entre as ligações Sn - S nos complexos é maior. Esta assimetria pode ser resultado de efeitos eletrônicos produzidos pelos grupos Me, Bu ou Ph coordenados ao estanho. O efeito retirador de elétrons do grupo Ph aumenta claramente a densidade eletrônica nas ligações Sn - S, reduzindo a assimetria, enquanto o contrário é observado para os grupos Bu e Me, tendo em vista a sua natureza doadora de elétrons, produzindo um maior $\Delta_{\text{Sn-S}}$. Nos complexos (2) e (5) contendo o grupo butila ligado ao estanho os efeitos estéricos podem desempenhar um papel importante nesta questão também, representando as diferenças nos valores de $\Delta_{\text{Sn-S}}$ indo dos derivados com R = metila para os com R = butila.

Nos complexos (1)-(6) as distâncias de ligação C-S mais curta estão na faixa de 1,632(3) Å a 1,692(3) Å e as mais longas na faixa de 1,734(4) Å a 1,743(4) Å indicando uma

deslocalização eletrônica no fragmento ditiocarbamato. Este fato é confirmado pelo valor do comprimento das ligações N-C desses fragmentos encontrados na faixa de 1.328(3) Å a 1.343(4) Å, valores estes intermediários entre os valores típicos de uma ligação simples N-C (1,46Å) e uma ligação dupla N-C (1,27Å).

Tabela 4.3 - Distâncias de ligação (Å) e ângulos interatômicos (°) com os respectivos desvios padrão para os complexos (1)-(6)^a.

[SnMe ₂ {S ₂ C ₆ H ₁₂ NO ₂ } ₂] (1)	Sn1-S1	2,5198(7)	Sn1-C7	2,116(3)	C1-S1	1,741(2)
	Sn1-S2	3,0007(7)	C1-N1	1,332(3)	C1-S2	1,692(3)
	S2 ⁱ -Sn1-S2	149,78(3)	S1-Sn1-S1 ⁱ	82,00(3)	C7 ⁱ -Sn1-C7	136,89(17)
[Sn(n-Bu) ₂ {S ₂ C ₆ H ₁₂ NO ₂ } ₂] (2)	Sn1-S1	2,9801(5)	Sn1-C7	2,136(2)	C1-S1	1,632(3)
	Sn1-S2	2,5278(5)	C1-N2	1,334(2)	C1-S2	1,741(3)
	S1 ⁱ -Sn1-S1	146,02(2)	S2 ⁱ -Sn-S2	84,80(2)	C7 ⁱ -Sn1-C7	138,53(11)
[SnPh ₂ {S ₂ C ₆ H ₁₂ NO ₂ } ₂] (3)	Sn1-S1	2,5104(9)	Sn1-C7	2,118(3)	C1-S1	1,738(3)
	Sn1-S2	2,9605(9)	C1-N1	1,343(4)	C1-S2	1,682(3)
	S1-Sn1-S1 ⁱ	84,66(4)	S2 ⁱ -Sn1-S2	145,73(4)	C7-Sn1-C7 ⁱ	139,23(19)
[SnMe ₂ {S ₂ C ₆ H ₁₀ NO ₂ } ₂] (4)	Sn1-S1	2,5156(11)	Sn1-C13	2,109(4)	C1-S1	1,734(4)
	Sn1-S2	2,9988(12)	Sn1-C14	2,110(4)	C1-S2	1,685(4)
	Sn1-S3	2,5154(11)	C1-N1	1,336(5)	C7-S3	1,743(4)
	Sn1-S4	3,0045(11)	C7-N2	1,331(5)	C7-S4	1,684(4)
	S1-Sn1-S3	82,31(3)	S2-Sn-S4	149,48(3)	C13-Sn1-C14	136,14(19)
[Sn(n-Bu) ₂ {S ₂ C ₆ H ₁₀ NO ₂ } ₂] (5)	Sn1-S1	2,9392(5)	Sn1-C1	2,135(2)	C5-S1	1,690(2)
	Sn1-S2	2,5321(5)	C5-N1	1,340(2)	C5-S2	1,743(2)
	S1 ⁱ -Sn1-S1	145,31(2)	S2-Sn1-S2 ⁱ	84,06(2)	C1 ⁱ -Sn1-C1	138,29(11)
[SnPh ₂ {S ₂ C ₆ H ₁₀ NO ₂ } ₂] (6)	Sn1-S1	2,5324(4)	Sn1-C1	2,152(2)	C7-S1	1,752(2)
	Sn1-S2	2,8550(6)	C7-N1	1,328(3)	C7-S2	1,692(2)
	S1 ⁱ -Sn1-S1	86,12(3)	S2-Sn1-S2 ⁱ	141,60(3)	C1-Sn1-C1 ⁱ	144,92(13)

^aCódigos de simetria: (i) $-x+3/2, -y+3/2, z$, complexo (1); (i) $-x+1, y, -z+1/2$, complexo (2); (i) $-x, y, -z+3/2$, complexo (3); (i) $-x+1, y, -z+1/2$, complexo (5); (i) $-x+1, y, -z+3/2$, complexo (6).

4.3.2 Complexos de DTC Derivados de Triorganoestânicos

Os dados obtidos pela difração de raios-X de monocristal revelaram que o complexo (7) cristaliza no sistema triclinico pertencendo ao grupo de espaço P-1 e com $Z = 2$, e os complexos (10) e (11) cristalizam no sistema monoclinico com $Z = 4$, e pertencem aos grupos espaciais $P2_1/n$ e $P2_1/c$, respectivamente, Tabela 4.4. A unidade assimétrica dos complexos (7), (10) e (11) correspondem a fórmula molecular de cada complexo, ou seja, um ligante ditiocarbamato e um derivado triorganoestânico na proporção 1:1, Figura 4.4. A visão do empacotamento cristalino dos complexos DTC triorganoestânicos ao longo do eixo a é mostrada na Figura 4.5.

Capítulo 4 – Preparação e Caracterização de Ditiocarbamatos Derivados de Organoestânicos

Tabela 4.4. - Principais dados obtidos no experimento de difração de raios-X para os complexos (7), (10) e (11).

Composto	(7)	(10)	(11)
Fórmula molecular	C ₂₄ H ₂₇ N ₁ O ₂ S ₂ Sn	C ₂₄ H ₂₅ NO ₂ S ₂ Sn	C ₂₄ H ₄₃ N ₁ O ₂ S ₂ Sn
Peso molecular	544,28	542,26	560,40
Temperatura, K	293	293	293
Comprimento de onda, Å /Radiação	0,71073; K α Mo	0,71073; K α Mo	0,71073; K α Mo
Sistema cristalino	Triclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P -1	P2 ₁ /n	P2 ₁ /c
Cor do cristal	Incolor	Incolor	Incolor
Parâmetros da célula unitária			
a, Å	9,6182(2)	9,3349(4)	17,4685(6)
b, Å	10,0620(3)	26,2840(8)	15,2620(4)
c, Å	13,1060(4)	10,1627(4)	10,5181(3)
α , °	93,098(3)	90	90
β , °	105,453(2)	107,774(4)	105,781(3)
γ , °	91,248(2)	90	90
Volume, Å ³	1219,87(6)	2374,48(16)	2698,48(14)
Z	2	4	4
Densidade Calculada, Mg/m ³	1,482	1,517	1,379
Coefficiente de absorção, mm ⁻¹	1,238	1,272	1,121
F(000)	552	1096	1168
Dimensões do cristal, mm	0,53 x 0,33 x 0,10	0,41 x 0,10 x 0,09	0,41 x 0,08 x 0,05
Intervalo de θ (°)	2,03 - 26,37	2,24 - 26,37	1,80 - 26,37
Intervalo de índices	-12 \leq h \leq 12 -12 \leq k \leq 12 -16 \leq l \leq 16	-11 \leq h \leq 10 -32 \leq k \leq 32 -12 \leq l \leq 12	-21 \leq h \leq 21 -19 \leq k \leq 19 -13 \leq l \leq 13
Número de reflexões coletadas/únicas	21405/5000 [R(int) = 0,0351]	20640/4856 [R(int) = 0,0344]	13560/13560 [R(int) = 0,0000]
Integralidade para $\theta = 26,37$	100,0%	100,0%	100,0%
Correção de absorção	Análítica	multi-scan	multi-scan
S	1,072	1,113	0,959
R índices finais [I>2 σ (I)]	R1 = 0,0248, wR2 = 0,0517	R1 = 0,0306, wR2 = 0,0582	R1 = 0,0397, wR2 = 0,0977
R índices todos os dados	R1 = 0,0336, wR2 = 0,0561	R1 = 0,0411, wR2 = 0,0619	R1 = 0,0665, wR2 = 0,1141

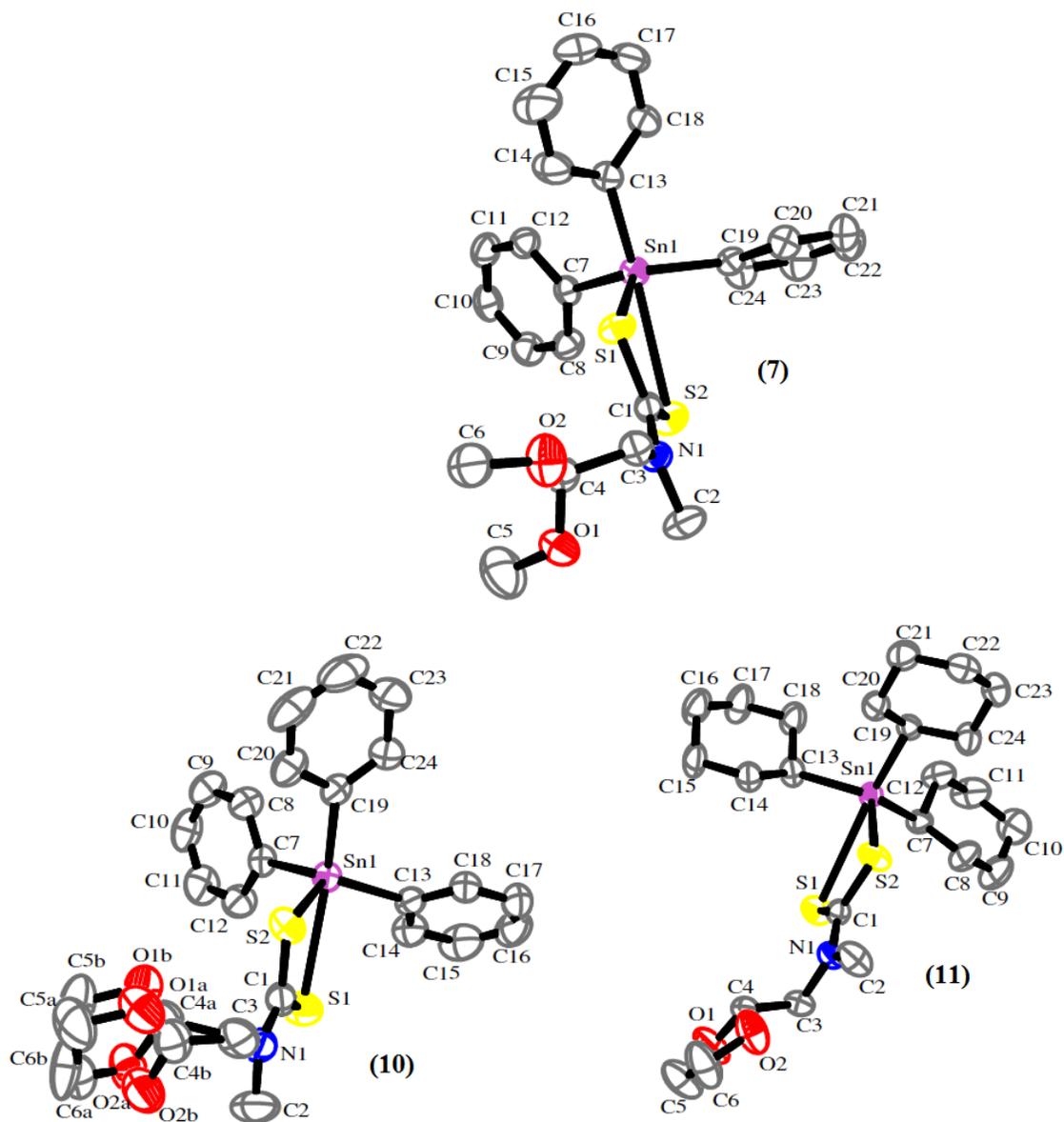


Figura 4.4 - Representação ORTEP das estruturas moleculares dos complexos $[\text{SnPh}_3\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}]$ (7), $[\text{SnPh}_3\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}]$ (10) e $[\text{SnCy}_3\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}]$ (11). Elipsoides com 50% de probabilidade, os átomos de hidrogênio foram omitidos para obter maior clareza nas imagens.

Nos três complexos triorganoestânicos formados, um ligante ditiocarbamatos coordena-se de modo bidentato assimétrico ao átomo central de estanho. Os comprimentos das ligações Sn - S mais curtas estão na faixa de 2,4687(6) Å a 2,4751(8) Å e as mais longas na faixa de 3,0183(9) Å a 3,2160(11) Å. A distância Sn-S mais longa, 3,2160(11) Å, complexo (11), é

significativamente menor do que a soma dos raios de van der Waals, do Sn e do S ($4,0 \text{ \AA}$)¹², esses valores estão de acordo com o encontrado na literatura para outros complexos ditiocarbamatos triorganoestânicos semelhantes³. Três átomos de carbono pertencentes aos substituintes orgânicos também estão coordenados ao íon Sn(IV), portanto, de acordo com estes dados o número de coordenação do estanho em (7), (10) e (11) é cinco.

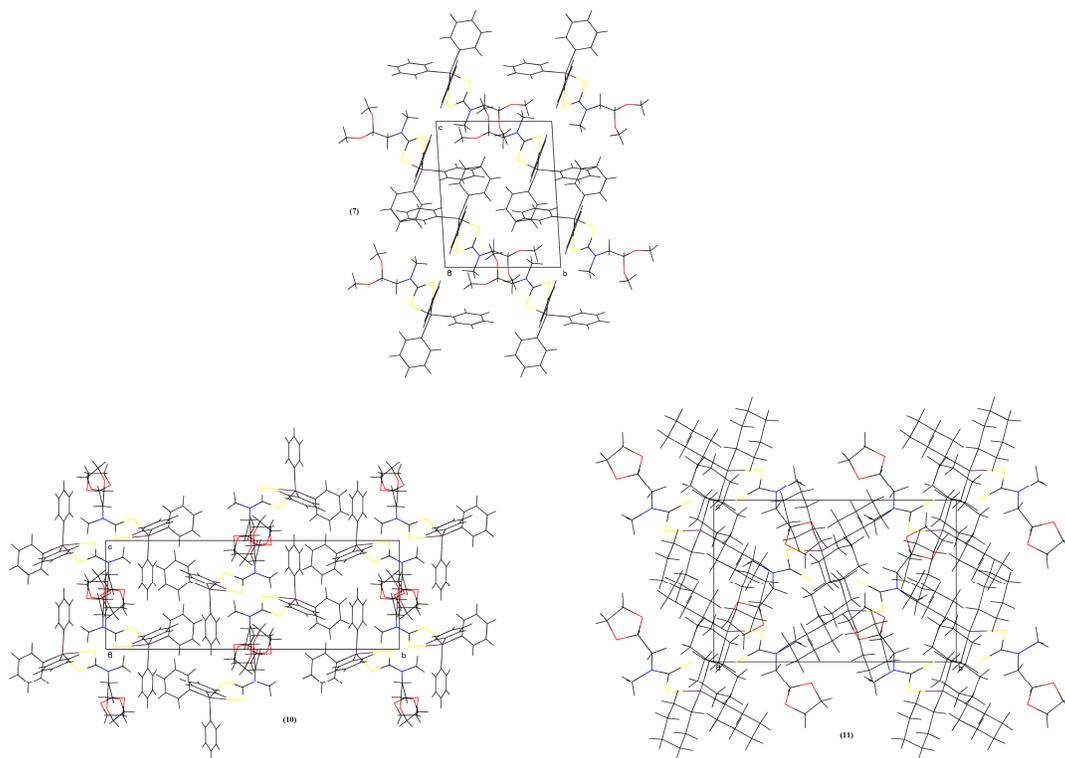


Figura 4.5 - Visão do empacotamento dos complexos $[\text{SnPh}_3\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}]$ (7), $[\text{SnPh}_3\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}]$ (10) e $[\text{SnCy}_3\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}]$ (11) ao longo do eixo a.

A geometria em torno do centro metálico pode ser descrita como bipiramidal de base trigonal distorcida onde um dos átomos de enxofre do fragmento ditiocarbamato e dois átomos de carbono pertencentes aos grupos orgânicos ligados ao Sn(IV) (fenila ou ciclohexila) encontram-se no plano equatorial. O outro átomo de enxofre do fragmento DTC envolvido na ligação Sn-S mais longa e um dos átomos de carbono dos grupos orgânicos ocupam a posição apical. Os ângulos entre as ligações S-Sn-C que ocupam as posições apicais são: $\text{C13-Sn1-S2} = 154,41(6)^\circ$, complexo (7), $\text{C19-Sn1-S1} = 155,43(8)^\circ$, complexo (10) e $\text{C19-Sn1-S1} = 155,57(10)^\circ$ complexo (11), Tabela 4.5.

Distâncias de ligação Sn-S mais longas são geralmente encontradas quando substituintes orgânicos volumosos estão ligados ao Sn(IV), indicando que um possível efeito estérico pode

influenciar nas distâncias de ligação Sn-S. O maior valor encontrado para o comprimento da ligação Sn-S é 3,2160(11) Å no complexo derivado do tricicloexilestanho(IV) em comparação com os derivados trifenilestanho(IV) cujo valor da maior ligação Sn-S ficou em torno de 3,0 Å, complexos (7) e (10).

As distâncias de ligação C-N pertencente ao fragmento ditiocarbamato está em torno de 1,33 Å nos três complexos estudados indicando a deslocalização da densidade eletrônica no fragmento ditiocarbamato conforme esperado para esse tipo de complexo, concordando com os resultados obtidos pela espectroscopia vibracional na região do infravermelho. Observa-se ainda uma diferença de 0,07 a 0,08 Å entre as ligações C-S dos fragmentos ditiocarbamatos devido ao modo de coordenação anisobidentado dos ligantes.

Tabela 4.5 – Distâncias de ligação (Å) e ângulos interatômicos (°) com os respectivos desvios padrão para os complexos (7), (10) e (11).

[SnPh ₃ {S ₂ C ₆ H ₁₂ NO ₂ }] (7)	Sn1-S1	2,4687(6)	Sn1-C7	2,139(2)	C1-S1	1,753(2)
	Sn1-S2	3,0780(7)	Sn1-C13	2,157(2)	C1-S2	1,683(2)
			Sn1-C19	2,129(2)	C1-N1	1,328(3)
	S1-Sn1-S2	63,553(18)	C7-Sn1-C13	106,20(8)	C19-Sn1-C7	113,01(8)
	C19-Sn1-C13	106,25(8)	C7-Sn1-S1	117,74(6)	C19-Sn1-S1	118,33(6)
C13-Sn1-S2	154,41(6)					
[SnPh ₃ {S ₂ C ₆ H ₁₀ NO ₂ }] (10)	Sn1 S1	3,0183(9)	Sn1-C7	2,137(3)	C1- S1	1,673(3)
	Sn1 S2	2,4751(8)	Sn1-C13	2,128(3)	C1- S2	1,749(3)
			Sn1-C19	2,158(3)	C1- N1	1,331(4)
	S1-Sn1-S2	64,13(3)	C13-Sn1-C7	113,19(11)	C7-Sn1-C19	103,47(10)
	C13-Sn1-C19	108,82(11)	C13-Sn1-S2	120,84(7)	C7-Sn1-S2	114,83(7)
C19-Sn1-S1	155,43(8)					
[SnCy ₃ {S ₂ C ₆ H ₁₀ NO ₂ }] (11)	Sn1-S1	3,2160(11)	Sn1-C7	2,159(3)	C1-S1	1,678(3)
	Sn1-S2	2,4697(10)	Sn1-C13	2,169(3)	C1-S2	1,746(4)
			Sn1-C19	2,179(3)	C1-N1	1,334(4)
	S1-Sn1-S2	61,51(3)	C7-Sn1-C13	113,34(14)	C7-Sn1-C19	110,67(13)
	C13-Sn1-C19	109,12(15)	C7-Sn1-S2	112,51(10)	C13-Sn1-S2	115,16(10)
C19-Sn1-S1	155,57(10)					

O empacotamento do complexo [SnPh₃{S₂C₆H₁₂NO₂}] (7), Figura 4.6, é caracterizado por interações intermoleculares do tipo S2...S2 = 3,584 Å (operador de simetria 2-x, 2-y, 2-z), C2-H2B...O2 = 2,639 Å, (operador de simetria 1-x, 1-y, 2-z), C24-H24...π(C17) = 2,894 Å (operador de simetria 2-x, 2-y, 1-z), C21-H21...π(C18) = 2,816 Å (operador de simetria 1-x, 2-y, 1-z) e C15-H15...π(C12) = 2,883 Å (operador de simetria 2-x, 1-y, 1-z). Já no empacotamento do complexo [SnPh₃{S₂C₆H₁₀NO₂}] (10) estão presentes as seguintes interações intermoleculares C10-H10...π(C20) = 2,840 Å (operador de simetria 1+x, y, z), C2-H2A...π(C18) = 2,734 Å (operador de simetria 1-x, 1-y, 1-z) e C21-H21...π(C9) = 2,866 Å (operador de simetria -0,5+x, 0,5-y, 0,5+z).

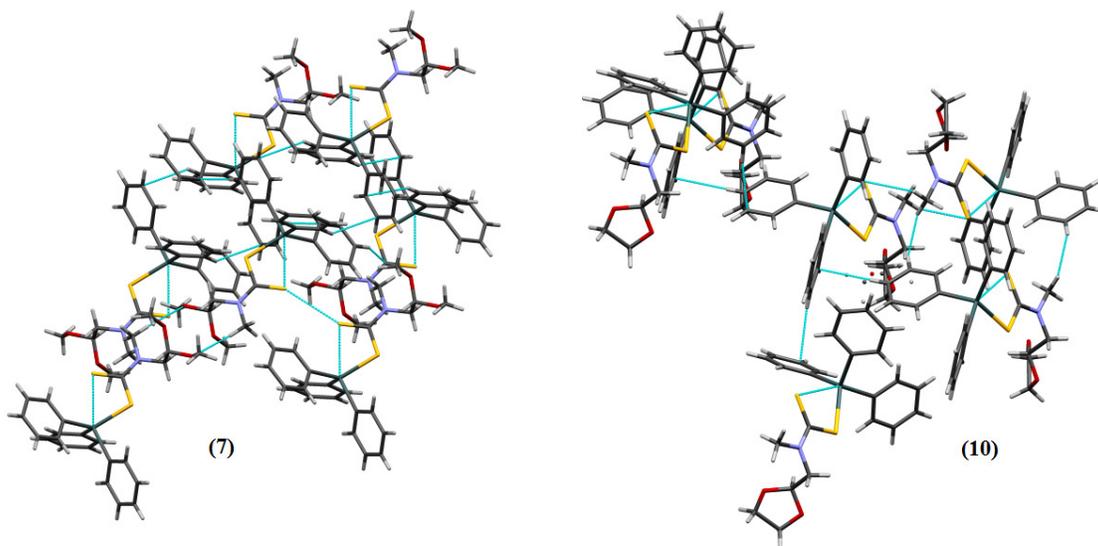


Figura 4.6 - Diagrama do empacotamento dos complexos $[\text{SnPh}_3\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}]$ (7) e $[\text{SnPh}_3\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}]$ (10) mostrando as interações intermoleculares presentes nesses complexos.

4.4 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (IV)

Além das bandas características associadas aos ditiocarbamatos (Cap 3, item 3.4) a ausência ou presença de outras bandas pode auxiliar a caracterização dos complexos. As vibrações das ligações Sn - X (X = halogênio) são encontradas nas seguintes faixas: $\nu(\text{Sn-Cl})$ 385-318 cm^{-1} ; $\nu(\text{Sn-Br})$ 264-222 cm^{-1} e $\nu(\text{Sn-I})$ 207-170 cm^{-1} . As frequências de estiramento da ligação estanho-halogênio são sensíveis a mudanças no número de coordenação do estanho¹⁵. Outras absorções relevantes são aquelas referentes à ligação Sn-C nos compostos di e trialquilestânicos geralmente estão na faixa: $\nu_a(\text{Sn-C})$ 500-600 cm^{-1} e $\nu_s(\text{Sn-C})$ 530-470 cm^{-1} . As intensidades dessas bandas variam consideravelmente e absorções muito fracas podem ser observadas. Embora estas vibrações não sejam particularmente sensíveis ao número de coordenação do átomo de estanho, o número de bandas pode ser afetado¹⁵.

4.4.1 Discussão dos Resultados

A caracterização dos ditiocarbamatos (DTC) sintetizados neste trabalho por espectroscopia vibracional na região do infravermelho foi feita com base nas bandas típicas dos complexos de DTC, $\nu(\text{N-CS}_2)$, $\nu_a(\text{C-S})$ e $\nu_s(\text{C-S})$, nos respectivos espectros. As frequências de vibração foram atribuídas por comparação entre os espectros dos precursores

(cloretos organoestânicos e sais de sódio dos ditiocarbamatos) com os espectros obtidos para os complexos. As principais bandas de absorção no infravermelho, presentes nos complexos organoestânicos com as suas atribuições constam na Tabela 4.6.

Os estiramentos assimétricos (ν_a) e simétricos (ν_s) das ligações C-S nos sais de sódio dos ligantes (2,2-dimetoxietil)-N-metilditiocarbamato de sódio (i) e (1,3-dioxolano-2-metil)-N-metilditiocarbamato de sódio (ii) foram observados em 966 e 613 cm^{-1} , 982 e 606 cm^{-1} , respectivamente. Esses sinais foram deslocados para frequências mais altas nos complexos (1)-(11). Somente um sinal foi observado para o estiramento assimétrico (ν_a) nos complexos (1)-(11) na faixa de 979 a 996 cm^{-1} , indicando um modo de coordenação bidentado pouco assimétrico dos ligantes DTC ao centro de Sn(IV) nestes complexos¹⁶. O modo vibracional simétrico das ligações C - S dos complexos organoestânicos foram localizados na faixa de 630 a 420 cm^{-1} ¹⁷.

Os valores dos estiramentos das ligações N-CS₂ nos complexos (1)-(11) localizam-se na região de 1482 - 1495 cm^{-1} , Tabela 4.6, e nos sais de sódio em 1473 cm^{-1} (i) e 1474 cm^{-1} (ii) (Tabela 3.6, Cap. 3), mostrando um aumento do caráter de dupla da ligação N-CS₂ e consequentemente um aumento da contribuição da estrutura de ressonância IV (Figura 3.10, Cap. 3). Os valores encontrados para os modos de vibração das ligações N-CS₂ dos complexos estudados estão de acordo com os relatados na literatura para outros derivados ditiocarbamatos organoestânicos¹⁸. As bandas referentes as ligações Sn - S foram observadas em baixas frequências (250 - 450 cm^{-1}).

Ainda se pode observar nos espectros dos complexos DTC organoestânicos a ausência de bandas na região entre 318-385 cm^{-1} referentes aos estiramentos das ligações Sn-Cl presentes nos espectros dos respectivos precursores (cloretos organoestânicos).

As atribuições das principais bandas de IV obtidas através de cálculos teóricos para as geometrias otimizadas dos complexos (1)-(11) são apresentadas na tabela 4.6 juntamente com os valores experimentais para facilitar a comparação. Pode-se observar que os resultados teóricos apresentaram uma boa concordância com os valores experimentais auxiliando na associação das bandas de infravermelho e confirmando uma apropriada otimização da geometria das estruturas dos compostos (1)-(11). Buntine et. al.¹⁹ mostraram que cálculos teóricos DFT de compostos derivados de organoestânicos reproduzem bem as geometrias obtidas através de difração de raios-X.

Tabela 4.6 - Frequências de vibração no infravermelho das principais ligações presentes nos complexos derivados organoestânicos dos ligantes (2,2-dimetoxietil)-N-metilditiocarbamato de sódio ou (1,3-dioxolano-2-metil)-N-metilditiocarbamato de sódio.

Complexo	^{a,b} Principais Frequências Experimentais em cm^{-1} – Atribuição					^b Principais Frequências Teórica em cm^{-1} – Atribuição				
	$\nu_a(\text{S-M})$	$\nu_s(\text{S-M})$	$\nu(\text{N}_{\text{---}}\text{CS}_2)$	$\nu_a(\text{C=S})$	$\nu_s(\text{C-S})$	$\nu_a(\text{S-M})$	$\nu_s(\text{S-M})$	$\nu(\text{N}_{\text{---}}\text{CS}_2)$	$\nu_a(\text{C=S})$	$\nu_s(\text{C-S})$
[SnMe ₂ {S ₂ C ₆ H ₁₂ NO ₂ } ₂] (1)	372m	335f	1485F	991F	644f	374	336	1432	1007	607
[Sn(n-Bu) ₂ {S ₂ C ₆ H ₁₂ NO ₂ } ₂] (2)	370F	324f	1491F	979F	613m	388	363	1434	997	625
[SnPh ₂ {S ₂ C ₆ H ₁₂ NO ₂ } ₂] (3)	456m	418f	1486F	982F	608m	389	367	1435	1003	624
[SnMe ₂ {S ₂ C ₆ H ₁₀ NO ₂ } ₂] (4)	-	-	1488F	991F	609m	390	380	1432	1009	623
[Sn(n-Bu) ₂ {S ₂ C ₆ H ₁₀ NO ₂ } ₂] (5)	-	-	1485F	995F	607m	385	377	1432	1012	621
[SnPh ₂ {S ₂ C ₆ H ₁₀ NO ₂ } ₂] (6)	455m	-	1494F	983F	619m			1430	1007	632
[SnPh ₃ {S ₂ C ₆ H ₁₂ NO ₂ }] (7)	397m	375f	1492F	993m	626m	449	395	1432	1020	640
[SnCy ₃ {S ₂ C ₆ H ₁₂ NO ₂ }] (8)	412f	385m	1484F	989F	626f					
[SnMe ₃ {S ₂ C ₆ H ₁₀ NO ₂ }] (9)	-	-	1488F	991F	609m	456	310	1429	1048	553
[SnPh ₃ {S ₂ C ₆ H ₁₀ NO ₂ }] (10)	473f	342f	1495F	996F	609f	457	433	1430	1005	555
[SnCy ₃ {S ₂ C ₆ H ₁₀ NO ₂ }] (11)	412f	-	1482F	993F	598F	380	327	1427	998	580

^a As designações f, m, F referem-se às bandas de intensidade fraca, média e forte, respectivamente. ^b ν_a = estiramento assimétrico e ν_s = estiramento simétrico.

Os cálculos teóricos mostraram que o estiramento assimétrico $\nu_a(\text{C}=\text{S})$ aparece como uma banda de intensidade fraca ou média na região em torno de 1000 cm^{-1} , concordando bem com os resultados experimentais (deslocamento de aproximadamente 20 cm^{-1} para maiores números de onda). A banda associada aos estiramentos das ligações N-CS₂ nos complexos (1)-(11) foi observada como uma banda de alta intensidade na região em torno de 1430 cm^{-1} valor esse em acordo com os resultados experimentais. As bandas fracas na região de $325\text{-}457\text{ cm}^{-1}$ no espectro de IR calculados para os complexos DTC derivados dos organoestânicos podem ser associadas aos estiramentos das ligações M-S (Tabela 4.6).

4.5 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ¹H, ¹³C e ¹¹⁹Sn

4.5.1 Ressonância Magnética Nuclear de ¹H e ¹³C

A espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ¹H e de ¹³C é uma técnica importante para a caracterização de compostos organometálicos em solução e no estado sólido, contribuindo de forma bastante positiva para a compreensão da natureza das ligações químicas envolvidas. A espectroscopia de RMN ¹³C é uma técnica analítica valiosa que tem sido útil na determinação das estruturas de diversos compostos organometálicos. A Figura 4.7 apresenta as estruturas propostas para os onze DTC organoestânicos preparados.

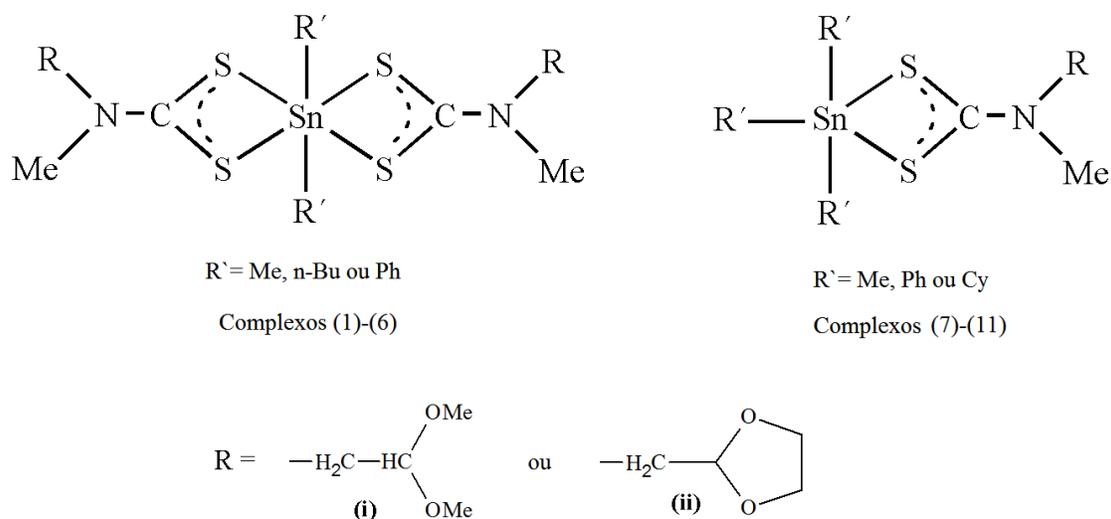


Figura 4.7 – Estruturas dos complexos DTC derivados de organoestânicos.

• Espectros de RMN de ^1H

Os espectro de RMN de ^1H dos complexos (1) - (11) apresentaram a integração esperada entre o fragmento DTC e os grupos orgânicos ligados ao estanho, confirmando a formação dos complexos ditiocarbamatos organoestânicos.

Tabela 4.7 - Valores de deslocamento químico, δ , de RMN de ^1H e ^{13}C e suas atribuições para os complexos diorganoestânicos derivados dos ligantes (2,2-dimetoxietil)-N-metilditiocarbamato de sódio (1)-(3) ou (1,3-dioxolano-2-metil)-N-metilditiocarbamato de sódio (4)-(6) ^a.

Complexos	Deslocamentos Químicos (δ) e suas atribuições	
	^1H	^{13}C
[SnMe ₂ {S ₂ C ₆ H ₁₂ NO ₂ }] ₂ (1)	4,73 (CH) 3,90-3,92 (NCH ₂) 3,41-3,44 (OCH ₃) e (NCH ₃) 1,47 (CH ₃ Sn)	54,25 (CH ₃ N) 55,26 (CH ₃ O) 58,71 (NCH ₂) 102,24 (CH) 200,84 (CS ₂) 44,81 (CH ₃ Sn)
[Sn(n-Bu) ₂ {S ₂ C ₆ H ₁₂ NO ₂ }] ₂ (2)	0,90-0,97T (SnCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃) 1,39-1,49m (SnCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃) 1,88-2,09m (SnCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃) 3,44-3,47m (OCH ₃) e (NCH ₃) 3,93-3,96D (NCH ₂) 4,73-4,78T (CH)	13,82(SnCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃) 26,40(SnCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃) 28,55(SnCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃) 34,29(SnCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃) 44,83 (NCH ₃) 55,35 (OCH ₃) 58,70 (NCH ₂) 102,48 (CH) 202,15 (CS ₂)
[SnPh ₂ {S ₂ C ₆ H ₁₂ NO ₂ }] ₂ (3)	4,70-4,73 (CH) 3,80-3,83 (NCH ₂) 3,38 (OCH ₃) e (NCH ₃) 7,33-7,90 (aromáticos)	45,71 (NCH ₃) 55,23 (CH ₃ O) 59,73 (NCH ₂) 102,11 (CH) 203,72 (CS ₂) 127,47-150,96 (aromáticos)
[SnMe ₂ {S ₂ C ₆ H ₁₀ NO ₂ }] ₂ (4)	3,44S (NCH ₃) 3,93-4,00m (OCH ₂) 3,85-3,90T (OCHO) 3,85-3,90m (NCH ₂) 1,46S (CH ₃ Sn)	44,2 (NCH ₃) 58,7 (NCH ₂) 100,9 (OCHO) 64,9 (OCH ₂) 201,9 (CS ₂) 15,0 e 15,1 (CH ₃ Sn)
[Sn(n-Bu) ₂ {S ₂ C ₆ H ₁₀ NO ₂ }] ₂ (5)	0,89-0,96T (SnCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃) 1,37-1,44m (SnCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃) 1,89-2,17m (SnCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃) 3,49S (NCH ₃) 3,49-4,01m (OCH ₂) 5,20-5,25T (OCHO) 4,04-4,06D (NCH ₂)	13,8(SnCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃) 26,4(SnCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃) 28,5(SnCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃) 34,2(SnCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃) 44,2 (NCH ₃) 58,8 (NCH ₂) 101,3 (OCHO) 64,9 (OCH ₂) 202,9 (CS ₂)
[SnPh ₂ {S ₂ C ₆ H ₁₀ NO ₂ }] ₂ (6)	3,40S (NCH ₃) 3,82-3,96m (OCH ₂) e (NCH ₂) 5,15-5,19T (OCHO) 7,30-7,89 (aromáticos)	45,2 (NCH ₃) 60,0 (NCH ₂) 101,0 (OCHO) 64,9 (OCH ₂) 201,5 (CS ₂) 128,2-150,8 (aromáticos)

^a Todos os espectros foram obtidos em clorofórmio deuterado.

Os espectros de RMN de ^1H dos complexos formados entre os ditiocarbamatos Na[S₂C₆H₁₂NO₂] e Na[S₂C₆H₁₀NO₂] e os cloretos organoestânicos apresentam absorções em duas regiões. Uma região é associada aos ligantes ditiocarbamatos (δ na faixa de 3,00 a 5,00 ppm). E a outra região com deslocamentos químicos variáveis, associados aos grupos organoestânicos.

Os complexos formados através dos precursores di e trifenilestânicos apresentam em seu espectro de RMN de ^1H deslocamentos químicos na região de 7,30-7,90 ppm atribuídos aos hidrogênios aromáticos. Já os prótons dos grupos metila coordenados ao estanho (compostos derivados dos precursores tri e dimetilestânicos) aparecem como um simpleto na região entre 1,00 e 2,00 ppm. Para os compostos derivados do dibutilestânico um tripleto na região compreendida entre 0,80 e 1,00 ppm é atribuído ao próton metílico, um multipletto na faixa de 1,30-1,50 ppm é associado ao grupo CH_2 ligado ao CH_3 e o multipletto compreendido entre 1,80 e 2,00 ppm é associado aos outros dois grupos CH_2 . Os deslocamentos químicos referentes ao grupo cicloexil nos complexos derivados do cloreto de tricicloexilestanho(IV) aparecem na região entre 1,00 e 2,50 ppm.

Tabela 4.8 - Valores de deslocamento químico, δ , de RMN de ^1H e ^{13}C e suas atribuições para os complexos triorganoestânicos formados através dos ligantes (2,2-dimetoxietil)-N-metilditiocarbamato de sódio (7)-(8) ou (1,3-dioxolano-2-metil)-N-metilditiocarbamato de sódio (9)-(11)^a.

Complexos	Deslocamentos Químicos (δ) e suas atribuições	
	^1H	^{13}C
[SnPh ₃ {S ₂ C ₆ H ₁₂ NO ₂ }] (7)	4,70 (CH) 3,32-3,39 (NCH ₂) 3,84-3,87 (OCH ₃) e (NCH ₃) 7,31-7,89 (aromáticos)	45,86 (NCH ₃) 54,98 (OCH ₃) 59,83 (NCH ₂) 102,06 (CH) 197,57 (CS ₂) 127,87-142,02 (aromáticos)
[SnCy ₃ {S ₂ C ₆ H ₁₂ NO ₂ }] (8)	4,82-4,76 (CH) 3,99-4,02 (NCH ₂) 3,44-3,51 (OCH ₃) e (NCH ₃) 1,29-2,01 (C ₆ H ₁₁)	45,62 (NCH ₃) 55,26 (CH ₃ O) 59,40 (NCH ₂) 102,63 (CH) 200,36 (CS ₂) 27,02-34,65 (C ₆ H ₁₁)
[SnMe ₃ {S ₂ C ₆ H ₁₀ NO ₂ }] (9)	3,54S (NCH ₃) 3,85-4,00m (OCH ₂) 5,22-5,27T (OCHO) 4,11-4,13D (NCH ₂) 1,46S (CH ₃ Sn)	45,1 (NCH ₃) 59,6 (NCH ₂) 101,6 (OCHO) 64,9 (OCH ₂) 201,1 (CS ₂) 15,0 e 15,1 (CH ₃ Sn)
[SnPh ₃ {S ₂ C ₆ H ₁₀ NO ₂ }] (10)	3,47S (NCH ₃) 3,79-3,94m (OCH ₂) 5,19-5,23T (OCHO) 3,98-4,01D (NCH ₂) 7,35-7,73 (aromáticos)	45,51 (NCH ₃) 60,3 (NCH ₂) 101,1 (OCHO) 64,9 (OCH ₂) 198,5 (CS ₂) 128,5-142,1 (aromáticos)
[SnCy ₃ {S ₂ C ₆ H ₁₀ NO ₂ }] (11)	3,47S (NCH ₃) 3,85-4,04m (OCH ₂) e (NCH ₂) 5,19-5,24T (OCHO) 1,52S e 2,27S (C ₆ H ₁₁)	44,3 (NCH ₃) 58,8 (NCH ₂) 101,1 (OCHO) 65,0 (OCH ₂) 202,1 (CS ₂) 15,0 e 30,9 (C ₆ H ₁₁)

^aTodos os espectros foram obtidos em clorofórmio deuterado.

Além disso, a região associada aos prótons dos grupos Ph consiste de dois grupos de picos. Os prótons em posição orto são observados em campo mais baixo (7,84-7,89 ppm) que os prótons em posição meta e para (7,30-7,39 ppm). Domazetis et al.²⁰ reportaram que uma

diferença de 0,30-0,40 ppm entre os deslocamentos químicos dos prótons para e meta e os prótons orto é uma indicação de um modo de coordenação anisobidentado nos compostos.

Nos espectros de RMN de ^1H dos complexos formados entre os organoestânicos e o ligante (2,2-dimetoxietil)-N-metilditiocarbamato de sódio é observada a presença de sinais na região entre 3,30 e 3,50 ppm associados aos prótons dos grupos (OCH_3) e aos prótons do grupo (NCH_3). Os sinais que aparecem na região entre 3,8 a 4,0 ppm são associados aos prótons do grupo CH_2 (NCH_2). E finalmente, os sinais que aparecem na região em torno de 5,0 ppm são associados ao próton do grupo CH .

Para os complexos obtidos através da reação de complexação dos organoestânicos com o ligante (1,3-dioxolano-2-metil)-N-metilditiocarbamato de sódio observa-se um tripleto na região de 5,0 ppm nos espectros de RMN de ^1H relativos ao grupo CH (pertencente ao anel de cinco membros). Os prótons pertencentes aos grupos CH_2 (OCH_2 , anel) levam ao aparecimento de sinais na região de 3,5 a 4,0 ppm, e dupletos em torno de 4,0 ppm são observados para os prótons do grupo CH_2 (NCH_2). Observa-se ainda que em alguns espectros há a sobreposição desses sinais dando origem a multipletos. Por fim, o simpleto encontrado na faixa de 3,4 a 3,5 ppm é associado ao grupo metila ligado ao átomo de nitrogênio (NCH_3).

Todos os complexos mostraram um deslocamento para campos mais altos para o hidrogênio do grupo CH_2 (NCH_2) (valores na faixa de 4,39-4,51 ppm, Tabelas 4.7 e 4.8) quando comparados com os sais de sódio dos ligantes, 4,39-4,42 ppm para $\text{Na}[\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2]$ e 4,49-4,51 ppm para $\text{Na}[\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2]$, Tabela 3.7 (Cap. 3).

- **Espectros de RMN de ^{13}C**

Os espectros de RMN de ^{13}C dos complexos organoestânicos estudados apresentam um pico, na região entre 100 e 103 ppm, associado ao carbono do grupo CH presente em ambos os ligantes ditiocarbamatos. Na região entre 40 e 60 ppm aparecem três picos referentes aos carbonos do grupo CH_3 (ligado ao nitrogênio NCH_3), aos átomos de carbonos ligados aos átomos de oxigênio e aos carbonos pertencentes ao grupo CH_2 (ligado ao átomo de nitrogênio). Os deslocamentos químicos observados na região em torno de 200 ppm são associados ao carbono do grupo NCS_2 . Os maiores valores de deslocamento de RMN de ^{13}C do grupo NCS_2 são observados nos complexos diorganoestânicos hexacoordenados (1) - (6).

Os complexos formados através dos precursores di e trifenilestânicos apresentam em seus espectros de RMN de ^{13}C deslocamentos químicos na região de 127,5-150,9 ppm, regiões características de grupos aromáticos.

Os deslocamentos químicos, $\delta = 150,9$ ppm, $150,8$ ppm, $142,0$ ppm e $142,1$ ppm encontrados no espectro de ^{13}C dos complexos (3) e (6), contendo o fragmento SnPh_2 , bem como em (7) e (10), derivados do precursor SnPh_3 , respectivamente, não aparecem no DEPT e são, portanto associados aos carbonos dos grupos fenílicos coordenados ao Sn(IV) .

Os deslocamentos químicos $\delta = 34,6$ ppm e $\delta = 34,7$ ppm encontrados nos espectros de RMN de ^{13}C dos compostos derivados do cloreto de tricicloexilestanho(IV), (8) e (9), respectivamente, são referentes aos carbonos ligados ao átomo de estanho(IV).

4.5.2 Ressonância Magnética Nuclear de ^{119}Sn

Os valores de $\delta(^{119}\text{Sn})$ definem as regiões com diferentes números de coordenação do cento metálico de estanho. Compostos tetracoordenados têm um deslocamento químico $\delta(^{119}\text{Sn})$ na faixa de 200 à -60 ppm, compostos pentacoordenados apresentam um $\delta(^{119}\text{Sn})$ na faixa de -90 a -190 ppm e para compostos hexacoordenados $\delta(^{119}\text{Sn})$ localizam-se entre -210 e -400 ppm²¹. Já, para complexos de Sn(IV) com ligantes ditiocarbamatos as seguintes faixas podem ser propostas: -150 à -250 ppm para compostos pentacoordenados, -300 à -500 ppm para compostos hexacoordenados e -700 à -800 ppm para compostos heptacoordenados²².

4.5.2.1 Discussão dos Resultados

Deslocamentos químicos de RMN de ^{119}Sn para os complexos formados entre os derivados di e triorganoestânicos (com $\text{R} = \text{Me}$, Ph , Bu ou Cy) e os ligantes ditiocarbamatos $\text{Na}[\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2]$ e $\text{Na}[\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2]$ são apresentados na Tabela 4.9. Os espectros de RMN de ^{119}Sn constam no anexo A.

Os sinais de RMN de ^{119}Sn observados para os complexos formados através dos precursores diorganoestânicos ($\text{R} = \text{Me}$, Ph e Bu) e trimetilestânico estão na faixa de $\delta = -339,4$ e $-498,1$ ppm, o que sugere que esses complexos possuem uma geometria octaédrica, ou seja, o átomo de Sn(IV) possui número de coordenação igual a seis em solução. Os resultados de difração de raios-X estão de acordo com estes resultados de RMN de ^{119}Sn . As estruturas cristalinas dos complexos (1)-(6) mostraram que o estanho se encontra hexacoordenado numa geometria bipiramidal trapezoidal distorcida, item 4.3.1.

Já o valor de deslocamento químico de RMN de ^{119}Sn nos compostos trifenílicos é de $-181,8$ ppm para os complexos (3) e (6) valor este característico de compostos de Sn(IV) pentacoordenados com geometria bipiramidal trigonal em solução. Esses resultados obtidos

em solução estão de acordo com os dados de difração de raios-X de monocristal dos complexos (7) e (10), derivados trifenilestânicos, que mostraram uma geometria bipiramidal trigonal em torno do cátion Sn(IV).

Tabela 4.9 - Valores de $\delta(^{119}\text{Sn})$ para os complexos formados entre os ligantes ditiocarbamatos e os organoestânicos ^a.

Complexo	$\delta(^{119}\text{Sn})$ ppm	NC
[SnMe ₂ {S ₂ C ₆ H ₁₂ NO ₂ } ₂] (1)	-334,5	6
[Sn(n-Bu) ₂ {S ₂ C ₆ H ₁₂ NO ₂ } ₂] (2)	-339,4	6
[SnPh ₂ {S ₂ C ₆ H ₁₂ NO ₂ } ₂] (3)	-498,7	6
[SnMe ₂ {S ₂ C ₆ H ₁₀ NO ₂ } ₂] (4)	-335,0	6
[Sn(n-Bu) ₂ {S ₂ C ₆ H ₁₀ NO ₂ } ₂] (5)	-339,6	6
[SnPh ₂ {S ₂ C ₆ H ₁₀ NO ₂ } ₂] (6)	-498,5	6
[SnPh ₃ {S ₂ C ₆ H ₁₂ NO ₂ }] (7)	-181,8	5
[SnCy ₃ {S ₂ C ₆ H ₁₂ NO ₂ }] (8)	-23,7	4
[SnMe ₃ {S ₂ C ₆ H ₁₀ NO ₂ }] (9)	-334,8	6
[SnPh ₃ {S ₂ C ₆ H ₁₀ NO ₂ }] (10)	-181,8	5
[SnCy ₃ {S ₂ C ₆ H ₁₀ NO ₂ }] (11)	-25,4	4

^a Todos os espectros foram obtidos em CDCl₃. Abreviações: NC = número de coordenação.

Entretanto, nos complexos formados entre os sais de sódio dos DTC e o cloreto de tricicloexilestanho(IV) os valores de $\delta(^{119}\text{Sn})$ indicam claramente que o número de coordenação em solução é 4, Tabela 4.9, mostrando que o ligante ditiocarbamato atua como monodentado nesses complexos em solução. A estrutura cristalina do complexo [SnCy₃{S₂C₆H₁₀NO₂}] (11) mostrou que o átomo de estanho nesse complexo em estado sólido é coordenado pelos dois átomos de enxofre do ligante DTC resultando num número de coordenação igual a cinco para o cátion Sn(IV) com ligações Sn-S assimétrica sendo a diferença entre as ligações Sn - S, $\Delta_{\text{Sn-S}}$, igual à 0,7193 Å. Já nos derivados trifenilestânicos o valor de $\Delta_{\text{Sn-S}}$ está na faixa de 0,5432-0,6093 Å. Logo, há uma maior assimetria entre as ligações Sn-S no complexo formado com derivado tricicloexilestanho(IV) quando comparado com os derivados trifenilestanho(IV). O maior valor encontrado para a distância de ligação Sn-S nos complexos derivados de organoestânicos foi de 3,2160(11) Å para o complexo (11) com R = Cy. Portanto, o segundo átomo de enxofre do ligante DTC se liga fracamente ao Sn(IV). A assimetria é ainda maior no complexo (11) com R = Cy quando comparado com os complexos (7) e (10) com R = Ph. O fato do número de coordenação ser atribuído a quatro no complexo (11) com base no dado de $\delta(^{119}\text{Sn})$ pode ser atribuído a efeitos dinâmicos em solução como o efeito de solvatação ²³.

Pode ser observado que os valores do módulo do deslocamento químico, $\delta(^{119}\text{Sn})$, aumentam conforme aumenta o número de coordenação do átomo de estanho(IV), essa tendência é decorrente da maior proteção química do átomo de estanho(IV) com o aumento

do número de coordenação. Sendo a blindagem oriunda da utilização dos orbitais 5d para a hibridização: geometria tetraédrica hibridização sp^3 , bipiramidal trigonal hibridização sp^3d e octaédrica sp^3d^2 .

Tais resultados sugerem que as propriedades receptoras do átomo de estanho em relação ao átomo doador enxofre são fortemente dependentes do efeito indutivo do grupo orgânico (R) ligado ao estanho(IV). Nos complexos (1)-(3) e (4)-(6), Tabela 4.9, os grupos orgânicos, R, ligados ao estanho(IV) aparecem na ordem Me_2 , $n-Bu_2$ e Ph_2 , respectivamente. Comparando os deslocamentos químicos dos complexos (1) = -334 ppm, (2) = -339 ppm e (3) = -498 ppm, bem como os dos complexos (4) = -335 ppm, (5) = (-339 ppm) e (6) = -498 ppm observamos que a substituição dos grupos alquila por grupos fenila provoca uma blindagem dos sítios metálicos de Sn(IV), esses dados podem ser melhor visualizados através da Figura 4.8. Os grupos fenila estão ligados ao Sn(IV) por intermédio de átomos de carbono híbridos sp^2 de caráter mais eletronegativo que os átomos de carbono sp^3 dos grupos metila fazendo com que esses sítios de Sn(IV) permaneçam mais protegidos

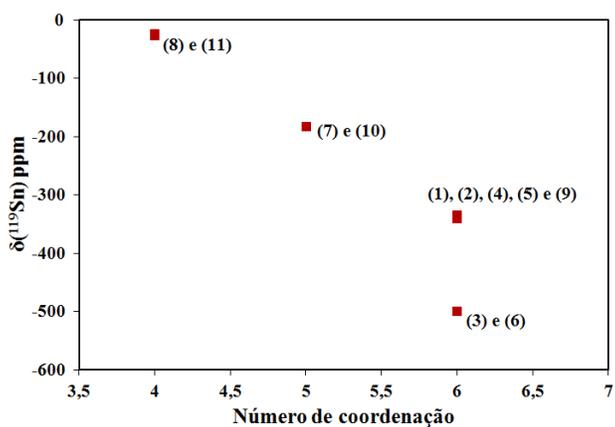


Figura 4.8 - Valores do deslocamento químico de RMN de ^{119}Sn versus o número de coordenação para os complexos apresentados na Tabela 4.9.

4.5.3 As Constantes de Acoplamento $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$ e $^2J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H})$

4.5.3.1 Fundamentos Teóricos

A coordenação do estanho é de interesse geral no estudo das estruturas dos compostos organoestânicos. Uma relação direta entre a RMN e os parâmetros estruturais dos compostos organoestânicos pode ser estabelecida. A constante de acoplamento $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$ é sensível a

pequenas variações estruturais havendo uma dependência de $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$ com o número de coordenação do estanho ²⁴.

No gráfico de $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$ versus θ , para vários compostos metilestânicos, Me_2Sn e Me_3Sn , tetra, penta e hexacoordenados, uma relação linear entre a constante de acoplamento $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$, medida em estado sólido, e o ângulo, Me–Sn–Me, foi estabelecida por Lockhart et al ²⁴, Equação 1:

$$\left| ^1J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C}) \right| = 11,4 (\theta) - 875 \quad (1)$$

Onde θ é o ângulo entre as ligações Me-Sn-Me (deg) e $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$ é medido em Hertz.

Através de um conjunto de dados mais extenso, Lockhart et al. ²⁵, propuseram uma versão ligeiramente melhorada da equação 4.1, representada abaixo pela equação 2:

$$\left| ^1J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C}) \right| = (10,7 \pm 0,5) (\theta) - (778 \pm 64) \quad (2)$$

Para explicar esse comportamento Lockhart et al ²⁵ propuseram uma hipótese relacionada com a contribuição do termo de contato de Fermi que é considerado como dominante nas interações do acoplamento $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$, dos compostos organoestânicos. O termo de contato de Fermi depende fortemente do caráter s dos orbitais ligantes dos núcleos acoplados, bem como do ângulo Me-Sn-Me (nos compostos organoestânicos acredita-se que ângulos maiores refletem o aumento no caráter s dos orbitais ligantes). Portanto, mudanças no ângulo devem ser acompanhadas por mudanças na constante de acoplamento correspondentes $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$.

Devido ao fato de a constante de acoplamento $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$ no estado sólido ser similar à encontrada em solução (com exceção de quando há mudanças estruturais) a relação acima também pode ser usada para estimar as estruturas moleculares em solução e avaliar os efeitos do meio nas estruturas dos compostos organoestânicos, sendo um método de precisão razoável para a determinação da estrutura destes compostos em solução ²⁴⁻²⁶.

A tendência geral, observada, entre a constante de acoplamento $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$ e o número de coordenação do estanho reflete o fato de o ângulo Me-Sn-Me aumentar quando se passa da estrutura tetraédrica para a bipiramidal trigonal e para a octaédrica (configuração trans). Contudo a estrutura do ligante e os possíveis efeitos do meio na coordenação devem ser levados em consideração ao atribuir o número de coordenação ou a configuração molecular fazendo uso da equação 2 ²⁵.

A estimativa de θ em solução, pela equação 1, e comparação com correspondente $^2J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H})$, para 25 complexos dimetilorganoestânicos, fornece uma relação não linear entre a

constante de acoplamento ${}^2J({}^{119}\text{Sn}, {}^1\text{H})$, medida em solução, e o ângulo θ (Me–Sn–Me), medido por difração de raios X representada pela equação 3 ²⁶:

$$\theta(\text{deg}) = (0,0161) \left| {}^2J({}^{119}\text{Sn}, {}^1\text{H}) \right|^2 - 1,32 \left| {}^2J({}^{119}\text{Sn}, {}^1\text{H}) \right| + 133,4 \quad (3)$$

As equações 1 a 3 nos permitem correlacionar a coordenação do estanho(IV) nos seus derivados organometálicos, di e trimetilestânico, com as constantes de acoplamento ${}^1J({}^{119}\text{Sn}, {}^{13}\text{C})$ e ${}^2J({}^{119}\text{Sn}, {}^1\text{H})$:

- Nos compostos tetracoordenados ($\theta \leq 112^\circ$) logo 1J está previsto ser menor do que cerca de 400 Hz e 2J deve ser inferior a 60 Hz;
- Nos compostos pentacoordenados (θ entre 115° e 130°), os valores de 1J ocorrem na faixa de 450 - 670 Hz e os valores de 2J caem na faixa de 65-80 Hz e, finalmente,
- Para os compostos de estanho hexacoordenados ($\theta \geq 135^\circ$), 1J e 2J são, geralmente, maiores do que 670 e 83 Hz, respectivamente ²⁶.

Considerando os compostos derivados do precursor trifenilestânico a constante de acoplamento ${}^1J({}^{119}\text{Sn}-{}^{13}\text{C})$ é geralmente encontrada na faixa de 550-660 Hz nos complexos tetracoordenados. Já nos compostos pentacoordenados os valores de ${}^1J({}^{119}\text{Sn}-{}^{13}\text{C})$ podem ser observados entre 750 e 850 Hz, para os compostos que possuem os três grupos fenilas no plano equatorial e os ligantes na posição axial (trans). Os complexos quelatos com dois grupos fenilas no plano equatorial e o terceiro em posição axial e um dos dois átomos doadores do ligante quelato em posição equatorial e o outro na axial têm constantes de acoplamento variando de 600 a 660 Hz ²⁷.

4.5.3.2 Discussão dos Resultados

Os valores das constantes de acoplamento ${}^1J({}^{119}\text{Sn}, {}^{13}\text{C})$ e ${}^2J({}^{119}\text{Sn}, {}^1\text{H})$ para os complexos formados entre os organoestânicos(IV) e os ligantes DTC estudados nesse trabalho constam na Tabela 4.10 que também apresenta os valores calculados para os ângulos de ligação C–Sn–C através das equações 2 e 3. Os espectros de RMN de ${}^{119}\text{Sn}$ constam no anexo A.

A magnitude das constantes de acoplamento ${}^1J({}^{119}\text{Sn}, {}^{13}\text{C})$ e ${}^2J({}^{119}\text{Sn}, {}^1\text{H})$ encontradas para os complexos estudados são aproximadamente aquelas esperadas para os complexos conforme o número de coordenação, anteriormente discutido no item 4.5.2.2. Os valores de ${}^1J({}^{119}\text{Sn}, {}^{13}\text{C})$ encontrados para os complexos (7) e (10) 605 e 603 Hertz, respectivamente,

estão dentro da faixa esperada para complexos trifenilestânicos, com dois grupos fenilas no plano equatorial e o terceiro em posição axial, em acordo com a estrutura proposta a partir dos dados obtidos pela difração de raios-X de monocristal, item 4.3.2.

Tabela 4.10 - Valores das constantes de acoplamento $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$ e $^2J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H})$ e dos ângulos de ligação C-Sn-C calculados e medidos por difração de raios-X¹.

Complexo	NC	$^1J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$ (Hertz)	$^2J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H})$ (Hertz)	C-Sn-C (°) ^{a,b}	C-Sn-C (°) ^c
[SnMe ₂ {S ₂ C ₆ H ₁₂ NO ₂ } ₂] (1)	6	757	81,03	143,5 ^a ; 132,2 ^b	136,91(19)
[Sn(n-Bu) ₂ {S ₂ C ₆ H ₁₂ NO ₂ } ₂] (2)	6	605	-	129,3 ^a	138,53(11)
[SnPh ₂ {S ₂ C ₆ H ₁₂ NO ₂ } ₂] (3)	6	777	82,58	145,3 ^a ; 134,2 ^b	139,23(19)
[SnMe ₂ {S ₂ C ₆ H ₁₀ NO ₂ } ₂] (4)	6	749	83,18	142,7 ^a ; 135,0 ^b	137,40(4)
[Sn(n-Bu) ₂ {S ₂ C ₆ H ₁₀ NO ₂ } ₂] (5)	6	814	-	148,8 ^a	138,29(11)
[SnPh ₂ {S ₂ C ₆ H ₁₀ NO ₂ } ₂] (6)	6	791	84,26	146,6 ^a ; 136,5 ^b	144,92(13)
[SnPh ₃ {S ₂ C ₆ H ₁₂ NO ₂ }] (7)	5	605	62,33	129,8 ^a ; 113,7 ^b	113,01(8)
[SnCy ₃ {S ₂ C ₆ H ₁₂ NO ₂ }] (8)	4	341	-	104,6 ^a	-
[SnMe ₃ {S ₂ C ₆ H ₁₀ NO ₂ }] (9)	6	608	83,30	103,4 ^a ; 135,2 ^b	-
[SnPh ₃ {S ₂ C ₆ H ₁₀ NO ₂ }] (10)	5	603	62,26	129,0 ^a ; 113,6 ^b	113,19(11)
[SnCy ₃ {S ₂ C ₆ H ₁₀ NO ₂ }] (11)	4	328	-	105,5 ^a	113,34(11)

Abreviações: NC = número de coordenação. ¹Espectros obtidos em CDCl₃. ^aCalculado usando a equação 4,2, ^bCalculado usando a equação 4,3 e ^cObtido por difração de raios X.

Os valores calculados para os ângulos de ligação C-Sn-C estão em razoável concordância com os ângulos esperados para complexos organoestânicos tetracoordenados de geometria tetraédrica, pentacoordenados de geometria bipirâmide de base trigonal e complexos hexacoordenados com uma geometria octaédrica distorcida.

Os valores das constantes de acoplamento $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$ e $^2J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H})$ são reduzidos à medida que o número de coordenação dos complexos diminui, pois o caráter s das ligações C-Sn-C diminuem nesse sentido e as constantes de acoplamento dependem fortemente do caráter s da ligação C-Sn-C.

Os números de coordenação sugeridos para os complexos (1)-(11) com base nos valores de $\delta(^{119}\text{Sn})$ concordam com os dados obtidos para $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$ e $^2J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H})$ e os respectivos ângulos calculados para as ligações C-Sn-C, Tabelas 4.9 e 4.10.

Com base nos dados obtidos pela difração de raios-X os complexos (1)-(6) possuem número de coordenação igual a seis e os complexos (7), (10) e (11) são pentacoordenados. Os valores de $\delta(^{119}\text{Sn})$ e das constantes de acoplamento $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$ e $^2J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H})$ sugerem que em solução, o centro de Sn(IV) permanece hexacoordenado nos complexos (1)-(6) e pentacoordenados nos complexos (7) e (10), Tabelas 4.9 e 4.10. Já o complexo (11) os dados de RMN indicam um número de coordenação igual a quatro em solução ao invés de cinco

conforme os dados de difração de raios-X. Esse fato pode ser associado a efeitos dinâmicos em solução e de solvatação ²³.

Os ângulos (C-Sn-C) calculados através das equações 2 e 3 não foram muito diferentes dos obtidos pela difração de raios-X. A maior diferença foi encontrada com o complexo (10) sendo igual a 15,8° em relação ao ângulo calculado com a equação 2.

4.6 Espectroscopia Mössbauer de ¹¹⁹Sn

4.6.1 Discussão dos Resultados

Foram estudados por espectroscopia Mössbauer de ¹¹⁹Sn os onze complexos obtidos pela reação dos precursores R₂SnCl₂ ou R₃SnCl (onde R = metil, butil, fenil ou cicloexil) com os ligantes (2,2-dimetoxietil)-N-metilditiocarbamato de sódio e (1,3-dioxolano-2-metil)-N-metilditiocarbamato de sódio. Os parâmetros (desvio isomérico, δ , e desdobramento quadrupolar, Δ ,) são apresentados na Tabela 4.11.

O apêndice B ilustra os espectros de Mössbauer de ¹¹⁹Sn dos compostos obtidos entre a reação dos cloretos organoestânicos com os sais de sódio dos ligantes ditiocarbamatos. Os compostos organoestânicos derivados dos ditiocarbamatos, estruturas (1)-(11), mostraram valores de desvio isomérico, δ , compatíveis com o átomo de estanho no estado de oxidação IV, ($-0,5 \leq \delta \leq 2,7$).

Os valores dos desvios isoméricos (δ) para os complexos (1), (2), (4), (5), (6), (7), (9) e (10) são menores do que aqueles encontrados para os precursores como podem ser observados através dos dados apresentados na Tabela 4.11. Esta redução nos valores do desvio isomérico, δ , com a complexação é provavelmente consequência do aumento da densidade de elétrons d, devido à re-hibridação (resultando em estruturas eletrônicas do tipo sp³d e sp³d²), com consequente redução na densidade eletrônica 5s no núcleo metálico.

Nos complexos (1)-(3), (7) e (8) o ligante [S₂C₆H₁₂NO₂]⁻ permanece o mesmo, mas os grupos orgânicos aparecem na ordem Me₂, n-Bu₂, Ph₂, Ph₃ e Cy₃, respectivamente. O fato dos deslocamentos isoméricos aumentarem no sentido Ph₃ < Ph₂ < Me₂ < Cy₃ < n-Bu₂, reflete a ordem crescente de caráter eletrodoador dos grupos orgânicos. O mesmo se pode dizer para os complexos (4)-(6) e (9)-(11) todos formados através do precursor Na[S₂C₆H₁₀NO₂].

Os valores de desdobramento quadrupolar (Δ) para os complexos (1)-(11), com exceção do complexo (3), são menores do que os dos seus precursores sugerindo uma maior simetria

eletrônica em torno dos sítios de Sn(IV) quando comparada com aquela encontrada para os precursores que lhe deram origem.

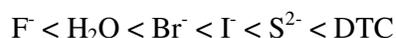
Tabela 4.11 - Parâmetros Mössbauer para os complexos ditiocarbamatos organoestânicos e seus precursores.

Complexos	NC	$\delta /$ mm.s^{-1}	$\Delta /$ mm.s^{-1}	Precursores	$\delta /$ mm.s^{-1}	$\Delta /$ mm.s^{-1}	Ref.
[SnMe ₂ {S ₂ C ₆ H ₁₂ NO ₂ } ₂] (1)	6	1,43	3,01	Me ₂ SnCl ₂	1,55	3,55	33, 15
[Sn(n-Bu) ₂ {S ₂ C ₆ H ₁₂ NO ₂ } ₂] (2)	6	1,58	2,98	Bu ₂ SnCl ₂	1,62	3,45	33, 37
[SnPh ₂ {S ₂ C ₆ H ₁₂ NO ₂ } ₂] (3)	6	1,41	2,78	Ph ₂ SnCl ₂	1,38	2,75	33, 15
[SnMe ₂ {S ₂ C ₆ H ₁₀ NO ₂ } ₂] (4)	6	1,45	2,94	Me ₃ SnCl	1,47	3,32	33
[Sn(n-Bu) ₂ {S ₂ C ₆ H ₁₀ NO ₂ } ₂] (5)	6	1,57	3,00	Ph ₃ SnCl	1,34	2,46	33, 15
[SnPh ₂ {S ₂ C ₆ H ₁₀ NO ₂ } ₂] (6)	6	1,34	2,57	Cy ₃ SnCl	1,51	2,95	²⁸
[SnPh ₃ {S ₂ C ₆ H ₁₂ NO ₂ }] (7)	5	1,28	1,76				
[SnCy ₃ {S ₂ C ₆ H ₁₂ NO ₂ }] (8)	5	1,50	2,20				
[SnMe ₃ {S ₂ C ₆ H ₁₀ NO ₂ }] (9)	6	1,46	2,95				
[SnPh ₃ {S ₂ C ₆ H ₁₀ NO ₂ }] (10)	5	1,26	1,74				
[SnCy ₃ {S ₂ C ₆ H ₁₀ NO ₂ }] (11)	5	1,51	2,24				

Abreviação: NC = número de coordenação; Ref. = Referência.

Essa diminuição nos valores de desdobramento quadrupolar (Δ) para os complexos organoestânicos preparados quando comparada com os seus precursores indica, ainda, um aumento na força doadora do ligante e um aumento na covalência da ligação Sn-L, quando L = Cl é trocado por L = S do grupo ditiocarbamato.

Na serie abaixo os ligantes são arranjados de acordo com o aumento do efeito nefelauxetico ²⁹:



Esta serie é uma boa representação da sequencia de covalência dos complexos.

Por si só, os valores dos desdobramentos quadrupolares não são suficientes para caracterizar os complexos como tetra, penta e hexacoordenados. Contudo, os valores do desdobramento quadrupolar podem ser úteis para distinguir as configurações octaédricas cis da trans [R₂SnL₄] e os isômeros cis, eq, e mer na configuração bipiramidal trigonal [R₃SnL₂]. Através dos valores de Δ encontrados para os onze complexos estudados, Tabela 4.11, pode-se constatar que os complexos (1)-(6) hexacoordenados, de acordo com os dados de difração de raio-X (item 4.3.1), apresentam valores de Δ entre 2,78–3,01 mm.s⁻¹ valores esses menores do que os apresentados pelos complexos (7) e (10) pentacoordenados que mostraram valores de Δ em 1,76 e 1,74 mm.s⁻¹, respectivamente, característicos de uma geometria cis-bipiramidal trigonal, em acordo com as estruturas cristalográficas obtidas para esses

complexos, item 4.3.2. Os complexos tetracoordenados (8) e (11) têm valores de Δ iguais à 2,20 e 2,24 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$, respectivamente, esses valores estão de acordo como esperado (na faixa de 1,7-2,3 mms^{-1}) para complexos pentacoordenados do tipo R_3SnX_2 , com uma geometria cis-bipiramidal trigonal em torno do íon Sn(IV) , em acordo com os dados obtidos pela difração de raios-X de monocristal para o complexo (11).

4.7 Referências Bibliográficas

- [1] E. Santacruz-Juarez, J. Cruz-Huerta, I.F. Hernandez-Ahuactzi, R. Reyes-Martinez, H. Tlahuext, H. Morales-Rojas, H. Hopfl, *Inorganic Chemistry*, 47 (2008) 9804-9812.
- [2] S. Shahzadi, S. Ali, M. Fettouhi, *Journal of Chemical Crystallography*, 38 (2008) 273-278.
- [3] E.R.T. Tiekink, *Applied Organometallic Chemistry*, 22 (2008) 533-550.
- [4] J.P. Fuentes-Martinez, I. Toledo-Martinez, P. Roman-Bravo, P.G.Y. Garcia, C. Godoy-Alcantar, M. Lopez-Cardoso, H. Morales-Rojas, *Polyhedron*, 28 (2009) 3953-3966.
- [5] D.C. Menezes, G.M. de Lima, F.A. Carvalho, M.G. Coelho, A.O. Porto, R. Augusti, J.D. Ardisson, *Applied Organometallic Chemistry*, 24 (2008) 650-655.
- [6] D.C. Menezes, G.M. de Lima, A.O. Porto, M.P. Ferreira, J.D. Ardisson, R.A. Silva, *Main Group Metal Chemistry*, 30 (2007) 49-61.
- [7] D.C. Menezes, G.M. de Lima, G.S. de Oliveira, A.V. Boas, A.M.A. Nascimento, F.T. Vieira, *Main Group Metal Chemistry*, 31 (2008) 21-27.
- [8] D.C. Menezes, F.T. Vieira, G.M. de Lima, A.O. Porto, M.E. Cortes, J.D. Ardisson, T.E. Albrecht-Schmitt, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 40 (2005) 1277-1282.
- [9] J.S. White, J.M. Tobin, J.J. Cooney, *Canadian Journal of Microbiology*, 45 (1999) 541-554.
- [10] J.J. Cooney, S. Wuertz, *Journal of Industrial Microbiology*, 4 (1989) 375-402.
- [11] D.C. Menezes, F.T. Vieira, G.M. de Lima, J.L. Wardell, M.E. Cortes, M.P. Ferreira, M.A. Soares, A.V. Boas, *Applied Organometallic Chemistry*, 22 (2008) 221-226.
- [12] A. Bondi, *Journal of Physical Chemistry*, 68 (1964) 441-451.
- [13] N. Singh, S. Bhattacharya, *Journal of Organometallic Chemistry*, 700 (2012) 69-77.
- [14] F. Shaheen, R. Zia ur, S. Ali, A. Meetsma, *Polyhedron*, 31 (2012) 697-703.
- [15] R.C. Poller, *The Chemistry of Organotin Compounds*, Logos Press Limited, London, 1970.
- [16] F. Bonati, R. Ugo, *Journal of Organometallic Chemistry*, 10 (1967) 257-268.
- [17] L. Ronconi, L. Giovagnini, C. Marzano, F. Bettio, R. Graziani, G. Pilloni, D. Fregona, *Inorganic Chemistry*, 44 (2005) 1867-1881.
- [18] O.S. Jung, Y.S. Sohn, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 9 (1988) 365-368.
- [19] M.A. Buntine, V.J. Hall, F.J. Kosovel, E.R.T. Tiekink, *Journal of Physical Chemistry A*, 102 (1998) 2472-2482.

- [20] G. Domazetis, R.J. Magee, B.D. James, *Journal of Organometallic Chemistry*, 141 (1977) 57-69.
- [21] J. Holecek, M. Nadvornik, K. Handlir, A. Lycka, *Journal of Organometallic Chemistry*, 315 (1986) 299-308.
- [22] D. Dakternieks, H.J. Zhu, D. Masi, C. Mealli, *Inorganic Chemistry*, 31 (1992) 3601-3606.
- [23] A. Tlahuext-Aca, H. Höpfl, F. Medrano-Valenzuela, J. Guerrero-Alvarez, H. Tlahuext, K. Ochoa Lara, V. Reyes-Márquez, M. Tlahuextl, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 638 (2012) 1731-1738.
- [24] T.P. Lockhart, W.F. Manders, J.J. Zuckerman, *Journal of the American Chemical Society*, 107 (1985) 4546-4547.
- [25] T.P. Lockhart, W.F. Manders, *Journal of the American Chemical Society*, 109 (1987) 7015-7020.
- [26] T.P. Lockhart, W.F. Manders, *Inorganic Chemistry*, 25 (1986) 892-895.
- [27] J. Holecek, M. Nadvornik, K. Handlir, A. Lycka, *Journal of Organometallic Chemistry*, 241 (1983) 177-184.
- [28] A.G. Davies, H.J. Milledge, D.C. Puxley, P.J. Smith, *Journal of the Chemical Society (A)*, (1970) 2862.
- [29] A. Vértes, L. Korecz, K. Burger, *Mössbauer Spectroscopy*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1979.

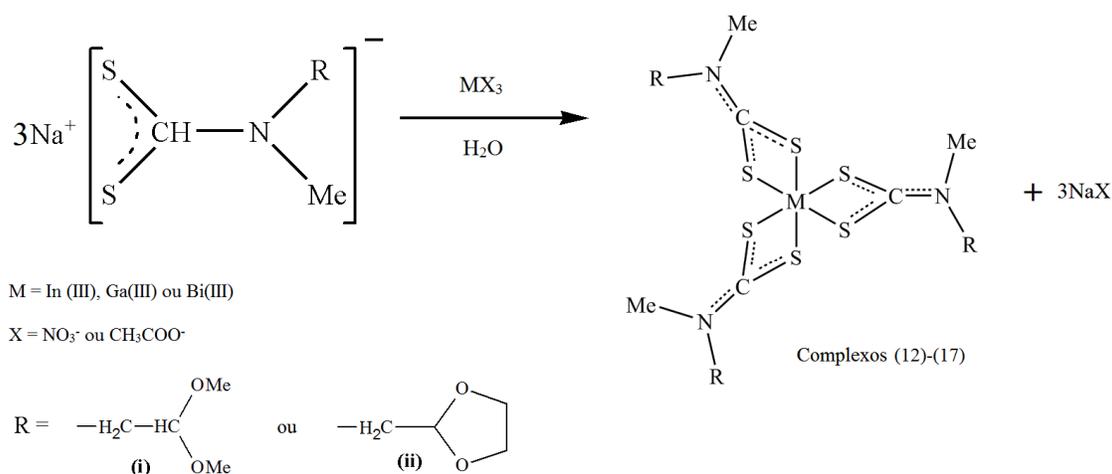
Capítulo 5

Preparação e Caracterização dos Ditiocarbamatos de Cátions de Metais Representativos In(III), Ga(III) e Bi(III).

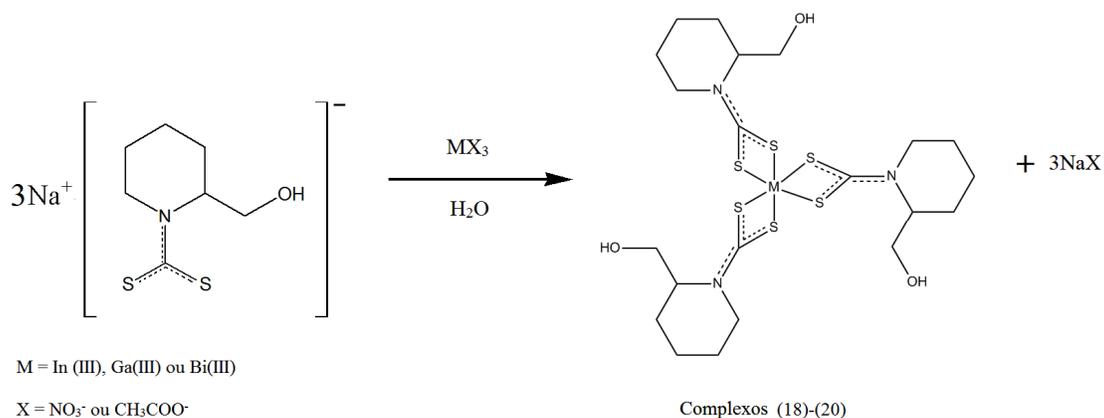
5.1 Procedimento Geral para a Preparação dos DTC de In(III), Ga(III) e Bi(III) (12)-(20)

A uma suspensão aquosa do sal metálico MX_3 ($\text{M} = \text{In(III)}$, Ga(III) ou Bi(III) e $\text{X} = \text{NO}_3^-$ ou CH_3COO^-), sob agitação constante e à temperatura ambiente, adicionou-se lentamente, uma solução aquosa do ligante $\text{Na}[\text{S}_2\text{C}_7\text{H}_{12}\text{NO}]$, $\text{Na}[\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2]$ ou $\text{Na}[\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2]$. Um precipitado foi imediatamente formado, permanecendo em agitação por uma hora. O produto foi filtrado com pressão reduzida, lavado com um excesso de água destilada e seco à temperatura ambiente.

Os esquemas abaixo mostram as reações gerais de obtenção dos complexos DTC de In(III), Ga(III) e Bi(III):



Esquema 5.1a - Preparação dos complexos ditiocarbamatos de In(III), Ga(III) e Bi(III), compostos (12)-(17).



Esquema 5.1b - Preparação dos complexos ditiocarbamatos de In(III), Ga(III) e Bi(III), compostos (18)-(20).

5.1.1 Preparação dos DTC de In(III)

Na preparação dos ditiocarbamatos de In(III), utilizou-se 1g acetato de Índio(III) (3,4 mmol), para cada complexo, e 10,3 mmol dos seguintes sais de sódio: Na[S₂C₆H₁₂NO₂] (i), 2,23 g, Na[S₂C₆H₁₀NO₂] [(ii), 2,21 g, ou Na[S₂C₇H₁₂NO] [(iii), 2,19 g. Os três complexos foram obtidos como sólidos de cor branca.

Na preparação do complexo [In{S₂C₇H₁₂NO₂}₃] (18), o sólido branco obtido foi dissolvido em álcool etílico e filtrado, via celite, para a separação da parte não solúvel. O filtrado foi então seco sob vácuo e recristalizado numa mistura de acetona e água destilada. Os cristais formados foram filtrados sob pressão reduzida, lavados com água quente e secos à temperatura ambiente.

O complexo [In{S₂C₆H₁₂NO₂}₃] (12) foi cristalizado em uma mistura de diclorometano e etanol numa proporção de 1:1. O complexo [In{S₂C₆H₁₀NO₂}₃] (15) foi cristalizado em uma mistura de acetona e etanol numa proporção de 2:1, ambos complexos forneceram cristais apropriados para a difração de raios-X.

5.1.2 Preparação dos DTC de Ga(III)

Para a obtenção dos ditiocarbamatos de gálio foram utilizados 3,9 mmol de nitrato de gálio(III) e 11,7 mmol dos sais de sódio dos ligantes, Na[S₂C₆H₁₂NO₂] (i), Na[S₂C₆H₁₀NO₂] (ii) ou Na[S₂C₇H₁₂NO] (iii). Os três complexos [Ga{S₂C₆H₁₂NO₂}₃] (13), [Ga{S₂C₆H₁₀NO₂}₃] (16) e [Ga{S₂C₇H₁₂NO₂}₃] (19) foram obtidos como sólidos de cor

branca. Os sólidos formados foram filtrados e secos à temperatura ambiente. As tentativas de cristalização não resultaram em cristais adequados para a cristalografia de raios-X.

5.1.3 Preparação dos DTC de Bi(III)

Os ditiocarbamatos de bismuto foram preparados mediante a adição de 6,2 mmol dos sais de sódio dos ligantes ditiocarbamatos, $\text{Na}[\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2]$ (i), $\text{Na}[\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2]$ (ii) ou $\text{Na}[\text{S}_2\text{C}_7\text{H}_{12}\text{NO}]$ (iii), a 1g (2,1 mmol) de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, ocorrendo à precipitação imediata de um pó amarelo em todas as três reações realizadas. Os precipitados amarelos formados foram filtrados com pressão reduzida e secos à temperatura ambiente. Os complexos $[\text{Bi}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_3]$ (14) e $[\text{Bi}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}_3]$ (17) foram recristalizados em uma mistura de diclorometano e etanol na proporção de 2:1, respectivamente, resultando em cristais de cor amarela apropriados para a difração de raios-X de monocristal. As tentativas de cristalização do complexo $[\text{Bi}\{\text{S}_2\text{C}_7\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_3]$ (20) não resultaram em cristais apropriados para a difração de raios-X.

5.2 Pontos de Fusão, Rendimentos das Reações e Análises dos Elementos C, H e N

Estes complexos são solúveis em solventes orgânicos tais como acetona, acetonitrila, clorofórmio e diclorometano. Entretanto, o complexo $[\text{Bi}\{\text{S}_2\text{C}_7\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_3]$ (20) tende a se decompor em solventes clorados como CHCl_3 e CH_2Cl_2 .

Tabela 5.1 - Propriedades físicas e resultados da análise dos elementos C, H e N para os complexos DTC formados com os metais representativos.

Compostos	Cor	Rendimento (%)	TF(°C)	Análise CHN: % encontrada (calculada)		
				C	H	N
$[\text{In}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_3]$ (12)	Branco	91	139,2-140,7	30,15 (30,99)	4,72 (5,20)	5,94 (6,02)
$[\text{Ga}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_3]$ (13)	Branco	45	82,1-90,0	33,65 (33,13)	5,18 (5,56)	6,97 (6,44)
$[\text{Bi}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_3]$ (14)	Amarelo	94	125,7-126,7	27,29 (27,31)	4,25 (4,58)	5,38 (5,31)
$[\text{In}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}_3]$ (15)	Branco	94	163,1-166,9	31,28 (31,27)	3,55 (4,37)	6,24 (6,08)
$[\text{Ga}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}_3]$ (16)	Branco	76	92,4-95,9	23,13 (33,44)	3,19 (4,67)	4,58 (6,50)
$[\text{Bi}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}_3]$ (17)	Amarelo	95	150,4-151,4	27,61 (27,52)	3,31 (3,85)	5,41 (5,35)
$[\text{In}\{\text{S}_2\text{C}_7\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_3]$ (18)	Branco	81	200,3-202,4	36,77 (36,78)	5,04 (5,29)	6,01 (6,13),
$[\text{Ga}\{\text{S}_2\text{C}_7\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_3]$ (19)	Branco	54				
$[\text{Bi}\{\text{S}_2\text{C}_7\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_3]$ (20)	Amarelo	74	102,0-112,1	25,71 (32,34);	3,66 (4,65)	5,40 (5,39),

TF = Temperatura de Fusão.

Em geral as reações de obtenção dos complexos DTC de In(III), Ga(III) e Bi(III) apresentaram bons rendimentos (54-95%). Os dados referentes aos pontos de fusão medidos e à análise dos elementos carbono, hidrogênio e nitrogênio são apresentados na Tabela 5.1. Os

complexos de bismuto formaram sólidos amarelos com ponto de fusão dentro da faixa de 100 a 150°C. Os complexos de In(III) e Ga(III) formaram sólidos brancos, os DTC de índio possuem ponto de fusão dentro da faixa de 130 a 205°C e os de gálio na faixa de 80 a 100°C.

5.3 Difração de Raios-X

Os complexos $[\text{In}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_1\text{O}_2\}_3]$ (12), $[\text{Bi}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_1\text{O}_2\}_3]$ (14) e $[\text{Bi}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_1\text{O}_2\}_3]$ (17) cristalizaram-se no sistema triclinico, com o grupo de espaço P-1 e $Z = 2$, Tabela 5.2. Já o complexo $[\text{In}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_1\text{O}_2\}_3]$ (15) cristalizou-se no sistema monoclinico com grupo de espaço $\text{P}2_1/\text{n}$ e $Z = 4$. O átomo de carbono C17 no complexo (14) e o átomo de carbono C5 no complexo (12), ambos pertencentes a um dos grupos metoximetil dos complexos encontram-se desordenados.

Os ligantes DTCs coordenam-se aos centros metálicos de In(III) e Bi(III) de modo bidentado formando três anéis quelatos planos de quatro membros, Figura 5.1. As ligações In-S variam de 2,5823(9) Å a 2,6224(9) Å no composto (12), de 2,5795(7) Å a 2,6110(7) Å no composto (15). E as ligações Bi-S variam de 2,6118(9) Å a 2,9650(9) Å no composto (14) e de 2,5668(14) Å a 2,9303(12) Å no composto (17), Tabela 5.3. Maiores assimetrias entre as ligações M-S no anel quelato de quatro membros ocorrem nos complexos de Bi(III) quando comparados com os de In(III).

As distâncias das ligações N-C no fragmento DTC nos quatro complexos situam-se entre 1,321(4) Å e 1,334(4) Å, sugerindo um caráter parcial de dupla ligação como consequência da deslocalização da densidade eletrônica esperada para os complexos metálicos dos ditiocarbamatos. Os comprimentos de ligação C-S são similares e variam de 1,713(3) a 1,729(3) Å, em (12), de 1,712(3) a 1,725(2) Å, em (15), de 1,697(4) a 1,744(4) Å, em (14) e de 1,689(6) a 1,745(5) Å, em (17), confirmando essa deslocalização eletrônica no fragmento DTC.

A geometria em torno do átomo de índio nos complexos (12) e (15) pode ser descrita como octaédrica distorcida com os seguintes ângulos entre as ligações S-In-S que se encontram em posição trans, $\text{S5-In1-S3} = 151,98(3)^\circ$, $\text{S4-In1-S1} = 152,23(3)^\circ$ e $\text{S6-In1-S2} = 163,74(3)^\circ$, complexo (12), e $\text{S6-In1-S3} = 151,02(2)^\circ$, $\text{S4-In1-S1} = 156,68(2)^\circ$ e $\text{S5-In1-S2} = 151,55(2)^\circ$, complexo (15). Essa distorção na geometria octaédrica é devida ao pequeno ângulo em torno de 69° formado entre as ligações S-In-S pertencentes ao anel quelato formados pelo ligante DTC e o íon In(III). $[\text{Bi}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_1\text{O}_2\}_3]$ (17) (b).

Capítulo 5 - Preparação dos Ditiocarbamatos de Metais Representativos

Tabela 5.2. - Principais dados obtidos no experimento de difração de raios-X para os complexos (12), (15), (14) e (17).

Composto	(12)	(14)	(15)	(17)
Fórmula molecular	C ₁₈ H ₃₆ N ₃ O ₆ S ₆ In	C ₁₈ H ₃₆ N ₃ O ₆ S ₆ Bi	C ₁₈ H ₃₀ N ₃ O ₆ S ₆ In	C ₁₈ H ₃₀ N ₃ O ₆ S ₆ Bi
Peso molecular	697,68	791,84	691,63	785,79
Temperatura, K	293(2) K	293(2) K	293(2) K	293(2)
Comprimento de onda, Å /Radiação	0,71073; K α Mo			
Sistema cristalino	Triclínico	Triclínico	Monoclínico	Triclínico
Grupo espacial	P -1	P -1	P2 ₁ /n	P -1
Cor do cristal	Incolor	Amarelo	Incolor	Amarelo
Parâmetros da célula unitária				
a, Å	6,5169(2)	9,9371(3)	13,0868(4)	10,0970(5)
b, Å	15,7901(7)	10,8247(4)	10,3485(2)	12,0620(6)
c, Å	16,6972(8)	14,4890(5)	21,0881(5)	13,7475(6)
α , °	64,174(4)	92,701(3)	90	64,660(4)
β , °	88,742(3)	99,627(3)	101,875(3)	69,561(4)
γ , °	78,670(3)	95,706(3)	90	66,473(4)
Volume, Å ³	1512,49(11)	1525,73(9)	2794,81(12)	1354,90(11)
Z	2	2	4	2
Densidade Calculada, Mg/m ³	1,532	1,724	1,644	1,926
Coefficiente de absorção, mm ⁻¹	1,230	6,223	1,331	7,007
F(000)	716	784	1408	772
Dimensões do cristal, mm	0,4305 x 0,3694 x 0,0683	0,3908 x 0,1363 x 0,1144	0,39 x 0,21 x 0,07	0,3236 x 0,1030 x 0,0355
Intervalo de θ (°)	2,40 - 26,37	1,89 - 26,37	1,97 - 26,37	1,96 - 26,73
Intervalo de índices	-8 \leq h \leq 8 -19 \leq k \leq 19 -20 \leq l \leq 20	-12 \leq h \leq 12 -13 \leq k \leq 13 -18 \leq l \leq 18	-16 \leq h \leq 16 -12 \leq k \leq 12 -25 \leq l \leq 26	-12 \leq h \leq 8 -15 \leq k \leq 13 -17 \leq l \leq 13
Número de reflexões coletadas/únicas	17316/6174 [R(int) = 0,0309]	24550/6255 [R(int) = 0,0359]	21462/5706 [R(int) = 0,0295]	9744/5734 [R(int) = 0,0432]
Integralidade para $\theta = 26,37$	100,0%	100,0%	100,0%	99,4%
Correção de absorção	Analítica	Analítica	Analítica	Analítica
S	1,138	1,148	1,035	1,033
R índices finais [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0333, wR2 = 0,0819	R1 = 0,0207, wR2 = 0,0461	R1 = 0,0273, wR2 = 0,0580	R1 = 0,0343, wR2 = 0,0698
R índices todos os dados	R1 = 0,0436, wR2 = 0,0872	R1 = 0,0263, wR2 = 0,0599	R1 = 0,0387, wR2 = 0,0639	R1 = 0,0445, wR2 = 0,0741

Nos complexos (14) e (17), os seis átomos de enxofre que coordenam o íon Bi(III) descrevem uma pirâmide de base pentagonal, onde o par de elétrons não ligante é estereoquimicamente ativo e localiza-se na base da pirâmide, Figura 5.1. As ligações Bi-S na posição axial, 2,6118(9) Å, Bi-S5 em (14) e 2,5668(14) Å, Bi-S1 em (17), são mais curtas do que as ligações Bi-S que se encontram no plano basal, 2,7663(12)-2,9650(9) Å, nos complexos (14) e (17), Tabela 5.3. O desvio do plano do rms é de 0,26 Å no complexo (14) e de 0,40 Å no complexo (17) para o plano formado pelos átomos S1-S4, S6 e Bi em (14) e S2-S6 e Bi em (17) (átomos que estão na base da pirâmide), os átomos Bi desviam-se destes planos por 0,2646 (4) Å em (14) e 0,2937 (6) Å em (17).

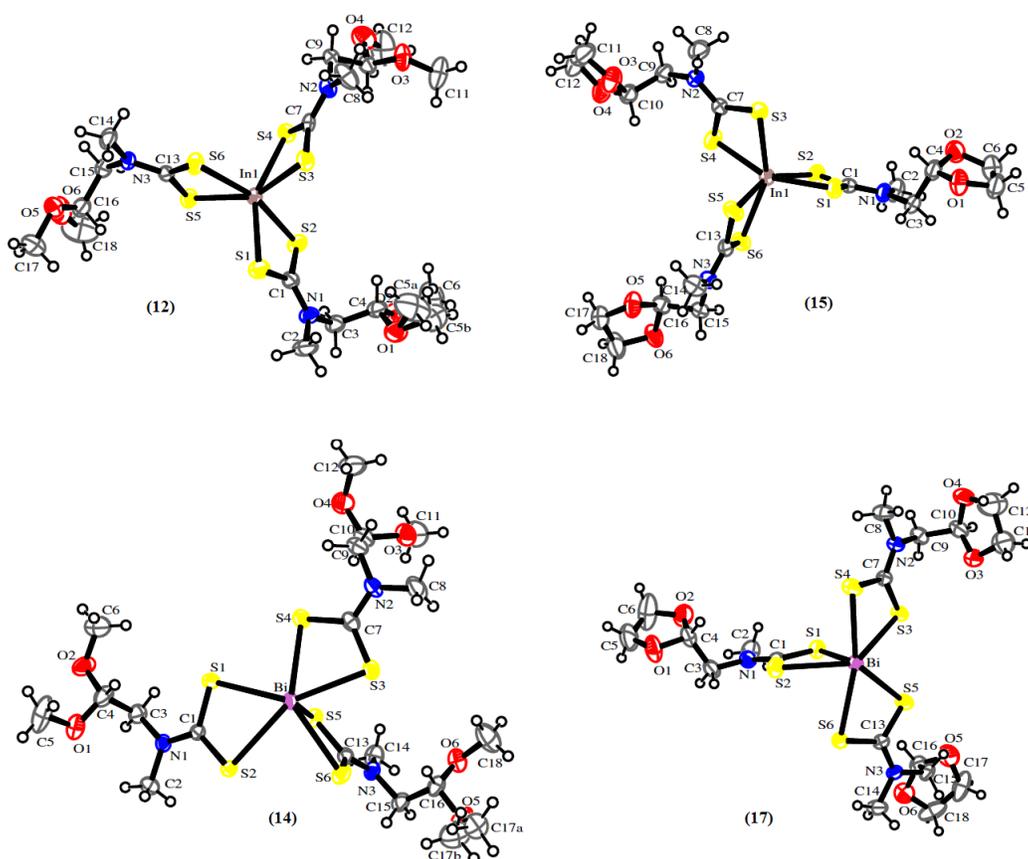


Figura 5.1 - Representação ORTEP das estruturas moleculares dos complexos $[\text{In}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_1\text{O}_2\}_3]$ (12), $[\text{In}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_1\text{O}_2\}_3]$ (15), $[\text{Bi}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_1\text{O}_2\}_3]$ (14) e $[\text{Bi}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_1\text{O}_2\}_3]$ (17).

A soma dos ângulos no plano basal em torno do átomo de Bi é de $359,91^\circ$ no composto (14) e de $363,54^\circ$ no composto (17), uma pequena diferença em relação ao valor esperado

que é de 360°, portanto, suportam a proposta de uma geometria de coordenação piramidal pentagonal distorcida em torno do íon Bi(III). Para o complexo (14) esta soma confirma a natureza planar do conjunto formado pelos átomos S1, S2, S3, S4, S6 e Bi.

Tabela 5.3 – Distâncias de ligação (Å) e ângulos interatômicos (°) com os respectivos desvios padrões para os complexos (12), (15) (14) e (17)^a.

[In{S ₂ C ₆ H ₁₂ N ₁ O ₂ }] ₃ (12)	In-S1	2,5983(9)	In-S6	2,5496(8)	C13- S5	1,724(3)	
	In-S2	2,5823(9)	C1- S1	1,717(3)	C13- S6	1,722(3)	
	In-S3	2,6224(9)	C1- S2	1,729(3)	C1-N1	1,321(4)	
	In-S4	2,5953(8)	C7- S3	1,713(3)	C7-N2	1,334(4)	
	In-S5	2,6215(9)	C7- S4	1,723(3)	N3-C13	1,328(4)	
	S2-In1-S3	106,86(3)	S5-In1-S3	151,98(3)	S2-In1-S1	69,68(3)	
	S2-In1-S5	98,89(3)	S4-In1-S1	152,23(3)	S4-In1-S3	69,25(3)	
	S6-In1-S3	86,79(3)	S6-In1-S2	163,74(3)	S6-In1-S5	69,90(3)	
	[Bi{S ₂ C ₆ H ₁₂ N ₁ O ₂ }] ₃ (14)	Bi-S1	2,8261(10)	Bi-S2 ⁱ	3,2497(10)	C13- S5	1,744(4)
		Bi-S2	2,9650(9)	C1- S1	1,725(3)	C13- S6	1,697(4)
Bi-S3		2,7887(9)	C1- S2	1,713(4)	C1-N1	1,334(4)	
Bi-S4		2,7693(9)	C7- S3	1,713(4)	C7-N2	1,330(4)	
Bi-S5		2,6118(9)	C7- S4	1,721(4)	N3-C13	1,329(4)	
Bi-S6		2,8864(10)					
S1-Bi-S2		61,69(3)	S6-Bi-S2	76,62(3)	S5-Bi-S4	87,92(3)	
S3-Bi-S6		77,22(3)	S5-Bi-S1	91,48(3)	S5-Bi-S6	65,39(3)	
S4-Bi-S3		64,48(3)	S5-Bi-S2	87,42(3)			
S4-Bi-S1		79,90(3)	S5-Bi-S3	86,42(3)			
[In{S ₂ C ₆ H ₁₀ N ₁ O ₂ }] ₃ (15)	In-S1	2,5961(7)	In-S6	2,5963(7)	C13- S5	1,717(3)	
	In-S2	2,6109(7)	C1- S1	1,719(3)	C13- S6	1,724(3)	
	In-S3	2,6110(7)	C1- S2	1,723(2)	C1-N1	1,326(3)	
	In-S4	2,5795(7)	C7- S3	1,712(3)	C7-N2	1,328(3)	
	In-S5	2,5895(8)	C7- S4	1,725(2)	N3-C13	1,325(3)	
	S2-In1-S3		S6-In1-S3	151,02(2)	S2-In1-S1	69,23(2)	
	S2-In1-S5		S4-In1-S1	156,68(2)	S4-In1-S3	69,39(2)	
	S6-In1-S3		S5-In1-S2	151,55(2)	S6-In1-S5	69,51(2)	
	[Bi{S ₂ C ₆ H ₁₀ N ₁ O ₂ }] ₃ (17)	Bi-S1	2,5668(14)	Bi-S6 ⁱ	3,3222(14)	C13- S5	1,727(5)
		Bi-S2	2,9110(12)	C1- S1	1,745(5)	C13- S6	1,716(5)
Bi-S3		2,7663(12)	C1- S2	1,689(6)	C1-N1	1,332(6)	
Bi-S4		2,8719(13)	C7- S3	1,718(5)	C7-N2	1,329(6)	
Bi-S5		2,7924(13)	C7- S4	1,719(5)	N3-C13	1,331(6)	
Bi-S6		2,9303(12)					
S2-Bi-S6		77,05(4)	S5-Bi-S6	62,28(3)	S1-Bi-S5	90,88(5)	
S3-Bi-S5		72,78(4)	S1-Bi-S2	65,18(4)	S1-Bi-S6	87,33(4)	
S3-Bi-S4		63,34(4)	S1-Bi-S3	79,91(4)			
S4-Bi-S2		88,09(4)	S1-Bi-S4	93,34(5)			

^aCódigos de simetria: (i) -x+1, -y+1, -z+1, complexo (14) e (i) -x+1, -y+1, -z, complexo(17).

Nos complexos de bismuto(III), três das cinco ligações Bi-S que estão no plano equatorial são mais longas, Bi -S1 = 2,8261(10) Å, Bi-S2 = 2,9650(9) Å, Bi-S6 = 2,8864(10) Å em (14) e Bi-S2 = 2,9110(12) Å, Bi-S4 = 2,8719(13) Å, Bi-S6 = 2,9303(12) Å, em (17), e duas são mais curtas, Bi-S3 = 2,7887(9) Å e Bi-S4 = 2,7693(9) Å, em (14) e Bi-S3 = 2,7663(12) Å e Bi-S5 = 2,7924(13) Å, em (17). As ligações Bi-S apicais são relativamente mais curtas do que as demais ligações Bi-S equatoriais, 2,6118(9) em (14) e 2,5668(14) Å em (17), Tabela 5.3.

Uma fraca interação intermolecular Bi-S é observada. Este contato é de 3,2497(10) Å (Bi-S2ⁱ) em (14) e de 3,3222(14) Å (Bi-S6ⁱ) em (17) e, na direção do par de elétrons não ligantes formando um arranjo estrutural dimérico, Figura 5.2. Essas distâncias Bi-S são mais curtas do que as somas dos correspondentes raios de van der Waals, 4,2 Å¹. Em (17), essa interação intramolecular (Bi-S) ocorre entre moléculas que não ocupam a mesma célula unitária, por outro lado, em (14), este contato se dá entre moléculas que estão na mesma célula unitária (Fig. 5.2). Valores na faixa de 3,13 a 3,36 Å foram encontrados para interações intermoleculares (Bi-S) semelhantes em complexos de DTC de Bi(III) com arranjos diméricos análogos²⁻⁴.

As distâncias mais curtas Bi – Bi, 3,8291 Å em (14) e 4,715 Å em (17), são menores do que a soma dos raios de van der Waals desses átomos, 4,8 Å¹. Não há interações de hidrogênio intra e intermolecular significativas envolvendo o centro metálico. Complexos ditiocarbamatos de bismuto com uma geometria piramidal pentagonal e associações diméricas similares já foram descritos anteriormente na literatura científica³⁻⁴.

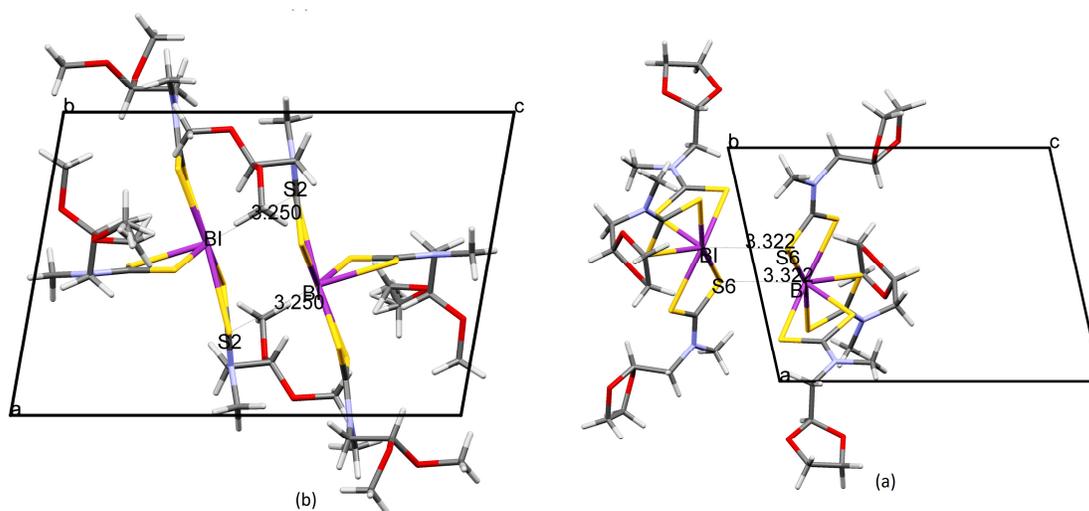


Figura 5.2 - Visão do empacotamento ao longo do eixo b e das interações intermoleculares Bi-S para os complexos $[\text{Bi}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_1\text{O}_2\}_3]$ (14) (a) e $[\text{Bi}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_1\text{O}_2\}_3]$ (17) (b).

5.4 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

A Tabela 5.4 apresenta as principais frequências de vibração no infravermelho presentes nos complexos (12)-(20) formados entre os metais representativos In(III), Ga(III) e Bi(III) e os três ligantes DTC preparados.

Tabela 5.4 – Frequências de vibração no infravermelho das principais ligações presentes nos complexos DTC de metais de representativos.

Complexos	^{a,b} Principais frequências em cm^{-1} - Atribuição				
	$\nu(\text{OH})$	$\nu_a(\text{S-M})$	$\nu(\text{N} \cdots \text{CS}_2)$	$\nu_a(\text{C=S})$	$\nu_s(\text{C-S})$
$[\text{In}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_3]$ (12)	-	380f	1496F	982F	614m
$[\text{Ga}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_3]$ (13)	-	370f	1498F	994m	616m
$[\text{Bi}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_3]$ (14)	-	-	1489F	977F	657f
$[\text{In}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}_3]$ (15)	-	-	1501F	988F	604m
$[\text{Ga}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}_3]$ (16)	-	-	1498F	991F	600f
$[\text{Bi}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}_3]$ (17)	-	-	1490F	977F	606m
$[\text{In}\{\text{S}_2\text{C}_7\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_3]$ (18)	3411F _L	421f	1460F	983m	642m
$[\text{Ga}\{\text{S}_2\text{C}_7\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_3]$ (19)	3400F _L	488f	1444F	993m	652m
$[\text{Bi}\{\text{S}_2\text{C}_7\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_3]$ (20)	3400F _L	422f	1429F	975f	646m

^aAs designações f, m, F referem-se as bandas de intensidade fraca, média e forte, respectivamente. ^b ν_a = estiramento assimétrico e ν_s = estiramento simétrico.

A presença de uma banda forte e larga na região próxima de 3400 cm^{-1} nos complexos formados com o precursor 2-(hidroximetil)piperidina-1-ditiocarbamato de sódio é associada ao estiramento da ligação O-H, Tabela 5.4.

Os dados obtidos na espectroscopia vibracional na região do infravermelho mostram que em todos os complexos DTC de metais representativos preparados o estiramento $\nu(\text{N-CS}_2)$ desloca-se para números de ondas maiores quando comparado com o estiramento $\nu(\text{N-CS}_2)$ do sal de sódio utilizado como precursor. Este fato é associado a deslocalização da densidade eletrônica em direção do centro metálico. As bandas $\nu(\text{C-S})$ apareceram como uma banda única associada a um modo de coordenação bidentado do ligante DTC aos centros metálicos.

5.5 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e ^{13}C

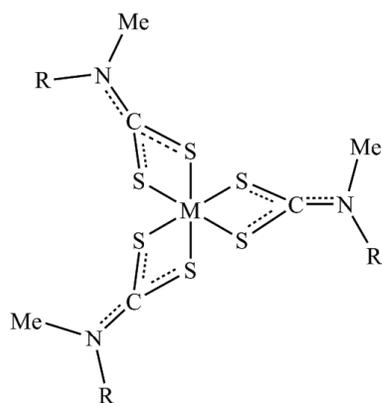
Os valores do deslocamento químico de RMN de ^1H e ^{13}C e suas respectivas atribuições para os complexos formados entre os três ligantes DTC preparados (item 3.1) e os íons metálicos In(III), Ga(III) e Bi(III) constam na Tabela 5.5. A Figura 5.3 apresenta as estruturas propostas para os nove complexos ditiocarbamatos dos cátions dos metais representativos preparados neste trabalho.

• Espectro de RMN de ^1H

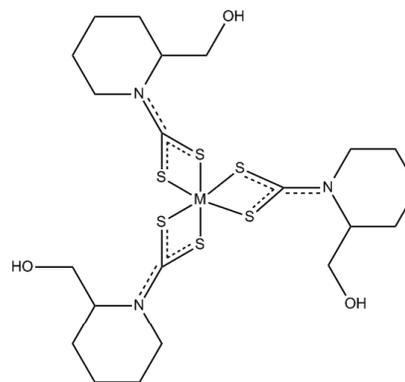
Considerando os complexos formados através do ligante (2,2-dimetoxietil)-N-metilditiocarbamato de sódio, os sinais que surgem na região por volta de 4,80 ppm são

associados ao próton do grupo CH, os que aparecem entre 3,85 e 3,90 ppm são associados aos prótons do grupo CH₂ e os sinais na região de 3,44 ppm são atribuídos ao deslocamento químico dos prótons pertencentes aos grupos metila OCH₃ e NCH₃.

Para os compostos preparados a partir do ligante (1,3-dioxolano-2-metil)-N-metilditiocarbamato de sódio o simpleto que aparece no espectro de RMN de ¹H é referente ao grupo metila ligado ao átomo de nitrogênio (NCH₃), o multipletto é associado aos hidrogênios dos grupos CH₂ (OCH₂ e NCH₂) e o triplete observado nos espectros desses complexos é atribuído ao próton do grupo CH cíclico.



M = In (III), Ga(III) ou Bi(III) Complexos (12)-(17)



M = In (III), Ga(III) ou Bi(III) Complexos (18)-(20)

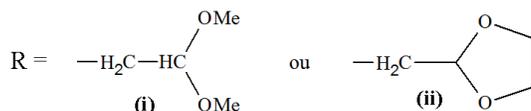


Figura 5.3 – Estruturas propostas para os complexos DTC de metais representativos.

Já os complexos formados empregando o sal 2-(hidroximetil)piperidina-1-ditiocarbamato de sódio como precursor apresentam em seu espectro de RMN de ¹H deslocamentos químicos observados entre 1,25-4,84 ppm atribuídos aos prótons dos grupos CH₂ pertencentes ao anel piperidínico. O sinal de δ(¹H) entre 4,21 e 4,77 ppm pode ser associado aos prótons ligados aos carbonos do grupo NCH (anel piperidínico) e os valores de δ(¹H) observados na região compreendida em torno de 5,00 e 6,00 ppm são atribuídos aos prótons do grupo CH₂OH.

- **Espectro de RMN de ¹³C**

No espectro de RMN de ¹³C observa-se a presença de todos os sinais referentes ao ligante

ditiocarbamato, com pequenas variações em relação aos sais de sódio, confirmando a complexação dos DTC aos centros metálicos. Pode-se, salientar a diferença entre os valores do deslocamento químico, $\delta(^{13}\text{C})$, do fragmento NCS_2 dos complexos em relação ao sal de sódio do ligante que variam de 4,5 a 11,9 ppm (Tabela 5.5 e Tabela 3.7, Cap 3).

Tabela 5.5 - Valores de deslocamento químico de RMN de ^1H e ^{13}C e suas atribuições para os complexos de In(III), Ga(III) e Bi(III) derivados dos ligantes (2,2-dimetoxietil)-N-metilditiocarbamato de sódio, (1,3-dioxolano-2-metil)-N-metilditiocarbamato de sódio e 2-(hidroximetil)piperidina-1-ditiocarbamato de sódio.

Complexos	Deslocamentos Químicos (δ) e suas atribuições ^{a,b}	
	^1H	^{13}C
[In{S ₂ C ₆ H ₁₂ NO ₂ } ₃] (12)	4,80 (CH) 3,88-3,90 (NCH ₂) 3,45-3,48 (OCH ₃) e (NCH ₃)	46,3 (CH ₃ N) 55,3 (OCH ₃) 60,4 (NCH ₂) 102,3 (CH) 202,3 (CS ₂)
[Ga{S ₂ C ₆ H ₁₂ NO ₂ } ₃] (13)	4,76 (CH) 3,83-3,85 (NCH ₂) 3,44 (OCH ₃) e (NCH ₃)	38,6 (CH ₃ N) 55,3 (CH ₃ O) 53,1 (NCH ₂) 102,3 (CH) 208,5 (CS ₂)
[Bi{S ₂ C ₆ H ₁₂ NO ₂ } ₃] (14)	4,81-4,83 (CH) 3,89-3,91 (NCH ₂) 3,44 (OCH ₃) e (NCH ₃)	44,3 (CH ₃ N) 55,3 (CH ₃ O) 58,3 (NCH ₂) 102,5 (CH) 203,5 (CS ₂)
[In{S ₂ C ₆ H ₁₀ NO ₂ } ₃] (15)	3,47S (NCH ₃) 3,93-4,03m (OCH ₂) e (NCH ₂) 5,22-5,27T (OCHO)	46,1 (CH ₃ N) 60,9 (NCH ₂) 101,1 (OCHO) 65,4 (OCH ₂) 204,4 (CS ₂)
[Bi{S ₂ C ₆ H ₁₀ NO ₂ } ₃] (17)	3,44S (NCH ₃) 3,85-3,97m (OCH ₂) e (NCH ₂) 5,22-5,26T (OCHO)	43,6 (NCH ₃) 58,2 (NCH ₂) 101,1 (OCHO) 64,8 (OCH ₂) 203,9 (CS ₂)
[In{S ₂ C ₇ H ₁₂ NO ₂ } ₃] (18)	1,60-3,01 (CH ₂) 3, 4 e 5 3,21-4,84 (NCH ₂) 6 4,21-4,27 (NCH) 2 4,79-5,10 (CH ₂ OH) 7	18,9 (CH ₂) 4 26,5 (CH ₂) 5 26,9 (CH ₂) 3 50,5 (NCH ₂) 6 63,3 (NCH) 2 60,9 (CH ₂ OH) 7 207,6 (CS ₂) 1
[Ga{S ₂ C ₇ H ₁₂ NO ₂ } ₃] (19)	1,35 -3,81 (CH ₂ e NCH ₂) 3, 4, 5 e 6 4,59-4,62m (NCH) 2 5,82-6,05 (CH ₂ OH) 7	21,8 (CH ₂) 4 23,8 (CH ₂) 5 30,0 (CH ₂) 3 44,8 (NCH ₂) 6 58,0 (NCH) 2 57,9 (CH ₂ OH) 7 204,9 (CS ₂) 1
[Bi{S ₂ C ₇ H ₁₂ NO ₂ } ₃] (20)	1,35-1,91 (CH ₂) 3, 4 e 5 3,03-4,02 (NCH ₂) 6 4,65-4,77 (NCH) 2 5,12-5,57 (CH ₂ OH) 7	20,7 (CH ₂) 4 26,4 (CH ₂) 5 26,8 (CH ₂) 3 48,8 (NCH ₂) 6 61,6 (NCH) 2 61,1 (CH ₂ OH) 7 207,5 (CS ₂) 1

^aTodos os espectros foram obtidos em CDCl₃, exceto: (18) obtido em d₆-acetona, (19) obtido em d₆-DMSO e (20) RMN ^{13}C obtido em d₆-acetona. ^bOs números 1-6 representam os carbonos marcados na Figura 3.12 (Cap. 3).

5.6 Referências Bibliográficas

- [1] C. Silvestru, H.J. Breunig, H. Althaus, *Chemical Reviews*, 99 (1999) 3277-3327.
- [2] V. Venkatachalam, K. Ramalingam, U. Casellato, R. Graziani, *Polyhedron*, 16 (1997) 1211-1221.
- [3] H. Yin, F. Li, D. Wang, *Journal of Coordination Chemistry*, 60 (2007) 1133-1141.
- [4] R.-Z. Sun, Y.-C. Guo, W.-M. Liu, S.-Y. Chen, Y.-Q. Feng, *Chinese Journal of Structural Chemistry*, 31 (2012) 655-660.

Capítulo 6

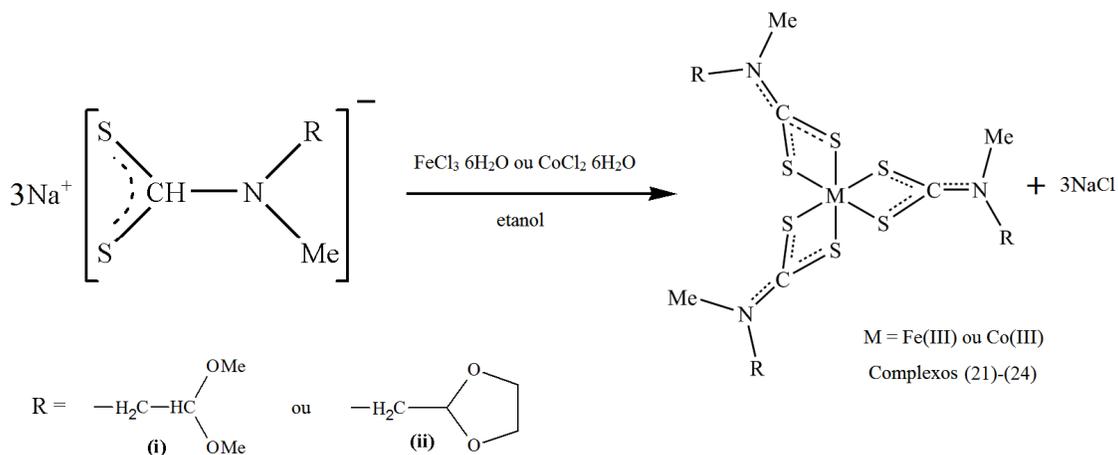
Preparação e Caracterização dos Ditiocarbamatos de Metais de Transição

Neste capítulo apresentam-se a preparação e caracterização de novos complexos dos cátions Fe(III), Co(III), Ni(II), Pd(II), Pt(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) e Hg(II) com os ligantes (2,2-dimetoxietil)-N-metilditiocarbamato de sódio (i), (1,3-dioxolano-2-metil)-N-metilditiocarbamato de sódio (ii). Os complexos foram separados em grupos da seguinte forma: {Fe(III), Co(III)}, {Ni(II), Pd(II), Pt(II)}, {Cu(II)} e {Zn(II), Cd(II) e Hg(II)}. Esses compostos foram caracterizados por técnicas tais como: ponto de fusão, análise dos elementos carbono, hidrogênio e nitrogênio. Os espectros vibracionais na região do infravermelho forneceram informações a respeito das transformações nas ligações químicas dos ligantes e dos fragmentos organoestânicos. Os complexos envolvendo os íons Co(III), Ni(II), Pd(II), Pt(II), Zn(II), Cd(II) e Hg(II) foram caracterizados através de experimentos de RMN de ^1H , ^{13}C , e os de Cu(II) por ressonância paramagnética eletrônica. A espectroscopia eletrônica serviu de ferramenta importante na caracterização dos complexos contendo os cátions Fe(III), Co(III), Cu(II), Ni(II), Pd(II) e Pt(II). Além disto, sete destes complexos foram autenticados por cristalografia de raios-X.

6.1 Procedimentos para a Preparação dos Complexos de DTC dos Cátions de Metais de Transição

6.1.1 Procedimentos para a Preparação dos Complexos de DTC de Fe(III) e Co(III)

O esquema a seguir representa as reações de formação dos complexos entre os ligantes ditiocarbamatos $\text{Na}[\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2]$ e $\text{Na}[\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2]$ e os cátions Fe(III) e Co(III).



Esquema 6.1 - Preparação dos complexos ditiocarbamatos de Fe(III) e Co(III).

6.1.1.1 Preparação do Complexo $[\text{Fe}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}]_3$ (21)

Adicionaram-se 100 mL de uma solução etanólica do ligante (2,2-dimetoxietil)-N-metilditiocarbamato de sódio (2,0 g, 9,2 mmol) a 40 mL de solução do sal $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,83 g, 3,0 mmol) também em etanol ocorrendo a formação imediata de um precipitado de cor preta que foi filtrado e seco sob pressão reduzida. O sólido preto formado foi dissolvido em diclorometano, separando-se do subproduto da reação, NaCl, o qual foi removido por filtração e a solução evaporada à temperatura ambiente. Não foram obtidos cristais apropriados para a difração de raios-X.

6.1.1.2 Preparação do Complexo $[\text{Fe}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}]_3$ (22)

Preparado de modo análogo ao anterior consumindo 0,84 g (3,1 mmol) do precursor (1,3-dioxolano-2-metil)-N-metilditiocarbamato de sódio e 2,0 g (9,3 mmol) de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. O complexo formado foi separado do subproduto da reação (NaCl) do mesmo modo que o complexo anterior. Não foram obtidos cristais apropriados para a difração de raios-X.

6.1.1.3 Preparação do Complexo $[\text{Co}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}]_3$ (23)

Em um balão de reação de 250 mL, contendo 0,72 g (3,0 mmol) de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em 50 mL de etanol, sob agitação constante, adicionaram-se 2,0 g (9,2 mmol) do ligante (2,2-dimetoxietil)-N-metilditiocarbamato de sódio, previamente dissolvido em etanol. Observou-se a formação imediata de um precipitado de cor verde que foi filtrado com pressão reduzida. O sólido verde foi dissolvido com diclorometano para eliminação do NaCl, produzido na reação,

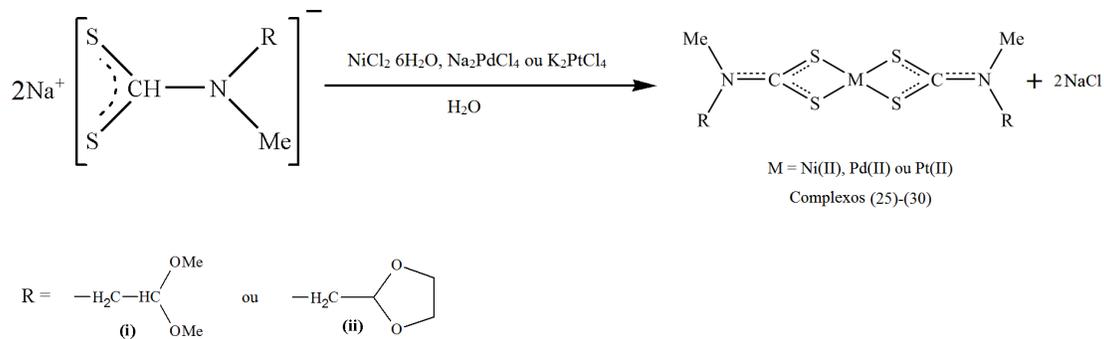
o qual foi separado por filtração e o filtrado evaporado à temperatura ambiente. Não foram obtidos cristais apropriados para a difração de raios-X.

6.1.1.4 Preparação do Complexo $[\text{Co}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}]_3$ (24)

Preparado de modo similar ao anterior, utilizando 0,74 g (3,1 mmol) de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em 50 mL de etanol, sob agitação constante, e 2,0 g (9,3 mmol) do ligante (1,3-dioxolano-2-metil)-N-metilditiocarbamato de sódio. O precipitado de cor verde formado, como no item anterior, foi dissolvido em diclorometano e a solução evaporada a temperatura ambiente. Não foram obtidos cristais apropriados para a difração de raios-X.

6.1.2 Procedimento para a Preparação dos Complexos DTC de Ni(II), Pd(II) e Pt(II)

O esquema a seguir representa as reações gerais para a formação dos complexos entre os ligantes ditiocarbamatos $\text{Na}[\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2]$ e $\text{Na}[\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2]$ e os precursores de Ni(II), Pd(II) e Pt(II).



Esquema 6.2 - Preparação dos complexos ditiocarbamatos de Ni(II), Pd(II) e Pt(II).

6.1.2.1 Preparação do Complexo $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}]_2$ (25)

Em um balão de reação de 125 mL foram dissolvidos 1,5 g (6,3 mmol) de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em água destilada. A esse sistema, mantido sob agitação constante, foram adicionados 2,75 g (12,6 mmol) do ligante $\text{Na}[\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2]$, previamente dissolvido em água destilada, ocorrendo a formação imediata de um precipitado verde escuro. O produto de coloração verde escuro foi filtrado com pressão reduzida e recristalizado em uma mistura de diclorometano e n-hexano na proporção 2:1.

6.1.2.2 Preparação do Complexo $[\text{Pd}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}]_2$ (26)

Preparado de modo similar ao item anterior empregando-se 1,00 g (3,4 mmol) do precursor Na_2PdCl_4 e 1,47 g (6,8 mmol) do ligante $\text{Na}[\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2]$. O pó alaranjado formado foi filtrado e cristalizado em DMSO fornecendo cristais apropriados para a cristalografia de raio-X.

6.1.2.3 Preparação do Complexo $[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}]_2$ (27)

Preparado de modo análogo ao item 6.1.2.1 empregando 1,00 g (2,4 mmol) do precursor K_2PtCl_4 e 1,05 g (4,8 mmol) do ligante $\text{Na}[\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2]$. A mistura reacional foi mantida sob agitação por 2 horas. O pó amarelo formado foi filtrado sob pressão reduzida e recristalizado numa mistura de diclorometano e etanol na proporção de 2:1, fornecendo cristais apropriados para a cristalografia de raio-X.

6.1.2.4 Preparação do Complexo $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}]_2$ (28)

Preparado de maneira similar ao item 6.1.2.1, consumindo 1,00 g (4,2 mmol) de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 1,8 g (8,4 mmol) do (1,3-dioxolano-2-metil)-N-metilditiocarbamato de sódio. O precipitado verde musgo imediatamente formado foi mantido sob agitação por uma hora. O produto foi filtrado e cristalizado em uma mistura de diclorometano e etanol na proporção de 2:1.

6.1.2.5 Preparação do Complexo $[\text{Pd}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}]_2$ (29)

Elaborado de modo idêntico ao item 6.1.2.1 empregando 0,68 g (2,3 mmol) do precursor Na_2PdCl_4 e 1 g (4,7 mmol) do ligante $\text{Na}[\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2]$. O pó alaranjado formado foi filtrado e cristalizado em diclorometano e etanol na proporção de 2:1.

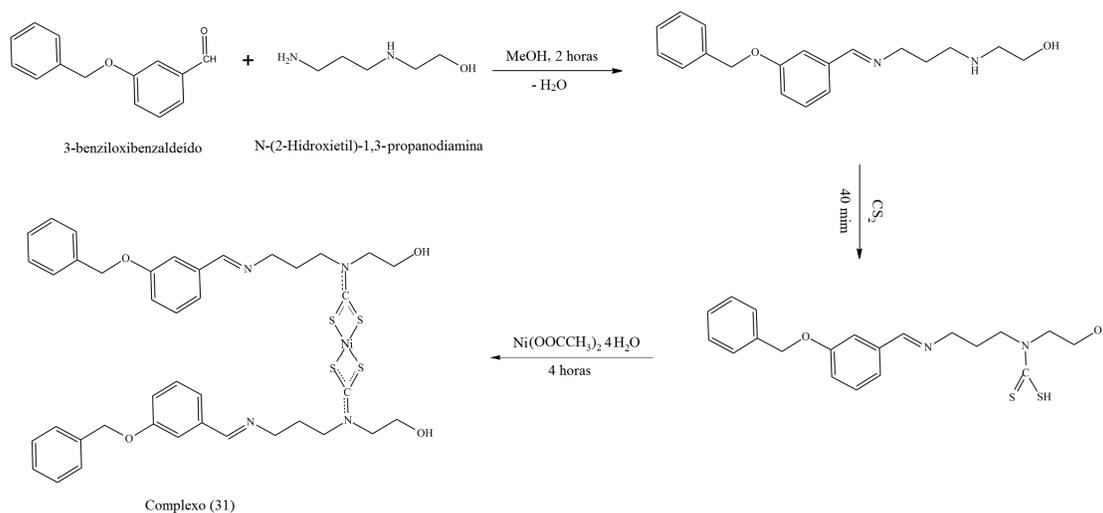
6.1.2.6 Preparação do Complexo $[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}]_2$ (30)

Preparado de modo análogo ao item 6.1.2.1 utilizando 1,00 g (2,4 mmol) do precursor K_2PtCl_4 e 1,04 g (4,9 mmol) do ligante $\text{Na}[\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2]$. O pó amarelo formado foi filtrado e cristalizado numa mistura de diclorometano e etanol na proporção de 2:1.

6.1.2.7 Preparação do Complexo

$[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{CN}[(\text{CH}_2)_3\text{NCHPhOCH}_2\text{Ph}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]]\}_2]$ (31)

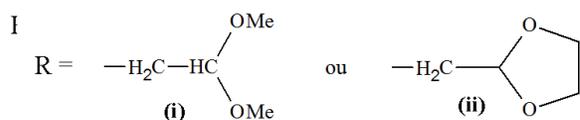
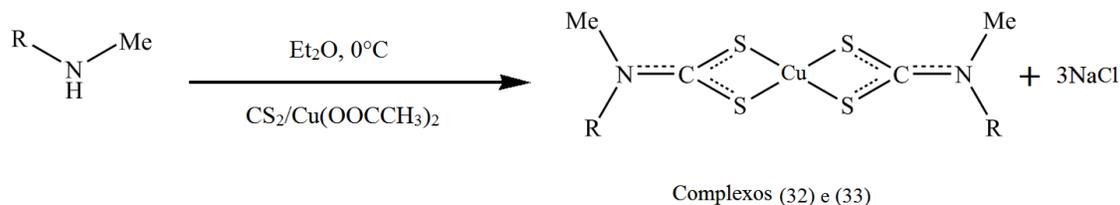
Dissolveram-se 3,41 g (16,0 mmol) de 3-benziloxibenzaldeído em 50 mL de metanol, em um balão de reação de 125 mL. A esse sistema, acrescentaram-se 1,90 g (16,0 mmol) da N-(2-Hidroxi-etil)-1,3-propanodiamina, mantendo-se sob agitação magnética constante por duas horas. Então, adicionaram-se, lentamente, 0,97 mL (16,0 mmol) de dissulfeto de carbono à reação, que foi mantida sob agitação constante por cerca de 40 minutos. Acrescentaram-se 2,00 g (8,0 mmol) acetato de níquel ocorrendo a formação de um precipitado verde escuro. O precipitado foi filtrado à pressão reduzida e recristalizado em uma mistura de clorofórmio e hexano na proporção de 2:1. O esquema 6.3 representa a reação de obtenção do complexo $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{CN}[(\text{CH}_2)_3\text{NCHPhOCH}_2\text{Ph}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]]\}_2]$.



Esquema 6.3 - Preparação do complexo $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{CN}[(\text{CH}_2)_3\text{NCHPhOCH}_2\text{Ph}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]]\}_2]$.

6.1.3 Procedimento para a Preparação dos Complexos de DTC de Cu(II)

O esquema abaixo representa as reações gerais para a formação dos complexos entre os ligantes ditiocarbamatos $\text{Na}[\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2]$ e $\text{Na}[\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2]$ e o íon Cu(II) .



Esquema 6.4 - Preparação dos complexos ditiocarbamatos de Cu(II) (32) e (33).

6.1.3.1 Preparação do Complexo $[\text{Cu}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}]_2$ (32)

A um balão de reação de 250 mL, mantido em banho de gelo e agitação magnética contínua, contendo 1,19 g (10,0 mmol) da 2,2-dimetoxi-N-metiletilamina, em éter etílico, gotejou-se 0,61 mL (10,0 mmol) de dissulfeto de carbono. Esse sistema foi mantido sob agitação constante por 30 minutos. Após esse período, acrescentou-se 1 g (5,0 mmol) de $\text{Cu}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ocorrendo a formação imediata de um precipitado marrom escuro que foi mantido sob agitação por uma hora. O produto foi filtrado e recristalizado em uma mistura de diclorometano e etanol na proporção de 2:1.

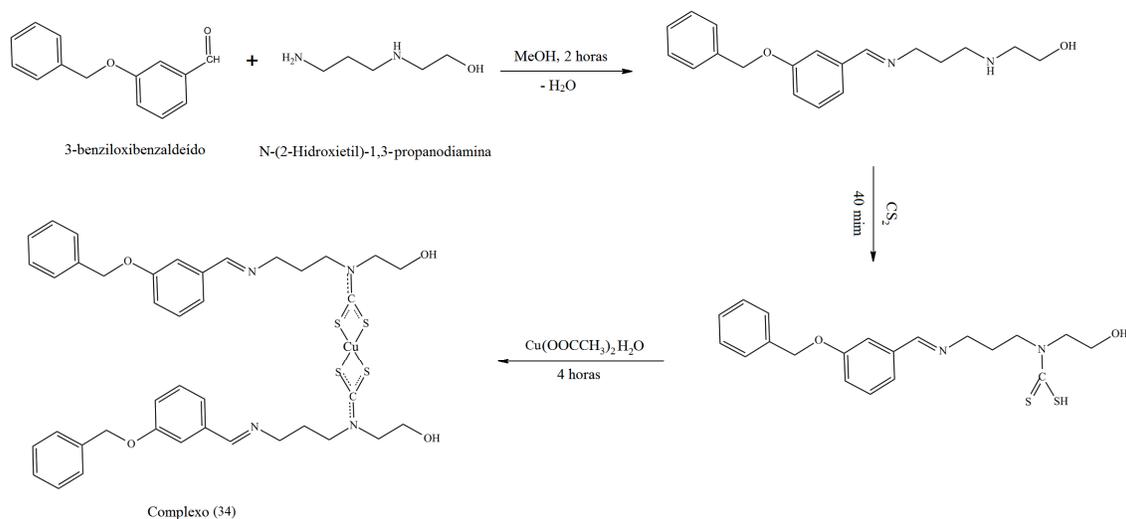
6.1.3.2 Preparação do Complexo $[\text{Cu}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}]_2$ (33)

O complexo $[\text{Cu}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}]_2$, foi preparado de modo análogo ao anterior. Foram utilizados 1g (5,0 mmol) de $\text{Cu}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 0,61 mL (10,0 mmol) de CS_2 e 1,17g (10,0 mmol) da (1,3-dioxolano-2-metil)-N-metilamina. O precipitado marrom escuro formado foi filtrado à pressão reduzida e cristalizado em uma mistura de diclorometano e etanol na proporção 2:1.

6.1.3.3 Preparação do Complexo



O esquema abaixo representa a reação geral para a obtenção do complexo (34):

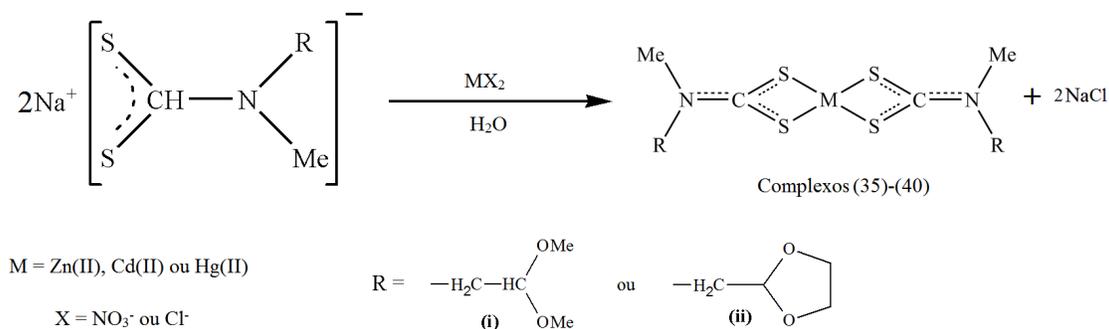


Esquema 6.5 - Preparação do complexo $[\text{Cu}\{\text{S}_2\text{CN}[(\text{CH}_2)_3\text{NCHPhOCH}_2\text{Ph}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]]\}_2]$.

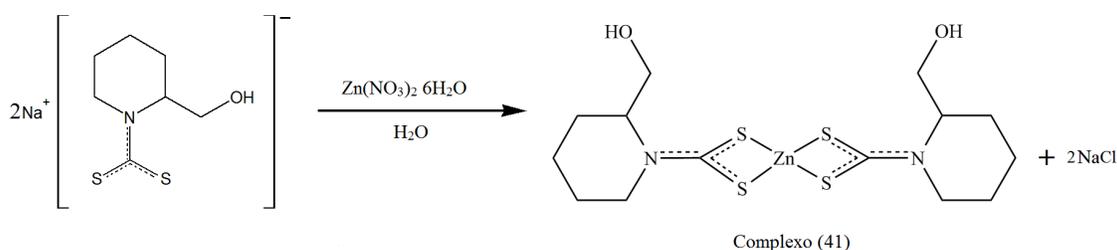
Esse complexo foi preparado de maneira análoga ao item 6.1.2.7, empregando-se 1,95 g (16,5 mmol) da N-(2-Hidroxi-etil)-1,3-propanodiamina, 3,50 g (16,5 mmol) do 3-Benziloxibenzaldeído, 1,00 mL (16,5 mmol) de dissulfeto de carbono, CS_2 e 1,50 g (8,25 mmol) de acetato de cobre (II).. Não foram obtidos cristais desse complexo adequados para a difração de raios-X de monocristal.

6.1.4 Procedimento Geral para a Preparação dos DTC de Zn(II), Cd(II) e Hg (II) (35)-(40)

A um balão de reação de 250 mL, contendo uma solução aquosa dos DTC $\text{Na}[\text{S}_2\text{C}_7\text{H}_{12}\text{NO}]$, $\text{Na}[\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2]$ (i), $\text{Na}[\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2]$ (ii) ou $\text{Na}[\text{S}_2\text{C}_7\text{H}_{12}\text{NO}]$ (iii), sob agitação magnética constante, foram acrescentados, lentamente, cerca de 50 mL de uma solução aquosa de 1 g dos sais metálicos $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ ou HgCl_2 . O precipitado imediatamente formado foi agitado por uma hora, para garantir a que a reação se completasse. Os precipitados foram filtrados sob pressão reduzida, lavados com água destilada e secos à temperatura ambiente. Os esquemas abaixo representam as reações gerais de obtenção dos complexos formados com os íons metálicos divalentes Zn(II), Cd(II) e Hg(II) e os DTC.



Esquema 6.6a - Preparação dos complexos ditiocarbamatos de Zn(II), Cd(II) e Hg(II).



Esquema 6.6b - Preparação do complexo ditiocarbamato de Zn(II) (41).

No processo de preparação desses complexos foram consumidos em cada reação: (Zn(NO₃)₂·6H₂O: 3,4 mmol; Ligantes: 6,7 mmol), (CdCl₂·2,5H₂O: 4,4 mmol; Ligantes: 8,7 mmol) e (HgCl₂: 3,7 mmol; Ligantes: 7,4 mmol).

Os complexos [Zn{S₂C₇H₁₂NO₂}₂] e [Zn{S₂C₆H₁₀NO₂}₂] foram obtidos como sólidos brancos e o composto [Zn{S₂C₆H₁₀NO₂}₂] como um sólido amarelo claro. Os complexos [Hg{S₂C₆H₁₂NO₂}₂] e [Hg{S₂C₆H₁₀NO₂}₂] foram obtidos como sólidos amarelos. E os compostos [Cd{S₂C₆H₁₂NO₂}₂] e [Cd{S₂C₆H₁₀NO₂}₂] são sólidos de cor branca.

O complexo [Zn{S₂C₆H₁₂NO₂}₂] foi recristalizado numa mistura de diclorometano e metanol na proporção 1:1. E os complexos [Zn{S₂C₆H₁₀NO₂}₂], [Hg{S₂C₆H₁₂NO₂}₂] e [Hg{S₂C₆H₁₀NO₂}₂] foram recristalizados numa mistura de diclorometano e etanol na proporção 1:1. O complexo [Cd{S₂C₆H₁₂NO₂}₂] foi recristalizado em DMSO. Apenas os complexos [Zn{S₂C₆H₁₂NO₂}₂] e [Cd{S₂C₆H₁₂NO₂}₂] forneceram cristais apropriados para a difração de raios-X.

6.2 Pontos de Fusão, Rendimentos das Reações e Análises dos Elementos C, H e N

Os dados referentes aos rendimentos obtidos, a faixa de fusão dos complexos, e os resultados obtidos na análise dos elementos carbono, hidrogênio e nitrogênio constam na Tabela 6.1.

Os complexos derivados dos ditiocarbamatos $\text{Na}[\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2]$ e $\text{Na}[\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2]$ mostraram-se bastante solúveis em solventes como acetona, acetonitrila, clorofórmio, diclorometano, tolueno DMSO e DMF e foram pouco solúveis em metanol e etanol. Todos os compostos apresentaram uma estreita faixa de ponto de fusão indicando a pureza dos mesmos. As fórmulas moleculares propostas estão consistentes com os dados obtidos na análise dos elementos carbono, hidrogênio e nitrogênio.

Tabela 6.1: Propriedades físicas e resultados da análise dos elementos C, H e N nos complexos DTC formados com os metais de transição.

Compostos	Cor	Rendimento (%)	TF (°C)	Análise CHN: % encontrada (calculada)		
				C	H	N
$[\text{Fe}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_3]$ (21)	Preto	90		29,71 (33,84)	5,09 (5,68)	6,14 (6,58)
$[\text{Fe}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}_3]$ (22)	Preto	89		31,04 (34,17)	4,25 (4,78)	8,07 (6,64)
$[\text{Co}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_3]$ (23)	Verde	91		26,76 (33,68)	4,58 (5,65)	5,27 (5,65)
$[\text{Co}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}_3]$ (24)	Verde	87	184,4-185,5	22,78 (34,01)	3,25 (4,76)	4,05 (6,61)
$[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_2]$ (25)	Verde	98	155,6-156,4	33,61 (32,23)	5,17 (5,41)	6,97 (6,26)
$[\text{Pd}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_2]$ (26)		77		27,54 (29,12)	4,24 (4,88)	5,35 (5,65)
$[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_2]$ (27)		85		25,09 (24,69)	3,57 (4,14)	3,57 (4,79)
$[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}_2]$ (28)	Verde	97	228,0-229,1	32,48 (32,53)	4,24 (4,55)	6,42 (6,32)
$[\text{Pd}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}_2]$ (29)		69		22,41 (29,36)	3,2 (4,11)	4,3 (5,71)
$[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}_2]$ (30)		82		24,29 (24,87)	2,96 (3,48)	4,83 (4,83)
$[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{CN}[(\text{CH}_2)_3\text{NCHPh OCH}_2\text{Ph}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]]\}_2]$ (31)	verde	83		60,29 (57,62)	5,08 (5,56)	5,86 (6,72)
$[\text{Cu}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_2]$ (32)	Marrom	91	133,6-135,1	32,22 (31,88)	5,33 (5,35)	6,28 (6,20)
$[\text{Cu}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}_2]$ (33)	Marrom	87	182,6-184,3	31,38 (32,17)	3,93 (4,50)	6,03 (6,25)
$[\text{Cu}\{\text{S}_2\text{CN}[(\text{CH}_2)_3\text{NCHPh OCH}_2\text{Ph}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]]\}_2]$ (34)	Marrom	81	93,6-95,0	56,85 (57,23)	5,27 (5,53)	6,48 (6,68)
$[\text{Zn}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_2]$ (35)	Branco	87	119,2-121,2	31,75 (31,76)	5,30 (5,33)	6,18 (6,17)
$[\text{Cd}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_2]$ (36)	Branco	95	160,5-162,3	28,95 (28,76)	4,29 (4,83)	5,54 (5,59)
$[\text{Hg}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_2]$ (37)	Amarelo	94		24,47 (24,47)	3,8 (4,10)	4,74 (4,76)
$[\text{Zn}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}_2]$ (38)	Amarelo	80	146,1-149,5	32,62 (32,04)	3,83 (4,48)	6,40 (6,23)
$[\text{Cd}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}_2]$ (39)	Branco	91		27,82 (29,00)	3,56 (4,06)	5,30 (5,64)
$[\text{Hg}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}_2]$ (40)	Amarelo	80		21,83 (24,63)	2,74 (3,45)	4,40 (4,79)
$[\text{Zn}\{\text{S}_2\text{C}_7\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_2]$ (41)	Branco	77	164,9-168,6	28,3 (37,70)	4,07 (5,42)	4,43 (6,28)

TF = Temperatura de Fusão.

6.3 Difração de Raios-X

Os complexos DTC de Fe(III), Co(III), Cd(II) e Hg(II) não forneceram cristais apropriados para difração de raios-X de monocristais.

6.3.1 Complexos de Ni(II), Pd(II) e Pt(II)

- **(2,2-dimetoxietil)-N-metilditiocarbamato de níquel(II) (25), paládio(II) (26) e platina(II) (27)**

Os complexos $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_1\text{O}_2\}_2]$ (25), $[\text{Pd}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_1\text{O}_2\}_2]$ (26) e $[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_1\text{O}_2\}_2]$ (27) cristalizaram-se no sistema triclinico, com o grupo de espaço centrossimétrico P-1, Tabela 6.2. Cada célula unitária contém duas unidades assimétricas, que correspondem à metade da sua fórmula molecular, Figura 6.1. Eles apresentam uma estrutura monomérica sem interações intermoleculares envolvendo o centro metálico, assim como outros complexos ditiocarbamato de Ni(II), Pd(II) e Pt(II) semelhantes anteriormente descritos na literatura¹⁻⁵. A Figura 6.3 mostra a visão do empacotamento dos complexos $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_1\text{O}_2\}_2]$ (25), $[\text{Pd}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_1\text{O}_2\}_2]$ (26) $[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_1\text{O}_2\}_2]$ (27) ao longo dos eixos a, b e c.

As moléculas dos complexos (25), (26) e (27) apresentam duas interações de hidrogênio intramoleculares não clássicas do tipo CH---S, Figura 6.2. No empacotamento cristalino desses três complexos também estão presentes duas interações intermoleculares fracas do tipo C-H---O, Figura 6.2 e Tabela 6.4.

Os resultados dos experimentos de difração de raios-X mostraram ainda que os cátions Ni(II), Pd(II) e Pt(II) se apresentam coordenados por quatro átomos de enxofre a partir de dois ligantes ditiocarbamatos quelantes que descrevem uma geometria quadrática plana distorcida em torno de cada centro metálico, Figura 6.1.

As distâncias de ligação Ni-S1 e Ni-S2 são semelhantes entre si nos três complexos, 2,2104(8) Å e 2,2021(9) Å, complexo (25), 2,3229(14) Å e 2,3171(18) Å, complexo (26) e 2,3076(17) Å e 2,3189(16) Å, complexo (27). Os comprimentos das ligações C1-S1 e C1-S2, 1,722(3) Å e 1,724(3) Å, complexo (25), 1,724(6) Å e 1,717(6) Å, complexo (26) e (1,724(6) Å e 1,725(6) Å, complexo (27) são quase idênticos. A distância de ligação C1-N1 nos complexos (25), (26) e (27), 1,310(4) Å, 1,320(8) Å e 1,302(8) Å, respectivamente, é compatível com uma deslocalização da densidade eletrônica no fragmento ditiocarbamato, de acordo com o modo de coordenação bidentado do ligante DTC aos centros metálicos. Além

disso, uma configuração trigonal plana em torno do átomo de nitrogênio resultante da hibridização sp^2 desse átomo é suportada pelos ângulos de ligação C1-N1-C2, C1-N1-C3 e C2-N1-C3, cuja soma é de 360° nos três complexos, Tabela 6.3, confirmando assim, os dados obtidos na espectroscopia na região do infravermelho que serão apresentados no item 6.4.

Os comprimentos das ligações Ni-S, C-S e C-N nos complexos (2,2-dimetoxietil)-N-metilditiocarbamato de níquel(II), paládio(II) e platina(II) são consistente com os valores relatados na literatura para outros ditiocarbamatos desses metais ^{2, 4-5}.

As distâncias de ligação Ni-S1 e Ni-S2 são semelhantes entre si nos três complexos, 2,2104(8) Å e 2,2021(9) Å, complexo (25), 2,3229(14) Å e 2,3171(18) Å, complexo (26) e 2,3076(17) Å e 2,3189(16) Å, complexo (27). Os comprimentos das ligações C1-S1 e C1-S2, 1,722(3) Å e 1,724(3) Å, complexo (25), 1,724(6) Å e 1,717(6) Å, complexo (26) e (1,724(6) Å e 1,725(6) Å, complexo (27) são quase idênticos. A distância de ligação C1-N1 nos complexos (25), (26) e (27), 1,310(4) Å, 1,320(8) Å e 1,302(8) Å, respectivamente, é compatível com uma deslocalização da densidade eletrônica no fragmento ditiocarbamato, de acordo com o modo de coordenação bidentado do ligante DTC aos centros metálicos. Além disso, uma configuração trigonal plana em torno do átomo de nitrogênio resultante da hibridização sp^2 desse átomo é suportada pelos ângulos de ligação C1-N1-C2, C1-N1-C3 e C2-N1-C3, cuja soma é de 360° nos três complexos, Tabela 6.3, confirmando assim, os dados obtidos na espectroscopia na região do infravermelho que serão apresentados no item 6.4.

Os comprimentos das ligações Ni-S, C-S e C-N nos complexos (2,2-dimetoxietil)-N-metilditiocarbamato de níquel(II) paládio(II) e platina(II) são consistente com os valores relatados na literatura para outros ditiocarbamatos desses metais ^{2, 4-5}.

Capítulo 6 - Preparação e Caracterização dos Ditiocarbamatos de Metais de Transição

Tabela 6.2 - Principais dados obtidos no experimento de difração de raios-X para o complexo (2,2-dimetoxietil)-N-metilditiocarbamato de níquel(II), paládio(II) e platina(II).

Composto	[Ni{S ₂ C ₆ H ₁₂ N ₁ O ₂ } ₂] (25)	[Pd{S ₂ C ₆ H ₁₂ N ₁ O ₂ } ₂] (26)	[Pt{S ₂ C ₆ H ₁₂ N ₁ O ₂ } ₂] (27)
Fórmula molecular	C ₁₂ H ₂₄ Ni ₁ N ₂ O ₄ S ₄	C ₁₂ H ₂₀ Pd ₁ N ₂ O ₄ S ₄	C ₁₂ H ₂₄ Pt ₁ N ₂ O ₄ S ₄
Peso molecular	447,28	495,02	583,68
Temperatura, K	273	273(2) K	293
Comprimento de onda, Å /Radiação	1,54184; Kα Cu	0,71073; Kα Mo	0,71073; Kα Mo
Sistema cristalino	Triclínico	Triclínico	Triclínico
Grupo espacial	P -1	P -1	P -1
Cor do cristal	Verde	Marrom	Amarelo
Parâmetros da célula unitária			
a, Å	6,3159(5)	6,2712(4)	6,2700(4)
b, Å	8,2727(9)	8,3079(7)	8,3179(6)
c, Å	9,5237(10)	9,5713(8)	9,5872(7)
α, °	91,068(8)	92,378(7)	92,512(6)
β, °	93,065(7)	93,660(6)	93,671(6)
γ, °	97,292(7)	97,280(6)	97,105(6)
Volume, Å ³	492,72(8)	493,02(7)	494,47(6)
Z	1	1	1
Densidade Calculada, Mg/m ³	1,507	1,667	1,960
Coefficiente de absorção, mm ⁻¹	5,540	1,381	7,533
F(0 0 0)	234,0	252	284
Dimensões do cristal, mm	0,34 x 0,04 x 0,04	0,15 x 0,07 x 0,02	0,25 x 0,04 x 0,02
Intervalo de θ (°)	4,65 - 65,88	2,13 - 26,35	2,47 - 26,36
Intervalo de índices	-4 ≤ h ≤ 7 -9 ≤ k ≤ 9 -11 ≤ l ≤ 10	-7 ≤ h ≤ 7 -10 ≤ k ≤ 10 -11 ≤ l ≤ 11	-7 ≤ h ≤ 7 -10 ≤ k ≤ 10 -11 ≤ l ≤ 11
Número de reflexões coletadas/únicas	3889/1715 [R(int) = 0,0492]	6163/2014 [R(int) = 0,0734]	6261/2020 [R(int) = 0,0745]
Integralidade dos dados	99,5%	100%	100,0%
Correção de absorção	Analítica	Analítica	Analítica
S	1,099	1,068	0,980
R índices finais [I>2sigma(I)]	R1 = 0,0411, wR2 = 0,09	R1 = 0,0464, wR2 = 0,0938	R1 = 0,0439, wR2 = 0,0676
R índices todos os dados	R1 = 0,0597, wR2 = 0,10	R1 = 0,0832, wR2 = 0,1404	R1 = 0,0559, wR2 = 0,0729
Coefficiente de extinção	0,0039(7)	[Pd{S ₂ CN(Me)(R ²) ₂ } ₂]	-

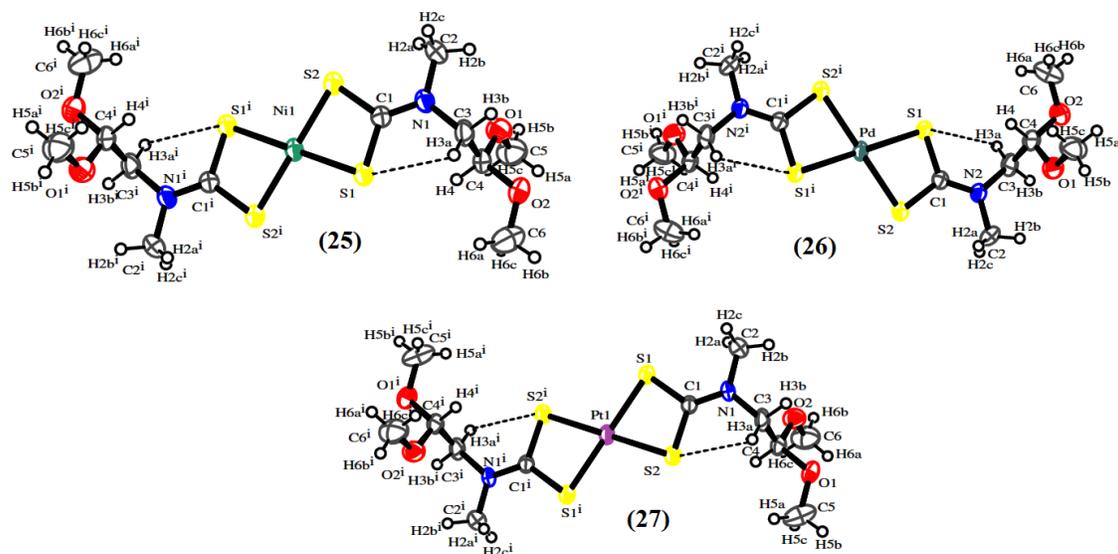


Figura 6.1 - Representação ORTEP das estruturas moleculares dos complexos $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_1\text{O}_2\}_2]$ (25), $[\text{Pd}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_1\text{O}_2\}_2]$ (26), $[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_1\text{O}_2\}_2]$ (27). Elipsoides com 50% de probabilidade, os átomos de hidrogênio foram omitidos para obter maior clareza nas imagens. Operadores de simetria: (i) $-x+1, -y+1, -z$, complexo (25); (i) $-x, -y, -z$, complexo (26); (i) $-x, -y, -z$, complexo (27).

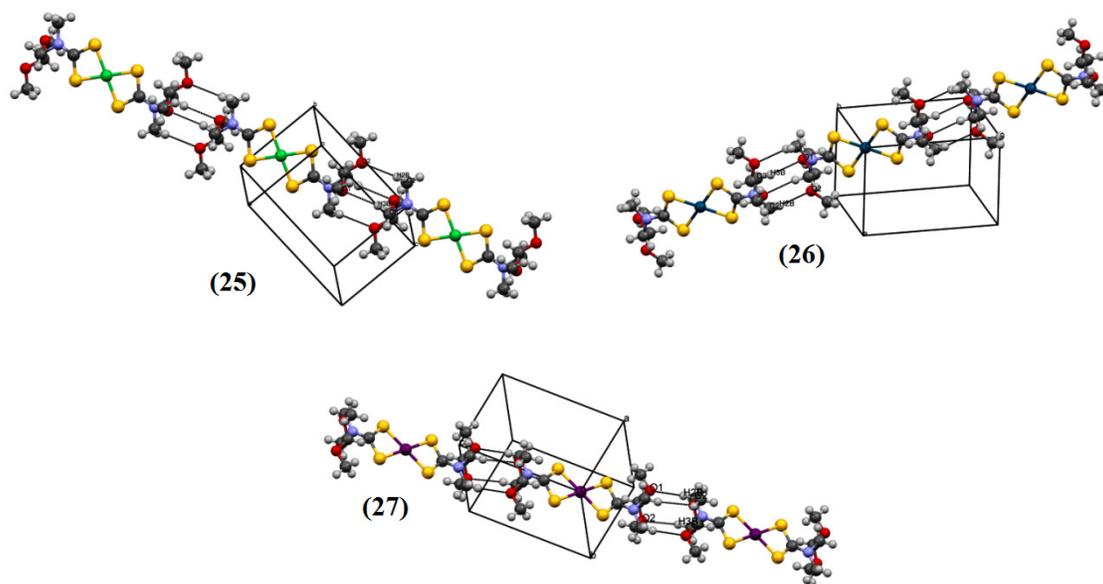


Figura 6.2 - Representação do arranjo 1D através das interações intermoleculares de hidrogênio não clássicas presentes nos complexos $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_1\text{O}_2\}_2]$ (25), simetria: $-x, -y, 1-z$, $[\text{Pd}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_1\text{O}_2\}_2]$ (26), simetria: $-x-1, -y-1, -z+1$ e $[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_1\text{O}_2\}_2]$ (27), simetria: $-x-1, -y-1, -z+1$.

Capítulo 6 - Preparação e Caracterização dos Ditiocarbamatos de Metais de Transição

Tabela 6.3 - Algumas distâncias de ligação (Å) e ângulos interatômicos (°) selecionados para os complexos [Ni{S₂C₆H₁₂N₁O₂}₂] (25), [Pd{S₂C₆H₁₂N₁O₂}₂] (26) e [Pt{S₂C₆H₁₂N₁O₂}₂] (27)^a.

[Ni{S ₂ C ₆ H ₁₂ N ₁ O ₂ } ₂] (25)	Ni1-S1	2,2104(8)	N1-C1	1,310(4)
	Ni1-S2	2,2021(9)	N1-C2	1,472(4)
	S1-C1	1,722(3)	N1-C3	1,476(4)
	S2-C1	1,724(3)		
	S2-Ni1-S1	79,50(3)	S1-C1-S2	109,90(18)
	S2 ¹ -Ni1-S2	180,00(5)	C1-N1-C2	121,3(3)
	S2 ¹ -Ni1-S1	100,50(3)	C1-N1-C3	120,8(3)
	C1-S1-Ni1	85,02(11)	C2-N1-C3	117,8(3)
	C1-S2-Ni1	85,23(12)		
	[Pd{S ₂ C ₆ H ₁₂ N ₁ O ₂ } ₂] (26)	Pd1-S1	2,3229(14)	N1-C1
Pd1-S2		2,3171(18)	N1-C2	1,461(8)
S1-C1		1,724(6)	N1-C6	1,447(7)
S2-C1		1,717(6)		
S2-Pd1-S1		75,54(6)	S1-C1-S2	111,3(3)
S2 ¹ -Pd1-S2		180,00(9)	C1-N1-C2	120,6(5)
S2 ¹ -Pd1-S1		104,46(6)	C1-N1-C3	121,0(5)
C1-S1-Pd1		86,2(2)	C2-N1-C3	118,4(5)
C1-S2-Pd1		86,5(2)		
[Pt{S ₂ C ₆ H ₁₂ N ₁ O ₂ } ₂] (27)		Pt1-S1	2,3076(17)	N1-C1
	Pt1-S2	2,3189(16)	N1-C2	1,459(8)
	S1-C1	1,724(6)	N1-C3	1,465(7)
	S2-C1	1,725(6)		
	S2-Pt1-S1	74,99(6)	S1-C1-S2	109,5(4)
	S2 ¹ -Pt1-S2	180,00(7)	C1-N1-C2	121,7(5)
	S2 ¹ -Pt1-S1	105,01(6)	C1-N1-C3	120,0(5)
	C1-S1-Pt1	87,8(2)	C2-N1-C3	118,2(5)
	C1-S2-Pt1	87,4(2)		

^aCódigos de simetria: (i) -x+1,-y+1, -z, complexo (25); (i) -x,-y,-z, complexo (26); (i) -x,-y,-z, complexo (27).

Tabela 6.4 - Parâmetros geométricos das interações de hidrogênio não clássicas (Å, °).

Compostos	Tipo	H (D-H...A)	Operadores de simetria	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	D-H...A
[Ni{S ₂ C ₆ H ₁₂ N ₁ O ₂ } ₂] (25)	Inter	C2-H2B...O2	-x,-y,1-z	0,96	2,56	3,436(4)	152,1
	Intra	C3-H3A...S1		0,97	2,71	3,066(3)	102,1
	Inter	C3-H3B...O1	-x,-y,1-z	0,97	2,60	3,535(4)	162,0
[Pd{S ₂ C ₆ H ₁₂ N ₁ O ₂ } ₂] (26)	Inter	C2-H2B...O2	-x-1,-y-1,-z+1	0,96	2,55	3,425(8)	152,1
	Intra	C3-H3A...S1		0,97	2,67	3,041(7)	103,2
	Inter	C3-H3B...O1	-x-1,-y-1,-z+1	0,97	2,58	3,517(8)	162,4
[Pt{S ₂ C ₆ H ₁₂ N ₁ O ₂ } ₂] (27)	Inter	C2-H2B...O1	-x-1,-y-1,-z+1	0,96	2,49	3,432(8)	165,3
	Intra	C3-H3A...S2		0,97	2,68	3,048(7)	103,0
	Inter	C3-H3B...O2	-x-1,-y-1,-z+1	0,97	2,60	3,538(8)	163,4

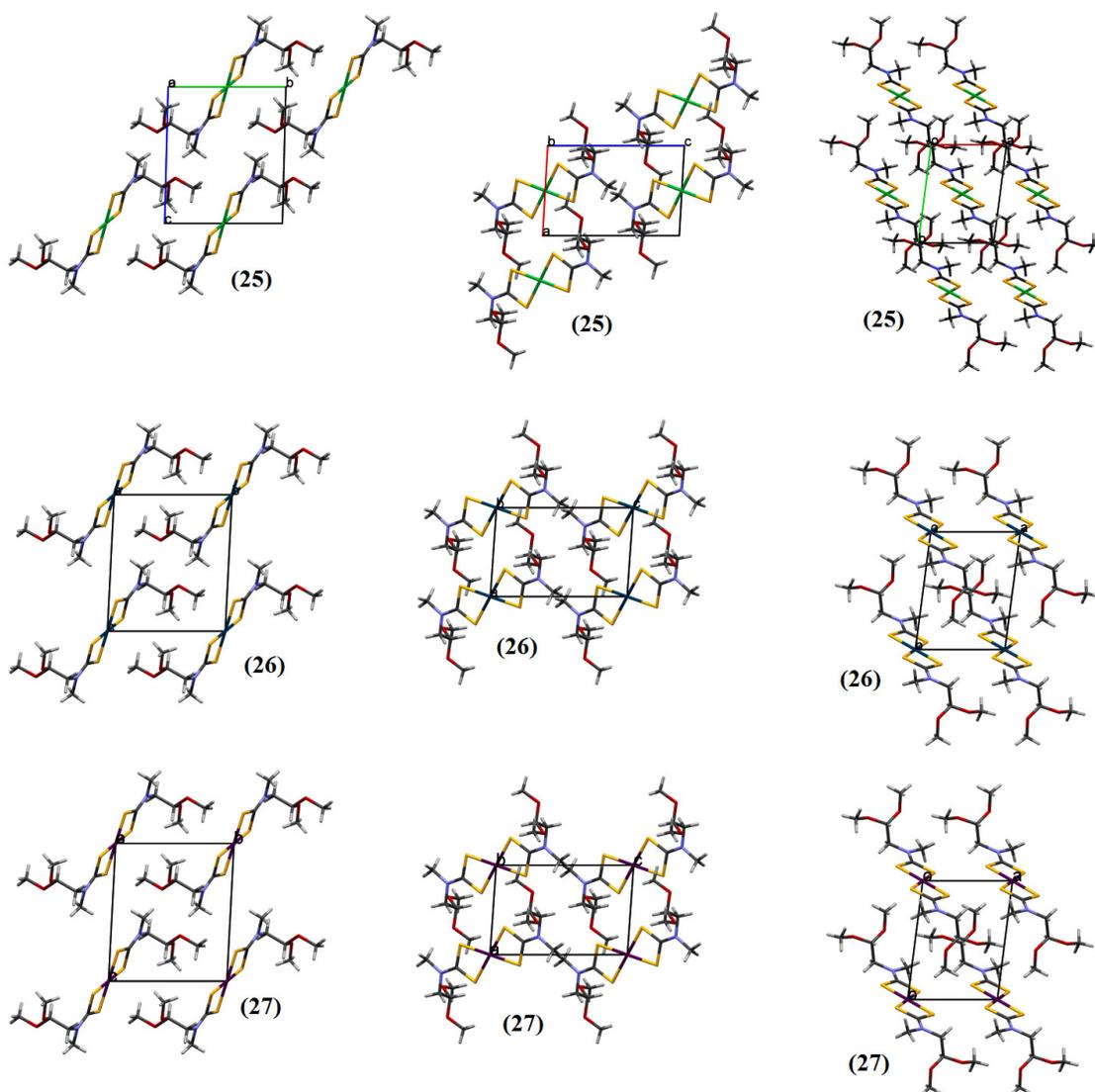


Figura 6.3 - Visão do empacotamento dos complexos $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_1\text{O}_2\}_2]$ (25), $[\text{Pd}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_1\text{O}_2\}_2]$ (26) $[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_1\text{O}_2\}_2]$ (27) ao longo dos eixos a, b e c.

6.3.2 Complexos de Cu(II)

- (2,2-dimetoxietil)-N-metilditiocarbamato de Cobre(II) (32) e (1,3-dioxolano-2-metil)-N-metilditiocarbamato) de cobre (II) (33)

Os dados obtidos pela difração de raio-X de monocristal dos ditiocarbamatos de Cu(II) mostraram que o complexo (32) cristaliza no sistema triclinico, no grupo espacial P-1 e $Z = 1$. Já o complexo (33) adota o sistema monoclinico, e o grupo de espaço $P2_1/c$ e com $Z = 2$, Tabela 6.5, em acordo com resultados de EPR (item 6.6).

As unidades assimétricas correspondem à metade das fórmulas moleculares dos mesmos.

A fórmula molecular completa desses complexos é gerada através de um operador de simetria (i) $-x+1, -y, 1-z$ no complexo (32) e (i) $-x, -y, -z$ no complexo (33). Ambos os complexos são centrossimétricos.

Tabela 6.5. - Principais dados obtidos no experimento de difração de raios-X para os complexos (32) e (33).

Composto	[Cu{S ₂ C ₆ H ₁₂ NO ₂ }] ₂ (32)	[Cu{S ₂ C ₆ H ₁₀ NO ₂ }] ₂ (33)
Fórmula molecular	C ₁₂ H ₂₄ Cu ₁ N ₂ O ₄ S ₄	C ₁₂ H ₂₀ Cu ₁ N ₂ O ₄ S ₄
Peso molecular	452,11	448,08
Temperatura, K	120(2) 282	293(2)
Comprimento de onda, Å /Radiação	0,71073; K α Mo	1,54184; K α Cu
Sistema cristalino	Triclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P -1	P 2 ₁ /c
Cor do cristal	Marrom	Marrom
Parâmetros da célula unitária		
a, Å	6,2484 (2)	a = 6,796(5)
b, Å	8,3221 (3)	b = 6,411(5)
c, Å	9,3786 (2)	c = 21,292(5)
α , °	92,843 (2)	90,000(5)
β , °	93,076 (2)	98,645(5)
γ , °	96,752 (2)	90,000(5)
Volume, Å ³	482,84(3)	917,1(10)
Z	1	2
Densidade Calculada, Mg/m ³	1,555	1,623
Coefficiente de absorção, mm ⁻¹	1,580	6,107
F(0 0 0)	235,0	462
Dimensões do cristal, mm	0,44 x 0,1 x 0,07	0,38 x 0,20 x 0,05
Intervalo de θ (°)	3,20-27,45	4,20 -74,50
Intervalo de índices	-8 \leq h \leq 8 -10 \leq k \leq 10 -12 \leq l \leq 12	-8 \leq h \leq 8 -8 \leq k \leq 8 -24 \leq l \leq 24
Número de reflexões coletadas/únicas	11105/2196 [R(int) = 0,0408]	2047/2047 [R(int) = 0,0000]
Integralidade dos dados	99,6%	100%
Correção de absorção	-	Analítica
S	1,172	0,991
R índices finais [I > 2 σ (I)]	R1 = 0,0296, wR2 = 0,0808	R1 = 0,0570, wR2 = 0,1522
R índices todos os dados	R1 = 0,0339, wR2 = 0,0954	R1 = 0,0778, wR2 = 0,1603
Coefficiente de extinção	-	0,0027(5)
CCDC	916396	916395

Normalmente, complexos de DTC de Cu(II) exibem três tipos de arranjos estruturais onde os quadráticos planares monoméricos (i) e os diméricos (ii) são bastante comuns. Neste último caso (ii) unidades monoméricas são ligadas por contatos, Cu-S, intermoleculares e cada cátion Cu(II) localiza-se no centro de uma pirâmide de base quadrada distorcida. Os arranjos cristalográficos em forma de cadeias poliméricas infinitas são menos frequentes (iii)⁶⁻⁷. A literatura mostra que grupos volumosos ligados ao átomo de nitrogênio do fragmento

DTC desempenham um papel importante nesse sentido, onde grupos orgânicos menores levam à estruturas na forma de dímeros⁸⁻⁹ e substituintes mais volumosos favorecem a formação de espécies monoméricas ou poliméricas¹⁰.

Os complexos (32) e (33) foram obtidos como espécies monoméricas, onde a menor distância Cu1-Cu1 é de 6,2484(2) em (32) e de 6,4110(50) Å em (33). A estrutura molecular do composto (32) mostra duas interações de hidrogênio intramoleculares (CH --- S) não clássicas equivalentes pelo operador de simetria 1-x, -y, 1-z, Figura 6.5. Há também a formação de duas interações de hidrogênio intermoleculares não clássicas que dão origem a um auto arranjo 1D ao longo da direção cristalográfica [001] com operador de simetria 2-x, 1-y, -z, Figura. 6.6 e Tabela 6.7.

Tabela 6.6 - Algumas distâncias de ligação (Å) e ângulos interatômicos (°) selecionados para os complexos (32) e (33)^a.

[Cu{S ₂ C ₆ H ₁₂ NO ₂ }] ₂ (32)	Cu1-S2	2,2911(5)	N1-C1	1,315(3)
	Cu1-S1	2,3090(5)	N1-C2	1,469(3)
	S1-C1	1,725(2)	N1-C6	1,472(3)
	S2-C1	1,727(2)		
	S2-Cu1-S1	77,787(19)	S1-C1-S2	113,57(13)
	S2 ⁱ -Cu1-S2	180,000(1)	C1-N1-C2	121,07(18)
	S2 ⁱ -Cu1-S1	102,213(19)	C1-N1-C6	121,12(18)
	C1-S1-Cu1	83,87(7)	C2-N1-C6	117,81(18)
	C1-S2-Cu1	84,37(7)		
	[Cu{S ₂ C ₆ H ₁₀ NO ₂ }] ₂ (33)	Cu1-S1	2,306(2)	N1-C1
Cu1-S2		2,281(2)	N1-C2	1,484(9)
S1-C1		1,735(7)	N1-C3	1,478(9)
S2-C1		1,725(7)		
S2-Cu1-S1		77,93(7)	S2-C1-S1	113,0(3)
S2 ⁱ -Cu1-S2		180,00(8)	C1-N1-C2	122,9(6)
S2 ⁱ -Cu1-S1		102,07(7)	C1-N1-C3	121,0(6)
C1-S1-Cu1		83,9(2)	C3-N1-C2	116,1(5)
C1-S2-Cu1		84,9(2)		

^aCódigos de simetria: (i) -x+1, -y, 1 - z, complexo (32); (i) -x, -y, -z, complexo (33).

O composto (33) exhibe quatro ligações de hidrogênio intramoleculares (CH --- S) equivalentes pelo operador de simetria 1-x, -y, 1-z, Fig. 6.6. No composto (33) duas interações de hidrogênio ocorrem entre os átomos de hidrogênio do grupo CH₂ pertencente ao fragmento dioxolano e os átomos de oxigênio de duas outras moléculas. Figura 6.6 e Tabela 6.7.

O íon Cu(II) nesses complexos está coordenado a quatro átomos de enxofre provenientes de dois ligantes ditiocarbamatos que coordenam-se ao centro metálico através de um modo aproximadamente isobidentado com a formação de dois anéis quelatos de quatro membros. Os valores dos comprimentos das ligações Cu1-S1 e Cu1-S2 são de 2,3090(5) Å em (32) e 2,306(2) Å, em (2) e de 2,2911(5) Å em (1) e 2,281(2) Å em (33), respectivamente, ou seja, as ligações Cu-S nos complexos (32) e (33) são aproximadamente simétricas, Tabela 6.6.

Esses valores são comparáveis aos valores relatados na literatura para outros ditiocarbamatos de cobre(II) ⁸⁻¹¹.

A geometria em torno do átomo de cobre é quadrática plana distorcida em concordância com os resultados de EPR (discutido posteriormente, no item 6.6.2) e com os seguintes ângulos: S2-Cu1-S1, 77,79(2) ° no complexo (32) e 77,93(7) ° no complexo (33), S2ⁱ-Cu1-S1, 102,21(2) ° no complexo (32) e 102,07(7) ° em (33), e S2ⁱ-Cu1-S2 igual a 180,00 ° para ambos os complexos (32) e (33), Tabela 6.6. Essa distorção na geometria em torno do íon Cu(II) pode ser associada a formação dos anéis quelatos de quatro membros resultando em baixos valores para os ângulos entre as ligações S2-Cu1-S1, quando o valor esperado para esses ângulos numa geometria quadrática plana perfeita é de 90°.

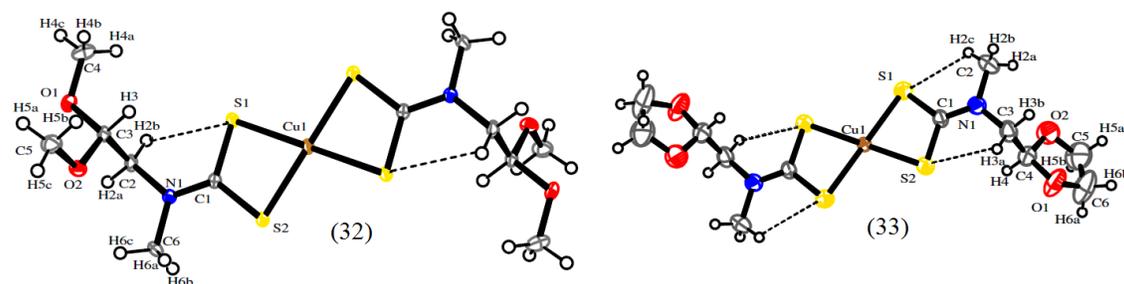


Figura 6.4 - Representação ORTEP das estruturas moleculares e das interações intramoleculares dos complexos $[\text{Cu}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_2]$ (32) e $[\text{Cu}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}_2]$ (33), elipsoides com 50% de probabilidade.

Tabela 6.7– Parâmetros geométricos das interações de hidrogênio não clássicas (Å, °).

Compostos	Nr	Tipo	H (D-H...A)	Operadores de simetria	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	D-H...A
$[\text{Cu}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_2]$ (32)	1	inter	C2-H2A...O2	2-x, 1-y, -z	0,97	2,59	3,521(3)	160,5
	2	intra	C2-H2B...S1		0,97	2,67	3,031(2)	102,7
	3	inter	C6-H6C...O1	2-x, 1-y, -z	0,96	2,48	3,410(3)	163,5
$[\text{Cu}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}_2]$ (33)	1	Inter	C6-H6B...O2	-x+2, y+1/2, -z+1/2	0,97	2,59	3,451(7)	148,5
	2	Inter	C5-H5A...O1	-x+2, y-1/2, -z+1/2	0,97	2,66	3,475(13)	141,7
	3	Intra	C2-H2C...S1		0,96	2,57	3,082(7)	113,3
	4	Intra	C3-H3A...S2		0,97	2,63	3,019(6)	104,4

Os valores dos comprimentos de ligação C1-S1, 1,725(2) Å, no complexo (32) e 1,735 (7) Å no complexo (33), e C1-S2, 1,727(2) Å, no complexo (32) e 1,725(7) Å no complexo (33), são praticamente idênticos e estão próximos dos valores típicos de uma ligação simples C-S (1,8 Å) sugerindo uma coordenação bidentada simétrica dos átomos de enxofre do fragmento DTC ao íon Cu(II). O comprimento da ligação N1-C1, 1,315(3) Å para (32) e 1,305(8) Å para (33), situa-se entre os valores típicos de uma ligação simples C-N (1,46 Å) e uma ligação dupla C = N (1,27 Å), indicando um caráter parcial de dupla dessa ligação, Tabela 6.6. No

composto (33) este duplo caráter é mais aparente do que em (32) por causa do menor comprimento da ligação C-N associado com uma diferença maior entre os comprimentos das ligações C1-S2 e C1-S1 (Δ_{C-S}), que é de 0,009 Å e 0,002 Å, respectivamente. Estes dados estão de acordo com os dados de infravermelho que serão apresentados no item 6.4.

A configuração em volta do átomo de nitrogênio é trigonal plana sendo a soma dos ângulos de C1-C2-N1, N1-C1-C6 e C2-C6-N1 igual a 360°, o que implica numa hibridação sp^2 do átomo de nitrogênio, Tabela 6.6.

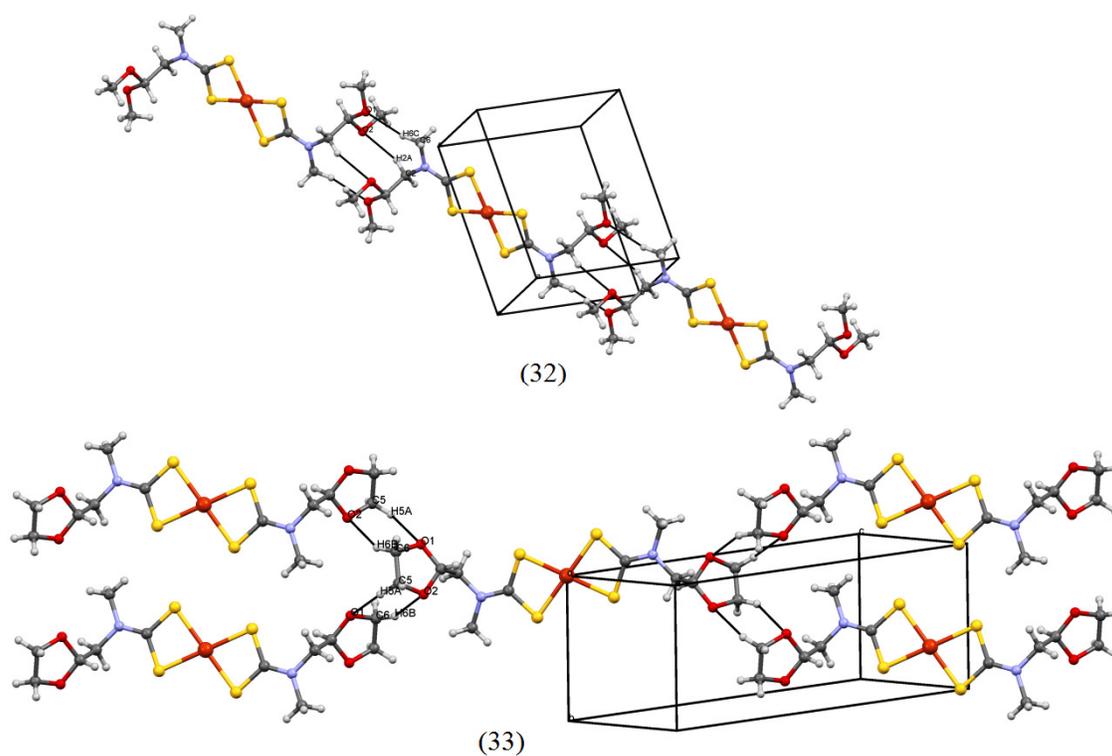


Figura 6.5 - Representação do arranjo 1D através das interações intermoleculares de hidrogênio não clássicas presentes nos complexos $[\text{Cu}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}]_2$ (32) e $[\text{Cu}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}]_2$ (33).

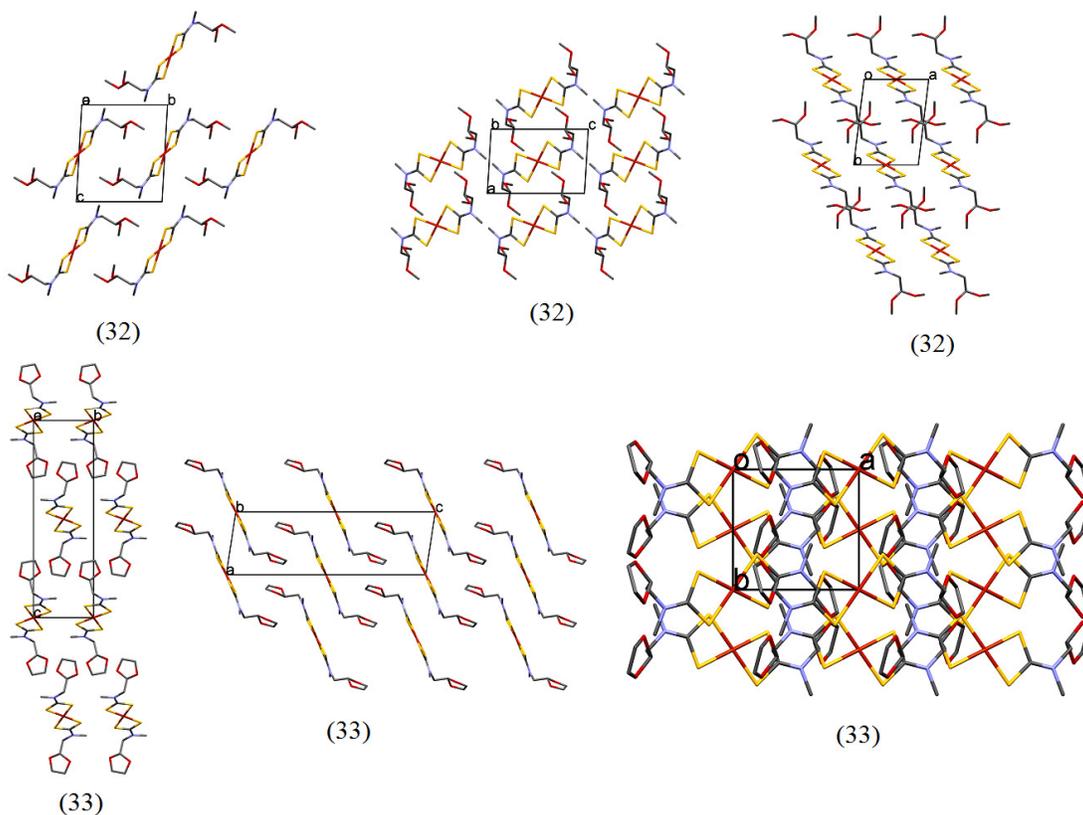


Figura 6.6 - Visão do empacotamento dos complexos $[\text{Cu}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_2]$ (32) e $[\text{Cu}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}_2]$ (33) ao longo dos eixos a, b e c. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para obter maior clareza nas imagens.

6.3.3 Complexos de Zn(II) e Cd(II)

- (2,2-dimetoxietil)-N-metilditiocarbamato de zinco(II) (35)

Principais dados obtidos no experimento de difração de raios-X, algumas distâncias e ângulos de ligação selecionados para os compostos $[\text{Zn}_2\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_1\text{O}_2\}_4]$ (35) e $[\text{Cd}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_1\text{O}_2\}_2]$ (36) estão dispostos nas Tabelas 6.8 e 6.9.

O composto $[\text{Zn}_2\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_1\text{O}_2\}_4]$ (35) cristalizou-se no sistema monoclinico e no grupo espacial $\text{P2}_1/\text{c}$, que é centrossimétrico, com Z igual à 2. A molécula do $[\text{Zn}_2\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_1\text{O}_2\}_4]$ (35) está localizada num centro de inversão. A unidade assimétrica desse complexo (Figura 6.7) contém metade de uma molécula $[\text{Zn}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_1\text{O}_2\}_2]$ sendo a outra metade gerada por uma operação de simetria de inversão formando um complexo dinuclear, onde a distância $\text{Zn1} - \text{Zn1}^i$ é de $3,5233(9)$ Å. A soma dos raios de van der Waals dos zínco é de $2,78$ Å¹².

O centro metálico de zinco está coordenado por quatro enxofres provenientes dos ligantes ditiocarbamatos. O complexo $[Zn_2\{S_2C_6H_{12}N_1O_2\}_4]$ (35) forma um núcleo cíclico de oito membros (S1, C1, S2, Zn1, S1ⁱ, C1ⁱ, S2ⁱ e Zn1ⁱ) com uma conformação próxima à de uma cadeira na qual os átomos Zn1-S1ⁱ-Zn1ⁱ-S1 formam a base da cadeira, enquanto que os átomos S2 e C1 encontram-se fora do plano formado por essa base em um plano que é quase perpendicular ao plano formado pela base. (ângulos de torção S1ⁱ-Zn1-S2-C1 = -95,24(14)°; operador de simetria (i) = - x,-y, -z + 1).

O composto $[Zn_2\{S_2C_6H_{12}N_1O_2\}_4]$ (35) adota uma estrutura centrossimétrica na qual o íon Zn(II) nos fragmentos mononucleares $[Zn\{S_2C_6H_{12}N_1O_2\}_2]$ está coordenado fortemente a dois átomos de S de um ligante ditiocarbamato formando um anel quelato de quatro membros definido pelos átomos Zn-S4-C7-S3. O modo de coordenação desse ligante ditiocarbamato pode ser descrito como anisobidentado em virtude de uma das ligações Zn-S ser maior que a outra, 2,4800(11) e 2,3130(14) Å para Zn1-S3 e Zn1-S4, respectivamente. Cada átomo de enxofre de um segundo ligante ditiocarbamato coordena-se de modo monodentado a dois íons Zn(II) formando uma ponte entre dois fragmentos monoméricos, Figura 6.8. A ligação Zn-S no fragmento monomérico (Zn1-S2 = 2,3282(12) Å) é semelhante à ligação Zn-S que forma a ponte entre dois íons Zn(II) (S1-Zn1ⁱ = 2,3336(12) Å, operador de simetria (i) -x, -y, -z+1), Tabela 6.9. A mais longa das quatro distâncias Zn-S, ainda é menor do que a soma dos raios de van der Waals do Zn e do S (3,3 Å)¹². Os valores encontrados para as distâncias de ligação Zn-S estão de acordo com valores descritos na literatura para outros complexos DTC de zinco(II)¹³⁻¹⁶.

Os ângulos em torno do átomo de Zn são: S4-Zn1-S2 = 125,73(5), S4-Zn1-S3 = 75,42(4), S2-Zn1-S3 = 102,25(4), S4-Zn1-S1ⁱ = 123,94(5), S2-Zn1-S1ⁱ = 107,19(4), S1ⁱ-Zn1-S3 = 112,79(4)°, operador de simetria (i) -x, -y, -z+1) indicando uma geometria tetraédrica distorcida em torno do zinco. A distorção na geometria tetraédrica em torno do íon Zn(II) pode ser atribuída a formação do anel quelato de quatro membros no fragmento DTC em valores menores para o ângulo S4-Zn1-S3 quando em uma geometria tetraédrica perfeita o valor esperado para esse ângulo seria de 109°. O íon Zn(II) possui uma configuração eletrônica d¹⁰, ou seja, a energia de estabilização do campo cristalino é zero, assim sendo complexos tetracoordenados com uma geometria tetraédrica são favorecidos para os cátions Zn(II), que é um íon pequeno, onde as repulsões ligante-ligante nos seus complexos anulam a vantagem energética associada à formação de um número maior de ligações metal-ligante. Apesar da geometria tetraédrica para o íon Zn(II) ser a mais comum existem complexos de zinco com outras configurações em torno do centro metálico.

Complexos de DTC de Zn(II) monoméricos com uma configuração em torno do cátion Zn(II) descrita com tetraédrica distorcida são encontrados na literatura científica¹³. Estruturas de DTC de Zn(II) que consistem de dímeros, onde os átomos de zinco são coordenados por cinco átomos de enxofre descrevendo uma geometria de coordenação intermediária entre as piramidal de base tetragonal e bipiramidal trigonal já foram descritas na literatura científica¹⁶. Nesses complexos, quatro enxofres provenientes de dois ligantes DTC coordenam-se de modo bidentado ao íon Zn(II) com a formação de dois anéis de quatro membros e um dos átomos de enxofre de uma outra molécula do complexo forma uma quinta ligação com o íon Zn(II) completando a esfera de coordenação e levando a formação do dímero¹⁶. E complexos de Zn(II) com ligantes ditiocarbamatos e uma geometria tetraédrica em torno do átomo de Zn(II) com a formação de uma estrutura dimérica semelhante a descrita nesse trabalho foi anteriormente descrita por Onwudiwe et. al¹⁵.

A determinação da estrutura do ditiocarbamato de cádmio revelou que o complexo $[Cd\{S_2C_6H_{12}N_1O_2\}_2]$ (36) é centrossimétrico e cristaliza no sistema triclinico com grupo espacial P -1 e Z = 2.

O complexo $[Cd\{S_2C_6H_{12}N_1O_2\}_2]$ (36) é binuclear estando em um centro de inversão cristalográfico. A unidade assimétrica desse complexo corresponde à fórmula $[Cd\{S_2C_6H_{12}N_1O_2\}_2]$ (36). O centro metálico de Cd está coordenado por seis enxofres tendo uma esfera de coordenação que pode ser descrita como octaédrica distorcida. Na unidade assimétrica do complexo (36) dois ligantes DTC coordenam-se ao íon Cd(II) de modo anisobidentado formando dois anéis quelatos de quatro membros [Cd1-S1 = 2,5918(17) Å e Cd1-S2 = 2,7858(16) Å, primeiro anel quelato e Cd1-S3 = 2,7821(15) Å e Cd1-S4 = 2,5947(17) Å, segundo anel quelato]. Dois enxofres de dois ligantes ditiocarbamatos pertencentes a duas outras unidades assimétricas coordenam-se ao íon Cd(II) completando a esfera de coordenação (Cd1-S2ⁱ = 2,7868(15) Å e Cd1-S3ⁱⁱ = 2,8357(16) Å) e formando pontes entre átomos de cádmio dando origem a uma estrutura dimérica que irá originar uma estrutura polimérica em1D, Figura 6.8. Os dois enxofres que formam pontes entre átomos de cádmio vizinhos resultam em anéis planos de quatro membros, onde as distâncias entre os íons metálicos são Cd1-Cd1ⁱ = 4.0769 (0.0008) Å e Cd1-Cd1ⁱⁱ = 4.2145 (0.0008) Å, Figura 6.8. Valores esses maiores do que a soma dos raios de van der Waals dos Cd (1,58 Å)¹².

Os átomos de enxofre pertencentes aos anéis quelatos encontram-se em posição cis, S1-Cd-S2 = 67,10(5)° e S3-Cd-S4 = 67,05(5)°, esses ângulos diferem do valor esperado que seria de 90° devido a formação do anel de quatro membros. As ligações S-Cd-S que se encontram

em posição trans são: $S1-Cd1-S4 = 166,12(6)$, $S2-Cd1-S3^{ii} = 161,42(5)$ e $S3-Cd1-S2^i = 162,84(5)$, como os operadores de simetria (i) $1 -x, -y, -z+2$, (ii) $-x+1, -y, -z+2$.

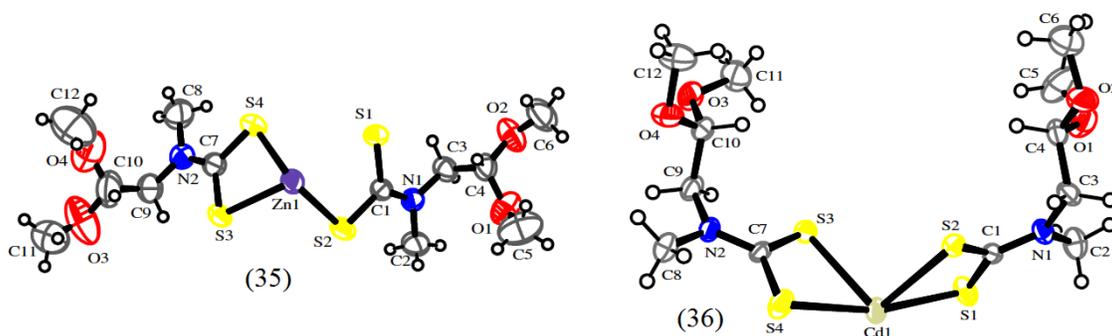


Figura 6.7 - Representação ORTEP da unidade assimétrica dos complexos $[Zn_2\{S_2C_6H_{12}N_1O_2\}_4]$ (35) e $[Cd\{S_2C_6H_{12}N_1O_2\}_2]$ (36), elipsóides com 50% de probabilidade.

O complexo $[Cd(C_3H_6NS_2)_2]$ teve a sua estrutura cristalográfica determinada por Bing et. al. ¹⁷. Nesse complexo o átomo de cádmio é coordenado por seis átomos de enxofre proveniente de quatro ligantes ditiocarbamatos diferentes formando uma geometria octaédrica distorcida em torno do íon Cd(II). As pontes entre os cátions Cd(II) formadas pelos enxofres leva a formação de uma estrutura unidimensional ao longo da direção cristalográfica $[0\ 0\ 1]$ de modo semelhante ao complexo $[Cd\{S_2C_6H_{12}N_1O_2\}_2]$ (36) cuja estrutura cristalina foi determinada e descrita pela autora nesta tese. As distâncias Cd-S, no complexo estudado por Bing et. al. ¹⁷, estão na faixa de 2.6255(7) a 2.7909(6) Å valores esses comparáveis com os encontrados para o complexo (36) que estão na faixa de 2,5918(17) a 2,8357(16) Å, Tabela 6.9.

O fragmento C_2NCS_2 é plano em ambos os complexos DTC de zinco e cádmio conforme esperado para complexos ditiocarbamatos metálicos. O ângulo entre os planos formados pelos dois fragmentos ditiocarbamatos, Zn1, S1, S2, N1, C1, C2 e C3, e Zn1, S3, S4, N2, C7, C8 e C9, nos fragmentos mononucleares é de $69,22(8)^\circ$. No complexo de Cd(II), o ângulo entre os planos formados pelos dois fragmentos ditiocarbamatos, Cd1, S1, S2, N1, C1, C2 e C3, e Cd1, S3, S4, N2, C7, C8 e C9, é de $80,61(7)^\circ$.

Os ângulos em torno dos átomos de nitrogênio nos complexos (35) e (36) são próximos de 120° e a soma destes é de 360° , coerentes com uma geometria trigonal plana em torno do átomo de nitrogênio resultante da hibridização próxima da sp^2 , Tabela 6.9.

O empacotamento do complexo $[\text{Cd}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_1\text{O}_2\}_2]$ (36), Figura 6.9 e Figura 6.10, é caracterizado por interações intermoleculares do tipo $\text{C3-H3A}\cdots\text{O1} = 3,5266 \text{ \AA}$, (operador de simetria $-x, 1-y, 1-z$) e $\text{C5-H5A}\cdots\text{O4} = 3,4355 \text{ \AA}$, (operador de simetria $1-x, 1-y, -z$).

Tabela 6.8. - Principais dados obtidos no experimento de difração de raios-X para os complexos (35) e (36).

Composto	$[\text{Zn}_2\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_1\text{O}_2\}_4]$ (35)	$[\text{Cd}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_1\text{O}_2\}_2]$ (36)
Fórmula molecular	$\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{O}_8\text{S}_8\text{Zn}_2$	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_4\text{Cd}$
Peso molecular	453,94	500,97
Temperatura, K	293(2)	293(2)
Comprimento de onda, \AA /Radiação	0,71073; $\text{K}\alpha$ Mo	0,71073; $\text{K}\alpha$ Mo
Sistema cristalino	Monoclínico	Triclínico
Grupo espacial	$\text{P } 2_1/\text{n}$	$\text{P } -1$
Cor do cristal	Incolor	Incolor
Parâmetros da célula unitária		
a, \AA	11,7381(3)	8,2831(5)
b, \AA	13,5137(3)	10,6622(9)
c, \AA	12,6611(3)	12,6813(11)
α , $^\circ$	90	111,590(8)
β , $^\circ$	96,956(2)	107,858(7)
γ , $^\circ$	90	92,184(6)
Volume, \AA^3	1993,59(8)	976,69(13)
Z	2	2
Densidade Calculada, Mg/m^3	1,512	1,703
Coefficiente de absorção, mm^{-1}	1,667	1,562
F(0 0 0)	944	508
Dimensões do cristal, mm	0,61 x 0,23 x 0,10	
Intervalo de θ ($^\circ$)	2,21 - 26,37	2,08 - 26,37
Intervalo de índices	$-14 \leq h \leq 14$ $-16 \leq k \leq 16$ $-15 \leq l \leq 15$	$-10 \leq h \leq 10$ $-13 \leq k \leq 13$ $-15 \leq l \leq 15$
Número de reflexões coletadas/únicas	21805/4080 [R(int) = 0,1300]	8159/4008 [R(int) = 0,0561]
Integralidade dos dados	100,0 %	100,0 %
Correção de absorção	Analítica	Analítica
S	1,032	1,031
R índices finais [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0608, wR2 = 0,1642	R1 = 0,0534, wR2 = 0,1229
R índices todos os dados	R1 = 0,0707, wR2 = 0,1770	R1 = 0,0826, wR2 = 0,1492

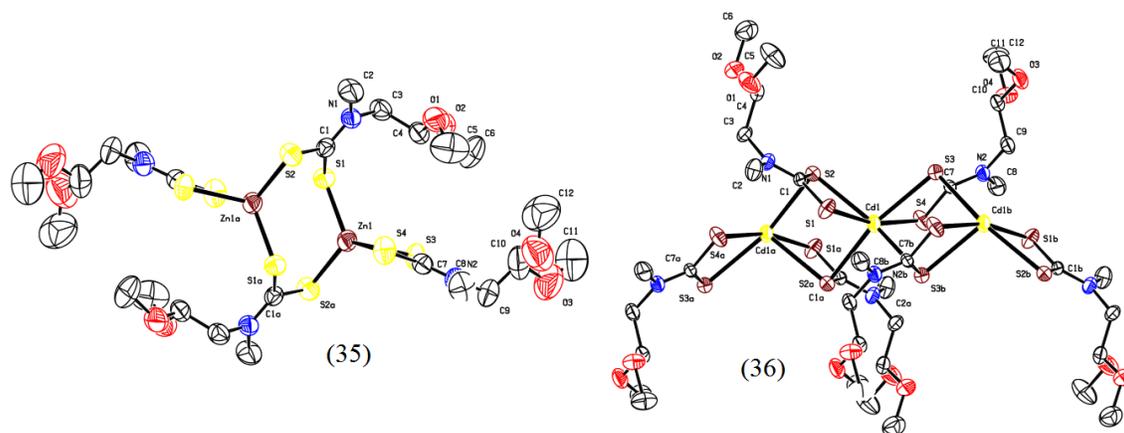


Figura 6.8 - Representação ORTEP das estruturas moleculares dos complexos $[Zn_2\{S_2C_6H_{12}N_1O_2\}_4]$ (35) e $[Cd\{S_2C_6H_{12}N_1O_2\}_2]$ (36). Elipsoides com 50% de probabilidade, os átomos de hidrogênio foram omitidos para obter maior clareza nas imagens. Operadores de simetria: (a) $-x, -y, -z+1$, complexo (35); (a) $-x, -y, -z+2$, (b) $-x+1, -y, -z+2$, complexo (36).

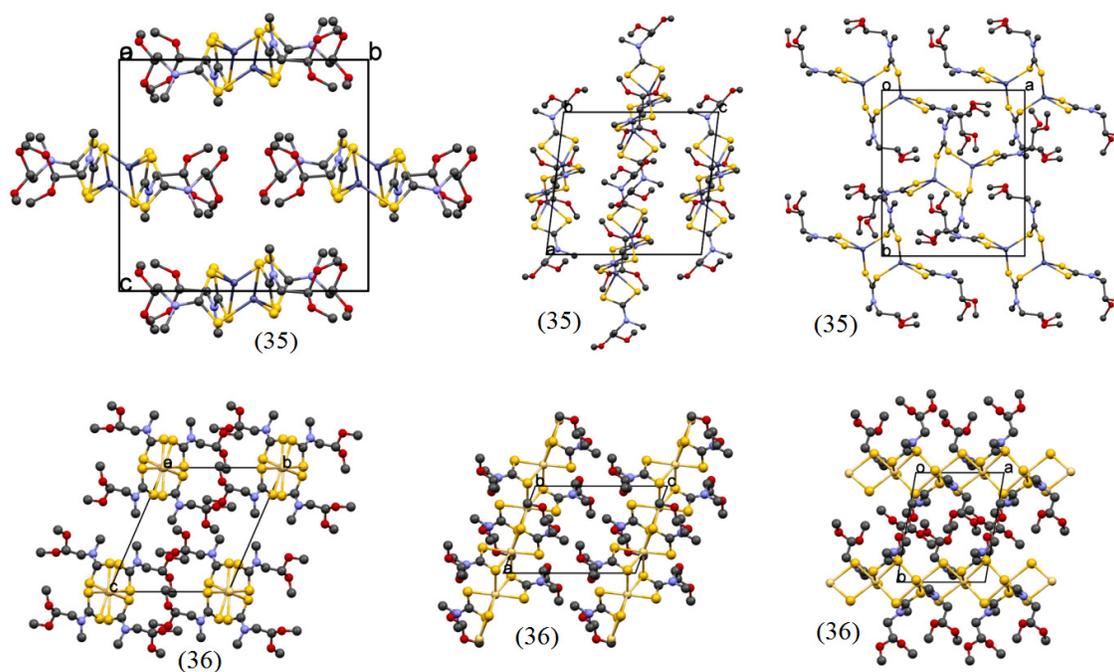


Figura 6.9 - Visão do empacotamento dos complexos $[Zn_2\{S_2C_6H_{12}N_1O_2\}_4]$ (35) e $[Cd\{S_2C_6H_{12}N_1O_2\}_2]$ (36) ao longo dos eixos a, b e c.

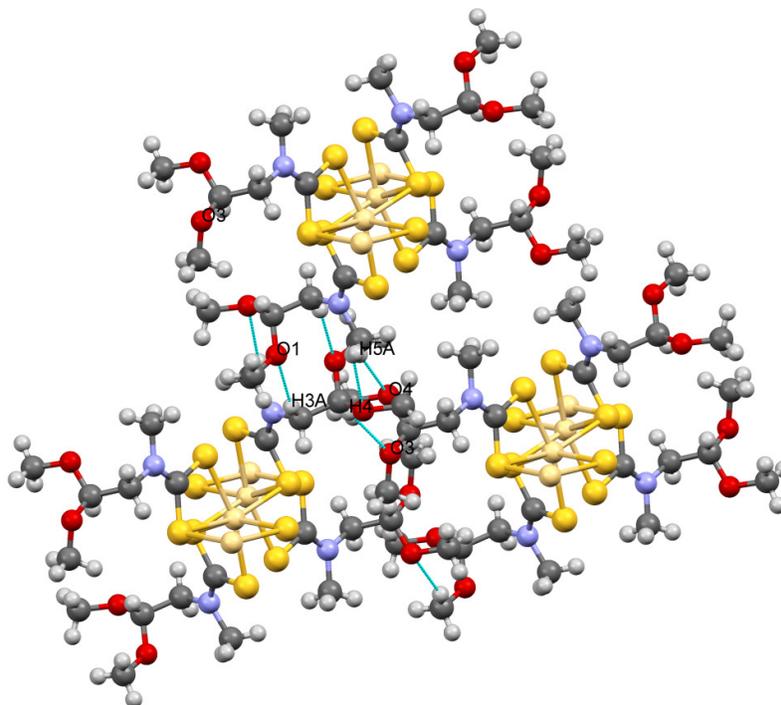


Figura 6.10 – Diagrama do empacotamento do complexo $[\text{Cd}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_1\text{O}_2\}_2]$ (36) mostrando as interações intermoleculares.

Tabela 6.9 - Algumas distâncias de ligação (Å) e ângulos interatômicos ($^\circ$) selecionados para os complexos $[\text{Zn}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_1\text{O}_2\}_2]$ (35), $[\text{Cd}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_1\text{O}_2\}_2]$ (36)^a.

$[\text{Zn}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_1\text{O}_2\}_2]$ (35)	Zn1-S1 ⁱ	2,3336(12)	S1-Zn1 ⁱ	2,3336(12)	S4-C7	1,718(4)	
	Zn1-S2	2,3282(12)	S1-C1	1,742(4)	N1-C1	1,308(5)	
	Zn1-S3	2,4800(11)	S2-C1	1,720(4)	N2-C7	1,325(6)	
	Zn1-S4	2,3130(14)	S3-C7	1,718(4)			
	S4-Zn1-S2	125,73(5)	S1-C1-S2	119,4(2)	C2-N1-C3	116,3(4)	
	S4-Zn1-S3	75,42(4)	S3-C7-S4	117,4(2)	C7-N2-C8	120,9(4)	
	S2-Zn1-S3	102,25(4)	C1-S1-Zn1 ⁱ	105,65(13)	C7-N2-C9	123,3(4)	
	S4-Zn1-S1 ⁱ	123,94(5)	C1-S2-Zn1	97,74(14)	C9-N2-C8	115,8(4)	
	S2-Zn1-S1 ⁱ	107,19(4)	C1-N1-C2	120,7(4)			
	S1 ⁱ -Zn1-S3	112,79(4)	C1-N1-C3	122,9(3)			
	$[\text{Cd}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_1\text{O}_2\}_2]$ (36)	Cd1-S1	2,5918(17)	Cd1-S3 ⁱⁱ	2,8357(16)	S3-C7	1,729(6)
		Cd1-S2	2,7858(16)	S2-Cd1 ⁱ	2,7868(15)	S4-C7	1,720(6)
		Cd1-S3	2,7821(15)	S3-Cd1 ⁱⁱ	2,8357(16)	N1-C1	1,339(7)
		Cd1-S4	2,5947(17)	S1-C1	1,714(5)	N2-C7	1,326(7)
		Cd1-S2 ⁱ	2,7868(15)	S2-C1	1,731(6)		
		S2-Cd1-S1	67,10(5)	Cd1-S2-Cd1 ⁱ	94,04(5)	C1-N1-C3	121,9(5)
		S4-Cd1-S3	67,05(5)	Cd1-S3-Cd1 ⁱⁱ	97,21(5)	C2-N1-C3	116,9(5)
S1-Cd1-S4		166,12(6)	S3-Cd1-S3 ⁱⁱ	82,79(5)	C7-N2-C8	122,3(5)	
S2-Cd1-S3 ⁱⁱ		161,42(5)	S1-C1-S2	119,5(3)	C7-N2-C9	121,9(5)	
S3-Cd1-S2 ⁱ		162,84(5)	S4-C7-S3	119,1(3)	C9-N2-C8	115,8(5)	
S2-Cd1-S2 ⁱ		85,96(5)	C1-N1-C2	121,2(5)			

^aCódigos de simetria: (i) $-x, -y, -z+1$, complexo (1); (ii) $-x+1, -y, -z+2$, complexo (2).

6.4 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

Foi observada a presença das bandas características dos ligantes DTCs ($\nu(\text{N-CS}_2)$, $\nu_a(\text{C-S})$ e $\nu_s(\text{C-S})$) nos espectros no infravermelho de todos os complexos DTC de metais de transição preparados. Para os complexos formados através do precursor 2-(hidroximetil)piperidina-1-ditiocarbamato de sódio a banda observada na região em 3680 cm^{-1} é associada ao estiramento da ligação O-H.

Tabela 6.10 - Frequências de vibração no infravermelho das principais ligações presentes nos complexos DTC de metais de transição.

Complexo	^{a,b} Principais Frequências em cm^{-1} – Atribuição			
	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{N-CS}_2)$	$\nu_a(\text{C=S})$	$\nu_s(\text{C-S})$
$[\text{Fe}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_3]$ (21)		1530F	980m	622m
$[\text{Fe}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}_3]$ (22)		1502F	988m	608m
$[\text{Co}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_3]$ (23)		1498F	916F	622m
$[\text{Co}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}_3]$ (24)		1502F	994F	612m
$[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_2]$ (25)		1520F	983F	620m
$[\text{Pd}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_2]$ (26)		1520F	978F	620m
$[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_2]$ (27)		1526F	978F	616m
$[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}_2]$ (28)		1521F	987F	602m
$[\text{Pd}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}_2]$ (29)		1520F	982m	608m
$[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}_2]$ (30)		1528F	984m	600f
$[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{CN}[(\text{CH}_2)_3\text{NCHPh} \text{OCH}_2\text{Ph}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]]\}_2]$ (31)		1502F	981m 989m	
$[\text{Cu}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_2]$ (32)		1513F	982F	619F
$[\text{Cu}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}_2]$ (33)		1510F	987F	601m
$[\text{Cu}\{\text{S}_2\text{CN}[(\text{CH}_2)_3\text{NCHPh} \text{OCH}_2\text{Ph}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]]\}_2]$ (34)		1496F	989m 980m	601
$[\text{Zn}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_2]$ (35)		1505F	993m	620m
$[\text{Cd}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_2]$ (36)		1494F	987F	620m
$[\text{Hg}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_2]$ (37)		1476F	975F	609m
$[\text{Zn}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}_2]$ (38)		1503F	991F	594m
$[\text{Cd}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}_2]$ (39)		1486F	993F e 962F	601m
$[\text{Hg}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}_2]$ (40)		1486F	993F e 962F	601m
$[\text{Zn}\{\text{S}_2\text{C}_7\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_2]$ (41)	3368F _L	1468F	986f	657m

^aAs designações f, m, F referem-se as bandas de intensidade fraca, média e forte, respectivamente. ^b ν_a = estiramento assimétrico e ν_s = estiramento simétrico.

Os estiramentos $\nu(\text{N-CS}_2)$ dos complexos formados ($1427\text{-}1528 \text{ cm}^{-1}$) ocorrem números de onda maiores do que os correspondentes sais de sódio dos ligantes ($1399\text{-}1474 \text{ cm}^{-1}$) confirmando a complexação dos DTC aos íons metálicos e sugerindo um aumento do caráter de dupla da ligação N-CS₂ e as bandas associadas ao estiramento $\nu(\text{C-S})$ apareceram como

uma banda única de acordo com um modo de coordenação bidentado do ligante DTC aos centros metálicos.

Os estiramentos $\nu(\text{N-CS}_2)$ ocorrem em números de onda mais altos nos complexos de Ni, Pd Pt e Cu formados com os sais de sódio $\text{Na}[\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2]$ e $\text{Na}[\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2]$, indicando uma maior contribuição da estrutura de ressonância IV (Figura 3.1) para a formação desses complexos, ou seja, um modo de coordenação mais simétrico dos ligantes DTC a esses centro metálicos quando comparados com os demais metais e com os complexos organoestânicos. A difração de raios-X de monocristal mostrou que ligações C-S mais simétricas entre si estão presentes nos complexos de Ni(II), Pd(II), Pt(II) e Cu(II) quando comparados com os complexos organoestânicos, de Zn(II), Cd(II) e Bi(III) por exemplo. (item 6.3)

6.5 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e ^{13}C

6.5.1 Complexos Formados com Co(III)

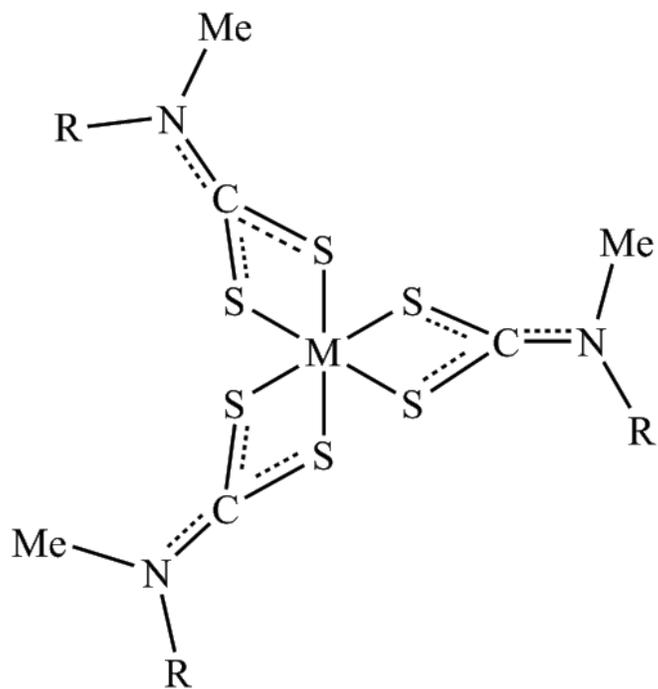
A Tabela 6.11 apresenta os valores de δ de RMN de ^1H ^{13}C e suas atribuições para os complexos (23) e (24) e a Figura 6.11 apresenta as estruturas propostas para esses complexos.

- **Espectro de RMN de ^1H**

Os valores de $\delta(^1\text{H})$ em 4,67 e 5,13 ppm são atribuídos aos prótons do grupo **CH** nos complexos $[\text{Co}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_3]$ e $[\text{Co}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}_3]$, respectivamente. Os sinais que aparecem na região entre 3,40 e 4,00 ppm foram associados aos prótons pertencentes aos grupos **NCH₂**, **OCH₃** ou **OCH₂**. E os valores de $\delta(^1\text{H})$ em torno de 3,00 ppm foram relacionados ao prótons do grupo metil ligado ao nitrogênio (**NCH₃**).

- **Espectro de RMN de ^{13}C**

Os valores de δ em torno de 200 ppm e em torno de 100 ppm foram atribuídos aos carbonos dos grupos **CS₂** e **CH**, respectivamente. Os sinais referentes aos demais átomos de carbono dos complexos de cobalto aparecem na região compreendida entre 30 e 70 ppm, Tabela 6.11. Em comparação com o sal de sódio dos ligantes os valores de $\delta(^{13}\text{C})$ do fragmento **NCS₂** são deslocados de cerca de 7 a 8 ppm para valores de δ menores confirmando a complexação dos ligantes DTC ao íon cobalto. Os átomos de carbono ligados ao nitrogênio no fragmento DTC (**CH₃N** e **NCH₂**) são deslocados para valores de $\delta(^{13}\text{C})$ menores entre 5,0 e 8,0 ppm em relação ao sal de sódio de partida.



M = Co(III) Complexos (22) e (24)

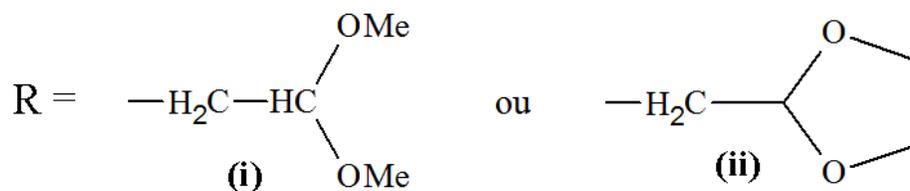


Figura 6.11 – Estruturas propostas para os complexos DTC de Co(III).

Tabela 6.11 - Valores de deslocamento químico, δ , de RMN de ^1H e ^{13}C e suas atribuições para os complexos formados entre os ligantes DTC o íon Co(III).

Complexos	Deslocamentos Químicos (δ) e suas atribuições ^a	
	^1H	^{13}C
[Co{S ₂ C ₆ H ₁₂ NO ₂ }] ₃ (23)	4,67 (CH) 3,44-3,99 (NCH ₂) e (OCH ₃) 3,08 (NCH ₃)	37,8 (CH ₃ N) 55,2 (CH ₃ O) 52,6 (NCH ₂) 102,4 (CH) 206,4 (CS ₂)
[Co{S ₂ C ₆ H ₁₀ NO ₂ }] ₃ (24)	3,32 (NCH ₃) 3,82-3,98 (OCH ₂) e (NCH ₂) 5,13 (OCHO)	37,4 (NCH ₃) 52,8 (NCH ₂) 101,4 (OCHO) 65,0 (OCH ₂) 207,2 (CS ₂)

^aTodos os espectros foram obtidos em clorofórmio deuterado.

6.5.2 Complexos Formados com Ni(II), Pd(II) e Pt(II)

A Tabela 6.12 apresenta os valores de δ de RMN de ^1H e ^{13}C e suas respectivas atribuições para os complexos DTC de Ni(II), Pd(II) e Pt(II) e as estruturas propostas para esses complexos (25)-(31) são apresentadas na Figura 6.12.

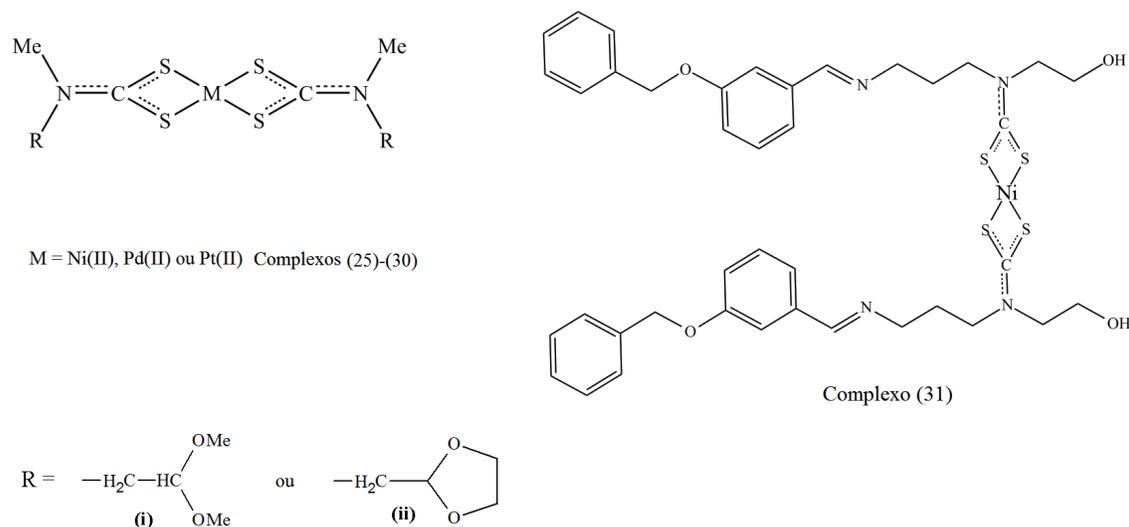


Figura 6.12 – Estruturas propostas para os complexos DTC de Ni(II), Pd(II) e Pt(II).

• Espectro de RMN de ^1H

Considerando os complexos formado entre o ligante (2,2-dimetoxietil)-N-metilditiocarbamato de sódio e os cátions Ni(II), Pd(II) e Pt(II) os deslocamentos químicos de RMN de ^1H na região em torno de 4,60 ppm e entre 3,60-3,80 ppm são atribuídos aos prótons do grupo CH e do grupo CH_2 ligado ao nitrogênio, respectivamente. Já os prótons referentes aos grupos metilas (OCH_3 e NCH_3) exibem sinais entre 3,0 e 3,5 ppm, respectivamente. Nos complexos formados a partir do ligante (1,3-dioxolano-2-metil)-N-metilditiocarbamato de sódio o singleto que aparece na região entre 3,20 e 3,30 ppm nos espectros de RMN de ^1H é referente ao grupo metil ligado ao átomo de nitrogênio (NCH_3). Os deslocamentos químicos, δ de ^1H observados na região compreendida entre 3,70 e 4,10 ppm são associado aos hidrogênios dos grupos CH_2 (OCH_2 e NCH_2) e os sinais que aparecem na região em torno de 5,00 ppm são associados ao próton do grupo CH cíclico.

Para o complexo $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{CN}[(\text{CH}_2)_3\text{NCHPhOCH}_2\text{Ph}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]]\}_2]$ o deslocamento químico observado em $\delta = 3,65$ ppm é atribuído aos cinco prótons do grupo hidroxietil e aos

quatro prótons pertencentes à dois grupos CH₂ ligados à átomos de nitrogênio. Os multipletos que aparecem na região de 7,06-7,70 ppm são atribuídos aos prótons dos grupos aromáticos. Os sinais observados na faixa de 5,12-5,24 ppm foram atribuídos aos prótons do grupo éter (CH₂O). E finalmente, o valor de δ em 8,44 ppm é associado ao próton do grupo (CH=N) (Tabela 6.12).

Tabela 6.12 - Valores de deslocamento químico, δ, de RMN de ¹H e ¹³C e suas atribuições para os complexos formados entre os ligantes DTC e os metais níquel, paládio ou platina.

Complexos	Deslocamentos Químicos (δ) e suas atribuições ^a	
	¹ H	¹³ C
[Ni{S ₂ C ₆ H ₁₂ NO ₂ } ₂] (25)	4,60 (CH) 3,67-3,70 (NCH ₂) 3,43 (OCH ₃) 3,25 (NCH ₃)	38,6 (CH ₃ N) 55,3 (CH ₃ O) 59,3 (NCH ₂) 102,2 (CH) 203,8 (CS ₂)
[Pd{S ₂ C ₆ H ₁₂ NO ₂ } ₂] (26)	4,65 (CH) 3,81 (NCH ₂) 3,09-3,45 (OCH ₃) e (NCH ₃)	38,9 (CH ₃ N) 55,4 (CH ₃ O) 53,3 (NCH ₂) 102,3 (CH) 211,9 (CS ₂)
[Pt{S ₂ C ₆ H ₁₂ NO ₂ } ₂] (27)	4,66 (CH) 3,67 (NCH ₂) 3,44 (OCH ₃) 3,23 (NCH ₃)	38,7 (CH ₃ N) 55,4 (CH ₃ O) 53,3 (NCH ₂) 102,2 (CH) 213,1 (CS ₂)
[Ni{S ₂ C ₆ H ₁₀ NO ₂ } ₂] (28)	3,25S (NCH ₃) 3,85-4,04m (OCH ₂) 3,7-3,76D (NCH ₂) 5,07-5,11T (OCHO)	38,4 (NCH ₃) 53,2 (NCH ₂) 101,0 (OCHO) 65,2 (OCH ₂) 209,7 (CS ₂)
[Pd{S ₂ C ₆ H ₁₀ NO ₂ } ₂] (29)	3,32S (NCH ₃) 3,80-3,98m (OCH ₂) e (NCH ₂) 5,09 (OCHO)	41,1 (NCH ₃) 56,7 (NCH ₂) 100,9 (OCHO) 65,3 (OCH ₂) 210,3 (CS ₂)
[Pt{S ₂ C ₆ H ₁₀ NO ₂ } ₂] (30)	3,28S (NCH ₃) 3,92-3,99m (OCH ₂) 3,72 (NCH ₂) 5,16 (OCHO)	100,9 (OCHO) 65,2 (OCH ₂)
[Ni{S ₂ CN[(CH ₂) ₃ NCHPh OCH ₂ Ph[CH ₂ CH ₂ OH]] ₂] (31)	2,15 (CH=NCH ₂ CH ₂ CH ₂ N) 3,65 (CH=NCH ₂ CH ₂ CH ₂ N CH ₂ CH ₂ OH) 5,12-5,24 (CH ₂ O) 7,06-7,70 (aromáticos) 8,44 (CH=N)	27,5 (CH=NCH ₂ CH ₂ CH ₂ N) 50,5 (CH=NCH ₂ CH ₂ CH ₂ N) 54,1 (NCH ₂ CH ₂ OH) 58,8 (NCH ₂ CH ₂ OH) 59,1 (CH=NCH ₂ CH ₂ CH ₂ N) 70,1 e 70,22 (Ph-CH ₂ OPh) 113,8-159,2 (aromáticos) 162,1 (CH=NCH ₂ CH ₂ CH ₂ N) 208,2 (CS ₂)

^aEspectros foram obtidos em clorofórmio deuterado.

• **Espectro de RMN de ^{13}C**

Nos espectros de RMN de ^{13}C dos complexos preparados através dos ligantes $\text{Na}[\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2]$ e $\text{Na}[\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2]$ e dos metais $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Pd}(\text{II})$ e $\text{Pt}(\text{II})$ os valores de δ em torno de 200 ppm e em torno de 100 ppm são atribuídos aos carbonos dos grupos CS_2 e CH , respectivamente. Na região compreendida entre 30 e 70 ppm aparecem três picos referentes aos carbonos do grupo CH_3 (ligado ao nitrogênio NCH_3), aos átomos de carbonos ligados aos átomos de oxigênio (CH_3O ou CH_2O) e aos carbonos pertencentes ao grupo CH_2 (NCH_2).

Para o complexo $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{CN}[(\text{CH}_2)_3\text{NCHPhOCH}_2\text{Ph}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]]\}_2]$ os valores de δ na faixa de 113,8-159,2 ppm são atribuídos aos carbonos dos grupos aromáticos. O valor de δ de RMN de ^{13}C em 208,2 é atribuído ao carbono do grupo ditiocarbamato (CS_2) e $\delta(^{13}\text{C})$ em 162,1 ppm é associado ao carbono que faz uma ligação dupla com um dos átomos de nitrogênio presentes no composto. As atribuições para os valores de δ em 27,5; 50,5; 54,1; 58,8; 59,1; 70,1 e 70,22 ppm constam na Tabela 6.12. Os maiores valores de δ de ^{13}C do grupo NCS_2 são observados nos complexos de paládio e platina.

6.5.3 Complexos Formados com $\text{Zn}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$ e $\text{Hg}(\text{II})$

A Tabela 6.13 contém os valores de deslocamento químico, δ , de RMN de ^1H e ^{13}C e suas respectivas atribuições para os complexos obtidos pela reação dos sais de $\text{Zn}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$ e $\text{Hg}(\text{II})$ com os sais de sódio dos ligantes ditiocarbamatos. A Figura 6.13 apresenta as estruturas propostas para os complexos (35)-(41).

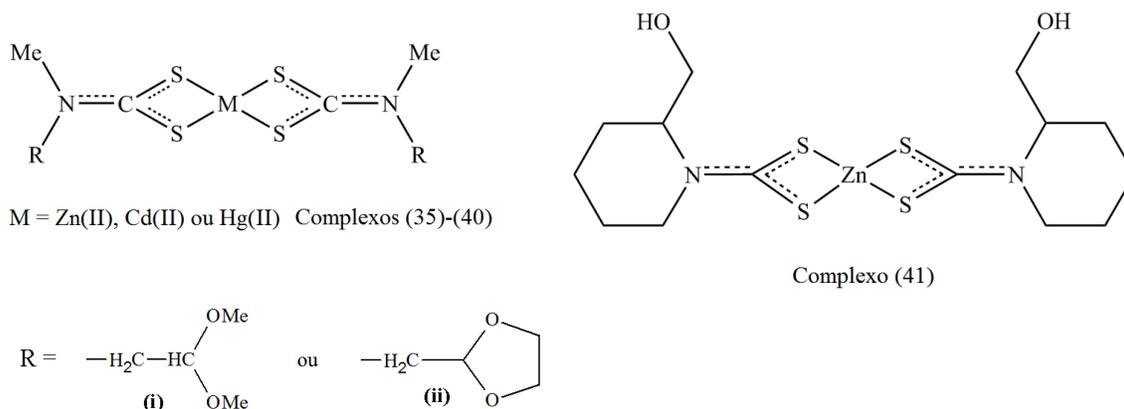


Figura 6.13 – Estruturas propostas para os complexos DTC de $\text{Zn}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$ e $\text{Hg}(\text{II})$.

- **Espectro de RMN de ^1H**

Para os complexos formados com o ligante (2,2-dimetoxietil)-N-metilditiocarbamato de sódio os deslocamentos de RMN de ^1H em torno de 5,0 ppm e os dupletos na região compreendida entre 3,80 e 4,00 ppm são atribuídos aos prótons do grupo CH e do grupo CH_2 ligado ao nitrogênio, respectivamente. Para os complexos formados com os metais Zn(II) e Cd(II) os prótons referentes aos grupos CH_3 (OCH_3 e NCH_3) aparecem como dois singletos na região entre 3,40 e 3,60 ppm. Já para o complexo formado com o Hg(II) os sinais referentes aos prótons dos grupos metil (OCH_3 e NCH_3) se sobrepõem.

Nos espectros de RMN de ^1H dos compostos obtidos pela reação dos sais dos respectivos metais com o ligante (1,3-dioxolano-2-metil)-N-metilditiocarbamato de sódio, o singlete que surge na região de 3,50 ppm é atribuído aos prótons do grupo metil ligado ao átomo de nitrogênio (NCH_3), os sinais observados entre 3,80 e 4,00 ppm são associados aos hidrogênios dos grupos CH_2 , (OCH_2) e (NCH_2). E finalmente, os sinais observados em aproximadamente 5,00 ppm são atribuídos ao átomo de hidrogênio do grupo CH.

O complexo $[\text{Zn}\{\text{S}_2\text{C}_7\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_2]$ (41) apresenta em seu espectro de RMN valores de $\delta(^1\text{H})$ na região compreendida entre 1,25-2,18 ppm atribuídos aos prótons dos grupos CH_2 (carbonos 3, 4 e 5, Figura 3.12, Cap.3) e na região entre 2,81-3,14 ppm atribuídos aos prótons do grupo NCH_2 (carbono 6) todos pertencentes ao anel piperidínico. O sinal de $\delta(^1\text{H})$ entre 3,96-4,62 ppm pode ser associado aos prótons ligados ao carbono do grupo NCH (anel piperidínico). Finalmente, os valores de $\delta(^1\text{H})$ observados na região compreendida em torno de 4,89-5,14 ppm são atribuídos aos prótons do grupo CH_2OH .

- **Espectro de RMN de ^{13}C**

Nos espectros de RMN de ^{13}C obtidos para os compostos em questão observa-se a presença de todos os sinais referentes aos ligantes. Os valores de δ acima de 200 ppm são atribuídos ao átomo de carbono do grupo CS_2 . Para os complexos (35)-(40) os $\delta(^{13}\text{C})$ observados em torno de 100 ppm foram associados ao carbono do grupo CH. Os sinais na região entre 203 e 206 ppm evidenciam a coordenação do ligante ditiocarbamato aos centros metálicos, uma vez que estes deslocam-se para campos mais baixos em relação aos sais de sódio dos respectivos ligantes.

Tabela 6.13: Valores de deslocamento químico, δ , de RMN de ^1H e ^{13}C e suas atribuições para os complexos formados entre os ligantes (2,2-dimetoxietil)-N-metilditiocarbamato de sódio, (1,3-dioxolano-2-metil)-N-metilditiocarbamato de sódio e 2-(hidroximetil)piperidina-1-ditiocarbamato de sódio e os metais Zn, Cd e Hg.

Complexos	Deslocamentos Químicos (δ) e suas atribuições ^{a,b}	
	^1H	^{13}C
[Zn{S ₂ C ₆ H ₁₂ NO ₂ }] ₂ (35)	4,73 (CH) 3,88-3,90D (NCH ₂) 3,41S (OCH ₃) 3,46S (NCH ₃)	44,7 (CH ₃ N) 55,2 (OCH ₃) 58,6 (NCH ₂) 102,2 (CH) 204,8 (CS ₂)
[Cd{S ₂ C ₆ H ₁₂ NO ₂ }] ₂ (36)	4,80-4,85T (CH) 3,98-4,01D (NCH ₂) 3,45S (OCH ₃) 3,55S (NCH ₃)	46,9 (CH ₃ N) 55,4 (CH ₃ O) 60,7 (NCH ₂) 102,6 (CH) 205,2 (CS ₂)
[Hg{S ₂ C ₆ H ₁₂ NO ₂ }] ₂ (37)	4,74-4,79T (CH) 3,80-3,83D (NCH ₂) 3,40-3,43 (OCH ₃) e (NCH ₃)	46,8 (CH ₃ N) 55,2 (CH ₃ O) 60,8 (NCH ₂) 102,2 (CH) 205,4 (CS ₂)
[Zn{S ₂ C ₆ H ₁₀ NO ₂ }] ₂ (38)	3,49S (NCH ₃) 3,87-4,01m (OCH ₂) e (NCH ₂) 5,20-5,24T (OCHO)	44,2 (NCH ₃) 58,7 (NCH ₂) 100,7 (OCHO) 64,9 (OCH ₂) 205,6 (CS ₂)
[Cd{S ₂ C ₆ H ₁₀ NO ₂ }] ₂ (39)	3,38S (NCH ₃) 3,82-3,99m (OCH ₂) e (NCH ₂) 5,17-5,21T (OCHO)	45,4 (CH ₃) 59,6 (NCH ₂) 100,6 (OCHO) 64,4 (OCH ₂) 207,3 (CS ₂)
[Hg{S ₂ C ₆ H ₁₀ NO ₂ }] ₂ (40)	3,51S (NCH ₃) 3,93-3,98 (OCH ₂) e (NCH ₂) 5,28 (OCHO)	46,6 (NCH ₃) 61,3 (NCH ₂) 100,9 (OCHO) 65,0 (OCH ₂) 205,7 (CS ₂)
[Zn{S ₂ C ₇ H ₁₂ NO ₂ }] ₂ (41)	1,25-2,18 (CH ₂) 3, 4 e 5 2,81-3,14 (NCH ₂) 6 3,96-4,62 (NCH) 2 4,89-5,14 (CH ₂ OH) 7	22,4 (CH ₂) 4 24,3 (CH ₂) 5 24,9 (CH ₂) 3 58,7 (NCH ₂) 6 67,5 (NCH) 2 72,5 (CH ₂ OH) 7 203,1 (CS ₂) 1

^aTodos os espectros foram obtidos em clorofórmio deuterado, exceto o espectro dos complexos [Cd{S₂C₆H₁₀NO₂}]₂ (39) e [Zn{S₂C₇H₁₂NO₂}]₂ (41) que foram obtidos em d₆-DMSO. ^bOs números 1-6 representam os carbonos marcados na Figura 3.12 (Cap. 3).

6.6 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica

6.6.1 Discussão dos Resultados

A Figura 6.11 mostra os espectros de EPR (linhas pretas) medidos a temperatura ambiente para os compostos (32) - (34). Os espectros de EPR de compostos [Cu{S₂C₆H₁₂NO₂}]₂ (32) e [Cu{S₂C₆H₁₀NO₂}]₂ (33) são típicos de centros de Cu²⁺ isolados, enquanto o espectro de EPR do composto [Cu{S₂CN[(CH₂)₃NCHPhOCH₂Ph[CH₂CH₂OH]]}]₂ características de dois

íons Cu^{2+} magneticamente acoplados, formando um centro de par com $S = 1$. Os espectros de EPR calculados (Figura 6.14, linhas vermelhos) foram analisados utilizando a seguinte notação de Hamilton:

$$H = \beta S g B - g_N \beta_N I B + SDS + SAI$$

O primeiro termo da equação acima descreve a interação eletrônica Zeeman, o segundo a interação Zeeman nuclear, o terceiro, o termo da estrutura fina eletrônica ($S > 1/2$) e o quarto a interação hiperfina. O termo eletrônico da estrutura fina para $S = 1$ pode ser alternativamente expresso como o acoplamento magnético entre duas rotações individuais com $S = 1/2$. Os parâmetros Hamiltonianos de spin para os todos os três complexos DTC de Cu(II) estão resumidos na Tabela 6.14.

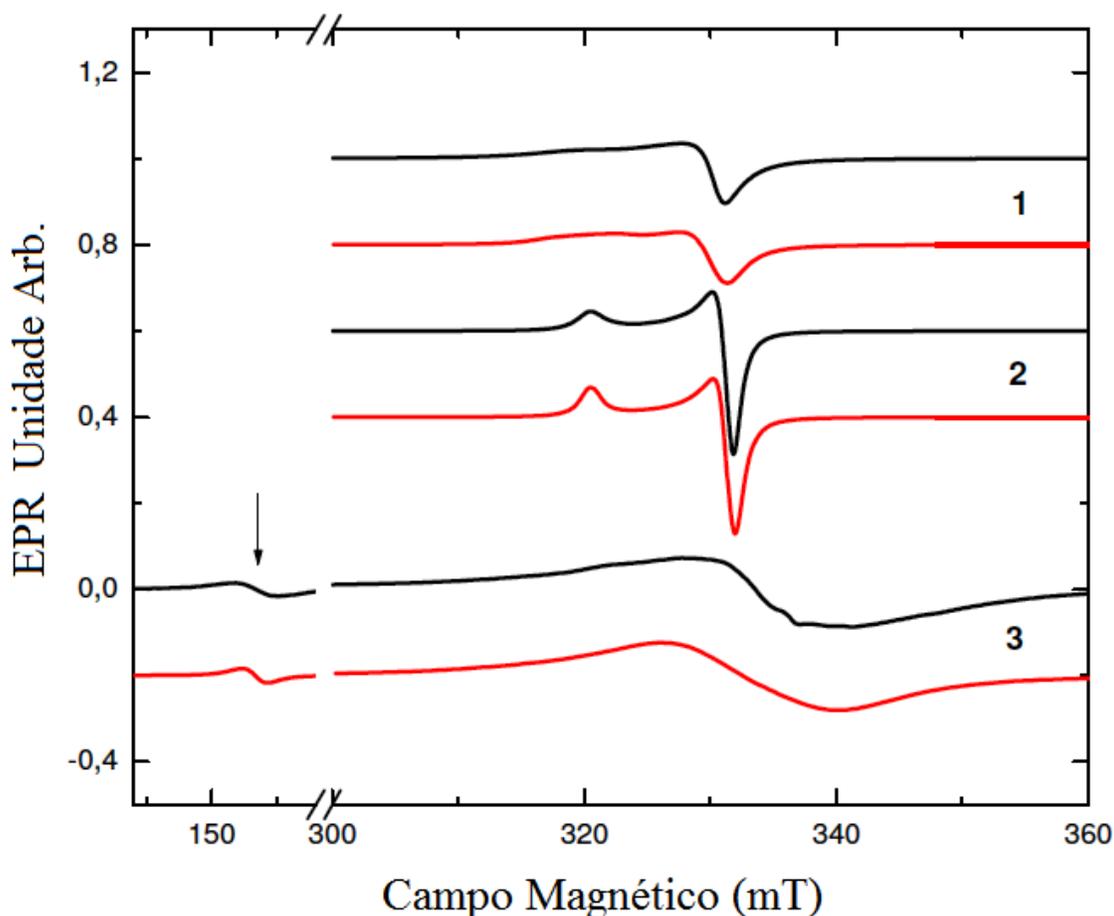


Figura 6.14 - Espectro de EPR de pó (preto) e espectros calculados (vermelho) dos compostos (32) - (34). Todos os espectros foram medidos a temperatura ambiente na frequência de micro-ondas de 9.39 GHz.

Para todos os três compostos diferentes de cobre(II) g_{\parallel} é maior do que g_{\perp} e este último é quase igual ao valor do elétron livre g_e . Este caso ocorre quando os íons de cobre(II) são tetragonalmente distorcidos ao longo do eixo z, devido ao efeito Jahn - Teller. O elétron desemparelhado ocupa o orbital dx^2-y^2 e a geometria em torno do íon cobre é quadrática plana. Para todos os compostos o fator g é quase axial. Para o composto (32) um pequeno acoplamento magnético J entre dois íons cobre não pode ser excluído, pois as larguras de linhas são muito maiores, quando comparada com (33) (Figura 6.14). No entanto, a interação deve ser inferior a 10 G. Por outro lado, a partir dos espectros de EPR do composto (34), um acoplamento magnético entre dois íons Cu(II) ambos com $S = 1/2$, formando um par com a $S = 1$ é observado, com $J = 50$ G. Isto é evidente a partir da transição na metade do campo magnético (Figura 6.14). que corresponde à transição $\Delta m_s = 2$. A partir da intensidade media relativa (RI) entre a $\Delta m_s = 2$ e $\Delta m_s = 1$ calculou-se uma distância de 2,68 Å com $RI = A/r^6 (9,1/v)^2$ onde $A = 21$ é uma constante e v indica a frequência de micro-ondas ¹⁸.

Tabela 6.14 - Parâmetros de EPR para os DTC de Cu(II).

Compostos	Sítios	g_{\parallel}	g_{\perp}	D(G) ou J(G)
[Cu{S ₂ C ₆ H ₁₂ NO ₂ } ₂] (32)	1	2.10 (1)	2.03 (1)	< 10 G
[Cu{S ₂ C ₆ H ₁₀ NO ₂ } ₂] (33)	2	2.09 (1)	2.02 (1)	0
[Cu{S ₂ CN[(CH ₂) ₃ NCHPh OCH ₂ Ph[CH ₂ CH ₂ OH]] ₂] (34)	1	2.07 (1)	2.03 (1)	50 G

A partir dos espectros de pó não podem ser obtidas informações sobre os sítios magnéticos não equivalentes. Para obtermos essa informação as dependências angulares em amostras monocristalinas devem ser medidas. A partir dos espectros de EPR nas amostras monocristalinas, é evidente que o composto (32) tem apenas um sítio magnético de Cu(II) não equivalente, visto que para o composto (33), dois sítios magneticamente não equivalentes diferentes são observados, por conseguinte $Z = 2$. Para o composto (34) (não representado) é detectado apenas um local.

6.7 Espectroscopia Eletrônica

- **Complexos DTC de Fe(III) e Co(III)**

Os dados dos espectros eletrônicos dos complexos ditiocarbamatos de ferro(III) e de cobalto(III) e suas respectivas associações são apresentados na Tabela 6.15.

Tabela 6.15 - Dados do espectro eletrônico dos complexos DTC de Fe(III) e Co(III).

Compostos	Bandas (nm)	Prováveis atribuições	$\epsilon \cdot 10^3$ ($M^{-1} \cdot cm^{-1}$)
[Fe{S ₂ C ₆ H ₁₂ NO ₂ }] ₃ (21)	596	⁶ A ₁ → ⁴ T ₁ ² T ₂ → ⁴ T ₁	0,301
	495	d-d	0,193
	432	MLCT	3,15
	369	MLCT	7,13
	338	MLCT	8,39
	302	n → π*	11,4
	261	π → π*	30,2
	222	π → π*	88,3
[Fe{S ₂ C ₆ H ₁₀ NO ₂ }] ₃ (22)	587	⁶ A ₁ → ⁴ T ₁ ² T ₂ → ⁴ T ₁	0,281
	510	d-d	0,804
	376	MLCT	10,3
	346	n → π*	12,6
	262	π → π*	44,3
	222	π → π*	89,3
[Co{S ₂ C ₆ H ₁₂ NO ₂ }] ₃ (23)	640	¹ A _{1g} → ¹ T _{1g}	0,241
	481	¹ A _{1g} → ¹ T _{2g}	0,312
	355	MLCT	11,5
	392	MLCT	8,14
	323	MLCT	17,6
	272	n → π*	29,2
	242	π → π*	40,1
	231	π → π*	40,9
[Co{S ₂ C ₆ H ₁₀ NO ₂ }] ₃ (24)	638	¹ A _{1g} → ¹ T _{1g}	0,165
	477	¹ A _{1g} → ¹ T _{2g}	0,390
	362	MLCT	11,4
	391	MLCT	7,96
	322	MLCT	17,1
	268	n → π*	27,4
	244	π → π*	32,4
	224	π → π*	70,8

Os espectros eletrônicos (UV-Vis) dos DTC férricos são caracterizados pela presença de três bandas intensas (ϵ entre 11400 e 89300 $M^{-1} cm^{-1}$) na região de mais alta energia atribuídas as transições intra-ligantes. As bandas de transferência de carga metal-ligante (M→L) e ligante-metal (L→M) (ϵ em torno de 3000 a 10000 $M^{-1} \cdot cm^{-1}$) aparecem na região entre 330 e 440 nm. As transições eletrônicas do tipo d-d foram associadas às transições que ocorrem na região entre 495 e 510 nm. Essas bandas são largas e de baixa intensidade (ϵ entre

281 e 840 $M^{-1} cm^{-1}$) sugerindo uma transição proibida por spin como esperado para íons Fe(III) em um ambiente octaédrico. A banda observada em torno de 590 nm nos dois complexos DTC de Fe(III) pode ser supostamente relacionada às seguintes transições ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ e ${}^2T_2 \rightarrow {}^4T_1$ em uma simetria octaédrica¹⁹⁻²².

Para os complexos DTC de Co(III) as duas primeiras transições observadas (λ em torno de 470 e 640, respectivamente) que surgem como bandas largas e de baixa intensidade (ϵ entre 200 e 400 $M^{-1} \cdot cm^{-1}$) são provavelmente atribuídas as transições d-d, ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$ e ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$, respectivamente. As bandas que aparecem numa região de maior energia (λ entre 320 e 365 nm) e com maior intensidade (ϵ entre 8000 e 17600 $M^{-1} \cdot cm^{-1}$) são provavelmente atribuídas às transições de carga (LMCT).

Os espectros eletrônicos dos DTC de Co(III) ainda apresentam três bandas de maior intensidade em valores de λ situados entre 220 e 275 nm que foram associadas ao fragmento DTC. As duas bandas em aparecem em menores valores de λ são atribuídas às transições intra-ligante do tipo $\pi \rightarrow {}^*\pi$ e a banda que surge em um maior valor de λ é devida às transições $n \rightarrow {}^*\pi$ envolvendo os pares de elétrons não ligantes do enxofre. Os espectros eletrônicos dos DTC de Co(III) (23) e (24) são semelhantes aos registrados para outros DTC de cobalto(III) na literatura científica²²⁻²³.

- **Complexos DTC de níquel(II), paládio(II) e platina(II)**

Os espectros eletrônicos dos complexos de níquel(II), paládio(II) e platina(II) apresentam três bandas intensas associadas às transições do ligante ditiocarbamato. As bandas atribuídas às transições intra-ligante do tipo $\pi \rightarrow {}^*\pi$ aparecem na faixa de 234 a 388 nm e as bandas atribuídas às transições $n \rightarrow {}^*\pi$ envolvendo os pares de elétrons não ligantes do enxofre caem na faixa de 283 a 399 nm. As banda atribuídas às transições $n \rightarrow {}^*\pi$ caem em comprimentos de onda maiores nos complexos de Ni(II) em relação aos complexos de Pd(II) e Pt(II). Foi observada nos espectros dos complexos (25)-(31) uma banda associada à transição de carga do tipo $L \rightarrow M$. Essa banda também aparece em comprimentos de ondas maiores nos complexos de Ni(II) do que nos de Pd(II) e Pt(II). Essas bandas de transição de carga são semelhantes às descritas na literatura em outros complexos DTC de Pd(II) e Pt(II) com geometria quadrática plana em torno do centro metálico e simetria D_{2h} , associadas às transições ${}^1B_{2u}, {}^1B_{3u} \rightarrow {}^1A_g$ e ${}^1B_u, {}^1B_{2u}, {}^1B_{3u} \leftarrow {}^1A_g$, respectivamente²⁴⁻²⁶. Transições do tipo d-d não foram observadas nos espectros dos DTC de paládio, Tabela 6.16.

Capítulo 6 - Preparação e Caracterização dos Ditiocarbamatos de Metais de Transição

Tabela 6.16 - Dados do espectro eletrônico dos complexos DTC de Ni(II), Pd(II) e Pt(II).

Compostos	Bandas (nm)	Prováveis atribuições	$\epsilon \cdot 10^3$ ($M^{-1} \cdot cm^{-1}$)	Compostos	Bandas (nm)	Prováveis atribuições	$\epsilon \cdot 10^3$ ($M^{-1} \cdot cm^{-1}$)
[Ni{S ₂ C ₆ H ₁₂ NO ₂ }] ₂ (25)	631	1A1g → 1B1g	0,072	[Ni{S ₂ C ₆ H ₁₀ NO ₂ }] ₂ (28)	631	1A1g → 1B1g	0,098
	429	MLCT	1,60		431	MLCT	1,22
	388	n → π*	9,44		391	n → π*	4,12
	322	π → π*	44,6		325	π → π*	33,9
	241	π → π*	45,5		242	π → π*	34,1
[Pd{S ₂ C ₆ H ₁₂ NO ₂ }] ₂ (26)	345	MLCT	1,36	[Pd{S ₂ C ₆ H ₁₀ NO ₂ }] ₂ (29)	346	MLCT	9,05
	300	n → π*	97,2		300	n → π*	33,9
	262	π → π*	40,3		266	π → π*	24,9
	234	π → π*	35,0		227	π → π*	101,0
[Pt{S ₂ C ₆ H ₁₂ NO ₂ }] ₂ (27)	387	1A1g → 1B1g	0,526	[Pt{S ₂ C ₆ H ₁₀ NO ₂ }] ₂ (30)	390	1A1g → 1B1g	0,865
	349	MLCT	29,7		349	MLCT	41,1
	283	n → π*	22,1		286	n → π*	32,5
	269	π → π*	58,8		269	π → π*	94,4
	256	π → π*	84,4		256	π → π*	128,0
[Ni{S ₂ CN[(CH ₂) ₃ NCHPh OCH ₂ Ph[CH ₂ CH ₂ OH]]}] ₂ (31)	626	1A1g → 1B1g	0,327				
	489		1,13				
	437	MLCT	2,07				
	399	n → π*	9,69				
	325	π → π*	33,4				
	248	π → π*	51,1				

• **Complexos DTC de Cobre(II)**

Os valores de λ e suas respectivas atribuições para os três DTC de Cu(II) preparados são apresentados Tabela 6.17.

Tabela 6.17 - Dados do espectro eletrônico dos complexos DTC de Cu(II).

Compostos	Bandas (nm)	Prováveis atribuições	$\epsilon \cdot 10^3$ ($M^{-1} \cdot cm^{-1}$)
[Cu{S ₂ C ₆ H ₁₂ NO ₂ }] ₂ (32)	600	2B1g → 2Eg	1.03
	429	MLCT	14.3
	293	n → π^*	30.5
	272	$\pi \rightarrow \pi^*$	35.0
	231	$\pi \rightarrow \pi^*$	135.7
[Cu{S ₂ C ₆ H ₁₀ NO ₂ }] ₂ (33)	588	2B1g → 2Eg	0.0560
	432	MLCT	12.8
	292	n → π^*	22.6
	271	$\pi \rightarrow \pi^*$	33.1
	231	$\pi \rightarrow \pi^*$	45.0
[Cu{S ₂ CN[(CH ₂) ₃ NCHPh OCH ₂ Ph[CH ₂ CH ₂ OH]]}] ₂ (34)	622	2B1g → 2Eg	0.0442
	432	MLCT	9.79
	290	n → π^*	25.2
	263	$\pi \rightarrow \pi^*$	105.6
	251	$\pi \rightarrow \pi^*$	108.5

As três bandas de absorção associadas ao fragmento de ditiocarbamato foram observadas nos espectros de UV dos complexos DTC de cobre(II). Dois picos finos com intensidade elevada entre 231-271 nm, são atribuídos às transições intra-ligante do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ do fragmento ditiocarbamato. As bandas no comprimento de onda de cerca de 290 nm são devido às transições n → π^* envolvendo os pares de elétrons não ligantes do enxofre. Nos complexos (32) e (33), observou-se um deslocamento para comprimentos de onda mais curtos das bandas associadas às transições S-C-S, mediante a complexação, enquanto as bandas de absorção devido ao fragmento N-C-S não foram deslocadas. Isto confirma o fato do deslocamento de elétrons no fragmento DTC ser afetado pela coordenação do átomo de enxofre a um átomo central, que pode resultar em uma maior contribuição da estrutura IV (Figura 3.7, Cap. 3) para o híbrido de ressonância, Fig. 3.10. As bandas largas de absorção de intensidade média com λ_{max} em 429, 432 e 432 nm, que aparecem nos espectros dos compostos (32) (33) e (34), respectivamente, estão associadas às transições de transferência de carga (TC) do tipo L → M e M → L entre o íon Cu(II) e os ligantes ditiocarbamato. As bandas fracas e largas que surgem na forma de um ombro na região em torno de 600 nm

pertencem às transições do tipo d-d ($2B1g \rightarrow 2Eg$) do íons Cu(II) numa estereoquímica quadrado planar²⁷.

• **Complexos DTC de zinco(II)**

Os dados dos espectros no UV de dois compostos DTC de Zn(II) preparados são apresentados na Tabela 6.18.

Tabela 6.18 - Dados do espectro eletrônico dos complexos DTC de Zn(II).

Compostos	Bandas (nm)	Prováveis atribuições	$\epsilon \cdot 10^3$ ($M^{-1} \cdot cm^{-1}$)
[Zn{S ₂ C ₆ H ₁₂ NO ₂ }] ₂ (35)	315	n → π*	0,850
	278	π → π*	24,9
	263	π → π*	40,3
[Zn{S ₂ C ₆ H ₁₀ NO ₂ }] ₂ (38)	318	n → π*	0,890
	281	π → π*	22,8
	263	π → π*	37,4
[Zn{S ₂ C ₇ H ₁₂ NO ₂ }] ₂ (41)	315	n → π*	0,391
	271	π → π*	27,9
	259	π → π*	28,0

Os espectros eletrônicos de complexos de ditiocarbamato são geralmente caracterizados pela presença de três bandas de absorção intensas devidas ao grupo NCS₂ do fragmento DTC (item 3.6, Cap. 3). Nos três DTC de Zn(II) observa-se a presença dessas três bandas associadas ao fragmento DTC. A primeira banda em $\lambda = 263$ nm [complexos (35) e (38)] e 259 nm [complexo (41)] é atribuída à transição do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$, no fragmento de N-C-S, a segunda em $\lambda = 278$ nm, complexo [Zn{S₂C₆H₁₂NO₂}]₂ (35), $\lambda = 281$ nm, complexo [Zn{S₂C₆H₁₀NO₂}]₂ (38) e $\lambda = 271$ nm, complexo [Zn{S₂C₇H₁₂NO₂}]₂ (41) é devida à outra transição intraligante do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ envolvendo o grupo S-C-S e a terceira em $\lambda = 315, 318$ e 315 nm nos complexos (35), (38) e (41), respectivamente envolve a excitação de um par de elétron não ligante do átomo de enxofre ao orbital π anti-ligante ($n \rightarrow \pi^*$).

Essas três bandas aparecem nos espectros dos dois sais de sódio dos DTC que foram empregados como precursores na preparação dos complexos de zinco (35) e (38) nos seguintes valores de λ : a primeira banda ($\pi \rightarrow \pi^*$) em 231 nm nos dois sais de sódio, a segunda ($\pi \rightarrow \pi^*$) em 306 nm no Na[S₂C₆H₁₂NO₂], (i) e em 287 nm no Na[S₂C₆H₁₀NO₂] e a terceira banda ($n \rightarrow \pi^*$) surge em $\lambda = 367$ nm em (i) e $\lambda = 375$ nm em (ii).

As bandas devidas às transições intraligante do tipo $\pi \rightarrow * \pi$ envolvendo o grupo S-C-S e as bandas envolvendo a excitação de um par de elétrons não ligante do átomo de enxofre ao orbital π anti-ligante ($n \rightarrow * \pi$) deslocam-se para comprimentos de onda menores com a complexação demonstrando que o deslocamento de elétrons no fragmento DTC é afetado pela coordenação do átomo de enxofre ao íon Zn(II).

Não foi observada nenhuma banda associada a transições d-d ou a transferências de carga $L \rightarrow M$ e $M \rightarrow L$. Devido ao fato do íon Zn(II) ser um íon d^{10} as transições do tipo d-d não são viáveis.

6.8 Referências Bibliográficas

- [1] G. Hogarth, Transition Metal Dithiocarbamates: 1978-2003, in: Progress in Inorganic Chemistry, Vol 53, John Wiley & Sons Inc, New York, 2005, pp. 71-561.
- [2] G. Hogarth, E.-J.C.R.C.R. Rainford-Brent, S.E. Kabir, I. Richards, J.D.E.T. Wilton-Ely, Q. Zhang, Inorganica Chimica Acta, 362 (2009) 2020-2026.
- [3] Y.P. Tian, C.Y. Duan, Z.L. Lu, X.Z. You, H.K. Fun, B.C. Yip, Polyhedron, 15 (1996) 1495-1502.
- [4] E.R.T. Tiekink, J.L. Wardell, S.M.S.V. Wardell, Journal of Chemical Crystallography, 37 (2007) 439-443.
- [5] G.A. Heath, D.C.R. Hockless, P.D. Prenzler, Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications, 52 (1996) 537-539.
- [6] F.W.B. Einstein, J.S. Field, Acta Crystallographica Section B, 30 (1974) 2928-2930.
- [7] F.F. Jian, Z.X. Wang, W. Chen, Z.P. Bai, K.K. Zhang, X.Z. You, Polyhedron, 18 (1999) 2219-2225.
- [8] F.F. Jian, Z.X. Wang, Z.P. Bai, X.Z. You, H.K. Fun, K. Chinnakali, I.A. Razak, Polyhedron, 18 (1999) 3401-3406.
- [9] A.M.M. Lanfredi, F. Ugozzoli, A. Camus, Journal of Chemical Crystallography, 26 (1996) 141-145.
- [10] S.C. Ngo, K.K. Banger, M.J. DelaRosa, P.J. Toscano, J.T. Welch, Polyhedron, 22 (2003) 1575-1583.
- [11] G.M. de Lima, D.C. Menezes, C.A. Cavalcanti, J.A.F. dos Santos, I.P. Ferreira, E.B. Paniago, J.L. Wardell, S.M.S.V. Wardell, K. Krambrock, I.C. Mendes, H. Beraldo, Journal of Molecular Structure, 988 (2011) 1-8.
- [12] A. Bondi, Journal of Physical Chemistry, 68 (1964) 441-451.
- [13] N. Awang, I. Baba, B.M. Yamin, S.W. Ng, Acta Crystallographica Section E-Structure Reports Online, 66 (2010) M215-U1193.
- [14] N. Sreehari, B. Varghese, P.T. Manoharan, Inorganic Chemistry, 29 (1990) 4011-4015.
- [15] D.C. Onwudiwe, P.A. Ajibade, Polyhedron, 29 (2010) 1431-1436.
- [16] M. Motevalli, P. O'Brien, J.R. Walsh, I.M. Watson, Polyhedron, 15 (1996) 2801-2808.

- [17] Y. Bing, X. Li, M. Zha, Y. Lu, *Acta Crystallographica Section E*, 66 (2010) m1500.
- [18] S.S. Eaton, K.M. More, B.M. Sawant, G.R. Eaton, *Journal of the American Chemical Society*, 105 (1983) 6560-6567.
- [19] C.K. Jorgensen, *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry*, 24 (1962) 1571-1585.
- [20] C.A. Tsipis, C.C. Hadjikostas, G.E. Manoussakis, *Inorganica Chimica Acta*, 23 (1977) 163-171.
- [21] A.H. Ewald, R.L. Martin, E. Sinn, A.H. White, *Inorganic Chemistry*, 8 (1969) 1837-1846.
- [22] C. Bellitto, A. Flamini, O. Piovesana, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 41 (1979) 1677-1681.
- [23] R.D. Webster, G.A. Heath, A.M. Bond, *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions*, (2001) 3189-3195.
- [24] A.R. Latham, V.C. Hascall, H.B. Gray, *Inorganic Chemistry*, 4 (1965) 788-792.
- [25] R. Dingle, *Inorganic Chemistry*, 10 (1971) 1141-1144.
- [26] W.W.H. Wong, D.E. Phipps, P.D. Beer, *Polyhedron*, 23 (2004) 2821-2829.
- [27] S.N. Choi, E.R. Menzel, J.R. Wasson, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 39 (1977) 417-422.

Capítulo 7

Atividade Biológica dos Ditiocarbamatos

7.1 Complexos Testados

Foram avaliadas as atividades antifúngica e antibacteriana dos compostos:

- Os complexos preparados a partir dos precursores (2,2-dimetoxietil)-N-metilditiocarbamato de sódio ou (1,3-dioxolano-2-metil)-N-metilditiocarbamato de sódio e os cloretos organoestânicos, complexos (1)-(11) preparados no Capítulo 4;

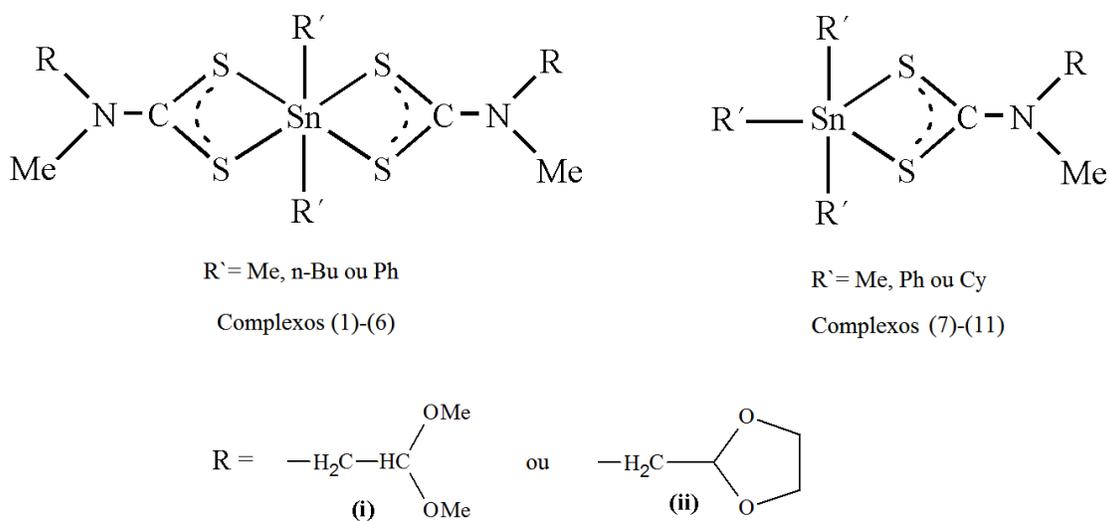


Figura 7.1 – Estruturas dos complexos DTC de organoestânicos (1)-(11).

- Os complexos formados através dos sais de sódio (2,2-dimetoxietil)-N-metilditiocarbamato de sódio, (1,3-dioxolano-2-metil)-N-metilditiocarbamato de sódio e 2-(hidroximetil)piperidina-1-ditiocarbamato de sódio e os cátions dos metais representativos In(III), Ga(III) e Bi(III), complexos (12)-(20), Capítulo 5;
- Os DTC de Fe(III), Co(III), Ni(II), Pd(II) e Pt(II) formados através dos precursores de sódio (2,2-dimetoxietil)-N-metilditiocarbamato de sódio e (1,3-dioxolano-2-metil)-N-metilditiocarbamato;
- Os complexos (21)-(30) e o complexos de níquel $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{CN}[(\text{CH}_2)_3\text{NCHPhOCH}_2\text{Ph}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]]\}_2]$ (31);

- Os três complexos DTC de Cu(II), $[\text{Cu}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_2]$ (32), $[\text{Cu}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}_2]$ (33) e $[\text{Cu}\{\text{S}_2\text{CN}[(\text{CH}_2)_3\text{NCHPhOCH}_2\text{Ph}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]]\}_2]$ (34);
- E os complexos de Zn(II) formados com os sais de sódio: $\text{Na}[\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2]$, $\text{Na}[\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2]$ e $\text{Na}[\text{S}_2\text{C}_7\text{H}_{12}\text{NO}]$, complexos (35), (38) e (41).

A preparação dos complexos (21)-(35), (38) e (41) consta no Capítulo 6. As Figuras 7.1 e 7.2 apresentam os esquemas para os complexos que tiveram as suas atividades biológicas testadas.

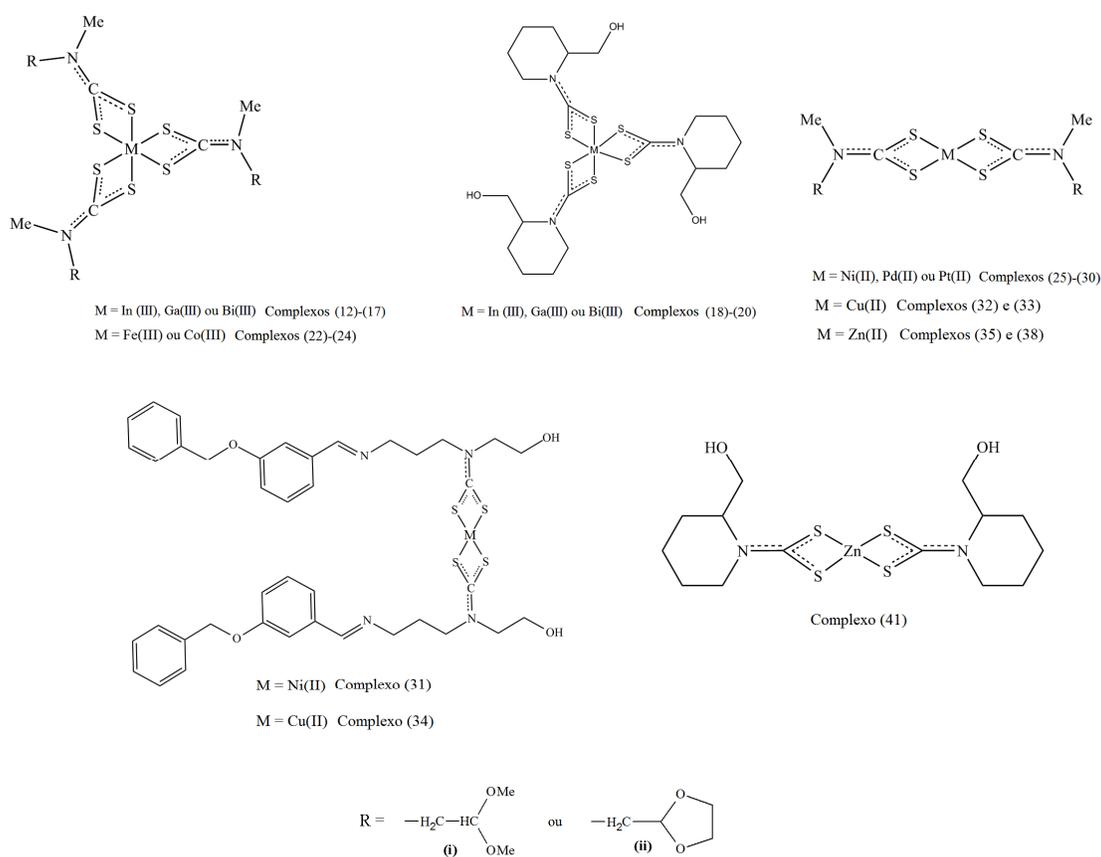


Figura 7.2 – Estruturas dos complexos DTC de metais representativos e de transição.

Para a comparação da atividade antifúngica dos complexos preparados foram utilizados os antifúngicos de uso clínico nistatina e nitrato de miconazol. Para os testes com bactéria foi utilizado como padrão o fármaco cloranfenicol (D(-)-treo-1-(p-nitrofenil)-2,2-

dicloroacetamido-1,3-propanodiol) de amplo espectro, sendo eficaz contra bactérias Gram-negativas e Gram-positivas.

7.2 Resultados e Discussões

A metodologia para a realização dos ensaios biológicos foi anteriormente descrita no Capítulo 2, item 2.2.

7.2.1 Triagem da Atividade Antimicrobiana

Inicialmente, foi realizada a triagem dos complexos metálicos dos DTC. A triagem foi utilizada como um teste preliminar para avaliar o potencial antimicrobiano dos complexos testados. Os complexos tiveram a sua atividade biológica testada na concentração de 250 $\mu\text{g L}^{-1}$. Os compostos que apresentaram 100% de inibição do crescimento dos micro-organismos na concentração de 250 $\mu\text{g L}^{-1}$ foram submetidos ao ensaio da Concentração Inibitória Mínima – MIC, pelo método da microdiluição, tendo em vista a obtenção de maiores informações sobre as propriedades antifúngicas e antibacterianas dos compostos derivados dos DTC.

7.2.2 Determinação da Concentração Inibitória Mínima – MIC frente aos Fungos Fitopatógenos

Os resultados da avaliação da Concentração Inibitória Mínima - MIC pelo método da microdiluição constam nas tabelas 7.1 a 7.6, que mostram os valores da IC_{90} e IC_{50} para os 37 complexos testados e para os três ligantes DTC frente aos fungos filamentosos *A. flavus*, *A. niger*, *A. parasiticus* e *P. citrinum*. Os antifúngicos empregados como controles positivos foram a nistatina e o nitrato de miconazol. O nitrato de miconazol foi mais ativo do que a nistatina frente aos fungos estudados. O nitrato de miconazol mostrou um espectro de ação até as concentrações mais baixas contra todos os fungos sendo um fármaco muito ativo, porém pouco seletivo. Destaca-se, ainda, que certas cepas de fungos filamentosos podem desenvolver resistências a esses medicamentos¹. Daí a importância de se descobrir novos agentes antifúngicos que possam superar a resistência dos micro-organismos frente aos antifúngicos convencionais e que sejam mais seletivos em relação aos alvos de ação.

7.2.2.1 Complexos DTC Derivados de Organoestânicos

Em geral, os DTC derivados dos triorganoestânicos apresentaram um valor de IC₅₀ mais baixo frente às quatro espécies de fungos estudadas através do ensaio da MIC, quando comparados com os derivados diorganoestânicos. De acordo com o relatado na literatura científica, os compostos do tipo R₃SnX são conhecidos por terem uma maior atividade antifúngica do que os derivados diorganoestânicos, R₂SnX₂². Os sais de sódio dos ligantes DTC mostraram serem bem menos ativos do que os seus complexos com os derivados organoestânicos.

Tabela 7.1 - IC₉₀ e IC₅₀ em µmol L⁻¹ para os complexos DTC organoestânicos.

Complexos	Fungos							
	<i>A. flavus</i>		<i>A. niger</i>		<i>A. parasiticus</i>		<i>P. citrinum</i>	
	IC ₉₀	IC ₅₀	IC ₉₀	IC ₅₀	IC ₉₀	IC ₅₀	IC ₉₀	IC ₅₀
[SnMe ₂ {S ₂ C ₆ H ₁₂ NO ₂ }] (1)	58,2	<0,22	232,6	58,2	465,2	232,6	232,6	58,2
[Sn(n-Bu) ₂ {S ₂ C ₆ H ₁₂ NO ₂ }] (2)	201,2	6,29	201,2	25,14	402,3	100,6	402,3	25,1
[SnPh ₂ {S ₂ C ₆ H ₁₂ NO ₂ }] (3)	0,369	<0,18	2,95	0,369	11,8	2,95	1,48	0,369
[SnMe ₂ {S ₂ C ₆ H ₁₀ NO ₂ }] (4)	234,4	<0,22	234,4	29,3	468,8	117,2	234,4	58,6
[Sn(n-Bu) ₂ {S ₂ C ₆ H ₁₀ NO ₂ }] (5)	25,3	0,791	3,16	1,58	50,6	25,3	50,6	12,6
[SnPh ₂ {S ₂ C ₆ H ₁₀ NO ₂ }] (6)	0,186	<0,18	23,8	1,48	23,8	2,97	95,1	11,9
[SnPh ₃ {S ₂ C ₆ H ₁₂ NO ₂ }] (7)	0,224	0,00056	229,7	0,00448	0,897	0,0179	7,2	0,00224
[SnCy ₃ {S ₂ C ₆ H ₁₂ NO ₂ }] (8)	1,74	0,275	0,217	0,275	6,95	0,0344	0,868	0,275
[SnMe ₃ {S ₂ C ₆ H ₁₀ NO ₂ }] (9)	702,1	87,8	351,0	87,8	702,1	351,0	702,1	43,9
[SnPh ₃ {S ₂ C ₆ H ₁₀ NO ₂ }] (10)	0,225	0,00901	0,225	0,00113	0,900	0,0000704	1,80	0,00901
[SnCy ₃ {S ₂ C ₆ H ₁₀ NO ₂ }] (11)	0,871	0,138	3,48	0,138	111,5	0,276	1,74	0,553
Na[S ₂ C ₆ H ₁₂ NO ₂] (i)	1150,9	2,25	575,4	143,8	1150,9	575,4	575,4	287,7
Na[S ₂ C ₆ H ₁₀ NO ₂] (ii)	11623,4	1452,0	5811,7	2905,0	11623,0	5811,7	11623,0	2905,0
Nistatina	269,9	4,22	67,49	16,87	269,9	67,49	>269,9	269,9
Nitrato de miconazol	4,08	<0,25	2,04	<0,25	1,02	<0,25	65,2	32,6

Dentre os DTC derivados dos diorganoestânicos aqueles com o grupo fenila ligado ao estanho foram os que apresentaram os menores valores de IC₅₀, para todos os fungos testados, em comparação com os compostos com R = Me e Bu. Em relação aos derivados triorganoestânicos observou-se que os complexos com o grupo R = Ph também foram os mais ativos frente às quatro espécies fúngicas estudadas com valores de IC₅₀ variando de

0,0000704 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (complexo $[\text{SnPh}_3\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}]$ (10) frente ao *A. parasiticus*) a 0,00901 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (complexo (10) frente ao *A. flavus* e ao *P. citrinum*). O derivado trimetilestânico, complexo (9), apresentou uma baixa atividade (IC_{50} de 43,9 a 351,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$) frente aos quatro fungos avaliados.

Frente ao fungo *A. flavus*, os derivados diorganoestânicos com $\text{R} = \text{Me}$ tiveram menores valores de IC_{50} do que os derivados com $\text{R} = \text{Bu}$ em acordo com o encontrado na literatura³⁻⁵. Para os fungos *A. niger*, *A. parasiticus* e *P. citrinum*, os derivados com $\text{R} = \text{Bu}$ foram mais ativos.

Todos os DTC organoestânicos mostram ser mais ativos frente ao *A. flavus* do que a nistatina, $\text{IC}_{50} = 4,22 \mu\text{mol L}^{-1}$, que apresentou IC_{50} menor apenas do que o complexo $[\text{Sn}(\text{n-Bu}_2)\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_2]$ (2) ($\text{IC}_{50} = 6,29 \mu\text{mol L}^{-1}$).

O nitrato de miconazol apresentou $\text{IC}_{90} = 4,08 \mu\text{mol L}^{-1}$ frente ao fungo *A. flavus*, superior aos valores apresentados pelos complexos diorganoestânicos com $\text{R} = \text{Ph}$, complexos (3) com $\text{IC}_{90} = 0,369 \mu\text{mol L}^{-1}$ e complexo (6) com $\text{IC}_{90} = 0,186 \mu\text{mol L}^{-1}$, e os complexos triorganoestânicos com $\text{R} = \text{Ph}$ e Cy (IC_{90} na faixa de 0,224 a 1,74 $\mu\text{mol L}^{-1}$).

Os DTC derivado do precursor trifenilestano(IV) complexo (10) e do tricicloexilestano(IV) complexo (8) apresentaram valores de IC_{90} de 0,225 e 0,217 $\mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente, frente ao *A. niger* sendo mais ativos do que o nitrato de miconazol que apresentou IC_{90} de 2,04 $\mu\text{mol L}^{-1}$ contra esse fungo.

Os ditiocarbamatos derivados dos precursores tricicloexilestano(IV), complexo (11) e do dibutil e difenilestano(IV), complexos (5) e (3), respectivamente (IC_{90} entre 2,95-3,48 $\mu\text{mol L}^{-1}$) mostraram uma atividade antifúngica próxima à do nitrato de miconazol (IC_{90} de 2,04 $\mu\text{mol L}^{-1}$) contra ao *A. niger*.

Todos os DTC triorganoestânicos apresentaram valores de IC_{90} e IC_{50} frente ao fungo *P. citrinum* consideravelmente menores do que os mostrados pela nistatina e pelo nitrato de miconazol com exceção do complexo $[\text{SnMe}_3\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}]$ (9).

Os DTC derivados dos precursores trifenílicos apresentaram melhores atividades antifúngicas quando comparados com os derivados tricloexílicos, as atividades desses DTC foram próximas e algumas vezes superiores à do nitrato de miconazol, Tabela 7.1.

7.2.2.2 Complexos DTC de Metais Representativos e de Transição

• **Complexos DTC de In(III), Ga(III) e Bi(III)**

Os DTC de In(III) mostraram uma boa atividade contra o *A. niger* (IC₅₀ na faixa de 0,178 a 2,82 µmol L⁻¹ para os três complexos testados). Frente ao fungo *P. citrinum*, os complexos de In(III) apresentaram valores de IC₅₀ na faixa de 1,41 a 11,39 µmol L⁻¹. Frente ao fungo *A. parasiticus*, os valores de IC₅₀ ficaram na faixa de 89,6 a 91,1 µmol L⁻¹, que são valores bem superiores àqueles apresentados frente aos fungos *A. niger* e *P. citrinum*. A atividade biológica dos DTC de In(III) foram melhores do que aquela apresentada pela nistatina e comparável à do nitrato de miconazol, Tabela 7.2.

Os DTC de Ga(III) não apresentaram uma atividade expressiva frente aos fungos *A. parasiticus* e *P. citrinum*. Os complexos [Ga{S₂C₆H₁₂NO₂}₃] (13) e [Ga{S₂C₆H₁₀NO₂}₃] (16) apresentaram valores de IC₅₀ de 23,94 e 24,17 µmol L⁻¹, respectivamente, frente ao *A. niger*. Já o complexo [Ga{S₂C₇H₁₂NO₂}₃] (19) mostrou um IC₅₀ de 195,1 µmol L⁻¹ contra o *A. niger*.

Tabela 7.2 - IC₉₀ e IC₅₀ para os complexos DTC dos metais In(III), Ga(III) e Bi(III) (µmol.L⁻¹).

Compostos	Fungos							
	<i>A. flavus</i>		<i>A. niger</i>		<i>A. parasiticus</i>		<i>P. citrinum</i>	
	IC ₉₀	IC ₅₀	IC ₉₀	IC ₅₀	IC ₉₀	IC ₅₀	IC ₉₀	IC ₅₀
[In{S ₂ C ₆ H ₁₂ NO ₂ } ₃] (12)	n.a.	n.a.	44,8	0,699	179,2	89,6	179,2	5,59
[Ga{S ₂ C ₆ H ₁₂ NO ₂ } ₃] (13)	n.a.	n.a.	191,5	23,94	383,1	191,5	191,5	95,77
[Bi{S ₂ C ₆ H ₁₂ NO ₂ } ₃] (14)	>315,7	<0,154	19,7	9,87	39,5	0,308	157,9	4,93
[In{S ₂ C ₆ H ₁₀ NO ₂ } ₃] (15)	n.a.	n.a.	22,6	2,82	361,5	90,4	180,7	1,41
[Ga{S ₂ C ₆ H ₁₀ NO ₂ } ₃] (16)	n.a.	n.a.	193,3	24,17	386,7	193,3	386,7	96,66
[Bi{S ₂ C ₆ H ₁₀ NO ₂ } ₃] (17)	19,88	9,94	39,8	19,88	79,5	9,94	39,77	19,88
[In{S ₂ C ₇ H ₁₂ NO ₂ } ₃] (18)	n.a.	n.a.	11,4	0,178	>364,6	91,1	182,3	11,39
[Ga{S ₂ C ₇ H ₁₂ NO ₂ } ₃] (19)	n.a.	n.a.	>390,2	195,1	>390,2	>390,2	>390,2	390,2
[Bi{S ₂ C ₇ H ₁₂ NO ₂ } ₃] (20)	160,3	40,07	320,5	80,14	160,3	20,03	160,3	40,07
Na[S ₂ C ₆ H ₁₂ NO ₂] (i)	1150,9	2,25	575,4	143,86	1150,9	575,4	575,4	287,7
Na[S ₂ C ₆ H ₁₀ NO ₂] (ii)	11623,4	1452,9	5811,7	2905,8	11623,4	5811,7	11623,4	2905,8
Na[S ₂ C ₇ H ₁₂ NO] (iii)	1172,1	146,5	1172,1	293,0	>1172,1	>1172,1	>1172,1	293,01
Nistatina	269,9	4,22	67,5	16,87	269,9	67,5	>269,9	269,9
Nitrato de miconazol	4,08	<0,255	2,04	<0,255	1,02	<0,255	65,23	32,61

Abreviações: n.a. não avaliado.

O complexo [Bi{S₂C₆H₁₂NO₂}₃] (14) apresentou um baixo valor de IC₅₀ (< 0,154 µmol L⁻¹) frente ao fungo *A. flavus* e IC₅₀ de 0,308, 4,93 e 9,87 µmol L⁻¹ frente aos fungos *A. parasiticus*, *P. citrinum* e *A. niger*, respectivamente. Já o complexo [Bi{S₂C₆H₁₀NO₂}₃] (17) apresentou um valor de IC₅₀ de 9,94 µmol L⁻¹ contra aos fungos *A. flavus* e *A. parasiticus* e de 19,88 µmol L⁻¹ frente aos fungos *A. niger* e *P. citrinum*. Entretanto o complexo

[Bi{S₂C₇H₁₂NO₂}₃] (20) mostrou valores de IC₅₀ na faixa de 20 a 80 µmol L⁻¹ frente as quatro espécies de fungos testadas, Tabela 7.2.

Os DTC de In(III), complexos (12), (15) e (18) e os de Bi(III), complexos (14) e (17), mostraram ser mais ativos (menores valores de IC₅₀) frente ao fungo *P. citrinum* do que os antifúngicos empregados como padrões, ou sejam nistatina e nitrato de miconazol

Os compostos [Bi{S₂C₆H₁₂NO₂}₃] (14) e [Bi{S₂C₆H₁₀NO₂}₃] (17) apresentaram menores valores de IC₅₀ 0,308 e 9,94 µmol.L⁻¹, respectivamente, frente ao *A. parasiticus* do que a nistatina (IC₅₀ = 67,5 µmol.L⁻¹). Os três DTC de índio(III) preparados e o complexo de bismuto(III), [Bi{S₂C₆H₁₂NO₂}₃] (14), foram mais ativos contra *A. niger* do que a nistatina.

• **Complexos DTC de Fe(III) e Co(III)**

Os complexos DTC de Fe(III) e Co(III) apresentaram valores de IC₅₀ na faixa de 0,191-6,12 3 µmol L⁻¹ frente às quatro espécies de fungos filamentosos testadas, Tabela 7.3. Exceto o complexo [Co{S₂C₆H₁₀NO₂}₃] (24) com valor de IC₅₀ igual à 98,3 µmol L⁻¹ frente ao *A. niger*. Os complexos de Fe(III) foram menos ativos contra ao *A. flavus* com valores de IC₅₀ iguais à 6,12 e 6,17 µmol L⁻¹, para os complexos (21) e (22), respectivamente, quando comparado com as demais espécies fungicas, *A. niger*, *A. parasiticus*, e *P. citrinum*, para as quais os valores de IC₅₀ foram encontrados na faixa de 0,191 a 0,764 µmol L⁻¹. Já os complexos de Co(III) apresentaram menores valores de IC₅₀ frente às espécies *A. niger* e *P. citrinum*.

Tabela 7.3 - IC₉₀ e IC₅₀ para os complexos DTC dos metais Fe(III) e Co(III) em µmol L⁻¹.

Compostos	Fungos							
	<i>A. flavus</i>		<i>A. niger</i>		<i>A. parasiticus</i>		<i>P. citrinum</i>	
	IC ₉₀	IC ₅₀	IC ₉₀	IC ₅₀	IC ₉₀	IC ₅₀	IC ₉₀	IC ₅₀
[Fe{S ₂ C ₆ H ₁₂ NO ₂ } ₃] (21)	48,9	6,12	6,12	0,191	48,9	0,764	97,8	0,191
[Fe{S ₂ C ₆ H ₁₀ NO ₂ } ₃] (22)	49,4	6,17	3,09	0,193	0,193	0,193	24,7	0,193
[Co{S ₂ C ₆ H ₁₂ NO ₂ } ₃] (23)	194,8	0,761	194,8	0,380	194,8	6,09	389,5	0,190
[Co{S ₂ C ₆ H ₁₀ NO ₂ } ₃] (24)	196,6	98,3	196,6	0,192	393,2	6,14	196,6	1,54
Na[S ₂ C ₆ H ₁₂ NO ₂] (i)	1150,9	2,25	575,4	143,86	1150,9	575,4	575,4	287,7
Na[S ₂ C ₆ H ₁₀ NO ₂] (ii)	11623,4	1452,9	5811,7	2905,8	11623,4	5811,7	11623,4	2905,8
Nistatina	269,9	4,22	67,5	16,9	269,9	67,5	>269,9	269,9
Nitrato de miconazol	4,08	<0,255	2,04	<0,255	1,02	<0,255	65,2	32,6

Todos os complexos de Fe(III) e Co(III) (21)-(24) apresentaram valores de IC₅₀ menores do que a nistatina frente às espécies *A. niger*, *A. parasiticus*, e *P. citrinum*. O composto [Co{S₂C₆H₁₂NO₂}₃] (23) (IC₅₀ = 0,761 µmol L⁻¹) mostrou ser mais ativo contra ao *A. niger* do que a nistatina (IC₅₀ = 4,22 µmol L⁻¹). Os complexos (21)-(24) foram mais ativos (menores

valores de IC₅₀) do que o nitrato de miconazol frente ao *P. citrinum*, Tabela 7.3.

• **Complexos DTC de Ni(II), Pd(II) e Pt(II)**

Os complexos de Ni(II) foram menos ativos na presença do fungo *A. flavus* e o complexo [Ni{S₂CN[(CH₂)₃NCHPhOCH₂Ph[CH₂CH₂OH]]₂} (31) também mostrou-se menos ativo em contato com o fungo *P. citrinum* (37,5 μmol.L⁻¹). Os três DTC de Ni(II) preparados apresentaram valores de IC₅₀ de 0,146 a 0,273 μmol L⁻¹ contra o *A. niger* e de 1,17 a 8,82 μmol L⁻¹ frente ao *A. parasiticus*, sendo que o complexo (31) foi o mais ativo frente à essas espécies do que os complexos (25) e (28). Os complexos (25) e (28) mostraram valores de IC₅₀ de 0,273 e 0,275 μmol.L⁻¹, respectivamente frente ao *P. citrinum*.

Tabela 7.4 - IC₉₀ e IC₅₀ para os complexos DTC dos metais Ni(II), Pd(II) e Pt(II) em μmol.L⁻¹.

Compostos	Fungos							
	<i>A. flavus</i>		<i>A. niger</i>		<i>A. parasiticus</i>		<i>P. citrinum</i>	
	IC ₉₀	IC ₅₀	IC ₉₀	IC ₅₀	IC ₉₀	IC ₅₀	IC ₉₀	IC ₅₀
[Ni{S ₂ C ₆ H ₁₂ NO ₂ } ₂] (25)	279,5	17,5	17,5	0,273	279,5	4,37	279,5	0,273
[Pd{S ₂ C ₆ H ₁₂ NO ₂ } ₂] (26)	63,1	0,247	252,5	0,986	252,5	63,1	252,5	7,89
[Pt{S ₂ C ₆ H ₁₂ NO ₂ } ₂] (27)	> 428,3	> 428,3	428,3	107,1	428,3	53,5	> 428,3	> 428,3
[Ni{S ₂ C ₆ H ₁₀ NO ₂ } ₂] (28)	282,1	70,5	35,3	0,275	282,1	8,82	141,0	0,275
[Pd{S ₂ C ₆ H ₁₀ NO ₂ } ₂] (29)	31,8	0,249	63,7	0,249	254,6	127,3	254,6	7,96
[Pt{S ₂ C ₆ H ₁₀ NO ₂ } ₂] (30)	431,3	107,8	1420,5	27,0	215,6	0,421	431,3	215,6
[Ni{S ₂ CN[(CH ₂) ₃ NCHPhOCH ₂ Ph[CH ₂ CH ₂ OH]] ₂ } (31)	75,0	18,74	18,74	0,146	37,5	1,17	149,9	37,5
Na[S ₂ C ₆ H ₁₂ NO ₂] (i)	1150,9	2,25	575,4	143,86	1150,9	575,4	575,4	287,7
Na[S ₂ C ₆ H ₁₀ NO ₂] (ii)	11623,4	1452,9	5811,7	2905,8	11623,4	5811,7	11623,4	2905,8
Nistatina	269,9	4,22	67,5	16,9	269,9	67,5	>269,9	269,9
Nitrato de miconazol	4,08	<0,255	2,04	<0,255	1,02	<0,255	65,2	32,6

Os complexos DTC de Pt(II) não apresentaram atividades antifúngica satisfatórias contra os fungos estudados. Apenas o complexo [Pt{S₂C₆H₁₀NO₂}₂] (30) apresentou um valor de IC₅₀ satisfatório (0,421 μmol.L⁻¹) frente ao *A. parasiticus*.

Os complexos de DTC de Pd(II) mostraram melhores atividades frente aos fungos *A. flavus* e *A. niger*. Com valores IC₅₀ iguais a 0,247 e 0,249 μmol L⁻¹ para os complexos (26) e (29), respectivamente, os compostos de Pd(II) foram mais ativos frente ao *A. flavus* do que os complexos DTC de Ni(II) e Pt(II) que apresentaram baixa atividade frente a esse fungo. Os complexos de Pd(II) apresentaram baixa atividade contra o fungo *A. parasiticus* (IC₅₀ de 63,1 e 127,3 μmol L⁻¹ para os compostos (26) e (29), respectivamente).

Os DTC de Ni(II) e Pt(II) (25), (26), (28) e (29) (IC₅₀ em torno de 0,30 e 8,0 μmol L⁻¹ para

os DTC de Ni(II) e Pd(II), respectivamente) foram mais ativos contra o fungo *P. citrinum* do que os fármacos utilizado como controle positivo nistatina ($IC_{50} = 269,9 \mu\text{mol L}^{-1}$) e nitrato de miconazol ($IC_{50} = 32,61 \mu\text{mol L}^{-1}$).

Os DTC de Ni(III) (25), (28) e (31) foram mais ativos frente aos fungos *A. niger* e *A. parasiticus* do que a nistatina e os complexos de Pd(II) foram mais ativos ($IC_{50} = 0,25 \mu\text{mol L}^{-1}$) contra o *A. niger* do que a nistatina.

- **Complexos DTC de Cu(II)**

Os DTC de Cu(II) mostram uma baixa atividade frente ao fungo *A. parasiticus*. Os complexos $[\text{Cu}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_2]$ (32) e $[\text{Cu}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}_2]$ (33) apresentaram valores de IC_{50} na faixa de 1,00 a 2,20 $\mu\text{mol L}^{-1}$ contra os fungos *A. niger* e *P. citrinum*. Esses valores de IC_{50} são consideravelmente menores do que os encontrados para o complexo $[\text{Cu}\{\text{S}_2\text{CN}[(\text{CH}_2)_3\text{NCHPhOCH}_2\text{Ph}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]]\}_2]$ (34) que é de 18,6 e 37,3 $\mu\text{mol L}^{-1}$ frente aos fungos *P. citrinum* e *A. niger*, respectivamente.

Tabela 7.5 - IC_{90} e IC_{50} para os complexos DTC de Cu(II) em $\mu\text{mol.L}^{-1}$.

Compostos	Fungos							
	<i>A. flavus</i>		<i>A. niger</i>		<i>A. parasiticus</i>		<i>P. citrinum</i>	
	IC_{90}	IC_{50}	IC_{90}	IC_{50}	IC_{90}	IC_{50}	IC_{90}	IC_{50}
$[\text{Cu}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_2]$ (32)	276,5	2,16	276,5	2,16	552,9	552,9	>552,9	1,08
$[\text{Cu}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}_2]$ (33)	557,9	17,4	278,9	2,18	557,9	278,9	557,9	2,18
$[\text{Cu}\{\text{S}_2\text{CN}[(\text{CH}_2)_3\text{NCHPhOCH}_2\text{Ph}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]]\}_2]$ (34)	74,5	9,32	149,1	37,3	>298,1	>298,1	149,1	18,6
$\text{Na}[\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2]$ (i)	1150,9	2,25	575,4	143,86	1150,9	575,4	575,4	287,7
$\text{Na}[\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2]$ (ii)	11623,4	1452,9	5811,7	2905,8	11623,4	5811,7	11623,4	2905,8
Nistatina	269,9	4,22	67,5	16,9	269,9	67,5	>269,9	269,9
Nitrato de miconazol	4,08	<0,255	2,04	<0,255	1,02	<0,255	65,2	32,6

Observou-se que, ao aumentar o tamanho dos grupos R ligados ao átomo de nitrogênio do fragmento de DTC, complexo (34), os valores de IC_{50} aumentaram em comparação com os complexos (32) e (33) que possuem grupos orgânicos R menores, isto é, ocorreu uma diminuição na atividade biológica dos complexos DTC de Cu(II) com o aumento do tamanho da cadeia carbônica ligada ao fragmento DTC. Observou-se, entretanto, que os valores de IC_{50} e IC_{90} para o complexo (34) na presença do fungo *A. flavus* foram menores do que aqueles encontrados para o complexo (33). Pode-se, ainda, salientar que os DTC de Cu(II) mostraram uma certa seletividade em relação as espécies fúngicas testadas, tendo uma maior atividade contra fungos *A. flavus*, *A. niger* e *P. citrinum*, e uma baixa atividade frente aos fungos *A.*

parasiticus e *C. senegalensis*.

Complexos (32) e (33) foram mais ativos que o controle positivo, nistatina, contra às espécies *A. niger* e *P. citrinum*. Além disso, as atividades biocidas de compostos (32) - (34) frente ao *P. citrinum* foram também maiores do que as atividades dos fármacos utilizados como controles positivos, nistatina e nitrato de miconazol. O complexo (32) mostrou-se o mais ativo entre os três DTC de Cu(II) testados neste trabalho, menor valor de IC₅₀ (1,08 µg mL⁻¹, frente ao *P. citrinum*).

• **Complexos DTC de Zn(II)**

Os complexos DTC de Zn(II) apresentaram valores de IC₅₀ dentro da faixa de 1,00 a 2,50 µmol L⁻¹ frente ao *A. flavus* e em torno de 17 µmol L⁻¹ contra o *P. Citrinum*, com exceção apenas do complexo [Zn{S₂C₇H₁₂NO₂}₂] (41) cujo valor de IC₅₀ foi de 70,1 µmol.L⁻¹ frente ao *P. Citrinum*. Os três DTC de Zn(II) foram mais ativos contra os fungos *A. flavus* e *P. citrinum* do que a nistatina, Tabela 7.6. O complexo [Zn{S₂C₇H₁₂NO₂}₂] (41) mostrou-se bastante seletivo frente ao *A. flavus* com IC₅₀ de 2,19 µmol.L⁻¹, valor esse consideravelmente mais baixo do que os obtidos para os demais fungos testados, IC₅₀ = 70,1 µmol L⁻¹ contra os fungos *A. niger* e *P. Citrinum* e IC₅₀ = 560,5 µmol L⁻¹ frente ao *A. parasiticus*.

Tabela 7.6 - IC₉₀ e IC₅₀ para os complexos DTC de Zn(II) em µmol.L⁻¹.

Compostos	Fungos							
	<i>A. flavus</i>		<i>A. niger</i>		<i>A. parasiticus</i>		<i>P. citrinum</i>	
	IC ₉₀	IC ₅₀	IC ₉₀	IC ₅₀	IC ₉₀	IC ₅₀	IC ₉₀	IC ₅₀
[Zn{S ₂ C ₆ H ₁₂ NO ₂ } ₂] (35)	550,7	1,08	550,7	275,3	>550,7	550,7	275,3	17,2
[Zn{S ₂ C ₆ H ₁₀ NO ₂ } ₂] (38)	277,8	2,17	555,6	69,45	555,6	277,8	277,8	17,4
[Zn{S ₂ C ₇ H ₁₂ NO ₂ } ₂] (41)	35,0	2,19	280,3	70,1	280,3	140,1	560,5	70,1
Na[S ₂ C ₆ H ₁₂ NO ₂] (i)	1150,9	2,25	575,4	143,86	1150,9	575,4	575,4	287,7
Na[S ₂ C ₆ H ₁₀ NO ₂] (ii)	11623,4	1452,9	5811,7	2905,8	11623,4	5811,7	11623,4	2905,8
Na[S ₂ C ₇ H ₁₂ NO] (iii)	1172,1	146,5	1172,1	293,0	>1172,1	>1172,1	>1172,1	293,0
Nistatina	269,9	4,22	67,5	16,9	269,9	67,5	>269,9	269,9
Nitrato de miconazol	4,08	<0,255	2,04	<0,255	1,02	<0,255	65,2	32,6

7.2.3 Determinação da Concentração Inibitória Mínima – MIC frente às bactérias

As Tabelas 7.7 e 7.8 apresentam os valores da IC₅₀ obtidos pelo método da microdiluição para os DTC organoestânicos e de metais representativos frente às cepas bacterianas: *S. aureus*, *B. cereus*, *S. sanguinis*, *E. coli* e *P. aeruginosa*. Os sais de sódio dos DTC não

apresentaram atividade biológica significativa frente a essas bactérias.

7.2.3.1 Complexos DTC Derivados de Organoestânicos

Nenhum dos complexos DTC formados através dos precursores triorganoestânicos apresentou uma inibição significativa do crescimento das bactérias *S. aureus* e *E. coli*. Além disso, os complexos com R = Cy também não foram ativos frente ao *B. cereus* e à *P. aeruginosa*, nas concentrações testadas.

Os complexos formados a partir do ligante (1,3-dioxolano-2-metil)-N-metilditiocarbamato de sódio e os precursores diorganoestânicos com R = Me e Bu foram mais ativos frente às bactérias *S. aureus* e *E. coli* do que os demais complexos diorganoestânicos, Tabela 7.7. De modo geral os complexos formados empregando o (1,3-dioxolano-2-metil)-N-metilditiocarbamato de sódio como precursor foram mais ativos frente às cepas bacterianas do que os formados através do ligante (2,2-dimetoxietil)-N-metilditiocarbamato de sódio.

Tabela 7.7 – Valores de IC₅₀ em µmol L⁻¹ para os complexos DTC derivados de organoestânicos^a.

Complexos	Bactérias		
	<i>S. aureus</i>	<i>E. coli</i>	<i>P. aeruginosa</i>
[SnMe ₂ {S ₂ C ₆ H ₁₂ NO ₂ } ₂] (1)	232,6	116,3	3,63
[Sn(n-Bu) ₂ {S ₂ C ₆ H ₁₂ NO ₂ } ₂] (2)	201,2	201,2	402,3
[SnPh ₂ {S ₂ C ₆ H ₁₂ NO ₂ } ₂] (3)	94,5	47,3	47,2
[SnMe ₂ {S ₂ C ₆ H ₁₀ NO ₂ } ₂] (4)	14,7	14,7	3,66
[Sn(n-Bu) ₂ {S ₂ C ₆ H ₁₀ NO ₂ } ₂] (5)	50,6	12,7	50,6
[SnPh ₂ {S ₂ C ₆ H ₁₀ NO ₂ } ₂] (6)	190,2	47,5	190,2
[SnPh ₃ {S ₂ C ₆ H ₁₂ NO ₂ }] (7)	>459,3	>459,3	114,8
[SnCy ₃ {S ₂ C ₆ H ₁₂ NO ₂ }] (8)	222,3	222,3	444,5
[SnMe ₃ {S ₂ C ₆ H ₁₀ NO ₂ }] (9)	351,0	87,8	702,1
[SnPh ₃ {S ₂ C ₆ H ₁₀ NO ₂ }] (10)	>461,0	461,0	3,60
[SnCy ₃ {S ₂ C ₆ H ₁₀ NO ₂ }] (11)	446,1	446,1	>446,1
Na[S ₂ C ₆ H ₁₂ NO ₂] (i)	>1150,9	>1150,9	>1150,9
Na[S ₂ C ₆ H ₁₀ NO ₂] (ii)	>1161,6	1161,6	>1161,6
Cloranfenicol	<0,997	>773,7	6,04

^a Medidas realizadas após 48h de incubação numa estufa a 37°C.

O complexo (4) apresentou o menor valor de IC₅₀ frente à *S. aureus* quando comparado com os demais DTC organoestânicos avaliados. Os complexos (4) e (5) foram os mais ativos frente à bactéria *E. coli* com valores de IC₅₀ iguais à 14,7 e 12,7 µmol L⁻¹, respectivamente. Os complexos (1) e (4), derivados dimetilestânicos, e o complexo (10), derivado trifenilestânico, foram os mais ativos frente a *P. aeruginosa*, com valores de IC₅₀ em torno de 3,60 µmol L⁻¹ menores que o apresentado pelo fármaco cloranfenicol (IC₅₀ = 6,04 µmol L⁻¹), Tabela 7.7.

7.2.3.2 Complexos DTC de Metais Representativos e de Transição

- **Complexos DTC de In(III), Ga(III) e Bi(III)**

O complexo $[\text{Bi}\{\text{S}_2\text{C}_7\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_3]$ (20) apresentou os menores valores de IC_{50} frente à bactéria Gram-positiva *S. aureus* e à Gram-negativa *E. coli* ($\text{IC}_{50} = 10,0$ e $8,6 \mu\text{mol.L}^{-1}$, respectivamente) seguido pelo complexo $[\text{Bi}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}_3]$ (17) ($\text{IC}_{50} = 39,8$ e $17,4 \mu\text{mol.L}^{-1}$, respectivamente) e pelo complexo $[\text{Bi}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_3]$ (14) ($\text{IC}_{50} = 791,9$ e $137,7 \mu\text{mol.L}^{-1}$, respectivamente). Observa-se que as melhores atividades biológicas dos complexos DTC de Bi(III) foram frente à bactéria Gram-negativa *E. coli* em comparação com a *S. aureus*.

Os DTC de In(III) [$\text{IC}_{50} = 22,4 \mu\text{mol.L}^{-1}$, $45,6 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $180,7 \mu\text{mol L}^{-1}$ para os complexos (12), (18) e (15), respectivamente] foram mais ativos frente à bactéria *B. cereus* do que os de Bi(III) [$\text{IC}_{50} = 315,7 \mu\text{mol.L}^{-1}$, $318,1 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $320,5 \mu\text{mol L}^{-1}$ para os complexos (14), (17) e (20), respectivamente].

Tabela 7.8 – Valores de IC_{50} para os DTC de In(III) e Bi(III) em $\mu\text{mol.L}^{-1a}$.

Complexos	Bactérias				
	<i>S. aureus</i>	<i>B. cereus</i>	<i>S. sanguinis</i>	<i>E. coli</i>	<i>P. aeruginosa</i>
$[\text{In}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_3]$ (12)	n.a	22,4	44,8	n.a	5,60
$[\text{Bi}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_3]$ (14)	791,9	>315,7	>315,7	137,7	9,87
$[\text{In}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}_3]$ (15)	n.a	180,7	180,7	n.a	180,7
$[\text{Bi}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}_3]$ (17)	39,8	>318,1	>318,1	17,4	318,1
$[\text{In}\{\text{S}_2\text{C}_7\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_3]$ (18)	n.a	45,6	182,3	n.a	91,1
$[\text{Bi}\{\text{S}_2\text{C}_7\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_3]$ (20)	10,0	>320,5	>320,5	8,6	20,0
$\text{Na}[\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2]$ (i)	>1150,9	>1150,9	>1150,9	>1150,9	>1150,9
$\text{Na}[\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2]$ (ii)	>1161,6	>1161,6	>1161,6	1161,6	>1161,6
$\text{Na}[\text{S}_2\text{C}_7\text{H}_{12}\text{NO}]$ (iii)	>1172,1	>1172,1	>1172,1	>1172,1	>1172,1
Cloranfenicol	<0.997	96,7	>773,7	n.a	6,04

Abreviações: n.a. não avaliado. ^aMedidas realizadas após 48h de incubação numa estufa a 37°C.

Em relação à bactéria *S. sanguinis* novamente os complexos de In(III) apresentaram melhores atividades do que os de Bi(III) com valores de IC_{50} na faixa de $44,8$ - $182,3 \mu\text{mol L}^{-1}$ para os DTC de In(III) e de $315,7$ - $320,5 \mu\text{mol L}^{-1}$ para os DTC de Bi(III). Sendo que o composto $[\text{In}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_3]$ (12) foi o mais ativo frente à essas duas cepas bacterianas e entre os complexos de In(III) e Bi(III) os formados através do ligante (2,2-dimetoxietil)-N-metilditiocarbamato de sódio foram mais ativos.

Em relação à bactéria *P. aeruginosa* o complexo de índio(III), $[\text{In}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_3]$ (12) ($\text{IC}_{50} = 5,60 \mu\text{mol.L}^{-1}$) e o complexo de bismuto(III), $[\text{Bi}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_3]$ (14) ($\text{IC}_{50} = 9,87$

$\mu\text{mol.L}^{-1}$) foram os mais ativos.

- **Complexos DTC de Zn(II)**

Os três complexos de DTC de Zn(II) apresentaram uma baixa atividade frente à bactéria *S. aureus*. O complexo $[\text{Zn}\{\text{S}_2\text{C}_7\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_2]$ (41) foi o menos ativo frente às cinco cepas bacterianas para as quais foi realizado o ensaio da MIC e cujos resultados são apresentados Tabela 7.9. O complexo $[\text{Zn}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}_2]$ (38) apresentou os menores valores de IC_{50} frente à todas as cepas bacterianas estudadas. O menor valor de IC_{50} foi encontrado para o complexo (38) frente à bactéria *P. aeruginosa* ($\text{IC}_{50} = 17,4 \mu\text{mol.L}^{-1}$) contudo esse valor é menor do que o apresentado pelo Cloranfenicol ($\text{IC}_{50} = 6,04 \mu\text{mol L}^{-1}$).

Tabela 7.9 – Valores de IC_{50} para os DTC de Zn(II) em $\mu\text{mol.L}^{-1}$.

Complexos	Bactérias				
	<i>S. aureus</i>	<i>B. cereus</i>	<i>S. sanguinis</i>	<i>E. coli</i>	<i>P. aeruginosa</i>
$[\text{Zn}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_2]$ (35)	275,3	275,3	137,7	39,5	68,8
$[\text{Zn}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}_2]$ (38)	277,8	69,5	34,7	39,8	17,4
$[\text{Zn}\{\text{S}_2\text{C}_7\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_2]$ (41)	560,5	560,5	560,5	160,3	560,5
$\text{Na}[\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2]$ (i)	>1150,9	>1150,9	>1150,9	>1150,9	>1150,9
$\text{Na}[\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2]$ (ii)	>1161,6	>1161,6	>1161,6	1161,6	>1161,6
$\text{Na}[\text{S}_2\text{C}_7\text{H}_{12}\text{NO}]$ (iii)	>1172,1	>1172,1	>1172,1	>1172,1	>1172,1
Cloranfenicol	<0.997	96,7	>773,7	n.a	6,04

Abreviações: n.a. não avaliado. ^aMedidas realizadas após 48h de incubação numa estufa a 37°C.

7.2.4 O Ensaio de Viabilidade Celular

O ensaio de viabilidade celular consiste num método simples para determinação do número de células vivas que pode ser realizado em microplacas usando leitores de absorvância. O XTT [hidróxido de 2,3- bis(2-metoxi-4-nitro-5-sulfofenil)-5-(fenilamino)carbonil-2H-tetrazólio] é derivado tetrazólio que mede a viabilidade celular com base na atividade das enzimas mitocondriais, essas enzimas reduzem o XTT e são inativadas logo após a morte celular, Figura 7.3. O XTT (solução salina incolor) produz um formazano de cor de laranja. A quantidade de produto formazano gerado a partir de XTT é proporcional ao número de células vivas na amostra que pode ser quantificada medindo a absorvância no comprimento de onda de 450 nm. O ensaio do XTT foi realizado a fim de avaliar a viabilidade celular, após exposição dos microrganismos aos complexos DTC derivados triorganoestânicos (7) - (11) e de Cu(II) (32)-(34).

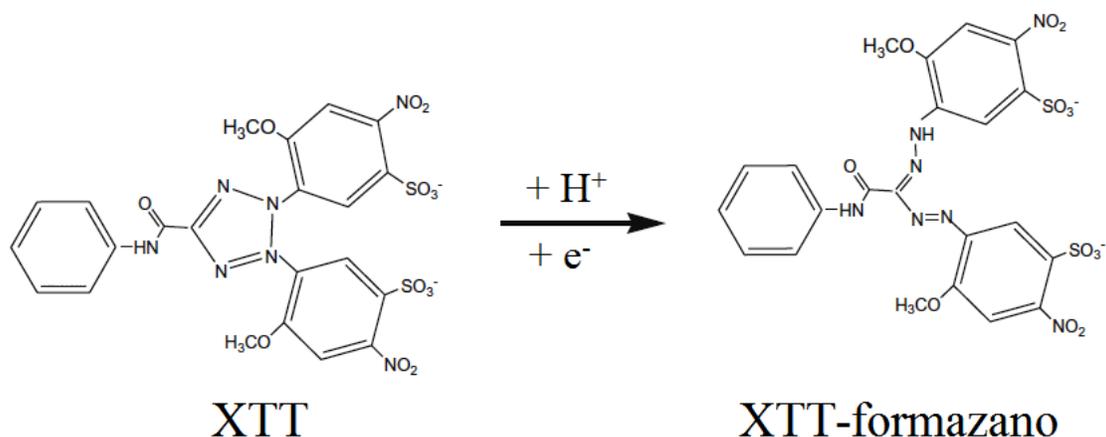


Figura 7.3 - Esquema da redução do XTT. Figura adaptada da referência ⁶.

- **Complexos DTC Derivados de Organoestânicos**

Na concentração de 250 µg mL⁻¹ não foi observada atividade metabólica do *A. flavus* na presença dos compostos DTC derivados triorganoestânicos demonstrando a atividade fungicida desses complexos nessa concentração. Apenas o complexo (9) apresentou atividade metabólica maior que 20% nas concentrações 2 (125 µg mL⁻¹) - 7 (3,91 µg mL⁻¹), Figura 7.4, demonstrando a atividade fungistática desse complexo nessa faixa de concentrações. A partir da concentração 11 (0,244 µg mL⁻¹), todos os complexos (7)-(11) apresentaram um comportamento fungistático, Figura 7.4.

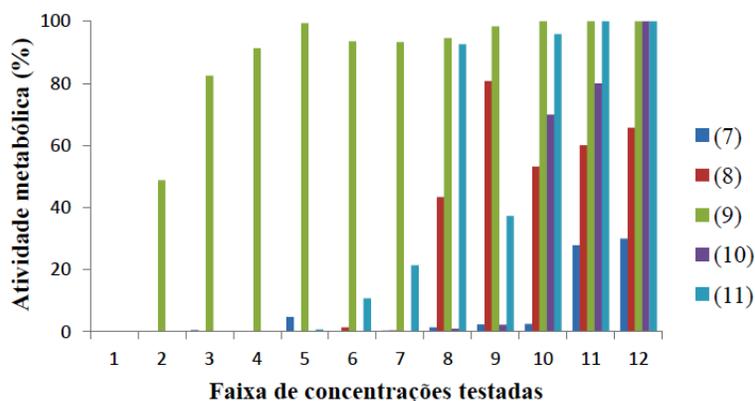


Figura 7.4 - Percentagem da atividade metabólica versus concentrações dos complexos (7) - (11), onde 1 = 250; 2 = 125; 3 = 62,50; 4 = 31,25; 5 = 15,63; 6 = 7,81; 8 = 3,91; 9 = 1,95; 10 = 0,98; 11 = 0,49; 12 = 0,24 e 13 = 0,12 µg mL⁻¹.

- **Complexos DTC de Cu(II)**

Mesmo em doses correspondentes às concentrações inibitórias mínimas (MIC), observou-se a transformação do [hidróxido de 2,3- bis(2-metoxi-4-nitro-5-sulfofenil)-5-(fenilamino)carbonil-2H-tetrazólio] (XTT) no seu formazano pelo *A. flavus* cultivado na presença dos complexos (32) - (34), portanto esses compostos são fungistáticos frente a essa espécie de fungo filamentoso, Figura 7.5. Além disso, observou-se uma atividade fungicida do complexo (34), em concentração mais elevada ($250 \mu\text{g mL}^{-1}$), Figura 7.5. Apesar deste ensaio ter sido realizado somente para colônias do *A. flavus*, pode-se concluir que os compostos (32)-(34) são fungistáticos, tendo em vista resultados já publicados na literatura⁷⁻⁸, nos quais se observa esse tipo de comportamento para complexos semelhantes.

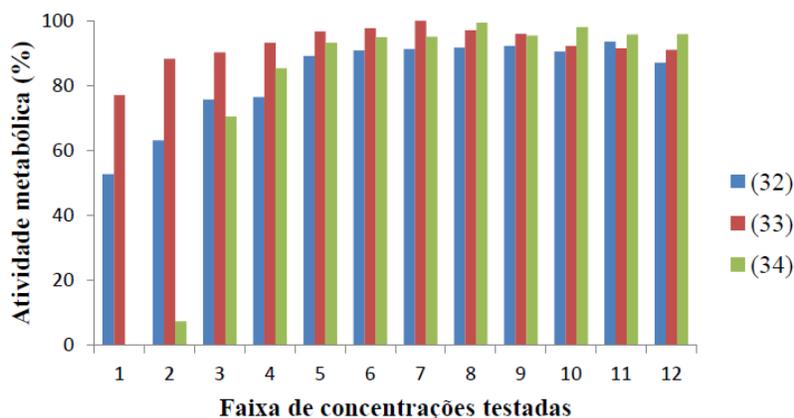


Figura 7.5 - Percentagem da atividade metabólica versus concentrações dos complexos (32) - (34), onde 1 = 250; 2 = 125; 3 = 62,50; 4 = 31,25; 5 = 15,63; 6 = 7,81; 8 = 3,91; 9 = 1,95; 10 = 0,98; 11 = 0,49; 12 = 0,12 $\mu\text{g mL}^{-1}$.

7.2.5 O Ensaio da Ecotoxicidade

Modelos experimentais estão sendo empregados atualmente em estudos de ecotoxicologia com o intuito de fornecer informações para a avaliação de riscos ambientais de compostos químicos, bem como investigar seus efeitos e mecanismos de ação. Ou seja, os modelos de estudo ecotoxicológicos são utilizados para a detecção, controle e monitoramento da presença de poluentes na água, solo e resíduos, etc.

Organismos vivos empregados no estudo de toxicologia ambiental incluem: bactérias, fungos, algas, plantas e animais invertebrados e vertebrados utilizados em estágios iniciais de

desenvolvimento, tais como, peixes, anfíbios, répteis, aves e mamíferos, testes *in vitro* podem ser realizados utilizando materiais provenientes desses organismos.

As algas têm sido amplamente utilizadas como organismos testes para avaliar a toxicidade aguda e crônica de compostos químicos. Assim, ensaios de inibição do crescimento utilizando a alga *Chlorella vulgaris* foram realizadas a fim de avaliar os efeitos tóxicos dos complexos de DTC derivados triorganoestânicos e de Cu(II) .

- **Complexos DTC Derivados de Organoestânicos**

Os valores de IC₅₀ para os complexos (7)-(11) frente à alga *C. vulgaris* encontram-se na Tabela 7.10. Os complexos [SnCy₃{S₂C₆H₁₂NO₂}] (8) e [SnCy₃{S₂C₆H₁₀NO₂}] (11) que apresentaram valores de IC₅₀ na faixa de 0,0344 - 0,275 μmol L⁻¹ e 0,00113 - 0,553 μmol.L⁻¹, respectivamente, frente aos fungos *A. flavus*, *A. niger*, *A. parasiticus* e *P. Citrinum*, Tabela 7.1, foram os que mostraram valores de IC₅₀ maiores frente a *C. vulgaris*, ou seja, esses complexos são mais tóxicos para os fungos estudados do que para a alga *C. vulgaris*.

Tabela 7.10 – Valores de IC₅₀ para os DTC derivados triorganoestânicos (μmol.L⁻¹) frente a alga *C. vulgaris*.

Compostos	IC ₅₀ ^a	IC ₅₀ ^b
[SnPh ₃ {S ₂ C ₆ H ₁₂ NO ₂ }] (7)	0,0000298	0,0000298
[SnCy ₃ {S ₂ C ₆ H ₁₂ NO ₂ }] (8)	0,868	0,868
[SnMe ₃ {S ₂ C ₆ H ₁₀ NO ₂ }] (9)	0,343	0,343
[SnPh ₃ {S ₂ C ₆ H ₁₀ NO ₂ }] (10)	0,0141	0,00703
[SnCy ₃ {S ₂ C ₆ H ₁₀ NO ₂ }] (11)	1,74	1,74

^aMedidas realizadas após 48h de incubação. ^bMedidas realizadas após 72h de incubação.

Já os complexos (7) e (10) apresentaram uma alta toxicidade frente a *C. vulgaris* com valores de IC₅₀ relativamente mais baixos do que os apresentados frente aos fungos filamentosos.

Contudo, não foi observado um aumento significativo na toxicidade dos complexos (7)-(11) aumentando o período de exposição de 48 para 72 h. O valor de IC₅₀ apresentado pelo complexo (10) diminui ao passar de 48 para 72 h de exposição.

- **Complexos DTC de Cu(II)**

Os valores de IC₅₀ para as algas cultivadas na presença dos DTC de Cu(II) (32) e (33) estão perto dos valores de IC₅₀ apresentado por esses complexos frente às espécies fúngicas *A. flavus*, *A. niger* e *P. citrinum*. Contudo, não foi observada inibição no crescimento da *C.*

vulgaris com 48 horas de exposição ao complexo (34), em concentrações menores do que $74,5 \mu\text{mol L}^{-1}$.

Os valores de IC_{50} apresentados pelo complexo (34) frente às espécies de fungos testadas foram mais elevados do que os valores de IC_{50} mostrados pelos complexos (32) e (33). No entanto, nas concentrações correspondentes aos IC_{50} , o complexo (34) não apresentou toxicidade frente à alga *C. vulgaris*, ao contrário dos complexos (32) e (33), Figura 7.6, ou seja, apesar de sua menor atividade biocida frente aos fungos, em comparação com os complexos (32) e (33), o complexo (34) é menos tóxico do que os demais DTC de Cu(II). Não foi observado um aumento significativo na toxicidade do complexo (34) quando o período de exposição foi aumentado de 48 para 96 h de exposição exibindo, portanto, a ausência de toxicidade crônica. O complexo (32) apresentou uma menor inibição da proliferação de algas com o aumento do período de exposição. Observou-se um aumento significativo na toxicidade com o aumento do período de exposição para o complexo (33).

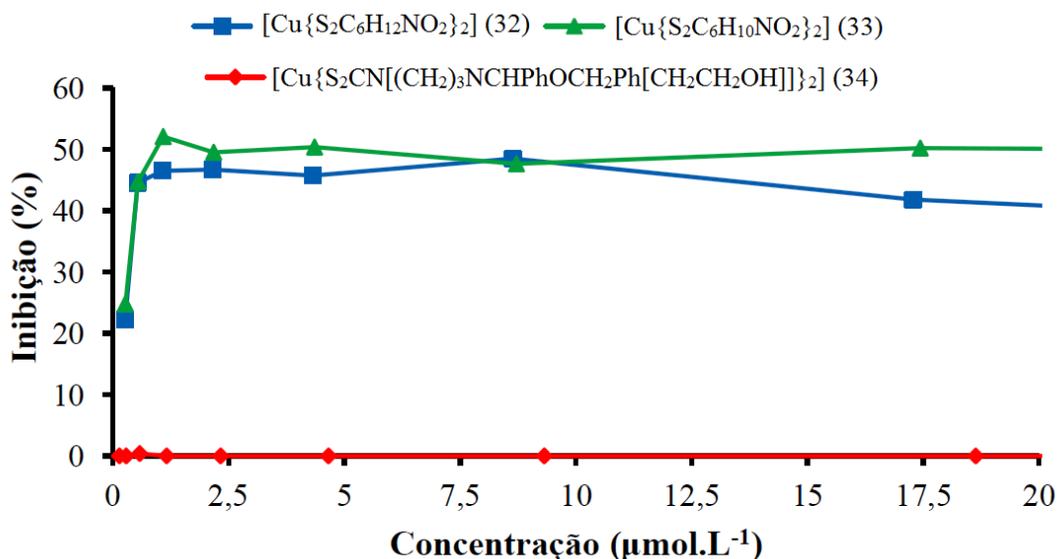


Figura 7.6 – Percentagem de inibição do crescimento da *C. vulgaris* após exposição à diferentes concentrações dos complexos (32)-(34) (na faixa de 0 - $20 \mu\text{mol L}^{-1}$) após 48 h de exposição.

7.2.6 Estudo da Relação Estrutura dos Complexos e a sua Atividade Biológica (SAR)

Nos fungos, o ergosterol é o principal esterol presente que desempenha um papel importante na integridade da membrana celular regulando a fluidez, permeabilidade e, indiretamente modulando a atividade e distribuição de proteínas associadas a membrana celular, incluindo, enzimas e portanto controlando eventos fisiológicos que são responsáveis pela manutenção do ciclo de vida dos fungos. Portanto, as enzimas que participam da biossíntese do ergosterol são alvos potenciais para desenvolvimento de novos agentes antifúngicos. Entre essas enzimas destaca-se, por exemplo, a lanosterol 14 α -desmetilase, alvo dos derivados azólicos, tais como, como o itraconazol, fluconazol e voriconazol, etc⁹⁻¹¹. Em trabalhos anteriores, foi observado que ditiocarbamatos e carboxilatos organoestânicos diminuem a biossíntese do ergosterol¹²⁻¹³.

Para estudar a relação estrutura-atividade (SAR), fez-se uso de cálculos teóricos para obtenção de parâmetros estruturais e estereo-eletrônicos que suportam mecanismos promissores relacionados com o transporte de cada composto através das membranas celulares e possíveis interações com macromoléculas biológicas, como por exemplo, enzimas. Calculou-se as energias dos orbitais HOMO e LUMO, a lipofilicidade (LogP), momento de dipolo, área superficial e volume dos onze complexos DTC organoestânicos preparados e os dados obtidos encontram-se na Tabela 7.11.

A diferença entre as energias de HOMO e LUMO (HOMO-LUMO-gap) mostra a estabilidade e reatividade das moléculas, apontando os complexos como possíveis receptores e doadores de carga em meio biológicos, tais como as regiões ricas ou com deficiência de densidade eletrônica¹⁴⁻¹⁶. O Logaritmo do Coeficiente de Partição (LogP) é o logaritmo da razão entre a solubilidade de uma molécula em solvente orgânico (octanol) e em solução aquosa e nos fornece informações a respeito da natureza lipofílica dos complexos, indicando a capacidade da molécula em atravessar as barreiras biológicas e movimentar-se entre as diferentes biofases¹⁷.

Valores semelhantes de área de superfície, volume molecular e LogP são observados em cada par de derivados organoestânicos: [Sn(n-Bu)₂{S₂C₆H₁₂NO₂}]₂ (2) e [SnPh₂{S₂C₆H₁₂NO₂}]₂ (3); [Sn(n-Bu)₂{S₂C₆H₁₀NO₂}]₂ (5) e [SnPh₂{S₂C₆H₁₀NO₂}]₂ (6); [SnMe₂{S₂C₆H₁₂NO₂}]₂ (1) e [SnMe₂{S₂C₆H₁₀NO₂}]₂ (4); [SnPh₃{S₂C₆H₁₂NO₂}] (7) e [SnPh₃{S₂C₆H₁₀NO₂}] (10).

Capítulo 7 – Atividade Biológica dos Ditiocarbamatos

Tabela 7.11 – Propriedades estereo-eletrônicas calculadas para os complexos (1)-(11).

Complexo	E _{HOMO} (eV)	E _{LUMO} (eV)	ΔE (eV)	□□□D□	A. S. (Å ²) ^a	V (Å ³)	LogP	Carga (u.e.) ^b		
								Sn	S	S
[SnMe ₂ {S ₂ C ₆ H ₁₂ NO ₂ } ₂] (1)	-5,815	-0,827	4,988	2,347	664,15	413,08	5,65	0,7516	-0,1168	-0,2528
[Sn(n-Bu) ₂ {S ₂ C ₆ H ₁₂ NO ₂ } ₂] (2)	-5,826	-0,811	5,015	0,163	848,76	514,92	8,20	0,7090	-0,2531	-0,1293
[SnPh ₂ {S ₂ C ₆ H ₁₂ NO ₂ } ₂] (3)	-5,701	-0,781	4,920	0,390	816,02	522,8	8,01	0,6932	-0,2258	-0,1212
[SnMe ₂ {S ₂ C ₆ H ₁₀ NO ₂ } ₂] (4)	-5,791	-0,756	5,034	5,037	610,78	390,37	5,3	0,7073	-0,1114	-0,2502
[Sn(n-Bu) ₂ {S ₂ C ₆ H ₁₀ NO ₂ } ₂] (5)	-5,733	-0,746	4,988	4,250	794,7	492,28	7,84	0,6898	-0,1380	-0,2349
[SnPh ₂ {S ₂ C ₆ H ₁₀ NO ₂ } ₂] (6)	-5,644	-0,748	4,895	4,762	762,99	500,28	7,65	0,6339	-0,1966	-0,1546
[SnPh ₃ {S ₂ C ₆ H ₁₂ NO ₂ }] (7)	-5,750	-0,790	4,961	2,547	666,74	430,75	6,9	0,8035	-0,1149	-0,2219
[SnCy ₃ {S ₂ C ₆ H ₁₂ NO ₂ }] (8)										
[SnMe ₃ {S ₂ C ₆ H ₁₀ NO ₂ }] (9)	-5,562	-0,637	4,925	3,087	412,59	254,22	3,95	0,8717	-0,1036	-0,2456
[SnPh ₃ {S ₂ C ₆ H ₁₀ NO ₂ }] (10)	-5,695	-0,746	4,950	3,463	638,76	419,46	6,72	0,7982	-0,0935	-0,2249
[SnCy ₃ {S ₂ C ₆ H ₁₀ NO ₂ }] (11)	-5,513	-0,686	4,827	3,026	774,47	475,48	8,5	0,7514	-0,1239	-0,2485

^aA. S. área superficial. ^bu.e. = unidade eletrotática.

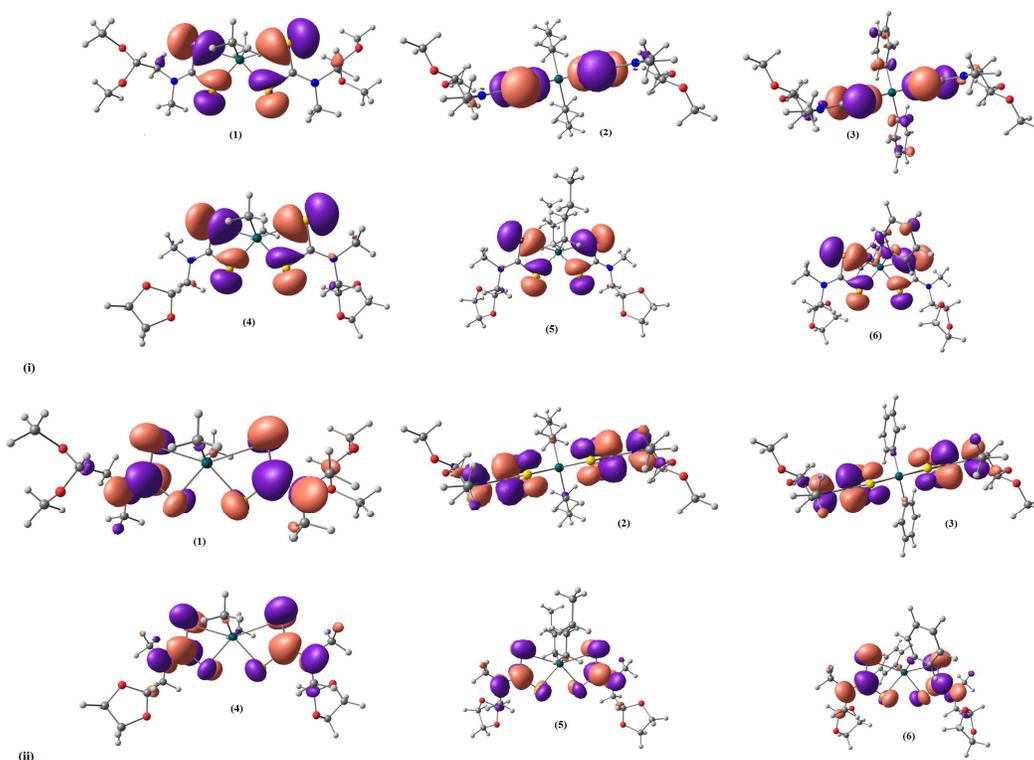


Figura 7.7 – Representação dos orbitais HOMO (i) e LUMO (ii), complexos (1) - (6).

Os valores mais elevados das propriedades estéreas e de logP foram calculados para os derivados triorganoestânicos com R = Ph ou Cy e para os diorganoestânicos com R = Bu ou Ph, ou seja, os complexos organoestânicos com o grupo R coordenado ao estanho(IV) igual a um grupo metila apresentaram menores valores para essas propriedades e esses foram os complexos que apresentaram as menores atividades biológicas frente as espécies fúngicas estudadas. Os complexos triorganoestânicos com R = Ph ou Cy foram os biologicamente mais ativos frente às espécies de fungos testadas apresentando menores valores de IC_{50} quando comparado com os demais complexos organoestânicos, possuem valores das propriedades estéreas e de logP intermediários entre os complexos com R = metila e os derivados diorganoestânicos com R = Bu ou Ph.

Entre os complexos diorganoestânicos, os compostos (2) e (3) possuem maiores valores de LogP seguidos pelos compostos (5) e (6). Este parâmetro correlaciona-se bem com os resultados experimentais desde que o complexo (3) é o mais ativo contra todos os fungos estudados neste trabalho, seguido pelos complexos (5) e (6). O complexo (2) foi menos ativo do que os compostos (3)-(6). Algumas correlações também foram observadas entre os ensaios antifúngicos e o cálculo das energias e das contribuições para a formação dos orbitais

moleculares (HOMO e LUMO). A principal contribuição para a formação do orbital HOMO decorre dos orbitais dos átomos de enxofre do fragmento DTC, enquanto o LUMO envolve principalmente os orbitais do átomo de carbono, enxofre e nitrogênio dos ditiocarbamatos, Figura 7.7 e 7.8

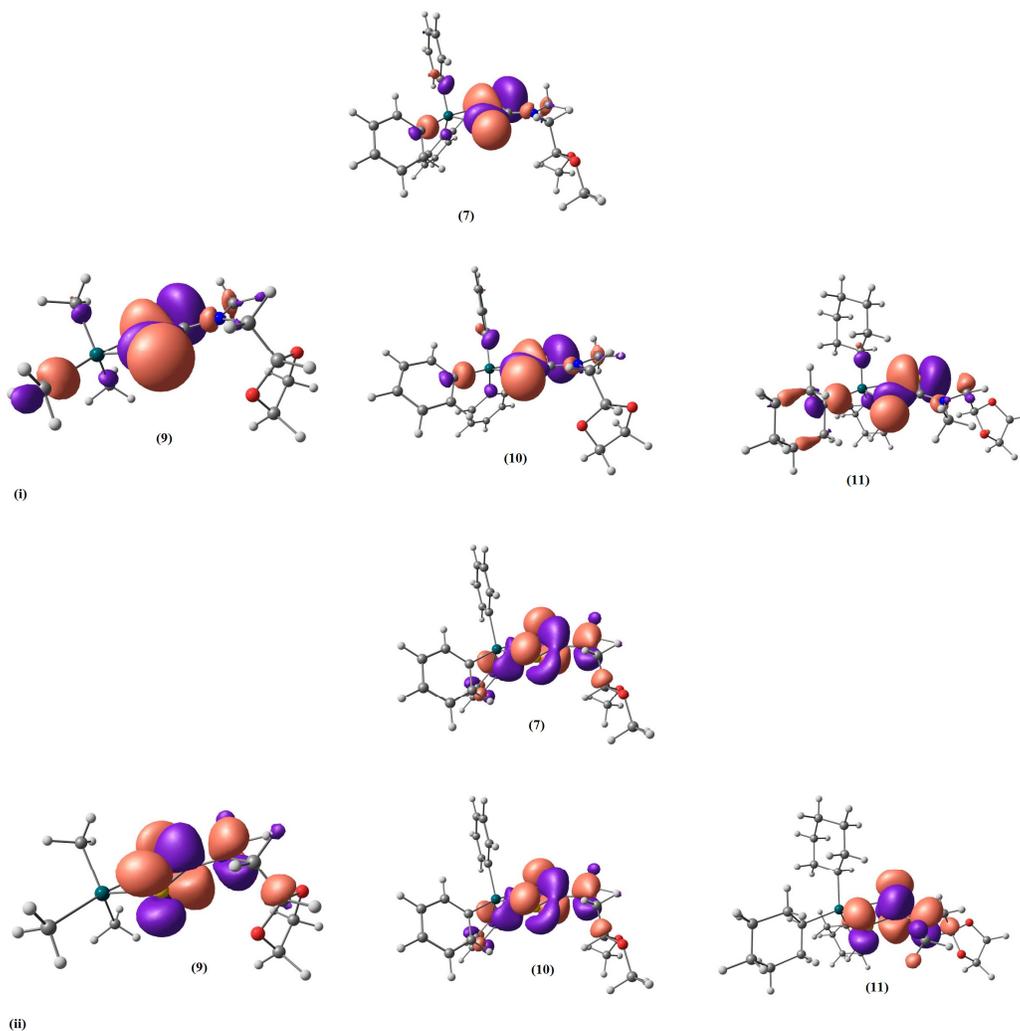


Figura 7.8 – Representação dos orbitais HOMO (i) e LUMO (ii), complexos (7) - (11).

Apesar das energias dos orbitais HOMO e LUMO serem parecidas nos compostos (1)-(6), Tabela 7.11, os compostos (3) e (6) apresentaram valores menos negativos para a energia dos orbitais HOMO e LUMO e um menor (AE) entre os derivados diorganoestânicos, sugerindo uma maior reatividade nos meios biológicos em comparação com os outros complexos dissustituídos. Além disso, os complexos (3), (5) e (6) apresentam as menores diferenças entre as cargas no átomo de enxofre e menor assimetria entre as ligações C-S no fragmento DTC (Tabela 4.2, Cap. 4) o que implica em um maior caráter lipofílico desses complexos.

A partir do acordo razoável entre os cálculos teóricos e os experimentos biológicos supõe-se que a atividade biológica dos compostos organoestânicos depende fortemente da sua lipofilicidade e de efeitos estéreos. A liposolubilidade dos complexos organoestânicos pode resultar em fracas interações com aminoácidos, proteínas, nucleosídeos, enzimas, etc, presentes na membrana celular. A influência dos parâmetros estéreos pode sugerir uma complexa interação enzima - complexo organoestânico sugerindo a inibição da biossíntese de ergosterol como possível modo de ação dos ditiocarbamatos organoestânicos¹²⁻¹³.

Finalmente, não foi encontrada correlação entre a atividade biocida dos complexos ditiocarbamatos organoestânicos com o seu momento de dipolo, a Tabela 7.11.

7.3 Referências Bibliográficas

- [1] J. Meletiadis, J. Meis, J.W. Mouton, J.L. Rodriguez-Tudela, J.P. Donnelly, P.E. Verweij, *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, 46 (2002) 62-68.
- [2] R.C. Poller, *The Chemistry of Organotin Compounds*, Logos Press Limited, London, 1970.
- [3] M. Hoch, *Applied Geochemistry*, 16 (2001) 719-743.
- [4] L. Pellerito, L. Nagy, *Coordination Chemistry Reviews*, 224 (2002) 111-150.
- [5] J.S. White, J.M. Tobin, J.J. Cooney, *Canadian Journal of Microbiology*, 45 (1999) 541-554.
- [6] S. Wang, H. Yu, J.K. Wickliffe, *Toxicology in Vitro*, 25 (2011) 2147-2151.
- [7] H.L. Klopping, G.J.M. Vanderkerk, *Recueil Des Travaux Chimiques Des Pays-Bas-Journal of the Royal Netherlands Chemical Society*, 70 (1951) 917-939.
- [8] W.H. Davies, W.A. Sexton, *Biochemical Journal*, 40 (1946) 331-334.
- [9] H.K. Munayyer, P.A. Mann, A.S. Chau, T. Yarosh-Tomaine, J.R. Greene, R.S. Hare, L. Heimark, R.E. Palermo, D. Loebenberg, P.M. McNicholas, *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, 48 (2004) 3690-3696.
- [10] K.M. Brumfield, J.V. Moroney, T.S. Moore, T.A. Simms, D. Donze, *Plos One*, 5 (2010) e8659-e8659.
- [11] D.J. Sheehan, C.A. Hitchcock, C.M. Sibley, *Clinical Microbiology Reviews*, 12 (1999) 40-79.
- [12] D.C. Menezes, F.T. Vieira, G.M. de Lima, J.L. Wardell, M.E. Cortes, M.P. Ferreira, M.A. Soares, A.V. Boas, *Applied Organometallic Chemistry*, 22 (2008) 221-226.
- [13] F.T. Vieira, D.C. Menezes, G.M. de Lima, J.L. Wardell, M.E. Cortes, G.A.B. Silva, A. Vilas-Boas, J. Maia, *Applied Organometallic Chemistry*, 22 (2008) 433-439.
- [14] S.T.M. Orr, S.L. Ripp, T.E. Ballard, J.L. Henderson, D.O. Scott, R.S. Obach, H. Sun, A.S. Kalgutkar, *Journal of Medicinal Chemistry*, 55 (2012) 4896-4933.

- [15] G.L. Parrilha, J.G. da Silva, L.F. Gouveia, A.K. Gasparoto, R.P. Dias, W.R. Rocha, D.A. Santos, N.L. Speziali, H. Beraldo, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 46 (2011) 1473-1482.
- [16] M.A. Soares, J.A. Lessa, I.C. Mendes, J.G. Da Silva, R.G. dos Santos, L.B. Salum, H. Daghestani, A.D. Andricopulo, B.W. Day, A. Vogt, J.L. Pesquero, W.R. Rocha, H. Beraldo, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 20 (2012) 3396-3409.
- [17] C. Hansch, B. Bonavida, A.R. Jazirehi, J.J. Cohen, C. Milliron, A. Kurup, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 11 (2003) 617-620.

Capítulo 8

Conclusões

8.1 Preparação e Caracterização dos DTC de Derivados Organoestânicos, de Outros Metais Representativos e de Transição

Foram preparados e isolados três novos sais de sódio de ligantes ditiocarbamatos, onze compostos ditiocarbamatos organoestânicos, três compostos DTC de Ni(II), Cu(II), Zn(II), In(III), Ga(III) e Bi(III); dois DTC de Fe(III), Co(II), Pd(II), Pt(II), Cd(II) e Hg(II). Esses compostos foram caracterizados por técnicas tais como: ponto de fusão, análise dos elementos carbono, hidrogênio e nitrogênio, cristalografia de raios-X, espectroscopia na região do infravermelho, ressonância magnética nuclear de ^1H , ^{13}C , ^{119}Sn , espectroscopia Mössbauer de ^{119}Sn , ressonância paramagnética eletrônica e espectroscopia eletrônica.

O modo de coordenação dos ligantes DTC encontrado em todos os complexos está de acordo com o encontrado na literatura científica para complexos semelhantes, conforme demonstrado pelas análises espectroscópicas (difração de raios-X, IR, RMN, Mössbauer de ^{119}Sn , EPR e espectroscopia eletrônica).

As distâncias e ângulos de ligação envolvendo o fragmento DTC e os centros metálicos, nos complexos que tiveram a sua estrutura cristalina determinada por difração de raios-X, estão em acordo com os valores relatados na literatura para outros complexos semelhantes. Os resultados encontrados pela difração de raios-X de monocristal concordam com os dados obtidos pelas demais técnicas experimentais empregadas na caracterização dos complexos.

A difração de raios-X mostrou que a geometria em torno do íon Sn(IV) nos complexos derivados diorganoestânicos é bipirâmide de base trapezoidal distorcida e nos complexos triorganoestânicos é uma bipirâmide de base trigonal distorcida, em todos os complexos DTC organoestânicos os ligantes ditiocarbamatos atuam como agentes quelantes com ligações Sn-S assimétricas. Essa assimetria nas ligações Sn-S é maior nos complexos triorganoestânicos quando comparados com os derivados diorganoestânicos.

Os complexos de Ni(II), Pd(II), Pt(II) e Cu(II) possuem uma geometria quadrática plana distorcida em torno do centro metálico conforme esperado. As ligações M-S simétricas mostram um modo de coordenação isobidentado dos ligantes DTC ao centro metálico.

Os DTC de In(III) apresentaram uma geometria octaédrica em torno do centro metálico com os valores dos comprimentos das ligações In-S bastante próximos indicando um modo de coordenação isobidentado do ligante DTC ao íon In(III). Já nos complexos DTC de Bi(III) a geometria em torno do Bi(III) pode ser descrita com uma pirâmide de base quadrada distorcida, onde as ligações Bi-S no anel quelato são assimétricas mostrando uma coordenação anisobidentada do ditiocarbamato ao centro metálico.

Os complexo de Zn(II) apresentou uma geometria em torno do íon Zn(II) descrita como tetraédrica distorcida com ligações C-S simétricas. A geometria em torno do cátion cádmio(II) foi descrita como octaédrica distorcida com átomos de enxofre formando pontes entre átomos de cádmio dando origem a uma estrutura polimérica unidimensional.

Os comprimentos das ligações N-C pertencentes ao fragmento DTC encontram-se entre os valores esperados para uma ligação simples N-C e uma ligação dupla C=N, e os ângulos em torno do átomo de nitrogênio encontram-se em torno de 120°, indicando uma configuração eletrônica sp^2 para o átomo de nitrogênio, confirmando assim a deslocalização eletrônica no fragmento DTC como esperado para complexos dessa natureza.

Os ligantes DTC se coordenam aos átomos de estanho de forma bidentada por meio dos átomos de enxofre, formando anéis quelatos de quatro membros conforme os dados de difração de raios-X. Os dados de RMN de ^{119}Sn revelaram que em solução os complexos derivados dos diorganoestânicos mantém o número de coordenação igual a seis e os complexos trissubstituídos com $R = \text{Ph}$ mantém o número de coordenação igual a cinco em torno do íon Sn(IV), ou seja, uma coordenação bidentada do ânion ditiocarbamato ao cátion Sn(IV). Os valores de $\delta(^{119}\text{Sn})$ encontrados para os complexos formados a partir do precursor Cy_3SnCl sugerem que em solução a coordenação dos ligantes DTC ao íon Sn(IV) é monodentada com um número de coordenação em torno do centro metálico sendo igual a quatro.

Os espectros de infravermelho obtidos para os complexos organoestânicos através de cálculos teóricos serviram como suporte para a associação das bandas experimentais.

Diferenças nas ordens de ligação C-S levam a diferentes valores para o $\delta(^{13}\text{C})$ do grupo NCS_2 . Os valores de $\delta(^{13}\text{C})$ do fragmento NCS_2 são encontrados, em torno de 205 a 213 ppm para os complexos com ligações C-S mais simétricas (Complexos de In(III), Bi(III), Ni(II), Pd(II), Pt(II), Zn(II) e Cd(II)) e abaixo de 200 ppm para os complexos com ligações C-S nos fragmentos DTC mais assimétricas (complexos (1)-(11), DTC derivados de organoestânicos).

Ao substituir o átomo de cloro dos precursores organoestânicos pelos ligantes ditiocarbamatos ocorre uma re-hibridização do átomo de estanho e uma consequente mudança na densidade eletrônica em torno desse átomo com uma mudança na contribuição de elétrons d e s na formação dos híbridos de ressonância, fato esse comprovado pela espectroscopia de Mössbauer de ^{119}Sn .

Os resultados obtidos pelas técnicas de caracterização referidas anteriormente estão em total acordo com os encontrados na literatura para complexos semelhantes.

8.2 Ensaios Biológicos

Foi revelada uma intensa atividade antifúngica dos compostos ditiocarbamatos derivados de organoestânicos frente aos fungos *Aspergillus flavus*, *Aspergillus niger*, *Aspergillus parasiticus* e o *Penicillium citrinum*. Os resultados também demonstraram que não houve atividade antifúngica satisfatória contra o fungo *Curvularia senegalensis*.

De modo geral os complexos derivados de triorganoestânicos apresentaram valores de IC_{50} mais baixos do que os derivados de diorganosestânicos. Os complexos com $\text{R} = \text{Ph}$ foram os mais ativos.

Entre os complexos de metais representativos, as melhores atividades antifúngicas foram encontradas para os complexos $[\text{In}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_3]$ (12) com $\text{IC}_{50} = 0,699 \mu\text{mol L}^{-1}$ na presença do *A. niger* e $[\text{Bi}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_3]$ (14) com $\text{IC}_{50} = 0,308 \mu\text{mol L}^{-1}$ frente ao *A. parasiticus*.

Os complexos DTC de Fe(III) e Co(III) apresentaram valores de IC_{50} na faixa de 0,191-6,12 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em contato com os fungos *A. flavus*, *A. niger*, *A. parasiticus* e o *P. citrinum*. Com exceção do complexo $[\text{Co}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}_3]$ (24) frente ao *A. niger*.

Entre os DTC de Ni(II), Pd(II) e Pt(II) os complexos $[\text{Pd}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_2]$ (26) ($\text{IC}_{50} = 0,247 \mu\text{mol L}^{-1}$ frente ao *A. flavus*), $[\text{Pd}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}_2]$ (29) ($\text{IC}_{50} = 0,249 \mu\text{mol L}^{-1}$ contra o *A. flavus* e ao *A. niger*) e o complexo $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_2]$ (25) ($\text{IC}_{50} = 0,273 \mu\text{mol L}^{-1}$ frente ao *A. flavus* e ao *P. citrinum*) foram os que apresentaram as melhores atividades antifúngicas.

O complexo $[\text{Cu}\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_2]$ (32) com $\text{IC}_{50} = 1,08 \mu\text{mol L}^{-1}$ frente ao *P. citrinum* foi o que apresentou a melhor atividade biológica dentre os complexos DTC de Cu(II). Os DTC de Cu(II) mostram uma baixa atividade contra o fungo *A. parasiticus*.

O crescimento das colônias dos fungos *A. niger* e *A. parasiticus* foram pouco afetadas pela presença dos DTC de Zn(II). No entanto dentre os complexos de zinco,

$[Zn\{S_2C_6H_{12}NO_2\}_2]$ (35) foi bastante eficaz contra o fungo *A. flavus*, tendo em vista o $IC_{50} = 1,08 \mu\text{mol.L}^{-1}$.

Os complexos DTC de Ga(III) e Pt(II) foram os que apresentaram as atividades biológicas mais baixas contra as quatro espécies fúngicas testadas.

Os complexos metálicos mostraram ser bem mais ativos que os sais de sódio dos ligantes DTC.

Os complexos $[Fe\{S_2C_6H_{12}NO_2\}_2]$ (21), $[Fe\{S_2C_6H_{10}NO_2\}_2]$ (22) e $[Bi\{S_2C_6H_{12}NO_2\}_3]$ (14) foram os que apresentaram melhores atividades contra o fungo *A. parasiticus* quando comparados aos demais complexos metálicos testados.

Em geral os DTC dos metais de transição e representativos foram mais seletivos do que os DTC organoestânicos frente às espécies fúngicas testadas.

O complexo formado através dos precursores Me_2SnCl_2 e o (1,3-dioxolano-2-metil)-N-metilditiocarbamato de sódio foi o complexo derivado de organoestânico mais ativos frente às bactérias *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*. Entretanto, o complexo $[Bi\{S_2C_7H_{12}NO_2\}_3]$ (20) foi o que apresentou menores valores de IC_{50} frente às bactérias *S. aureus* e *E. coli*.

Os complexos (1) e (3) formados através do precursor Me_2SnCl_2 e o complexo $[SnPh_3\{S_2C_6H_{10}NO_2\}]$ (10) foram os mais ativos contra a *P. aeruginosa*. Os DTC organoestânicos mostraram um baixo poder de inibição frente às demais espécies bacterianas testadas.

Os compostos $[In\{S_2C_6H_{12}NO_2\}_3]$ (12) e $[In\{S_2C_7H_{12}NO_2\}_3]$ (18) foram os mais ativos frente à espécie *B. cereus* com valores de IC_{50} de 22,4 e 45,6 $\mu\text{mol.L}^{-1}$, respectivamente. Entre os complexos de metais representativos o composto $[In\{S_2C_6H_{12}NO_2\}_3]$ (12) ($IC_{50} = 44,8 \mu\text{mol.L}^{-1}$) foi o mais ativo contra a *S. sanguinis*.

O complexo $[Zn\{S_2C_6H_{10}NO_2\}_2]$ (38) ($IC_{50} = 34,7 \mu\text{mol.L}^{-1}$) foi o que apresentou a melhor atividade frente à *S. sanguinis* em relação a todos os complexos testados.

Os DTC de Ga(III) e Cu(II) não apresentaram inibição do crescimento bacteriano na concentração de 250 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Contudo, apesar da baixa atividade frente às cepas bacterianas testadas, os complexos DTC de Cu(II) (32) - (34) apresentaram uma atividade antifúngica satisfatória frente aos fungos *A. flavus*, *A. niger* e o *P. citrinum*. Apresentando uma atividade menor frente ao *A. parasiticus*. Os complexos (32) - (34) apresentaram valores de IC_{50} mais baixos do que a nistatina (antifúngico empregado como controle positivo) frente às espécies

A. niger e *P. citrinum* e foram mais ativos que o nitrato de miconazol frente ao *P. citrinum*. Já os DTC de Ga(III) também apresentaram uma baixa atividade frente às espécies fúngicas testadas.

O ensaio da viabilidade celular mostrou uma atividade fungistática dos complexos DTC derivados de triorganoestânicos e dos DTC de Cu(II).

Em relação aos DTC de Cu(II), ao contrário dos complexos (32) e (33) o complexo (34) apresentou resultados ecotoxicológicos promissores, uma vez que não inibiu significativamente o crescimento da alga *C. vulgaris* em concentrações menores do que 74,5 mmol L⁻¹. Apesar de o complexo (33) não ser o composto mais ativo, ele não apresentou inibição do crescimento da *C. vulgaris* nas concentração que correspondem aos valores de IC₅₀ das espécies fúngicas em que apresentou atividade demonstrando, portanto, um grande potencial como um agente antifúngico.

Os complexos (7) e (10) derivados triorganoestânicos com R = Ph foram tóxicos à *C. vulgaris* em concentrações baixas comparáveis aos valores de IC₅₀ apresentados por esses complexos frente às espécies fúngicas.

Cálculos teóricos (SAR) serviram de suporte aos ensaios biológicos e revelaram que pequenas diferenças nas estruturas e propriedades podem ser responsáveis pelo comportamento diversificado dos complexos (1)-(11) em meio biológico.

Anexo A

Espectros de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H ,
 ^{13}C e dept dos Complexos Derivados dos
Diorganoestânicos

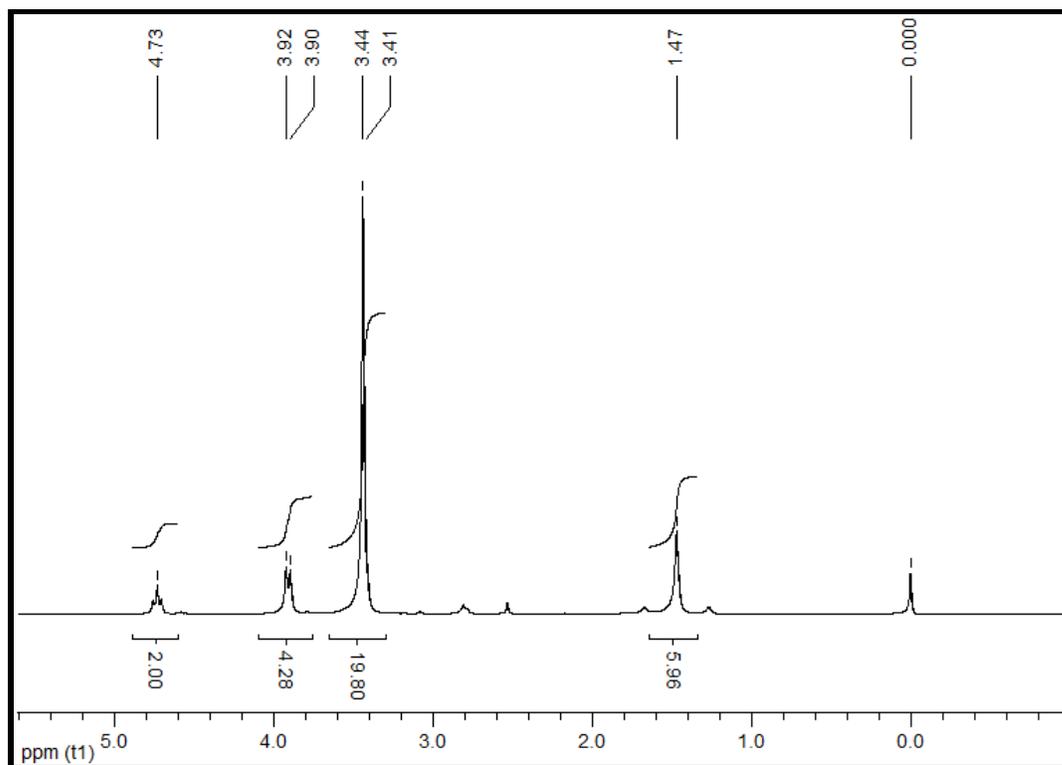


Figura A1a - Espectro de RMN de ^1H do complexo (1), em CDCl_3 .

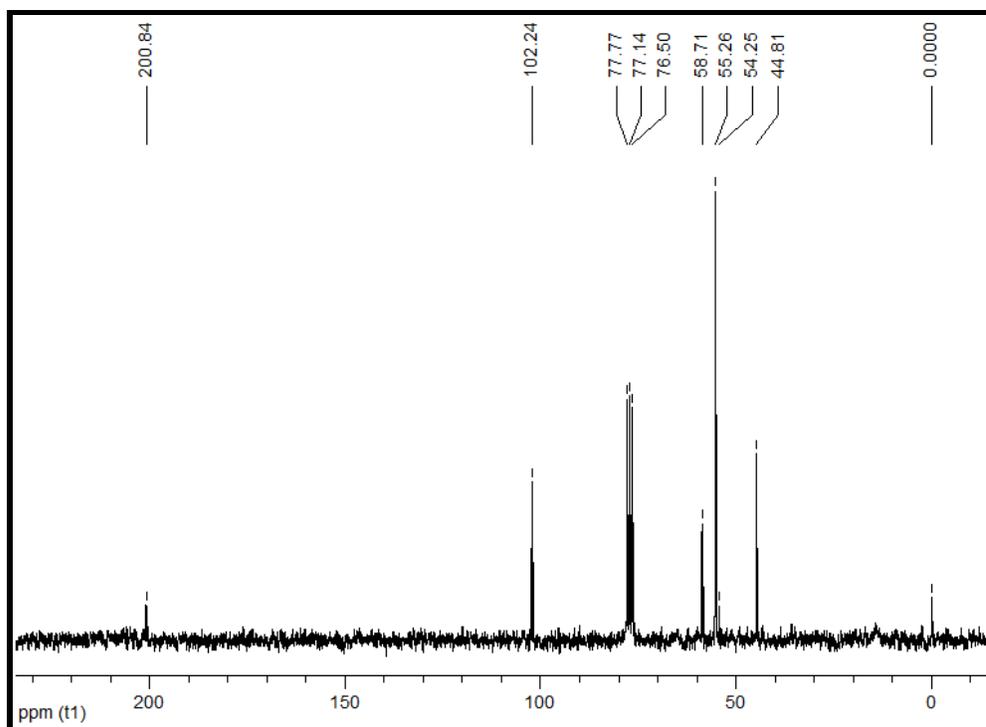


Figura A1b - Espectro de RMN de ^{13}C do complexo (1), em CDCl_3 .

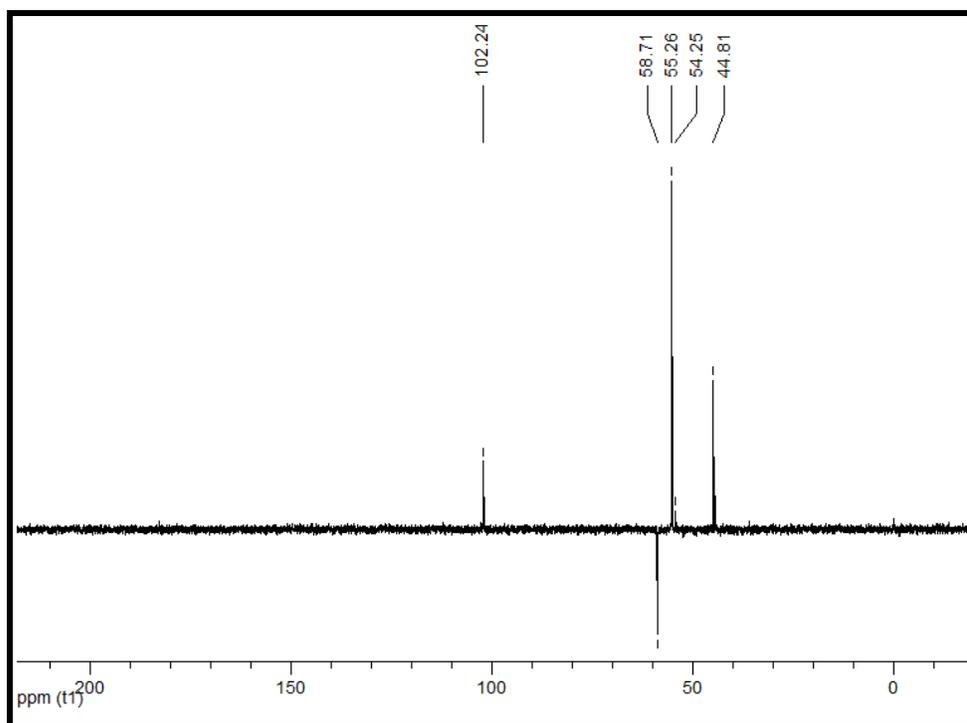


Figura A1c - Espectro do dept para o complexo (1), em CDCl_3 .

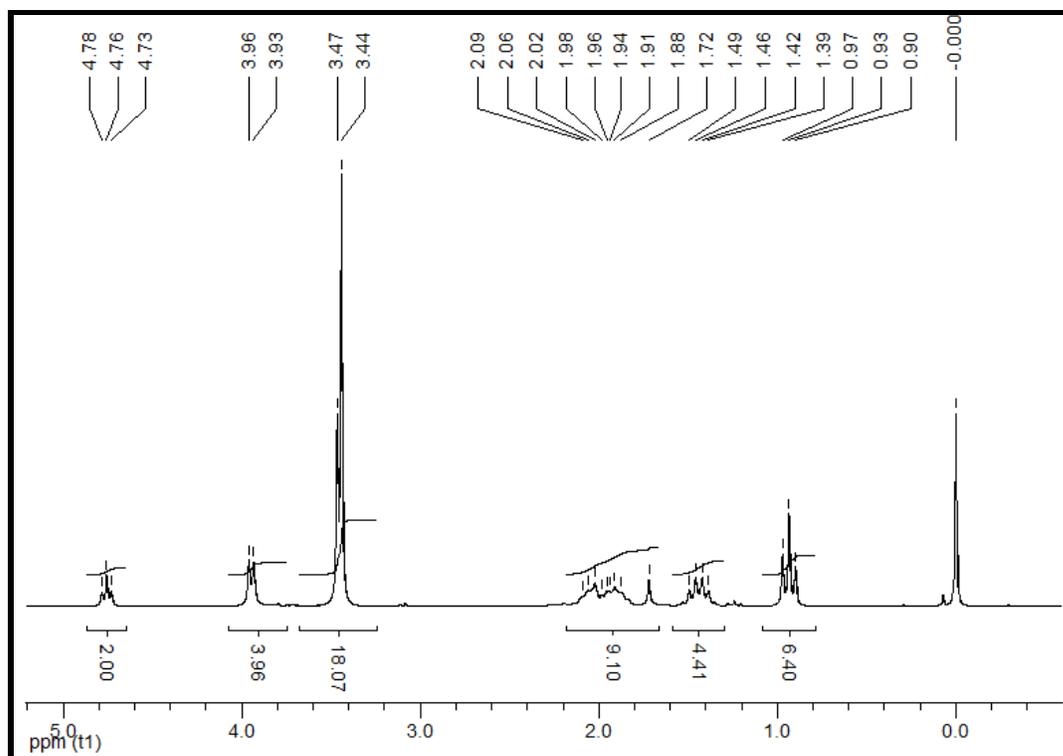


Figura A2a - Espectro de RMN de ^1H do complexo (2), em CDCl_3 .

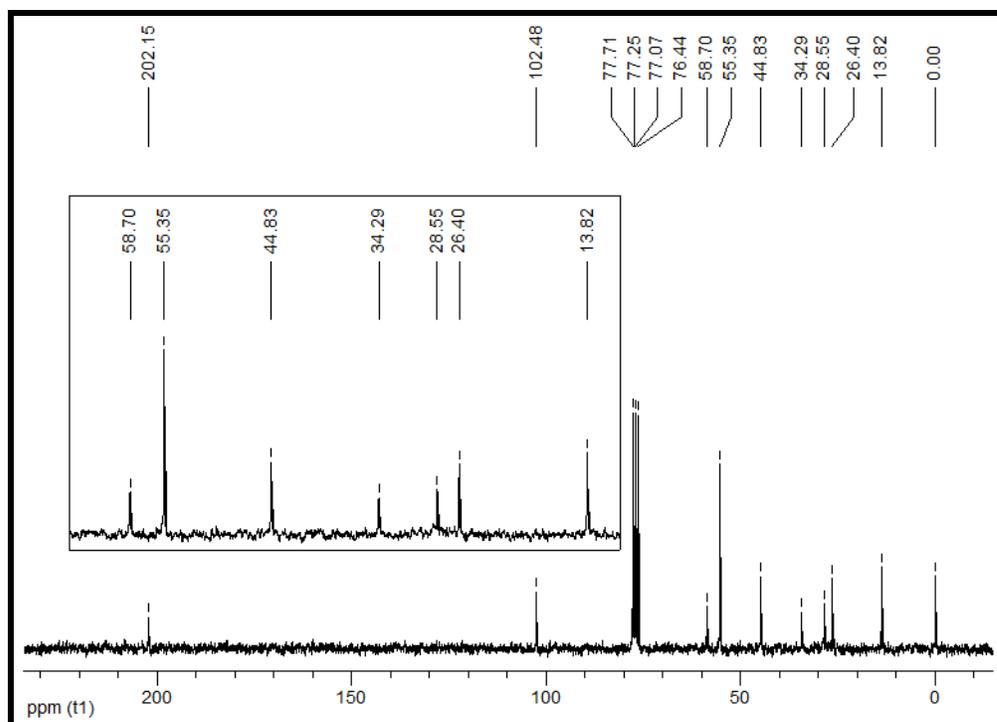


Figura A2b: Espectro de RMN de ^{13}C do complexo (2), em CDCl_3 .

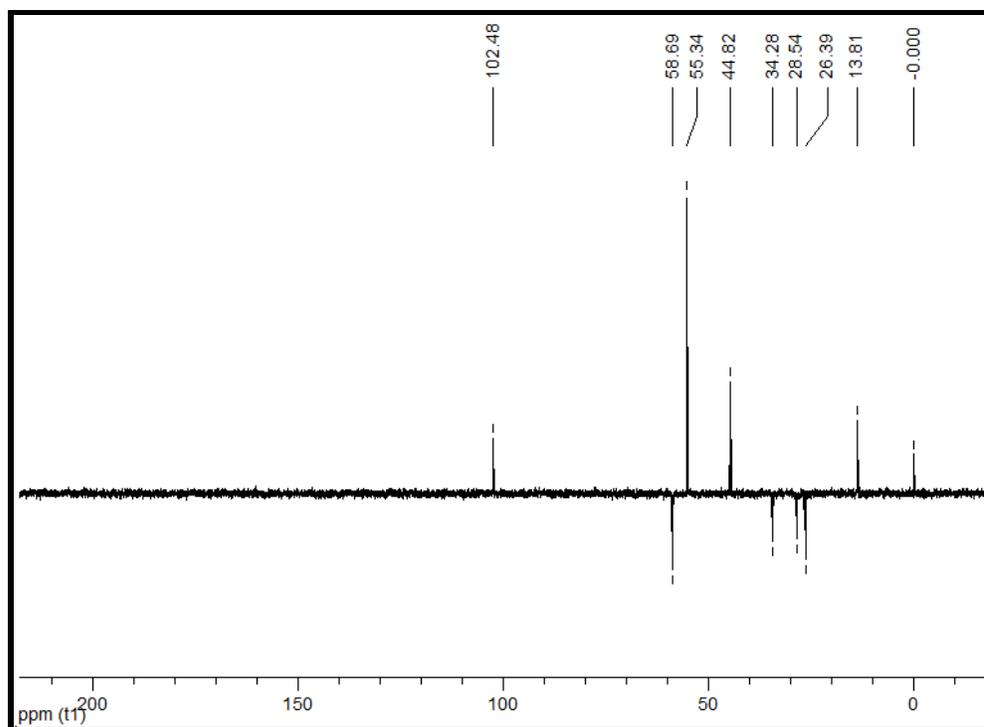


Figura A2c - Espectro do dept para o complexo (2), em CDCl₃.

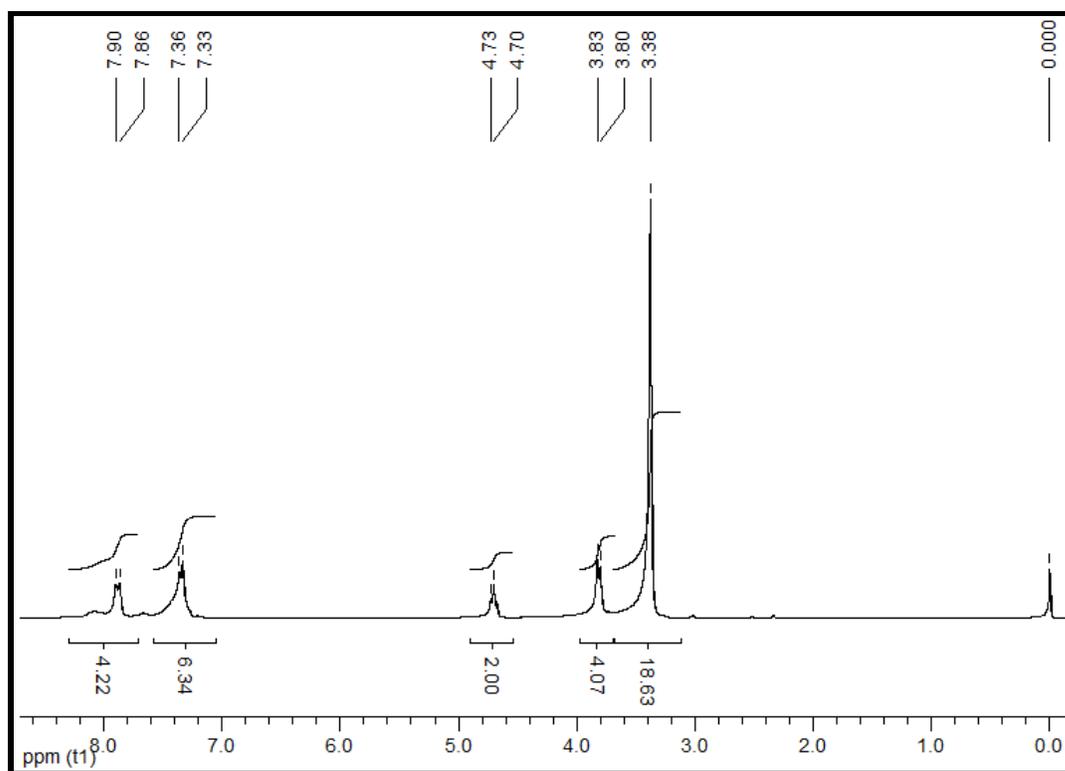


Figura A3a - Espectro de RMN de ¹H do complexo (3), em CDCl₃.

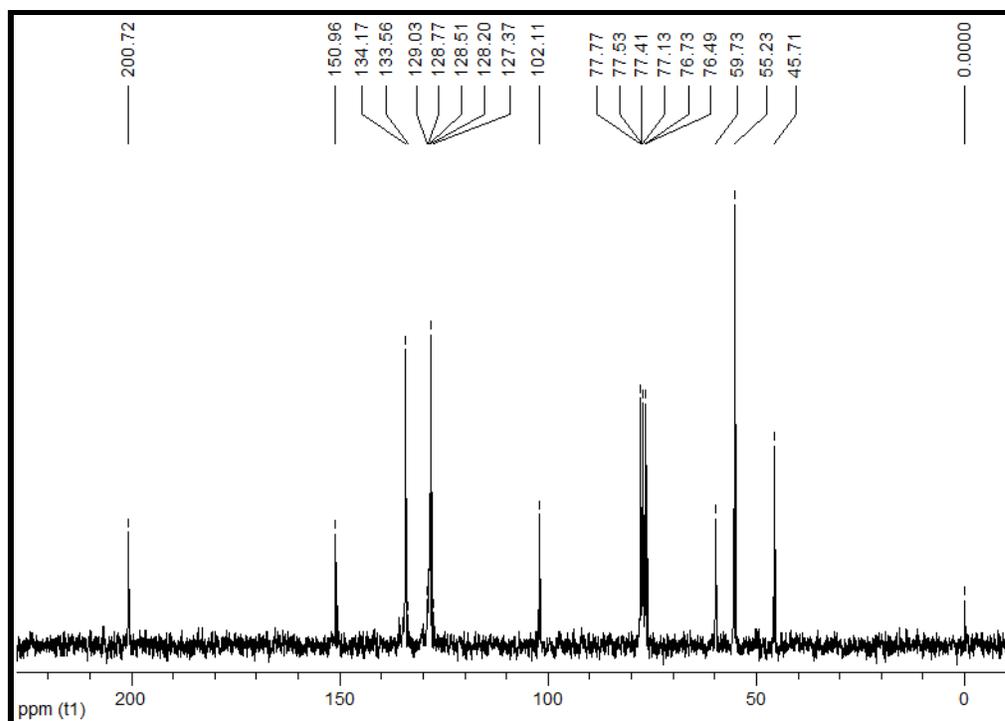


Figura A3b - Espectro de RMN de ^{13}C do complexo (3), em CDCl_3 .

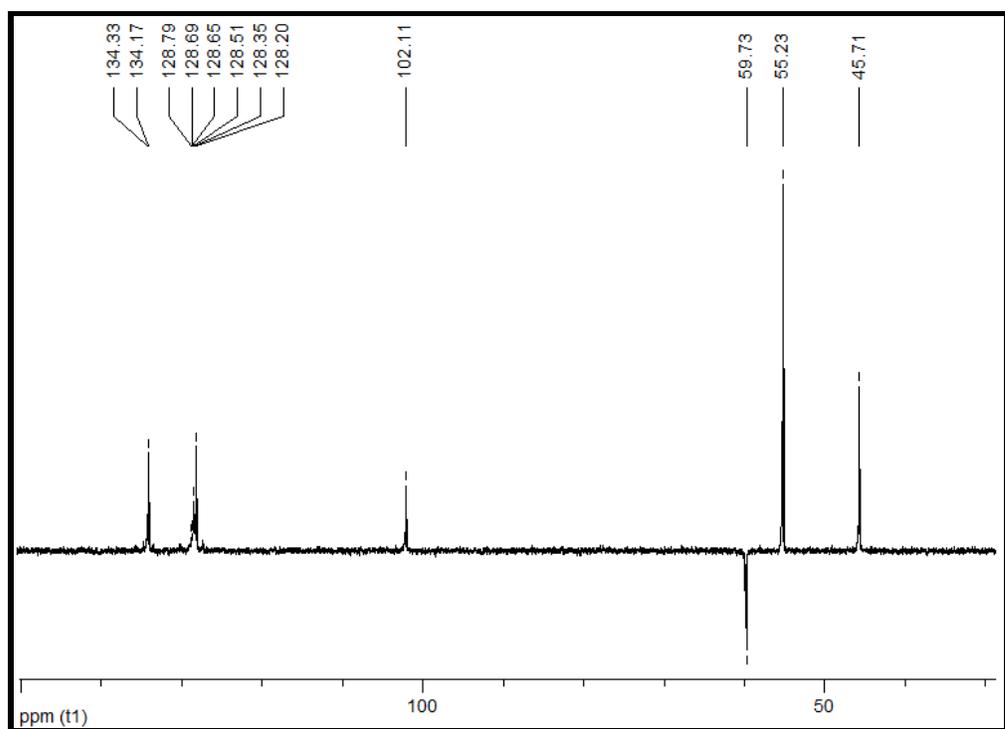


Figura A3c - Espectro do dept para o complexo (3), em CDCl_3 .

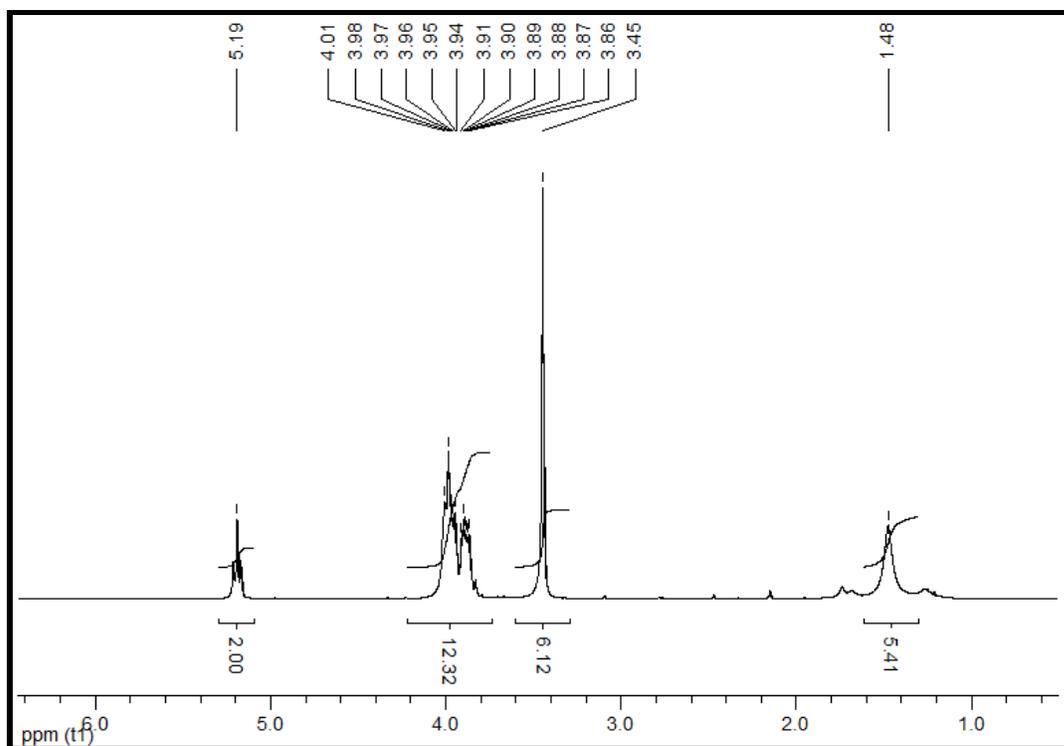


Figura A4a - Espectro de RMN de ^1H do complexo (4), em CDCl_3 .

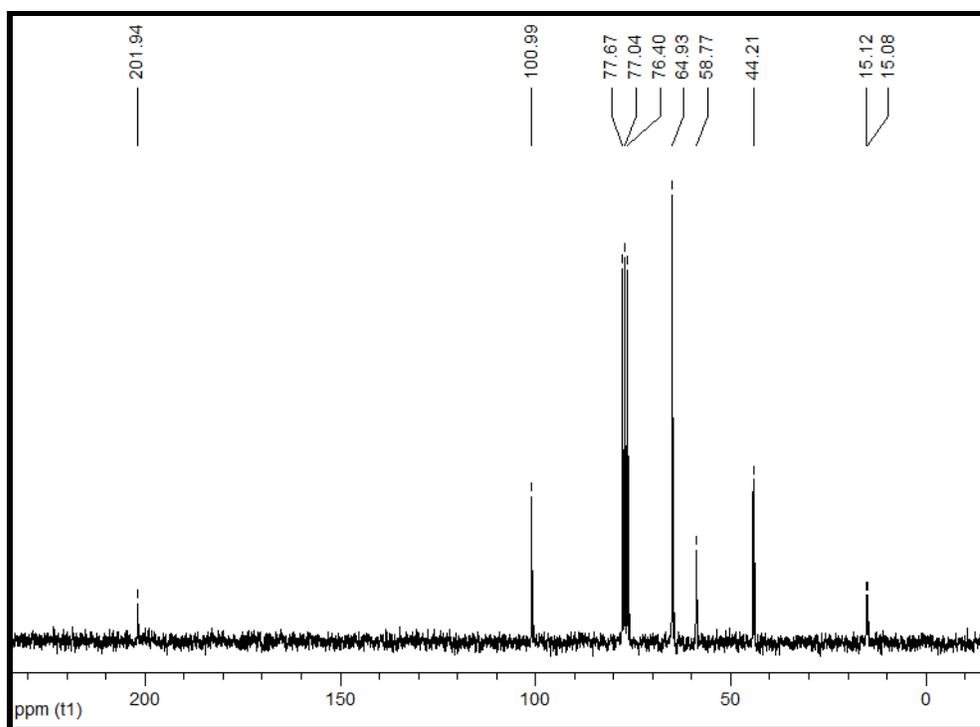


Figura A4b - Espectro de RMN de ^{13}C do complexo (4), em CDCl_3 .

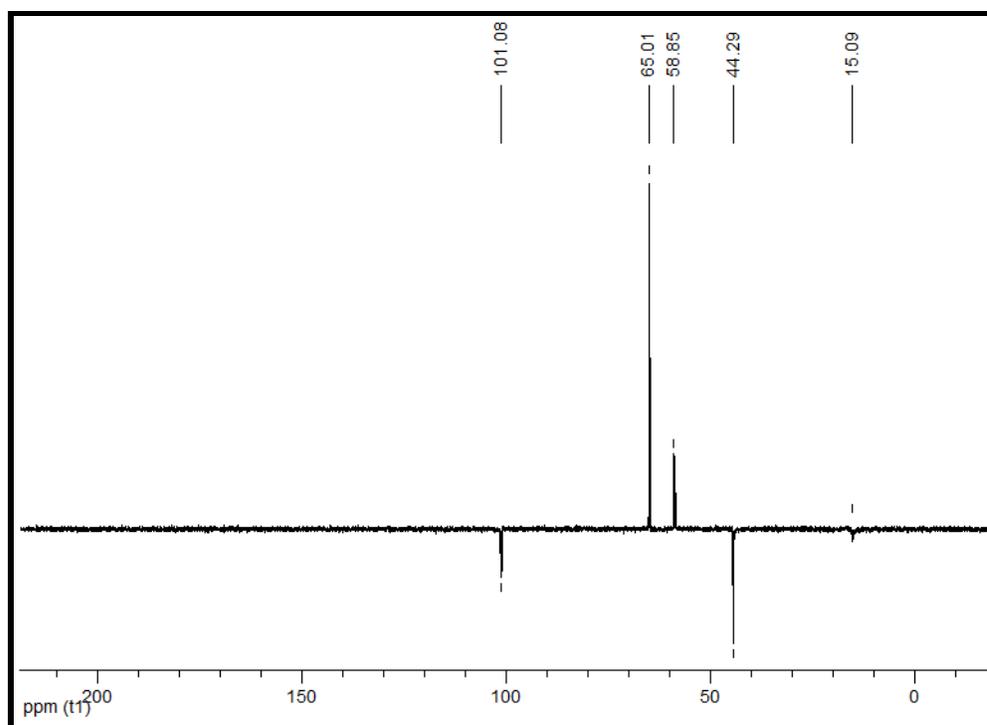


Figura A4c - Espectro do dept para o complexo (4), em CDCl_3 .

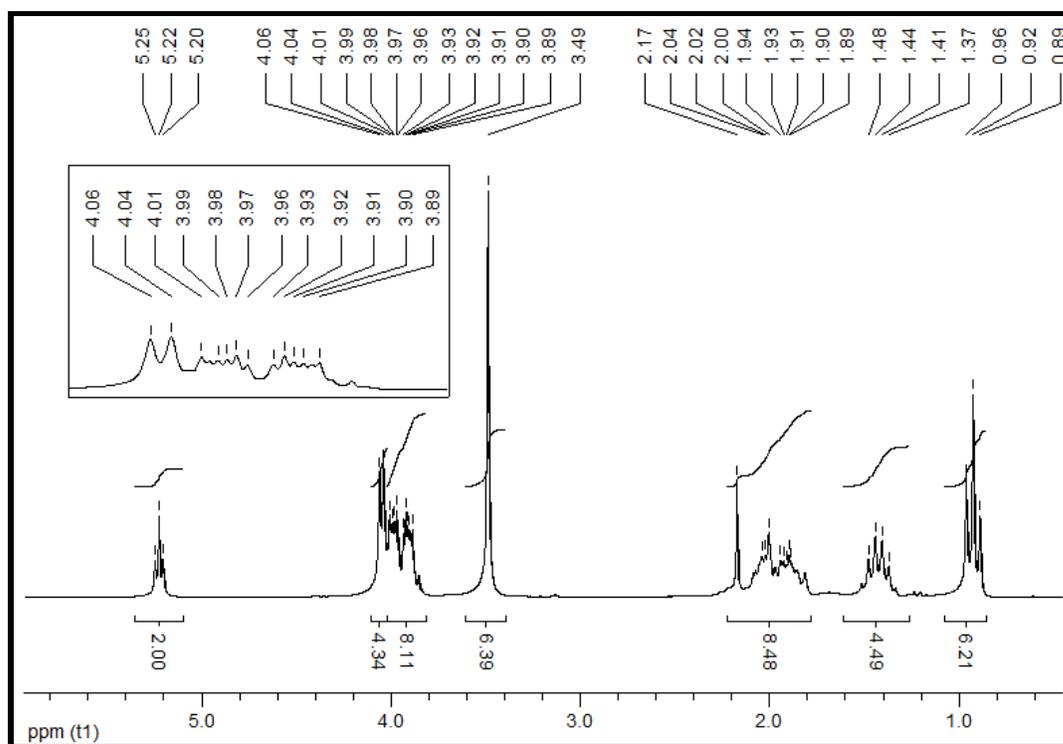


Figura A5a - Espectro de RMN de ^1H do complexo (5), em CDCl_3 .

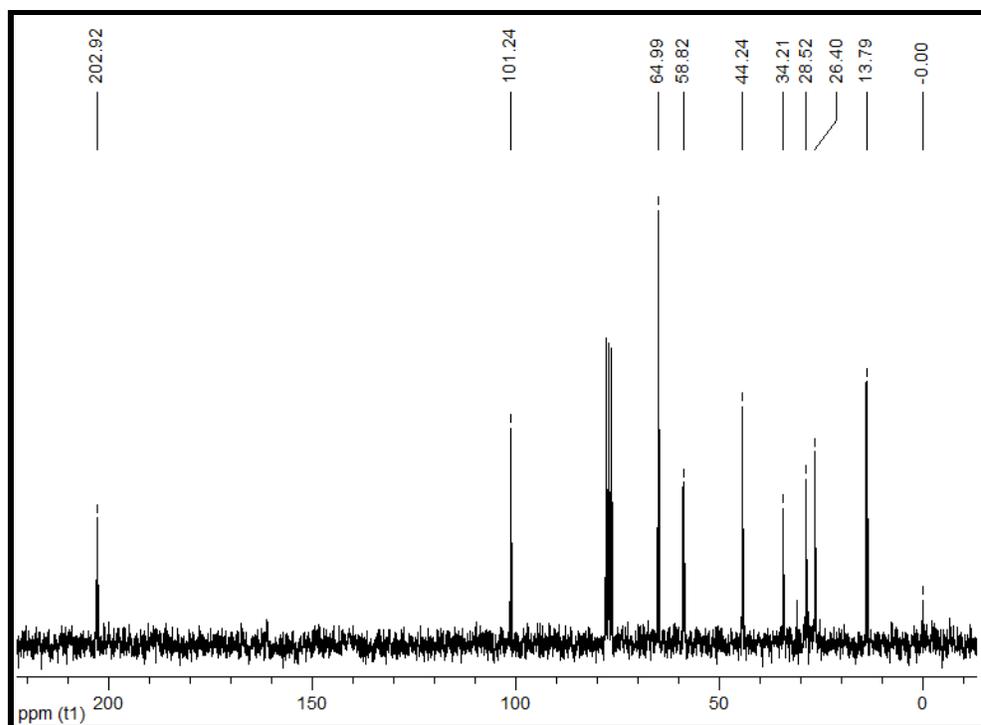


Figura A5b - Espectro de RMN de ^{13}C do complexo (5), em CDCl_3 .

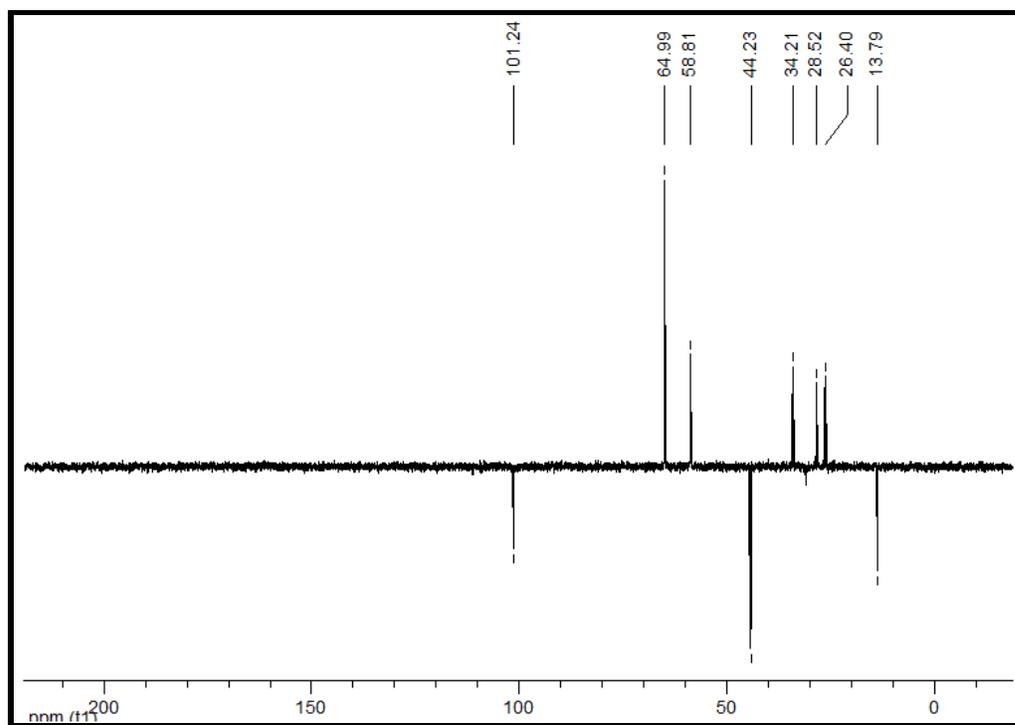


Figura A5c - Espectro do dept para o complexo (5), em CDCl_3 .

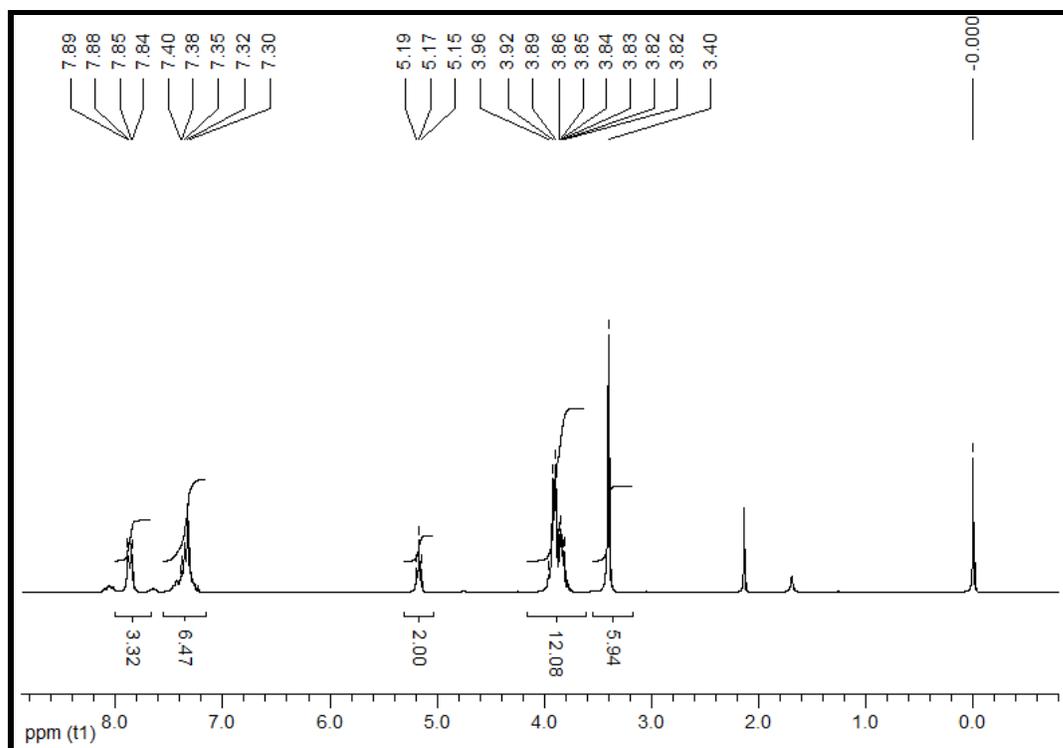


Figura A6a - Espectro de RMN de ^1H do complexo (6), em CDCl_3 .

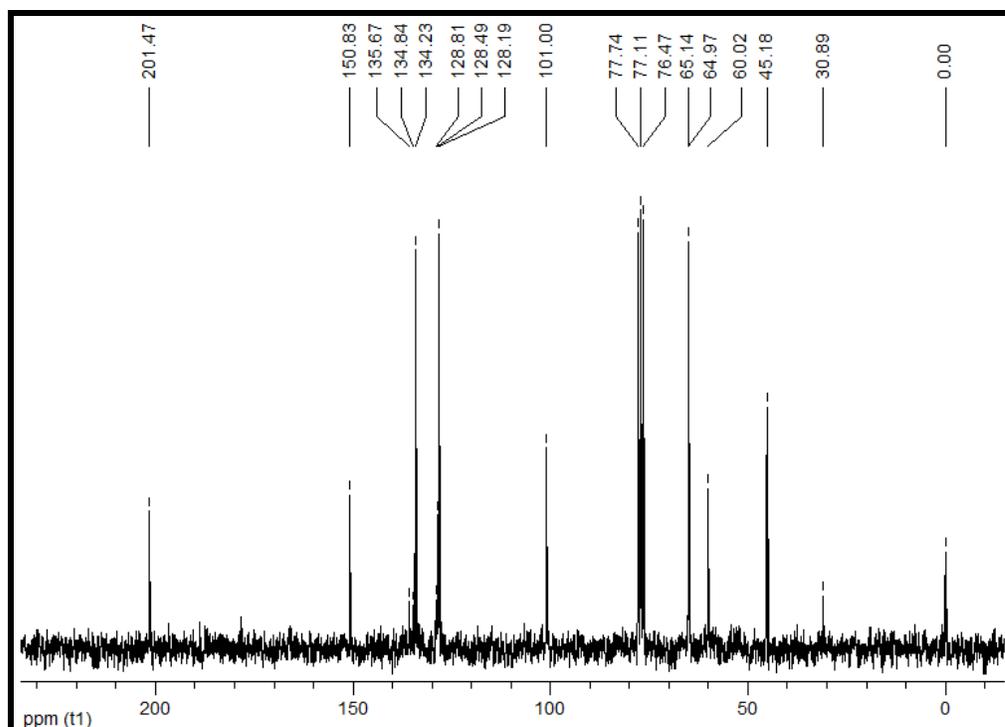


Figura A6b - Espectro de RMN de ^{13}C do complexo (6), em CDCl_3 .

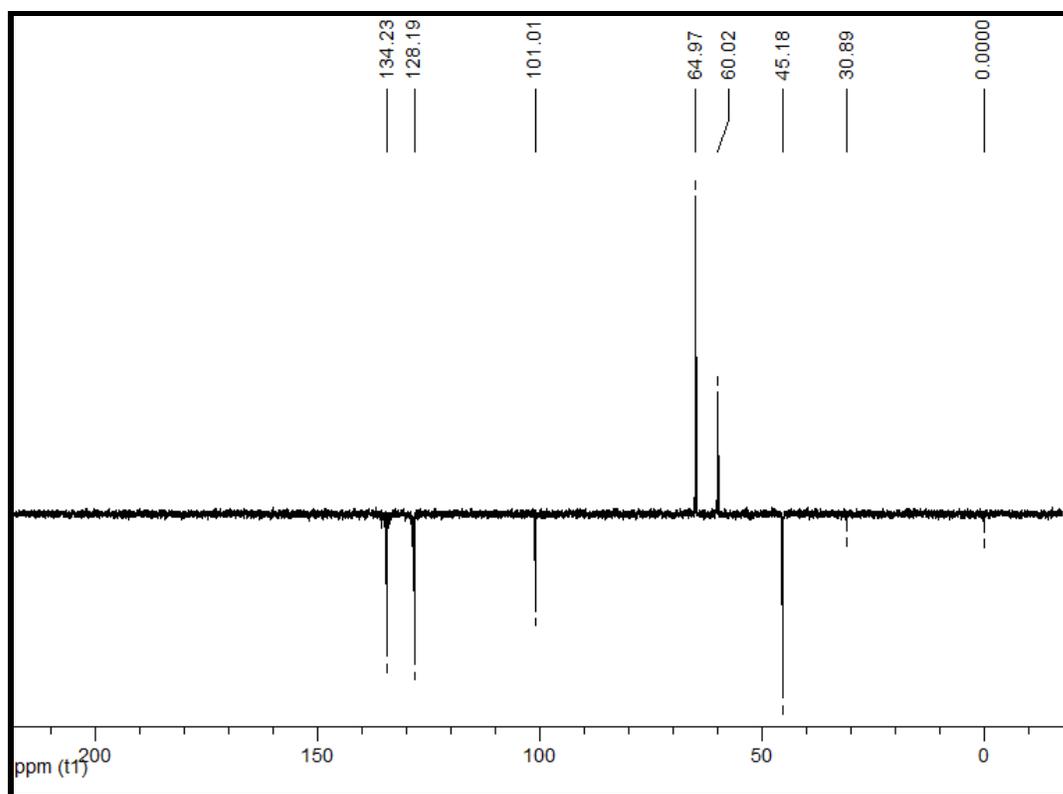


Figura A6c - Espectro do dept para o complexo (6), em CDCl₃.

Espectros de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H ,
 ^{13}C e dept dos Complexos Derivados dos
Triorganoestânicos

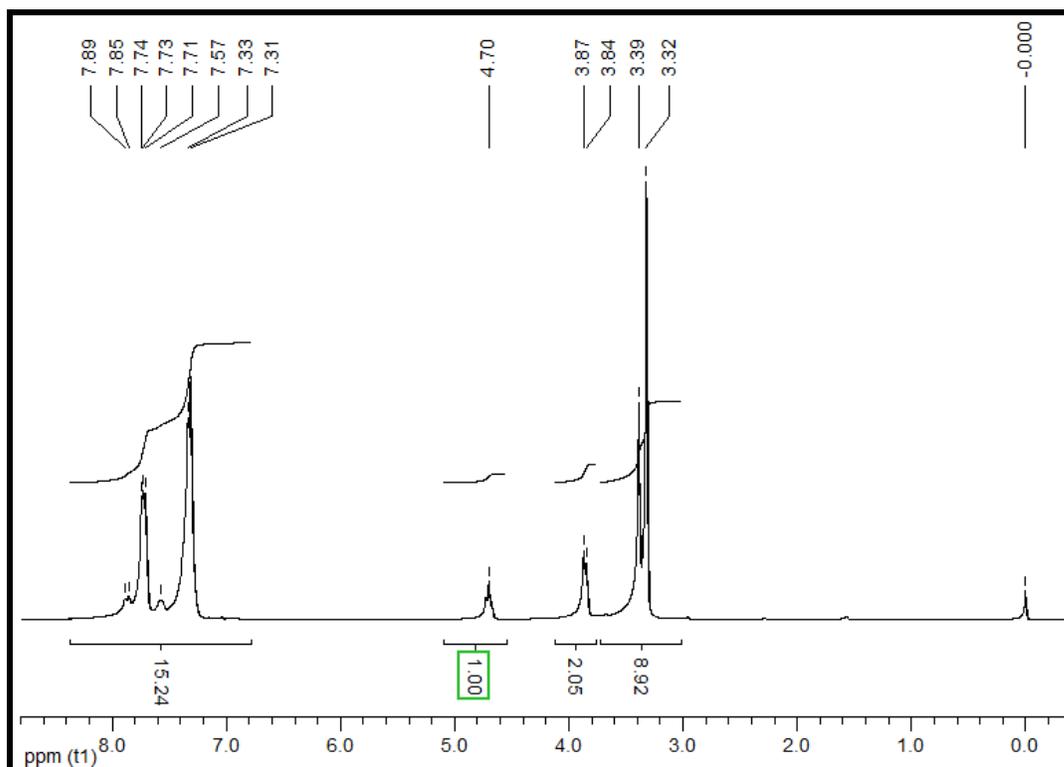


Figura A7a - Espectro de RMN de ^1H do complexo (7), em CDCl_3 .

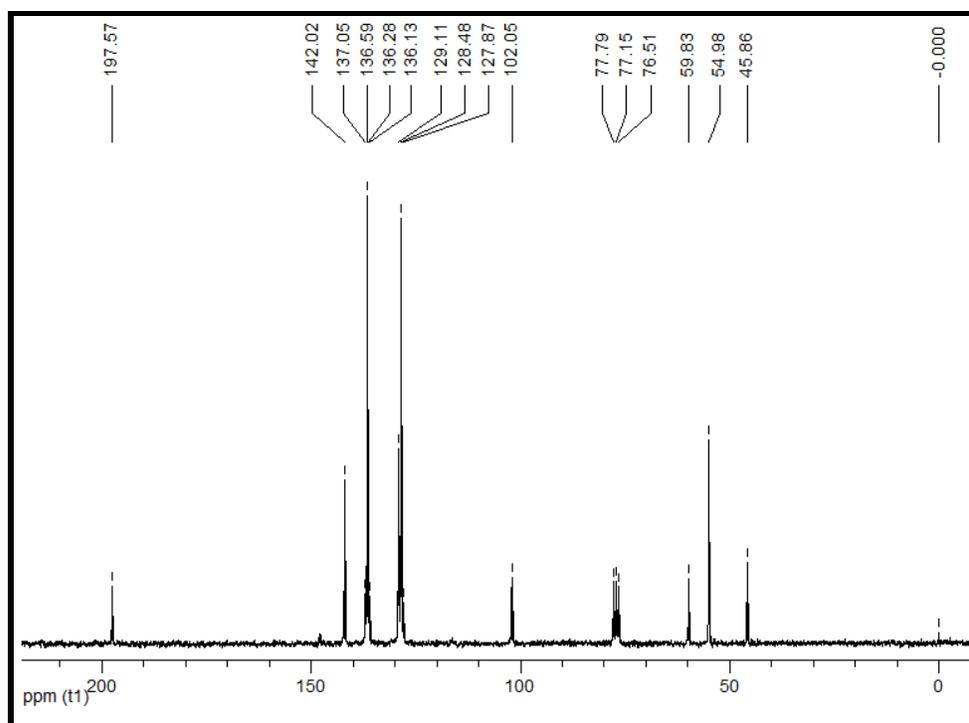


Figura A7b - Espectro de RMN de ^{13}C do complexo (7), em CDCl_3 .

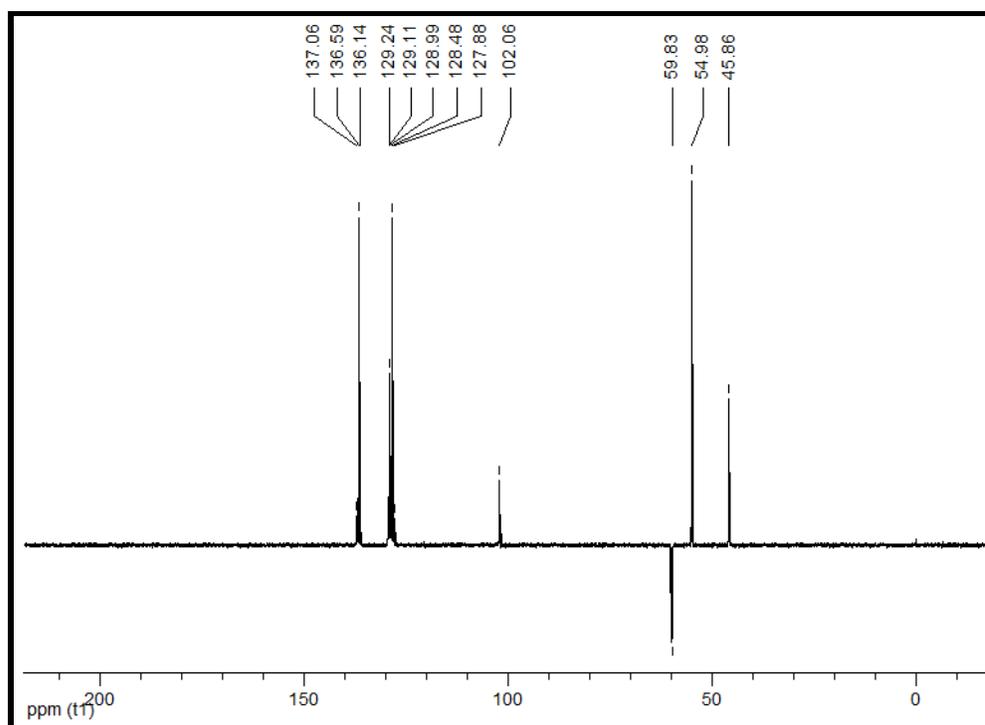


Figura A7c - Espectro do dept para o complexo (7), em CDCl_3 .

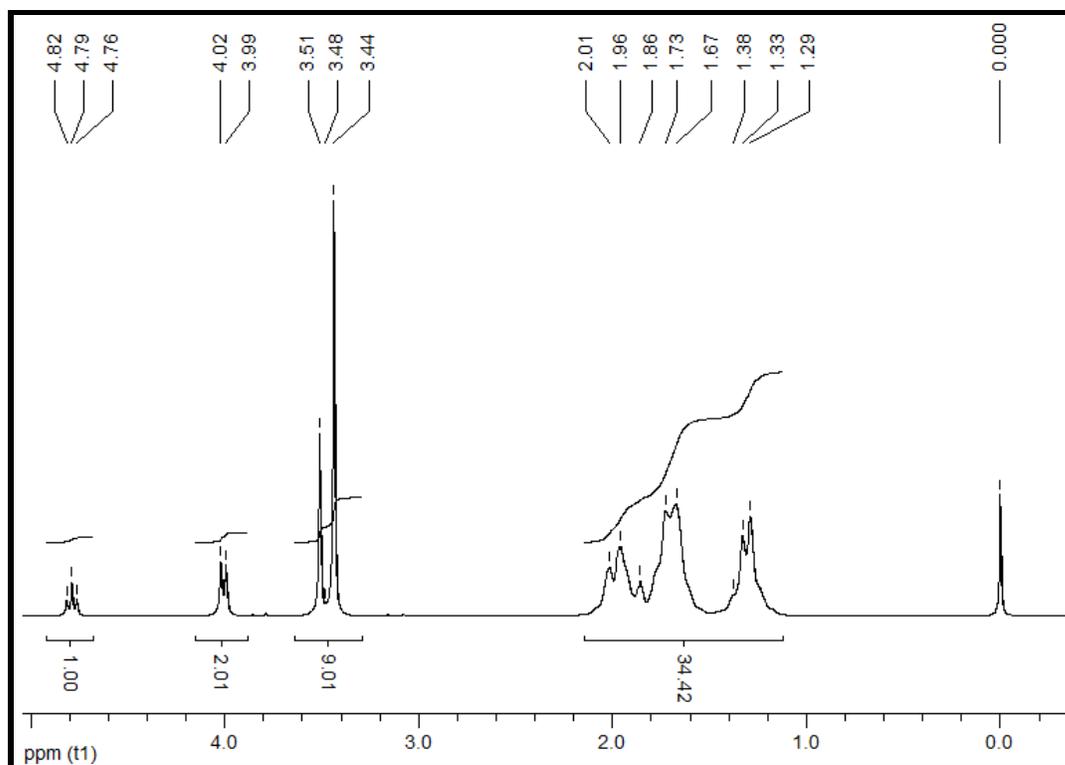


Figura A8a - Espectro de RMN de ^1H do complexo (8), em CDCl_3 .

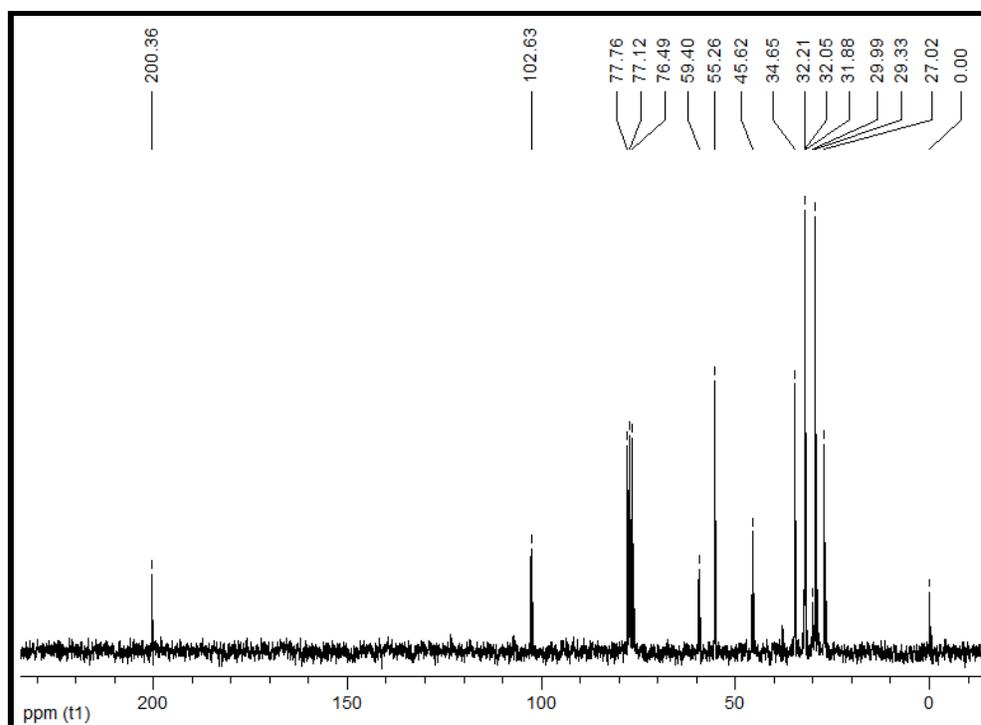


Figura A8b - Espectro de RMN de ^{13}C do complexo (8), em CDCl_3 .

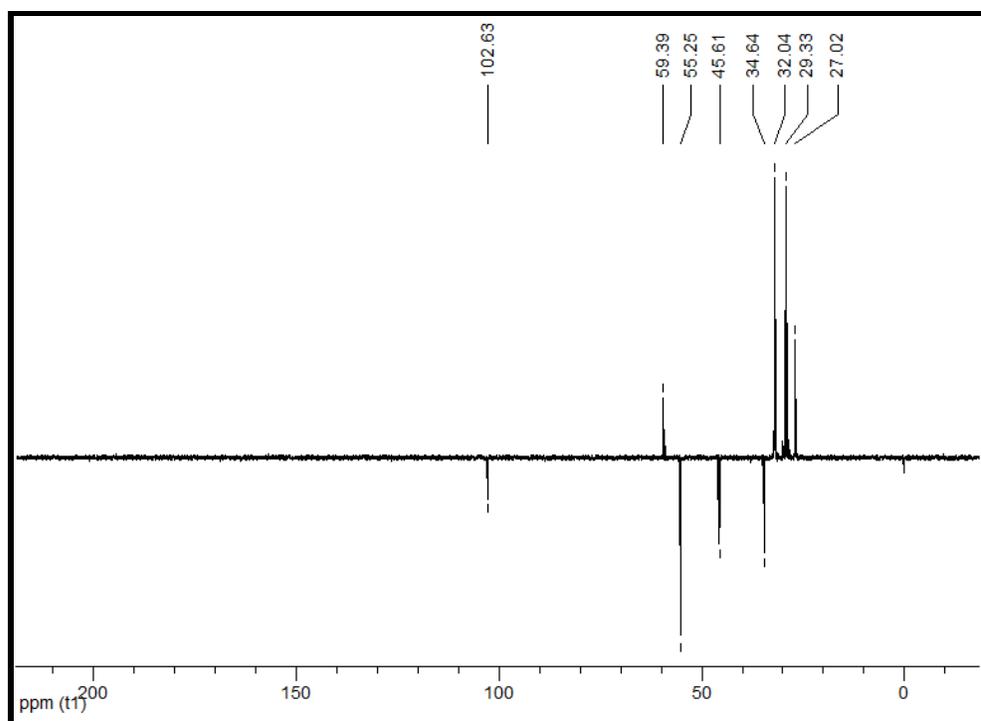


Figura A8c - Espectro do dept para o complexo (8), em CDCl₃.

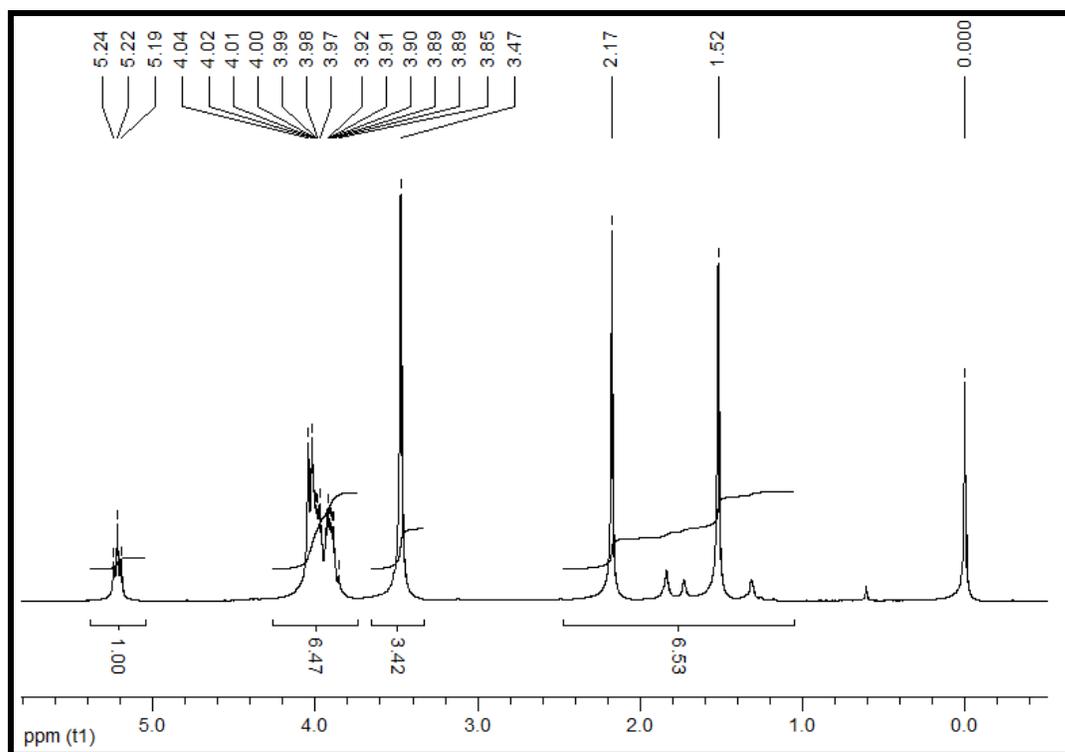


Figura A9a - Espectro de RMN de ¹H do complexo (9), em CDCl₃.

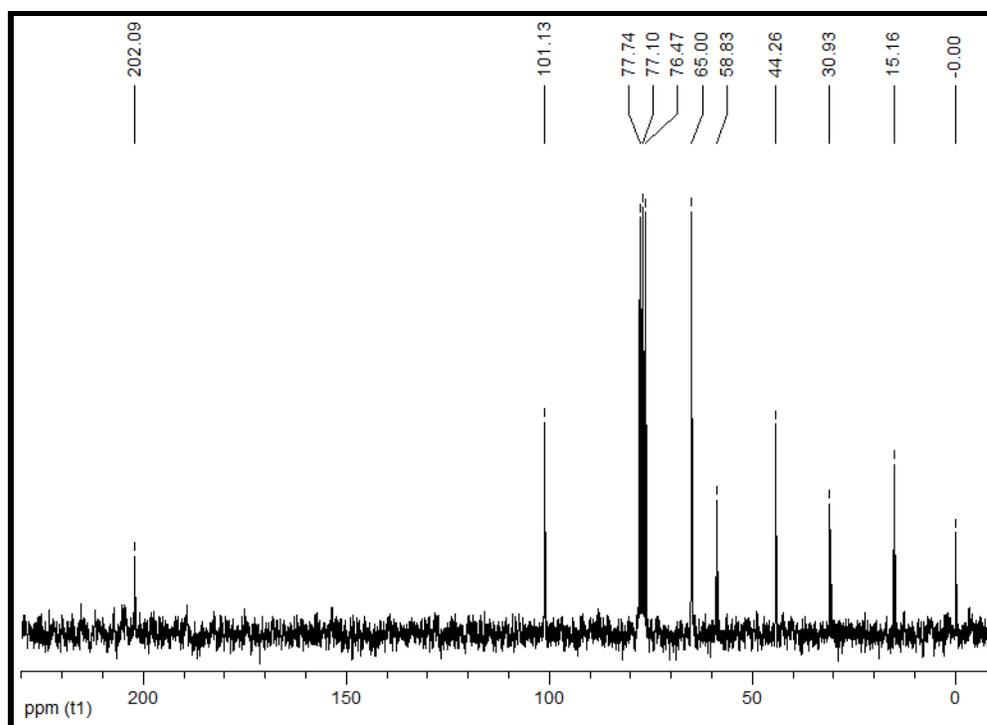


Figura A9b - Espectro de RMN de ^{13}C do complexo (9), em CDCl_3 .

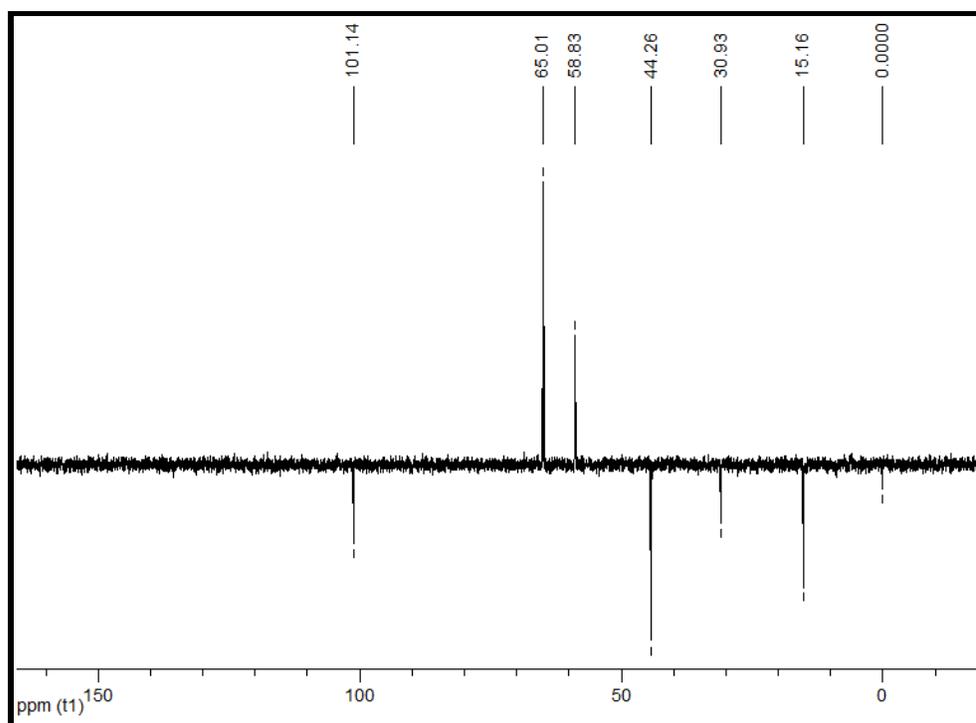


Figura A9c - Espectro do dept para o complexo (9), em CDCl_3 .

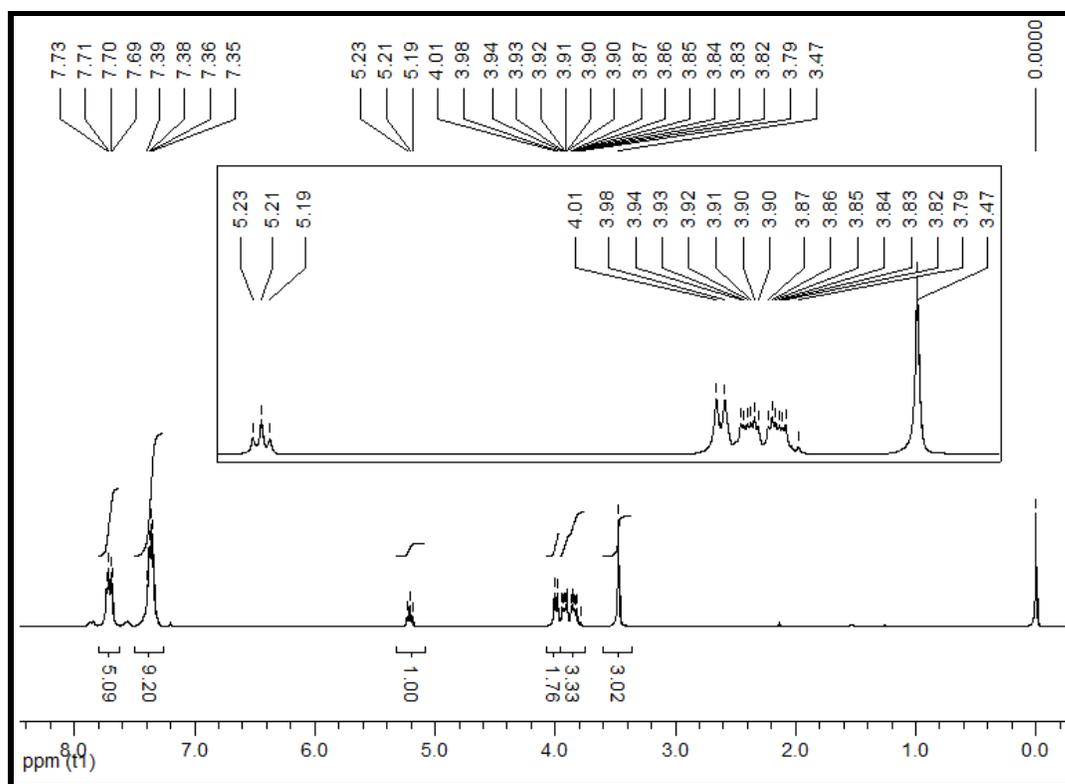


Figura A10a - Espectro de RMN de ^1H do complexo (10), em CDCl_3 .

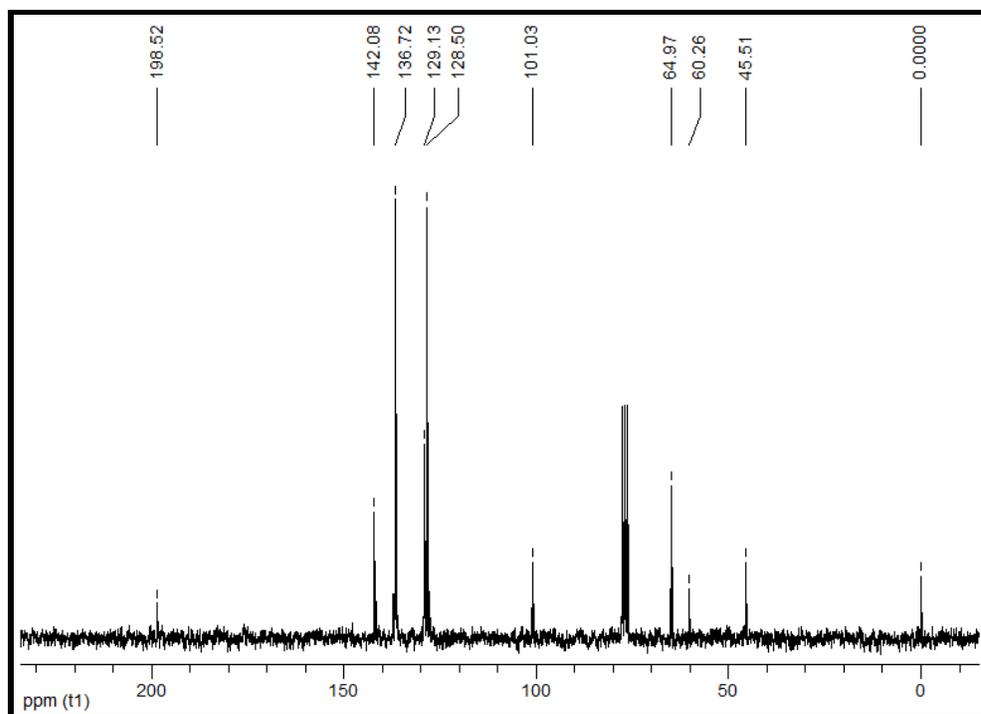


Figura A10b - Espectro de RMN de ^{13}C do complexo (10), em CDCl_3 .

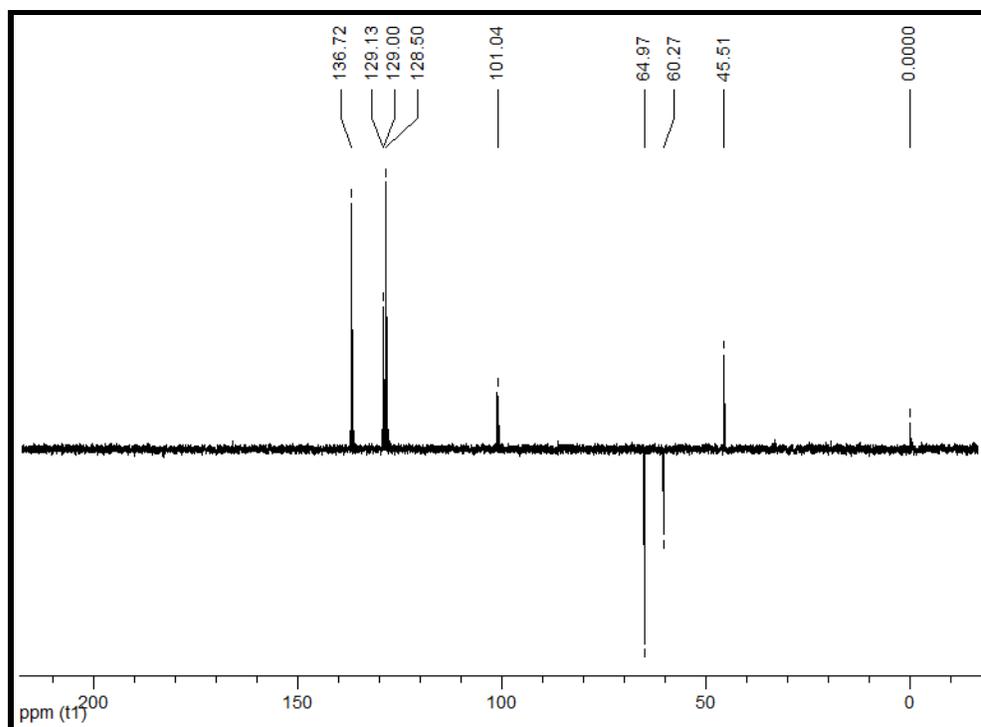


Figura A10c - Espectro do dept para o complexo (10), em CDCl_3 .

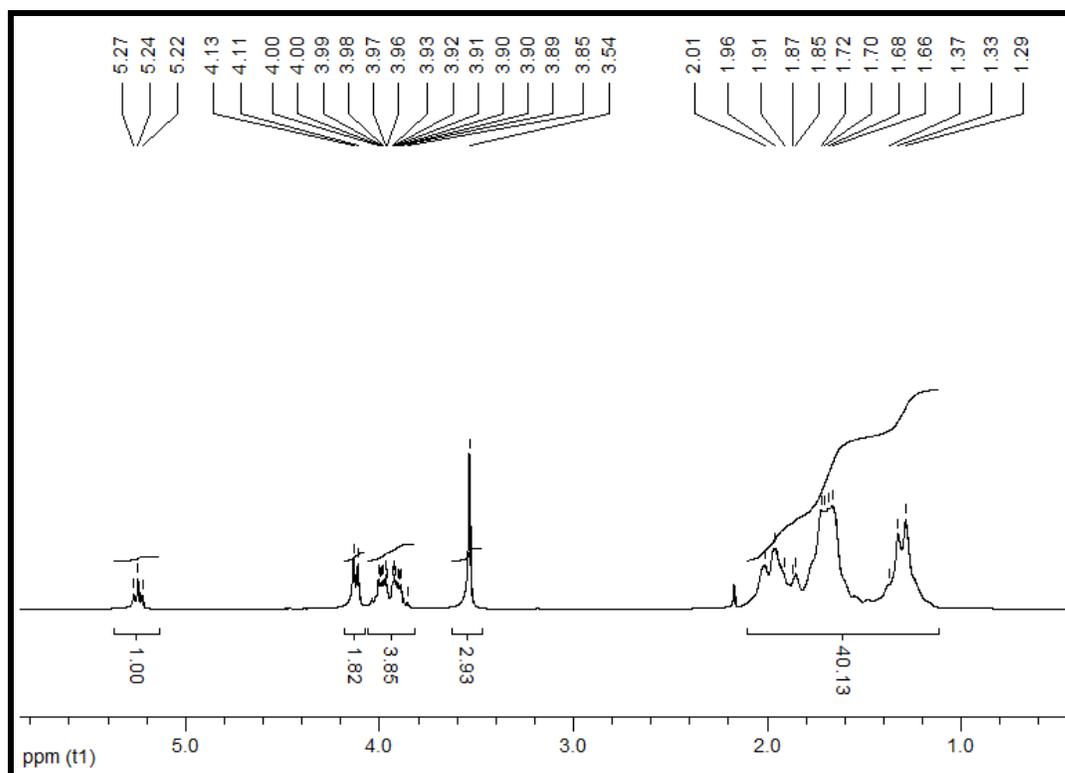


Figura A11a - Espectro de RMN de ^1H do complexo (11), em CDCl_3 .

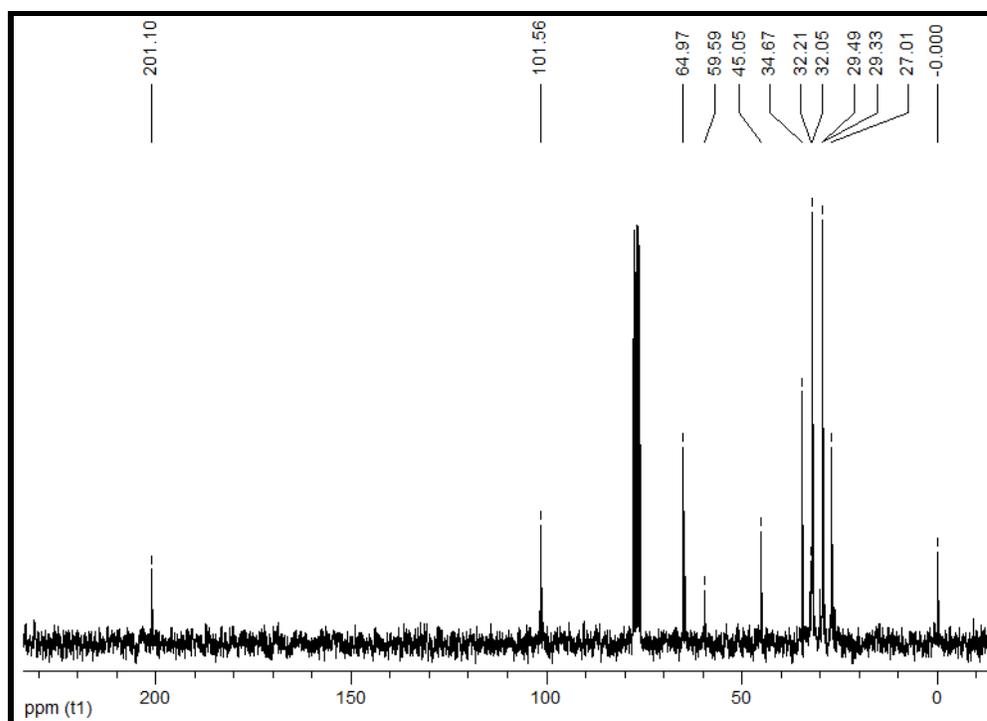


Figura A11b - Espectro de RMN de ¹³C do complexo (11), em CDCl₃.

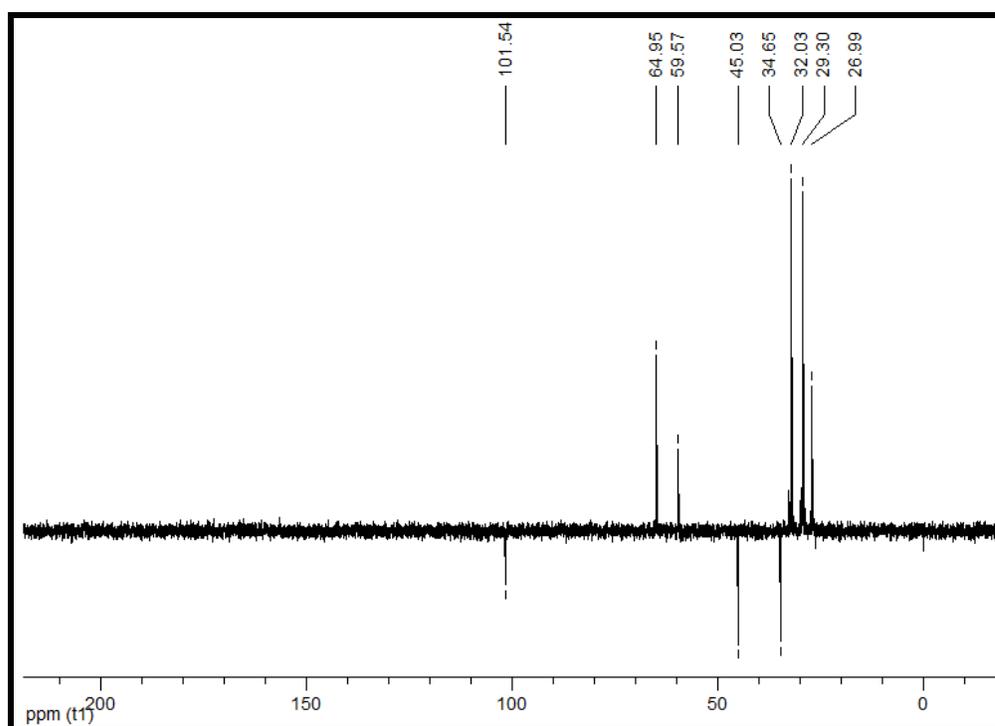


Figura A11c - Espectro do dept para o complexo (11), em CDCl₃.

Espectros de Ressonância Magnética Nuclear de ^{119}Sn dos Complexos DTC Derivados dos Diorganoestânicos

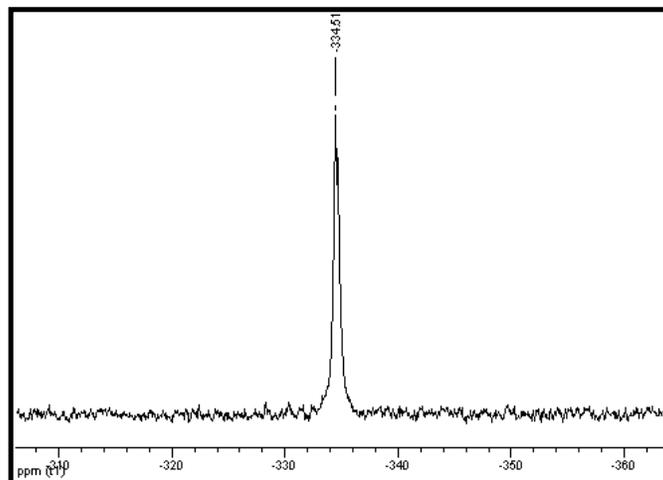


Figura A12 - Espectro de RMN de ^{119}Sn do complexo (1), em CDCl_3 .

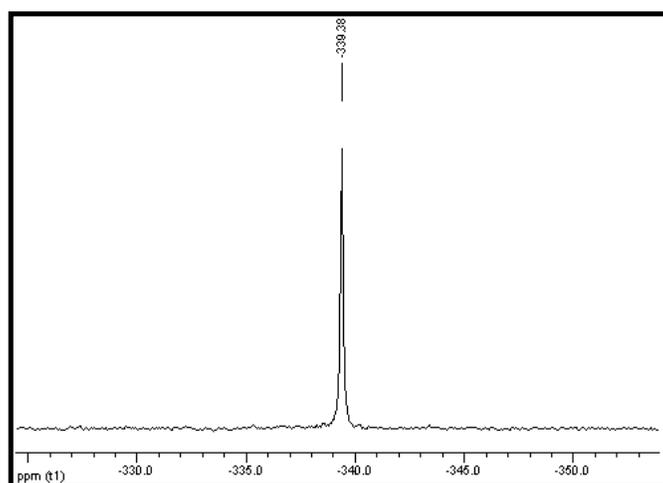


Figura A13 - Espectro de RMN de ^{119}Sn do complexo (2), em CDCl_3 .

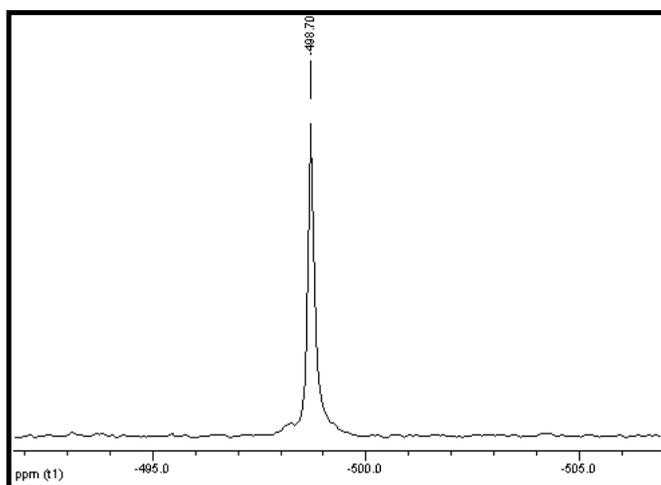


Figura A14 - Espectro de RMN de ^{119}Sn do complexo (3), em CDCl_3 .

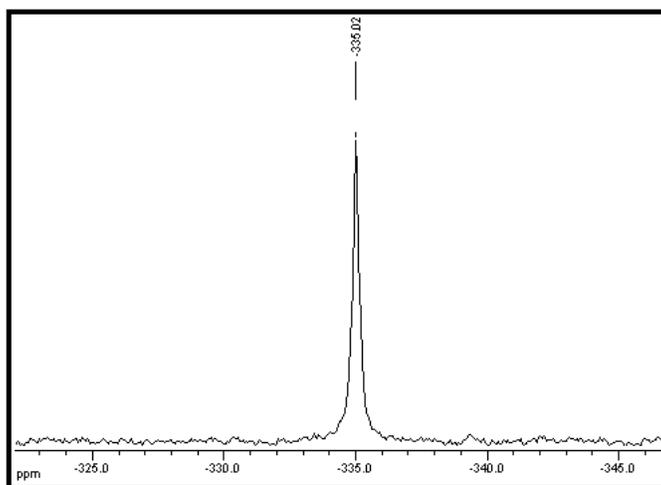


Figura A15 - Espectro de RMN de ^{119}Sn do complexo (4), em CDCl_3 .

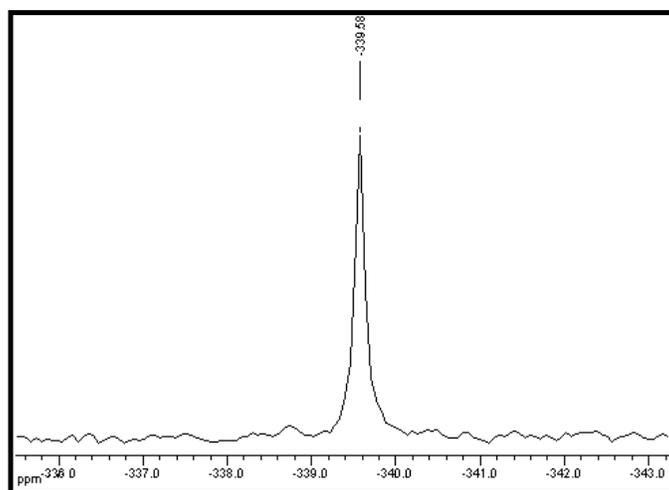


Figura A16 - Espectro de RMN de ^{119}Sn do complexo (5), em CDCl_3 .

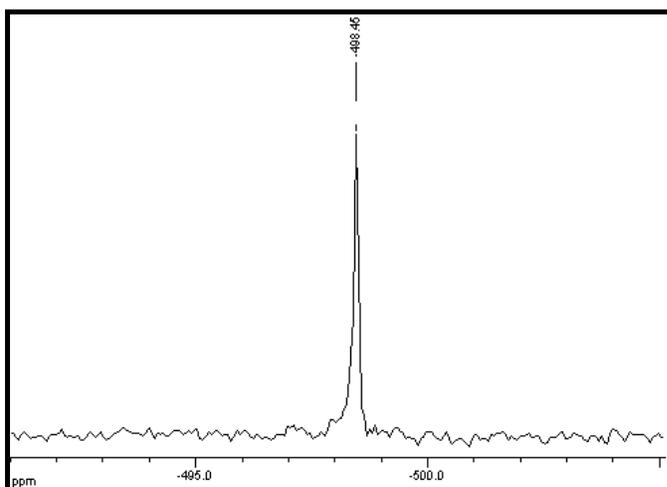


Figura A17 - Espectro de RMN de ^{119}Sn do complexo (6), em CDCl_3 .

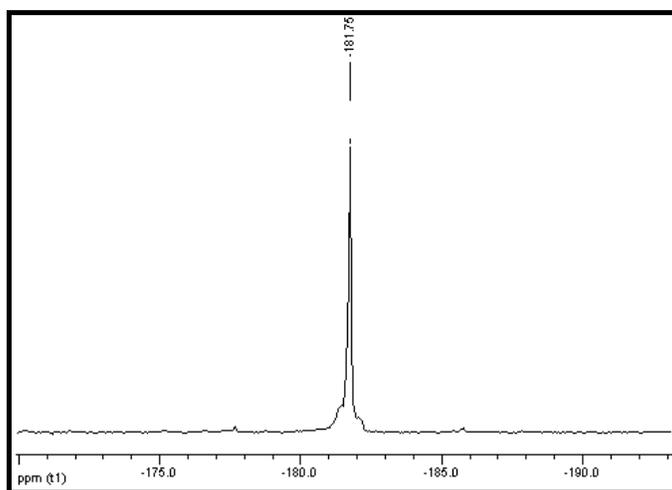


Figura A18 - Espectro de RMN de ^{119}Sn do complexo (7), em CDCl_3 .

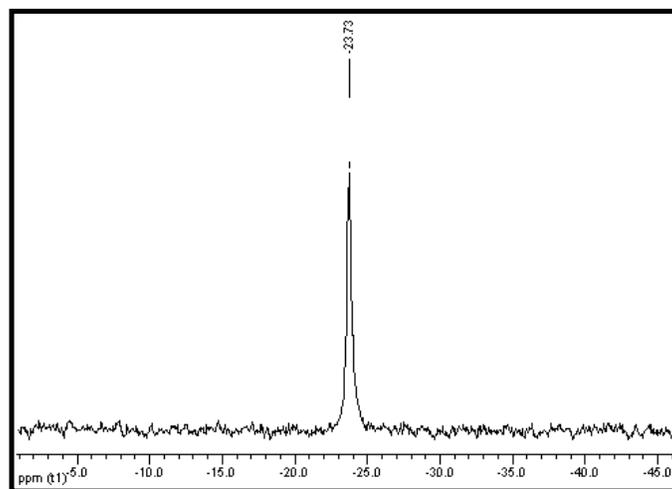


Figura A19 - Espectro de RMN de ^{119}Sn do complexo (8), em CDCl_3 .

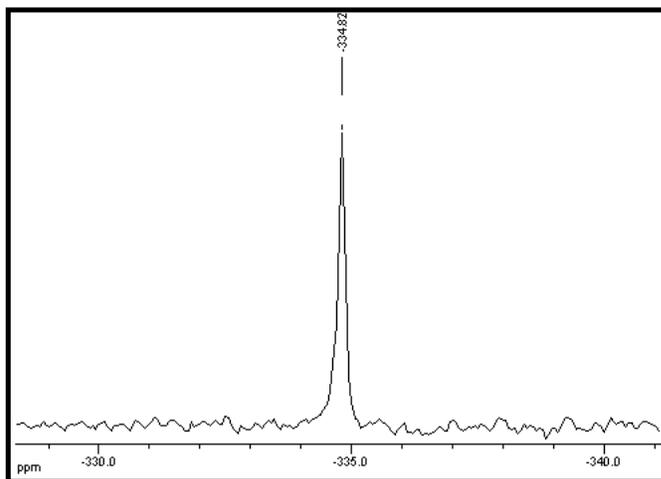


Figura A20 - Espectro de RMN de ^{119}Sn do complexo (9), em CDCl_3 .

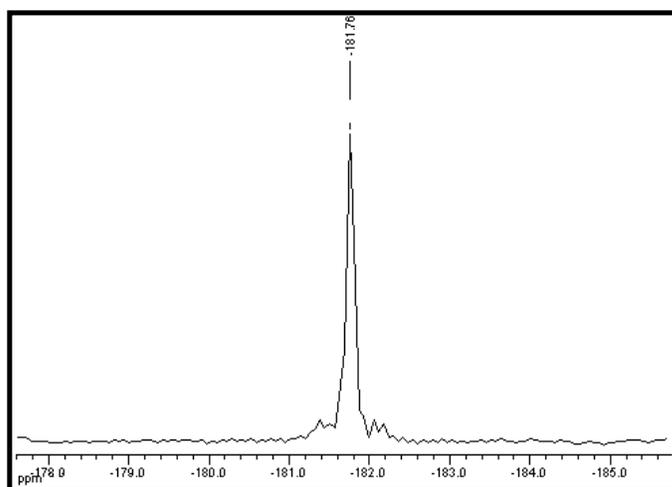


Figura A21 - Espectro de RMN de ^{119}Sn do complexo (10), em CDCl_3 .

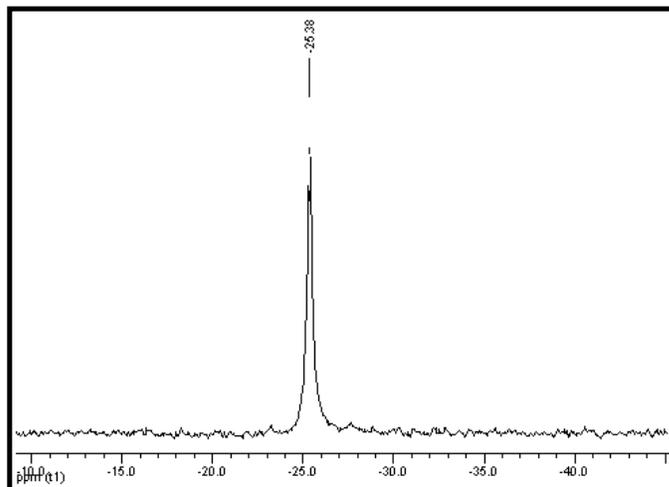


Figura A22 - Espectro de RMN de ^{119}Sn do complexo (11), em CDCl_3 .

Anexo B

Espectros de Mössbauer de ^{119}Sn para os complexos (1)-(11)

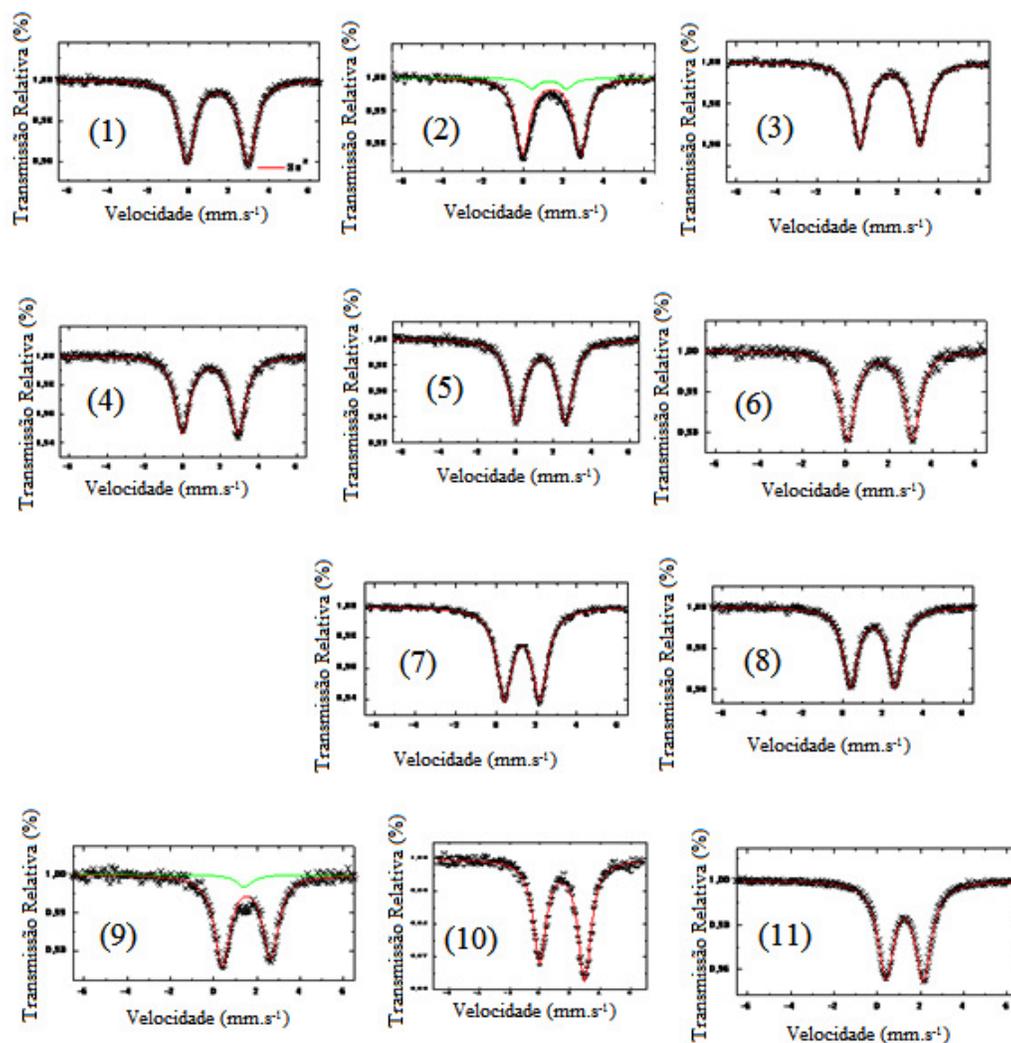


Figura B1 - Espectros de Mössbauer de ^{119}Sn , obtidos a 80K, para os complexos: $[\text{SnMe}_2\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_2]$ (1), $[\text{Sn}(\text{n-Bu})_2\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_2]$ (2), $[\text{SnPh}_2\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}_2]$ (3), $[\text{SnMe}_2\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}_2]$ (4), $[\text{Sn}(\text{n-Bu})_2\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}_2]$ (5), $[\text{SnPh}_2\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}_2]$ (6), $[\text{SnPh}_3\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}]$ (7), $[\text{SnCy}_3\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2\}]$ (8), $[\text{SnMe}_3\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}]$ (9), $[\text{SnPh}_3\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}]$ (10) e $[\text{SnCy}_3\{\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\}]$ (11).

Anexo C



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Molecular Structure

journal homepage: www.elsevier.com/locate/molstruc

Synthesis, characterisation and biological aspects of copper(II) dithiocarbamate complexes, $[\text{Cu}\{\text{S}_2\text{CNR}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\}_2]$, (R = Me, Et, Pr and $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)

Geraldo M. de Lima^{a,*}, Daniele C. Menezes^a, Camila A. Cavalcanti^a, Jaqueline A.F. dos Santos^a, Isabella P. Ferreira^a, Eucler B. Paniago^a, James L. Wardell^a, Solange M.S.V. Wardell^b, Klaus Krambrock^c, Isolda C. Mendes^a, Heloisa Beraldo^a

^aDepartamento de Química, ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais, 31270-901 Belo Horizonte, MG, Brazil

^bCHEMSOL, 1 Harcourt Road, Aberdeen AB15 5NY, Scotland, United Kingdom

^cDepartamento de Física, ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais, 31270-901 Belo Horizonte, MG, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 17 August 2010

Received in revised form 17 November 2010

Accepted 17 November 2010

Available online 13 December 2010

Keywords:

Copper(II) complexes
Dithiocarbamate complexes
Spectroscopic studies
Candida albicans
Staphylococcus aureus
Pseudomonas aeruginosa

ABSTRACT

Cu(II) dithiocarbamates, $[\text{Cu}\{\text{S}_2\text{CNR}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\}_2]$, R = Me (1), Et (2), Pr (3) and $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (4), have been prepared from $\text{HNR}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})$ (R = Me, Et, Pr and $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), CS_2 and $\text{Cu}(\text{OAc})_2$. Characterisation of the complexes were generally achieved by infrared and EPR spectroscopies and, in addition, for (2) and (3), by X-ray crystallography at 120 K. Complex (2) crystallises as a Cu–S linked dimer, in which the $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ groups have a *cis* arrangement in each monomer but are *trans* to those in the other monomer partner. On the other hand complex (3) exists in the solid state in the form of two similar and independent centrosymmetric monomers. The weak antiferromagnetic coupling, present in similar complexes, was absent in complexes (1)–(3). The *in vitro* activity of (1)–(4) was investigated against colonies of *Candida albicans*, *Staphylococcus aureus* and *Pseudomonas aeruginosa*. They all displayed MIC (minimal inhibitory concentration) values against *C. albicans* close to those found for Fluconazole. All complexes were inert towards Gram-negative or Gram-positive bacteria, *S. aureus* and *P. aeruginosa*, respectively.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Dithiocarbamate ligands, $[\text{S}_2\text{CNR}^1\text{R}^2]^-$, have found extensive use in coordination chemistry [1,2]. Their wide range of applications, e.g. in industry, agriculture and medicine, has generated a large collection of crystallographic data for their metal complexes [3]. The majority of the complexes studied have simple R^1 and R^2 groups, such as methyl, ethyl and phenyl. Complexes with dithiocarbamate ligands having functional substituted organic groups, such as R^1 and or R^2 equal to $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, are increasingly being studied, with crystal structures reported for a number of metal complexes including those of alkali metals [4] copper [5,6], nickel [7–9], zinc [10], mercury [11] and antimony [12,13]. Clearly the extra structural aspects generated by the functional groups [4–13] have encouraged interest in these compounds.

By far the best studied of the reported $[\text{Cu}\{\text{S}_2\text{CNR}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\}_2]$ compounds, where R = Me, Et and $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ is the latter [14–26]. Very limited reports have been made on (1) and (2), [16]. Apart from informations on the synthesis, spectroscopy [14,15] and crystal structure of (4) [5,6], other areas of interest

include thermolysis [16–19], uses in analytical chemistry [20–24], and interactions with NO and their biological applications [25,26]. It is apparent that biological studies of similar derivatives have not really attracted much attention. This has been so despite the possibility that the increased hydrophilicity of these compounds, over compounds not bearing hydroxyl groups, may have significant biological implications.

Following our general interest in the biological properties of metal complexes [27–30], we now report results on the anti-fungal and anti-bacterial properties of complexes (1)–(4), as well as their IR and EPR spectra. In addition, the crystal structures (2) and (3) are described.

2. Experimental

2.1. Chemistry

2.1.1. Materials and methods

All starting materials were purchased from Aldrich, Merck or Synth and used as received. Infrared spectra were recorded in the range of $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ with samples in KBr pellets using a Perkin–Elmer 283B spectrometer. Carbon, hydrogen and nitrogen analyses were performed on a Perkin–Elmer PE-2400 CHN-analysis using tin sample-tubes.

* Corresponding author.

E-mail address: delima.geraldo@gmail.com (G.M. de Lima).



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

European Journal of Medicinal Chemistry

journal homepage: <http://www.elsevier.com/locate/ejmech>

Original article

Design, structural and spectroscopic elucidation, and the *in vitro* biological activities of new diorganotin dithiocarbamatesIsabella P. Ferreira^a, Geraldo M. de Lima^{a,*}, Eucler B. Paniago^a, Willian R. Rocha^a, Jacqueline A. Takahashi^a, Carlos B. Pinheiro^b, José D. Ardisson^c^aDepartamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG, Avenida Antônio Carlos 6627, Belo Horizonte, MG, CEP 31270-901, Brazil^bDepartamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG, Avenida Antônio Carlos 6627, Belo Horizonte, MG, CEP 31270-901, Brazil^cCentro de Desenvolvimento em Tecnologia Nuclear, CDTN/CNEN, Avenida Antônio Carlos 6627, Belo Horizonte, MG, CEP 31270-901, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 28 June 2012

Received in revised form

27 September 2012

Accepted 15 October 2012

Available online 24 October 2012

Keywords:

Biological activity

Organotin dithiocarbamate

Structural determination

ABSTRACT

The reaction of 2,2-dimethoxy-*N*-methylethylamine or 2-methyl-1,3-dioxolane with CS₂ in alkaline media produced two novel dithiocarbamate salts. Subsequent reactions with organotin halides yielded six new complexes: [SnMe₂{S₂CNR(R¹)₂}]₂ (1), [Sn(*n*-Bu)₂{S₂CNR(R¹)₂}]₂ (2), [SnPh₂{S₂CNR(R¹)₂}]₂ (3), [SnMe₂{S₂CNR(R²)₂}]₂ (4), [Sn(*n*-Bu)₂{S₂CNR(R²)₂}]₂ (5), [SnPh₂{S₂CNR(R²)₂}]₂ (6), where R = methyl, R¹ = CH₂CH(OMe)₂, and R² = 2-methyl-1,3-dioxolane. All compounds were identified in terms of infrared, ¹H and ¹³C NMR, and the complexes were also characterized using ¹¹⁹Sn NMR, ¹¹⁹Sn Mössbauer and X-ray crystallography. The biological activity of all derivatives has been screened in terms of IC₅₀ and IC₉₀ against *Aspergillus flavus*, *Aspergillus niger*, *Aspergillus parasiticus*, *Penicillium citrinum*, *Curvularia senegalensis*, *Staphylococcus aureus*, *Listeria monocytogenes*, *Bacillus cereus*, *Streptococcus sanguinis*, *Escherichia coli*, *Citrobacter freundii*, *Salmonella typhimurium*, and *Pseudomonas aeruginosa* and the results correlated well with a performed study of structure–activity relationship (SAR). Complexes (3), (5) and (6) displayed the best IC₉₀ and IC₅₀ in the presence of the fungi, greater than that of miconazole, used as control drug.

© 2012 Elsevier Masson SAS. All rights reserved.

1. Introduction

The metal-1,1'-dithiolates comprise one of the most interesting class of complexes, in which three types of anions: xanthates, ROCS₂⁻, dithiophosphates, (RO)₂PS₂⁻ and dithiocarbamates, R₂NCS₂⁻, are the coordinating species [1,2]. Many applications have been found for the latter ligands. Apart from their ability to stabilise metal cations in a variety of oxidation states, well documented in the field of coordination chemistry [3,4], their pharmaceutical properties are noteworthy. They are used to remove excess of copper due to Wilson's disease [5], they are also able to reduce the nephrotoxicity of platinum-based drugs used in chemotherapy [6] and in addition they are used in the treatment of alcoholism [7] and in other clinical applications [8]. In addition they find applications in other fields, for instance in the vulcanization of rubber [9], preparation of pesticides [10], and as precursors for the production of metal sulfide nanoparticles [11–14].

It is also worth to emphasize the varied range of applications and potential use of organotin derivatives, among other metals, as diverse as in agriculture, biology, catalysis, or organic synthesis [15]. As both organotins and dithiocarbamates interact with living cells it is expected an enhanced biological activity by bonding together organotin moieties and dithiocarbamates. Many works have described not only the preparation and characterization of related complexes [16–19] but also their action against tumours, fungi, bacteria, and other microorganisms [1,15,20–23], and other applications [19]. Besides preparing new organotin–dithiocarbamates, investigating their technological applications [24,25] and screening their activity in the presence of some parasites [26,27] we have been interested in the mechanism of action of such complexes in biological media. The number and nature of the organic groups bonded to the metal centre influence the toxicity towards microorganisms, which, in general, decreases in the order R₃SnX > R₂SnX₂ > RSnX₃. However, the order of toxicity depends on the microorganism, and varies from strain to strain [28]. It has been proposed that toxicity in the R₃Sn series correlates with total molecule surface (TSA) and hence *n*-propyl-, *n*-butyl-, *n*-pentyl-, phenyl-, and cyclohexyl-substituted tin should be more toxic than ethyl- and

* Corresponding author. Tel.: +55 31 3409 5744; fax: +55 31 3409 5720.
E-mail address: gmlima@ufmg.br (G.M. de Lima).



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Journal of Molecular Structure

journal homepage: www.elsevier.com/locate/molstruc

Synthesis, characterization, structural and biological aspects of copper(II) dithiocarbamate complexes – Part II, $[\text{Cu}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{Me})(\text{R}^1)\}_2]$, $[\text{Cu}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{Me})(\text{R}^2)\}_2]$ and $[\text{Cu}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{R}^3)(\text{R}^4)\}_2]$ $\{\text{R}^1 = -\text{CH}_2\text{CH}(\text{OMe})_2$, $\text{R}^2 = 2\text{-methyl-1,3-dioxolane}$, $\text{R}^3 = -\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{N}=\text{CHPhOCH}_2\text{Ph}$ and $\text{R}^4 = -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}\}$



Isabella P. Ferreira^a, Geraldo M. de Lima^{a,*}, Eucler B. Paniago^a, Jacqueline A. Takahashi^a, Klaus Krambrock^b, Carlos B. Pinheiro^c, James L. Wardell^d, Lorenzo C. Visentin^e

^aDepartamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG, Avenida Antônio Carlos 6627, Belo Horizonte, MG CEP 31270-901, Brazil

^bDepartamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG, Avenida Antônio Carlos 6627, Belo Horizonte, MG CEP 31270-901, Brazil

^cLaboratório de Cristalografia, Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG, Avenida Antônio Carlos 6627, Belo Horizonte, MG CEP 31270-901, Brazil

^dCHEMSOL, 1 Harcourt Road, Aberdeen AB15 5NY, Scotland, United Kingdom

^ePontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 22451-900 Rio de Janeiro, RJ, Brazil

HIGHLIGHTS

- Three new Cu(II) dithiocarbamates have been prepared and fully characterized.
- The EPR spectrum of complex (3) reveals a dimeric structure.
- The structural determination of complexes (1) and (2) confirms the EPR results.
- Complex (1) displayed the higher IC₅₀ between 1.08 and 2.16 μmol L⁻¹.
- Complex (3) was less toxic to *C. vulgaris* colony with lethal concentrations <74.5 μmol L⁻¹.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 15 April 2013

Received in revised form 3 June 2013

Accepted 3 June 2013

Available online 10 June 2013

Keywords:

Copper(II) dithiocarbamate

X-ray crystallography

EPR

Antimicrobial activity

ABSTRACT

Three new copper(II) dithiocarbamates (DTC), $[\text{Cu}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{Me})(\text{R}^1)\}_2]$ (1), $[\text{Cu}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{Me})(\text{R}^2)\}_2]$ (2) and $[\text{Cu}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{R}^3)(\text{R}^4)\}_2]$ (3) with $\text{R}^1 = -\text{CH}_2\text{CH}(\text{OMe})_2$, $\text{R}^2 = 2\text{-methyl-1,3-dioxolane}$, $\text{R}^3 = -\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{N}=\text{CHPhOCH}_2\text{Ph}$ and $\text{R}^4 = -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, have been synthesized and characterized by different spectroscopic techniques. Complexes (1) and (2) display typical EPR spectra for separated Cu(II) centers, and the spectrum of (3) is characteristic of two magnetically coupled Cu(II) ions with $S = 1$. The X-ray crystallographic determination has shown that complexes (1) and (2) crystallise in the triclinic and monoclinic systems. In addition both complexes are monomers in which the geometry at each Cu(II) is square planar. The *in vitro* antimicrobial activity of the sodium salts of ligands, and of the Cu(II)–DTC complexes have been screened against *Aspergillus flavus*, *Aspergillus niger*, *Aspergillus parasiticus*, *Penicillium citrinum* and *Curvularia senegalensis*, as well as Gram positive and Gram negative bacteria. Finally, the toxic effects of complexes (1)–(3) were performed using *Chlorella vulgaris*.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Although the sulfur-containing metal compounds involve an old chemistry they still attract considerable attention in different scientific and technological areas [1–5]. Among the various sulfur-bearing ligands, the dithiocarbamates (DTCs), $[\text{S}_2\text{CNR}^1\text{R}^2]^-$, a class of Lewis bases capable of coordinating to a wide number of metal ions, are unique due to its S–C–S delocalized electronic sys-

tem [6]. Modifications in the R groups attached to nitrogen atom of the DTC fragment can lead to changes in both the structure and chemical behavior in biological media, mainly due to modifications in the acid–base nature of the dithiocarbamate fragment [6].

Several applications have been found for dithiocarbamates and their metal complexes. Besides being used as pesticide [7], fungicide [8,9], etc., they are also employed as synthetic precursors π-electron donating sulfur atoms for the deposition of metal sulfides nanoparticles [10,11], as well as in analytical chemistry for the separation and determination of metals [12–15]. In view of the DTC affinity for copper, they are used in the Wilson's disease therapy

* Corresponding author. Tel.: +55 31 3409 5744; fax: +55 31 3409 5700.
E-mail address: gmlima@ufmg.br (G.M. de Lima).