

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO MULTICÊNTRICO EM QUÍMICA

**Síntese e caracterização de complexos de In^{+3} com ligantes
ditiocarbimato**

Andressa de Carvalho Freitas

Itajubá, dezembro de 2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO MULTICÊNTRICO EM QUÍMICA

**Síntese e caracterização de complexos de In^{+3} com ligantes
ditiocarbimato**

Andressa de Carvalho Freitas

Dissertação submetida ao Programa de Pós
Graduação Multicêntrico em Química como parte
dos requisitos para obtenção do Título de Mestre
em Química

Área de Concentração: Química

Orientador: Prof. Dr. Frederico Barros de Sousa

Co-Orientador: Prof. Dr. Eder do Couto Tavares

Itajubá, dezembro de 2018

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Maria Rita de Carvalho e Edival Domingos de Freitas, por não pouparem esforços durante minha criação. A mim nunca faltou nada, portanto, devo a eles a pessoa que sou hoje.

Agradeço ao meu marido, Celso Dias Madureira, por ser o companheiro de todas as horas, sendo estas boas ou ruins. Sempre com muito amor, paciência e bom humor, esteve ao meu lado me dando o apoio que sempre precisei.

Agradeço aos professores orientadores: Prof. Dr. Frederico Barros de Sousa e Prof. Dr. Eder do Couto Tavares, por me orientarem durante este longo período de mestrado. Sempre me ajudaram quando precisei, e sempre entenderam minhas limitações para me dedicar à pesquisa.

Agradeço aos grupos de pesquisa LASIMBIO e LSPS por toda ajuda prestada, seja esta estrutural ou pessoal. A mim nunca foi negada a ajuda que por ventura eu tenha solicitado.

Agradeço ao Instituto Federal do Sul de Minas Gerais, por me permitir estudar para progredir em minha carreira profissional e expandir meus conhecimentos na área em que atuo. Em especial, agradeço aos servidores e amigos, Charles, Priscila e Juliana, por sempre estarem disponíveis às adaptações nos horários de trabalho.

Um agradecimento especial ao Prof. Dr. João Eduardo Frederico, meu professor de física do ensino médio, e hoje professor/pesquisador da rede federal de ensino superior, que viu em mim um potencial que nem eu mesma sabia que existia. Com seu apoio, consegui estudar em escolas que, pessoas com a minha origem, nunca sonham frequentar.

Agradeço a Deus, por tudo que me permitiu viver até hoje. Por me dar forças para continuar, mesmo quando tudo indicava que a desistência era o melhor caminho.

RESUMO

Complexos metálicos com ligantes sulfonilditiocarbimatos $K_2[RSO_2NCS_2]$ são conhecidos na literatura por suas propriedades antifúngicas, fotoluminescentes, e como aceleradores em processos de vulcanização de borrachas. O estudo de compostos de índio é uma área promissora de pesquisa por apresentar aplicações em produtos eletrônicos, na área de organocatálise e também na medicina nuclear de imagem. Vale ressaltar que até o momento não são encontrados relatos na literatura de complexos de índio com ligantes sulfonilditiocarbimatos. O objetivo deste trabalho é a síntese e caracterização, estrutural e termodinâmica, de complexos inéditos de índio de fórmula geral $[Ph_4P]_x[In(RSO_2NCS_2)_x]$, onde $R = p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$ (K_2I) e $R = C_2H_5$ (K_2L). Os novos sais complexos foram caracterizados por espectroscopias no IV e UV-vis e por análises termodinâmicas de ITC. Realizou-se um estudo cinético de degradação dos compostos estudados, onde comprovou-se a baixa estabilidade dos ligantes em água. Até o momento não foi possível atribuímos a estequiometria e a estrutura exata dos novos complexos. Sugere-se pelos dados encontrados que os compostos de $In^{+3} + K_2I$ e $In^{+3} + K_2L$ apresentam-se mais estáveis com a estequiometria 2:1, portanto, tendo as fórmulas $[In^{+3}(K_2I^{-2})_2]^{-1}$ e $[In^{+3}(K_2L^{-2})_2]^{-1}$ como representativas em solução.

Palavras-chave: complexos, ditiocarbimatos, índio, ITC.

ABSTRACT

Complexes from sulfonyldithiocarbimates compounds are widely cited in the literature for their antifungal and photoluminescent properties, and also as accelerators in rubber vulcanization processes. The study of indium compounds is an active science area due to its applications in electronic products, such as thin films, semiconductor compounds, as organocatalysts and also in medicine, nuclear imaging. This paper aims to synthesize and characterize structural and thermodynamic of unpublished indium complexes with sulfonyldithiocarbimates ligands, where $R = p\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$ stands for K_2I e $R = \text{C}_2\text{H}_5$ stands for K_2L . The structural characterization has been done through the vibrational spectroscopy technique, in the Infrared region. The electronic characterization has been done through spectroscopy in the ultraviolet-visible region. The thermodynamic characterization, through Isothermal Titration of Calorimetry, ITC. It was performed a degradation study, and it was concluded that the sulfonyldithiocarbimates compounds are not stable in water. So far, the exact structures could not be defined for the complexes studied, but, using the available data, it indicates that the compounds $\text{In}^{+3} + \text{K}_2\text{I}$ e $\text{In}^{+3} + \text{K}_2\text{L}$ reaches more stability on those complexes showing 2:1 stoichiometry, therefore, being $[\text{In}^{+3}(\text{K}_2\text{I}^-)_2]^{-1}$ and $[\text{In}^{+3}(\text{K}_2\text{L}^-)_2]^{-1}$ the most stable forms in solution.

Key words: complexes, dithiocarbimates, indium, ITC.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
1.1	Compostos Ditiocarbimato	12
1.1.1	Breve histórico sobre os compostos ditiocarbimatos	12
1.1.2	Química de coordenação dos compostos de ditiocarbimatos.....	13
1.1.3	Aplicações dos complexos de ditiocarbimato	18
1.2	O elemento químico Índio	19
1.2.1	Índio: Aplicações gerais na área de Química.....	19
1.2.2	Índio na indústria de eletrônicos	21
1.2.3	O isótopo ^{111}In – Aplicações na medicina	22
1.2.4	Os isótopos ^{113}In e ^{115}In – Estudos na área de RMN	23
1.3	Titulação Isotérmica de Calorimetria - ITC.....	23
2	OBJETIVOS.....	29
2.1	Objetivos Gerais	29
2.2	Objetivos Específicos	29
3	PARTE EXPERIMENTAL.....	30
3.1	Materiais	30
3.1.1	Reagentes e Solventes	30
3.2	Métodos de Caracterização	30
3.2.1	Espectroscopia na região de Infravermelho – IV – FTIR-ATR	30
3.2.2	Espectroscopia na região do ultravioleta e visível – UV-vis	30
3.2.3	Calorimetria Isotérmica de Titulação – ITC	31
3.3	Sínteses	33
3.3.1	Síntese dos Ligantes R-Sulfonil-Ditiocarbimato	33
3.3.2	Síntese dos Complexos	33
3.4	Estudo de Degradação dos Ligantes K_2I e K_2L	36
3.5	Procedimento de Recristalização dos Complexos	36
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
4.1	Espectroscopia Vibracional	38
4.1.1	Ligante $p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{-N=CS}_2\text{K}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (K_2I)	38
4.1.2	Complexo 1: $p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N=CS}_2\text{K}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (K_2I) + InCl_3	41
4.1.3	Complexo 2: $p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N=CS}_2\text{K}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (K_2I) + $\text{In}(\text{NO}_3)_3$	44
4.1.4	Ligante $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-SO}_2\text{N=CS}_2\text{K}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (K_2L).....	46
4.1.5	Complexo 3: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-SO}_2\text{N=CS}_2\text{K}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (K_2L) + InCl_3	48
4.1.6	Complexo 4: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-SO}_2\text{N=CS}_2\text{K}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (K_2L) + $\text{In}(\text{NO}_3)_3$	50

4.2	Espectroscopia Eletrônica.....	52
4.2.1	Complexos 1 e 2: Titulações InCl_3 <i>versus</i> K_2I e $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ <i>versus</i> K_2I	52
4.2.2	Complexos 3 e 4: Titulações InCl_3 <i>versus</i> K_2L e $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ <i>versus</i> K_2L	56
4.3	Estudos de Degradação dos Ligantes.....	60
4.3.1	Estudo de Degradação do ligante K_2I	61
4.3.2	Estudo de Degradação do ligante K_2L	64
4.4	Caracterização Termodinâmica	67
4.4.1	Complexos 1 e 2: ITC de InCl_3 <i>versus</i> K_2I e $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ <i>versus</i> K_2I	69
4.4.2	Complexos 3 e 4: Titulações InCl_3 <i>versus</i> K_2L e $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ <i>versus</i> K_2L	74
5	CONCLUSÃO	77
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	78
7	ANEXOS.....	89
7.1	Anexo I – Revisão histórico / bibliográfica dos complexos de ditiocarbimato 89	
7.2	Anexo II – Dados Termodinâmicos.....	102

SIGLAS

ΔG	Varição da energia livre de Gibbs
ΔH	Varição da Entalpia
ΔS	Varição da Entropia
Bu_4N^+	Ânion tetrabutilamônio
DMF	Dimetilformamida
dppe	1,2 bis(difenilfosfônio)etano
FTIR	Espectroscopia Vibracional no Infravermelho com Transformada de Fourier
ITC	Isothermal Titration Calorimetry- Titulação Isotérmica de Calorimetria
ITO	Indium Tin Oxide - Óxido de Índio e Estanho
IV	Infravermelho - Espectroscopia na Região do Infravermelho
K_2I	Sigla utilizada para o ligante para-tolueno sulfonilditiocarbimato
K_2L	Sigla utilizada para o ligante etil - sulfonilditiocarbimato
K_f	Constante de formação de complexos
OLED	Organic light-emitting diode - diodo emissor de luz orgânico
Ph_4P^+	Ânion tetrafenilfosfônio
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
SPECT	Tomografia computadorizada por emissão de fóton único
UV - vis	Espectroscopia na região do Ultravioleta - visível

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estruturas dos compostos ditiocarbamatos <i>versus</i> ditiocarbimatos.	12
Figura 2: Possíveis estruturas para o composto $N_2C_2S_2^{2-}$. À esquerda, estrutura I proposta em 1870 por SCHNEIDER e ERLLENMEYER. À direita, estrutura II proposta em 1904 por HANTZSCH e WOLVEKAMP. Adaptado de (COTTON; MCCLEVERTY, 1967).	13
Figura 3: Tabela periódica com indicação de quais metais já foram utilizados para o estudo de complexos com ligantes ditiocarbimatos.	14
Figura 4: Estrutura do complexo $(Bu_4N)_2[Ni(4-CH_3C_6H_4SO_2N=CS_2)_2]$ registrado na literatura (OLIVEIRA et al., 1999).	14
Figura 5: Estrutura do complexo $(PPh_4)_2[Zn(CH_3SO_2N=CS_2)_2]$ registrado na literatura (OLIVEIRA et al., 2007).	15
Figura 6: Estrutura dos complexos de ditiocarbimatos com Sn^{+4} (BAROLLI et al., 2009) e Co^{+3} (OLIVEIRA; DE BELLIS, 1999). Adaptado de (BAROLLI et al., 2009) (OLIVEIRA; DE BELLIS, 1999).....	15
Figura 7: Ângulos de abertura das ligações das extremidades SCS e NCS de compostos sulfonil-ditiocarbimatos de estruturas semelhantes aos ligantes K_2I e K_2L aqui estudados. Medidas de ângulos obtidos através de Difração de Raios-X registrados na literatura. (HUMMEL; KORN, 1989a) (BAROLLI et al., 2009).....	16
Figura 8: Estruturas propostas para a formação do complexo ditiocarbimato e Sn^{+2} conforme citado na literatura (SELTZER, 1968). Estrutura A, à esquerda, quelação através da extremidade SCS, estrutura B, à direita, quelação através da seção NCS.....	16
Figura 9: Estrutura proposta para a formação do complexo ditiocarbimato e Sn^{+4} conforme citado na literatura. Quelação através da seção NCS do ligante $C_6H_5SO_2N=CS_2K_2$. Adaptado de (DIAS et al., 2012).	17
Figura 10: Equilíbrio proposto na literatura para as estruturas do complexo de K_2G-Sn^{+4} ligante. Adaptado de (DIAS et al., 2012).	17
Figura 11: Estrutura proposta para o complexo de Sn^{+4} e $CH_3SO_2N=CS_2K_2$. Adaptado de (BOMFIM FILHO et al., 2017).	17
Figura 12: Utilizações de compostos de índio nas diversas áreas da Química.....	20
Figura 13: Estruturas propostas para os monômeros e dímeros dos compostos $InCl_3$ e In_2Cl_6	21
Figura 14: Gráfico que ilustra o consumo mundial de Índio por utilização na Indústria. Fonte: Pesquisa Geológica USA 2008. SMG Indium Resources Ltda. Annual Report of Form 10-K. http://getfilings.com/sec-filings/120323/SMG-Indium-Resources-Ltd_10-K/ . Site visitado em 11/01/2018.	22
Figura 15: Calorímetro de gelo utilizado por Lavoisier. (Adaptado de FREYER; LEWIS, 2008).....	24
Figura 16: Representação do sistema por Calorimetria Isotérmica de Titulação. (Adaptado de FREYER; LEWIS, 2008).....	25
Figura 17: Registro na literatura de um perfil trivial de isoterma obtida por de ITC para complexação de metais com ligantes polidentados. Adaptado de (ZHANG; ZHU, 2008).	26
Figura 18: Experimento de ITC entre um centro metálico e um ligante bidentado com duas etapas de coordenação onde ambos ocorrem em processos exotérmicos. Adaptado de (ZHANG; ZHU, 2008).....	27
Figura 19: Experimento de ITC entre um centro metálico e um ligante bidentado com duas etapas de coordenação onde a primeira etapa é um processo exotérmico e a segunda etapa um processo endotérmico. Adaptado de (MICHAELS et al., 2010).....	28

Figura 20: Registro na literatura de perfil de ITC onde ocorre conversão endotérmica após a formação do composto final. Observa-se que após a conversão endotérmica não há demais eventos termodinâmicos (ESPINAL-RUIZ et al., 2014).	28
Figura 21: Esquema simplificado do procedimento de Titulação Espectrofotométrica utilizado. a) Titulação de diluição do titulante em água; b) Titulação de diluição do titulado em água; c) Titulação da reação de complexação entre os reagentes estudados.....	31
Figura 22: Esquema simplificado do procedimento ITC utilizado. a) calor envolvido na diluição do titulante em água; b) calor envolvido na diluição do titulado em água; c) calor envolvido na reação de complexação entre os reagentes estudados.....	32
Figura 23: Estruturas e siglas dos ligantes ditiocarbimato utilizados na síntese dos complexos. Massas molares referentes à forma hidratada dos ligantes, cada um com 2 águas de hidratação.....	33
Figura 24: Esquema simplificado da rota sintética dos complexos de índio com sulfonilditiocarbimatos.	34
Figura 25: Espectro na região do Infravermelho do ligante K_2I	38
Figura 26: Formas canônicas do ânion ditiocarbimato de potássio K_2I	39
Figura 14: Tipos de conjugação que ocorrem na estrutura de K_2I . CASO I, em vermelho. CASO II, em preto.	40
Figura 27: Espectro no Infravermelho do ligante livre K_2I (em vermelho) sobreposto ao espectro do complexo de $K_2I + InCl_3$ (em preto).....	41
Figura 28: Espectro de Infravermelho do ligante K_2I livre (em vermelho) sobreposto ao espectro do complexo de $K_2I + InCl_3$ (em preto).	42
Figura 29: Espectro na região do Infravermelho do complexo de $K_2I + InCl_3$. Bandas com valores destacados em roxo referentes às absorções do agente precipitante $(C_6H_5)_4PCl$ – nomeadas como PPh_4 para facilitar a identificação.....	43
Figura 30: Espectros na região do Infravermelho sobrepostos dos complexos de $K_2I + InCl_3$ (em preto) <i>versus</i> $K_2I + In(NO_3)_3$ (em vermelho) no intervalo de 650 a 1800 cm^{-1}	45
Figura 31: Espectro na região do Infravermelho do ligante K_2I complexado com $In(NO_3)_3$	45
Figura 32: Formas canônicas do $(NO_3)^{-1}$ demonstrando a deslocalização da carga ao redor do ânion.	46
Figura 33: Espectro na região do Infravermelho do ligante livre K_2L	46
Figura 34: Formas canônicas predominantes do ligante K_2L	47
Figura 35: Espectro na região do Infravermelho do complexo $K_2L + InCl_3$	48
Figura 36: Espectro na região do Infravermelho do complexo $K_2L + InCl_3$ (em vermelho) sobreposto ao ligante livre K_2L (em preto).....	49
Figura 37: Espectros na região do Infravermelho sobrepostos dos complexos $K_2L + In(NO_3)_3$ (em vermelho) <i>versus</i> $K_2L + InCl_3$ (em preto).	51
Figura 38: Espectros na região do Infravermelho sobrepostos dos complexos $K_2L + In(NO_3)_3$ (em vermelho) <i>versus</i> $K_2L + InCl_3$ (em preto) no intervalo de 1750 a 650 cm^{-1}	51
Figura 39: Conjunto de espectros de UV-vis da Titulação Espectrofotométrica de titulante $InCl_3$ 0,5 mmol/L X titulado K_2I 0,05 mmol/L.	52
Figura 40: Conjunto de espectros de UV-vis da Titulação Espectrofotométrica de titulante $In(NO_3)_3$ 0,5mmol/L X titulado K_2I 0,05mmol/L.....	53
Figura 41: Sobreposição dos espectros de UV-vis do ponto final das Titulações Espectrofotométricas de $InCl_3/K_2I$ <i>versus</i> $In(NO_3)_3/K_2I$	54
Figura 42: Espectros de UV-vis de diluição em água MilliQ® de $In(NO_3)_3$ 0,5 mmol/L (em preto) e $InCl_3$ 0,5 mmol/L (em vermelho).	54
Figura 43: Gráfico obtido de Razão Molar de In^{+3}/K_2I (eixo X) <i>versus</i> Δ Absorbância (eixo Y). À esquerda, titulação de $InCl_3$ 0,5 mmol/L (titulante) X K_2I 0,05 mmol/L	

	(titulado). À direita, titulação de $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ 0,5 mmol/L (titulante) X K_2I 0,05 mmol/L (titulado). Espectros da banda em 268 nm.....	55
Figura 44:	Gráfico obtido de Razão Molar de $\text{In}^{+3}/\text{K}_2\text{I}$ (eixo X) <i>versus</i> Δ Absorbância (eixo Y). À esquerda, titulação de InCl_3 0,5 mmol/L (titulante) X K_2I 0,05 mmol/L (titulado). À direita, titulação de $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ 0,5 mmol/L (titulante) X K_2I 0,05 mmol/L (titulado). Espectros da banda em 311 nm.....	55
Figura 45:	Conjunto de espectros de UV-vis da Titulação Espectrofotométrica de titulante InCl_3 0,5 mmol/L X titulado K_2L 0,1 mmol/L.....	57
Figura 46:	Conjunto de espectros de UV-vis da Titulação Espectrofotométrica de titulante $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ 0,5 mmol/L X titulado K_2L 0,1 mmol/L.	57
Figura 47:	Espectros de UV-vis dos complexos de $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ 0,5 mmol/L X K_2L 0,1 mmol/L (em vermelho) InCl_3 0,5 mmol/L X K_2L 0,1 mmol/L (em preto).	58
Figura 48:	Gráfico obtido de Razão Molar de $\text{In}^{+3}/\text{K}_2\text{L}$ (eixo X) <i>versus</i> Δ Absorbância (eixo Y). À esquerda, titulação de InCl_3 0,5 mmol/L (titulante) X K_2L 0,1 mmol/L (titulado). À direita, $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ 0,5mmol/L X K_2L 0,1mmol/L. Resultados do tratamento dos dados dos espectros da banda em 308 nm.....	58
Figura 49:	Gráfico obtido de Razão Molar de $\text{In}^{+3}/\text{K}_2\text{L}$ (eixo X) <i>versus</i> Δ Absorbância (eixo Y). À esquerda, titulação de InCl_3 0,5 mmol/L (titulante) X K_2L 0,1 mmol/L (titulado). À direita, titulação de $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ 0,5 mmol/L (titulante) X K_2L 0,1 mmol/L (titulado). Resultados do tratamento dos dados dos espectros da banda em 268 nm.	59
Figura 50:	Espectros de absorbância na região do UV-vis, entre 200 e 450nm, do ligante K_2I , em função do tempo, no intervalo de 230 minutos, com medições a cada 10 minutos.	61
Figura 51:	Curva cinética de degradação do ligante K_2I . Variação da concentração em função do tempo, no intervalo de 230 minutos, medidas realizadas a cada 10 minutos.	62
Figura 52:	Diagrama de Ortep do produto de degradação do ligante K_2I	63
Figura 53:	Produto de degradação do ligante K_2I	63
Figura 54:	Espectros de absorbância na região do UV-vis, entre 200 e 450nm, do ligante K_2L , em função do tempo, no intervalo de 230 minutos, com medições a cada 10 minutos.	64
Figura 55:	Curva cinética de degradação do ligante K_2L . Variação da concentração em função do tempo, no intervalo de 230 minutos, medidas realizadas a cada 10 minutos.	65
Figura 56:	Diagrama de Ortep do produto de degradação do ligante K_2L	67
Figura 57:	Produto de degradação do ligante K_2L	67
Figura 58:	Isotermas obtidas das análises de ITC de InCl_3 0,5 mmol/L x K_2I 0,05 mmol/L (à esquerda) e $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ 0,5 mmol/L x K_2I 0,05 mmol/L (à direita).	69
Figura 59:	Resultado da análise de Espectrometria de Massas para o complexo de $\text{K}_2\text{I} + \text{In}^{+3}$	71
Figura 60:	Estruturas propostas para os complexos de $\text{K}_2\text{I} + \text{In}^{+3}$	72
Figura 61:	Isotermas obtidas das análises de ITC de $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ <i>versus</i> ligante [1] (à esquerda) e ZnCl_2 <i>versus</i> ligante [1] (à direita). Adaptado de (YOUNES et al., 2009).	73
Figura 62:	Isotermas obtidas das análises de ITC de InCl_3 0,5 mmol/L x K_2L 0,1 mmol/L (à esquerda) e $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ 0,5 mmol/L x K_2L 0,1 mmol/L (à direita).	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Parâmetros utilizados nas análises de ITC:	32
Tabela 2: Valores obtidos nas bandas do espectro de FT-IR do ligante K_2I <i>versus</i> valores registrados na literatura (OLIVEIRA; DE BELLIS, 1999) (OLIVEIRA et al., 1999):	39
Tabela 3: Valores obtidos experimentalmente neste trabalho das bandas dos espectros de FT-IR do ligante K_2I livre <i>versus</i> complexo $K_2I + InCl_3$:	42
Tabela 4: Valores obtidos nas bandas do espectro de FT-IR do ligante K_2I complexado com $InCl_3$ <i>versus</i> valores registrados na literatura:	44
Tabela 5: Valores obtidos nas bandas do espectro de infravermelho do ligante K_2L <i>versus</i> valores registrados na literatura.	47
Tabela 6: Valores obtidos nas bandas do espectro de infravermelho do complexo $K_2L + InCl_3$ <i>versus</i> valores obtidos para o ligante livre K_2L	49
Tabela 7: Valores obtidos nas bandas do espectro de infravermelho do ligante K_2L complexado com $InCl_3$ <i>versus</i> valores registrados na literatura para complexos similares:	50
Tabela 8: Dados Estequiométricos dos Complexos de $InCl_3 + K_2I$ e $In(NO_3)_3 + K_2I$ segundo os gráficos de Titulação Espectrofotométrica:	56
Tabela 9: Dados Estequiométricos dos Complexos de $InCl_3 + K_2L$ e $In(NO_3)_3 + K_2L$	59
Tabela 10: Tratamento estatístico dos dados estequiométricos dos complexos de $InCl_3 + K_2L$ e $In(NO_3)_3 + K_2L$	60
Tabela 11: Comparação de dados cinéticos de degradação e relação com dados espectroscópicos de caráter de ligação.	66
Tabela 12: Dados Estequiométricos e Termodinâmicos dos Complexos de $InCl_3 + K_2I$ e $In(NO_3)_3 + K_2I$ segundo as isotermas:	70
Tabela 13: Dados Estequiométricos e Termodinâmicos dos Complexos de $InCl_3 + K_2L$ e $In(NO_3)_3 + K_2L$ segundo as isotermas da Figura 62.	75
Tabela 14: Complexos metálicos utilizando ligantes ditiocarbimatos	89
Tabela 15: Dados Estequiométricos e Termodinâmicos dos Complexos de $InCl_3 + K_2I$ e $In(NO_3)_3 + K_2I$ segundo as isotermas, e seus respectivos erros relativos a cada medida.....	102
Tabela 16: Dados Estequiométricos e Termodinâmicos dos Complexos de $InCl_3 + K_2L$ e $In(NO_3)_3 + K_2L$ segundo as isotermas.	103

1 INTRODUÇÃO

No século XIX, Alfred Werner, químico suíço e professor da Universidade de Zurique, foi o pioneiro no estudo de compostos que apresentavam comportamento anômalo, os quais não respeitavam as regras usuais de valência da época, o que levou esses compostos a serem denominados “complexos” (SHRIVER *et al.*, 2008). Os compostos de coordenação, chamados também de complexos, são constituídos de centros metálicos, geralmente cátions de elementos dos blocos *d* e *f*, e pós-transição, rodeados de ligantes, espécies químicas de existência independente, geralmente bases de Lewis ou ânions (HUHEEY; KEITER; KEITER, 1993).

1.1 Compostos Ditiocarbimato

1.1.1 Breve histórico sobre os compostos ditiocarbimatos

Apesar de possuírem nomenclaturas similares, os compostos de ditiocarbamatos e ditiocarbimatos apresentam estruturas distintas, como pode ser observado na Figura 1.

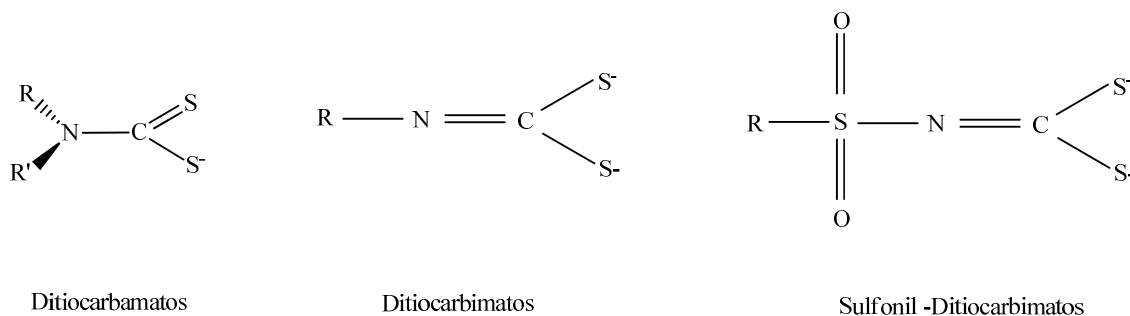


Figura 1: Estruturas dos compostos ditiocarbamatos *versus* ditiocarbimatos.

Em alguns artigos mais antigos (KATSOULOS; TSIPIIS, 1984) (BELO *et al.*, 2006), os compostos de ditiocarbimatos eram tratados com uma nomenclatura diferente, como sendo *N*-alquiliminoditiocarbonatos, mas, ao longo do tempo, esta nomenclatura caiu em desuso, sendo citados apenas como ditiocarbimatos. Os compostos ditiocarbamatos foram descobertos por Stéphane-Marcel Delépine¹ [(DELEPINE, 1907) *apud* (FACKLER, 1976)] e desde sua descoberta, em 1907, foram largamente estudados e citados na literatura. Já em relação aos compostos ditiocarbimatos, podemos dizer que, ao longo da história da ciência, foram menos estudados que os compostos ditiocarbamatos, conforme pode ser observado na Tabela 14,

¹ Artigo não encontrado nos sites de pesquisa. Referência: M. Delepine, *Compt. Rend.*, 114, 1125 (1907).

item 7 - Anexos. Até 1870, Schneider e Erlenmeyer², acreditavam que o composto de fórmula $N_2C_2S_2^{2-}$ apresentava a estrutura I da Figura 2, onde vemos um composto aniônico, cíclico, de carga 2- [(SCHNEIDER; ERLLENMEYER, 1870 *apud* (COTTON; MCCLEVERTY, 1967)]. Mas, sua verdadeira estrutura, a de número II da Figura 2, foi proposta em 1904 por Hantzsch e Wolvekamp³ [(HANTZSCH; WOLVEKAMP, 1904) *apud* (COTTON; HARRIS, 1968)], pois a estrutura II justificaria a formação de complexos metálicos pela coordenação via região CS_2^{2-} .

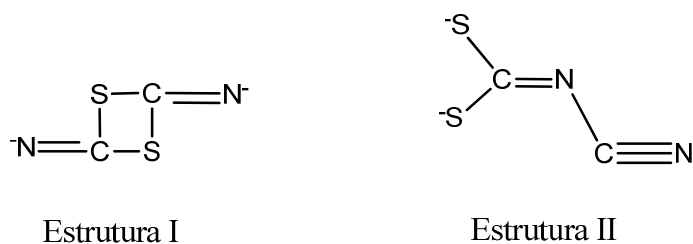


Figura 2: Possíveis estruturas para o composto $N_2C_2S_2^{2-}$. À esquerda, estrutura I proposta em 1870 por SCHNEIDER e ERLLENMEYER. À direita, estrutura II proposta em 1904 por HANTZSCH e WOLVEKAMP. Adaptado de (COTTON; MCCLEVERTY, 1967).

Desta forma, Hantzsch e Wolvekamp, em 1904, elucidam a estrutura dos primeiros complexos de ditiocarbimato registrados na literatura: os compostos de Pb(II), Cu(II) e Ag(I), com $N_2C_2S_2^{2-}$, propostos por Fleischer⁴, em 1875, que até então não haviam sido explicados completamente. [(FLEISHER, 1875) *apud* (COTTON; MCCLEVERTY, 1967)].

1.1.2 Química de coordenação dos compostos de ditiocarbimatos

A química de coordenação utilizando os compostos ditiocarbimatos como ligantes envolve a complexação de inúmeros metais da tabela periódica, conforme pode ser observado na Figura 3, onde podemos concluir que a maioria dos complexos metálicos com ditiocarbimatos apresenta 2 ligantes na esfera de coordenação.

² Artigo não encontrado nos sites de pesquisa. Referência: V. Schneider and E. Erlenmeyer, Ber., 8, 339 (1870).

³ Artigo encontrado somente no idioma alemão. Citado no item Referências.

⁴Artigo não encontrado nos sites de pesquisa. Referência: A. Fleischer, Ann., 179, 204 (1875).

Tabela periódica

3	Li	número atômico
	Li	símbolo químico
	Li	nome
(6.941 - 6.9417)		peso atômico (ou número de massa do isotopo mais estável)

Complexos Ditiocarbimato - 3 Ligantes

Complexos Ditiocarbimato - 2 Ligantes

Pesquisa em andamento

1																	18										
H	He																	He									
Li	Be																	B	C	N	O	F	Ne				
Na	Mg																	Al	Si	P	S	Cl	Ar				
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr										
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe										
Cs	Ba																	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn			
Fr	Ra																	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og			
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu											
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr											

Figura 3: Tabela periódica com indicação de quais metais já foram utilizados para o estudo de complexos com ligantes ditiocarbimatos.

Nos complexos metálicos de ditiocarbimatos que apresentam dois ligantes, as geometrias observadas são geralmente tetraédricas ou quadrático planas.

Complexos de geometria quadrático plana ocorrem geralmente em metais de configuração d^8 , tais como Ni^{+2} , Pd^{+2} e Pt^{+2} , conforme pode ser observado no complexo de $K_2I+Ni(II) : (Bu_4N)_2[Ni(4-CH_3C_6H_4SO_2N=CS_2)_2]$ registrado na literatura (OLIVEIRA et al., 1999) e ilustrado na Figura 4.

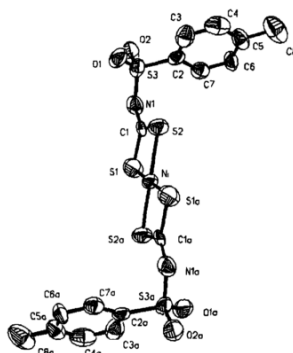


Figura 4: Estrutura do complexo $(Bu_4N)_2[Ni(4-CH_3C_6H_4SO_2N=CS_2)_2]$ registrado na literatura (OLIVEIRA et al., 1999).

No caso de complexos de ditiocarbimatos com metais de configuração d^{10} , como Zn^{+2} , geralmente, a geometria observada é a tetraédrica, conforme pode ser observado na Figura 5, onde temos o complexo de Zn^{+2} com o ligante $CH_3SO_2N=CS_2$.

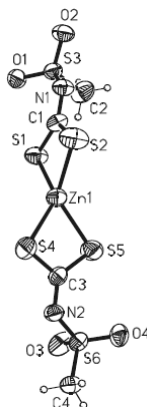


Figura 5: Estrutura do complexo $(PPh_4)_2[Zn(CH_3SO_2N=CS_2)_2]$ registrado na literatura (OLIVEIRA et al., 2007).

No caso dos complexos de ditiocarbimatos com 3 ligantes, a esfera de coordenação apresenta a geometria de octaedro distorcido. Temos dois exemplos estudados na literatura, que seriam os complexos de Co^{+3} e Sn^{+4} , conforme pode ser observado na Figura 6.

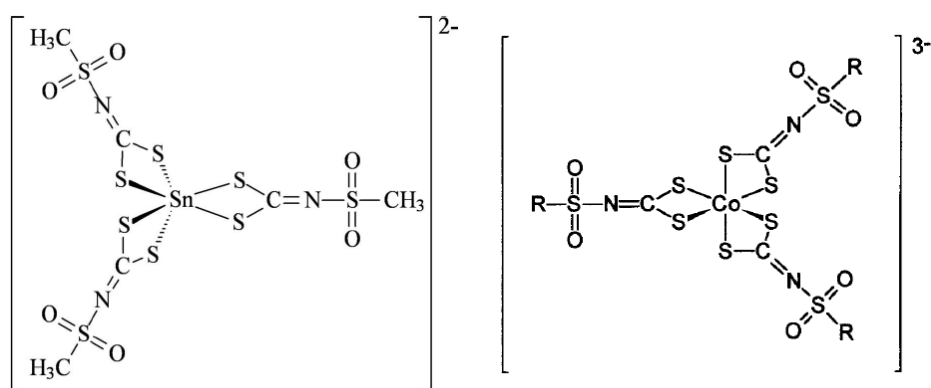


Figura 6: Estrutura dos complexos de ditiocarbimatos com Sn^{+4} (BAROLLI et al., 2009) e Co^{+3} (OLIVEIRA; DE BELLIS, 1999). Adaptado de (BAROLLI et al., 2009) (OLIVEIRA; DE BELLIS, 1999)

Os ligantes ditiocarbimatos são bidentados, podendo efetuar a quelação pela extremidade de enxofres **SCS** como também podem complexar pela ligação **NCS**. Uma diferença entre estas duas extremidades está no ângulo de abertura das ligações, como pode ser observado na Figura 7.

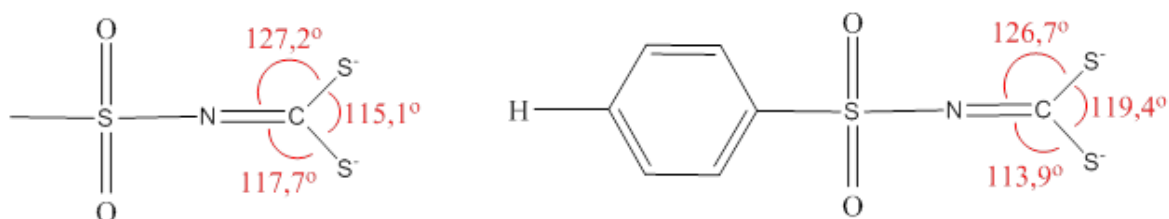


Figura 7: Ângulos de abertura das ligações das extremidades SCS e NCS de compostos sulfonil-ditiocarbimatos de estruturas semelhantes aos ligantes K_2I e K_2L aqui estudados. Medidas de ângulos obtidos através de Difração de Raios-X registrados na literatura. (HUMMEL; KORN, 1989a) (BAROLLI et al., 2009).

Complexos metálicos com ligantes ditiocarbimatos formam quelatos pela extremidade **SCS** na maioria dos casos registrados na literatura, com exceção dos complexos formados entre ditiocarbimato e estanho Sn^{+4} (DIAS et al., 2012) (BOMFIM FILHO et al., 2017) (SELTZER, 1968).

Para o caso do Sn^{+4} , a aproximação ocorre pela extremidade **NCS**, de ângulo $\approx 127^\circ$ pois, talvez, seu raio orbital (124,0 pm) seja grande o suficiente para demandar uma abertura maior que o ângulo $\approx 115-119^\circ$ oferecido pela extremidade **SCS**. De acordo com a literatura, na síntese de complexos de ditiocarbimato e Sn^{+2} (SELTZER, 1968), o autor propõe um complexo onde as possíveis estruturas encontram-se na Figura 8.

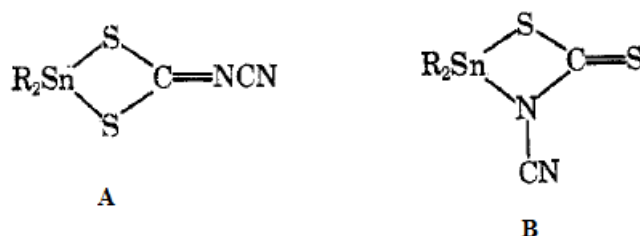


Figura 8: Estruturas propostas para a formação do complexo ditiocarbimato e Sn^{+2} conforme citado na literatura (SELTZER, 1968). Estrutura A, à esquerda, quelação através da extremidade SCS, estrutura B, à direita, quelação através da seção NCS.

Mas, Seltzer e colaboradores, descartam a possibilidade da estrutura B da Figura 8 devido à instabilidade da ligação $Sn^{+2}-N$ em meio a solventes polares, onde a ligação $Sn^{+2}-N$ se quebra e ocorre a formação $H-N$ entre o ligante e o solvente protonado. Apesar de Seltzer, em 1968, duvidar da possibilidade da estrutura B (SELTZER, 1968), em estudos mais recentes foi comprovada esta possibilidade, com o complexo de Sn^{+4} e ligantes sulfonil-ditiocarbimato, muito semelhantes aos utilizados no nosso trabalho. Utilizando análises de RMN de Sn^{119} e Raios-X de monocristal, Dias e colaboradores propõem a estrutura da Figura

9 para o complexo de Sn^{+4} complexado ao ligante ditiocarbimato (muito semelhante ao K_2I) pela seção NCS do ligante (DIAS et al., 2012).

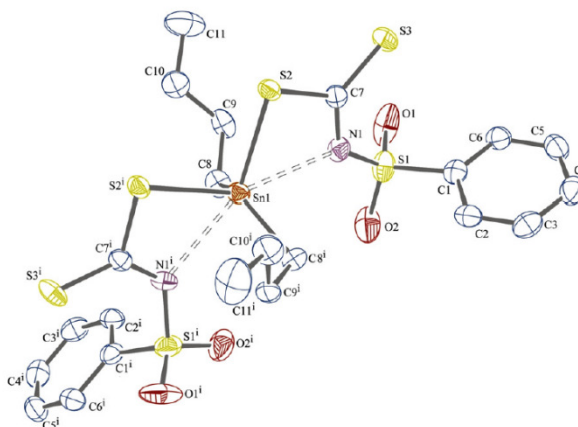


Figura 9: Estrutura proposta para a formação do complexo ditiocarbimato e Sn^{+4} conforme citado na literatura. Quelação através da seção NCS do ligante $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2\text{K}_2$. Adaptado de (DIAS et al., 2012).

Dias propõe que através da técnica de RMN de Sn^{119} é possível observar o equilíbrio entre as espécies ilustradas na Figura 10.

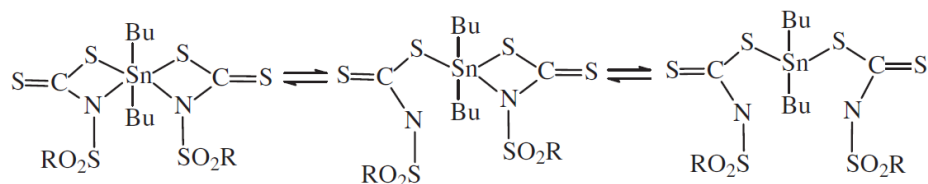


Figura 10: Equilíbrio proposto na literatura para as estruturas do complexo de $\text{K}_2\text{G-Sn}^{+4}$ ligante. Adaptado de (DIAS et al., 2012).

Não podemos afirmar que seria a demanda estérica do ligante o principal fator para levar a complexação a ocorrer pela região de NCS, isso porque, como pode ser observado no complexo da Figura 11, o ligante ditiocarbimato tem uma pequena demanda estérica (menor que o do ligante da Figura 9) e mesmo assim a complexação ocorre pela região de NCS.

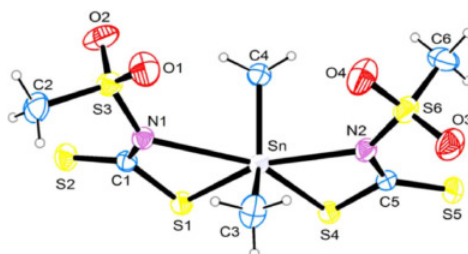


Figura 11: Estrutura proposta para o complexo de Sn^{+4} e $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2\text{K}_2$. Adaptado de (BOMFIM FILHO et al., 2017).

Índio e Estanho são elementos vizinhos na tabela periódica, In^{49} e Sn^{50} , e ambos apresentam configuração d^{10} quando em In^{+3} e Sn^{+4} . Outra semelhança entre eles está na propriedade Raio Orbital, em que os valores são: In^{+3} : 138,2 pm e Sn^{+4} 124,0 pm. Seguindo este raciocínio, o In^{+3} (138,2 pm) seria grande o suficiente para apresentar a mesma demanda estérica em complexos de estequiometria 2:1, podendo, talvez, formar complexos via região de NCS da molécula de ditiocarbimato, assim como pela região de SCS, como ocorre com o estanho.

1.1.3 Aplicações dos complexos de ditiocarbimato

Ditiocarbimatos e seus complexos metálicos se mostraram ativos como aceleradores do processo de vulcanização e diferentemente dos ditiocarbamatos não geram *N*-nitrosaminas, compostos com potencial carcinogênico, durante o processo (MARIANO et al., 2008). Possuem também comprovada atividade antifúngica (ALVES et al., 2009) (AMIM et al., 2011).

A formação de sais complexos é um processo vantajoso, pois propriedades como a solubilidade podem ser moduladas pela escolha adequada do contra-íon. Os mais comumente utilizados são os cátions tetrafenilfosfônio (Ph_4P^+) e o tetrabutilamônio (Bu_4N^+).

Desde a década de 60 até os anos 2000 foram comuns as citações na literatura de trabalhos nos quais os complexos de ditiocarbimatos eram obtidos a partir de seus análogos ditiocarbamatos, por exemplo, a partir da reação deste último em meio básico para retirada do próton ligado ao N e formação da ligação $\text{C}=\text{N}$ (TIAN et al., 1996), ou da reação dos ditiocarbamatos precursores com CH_3I ou $\text{AuClP}(p\text{-tolil})_3$ em atmosfera de N_2 (LI et al., 2003) ou ainda através da reação de isotiocianatos orgânicos como precursores dos ligantes ditiocarbimatos (BOWDEN; GILES; HASZELDINE, 1974).

Mas, apesar das inúmeras formas de obtenção dos complexos de ditiocarbimatos, a forma mais utilizada na atualidade, desde sua descoberta, em 1989, por Hummel e Korn (HUMMEL; KORN, 1989a) é a obtenção dos ligantes ditiocarbimatos via reação de sulfonamidas precursoras com CS_2 , e então a complexação direta do ligante com o metal desejado (HUMMEL; KORN, 1989b).

A obtenção dos ligantes ditiocarbimatos via sulfonamidas gera os ligantes sulfonilditiocarbimatos, onde o grupamento $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ tem papel fundamental na estabilidade dos elétrons π do ligante, devido à deslocalização eletrônica por ele promovida. Desta forma,

temos então a conjugação dos elétrons π desde a extremidade dos enxofres da ligação S–C–S, passando pelos orbitais de C=N e atingindo a ligação O=S=O. Esta conjugação dos elétrons π é responsável por tornar a sua química de coordenação uma área ativa de pesquisa na área de células solares em grupos de pesquisa indianos (DIWAN et al., 2014), por se tratar de compostos com propriedades fotoluminescentes e semicondutores (SINGH et al., 2012) (SINGH et al., 2010a) (SINGH et al., 2011).

Conforme pode ser observado na Tabela 14, até o momento, a literatura registra poucos artigos envolvendo a síntese de diversos complexos com ditiocarbimatos, sendo a maioria de complexos de geometria quadrática plana envolvendo, geralmente, os metais d^8 Ni(II), Pd(II), Pt(II), alguns complexos de geometria tetraédrica, envolvendo o metal d^{10} Zn(II) e poucos complexos de geometria octaédrica, ou octaedro distorcido, entre eles Sn(IV) d^{10} , Co(III) d^6 com três ligantes ditiocarbimatos ao redor do centro metálico. Tais trabalhos foram organizados na Tabela 14, onde temos a revisão histórico/bibliográfica das formulações envolvidas nesses compostos de coordenação.

Estudos computacionais confirmam que (em complexos de alquil-ditiocarbimatos bidentados, de baixo impedimento estérico, tais como metil e etil), os orbitais de fronteira σ HOMO que participam de ligações com centros metálicos apresentam 63,4 % de caráter dos enxofres SS, enquanto que os orbitais antiligantes σ^* LUMO que não participam da ligação apresentam 76,5 % caráter do grupo alquil (KATSOULOS; TSIPIS, 1984), o que justifica o emprego desses ligantes como agentes quelantes. Não somente a extremidade R=CS₂²⁻ demonstra capacidade de ligação, mas também o átomo de nitrogênio da ligação N=C através de seu par de elétrons não-ligante (DIAS et al., 2012) (SINGH et al., 2011).

Modificações ao ligante ditiocarbimato, tais como introdução de anéis aromáticos e demais grupos orgânicos periféricos, possibilitam um ajuste fino das propriedades dos complexos, tais como solubilidade ou ainda, atividade bactericida, por exemplo.

1.2 O elemento químico Índio

1.2.1 Índio: Aplicações gerais na área de Química

Podemos afirmar que, na atualidade, o campo de estudo relacionado ao elemento químico Índio é uma área ativa de pesquisa, pois seus compostos são largamente utilizados em várias áreas tecnológicas, conforme pode ser observado na Figura 12.



Figura 12: Utilizações de compostos de índio nas diversas áreas da Química.

O elemento químico Índio, número atômico 49 e massa molar 114,8 g/mol, pertence à família do Boro, Grupo 13 na tabela periódica, assumindo posição no quinto período da tabela. Descoberto em 1863 por Ferdinand Reich e Theodor Richter em minas de zinco, o índio é um metal branco prateado, maleável, dúctil cristalino. Considerado raro, apresenta concentração relativa de 0,1 ppm na crosta terrestre, tão raro quanto a prata. Seu isótopo radiativo, ^{115}In , é mais abundante que seu isótopo mais estável, ^{114}In , característica incomum em outros elementos, considerando que, geralmente, o isótopo mais estável é também o mais abundante. O Índio metálico é obtido industrialmente como subproduto da purificação dos metais de Chumbo e Zinco através de eletrólise (PESCI, 2015). Assim como os demais elementos dessa família, apresenta preferência pelo estado de oxidação +3 por conta da configuração $ns^2 np^1$ do grupo, podendo também formar cátions de nox +1, menos estáveis (HAMAED et al., 2014).

Haleto de Índio em estado de oxidação +1 são obtidos na forma sólida e são compostos relativamente estáveis, porém, em meio aquoso, ocorre a formação de In^{+3} (SHRIVER *et al.*, 2008), como pode ser observado na Equação 1.



Por se tratar de um dos elementos mais pesados do Grupo 13, o Índio apresenta propriedades predominantemente metálicas, e seus compostos possuem caráter ácido de Lewis devido à formação de estruturas deficientes de elétrons (SHRIVER *et al.*, 2008). O caráter ácido desses compostos, devido a certa deficiência de elétrons, os leva a formar

compostos iônicos dimeros, na busca de suprir esta necessidade eletrônica, o que pode ser observado, por exemplo, em haletos de índio de nox +3, onde, as estruturas formadas de InCl_3 de geometria trigonal plana ocorrem somente em altas temperaturas e em fase gasosa, sendo encontrados predominantemente dímeros de estrutura In_2Cl_6 (análogos ao diborano B_2H_6) na sua forma cristalina (CHEN et al., 2008) e em solução. A entalpia de ligação média das ligações $\text{In}^{+3} - \text{Cl}^-$ é de $439 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (SHRIVER et al., 2008). As estruturas propostas dos monômeros InCl_3 (trigonal plano) e dímeros In_2Cl_6 (tetraédrico) podem ser observadas na Figura 13.

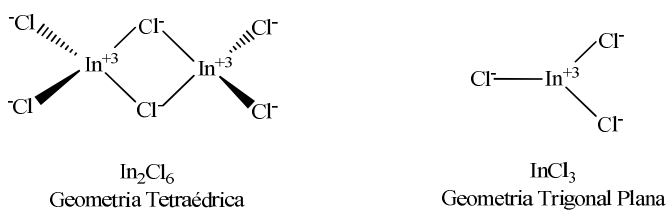


Figura 13: Estruturas propostas para os monômeros e dímeros dos compostos InCl_3 e In_2Cl_6

Em solução aquosa, há estudos teóricos e experimentais propondo que o In^{+3} apresenta 6 águas de solvatação, como resultado de um octaedro distorcido (ANTUŠEK; HOLKA, 2015), enquanto que, em solventes orgânicos, haletos de índio podem apresentar estruturas tetraédricas do tipo InX_4^{-1} (MALYARICK; PETROSYANTS, 1993).

1.2.2 Índio na indústria de eletrônicos

Os sulfetos de índio ($\beta\text{-In}_2\text{S}_3$) são largamente utilizados na indústria em aparelhos eletrônicos por apresentarem propriedades acústicas, de semicondutores, fotocondutores e emissores de luz (SHRIVER et al., 2008). Complexos de índio apresentam propriedades luminescentes, podendo ser utilizados na fabricação de OLED's (Organic light-emitting diode) (CHEN et al., 2014).

Na atualidade, a maior utilização de índio é na sua forma de óxido de índio dopado com estanho, chamado ITO, utilizado como semicondutores em telas de celulares, televisões, computadores (DAMIANI, 2010), como pode ser observado no gráfico da Figura 14.

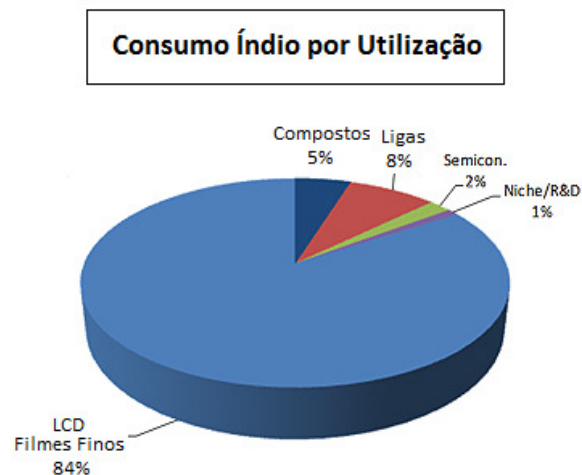


Figura 14: Gráfico que ilustra o consumo mundial de Índio por utilização na Indústria. Fonte: Pesquisa Geológica USA 2008. SMG Indium Resources Ltda. Annual Report of Form 10-K. http://getfilings.com/sec-filings/120323/SMG-Indium-Resources-Ltd_10-K/. Site visitado em 11/01/2018.

Como meio de obtenção de sulfeto de índio na forma de filmes finos e nanopartículas (SIVAGURUNATHAN; RAMALINGAM; RIZZOLI, 2014), tem-se utilizado de complexos de ditiocarbamatos de índio como precursores de fonte única, o que tem sido largamente citado na literatura (CARVALHO, 2009), ao contrário de complexos de índio envolvendo ligantes ditiocarbimatos, que nunca foram citados na literatura.

1.2.3 O isótopo ^{111}In – Aplicações na medicina

Os isótopos radiativos do índio, ^{111}In mais frequentemente, são utilizados como radiofarmacêuticos, no tratamento de doenças como o câncer e também na área de medicina diagnóstica de imagem, como marcadores (WÄNGLER et al., 2011). ^{111}In , com seu tempo de meia vida de ^{111}In : $t_{1/2}=2,83$ dias, apresenta tempo suficiente para esse tipo de aplicação, considerando também que o ^{111}In , após duas emissões gama sequenciais, decai para ^{111}Cd , isótopo absolutamente estável (FORSSSEN, 1997).

No caso do ^{111}In , que emite radiação gama γ , espera-se de seus complexos que eles sejam capazes de marcar células tumorais malignas, utilizando-o portanto na área diagnóstica de imagem, através da detecção em Câmeras Gama, na técnica de Tomografia Computadorizada chamada SPECT (*Single-Photon Emission Computed Tomography*) (WÄNGLER et al., 2011).

Há estudos na literatura onde complexos quelato de ^{111}In interagem com o receptor folato para a radiomarcagem de tumores ginecológicos. (KE; MATHIAS; GREEN, 2005). É

possível o uso de polímeros solúveis para carregar as drogas de interesse até a célula alvo, combinando por exemplo ^{111}In e ^{125}I (ZHANG et al., 2016). Encontramos também na literatura a combinação de sistemas onde o ^{111}In forma quelatos com os ligantes polidentados NOTA, DOTA E NODAGA, que, por sua vez, ligam-se a moléculas chamadas de *Affibody*, recentemente desenvolvidas, que consistem de pequenos fragmentos de proteínas projetados para se ligar a outras proteínas ou peptídeos. Essas estruturas servem para marcar determinados tipos de câncer, como, por exemplo, câncer de próstata (MALMBERG et al., 2012) (REN et al., 2012).

1.2.4 Os isótopos ^{113}In e ^{115}In – Estudos na área de RMN

Pertencem a T.H.Cannon e R.E. Richards os primeiros trabalhos envolvendo estruturas de ^{115}In sendo estudadas através da técnica de RMN, desenvolvidos em 1966 (CANNON; RICHARDS, 1966). Os isótopos do índio, tais como ^{113}In (abundância 4,29 %) e ^{115}In (abundância 95,71 %) são ativos na espectroscopia RMN, apresentam spin nuclear 9/2 e momento nuclear quadrupolo, o que faz com que espectros de RMN de índio apresentem picos largos e bem definidos (MALYARICK; PETROSYANTS, 1993). Apesar de radiativo, o ^{115}In possui tempo de meia vida de $4,41 \times 10^{14}$ anos, decaindo para ^{115}Sn (PESCI, 2015). Devido à maior abundância do ^{115}In comparado ao isótopo ^{113}In , um maior número de estudos na área de RMN envolve o isótopo ^{115}In , possibilitando o estudo de compostos de índio no estado sólido (CHEN et al., 2008), ligas (THATCHER; HEWITT, 1970), compostos inorgânicos (KEMPGENS, 2015), complexos (HAMAED et al., 2014) e em solução (ANTUŠEK; HOLKA, 2015).

1.3 Titulação Isotérmica de Calorimetria - ITC

A técnica de Titulação Isotérmica de Calorimetria (*Isothermal Titration Calorimetry*, sigla ITC) é uma análise titulométrica capaz de fornecer dados estequiométricos e termodinâmicos de reações. Embora muito utilizada no estudo de sistemas Bioquímicos, temos que, na área Química Inorgânica, esta técnica não é muito explorada. Este fato pode ser visto com muito pesar pois, através de uma única análise de ITC, são extraídas informações importantes, tais como: a estequiometria de um complexo formado, sua constante de formação (K_f), variações de entalpia e entropia padrões, ΔH° e ΔS° , respectivamente e com isso, calcula-se a variação da energia livre de Gibbs padrão (ΔG°).

Apesar de tantas vantagens analíticas, infelizmente há poucos trabalhos na literatura citando o estudo de complexos através da técnica de ITC, uma queixa também registrada na literatura por outros autores (KANO et al., 2011).

A técnica de calorimetria em si é bem antiga, a qual foi utilizada por Lavoisier e Laplace em 1780 na determinação do calor metabólico de um porquinho da Índia como cobaia. O aparato experimental por eles utilizado pode ser observado na Figura 15, onde pode-se verificar que o calor produzido pela cobaia derretia o gelo em suas imediações, permitindo a medida do calor emitido em função do gelo derretido (FREYER; LEWIS, 2008).

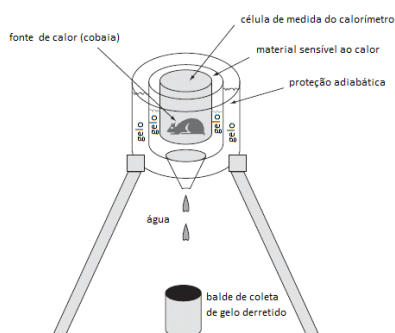


Figura 15: Calorímetro de gelo utilizado por Lavoisier. (Adaptado de FREYER; LEWIS, 2008)

Considerando que um vasto número de reações químicas e processos físicos é acompanhado por uma mudança de calor, poderíamos dizer que as técnicas de calorimetria podem ser consideradas formas de detecção universal, pois nos permitem acompanhar variações entalpia (ΔH) durante processos químicos e/ou físicos.

A técnica é uma metodologia que permite o acompanhamento de uma reação em função da taxa de variação de energia na forma de calor liberada para a vizinhança ou absorvida (reação exotérmica e endotérmica respectivamente). Visto que a medida de taxa de calor (absorvida ou liberada) é proporcional à taxa de reação entre duas espécies químicas, a técnica de ITC é utilizada para acompanhamento de reações através de sinal calorimétrico (taxa de calor, mcal/s). A Figura 16 apresenta um esquema simplificado de um equipamento de ITC.

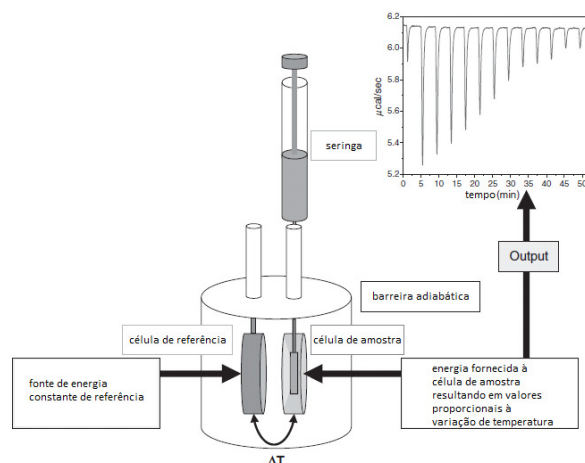


Figura 16: Representação do sistema por Calorimetria Isotérmica de Titulação. (Adaptado de FREYER; LEWIS, 2008)

A técnica de ITC, através de análise térmica, é capaz de analisar reações em soluções heterogêneas, meios turvos e opacos, ao contrário das técnicas analíticas espectroscópicas, as quais dependem de moléculas que contenham grupamentos ativos em determinados intervalos de comprimentos de onda para efetuar sua análise. A técnica de ITC mede a taxa de calor liberado ou absorvido durante a reação entre titulante e titulado, permitindo definir os valores termodinâmicos de ΔG° (variação da energia livre de Gibbs padrão), K_{as} (constante de associação das espécies químicas) ΔH° (variação de entalpia) e ΔS° (variação de entropia) padrões, sob temperatura constante (FREYER; LEWIS, 2008).

Essa ferramenta analítica tem sido usada em vários ramos da ciência, tais como química, biologia, medicina, farmacologia, ciência dos materiais (BJELIĆ; JELESAROV, 2008), entre eles, temos como exemplo o estudo de complexos quelatos de interesse fisiológico (YANG et al., 2014), complexos de atividade catalítica (MOSCHETTA; GANS; RIOUX, 2013), estudo da otimização de afinidade e seletividade de fármacos (FREIRE, 2004), estudo de interação metal-ligante com vários sítios ativos, tais como peptídeos (LIN et al., 2012) (MEHLENBACHER et al., 2015), interações complexas de sistemas supramoleculares (REKHARSKY et al., 2002), estabilidade comparativa de isômeros (WYRZYKOWSKI et al., 2013) (CROTEAU et al., 2014), sistemas biológicos (FREIRE; MAYORGA; STRAUME, 1990) (JOHNSON et al., 2015).

Normalmente, conforme registrado na literatura (ZHANG; ZHU, 2008) (YOUNES et al., 2009), isotermas obtidas através de análises de ITC, referentes a titulações de

complexação com ligantes, apresentam gráficos como sigmóides bem definidas, conforme a isoterma da Figura 17.

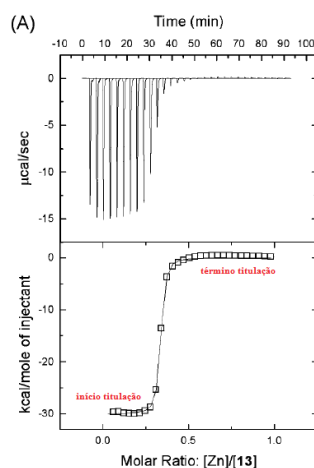


Figura 17: Registro na literatura de um perfil trivial de isoterma obtida por de ITC para complexação de metais com ligantes polidentados. Adaptado de (ZHANG; ZHU, 2008).

Há registros na literatura de análises de ITC onde a reação de complexação ocorre em duas etapas de coordenação (ZHANG; ZHU, 2008) (MICHAELS et al., 2010). Geralmente, as isotermas possuem dois pontos de inflexão bem definidos, resultado de dois processos calorimétricos distintos, como podemos observar na Figura 18 e Figura 19.

Na Figura 18, as duas etapas calorimétricas ocorrem antes de atingir-se a “linha zero” da isoterma, que é quando o sistema atinge seu equilíbrio. Os dois pontos de inflexão são bem definidos e decorrentes de dois processos exotérmicos de reação, onde o primeiro ponto de inflexão indica estequiometria 2:1 (ligante:metal) de $n \approx 0,5$ e o segundo ponto de inflexão indica estequiometria 1:1 (ligante: metal) de $n \approx 1,0$.

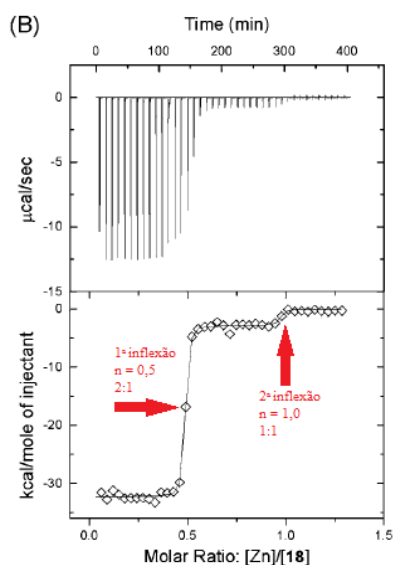


Figura 18: Experimento de ITC entre um centro metálico e um ligante bidentado com duas etapas de coordenação onde ambos ocorrem em processos exotérmicos. Adaptado de (ZHANG; ZHU, 2008)

Há casos também onde os dois eventos termodinâmicos apresentam dois processos entálpicos opostos, onde a primeira inflexão se dá em processo exotérmico e a segunda inflexão em processo endotérmico, como é o caso observado na Figura 19. Neste caso, Michaels e colaboradores (MICHAELS et al., 2010) propõem que ocorre a formação de um complexo de estequiometria 2:1 (ligante: metal) com $n \approx 0,5$ e, após a adição de excesso de metal como titulante, quebram-se as ligações ligante-metal do complexo 2:1 e ocorre a formação do complexo de estequiometria 1:1 (ligante: metal) com $n \approx 1,0$. A quebra de ligações ligante-metal seria um processo endotérmico, tendo em vista que sua formação é um processo exotérmico, e portanto, justifica-se o perfil observado pelos autores.

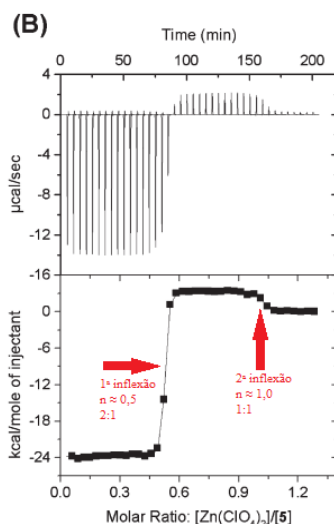


Figura 19: Experimento de ITC entre um centro metálico e um ligante bidentado com duas etapas de coordenação onde a primeira etapa é um processo exotérmico e a segunda etapa um processo endotérmico.

Adaptado de (MICHAELS et al., 2010).

Há casos onde a isoterma apresenta algumas variações no perfil da sigmoide, como é o caso observado na isoterma da Figura 20, onde a conversão endotérmica é seguida de uma linha reta no gráfico, demonstrando a estabilidade da espécie formada sem eventos termodinâmicos subsequentes após a conversão.

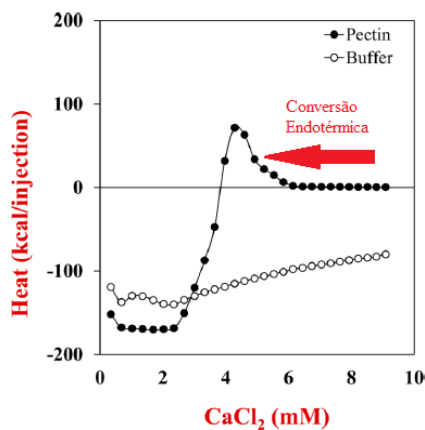


Figura 20: Registro na literatura de perfil de ITC onde ocorre conversão endotérmica após a formação do composto final. Observa-se que após a conversão endotérmica não há demais eventos termodinâmicos (ESPINAL-RUIZ et al., 2014).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos Gerais

O objetivo principal deste trabalho é a síntese e caracterização, estrutural e termodinâmica, de complexos de índio com os ligantes *N-R*-sulfonil-ditiocarbimatos K_2I ($4-CH_3C_6H_4SO_2N=CS_2K_2 \cdot 2H_2O$) e K_2L ($C_2H_5SO_2N=CS_2K_2 \cdot 2H_2O$).

2.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Utilização da técnica de ITC para determinação da estequiometria dos complexos estudados, assim como obtenção de seus dados termodinâmicos.
- Utilização da espectroscopia eletrônica para o auxílio da determinação da estequiometria dos complexos estudados.
- Caracterização eletrônica dos complexos estudados na região do UV-vis.
- Caracterização estrutural dos complexos, no estado sólido, através da técnica de Infravermelho e Espectrometria de Massas.
- Estudo cinético de degradação dos ligantes estudados e caracterização estrutural via análises de Raios-X.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Materiais

3.1.1 Reagentes e Solventes

Os reagentes citados neste trabalho foram adquiridos comercialmente e utilizados sem purificações ou refinamentos adicionais.

3.2 Métodos de Caracterização

3.2.1 Espectroscopia na região de Infravermelho – IV – FTIR-ATR

Os espectros na região do Infravermelho, entre os números de onda de 650 a 4000 cm^{-1} foram obtidos a partir do Espectrofotômetro de Absorção na Região do Infravermelho (FT-IR ATR), marca Perkin Elmer, modelo Spectrum 100, utilizando-se o acessório para amostras sólidas e filmes sem a necessidade de obtenção de pastilhas de KBr, técnica de Reflectância Total Atenuada Horizontal (HATR) e cela de Seleneto de Zinco (ZnSe), para FTIR-HATR, equipamento situado na Universidade Federal de Itajubá, UNIFEI, campus Itajubá, no Centro de Estudos de Investigação e Inovação em Materiais Biofuncionais e Biotecnologias.

3.2.2 Espectroscopia na região do ultravioleta e visível – UV-vis

Os espectros na região do UV-vis, entre os comprimentos de onda de 200 a 800 nm, foram obtidos a partir do equipamento Espectrofotômetro na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis), marca Varian, modelo Cary 50 Scan. As soluções foram introduzidas em cubetas de quartzo de 1 cm de caminho óptico para análise. Este equipamento encontra-se na Universidade Federal de Itajubá, UNIFEI, campus Itajubá, no Centro de Estudos de Investigação e Inovação em Materiais Biofuncionais e Biotecnologias.

Foram realizadas titulações espectrofotométricas em meio aquoso (água Milli-Q[®]) com os reagentes envolvidos no processo de complexação: precursores do centro metálico de In^{+3} , InCl_3 e $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ *versus* os ligantes ditiocarbimato K_2I e K_2L , sem a utilização do agente precipitante $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{PCI}$.

Os experimentos foram realizados seguindo-se de 25 adições sucessivas de 7,1 μL de titulante a 0,5 mmol/L (titulante: InCl_3 ou $\text{In}(\text{NO}_3)_3$) sobre 1000 μL do titulado a 0,1 mmol/L (titulado: K_2L) e 0,05 mmol/L (titulado: K_2I) condicionado em uma cubeta de quartzo de 1 cm de caminho óptico. As adições ocorreram em alíquotas de 7,1 μL , 25 adições, totalizando 177,5

μL de titulante. Essas foram as concentrações e volumes escolhidos afim de se reproduzir os experimentos de análise de ITC (item 4.4), porém sob a ótica da espectroscopia na região do UV-vis, e ainda, com a vantagem de se finalizar o experimento estequiométrico no intervalo de 15 a 20 minutos, grande vantagem sobre a análise de ITC, que leva em torno de 1 hora e meia. Esta vantagem temporal foi explorada para tentarmos contornar os efeitos de degradação dos ligantes em solução. Foram realizados também experimentos de diluição, conforme esquema da Figura 21, para que o efeito de diluição fosse subtraído da titulação de reação.

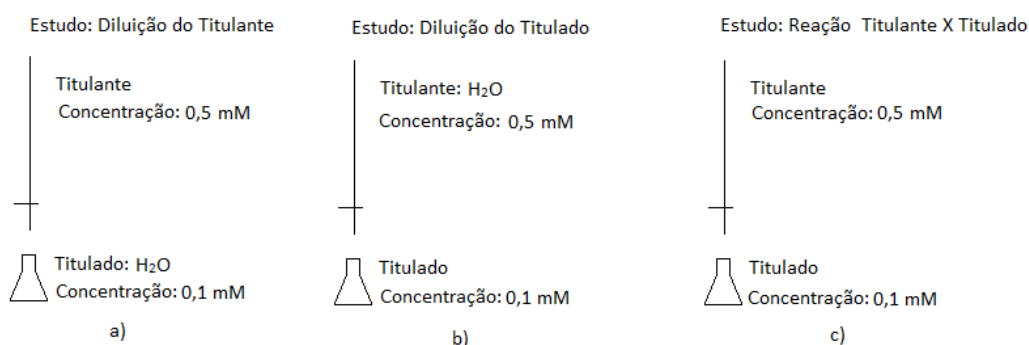


Figura 21: Esquema simplificado do procedimento de Titulação Espectrofotométrica utilizado. a) Titulação de diluição do titulante em água; b) Titulação de diluição do titulado em água; c) Titulação da reação de complexação entre os reagentes estudados.

3.2.3 Calorimetria Isotérmica de Titulação – ITC

Os dados termodinâmicos referentes à reação de complexação, tais como constantes de formação, entropia e entalpia, foram obtidos a partir do equipamento Microcalorímetro modelo VP-ITC, marca MicroCal, situado na Universidade Federal de Itajubá, UNIFEI, campus Itajubá, no Centro de Estudos de Investigação e Inovação em Materiais Biofuncionais e Biotecnologias.

As análises de ITC consistiram de adições sucessivas de titulante sobre titulado, (concentrações da ordem de mmol/L) sob agitação e temperatura constantes. Foram variados alguns parâmetros de análise para otimizar-se o processo de obtenção dos dados termodinâmicos. As análises de ITC foram feitas envolvendo sempre 3 titulações diferentes, de forma a avaliar o calor envolvido durante o processo de diluição dos reagentes em água, e posteriormente, subtrair o calor envolvido na diluição do calor envolvido na reação de complexação, de acordo com o esquema da Figura 22.

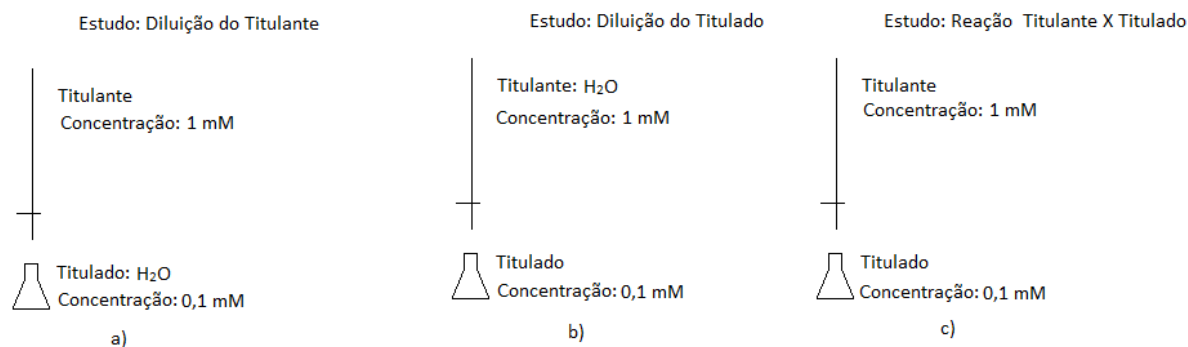


Figura 22: Esquema simplificado do procedimento ITC utilizado. a) calor envolvido na diluição do titulante em água; b) calor envolvido na diluição do titulado em água; c) calor envolvido na reação de complexação entre os reagentes estudados.

Ao descontarmos o calor envolvido nas titulações de diluição do calor envolvido na titulação de reação, não somente descontamos o calor envolvido na diluição dos reagentes, mas também, o calor envolvido na degradação dos ligantes em água. Isso é muito importante, pois, desta forma, podemos garantir a credibilidade e repetibilidade dos valores termodinâmicos envolvidos na reação. Infelizmente, o mesmo não pode ser dito quanto aos dados estequiométricos das análises de ITC, pois estes estão à mercê da degradação dos ligantes com o tempo. Devido a esse fato, foram feitas as análises estequiométricas via UV-vis, supracitados no item 3.2.2, pois, nas titulações espectrofotométricas, o tempo de análise é mais curto e portanto, os dados estequiométricos são mais confiáveis.

Os demais parâmetros utilizados nas análises de ITC estão dispostos na Tabela 1.

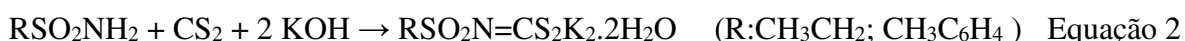
Tabela 1: Parâmetros utilizados nas análises de ITC:

Parâmetros	Valores
Linha de Base	20
Temperatura	25 °C
Intervalo entre Injeções	200 segundos
Número de Injeções	25
Volume de Titulante a cada injeção	10 µL
Volume de Titulado na Cella	1,4231 mL

3.3 Sínteses

3.3.1 Síntese dos Ligantes R-Sulfonil-Ditiocarbimato

A síntese dos ligantes *N*-R-sulfonilditiocarbimatos, a partir de suas respectivas sulfonamidas, é um procedimento já conhecido e descrito na literatura (OLIVEIRA; DE BELLIS, 1999) (FRANCA et al., 2006)(CUNHA et al., 2010) (SINGH et al., 2012). A Equação 2 ilustra como ocorre a formação dos ligantes ditiocarbimato a partir de sulfonamidas utilizando DMF como solvente.



As estruturas dos ligantes utilizados na síntese dos complexos estão esboçadas na Figura 23.

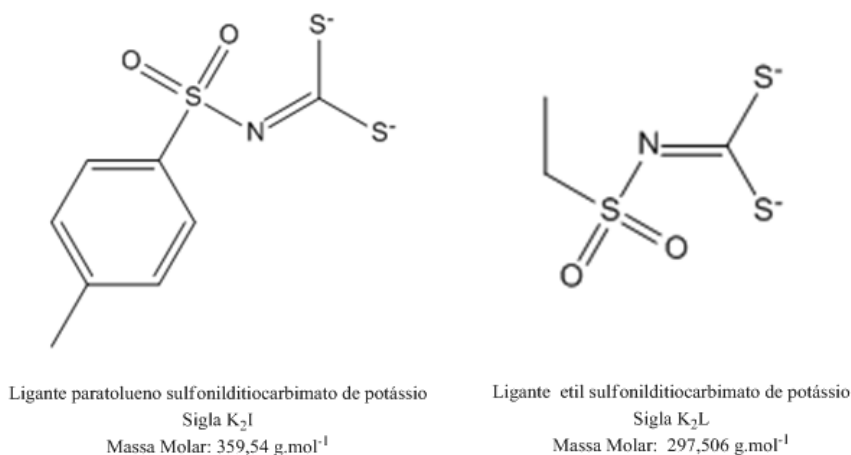
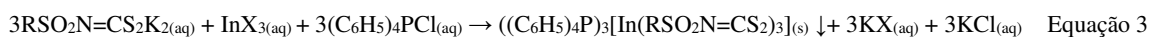


Figura 23: Estruturas e siglas dos ligantes ditiocarbimato utilizados na síntese dos complexos. Massas molares referentes à forma hidratada dos ligantes, cada um com 2 águas de hidratação.

3.3.2 Síntese dos Complexos

A síntese dos complexos de índio com ligantes ditiocarbimato é um processo inédito que se deu de acordo com a Equação 3.



Onde R e X são:

R: CH_3CH_2 ; *p* $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$

X: NO_3 ou Cl

Vale observar que, a proporção utilizada nas sínteses entre e os ligantes $\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2^{2-}$ e o centro metálico In^{+3} foi de 3:1. O reagente $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{PCl}$ foi utilizado como agente precipitante pois o complexo apresentou-se solúvel no meio reacional. O contraíon $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}^{+1}$ atuou na neutralização das cargas do complexo formado, que apresenta carga -3 . O solvente utilizado foi $\text{CH}_3\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$ na proporção de 1:1.

No esquema da Figura 24, observamos de forma simplificada a rota sintética completa, desde a formação dos ligantes até a obtenção dos complexos.

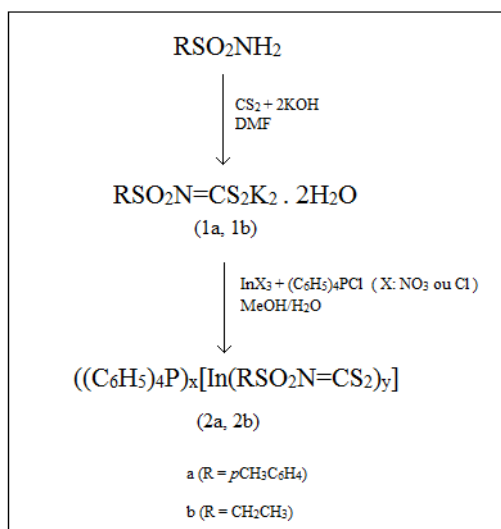


Figura 24: Esquema simplificado da rota sintética dos complexos de índio com sulfonilditiocarbimatos.

3.3.2.1 Complexo 1: $p\text{-CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2\text{K}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**K2I**) + InCl_3

Pesou-se 0,200g do ligante ditiocarbimato $p\text{-CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2\text{K}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,55 mmol), em um balão de fundo redondo. Para solubilizar o ligante, foram adicionados 20 mL de uma solução metanol:água 1:1 o que resultou imediatamente em uma solução amarela límpida de cor intensa, a qual passou por processo de agitação magnética constante de 5 minutos, sob temperatura ambiente, para garantia de que todo o ligante havia solubilizado no meio.

Em seguida, pesou-se 0,042g de InCl_3 (0,19mmol), solubilizado em 5 mL de água e adicionado ao meio reacional gota a gota, com o auxílio de uma pipeta Pasteur, sob agitação constante. A adição de InCl_3 ao meio reacional fez com que, imediatamente, a solução mudasse de cor de amarelo intenso para amarelo pálido e límpido, indicando que a reação de complexação havia ocorrido de forma imediata. Apesar da reação aparentar ter ocorrido

imediatamente, o meio reacional foi mantido sob agitação constante de 30 minutos em temperatura ambiente.

Após os 30 minutos de reação, foram adicionados 0,209g de $(C_6H_5)_4PCl$ (0,55 mmol) como agente precipitante do complexo. O íon $(C_6H_5)_4P^+$ atuou como contraíon no processo de neutralização de cargas do complexo resultando em imediata precipitação de um precipitado branco levemente amarelado.

A proporção molar entre os reagentes foi de 3:1:3 (ligante:metal:contraíon). O complexo precipitado mostrou-se insolúvel em água. Após filtração à vácuo, o precipitado foi lavado com 1500 mL de água destilada (em abundância) para remoção dos sais residuais. Em seguida, lavou-se com 20 mL de etanol gelado e 20 mL de éter etílico. Manteve-se em dessecador até massa constante. Obteve-se 0,1803 g de complexo.

3.3.2.2 Complexo 2: $p-CH_3 - C_6H_4SO_2N=CS_2K_2 \cdot 2H_2O$ (K_2I) + $In(NO_3)_3$

O procedimento de síntese do complexo foi realizado sob as condições já descritas no item 3.3.2.1, com a adição de 0,200g de ligante $p-CH_3 - C_6H_4SO_2N=CS_2K_2 \cdot 2H_2O$ (0,55 mmol) e 0,056g de $In(NO_3)_3$ (0,19 mmol) sólido branco; fino; altamente higroscópico. Para maior exatidão da pesagem, o $In(NO_3)_3$ foi liofilizado por 5 dias para garantia de utilização do composto anidro. Adicionou-se 0,209g de $(C_6H_5)_4PCl$ (0,55 mmol). A massa final obtida do complexo sintetizado foi de 0,2498 g.

3.3.2.3 Complexo 3: $CH_3CH_2SO_2N=CS_2K_2 \cdot 2H_2O$ (K_2L) + $InCl_3$

A síntese do complexo foi realizada conforme descrito no item 3.3.2.1, com a adição de 0,200g do ligante $CH_3CH_2SO_2N=CS_2K_2 \cdot 2H_2O$ (0,67 mmol) sólido fino; amarelo intenso; estável; e 0,049g de $InCl_3$ (0,22 mmol) e 0,252g de $(C_6H_5)_4PCl$ (0,67 mmol). A massa final obtida do complexo sintetizado foi de 0,0555 g.

3.3.2.4 Complexo 4: $CH_3CH_2SO_2N=CS_2K_2$ (K_2L) + $In(NO_3)_3$

A síntese do complexo em questão foi realizada conforme descrito no item 3.3.2.1, porém com algumas alterações. Pesou-se 0,204g do ligante $CH_3CH_2SO_2N=CS_2K_2 \cdot 2H_2O$ (0,68 mmol) sólido fino; amarelo intenso; estável; e 0,069g de $In(NO_3)_3$ (0,23 mmol) e 0,253g de $(C_6H_5)_4PCl$ (0,67 mmol).

É importante ressaltar que, após a adição do $In(NO_3)_3$ houve formação de precipitado, algo incomum comparado às sínteses anteriores. Após a adição do agente precipitante

(C₆H₅)₄PCl houve formação de precipitado com aspecto incomum ao observado anteriormente. O composto obtido não apresentou aspecto de sólido, mas sim aspecto viscoso, apresentando dificuldade de ser filtrado pois impregnou o funil de placa sinterizada e também o papel de filtro, a ponto de tornar-se a filtração a vácuo extremamente lenta. A solução para este problema foi então a solubilização do composto obtido com acetonitrila seguida de sua evaporação lenta. Feito isso, obteve-se uma mistura gelatinosa, a qual foi tratada com éter de petróleo e agitada manualmente até que o composto adquirisse aspecto de sólido seco, conforme desejado. O composto obtido apresentou aspecto de sólido amarelo, estável e foi mantido sob refrigeração. A massa final obtida do complexo sintetizado foi de 0,1580 g.

3.4 Estudo de Degradação dos Ligantes K₂I e K₂L

Afim de se avaliar a estabilidade das soluções aquosas dos compostos K₂I e K₂L, foram realizados experimentos de degradação dos ligantes em água. Foi adicionada a uma cubeta de quartzo de 1 cm de caminho ótico uma solução de concentração 0,1 mmol/L do ligante K₂L, de fórmula CH₃CH₂-SO₂-N=CS₂K₂ 2H₂O ou ligante K₂I de fórmula *p*CH₃C₆H₄-SO₂-N=CS₂K₂ 2H₂O na concentração de 0,05 mmol/L. Esta cubeta, preenchida de solução, foi inserida no espectrofotômetro e não foi retirada do compartimento até que o experimento finalizasse. O estudo de degradação dos ligantes foi realizado via monitoramento das bandas de absorvância na região do UV-vis (200 a 800 nm) no intervalo de 230 minutos, e a cada 10 minutos foi feita uma varredura.

3.5 Procedimento de Recristalização dos Complexos

Tentou-se realizar a recristalização dos compostos estudados de acordo com procedimentos já citados na literatura (CUNHA, 2008). Solubilizou-se o composto desejado em meio a um solvente de alta solubilidade, e em seguida, adicionou-se um segundo solvente de baixa solubilidade. Após a adição dos dois solventes, tampou-se o frasco e foram realizados pequenos furos na tampa. Em seguida, armazenou-se o frasco em local livre de movimentos e sob temperatura ambiente e/ou sob refrigeração, para que a evaporação dos solventes ocorresse da forma mais lenta possível. Para os complexos de K₂I, a combinação de solventes utilizada para a obtenção dos cristais em questão foi acetonitrila:água na proporção de 4:1 v/v. O solvente foi evaporado sob temperatura ambiente. Para os complexos de K₂L,

combinação de solventes utilizada para a obtenção dos cristais foi metanol:água 1:1 v/v, sob refrigeração.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Espectroscopia Vibracional

As análises dos espectros de IV foram realizadas no intervalo de 4000 a 650 cm^{-1} . As principais bandas de absorção dos ligantes foram monitoradas afim de avaliar a reação de complexação, a saber:



Estas ligações foram monitoradas pois seriam as mais afetadas no processo de complexação dos ligantes. As bandas de OHO e OSO seriam as de menor valor diagnóstico. Possíveis cloretos ligados ao Índio (III) apresentam estiramento da ligação $\text{In}^{+3} - \text{Cl}^-$ na região do Infravermelho distante (TAYLOR, 1968), (CARTY; PATEL; BOORMAN, 1969), juntamente com os estiramentos $\text{In}^{+3} - \text{S}^{2-}$, na região compreendida entre 400 e 10 cm^{-1} , região não monitorada nos espectros aqui estudados. Possíveis nitratos ligados ao Índio(III) apresentam absorção na região monitorada de 4000 a 650 cm^{-1} (CHEN et al., 2014).

4.1.1 Ligante $p\text{-CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_2 - \text{N}=\text{CS}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (K_2I)

O composto obtido na síntese descrita no item 3.3.1 resultou no espectro de IV esboçado na Figura 25, confirmando a obtenção do ligante K_2I .

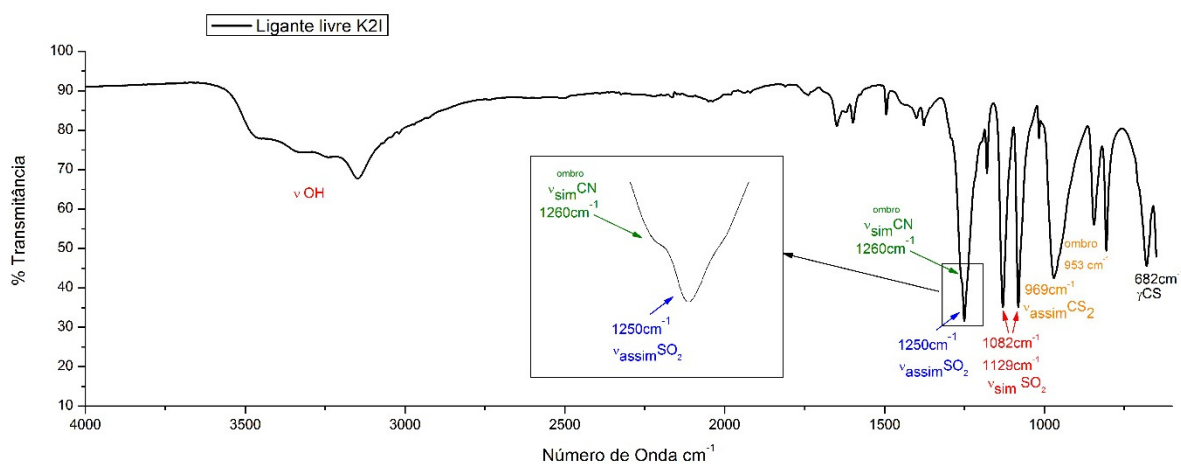


Figura 25: Espectro na região do Infravermelho do ligante K_2I .

As formas canônicas de ressonância propostas para a estrutura do ligante K_2I encontram-se na Figura 26 (SINGH et al., 2012) (OLIVEIRA et al., 1999) (OLIVEIRA; DE

BELLIS, 1999). As bandas mais importantes a serem avaliadas no espectro de IV no ligante K_2I encontram-se na Tabela 2.

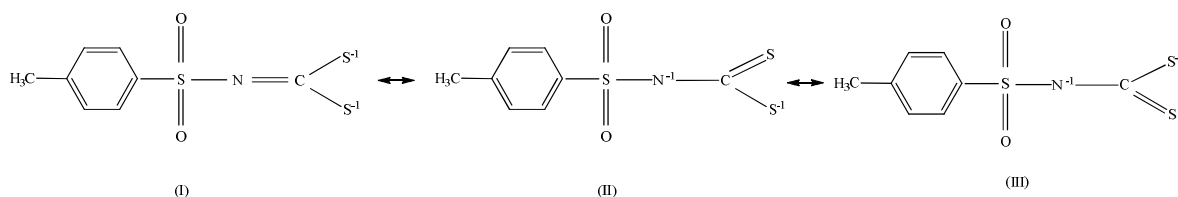


Figura 26: Formas canônicas do ânion ditiocarbimato de potássio K_2I .

Tabela 2: Valores obtidos nas bandas do espectro de FT-IR do ligante K_2I versus valores registrados na literatura (OLIVEIRA; DE BELLIS, 1999) (OLIVEIRA et al., 1999):

Composto	$\nu_{\text{sim}} \text{CN}$ (cm^{-1})	$\nu_{\text{assim}} \text{SO}_2$ (cm^{-1})	$\nu_{\text{sim}} \text{SO}_2$ (cm^{-1})	$\nu_{\text{assim}} \text{CS}_2$ (cm^{-1})
Ligante K_2I (Valores obtidos neste trabalho)	Ombro observado na banda de 1260	1250	1082 1129	969 Ombro em 953
Ligante K_2I (Literatura)	1260	1245	1125	955
Sulfonamida (precursor de K_2I) $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}_2$ (Literatura)	Não possui	1320 – 1330	1140 – 1155	Não possui

No espectro da Figura 25, a banda larga observada entre 3000 e 3500cm^{-1} representa o estiramento da ligação O—H das moléculas de H_2O de hidratação presentes no ligante. Dados de difração de Raios-X de ditiocarbimatos análogos, indicam a presença de duas águas de hidratação no retículo cristalino dos sais. (DIWAN et al., 2014) (MARIANO et al., 2008) (NOVAIS et al., 2007) (SINGH et al., 2012).

De acordo com a literatura (OLIVEIRA; DE BELLIS, 1999) (OLIVEIRA et al., 1999), é comum a dificuldade de observar-se a banda de absorção do estiramento simétrico da ligação C=N devido a banda de estiramento assimétrico de SO_2 em 1250 cm^{-1} , a qual se mostra muito intensa, se sobrepondo à banda de C=N.

O estiramento simétrico da ligação C=N, de acordo com a literatura (PAVIA; et al, 2015), está entre 1550 e 1650 cm^{-1} , e é ainda mais energética para C=N de iminas e oximas, caindo na região de 1690 a 1640 cm^{-1} , enquanto que para a ligação C—N estaria entre 1350 e 1000 cm^{-1} (PAVIA; et al, 2015). Ou seja, a banda de C=N localiza-se em números de onda de

maior energia comparada à absorção da ligação C—N porque a ligação dupla é mais forte e seu estiramento é mais energético.

O que estes valores nos mostram é que, para o ligante livre K₂I, onde o estiramento observado da ligação CN é o ombro destacado no espectro em torno de 1250 cm⁻¹, temos que o caráter da ligação CN é majoritariamente de ligação simples, indicando que as formas canônicas de maior contribuição para a estrutura seriam as de número II e de número III.

De acordo com a literatura (PAVIA; et al, 2015), as bandas de estiramento da ligação O=S=O estão em 1325 cm⁻¹ (para o estiramento assimétrico) e 1140 cm⁻¹ (para o estiramento simétrico). Para a sulfonamida precursora do ligante K₂I, temos que os valores citados na literatura são de: $\nu_{\text{assim}} \text{SO}_2$ 1.320 – 1.330 cm⁻¹ e $\nu_{\text{sim}} \text{SO}_2$ 1.140 – 1.155 cm⁻¹ (OLIVEIRA; DE BELLIS, 1999) (OLIVEIRA et al., 1999).

Portanto, podemos observar que, para o ligante K₂I, houve um deslocamento significativo das bandas de estiramento da ligação O=S=O para números de onda de menor energia, evidenciando que uma das ligações SO apresenta maior caráter de ligação simples do que de ligação dupla, ou seja O=S—O. É válido observar que, a banda de estiramento simétrico da ligação O=S=O em 1.129 cm⁻¹ apresentou um desdobramento entre duas bandas, uma em 1129 cm⁻¹ e a segunda em 1082 cm⁻¹, $\Delta\nu = 47 \text{ cm}^{-1}$, sugerindo também que ambas as ligações SO seriam diferentes entre si.

De acordo com a literatura (HUMMEL; KORN, 1989a) isso ocorre porque a ligação O=S=O se torna enfraquecida devido a conjugação de seus elétrons π com o anel aromático, formando o chamado CASO I de conjugação. O CASO II de conjugação seria o que ocorre com os elétrons π da ligação NCS₂, com o pode ser observado na Figura 27.

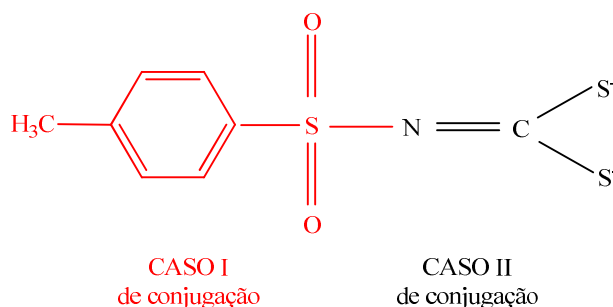


Figura 27: Tipos de conjugação que ocorrem na estrutura de K₂I. CASO I, em vermelho. CASO II, em preto.

É fato que a banda referente a OSO no ligante K₂L não apresenta desdobramento (item 4.1.4), pois este ligante não possui anel aromático. A banda em 969 cm⁻¹ atribui-se ao

estiramento assimétrico da ligação de S—C—S de acordo com a literatura (OLIVEIRA; DE BELLIS, 1999) (OLIVEIRA et al., 1999). A banda em 969 cm^{-1} apresenta um ombro discreto em 953 cm^{-1} , o que sugere a possibilidade de que as duas ligações S—C—S sejam diferentes entre si, apresentando portanto duas absorções diferentes e sugerindo que, na verdade, trata-se de ligações do tipo S—C=S, o que corrobora as observações sobre a importância das estruturas canônicas II e III descritas acima.

A absorção correspondente à deformação axial de C—S ocorre entre 700 e 600 cm^{-1} (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005) mas costuma variar sua localização e apresenta intensidade baixa, e por conta disso, não podemos atribuir, com certeza, a banda encontrada em 682 cm^{-1} no espectro da Figura 25 a este movimento. Bandas referentes às deformações axiais das ligações N—C=S presentes nas formas canônicas II e III absorvem na região ampla de 1563 a 700 cm^{-1} , e são de difícil atribuição (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005).

4.1.2 Complexo 1: $p\text{-CH}_3\text{—C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N=CS}_2\text{K}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (K_2I) + InCl_3

As análises de IV do ligante livre K_2I versus o composto obtido na síntese descrita no item 3.3.2.1 nos mostram a formação do complexo proposto de $\text{K}_2\text{I} + \text{InCl}_3$, justificando a mudança de cor observada no meio reacional que foi de amarelo intenso para amarelo pálido. A sobreposição dos espectros de K_2I e de $\text{K}_2\text{I} + \text{InCl}_3$ encontra-se na Figura 28.

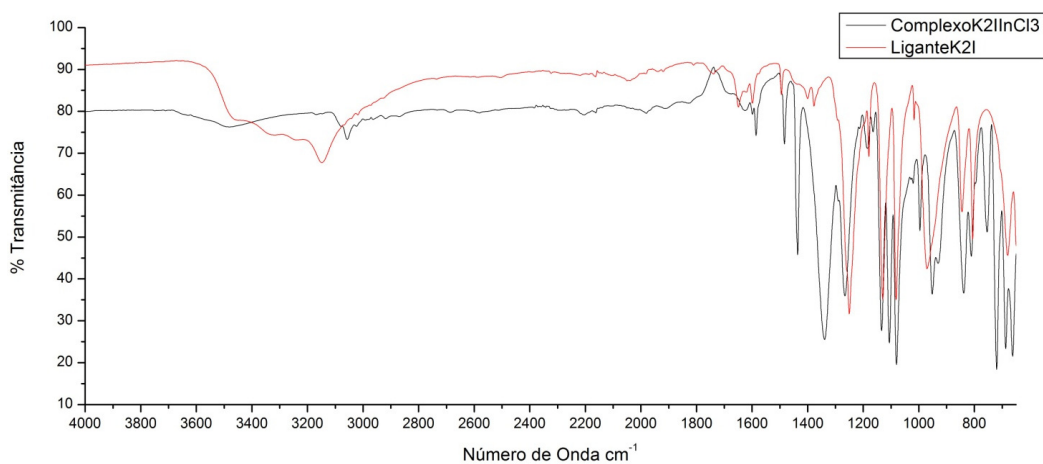


Figura 28: Espectro no Infravermelho do ligante livre K_2I (em vermelho) sobreposto ao espectro do complexo de $\text{K}_2\text{I} + \text{InCl}_3$ (em preto).

As variações mais importantes nos espectros em questão encontram-se no intervalo de 800 a 1600 cm^{-1} e para melhor visualização destas bandas, temos a sobreposição esboçada na Figura 29.

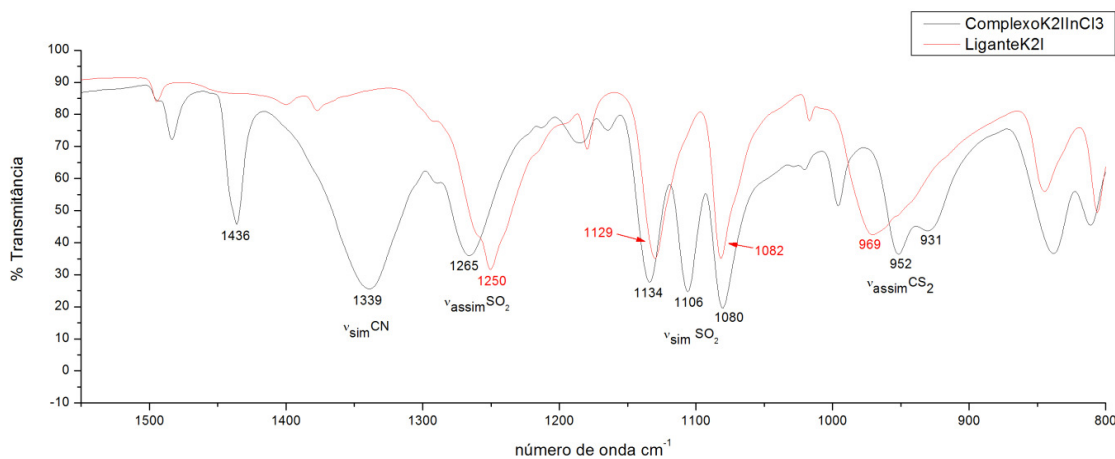


Figura 29: Espectro de Infravermelho do ligante K_2I livre (em vermelho) sobreposto ao espectro do complexo de $\text{K}_2\text{I} + \text{InCl}_3$ (em preto).

Na Tabela 3 comparamos os resultados entre o ligante livre K_2I e o complexo $\text{K}_2\text{I}-\text{InCl}_3$, o que mostra que a reação de complexação entre In^{+3} e K_2I ocorreu.

Tabela 3: Valores obtidos experimentalmente neste trabalho das bandas dos espectros de FT-IR do ligante K_2I livre *versus* complexo $\text{K}_2\text{I} + \text{InCl}_3$:

Composto	$\nu_{\text{sim}} \text{CN}$ cm^{-1}	$\nu_{\text{assim}} \text{SO}_2$ cm^{-1}	$\nu_{\text{sim}} \text{SO}_2$ cm^{-1}	$\nu_{\text{assim}} \text{CS}_2$ cm^{-1}
Ligante K_2I livre	Ombro observado na banda de 1260	1250	1129 1082	969
Complexo $\text{K}_2\text{I}+\text{InCl}_3$	1339	1265	1134 1080	952 931

Portanto, comprovada a formação do complexo, é apresentada a interpretação individual de cada uma das bandas observadas, conforme Figura 30.

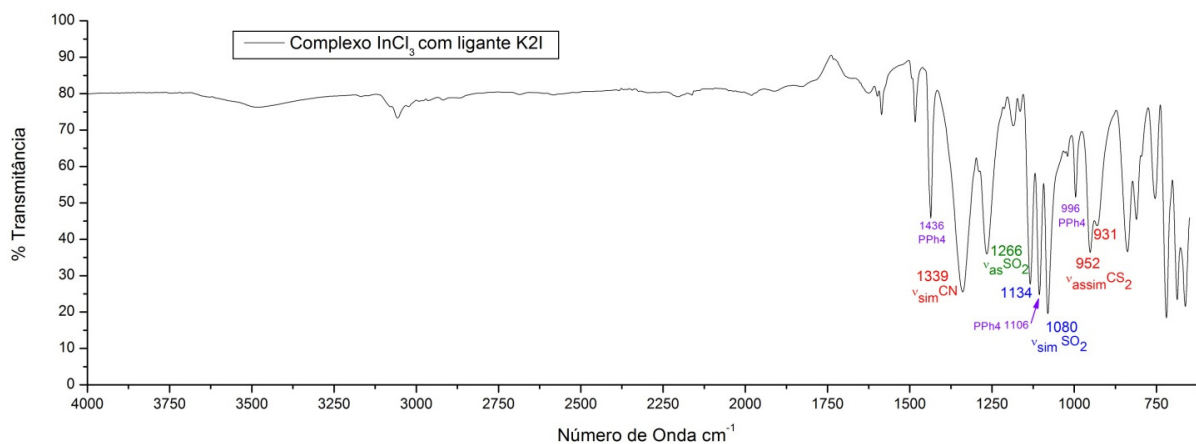


Figura 30: Espectro na região do Infravermelho do complexo de $K_2I + InCl_3$. Bandas com valores destacados em roxo referentes às absorções do agente precipitante $(C_6H_5)_4PCl$ – nomeadas como PPh₄ para facilitar a identificação.

A banda de estiramento simétrico da ligação C=N foi de 1250 cm^{-1} no ligante livre (caráter C—N acentuado) para 1339 cm^{-1} no complexo. O aumento na energia do estiramento desta ligação sugere fortemente o aumento do caráter de dupla da ligação C=N. Isso nos dá indícios de que, na formação do complexo, a forma canônica de número I se faz importante.

Indicando também a complexação pode-se observar o deslocamento batocrômico (para menor número de onda) da banda de estiramento assimétrico da ligação CS₂, que foi de 969 cm^{-1} no ligante livre para 952 cm^{-1} no complexo, o que mostra que a vibração da ligação C—S perdeu energia, indicando fortemente que os enxofres se conectaram ao centro metálico e, com isso, o estiramento de C-S perdeu energia devido à ligação S-In⁺³.

As bandas de absorção de maior importância para o complexo $K_2I + InCl_3$ e suas respectivas atribuições encontram-se na Tabela 4, em comparação com valores encontrados na literatura para complexos similares. Vale observar que, na tabela em questão, comparam-se valores de deslocamentos no IV das principais bandas de complexos com estequiometrias diferentes e variações nos contra-ions e centros metálicos mas contendo o mesmo ligante K₂I.

Pode-se observar que os resultados obtidos experimentalmente para os novos complexos de índio aproximam-se dos descritos na literatura.

Tabela 4: Valores obtidos nas bandas do espectro de FT-IR do ligante K₂I complexado com InCl₃ versus valores registrados na literatura:

Composto	$\nu_{\text{sim}} \text{CN}$ cm^{-1}	$\nu_{\text{assim}} \text{SO}_2$ cm^{-1}	$\nu_{\text{sim}} \text{SO}_2$ cm^{-1}	$\nu_{\text{assim}} \text{CS}_2$ cm^{-1}
Complexo K ₂ I + InCl ₃ (Experimental)	1339	1266	1134	952
Complexo K ₂ I + Co(III) [Co(4-CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₂ N=CS ₂) ₃] ³⁻ (OLIVEIRA; DE BELLIS, 1999)	1335	1255	1120	935
[Ni(4-CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₂ N=CS ₂) ₂] ²⁻ (OLIVEIRA et al., 1999)	1390	1272	1136	941
[M (p-CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₂ N=CS ₂)(dppe)] M=Ni(II) Pd(II) Pt(II) (SINGH et al., 2010b)	1435	1216-1292	1120	900
[Ni(PPh ₃) ₂ (p-CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₂ N=CS ₂)] (OLIVEIRA et al., 2002)	1445	1300	1135	910

4.1.3 Complexo 2: p-CH₃—C₆H₄SO₂N=CS₂K₂·2H₂O (K₂I) + In(NO₃)₃

O composto obtido na síntese descrita no item 3.3.2.2 (K₂I + In(NO₃)₃) foi analisado através da espectroscopia vibracional de forma comparativa ao composto obtido no item 3.3.2.1 (K₂I + InCl₃). Ou seja, comparamos os complexos obtidos a partir de diferentes precursores do centro metálico afim de avaliar a influência do grupo abandonador na formação do complexo.

Observando a Figura 31, onde temos a sobreposição dos espectros dos complexos de K₂I + In⁺³, podemos afirmar que ambos apresentam estruturas semelhantes, isso porque ocorre a sobreposição perfeita de todas as bandas importantes no intervalo de 1800 a 650 cm⁻¹, que foi o intervalo estudado.

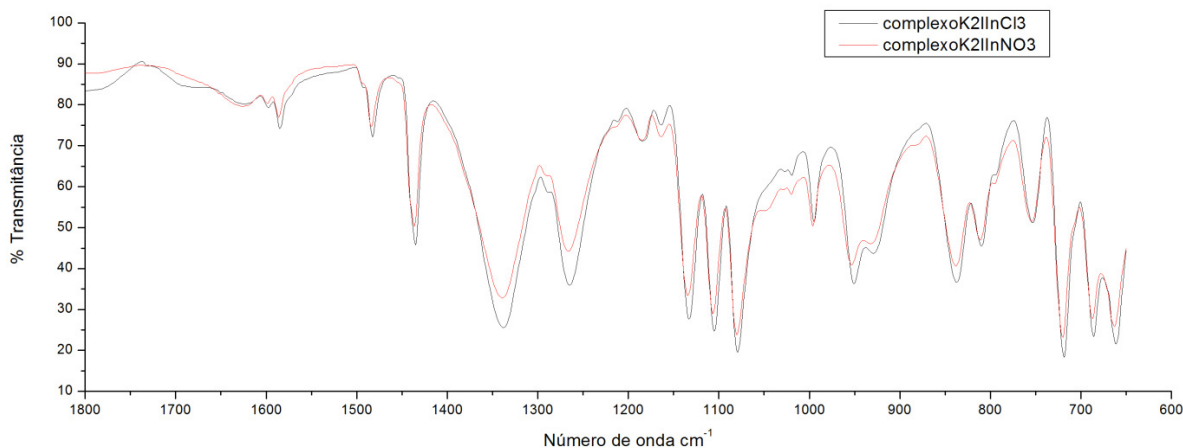


Figura 31: Espectros na região do Infravermelho sobrepostos dos complexos de $K_2I + InCl_3$ (em preto) *versus* $K_2I + In(NO_3)_3$ (em vermelho) no intervalo de 650 a 1800 cm^{-1} .

O espectro no infravermelho completo obtido para o complexo do ligante K_2I com $In(NO_3)_3$ encontra-se na Figura 32.

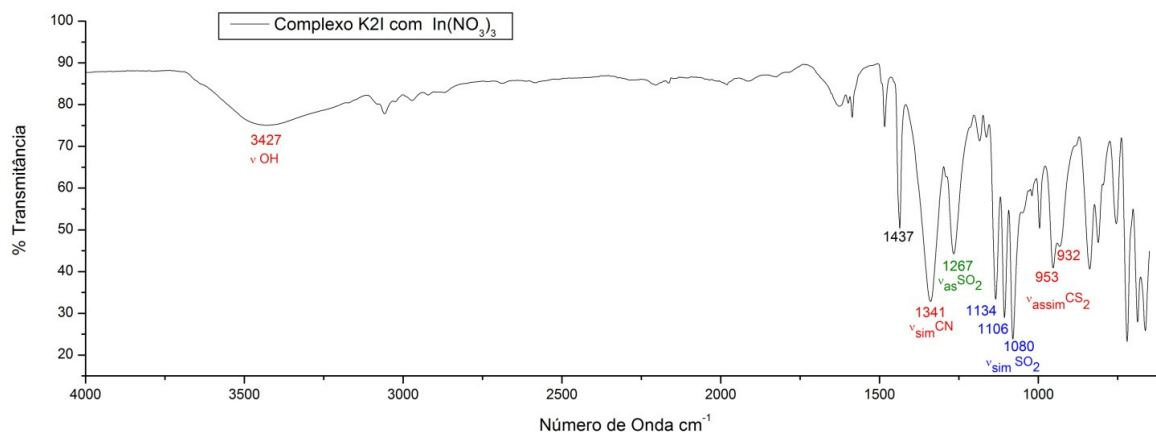


Figura 32: Espectro na região do Infravermelho do ligante K_2I complexado com $In(NO_3)_3$.

De acordo com a literatura, complexos de índio In^{+3} com grupos NO_3^- ligados à sua esfera interna de coordenação, $In^{+3} - NO_3^-$, apresentam bandas de absorção em 1482, 1306, 1301 e 810 cm^{-1} atribuídas a movimentos de estiramento de nitratos coordenados (CHEN et al., 2014). Estas bandas não são observadas no espectro da Figura 32, o que se justifica devido ao fato do íon nitrato, NO_3^- , ser um bom grupo abandonador, devido à carga negativa deslocalizada ao redor dos oxigênios ligados ao nitrogênio, como pode ser observado na Figura 33, onde temos as formas canônicas de maior contribuição para o ânion em questão.

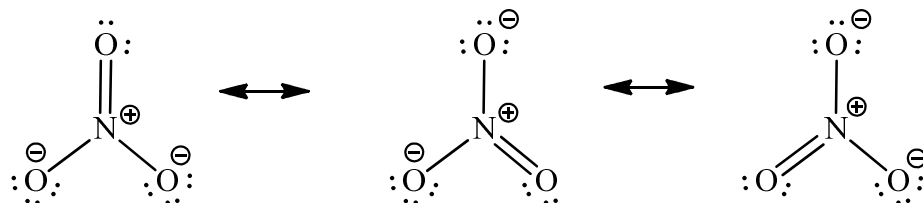


Figura 33: Formas canônicas do $(\text{NO}_3)^{-1}$ demonstrando a deslocalização da carga ao redor do ânion.

Durante a formação do complexo, o número de ligantes a ser adicionado ao centro metálico pode ser afetado pelo contra-íon do sal utilizado na reação de complexação (MAAS; CURRAO; CALZAFERRI, 2002). Em posse desta informação, os complexos de índio(III) foram sintetizados também com $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ e tentou-se verificar se a mudança do sal precursor acarretaria em ânions complexos com esferas de coordenação diferentes. No entanto, como pode ser observado na Figura 31, onde temos a sobreposição dos espectros dos complexos obtidos para $\text{K}_2\text{I}+\text{InCl}_3$ e $\text{K}_2\text{I}+\text{In}(\text{NO}_3)_3$, não houve mudança significativa nos espectros dos complexos sintetizados, exceto por uma banda em 3427 cm^{-1} que poderia ser atribuída ao estiramento da ligação OH da água, possíveis águas de hidratação no complexo, não observado no complexo de $\text{K}_2\text{I}+\text{InCl}_3$.

4.1.4 Ligante $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2\text{K}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (K_2L)

O espectro de infravermelho obtido para o ligante K_2L encontra-se na Figura 34.

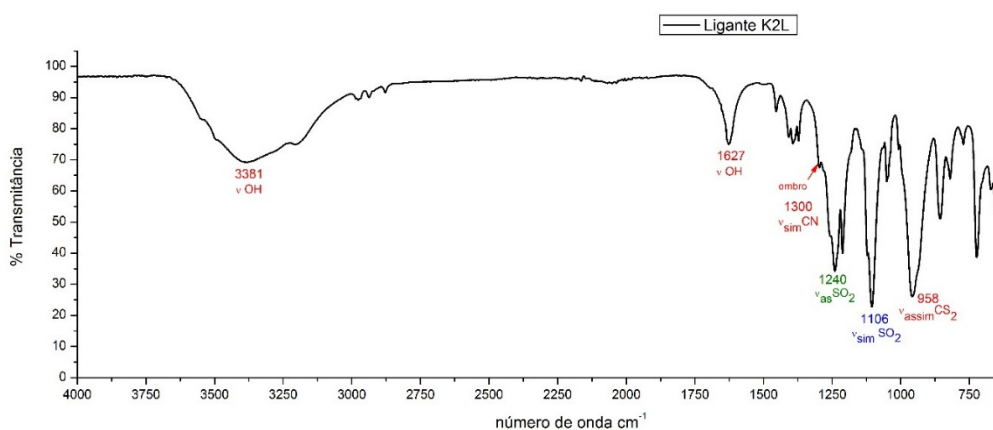


Figura 34: Espectro na região do Infravermelho do ligante livre K_2L .

As principais bandas de absorção do espectro obtido para o ligante K₂L encontram-se atribuídas às suas respectivas ligações conforme a Tabela 5.

Tabela 5: Valores obtidos nas bandas do espectro de infravermelho do ligante K₂L *versus* valores registrados na literatura.

Composto	ν OH água cm ⁻¹	ν_{sim} CN cm ⁻¹	ν_{assim} SO ₂ cm ⁻¹	ν_{sim} SO ₂ cm ⁻¹	ν_{assim} CS ₂ cm ⁻¹
Ligante K ₂ L (Valores obtidos neste trabalho)	3381 1627	1300 Ombro em 1240	1240	1106	958 Ombro em 938
Ligante K ₂ L (FRANCA et al., 2006) (Literatura)	3444 1630	1300	1251	1111	962

Conforme pode ser observado na Tabela 5, os valores de absorção obtidos experimentalmente para o ligante livre K₂L estão de acordo com os registrados na literatura. Em relação às formas canônicas de maior contribuição para a estrutura do ligante K₂L, estas podem ser observadas na Figura 35. Para o ligante livre K₂L, temos que as formas canônicas de número II e III são as de maior contribuição para a formação da estrutura. Esta conclusão vem da análise do espectro de infravermelho do ligante livre e do complexo a ser discutida no item 4.1.5.

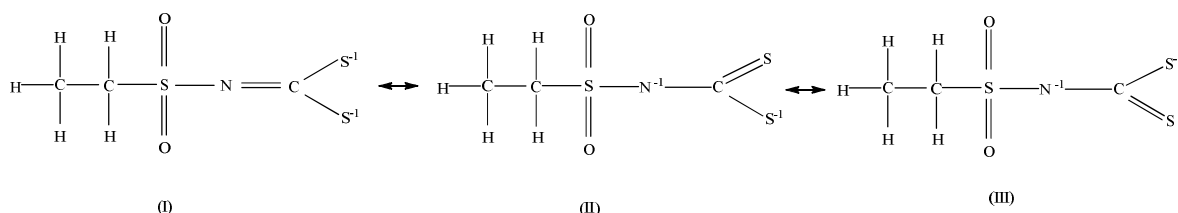


Figura 35: Formas canônicas predominantes do ligante K₂L.

Em relação às bandas de estiramento da ligação OH da água, estas encontram-se em 3381 e 1627 cm⁻¹, e são referentes às águas de hidratação do ligante livre, conforme registrado na literatura (FRANCA et al., 2006).

Em relação ao estiramento simétrico da ligação CN, temos que esta encontra-se como ombro, em 1300 cm⁻¹, juntamente com a banda de estiramento assimétrico da ligação SO₂, em 1240 cm⁻¹. Sua baixa energia sugere o caráter de ligação simples se sobrepondo ao caráter de

ligação dupla da ligação $C=N \leftrightarrow C-N$, sugerindo, portanto, que as formas canônicas II e III seriam as mais prováveis para esta estrutura. A banda de absorção referente ao estiramento simétrico de $O=S=O$, em 1106 cm^{-1} , apresenta absorção única, sem desdobramentos, diferente do observado para o ligante K_2I , item 4.1.1. A banda de estiramento assimétrico da ligação CS_2 apresenta absorção em 958 cm^{-1} , juntamente com um ombro discreto em 938 cm^{-1} . As formas canônicas de número II e III propõem o equilíbrio entre $S-C=S \leftrightarrow S=C-S$, justificando o ombro desta banda.

4.1.5 Complexo 3: $CH_3CH_2-SO_2N=CS_2K_2 \cdot 2H_2O$ (K_2L) + $InCl_3$

O espectro de infravermelho obtido para o complexo $K_2L + InCl_3$ encontra-se na Figura 36.

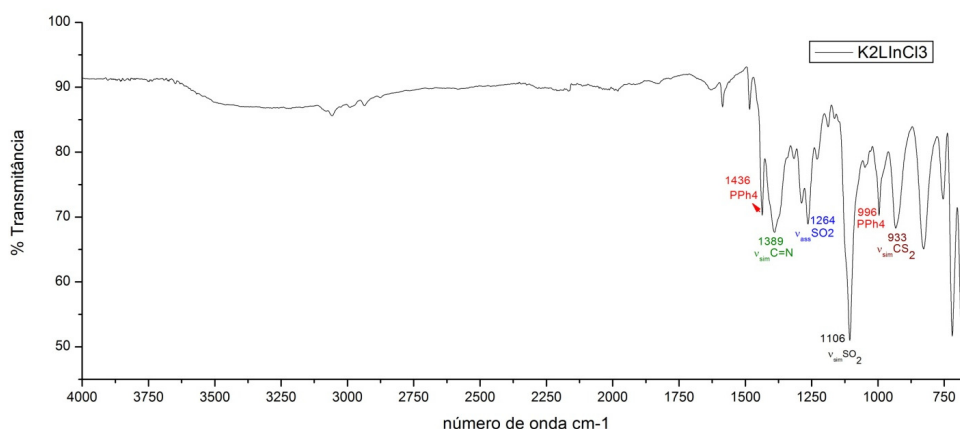


Figura 36: Espectro na região do Infravermelho do complexo $K_2L + InCl_3$

A sobreposição dos espectros do ligante livre K_2L e do complexo $K_2L + InCl_3$ encontra-se na Figura 37.

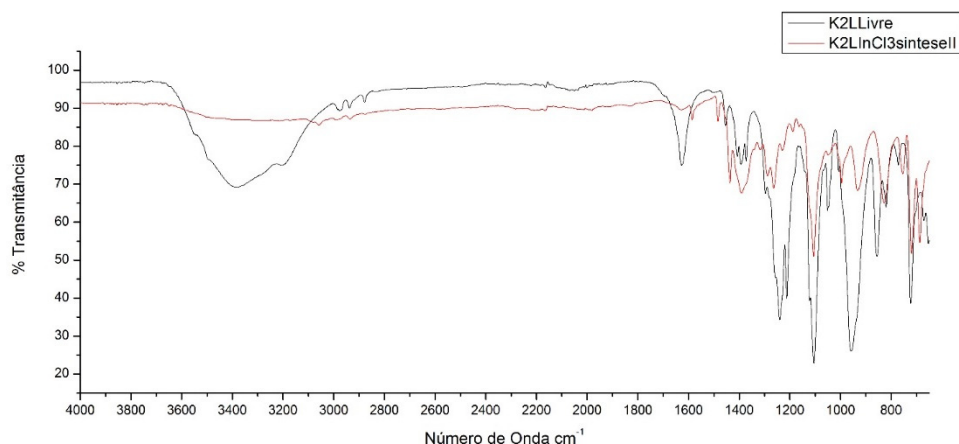


Figura 37: Espectro na região do Infravermelho do complexo $K_2L + InCl_3$ (em vermelho) sobreposto ao ligante livre K_2L (em preto).

A sobreposição dos espectros da Figura 37 nos permite confirmar a formação do complexo $K_2L + InCl_3$. Temos também a visualização de que ocorre a sobreposição perfeita da banda em 1106 cm^{-1} atribuída a $\nu_{\text{sim}} SO_2$. As principais bandas de absorção do espectro obtido para o complexo de $K_2L + InCl_3$ encontram-se atribuídas às suas respectivas ligações conforme a Tabela 6.

Tabela 6: Valores obtidos nas bandas do espectro de infravermelho do complexo $K_2L + InCl_3$ versus valores obtidos para o ligante livre K_2L .

Composto	$\nu_{\text{sim}} CN$ cm^{-1}	$\nu_{\text{assim}} SO_2$ cm^{-1}	$\nu_{\text{sim}} SO_2$ cm^{-1}	$\nu_{\text{assim}} CS_2$ cm^{-1}
Ligante K_2L livre	1300 Ombro em 1240	1240	1106	958 Ombro em 938
Complexo $K_2L+InCl_3$	1378	1262	1106	933 Ombro em 923

De acordo com os dados da Tabela 6, podemos afirmar que a reação de complexação entre K_2L e $InCl_3$ ocorreu, pois ocorreu variação significativa das bandas consideradas, conforme interpretação individual das bandas a seguir.

Em relação ao estiramento simétrico da ligação CN, temos que esta banda de absorção foi de 1300 cm^{-1} no ligante livre para 1378 cm^{-1} no complexo. A explicação para este ganho de energia seria o aumento do caráter de dupla da ligação CN no complexo, sugerindo que a forma canônica número I ganha maior importância para o complexo.

Conforme pode ser observado na Tabela 6, temos que o estiramento assimétrico da ligação CS₂ sofreu alterações significativas do ligante livre para o complexo, pois a banda foi de 958 cm⁻¹ no ligante livre para 933 cm⁻¹ no complexo. Isso indica que a ligação CS perdeu energia devido a formação da ligação S–In⁺³. A banda de 933 cm⁻¹ no complexo não apresenta um desdobramento propriamente dito, mas possui um ombro discreto em 923 cm⁻¹, sugerindo que ambas ligações C–S da extremidade apresentam alguma diferença entre si.

Na Tabela 7, temos a comparação dos valores obtidos experimentalmente para o complexo K₂L + InCl₃ *versus* os valores citados na literatura para complexos similares, visto que o complexo sintetizado neste trabalho é inédito.

Tabela 7: Valores obtidos nas bandas do espectro de infravermelho do ligante K₂L complexado com InCl₃ *versus* valores registrados na literatura para complexos similares:

Complexos de R = CH ₃ CH ₂	v _{sim} CN cm ⁻¹	v _{assim} SO ₂ cm ⁻¹	v _{sim} SO ₂ cm ⁻¹	v _{assim} CS ₂ cm ⁻¹
Complexo K ₂ L + InCl ₃ (Experimental)	1378	1262	1106	933
Complexo K ₂ L + Zn(II) [Zn(CH ₃ CH ₂ SO ₂ N=CS ₂) ₂] ⁻² (CUNHA et al., 2012)	1393	1291 1266	1109	936
Complexo K ₂ L + Ni(II) [Ni(CH ₃ CH ₂ SO ₂ N=CS ₂) ₂] ⁻² (CUNHA et al., 2010)	1429	1280	1115	936

4.1.6 Complexo 4: CH₃ CH₂–SO₂N=CS₂K₂·2H₂O (K₂L) + In(NO₃)₃

De forma comparativa, podemos observar que ao sobrepormos os espectros de infravermelho dos complexos de K₂L+InCl₃ e K₂L + In(NO₃)₃, Figura 38, a sobreposição das bandas nos dá indícios de que a variação do contraíon Cl⁻ ou NO₃⁻ não fornece complexos diferentes, pois se obtivéssemos compostos diferentes, as bandas de absorção na região estudada poderiam apresentar variações entre si, o que não foi observado.

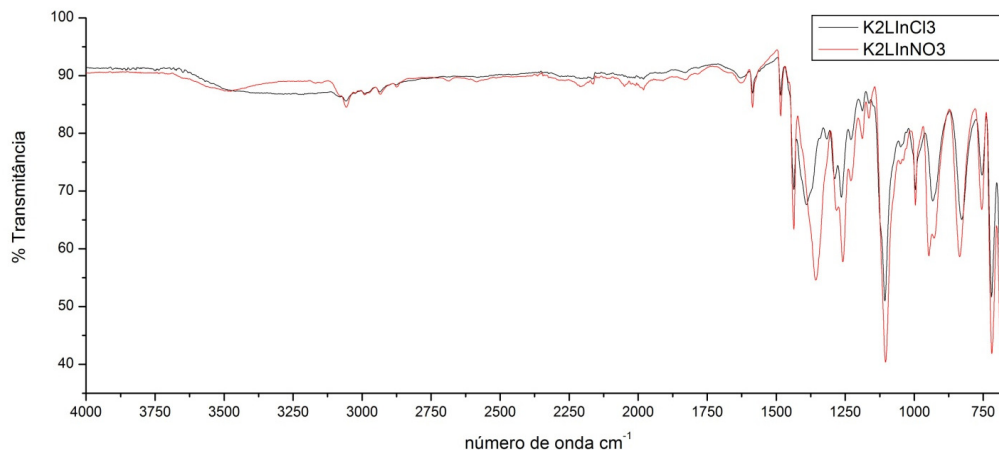


Figura 38: Espectros na região do Infravermelho sobrepostos dos complexos $K_2L + In(NO_3)_3$ (em vermelho) *versus* $K_2L + InCl_3$ (em preto).

As bandas mais importantes a serem estudadas encontram-se no intervalo de 650 a 1750 cm^{-1} , e para melhor visualização, este intervalo foi ampliado e pode ser observado na Figura 39.

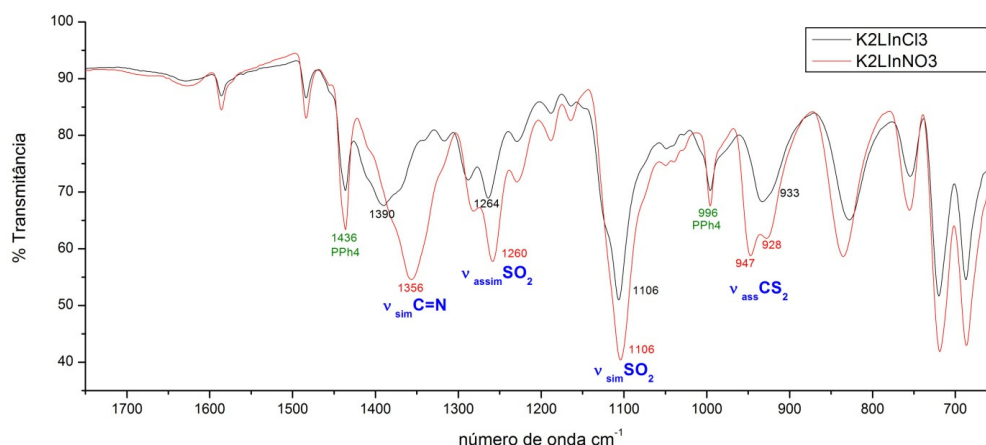


Figura 39: Espectros na região do Infravermelho sobrepostos dos complexos $K_2L + In(NO_3)_3$ (em vermelho) *versus* $K_2L + InCl_3$ (em preto) no intervalo de 1750 a 650 cm^{-1} .

De acordo com a Figura 39, percebemos que ocorre a sobreposição das principais bandas dos espectros estudados. No espectro de $K_2L + In(NO_3)_3$, em vermelho, fica mais evidente o desdobramento da banda de estiramento da ligação CS_2 , em 947-928 cm^{-1} , que, no espectro de $K_2L + InCl_3$, em preto, vemos apenas como um ombro discreto em 933 cm^{-1} .

4.2 Espectroscopia Eletrônica

As titulações espectrofotométricas nos permitiram determinar a razão molar de titulante *versus* titulado assim como acompanhar a variação das bandas de absorção dos ligantes na região de 200 a 800 nm. Os espectros estão expostos no intervalo de 200 a 400 nm para melhor visualização das bandas de interesse, tendo em vista que não há bandas de absorção fora desse intervalo.

4.2.1 Complexos 1 e 2: Titulações InCl_3 *versus* K_2I e $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ *versus* K_2I

A titulação espectrofotométrica de InCl_3 0,5 mmol/L *versus* K_2I 0,05 mmol/L forneceu os espectros da Figura 40.

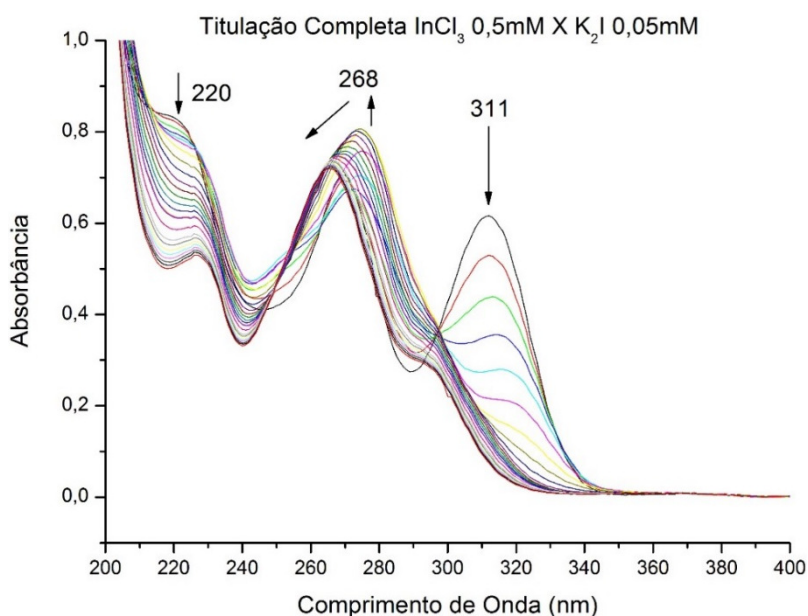


Figura 40: Conjunto de espectros de UV-vis da Titulação Espectrofotométrica de titulante InCl_3 0,5 mmol/L X titulado K_2I 0,05 mmol/L.

De modo semelhante, obtivemos os espectros da Figura 41 para a Titulação Espectrofotométrica de $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ 0,5 mmol/L *versus* K_2I 0,05 mmol/L.

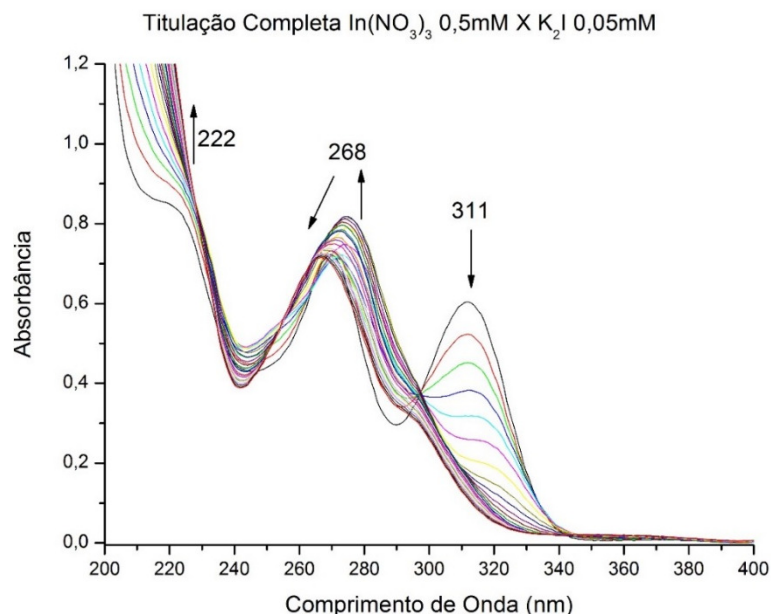


Figura 41: Conjunto de espectros de UV-vis da Titulação Espectrofotométrica de titulante $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ 0,5mmol/L X titulado K_2I 0,05mmol/L.

Podemos avaliar a semelhança dos espectros obtidos das Figuras acima (Figura 40 e Figura 41) ao sobrepormos o ponto final de cada uma das titulações, conforme pode ser observado na Figura 42. A sobreposição das bandas observadas nos permite avaliar que ocorre a formação de complexos similares, independentemente de ser NO_3^- ou Cl^- o contraíon precursor do centro metálico de In^{+3} .

A diferença que se destaca nos espectros da Figura 42 é uma banda de absorção em 200 nm no sistema $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ *versus* K_2I (em vermelho). Esta banda é referente ao excesso de solução aquosa de titulante $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ 0,5mmol/L que apresenta absorção nesta região, como pode ser observado na Figura 43. Na Figura 43 temos os espectros de diluição de $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ em água X InCl_3 em água, e podemos observar que a banda intensa em 200 nm é referente ao $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ em solução enquanto que a banda de menor intensidade em 220 nm é referente à absorção de InCl_3 em meio aquoso.

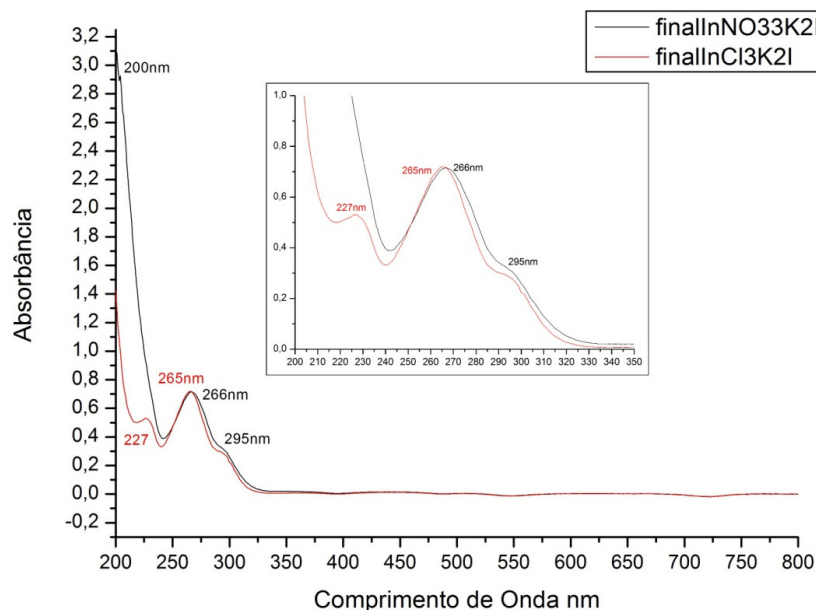


Figura 42: Sobreposição dos espectros de UV-vis do ponto final das Titulações Espectrofotométricas de $\text{InCl}_3/\text{K}_2\text{I}$ versus $\text{In}(\text{NO}_3)_3/\text{K}_2\text{I}$.

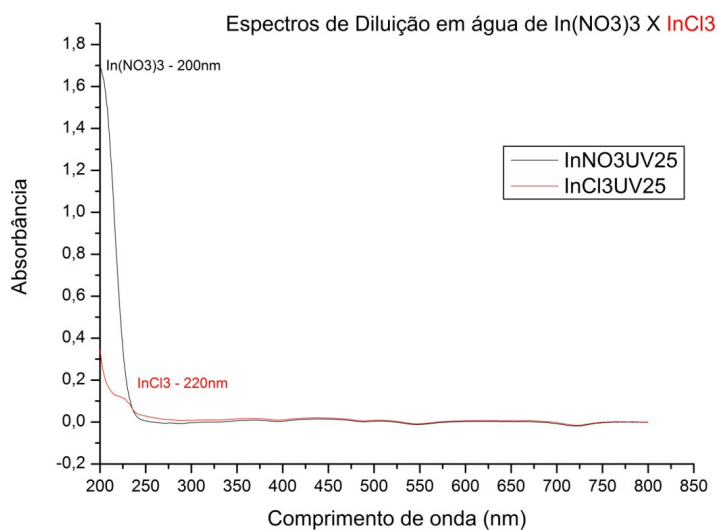


Figura 43: Espectros de UV-vis de diluição em água MilliQ® de $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ 0,5 mmol/L (em preto) e InCl_3 0,5 mmol/L (em vermelho).

Para obtermos os gráficos de titulação, e assim, obtermos as estequiometrias dos complexos, tratamos os dados espectrofotométricos da seguinte forma: o eixo Y dos gráficos é referente ao Δ Absorbância = Absorbância de Reação – Absorbância de diluição. O eixo X é a razão molar entre In^{+3} / ligante a cada adição de titulante. Desta forma, obtemos o ponto de inflexão, que nos fornece a razão molar estequiométrica de $n = \text{In} / \text{Ligante}$, e portanto o número de ligantes complexado ao In^{+3} , que é o $N = 1/n$.

Tratamos os dados obtidos dos espectros da Figura 40 e Figura 41, obtivemos as estequiometrias dos complexos formados em função dos pontos de inflexão dos gráficos, a seguir.

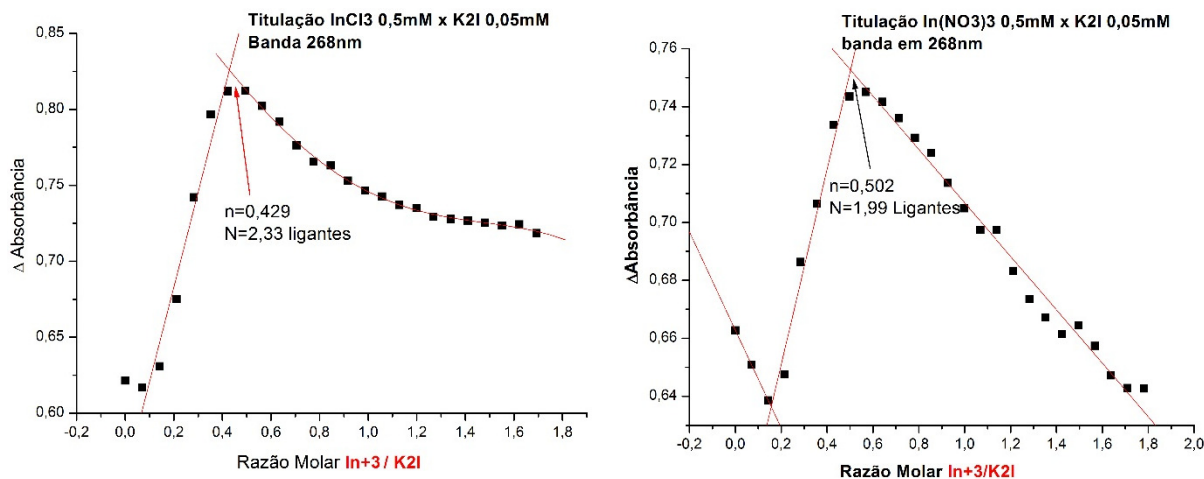


Figura 44: Gráfico obtido de Razão Molar de In⁺³/K₂I (eixo X) versus Δ Absorbância (eixo Y). À esquerda, titulação de InCl₃ 0,5 mmol/L (titulante) X K₂I 0,05 mmol/L (titulado). À direita, titulação de In(NO₃)₃ 0,5 mmol/L (titulante) X K₂I 0,05 mmol/L (titulado). Espectros da banda em 268 nm.

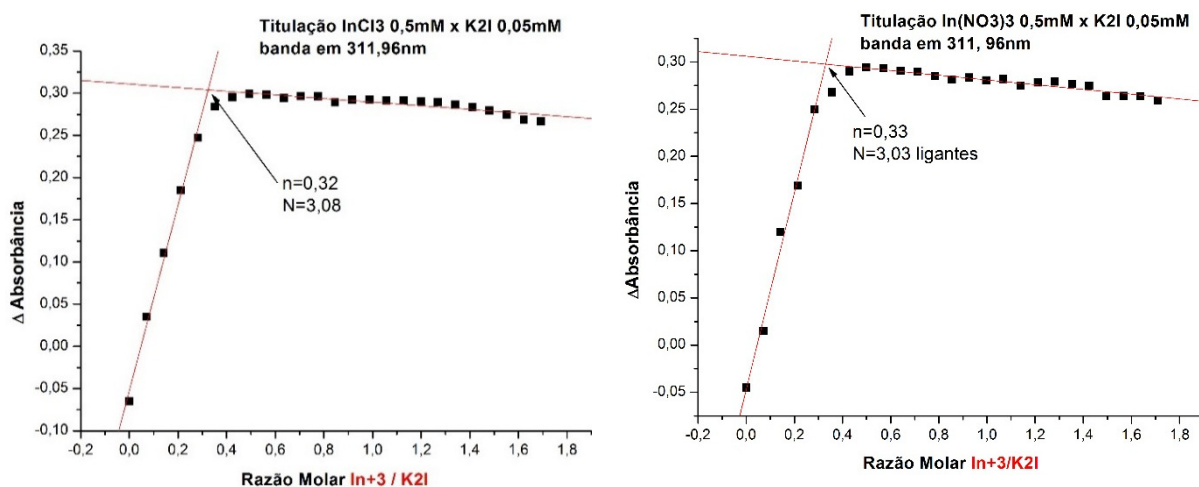


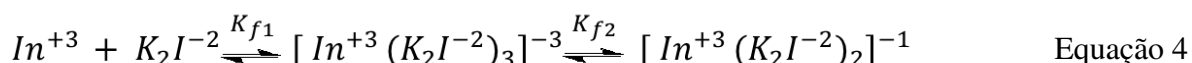
Figura 45: Gráfico obtido de Razão Molar de In⁺³/K₂I (eixo X) versus Δ Absorbância (eixo Y). À esquerda, titulação de InCl₃ 0,5 mmol/L (titulante) X K₂I 0,05 mmol/L (titulado). À direita, titulação de In(NO₃)₃ 0,5 mmol/L (titulante) X K₂I 0,05 mmol/L (titulado). Espectros da banda em 311 nm.

Os dados estequiométricos fornecidos pelos gráficos das Figuras acima (Figura 44 e Figura 45) estão expostos na Tabela 8 para melhor interpretação dos resultados:

Tabela 8: Dados Estequiométricos dos Complexos de $\text{InCl}_3 + \text{K}_2\text{I}$ e $\text{In}(\text{NO}_3)_3 + \text{K}_2\text{I}$ segundo os gráficos de Titulação Espectrofotométrica:

Experimento	Estequiometria	$\text{InCl}_3 + \text{K}_2\text{I}$		$\text{In}(\text{NO}_3)_3 + \text{K}_2\text{I}$	
		268 nm	311 nm	268 nm	311 nm
Experimento I	1ª Estequiometria	-	2,75	-	3,03
	2ª Estequiometria	2,12	-	1,99	-
Experimento II	1ª Estequiometria	-	3,08	-	2,73
	2ª Estequiometria	2,33	-	1,92	-
Média ± Desvio Padrão	1ª Estequiometria	2,92 ± 0,17		2,88 ± 0,15	
	2ª Estequiometria	2,23 ± 0,11		1,96 ± 0,04	

De acordo com a Tabela 8, podemos afirmar que a reação de complexação apresenta dois estágios, onde na primeira etapa de reação, ocorre a formação do complexo de $\text{In}^{+3} + \text{K}_2\text{I}$ na estequiometria de 3:1 ligante:metal, independente do contraíon precursor de In^{+3} . Na segunda etapa, temos que ao adicionar o excesso de titulante (In^{+3}) ao meio reacional, obtém-se excesso de In^{+3} suficiente para que seja formado um outro complexo, onde a estequiometria seria de 2:1 para cada centro metálico. A reação seria de acordo com a Equação 4.



Foram observados resultados semelhantes nas análises termodinâmicas de ITC, os quais serão discutidos no item 4.4 – Caracterização Termodinâmica. Através da caracterização termodinâmica, os valores das constantes de formação (K_f) foram determinados para cada etapa da reação.

4.2.2 Complexos 3 e 4: Titulações InCl_3 versus K_2L e $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ versus K_2L

A Titulação Espectrofotométrica de InCl_3 0,5mmol/L versus K_2L 0,1mmol/L resultou no conjunto de espectros da Figura 46:

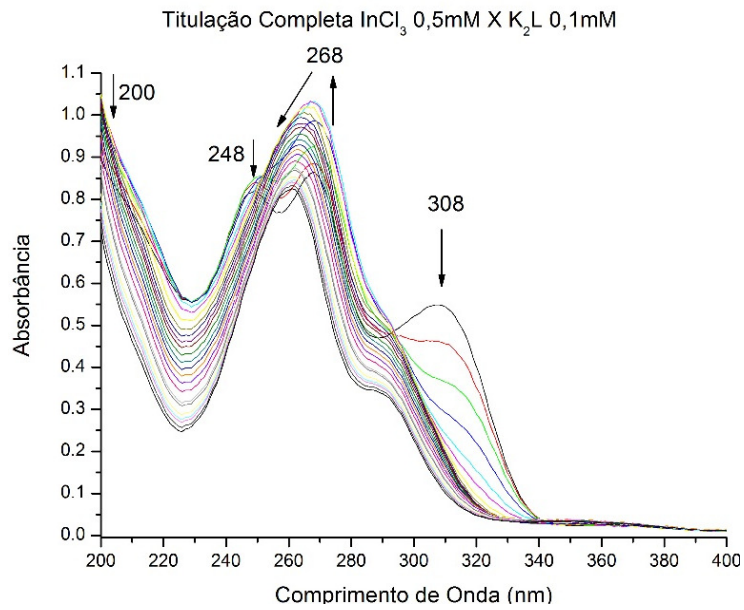


Figura 46: Conjunto de espectros de UV-vis da Titulação Espectrofotométrica de titulante InCl_3 0,5 mmol/L X titulado K_2L 0,1 mmol/L.

Um conjunto de espectros semelhante foi obtido para o experimento de titulação espectrofotométrica para $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ 0,5mmol/L *versus* K_2L 0,1mmol/L, como pode ser observado na Figura 47.

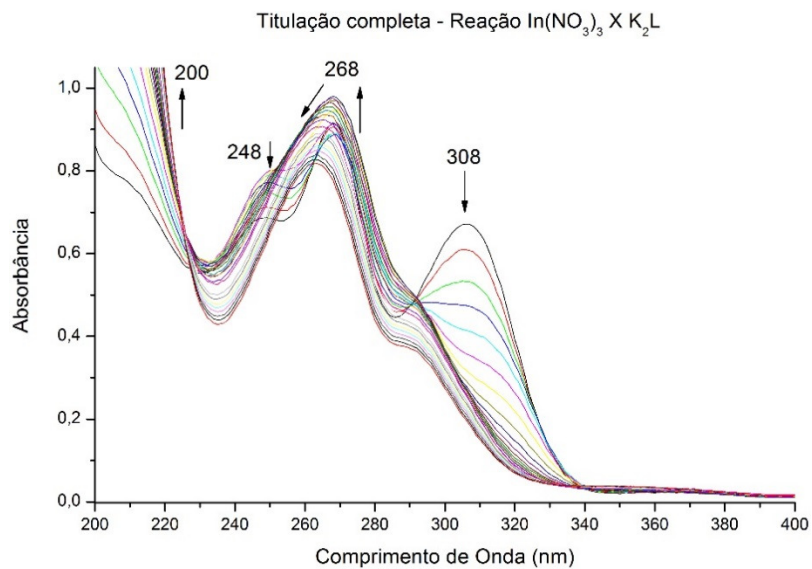


Figura 47: Conjunto de espectros de UV-vis da Titulação Espectrofotométrica de titulante $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ 0,5 mmol/L X titulado K_2L 0,1 mmol/L.

Ao sobrepor os espectros do último ponto de cada titulação, Figura 48, temos o complexo formado para cada sistema titulante X titulado em conjunto com o excesso de titulante adicionado. Ao observarmos a Figura 48, percebemos que a semelhança entre os espectros indica a formação de complexos similares, independentemente de ser NO_3^- ou Cl^- o contraíon precursor do centro metálico de In^{+3} .

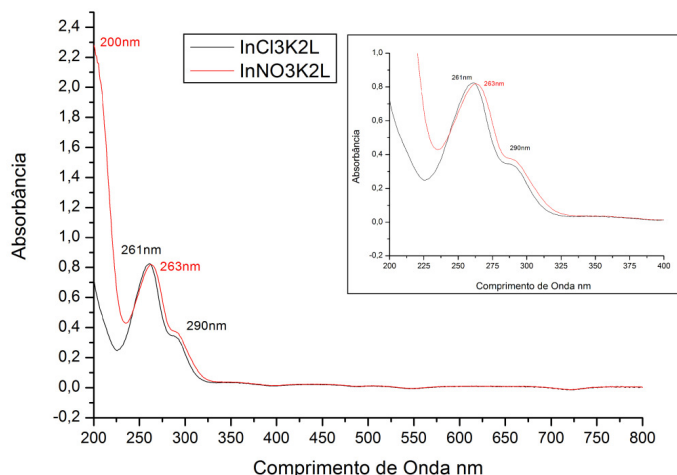


Figura 48: Espectros de UV-vis dos complexos de $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ 0,5 mmol/L X K_2L 0,1 mmol/L (em vermelho) InCl_3 0,5 mmol/L X K_2L 0,1 mmol/L (em preto).

As bandas que sofreram maior variação na reação de complexação foram as bandas do ligante K_2L , em 268 e 308nm. Essas foram as bandas tratadas nos gráficos de Titulação Espectrofotométrica.

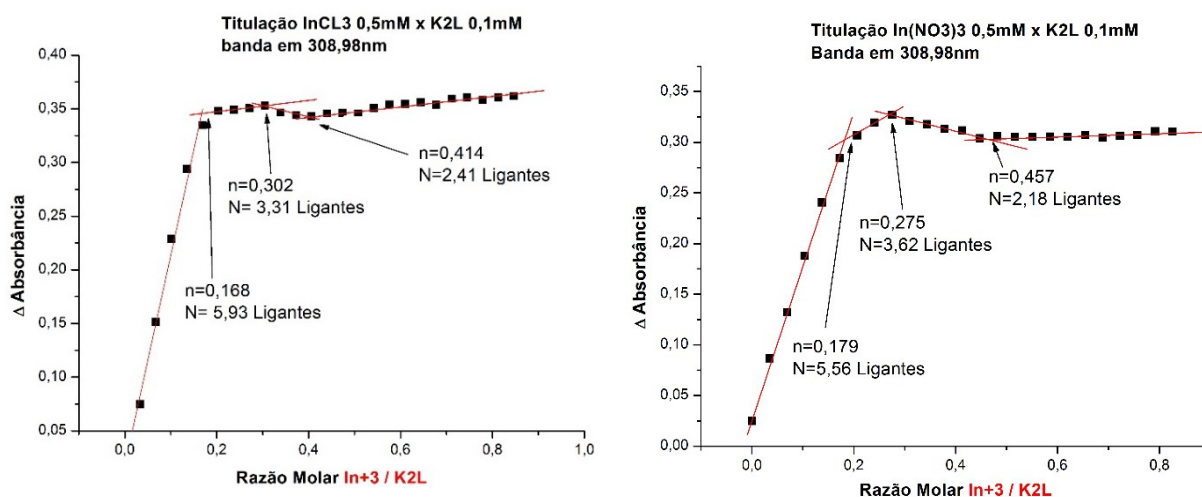


Figura 49: Gráfico obtido de Razão Molar de $\text{In}^{+3}/\text{K}_2\text{L}$ (eixo X) versus Δ Absorbância (eixo Y). À esquerda, titulação de InCl_3 0,5 mmol/L (titulante) X K_2L 0,1 mmol/L (titulado). À direita, $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ 0,5mmol/L X K_2L 0,1mmol/L. Resultados do tratamento dos dados dos espectros da banda em 308 nm.

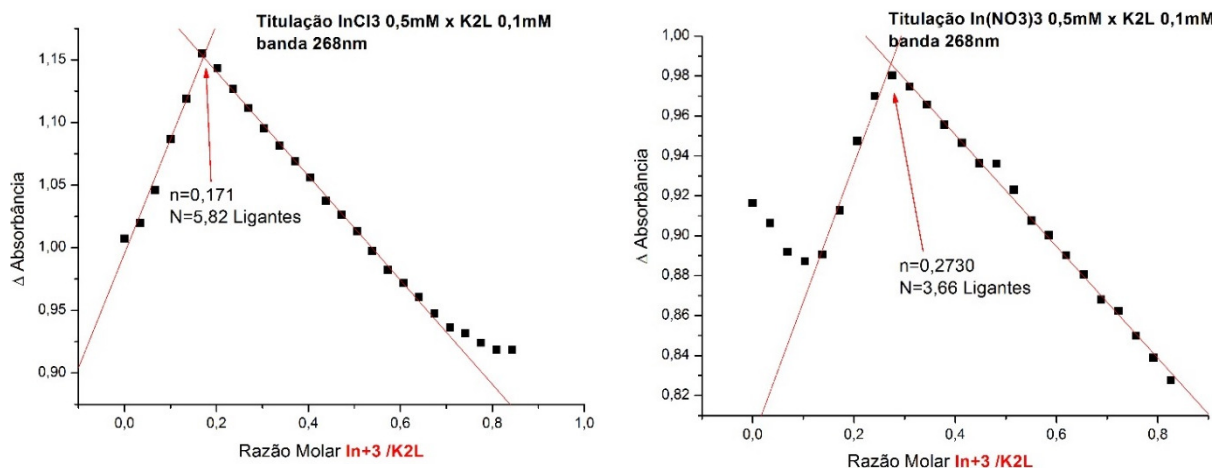


Figura 50: Gráfico obtido de Razão Molar de In⁺³/K₂L (eixo X) versus Δ Absorbância (eixo Y). À esquerda, titulação de InCl₃ 0,5 mmol/L (titulante) X K₂L 0,1 mmol/L (titulado). À direita, titulação de In(NO₃)₃ 0,5 mmol/L (titulante) X K₂L 0,1 mmol/L (titulado). Resultados do tratamento dos dados dos espectros da banda em 268 nm.

Tabela 9: Dados Estequiométricos dos Complexos de InCl₃ + K₂L e In(NO₃)₃ + K₂L.

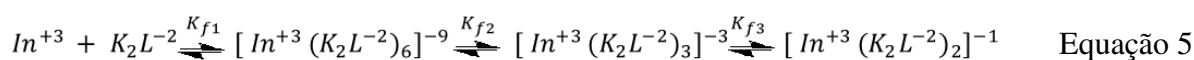
Experimento	Estequiometria	InCl ₃ + K ₂ L		In(NO ₃) ₃ + K ₂ L	
		308 nm	268 nm	308 nm	268 nm
Experimento I	1ª Estequiometria	5,93	5,72	5,56	-
	2ª Estequiometria	3,31	-	3,62	3,66
	3ª Estequiometria	2,41	-	2,18	-
Experimento II	1ª Estequiometria	6,04	5,82	6,07	-
	2ª Estequiometria	3,58	-	3,77	3,50
	3ª Estequiometria	2,43	-	2,37	-

Tabela 10: Tratamento estatístico dos dados estequiométricos dos complexos de $\text{InCl}_3 + \text{K}_2\text{L}$ e $\text{In}(\text{NO}_3)_3 + \text{K}_2\text{L}$

Estequiometria		$\text{InCl}_3 + \text{K}_2\text{L}$	$\text{In}(\text{NO}_3)_3 + \text{K}_2\text{L}$
Média ± Desvio Padrão	1ª Estequiometria	5,88 ± 0,11	5,82± 0,26
	2ª Estequiometria	3,45± 0,14	3,68± 0,06
	3ª Estequiometria	2,42± 0,01	2,28± 0,10

De acordo com a Tabela 10 podemos interpretar que a reação de complexação entre $\text{In}^{+3} + \text{K}_2\text{L}$ apresenta três estequiometrias diferentes, em três etapas diferentes da reação, conforme Equação 5.

Na primeira etapa de reação, temos a formação do complexo de $\text{In}^{+3} + \text{K}_2\text{L}$ na estequiometria 6:1. Na segunda etapa, temos a formação do complexo de estequiometria 3:1. Por fim, na terceira etapa de reação, ocorre a formação do complexo de estequiometria 2:1.



Como será discutido no item 4.4 - Caracterização Termodinâmica, as análises de ITC forneceram resultados semelhantes aos obtidos através das titulações espectrofotométricas. As constantes de formação K_f foram obtidas via análises de ITC.

4.3 Estudos de Degradação dos Ligantes

Os experimentos de degradação dos compostos ditiocarbimatos K_2I e K_2L mostraram que, uma solução aquosa, recém preparada, já apresenta degradação 10 minutos após seu preparo. Os compostos ditiocarbimatos não apresentam estabilidade quando em soluções aquosas, ao contrário do que ocorre com os compostos ditiocarbamatos, que, de acordo com a literatura, quando em soluções aquosas de concentração 1% são estáveis por até 40 dias, mantendo-se como padrão analítico na análise quantitativa de Cu^{+2} (JACINTHO, 1967). Seguem discussões relacionadas à degradação dos ligantes K_2I e K_2L aqui estudados.

4.3.1 Estudo de Degradação do ligante K_2I

O conjunto de espectros da Figura 51 foi o resultado do experimento descrito no item 3.4. Como pode ser observado, os espectros em questão apresentam um padrão de variação das bandas, de acordo com o seguinte:

- Banda em 220 nm: deslocamento batocrômico em função do tempo
- Banda em 268 nm: diminuição da absorbância em função do tempo
- Banda em 311 nm: diminuição da absorbância em função do tempo
- Banda em 360 nm: aumento da absorbância em função do tempo

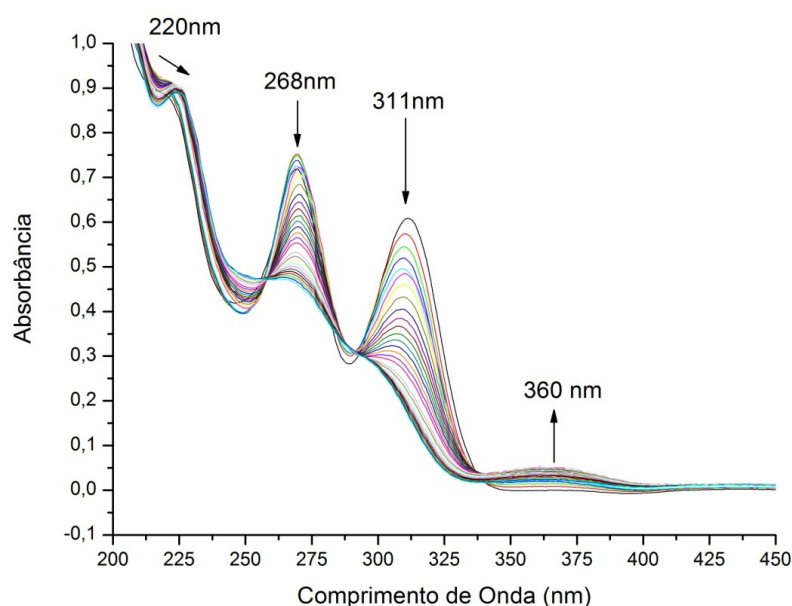


Figura 51: Espectros de absorbância na região do UV-vis, entre 200 e 450nm, do ligante K_2I , em função do tempo, no intervalo de 230 minutos, com medições a cada 10 minutos.

No intervalo de 230 minutos, a maior variação ocorreu na banda em 311nm, a qual se extinguiu durante o experimento. Esta banda foi analisada com o auxílio da lei de Lambert-Beer para a determinação da absorvidade molar do composto K_2L na banda em 311nm, e em seguida, as respectivas concentrações no tempo. A curva cinética (concentração *versus* tempo) encontra-se na Figura 52.

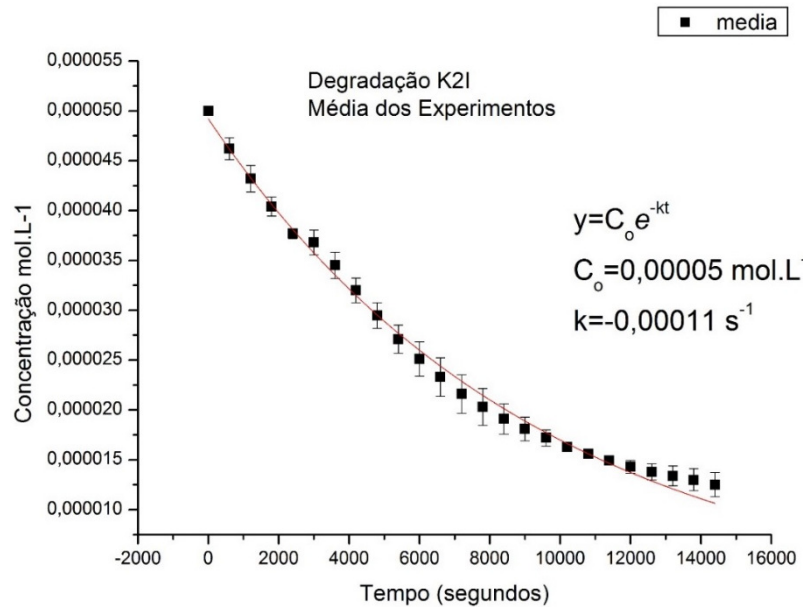


Figura 52: Curva cinética de degradação do ligante K₂I. Variação da concentração em função do tempo, no intervalo de 230 minutos, medidas realizadas a cada 10 minutos.

A curva cinética da Figura 52 nos mostra que a equação que melhor representa o comportamento dos valores obtidos é uma exponencial. Isso indica que a cinética de degradação do ligante K₂I em água é de primeira ordem. Temos então que, a velocidade de degradação do composto é diretamente proporcional à sua própria concentração, conforme a Equação 6.

$$-\frac{d[K_2I]}{dt} = k[K_2I]^1 \quad \text{Equação 6}$$

Integrando a Equação 6 com valores no intervalo de t_o a t_f (tempo inicial e final) e C_o a C_t (Concentração inicial e Concentração no tempo) obtemos a Equação 7:

$$\int_{C_o}^{C_t} \frac{d[K_2I]}{[K_2I]} = -k \int_{t_o}^{t_f} dt \quad \text{Equação 7}$$

O resultado da integração fornece uma exponencial, conforme a Equação 11:

$$\ln C_t - \ln C_o = -kt \quad \text{Equação 8}$$

$$\ln \frac{C_t}{C_o} = -kt \quad \text{Equação 9}$$

$$e^{-kt} = \frac{C_t}{C_o} \quad \text{Equação 10}$$

$$C_t = C_o e^{-kt} \quad \text{Equação 11}$$

Onde a constante cinética seria $k = 1,1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ e a concentração inicial $C_0 = 0,05 \text{ mmol.L}^{-1}$.

Apesar de não termos a atribuição de cada banda à sua respectiva transição eletrônica, podemos observar que, a banda em 311 nm, a qual apresenta variação significativa no processo de degradação do ligante livre, é também a banda de maior variação no processo de complexação (conforme item 4.2.1). Sugerindo que, a reação de complexação de $\text{In}^{+3} + \text{K}_2\text{I}$ ocorra pela mesma região do ligante pela qual ele sofre a degradação, ou seja, via região CS_2^{2-} da molécula.

Na tentativa de obtenção de monocristais dos complexos de $\text{K}_2\text{I} + \text{In}^{+3}$, conforme descrito no item 3.5, foram obtidos os cristais referentes ao produto de degradação do ligante K_2I , conforme pode ser observado na Figura 53.

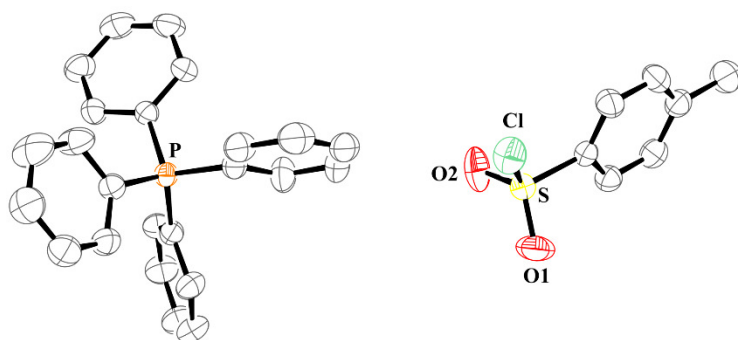


Figura 53: Diagrama de Ortep do produto de degradação do ligante K_2I .

A combinação de solventes utilizada para a obtenção dos cristais em questão foi acetonitrila:água na proporção de 4:1 v/v. O solvente foi evaporado sob temperatura ambiente.

Podemos observar que o agente precipitante, o cátion tetrafenilfosfônio (à esquerda na Figura 53), combinado ao produto de degradação do ligante K_2I (à direita na Figura 53), formam uma estrutura estável, passível de cristalização.

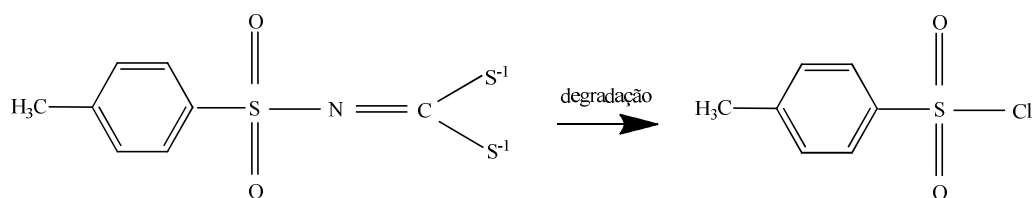


Figura 54: Produto de degradação do ligante K_2I .

O estudo cinético da degradação em água do ligante K_2I nos mostra que a reação se iniciaria pela extremidade de CS_2 , ocorrendo um possível ataque aos enxofres desta região da

molécula. Porém, o que vemos no diagrama da Figura 53, melhor ilustrado na Figura 54, é a ausência da região $N=CS_2$ e um Cl^- ligado ao enxofre da região $O=S=O$. O Cl^- seria proveniente de resíduos de $InCl_3$, ou ainda, quantidades remanescentes do agente precipitante (cloreto de tetrafenilfosfônio), os quais não teriam sido totalmente lavados durante a purificação dos complexos. A degradação teria se iniciado via enxofres de CS_2 , e em um segundo momento da reação de degradação, a região $N=CS_2$ seria atacada e substituída por Cl^- , através de um mecanismo que não podemos especificar por falta de dados analíticos para tal.

4.3.2 Estudo de Degradação do ligante K_2L

O conjunto de espectros da Figura 55 foi o resultado do experimento descrito no item 3.4. Conforme pode ser observado na Figura 55, o espectro apresenta variação significativa em 5 bandas de absorbância, a saber:

- Banda em 206nm: aumento da absorbância em função do tempo
- Banda em 248nm: diminuição da absorbância em função do tempo
- Banda em 268nm: diminuição da absorbância em função do tempo
- Banda em 309nm: diminuição da absorbância em função do tempo
- Banda em 360nm: aumento da absorbância em função do tempo

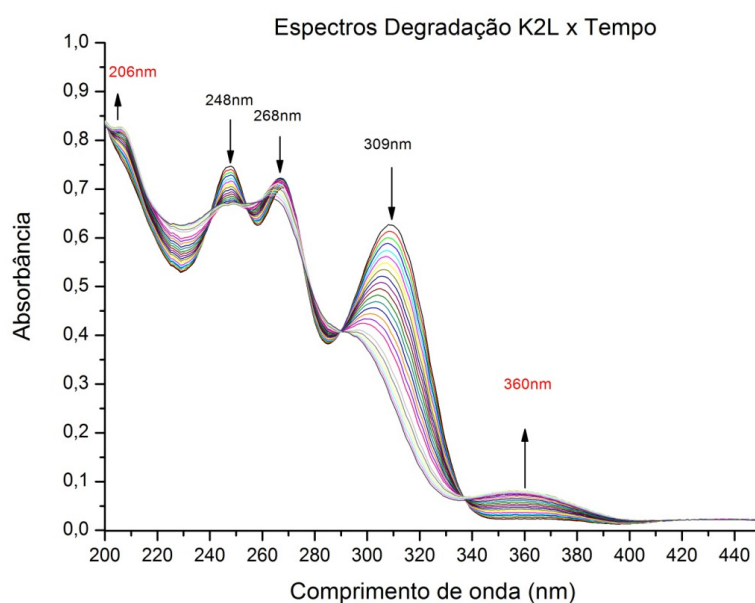


Figura 55: Espectros de absorbância na região do UV-vis, entre 200 e 450nm, do ligante K_2L , em função do tempo, no intervalo de 230 minutos, com medições a cada 10 minutos.

No intervalo de 230 minutos, a maior variação ocorreu na banda em 309nm, a qual se extinguiu durante o experimento. Visto que a banda em 309nm foi a que apresentou maior variação de absorbância, temos que a escolha para determinação da análise cinética de degradação foi realizada com os dados de variação desta banda. A curva cinética encontra-se na Figura 56.

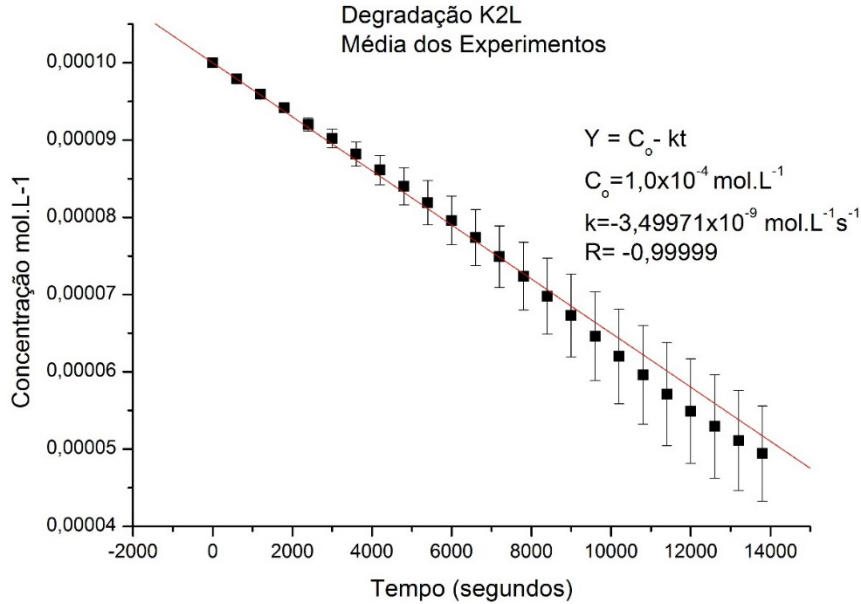


Figura 56: Curva cinética de degradação do ligante K₂L. Variação da concentração em função do tempo, no intervalo de 230 minutos, medidas realizadas a cada 10 minutos.

A curva cinética da Figura 56 nos mostra que a equação que melhor representa o comportamento dos valores obtidos é uma equação de reta, ou seja, a cinética de reação de degradação do ligante K₂L em água é de ordem zero, onde a derivada da variação da concentração de K₂L no tempo equivale a uma constante, Equação 12, enquanto que a lei de velocidade integrada equivale à Equação 16.

$$-\frac{d[K_2L]}{dt} = k'[K_2L]^0 \quad \text{Equação 12}$$

$$-\int_{C_o}^{C_t} d[K_2L] = k' \int_{t_o}^{t_f} dt \quad \text{Equação 13}$$

$$-(C_o - C_t) = (t_o - t)k' \quad \text{Equação 14}$$

$$(C_o - C_t) = k't \quad \text{Equação 15}$$

$$C_t = C_o - k't \quad \text{Equação 16}$$

Para a equação de reta, Equação 16, do experimento da Figura 56, temos que a constante cinética $k' = 3,49 \times 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ e a concentração inicial $C_o = 0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$.

Visto que, a banda em 309 nm extingue-se após determinado tempo, podemos inferir que, assim como para o ligante K_2I , a degradação em água do ligante K_2L ocorre através da mesma região do ligante por onde ocorre a complexação. Ou seja, o ponto de complexação do ligante é também seu ponto inicial de degradação. Com isso, podemos afirmar que, com a complexação, trazemos estabilidade à estrutura do ligante, pois protegemos a região de CS_2^{2-} da molécula.

Como podemos observar na Tabela 11, a constante de velocidade k para a degradação do ligante K_2I é significativamente maior do que para K_2L . Isso afeta diretamente no tempo de meia vida dos compostos em água, e portanto, nas análises quantitativas em solução.

Tabela 11: Comparação de dados cinéticos de degradação e relação com dados espectroscópicos de caráter de ligação.

Parâmetros	K_2I	K_2L
Constante de velocidade k	$1,1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$	$3,5 \times 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$
Tempo de meia - vida	1 h : 45 min	4 h

Este fato afeta diretamente nas análises de ITC, isto porque, o tempo médio de uma titulação no ITC coincide com o tempo de meia vida de K_2I em água, em torno de 1 h e 45 min. Isso reflete na qualidade dos dados estequiométricos obtidos para as análises de ITC com K_2I . No item 4.4, Caracterização Termodinâmica, a ser discutido a seguir, percebemos que os dados estequiométricos para K_2L são mais precisos, reflexo dos pontos aqui discutidos.

Ao tentarmos obter monocristais dos complexos de K_2L+In^{+3} , conforme descrito no item 3.5, foram, na verdade, obtidos cristais referentes ao produto de degradação do ligante K_2L , conforme pode ser observado na Figura 57. A combinação de solventes utilizada para a obtenção dos cristais foi metanol:água 1:1 v/v.

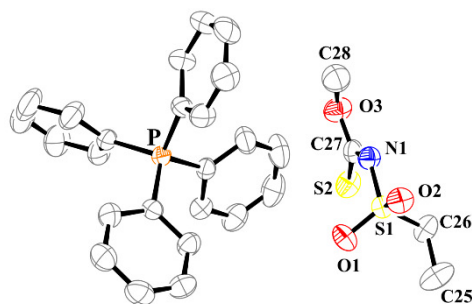


Figura 57: Diagrama de Ortep do produto de degradação do ligante K₂L.

Novamente, o agente precipitante, o cátion tetrafenilfosfônio (à esquerda na Figura 57), estabiliza o produto de degradação do ligante K₂L (à direita na Figura 57), possibilitando sua cristalização, algo improvável de ser feito na ausência do agente precipitante, visto a rapidez com que o ligante se degrada em água.

O estudo cinético da degradação em água do ligante K₂L nos mostra que a reação se iniciaria pela extremidade de CS₂, ocorrendo um possível ataque aos enxofres desta região da molécula, o que pôde ser comprovado através das análises de Raios-X, conforme ilustrado na Figura 58.

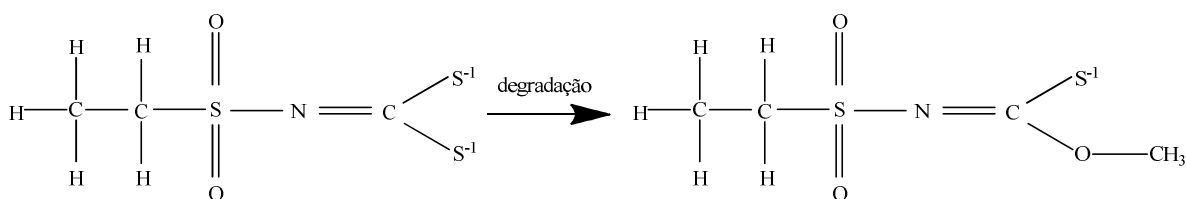


Figura 58: Produto de degradação do ligante K₂L.

Conforme vemos na Figura 58, o radical CH₃-O (possível resíduo de metanol) substitui um dos enxofres da extremidade de CS₂ da molécula de K₂L, o que justificaria os resultados anteriores que propõem que a reação de degradação se inicia pela região de complexação, a região CS₂ do ligante.

4.4 Caracterização Termodinâmica

Os resultados das análises de ITC nos permitiram avaliar não somente o comportamento termodinâmico das reações, mas também os possíveis números de coordenação dos complexos sintetizados, auxiliando assim na caracterização estrutural dos compostos.

No nosso trabalho, obtivemos algo que se assemelha ao caso de Zhang e Zhu na Figura 18 (ZHANG; ZHU, 2008): isotermas com dois pontos de inflexão, com a primeira estequiometria em processo exotérmico para os complexos $K_2I:In^{+3}$ (3:1) e $K_2L:In^{+3}$ (6:1) e, um segundo evento calorimétrico, também exotérmico, com estequiometria 2:1 para ambos os complexos. É fato que a maioria dos complexos de ligantes sulfonilditiocarbimatos são bidentados e com 2 ligantes, como podemos observar na Tabela 14, com exceção dos complexos de cobalto Co^{3+} e Sn^{4+} .

Conforme pôde ser observado nas análises de degradação dos ligantes, os compostos de ditiocarbimato em meio aquoso não são estáveis, e isso afetou os resultados estequiométricos das análises de ITC, não permitindo que obtivéssemos repetibilidade desses valores. No entanto, os resultados termodinâmicos de energia livre de Gibbs padrão, ΔG° , por sua vez, apresentaram repetibilidade nos experimentos realizados. Isto ocorre porque, conforme discutido no item 3.2.3, todas as análises de titulação de reação são subtraídas das análises de titulação dos reagentes precursores em água. Ou seja, ao realizarmos a titulação de diluição dos ligantes em água, não contabilizamos somente o calor de diluição envolvido, mas sim, todos os eventos termodinâmicos referentes ao processo de degradação dos ligantes. Desta forma, ao subtrairmos estes valores da titulação principal, contabilizamos apenas os eventos termodinâmicos de complexação, e por conta disso, podemos confiar nos dados termodinâmicos obtidos.

Em relação aos dados estequiométricos, de acordo com a literatura (ZHANG; ZHU, 2008), quando tratamos de estudos estequiométricos de complexos metálicos, não devemos nos embasar somente nos dados estequiométricos fornecidos por ITC, nem tão somente em dados estequiométricos obtidos por titulações espectrofotométricas, mas, devemos sim, utilizar de ambas as técnicas para definirmos a estequiometria de compostos de coordenação com maior confiabilidade.

Nas isotermas aqui obtidas, houve também um processo de conversão endotérmica após a formação dos complexos, porém, não podemos propor, com certeza, qual seria a causa do evento termodinâmico observado. Visto que o evento é endotérmico, poderíamos propor a quebra de algumas ligações, que seriam, possivelmente, a degradação de ligantes não complexados ou ainda a quebra de ligações ligante: In^{+3} .

4.4.1 Complexos 1 e 2: ITC de InCl_3 versus K_2I e $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ versus K_2I

As análises de ITC realizadas conforme descrito no item 3.2.3 resultaram nas isotermas da Figura 59.

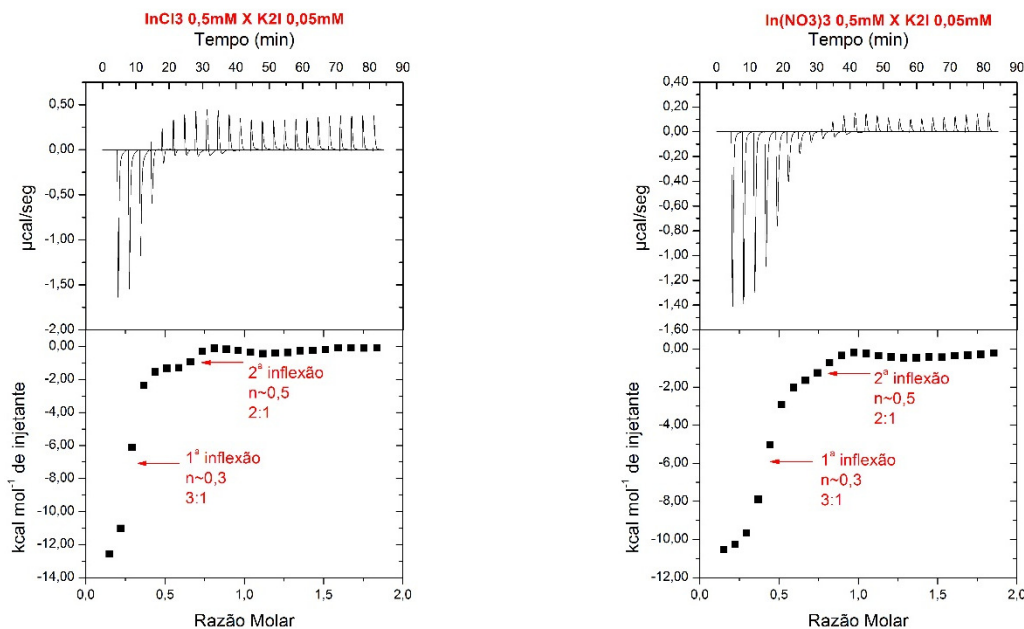


Figura 59: Isotermas obtidas das análises de ITC de InCl_3 0,5 mmol/L x K_2I 0,05 mmol/L (à esquerda) e $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ 0,5 mmol/L x K_2I 0,05 mmol/L (à direita).

Os dados termodinâmicos e estequiométricos obtidos encontram-se dispostos na Tabela 12, onde podemos observar que, apesar da falta de repetibilidade nas estequiometrias, devido à instabilidade do ligante K_2I em água (conforme discutido no item 4.3), fomos capazes de obter dados termodinâmicos importantes, o que nos permitiu interpretar o comportamento da reação em estudo.

De acordo com os dados termodinâmicos da Tabela 12, temos que, independentemente de termos Cl^- ou NO_3^- como precursores do centro metálico de In^{+3} , a reação entre o ligante livre K_2I e In^{+3} é um processo exotérmico, $\Delta H < 0$, ou seja, não é necessário doar energia ao sistema para que a reação aconteça. Deste modo, a reação libera energia do meio reacional para as vizinhanças, demonstrando que as espécies químicas complexadas são energeticamente mais estáveis do que quando separadas.

Tabela 12: Dados Estequiométricos e Termodinâmicos dos Complexos de $\text{InCl}_3 + \text{K}_2\text{I}$ e $\text{In}(\text{NO}_3)_3 + \text{K}_2\text{I}$ segundo as isotermas:

Dados Estequiométricos Razão Molar N^*	$\text{InCl}_3 + \text{K}_2\text{I}$		$\text{In}(\text{NO}_3)_3 + \text{K}_2\text{I}$	
	Experimento I	Experimento II	Experimento I	Experimento II
$N = \text{K}_2\text{I} / \text{In}^{+3}$				
1ª Estequiometria	3,83	3,98	2,68	2,47
2ª Estequiometria	2,18	1,67	1,39	1,34

Estadística Dados Estequiométricos	Média ± Desvio Padrão	Erro Relativo %	Média ± Desvio Padrão	Erro Relativo %
1ª Estequiometria	3,91 ± 0,08	30,3%	2,58 ± 0,11	14,0%
2ª Estequiometria	1,93 ± 0,26	3,5%	1,37 ± 0,02	31,5%

Dados Termodinâmicos Experimento	1ª Estequiometria		2ª Estequiometria		1ª Estequiometria		2ª Estequiometria	
	Exp. I	Exp. II	Exp. I	Exp. II	Exp. I	Exp. II	Exp. I	Exp. II
K_r	$3,33 \times 10^6$	$1,90 \times 10^6$	$1,46 \times 10^7$	$3,41 \times 10^7$	$1,16 \times 10^6$	$1,45 \times 10^6$	$4,69 \times 10^6$	$5,69 \times 10^6$
ΔH $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-88,34	-69,92	-6,90	-6,25	-56,10	-47,31	-9,10	-7,52
ΔS $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	-0,17	-0,11	+0,11	+0,12	-0,07	-0,04	+0,09	+0,10
$\Delta G = \Delta H - T\Delta S^{***}$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-37,20	-35,88	-40,98	-43,07	-34,68	-35,19	-38,06	-38,60

* $N=1/n$: Número de ligantes por centro metálico $\text{K}_2\text{I} / \text{In}^{+3}$

** 25 °C = 298,15 K

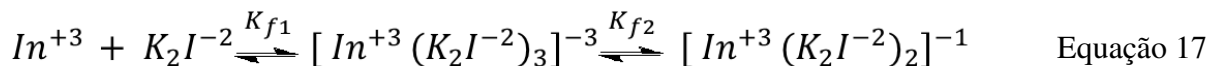
*** 1 caloria = 4,1868 Joules

Em relação à variação de entropia, foram observados dois comportamentos diferentes nas duas etapas da reação. Os complexos de estequiometria 3:1 apresentaram $\Delta S < 0$, ou seja, o sistema complexado se demonstra mais organizado do que em suas formas livres, refletindo a perda de graus de liberdade das espécies envolvidas na reação. Durante a formação dos complexos de estequiometria 2:1, a entropia apresentou variação positiva, $\Delta S > 0$, ou seja, ganho nos graus de liberdade das espécies envolvidas.

O cálculo da variação da energia livre de Gibbs resultou em $\Delta G < 0$, ou seja, processo de reação espontânea, demonstrando que o componente entálpico se sobrepõe ao componente entrópico para garantir a espontaneidade da reação. Vale observarmos que, apesar de termos obtido valores diferentes para os componentes ΔH e ΔS nos complexos 1 e 2, o cálculo de ΔG

apresenta valores de mesma grandeza para as duas fontes de In^{+3} na formação do complexo $\text{In}^{+3} + \text{K}_2\text{I}$.

Em relação às constantes de formação dos complexos, temos que, de acordo com a Equação 17, $K_{f2} > K_{f1}$.



Ou seja, a formação dos complexos de estequiometria 2:1 é mais favorecida do que para os complexos de estequiometria 3:1, pois, em todos os casos, a K_f para os complexos 2:1 é sempre maior. Este fato foi confirmado através da técnica de Espectrometria de Massas, conforme ilustrado na Figura 60.

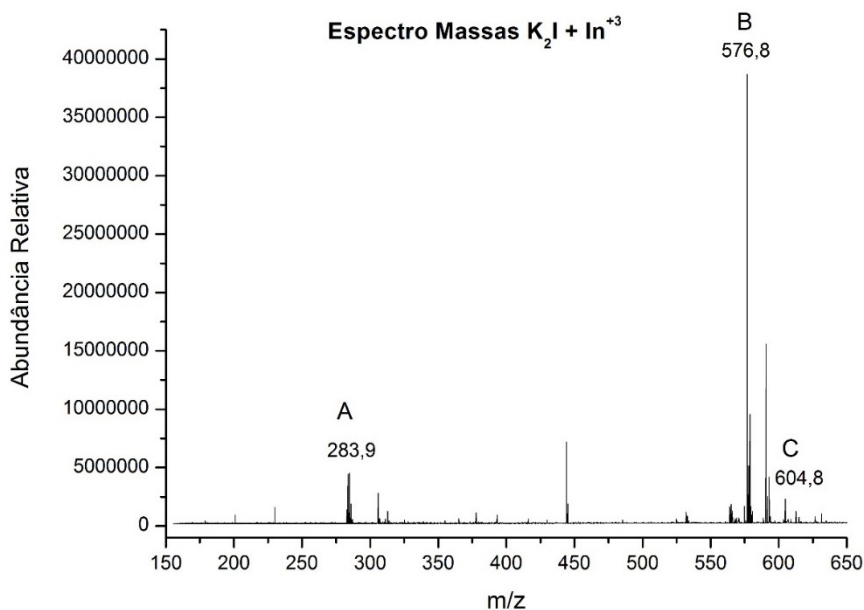


Figura 60: Resultado da análise de Espectrometria de Massas para o complexo de $\text{K}_2\text{I} + \text{In}^{+3}$.

Uma amostra do complexo de $\text{K}_2\text{I} + \text{In}^{+3}$ (na sua forma precipitada com tetrafenilfosfônio), foi submetida à análise de Espectrometria de Massas, a técnica utilizada foi ESI-MS. A ionização da amostra levou à formação de três íons fragmentos de interesse analítico, referentes aos picos A, B e C no espectro da Figura 60.

O pico A do espectro de Massas, referente ao íon fragmento de massa/carga 283,9; refere-se ao ânion complexo de estequiometria 3:1 $\{[\text{In}^{+3}(\text{K}_2\text{I}^{-2})_3]^{-3}\}$ de massa 850,85 g/mol e

carga -3. Dividindo-se 850,85 / 3 obtém-se o valor de m/z de 283,62, muito próximo ao pico A do espectro.

O pico C do espectro em questão pertence ao íon fragmento de massa/carga 604,8; o qual refere-se ao ânion complexo de estequiometria 2:1 $\{[\text{In}^{+3}(\text{K}_2\text{I}^{-2})_2]^{-1}\}$ de massa 605,5g/mol e carga -1. Dividindo-se 605,5 / 1 obtém-se o valor de m/z de 605,5; também muito próximo ao pico C do espectro.

O pico B do espectro de Massas está relacionado ao íon fragmento de massa/carga 576,8 e pode ser atribuído ao ânion complexo de estequiometria 2:1 $\{[\text{In}^{+3}(\text{K}_2\text{I}^{-2})_2]^{-1}\}$ após a perda de duas metilas ligadas ao anel aromático do ligante K_2I , e portanto, teríamos o complexo de 2:1 com 605,5g/mol subtraído de duas metilas (15,03g/mol cada CH_3 , duas metilas = 30,07 g/mol), resultando em 575,4 g/mol, muito próximo ao valor obtido de 576,8 do pico B do espectro.

Com estes resultados em mãos, podemos propor que para os complexos de $\text{K}_2\text{I} + \text{In}^{+3}$, as estruturas propostas seriam de acordo com a Figura 61, onde a estrutura A refere-se ao complexo de estequiometria 3:1, geometria octaédrica distorcida. Em relação ao complexo de estequiometria 2:1, este poderia ser de geometria tetraédrica ou quadrático plano, mas, na estrutura B propomos a geometria tetraédrica, tendo em vista que o In^{+3} é de configuração d^{10} , assim como o exemplo dos complexos de Zn^{+2} , d^{10} , citados previamente.

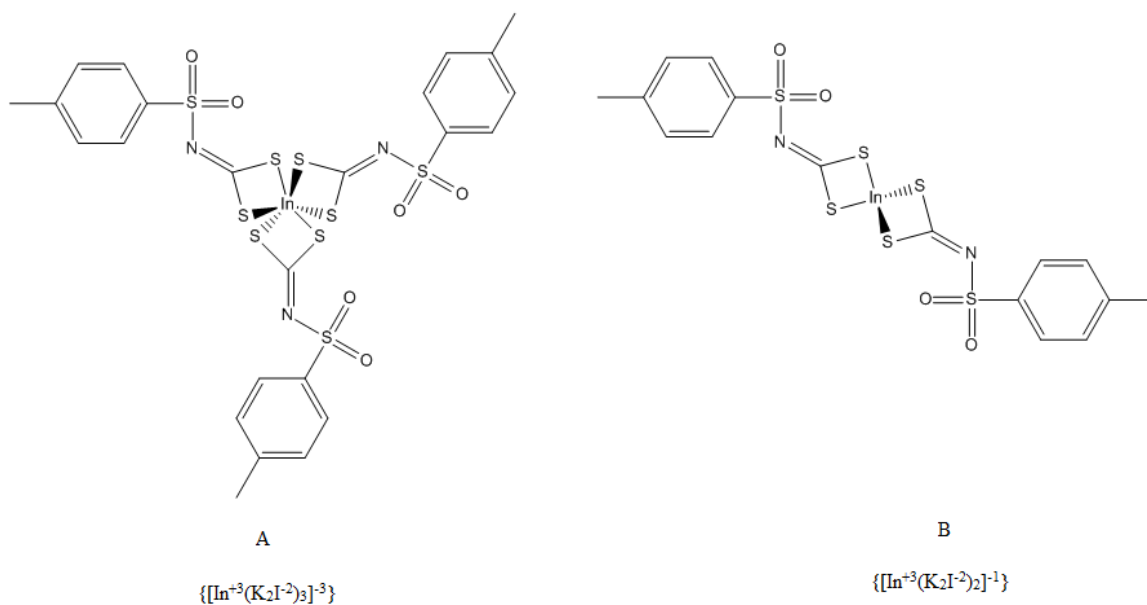


Figura 61: Estruturas propostas para os complexos de $\text{K}_2\text{I} + \text{In}^{+3}$.

4.4.1.1 Utilização de InCl_3 versus $\text{In}(\text{NO}_3)_3$

Em todos os experimentos espectroscópicos (Infravermelho e UV-vis) fomos capazes de demonstrar que a formação do complexo $\text{K}_2\text{I} + \text{In}^{+3}$ resulta no mesmo composto não dependendo do precursor do centro metálico, isto serve também para o ligante K_2L . Porém, a grande vantagem em utilizar-se o $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ foi demonstrada nos experimentos de ITC, pois, como pode ser observado na Tabela 12, a estequiometria para o sistema $\text{K}_2\text{I} + \text{In}(\text{NO}_3)_3$ ($N=2,58$) está mais próxima do valor correto ($N=3$) do que o obtido para o sistema $\text{K}_2\text{I} + \text{InCl}_3$ ($N=3,91$), mesmo apesar da degradação dos ligantes em água, o que afeta os resultados estequiométricos.

Isso se deve ao fato do grupo nitrato ser um bom grupo abandonador que não apresenta disputa perante ao K_2I na ocupação da esfera interna de coordenação. O mesmo fenômeno foi registrado na literatura (YOUNES et al., 2009) onde observa-se análises de ITC com complexos de Zn^{+2} variando entre os precursores Cl^- e ClO_4^- (o ânion perclorato é também um bom grupo abandonador). Segundo Younes e colaboradores, observou-se que o número de coordenação aumenta para as titulações onde utilizou-se $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$, pois o ânion cloreto apresenta grande interação com o centro metálico, ganhando a disputa com o novo ligante, enquanto que o íon perclorato seria um bom grupo abandonador pelos mesmos motivos que o grupo nitrato. As isotermas da Figura 62 nos mostram que, para a titulação de $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ versus ligante [1] (à esquerda) a estequiometria do complexo é de 3 ligantes para cada centro metálico, enquanto que, para a titulação de ZnCl_2 versus ligante [1], a estequiometria obtida foi de 1 ligante para cada Zn^{+2} .

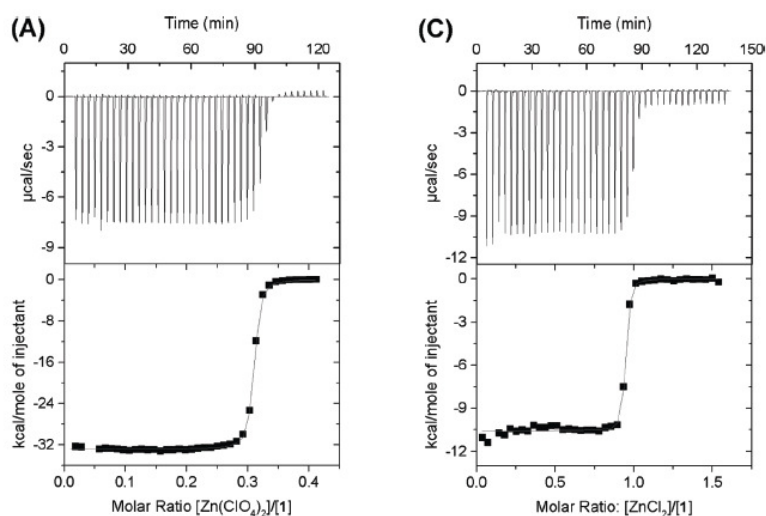
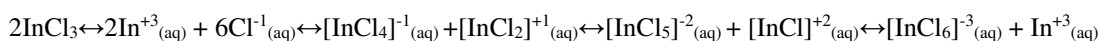


Figura 62: Isotermas obtidas das análises de ITC de $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ versus ligante [1] (à esquerda) e ZnCl_2 versus ligante [1] (à direita). Adaptado de (YOUNES et al., 2009).

Outra vantagem da utilização de $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ ao invés de InCl_3 nas análises de ITC se deve ao fato de que durante a adição do titulante InCl_3 ocorre a separação dos dímeros formados de InCl_3 em solução, que são na verdade, compostos In_2Cl_6 , conforme discutido no item 1.2. Estudos mais recentes (SAYEVICH et al., 2016) sugerem ainda que, em meio a solventes polares, não há somente a formação de dímeros, mas também de outras formas aniônicas em equilíbrio, de geometrias: tetraédrica, bipirâmide trigonal ou octaédrica conforme pode ser observado na equação a seguir.



Equação 18

Portanto, justifica-se a utilização de $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ neste trabalho como precursor de In^{+3} para que pudéssemos obter valores mais precisos na Caracterização Termodinâmica dos complexos estudados, e não necessariamente obter complexos de estruturas diferentes.

4.4.2 Complexos 3 e 4: Titulações InCl_3 versus K_2L e $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ versus K_2L

As análises de ITC realizadas conforme descrito no item 3.2.3 resultaram nas isotermas da Figura 63.

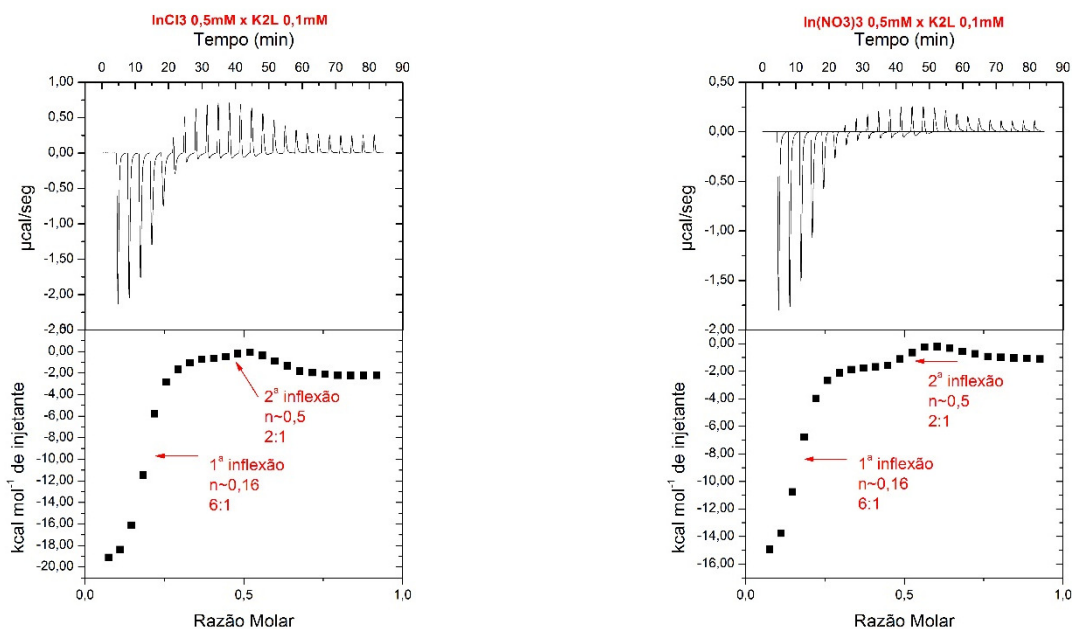


Figura 63: Isotermas obtidas das análises de ITC de InCl_3 0,5 mmol/L x K_2L 0,1 mmol/L (à esquerda) e $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ 0,5 mmol/L x K_2L 0,1 mmol/L (à direita).

Os dados termodinâmicos e estequiométricos obtidos encontram-se dispostos na Tabela 13, onde podemos observar que a reação de complexação do ligante $K_2L + InCl_3$ é um processo exotérmico, $\Delta H < 0$, ou seja, que libera energia do sistema para as vizinhanças, demonstrando que as espécies químicas unidas são energeticamente mais estáveis do que quando separadas.

Em relação à variação de entropia, esta apresentou $\Delta S < 0$, ou seja, o sistema complexado se demonstra mais organizado do que em suas formas livres, fato justificável pois, no composto $InCl_3$ o número de coordenação do In^{+3} é 3, enquanto que, no complexo formado, o número de coordenação do centro metálico é 6. Na segunda etapa da reação, há um ganho entrópico com $\Delta S > 0$.

Tabela 13: Dados Estequiométricos e Termodinâmicos dos Complexos de $InCl_3 + K_2L$ e $In(NO_3)_3 + K_2L$ segundo as isotermas da Figura 63.

Dados Estequiométricos Razão Molar N*	$InCl_3 + K_2L$		$In(NO_3)_3 + K_2L$	
	Experimento I	Experimento II	Experimento I	Experimento II
N= K_2L / In^{+3}				
1ª Estequiometria	5,62	5,81	6,25	6,29
2ª Estequiometria	2,21	2,93	2,09	1,49

Estatística Dados Estequiométricos	Média ± Desvio Padrão	Erro Relativo %	Média ± Desvio Padrão	Erro Relativo %
1ª Estequiometria	5,72 ± 0,09	4,66%	6,27 ± 0,02	4,5%
2ª Estequiometria	2,57 ± 0,36	28,5%	1,79 ± 0,30	10,5%

Dados Termodinâmicos	1ª Estequiometria		2ª Estequiometria		1ª Estequiometria		2ª Estequiometria		
	Experimento	Exp. I	Exp. II	Exp. I	Exp. II	Exp. I	Exp. II	Exp. I	Exp. II
K_f		1,84x10 ⁶	1,39x10 ⁶	3,21x10 ⁶	4,35x10 ⁶	7,09x10 ⁵	6,72x10 ⁵	4,62x10 ⁶	3,43x10 ⁶
ΔH kJ. mol ⁻¹		-86,67	-105,09	-4,33	-13,33	-81,22	-40,14	-9,18	-4,20
ΔS kJ. mol ⁻¹ .K ⁻¹		-0,17	-0,23	+0,11	+0,08	-0,16	-0,02	+0,10	+0,11
$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ **** kJ. mol ⁻¹		-35,78	-35,10	-37,16	-37,92	-33,41	-33,29	-38,21	-37,28

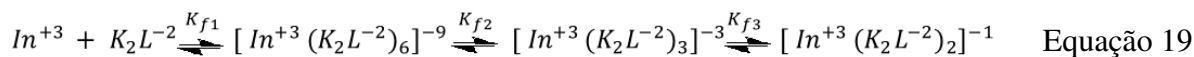
* N=1/n : Número de ligantes por centro metálico K_2L / In^{+3}

** 25 °C = 298,15 K

*** 1 caloria = 4,1868 Joules

A compensação entrópica da reação propõe um processo não favorável, por entropia, devido à diminuição dos graus de liberdade das espécies químicas complexadas, porém, o

cálculo da variação da energia livre de Gibbs a partir da equação $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ resultou em $\Delta G < 0$, demonstrando que, apesar do componente entrópico não ser favorável, o componente entálpico o é, tornando assim o processo de reação espontâneo em todas as etapas da reação, conforme Equação 19.



Nas titulações espectrofotométricas, item 4.2.2, os resultados propõem que as reações de complexação ocorrem em 3 etapas, porém, nas análises de ITC, só obtivemos duas etapas de reação, com $K_{f3} > K_{f1}$, sugerindo que a formação dos complexos de estequiometria 2:1 é sempre mais favorecida.

Infelizmente não foi possível a obtenção do espectro de Massas para os complexos de $\text{K}_2\text{L} + \text{In}^{+3}$ para a confirmação dos dados obtidos através das demais técnicas utilizadas, portanto, não podemos propor, com precisão, as estruturas dos complexos de $\text{K}_2\text{L} + \text{In}^{+3}$ aqui estudados.

5 CONCLUSÃO

Baseando-se nos resultados obtidos, podemos propor que a reação entre In^{+3} e compostos *N-R*-Sulfonilditiocarbimatos resulta em complexos aniônicos em solução, os quais podem ser precipitados com o agente precipitante cloreto de tetrafenilfosfônio.

Em solução, os complexos estudados apresentam maior estabilidade quando na sua forma estequiométrica de 2:1 (ligante:metal), ou seja, os complexos formados termodinamicamente mais estáveis, em solução, são $[\text{In}^{+3}(\text{K}_2\text{I}^{-2})_2]^{-1}$ e $[\text{In}^{+3}(\text{K}_2\text{L}^{-2})_2]^{-1}$.

No caso dos complexos de $\text{K}_2\text{I} + \text{In}^{+3}$, podemos confirmar, via Espectrometria de Massas, que as espécies químicas no estado sólido, co-existem nas estequiometrias 3:1 e 2:1 e ambas são passíveis de precipitação.

Em relação ao estudo de degradação dos compostos *N-R*-Sulfonilditiocarbimatos, podemos afirmar que estes compostos não são estáveis em solução aquosa, e apresentam cinéticas de degradação variáveis, conforme varia-se *R* (aromáticos ou alifáticos) nas suas estruturas.

Pode-se afirmar que, de acordo com os resultados obtidos, a degradação dos compostos *N-R*-Sulfonilditiocarbimatos ocorre pela mesma região de complexação, ou seja, via região CS_2^{2-} da molécula, portanto, a complexação desses compostos é uma forma de proteção da estrutura contra a degradação em solução.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMED, J. Structure of Bis(triphenylphosphine)(N-ethoxycarbonyldithiocarbimato)palladium(I D), Formed by the Reaction of Excess Ethoxycarbonyl Isothiocyanate with Palladium(0) in the Presence of Triphenylphosphine. **Inorganic Chemistry**, v. 16, n. 3, p. 620–624, 1977.

ALLRED, A. L. Electronegativity values from thermochemical data. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 17, n. 3–4, p. 215–221, jun. 1961.

ALVES, L. C. et al. Syntheses, crystal structure, spectroscopic characterization and antifungal activity of new N-R-sulfonyldithiocarbamate metal complexes. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 103, n. 7, p. 1045–1053, 2009.

ALVES, L. D. C. et al. Syntheses, spectroscopic characterization, crystal structure and natural rubber vulcanization activity of new disulfides derived from sulfonyldithiocarbimato. **Journal of Molecular Structure**, v. 1048, p. 244–251, 2013.

AMIM, R. S. et al. Synthesis and characterization of gold(III) complexes with dithiocarbimato derived from sulfonamides. **Transition Metal Chemistry**, v. 31, n. 8, p. 1071–1074, 2006.

AMIM, R. S. et al. Syntheses, characterization, crystal structure and antifungal activity of four tetraphenylphosphonium bis(N-R-sulfonyldithiocarbimato)zincate(II) salts. **Polyhedron**, v. 30, n. 5, p. 683–689, 2011.

ANTUŠEK, A.; HOLKA, F. Absolute shielding scales for Al, Ga, and In and revised nuclear magnetic dipole moments of ^{27}Al , ^{69}Ga , ^{71}Ga , ^{113}In , and ^{115}In nuclei. **The Journal of Chemical Physics**, v. 143, n. 7, p. 74301, 2015.

BAROLLI, J. P. et al. Bis(tetra-phenyl-phospho-nium) tris-[N-(methyl-sulfonyl)dithio- carbimato(2-)-2 S,S']stannate(IV). **Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online**, v. 65, n. 10, p. 2119–2126, 2009.

BELO, D. et al. Synthesis, crystal structure and magnetic properties of bis(3,4;30,40-ethylenedithio)2,20,5,50-tetrathiafulvalenebis(cyanoimidodithiocarbonate)aurate(III), (bedt-ttf)[Au(cdc)2]. **Polyhedron**, v. 25, n. 5, p. 1209–1214, 2006.

BIANCHINI, C. Reactions of Coordinated Ligands Exemplified by the Formation and

Transformation of the Dithiocarbonate Ligand in the Rhodium(III) Complex [(triphos)Rh(S₂CO)]BPh₄. **Comments on Inorganic Chemistry**, v. 8, n. 1–2, p. 27–43, 1988.

BIANCHINI, C.; MELI, A. Facile Activation of H₂ on 1,1 and 1,2 Dithio Complexes of Rhodium(II). An Experimental Study. **Inorganic Chemistry**, v. 26, n. 1, p. 4268–4271, 1987.

BJELIĆ, S.; JELESAROV, I. A survey of the year 2007 literature on applications of isothermal titration calorimetry. **Journal of Molecular Recognition**, v. 21, n. 5, p. 289–311, 2008.

BOMFIM FILHO, L. F. O. et al. Syntheses, characterization and antifungal activity of novel dimethylbis(N-R-sulfonyldithiocarbimato)stannate(IV) complexes. **Journal of Molecular Structure**, v. 1129, p. 60–67, fev. 2017.

BOTTEGA, F. C. et al. Syntheses, characterizations and antifungal activity of tris(1,10-phenantroline) iron(II) bis(N-R-sulfonyldithiocarbimate)zincate(II). **Química Nova**, v. 36, n. 6, p. 803–807, 2013.

BOWDEN, F. L.; GILES, R.; HASZELDINE, R. N. Platinum dithiocarbonimidato complexes *via* abstraction of sulphur from organic isothiocyanates. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, v. 578, n.15, 1974.

CAFFERY, M. L.; COUCOUVANIS, D. Metal Complexes as ligands-VI Bonding interactions of anionic nickel dithiolate complexes with the coordinately unsaturated bis(triphenylphosphine)copper(I) and bis(triphenylphosphine)silver(I) complex cations. **J.inorg.nucl.Chem.**, v. 37, n. 1, p. 2081–2086, 1975.

CANNON T.H.; RICHARDS R.E. Magnetic resonance studies of solutions containing ¹¹⁵In. **Transactions of the Faraday Society**. Vol. 62, p-1378-1387, 1966

CARTY, A. J.; PATEL, H. A.; BOORMAN, P. M. Coordination complexes of gallium(III) and indium(III) halides. IV. Infrared spectra, Raman spectra, and structures of complexes with dimethylsulfoxide and dimethylsulfoxide-d₆. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 48, p. 492–500, 1969.

CARVALHO, F. A. **Síntese e Caracterização de Complexos N,N'-dietilditiocarbamato de Bi(III), Sn(IV), Ga(III), In(III) e Zn(II); e de seus produtos de decomposição térmica.** [s.l: s.n.].

CASTRO, R. A. et al. Syntheses and characterization of novel heteroleptic nickel complexes with dithiocarbimato and trithiocarbimato. **Inorganica Chimica Acta**, v. 462, p. 195–203, 2017.

CHEN, F. et al. NMR in the Indium. **Chemical communications (Cambridge, England)**, n. 45, p. 5933–5935, 2008.

CHEN, S. et al. A novel blue-emitting indium (III) complex : Synthesis , crystal structure , and effect of solvents and temperature on the luminescent properties. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 44, p. 101–106, 2014.

COTTON, F. . A.; HARRIS, C. . B. The Structure of Tetraphenylarsonium Bis(N-cyanodithiocarbimato)nickelate(II)'. **Inorganic Chemistry**, v. 7, n. 10, p. 2140–2144, 1968.

COTTON, F. A.; MCCLEVERTY, J. A. Transition metal complexes of the N-cyanocarbimato ion, [S₂C₂N₂]²⁻. **Inorganic Chemistry**, v. 6, n. 2, p. 229–232, 1967.

COUCOUVANIS, D.; FACKLER, J. P. Square-Planar Sulfur Complexes. VI.la Reactions of Bases with Xanthates, Dithiocarbamates, and Dithiolates of Nickel(II) B. **Inorganic Chemistry**, v. 6, n. 11, p. 2047–2052, 1967.

CROTEAU, M. L. et al. Metal coordination and isomerization of a hydrazone switch. **ChemPlusChem**, v. 79, n. 8, p. 1214–1224, 2014.

CUNHA, L. M. G. et al. Bis(tetraphenylphosphonium) bis[N - (octylsulfonyl)dithiocarbimato(2-)-κ 2 S , S ']nickelate(II). **Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online**, v. 64, n. 1, p. m148–m149, 15 jan. 2008.

CUNHA, L. M. G. et al. Syntheses, crystal structure and spectroscopic characterization of bis(dithiocarbimato) - nickel(II)- complexes: A new class of vulcanization accelerators. **Inorganica Chimica Acta**, v. 29, p. 2278–2282, 2010.

CUNHA, L. M. G. et al. Syntheses, crystal structure and spectroscopic characterization of bis(dithiocarbimato)zinc(II) complexes: A new class of vulcanization accelerators. **Inorganica Chimica Acta**, v. 383, p. 194–198, 2012.

CUNHA, S. Métodos simples de formação de monocristal de substância orgânica para estudo estrutural por difração de raios X. **Química Nova**, v. 31, n. 4, p. 906–909, 2008.

DAMIANI, L. R. Filmes de óxido de índio dopado com estanho depositados por

magnetron sputtering. **Dissertação de Mestrado - USP**, p. 112, 2010.

DE HARO MORENO, P. H. et al. Breakage of sulfur crosslinks in styrene-butadiene rubber by zinc(II) dithiocarbamate derivative. **Colloid and Polymer Science**, v. 295, p. 2041–2050, 2017.

DIAS, L. C. et al. Syntheses, crystal structure, spectroscopic characterization and antifungal activity of novel dibutylbis(N-R-sulfonyldithiocarbimato)stannate(IV) complexes. **Polyhedron**, v. 47, n. 1, p. 30–36, 2012.

DIETZSCH, W. et al. Ligand exchange reactions between copper(ii)- and nickel(ii)-chelates of different sulfur- and selenium-containing ligands---ii. **J.inorg.nucl.Chem.**, v. 42, p. 509–520, 1979.

DIWAN, K. et al. Facile in situ copper(II) mediated C-S bond activation transforming dithiocarbamate to carbamate and thiocarbamate generating Cu(II) and Cu(I) complexes. **Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)**, v. 41, n. 2, p. 367–369, 2012.

DIWAN, K. et al. Light harvesting properties of some new heteroleptic dithiocarbamate–diamine/diimine complexes of Ni, Pd and Pt studied as photosensitizer in dye-sensitized TiO₂ solar cells. **New J. Chem.**, v. 38, n. 1, p. 97–108, 2014.

ESPINAL-RUIZ, M. et al. Interaction of a dietary fiber (pectin) with gastrointestinal components (bile salts, calcium, and lipase): A calorimetry, electrophoresis, and turbidity study. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 62, n. 52, p. 12620–12630, 2014.

FACKLER, J. P. Metal Complexes of Ligands Derived from Carbon Disulfide. In: **Inorganic Compounds with Unusual Properties**. [s.l.: s.n.]. v. 4p. 394–406.

FACKLER, J. P.; COUCOUVANIS, D. Sulfur Chelates. III. Metal Complexes of the 1,1 -Dithiolato Anions S₂CS₂⁻, S₂CNCN₂⁻, and S₂CC (CN)₂⁻. **Journal of the American Chemical Society**, v. 88, n. 17, p. 3913–3920, 1966.

FORSSSEN, E. A. the Design and Development of Daunoxome for solid tumor targeting in vivo. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 24, p. 133–150, 1997.

FRANCA, E. D. F. et al. Preparation, crystal structure and spectroscopic characterization of nickel (II) complexes with dithiocarbamate derivated of sulfonamides. **Polyhedron**, v. 25, p. 2119–2126, 2006.

FREIRE, E. Isothermal titration calorimetry: Controlling binding forces in lead optimization. **Drug Discovery Today: Technologies**, v. 1, n. 3, p. 295–299, 2004.

FREIRE, E.; MAYORGA, O. L.; STRAUME, M. Isothermal Titration. **Analytical Chemistry**, v. 62, n. 18, p. 950–959, 1990.

FREYER, M. W.; LEWIS, E. A. Isothermal Titration Calorimetry: Experimental Design, Data Analysis, and Probing Macromolecule/Ligand Binding and Kinetic Interactions. **Methods in Cell Biology**, v. 84, n. 7, p. 79–113, 2008.

HADJIKOSTAS, C. C. et al. Carbodithioato derivatives of weak nitrogenous nucleophiles. I. Electronic structure and ground state properties of Ni(II) amide N-carbodithioates. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 67, n. 5, p. 902–909, 1989.

HAMAED, H. et al. A ^{115}In solid-state NMR study of low oxidation-state indium complexes. **Chemical Science**, v. 5, n. 3, p. 982, 2014.

HANTZSCH, A.; WOLVEKAMP, M. Die Constitution der sogenannten Dithiocyansäure und Persulfocyansäure. **Justus Liebigs Annalen der Chemie**, v. 331, n. 3, p. 265–297, 1904.

HOLLER, F.J.; SKOOG, D.A.; CROUCH, S.R. Princípio de Análise Instrumental. 6.ed. Bookman, 2009.

HUHEEY, J.E., KEITER, E.A.; KEITER, R.L.; Inorganic Chemistry. Principles of Structure and Reactivity. 4 ed. HarperCollins College Publishers. 1993.

HUMMEL, H.-U.; KORN, U. Dithiocarbimatoes from Sulfonamides, Part 1: Preparation and X-Ray Crystal Structures of $\text{K}_2[\text{S}_2\text{C}=\text{N}-\text{S}(\text{O})_2-\text{C}_6\text{H}_5]_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ and $\text{K}_2[\text{S}_2\text{C}=\text{N}-\text{S}(\text{O})_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}]_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$. **Z. Naturforsch**, v. 44b, p. 24–28, 1989a.

HUMMEL, H.-U.; KORN, U. Dithiocarbimatoes from Sulfonamides, Part 2: Preparation and X-Ray Crystal Structures of $(\text{PPh}_4)_2[\text{Ni}(\text{S}_2\text{C}=\text{N}-\text{S}(\text{O})_2-\text{Ph})_2]$ and $(\text{PPh}_4)_2[\text{Ni}(\text{S}_2\text{C}=\text{N}-\text{S}(\text{O})_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl})_2] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$. **Z. Naturforsch**, v. 44b, p. 29–34, 1989b.

JACINTHO, A. O. A determinação do cobre pelo método colorimétrico do Dietilditiocarbamato de Sódio. **Anais da ESA Luiz de Queiroz**, v. XXIV, p. 353–380, 1967.

JOHNSON, D. K. et al. Stabilization of Cu(I) for binding and calorimetric

measurements in aqueous solution†. **Dalton transactions**, v. 44, n. 37, p. 16494–16505, 2015.

KANO, K. et al. Calorimetric Study on Coordination of Tridentate Imidazolyl Calix[6]arene Ligands to Zinc Ion in Organic Solvents. **Inorganic Chemistry**, v. 50, n. 13, p. 6353–6360, 4 jul. 2011.

KATSOULOS, G. A.; TSIPIIS, C. A. Synthesis of some novel Pt(II) and Pd(II) N-aklyliminodithiocarbonato complexes and investigation of the mechanism of their formation by CNDO/2 quantum chemical calculations. **Inorganica Chimica Acta**, v. 84, n. 1, p. 89–94, 1984.

KE, C. Y.; MATHIAS, C. J.; GREEN, M. A. Targeting the tumor-associated folate receptor with an ^{111}In - DTPA conjugate of pteric acid. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 20, p. 7421–7426, 2005.

KEMPGENS, P. Semi-analytical description of the $S=9/2$ quadrupole nutation NMR experiment: Multinuclear application to ^{113}In and ^{115}In in indium phosphide. **Magnetic Resonance in Chemistry**, v. 53, n. 4, p. 261–266, 2015.

LI, J. et al. Building of dithiocarbamate and dithiocarbimate ligands within a heterobimetallic core. **Dalton Transactions**, v. 6, n. 16, p. 3264–3269, 2003.

LIN, X. et al. Evaluation of the association of mercury(II) with some dicysteinyl tripeptides. **Bioorganic Chemistry**, v. 44, p. 8–18, 2012.

MAAS, H.; CURRAO, A.; CALZAFERRI, G. Encapsulated lanthanides as luminescent materials. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 41, n. 14, p. 2495–2497, 2002.

MALMBERG, J. et al. Comparative evaluation of synthetic anti-HER2 Affibody molecules site-specifically labelled with ^{111}In using N-terminal DOTA, NOTA and NODAGA chelators in mice bearing prostate cancer xenografts. **European Journal of Nuclear Medicine and Molecular Imaging**, v. 39, n. 3, p. 481–492, 2012.

MALYARICK, M. A.; PETROSYANTS, S. P. Indium-115 NMR studies of reactions of indium trihalides with halides and pseudohalides in acetonitrile solution. Complexes with different coordination numbers. **Inorganic Chemistry**, v. 32, n. 11, p. 2265–2268, 1993.

MARIANO, R. M. et al. Synthesis, spectroscopic characterization and vulcanization activity of a new compound containing the anion bis(4-methylphenylsulfonyldithiocarbimato)zincate(II). **European Polymer Journal**, v. 43, n. 11, p. 4706–4711, 2007.

MARIANO, R. M. et al. The Behavior of Dithiocarbamate Derivative as Safety Accelerator of Natural Rubber Compounds. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 110, p. 1938–1944, 2008.

MEHLENBACHER, M. R. et al. Inorganica Chimica Acta Calorimetric studies of ternary complexes of Ni (II) and Cu (II) nitrilotriacetic acid and N-acetyloligohistidines. **Inorganica Chimica Acta**, v. 437, p. 152–158, 2015.

MICHAELS, H. A. et al. 2-Anthryltriazolyl-Containing Multidentate Ligands: Zinc-Coordination Mediated Photophysical Processes and Potential in Live-Cell Imaging Applications. **Inorganic Chemistry**, v. 49, n. 9, p. 4278–4287, 3 maio 2010.

MOSCHETTA, E. G.; GANS, K. M.; RIOUX, R. M. Characterization of sites of different thermodynamic affinities on the same metal center via isothermal titration calorimetry. **Journal of Catalysis**, v. 302, p. 1–9, 2013.

NAGLE, J. K. Atomic polarizability and electronegativity. **Journal of the American Chemical Society**, v. 112, n. 12, p. 4741–4747, jun. 1990.

NOVAIS, C. et al. [*N* -(2,5-Dichlorophenylsulfonyl)dithiocarbimato(2-)- $\kappa^2 S, S$]bis(triphenylphosphine- κP)nickel(II). **Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online**, v. 63, n. 7, p. m1981–m1982, 2007.

OLIVEIRA, A. A. et al. Bis(4-Fluorophenylsulfonyldithiocarbimate)zincate(II) salts: new antifungals for the control of Botrytis Blight. **Química Nova**, v. 38, n. 6, p. 757–761, 2015.

OLIVEIRA, M. R. L. et al. Synthesis of a Novel Nickel(II) Complex with Dithiocarbamate from Sulfonamide. **Structural Chemistry**, v. 10, n. 1, p. 41–45, 1999.

OLIVEIRA, M. R. L. et al. Syntheses, crystal structure and spectroscopic characterization of novel N-R-sulfonyldithiocarbimate and triphenylphosphine nickel(II) complexes. **Polyhedron**, v. 21, p. 2243–2250, maio 2002.

OLIVEIRA, M. R. L. et al. Nickel(II) complexes of dithiocarbimates from sulfonamides: syntheses and crystal structures. **Polyhedron**, v. 22, n. 12, p. 1561–1566, 2003.

OLIVEIRA, M. R. L. et al. Preparation, crystal structure and spectroscopic characterization of novel N-R-sulfonyldithiocarbimate platinum(II) complexes. **Polyhedron**, v. 23, n. 7, p. 1153–1158, 2004.

OLIVEIRA, M. R. L. et al. Synthesis, structural and spectroscopic characterization of novel zinc(II) complexes with N-methylsulfonyldithiocarbimato and N-methylsulfonyltrithiocarbimato ligands. **Polyhedron**, v. 26, n. 1, p. 163–168, 2007.

OLIVEIRA, M. R. L. et al. Syntheses, crystal structure and spectroscopic characterization of novel 1,2-bis(diphenylphosphine)ethane(N-R-sulfonyldithiocarbimato)nickel(II) complexes. **Polyhedron**, v. 27, n. 2, p. 727–733, fev. 2008.

OLIVEIRA, M. R. L. et al. Syntheses, crystal structure and theoretical investigation of novel heteroleptic complexes of nickel(II) with N-R-sulfonyldithiocarbimate and phosphine ligands. **Inorganica Chimica Acta**, v. 376, n. 1, p. 238–244, 2011.

OLIVEIRA, M. R. L.; BELLIS, V. M.; FERNANDES, N. G. Preparation and X-Ray crystal structure of a Novel Nickel(II) complex with dithiocarbimate. **Structural Chemistry**, v. 8, n. 3, p. 205–209, 1997.

OLIVEIRA, M. R. L.; DE BELLIS, V. M. Preparation of novel cobalt (III) complexes with dithiocarbimates derived from sulfonamides. **Transition Metal Chemistry**, v. 24, n. 2, p. 127–130, 1999.

OLIVEIRA, M. R. L.; RUBINGER, M. M. M.; DE BELLIS, V. M. Preparation of novel palladium(II) complexes with dithiocarbimates from sulfonamides. **Transition Metal Chemistry**, v. 28, n. 2, p. 455–459, 2003.

PAVIA D.L.; et al. Introdução à Espectroscopia. 2.ed. (5. ed. norte-mericana) Cengage Learning, 2015.

PESCI, R. B. P. Síntese e Caracterização de Ligantes Bioativos e seus Complexos de Molibdênio de Interesse Farmacológico e de Índio e Gálio como Modelos para Medicina Nuclear. **Tese de Doutorado - IQSC-USP**, p. 170, 2015.

PINTO, P. S. et al. Bis(tetraphenylphosphonium) bis[N -

(trifluoromethylsulfonyl)dithiocarbimato(2-)-k2 S , S']zincate(II). **Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online**, v. 68, n. 1, p. m33–m34, 15 jan. 2012.

RAMASWAMY, K. K.; KRAUSE, R. A. Iodonium Salts of Complex Anions. II. Pyrolytic Autoarylation Reactions of Diphenyliodonium Bis(N-cyanodithiocarbimato)nickel(II). **Inorganic Chemistry**, v. 9, n. 5, p. 1136–1138, 1970.

REKHARSKY, M. et al. Ion-pairing molecular recognition in water: Aggregation at low concentrations that is entropy-driven. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, n. 50, p. 14959–14967, 2002.

REN, G. et al. In vivo targeting of HER2-positive tumor using 2-helix affibody molecules. **Amino Acids**, v. 43, n. 1, p. 405–413, 2012.

SANDERSON, R. T. Principles of electronegativity Part I. General nature. **Journal of Chemical Education**, v. 65, n. 2, p. 112–118, fev. 1988.

SAYEVICH, V. et al. Chloride and Indium-Chloride-Complex Inorganic Ligands for Efficient Stabilization of Nanocrystals in Solution and Doping of Nanocrystal Solids. **Advanced Functional Materials**, v. 26, p. 2163–2175, 2016.

SELTZER, R. The Reactions of Organotin Chlorides with the Cyanodithioimidocarbonate Anion. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 33, n. 10, p. 3896–3900, 1968.

SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta Crystallographica Section A**, v. 32, n. 5, p. 751–767, 1976.

SHRIVER D.F. et al. *Química Inorgânica*. 4.ed. Bookman, 2008.

SILVERSTEIN R.M.; WEBSTER F.X.; KIEMLE D.J. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. 7.ed. LTC, 2005.

SINGH, B. et al. Unprecedented coordination of dithiocarbamate in multinuclear and heteroleptic complexes. **Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)**, v. 40, n. 3, p. 623–631, 2011.

SINGH, N. et al. Synthesis, X-ray crystal structures and properties of complex salts and sterically crowded heteroleptic complexes of group 10 metal ions with aromatic sulfonyl

dithiocarbimates and triphenylphosphine ligand. **Inorganica Chimica Acta**, v. 363, n. 13, p. 3589–3596, 2010a.

SINGH, N. et al. Syntheses, crystal structures and properties of sterically congested heteroleptic complexes of group 10 metal ions with p-tolylsulfonyl dithiocarbamate and 1,2-bis(diphenylphosphino) ethane. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 13, n. 12, p. 1451–1454, 2010b.

SINGH, S. K. et al. Monometallic salts derived from complex anions of group 10 metal ions with p-tolylsulfonyldithiocarbamate ligand: Synthesis, characterization and properties. **Inorganica Chimica Acta**, v. 384, p. 176–183, 2012.

SINGH, S. K. et al. Syntheses and structural characterization of new heteroleptic 1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene-dithio complexes of Ni, Pd and Pt: Their uses as sensitizers in TiO₂ dye sensitized solar cells. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 745–746, p. 190–200, nov. 2013.

SINGH, S. K.; DREW, M. G. B.; SINGH, N. Self assembly of homoleptic Ni(ii) dithiocarbamates and dithiocarbimates via Ni···H–C anagostic and C–H···π (chelate) interactions. **CrystEngComm**, v. 15, n. 47, p. 10255, 2013.

SIVAGURUNATHAN, G. S.; RAMALINGAM, K.; RIZZOLI, C. Continuous Shape Measure of electronic effect free steric distortions in tris(dithiocarbamato)indium(III): Synthesis, spectral, electrochemical, single crystal X-ray structural investigations and BVS calculations on tris(dithiocarbamato)indium(III) comple. **Polyhedron**, v. 72, p. 96–102, 2014.

TAYLOR, M. J. Vibrational spectra of solvent extracts: far-infrared spectra of gallium, indium, and thallium extracts from acidic chloride and bromide solutions. **Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical**, p. 1780–1783, 1968.

THATCHER, F. C.; HEWITT, R. R. 115In NMR in the Indium-Rich Alloys In-Cd, In-Hg, and In-Tl at 4.2oK*. **Physical Review B**, v. 1, n. 2, p. 454–462, 1970.

TIAN, Y. P. et al. Synthesis and spectral studies of some new palladium (II) and platinum (II) dithio complexes: The novel crystal structure of the palladium (II) dithiocarbimato complex. **Polyhedron**, v. 15, n. 9, p. 1495–1502, 1996.

TSIPIS, C. A. et al. Synthesis and Characterization of Nickel (II) N-

Alkyliminodithiocarbonato Complexes Obtained via Deprotonation of N-Alkyldithiocarbamate Complexes. **Inorganica Chimica Acta**, v. 90, p. L19–L22, 1984.

VIDIGAL, A. E. C. et al. Syntheses, characterization and antifungal activity of heteroleptic nickel(II) complexes with N-alkylsulfonyldithiocarbimates and phosphines. **Journal of Molecular Structure**, v. 1114, p. 21–29, 2016.

WÄNGLER, B. et al. Chelating Agents and their Use in Radiopharmaceutical Sciences. **Mini-Reviews in Medicinal Chemistry**, v. 11, p. 968–983, 2011.

WYRZYKOWSKI, D. et al. Investigations of coordinating properties of oxydiacetate and thiodiacetate anions towards Zn²⁺ ions in solutions. **Inorganica Chimica Acta**, v. 405, p. 163–168, 2013.

YANG, S. et al. The interaction of phenolic acids with Fe(III) in the presence of citrate as studied by isothermal titration calorimetry. **Food Chemistry**, v. 157, p. 302–309, 2014.

YAWS, C.L. The Yaws Handbook of Physical Properties for Hydrocarbons and Chemicals. Houston, TX: **Gulf Publishing Company**, 2005.

YOUNES, A. H. et al. Fluorescence of 5-arylvinyl-5'-methyl-2,2'-bipyridyl ligands and their zinc complexes. **Journal of Organic Chemistry**, v. 74, n. 22, p. 8761–8772, 2009.

ZHANG, L. et al. Indium-based and iodine-based labeling of HPMA copolymer-epirubicin conjugates: Impact of structure on the in vivo fate. **Journal of Controlled Release**, v. 235, p. 306–318, 2016.

ZHANG, L.; ZHU, L. Photochemically stable fluorescent heteroditopic ligands for zinc ion. **Journal of Organic Chemistry**, v. 73, n. 21, p. 8321–8330, 2008.

7 ANEXOS

7.1 Anexo I – Revisão histórico / bibliográfica dos complexos de ditiocarbimato

Tabela 14: Complexos metálicos utilizando ligantes ditiocarbimatos

Artigo Nº / Referência / País	Complexos de Ditiocarbimato Propostos pelo Artigo	Proposta do Artigo
Artigo Nº 1 (FLEISCHER, 1875) <i>apud</i> (COTTON; MCCLEVERT Y, 1967) Estados Unidos.	Ag(I) ₂ (N≡C–N=CS ₂) Pb(II) (N≡C–N=CS ₂) Cu(II) (N≡C–N=CS ₂)	Primeiros complexos de ditiocarbimatos citados na literatura. Porém, sem a elucidação completa da estrutura.
Artigo Nº 2 (FACKLER; COUCOUVAN IS, 1966) Estados Unidos	$[(n-C_3H_7)_4N]_2[Ni(N\equiv C-N=CS_2)_2]$ $[(n-C_3H_7)_4N]_2[Pd(N\equiv C-N=CS_2)_2]$ $[(n-C_3H_7)_4N]_2[Pt(N\equiv C-N=CS_2)_2]$	Síntese de complexos de ditiocarbimato através da reação direta com metais.
Artigo Nº 3 (COUCOUVA NIS; FACKLER, 1967) Estados Unidos	$[(n-C_4H_9)_4N]_2[Ni(C_6H_5-N=CS_2)_2]$	Obtenção de complexo de ditiocarbimato a partir da reação de ditiocarbimato em meio básico.

Artigo Nº / Referência / País	Complexos de Ditiocarbimato Propostos pelo Artigo	Proposta do Artigo
Artigo Nº 4 (COTTON; MCCLEVERT Y, 1967) Estados Unidos	$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2[\text{Ni}(\text{N}\equiv\text{C}-\text{N}=\text{CS}_2)_2]$ $\text{Cs}_2[\text{Ni}(\text{N}\equiv\text{C}-\text{N}=\text{CS}_2)_2]$ $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2[\text{Pd}(\text{N}\equiv\text{C}-\text{N}=\text{CS}_2)_2]$ $\text{Cs}_2[\text{Cu}(\text{N}\equiv\text{C}-\text{N}=\text{CS}_2)_2]$ $[(\text{CH}_3)_4\text{N}][\text{Au}(\text{N}\equiv\text{C}-\text{N}=\text{CS}_2)_2]$ $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]_2[\text{Zn}(\text{N}\equiv\text{C}-\text{N}=\text{CS}_2)_2]$ $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_3[\text{Tl}(\text{N}\equiv\text{C}-\text{N}=\text{CS}_2)_3]$ $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_2[\text{Pd}(\text{N}\equiv\text{C}-\text{N}=\text{CS}_2)]$ $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2[\text{Pt}(\text{N}\equiv\text{C}-\text{N}=\text{CS}_2)]$	Síntese de complexos de ditiocarbimatos a partir da reação direta dos metais na presença dos ligantes.
Artigo Nº 5 (COTTON; HARRIS, 1968) Estados Unidos	$((\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As})_2[\text{Ni}(\text{N}\equiv\text{C}-\text{N}=\text{CS}_2)_2]$	Obtenção de complexos de ditiocarbimato e sua precipitação com tetrafenilarsênio
Artigo Nº 6 (SELTZER, 1968) Estados Unidos	$[n\text{-CH}_3(\text{CH}_2)_3]_2\text{SnII}(\text{N}\equiv\text{C}-\text{N}=\text{CS}_2)$ $[n\text{-CH}_3(\text{CH}_2)_7]_2\text{SnII}(\text{N}\equiv\text{C}-\text{N}=\text{CS}_2)$ $[\text{C}_6\text{H}_5]_2\text{SnII}(\text{N}\equiv\text{C}-\text{N}=\text{CS}_2)$	Sínteses de complexos de ditiocarbimato com alquil-Sn(II).
Artigo Nº 7 (RAMASWAM Y; KRAUSE, 1970) Estados Unidos	$((\text{CH}_3)_4\text{N})_2[\text{Ni}(\text{N}\equiv\text{C}-\text{N}=\text{CS}_2)_2]$ $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2(\text{N}\equiv\text{C}-\text{N}=\text{CS}_2)]$ $(\text{DPI})_2[\text{Ni}(\text{N}\equiv\text{C}-\text{N}=\text{CS}_2)_2]$ DPI: Difeniliodônio	Obtenção de complexos de ditiocarbimato e sua precipitação com difeniliodônio.

Artigo Nº / Referência / País	Complexos de Ditiocarbimato Propostos pelo Artigo	Proposta do Artigo
Artigo Nº 8 (BOWDEN; GILES; HASZELDINE, 1974) <i>apud</i> (KATSOULOS; TSIPIS, 1984)	$[Pt(S_2C=N-C_6H_5)(PPh_3)_2]$ $[Pt(S_2C=N-CH_3)(PPh_3)_2]$	Síntese de complexos de ditiocarbimato a partir de isotiocianatos orgânicos.
Artigo Nº 9 (CAFFERY; COUCOUVAN IS, 1975) Estados Unidos	$Ni(N\equiv C-N=CS_2)_2 \cdot 2Ag(PPh_3)_2$ $Ni(N\equiv C-N=CS_2)_2 \cdot 2Ag(PPh_3)_3 (C_3H_6O)$ $Ni(N\equiv C-N=CS_2)_2 \cdot 2Cu(PPh_3)_2$ $Ni(C_6H_5-N=CS_2)_2 \cdot 2Cu(PPh_3)_2$ $Ni(HC_6H_5-N=CS_2)_2$ $Ni(C_6H_5-N=CS_2)_2 (BzPPh_3)_2$ $Ni(N\equiv C-N=CS_2)_2 (BzPPh_3)_2$ $Ag_2(N\equiv C-N=CS_2)(PPh_3)_4$ $Cu_2(N\equiv C-N=CS_2)(PPh_3)_4$ BzPPh ₃ :benziltrifenilfosfônio	Complexos com coordenação polinuclear na formação de adutos.
Artigo Nº 10 (AHMED, 1977) Japão - Estados Unidos	$Pd(C_2H_5OOCN=CS_2)(PPh_3)_2$	Complexo de ditiocarbimato obtido a partir da reação de Pd ⁰ com excesso etoxicarbonil-isotiocianato e trifenilfosfina.
Artigo Nº 11 (DIETZSCH et al., 1979) Alemanha	$(Bu_4N)_2[Ni(N\equiv C-N=CS_2)_2]$ $(Bu_4N)_2[Ni(C_6H_5-N=CS_2)_2]$ $(Bu_4N)_2[Ni(C_2(CN)_2S_2)(N\equiv C-N=CS_2)]$ $(Bu_4N)_2[Ni(C_2(CN)_2S_2)(C_6H_5-N=CS_2)]$	Reações de trocas de ligantes com complexos de ditiocarbimatos com maleonitilas-ditiolatos.

Artigo Nº / Referência / País	Complexos de Ditiocarbimato Propostos pelo Artigo	Proposta do Artigo
Artigo Nº 12 (KATSOULOS; TSIPIS, 1984) Grécia	$[Pt(S_2C=N-CH_2-C_6H_5)(P(CH_3)_2(C_6H_5)_2)]$ $[Pt(S_2C=N-CH_2-C_6H_5)(diphos)]$ $[Pt(S_2C=N-C(CH_3)_3)(P(CH_3)_2(C_6H_5)_2)]$ $[Pt(S_2C=N-C(CH_3)_3)(diphos)]$ $[Pd(S_2C=N-CH_2-C_6H_5)(P(CH_3)_2(C_6H_5)_2)]$ $[Pd(S_2C=N-CH_2-C_6H_5)(diphos)]$ $[Pd(S_2C=N-C(CH_3)_3)(P(CH_3)_2(C_6H_5)_2)]$ $[Pd(S_2C=N-C(CH_3)_3)(diphos)]$ diphos = 1,2_bis(diphenylphosphine)ethane	Formação de complexos de ditiocarbimatos a partir de ditiocarbimatos. Proposta de mecanismo da reação fundamentado em cálculos de química quântica.
Artigo Nº 13 (TSIPIS et al., 1984) Grécia	$Ni(S_2C=N-CH_3)(PPh_3)_2$ $Ni(S_2C=N-CH_2CH_3)(PPh_3)_2$ $Ni(S_2C=N-CH_2(CH_3)_2)(PPh_3)_2$ $Ni(S_2C=N-C(CH_3)_3)(PPh_3)_2$ $Ni(S_2C=N-C_6H_5)(PPh_3)_2$ $Ni(S_2C=N-pClC_6H_5)(PPh_3)_2$ $Ni(S_2C=N-pCH_3C_6H_5)(PPh_3)_2$ $Ni(S_2C=N-pCH_3OC_6H_5)(PPh_3)_2$ *Os mesmos complexos foram sintetizados também substituindo-se PPh ₃ por P(<i>n</i> -CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃) ₃ , totalizando 16 complexos sintetizados.	Formação de complexos de ditiocarbimatos a partir da desprotonação de ditiocarbimatos.
Artigo Nº 14 (BIANCHINI; MELI, 1987) Itália	$[Rh(C_6H_5-N=CS_2)(triphos)]$ triphos = CH ₃ C(CH ₂ PPh ₂) ₃	Obtenção de complexos de ditiocarbimatos a partir da adição de hidrogênios ao N de ditiocarbimatos em reação com H ₂ .
Artigo Nº 15 (BIANCHINI, 1988) Itália	$[Rh(C_6H_5-N=CS_2)(triphos)]$ $[Rh(C_2H_5-N=CS_2)(triphos)]$ triphos = CH ₃ C(CH ₂ PPh ₂) ₃	Complexos de ditiocarbimato a partir de complexos de ditiocarbonato.

Artigo Nº / Referência / País	Complexos de Ditiocarbimato Propostos pelo Artigo	Proposta do Artigo
Artigo Nº 16 (HADJIKOSTA S et al., 1989) Grécia	$[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{-N}=\text{CS}_2)]^{-2}$ $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-N}=\text{CS}_2)]^{-2}$	Complexos de ditiocarbimatos como intermediários de reação a partir de ditiocarbimatos. Cálculos quânticos confirmam o mecanismo.
Artigo Nº 17 (HUMMEL; KORN, 1989b) Alemanha	$(\text{PPh}_4)_2[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$ $(\text{PPh}_4)_2[\text{Ni}(p\text{ClC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Primeiro registro na literatura de complexos de ditiocarbimatos a partir de sulfonamidas.
Artigo Nº 18 (TIAN et al., 1996) Malásia	$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pd}(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{CS}_2)_2]$ $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{CS}_2)_2]$	Complexos de ditiocarbimatos a partir de ditiocarbimatos em meio básico.
Artigo Nº 19 (OLIVEIRA; BELLIS; FERNANDES, 1997) Brasil	$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$	Complexos de ditiocarbimatos a partir de sulfonamidas.
Artigo Nº 20 (OLIVEIRA et al., 1999) Brasil	$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Ni}(4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$	Complexos de ditiocarbimatos a partir de sulfonamidas.

Artigo Nº / Referência / País	Complexos de Ditiocarbimato Propostos pelo Artigo	Proposta do Artigo
Artigo Nº 21 (OLIVEIRA; DE BELLIS, 1999) Brasil	$(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{Co}(\text{CH}_3\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_3]$ $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_3]$ $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{Co}(\text{4-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_3]$ $(\text{But}_4\text{N})_3[\text{Co}(\text{2-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_3]$ $(\text{But}_4\text{N})_3[\text{Co}(\text{4-ClC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_3]$ $(\text{But}_4\text{N})_3[\text{Co}(\text{4-BrC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_3]$	Complexos de ditiocarbimatos a partir de sulfonamidas. Um dos raros casos de M^{+3} com 3 ligantes ditiocarbimato.
Artigo Nº 22 (OLIVEIRA et al., 2002) Brasil	$[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2(\text{2-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)]$ $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2(\text{4-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)]$ $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2(\text{4-BrC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)]$	Síntese e caracterização estrutural dos complexos a partir de sulfonamidas.
Artigo Nº 23 (OLIVEIRA et al., 2003) Brasil	$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$ $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Ni}(\text{4-ClC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$ $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Ni}(\text{2-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$ $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Ni}(\text{4-BrC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$	Síntese e caracterização estrutural dos complexos a partir de sulfonamidas.
Artigo Nº 24 (LI et al., 2003) China, Espanha	$\text{MnRe}(\text{CO})_6(\mu\text{-S}_2\text{C}=\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5)\{\mu\text{-S}_2\text{CHP}(\text{iPr})_3\}$ $\text{MnRe}(\text{CO})_6(\mu\text{-S}_2\text{C}=\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5)\{\mu\text{-S}_2\text{CHP}(\text{iPr})_3\}$ $\text{MnRe}(\text{CO})_6(\mu\text{-S}_2\text{C}=\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5)\{\mu\text{-S}_2\text{CHP}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\}$ $\text{MnRe}(\text{CO})_6(\mu\text{-S}_2\text{C}=\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5)\{\mu\text{-S}_2\text{CHP}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\}$ $\text{MnRe}(\text{CO})_6(\mu\text{-S}_2\text{C}=\text{N}[\text{Au}]\text{C}_2\text{H}_5)\{\mu\text{-S}_2\text{CHP}(\text{iPr})_3\}$ $\text{MnRe}(\text{CO})_6(\mu\text{-S}_2\text{C}=\text{N}[\text{Au}]\text{C}_6\text{H}_5)\{\mu\text{-S}_2\text{CHP}(\text{iPr})_3\}$ $\text{MnRe}(\text{CO})_6(\mu\text{-S}_2\text{C}=\text{N}[\text{Au}]\text{C}_2\text{H}_5)\{\mu\text{-S}_2\text{CHP}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\}$ $\text{MnRe}(\text{CO})_6(\mu\text{-S}_2\text{C}=\text{N}[\text{Au}]\text{C}_6\text{H}_5)\{\mu\text{-S}_2\text{CHP}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\}$ [Au]: $\text{AuP}(p\text{-tolil})_3$ iPr: isopropila $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	Obtenção de complexos de ditiocarbimatos a partir de ditiocarbimatos reagindo com CH_3I ou $\text{AuClP}(p\text{-tolil})_3$ em atmosfera de N_2 .

Artigo Nº / Referência / País	Complexos de Ditiocarbimato Propostos pelo Artigo	Proposta do Artigo
Artigo Nº 25 (OLIVEIRA; RUBINGER; DE BELLIS, 2003) Brasil	(Bu ₄ N) ₂ [Pd(CH ₃ SO ₂ N=CS ₂) ₂] (Bu ₄ N) ₂ [Pd(C ₆ H ₅ SO ₂ N=CS ₂) ₂] (Bu ₄ N) ₂ [Pd(2-CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₂ N=CS ₂) ₂] [Pd(PPh ₃) ₂ (CH ₃ SO ₂ N=CS ₂) ₂] [Pd(PPh ₃) ₂ (C ₆ H ₅ SO ₂ N=CS ₂) ₂] [Pd(PPh ₃) ₂ (2-CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₂ N=CS ₂) ₂]	Síntese e caracterização estrutural dos complexos a partir de sulfonamidas.
Artigo Nº 26 (OLIVEIRA et al., 2004) Brasil	(Bu ₄ N) ₂ [Pt (C ₆ H ₅ SO ₂ N=CS ₂) ₂] (Bu ₄ N) ₂ [Pt (4-Br C ₆ H ₄ SO ₂ N=CS ₂) ₂]	Síntese e caracterização estrutural dos complexos.
Artigo Nº 27 (FRANCA et al., 2006) Brasil	(Bu ₄ N) ₂ [Ni(CH ₃ CH ₂ SO ₂ N=CS ₂) ₂] (Bu ₄ N) ₂ [Ni(4 I-C ₆ H ₄ SO ₂ N=CS ₂) ₂] (Bu ₄ N) ₂ [Ni(2,5Cl ₂ -C ₆ H ₃ SO ₂ N=CS ₂) ₂]	Síntese e caracterização estrutural dos complexos a partir de sulfonamidas.
Artigo Nº 28 (BELO et al., 2006) Portugal	(bedt-ttf)[Au(N≡C—N=CS ₂) ₂] bedt-ttf : bis(3,4;3',4' - etilenoditio)2,2',5,5'- tetratiafulvaleno(+)	Complexo de ditiocarbimato que apresenta propriedades de semicondutores e interações antiferro- magnéticas.
Artigo Nº 29 (AMIM et al., 2006) Brasil	K[Au(C ₆ H ₅ SO ₂ N=CS ₂) ₂] K[Au(2-CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₂ N=CS ₂) ₂] K[Au(4-CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₂ N=CS ₂) ₂] K[Au(4-Cl C ₆ H ₄ SO ₂ N=CS ₂) ₂]	Síntese e caracterização estrutural dos complexos a partir de sulfonamidas.
Artigo Nº 30 (MARIANO et al., 2007) Brasil	(Bu ₄ N) ₂ [Zn(4-CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₂ N=CS ₂) ₂]	Complexo utilizado como acelerador no processo de vulcanização de borrachas.

Artigo Nº / Referência / País	Complexos de Ditiocarbimato Propostos pelo Artigo	Proposta do Artigo
Artigo Nº 31 (OLIVEIRA et al., 2007) Brasil	$(PPh_4)_2[Zn(CH_3SO_2N=CS_2)_2]$	Complexo ditio /tritiocarbimato.
Artigo Nº 32 (NOVAIS et al., 2007) Brasil	$[Ni(PPh_3)_2(2,5-Cl_2 C_6H_3SO_2N=CS_2)]$	Síntese e caracterização estrutural do complexo.
Artigo Nº 33 (OLIVEIRA et al., 2008) Brasil	$[Ni(CH_3SO_2N=CS_2)(dppe)]$ $[Ni(CH_3CH_2SO_2N=CS_2)(dppe)]$ $[Ni(2-CH_3C_6H_4SO_2N=CS_2)(dppe)]$ dppe: 1,2 bis(difenilfosfônio)etano	Síntese e caracterização estrutural do complexo.
Artigo Nº 34 (MARIANO et al., 2008) Brasil	$((C_4H_9)_4N)_2[Zn(4-CH_3-C_6H_4SO_2N=CS_2)_2]$	Complexos de ditiocarbimatos como aceleradores na vulcanização de borrachas.
Artigo Nº 35 (CUNHA et al., 2008) Brasil	$(PPh_4)_2[Ni(CH_3(CH_2)_7SO_2N=CS_2)_2]$	Síntese e caracterização estrutural do complexo.
Artigo Nº 36 (ALVES et al., 2009) Brasil	$(Bu_4N)_2[Ni(4-F-C_6H_4SO_2N=CS_2)_2]$ $(Bu_4N)_2[Zn(4-F-C_6H_4SO_2N=CS_2)_2]$ $(Bu_4N)_2[Zn(4-Cl-C_6H_4SO_2N=CS_2)_2]$ $(Bu_4N)_2[Zn(4-Br-C_6H_4SO_2N=CS_2)_2]$ $(Bu_4N)_2[Zn(4-I-C_6H_4SO_2N=CS_2)_2]$	Complexos de ditiocarbimatos com propriedades antifúngicas.
Artigo Nº 37 (BAROLLI et al., 2009) Brasil	$(PPh_4)_2[Sn(IV)(CH_3SO_2N=CS_2)_3]$	Síntese e caracterização estrutural do complexo.

Artigo Nº / Referência / País	Complexos de Ditiocarbimato Propostos pelo Artigo	Proposta do Artigo
Artigo Nº 38 (SINGH et al., 2010a) Índia	(Bu ₄ N) ₂ [Ni(4-CH ₃ OC ₆ H ₄ SO ₂ N=CS ₂) ₂] (PPh ₄) ₂ [Ni(4-CH ₃ OC ₆ H ₄ SO ₂ N=CS ₂) ₂] cis-Ni[(PPh ₃) ₂ (4-CH ₃ OC ₆ H ₄ SO ₂ N=CS ₂)] cis-Pd[(PPh ₃) ₂ (4-CH ₃ OC ₆ H ₄ SO ₂ N=CS ₂)] cis-Pd[(PPh ₃) ₂ (C ₆ H ₅ SO ₂ N=CS ₂)] cis-Pt[(PPh ₃) ₂ (C ₆ H ₅ SO ₂ N=CS ₂)]	Síntese e caracterização de complexos com propriedades fotoluminescent es e de semicondutores.
Artigo Nº 39 (SINGH et al., 2010b) Índia	<i>cis</i> - [Ni(CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₂ N=CS ₂)(dppe)] <i>cis</i> - [Pd(CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₂ N=CS ₂)(dppe)] <i>cis</i> - [Pt(CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₂ N=CS ₂)(dppe)] dppe: 1,2 bis(difenilfosfônio)etano	Síntese e caracterização de complexos com propriedades fotoluminescent es.
Artigo Nº 40 (CUNHA et al., 2010) Brasil	(PPh ₄) ₂ [Ni(CH ₃ SO ₂ N=CS ₂) ₂] (PPh ₄) ₂ [Ni(CH ₃ CH ₂ SO ₂ N=CS ₂) ₂] (PPh ₄) ₂ [Ni(CH ₃ (CH ₂) ₃ SO ₂ N=CS ₂) ₂] (PPh ₄) ₂ [Ni(CH ₃ (CH ₂) ₇ SO ₂ N=CS ₂) ₂]	Complexos utilizados como aceleradores no processo de vulcanização de borrachas.
Artigo Nº 41 (OLIVEIRA et al., 2011) Brasil	[Ni(C ₆ H ₅ SO ₂ N=CS ₂)(dppe)] [Ni(4-Cl C ₆ H ₄ SO ₂ N=CS ₂)(dppe)] [Ni(4-Br C ₆ H ₄ SO ₂ N=CS ₂)(dppe)] [Ni(4-I C ₆ H ₄ SO ₂ N=CS ₂)(dppe)] [Ni(4-I C ₆ H ₄ SO ₂ N=CS ₂)(PPh ₃) ₂] dppe = 1,2-bis(difenilfosfino)etano	Caracterização estrutural de complexos de ligantes ditiocarbimatos e fosfinas.
Artigo Nº 42 (AMIM et al., 2011) Brasil	(PPh ₄) ₂ [Zn(4-F-C ₆ H ₄ SO ₂ N=CS ₂) ₂] (PPh ₄) ₂ [Zn(4-Cl-C ₆ H ₄ SO ₂ N=CS ₂) ₂] (PPh ₄) ₂ [Zn(4-Br-C ₆ H ₄ SO ₂ N=CS ₂) ₂] (PPh ₄) ₂ [Zn(4-I-C ₆ H ₄ SO ₂ N=CS ₂) ₂]	Complexos com propriedades antifúngicas.

Artigo Nº / Referência / País	Complexos de Ditiocarbimato Propostos pelo Artigo	Proposta do Artigo
Artigo Nº 43 (SINGH et al., 2011) Índia	$\text{Cu}_2[(\text{PPh}_3)_4(\mathbf{4}\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)]$ $\text{Cu}_2\text{Ni}[(\text{PPh}_3)_4(\mathbf{4}\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$ $\text{Pd}[(\text{PPh}_3)_2(\mathbf{4}\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)]$ $\text{Pt}[(\text{PPh}_3)_2(\mathbf{4}\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)]$	Complexos multinucleares e heteroléticos com propriedades fotoluminescentes e semicondutores.
Artigo Nº 44 (SINGH et al., 2012) Índia	$((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2)_2[\text{Ni}(\mathbf{4}\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$ $((\text{CH}_3)_4\text{N})_2[\text{Ni}(\mathbf{4}\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$ $((\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N})_2[\text{Ni}(\mathbf{4}\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$ $((\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N})_2[\text{Ni}(\mathbf{4}\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$ $((\text{C}_6\text{H}_{13})_4\text{N})_2[\text{Ni}(\mathbf{4}\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$ $((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2)_2[\text{Pd}(\mathbf{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$ $((\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N})_2[\text{Pd}(\mathbf{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$ $((\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N})_2[\text{Pd}(\mathbf{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$ $((\text{C}_6\text{H}_{13})_4\text{N}^+)_2[\text{Pd}(\mathbf{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$ $((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+)[\text{Pt}(\mathbf{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$	Complexos de propriedades fotoluminescentes e semicondutores.
Artigo Nº 45 (CUNHA et al., 2012) Brasil	$(\text{PPh}_4)_2[\text{Zn}(\mathbf{CH}_3\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$ $(\text{PPh}_4)_2[\text{Zn}(\mathbf{CH}_3\text{CH}_2\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$ $(\text{PPh}_4)_2[\text{Zn}(\mathbf{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$ $(\text{PPh}_4)_2[\text{Zn}(\mathbf{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$	Complexos utilizados como aceleradores no processo de vulcanização de borrachas.
Artigo Nº 46 (DIAS et al., 2012) Brasil	$(\text{PPh}_4)_2[\text{Sn(IV)}(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3)_2(\mathbf{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$ $(\text{PPh}_4)_2[\text{Sn(IV)}(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3)_2(\mathbf{4}\text{FC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$ $(\text{PPh}_4)_2[\text{Sn(IV)}(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3)_2(\mathbf{4}\text{ClC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$ $(\text{PPh}_4)_2[\text{Sn(IV)}(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3)_2(\mathbf{4}\text{BrC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$ $(\text{PPh}_4)_2[\text{Sn(IV)}(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3)_2(\mathbf{4}\text{IC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$	Complexos com propriedades antifúngicas.

Artigo N° / Referência / País	Complexos de Ditiocarbimato Propostos pelo Artigo	Proposta do Artigo
Artigo N° 47 (DIWAN et al., 2012) Índia	[Cu (4CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₂ N=CS ₂) (phen)] [Cu (4CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₂ N=CS ₂) (bpy)] [Cu (4CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₂ N=CS ₂) (PPh ₃)] bpy: 2,2' bipyridina phen: 1,10 fenantrolina	Complexos de ditiocarbimato como precursores de ditiocarbimatos na formação de complexos de Cu I e Cu II.
Artigo N° 48 (PINTO et al., 2012) Brasil	(PPh ₄) ₂ [Zn(F ₃ C SO ₂ N=CS ₂) ₂]	Síntese e caracterização estrutural do complexo.
Artigo N° 49 (SINGH; DREW; SINGH, 2013) Índia	((C ₂ H ₅) ₄ N) ₂ [Ni(<i>p</i> -ClC ₆ H ₄ SO ₂ N=CS ₂) ₂] ((C ₃ H ₇) ₄ N) ₂ [Ni(<i>p</i> -ClC ₆ H ₄ SO ₂ N=CS ₂) ₂] ((C ₆ H ₁₃) ₄ N) ₂ [Ni(<i>p</i> -ClC ₆ H ₄ SO ₂ N=CS ₂) ₂]	Síntese e caracterização estrutural dos complexos.
Artigo N° 50 (SINGH et al., 2013) Índia	[Ni (4 CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₂ N=CS ₂) (dppf)] [Pd (4 CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₂ N=CS ₂) (dppf)] [Pt (4 CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₂ N=CS ₂) (dppf)] [Ni (4 Cl C ₆ H ₄ SO ₂ N=CS ₂) (dppf)] [Pd (4 Cl C ₆ H ₄ SO ₂ N=CS ₂) (dppf)] [Pt (4 Cl C ₆ H ₄ SO ₂ N=CS ₂) (dppf)] [Ni (4 Br C ₆ H ₄ SO ₂ N=CS ₂) (dppf)] [Pd (4 Br C ₆ H ₄ SO ₂ N=CS ₂) (dppf)] dppf: 1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno	Aplicação de complexos de ditiocarbimato em conjunto com TiO ₂ em células solares.
Artigo N° 51 (BOTTEGA et al., 2013) Brasil	[Fe(phen) ₃][Zn(4-FC ₆ H ₄ SO ₂ N=CS ₂) ₂] [Fe(phen) ₃][Zn(4-ClC ₆ H ₄ SO ₂ N=CS ₂) ₂] [Fe(phen) ₃][Zn(4-BrC ₆ H ₄ SO ₂ N=CS ₂) ₂] [Fe(phen) ₃][Zn(4-IC ₆ H ₄ SO ₂ N=CS ₂) ₂] phen = 1,10 fenantrolina	Síntese e caracterização de complexos ditiocarbimato com atividade antifúngica.

Artigo Nº / Referência / País	Complexos de Ditiocarbimato Propostos pelo Artigo	Proposta do Artigo
Artigo Nº 52 (DIWAN et al., 2014) Índia	<p>[Ni⁺² (bpy) (4-CH₃C₆H₄SO₂N=CS₂⁻²)]</p> <p>[Ni⁺² (phen) (4-CH₃C₆H₄SO₂N=CS₂⁻²)]</p> <p>[Ni⁺² (tmed) (4-CH₃C₆H₄SO₂N=CS₂⁻²)]</p> <p>[Pd⁺² (bpy) (4-CH₃C₆H₄SO₂N=CS₂⁻²)]</p> <p>[Pd⁺² (phen) (4-CH₃C₆H₄SO₂N=CS₂⁻²)]</p> <p>[Pd⁺² (tmed) (4-CH₃C₆H₄SO₂N=CS₂⁻²)]</p> <p>[Pt⁺² (bpy) (4-CH₃C₆H₄SO₂N=CS₂⁻²)]</p> <p>[Pt⁺² (phen) (4-CH₃C₆H₄SO₂N=CS₂⁻²)]</p> <p>[Pt⁺² (tmed) (4-CH₃C₆H₄SO₂N=CS₂⁻²)]</p> <p>bpy: 2,2' bipyridina phen: 1,10 fenantrolina tmed: N,N,N',N' tetrametiletilenodiamina</p>	Aplicação de complexos de ditiocarbimato em conjunto com TiO ₂ em células solares.
Artigo Nº 53 (OLIVEIRA et al., 2015) Brasil	<p>(CH₃ PPh₃)₂[Zn (4-F C₆H₄SO₂N=CS₂)₂]</p> <p>(C₂H₅ PPh₃)₂[Zn (4-F C₆H₄SO₂N=CS₂)₂]</p> <p>(C₄H₉ PPh₃)₂[Zn (4-F C₆H₄SO₂N=CS₂)₂]</p> <p>(PPh₄)₂[Zn (4-F C₆H₄SO₂N=CS₂)₂]</p> <p>((C₄H₉)₄N)₂[Zn (4-F C₆H₄SO₂N=CS₂)₂]</p>	Complexos de ditiocarbimato com atividade antifúngica.
Artigo Nº 54 (VIDIGAL et al., 2016) Brasil	<p>[Ni(CH₃ SO₂N=CS₂) (PPh₃)₂]</p> <p>[Ni(CH₃CH₂ SO₂N=CS₂) (PPh₃)₂]</p> <p>[Ni(CH₃(CH₂)₃ SO₂N=CS₂) (PPh₃)₂]</p> <p>[Ni(CH₃(CH₂)₇ SO₂N=CS₂) (PPh₃)₂]</p> <p>[Ni(CH₃(CH₂)₃ SO₂N=CS₂) (DPPE)]</p> <p>[Ni(CH₃(CH₂)₇ SO₂N=CS₂) (DPPE)]</p> <p>DPPE: 1,2-bis(difenilfosfina)etane)</p>	Complexos com propriedades antifúngicas.
Artigo Nº 55 (BOMFIM FILHO et al., 2017) Brasil	<p>(PPh₄)₂[Sn(IV)(CH₃)₂(CH₃SO₂N=CS₂)₂]</p> <p>(PPh₄)₂[Sn(IV)(CH₃)₂(CH₃CH₂SO₂N=CS₂)₂]</p> <p>(PPh₄)₂[Sn(IV)(CH₃)₂(C₆H₅SO₂N=CS₂)₂]</p> <p>(PPh₄)₂[Sn(IV)(CH₃)₂(4-FC₆H₄SO₂N=CS₂)₂]</p>	Complexos com propriedades antifúngicas.

Artigo Nº / Referência / País	Complexos de Ditiocarbimato Propostos pelo Artigo	Proposta do Artigo
Artigo Nº 56 (CASTRO et al., 2017) Brasil	Complexos utilizados na formação de tritiocarbimatos do tipo: $(PPh_4)_2[Ni(RSO_2N=CS_2)(RSO_2N=CS_3)]$ $(PPh_4)_2[Ni(CH_3SO_2N=CS_2)_2]$ $(PPh_4)_2[Ni(CH_3CH_2SO_2N=CS_2)_2]$ $(PPh_4)_2[Ni(C_6H_5SO_2N=CS_2)_2]$ $(PPh_4)_2[Ni(2-CH_3C_6H_4SO_2N=CS_2)_2]$ $(PPh_4)_2[Ni(4-CH_3C_6H_4SO_2N=CS_2)_2]$ Complexos utilizados na formação de tritiocarbimatos do tipo: $(PPh_4)_2[Zn(RSO_2N=CS_3)_2]$ $(PPh_4)_2[Zn(CH_3SO_2N=CS_2)_2]$ $(PPh_4)_2[Zn(CH_3CH_2SO_2N=CS_2)_2]$ $(PPh_4)_2[Zn(C_6H_5SO_2N=CS_2)_2]$ $(PPh_4)_2[Zn(2-CH_3C_6H_4SO_2N=CS_2)_2]$ $(PPh_4)_2[Zn(4-CH_3C_6H_4SO_2N=CS_2)_2]$	Complexos de ditiocarbimatos como forma de obtenção de tritiocarbimatos via reação com enxofre em dimetilformamida.
Artigo Nº 57 (DE HARO MORENO et al., 2017) Brasil	$((C_4H_9)_4N)_2[Zn(4-CH_3-C_6H_4SO_2N=CS_2)_2]$	Complexos de ditiocarbimatos na recuperação de borrachas.

7.2 Anexo II – Dados Termodinâmicos

Tabela 15: Dados Estequiométricos e Termodinâmicos dos Complexos de $\text{InCl}_3 + \text{K}_2\text{I}$ e $\text{In}(\text{NO}_3)_3 + \text{K}_2\text{I}$ segundo as isotermas, e seus respectivos erros relativos a cada medida.

Dados Estequiométricos Razão Molar $N=1/n^*$	$\text{InCl}_3 + \text{K}_2\text{I}$		$\text{In}(\text{NO}_3)_3 + \text{K}_2\text{I}$	
	Experimento I	Experimento II	Experimento I	Experimento II
$n = \text{In}^{+3} / \text{K}_2\text{I}$				
1ª Estequiometria	$0,261 \pm 0,00268$	$0,251 \pm 0,00598$	$0,373 \pm 0,00801$	$0,407 \pm 0,00655$
2ª Estequiometria	$0,458 \pm 0,0137$	$0,600 \pm 0,0471$	$0,722 \pm 0,00523$	$0,746 \pm 0,00625$

Dados Termodinâmicos	1ª Estequiometria		2ª Estequiometria		1ª Estequiometria		2ª Estequiometria	
	Exp. I	Exp. II	Exp. I	Exp. II	Exp. I	Exp. II	Exp. I	Exp. II
K_f M^{-1}	$3,33 \times 10^6$ $\pm 6,94 \times 10^5$	$1,90 \times 10^6$ $\pm 4,58 \times 10^5$	$1,46 \times 10^7$ $\pm 2,32 \times 10^7$	$3,41 \times 10^7$ $\pm 1,78 \times 10^8$	$1,16 \times 10^6$ $\pm 2,50 \times 10^5$	$1,45 \times 10^6$ $\pm 2,85 \times 10^5$	$4,69 \times 10^6$ $\pm 8,35 \times 10^5$	$5,69 \times 10^6$ $\pm 1,13 \times 10^6$
ΔH cal. mol^{-1}	$-2,11 \times 10^4$ $\pm 371,6$	$-1,67 \times 10^4$ $\pm 553,2$	-1648 $\pm 284,1$	-1492 $\pm 423,1$	$-1,34 \times 10^4$ $\pm 484,9$	$-1,13 \times 10^4$ $\pm 308,4$	-2174 $\pm 60,35$	-1797 $\pm 68,05$
ΔS $\text{cal. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	-41,0	-27,3	+27,3	+29,5	-17,3	-9,71	+23,2	+24,9
$\Delta G = \Delta H - T\Delta S^{**}$ cal. mol^{-1}	-8.885,85	-8.570,50	-9.787,49	-10.287,42	-8.282,00	-8.404,96	-9091,08	-9220,93

* $N=1/n$: Número de ligantes por centro metálico $\text{K}_2\text{I} / \text{In}^{+3}$

** $25^\circ\text{C} = 298,15 \text{ K}$

*** 1 caloria = 4,1868 Joules

Tabela 16: Dados Estequiométricos e Termodinâmicos dos Complexos de $\text{InCl}_3 + \text{K}_2\text{L}$ e $\text{In}(\text{NO}_3)_3 + \text{K}_2\text{L}$ segundo as isotermas.

Dados Estequiométricos Razão Molar $N=1/n^*$	$\text{InCl}_3 + \text{K}_2\text{L}$		$\text{In}(\text{NO}_3)_3 + \text{K}_2\text{L}$	
	Experimento I	Experimento II	Experimento I	Experimento II
$n = \text{In}^{+3} / \text{K}_2\text{L}$				
1ª Estequiometria	$0,178 \pm 0,00143$	$0,172 \pm 0,00128$	$0,160 \pm 0,00471$	$0,159 \pm 0,00339$
2ª Estequiometria	$0,453 \pm 0,00907$	$0,341 \pm 0,00723$	$0,477 \pm 0,00286$	$0,669 \pm 0,00249$

Dados Termodinâmicos	1ª Estequiometria		2ª Estequiometria		1ª Estequiometria		2ª Estequiometria	
	Exp. I	Exp. II	Exp. I	Exp. II	Exp. I	Exp. II	Exp. I	Exp. II
K_f M^{-1}	$1,84 \times 10^6$ $\pm 1,68 \times 10^5$	$1,39 \times 10^6$ $\pm 1,18 \times 10^5$	$3,21 \times 10^6$ $\pm 1,66 \times 10^6$	$4,35 \times 10^6$ $\pm 1,91 \times 10^6$	$7,09 \times 10^5$ $\pm 1,38 \times 10^5$	$6,72 \times 10^5$ $\pm 9,84 \times 10^4$	$4,62 \times 10^6$ $\pm 7,96 \times 10^5$	$3,43 \times 10^6$ $\pm 3,40 \times 10^5$
ΔH cal. mol^{-1}	$-2,07 \times 10^4$ $\pm 274,0$	$-2,51 \times 10^4$ $\pm 273,1$	-1034 $\pm 86,26$	-3184 $\pm 264,4$	$-1,94 \times 10^4$ $\pm 931,5$	-9587 $\pm 284,1$	-2192 $\pm 42,99$	-1003 $\pm 17,43$
ΔS $\text{cal. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	-41,0	-56,1	+26,3	+19,7	-38,3	-5,49	+23,1	+26,5
$\Delta G = \Delta H - T\Delta S^{**}$ cal. mol^{-1}	-8545,85	-8383,78	-8875,35	-9057,55	-7980,85	-7950,15	-9079,26	-8903,97

* $N=1/n$: Número de ligantes por centro metálico $\text{K}_2\text{L} / \text{In}^{+3}$

** $25^\circ\text{C} = 298,15\text{K}$

*** 1 caloria = 4,1868 Joules