

## COMPLEXOS DE COBALTO, NÍQUEL E ZINCO COM 4-TERC-BUTILSULFONILDITIOCARBIMATO COM DIFERENTES CÁTIONS NITROGENADOS: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ATIVIDADE ANTIFÚNGICA

Antonio E. C. Vidigal<sup>1</sup>; Mayura M. M. Rubinger<sup>1</sup>; Nathália M. Albuini-Oliveira<sup>1</sup>;  
Marcelo R. L. Oliveira<sup>1</sup>; Franklin J. Machado<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal de Viçosa, Departamento de Química, Viçosa, Minas Gerais, Brasil, 36570-900.

<sup>2</sup> Universidade Federal de Viçosa, Departamento de Fitopatologia, Viçosa, Minas Gerais, Brasil, 36570-900.

e-mail: antonio.vidigal@ufv.br

**Palavras-Chave:** Metais de transição, ditiocarbimatos, fungicidas.

### Introdução

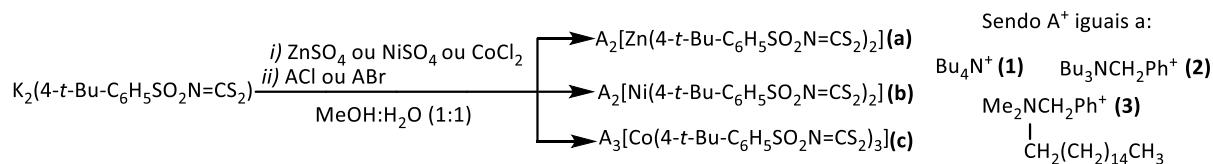
Complexos metálicos com ligantes ditiocarbamatos são amplamente utilizados como fungicidas e aceleradores da vulcanização da borracha (Gullino *et al.*, 2010). Os ditiocarbimatos formam complexos com propriedades semelhantes, porém são menos estudados e ainda não apresentam aplicações comerciais. Complexos de Zn(II) e Ni(II) com ditiocarbimatos são ativos contra fungos fitopatogênicos (OLIVEIRA *et al.*, 2015; ALVES *et al.*, 2009). A literatura reporta a síntese de alguns sais complexos de Co(III) com ditiocarbimatos, porém sem avaliação de atividade biológica (OLIVEIRA e DE BELLIS, 1999). Este trabalho teve como objetivos a síntese e a caracterização de três complexos [Co(III), Ni(II) e Zn(II)] com 4-terc-butilsulfonilditiocarbimato, isolados como sais de tetrabutilamônio (**1a-c**), benziltributilamônio (**2a-c**) e benzildimetilexadecilamônio (**3a-c**). A atividade antifúngica desses nove sais foi avaliada *in vitro* contra *Botrytis cinerea* e *Fusarium graminearum*. O fungo *B. cinerea* é um patógeno responsável por doenças em centenas de plantas, sendo a principal causa de perdas nos cultivos de morango e uva, por exemplo (CHOQUER *et al.*, 2007). O fungo *F. graminearum* causa doenças em culturas como milho e trigo, diminuindo a produtividade e produzindo micotoxinas que representam um risco à saúde humana e animal (LIPPS *et al.*, 2025).

### Material e Métodos

A síntese dos novos sais complexos foi feita a partir da reação em metanol/água de sulfato de zinco(II) ou sulfato de níquel ou cloreto de cobalto(II) com 4-terc-butilsulfonilditiocarbimato de potássio. Os complexos formados foram isolados após a adição de haletos de tetrabutilamônio (**1a-c**), benziltributilamônio (**2a-c**) e benzildimetilexadecilamônio (**3a-c**). Os sólidos obtidos foram filtrados e secados sob pressão reduzida por 1 dia. Os novos sais complexos foram caracterizados por análise elementar, espectroscopia no infravermelho (IV) e de ressonância magnética nuclear (RMN) de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C. Para avaliação das atividades antifúngicas foi usado o método *Poison Food* (ALVES *et al.*, 2009). Os compostos foram dissolvidos em dimetilsulfóxido e tween (1% cada) e adicionados a 100 mL de meio de cultura Batata Dextrose Ágar (BDA), de modo a obter uma concentração final de 1 mmol.L<sup>-1</sup>. As suspensões foram vertidas sobre placas de Petri. Foram colocados discos de micélio dos fungos *B. cinerea* ou *F. graminearum* no centro das placas e foram acompanhados durante 3 dias o crescimento fúngico através de medidas do diâmetro da colônia. Os resultados foram comparados com um controle negativo (DMSO e Tween). Os dados foram analisados usando-se o teste de Tukey ao nível de significância de 5%.

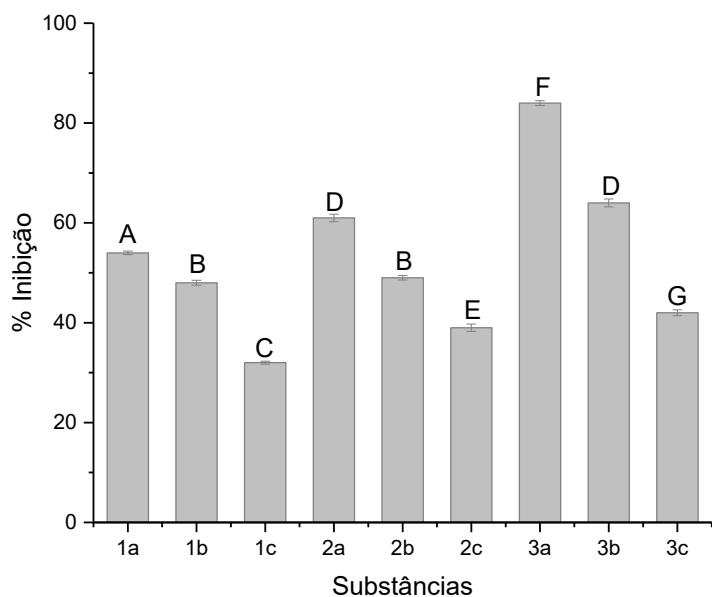
### Resultados e Discussão

Foram sintetizados nove sais, conforme ilustra o **Esquema 1**.

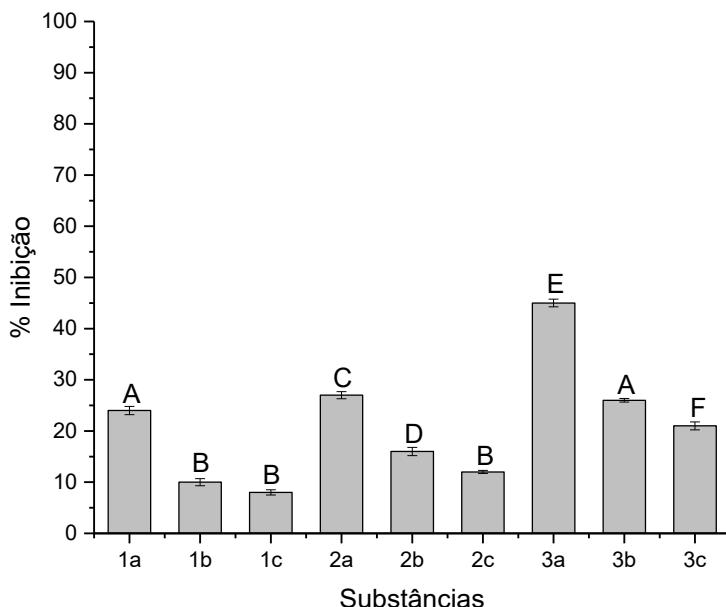


### Esquema 1: Síntese dos sais complexos

Os compostos inéditos obtidos conforme o Esquema 1 são estáveis à temperatura ambiente. Os resultados da análise elementar de C, H, N, Co, Ni e Zn confirmaram a pureza e as fórmulas moleculares propostas. Nos espectros no IV, foi observado que a banda de  $\nu\text{C}=\text{N}$  dos complexos está deslocada para maiores valores ( $1336\text{-}1408\text{ cm}^{-1}$ ) em relação ao ligante livre ( $1265\text{ cm}^{-1}$ ) e a banda  $\nu\text{CS}_2$  ( $931\text{-}951\text{ cm}^{-1}$ ) tem deslocamento oposto (ligante:  $968\text{ cm}^{-1}$ ). Esses deslocamentos podem ser explicados pelo maior caráter de ligação dupla C=N e maior caráter de ligação simples C-S após a formação dos complexos (OLIVEIRA e DE BELLIS, 1999; ALVES *et al*, 2009). As bandas de  $\nu\text{M-S}$  foram observadas na região de  $300\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ . Todos os sinais esperados estavam presentes nos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  e os sinais foram típicos de espécies diamagnéticas, sustentando a hipótese de uma geometria octaédrica ao redor do átomo de cobalto, tetraédrica ao redor do átomo de zinco e quadrática plana ao redor do átomo de níquel (OLIVEIRA e DE BELLIS, 1999; ALVES *et al*, 2009). As curvas de integração nos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  confirmaram a proporção 2:1 entre cátions e ânions para os complexos de zinco e níquel e a proporção 3:1 entre cátions e ânions para os complexos de cobalto. Nos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  o sinal de carbono da C=N apareceram na faixa de  $\delta$  208-212, enquanto o espectro do ligante tem esse sinal em  $\delta$  225. Os nove sais inibiram o crescimento micelial de ambas as espécies fúngicas, sendo mais ativos contra *B. cinerea*, apresentando com porcentagens de inibição na faixa 32 a 84%, enquanto para *F. graminearum* a atividade foi menor, na faixa de 8% a 45%. Os melhores resultados foram obtidos para os sais complexos contendo o cátion **3**. Por exemplo, **1a** inibiu em 54% o crescimento micelial de *B. cinerea*, enquanto **2a** inibiu 61% e **3a**, 84%. A substituição do metal também influenciou na atividade dos compostos. Observa-se a seguinte sequência de atividades nos sais complexos em relação aos metais: **Zn > Ni > Co**. Por exemplo, enquanto **3a** inibiu em 84% o crescimento micelial de *B. cinerea*, **3b** inibiu 64% e **3c**, 42% (**Figuras 1 e 2**).



**Figura 1** Porcentagem de inibição do crescimento micelial de *B. cinerea* no 3º dia de incubação sob tratamento com os sais complexos a 1 mmol.L<sup>-1</sup>. Valores seguidos pela mesma letra (A-G) não diferem entre si pelo teste de Tukey ao nível de significância de 5%.



**Figura 2:** Porcentagem de inibição do crescimento micelial de *F. graminearum* no 3º dia de incubação sob tratamento com os sais complexos a 1 mmol.L<sup>-1</sup>. Valores seguidos pela mesma letra (A-F) não diferem entre si pelo teste de Tukey ao nível de significância de 5%.

## Conclusões

Nesse trabalho foram sintetizados três complexos de Co(III), Ni(II) e Zn(II) com o ligante 4-*terc*-butilsulfonilditiocarbimato, isolados como sais de tetrabutilamônio, benziltributilamônio e benzildimetilexadecilamônio. Os resultados das espectroscopias no IV e de RMN indicam uma geometria octaédrica em torno do cobalto, tetraédrica em torno do zinco e quadrática plana em torno do níquel. Todos os sais foram ativos *in vitro*, inibindo o crescimento micelial dos fungos fitopatogênicos *B. cinerea* e *F. graminearum*. O composto contendo o zinco como metal e o cátion benzildimetilexadecilamônio apresentou as maiores atividades. Os melhores resultados foram obtidos contra o fungo *B. cinerea* sendo **3a** o potencial agroquímico mais promissor.

## Agradecimentos

FAPEMIG (APQ-02382-17), CNPq, UFV

## Referências

- ALVES, L. C.; RUBINGER, M. M. M., LINDEMANN, R. H.; PERPÉTUO, G. J.; JANCZAK J.; MIRANDA, L. D. L.; ZAMBOLIM, L.; OLIVEIRA, M. R. L. Syntheses, Crystal Structure, Spectroscopic Characterization and Antifungal Activity of New *N-R*-Sulfonyldithiocarbamate Metal Complexes. **Journal of Inorganic Biochemistry**, 103, 1045-1053, 2009.
- CHOQUER, M.; FOURNIER, E.; KUNZ, C.; LEVIS, C.; PRADIER, J.M.; SIMON, A.; VIAUD, M. *Botrytis cinerea* Virulence Factors: New Insights into a Necrotrophic and Polyphagous Pathogen. **FEMS Microbiology Letters**, 277, 1-10, 2007.
- GULLINO, M. L.; TINIVELLA, F.; GARIBALDI, A.; KEMMITT, G. M.; BACCI, L.; SHEPPARD, B. Mancozeb: Past, Present, and Future. **Plant Disease**, 94 (9), 1076-1087, 2010.
- LIPPS, S.; BOHN M.; RUTKOSKI, J.; BUTTS-WILMSMEYER, C.; MIDEROS, S.; JAMANN T. Comparative Review of *Fusarium graminearum* Infection in Maize and Wheat: Similarities in Resistance Mechanisms and Future Directions. **Molecular Plant-Microbe Interactions**, 38, 142–159, 2025.
- OLIVEIRA, M. R. L.; de BELLIS, V. M.; Preparation of Novel Cobalt(III) Complexes with Dithiocarbimates Derived from Sulfonamides. **Transition Metal Chemistry**, 24, 127-130, 1999.
- OLIVEIRA, A. A.; OLIVEIRA, M. R. L.; RUBINGER, M. M. M.; PILÓ, E. L.; MENEZES, D. C.; ZAMBOLIM, L. Bis(4-fluorophenylsulfonyldithiocarbimato)-zincate(II) Salts: New Antifungals for the Control of Botrytis Blight. **Química Nova**, 38, 757-761, 2015.