

Síntese e estrutura cristalina do composto (Z)-2-(metoxycarbonil)-3-(4-nitrofenil)alil(metilsulfonil)ditiocarbimato de tetrafenilfosfônio

R. A. C. Souza^a, S. Guilardi^a, A. E. C. Vidigal^b, M. M. M. Rubinger^b, M. R. L. Oliveira^b, J. A. Ellena^c

^aInstituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, Brasil.

^bDepartamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, Brasil.

^cInstituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, Brasil.

Complexos de Zn, Ni e Sn com *N*-aril-sulfonilditiocarbimatos são ativos contra fungos dos gêneros *Colletotrichum*, *Botrytis* e *Alternaria*¹. Estudos recentes evidenciaram que alilditiocarbimatos orgânicos derivados de *N*-aril-sulfonilditiocarbimatos inibem o crescimento micelial *in vitro* de *Botrytis cinerea*². Dando continuidade aos estudos desta classe de compostos, este trabalho reporta a síntese e a caracterização estrutural por difração de raios X do (Z)-2-(metoxycarbonil)-3-(4-nitrofenil)alil(metilsulfonil)ditiocarbimato de tetrafenilfosfônio. Este é o primeiro alilditiocarbimato derivado de um sulfonilditiocarbimato alifático.

O composto em estudo foi sintetizado pela adição gota a gota de uma solução de 3-bromo-2-(4-nitrobenzil)propanoato de metila (1,0 mmol) em acetona (10 mL) a uma solução de CH₃SO₂N=CS₂K₂ (1,2 mmol) em água (10 mL), sob agitação. A mistura foi agitada durante aproximadamente 15 minutos à temperatura ambiente. Em seguida, extraiu-se o produto com acetato de etila (3 x 20 mL). A fase orgânica foi concentrada em evaporador rotatório sob vácuo. O resíduo foi dissolvido em 10 mL de água e foi acrescentada solução de PPh₄Cl (1 mmol) em água (10 mL), gota a gota. A mistura foi agitada durante 5 minutos. O sólido amarelo formado foi filtrado, lavado com água destilada e secado sob pressão reduzida durante um dia.

Os dados de intensidade de raios X foram coletados em um difratômetro Bruker APEX II CCD, usando radiação MoK α (0,71073 Å). A estrutura foi resolvida por Métodos Diretos e refinada por mínimos quadrados. O composto cristaliza no sistema monoclinico, grupo espacial P2₁/c. A representação ORTEP-3 da unidade assimétrica está ilustrada na Figura 1.

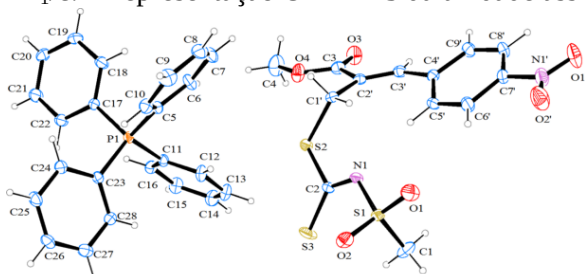


Figura 1. Representação ORTEP-3 do composto em estudo.

No cátion, o átomo de fósforo apresenta geometria tetraédrica distorcida. No ânion, os dados de difração de raios X confirmam que a reação é estereoespecífica e fornece somente o isômero Z. A distância N1-C2 é ligeiramente maior do que uma ligação dupla N=C³. A distância C2-S2 [1.777(5) Å] é menor do que uma ligação simples C-S³ e C2-S3 [1.689(5) Å] é ligeiramente mais longa do que uma ligação dupla C=S³. Esse fato é devido ao sistema conjugado NCS₂, o

que também é observado nas estruturas dos alilditiocarbimatos derivados de sulfonilditiocarbimatos aromáticos². Essas observações concordam com os dados espectroscópicos no infravermelho e de ressonância magnética nuclear de ¹³C.

Além das interações entre íons de cargas opostas, ocorrem quatro contatos intramoleculares, interações intermoleculares C-H $\cdots$ O (entre cátions e ânions) e C-H $\cdots$ S (entre ânions), além de interações C-H $\cdots$ Cg (entre cátions).

[1] Vidigal AEC, Rubinger MMM, Oliveira MRL, Guilardi S, Souza RAC, Ellena J and Zambolim L. *J. Mol. Struct.* **1114**:21–29 (2016)

[2] Tavares EC, Rubinger MMM, Filho EV, Oliveira MRL, Veloso DP, Ellena J, Guilardi S, Souza RAC and Zambolim L. *J. Molec. Struct.* **1106**:130–140 (2016).

[3] Allen FH, Kennard O, Watson DG, Brammer L, Orpen AG, Taylor R. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*: S1-S19 (1987).

Agradecimentos: Rede Mineira de Química; FAPEMIG; CAPES; CNPq.