

Síntese, caracterização e estudo da atividade biológica de $[\text{SnPh}_2\text{L}_2]$ $\{\text{L} = \text{MeOC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{OH})\text{COO}\}$ sobre *Fusarium oxysporum* f.sp. *cubense* e *Phytophthora capsici*

Roberto Santos Barbieri^{1,2} (DS), barbieri@faminas.edu.br; Samuel Ferreira da Silva^{1,2,3}; Elycio Prado de Lima^{2,3}; Allan Kardec Carlos Dias^{2,4} (MS), Maria das Graças Cardoso⁵ (DS); e Vilma Reis Terra⁶ (DS)

1. Faculdade Minas (FAMINAS), Muriaé, MG;
2. Universidade Vale do Rio Verde (UninCor), Três Corações, MG;
3. Mestrando em Biotecnologia pela Universidade Vale do Rio Verde (UninCor), Três Corações, MG;
4. Doutorando em Ciência dos Alimentos pela Universidade Federal de Lavras (UFLA), Lavras, MG;
5. Universidade Federal de Lavras (UFLA), Lavras, MG;
6. Centro de Formação Tecnológica (CEFET), Uberaba, MG.

Artigo recebido em junho de 2004 e aceito em setembro de 2004.

RESUMO: Da reação entre ácido *dl*-4-metoximandélico e hidreto de trifenilestanho, em meio de acetonitrila e sob refluxo, foi preparado o novo composto $[\text{SnPh}_2\text{L}_2]$ $\{\text{L} = \text{MeOC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{OH})\text{COO}\}$, identificado por análise elementar de carbono e hidrogênio, espectroscopia no infravermelho e espectrometria de massa de alta resolução, para o qual foi sugerida estrutura octaédrica com os grupo fenila em posição *trans*. Verificou-se que o composto obtido apresenta ação biocida sobre os fungos *Fusarium oxysporum* f.sp. *cubense* e *Phytophthora capsici*.

Palavras-chave: compostos organoestânicos, ácido *dl*-4-metoximandélico, efeito biocida, fusarium, *Fusarium oxysporum* f.sp. *cubense*, *Phytophthora capsici*.

RESUMEN: Síntesis, caracterización y estudio de la actividad biológica de $[\text{SnPh}_2\text{L}_2]$ $\{\text{L} = \text{MeOC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{OH})\text{COO}\}$ sobre *Fusarium oxysporum* f.sp. *cubense* y *Phytophthora capsici*.

De la reacción entre ácido *dl*-4-metoximandélico e hidreto de trifenilestano, en medio de acetonitrila y sobre el reflujo, fue preparado un nuevo compuesto $[\text{SnPh}_2\text{L}_2]$ $\{\text{L} = \text{MeOC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{OH})\text{COO}\}$, identificado por un análisis elemental del carbono e hidrógeno, espectroscopía infra-rojo y espectroscopía de la masa de alta resolución, para lo cual fue sugerido estructura octaédrica con los grupos fenila en posición *trans*. Se constató que el compuesto obtenido presenta acción biocida sobre los hongos *Fusarium oxysporum* f.sp. *cubense* y *Phytophthora capsici*.

Palabras-clave: compuestos organoestánicos, ácido *dl*-4-metoximandélico, efecto biocida, fusarium, *Fusarium oxysporum* f.sp. *cubense*, *Phytophthora capsici*.

ABSTRACT: Synthesis, characterization and study of the biological activity of $[\text{SnPh}_2\text{L}_2]$ $\{\text{L} = \text{MeOC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{OH})\text{COO}\}$ on *Fusarium oxysporum* f.sp. *cubense* and *Phytophthora capsici*. From the reaction between *dl*-4-methoxymandelic acid and triphenyltin hydride, in acetonitrile medium and under reflux, was obtained the new compound $[\text{SnPh}_2\text{L}_2]$ $\{\text{L} = \text{MeOC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{OH})\text{COO}\}$, identified by hydrogen and carbon elemental analysis, infrared spectroscopy and high resolution mass spectrometry, which suggested an octahedral geometry with the phenyl groups in *trans* position. It was observed that this compound presents biocide action on the *Fusarium oxysporum* f.sp. *cubense* and *Phytophthora capsici* fungi.

Key-words: organotin compounds, *dl*-mandelic acid, biocide effect, fusarium, *Fusarium oxysporum* f.sp. *cubense*, *Phytophthora capsici*.

Introdução

A química de compostos organoestánicos é conhecida há cerca de 150 anos (FRANKLAND, 1852; LÖWING, 1852; NICHOLSON, 1989) e, durante

75 anos, despertou apenas interesse acadêmico. A partir de 1925, com a primeira patente para um composto organoestânico, é que a química desta classe de compostos passou a ser alvo de atenção pelo variado espectro de aplicações (LUIJTEN, 1972).

No campo tecnológico, compostos organoestânicos são usados como estabilizadores do PVC (cloreto de polivinila) e de outros polímeros vinílicos, diante da ação da luz e do calor, além de serem empregados em processos de tratamento de água e na preservação de produtos têxteis e de madeira. Compostos organoestânicos podem atuar como catalisadores na produção de espumas poliuretânicas, em reações de esterificação ou de transesterificação, na produção de silicones e na polimerização de olefinas (POLLER, 1970; DAVIES e SMITH, 1982; OMAE, 1989; DAVIES, 1997)

A partir de 1950, investigações sistemáticas demonstraram a ação de compostos organoestânicos em relação a fungos e bactérias, organismos marinhos, vermes parasíticos, insetos e caracóis aquáticos, entre outros. Atualmente são estudados compostos fitossanitários (fungicidas, bacterianos, helmínticos, inseticidas, repelentes e biocidas em geral), com conseqüentes aplicações em agricultura, veterinária, farmácia e medicina (LUIJTEN, 1972; KUMARI, SINGH, TANDON, 1994).

No meio ambiente, compostos organoestânicos tendem a degradar-se em dióxido de estanho - SnO_2 (OMAE, 1989). Se esta degradação ocorrer rapidamente, então o uso de pesticidas baseados em compostos organoestânicos torna-se mais interessante que outras substâncias, como os biocidas cúpricos, mercuriais ou fosfóricos (FILGUEIRAS, 1998). No entanto, em ambientes marinhos, tem sido observado o surgimento de órgãos sexuais masculinos em fêmeas de caramujos, fenômeno denominado de imposex ou pseudo-hermafroditismo, associado à absorção de compostos tributil- e trifenilestânicos (FERNANDEZ et al, 2002; FERNANDES, 2004)

No presente trabalho descreve-se a preparação e caracterização do novo composto $[\text{SnPh}_2\text{L}_2]$ $\{\text{L} = \text{MeOC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{OH})\text{COO}\}$ e compara-se sua atividade biocida sobre culturas dos fungos *Fusarium oxysporum* f.sp. *ubense* e *Phytophthora capsici* com as do ácido *dl*-4-metoximandélico, hidreto de trifenilestanho, cloreto de estanho hidratado e acetato de trifenilestanho comercial (princípio ativo do herbicida Hokkosuzu-200[®], produzido comercialmente pela Hokko do Brasil).

I – Material e métodos

Os intervalos de fusão, sem correção, foram determinados no equipamento Büchi 535, e os espectros de infravermelho foram obtidos usando a técnica de pastilhas com brometo de potássio, no espectrofotômetro Shimadzu

FTIR-8201A com transformada de Fourier (4600-400 cm^{-1}), ambos do Departamento de Química da Universidade Federal de Lavras.

As análises elementares de carbono e hidrogênio foram realizadas no equipamento analisador elementar Perkin Elmer modelo 2400, e os espectros de massa de alta resolução foram obtidos no espectrômetro VG Autospec Micromass, ambos do Instituto de Química da Universidade de Campinas.

Todos os reagentes e solventes empregados nos experimentos descritos neste trabalho foram utilizados sem purificação prévia.

O complexo $[\text{SnPh}_2\text{L}_2]$ $\{\text{L} = \text{MeOC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{OH})\text{COO}\}$ foi obtido segundo o procedimento descrito a seguir.

Em balão de fundo redondo de 50 mL, dissolveram-se 0,3240 g (1,78 mmol) de ácido *dl*-4-metoximandélico, $\text{MeOC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$, em 20 mL de acetonitrila e acrescentaram-se 0,30 mL (0,412 g, 1,17 mmol) de hidreto de trifenilestano, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnH}$. (Como este composto é sensível ao ar, retirou-se com seringa o volume necessário do hidreto, através do septo de borracha que veda o frasco que o contém. Adicionou-se o hidreto à mistura no balão, no menor espaço de tempo possível, com a ponta da agulha da seringa imersa na solução.) Manteve-se o sistema sob agitação magnética e refluxo lento por 24 horas. Reduziu-se o volume da mistura até metade e deixou-se em repouso, sob refrigeração a -18°C , até formação de precipitado com aparência cristalina. O sólido foi separado por filtração, lavado com três porções 2 mL de éter etílico e seco em pistola de Abderhalden, a 100°C , durante 2 horas. (TERRA, 1997, TERRA et al, 1998). Obtiveram-se 0,290 g do produto, correspondente a 27,7% de rendimento.

As culturas dos fungos *Fusarium oxysporum* f.sp. *cubense* e *Phytophthora capsici* utilizadas para os testes de avaliação dos compostos foram obtidas através de repicagens de culturas padrão dos fungos em meio BDA. O método utilizado foi o bioanalítico "in vitro", observando-se o crescimento ou a inibição dos microorganismos com diferentes concentrações dos compostos químicos.

Para cada fungo foram preparadas duas placas testemunhas, cada uma com 25 mL do meio de cultura e quatro placas de testes de crescimento micelial para cada uma das concentrações estudadas (1, 10, 50, 100 e 500 ppm, exceto para o ácido *dl*-metoximandélico, que foi empregado nas concentrações de 100 e 500 ppm).

As medidas de crescimento micelial foram feitas a cada 2-3 dias durante 6-8 dias, com o uso de paquímetro.

Para avaliação de germinação de conídeos e microconídeos do *Fusarium oxysporum* f.sp. *cubense* e *Phytophthora capsici*, foram preparadas duas placas testemunhas para cada fungo e quatro placas de testes para o composto $[\text{SnPh}_2\text{L}_2]$.

Cada placa de teste continha uma lâmina de vidro, sobre a qual colocou-se uma gota de solução do composto organoestânico e uma gota de solução micelial do *Fusarium oxysporum* ou do *Phytophthora capsici*. Depois de 10 horas em câmara fria a 18 °C, adicionou-se uma gota do corante Lacto Fenol + Azul de Tripán, levou-se ao microscópio, com aumento de 40x, para contagem de conídeos e microconídeos, germinados e não germinados, em cada um dos quatro quadrantes da amostra na lâmina.

II – Resultados e discussão

O novo composto organoestânico [SnPh₂L₂], obtido da reação de hidreto de trifenilestanho com o ácido *dl*-4-metoximandélico, foi caracterizado através de análise elementar de carbono e hidrogênio, espectroscopia vibracional no infravermelho e espectrometria de massa. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 1.

TABELA 1 Dados da temperatura de fusão, análise elementar, espectrometria de massa e bandas significativas no espectro de infravermelho para [SnPh₂L₂].

Complexo Fórmula	Temperatura de fusão (°C)	Análise Elementar % Experimental (% Teórica)		Massa Fórmula Experimental (Teórica)	Infravermelho (cm ⁻¹)		
		%C	%H		Ligante livre		
					VOH	VCOO(assim)	VCOO(assim)
[(C ₆ H ₅) ₂ SnL ₂] C ₃₀ H ₂₈ O ₆ Sn	176d	56,6 (56,7)	4,3 (4,4)	634,1 (635,7)	3400 1070	1726	1560

L = MeOC₆H₄CH(OH)COO; d = decomposição

O composto organoestânico obtido, de cor branca, quando observado ao microscópio, apresenta natureza microcristalina. Nas tentativas para recristalização do sólido obtido, não foi possível a obtenção de monocristais com características adequadas para determinação de estruturas por difratometria de raios-X.

Dos resultados de análise elementar de carbono e hidrogênio, pode-se estabelecer a fórmula molecular proposta para o composto, C₃₀H₂₈O₆Sn, cuja massa fórmula é concordante com o valor obtido por espectrometria de massa.

Da comparação do espectro de infravermelho do [SnPh₂L₂] com o espectro do ácido *dl*-4-metoximandélico livre, pode-se verificar um deslocamento da banda 1756 cm⁻¹, atribuída ao estiramento assimétrico da

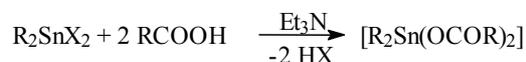
carboxila, $\nu_{\text{COO(assim)}}$, para 1560 cm^{-1} no complexo. Essa observação é considerada evidência para a formação de complexos (BOLARD, 1965; LARSEN, HOMEIER, 1972; BARBIÉRI, KLEIN, MARQUES NETTO, 1988; BARBIÉRI et al, 1994, 1995, 2002).

Também se observa no espectro do composto organometálico, em relação ao respectivo espectro do ácido *dl*-4-metoximandélico livre, um significativo alargamento da banda cerca de 3400 cm^{-1} , atribuída à hidroxila alcoólica no ácido, o que evidencia sua participação na coordenação ao estanho (HAMILTON, IBERS, 1968; LARSEN, HOMEIER, 1972; TERRA, 1991). Observam-se ainda no espectro do composto, em relação ao do ácido livre, alterações nas bandas na região $1050\text{-}1100 \text{ cm}^{-1}$, também indicativas da participação da hidroxila alcoólica na coordenação ao estanho (LARSEN, HOMEIER, 1972; BARBIÉRI, 1978).

O composto $[\text{SnPh}_2\text{L}_2]$ deve ser espécie monomérica, o que pode ser evidenciado também do espectro do complexo, em comparação com o do ácido livre. No espectro do ácido *dl*-4-metoximandélico podem ser percebidas bandas pouco intensas nas regiões aproximadamente em 1900 e $2600\text{-}2700 \text{ cm}^{-1}$, atribuídas a ligações de hidrogênio intermoleculares nos ácidos livres, inexistentes no espectro do composto organoestânico derivado. Bandas nas mesmas regiões foram observadas em complexos de zircônio e háfnio, derivados de diversos ácidos α -hidroxicarboxílicos, indicativas de estruturas diméricas para estes compostos, estabilizados por ligações de hidrogênio intramoleculares (LARSEN, HOMEIER, 1972; BARBIÉRI, KLEIN, MARQUES NETTO, 1988).

Há que destacar ainda o fato do complexo obtido ser de natureza diorganoestânica derivado de precursor triorganoestânico.

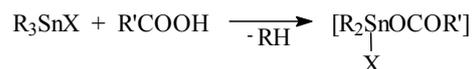
De modo geral, haletos organoestânicos reagem com ácidos carboxílicos, em presença de bases, como trietilamina, que atuam como agentes facilitadores da substituição do halogênio coordenado, pela formação de haleto de hidrogênio (OMAE, 1989; NEUMAN, 1970), que é eliminado na forma de cloridrato de trietilamina (KERK, LUITJEN, 1956), de acordo com a equação:



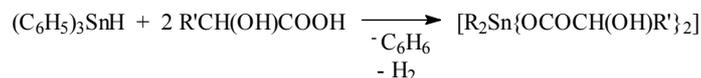
Quando a reação ocorre com um sal de ácido carboxílico, a presença da base é dispensável (OMAE, 1989; NEUMAN, 1970):



No entanto, pode haver reação entre ácidos carboxílicos e haletos organoestânicos na ausência de base. Neste caso, ocorre a formação de carboxilatos haloestânicos pela substituição de um grupo alquila por um grupo carboxilato (WANG, SHREEVE, 1972; BÄHR, PAWLENKO, 1978):



Na reação de hidreto de trifenilestano com ácido *dl*-4-metoximandélico, em meio de acetonitrila, foi observada a formação do composto $[\text{SnPh}_2\text{L}_2]$, pela substituição do íon hidreto e de um radical fenila. O menor caráter básico da acetonitrila, em relação à trietilamina (DEAN, 1987), deve ter possibilitado uma condição intermediária de basicidade, que permitiu esta dupla substituição simultânea.



Com base nas informações obtidas, foi possível propor a fórmula estrutural indicada na Figura 1 para o composto obtido.

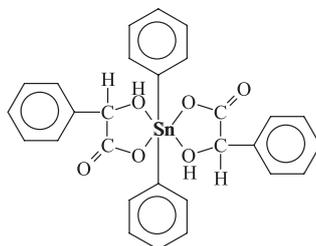


FIGURA 1 Fórmula estrutural proposta para o composto $[\text{SnPh}_2\text{L}_2]$ $\{\text{L} = \text{MeOC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{OH})\text{COO}\}$

Apesar do precursor da síntese, o hidreto de trifenilestano, ser um composto sensível ao ar, o composto organometálico preparado mostrou-se estável, podendo ser exposto ao ar, sem necessidade de uso de técnicas de manipulação sob atmosfera inerte.

Para avaliar o efeito biocida, o $[\text{SnPh}_2\text{L}_2]$ foi aplicado em culturas dos fungos *Fusarium oxysporum* f.sp. *cubense* e *Phytophthora capsici*, nas concentrações de 1, 10, 50, 100 e 500 ppm. Para efeito de comparação, foram feitas aplicações de cloreto de estanho (II) hidratado, que é um composto inorgânico facilmente disponível, de acetato de trifenilestano comercial (na forma do herbicida Hokkosuzu-200[®], fabricado pela Hokko do Brasil), de ácido *dl*-mandélico e de hidreto de trifenilestano. Os resultados obtidos estão indicados na Tabela 2.

TABELA 2 Crescimento médio micelial de *Fusarium oxysporum* f.sp. *cubense* e *Phytophthora capsici* de em meio BDA na presença de cloreto de estanho hidratado, acetato de trifenilestanho comercial (herbicida Hokkosuzu-200[®]), ácido *dl*-4-metoximandélico, hidreto de trifenilestanho e [SnPh₂L₂]

Substância	Concentração (ppm)	Crescimento médio micelial (cm)	
		<i>Fusarium oxysporum</i> f.sp. <i>cubense</i>	<i>Phytophthora capsici</i>
Cloreto de estanho hidratado	1	0,28	0,55
	10	0,34	0,51
	50	0,29	0,46
	100	0,21	0,45
	500	0,12	0,43
Acetato de trifenilestanho comercial (herbicida Hokkosuzu-200 [®])	1	0,08	0,18
	10	0,09	0,15
	50	0,06	0,13
	100	0,03	0,09
	500	0,03	0,05
Ácido <i>dl</i> -4-metoximandélico	100	0,37	0,34
	500	0,30	0,27
Hidreto de trifenilestanho	1	0,09	0,25
	10	0,30	0,15
	50	0,09	0,11
	100	0,06	0,09
	500	0,05	0,07
[SnPh ₂ L ₂]	1	0,35	0,53
	10	0,21	0,48
	50	0,18	0,45
	100	0,15	0,38
	500	0,11	0,28
Placa testemunha	---	0,65	0,65

Cabe salientar que, quando da aplicação de hidreto de trifenilestanho nas culturas dos fungos, deve-se considerar que o mesmo é sensível ao ar e deve transformar-se em hidróxido de trifenilestanho e/ou óxido de bis(trifenilestanho) (DAVIES, 1997).

Todos os compostos estudados apresentaram um efeito inibitório do crescimento médio micelial dos fungos *Fusarium oxysporum* f.sp. *cubense* e *Phytophthora capsici*, para todas as concentrações, em relação à placa testemunha. No entanto, em nenhuma das concentrações estudadas o efeito inibitório foi total.

Praticamente, o efeito inibitório do $[\text{SnPh}_2\text{L}_2]$ sobre o crescimento médio micelial de *Fusarium oxysporum* f.sp. *cubense* foi maior que o observado sobre o crescimento de *Phytophthora capsici*. O efeito inibitório do $[\text{SnPh}_2\text{L}_2]$ também foi maior que o efeito do ácido *dl*-4-metoximandélico livre, em relação ao crescimento médio micelial de *Fusarium oxysporum* f.sp. *cubense*. No entanto, sobre *Phytophthora capsici*, não há diferença significativa entre o efeito inibitório do $[\text{SnPh}_2\text{L}_2]$ e do ácido livre. Para ambos fungos, o efeito inibitório do hidreto de trifenilestanho mostra-se semelhante ao do acetato de trifenilestanho, os quais são mais eficientes que o $[\text{SnPh}_2\text{L}_2]$.

O composto $[\text{SnPh}_2\text{L}_2]$, na concentração de 1 ppm, foi utilizado também para avaliar os possíveis efeitos inibitórios na germinação de conídeos e microconídeos para *Fusarium oxysporum* f.sp. *cubense*. Os resultados obtidos estão indicados na Tabela 3 e, em todos os testes realizados, os valores do índice de germinação ficaram abaixo de 0,073 ($\leq 7,3\%$). No teste inicial para avaliação de esporângios de *Phytophthora capsici*, nas condições empregadas, não foi possível a observação de germinação do fungo.

TABELA 3 Testes de germinação de conídeos e microconídeos para *Fusarium oxysporum* f.sp. *cubense* na presença de $[\text{SnPh}_2\text{L}_2]$

Lâmina	<i>Fusarium oxysporum</i> f.sp. <i>cubense</i>			
	Médias das Contagens		Índice e Germinação	
	Germinação	Não-germinação	Germinação	Não-germinação
1	6,0	94,5	0,060	0,940
2	3,8	47,3	0,073	0,927
3	4,0	89,8	0,043	0,957
4	8,0	127,8	0,059	0,941

Referências bibliográficas

BÄHR, G; PAWLENKO, S. **Methoden der organischen chemie**. Stuttgart: Thieme, 1980. 501 p.

BARBIÉRI, Roberto S. **Estudo por correlação angular perturbada diferencial de alguns glicolatos de háfnio (IV)**. 1978. 66 f. Tese (Mestrado em Físico-Química) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

BARBIÉRI, Roberto S; KLEIN, S. I; MARQUES NETTO, A. Time differential perturbed angular correlation (TDPAC) study some hafnium glycolates complexes. **Polyhedron**, London, v. 7, n. 21, p. 2165-2169, jul. 1988.

BARBIÉRI, Roberto S. et al. Infrared study of zirconium and hafnium α -hydroxycarboxylates. **Eclética Química**, São Paulo, v. 19, p. 129-135, 1994.

BARBIÉRI, Roberto S. et al. Contribution to the study of zirconium and hafnium α -hydroxycarboxylates. **Química Nova**, São Paulo, v. 18, n. 1, p. 40-43, jan./fev. 1995.

BARBIÉRI, Roberto S; CARLOS DIAS, Alan Kardec; CARDOSO, Maria das Graças. Thermal analyses of diorganotin *dl*-mandelates. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Budapeste, v. 67, p. 453-458, 2002.

BOLARD, J. J. Infrared spectra of tartaric acid and simple tartrates. **Journal de Chimie Physique**, Paris, v. 62, n. 7-8, p. 894-899, jul./aug. 1965.

DAVIES, Alwyn G; SMITH, P. J. Tin, in WILKINSON, G; STONE, F. G. A; ABEL, E. W. **Comprehensive organometallic chemistry: the syntheses, reactions and structures of organometallic compounds**. Oxford: Pergamon Press, 1982. 835 p.

DAVIES, Alwyn G. **Organotin chemistry**. New York: Basel, 1997. 328 p.

DEAN, J. A. **Handbook of organic chemistry**. New York: McGraw Hill, 1987. Não paginado.

FERNANDES, Thaís. Transformação sexual no mar. **Ciência Hoje**, Rio de Janeiro, v. 35, n. 207, p. 34-35, ago. 2004.

FERNANDEZ, Marcos Antonio et al. Occurrence of imposex in *Thais haemastoma*: possible evidence of environmental contamination derived from organotin compounds in Rio de Janeiro and Fortaleza, Brazil. **Cadernos de Saúde Pública**, Rio de Janeiro, v. 18, n. 2, p. 463-476, mar./abr. 2002.

FILGUEIRAS, Carlos A. L. A nova química do estanho. **Química Nova**, São Paulo, v. 21, n. 2, p. 176-192, mar./abr. 1998.

FRANKLAND, E. London: Philosophical Transactions, v. 142, 418, 1852, apud NICHOLSON, J. W. The early history of organotin chemistry. **Journal of Chemical Education**, Washington, v. 66, n. 8, p. 621-622, aug. 1989.

HAMILTON, W. C; IBERS, J. A. **Hydrogen bonding in solids**. New York: Benjamin, 1968. 284 p.

KERK, G. J. M. van der; LUIJTEN, J. G. A. Investigations on organotin compounds. IV. The preparation of a number of trialkyl and triaryl compounds. **Journal of Applied Chemistry**, London, v. 6. p. 49-55, 1956.

KUMARI, Anita; SINGH, Ishwar; TANDON, Jagdis P. Coordination behavior and microbial studies of organotin (IV) complexes of biologically active heterocyclic benzothiazolines. **Main Group Metal Chemistry**, Tel Aviv, v. 17, n. 5, p. 347-361, may. 1994.

LARSEN, Edwin M; HOMEIR, Edwin H. Zirconium (IV) and hafnium (IV) complexes of α -hydroxycarboxylates, lactates, mandelates and isopropylmandelates: stereospecificity in eight-coordinate complexes. **Inorganic Chemistry**, Washington, v. 11, n. 11, p. 2687-2692, nov. 1972.

LÖWIG, C. Berlin: Annalen der Chemie, v. 84, 308, 1852, apud NICHOLSON, J. W. The early history of organotin chemistry. **Journal of Chemical Education**, Washington, v. 66, n. 8, p. 621-622, aug. 1989.

LUIJTEN, J. G. A. Applications and biological effects of organotin compounds, in SAWYER, A., **Organotin compounds**, New York: Marcel Dekker, 1972. v. 3. p. 921-974.

NEUMAM, W. P. **The organic chemistry of tin**. London: Wiley, 1970. 232 p.

NICHOLSON, J. W. The early history of organotin chemistry. **Journal of Chemical Education**, Washington, v. 66, n. 8, p. 621-622, aug. 1989.

OMAE, I. **Organotin chemistry**. Amsterdam: Elsevier, 1989. 320p.

POLLER, Robert C. **The chemistry of organotin compounds**. London: Logos Press, 1970. 315 p.

TERRA, V. R. **Compostos organoestânicos com ácidos α -hidroxicarboxílicos e α -aminoácidos**. 1997. 109 f. Tese (Doutorado em Química Inorgânica) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

TERRA, Vilma Reis. **Estudo analítico de α -hidroxicarboxilatos de zircônio e de háfnio**. 1991. 120 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Araraquara.

TERRA, V. R. et al. Síntese e caracterização de compostos diorganoestânicos com ácido *dl*-mandélico. **Eclética Química**, São Paulo, v. 23, p. 17-30, 1998.

WANG, C. S. C; SHREEVE, J. M. Preparation and spectral studies of dimethylchloratin carboxylates. **Journal of Organometallic Chemistry**, Lausanne, v. 38, n. 2, p. 287-298, may. 1972.