

UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA

NATHÁLIA MATIAS ALBUINI OLIVEIRA

**ATIVIDADES ANTIFÚNGICA E ACELERADORA DA VULCANIZAÇÃO
DA BORRACHA NATURAL DE NOVOS DERIVADOS DE
DITIOCARBIMATOS**

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2020**

NATHÁLIA MATIAS ALBUINI OLIVEIRA

**ATIVIDADES ANTIFÚNGICA E ACELERADORA DA VULCANIZAÇÃO
DA BORRACHA NATURAL DE NOVOS DERIVADOS DE
DITIOCARBIMATOS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

Orientadora: Mayura Marques Magalhães
Rubinger

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2020**

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Campus Viçosa**

T

Oliveira, Nathália Matias Albuini, 1989-

O48a

Atividades antifúngica e aceleradora da vulcanização da
borracha natural de novos derivados de ditiocarbimatos /
Nathália Matias Albuini Oliveira. – Viçosa, MG, 2020.

313 f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui apêndice.

Orientador: Mayura Marques Magalhães Rubinger.
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.
Referências bibliográficas: f. 215-227.

CDD 22. ed. 547.4

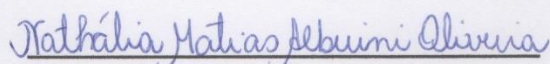
NATHÁLIA MATIAS ALBUINI OLIVEIRA

**ATIVIDADES ANTIFÚNGICA E ACELERADORA DA VULCANIZAÇÃO
DA BORRACHA NATURAL DE NOVOS DERIVADOS DE
DITIOCARBIMATOS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

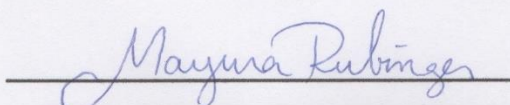
APROVADA: 08 de dezembro de 2020.

Assentimento:



Nathália Matias Albuini Oliveira

(Autora)



Mayura Marques Magalhães Rubinger

(Orientadora)

**Dedico este trabalho aos meus maiores
incentivadores: aos meus pais, Luiz Fernando e Dalva
(*in memoriam*), à Fernanda e ao Hugo.**

AGRADECIMENTOS

Mais uma etapa está chegando ao fim e agradeço a Deus, minha família e amigos que me apoiaram e ajudaram a chegar até aqui.

Agradeço à professora Mayura M. M. Rubinger por todo ensinamento, incentivo e orientação. Ter como orientadora uma pessoa tão dedicada, ética e com um grande amor por ensinar foi muito importante para meu crescimento pessoal e profissional.

Agradeço ao professor Marcelo R. L. Oliveira pelos ensinamentos e pela convivência durante minha formação acadêmica. Ao professor Laércio Zambolim pela orientação e colaboração para o desenvolvimento dos ensaios biológicos e aos membros do Laboratório de Proteção de Plantas pela receptividade.

À professora Leila L. Y. Visconte, pela disponibilidade em me receber em seu laboratório no IMA (UFRJ) para realização dos ensaios de vulcanização da borracha e por toda orientação durante esse período. À professora Ana Lúcia N. da Silva pela colaboração com o planejamento experimental. À professora Regina Célia R. Nunes por me receber em seu laboratório e por estar fazendo parte da banca de defesa. Agradeço também aos alunos do IMA Thiago e Scarlet pela ajuda na realização dos experimentos e pela convivência.

Agradeço ao Núcleo de Análise de Biomoléculas (NuBioMol) da Universidade Federal de Viçosa (UFV) pelo suporte na realização dos experimentos de massa exata e na análise dos dados. O NuBioMol é financiado pelas seguintes agências de fomento: Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (Fapemig), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Financiadora de Estudos e Projetos (Finep) e Sistema Nacional de Laboratórios em Nanotecnologias (SisNANO)/Ministério da Ciência, Tecnologia e Informação (MCTI).

À professora Silvana Guilardi, ao doutorando Rafael e seus demais colaboradores pela obtenção e tratamento dos dados cristalográficos.

Ao professor Eder C. Tavares pela amizade e pelas grandes contribuições nas minhas bancas de monografia e mestrado. Agradeço por ter aceitado mais uma vez meu convite para fazer parte da banca.

À professora Vânia M. M. Valente e ao professor Marcelo H. dos Santos por terem aceitado o convite para participar da banca avaliadora e às professoras Deusanilde J. Silva e Vânia M. T. Carneiro pela disponibilidade em serem suplentes.

Agradeço a todos os amigos do Lab 422 pela ótima convivência. Em especial ao Anderson, pela grande ajuda com os experimentos e aquisição dos espectros de RMN. Às estagiárias Maria Fernanda e Iare pela colaboração com as sínteses e ensaios biológicos. Ao Antonio pela ajuda nos experimentos. À Paula e Raíssa pelo auxílio na aquisição dos espectros de RMN.

Agradeço à Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Química pela oportunidade de realizar esse trabalho. Agradeço também ao Departamento de Engenharia Civil, em especial ao LMC, por apoiar e possibilitar a minha capacitação. A todos os professores que contribuíram para a minha formação e aos técnicos que auxiliaram na obtenção dos dados.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

BIOGRAFIA

Nathália Matias Albuini Oliveira, filha de Luiz Fernando Albuini e Dalva Matias Albuini, nasceu no dia 17 de agosto de 1989, na cidade de Miraí, Minas Gerais.

Ingressou na Universidade Federal de Viçosa em 2009 e obteve os títulos de Bacharela e Licenciada em Química em março de 2014.

Em fevereiro de 2016, concluiu o mestrado em Agroquímica na Universidade Federal de Viçosa. Em março do mesmo ano, iniciou o curso de Doutorado em Agroquímica, na mesma instituição, submetendo-se à defesa de tese em dezembro de 2020.

RESUMO

ALBUINI-OLIVEIRA, Nathália Matias, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, dezembro de 2020. **Atividades antifúngica e aceleradora da vulcanização da borracha natural de novos derivados de ditiocarbimatos.** Orientadora: Mayura Marques Magalhães Rubinger.

Este trabalho descreve a síntese e caracterização de 33 novos compostos derivados de adutos de Morita-Baylis-Hillman (MBH) e de ditiocarbimatos aromáticos e alifáticos. A primeira etapa da rota sintética consistiu na preparação de adutos MBH através da reação entre acrilato de metila e quatro aldeídos: 2-clorobenzaldeído, 4-clorobenzaldeído, 4-fluorobenzaldeído e 4-nitrobenzaldeído. Estas reações foram catalisadas por 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO). A segunda etapa consistiu na reação de cada um desses adutos com brometo de lítio em meio ácido, levando à formação de quatro brometos alílicos. Paralelamente, foram preparados dez ditiocarbimatos de potássio por reação de dissulfeto de carbono em meio básico com as sulfonamidas: metanossulfonamida, etanossulfonamida, butanossulfonamida, octanossulfonamida, benzenossulfonamida, 4-fluorobenzenossulfonamida, 4-clorobenzenossulfonamida, 4-bromobenzenossulfonamida, 4-iodobenzenossulfonamida e 4-metilbenzenossulfonamida. A partir desses intermediários foram obtidas duas classes de compostos. Primeiramente foram sintetizados dez bis-alilditiocarbimatos inéditos, pela reação de um equivalente do nucleófilo ditiocarbimato e dois equivalentes de brometo alílico. Para a caracterização dessas moléculas foram obtidos espectros no infravermelho e de RMN de ^1H e ^{13}C , temperaturas de fusão, massas exatas e análises elementares de C, N, H. Estes compostos foram submetidos a ensaios biológicos para avaliação de sua atividade inibidora do crescimento micelial de *Botrytis cinerea* e de inibição de germinação de uredosporos de *Hemileia vastatrix*. Os melhores resultados foram obtidos para os compostos derivados do *N*-etilsulfonilditiocarbimato e *N*-butilsulfonilditiocarbimato e do aduto de MBH 2-[hidroxi(4-nitrofenil)metil]acrilato de metila, com IC_{50} de 1,07 e 0,62 mmol.L^{-1} para *Botrytis cinerea* e 0,18 e 0,13 mmol.L^{-1} para *Hemileia vastatrix*, respectivamente. Também foram preparados 24 sais de alilditiocarbimatos, pela reação de um equivalente de *N*-butilsulfonilditiocarbimato de potássio e um equivalente dos brometos alílicos contendo os grupos 2-clorofenila, 4-clorofenila, 4-

fluorofenila e 4-nitrofenila. Esses ânions foram isolados empregando-se diferentes contraíons. Os sais assim preparados foram caracterizados por espectroscopias no infravermelho e de RMN de ^1H e ^{13}C e espectrometria de massas de alta resolução. A atividade antifúngica dessas novas substâncias foi avaliada contra *Botrytis cinerea*, *Colletotrichum acutatum*, *Rhizoctonia solani*, *Fusarium oxysporum* e *Sclerotinia sclerotiorum*. Esses ensaios indicaram que os alilditiocarbimatos atuam como fungicidas seletivos, sendo mais ativos frente a *B. cinerea* e *S. sclerotiorum*, com valores de IC_{50} entre $0,046\text{-}0,40\text{ mmolL}^{-1}$ para *B. cinerea* e $0,34\text{-}1,0\text{ mmolL}^{-1}$ para *S. sclerotiorum*. Além disso, foi possível perceber que a natureza tanto do cátion quanto do ânion influencia a atividade antifúngica desses sais. Com a finalidade de melhor estudar as estruturas dos alilditiocarbimatos, foram obtidos cristais para dois sais de tetrafenilfosfônio. Os estudos por difração de raios-X confirmaram a estereoquímica *Z* dos ânions e o mapeamento dos potenciais eletrostáticos moleculares foi útil para correlacionar a diminuição dos pontos de fusão com a posição do grupo nitro no anel aromático. Complexos de metais com ditiocarbimatos, além de terem atividade antifúngica, têm propriedade aceleradora da vulcanização da borracha natural. Neste trabalho, foi ampliada a pesquisa sobre a ação de derivados de ditiocarbimatos sobre o processo de vulcanização. Os vulcanizados produzidos com 14 alilditiocarbimatos de tetrafenilfosfônio apresentaram boas propriedades mecânicas, atingindo resultados comparáveis aos de aceleradores comerciais. Também foram realizados ensaios de vulcanização com oito haletos quaternários de amônio e fosfônio. A maioria desses aditivos influenciou positivamente tanto na velocidade do processo, quanto na qualidade da borracha produzida. Os dados reométricos e mecânicos mostraram que o brometo de tetrabutilamônio e o brometo de tetrabutilfosfônio apresentaram a melhor *performance*, aumentando a quantidade de ligações cruzadas formadas e, conseqüentemente, melhorando as propriedades mecânicas dos vulcanizados. Esses resultados foram comparados com a vulcanização realizada com quatro aceleradores comerciais (TMTD, ZDEC, TBBS e MBTS) e dois aceleradores experimentais derivados de ditiocarbimatos: bis-(*N*-fenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio e bis-(*N*-fenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de benziltrifenilfosfônio. Também foi verificado que, por serem sais, os ditiocarbimatos de zinco são aceleradores versáteis, uma vez que com a escolha de um cátion apropriado, a ação aceleradora desses complexos pode ser modulada, obtendo-se borrachas com diferentes propriedades. O bis-(*N*-

fenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de benziltriphenilfosfônio se comporta como um ultra-acelerador, sendo mais rápido que todos os aceleradores comerciais testados, e produzindo uma borracha vulcanizada com propriedades iguais ou melhores. O bis-(*N*-fenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio é um pouco mais lento, mas também gera vulcanizados de qualidade superior.

Palavras-chave: Ditiocarbimatos. Adutos de Morita-Baylis-Hillmann. Fungicidas. Vulcanização da borracha natural. Sais quaternários de amônio e fosfônio.

ABSTRACT

ALBUINI-OLIVEIRA, Nathália Matias, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, December, 2020. **Antifungal and accelerating activities of the vulcanization of natural rubber of new dithiocarbamate derivatives**. Advisor: Mayura Marques Magalhães Rubinger.

This work describes the synthesis and characterization of 33 new compounds derived from Morita-Baylis-Hillman (MBH) adducts and aromatic and aliphatic dithiocarbimates. The first step of the synthetic route consisted of preparing MBH adducts through the reaction between methyl acrylate and four aldehydes: 2-chlorobenzaldehyde, 4-chlorobenzaldehyde, 4-fluorobenzaldehyde and 4-nitrobenzaldehyde. These reactions were catalyzed by 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO). The second step consisted of the reaction of each of these adducts with lithium bromide in an acid medium, leading to the formation of four allyl bromides. In parallel, ten potassium dithiocarbimates were prepared by reaction of carbon disulfide in a basic medium with the sulfonamides: methanesulfonamide, ethanesulfonamide, butanesulfonamide, octanesulfonamide, benzenesulfonamide, 4-fluorobenzenesulfonamide, 4-chlorobenzenesulfonamide, 4-bromobenzenesulfonamide, 4-iodobenzenesulfonamide e 4-methylbenzenesulfonamide. From these intermediates, two classes of compounds were obtained. First, ten unpublished bis-allyldithiocarbimates were synthesized by reacting an equivalent of the nucleophile dithiocarbimate and two allyl bromide equivalents. For the characterization of these molecules, infrared and ^1H and ^{13}C NMR spectra, melting points, exact masses and elementary analyzes of C, N, H were obtained. These compounds were subjected to biological tests to evaluate their mycelial growth inhibiting activity of *Botrytis cinerea* and to inhibit the germination of uredospores of *Hemileia vastatrix*. The best results were obtained for the compounds derived from *N*-ethylsulfonyldithiocarbimate and *N*-butylsulfonyldithiocarbimate and from the MBH adduct 2-[hydroxy(4-nitrophenyl)methyl]acrylate, with IC_{50} of 1.07 and 0.62 mmol.L^{-1} for *B. cinerea* and 0.18 and 0.13 mmol.L^{-1} for *H. vastatrix*, respectively. Twenty four salts of allyldithiocarbimates were also prepared by reacting one equivalent of potassium *N*-butylsulfonyldithiocarbimate and one equivalent of the allyl bromides containing the groups 2-chlorophenyl, 4-chlorophenyl, 4-fluorophenyl and 4-

nitrophenyl. These anions were isolated using various counterions. The salts thus prepared were characterized by infrared and ^1H and ^{13}C NMR spectroscopies and high-resolution mass spectrometry. The antifungal activity of these new substances was evaluated against *Botrytis cinerea*, *Colletotrichum acutatum*, *Rhizoctonia solani*, *Fusarium oxysporum* and *Sclerotinia sclerotiorum*. These tests indicated that the allyldithiocarbimates act as selective fungicides, being more active against *B. cinerea* and *S. sclerotiorum*, with IC_{50} values between 0.046-0.40 mmolL^{-1} for *B. cinerea* and 0.34-1.0 mmolL^{-1} for *S. sclerotiorum*. In addition, it was possible to notice that the nature of both cation and anion have influence on the antifungal activity of these salts. In order to better study the structures of allyldithiocarbimates, crystals were obtained for two tetraphenylphosphonium salts. The X-ray diffraction studies confirmed the *Z* stereochemistry of the anions, and the mapping of the molecular electrostatic potentials was useful to correlate the decrease in melting points with the position of the nitro group in the aromatic ring. Metal complexes with dithiocarbimates, in addition to having antifungal activity, have an accelerating property for the vulcanization of natural rubber (NR). In this work, the research on the action of dithiocarbimate derivatives on the vulcanization process was expanded. The vulcanized rubber produced with the 14 tetraphenylphosphonium allyldithiocarbimates showed good mechanical properties, reaching results comparable to those of commercial accelerators. Vulcanization tests were also carried out with eight quaternary ammonium and phosphonium halides. Most of these additives positively influenced both the speed of the process and the quality of the rubber produced. The rheometric and mechanical data showed that the tetrabutylammonium bromide and the tetrabutylphosphonium bromide had the best performance, increasing the amount of cross-links formed and, consequently, improving the mechanical properties of the vulcanized rubber. These results were compared with the vulcanization performed with four commercial accelerators (TMTD, ZDEC, TBBS and MBTS) and two experimental accelerators derived from dithiocarbimates: tetrabutylammonium bis-(*N*-phenylsulfonyldithiocarbimate)zincate(II) and benzyltriphenylphosphonium bis-(*N*-phenylsulfonyldithiocarbimate)zincate(II). It was also found that, for being salts, the zinc-dithiocarbimates are versatile accelerators, since with the choice of an appropriate cation, the accelerating action of these complexes can be modulated, obtaining rubbers with different properties. The benzyltriphenylphosphonium bis-(*N*-phenylsulfonyldithiocarbimate)zincate(II) behaves like an ultra-accelerator, being

faster than all commercial accelerators tested, and producing a vulcanized rubber with equal or better properties. The tetrabutylammonium bis-(*N*-phenylsulfonyldithiocarbamate)zincate (II) is a little slower, but also generates higher quality vulcanized products.

Keywords: Dithiocarbimates. Morita-Baylis-Hilman adducts. Fungicides. Vulcanization of natural rubber. Quaternary ammonium and phosphonium salts.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO GERAL	16
OBJETIVOS	20
CAPITULO 1. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS DERIVADOS DE DITIOCARBIMATOS E DE ADUTOS DE MORITA-BAYLIS-HILLMAN.....	21
1. INTRODUÇÃO	21
2.MATERIAL E MÉTODOS	25
2.1. Generalidades Metodológicas	25
2.1.1 Cromatografia em Camada Delgada (CCD)	25
2.1.2. Temperaturas de Fusão (Tf)	26
2.1.3. Espectroscopia no Infravermelho (IV)	26
2.1.4. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	26
2.1.5. Espectrometria de massas de alta resolução (HR-ESI-MS).....	26
2.1.6. Análise elementar	26
2.2. Sínteses	27
2.2.1. Síntese de sulfonamidas.....	27
2.2.2. Síntese de <i>N</i> -R-sulfonilditiocarbimatos de potássio	30
2.2.3. Síntese de adutos de Morita-Baylis-Hillman (MBH)	35
2.2.4. Síntese de brometos alílicos.....	37
2.2.5. Síntese dos bis-alilditiocarbimatos (15a-j).....	40
2.2.5. Síntese dos sais de alilditiocarbimatos (16cA-F , 17cA-F , 18cA-F e 19cA-F).	51
2.2.6. Sais de alilditiocarbimatos de tetrafenilfosfônio (20eE-20IE e 21eE-21IE)..	77
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	78
3.1. Síntese das sulfonamidas e dos ditiocarbimatos de potássio.	78
3.2. Síntese dos adutos de Morita-Baylis-Hillman (MBH).....	83
3.3. Síntese dos brometos alílicos.....	87
3.4. Síntese dos bis-alilditiocarbimatos (15a-j)	89
3.5. Síntese dos sais de alilditiocarbimatos (16cA-F , 17cA-F , 18cA-F e 19cA-F).	103
3.6. Determinação das estruturas de 20eE e 21eE por difração de raios-X.....	112
3.7. Superfície de Hirshfeld	117
4. CONCLUSÃO.....	119
CAPÍTULO 2. ATIVIDADE ANTIFÚNGICA DE ALILDITIOCARBIMATOS	120
1. INTRODUÇÃO	120

2. MATERIAL E MÉTODOS	123
2.1. Ensaio de atividade antifúngica.....	123
2.1.1. Aparelhos e equipamentos	123
2.1.2. Meios de cultura	123
2.1.3. Repicagem dos fungos <i>B. cinerea</i> , <i>C. acutatum</i> , <i>R. solani</i> , <i>F. oxysporum</i> e <i>S. Sclerotiorum</i>	124
2.1.4. Avaliação do crescimento micelial	124
2.1.5. Avaliação da germinação de esporos	125
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	126
3.1. Atividade antifúngica dos bis-alilditiocarbimatos	126
3.1.1. Avaliação da atividade antifúngica de 15a-j com <i>Botrytis cinerea</i>	126
3.1.2. Avaliação da atividade antifúngica de 15a-j com <i>Hemileia vastatrix</i>	134
3.2. Avaliação da atividade antifúngica dos sais de alilditiocarbimatos com <i>B. cinerea</i> , <i>C. acutatum</i> , <i>R. solani</i> , <i>F. oxysporum</i> e <i>S. Sclerotiorum</i>	140
3.2.1. Atividade antifúngica dos sais de alilditiocarbimatos 16cD-F , 17cD-F , 18cD-F e 19cD-F frente a <i>B. cinerea</i>	144
3.2.2. Avaliação da atividade antifúngica dos sais de alilditiocarbimatos 16cD-E , 17cD-E , 18cD-E e 19cD-E com <i>S. sclerotiorum</i>	155
4. CONCLUSÃO.....	162
CAPÍTULO 3. ATIVIDADE ACELERADORA DA VULCANIZAÇÃO DA BORRACHA NATURAL.....	166
1. INTRODUÇÃO	166
2. MATERIAL E MÉTODOS	171
2.1. Reagentes e materiais.....	171
2.2. Aparelhos e equipamentos	171
2.3. Preparo das misturas.....	172
2.4. Propriedades reométricas.....	172
2.5. Vulcanização da borracha	173
2.6. Dureza.....	173
2.7. Ensaio de resistência à tração e alongamento na ruptura.....	173
2.8. Resistência ao rasgamento	174
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	174
3.1. Avaliação dos sais alilditiocarbimatos de tetrafenilfosfônio (20eE-20IE e 21eE-21IE) como aceleradores da vulcanização da borracha natural.....	174
3.2. Avaliação da atividade de haletos de amônio e fosfônio quaternários (A-H) na vulcanização da borracha natural	180
4. CONCLUSÃO.....	207

CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	211
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	215
APÊNDICE	228

INTRODUÇÃO GERAL

A população mundial tem crescido a cada ano e a estimativa é que nosso planeta abriga cerca de sete bilhões de pessoas, de acordo com site das Nações Unidas (2020). Neste contexto, surge a necessidade de expandir a produção agrícola para atender a demanda do setor alimentício.

Até o início do século XIX, o aumento da produção agrícola era alcançado através da expansão das áreas cultivadas, visto que havia grande disponibilidade de terras. Entretanto, esta estratégia acarreta impactos importantes como o desflorestamento e consequente redução das áreas de preservação ambiental. A partir do século XX, alternativas mais adequadas foram desenvolvidas. Entre as medidas adotadas para melhorar o potencial produtivo estão a mecanização da produção, a irrigação, capacitação da mão-de-obra, melhoramento de plantas e o uso de agroquímicos (SILVA e COSTA, 2012).

A utilização de agroquímicos consiste na aplicação de substâncias visando o combate a doenças e pragas (ZAMBOLIM *et al.*, 2008; SOARES e PORTO, 2011). A importância da utilização dos defensivos agrícolas é evidenciada pelo crescimento da aplicação desse tipo de insumo no Brasil por área cultivada entre os anos de 1990 a 2017 (Gráfico 1) e pelo aumento da participação das Américas do Sul e Central no mercado de proteção de culturas (Gráfico 2).

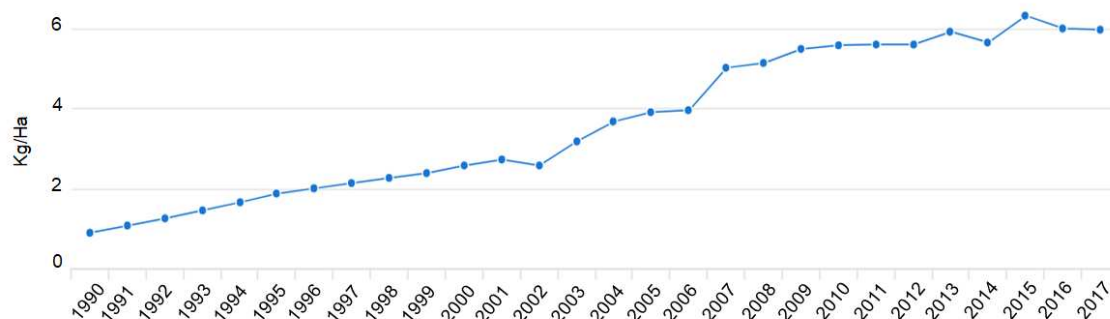


Gráfico 1. Demanda brasileira de defensivos agrícolas por hectare de terra cultivada no Brasil, entre 1990 e 2017.

Fonte: <http://www.fao.org/faostat/en/#data/EP/visualize>

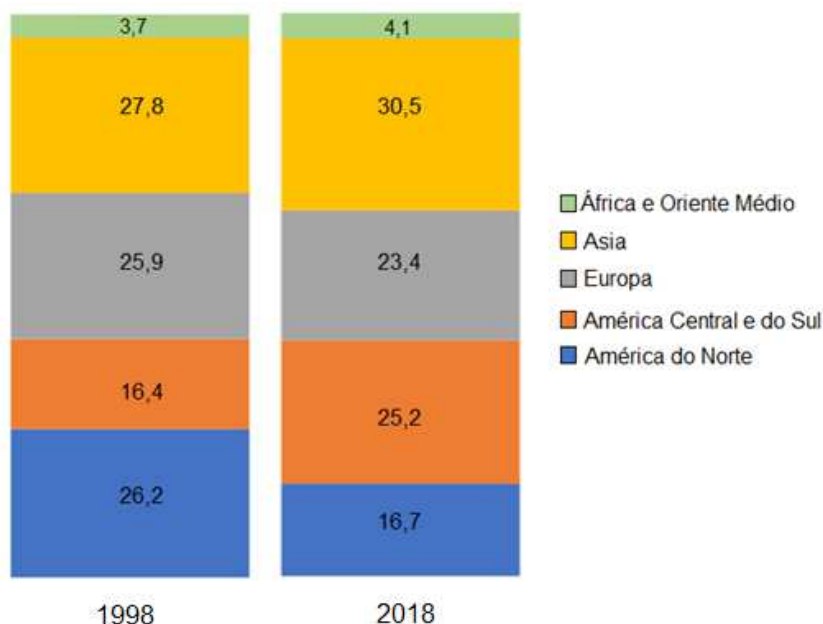


Gráfico 2. Desenvolvimento Regional do Mercado de Proteção de Culturas entre 1998 e 2018, considerando percentagem de participação (Phillips, 2020).

No entanto, apesar dos grandes benefícios econômicos imediatos, o uso indiscriminado de agroquímicos pode ocasionar diversos problemas, entre eles, poluição ambiental, destruição de biomas, seleção de micro-organismos resistentes aos produtos aplicados e outros problemas relacionados à saúde pública. Nesse contexto, a pesquisa de novos princípios ativos mais eficientes, menos tóxicos aos organismos não-alvo e menos danosos ao ambiente é importante (RUSSEL, 2006).

Os ditiocarbamatos (Figura 1a) são substâncias bastante conhecidas e tiveram sua atividade fungicida evidenciada por estudos na década de 40. Desde então, têm sido amplamente utilizados como fungicidas protetores, apresentando bom desempenho no controle de diversos fungos fitopatogênicos (KANCHI *et al.*, 2014; ZAMBOLIM *et al.*, 2008; ZAMBOLIM, 2016).

Apesar de sua similaridade com os ditiocarbamatos, os ditiocarbimatos (Figura 1b) são muito menos estudados e ainda sem aplicação comercial. Entretanto, dados da literatura de atividade antifúngica dessa classe de substâncias indicam uma potencial aplicação para a defesa de plantas (ALVES *et al.*, 2009; AMIM *et al.*, 2011; DIAS *et al.*, 2012; BOTTEGA *et al.*, 2013; TAVARES *et al.*, 2014; OLIVEIRA *et al.*, 2015; VIDIGAL *et al.*, 2016; TAVARES *et al.*, 2016; BOMFIM FILHO *et al.*, 2017; VIDIGAL *et al.*, 2019; VIDIGAL *et al.*, 2020). A figura 1 mostra estruturas genéricas de

um ditiocarbamato e um ditiocarbimato e evidencia a diferença no tipo de ligação formada entre os átomos de carbono e nitrogênio. Nos ditiocarbamatos essa ligação é formalmente simples; já nos ditiocarbimatos, a ligação é dupla. Além disso, os ditiocarbamatos são monoânions, enquanto os ditiocarbimatos são diânions.

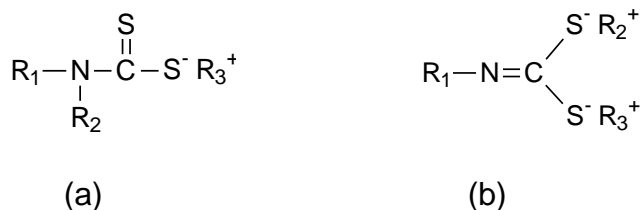


Figura 1. Estruturas genéricas de ditiocarbamatos (a) e ditiocarbimatos (b).

Além da atividade antifúngica, os ditiocarbamatos também são empregados na indústria da borracha como aceleradores de vulcanização (NIEUWENHUIZEN *et al.*, 1999). A borracha é um polímero formado por unidades isoprênicas e, na sua forma original, não apresenta muitas aplicações por não ser um material resistente, ser quebradiça quando submetida a baixas temperaturas e viscosa quando a temperatura se eleva, e também por não recuperar sua forma quando sofre deformações. É o processo de vulcanização (ou cura) que confere as propriedades elásticas à borracha e possibilita as suas mais diversas aplicações (MARK *et al.*, 2005; AKIBA, 1997). O agente mais utilizado para a vulcanização da borracha natural é o enxofre, que forma pontes de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas. Algumas substâncias, quando incorporadas à massa polimérica juntamente com o enxofre, aumentam a taxa da reação de vulcanização, reduzindo os tempos de cura e melhorando as propriedades dos vulcanizados. Entre esses aditivos, os mais importantes são os aceleradores. Os ditiocarbamatos desempenham este papel de maneira satisfatória, sendo considerados ultra-aceleradores devido aos baixos tempos de cura que proporcionam (GRISON, 2010).

Diversos aceleradores de vulcanização são preparados a partir de aminas secundárias e a liberação desses compostos na matriz polimérica ou no ambiente pode levar à formação de substâncias tóxicas. Estudos mostraram que as *N*-nitrosaminas, formadas a partir da reação de aminas secundárias com óxidos de nitrogênio, podem ser perigosas para os usuários de materiais elastoméricos devido ao seu potencial efeito carcinogênico (HELGUERA *et al.*, 2008).

Em pesquisa anterior, foi verificado que alilditiocarbimatos de tetrafenilfosfônio são ativos tanto como antifúngicos, quanto como aceleradores de vulcanização (ALBUINI, 2016; TAVARES *et al*, 2016). Este trabalho visa aprofundar esses estudos.

Com vistas à determinação estrutural dos alilditiocarbimatos, bem como da compreensão de seu comportamento de líquidos iônicos, neste trabalho foram obtidos monocristais de compostos preparados anteriormente (ALBUINI, 2016). Também foram preparados e caracterizados novos sais e moléculas derivados de ditiocarbimatos que foram utilizados em ensaios *in vitro* com diversos fungos e em estudos de vulcanização. Os ensaios *in vitro* envolveram fungos *Botrytis cinerea*, *Colletotrichum acutatum*, *Rhizoctonia solani*, *Fusarium oxysporum*, *Sclerotinia sclerotiorum* e *Hemileia vastatrix*. Nos ensaios de vulcanização foram incluídos os aceleradores comerciais bis(dietilditiocarbamato) de zinco (ZDEC), dissulfeto de tetrametiluram (TMTD), dissulfeto de 2,2'-dibenzotiazol (MBTS) e *N-terc-butilbenzotiazol-2-sulfenamida* (TBBS) e um complexo de zinco com ditiocarbimato na forma de sais de tetrabutílamônio e benziltrifenilfosfônio. Como os alilditiocarbimatos e os complexos de zinco com ditiocarbimatos são ânions, para avaliar a influência dos cátions no processo de vulcanização, também foram incluídos haletos correspondentes de amônio e fosfônio quaternários nesses experimentos.

OBJETIVOS

- Sintetizar derivados de adutos de Morita-Baylis-Hillman e de ditiocarbimatos de potássio;
- Caracterizar as novas substâncias por temperaturas de fusão, espectroscopias no infravermelho e de ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C , análise elementar de CHN e espectrometria de massas de alta resolução;
- Aprofundar os estudos sobre as estruturas dos alilditiocarbimatos e de suas propriedades físicas;
- Avaliar a atividade biológica dos compostos através de ensaios de inibição de germinação de esporos ou de crescimento micelial frente a *B. cinerea*, *C. acutatum*, *R. solani*, *F. oxysporum*, *S. sclerotiorum* e *H. vastatrix*.
- Avaliar a influência de derivados de ditiocarbimatos na vulcanização da borracha natural;
- Estudar a atuação de haletos de amônio e fosfônio quaternários na vulcanização da borracha natural;
- Avaliar a influência do cátion na vulcanização da borracha natural com sais derivados de ditiocarbimatos.

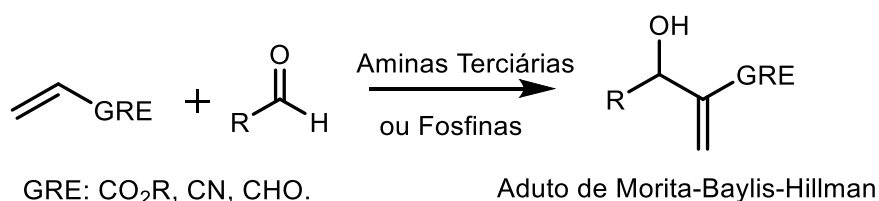
CAPITULO 1

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS DERIVADOS DE DITIOCARBIMATOS E DE ADUTOS DE MORITA-BAYLIS-HILLMAN

1. INTRODUÇÃO

A síntese de novas moléculas orgânicas com intuito de produzir compostos biologicamente ativos é um campo de pesquisa de grande importância. Uma das etapas fundamentais para se preparar essas moléculas complexas é a formação de novas ligações carbono-carbono que possibilitam o alongamento das cadeias. Nesse contexto, a reação de Morita-Baylis-Hillman (MBH) tem atraído a atenção de químicos sintéticos por promover a formação de novas ligações C-C com uma metodologia versátil e de fácil execução.

A reação de MBH consiste no acoplamento de aldeídos e cetonas a alquenos contendo grupos retiradores de elétrons, como mostrado no esquema 1. Essa reação pode ser catalisada por amins terciárias ou fosfinas como a trietilamina, a trifetilfosfina e o 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO).



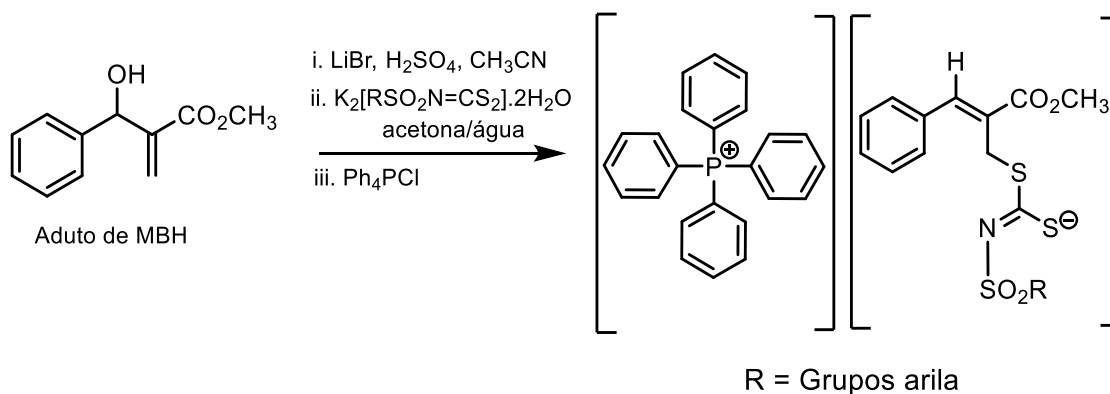
Esquema 1. Reação de Morita-Baylis-Hillman (GRE = grupo retirador de elétrons).

Entre as vantagens apresentadas por essa metodologia está a economia de átomos, visto que todos os átomos dos reagentes estão presentes no produto formado, o que gera menos resíduos para serem tratados ao final da reação. Além disso, a reação de MBH, em geral, ocorre satisfatoriamente e com bons rendimentos à temperatura ambiente, não demanda secagem de solvente nem atmosfera inerte. Em alguns casos, a reação ocorre mesmo na ausência de solvente (SINGH e BATRA, 2008; BASAVIAH e VEERARAGHAVIAH, 2012).

O aduto formado como produto da reação de MBH (Esquema 1) é um intermediário bastante útil por apresentar vários sítios para possíveis novas reações,

o que torna viável a utilização destes compostos como materiais de partida para substâncias biologicamente ativas (ZHAO *et al.*, 2012; LIMA-JÚNIOR e VASCONCELLOS, 2012). A literatura descreve, por exemplo, a preparação de moléculas com atividades antimalarial, moluscicida, antileishmania, antichagásica, antifúngica, entre outras, a partir de adutos de MBH (LIMA-JÚNIOR *et al.*, 2010; LIMA-JÚNIOR e VASCONCELLOS, 2012; BASAVIAH e VEERARAGHAVIAH, 2012; TAVARES *et al.*, 2014; VIDIGAL *et al.*, 2020; ALBUINI-OLIVEIRA *et al.*, 2020). A região e a estereosseletividade desta reação também são características interessantes deste método sintético (BASAVIAH *et al.*, 2003).

Em 2016, TAVARES *et al.* descreveram, pela primeira vez, a utilização de ditiocarbimatos como nucleófilos em reação com derivados de adutos de Morita-Baylis-Hillman. Os produtos dessas reações foram caracterizados como alilditiocarbimatos aniônicos, e foram isolados como sais de tetrafenilfosfônio (Esquema 2). Esses sais inibiram o crescimento micelial de *B. cinerea in vitro*.



Esquema 2. Síntese de (*Z*)-2-(metoxicarbonil)-3-fenilalil-(R)-sulfonilditiocarbimatos de tetrafenilfôsfonio (TAVARES *et al.*, 2016).

Em 2020, VIDIGAL *et al.* sintetizaram novos alilditiocarbimatos de tetrafenilfosfônio (figura 2) e reportaram sua atividade antifúngica frente a *Phakopsora pachyrhizi* e *Hemileia vastatrix*.

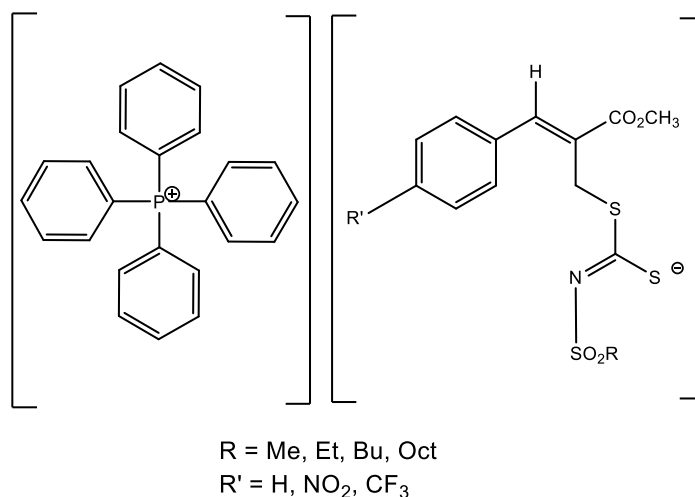


Figura 2. Alilditiocarbimatos sintetizados por VIDIGAL *et al.* (2020)

Em trabalho anterior (ALBUINI, 2016), foi preparada uma série de alilditiocarbimatos análogos aos preparados por VIDIGAL, contendo o grupo $R' = \text{NO}_2$ porém nas posições *orto* e *meta*, e com grupos R aromáticos em vez de alifáticos (Figura 3). Estes foram ativos contra *B. cinerea*. Um estudo preliminar por reometria mostrou que esses compostos tinham potencial aplicação como aceleradores de vulcanização, uma vez que a sua presença era capaz de aumentar o torque e reduzir o tempo de vulcanização da borracha natural (ALBUINI, 2016). Entretanto, não foram estudadas as propriedades mecânicas da borracha vulcanizada com esses compostos.

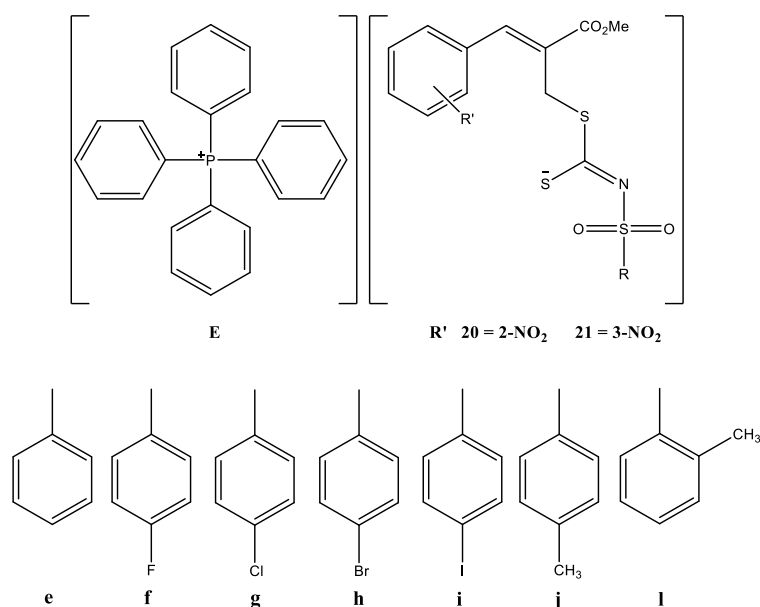
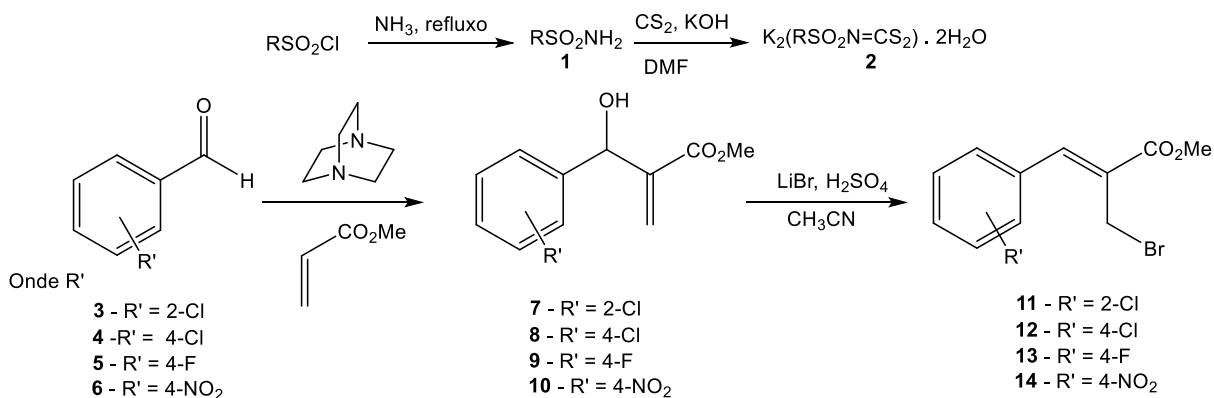


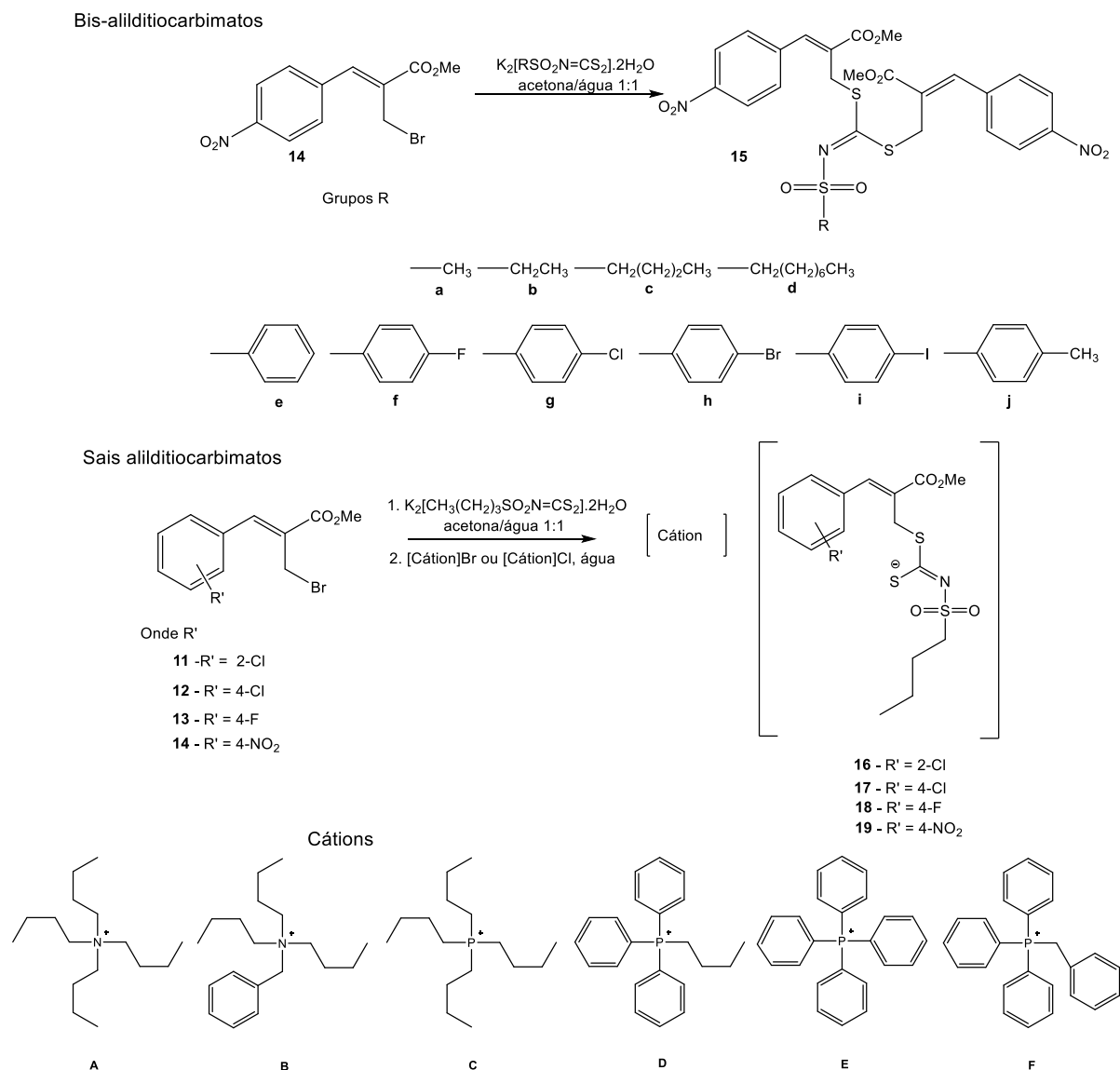
Figura 3. Sais de alilditiocarbimatos com atividade antifúngica e aceleradora da vulcanização da borracha (ALBUINI, 2016).

Neste trabalho, esses estudos foram ampliados (ALBUINI-OLIVEIRA *et al.*, 2020), partindo de diferentes aldeídos (Esquema 3) e avaliando as atividades dos novos alilditiocarbimatos frente a diversos fungos: *B. cinerea*, *C. acutatum*, *R. solani*, *F. oxysporum* e *S. sclerotiorum*.



Esquema 3. Rota sintética para produção dos precursores.

Ainda, os alilditiocarbimatos preparados neste trabalho foram isolados como sais com diferentes cátions de amônio e fosfônio quaternários como contra-íons (Esquema 4). Também foram preparadas moléculas neutras contendo dois grupos alílicos ligados aos átomos de enxofre do ditiocarbimato (Esquema 4). Para essas novas moléculas, foram utilizados ditiocarbimatos de potássio com grupos alifáticos e com grupos aromáticos substituídos.



Esquema 4. Rota sintética para a produção dos bis-alilditiocarbimatos e sais de alilditiocarbimatos.

Este capítulo descreve a metodologia utilizada nas sínteses e também a caracterização dos compostos preparados.

2.MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Generalidades Metodológicas

2.1.1 Cromatografia em Camada Delgada (CCD)

Placas de sílica-gel Whatman AL SIL G/UV 250 μ m foram utilizadas para as análises por CCD. Após eluição com solvente apropriado, as placas foram observadas

sob lâmpada ultravioleta ($\lambda = 254$ nm) e reveladas com solução de permanganato de potássio (3 g de KMnO_4 , 20 g de K_2CO_3 , 5 mL de solução de KOH 5% e 300 mL de água).

2.1.2. Temperaturas de Fusão (Tf)

Para determinação das temperaturas de fusão foi utilizado o aparelho Microquímica *MQAPF-302*, sem correção.

2.1.3. Espectroscopia no Infravermelho (IV)

O espectrômetro Varian 660 FT-IR (ATR) foi empregado para obtenção dos espectros de IV.

2.1.4. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

O espectrômetro VARIAN MERCURY 300 foi utilizado para obtenção dos espectros de RMN de ^1H de 300 MHz e de ^{13}C de 75 MHz. Já os espectros de RMN de ^1H de 200 MHz e de ^{13}C de 50 MHz foram obtidos em espectrômetro Bruker AVANCE DPX 200. Os experimentos de RMN de ^1H de 400 MHz e de ^{13}C 100 MHz foram obtidos em espectrômetro Bruker AVANCE DRX 400. Para obtenção dos espectros de RMN de ^1H de 500 MHz e de ^{13}C 125 MHz foi utilizado um espectrômetro Bruker AVANCE III HD 500.

Clorofórmio (CDCl_3) foi utilizado como solvente e tetrametilsilano (TMS) foi o padrão de referência interna ($\delta = 0$). As constantes de acoplamento (J) foram expressas em Hertz (Hz).

2.1.5. Espectrometria de massas de alta resolução (HR-ESI-MS)

Um espectrômetro MicrOTOF QII contendo um analisador de massas do tipo híbrido quadrupolo/TOF (Bruker Daltonics) foi utilizado para a determinação das massas exatas dos compostos através do método HR-ESI-MS (High-resolution electrospray ionisation mass spectrometry) em solução em acetonitrila com infusão direta. Essas análises foram feitas no Núcleo de Análise de Biomoléculas (NuBioMol) da UFV.

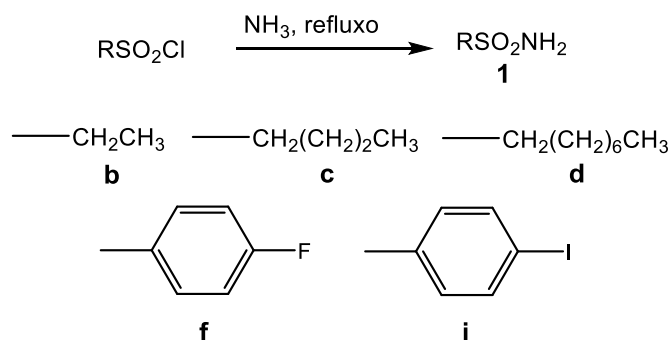
2.1.6. Análise elementar

As análises de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram realizadas utilizando um equipamento Leco TruSpec Micro.

2.2. Sínteses

2.2.1. Síntese de sulfonamidas

Neste trabalho foram utilizadas: metanossulfonamida (**1a**), etanossulfonamida (**1b**), butanossulfonamida (**1c**), octanossulfonamida (**1d**) benzenossulfonamida (**1e**), 4-fluorobenzenossulfonamida (**1f**), 4-clorobenzenossulfonamida (**1g**), 4-bromobenzenossulfonamida (**1h**), 4-iodobenzenossulfonamida (**1i**) e 4-metilbenzenossulfonamida (**1j**). As sulfonamidas **1a**, **1e**, **1g**, **1h**, **1j** foram adquiridas da Sigma-Aldrich®. Devido aos elevados custos, as demais sulfonamidas foram preparadas conforme procedimento descrito na literatura (CUNHA, 2008) a partir dos respectivos cloretos de sulfonila em reação com solução concentrada de amônia, sob refluxo, como mostrado no esquema 5.



Esquema 5. Preparação das sulfonamidas **1b-d**, **1f** e **1i**.

A um balão de fundo redondo foram adicionados 15,0 mL de solução de NH₃ concentrada (25 %, d = 0,91 g.cm⁻³). O sistema foi mantido em agitação magnética e um condensador foi acoplado ao balão. Em seguida, foram adicionados mais 35 mL da solução de NH₃ concentrada e o sistema foi mantido em aquecimento e refluxo por 30 minutos.

Após o resfriamento da reação foram adicionados 100 mL de água destilada gelada e as sulfonamidas 4-fluorobenzenossulfonamida e 4-iodobenzenossulfonamida precipitaram. As sulfonamidas foram filtradas, lavadas com água e mantidas em dessecador sob pressão reduzida até secagem completa.

Para a obtenção das sulfonamidas etanossulfonamida, butanossulfonamida e octanossulfonamida, evaporou-se 3/4 da solução resultante da reação e, após resfriamento, foram feitas 6 extrações com 30 mL de acetato de etila. As fases

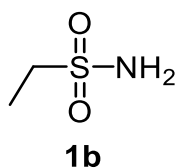
orgânicas das extrações foram reunidas, secas com sulfato de sódio anidro e concentradas em evaporador rotatório para remoção do acetato de etila.

As sulfonamidas preparadas são sólidos brancos e foram obtidas com bons rendimentos (Tabela 1). Estes compostos foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho e temperaturas de fusão. Estes resultados foram comparados com dados da literatura (CUNHA, 2008; LINDEMANN, 2004; GOWDA *et al*, 2002; ALVES, 2009).

Tabela 1. Rendimentos das sínteses das sulfonamidas **1b-d**, **1f** e **1i**.

Produto	Rendimento
1b	76%
1c	73%
1d	69%
1f	80%
1i	85%

A seguir são mostrados os dados obtidos para as sulfonamidas preparadas.



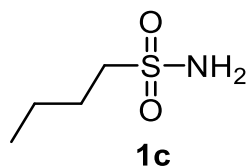
Nome: Etanossulfonamida

FM: C₂H₇NO₂S

MM: 109,02 g mol⁻¹

Tf: 53,8-55,0 °C.

IV (ATR) $\bar{\nu}_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$: 3344, 3261, 2995, 2976, 2947, 2883, 1560, 1456, 1419, 1385, 1313, 1284, 1236, 1130, 1047, 987, 891, 783, 727, 694, 642, 534, 490, 430. (Figura 61).



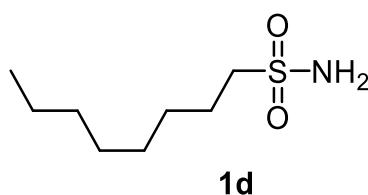
Nome: Butanossulfonamida

FM: C₄H₁₁NO₂S

MM: 137,20 g mol⁻¹

Tf: 36,1- 38,0 °C.

IV (ATR) $\bar{\nu}_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$: 3336, 3251, 2989, 2954, 2933, 2875, 1543, 1468, 1421, 1381, 1296, 1271, 1244, 1200, 1134, 1097, 1061, 1043, 937, 897, 883, 787, 735, 688, 567, 530, 509, 498, 417 (Figura 62).



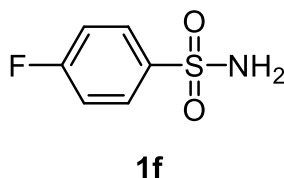
Nome: Octanossulfonamida

FM: C₈H₁₉NO₂S

MM: 193,31 g mol⁻¹

Tf: 70,0-71,5 °C

IV (ATR) $\bar{\nu}_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$: 3352, 3269, 2954, 2918, 2870, 2848, 1545, 1460, 1412, 1335, 1308, 1288, 1257, 1248, 1219, 1205, 1136, 1090, 1066, 1007, 985, 890, 787, 744, 723, 665, 611, 586, 511, 490, 476, 445 (Figura 63).



Nome: 4-fluorobenzenossulfonamida

FM: C₆H₆FNO₂S

MM: 175,18 g mol⁻¹

Tf: 122,1-123,6 °C.

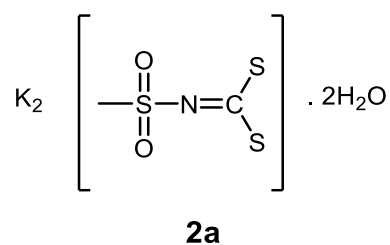
IV (ATR) $\bar{\nu}_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$: 3354, 3255, 3109, 3076, 1585, 1491, 1408, 1327, 1288, 1227, 1176, 1147, 1092, 1012, 949, 910, 837, 814, 669, 631, 609, 553, 532, 488, 407 (Figura 64).

Os rendimentos obtidos para as sínteses dos ditiocarbimatos são mostrados na tabela 2.

Tabela 2. Rendimentos das sínteses dos *N*-R-sulfonilditiocarbimatos de potássio diidratados.

Produto	Rendimento
2a	77%
2b	72%
2c	72%
2d	60%
2e	95%
2f	89%
2g	94%
2h	90%
2i	83%
2j	70%

Por não serem compostos inéditos, os *N*-R-sulfonilditiocarbimatos de potássio preparados foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho. Os resultados encontrados foram compatíveis com dados da literatura (ALVES, 2009). A seguir serão descritos os dados encontrados para cada ditiocarbimato de potássio.

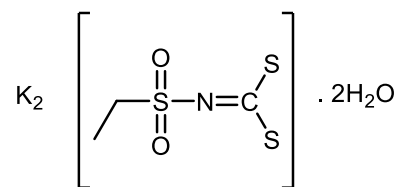


Nome: *N*-(metilsulfonyl)ditiocarbimato de potássio diidratado

FM: K₂C₂H₃NS₃O₂ · 2H₂O

MM: 283,46 g.mol⁻¹

IV (ATR) $\bar{\nu}_{\text{máx}}$ / cm⁻¹: 3379, 2976, 2935, 2877, 1624, 1454, 1408, 1392, 1371, 1296, 1240, 1211, 1103, 1049, 955, 854, 820, 771, 721, 667, 642, 592, 569, 553, 509 (Figura 66).

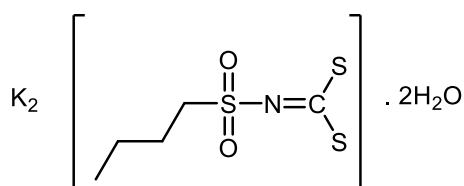
**2b**

Nome: *N*-(etilsulfonil)ditiocarbimato de potássio diidratado

FM: $K_2C_3H_5NS_3O_2 \cdot 2H_2O$

MM: 297,50 g.mol⁻¹

IV (ATR) $\bar{\nu}_{\text{máx}}/ \text{cm}^{-1}$: 3373, 2976, 2937, 2877, 1626, 1539, 1454, 1408, 1392, 1371, 1331, 1296, 1238, 1211, 1103, 1049, 957, 856, 818, 771, 721, 667, 642, 592, 571, 553, 509 (Figura 67).

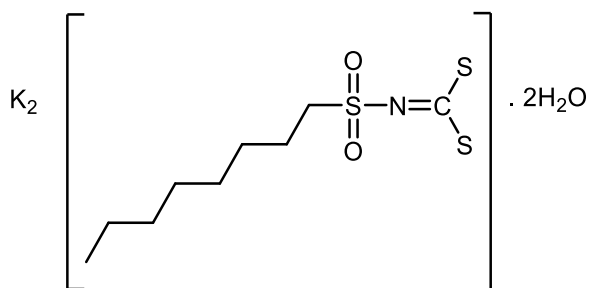
**2c**

Nome: *N*-(butilsulfonil)ditiocarbimato de potássio diidratado

FM: $K_2C_5H_9NS_3O_2 \cdot 2H_2O$

MM: 324,95 g.mol⁻¹

IV (ATR) $\bar{\nu}_{\text{máx}}/ \text{cm}^{-1}$: 3344, 2960, 2933, 2868, 1658, 1632, 1502, 1466, 1437, 1390, 1252, 1236, 1221, 1124, 1103, 953, 920, 883, 854, 756, 739, 706, 652, 596, 569, 540, 517, 486, 463 (Figura 68).

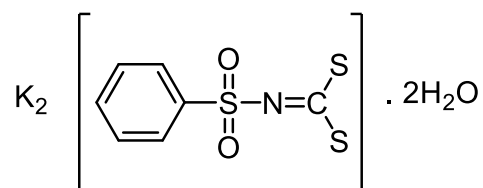
**2d**

Nome: *N*-(octilsulfonil)ditiocarbimato de potássio diidratado

FM: $K_2C_9H_{17}NS_3O_2 \cdot 2H_2O$

MM: 381,01 g.mol⁻¹

IV (ATR) $\bar{\nu}_{\text{máx}}/ \text{cm}^{-1}$: 3344, 3163, 2954, 2918, 2850, 1651, 1597, 1456, 1402, 1377, 1354, 1325, 1271, 1254, 1234, 1201, 1169, 1146, 1109, 970, 860, 837, 754, 727, 665, 654, 600, 565, 523, 492, 439 (Figura 69).



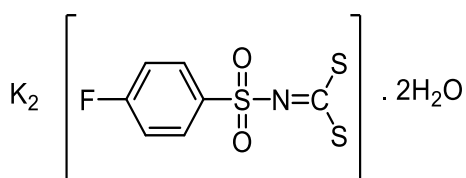
2e

Nome: *N*-(fenilsulfonil)ditiocarbimato de potássio diidratado

FM: $\text{K}_2\text{C}_7\text{H}_5\text{NS}_3\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

MM: 345,54 g.mol⁻¹

IV (ATR) $\bar{\nu}_{\text{máx}}/ \text{cm}^{-1}$: 3334, 3238, 3143, 1651, 1616, 1450, 1381, 1254, 1180, 1130, 1080, 955, 937, 837, 816, 750, 721, 681, 588, 559, 486, 440 (Figura 70).



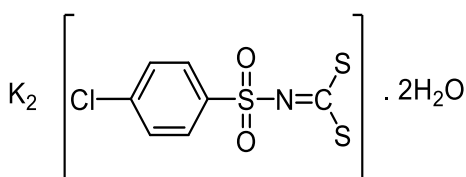
2f

Nome: *N*-(4-fluorofenilsulfonil)ditiocarbimato de potássio diidratado

FM: $\text{K}_2\text{C}_7\text{H}_4\text{FNS}_3\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

MM: 363,52 g.mol⁻¹

IV (ATR) $\bar{\nu}_{\text{máx}}/ \text{cm}^{-1}$: 3471, 3307, 3226, 3163, 1651, 1589, 1493, 1402, 1298, 1254, 1215, 1153, 1130, 1078, 970, 945, 852, 823, 683, 648, 627, 559, 548, 451, 430 (Figura 71).



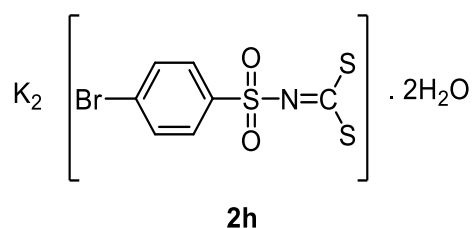
2g

Nome: *N*-(4-clorofenilsulfonil)ditiocarbimato de potássio diidratado

FM: $K_2C_7H_4ClNS_3O_2 \cdot 2H_2O$

MM: 379,98 g.mol⁻¹

IV (ATR) $\bar{\nu}_{\text{máx}}/ \text{cm}^{-1}$: 3460, 3332, 3242, 3161, 1647, 1581, 1460, 1392, 1282, 1254, 1174, 1130, 1080, 1012, 968, 847, 812, 750, 673, 619, 592, 559, 501, 472, 442 (Figura 72).

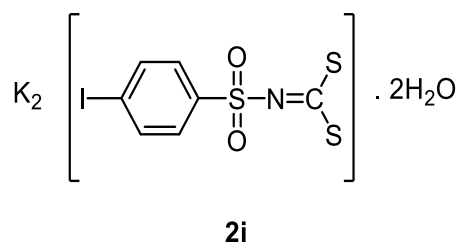


Nome: *N*-(4-bromofenilsulfonil)ditiocarbimato de potássio diidratado

FM: $K_2C_7H_4BrNS_3O_2 \cdot 2H_2O$

MM: 424,74 g.mol⁻¹

IV (ATR) $\bar{\nu}_{\text{máx}}/ \text{cm}^{-1}$: 3334, 3234, 3161, 1653, 1574, 1470, 1437, 1404, 1387, 1282, 1254, 1176, 1126, 1078, 1066, 1007, 964, 843, 808, 737, 698, 667, 611, 602, 557, 536, 498, 440, 411 (Figura 73).

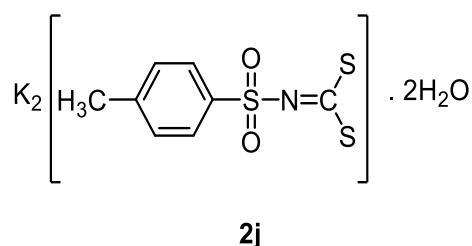


Nome: *N*-(4-iodofenilsulfonil)ditiocarbimato de potássio diidratado

FM: $K_2C_7H_4INS_3O_2 \cdot 2H_2O$

MM: 471,23 g.mol⁻¹

IV (ATR) $\bar{\nu}_{\text{máx}}/ \text{cm}^{-1}$: 3427, 3255, 3184, 1633, 1617, 1566, 1470, 1383, 1279, 1250, 1178, 1130, 1078, 1003, 945, 852, 802, 729, 696, 661, 584, 559, 494, 432 (Figura 74).



Nome: *N*-(*p*-toluenosulfonil)ditiocarbimato de potássio diidratado

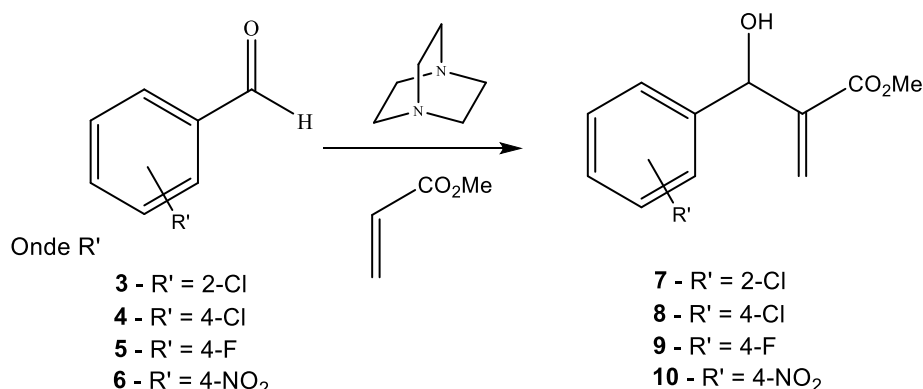
FM: $K_2C_8H_7NS_3O_2 \cdot 2H_2O$

MM: 359,64 g.mol⁻¹

IV (ATR) $\bar{\nu}_{\text{máx}}/ \text{cm}^{-1}$: 3332, 3236, 3151, 1651, 1599, 1495, 1398, 1377, 1250, 1178, 1130, 1082, 970, 845, 806, 681, 648, 598, 561, 548, 499, 444 (Figura 75).

2.2.3. Síntese de adutos de Morita-Baylis-Hillman (MBH)

O adutos de MBH (**7**, **8**, **9** e **10**) foram preparados a partir da reação de 2-clorobenzaldeído (**3**), 4-clorobenzaldeído (**4**), 4-fluorobenzaldeído (**5**) e 4-nitrobenzaldeído (**6**) com acrilato de metila na presença do catalisador 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO) (LIMA-JÚNIOR *et al.*, 2010), conforme mostrado no esquema 7.

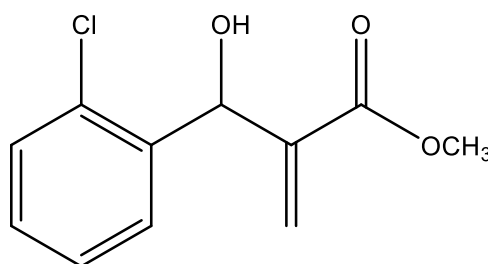


Esquema 7. Síntese de adutos de Morita-Baylis-Hillman.

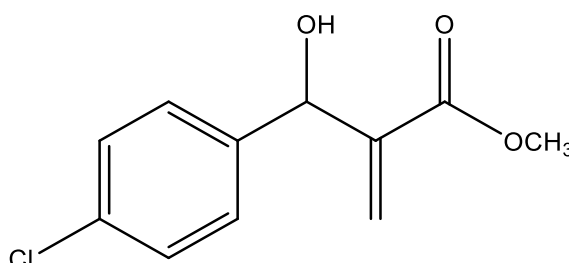
Adicionaram-se 6 mmol do aldeído, 18 mmol (3,3 mL) de acrilato de metila e 6 mmol (0,676 g) de DABCO a um balão de fundo redondo de 50 mL e o sistema foi mantido sob agitação. Os tempos de reação variaram de acordo com o aldeído utilizado. Ao final da reação, foram adicionados 10 mL de água e 20 mL de diclorometano e transferiu-se essa mistura para um funil de decantação. A fase orgânica foi recolhida e foram realizadas outras duas extrações com 20 mL de diclorometano. Os extratos orgânicos foram reunidos e secos com sulfato de sódio anidro, filtrados e concentrados sob pressão reduzida. Para purificação dos adutos de MBH foi empregada cromatografia em coluna de sílica gel 60 (70-230 mesh) e hexano/acetato de etila 4:1 V/V como eluente. Os produtos obtidos são óleos amarelos claros e os rendimentos de cada um deles é mostrado na tabela 3.

Tabela 3. Rendimentos das reações de síntese dos adutos de MBH.

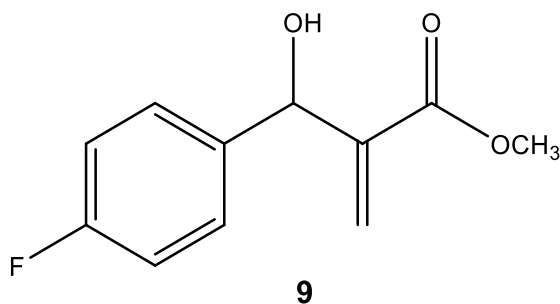
Aduto de MBH	Tempo de reação	Rendimento
7	6 h	92 %
8	24 h	85 %
9	96 h	70 %
10	5 h	91 %

**7****Nome:** 2-[hidroxi(2-clorofenil)metil]acrilato de metila (**7**)**FM:** C₁₁H₁₁ClO₃**MM:** 226,04 g mol⁻¹

IV (ATR) $\bar{\nu}_{\text{máx}}$ / cm⁻¹: 3425, 3066, 2999, 2953, 1707, 1631, 1595, 1574, 1471, 1439, 1396, 1336, 1265, 1194, 1142, 1055, 1026, 991, 960, 935, 854, 835, 816, 756, 741, 696, 663, 607, 555, 534, 465, 420 (Figura 76).

**8****Nome:** 2-[hidroxi(4-clorofenil)metil]acrilato de metila (**8**)**FM:** C₁₁H₁₁ClO₃**MM:** 226,04 g mol⁻¹

IV (ATR) $\bar{\nu}_{\text{máx}}$ / cm⁻¹: 3425, 3001, 2953, 2902, 2850, 2031, 1971, 1911, 1707, 1630, 1597, 1489, 1439, 1406, 1335, 1309, 1271, 1194, 1146, 1088, 1038, 1014, 991, 958, 933, 843, 816, 739, 692, 644, 582, 546, 480, 469 (Figura 77).

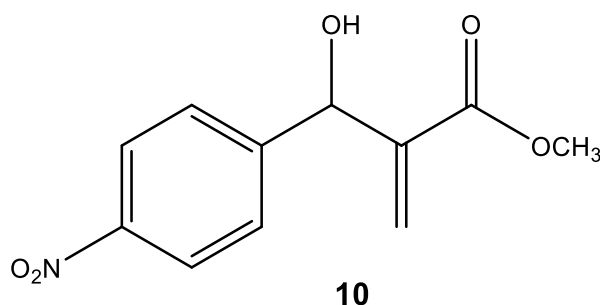


Nome: 2-[hidroxi(4-fluorofenil)metil]acrilato de metila (**9**)

FM: C₁₁H₁₁FO₃

MM: 210,07 g mol⁻¹

IV (ATR) $\bar{\nu}_{\text{máx}}$ / cm⁻¹: 3421, 3003, 2954, 2908, 2856, 1707, 1630, 1604, 1508, 1439, 1396, 1335, 1308, 1275, 1221, 1194, 1146, 1097, 1038, 1016, 991, 958, 933, 854, 833, 818, 791, 727, 708, 665, 634, 565, 546, 523, 411 (Figura 78).



Nome: 2-[hidroxi(4-nitrofenil)metil]acrilato de metila (**10**)

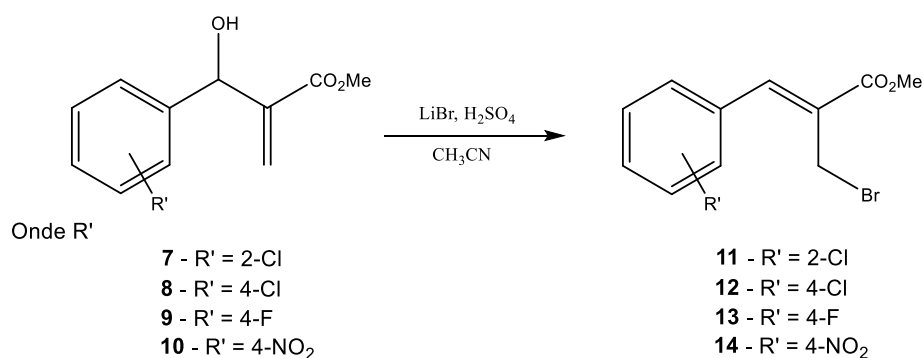
FM: C₁₁H₁₁NO₅

MM: 237,06 g mol⁻¹

IV (ATR) $\bar{\nu}_{\text{máx}}$ / cm⁻¹: 3508, 3105, 3088, 2958, 2887, 2852, 1969, 1695, 1628, 1601, 1516, 1444, 1392, 1336, 1309, 1292, 1223, 1194, 1142, 1107, 1041, 1012, 982, 933, 885, 849, 841, 827, 816, 750, 725, 700, 665, 636, 627, 546, 509, 476, 436 (Figura 79).

2.2.4. Síntese de brometos alílicos.

Os adutos de Morita-Baylis-Hillman (**7**, **8**, **9** e **10**) foram convertidos nos seus respectivos brometos alílicos (**11**, **12**, **13** e **14**) através da reação com brometo de lítio e ácido sulfúrico (FERREIRA *et al.*, 2009), conforme ilustrado no esquema 8.

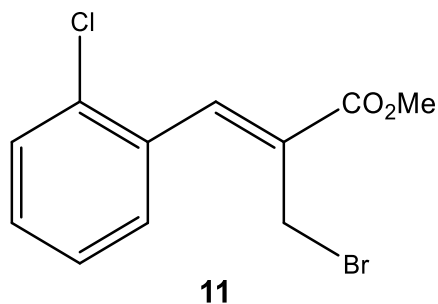


Esquema 8. Síntese dos brometos alílicos derivado dos adutos de Morita-Baylis-Hillman.

Em um balão de fundo redondo de 50 mL foram adicionados 5 mmol dos adutos de MBH (**7**, **8**, **9** e **10**) e 15 mL de acetonitrila em banho de gelo (0-5 °C). Em seguida, adicionaram-se 20 mmol (1,74 g) de brometo de lítio e 20 mmol (1,3 mL) de ácido sulfúrico concentrado dissolvido em 5 mL de acetonitrila. Após a adição do ácido, retirou-se o banho de gelo e a mistura foi mantida sob agitação à temperatura ambiente durante 6 horas. Ao final desse tempo, a mistura foi diluída com 25 mL de diclorometano e transferida para um funil de decantação. A mistura foi lavada com 10 mL de água e soluções saturadas de NaHCO₃ (2 x 10 mL) e de NaCl (2 x 10 mL). Em seguida, a fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro, filtrada e concentrada sob pressão reduzida. Após purificação por cromatografia em coluna de sílica gel 60 (70-230 mesh) com hexano:acetato de etila 2:1 V/V como eluente, foram obtidos os produtos com os rendimentos mostrados na tabela 4.

Tabela 4. Rendimentos das reações de síntese dos brometos alílicos derivados dos adutos de MBH.

Brometo alílico	Rendimento
11	79 %
12	85 %
13	76 %
14	83 %



Nome: (Z)-2-(bromometil)-3-(2-clorofenil)acrilato de metila

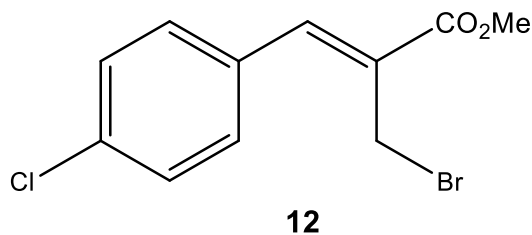
FM: C₁₁H₁₀BrClO₂

MM: 289,55 g mol⁻¹

Aspecto: Sólido amarelo

Tf: 66,5-67,0 °C

IV (ATR) $\bar{\nu}_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$: 3045, 3026, 2951, 2922, 2846, 1959, 1712, 1622, 1589, 1566, 1541, 1470, 1444, 1433, 1379, 1360, 1286, 1267, 1219, 1203, 1196, 1155, 1126, 1080, 1053, 1036, 978, 953, 928, 908, 872, 843, 829, 768, 756, 731, 700, 671, 621, 582, 538, 509, 461, 430, 418 (Figura 80).



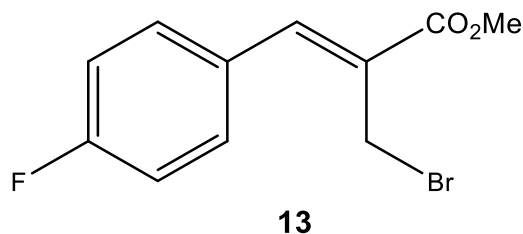
Nome: (Z)-2-(bromometil)-3-(4-clorofenil)acrilato de metila

FM: C₁₁H₁₀BrClO₂

MM: 289,55 g mol⁻¹

Aspecto: Óleo amarelo

IV (ATR) $\bar{\nu}_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$: 3030, 2995, 2951, 2845, 2158, 2025, 1712, 1624, 1591, 1566, 1491, 1435, 1404, 1365, 1311, 1261, 1213, 1200, 1153, 1092, 1076, 1012, 974, 922, 906, 831, 812, 769, 727, 694, 648, 631, 619, 534, 519, 501, 451, 440, 413 (Figura 81).



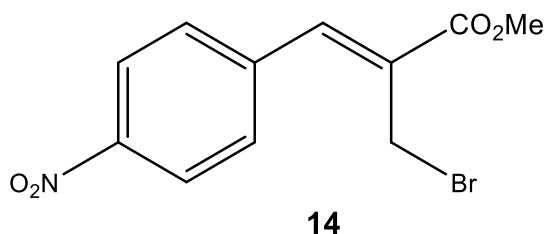
Nome: (Z)-2-(bromometil)-3-(4-fluorofenil)acrilato de metila

FM: C₁₁H₁₀BrFO₂

MM: 271,98 g mol⁻¹

Aspecto: Óleo amarelo

IV (ATR) $\bar{\nu}_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$: 3035, 2956, 2931, 2873, 1714, 1628, 1599, 1508, 1437, 1414, 1371, 1311, 1294, 1267, 1228, 1217, 1201, 1153, 1101, 1080, 1014, 972, 920, 908, 856, 837, 787, 766, 715, 683, 634, 621, 528, 511, 415 (Figura 82).



Nome: (Z)-2-(bromometil)-3-(4-nitrofenil)acrilato de metila

FM: C₁₁H₁₀BrNO₄

MM: 298,98 g mol⁻¹

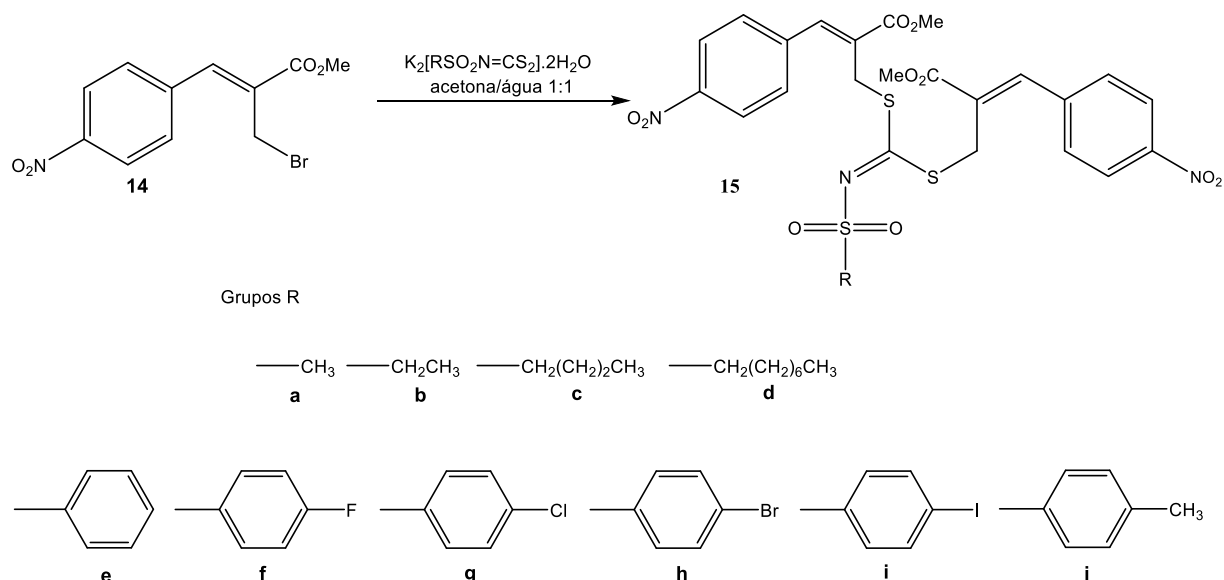
Aspecto: Sólido amarelo

Tf: 121,2-122,8 ° C.

IV (ATR) $\bar{\nu}_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$: 3099, 3078, 3032, 2953, 2924, 2848, 1716, 1626, 1593, 1514, 1495, 1448, 1433, 1412, 1342, 1302, 1271, 1203, 1155, 1109, 1076, 1012, 976, 935, 906, 866, 856, 835, 814, 769, 752, 710, 687, 636, 627, 617, 544, 517, 494, 424 (Figura 83).

2.2.5. Síntese dos bis-alilditiocarbimatos (**15a-j**).

Os bis-alilditiocarbimatos (**15a-j**), com ambos enxofres do nucleófilo alquilados, foram sintetizados a partir do brometo alílico **14** em reação com os ditiocarbimatos de potássio **2a-j**, conforme ilustrado no esquema 9. Os dez produtos dessas reações (**15a-j**) são inéditos.



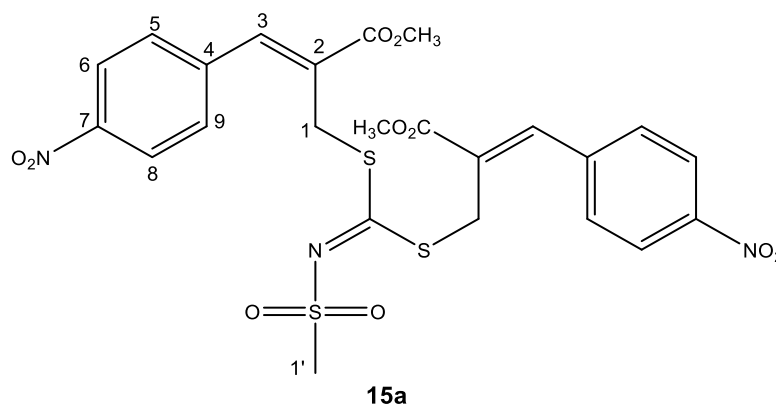
Esquema 9. Síntese dos bis-alditiocarbimatos.

A um balão de fundo redondo adicionou-se 0,60 mmol do brometo alílico **14** (0,179 g) e 5 mL de acetona. O ditiocarbimato apropriado (0,30 mmol) foi solubilizado em 5 mL de água e adicionado gota a gota ao balão contendo a solução do brometo alílico. A mistura foi mantida sob agitação durante 1 h e o sólido branco obtido foi filtrado sob pressão reduzida em funil de vidro sinterizado G4, lavado com água/acetona 1:1 e mantido em dessecador até secagem completa. Todos o bis-alditiocarbimatos são solúveis em clorofórmio, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, acetonitrila, diclorometano e acetona, pouco solúveis em acetato de etila, metanol e etanol, e insolúveis em água, hexano e éter etílico. Os rendimentos obtidos são mostrados na tabela 5.

Tabela 5. Rendimentos dos processos de síntese dos bis-alilditiocarbimatos (**15a-j**).

Bis-alilditiocarbimato	Rendimento
15a	82 %
15b	76 %
15c	79 %
15d	82 %
15e	84 %
15f	83 %
15g	83 %
15h	76 %
15i	71 %
15j	85 %

A seguir são descritos os dados de caracterização obtidos para cada produto.



Nome: (N-metilsulfonil)ditiocarbimato de bis[(Z)-2-(metoxicarbonil)-3-(4-nitrofenil)alila]

FM: C₂₄H₂₃N₃O₁₀S₃

MM: 609,64 g.mol⁻¹

Tf: 64,1-65,9 °C.

IV (ATR) $\bar{\nu}_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$: 2951, 2935, 2848, 2160, 1707, 1633, 1595, 1518, 1491, 1435, 1342, 1300, 1261, 1217, 1192, 1165, 1138, 1107, 1082, 1012, 976, 951, 916, 893, 850, 814, 785, 750, 708, 683, 627, 615, 590, 536, 519, 484, 463, 436 (Figura 84).

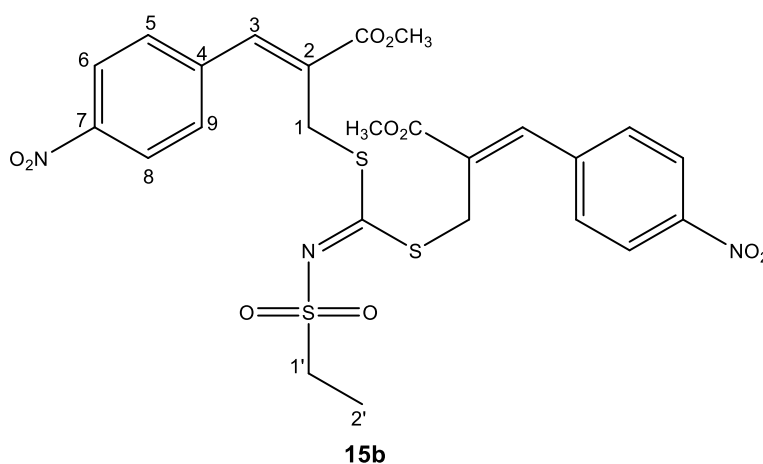
RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃): δ 2,97 (s, 3H, H1'), 3,87 (s, 6H, OCH₃), 4,24 (s, 4H, H1), 7,56 (d, 4H, *J* = 8 Hz, H5, H9), 7,89 (s, 2H, H3), 8,29 (d, 4H, *J* = 8 Hz, H6, H8) (Figura 85).

RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3): δ 31,1 (C1), 41,9 (C1'), 52,9 (OCH₃), 124,1 (C6, C8), 128,2 (C2), 130,1 (C5, C9), 140,3 (C3), 141,3 (C4), 148,1 (C7), 165,9 (C=O), 180,1 (C=N) (Figura 86).

Análise elementar: Medido (calculado para $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_{10}\text{S}_3$): C, 49,29 (47,28); H, 3,95 (3,80); N, 6,84 (6,89).

HR-ESI-MS (modo catiônico), m/z : Calculado para $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{N}_3\text{O}_{10}\text{S}_3^+$: 610,0624

Experimental para $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{N}_3\text{O}_{10}\text{S}_3^+$: 610,0651



Nome: (*N*-etilsulfonil)ditiocarbimato de bis[(*Z*)-2-(metoxicarbonil)-3-(4-nitrofenil)alila]

FM: $\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_{10}\text{S}_3$

MM: 623,67 g.mol⁻¹

Tf: 83,1-84,9 °C.

IV (ATR) $\bar{\nu}_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$: 3105, 3047, 2953, 2852, 2158, 1701, 1633, 1597, 1518, 1491, 1439, 1342, 1309, 1265, 1215, 1194, 1159, 1136, 1107, 1084, 1051, 1012, 972, 943, 885, 868, 852, 839, 812, 783, 746, 721, 694, 685, 625, 571, 519, 494, 438 (Figura 87).

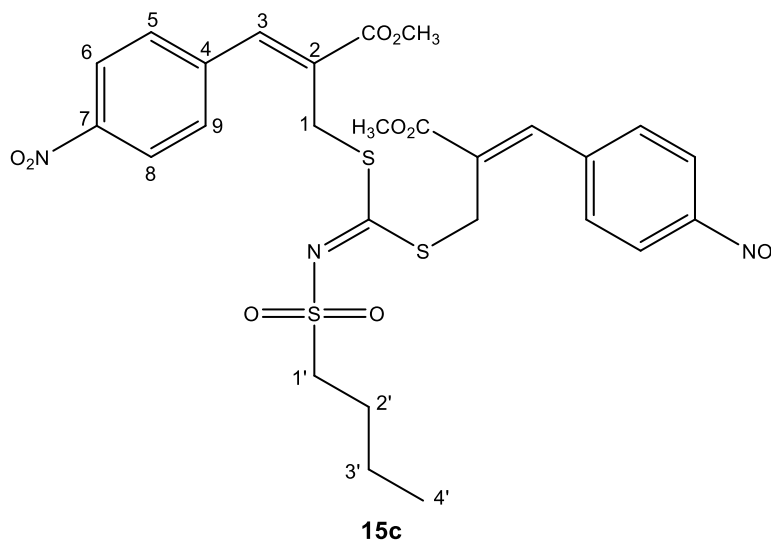
RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ 1,33 (t, 3H, $J = 7$ Hz, H2'), 3,06 (d, 2H, $J = 7$ Hz, H1'), 3,87 (s, 6H, OCH₃), 4,24 (s, 4H, H1), 7,56 (d, 4H, $J = 8$ Hz, H5, H9), 7,90 (s, 2H, H3), 8,29 (d, 4H, $J = 8$ Hz, H6, H8) (Figura 88).

RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3): δ 8,1 (C2'), 31,1 (C1), 48,8 (C1'), 53,0 (OCH₃), 124,2 (C6, C8), 128,1 (C2), 130,2 (C5, C9), 140,3 (C3), 141,4 (C4), 148,0 (C7), 165,9 (C=O), 180,1 (C=N) (Figura 89).

Análise elementar: Medido (calculado para $\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_{10}\text{S}_3$): C, 48,40 (48,15); H, 4,24 (4,04); N, 6,58 (6,74).

HR-ESI-MS (modo catiônico), m/z : Calculado para $C_{25}H_{26}N_3O_{10}S_3^+$: 624,0780

Experimental para $C_{25}H_{26}N_3O_{10}S_3^+$: 624,0769



Nome: (*N*-butilsulfonil)ditiocarbimato de bis[(*Z*)-2-(metoxicarbonil)-3-(4-nitrofenil)alila]

FM: $C_{27}H_{29}N_3O_{10}S_3$

MM: 651,72 g.mol⁻¹

Tf: 93,8-95,4 °C.

IV (ATR) $\bar{\nu}_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$: 3107, 2954, 2939, 2873, 2158, 1712, 1633, 1597, 1518, 1483, 1439, 1410, 1342, 1308, 1265, 1215, 1203, 1161, 1134, 1109, 1078, 1012, 972, 945, 916, 850, 814, 781, 750, 714, 698, 685, 627, 615, 573, 538, 515, 496, 440 (Figura 90).

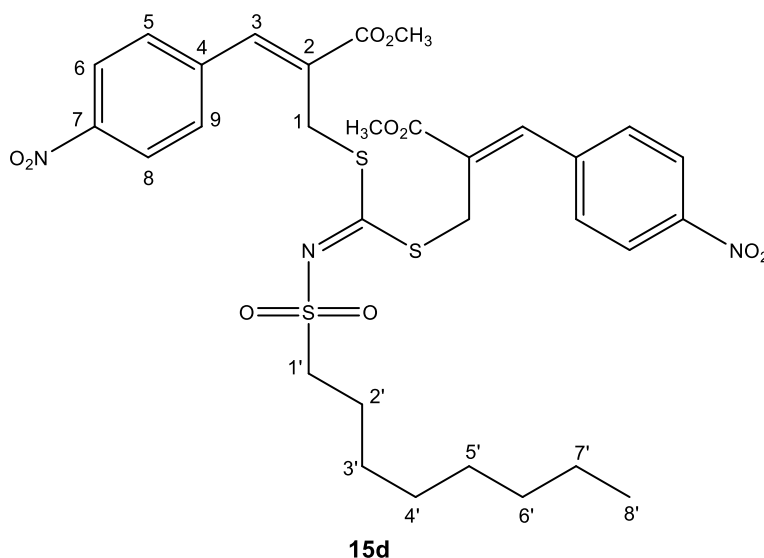
RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ 0,87 (t, 3H, $J = 7$ Hz, C4'), 1,32-1,44 (m, 2H, C3'), 1,71-1,81 (m, 2H, C2'), 3,04 (t, 2H, $J = 8$ Hz, C1'), 3,87 (s, 6H, OCH₃), 4,24 (s, 4H, H1), 7,56 (d, 4H, $J = 8$ Hz, H5, H9), 7,89 (s, 2H, H3), 8,29 (d, 4H, $J = 8$ Hz, H6, H8) (Figura 91).

RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3): δ 13,5 (C4'), 21,5 (C3'), 25,2 (C2'), 31,1 (C1), 53,0 (OCH₃), 54,0 (C1'), 124,2 (C6, C8), 128,1 (C2), 130,2 (C5, C9), 140,3 (C3), 141,4 (C4), 148,0 (C7), 165,9 (C=O), 179,8 (C=N) (Figura 92).

Análise elementar: Medido (calculado para $C_{27}H_{29}N_3O_{10}S_3$): C, 49,10 (49,76); H, 4,33 (4,49); N, 6,73 (6,45).

HR-ESI-MS (modo catiônico), m/z : Calculado para $C_{27}H_{30}N_3O_{10}S_3^+$: 652,1093

Experimental para $C_{27}H_{30}N_3O_{10}S_3^+$: 652,1087



Nome: (*N*-octilsulfonil)ditiocarbimato de bis[*Z*]-2-(metoxicarbonil)-3-(4-nitrofenil)alila]

FM: C₃₁H₃₇N₃O₁₀S₃

MM: 707,83 g.mol⁻¹

Tf: 116,3-117,5 °C.

IV (ATR) $\bar{\nu}_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$: 2927, 2854, 1714, 1633, 1595, 1522, 1508, 1466, 1435, 1404, 1381, 1342, 1311, 1255, 1219, 1161, 1126, 1109, 1088, 1074, 1011, 970, 951, 941, 910, 864, 850, 827, 812, 781, 752, 714, 687, 615, 590, 550, 526, 490, 434 (Figura 93).

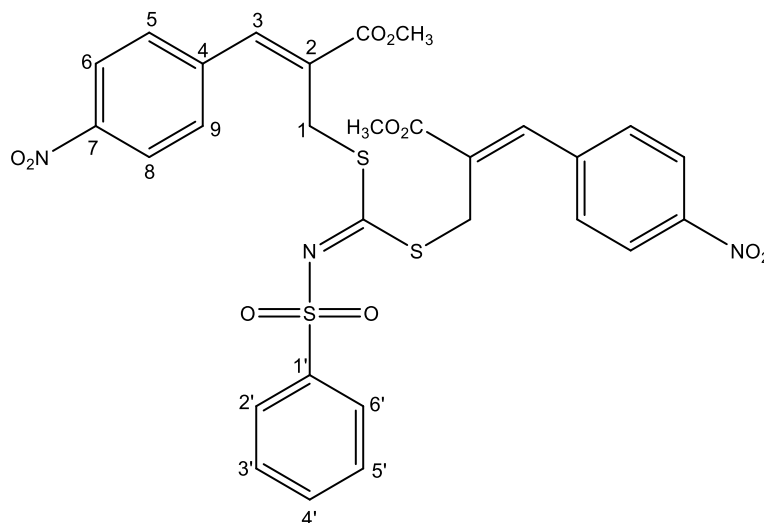
RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃): δ 0,82-0,86 (m, 3H, H8'), 1,22-1,34 (m, 10H, H3', H4', H5', H6', H7'), 1,75-1,80 (m, 2H, H2'), 3,03 (t, $J = 8$ Hz, 2H, H1'), 3,07 (s, 6H, OCH₃), 4,24 (s, 4H, H1), 7,56 (d, $J = 8$ Hz, 4H, H5, H9), 7,89 (s, 2H, H3), 8,29 (d, $J = 8$ Hz, 4H, H6, H8) (Figura 94).

RMN de ¹³C (75 MHz, CDCl₃): δ 14,1 (C8'), 22,6 (C2'), 23,2 (C7'), 25,3 (C3'), 28,2 (C4'), 29,0 (C5'), 31,1 (C1), 31,7 (C6'), 53,0 (OCH₃), 54,3 (C1'), 124,2 (C6, C8), 128,1 (C2), 130,2 (C5, C9), 140,3 (C3), 141,4 (C4), 148,1 (C7), 165,9 (C=O), 179,7 (C=N) (Figura 95).

Análise elementar: Medido (calculado para C₃₁H₃₇N₃O₁₀S₃): C, 52,90 (52,60); H, 5,39 (5,27); N, 5,97 (5,94).

HR-ESI-MS (modo catiônico), *m/z*: Calculado para C₃₁H₃₈N₃O₁₀S₃⁺: 708,1719

Experimental para C₃₁H₃₈N₃O₁₀S₃⁺: 708,1674



15e

Nome: (*N*-fenilsulfonil)ditiocarbimato de bis[(*Z*)-2-(metoxicarbonil)-3-(4-nitrofenil)alila]

FM: C₂₉H₂₅N₃O₁₀S₃

MM: 671,71 g.mol⁻¹

Tf: 121,7-122,9 °C.

IV (ATR) $\bar{\nu}_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$: 3103, 3076, 3007, 2951, 2848, 2166, 1709, 1633, 1597, 1514, 1460, 1444, 1435, 1342, 1311, 1304, 1263, 1219, 1182, 1155, 1107, 1084, 1012, 972, 953, 912, 889, 852, 827, 781, 752, 721, 683, 611, 590, 561, 525, 492, 469, 424 (Figura 96).

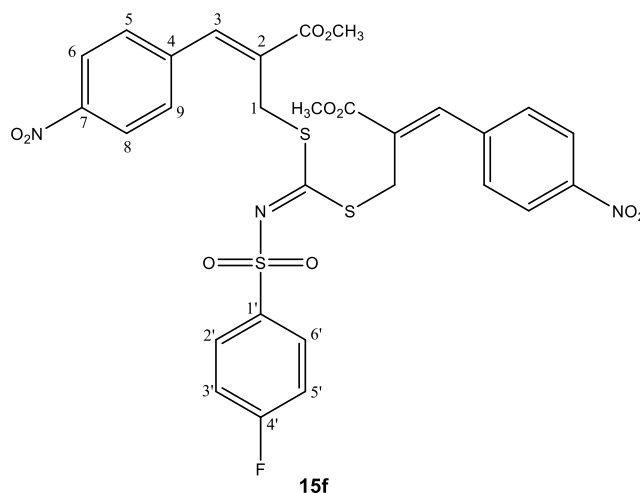
RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃): δ 3,85 (s, 6H, OCH₃), 4,21 (s, 4H, H1), 7,46-7,50 (m, 7H, H3, H2', H3', H4', H5', H6'), 7,81-7,86 (m, 4H, H5, H9), 8,20 (d, *J* = 9 Hz, 4H, H6, H8) (Figura 97).

RMN de ¹³C (75 MHz, CDCl₃): δ 31,1 (C1), 52,9 (OCH₃), 124,1 (C6, C8), 127,2 (C2', C6'), 128,2 (C2), 128,8 (C3', C5'), 130,1 (C5, C9), 133,1 (C4'), 139,8 (C1'), 140,2 (C3), 141,3 (C4), 148,0 (C7), 165,9 (C=O), 180,7 (C=N) (Figura 98).

Análise elementar: Medido (calculado para C₂₉H₂₅N₃O₁₀S₃): C, 52,7 (51,86); H, 3,79 (3,75); N, 6,43 (6,26).

HR-ESI-MS (modo catiônico), *m/z*: Calculado para C₂₉H₂₆N₃O₁₀S₃⁺: 672,0780

Experimental para C₂₉H₂₆N₃O₁₀S₃⁺: 672,0786



Nome: (*N*-(4-fluorofenil)sulfonil)ditiocarbimato de bis[(*Z*)-2-(metoxicarbonil)-3-(4-nitrofenil)alila]

FM: C₂₉H₂₄FN₃O₁₀S₃

MM: 689,70 g.mol⁻¹

Tf: 135,7-137,7 °C.

IV (ATR) $\bar{\nu}_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$: 3109, 2949, 2926, 2850, 2164, 1705, 1593, 1520, 1489, 1456, 1435, 1406, 1344, 1321, 1302, 1263, 1240, 1223, 1184, 1159, 1149, 1107, 1086, 1012, 974, 951, 912, 889, 852, 839, 827, 812, 781, 750, 719, 696, 671, 627, 611, 563, 538, 490, 447, 434, 405 (Figura 99).

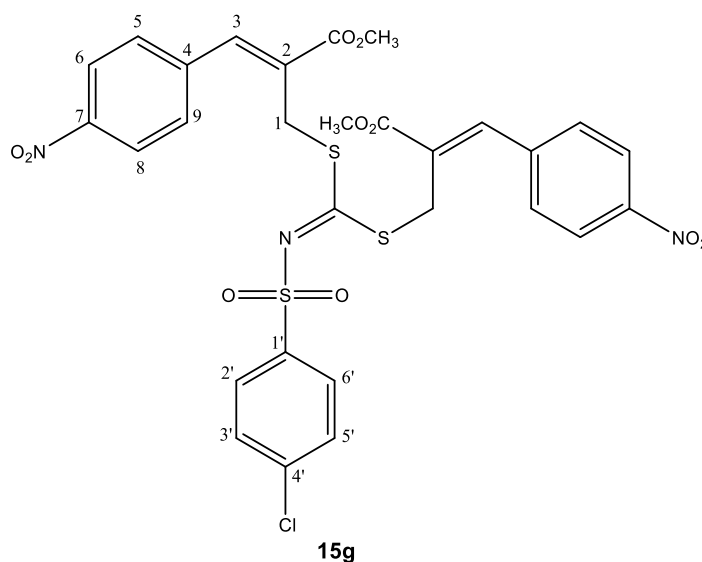
RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃): δ 3,85 (s, 3H, OCH₃), 4,20 (s, 2H, H₁), 7,13 (t, 2H, *J* = 8 Hz, H_{5'}, H_{3'}), 7,51 (d, *J* = 8 Hz, 4H, H₅ e H₉), 7,87 – 7,91 (m, 4H, H₃, H_{2'}, H_{6'}), 8,24 (d, 4H, *J* = 8 Hz, H₆, H₈) (Figura 100).

RMN de ¹³C (75 MHz, CDCl₃): δ 31,2 (C₁), 52,9 (OCH₃), 116,1 (d, *J* = 22,5 Hz, C_{5'}, C_{3'}), 124,1 (C₆ e C₈), 128,1 (C₂), 130,0 (d, *J* = 7,5 Hz, C_{2'} e C_{6'}), 130,1 (C₅, C₉), 136,2 (d, *J* = 3 Hz, C_{1'}), 140,2 (C₃), 141,2 (C₄), 148,0 (C₇), 165,3 (d, *J* = 254,3 Hz, C_{4'}), 165,9 (C=O), 180,9 (C=N) (Figura 101).

Análise elementar: Medido (calculado para C₂₉H₂₄FN₃O₁₀S₃): C, 49,21 (50,50); H, 3,57 (3,51); N, 5,84 (6,09).

HR-ESI-MS (modo catiônico), *m/z*: Calculado para C₂₉H₂₅FN₃O₁₀S₃⁺: 690,0686

Experimental para C₂₉H₂₅FN₃O₁₀S₃⁺: 690,0648



Nome: (*N*-(4-clorofenil)sulfonil)ditiocarbimato de bis[(*Z*)-2-(metoxicarbonil)-3-(4-nitrofenil)alila]

FM: C₂₉H₂₄ClN₃O₁₀S₃

MM: 706,15 g.mol⁻¹

Tf: 178,1-179,7 °C.

IV (ATR) $\bar{\nu}_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$: 3111, 3053, 2954, 2848, 2160, 2025, 1714, 1633, 1595, 1583, 1510, 1460, 1433, 1394, 1346, 1325, 1304, 1273, 1205, 1155, 1111, 1082, 1012, 980, 947, 852, 812, 781, 750, 708, 685, 619, 563, 511, 476, 426 (Figura 102).

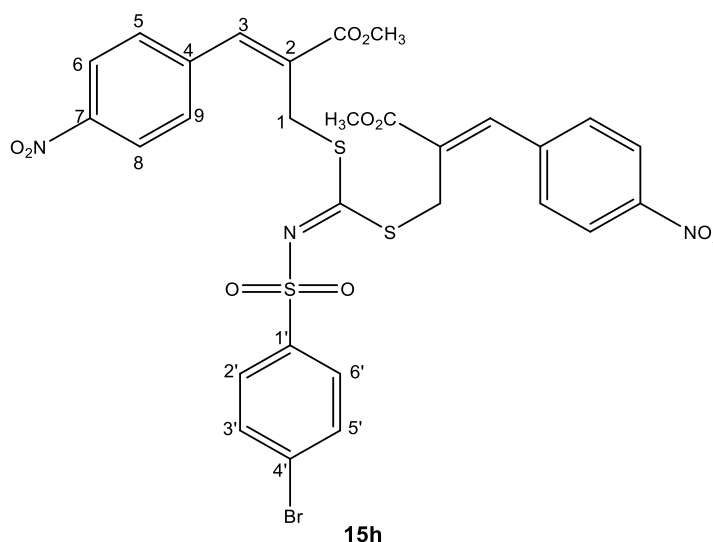
RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃): δ 3,89 (s, 6H, OCH₃), 4,22 (s, 4H, H1), 7,45 (d, 2H, *J* = 9 Hz, H2', H6'), 7,51 (d, 4H, *J* = 9 Hz, H5, H9), 7,82 (d, 2H, *J* = 9 Hz, H3', H5'), 7,89 (s, 2H, H3), 8,26 (d, 4H, *J* = 9 Hz, H6, H8) (Figura 103).

RMN de ¹³C (75 MHz, CDCl₃): δ 31,3 (C1), 53,0 (OCH₃), 124,1 (C6, C8), 128,0 (C2), 128,8 (C2', C6'), 129,1 (C3', C5'), 130,1 (C5, C9), 138,5 (C4'), 139,7 (C1'), 140,2 (C3), 141,5 (C4), 148,0 (C7), 165,9 (C=O), 181,4 (C=N) (Figura 104).

Análise elementar: Medido (calculado para C₂₉H₂₄ClN₃O₁₀S₃): C, 51,15 (49,33); H, 3,38 (3,43); N, 6,18 (5,95).

HR-ESI-MS (modo catiônico), *m/z*: Calculado para C₂₉H₂₅ClN₃O₁₀S₃⁺: 706,0391

Experimental para C₂₉H₂₅ClN₃O₁₀S₃⁺: 706,0378



Nome: (*N*-(4-bromofenil)sulfonil)ditiocarbimato de bis[(*Z*)-2-(metoxicarbonil)-3-(4-nitrofenil)alila]

FM: C₂₉H₂₄BrN₃O₁₀S₃

MM: 750,61 g.mol⁻¹

Tf: 170,9-172,1 °C.

IV (ATR) $\bar{\nu}_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$: 3109, 3051, 3008, 2954, 2164, 2019, 1714, 1633, 1595, 1574, 1508, 1462, 1431, 1387, 1346, 1325, 1304, 1271, 1205, 1153, 1111, 1082, 1068, 1009, 980, 945, 852, 837, 810, 781, 752, 735, 717, 683, 627, 602, 561, 509, 417 (Figura 105).

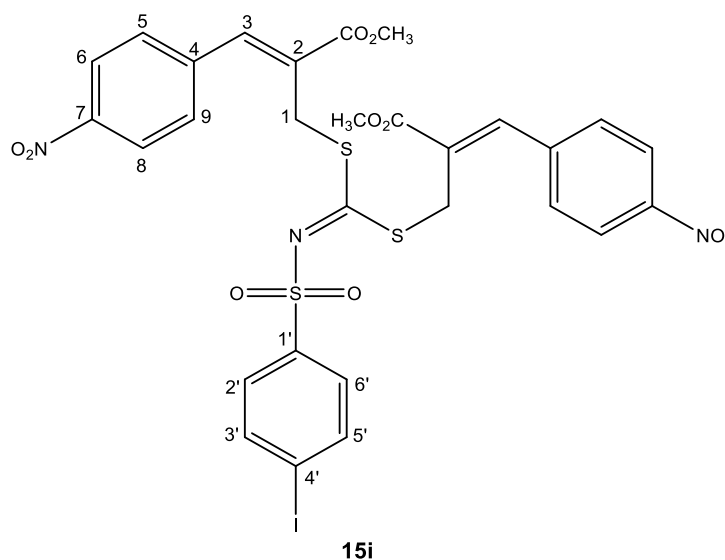
RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃): δ 3,86 (s, 6H, OCH₃), 4,21 (s, 4H, H1), 7,51 (d, 4H, *J* = 8 Hz, H5, H9), 7,61 (d, 2H, *J* = 8 Hz, H2', H6'), 7,74 (d, 2H, *J* = 8 Hz, H3', H5'), 7,88 (s, 2H, H3), 8,25 (d, 4H, *J* = 8 Hz, H6, H8) (Figura 106).

RMN de ¹³C (75 MHz, CDCl₃): δ 31,2 (C1), 53,0 (OCH₃), 124,1 (C6, C8), 128,0 (C2), 128,2 (C4'), 128,8 (C2', C6'), 130,1 (C5, C9), 132,1 (C3', C5'), 139,0 (C1'), 140,1 (C3), 141,5 (C4), 148,0 (C7), 165,9 (C=O), 181,5 (C=N) (Figura 107).

Análise elementar: Medido (calculado para C₂₉H₂₄BrN₃O₁₀S₃): C, 45,50 (46,41); H, 3,17 (3,22); N, 5,55 (5,60).

HR-ESI-MS (modo catiônico), *m/z*: Calculado para C₂₉H₂₅BrN₃O₁₀S₃⁺: 749,9885

Experimental para C₂₉H₂₅BrN₃O₁₀S₃⁺: 749,9786



Nome: (*N*-(4-iodofenil)sulfonil)ditiocarbimato de bis[(*Z*)-2-(metoxicarbonil)-3-(4-nitrofenil)alila]**FM:** C₂₉H₂₄IN₃O₁₀S₃

MM: 797,61 g.mol⁻¹

Tf: 171,6-172,9 °C.

Aspecto: Sólido branco.

IV (ATR) $\bar{\nu}_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$: 3107, 3051, 3008, 2953, 2846, 2162, 1714, 1632, 1595, 1568, 1510, 1462, 1433, 1383, 1344, 1325, 1304, 1269, 1205, 1155, 1111, 1082, 1055, 1007, 980, 945, 852, 837, 808, 779, 752, 727, 683, 629, 598, 561, 509, 426 (Figura 108).

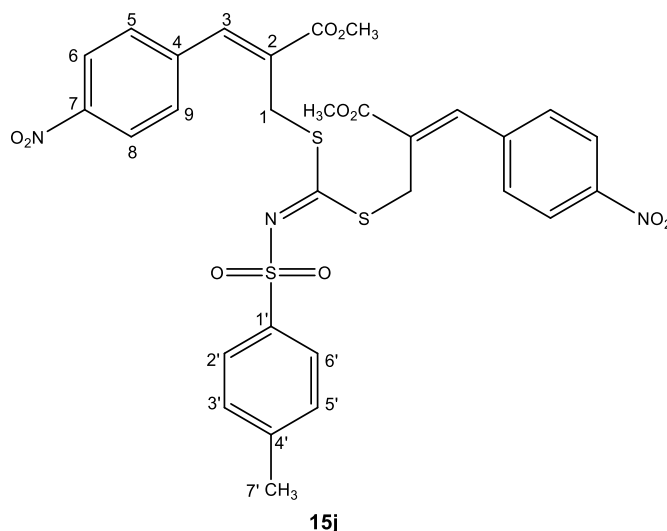
RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃): δ 3,87 (s, 6H, OCH₃), 4,21 (s, 4H, H₁), 7,51 (d, *J* = 8 Hz, 4H, H₅, H₉), 7,57-7,60 (m, 2H, H_{2'}, H_{6'}), 7,81-7,84 (m, 2H, H_{3'}, H_{5'}) 7,88 (s, 2H, H₃), 8,25 (d, *J* = 8 Hz, 4H, H₆, H₈) (Figura 109).

RMN de ¹³C (75 MHz, CDCl₃): δ 31,3 (C₁), 53,0 (OCH₃), 100,7 (C_{4'}), 124,2 (C₆, C₈), 128,0 (C₂), 128,7 (C_{2'}, C_{6'}), 130,1 (C₅, C₉), 138,1 (C_{3'}, C_{5'}), 139,7 (C_{1'}) 140,2 (C₃), 141,5 (C₄), 148,0 (C₇), 165,9 (C=O), 181,5 (C=N) (Figura 110).

Análise elementar: Medido (calculado para C₂₉H₂₄IN₃O₁₀S₃): C, 43,33 (43,67); H, 3,05 (3,03); N, 5,13 (5,27).

HR-ESI-MS (modo catiônico), *m/z*: Calculado para C₂₉H₂₅IN₃O₁₀S₃⁺: 797,9746

Experimental para C₂₉H₂₅IN₃O₁₀S₃⁺: 797,9743



Nome: (*N*-(4-metilfenil)sulfonil)ditiocarbimato de bis[(*Z*)-2-(metoxicarbonil)-3-(4-nitrofenil)alila]

FM: C₃₀H₂₇N₃O₁₀S₃

MM: 685,74 g.mol⁻¹

Tf: 179,1-181,8 °C.

IV (ATR) $\bar{\nu}_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$: 3118, 2956, 2850, 2164, 1714, 1595, 1516, 1468, 1431, 1340, 1315, 1255, 1215, 1180, 1153, 1109, 1082, 1065, 1014, 949, 912, 868, 849, 831, 808, 779, 752, 715, 681, 661, 627, 563, 532, 490, 438 (Figura 111).

RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃): δ 2,42 (s, 3H, C7'), 3,86 (s, 6H, OCH₃), 4,21 (s, 4H, H1), 7,27 (d, 2H, *J* = 8 Hz, H2', H6'), 7,50 (d, 4H, *J* = 8 Hz, H5, H9), 7,76 (d, 2H, *J* = 8 Hz, H3', H5'), 7,87 (s, 2H, H3), 8,21 (d, 4H, *J* = 8 Hz, H6, H9) (Figura 112).

RMN de ¹³C (75 MHz, CDCl₃): δ 21,6 (C7'), 31,1 (C1), 53,0 (OCH₃), 124,1 (C6, C8), 127,3 (C2', C6'), 128,1 (C2), 129,5 (C3', C5'), 130,1 (C5, C9), 137,0 (C4'), 139,8 (C1'), 140,2 (C3), 141,4 (C4), 147,9 (C7), 166,0 (C=O), 180,3 (C=N) (Figura 113).

Análise elementar: Medido (calculado para C₃₀H₂₇N₃O₁₀S₃): C, 52,91 (52,55); H, 4,12 (3,97); N, 6,11 (6,13).

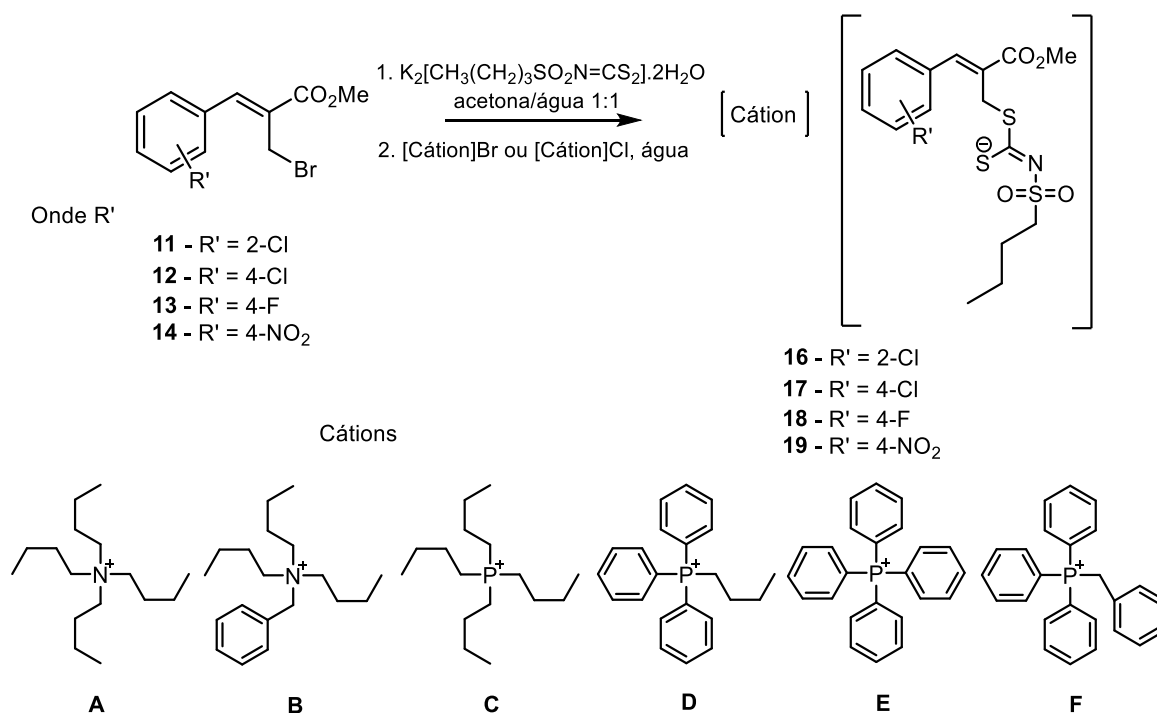
HR-ESI-MS (modo catiônico), *m/z*: Calculado para C₃₀H₂₈N₃O₁₀S₃⁺: 686,0937

Experimental para C₃₀H₂₈N₃O₁₀S₃⁺: 686,0932

2.2.5. Síntese dos sais de alilditiocarbimatos (**16cA-F**, **17cA-F**, **18cA-F** e **19cA-F**).

Os alilditiocarbimatos aniônicos foram obtidos pela substituição nucleofílica nos brometos alílicos com um equivalente de ditiocarbimato de potássio. Os ânions foram

isolados na forma de sais com diversos cátions amônio e fosfônio substituídos (**16cA-F**, **17cA-F**, **18cA-F** e **19cA-F**), conforme ilustrado no esquema 10.



Esquema 10. Síntese dos sais de alilditiocarbimatos.

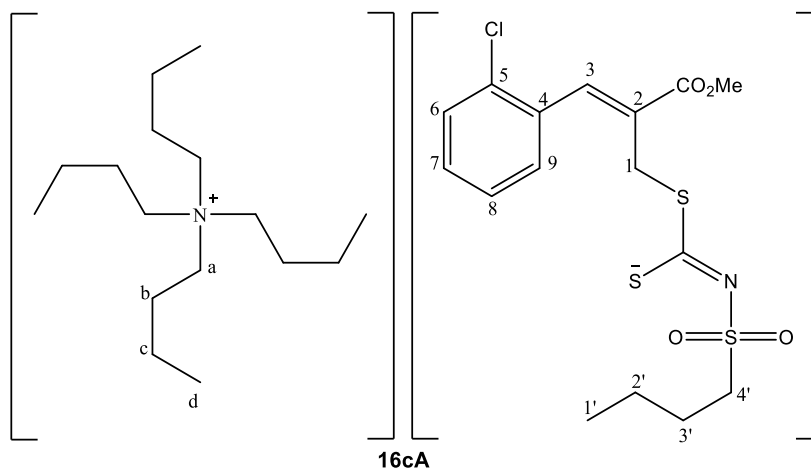
Adicionaram-se 0,36 mmol (0,117 g) de butilsulfonilditiocarbimato de potássio diidratado e 5 mL de água a um balão de fundo redondo. O brometo alílico **11**, **12**, **13** ou **14** (0,30 mmol) foi solubilizado em 5 mL de acetona e adicionado gota a gota ao balão contendo o ditiocarbimato. Ao término da reação (cerca de 15 minutos), foram adicionados 10 mL de água e 20 mL de acetato de etila. A mistura foi transferida para um funil de separação, a fase orgânica foi recolhida e foram realizadas mais duas extrações com 10 mL de acetato de etila. As fases orgânicas foram reunidas e concentradas em evaporador rotatório. Ao resíduo oleoso obtido foram adicionados 10 mL de água e o sistema foi mantido em agitação. Lentamente, foram adicionados à mistura 0,30 mmol de um sal de amônio ou fosfônio: cloreto de tetrabutílamônio (**A**), cloreto de benziltributílamônio (**B**), brometo de tetrabutílfosfônio (**C**), brometo de butiltrifenílfosfônio (**D**), cloreto de tetrafenílfosfônio (**E**) ou cloreto benziltrifenílfosfônio (**F**). A mistura foi agitada por mais 10 minutos, formando um resíduo oleoso preso às paredes do balão. A água foi descartada e o resíduo oleoso foi lavado duas vezes com 10 mL de água. Em seguida, foi mantido em dessecador até secagem completa. Todos os sais alilditiocarbimatos são solúveis em clorofórmio, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, acetonitrila, diclorometano e acetona, pouco solúveis em acetato de

etila, metanol e etanol, e insolúveis em água, hexano e éter etílico. Os rendimentos obtidos são mostrados na tabela 6.

Tabela 6. Rendimentos dos processos de síntese dos sais de alilditiocarbimatos.

Sais Alilditiocarbimatos	Rendimento
16cA	81 %
16cB	75 %
16cC	77 %
16cD	79 %
16cE	86 %
16cF	79 %
17cA	78 %
17cB	71 %
17cC	75 %
17cD	73 %
17cE	82 %
17cF	77 %
18cA	76 %
18cB	75 %
18cC	70 %
18cD	74 %
18cE	85 %
18cF	79 %
19cA	70 %
19cB	73 %
19cC	75 %
19cD	75 %
19cE	87 %
19cF	78 %

A seguir estão descritos os dados obtidos para caracterização dos compostos sintetizados.



Nome: (Z)-2-(metoxicarbonil)-3-(2-clorofenil)alil-(N-butilsulfonil)ditiocarbimato de tetrabutilamônio.

FM: C₃₂H₅₅ClN₂O₄S₃

MM: 662,30 g mol⁻¹

Aspecto: Óleo amarelo

IV (ATR) $\bar{\nu}_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$: 2958, 2935, 2873, 1712, 1630, 1589, 1566, 1468, 1437, 1381, 1281, 1259, 1227, 1203, 1149, 1119, 1076, 1053, 1036, 937, 881, 823, 783, 760, 739, 712, 654, 580, 553, 511, 478, 461, 428, 413 (Figura 114).

RMN de ¹H (200 MHz, CDCl₃): δ 0,75-0,92 (m, 15H, H1', Hd), 1,21-1,42 (m, 10H, H2', Hc), 1,47-1,74 (m, 10H, H3', Hb), 3,11-3,19 (m, 8H, Ha), 3,36 (t, $J = 7,9$ Hz, 2H, H4'), 3,70 (s, 3H, OCH₃), 3,99 (s, 2H, H1), 7,16-7,30 (m, 3H, H7, H8, H9), 7,62 (d, $J = 7,2$ Hz, 1H, H6), 7,74 (s, 1H, H3) (Figura 115).

RMN de ¹³C (50 MHz, CDCl₃): δ 13,7 (C1', Cd), 19,7 (Cc), 21,9 (C2'), 24,0 (Cb), 25,6 (C3'), 33,5 (C1), 51,3 (C4'), 52,1 (OCH₃), 58,8 (Ca), 127,1 (C2), 129,0 (C8), 129,3 (C9), 129,9 (C7), 131,0 (C6), 133,3 (C4), 134,2 (C5), 138,2 (C3), 167,5 (C=O), 200,0 (C=N) (Figura 116).

HR-ESI-MS (modo catiônico), m/z: Calculado para C₁₆H₂₁ClNO₄S₃⁺: 422,0316

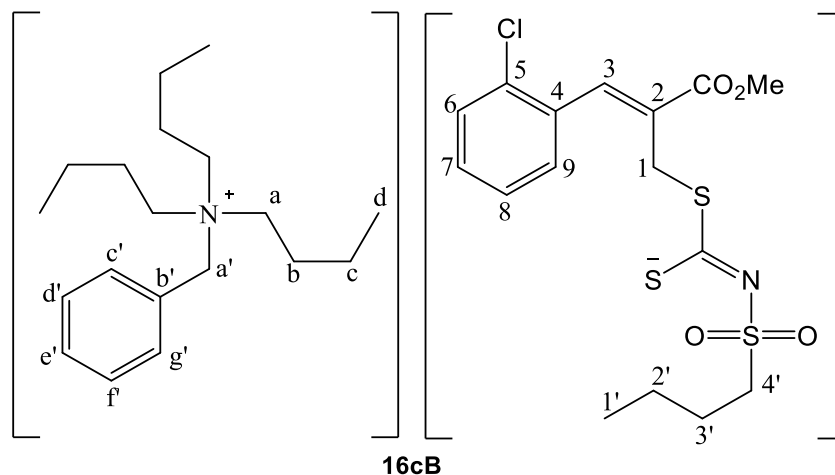
Experimental para C₁₆H₂₁ClNO₄S₃⁺: 422,0329

Calculado para C₁₆H₃₆N⁺: 242,2842

Experimental para C₁₆H₃₆N⁺: 242,2873

HR-ESI-MS (modo aniônico), m/z: Calculado para C₁₆H₁₉ClNO₄S₃⁻: 420,0170

Experimental para C₁₆H₁₉ClNO₄S₃⁻: 420,0092



Nome: (*Z*)-2-(metoxicarbonil)-3-(2-clorofenil)alil-(*N*-butilsulfonil)ditiocarbimato de benziltributilamônio.

FM: C₃₅H₅₃ClN₂O₄S₃

MM: 696,29 g mol⁻¹

Aspecto: Óleo amarelo.

IV (ATR) $\bar{\nu}_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$: 2958, 2933, 2873, 1712, 1630, 1589, 1566, 1468, 1437, 1379, 1281, 1257, 1227, 1203, 1149, 1117, 1074, 1053, 1036, 935, 866, 823, 781, 758, 725, 702, 654, 623, 579, 552, 509, 459, 428, 413 (Figura 117).

RMN de ¹H (200 MHz, CDCl₃): δ 0,76 (t, $J = 7,0$ Hz, 3H, H1'), 0,90 (t, $J = 7,0$ Hz, 9H, Hd), 1,21-1,41 (m, 8H, H2', Hc), 1,56-1,76 (m, 8H, H3', Hb), 3,04-3,12 (m, 6H, Ha), 3,33 (t, $J = 7,8$ Hz, 2H, H4'), 3,69 (s, 3H, OCH₃), 3,95 (s, 2H, H1), 4,57 (s, 2H, Ha'), 7,17-7,20 (m, 2H, Hc', Hg'), 7,35 (m, 8H, H7, H8, H9, Hd', He', Hf'), 7,59 (d, $J = 8,9$ Hz, 1H, H6), 7,72 (s, 1H, H3) (Figura 118).

RMN de ¹³C (50 MHz, CDCl₃): δ 13,7 (C1', Cd), 19,7 (Cc), 21,8 (C2'), 24,3 (Cb), 25,6 (C3'), 33,4 (C1), 51,3 (C4'), 52,1 (OCH₃), 58,5 (Ca), 63,0 (Ca'), 127,1 (C2), 127,3 (Cb'), 129,0 (C8), 129,3 (C9), 129,4 (Cd', Cf'), 129,9 (C7), 130,8 (Ce'), 131,0 (C6), 132,4 (Cc', Cg'), 133,2 (C4), 134,1 (C5), 138,1 (C3), 167,5 (C=O), 200,1 (C=N) (Figura 119).

HR-ESI-MS (modo catiônico), *m/z*: Calculado para C₁₆H₂₁ClNO₄S₃⁺: 422,0316

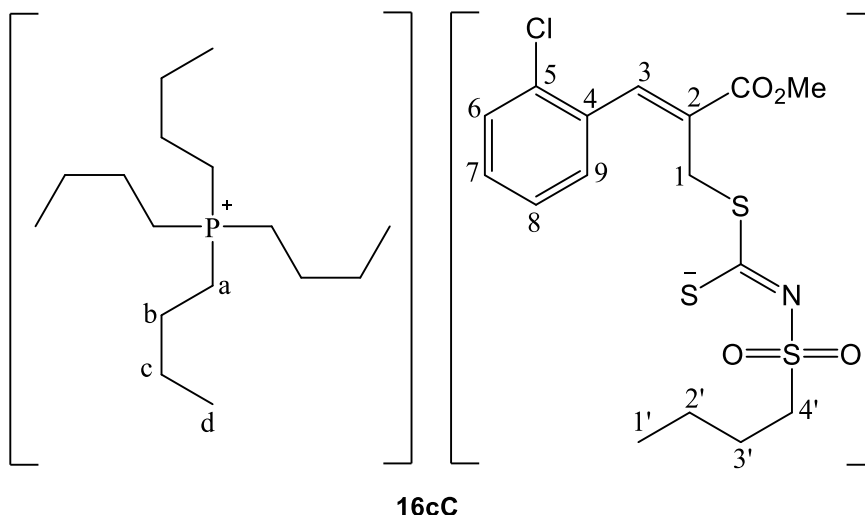
Experimental para C₁₆H₂₁ClNO₄S₃⁺: 422,0345

Calculado para C₁₉H₃₄N⁺: 276,2686

Experimental para C₁₉H₃₄N⁺: 276,2729

HR-ESI-MS (modo aniônico), *m/z*: Calculado para C₁₆H₁₉ClNO₄S₃⁻: 420,0170

Experimental para C₁₆H₁₉ClNO₄S₃⁻: 420,0091



Nome: (*Z*)-2-(metoxycarbonil)-3-(2-clorofenil)alil-(*N*-butilsulfonil)ditiocarbimato de tetrabutílfosfônio.

FM: C₃₂H₅₅ClNO₄PS₃

MM: 679,27 g mol⁻¹

Aspecto: Óleo amarelo.

IV (ATR) $\bar{\nu}_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$: 2958, 2931, 2872, 1714, 1630, 1589, 1566, 1464, 1437, 1406, 1381, 1281, 1259, 1227, 1203, 1151, 1119, 1076, 1053, 1038, 935, 822, 781, 758, 739, 712, 654, 580, 552, 509, 476, 445, 428 (Figura 120).

RMN de ¹H (200 MHz, CDCl₃): δ 0,75-0,89 (m, 15H, H1', Hd), 1,24-1,44 (m, 18H, H2', Hb, Hc), 1,58-1,73 (m, 2H, H3'), 2,11-2,25 (m, 8H, Ha), 3,34 (t, $J = 8,0$ Hz, 2H, H4'), 3,70 (s, 3H, OCH₃), 3,99 (s, 2H, H1), 7,15-7,30 (m, 3H, H7, H8, H9), 7,60 (d, $J = 7,0$ Hz, 1H, H6), 7,74 (s, 1H, H3) (Figura 121).

RMN de ¹³C (50 MHz, CDCl₃): δ 13, 5 (Cd), 13,7 (C1'), 18,8 (d, $J = 47,1$ Hz, Ca), 21,8 (C2'), 23,8 (d, $J = 2,2$ Hz, Cc), 23,9 (d, $J = 17,4$ Hz, Cb), 25,6 (C3'), 33,4 (C1), 51,3 (C4'), 52,1 (OCH₃), 127,1 (C2), 129,0 (C8), 129,3 (C9), 129,9 (C7), 130,9 (C6), 133,3 (C4), 134,2 (C5), 138,2 (C3), 167,5 (C=O), 200,1 (C=N) (Figura 122).

HR-ESI-MS (modo catiônico), m/z : Calculado para C₁₆H₂₁ClNO₄S₃⁺: 422,0316

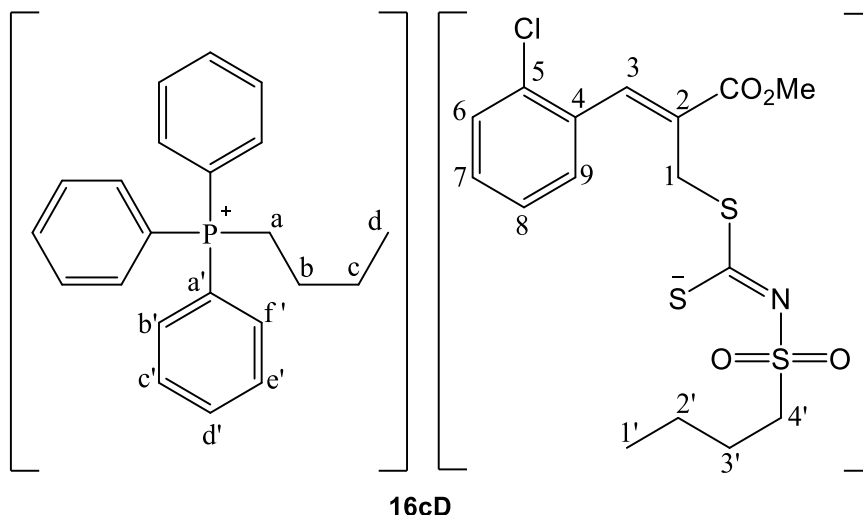
Experimental para C₁₆H₂₁ClNO₄S₃⁺: 422,0312

Calculado para C₁₆H₃₆P⁺: 259,2549

Experimental para C₁₆H₃₆P⁺: 259,2599

HR-ESI-MS (modo aniônico), m/z : Calculado para C₁₆H₁₉ClNO₄S₃⁻: 420,0170

Experimental para C₁₆H₁₉ClNO₄S₃⁻: 420,0181



Nome: (Z)-2-(metoxycarbonil)-3-(2-clorofenil)alil-(N-butilsulfonyl)ditiocarbimato de butiltrifenilfosfônio.

FM: C₃₈H₄₃ClNO₄PS₃

MM: 740,37 g mol⁻¹

Aspecto: Óleo amarelo.

IV (ATR) $\bar{\nu}_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$: 3471, 3057, 2956, 2931, 2870, 1711, 1670, 1628, 1603, 1587, 1485, 1466, 1437, 1381, 1281, 1259, 1227, 1203, 1190, 1149, 1111, 1074, 1053, 1036, 995, 935, 872, 849, 823, 783, 746, 721, 688, 656, 580, 553, 528, 505, 494, 457, 444 (Figura 123).

RMN de ¹H (200 MHz, CDCl₃): δ 0,72-0,79 (m, 6H, H1', Hd), 1,16-1,35 (m, 2H, Hb), 1,47-1,85 (m, 6H, H2', H3', Hc), 3,34-3,42 (m, 4H, H4', Ha), 3,63 (s, 3H, OCH₃), 3,96 (s, 2H, H1), 7,11-7,27 (m, 3H, H7, H8, H9), 7,61-7,70 (m, 17H, H3, H6, Hb', Hc', Hd', He', Hf') (Figura 124).

RMN de ¹³C (50 MHz, CDCl₃): δ 13,6 (Cd), 13,8 (C1'), 21,9 (C2'), 22,0 (d, $J = 48,4$ Hz, Ca), 23,7 (d, $J = 16,3$ Hz, Cb), 24,6 (d, $J = 5,6$ Hz, Cc), 25,6 (C3'), 33,2 (C1), 51,2 (C4'), 52,1 (OCH₃), 118,3 (d, $J = 85,0$ Hz, Ca'), 127,1 (C2), 129,2 (C8), 129,4 (C9), 129,8 (C7), 130,4 (C6), 130,5 (d, $J = 12,1$ Hz, Cb', Cf'), 133,3 (C4), 133,5 (d, $J = 9,8$ Hz, Cc', Ce'), 134,2 (C5), 135,03 (d, $J = 3,4$ Hz, Cd'), 137,8 (C3), 167,6 (C=O), 199,8 (C=N) (Figura 125).

HR-ESI-MS (modo catiônico), m/z: Calculado para C₁₆H₂₁ClNO₄S₃⁺: 422,0319

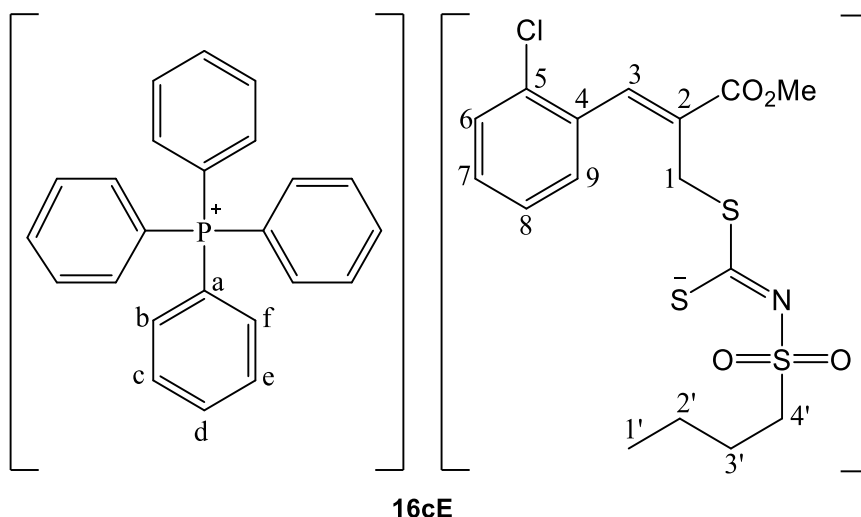
Experimental para C₁₆H₂₁ClNO₄S₃⁺: 422,0301

Calculado para C₂₂H₂₄P⁺: 319,1610

Experimental para C₂₂H₂₄P⁺: 319,1641

HR-ESI-MS (modo aniônico), m/z : Calculado para $C_{16}H_{19}ClNO_4S_3^-$: 420,0170

Experimental para $C_{16}H_{19}ClNO_4S_3^-$: 420,0091



Nome: (Z)-2-(metoxycarbonil)-3-(2-clorofenil)alil-(N-butilsulfonyl)ditiocarbimato de tetrafenilfosfônio.

FM: $C_{40}H_{39}ClNO_4PS_3$

MM: 760,36 g mol⁻¹

Aspecto: Óleo amarelo.

IV (ATR) $\bar{\nu}_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$: 3059, 2953, 2929, 2870, 2208, 1709, 1628, 1585, 1564, 1483, 1468, 1435, 1381, 1281, 1259, 1223, 1203, 1188, 1151, 1119, 1105, 1074, 1051, 1036, 995, 933, 822, 781, 754, 719, 687, 654, 615, 580, 553, 523, 455 (Figura 126).

RMN de ¹H (200 MHz, CDCl₃): δ 0,71-0,84 (m, 3H, H1'), 1,15-1,35 (m, 2H, H2'), 1,58-1,73 (m, 2H, H3'), 3,41 (t, $J = 7,8$ Hz, 2H, H4'), 3,63 (s, 3H, OCH₃), 3,96 (s, 2H, H1), 7,05-7,25 (m, 3H, H7, H8, H9), 7,45-7,83 (m, 20H, H3, H6, Hb, Hc, Hd, He, Hf) (Figura 127).

RMN de ¹³C (50 MHz, CDCl₃): δ 13,8 (C1'), 21,9 (C2'), 25,6 (C3'), 33,1 (C1), 50,9 (C4'), 52,1 (OCH₃), 117,4 (d, $J = 88,9$ Hz, Ca), 127,3 (C2), 129,1 (C8), 129,6 (C9), 129,8 (C7), 130,8 (d, $J = 12,8$ Hz, Cb, Cf), 131,3 (C6), 133,3 (C4), 134,1 (C5), 134,4 (d, $J = 10,2$ Hz, Cc, Ce), 135,8 (d, $J = 3,0$ Hz, Cd), 137,5 (C3), 167,7 (C=O), 200,2 (C=N) (Figura 128).

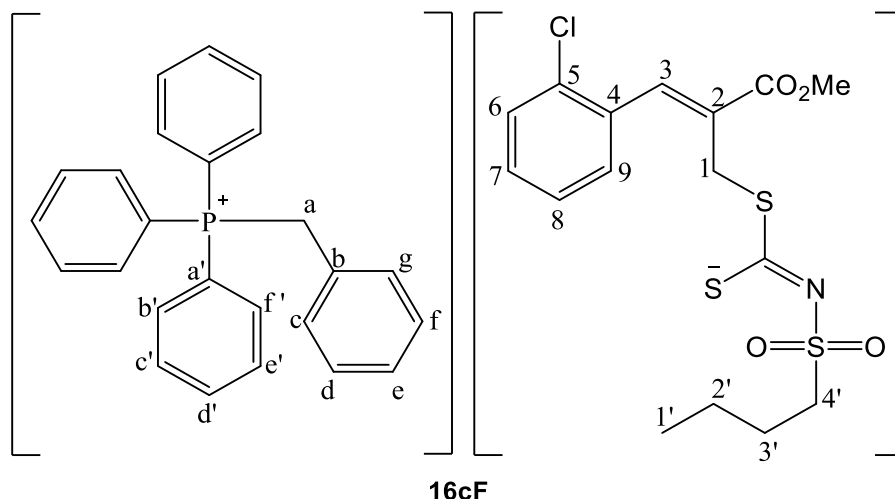
HR-ESI-MS (modo catiônico), m/z : Calculado para $C_{16}H_{21}ClNO_4S_3^+$: 422,0319

Experimental para $C_{16}H_{21}ClNO_4S_3^+$: 422,0327

Calculado para $C_{24}H_{20}P^+$: 339,1297

Experimental para $C_{24}H_{20}P^+$: 339,1324

HR-ESI-MS (modo aniônico), m/z : Calculado para $C_{16}H_{19}ClNO_4S_3^-$: 420,0170

Experimental para $C_{16}H_{19}ClNO_4S_3^+$: 420,0091

Nome: (*Z*)-2-(metoxicarbonil)-3-(2-clorofenil)alil-(*N*-butilsulfonil)ditiocarbimato de benziltrifenilfosfônio.

FM: $C_{41}H_{41}ClNO_4PS_3$

MM: 774,16 g mol⁻¹

Aspecto: Sólido amarelo.

Tf: 29,5-31,4 °C.

IV (ATR) $\bar{\nu}_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$: 3485, 3059, 2953, 2931, 2870, 1709, 1628, 1601, 1587, 1495, 1485, 1468, 1456, 1437, 1381, 1281, 1257, 1223, 1203, 1190, 1149, 1111, 1074, 1051, 1034, 995, 935, 874, 825, 783, 748, 717, 688, 654, 617, 580, 552, 530, 507, 494, 445 (Figura 129).

RMN de ¹H (200 MHz, CDCl₃): δ 0,69-0,80 (m, 3H, H^{1'}), 1,16-1,24 (m, 2H, H^{2'}), 1,53-1,68 (m, 2H, H^{3'}), 3,34 (t, $J = 8,0$ Hz, 2H, H^{4'}), 3,62 (s, 3H, OCH₃), 3,92 (s, 2H, H¹), 4,88 (d, $J = 14,0$ Hz, 2H, H^a), 6,83-6,87 (m, 2H, H⁷, H⁸), 6,97-7,18 (m, 5H, H⁹, H^e, H^{d'}), 7,44-7,69 (m, 18H, H³, H⁶, H^c, H^d, H^f, H^g, H^{b'}, H^{c'}, H^{e'}, H^{f'}) (Figura 130).

RMN de ¹³C (50 MHz, CDCl₃): δ 13,7 (C^{1'}), 21,8 (C^{2'}), 25,6 (C^{3'}), 30,5 (d, $J = 47,2$ Hz, C^a), 33,2 (C¹), 51,3 (C^{4'}), 52,1 (OCH₃), 117,6 (d, $J = 85,3$ Hz, C^{a'}), 127,0 (d, $J = 8,6$ Hz, C^b), 127,1 (C²), 128,5 (d, $J = 3,9$ Hz, C^c, C^g), 128,9 (d, $J = 3,3$ Hz, C^d, C^f), 129,2 (C⁸), 129,3 (C⁹), 129,8 (C⁷), 130,2 (d, $J = 12,4$ Hz, C^{b'}, C^{f'}), 131,1 (C⁶), 131,3 (d, $J = 5,4$ Hz, C^e), 133,3 (C⁴), 134,1 (C⁵), 134,2 (d, $J = 9,6$ Hz, C^{c'}, C^{e'}), 135,0 (d, $J = 3,0$ Hz, C^{d'}), 137,8 (C³), 167,6 (C=O), 200,1 (C=N) (Figura 131).

HR-ESI-MS (modo catiônico), *m/z*: Calculado para $C_{16}H_{21}ClNO_4S_3^+$: 422,0319

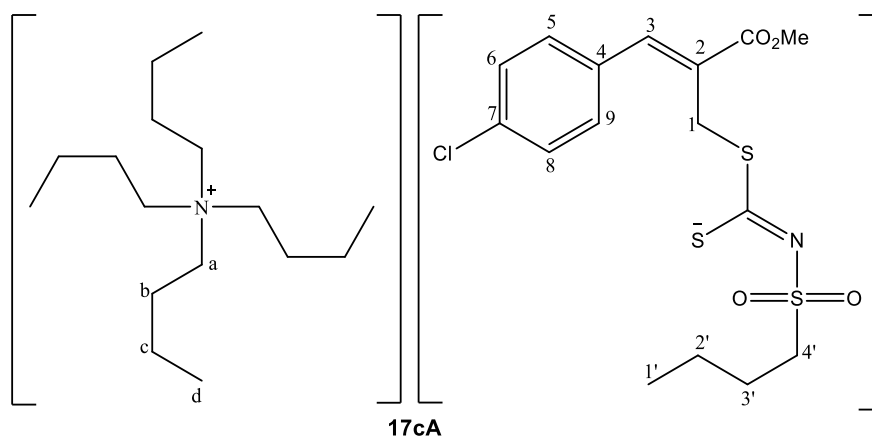
Experimental para $C_{16}H_{21}ClNO_4S_3^+$: 422,0333

Calculado para $C_{25}H_{22}P^+$: 353,1454

Experimental para $C_{25}H_{22}P^+$: 353,1485

HR-ESI-MS (modo aniônico), m/z : Calculado para $C_{16}H_{19}ClNO_4S_3^-$: 420,0170

Experimental para $C_{16}H_{19}ClNO_4S_3^-$: 420,0090



Nome: (*Z*)-2-(metoxicarbonil)-3-(4-clorofenil)alil-(*N*-butilsulfonil)ditiocarbimato de tetrabutilamônio.

FM: $C_{32}H_{55}ClN_2O_4S_3$

MM: 662,30 g mol⁻¹

Aspecto: Óleo amarelo

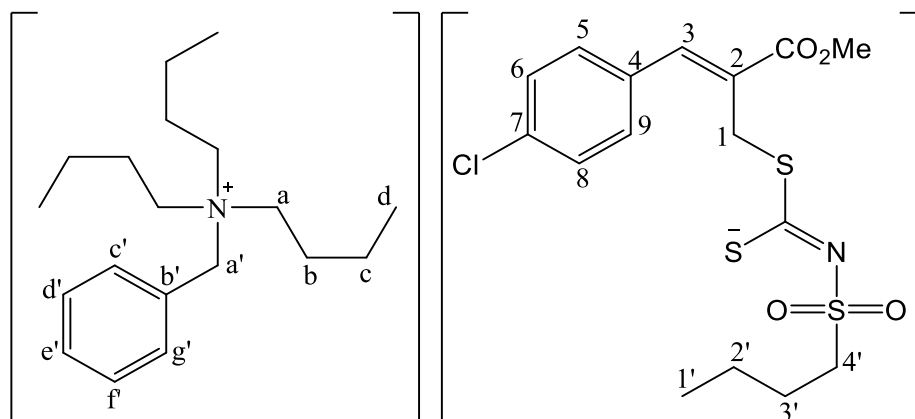
IV (ATR) $\bar{\nu}_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$: 2958, 2935, 2873, 2158, 2025, 1709, 1624, 1591, 1487, 1464, 1435, 1381, 1309, 1259, 1228, 1200, 1149, 1119, 1072, 1011, 935, 883, 833, 783, 737, 712, 654, 580, 553, 532, 509, 455 (Figura 132).

RMN de ¹H (200 MHz, CDCl₃): δ 0,81-0,92 (m, 15H, H1', Hd), 1,28-1,38 (m, 10H, H2', Hc), 1,51-1,73 (m, 10 H, H3', Hb), 3,10-3,18 (m, 8H, Ha), 3,39 (t, $J = 7,9$ Hz, 2H, H4'), 3,68 (s, 3H, OCH₃), 4,09 (s, 2H, H1), 7,26 (d, $J = 7,9$ Hz, 2H, H6, H8), 7,44 (d, $J = 8,2$ Hz, 2H, H5, H9), 7,55 (s, 1H, H3) (Figura 133).

RMN de ¹³C (50 MHz, CDCl₃): δ 13,7 (C1', Cd), 19,7 (Cc), 21,9 (C2'), 24,0 (Cb), 25,7 (C3'), 33,3 (C1), 51,3 (C4'), 52,1 (OCH₃), 58,8 (Ca), 127,7 (C2), 128,8 (C6, C8), 131,4 (C5, C9), 133,2 (C4), 134,9 (C7), 139,9 (C3), 167,8 (C=O), 200,2 (C=N) (Figura 134).

HR-ESI-MS (modo aniônico), m/z : Calculado para $C_{16}H_{19}ClNO_4S_3^-$: 420,0170

Experimental para $C_{19}H_{16}ClNO_4S_3^-$: 420,0094



17cB

Nome: (*Z*)-2-(metoxicarbonil)-3-(4-clorofenil)alil-(*N*-butilsulfonyl)ditiocarbimato de benziltributilamônio.

FM: C₃₅H₅₃ClN₂O₄S₃

MM: 696,29 g mol⁻¹

Aspecto: Óleo amarelo.

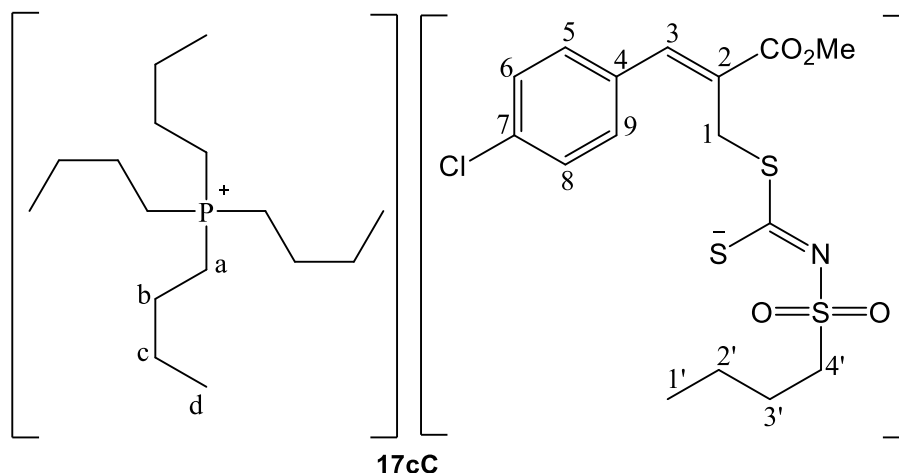
IV (ATR) $\bar{\nu}_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$: 3467, 2960, 2933, 2873, 1709, 1624, 1591, 1489, 1458, 1435, 1379, 1309, 1257, 1228, 1215, 1200, 1147, 1117, 1074, 1012, 935, 876, 864, 833, 781, 756, 725, 702, 654, 627, 579, 552, 532, 507, 455 (Figura 135).

RMN de ¹H (200 MHz, CDCl₃): δ 0,89 (t, *J* = 7 Hz, 3H, H1'), 0,99 (t, *J* = 7 Hz, 9H, Hd), 1,34-1,47 (m, 8H, H2', Hc), 1,70-1,87 (m, 8H, H3', Hb), 3,12-3,20 (m, 6H, Ha), 3,47 (t, *J* = 7,8 Hz, 2H, H4'), 3,77 (s, 3H, OCH₃), 4,15 (s, 2H, H1), 4,64 (s, 2H, Ha'), 7,33 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H, H6, H8), 7,38-7,46 (m, 5H, Hc', Hd', He', Hf', Hg'), 7,51 (d, *J* = 8,5 Hz, 2H, H5, H9), 7,62 (s, 1H, H3) (Figura 136).

RMN de ¹³C (50 MHz, CDCl₃): δ 13,7 (C1', Cd), 19,7 (Cc), 21,9 (C2'), 24,3 (Cb), 25,7 (C3'), 33,3 (C1), 51,3 (C4'), 52,1 (OCH₃), 58,5 (Ca), 63,0 (Ca'), 127,2 (Cb'), 127,7 (C2), 128,8 (C6, C8), 129,4 (Cd', Cf'), 130,8 (Ce'), 131,4 (C5, C9), 132,4 (Cc', Cg'), 133,2 (C4), 134,9 (C7), 139,9 (C3), 167,9 (C=O), 200,3 (C=N) (Figura 137).

HR-ESI-MS (modo aniônico), *m/z*: Calculado para C₁₆H₁₉ClNO₄S₃⁻: 420,0170

Experimental para C₁₉H₁₆ClNO₄S₃⁻: 420,0086



Nome: (*Z*)-2-(metoxicarbonil)-3-(4-clorofenil)alil-(*N*-butilsulfonil)ditiocarbimato de tetrabutílfosfônio.

FM: C₃₂H₅₅ClNO₄PS₃

MM: 679,27 g mol⁻¹

Aspecto: Óleo amarelo.

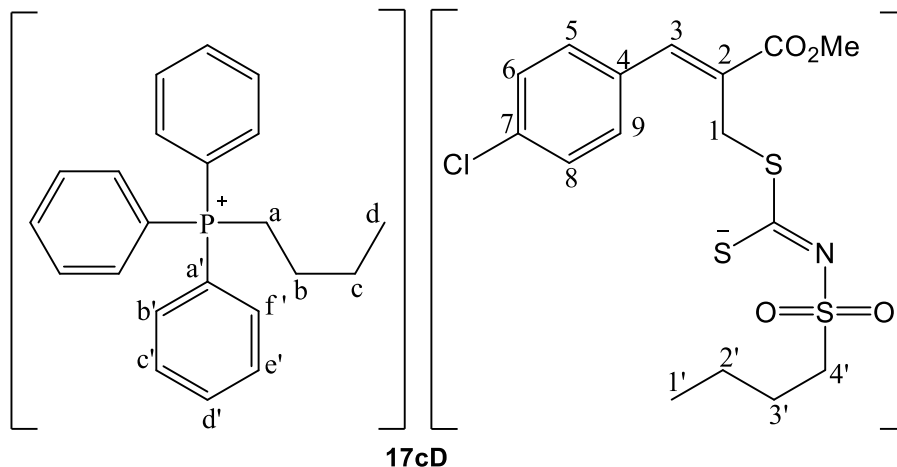
IV (ATR) $\bar{\nu}_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$: 2958, 2931, 2872, 1711, 1626, 1591, 1491, 1462, 1435, 1404, 1381, 1309, 1259, 1227, 1200, 1149, 1119, 1074, 1011, 935, 825, 781, 758, 712, 654, 579, 552, 532, 507, 455 (Figura 138).

RMN de ¹H (200 MHz, CDCl₃): δ 0,78-0,90 (m, 15H, H1', Hd), 1,27-1,51 (m, 18H, H2', Hb Hc), 1,62-1,74 (m, 2H, H3'), 2,10-2,25 (m, 8H, Ha), 3,38 (t, $J = 8,0$ Hz, 2H, H4'), 3,69 (s, 3H, OCH₃), 4,09 (s, 2H, H1), 7,26 (d, $J = 8,5$ Hz, 2H, H6, H8), 7,44 (d, $J = 8,5$ Hz, 2H, H5, H9), 7,56 (s, 1H, H3) (Figura 139).

RMN de ¹³C (50 MHz, CDCl₃): δ 13,5 (Cd), 13,8 (C1'), 18,3 (d, $J = 47,0$ Hz, Ca), 21,9 (C2'), 23,8 (d, $J = 1,5$ Hz, Cc), 23,9 (d, $J = 18$ Hz, Cb), 25,7 (C3'), 33,3 (C1), 51,4 (C4'), 52,1 (OCH₃), 127,7 (C2), 128,8 (C6, C8), 131,4 (C5, C9), 133,3 (C4), 134,9 (C7), 140,0 (C3), 167,8 (C=O), 200,3 (C=N) (Figura 140).

HR-ESI-MS (modo aniônico), *m/z*: Calculado para C₁₆H₁₉ClNO₄S₃⁻: 420,0170

Experimental para C₁₉H₁₆ClNO₄S₃⁻: 420,0098



Nome: (*Z*)-2-(metoxicarbonil)-3-(4-clorofenil)alil-(*N*-butilsulfonil)ditiocarbimato de butiltrifenilfosfônio.

FM: C₃₈H₄₃ClNO₄PS₃

MM: 740,37 g mol⁻¹

Aspecto: Óleo amarelo.

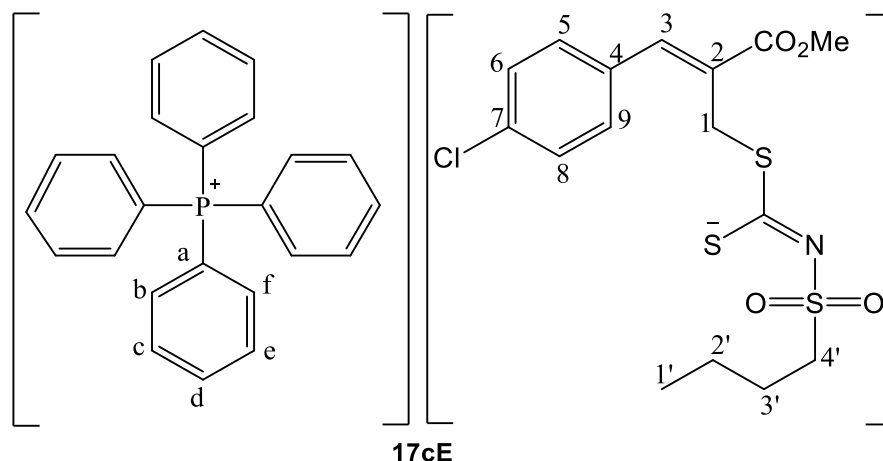
IV (ATR) $\bar{\nu}_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$: 3059, 2956, 2931, 2870, 2027, 1986, 1919, 1705, 1622, 1587, 1487, 1464, 1437, 1379, 1311, 1259, 1225, 1200, 1149, 1111, 1072, 1011, 995, 935, 833, 783, 746, 721, 688, 654, 580, 552, 528, 505, 494, 453 (Figura 141).

RMN de ¹H (200 MHz, CDCl₃): δ 0,79 (t, $J = 7,0$ Hz, 6H, H1', Hd), 1,21-1,36 (m, 2H, Hb), 1,43-1,57 (m, 4H, H2', Hc), 1,62-1,73 (m, 2H, H3'), 3,28-3,47 (m, 4H, H4', Ha), 3,64 (s, 3H, OCH₃), 4,08 (s, 2H, H1), 7,16 (d, $J = 8,2$ Hz, 2H, H6, H8), 7,40 (d, $J = 8,5$ Hz, 2H, H5, H9), 7,52 (s, 1H, H3), 7,59-7,69 (m, 15H, Hb', Hc', Hd', He', Hf') (Figura 142).

RMN de ¹³C (50 MHz, CDCl₃): δ 13,6 (Cd), 13,8 (C1'), 21,9 (C2'), 22,0 (d, $J = 50$ Hz, Ca), 23,7 (d, $J = 16$ Hz, Cb), 24,6 (d, $J = 4,2$ Hz, Cc), 25,7 (C3'), 33,2 (C1), 51,1 (C4'), 52,1 (OCH₃), 118,3 (d, $J = 85,3$ Hz, Ca'), 127,9 (C2), 128,8 (C6, C8), 130,5 (d, $J = 12,4$ Hz, Cb', Cf'), 131,5 (C5, C9), 133,3 (C4), 133,5 (d, $J = 9,8$ Hz, Cc', Ce'), 134,7 (C7), 135,0 (d, $J = 2,9$ Hz, Cd'), 139,7 (C3), 168,0 (C=O), 200,3 (C=N) (Figura 143).

HR-ESI-MS (modo aniônico), *m/z*: Calculado para C₁₆H₁₉ClNO₄S₃⁻: 420,0170

Experimental para C₁₉H₁₆ClNO₄S₃⁻: 420,0092



Nome: (*Z*)-2-(metoxicarbonil)-3-(4-clorofenil)alil-(*N*-butilsulfonil)ditiocarbimato de tetrafenilfosfônio.

FM: C₄₀H₃₉ClNO₄PS₃

MM: 760,36 g mol⁻¹

Aspecto: Sólido amarelo.

TF: 40,3-41,9 °C

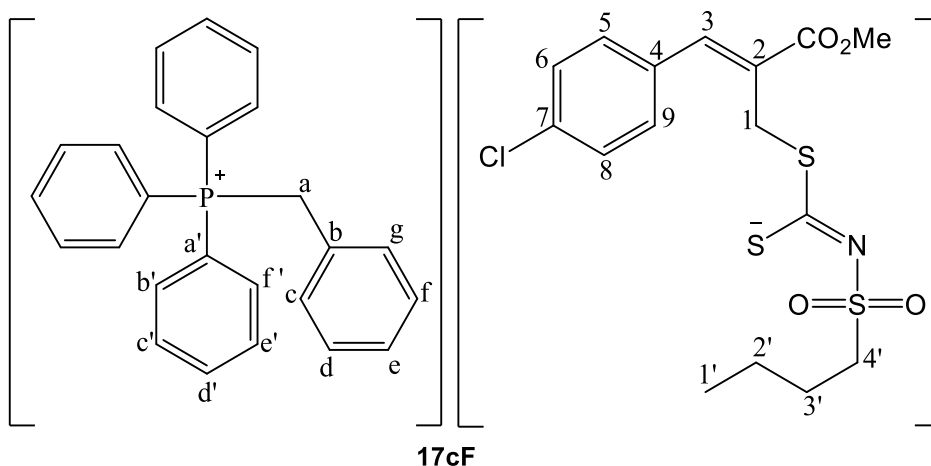
IV (ATR) $\bar{\nu}_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$: 3410, 3059, 2956, 2872, 2006, 1992, 1711, 1614, 1585, 1485, 1469, 1437, 1408, 1383, 1338, 1319, 1284, 1261, 1228, 1203, 1190, 1147, 1105, 1053, 1030, 995, 939, 852, 825, 758, 719, 687, 615, 577, 555, 523, 465 (Figura 144).

RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃): δ 0,85-0,93 (m, 3H, H1'), 1,33-1,45 (m, 2H, H2'), 1,74-1,79 (m, 2H, H3'), 3,52-3,59 (m, 2H, H4'), 3,74 (s, 3H, OCH₃), 4,17 (s, 2H, H1), 7,26-7,30 (m, 2H, H6, H8), 7,50-7,53 (m, 2H, H5, H9), 7,58-7,66 (m, 9H, H3, Hb, Hf), 7,74-7,80 (m, 8H, Hc, He), 7,87-7,93 (m, 4H, Hd) (Figura 145).

RMN de ¹³C (75 MHz, CDCl₃): δ 13,8 (C1'), 22,0 (C2'), 25,7 (C3'), 33,1 (C1), 51,0 (C4'), 52,2 (OCH₃), 117,5 (d, $J = 89,0$ Hz, Ca), 128,1 (C2), 128,8 (C6, C8), 130,8 (d, $J = 12,8$ Hz, Cb, Cf), 131,6 (C5, C9), 133,3 (C4), 134,4 (d, $J = 10,2$ Hz, Cc, Ce), 134,6 (C7), 135,8 (d, $J = 3,0$ Hz, Cd), 139,6 (C3), 168,1 (C=O), 200,5 (C=N) (Figura 146).

HR-ESI-MS (modo aniônico), *m/z*: Calculado para C₁₆H₁₉ClNO₄S₃⁻: 420,0170

Experimental para C₁₉H₁₆ClNO₄S₃⁻: 420,0087



Nome: (*Z*)-2-(metoxicarbonil)-3-(4-clorofenil)alil-(*N*-butilsulfonil)ditiocarbimato de benziltrifenilfosfônio.

FM: C₄₁H₄₁ClNO₄PS₃

MM: 774,16 g mol⁻¹

Aspecto: Sólido amarelo.

TF: 28,7-29,5 °C.

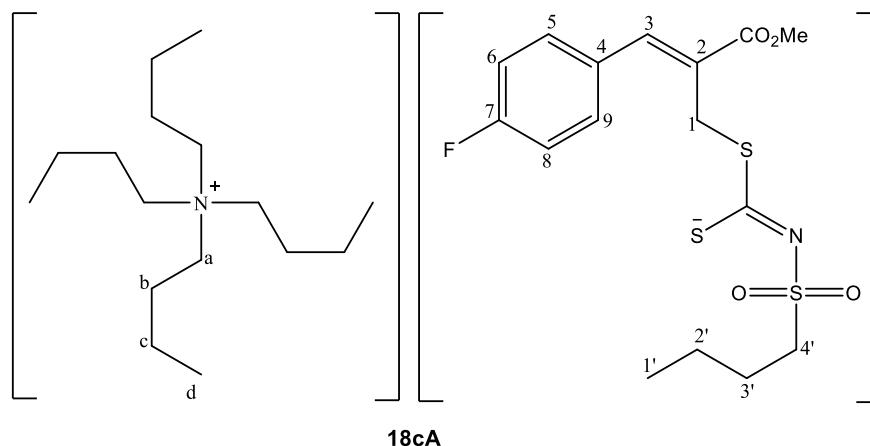
IV (ATR) $\bar{\nu}_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$: 3059, 2951, 2872, 1705, 1624, 1589, 1487, 1456, 1435, 1402, 1379, 1309, 1259, 1228, 1217, 1200, 1111, 1072, 1030, 1011, 997, 935, 829, 781, 748, 717, 688, 656, 579, 552, 505, 494, 451 (Figura 147).

RMN de ¹H 300 MHz, CDCl₃): δ 0,85 (t, $J = 7,4$ Hz, 3H, H1'), 1,32-1,42 (m, 2H, H2'), 1,72-1,80 (m, 2H, H3'), 3,48 (t, $J = 8,1$ Hz, 2H, H4'), 3,73 (s, 3H, OCH₃), 4,14 (s, 2H, H1), 4,94 (d, $J = 14,1$ Hz, 2H, Ha), 6,92-6,96 (m, 2H, Hc, Hg), 7,09-7,14 (m, 2H, Hd, Hf), 7,24-7,27 (m, 2H, H6, H8), 7,45-7,49 (m, 2H, H5, H9), 7,55-7,67 (m, 14H, H3, He, Hb', Hc', He', Hf'), 7,73-7,79 (m, 1H, Hd') (Figura 148).

RMN de ¹³C (75 MHz, CDCl₃): δ 13,8 (C1'), 21,9 (C2'), 25,7 (C3'), 30,54 (d, $J = 47,2$ Hz, Ca), 33,2 (C1), 51,2 (C4'), 52,2 (OCH₃), 117,6 (d, $J = 85,2$ Hz, Ca'), 127,0 (d, $J = 8,5$ Hz, Cb), 127,9 (C2), 128,5 (d, $J = 3,8$ Hz, Cc, Cg), 128,8 (C6, C8), 128,9 (d, $J = 3,3$ Hz, Cd, Cf), 130,2 (d, $J = 12,4$ Hz, Cb', Cf'), 131,3 (d, $J = 5,5$ Hz, Ce), 131,5 (C5, C9), 133,3 (C4), 134,2 (d, $J = 9,6$ Hz, Cc', Ce'), 134,7 (C7), 135,1 (d, $J = 3,0$ Hz, Cd'), 139,7 (C3), 168,0 (C=O), 200,3 (C=N) (Figura 149).

HR-ESI-MS (modo aniônico), *m/z*: Calculado para C₁₆H₁₉ClNO₄S₃⁻: 420,0170

Experimental para C₁₉H₁₆ClNO₄S₃⁻: 420,0097



18cA

Nome: (*Z*)-2-(metoxycarbonil)-3-(4-fluorofenil)alil-(*N*-butilsulfonil)ditiocarbimato de tetrabutilamônio.

FM: C₃₂H₅₅FN₂O₄S₃

MM: 646,33 g mol⁻¹

Aspecto: Óleo amarelo.

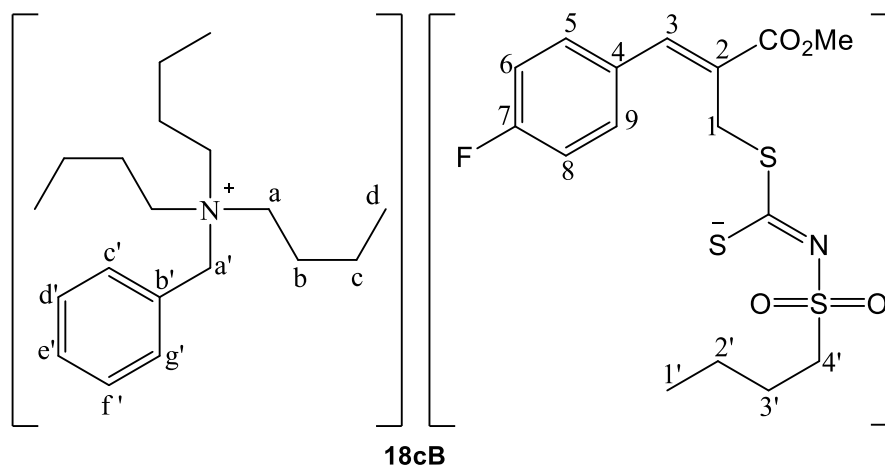
IV (ATR) $\bar{\nu}_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$: 2960, 2935, 2873, 1709, 1668, 1626, 1599, 1508, 1485, 1464, 1437, 1381, 1309, 1263, 1227, 1200, 1149, 1120, 1072, 1030, 937, 881, 839, 793, 779, 739, 710, 656, 580, 552, 532, 511, 461, 417 (Figura 150).

RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃): δ 0,91 (t, $J = 7,4$ Hz, 3H, H1'), 0,99 (t, $J = 7,4$ Hz, 12H, Hd), 1,39-1,49 (m, 10H, H2', Hc), 1,59-1,70 (m, 8H, Hb), 1,75-1,85 (m, 2H, H3'), 3,22-3,27 (m, 8H, Ha), 3,47-3,53 (m, 2H, H4'), 3,79 (s, 3H, OCH₃), 4,20 (s, 2H, H1), 7,09 (t, $J = 8,7$ Hz, 2H, H5, H9), 7,57-7,62 (m, 2H, H6, H8), 7,67 (s, 1H, H3) (Figura 151).

RMN de ¹³C (75 MHz, CDCl₃): δ 13,7 (Cd), 13,8 (C1'), 19,7 (Cc), 21,9 (C2'), 24,0 (Cb), 25,7 (C3'), 33,3 (C1), 51,2 (C4'), 52,1 (OCH₃), 58,8 (Ca), 115,7 (d, $J = 21,4$ Hz, C6, C8), 126,7 (C2), 130,9 (d, $J = 3,3$ Hz, C4), 132,2 (d, $J = 8,3$, C5, C9), 140,2 (C3), 162,9 (d, $J = 248,6$ Hz, C7), 168,0 (C=O), 200,3 (C=N) (Figura 152).

HR-ESI-MS (modo aniônico), m/z : Calculado para C₁₆H₁₉FNO₄S₃⁻: 404,0466

Experimental para C₁₉H₁₆FNO₄S₃⁻: 404,0396



Nome: (Z)-2-(metoxicarbonil)-3-(4-fluorofenil)alil-(N-butilsulfonil)ditiocarbimato de benziltributilamônio.

FM: C₃₅H₅₃FN₂O₄S₃

MM: 680,32 g mol⁻¹

Aspecto: Óleo amarelo

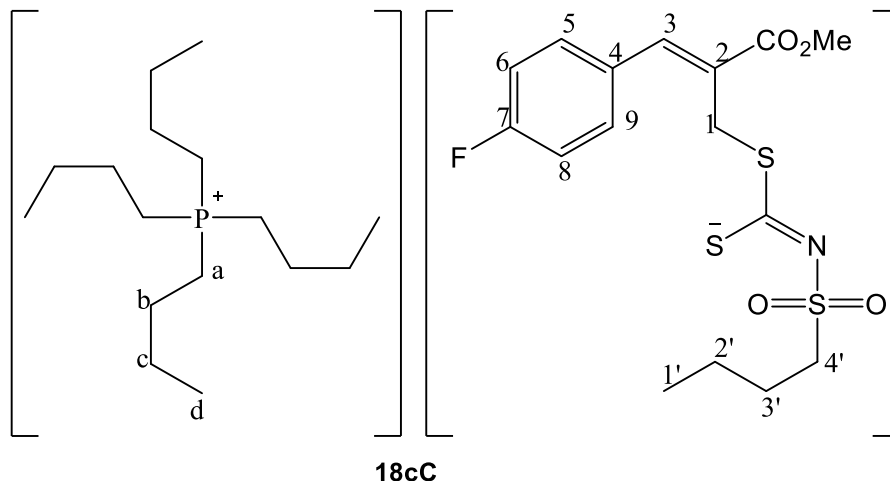
IV (ATR) $\bar{\nu}_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$: 2960, 2935, 2873, 1709, 1628, 1599, 1508, 1498, 1479, 1458, 1381, 1309, 1263, 1227, 1200, 1146, 1120, 1070, 1032, 939, 868, 841, 793, 725, 702, 650, 621, 579, 552, 532, 511, 461 (Figura 153).

RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃): δ 0,88 (t, $J = 7,4$ Hz, 3H, H1'), 0,99 (t, $J = 7,4$ Hz, 9H, Hd), 1,35-1,48 (m, 8H, H2', Hc), 1,72-1,83 (m, 8H, H3', Hb), 3,14-3,19 (m, 6H, Ha), 3,43-3,49 (m, 2H, H4'), 3,77 (s, 3H, OCH₃), 4,16 (s, 2H, H1), 4,62 (s, 2H, Ha'), 7,05 (t, $J = 8,7$ Hz, 2H, H6, H8), 7,40-7,45 (m, 5H, Hc', Hd', He', Hf', Hg'), 7,54-7,59 (m, 2H, H5, H9), 7,64 (s, 1H, H3) (Figura 154).

RMN de ¹³C (75 MHz, CDCl₃): δ 13,6 (Cd), 13,7 (C1'), 19,7 (Cc), 21,4???, 21,8 (C2'), 24,2 (Cb), 25,7 (C3'), 33,3 (C1), 51,4 (C4'), 52,1 (OCH₃), 58,4 (Ca), 62,8 (Ca'), 115,6 (d, $J = 21,4$ Hz, C6, C8), 126,7 (C2), 127,2 (Cb'), 129,4 (Cd', Cf'), 130,8 (Ce'), 130,9 (d, $J = 3,3$ Hz, C4), 132,2 (d, $J = 8,3$ Hz, C5, C9), 132,4 (Cc', Cg'), 140,1 (C3), 162,9 (d, $J = 248,5$ Hz, C7), 168,0 (C=O), 200,3 (C=N) (Figura 155).

HR-ESI-MS (modo aniônico), m/z: Calculado para C₁₆H₁₉FNO₄S₃⁻: 404,0466

Experimental para C₁₉H₁₆FNO₄S₃⁻: 404,0402



Nome: (*Z*)-2-(metoxicarbonil)-3-(4-fluorofenil)alil-(*N*-butilsulfonil)ditiocarbimato de tetrabutílfosfônio.

FM: C₃₂H₅₅FNO₄PS₃

MM: 663,95 g mol⁻¹

Aspecto: Óleo amarelo

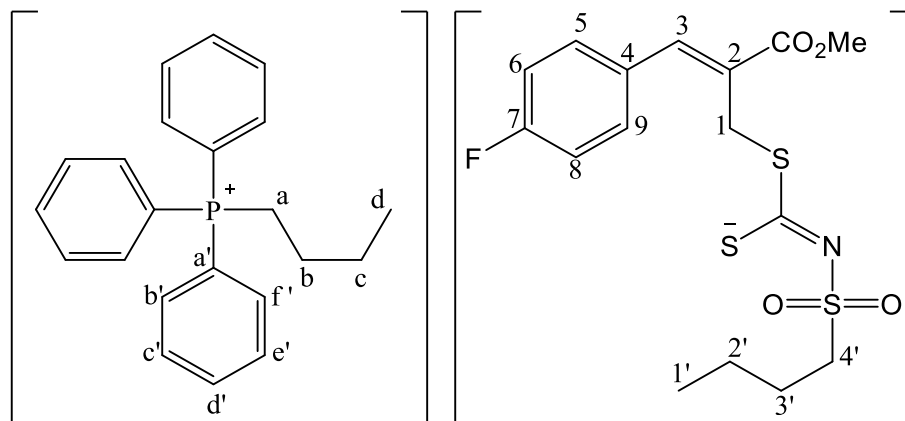
IV (ATR) $\bar{\nu}_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$: 3394, 2958, 2931, 2872, 1709, 1626, 1599, 1508, 1462, 1437, 1408, 1383, 1309, 1263, 1227, 1200, 1149, 1120, 1099, 1076, 1005, 937, 920, 825, 795, 779, 752, 714, 654, 579, 552, 532, 511, 463, 426, 417 (Figura 156).

RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃): δ 0,89-0,99 (m, 15H, H1', Hd), 1,39-1,56 (m, 18H, H2', Hb, Hc), 1,75-1,85 (m, 2H, H3'), 2,22-2,32 (m, 8H, Ha), 3,46-3,51 (m, 2H, H4'), 3,79 (s, 3H, OCH₃), 4,20 (s, 2H, H1), 7,09 (t, $J = 8,7$ Hz, 2H, H6, H8), 7,57-7,62 (m, 2H, H5, H9), 7,68 (s, 1H, H3) (Figura 157).

RMN de ¹³C (75 MHz, CDCl₃): δ 13,5 (Cd), 13,8 (C1'), 18,8 (d, $J = 47,0$ Hz, Ca), 21,9 (C2'), 23,8 (d, $J = 4,8$ Hz, Cc), 24,0 (d, $J = 15,1$ Hz, Cb), 25,7 (C3'), 33,4 (C1), 51,4 (C4'), 52,1 (OCH₃), 115,7 (d, $J = 21,4$ Hz, C6, C8), 126,7 (d, $J = 1,5$ Hz, C2), 131,0 (d, $J = 3,4$ Hz, C4), 132,2 (d, $J = 8,3$ Hz, C5, C9'), 140,3 (C3), 163,0 (d, $J = 248,5$ Hz, C7), 168,0 (C=O), 200,4 (C=N) (Figura 158).

HR-ESI-MS (modo aniônico), m/z : Calculado para C₁₆H₁₉FNO₄S₃⁻: 404,0466

Experimental para C₁₉H₁₆FNO₄S₃⁻: 404,0416



18cD

Nome: (Z)-2-(metoxycarbonil)-3-(4-fluorofenil)alil-(N-butilsulfonil)ditiocarbimato de butiltrifenilfosfônio.

FM: C₃₈H₄₃FNO₄PS₃

MM: 723,92 g mol⁻¹

Aspecto: Óleo amarelo.

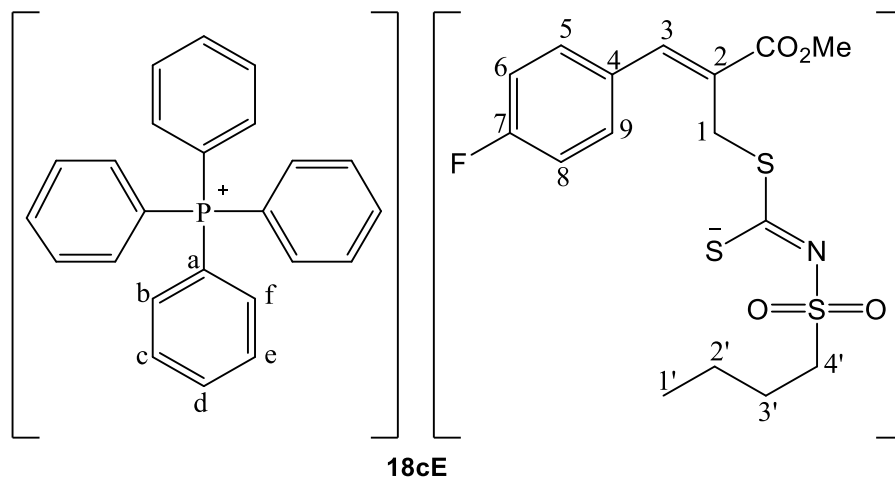
IV (ATR) $\bar{\nu}_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$: 3059, 2956, 2931, 2870, 1705, 1670, 1626, 1599, 1506, 1485, 1464, 1437, 1381, 1311, 1261, 1225, 1198, 1147, 1111, 1074, 1028, 1012, 995, 935, 837, 789, 779, 746, 723, 688, 656, 615, 580, 552, 528, 505, 494, 457, 436, 417 (Figura 159).

RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃): δ 0,84-0,91 (m, 6H, H1', Hd), 1,34-1,44 (m, 2H, Hb), 1,54-1,63 (m, 4H, H2', Hc), 1,72-1,81 (m, 2H, H3'), 3,48-3,57 (m, 4H, H4', Ha), 3,71 (s, 3H, OCH₃), 4,16 (s, 2H, H1), 6,98 (t, $J = 8,6$ Hz, 2H, H5, H9), 7,52-7,56 (m, 2H, H6, H8), 7,62 (s, 1H, H3), 7,66-7,72 (m, 8H, Hb', Hf', resíduo de C₂₂H₂₄P⁺), 7,75-7,79 (m, 9H, Hc', Hd', He') (Figura 160).

RMN de ¹³C (75 MHz, CDCl₃): δ 13,7 (Cd), 13,8 (C1'), 21,9 (C2'), 22,2 (d, $J = 45,3$ Hz, Ca), 23,7 (d, $J = 16,0$ Hz, Cb), 24,6 (Cc), 25,7 (C3'), 33,2 (C1), 51,4 (C4'), 52,1 (OCH₃), 115,3 (d, $J = 21,2$ Hz, C6, C8), 118,3 (d, $J = 85,3$ Hz, Ca'), 126,9 (C2), 130,5 (d, $J = 12,0$ Hz, Cb', Cf'), 130,0 (C4), 132,2 (C5, C9), 133,6 (d, $J = 9,8$ Hz, Cc', Ce'), 135,0 (Cd'), 140,1 (C3), 162,8 (d, $J = 248,2$ Hz, C7), 168,1 (C=O), 200,5 (C=N) (Figura 161).

HR-ESI-MS (modo aniônico), m/z : Calculado para C₁₆H₁₉FNO₄S₃⁻: 404,0466

Experimental para C₁₉H₁₆FNO₄S₃⁻: 404,0403



Nome: (Z)-2-(metoxicarbonil)-3-(4-fluorofenil)alil-(N-butilsulfonil)ditiocarbimato de tetrafenilfosfônio.

FM: C₄₀H₃₉FNO₄PS₃

MM: 743,91 g mol⁻¹

Aspecto: Sólido amarelo.

TF: 84,9-86,7 °C.

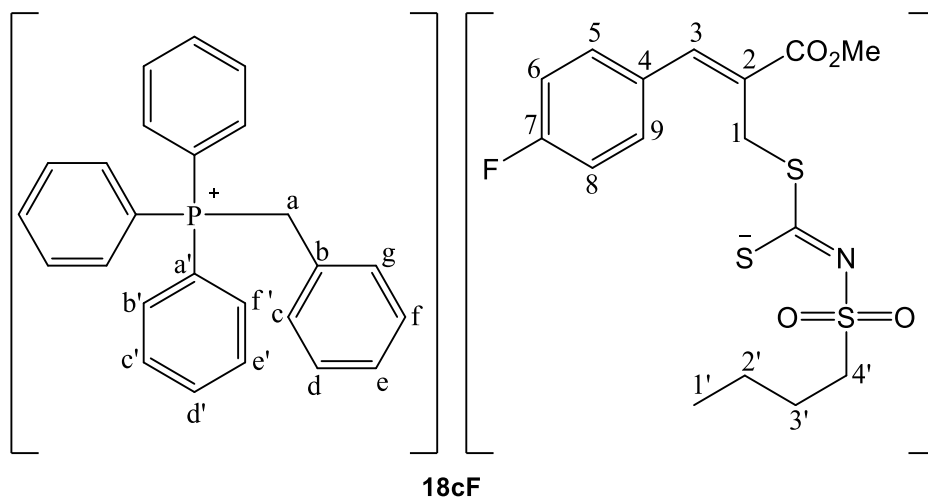
IV (ATR) $\bar{\nu}_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$: 3489, 3413, 3057, 2966, 2954, 2927, 2873, 1701, 1660, 1614, 1597, 1585, 1504, 1483, 1468, 1435, 1414, 1406, 1389, 1338, 1315, 1306, 1281, 1254, 1225, 1213, 1190, 1153, 1107, 1084, 1028, 995, 937, 895, 854, 822, 791, 756, 719, 688, 615, 569, 523, 461 (Figura 162).

RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃): δ 0,82-0,89 (m, 3H, H1'), 1,32-1,40 (m, 2H, H2'), 1,71-1,81 (m, 2H, H3'), 3,48-3,53 (m, 2H, H4'), 3,70 (s, 3H, OCH₃), 4,15 (s, 2H, H1), 6,97 (t, $J = 8,7$ Hz, 2H, H5, H9), 7,57-7,64 (m, 10H, H6, H8, Hb, Hf), 7,72-7,77 (m, 12H, H3, Hc, He, resíduo de C₂₄H₂₀P⁺), 7,80-7,89 (m, 4H, Hd) (Figura 163).

RMN de ¹³C (75 MHz, CDCl₃): δ 13,7 (C1'), 21,9 (C2'), 25,7 (C3'), 33,1 (C1), 51,0 (C4'), 52,0 (OCH₃), 115,6 (d, $J = 21,2$ Hz, C6, C8), 117,5 (d, $J = 88,9$ Hz, Ca), 127,4 (C2), 130,8 (d, $J = 12,4$ Hz, Cb, Cf), 132,2 (C4), 132,3 (C5, C9), 134,4 (d, $J = 9,5$ Hz, Cc, Ce), 135,8 (Cd), 139,6 (C3), 161,3 (d, $J = 248,0$ Hz, C7), 168,1 (C=O), 200,4 (C=N) (Figura 164).

HR-ESI-MS (modo aniônico), m/z: Calculado para C₁₆H₁₉FNO₄S₃⁻: 404,0466

Experimental para C₁₉H₁₆FNO₄S₃⁻: 404,0405



Nome: (Z)-2-(metoxycarbonil)-3-(4-fluorofenil)alil-(N-butilsulfonil)ditiocarbimato de benziltrifenilfosfônio.

FM: C₄₁H₄₁FNO₄PS₃

MM: 757,19 g mol⁻¹

Aspecto: Sólido amarelo

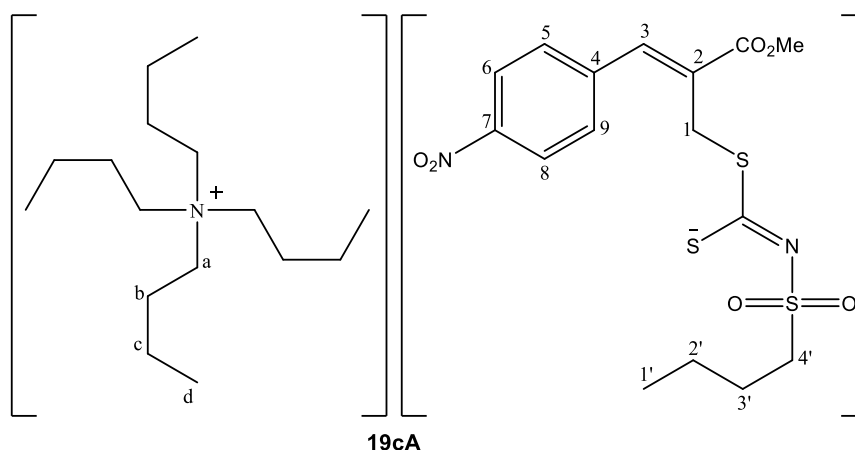
TF: 31,6-33,4 °C.

IV (ATR) $\bar{\nu}_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$: 3491, 3059, 2954, 2931, 2872, 2785, 1705, 1668, 1626, 1599, 1589, 1508, 1487, 1456, 1437, 1404, 1381, 1311, 1261, 1225, 1198, 1147, 1111, 1074, 1030, 1012, 995, 935, 833, 785, 748, 717, 688, 658, 617, 580, 553, 532, 505, 496, 451, 442, 417 (Figura 165).

RMN de ¹H (500 MHz, CDCl₃): δ 0,86 (t, 3H, $J = 7,3$, H1'), 1,33-1,40 (m, 2H, H2'), 1,73-1,79 (m, 2H, H3'), 3,47-3,50 (m, 2H, H4'), 3,74 (s, 3H, OCH₃), 4,16 (s, 2H, H1), 5,00 (d, $J = 14,1$ Hz, 2H, Ha), 6,96-6,98 (m, 2H, H5, H9), 7,00-7,02 (m, 2H, Hc, Hg), 7,11-7,15 (m, 2H, Hd, Hf), 7,21-7,25 (m, 1H, He), 7,53-7,56 (m, 2H, H6, H8), 7,58-7,59 (m, 1H, H3), 7,61-7,67 (m, 12H, Hb', Hc', He', Hf'), 7,76-7,80 (m, 3H, Hd') (Figura 166).

RMN de ¹³C (125 MHz, CDCl₃): δ 13,8 (C1'), 21,9 (C2'), 25,7 (C3'), 30,5 (d, $J = 47,3$ Hz, Ca), 33,2 (C1), 51,3 (C4'), 52,1 (OCH₃), 115,6 (d, $J = 21,4$ Hz, C6, C8), 117,6 (d, $J = 85,2$ Hz, Ca'), 127,0 (C2), 127,1 (d, $J = 8,5$ Hz, Cb), 128,5 (d, $J = 3,8$ Hz, Cc, Cg), 128,9 (d, $J = 3,3$ Hz, Cd, Cf), 130,2 (d, $J = 12,5$ Hz, Cb', Cf'), 131,0 (d, $J = 3,2$ Hz, C4), 131,3 (d, $J = 5,5$ Hz, Ce), 132,2 (d, $J = 8,3$ Hz, C5, C9), 134,2 (d, $J = 9,6$ Hz, Cc', Ce'), 135,1 (d, $J = 2,9$ Hz, Cd'), 140,1 (C3), 162,9 (d, $J = 248,2$ Hz, C7), 168,1 (C=O), 200,6 (C=N) (Figura 167).

HR-ESI-MS (modo aniônico), m/z: Calculado para C₁₆H₁₉FNO₄S₃⁻: 404,0466

Experimental para $C_{19}H_{16}FNO_4S_3^-$: 404,0402

Nome: (Z)-2-(metoxicarbonil)-3-(4-nitrofenil)alil-(N-butilsulfonil)ditiocarbimato de tetrabutilamônio.

FM: $C_{32}H_{55}N_3O_6S_3$

MM: 673,9870 g mol⁻¹

Aspecto: Óleo amarelo

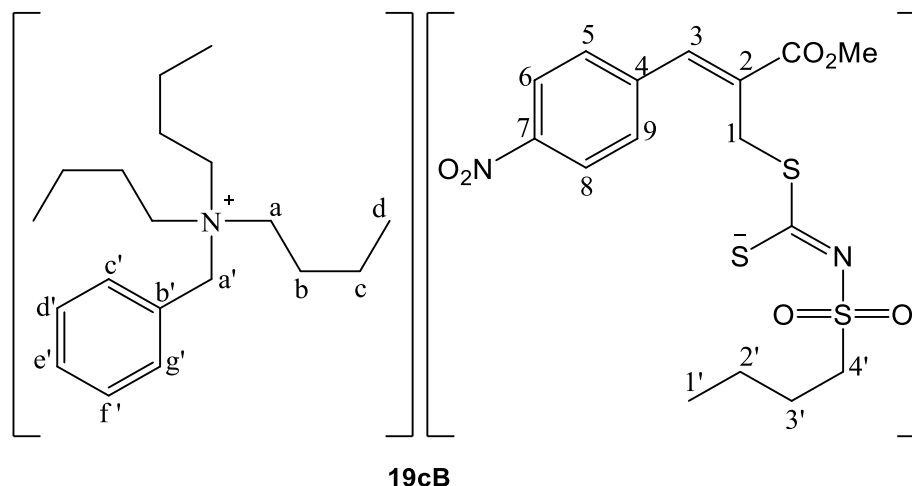
IV (ATR) $\bar{\nu}_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$: 2960, 2935, 2873, 1714, 1628, 1595, 1520, 1485, 1466, 1382, 1342, 1261, 1203, 1149, 1120, 1074, 937, 881, 854, 816, 781, 746, 739, 579, 552, 509 (Figura 168).

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 0,91 (t, $J = 7,4$ Hz, 3H, H1'), 1,00 (t, $J = 7,3$ Hz, 12H, Hd), 1,40-1,50 (m, 10H, H2', Hc), 1,62-1,70 (m, 8H, Hb), 1,77-1,81 (m, 2H, H3'), 3,25-3,29 (m, 8H, Ha), 3,50 (t, $J = 8,0$ Hz, 2H, H4'), 3,83 (s, 3H, OCH₃), 4,21 (s, 2H, H1), 7,21 (s, 1H, H3), 7,77 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H, H5, H9), 8,25 (d, $J = 8,7$ Hz, 2H, H6, H8) (Figura 169).

RMN de ¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ 13,7 (Cd, C1'), 19,8 (Cc), 21,9 (C2'), 24,0 (Cb), 25,7 (C3'), 33,1 (C1), 51,2 (C4'), 52,4 (OCH₃), 58,9 (Ca), 123,8 (C6, C8), 130,8 (C5, C9), 131,2 (C2), 138,1 (C3), 141,4 (C4), 147,5 (C7), 167,4 (C=O), 199,7 (C=N) (Figura 170).

HR-ESI-MS (modo aniônico), m/z: Calculado para $C_{16}H_{19}N_2O_6S_3^-$: 431,0411

Experimental para $C_{19}H_{16}N_2O_6S_3^-$: 431,0355



Nome: (Z)-2-(metoxicarbonil)-3-(4-nitrofenil)alil-(N-butilsulfonil)ditiocarbimato de benziltributilamônio.

FM: C₃₅H₅₃N₃O₆S₃

MM: 708,0040 g mol⁻¹

Aspecto: Óleo amarelo.

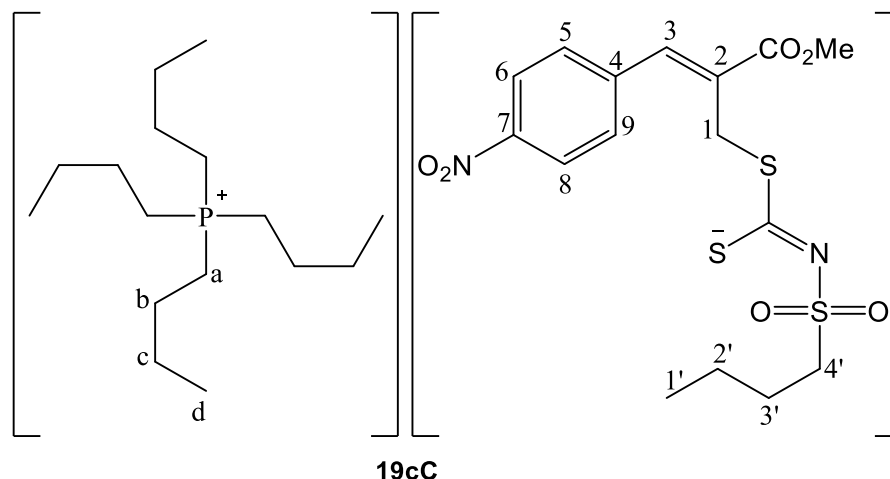
IV (ATR) $\bar{\nu}_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$: 2960, 2943, 2873, 1712, 1630, 1595, 1518, 1458, 1381, 1342, 1259, 1228, 1203, 1147, 1119, 1072, 1032, 935, 854, 816, 781, 752, 725, 702, 654, 625, 579, 552, 507 (Figura 171).

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 0,88 (t, $J = 7,4$ Hz, 3H, H1'), 1,00 (t, $J = 7,3$ Hz, 9H, Hd), 1,39-1,47 (m, 8H, H2', Hc), 1,75-1,83 (m, 8H, H3', Hb), 3,20-3,24 (m, 6H, Ha), 3,48 (t, $J = 8,0$ Hz, 2H, H4'), 3,81 (s, 3H, OCH₃), 4,16 (s, 2H, H1), 4,72 (s, 2H, Ha'), 7,45-7,47 (m, 5H, Hc', Hd', He', Hf', Hg'), 7,67 (s, 1H, H3), 7,72 (d, $J = 8,6$ Hz, 2H, H5, H9), 8,20 (d, $J = 8,7$ Hz, 2H, H6, H8) (Figura 172).

RMN de ¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ 13,7 (Cd, C1'), 19,7 (Cc), 21,9 (C2'), 24,3 (Cb), 25,7 (C3'), 33,0 (C1), 51,3 (C4'), 52,4 (OCH₃), 58,5 (Ca), 63,0 (Ca'), 123,7 (C6, C8), 127,3 (Cb'), 129,45 (Cd', Cf'), 130,8 (C5, C9, Ce'), 131,3 (C2), 132,4 (Cc', Cg'), 138,0 (C3), 141,3 (C4), 147,4 (C7), 167,4 (C=O), 199,7 (C=N) (Figura 173).

HR-ESI-MS (modo aniônico), m/z: Calculado para C₁₆H₁₉N₂O₆S₃⁻: 431,0411

Experimental para C₁₉H₁₆N₂O₆S₃⁻: 431,0362



Nome: (*Z*)-2-(metoxicarbonil)-3-(4-nitrofenil)alil-(*N*-butilsulfonil)ditiocarbimato de tetrabutílfosfônio

FM: C₃₂H₅₅N₂O₆PS₃

MM: 690,9538 g mol⁻¹

Aspecto: Óleo amarelo.

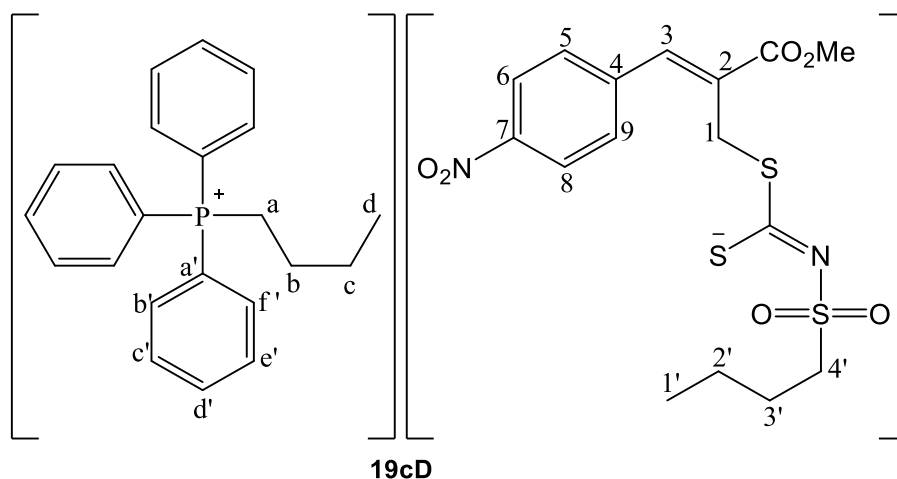
IV (ATR) $\bar{\nu}_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$: 2958, 2931, 2872, 1714, 1626, 1595, 1518, 1464, 1408, 1383, 1342, 1263, 1228, 1203, 1149, 1120, 1007, 937, 918, 854, 816, 781, 752, 715, 579, 552, 509 (Figura 174).

RMN de ¹H (500 MHz, CDCl₃): δ 0,89 (t, $J = 7,4$ Hz, 3H, H1'), 0,95 (t, $J = 7,0$ Hz, 12H, Hd), 1,37-1,44 (m, 2H, H2'), 1,49-1,53 (m, 16H, Hc, Hb), 1,75-1,78 (m, 2H, H3'), 2,25-2,30 (m, 8H, Ha), 3,45-3,48 (m, 2H, H4'), 3,80 (s, 3H, OCH₃), 4,18 (s, 2H, H1), 7,68 (s, 1H, H3), 7,74 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H, H5, H9), 8,23 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H, H6, H8) (Figura 175).

RMN de ¹³C (125 MHz, CDCl₃): δ 13,5 (Cd), 13,8 (C1'), 18,9 (d, $J = 47,0$ Hz, Ca), 21,9 (C2'), 23,8 (d, $J = 4,8$ Hz, Cc), 24,0 (d, $J = 15,1$ Hz, Cb), 25,7 (C3'), 33,1 (C1), 51,3 (C4'), 52,4 (OCH₃), 123,8 (C6, C8), 130,8 (C5, C9), 131,2 (C2), 138,2 (C3), 141,4 (C4), 147,5 (C7), 167,4 (C=O), 199,7 (C=N) (Figura 176).

HR-ESI-MS (modo aniônico), *m/z*: Calculado para C₁₆H₁₉N₂O₆S₃⁻: 431,0411

Experimental para C₁₉H₁₆N₂O₆S₃⁻: 431,0349



Nome: (Z)-2-(metoxicarbonil)-3-(4-nitrofenil)alil-(*N*-butilsulfonil)ditiocarbimato de butiltrifenilfosfônio.

FM: C₃₈H₄₃N₂O₆PS₃

MM: 750,9238 g mol⁻¹

Aspecto: Óleo amarelo.

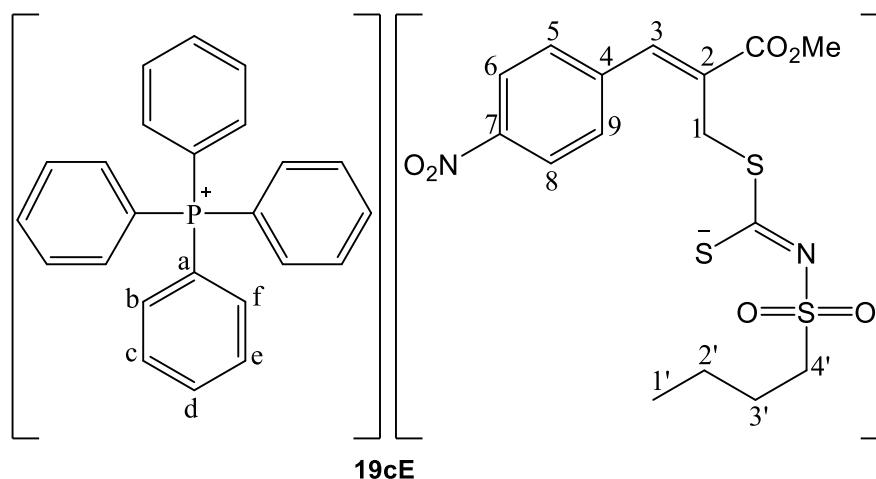
IV (ATR) $\bar{\nu}_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$: 3059, 2956, 2933, 2872, 2171, 2156, 1711, 1591, 1516, 1493, 1437, 1381, 1340, 1259, 1227, 1201, 1149, 1109, 1074, 995, 933, 852, 816, 781, 748, 721, 687, 656, 579, 552, 528, 505, 494, 455 (Figura 177).

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 0,87-0,92 (m, 6H, H1', Hd), 1,35-1,45 (m, 2H, Hb), 1,59-1,65 (m, 4H, H2', Hc), 1,76-1,82 (m, 2H, H3'), 3,49-3,56 (m, 4H, H4', Ha), 3,79 (s, 3H, OCH₃), 4,20 (s, 2H, H1), 7,68 (s, 1H, H3), 7,71-7,80 (m, 17H, H5, H9, Hb', Hc', Hd', He', Hf'), 8,14 (d, $J = 8,6$ Hz, 2H, H6, H8) (Figura 178).

RMN de ¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ 13,7 (Cd), 13,8 (C1'), 21,9 (C2'), 22,2 (d, $J = 51,2$, Ca), 23,7 (d, $J = 16,1$, Cb), 24,6 (d, $J = 4,5$, Cc), 25,7 (C3'), 33,0 (C1), 51,1 (C4'), 52,4 (OCH₃), 118,3 (d, $J = 85,3$, Ca'), 123,7 (C6, C8), 130,5 (d, $J = 12,4$, Cb', Cf'), 130,8 (C5, C9), 131,4 (C2), 133,6 (d, $J = 9,8$, Cc', Ce'), 135,1 (d, $J = 3,0$, Cd'), 137,9 (C3), 141,4 (C4), 147,3 (C7), 167,5 (C=O), 199,8 (C=N) (Figura 179).

HR-ESI-MS (modo aniônico), *m/z*: Calculado para C₁₆H₁₉N₂O₆S₃⁻: 431,0411

Experimental para C₁₉H₁₆N₂O₆S₃⁻: 431,0380



Nome: (Z)-2-(metoxicarbonil)-3-(4-nitrofenil)alil-(N-butilsulfonil)ditiocarbimato de tetrafenilfosfônio.

FM: C₄₀H₃₉N₂O₆PS₃

MM: 770,9138 g mol⁻¹

Aspecto: Sólido amarelo.

TF: 111,9-112,2 °C.

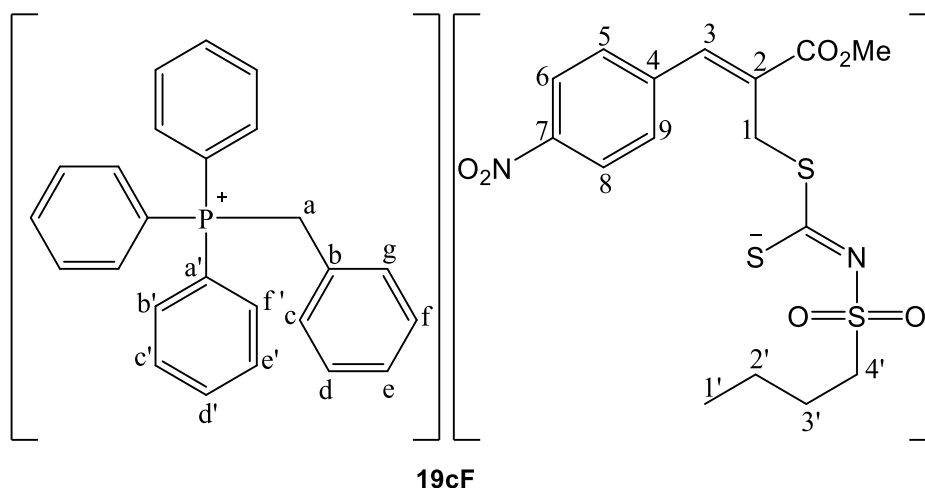
IV (ATR) $\bar{\nu}_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$: 3055, 2962, 2933, 2868, 1703, 1595, 1581, 1512, 1481, 1435, 1392, 1342, 1313, 1282, 1255, 1230, 1192, 1167, 1105, 1078, 995, 928, 895, 854, 839, 785, 762, 719, 688, 567, 519, 449, 420 (Figura 180).

RMN de ¹H (500 MHz, CDCl₃): δ 0,88 (t, $J = 7,4$ Hz, 3H, H1'), 1,36-1,43 (m, 2H, H2'), 1,76-1,83 (m, 2H, H3'), 3,56-3,59 (m, 2H, H4'), 3,80 (s, 3H, OCH₃), 4,22 (s, 2H, H1), 7,62-7,67 (m, 8H, Hb, Hf), 7,75 (d, $J = 8,7$ Hz, 2H, H5, H9), 7,77-7,81 (m, 8H, Hc, He), 7,90-7,94 (m, 5H, H3, Hd), 8,16 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H, H6, H8) (Figura 181).

RMN de ¹³C (125 MHz, CDCl₃): δ 13,8 (C1'), 22,0 (C2'), 25,7 (C3'), 33,0 (C1), 50,9 (C4'), 52,4 (OCH₃), 117,5 (d, $J = 88,9$ Hz, Ca), 123,8 (C6, C8), 130,8 (d, $J = 12,8$ Hz, Cb, Cf), 130,9 (C5, C9), 131,6 (C2), 134,4 (d, $J = 10,2$ Hz, Cc, Ce), 135,8 (d, $J = 3,0$ Hz, Cd), 137,8 (C3), 141,4 (C4), 147,3 (C7), 167,6 (C=O), 199,9 (C=N) (Figura 182).

HR-ESI-MS (modo aniônico), m/z : Calculado para C₁₆H₁₉N₂O₆S₃⁻: 431,0411

Experimental para C₁₉H₁₆N₂O₆S₃⁻: 431,0354



Nome: (Z)-2-(metoxicarbonil)-3-(4-nitrofenil)alil-(N-butilsulfonil)ditiocarbimato de benziltrifenilfosfônio.

FM: C₄₁H₄₁N₂O₆PS₃

MM: 784, 9408 g mol⁻¹

Aspecto: Sólido amarelo.

TF: 29,4-30,3 °C.

IV (ATR) $\bar{\nu}_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$: 3059, 2953, 2933, 2872, 1709, 1628, 1593, 1516, 1487, 1437, 1383, 1342, 1259, 1227, 1203, 1147, 1109, 1072, 995, 935, 852, 829, 783, 748, 717, 687, 580, 552, 530, 505, 494, 447 (Figura 183).

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 0,85 (t, $J = 7,2$ Hz, 3H, H1'), 1,33-1,39 (m, 2H, H2'), 1,71-1,79 (m, 2H, H3'), 3,50 (t, $J = 7,8$ Hz, 2H, H4'), 3,78 (s, 3H, OCH₃), 4,16 (s, 2H, H1), 5,01 (d, $J = 14,2$ Hz, 2H, Ha), 6,97 (d, $J = 6,7$ Hz, 2H, Hc, Hg), 7,11-7,14 (m, 2H, Hd, Hf), 7,21-7,22 (m, 1H, He), 7,60-7,71 (m, 15H, H3, H5, H9, Hb', Hc', He', Hf'), 7,76-7,78 (m, 3H, Hd'), 8,12 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H, H6, H8) (Figura 184).

RMN de ¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ 13,8 (C1'), 21,9 (C2'), 25,7 (C3'), 30,6 (d, $J = 47,1$, Ca), 33,0 (C1), 51,2 (C4'), 52,4 (OCH₃), 117,6 (d, $J = 85,2$, Ca'), 123,7 (C6, C8), 128,5 (d, $J = 3,7$, Cc, Cg), 128,9 (d, $J = 3,2$, Cd, Cf), 130,2 (d, $J = 12,5$, Cb', Cf'), 130,8 (C5, C9), 131,3 (d, $J = 5,6$, Ce), 131,4 (C2), 134,5 (d, $J = 9,5$, Cc', Ce'), 135,1 (d, $J = 2,8$, Cd'), 137,9 (C3), 141,3 (C4), 147,3 (C7), 167,5 (C=O), 199,8 (C=N) (Figura 185).

HR-ESI-MS (modo aniônico), m/z: Calculado para C₁₆H₁₉N₂O₆S₃⁻: 431,0411

Experimental para C₁₉H₁₆N₂O₆S₃⁻: 431,0357

2.2.6. Sais de alilditiocarbimatos de tetrafenilfosfônio (20eE-20IE e 21eE-21IE).

Os sais **20eE-20IE** e **21eE-21IE** mostrados na figura 3 foram preparados em trabalho anterior (ALBUINI, 2016), quando foram também caracterizados por RMN de

^1H e ^{13}C , infravermelho, espectrometria de massas de alta resolução e análises elementares. A metodologia de síntese foi semelhante à descrita para os alilditiocarbimatos análogos (**16cA-F**, **17cA-F**, **18cA-F** e **19cA-F**), preparados neste trabalho.

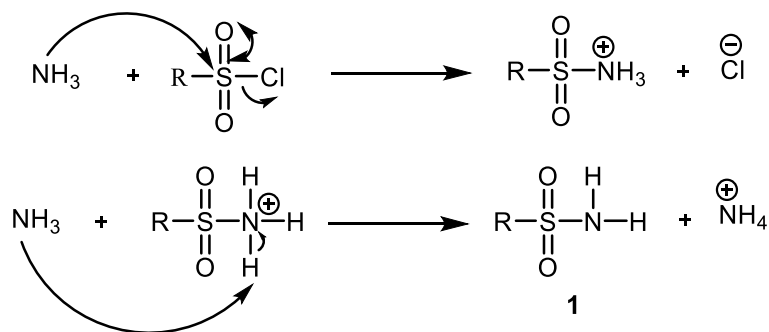
Neste trabalho, através da evaporação lenta à temperatura ambiente de soluções de **20eE** e **21eE** em acetona / água (1:1 v/v), foram obtidos cristais amarelos. As estruturas de **20eE** e **21eE** foram determinadas por difração de raios-X pela equipe da professora Silvana Guilardi, da Universidade Federal de Uberlândia. Os detalhes da coleta e tratamento dos dados estão em ALBUINI-OLIVEIRA *et al.*, 2020.

A equipe da professora S. Guilardi realizou também cálculos de superfícies 3D de Hirshfeld com o programa Crystal Explorer 2.1. As forças das interações foram calculadas pela superfície de Hirshfeld d_{norm} (distância de contato normalizada). Os detalhes metodológicos podem ser encontrados em ALBUINI-OLIVEIRA *et al.*, 2020.

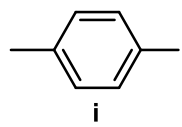
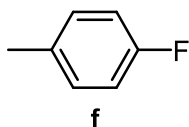
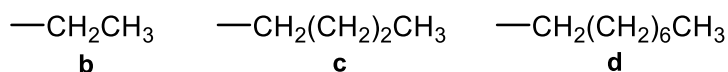
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Síntese das sulfonamidas e dos ditiocarbimatos de potássio.

Para a síntese dos compostos deste trabalho foram empregados ditiocarbimatos derivados de 10 sulfonamidas. A etanossulfonamida (**1b**), butanossulfonamida (**1c**), octanossulfonamida (**1d**), 4-fluorobenzenossulfonamida (**1f**) e 4-iodobenzenossulfonamida (**1i**) foram preparadas a partir dos respectivos cloretos de sulfonila em reação com amônia, sob refluxo (Esquema 11). As demais sulfonamidas foram adquiridas comercialmente: metanossulfonamida (**1a**), benzenossulfonamida (**1e**), 4-clorobenzenossulfonamida (**1g**), 4-bromobenzenossulfonamida (**1h**) e 4-metilbenzenossulfonamida (**1j**).



Grupos R



Esquema 11. Proposta de mecanismo de formação das sulfonamidas.

O mecanismo da reação inicia com o ataque nucleofílico da amônia ao enxofre eletrofílico do cloreto de sulfonila, seguido da eliminação de um ânion cloreto. As sulfonamidas são formadas após a abstração de um próton do grupo amônio por outra molécula de amônia. Para evitar a ocorrência de reação entre o cloreto de sulfonila e a água, foi utilizado largo excesso de amônia.

Todas as sulfonamidas utilizadas neste trabalho são sólidos brancos. As sulfonamidas preparadas **1a-d**, **1f** e **1i** tiveram suas identidades confirmadas através de comparação das medidas de temperatura de fusão e dos espectros no infravermelho (IV) com dados reportados na literatura (CUNHA, 2008; LINDEMANN, 2004; GOWDA *et al*, 2002; ALVES, 2009). A Figura 4 mostra, como exemplo, o espectro no IV para a sulfonamida **1c**. Os demais espectros encontram-se no apêndice.

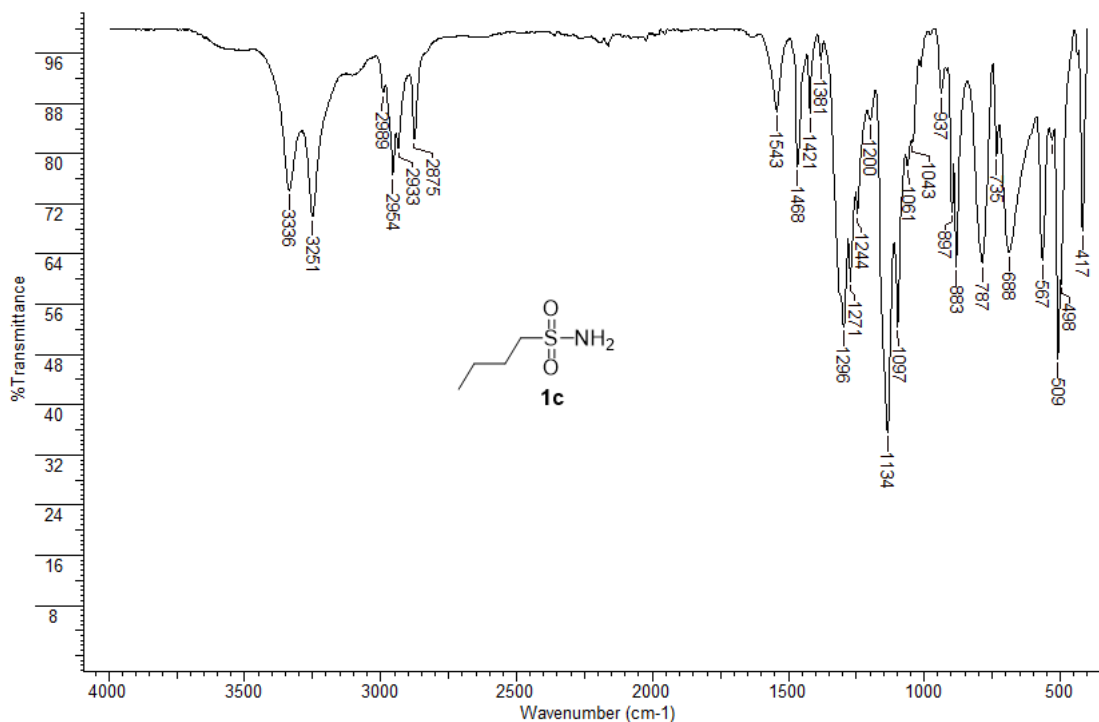


Figura 4. Espectro da sulfonamida **1c** no IV.

As sulfonamidas primárias apresentam bandas intensas características de estiramento assimétrico e simétrico da ligação N-H em 3336 e 3251 cm^{-1} (figura 4). As bandas de estiramento assimétrico e simétrico do grupo SO_2 também confirmam a formação da sulfonamida e podem ser vistas no espectro da sulfonamida **1c** em 1296 e 1134 cm^{-1} .

Para comparação com dados da literatura, foram determinadas as faixas de fusão para as sulfonamidas **1a-d**, **1f** e **1i** e os resultados são mostrados na Tabela 7.

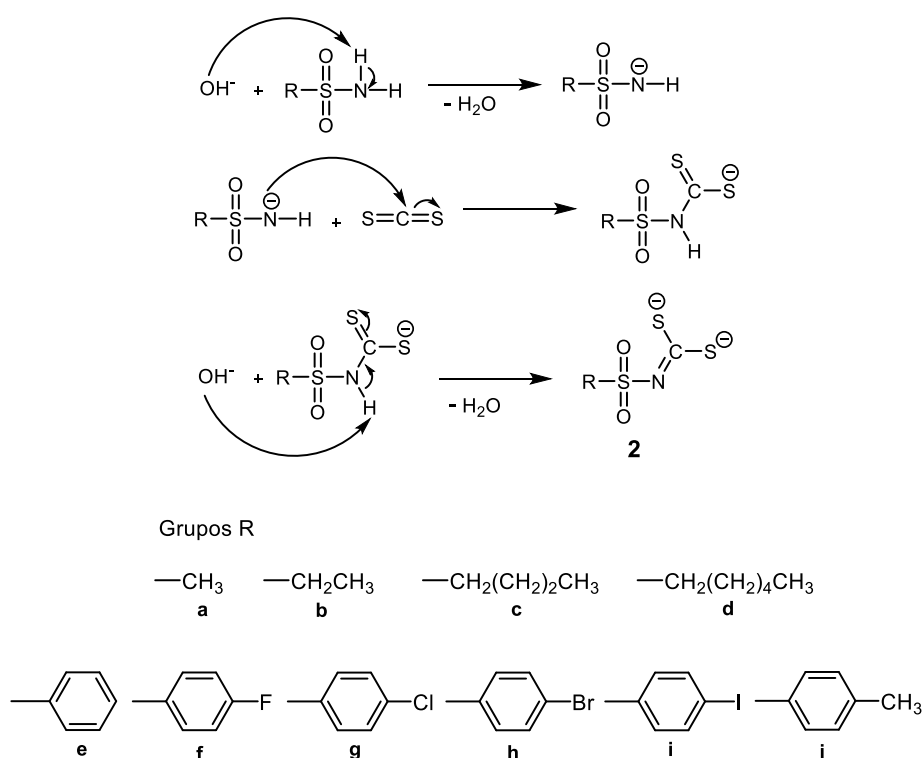
Tabela 7. Faixas de fusão observadas e encontradas na literatura para as sulfonamidas sintetizadas (sem correção).

Sulfonamida	Faixa de fusão ($^{\circ}\text{C}$)	
	Observada	Literatura
1b	53,8-55,0	52,4-54,7*
1c	36,1- 38,0	36,1-39,2*
1d	70,0-71,5	70,7-71,4*
1f	122,1-123,6	125,0-125,0 / 122,8-124,1**
1i	180,0-181,2	182,2-184,4/ 186,7-187,8 ***

Dados obtidos de: * Cunha (2008), **Lindemann (2004)/Alves (2009), *** Gowda *et al* (2002)/ Alves (2009)

As faixas de fusão determinadas possuem estreitos intervalos, podendo ser considerados indicativos da pureza das sulfonamidas preparadas. As pequenas diferenças em relação aos dados da literatura podem ser atribuídas à utilização de aparelhos diferentes para as medidas. Os valores não foram corrigidos.

A preparação dos ditiocarbimatos **2a-j** foi feita através da reação das sulfonamidas **1a-j** com dissulfeto de carbono e dois equivalentes de hidróxido de potássio, conforme descrito por OLIVEIRA e DE BELLIS (1999). No esquema 12 é mostrada uma proposta de mecanismo para esta reação.



Esquema 12. Proposta de mecanismo de formação dos ditiocarbimatos de potássio.

No mecanismo de reação proposto, a primeira etapa consiste em uma reação ácido/base em que a base (hidróxido de potássio) remove um próton do grupo amino da sulfonamida. O ânion formado ataca o carbono eletrofílico do dissulfeto de carbono, levando à formação do ânion ditiocarbamato. Uma nova reação ácido/base ocorre, com a remoção de um próton do ânion ditiocarbamato, levando à formação do diânion ditiocarbimato.

Todos os ditiocarbimatos de potássio preparados são sólidos amarelos solúveis em água e em dimetilsulfóxido. Além disso, são pouco solúveis em acetato de etila e insolúveis em grande parte dos demais solventes orgânicos. Por não serem

compostos inéditos, os ditiocarbimatos de potássio **2a-j** foram caracterizados por comparação dos seus espectros no IV com dados reportados na literatura (ALVES, 2009) e também com os espectros das sulfonamidas primárias precursoras.

Na Figura 5 é mostrada uma comparação entre os espectros da sulfonamida **1c** e seu ditiocarbimato derivado **2c**. Entre as principais diferenças apresentadas nos dois espectros está a substituição das bandas agudas referentes aos estiramentos N-H em 3336 e 3251 cm^{-1} presentes nos espectros das sulfonamidas por banda larga em 3344 cm^{-1} , atribuída às vibrações das ligações O-H das moléculas de água de hidratação desses sais (FRANCA *et. al*, 2006; CUNHA, 2008). Além disso, no espectro do ditiocarbimato há novas bandas em 1252 cm^{-1} , referente ao estiramento da ligação C=N, e em 953 cm^{-1} , atribuída ao estiramento do grupo CS₂. Comparando os espectros da sulfonamida e do ditiocarbimato, também pode-se perceber um deslocamento para menores números de onda das bandas de estiramentos simétrico e assimétrico do grupo SO₂. No apêndice, estão disponíveis os espectros no IV de todos os ditiocarbimatos de potássio preparados.

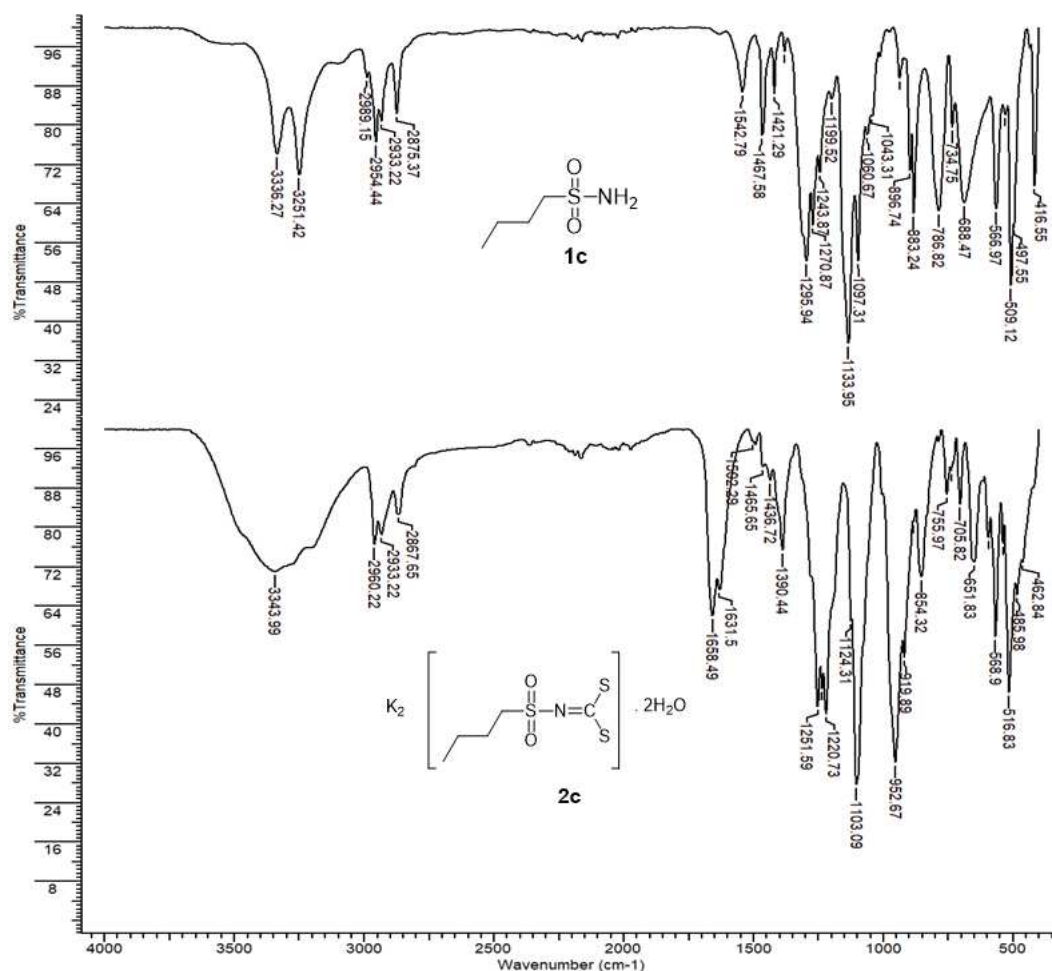


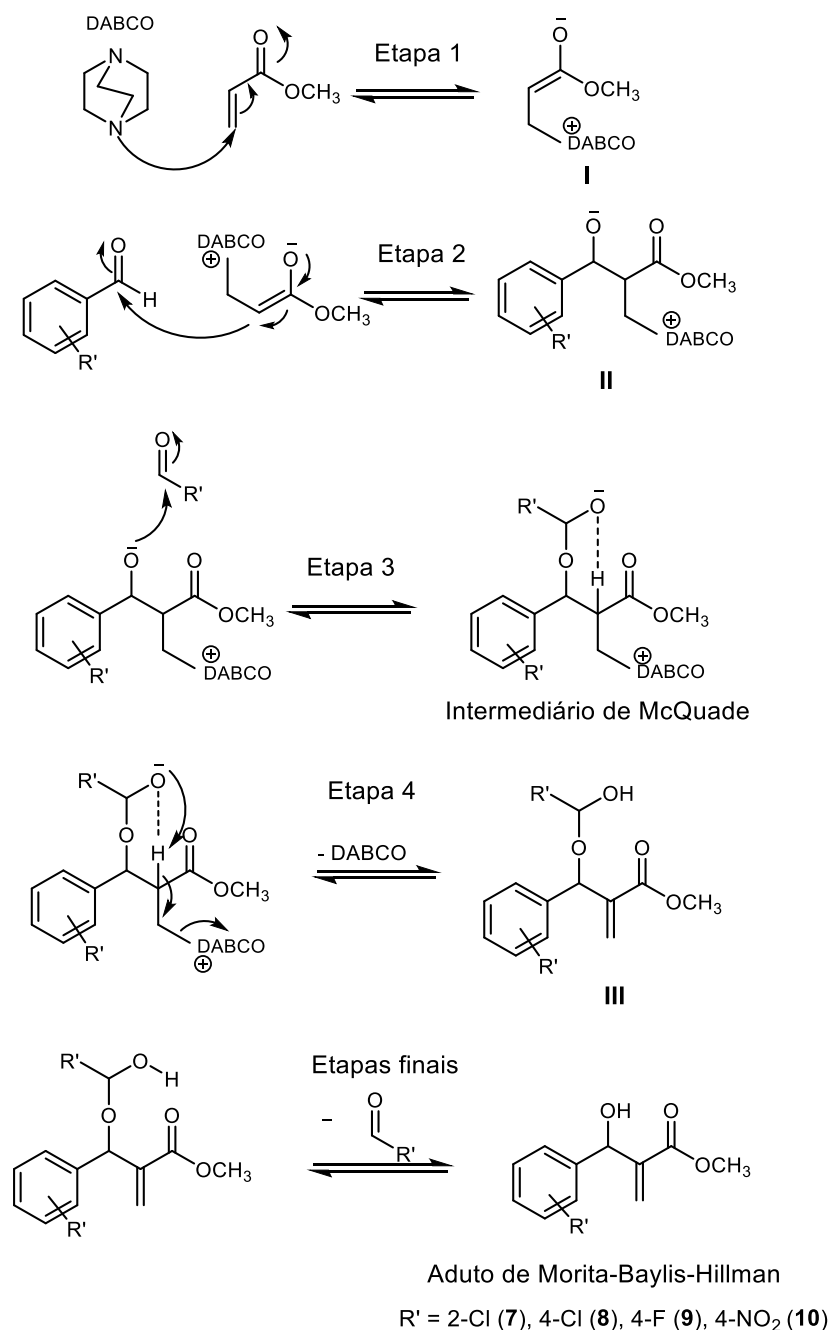
Figura 5. Comparação dos espectros no IV da sulfonamida **1c** e do ditiocarbimato de potássio **2c**.

3.2. Síntese dos adutos de Morita-Baylis-Hillman (MBH).

Neste trabalho foram preparados adutos de MBH a partir da reação de 2-clorobenzaldeído, 4-clorobenzaldeído, 4-fluorobenzaldeído e 4-nitrobenzaldeído com acrilato de metila, um alqueno ativado. O catalisador empregado na síntese foi o 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO), utilizando o procedimento descrito por LIMA JUNIOR *et al.* (2010). A reação procedeu na ausência de solvente, gerando menos resíduos ao final do processo.

Uma proposta de mecanismo para esta reação é mostrada no Esquema 13 e foi baseada no mecanismo descrito por McQUADE e colaboradores (2005a). Em seus estudos de cinética, os pesquisadores demonstraram que a etapa determinante da velocidade da reação era de segunda ordem em relação ao aldeído e de primeira ordem em relação ao acrilato de metila e ao catalisador DABCO (McQUADE *et al.*,

2005b). Com base nesses dados, propõe-se que a reação se inicia com uma adição de Michael do DABCO ao alqueno ativado, formando o intermediário *zwitteriônico* I. O carbono eletrofílico do intermediário se liga, em seguida, ao grupo carbonila do aldeído, formando o intermediário II. Na etapa lenta da reação, propõe-se que esse intermediário seja estabilizado através da formação de um anel de seis membros devido à sua interação com uma segunda molécula de aldeído, gerando o intermediário de McQuade. A formação desse intermediário auxilia na transferência de próton intramolecular e explica a velocidade da reação de segunda ordem em relação ao aldeído. Ao final, o catalisador DABCO é eliminado da molécula e o aduto de MBH (**7**, **8**, **9** e **10**) é formado.



Esquema 13. Proposta de mecanismo para a reação de formação dos adutos de MBH.

Os adutos de MBH (7, 8, 9 e 10) não são inéditos e a confirmação de sua formação foi feita através da comparação de seus espectros no IV com dados presentes na literatura (AMARANTE *et al*, 2011; CAI *et al*, 2002; COELHO *et al*, 2002; ZHOU *et al*, 2017). As principais bandas de valor diagnóstico para caracterização dos compostos são mostradas na tabela 8.

Tabela 8. Bandas de estiramento selecionadas dos espectros no infravermelho dos adutos de MBH sintetizados (cm^{-1}).

Adutos de MBH	O-H	C-H (<i>sp</i> ²)	C-H (<i>sp</i> ³ -assim)	C-H (<i>sp</i> ³ -sim)	C=O	C-Cl	C-F	NO ₂ (assim)	NO ₂ (sim)
7	3425	3066	2999	2953	1707	756	-	-	-
8	3425	3001	2953	2902	1707	739	-	-	-
9	3421	3003	2954	2856	1707	-	565	-	-
10	3507	3016	2959	2888	1694	-	-	1515	1340

O espectro do aduto **7** é mostrado na Figura 6, como exemplo. Neste espectro pode-se observar uma banda larga e intensa em 3425 cm^{-1} , característica do estiramento da ligação O-H. A banda de estiramento C-H de carbono sp^2 pode ser observada em 3066 cm^{-1} e os estiramentos assimétrico e simétrico da ligação C-H de carbono sp^3 podem ser vistos em 2999 e 2953 cm^{-1} , respectivamente. A banda estreita e intensa em 1707 cm^{-1} foi atribuída ao estiramento da ligação C=O e a banda em 756 cm^{-1} é originada pelo estiramento da ligação C-Cl. Os espectros dos demais adutos podem ser encontrados no apêndice.

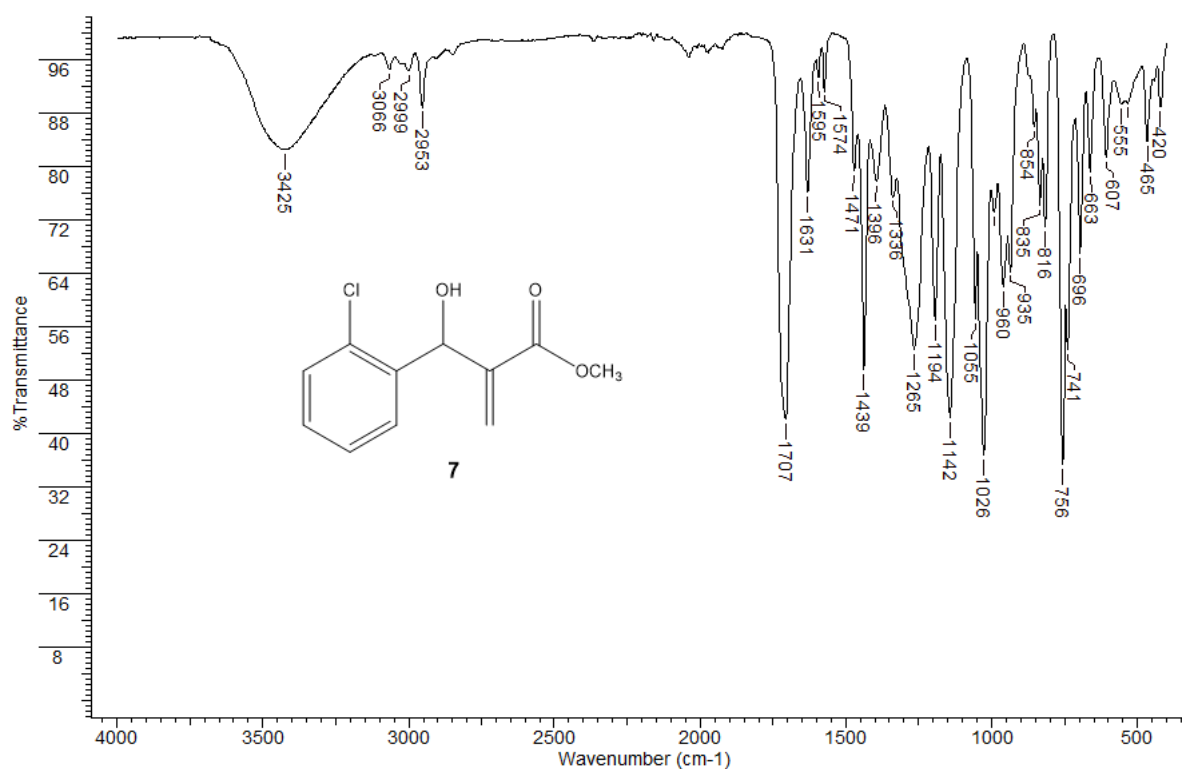
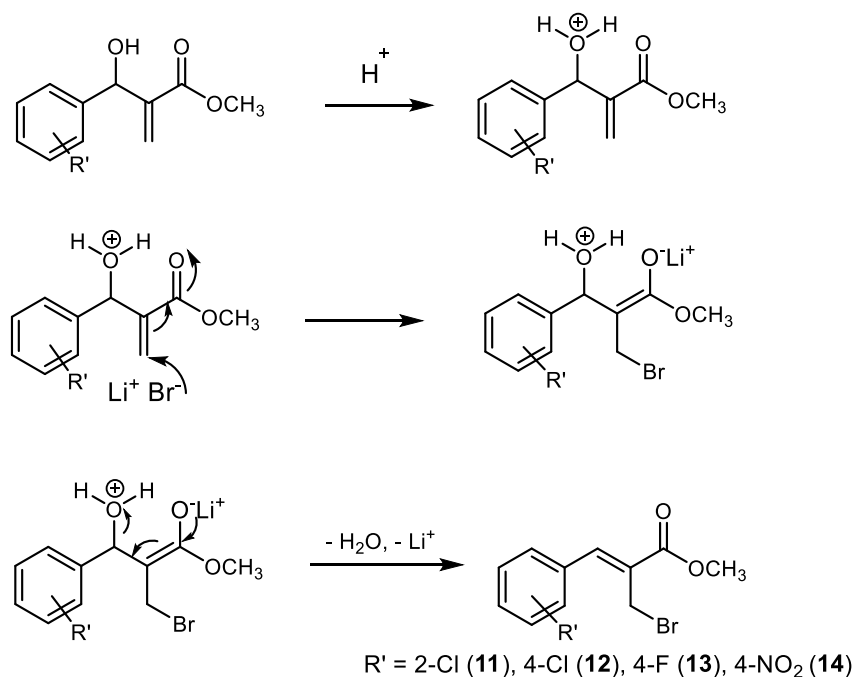


Figura 6. Espectro no infravermelho do aduto de MBH **7**.

3.3. Síntese dos brometos alílicos.

Os brometos alílicos **11**, **12**, **13** e **14** foram preparados empregando a metodologia descrita por FERREIRA *et al* (2009), em que o aduto de MBH reage com brometo de lítio na presença de ácido sulfúrico em acetonitrila, à temperatura ambiente. Uma proposta de mecanismo para essa reação é mostrada no Esquema 14. A primeira etapa da reação consiste em uma reação ácido/base onde a hidroxila do aduto de MBH é protonada pelo ácido. Em seguida, ocorre uma adição de Michael onde o brometo se liga a um carbono da ligação C=C e uma molécula de água é eliminada, formando os produtos bromados **11**, **12**, **13** e **14**. Foram obtidos bons rendimentos utilizando-se esta metodologia e os demais grupos funcionais presentes nos adutos de MBH não reagiram nas condições empregadas.



Esquema 14. Síntese dos brometos **11**, **12**, **13** e **14** (TAVARES, 2013).

Por serem compostos já publicados na literatura, a confirmação da formação dos brometos alílicos foi feita por comparação dos espectros no IV com dados da literatura (DAS *et al*, 2004; FERREIRA *et al*, 2009; SA *et al*, 2014). A Tabela 9 contém as atribuições das principais bandas observadas nos espectros no IV dessas substâncias.

Tabela 9. Principais bandas de estiramento observadas nos espectros no IV dos brometos **11**, **12**, **13** e **14** (cm^{-1}).

Brometos	C-H	C-H	C-H	C=O	C-Cl	C-F	NO ₂	NO ₂
	(sp ²)	(sp ³ -assim)	(sp ³ -sim)				(assim)	(sim)
11	3045	2951	2846	1712	756	-	-	-
12	3030	2951	2845	1712	769	-	-	-
13	3035	2956	2873	1714	-	528	-	-
14	3077	2952	2850	1718	-	-	1515	1343

Na Figura 7 está mostrado o espectro do brometo **11**. Os espectros dos demais brometos preparados neste trabalho podem ser vistos no apêndice. A banda larga e intensa referente ao estiramento da ligação O-H presente no espectro do precursor **7** não é mais observada no espectro de **11**, sendo um indício da perda da hidroxila do aduto de MBH e, portanto, da ocorrência da reação. Assim como no composto precursor **7**, foram observadas no espectro do brometo **11** as bandas de estiramento de C_{sp²}-H em 3045 cm^{-1} , de estiramento assimétrico e simétrico de C_{sp³}-H em 2951 e 2846 cm^{-1} , respectivamente, e também de estiramento da ligação C=O em 1712 cm^{-1} .

Compostos bromados absorvem entre 690 e 515 cm^{-1} , devido ao estiramento de C-Br. Uma banda intensa de deformação de CH₂ em 1300 - 1150 cm^{-1} pode indicar a presença do grupo CH₂Br (SILVERSTEIN *et al*, 2005). Várias bandas ausentes no espectro do composto **7** aparecem nessas duas regiões no espectro do brometo **11**, entre elas uma banda intensa em 1155 cm^{-1} e duas bandas de intensidade média em 621 e 538 cm^{-1} . Assim, os resultados indicaram a ocorrência da reação.

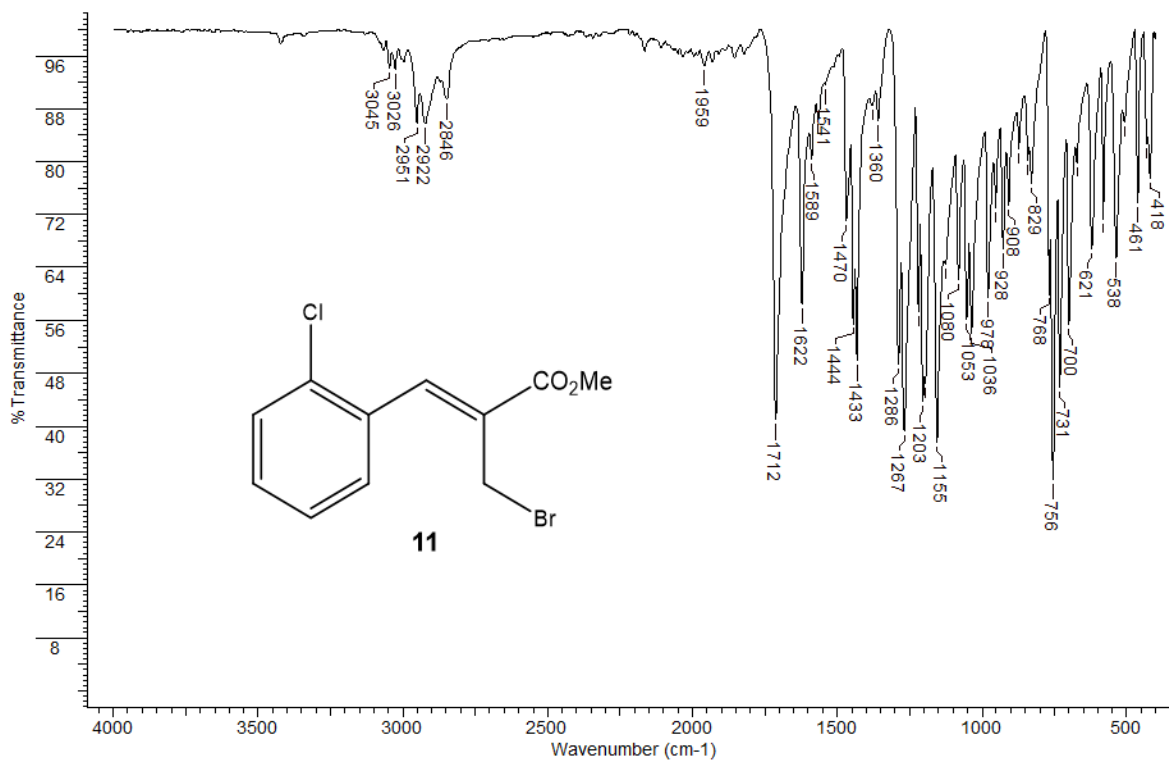
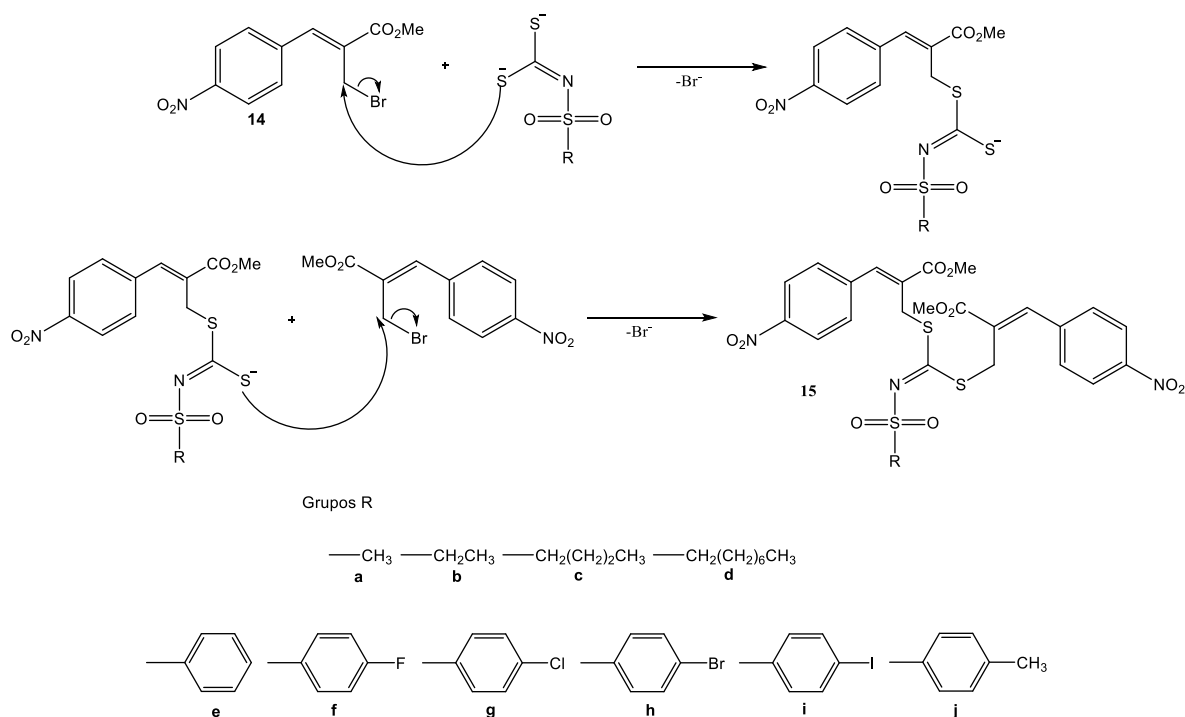


Figura 7. Espectro no infravermelho do brometo **11**.

3.4. Síntese dos bis-alilditiocarbimatos (**15a-j**).

Neste trabalho foram preparadas moléculas através da ligação de duas porções derivadas do brometo alílico (**14**) aos dois enxofres dos ditiocarbimatos (**2a-j**). A reação foi realizada na proporção 2:1 entre o brometo **14** e o ditiocarbimato (**2a-j**). Para favorecer a formação do ditiocarbimato dialquilado, a solução aquosa de ditiocarbimato foi adicionada lentamente ao brometo **14** dissolvido em acetona. Para facilitar a precipitação dos bis-alilditiocarbimatos contendo grupos R alifáticos, o sistema foi colocado em banho de gelo. As moléculas preparadas com os ditiocarbimatos aromáticos precipitaram sem que fosse necessário abaixar a temperatura. Ao final da reação, o precipitado obtido foi lavado com acetona/água 1:1, água e mantido em dessecador sob pressão reduzida até secagem completa. No esquema 15 é mostrada uma proposta de mecanismo para a formação dos bis-alilditiocarbimatos.



Esquema 15. Proposta de mecanismo para formação dos bis-alditiocarbimatos **15a-j**.

A caracterização das dez novas moléculas foi feita através de análises por espectroscopia no IV e de RMN de ^1H e ^{13}C , espectrometria de massas de alta resolução e análise elementar, além de medidas das temperaturas de fusão dos compostos. Todos os dados obtidos confirmam a formação das novas moléculas.

A tabela 10 mostra os resultados obtidos para análise elementar de C, H e N em comparação com os valores teóricos calculados. Para todos os compostos o erro relativo foi menor de 5 %, confirmando as fórmulas moleculares propostas para os compostos sintetizados.

Tabela 10. Comparação entre os resultados experimentais (Exp) e os valores teóricos calculados (Calc) para a porcentagem de carbono, hidrogênio e nitrogênio para os compostos **15a-j**.

Compostos	Carbono (%)		Hidrogênio (%)		Nitrogênio (%)	
	Exp	Calc	Exp	Calc	Exp	Calc
15a	49,29	47,28	3,95	3,80	6,84	6,89
15b	48,40	48,15	4,24	4,04	6,58	6,74
15c	49,10	49,76	4,33	4,49	6,73	6,45
15d	52,90	52,60	5,39	5,27	5,97	5,94
15e	52,70	51,86	3,79	3,75	6,43	6,26
15f	49,21	50,50	3,57	3,51	5,84	6,09
15g	51,15	49,33	3,38	3,43	6,18	5,95
15h	45,50	46,41	3,17	3,22	5,55	5,60
15i	43,33	43,67	3,05	3,03	5,13	5,27
15j	52,91	52,55	4,12	3,97	6,11	6,13

Também foram preparadas soluções para obtenção das massas exatas das moléculas sintetizadas. Por serem compostos moleculares, foi utilizada acetonitrila acidificada para promover a protonação da molécula e sua detecção no modo positivo do equipamento. A tabela 11 apresenta os resultados obtidos para massa exata em comparação com os valores teóricos calculados e estes resultados também confirmam as fórmulas moleculares propostas para os compostos sintetizados.

Tabela 11. Comparação entre os resultados experimentais e os valores teóricos calculados para os compostos **15a-j** obtidos a partir do ESI-MS.

Compostos	[M] ⁺ m/z		Erro experimental (ppm)
	Experimental	Calculado	
15a	610,0651	610,0624	4
15b	624,0769	624,0780	2
15c	652,1087	652,1093	1
15d	708,1674	708,1719	6
15e	672,0786	672,0780	1
15f	690,0648	690,0686	5
15g	706,0378	706,0391	2
15h	749,9786	749,9885	13
15i	797,9743	797,9746	0
15j	686,0932	686,0937	1

Na Tabela 12 estão compiladas as principais bandas observadas nos espectros no IV das novas substâncias e que são importantes para a sua caracterização. Todos os espectros obtidos podem ser consultados no apêndice.

Tabela 12. Principais bandas de estiramento observadas nos espectros no IV dos bis-alilditiocarbimatos **15a-j** (cm^{-1}).

Bis-alilditiocarbimato	C=O	NO ₂ (assim)	NO ₂ (sim)	C=N	SO ₂ (assim)	SO ₂ (sim)	CS ₂
15a	1707	1518	1342	1491	1261	1138	951
15b	1701	1518	1342	1491	1265	1136	943
15c	1712	1518	1342	1483	1265	1134	945
15d	1714	1522	1342	1466	1255	1126	951
15e	1709	1514	1342	1460	1263	1155	953
15f	1705	1520	1344	1456	1263	1149	951
15g	1714	1510	1346	1460	1273	1155	947
15h	1714	1508	1346	1462	1271	1153	945
15i	1714	1510	1344	1462	1269	1155	945
15j	1714	1516	1348	1468	1255	1153	949

Como exemplo será analisado o espectro do composto **15a**, mostrado na Figura 8.

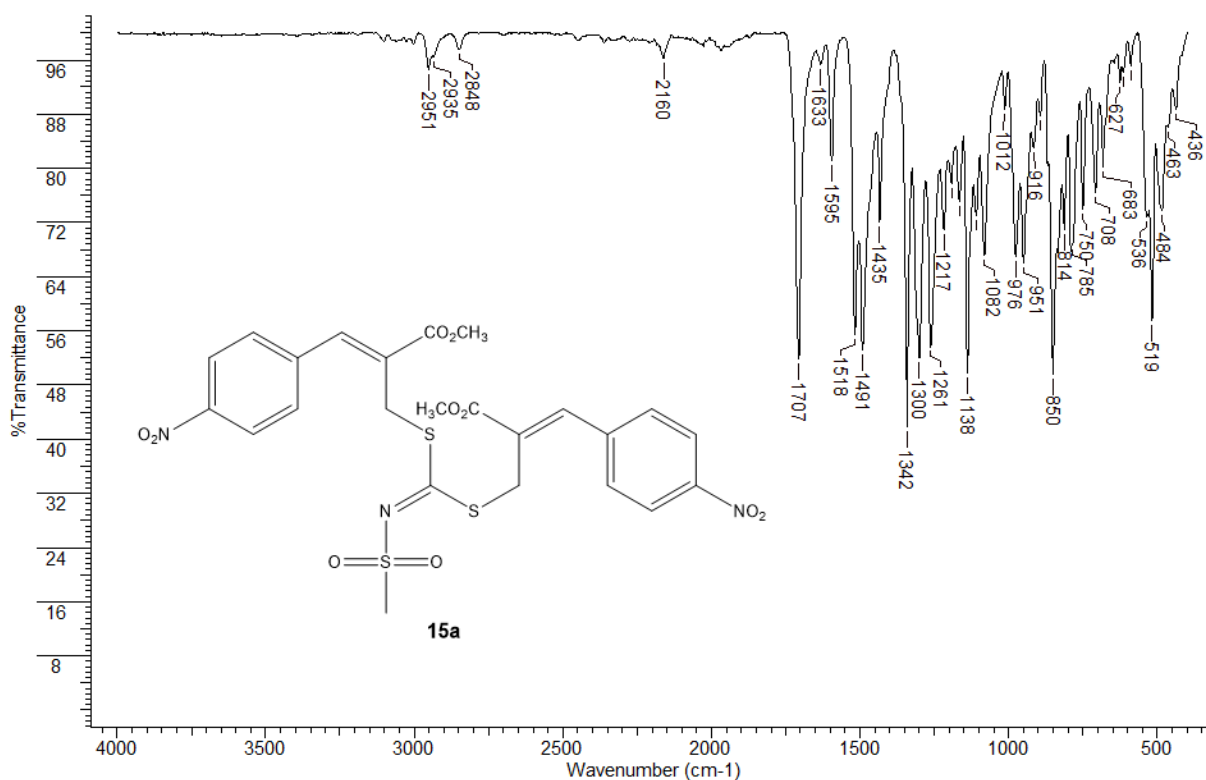


Figura 8. Espectro no IV do bis-alilditiocarbimato **15a**.

Nesse espectro podem ser vistas as bandas referentes à porção vinda do brometo **14**: em 1518 e em 1342 cm^{-1} estão as bandas referentes aos estiramentos assimétrico e simétrico dos grupos NO_2 , e em 1707 cm^{-1} está a banda característica do estiramento da ligação $\text{C}=\text{O}$ dos grupos éster.

Da porção vinda do *N*-metilsulfonilditiocarbimato de potássio **2a**, foram identificadas as bandas referentes aos estiramentos assimétrico e simétrico do grupo SO_2 em 1261 e 1138 cm^{-1} , respectivamente. A banda em 1491 cm^{-1} foi atribuída ao estiramento da ligação $\text{C}=\text{N}$, embora possa estar sobreposta às bandas de deformação angular dos grupos CH_2 e CH_3 . Esta banda também está presente no espectro do brometo precursor, porém sua intensidade nos espectros dos bis-alilditiocarbimatos é maior. A banda típica de $\text{C}=\text{N}$ de imina e oxima aparece na região de 1640-1690 cm^{-1} , entretanto nos espectros de **15a-j** não são observadas bandas intensas nessa região. Em 951 cm^{-1} , a banda foi atribuída ao estiramento do grupo CS_2 e se apresenta deslocada quando comparada com o espectro do ditiocarbimato precursor (Figura 9). No ditiocarbimato **2a**, o estiramento da ligação $\text{C}=\text{N}$ pode ser visto em 1296 cm^{-1} e o estiramento de CS_2 se encontra em 955 cm^{-1} . O deslocamento dessas bandas é um indício da ligação dos átomos de enxofre ao agente alquilante, aumentando o caráter de dupla ligação da $\text{C}=\text{N}$, com consequente aumento no caráter de ligação simples das $\text{C}-\text{S}$, com a transformação do diânion **2a** na molécula **15a**. Esta diferença pode ser racionalizada ao se observarem as estruturas de ressonância mostradas na Figura 10. A alquilação do enxofre diminui a conjugação dos elétrons dos enxofres com o grupo $\text{C}=\text{N}$. Isto é evidenciado pela diminuição da importância das estruturas canônicas para o bis-alilditiocarbimato com divisão de carga.

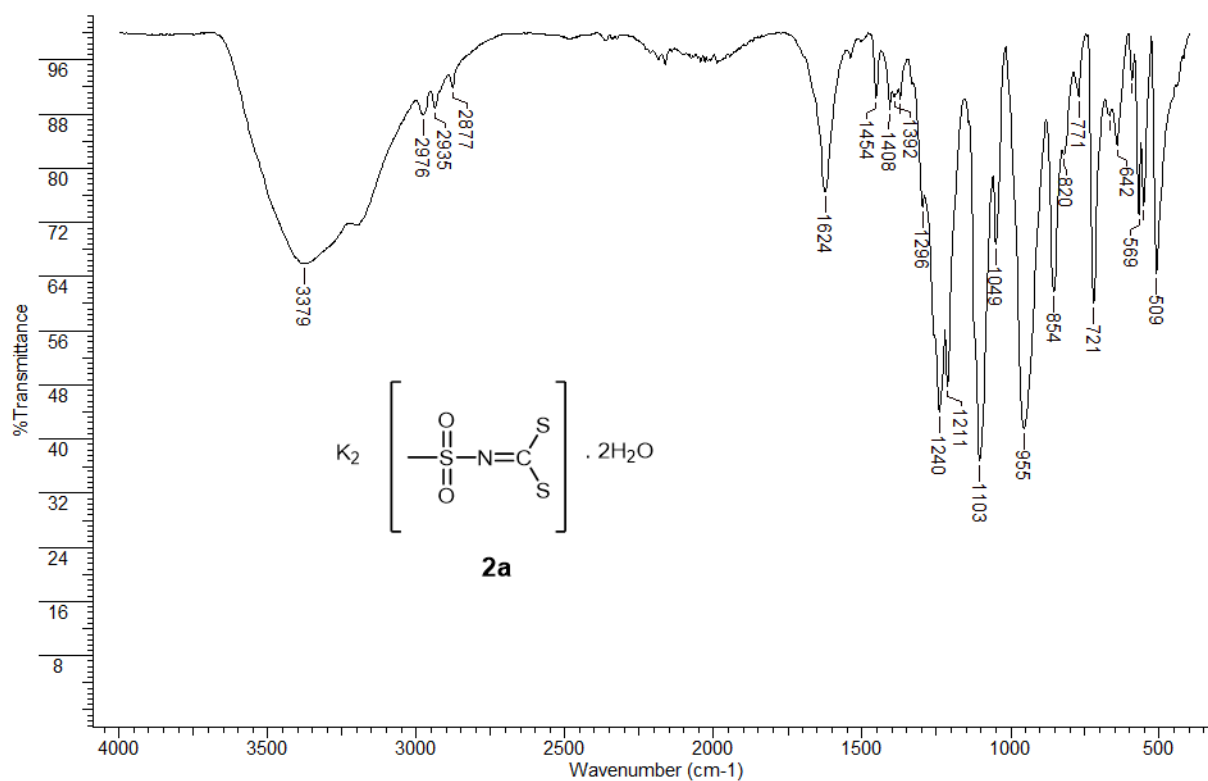


Figura 9. Espectro no IV do ditiocarbimato de potássio **2a**.

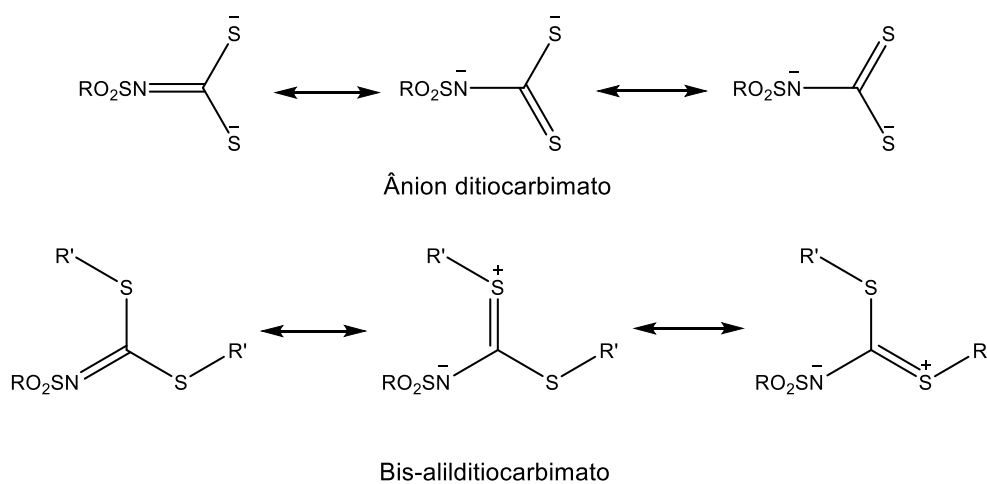


Figura 10. Estruturas de ressonância para o ânion ditiocarbimato e estrutura genérica dos bis-aliölditiocarbimatos **15a-j**.

Para a caracterização dos compostos **15a-j**, também foram obtidos os espectros de RMN de ^1H e os dados estão organizados nas tabelas 13 e 14.

Tabela 13. Sinais de RMN de ^1H referentes aos hidrogênios ligados à parte proveniente do aduto de MBH observados nos espectros dos bis-alilditiocarbimatos **15a-j** (ppm).

Compostos	H1	H3	H5, H9	H6, H8	OCH ₃
15a	4,24 (s, 1H)	7,89 (s, 2H)	7,56 (d, 4H, $J = 8$ Hz)	8,29 (d, 4H, $J = 8$ Hz)	3,87 (s, 6H)
15b	4,24 (s, 4H)	7,90 (s, 2H)	7,56 (d, 4H, $J = 8$ Hz)	8,29 (d, 4H, $J = 8$ Hz)	3,87 (s, 6H)
15c	4,24 (s, 4H)	7,89 (s, 2H)	7,56 (d, 4H, $J = 8$ Hz)	8,29 (d, 4H, $J = 8$ Hz)	3,87 (s, 6H)
15d	4,24 (s, 4H)	7,89 (s, 2H)	7,56 (d, 4H, $J = 8$ Hz)	8,29 (d, 4H, $J = 8$ Hz)	3,07 (s, 6H)
15e	4,21 (s, 4H)	7,46-7,50 (m, 7H)	7,81-7,86 (m, 4H)	8,20 (d, 4H, $J = 9$ Hz)	3,85 (s, 6H)
15f	4,20 (s, 2H)	7,87-7,91 (m, 4H)	7,51 (d, 4H, $J = 8$ Hz)	8,24 (d, 4H, $J = 8$ Hz)	3,85 (s, 3H)
15g	4,22 (s, 4H)	7,89 (s, 2H)	7,51 (d, 4H, $J = 9$ Hz)	8,26 (d, 4H, $J = 9$ Hz)	3,89 (s, 6H)
15h	4,21 (s, 4H)	7,88 (s, 2H)	7,51 (d, 4H, $J = 8$ Hz)	8,25 (d, 4H, $J = 8$ Hz)	3,86 (s, 6H)
15i	4,21 (s, 4H)	7,88 (s, 2H)	7,51 (d, 4H, $J = 8$ Hz)	8,25 (d, 4H, $J = 8$ Hz)	3,87 (s, 6H)
15j	4,21 (s, 4H)	7,87 (s, 2H)	7,50 (d, 4H, $J = 8$ Hz)	8,21 (d, 4H, $J = 8$ Hz)	3,86 (s, 6H)

Numeração utilizada para as atribuições de sinais:

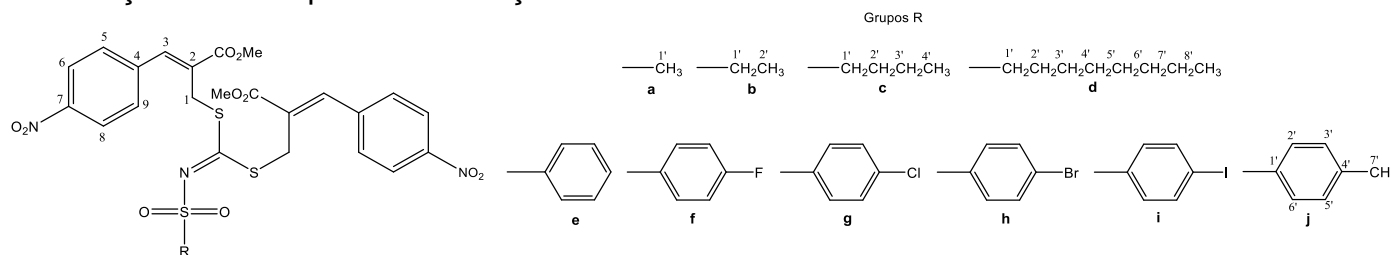


Tabela 14. Sinais de RMN de ^1H referentes aos hidrogênios ligados à parte proveniente dos ditiocarbimatos, observados nos espectros dos bis-alilditiocarbimatos **15a-j** (ppm).

Compostos	H1'	H2'	H3'	H4'	H5'	H6'	H7'	H8'
15a	2,97 (s, 3H)	-	-	-	-	-	-	-
15b	3,06 (d, 2H, $J = 7$ Hz)	1,33 (t, 3H, $J = 7$ Hz)	-	-	-	-	-	-
15c	3,04 (t, 2H, $J = 8$ Hz)	1,71-1,81 (m, 2H)	1,32-1,44 (m, 2H)	0,87 (t, 3H, J $= 7$ Hz)	-	-	-	-
15d	3,03 (t, 2H, $J = 8$ Hz)	1,75-1,80 (m, 2H)	1,22-1,34 (m, 10H)	1,22-1,34 (m, 10H)	1,22-1,34 (m, 10H)	1,22-1,34 (m, 10H)	1,22-1,34 (m, 10H)	0,82-0,86 (m, 3H)
15e	-	7,46-7,50 (m, 7H)	7,46-7,50 (m, 7H)	7,46-7,50 (m, 7H)	7,46-7,50 (m, 7H)	7,46-7,50 (m, 7H)	-	-
15f	-	7,87 – 7,91 (m, 4H)	7,13 (t, 2H, J $= 8$ Hz)	-	7,13 (t, 2H, J $= 8$ Hz)	7,87-7,91 (m, 4H)	-	-
15g	-	7,45 (d, 2H, $J = 9$ Hz)	7,82 (d, 2H, $J = 9$ Hz)	-	7,82 (d, 2H, $J = 9$ Hz)	7,45 (d, 2H, $J = 9$ Hz)	-	-
15h	-	7,61 (d, 2H, $J = 8$ Hz)	7,74 (d, 2H, $J = 8$ Hz)	-	7,74 (d, 2H, $J = 8$ Hz)	7,61 (d, 2H, $J = 8$ Hz)	-	-
15i	-	7,59 (d, 2H, $J = 8$ Hz)	7,81-7,84 (m, 2H)	-	7,81-7,84 (m, 2H)	7,59 (d, 2H, $J = 8$ Hz)	-	-
15j	-	7,27 (d, 2H, $J = 8$ Hz)	7,76 (d, 2H, $J = 8$ Hz)	-	7,76 (d, 2H, $J = 8$ Hz)	7,27 (d, 2H, $J = 8$ Hz)	2,42 (s, 3H)	-

Através dos dados de RMN de ^1H mostrados na tabela 13 é possível perceber que os hidrogênios vindos da porção derivada do aduto de MBH, comuns a todas essas moléculas, apresentam deslocamentos químicos em valores semelhantes. A tabela 14 mostra as variações nos sinais devidas à parte da molécula originária dos diversos ditiocarbimatos utilizados.

A Figura 11 mostra o espectro de RMN de ^1H do composto **15a**, que será utilizado como exemplo das análises realizadas. Os espectros obtidos para as demais moléculas sintetizadas estão disponíveis no apêndice. Em deslocamento químico igual a 2,97 ppm pode ser observado um simpleto, integrando para três hidrogênios atribuído ao grupo metila da porção do ditiocarbimato alifático ($\text{H1}'$). Em seguida, são observados dois simpletos em δ 3,87 e 4,24 integrando para 6 e 4 hidrogênios, respectivamente, que foram atribuídos aos hidrogênios da metoxila (OCH_3) e H1 , vindos dos grupos alílicos que se ligaram aos enxofres do ditiocarbimato. Em seguida, na região de hidrogênios aromáticos, há a presença de um duplete em δ 7,56 integrando para quatro hidrogênios referentes aos hidrogênios H5 e H9 . O simpleto em δ 7,89 integrando para dois hidrogênios foram atribuídos aos H3 . O duplete em δ 8,29, integrando para quatro hidrogênios, é referente aos H6 e H8 . Os sinais em δ 1,25 e 1,63 são referentes a resíduos dos solventes acetona e água, respectivamente, utilizados na reação de síntese deste composto.

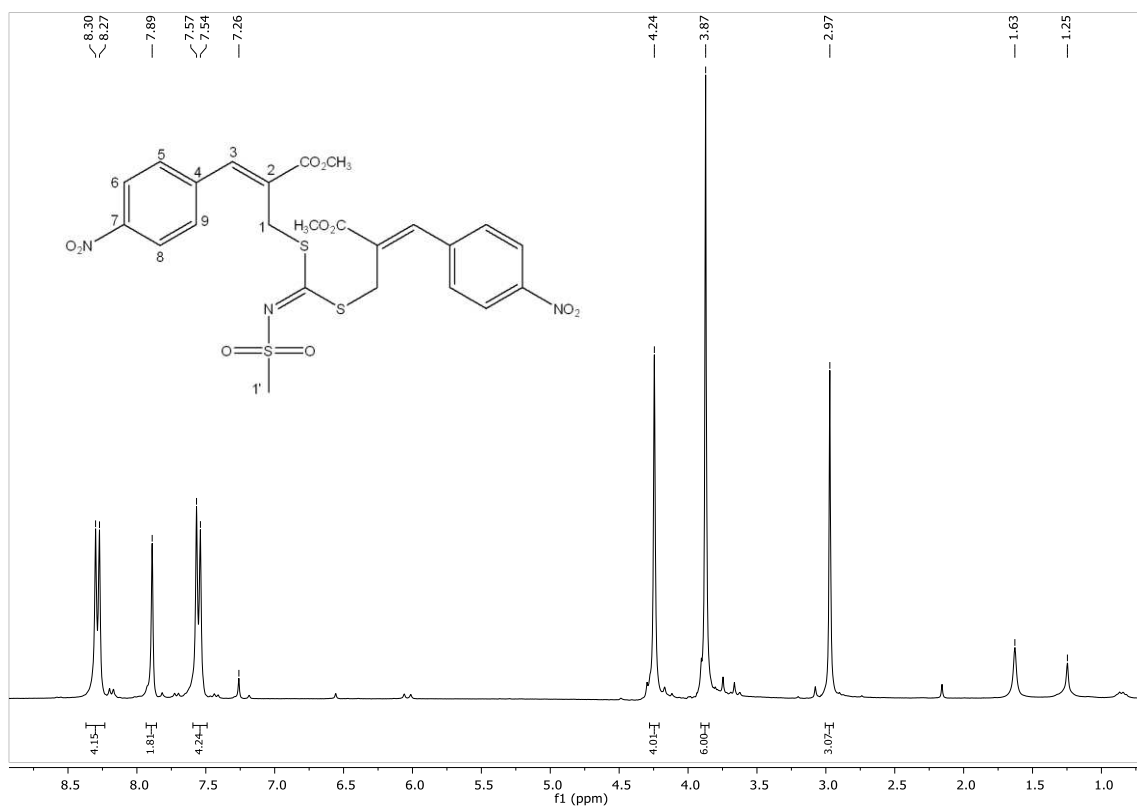


Figura 11. Espectro de RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃) do composto **15a**.

As tabelas a seguir reúnem os principais sinais de RMN de ¹³C para os compostos **15a-j**. Na tabela 15 estão mostrados os sinais vindos da porção do aduto de MBH. Como era de se esperar, esses sinais aparecem em todos os espectros em deslocamento químicos semelhantes. Na tabela 16 estão compilados os sinais referentes à porção dos ditiocarbimatos. Estes sinais diferenciam e caracterizam os diferentes bis-alilditiocarbimatos sintetizados. Todos estes espectros podem ser vistos no apêndice.

Tabela 15. Sinais de RMN de ^{13}C atribuídos a carbonos provenientes do aduto de MBH, observados nos espectros dos bisalilditiocarbimatos **15a-j** (ppm).

Compostos	OCH ₃	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C=O
15a	52,9	31,1	128,2	140,3	141,3	130,1	124,1	148,1	124,1	130,1	165,9
15b	53,0	31,1	128,1	140,3	141,4	130,2	124,2	148,0	124,2	130,2	165,9
15c	53,0	31,1	128,1	140,3	141,4	130,2	124,2	148,0	124,2	130,2	165,9
15d	53,0	31,1	128,1	140,3	141,4	130,2	124,2	148,1	124,2	130,2	165,9
15e	52,9	31,1	128,2	140,2	141,4	130,1	124,1	148,0	124,1	130,1	165,9
15f	52,9	31,2	128,1	140,2	141,2	130,1	124,1	148,0	124,1	130,1	165,9
15g	53,0	31,3	128,0	140,2	141,5	130,1	124,1	148,0	124,1	130,1	165,9
15h	53,0	31,2	128,0	140,1	141,5	130,1	124,1	148,0	124,1	130,1	165,9
15i	53,0	31,3	128,0	140,2	141,5	130,1	124,2	148,0	124,2	130,1	165,9
15j	53,0	31,1	128,1	140,2	141,4	130,1	124,1	147,9	124,1	130,1	166,0

Numeração utilizada para as atribuições de sinais:

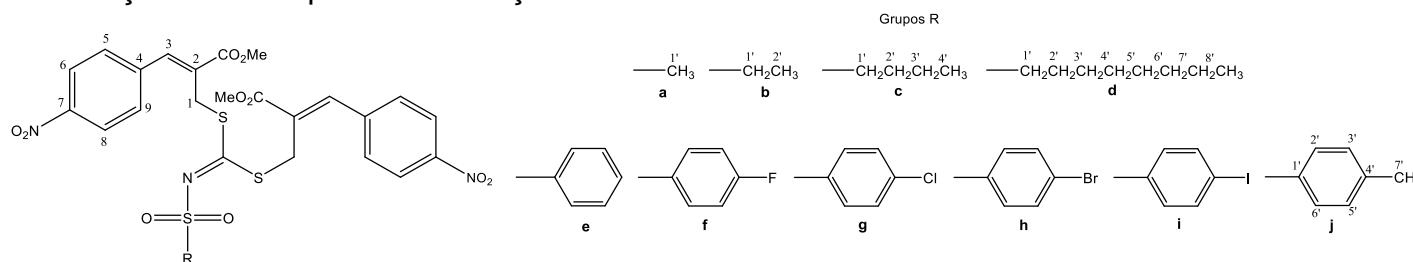


Tabela 16. Sinais de RMN de ^{13}C atribuídos a carbonos provenientes do ditiocarbimato, observados nos espectros dos bis-alilditiocarbimatos **15a-j** (ppm).

Compostos	C1'	C2'	C3'	C4'	C5'	C6'	C7'	C8'	C=N
15a	41,9	-	-	-	-	-	-	-	180,1
15b	48,8	8,1	-	-	-	-	-	-	180,1
15c	54,0	25,2	21,5	13,5	-	-	-	-	179,8
15d	54,3	22,6	25,3	28,2	29,0	31,7	23,2	14,1	179,7
15e	139,8	127,2	128,3	133,1	128,8	127,2	-	-	180,7
15f	136,2 (d, $J = 3$ Hz)	130,0 (d, $J = 7,5$ Hz)	116,1 (d, J $= 22,5$ Hz)	165,3 (d, $J = 254,3$ Hz)	116,1 (d, $J = 22,5$ Hz)	130,0 (d, $J = 7,5$ Hz)	-	-	180, //9
15g	139,7	128,8	129,1	138,5	129,1	128,8	-	-	181,4
15h	139,0	128,8	131,1	128,2	132,1	128,8	-	-	181,5
15i	139,7	128,7	138,1	100,7	138,1	128,7	-	-	181,5
15j	139,8	127,3	129,5	137,0	129,5	127,3	21,6	-	180,3

Para exemplificar essas análises, na figura 12 é mostrado o espectro de RMN de ^{13}C do composto **15a**. O número de sinais está de acordo com a quantidade de carbonos esperada. Os sinais em δ 31,1 e 52,9 foram atribuídos aos carbonos dos grupos metila (C1) e metoxila (OCH_3), respectivamente. O carbono C1' da porção do ditiocarbimato aparece ainda em δ 41,9. Os carbonos do anel aromático advindos do aduto de MBH geraram sinais em δ 124,1 (C6 e C8), 130,1 (C5 e C9), 141,3 (C4) e 148,1 (C7). Além disso, também são encontrados nesta região do espectro os sinais referentes aos carbonos C2 e C3 em δ 128,2 e 140,3, respectivamente.

Os carbonos mais desblindados da molécula são C=O e C=N e seus sinais podem ser vistos em δ 165,9 e 180,1, respectivamente. É interessante notar que há um grande deslocamento do sinal de C=N nos bis-alilditiocarbimatos quando comparados com os sinais dos ditiocarbimatos de potássio. De acordo com OLIVEIRA e DE BELLIS (1999), o sinal de C=N para o *N*-metilsulfonilditiocarbimato de potássio é visto em δ 223,4, ao passo que no espectro do composto **15a** este sinal aparece deslocado em δ 180,1. Este deslocamento é devido ao aumento do caráter de dupla da ligação C=N nos bis-alilditiocarbimatos. VIDIGAL (2018) reporta que para o sal de tetrafenilfosfônio do alilditiocarbimato mono alquilado correspondente a **15a**, o sinal referente ao carbono C=N pode ser visto em um valor de deslocamento químico intermediário em δ 200,7, visto que neste sal ainda há um enxofre livre (com carga formal -1). Esses deslocamentos químicos em valor menor que o do nucleófilo livre se devem à progressiva diminuição da conjugação dos elétrons dos enxofres com o grupo C=N vizinho à medida em que ocorrem as alquilações (Figura 10).

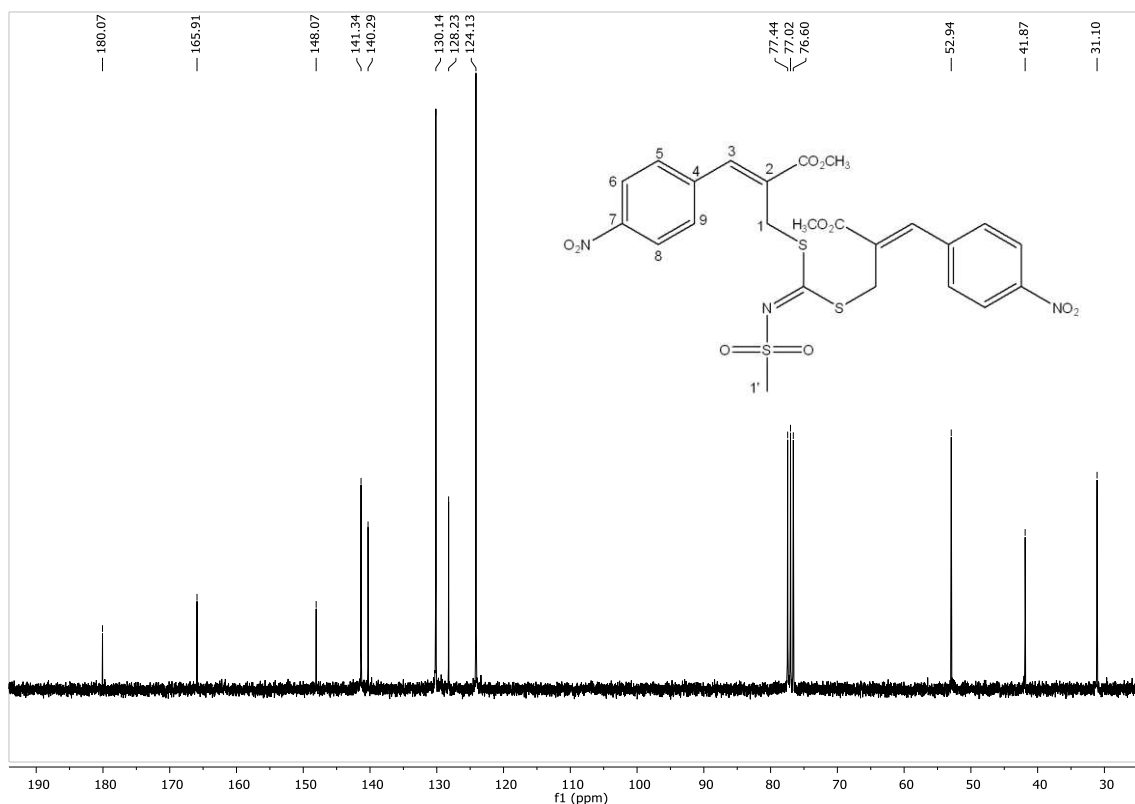


Figura 12. Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) do composto **15a**.

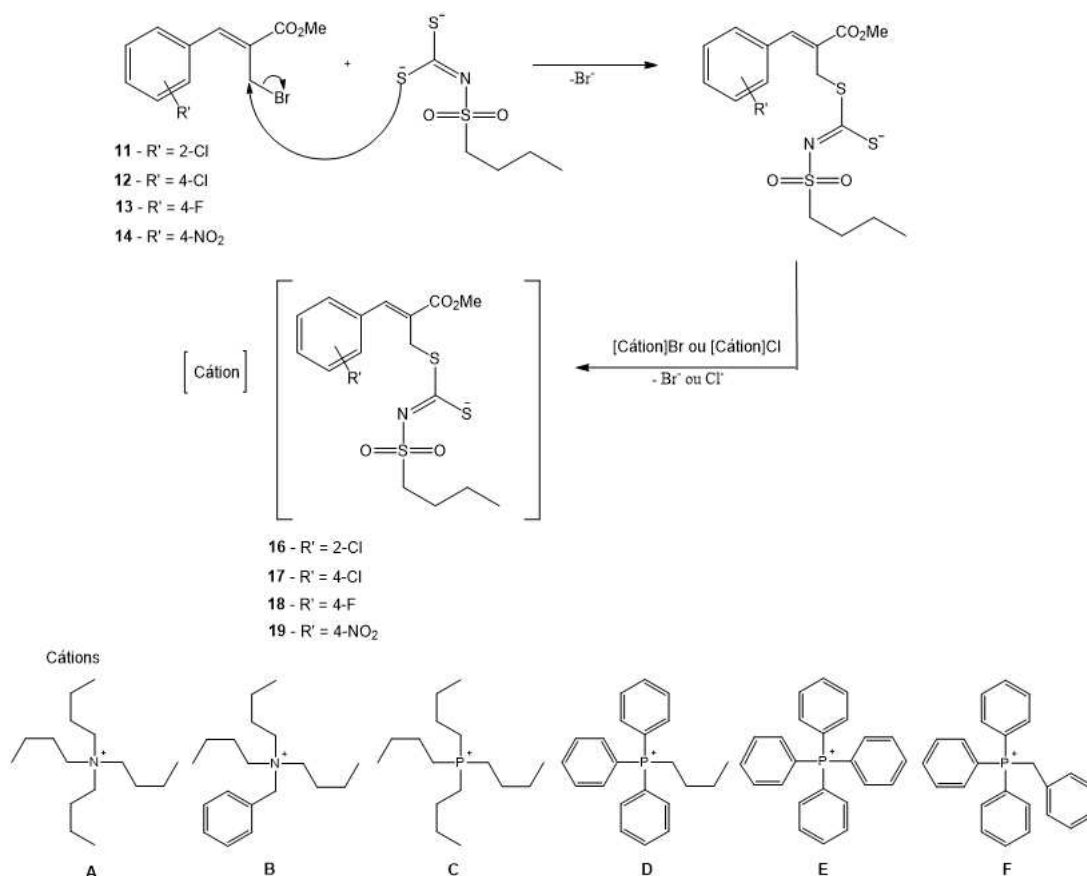
Alguns espectros mostrados no apêndice indicam a presença de impurezas nas amostras, referentes a resíduos dos materiais de partida utilizados nas reações. Após a constatação desse fato, todos os compostos foram lavados novamente com solução de acetona/água 1:1 e com água pura para retirar as impurezas. Além disso, os compostos foram recristalizados em etanol e água a quente. Através das análises elementares e das massas exatas obtidas posteriormente à recristalização foi possível determinar a pureza dos compostos preparados, visto que os erros experimentais foram baixos, sendo de até 5 % na análise elementar e até 13 ppm na espectrometria de massas.

3.5. Síntese dos sais de alilditiocarbimatos (**16cA-F**, **17cA-F**, **18cA-F** e **19cA-F**).

Neste trabalho foram sintetizados 24 alilditiocarbimatos, sendo 23 deles inéditos. Os compostos sintetizados são derivados do *N*-butilsulfonilditiocarbimato de potássio e dos aldeídos: 2-clorobenzaldeído, 4-clorobenzaldeído, 4-fluorobenzaldeído e 4-nitrobenzaldeído. Os aldeídos foram escolhidos com o intuito de avaliar a influência de halogênios e do grupo nitro ligados à porção vinda do aduto de MBH nas atividades dos compostos em ensaios de atividade antifúngica. O butilsulfonilditiocarbimato de potássio foi escolhido por apresentar o grupo R = butila,

que mais contribuiu para o aumento da atividade de outros alilditiocarbimatos em ensaios biológicos realizados pelo grupo de pesquisa (VIDIGAL, 2018). Além disso, verificou-se que outra parte importante para a atividade dos sais de alilditiocarbimatos é o contra-íon empregado no isolamento dos produtos. Visando avaliar o impacto que os cátions poderiam promover nas atividades dessa classe de compostos, foram escolhidos os cátions tetrabutílamônio (**A**), benziltributílamônio (**B**), tetrabutílfosfônio (**C**), butiltrifenílfosfônio (**D**), tetrafenílfosfônio (**E**) e benziltrifenílfosfônio (**F**).

A síntese dos sais de alilditiocarbimatos foi realizada através da reação entre *N*-butilsulfonilditiocarbimato de potássio e os brometos alílicos **11**, **12**, **13** e **14** em um sistema de acetona/água 1:1. A proposta de mecanismo para essa reação consiste em uma substituição nucleofílica bimolecular, em que o átomo de bromo é substituído por um dos átomos de enxofre do ditiocarbimato. Um pequeno excesso de ditiocarbimato foi utilizado na reação visando favorecer a formação do produto monoalquilado. Os compostos foram primeiramente isolados como sais de potássio e, em seguida, o potássio foi trocado pelos cátions **A-F**. Os compostos **16cA-F**, **17cA-F**, **18cA-F** e **19cA-F** foram preparados com bons rendimentos e a grande maioria deles são óleos densos e pegajosos à temperatura ambiente, o que dificulta a lavagem e purificação. No esquema 16 é mostrada uma proposta de mecanismo para esta reação.



Esquema 16. Proposta de mecanismo de formação dos sais alilditiocarbimatos.

Os 24 compostos foram submetidos à análise de espectrometria de massas de alta resolução com ionização por *electrospray* (HR-ESI-MS) para confirmação das fórmulas dos sais. Os resultados obtidos são mostrados na tabela 17. Pode-se notar que os valores encontrados para o pico [M]⁻ apresentaram variações pequenas, em geral abaixo de 20 ppm, em comparação aos valores calculados para todos os alilditiocarbimatos. Esses resultados confirmam as fórmulas das substâncias.

Tabela 17. Resultados experimentais e teóricos obtidos a partir do ESI-MS.

Compostos	[M] ⁻ m/z		Erro experimental (ppm)
	Calculado	Experimental	
16cA	420,0170	420,0092	19
16cB	420,0170	420,0091	19
16cC	420,0170	420,0181	3
16cD	420,0170	420,0091	19
16cE	420,0170	420,0091	19
16cF	420,0170	420,0090	19
17cA	420,0170	420,0094	18
17cB	420,0170	420,0086	20
17cC	420,0170	420,0098	17
17cD	420,0170	420,0092	19
17cE	420,0170	420,0087	20
17cF	420,0170	420,0097	17
18cA	404,0466	404,0396	17
18cB	404,0466	404,0402	16
18cC	404,0466	404,0416	12
18cD	404,0466	404,0403	16
18cE	404,0466	404,0405	15
18cF	404,0466	404,0402	16
19cA	431,0411	431,0355	13
19cB	431,0411	431,0362	11
19cC	431,0411	431,0349	14
19cD	431,0411	431,0380	7
19cE	431,0411	431,0354	13
19cF	431,0411	431,0357	13

As principais bandas no IV utilizadas na caracterização dos sais sintetizados estão dispostas na tabela 18.

Tabela 18. Principais bandas de estiramento observadas nos espectros no IV dos sais de alilditiocarbimatos sintetizados **16cA-F**, **17cA-F**, **18cA-F** e **19cA-F** (cm^{-1}).

Composto	C=O	C=N	SO _{2(as)}	SO _{2(s)}	CS ₂	C-Cl	C-F	NO _{2(as)}	NO _{2(s)}
16cA	1712	1381	1259	1119	937	760	-	-	
16cB	1712	1379	1257	1117	935	758	-	-	-
16cC	1714	1381	1259	1119	935	758	-	-	-
16cD	1711	1381	1259	1111	935	746	-	-	-
16cE	1709	1381	1259	1119	933	754	-	-	-
16cF	1709	1381	1257	1111	935	748	-	-	-
17cA	1709	1381	1259	1119	935	783	-	-	-
17cB	1709	1379	1257	1117	935	781	-	-	-
17cC	1711	1381	1259	1119	935	781	-	-	-
17cD	1705	1379	1259	1111	935	783	-	-	-
17cE	1711	1383	1261	1105	939	758	-	-	-
17cF	1705	1379	1259	1111	935	781	-	-	-
18cA	1709	1381	1263	1120	937	-	552	-	-
18cB	1709	1381	1263	1120	939	-	552	-	-
18cC	1709	1383	1263	1120	937	-	552	-	-
18cD	1705	1381	1261	1111	935	-	552	-	-
18cE	1701	1389	1254	1107	937	-	523	-	-
18cF	1705	1381	1261	1111	935	-	553	-	-
19cA	1714	1382	1261	1120	937	-	-	1520	1342
19cB	1712	1381	1259	1119	935	-	-	1518	1342
19cC	1714	1383	1263	1120	937	-	-	1518	1342
19cD	1711	1381	1259	1109	933	-	-	1516	1340
19cE	1703	1392	1255	1105	928	-	-	1512	1342
19cF	1709	1383	1259	1109	935	-	-	1516	1342

Na figura 13 é mostrado, como exemplo, o espectro do composto **16cA**, estando os demais espectros disponíveis no apêndice. A banda intensa em 1712 cm^{-1} caracteriza a presença do grupo carbonila de éster no composto **16cA**. Em 1381 cm^{-1} pode ser observada a banda referente ao estiramento da ligação C=N, advinda

da porção do ditiocarbimato. As bandas em 1259 e 1119 cm^{-1} foram atribuídas aos estiramentos assimétrico e simétrico do grupo SO_2 e a banda observada 937 cm^{-1} refere-se ao estiramento do grupo CS_2 . A presença das bandas representativas tanto da porção do ditiocarbimato quanto da porção do brometo **11**, confirmam reação destes compostos formando uma nova substância.

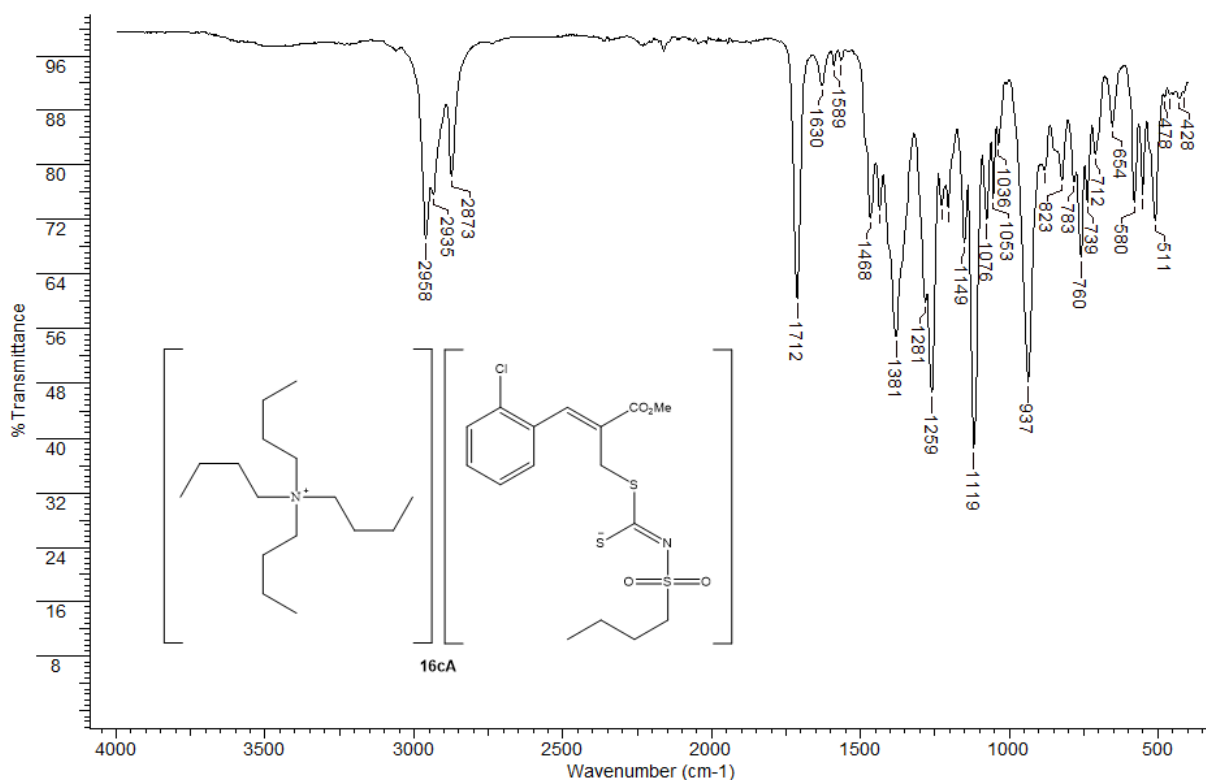


Figura 13. Espectro no IV/Reflectância do composto **16cA**.

Também é interessante notar que há um deslocamento das bandas atribuídas à porção do ditiocarbimato quando comparadas com o espectro do ditiocarbimato de potássio. A figura 14 mostra o espectro do *N*-butilsulfonilditiocarbimato de potássio onde podem-se observar as bandas de estiramento das ligações C=N e CS_2 em 1252 e 953 cm^{-1} , respectivamente. No espectro de **16cA**, o estiramento da ligação C=N poder ser visto em 1381 cm^{-1} e o do grupo CS_2 gera uma banda em 937 cm^{-1} . Esses deslocamentos de bandas são indícios da alquilação de um dos enxofres do ditiocarbimato, uma vez que houve um aumento no caráter de ligação dupla da C=N e, portanto, um aumento do caráter de ligação simples da ligação C-S. Para melhor compreender essas diferenças, na figura 15 são mostradas as estruturas de ressonância que explicam este efeito.

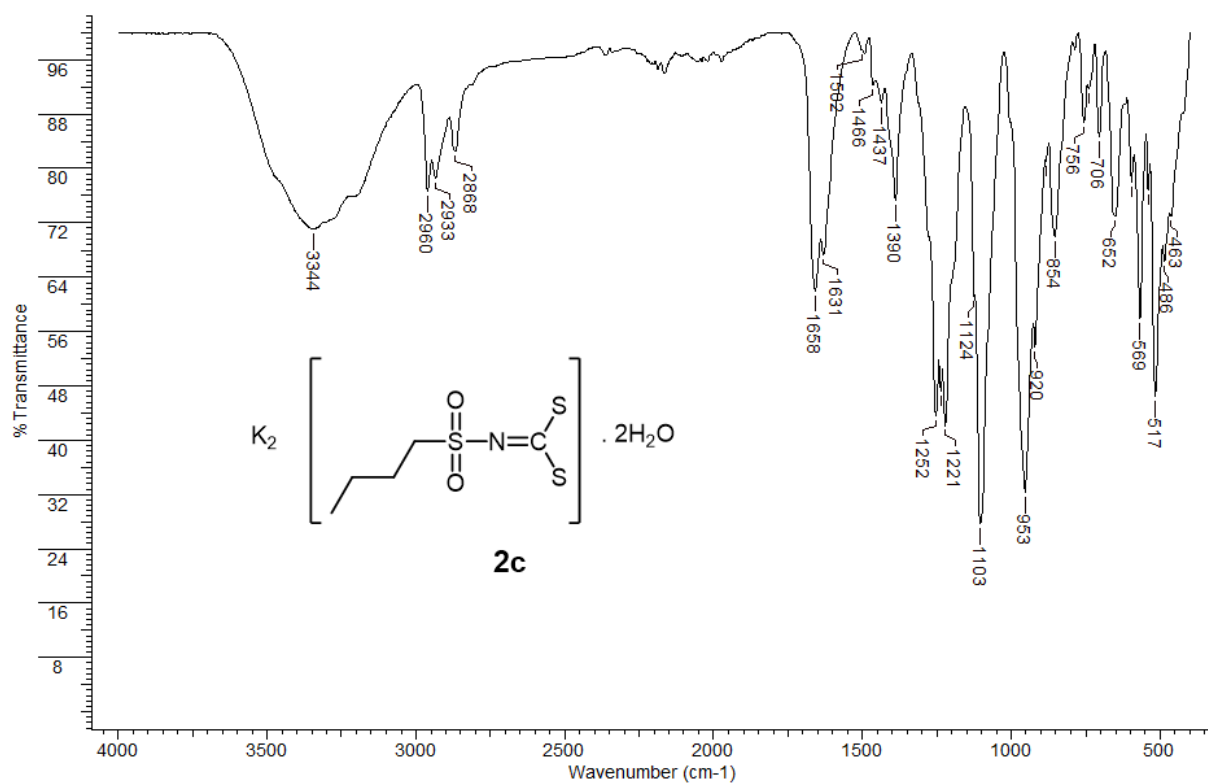


Figura 14. Espectro no IV/Reflectância do ditiocarbimato **2c**.

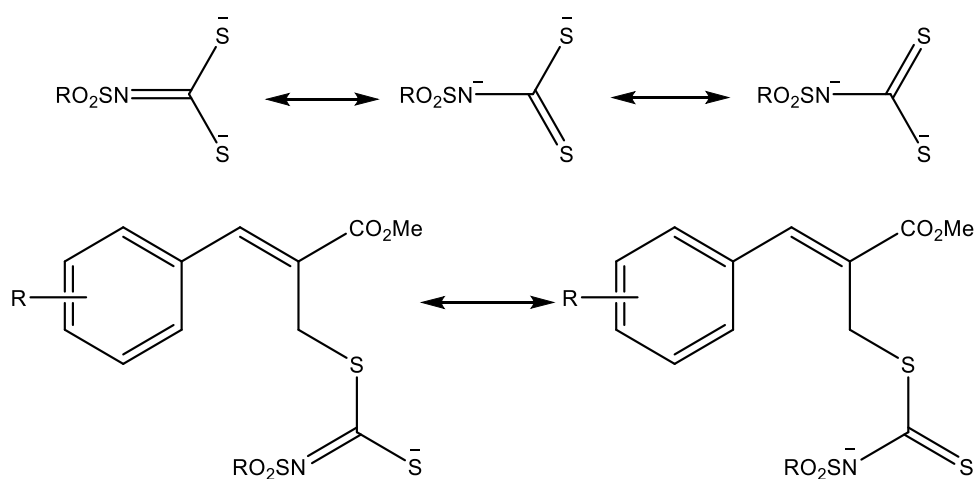


Figura 15. Estruturas canônicas de ressonância para o ditiocarbimato e o allditiocarbimato.

A figura 16 mostra o espectro do brometo de tetrabutylamônio, sal cujo cátion foi usado para substituição do potássio como contra-íon no composto **16cA**. As principais bandas neste espectro são referentes aos estiramentos das ligações C-H dos carbonos sp^3 , em 2958 e 2873 cm^{-1} . Estes sinais podem ser vistos no espectro do composto **16cA** em 2958, 2935 e 2872 cm^{-1} . Para os demais cátions utilizados

também foi possível verificar a presença de bandas de $C_{sp^2}-H$, $C=C$ de carbonos aromáticos, coerentes com a estrutura de cada um deles. Os espectros dos contra-íons nas formas de cloretos e brometos também podem ser vistos no apêndice.

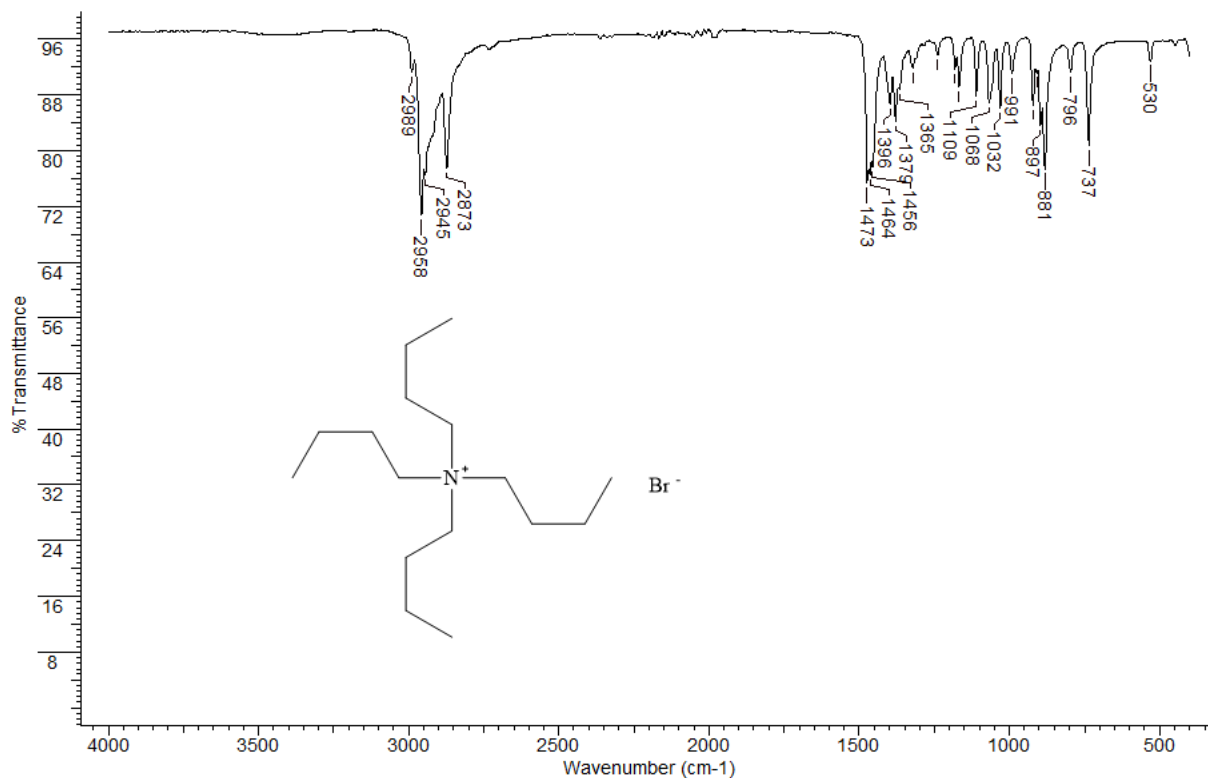


Figura 16. Espectro no IV do brometo de tetrabutilamônio.

Também foram obtidos espectros de RMN de 1H e ^{13}C dos compostos **16cA-F**, **17cA-F**, **18cA-F** e **19cA-F** e todos os espectros obtidos constam no apêndice deste trabalho. As integrais dos sinais de RMN de 1H confirmam a quantidade esperada de átomos de hidrogênio, bem como a proporção 1:1 entre cátion e ânion. Os sinais dos espectros de RMN de ^{13}C também estão de acordo com a quantidade esperada de carbonos quimicamente diferentes em cada substância. Alguns espectros apresentaram resíduos dos materiais de partida da síntese. Diante dessa constatação, todos os compostos foram lavados com soluções de acetona/água novamente antes de serem realizados os ensaios de espectrometria de massas de alta resolução e os ensaios biológicos (que serão discutidos no capítulo 2).

A figura 17 mostra, como exemplo, o espectro de RMN de 1H do composto **16cA**. Dois simpletos em δ 3,70 e 3,99 foram atribuídos aos três hidrogênios do grupo metoxila e aos dois hidrogênios H1, respectivamente. Os multipletos em δ 0,75-0,92, 1,21-1,42, 1,47-1,74 e 3,11-3,19 foram atribuídos aos hidrogênios alifáticos H1' e Hd,

H2' e Hc, H3' e Hb, Ha, respectivamente. Em δ 3,36, o tripleto integrando para dois hidrogênios é referente aos hidrogênios H4'. O multipletto na região de δ 7,16-7,30 integrando para três hidrogênios foi atribuído aos hidrogênios H7, H8 e H9 vindos da porção aromática do aduto de Morita-Baylis-Hillman. Em seguida, há a presença de um duplete em δ 7,62, integrando para um hidrogênio, referente a H6. O simpleto em δ 7,74, integrando para um hidrogênio, foi atribuído ao hidrogênio H3.

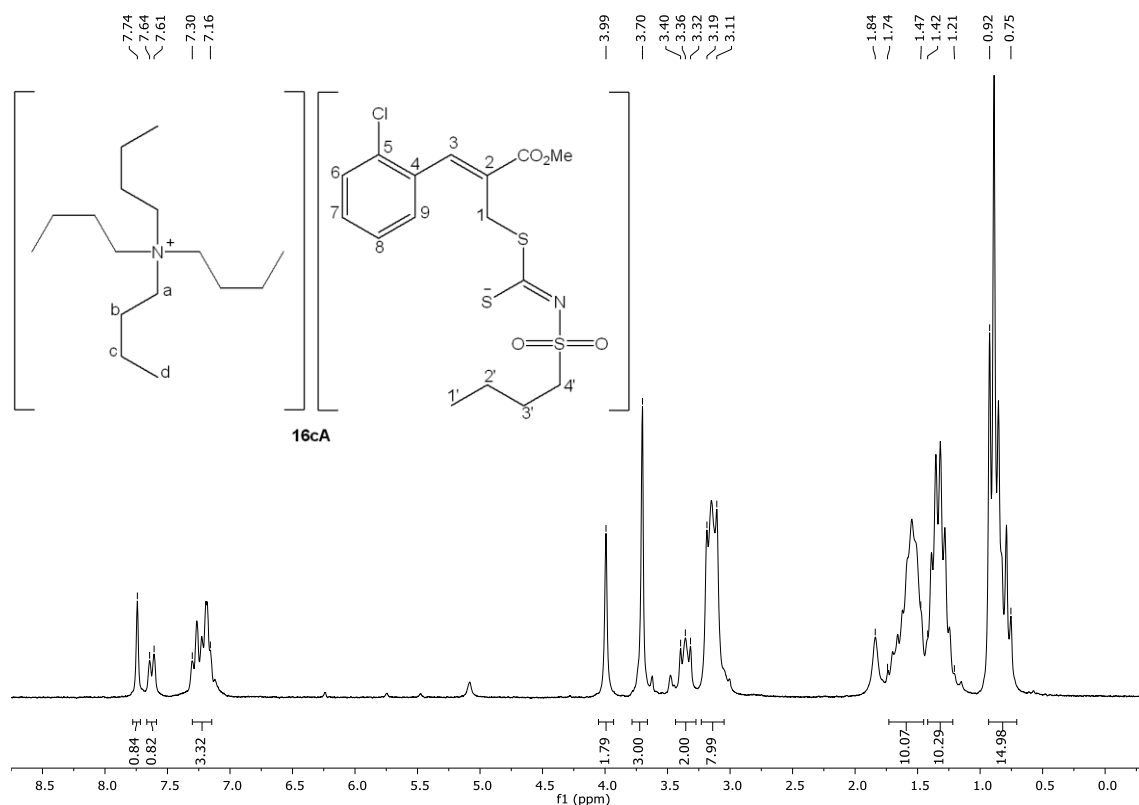


Figura 17. Espectro de RMN de ^1H (200 MHz, CDCl_3) de **16cA**.

No espectro de RMN de ^{13}C do composto **16cA** (Figura 18), os simpletos em δ 33,5 e 52,1 foram atribuídos ao carbono C1 e ao carbono do grupo metoxila, respectivamente. Os carbonos do cátion tetrabutilamônio aparecem em δ 13,7 (Cd), 19,7 (Cc), 24,0 (Cb) e 58,8 (Ca) e os sinais vindos da porção do ditiocarbimato podem ser vistos em δ 13,7 (C1'), 21,9 (C2'), 25,6 (C3') e δ 51,3 (C4'). O sinal referente ao carbono da carbonila do éster pode ser observado em δ 167,5 e o do carbono do grupo $\text{C}=\text{N}$ aparece em δ 200,0. Os demais sinais presentes no RMN de ^{13}C do composto **16cA** foram atribuídos aos demais carbonos vindos do aduto de Morita-Baylis-Hillman: C2 em δ 127,1, C8 em δ 29,0, C9 em δ 129,3, C7 em δ 129,9, C6 em δ 131,0, C4 em δ 133,3, C5 em δ 134,2 e C3 em δ 138,2.

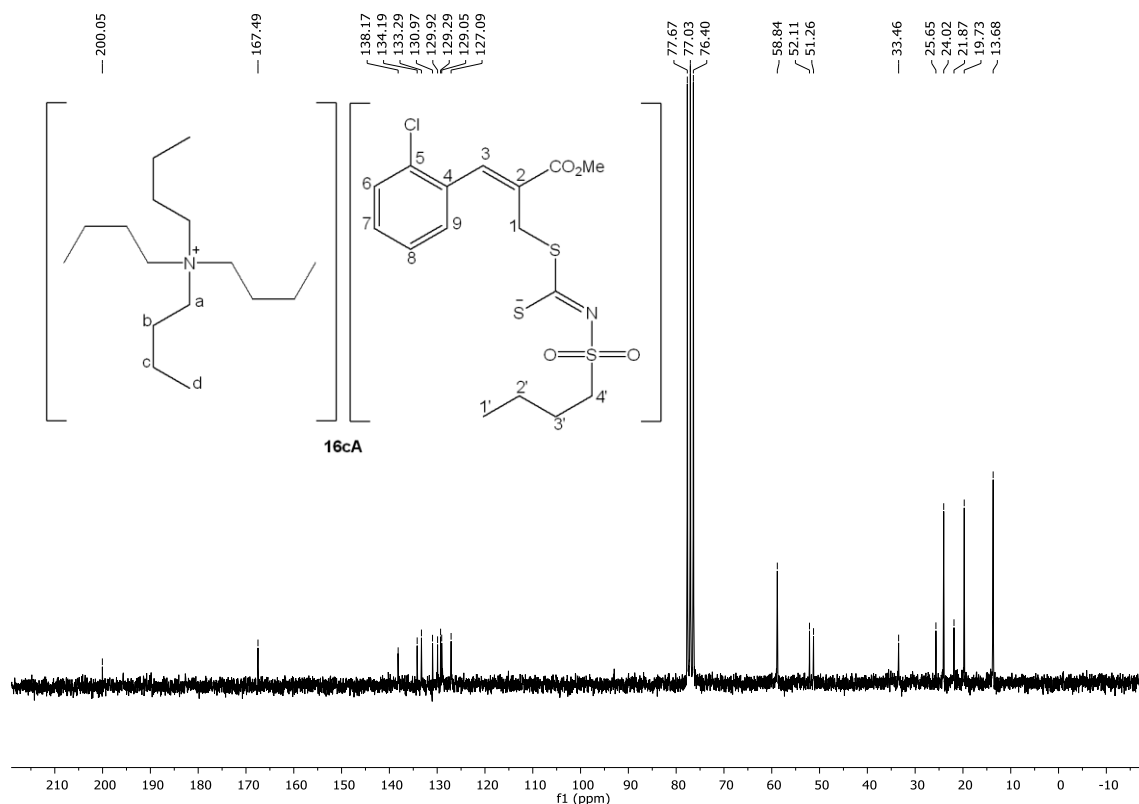


Figura 18. Espectro de RMN de ^{13}C (50 MHz, CDCl_3) de **16cA**.

3.6. Determinação das estruturas de **20eE** e **21eE** por difração de raios-X

Para obter uma visão mais detalhada das estruturas dos alilditiocarbimatos, foram feitas várias tentativas de cristalização das substâncias preparadas neste trabalho, sem sucesso. Em tentativas com outros alilditiocarbimatos obtidos anteriormente (ALBUINI, 2016), foi possível obter cristais adequados dos compostos **20eE** e **21eE** (Figura 3, página 19), a partir da evaporação lenta de soluções em acetona/água. Esses compostos se diferenciam dos sais preparados neste trabalho principalmente por possuírem um grupo nitro nas posições *orto* e *meta*, respectivamente, no anel aromático.

Os dados de difração de raios-X mostraram que as unidades assimétricas dos compostos **20eE** e **21eE** contêm apenas um ânion e um cátion e confirmaram a estereoquímica *Z* dos ânions alilditiocarbimatos (Figura 19).

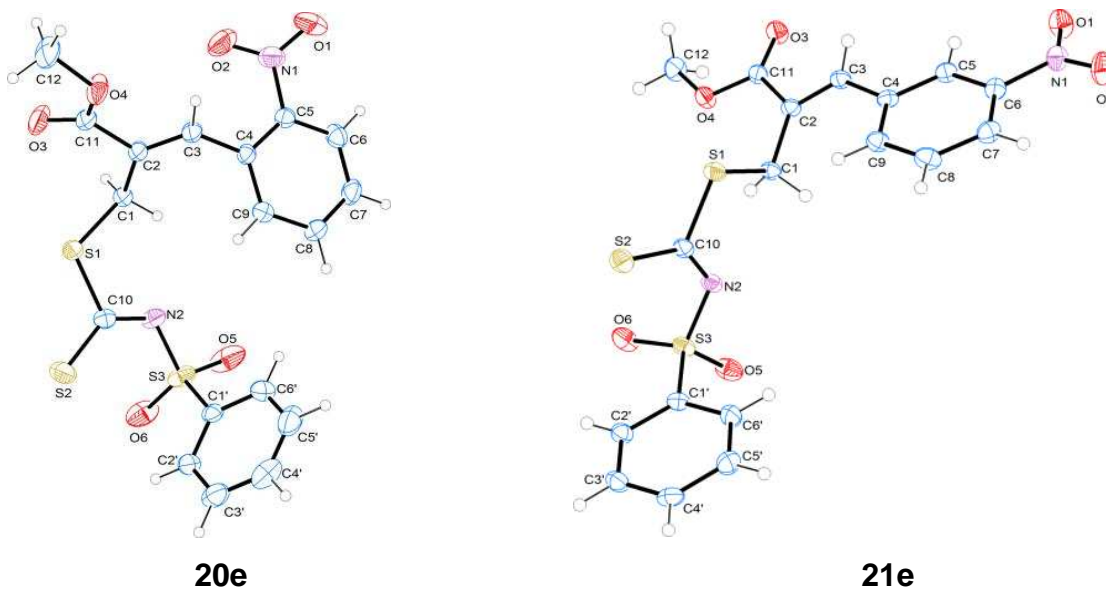


Figura 19. Diagramas ORTEP dos ânions de **20e** e **21e** com esquema de numeração de átomos e elipsóides de deslocamento desenhados com nível de probabilidade de 30%.

A tabela 19 apresenta comprimentos de ligação selecionados e ângulos de torção para os ânions **20e** e **21e**. Existem quatro fragmentos planares nestes ânions: C1–S1–C10–S2–N2–S3, C1–C2–C3–C4–C11 e os dois anéis aromáticos (tabela 19).

Tabela 19. Parâmetros geométricos selecionados para os compostos **20eE** e **21eE**.

Composto	20e	21e
<i>Comprimento de ligação (Å)</i>		
C1–C2	1.503(3)	1.498(3)
C2–C3	1.334(3)	1.342(4)
C3–C4	1.477(3)	1.462(4)
C2–C11	1.489(3)	1.498(4)
C11–O4	1.329(3)	1.332(3)
C11–O3	1.196(3)	1.201(3)
C12–O4	1.445(3)	1.455(3)
C1–S1	1.830(2)	1.813(3)
C10–S1	1.776(2)	1.772(3)
C10–N2	1.316(3)	1.318(4)
C10–S2	1.680(3)	1.675(3)
N2–S3	1.623(2)	1.617(2)
S3–C1'	1.772(3)	1.768(3)
N2–S3–C1'–C2'	109.5(2)	129.3(2)
N2–S3–C1'–C6'	-71.1(2)	-54.1(2)
S1–C1–C2–C3	-56.5(3)	-91.5(3)
S1–C1–C2–C11	132.0(2)	93.1(3)

As distâncias no grupo metoxicarbonil estão dentro da faixa relatada para compostos relacionados (TAVARES *et al.*, 2016; ALVES *et al.*, 2013; LI, 2011; WAGNER e GROU, 2010). O comprimento da ligação C2-C3 é consistente com uma típica ligação dupla C=C (ALLEN *et al.*, 1987). As distâncias C3-C4 e C2-C11 são mais curtas que uma ligação simples C-C normal de aproximadamente 1,54 Å (ALLEN *et al.*, 1987). Esses valores são semelhantes aos relatados para compostos alilditiocarbimatos relacionados (TAVARES *et al.*, 2016). As distâncias C10-N2 têm caráter parcial de dupla ligação e são mais curtas que as observadas nos ditiocarbimatos de potássio. Por exemplo, a distância C10-N2 para o *N*-4-iodofenilsulfonilditiocarbimato de potássio é 1,342 (9) Å (HUMEL e KORN, 1989).

As distâncias de C1-S1 são um pouco maiores que as ligações simples típicas de C-S em todos os compostos. As distâncias C10-S1 e C1'-S3 são mais curtas que uma ligação simples C-S e a C10-S2 é mais longa que uma ligação dupla típica C=S (ALLEN *et al.*, 1987). Esse fato se deve ao caráter conjugado do sistema NCS₂ e é observado nas estruturas de outros alilditiocarbimatos (TAVARES *et al.*, 2016) e dissulfetos derivados dos sulfonilditiocarbimatos (ALVES *et al.*, 2013). Essas observações concordam com os dados espectroscópicos.

O empacotamento dos cristais em **20eE** e **21eE** é estabilizado principalmente por interações eletrostáticas entre íons com carga oposta. As interações intramoleculares C–H...O são observadas nos dois compostos. Outras interações intramoleculares são particulares a alguns cristais como C–H...N (composto **20eE**), C–H...S (composto **21eE**) e C–H... π (composto **21eE**). Além disso, os dois compostos apresentam contatos entre cátions e ânions: C–H...O e há contatos C–H... π no cristal de **21eE**). Os parâmetros geométricos dessas interações estão listados na Tabela 20.

Tabela 20. Geometria de ligação de hidrogênio (Å, °) para os compostos **20eE** e **21eE**.

Doador–H...Aceptor	d(D–H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
<i>Composto 20eE</i>				
C2'–H2'...O6	0.93	2.59	2.9551(1)	104
C1–H1B...N2	0.97	2.42	2.9530(1)	115
C3–H3...O4	0.93	2.34	2.7182(1)	104
C33–H33...O5	0.93	2.74	3.148(4)	107
C28–H28...O3 ^{xii}	0.93	2.70	3.340(3)	127
C29–H29...O6 ^{xiii}	0.93	2.60	3.3457(1)	138
C36–H36...O2 ^{xiv}	0.93	2.58	3.2307(1)	128
<i>Composto 21eE</i>				
C2'–H2'...O6	0.93	2.51	2.8963(3)	105
C3–H3...O3	0.93	2.35	2.7538(2)	106
C9–H9...S1	0.93	2.76	3.6051(3)	151
C17–H17...O2	0.93	2.46	3.1231(3)	129
C1–H1A... π 2	0.97	2.81	3.5801(3)	137
C4'–H4'...O3 ^{vii}	0.93	2.41	3.2517(3)	151
C8–H8...O6 ^{viii}	0.93	2.40	3.0968(3)	132
C18–H18...O5 ⁱⁱⁱ	0.93	2.60	3.3416(3)	137
C30–H30...O1 ^{viii}	0.93	2.37	3.2909(3)	170
C35–H35...S2 ⁱ	0.93	2.86	3.4753(3)	125
C27–H27... π 4 ^{ix}	0.93	2.77	3.5610(3)	144
C29–H29... π 3 ^x	0.93	2.94	3.6305(3)	132
C34–H34... π 3 ^{xi}	0.93	2.76	3.5437(3)	143

Códigos simétricos: (i) 1+x,y,z; (ii) 1+x,y,1+z; (iii) x,y,1+z; (iv) 2-x,-1/2+y,1-z; (v) -x,1/2+y,1-z; (vi) -1+x,y,z; (vii) 1-x,1-y,1-z; (viii) 1-x,2-y,2-z; (ix) 1-x,1-y,-z; (x) -x,-y,-z; (xi) 1-x,1-y,1-z; (xii) 1-x,-y,1-z; (xiii) -x,1-y,-z; (xiv) 1-x,y, 1/2-z. π 1 is ring C31d to C36d, π 2 is ring C13 to C18, π 3 is ring C1' to C6' and π 4 is ring C19 to C24.

No composto **20eE**, as interações intermoleculares de C28–H28...O3 e C36–H36...O2 entre cátions e ânions formam cadeias em zigue-zague ao longo do eixo c, que são conectadas pelas ligações de hidrogênio C29–H29...O6 na direção do eixo a, originando uma rede tridimensional (Figura 20).

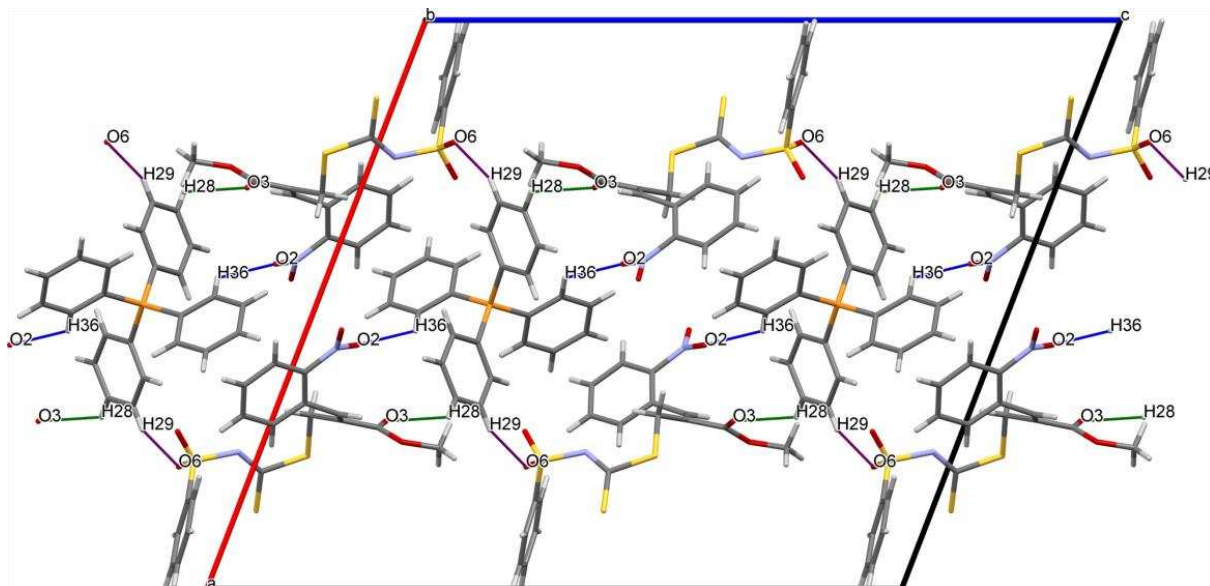


Figura 20. Diagrama de empacotamento de **20eE**, visto abaixo do eixo c. Linhas tracejadas indicam interações intermoleculares C–H...O.

No composto **21eE**, as interações C8–H8...O6 entre os ânions e os contatos C18–H18...O5 entre cátions e ânions formam fitas ao longo do eixo a, as quais são interligadas pelas interações intermoleculares C–H...S e C30–H30...O1, formando camadas bidimensionais. Essas camadas são ligadas por ligações de hidrogênio C4'–H4'...O3 ao longo do eixo a. Além disso, existem três interações intermoleculares C–H... π entre cátions e ânions, estabilizando o arranjo tridimensional (Figura 21).

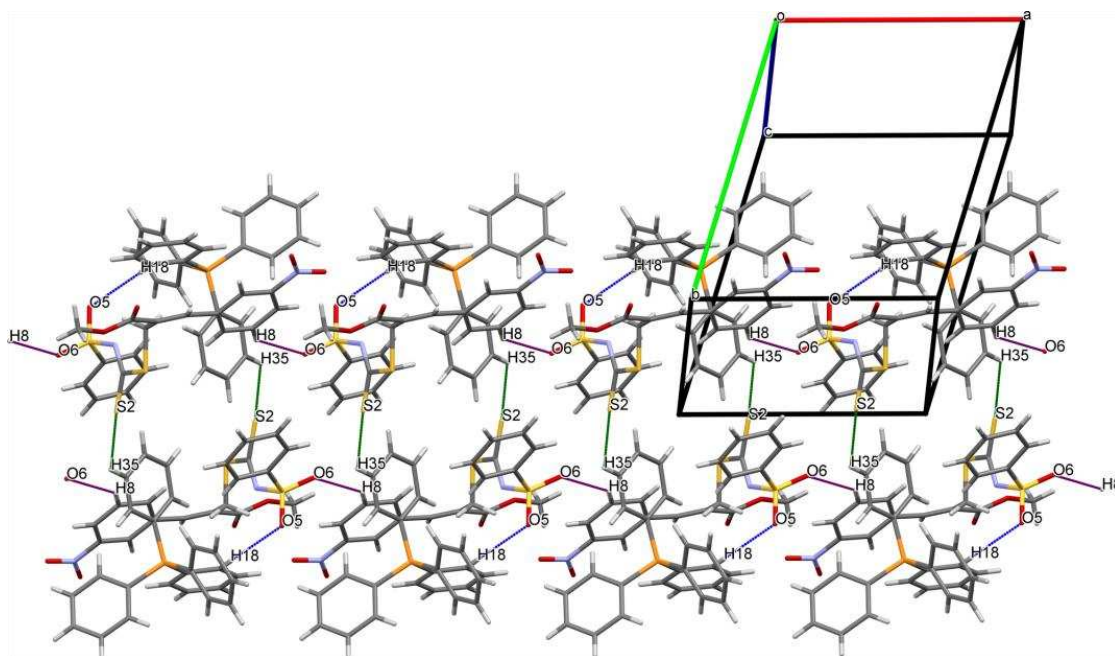


Figura 21. Diagrama de empacotamento de **21eE**, visto abaixo do eixo a. Linhas tracejadas indicam interações intermoleculares C–H...O e C–H...S.

3.7. Superfície de Hirshfeld

Os potenciais eletrostáticos moleculares mapeados (Figura 22) nas superfícies de Hirshfeld (HS) dos ânions foram calculados na faixa de -0,04 a 0,03 au para **20e** e **21e**. Especificamente, o mapeamento azul (eletropositivo) e vermelho (eletronegativo) forneceu uma visão especial sobre a deslocalização eletrônica que ocorre em **20e** devido à presença do grupo nitro na posição *orto*, o que não é observado em **21e** onde o grupo nitro está na posição *meta*. Foi possível observar para **21e** uma área azul escura entre o grupo nitro e o éster carbonílico, enquanto em **20e** há uma pequena área branca entre esses grupos, indicando uma diminuição na polaridade. Essas diferenças explicam parcialmente a diminuição do ponto de fusão de **21eE** para **20eE** (136,4 °C > 53,4 °C, respectivamente), pois o aumento da polaridade do ânion favorece as interações intermoleculares. O pequeno número de interações fortes presentes na estrutura cristalina de **20eE** (Tabela 20) explica seu comportamento líquido iônico.

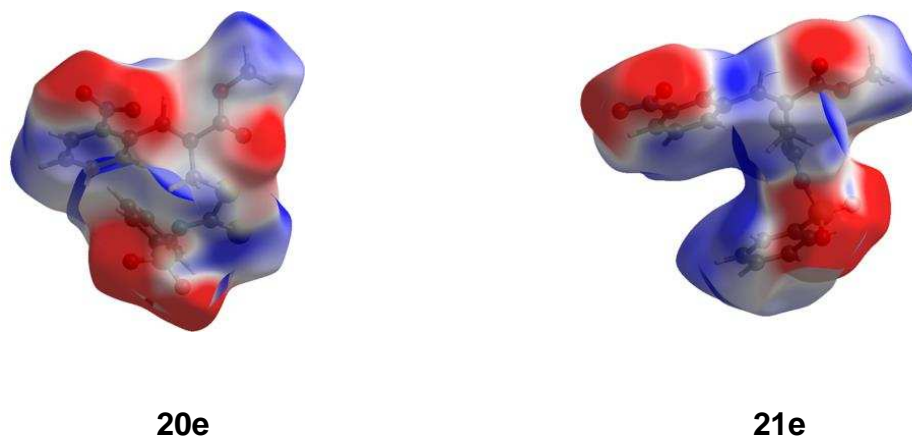


Figura 22. Mapa de potencial eletrostático dos ânions **20e** e **21e**.

Para visualizar a importância das interações intermoleculares nas estruturas cristalinas de **20eE** e **21eE**, análises de HS foram realizadas para investigar as interações átomo...átomo (Figura 23).

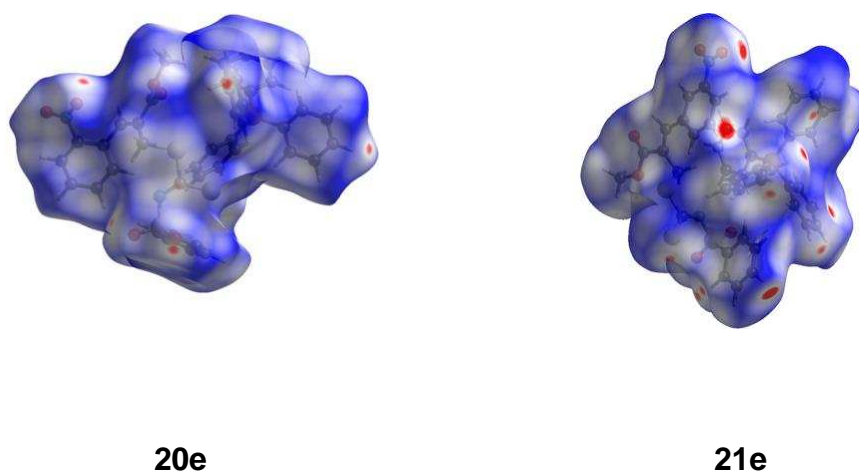


Figura 23. Vista tridimensional das Superfícies de Hirshfeld plotado sobre d_{norm} de **20e** e **21e**, respectivamente. As superfícies são parcialmente transparentes para maior clareza.

A HS mapeada com d_{norm} para esses compostos destacou interações mais fortes nas áreas vermelhas mais brilhantes (Figura 23), indicando aceptores e doadores. Eles correspondem principalmente a fortes ligações de hidrogênio C–H...O, mostrando sua participação significativa na estrutura cristalina.

4. CONCLUSÃO

Neste capítulo foram descritas as etapas de síntese para a obtenção de bis-alilditiocarbimatos moleculares e de sais de alilditiocarbimatos de fosfônio e amônio substituídos. No total, foram preparados 57 compostos: cinco sulfonamidas, dez ditiocarbimatos de potássio, quatro adutos de MBH, quatro brometos alílicos derivados dos adutos de MBH, dez bis-alilditiocarbimatos e vinte e quatro sais de alilditiocarbimatos. Dentre esses compostos, os 10 bis-alilditiocarbimatos e 23 sais de alilditiocarbimatos são inéditos.

Os intermediários sintéticos foram caracterizados por comparação de dados espectroscópicos no infravermelho e temperaturas de fusão com a literatura.

Os bis-alilditiocarbimatos são sólidos brancos e foram obtidos com bons rendimentos (71-85 %). Os compostos foram caracterizados por temperaturas de fusão, por espectroscopias no IV e de RMN de ^1H e ^{13}C , espectrometria de massas de alta resolução e análise elementar. Estes dados confirmaram a formação dos compostos **15a-j**.

Com rendimento variando entre 70-87%, sais de alilditiocarbimatos de amônio e fosfônio **16cA-F**, **17cA-F**, **18cA-F** e **19cA-F** foram preparados e caracterizados por espectroscopias no IV e de RMN de ^1H e ^{13}C e também por espectrometria de massas de alta resolução. Esses sais são óleos à temperatura ambiente ou são sólidos de baixo ponto de fusão. A obtenção de cristais desses compostos para estudos estruturais não foi possível. Porém, foram obtidos monocristais de **20eE** e **21eE**, que também são sais de alilditiocarbimatos, preparados em um trabalho anterior (ALBUINI, 2016). Assim, neste trabalho, o estudo por difração de raios-X desses dois sais confirmou a estereoquímica *Z* dos ânions alilditiocarbimatos. Os dados dos experimentos de difração revelaram que o empacotamento no cristal é estabilizado principalmente por interações eletrostáticas entre os íons carregados de maneira oposta, bem como pelas interações intramoleculares e intermoleculares de C–H...O. Potenciais eletrostáticos moleculares mapeados para esses compostos foram correlacionados com a diminuição dos pontos de fusão, dependendo da posição do grupo nitro no anel aromático de **20eE** e **21eE**: *meta* > *orto*. Esses estudos aumentaram o entendimento sobre as propriedades dos sais da série **20e-I**, onde alguns também se comportam como líquidos iônicos.

CAPÍTULO 2

ATIVIDADE ANTIFÚNGICA DE ALILDITIOCARBIMATOS

1. INTRODUÇÃO

A produção agrícola é um dos pilares da economia no Brasil. A grande importância do setor pode ser evidenciada pelo Produto Interno Bruto (PIB) que, no ano de 2017, mostrou um crescimento de 13% no setor Agropecuário, enquanto a indústria permaneceu estagnada. Estes bons resultados foram atribuídos, pelo IBGE, aos ganhos de produtividade na agricultura, bem como atividades florestais (Governo Federal, MAPA, 2017 e 2018). Em 2019, o setor também contribuiu de forma positiva para o PIB brasileiro, apresentando uma alta de 1,3 % (Governo Federal, IBGE 2020).

Todavia, um dos grandes problemas que comprometem o potencial produtivo agrícola, gerando perdas significativas, é o aparecimento de doenças nas culturas. Entre os principais patógenos estão os fungos, capazes de gerar perdas desde a fase do plantio até a pós-colheita (ZAMBOLIM *et al*, 2008).

O fungo *B. cinerea* é o agente causador da doença conhecida como mofo cinzento. Esta doença afeta a produção de diversas frutas e vegetais, como o morango, maracujá, uva, tomate, frutas cítricas, ervilha, feijão, amendoim, entre outros (ELAD *et al*, 2007). O aparecimento da doença se dá através da formação de uma camada cinza de mofo contendo uma grande quantidade de esporos. Por serem muito leves, estes esporos podem ser carregados pelo vento, facilitando a disseminação da doença. O patógeno *B. cinerea* possui diferentes mecanismos de ação, sendo capaz de infectar diversas partes da planta e em qualquer estágio de seu desenvolvimento. Devido a essa versatilidade, o controle desta doença tem sido um desafio.

Culturas economicamente importantes, como mamão, laranja, limão, pera e morango, por exemplo, também têm suas produções comprometidas pelo aparecimento da doença conhecida como antracnose. Caracterizada por apresentar lesões circulares com aspecto rosado ou alaranjado, esta doença é causada por fungos do gênero *Colletotrichum*. Folhas, caules e frutos são suscetíveis ao

aparecimento dos danos (KUPPER *et al.*, 2003; ALFENAS e MAFIA, 2007; IVEY *et al.*, 2004).

R. solani é um patógeno encontrado em solos de quase todo o mundo e causa grandes prejuízos em culturas como tabaco, batata, arroz, algodão, soja, hortaliças, plantas ornamentais e árvores. Inicialmente, o fungo encontra-se no solo e afeta principalmente as sementes, diminuindo sua germinação. Entretanto, raízes, folhas e caules também são suscetíveis à doença, que pode causar também a perda de plântulas recém germinadas (GARCIA *et al.*, 2006).

Assim como *R. solani*, *F. oxysporum* é um fungo encontrado em solos e causa diversos danos em culturas. O tomate, por exemplo, sofre danos na sua produção mesmo quando cultivado em sistemas hidropônicos (JOSHI, 2018; MCGOVERN, 2015).

Responsável por acarretar perdas consideráveis em plantações de soja, o fungo necrotrófico *S. sclerotiorum* causa a doença conhecida como mofo branco. Esta doença ataca centenas de culturas e essa variedade de hospedeiros faz com que a rotação de culturas não seja tão eficiente para minimizar os danos causados pelo fungo (BOLAND e HALL, 1994; PELTIER *et al.*, 2012; McCAGHEY *et al.*, 2019).

H. vastatrix causa a doença conhecida como ferrugem do café. No Brasil, a produção de café é de grande importância para a economia, visto que o país é responsável por 35% do mercado global de café (MAPA, 2018). A ferrugem do café causa a perda das folhas e acarreta redução da produção. Este tem sido um grande problema na América do Sul e Central, onde países como Nicarágua, Equador, El Salvador, Panamá e Honduras já registraram perdas de até 90% (AVELINO *et al.*, 2015; ZAMBOLIM, 2016).

O principal modo de controle das doenças causadas por fungos é a aplicação de agroquímicos, que permitem prevenir ou minimizar os danos à produção, mantendo a produtividade e a qualidade dos produtos. Ao longo dos anos, entretanto, tem-se observado que muitos princípios ativos perderam a eficácia. Entre os motivos para tal diminuição da atividade estão o diagnóstico incorreto do agente causador e da doença, o clima favorável à proliferação dos micro-organismos e a utilização do controle químico ou de princípios ativos com o mesmo modo de ação como única medida de prevenção e controle de doenças. Esta estratégia de se manter a utilização

do mesmo produto é uma das responsáveis por selecionar indivíduos mais resistentes nas colônias de micro-organismos e tem como consequência a diminuição ou a perda da eficácia do produto (BARAK e EDGINGTON, 1984; HAN, 2014; RODRÍGUEZ *et al.*, 2014; YIN *et al.*, 2015). Este cenário evidencia a importância da busca por novos compostos ativos, mesmo que alguns produtos comerciais ainda sejam eficientes.

Os ditiocarbamatos são amplamente utilizados como fungicidas e apresentam bons resultados no controle de fungos fitopatogênicos dos gêneros *Botrytis*, *Colletotrichum*, *Alternaria* e *Fusarium*, entre outros. Estudos mostraram que a toxicidade dessa classe de compostos a outros organismos é baixa e existem poucos relatos de aparecimento de resistência a esses compostos (GULLINO *et al.*, 2010; HAN, 2014).

Devido às similaridades estruturais, os ditiocarbimatos também têm sido testados como antifúngicos. Na literatura é possível encontrar estudos *in vitro* da atividade de ditiocarbimatos com os fungos do gênero *Botrytis* e *Colletotrichum*. Complexos de zinco, níquel e estanho se mostraram ativos em ensaios de inibição do crescimento micelial para esses gêneros (ALVES *et al.*, 2009; AMIM *et al.*, 2011; DIAS *et al.*, 2012; BOTTEGA *et al.*, 2013; OLIVEIRA *et al.*, 2015).

A síntese de sais orgânicos derivados de *N*-R-sulfonilditiocarbimatos e adutos de Morita-Baylis-Hillman foi reportada por TAVARES *et al.* (2016) e os compostos foram ativos em ensaios *in vitro* com *B. cinerea*, empregando a metodologia *Poison Food* para avaliação do crescimento micelial. Em 2020, VIDIGAL e colaboradores descreveram a síntese de sais de tetrafenilfosfônio de outros alilditiocarbimatos. Estes foram ativos frente aos fungos *Phakopsora pachyrhizi* e *Hemileia vastatrix*.

Neste trabalho foram avaliadas as atividades antifúngicas dos compostos descritos no capítulo 1, derivados de ditiocarbimatos e de adutos de MBH. Os micro-organismos escolhidos para os ensaios antifúngicos foram *B. cinerea*, *C. acutatum*, *R. solani*, *F. oxysporum*, *S. Sclerotiorum* e *H. vastatrix*. Os testes biológicos foram realizados empregando metodologias *in vitro* (crescimento micelial ou germinação de esporos), conforme descrição a seguir.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Ensaios de atividade antifúngica

Ensaios para avaliação da atividade antifúngica dos compostos **15a-j**, **16cA-F**, **17cA-F**, **18cA-F** e **19cA-F** foram realizados no laboratório de Proteção de Plantas no Departamento de Fitopatologia da UFV, em colaboração com o professor Laércio Zambolim. Para os compostos moleculares **15a-j** foi empregado o método *Poison food* para avaliação de crescimento micelial (ALVES *et al.*, 2009) de *B. cinerea* e de germinação de esporos (VIDIGAL *et al.*, 2020) de *H. vastatrix*. Para os sais alilditiocarbimatos **16cA-F**, **17cA-F**, **18cA-F** e **19cA-F** foram realizados testes de crescimento micelial com *B. cinerea*, *C. acutatum*, *R. solani*, *F. oxysporum* e *S. Sclerotiorum*.

2.1.1. Aparelhos e equipamentos

A esterilização dos meios de cultura foi realizada com vapor úmido em autoclave vertical MOD. 415 FANEM. Estes meios de cultura foram fundidos em forno micro-ondas no momento de realização do teste biológico. A contagem de esporos nos ensaios com *H. vastatrix* foi realizada utilizando microscópio ótico de luz OLYMPUS CX41 e hemacitômetro (câmara de Neubauer). Todos os materiais foram esterilizados com etanol 70 % antes de serem introduzidos na câmara de fluxo laminar e, depois, por luz ultravioleta na câmara. As placas contendo os fungos foram mantidas em câmara incubadora B.O.D 411D (Nova Ética) à temperatura de 21 °C para *B. cinerea*, *C. acutatum*, *R. solani*, *F. oxysporum* e *S. Sclerotiorum* e 25 °C para *H. vastatrix*, para favorecer o crescimento da colônia e a germinação de esporos.

2.1.2. Meios de cultura

Para a realização dos ensaios de crescimento micelial com *B. cinerea*, *C. acutatum*, *R. solani*, *F. oxysporum* e *S. Sclerotiorum* foi necessária a preparação de meios de cultura a base de batata, dextrose e ágar (BDA, KASVI). Já para os testes de germinação de esporos de *H. vastatrix* foram preparados meios de cultura a base de ágar-ágar (Vetec).

O meio de cultura a base de BDA foi preparado dissolvendo-se 14,0 g de BDA em 360 mL de água destilada. A mistura de ágar-ágar foi preparada com 14,4 g de ágar em 720 mL de água destilada. Erlenmeyers contendo as misturas preparadas

foram vedados com algodão e papel e colocadas na autoclave para esterilização por vapor úmido, durante 30 min a 120 °C e sob pressão de 1,2 kgf.cm⁻². Os meios de cultura preparados com BDA foram utilizados para repicagem dos fungos e para o teste *in vitro* de crescimento micelial. Os meios de cultura feitos com ágar foram empregados no teste *in vitro* de germinação de esporos.

2.1.3. Repicagem dos fungos *B. cinerea*, *C. acutatum*, *R. solani*, *F. oxysporum* e *S. Sclerotiorum*

O meio de cultura BDA preparado conforme descrito no item anterior foi fundido em forno micro-ondas e seu recipiente foi esterilizado externamente com etanol 70% antes de ser introduzido na câmara de fluxo laminar, previamente esterilizada. Dentro da câmara, foi removido o algodão de vedação e porções de 15 mL deste meio foram vertidas em placas de Petri estéreis descartáveis. Após a solidificação do meio de cultura, as placas foram inoculadas com discos de 7,4 mm contendo micélio dos fungos *B. cinerea*, *C. acutatum*, *R. solani*, *F. oxysporum* ou *S. Sclerotiorum* e vedadas com papel filme. As placas foram mantidas em BOD a 21 °C por quatro dias para *B. cinerea*, *R. solani* e *S. Sclerotiorum*, oito dias para *F. oxysporum* e 12 dias para *C. acutatum*.

2.1.4. Avaliação do crescimento micelial

Para o teste *in vitro* foi utilizado o método *Poison Food* (CHUTIA *et al.*, 2009; SINGH *et al.*, 2006; SRIDHAR *et al.*, 2003). Esta metodologia consiste na adição de quantidade definida do composto a ser testado ao meio de cultura, visando obter a concentração desejada. O teste foi realizado em diferentes concentrações dos compostos **15a-j**, **16cA-F**, **17cD-F**, **18cD-F** e **19cA-F**. Para os testes com *B. cinerea*, *R. solani* e *S. Sclerotiorum*, foram adicionados 0,45 mL de DMSO e 0,45 mL de Tween 80 a erlenmeyers contendo a massa necessária das substâncias em teste para se atingir as concentrações de interesse. Após a solubilização dos compostos, foram adicionados 45 mL de meio de cultura fundido a cada erlenmeyer. Essa mistura foi agitada para homogeneização e foi vertida em três placas de Petri (15 mL em cada placa). Também foram preparadas placas de controle, onde foram adicionados 0,45 mL de DMSO, 0,45 mL de Tween 80 em 45 mL do meio de cultura para a preparação das triplicatas. Após a solidificação do meio de cultura, foram adicionados ao centro das placas discos de 7,4 mm de diâmetro contendo micélio dos fungos *B. cinerea*, *R.*

solani ou *S. Sclerotiorum*. Como o crescimento micelial de *C. acutatum* e *F. oxysporum* é mais lento, podendo resultar em maior risco de contaminação, optou-se por utilizar placas de Petri menores. Para esses fungos, foram adicionados 0,24 mL de DMSO e 0,24 mL de Tween 80 aos erlenmeyers contendo a massa necessária para se atingir as concentrações de interesse. Após a solubilização dos compostos, foram adicionados 24 mL de meio de cultura fundido a cada erlenmeyer e vertidos 8 mL em cada placa. As placas de controle foram preparadas adicionando-se 0,24 mL de DMSO, 0,24 mL de Tween 80 em 24 mL do meio de cultura. Após a solidificação do meio de cultura, foram adicionados ao centro das placas discos de 7,4 mm de diâmetro contendo micélio dos fungos *C. acutatum* ou *F. oxysporum*. As placas foram vedadas com filme plástico e mantidas em BOD a 21 °C durante 72 h para *B. cinerea*, *S. Sclerotiorum* e *R. solani*, 96 h para *F. oxysporum* e por 168 h para *C. acutatum*.

Ao final do tempo de incubação foram medidos os diâmetros de crescimento das colônias com tratamento com os compostos e o controle. As porcentagens de inibição foram determinadas através da comparação desses dois valores, descontando o valor do tamanho do disco de micélio do fungo (7,4 mm), como na equação a seguir:

$$\% \text{ de inibição} = \frac{D_c - D_T}{D_c} \times 100$$

onde,

D_c é a média do diâmetro de crescimento na placa controle

D_T é a média do diâmetro de crescimento na presença dos tratamentos.

2.1.5. Avaliação da germinação de esporos

Com *H. vastatrix*, foi realizado o teste de inibição da germinação de esporos (VIDIGAL *et al.*, 2020). Esta metodologia consistiu na adição de uredosporos a um suporte de ágar-ágar (Vetec) contendo as substâncias **15a-j** de estudo em diferentes concentrações, DMSO (0,75 %) e Tween 80 (0,75 %). Foram feitas três repetições para cada tratamento.

Os uredosporos de *H. vastatrix* empregados no teste foram isolados de folhas de café (*Coffea arabica*, cultivar: Caturra vermelho) infectadas. A suspensão de uredosporos foi preparada em água destilada e a sua concentração foi ajustada para

1×10^5 uredosporos/mL com auxílio de um hemacitômetro. Os compostos foram solubilizados com Tween 80 e DMSO e adicionaram-se 24 mL de meio de cultura ágar-ágar à solução dos compostos. Essa mistura foi homogeneizada e vertida em três placas de Petri 60 x 15 mm. Após solidificação do meio de cultura, 0,1 mL de suspensão de uredosporos na concentração 1×10^5 esporos/mL foram espalhados sobre as placas. As placas foram vedadas e mantidas a 25 °C em escuro contínuo em BOD durante 24 horas. Ao final deste período, as placas foram divididas em quatro quadrantes e foram avaliados 25 esporos em cada um deles, totalizando 100 uredosporos por placa. A porcentagem de germinação é encontrada a partir da comparação da quantidade de uredosporos germinados na presença dos compostos com o número de uredosporos germinados na placa controle (DMSO, Tween 80 e ágar-ágar), de acordo com a equação a seguir:

$$\% \text{ de inibição} = \frac{N_c - N_T}{N_c} \times 100$$

onde,

N_c é a média do número de uredosporos germinados na placa controle

N_T é a média do número de uredosporos germinados na presença dos tratamentos.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Atividade antifúngica dos bis-alilditiocarbimatos

3.1.1. Avaliação da atividade antifúngica de **15a-j** com *B. cinerea*

Os compostos **15a-j** (Figura 24) foram submetidos ao ensaio de inibição de crescimento micelial *in vitro* de *B. cinerea*.

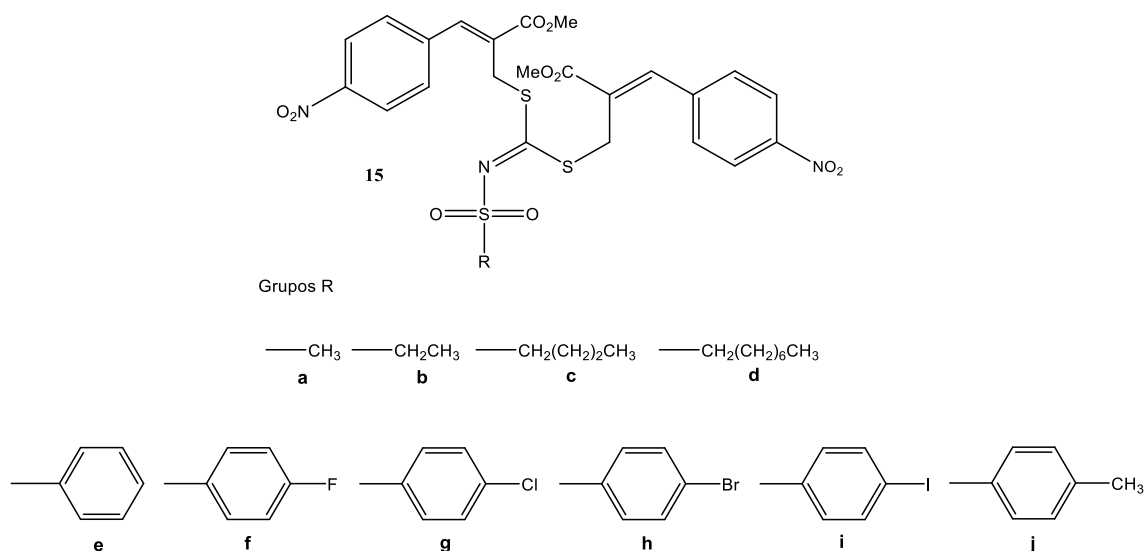


Figura 24. Compostos testados *in vitro* com o fungo *B. cinerea*.

O método utilizado é conhecido como *Poison Food* (CHUTIA *et al.*, 2009; SINGH *et al.*, 2006; SRIDHAR *et al.*, 2003) e consiste na incorporação dos compostos a serem avaliados ao meio de cultura, seguido da adição de disco de micélio do fungo. Foram preparadas misturas dos compostos **15a-j** nas concentrações finais de 0,5 e 1,0 mmol.L⁻¹. Os resultados são avaliados a partir de medidas do diâmetro de crescimento das colônias na presença dos compostos em comparação com as colônias controle (que contêm apenas DMSO, Tween 80 e meio de cultura). Após 72 h de incubação, os diâmetros de crescimento micelial foram medidos em quatro direções (Figura 25) e o valor médio e os desvios padrão foram calculados.

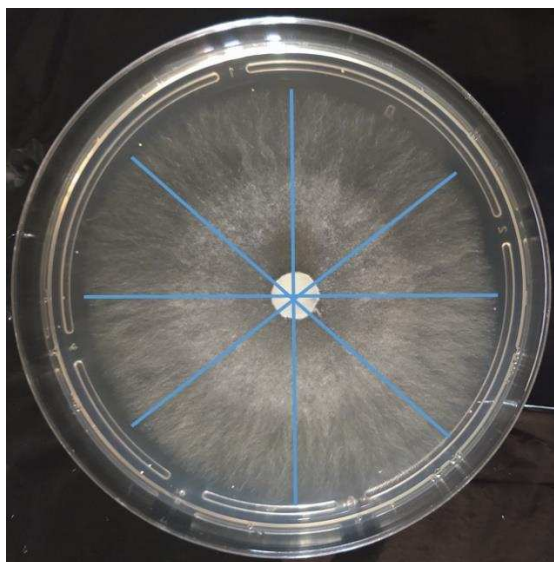


Figura 25. Medidas de diâmetro de crescimento micelial.

Comparando os diâmetros de crescimento micelial na presença dos tratamentos com o controle (branco) foram calculadas as porcentagens de inibição do crescimento micelial de *B. cinerea* para os compostos **15a-j**. Esses resultados são mostrados na tabela 21.

Tabela 21. Porcentagem de inibição de crescimento das colônias de *B. cinerea* na presença dos compostos **15a-j** em comparação com o controle.

Composto	Concentração (mmol.L ⁻¹)	
	0,5	1,0
	% de inibição	
15a	19	40
15b	8	49
15c	12	72
15d	2	34
15e	10	38
15f	37	42
15g	35	44
15h	31	32
15i	28	43
15j	16	28

Os resultados mostrados na tabela 21 indicam que o grupo R do sulfonilditiocarbimato presente na molécula influencia na atividade dos compostos contra *B. cinerea*. O composto mais promissor foi **15c** onde R = butila pois alcançou uma inibição do crescimento micelial de 72% na concentração de 1,0 mmol.L⁻¹. O bisalilditiocarbimato **15b** apresentou o segundo melhor desempenho, com porcentagem de inibição de 49%. Entretanto, quando se aplica uma análise estatística como o teste de Tukey a 5% de significância para a concentração de 1,0 mmol.L⁻¹ observa-se que o resultado de **15b** não se diferencia significativamente de alguns outros compostos (**15a**, **15e**, **15f**, **15g**, **15i**). O resultado desse teste é mostrado no gráfico 3 com letras de a-e colocadas sobre as barras. O teste de Tukey confirmou que o composto mais ativo foi **15c**.

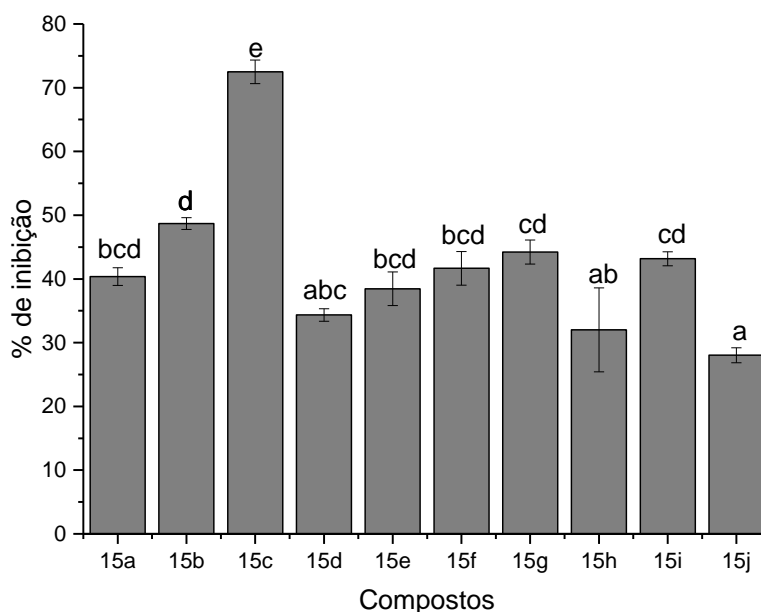


Gráfico 3. Porcentagem de inibição dos compostos **15a-j** na concentração 1,0 mmol.L⁻¹ com o fungo *B. cinerea*. Barras com as mesmas letras não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância.

Entre os compostos derivados de *N-R*-sulfonilditiocarbimatos alifáticos (**15a-d**), percebe-se que a atividade aumenta com o crescimento da cadeia carbônica, sendo o grupo butila (**15c**) o que mais contribui para a atividade. O composto contendo o grupo etila (**15b**) parece ser um pouco mais ativo que aquele que contém o grupo metila (**15a**), apesar da atividade desses dois compostos não ter sido diferenciada pelo teste de Tukey a 5 %.

Entretanto, o aumento da cadeia do ditiocarbimato de quatro carbonos (**15c**) para oito carbonos (**15d**) não resultou em aumento da atividade. Enquanto o composto **15c**, contendo o grupo butila, inibiu o crescimento micelial do fungo em 70%, o composto **15d**, com o grupo octila, inibiu apenas 34%, sendo essa uma diferença significativa pelo teste de Tukey. Com base nessa diferença de atividade, o aumento da cadeia carbônica alifática melhora a atividade antifúngica, porém existe um limite a partir do qual essa atividade começa a diminuir com o aumento da cadeia carbônica.

Entre os compostos derivados de *N-R*-sulfonilditiocarbimatos aromáticos, os menos ativos foram **15h** e **15j**, contendo bromo e metila como substituintes na posição *para*, respectivamente. Os compostos com a anel aromático sem substituintes **15e** e

os compostos contendo flúor **15f**, cloro **15g** e iodo **15i** apresentaram atividades antifúngicas semelhantes, não diferindo entre si pelo teste de Tukey a 5 % de significância.

Os compostos **15b** e **15c** foram escolhidos para realização de novo ensaio visando obter uma curva de inibição para o cálculo do valor de IC₅₀. Foram preparadas misturas contendo os compostos **15b** e **15c** em seis concentrações diferentes, escolhidas com base nos resultados do pré-teste descrito anteriormente. As tabelas 22 e 23 mostram os diâmetros de crescimento das colônias nas concentrações escolhidas.

Tabela 22. Diâmetro de crescimento da colônia de *B. cinerea* após 72 h de incubação a 21 °C na presença do bis-alilditiocarbimato **15b** em seis concentrações, em comparação com o controle.

Composto	Concentrações / mmol.L ⁻¹					
	0,5	0,7	1,0	1,2	1,4	1,5
	Diâmetro da colônia / mm					
15b	60,96±0,60	48,00±1,62	38,82±0,97	33,51±0,45	26,97±0,43	26,29±0,57
Branco	65,79±1,08					

Média ± desvio padrão

Tabela 23. Diâmetro de crescimento da colônia de *B. cinerea* após 72 h de incubação a 21 °C na presença do bis-alilditiocarbimato **15c** em seis concentrações, em comparação com o controle.

Composto	Concentrações / mmol.L ⁻¹					
	0,4	0,5	0,6	0,8	1,0	1,2
	Diâmetro da colônia / mm					
15c	60,95±1,35	59,82±2,42	41,86±0,77	18,60±0,50	19,43±0,48	16,97±0,50
Branco	65,79±1,08					

Média ± desvio padrão

Comparando os diâmetros de crescimento micelial na presença dos compostos com o controle (branco) foram calculadas as porcentagens de inibição dos compostos **15b** e **15c** frente ao fungo *B. cinerea*. Esses resultados são mostrados nas tabelas 24 e 25, a seguir.

Tabela 24. Porcentagem de inibição da colônia de *B. cinerea* após 72 h de incubação a 21 °C na presença do bis-alilditiocarbimato **15b** em seis concentrações.

Composto	Concentrações / mmol.L ⁻¹					
	0,5	0,7	1,0	1,2	1,4	1,5
% de inibição						
15b	8	30	46	55	66	68

Tabela 25. Porcentagem de inibição da colônia de *B. cinerea* após 72 h de incubação a 21 °C na presença do bis-alilditiocarbimato **15c** em seis concentrações.

Composto	Concentrações / mmol.L ⁻¹					
	0,4	0,5	0,6	0,8	1,0	1,2
% de inibição						
15c	8	10	41	81	79	84

Os dados das tabelas 24 e 25 mostraram que a porcentagem de inibição para os bis-alilditiocarbimatos **15b** e **15c** foi maior à medida que a concentração aumentava. É preciso ressaltar que apesar das misturas terem aparência homogênea, na verdade tratam-se de suspensões uma vez que os bis-alilditiocarbimatos são muito pouco solúveis em água. Portanto os valores de concentração não se referem à quantidade dissolvida, mas à quantidade do produto em teste por volume de suspensão. Os resultados indicaram que as substâncias testadas são ativas mesmo quando não estão totalmente solúveis no meio de cultura. A maioria dos agroquímicos é formada por substâncias pouco solúveis em água. Estudos de formulação que melhorem a biodisponibilidade dos princípios ativos podem melhorar a ação antifúngica dos compostos (ZHAO *et al.*, 2018).

Como controles positivos, os mesmos ensaios foram realizados com os fungicidas comerciais Ziram e Manzate na concentração de 0,5 mmol.L⁻¹. Nesta concentração, os compostos **15b** e **15c** inibiram o crescimento da colônia de fungos entre 8 e 10%, enquanto os fungicidas Ziram e Manzate inibiram 100% o crescimento de *B. cinerea*. Esses resultados mostram que os fungicidas comerciais são significativamente mais eficientes que os bis-alilditiocarbimatos, que necessitam de maiores concentrações para alcançar desempenho próximo ao dos fungicidas comerciais.

Com os dados descritos para porcentagens de inibição em seis concentrações foi possível determinar os valores de IC₅₀ (Tabela 26) para os compostos **15b** e **15c**. O parâmetro IC₅₀ representa a dose necessária para inibir 50% do crescimento da colônia de fungos e indica o potencial de uma dada substância agir como fungicida. Portanto, menores valores de IC₅₀ são obtidos para substâncias mais ativas. A partir dos valores de porcentagem de inibição e logaritmo da concentração para os bisalilditiocarbimatos **15b** e **15c** construíram-se gráficos e foram obtidas equações dose-resposta. Através dessas equações foram calculados os valores de IC₅₀. As figuras 26 e 27 mostram as curvas construídas para os compostos **15b** e **15c** e a tabela 26 apresenta os valores calculados de IC₅₀.

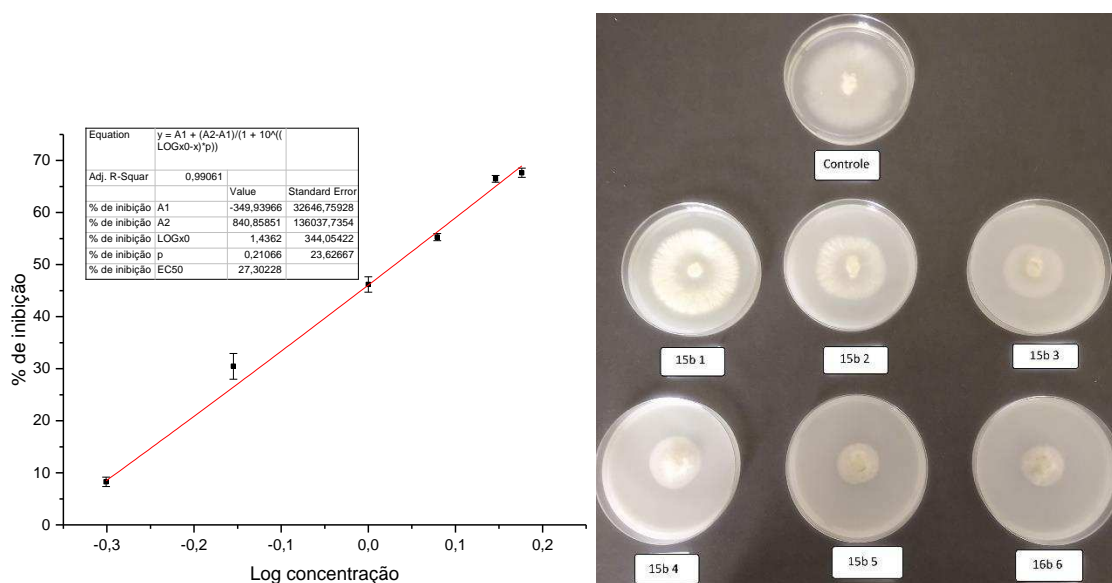


Figura 26. Curva do logaritmo das concentrações versus porcentagem de inibição do crescimento de *B. cinerea* e imagem do teste biológico do tratamento com o bisalilditiocarbimato **15b**.

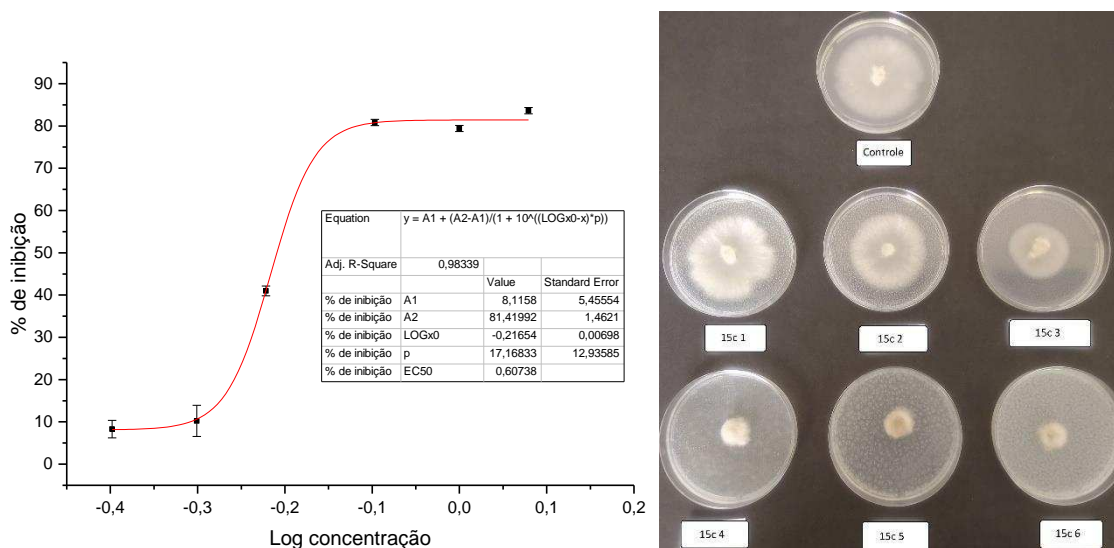


Figura 27. Curva do logaritmo das concentrações versus percentagem de inibição do crescimento de *B. cinerea* e imagem do teste biológico do tratamento com o bisalilditiocarbimato **15c**.

Tabela 26. Doses mínimas para a inibição de 50% do crescimento fúngico (IC_{50}) em relação ao controle, obtidas para os compostos **15b** e **15c** para o fungo *B. cinerea*.

Composto	IC_{50} (mmol. L ⁻¹)
15b	1,07
15c	0,62

Os valores encontrados para o coeficiente de correlação nas duas curvas obtidas para os compostos **15b** e **15c** foram superiores a 0,9 e indicam que o modelo adotado foi adequado para os dados em análise. Como esperado, os resultados de IC_{50} da tabela 26 mostraram que a molécula sintetizada contendo o grupo butila é mais ativa frente a *B. cinerea* e, por isso, apresenta um menor valor de IC_{50} . A diferença de IC_{50} na atividade *in vitro* dos compostos **15b** e **15c** evidencia a importância da porção vinda do ditiocarbimato para o desempenho das substâncias como possíveis fungicidas e indica que uma cadeia carbônica média, de aproximadamente quatro carbonos contribui mais que cadeias mais curtas (1 e 2 carbonos) ou mais longas (8 carbonos) para o mecanismo de interação princípio ativo-micro-organismo.

3.1.2. Avaliação da atividade antifúngica de **15a-j** com *H. vastatrix*

Os compostos **15a-j** também tiveram sua atividade antifúngica avaliada em testes de inibição da germinação de uredosporos de *H. vastatrix*.

Para o teste de germinação de uredosporos, foram utilizadas suspensões dos compostos **15a-j** no meio de cultura nas concentrações finais de 0,05 e 0,1 mmol.L⁻¹. Os uredosporos foram aplicados sobre o meio de cultura assim preparado e, após 24 h, foram contados os esporos germinados em cada tratamento e também nas placas controle. Os resultados são mostrados na Tabela 27.

Tabela 27. Percentagem de uredosporos de *H. vastatrix* germinados na presença dos compostos **15a-j** em comparação com o controle, após 24 h.

Composto	Concentração (mmol.L ⁻¹)	
	0,05	0,1
	% de inibição	
15a	18	34
15b	25	46
15c	23	46
15d	-5	13
15e	2	31
15f	5	14
15g	3	5
15h	7	7
15i	4	12
15j	12	17

Com base nos resultados da tabela 27 foi possível notar que o grupo R presente no *N*-R-sulfonilditiocarbimato influenciou a atividade biológica dos compostos, sendo os derivados alifáticos com grupos R de até quatro carbonos (**15a-c**) mais ativos que os aromáticos (**15e-j**). O composto contendo a cadeia alifática mais longa (**15d**, R = octila), também foi pouco ativo. Ao analisar as placas ao microscópio para a contagem dos esporos, observou-se que parte do bis-alilditiocarbimato havia precipitado na

concentração de 0,1 mmol.L⁻¹. Os compostos **15d**, **15f-j** formaram estruturas cristalinas no meio de cultura que podiam ser vistas apenas através do microscópio.

Para avaliar de forma mais satisfatória a diferença das porcentagens de inibição dos compostos, foi aplicado o teste de Tukey a 5 % de significância para a concentração de 0,1 mmol.L⁻¹. O resultado desse teste é mostrado no gráfico 4 por meio das letras a-e colocadas sobre as barras. Compostos que apresentarem a mesma letra não diferem pelo teste de Tukey.

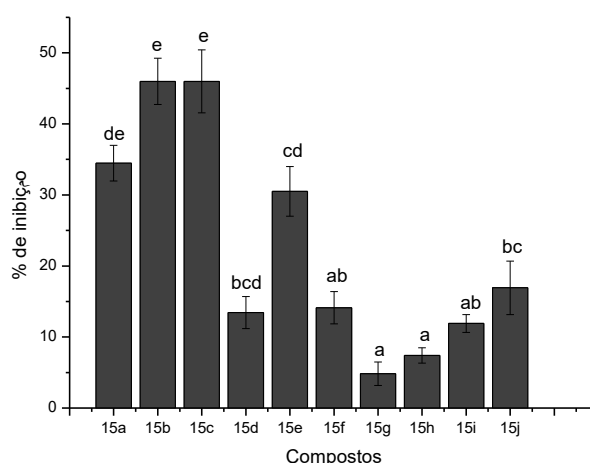


Gráfico 4. Porcentagem de inibição dos compostos **15a-j** na concentração 0,1 mmol.L⁻¹ com o fungo *H. vastatrix*.

Observando o gráfico 4 foi possível confirmar que os compostos alifáticos **15a-c** foram os mais ativos, apresentando resultados similares no teste de Tukey a 5% de significância. Em geral, os compostos contendo mais que 6 carbonos na cadeia R (grupos aromáticos e o grupo octila) foram menos ativos no teste de germinação de uredosporos de *H. vastatrix*. Apenas o composto **15e** apresentou atividade comparável à dos compostos mais ativos **15a-c**.

Assim, foi possível notar que a cadeia carbônica alifática de quatro carbonos foi a que mais contribuiu para a atividade antifúngica dos bis-alilditiocarbimatos.

Apesar de terem precipitado no meio de cultura, os compostos **15b** e **15c** apresentaram atividades próximas a 50% a 0,1 mmol.L⁻¹. As moléculas contendo grupos R aromáticos foram menos ativas mesmo na concentração em que não houve precipitação (0,05 mmol.L⁻¹, Tabela 27). Na maior concentração, o composto com o grupo fenila não substituído (**15e**) foi mais ativo que os demais aromáticos. Todavia,

este resultado ainda é bastante menor que 50%, dificultando a determinação de IC₅₀, uma vez que os compostos são pouco solúveis.

Um novo teste com o objetivo de se determinar o IC₅₀ dos compostos mais ativos foi realizado. Foram escolhidas seis concentrações para os bis-alilditiocarbimatos **15b** e **15c** e as porcentagens de inibição determinadas nestes ensaios são mostradas na tabela 28.

Tabela 28. Porcentagem de inibição de germinação de uredosporos após 24 h de incubação a 20 °C na presença dos bis-alilditiocarbimatos **15b** e **15c** em várias concentrações.

Composto	Inibição (%)					
	Concentrações / mmol.L ⁻¹					
	0,02	0,05	0,1	0,2	0,4	0,6
15b	12	26	41	50	76	97
15c	14	20	42	64	83	100

Os dados de porcentagem de inibição para seis concentrações descritos na tabela 28 e os logaritmos dessas concentrações possibilitaram a construção de gráficos dose-resposta (figura 28 e 29). Através das equações geradas em cada curva foi possível calcular os valores de IC₅₀ para os compostos **15b** e **15c** e esses resultados são mostrados na tabela 29.

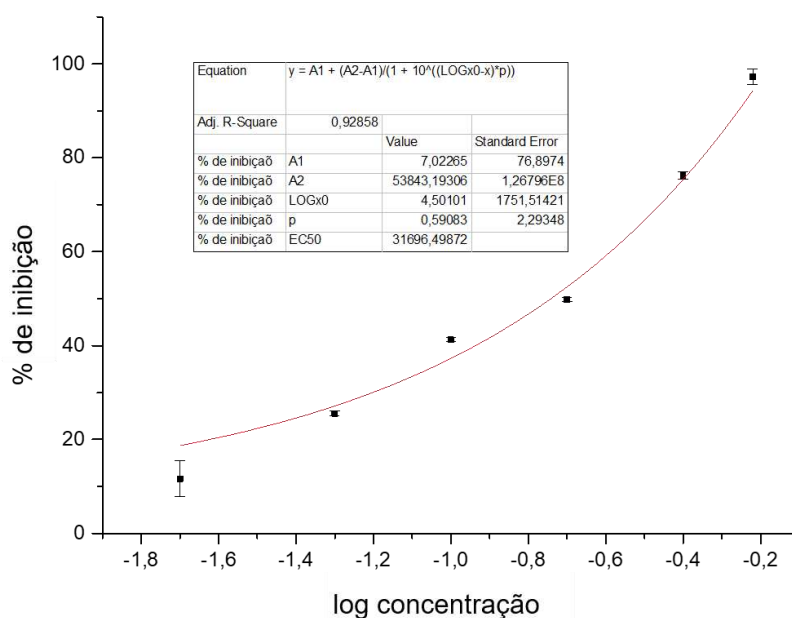


Figura 28. Curva de logaritmo das concentrações versus percentagem de inibição da germinação de esporos de *H. vastatrix* sob tratamento com o bisaliditiocarbimato **15b**.

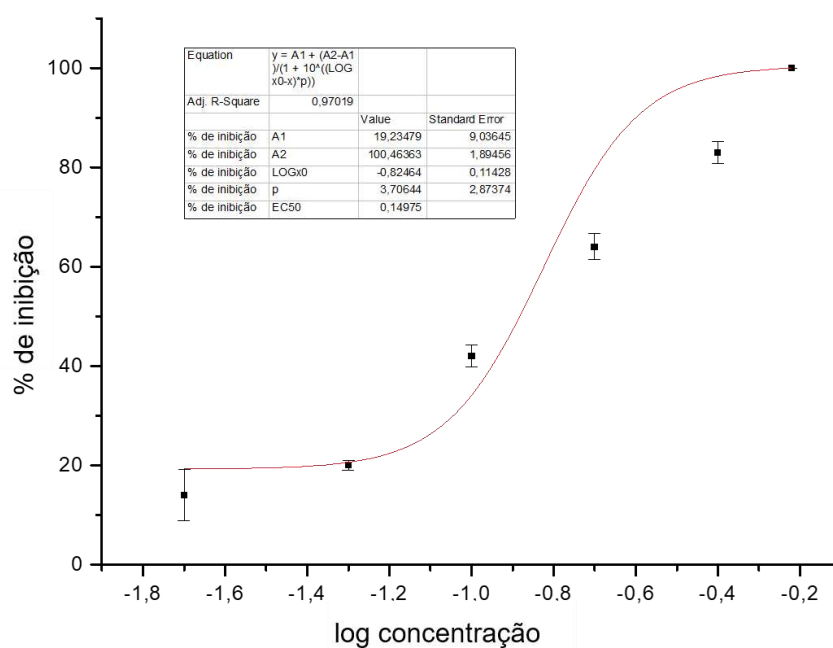


Figura 29. Curva de logaritmo das concentrações versus percentagem de inibição da germinação de esporos de *H. vastatrix* sob tratamento com o bisaliditiocarbimato **15c**.

Tabela 29. Doses mínimas para a inibição de 50% da germinação de uredosporos (IC_{50}) em relação ao controle, obtidas para os compostos **15b** e **15c**.

Composto	IC_{50} (mmol. L ⁻¹)
15b	0,18
15c	0,13

Para as duas curvas construídas para os compostos **15b** e **15c** foram encontrados valores para R superiores a 0,9, indicando a adequação do modelo aos dados avaliados.

Em concentrações menores, os compostos **15b** e **15c** exibem porcentagens de inibição ligeiramente próximas. Já nas concentrações 0,2 e 0,4 mmol.L⁻¹, a atividade da substância **15c** supera a atividade de **15b** e isso reflete no valor de IC_{50} calculado para os dois compostos, resultando em **15c** sendo mais ativo e com menor IC_{50} . Na maior concentração testada, 0,6 mmol.L⁻¹, o composto **15c** inibe totalmente a germinação de esporos, enquanto alguns poucos esporos germinados foram observados nas placas tratadas com **15b**.

Assim como nos ensaios com o fungo *B. cinerea*, a molécula sintetizada a partir do ditiocarbimato contendo o grupo butila foi mais ativa que aquela preparada a partir do ditiocarbimato com o grupo etila. Este resultado é semelhante ao encontrado no trabalho publicado por VIDIGAL *et al.* (2020), onde ensaios *in vitro* de atividade de sais alilditiocarbimatos alifáticos de tetrafenilfosfônio com *H. vastatrix* mostraram que os sais preparados a partir de *N*-butilsulfonilditiocarbimato de potássio foram os mais ativos. Apesar dos ensaios deste trabalho e do trabalho de VIDIGAL terem sido realizados em épocas diferentes e, portanto, com esporos diferentes, uma comparação entre os resultados encontrados em cada estudo é interessante de ser feita. O sal (*Z*)-2-(metoxicarbonil)-3-(4-nitrofenil)alil-(*N*-butilsulfonil)ditiocarbimato de tetrafenilfosfônio (**c**, figura 30) sintetizado por VIDIGAL *et al.* (2020) apresentou valor de IC_{50} igual a 85 $\mu\text{mol.L}^{-1}$. A adição de uma segunda molécula de brometo alílico, formando então o composto **15c**, faz com que o composto se torne menos ativo resultando em um valor de IC_{50} igual a 130 $\mu\text{mol.L}^{-1}$. Essa diminuição da atividade antifúngica ao se adicionar um segundo grupo alquila ao enxofre do ditiocarbimato também é observada para os compostos preparados a partir do *N*-

etilsulfonilditiocarbimato de potássio. Enquanto o IC_{50} para a molécula **15b** é $180 \mu\text{mol.L}^{-1}$, para o sal *(Z)*-2-(metoxicarbonil)-3-(4-nitrofenil)alil-*(N*-etilsulfonil)ditiocarbimato de tetrafenilfosfônio (**b**, figura 30) este valor é $129 \mu\text{mol.L}^{-1}$. Esses resultados indicam que a adição de um cátion tetrafenilfosfônio e a presença de um átomo de enxofre livre, carregado negativamente no ânion alilditiocarbimato contribuem de forma positiva para a atividade antifúngica.

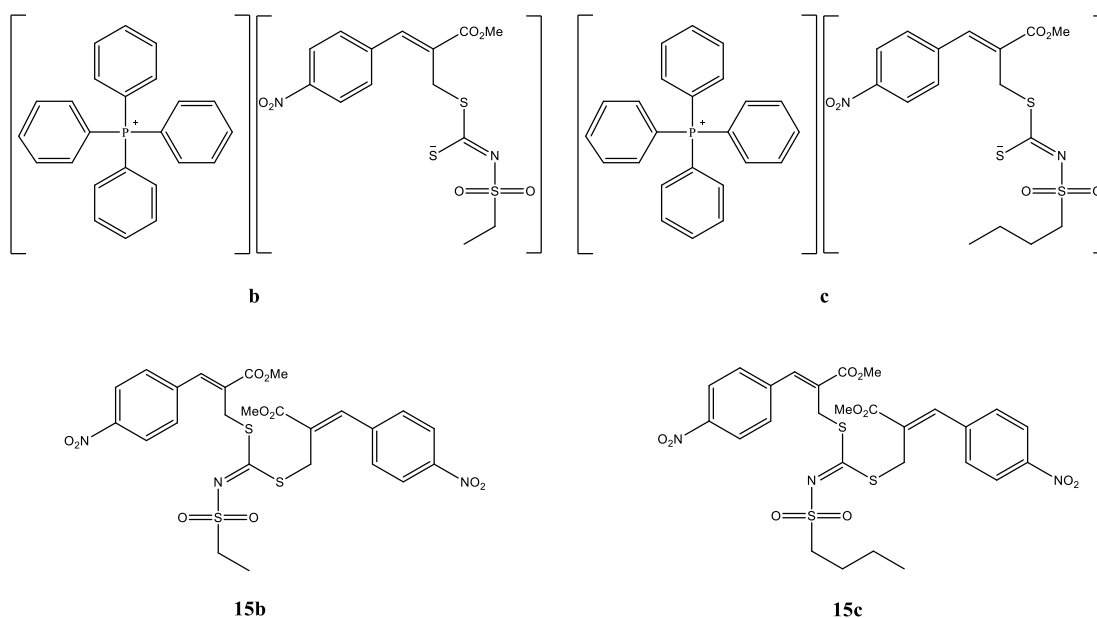


Figura 30. Estruturas dos compostos **b** e **c** preparados por VIDIGAL *et al.* (2020) e dos bis-alilditiocarbimatos **15b** e **15c**.

Com a finalidade de comparar as atividades dos compostos frente a controles positivos, foram realizados testes com os fungicidas comerciais Ziram e Manzate. Foi escolhida então uma concentração ($0,4 \text{ mmol.L}^{-1}$) para a realização deste ensaio. Nessa concentração, as porcentagens de inibição alcançadas com Ziram e Manzate foram 94 e 97%, respectivamente. Nessa mesma concentração, **15b** inibiu 76% e **15c**, 83%. Esses resultados mostram que os fungicidas comerciais foram mais ativos que as moléculas sintetizadas. Apesar disso, as substâncias **15b** e **15c** apresentaram um bom desempenho.

3.2. Avaliação da atividade antifúngica dos sais de alilditiocarbimatos com *B. cinerea*, *C. acutatum*, *R. solani*, *F. oxysporum* e *S. Sclerotiorum*

Com a finalidade de avaliar a atividade antifúngica dos novos sais alilditiocarbimatos preparados, foram escolhidos os compostos **16cA-F** e **19cA-F** para serem utilizados em pré-testes com os fungos *B. cinerea*, *C. acutatum*, *R. solani*, *F. oxysporum* e *S. sclerotiorum*.

O método utilizado no ensaio com todos esses micro-organismos foi o *Poison Food* (CHUTIA *et al.*, 2009; SINGH *et al.*, 2006; SRIDHAR *et al.*, 2003). Inicialmente, foram preparadas misturas contendo os compostos **16cA-F** e **19cA-F** em duas concentrações, 0,05 e 0,5 mmol.L⁻¹, com o intuito de avaliar quais micro-organismos seriam mais afetados pelos sais alilditiocarbimatos e selecionar os compostos mais promissores para determinação das concentrações necessárias para inibir o crescimento micelial em 50% (IC₅₀).

Após os períodos de incubação adequados à taxa de crescimento micelial de cada fungo, foram medidos os diâmetros de crescimento das colônias. Esses valores e os diâmetros de crescimento nas placas controle foram utilizados para calcular a porcentagem de inibição dos fungos estudados pelos compostos em teste. As tabelas 30 e 31 mostram essas porcentagens.

Tabela 30. Porcentagem de inibição das colônias de *B. cinerea* e *C. acutatum* na presença dos compostos **16cA-F** e **19cA-F**.

Composto	% de inibição <i>B. cinerea</i>		% de inibição <i>C. acutatum</i>	
	Concentração (mmol.L ⁻¹)		Concentração (mmol.L ⁻¹)	
	0,05	0,5	0,05	0,5
16cA	24	28	0	15
16cB	3	10	9	10
16cC	4	7	-9	13
16cD	26	62	8	25
16cE	38	91	12	29
16cF	30	78	20	29
19cA	3	14	4	8
19cB	7	11	5	19
19cC	7	11	8	6
19cD	10	50	11	21
19cE	48	93	23	30
19cF	15	78	6	25

Tabela 31. Porcentagem de inibição das colônias de *R. solani*, *F. oxysporum* e *S. sclerotiorum* na presença dos compostos **16cA-F** e **19cA-F**.

Composto	% de inibição <i>R. solani</i>		% de inibição <i>F. oxysporum</i>		% de inibição <i>S. sclerotiorum</i>	
	Concentração (mmol.L ⁻¹)		Concentração (mmol.L ⁻¹)		Concentração (mmol.L ⁻¹)	
	0,05	0,5	0,05	0,5	0,05	0,5
16cA	7	6	7	7	-3	0
16cB	-4	3	6	5	-4	0
16cC	-2	3	6	12	-9	0
16cD	12	20	1	15	9	40
16cE	17	22	15	30	2	63
16cF	4	30	1	32	1	22
19cA	1	2	2	3	11	14
19cB	2	2	3	3	-5	-2
19cC	9	6	0	9	-11	11
19cD	-1	14	3	13	10	41
19cE	-1	18	-2	25	4	51
19cF	2	27	1	28	9	31

Os dados das tabelas 30 e 31 mostraram que os compostos contendo os cátions tetrabutílamônio (**A**), benziltributílamônio (**B**) e tetrabutílfosfônio (**C**) foram menos ativos frente a todos os fungos testados quando comparados com os alilditiocarbimatos preparados com butiltrifenilfosfônio (**D**), tetrafenilfosfônio (**E**) e benziltrifenilfosfônio (**F**). Esses resultados indicam que a presença de grupos aromáticos nos cátions pode ser um fator que contribui para um aumento na atividade antifúngica, enquanto a presença de grupos alifáticos nos cátions pode resultar em uma piora da atividade. Além disso, os compostos sintetizados se mostraram seletivos nos testes realizados, sendo mais eficientes para o controle dos fungos *B. cinerea* e *S. sclerotiorum* quando comparados ao desempenho frente a *C. acutatum*, *R. solani* e *F. oxysporum*.

Para o fungo *B. cinerea*, os compostos mais ativos foram aqueles contendo os cátions com grupos aromáticos **D**, **E** e **F** tanto para a série derivada do 2-clorobenzaldeído (**16cA-F**) quanto para a série preparada a partir do 4-

nitrobenzaldeído (**19cA-F**). Na maior concentração testada (0,5 mmol.L⁻¹), os compostos **16cD-F** e **19cD-F** alcançaram bons resultados para a atividade antifúngica, sendo os valores iguais ou superiores a 50%. Em ambas as séries, os sais mais ativos foram preparados com o cátion tetrafenilfosfônio (**E**), seguidos pelos compostos contendo o benziltrifenilfosfônio **F**. A presença desse grupo CH₂ faz com que a atividade na concentração 0,5 mmol.L⁻¹ passe de 91-93% (**E**) para 78% (**F**). Quando um grupo fenila é substituído por um grupo butila (cátion **D**), a atividade cai para 62% para **16cD** e 50% para **19cD**.

Nos ensaios com *S. sclerotiorum*, novamente os compostos mais promissores continham os cátions **D**, **E** e **F** para ambas as séries avaliadas (**16cA-F** e **19cA-F**). Porém, as atividades foram inferiores àquelas determinadas frente a *B. cinerea*. Os compostos mais ativos continham apenas cadeias carbônicas aromáticas ligadas ao átomo central do cátion (**E**), com porcentagens de inibição de 63% para **16cE** e 51 % para **19cE** na concentração 0,5 mmol.L⁻¹. O segundo composto mais ativo contém o cátion **D**, que possui um grupo butila. Para os sais **16cD** e **19cD**, as porcentagens de inibição foram de 40 e 41%, respectivamente, também na concentração 0,5 mmol.L⁻¹. Já a presença de um grupo benzila no cátion **F** resultou em atividades antifúngicas menores, sendo de 22 % para **16cF** e 31 % para **19cF**, nessa mesma concentração.

Os fungos *C. acutatum*, *R. solani* e *F. oxysporum* foram bastante resistentes na presença de todos os compostos estudados. Na maior concentração empregada no estudo (0,5 mmol.L⁻¹), a maior atividade foi de apenas 31%.

Diante desses resultados, foram selecionados os fungos *B. cinerea* e *S. sclerotiorum* para dar prosseguimento aos estudos e foram também inseridos os sais preparados a partir do 4-clorobenzaldeído e 4-fluorobenzaldeído. Para o fungo *B. cinerea*, os compostos derivados dos cátions **D**, **E** e **F** foram os mais promissores. Portanto, os compostos **16cD-F**, **17cD-F**, **18cD-F** e **19cD-F** foram selecionados para ensaios visando a determinação de IC₅₀. Nos testes iniciais com *S. sclerotiorum*, os compostos que tiveram porcentagem de inibição mais próxima de 50% foram preparados com os cátions **D** e **E**. Então, nos novos testes com *S. sclerotiorum* foram empregados os compostos **16cD-E**, **17cD-E**, **18cD-E** e **19cD-E** para determinação dos valores de IC₅₀, conforme será discutido a seguir.

3.2.1. Atividade antifúngica dos sais de alilditiocarbimatos **16cD-F**, **17cD-F**, **18cD-F** e **19cD-F** frente a *B. cinerea*.

Foram escolhidas seis concentrações dos alilditiocarbimatos para serem empregadas nos novos testes com *B. cinerea* com o objetivo de determinar os valores de IC₅₀. A tabela 32 mostra os valores escolhidos para as concentrações e a porcentagem de inibição do crescimento micelial do fungo.

Tabela 32. Porcentagem de inibição do crescimento micelial de *B. cinerea* na presença dos compostos **16cD-F**, **17cD-F**, **18cD-F** e **19cA-F**, após 72 h de incubação.

Composto	Inibição (%)					
	Concentrações / mmol.L ⁻¹					
	0,05	0,08	0,1	0,3	0,5	0,8
16cD	12	15	20	51	55	67
17cD	19	30	34	52	59	74
18cD	11	15	24	42	58	82
19cD	11	24	26	42	57	74
Composto	Concentrações / mmol.L ⁻¹					
	Concentrações / mmol.L ⁻¹					
	0,001	0,01	0,03	0,05	0,1	0,5
16cE	4	13	23	36	55	94
17cE	26	32	47	52	65	100
18cE	15	25	44	53	77	100
19cE	6	20	48	52	64	100
16cF	11	12	18	28	50	81
17cF	8	24	22	37	51	88
18cF	7	17	18	26	47	82
19cF	4	9	14	24	42	82

Os dados da tabela 32 mostram que os compostos contendo o cátion tetrafenilfosfônio (**16cE**, **17cE**, **18cE** e **19cE**) foram mais ativos que as demais substâncias avaliadas. Esses resultados indicam que o cátion fosforado contendo apenas ligantes aromáticos contribui para uma melhora na atividade frente ao fungo *B. cinerea* e que a introdução de grupos CH₂ alifáticos no cátion (cátions **D** e **F**) diminui

essa atividade. Além disso, a substituição do grupo benzila do cátion **F** por um grupo butila no cátion **D** também foi desfavorável, resultando em uma diminuição da atividade antifúngica.

Os resultados da tabela 32 também permitem que seja feita uma análise em relação à contribuição para a atividade antifúngica da porção vinda do aldeído. Na série preparada com o cátion **D**, o composto mais ativo foi **17cD**, preparado com o 4-clorobenzaldeído, visto que este composto ultrapassou a porcentagem de inibição de 50% em uma menor concentração que as demais substâncias. Já para os compostos que contém o cátion **E**, os sais **17cE**, **18cE** e **19cE** apresentam atividades similares, enquanto **16cE** foi o menos ativo. Com os derivados do cátion benziltrifenilfosfônio, o sal mais ativo foi **17cF**, tendo atingido porcentagens de inibição maiores que os demais compostos da série em todas as concentrações superiores a 0,001 mmol.L⁻¹. Essas observações indicam uma tendência de que a presença do halogênio cloro na posição *para* (compostos **17cD-F**) resulta em compostos mais ativos frente a *B. cinerea*.

Com a finalidade de comparação, também foi realizado teste com os fungicidas comerciais Ziram e Manzate na concentração 0,5 mmol.L⁻¹ e a porcentagem de inibição foi de 100 % para ambas as substâncias. Nessa mesma concentração, os alilditiocarbimatos apresentaram porcentagens de inibição entre 55-100 % (gráfico 5).

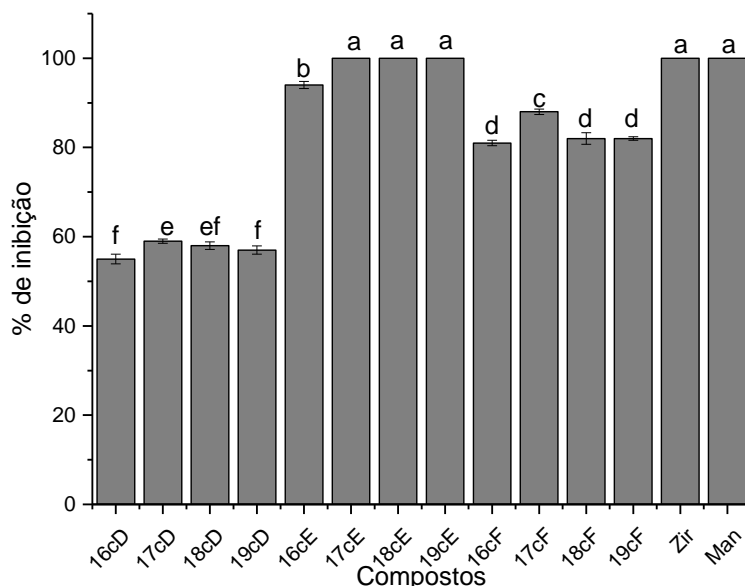


Gráfico 5. Porcentagem de inibição dos compostos **16cD-F**, **17cD-F**, **18cD-F** e **19cD-F** na concentração $0,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ com o fungo *B. cinerea*, após 72 h de incubação. Valores seguidos pela mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey ao nível de significância de 5%.

Os resultados mostrados no gráfico 5, evidenciam que compostos **17cE**, **18cE** e **19cE** possuem atividade semelhante à dos fungicidas comerciais testados, inibindo em 100% o crescimento micelial da colônia de *B. cinerea* a $0,5 \text{ mmol.L}^{-1}$. Nessa mesma concentração, o composto análogo preparado com 2-clorobenzaldeído (**16cE**) foi menos ativo, tendo sua porcentagem de inibição significativamente diferente dos demais pelo teste de Tukey. Portanto, o resultado desse teste estatístico também corrobora para a observação de que a mudança de posição do cloro de *para* para *orto* influencia na atividade antifúngica tornando o composto menos eficiente para o controle do crescimento micelial de *B. cinerea*. Além disso, o sal preparado com 4-clorobenzaldeído (**17c**) está sempre entre os compostos mais ativos, tendo porcentagens de inibição igual ou maior que os demais sais nas três séries de substâncias preparadas com diferentes cátions.

O teste de Tukey aplicado às porcentagens de inibição na concentração $0,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ também mostra a contribuição da porção catiônica para a atividade frente a *B. cinerea*. Os compostos com o cátion **E** foram os mais ativos e diferem das substâncias com o cátion **F** pelo teste de Tukey a 5 % de significância. Os sais menos

ativos na concentração avaliada foram aqueles preparados com o cátion **D**, também sendo significativamente diferentes das séries com **E** e **F** pelo teste de Tukey.

Com os dados de porcentagem de inibição dos sais para seis concentrações descritos na tabela 32 e os logaritmos dessas concentrações foram construídas curvas dose-resposta para cada um dos compostos avaliados. As figuras 31 a 42 mostram os gráficos e imagens dos ensaios biológicos.

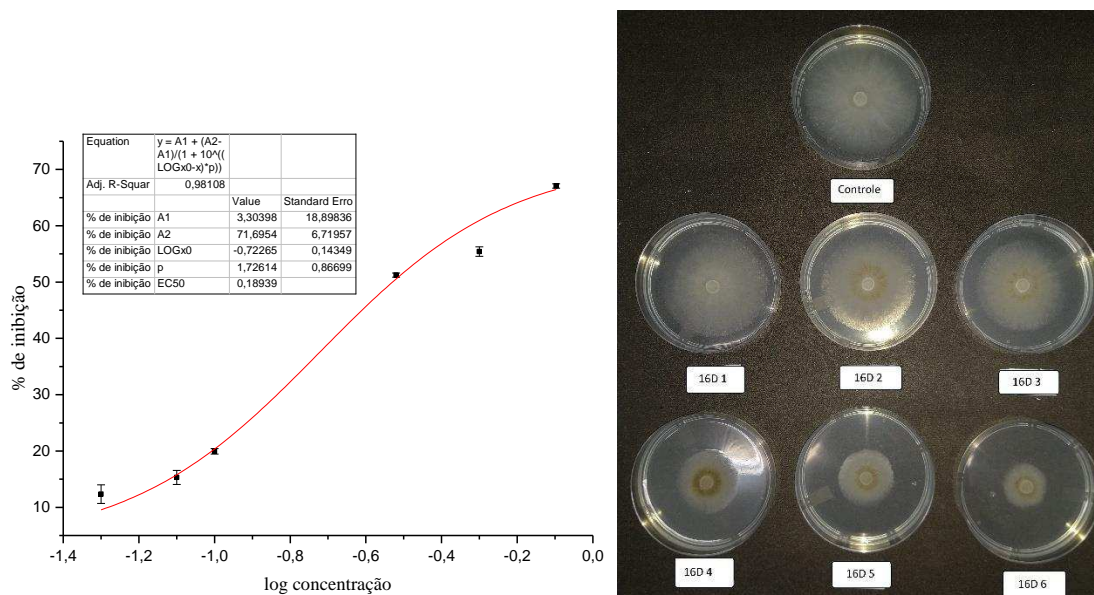


Figura 31. Curva de logaritmo das concentrações versus percentagem de inibição do crescimento micelial de *B. cinerea* e imagem do teste sob tratamento com o alilditiocarbimato **16cD**.

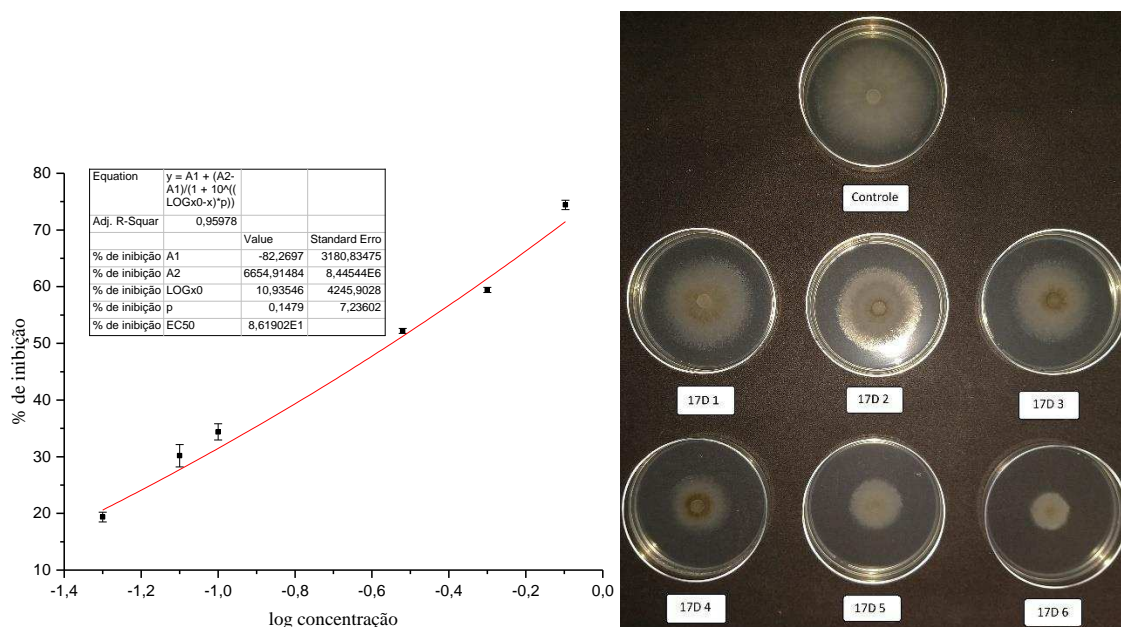


Figura 32. Curva de logaritmo das concentrações versus percentagem de inibição do crescimento micelial de *B. cinerea* e imagem do teste sob tratamento com o alilditiocarbimato **17cD**.

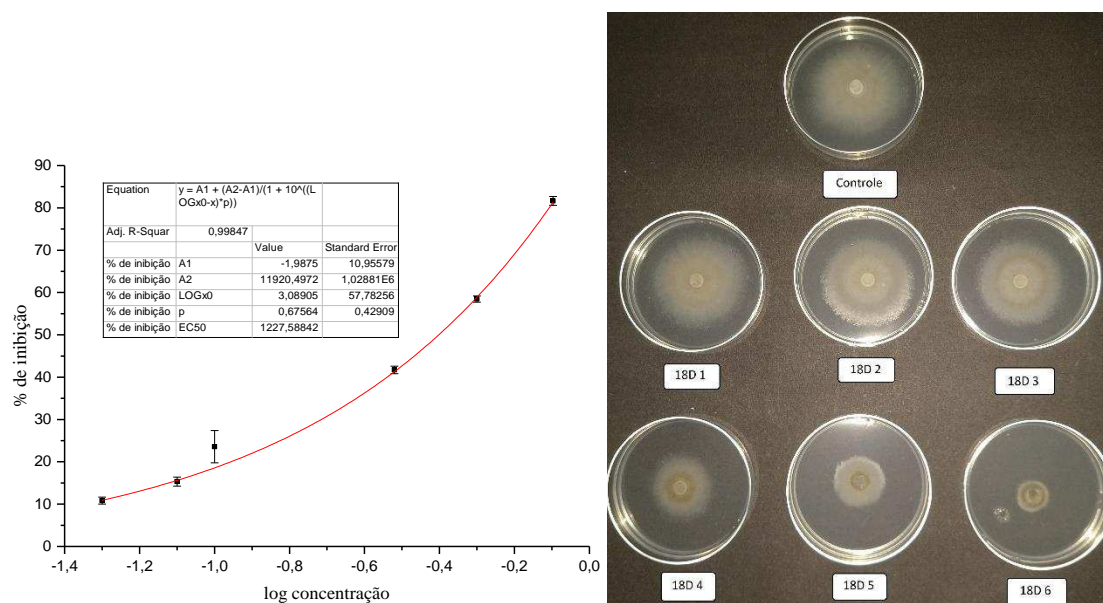


Figura 33. Curva de logaritmo das concentrações versus percentagem de inibição do crescimento micelial de *B. cinerea* e imagem do teste sob tratamento com o alilditiocarbimato **18cD**.

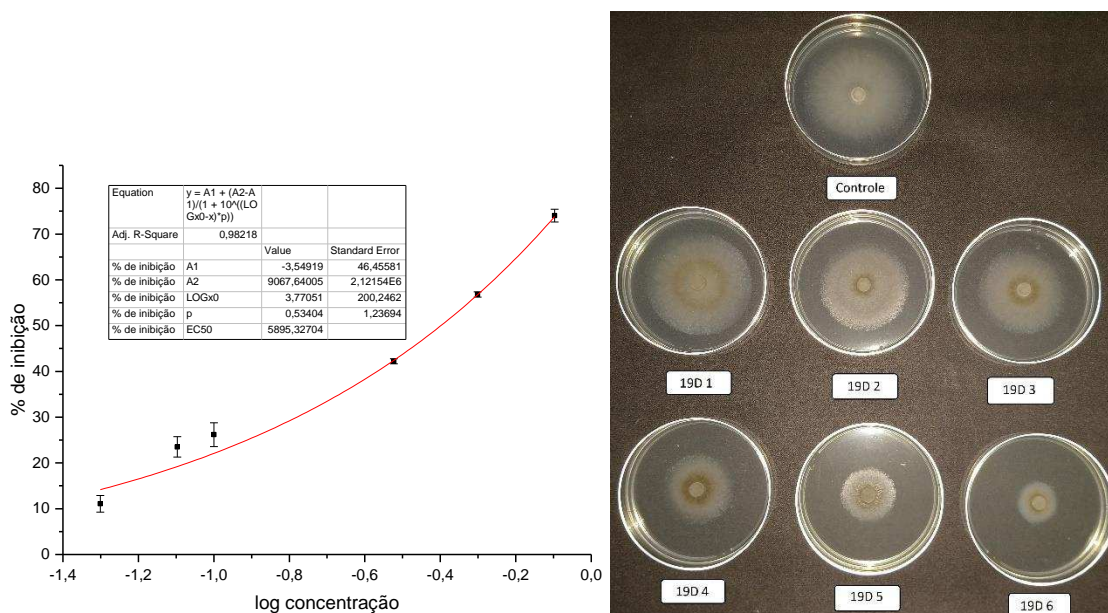


Figura 34. Curva de logaritmo das concentrações versus percentagem de inibição do crescimento micelial de *B. cinerea* e imagem do teste sob tratamento com o alilditiocarbimato **19cD**.

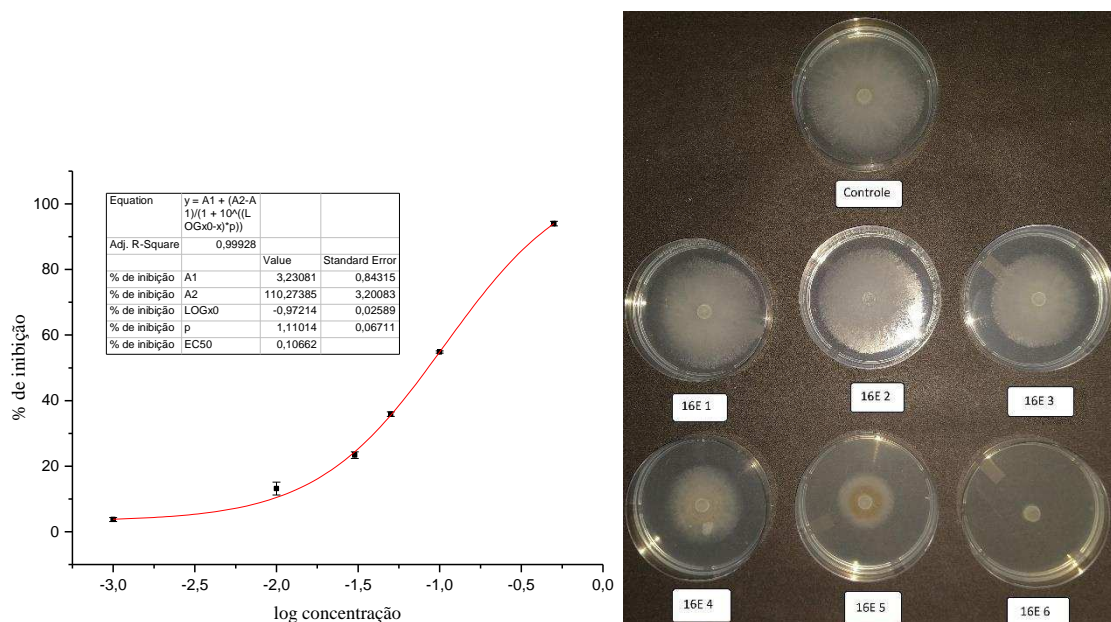


Figura 35. Curva de logaritmo das concentrações versus percentagem de inibição do crescimento micelial de *B. cinerea* e imagem do teste sob tratamento com o alilditiocarbimato **16cE**.

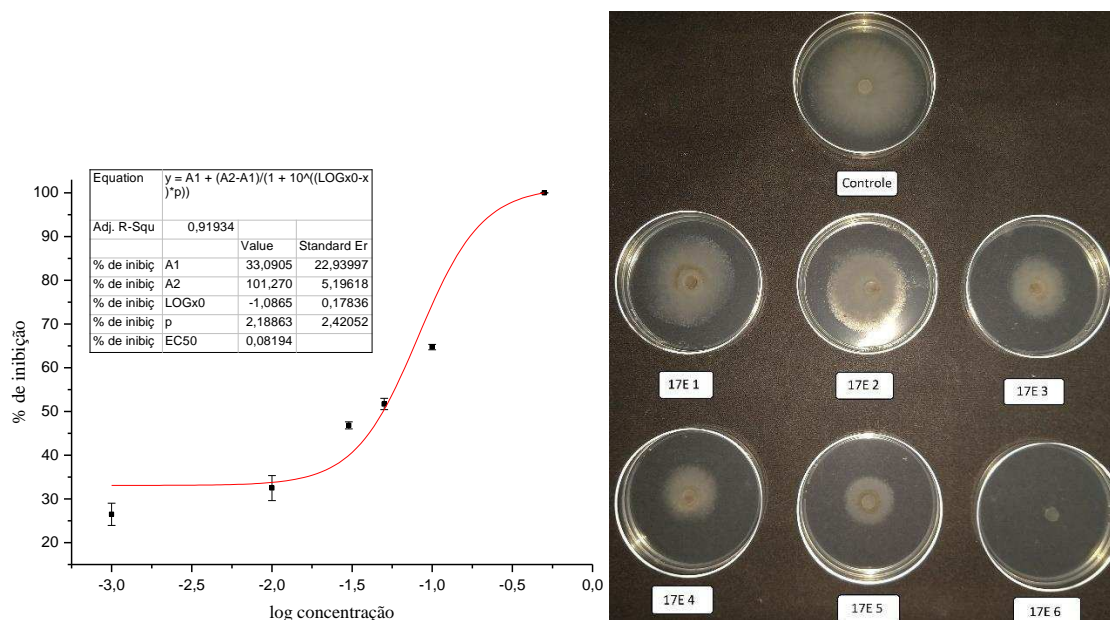


Figura 36. Curva de logaritmo das concentrações versus percentagem de inibição do crescimento micelial de *B. cinerea* e imagem do teste sob tratamento com o alilditiocarbimato **17cE**.

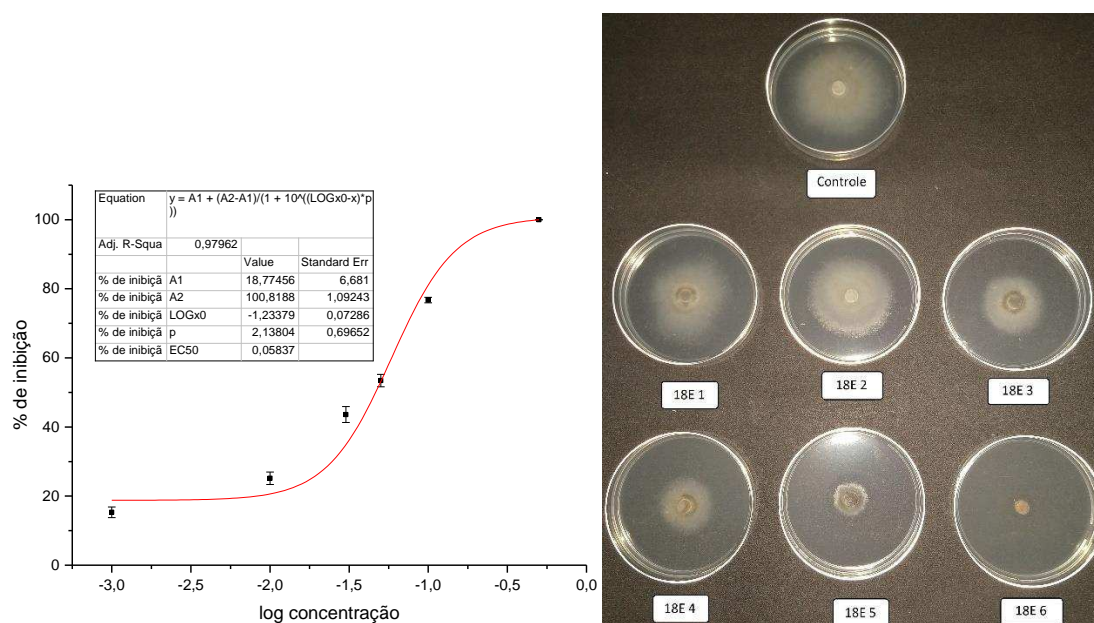


Figura 37. Curva de logaritmo das concentrações versus percentagem de inibição do crescimento micelial de *B. cinerea* e imagem do teste sob tratamento com o alilditiocarbimato **18cE**.

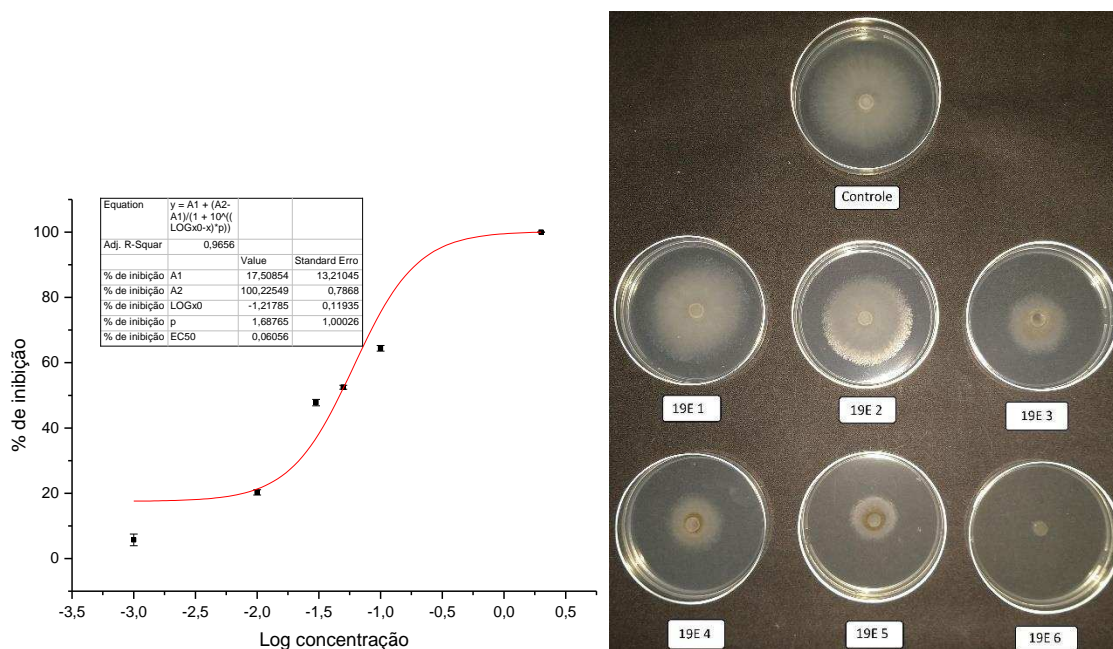


Figura 38. Curva de logaritmo das concentrações versus percentagem de inibição do crescimento micelial de *B. cinerea* e imagem do teste sob tratamento com o alilditiocarbimato **19cE**.

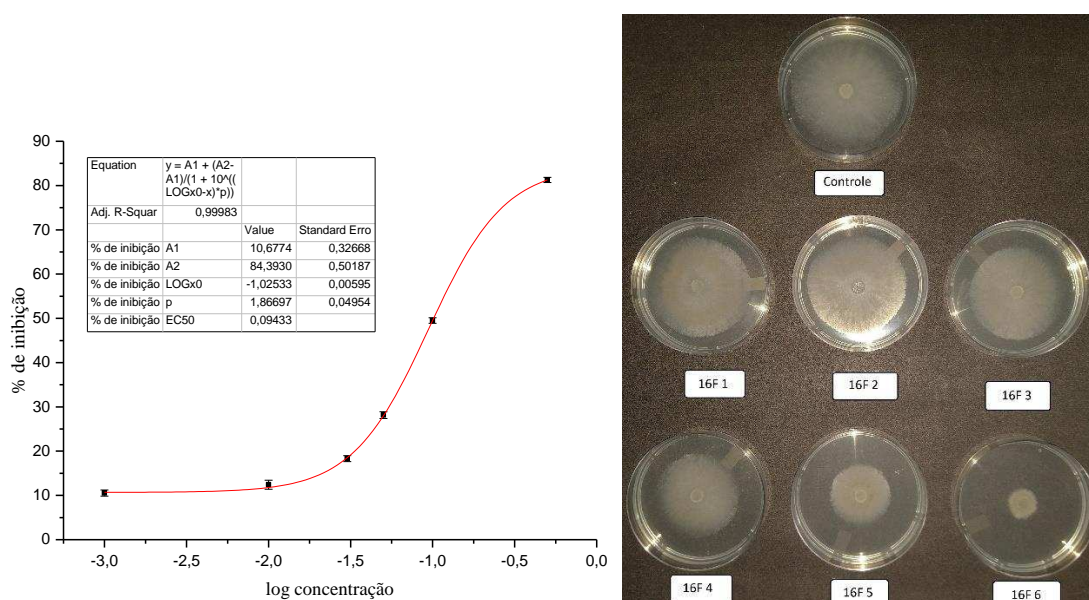


Figura 39. Curva de logaritmo das concentrações versus percentagem de inibição do crescimento micelial de *B. cinerea* e imagem do teste sob tratamento com o alilditiocarbimato **16cF**.

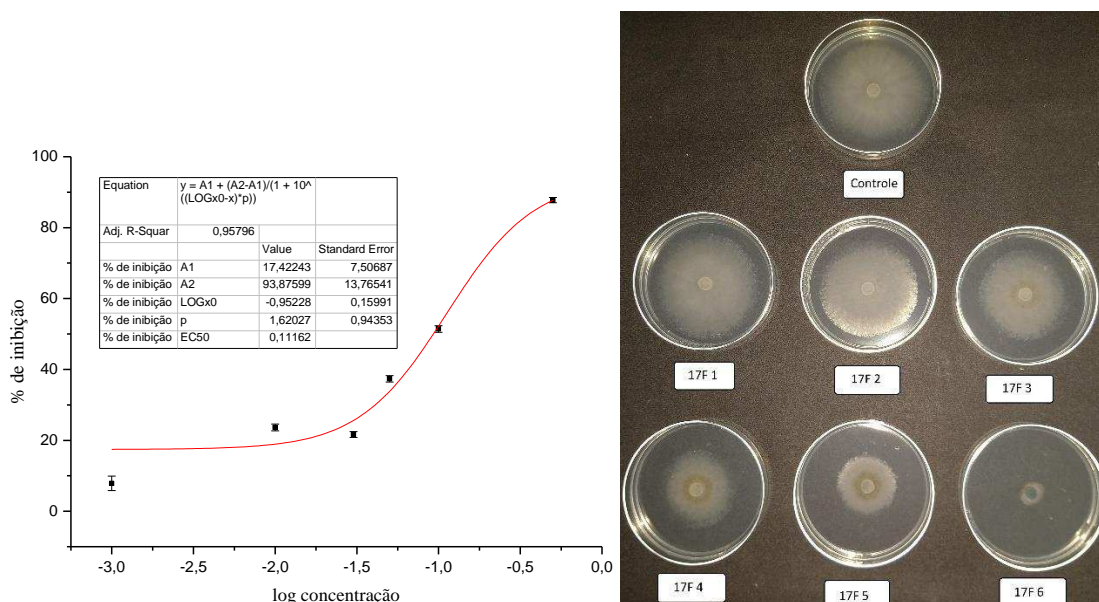


Figura 40. Curva de logaritmo das concentrações versus percentagem de inibição do crescimento micelial de *B. cinerea* e imagem do teste sob tratamento com o alilditiocarbimato **17cF**.

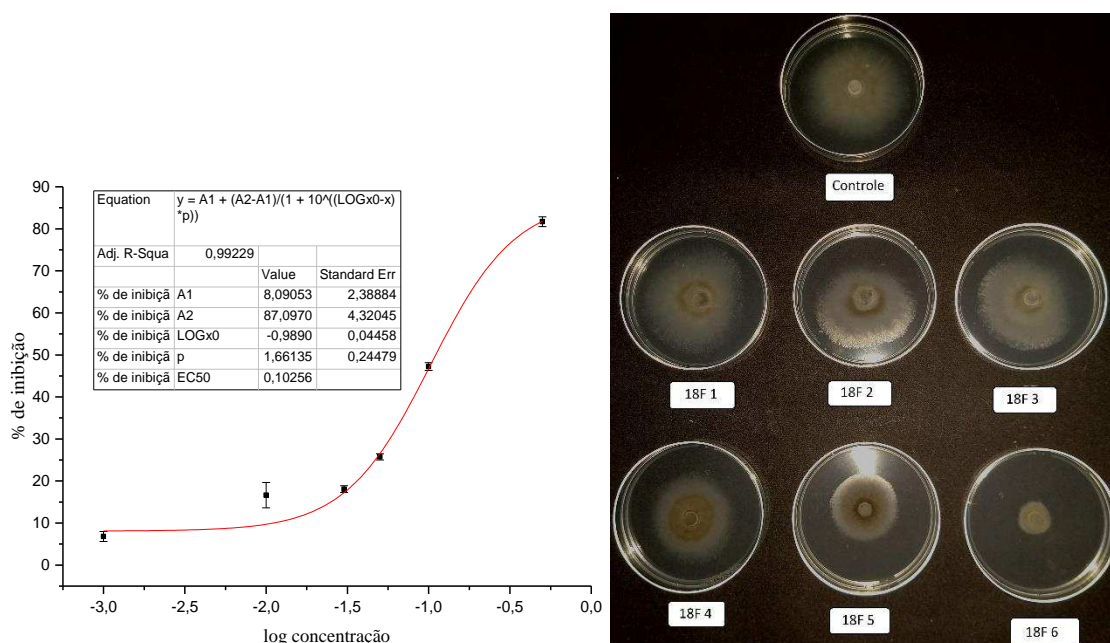


Figura 41. Curva de logaritmo das concentrações versus percentagem de inibição do crescimento micelial de *B. cinerea* e imagem do teste sob tratamento com o alilditiocarbimato **18cF**.

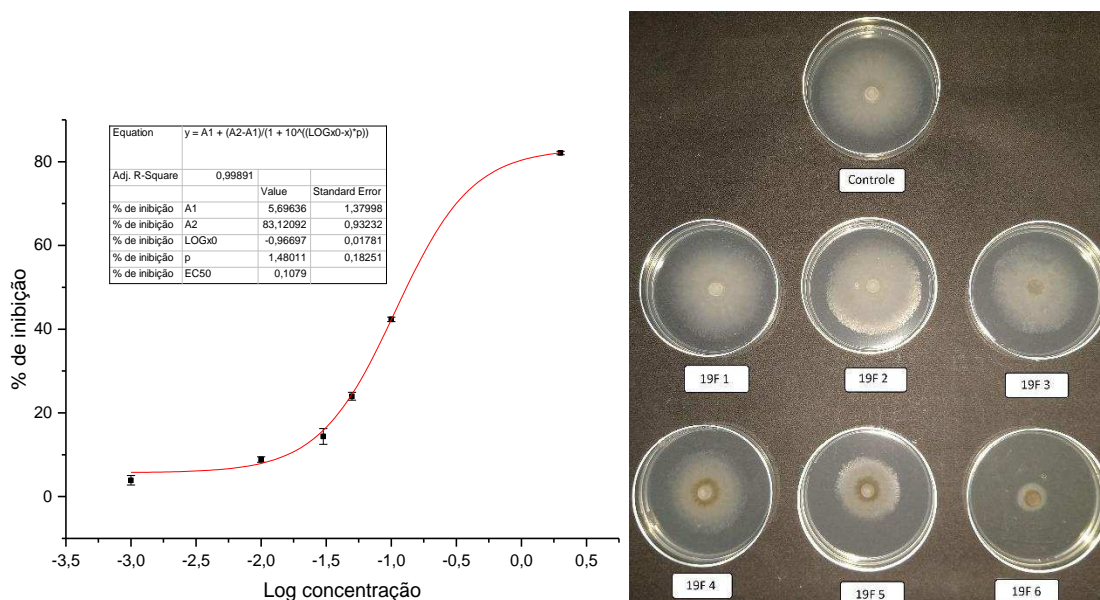


Figura 42. Curva de logaritmo das concentrações versus percentagem de inibição do crescimento micelial de *B. cinerea* e imagem do teste sob tratamento com o alilditiocarbimato **19cF**.

Os coeficientes de correlação determinados em todas as curvas construídas foram superiores a 0,9 e indicam que o modelo sigmoidal foi adequado para os dados dos ensaios biológicos. As equações geradas para cada curva mostrada nas figuras 31-42 possibilitaram calcular os valores de IC₅₀ para os compostos **16cD-F**, **17cD-F**, **18cD-F** e **19cD-F**. Esses resultados podem ser vistos na tabela 33.

Tabela 33. Doses mínimas para a inibição de 50% do crescimento micelial de *B. cinerea* (IC₅₀) em relação ao controle, obtidas para os compostos **16cD-F**, **17cD-F**, **18cD-F** e **19cD-F**, após 72 h de incubação.

Composto	IC ₅₀ (mmol. L ⁻¹)
16cD	0,29
17cD	0,28
18cD	0,40
19cD	0,40
16cE	0,085
17cE	0,049
18cE	0,046
19cE	0,047
16cF	0,10
17cF	0,093
18cF	0,11
19cF	0,13

Os resultados encontrados para IC₅₀ dos alilditiocarbimatos evidenciam a maior eficiência para controlar *B. cinerea* da série de compostos contendo o cátion **E**. Além disso, os compostos **17cE**, **18cE** e **19cE** foram os mais promissores com valores de IC₅₀ muito próximos, enquanto o composto derivado do 2-clorobenzaldeído **16cE** apresentou uma atividade menor, resultando em um maior valor de IC₅₀. Entre os alilditiocarbimatos preparados com butiltrifenilfosfônio (**D**) e benziltrifenilfosfônio (**F**), os compostos mais ativos foram sintetizados com o 4-clorobenzaldeído, evidenciando a contribuição da porção do ânion para a atividade antifúngica.

Mais uma vez, os resultados encontrados indicam que a mudança de posição do átomo de cloro do aldeído precursor influencia na atividade antifúngica. Com todos os cátions estudados foi observada uma diminuição no valor de IC₅₀ com a mudança do halogênio da posição *orto* (**16cD-F**) para a posição *para* (**17cD-F**).

3.2.2. Avaliação da atividade antifúngica dos sais de alilditiocarbimatos **16cD-E**, **17cD-E**, **18cD-E** e **19cD-E** com *S. sclerotiorum*.

Após a realização do teste inicial com diversos cátions, foram selecionados os compostos mais promissores para uma ampliação da avaliação da atividade antifúngica com *S. sclerotiorum*. Com o intuito de se determinar o IC₅₀ dos compostos mais ativos, foram escolhidas seis concentrações dos alilditiocarbimatos **16cD-E**, **17cD-E**, **18cD-E** e **19cD-E** para a realização de novos testes com *S. sclerotiorum*. A tabela 34 mostra os valores escolhidos para as concentrações e a porcentagem de inibição do crescimento micelial do fungo par cada tratamento.

Tabela 34. Porcentagem de inibição do crescimento micelial de *S. sclerotiorum* na presença dos compostos **16cD-E**, **17cD-E**, **18cD-E** e **19cA-E**, após 72 h de incubação.

Composto	Inibição (%)					
	Concentrações / mmol.L ⁻¹					
	0,05	0,1	0,3	0,5	0,8	1,0
16cD	9	14	17	37	52	61
17cD	15	33	38	45	56	59
18cD	0	6	10	34	40	53
19cD	1	11	29	37	51	60
16cE	9	15	44	69	85	89
17cE	2	16	18	51	73	100
18cE	4	18	25	38	43	51
19cE	11	24	35	66	67	73

Os resultados para as porcentagens de inibição para seis concentrações mostraram que a presença do cátion tetrafenilfosfônio (**E**) resulta em melhores resultados de atividade antifúngica frente a *S. sclerotiorum*. Os compostos com atividades mais promissoras foram **16cE** e **17cE**, preparados a partir de aldeídos que continham cloro nas posições *orto* e *para*, respectivamente.

A inserção de um átomo de flúor nos sais alilditiocarbimatos (**18cD-E**) resultou em compostos com menores atividades, tanto nas substâncias com o cátion **D** quanto

nas substâncias com o cátion **E**. Já a introdução do grupo nitro (**19cD-E**), levou à formação de compostos mais ativos que seus análogos com flúor (**18cD-E**), porém menos ativos que os análogos com cloro (**16cD-E** e **17cD-E**).

Apesar de alcançar 100% de inibição do crescimento micelial de *S. sclerotiorum* na concentração $1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$, o composto **17cE** é menos ativo que **16cE** nas concentrações intermediárias. Esses resultados irão impactar no cálculo do IC_{50} , visto que, provavelmente, o composto **16cE** alcançará o IC_{50} antes que **17cE**.

Os fungicidas comerciais Ziram e Manzate também tiveram suas atividades antifúngicas testadas frente a *S. sclerotiorum* na concentração $0,5 \text{ mmol.L}^{-1}$. A porcentagem de inibição foi de 58% para Ziram e 100% para Manzate. Nessa mesma concentração, os alilditiocarbimatos apresentaram porcentagens de inibição entre 37 e 69 % (gráfico 6).

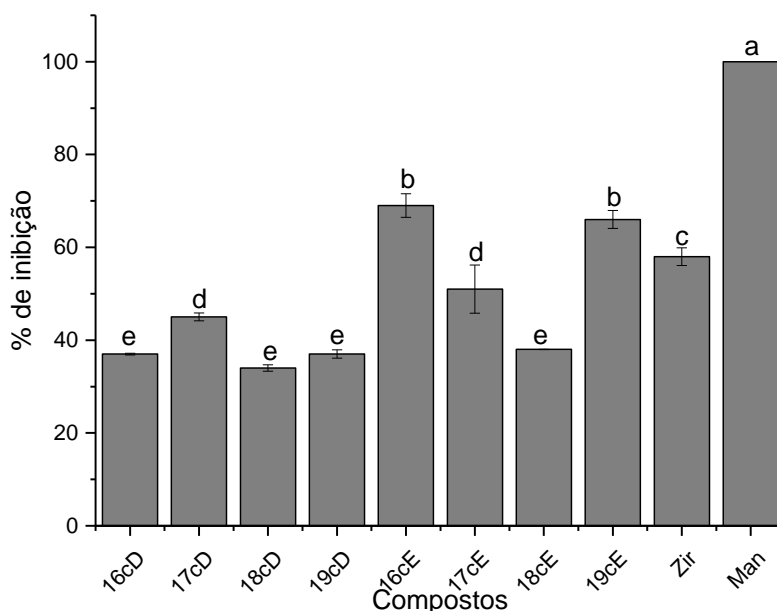


Gráfico 6. Porcentagem de inibição dos compostos **16cD-E**, **17cD-E**, **18cD-E** e **19cD-E** na concentração $0,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ com o fungo *S. sclerotiorum*, após 72 h de incubação. Valores seguidos pela mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey ao nível de significância de 5%.

Através da análise do gráfico 6 podemos perceber que nenhum dos sais alilditiocarbimatos preparados neste trabalho foi tão ativo quanto o fungicida comercial Manzate na concentração $0,5 \text{ mmol.L}^{-1}$. Porém, ao se avaliar o desempenho dos novos compostos comparados com o fungicida Ziram vemos que os alilditiocarbimatos

16cE e **19cE** tiveram porcentagens de inibição superiores ao fungicida comercial e que diferiram entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância.

Foram construídas curvas dose-resposta para cada um dos sais de alilditiocarbimatos avaliados utilizando os valores de porcentagem de inibição e os logaritmos das seis concentrações descritas na tabela 34. As figuras 43 a 50 mostram os gráficos e imagens dos ensaios biológicos.

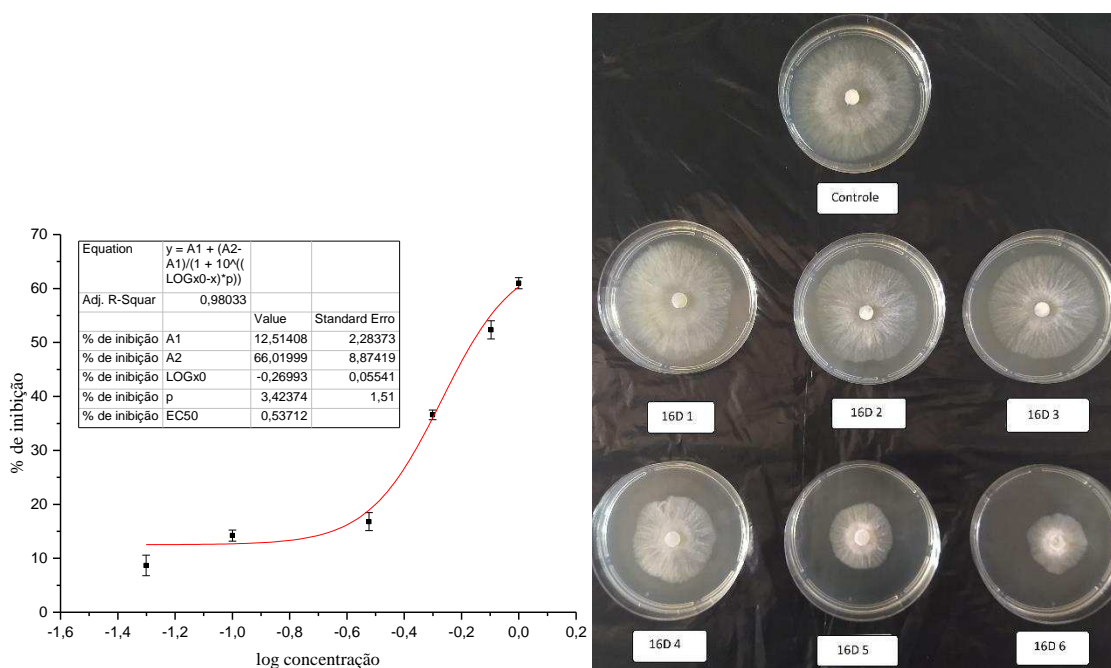


Figura 43. Curva de logaritmo das concentrações versus porcentagem de inibição do crescimento micelial de *S. sclerotiorum* e imagem do teste sob tratamento com o alilditiocarbimato **16cD**.

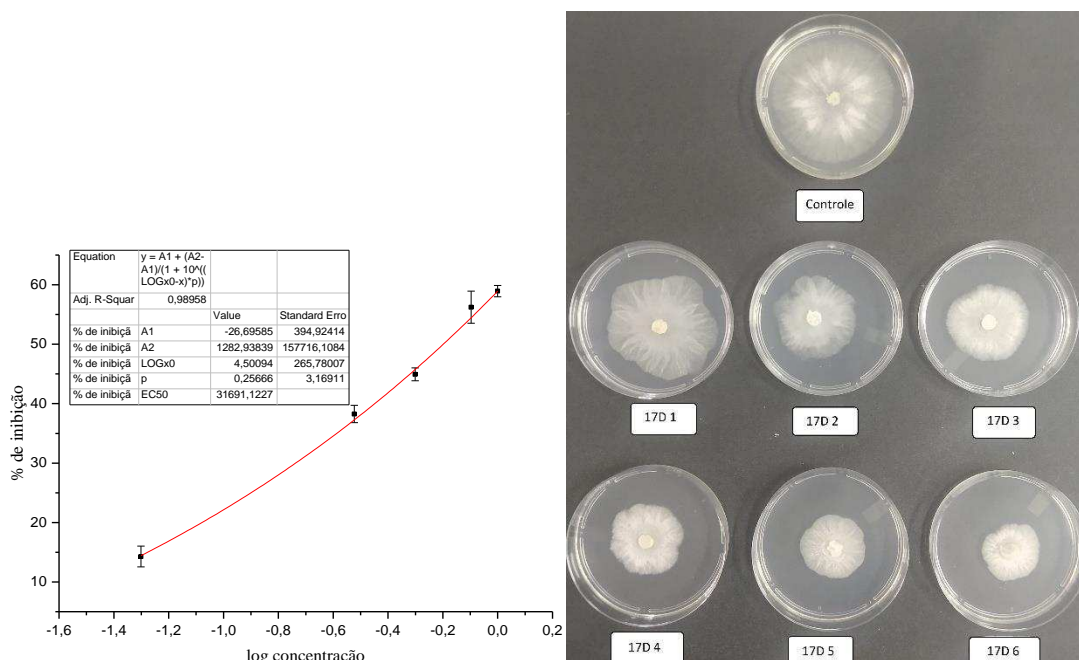


Figura 44. Curva de logaritmo das concentrações versus percentagem de inibição do crescimento micelial de *S. sclerotiorum* e imagem do teste sob tratamento com o alilditiocarbimato **17cD**.

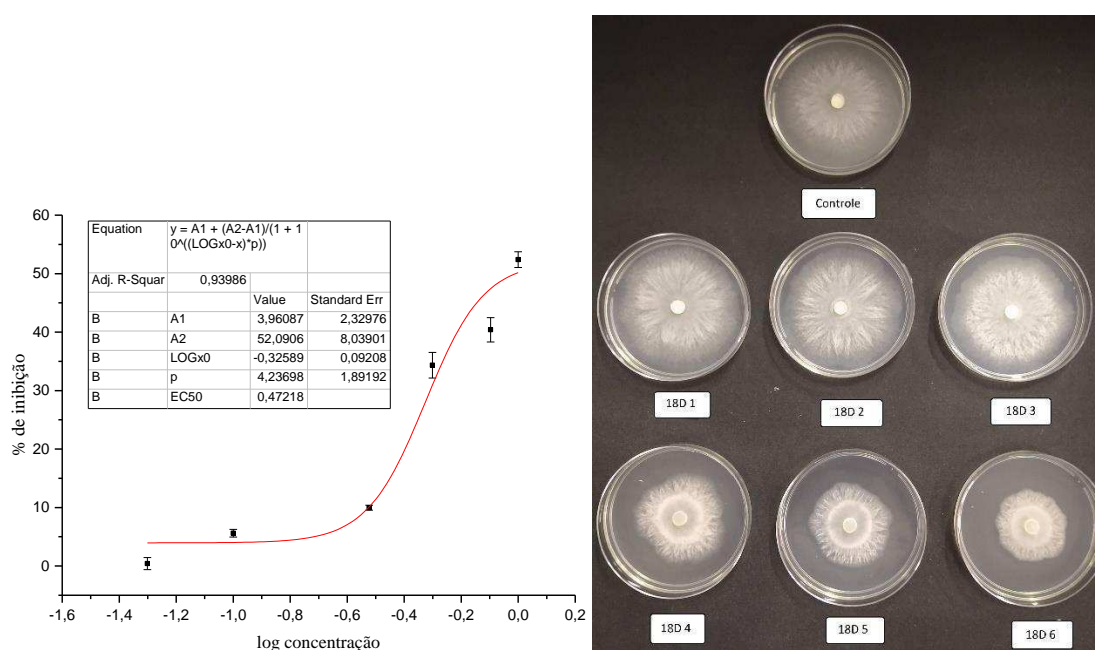


Figura 45. Curva de logaritmo das concentrações versus percentagem de inibição do crescimento micelial de *S. sclerotiorum* e imagem do teste sob tratamento com o alilditiocarbimato **18cD**.

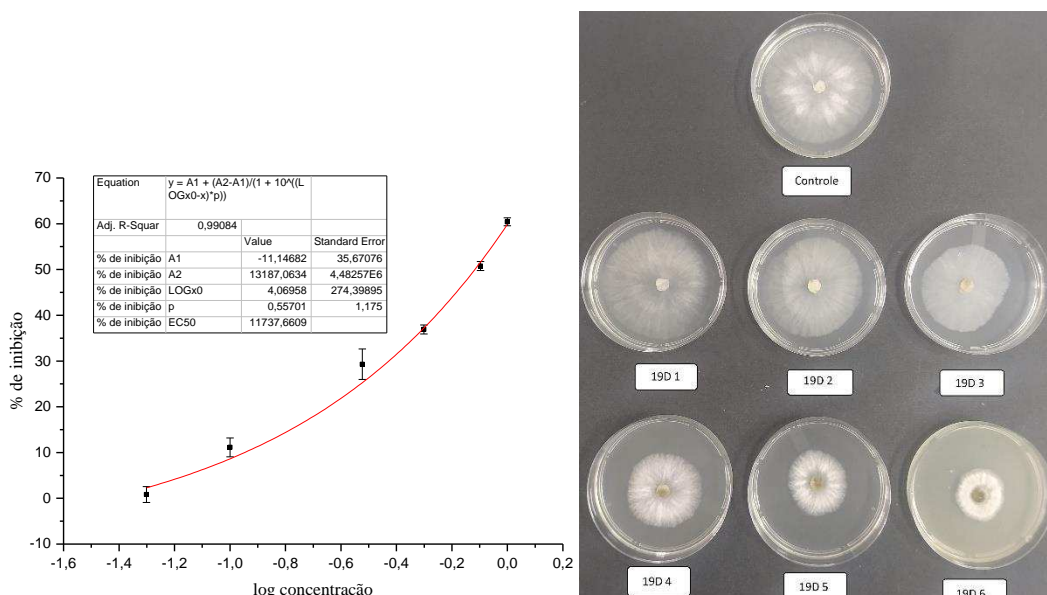


Figura 46. Curva de logaritmo das concentrações versus percentagem de inibição do crescimento micelial de *S. sclerotiorum* e imagem do teste sob tratamento com o alilditiocarbimato **19cD**.

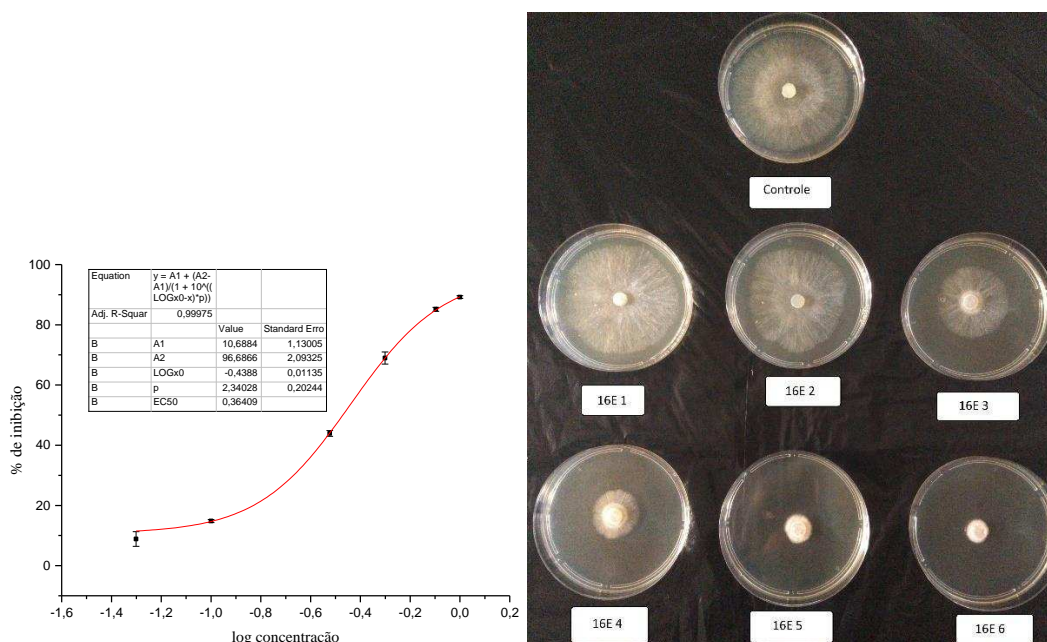


Figura 47. Curva de logaritmo das concentrações versus percentagem de inibição do crescimento micelial de *S. sclerotiorum* e imagem do teste sob tratamento com o alilditiocarbimato **16cE**.

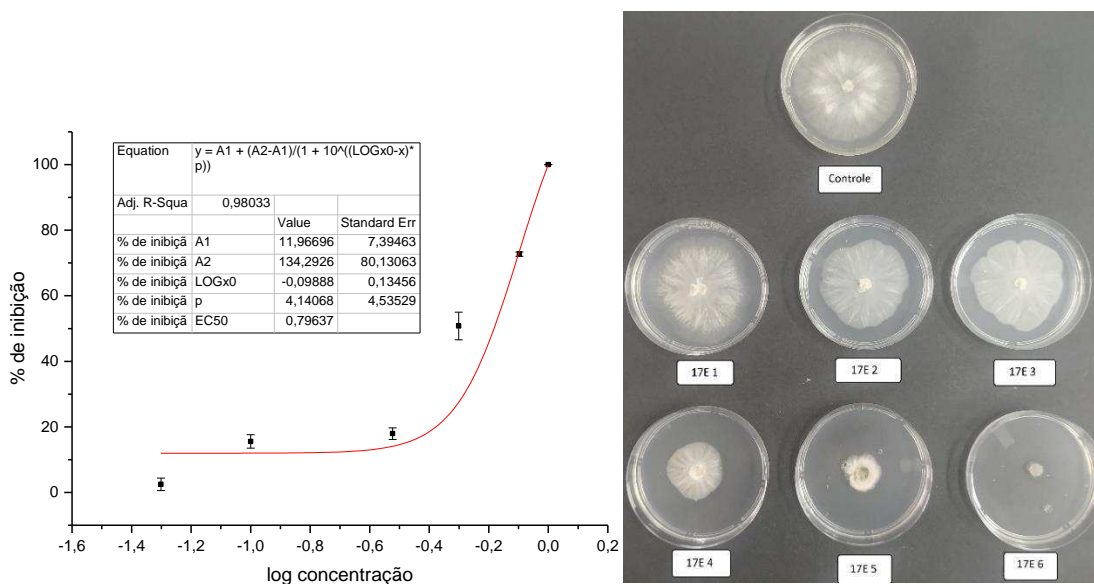


Figura 48. Curva de logaritmo das concentrações versus percentagem de inibição do crescimento micelial de *S. sclerotiorum* e imagem do teste sob tratamento com o aliditiocarbimato **17cE**.

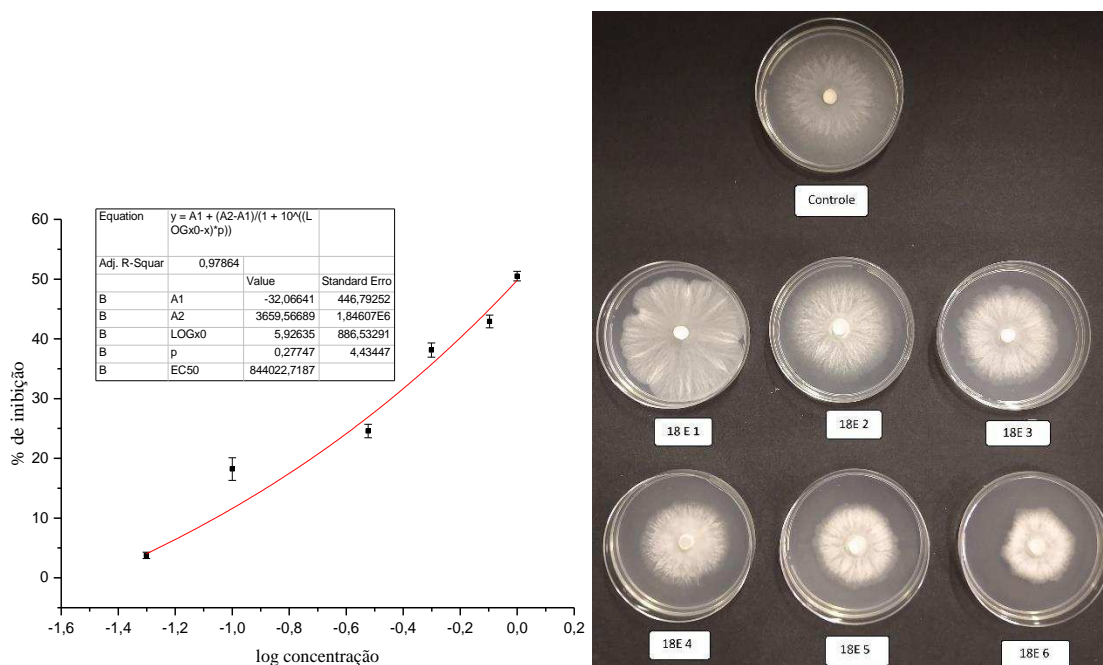


Figura 49. Curva de logaritmo das concentrações versus percentagem de inibição do crescimento micelial de *S. sclerotiorum* e imagem do teste sob tratamento com o aliditiocarbimato **18cE**.

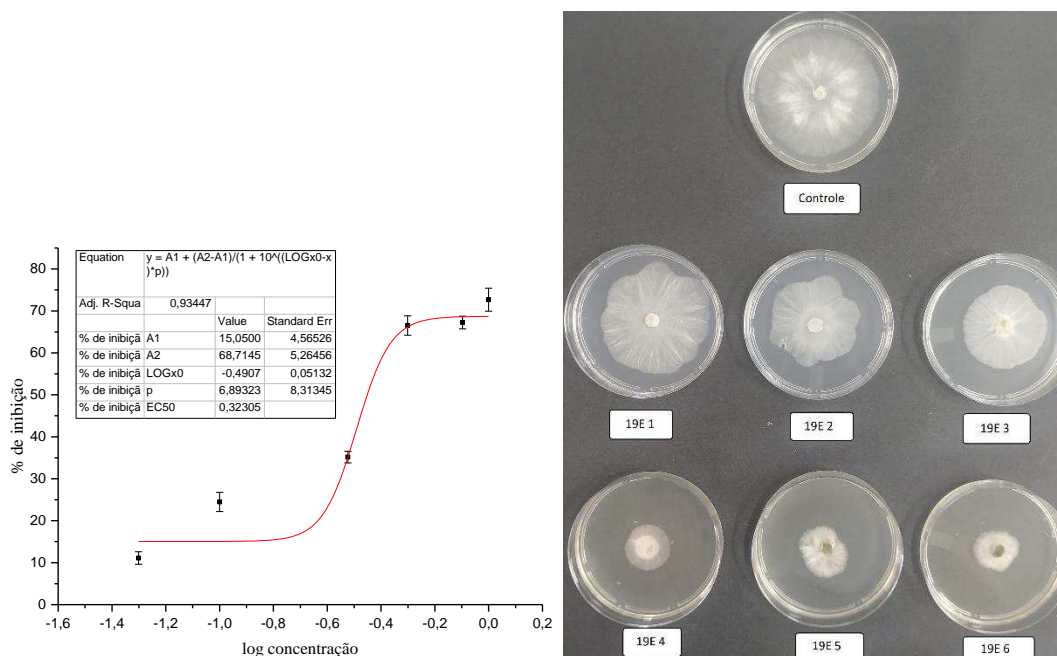


Figura 50. Curva de logaritmo das concentrações versus percentagem de inibição do crescimento micelial de *S. sclerotiorum* e imagem do teste sob tratamento com o alilditiocarbimato **19cE**.

Para o composto **17cD**, a curva gerada a partir das seis concentrações e porcentagens de inibição resultaram em um valor de R igual a 0,82. Para uma melhor adequação do modelo sigmoidal aos dados obtidos e, conseqüentemente, determinação mais precisa do IC₅₀, omitiu-se o ponto referente à concentração 0,1 mmol.L⁻¹ e o coeficiente de correlação atingiu o valor de 0,99.

As equações geradas em cada curva mostrada anteriormente possibilitaram calcular os valores de IC₅₀ para os compostos **16cD-E**, **17cD-E**, **18cD-E** e **19cD-E**. Esses resultados são mostrados na tabela 35.

Tabela 35. Doses mínimas para a inibição de 50% do crescimento micelial de *S. sclerotiorum* (IC₅₀) em relação ao controle, obtidas para os compostos **16cD-E**, **17cD-E**, **18cD-E** e **19cD-E**.

Composto	IC ₅₀ (mmol. L ⁻¹)
16cD	0,69
17cD	0,63
18cD	0,98
19cD	0,76
16cE	0,34
17cE	0,66
18cE	1,01
19cE	0,35

Os resultados encontrados para IC₅₀ dos alilditiocarbimatos mostraram que os compostos contendo flúor (**18cD** e **18cE**) foram os menos eficientes para controlar o crescimento micelial de *S. sclerotiorum*. Já os compostos **16cE** e **19cE** apresentaram os menores valores de IC₅₀, sendo, portanto, as substâncias mais promissoras deste estudo. Assim como nos ensaios com *B. cinerea*, o crescimento micelial de *S. sclerotiorum* foi melhor controlado por compostos contendo o cátion tetrafenilfosfônio (**E**).

A presença de um átomo de cloro no ânion contribuiu para menores valores de IC₅₀. Na série preparada com o cátion butiltrifenilfosfônio **D**, os compostos mais ativos continham cloro nas posições *orto* (**16cD**) e *para* (**17cD**). Nos ensaios com a série contendo tetrafenilfosfônio **E**, o sal preparado com 2-clorobenzaldeído (**16cE**) resultou no composto mais ativo, evidenciando, novamente, a contribuição da presença deste halogênio.

4. CONCLUSÃO

O teste biológico dos compostos **15a-j** com o fungo *B. cinerea* mostrou que essas moléculas apresentam atividade antifúngica. Os melhores resultados foram observados para os compostos **15b** e **15c**, contendo os grupos *N*-etilsulfonilditiocarbimato e *N*-butilsulfonilditiocarbimato, respectivamente, que apresentaram porcentagens de inibição a 1,0 mmol.L⁻¹ próximas ou superiores a 50%.

Para os demais compostos, a inibição variou entre 10-37 % na concentração de 0,5 mmol.L⁻¹ e 28-44 % na concentração de 1,0 mmol.L⁻¹. Uma grande dificuldade encontrada na realização deste teste foi a baixa solubilidade dos compostos **15a-j** no meio de cultura. Mesmo com a utilização do dispersante Tween 80, os compostos precipitaram nas placas na concentração de 1,0 mmol.L⁻¹. Apesar dessa observação, foram realizados novos ensaios com os compostos **15b** e **15c** e o valor de IC₅₀ para essas moléculas foram calculados, sendo iguais a 1,07 e 0,62 mmol.L⁻¹, respectivamente.

No ensaio de inibição da germinação de esporos de *H. vastatrix*, com os compostos **15a-j** também foi observada atividade. Os compostos **15b** e **15c** foram os mais promissores, com porcentagens de inibição próximas de 50% na concentração de 0,1 mmol.L⁻¹. Esses compostos foram, então, submetidos a novos ensaios e tiveram seus valores de IC₅₀ determinados, sendo de 0,18 mmol.L⁻¹ para **15b** e 0,13 mmol.L⁻¹ para **15c**.

Como conclusão, nos ensaios biológicos de **15a-j** tanto com o fungo *B. cinerea* quanto com *H. vastatrix* foi possível observar que os compostos preparados a partir de *N-R*-sulfonilditiocarbimatos alifáticos com aproximadamente 4 carbonos foram mais ativos que os compostos com cadeias menores ou maiores, incluindo as aromáticas. Entretanto, compostos derivados dos ditiocarbimatos alifáticos contendo três, cinco, seis e sete carbonos não foram incluídos nesse estudo, o que seria interessante realizar em trabalhos futuros. Além disso, novas formulações com diferentes surfactantes podem ser estudadas a fim de melhorar a solubilidade desses compostos e viabilizar novos estudos com outros micro-organismos.

Os sais **16cA-F** e **19cA-F** foram testados frente aos fungos *B. cinerea*, *C. acutatum*, *R. solani*, *F. oxysporum* e *S. Sclerotiorum*. Os resultados mostraram que os sais foram pouco ativos com frente a *C. acutatum*, *R. solani* e *F. oxysporum* e apresentaram bons resultados com *B. cinerea* e *S. Sclerotiorum*. Além disso, os testes iniciais também indicaram que os sais preparados com os cátions butiltrifenilfosfônio (**D**), tetrafenilfosfônio (**E**) e benziltrifenilfosfônio (**F**) foram os mais ativos frente a *B. cinerea*. Nos ensaios com *S. Sclerotiorum*, os compostos com melhores desempenhos foram claramente aqueles contendo os cátions butiltrifenilfosfônio (**D**) e tetrafenilfosfônio (**E**).

Os valores de IC₅₀ determinados para **16cD-F**, **17cD-F**, **18cD-F** e **19cD-F** com *B. cinerea* mostraram que os compostos contendo o cátion **E** controlaram de maneira mais eficiente o crescimento micelial de *B. cinerea*, sendo **17cE**, **18cE** e **19cE** os sais com menores valores de IC₅₀. Nas séries de alilditiocarbimatos preparados com butiltrifenilfosfônio (**D**) e benziltrifenilfosfônio (**F**), as substâncias mais ativas foram derivadas do 4-clorobenzaldeído, evidenciando a contribuição desta porção do ânion para a atividade antifúngica. Também foi observado que a mudança de posição do átomo de cloro no anel aromático influenciou na atividade antifúngica resultando em uma diminuição no valor de IC₅₀ com a mudança do halogênio da posição *orto* (**16cD-F**) para a posição *para* (**17cD-F**). A comparação com os controles positivos, os fungicidas comerciais Ziram e Manzate, mostrou que os compostos **17cE**, **18cE** e **19cE** possuem atividade semelhante à desses fungicidas comerciais na concentração de 0,5 mmol.L⁻¹, inibindo em 100% o crescimento micelial da colônia de *B. cinerea*.

Comparando-se a atividade dos compostos das duas classes estudadas (bis-alilditiocarbimatos e sais de alilditiocarbimatos) preparados a partir do 4-nitrobenzaldeído, foi possível concluir que a reação com uma segunda molécula de brometo alílico resultou em um composto menos ativo (**15c**) do que os sais **19cD**, **19cE** e **19cF** frente a *B. cinerea*. O valor de IC₅₀ determinado para **15c** foi de 0,62 mmol.L⁻¹ enquanto para os sais **19cD**, **19cE** e **19cF** esses valores foram de 0,40, 0,047 e 0,13 mmol.L⁻¹, respectivamente.

Com o fungo *S. sclerotiorum* foram realizados ensaios para a determinação do IC₅₀ dos sais alilditiocarbimatos **16cD-E**, **17cD-E**, **18cD-E** e **19cD-E**. Assim como ocorreu com *B. cinerea*, o crescimento micelial de *S. sclerotiorum* foi melhor controlado por compostos contendo o cátion tetrafenilfosfônio (**E**). Os sais **16cE** e **19cE** apresentaram os menores valores de IC₅₀, sendo as substâncias mais promissoras deste estudo. Também foi possível notar que a presença de um átomo de cloro no ânion levou à formação de substâncias que apresentaram menores valores de IC₅₀, tanto na série preparada com o cátion butiltrifenilfosfônio **D** (**16cD** e **17cD**) quanto com a série contendo tetrafenilfosfônio **E** (**16cE**).

Assim, os cátions fosforados contendo substituintes aromáticos foram os que mais contribuíram para a atividade, quando comparados com os demais cátions avaliados. Já em relação à parte aniônica, os derivados dos aldeídos clorados obtiveram melhores desempenhos. Portanto, para trabalhos futuros, novos cátions

podem ser incluídos nos estudos, bem como o aduto de MBH preparado com 3-clorobenzaldeído pode ser utilizado para ampliar a coleta de dados com vistas a possibilitar um estudo mais completo da relação entre a estrutura e a atividade antifúngica dos alilditiocarbimatos.

Além disso, apesar dos compostos **16cA-F** e **19cA-F** terem sido pouco ativos frente a *C. acutatum*, *R. solani* e *F. oxysporum* nas concentrações testadas, novos estudos podem ser realizados em maiores concentrações para verificar se seria possível obter os valores de IC₅₀ para os alilditiocarbimatos. Estes sais também não foram empregados ainda em testes de inibição de germinação de esporos e podem ser estudados frente a *Hemileia vastatrix* e *Phakopsora pachyrhizi*, por exemplo.

CAPÍTULO 3

ATIVIDADE ACELERADORA DA VULCANIZAÇÃO DA BORRACHA NATURAL

1. INTRODUÇÃO

A borracha natural é um material produzido a partir do látex presente em minúsculos vasos na parte interna da casca das árvores. Mais de 2500 espécies de plantas produzem látex, sendo a seringueira *Hevea brasiliensis* a principal fonte economicamente viável de borracha natural. O Brasil chegou a ser o maior produtor durante os anos 1879-1912 e 1942-1945 (PUSKAS *et al.*, 2006). Em 1911 foram exportadas 31,1 mil toneladas de borracha. Hoje o Brasil importa do Sudeste Asiático a maior parte da borracha que utiliza, principalmente para a produção de pneus. Segundo a Associação Brasileira de Produtores e Beneficiadores de Borracha Natural (ABRABOR), a produção nacional vem aumentando e há uma tendência de continuação desse processo. A demanda mundial tem crescido acima da capacidade produtiva dos principais países produtores (Indonésia e Tailândia), o que tem impulsionado a retomada do interesse por esta área no Brasil (ESPERANTE, 2017).

O látex extraído das plantas é formado, principalmente, por unidades isoprênicas com massas molares entre 10^5 e 10^6 g.mol⁻¹ que, para a maioria das espécies, se ligam na configuração *cis* (figura 51).

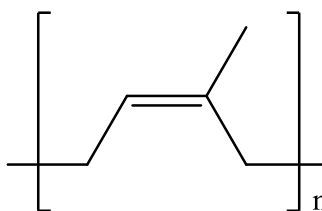


Figura 51. Estrutura genérica da borracha natural extraída de *Hevea brasiliensis*.

A utilidade dos materiais obtidos a partir da borracha foi descoberta por povos da América pré-colombiana. No século XVI, os espanhóis observaram que estes povos possuíam uma série de produtos fabricados usando esse material. Porém, alguns problemas eram observados nos artefatos produzidos: eles se tornavam moles e pegajosos em altas temperaturas e extremamente rígidos e quebradiços em baixas temperaturas. Foi a descoberta do processo de vulcanização por Charles Goodyear e Thomas Hancock que conferiu propriedades elásticas a esse material e possibilitou sua utilização para as mais diversas finalidades (COSTA *et al.*, 2003).

O processo de vulcanização é realizado através do aquecimento da borracha com um agente reticulante, como o enxofre. Nesse processo são formadas ligações sulfídicas entre as cadeias poliméricas levando à formação de uma rede tridimensional (Figura 52).

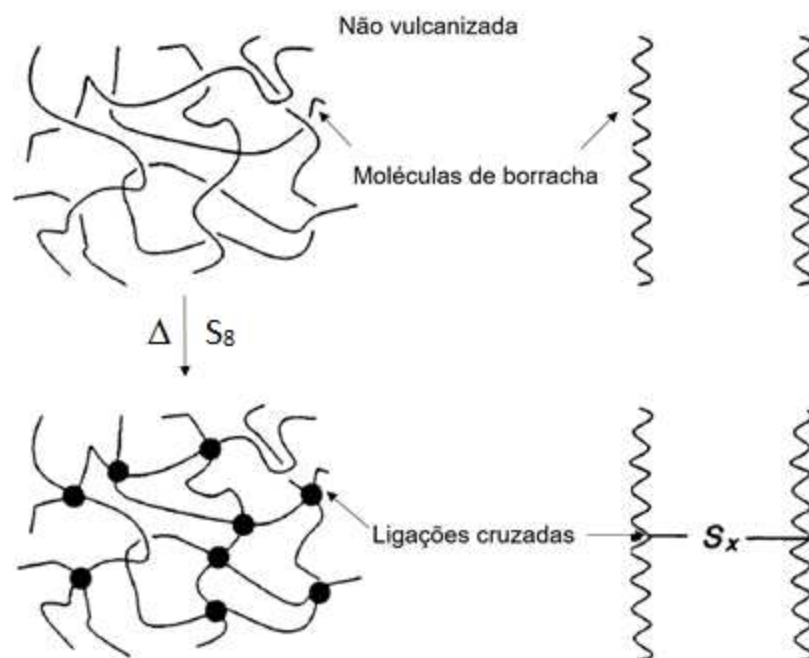


Figura 52. Processo de formação das ligações cruzadas (CORAN, 2005).

Inicialmente, o processo de vulcanização da borracha era realizado misturando-se 8 phr (partes por 100 g de borracha) de enxofre à borracha. Este procedimento demorava cerca de cinco horas a uma temperatura de 140 °C. Com a descoberta dos aceleradores, o tempo para que a vulcanização acontecesse reduziu-se para minutos. Além disso, a quantidade de enxofre necessária para promover a vulcanização diminuiu para valores da ordem de 0,4 a 3 phr, em alguns casos (MARK *et al.*, 2005). Portanto, os aceleradores são de grande importância para a indústria da borracha.

Os aceleradores desempenham a função de controlar o tempo de formação das ligações cruzadas. Além disso, a combinação de diferentes classes desses compostos proporciona a formação de artefatos de borracha com propriedades e qualidades diferentes para as mais variadas aplicações. Sulfenamidas, guanidinas, ditiocarbamatos, tiurans e tiazóis são algumas das classes de compostos empregadas como aceleradores (COSTA *et al.*, 2003).

Os ditiocarbamatos são conhecidos como ultra-aceleradores devido aos baixos tempos de cura de seus vulcanizados. Esses compostos produzem artefatos com excelentes propriedades mecânicas quando comparados a outras classes de aceleradores (BHOWMICK *et al.*, 1994). O ziram, mostrado na figura 53, é um exemplo de ditiocarbamato com aplicação como fungicida agrícola e também como acelerador na indústria da borracha.



Figura 53. Estrutura do Ziram: Fungicida protetor e acelerador da vulcanização da borracha.

A vulcanização da borracha utilizando ditiocarbamatos como aceleradores é bastante rápida desde o seu início. Todavia, os baixos tempos de pré-cura (tempo que o material se torna viscoso e moldável) ocasionam dificuldades na preparação de objetos mais elaborados e podem resultar em artefatos defeituosos. Uma forma de contornar esta dificuldade é utilizar uma mistura contendo aceleradores mais lentos, de outras classes (BHOWMICK *et al.*, 1994; MOVAHED *et al.*, 2015).

No entanto, um dos mais preocupantes problemas da aplicação dos ditiocarbamatos na indústria da borracha é a possível formação de nitrosaminas. Esses aceleradores são preparados a partir de aminas secundárias e as elevadas temperaturas durante e após a vulcanização podem promover sua decomposição, tendo como consequência a liberação destas aminas secundárias no material e no ambiente. Essas aminas, ao reagirem com óxidos nitrosos presentes na matriz polimérica ou no ambiente, formam as nitrosaminas, que são substâncias com potencial efeito cancerígeno (INCAVO e SCHAFFER, 2006; MARIANO *et al.*, 2008). Neste cenário, a busca por novos aceleradores com bons tempos de cura, tempos de pré-cura adequados e que não sejam formadores de nitrosaminas é de grande relevância.

Apesar da similaridade com os ditiocarbamatos, os ditiocarbimatos sintetizados pelo nosso grupo de pesquisa são preparados a partir de sulfonamidas e, portanto, não se decompõem formando precursores de nitrosaminas. A atividade de alguns complexos metálicos contendo ditiocarbimatos como ligantes foi estudada e os

compostos apresentaram bons resultados como aceleradores de vulcanização (MARIANO *et al.*, 2007; MARIANO *et al.*, 2008; CUNHA *et al.*, 2010; OLIVEIRA *et al.*, 2010; CUNHA *et al.*, 2012; TAVARES, 2013). Assim, o aprofundamento desses estudos é importante, principalmente quando se considera o desenvolvimento da indústria nacional e a valorização do produto da seringueira.

Para o estudo da influência dos aditivos na vulcanização da borracha são avaliados parâmetros reométricos e mecânicos das composições preparadas. A medida de propriedades reométricas consiste na determinação da resistência que a composição de borracha oferece quando é submetida à força aplicada por rotores. Um disco de aproximadamente 5 g é cortado da composição de borracha preparada e colocado entre os dois pratos do rotor. Esses pratos são aquecidos e oscilam em 1°, permitindo que seja determinada a viscosidade da borracha a partir da sua resistência à força de cisalhamento (GUERRA *et al.*, 2004). São realizadas, então, medidas do torque em função do tempo, a uma temperatura constante e, assim, uma curva reométrica é gerada.

É através da reometria que se determinam os tempos ótimos para a vulcanização de cada composição (t_{90}) bem como o tempo de pré-cura (t_{s1}), o torque mínimo (M_L), o torque máximo (M_H), a variação no torque (ΔM) e o índice de velocidade de cura (CRI). O tempo de pré-cura (t_{s1}) ou tempo de *scorch* é definido como sendo o tempo necessário para que ocorra 1 lbf.in acima do torque mínimo quando se utiliza um ângulo de 1° (GUERRA *et al.*, 2004). O t_{s1} também é referido como tempo de segurança, pois é o tempo disponível durante o qual o material pode ser processado, antes que a formação de grande quantidade de ligações cruzadas impeça a moldagem da peça. O parâmetro t_{90} é o tempo ideal a ser utilizado para a cura da composição de borracha e indica o tempo necessário para que sejam formadas 90% das ligações cruzadas. O procedimento de cura da borracha é interrompido no t_{90} para se evitar os efeitos de sobrecura ou reversão, visto que a vulcanização não para imediatamente após o vulcanizado ser removido da prensa (GUERRA *et al.*, 2004). O índice de velocidade de cura (CRI) é um parâmetro que mostra a influência do acelerador na velocidade de cura do polímero (MARIANO, 2007).

M_L , M_H e ΔM são parâmetros relacionados ao torque. O M_L está relacionado à viscosidade do material antes do início da formação das ligações cruzadas e indica a

resistência mínima à força de cisalhamento aplicada pelo reômetro. Já o M_H reflete a rigidez do vulcanizado quando a formação das ligações cruzadas é finalizada, quando o torque fica constante ou logo antes do início da reversão. A ΔM é a diferença entre os torques mínimo e máximo e indica a eficiência da composição em estudo para a formação das ligações cruzadas (MARIANO, 2007).

A determinação de t_{90} é importante para se avaliar a velocidade do processo de vulcanização, mas também para se determinar por quanto tempo deve-se permitir o aquecimento da mistura durante a vulcanização. A qualidade do vulcanizado pode ser avaliada por diversos parâmetros. O ensaio de tração traz informações importantes para o estudo de composições de borracha. Ele indica, por exemplo, se a mistura de aditivos foi satisfatoriamente incorporada à massa polimérica, gerando uma composição homogênea. Também permite que sejam feitas comparações entre diferentes composições para se determinar a combinação mais adequada de aditivos. Através do ensaio de tração podem ser obtidos o módulo a 300%, que é a tensão quando o corpo de prova atinge três vezes o seu tamanho original, e o alongamento na ruptura, que é a deformação percentual do corpo de prova quando ocorre a ruptura (LOVISON et al., 2003). Já os ensaios de resistência ao rasgamento fornecem indícios a respeito da qualidade do material, principalmente quando este é pouco resistente.

Em trabalho anterior (ALBUINI, 2016) foram avaliadas, pela primeira vez, as propriedades reométricas de composições de borracha contendo alilditiocarbimatos derivados do 2-nitrobenzaldeído e do 3-nitrobenzaldeído. Esses compostos apresentaram ação como aceleradores. Nesse trabalho é descrita a continuidade e a ampliação desses estudos, com a avaliação das propriedades mecânicas dos vulcanizados.

Além do estudo da vulcanização com os alilditiocarbimatos, este trabalho também descreve uma avaliação dos efeitos da presença de diversos cloretos e brometos de amônio e fosfônio quaternários em composições de borracha natural. Foi determinada a influência da presença desses sais em comparação com quatro aceleradores comerciais.

Além disso, dois sais de um complexo de zinco com ditiocarbimato foram testados nas mesmas condições para avaliar a interferência do cátion na ação aceleradora desses ânions complexos. Esses resultados servirão para nortear futuras

sínteses de derivados de ditiocarbimatos aniônicos contendo esses cátions como contra-íons, visando modular propriedades dos vulcanizados obtidos com esse tipo de acelerador.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Os ensaios de vulcanização da borracha natural foram realizados no Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, em colaboração com as professoras Leila Lea Yuan Visconte e Ana Lúcia Nazareth da Silva.

2.1. Reagentes e materiais

Para avaliação da atividade aceleradora de vulcanização foi utilizada borracha natural coagulada (NR) cedida pela Teadit Indústria e Comércio Ltda. Todas as composições de borracha receberam os seguintes aditivos: ácido esteárico (Teadit); tetraquis[3-(3',5'-di-*terc*-butil-4'-hidroxifenil)]propionato pentaeritritol (Irganox®, Uniroyal Chemical); enxofre (VETEC) e óxido de zinco (Uniroyal Chemical). Outros aditivos, adquiridos da Sigma-Aldrich, foram utilizados em determinadas amostras: brometo de tetrabutílfosfônio, brometo de tetrabutílamônio, brometo de tetrafenilfosfônio, cloreto de etiltrifenilfosfônio, cloreto de benziltributílamônio, brometo de butiltrifenilfosfônio, brometo de metiltrifenilfosfônio e cloreto de benziltrifenilfosfônio. Os aceleradores comerciais TBBS (*N-terc*-butilbenzotiazol-2-sulfenamida), TMTD (Dissulfeto de tetrametiltiuram), ZDEC (Dietilditiocarbamato de zinco) e MBTS (Dissulfeto de 2,2'-dibenzotiazol) foram cedidos pela Teadit Indústria e Comércio Ltda.

2.2. Aparelhos e equipamentos

Para a preparação das composições de borracha natural (NR) foi utilizado um misturador de rolos LRMS com aquecimento a óleo e recirculação de água (Lab Tech Engineering) e para a obtenção das propriedades reométricas foi empregado o reômetro de disco oscilatório RPA 200 (Alpha Technologies). A cura das massas poliméricas foi feita em uma prensa hidráulica aquecida MA 098 (CARVER) e, posteriormente, os corpos de prova para os ensaios de tração e rasgamento foram cortados. Os ensaios de resistência à tração e ao rasgamento foram feitos em

máquina de ensaios universal EMIC, modelo: DL3000. A dureza das borrachas vulcanizadas foi medida em durômetro Shore tipo A2.

2.3. Preparo das misturas

Para a preparação das composições de borracha natural foram utilizados: 100 g de borracha, 3,5 g de ZnO, 2,5 g de ácido esteárico, 2 g de irganox, 2,5 g de enxofre e as substâncias em estudo, em concentrações variadas identificadas em cada estudo. As misturas foram preparadas em misturador de rolos com velocidade de 0,4-0,5 rad/s ou 24-30 rpm e razão de fricção igual a 1:1,25, de acordo com a norma ASTM D 3182-16. O tempo de duração desse processo foi de 18 minutos e a temperatura dos rolos foi 50 ± 5 °C.

O procedimento de preparação das composições de borracha se iniciou com a adição da borracha natural ao misturador de rolos, a 50 ± 5 °C. A borracha foi passada entre os rolos durante três minutos com a finalidade de se obter uma massa homogênea. Esse processo é conhecido como mastigação. Em seguida, foi adicionado ácido esteárico e a mastigação continuou por mais dois minutos. Os demais aditivos (óxido de zinco, irganox, enxofre e, em alguns casos um acelerador e/ou um sal quaternário) foram incorporados simultaneamente à borracha formando uma mistura de coloração marrom. Para promover uma melhor homogeneização da composição, foram realizados cortes transversais na massa até que esta apresentasse aspecto uniforme. Antes de finalizar a mastigação, a massa polimérica foi cortada, enrolada na forma de charuto e colocada de volta no misturador de rolos na direção longitudinal. Após realização deste procedimento três vezes, a borracha foi retirada do misturador de rolos e a direção longitudinal foi marcada.

2.4. Propriedades reométricas

As propriedades reométricas foram determinadas 24 h após a preparação da composição. Para isso, um reômetro de disco oscilatório foi utilizado, de acordo com a norma ASTM D 2084 – 17. Um disco de cerca de 5 g cortado da composição de borracha foi envolvido com um filme de poliéster e posicionado no centro do prato inferior do reômetro. A cura foi realizada a 150 ou 160 °C e o arco de oscilação foi de 1°. A obtenção dos dados de torque em função do tempo foi realizada durante 1 h. Esse experimento foi, então, repetido duas vezes, porém com um tempo de 30 minutos.

Desses ensaios, foram obtidos os parâmetros: M_L (torque mínimo); M_H (torque máximo); t_{s1} (tempo de pré-cura); t_{90} (tempo ótimo de vulcanização). A partir desses parâmetros são calculados a variação do torque (ΔM) e o Índice de velocidade de cura (CRI) por meio das equações:

$$\Delta M = M_H - M_L$$

$$CRI = 100 / t_{90} - t_{s1}$$

2.5. Vulcanização da borracha

Determinados os valores de t_{90} no ensaio com o reômetro, o restante de massa de cada composição foi vulcanizada por esse tempo em prensa hidráulica aquecida MA 098 (CARVER). Os moldes foram colocados na prensa e esta foi ligada. Após alcançar o valor desejado de temperatura (150 ou 160 °C), o molde foi retirado (com auxílio de luvas térmicas) e a massa de borracha foi adicionada ao centro do molde. O molde foi recolocado entre as placas da prensa e repetiu-se dez vezes o processo de degasagem: o material foi prensado até a pressão de 97,5 kgf.cm⁻² (9,56 MPa) e a pressão foi rapidamente aliviada, em seguida. Após da degasagem, o material foi prensado mais uma vez e deixado sob aquecimento e pressão durante o tempo equivalente ao tempo ótimo de cura (t_{90}) obtido pela reometria.

Vinte e quatro horas após a vulcanização, os corpos de prova foram cortados em prensa hidráulica ao longo da direção longitudinal empregando cunhas de acordo com as normas ASTM D 624 – 00 (tipo C) e DIN 53504 – 17 (tipo S 2), para rasgamento e tração, respectivamente.

2.6. Dureza

A dureza das borrachas vulcanizadas foi medida em durômetro Shore A de acordo com o estabelecido pela norma ASTM D 2240-15e1. Três corpos de prova de rasgamento foram sobrepostos uns aos outros e colocados no prato do durômetro. Para cada composição foram realizadas três medidas de dureza e o resultado é a média desses valores.

2.7. Ensaio de resistência à tração e alongamento na ruptura

Para obtenção dos dados referentes à resistência à tração e ao alongamento na ruptura foram realizados ensaios em máquina universal EMIC modelo DL 3000,

seguindo as orientações disponíveis na norma DIN 53504 - 17. Para estes ensaios foi empregada uma velocidade de separação das garras de 200 mm/min e a célula de carga de 50 N. Foram feitas medidas da largura e da espessura dos corpos de provas utilizando um paquímetro digital e um micrômetro. Os valores aproximados são de 4,0 mm largura, 2,0 mm de espessura e 20,0 mm de comprimento. Foram analisados cinco corpos de provas e os resultados são uma média dos valores obtidos.

2.8. Resistência ao rasgamento

As medidas de resistência ao rasgamento foram feitas de acordo com a norma ASTM D 624-00 e realizadas em máquina de ensaio universal EMIC DL3000, com velocidade de separação das garras de 500 mm/min e célula de carga de 50 N. Também foram realizadas medidas das espessuras dos corpos de prova e os valores foram de aproximadamente 2,0 mm. Foram realizadas medidas para cinco corpos de prova e o resultado é expresso na forma de média.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Todas as composições de borracha natural (NR) foram preparadas conforme a metodologia descrita no item 2.3. O que diferenciou uma amostra da outra foram aditivos adicionais: aceleradores comerciais e/ou as substâncias em estudo neste trabalho. Após 24 h da preparação das misturas, foram determinadas suas propriedades reométricas. Esses ensaios são importantes pois dão indícios da influência das substâncias na vulcanização. As propriedades determinadas nesses experimentos podem ser usadas no controle de qualidade da borracha vulcanizada (LOVISON *et al.*, 2003). Após a determinação das propriedades reométricas, as massas poliméricas foram curadas durante o tempo ótimo de cura (t_{90}) determinado. Foram então cortados corpos de prova e realizados ensaios mecânicos de tração, rasgamento e dureza. Os resultados estão discutidos a seguir.

3.1. Avaliação dos sais alilditiocarbimatos de tetrafenilfosfônio (**20eE-20IE** e **21eE-21IE**) como aceleradores da vulcanização da borracha natural

Em trabalho anterior (ALBUINI, 2016) foram avaliadas as propriedades reométricas de 14 sais de tetrafenilfosfônio de alilditiocarbimatos (figura 54) como aceleradores da vulcanização da borracha natural. Os resultados foram comparados com os dos aceleradores comerciais TMTD, ZDEC, MBTS e TBBS. Este estudo mostrou, através da análise dos parâmetros reométricos obtidos para a vulcanização

com **20eE-20IE** e **21eE-21IE**, que esses compostos apresentaram atividade aceleradora para o processo. Esses sais foram aceleradores mais lentos que os comerciais, mas apresentaram bons tempos de *scorch* (t_{s1}) e, na maioria dos casos, provavelmente produziram vulcanizados com maior densidade de ligações cruzadas que os aceleradores comerciais TBBS, MBTS, TMTD e ZDEC, conforme indicaram as variações de torque (ΔM) durante as medidas no reômetro. A tabela 36 resume os resultados obtidos.

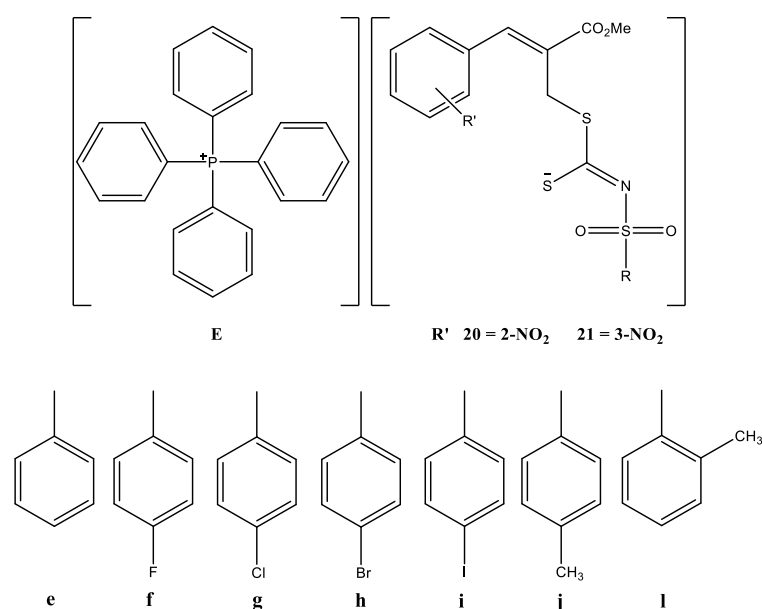


Figura 54. Alilditiocarbimatos de tetrafenilfosfônio **20eE-20IE** e **21eE-21IE** (ALBUINI, 2016).

Tabela 36. Dados reométricos obtidos a 160 °C para as composições de borracha natural na presença de 0,87 mmol dos sais de tetrafenilfosfônio dos alilditiocarbimatos e dos padrões comerciais.

Acelerador	t₉₀ (min)	ts₁ (min)	CRI (min⁻¹)	M_L (dN.m)	M_H (dN.m)	ΔM (dN.m)
20eE	13,64	1,34	8,13	0,45	12,32	11,87
20fE	15,41	1,47	7,17	0,27	11,55	11,28
20gE	14,18	1,31	7,77	0,42	12,02	11,60
20hE	14,35	1,33	7,68	0,43	11,89	11,46
20iE	15,51	1,36	7,07	0,46	12,00	11,54
20jE	14,34	1,36	7,70	0,45	11,63	11,18
20IE	13,86	1,23	7,92	0,32	12,51	12,19
21eE	13,80	1,24	7,96	0,46	12,81	12,35
21fE	15,20	1,68	7,40	0,47	10,50	10,03
21gE	15,35	1,49	7,22	0,48	11,29	10,81
21hE	15,57	1,84	7,28	0,55	9,80	9,25
21iE	15,57	1,62	7,17	0,46	10,33	9,87
21jE	17,38	1,86	7,44	0,42	10,57	10,15
21IE	15,18	1,39	7,25	0,49	11,66	11,17
TBBS	8,23	1,83	15,62	0,68	10,11	9,43
MBTS	7,45	1,49	16,78	0,21	9,01	8,80
TMTD	2,65	0,93	58,13	0,43	10,97	10,54
ZDEC	2,72	0,65	48,31	0,38	9,98	9,60

(Fonte dos dados: Albuini, 2016)

Dando continuidade a este trabalho, composições poliméricas com esses compostos foram vulcanizadas durante os tempos ótimos de cura (t₉₀, tabela 36) determinados por reometria. Os vulcanizados foram cortados e os corpos de prova produzidos foram empregados em ensaios para avaliação das propriedades mecânicas.

A tabela 37 mostra os resultados obtidos com esses novos ensaios.

Tabela 37. Propriedades mecânicas das composições de borracha natural contendo os aceleradores **20eE-20IE** e **21eE-21IE** e aceleradores comerciais a 0,87 mmol.

Acelerador	Resistência à tração (Mpa)	Módulo a 300%	Resistência ao Rasgamento (N/mm⁻¹)	Alongamento na ruptura (%)
20eE	14,9 ± 0,5 ^a	1,7 ± 0,05 ^a	28,1 ± 0,2 ^{abc}	623 ± 13 ^{bcde}
20fE	9,3 ± 0,9 ^{def}	1,6 ± 0 ^{abcd}	22,7 ± 0,5 ^{ghi}	566 ± 11 ^{fgh}
20gE	12,8 ± 1,0 ^{abc}	1,6 ± 0 ^{abcd}	26,6 ± 1,0 ^{bcde}	582 ± 9 ^{efgh}
20hE	12,9 ± 1,1 ^{abc}	1,6 ± 0,05 ^{abc}	24,6 ± 0,4 ^{efgh}	586 ± 18 ^{efgh}
20iE	10,5 ± 0,6 ^{cde}	1,6 ± 0,1 ^{abc}	25,6 ± 0,3 ^{cdef}	544 ± 23 ^h
20jE	10,8 ± 1,6 ^{cde}	1,5 ± 0,05 ^{de}	24,9 ± 1,5 ^{defg}	594 ± 15 ^{efgh}
20IE	15,0 ± 2,0 ^a	1,7 ± 0,06 ^{ab}	27,6 ± 0,5 ^{abc}	640 ± 33 ^{abcd}
21eE	15,1 ± 1,0 ^a	1,6 ± 0,05 ^{bcd}	29,1 ± 2,3 ^{ab}	650 ± 20 ^{ab}
21fE	8,0 ± 0,2 ^{fg}	1,4 ± 0 ^{ef}	22,9 ± 1,0 ^{ghi}	592 ± 4 ^{efgh}
21gE	13,5 ± 1,5 ^{ab}	1,4 ± 0 ^{ef}	22,9 ± 0,8 ^{ghi}	666 ± 13 ^a
21hE	9,7 ± 0,2 ^{def}	1,3 ± 0 ^{fg}	24,4 ± 0,9 ^{defgh}	645 ± 9 ^{abc}
21iE	11,7 ± 0,7 ^{bcd}	1,3 ± 0 ^{fg}	23,2 ± 0,4 ^{fghi}	672 ± 12 ^a
21jE	9,7 ± 0,8 ^{def}	1,2 ± 0,05 ^g	19,3 ± 1,2 ^j	659 ± 10 ^{ab}
21IE	9,6 ± 1,2 ^{def}	1,5 ± 0 ^{cde}	22,6 ± 1,1 ^{ghi}	599 ± 23 ^{defg}
TBBS	5,9 ± 0,2 ^g	1,3 ± 0,05 ^{fg}	22,1 ± 0,2 ^{hi}	559 ± 9 ^{gh}
MBTS	6,3 ± 0,2 ^g	1,2 ± 0 ^g	21,4 ± 0,6 ^{ij}	604 ± 3 ^{cdef}
TMTD	9,0 ± 0,2 ^{ef}	1,5 ± 0,05 ^{bcde}	29,9 ± 1,7 ^a	587 ± 6 ^{efgh}
ZDEC	10,2 ± 0,3 ^{def}	1,6 ± 0,13 ^{bcd}	27,0 ± 0,6 ^{bcde}	584 ± 25 ^{efgh}

*Em cada coluna, os valores seguidos pelas mesmas letras sobrescritas não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

Os resultados da tabela 37 mostraram que todas as composições de borracha natural preparadas com os compostos **20eE-20IE** e **21eE-21IE** apresentaram bom desempenho nos testes mecânicos avaliados, em comparação com aquelas preparadas com aceleradores comerciais.

Para a resistência à tração, os sais testados formaram artefatos resistentes, indicando que contribuíram para a formação de ligações cruzadas de maneira satisfatória. Os valores determinados para os vulcanizados com os alilditiocarbimatos, com exceção de **21fE**, foram superiores àqueles encontrados para as composições

contendo os aceleradores comerciais TBBS e MBTS, diferindo significativamente pelo teste de Tukey. Além disso, com exceção do composto **21fE**, todos os sais de alilditiocarbimatos proporcionaram resistência à tração maior ou igual aos ultra-aceleradores TMTD e ZDEC. O sal **21fE** foi o menos ativo entre todos os alilditiocarbimatos para este parâmetro e ainda assim atingiu resultados estatisticamente equivalentes aos aceleradores TBBS e MBTS. Para as duas séries de compostos estudados (**20eE-20IE** e **21eE-21IE**), os sais mais ativos contêm o grupo *N*-fenilsulfonilditiocarbimato (**20eE** e **21eE**), indicando que a porção do ditiocarbimato sem substituintes no anel aromático contribuiu para melhorar a atividade como acelerador.

Os resultados medidos para o módulo a 300% quando foram adicionados os 14 sais de alilditiocarbimatos foram iguais ou superiores aos valores determinados para TBBS e MBTS. Com exceção de **21hE-21jE**, as composições de borracha com todos os demais compostos obtiveram módulo a 300% similares àqueles encontrados para TMTD e ZDEC, indicando que os novos aceleradores geram artefatos tão resistentes ao alongamento quanto esses ultra-aceleradores.

Já em relação à resistência ao rasgamento, mais uma vez os corpos de prova preparados com os sais alilditiocarbimatos levaram a bons resultados. Em geral, os compostos preparados com 2-nitrobenzaldeído (**20eE-20IE**) foram mais resistentes ao rasgo que a série de compostos sintetizados com 3-nitrobenzaldeído (**21eE-21IE**), indicando que a porção vinda do aldeído utilizado na preparação dessas substâncias pode afetar essa propriedade. Assim como para a resistência à tração, o composto **21jE** também apresentou resultados inferiores aos dos demais sais alilditiocarbimatos, mas, ainda assim, sua resistência ao rasgo foi estatisticamente equivalente à promovida pelo MBTS. Todos os demais compostos apresentaram resultados iguais ou superiores aos dos aceleradores TBBS e MBTS. Em comparação com o desempenho de TMTD, com exceção de **20fE**, todos os demais compostos preparados com 2-nitrobenzaldeído forneceram resultados iguais ou superiores a esse acelerador. Já na série com 3-nitrobenzaldeído, os compostos **21eE** e **21hE** também alcançaram resultados comparáveis aos do TMTD. Em relação ao acelerador ZDEC, os vulcanizados preparados com os sais de tetrafenilfosfônio **20eE**, **20IE** e **21eE** tiveram resultados de resistência ao rasgamento comparáveis aos desse ditiocarbimato. Também é possível observar que, para ambas as séries de

compostos estudados, a presença do grupo fenilsulfonilditiocarbimato (**e**) produziu corpos de prova mais resistentes ao rasgo.

Os compostos **20eE-20IE** apresentaram menores valores de alongamento na ruptura quando comparados à série de compostos **21eE-21IE**, ou seja, estes últimos compostos produziram artefatos de borracha mais elásticos que os primeiros. Em comparação com os aceleradores comerciais, todos os vulcanizados preparados foram iguais ou mais elásticos que TBBS, TMTD e ZDEC.

Também foram realizadas medidas da dureza das composições de borracha preparadas com aceleradores **20eE-20IE** e **21eE-21IE** e com os aceleradores comerciais. Para realizar essas medidas foi utilizado um durômetro do tipo Shore A2. Este equipamento mede a resistência do material à penetração de uma ponta metálica, sob uma carga de compressão. Os resultados para essa propriedade são mostrados na tabela 38.

Tabela 38. Medidas de dureza das composições de borracha natural contendo os aceleradores **20eE-20IE** e **21eE-21IE** e aceleradores comerciais, a 0,87 mmol.

Acelerador	Dureza/ Shore A	Acelerador	Dureza/ Shore A
20eE	30,3 ± 1,53	21eE	29,7 ± 1,53
20fE	26,0 ± 0,00	21fE	27,0 ± 0,00
20gE	28,7 ± 0,58	21gE	26,7 ± 0,58
20hE	28,7 ± 0,58	21hE	25,3 ± 0,58
20iE	29,0 ± 0,00	21iE	26,0 ± 0,00
20jE	29,3 ± 1,53	21jE	25,3 ± 0,58
20IE	30,7 ± 0,58	21IE	26,0 ± 0,00
TBBS	26,0 ± 0,00	TMTD	29,7 ± 1,15
MBTS	25,7 ± 0,58	ZDEC	29,7 ± 1,15

Analisando a tabela 38, é possível perceber que, em geral, os valores de dureza encontrados para os compostos **20eE-20IE** foram maiores que os resultados da série **21eE-21IE**. Esses resultados indicam que a posição do grupo nitro no anel aromático pode influenciar a formação das ligações cruzadas e, conseqüentemente, a dureza dos vulcanizados. Essa constatação está de acordo com os dados reométricos (tabela

36, ALBUINI, 2016), em que com os compostos **20eE-20IE** apresentaram valores superiores de variação do torque (ΔM), o que indicou uma possível maior quantidade de ligações cruzadas. Além disso, os compostos **20eE-20IE** e **21eE-21IE** apresentaram dureza superiores ou próximas ao valor medido para o acelerador comercial MBTS. Com exceção de **21hE** e **21jE**, os novos aceleradores geraram composições de borracha natural com durezas comparáveis ou superiores às fornecidas pelo acelerador TBBS.

Assim, considerando as propriedades mecânicas analisadas, os compostos **20eE**, **20IE** e **21eE** foram os que apresentaram melhor desempenho, com resultados próximos aos dos aceleradores TMTD e ZDEC.

3.2. Avaliação da atividade de haletos de amônio e fosfônio quaternários (**A-H**) na vulcanização da borracha natural

Com o objetivo de avaliar a influência de sais quaternários de amônio e fosfônio nas propriedades mecânicas e reométricas de composições de borracha natural, foram selecionadas oito substâncias (figura 55) comercialmente disponíveis: brometo de tetrabutílamônio (**A**), cloreto de benziltributílamônio (**B**), brometo de tetrabutílfosfônio (**C**), brometo de butiltrifenilfosfônio (**D**), brometo de tetrafenilfosfônio (**E**), cloreto de benziltrifenilfosfônio (**F**), cloreto de etiltrifenilfosfônio (**G**) e brometo de metiltrifenilfosfônio (**H**). Este estudo será útil para o planejamento pelo grupo de pesquisa de novas sínteses de sais de ditiocarbimatos que poderiam atuar como aceleradores da vulcanização da borracha natural, considerando a contribuição do cátion para as atividades dos aceleradores e propriedades dos vulcanizados. Além disso, como será visto mais adiante, permitirá o planejamento de composições com esses aditivos, capazes de reduzir a quantidade necessária do acelerador de vulcanização.

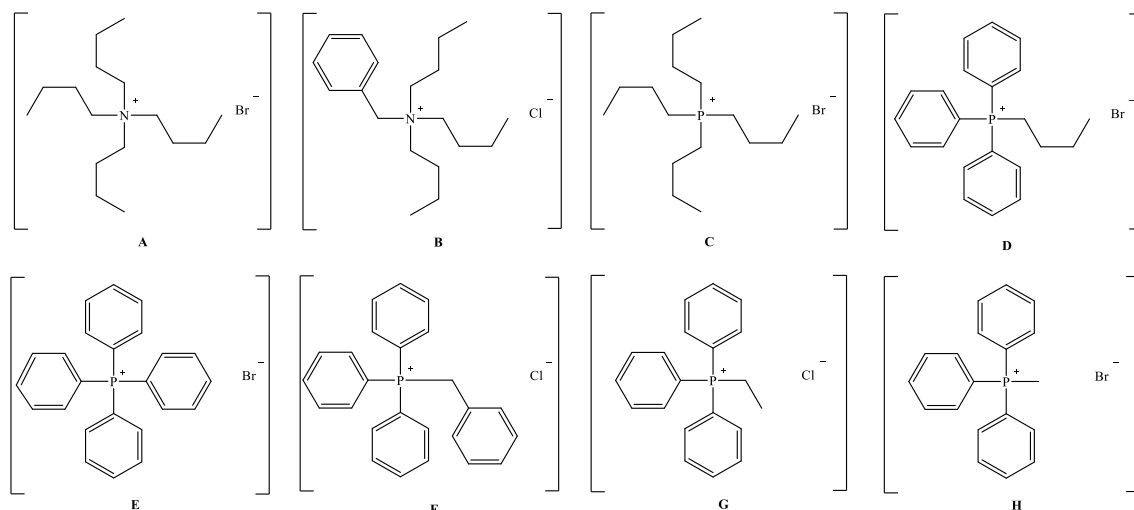


Figura 55. Fórmulas estruturais dos sais de amônio e fosfônio (**A-H**) estudados neste trabalho.

As composições de borracha natural foram preparadas conforme a metodologia descrita anteriormente, sendo acrescentados às misturas os sais **A-H**. Para a realização deste estudo, foi fixado inicialmente o valor de 1,9 mmol para todos os brometos e cloretos de amônio e fosfônio a fim de comparar a atividade entre eles em uma quantidade equimolar. Essa quantidade em mol equivale a 0,8 phr do sal de maior massa molecular.

Após 24 horas da preparação das misturas de borracha natural, foram realizados os ensaios reométricos. Neste experimento foram construídas curvas reométricas para todas as misturas descritas neste trabalho.

Os experimentos foram realizados em triplicata para cada mistura de borracha, sendo a primeira análise com tempo de duração de 1 h e as demais com tempo de 30 minutos. Esse tempo é mais que suficiente para que o tempo ótimo de vulcanização (t_{90}) seja atingido, para todas as misturas estudadas neste trabalho.

Para fins de comparação, as mesmas condições experimentais foram aplicadas para composições contendo 1,9 mmol dos aceleradores comerciais TMTD, ZDEC, MBTS e TBBS. Além disso, também foi preparada uma composição de borracha sem adição de sal quaternário ou acelerador, identificada como NR. A figura 56 ilustra, como exemplo, as curvas reométricas obtidas para NR e para o sal **A** e o acelerador comercial ZDEC a 1,9 mmol.

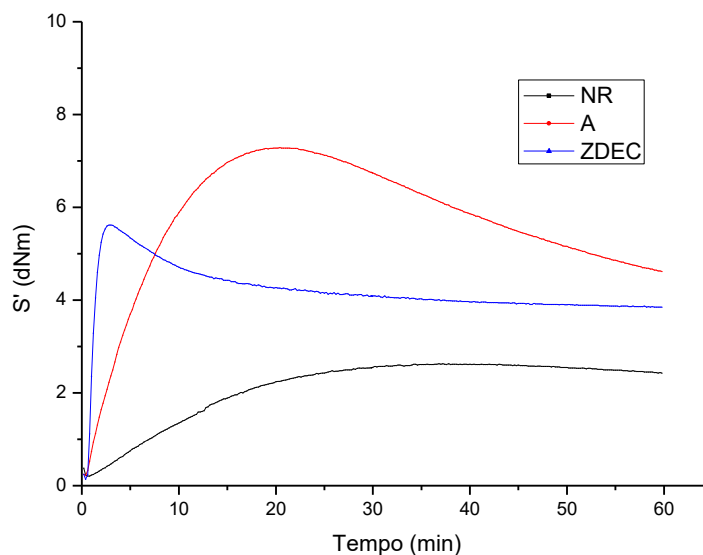


Figura 56. Curvas reométricas para o controle NR e para **A** e ZDEC a 1,9 mmol, na temperatura de 160 °C.

Para a avaliação do efeito da adição dos sais de amônio e fosfônio, bem como dos aceleradores comerciais, foram analisados os seguintes parâmetros reométricos: o tempo de pré-cura (t_{s1}), o tempo ótimo de vulcanização (t_{90}), índice de velocidade de cura (CRI), o torque mínimo (M_L), o torque máximo (M_H) e a variação no torque (ΔM). Na tabela 39 são mostradas as médias dos resultados obtidos com a adição dos sais **A-H** (Figura 54), em comparação com o branco (NR) e com os resultados para os aceleradores comerciais, nas mesmas concentrações.

Tabela 39. Médias dos parâmetros reométricos para as composições de borracha natural sem aditivo e contendo 1,9 mmol dos sais **A-H** ou dos aceleradores comerciais a 160 °C.

Aditivo	M_L (dN.m)	M_H (dN.m)	ΔM (dN.m)	t₉₀ (min)	t_{s1} (min)	CRI (min ⁻¹)
NR	0,20 ± 0,00	2,59 ± 0,04	2,39 ± 0,04	22,41 ± 1,21	8,46 ± 0,11	7,20 ± 0,56
A	0,19 ± 0,02	7,32 ± 0,04	7,13 ± 0,05	12,94 ± 0,22	1,52 ± 0,03	8,76 ± 0,15
B	0,20 ± 0,01	3,20 ± 0,03	3,00 ± 0,03	8,63 ± 0,31	1,87 ± 0,01	14,81 ± 0,65
C	0,19 ± 0,01	7,51 ± 0,01	7,32 ± 0,01	12,17 ± 0,06	1,55 ± 0,04	9,42 ± 0,03
D	0,18 ± 0,01	2,93 ± 0,01	2,75 ± 0,01	16,19 ± 0,33	5,15 ± 0,06	9,06 ± 0,27
E	0,19 ± 0,00	4,82 ± 0,03	4,63 ± 0,03	17,13 ± 0,09	3,72 ± 0,02	7,46 ± 0,06
F	0,18 ± 0,01	2,05 ± 0,07	1,87 ± 0,06	19,93 ± 0,51	7,83 ± 0,31	8,29 ± 0,54
G	0,22 ± 0,01	4,25 ± 0,03	4,03 ± 0,03	12,12 ± 0,04	2,08 ± 0,01	9,96 ± 0,05
H	0,17 ± 0,01	2,52 ± 0,06	2,36 ± 0,06	18,74 ± 0,32	6,34 ± 0,04	8,07 ± 0,23
TMTD	0,14 ± 0,01	6,31 ± 0,01	6,18 ± 0,01	2,45 ± 0,01	1,38 ± 0,01	94,05 ± 0,51
ZDEC	0,14 ± 0,01	5,70 ± 0,07	5,55 ± 0,07	1,85 ± 0,02	0,82 ± 0,02	97,20 ± 4,02
MBTS	0,13 ± 0,00	5,19 ± 0,01	5,06 ± 0,01	6,10 ± 0,04	2,52 ± 0,03	27,91 ± 0,12
TBBS	0,13 ± 0,00	4,75 ± 0,05	4,62 ± 0,05	7,68 ± 0,23	2,71 ± 0,06	20,15 ± 0,71

Os dados da tabela 39 indicaram que os haletos de amônio e fosfônio quaternários **A-E** e **G** empregados nas composições de borracha auxiliaram na formação das ligações cruzadas, enquanto os sais **F** e **H** apresentaram resultados semelhantes ou inferiores à composição de controle NR, como mostrado pelo parâmetro ΔM.

Comparando os dados de tempo ótimo de cura para as composições contendo os compostos **A-H** e para a composição de borracha sem adição de sais quaternários (NR) foi possível perceber que houve uma significativa diminuição dos tempos necessários para formar 90% das ligações cruzadas (t₉₀), corroborando com os resultados do CRI. Em geral, os tempos de scorch (t_{s1}) para **A-H** também foram menores, indicando que a presença de sais quaternários faz com que as ligações cruzadas da cadeia polimérica se iniciem mais cedo no processo. A análise dos dados referentes aos torques mínimo (M_L) e máximo (M_H) mostrou que, apesar de possuírem

torques mínimos bastante similares (aproximadamente 0,2 dN.m), os valores de torque máximo para algumas das composições contendo sais quaternários foram mais que o dobro do valor M_H para o controle NR. Sendo assim, é possível inferir que uma maior quantidade de ligações cruzadas foi formada quando os sais foram incorporados à massa polimérica. Essa tendência também pode ser vista através dos valores de variação do torque (ΔM), onde os resultados para as composições de borracha contendo **A**, **C** e **E** foram superiores à NR e aos aceleradores comerciais TMTD, ZDEC, MBTS e TBBS. Estes resultados indicam que a presença dos sais quaternários pode estar influenciando no mecanismo de formação das ligações cruzadas.

Há uma significativa diminuição dos tempos ótimos de cura (t_{90}) com a adição da maioria dos sais de amônio e fosfônio quando comparados com NR. Os sais quaternários brometo de tetrabutílamônio (**A**) e brometo de tetrabutílfosfônio (**C**) foram aqueles que mais influenciaram a cura da borracha natural. Foi possível perceber que o elemento central do sal quaternário (P ou N) não é um fator importante para a ação desses sais, ou seja, sais quaternários de amônio e fosfônio contendo cadeias carbônicas iguais ligadas ao átomo central levaram a propriedades reométricas semelhantes.

Na presença de **A** e **C**, o tempo ótimo de cura e o tempo de pré-cura foram consideravelmente reduzidos ao serem comparados com o tempo obtido para NR e a quantidade de ligações cruzadas formadas no processo de vulcanização foi mais que o dobro. Além disso, apesar dos valores de t_{90} ainda serem mais longos que os tempos ótimos de cura determinados para os aceleradores comerciais TMTD, ZDEC, MBTS e TBBS, os resultados para ΔM foram superiores àqueles dos compostos comerciais. Este resultado mostra que a presença dos sais quaternários **A** e **C** acarretou a formação de maior quantidade de ligações cruzadas, indicando que estes sais desempenharam um papel importante tanto na redução do tempo de cura quanto no aumento da quantidade de ligações cruzadas formadas. Essa tendência também foi observada por ISMAIL *et al.* (2001) em seu trabalho usando borracha natural, negro de fumo e o sal quaternário maleato de cetiltrimetilamônio.

Em geral, o mecanismo que descreve a formação das ligações cruzadas na presença de aceleradores se dá através da quebra homolítica das ligações, ou seja, um mecanismo radicalar. Entretanto, alguns trabalhos mostraram que, apesar das

grandes evidências do mecanismo radicalar prevalecer na maioria das vezes, um mecanismo iônico também é possível (MANICK E BANERJEE, 1970; MOSTONI *et al.*, 2019).

Os resultados observados podem ser um indício de que o mecanismo iônico esteja sendo favorecido. A presença desses sais na massa polimérica pode estabilizar intermediários com cargas opostas, facilitando o mecanismo iônico. Esses sais também podem auxiliar na mobilidade dos intermediários iônicos formados, aumentando a probabilidade do mecanismo iônico e promovendo uma dispersão mais uniforme dos intermediários ativos na matriz polimérica. A dispersão homogênea dos agentes de cura pode melhorar as propriedades mecânicas devido à formação mais uniforme de ligações cruzadas (MOSTONI *et al.*, 2019).

Apesar da presença dos sais quaternários ter melhorado os resultados para os parâmetros reométricos relacionados à formação das ligações cruzadas, os tempos ótimos de cura (t_{90}) e o índice de velocidade de cura (CRI) foram superiores àqueles determinados para as composições que continham aceleradores comerciais TMTD, ZDEC, MBTS e TBBS. É interessante notar que a cura com o sal **B** é quase tão rápida quanto a cura com o acelerador TBBS, apesar de sua contribuição para a variação de torque (ΔM) ter sido próxima à do controle NR. Esta observação pode indicar que o modo de ação dos sais não se dá através de sua reação com enxofre para formação de intermediários ativos, como ocorre com os aceleradores (MOSTONI *et al.*, 2019). Além disso, os sais que apresentaram menores tempos ótimos de cura (**A**, **C** e **E**) são estruturalmente bastante diferentes entre si: enquanto **E** possui cadeias carbônicas aromáticas, em **A** e **C** as cadeias carbônicas são alifáticas. Essa observação indicou que cadeias carbônicas aromáticas presentes em sais quaternários também podem contribuir para o processo de vulcanização. Entretanto, quando cadeias aromáticas e alifáticas estão presentes simultaneamente, como nos sais **B**, **D**, **F-H**, o tempo de cura continua sendo menor que NR mas as quantidades de ligações cruzadas formadas começam a diminuir.

Em geral, os tempos de pré-cura (t_{s1}) observados para os sais quaternários foram mais curtos que aquele observado para o controle NR, corroborando para a hipótese de que a presença dos sais quaternários poderia acelerar as primeiras etapas do processo. Estes sais podem estar influenciando a solubilidade e o contato

entre os aditivos reagentes, ou, até mesmo, o tipo de mecanismo de formação das ligações cruzadas.

Para a indústria é importante que a vulcanização seja um processo rápido. Entretanto, tempos de *scorch* (t_{s1}) muito curtos são um problema pois o polímero teria pouco tempo para fluir dentro do molde, podendo ocasionar a formação de artefatos de borracha defeituosos. Para contornar esse problema, os ultra-aceleradores TMTD e ZDEC são geralmente combinados com aceleradores primários para aumentar os tempos de *scorch* (DEBNATH e BASU, 1994; SAEED *et al.*, 2012). Em comparação com os aceleradores TMTD e ZDEC, as composições de borracha preparadas com os sais **A-H** apresentaram melhor segurança de *scorch*, fornecendo tempos de pré-cura superiores a esses produtos comerciais. Os efeitos da combinação entre acelerador comercial e sal quaternário também serão discutidos posteriormente nesse trabalho.

Os tempos de pré-cura (t_{s1}) para os sais **A**, **B**, **C** e **G** variaram entre 1,5-2,1 minutos, valores intermediários aos determinados para ZDEC/TMTD (0,8-1,4 minutos) e MBTS/TBBS (2,5-2,7 minutos). Os demais sais apresentaram valores consideravelmente superiores para o tempo de pré-cura. Os sais da figura 54 podem ser divididos em brometos (**A**, **C**, **D**, **E**, **H**) e cloretos (**B**, **F**, **G**). Também é interessante observar que o valor de t_{s1} aumenta com a substituição de grupos alquila por grupos aromáticos nos cátions dos sais quaternários. A estrutura dos sais **A** e **C** (t_{s1} aproximadamente 1,5 min) possui quatro cadeias com grupo butila. Os outros brometos onde grupos aromáticos são predominantes (**D**, **E**, **H**) apresentaram valores maiores para t_{s1} (3,7-6,3 minutos). Para os cloretos também foi observado um efeito semelhante. No cátion do sal **B**, uma das cadeias de butila foi substituída por um grupo aromático (benzila), resultando em um valor de t_{s1} de 1,9 min. Comparando com os cloretos **F**, **G**, que contém mais grupos aromáticos, os valores de t_{s1} aumentam para 2,1 e 7,8 min, respectivamente.

As massas poliméricas preparadas foram, então, prensadas durante os tempos ótimos de cura (t_{90}) determinados a partir das análises reométricas (Tabela 39). Corpos de prova para realização dos ensaios de resistência à tração e ao rasgamento foram cortados 24 h após a cura. As médias dos resultados encontrados nesses ensaios podem ser vistas na tabela 40.

Tabela 40. Médias das propriedades mecânicas para as composições de borracha natural contendo 1,9 mmol dos sais **A-H** ou dos aceleradores comerciais a 160 °C.

Aditivo	Dureza (Shore A)	Resistência à tração (MPa)	Módulo a 300% (MPa)	Resistência ao rasgo (N.mm ⁻¹)	Alongamento na ruptura (%)
NR	17,0 ± 0,0 ^g	3,8 ± 0,4 ^{fg}	0,68 ± 0,01 ^{ef}	10,0 ± 0,1 ^g	679 ± 25 ^{abc}
A	31,0 ± 1,0 ^e	19,2 ± 1,7 ^a	2,24 ± 0,08 ^a	25,6 ± 1,1 ^b	545 ± 14 ^h
B	20,0 ± 0,0 ^f	6,3 ± 0,1 ^e	0,84 ± 0,06 ^e	12,8 ± 0,8 ^f	588 ± 26 ^{fg}
C	30,0 ± 1,0 ^b	17,6 ± 0,7 ^{ab}	2,09 ± 0,08 ^b	28,5 ± 1,1 ^a	547 ± 9,8 ^h
D	21,0 ± 0,0 ^f	5,8 ± 1,0 ^{ef}	0,79 ± 0,03 ^e	11,0 ± 0,6 ^{fg}	678 ± 11 ^{abc}
E	24,3 ± 0,6 ^e	13,6 ± 0,8 ^d	1,30 ± 0,04 ^d	19,8 ± 1,3 ^{de}	610 ± 7,9 ^{ef}
F	16,0 ± 1,0 ^g	2,8 ± 0,1 ^g	0,55 ± 0,02 ^f	7,4 ± 0,8 ^h	691 ± 25 ^{ab}
G	26,7 ± 0,6 ^d	12,8 ± 1,3 ^d	1,18 ± 0,02 ^d	17,4 ± 1,0 ^e	610 ± 10 ^{ef}
H	20,7 ± 1,5 ^f	4,4 ± 0,6 ^{efg}	0,74 ± 0,01 ^e	10,8 ± 0,4 ^{fg}	559 ± 23 ^{gh}
TMTD	36,3 ± 0,6 ^a	17,9 ± 1,1 ^{ab}	1,66 ± 0,06 ^c	26,8 ± 1,8 ^{ab}	621 ± 16 ^{def}
ZDEC	35,0 ± 0,0 ^a	16,2 ± 1,7 ^{bc}	1,50 ± 0,06 ^c	26,6 ± 2,3 ^{ab}	647 ± 15 ^{cde}
MBTS	29,0 ± 0,0 ^{bc}	16,8 ± 1,0 ^{bc}	1,30 ± 0,03 ^d	22,7 ± 0,8 ^c	702 ± 21 ^a
TBBS	27,0 ± 0,0 ^{cd}	15,0 ± 1,0 ^{cd}	1,27 ± 0,04 ^d	20,1 ± 1,2 ^d	652 ± 19 ^{bcd}

*Em cada coluna, os valores seguidos pela mesma letra sobrescrita não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

Nos resultados encontrados para resistência à tração, observou-se que o vulcanizado de borracha controle NR foi pouco resistente e não apresentou boas propriedades mecânicas, como era esperado devido à sua baixa variação do torque ($\Delta M = 2,39$ dN.m, tabela 39). Da mesma forma, os sais **F** e **H** também apresentaram valores para variação do torque próximos àquele encontrado para a composição NR ($\Delta M = 2,36$ dN.m, $\Delta M = 1,87$ dN.m, respectivamente, tabela 39) e, como consequência, não formaram artefatos de borracha com alta resistência à tração. Os resultados obtidos para os sais quaternários **B** e **D** foram ligeiramente superiores ao observado para o controle NR. Considerando o teste de Tukey a 5 % de significância, não foi possível diferenciar os resultados para as propriedades mecânicas obtidas para os sais **D**, **F** e **H** dos resultados obtidos para NR.

Já os corpos de prova produzidos com **A**, **C**, **E** e **G** apresentaram boas propriedades mecânicas, indicando que estes sais foram capazes de melhorar a qualidade da borracha vulcanizada. Além disso, os sais **A** e **C**, que apresentaram

variações de toque aproximadamente três vezes maiores (ΔM de aproximadamente 7 dN.m, tabela 39) que NR, levaram à formação de vulcanizados com qualidade semelhante às dos artefatos produzidos com aceleradores comerciais.

É interessante notar que o átomo central do sal quaternário (nitrogênio ou fósforo) não afetou de maneira significativa a resistência à tração dos vulcanizados, visto que os resultados obtidos para os sais **A** e **C** não diferiram pelo teste de Tukey. Já o tipo de cadeia carbônica ligada a esse átomo exerceu maior influência nas propriedades mecânicas. Os sais cujos cátions apresentam cadeias alifáticas de 4 átomos de carbono (**A** e **C**) formaram espécies com maior resistência à tração quando comparados aos sais que possuem de um a quatro anéis benzênicos em suas estruturas.

A dureza dos vulcanizados preparados com os sais **A** e **C** foi quase duas vezes maior que a dureza do controle NR. Este é um indicativo de que mais ligações cruzadas foram formadas e está de acordo com os resultados de ΔM determinados. Os vulcanizados preparados com os ultra-aceleradores TMTD e ZDEC apresentaram valores de dureza (aproximadamente 36 A) um pouco maiores quando comparados com **A** e **C** (aproximadamente 30 A) e MBTS (29 A). Uma borracha vulcanizada um pouco menos dura foi obtida com o sal **G**, com um valor próximo ao determinado para TBBS. Os sais **B**, **D**, **E** e **H** produziram artefatos com baixos valores de dureza e o resultado obtido para o sal **F** foi estatisticamente semelhante a NR. É interessante notar que valores específicos de dureza são requeridos de acordo com a aplicação desejada. Uma dureza em torno de 30 Shore A é adequada para objetos com maciez média, como borrachas para apagar escrita à lápis, e também permite que sejam preparados objetos com design mais complexo em que uma boa flexibilidade é necessária para a extração do molde. Baixos valores de dureza, como aqueles obtidos para os sais **B**, **D**, **E**, **G** e **H**, podem ser adequados para produção de materiais macios e flexíveis, como elásticos.

O módulo a 300% também evidenciou a maior resistência dos artefatos preparados na presença dos sais quaternários **A** e **C**, quando comparados com os corpos de prova obtidos para as composições com os aceleradores comerciais. Apesar de inferior a **A** e **C**, o sal **E** apresentou resultados para resistência à tração e módulo a 300% semelhantes a TBBS.

Assim como observado na avaliação da resistência à tração, os ensaios de resistência ao rasgo e alongamento na ruptura também mostraram a melhor qualidade dos vulcanizados contendo os sais quaternários **A** e **C**, quando comparadas com os demais sais avaliados. O bom desempenho desses artefatos pode ser atribuído à maior quantidade de ligações cruzadas formadas na presença de **A** e **C**. Também é interessante notar que os dados mostrados na tabela 40 evidenciaram que os vulcanizados de borracha produzidos na presença dos sais quaternários **A** e **C** foram tão ou mais resistentes que aqueles produzidos na presença dos aceleradores comerciais TMTD, ZDEC, MBTS e TBBS, indicando que estes sais quaternários contribuíram para a formação das ligações cruzadas.

Para melhor avaliar a influência da adição de sais quaternários nas composições de borracha foram realizados novos estudos variando a quantidade em massa adicionada do sal quaternário. Escolheu-se, então, o sal brometo de tetrabutílamônio (**A**) para ser empregado nesse estudo por ter sido um dos sais que gerou as melhores propriedades mecânicas e reométricas. Novas composições de borracha foram preparadas nas mesmas condições dos experimentos anteriores contendo entre 0,1 e 0,8 g de **A**. Os resultados são mostrados na tabela 41.

Tabela 41. Médias dos valores das propriedades reométricas das composições de borracha natural contendo entre 0,1 e 0,8 g de **A** a 160 °C.

A (phr)	M_L (dN.m)	M_H (dN.m)	ΔM (dN.m)	t₉₀ (min)	t_{s1} (min)	CRI (min ⁻¹)
0,8	0,22 ± 0,01	7,74 ± 0,07	7,52 ± 0,07	11,79 ± 0,06	1,29 ± 0,03	9,52 ± 0,03
0,6	0,19 ± 0,02	7,32 ± 0,04	7,13 ± 0,05	12,94 ± 0,22	1,52 ± 0,03	8,76 ± 0,15
0,4	0,18 ± 0,01	6,94 ± 0,03	6,76 ± 0,04	14,64 ± 0,06	1,86 ± 0,03	7,83 ± 0,05
0,3	0,21 ± 0,00	6,59 ± 0,05	6,38 ± 0,05	15,55 ± 0,07	1,91 ± 0,01	7,33 ± 0,03
0,2	0,21 ± 0,00	6,04 ± 0,04	5,83 ± 0,04	16,46 ± 0,02	2,29 ± 0,01	7,06 ± 0,02
0,1	0,20 ± 0,01	5,19 ± 0,07	4,99 ± 0,08	17,57 ± 0,21	3,01 ± 0,04	6,87 ± 0,09
0 (NR)	0,20 ± 0,00	2,59 ± 0,04	2,39 ± 0,04	22,41 ± 1,21	8,46 ± 0,11	7,20 ± 0,56

A análise dos dados mostrados na tabela 41 mostrou que a quantidade do brometo de tetrabutylamônio (**A**) adicionada à composição de borracha não afetou de forma apreciável o valor de torque mínimo (M_L), indicando que a viscosidade inicial do sistema independe da quantidade de **A** adicionada à mistura. O aumento da quantidade de brometo de tetrabutylamônio **A** resultou também em maiores valores de torque máximo (M_H), indicando uma correlação positiva entre a quantidade de **A** e a formação de mais ligações cruzadas na massa polimérica. O índice de velocidade de cura (CRI) também foi maior à medida que maior quantidade de **A** foi adicionada, diminuindo progressivamente o tempo de *scorch* e os tempos ótimos de cura (t_{s1} e t_{90} , respectivamente). Esses resultados indicam que o sal quaternário participa ativamente do mecanismo de formação das ligações cruzadas na borracha natural, influenciando positivamente a velocidade de cura.

Comparando os resultados para os parâmetros t_{90} e CRI, os aceleradores comerciais fazem com que a vulcanização seja muito mais rápida quando comparados com o sal **A** (tabelas 39 e 41). Entretanto, mesmo a menor quantidade de **A** testada (0,1 g) melhorou de forma bastante significativa as propriedades reométricas quando comparada com o controle NR e os resultados são surpreendentemente bons quando avaliamos a variação do torque. Com 0,1 g (0,3 mmol) de **A**, o valor de ΔM de aproximadamente 5 dN.m é superior à variação do torque determinada para TBBS e

bastante próxima a MBTS, ambos em concentração muito maior (0,6 g ou 1,9 mmol, tabela 39). Uma quantidade de **A** entre 0,1 e 0,2 g é suficiente para se alcançar o valor de ΔM para a composição contendo aproximadamente 0,7 g ZDEC (5,55 dN.m, Tabela 39) e um pouco menos de 0,2 g de **A** para alcançar a variação de torque de 6,18 dN.m determinada para aproximadamente 0,5 g (1,9 mmol) de TMTD.

As composições de borracha preparadas com diferentes quantidades de **A** também foram curadas e os corpos de prova produzidos foram submetidos a ensaios mecânicos de resistência à tração e ao rasgamento. Os resultados desses experimentos são mostrados na tabela 42.

Tabela 42. Médias dos valores das propriedades mecânicas das composições de borracha natural contendo entre 0,1 e 0,8 g de **A** a 160 °C.

A (phr)	Dureza* (Shore A)	Resistência à tração* (MPa)	Módulo a 300% (MPa)	Resistência ao rasgo* (N.mm ⁻¹)	Alongamento na ruptura (%)
0,8	30,0 ± 1,7 ^b	21,1 ± 1,3 ^a	2,40 ± 0,02	26,7 ± 1,5 ^a	546 ± 17
0,6	31,0 ± 1,0 ^{ab}	19,2 ± 1,7 ^{ab}	2,24 ± 0,08	25,6 ± 1,1 ^{ab}	545 ± 14
0,4	31,3 ± 0,6 ^{ab}	19,5 ± 0,3 ^{ab}	1,87 ± 0,03	25,9 ± 1,0 ^{ab}	624 ± 4
0,3	33,0 ± 1,0 ^a	18,5 ± 1,5 ^b	1,83 ± 0,04	25,5 ± 0,8 ^{ab}	597 ± 18
0,2	26,0 ± 0,0 ^c	17,5 ± 0,5 ^b	1,57 ± 0,03	23,8 ± 1,1 ^{bc}	652 ± 6
0,1	25,0 ± 0,0 ^c	18,9 ± 1,0 ^{ab}	1,44 ± 0,03	21,9 ± 0,9 ^c	640 ± 12
0 (NR)	17,0 ± 0,0 ^d	3,8 ± 0,4 ^c	0,68 ± 0,01	10,0 ± 0,1 ^d	679 ± 25

* Os valores seguidos pelas mesmas letras sobrescritas em cada coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5 % de significância ($p < 0.05$).

Apesar da dureza, resistência à tração e ao rasgamento indicarem uma tendência de correlação positiva entre as propriedades mecânicas e a quantidade de **A** adicionada, essas propriedades foram bem menos afetadas quando comparadas aos efeitos da quantidade do sal nos parâmetros reométricos. A dureza de aproximadamente 31 Shore A determinada para 1,9 mmol (aproximadamente 0,6 phr) mostrada na tabela 40 já é alcançada em concentrações menores, entre 0,2-0,3 phr do sal (equivalente a 0,6-0,9 mmol) e permanece quase constante até 0,8 phr (2,5 mmol), como mostrado na tabela 42.

A adição de uma pequena quantidade de **A**, como 0,1 g, já é suficiente para melhorar as propriedades mecânicas dos vulcanizados. Essa pequena quantidade de

A resultou em corpos de prova com o dobro dos valores de módulo a 300% e resistência à tração quando comparados com o controle NR. Os resultados para alongamento na ruptura não apresentaram uma variação direta com a quantidade adicionada de **A**, mas os resultados estão dentro dos limites normais para borracha natural.

É interessante notar que 0,3 mmol de **A** (0,1 g) é suficiente para formar vulcanizados com resistência à tração maiores ou iguais aos valores determinados para composições preparadas com 1,9 mmol (0,5 a 0,7 g) dos aceleradores comerciais TMTD, ZDEC, MBTS e TBBS (tabela 40). Além disso, os corpos de prova preparados com 0,3 mmol de **A** foram muito resistentes, apresentando módulo a 300% (1,44 MPa) semelhante aos vulcanizados com quantidades muito maiores (1,9 mmol) dos aceleradores comerciais (1,3 a 1,7 MPa, tabela 40)

A partir dessas interessantes observações, foram realizados novos estudos a fim de avaliar a influência da adição do sal quaternário **A** e aceleradores comerciais simultaneamente nas composições de borracha. Seria possível reduzir a quantidade de acelerador através da adição de um sal quaternário, sem comprometer a rapidez do processo e a qualidade das propriedades dos vulcanizados? Nos resultados discutidos nas páginas anteriores foi observado que o t_{90} de 12,94 minutos e variação de torque de 7,13 dN.m foram alcançados para a vulcanização com 1,9 mmol do sal **A** (tabela 39). Nessa mesma concentração molar, o ultra-acelerador ZDEC foi mais rápido com t_{90} de 1,85 minutos. Porém a variação do torque foi de 5,5 dN.m. Se uma mistura de 1:1 de **A** e ZDEC fosse preparada, poderia resultar em um aumento da quantidade de ligações cruzadas sem também aumentar expressivamente o tempo ótimo de cura?

Duas misturas equimolares foram preparadas (1,9 e 0,95 mmol) correspondendo a aproximadamente 0,6 e 0,3 g para cada aditivo (**A** e os aceleradores comerciais). Os resultados dessas combinações de aditivos são mostrados na tabela 43.

Tabela 43. Médias dos valores das propriedades reométricas para composições de borracha natural contendo a mistura em quantidades equimolares de **A** e ZDEC, TBBS, TMTD ou MBTS, vulcanizadas a 160 °C, em comparação com os aditivos puros.

Aditivo (mmol)	M _L (dN.m)	M _H (dN.m)	ΔM (dN.m)	t ₉₀ (min)	t _{s1} (min)	CRI (min ⁻¹)
Puro						
A						
0,95	0,21 ± 0,00	6,59 ± 0,05	6,38 ± 0,05	15,55 ± 0,07	1,91 ± 0,01	7,33 ± 0,03
1,9	0,19 ± 0,02	7,32 ± 0,04	7,13 ± 0,05	12,94 ± 0,22	1,52 ± 0,03	8,76 ± 0,15
TMTD						
0,95	0,14 ± 0,00	5,21 ± 0,01	5,07 ± 0,01	3,48 ± 0,02	1,63 ± 0,01	54,06 ± 0,29
1,9	0,14 ± 0,01	6,31 ± 0,01	6,18 ± 0,01	2,45 ± 0,01	1,38 ± 0,01	94,05 ± 0,51
ZDEC						
0,95	0,15 ± 0,00	5,12 ± 0,03	4,97 ± 0,03	2,84 ± 0,11	1,04 ± 0,01	55,61 ± 3,52
1,9	0,14 ± 0,01	5,70 ± 0,07	5,55 ± 0,07	1,85 ± 0,02	0,82 ± 0,02	97,20 ± 4,02
MBTS						
0,95	0,14 ± 0,00	4,57 ± 0,06	4,43 ± 0,06	8,80 ± 0,50	2,90 ± 0,03	17,02 ± 1,36
1,9	0,13 ± 0,00	5,19 ± 0,01	5,06 ± 0,01	6,10 ± 0,04	2,52 ± 0,03	27,91 ± 0,12
TBBS						
0,95	0,12 ± 0,00	4,00 ± 0,02	3,88 ± 0,02	10,83 ± 0,08	3,31 ± 0,02	13,29 ± 0,11
1,9	0,13 ± 0,00	4,75 ± 0,05	4,62 ± 0,05	7,68 ± 0,23	2,71 ± 0,06	20,15 ± 0,71
Misturas						
A + TMTD						
0,95 (cada)	0,18 ± 0,00	8,33 ± 0,05	8,15 ± 0,05	3,30 ± 0,03	0,86 ± 0,01	40,93 ± 0,49
1,9 (cada)	0,18 ± 0,01	9,22 ± 0,09	9,04 ± 0,09	2,12 ± 0,01	0,70 ± 0,01	70,42 ± 0,50
A + ZDEC						
0,95 (cada)	0,37 ± 0,01	7,58 ± 0,04	7,21 ± 0,05	3,95 ± 0,02	0,61 ± 0,02	29,91 ± 0,19
1,9 (cada)	0,59 ± 0,01	8,38 ± 0,08	7,79 ± 0,08	2,36 ± 0,01	0,48 ± 0,01	53,10 ± 0,16
A + MBTS						
0,95 (cada)	0,24 ± 0,02	8,01 ± 0,12	7,77 ± 0,10	4,12 ± 0,08	0,73 ± 0,02	29,49 ± 0,86
1,9 (cada)	0,19 ± 0,00	8,85 ± 0,08	8,66 ± 0,08	3,74 ± 0,16	0,73 ± 0,00	33,33 ± 1,85
A + TBBS						
0,95 (cada)	0,25 ± 0,01	7,37 ± 0,01	7,12 ± 0,00	5,66 ± 0,04	0,84 ± 0,01	20,75 ± 0,14
1,9 (cada)	0,23 ± 0,01	8,01 ± 0,02	7,79 ± 0,02	4,12 ± 0,08	0,74 ± 0,01	29,57 ± 0,66

Os resultados da tabela 43 mostraram que a combinação do brometo de tetrabutylamônio (**A**) e com um acelerador aumentou ligeiramente o torque mínimo (M_L), na maioria dos casos. O efeito dessa combinação foi mais pronunciado para o torque máximo (M_H) e, conseqüentemente, para ΔM . Para a composição contendo 1,9 mmol do acelerador, a adição equimolar de **A** promoveu um aumento em ΔM entre 40 e 71%, dependendo do acelerador. Esses resultados indicam que o sal quaternário facilita a formação das ligações cruzadas, especialmente quando se consideram as misturas contendo MBTS e TBBS, em que a influência de **A** no torque foi mais expressiva.

A hipótese de que poderia ser possível reduzir a quantidade de acelerador através da adição do sal quaternário foi confirmada através dos resultados para as composições com a redução da quantidade molar do acelerador para 0,95 mmol. A adição de uma quantidade equimolar de **A** (0,95 mmol) resultou em um valor de ΔM superior àqueles obtidos para as composições contendo 1,9 mmol do acelerador sozinho. A substituição de metade da quantidade do acelerador pelo sal **A** aumentou a variação do torque entre 30 e 54%, dependendo do acelerador. Além disso, os resultados foram iguais ou melhores do que aqueles obtidos para as composições contendo somente **A**, indicando um efeito sinérgico para a mistura de **A** + acelerador, considerando os valores obtidos com 1,9 mmol de **A** (7,13 dN.m).

Analisando o tempo ótimo de cura (t_{90}) e a velocidade de cura do processo (CRI), todas as combinações feitas foram mais rápidas que as composições contendo apenas **A**. Quando são comparados os valores de (t_{90}) e CRI para as misturas e os aceleradores sozinhos são observados dois resultados bem distintos. Os ultra-aceleradores TMTD e ZDEC sozinhos são mais rápido do que suas misturas com **A**. A adição de 1,9 mmol de **A** juntamente com TMTD ou ZDEC resultou na redução de 25 e 45% da velocidade de cura (CRI), respectivamente. O processo é ainda mais lento quando metade das quantidades (0,95 mmol) de **A** e acelerador são incorporadas ao polímero, com valores de 56-69% menores quando comparados com 1,9 mmol do acelerador sozinho. Os valores de CRI para as misturas a 0,95 mmol também são inferiores aos determinados para TMTD e ZDEC puros a 0,95 mmol. Apesar disso, a velocidade de cura das misturas de **A** com acelerador está dentro dos valores aceitáveis pela indústria. Todos os valores de CRI para as misturas foram

superiores ao CRI determinado para o acelerador comercial TBBS sozinho, por exemplo.

Um comportamento diferente foi observado com as misturas com os aceleradores TBBS e MBTS. A adição do sal **A** ocasionou a redução do tempo ótimo de cura (t_{90}), resultando em maiores velocidades de cura (CRI). Portanto, um efeito sinérgico foi observado para a variação do torque e também refletiu na rapidez do processo de cura. Por exemplo, a adição de 1,9 mmol de **A** juntamente com 1,9 mmol de TBBS proporcionou a redução do t_{90} de 7,68 minutos para 4,12 minutos. Para a adição de metade dessa quantidade molar (0,95 mmol de **A** e TBBS), o t_{90} determinado foi de 5,66 minutos, resultado muito menor que os 10,83 minutos obtidos para 0,95 mmol de TBBS sozinho. Resultados semelhantes foram observados para MBTS. O índice de velocidade de cura para as misturas de 1,9 mmol de **A** + TBBS e **A** + MBTS aumentaram 47 e 19%, respectivamente, quando comparadas com as composições de borracha contendo somente os aceleradores.

A adição de **A** aos aceleradores comerciais fez com que o tempo de segurança (t_{s1}) diminuísse para valores comparáveis aos dos ultra-aceleradores. Esse resultado indesejável pode ser contornado ao se encontrar a proporção adequada entre **A** e o acelerador para fornecer as propriedades necessárias para uma aplicação específica.

Esses complexos resultados apontam para diferentes modos de ação dos sais quaternários no mecanismo da vulcanização na presença de diferentes aceleradores, sendo também dependentes de outras condições reacionais, como a concentração do sal e do acelerador. Estudos anteriores avaliando a adição de um outro sal de amônio quaternário intercalado em argilas para vulcanização da borracha, indicaram que nas misturas de borracha e argila o sal atuou como dispersor, melhorando a interação da argila hidrofílica com as cadeias poliméricas hidrofóbicas (SALKHORD e GHARI, 2015; MOHANTY *et al.*, 2013; PETER *et al.*, 2018). Portanto, a diminuição do tempo ótimo de cura e o aumento dos valores de torque máximo para as composições contendo acelerador e sal **A** podem ser atribuídas a um aumento da mobilidade dos intermediários ativos na presença do sal quaternário.

De posse dos resultados reométricos da tabela 43, as massas poliméricas foram prensadas durante os tempos ótimos de cura (t_{90}) determinados. Os corpos de prova para realização dos ensaios de resistência à tração e ao rasgamento, foram cortados 24 h após a cura. Na tabela 44 são mostradas as médias dos resultados encontrados nesses ensaios.

Tabela 44. Médias dos valores das propriedades mecânicas para composições de borracha natural contendo a mistura em quantidades equimolares de **A** e ZDEC, TBBS, TMTD ou MBTS, vulcanizadas a 160 °C, em comparação com os aditivos puros.

Aditivo (mmol)	Dureza (Shore A)	Resistência à tração (MPa)	Módulo a 300% (MPa)	Resistência ao rasgo (N.mm ⁻¹)	Alongamento na ruptura (%)
Puro					
A					
0,95	33,0 ± 1,0	18,5 ± 1,5	1,83 ± 0,04	25,5 ± 0,8	597 ± 18
1,9	31,0 ± 1,0	19,1 ± 1,7	2,24 ± 0,08	25,6 ± 1,1	545 ± 14
TMTD					
0,95	33,7 ± 0,6	13,9 ± 0,4	1,58 ± 0,07	23,0 ± 1,3	580 ± 15
1,9	36,3 ± 0,6	17,9 ± 1,1	1,66 ± 0,06	26,8 ± 1,8	621 ± 16
ZDEC					
0,95	34,7 ± 0,6	15,7 ± 0,6	1,55 ± 0,05	25,6 ± 1,1	631 ± 13
1,9	35,0 ± 0,0	16,2 ± 1,7	1,50 ± 0,06	26,6 ± 2,3	647 ± 15
MBTS					
0,95	28,7 ± 1,1	11,9 ± 0,4	1,33 ± 0,04	19,6 ± 1,7	594 ± 17
1,9	29,0 ± 0,0	16,8 ± 1,0	1,30 ± 0,03	22,7 ± 0,8	702 ± 21
TBBS					
0,95	26,0 ± 0,0	11,9 ± 0,6	1,03 ± 0,03	20,7 ± 1,2	677 ± 18
1,9	27,0 ± 0,0	15,0 ± 1,0	1,27 ± 0,04	20,1 ± 1,2	652 ± 19
Misturas					
A + TMTD					
0,95 (cada)	38,3 ± 0,6	19,3 ± 0,5	2,66 ± 0,08	32,3 ± 0,9	530 ± 13
1,9 (cada)	41,7 ± 0,6	16,9 ± 0,9	3,29 ± 0,15	33,4 ± 1,2	460 ± 7
A + ZDEC					
0,95 (cada)	38,3 ± 0,6	17,8 ± 0,9	2,46 ± 0,06	32,1 ± 1,9	542 ± 5
1,9 (cada)	43,7 ± 0,6	4,4 ± 0,5	3,11 ± 0,11	22,3 ± 4,3	346 ± 8
A + MBTS					
0,95 (cada)	36,3 ± 1,1	19,4 ± 0,8	2,63 ± 0,02	31,7 ± 0,3	534 ± 6
1,9 (cada)	39,0 ± 1,0	21,9 ± 0,5	3,06 ± 0,06	32,4 ± 3,8	522 ± 8
A + TBBS					
0,95 (cada)	36,0 ± 1,0	19,1 ± 0,3	2,23 ± 0,11	30,0 ± 1,4	571 ± 19
1,9 (cada)	37,0 ± 1,0	21,4 ± 1,2	2,69 ± 0,08	31,1 ± 1,1	536 ± 8

A tabela 40 já demonstrou que a resistência à tração obtida para 1,9 mmol de **A** foi ligeiramente superior à resistência fornecida pelos vulcanizados preparados com todos os aceleradores comerciais nessa mesma concentração. O mesmo efeito foi observado para metade da concentração (0,95 mmol) desses aditivos puros.

A resistência à tração foi ligeiramente superior com a adição de **A** em comparação com os valores para os aceleradores comerciais sozinhos, especialmente para as misturas de **A** com MBTS e TBBS. Dois experimentos foram exceções: os corpos de prova preparados com 1,9 mmol de **A** combinados com 1,9 mmol de ZDEC e TMTD foram menos resistentes à tração. Estes resultados foram parcialmente esperados, uma vez que a adição de **A** às composições com MBTS e TBBS teve um aumento muito maior em ΔM do que com ZDEC e TMTD (Tabela 43). Além disso, um aumento indefinido de ligações cruzadas não está relacionado a uma melhora indefinida das propriedades. A resistência à tração e ao rasgamento têm um limite máximo em que as propriedades melhoram com o aumento das ligações cruzadas e depois começam a decair. Esse efeito é mostrado na figura 57 (CORAN, 2005).

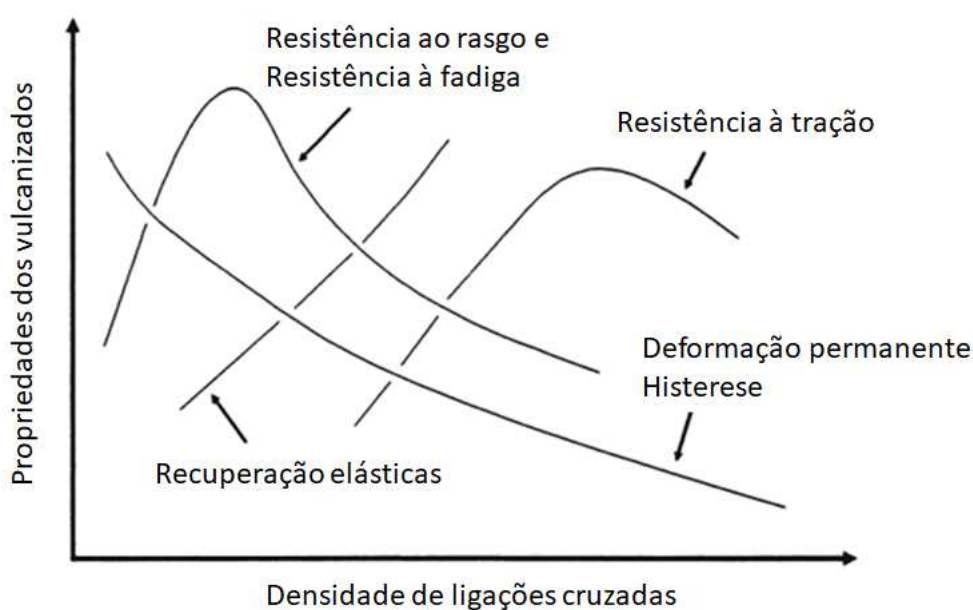


Figura 57. Variação das propriedades em função do teor de ligações cruzadas formadas (CORAN, 2005).

Os valores de módulo a 300% também aumentaram para todas as misturas de **A** e aceleradores comerciais. Em relação à resistência ao rasgo, a presença de **A** melhorou o desempenho de todos os aceleradores, em ambas as concentrações testadas, com exceção da combinação **A** + ZDEC em 1,9 mmol cada. O efeito de **A** no alongamento na ruptura das composições com aceleradores foi negativo em todos os casos, reduzindo os valores, principalmente nas concentrações mais altas.

Com o objetivo de aprofundar os estudos das composições de borracha preparadas neste trabalho, realizou-se um planejamento fatorial simples de dois níveis, tendo como variáveis de processo o teor de **A**, o teor de TBBS e a temperatura. A análise fatorial foi realizada empregando o software Statistica 8 a 95% de significância e a matriz planejamento é mostrada na tabela 45. O acelerador TBBS em combinação com o sal **A** apresentou bons resultados tanto para as propriedades reométricas quanto para as propriedades mecânicas. Para estes experimentos, escolheu-se então trabalhar com TBBS. A tabela 46 mostra os resultados obtidos em cada experimento para as variáveis resposta t_{90} , CRI, ΔM , resistência à tração e ao rasgo.

Tabela 45. Matriz planejamento fatorial de dois níveis para a vulcanização com misturas binárias de A e TBBS.

Experimento	1	2	3	4	5	6	7	8
<i>Código</i>								
Temperatura	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
TBBS	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
A	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1
<i>Variáveis</i>								
Temperatura (°C)	160	160	160	160	150	150	150	150
TBBS (phr)	0,6	0,2	0,6	0,2	0,6	0,2	0,6	0,2
A (phr)	0,6	0,6	0,2	0,2	0,6	0,6	0,2	0,2

Tabela 46. Média dos valores para t_{90} , CRI, ΔM , resistência à tração e ao rasgo para a vulcanização da borracha natural com misturas do sal **A** e do acelerador TBBS, em diferentes temperaturas.

Experimento	t_{90} (min)	CRI (min^{-1})	ΔM (dN.m)	Resistência à tração (MPa)	Resistência ao rasgo (N.mm^{-1})
1	$3,79 \pm 0,14$	$32,13 \pm 1,42$	$8,20 \pm 0,05$	$18,5 \pm 0,9$	$34,9 \pm 1,9$
2	$6,15 \pm 0,05$	$18,82 \pm 0,17$	$7,86 \pm 0,03$	$17,5 \pm 0,4$	$30,0 \pm 0,9$
3	$3,65 \pm 0,02$	$35,93 \pm 0,15$	$7,50 \pm 0,02$	$19,3 \pm 0,6$	$30,4 \pm 0,4$
4	$5,24 \pm 0,01$	$23,13 \pm 0,03$	$7,14 \pm 0,02$	$17,9 \pm 1,1$	$30,9 \pm 1,3$
5	$7,52 \pm 0,08$	$15,47 \pm 0,21$	$8,40 \pm 0,04$	$18,9 \pm 0,2$	$31,7 \pm 1,0$
6	$12,57 \pm 0,16$	$8,93 \pm 0,12$	$7,97 \pm 0,01$	$17,2 \pm 0,9$	$30,9 \pm 1,9$
7	$6,80 \pm 0,01$	$18,47 \pm 0,08$	$7,69 \pm 0,06$	$20,9 \pm 0,7$	$31,7 \pm 1,7$
8	$12,37 \pm 0,01$	$9,32 \pm 0,02$	$7,15 \pm 0,03$	$17,7 \pm 0,8$	$30,5 \pm 0,9$

Os resultados da tabela 46 mostraram que, como esperado, uma maior temperatura acelera o processo de vulcanização (considerando t_{90} e CRI). Os processos de vulcanização mais rápidos foram obtidos para a combinação de 0,6 g de TBBS e 0,2 g de **A**, em ambas as temperaturas, seguidos pelos resultados obtidos a partir da adição de 0,6 g de TBBS e 0,6 g de **A**.

Pequenas variações foram observadas nas propriedades mecânicas, mas os resultados foram muito próximos para uma análise estatística. No entanto, os parâmetros reométricos puderam ser investigados. A análise fatorial para t_{90} indicou que a temperatura (p-valor = 0,000000), quantidade de TBBS (p-valor = 0,000000), interação Temperatura e TBBS (p-valor = 0,000000) e quantidade de B (p-valor = 0,000022), influenciaram este fator. Estes resultados obtidos do planejamento fatorial podem ser vistos no gráfico de Pareto e no gráfico de superfície 3D (gráfico 7). O gráfico de Pareto é uma ferramenta útil para mostrar quais variáveis de processo ou interações entre elas possuem efeito significativo sobre a variável de interesse.

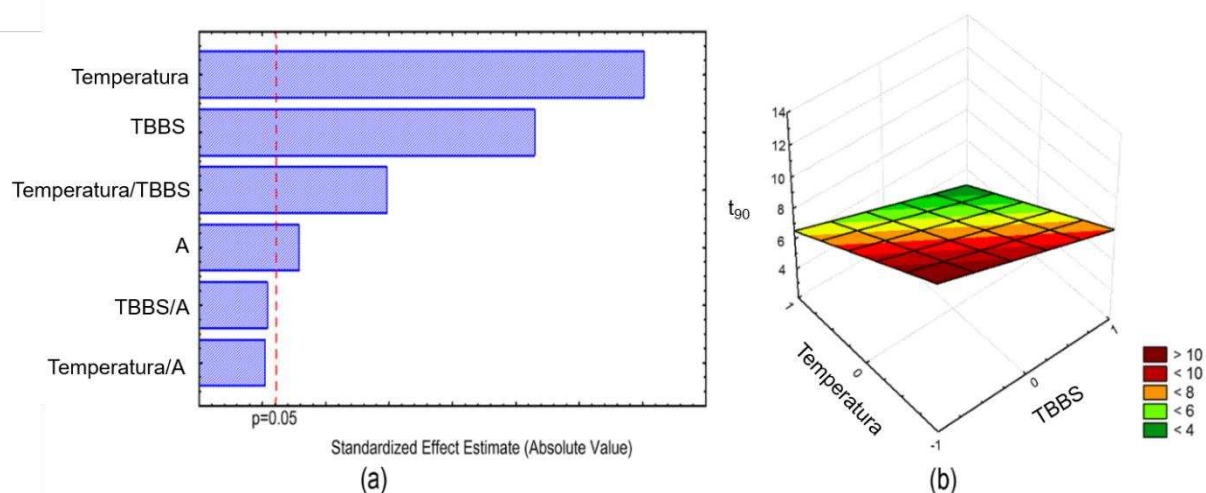


Gráfico 7. Fator t_{90} : (a) Gráfico de Pareto e (b) Gráfico de superfície.

Para a variável resposta t_{90} , os testes estatísticos apresentaram um valor de $R^2 = 0,99713$ e indicaram que o modelo utilizado foi adequado para descrever os dados. O gráfico de Pareto para a variável t_{90} (gráfico 7) confirmou que esta variável é mais dependente da temperatura do que das demais variáveis. Como já era de se esperar, quando a temperatura diminuiu o tempo necessário para formar 90% das ligações cruzadas aumentou. Além disso, a análise do gráfico também mostrou que t_{90} foi mais dependente da quantidade de TBBS do que da quantidade do sal de amônio **A**. Sendo assim, o principal aditivo responsável por diminuir o tempo ótimo de cura foi o acelerador comercial. Através da análise do gráfico de superfície 3D foi possível determinar o comportamento das variáveis Temperatura e quantidade de TBBS em relação ao t_{90} . Essas variáveis foram inversamente proporcionais: à medida que a temperatura e a quantidade de TBBS aumentou, o valor de t_{90} diminuiu.

Também foi aplicada a análise estatística para o coeficiente de variação da velocidade (CRI). O ajuste do modelo escolhido foi satisfatório e apresentou valor de R^2 igual a 0,99605. O gráfico de Pareto e o gráfico de superfície 3D construídos com esses dados (gráfico 8) confirmaram a dependência da velocidade de formação das ligações cruzadas com relação à temperatura (p -valor = 0,000000). Os resultados estatísticos apresentaram uma correlação positiva, ou seja, quanto maior a temperatura maior o índice de velocidade de cura. Apesar de a quantidade de TBBS (p -valor = 0,000000) e de **A** (p -valor = 0,000000) afetarem de maneira significativa a variável resposta CRI, os efeitos observados foram opostos. A quantidade de TBBS

foi diretamente proporcional a CRI, enquanto a quantidade de **A** foi inversamente proporcional a esta variável.

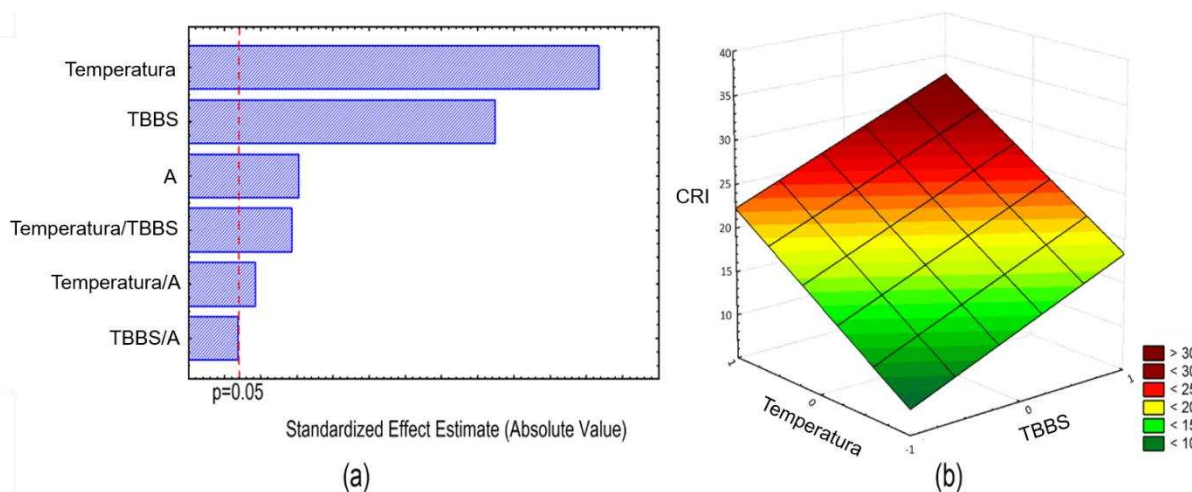


Gráfico 8. Fator CRI: (a) Gráfico de Pareto e (b) Gráfico de superfície.

Os resultados reométricos obtidos para a variação do torque (ΔM) também foram analisados estatisticamente e o modelo se mostrou adequado, visto que o valor de R_2 foi igual a 0,99498. A análise da variável dependente ΔM indicou que esta foi mais afetada pela quantidade de **A** (p -valor = 0,000000) do que pelas demais variáveis independentes. Esse resultado estatístico corrobora para a hipótese discutida neste trabalho de que a presença do sal de amônio quaternário **A** possibilitou uma mudança no meio reacional da mistura polimérica, proporcionando a formação de maior quantidade de ligações cruzadas. Os dados do gráfico de Pareto e do gráfico de superfície 3D (gráfico 9) mostraram também que ΔM é diretamente proporcional à quantidade de **A** adicionada. As demais variáveis independentes (quantidade de TBBS e temperatura) também influenciaram de maneira significativa na variação do torque, sendo que [TBBS] (p -valor = 0,000000) foi diretamente proporcional a ΔM e a temperatura (p -valor = 0,000000) foi inversamente proporcional.

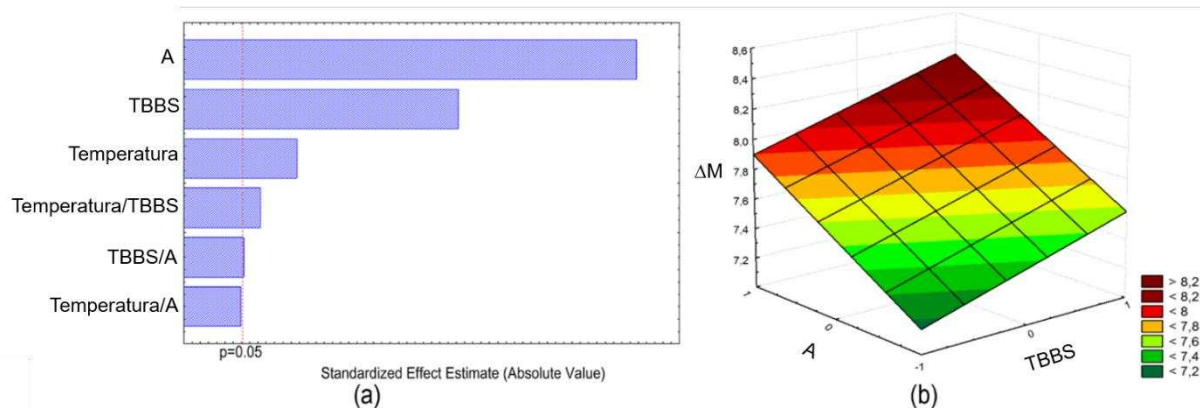


Gráfico 9. Fator ΔM : (a) Gráfico de Pareto e (b) Gráfico de Superfície.

Nosso grupo de pesquisa trabalha com diversas classes de compostos derivados de *N*-R-sulfonilditiocarbimatos e também já estudou a reação de algumas dessas substâncias com enxofre (MARIANO *et al.*, 2007, MARIANO *et al.*, 2008; CUNHA *et al.*, 2012; TAVARES *et al.*, 2012 e CASTRO *et al.*, 2017). Os complexos de zinco com ditiocarbimatos são capazes de incorporar enxofre em suas estruturas formando tritocarbimatos (TAVARES *et al.*, 2012 e CASTRO *et al.*, 2017), o que indica um mecanismo similar ao observado para os aceleradores comerciais da classe dos ditiocarbimatos, como ZDEC (NIEUWENHUIZEN *et al.*, 1999).

Enquanto os compostos comerciais são moléculas neutras, os complexos com ditiocarbimatos são espécies aniônicas. Portanto, eles também podem ser isolados como sais utilizando cátions quaternários, como os estudados neste trabalho. Embora a eficiência desses novos aceleradores na vulcanização da borracha natural tenha sido descrita (MARIANO *et al.*, 2007, MARIANO *et al.*, 2008; CUNHA *et al.*, 2012), não foram realizados estudos para verificar se uma mudança no cátion poderia afetar as propriedades reométricas ou mecânicas dos vulcanizados preparados com os sais desses complexos.

Para verificar esse efeito, foram escolhidos os cátions **A** e **F** como representantes do melhor e pior desempenhos, como mostrado nas tabelas 39 e 40. Foi utilizado o complexo de zinco mostrado na figura 58, isolado como: bis(*N*-fenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutylamônio (**A₂Z**) e bis(*N*-fenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de benziltrifenilfosfônio (**F₂Z**).

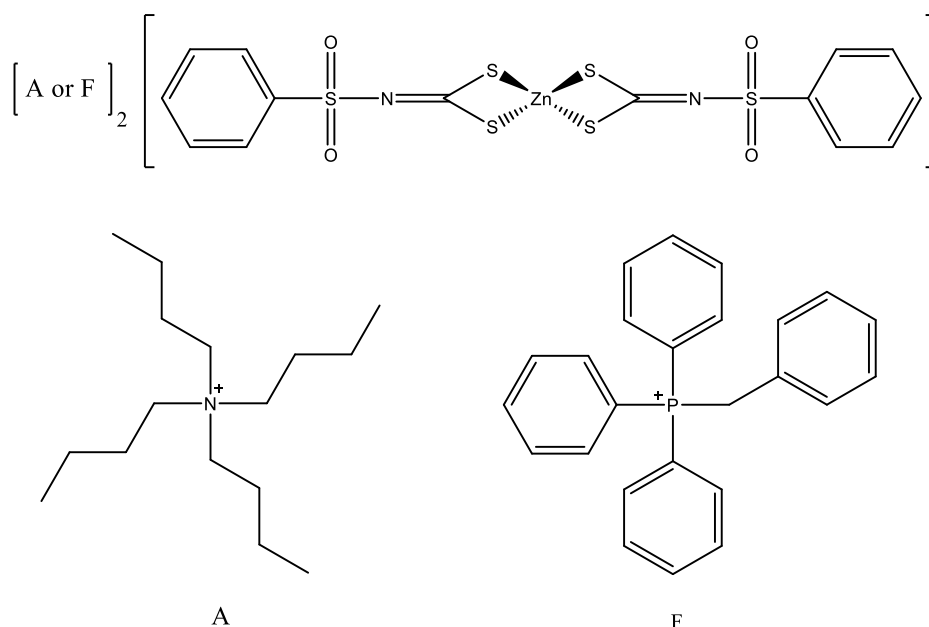


Figura 58. Estruturas dos aceleradores complexos de zinco com ditiocarbimatos **A₂Z** e **F₂Z**, com diferentes cátions.

A síntese e caracterização dos complexos bis-(*N*-fenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio (**A₂Z**) e bis-(*N*-fenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de benziltripenilfosfônio (**F₂Z**) foram descritas primeiramente por ALVES (2009) e VIDIGAL (2018), respectivamente. Amostras desses complexos foram cedidas por Anderson Rabelo para estudos de vulcanização realizados neste trabalho.

As composições de borracha natural contendo os sais complexos de zinco foram preparadas empregando a mesma metodologia descrita para os demais compostos utilizados neste trabalho. A tabela 47 mostra os resultados obtidos para as propriedades reométricas das composições de borracha.

Tabela 47. Média dos parâmetros reométricos para composições de borracha natural contendo 0,95 mmol dos complexos **A₂Z** e **F₂Z**, vulcanizados a 160 °C.

Aditivo	M _L (dN.m)	M _H (dN.m)	ΔM (dN.m)	t ₉₀ (min)	t _{s1} (min)	CRI (min ⁻¹)
A₂Z	0,44 ± 0,03	8,00 ± 0,32	7,56 ± 0,36	8,54 ± 0,25	0,94 ± 0,06	13,16 ± 0,34
F₂Z	0,41 ± 0,02	4,99 ± 0,12	4,58 ± 0,12	1,50 ± 0,04	0,69 ± 0,02	123,50 ± 3,09

Os resultados da tabela 47 mostraram que a estrutura do cátion interferiu na atuação do bis(*N*-fenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) como acelerador. O sal complexo com tetrabutilamônio, **A₂Z**, proporcionou um aumento do torque de quase 1,7 vezes maior que **F₂Z** na vulcanização. Apesar disso, é interessante notar que a velocidade de cura quando **F₂Z** está presente foi equivalente à de um ultra-acelerador, com uma alta velocidade de cura (CRI) e baixo tempo de *scorch* (t_{s1}).

O novo acelerador **F₂Z** foi mais rápido que os aceleradores comerciais testados neste trabalho e produziu melhor variação do torque que MBTS e TBBS, tendo também valor semelhante ao encontrado para a composição com ZDEC a 0,95 mmol (tabelas 43 e 47). O índice de velocidade de cura para **A₂Z** foi mais lento, mas ainda assim é comparável com o desempenho de TBBS (tabelas 43 e 47). Em contrapartida, a variação do torque usando 0,95 mmol de **A₂Z** (7,56 dN.m) foi superior aos valores determinados para todos os aceleradores comerciais testados nas mesmas condições (3,88 a 6,38 dN.m, tabela 43). Quando a concentração dos aceleradores comerciais é o dobro (1,9 mmol), os valores de variação do torque aumentam para 4,62-7,13 dN.m, mas ainda assim são inferiores à variação do torque proporcionado por **A₂Z**.

Como as fórmulas de **A₂Z** e **F₂Z** possuem dois cátions para cada ânion complexo, é mais adequado comparar os resultados da tabela 47 com os resultados obtidos para as composições com 1,9 mmol dos sais **A** e **F** (tabela 39). Diferente do que foi observado para os sais quaternários **A** e **F**, as presenças dos complexos **A₂Z** e **F₂Z** quase dobraram o valor de torque mínimo (M_L) quando comparados ao controle NR. Os efeitos desses aceleradores experimentais foram ainda mais expressivos para o torque máximo (M_H), em comparação com **A** e **F** (tabelas 39 e 47). Assim, embora a presença dos cátions seja importante para a atividade de **A₂Z** e **F₂Z**, fica claro que o ânion complexo desempenha um papel essencial no processo de formação das ligações cruzadas com esses aceleradores.

O tempo ótimo de cura de 12,94 minutos para 1,9 mmol de **A** (tabela 39) diminuiu para 8,54 minutos quando a vulcanização é realizada com o complexo **A₂Z**. Considerando que ambas as misturas contêm 1,9 mmol de **A**, ficou evidente que o sal complexo tem um desempenho superior em termos de velocidade de cura ao do brometo de tetrabutilamônio (**A**). Para o sal **F** foi encontrado um valor de t_{90} de 19,93 minutos (tabela 39), enquanto o sal complexo de zinco correspondente (**F₂Z**) atingiu

tempo ótimo de cura de 1,50 minutos, confirmando a importância do ânion complexo zinco-ditiocarbimato no processo de cura.

As figuras 59 e 60 mostram uma comparação das curvas reométricas para os complexos e os respectivos haletos do contra-íon.

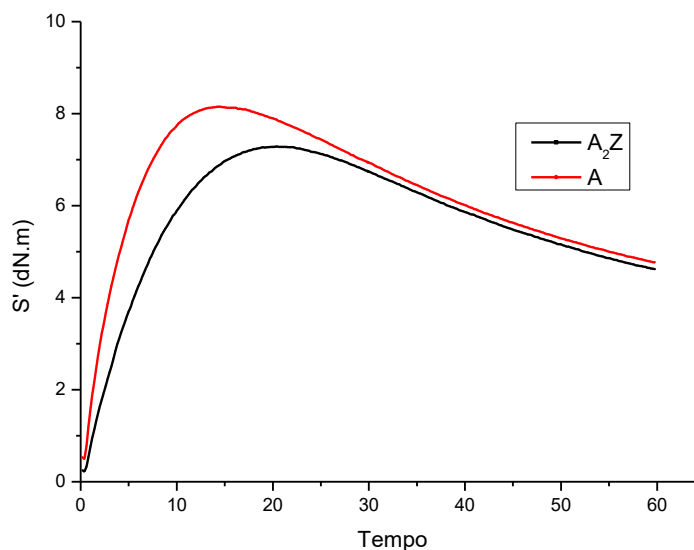


Figura 59. Curvas reométricas para o complexo A_2Z a 0,95 mmol e para o sal A a 1,9 mmol, na temperatura de 160 °C.

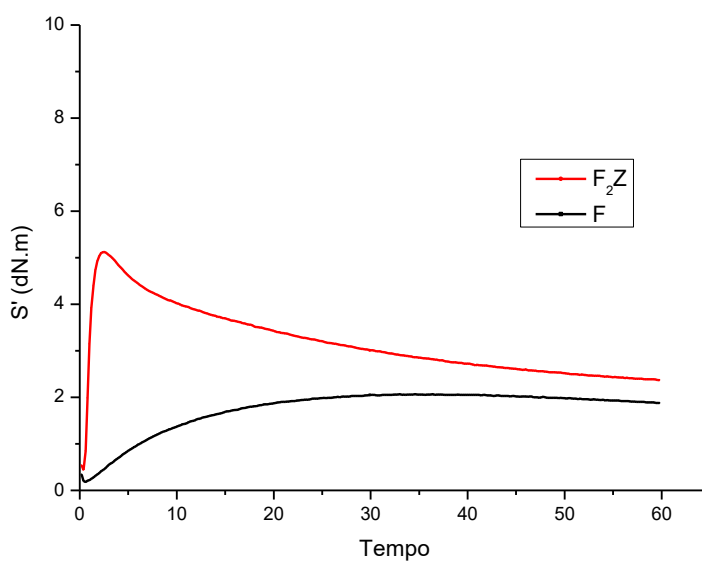


Figura 60. Curvas reométricas para o complexo F_2Z a 0,95 mmol e para o sal F a 1,9 mmol, na temperatura de 160 °C.

As curvas das figuras 59 e 60 ilustram o resultado do sinergismo da combinação entre o cátion e o ânion. Nos dois casos estudados, a curva reométrica é deslocada para menores valores de tempo quando os complexos A_2Z e F_2Z são adicionados ao polímero, em comparação com A e F, respectivamente. Além disso, também pode-se notar um incremento no valor de torque em ambos os casos, sendo que para F_2Z esse efeito é mais significativo.

Os resultados da tabela 47 e das figuras 59 e 60 indicam que os complexos de zinco com ditiocarbimatos são versáteis aceleradores da vulcanização da borracha natural e que os cátions escolhidos para preparação desses compostos podem modular o processo de acordo com as propriedades mecânicas desejadas.

Com o objetivo de avaliar a influência dos diferentes cátions nas propriedades mecânicas dos vulcanizados preparados com os aceleradores experimentais, as massas poliméricas contendo os complexos A_2Z e F_2Z foram curadas durante tempos iguais aos respectivos t_{90} e, posteriormente, foram produzidos os corpos de prova para realização de ensaios mecânicos. Esses resultados são mostrados na tabela 48.

Tabela 48. Média dos valores das propriedades mecânicas para composições de borracha natural vulcanizada com 0,95 mmol de A_2Z e F_2Z , a 160 °C.

Aditivo	Dureza (Shore A)	Resistência à tração (MPa)	Módulo a 300% (MPa)	Resistência ao rasgo (N.mm ⁻¹)	Alongamento na ruptura (%)
A_2Z	34,7 ± 0,6	20,7 ± 1,6	2,05 ± 0,10	28,3 ± 1,7	596 ± 6
F_2Z	31,7 ± 0,6	17,3 ± 0,9	1,22 ± 0,04	26,6 ± 2,2	731 ± 13

Os resultados da tabela 48 mostraram que os corpos de prova obtidos das composições contendo 0,95 mmol de A_2Z foram mais resistentes que aqueles preparados com F_2Z . Esses resultados estão de acordo com a variação do torque (tabela 47) e indicaram que, apesar de mais lentos, o processo de formação das ligações cruzadas é mais eficiente na presença do complexo A_2Z . Essa observação também é consistente com os dados determinados para os haletos desses cátions, em que a vulcanização com 1,9 mmol do sal **A** atingiu um maior valor de variação do torque (tabela 39) e melhores propriedades mecânicas que o sal **F** (tabela 40). É interessante notar que o sal **F** sozinho não melhorou de forma apreciável a vulcanização quando comparado com o controle NR (tabelas 39 e 40). Apesar disso,

os dados obtidos com o complexo **F₂Z** indicaram que o ânion ditiocarbimato de zinco se comporta como um ultra-acelerador e melhora consideravelmente as propriedades mecânicas dos vulcanizados quando comparados com **F** e com NR (tabelas 47 e 48).

Comparando os resultados obtidos para os aceleradores experimentais **A₂Z** e **F₂Z** com aqueles determinados para os aceleradores comerciais, todos a 0,95 mmol (tabelas 44 e 47), as propriedades mecânicas para os corpos de prova de **A₂Z** e **F₂Z** foram superiores, especialmente para a resistência à tração e o módulo a 300%. Mesmo a adição do dobro da quantidade de acelerador comercial (1,9 mmol, tabela 44) ainda não é suficiente para atingir o valor de resistência obtido com o uso de 0,95 mmol de **A₂Z**.

Alguns aceleradores ditiocarbamatos, sulfenamidas e tiurans podem se decompor durante e após o processo de vulcanização, liberando aminas. Essas aminas podem reagir com agentes nitrosantes e produzir nitrosaminas carcinogênicas. Por exemplo, *N*-nitrosodimetilamina (NDMA), produzida por TMTD, e *N*-nitrosodietilamina (NDEA), formada a partir do ZDEC, são nitrosaminas carcinogênicas (SEN *et al.*, 1987; VIRDI *et al.*, 2019). Nesse contexto, uma vantagem de se utilizar **A₂Z** e **F₂Z** como aceleradores está no fato de os *N*-R-sulfonilditiocarbimatos não serem derivados de aminas, mas sim de sulfonamidas. Portanto, os complexos com *N*-R-sulfonilditiocarbimatos como **A₂Z** e **F₂Z** são aceleradores livres de nitrosaminas (INCAVO e SCHAFER, 2006; MARIANO *et al.*, 2008).

4. CONCLUSÃO

Neste capítulo foram avaliadas as atividades de 14 alilditiocarbimatos de tetrafenilfosfônio, oito haletos de amônio e fosfônio quaternários e dois sais complexos de zinco com ditiocarbimato na vulcanização da borracha natural em comparação com aceleradores comerciais.

Os resultados para os alilditiocarbimatos de tetrafenilfosfônio mostraram que os vulcanizados de borracha natural com os compostos **20eE-20IE** e **21eE-21IE** apresentaram boas propriedades mecânicas. Com exceção da substância **21jE**, todos vulcanizados preparados na presença de sais alilditiocarbimatos atingiram maiores valores de resistência à tração (9,33 a 15,11 dN.m) do que os aceleradores comerciais TBBS e MBTS (5,94 e 6,3 dN.m, respectivamente), e proporcionaram resistência à

tração estatisticamente maior ou igual àsquelas proporcionadas pelos ultra-aceleradores TMTD e ZDEC (8,97 e 10,20 dN.m, respectivamente). Apesar de ter sido o composto menos ativo, **21fE** ainda assim atingiu resultados estatisticamente equivalentes aos dos aceleradores TBBS e MBTS.

Para as duas séries de compostos estudados (**20eE-20IE** e **21eE-21IE**), os sais mais promissores, apresentando as melhores propriedades mecânicas, foram preparados com o grupo fenilsulfonilditiocarbimato (**20eE** e **21eE**), indicando que a porção do ditiocarbimato sem substituintes no anel aromático contribuiu para a melhor atividade do acelerador. Sendo assim, essas seriam duas substâncias de escolha para serem utilizadas como modelos para novos estudos de vulcanização com essa classe de compostos. Além disso, novas composições de borracha podem ser preparadas incorporando-se cargas de reforço, como negro de fumo e mica, por exemplo.

O estudo da adição de oito haletos de amônio e fosfônio quaternários a composições de borracha natural mostrou que essas substâncias podem aumentar a variação do torque e melhorar as propriedades mecânicas dos vulcanizados, dependendo da natureza dos grupos orgânicos ligados ao átomo central do cátion. Quatro cadeias alifáticas com grupos butila apresentam melhor desempenho do que grupos aromáticos.

Entre os sais estudados neste trabalho, o brometo de tetrabutílamônio **A** e brometo de tetrabutílfosfônio **C** foram os sais que produziram as melhores propriedades. Esses resultados também mostraram que a natureza do átomo central no cátion não é de grande importância para os resultados, tendo o sal **C** apresentado desempenho ligeiramente superior ao sal **A** na maioria dos parâmetros avaliados.

Também foi analisado neste trabalho o impacto da variação da quantidade de sal **A** nas propriedades dos vulcanizados. Os resultados mostraram que a velocidade de cura com o sal quaternário **A** depende da concentração desse aditivo na matriz polimérica. Uma pequena quantidade de **A**, como 0,2 g, é suficiente para atingir o dobro da variação do torque, com uma redução de aproximadamente 5 minutos no tempo ótimo de cura da vulcanização da borracha natural, nas condições testadas. A variação da concentração de **A** também mostrou uma correlação positiva com as propriedades mecânicas dos vulcanizados, entretanto as diferenças foram menos proeminentes.

Os experimentos contendo misturas de brometo de tetrabutilamônio (**A**) e os aceleradores comerciais indicaram que a adição deste sal melhorou as propriedades mecânicas dos vulcanizados, promovendo um aumento da resistência dos corpos de prova. Além de melhorarem as propriedades mecânicas, os tempos ótimos de cura também foram reduzidos quando o sal **A** foi combinado com MBTS ou TBBS. Já na presença dos ultra-aceleradores TMTD e ZDEC, foi observado um aumento de t_{90} com a adição de **A**. Porém, esse pequeno aumento é compensado pelo aumento do torque e da resistência à tração e ao rasgo.

Foi verificado que é possível reduzir a quantidade de acelerador adicionada, com a adição do sal **A** à mistura. Esse resultado é bastante promissor, visto que com a adição de um sal de preço acessível foi possível reduzir a quantidade de um reagente que é precursor de substâncias cancerígenas, alcançando, ainda, melhores propriedades mecânicas da borracha vulcanizada.

A análise estatística dos experimentos contendo variação das quantidades de TBBS e **A** e da temperatura indicaram que o tempo ótimo de cura e o índice de velocidade de cura foram mais dependentes da quantidade de TBBS do que do sal **A**. Para a velocidade de cura, são preferíveis maiores quantidades de TBBS do que de **A**. Já a variação do torque apresentou um comportamento inverso, sendo mais dependente da concentração de **A**, indicando que o sal quaternário auxilia no mecanismo de formação das ligações cruzadas.

Diferentemente dos aceleradores comerciais, que são formados por moléculas neutras, os complexos de zinco com ditiocarbimatos são espécies aniônicas. Então, foi possível investigar a influência de diferentes cátions quaternários nesses aceleradores experimentais. Os resultados obtidos para os complexos bis(*N*-fenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio (**A₂Z**) e bis(*N*-fenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de benziltributilamônio (**F₂Z**) indicaram que essas substâncias são aceleradores versáteis, possibilitando a modulação das propriedades reométricas e mecânicas através da escolha do cátion adequado.

O complexo **F₂Z** foi um acelerador mais rápido que os comerciais e os vulcanizados apresentaram propriedades reométricas similares às determinadas para o ultra-acelerador comercial ZDEC. Já o tempo ótimo de cura para o sal **A₂Z** foi comparável ao do acelerador TBBS. Esses aceleradores experimentais **A₂Z** e **F₂Z**

produziram vulcanizados com propriedades mecânicas iguais ou superiores aos corpos de prova produzidos com os aceleradores comerciais.

Esses resultados indicam que os estudos da combinação de cátions quaternários e ânions derivados de ditiocarbimatos ainda precisam ser expandidos. Como foram estudados apenas oito cátions quaternários para um complexo de zinco com ditiocarbimato, não foi possível ter conclusões detalhadas acerca das relações estrutura-atividade. Novos cátions e outros ânions complexos podem ser avaliados a fim de se encontrarem os aditivos ideais para a produção de borrachas com as propriedades adequadas às diversas aplicações. Outros derivados de ditiocarbimatos (complexos de níquel, cobalto e estanho, dissulfetos, sais alilditiocarbimatos, entre outros) também podem inseridos em um trabalho futuro. Além disso, há espaço também para mudanças nos demais aditivos para a vulcanização, em que se poderia avaliar a possibilidade de diminuição da quantidade de óxido de zinco e resultados da adição de cargas de reforço, por exemplo.

Neste trabalho não foi possível fazer uma comparação direta entre os desempenhos do alilditiocarbimatos de tetrafenilfosfônio (**20eE-20IE** e **21eE-21IE**) e os sais complexos de zinco-ditiocarbimato (**A₂Z** e **F₂Z**), pois, além das diferenças estruturais, os dois conjuntos de ensaios foram realizados com diferentes lotes de borracha natural. Por se tratar de um produto natural, ocorrem variações na sua composição que refletem nos resultados obtidos. Além disso, as concentrações dos alilditiocarbimatos e dos complexos de zinco nas composições produzidas foram diferentes. Para realizar uma boa comparação entre as atividades dessas duas classes de ânions derivados de ditiocarbimatos e da influência de cátions nessas séries de compostos, seria interessante incluir os mesmos cátions e os mesmos grupos ditiocarbimato tanto nos alilditiocarbimatos quanto nos complexos de zinco e realizar a vulcanização exatamente com as mesmas condições experimentais. Cátions mais simples também podem ser considerados, como o cátion potássio, por exemplo.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho foram descritas a síntese de 10 novos bis-alilditiocarbimatos moleculares e de 23 novos sais de alilditiocarbimatos de fosfônio e amônio substituídos.

Com esses novos compostos almejavam-se possíveis aplicações como agroquímicos ou na vulcanização da borracha natural, uma vez que outros derivados de ditiocarbimatos já apresentaram essas propriedades em trabalhos anteriores.

Os bis-alilditiocarbimatos (**15a-j**) são sólidos brancos muito pouco solúveis em água. Essa baixa solubilidade dificultou a realização de ensaios de atividade antifúngica, uma vez que os meios de cultura para testes *in vitro* são aquosos. Como, mesmo nessas condições, os compostos se mostraram ativos, talvez seja interessante a pesquisa por um adjuvante que permita uma melhor dispersão dos bis-alilditiocarbimatos, para melhor avaliação de seu potencial agroquímico. Neste trabalho, os compostos **15b** e **15c**, contendo os grupos *N*-etilsulfonilditiocarbimato e *N*-butilsulfonilditiocarbimato, respectivamente, foram os mais ativos desta série. Esses compostos apresentaram valores de IC₅₀ iguais a 1,07 e 0,62 mmol.L⁻¹, para **15b** e **15c**, respectivamente, na inibição do crescimento micelial de *B. cinerea*. Em ensaios de germinação de esporos de *H. vastatrix*, mais uma vez os compostos **15b** e **15c** obtiveram os melhores desempenhos e tiveram seus valores de IC₅₀ determinados, sendo de 0,18 mmol.L⁻¹ para **15b** e 0,13 mmol.L⁻¹ para **15c**. Assim, **15b** e **15c** seriam os protótipos de escolha para um aprofundamento do estudo da atividade antifúngica dessa classe de compostos.

Os sais de alilditiocarbimatos **16cA-F**, **17cA-F**, **18cA-F** e **19cA-F** preparados neste trabalho formam compostos estáveis com diversos cátions. É interessante notar seu comportamento como líquidos iônicos, pois aqueles que não são óleos à temperatura ambiente, são sólidos de baixo ponto de fusão. A síntese dos alilditiocarbimatos se mostrou estereosseletiva, como confirmado por difração de raios-X. Monocristais dos sais **20eE** e **21eE**, que são alilditiocarbimatos análogos preparados anteriormente, foram obtidos e os estudos cristalográficos confirmaram a estereoquímica *Z* dos ânions. Os sais da série **20eE-20IE** também se comportam

como líquidos iônicos, o que foi parcialmente explicado pelos potenciais eletrostáticos moleculares mapeados para suas superfícies de Hirshfeld.

Os sais **16cA-F** e **19cA-F** foram pouco ativos *in vitro* contra *C. acutatum*, *R. solani* e *F. oxysporum* e apresentaram melhores resultados com os fungos *B. cinerea* e *S. Sclerotiorum*. Além disso, os testes iniciais também indicaram que os sais preparados com os cátions contendo mais grupos alifáticos (**A**, **B** e **C**) foram menos ativos. Assim, os estudos foram aprofundados com os compostos **16cD-F**, **17cD-F**, **18cD-F** e **19cD-F** contra *B. cinerea* e *S. sclerotiorum*.

Os ensaios dos compostos **16cD-F**, **17cD-F**, **18cD-F** e **19cD-F** mostraram que os compostos contendo o cátion **E** controlaram de maneira mais eficiente o crescimento micelial de *B. cinerea*, em comparação com as substâncias contendo **D** e **F**. Também foi observado que a posição do átomo de cloro no anel aromático proveniente da porção da estrutura derivada do aduto de MBH influenciou na atividade antifúngica resultando em uma diminuição no valor de IC₅₀ com a mudança do halogênio da posição *orto* (**16cD-F**) para a posição *para* (**17cD-F**). Os compostos **17cE**, **18cE** e **19cE** apresentaram atividade semelhante à dos fungicidas comerciais Ziram e Manzate na concentração de 0,5 mmol.L⁻¹, inibindo em 100% o crescimento micelial da colônia de *B. cinerea*.

Assim como nos ensaios com *B. cinerea*, o crescimento micelial de *S. sclerotiorum* foi melhor controlado por compostos contendo o cátion tetrafenilfosfônio (**E**). Os sais **16cE** e **19cE** apresentaram os menores valores de IC₅₀, sendo as substâncias mais promissoras deste estudo. Também foi possível notar que a presença de um átomo de cloro no ânion levou à formação de substâncias que apresentaram menores valores de IC₅₀, tanto na série preparada com o cátion butiltrifenilfosfônio **D** (**16cD** e **17cD**) quanto com a série contendo tetrafenilfosfônio **E** (**16cE**).

Os resultados obtidos nesse trabalho indicaram que os compostos contendo cátions fosforados foram mais ativos frente aos micro-organismo testados. Entretanto, nesse estudo não foi avaliado o comportamento do crescimento das colônias na presença apenas dos haletos dos cátions. Além dessa avaliação, em continuidade a este trabalho, podem ser realizados ensaios *in vivo*, com as substâncias mais promissoras selecionadas.

Foram avaliadas as atividades de 14 alilditiocarbimatos de tetrafenilfosfônio, oito sais de amônio e fosfônio e dois complexos de zinco na vulcanização da borracha natural em comparação com aceleradores comerciais e com o controle sem acelerador (NR).

Os vulcanizados de borracha natural contendo os alilditiocarbimatos de tetrafenilfosfônio **20eE-20IE** e **21eE-21IE** apresentaram boas propriedades mecânicas, sendo comparáveis ou superiores em qualidade em relação aos aceleradores comerciais. Para as duas séries de compostos estudados (**20eE-20IE** e **21eE-21IE**), os sais que apresentaram as melhores propriedades foram preparados a partir do *N*-fenilsulfonilditiocarbimato (com o grupo **e**), indicando que a porção do ditiocarbimato com anel aromático sem substituintes contribuiu mais para ação dessa nova classe de aceleradores, que os substituídos. Esses resultados nos ajudaram a decidir qual ditiocarbimato seria utilizado na síntese dos complexos de zinco.

A avaliação das composições de borracha natural contendo os oito haletos de amônio e fosfônio quaternários mostrou que essas substâncias podem aumentar a variação do torque e melhorar as propriedades mecânicas dos vulcanizados, dependendo da natureza dos grupos orgânicos ligados ao átomo central do cátion. Quatro cadeias alifáticas com grupos butila apresentam melhor desempenho do que grupos aromáticos. Os sais brometo de tetrabutílamônio **A** e brometo de tetrabutílfosfônio **C** produziram os artefatos de borracha com as melhores propriedades.

Os ensaios sobre o impacto da variação da quantidade de sal **A** nas propriedades dos vulcanizados mostraram que a velocidade de cura com o sal quaternário **A** depende da concentração desse aditivo na matriz polimérica. A concentração de **A** também mostrou uma correlação positiva com as propriedades mecânicas dos vulcanizados, entretanto as diferenças foram menos proeminentes.

Os experimentos contendo misturas de brometo de tetrabutílamônio (**A**) e os aceleradores comerciais indicaram que a adição deste sal melhorou as propriedades mecânicas dos vulcanizados, promovendo um aumento da resistência dos corpos de prova. Além disso, os tempos ótimos de cura foram reduzidos quando o sal **A** foi combinado com MBTS ou TBBS, mas foi observado um pequeno aumento de t_{90} com TMTD e ZDEC. Mesmo com esse aumento, o sal **A** é um aditivo promissor, pois pode

permitir a formação de borracha de boa qualidade, com a redução da quantidade necessária dos aceleradores potencialmente tóxicos.

A análise estatística dos experimentos contendo variação das quantidades de TBBS e **A** e da temperatura indicaram que o tempo ótimo de cura e o índice de velocidade de cura foram mais dependentes da quantidade de TBBS do que do sal **A**. Já a variação do torque apresentou um comportamento inverso, sendo mais dependente da concentração de **A**, indicando que o sal quaternário auxilia no mecanismo de formação das ligações cruzadas.

Os resultados obtidos para os complexos bis(*N*-fenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio (**A₂Z**) e bis(*N*-fenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de benziltributilamônio (**F₂Z**) indicaram que essas substâncias são aceleradores versáteis, possibilitando a modulação das propriedades reométricas e mecânicas através da escolha do cátion adequado. A ampliação dos estudos com essas substâncias é bastante interessante pois, por serem derivados de sulfonamidas, não produzirão nitrosaminas. Este trabalho produziu um novo ultra-acelerador (**F₂Z**), e mostrou que os complexos de ditiocarbimatos com os cátions adequadamente escolhidos são capazes de produzir borrachas de qualidade igual ou superior àquelas fornecidas por aceleradores comerciais.

Os resultados mais promissores desse trabalho foram aqueles obtidos com a vulcanização da borracha natural. Os interessantes resultados obtidos na presença dos complexos de zinco mostraram que ainda temos um amplo campo de estudo sobre a combinação de derivados de ditiocarbimatos e sais quaternários e sua utilização na vulcanização. Além dos complexos de metais de transição, os sais orgânicos, como os alilditiocarbimatos, também podem ser melhor estudados avaliando se o mesmo efeito sinérgico observado para os complexos de zinco com seus cátions também ocorreria com essas substâncias.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AKIBA, M.; HASHIM, A. S. Vulcanization and crosslinking in elastomers. **Progress Polymer Science**, v. 22, n. 3, p. 475-521, 1997.
- ALBUINI, N. M. **Síntese e caracterização de alilditiocarbimatos derivados de adutos de Morita-Baylis-Hillman e avaliação de sua atividade antifúngica e acelerador da vulcanização da borracha natural**. 2016. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Viçosa.
- ALBUINI-OLIVEIRA, N.M.; RUBINGER, M.M.M.; GUILARDI, S.; SOUZA, R.A.C.; ELLENA, J.; ALVAREZ, N.; TAVARES, E.C.; ZACCHI, C.H.C.; VIDIGAL, A.E.C.; LIMA, M.S.; ZAMBOLIM, L. New allyldithiocarbamate salts: Synthesis, structure and antifungal activity. **Journal of Molecular Structure**, v.1214, p.128, 2020.
- ALFENAS, A. C.; MAFIA, R. G. **Métodos em Fitopatologia**. Viçosa: Editora UFV. 2007. 382p.
- ALLEN, F.H.; KENNARD, O.; WATSON, D.G.; BRAMMER, L.; ORPEN, A.G.; TAYLOR, R. Tables of bond lengths determined by X-ray and neutron diffraction. Part 1. Bond lengths in organic compounds, **Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2**, v.12, p. S1-S19, 1987.
- ALVES, L. C.; **Síntese, caracterização, estudo da atividade aceleradora na vulcanização da borracha natural e da atividade antifúngica de dissulfetos e complexos de zinco com ditiocarbimatos**. 2009. 289p. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, 2009.
- ALVES, L. C.; RUBINGER, M. M. M.; LINDEMANN, R. H.; PERPETUO, G. J.; JANCZACK, 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**, v. 103, p. 1045-1053, 2009.
- ALVES, L.C.; RUBINGER, M.M.M.; TAVARES, E.C.; JANCZAK, J.; PACHECO, E.B.A.V.; VISCONTE, L.L.Y.; OLIVEIRA, M.R.L. Syntheses, spectroscopic characterization, crystal structure and natural rubber vulcanization activity of new

disulfides derived from sulfonyldithiocarbimates. **Journal of Molecular Structure**, v.1048, p.244, 2013.

AMARANTE, G.W.; CAVALLARO, M.; COELHO, F. Hyphenating the Curtius Rearrangement with Morita-Baylis-Hillman Adducts: Synthesis of Biologically Active Acyloins and Vicinal Aminoalcohols. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 22. n.8, 1568-1584, 2011.

AMIM, R. S.; OLIVEIRA, M. R. L.; JANCZAK, J.; RUBINGER, M. M.M.; VIEIRA, L. M.M.; ALVES, L.C.; ZAMBOLIM, L. Syntheses, characterization, crystal structure and antifungal activity of four tetraphenylphosphonium bis(*N*-R-sulfonyldithiocarbimato) zincate(II) salts. **Polyhedron**, v. 30, p. 683-689, 2011.

ASTM D 2084-17, American Society for Testing and Materials, "Vulcanization characteristics using oscillation disk cure meter".

ASTM D 2240-15e1, American Society for Testing and Materials, "Standard test method for rubber property — Durometer hardness".

ASTM D 3182-16, American Society for Testing and Materials, "Standard Practice for Rubber-Materials, Equipment, and Procedures for Mixing Standard Compounds and Preparing Standard Vulcanized Sheets".

ASTM D 412-16, American Society for Testing and Materials, "Standard test method for rubber properties in tension".

ASTM D 624-00, American Society for Testing and Materials, "Standard test method for rubber property — Tear resistance".

AVELINO, J.; CRISTANCHO, M.; GEORGIU, S.; IMBACH, P.; AGUILAR, L.; BORNEMANN, G.; LÄDERACH, P.; ANZUETO, F.; HRUSKA, A.J.; MORALES, C. The coffee rust crises in Colombia and central America (2008–2013): Impacts, plausible causes and proposed solutions. **Food Security**, v. 7, p. 303–32, 2015.

BARAK, E.; EDGINGTON, L. V. Cross-resistance of *Botrytis cinerea* to captan, thiram, chlorothalonil, and related fungicides. **Canadian Journal of Plant Pathology**, v. 6, p.318-320, 1984.

BASAVAIHAH, D.; RAO, A. J.; SATYANARAYANA, T. Recent Advances in the Baylis–Hillman Reaction and Applications. **Chemical Reviews**, v. 103, p. 811-892, 2003.

BASAVAIHAH, D.; VEERARAGHAVAIHAH, G. The Baylis–Hillman reaction: a novel concept for creativity in chemistry. **Chemistry Society Review**, v. 41, p. 68-78, 2012.

BOLAND, G.J.; HALL, R. Index of plant hosts of *Sclerotinia sclerotiorum*. **Canadian Journal of Plant Pathology**, v.16, p.93, 1994.

BOMFIM FILHO, L.F.O.; OLIVEIRA, M.R.L.; MIRANDA, L.D.L.; VIDIGAL, A.E.C.; GUILARDI, S.; SOUZA, R.A.C.; ELLENA, J.; ARDISSON, J.D.; ZAMBOLIM, L.; RUBINGER, M.M.M. Syntheses, characterization and antifungal activity of novel dimethylbis(*N*-R-sulfonyldithiocarbimato)stannate(IV) complexes. **Journal of Molecular Structure**, v.1129, p.60-67, 2017.

BOTTEGA, F. C.; OLIVEIRA, M. R. L.; GARCIA, C. V.; MENEZES, D. C.; RUBINGER, M. M. M.; ZAMBOLIM, L. Syntheses, characterization and antifungal activity of tris(1,10-phenanthroline) iron (II) bis(*N*-R-sulfonyldithiocarbimate) zincate (II). **Química Nova**, v. 36, p. 803-807, 2013.

BHOWMICK, A. K.; HALL, M. K.; BENAREY, H. A. **Rubber Products Manufacturing Technology**. Marcel Dekker, New York, 1994.

CAI, J. X.; ZHOU, Z. H.; ZHAO, G. F.; TANG, C.C. Dramatic rate acceleration of the Baylis-Hillman reaction in homogeneous medium in the presence of water. **Organic Letters**, v.4, p. 4723-4725, 2002.

CASTRO, R. A. ; OLIVEIRA, M. R. L. ; JANCZACK, J. ; RUBINGER, M. M. M. . Syntheses and characterization of novel heteroleptic nickel complexes with dithiocarbimates and trithiocarbimates. **Inorganica Chimica Acta (Testo stampato)**, v. 462, p. 195-203, 2017.

CHUTIA, M.; BHUYAN, D.; PATHAK, M. G.; SARMA, T. C.; BORUAH, P. Antifungal activity and chemical composition of *Citrus reticulata* Blanco essential oil against phytopathogens from north east India. **LWT – Food Science and Technology**, v. 42, p. 777-780, 2009.

COELHO, F.; ALMEIDA, W.P.; VERONESE, D.; MATEUS, C.R.; LOPES, E.C.D.S.; ROSSI, R.C.; SILVEIRA, G.P.C.; PAVAMA, C.H. Ultrasound in Baylis–Hillman reactions with aliphatic and aromatic aldehydes: scope and limitations. **Tetrahedron**, v. 58, 7437, 2002.

COHEN, M. P.; D'SIDOCKY, R. Rubber Chemicals. Em: **Encyclopedia of Polymer Science and Technology**, John Wiley & Sons, Inc., v. 11, p. 577-612, 2005.

CORAN, A. Y.; Vulcanization. Em: MARK, J. E.; ERMAN, B.; EIRILICH, F. R. Science and Technology of Rubber Third edition. Amsterdam: Academic Press, cap. 7, p. 322-366, 2005.

COSTA, H. M. da; VISCONTE, L. L.Y; NUNES, R. C. R. Aspectos Históricos da Vulcanização. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.13, n.2, p.125-129, 2003.

CUNHA, L. M. G. Síntese de complexos de metais com ditiocarbimatos e estudo de sua atividade como aceleradores na vulcanização da borracha natural. 2008. 171 p. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, 2008.

CUNHA, L. M. G.; RUBINGER, M. M. M.; SABINO, J. R.; VISCONTE, L. L. Y.; OLIVEIRA, M. R. L.; Syntheses, crystal structure and spectroscopic characterization of bis(dithiocarbimate)-nickel(II)-complexes: A new class of vulcanization accelerators. **Polyhedron**, v. 29, p. 2278-2282, 2010.

CUNHA, L. M. G.; RUBINGER, M. M. M.; OLIVEIRA, M. R. L.; TAVARES, E. C.; SABINO J. R.; PACHECO, E. B. A. V.; VISCONTE, L. L. Y.; Syntheses, crystal structure and spectroscopic characterization of bis(dithiocarbimate)-zinc(II)-complexes: a new class of vulcanization accelerators. **Inorganica Chimica Acta**, v. 383, p. 194-198, 2012.

DAS, B.; BANERJEE, J.; RAVINDRANATH, N. A simple and facile stereoselective synthesis of (Z)- and (E)-allyl halides catalyzed by silica supported sodium hydrogen sulfate: factors influencing the yields and stereochemistry of allyl halides. **Tetrahedron**, n.60, p.8357–8361, 2004.

DEBNATH, S.C.; BASU, D.K. Studies on Cure Synergism. 1. Effect of Safe Zinc Dithiocarbamates on NR Vulcanization Accelerated by Thiazole-Based Accelerators. **Applied Polymer Science**, v.52, p.597, 1994.

DIAS, L. C.; RUBINGER, M. M. M.; REIS, J. P. B.; ARDISSON, J. D.; MENDES, I. C.; LIMA, G. M.; ZAMBOLIM, L.; OLIVEIRA, M. R. L. Syntheses, crystal structure, spectroscopic characterization and antifungal activity of novel dibutylbis(N-R-sulfonyldithiocarbimato)stannate (IV) complexes. **Polyhedron**, v. 47, p. 30-36, 2012.

DIN 53504:2009-17: Testing of rubber - determination of tensile strength at break, tensile stress at yield, elongation at break and stress values in a tensile test, Berlin, 2017.

ELAD, Y.; WILLIAMSON, B.; TUDZYNSKI, P.; DELEN, N. *Botrytis spp.* and diseases they cause in agricultural systems – An introduction. In *Botrytis: Biology, Pathology and Control*; Elad, Y.; Williamson, B.; Tudzynski, P., Delen, N., Eds.; Springer: Dordrecht, p.1-8, 2007.

ESPERANTE, D. Estatísticas e Tendências da Borracha Natural. ABRABOR, 2017. Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/camaras-setoriais-tematicas/documentos/camaras-setoriais/borracha-natural/2017/38a-ro/app-abrabor-38ro-borracha.pdf/view> Acesso 05/2020.

FERREIRA, M.; FERNANDES, L.; SÁ, M. M. A Highly efficient and general method for the preparation of (Z)-allylic bromides derived from Morita-Baylis-Hillman Adducts. **Journal Brazilian Chemical Society**, v. 20, p. 564-568, 2009.

FRANCA, E. F.; OLIVEIRA, M. R. L.; GUILARDI, S.; ANDRADE, R. P.; LINDEMANN, R. H.; AMIM JR., J.; ELLENA, J.; BELLIS, V. M.; RUBINGER, M. M. M.; Preparation, crystal structure and spectroscopic characterization of nickel(II) complexes with dithiocarbimate derivated of sulfonamides. **Polyhedron**, v.25, p.2119-2126, 2006.

GARCÍA, V. G.; ONCO, M. A. P.; SUSAN, V. R. Biology and systematics of the form genus *Rhizoctonia*. **Spanish Journal of Agricultural Research**, v. 4, n.1, p.55-79, 2006.

Governo Federal, MAPA (Ministério da Agricultura e Pecuária). Agropecuária puxa o PIB de 2017. Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/noticias/agropecuaria-puxa-o-pib-de-2017> (Acesso em 19/05/2018).

Governo Federal, MAPA (Ministério da Agricultura e Pecuária). Agropecuária cresceu 13 % em 2017. Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/noticias/agropecuaria-cresceu-13-em-2017>. (Acesso em 21/05/2020).

Governo Federal, IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística). PIB cresce 1,1% em 2019 e fecha o ano em R\$ 7,3 trilhões. Disponível em: <https://agenciadenoticias.ibge.gov.br/agencia-sala-de-imprensa/2013-agencia-de-noticias/releases/27006-pib-cresce-1-1-em-2019-e-fecha-o-ano-em-r-7-3-trilhoes>. (Acesso em 21/05/2020).

GOWDA, B. T.; JYOTHI, K. D'SOUZA, J. D. Infrared and NMR spectra of arylsulphonamides, 4-X-C₆H₄SO₂NH₂ and i-X, j-YC₆H₄SO₂NH₂ (X=CH₃; C₂H₅; F; Cl; Br; I; or NO₂ and i-X, j-Y=2,3-(CH₃)₂; 2,4-(CH₃)₂; 2,5-(CH₃)₂; 2-CH₃, 4-Cl; 2-CH₃, 5-Cl; 3-CH₃, 4-Cl; 2,4-Cl₂ or 3,4-Cl₂. **Zeitschrift für Naturforschung**, v.57a, p. 967-973, 2002.

GRISON, E. C. **Borracha e seus Aditivos: Componentes, Influências e Segredos**. Editora Letra e Vida, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, 2010.

GUERRA, B. B.; FURTADO, C. R. G.; COUTINHO, F. M. B. Avaliação reológica de elastômeros e suas composições. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14(4), p. 289-294, 2004.

GULLINO, M. L.; TINIVELLA, F.; GARIBALDI, A.; KEMMITT, G. M.; BACCI, L.; SHEPPARD, B. Mancozeb: Past, Present, and Future. **Plant Disease**, v.94, n.9, p.1076-1087, 2010.

HAN, M.; The rising threat of fungicide resistance in plant pathogenic fungi: *Botrytis* as a case study. **Journal of Chemical Biology**, v. 7, p.133-141, 2014.

HELGUERA, A. M.; GONZÁLEZ, M. P.; CORDEIRO, M. N. D. S.; PÉREZ, M. A. C. Quantitative structure – carcinogenicity relationship for detecting structural alerts in

nitroso compounds: species, rat; sex, female; route of administration, gavage. **Chemical Research in Toxicology**, v. 21, p. 633-642, 2008.

HUMMEL, H.U.; KORN, U. Dithiocarbimates from sulfonamides, Part 1: Preparation and X-ray crystal structures of $K_2[S_2C=N-SO_2-C_6H_5].2H_2O$ and $K_2[S_2C=N-SO_2-C_6H_4-Cl].2H_2O$. **Zeitschrift fur Naturforsch B**, v.44, p.24-28, 1989.

INCAVO, J.A; SCHAFFER, M.A. Simplified method for the determination of N-nitrosamines in rubber vulcanizates. **Analytica Chimica Acta**, v. 557, n. 3, p. 256-261, 2006.

ISMAIL, H; AHMAD, Z.; MOHD ISHAK ZA. Effects of a quaternary ammonium salt on the properties of carbon-black-filled natural rubber compounds. **Polymer International**, v.50, p.612, 2001.

IVEY, M. L. L.; NAVA-DIAZ C.; MILLER, S. A. Identification and management of *Colletotrichum acutatum* on immature bell peppers. **Plant Disease**, v.88, n.11, p.1198-2005, 2004.

JOSHI, R. A review of *Fusarium oxysporum* on its plant interaction and industrial use. **Journal of Medicinal Plants. Studies**, v.6, p.112, 2018.

KANCHI, S.; SINGH, P.; BISETTY, K. Dithiocarbamates as hazardous remediation agent: A critical review on progress in environmental chemistry for inorganic species studies of 20th century. **Arabian Journal of Chemistry**, v.7, p.11-25, 2014.

KUPPER, K. C.; GIMENES-FERNANDES, N.; PASSOS, F. A.; BETTI, J. A. Controle biológico de *Colletotrichum acutatum*, agente causal da queda prematura dos frutos cítricos. **Fitopatologia Brasileira**, v.28, n.3, p.251–257, 2003.

LI, J. Cyclohexanaminium 3,4,5,6-tetrachloro-2-(methoxycarbonyl)benzoate, **Acta Crystallographica Section E**, v. 67, p. 842, 2011.

LIMA-JUNIOR, C.G.; DE ASSIS, P.A.; SOUSA, S.C.; DE ANDRADE, N.G.; NERÍS, P.L.; SEGUNDO, L.V.; ANJOS, I.C.; CARVALHO, G.A.; ROCHA, G.B.; OLIVEIRA, M.R.; VASCONCELLOS, M.L. Efficient synthesis of 16 aromatic Morita-Baylis-Hillman adducts: biological evaluation on *Leishmania amazonenses* and *Leishmania chagasi*. **Bioorganic Chemistry**, v. 6, n. 38, p. 279 – 284, 2010.

LIMA-JÚNIOR, C. G.; VASCONCELLOS, M. L. A. A. Morita–Baylis–Hillman adducts: Biological activities and potentialities to the discovery of new cheaper drugs. **Bioorganic & Medicinal Chemistry**, v.20, p.3954–3971, 2012.

LINDEMANN, R. H. **Síntese, caracterização e avaliação da atividade fungicida de complexos de zinco (II) com ditiocarbimatos derivados de sulfonamidas**. 2004. 169 p.. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, 2004.

LOVISON, V. M. H.; BRITO, K. J. S.; PACHECO, G. S. **Metrologia e ensaios básicos na indústria da borracha**. São Leopoldo: Centro Tecnológico de Polímeros SENAI, 332 p., 2003.

MANIK, S. P.; BANERJEE, S. Sulfenamide Accelerated Sulfur Vulcanization of Natural Rubber in Presence and Absence of Dicumyl Peroxide. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 43, n. 6, p. 1311-1326, 1970.

MARIANO, R. M.; OLIVEIRA, M. R. L.; RUBINGER, M. M. M.; VISCONTE, L. L. Y. Synthesis, spectroscopic characterization and vulcanization activity of a new compound containing the anion bis(4-methylphenylsulfonyldithiocarbimato)zincato (II), **European Polymer Journal**, v. 43, p. 4706-4711, 2007.

MARIANO R. M.; COSTA, H. M.; OLIVEIRA, M. R. L.; RUBINGER, M. M. M.; VISCONTE, L. L. Y. The behavior of dithiocarbamate derivative as safety accelerator of natural rubber compounds. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 110, p. 1938-1944, 2008.

MARK, J. E.; BURAK E.; EIRICH, F. R. **Science and technology of rubber**. p. 322-326, 3ª edição, Elsevier, 2005.

McCAGHEY, M.; WILLBUR, J.; SMITH, D.L.; KABBAGE, M. The complexity of the *Sclerotinia sclerotiorum* pathosystem in soybean: virulence factors, resistance mechanisms, and their exploitation to control Sclerotinia stem rot. **Tropical Plant Pathology**, v.44, p.12e22, 2019.

MCGOVERN, R.J. Management of tomato diseases caused by *Fusarium oxysporum*. **Crop Protection**, v.73, p.78, 2015.

MCQUADE, D. T.; PRICE, K. E.; BROADWATER, S. J.; JUNG, H. M., Baylis-Hillman mechanism: a new interpretation in aprotic solvents. **Organic Letters**, v.7, p.147, 2005a.

MCQUADE, D. T.; PRICE, K. E.; BROADWATER, S. J.; WALKER, B. J., A new interpretation of the Baylis-Hillman mechanism. **Journal of Organic Chemistry**, v. 70, p. 3980, 2005b.

MOHANTY, T. R.; BHANDARI, V.; CHANDRA, A. K.; CHATTOPADHYAY, P. K.; CHATTOPADHYAY, S. Role of Calcium Stearate as a Dispersion Promoter for New Generation Carbon Black-Organoclay Based Rubber Nanocomposites for Tyre Application. **Polymer Composites**, v.34, p. 214-224, 2013.

MOSTONI, S.; MILANA, P.; Di CREDICO, B.; D'ARIENZO, M.; SCOTTI, R. Zinc-Based Curing Activators: New Trends for Reducing Zinc Content in Rubber Vulcanization Process. **Catalysts**, v. 9 (8), p. 664-685, 2019.

MOVAHED, S. O.; ANSARIFAR, A.; MIRZAIE, F. Effect of Various Efficient Vulcanization Cure Systems on the Compression Set of a Nitrile Rubber Filled with Different Fillers. **Journal of Applied Polymer Science**, v.132, n/a, 2015.

Nações Unidas Brasil: <https://nacoesunidas.org/acao/populacao-mundial/>, acesso em 30/05/2020.

NIEUWENHUIZEN, P. J.; EHLERS, A.; HAASNOOT, J. G.; JANSE, S. R.; REEDIJK, J.; BAERENDS, E-J. Mechanism of zinc (II) dithiocarbamate accelerated vulcanization uncovered: theoretical and experimental evidence. **Journal of American Chemistry Society**, v. 121, p. 163-168, 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**, v. 38, p. 757-761, 2015.

OLIVEIRA, I. T. D.; CUNHA, L. M. G.; VISCONTE, L. L. Y.; OLIVEIRA, M. R. L.; RUBINGER, M. M. M.; The evaluation of bis(4-methylphenylsulfonyldithiocarbimato)-zincate (II) (ZNIBU) activity in the vulcanization of NBR compounds and its effect on

their mechanical properties. **Chemistry & Chemical Technology**, v. 4, p. 237-240, 2010.

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

PELTIER, A.J.; BRADLEY, C.A.; CHILVERS, M.I.; MALVICK, D.K.; MUELLER, D.S.; WISE, K.A.; ESKER, P.D. Biology, yield loss and control of *sclerotinia* stem rot of soybean. **Journal of Integrated Pest Management**, v.3. p. B1eB7, 2012.

PETER, R.; SREELEKSHMI, R. V.; MENON, A. R. R. Cetyltrimethyl Ammonium Bromide Modified Kaolin as a Reinforcing Filler for Natural Rubber. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 26, p. 39-47, 2018.

PHILLIPS, M.W.A. Agrochemical industry development, trends in R&D and the impact of regulation. **Pest Management Science**, v. 76, p. 3348-3356, 2020.

PUSKAS, J.E.; GAUTRIAUD, E.; DEFFIEUX, A.; KENNEDY, J.P. Natural Rubber biosynthesis – A living carbocationic polymerization? **Progress in Polymer Science**, v. 31, p. 533-548, 2006.

RODRÍGUEZ, A.; ACOSTA, A.; RODRÍGUEZ, C.; Fungicide resistance of *Botrytis cinerea* in tomato greenhouses in the Canary Islands and effectiveness of non-chemical treatments against gray mold. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, v. 30, p. 2397-2406, 2014.

RUSSEL, P. E. The development of commercial disease control. **Plant Pathology**, v. 55 (5), p.585-594, 2006.

SÁ, M.M.; FERREIRA, M.; LIMA, E.S.; SANTOS, I.; ORLANDI, P.P.; FERNANDES, L. Antimicrobial activity of allylic thiocyanates derived from the Morita-Baylis-Hillman reaction. **Brazilian Journal of Microbiology**, v. 45, n. 3, p. 807-812, 2014.

SAEED, F.; ANSARIFAR, A.; ELLIS, R.J.; HAILE-MESKEL, Y.; IRFAN, M. S. Two Advanced Styrene-Butadiene/Polybutadiene Rubber Blends Filled with a Silanized Silica Nanofiller for Potential Use in Passenger Car Tire Tread Compound. **Journal of Applied Polymer Science**, v.123, p.1518, 2012.

SALKHORD, S.; GHARI, H. S. Synergistic reinforcement of NBR by hybrid filler system including organoclay and nano-CaCO₃. **Journal of Applied Polymer Science**, v.132, p. 1-14, 2015.

SEN, N.P.; BADDOO, P. A.; SEAMAN, S. W. Volatile Nitrosamines in Cured Meats Packaged in Elastic Rubber Nettings. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.35, 1987.

SILVA, M.F.O., COSTA, L.M., A indústria de defensivos agrícolas. **BNDES Setorial**, v. 35, p. 233-276, 2012.

SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X.; KIEMLE, D.J. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. 7^a edição, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2005.

SINGH, G.; MARIMUTHU, P.; DE HELUANI, C. S.; CATALAN, C. A. N. Antioxidant and biocidal activities of *Carumnigrum* (seed) essential oil, oleoresin, and their selected components. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, p. 174-181, 2006.

SINGH, V.; BATRA, S. Advances in the Baylis-Hillman reaction-assisted synthesis of cyclic frameworks. **Tetrahedron Letters**, v.64, n.20, p.4511, 2008.

SOARES, W.L.; PORTO, M. F. S. Uso dos agrotóxicos e seus impactos à saúde e ao ambiente. **Revista Saúde Pública**, Rio de Janeiro, 2011.

SRIDHAR, S. R.; RAJAGOPAL R. V.; RAJAVEL, R.; MASILAMANI, S.; NARASIMHAN, S. Antifungal activity of some essential oils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, p. 7596-7599, 2003.

TAVARES, E. C. **Síntese e caracterização de derivados de sulfonamidas e de adutos de Morita-Baylis-Hillman e sua atividade antifúngica e aceleradora da vulcanização da borracha natural**. Tese de doutorado em Agroquímica. UFV. 2013.

TAVARES, E. C. ; OLIVEIRA, M. R. L. ; JANCZACK, J. ; VIEIRA, C. G. ; ALVES, L. C. ; CASTRO, R. A. ; VIEIRA, L. ; LINDEMANN, R. H. ; PERPETUO, G. J. ; VISCONTE, L. L. Y. ; RUBINGER, M. M. M. . Syntheses, structural and spectroscopic characterization of novel zinc(II)-bis(trithiocarbimato) complexes and bis(*N*-methylsulfonyldithiocarbimate)-sulfide. **Polyhedron**, v.31, p.494-501, 2012.

TAVARES, E; RUBINGER, M.M.M.; ZACCHI, C.H.C.; SILVA, S.A.; OLIVEIRA, M.R.L.; GUILARDI, S.; ALCÂNTARA, A.F.C.; PILÓ-VELOSO, D; ZAMBOLIM, L. Synthesis, characterization and antifungal activity of novel (Z)-N-(2-cyano-3-phenylprop-2-en-1-yl)-alkyl/aryl-sulfonamides derived from a Morita–Baylis–Hillman adduct. **Journal of Molecular Structure**, v.1067, n.5, p.43–51, 2014.

TAVARES, E. C.; RUBINGER, M.M.M.; VENTURINI, E.; OLIVEIRA, M.R.L.; PILÓ-VELOSO, D.; ELLENA, J.; GUILARDI, S.; SOUZA, R.A.C.; ZAMBOLIM, L. Tetraphenylphosphonium allyldithiocarbimates derived from Morita-Baylis-Hillman adducts: Synthesis, characterization, crystal structure and antifungal activity. **Journal of Molecular Structure**, v. 1106, p. 130-140, 2016.

VIDIGAL, A.E.C. **Síntese, caracterização, atividade biológica e vulcanizadora de derivados de ditiocarbimatos: alilditiocarbimatos e complexos de metais de transição**. 2018. Tese de Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, 2018.

VIDIGAL, A.E.C.; RUBINGER, M.M.M.; OLIVEIRA, M.R.L.; GUILARDI, S.; SOUZA, R.A.C.; ELLENA, J.; ZAMBOLIM, L. 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.

VIDIGAL, A.E.C.; RUBINGER, M.M.M.; QUEIROZ, L.F.; SILVA, L.F.; ZAMBOLIM, L.; GUILARDI, S.; SOUZA, R.A.C.; ELLENA, J.; WETLER, E.B.; OLIVEIRA, M.R.L. Nickel complexes with phosphines and *N*-R-sulfonyldithiocarbimates ligands: New antifungals for the control of *Hemileia vastatrix* and *Phakopsora pachyrhizi*. **Inorganica Chimica Acta**, v.486, p.724-732, 2019.

VIDIGAL, A.E.C.; RUBINGER, M.M.M.; DA SILVA, L.F.; ZAMBOLIM, I.; PEREIRA, A.B.D.; GUILARDI, S.; SOUZA, R.A.C.; ELLENA, J. New Allyldithiocarbimates: Synthesis, Structure and Antifungal Activity against *Phakopsora pachyrhizi* and *Hemileia vastatrix*. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v.31, p.703-715, 2020.

VIRDI, R.; GROVER, B.; GHUMAN, K. “Nitrosamine Safe” Thiuram Disulfide. **Rubber Chemistry and Technology**, v.92, p.90, 2019.

WAGNER, C.E.; GROY, T.L.; 2-Fluoro-4-(methoxycarbonyl)benzoic acid, **Acta Crystallographica Section E**, v. 66, p.2340, 2010.

YIN, D; CHEN, X.; HAMADA, M. S.; YU, M. YIN, Y; MA, Z. Multiple resistance to Qols and other classes of fungicides in *Botrytis cinerea* populations from strawberry in Zhejiang Province, China. **European Journal of Plant Pathology**, v. 141, p.169-177,2015.

ZAMBOLIM, L.; PICANÇO, M.C.; da SILVA, A.A.; FERREIRA, L.R.; FERREIRA, F.A.; de JESUS JUNIOR, W.C. **Produtos Fitossanitários (fungicidas, inseticidas, acaricidas e herbicidas)**. 1ª ed. Viçosa-MG: DFP, 2008.

ZAMBOLIM, L. Current status and management of coffee leaf rust in Brazil. **Tropical Plant Pathology**, v. 41, p. 1-8, 2016.

ZHAO, Q.Y., LIAN, Z. WEI, Y., SHI, M. Morita-Baylis-Hillman reactions of isatins with allenates. **Tetrahedron**, v. 68, p. 4899-4905, 2012.

ZHAO, X.; CUI, H.; WANG, Y.; SUN, C.; CUI, B.; ZENG, Z. Development strategies and prospects of nano-based smart pesticide formulation. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 66 (26), p. 6504–6512, 2018.

ZHOU, B.; LI, L.; LIU, X.; TAN, T-D.; LIU, J.; YE, L-W. Yttrium-catalyzed Tandem intermolecular Hydroalkoxylation/Claisen rearrangement. **Journal of Organic Chemistry**, v. 82, p. 10149, 2017.

APÊNDICE

1. Espectros:

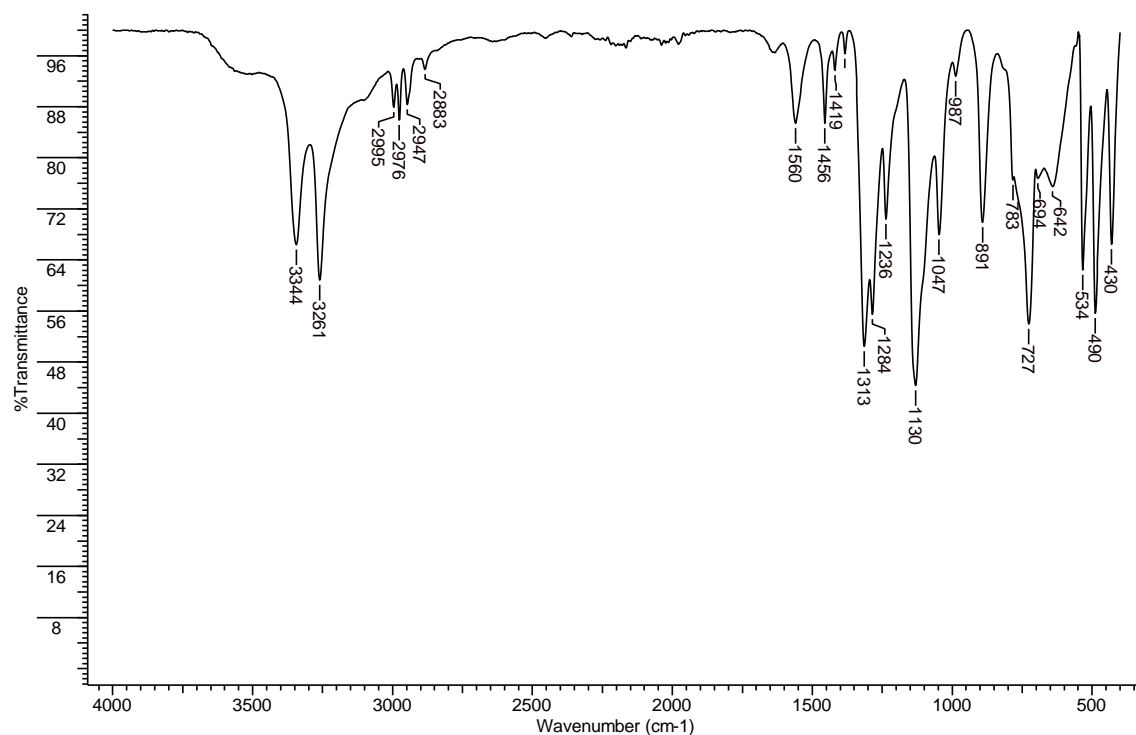


Figura 61. Espectro no IV/Reflectância do composto 1b.

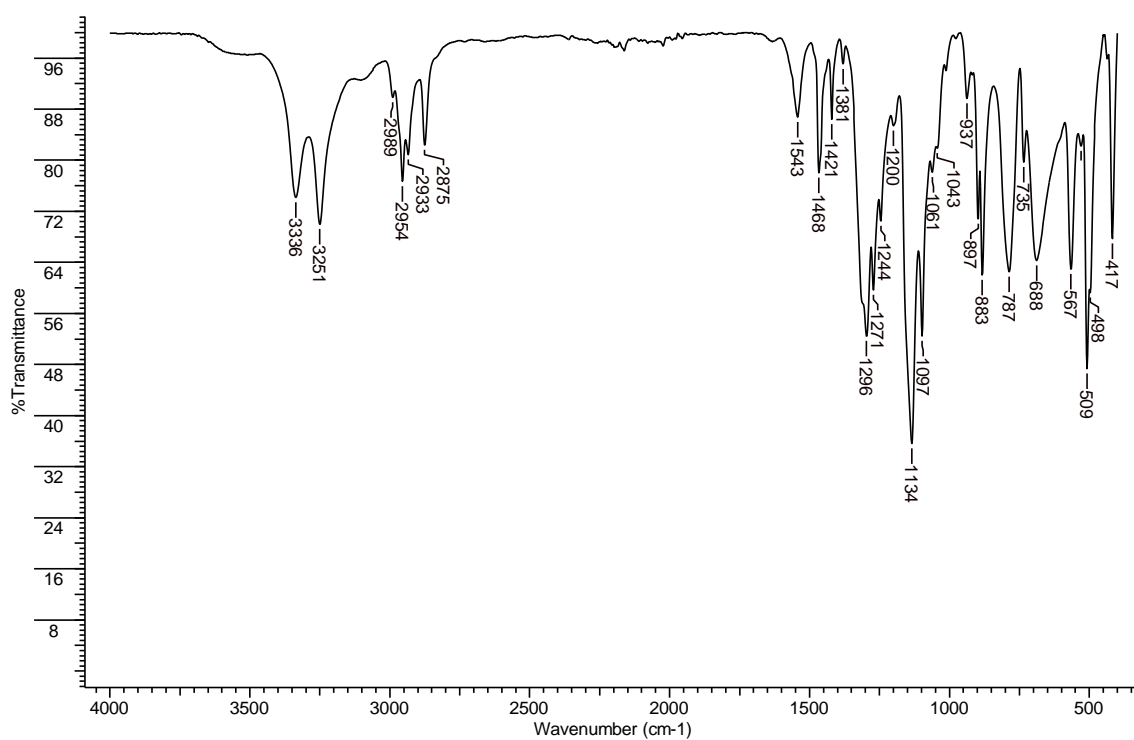


Figura 62. Espectro no IV/Reflectância do composto 1c.

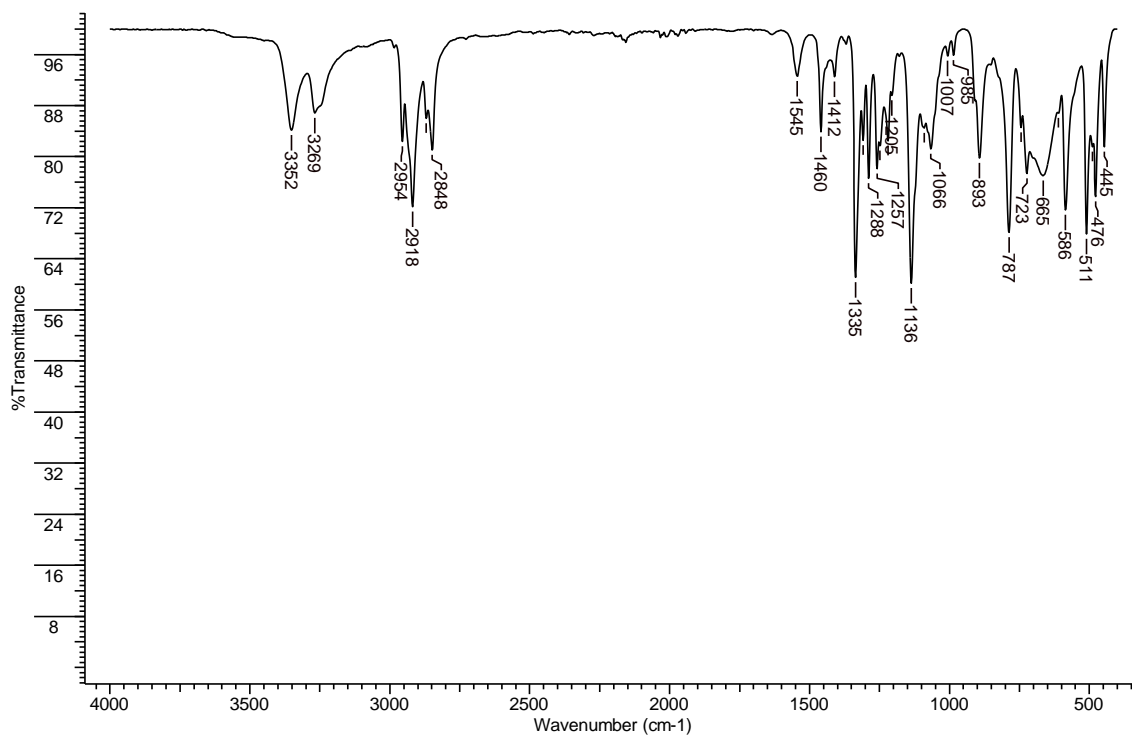


Figura 63. Espectro no IV/Reflectância do composto 1d.

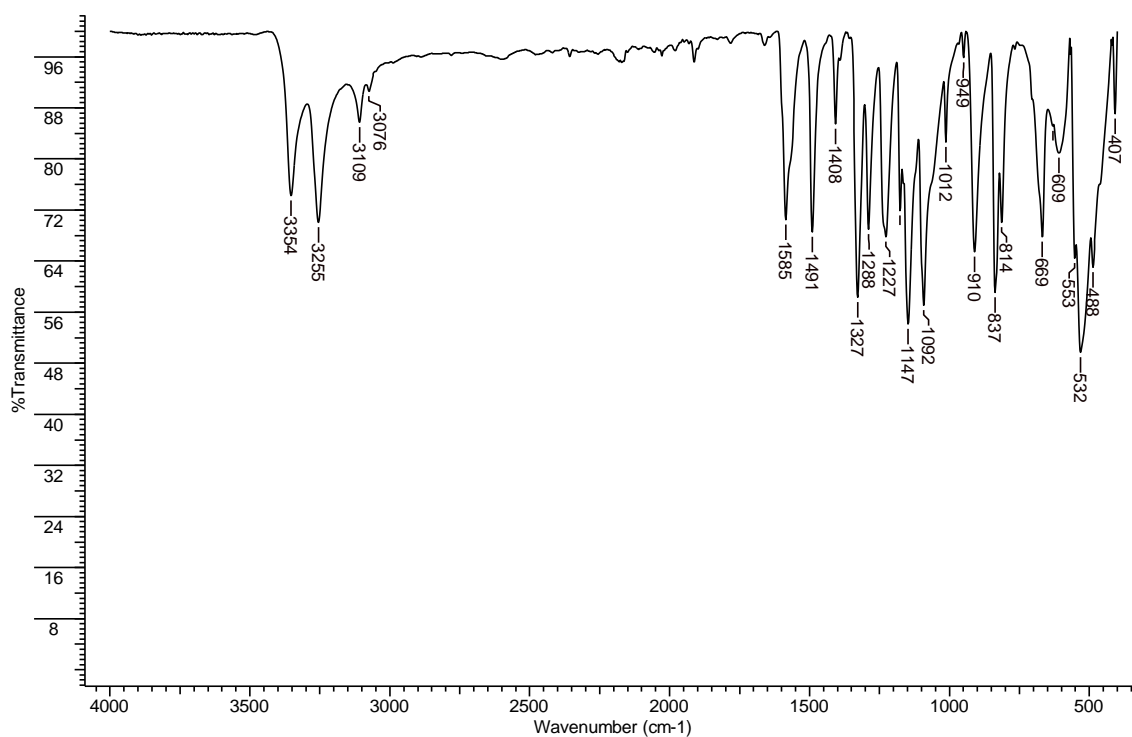


Figura 64. Espectro no IV/Reflectância do composto 1f.

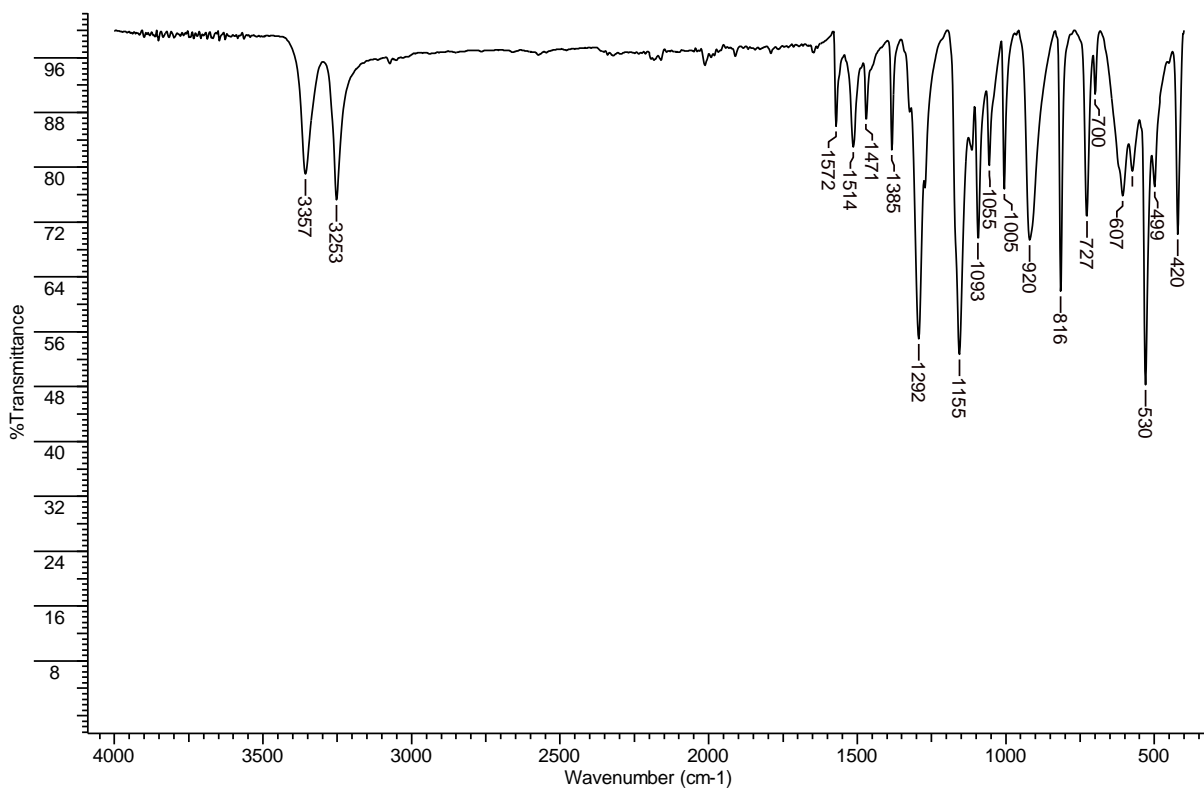


Figura 65. Espectro no IV/Reflectância do composto 1i.

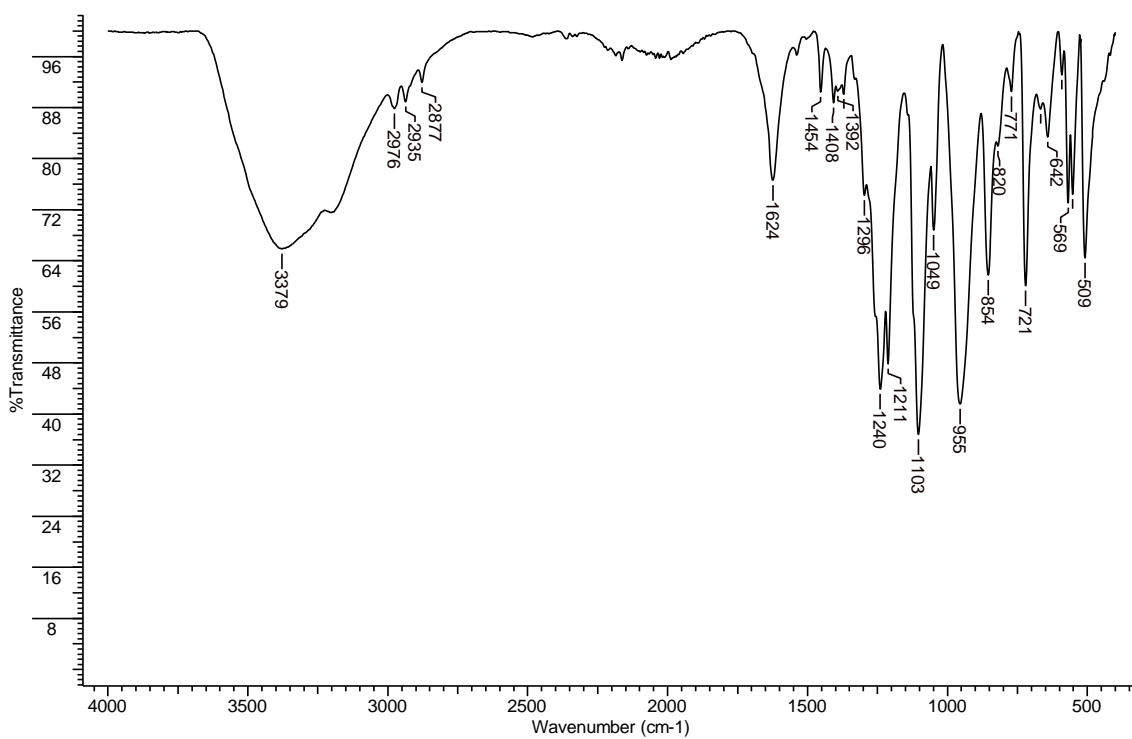


Figura 66. Espectro no IV/Reflectância do composto 2a.

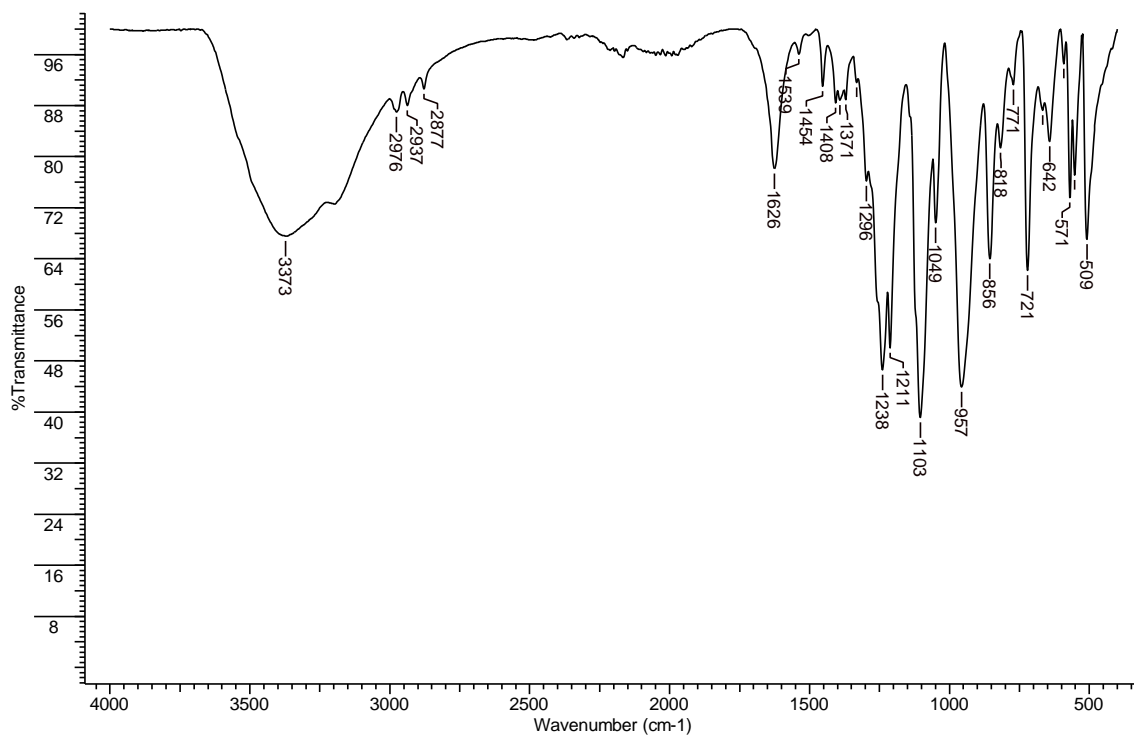


Figura 67. Espectro no IV/Reflectância do composto 2b.

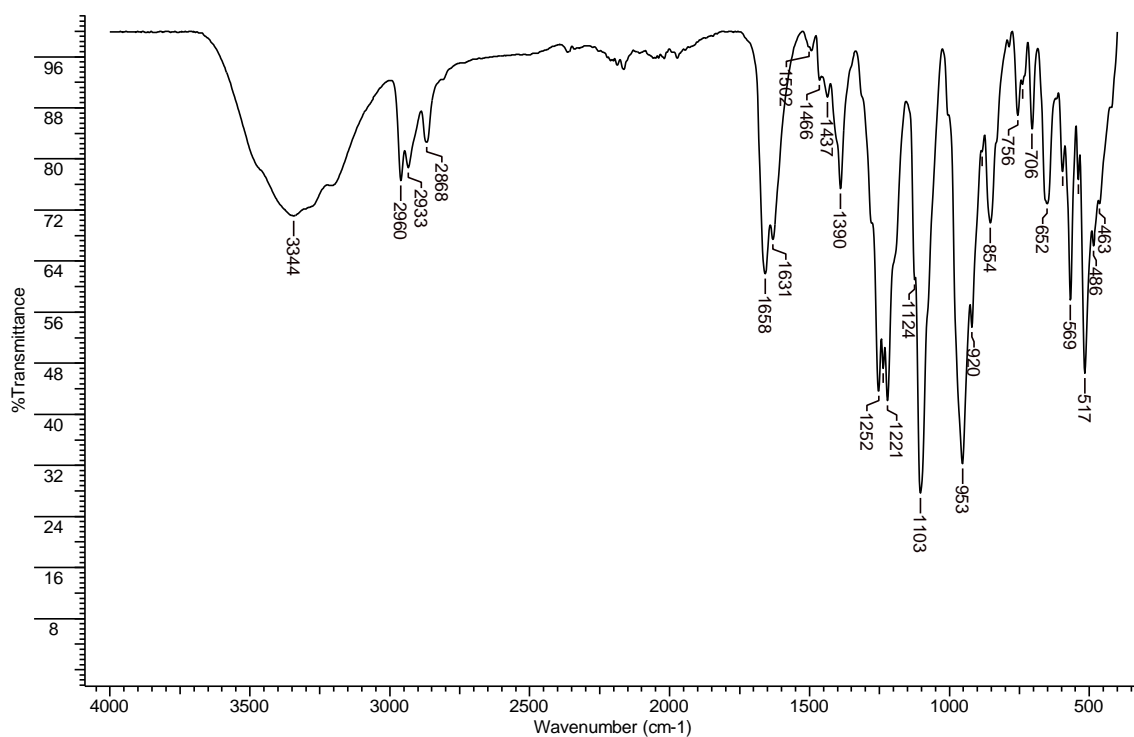


Figura 68. Espectro no IV/Reflectância do composto 2c.

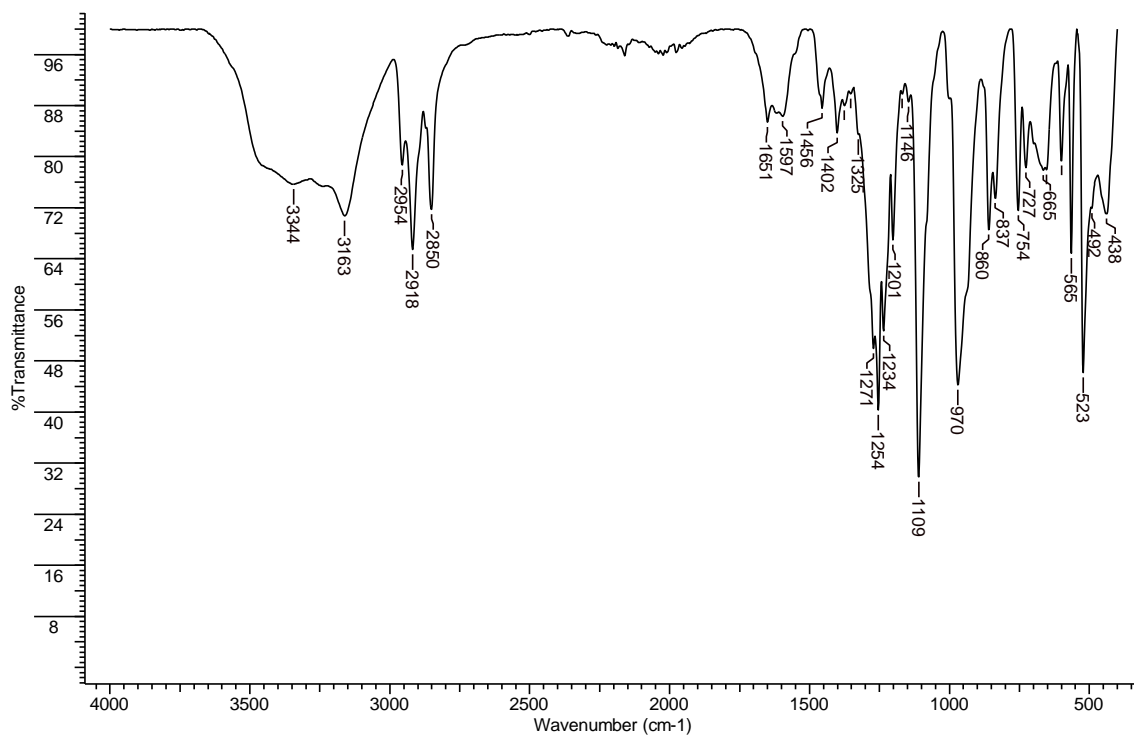


Figura 69. Espectro no IV/Reflectância do composto 2d.

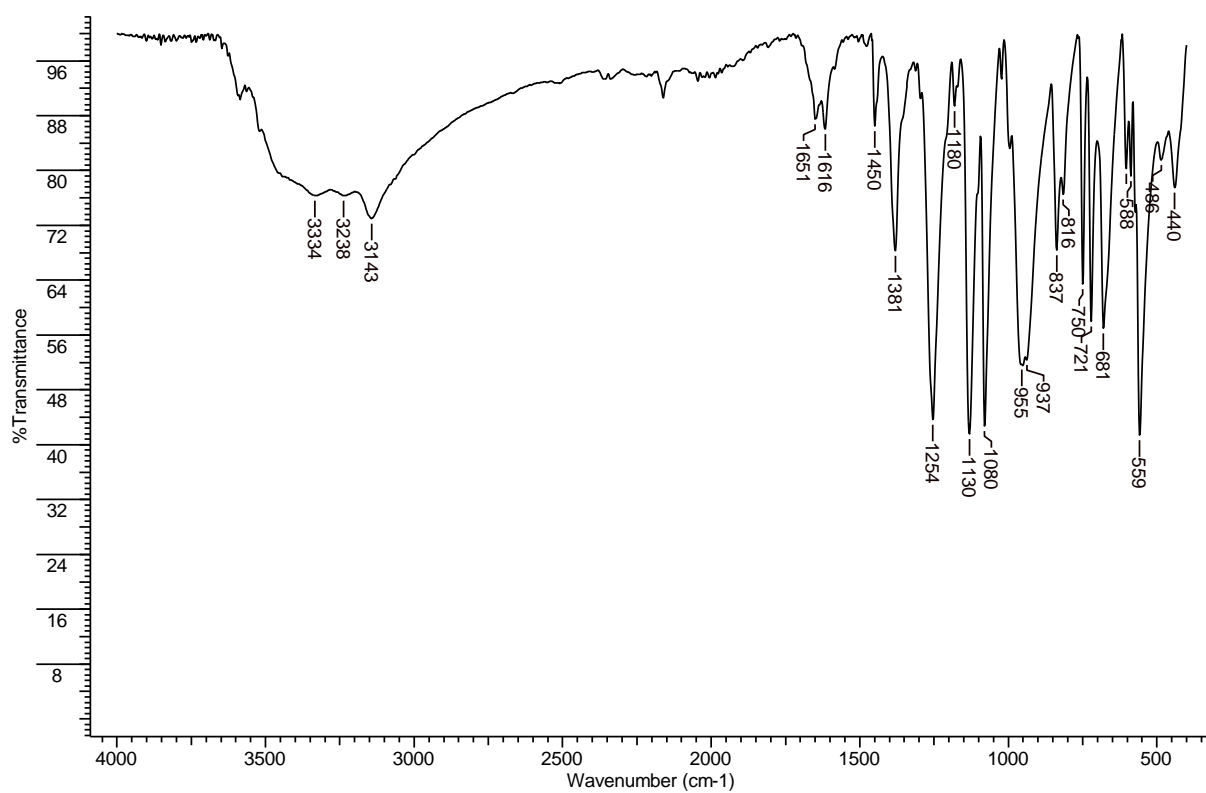


Figura 70. Espectro no IV/Reflectância do composto 2e.

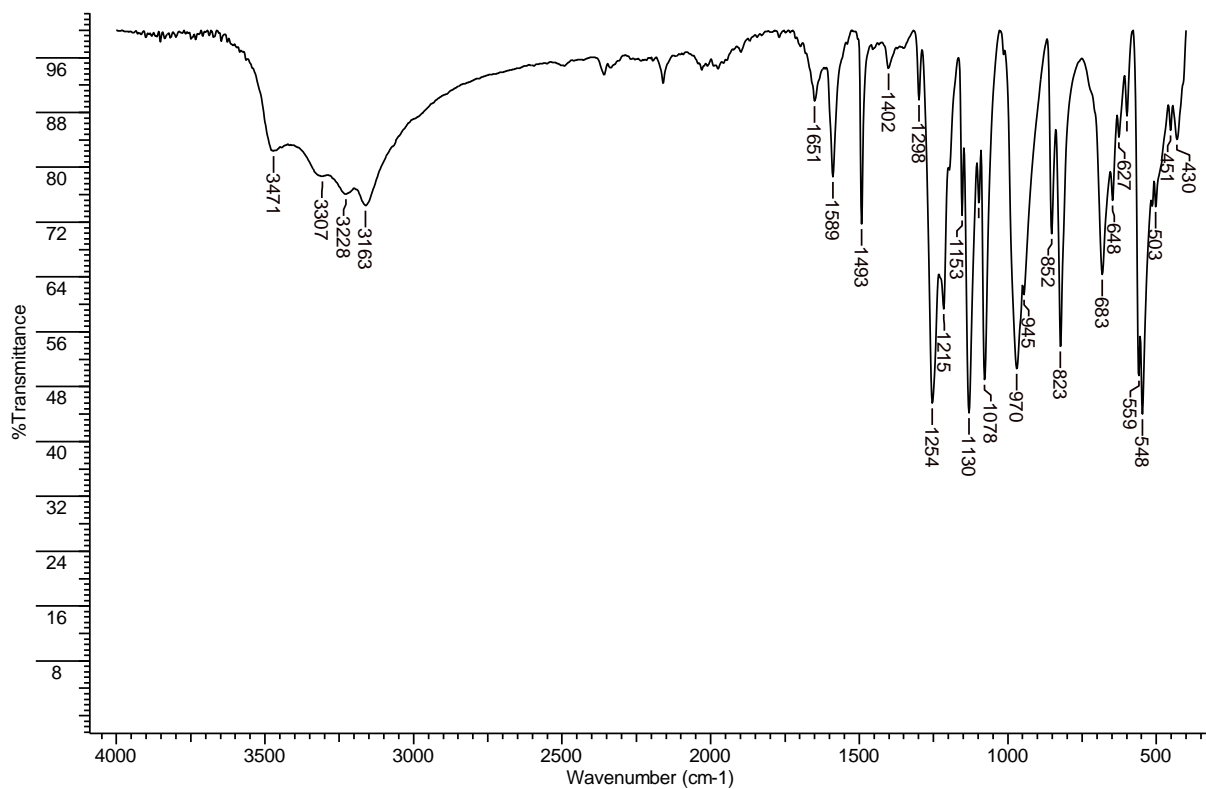


Figura 71. Espectro no IV/Reflectância do composto 2f.

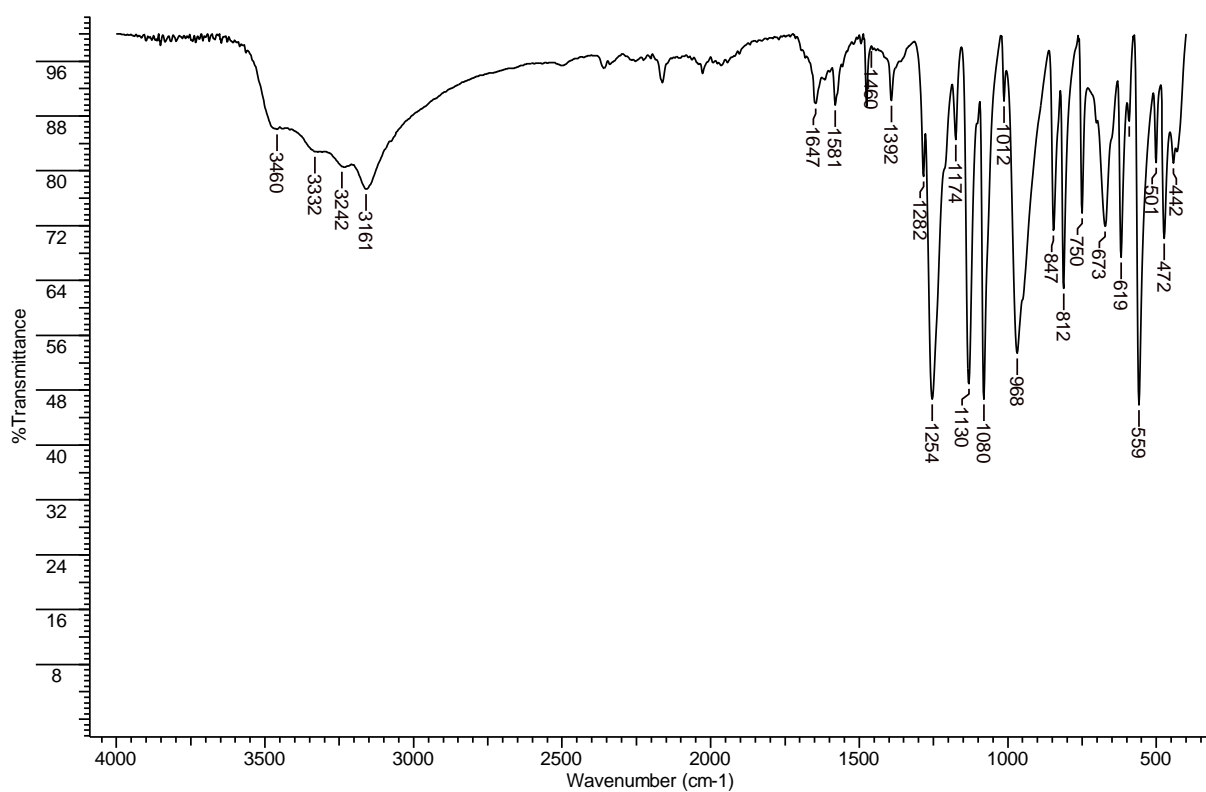


Figura 72. Espectro no IV/Reflectância do composto 2g.

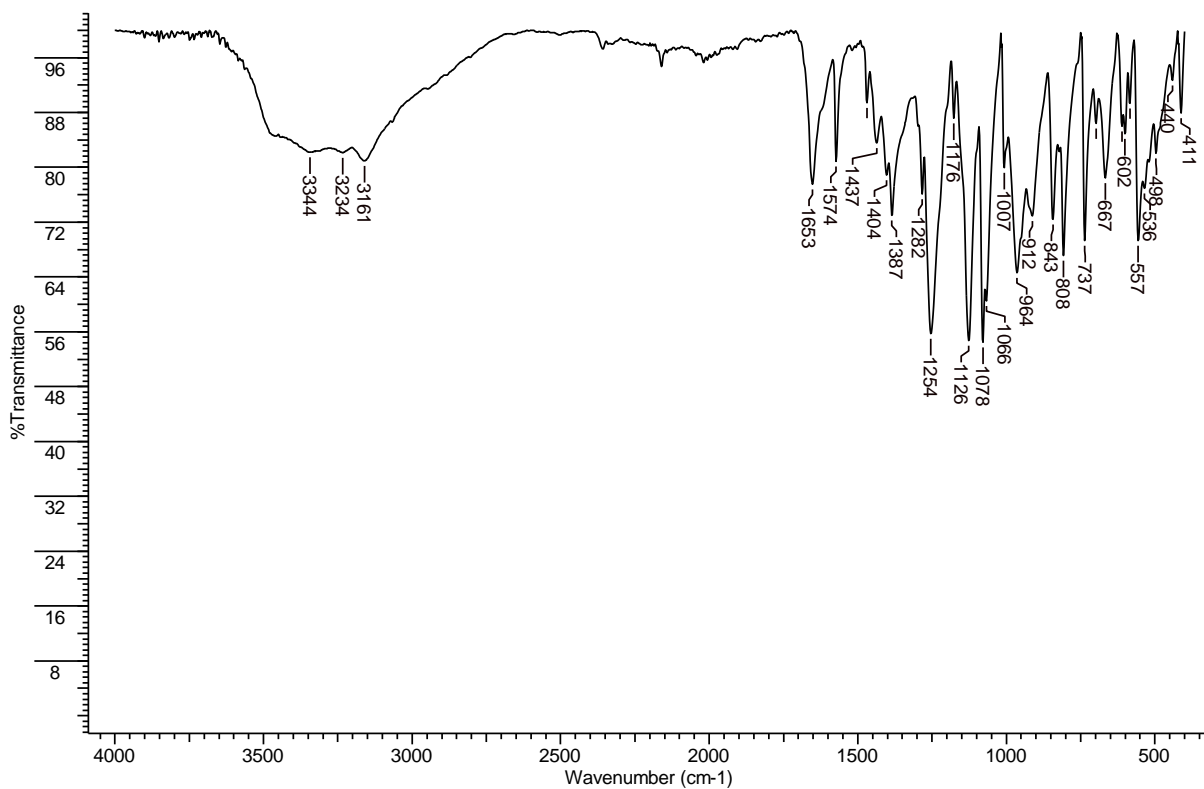


Figura 73. Espectro no IV/Reflectância do composto 2h.

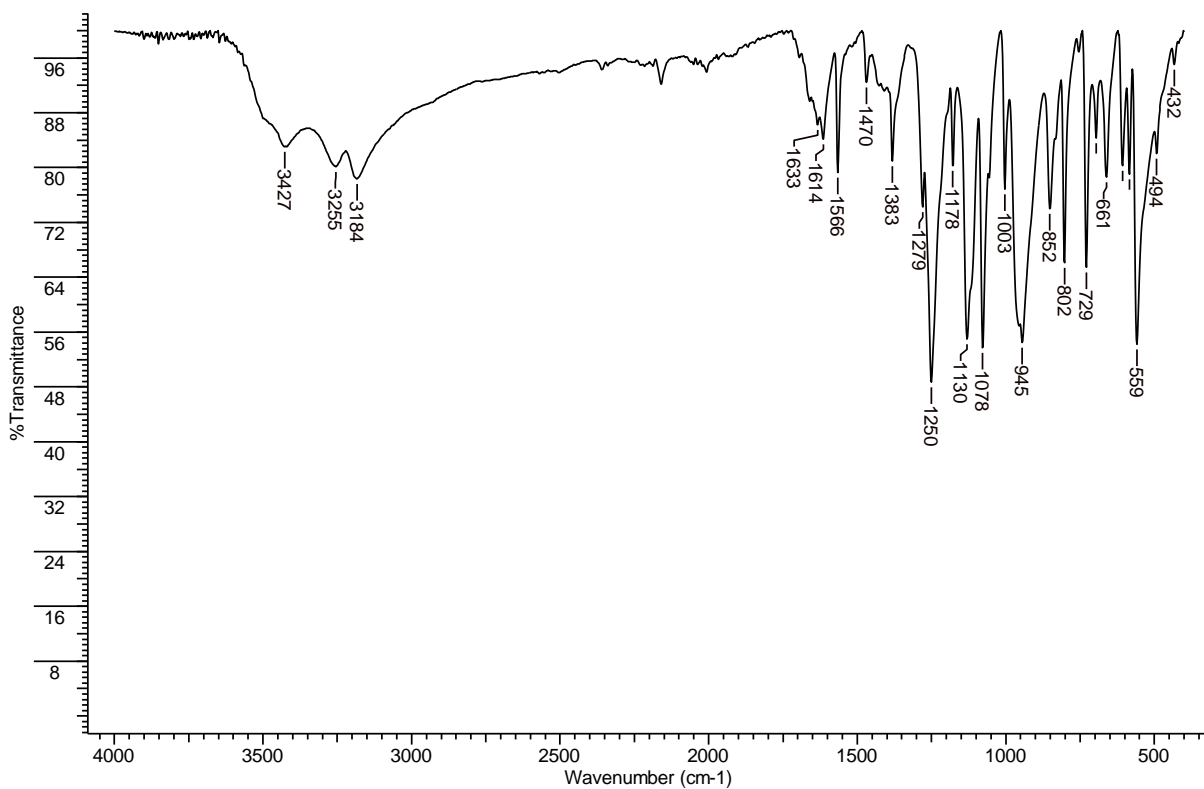


Figura 74. Espectro no IV/Reflectância do composto 2i.

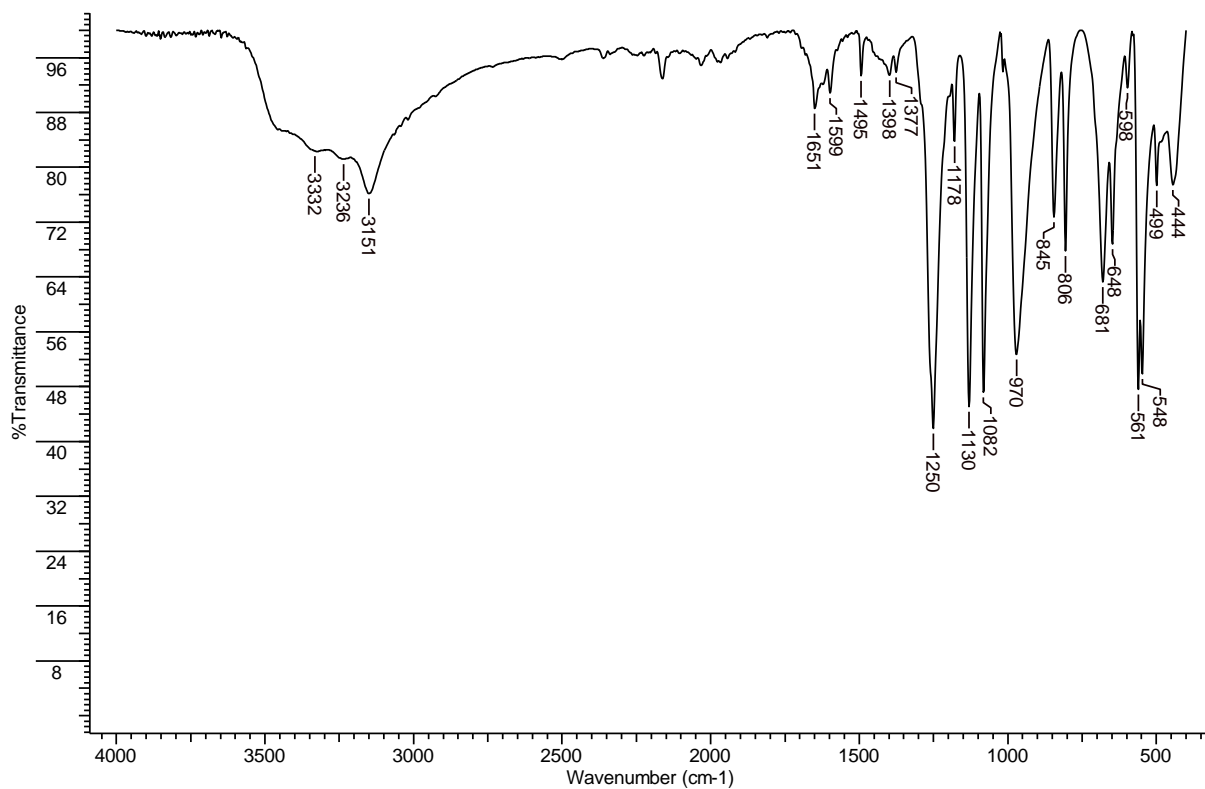


Figura 75. Espectro no IV/Reflectância do composto 2j.

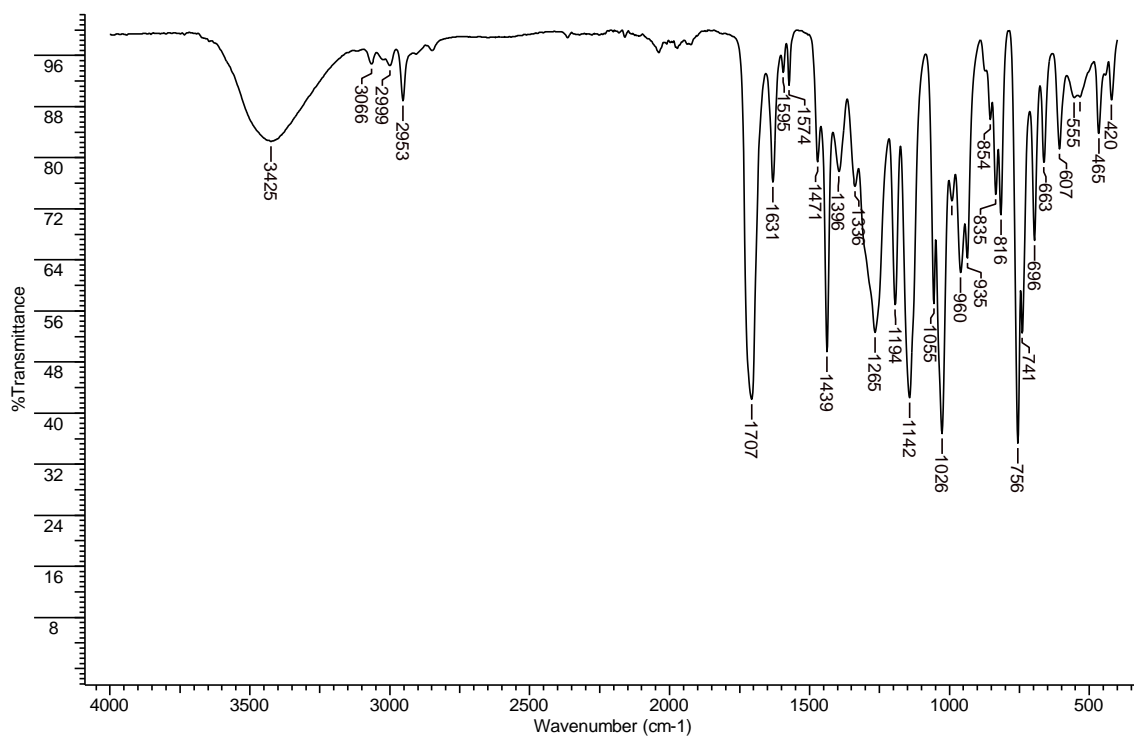


Figura 76. Espectro no IV/Reflectância do composto 7.

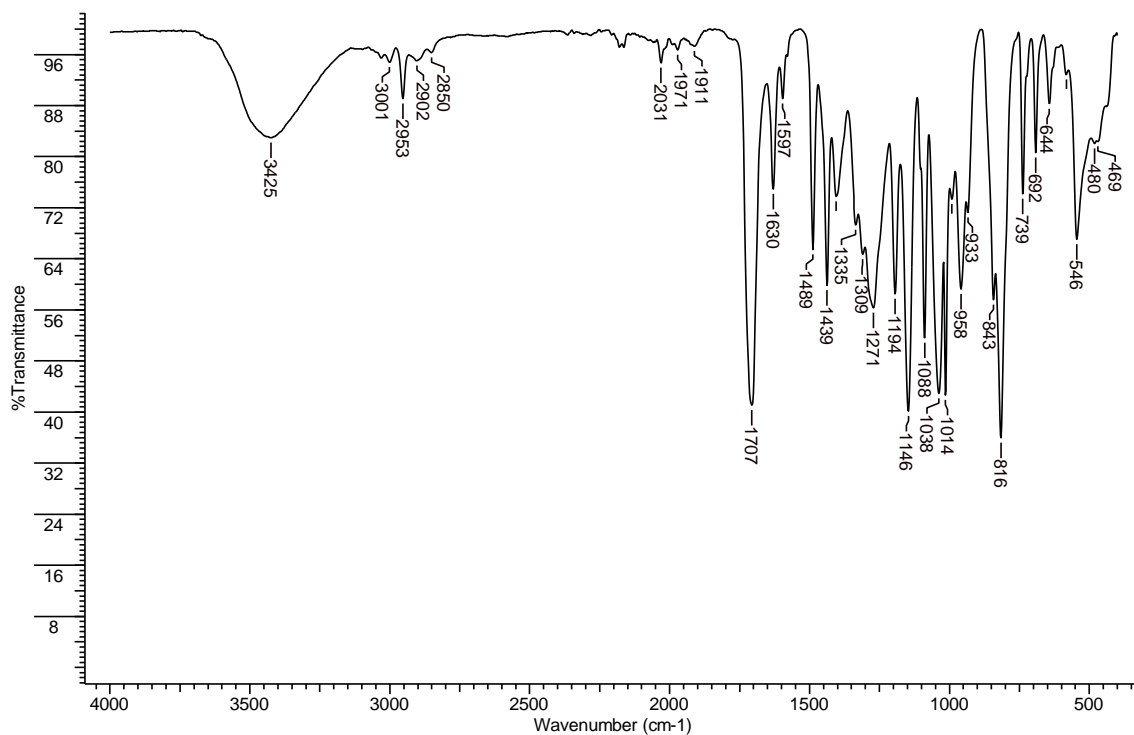


Figura 77. Espectro no IV/Reflectância do composto **8**.

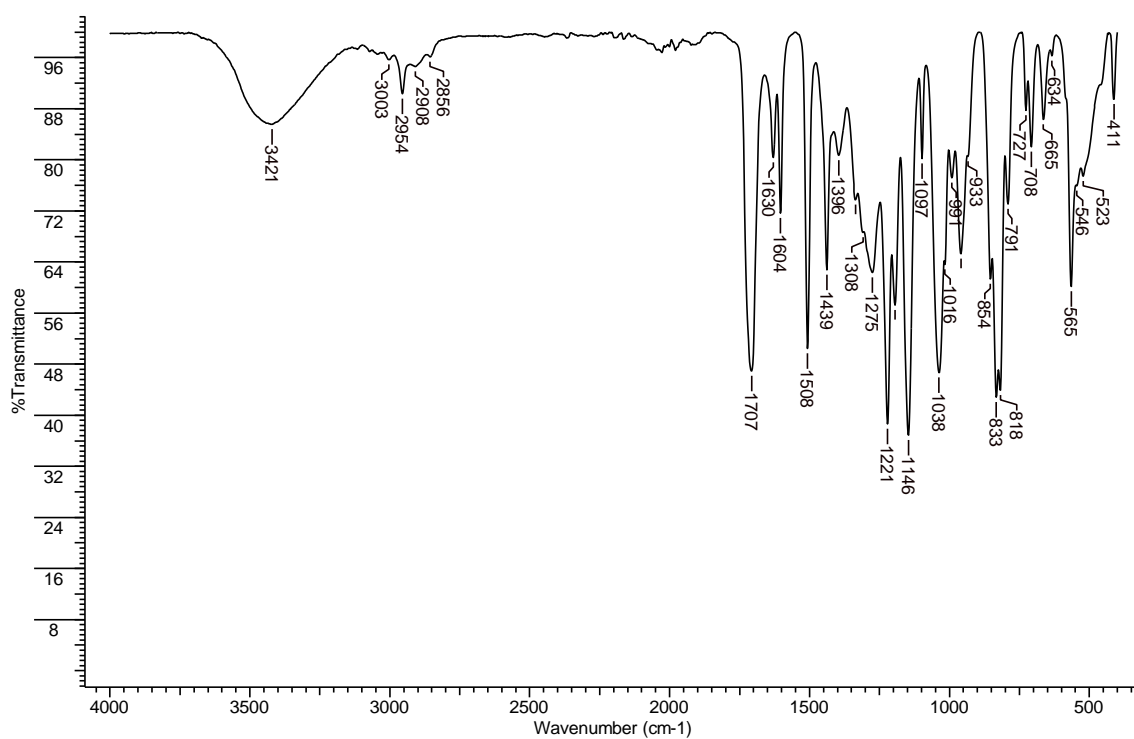


Figura 78. Espectro no IV/Reflectância do composto **9**.

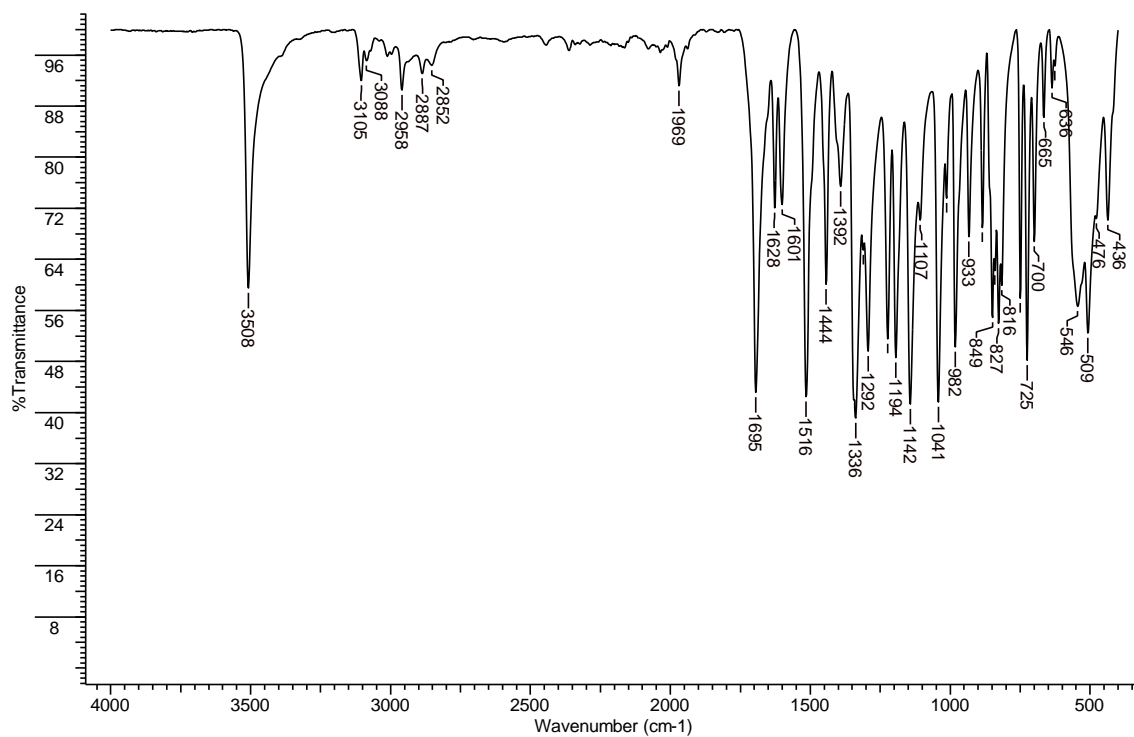


Figura 79. Espectro no IV/Reflectância do composto 10.

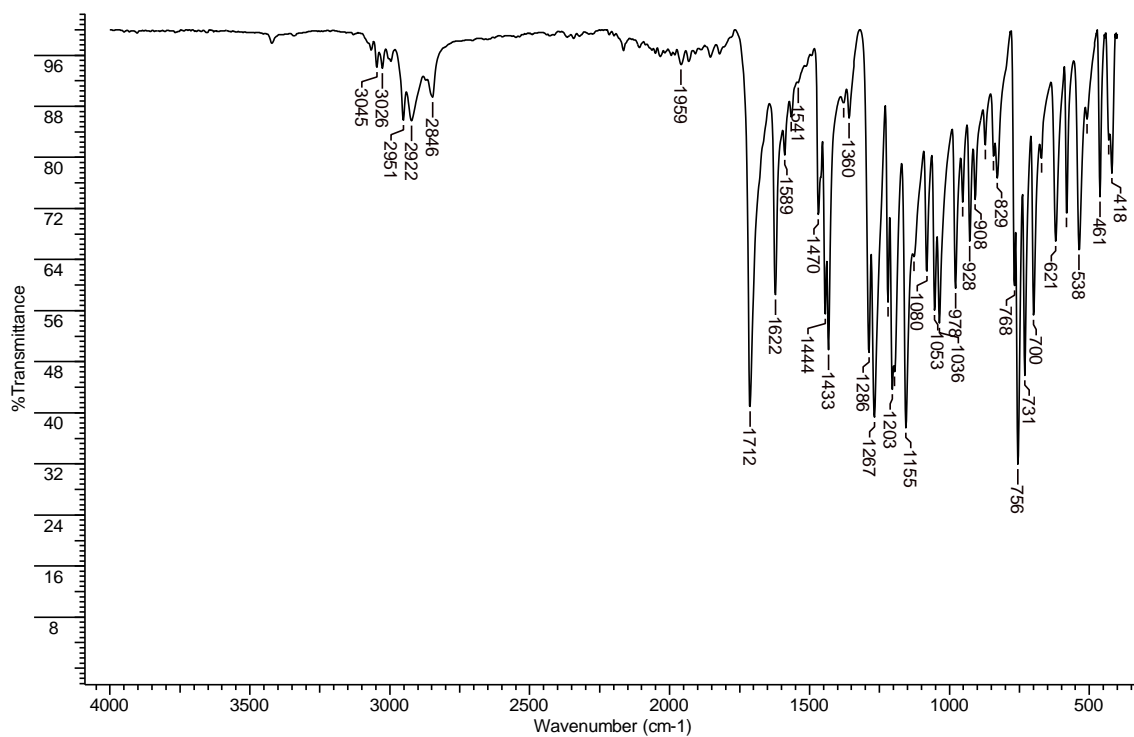


Figura 80. Espectro no IV/Reflectância do composto 11.

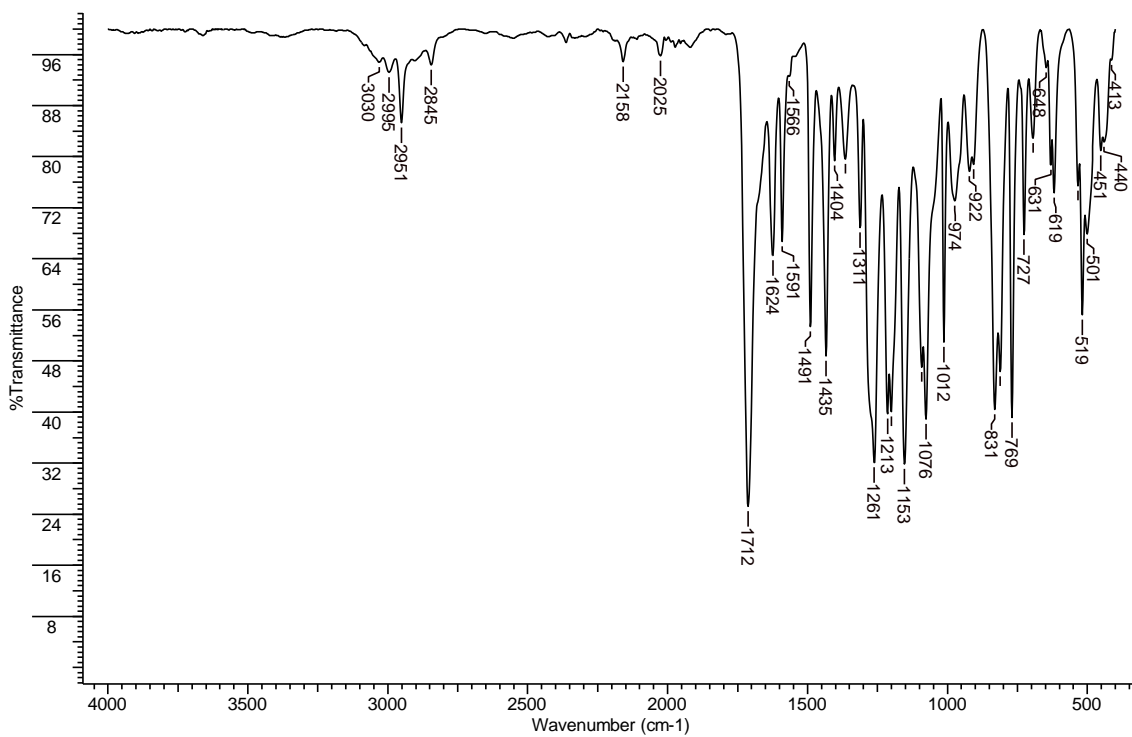


Figura 81. Espectro no IV/Reflectância do composto 12.

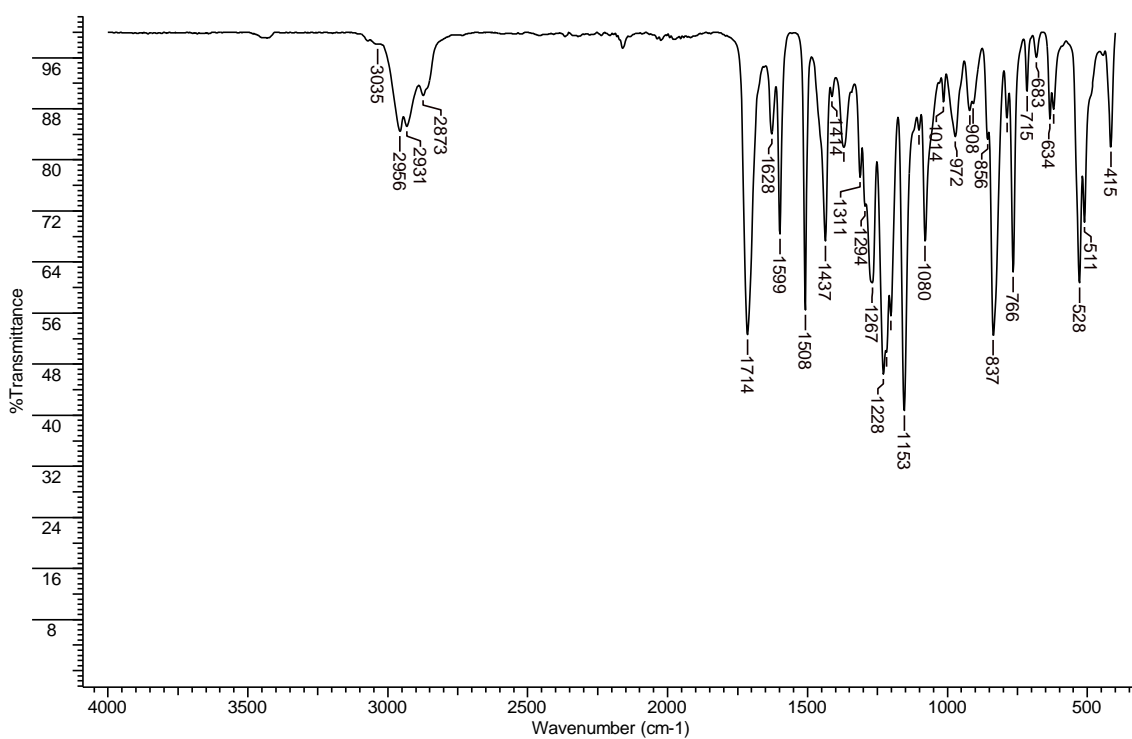


Figura 82. Espectro no IV/Reflectância do composto 13.

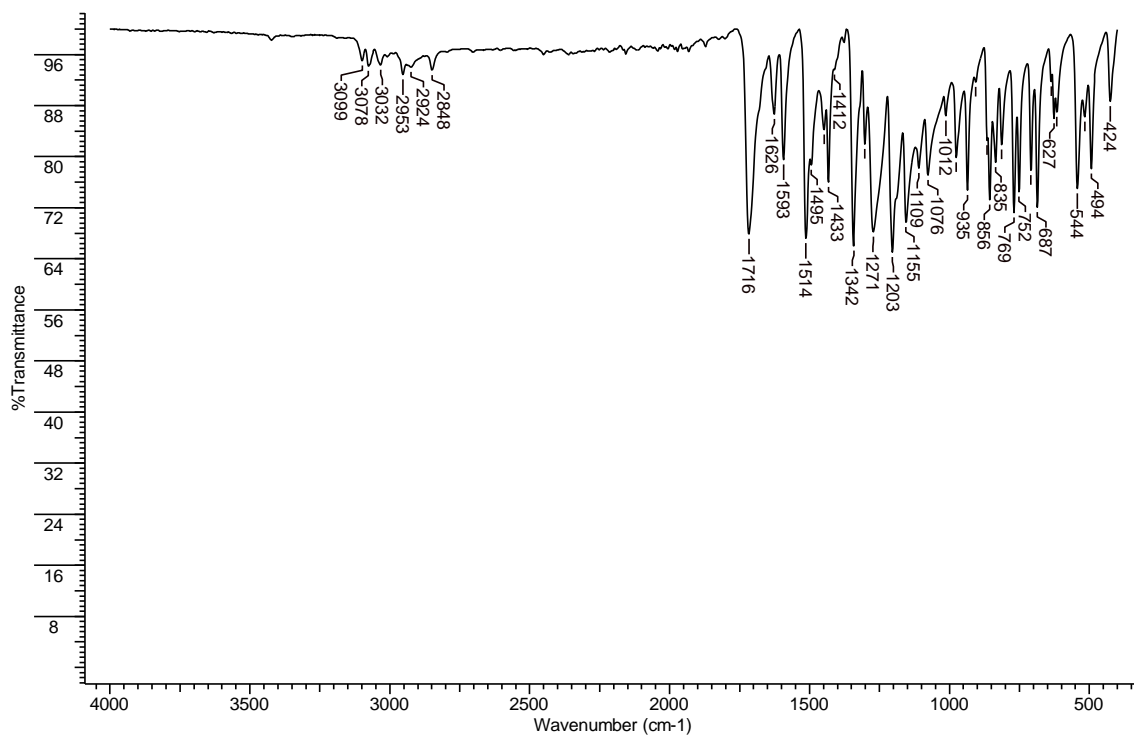


Figura 83. Espectro no IV/Reflectância do composto 14.

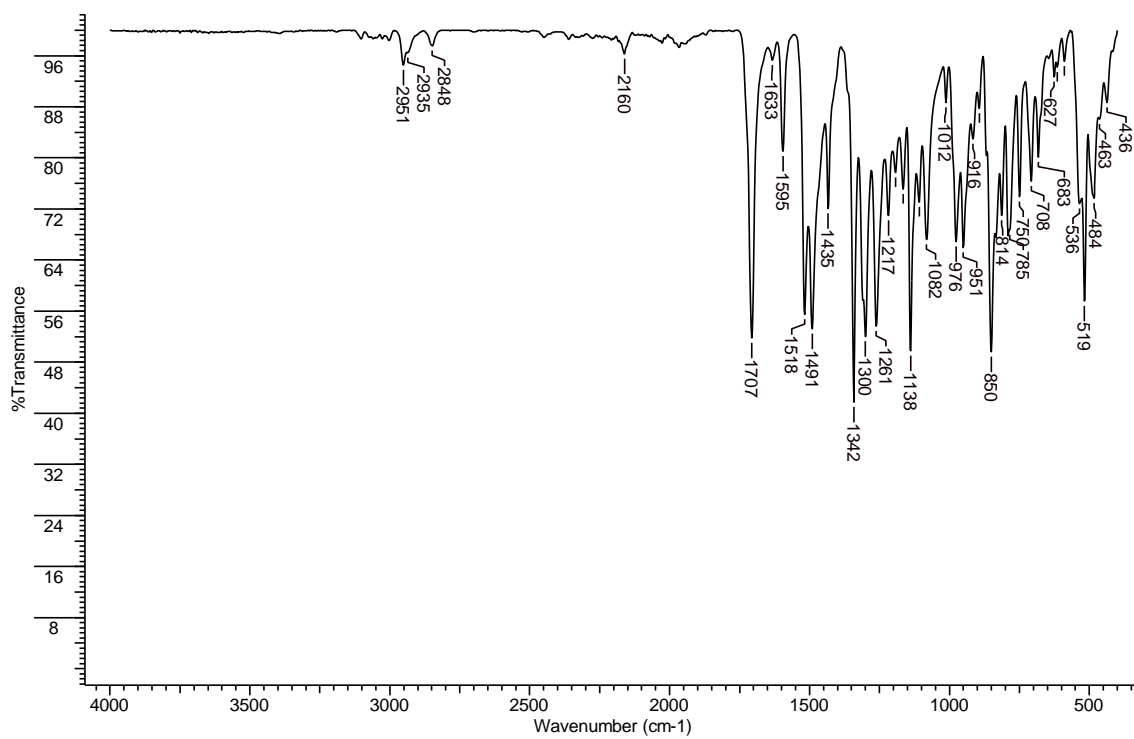


Figura 84. Espectro no IV/Reflectância do composto 15a.

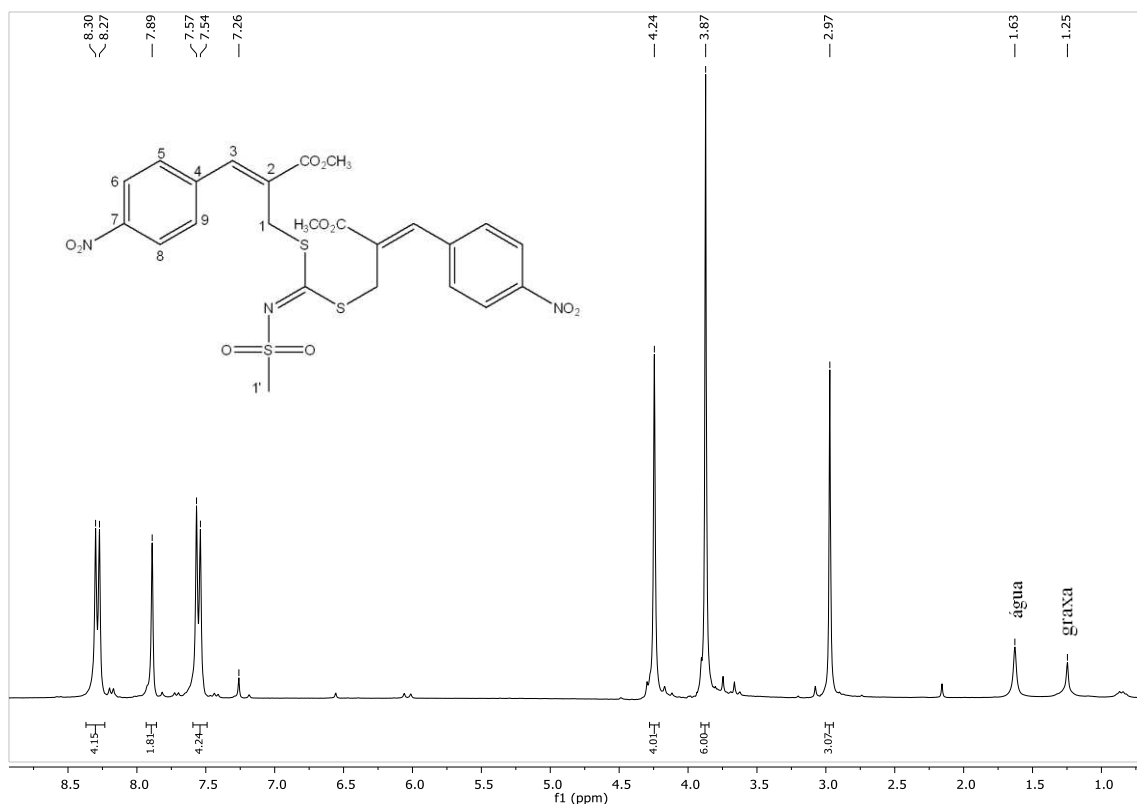


Figura 85. Espectro de RMN de ¹H (300 MHz) do composto 15a.

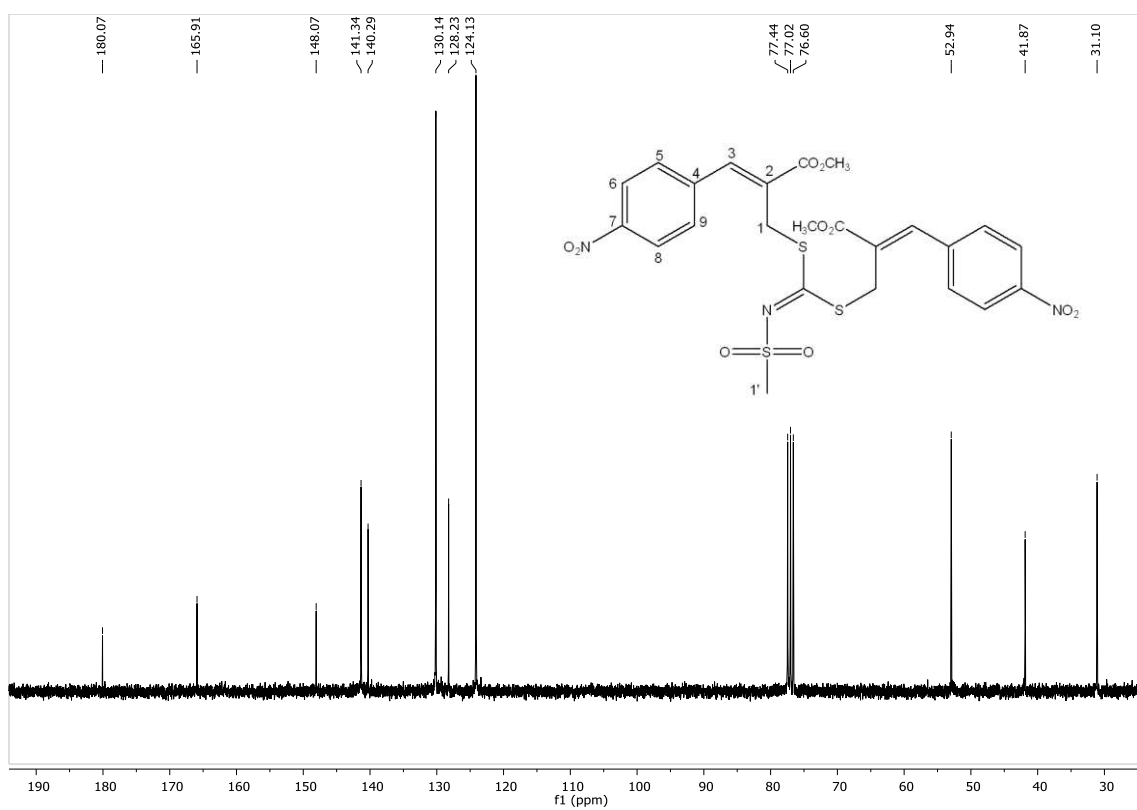


Figura 86. Espectro de RMN de ¹³C (75 MHz) do composto 15a.

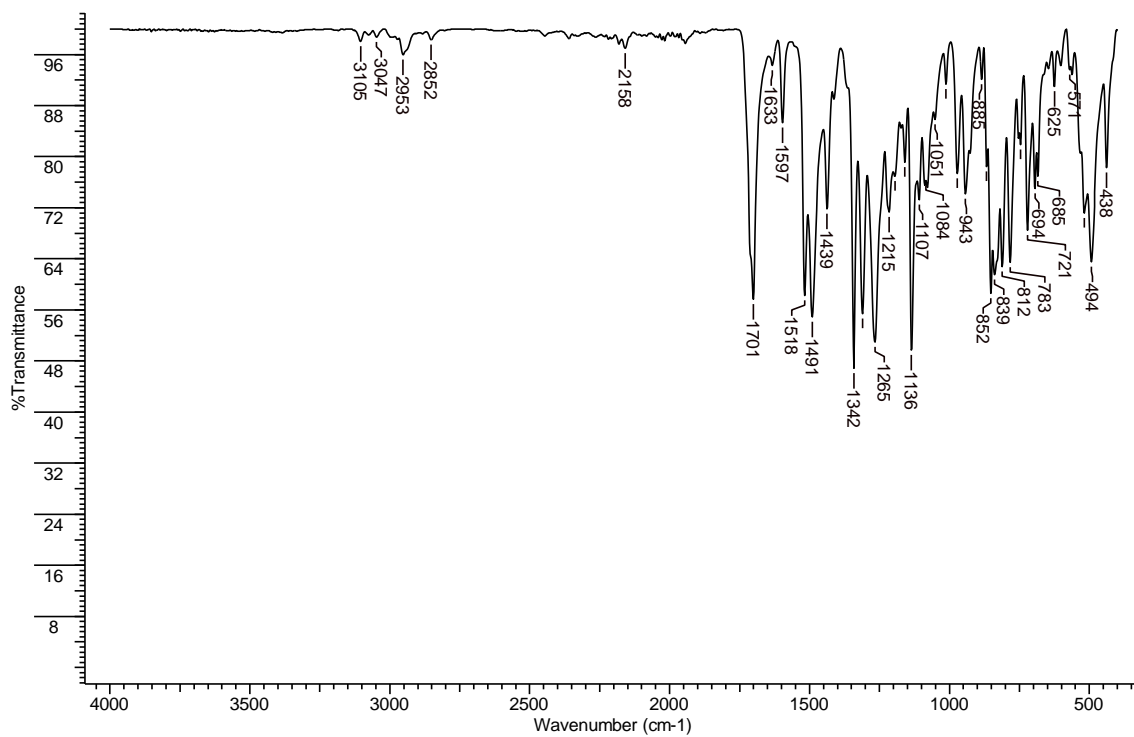


Figura 87. Espectro no IV/Reflectância do composto 15b.

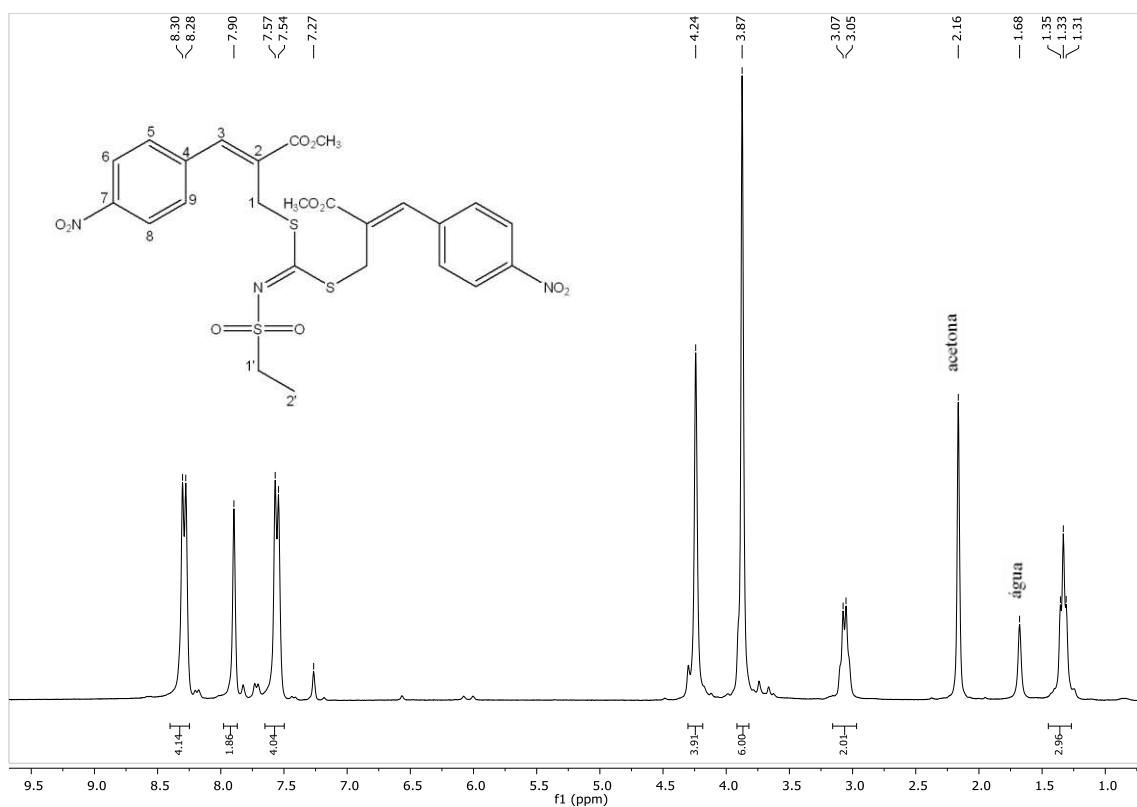


Figura 88. Espectro de RMN de ¹H (300 MHz) do composto 15b.

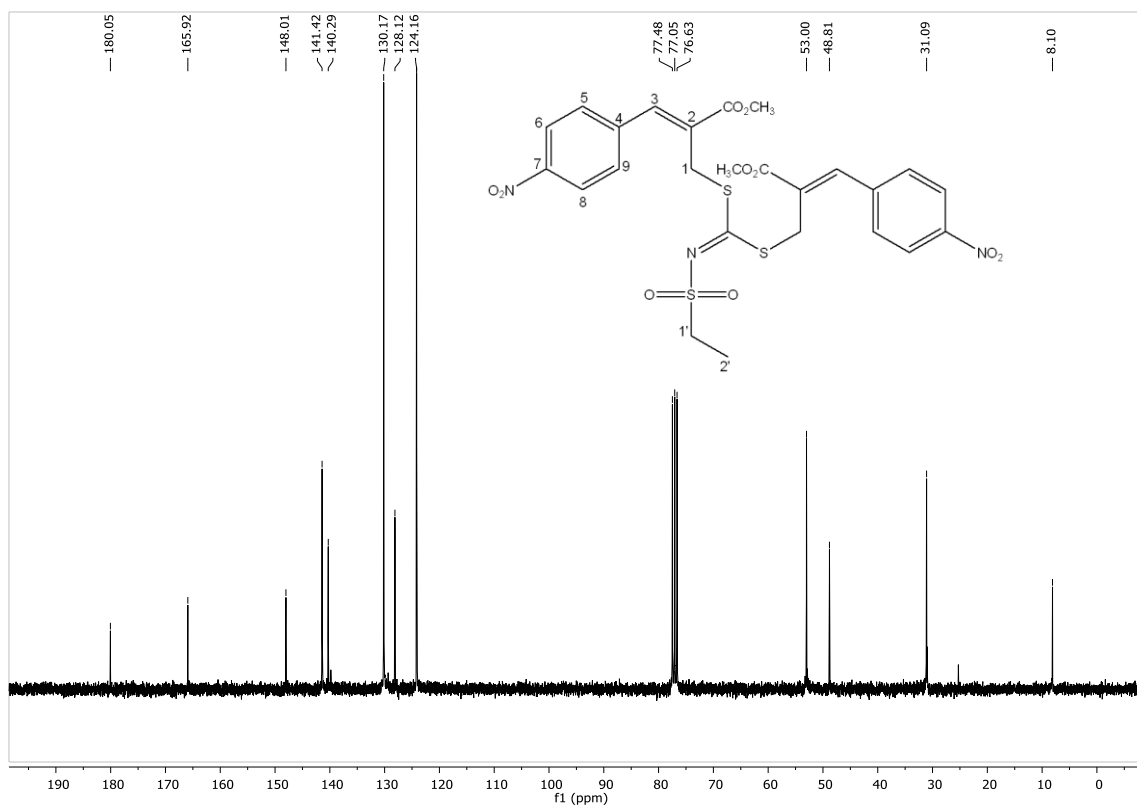


Figura 89. Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz) do composto **15b**.

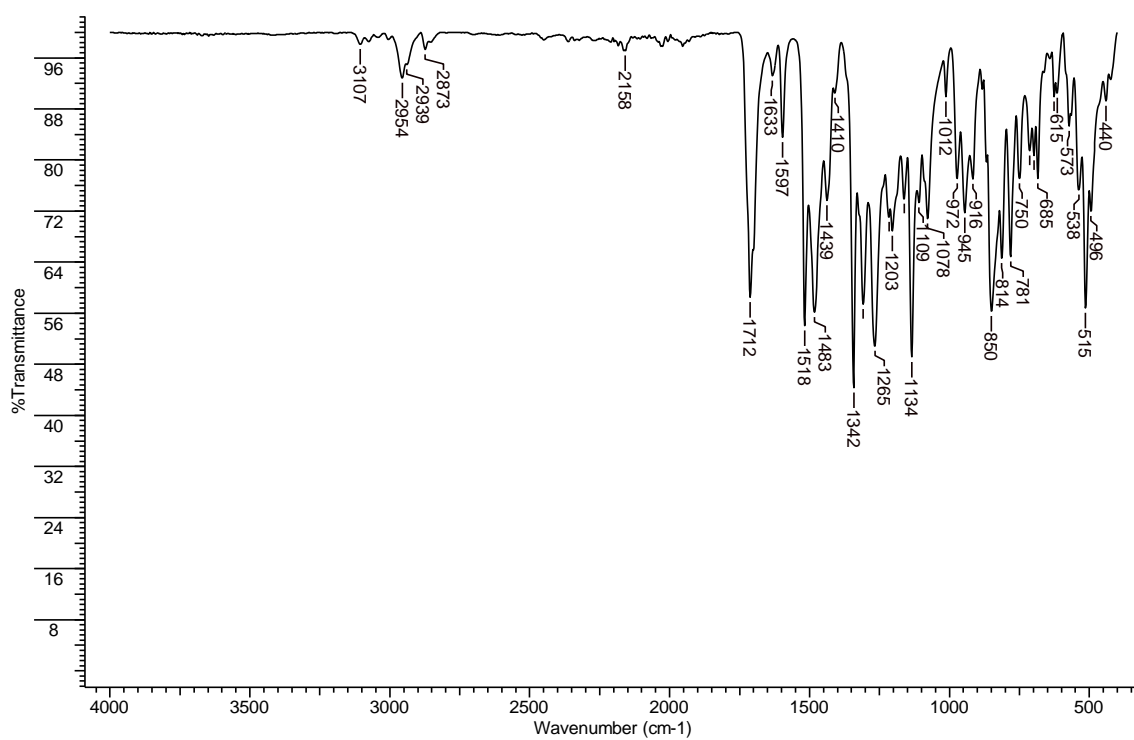


Figura 90. Espectro no IV/Reflectância do composto **15c**.

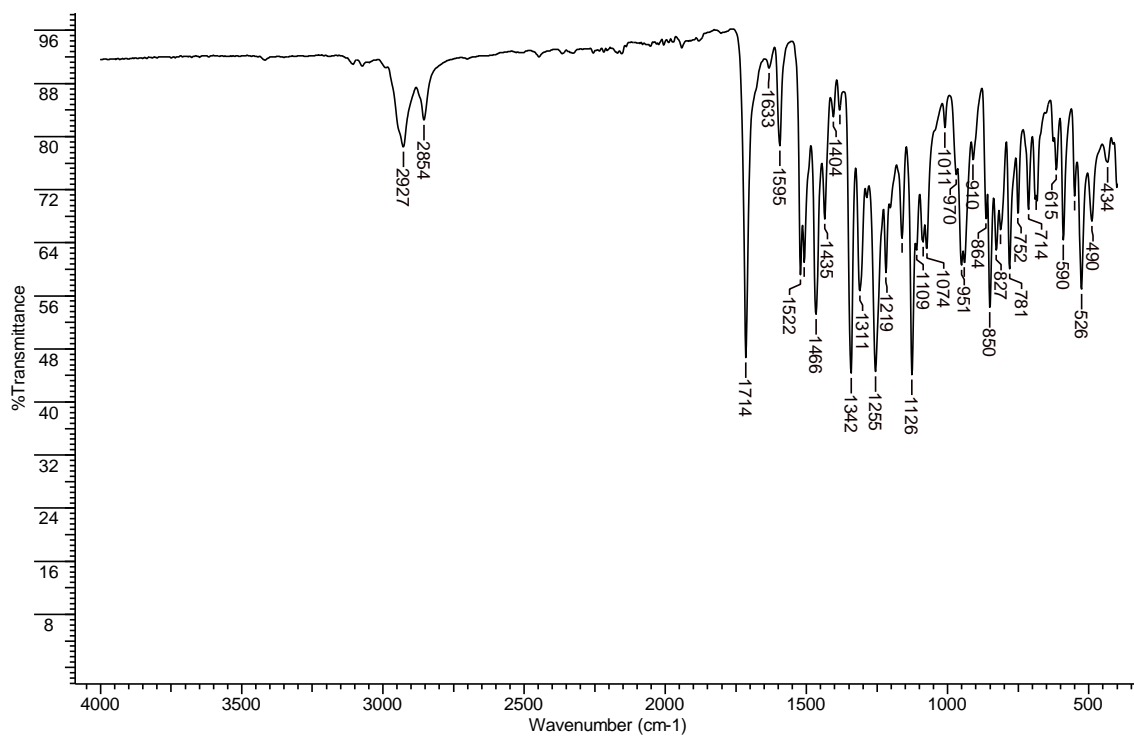
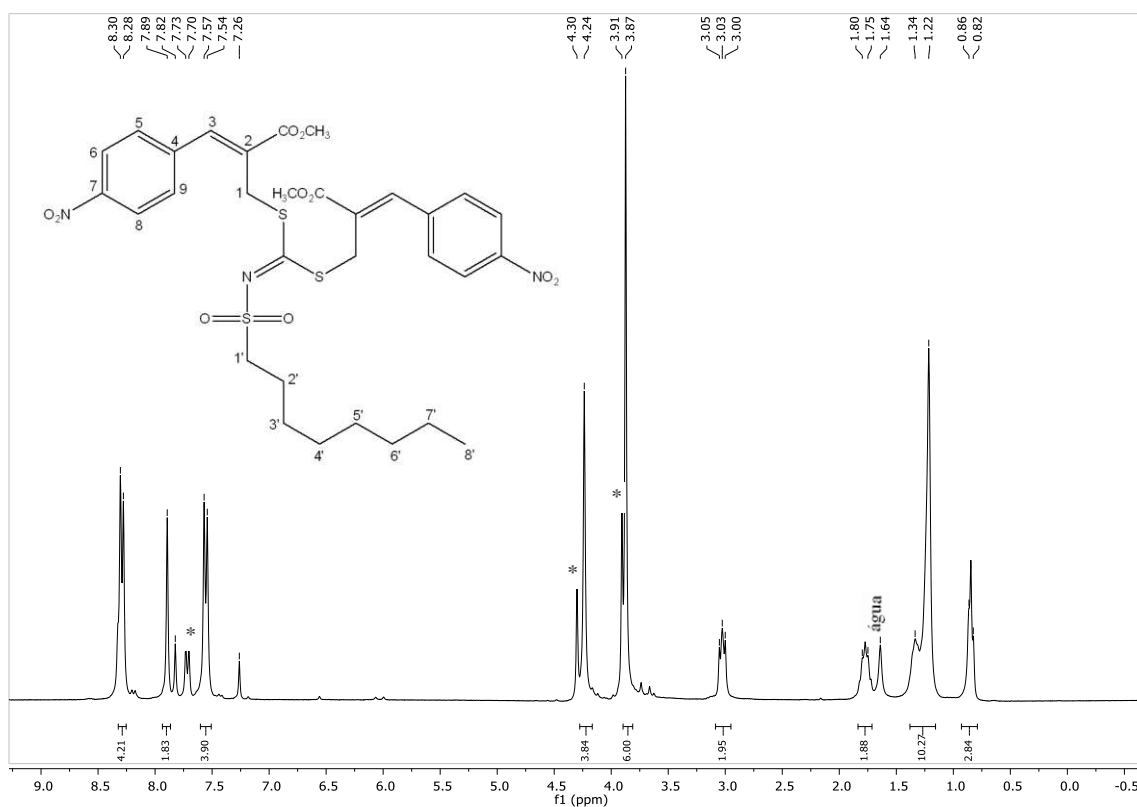


Figura 93. Espectro no IV/Reflectância do composto 15d.



*Impurezas

Figura 94. Espectro de RMN de ¹H (300 MHz) do composto 15d.

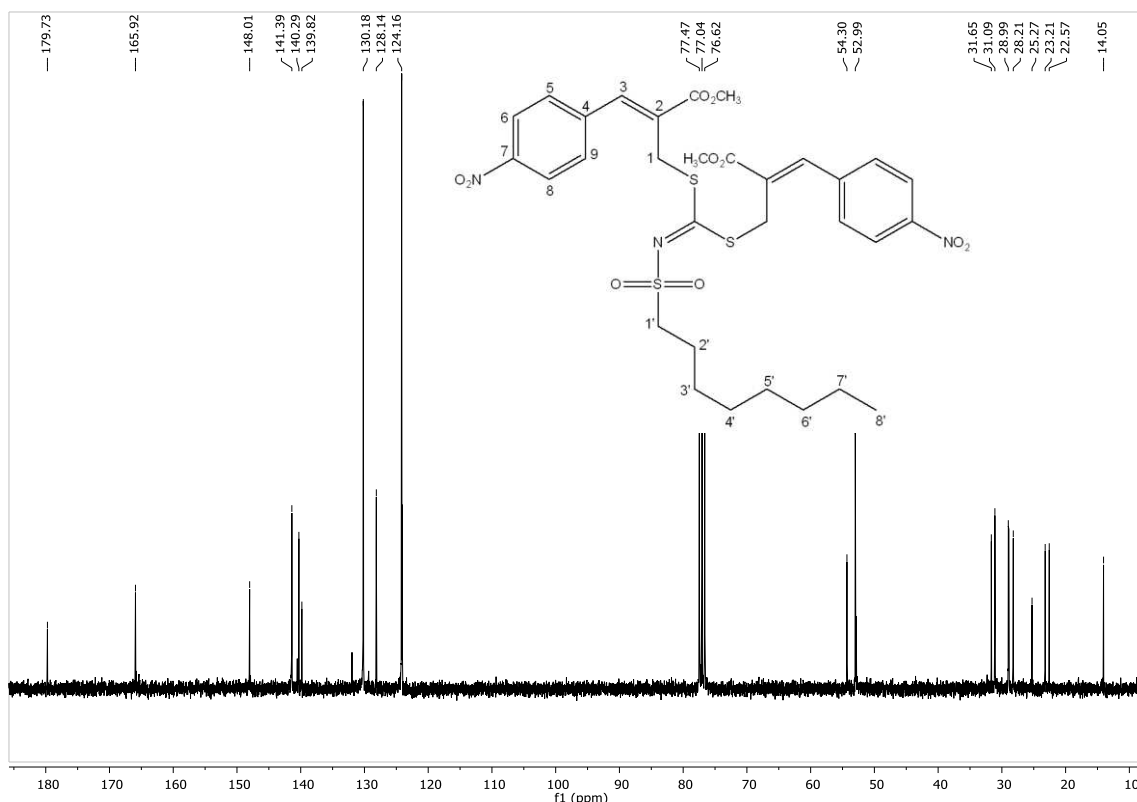


Figura 95. Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz) do composto **15d**.

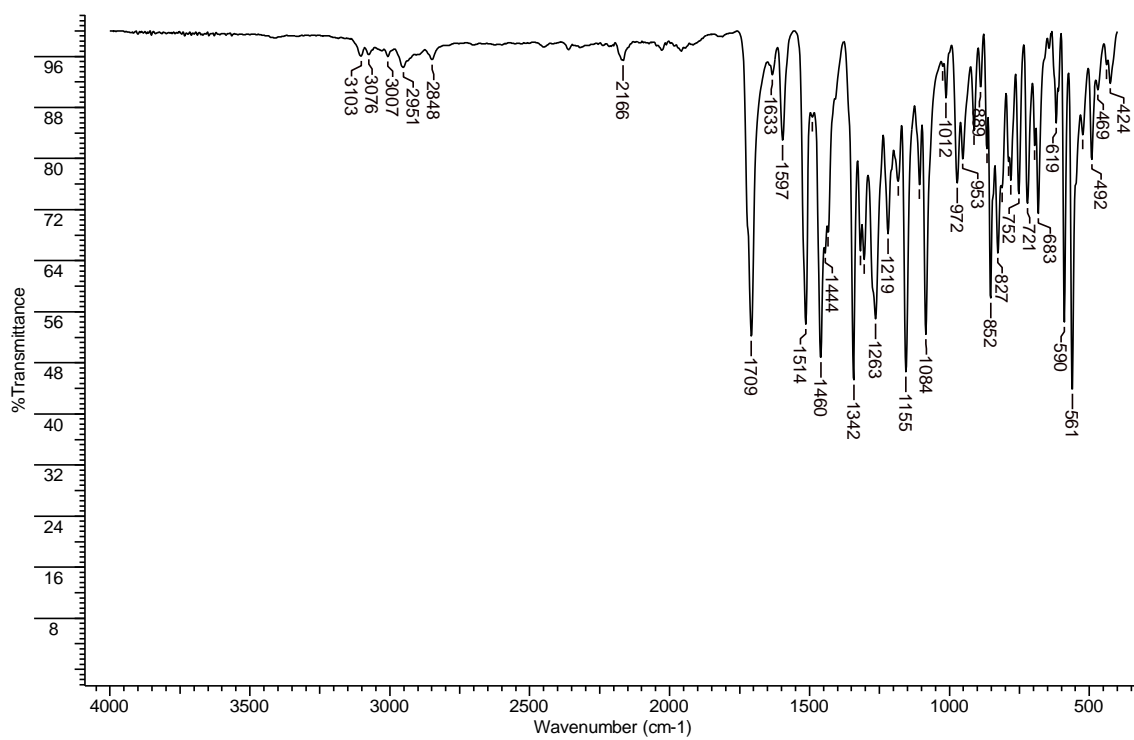


Figura 96. Espectro no IV/Reflectância do composto **15e**.

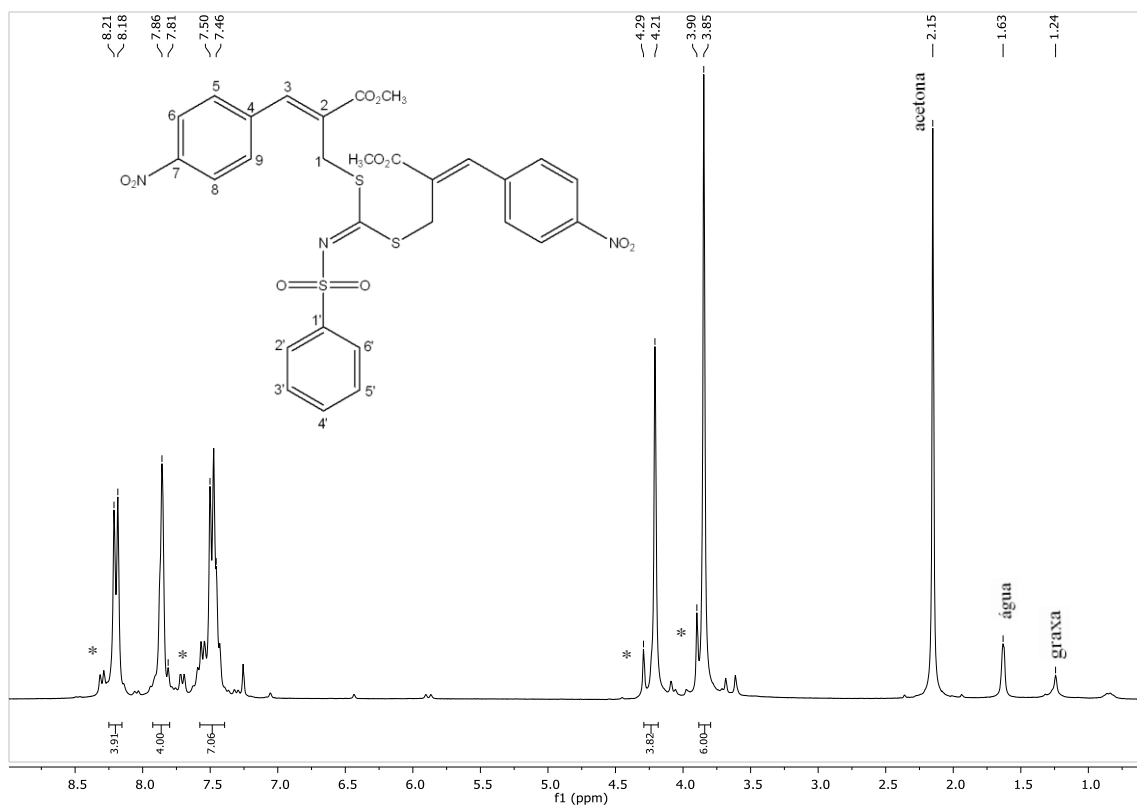


Figura 97. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz) do composto **15e**.

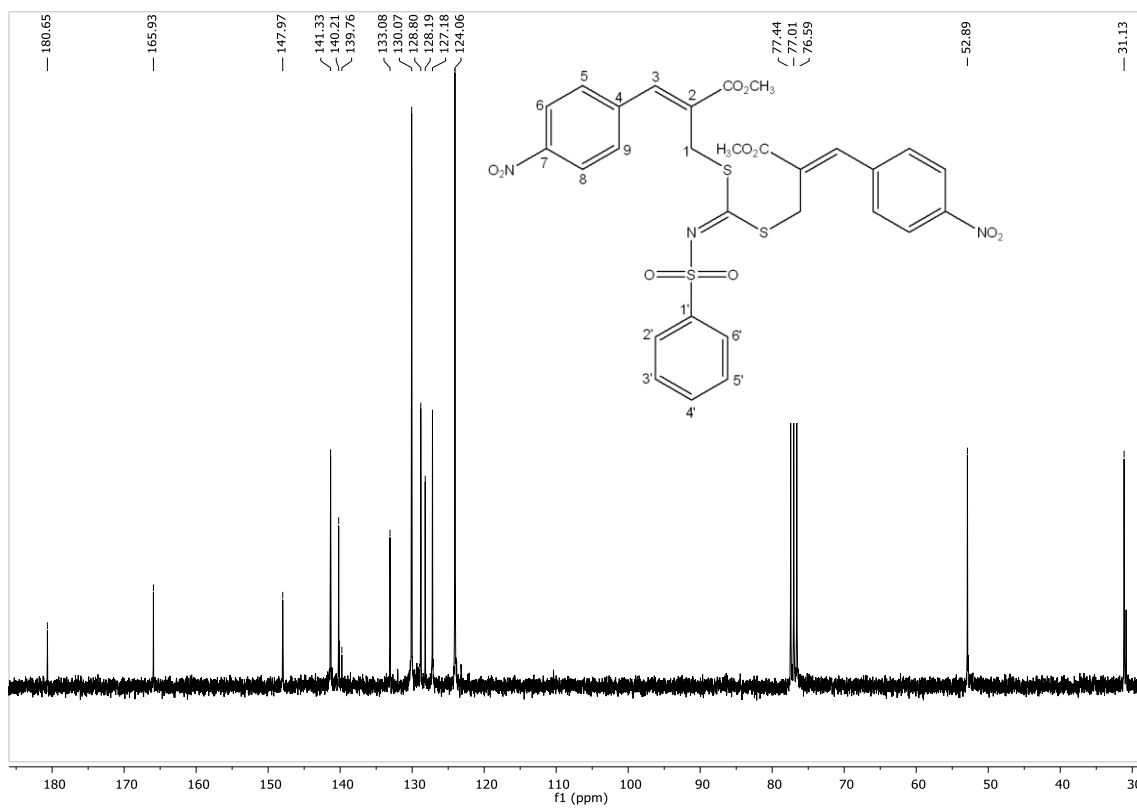


Figura 98. Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz) do composto **15e**.

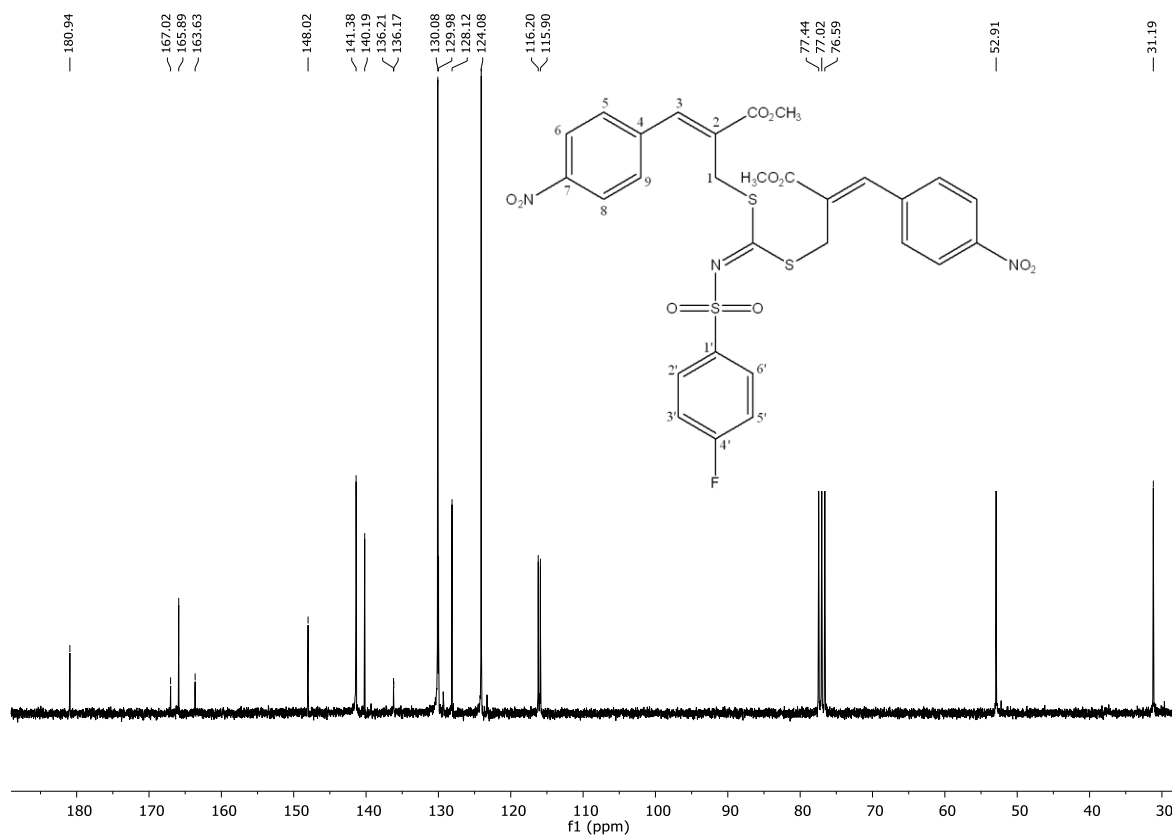


Figura 101. Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz) do composto 15f.

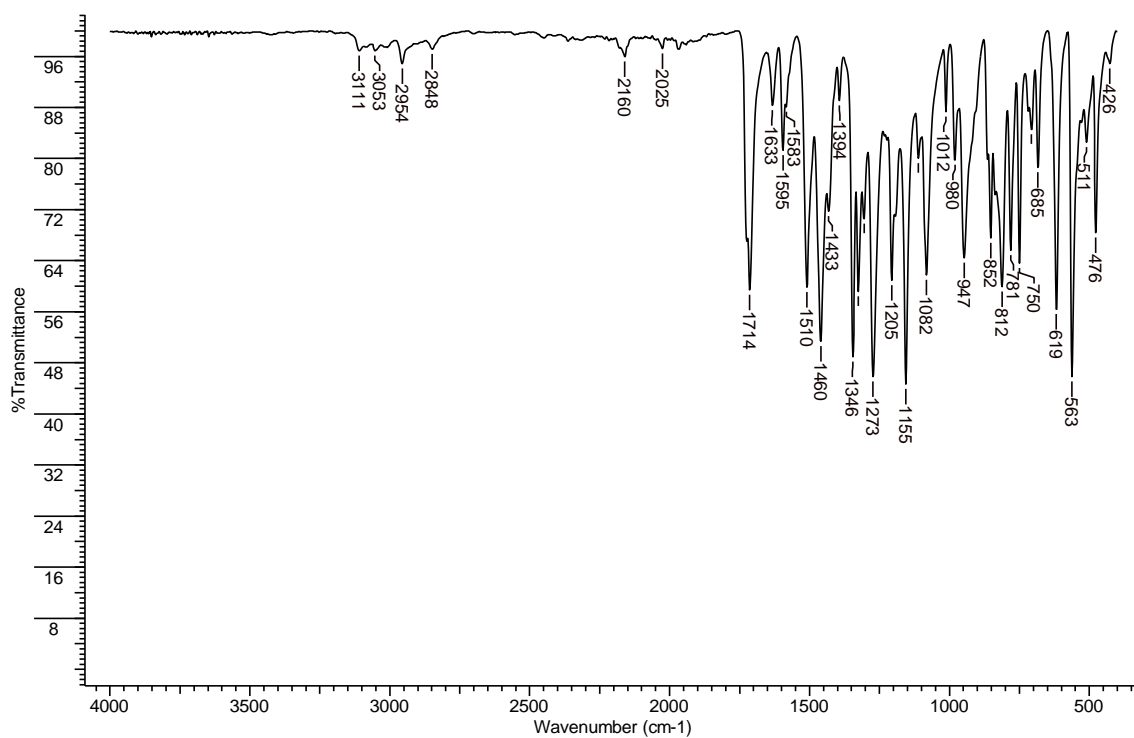


Figura 102. Espectro no IV/Reflectância do composto 15g.

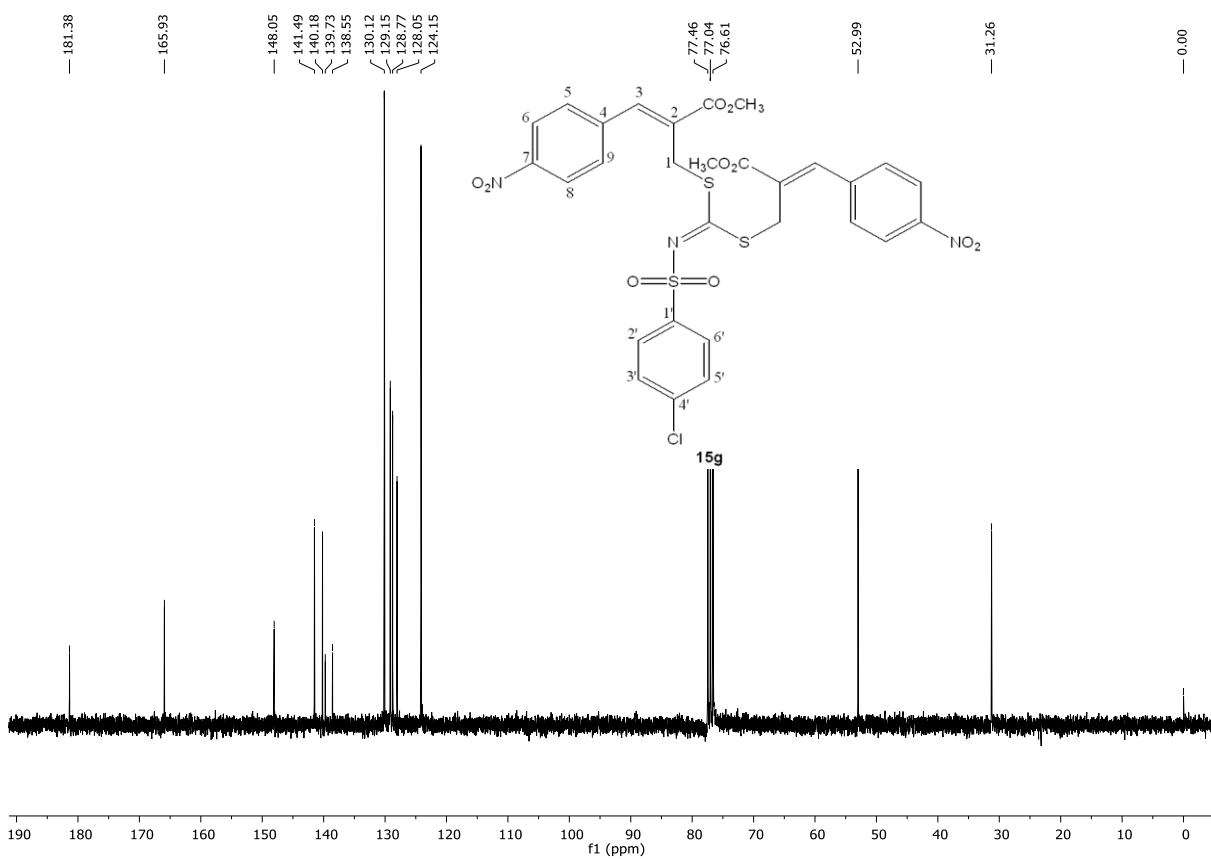
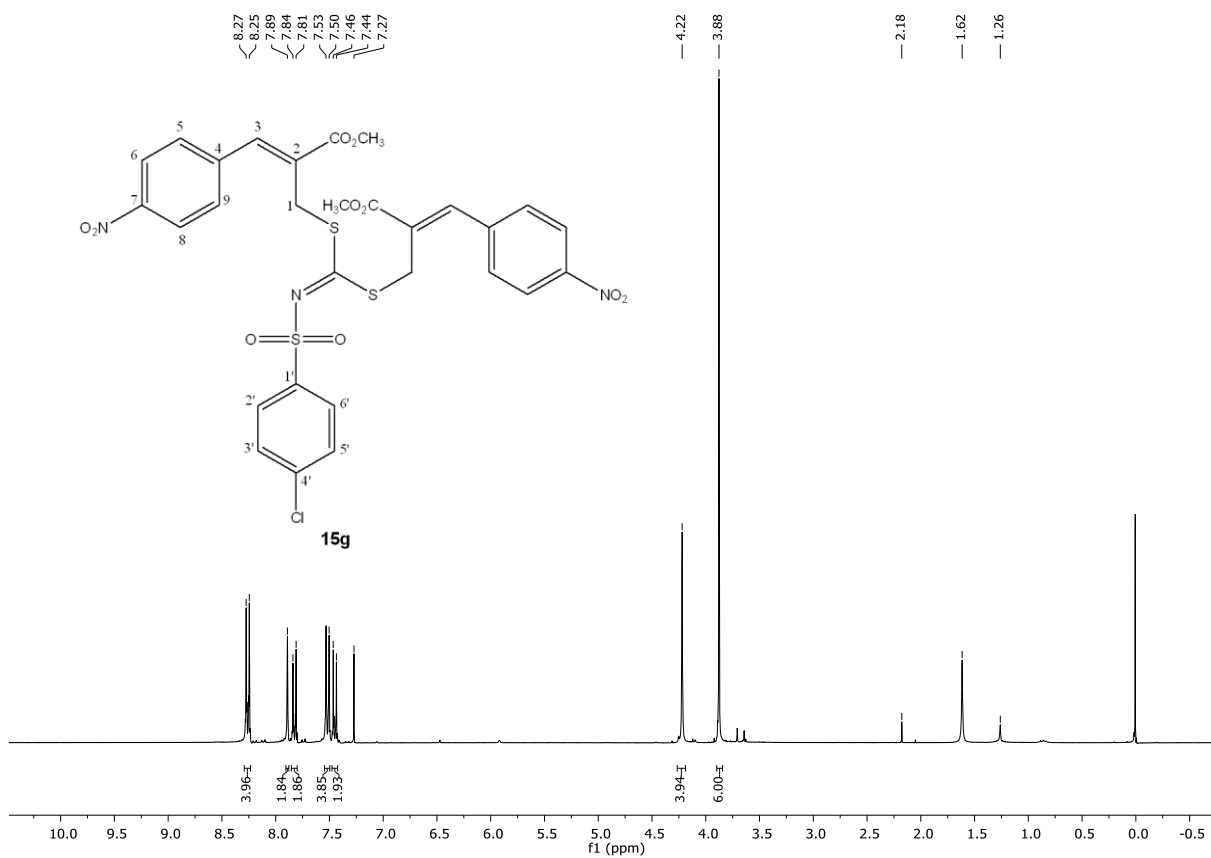


Figure 104. Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz) do composto **15g.**

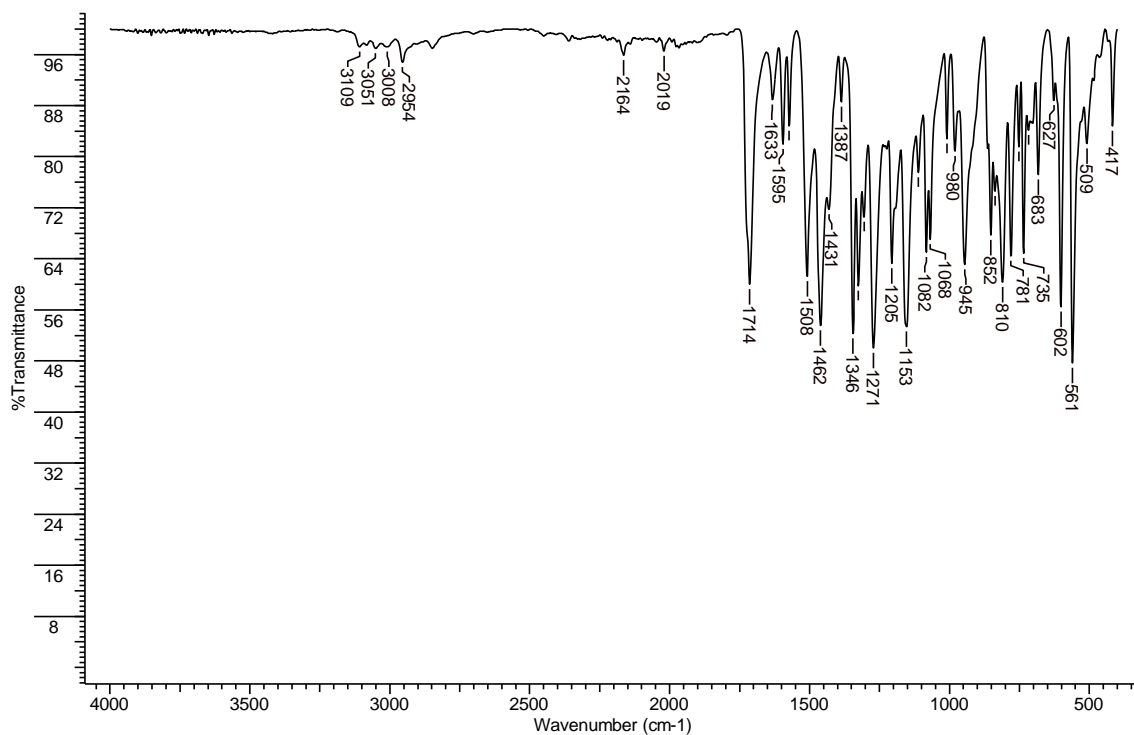


Figura 105. Espectro no IV/Reflectância do composto 15h.

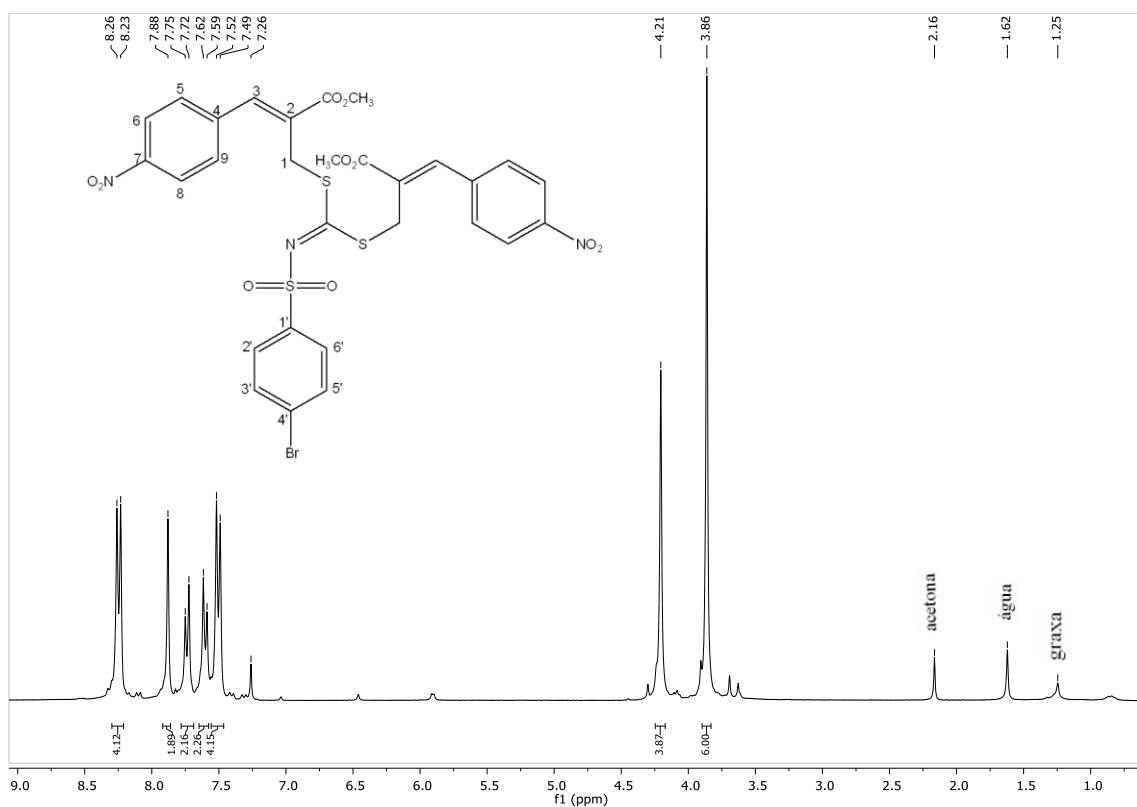


Figura 106. Espectro de RMN de ¹H (300 MHz) do composto 15h.

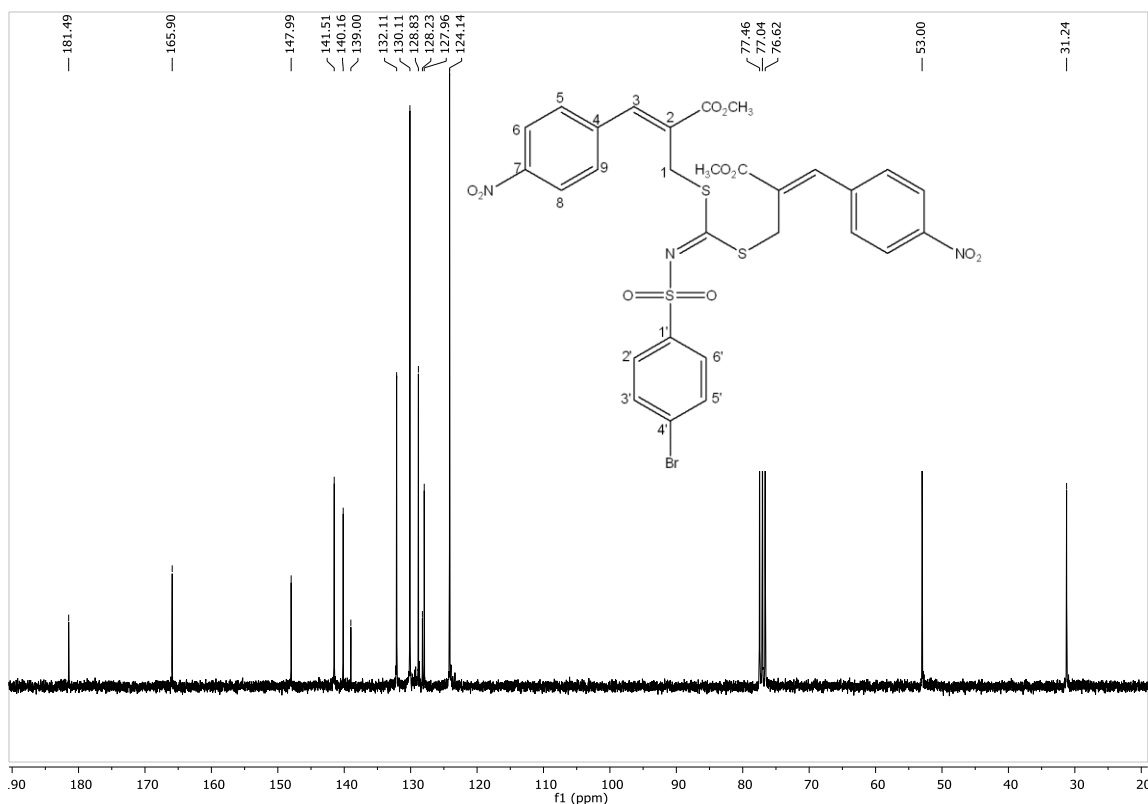


Figura 107. Espectro de RMN de ¹³C (75 MHz) do composto 15h.

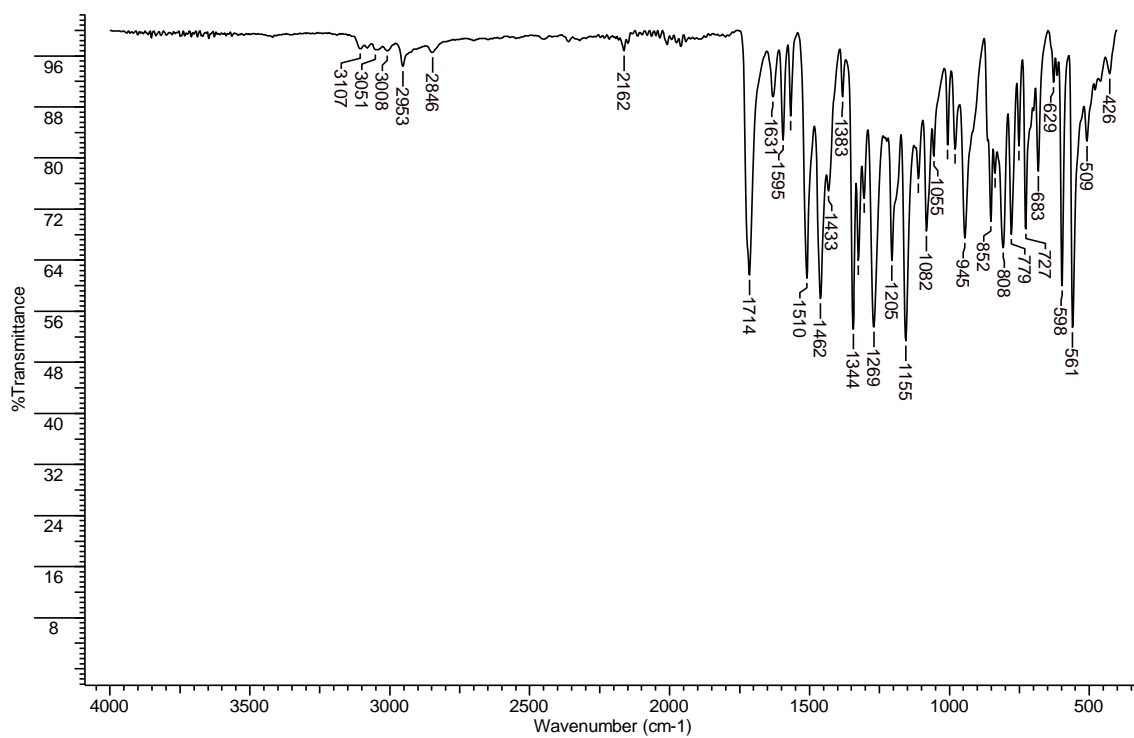
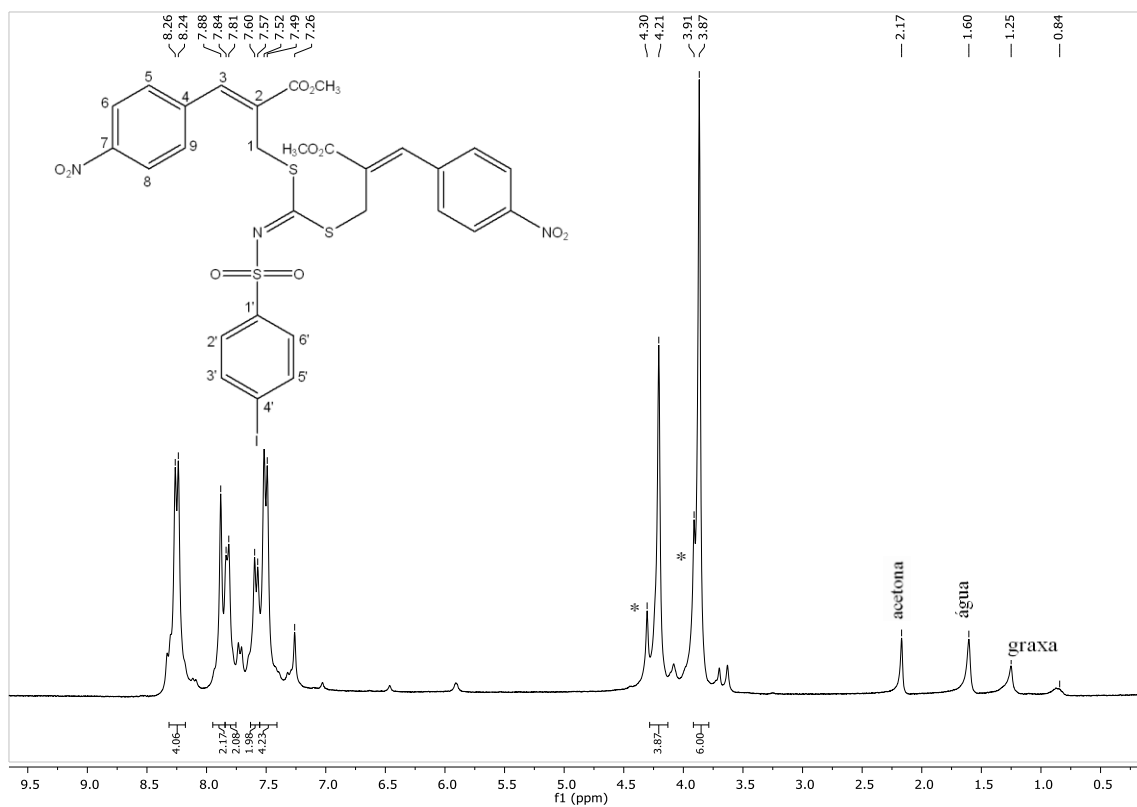


Figura 108. Espectro no IV/Reflectância do composto 15i.



*Impurezas

Figura 109. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz) do composto 15i.

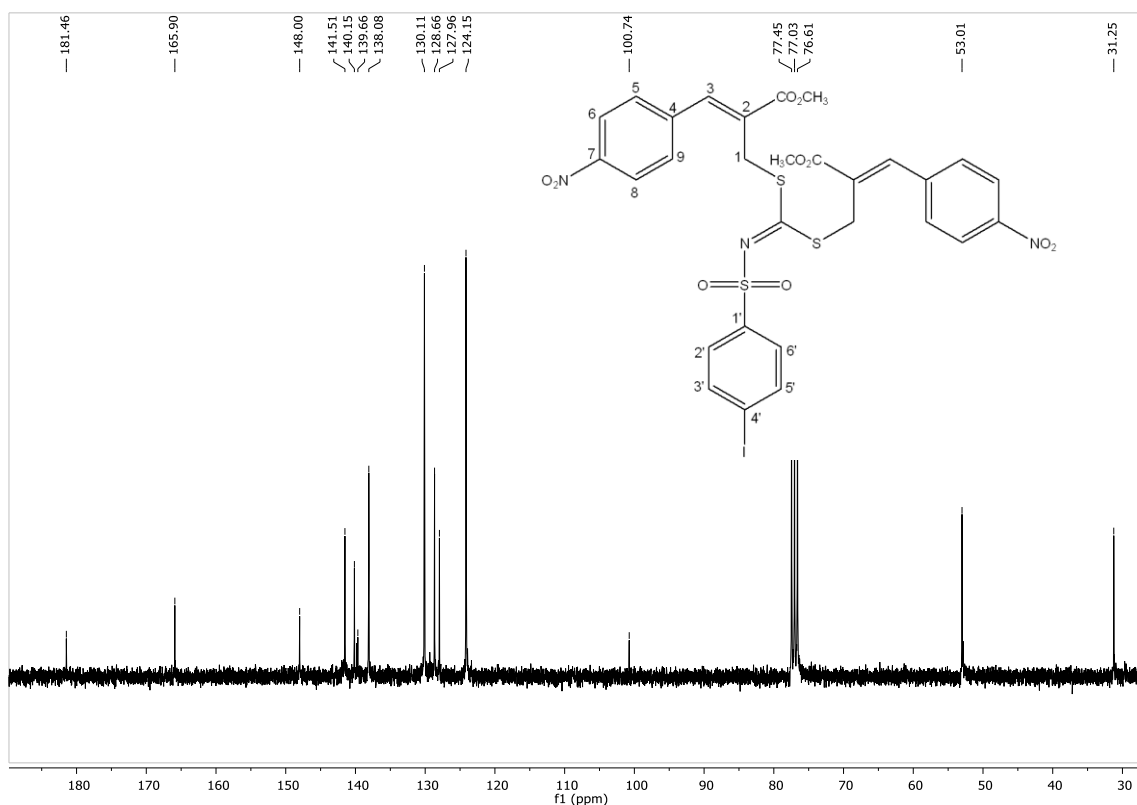


Figura 110. Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz) do composto 15i.

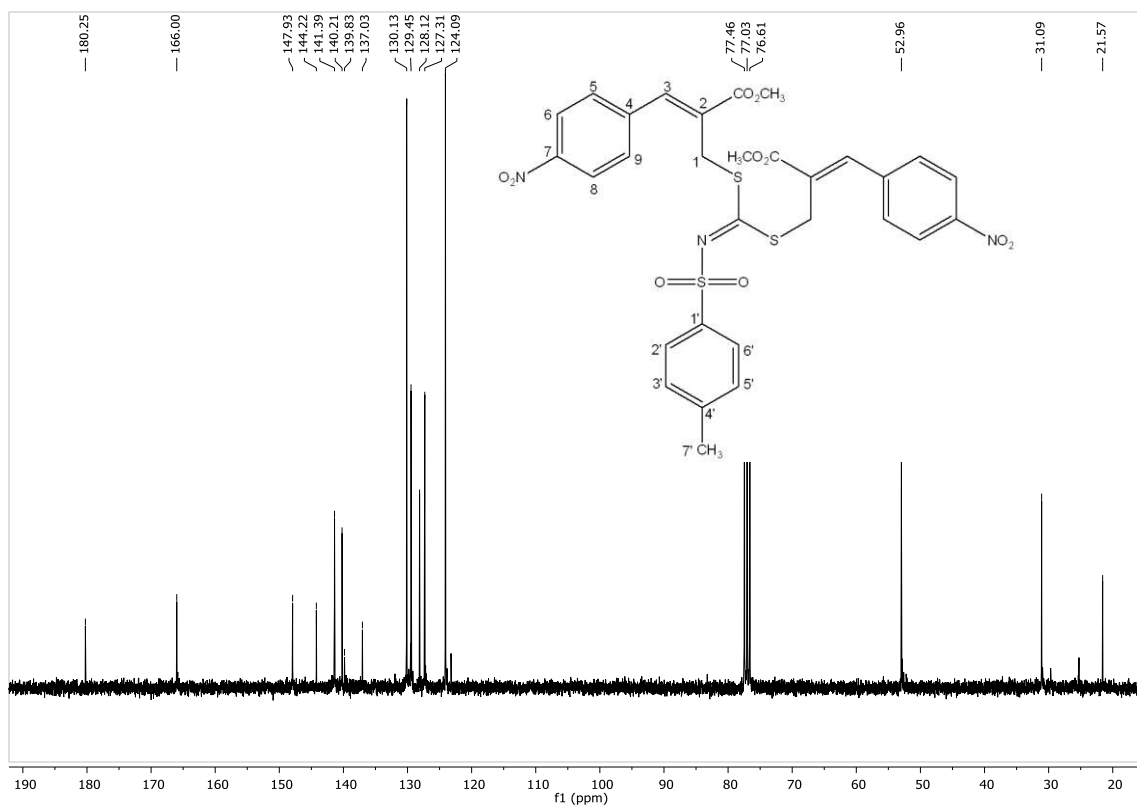


Figura 113. Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz) do composto 15j.

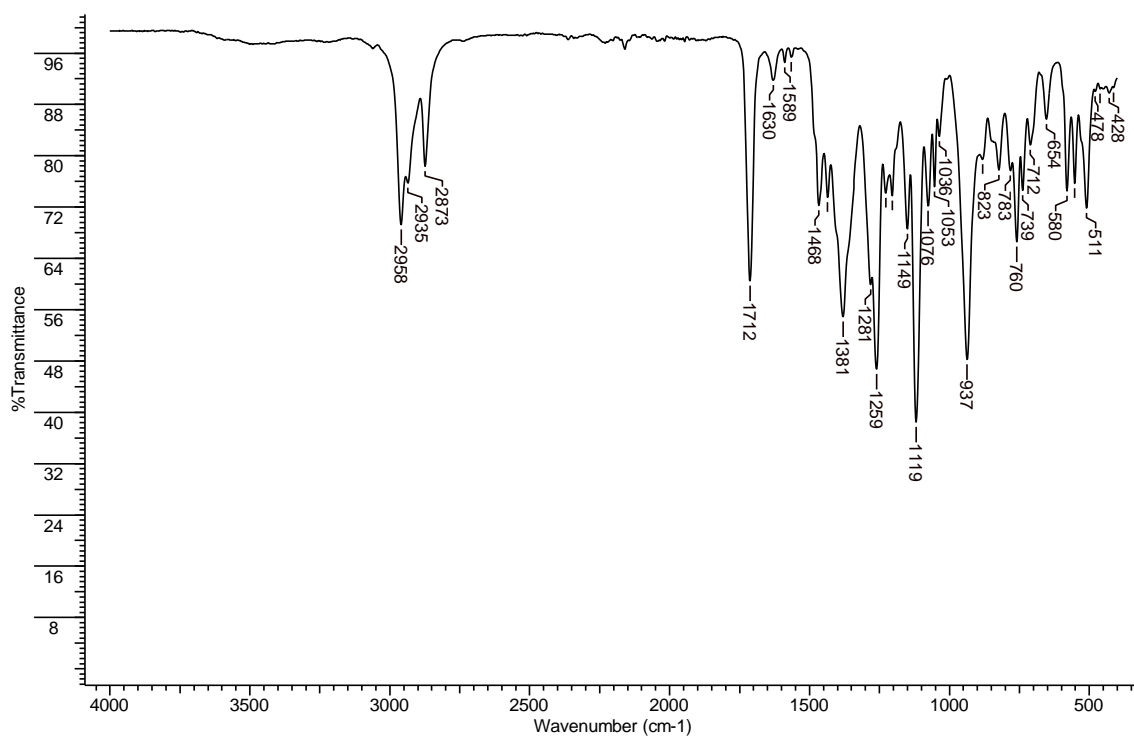


Figura 114. Espectro no IV/Reflectância do composto 16cA.

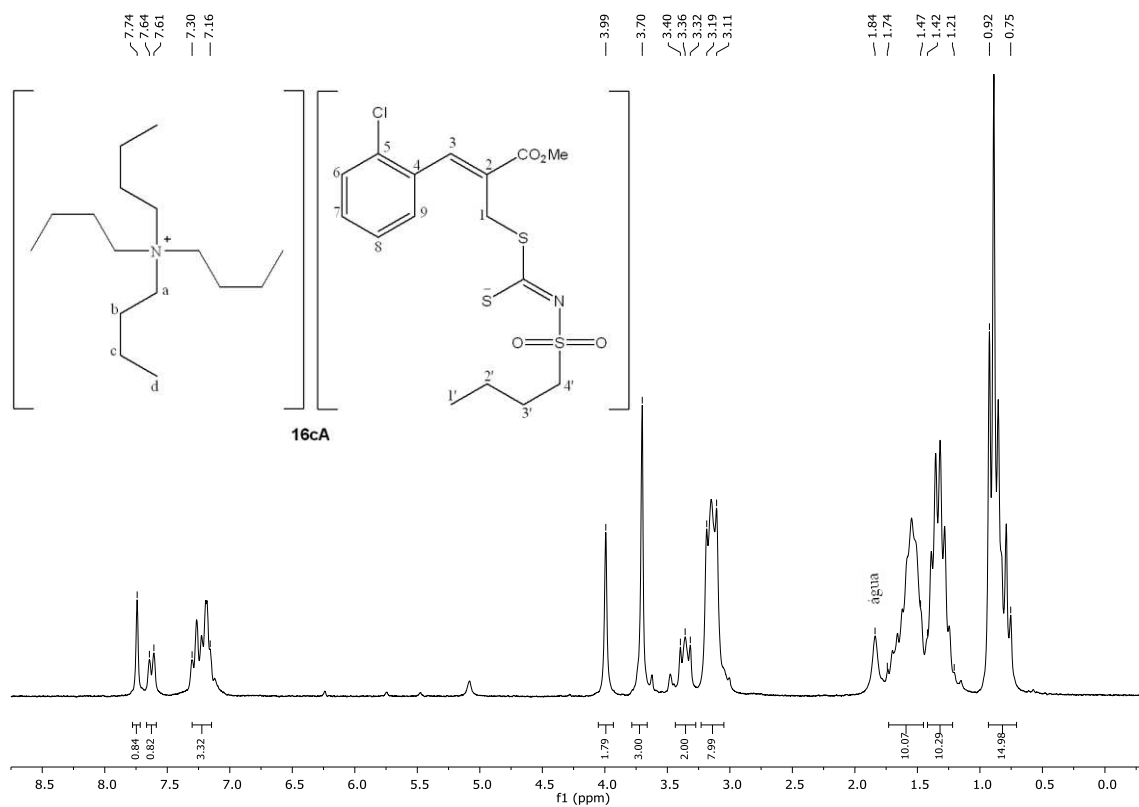


Figura 115. Espectro de RMN de ¹H (200 MHz) do composto **16cA**.

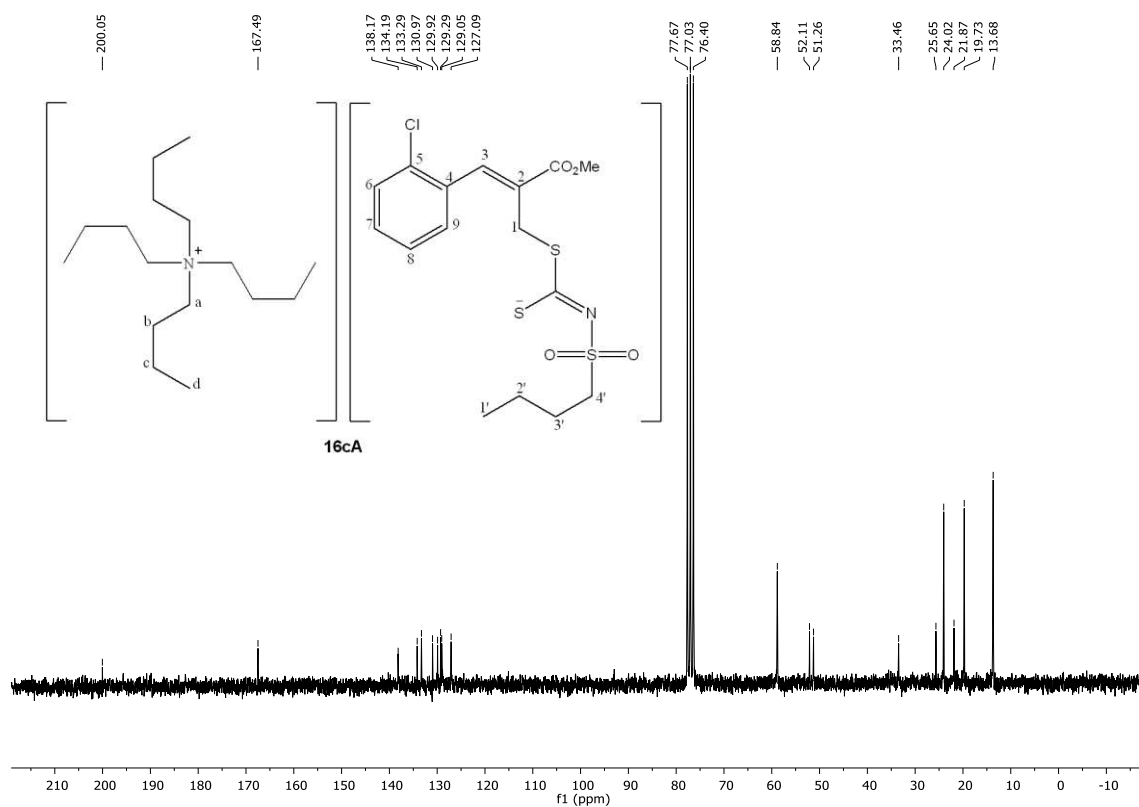


Figura 116. Espectro de RMN de ¹³C (50 MHz) do composto **16cA**.

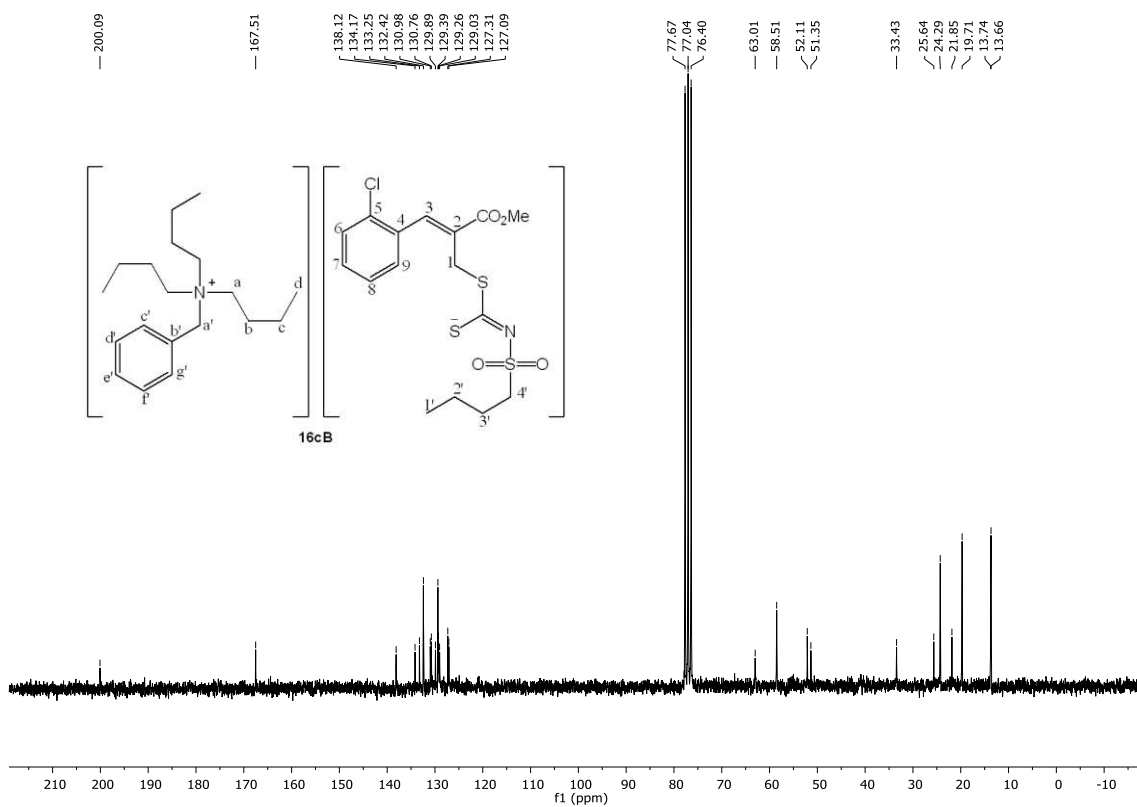


Figura 119. Espectro de RMN de ^{13}C (50 MHz) do composto **16cB**.

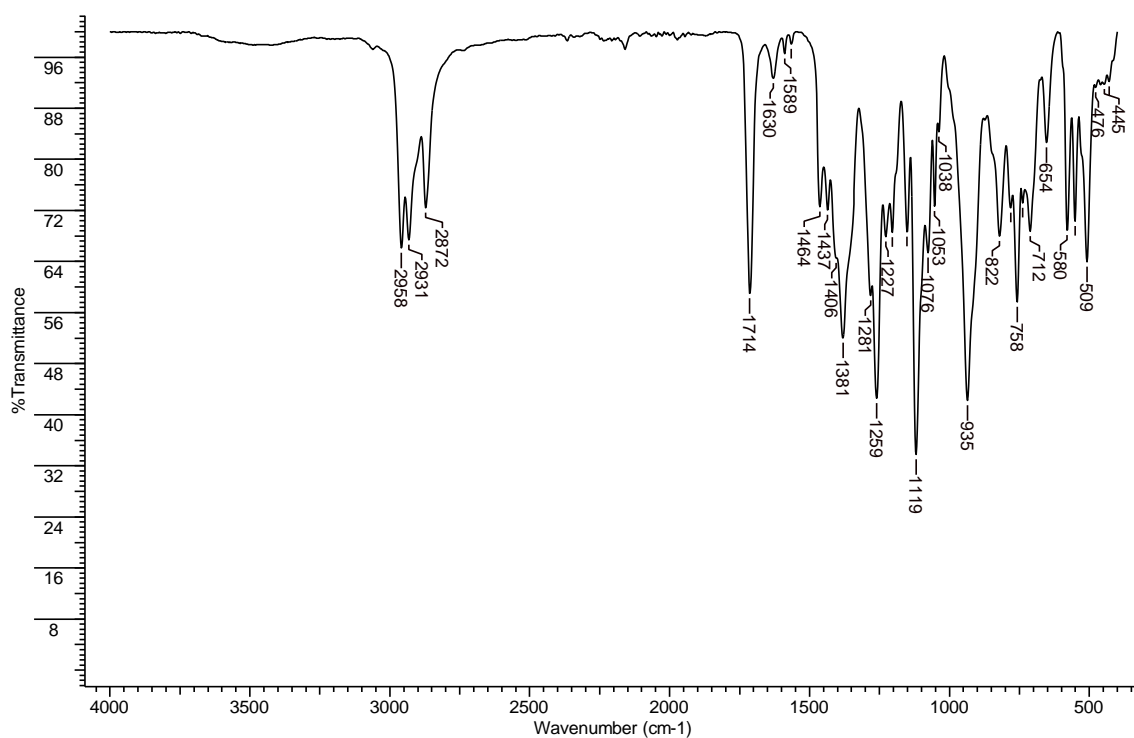


Figura 120. Espectro no IV/Reflectância do composto **16cC**.

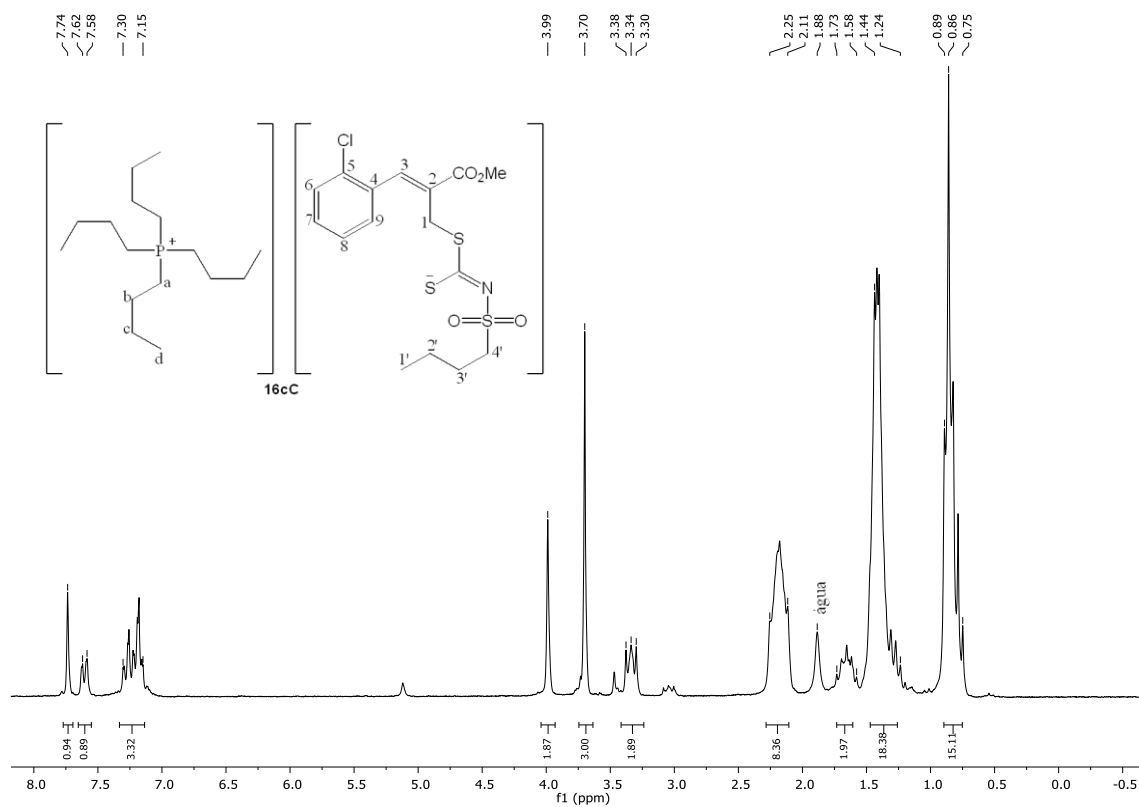


Figura 121. Espectro de RMN de ^1H (200 MHz) do composto **16cC**.

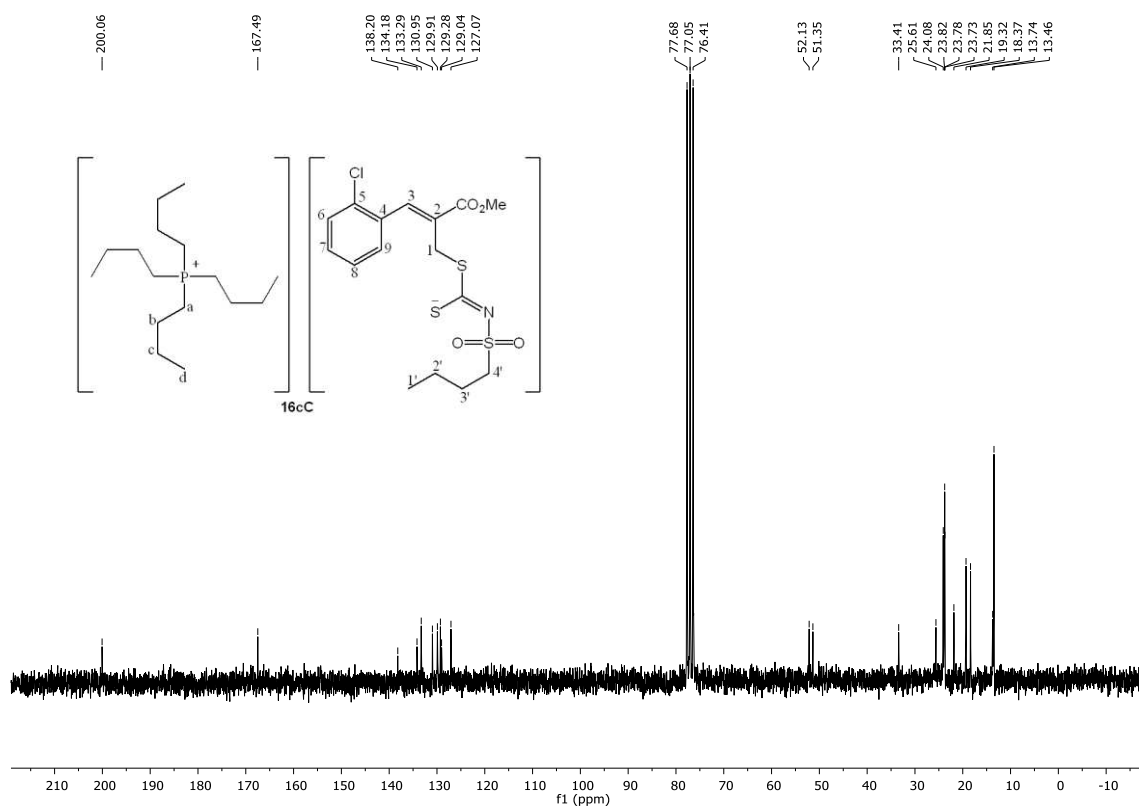


Figura 122. Espectro de RMN de ^{13}C (50 MHz) do composto **16cC**.

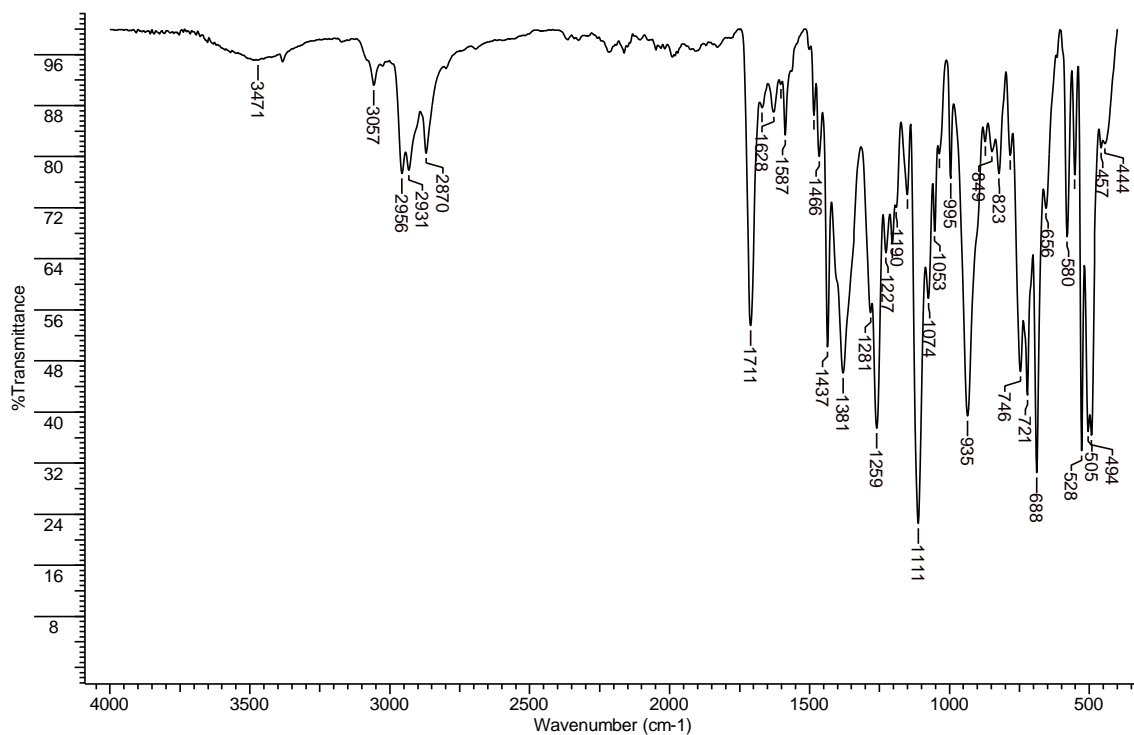


Figura 123. Espectro no IV/Reflectância do composto 16cD.

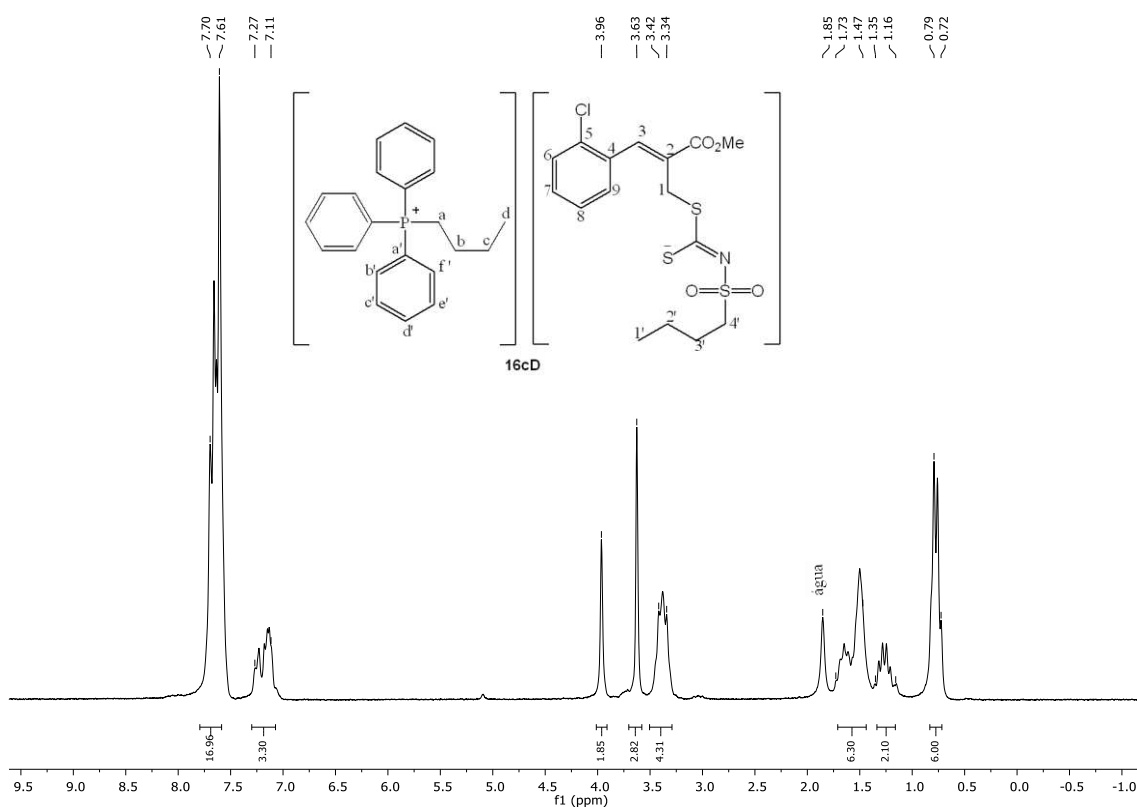


Figura 124. Espectro de RMN de ^1H (200 MHz) do composto 16cD.

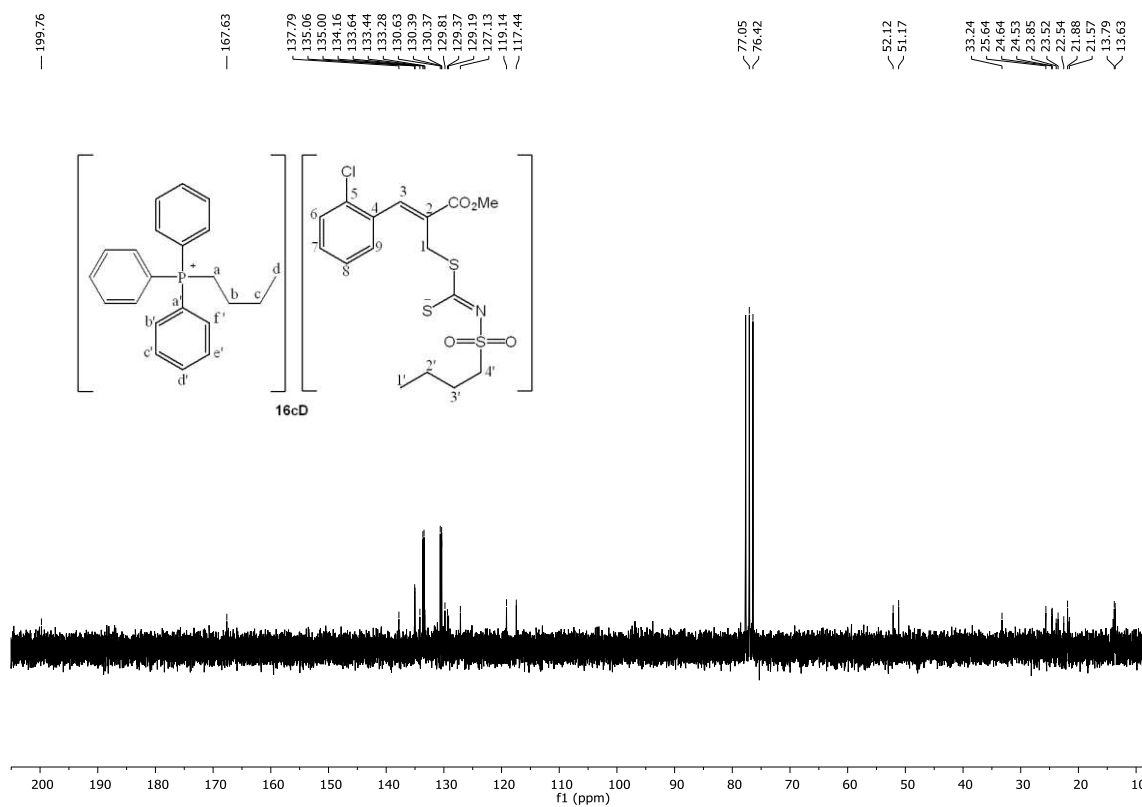


Figura 125. Espectro de RMN de ^{13}C (50 MHz) do composto **16cD**.

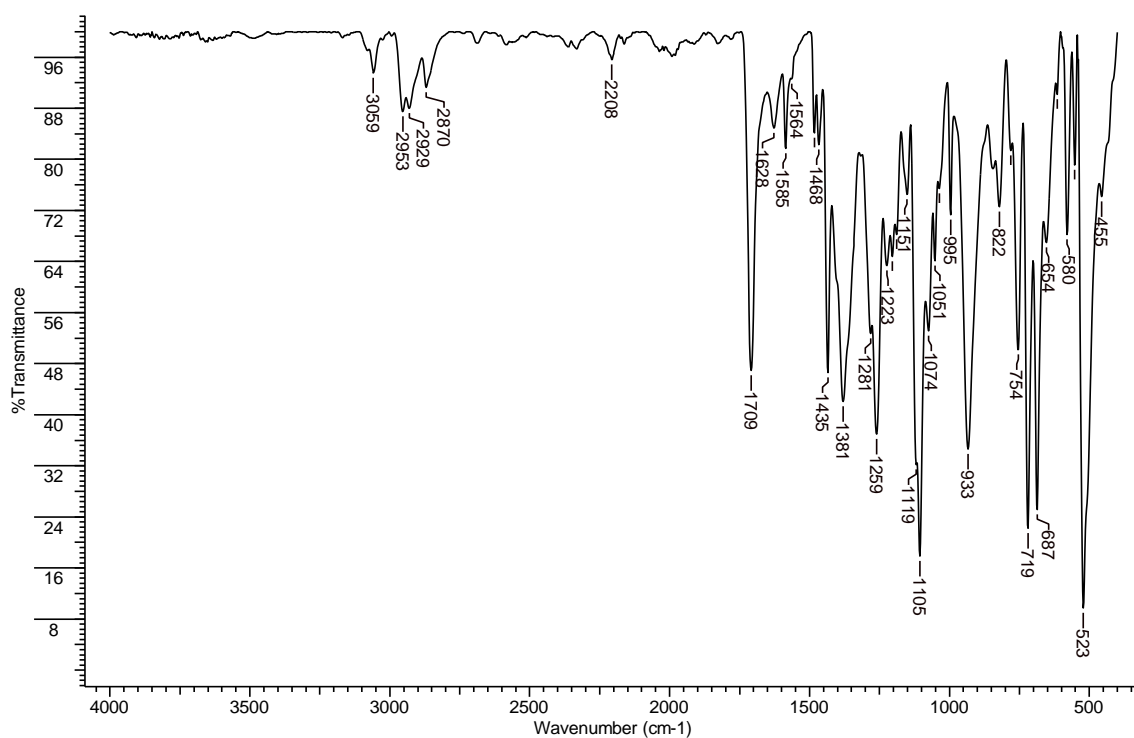


Figura 126. Espectro no IV/Reflectância do composto **16cE**.

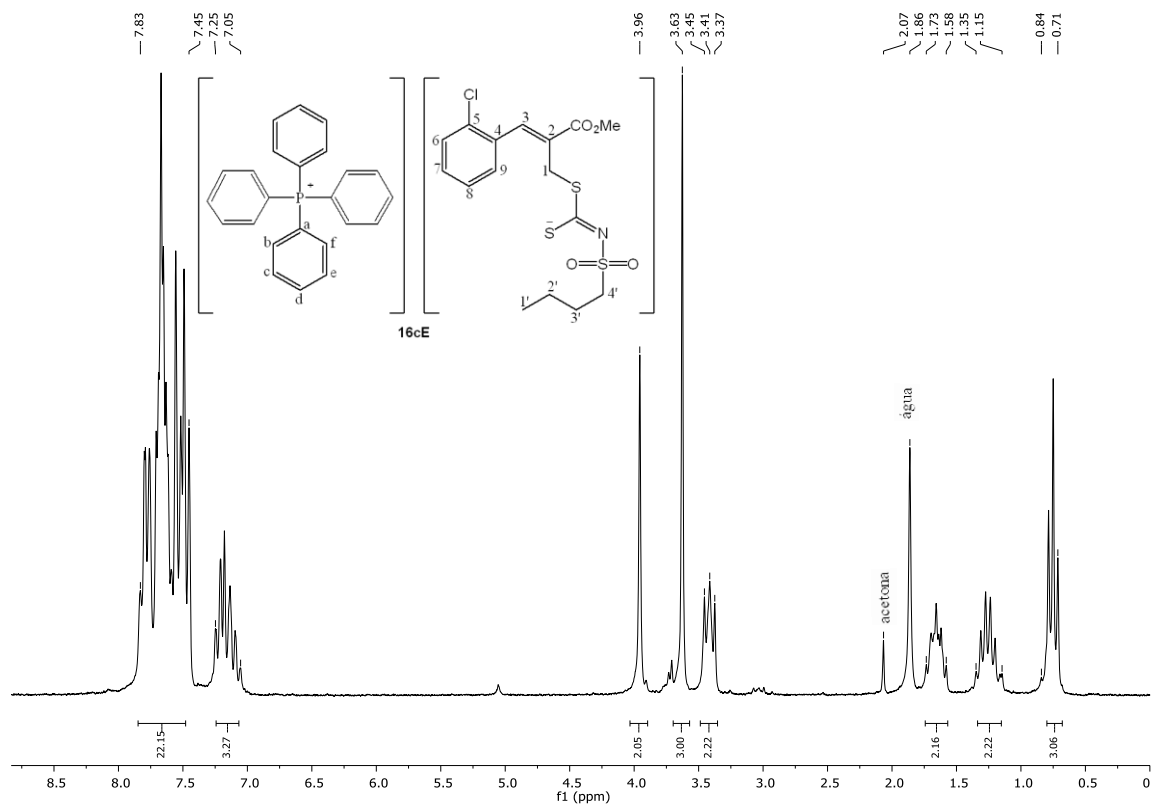


Figura 127. Espectro de RMN de ^1H (200 MHz) do composto **16cE**.

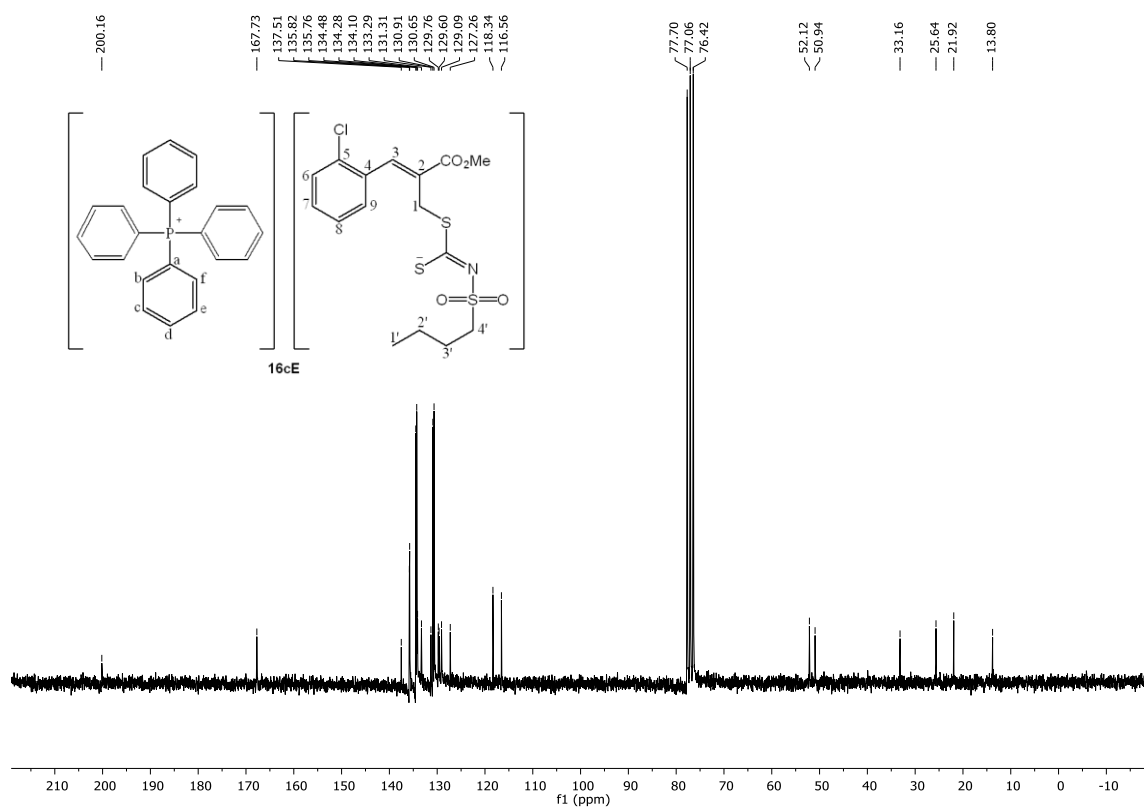


Figura 128. Espectro de RMN de ^{13}C (50 MHz) do composto **16cE**.

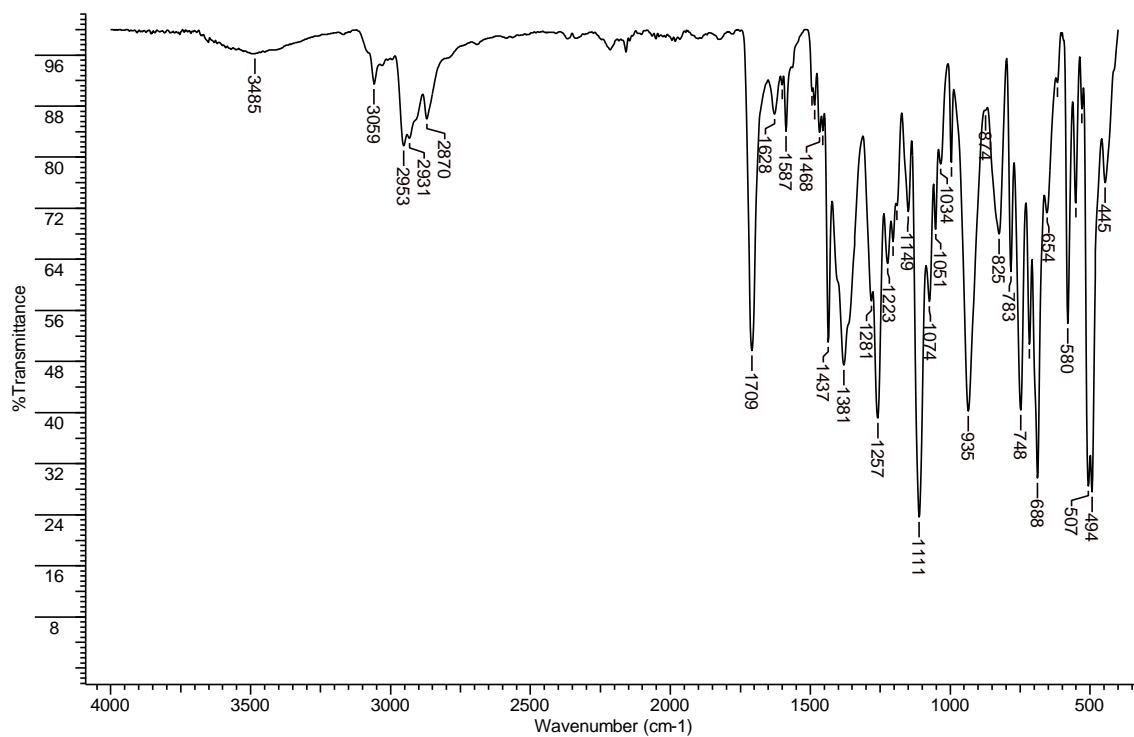


Figura 129. Espectro no IV/Reflectância do composto **16cF**.

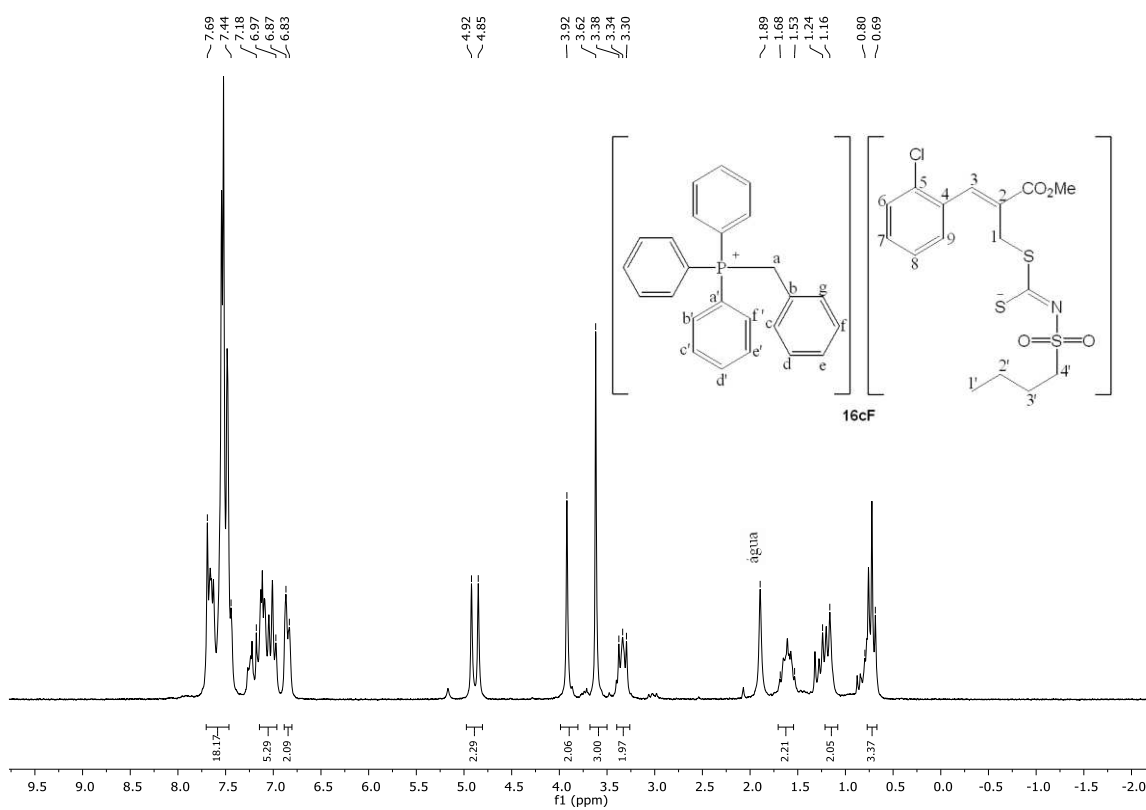


Figura 130. Espectro de RMN de ¹H (200 MHz) do composto **16cF**.

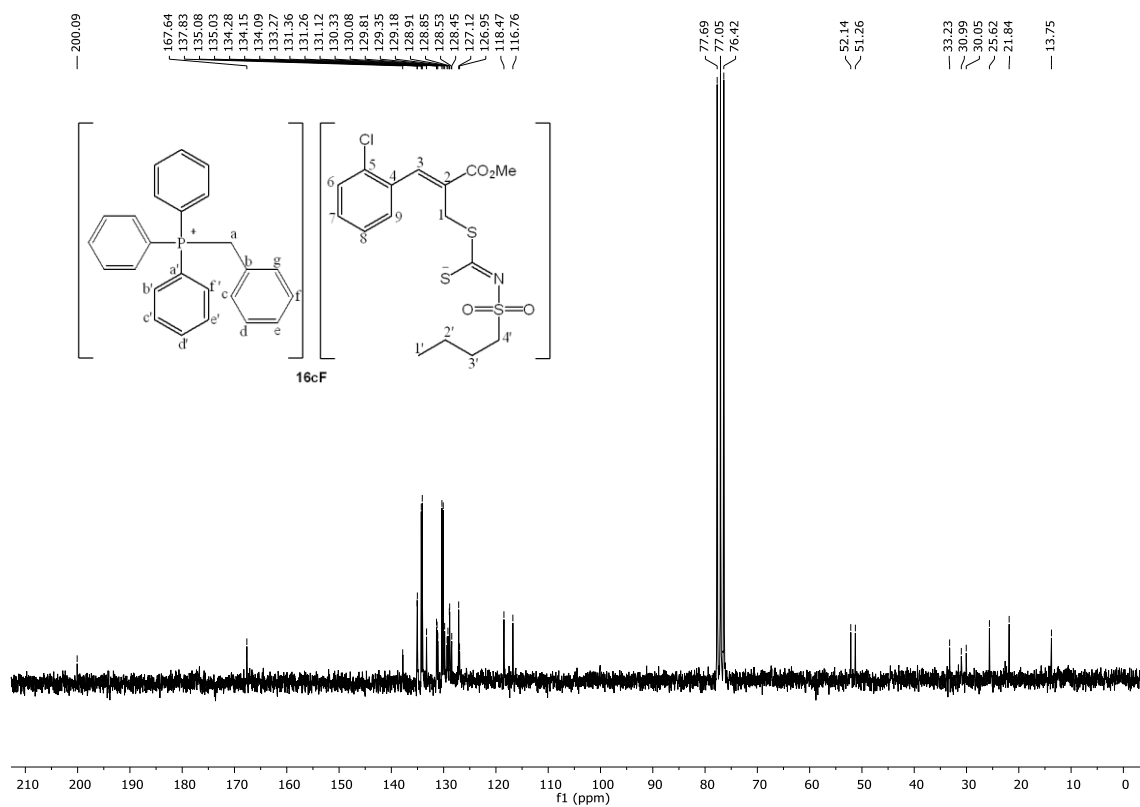


Figura 131. Espectro de RMN de ^{13}C (50 MHz) do composto **16cF**.

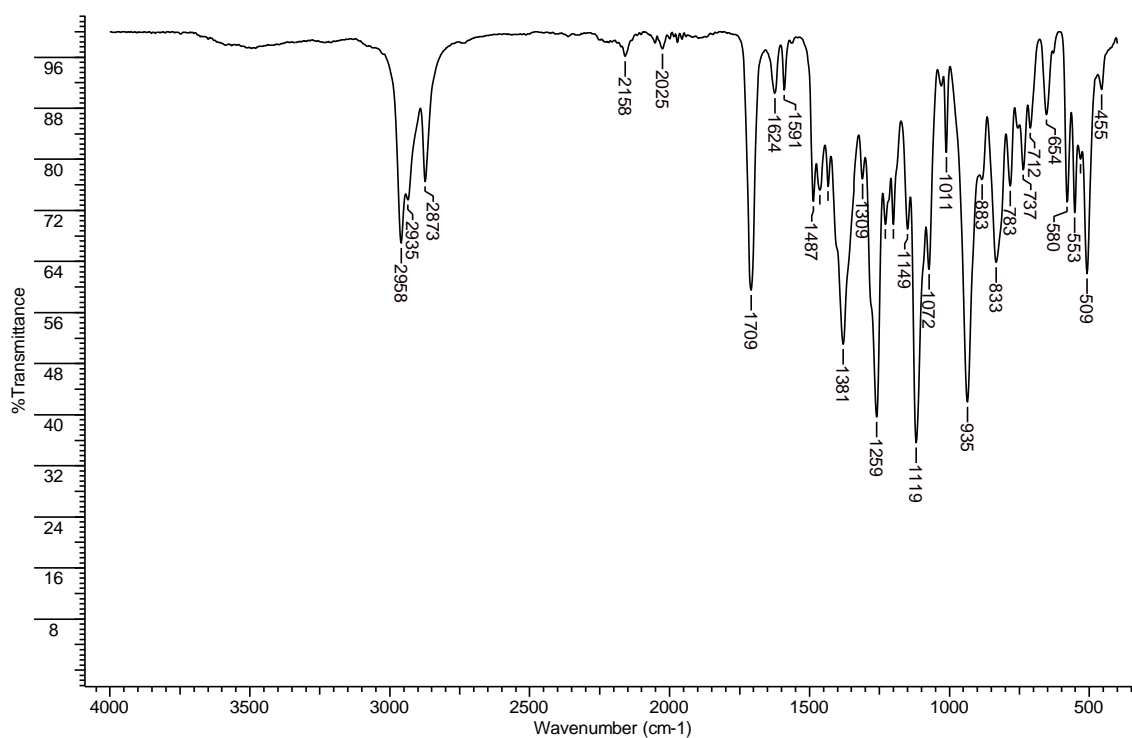


Figura 132. Espectro no IV/Reflectância do composto **17cA**.

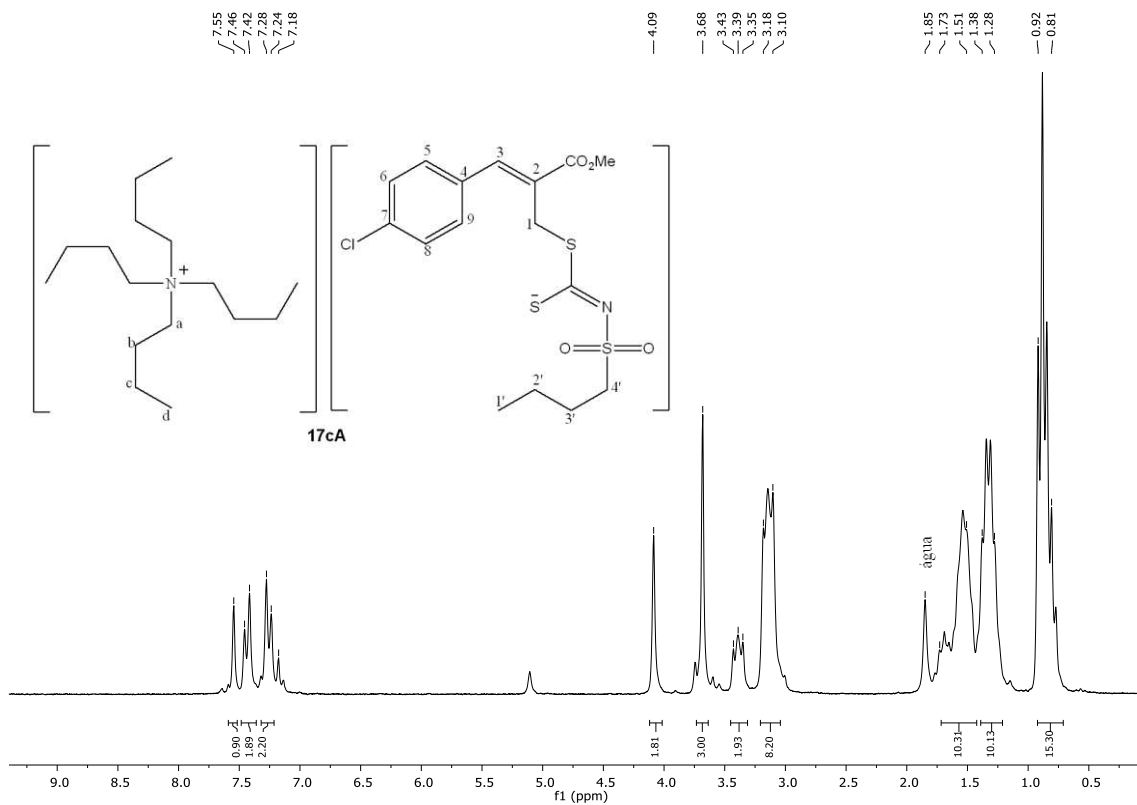


Figura 133. Espectro de RMN de ¹H (200 MHz) do composto **17cA**.

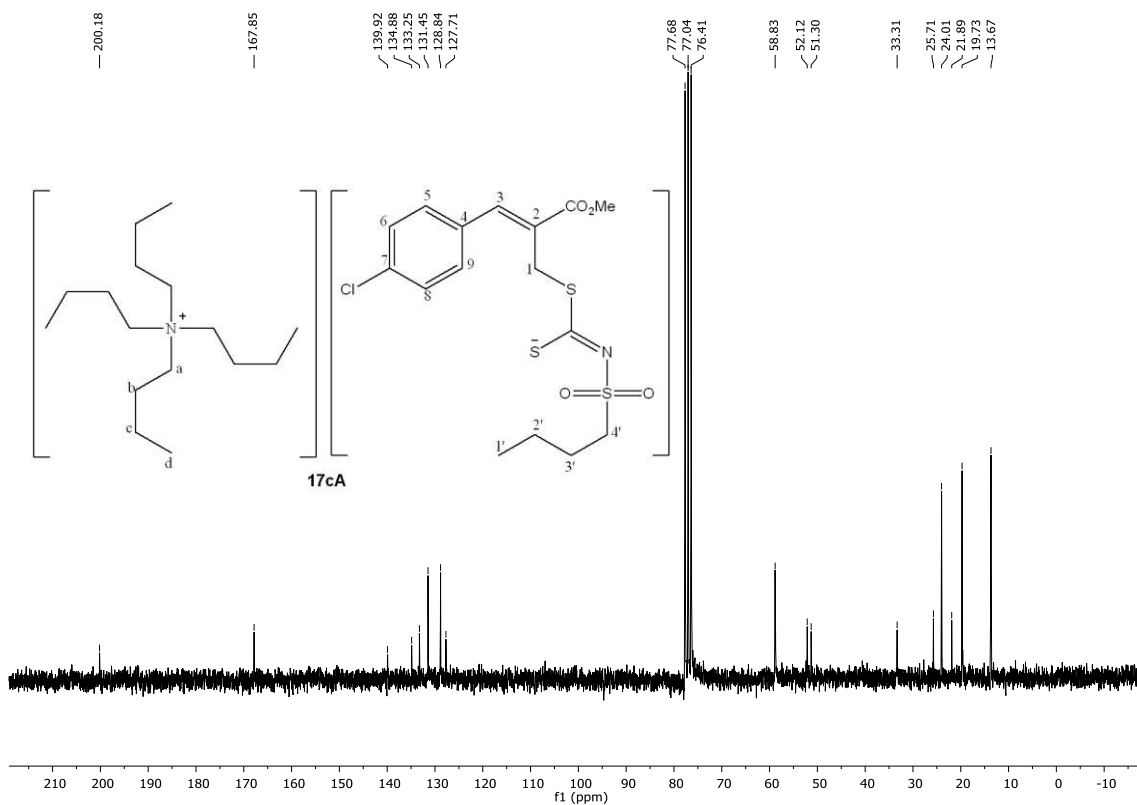


Figura 134. Espectro de RMN de ¹³C (50 MHz) do composto **17cA**.

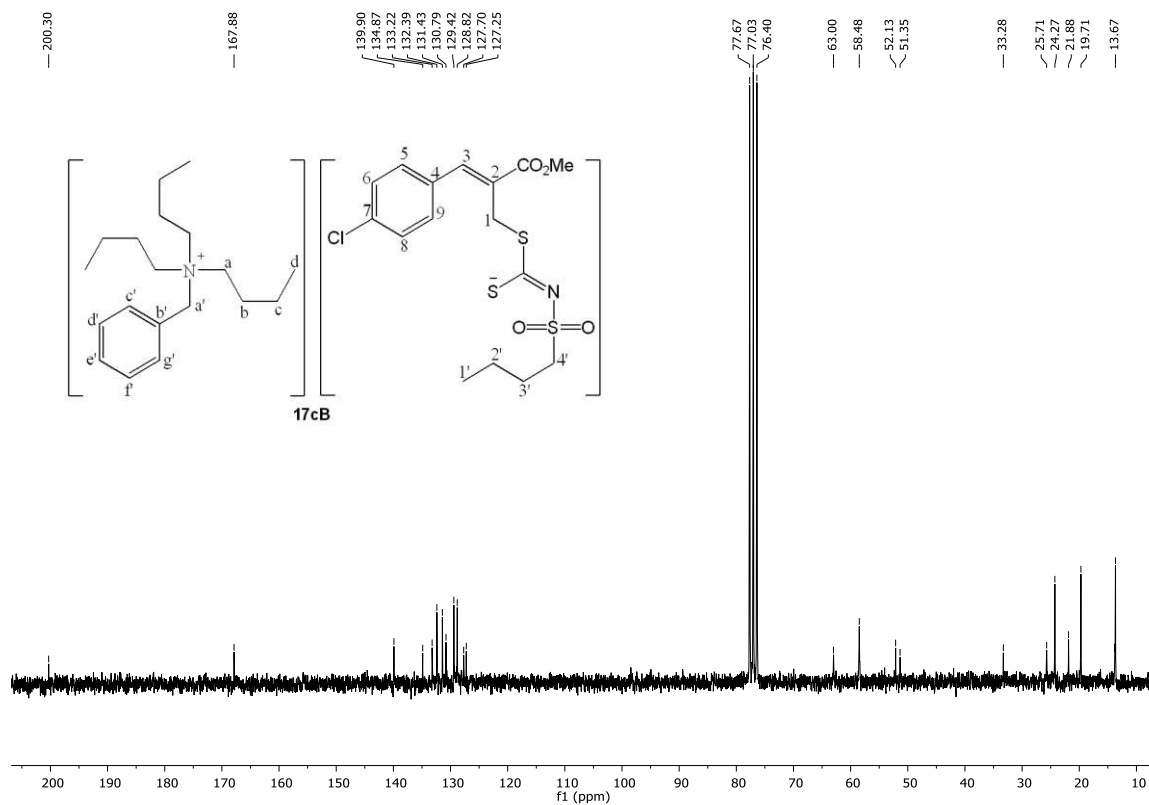


Figura 137. Espectro de RMN de ^{13}C (50 MHz) do composto **17cB**.

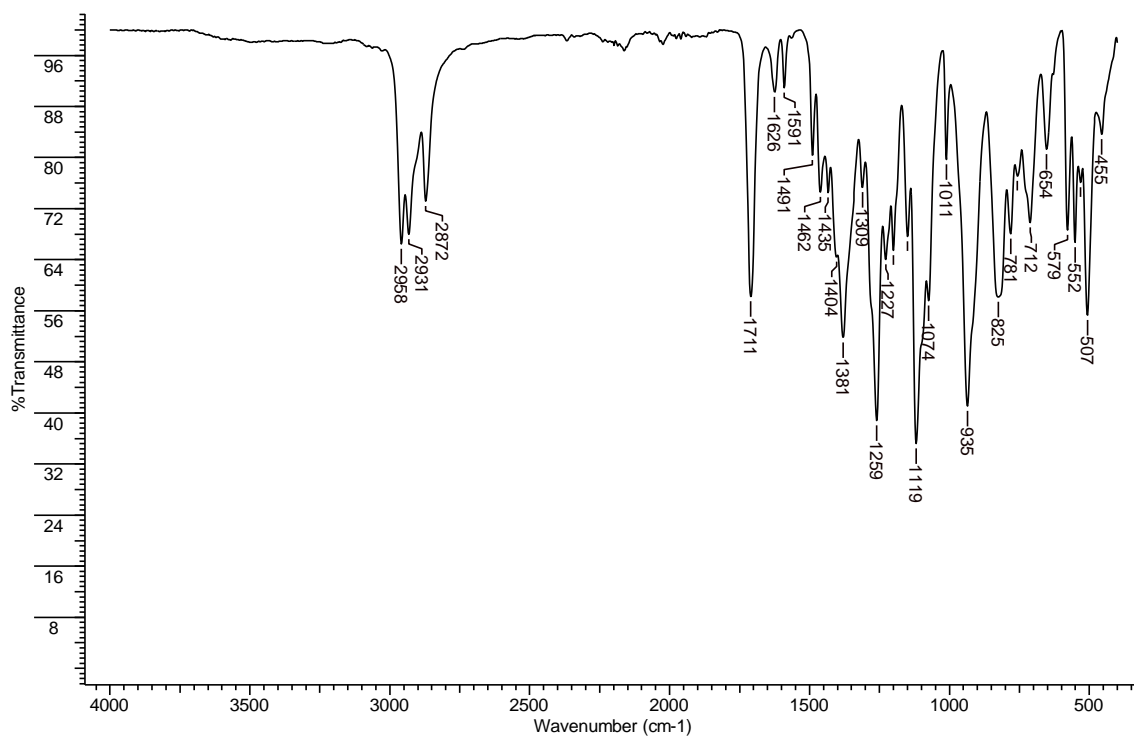


Figura 138. Espectro no IV/Reflectância do composto **17cC**.

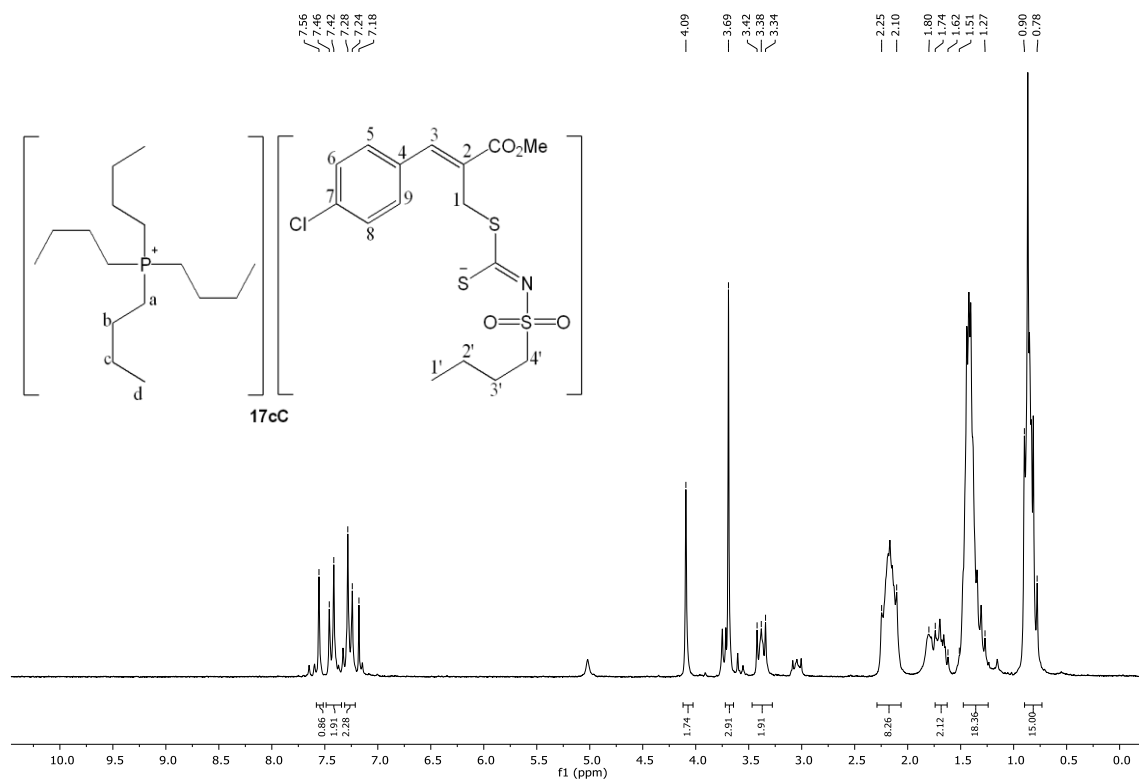


Figura 139. Espectro de RMN de ^1H (200 MHz) do composto **17cC**.

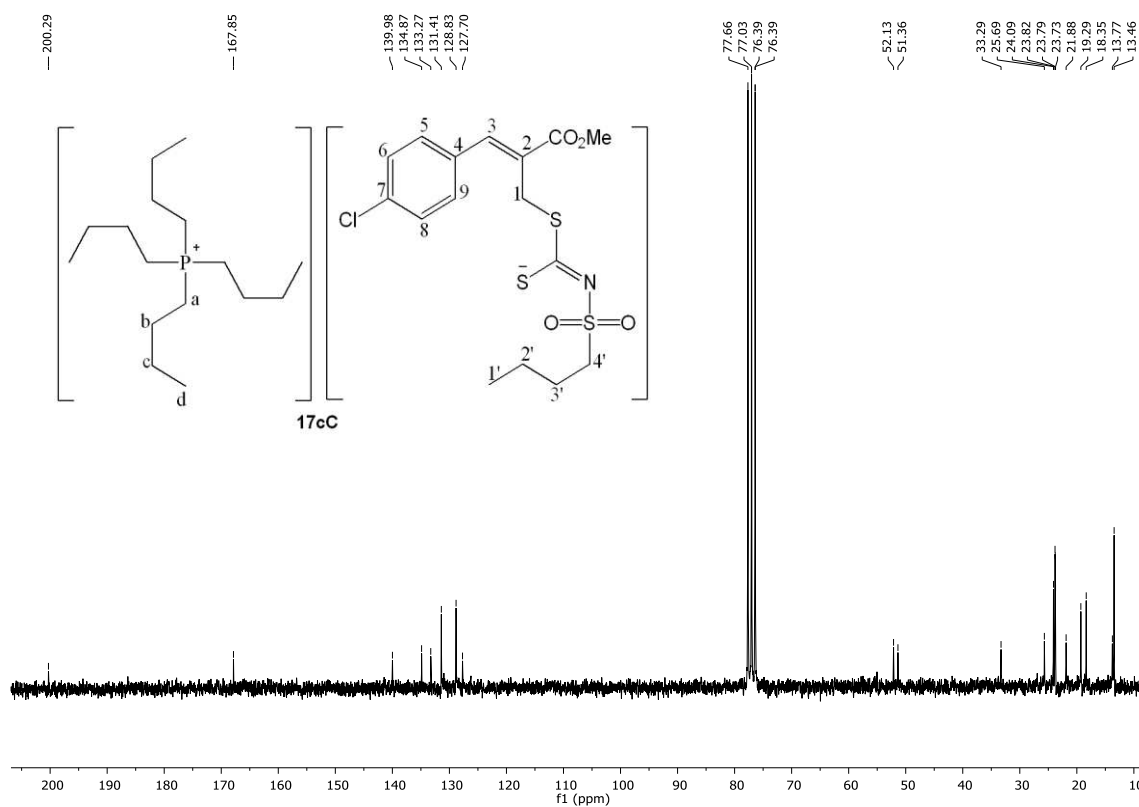


Figura 140. Espectro de RMN de ^{13}C (50 MHz) do composto **17cC**.

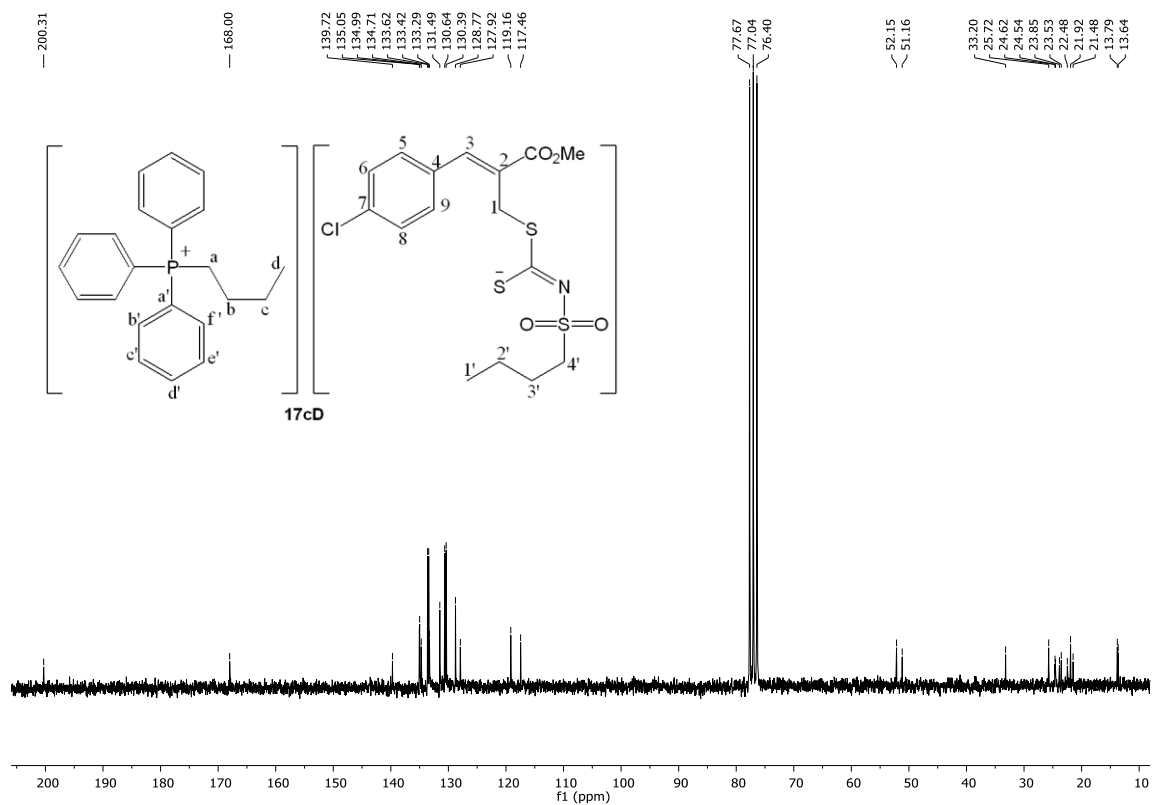


Figura 143. Espectro de RMN de ^{13}C (50 MHz) do composto **17cD**.

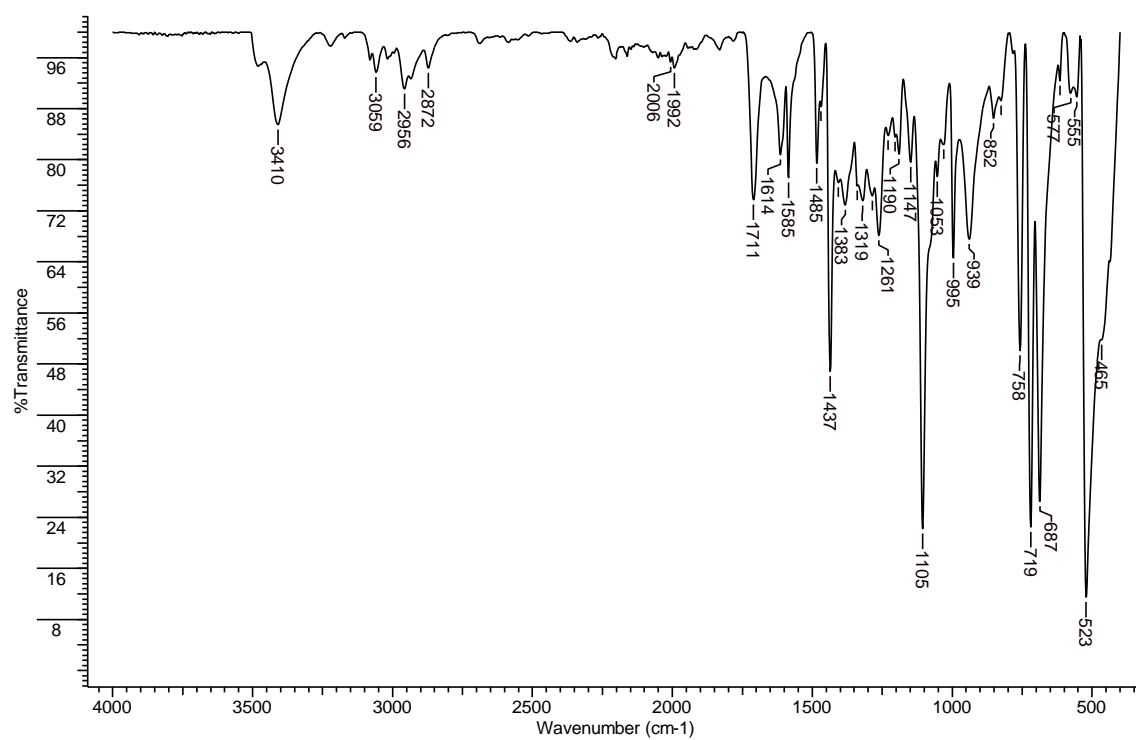


Figura 144. Espectro no IV/Reflectância do composto **17cE**.

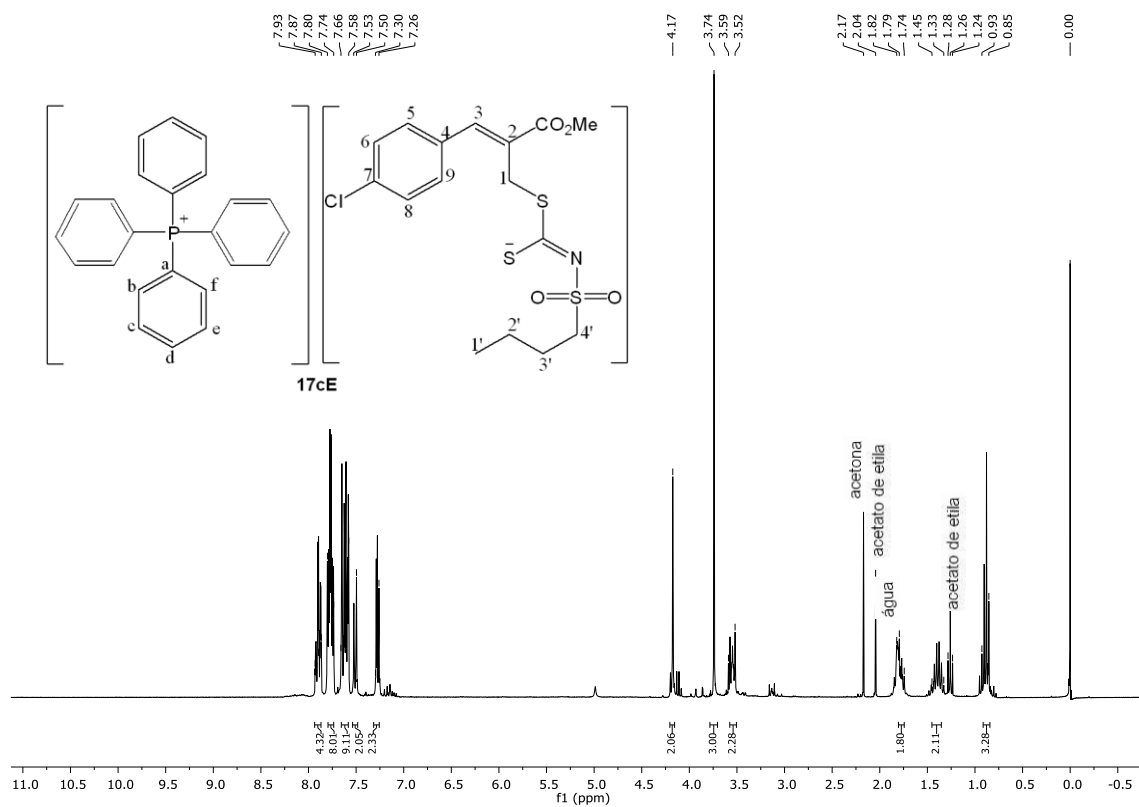


Figura 145. Espectro de RMN de ¹H (300 MHz) do composto **17cE**.

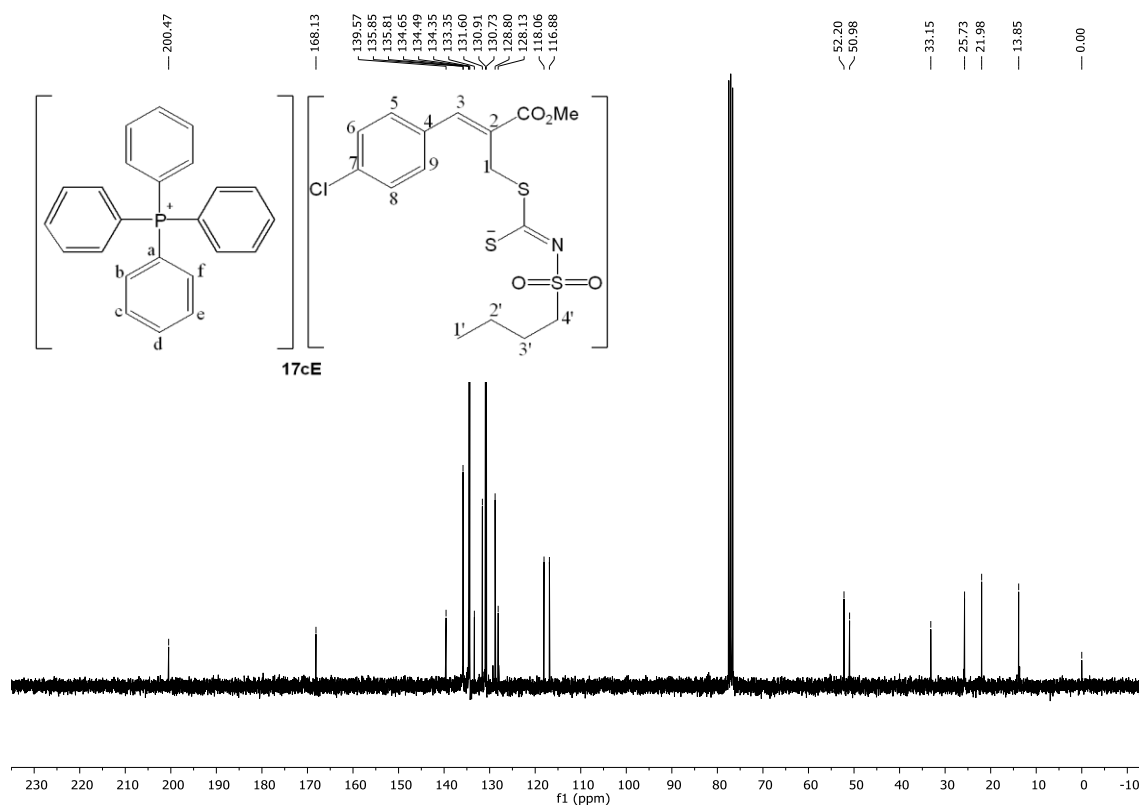


Figura 146. Espectro de RMN de ¹³C (75 MHz) do composto **17cE**.

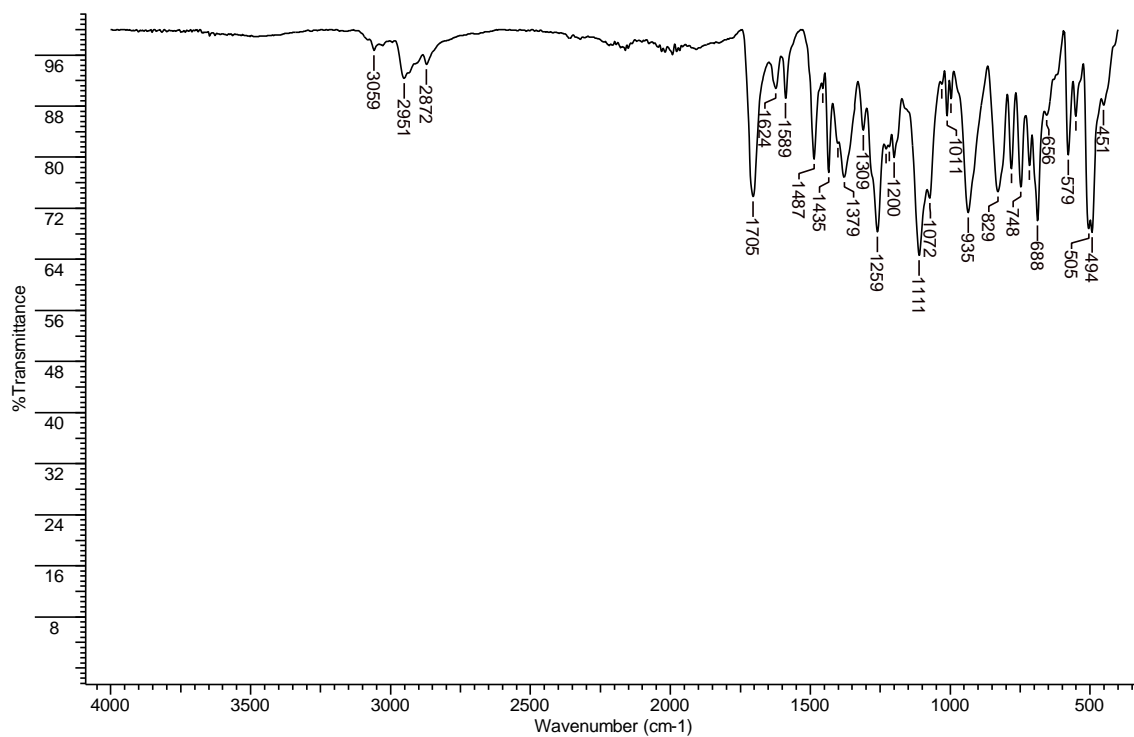


Figura 147. Espectro no IV/Reflectância do composto 17cF.

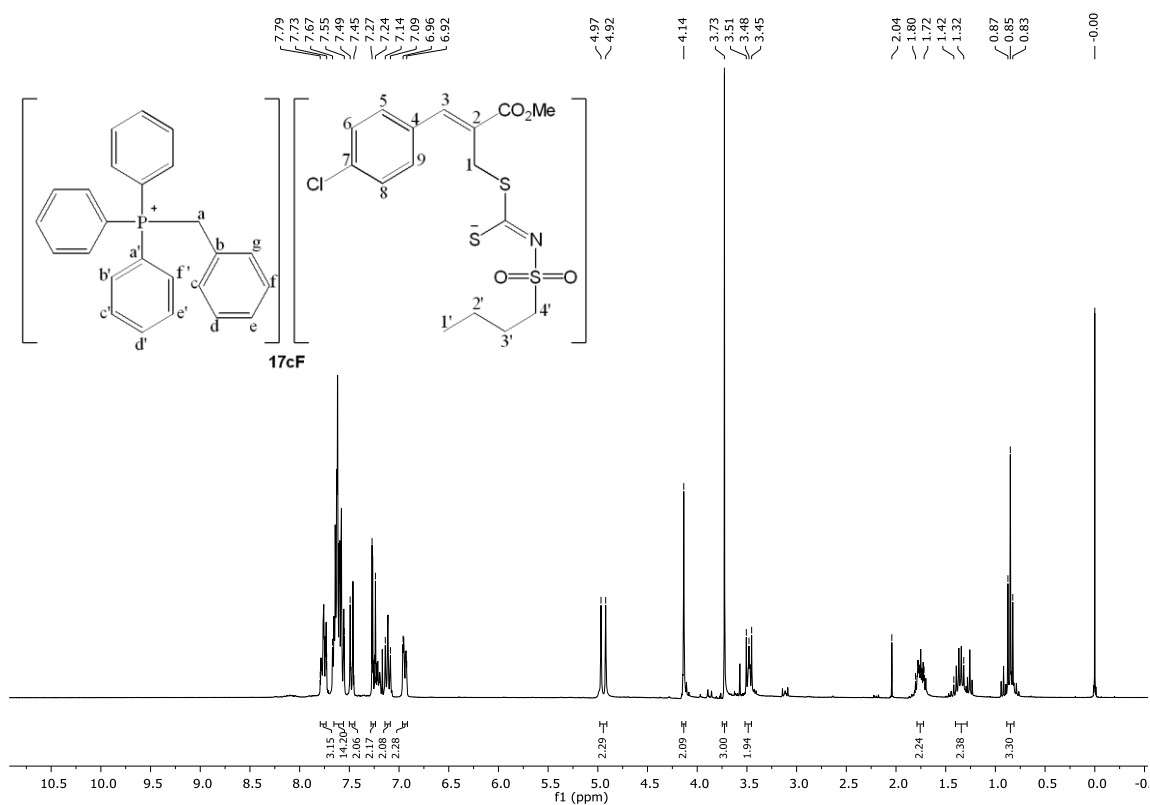


Figura 148. Espectro de RMN de ¹H (300 MHz) do composto 17cF.

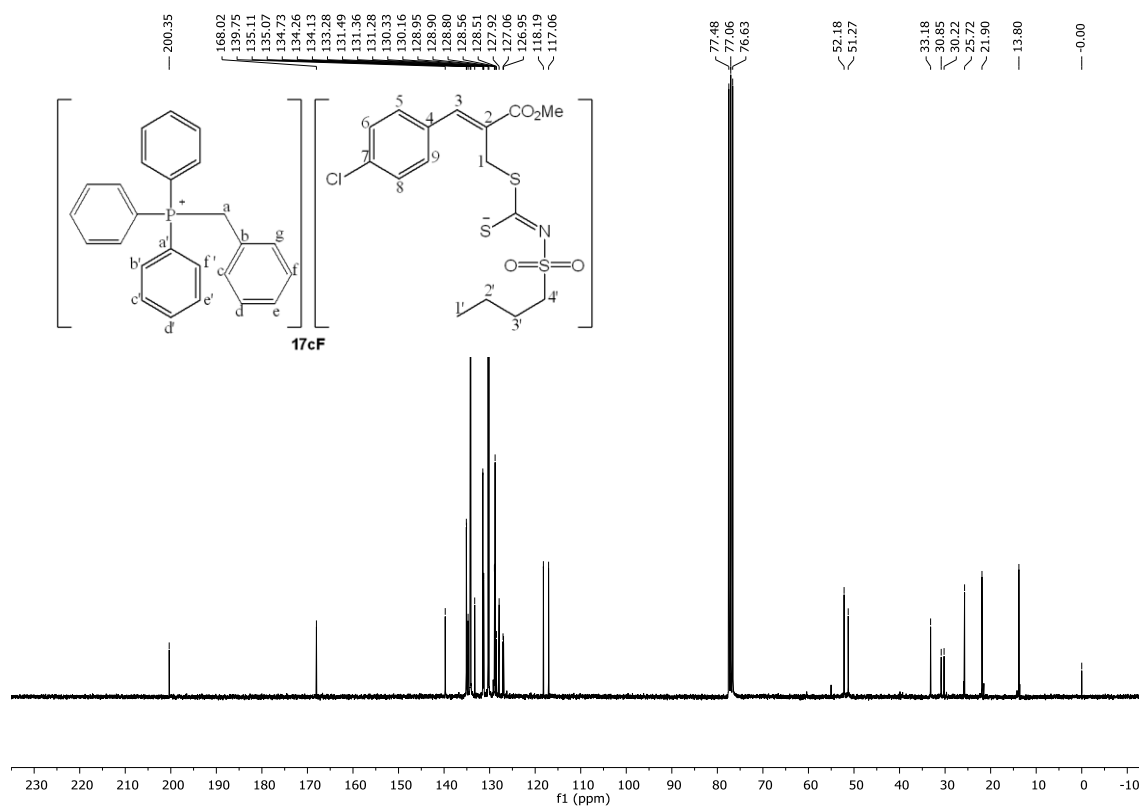


Figura 149. Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz) do composto **17cF**.

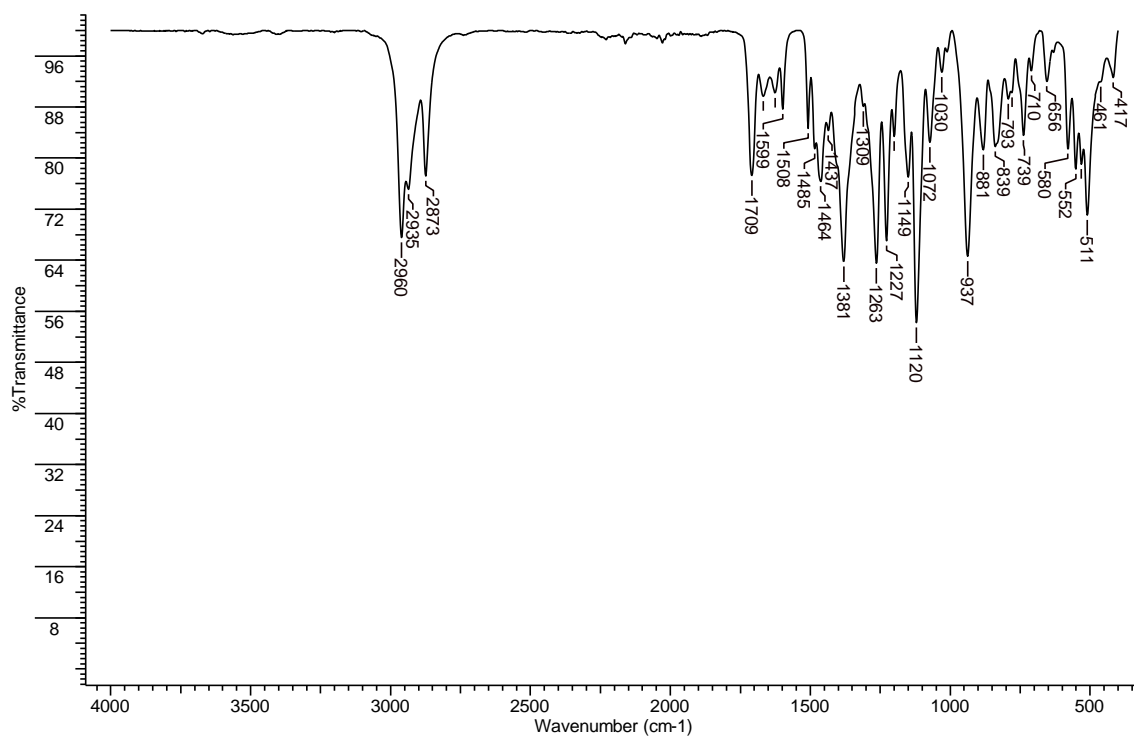


Figura 150. Espectro no IV/Reflectância do composto **18cA**.

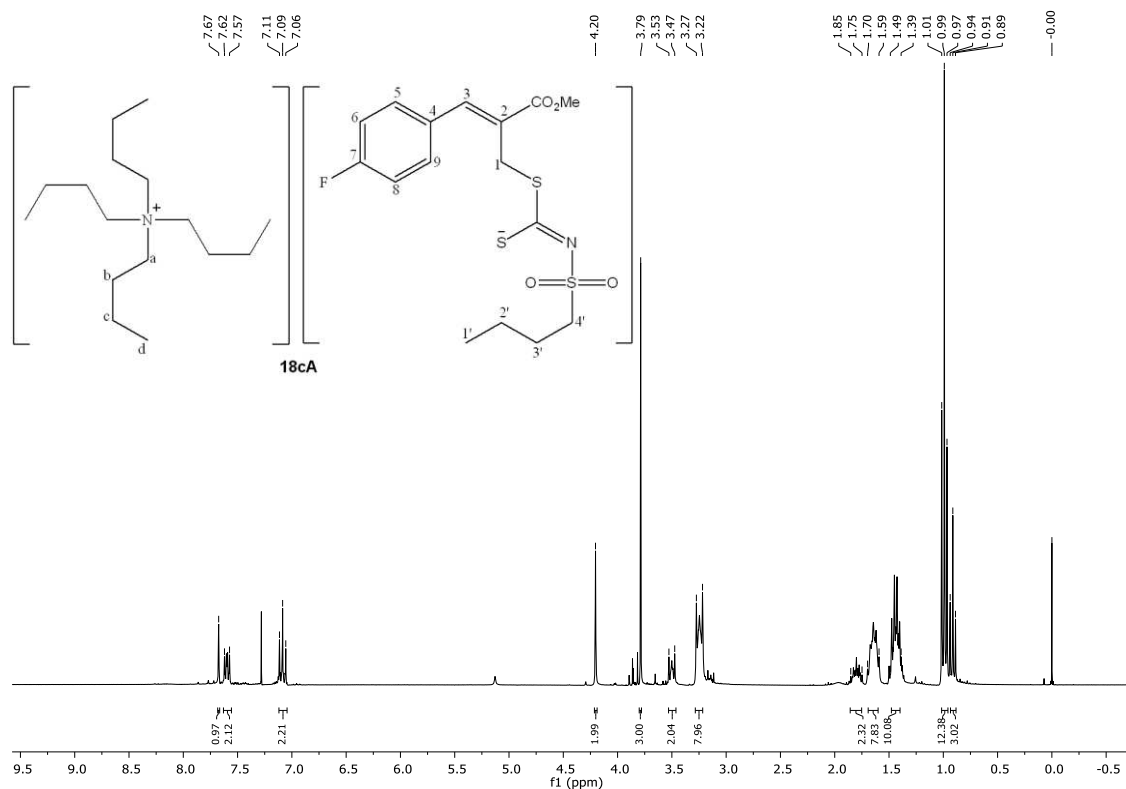


Figura 151. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz) do composto 18cA.

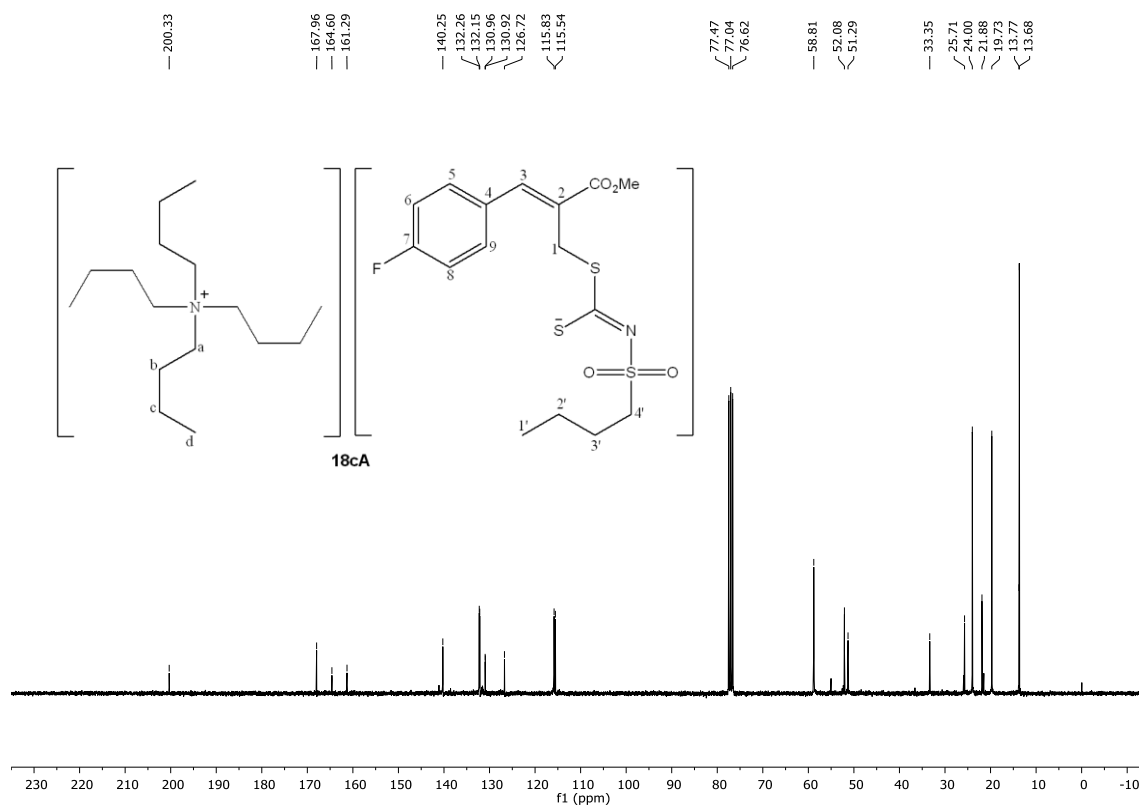


Figura 152. Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz) do composto 18cA.

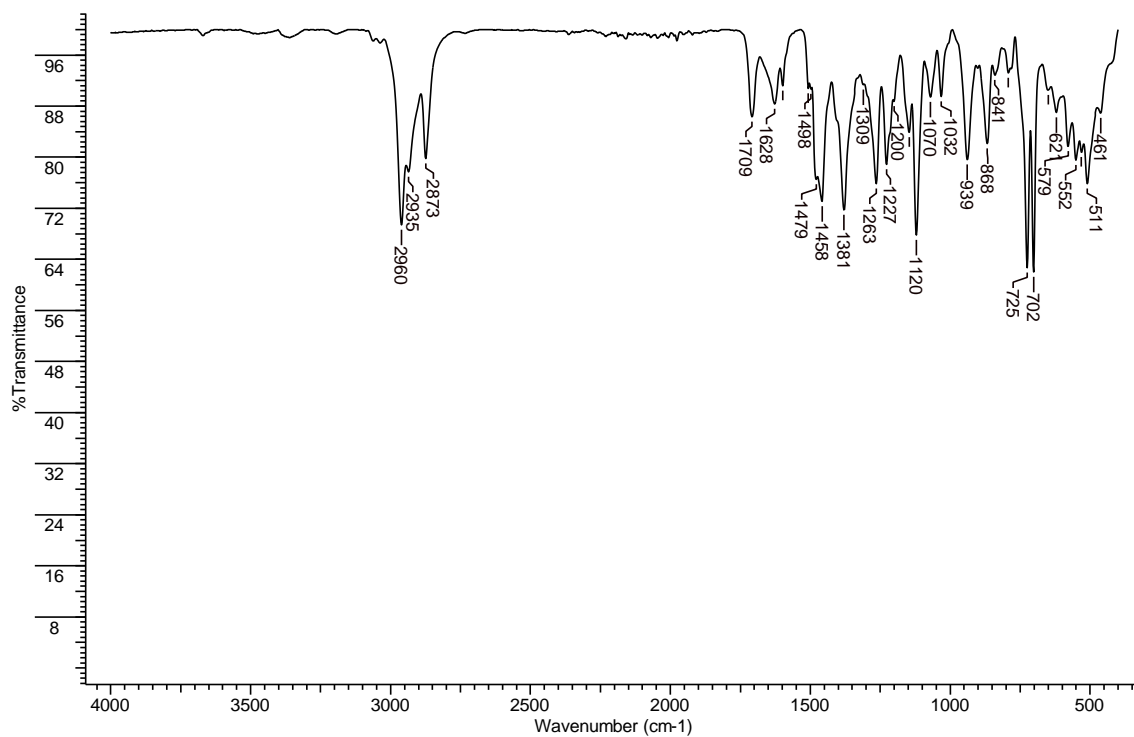


Figura 153. Espectro no IV/Reflectância do composto **18cB**.

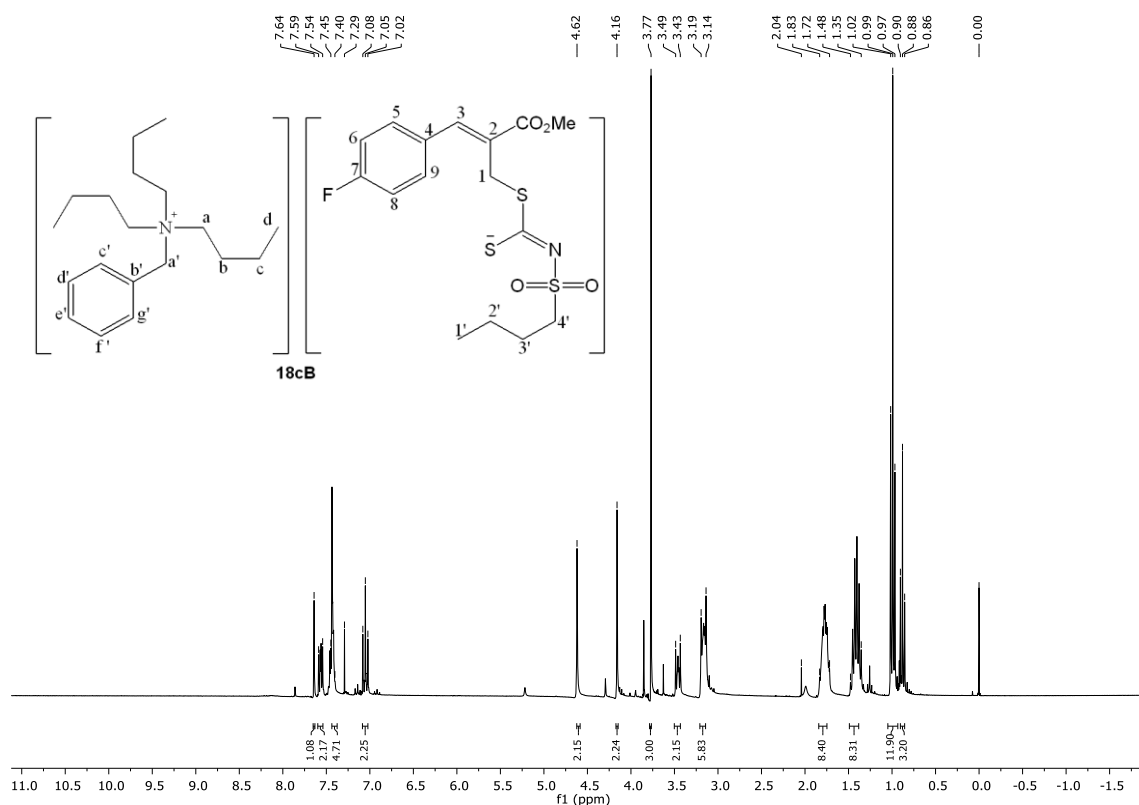


Figura 154. Espectro de RMN de ¹H (300 MHz) do composto **18cB**.

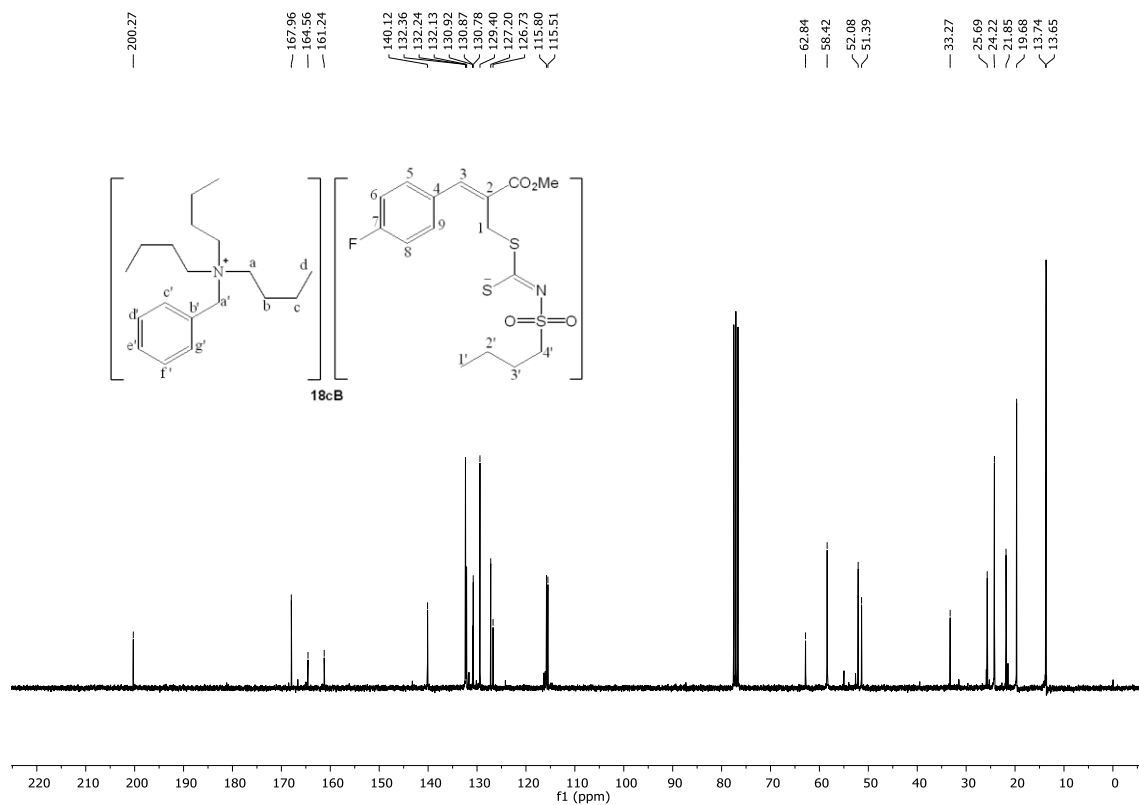


Figura 155. Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz) do composto **18cB**.

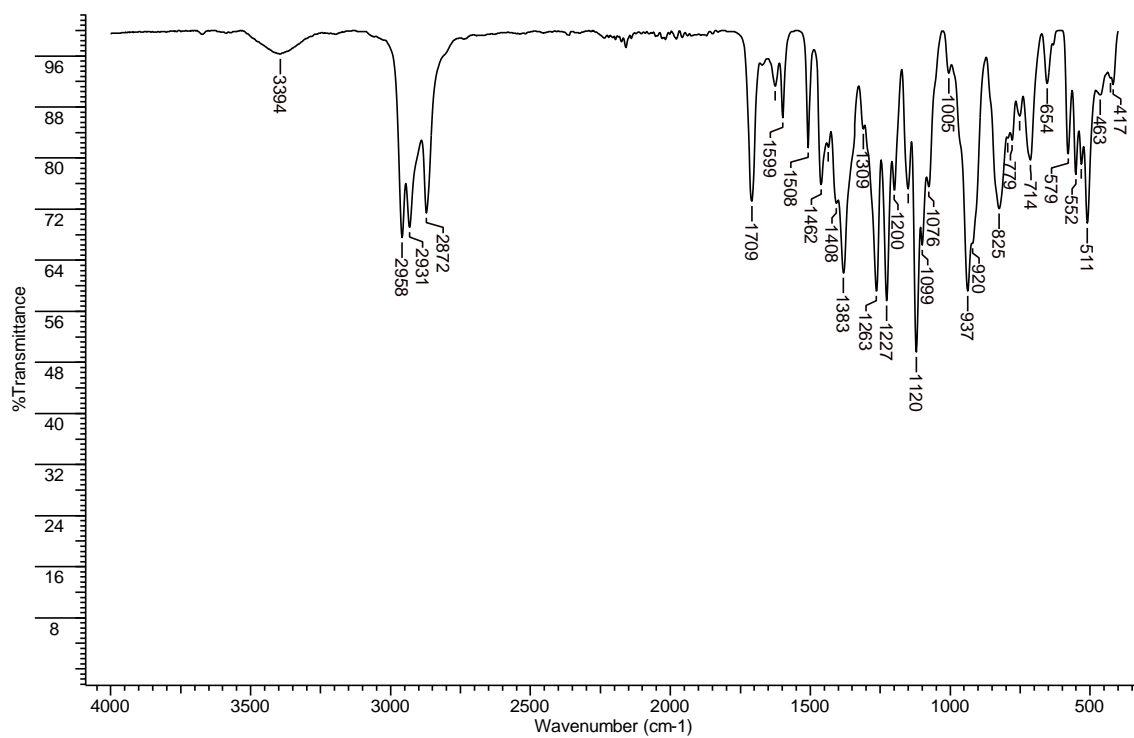


Figura 156. Espectro no IV/Reflectância do composto **18cC**.

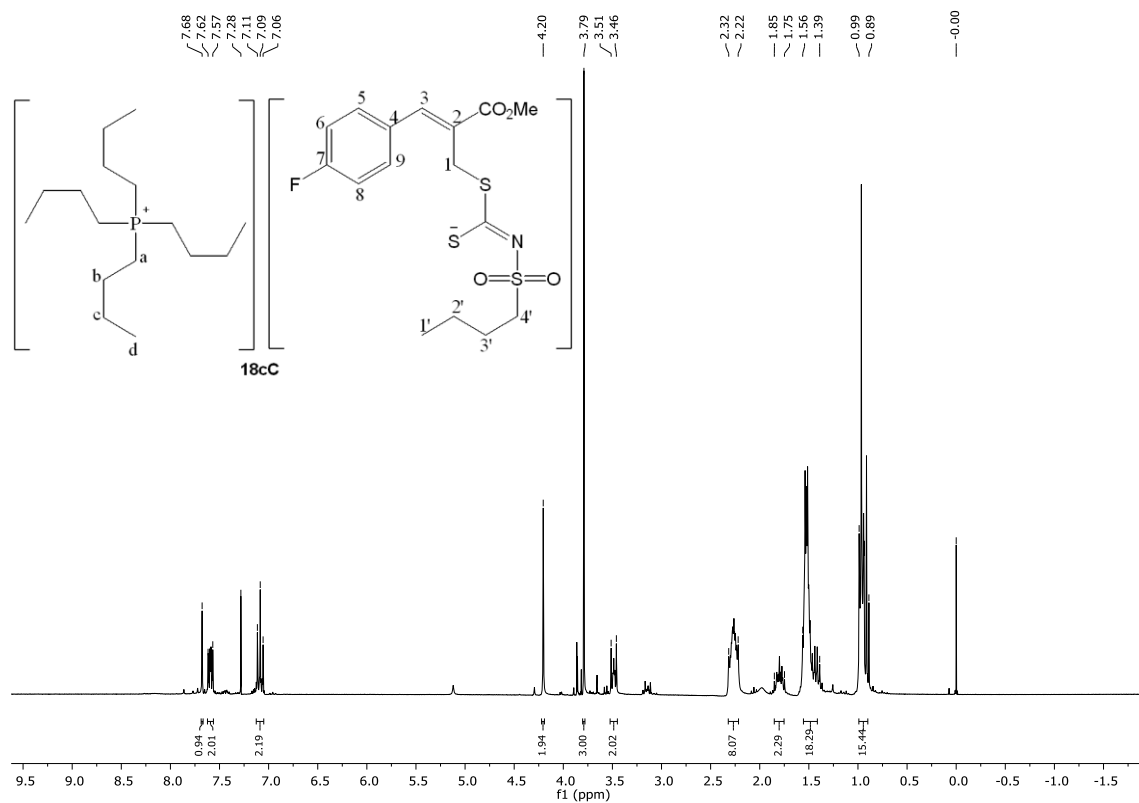


Figura 157. Espectro de RMN de ¹H (300 MHz) do composto **18cC**.

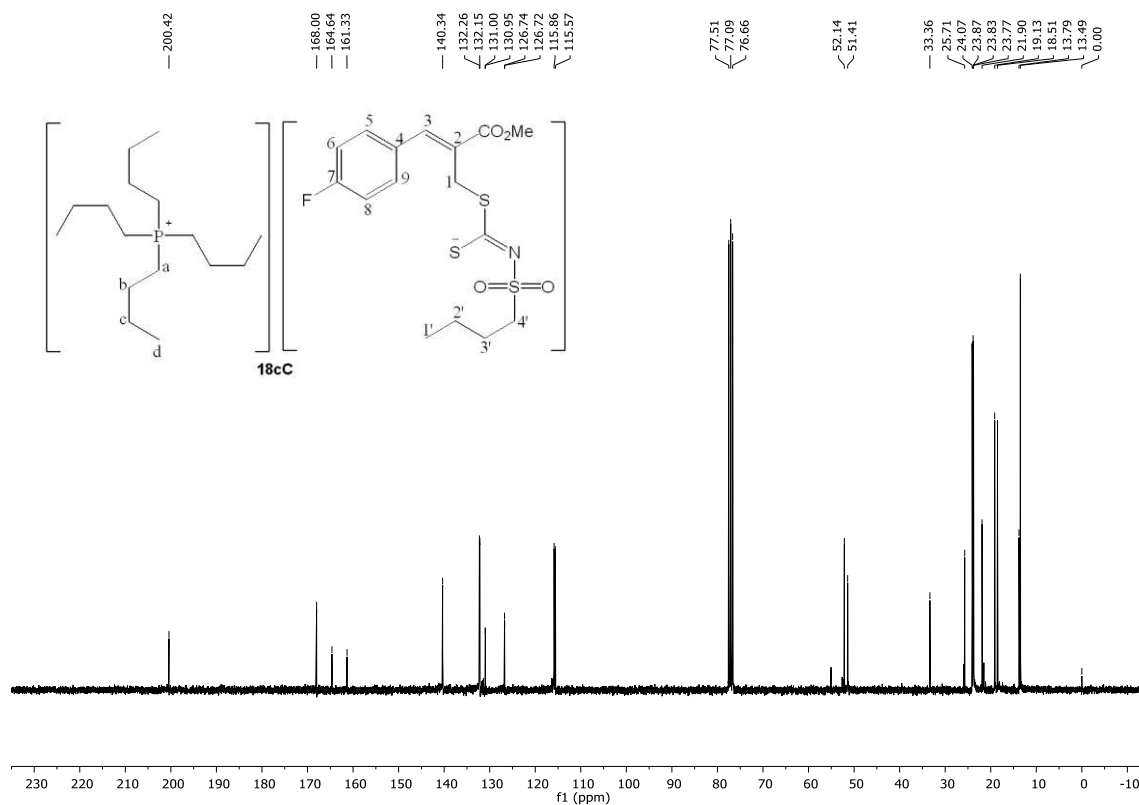


Figura 158. Espectro de RMN de ¹³C (75 MHz) do composto **18cC**.

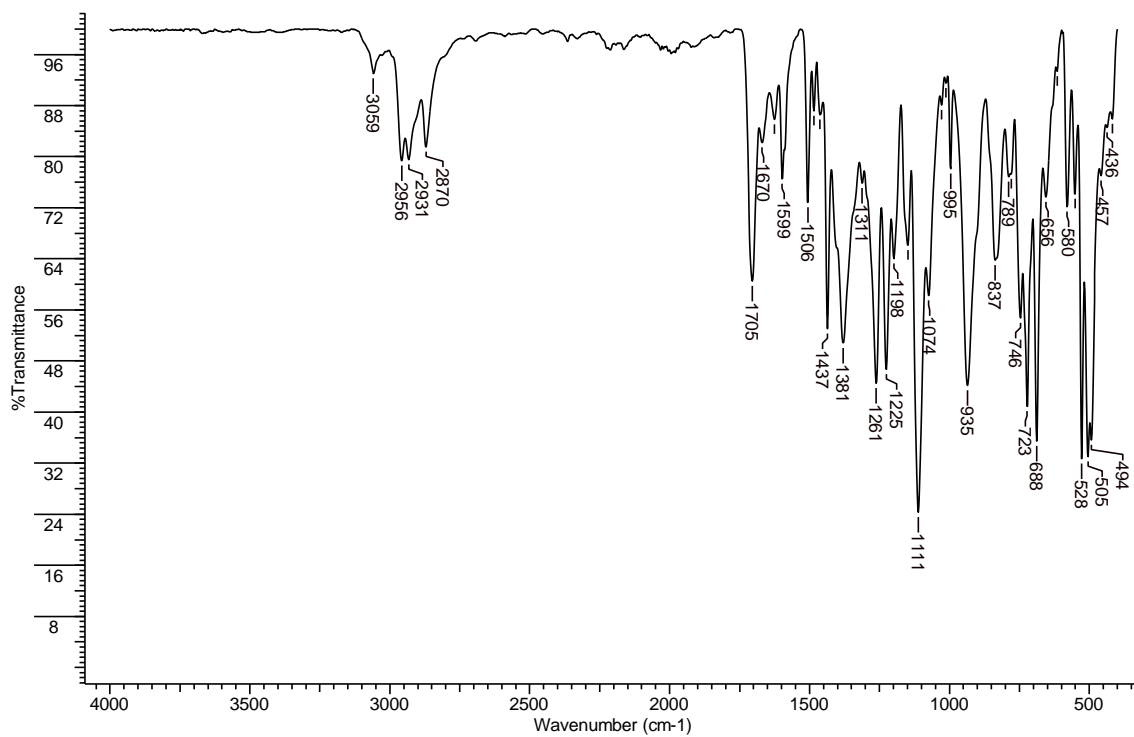


Figura 159. Espectro no IV/Reflectância do composto 18cD.

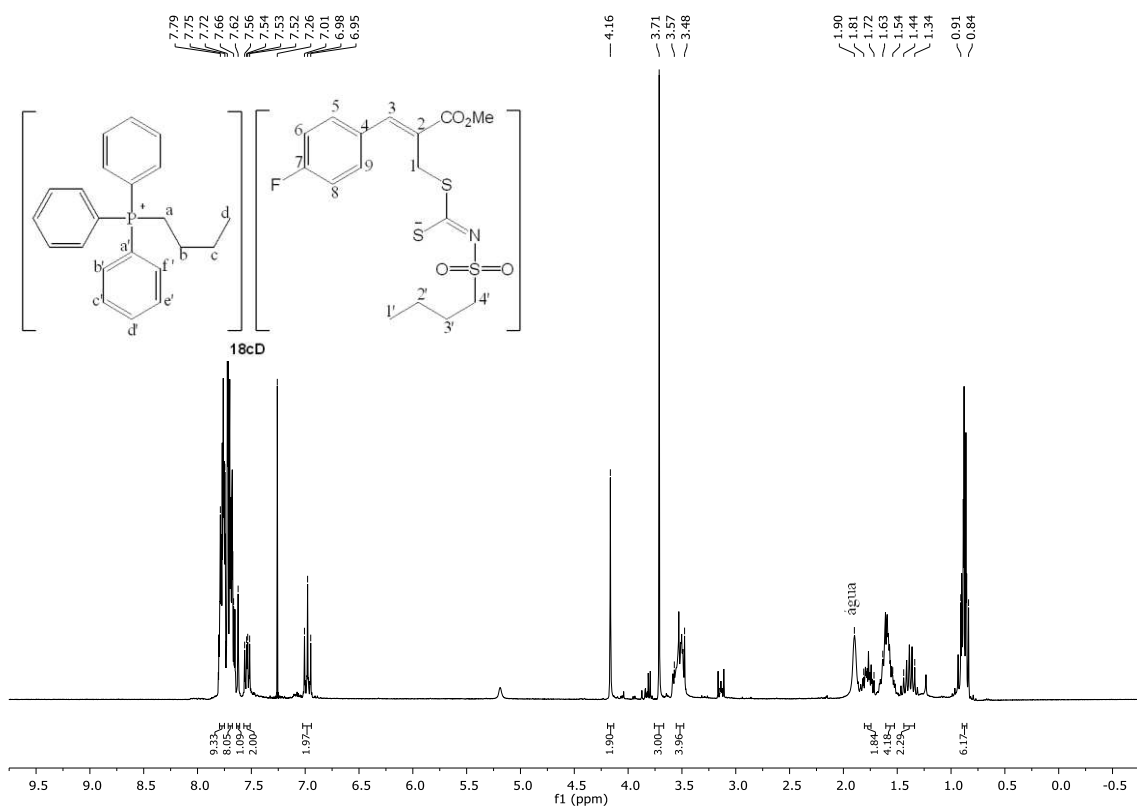


Figura 160. Espectro de RMN de ¹H (300 MHz) do composto 18cD.

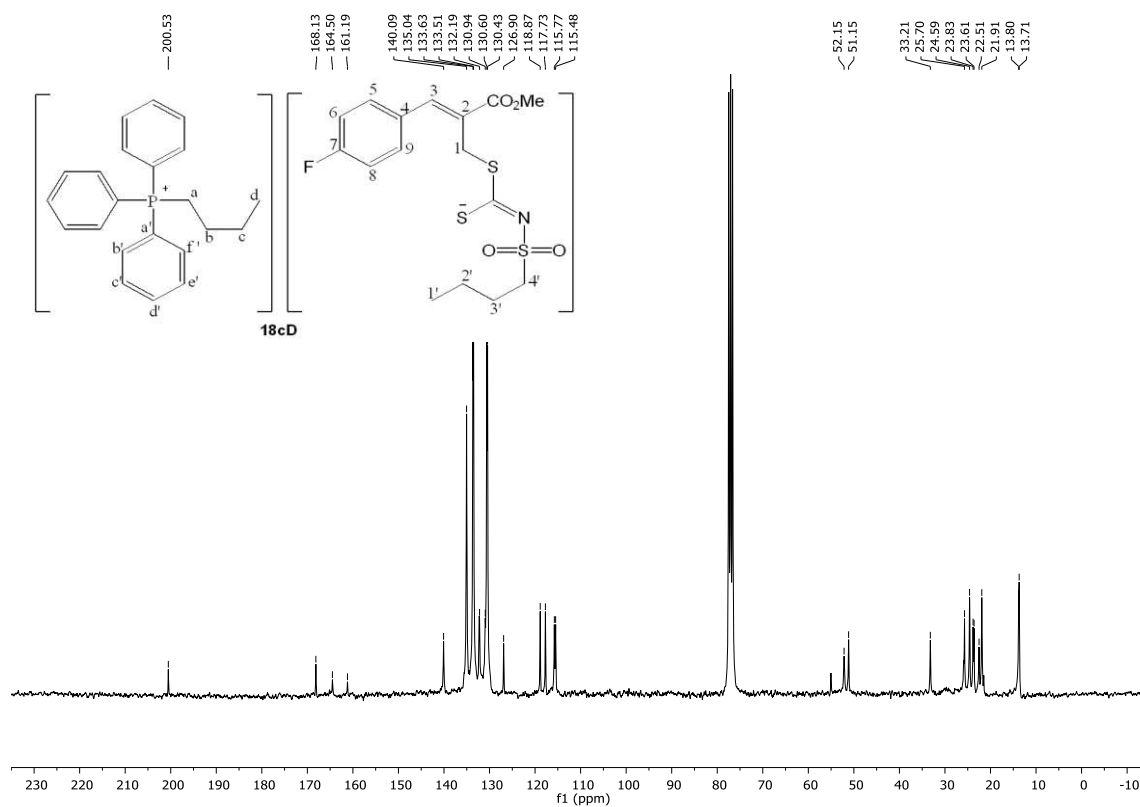


Figura 161. Espectro de RMN de ¹³C (75 MHz) do composto **18cD**.

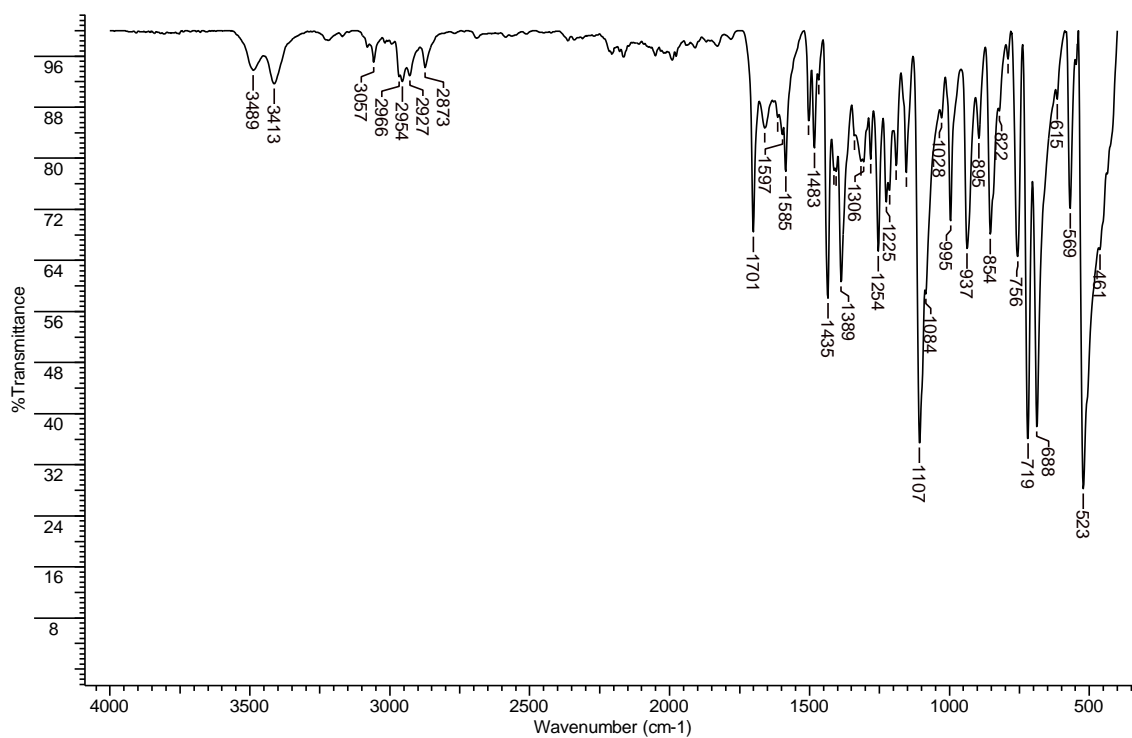


Figura 162. Espectro no IV/Reflectância do composto **18cE**.

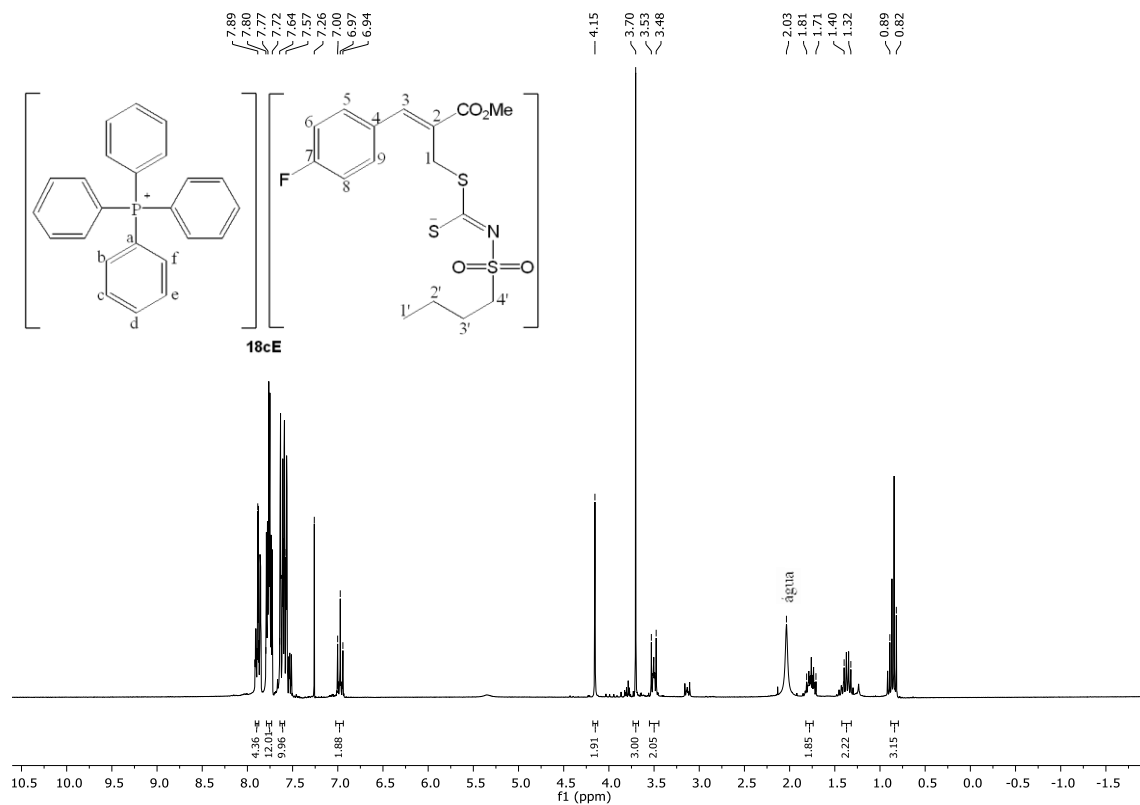


Figura 163. Espectro de RMN de ¹H (300 MHz) do composto **18cE**.

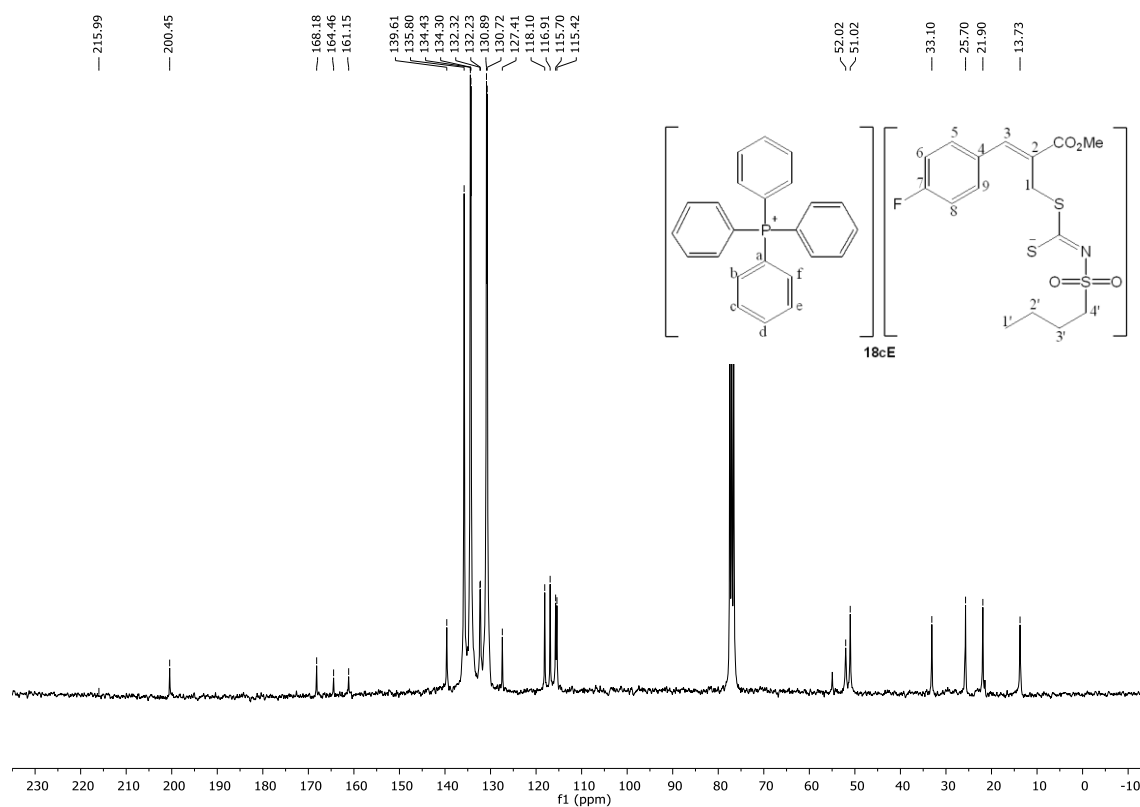


Figura 164. Espectro de RMN de ¹³C (75 MHz) do composto **18cE**.

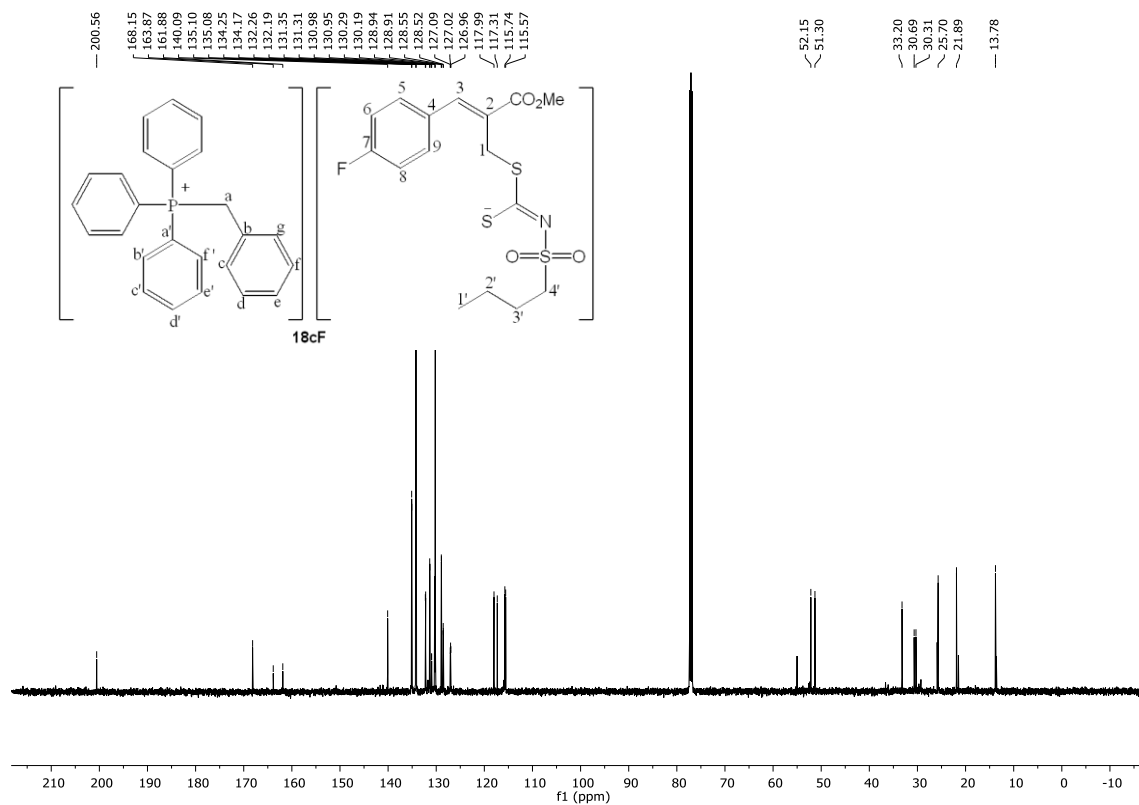


Figura 167. Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz) do composto **18cF**.

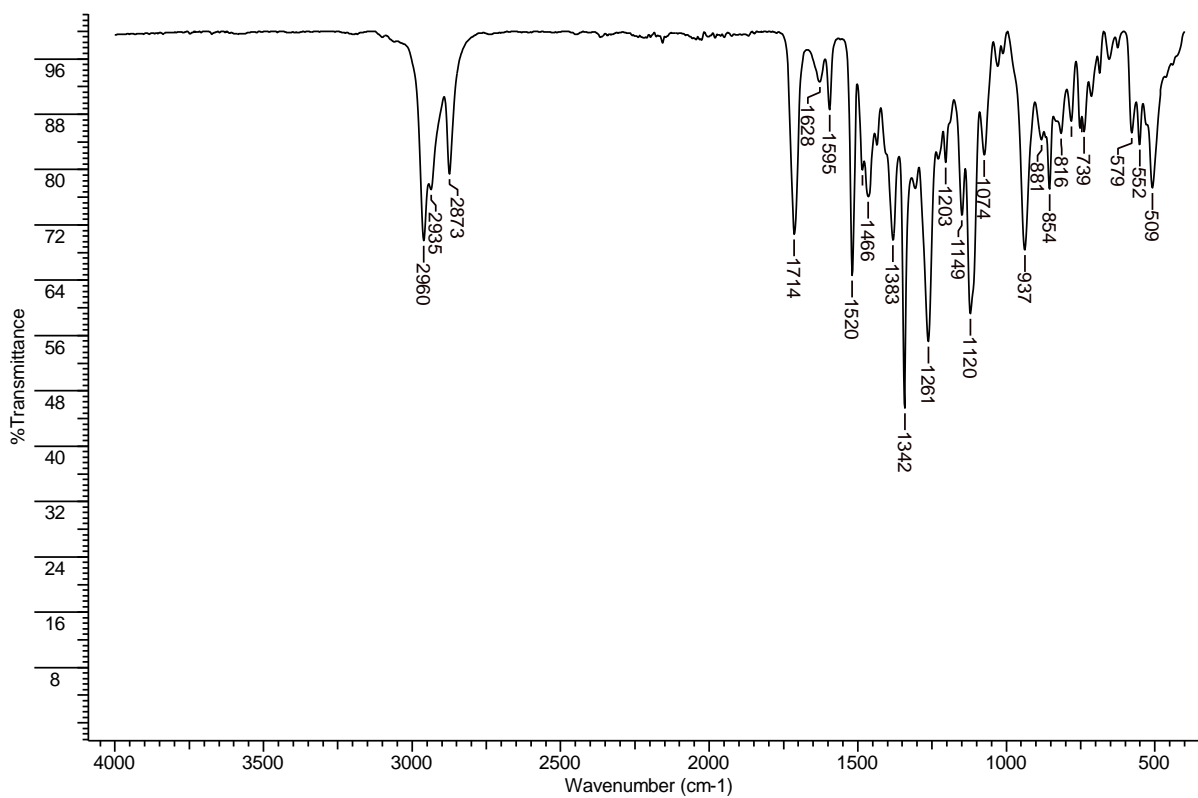


Figura 168. Espectro no IV/Reflectância do composto **19cA**.

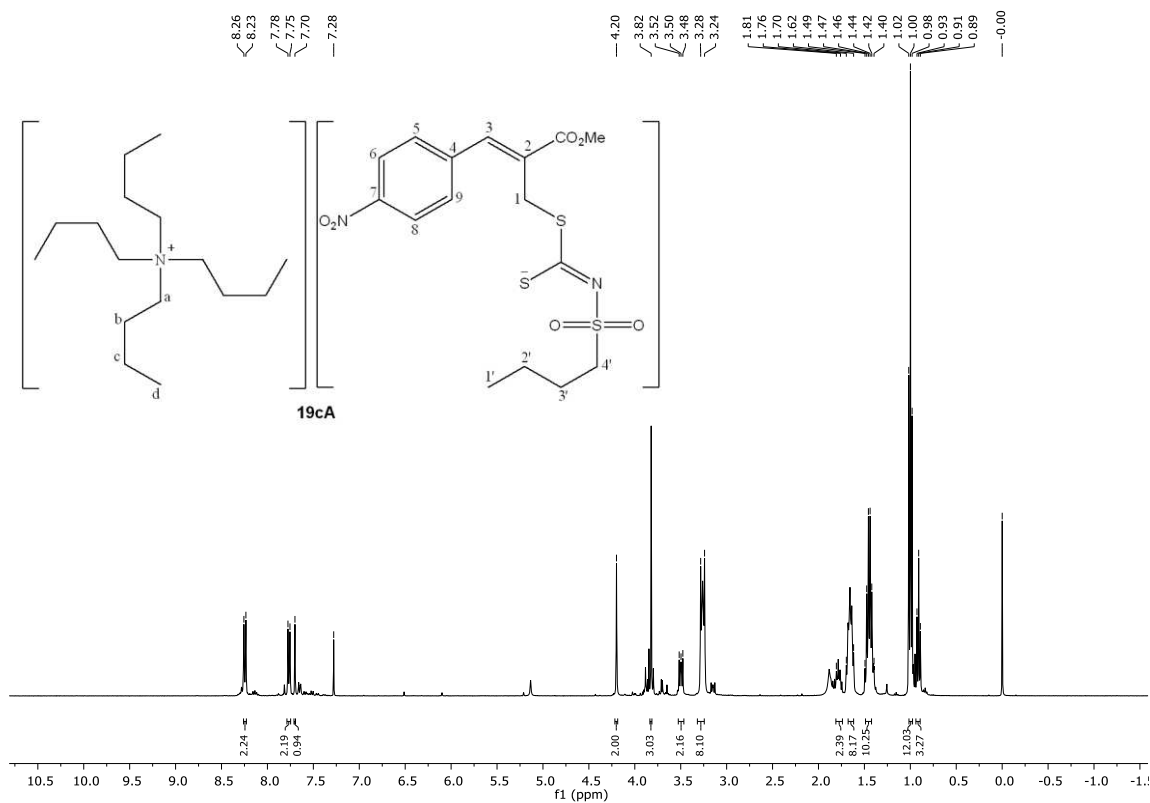


Figura 169. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) do composto **19cA**.

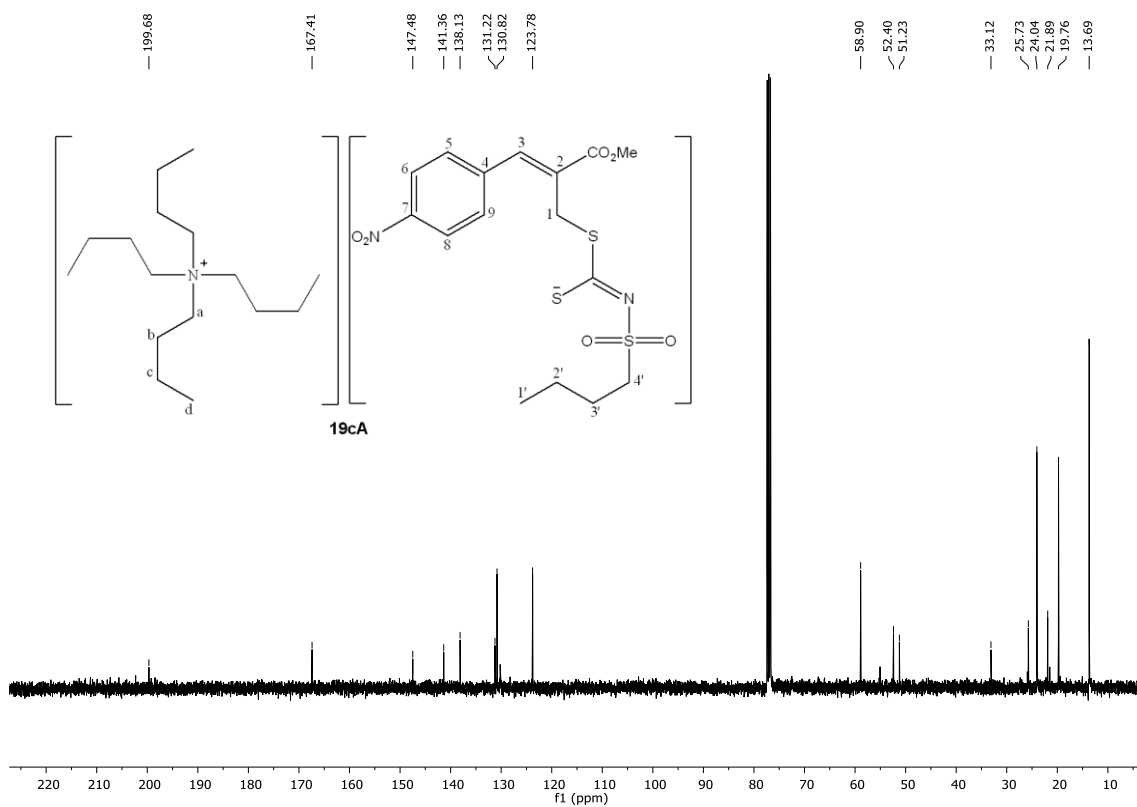


Figura 170. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz) do composto **19cA**.

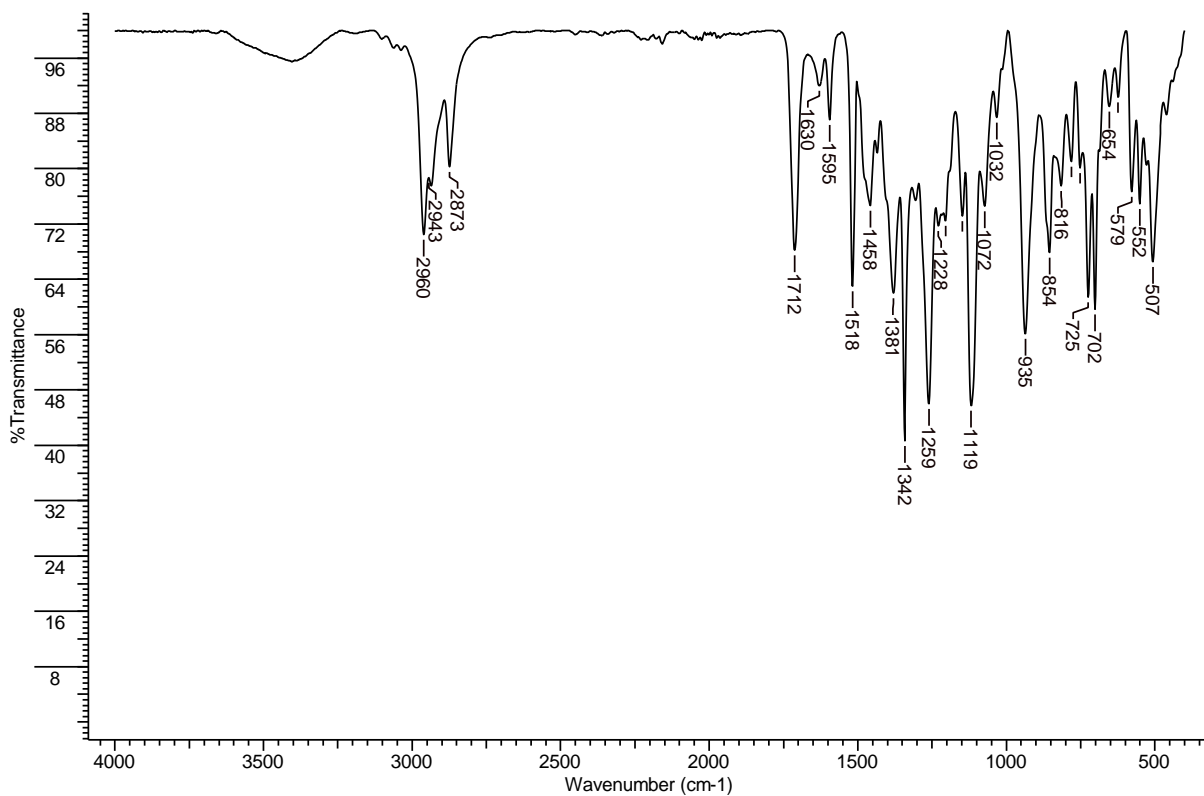


Figura 171. Espectro no IV/Reflectância do composto 19cB.

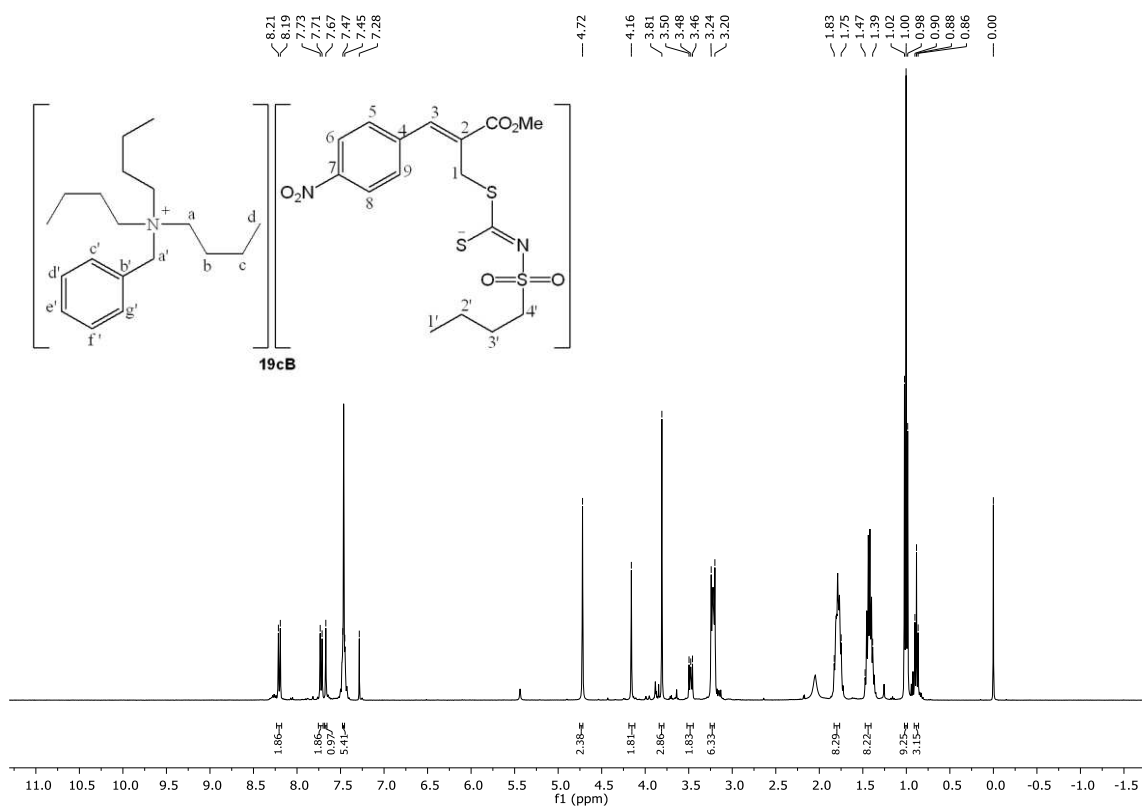


Figura 172. Espectro de RMN de ¹H (400 MHz) do composto 19cB.

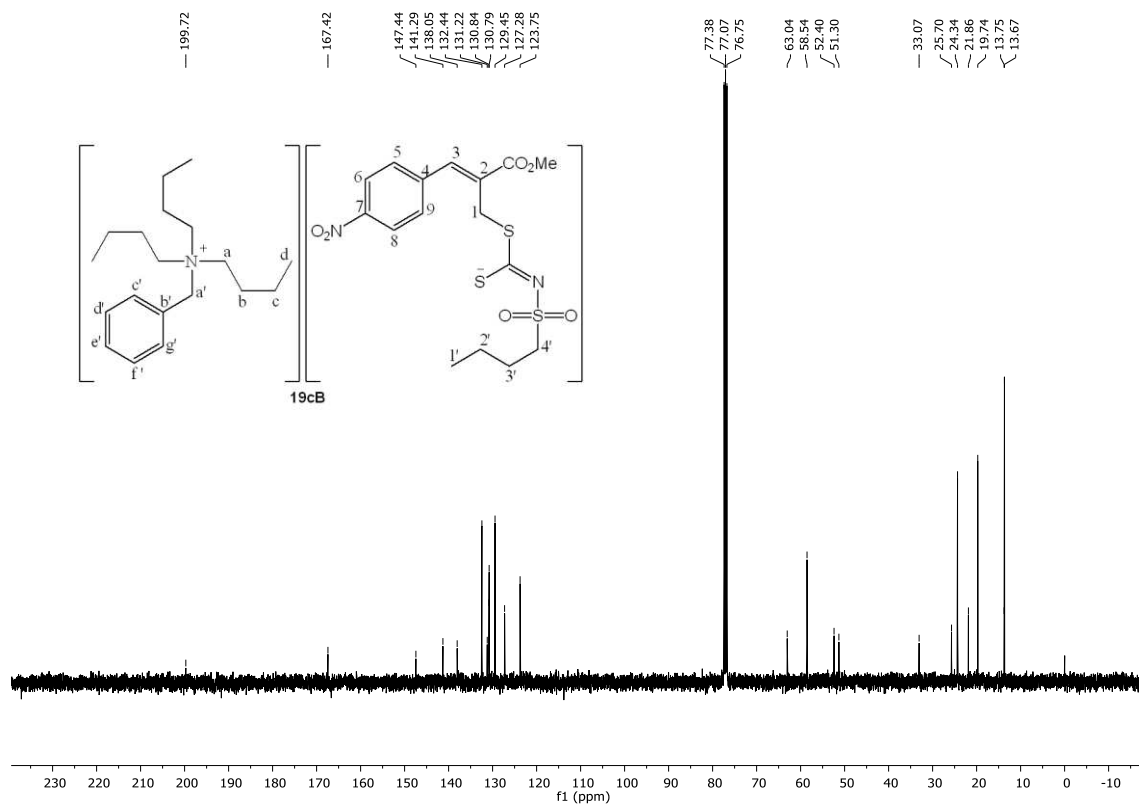


Figura 173. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz) do composto **19cB**.

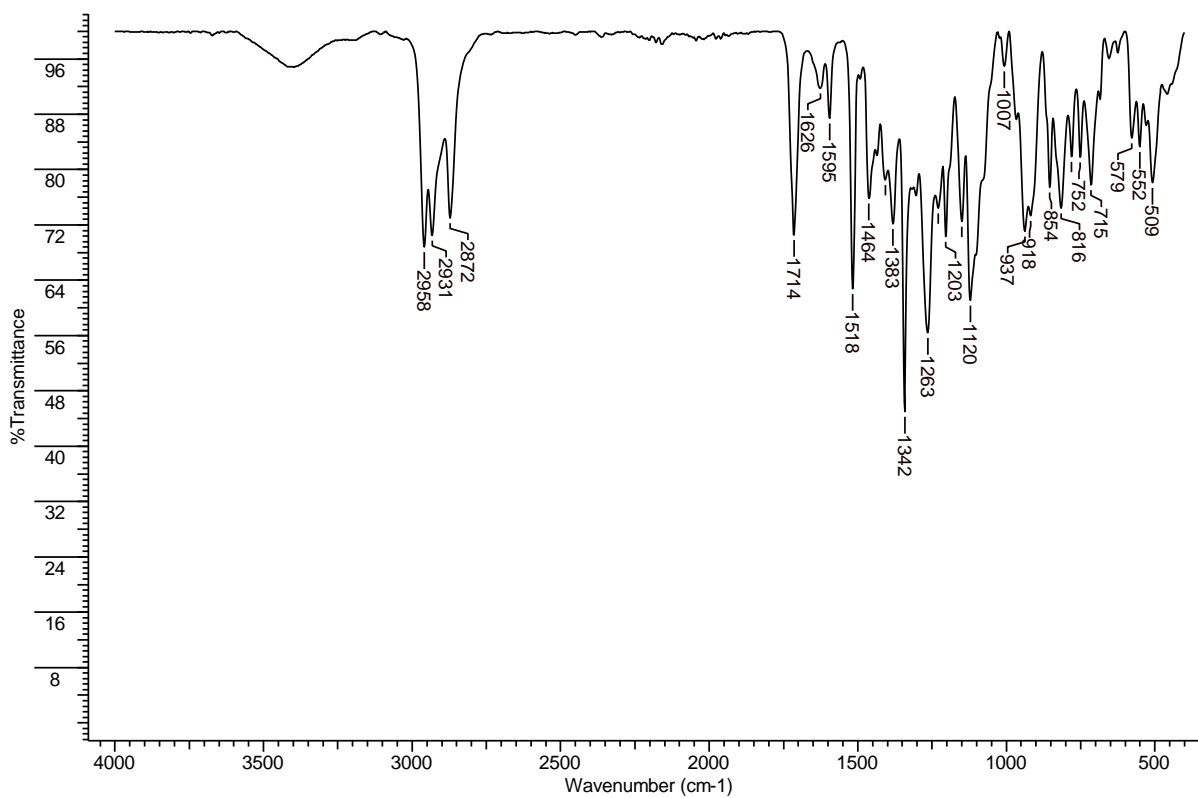


Figura 174. Espectro no IV/Reflectância do composto **19cC**.

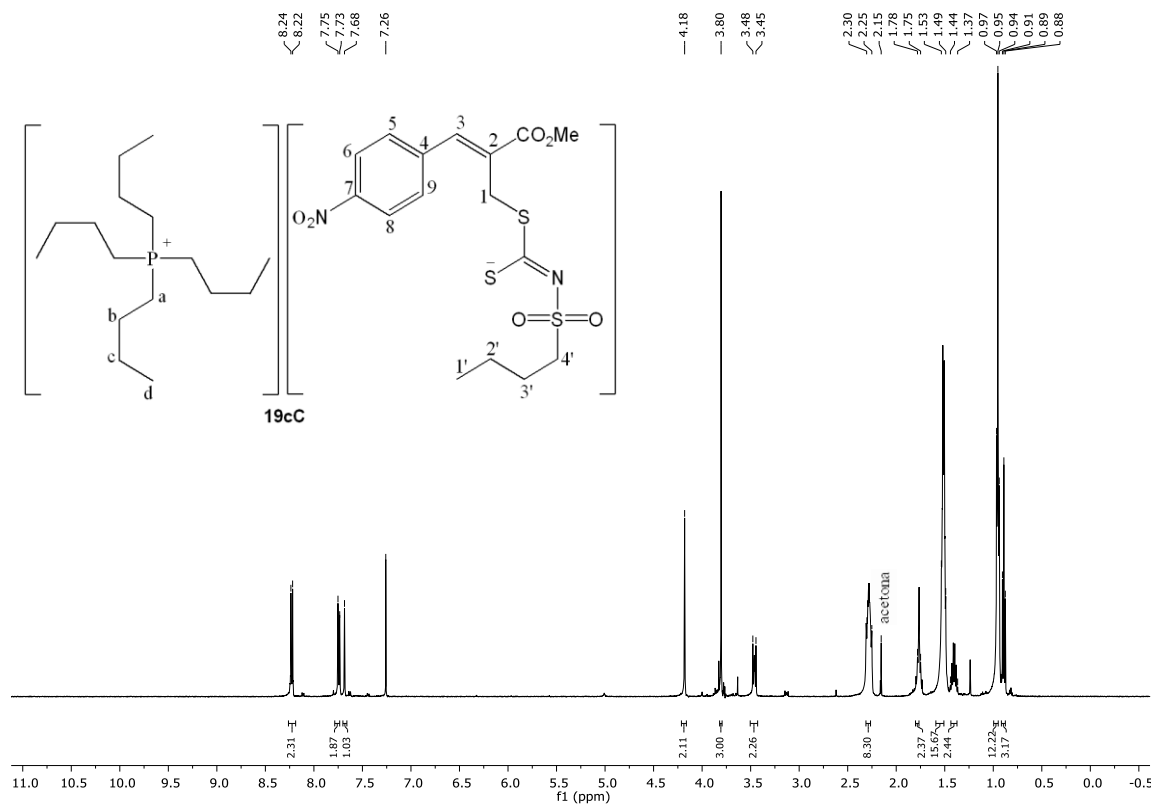


Figura 175. Espectro de RMN de ^1H (500 MHz) do composto **19c**.

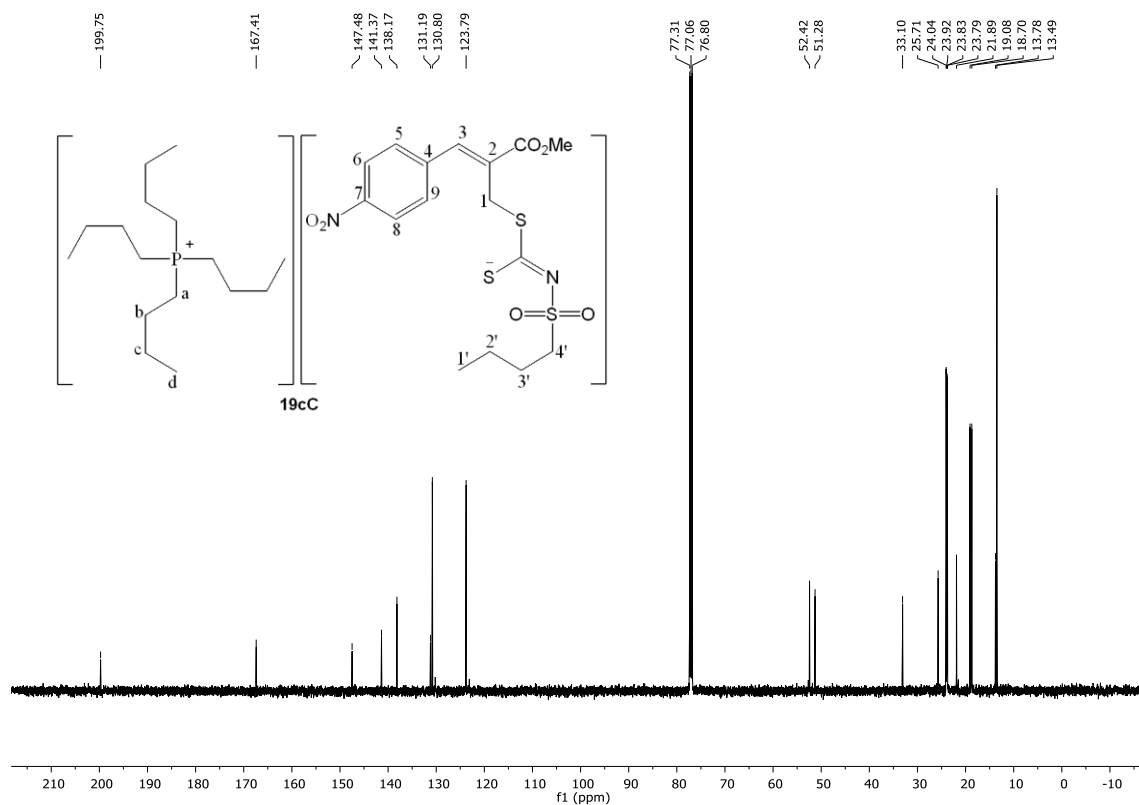


Figura 176. Espectro de RMN de ^{13}C (125 MHz) do composto **19c**.

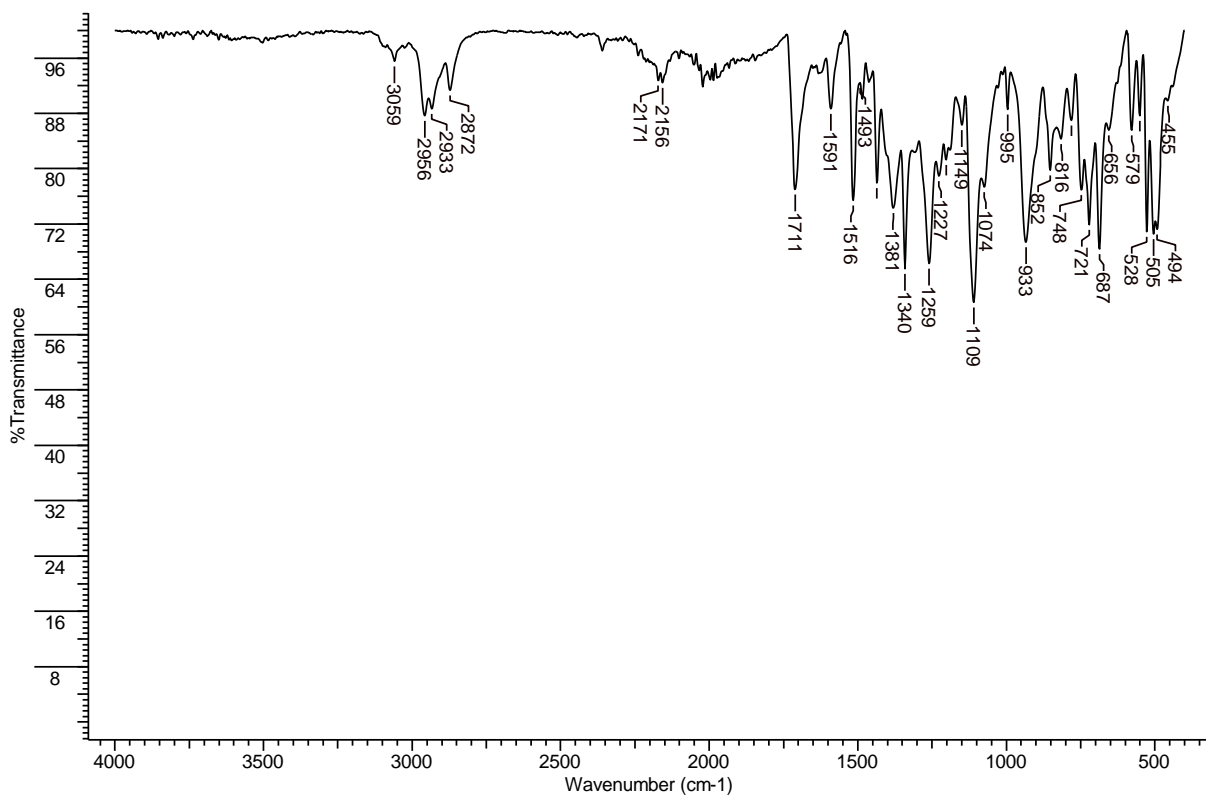


Figura 177. Espectro no IV/Reflectância do composto **19cD**.

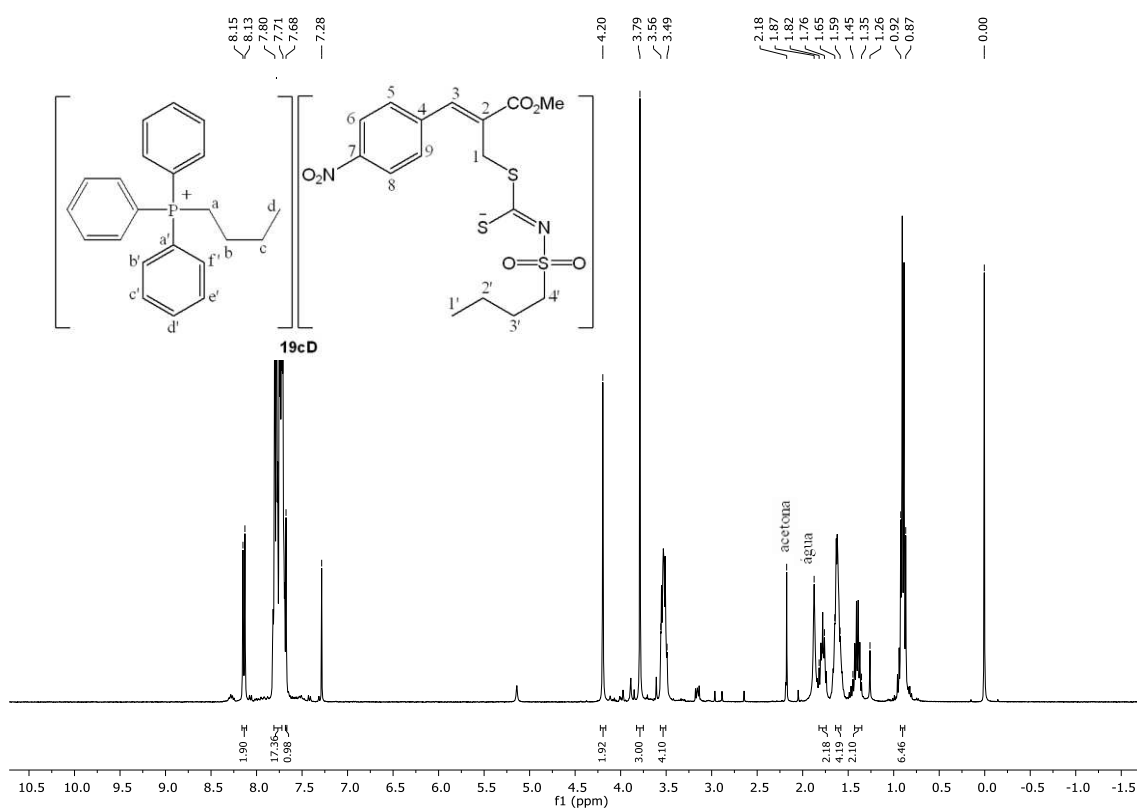


Figura 178. Espectro de RMN de ¹H (400 MHz) do composto **19cD**.

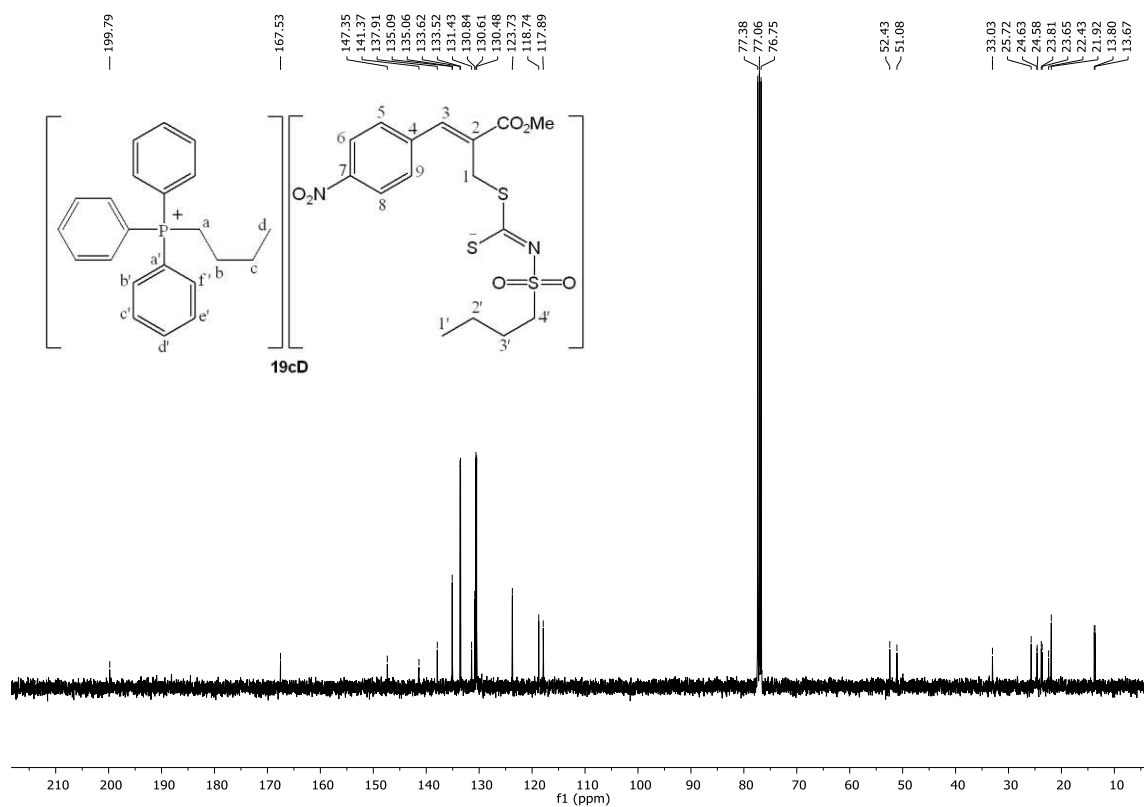


Figura 179. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz) do composto 19cD.

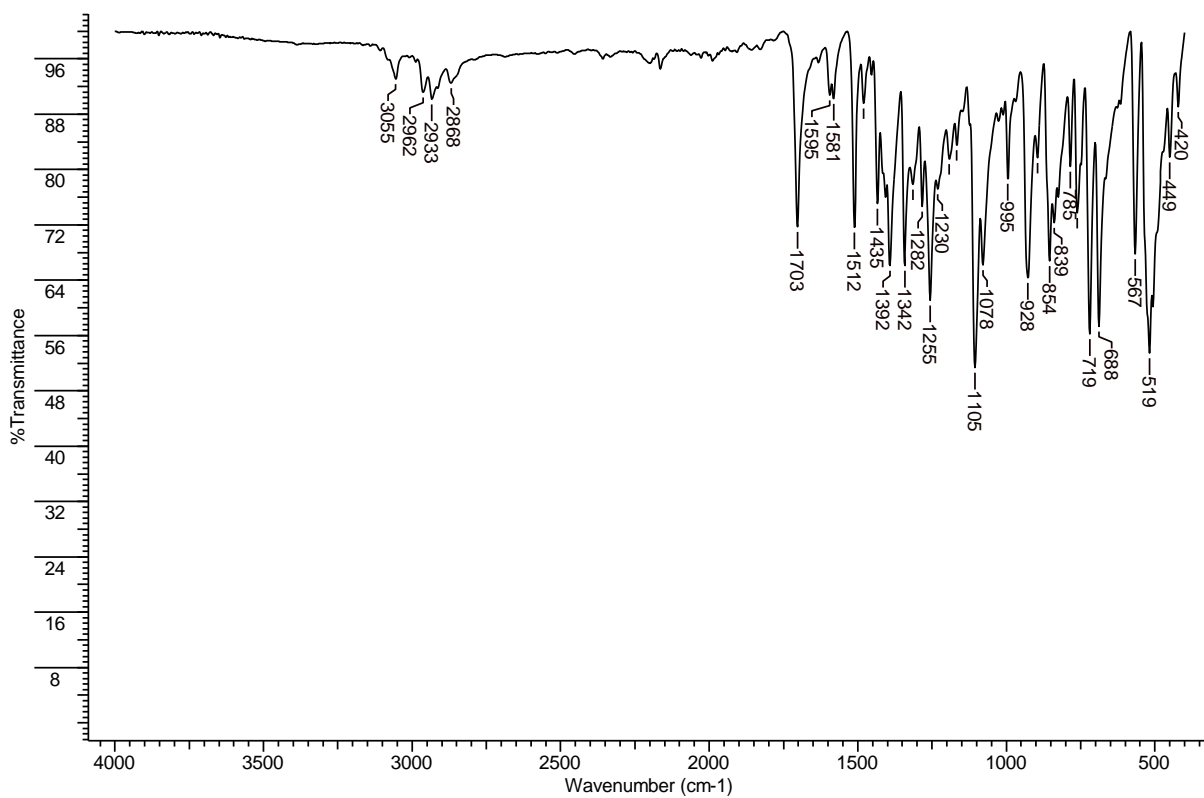


Figura 180. Espectro no IV/Reflectância do composto 19cE.

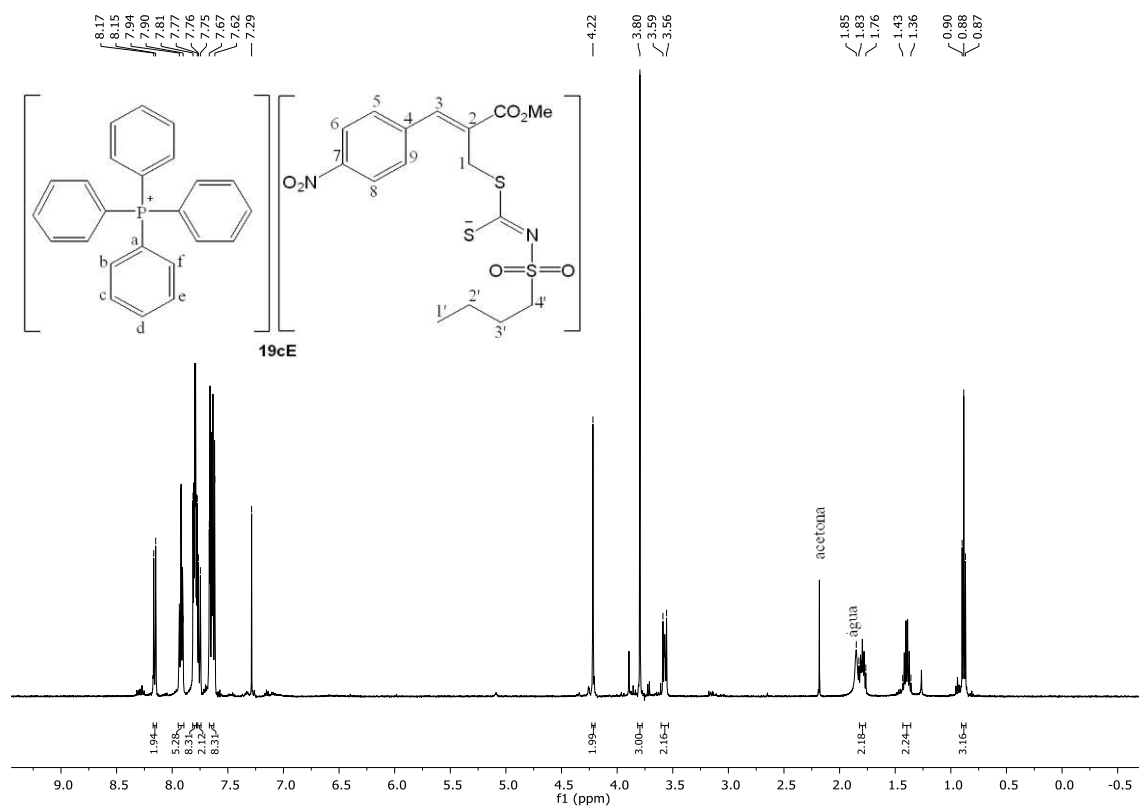


Figura 181. Espectro de RMN de ^1H (500 MHz) do composto **19cE**.

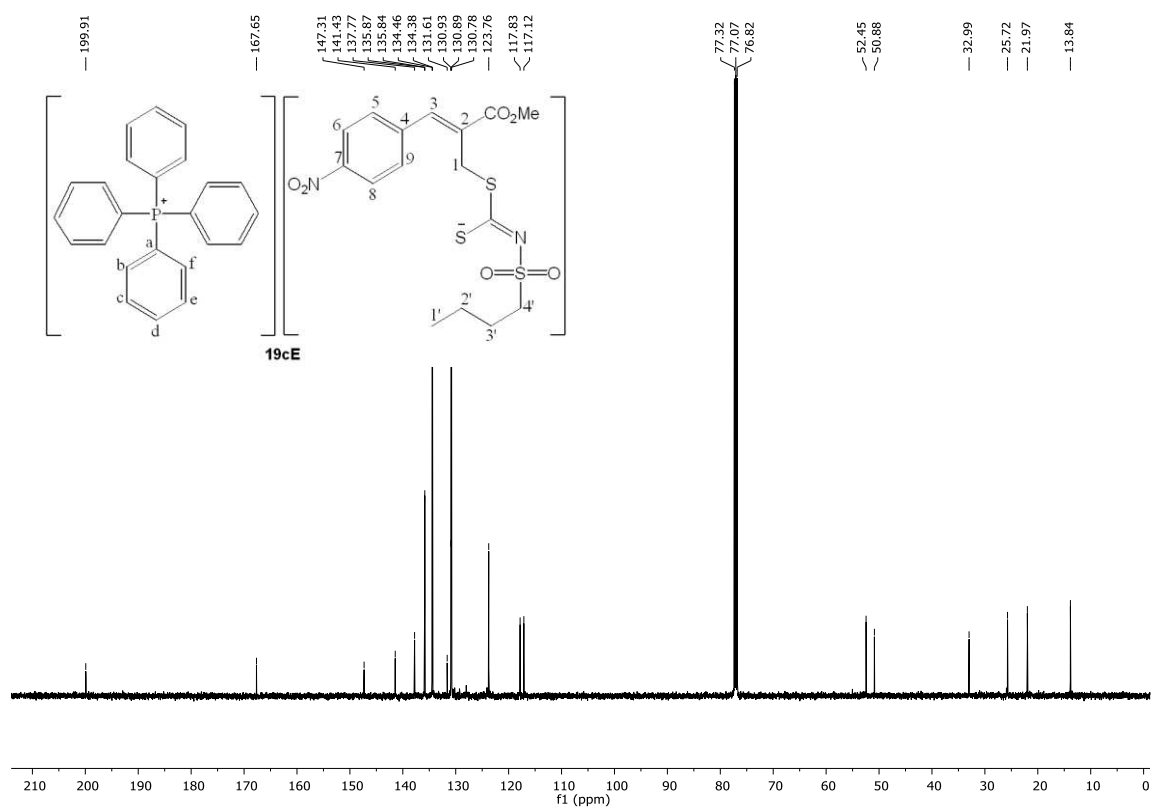


Figura 182. Espectro de RMN de ^{13}C (125 MHz) do composto **19cE**.

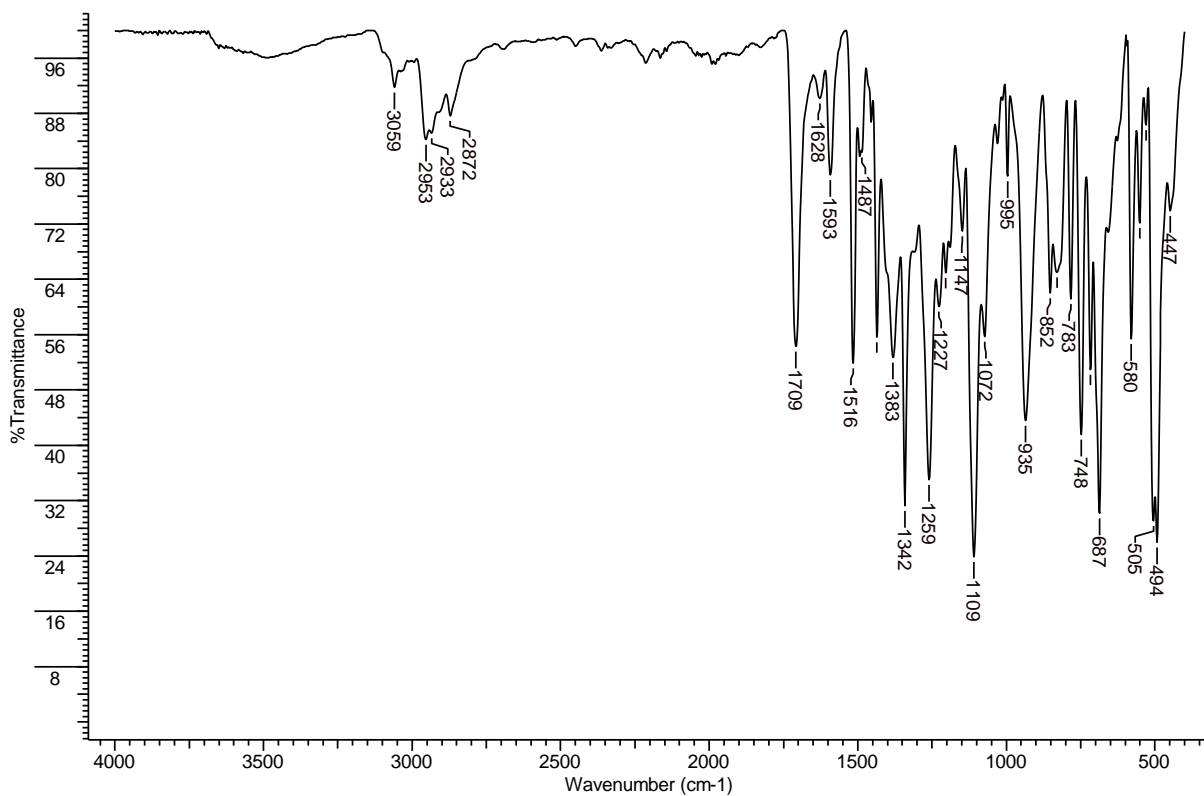


Figura 183. Espectro no IV/Reflectância do composto 19cF.

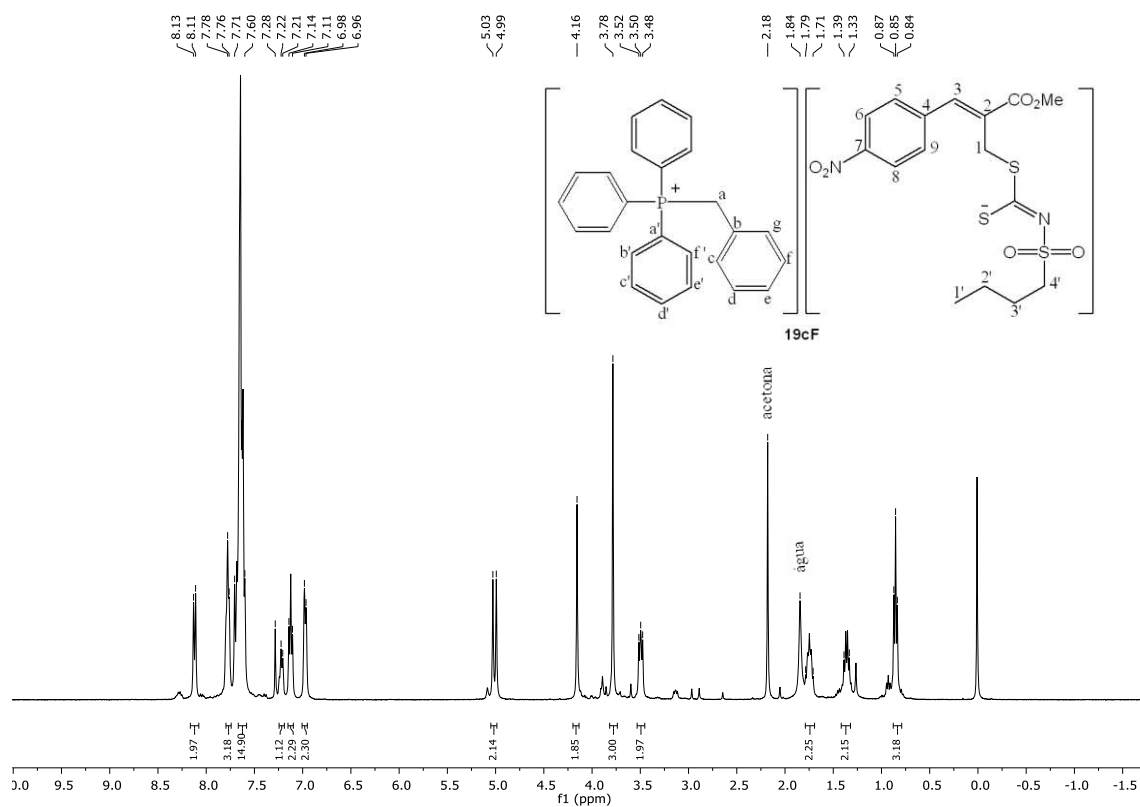


Figura 184. Espectro de RMN de ¹H (400 MHz) do composto 19cF.

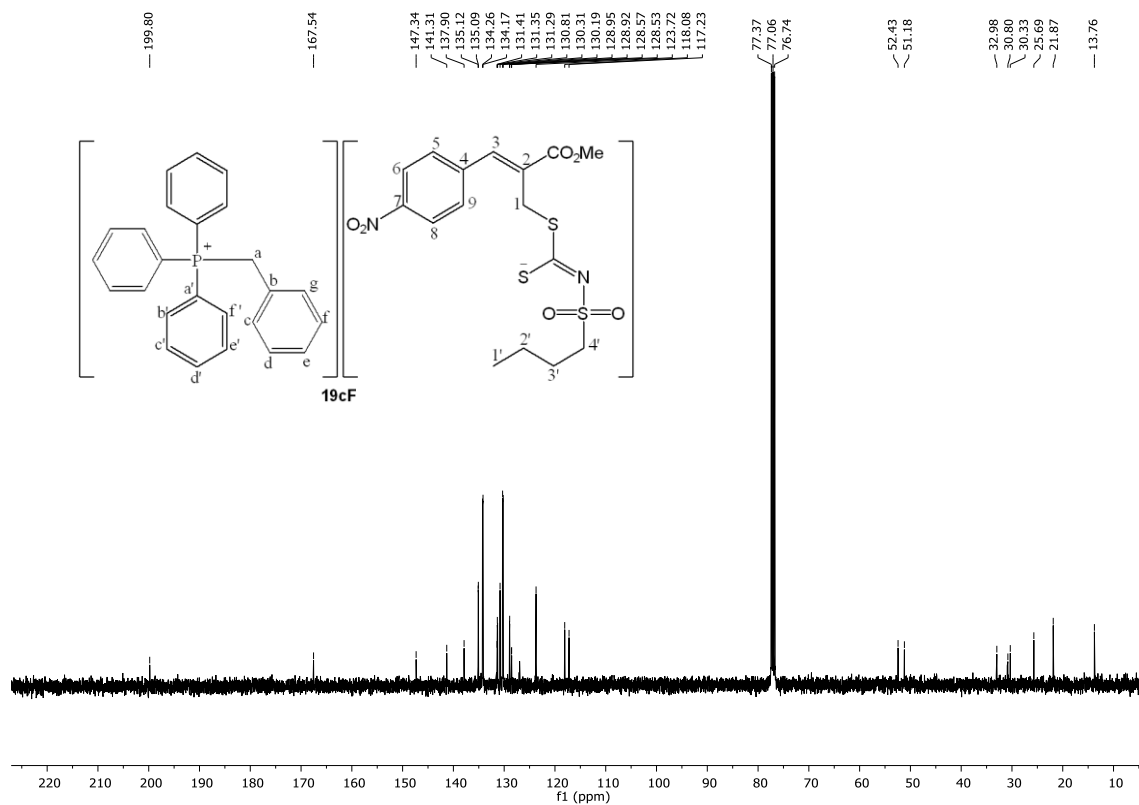


Figura 185. Espectro de RMN de ¹³C (100 MHz) do composto **19cF**.

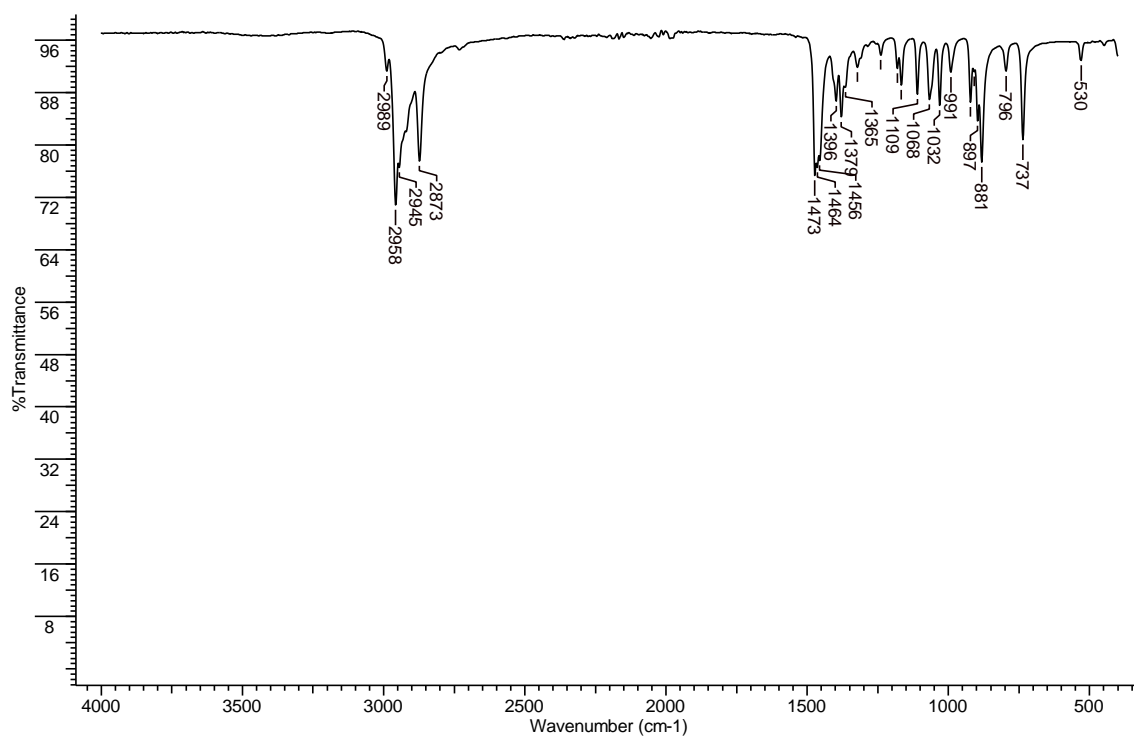


Figura 186. Espectro no IV/Reflectância do sal **ABr**.

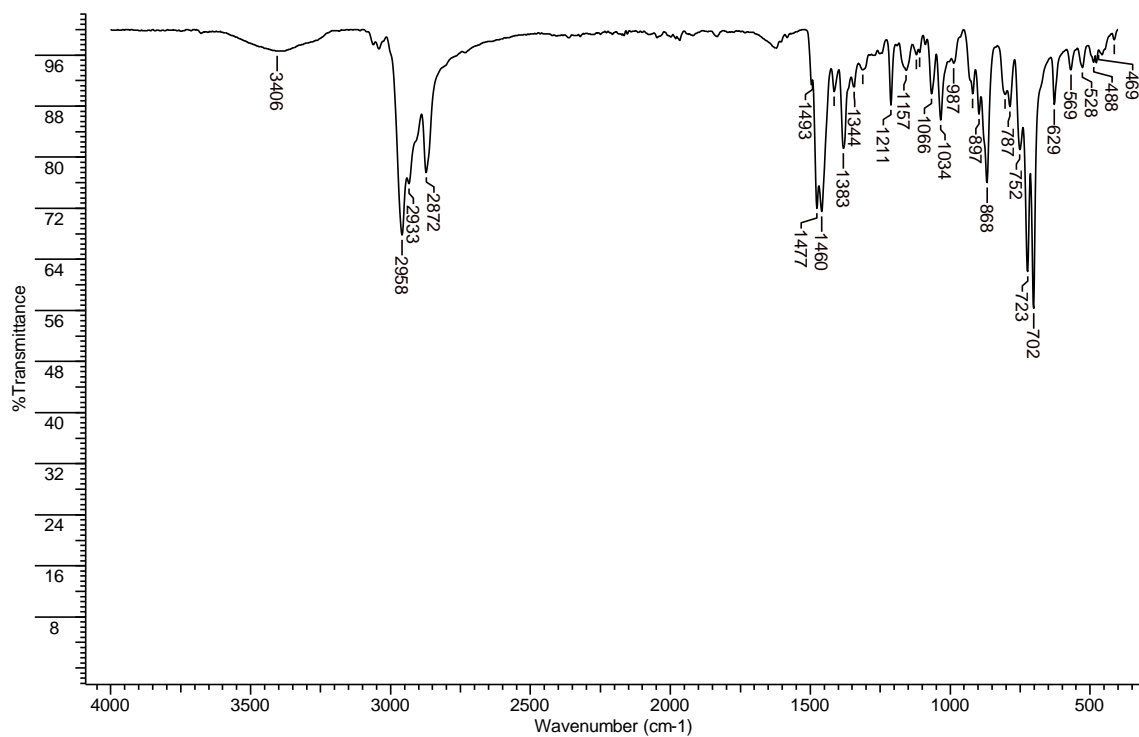


Figura 187. Espectro no IV/Reflectância do sal BCl.

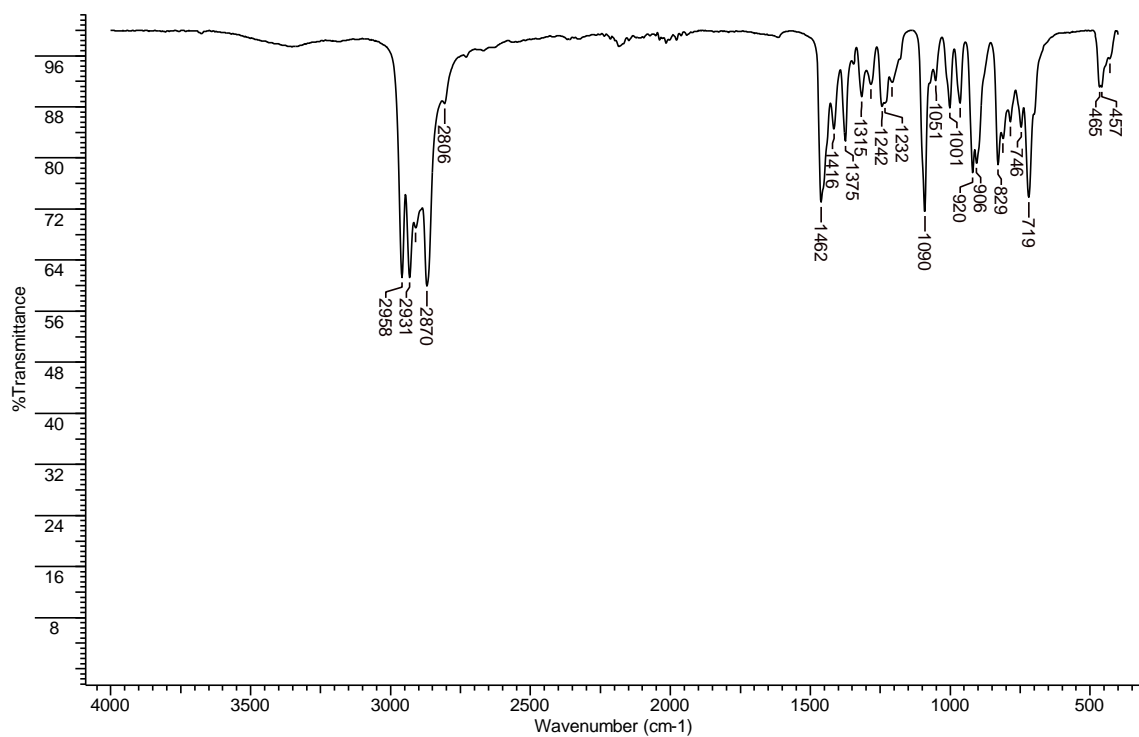


Figura 188. Espectro no IV/Reflectância do sal CBr.

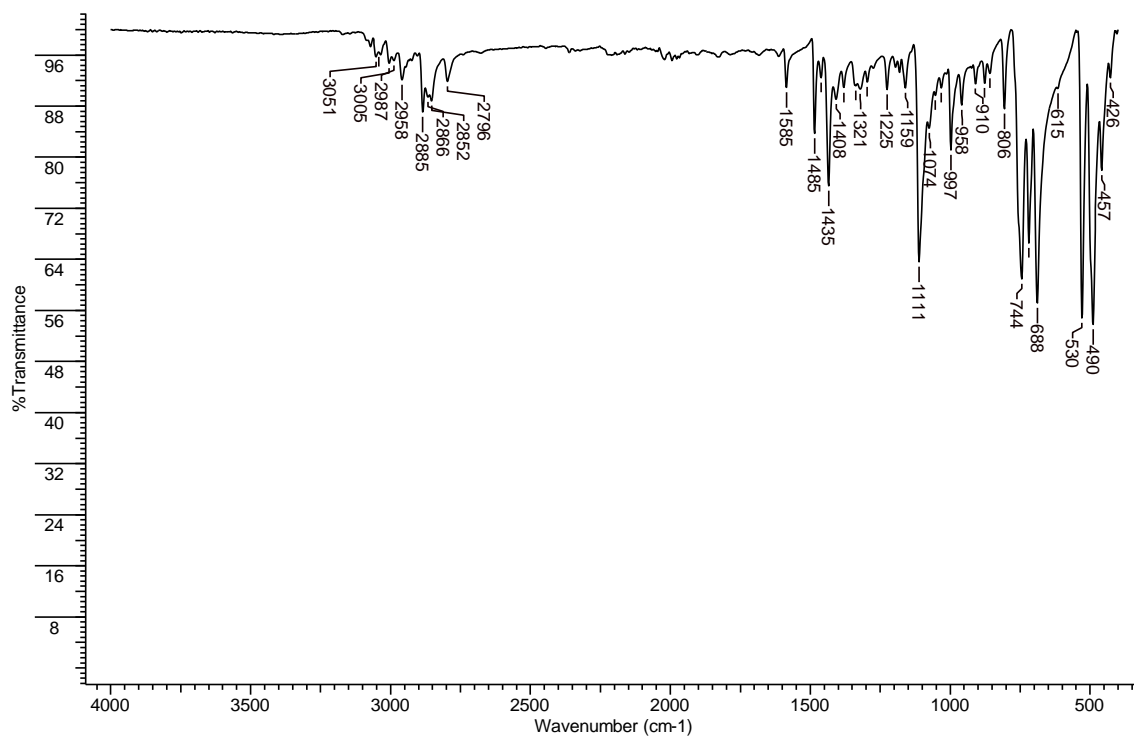


Figura 189. Espectro no IV/Reflectância do sal DBr.

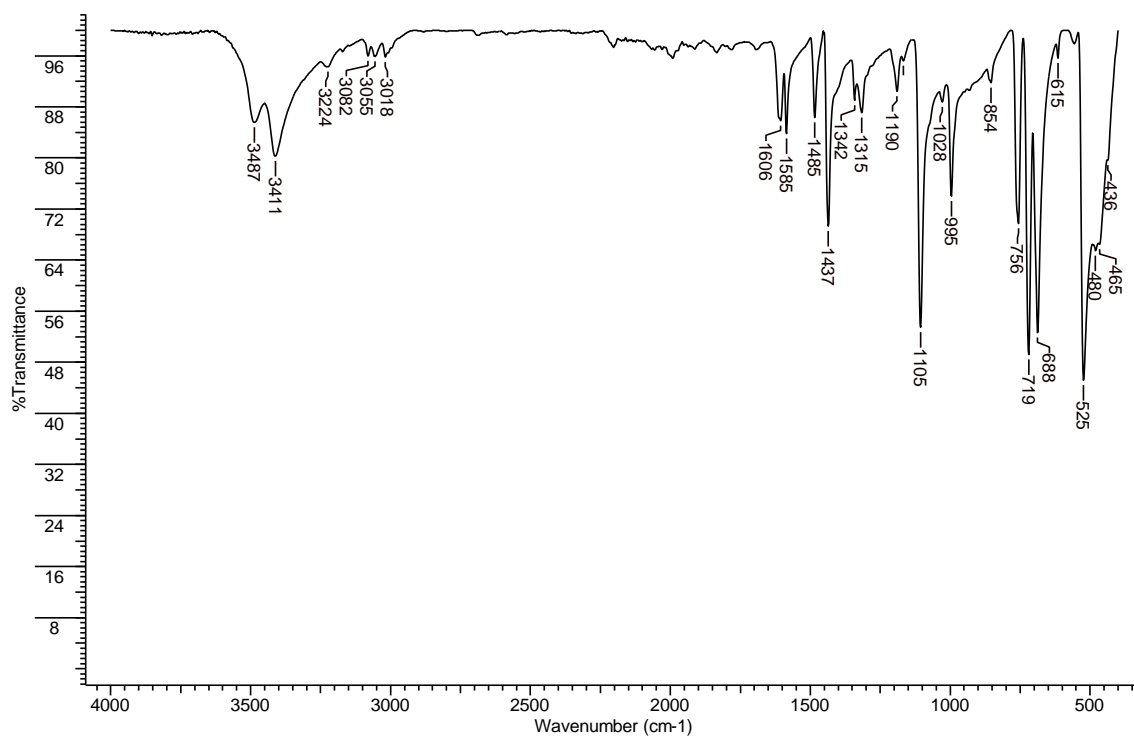


Figura 190. Espectro no IV/Reflectância do sal ECl.

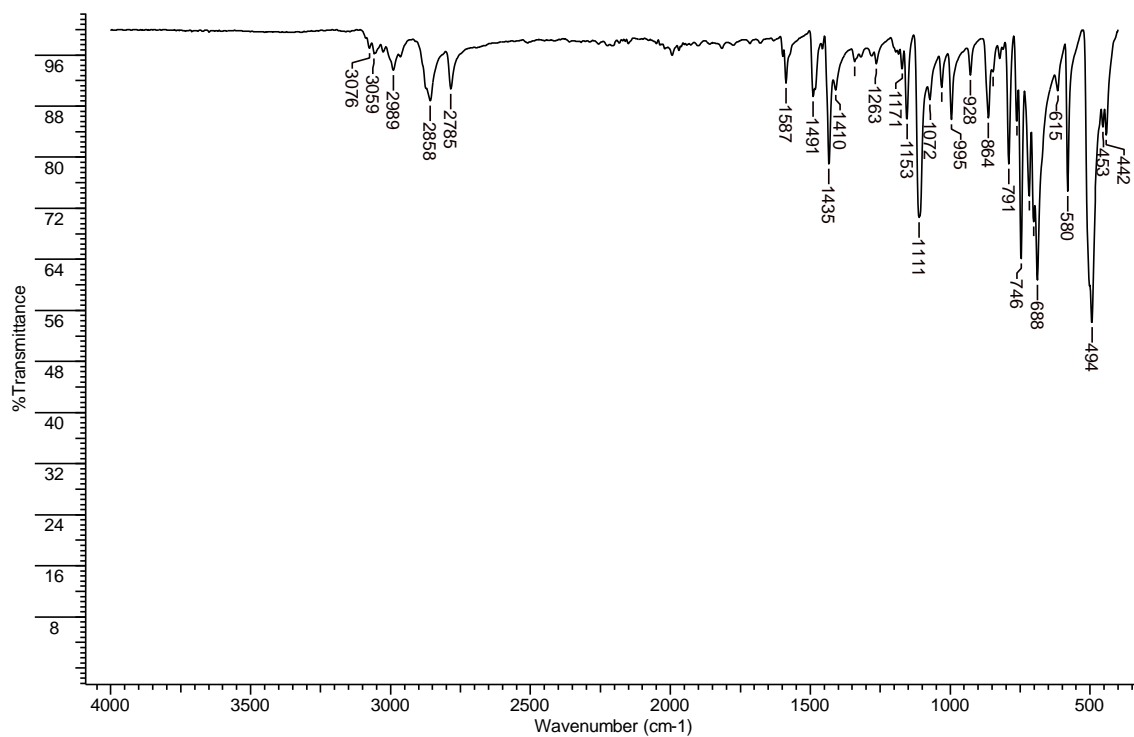


Figura 191. Espectro no IV/Reflectância do sal FCl.

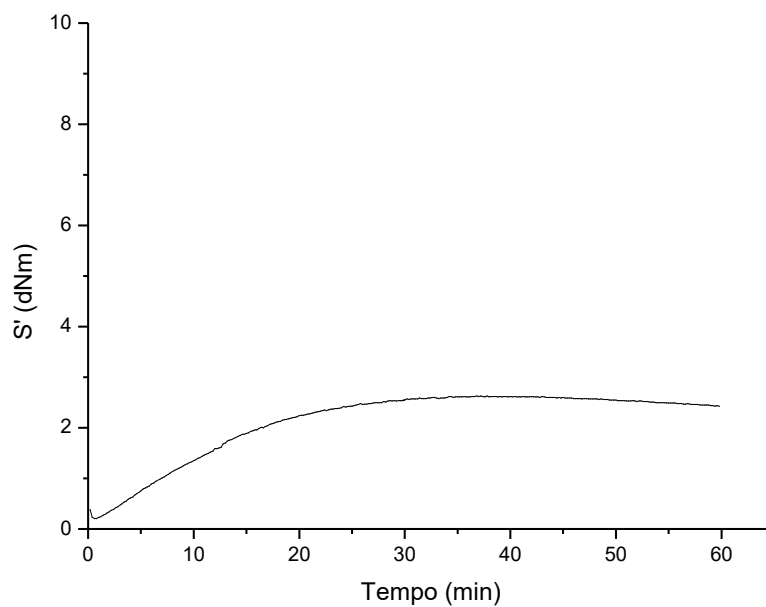


Figura 192. Curva reométrica para o controle NR na temperatura de 160 °C.

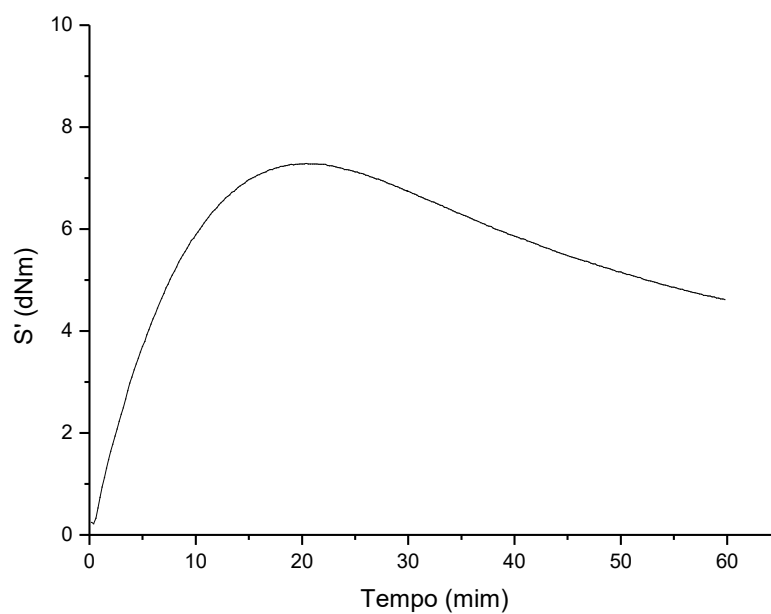


Figura 193. Curva reométrica para o sal do cátion **A** a 1,9 mmol na temperatura de 160 °C.

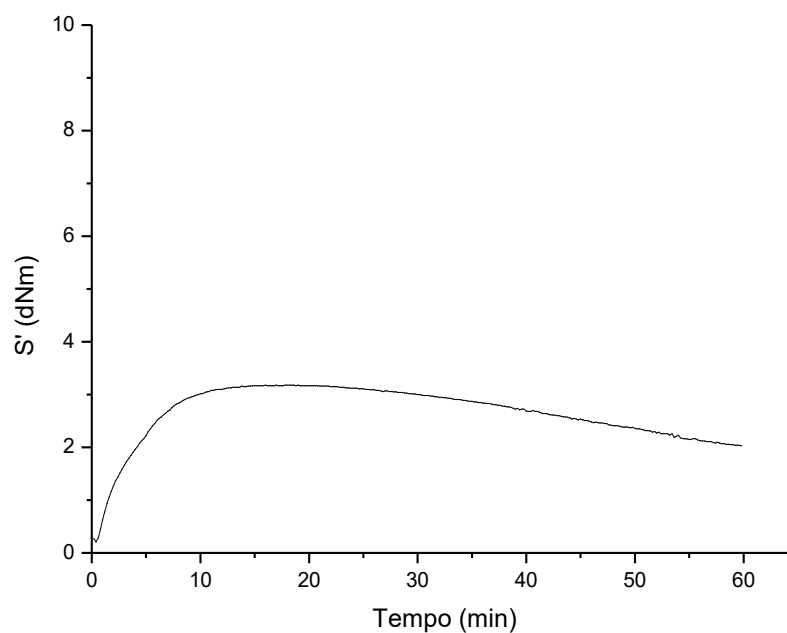


Figura 194. Curva reométrica para o sal do cátion **B** a 1,9 mmol na temperatura de 160 °C.

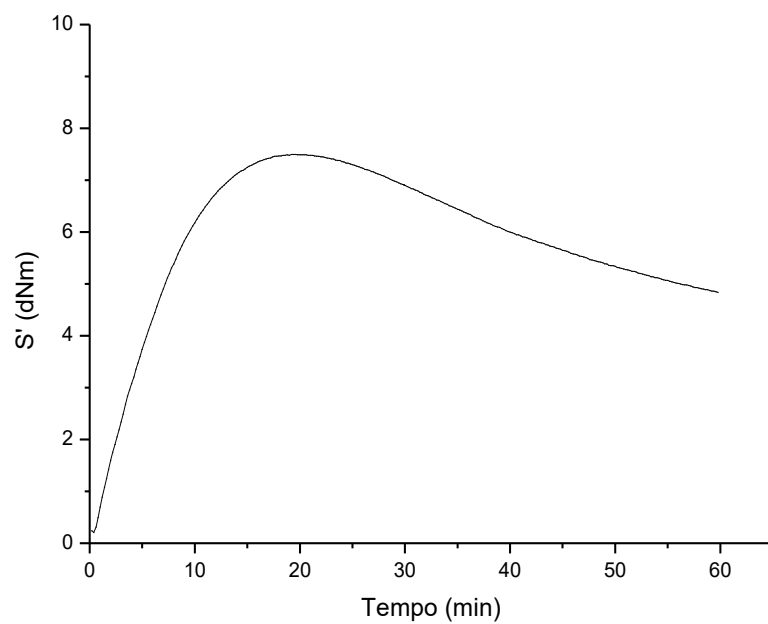


Figura 195. Curva reométrica para o sal do cátion **C** a 1,9 mmol na temperatura de 160 °C.

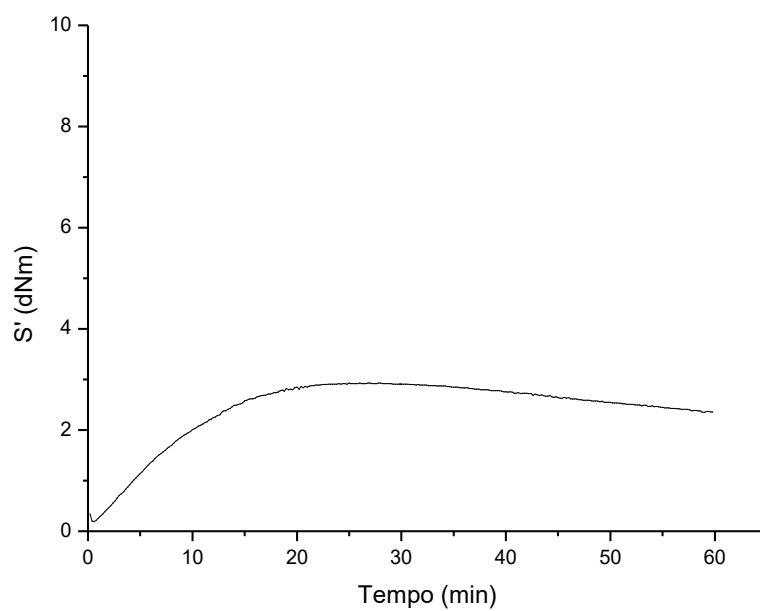


Figura 196. Curva reométrica para o sal do cátion **D** a 1,9 mmol na temperatura de 160 °C.

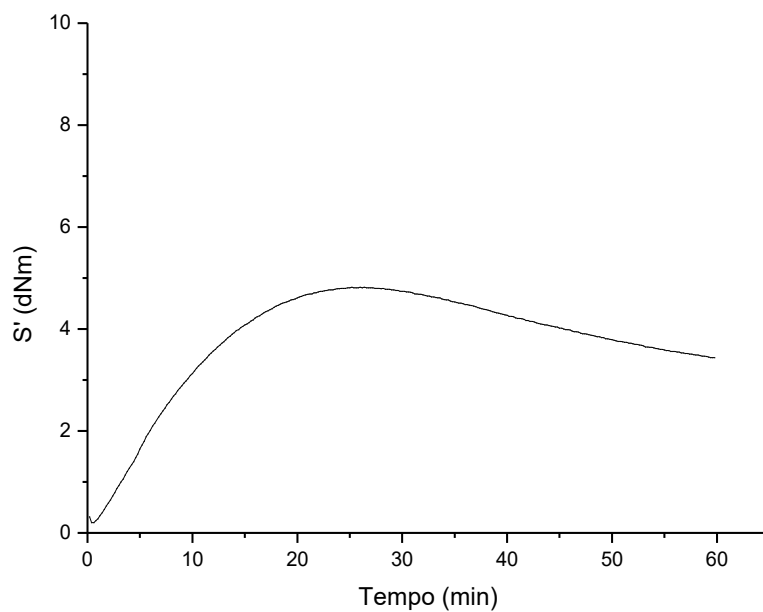


Figura 197. Curva reométrica para o sal do cátion **E** a 1,9 mmol na temperatura de 160 °C.

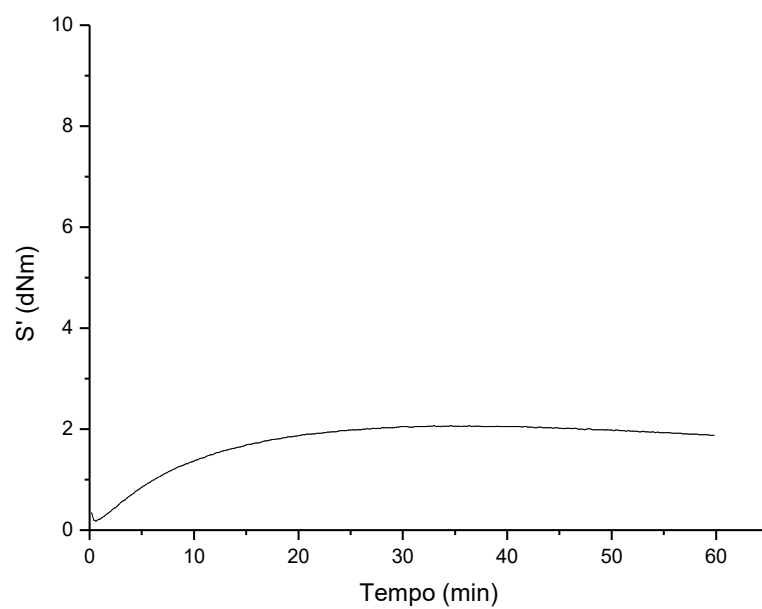


Figura 198. Curva reométrica para o sal do cátion **F** a 1,9 mmol na temperatura de 160 °C.

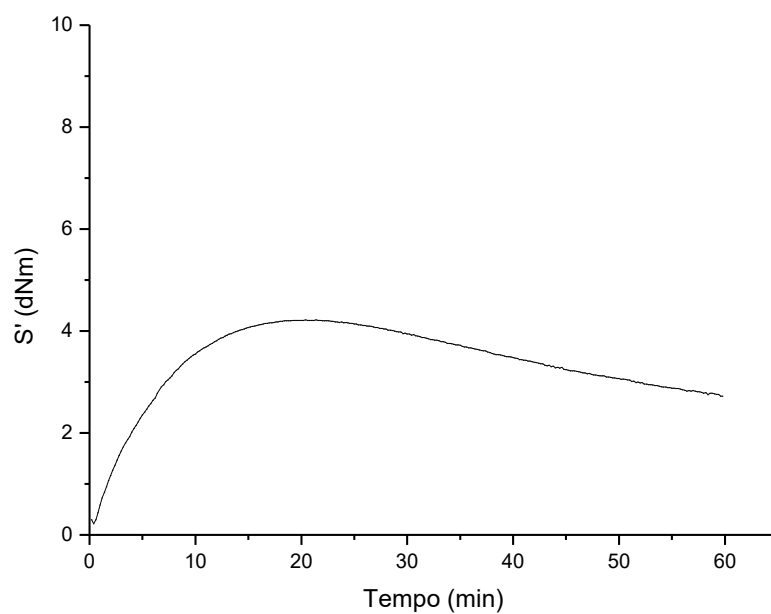


Figura 199. Curva reométrica para o sal do cátion **G** a 1,9 mmol na temperatura de 160 °C.

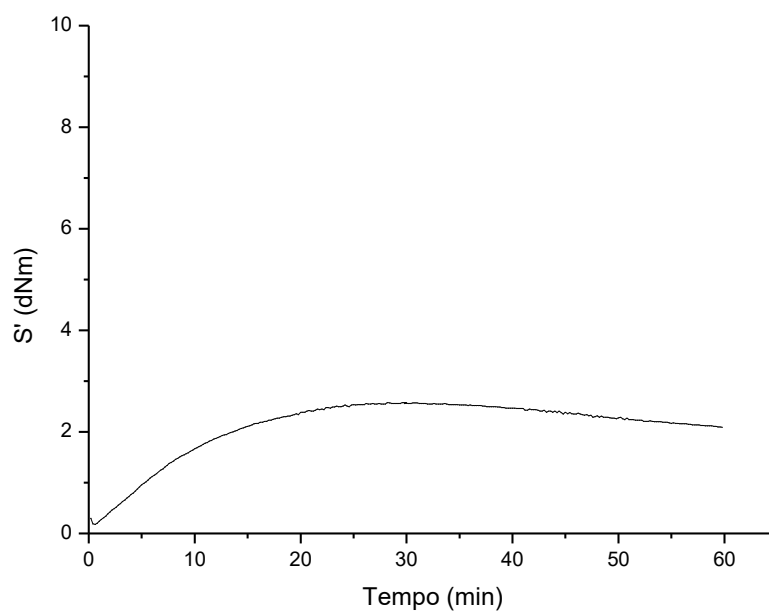


Figura 200. Curva reométrica para o sal do cátion **H** a 1,9 mmol na temperatura de 160 °C.

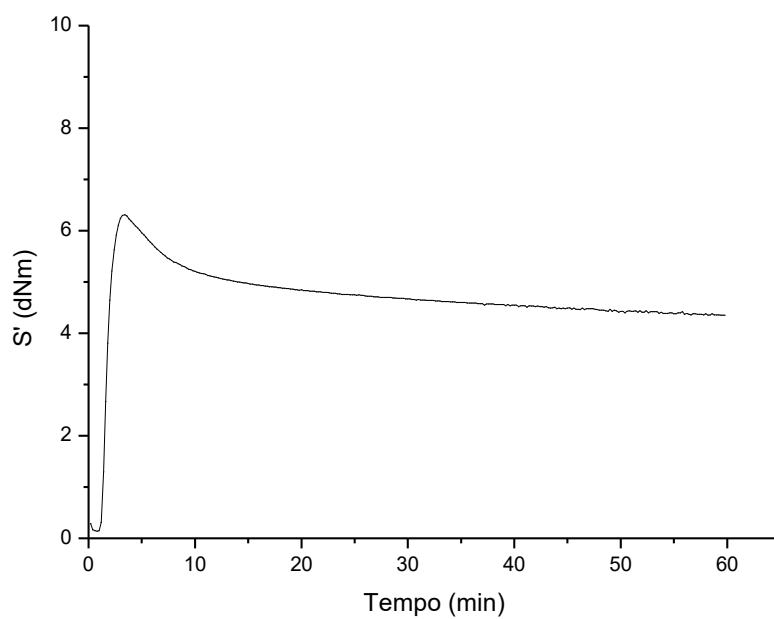


Figura 201. Curva reométrica para TMTD a 1,9 mmol na temperatura de 160 °C.

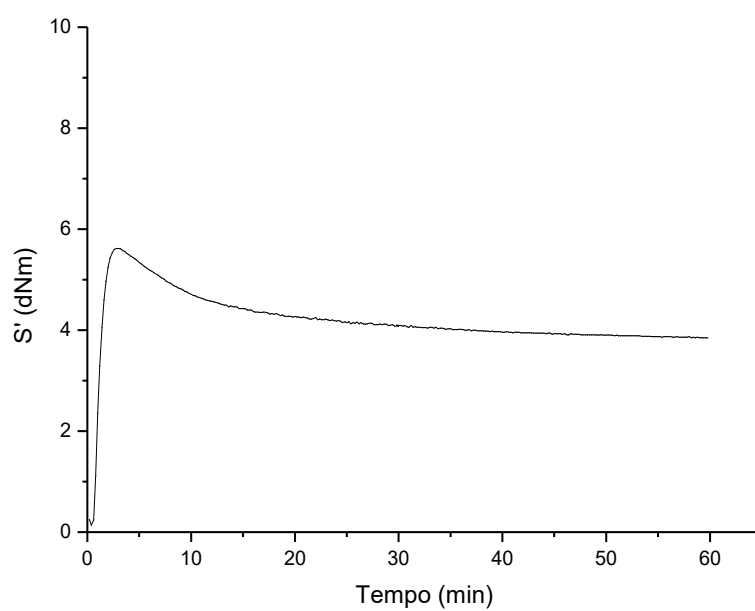


Figura 202. Curva reométrica para ZDEC a 1,9 mmol na temperatura de 160 °C.

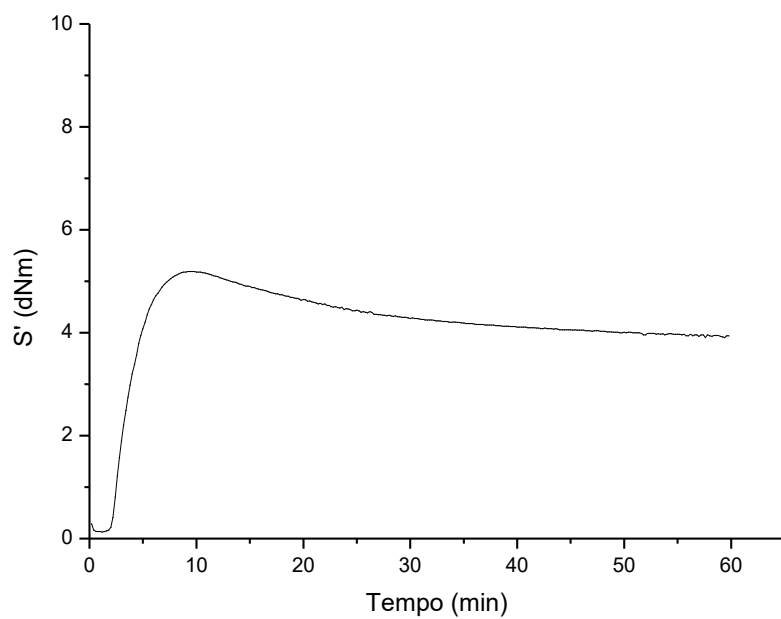


Figura 203. Curva reométrica para MBTS a 1,9 mmol na temperatura de 160 °C.

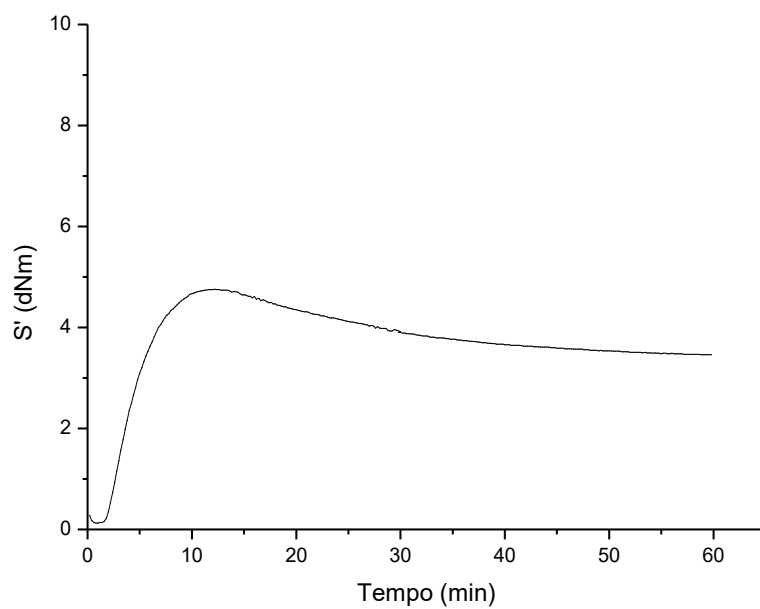


Figura 204. Curva reométrica para TBBS a 1,9 mmol na temperatura de 160 °C.

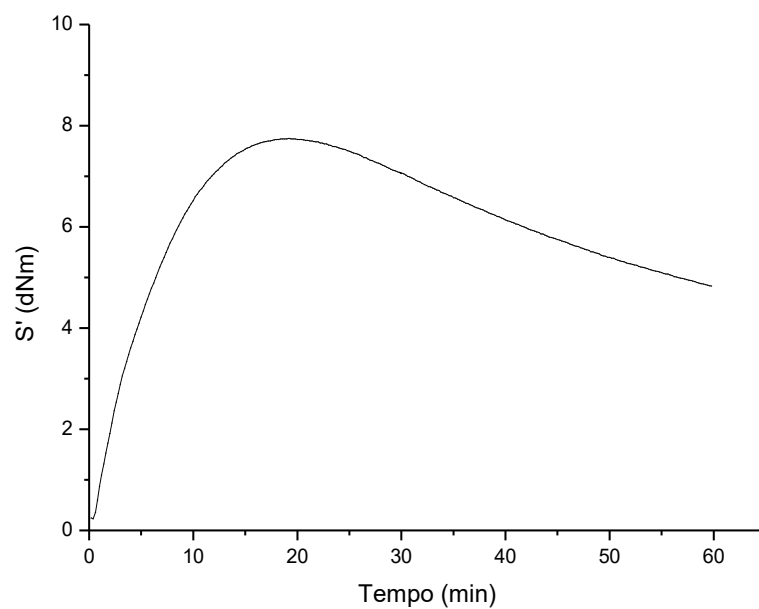


Figura 205. Curva reométrica para o sal **A** a 0,8 g na temperatura de 160 °C.

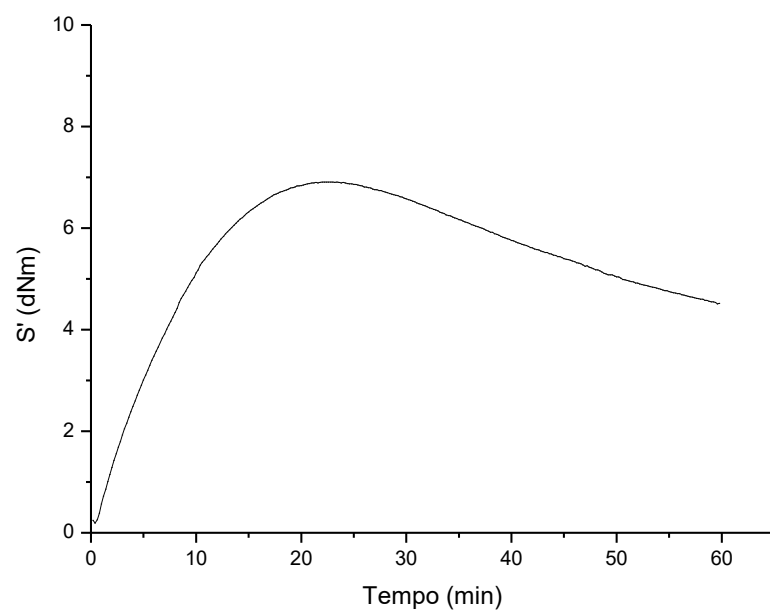


Figura 206. Curva reométrica para o sal **A** a 0,4 g na temperatura de 160 °C.

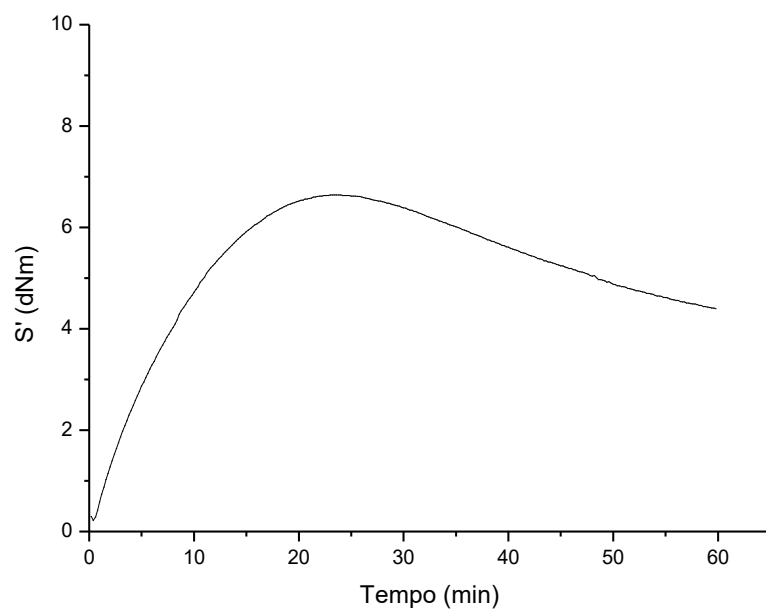


Figura 207. Curva reométrica para o sal **A** a 0,3 g na temperatura de 160 °C.

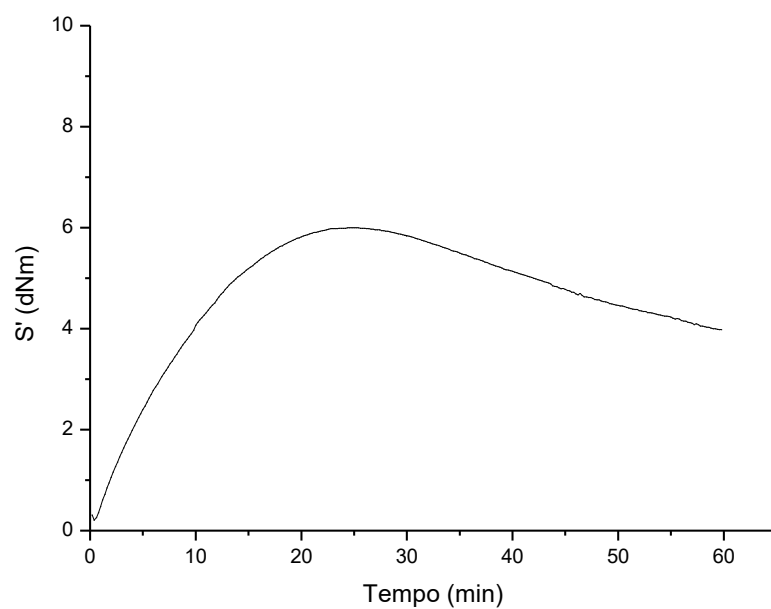


Figura 208. Curva reométrica para o sal **A** a 0,2 g na temperatura de 160 °C.

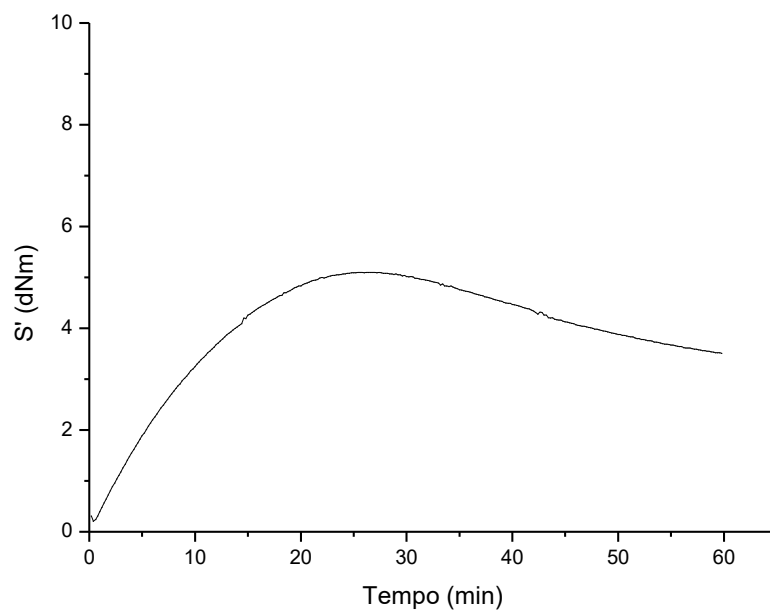


Figura 209. Curva reométrica para o sal **A** a 0,1 g na temperatura de 160 °C.

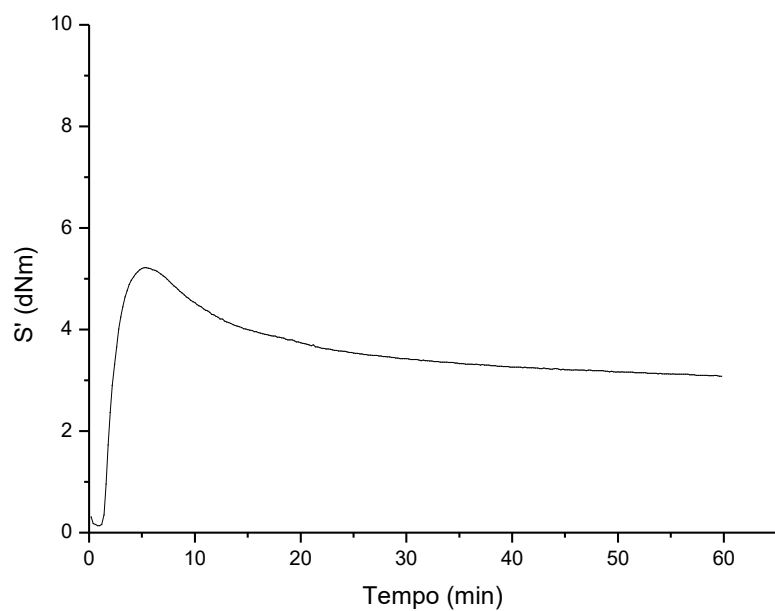


Figura 210. Curva reométrica para TMTD a 0,95 mmol na temperatura de 160 °C.

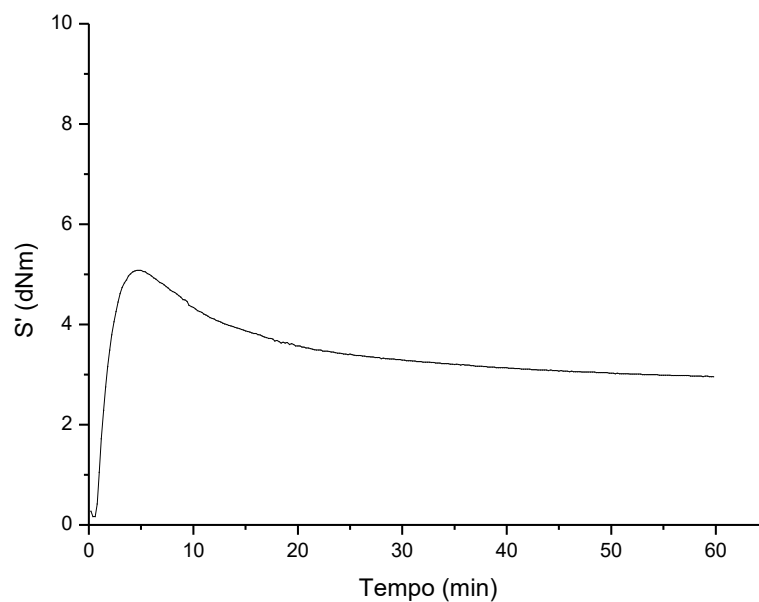


Figura 211. Curva reométrica para ZDEC a 0,95 mmol na temperatura de 160 °C.

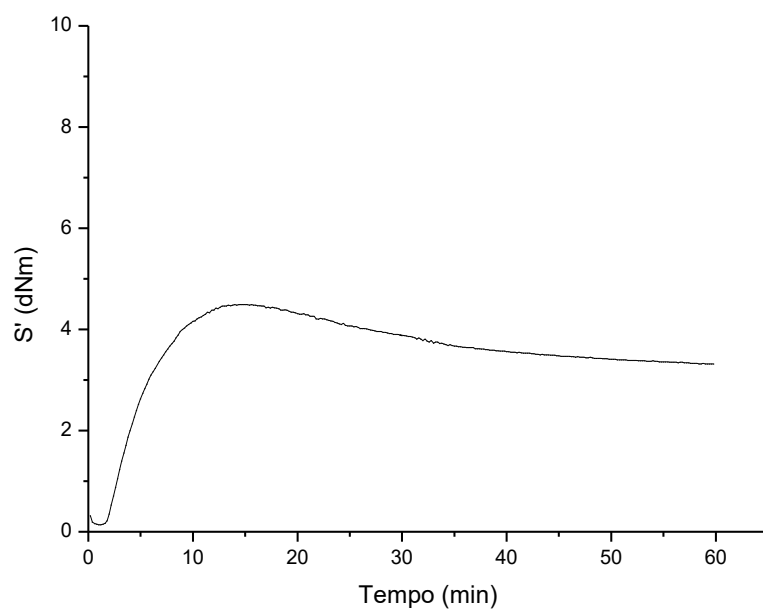


Figura 212. Curva reométrica para MBTS a 0,95 mmol na temperatura de 160 °C.

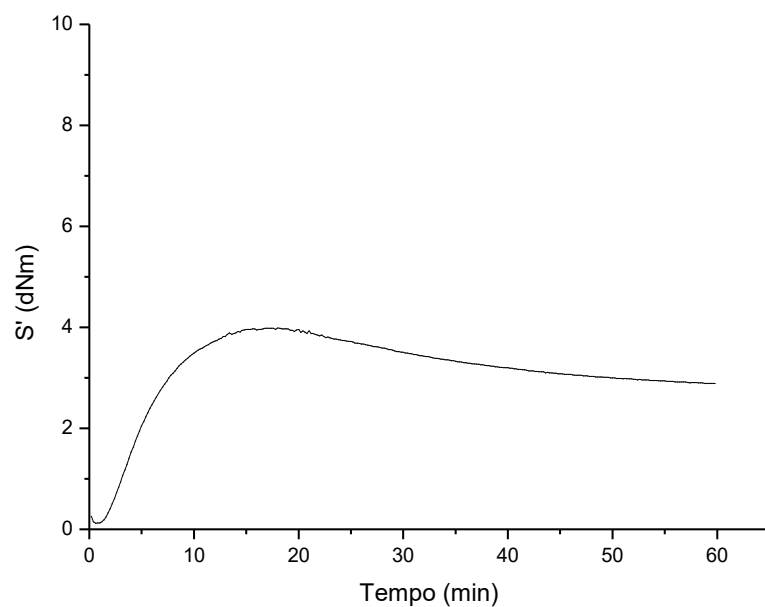


Figura 213. Curva reométrica para TBBS a 0,95 mmol na temperatura de 160 °C.

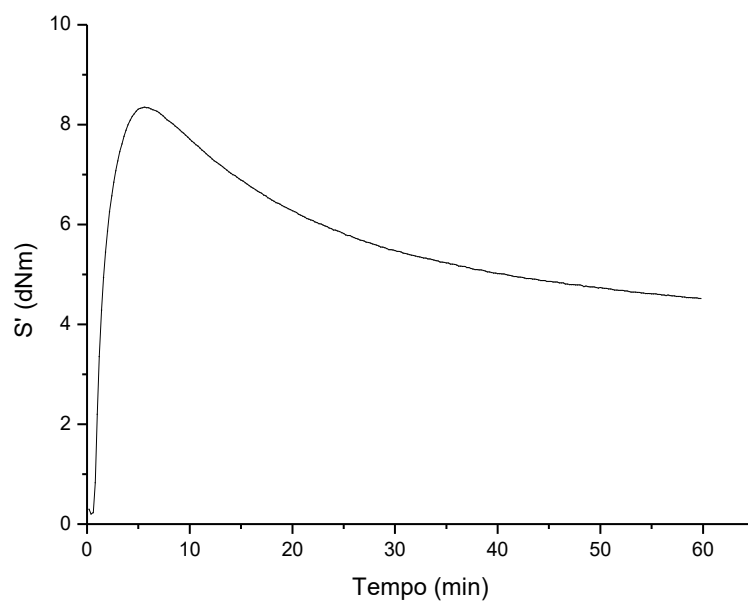


Figura 214. Curva reométrica para a mistura de A e TMTD a 0,95 mmol cada na temperatura de 160 °C.

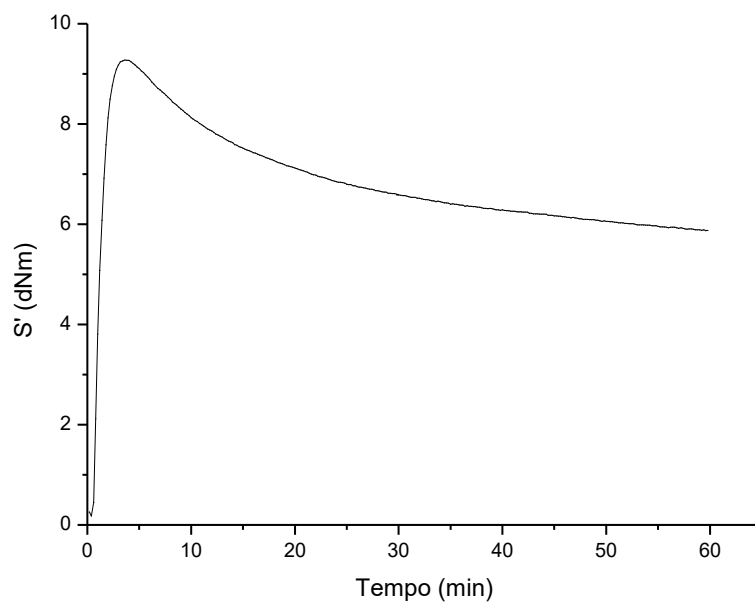


Figura 215. Curva reométrica para a mistura de **A** e TMTD a 1,9 mmol cada na temperatura de 160 °C.

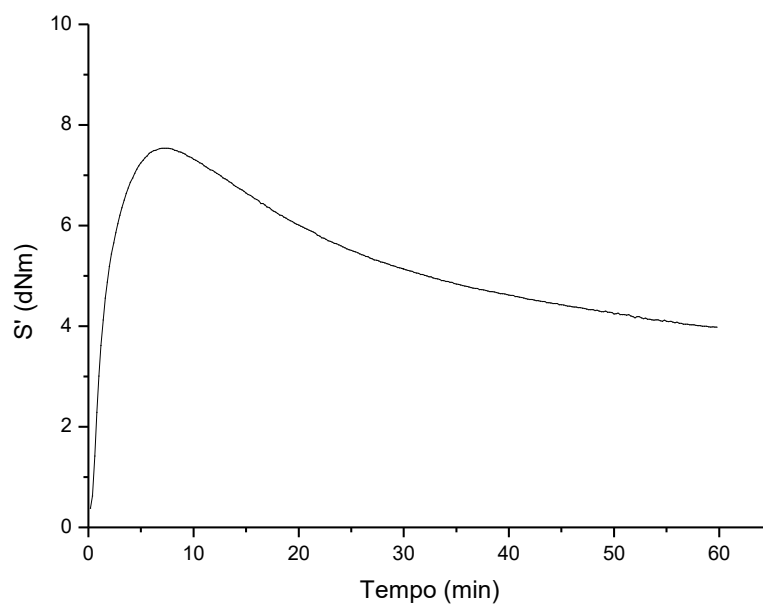


Figura 216. Curva reométrica para a mistura de **A** e ZDEC a 0,95 mmol cada na temperatura de 160 °C.

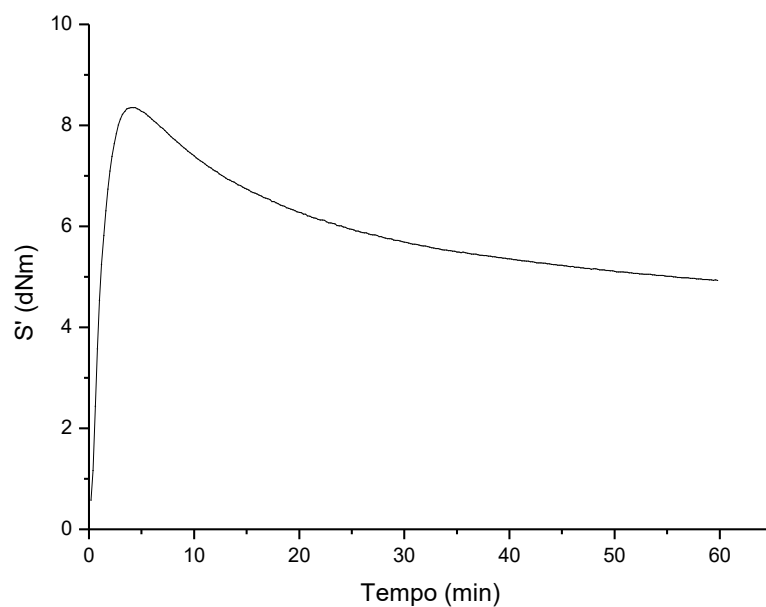


Figura 217. Curva reométrica para a mistura de **A** e ZDEC a 1,9 mmol cada na temperatura de 160 °C.

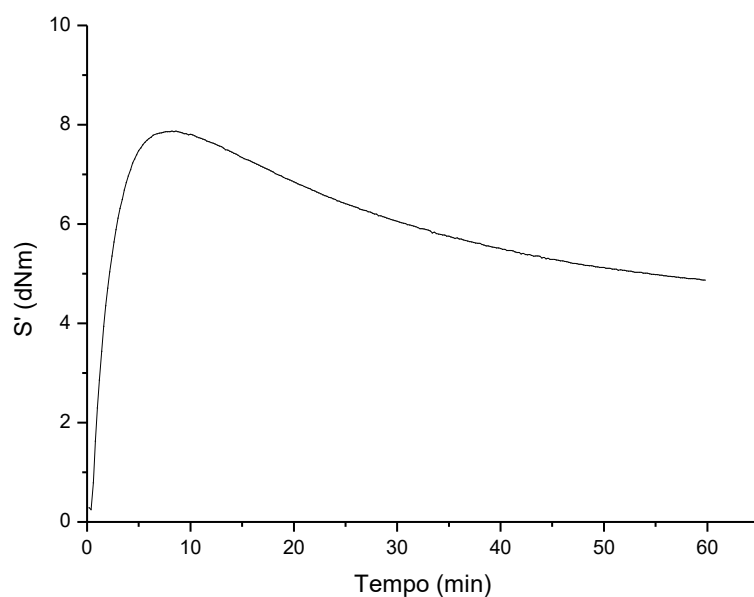


Figura 218. Curva reométrica para a mistura de **A** e MBTS a 0,95 mmol cada na temperatura de 160 °C.

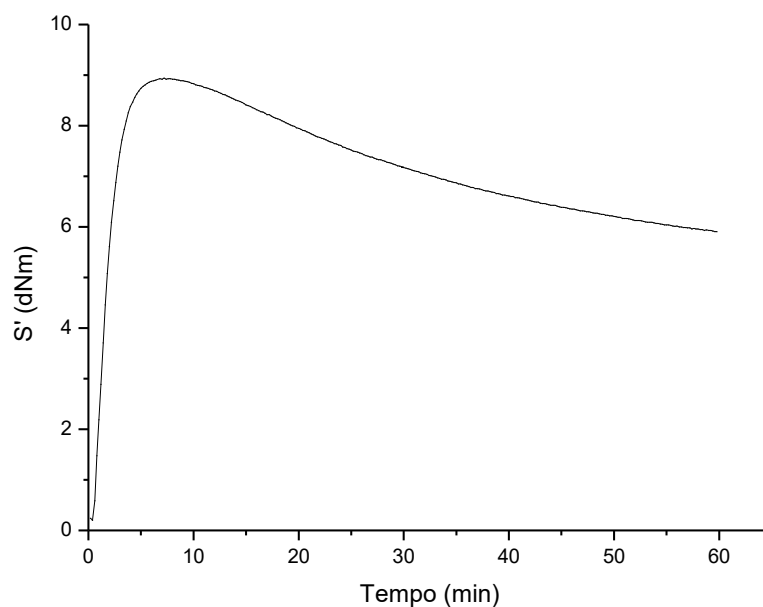


Figura 219. Curva reométrica para a mistura de **A** e MBTS a 1,9 mmol cada na temperatura de 160 °C.

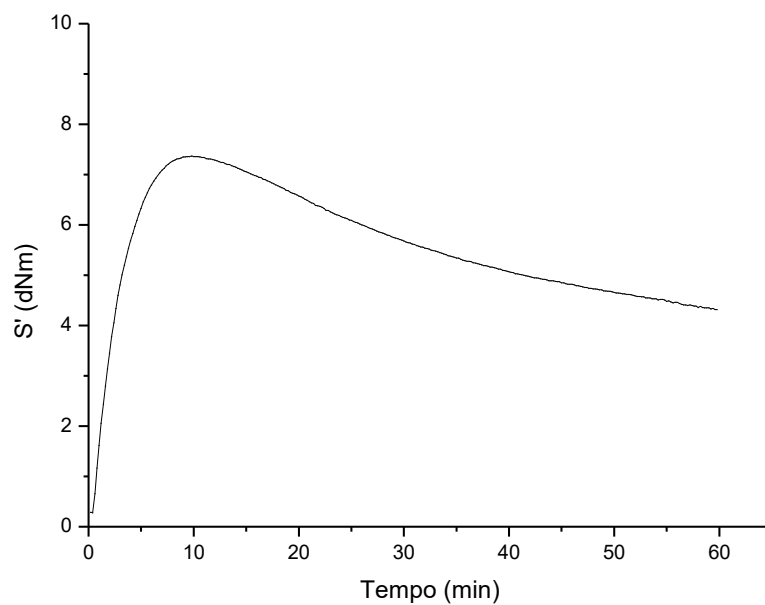


Figura 220. Curva reométrica para a mistura de **A** e TBBS a 0,95 mmol cada na temperatura de 160 °C.

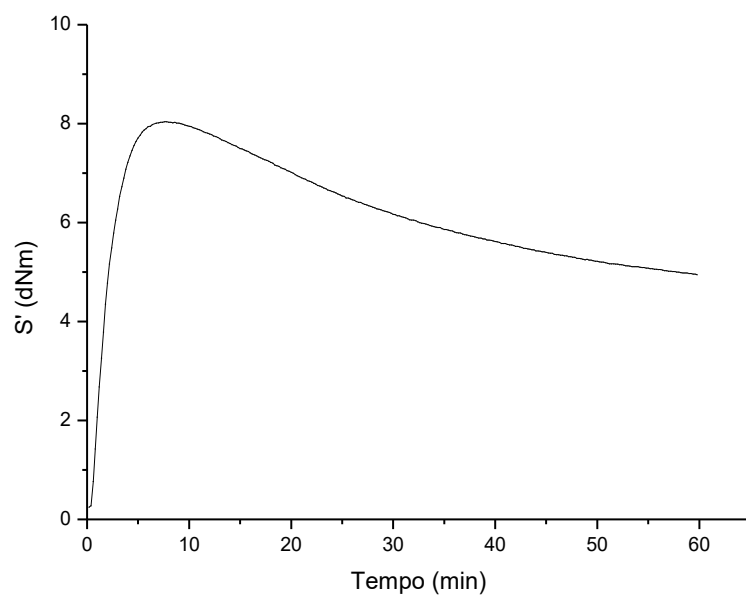


Figura 221. Curva reométrica para a mistura de **A** e TBBS a 1,9 mmol cada na temperatura de 160 °C.

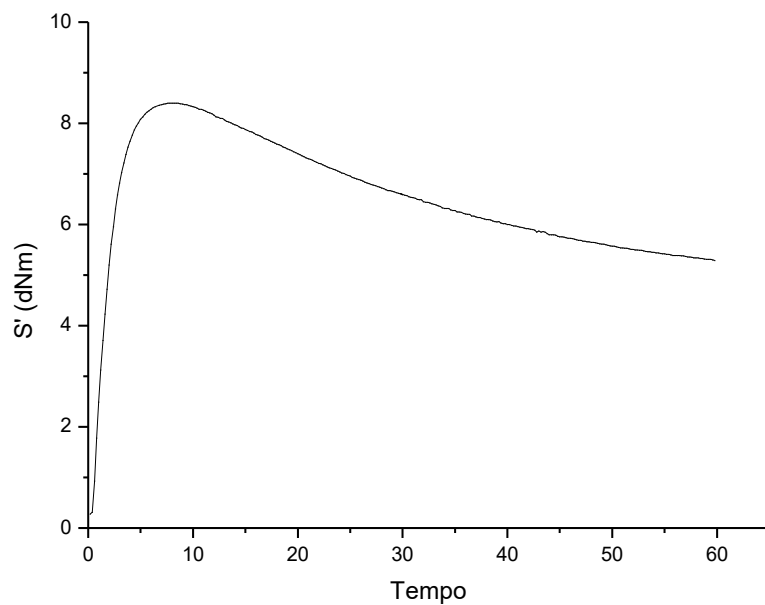


Figura 222. Curva reométrica para a mistura de 0,6 g **A** e 0,6 g de TBBS na temperatura de 160 °C.

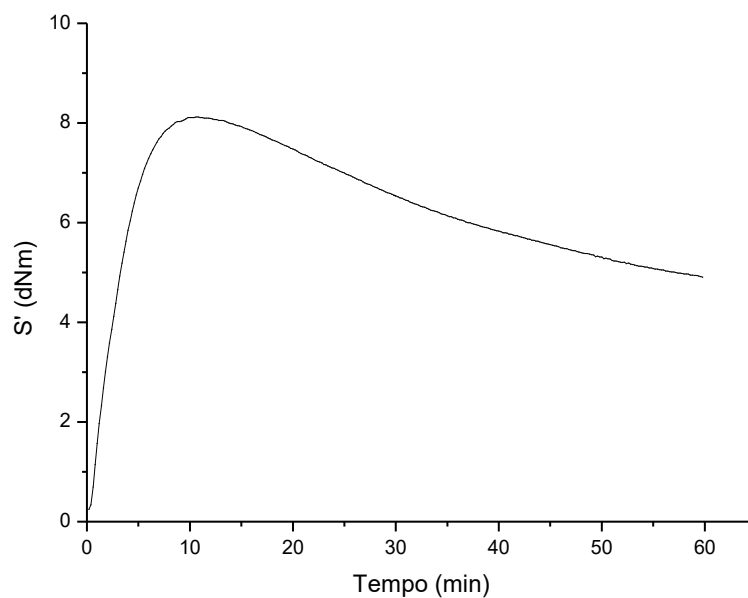


Figura 223. Curva reométrica para a mistura de 0,6 g A e 0,2 g de TBBS na temperatura de 160 °C.

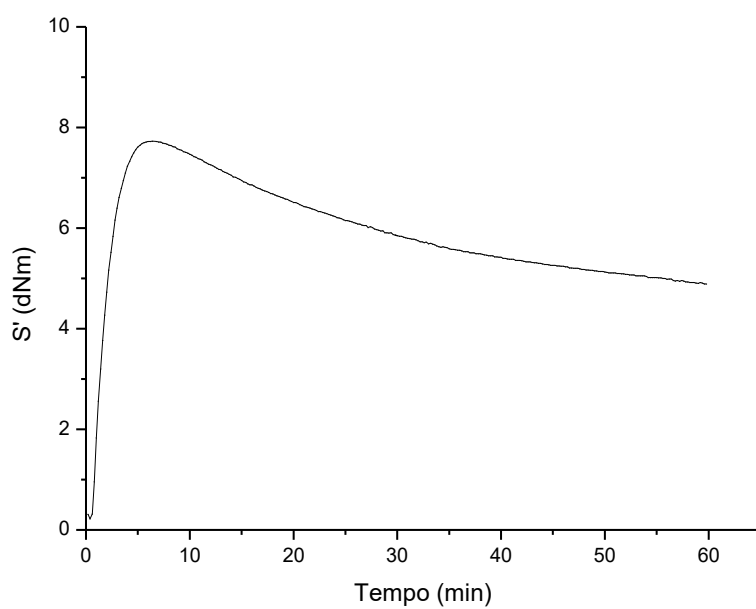


Figura 224. Curva reométrica para a mistura de 0,2 g A e 0,6 g de TBBS na temperatura de 160 °C.

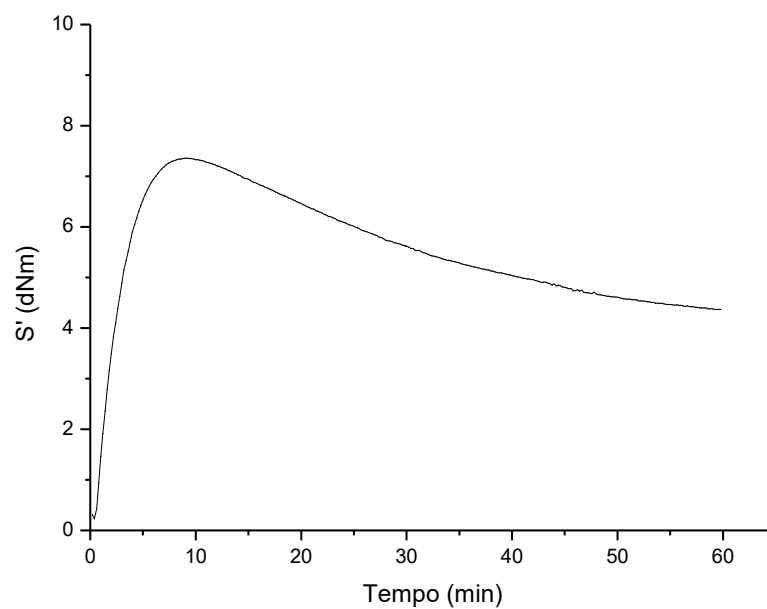


Figura 225. Curva reométrica para a mistura de 0,2 g A e 0,2 g de TBBS na temperatura de 160 °C.

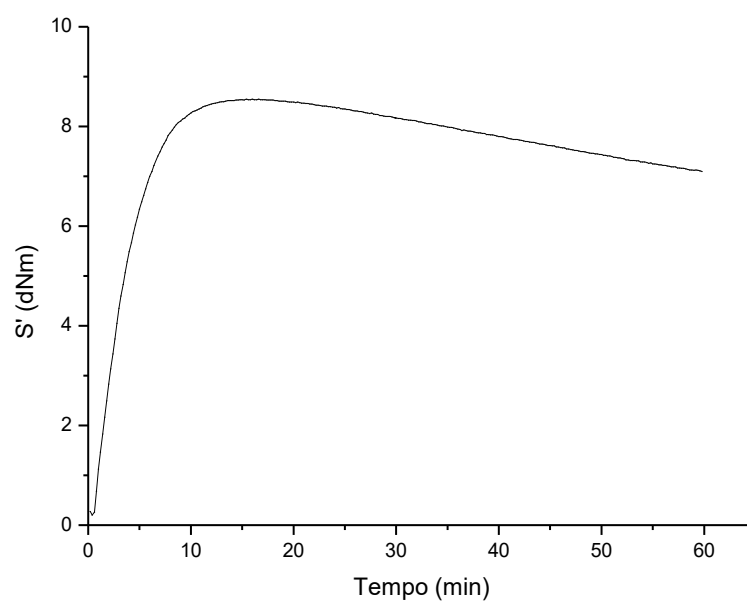


Figura 226. Curva reométrica para a mistura de 0,6 g A e 0,6 g de TBBS na temperatura de 150 °C.

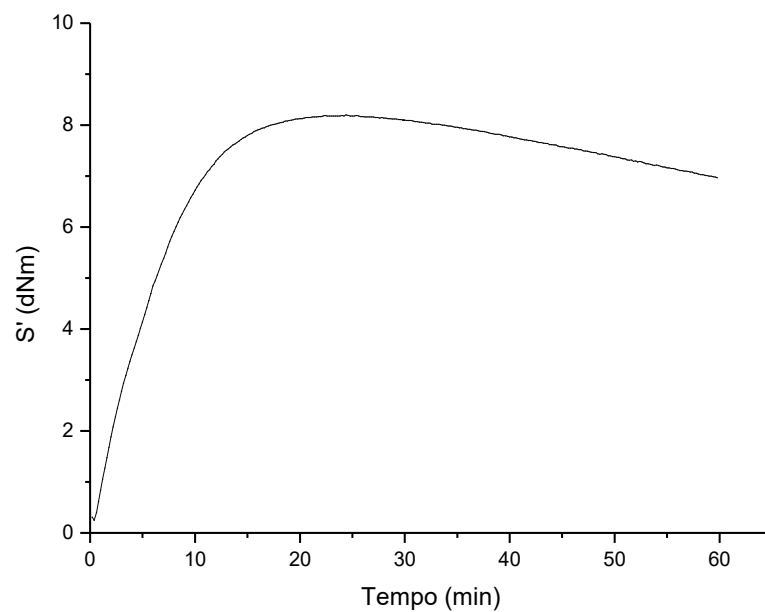


Figura 227. Curva reométrica para a mistura de 0,6 g A e 0,2 g de TBBS na temperatura de 150 °C.

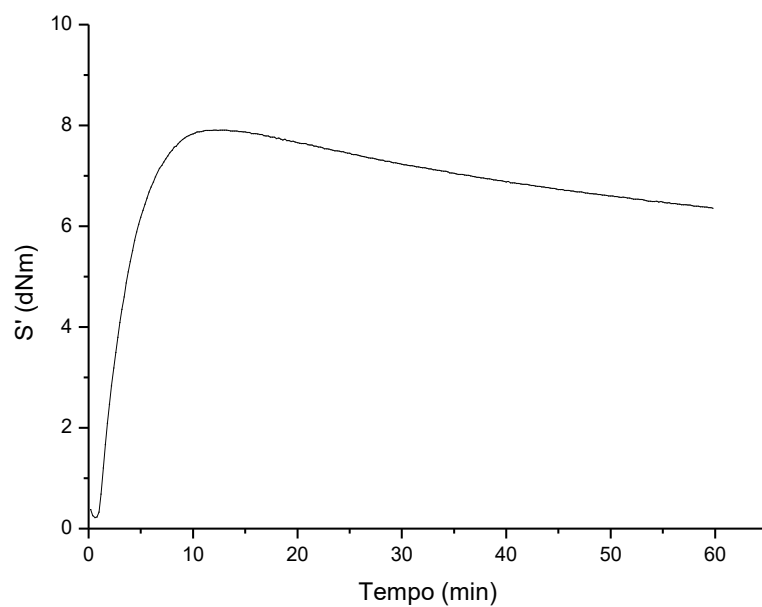


Figura 228. Curva reométrica para a mistura de 0,2 g A e 0,6 g de TBBS na temperatura de 150 °C.

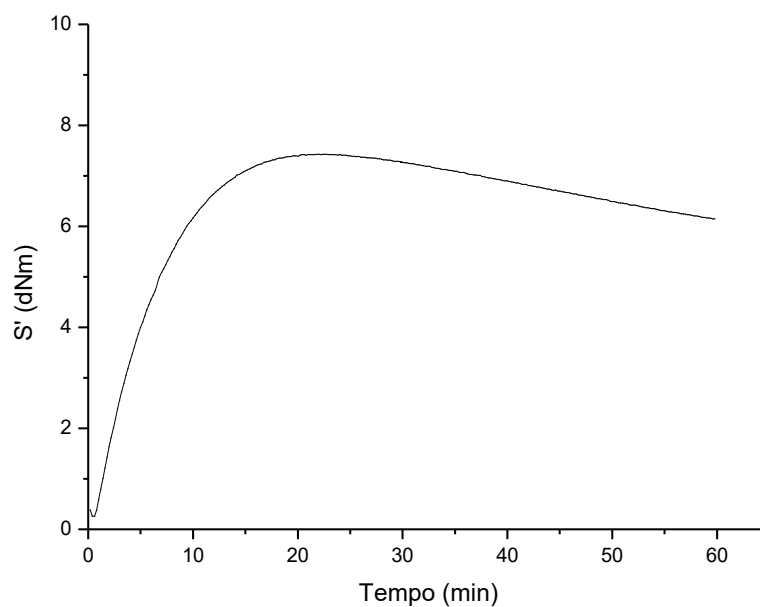


Figura 229. Curva reométrica para a mistura de 0,2 g **A** e 0,2 g de TBBS na temperatura de 150 °C.

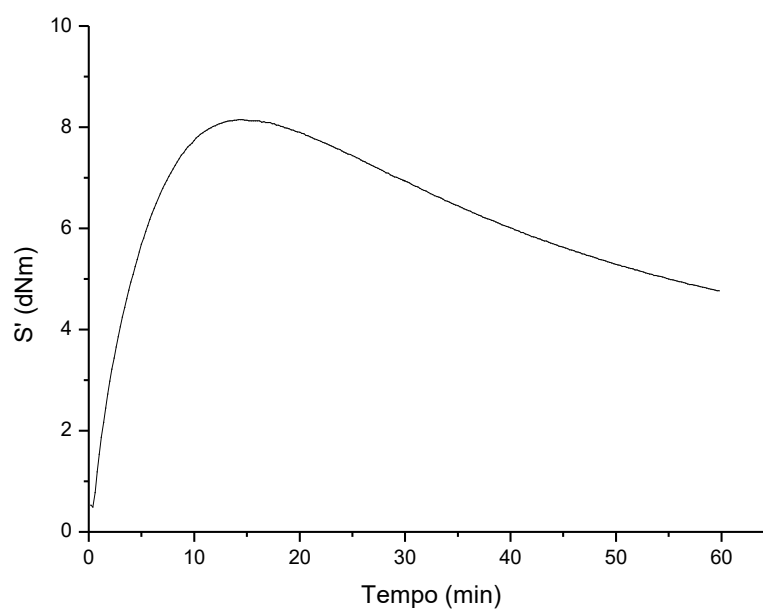


Figura 230. Curva reométrica para o complexo **A₂Z** na temperatura de 160 °C.

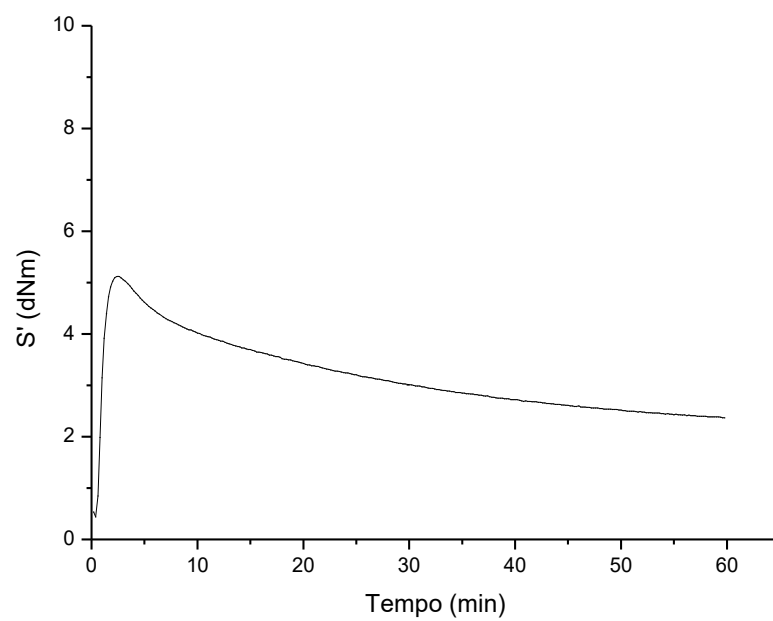


Figura 231. Curva reométrica para o complexo H_2Z na temperatura de $160\text{ }^\circ\text{C}$.