

EDER DO COUTO TAVARES

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

VIÇOSA  
MINAS GERAIS - BRASIL  
2013

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade  
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

T231e  
2013  
Tavares, Eder do Couto, 1986-  
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. / Eder do Couto Tavares. – Viçosa, MG, 2013.  
xiii, 252f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui anexos.

Orientador: Mayura Marques Magalhães Rubinger.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f.163-172.

1. Sulfonamidas. 2. Ditiocarbimatos. 3. Fungicidas.  
4. Borracha. I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Química. Programa de Pós-Graduação em Agroquímica.  
II. Título.

CDD 22 ed. 547.067

EDER DO COUTO TAVARES

**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 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: 23 de agosto de 2013.

---

Leila Lea Yuan Visconte

---

Regina Célia Reis Nunes

---

Laércio Zambolim  
(Coorientador)

---

Elson Santiago de Alvarenga

---

Mayura Marques Magalhães Rubinger  
(Orientadora)

Este trabalho foi desenvolvido nos laboratórios dos Departamentos de Química e de Fitopatologia da Universidade Federal de Viçosa e no Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, com o apoio da Coordenação de Aconselhamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

Dedico este trabalho aos  
meus maiores mestres, meus pais  
Edson e Solange e ao meu avô José  
Alves (in memoriam).

## AGRADECIMENTOS

À minha família: Pai, Mãe, Juliana, Theo, Maria, José, Arlete e Ale. Obrigado por estarem sempre presentes em minha vida e por me apoiarem de todas as formas. Meu amor por vocês sempre será incondicional. À querida tia Bete pelo exemplo de paixão pelo ensino e ao meu primo-irmão Gabriel pela presença constante. À minha amiga Zazá, pelo carinho devotado nestes anos de convivência. E não menos importante, à Deus por estar sempre ao meu lado.

À minha grande amiga Mayura por ter resgatado minha confiança e por ter me ajudado a construir este trabalho. Tive momentos incríveis trabalhando e aprendendo com você. Você me deu alguns dos ensinamentos mais valiosos que eu já tive e as lições que você me ensinou levarei sempre comigo. Estou honrado por ter tido a sorte de trabalhar com você e por ter feito uma bela amizade ao longo do caminho.

Ao grande amigo Marcelo pela confiança, orientação e suporte durante a realização deste trabalho. Foi um prazer ter trabalhado com você, sua paixão e ética no trabalho são inspiradores.

Ao professor Laércio Zambolim e a todos do Laboratório de Proteção de Plantas do Departamento de Fitopatologia da UFV, pelo suporte e ajuda nos ensaios biológicos. Em especial, agradeço ao Henrique Duarte por ter me acompanhado e me orientado durante os ensaios *in vivo*.

Ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA-UFRJ) pela grande oportunidade de realização dos experimentos de vulcanização. Em especial, agradeço a professora Leila pela amizade, orientação, suporte durante todo o trabalho e por ter aceitado participar de minha banca examinadora. Agradeço também a professora Regina Célia pela constante disposição, pela participação na banca examinadora, pelas sugestões e pela troca de experiências.

Aos queridos amigos do IMA: Leandro Marcos (obrigado pela amizade, paciência e pela ajuda durante todo o trabalho), Viviane (pelo carinho com todos nós), Vera (pelas risadas garantidas e pela ajuda), Felipe Pereira (pela ajuda constante no misturador de rolos), Luciana, Jaqueline, Roberta e Mirna pela enorme receptividade. Além do prazer imenso em conhecer vocês, foi muito bom conhecer o universo de trabalho de todos vocês!

Obrigado ao amigo Elson pela participação na minha banca avaliadora e por ter me confiado uma chave e o acesso ao RMN. Aos membros suplentes professor Róbson

Teixeira (agradeço pela amizade, respeito e disponibilidade) e professor Antônio Flávio (agradeço pela disponibilidade e sugestões). À professora Dorila pela excelente recepção, sugestões e conselhos.

Aos eternos e queridos amigos do LabQuil, por estarem sempre presentes em todos os sentidos durante estes anos de crescimento pessoal e profissional. Obrigado pelo apoio, liberdade e compreensão que tiveram comigo durante todo o tempo, principalmente na superação de obstáculos difíceis em minha vida.

Amo todos vocês: Gabriela (minha grande irmã! Estou para encontrar alguém que possui beleza e simpatia em perfeita sintonia assim como você), Ulisses (Um prazer imenso conhecê-lo e compartilhar tantas ideias com você, um amigo de confiança e um ótimo ouvinte), Fernanda Bottega (satisfação imensa em ser seu amigo! Sua humildade e companheirismo são admiráveis. Gosto sim, porque não?), Antônio (sua garra e superação são muito inspiradores), Emiliana (seu capricho e paixão com seus amigos continuam me fascinando), Digão (agradeço pela irmandade e o carinho com todos nós), Alexandre (admiro sua competência e lealdade, obrigado pela amizade sincera), Fer Moraes (seu jetinho único de ser e sua determinação sempre me impressionam), Milena (tive a honra de trabalhar com você em meu mestrado e hoje vejo o quanto evoluiu, e você sabe do que eu digo), Alex (admiro sua simplicidade e generosidade com todos nós), Camilinha (obrigado pela companhia no Rio de Janeiro e pelo carinho), Lucius (pela convivência).

Um agradecimento especial aos jovens cientistas: Carlos (grande irmão, obrigado pela parceria e ajuda no desenvolvimento deste trabalho), Eclair (sua vontade de aprender, seu senso de trabalho em equipe e sua irmandade são invejáveis), Mayara (seu jeitinho é encantador), Giovanna (obrigado pela convivência harmoniosa), Paula (sempre carinhosa e excelente aluna), Nathália (linda, inteligente, educada e dedicada. Preciso dizer mais nada né...). Obrigado por terem me deixado participar da vida acadêmica de vocês. Espero que tenham aprendido bastante, assim como, aprendi com cada um de vocês.

Também agradeço à Dani (sua alegria e amizade são contagiantes), Luciana e Betina (prazer imenso em conhecê-las, obrigado pelas risadas), Juliana (beleza e competência definem), Socorro (obrigado pela obtenção de alguns espectros de massas e pela receptividade), Guilherme e Gabriel (inteligente, humildes e sempre fiéis aos seus ideais), Pâmela (obrigado pelo carinho), Igor (sempre muito talentoso), Paulo (competente e determinado), Milene (alegria em pessoa), Poliana (obrigado pelo carinho), Wagner Faria (sempre bom de trocar ideias, me divirto bastante com você).

Aos amigos de longa data, que estão comigo nessa jornada sempre me apoiando e torcendo: Katalin e família (te admiro, respeito e tenho um carinho enorme por você! Obrigado pela atenção e carinho maternal que tem por todos nós), Tiago (te conheço a tanto tempo, que te considero como um grande irmão! Sempre terá meu respeito e admiração), Ricardo Montanari (um amigo e tanto! Te respeito e admiro profundamente), Lilian Berlinni (sempre tão genuína em suas atitudes, obrigado pelo carinho) e minha amiga Cris Flor (obrigado por sempre nos entender e por ser essa amiga maravilhosa. Te adoro!!).

Aos amigos distantes, mas que se fazem sempre presentes: Lucas (obrigado pela parceria, irmandade e pela confecção dos espectros de massas), Nathália (não tenho palavras para expressar o carinho que tenho por você. Você é demais), Letícia (sempre tão doce, obrigado pelo carinho minha linda), Juzinha (obrigado pelo carinho) e Elisa e Michelly (obrigado pela torcida constante e pela bela amizade construída).

Aos amigos apresentados pela vida e que me conquistaram desde o início: Livinha (obrigado por ser simplesmente você! Intensa e cativante), Ana Clara (obrigado por sempre nos deixar à vontade com seu jetinho cativante), Carol (obrigado pela simpatia e aconchego), Rafa (você é demais, sua simpatia é realmente cativante), Brunão (admiro sua garra e vontade de vencer), Douglas (sua postura é invejável, sempre bem colocado e sem medo de dizer o que pensa), João (obrigado pela amizade e pela confiança depositada), Rafael Machado (obrigado pela ajuda nos ensaios de vulcanização e pela companhia no Rio de Janeiro), Ray e Jéssica (obrigado pela acolhida sincera), Renanzinho (obrigado pela companhia no Rio de Janeiro, amizade e parceria), Túlio e Léo (obrigado pela amizade e convivência engrandecedora).

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Química por possibilitarem a realização do doutorado em Agroquímica. As funcionárias Shirley, Irani, Marisa e Onezina, um agradecimento especial! Obrigado pelo tratamento respeitoso e pela disponibilidade.

À Capes pelo apoio financeiro.

## Sucesso

“Rir muito e com frequência; ganhar o respeito de pessoas inteligentes e o afeto das crianças; merecer a consideração de críticos honestos e suportar a traição de falsos amigos; apreciar a beleza, encontrar o melhor nos outros; deixar o mundo um pouco melhor, seja por uma saudável criança, um canteiro de jardim ou uma redimida condição social; saber que ao menos uma vida respirou mais fácil porque você viveu. Isso é ter tido sucesso.”

Ralph Waldo Emerson

## RESUMO

TAVARES, Eder do Couto, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, agosto de 2013. **Síntese e caracterização de derivados de sulfonamidas e adutos de Morita-Baylis-Hillman e sua atividade antifúngica e aceleradora da vulcanização da borracha natural.** Orientador: Mayura Marques Magalhães Rubinger. Coorientadores: Marcelo Ribeiro Leite de Oliveira e Laércio Zambolim.

O **Capítulo 1** dessa tese descreve a síntese e a caracterização de 53 substâncias (36 inéditas), sendo 4 sulfonamidas primárias, 3 adutos de Morita-Baylis-Hillman e 2 brometos derivados, 9 sulfonilditiocarbimatos de potássio, 8 sais de tetrabutylamônio de complexos de zinco com sulfonilditiocarbimatos, 7 sais de tetrabutylamônio de complexos de zinco com sulfoniltritiocarbimatos, 4 sais de tetrabutylamônio de dissulfetos derivados de ditiocarbimatos, 4 sais de tetrabutylamônio de trissulfetos derivados de ditiocarbimatos, 10 alilsulfonamidas e 12 alilditiocarbimatos. Todos os compostos inéditos foram completamente caracterizados via espectroscopias no IV e de RMN, e espectrometria de massas. Além disso, experimentos de NOEdif e de difração de raios x confirmaram a configuração Z das alilsulfonamidas e alilditiocarbimatos. O **Capítulo 2** descreve a atividade dos compostos sintetizados como aceleradores da vulcanização da borracha natural. Os complexos de zinco foram mais ativos (menores valores de  $t_{90}$  e maiores densidades de ligações cruzadas), seguidos pelos dissulfetos, trissulfetos e alilditiocarbimatos. A resistência à tração e ao rasgamento dos artefatos vulcanizados com os novos aceleradores foram maiores ou equiparáveis àquelas obtidas com o uso dos aceleradores comerciais ZDMC, MBTS, TMTD e TBBS, com a vantagem adicional de não serem geradores de nitrosaminas. O **Capítulo 3** descreve os estudos sobre as atividades biológicas de algumas das classes de compostos derivados de sulfonamidas, contra *Botrytis cinerea*, *Colletotrichum gloeosporioides*, *Phytophthora infestans* e *Alternaria grandis*. Os tritiocarbimatos de zinco mostraram um bom potencial agroquímico para o controle de requeima e, principalmente da pinta preta da batata. As alilsulfonamidas foram ativas contra *C. gloeosporioides*, sendo os compostos com os substituintes  $R = C_6H_5$ ,  $p\text{-NO}_2C_6H_4$  e  $C_4H_9$  os mais promissores, sendo mais ativos que as sulfonamidas primárias correspondentes. A atividade antifúngica contra *Botrytis cinerea* dos alilditiocarbimatos foi avaliada pelo método *Poison Food* e observou-se que todos foram ativos, apresentando inibições maiores do que a dos brometos de Morita-Baylis-Hillman precursores.

## ABSTRACT

TAVARES, Eder do Couto, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, August 2013. **Synthesis and characterization of sulfonamide derivatives and Morita-Baylis-Hillman adducts and their antifungal and accelerator of the natural rubber vulcanization activity.** Adviser: Mayura Marques Magalhães. Co-advisers: Marcelo Ribeiro Leite de Oliveira Rubinger and Laércio Zambolim.

**Chapter 1** describes the syntheses and characterization of 53 substances (36 novel substances), being 4 primary sulfonamides, 3 Morita-Baylis-Hillman adducts and 2 bromide derivatives, 9 potassium sulfonyldithiocarbimates salts, 8 tetrabutylammonium salts of zinc(II) complexes with sulfonyldithiocarbimates, 7 tetrabutylammonium salts of zinc(II) complexes with sulfonyltrithiocarbimates, 4 tetrabutylammonium salts of disulfides derived from dithiocarbimates, 4 tetrabutylammonium salts of trisulfides derived from dithiocarbimates, 11 allylsulfonamides and 12 allyldithiocarbimates. All novel compounds were fully characterized by IR and NMR spectroscopy and mass spectrometry. Furthermore, NOEdif experiments and X-ray diffraction confirmed the *Z* configuration of allyl sulfonamides and allyldithiocarbimates. **Chapter 2** describes a study of the activity of the compounds as vulcanization accelerators of natural rubber. The zinc complexes were more active (lower values of  $t_{90}$  and higher density of crosslinking), followed by disulfides, and trissulfides and allyldithiocarbimates. The tensile strength and tear strength of vulcanized artifacts with the new accelerators were higher or comparable to those obtained with the use of commercial accelerators ZDMC, MBTS, TMTD and TBBS, with the additional advantage of not being nitrosamines generators. **Chapter 3** describes studies on the biological activities of some classes of compounds derived from sulfonamides, against *Botrytis cinerea*, *Colletotrichum gloeosporioides*, *Phytophthora infestans* and *Alternaria grandis*. The zinc trithiocarbimates showed good agrochemical potential to control late blight and especially the potato early blight. The allylsulfonamides were active against *C. gloeosporioides*, and compounds with the substituents  $R = C_6H_5$ ,  $p\text{-NO}_2C_6H_4$   $C_4H_9$  were the most promising being more active than the corresponding primary sulfonamide. The antifungal activity against *Botrytis cinerea* of allyldithiocarbimates was evaluated by *Poison Food* method and observed that all were active, with greater inhibition than precursors Morita-Baylis-Hillman bromides.

## LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

$\delta$  – deslocamento químico

$\nu$  - estiramento ou deformação axial de ligação

BDA – batata, dextrose e ágar

CBS – *N*-cicloexilbenzotiazolsulfenamida

$\text{CDCl}_3$  – clorofórmio deuterado

CRI - índice de velocidade de cura

d – duplete

DAP – dias após o plantio

DMSO – dimetilsulfóxido

$\text{DMSO-}d_6$  – dimetilsulfóxido deuterado

$J$  – constante de acoplamento

m – multiplete

MBTS – disulfeto de 2,2'-dibenzotiazol

$M_H$  – torque máximo

$M_L$  – torque mínimo

ODR – reômetro de disco oscilatório

ppm – partes por milhão

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

t – tripleto

$t_{90}$  - tempo necessário para a formação de 90% das ligações cruzadas

TBBS – *N*-(1,1-dimetiletil)benzotiazolsulfenamida

TMS – tetrametilsilano

TMTD – dissulfeto de tetrametiltiuram

$t_{s1}$  – tempo de pré-cura ou *scorch*

ZDMC – bis(dimetilditiocarbamato) de zinco(II)

## SUMÁRIO

<b>INTRODUÇÃO GERAL.....</b>	<b>1</b>
<b>1. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE DERIVADOS DE DITIOCARBIMATOS E DE ADUTOS DE MORITA-BAYLIS-HILLMAN.....</b>	<b>3</b>
1. INTRODUÇÃO .....	1
2. MATERIAIS E MÉTODOS .....	7
2.1. Generalidades metodológicas.....	7
2.1.1. Tratamento de Reagentes .....	7
2.1.2. Técnicas Cromatográficas .....	7
2.1.3. Caracterização das substâncias .....	7
2.2. Sínteses.....	8
2.2.1. Síntese das sulfonamidas.....	10
2.2.2. Síntese de 2-[hidroxi(fenil)metil]acrilonitrila.....	13
2.2.3. Síntese de (Z)-N-(2-ciano-3-fenilprop-2-en-1-il)-R-sulfonamidas.....	14
2.2.4. Síntese dos ditiocarbimatos de potássio.....	26
2.2.5. Síntese dos ditiocarbimatos de zinco.....	31
2.2.6. Síntese dos tritocarbimatos de zinco.....	38
2.2.7. Síntese dos dissulfetos.....	46
2.2.8. Síntese dos trissulfetos.....	49
2.2.9. Síntese do 2-(hidroxi(4-R-fenil)metil)acrilato de metila.....	54
2.2.10. Síntese do (Z)-2-(bromometil)-3-(4-R-fenil)acrilato de metila.....	55
2.2.11. Síntese de (Z)-2-(metoxicarbonil)-3-(4-R'-fenil)alil- R-sulfonilcarboimidoditioato de tetrafenilfosfônio.....	57
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	70
3.1. Síntese das sulfonamidas.....	71
3.2. Síntese do aduto de Morita-Baylis-Hillman .....	71
3.3. Síntese das alilsulfonamidas .....	74
3.4. Síntese dos ditiocarbimatos de potássio .....	84
3.5. Síntese dos ditiocarbimatos de zinco .....	85
3.6. Síntese dos tritocarbimatos de zinco.....	88
3.7. Síntese dos dissulfetos .....	93
3.8. Síntese dos trissulfetos .....	95
3.9. Síntese dos brometos de Morita-Baylis-Hillman.....	101

3.10. Síntese dos alilditiocarbimatos de tetrafenilfosfônio.....	103
4. CONCLUSÕES.....	109
<b>2. AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE VULCANIZADORA DE DERIVADOS DE DITIOCARBIMATOS.....</b>	<b>111</b>
1. INTRODUÇÃO.....	111
2.0. MATERIAIS E MÉTODOS.....	116
2.1. Reagentes e solventes.....	116
2.2. Aparelhos e Equipamentos.....	116
2.3. Preparo das misturas.....	116
2.4. Propriedades Reométricas.....	117
2.5. Cura ou Vulcanização da massa polimérica.....	118
2.6. Obtenção dos corpos de prova.....	119
2.7. Propriedades Mecânicas.....	119
2.7.1. Resistência à tração.....	119
2.7.2. Resistência ao rasgamento.....	119
3.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	120
3.1. Parâmetros reométricos.....	120
3.1.1. Ditiocarbimatos de zinco(II).....	120
3.1.2. Tritiocarbimatos de zinco(II).....	123
3.1.3. Dissulfetos e Trissulfetos derivados de ditiocarbimatos.....	126
3.1.4. Alilditiocarbimato de tetrafenilfosfônio.....	129
3.2. Propriedades mecânicas.....	131
3.2.1. Ditiocarbimatos de zinco(II).....	131
3.2.2. Tritiocarbimatos de zinco(II).....	134
3.2.3. Dissulfetos e Trissulfetos derivados de ditiocarbimatos.....	135
3.2.4. Alilditiocarbimato de tetrafenilfosfônio.....	136
4.0. CONCLUSÕES.....	138
<b>3. AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FUNGICIDA DE DERIVADOS DE DITIOCARBIMATOS E DE ADUTOS DE MORITA-BAYLIS-HILLMAN.....</b>	<b>139</b>
1. INTRODUÇÃO.....	139
2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	143
2.1. Tritiocarbimatos de zinco: Experimentos <i>in vivo</i> contra requeima e pinta preta da batata.....	143

2.1.1. Experimento requeima da batata .....	143
2.1.2. Experimento pinta preta .....	143
2.1.3. Análise de dados .....	144
2.2. Alilsulfonamidas e Alilditiocarbimatos: Ensaios in vitro contra <i>Colletotrichum gloeosporioides</i> e <i>Botrytis cinerea</i> .....	144
2.2.1. Meio de cultura, substâncias e solventes.....	144
2.2.2. Aparelhos e equipamentos.....	145
2.2.3. Preparo de meio de cultura.....	145
2.2.4. Repicagem dos fungos.....	145
2.2.5. Ensaio Biológico.....	146
3.0. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	148
3.1. Experimentos in vivo contra requeima e pinta preta da batata .....	148
3.2. Atividade antifúngica das alilsulfonamidas <b>5a-k</b> contra <i>Colletotrichum gloeosporioides</i> .....	152
3.3. Atividade antifúngica dos alilditiocarbimatos <b>14a-f</b> e <b>15a-f</b> contra <i>Botrytis cinerea</i> .....	154
4. CONCLUSÕES .....	160
<b>CONCLUSÕES GERAIS</b> .....	161
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	163
<b>ANEXOS</b> .....	173

## INTRODUÇÃO GERAL

Defensivos agrícolas visam a manutenção do potencial produtivo e a qualidade dos produtos agrícolas, minimizando perdas decorrentes do ataque de patógenos principalmente a cultivos em monocultura. O desenvolvimento de resistência na população dos fungos e efeitos secundários indesejáveis do uso de agroquímicos existentes têm incentivado a pesquisa de novas substâncias para o controle de doenças de plantas.

Dentre os compostos utilizados atualmente como agroquímicos, encontram-se os ditiocarbamatos ( $R_2N-CS_2^{1-}$ ) (ZAMBOLIM *et al.*, 2008). Além de sua aplicação como fungicidas, os ditiocarbamatos são empregados também como aceleradores da vulcanização da borracha natural (NIEUWENHUIZEN, 2001).

Após a descoberta da vulcanização, processo pelo qual a borracha é aquecida na presença de enxofre, por Charles Goodyear e Thomas Hancock, foi possível uma melhoria considerável nas propriedades da borracha, quando comparadas às do material não-vulcanizado (COLE, 1987). Entretanto, somente após o advento dos aceleradores de vulcanização orgânicos em 1900 que o processo se tornou atrativo e economicamente viável (GARVEY, 1987).

Apesar da vasta gama de aplicações, os ditiocarbamatos, quando utilizados como aceleradores na vulcanização da borracha, podem sofrer decomposição dando origem a aminas secundárias, que reagem com óxidos de nitrogênio dando origem às *N*-nitrosaminas, que são compostos conhecidos pelo seu potencial efeito carcinogênico. Na agricultura, diversos novos fungicidas têm sido colocados no mercado, ao mesmo tempo em que outros têm sido retirados, devido à perda de eficácia com a repetição de aplicações. Porém a poucos relatos de resistência à fungicidas à base de ditiocarbamatos, sendo estes, portanto modelos adequados para a síntese de novos fungicidas.

Em trabalho anterior, descobriu-se nova classe de sais ativos contra fungos fitopatogênicos, caracterizados como sulfonilditiocarbimatos de zinco ( $RSO_2N=CS_2^{2-}$ ) (ALVES *et al.*, 2009; AMIM *et al.*, 2011). Além disso, alguns complexos metálicos com sulfonilditiocarbimatos exibem atividades aceleradora na vulcanização da borracha natural (MARIANO *et al.*, 2007 e 2008, CUNHA *et al.*, 2012).

As sulfonamidas, precursoras dos sulfonilditiocarbimatos, também constituem uma classe de substâncias com importantes atividades biológicas, destacando-se como bactericidas (ISIK & OZDEMIR-KOCAK, 2009; SIDDIQUI *et al.*, 2007).

Este trabalho compreende a síntese e a caracterização de novas sulfonamidas utilizando-se como metodologia-chave a reação de Morita-Baylis-Hillman. É descrita também a síntese e caracterização de compostos derivados de sulfonilditiocarbimatos: complexos de Zn(II), dissulfetos e alilditiocarbimatos. A reação dos ditiocarbimatos de Zn(II) e dos dissulfetos frente a enxofre molecular leva à obtenção dos novos tritioarbimatos de Zn(II) e trissulfetos. Após completa caracterização dos compostos, são apresentados os estudos de suas atividades aceleradora da vulcanização da borracha natural e antifúngica.

## CAPÍTULO 1

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

#### 1. INTRODUÇÃO

A formação de ligações C-C é uma das mais fundamentais metodologias para a construção de moléculas e, portanto, tem sido uma desafiante e fascinante área da química orgânica sintética. A reação de Morita-Baylis-Hillman é uma opção versátil para a formação de ligações C-C e consiste no acoplamento entre aldeídos ou cetonas com alquenos ligados a grupos retiradores de elétrons. A reação é feita na presença de uma amina terciária catalisadora, como a trimetilamina, a quinuclidina e o 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO) (SINGH & BATRA, 2008; BASAVIAIAH & VEERARAGHAVIAIAH, 2012).

Esta reação, nas versões inter e intramoleculares, vem recebendo considerável atenção por parte dos químicos orgânicos, basicamente por apresentar características fundamentais para a eficiência de um método sintético: é regio, quimio e estereosseletiva; é econômica, requer condições brandas e pode fornecer moléculas polifuncionalizadas que, através de sucessivas interconversões de grupos funcionais, podem permitir o acesso a variados intermediários sintéticos (BASAVIAIAH *et al.*, 2003).

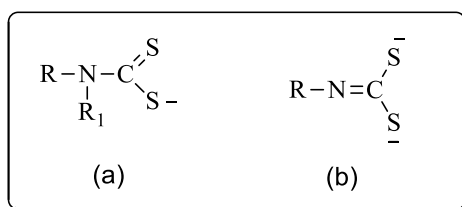
Desde 1999, derivados de Morita-Baylis-Hillman vêm sendo investigados do ponto de vista farmacológico, apresentando variadas bioatividades tais como: antifúngica, antimalarial, antineoplásica, moluscicida, antileishmania e antichagásica (VASCONCELLOS & LIMA-JUNIOR, 2013).

As sulfonamidas formam uma classe de agentes antimicrobianos amplamente utilizados desde a descoberta do Prontosil, por Domagk. Seu mecanismo de ação se baseia na inibição da enzima diidropteroato-sintetase, essencial na síntese do ácido fólico, um intermediário importante na síntese do material genético bacteriano cuja ausência paralisa o desenvolvimento destes microrganismos (MAREN, 1976).

Apesar do aumento do número de espécies resistentes nos últimos anos, o desenvolvimento de novas moléculas da classe das sulfonamidas tem demonstrado

resultados promissores como agentes antimicrobianos (ISIK & OZDEMIR-KOCAK, 2009; SIDDIQUI *et al.*, 2007). Além disso, possuem significativa aplicação em síntese orgânica, sendo utilizadas como *sintons* para a preparação de diferentes tipos e classes de substâncias como, por exemplo, fungicidas, antiinflamatórios, agentes antitumorais, dentre outros.

Os ditiocarbamatos (**Figura 1a**) e derivados estão entre os fungicidas mais utilizados, pois promovem um eficaz controle de fungos patogênicos e apresentam toxicidade relativamente baixa. Além da atividade fungicida, apresentam ampla aplicação industrial e agrícola, podendo ser utilizados como aceleradores de vulcanização (THORN & LUDWIG, 1962; LIESIVUORI & SAVOLAINEN, 1994; MARIANO *et al.*, 2008), agentes antibacterianos e anticancerígenos (YADAV *et al.*, 2009).



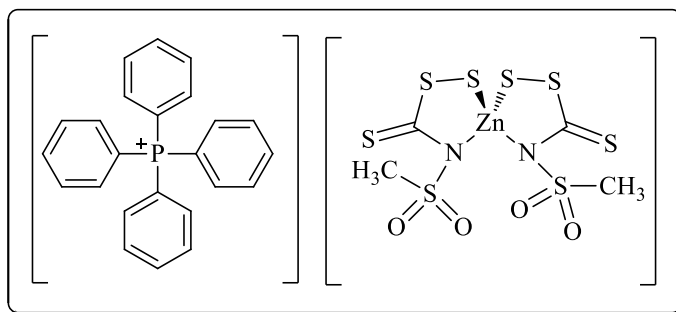
**Figura 1.** Estruturas genéricas dos ânions ditiocarbamato (a) e ditiocarbimato (b).

Os ditiocarbimatos (**Figura 1b**) são compostos estruturalmente semelhantes aos ditiocarbamatos. Entretanto, enquanto se conhecem centenas de trabalhos sobre ditiocarbamatos, somente algumas dezenas de publicações sobre ditiocarbimatos podem ser encontradas. Ressalta-se que o conhecimento sobre suas atividades biológicas é ainda mais escasso (ALVES *et al.*, 2009; AMIM *et al.*, 2011), sendo a maioria dos artigos sobre a síntese e caracterização de complexos metálicos com esse tipo de ligante (AMIM *et al.*, 2008).

Em trabalhos anteriores, foi verificada a ação antifúngica e aceleradora da vulcanização da borracha de complexos de zinco com ditiocarbimatos derivados de sulfonamidas (ALVES *et al.*, 2009; AMIM *et al.*, 2011). Assim, a pesquisa com ditiocarbimatos é um trabalho original e com grande potencial de gerar novas substâncias que possam ser aplicadas como agroquímicos ou como aceleradores de vulcanização.

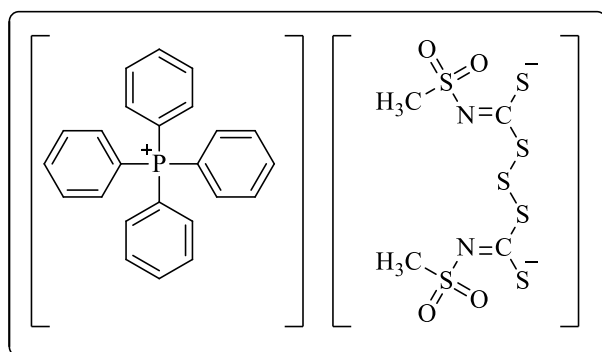
A outra classe de compostos que se pretende estudar é a dos tritiocarbimatos. A descrição de tritiocarbimatos de zinco é muito rara e apenas um composto desta classe teve sua estrutura determinada por difração de raios-x (**Figura 2**). Acredita-se que este

composto tenha sido formado pela reação do respectivo ditiocarbimato de zinco com impurezas de enxofre presentes no meio reacional.



**Figura 2.** Único tritertiary carbimato de zinco descrito na literatura.

De forma similar, um trissulfeto derivado de ditiocarbimato mostrado na **Figura 3** foi obtido acidentalmente por ALVES em 2009. Sabe-se que dissulfetos e trissulfetos apresentam diversas atividades biológicas, com destaque para as atividades fungicida e bactericida e aceleradora da vulcanização da borracha.



**Figura 3.** Estrutura química de um trissulfeto obtido a partir de ditiocarbimato derivado de sulfonamida (ALVES, 2009).

Com este trabalho pretende-se estudar a reatividade dos sulfonilditiocarbimatos de zinco e sulfonildissulfetos frente a enxofre elementar e assim sintetizar compostos semelhantes, com cadeias aromáticas e alifáticas para estudo de sua ação contra fungos fitopatogênicos e também como aceleradores de vulcanização.

O primeiro capítulo deste trabalho apresenta a síntese de diversos derivados inéditos de sulfonamidas: trissulfetos, complexos de zinco(II) com ligantes *N*-*R*-sulfonilditiocarbimatos e *N*-*R*-sulfoniltritocarbimatos, além de alilsulfonamidas e alilditiocarbimatos com substituintes no nitrogênio obtidos a partir da reação de Morita-Baylis-Hillman.

A comprovação das estruturas químicas propostas para as novas substâncias foi realizada por análise elementar de CHN, espectrometria de massas, espectroscopias no

infravermelho e de ressonância magnética nuclear de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ . Algumas das substâncias sintetizadas foram caracterizadas, ainda, por estudos de difração de raios-X. Com este trabalho espera-se contribuir para a expansão dos estudos sobre os ditiocarbimatos e as sulfonamidas.

## **2. MATERIAL E MÉTODOS**

### **2.1. Generalidades metodológicas**

#### **2.1.1. Tratamento de Reagentes**

##### ***Purificação do benzaldeído***

O benzaldeído utilizado na preparação do aduto de Morita-Baylis-Hillman foi destilado sob pressão reduzida, coletando-se a fração intermediária resultante do processo de destilação.

#### **2.1.2. Técnicas Cromatográficas**

##### ***Cromatografia em camada delgada (CCD)***

Para a CCD foram utilizadas placas ALDRICH de sílica gel 60 (espessura de 0,25mm) sobre suporte em alumínio. Após a eluição, as placas foram observadas em câmara de luz ultravioleta de  $\lambda = 254\text{nm}$  (ESPECTRLINE modelo CM10) e reveladas com solução de permanganato de potássio (3g de  $\text{KMnO}_4$ , 20g de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  e 5mL de  $\text{KOH}$  5% em 300 mL de água) ou solução de ácido fosfomolibdico (12g do ácido em 250 mL de etanol).

##### ***Purificações por cromatografia em coluna***

As purificações por cromatografia em coluna foi realizada utilizando-se sílica gel 60 (70-230 mesh) e sílica gel 60 (230-400 mesh), como fase estacionária. O eluente empregado nas separações variou de acordo com as características do produto a ser purificado.

#### **2.1.3. Caracterização das substâncias**

##### ***Temperatura de fusão***

As temperaturas de fusão foram determinadas em aparelho MQAPF-301 MICROQUÍMICA, sem correção.

### *Espectroscopia no Infravermelho (IV)*

Os espectros no IV foram obtidos em espectrômetro PERKIM ELMER SPECTRUM 1000. Para análise das amostras foi utilizado o método de reflectância e em alguns pastilhas de CsI.

### *Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)*

Os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  foram obtidos em aparelho VARIAN MERCURY 300 MHz. Utilizaram-se clorofórmio deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) ou dimetilsulfóxido deuterado ( $\text{DMSO-}d_6$ ) como solventes e tetrametilsilano (TMS) como padrão interno de referência ( $\delta = 0$ ) ou, em alguns casos, a referência foi feita pelo sinal do solvente. As constantes de acoplamento escalar ( $J$ ) foram expressas em Hertz (Hz).

### *Espectrometria de Massas*

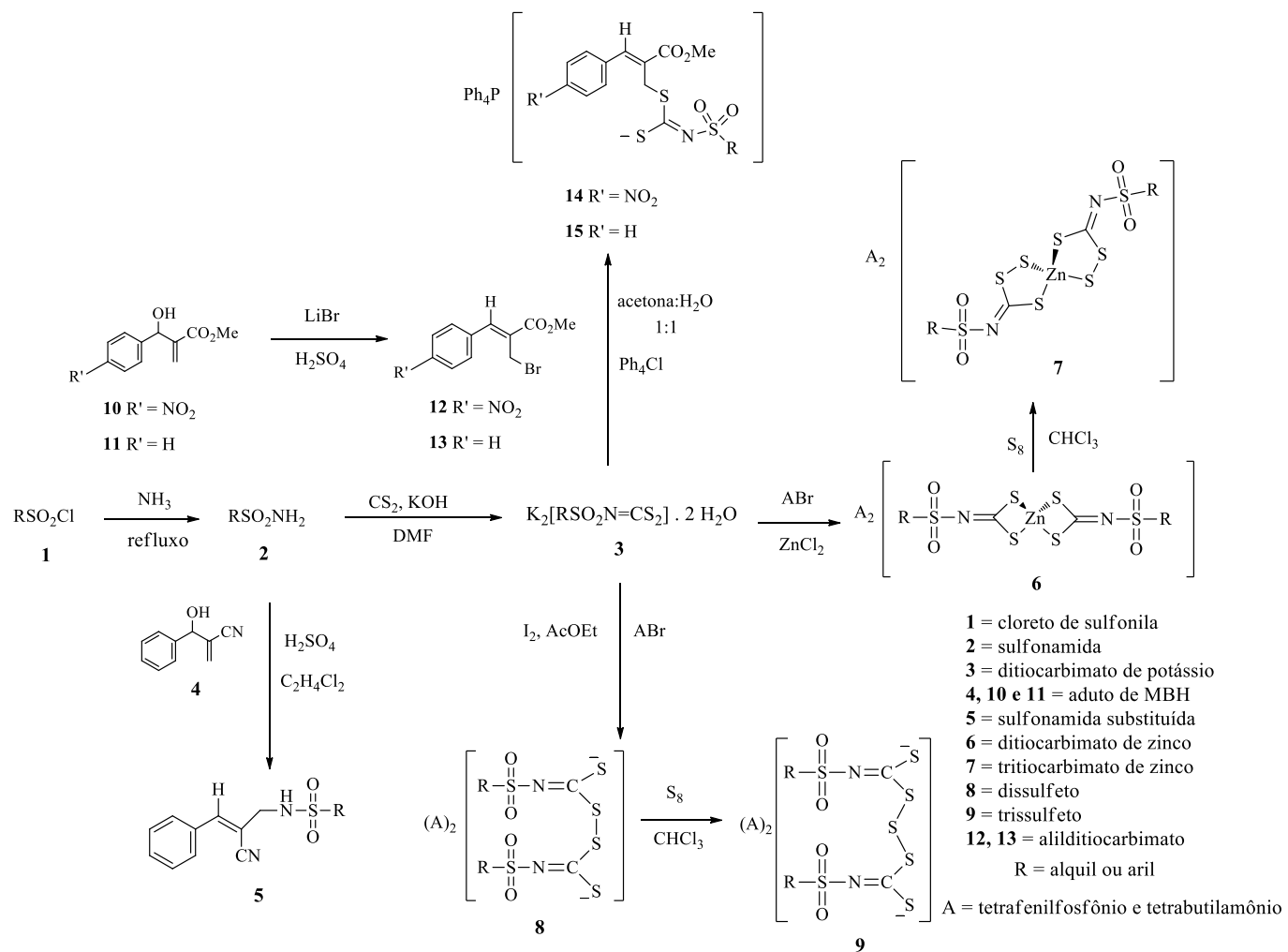
Os espectros de massas foram obtidos em equipamento CG-EM Shimadzu CGEM-QP5050A. Espectros de massas de alta resolução foram obtidos em equipamento Shimadzu LCMS-IT-TOF Liquid Chromatography Mass Spectrometry do Departamento de Química da Universidade federal de Minas Gerais.

### *Análise Elementar*

Os experimentos de análise elementar das substâncias obtidas foram realizados em um aparelho Perkin Elmer 2400 do Departamento de Solos da Universidade Federal de Viçosa.

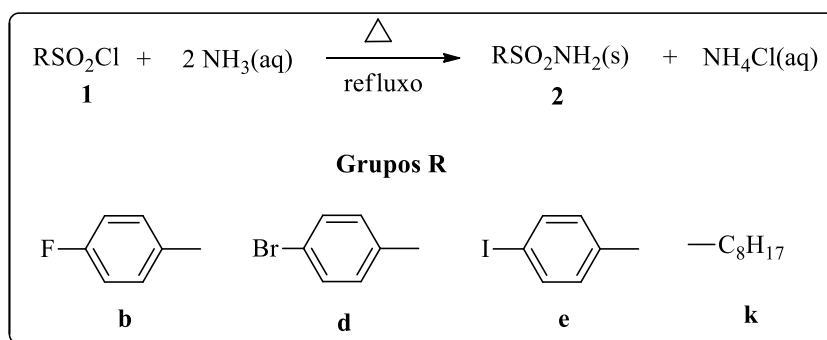
## **2.2. Sínteses**

O **Esquema 1** mostra a estratégia geral de síntese para obtenção dos compostos.



**Esquema 1.** Esquema de reações realizadas neste trabalho.

### 2.2.1. Síntese das sulfonamidas



**Esquema 2:** Reação de formação das sulfonamidas.

A um balão de fundo redondo contendo 10 mL de solução de NH<sub>3</sub> concentrada (25%; d = 0,91 g cm<sup>-3</sup>), sob agitação magnética, adicionaram-se 25,0 mmol do cloreto de sulfonila apropriado. Um condensador foi adaptado ao balão e adicionaram-se mais 40 mL de solução concentrada de NH<sub>3</sub>. Aqueceu-se em banho de glicerina e deixou-se sob refluxo por 20 minutos. Em seguida, deixou-se esfriar e adicionaram-se 100 mL de água destilada fria, ocorrendo à precipitação das sulfonamidas **2d**, **2e** e **2h**. Filtrou-se em funil de vidro sinterizado sob vácuo e lavou-se o material com água destilada fria (5 x 15 mL).

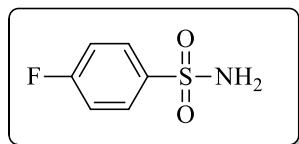
Para a obtenção de **2b**, após a adição de água, foi realizada uma extração líquido-líquido com acetato de etila (3 x 15 mL). As fases orgânicas foram reunidas, secas com sulfato de magnésio anidro e concentradas em evaporador rotatório sob vácuo. O resíduo foi lavado com água destilada fria (5 x 10 mL) em funil sinterizado sob vácuo. Os rendimentos das reações encontram-se na **Tabela 1**.

**Tabela 1.** Rendimentos das reações de obtenção das sulfonamidas.

Sulfonamida	Rendimento (%)
<b>2b</b>	75
<b>2d</b>	80
<b>2e</b>	88
<b>2k</b>	90

A seguir são mostrados os dados obtidos para cada composto.

**Produto:** 4-fluorobenzenossulfonamida (**2b**).



**FM:** C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>FNO<sub>2</sub>S

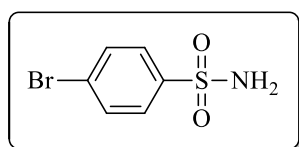
**MM:** 175.18 g mol<sup>-1</sup>

**Aspecto:** Sólido branco

**Infravermelho (Reflectância,  $\nu_{\text{máx}}/ \text{cm}^{-1}$ ):** 3352, 3255, 3110, 1638, 1586, 1491, 1407, 1327, 1287, 1226, 1175, 1147, 1090, 1012, 949, 909, 836, 812, 667, 607, 551, 520, 485.

**Tf:** 124,8-125,4 °C

**Produto:** 4-bromobenzenossulfonamida (**2d**).



**FM:** C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>BrNO<sub>2</sub>S

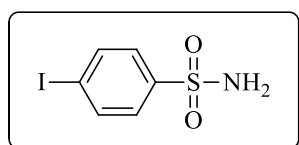
**MM:** 236.08 g mol<sup>-1</sup>

**Aspecto:** Sólido branco

**Infravermelho (Reflectância  $\nu_{\text{máx}}/ \text{cm}^{-1}$ ):** 3322, 3232, 3114, 1571, 1469, 1390, 1322, 1272, 1171, 1144, 1089, 1066, 1009, 908, 816, 739, 698, 633, 609, 522, 452.

**Tf:** 166,1 – 167,5 °C

**Produto:** 4-iodobenzenossulfonamida (**2e**).



**FM:** C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>INO<sub>2</sub>S

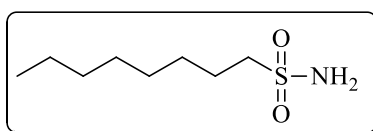
**MM:** 283.08 g mol<sup>-1</sup>

**Aspecto:** Sólido branco

**Infravermelho (Reflectância,  $\nu_{\text{máx}}/ \text{cm}^{-1}$ ):** 3356, 3253, 1586, 1571, 1512, 1491, 1407, 1384, 1325, 1289, 1235, 1152, 1092, 1055, 1005, 911, 814, 837, 814, 728, 667, 608, 552, 530.

**Tf:** 182,0 – 182,5 °C (CARTA, F. *et al*, 2009: 189-190 °C).

**Produto:** octanossulfonamida (**2k**).



**FM:** C<sub>14</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>2</sub>S

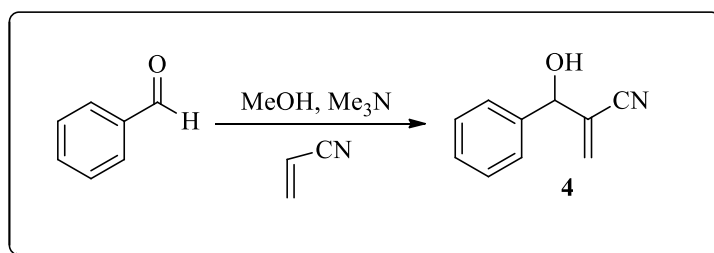
**MM:** 269.40 g mol<sup>-1</sup>

**Aspecto:** Sólido branco

**Infravermelho (Reflectância,  $\nu_{\text{máx}}/ \text{cm}^{-1}$ ):** 3350, 3268, 2955, 2918, 2868, 2847, 1544, 1459, 1410, 1334, 1307, 1287, 1258, 1218, 1137, 984, 892, 788, 744, 724, 666, 587, 511, 477, 446.

**Tf:** 70,1 – 71,8 °C

### 2.2.2. Síntese de 2-[hidroxi(fenil)metil]acrilonitrila



**Esquema 3:** Reação de formação do aduto de Morita-Baylis-Hillman (**4**).

A um balão de 50 mL, adicionaram-se 2,5 mL (25 mmol) de benzaldeído (recém destilado), 5,0 mL (75 mmol) de acrilonitrila, 4,5 mL (25 mmol) de trimetilamina 33% m/v e 10 mL de metanol. Após 6 horas de agitação, adicionaram-se 5 mL de água e 20 mL de clorofórmio. Transferiu-se a mistura para um funil de decantação e extraiu-se com clorofórmio (3 x 10 mL). As fases orgânicas foram reunidas, secadas com sulfato de magnésio anidro e o filtrado foi concentrado em evaporador rotatório sob vácuo e à temperatura ambiente. O resíduo foi purificado por cromatografia em coluna de sílica gel (Hexano/Acetato de Etila 4:1) obtendo-se o produto **4**, com rendimento de 94%.

**Produto:** 2-[hidroxi(fenil)metil]acrilonitrila (**4**).

**FM:** C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>NO

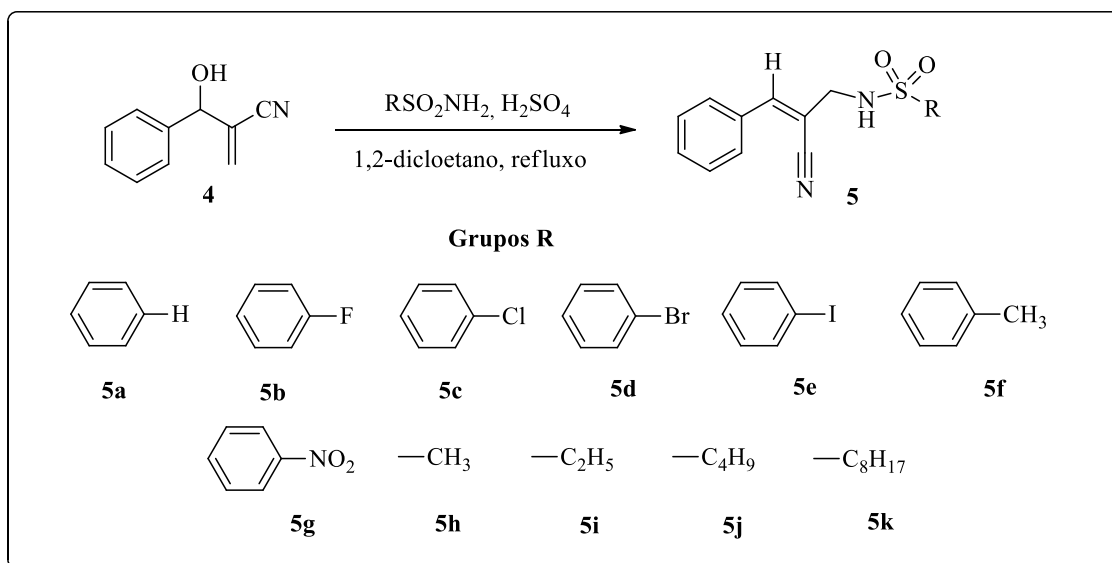
**MM:** 159.18 g mol<sup>-1</sup>

**Aspecto:** Óleo amarelo pálido

**CCD:** R<sub>f</sub> = 0,30 (Hexano / acetato de etila 4:1)

**Infravermelho** (diclorometano, ν<sub>máx</sub>/ cm<sup>-1</sup>): 3417, 3032, 2229, 1453, 1396, 1192, 1046, 1036, 951, 846, 760, 729, 699, 660.

### 2.2.3. Síntese de (Z)-N-(2-ciano-3-fenilprop-2-en-1-il)-R-sulfonamidas.



**Esquema 4:** Reação de formação das (Z)-N-(2-ciano-3-fenilprop-2-en-1-il)-R-sulfonamidas.

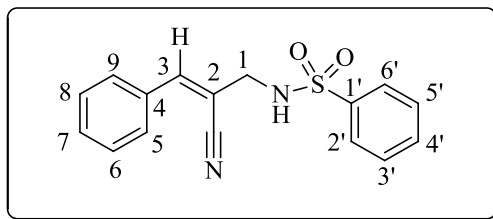
A um balão bitubulado de 25 mL contendo 159 mg do aduto de Morita-Baylis-Hillman **4** (1 mmol) adicionou-se a sulfonamida apropriada (1,5 mmol) e 5 mL de dicloroetano. A mistura reacional foi deixada sob agitação por alguns instantes, até a dissolução dos reagentes. Em seguida, adicionaram-se 54  $\mu$ L de ácido sulfúrico concentrado e o sistema foi deixado sob agitação e refluxo (85°C). O progresso da reação foi acompanhado por cromatografia em camada delgada. Constatado o término da reação e após o sistema atingir a temperatura ambiente, a mistura reacional foi transferida para um funil de separação. Adicionaram-se 10 mL de água destilada e foram realizadas extrações com acetato de etila (3 x 10 mL). O solvente foi removido em evaporador rotatório (35 °C) e o produto foi purificado por cromatografia em coluna de sílica gel (Hexano/AcOEt/DCM 3:1:3), obtendo-se sólidos com rendimentos mostrados na **Tabela 2**.

**Tabela 2.** Rendimentos e tempos das reações de obtenção das alilsulfonamidas **5a-k**

Sulfonamida	Tempo de Reação (h)	Rendimento (%)
<b>5a</b>	3	42
<b>5b</b>	2	32
<b>5c</b>	6	39
<b>5d</b>	2	35
<b>5e</b>	2,5	33
<b>5f</b>	3	72
<b>5g</b>	3	40
<b>5h</b>	2	69
<b>5i</b>	2	65
<b>5j</b>	6	54
<b>5k</b>	4	45

Estes compostos foram recristalizados para em seguida serem caracterizados e submetidos a ensaios biológicos. Para a obtenção dos cristais seguiu-se a metodologia proposta por Cunha (2008): Em um frasco pequeno, solubilizou-se cerca de 20 mg dos compostos na menor quantidade possível de clorofórmio em ebulição. Em seguida, o frasco contendo a solução foi colocado no centro em um frasco maior contendo éter de petróleo. O frasco maior foi fechado e o sistema foi deixado em repouso até o aparecimento dos cristais. A seguir são mostrados os dados obtidos de cada composto.

**Produto:** (Z)-N-(2-ciano-3-fenilalil)benzenossulfonamida (**5a**).



**FM:** C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S

**MM:** 298,36 g mol<sup>-1</sup>

**Aspecto:** Cristais brancos

**CCD:** 0,58 (Hexano:AcOEt:DCM 3:1:3)

**Infravermelho (Reflectância,  $\nu_{\text{máx}}/ \text{cm}^{-1}$ ):** 3267, 3061, 2214, 1624, 1493, 1446, 1325, 1215, 1156, 1091, 1068, 998, 930, 898, 867, 822, 751, 722, 687, 582, 552, 511, 479.

**RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  3,94 (s, 2H, H-1), 5,59 (sl, 1H, NH), 7,06 (s, 1H, H-3), 7,33-7,38 (m, 3H, H-6, H-7, H-8), 7,40-7,50 (m, 3H, H-5', H-3', H-4'), 7,56-7,59 (m, 2H, H-5, H-9), 7,86-7,89 (m, 2H, H-2', H-6').

**RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  47,2 (C-1), 107,0 (C-2), 117,5 (CN), 127,4 (C-3', C-5'), 129,0 (C-5, C-9), 129,1 (C-6, C-8), 129,4 (C-2', C-6'), 131,0 (C-7), 132,9 (C-4), 133,1 (C-4'), 140,40 (C-1'), 146,0 (C-3).

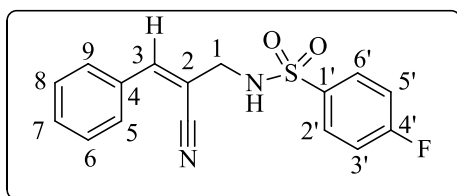
**EM,  $m/z$  (%):** 298 (4,  $[\text{M}]^{+}$ ), 157 (100), 155 (28), 140 (37), 115 (12), 77 (87), 51 (41).

**Análise elementar:** Calculado: C: 64,41 %; H: 4,73 %; N: 9,39 %

Experimental: C: 64,17 % H: 4,71 %; N: 9,32 %

**Tf:** 98,9-99,1°C

**Produto:** (Z)-N-(2-ciano-3-fenilalil)-4-fluorobenzenossulfonamida (**5b**).



**FM:**  $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{FN}_2\text{O}_2\text{S}$

**MM:** 316,35  $\text{g mol}^{-1}$

**Aspecto:** Cristais brancos

**CCD:** 0,58 (Hexano:AcOEt:DCM 3:1:3)

**Infravermelho (Reflectância,  $\nu_{\text{máx}}/ \text{cm}^{-1}$ ):** 3301, 3062, 2923, 2853, 2207, 1730, 1624, 1590, 1492, 1446, 1428, 1335, 1319, 1289, 1233, 1150, 1092, 1071, 1009, 935, 907, 882, 834, 756, 709, 699, 685, 660, 623, 592, 571, 543, 503, 445.

**RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  3,97 (s, 2H, H-1), 5,62 (sl, 1H, NH), 7,07-7,15 (m, 3H, H-3, H-5', H-3'), 7,35-7,42 (m, 3H, H-8, H-7, H-6), 7,58-7,62 (m, 2H, H-5, H-9), 7,87-7,93 (m, 2H, H-2', H-6').

**RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  47,4 (C-1), 106,4 (C-2), 116,7 (d, C-3', C-5',  $J = 22,5$  Hz), 117,5 (CN), 129,1 (C-5, C-9), 129,2 (C-6, C-8), 130,2 (d, C-6', C-2',  $J = 9,75$  Hz), 131,3 (C-7), 132,6 (C-4), 136,3 (d, C-1',  $J = 3$  Hz), 146,3 (C-3), 165,4 (d, C-4',  $J = 254,3$  Hz).

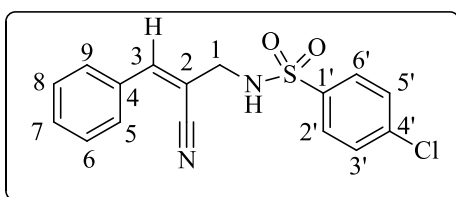
**EM,  $m/z$  (%):** 316 (5,  $[\text{M}]^{++}$ ), 157 (100), 155 (38), 140 (35), 130 (9), 115 (10), 95 (39), 51 (15), 44 (25).

**Análise elementar:** Calculado: C: 60,75 %; H: 4,14 %; N: 8,86 %

Experimental: C: 60,31 % H: 4,22 %; N: 8,77 %

**Tf:** 115,7 – 116,8°C

**Produto:** (Z)-N-(2-ciano-3-fenilalil)-4-clorobenzenossulfonamida (**5c**).



**FM:**  $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{ClN}_2\text{O}_2\text{S}$

**MM:** 332,80  $\text{g mol}^{-1}$

**Aspecto:** Cristais brancos

**CCD:** 0,50 (Hexano:AcOEt:DCM 3:1:3)

**Infravermelho (Reflectância,  $\nu_{\text{máx}}$ /  $\text{cm}^{-1}$ ):** 3263, 2925, 2854, 2210, 1627, 1586, 1493, 1474, 1447, 1427, 1394, 1355, 1322, 1277, 1214, 1178, 1155, 1090, 1046, 1011, 932, 908, 870, 834, 825, 704, 629, 505, 481.

**RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  4,00 (s, 2H, H-1), 5,11 (sl, 1H, NH), 7,04 (s, 1H, H-3), 7,40-7,45 (m, 5H, H-6, H-7, H-8, H-5', H-3'), 7,58-7,61 (m, 2H, H-5, H-9), 7,79-7,83 (m, 2H, H-2', H-6').

**RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$ 46,6 (C-1), 106,4 (C-2), 117,3 (CN), 128,9 (C-2', C-6'), 129,1 (C-3', C-5'), 129,2 (C-5, C-9), 129,8 (C-6, C-8), 131,4 (C-7), 132,5 (C-4'), 138,9 (C-4), 139,9 (C-1'), 146,3 (C-3).

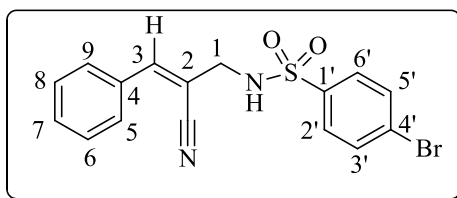
**EM,  $m/z$  (%):** 332 (3,  $[\text{M}]^{+}$ ), 157 (100), 155 (39), 140 (33), 111 (33), 75 (24), 51 (13).

**Análise elementar:** Calculado: C: 57,74 %; H: 3,94 %; N: 8,42 %

Experimental: C: 57,71 % H: 4,09 %; N: 8,38 %

**Tf:** 128,2°C – 128,4°C

**Produto:** (Z)-N-(2-ciano-3-fenilalil)-4-bromobenzenossulfonamida (**5d**).



**FM:**  $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{BrN}_2\text{O}_2\text{S}$

**MM:** 337,25  $\text{g mol}^{-1}$

**Aspecto:** Cristais brancos

**CCD:** 0,66 (Hexano:AcOEt:DCM 3:1:3)

**Infravermelho (Reflectância,  $\nu_{\text{máx}}$ /  $\text{cm}^{-1}$ ):** 3234, 2222, 1574, 1492, 1470, 1438, 1345, 1323, 1277, 1160, 1090, 1068, 1007, 992, 933, 903, 817, 776, 735, 720, 698, 686, 629, 604, 570, 547, 514, 1574, 1438, 1387, 1345, 1323, 481, 470, 430, 415.

**RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ):**  $\delta$ 3,81 (d, 2H,  $J_{1,\text{NH}} = 6$  Hz, H-1), 7,27 (sl, 1H, H-3), 7,42-7,45 (m, 3H, H-6, H-7, H-8), 7,60-7,63 (m, 2H, H-5, H-9), 7,74 (s, 4H, H-2', H-6', H-3', H5'), 8,47 (t, 1H,  $J_{\text{NH},1} = 6$  Hz, NH).

**RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ):**  $\delta$ 47,0 (C-1), 108,4 (C-2), 118,2 (CN), 127,1 (C-4'), 129,2 (C-2', C-6'), 129,3 (C-5, C-9), 129,6 (C-6, C-8), 131,2 (C-7), 133,0 (C-3', C-5'), 133,5 (C-4), 140,6 (C-1'), 146,0 (C-3).

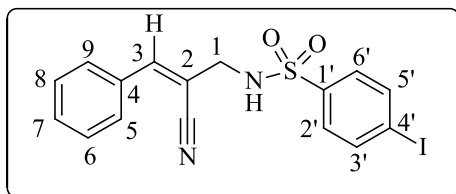
**EM,  $m/z$  (%):** 378 (5,  $[\text{M}]^{+}$ ), 221 (8), 157 (100), 155 (63), 140 (43), 130 (13), 115 (14), 77 (18), 51 (15).

**Análise elementar:** Calculado: C: 50,94 %; H: 3,47 %; N: 7,43 %

Experimental: C: 50,93 % H: 3,58 %; N: 7,31 %

**Tf:** 145,0 – 145,9°C

**Produto:** (Z)-N-(2-ciano-3-fenilalil)-4-iodobenzenossulfonamida (**5e**).



**FM:** C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>IN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S

**MM:** 424,26 g mol<sup>-1</sup>

**Aspecto:** Sólido branco

**CCD:** 0,60 (Hexano:AcOEt:DCM 3:1:3)

**Infravermelho (Reflectância,  $\nu_{\text{máx}}/ \text{cm}^{-1}$ ):** 3253, 3057, 2958, 2924, 2854, 2216, 1450, 1414, 1315, 1288, 1138, 1074, 872, 829, 690, 584, 526, 415.

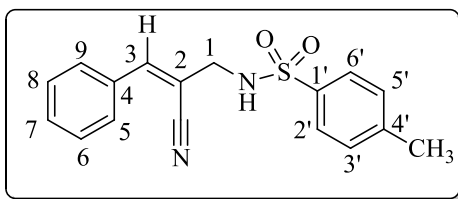
**RMN de <sup>1</sup>H (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):**  $\delta$  3,81 (d, 2H,  $J_{1,\text{NH}} = 3$  Hz, H-1), 7,29 (s, 1H, H-3), 7,44-7,48 (m, 3H, H-6, H-7, H-8), 7,57 (d, 2H,  $J_{3',2'} = J_{5',6'} = 9$  Hz, H-3', H-5'), 7,59-7,63 (m, 2H, H-5, H-9), 7,95 (d, 2H,  $J_{2',3'} = J_{6',5'} = 9$  Hz, H-3', H-5'), 8,45 (t, 1H,  $J_{\text{NH},1} = 3$  Hz, NH).

**RMN de <sup>13</sup>C (75 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):**  $\delta$  47,0 (C-1), 101,5 (C-4'), 108,4 (C-2), 118,3 (CN), 129,0 (C-2', C-6'), 129,2 (C-5, C-9), 129,6 (C-6, C-8), 131,3 (C-7), 133,5 (C-4), 138,9 (C-3', C-5'), 140,9 (C-1'), 146,0 (C-3).

**EM, *m/z* (%):** 424 (2, [M]<sup>+</sup>), 316 (8), 157 (100), 155 (47), 140 (43), 95 (55), 69 (34), 44 (32).

**Tf:** 145,2-145,6 °C

**Produto:** (Z)-N-(2-ciano-3-fenilalil)-4-metilbenzenossulfonamida (**5f**).



**FM:** C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S

**MM:** 312,39 g mol<sup>-1</sup>

**Aspecto:** Cristais brancos

**CCD:** 0,56 (Hexano:AcOEt:DCM 3:1:3)

**Infravermelho (Reflectância,  $\nu_{\text{máx}}/ \text{cm}^{-1}$ ):** 3292, 3060, 2929, 2216, 2165, 1633, 1319, 1154, 1044, 865, 689, 544.

**RMN de <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  2,34 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3,97 (dd, 2H,  $J_{1,\text{NH}} = 6,0 \text{ Hz}$ ,  $J_{1,3} = 3 \text{ Hz}$ , H-1), 5,01 (t, 1H,  $J_{\text{NH},1} = 6,0 \text{ Hz}$ , NH), 7,02 (sl, 1H, H-3), 7,24-7,27 (m, 3H, H-6, H-7, H-8), 7,39-7,43 (m, 2H, H-5, H-9), 7,57-7,60 (m, 2H, H-5', H-3'), 7,75-7,78 (m, 2H, H-6', H-2').

**RMN de <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  21,8 (CH<sub>3</sub>), 47,3 (C-1), 106,5 (C-2), 117,5 (CN), 127,5 (C-2', C-6'), 129,0 (C-5, C-9), 129,1 (C-6, C-8), 130,1 (C-3', C-5'), 131,2 (C-7), 132,7 (C-4), 137,2 (C-1'), 144,3 (C-4'), 145,9 (C-3).

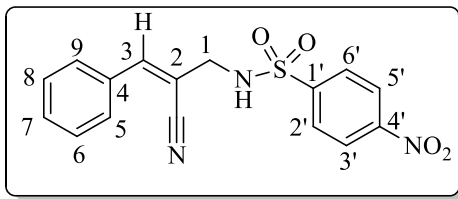
**EM,  $m/z$  (%):** 312 (2, [M]<sup>+</sup>), 157 (100), 140 (31), 130 (9), 115 (11), 103 (7), 91 (78), 77 (19), 65 (40), 51 (17), 41 (8).

**Análise elementar:** Calculado: C: 65,36 %; H: 5,16 %; N: 8,97 %

Experimental: C: 64,64 % H: 5,03 %; N: 10,56 %

**Tf:** 143,9-144,5°C (KIM *et al*, 2009: 147-149 °C).

**Produto:** (Z)-N-(2-ciano-3-fenilalil)-4-nitrobenzenossulfonamida (**5g**).



**FM:** C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>S

**MM:** 343,36 g mol<sup>-1</sup>

**Aspecto:** Cristais brancos

**CCD:** 0,48 (Hexano:AcOEt:DCM 3:1:3)

**Infravermelho (Reflectância,  $\nu_{\text{máx}}$ / cm<sup>-1</sup>):** 3289, 3108, 2840, 2354, 2208, 1624, 1606, 1523, 1419, 1349, 1307, 1158, 1109, 1079, 736.

**RMN de <sup>1</sup>H (300 MHz, DMSO-*d*6):**  $\delta$  3,88 (s, 2H, H-1), 7,31 (s, 1H, H-3), 7,43-7,45 (m, 3H, H-6, H-7, H-8), 7,60-7,63 (m, 2H, H-5, H-9), 8,06 (d, 2H,  $J_{2',3'=6',5'} = 9$  Hz, H-2', H-6'), 8,37 (d, 2H,  $J_{3',2'=5',6'} = 9$  Hz, H-3', H-5').

**RMN de <sup>13</sup>C (75 MHz, DMSO-*d*6):**  $\delta$  46,9 (C-1), 108,1 (C-2), 118,2 (CN), 125,3 (C-7), 128,9 (C-6, C-8), 129,2 (C-3', C-5'), 129,6 (C-5, C-9), 131,4 (C-2', C-6'), 133,4 (C-4), 146,2 (C-3), 146,8 (C-1'), 150,2 (C-4').

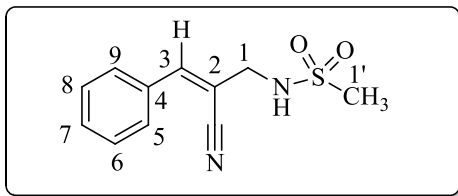
**EM, *m/z* (%):** 343 (4, [M]<sup>+</sup>), 186 (4), 157 (100), 140 (24), 130 (8), 115 (13), 102 (6), 77 (14), 51 (12), 44 (16), 30 (15).

**Análise elementar:** Calculado: C: 55,97 %; H: 3,82 %; N: 12,24 %

Experimental: C: 56,03 %; H: 3,76 %; N: 12,30 %

**Tf:** 205,4 – 206,0 °C

**Produto:** (Z)-N-(2-ciano-3-fenilalil)-metanossulfonamida (**5h**).



**FM:** C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S

**MM:** 236,29 g mol<sup>-1</sup>

**Aspecto:** sólido transparente

**CCD:** 0,50 (Hexano:AcOEt 1:2)

**Infravermelho (Reflectância,  $\nu_{\text{máx}}/ \text{cm}^{-1}$ ):** 3251, 3025, 2932, 2213, 1628, 1494, 1447, 1410, 1309, 1141, 1073, 1061, 969.

**RMN de <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  3,05 (s, 3H, H-1'), 4,11 (dd, 2H,  $J_{1,\text{NH}} = 6.3$  Hz,  $J_{1,3} = 1,2$  Hz, H-1), 5,28 (t, 1H,  $J_{\text{NH},1} = 6,3$  Hz, NH), 7,21 (sl, 1H, H-3), 7,43-7,47 (m, 3H, H-5, H-7, H-9), 7,75-7,79 (m, 2H, H-6, H-8).

**RMN de <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  42,3 (C-1'), 47,5 (C-1), 107,3 (C-2), 117,9 (CN), 129,3 (C-5,C-6, C-8, C-9), 131,4 (C-7), 132,7 (C-4), 146,3 (C-3).

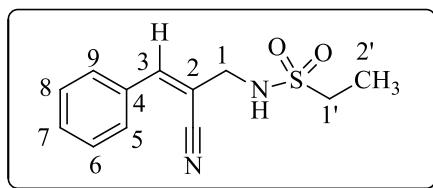
**EM,  $m/z$  (%):** 236 (5, [M]<sup>+</sup>), 157 (92), 155 (100), 140 (74), 115 (25), 102 (19), 77 (35), 51 (27).

**Análise elementar:** Calculado: C: 55,91 %; H: 5,12 %; N: 11,85 %

Experimental: C: 55,91 %; H: 5,15 %; N: 11,93 %

**Tf:** 115,8 – 116,2 °C (KIM *et al*, 2009: 103-104 °C).

**Produto:** (Z)-N-(2-ciano-3-fenilalil)-etanossulfonamida (**5i**).



**FM:** C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S

**MM:** 250,32 g mol<sup>-1</sup>

**Aspecto:** sólido branco

**CCD:** 0,3 (Hexano:AcOEt:DCM 3:1:3)

**Infravermelho (Reflectância,  $\nu_{\text{máx}}/ \text{cm}^{-1}$ ):** 3259, 2980, 2944, 2215, 2159, 1626, 1574, 1453, 1420, 1383, 1307, 1242, 1139, 1077, 1052, 871.

**RMN de <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  1,14 (t, 3H,  $J_{2',1'} = 7,5$  Hz, H-2'), 3,11 (q, 2H,  $J_{1',2'} = 7,5$  Hz, H-1'), 4,08 (dd, 2H,  $J_{1,\text{NH}} = 6,3$  Hz,  $J_{1,3} = 0,9$  Hz, H-1), 5,26 (t, 1H,  $J_{\text{NH},1} = 6,3$  Hz, NH), 7,20 (sl, 1H, H-3), 7,43-7,45 (m, 3H, H-5, H-7, H-9), 7,75-7,78 (m, 2H, H-6, H-8).

**RMN de <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  47,4 (C-2'), 49,0 (C-1), 49,8 (C-1'), 107,5 (C-2), 117,9, (CN), 129,3 (C-5, C-6, C-8, C-9), 131,3, (C-7), 132,8 (C-4), 146,2 (C-3).

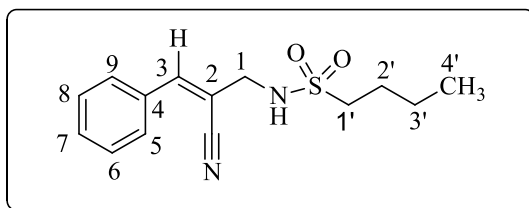
**EM,  $m/z$  (%):** 250 (3, [M]<sup>+</sup>), 235 (2), 219 (1), 157 (100), 155 (50), 140 (77), 130 (18), 115 (20), 102 (14), 77 (27), 66 (10), 51 (18).

**Análise elementar:** Calculado: C: 57,58 %; H: 5,64 %; N: 11,19 %

Experimental: C: 56,40 %; H: 5,85 %; N: 11,28 %

**Tf:** 93,7 – 94,5°C

**Produto:** (Z)-N-(2-ciano-3-fenilalil)-butanossulfonamida (**5j**).



**FM:** C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S

**MM:** 278,37 g mol<sup>-1</sup>

**Aspecto:** sólido branco

**CCD:** 0,49 (Hexano:AcOEt:DCM 2:1:1)

**Infravermelho (Reflectância,  $\nu_{\text{máx}}$ / cm<sup>-1</sup>):** 3285, 3056, 2961, 2934, 2873, 2217, 1630, 1497, 1450, 1412, 1315, 1299, 1276, 1143, 1076, 873.

**RMN de <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  0,92 (t, 3H,  $J_{4',3'} = 7,5$  Hz, H-4'), 1,43 (st, 2H,  $J_{3',2'} = 3',4' = 7,5$  Hz, H-3'), 1,83 (qt, 2H,  $J_{2',1'} = 2',3' = 7,5$  Hz, H-2'), 3,08 (t, 2H,  $J_{1',2'} = 7,5$  Hz, H-1'), 4,08 (dd, 2H,  $J_{1,\text{NH}} = 6,3$  Hz,  $J_{1,3} = 0,9$  Hz, H-1), 5,18 (t, 1H,  $J_{\text{NH},1} = 6,3$  Hz, NH), 7,20 (sl, 1H, H-3), 7,43-7,45 (m, 3H, H-5, H-7, H-9), 7,75-7,78 (m, 2H, H-6, H-8).

**RMN de <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  13,8 (C-4'), 21,7 (C-3'), 25,8 (C-2'), 47,4 (C-1), 54,4 (C-1'), 107,5 (C-2), 117,9 (CN), 129,3 (C-5, C-6, C-8, C-9), 131,3, (C-7), 132,8 (C-4), 146,2, (C-3).

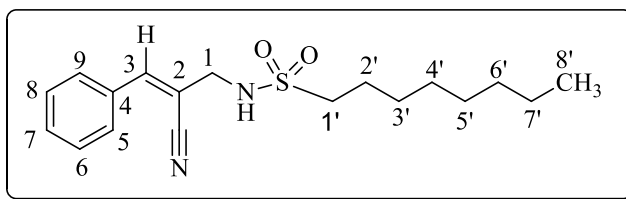
**EM,  $m/z$  (%):** 278 (1, [M]<sup>+</sup>), 157 (100), 155 (21), 140 (51), 115 (15), 102 (7), 77 (14), 57 (20), 41 (34).

**Análise elementar:** Calculado: C: 60,41 %; H: 6,52 %; N: 10,06 %

Experimental: C: 59,88 %; H: 6,58 %; N: 10,01 %

**Tf:** 99,2 – 99,7 °C

**Produto:** (Z)-N-(2-ciano-3-fenilalil)-octanossulfonamida (**5k**).



**FM:** C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S

**MM:** 334,48 g mol<sup>-1</sup>

**Aspecto:** sólido branco

**CCD:** 0,73 (Hexano:AcOEt:DCM 3:1:3)

**Infravermelho (Reflectância,  $\nu_{\text{máx}}/ \text{cm}^{-1}$ ):** 3266, 3057, 2962, 2928, 2955, 2215, 1626, 1450, 1417, 1317, 1265, 1213, 1139, 1076, 874, 734, 691.

**RMN de <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  0,87 (t, 3H,  $J_{8',7'} = 6,9$  Hz, H-8'), 1,24-1,41(m, 10H, H-3', H-4', H-5', H-6', H-7'), 1,76-1,89 (qt, 2H,  $J_{2',1'} = 2',3'} = 6,9$  Hz, H-2'), 3,01, (pseudo tripleto, 2H, H-1'), 4,09 (dd, 2H,  $J_{1,\text{NH}} = 6,3$  Hz,  $J_{1,3} = 0,9$  Hz, H-1), 5,11 (t, 1H,  $J_{\text{NH},1} = 6,3$  Hz, NH), 7,20 (sl, 1H, H-3), 7,43-7,45 (m, 3H, H-5, H-7, H-9), 7,75-7,78 (m, 2H, H-6, H-8).

**RMN de <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  14,3 (C-8'), 22,8 (C-7'), 23,9 (C-6'), 28,4 (C-5'), 29,2 (C-4'), 29,3 (C-3'), 31,9 (C-2'), 47,4 (C-1), 54,7 (C-1'), 107,5 (C-2), 117,9 (CN), 129,2 (C-5, C-6, C-8, C-9), 131,3 (C-7), 132,7 (C-4), 146,2 (C-3).

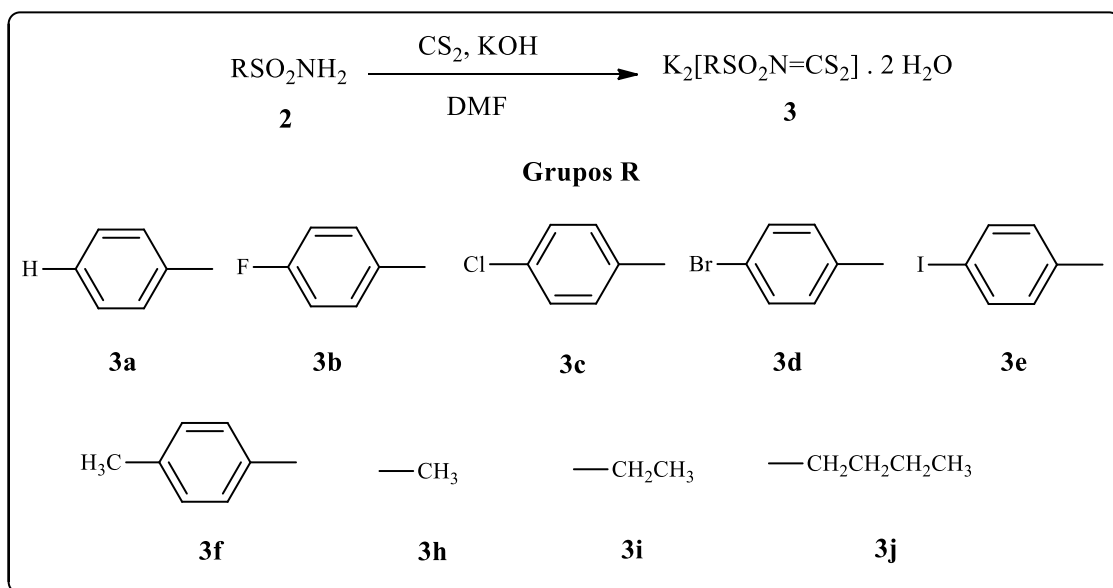
**EM,  $m/z$  (%):** 334 (1, [M]<sup>+</sup>), 281 (1), 252 (2), 235 (1), 207 (3), 157 (100), 140 (28), 130 (8), 115 (13), 96 (1), 77 (7), 57 (15), 44 (33), 40 (11).

**Análise elementar:** Calculado: C: 64,64 %; H: 7,84 %; N: 8,37 %

Experimental: C: 64,42 %; H: 7,94 %; N: 8,39 %

**Tf:** 98,1 – 98,3 °C

## 2.2.4. Síntese dos ditiocarbimatos de potássio



**Esquema 5:** Reação de formação dos ditiocarbimatos de potássio.

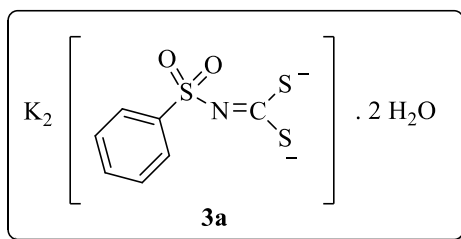
A um balão de fundo redondo contendo 15,0 mmol da sulfonamida apropriada, adicionaram-se 15,0 mL de *N,N*-dimetilformamida, 0,90 mL (15,0 mmol) de dissulfeto de carbono e 1,68 g (30,0 mmol) de hidróxido de potássio em pó. Deixou-se sob agitação até o total consumo do KOH. Após esse tempo, adicionaram-se 30 mL de etanol gelado ao balão, ocorrendo a precipitação de um sólido amarelo. Os sólidos assim obtidos foram purificados por filtração a vácuo e lavados com etanol gelado, acetato de etila e éter dietílico (5 x 10 mL). A **Tabela 3** mostra os rendimentos obtidos durante a síntese dos compostos **3a-e**. Os rendimentos de obtenção de **3f** a **3j** não foram medidos, pois já estavam disponíveis no laboratório.

**Tabela 3.** Rendimentos das reações de obtenção dos ditiocarbimatos de potássio

Ditiocarbimato	Rendimento (%)
<b>3a</b>	82
<b>3b</b>	69
<b>3c</b>	64
<b>3d</b>	85
<b>3e</b>	62

A seguir são mostrados os dados obtidos de cada composto.

**Produto:** *N*-(fenilsulfonil)ditiocarbimato de potássio diidratado. (**3a**).



**FM:**  $K_2C_7H_5NS_3O_2 \cdot 2 H_2O$

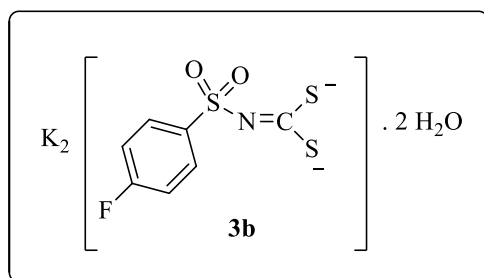
**MM:**  $345,54 \text{ g mol}^{-1}$

**Aspecto:** Sólido amarelo

**Infravermelho (Reflectância,  $\nu_{\text{máx}}/ \text{cm}^{-1}$ )** 3152, 2161, 1451, 1254, 1133, 1081, 964, 834, 749, 681, 560.

**Tf:** Fusão com decomposição em torno de  $222 \text{ }^\circ\text{C}$ .

**Produto:** *N*-(4-fluorofenilsulfonil)ditiocarbimato de potássio diidratado (**3b**).



**FM:**  $K_2C_7H_4NS_3O_2F \cdot 2 H_2O$

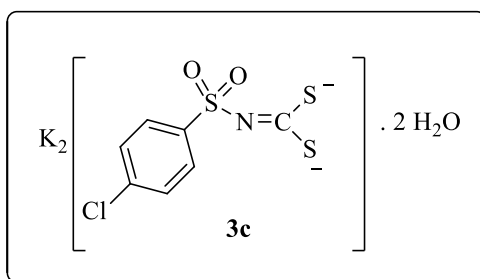
**MM:**  $363,52 \text{ g mol}^{-1}$

**Aspecto:** Sólido amarelo

**Infravermelho (Reflectância,  $\nu_{\text{máx}}/ \text{cm}^{-1}$ ):** 3470, 3158, 2361, 2158, 1590, 1493, 1253, 1216, 1130, 1078, 970, 853, 823, 684, 548.

**Tf:** Fusão com decomposição em torno de  $240 \text{ }^\circ\text{C}$ .

**Produto:** *N*-(4-clorofenilsulfonyl)ditiocarbimato de potássio diidratado (**3c**).



**FM:**  $K_2C_7H_4NS_3O_2Cl \cdot 2 H_2O$

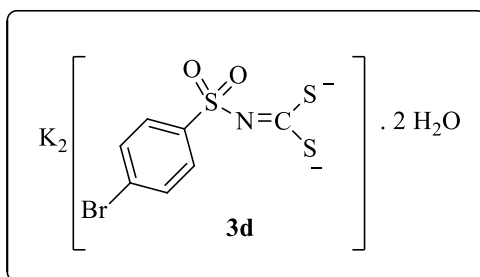
**MM:**  $379,98 \text{ g mol}^{-1}$

**Aspecto:** Sólido amarelo

**Infravermelho (Reflectância,  $\nu_{\text{máx}}/ \text{cm}^{-1}$ ):** 3468, 3159, 2162, 1647, 1476, 1393, 1254, 1130, 1080, 966, 813, 751, 620, 559, 473.

**Tf:** Fusão com decomposição em torno de  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ .

**Produto:** *N*-(4-bromofenilsulfonyl)ditiocarbimato de potássio diidratado (**3d**).



**FM:**  $K_2C_7H_4NS_3O_2Br \cdot 2 H_2O$

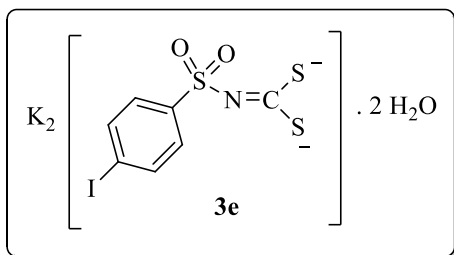
**MM:**  $424,74 \text{ g mol}^{-1}$

**Aspecto:** Sólido amarelo

**Infravermelho (Reflectância,  $\nu_{\text{máx}}/ \text{cm}^{-1}$ ):** 3170, 2160, 1573, 1470, 1254, 1112, 1079, 965, 844, 809, 738, 612, 559, 497.

**Tf:** Fusão com decomposição em torno de  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ .

**Produto:** *N*-(4-iodofenilsulfonyl)ditiocarbimato de potássio diidratado (**3e**).



**FM:**  $K_2C_7H_4NS_3O_2I \cdot 2 H_2O$

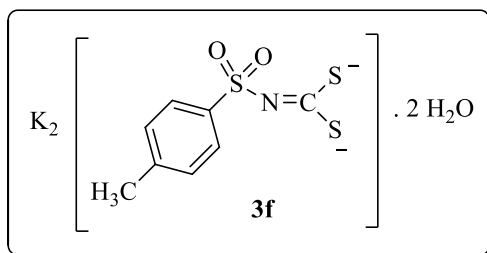
**MM:**  $471,23 \text{ g mol}^{-1}$

**Aspecto:** Sólido amarelo

**Infravermelho (Reflectância,  $\nu_{\text{máx}}/ \text{cm}^{-1}$ ):** 3462, 3259, 3192, 2156, 1615, 1565, 1382, 1279, 1250, 1130, 1077, 944, 851, 803, 729, 661, 558.

**Tf:** Fusão com decomposição em torno de  $215 \text{ }^\circ\text{C}$ .

**Produto:** *N*-(4-metilfenilsulfonyl)ditiocarbimato de potássio diidratado (**3f**).



**FM:**  $K_2C_8H_7NS_3O_2 \cdot 2 H_2O$

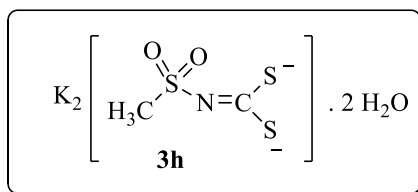
**MM:**  $359,64 \text{ g mol}^{-1}$

**Aspecto:** Sólido amarelo

**Infravermelho (Reflectância,  $\nu_{\text{máx}}/ \text{cm}^{-1}$ ):** 3336, 3160, 1650, 1494, 1650, 1494, 1398, 1262, 1132, 1082, 978, 848, 808, 686, 650, 564, 552, 448.

**Tf:** Decomposição em torno de  $230^\circ\text{C}$ .

**Produto:** *N*-(metilsulfonyl)ditiocarbimato de potássio diidratado (**3h**).



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

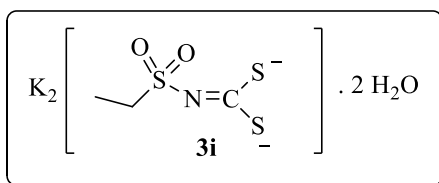
**MM:**  $283,47 \text{ g mol}^{-1}$

**Aspecto:** Sólido amarelo

**Infravermelho (Reflectância,  $\nu_{\text{máx}} / \text{cm}^{-1}$ ):** 3521, 3011, 2989, 2911, 1635, 1508, 1416, 1325, 1271, 1231, 1081, 973, 869, 755, 643, 523, 489, 466.

**Tf:** Decomposição em torno de  $222 \text{ }^\circ\text{C}$ .

**Produto:** *N*-(etilsulfonyl)ditiocarbimato de potássio diidratado (**3i**).



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

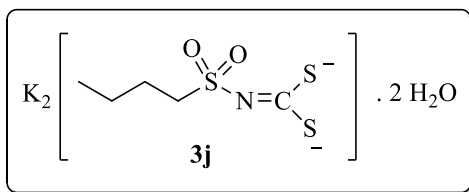
**MM:**  $283,47 \text{ g mol}^{-1}$

**Aspecto:** Sólido amarelo

**Infravermelho (Reflectância,  $\nu_{\text{máx}} / \text{cm}^{-1}$ ):** 3424, 1628, 1262, 1242, 1214, 1110, 1052, 968, 862, 726, 572, 516.

**Tf:** decomposição em torno de  $212 \text{ }^\circ\text{C}$ .

**Produto:** *N*-(butilsulfonil)ditiocarbimato de potássio diidratado (**3j**).



**FM:**  $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_9\text{NS}_3\text{O}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

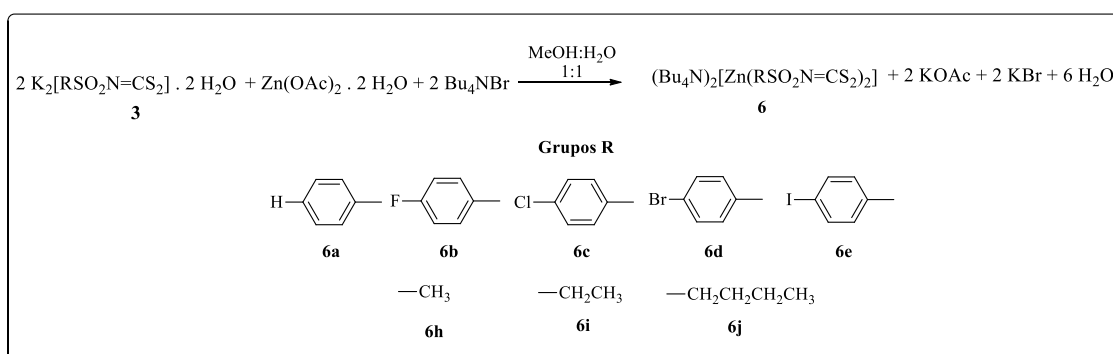
**MM:**  $325,55 \text{ g mol}^{-1}$

**Aspecto:** Sólido amarelo

**Infravermelho (Reflectância,  $\nu_{\text{máx}}/ \text{cm}^{-1}$ ):** 3445, 2959, 2935, 2873, 1633, 1405, 1261, 1224, 1109, 967, 921, 858, 832, 757, 705, 645, 571, 523, 463.

**Tf:** Decomposição em torno de  $156 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### 2.2.5. Síntese dos ditiocarbimatos de zinco



**Esquema 5:** Reação de formação dos complexos de zinco(II) com ditiocarbimatos.

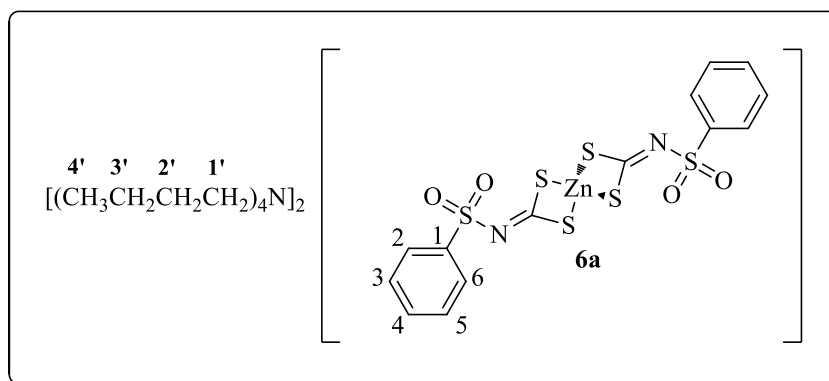
A um balão de fundo redondo contendo 10 mmol do ditiocarbimato de potássio apropriado dissolvidos em 50,0 mL de uma solução metanol:água (1:1), foram adicionados 1,24 g (5 mmol) de acetato de zinco diidratado e 3,20 g (10 mmol) de brometo de tetrabutilamônio. Após uma hora sob agitação à temperatura ambiente, o precipitado branco obtido foi filtrado em funil de vidro sinterizado, lavado com água, etanol e éter dietílico. A tabela 4 mostra os rendimentos das reações.

**Tabela 4.** Rendimentos das reações de obtenção dos complexos de zinco(II) com ditiocarbimatos

Complexos de Zinco(II)	Rendimento (%)
<b>6a</b>	93
<b>6b</b>	90
<b>6c</b>	80
<b>6d</b>	71
<b>6e</b>	73
<b>6h</b>	95
<b>6i</b>	86
<b>6j</b>	82

A seguir são mostrados os dados obtidos de cada composto.

**Produto:** bis(*N*-fenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio (**6a**).



**FM:**  $\text{ZnC}_{46}\text{H}_{82}\text{N}_4\text{S}_6\text{O}_4$

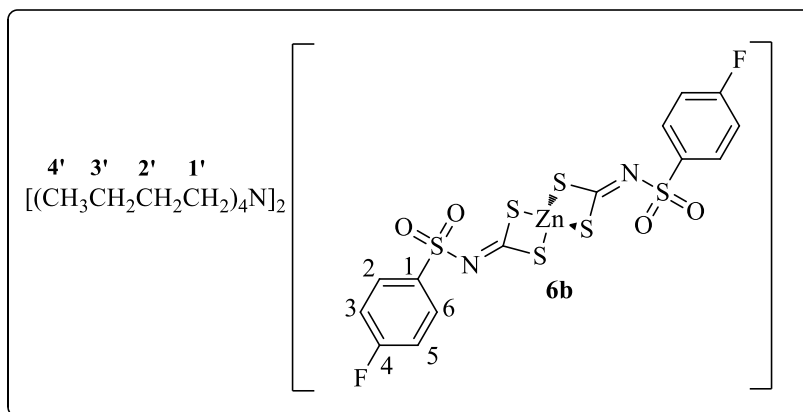
**MM:**  $1012,96 \text{ g mol}^{-1}$

**Aspecto:** Sólido branco

**Infravermelho (CsI,  $\nu_{\text{máx}}/ \text{cm}^{-1}$ ):** 3064, 2962, 2882, 1486, 1387, 1264, 1135, 937, 843, 758, 718, 560, 345, 317, 287.

**Tf:** 125,0-126,6 °C (ALVES, 2009: 125,2-126,3 °C).

**Produto:** bis(*N*-4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio (**6b**).



**FM:** ZnC<sub>46</sub>H<sub>80</sub>N<sub>4</sub>S<sub>6</sub>O<sub>4</sub>F<sub>2</sub>

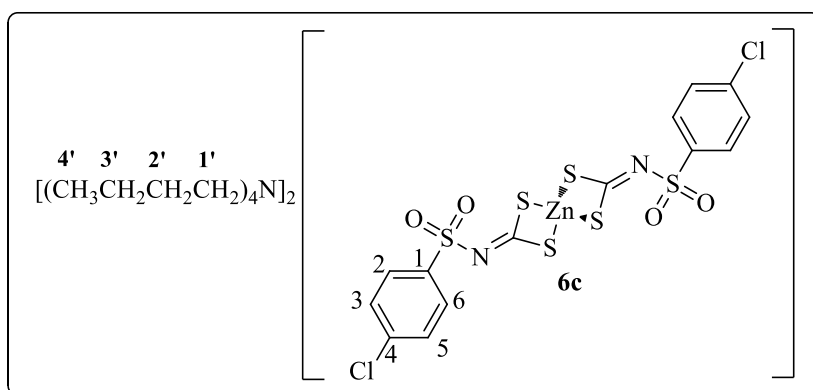
**MM:** 1048,94 g mol<sup>-1</sup>

**Aspecto:** Sólido branco

**Infravermelho (CsI, ν<sub>máx</sub>/ cm<sup>-1</sup>):** 2963, 2875, 1592, 1370, 1266, 1137, 1085, 942, 851, 678, 557, 514, 326,

**Tf:** 143,8-144,4 °C (ALVES, L. C. *et al*, 2009: 144,2–144,6 °C).

**Produto:** bis(*N*-4-clorofenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio (**6c**).



**FM:** ZnC<sub>46</sub>H<sub>80</sub>N<sub>4</sub>S<sub>6</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>

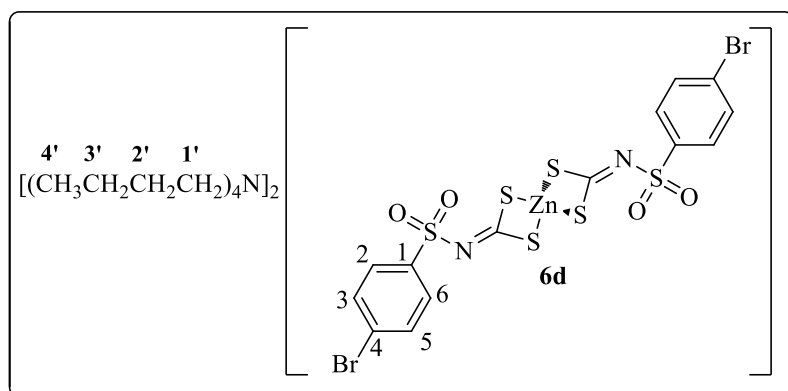
**MM:** 1081,85 g mol<sup>-1</sup>

**Aspecto:** Sólido branco

**Infravermelho (CsI, ν<sub>máx</sub>/ cm<sup>-1</sup>):** 2962, 2936, 2875, 1586, 1480, 1366, 1266, 1136, 1086, 845, 750, 574, 474, 343, 315, 270.

**Tf:** 152,0-153,1 °C (ALVES *et al*, 2009: 150,0–152,3 °C).

**Produto:** bis(*N*-4-bromofenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio(**6d**).



**FM:** ZnC<sub>46</sub>H<sub>80</sub>N<sub>4</sub>S<sub>6</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>

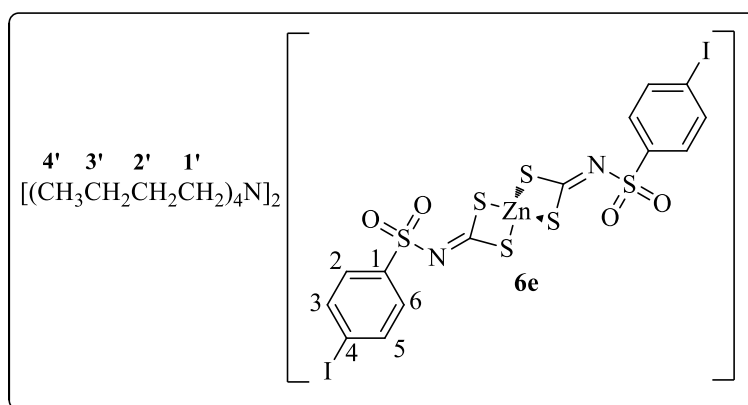
**MM:** 1170,76 g mol<sup>-1</sup>

**Aspecto:** Sólido branco

**Infravermelho (CsI,  $\nu_{\text{máx}}$ / cm<sup>-1</sup>):** 2962, 2874, 1578, 1365, 1266, 1084, 942, 844, 737, 568, 330.

**Tf:** 145,5-146,8 °C (ALVES *et al*, 2009: 145,7–146,2 °C).

**Produto:** bis(*N*-4-iodofenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio (**6e**).



**FM:** ZnC<sub>46</sub>H<sub>80</sub>N<sub>4</sub>S<sub>6</sub>O<sub>4</sub>I<sub>2</sub>

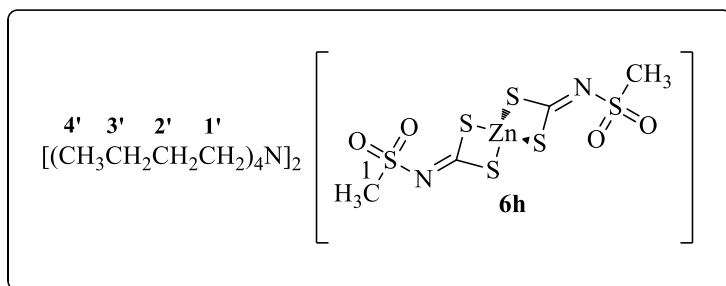
**MM:** 1264,75 g mol<sup>-1</sup>

**Aspecto:** Sólido branco

**Infravermelho (CsI,  $\nu_{\text{máx}}/ \text{cm}^{-1}$ ):** 2960, 2890, 1569, 1479, 1359, 1289, 1267, 1147, 1083, 959, 843, 815, 731, 605, 563, 375, 339.

**Tf:** 121,4-122,5 °C (ALVES *et al*, 2009: 121,3–122,1°C).

**Produto:** bis(*N*-metilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio (**6h**).



**FM:** ZnC<sub>36</sub>H<sub>78</sub>N<sub>4</sub>S<sub>6</sub>O<sub>4</sub>

**MM:** 888,33 g mol<sup>-1</sup>

**Aspecto:** Sólido branco

**Infravermelho (CsI,  $\nu_{\text{máx}}/ \text{cm}^{-1}$ ):** 2960, 2894, 1489, 1395, 1267, 1149, 1121, 959, 871, 523, 323.

**RMN de <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  0,97 (t, 24 H,  $J_{4',3'} = 6$  Hz, H-4'), 1,30 (t, 6H,  $J_{2,1} = 6$  Hz, H-2), 1,44 (sext, 16 H,  $J_{3',4'} = 3',2' = 6$  Hz, H-3'), 1,57-1,68 (m, 16H, H-2'), 3,04 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 3,22-3,28 (m, 16H, H-1').

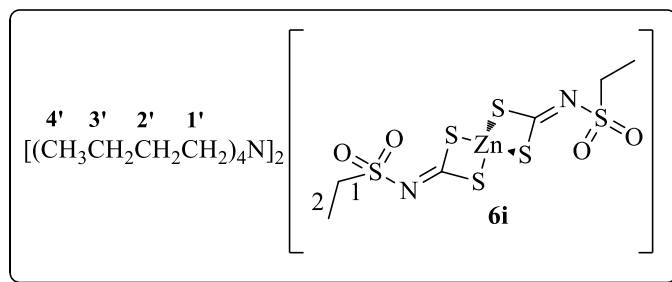
**RMN de <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  14,0 (C-4'), 20,0 (C-3'), 24,2 (C-2'), 39,4 (C-1), 58,9 (C-1'), 208,2 (C=N).

**Análise elementar:** Calculado: C: 48,65 %; H: 8,85 %; N: 6,30 %

Experimental: C: 48,94 % H: 8,27 %; N: 6,33 %

**Tf:** 127,4-128,3 °C

**Produto:** bis(*N*-etilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio (**6i**).



**FM:** ZnC<sub>38</sub>H<sub>82</sub>N<sub>4</sub>S<sub>6</sub>O<sub>4</sub>

**MM:** 916,85 g mol<sup>-1</sup>

**Aspecto:** Sólido branco

**Infravermelho (CsI, ν<sub>máx</sub>/ cm<sup>-1</sup>):** 2960, 2874, 1487, 1461, 1409, 1389, 1291, 1265, 1127, 1265, 1127, 1111, 933, 845, 745, 715, 565, 509, 341, 315, 227.

**RMN de <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ 0,97 (t, 24 H, J<sub>4',3'</sub> = 6 Hz, H-4'), 1,30 (t, 6H, J<sub>2,1</sub> = 6 Hz, H-2), 1,44 (sext, 16 H, J<sub>3',4'=3',2'</sub> = 6 Hz, H-3'), 1,57-1,68 (m, 16H, H-2'), 3,22-3,28 (m, 20H, H-1', H-1).

**RMN de <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ 8,50 (C-2), 14,0 (C-4'), 20,0 (C-3'), 24,2 (C-2'), 45,9 (C-1), 58,9 (C-1'), 207,6 (C=N).

**Análise elementar:** Calculado: C: 49,78 %; H: 9,01 %; N: 6,11 %

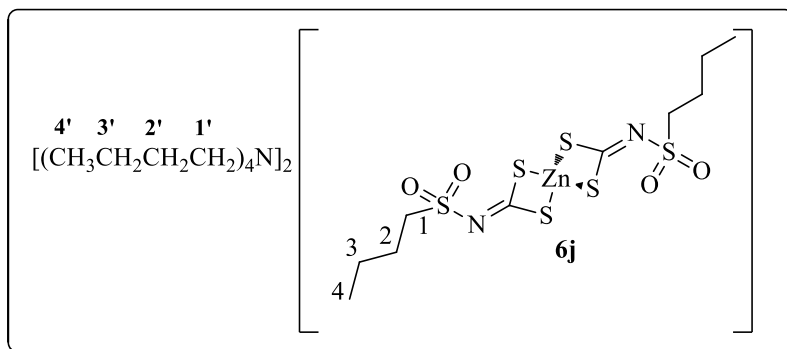
Experimental: C: 50,32 % H: 9,57 %; N: 5,92 %

**EM (modo aniônico), m/z :** Calculado para C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sub>6</sub>Zn<sup>2-</sup>: 215,9123

Experimental para C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sub>6</sub>Zn<sup>2-</sup>: 215,9100

**Tf:** 116,0-117,1 °C

**Produto:** bis(*N*-butilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutylamônio (**6j**).



**FM:** ZnC<sub>42</sub>H<sub>90</sub>N<sub>4</sub>S<sub>6</sub>O<sub>4</sub>

**MM:** 972,99 g mol<sup>-1</sup>

**Aspecto:** Sólido branco

**Infravermelho (CsI,  $\nu_{\text{máx}}$ / cm<sup>-1</sup>):** 2960, 2875, 1487, 1395, 1255, 1109, 937, 851, 563, 519, 716, 566, 319.

**RMN de <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  0,89 (t, 6H,  $J_{4,3} = 6$  Hz, H-4), 0,99 (t, 24 H,  $J_{4',3'} = 6$  Hz, H-4'), 1,33-1,51 (m, 20H, H-3, H-3'), 1,58-1,69 (m, 16 H, H-2'), 1,76-1,85 (m, 8H, H-2, H<sub>2</sub>O residual), 3,22-3,28 (m, 20H, H-1', H-1).

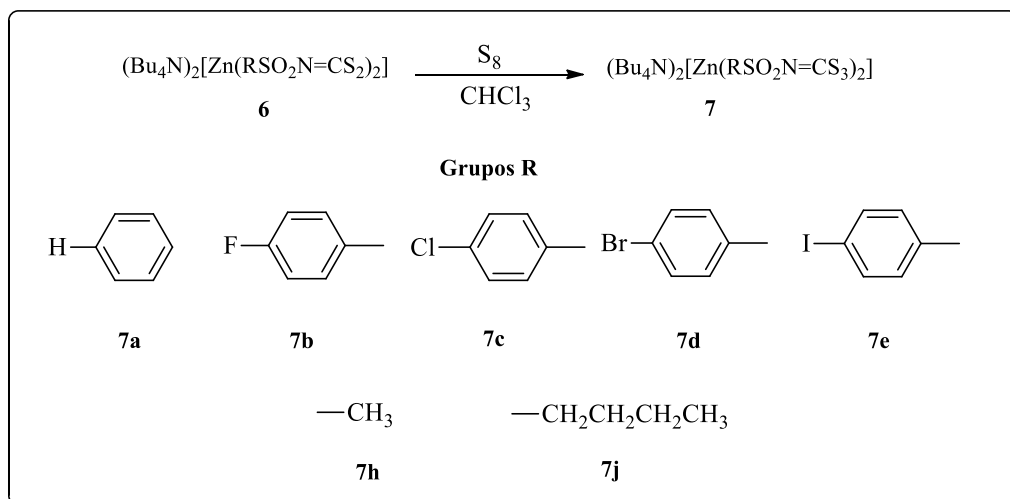
**RMN de <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  13,9 (C-4), 14,0 (C-4'), 20,0 (C-3'), 22,3 (C-3), 24,3 (C-2'), 25,8 (C-2), 51,5 (C-1), 58,9 (C-1'), 207,6 (C=N).

**EM (modo aniônico),  $m/z$  :** Calculado para C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sub>6</sub>Zn<sup>2-</sup>: 242,9441

Experimental para C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sub>6</sub>Zn<sup>2-</sup>: 242,9405

**Tf:** 122,4-124,5 °C

## 2.2.6. Síntese dos tritiocarbimatos de zinco



**Esquema 6:** Reação de formação dos complexos tritiocarbimatos de zinco(II).

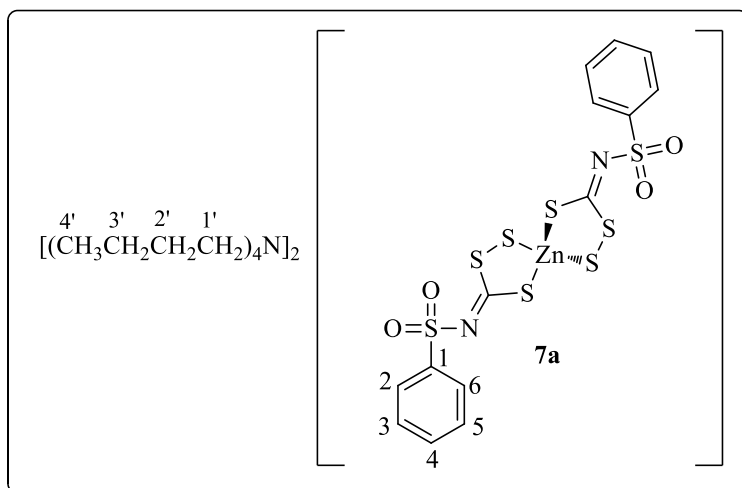
Enxofre elementar (S<sub>8</sub>, 1 mmol) foi adicionado a uma solução do apropriado complexo bis(*N*-R-sulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio (4 mmol) apropriado em clorofórmio (50 mL). Uma solução de intensa coloração amarela foi imediatamente formada. A mistura foi agitada por uma hora, à temperatura ambiente. Após este período, a mistura foi filtrada e o solvente foi evaporado. O resíduo oleoso foi triturado com 5-10 mL de éter de petróleo até a obtenção de um sólido. Os rendimentos das reações estão representados na Tabela 5.

**Tabela 5.** Rendimentos das reações de obtenção dos tritiocarbimatos de zinco (II)

Tritiocarbimatos de zinco(II)	Rendimento (%)
<b>7a</b>	91
<b>7b</b>	93
<b>7c</b>	91
<b>7d</b>	82
<b>7e</b>	86
<b>7h</b>	88
<b>7j</b>	87

A seguir são mostrados os dados obtidos de cada composto.

**Produto:** bis(*N*-fenilsulfoniltritiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio (**7a**).



**FM:** ZnC<sub>46</sub>H<sub>82</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S<sub>8</sub>

**MM:** 1077,07 g mol<sup>-1</sup>

**Aspecto:** Sólido amarelo

**Infravermelho (CsI,  $\nu_{\text{máx}}$ / cm<sup>-1</sup>):** 2988, 2847, 1364, 1282, 1143, 1083, 941, 816, 689, 588, 566, 517, 449, 332, 317.

**RMN de <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  0,94 (t, 24H,  $J_{4',3'} = 6$  Hz, H-4'), 1,39 (sext, 16H,  $J_{3',4'} = 3',2' = 6$  Hz, H-3'), 1,48-1,68 (m, 16H, H-2'), 3,13-3,19 (m, 16H, H-1'), 7,36-7,46 (m, 6H, H-3, H-4, H-5), 7,93, 7,99\*, 8,13\*, 8,30\* (d, 4H,  $J_{2,3} = J_{6,5} = 9$  Hz, H-2, H-6) (\*baixa intensidade).

**RMN de <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  14,4 (C-4'), 20,0 (C-3'), 24,2 (C-2'), 59,0 (C-1'), 127,9 (C-2, C-6), 128,2 (C-3, C-5), 131,4 (C-4), 142,8 (C-1), 209,8 (C=N).

**Análise elementar:** Calculado: C: 51,30 %; H: 7,67 %; N: 5,20 %

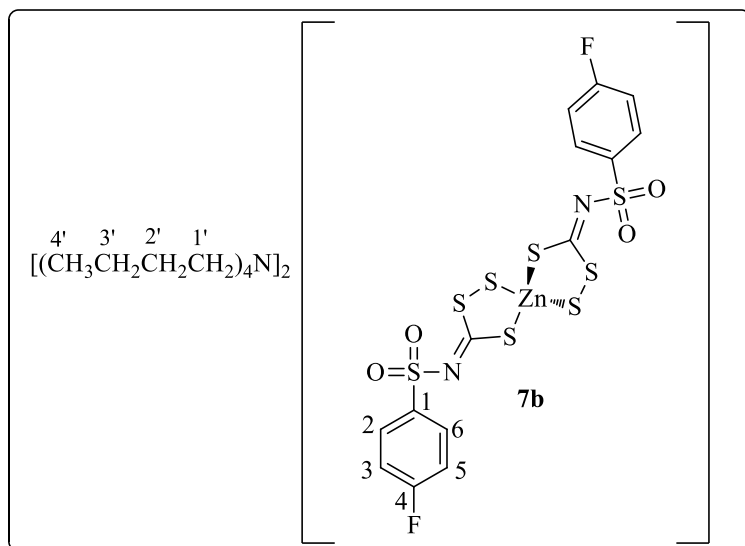
Experimental: C: 51,25 % H: 7,88 %; N: 5,36 %

**EM (modo aniônico),  $m/z$ :** Calculado para C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sub>8</sub>Zn<sup>2-</sup>: 294,8849

Experimental para C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sub>6</sub>Zn<sup>2-</sup>: 294,8804

**Tf:** 94,1-94,7 °C

**Produto:** bis(*N*-4-fluorofenilsulfoniltritiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio (7b).



**FM:** ZnC<sub>46</sub>H<sub>80</sub>F<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S<sub>8</sub>

**MM:** 1113,05 g mol<sup>-1</sup>

**Aspecto:** Sólido amarelo

**Infravermelho (CsI,  $\nu_{\text{máx}}$ / cm<sup>-1</sup>):** 2968, 2882, 1590, 1491, 1369, 1283, 1149, 1083, 941, 839, 798, 674, 567, 538, 523, 492, 328.

**RMN de <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  0,94 (t, 24H,  $J_{4',3'} = 6$  Hz, H-4'), 1,37 (sext, 16H,  $J_{3',4'} = 3',2' = 6$  Hz, H-3'), 1,50-1,70 (m, 16H, H-2'), 3,13-3,19 (m, 16H, H-1'), 7,04 (t,  $J_{3,2} = J_{5,6} = 9$  Hz, 4H, H-3, H-5), 7,91-8,01, 8,13-8,18\*, 8,29-8,34\* (m, 4H, H-2, H-6) (\*baixa intensidade).

**RMN de <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  14,0 (C-4'), 20,0 (C-3'), 24,2 (C-2'), 59,0 (C-1'), 115,2 (d,  $J = 21,8$  Hz, C-3, C-5), 131 (d,  $J = 8,3$  Hz, C-2, C-6), 139 (C-1), 164,5 (d,  $J = 251,0$  Hz, C-4), 210,3 (C=N).

**Análise elementar:** Calculado: C: 49,64 %; H: 7,24 %; N: 5,03 %

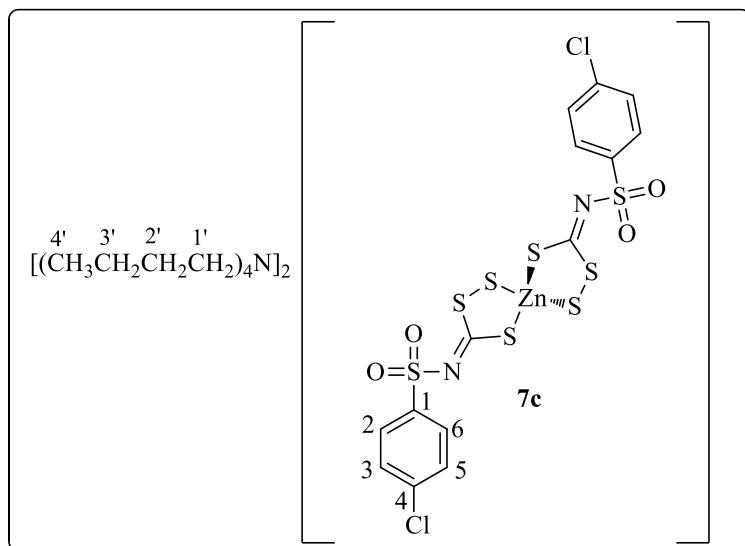
Experimental: C: 49,15 % H: 7,44 %; N: 5,01 %

**EM (modo aniônico),  $m/z$  :** Calculado para C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>F<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sub>8</sub>Zn<sup>2-</sup>: 312,8755

Experimental para C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>F<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sub>8</sub>Zn<sup>2-</sup>: 312,8726

**Tf:** 128,9-129,7 °C

**Produto:** bis(*N*-4-clorofenilsulfoniltritiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio (7c).



**FM:** ZnC<sub>46</sub>H<sub>80</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S<sub>8</sub>

**MM:** 1145,96 g mol<sup>-1</sup>

**Aspecto:** Sólido amarelo

**Infravermelho (CsI,  $\nu_{\text{máx}}$ / cm<sup>-1</sup>):** 2962, 2876, 1318, 1274, 1147, 1086, 941, 815, 750, 565, 518, 473, 340, 317.

**RMN de <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  0,94 (t, 24H,  $J_{4',3'} = 6$  Hz, H-4'), 1,37 (sext, 16H,  $J_{3',4'} = J_{3',2'} = 6$  Hz, H-3'), 1,47-1,65 (m, 16H, H-2'), 3,12-3,17 (m, 16H, H-1'), 7,35 (d,  $J_{3,2} = J_{5,6} = 9$  Hz, 4H, H-3, H-5), 7,88, 7,93\*, 7,98\*, 8,08\*, 8,24\* (d,  $J_{2,3} = J_{6,5} = 9$  Hz, 4H, H-2, H-6) (\*baixa intensidade).

**RMN de <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  14,0 (C-4'), 20,0 (C-3'), 24,2 (C-2'), 59,0 (C-1'), 128,4 (C-2, C-6), 129,5 (C-3, C-5), 137,5 (C-4), 141,3 (C-1), 210,6 (C=N).

**Análise elementar:** Calculado: C: 48,21 %; H: 7,04 %; N: 4,89 %

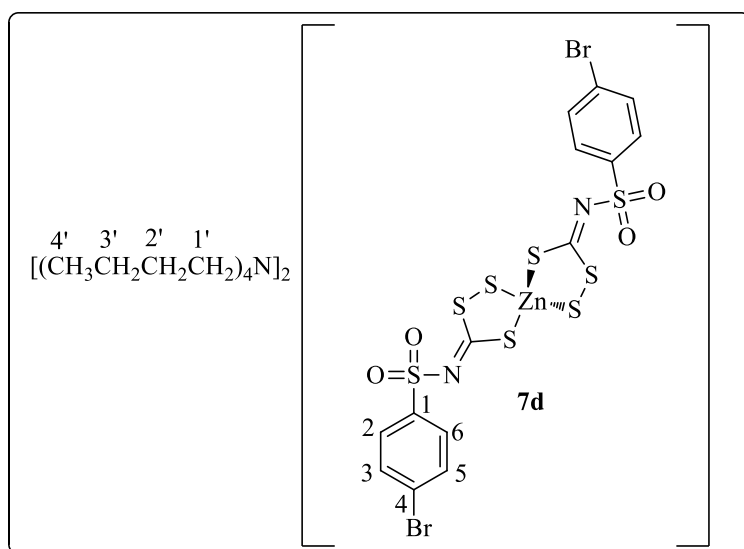
Experimental: C: 48,0 % H: 7,34 %; N: 4,78 %

**EM (modo aniônico),  $m/z$  :** Calculado para C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sub>8</sub>Zn<sup>2+</sup>: 329,8445

Experimental para C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sub>8</sub>Zn<sup>2+</sup>: 329,8399

**Tf:** 107,2-108,0 °C

**Produto:** bis(*N*-4-bromofenilsulfoniltritiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio (**7d**).



**FM:** ZnC<sub>46</sub>H<sub>80</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S<sub>8</sub>

**MM:** 1249,89 g mol<sup>-1</sup>

**Aspecto:** Sólido amarelo

**Infravermelho (CsI,  $\nu_{\text{máx}}$ / cm<sup>-1</sup>):** 2968, 2876, 1471, 1371, 1272, 1144, 1084, 941, 814, 737, 602, 565, 517, 448, 335, 315.

**RMN de <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  0,95 (t, 24H,  $J_{4',3'} = 6$  Hz, H-4'), 1,39 (sext, 16H,  $J_{3',4'} = J_{3',2'} = 6$  Hz, H-3'), 1,49-1,72 (m, 16H, H-2'), 3,13-3,19 (m, 16H, H-1'), 7,51 (d,  $J_{3,2} = J_{5,6} = 6$  Hz, 4H, H-3, H-5), 7,80, 7,85\*, 8,0\*, 8,17\* (d,  $J_{2,3} = J_{6,5} = 6$  Hz, 4H, H-2, H-6) (\*baixa intensidade).

**RMN de <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  14,0 (C-4'), 20,0 (C-3'), 24,2 (C-2'), 59,0 (C-1'), 126,0 (C-4), 129,7 (C-2, C-6), 131,4 (C-3, C-5), 141,8 (C-1), 210,6 (C=N).

**Análise elementar:** Calculado: C: 45,16 %; H: 6,69 %; N: 4,35 %

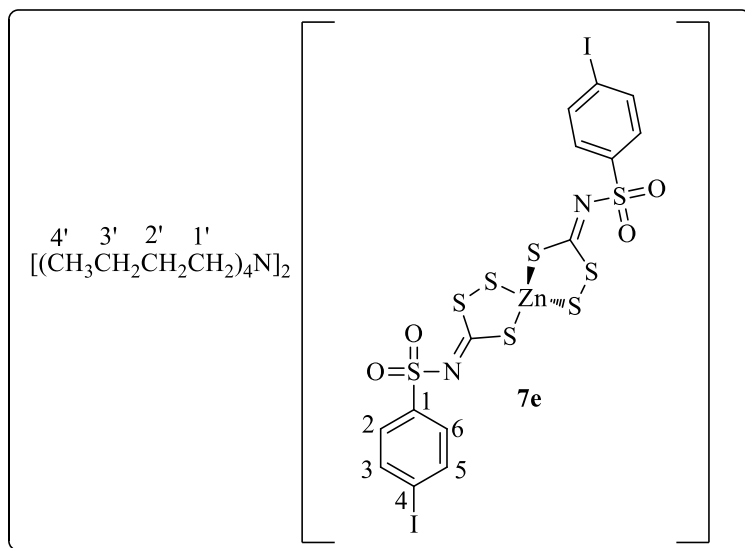
Experimental: C: 44,89 % H: 6,87 %; N: 4,48 %

**EM (modo aniônico),  $m/z$  :** Calculado para C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sub>8</sub>Zn<sup>2-</sup>: 374,7928

Experimental para C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sub>8</sub>Zn<sup>2-</sup>: 374,7883

**Tf:** 85,4 – 86,4 °C

**Produto:** bis(*N*-4-iodofenilsulfoniltritiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio (**7e**).



**FM:** ZnC<sub>46</sub>H<sub>80</sub>I<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S<sub>8</sub>

**MM:** 1328,86 g mol<sup>-1</sup>

**Aspecto:** Sólido amarelo

**Infravermelho (CsI,  $\nu_{\text{máx}}$ / cm<sup>-1</sup>):** 2968, 2876, 1364, 1291, 1148, 1083, 987, 943, 813, 727, 602, 566, 517, 390, 334.

**RMN de <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  0,95 (t, 24H,  $J_{4',3'} = 6$  Hz, H-4'), 1,39 (sext, 16H,  $J_{3',4'} = J_{3',2'} = 6$  Hz, H-3'), 1,49-1,72 (m, 16H, H-2'), 3,13-3,19 (m, 16H, H-1'), 7,66 (d,  $J_{3,2} = J_{5,6} = 9$  Hz, 4H, H-3, H-5), 7,71, 7,73\*, 7,87\*, 8,02\* (d,  $J_{2,3} = J_{6,5} = 9$  Hz, 4H, H-2, H-6) (\*baixa intensidade).

**RMN de <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  14,0 (C-4'), 20,0 (C-3'), 24,2 (C-2'), 59,0 (C-1'), 98,6 (C-4), 129,7 (C-2, C-6), 137,3 (C-3, C-5), 142,5 (C-1), 210,6 (C=N).

**Análise elementar:** Calculado: C: 41,58 %; H: 6,07 %; N: 4,22 %

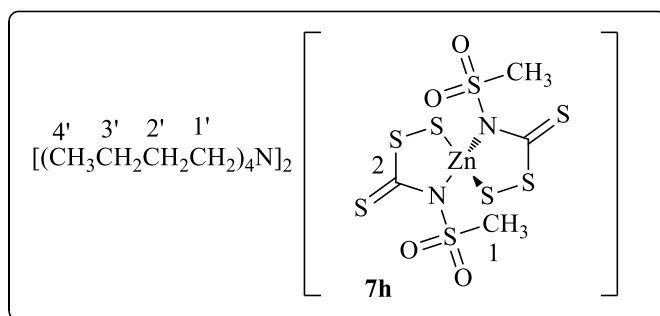
Experimental: C: 41,47 % H: 6,30 %; N: 4,28 %

**EM (modo aniônico),  $m/z$  :** Calculado para C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>I<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sub>8</sub>Zn<sup>2-</sup>: 420,7816

Experimental para C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>I<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sub>8</sub>Zn<sup>2-</sup>: 420,7772

**Tf:** 51,8 – 52,9 °C

**Produto:** bis(*N*-metilsulfoniltritiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio (**7h**).



**FM:** ZnC<sub>36</sub>H<sub>78</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S<sub>8</sub>

**MM:** 952,93 g mol<sup>-1</sup>

**Aspecto:** Sólido amarelo

**Infravermelho (CsI,  $\nu_{\text{máx}}/ \text{cm}^{-1}$ ):** 2962, 2874, 1483, 1383, 1323, 1293, 1141, 983, 763, 521, 509, 335.

**RMN de <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  0,95 (t, 24H,  $J_{4',3'} = 6$  Hz, H-4'), 1,39 (sext, 16H,  $J_{3',4'} = J_{3',2'} = 6$  Hz, H-3'), 1,49-1,72 (m, 16H, H-2'), 3,13-3,19 (m, 16H, H-1'), 3,39, 3,34\*, 3,08, 3,06\* (s, 6H, CH<sub>3</sub>), (\*baixa intensidade).

**RMN de <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  40,0 e 39,5 (igualmente intensos) e 40,1 e 39,9 (muito baixa intensidade) (C-1), 209,5 e 209,2 (igualmente intensos) (C-2).

**Análise elementar:** Calculado: C: 45,37 %; H: 8,25 %; N: 5,88 %

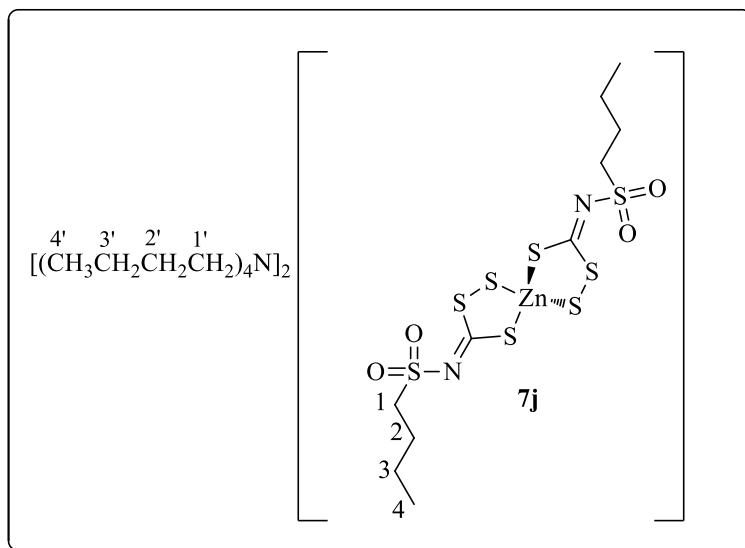
Experimental: C: 44,79 % H: 8,20 %; N: 6,18 %

**EM (modo aniônico),  $m/z$  :** Calculado para C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sub>8</sub>Zn<sup>2-</sup>: 232,8693

Experimental para C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sub>8</sub>Zn<sup>2-</sup>: 232,8663

**Tf:** 104,9 – 105,2 °C

**Produto:** bis(*N*-butilsulfoniltritiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio (**7j**).



**FM:** ZnC<sub>42</sub>H<sub>90</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S<sub>8</sub>

**MM:** 1037,09 g mol<sup>-1</sup>

**Aspecto:** Sólido amarelo

**Infravermelho (CsI,  $\nu_{\text{máx}}$ / cm<sup>-1</sup>):** 2961, 2930, 2874, 1483, 1391, 1265, 1111, 935, 853, 519, 492, 326.

**RMN de <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  0,91 (t, 6H,  $J = 6$  Hz, H-4), 0,99 (t, 24H,  $J_{4',3'} = 6$  Hz, H-4'), 1,40-1,47 (m, 20H, H-3, H-3'), 1,63-1,80 (m, 20H, H-2, H-2'), 3,22-3,70 (m, 24H, H-1, H-1').

**RMN de <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  14,0 (C-4, C-4'), 20,0 (C-3'), 22,0 (C-3), 24,2 (C-2'), 25,8 (C-2), 52,2 (C-1), 58,9 (C-1'), 208,4 (C=N).

**Análise elementar:** Calculado: C: 48,64 %; H: 8,75 %; N: 5,40 %

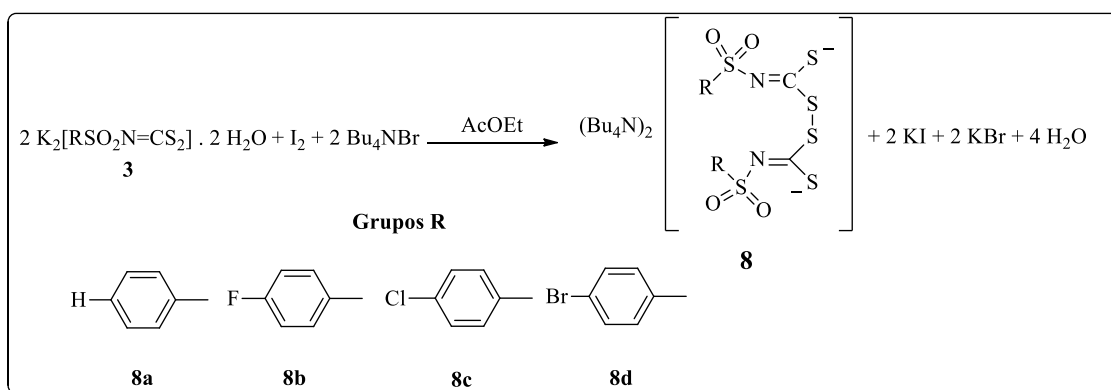
Experimental: C: 47,95 % H: 9,14 %; N: 5,49 %

**EM (modo aniônico),  $m/z$  :** Calculado para C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sub>8</sub>Zn<sup>2-</sup>: 275,9147

Experimental para C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sub>8</sub>Zn<sup>2-</sup>: 275,9106

**Tf:** 80,2 – 81,5 °C

## 2.2.7. Síntese dos dissulfetos



**Esquema 7:** Reação de formação dos bis(*N-R*-sulfonilthiocarbimoyl)dissulfetos de tetrabutilamônio.

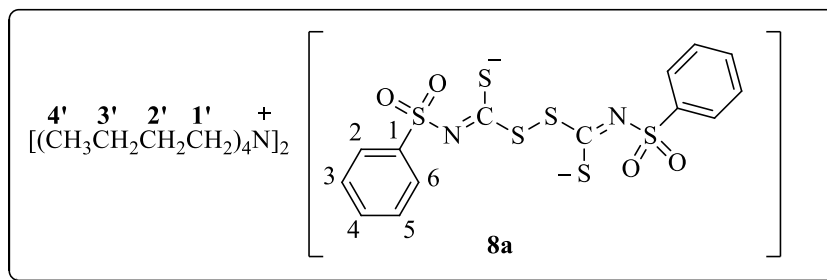
A um balão contendo 10 mmol do ditiocarbimato de potássio apropriado suspenso em de acetato de etila, foi adicionado lentamente iodo molecular (10 mmol) dissolvido em dimetilformamida. A mistura ficou sob agitação por 20 minutos, à temperatura ambiente. Em seguida, adicionou-se brometo de tetrabutilamônio (20 mmol) e 20 mL de água destilada. A mistura reacional foi mantida em banho de gelo por mais 20 minutos. Os precipitados foram filtrados e lavados em funil de vidro sinterizado G4 com água destilada, etanol gelado e éter dietílico. Os sólidos obtidos apresentaram coloração amarela. A Tabela 6 mostra os rendimentos das reações.

**Tabela 6.** Rendimentos das reações de obtenção dos dissulfetos derivados de ditiocarbimatos

Dissulfetos	Rendimento (%)
<b>8a</b>	78
<b>8b</b>	73
<b>8c</b>	76
<b>8d</b>	72

A seguir são mostrados os dados obtidos de cada composto.

**Produto:** Bis(fenilsulfoniltiocarbimoil)dissulfeto de tetrabutilamônio (**8a**).



**FM:** C<sub>46</sub>H<sub>82</sub>N<sub>4</sub>S<sub>7</sub>O<sub>4</sub>

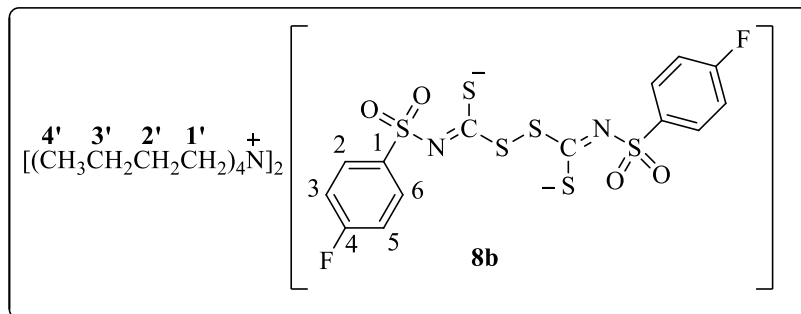
**MM:** 979,63 g mol<sup>-1</sup>

**Aspecto:** Sólido amarelo

**Infravermelho (Reflectância, v<sub>máx</sub>/ cm<sup>-1</sup>):** 3445, 2959, 2939, 2872, 1472, 1446 1401, 1280, 1144, 1084, 914, 800, 752, 720, 687, 662, 588, 558, 464.

**Tf:** 126,4 – 127,5 °C (ALVES *et al*, 2013: 130,8–131,5 °C).

**Produto:** Bis(4-fluorofenilsulfoniltiocarbimoil)dissulfeto de tetrabutilamônio (**8b**).



**FM:** C<sub>46</sub>H<sub>80</sub>N<sub>4</sub>S<sub>6</sub>O<sub>4</sub>F<sub>2</sub>

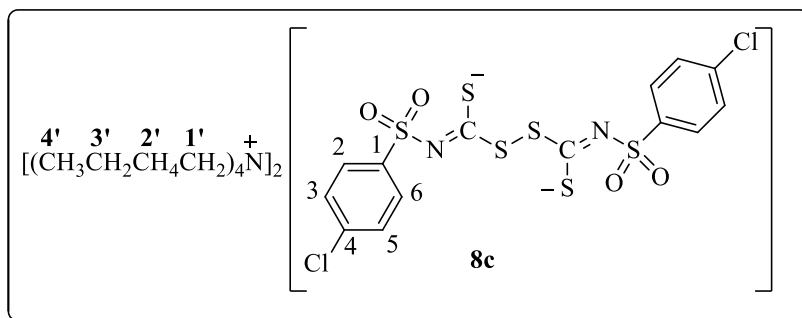
**MM:** 983,54 g mol<sup>-1</sup>

**Aspecto:** Sólido amarelo

**Infravermelho (Reflectância, v<sub>máx</sub>/ cm<sup>-1</sup>):** 3445, 3094, 3061, 3034, 2961, 2937, 2875, 1921, 1597, 1486, 1463, 1397, 1269, 1216, 935, 915, 576, 565, 537, 505, 453.

**Tf:** 137,4-138,5 °C (ALVES *et al*, 2013: 131,8–132,3 °C).

**Produto:** Bis(4-clorofenilsulfoniltiocarbimoi)dissulfeto de tetrabutilamônio (**8c**).



**FM:** C<sub>46</sub>H<sub>80</sub>N<sub>4</sub>S<sub>6</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>

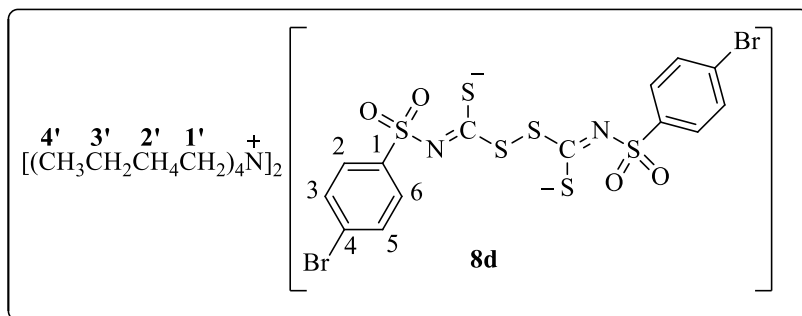
**MM:** 1016,45 g mol<sup>-1</sup>

**Aspecto:** Sólido amarelo

**Infravermelho (Reflectância, v<sub>máx</sub>/ cm<sup>-1</sup>):** 3446, 2959, 2935, 2874, 1484, 1474, 1393, 1280, 1266, 1143, 1081, 911, 809, 751, 679, 561.

**Tf:** 131,1 – 133,1 °C (ALVES *et al*, 2013: 127,9–128,6 °C).

**Produto:** Bis(4-bromofenilsulfoniltiocarbimoi)dissulfeto de tetrabutilamônio (**8d**).



**FM:** C<sub>46</sub>H<sub>80</sub>N<sub>4</sub>S<sub>6</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>

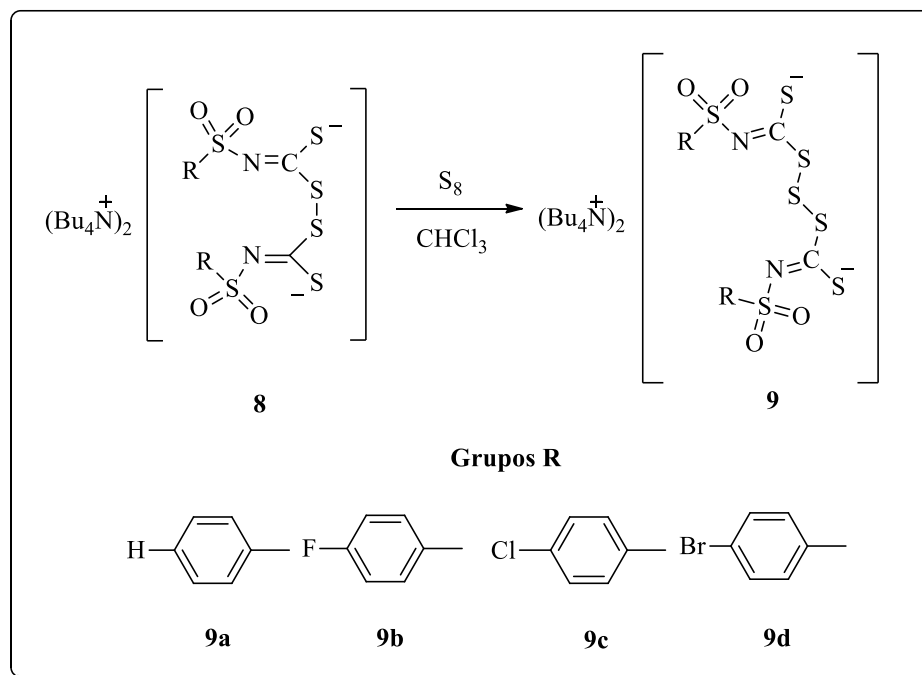
**MM:** 1105,35 g mol<sup>-1</sup>

**Aspecto:** Sólido amarelo

**Infravermelho (Reflectância, v<sub>máx</sub>/ cm<sup>-1</sup>):** 3445, 3071, 2959, 1484, 1406, 1392, 1385, 1280, 1266, 913, 739, 597, 559, 550.

**Tf:** 135,4 – 135,7 °C (ALVES *et al*, 2013: 129,6–129,8 °C).

## 2.2.8. Síntese dos trissulfetos



**Esquema 8:** Reação de formação dos bis(*N-R*-sulfoniltiocarbimoi)trissulfetos de tetrabutílamônio.

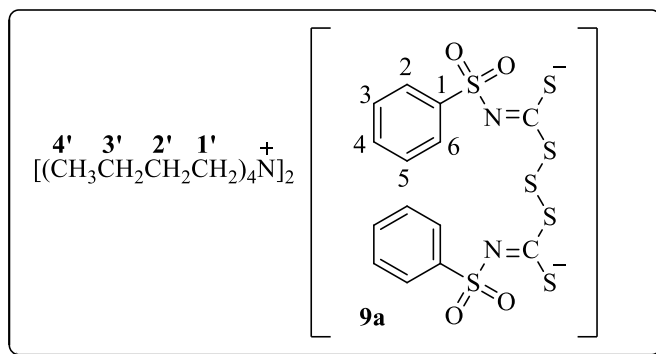
Enxofre elementar ( $S_8$ , 1 mmol) foi adicionado à solução do apropriado bis(*N-R*-sulfoniltiocarbimoi)dissulfeto de tetrabutílamônio (8 mmol) em clorofórmio (50 mL). Uma solução de intensa coloração amarela foi imediatamente formada. A mistura foi agitada por meia hora, à temperatura ambiente. Após este período, a mistura foi filtrada e o solvente foi evaporado. O resíduo oleoso foi triturado com 5-10 mL de éter de petróleo até a obtenção de um sólido. A tabela 7, mostra os rendimentos das reações.

**Tabela 7.** Rendimentos das reações de obtenção dos trissulfetos

Trissulfetos	Rendimento (%)
<b>9a</b>	91
<b>9b</b>	93
<b>9c</b>	91
<b>9d</b>	82

A seguir são mostrados os dados obtidos de cada composto.

**Produto:** Bis(fenilsulfoniltiocarbimoi)trissulfeto de tetrabutilamônio (**9a**).



**FM:** C<sub>46</sub>H<sub>82</sub>N<sub>4</sub>S<sub>7</sub>O<sub>4</sub>

**MM:** 979,63 g mol<sup>-1</sup>

**Aspecto:** sólido amarelo

**Infravermelho: (Reflectância,  $\nu_{\text{máx}}$ / cm<sup>-1</sup>):** 3445, 2959, 2939, 2872, 1472, 1446 1401, 1280, 1144, 1084, 914, 800, 752, 720, 687, 662, 588, 558, 464.

**RMN de <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  0,96 (t, 24H,  $J_{4',3'} = 6$  Hz, H-4'), 1,40 (sext, 16H,  $J_{3',4'} = J_{3',2'} = 6$  Hz, H-3'), 1,55-1,72 (m, 16H, H-2'), 3,20-3,25 (m, 16H, H-1'), 7,30-7,38 (m, 6H, H-3, H-4, H-5), 7,95-8,03 (m, 4H, H-2, H-6).

**RMN de <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  14,0 (C-4'), 20,0 (C-3'), 24,2 (C-2'), 59,2 (C-1'), 127,8 (C-2, C-6), 128,0 (C-3, C-5), 131,0 (C-4), 143,8 (C-1), 197,2 (C-7).

**Análise elementar:** Calculado: C: 56,40 %; H: 8,44 %; N: 5,72 %

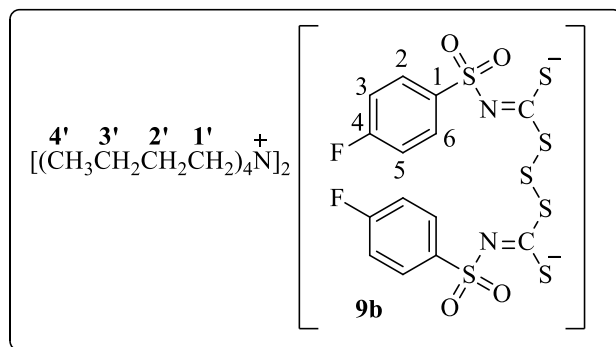
Experimental: C: 54,99 % H: 8,63 %; N: 6,08 %

**EM (modo aniônico),  $m/z$  (%):** Calculado para C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sub>7</sub><sup>2-</sup>: 246,9343

Experimental para C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sub>7</sub><sup>2-</sup>: 246,9389

**Tf:** 130,8-131,5°C

**Produto:** Bis(4-fluorofenilsulfoniltiocarbimoi)trissulfeto de tetrabutilamônio (**9b**).



**FM:** C<sub>46</sub>H<sub>80</sub>N<sub>4</sub>S<sub>7</sub>O<sub>4</sub>F<sub>2</sub>

**MM:** 1015,54 g mol<sup>-1</sup>

**Aspecto:** Sólido amarelo

**Infravermelho: (Reflectância,  $\nu_{\text{máx}}/ \text{cm}^{-1}$ ):** 3445, 2961, 2937, 1486, 1463, 1410, 1397, 1269, 1216, 1155, 1141, 935, 915, 754, 576, 565, 537, 505.

**RMN de <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  0,94 (t, 24H,  $J_{4',3'} = 6$  Hz, H-4'), 1,37 (sext, 16H,  $J_{3',4'} = J_{3',2'} = 6$  Hz, H-3'), 1,50-1,70 (m, 16H, H-2'), 3,13-3,19 (m, 16H, H-1'), 6,97, 7,03\* (t,  $J_{3,2} = J_{5,6} = J_{3,5,F} = 9$  Hz, 4H, H-3, H-5), 7,94-8,00, 8,02-8,05\* (m, 4H, H-2, H-6), (\*baixa intensidade).

**RMN de <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  14,0 (C-4'), 20,0 (C-3'), 24,2 (C-2'), 59,0 (C-1'), 115,0 (d,  $J = 21,8$  Hz, C-3, C-5), 130,4 (d,  $J = 9$  Hz, C-2, C-6), 139,8 (C-1), 164,1 (d,  $J = 248,3$  Hz, C-4), 198,4 (C=N).

**Análise elementar:** Calculado: C: 54,40 %; H: 7,94 %; N: 5,52 %

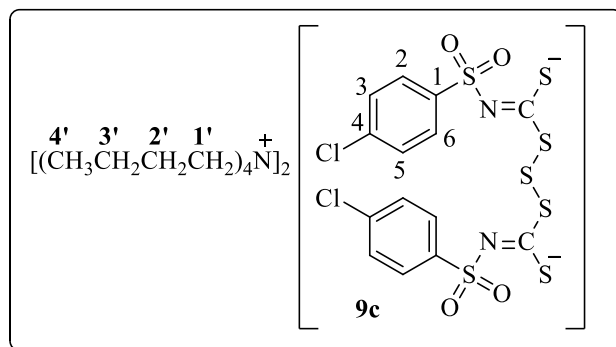
Experimental: C: 54,71 % H: 8,19 %; N: 4,78 %

**EM (modo aniônico),  $m/z$  (%):** Calculado para C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>F<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sub>7</sub><sup>2-</sup>: 264,9249

Experimental para C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>F<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sub>7</sub><sup>2-</sup>: 264,9287

**Tf:** 137,3-138,6 °C

**Produto:** Bis(4-clorofenilsulfoniltiocarbimoi)trissulfeto de tetrabutilamônio (**9c**).



**FM:** C<sub>46</sub>H<sub>80</sub>N<sub>4</sub>S<sub>7</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>

**MM:** 1048,51 g mol<sup>-1</sup>

**Aspecto:** Sólido amarelo

**Infravermelho: (Reflectância,  $\nu_{\text{máx}}$ / cm<sup>-1</sup>):** 3446, 2960, 2873, 1484, 1475, 1406, 1392, 1266, 1143, 912, 561.

**RMN de <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  0,97 (t, 24H,  $J_{4',3'} = 6$  Hz, H-4'), 1,41 (sext, 16H,  $J_{3',4'} = J_{3',2'} = 6$  Hz, H-3'), 1,60-1,65 (m, 16H, H-2'), 3,24-3,30 (m, 16H, H-1'), 7,26, 7,34\* (d,  $J_{3,2} = J_{5,6} = 9$  Hz, 4H, H-3, H-5), 7,90, 7,96\* (d,  $J_{2,3} = J_{6,5} = 9$  Hz, 4H, H-2, H-6), (\*baixa intensidade).

**RMN de <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  14,0 (C-4'), 20,0 (C-3'), 24,2 (C-2'), 59,3 (C-1'), 128,2 (C-2, C-6), 129,4 (C-3, C-5), 136,7 (C-4), 142,3 (C-1), 198,6 (C=N).

**Análise elementar:** Calculado: C: 52,69 %; H: 7,69 %; N: 5,34 %

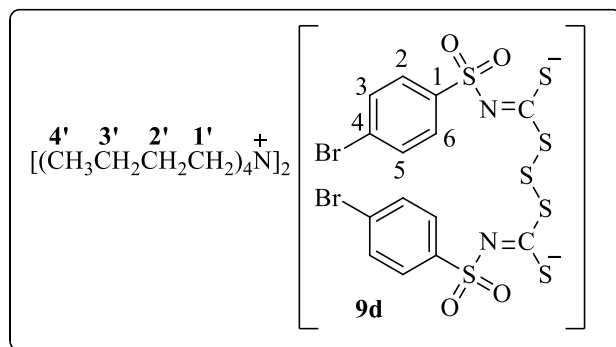
Experimental: C: 52,80 % H: 8,07 %; N: 5,50 %

**EM (modo aniônico),  $m/z$  (%):** Calculado para C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sub>7</sub><sup>2-</sup>: 280,8953

Experimental para C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sub>7</sub><sup>2-</sup>: 280,8939

**Tf:** 126,2-126,9 °C

**Produto:** Bis(4-bromofenilsulfoniltiocarbimoi)trissulfeto de tetrabutilamônio (**9d**).



**FM:** C<sub>46</sub>H<sub>80</sub>N<sub>4</sub>S<sub>7</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>

**MM:** 1137,43 g mol<sup>-1</sup>

**Aspecto:** Sólido amarelo

**Infravermelho: (Reflectância,  $\nu_{\text{máx}}$ / cm<sup>-1</sup>):** 3446, 2960, 2934, 1483, 1405, 1391, 1385, 1266, 1140, 935, 914, 739, 597, 559, 550.

**RMN de <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  0,96 (t, 24H,  $J_{4',3'} = 6$  Hz, H-4'), 1,38 (sext, 16H,  $J_{3',4'} = J_{3',2'} = 6$  Hz, H-3'), 1,59-1,65 (m, 16H, H-2'), 3,22-3,27 (m, 16H, H-1'), 7,42, 7,49\* (d,  $J_{3,2} = J_{5,6} = 9$  Hz, 4H, H-3, H-5), 7,83, 7,88\* (d,  $J_{2,3} = J_{6,5} = 9$  Hz, 4H, H-2, H-6), (\*baixa intensidade).

**RMN de <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  14,0 (C-4'), 20,0 (C-3'), 24,2 (C-2'), 59,0 (C-1'), 125,2 (C-4), 129,6 (C-2, C-6), 131,2 (C-3, C-5), 142,9 (C-1), 198,7 (C=N).

**Análise elementar:** Calculado: C: 48,7 %; H: 7,09 %; N: 4,93 %

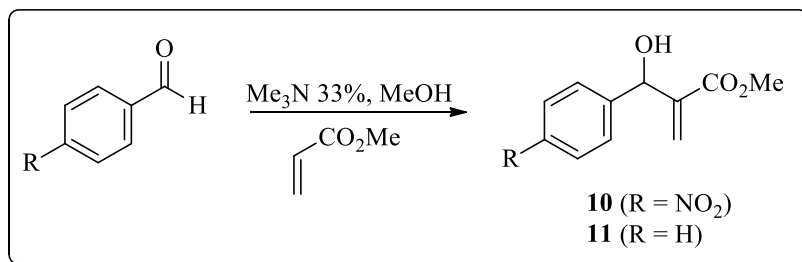
Experimental: C: 47,12 % H: 7,01 %; N: 4,99 %

**EM (modo aniônico),  $m/z$  (%):** Calculado para C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sub>7</sub><sup>2-</sup>: 325,8438

Experimental para C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sub>7</sub><sup>2-</sup>: 325,8408

**Tf:** 128,2-129,2 °C

### 2.2.9. Síntese do 2-(hidroxi(4-R-fenil)metil)acrilato de metila



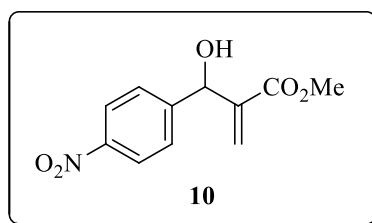
#### Esquema 9. Reação de formação dos adutos de Morita-Baylis-Hillman (**10/11**).

A um balão de 25,0 mL foram adicionados 0,604 g de 4-nitrobenzaldeído (4 mmol), 5 mL de metanol, 0,9 mL (5 mmol) de trimetilamina 33% v/v e 2,2 mL (12 mmol) de acrilato de metila. Após 2 horas de agitação, adicionaram-se 5 mL de água e 20 mL de clorofórmio. Transferiu-se a mistura para um funil de decantação e extraiu-se com clorofórmio (3 x 20 mL). As fases orgânicas foram reunidas, secadas com sulfato de magnésio anidro e o filtrado foi concentrado em evaporador rotatório sob vácuo e à temperatura ambiente. O resíduo foi posteriormente purificado por cromatografia em coluna de sílica gel (hexano/AcOEt 4:1) obtendo-se o produto **10**, um sólido amarelo, com rendimento de 84%.

O produto **11** foi obtido como um óleo incolor com rendimento de 82%, seguindo o mesmo procedimento, com os seguintes reagentes: 1,0 mL de benzaldeído (10 mmol) recém destilado, 5 ml de metanol, 1,8 mL (10 mmol) de trimetilamina 33% v/v e 5,5 mL (30 mmol) de acrilato de metila.

A seguir são mostrados os dados obtidos para os compostos **10** e **11**.

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



**FM:** C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>5</sub>

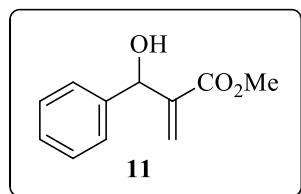
**MM:** 237,06 g mol<sup>-1</sup>

**Aspecto:** Óleo amarelo

CCD: 0,20 (hexano / AcOEt 4:1)

Infravermelho (Reflectância,  $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$ ): 3453, 2953, 2921, 1711, 1517, 1439, 1343, 1147, 1043, 963, 824.

Produto: 2-[hidroxi(fenil)metil]acrilato de metila (**11**).



FM:  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3$

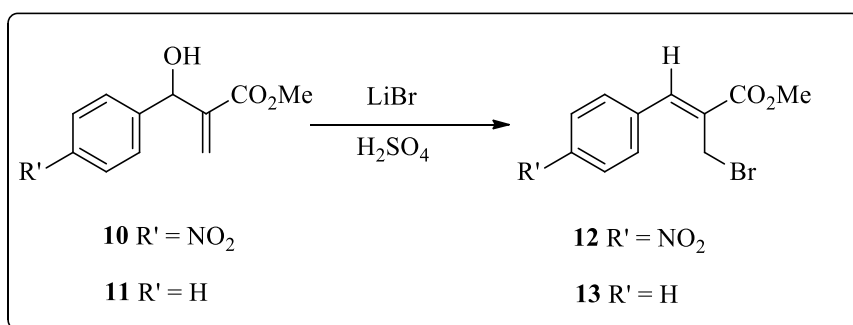
MM:  $192,08\text{ g mol}^{-1}$

Aspecto: Líquido incolor

CCD: 0,27 (hexano / AcOEt 4:1)

Infravermelho (Reflectância,  $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$ ): 3440, 3062, 3030, 2952, 2922, 2852, 1718, 1628, 1492, 1438, 1278, 1194, 1150, 1080, 1042, 958, 840, 766, 700.

### 2.2.10. Síntese do (Z)-2-(bromometil)-3-(4-R-fenil)acrilato de metila



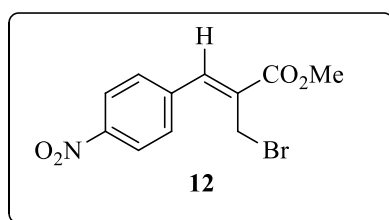
**Esquema 10.** Reação de formação dos brometos de Morita-Baylis-Hillman.

A um balão de 25,0 mL adicionaram-se 2,5 mmol de **10** ou **11** e 8,0 mL de acetonitrila em banho de gelo (0 a 5 °C). Em seguida adicionaram-se 0,660 g (7,6 mmol) de brometo de lítio e 0,51 mL (9,5 mmol) de ácido sulfúrico 96%. A mistura ficou sob agitação à temperatura ambiente por um período de 5 horas para o composto **10** ou 1 hora para o composto **11**. Após este tempo, a mistura foi diluída com 10,0 mL

de diclorometano, transferida para um funil de decantação e lavada com água (2 x 10,0 mL),  $\text{NaHCO}_3(\text{sat})$  (2 x 10,0 mL) e  $\text{NaCl}(\text{sat})$  (2 x 10,0 mL). A fase orgânica foi secada com sulfato de magnésio anidro e, após filtração, o filtrado foi concentrado em evaporador rotatório sob vácuo e à temperatura ambiente. O resíduo foi purificado por cromatografia em coluna de sílica gel (hexano/AcOEt/DCM 3:1:3) obtendo-se o produto **12**, um sólido amarelo, com rendimento de 86%, e o produto **13**, um óleo incolor com rendimento de 90%.

A seguir são mostrados os dados obtidos do composto **12**.

**Produto:** (Z)-2-(bromometil)-3-(4-nitrofenil)acrilato de metila (**12**).



**FM:**  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{BrNO}_4$

**MM:**  $300,99 \text{ g mol}^{-1}$

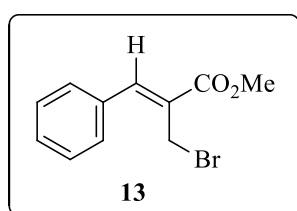
**Aspecto:** sólido amarelo

**CCD:**  $R_f = 0,85$  (hexano/AcOEt/DCM 3:1:3)

**Infravermelho (Reflectância,  $\nu_{\text{máx}}/ \text{cm}^{-1}$ ):** 3100, 3077, 2920, 2849, 1713, 1513, 1343, 1271, 1154, 936, 856, 770, 686, 495.

**Tf:** 124 - 124,5 °C (YADAV *et al*, 2001: 125 °C).

**Produto:** (Z)-2-(bromometil)-3-fenilacrilato de metila (**13**).



**FM:**  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{BrO}_2$

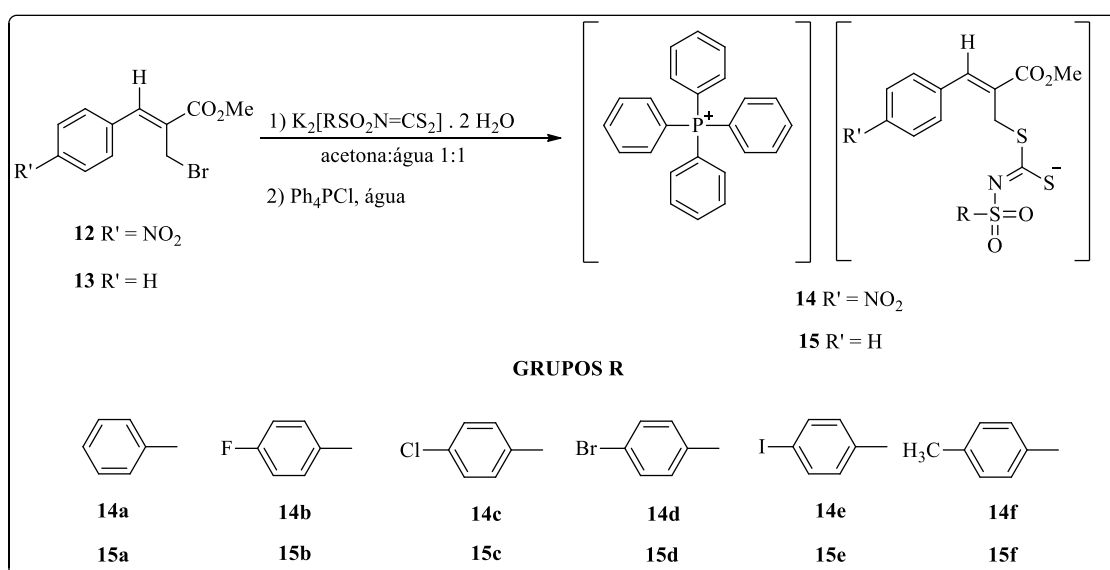
MM: 255,11 g mol<sup>-1</sup>

Aspecto: óleo amarelado

CCD: Rf = 0,86 (hexano/AcOEt/DCM 3:1:3)

Infravermelho (Reflectância,  $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$ ): 3043, 2969, 1714, 1633, 1588, 1470, 1136, 1068, 715.

### 2.2.11. Síntese dos (Z)-2-(metoxicarbonil)-3-(4-R'-fenil)alil-R-sulfonilcarboimidoditioato de tetrafenilfosfônio.



**Esquema 11.** Reação de formação dos (Z)-2-(metoxicarbonil)-3-(4-R'-fenil)alil-R-sulfonilcarbonimidoditioato de tetrafenilfosfônio.

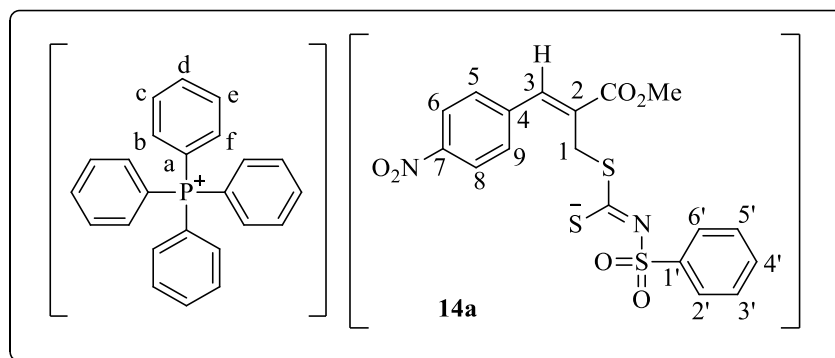
A um balão de fundo redondo adicionaram-se (0,36 mmol) do ditiocarbimato de potássio (**3a-f**), 5,0 mL de acetona e 5,0 mL de água e lentamente 0,3 mmol do brometo de Morita-Baylis-Hillman **12** ou **13**. Após 15 minutos sob agitação, foram adicionados 5 mL de água e 20 mL de acetato de etila. Em funil de decantação foram realizadas extrações com acetato de etila (3 x 10 mL). As fases orgânicas foram reunidas e o filtrado foi concentrado em evaporador rotatório sob vácuo e à temperatura ambiente. O resíduo obtido foi dissolvido em água e foram adicionados 0,3 mmol de cloreto de tetrafenilfosfônio. Após 10 minutos de agitação, o sólido amarelo obtido foi filtrado em funil de vidro sinterizado G4 a pressão reduzida, lavados com água e mantido em dessecador sob vácuo, até massa constante. A **Tabela 8** mostra os rendimentos dessas reações.

**Tabela 8.** Rendimentos das reações de obtenção dos alilditiocarbimatos

Alilditiocarbimato	Rendimento (%)
<b>14a</b>	97
<b>14b</b>	99
<b>14c</b>	98
<b>14d</b>	99
<b>14e</b>	95
<b>14f</b>	93
<b>15a</b>	96
<b>15b</b>	98
<b>15c</b>	99
<b>15d</b>	99
<b>15e</b>	94
<b>15f</b>	91

A seguir são mostrados os dados obtidos para os compostos **14a-f** e **15a-f**.

**Produto:** (Z)-2-(metoxicarbonil)-3-(4-nitrofenil)alil-fenilsulfonilcarboimidoditioato de tetrafenilfosfônio (**14a**).



**FM:** C<sub>42</sub>H<sub>35</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>PS<sub>3</sub>

**MM:** 790,91 g mol<sup>-1</sup>

**Aspecto:** Sólido amarelo

**Infravermelho:** (Reflectância,  $\nu_{\text{máx}}$ / cm<sup>-1</sup>): 3064, 2956, 1714, 1516, 1373, 1274, 1135, 1107, 1083, 936, 833, 572, 524.

**RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  3,76 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 4,20 (s, 2H, H1), 7,33-7,34 (m, 3H, H-5', H-4', H-3'), 7,58-7,72 (m, 12H, H-2', H-6', H-3, H<sub>b</sub>, H<sub>f</sub>, resíduo  $\text{PPh}_4^+$ ), 7,73-7,85 (m, 10H, H-5, H-9, H<sub>c</sub>, H<sub>e</sub>), 7,87-7,98 (m, 5H, H<sub>d</sub>, resíduo  $\text{PPh}_4^+$ ), 8,10 (d, 2H,  $^3J_{6,5} = ^3J_{8,9} = 9$  Hz, H-6, H-8).

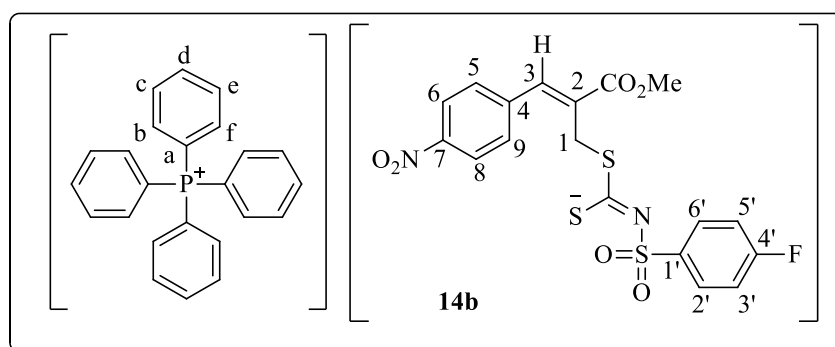
**RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  33,4 (C-1), 52,7 ( $\text{OCH}_3$ ), 117,7 (d,  $^1J_{\text{Ca-P}} = 89$  Hz, Ca), 123,9 (C-6, C-8), 127,8 (C-2', C-6'), 128,2 (C-3', C-5'), 130,7 (C-4'), 131,0 (d,  $^2J_{\text{Cb,Cf-P}} = 12,8$  Hz, Cb), 131,1 (C-3), 131,9 (C-2), 134,6 (d,  $^3J_{\text{Ce,Cc-P}} = 9,8$  Hz, Cc), 136,0 (d,  $^4J_{\text{Cd-P}} = 3$  Hz, Cd), 138,0 (C-5, C-9), 141,7 (C-4), 143,7 (C-1'), 147,5 (C-7), 167,8 (C=O), 200,7 (C=N).

**EM (modo aniônico),  $m/z$  (%):** Calculado para  $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_3^{2-}$ : 451,0092

Experimental para  $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_3^{2-}$ : 451,0105

**Tf:** 157,6-158,5 °C

**Produto:** (*Z*)-2-(metoxicarbonil)-3-(4-nitrofenil)alil-(4-fluorofenil)sulfonilcarboimidoditioato de tetrafenilfosfônio (**14b**).



**FM:**  $\text{C}_{42}\text{H}_{34}\text{FN}_2\text{O}_6\text{PS}_3$

**MM:** 808,90 g mol<sup>-1</sup>

**Aspecto:** Sólido amarelo

**Infravermelho: (Reflectância,  $\nu_{\text{máx}}$ / cm<sup>-1</sup>):** 3059, 2953, 2926, 2853, 1711, 1589, 1516, 1488, 1436, 1364, 1342, 1299, 1264, 1221, 1205, 1189, 1140, 1107, 1082, 996, 942, 852, 834, 784, 753, 722, 687, 648, 560, 541, 525, 502, 456.

**RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  3,76 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 4,19 (s, 2H, H-1), 6,95 (t, 2H,  $^3J_{3',2'} = ^3J_{5',6'} = ^3J_{3',5',\text{F}} = 9$  Hz, H-5', H-3'), 7,56-7,73 (m, 12H, H-3, H<sub>a</sub>, H<sub>f</sub>, resíduo

Ph<sub>4</sub>P<sup>+</sup>) 7,75-7,86 (m, 10H, H<sub>c</sub>, H<sub>e</sub>, H-5, H-9), 7,88-7,99 (m, 6H, H-2', H-6', H<sub>d</sub>), 8,11 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>6,5</sub> = <sup>3</sup>J<sub>8,9</sub> = 6 Hz, H-6, H-8).

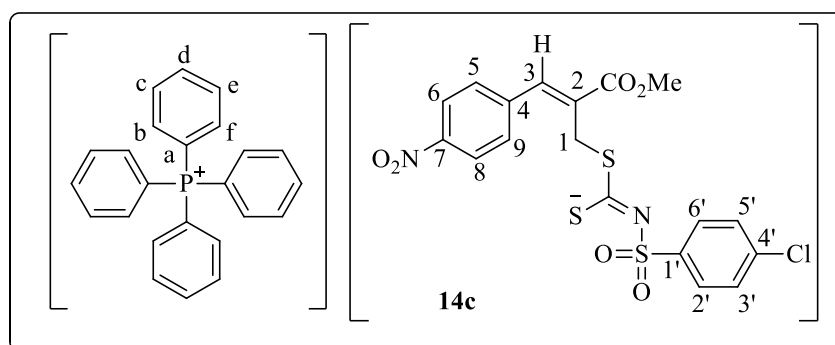
**RMN de <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ 33,4 (C-1), 52,8 (OCH<sub>3</sub>), 114,6 (d, <sup>2</sup>J<sub>C3',C5'-F</sub> = 22,5 Hz, C-5', C-3'), 117,7 (d, <sup>1</sup>J<sub>Ca-P</sub> = 90 Hz, Ca), 123,9 (C-6, C-8), 130,8 (d, <sup>3</sup>J<sub>F-C2',C6'</sub> = 9,0 Hz, C-2', C-6'), 131,0 (d, <sup>2</sup>J<sub>Cb,Cf-P</sub> = 12,8 Hz, Cb, Cf, C-3), 131,8 (C-2), 134,6 (d, <sup>3</sup>J<sub>Ce,Cc-P</sub> = 9,8 Hz, Ce, Cc), 136,0 (d, <sup>4</sup>J<sub>Cd-P</sub> = 3 Hz, Cd), 138,0 (C-5, C-9), 139,6 (d, <sup>4</sup>J<sub>C1'-F</sub> = 2,3 Hz, C-1'), 141,6 (C-4), 147,5 (C-7), 164,1 (d, <sup>1</sup>J<sub>C4'-F</sub> = 252,8 Hz, C-4'), 167,8 (C=O), 201,5 (C=N).

**EM (modo aniônico), m/z (%):** Calculado para C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>FN<sub>2</sub>O<sub>6</sub>S<sub>3</sub><sup>2-</sup>: 469,0004

Experimental para C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>FN<sub>2</sub>O<sub>6</sub>S<sub>3</sub><sup>2-</sup>: 469,0010

**Tf:** 147,4 – 148,0 °C

**Produto:** (Z)-2-(metoxicarbonil)-3-(4-nitrofenil)alil-(4-clorofenil)sulfonilcarboimidoditioato de tetrafenilfosfônio (**14c**).



**FM:** C<sub>42</sub>H<sub>34</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>6</sub>PS<sub>3</sub>

**MM:** 825,35 g mol<sup>-1</sup>

**Aspecto:** Sólido amarelo

**Infravermelho: (Reflectância, ν<sub>máx</sub>/ cm<sup>-1</sup>):** 3056, 1708, 1585, 1514, 1435, 1340, 1265, 113, 1106, 1082, 1013, 995, 939, 850, 815, 782, 749, 720, 686, 612, 591, 557, 523, 471.

**RMN de <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ 3,76 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 4,20 (s, 2H, H-1), 7,25 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>3',2'</sub> = <sup>3</sup>J<sub>5',6'</sub> = 9 Hz, H-5', H-3', CHCl<sub>3</sub> residual), 7,56-7,73 (m, 12H, H-3, H<sub>a</sub>, H<sub>f</sub>, resíduo Ph<sub>4</sub>P<sup>+</sup>) 7,75-7,86 (m, 10H, H<sub>c</sub>, H<sub>e</sub>, H-5, H-9), 7,88-7,91 (m, 6H, H-2', H-6', H<sub>d</sub>), 8,11 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>6,5</sub> = <sup>3</sup>J<sub>8,9</sub> = 6 Hz, H-6, H-8).

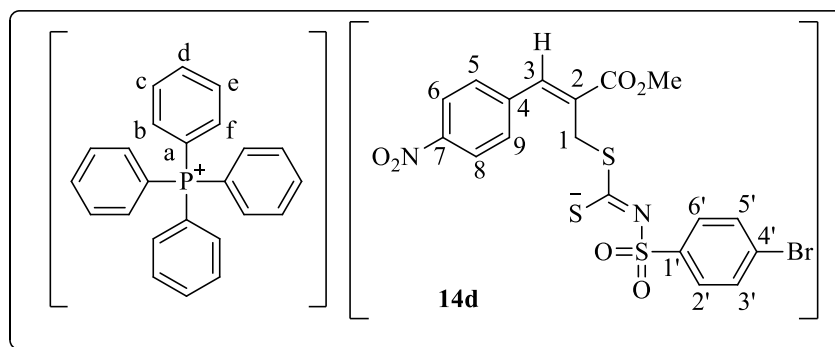
**RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  33,5 (C-1), 52,7 (OCH<sub>3</sub>), 117,7 (d,  $^1J_{\text{Ca-P}} = 85,5$  Hz, Ca), 123,9 (C-6, C-8), 127,8 (C-2', C-6'), 129,9 (C-3', C-5'), 131,0 (d,  $^2J_{\text{Cb,Cf-P}} = 12,8$  Hz, Cb, Cf, C-3), 131,7 (C-2), 134,6 (d,  $^3J_{\text{Ce,Cc}} = 9,8$  Hz, Ce, Cc), 136,0 (d,  $^4J_{\text{Cd-P}} = 3$  Hz, Cd), 136,1 (C-4'), 138,1 (C-5, C-9), 141,7 (C-4), 142,1 (C-1'), 147,5 (C-7), 167,8 (C=O), 201,5 (C=N).

**EM (modo aniônico),  $m/z$  (%):** Calculado para  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{ClN}_2\text{O}_6\text{S}_3^{2-}$ : 484,9708

Experimental para  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{ClN}_2\text{O}_6\text{S}_3^{2-}$ : 484,9712

**Tf:** 140,8 – 141,0 °C

**Produto:** (Z)-2-(metoxicarbonil)-3-(4-nitrofenil)alil-(4-bromofenil)sulfonilcarboimidoditioato de tetrafenilfosfônio (**14d**).



**FM:**  $\text{C}_{42}\text{H}_{34}\text{BrN}_2\text{O}_6\text{PS}_3$

**MM:** 869,80 g mol<sup>-1</sup>

**Aspecto:** Sólido amarelo

**Infravermelho: (Reflectância,  $\nu_{\text{máx}}/ \text{cm}^{-1}$ ):** 3059, 1708, 1591, 1572, 1514, 1483, 1469, 1435, 1365, 1340, 1262, 1138, 1106, 1080, 1009, 995, 942, 851, 813, 783, 753, 735, 720, 686, 600, 556, 522, 452.

**RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  3,78 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 4,21 (s, 2H, H-1), 7,43 (d, 2H,  $^3J_{3,2'} = ^3J_{5',6'} = 9$  Hz, H-5', H-3'), 7,58-7,73 (m, 12H, H-3, H<sub>a</sub>, H<sub>f</sub>, resíduo  $\text{Ph}_4\text{P}^+$ ) 7,73-7,84 (m, 10H, H<sub>c</sub>, H<sub>e</sub>, H-5, H-9), 7,87-7,92 (m, 6H, H-2', H-6', H<sub>d</sub>), 8,14 (d, 2H,  $^3J_{6,5} = ^3J_{8,9} = 6$  Hz, H-6, H-8).

**RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  33,5 (C-1), 52,6 (OCH<sub>3</sub>), 117,6 (d,  $^1J_{\text{Ca-P}} = 89,3$  Hz, Ca), 123,9 (C-6, C-8), 125,3 (C-4'), 130,1 (C-2', C-6'), 130,9 (C-3', C-5'), 131,0 (d,

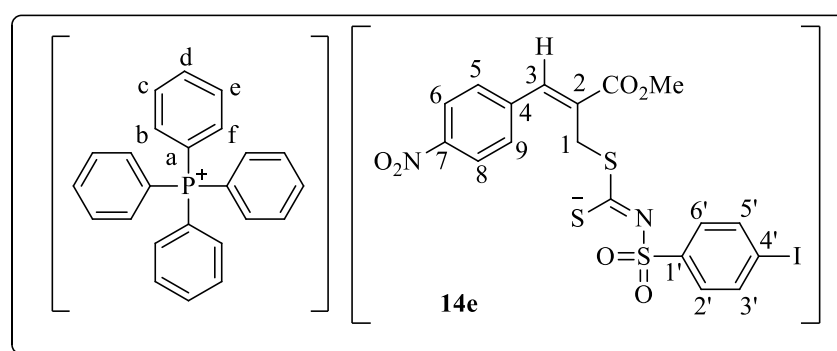
$^2J_{\text{Cb,Cf-P}} = 12,8$  Hz, Cb, Cf, C-3), 131,7 (C-2), 134,6 (d,  $^3J_{\text{Ce,Cc-P}} = 10,5$  Hz, Ce, Cc), 136,0 (d,  $^4J_{\text{Cd-P}} = 3$  Hz, Cd), 138,2 (C-5, C-9), 141,6 (C-4), 142,6 (C-1'), 147,5 (C-7), 167,8 (C=O), 201,6 (C=N).

**EM (modo aniônico),  $m/z$  (%):** Calculado para  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{BrN}_2\text{O}_6\text{S}_3^{2-}$ : 530,9177

Experimental para  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{BrN}_2\text{O}_6\text{S}_3^{2-}$ : 530,9190

**Tf:** 105,4 – 106,8 °C

**Produto:** (Z)-2-(metoxicarbonil)-3-(4-nitrofenil)alil-(4-iodofenil)sulfonilcarboimidoditioato de tetrafenilfosfônio (**14e**).



**FM:**  $\text{C}_{42}\text{H}_{34}\text{IN}_2\text{O}_6\text{PS}_3$

**MM:** 916,80g mol<sup>-1</sup>

**Aspecto:** Sólido amarelo

**Infravermelho: (Reflectância,  $\nu_{\text{máx}}$ / cm<sup>-1</sup>):** 3055, 1710, 1620, 1594, 1567, 1514, 1434, 1341, 1261, 1203, 1139, 1107, 1078, 1005, 942, 848, 810, 788, 753, 726, 685, 600, 554, 523.

**RMN de <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  3,78 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 4,21 (s, 2H, H-1), 7,43 (d, 2H,  $^3J_{3',2'} = ^3J_{5',6'} = 9$  Hz, H-5', H-3'), 7,59-7,71 (m, 17H, H-3, H-2', H-6', H<sub>a</sub>, H<sub>f</sub>, resíduo Ph<sub>4</sub>P<sup>+</sup>) 7,73-7,81 (m, 10H, H<sub>c</sub>, H<sub>e</sub>, H-5, H-9), 7,87-7,92 (m, 5H, H<sub>d</sub>, resíduo Ph<sub>4</sub>P<sup>+</sup>), 8,14 (d, 2H,  $^3J_{6,5} = ^3J_{8,9} = 9$  Hz, H-6, H-8).

**RMN de <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  33,5 (C-1), 52,9 (OCH<sub>3</sub>), 97,7 (C-4'), 117,7 (d,  $^1J_{\text{Ca-P}} = 88,5$  Hz, Ca), 123,9 (C-6, C-8), 130,1 (C-2', C-6'), 131,0 (d,  $^2J_{\text{Cb,Cf-P}} = 12,8$  Hz, Cb, Cf, C-3), 131,7 (C-2), 134,6 (d,  $^3J_{\text{Ce,Cc-P}} = 10,5$  Hz, Ce, Cc), 136,0 (d,  $^4J_{\text{Cd-P}} = 3$  Hz, Cd),

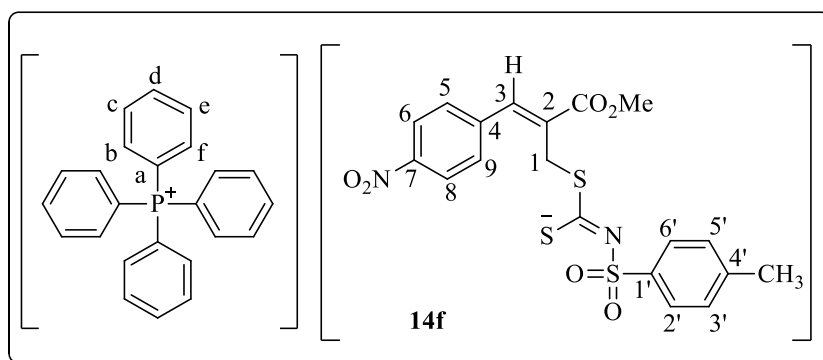
136,9 (C-3', C-5'), 138,2 (C-5, C-9), 141,6 (C-4), 143,3 (C-1'), 147,5 (C-7), 167,9 (C=O), 201,5 (C=N).

**EM (modo aniônico), m/z (%):** Calculado para C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>IN<sub>2</sub>O<sub>6</sub>S<sub>3</sub><sup>2-</sup>: 576,9064

Experimental para C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>IN<sub>2</sub>O<sub>6</sub>S<sub>3</sub><sup>2-</sup>: 576,9087

**Tf:** 129,7-131,5 °C

**Produto:** (Z)-2-(metoxicarbonil)-3-(4-nitrofenil)alil-(4-metilfenil)sulfonilcarboimidoditioato de tetrafenilfosfônio (**14f**).



**FM:** C<sub>43</sub>H<sub>37</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>PS<sub>3</sub>

**MM:** 804,93 g mol<sup>-1</sup>

**Aspecto:** Sólido amarelo

**Infravermelho: (Reflectância, v<sub>máx</sub>/ cm<sup>-1</sup>):** 3054, 1707, 1629, 1590, 1437, 1331, 1269, 1215, 1134, 1108, 1082, 1065, 928, 848, 810, 788, 756, 726, 685, 600, 554, 523.

**RMN de <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ 2,32 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3,76 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 4,20 (s, 2H, H-1), 7,13 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>3',2'</sub> = <sup>3</sup>J<sub>5',6'</sub> = 9 Hz, H-5', H-3'), 7,58-7,73 (m, 11H, H-3, H<sub>a</sub>, H<sub>f</sub>, resíduo Ph<sub>4</sub>P<sup>+</sup>) 7,75-7,86 (m, 10H, H<sub>c</sub>, H<sub>e</sub>, H-5, H-9), 7,88-7,91 (m, 6H, H-2', H-6', H<sub>d</sub>), 8,11 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>6,5</sub> = <sup>3</sup>J<sub>8,9</sub> = 9 Hz, H-6, H-8).

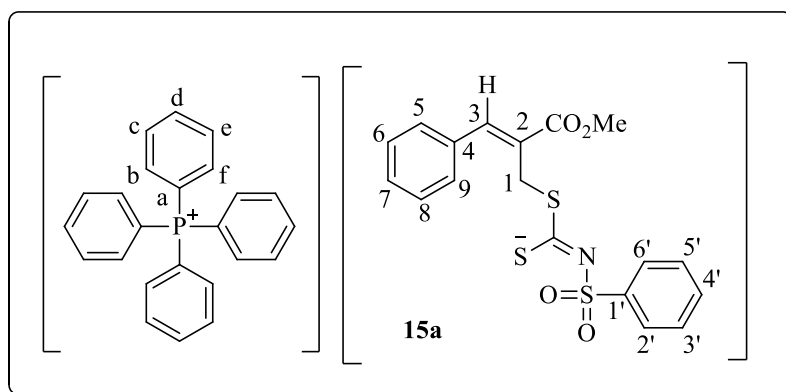
**RMN de <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ 21,7 (CH<sub>3</sub>), 33,4 (C-1), 52,7 (OCH<sub>3</sub>), 117,0 (d, <sup>1</sup>J<sub>Ca-P</sub> = 89 Hz, Ca), 123,9 (C-6, C-8), 128,2 (C2', C6'), 128,4 (C3', C5'), 131,0 (d, <sup>2</sup>J<sub>Cb,Cf-P</sub> = 13 Hz, Cb, Cf, C-3), 131,2 (C-3), 131,8 (C-2), 134,5 (d, <sup>3</sup>J<sub>Ce,Cc-P</sub> = 10 Hz, Cc, Ce), 136,0 (d, <sup>4</sup>J<sub>Cd-P</sub> = 3 Hz, Cd), 138,0 (C-5, C-9), 140,7 (C-4'), 140,9 (C-1'), 141,6 (C-4), 147,4 (C-7), 167,8 (C=O), 200,4 (C=N).

**EM (modo aniônico), m/z (%):** Calculado para  $C_{19}H_{17}N_2O_6S_3^{2-}$ : 465,0254

Experimental para  $C_{19}H_{17}N_2O_6S_3^{2-}$ : 465,0260

**Tf:** 126,8-127,0 °C

**Produto:** (Z)-2-(metoxicarbonil)-3-fenilalilfenilsulfonilcarboimidoditioato de tetrafenilfosfônio (**15a**).



**FM:**  $C_{42}H_{36}NO_4PS_3$

**MM:** 745,15 g mol<sup>-1</sup>

**Aspecto:** Sólido amarelo

**Infravermelho: (Reflectância,  $\nu_{\text{máx}}$ / cm<sup>-1</sup>):** 3055, 2947, 1703, 1622, 1595, 1483, 1435, 1362, 1263, 1138, 1107, 1082, 941, 752, 719, 685, 557, 523.

**RMN de <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  3,72 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 4,20 (s, 2H, H<sub>1</sub>), 7,22-7,33 (m, 7H, H-5', H-4', H-3', H-6, H-7, H-8, CHCl<sub>3</sub> residual), 7,53 (d, 2H,  $^3J_{5,6} = ^3J_{9,8} = 6$  Hz, H-5, H-9), 7,58-7,66 (m, 9H, H-3, H<sub>b</sub>, H<sub>f</sub>), 7,72-7,78 (m, 8H, H<sub>c</sub>, H<sub>e</sub>), 7,84-7,89 (m, 4H, H<sub>d</sub>), 7,97 (d, 2H,  $^3J_{6',5'} = ^3J_{2',3'} = 6$  Hz, H-6', H-2').

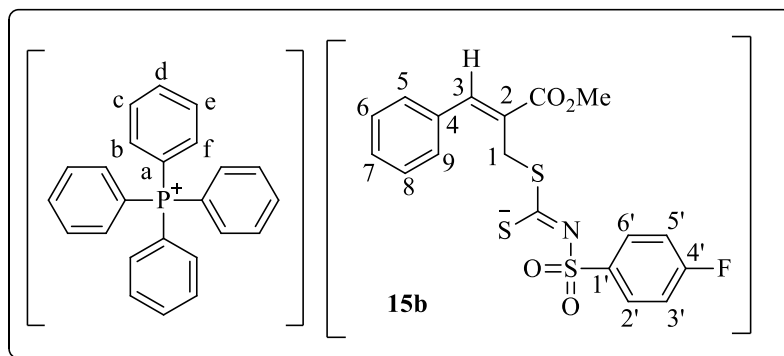
**RMN de <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  33,4 (C-1), 52,7 (OCH<sub>3</sub>), 117,7 (d,  $^1J_{\text{Ca-P}} = 89$  Hz, Ca), 127,5 (C-2), 127,8 (C-2', C-6'), 128,1 (C-3', C-5'), 128,8 (C-8, C-6), 129,0 (C-7), 130,4 (C-9, C-5), 130,5 (C-4'), 131,0 (d,  $^2J_{\text{Cb,Cf-P}} = 12,8$  Hz, C<sub>b</sub>), 134,6 (d,  $^3J_{\text{Cc,Cc-P}} = 9,8$  Hz, C<sub>c</sub>), 135,1 (C-4), 136,0 (d,  $^4J_{\text{Cd-P}} = 3$  Hz, C<sub>d</sub>), 141,5 (C-3), 143,9 (C-1'), 168,5 (C=O), 201,8 (C=N).

**EM (modo aniônico), m/z (%):** Calculado para  $C_{18}H_{16}NO_4S_3^{2-}$ : 406,0241

Experimental para  $C_{19}H_{17}N_2O_6S_3^{2-}$ : 406,0252

**Tf:** 52,8-54,4 °C

**Produto:** (Z)-2-(metoxicarbonil)-3-fenilalil-(4-fluorofenil)sulfonilcarboimidoditioato de tetrafenilfosfônio (**15b**).



**FM:** C<sub>42</sub>H<sub>35</sub>FNO<sub>4</sub>PS<sub>3</sub>

**MM:** 763,90 g mol<sup>-1</sup>

**Aspecto:** Sólido amarelo

**Infravermelho:** (Reflectância,  $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$ ): 3057, 2949, 1703, 1587, 1487, 1435, 1362, 1265, 1138, 1107, 1082, 939, 833, 721, 687, 523.

**RMN de <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  3,72 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 4,20 (s, 2H, H-1), 6,95 (t, 2H, <sup>3</sup>J<sub>3',2'</sub> = <sup>3</sup>J<sub>5',6'</sub> = <sup>3</sup>J<sub>3',5',F</sub> = 9 Hz, H-5', H-3'), 7,22-7,33 (m, 4H, H-6, H-7, H-8, CHCl<sub>3</sub> residual), 7,52 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>5,6</sub> = <sup>3</sup>J<sub>9,8</sub> = 6 Hz, H-5, H-9), 7,58-7,66 (m, 9H, H-3, H<sub>a</sub>, H<sub>f</sub>), 7,72-7,78 (m, 8H, H<sub>c</sub>, H<sub>e</sub>), 7,85-7,90 (m, 4H, H<sub>d</sub>), 7,95-7,99 (m, 2H, H-2', H-6').

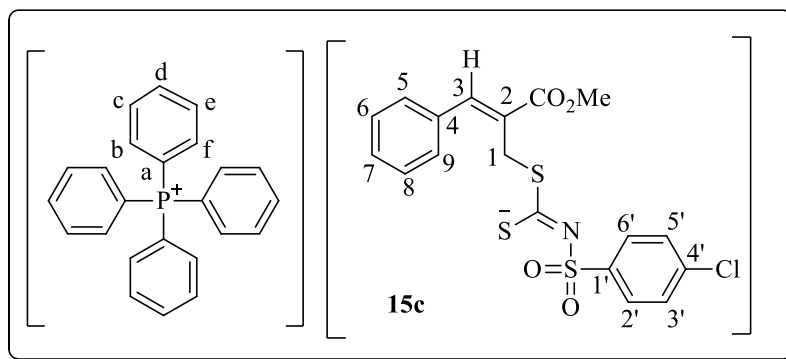
**RMN de <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  33,8 (C-1), 52,3 (OCH<sub>3</sub>), 114,6 (d, <sup>2</sup>J<sub>C3',C5'-F</sub> = 22 Hz, C-5', C-3'), 117,7 (d, <sup>1</sup>J<sub>Ca-P</sub> = 90 Hz, Ca), 127,6 (C-2), 128,8 (C-8, C-6), 129,0 (C-7), 130,4 (C-9, C-5), 130,7 (d, <sup>3</sup>J<sub>F-C2',C6'</sub> = 9,0 Hz, C-2', C-6'), 131,0 (d, <sup>2</sup>J<sub>Cb,Cf-P</sub> = 12,8 Hz, Cb, Cf, C-3), 134,6 (d, <sup>3</sup>J<sub>Ce,Cc-P</sub> = 9,8 Hz, Ce, Cc), 135,1 (C-4), 136,0 (d, <sup>4</sup>J<sub>Cd-P</sub> = 3 Hz, Cd), 138,0 (C-5, C-9), 140,0 (d, <sup>4</sup>J<sub>C1'-F</sub> = 2,3 Hz, C-1'), 141,5 (C-3), 164,0 (d, <sup>1</sup>J<sub>C4'-F</sub> = 246,8 Hz, C-4'), 168,5 (C=O), 202,2 (C=N).

**EM (modo aniônico), m/z (%):** Calculado para C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>FNO<sub>4</sub>S<sub>3</sub><sup>2-</sup>: 424,0147

Experimental para C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>FNO<sub>4</sub>S<sub>3</sub><sup>2-</sup>: 424,0163

**Tf:** 57,8-59,1 °C

**Produto:** (Z)-2-(metoxicarbonil)-3-fenilalil-(4-clorofenil)sulfonilcarboimidoditioato de tetrafenilfosfônio (**15c**).



**FM:** C<sub>42</sub>H<sub>35</sub>ClNO<sub>4</sub>PS<sub>3</sub>

**MM:** 780,35 g mol<sup>-1</sup>

**Aspecto:** Sólido amarelo

**Infravermelho:** (**Reflectância**,  $v_{\text{máx}}/ \text{cm}^{-1}$ ): 3059, 2949, 1703, 1622, 1583, 1483, 1435, 1363, 1265, 1140, 1107, 1082, 945, 816, 748, 721, 687, 557, 523.

**RMN de <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  3,72 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 4,20 (s, 2H, H1), 7,22-7,34 (m, 6H, H-5', H-3', H-6, H-7, H-8, CHCl<sub>3</sub> residual), 7,51-7,62 (m, 10H, H<sub>b</sub>, H<sub>f</sub>, H-5, H-9), 7,66 (s, 1H, H-3), 7,71-7,77 (m, 8H, H<sub>c</sub>, H<sub>e</sub>), 7,84-7,92 (m, 6H, H<sub>d</sub>, H-6', H-2').

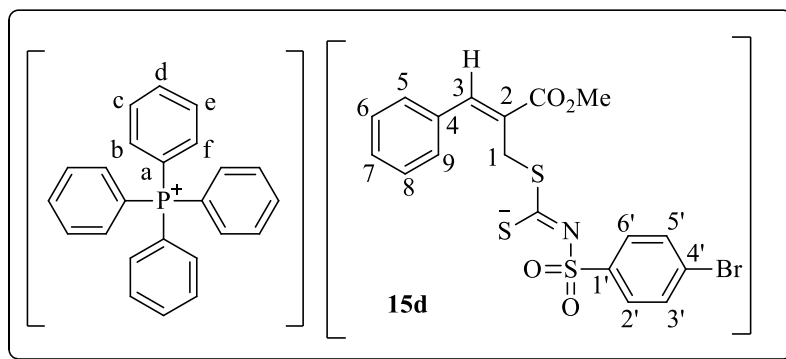
**RMN de <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  33,8 (C-1), 52,4 (OCH<sub>3</sub>), 117,7 (d,  $^1J_{\text{Ca-P}} = 89$  Hz, Ca), 127,5 (C-2), 127,9 (C-2', C-6'), 128,8 (C-8, C-6), 129,0 (C-7), 129,9 (C-3', C-5'), 130,4 (C-9, C-5), 131,0 (d,  $^2J_{\text{Cb,Cf-P}} = 12,8$  Hz, Cb), 134,6 (d,  $^3J_{\text{Cc,Cc-P}} = 9,8$  Hz, Cc), 135,1 (C-4), 136,0 (d,  $^4J_{\text{Cd-P}} = 3$  Hz, Cd), 136,4 (C-4'), 141,6 (C-3), 142,4 (C-1'), 168,5 (C=O), 202,6 (C=N).

**EM (modo aniônico), m/z (%):** Calculado para C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>ClNO<sub>4</sub>S<sub>3</sub><sup>2-</sup>: 439,9852

Experimental para C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>ClNO<sub>4</sub>S<sub>3</sub><sup>2-</sup>: 439,9871

**Tf:** 61,9-62,5 °C

**Produto:** (Z)-2-(metoxicarbonil)-3-fenilalil-(4-bromofenil)sulfonilcarboimidoditioato de tetrafenilfosfônio (**15d**).



**FM:** C<sub>42</sub>H<sub>35</sub>BrNO<sub>4</sub>PS<sub>3</sub>

**MM:** 824,80 g mol<sup>-1</sup>

**Aspecto:** Sólido amarelo

**Infravermelho: (Reflectância,  $\nu_{\text{máx}}$ / cm<sup>-1</sup>):** 3053, 2949, 1703, 1622, 1574, 1435, 1362, 1265, 1138, 1107, 1082, 943, 721, 687, 557, 523.

**RMN de <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  3,72 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 4,20 (s, 2H, H1), 7,22-7,32 (m, 4H, H-6, H-7, H-8, CHCl<sub>3</sub> residual), 7,37-7,40 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>3',2'</sub> = <sup>3</sup>J<sub>5',6'</sub> = 9 Hz, H-3', H-5'), 7,51 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>5,3</sub> = <sup>3</sup>J<sub>9,8</sub> = 6 Hz, H-5, H-9), 7,55-7,65 (m, 9H, H<sub>b</sub>, H<sub>f</sub>, H-3), 7,73 (m, 8H, H<sub>c</sub>, H<sub>e</sub>), 7,82-7,86 (m, 6H, H<sub>d</sub>, H-6', H-2').

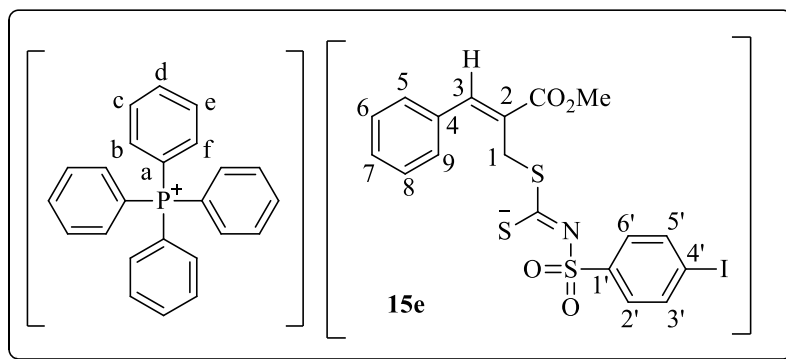
**RMN de <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  33,8 (C-1), 52,3 (OCH<sub>3</sub>), 117,7 (d, <sup>1</sup>J<sub>Ca-P</sub> = 89 Hz, Ca), 124,9 (C-2', C-6'), 127,5 (C-2), 128,8 (C-8, C-6), 129,0 (C-7), 130,1 (C-3', C-5'), 130,3 (C-9, C-5), 130,8 (C-4'), 131,0 (d, <sup>2</sup>J<sub>Cb,Cf-P</sub> = 12,8 Hz, Cb), 134,6 (d, <sup>3</sup>J<sub>Ce,Cc-P</sub> = 9,8 Hz, Cc), 135,1 (C-4), 136,0 (d, <sup>4</sup>J<sub>Cd-P</sub> = 3 Hz, Cd), 141,5 (C-3), 143,1 (C-1'), 168,4 (C=O), 202,5 (C=N).

**EM (modo aniônico), m/z (%):** Calculado para C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>BrNO<sub>4</sub>S<sub>3</sub><sup>2-</sup>: 485,9326

Experimental para C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>BrNO<sub>4</sub>S<sub>3</sub><sup>2-</sup>: 485,9347

**Tf:** 63,5-65,1 °C

**Produto:** (Z)-2-(metoxicarbonil)-3-fenilalil-(4-iodofenil)sulfonilcarboimidoditioato de tetrafenilfosfônio (**15e**).



**FM:** C<sub>42</sub>H<sub>35</sub>INO<sub>4</sub>PS<sub>3</sub>

**MM:** 871,80 g mol<sup>-1</sup>

**Aspecto:** Sólido amarelo

**Infravermelho: (Reflectância,  $\nu_{\text{máx}}$ / cm<sup>-1</sup>):** 3057, 2947, 1705, 1435, 1363, 1263, 1140, 1107, 1080, 943, 723, 688, 557, 525.

**RMN de <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  3,72 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 4,20 (s, 2H, H1), 7,21-7,33 (m, 4H, H-6, H-7, H-8, CHCl<sub>3</sub> residual), 7,48 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>3',2'</sub> = <sup>3</sup>J<sub>5',6'</sub> = 9 Hz, H-3', H-5'), 7,54-7,65 (m, 12H, H<sub>b</sub>, H<sub>f</sub>, H-5, H-9, H-2', H-6'), 7,68 (s, 1H, H-3), 7,69-7,76 (m, 8H, H<sub>c</sub>, H<sub>e</sub>), 7,84-7,88 (m, 4H, H<sub>d</sub>).

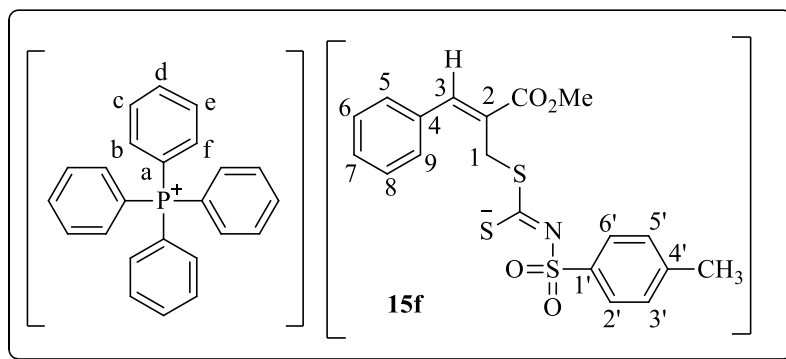
**RMN de <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  33,8 (C-1), 52,5 (OCH<sub>3</sub>), 97,8 (C-4'), 117,7 (d, <sup>1</sup>J<sub>Ca-P</sub> = 89 Hz, Ca), 127,5 (C-2), 128,8 (C-8, C-6), 129,1 (C-7), 129,9 (C-2', C-6'), 130,3 (C-9, C-5), 130,8 (C-4'), 131,0 (d, <sup>2</sup>J<sub>Cb,Cf-P</sub> = 12,8 Hz, Cb), 134,6 (d, <sup>3</sup>J<sub>Cc,Ce-P</sub> = 9,8 Hz, Cc), 135,1 (C-4), 136,0 (d, <sup>4</sup>J<sub>Cd-P</sub> = 3 Hz, Cd), 137,0 (C-3', C-5'), 141,8 (C-3), 143,2 (C-1'), 168,4 (C=O), 202,9 (C=N).

**EM (modo aniônico), m/z (%):** Calculado para C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>INO<sub>4</sub>S<sub>3</sub><sup>2-</sup>: 531,9208

Experimental para C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>INO<sub>4</sub>S<sub>3</sub><sup>2-</sup>: 531,9217

**Tf:** 69,7-72,1 °C

**Produto:** (Z)-2-(metoxicarbonil)-3-fenilalil-(4-metilfenil)sulfonilcarboimidoditioato de tetrafenilfosfônio (**15f**).



**FM:** C<sub>43</sub>H<sub>38</sub>NO<sub>4</sub>PS<sub>3</sub>

**MM:** 759,93 g mol<sup>-1</sup>

**Aspecto:** Sólido amarelo

**Infravermelho: (Reflectância,  $v_{\text{máx}}$ / cm<sup>-1</sup>):** 3055, 2947, 1703, 1435, 1362, 1263, 1136, 1105, 1082, 935, 719, 685, 559, 523.

**RMN de <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  2,31 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3,72 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 4,20 (s, 2H, H-1), 7,11 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>3',2'</sub> = <sup>3</sup>J<sub>5',6'</sub> = 6 Hz, H-3', H-5'), 7,22-7,33 (m, 4H, H-6, H-7, H-8, CHCl<sub>3</sub> residual), 7,53 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>5,3</sub> = <sup>3</sup>J<sub>9,8</sub> = 6 Hz, H-5, H-9), 7,57-7,66 (m, 10H, H<sub>b</sub>, H<sub>f</sub>, H-3, resíduo PPh<sub>4</sub><sup>+</sup>), 7,72-7,78 (m, 9H, H<sub>c</sub>, H<sub>e</sub>, resíduo PPh<sub>4</sub><sup>+</sup>), 7,85-7,89 (m, 7H, H<sub>d</sub>, H-6', H-2', resíduo PPh<sub>4</sub><sup>+</sup>).

**RMN de <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  21,7 (CH<sub>3</sub>), 33,7 (C-1), 52,3 (OCH<sub>3</sub>), 117,7 (d, <sup>1</sup>J<sub>Ca-P</sub> = 89 Hz, Ca), 127,7 (C-2), 128,2 (C-2', C-6'), 128,4 (C-3', C-5'), 128,8 (C-8, C-6), 129,0 (C-7), 130,4 (C-9, C-5), 131,0 (d, <sup>2</sup>J<sub>Cb,Cf-P</sub> = 12,8 Hz, Cb), 134,6 (d, <sup>3</sup>J<sub>Ce,Cc-P</sub> = 9,8 Hz, Cc), 135,1 (C-4), 136,0 (d, <sup>4</sup>J<sub>Cd-P</sub> = 3 Hz, Cd), 140,5 (C-4'), 141,1 (C-3), 141,3 (C-1'), 168,5 (C=O), 201,4 (C=N).

**EM (modo aniônico), m/z (%):** Calculado para C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>NO<sub>4</sub>S<sub>3</sub><sup>2-</sup>: 420,0398

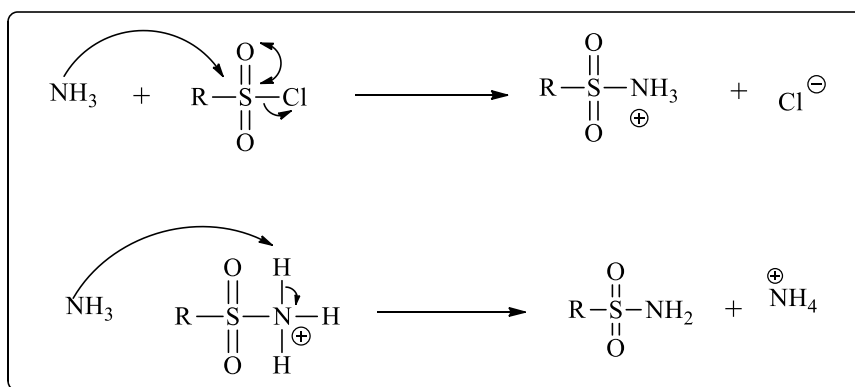
Experimental para C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>NO<sub>4</sub>S<sub>3</sub><sup>2-</sup>: 420,0415

**Tf:** 58,6-60,0 °C

### 3. Resultados e Discussão

#### 3.1. Síntese das sulfonamidas

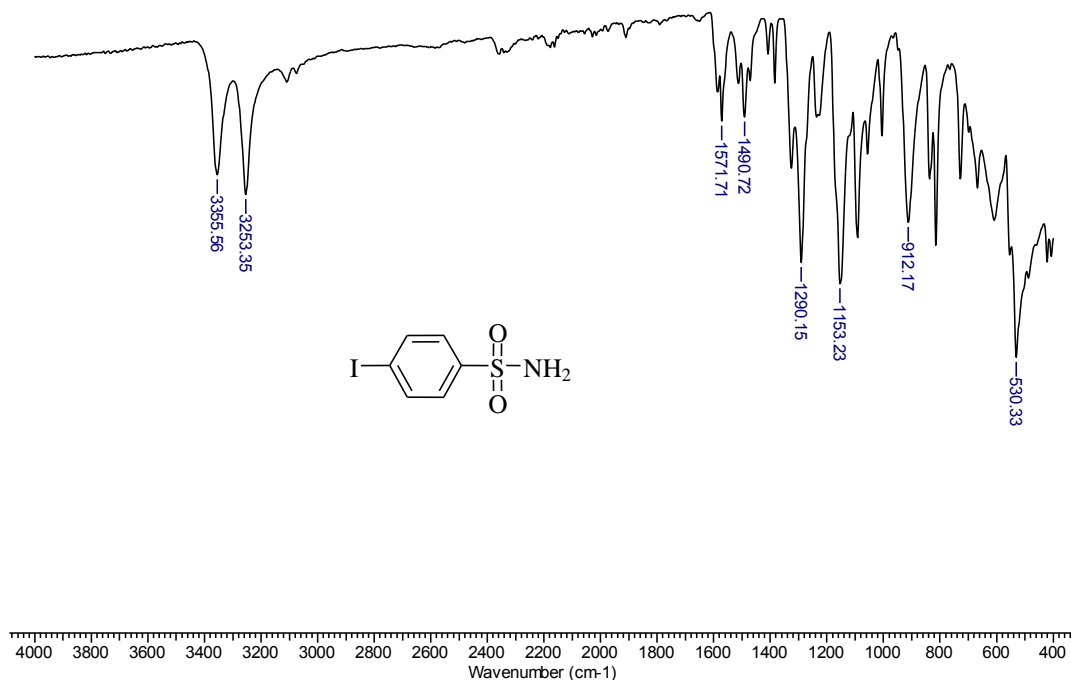
Algumas sulfonamidas primárias utilizadas neste trabalho são disponíveis comercialmente: benzenossulfonamida (**2a**), 4-clorometilbenzenossulfonamida (**2c**), 4-metilbenzenossulfonamida (**2f**), 4-nitrobenzenossulfonamida (**2g**) e metanossulfonamida (**2h**). Assim, a primeira etapa do desenvolvimento deste trabalho consistiu na síntese das demais sulfonamidas primárias necessárias, pela reação dos respectivos cloretos de sulfonila com amônia concentrada. Foram preparadas as sulfonamidas **2b** (R = 4-fluorofenil), **2d** (R = 4-bromofenil), **2e** (R = 4-iodofenil), **2i** (R = etil), **2j** (R = butil), **2k** (R = octil). O **Esquema 12** apresenta um mecanismo para essa reação.



**Esquema 12.** Mecanismo de formação das sulfonamidas.

A reação se inicia com o ataque nucleofílico da amônia ao centro eletrofílico do cloreto de sulfonila, deslocando um íon cloreto. O segundo equivalente de amônia funciona como base, abstraindo um próton ligado ao nitrogênio do cátion resultante da primeira reação. O excesso de amônia utilizado visou minimizar as reações entre o cloreto de sulfonila e a água.

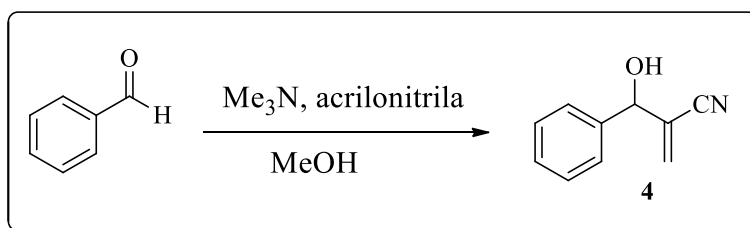
Como estas sulfonamidas não são inéditas, a confirmação de sua obtenção foi feita através da comparação dos espectros no IV com os dados da literatura (ALVES, 2009). Como exemplo, a Figura 4 mostra o espectro no IV obtido para a sulfonamida **2e**, onde podem ser observadas as bandas de estiramento assimétrico e simétrico de ligações N-H em 3356 e 3253  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. Além disso, podem ser observadas bandas de estiramento assimétrico e simétrico do grupo  $\text{SO}_2$  em 1290 e 1153  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente.



**Figura 4.** Espectro no IV/Reflectância da sulfonamida **2e**.

### 3.2. Síntese do aduto de Morita-Baylis-Hillman

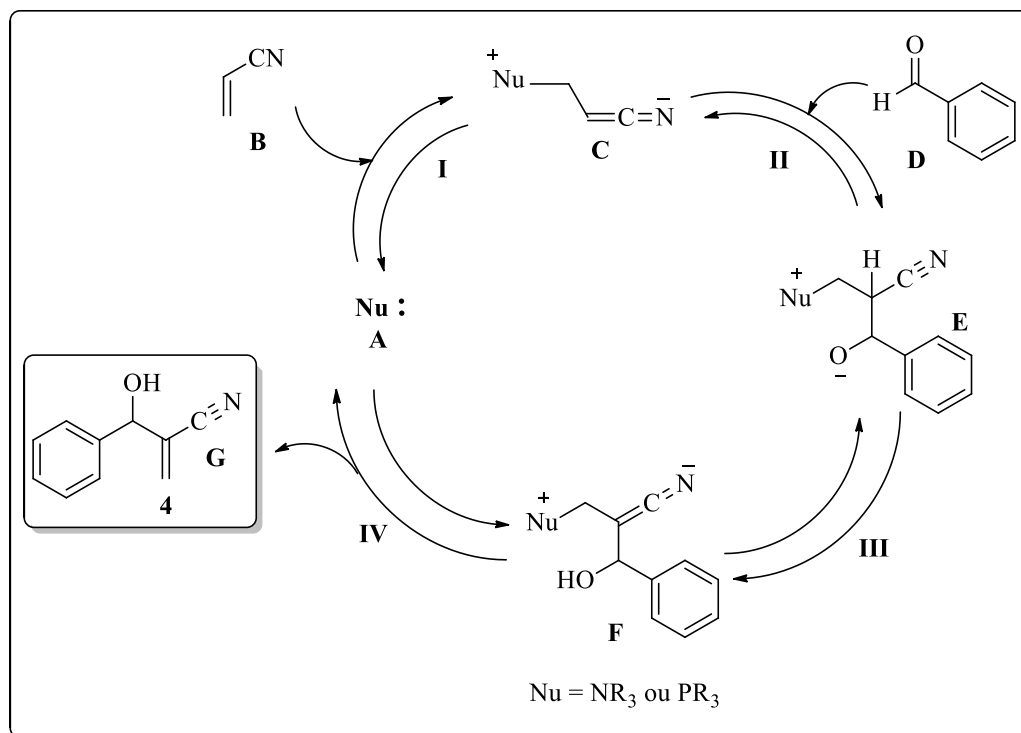
O 2-[hidroxi(fenil)metil]acrilonitrila (**4**) utilizado como material de partida para a obtenção das sulfonamidas substituídas **5a-j** foi preparado conforme metodologia estabelecida por Cai *et al* (2002), a partir de benzaldeído e acrilonitrila (**Esquema 13**).



**Esquema 13.** Reação de formação do aduto de Morita-Baylis-Hillman (**4**).

O mecanismo da reação, inicialmente proposto por Hill e Isaacs envolve três etapas, consistindo de sequência de adição de Michael, reação aldólica e eliminação (**Esquema 14**). A adição de Michael conjugada do catalisador básico de Lewis **A** (trimetilamina) ao sistema conjugado do composto **B** (acrilonitrila) inicia o ciclo catalítico (etapa I). Esta reação produz o intermediário zwitteriônico **C**, que tem a reatividade nucleofílica aumentada no C-2 devido ao nitrogênio positivo do grupo

trimetilamônio. O benzaldeído **D** então reage com este intermediário (etapa II), levando a formação do intermediário dipolar **E**, que após um prototropismo forma o intermediário **F** (etapa III). Este intermediário sofre então uma eliminação para produzir então o aduto de Morita-Baylis-Hillman **4** e regenerar a base de Lewis **A** (etapa IV) (**Esquema 14**) (HILL & ISAACS, 1999).

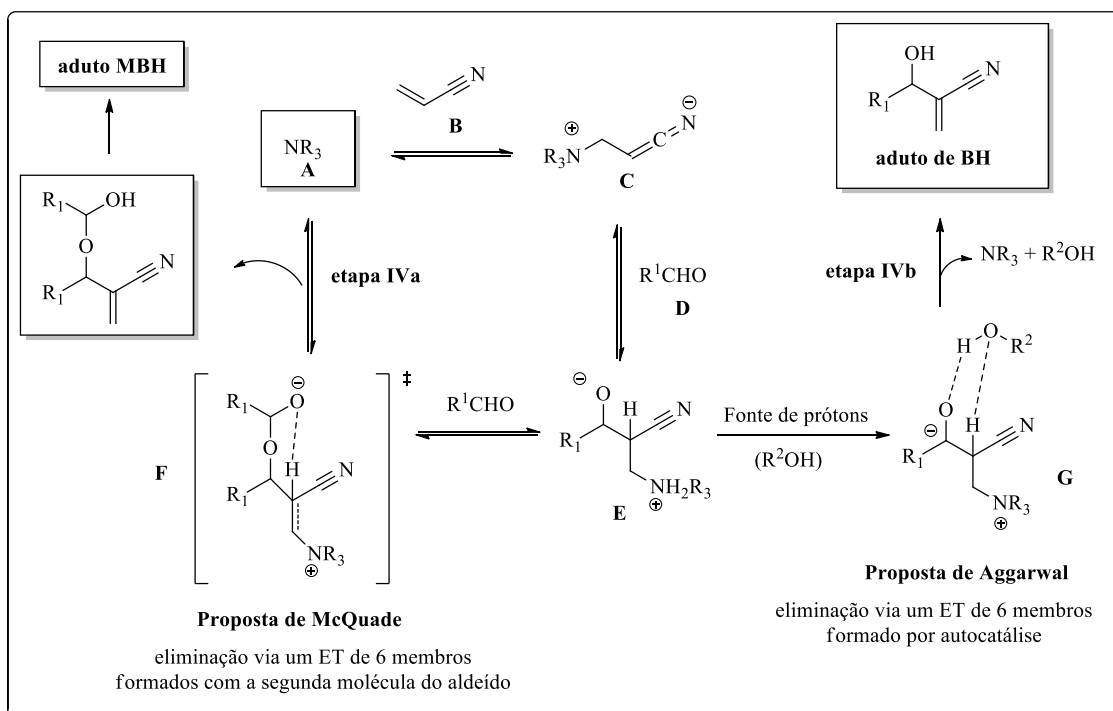


**Esquema 14.** Ciclo catalítico proposto por Hill e Isaacs para a reação de Morita-Baylis-Hillman.

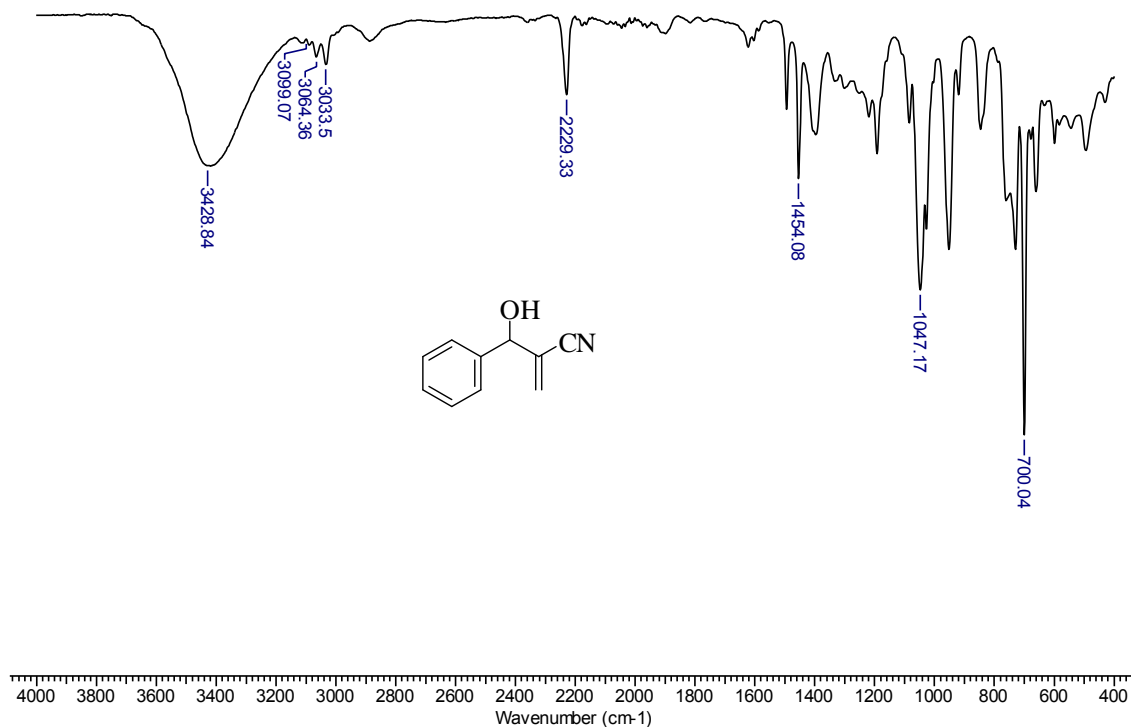
No entanto, evidências cinéticas, cálculos teóricos e dados de ESI-MS sugerem que a etapa IV representada no esquema acima pode ocorrer via dois caminhos: a) na ausência de uma fonte de prótons, eliminação é assistida por uma segunda molécula de aldeído como proposto por McQuade, via intermediário **F** (PRICE *et al*, 2005); na presença de uma fonte de prótons, por exemplo um álcool, a eliminação procede via intermediário **G** ou uma espécie similar, como proposto por Aggarwal (AGGARWAL *et al.*, 2005). Como a reação realizada neste trabalho utilizou metanol como solvente, propõe-se, então, que o mecanismo tenha envolvido a participação de moléculas de metanol através de um estado de transição tipo **G** (**Esquema 15**).

A obtenção do produto **4** foi confirmada por espectroscopia no infravermelho, por comparação com dados da literatura (CAI *et al*, 2002). No espectro no infravermelho de **4**, observaram-se as bandas de estiramento simétrico e assimétrico C-H de carbono sp<sup>2</sup> em 3099, 3064 e 3034 cm<sup>-1</sup> e uma banda intensa em 3429 cm<sup>-1</sup>,

característica do estiramento O-H da hidroxila. Observou-se também uma banda proveniente do estiramento da ligação tripla CN na região de  $2229\text{ cm}^{-1}$  (**Figura 5**).



**Esquema 15.** Dois mecanismos possíveis para a reação de Morita-Baylis-Hillman (AMARANTE *et al.*, 2009).

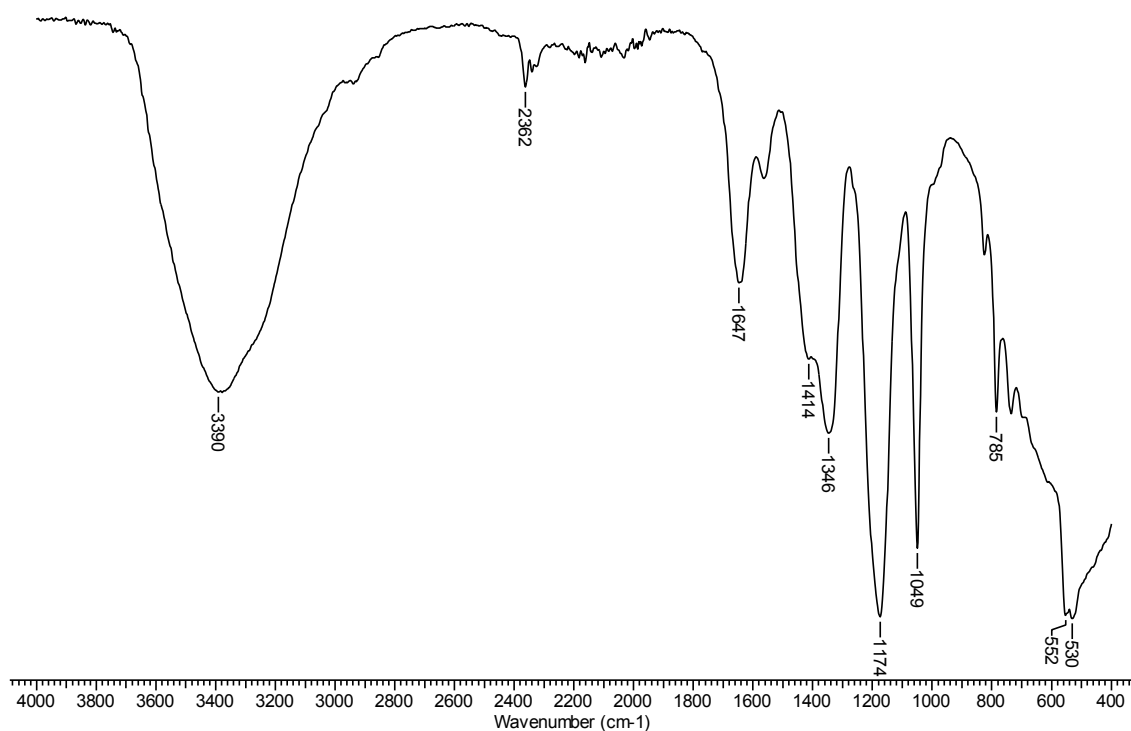


**Figura 5.** Espectro no IV/Reflectância do aduto de Morita-Baylis-Hillman 4.



subprodutos obtida foi analisada por espectroscopia no infravermelho e espectrometria de massas.

O espectro no infravermelho da mistura de subprodutos (**Figura 6**) não mostrou a banda referente ao estiramento do grupo nitrila, na região de 2240-2260  $\text{cm}^{-1}$ . Observou-se, ainda, uma banda alargada em 3390  $\text{cm}^{-1}$ , característica de grupos hidroxila, e uma banda em 1647  $\text{cm}^{-1}$ , indicando a presença de carbonila de ácido carboxílico.



**Figura 6.** Espectro no IV/Reflectância da mistura de subprodutos da reação entre o composto **4** e a metanossulfonamida catalisada por ácido metanossulfônico.

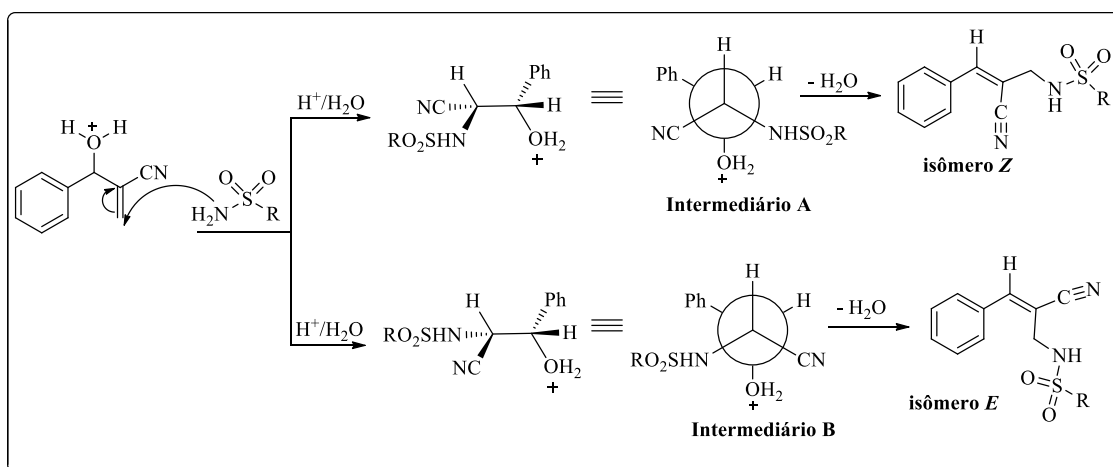
No espectro de massas da mistura de subprodutos alguns detalhes merecem destaque. A presença dos picos em  $m/z = 238$  indicou que o ânion metanossulfonato estaria competindo com a sulfonamida pelo sítio de ataque no aduto de Morita-Baylis-Hillman. À luz dessas informações, é razoável considerar que o excesso de ácido utilizado na reação promoveu reações laterais tanto do material de partida quanto do produto.

Considerando a ocorrência de reações laterais envolvendo o ânion metanossulfonato e o aduto de Morita-Baylis-Hillman, optou-se pela substituição do ácido metanossulfônico por ácido sulfúrico, já que sua base conjugada, o ânion monoidrogenosulfato, é mais estável e, portanto menos nucleofílica. O outro parâmetro modificado foi a quantidade de ácido utilizado. Para minimizar a formação de produtos

laterais oriundos da hidrólise do grupo nitrila optou-se pela realização da reação empregando 1 mmol de ácido sulfúrico para 1 mmol de sulfonamida. Outros parâmetros utilizados por Kim *et al* (2009), tais como, temperatura e solvente foram mantidos inalterados.

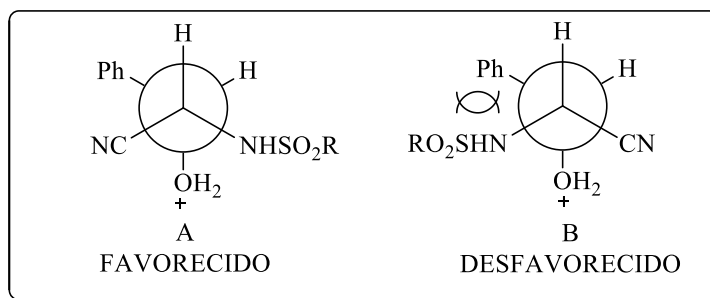
Após a realização destas modificações obteve-se um rendimento de 69% para a sulfonamida não inédita (**5h**). Assim, esta metodologia foi empregada para a síntese dos demais análogos. Foram sintetizadas onze alilsulfonamidas, sendo nove inéditas (**5a-e**, **5g**, **5i-k**) e duas já relatadas na literatura (**5f** e **5h**). Uma proposta mecanística é apresentada no **Esquema 18**.

A primeira etapa do mecanismo consiste na protonação do grupo hidroxila do aduto de Morita-Baylis-Hillman por uma molécula de ácido sulfúrico. Em seguida, ocorre o ataque do par de elétrons do grupo  $-NH_2$  da sulfonamida à ligação  $C=C$  metilênica, que após protonação resulta na formação dos intermediários A ou B. Na etapa final, ocorre eliminação de uma molécula de água por um mecanismo E2 e formação das alilsulfonamidas.



**Esquema 18.** Proposta de mecanismo para a formação das alilsulfonamidas.

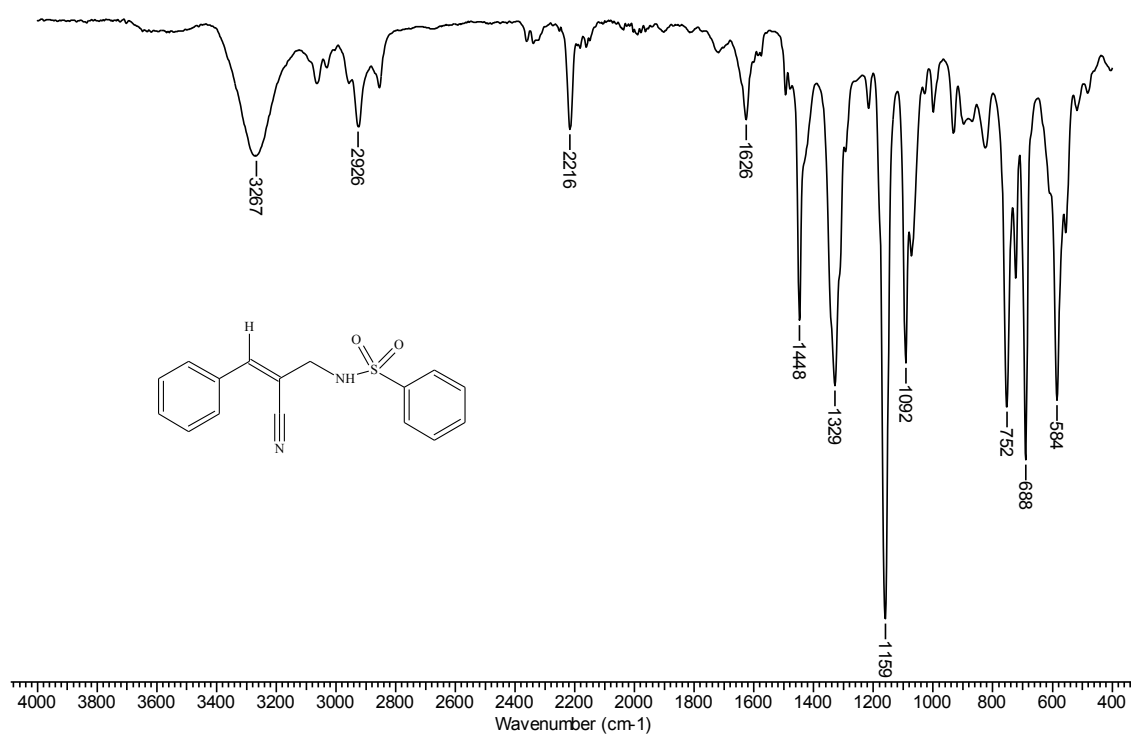
A configuração dos produtos pode ser racionalizada considerando-se os modelos de estado de transição A e B, similares aos propostos por BUCHHOLZ *et al* (1961). O modelo **A** é mais favorecido que **B**, uma vez que o impedimento espacial entre o átomo de hidrogênio e o grupo sulfonamida é menor do que o proporcionado pelo grupo fenila (**Esquema 19**).



**Esquema 19.** Modelo de estado de transição para a reação entre uma sulfonamida primária e o aduto **4**.

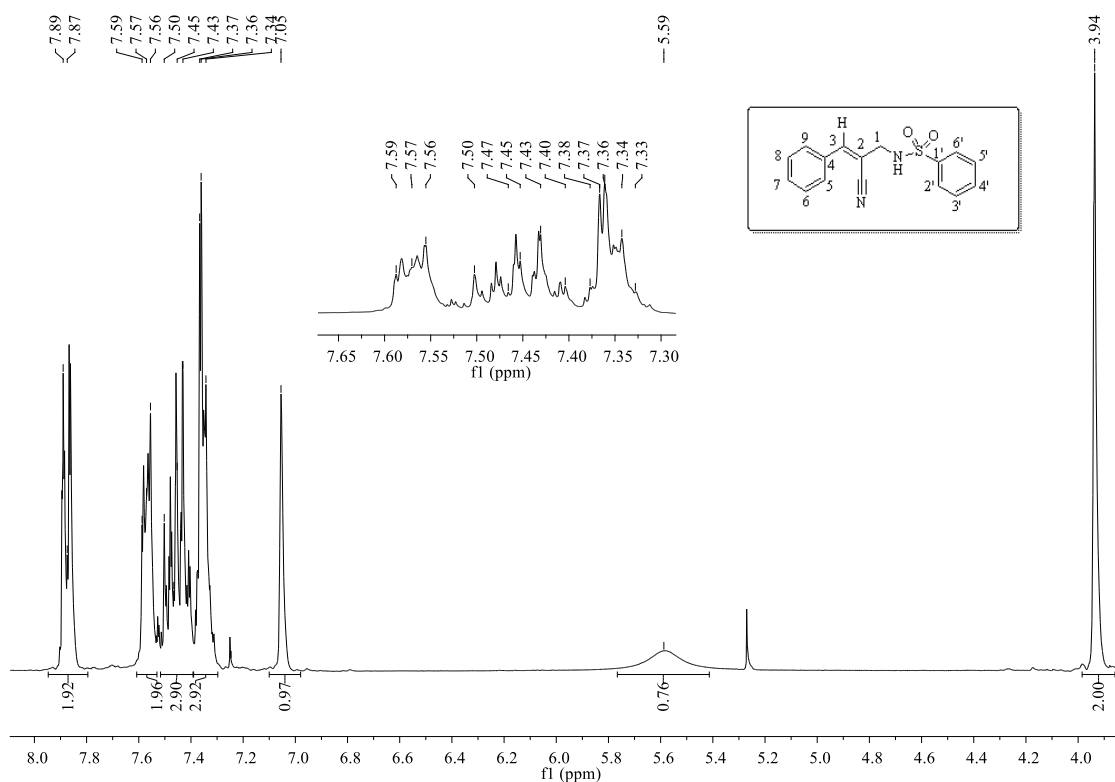
Os espectros obtidos para as sulfonamidas substituídas sintetizadas (**5a-k**) apresentaram grande semelhança. Para exemplificar, serão discutidos os dados do composto **5a**, mas estas análises podem ser estendidas às demais (*Z*)-*N*-(2-ciano-3-fenilalil)-*R*-sulfonamidas (**5b-k**).

A **Figura 7** mostra o espectro no IV do composto **5a**, onde podemos observar bandas em  $2216\text{ cm}^{-1}$  e  $3273\text{ cm}^{-1}$  referentes às vibrações do grupo nitrila e da ligação N-H, respectivamente. Entre  $3063$  e  $3031\text{ cm}^{-1}$  se encontram as bandas de estiramento simétrico e assimétrico C-H de carbono  $\text{sp}^2$  e, em  $2924$  e  $2854\text{ cm}^{-1}$  de carbono  $\text{sp}^3$ . Bandas de estiramento simétrico e assimétrico de  $\text{SO}_2$  em  $1159\text{ cm}^{-1}$  e  $1328\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, também estão presentes.



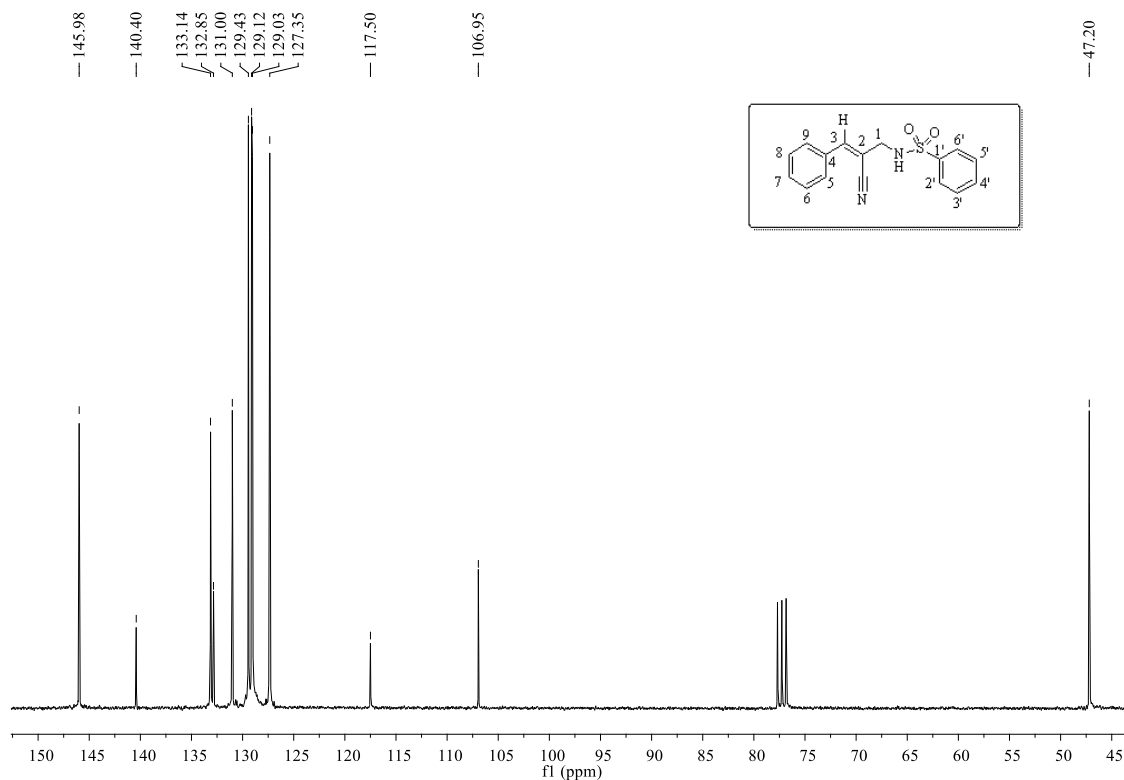
**Figura 7.** Espectro no IV/Reflectância do composto **5a**.

O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de **5a** (**Figura 8**) apresentou três simples: um em  $\delta$  3,94 referente aos hidrogênios metilênicos H-1, outro simples largo em  $\delta$  5,59 devido aos hidrogênios NH e um terceiro simples em  $\delta$  7,06 atribuído ao hidrogênio  $\beta$ -vinílico H-3. Além disso, observam-se dois multipletos na região compreendida entre 7,33-7,38 e 7,56-7,59 relacionados aos hidrogênios aromáticos provenientes do aduto de Morita-Baylis-Hillman.



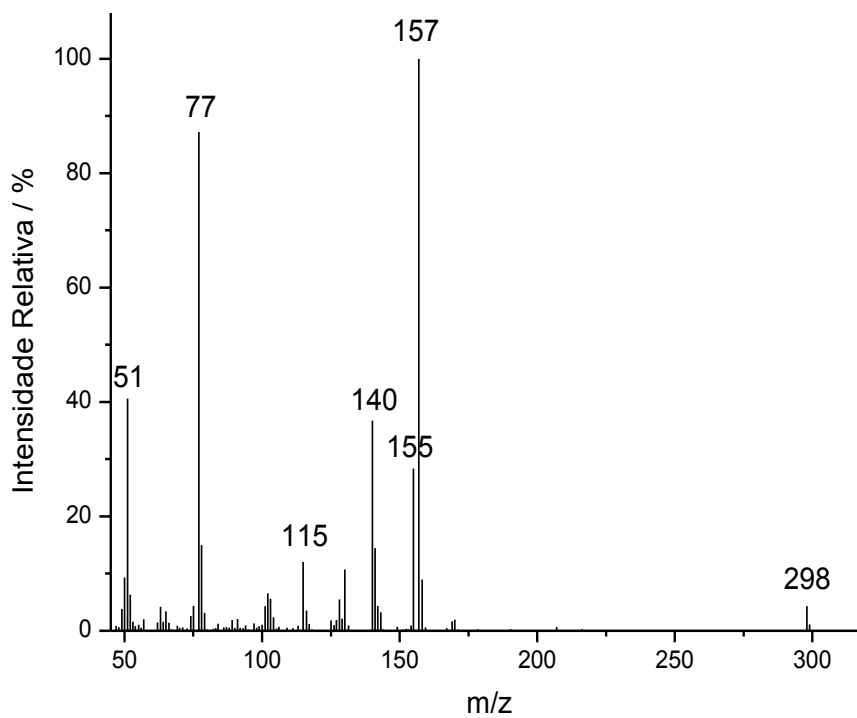
**Figura 8.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto **5a**.

Com relação ao espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  de **5a** (**Figura 9**) destacam-se os sinais em  $\delta$  47,2 e 117,50, correspondentes ao C-1 e ao átomo de carbono do grupo nitrila, respectivamente. Os deslocamentos químicos dos sinais dos átomos C-2 e C-3 corresponderam, respectivamente, a  $\delta$  106,95 e  $\delta$  140,40. Os demais sinais observados no espectro da **Figura 9** foram atribuídos aos átomos de carbono dos anéis aromáticos.

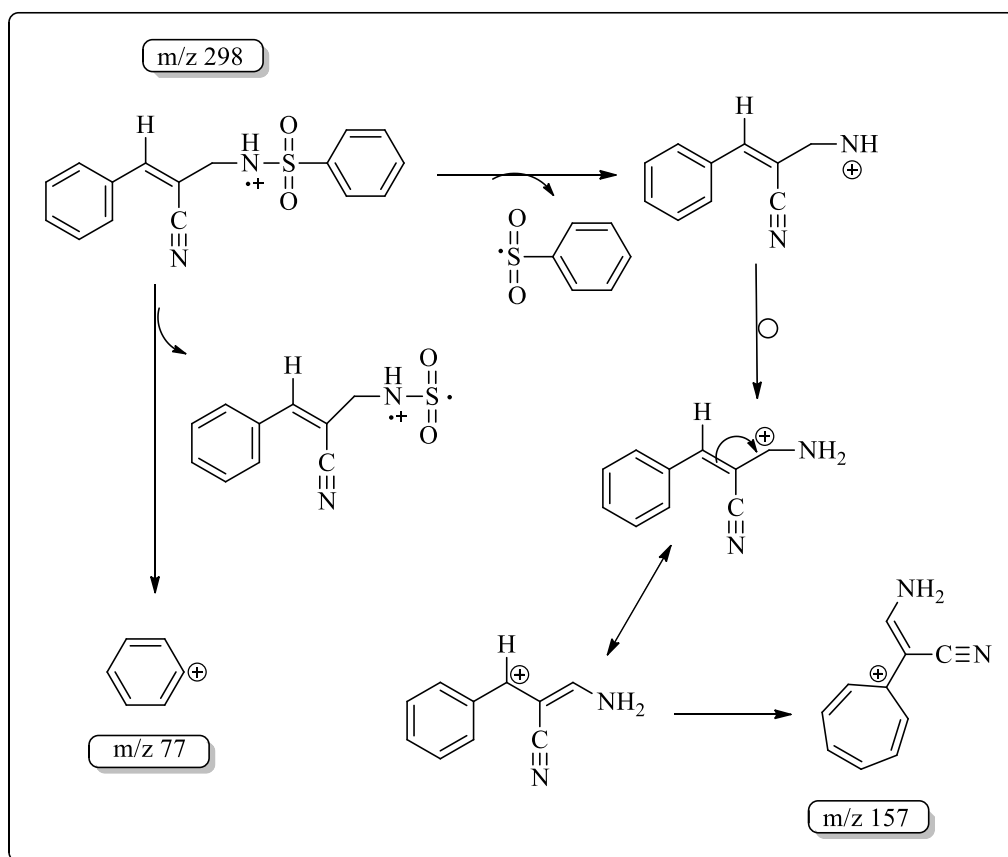


**Figura 9.** Espectro de RMN (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) de  $^{13}\text{C}$  do composto **5a**.

A fórmula molecular da sulfonamida **5a** está em acordo com a observação do pico de  $m/z$  298 (2%) presente no espectro de massas mostrado na **Figura 10**. O pico em  $m/z$  77, característico de anéis aromáticos também foi observado. Além disso, verificou-se que alguns picos, como o de  $m/z$  157, são comuns aos espectros dos demais compostos **5** e foram relacionados com a unidade proveniente do aduto de Morita-Baylis-Hillman. Uma proposta para a fragmentação e geração desses íons citados é apresentada no **Esquema 20**.



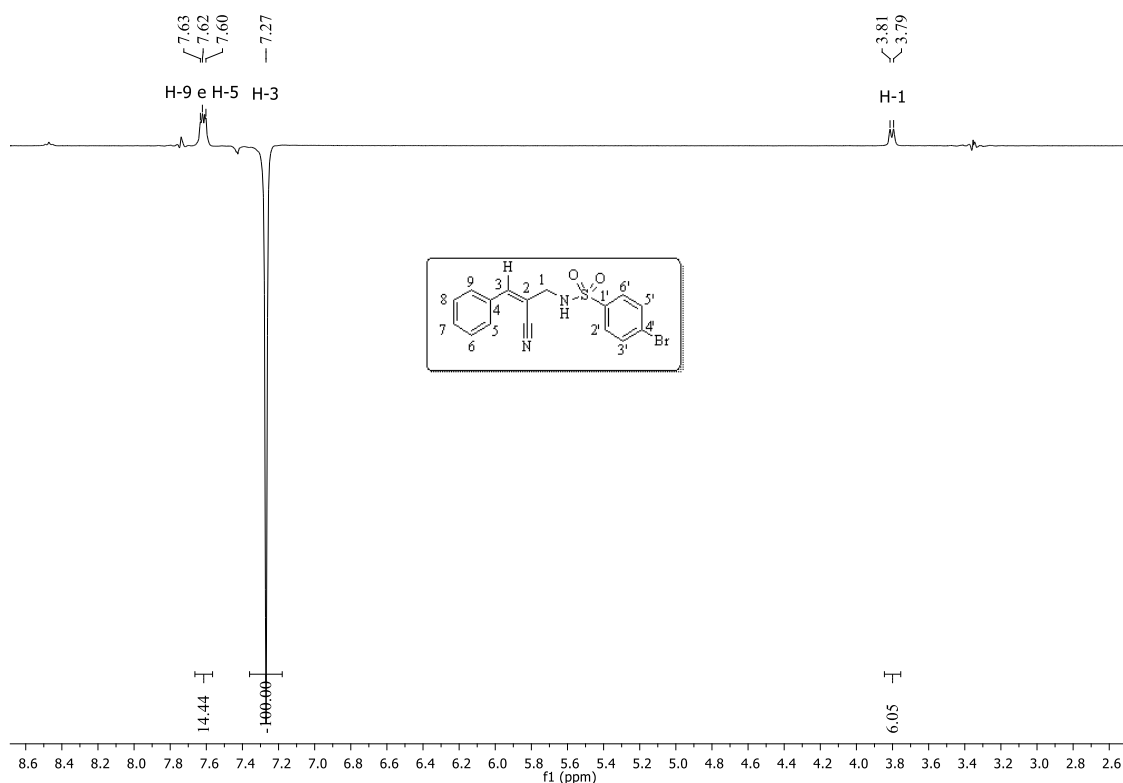
**Figura 10.** Espectro de massas do composto **5a**.



**Esquema 20.** Proposta de fragmentação para o íon molecular de **5a**.

As sulfonamidas **5a-k** foram formadas com excelente estereoseletividade. Todos os compostos foram obtidos exclusivamente na configuração *Z*. Isto foi inferido a partir de experimentos de NOE diferencial e em alguns casos por difração de raios-x.

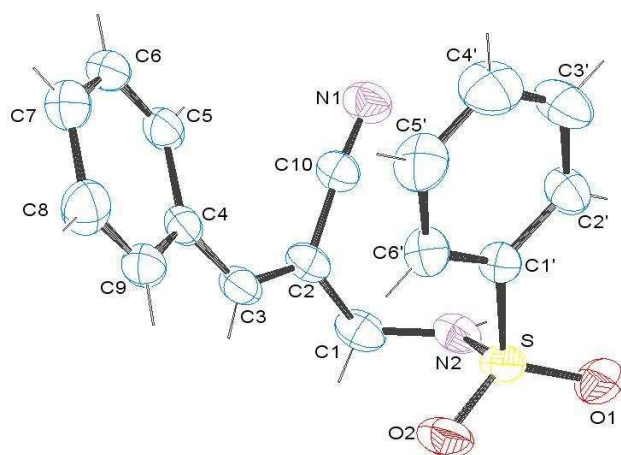
Tomando-se como exemplo a substância **5d**, após a irradiação do hidrogênio olefínico H-3 em  $\delta$  7,27, observou-se um incremento de NOE positivo do sinal do hidrogênio metilênico H-1 (**Figura 11**), mostrando que ambos estão próximos no espaço e indicando uma configuração *Z* para a ligação dupla.



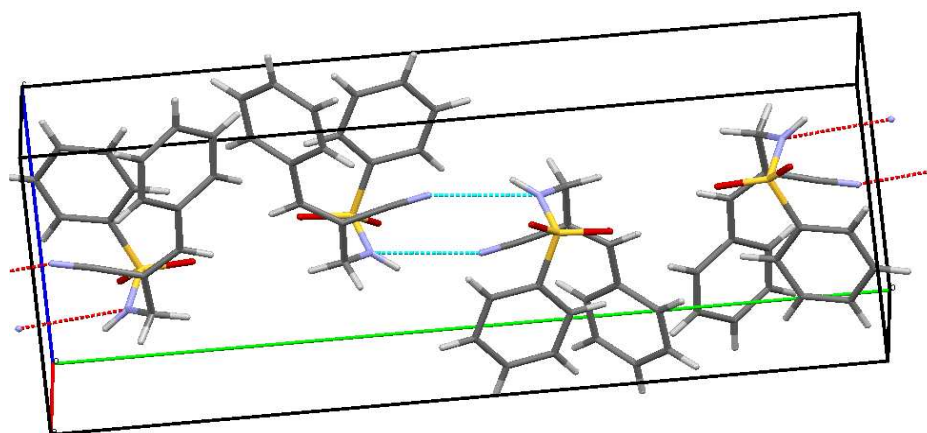
**Figura 11.** Espectro de NOEDIF (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) para o composto **5d**.

Além das indicações estruturais obtidas a partir dos espectros de RMN, foi possível a obtenção de monocristais de **5a**, **5c** e **5f**. A determinação estrutural por difração de raios-x confirmou a estereoquímica *Z* proposta com base nos experimentos de NOE diferencial.

A **Figura 12** mostra a estrutura do composto **5a** que, de acordo com os resultados de difração de raios-x, se cristaliza no sistema monoclinico, grupo espacial P21/a. No empacotamento cristalino há ligações de hidrogênio do tipo N-H...N entre duas moléculas relacionadas por um centro de inversão. Os dímeros são mantidos por forças de van der Waals (**Figura 13**). As interações presentes no cristal se encontram sumarizadas na **Tabela 9**. Observa-se, ainda, uma interação intramolecular do tipo C-H...O, sendo o ângulo entre o plano dos anéis fenila de  $47,02(7)^\circ$ .



**Figura 12.** Representação ORTEP-3 do composto **5a**.



**Figura 13.** Representação MERCURY da interação intermolecular presente no cristal do composto **5a**.

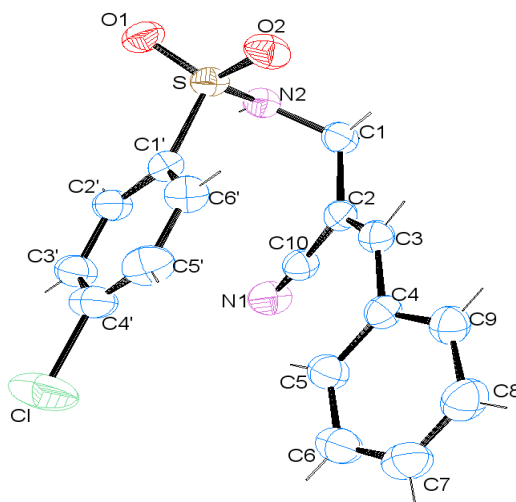
**Tabela 9.** Interações presentes no cristal **5a**

D-H...A	d(D-H) Å	d(H...A) Å	d(D...A) Å	<(DHA)( ° )
N(2) – H(2) ... N(1) <sup>i</sup>	0,86	2,38	3,036 (3)	1,33
C(6') – H(6') ... O(2)	0,93	2,58	2,940(3)	103

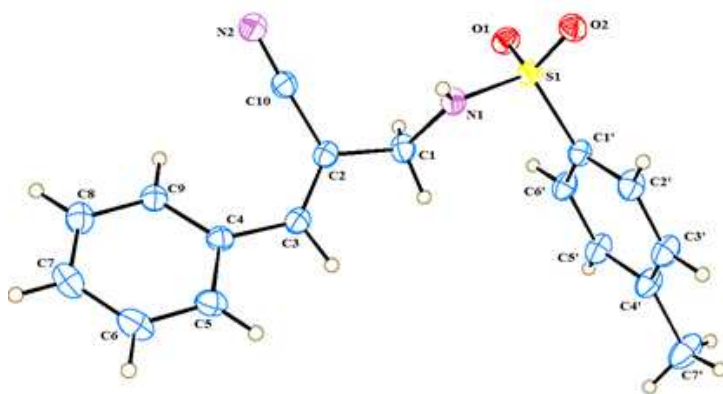
$$i = 2-x, -y, 1-z$$

O composto **5c** (**Figura 14**) se cristaliza no sistema triclinico, grupo espacial  $P\bar{1}$ . O ângulo entre os planos dos anéis fenilas é de  $20,51(6)^\circ$  e o ângulo diedro envolvendo os átomos C2-C1-N-S é de  $66,4(3)^\circ$ . Há uma interação intramolecular do tipo C-H...O envolvendo o átomo de carbono C6'. A presença de ligações de hidrogênio N-H...N,

entre duas moléculas relacionadas por um centro de inversão, também leva à formação de dímeros, mantidos por forças de van der Waals, no empacotamento cristalino. A representação ORTEP do composto **5f** é apresentada na **Figura 15**. O composto **5f** se cristaliza no sistema ortorrômbico, grupo espacial Pcab.



**Figura 14.** Representação ORTEP-3 do composto **5c**.

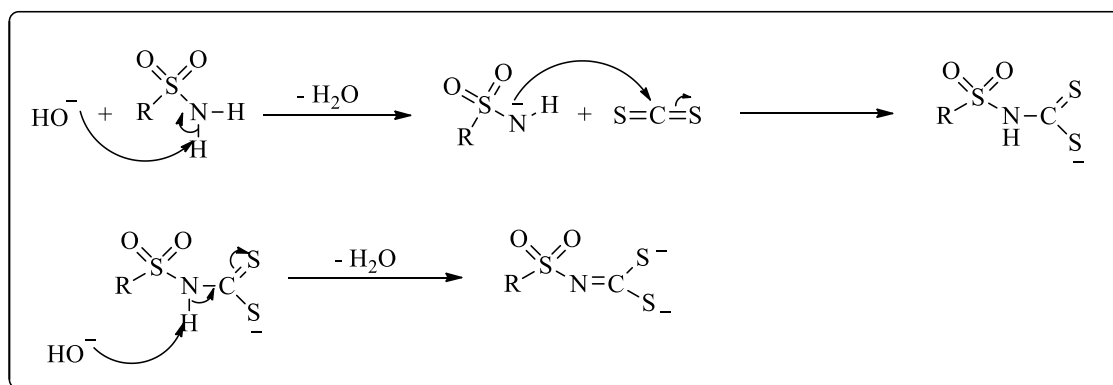


**Figura 15.** Representação ORTEP-3 do composto **5f**.

Assim, a formação das alilsulfonamidas **5** foi confirmada por espectrometria de massas e espectroscopias no infravermelho e de RMN. Sua configuração *Z* foi comprovada por experimentos de NOE diferencial e por difração de raios x.

### 3.4. Síntese dos ditiocarbimatos de potássio

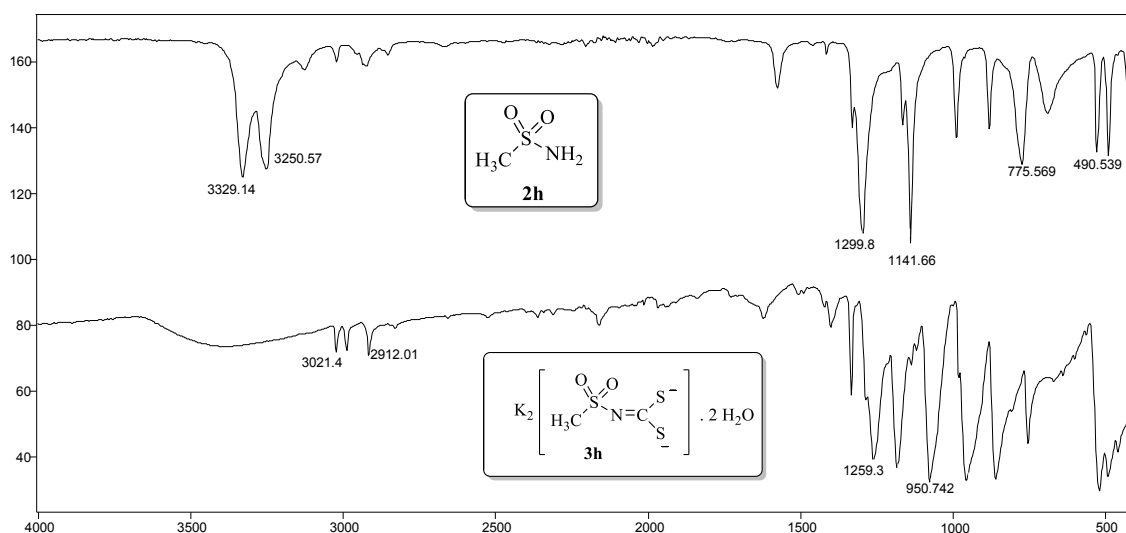
Os *N*-(*R*sulfonil)ditiocarbimatos de potássio necessários para a síntese dos tritiocarbimatos de zinco e trissulfetos foram preparados pela reação entre sulfonamidas primárias com dissulfeto de carbono em meio básico. O **Esquema 21** apresenta um mecanismo para essa reação. A primeira etapa envolve a abstração de um próton do grupo amino da sulfonamida pelo hidróxido de potássio. O ânion resultante se liga ao carbono eletrofílico do dissulfeto de carbono levando a formação do ânion ditiocarbamato. O segundo equivalente de base abstrai um próton do ânion ditiocarbamato dando origem ao ditiocarbimato de potássio.



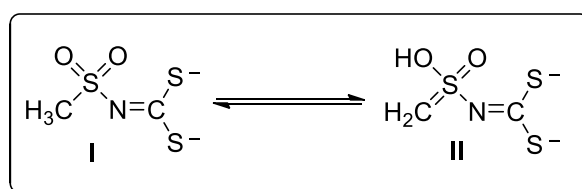
**Esquema 21.** Proposta de mecanismo para a formação dos ditiocarbimatos de potássio.

Os ditiocarbimatos sintetizados não são inéditos. Dessa forma, sua obtenção foi confirmada pela comparação de espectros no infravermelho obtidos com aqueles já reportados na literatura (ALVES, 2009), e com espectros no infravermelho das sulfonamidas precursoras.

A **Figura 16** mostra, como exemplo, a comparação dos espectros da metanossulfonamida e do ditiocarbimato **3h**. Duas bandas ausentes nos espectros das sulfonamidas são encontradas nos espectros dos ditiocarbimatos de potássio e, portanto, possuem valor diagnóstico. Uma banda em  $1259\text{ cm}^{-1}$  aparece parcialmente encoberta pela banda de estiramento assimétrico de  $\text{SO}_2$  no espectro de **3h** e foi atribuída ao estiramento da ligação  $\text{C}=\text{N}$ . A outra é a banda em  $951\text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento do grupo  $\text{CS}_2$ . As bandas de estiramento da ligação  $\text{N-H}$  presentes nos espectros das sulfonamidas foram substituídas por bandas largas de absorção em torno de  $3169\text{-}3467\text{ cm}^{-1}$ , referentes às vibrações de grupos  $\text{O-H}$ , indicando a hidratação destes sais. Além disso, podem ser observadas bandas em  $3021\text{ cm}^{-1}$ , que no caso do composto **3h** podem ser atribuídas ao estiramento de ligação  $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$  da forma tautomérica **II**, representada na **Figura 17**.



**Figura 16.** Comparação dos espectros no IV/Reflectância da metanosulfonamida e do ditiocarbimato **3h**.



**Figura 17.** Estruturas tautoméricas do ânion ditiocarbimato **3h**.

### 3.5. Síntese dos ditiocarbimatos de zinco

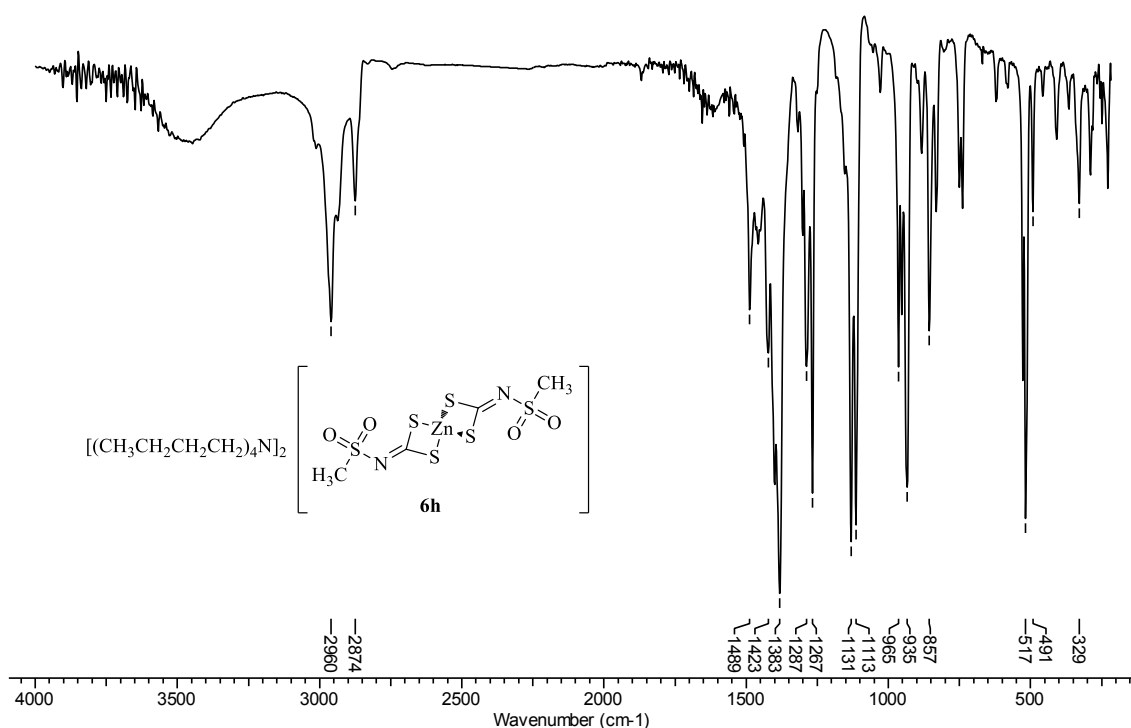
Os bis(*N*-*R*-sulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio **6a-f** e **6h-j** (**Esquema 5**, página 29) foram preparados em metanol:água (1:1) a partir de dois equivalentes de ditiocarbimato de potássio, um de acetato de zinco diidratado e dois de brometo de tetrabutilamônio. Os complexos foram obtidos como sólidos brancos solúveis em acetona, clorofórmio e insolúveis em água, éter etílico, etanol e acetato de etila. Os compostos **6h-j** são inéditos. Os demais já foram descritos por ALVES *et al*, 2009.

Os espectros obtidos para os compostos inéditos **6h-j** são semelhantes. As variações observadas referem-se aos tamanhos das cadeias alifáticas provenientes dos ditiocarbimatos. Portanto, a discussão feita a seguir é baseada nos dados do composto **6h**, mas pode ser estendida a **6i** e **6j**.

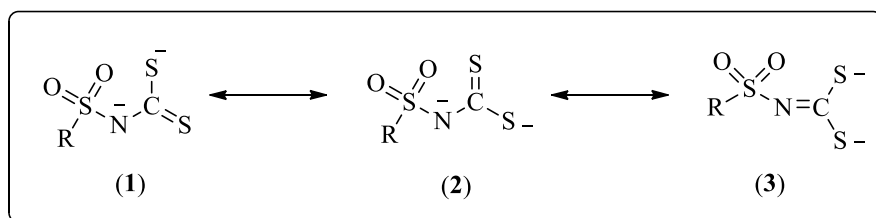
O espectro no infravermelho de **6h** (**Figura 18**) apresentou bandas na região entre 2874-2960 cm<sup>-1</sup> e foram atribuídas ao cátion tetrabutilamônio e ao substituinte

CH<sub>3</sub>- presentes no ligante ditiocarbimato. Uma banda em 1383 cm<sup>-1</sup> atribuída ao estiramento da ligação C=N foi observada no espectro de **6h** em maior número de onda do que aquele para a banda de νCN, presente no espectro do ditiocarbimato de potássio correspondente **5h** (1261 cm<sup>-1</sup>). Este deslocamento indica uma maior contribuição da forma canônica (**3**), para o híbrido de ressonância dos complexos mostrada no **Esquema 22**.

Pelo mesmo motivo, a banda de ν<sub>as</sub>CS<sub>2</sub> foi observada em maiores números de onda no espectro do ditiocarbimato precursor **5h** do que no espectro do complexo **6h**. O espectro no infravermelho de **6h** também mostrou uma banda média esperada em 329 cm<sup>-1</sup>, referente ao estiramento da ligação Zn-S e indicando, portanto a complexação com o zinco por meio dos átomos de enxofre do ligante.

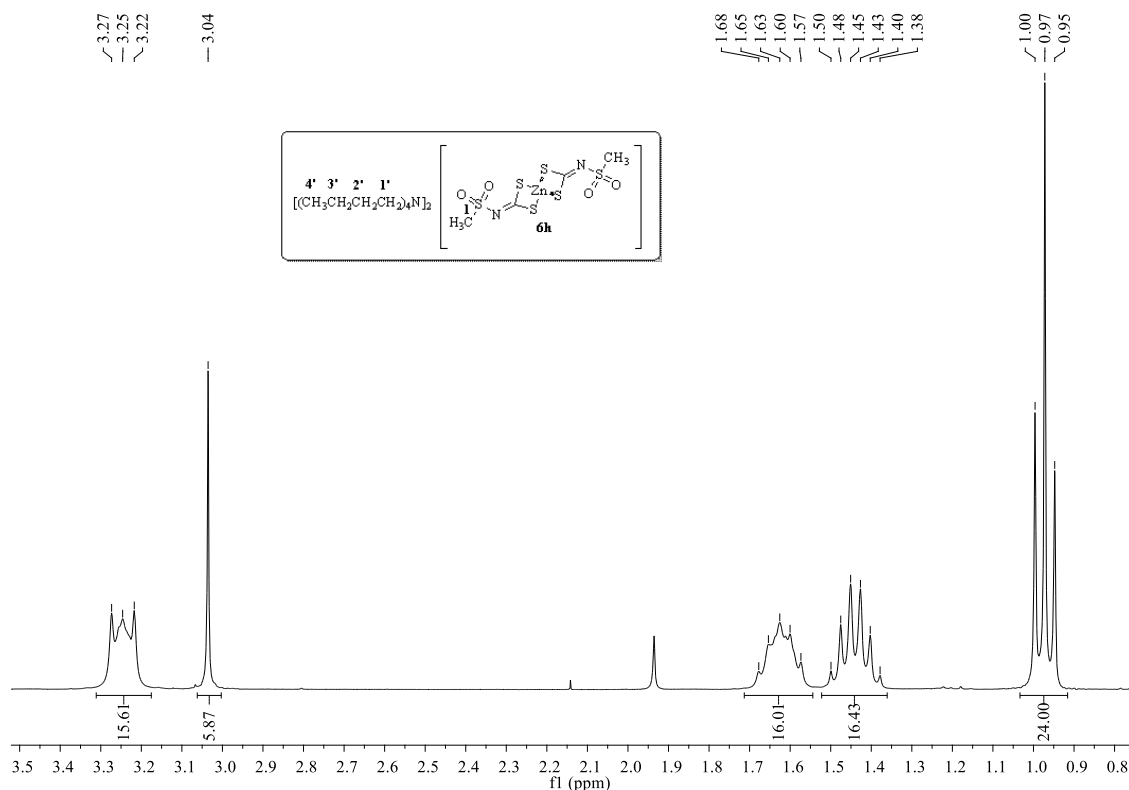


**Figura 18.** Espectro no IV do composto **6h**.



**Esquema 22.** Estruturas de deslocalização de elétrons para o ânion ditiocarbimato.

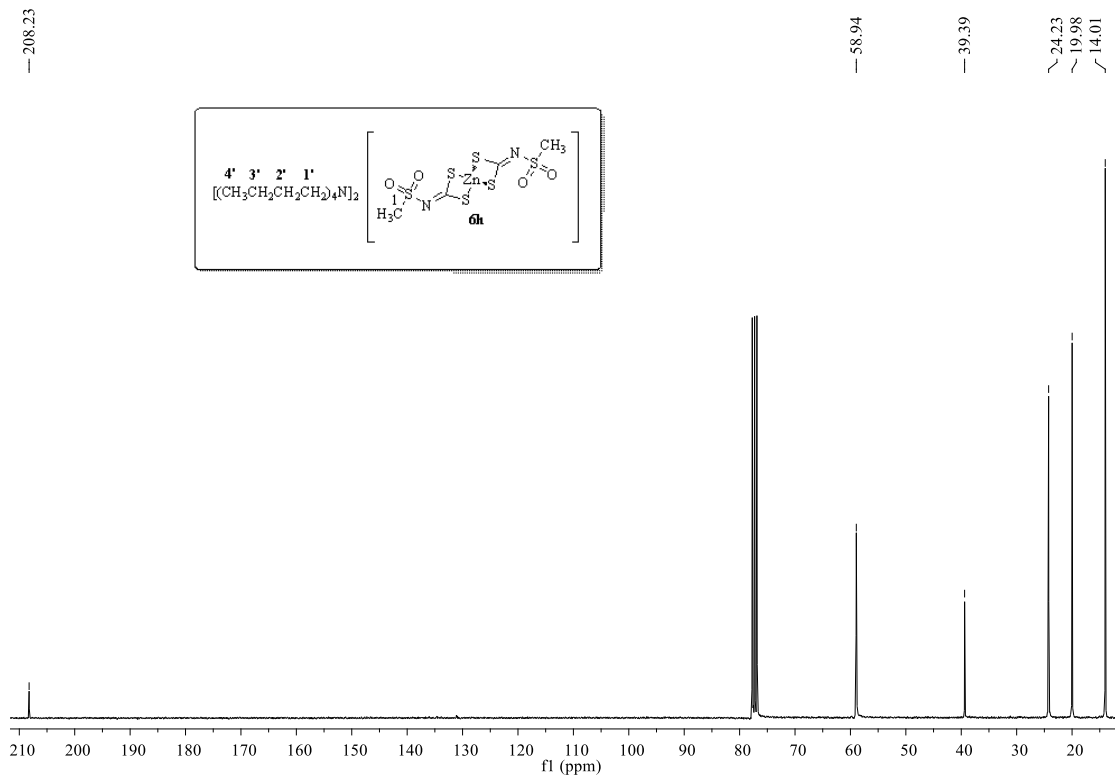
As curvas de integração no espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de **6h** foram consistentes com uma proporção de 2:1 entre o cátion tetrabutilamônio e o ânion ditiocarbimato (**Figura 19**).



**Figura 19.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) para o composto **6h**.

O sinal do ligante ditiocarbimato no espectro do complexo **6h** mostraram aproximadamente os mesmos deslocamentos químicos apresentados no espectro do ditiocarbimato de potássio **5h**. As principais diferenças são observadas no seu espectro de  $^{13}\text{C}$  (**Figura 20**), onde o sinal de carbono do grupo  $\text{C}=\text{N}$  ( $\delta$  208,2) é observado com menor deslocamento químico se comparado com o respectivo sinal ( $\delta$  225) no espectro do ligante (OLIVEIRA & de BELLIS, 1999). Este fato também está de acordo com o aumento na contribuição da estrutura canônica (**3**) após a formação do complexo (**Esquema 22**).

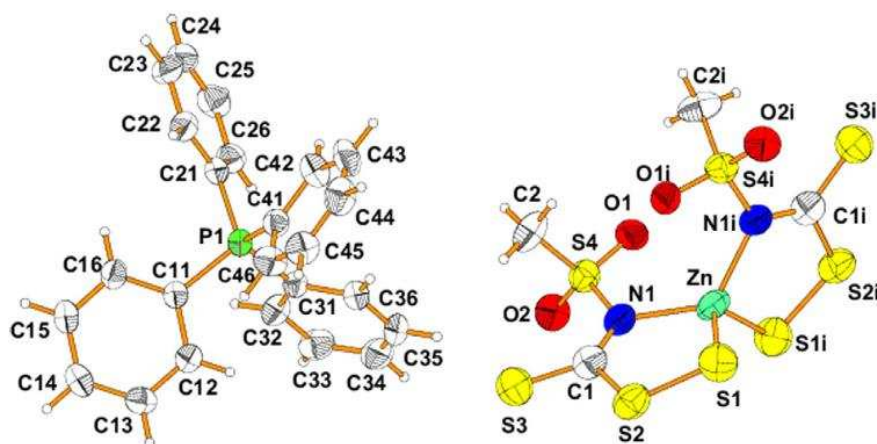
Estas diferenças entre os espectros do complexo **6h** e do ligante **5h** também são observadas para os demais complexos **6** sintetizados, confirmando a reação entre os ditiocarbimatos de potássio **3a-e** e **3h-j** com o acetato de zinco e o brometo de tetrabutilamônio, formando os complexos **6a-e** e **6h-j**. Os complexos **6** foram utilizados para a preparação dos tritiocarbimatos de zinco **7a-e**, **7h** e **7j** conforme discutido a seguir.



**Figura 20.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) para o composto **6h**.

### 3.6. Síntese dos tritiocarbimatos de zinco

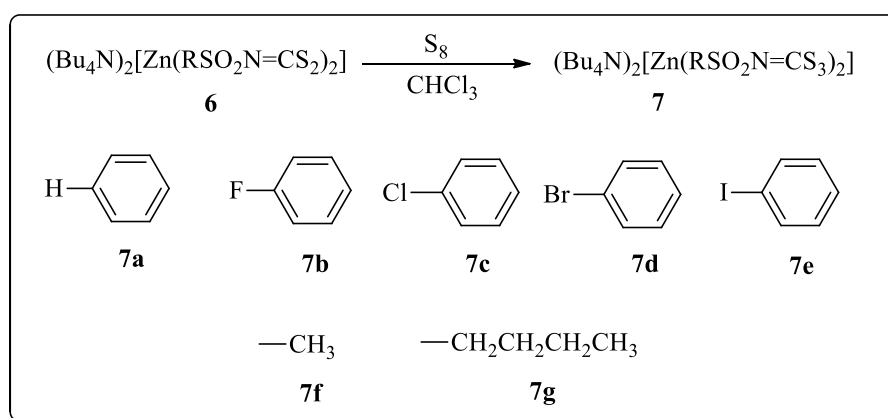
Durante a síntese do composto  $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$  realizada anteriormente por OLIVEIRA *et al.*, 2007, foi obtido acidentalmente um composto de fórmula  $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_3)_2]$ , que teve sua estrutura determinada por difração de raios-x (**Figura 21**).



**Figura 21.** Estrutura de raios-x do composto  $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_3)_2]$ .

Este foi o primeiro exemplo de um complexo tritiocarbimato de zinco e seu isolamento indicou a possibilidade de se testar a reatividade dos ditiocarbimatos de zinco frente a enxofre, buscando a formação de novos tritiocarbimatos. É teorizado que ligantes tritiocarbimato ( $R_2NCS_3^-$ ) são intermediários chave no processo de vulcanização da borracha por ditiocarbimatos de zinco e, portanto o estudo e a síntese de moléculas desta nova classe de substâncias se torna de grande interesse para o estudo da vulcanização sob a ação de ditiocarbimatos, como será discutido no capítulo 2 deste trabalho.

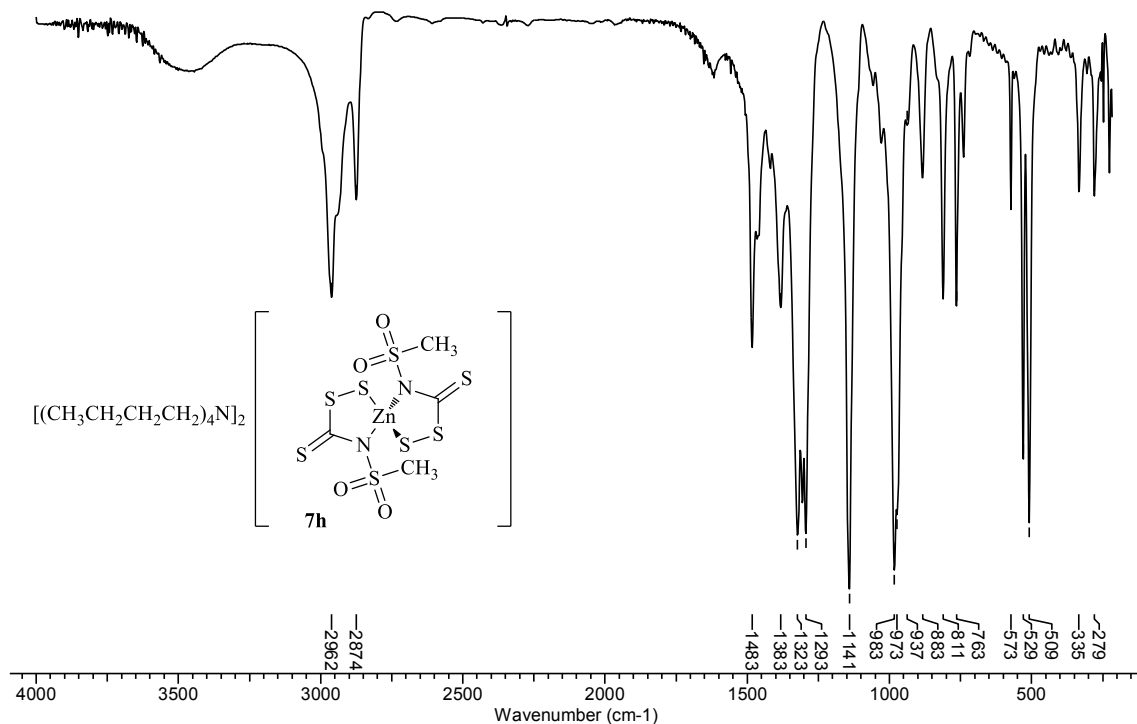
Os sais de tetrabutílamônio de tritiocarbimatos de zinco foram sintetizados neste trabalho pela dissolução dos respectivos ditiocarbimatos de zinco em clorofórmio seguida da adição de enxofre molecular (**Esquema 23**). Os produtos obtidos foram caracterizados por espectroscopia no IV, RMN de  $^1H$  e de  $^{13}C$ , bem como análises elementares e espectrometria de massas.



**Esquema 23.** Reação de formação dos tritiocarbimatos de zinco (**7**).

Todos os tritiocarbimatos de zinco **7a-e** e **7h** e **7j** foram obtidos como sólidos amarelos e são solúveis em acetona, clorofórmio, diclorometano, sendo parcialmente solúveis em etanol e insolúveis em água e éter etílico.

Como exemplo, serão discutidos os dados espectroscópicos obtidos para o composto **7h**. O seu espectro (**Figura 22**) é similar ao do ditiocarbimato de zinco precursor **6h** (**Figura 67**, página 84), com uma forte banda em  $1323\text{ cm}^{-1}$ , referente à vibração do grupo  $C=N$ . Bandas em  $983$ ,  $973$  e  $937\text{ cm}^{-1}$  no espectro de **7h** foram atribuídas ao  $\nu CS_3$ . O espectro de **7h** apresentou, ainda, uma banda em  $335\text{ cm}^{-1}$  referente  $\nu Zn-S$  (**Figura 22**). As bandas esperadas referentes ao estiramento  $SS$  em torno de  $500\text{ cm}^{-1}$  foram encobertas por outras bandas dos ligantes e do contra-íon.

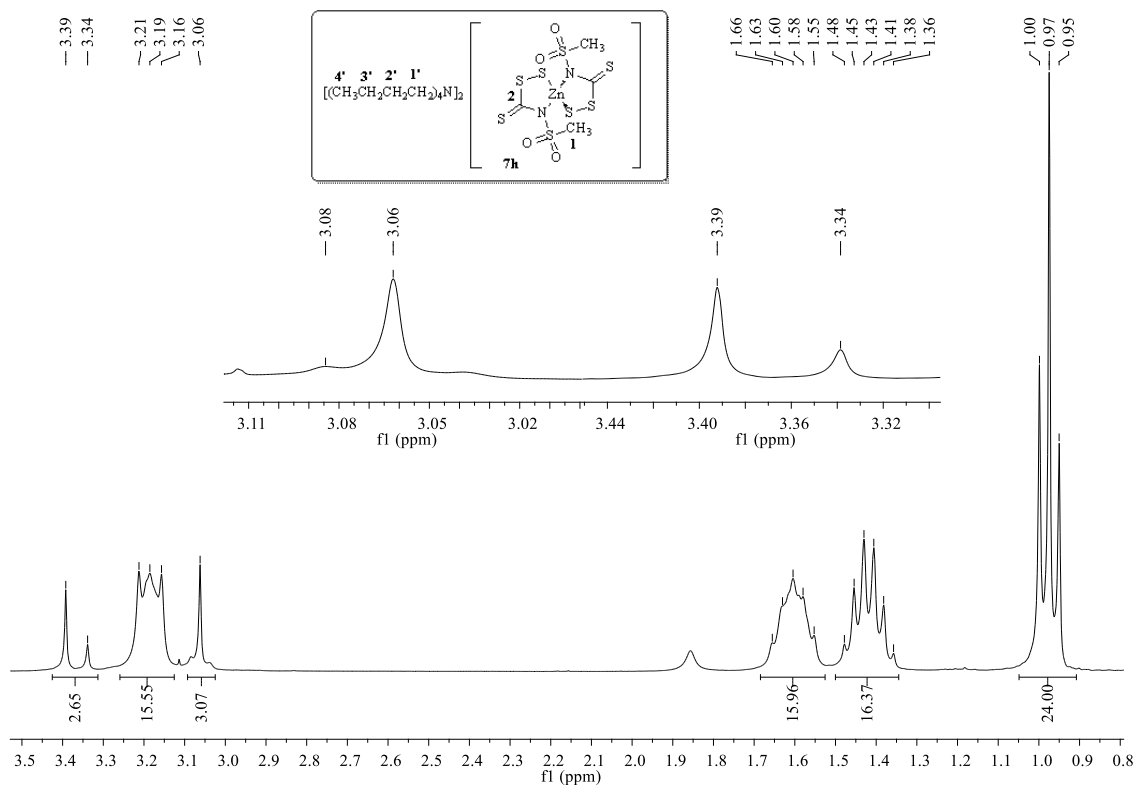


**Figura 22.** Espectro no IV/Reflectância do composto **7h**.

Assim como no espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de **7h**, os sinais observados nos espectros dos demais tritiocarbimatos apresentaram curvas de integração no RMN de  $^1\text{H}$  consistentes com uma proporção de 2:1 entre o cátion tetrabutilamônio e o ânion tritiocarbimato. Além disso, os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$  de **7a-e** e **7j** são muito similares aos espectros dos ditiocarbimatos de zinco precursores, com pequenas diferenças em todos os deslocamentos químicos.

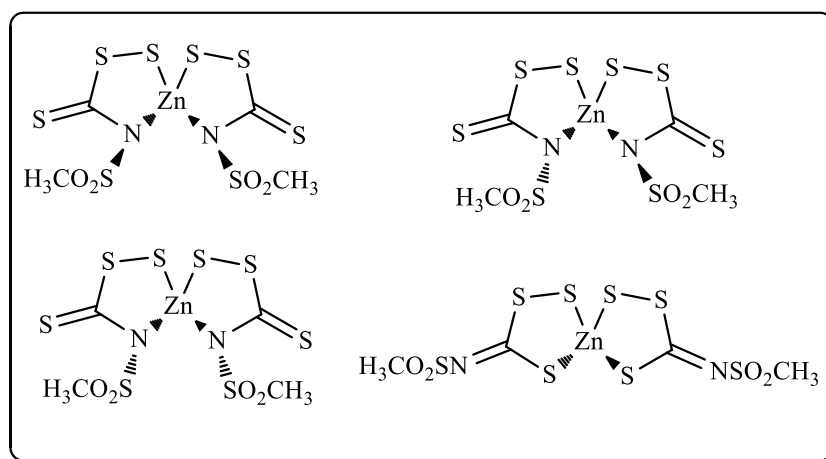
Uma situação interessante foi observada no espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de **7h** (**Figura 23**). Dois simpletos foram observados na região de  $\text{CH}_3$  ligado ao  $\text{SO}_2$  ( $\delta$  3,06 e 3,39), acompanhado por dois outros sinais de muito menor intensidade ( $\delta$  3,08 e 3,34), sendo que a área destes quatro sinais foi consistente com um total de seis átomos de hidrogênio quando comparados com as áreas do cátion tetrabutilamônio.

Além disso, ao compararmos o espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  de **7h** (**Figura 25**) com o de **6h** (**Figura 20**, página 86) observamos que neste último o sinal de  $\text{C}=\text{N}$  aparece em  $\delta$  208,2 enquanto que no espectro de **7h** são observados dois sinais igualmente intensos em  $\delta$  209,2 e 209,4, seguido por dois outros sinais de muito menor intensidade em aproximadamente  $\delta$  210. Ainda, dois sinais foram observados em  $\delta$  39,5 e 40,0 no espectro de **7h**, junto com dois sinais de mais baixa intensidade em  $\delta$  39,9 e 40,1.



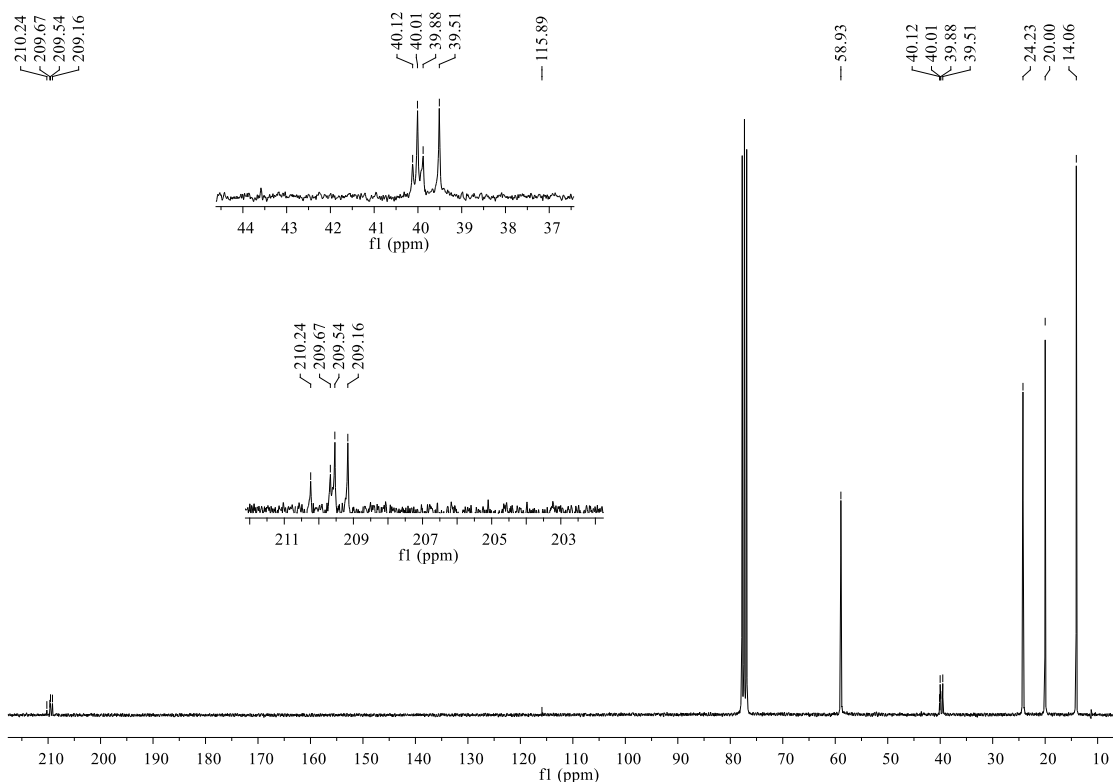
**Figura 23.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) para o composto **7h**.

Estes sinais foram indicativos de um equilíbrio entre isômeros em solução. No entanto, não foi possível estabelecer se estes isômeros representam diferentes modos de coordenação (S,S ou N,S) ou estereoisômeros. A **Figura 24** mostra estruturas de alguns dos possíveis isômeros de **7f**.



**Figura 24.** Alguns possíveis isômeros para o ânion do composto **7h** em solução.

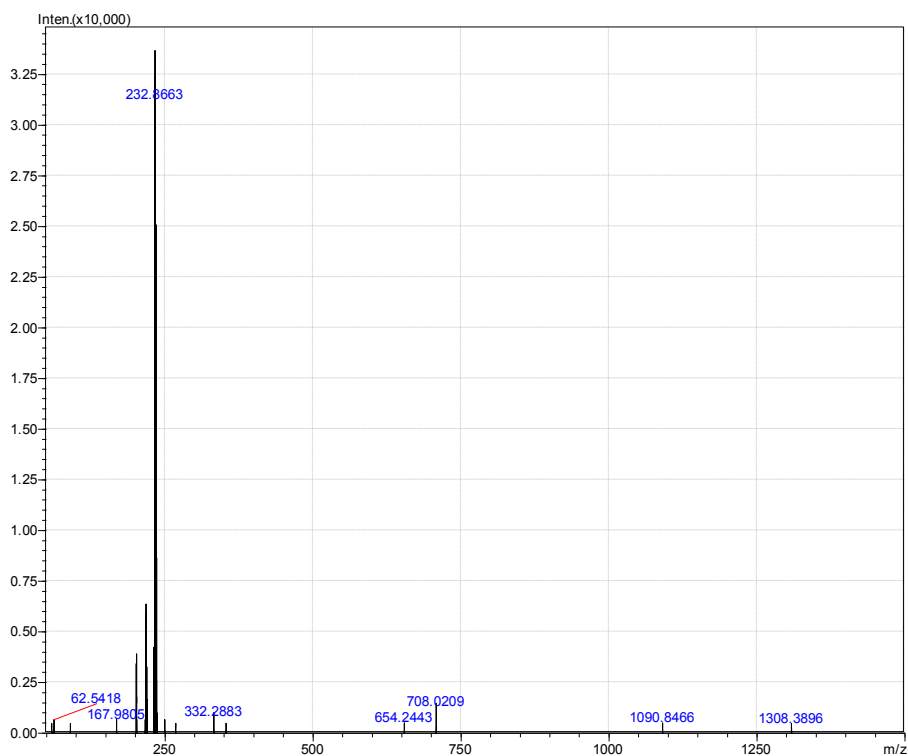
Nos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$  dos demais tritiocarbimatos de zinco este fato também pode ser evidenciado e pode ser justificado pela ocorrência de um equilíbrio entre isômeros em solução.



**Figura 25.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) para o composto **7h**.

A **Figura 26** mostra o espectro de massas de **7h**. Observa-se o pico referente ao ânion ditiocarbimato em 232,8663, cuja razão  $m/z$  apresentou erro de apenas 13 ppm em relação ao valor teórico, confirmando assim a fórmula proposta para o ânion tritiocarbimato e a entrada dos dois átomos de enxofre na estrutura do ditiocarbimato precursor **6h**. Além disso, os espectros de massas no modo negativo dos demais tritiocarbimatos de zinco apresentaram como pico base, o do íon molecular, confirmando suas estruturas e fórmulas propostas.

A atividade antifúngica e também a ação aceleradora da vulcanização da borracha natural na presença dos ditiocarbimatos (**6a-e** e **6h-j**) e tritiocarbimatos de zinco (**7a-e** e **7h** e **7j**) foram estudadas e serão apresentadas nos capítulos 2 e 3 deste trabalho.



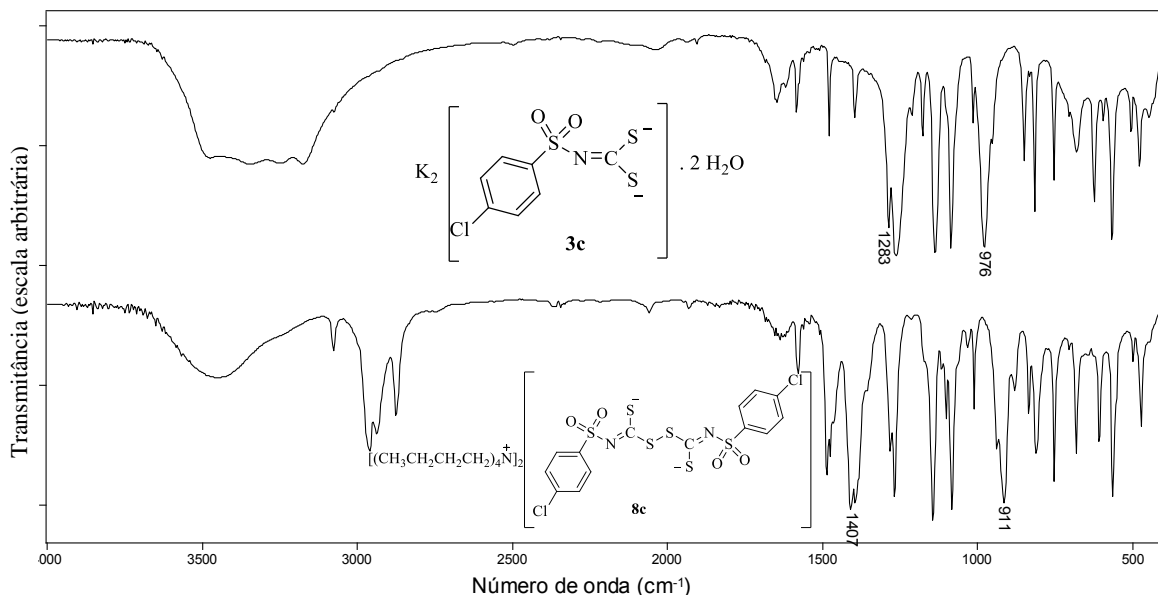
**Figura 26.** Espectro de massas no modo negativo de **7h**.

### 3.7. Síntese dos dissulfetos

Os dissulfetos **8a-d** (Esquema 7, página 44) foram preparados a partir dos ditiocarbimatos de potássio **3a-d** por oxidação com iodo. Os dissulfetos não são inéditos. Dessa forma, sua obtenção foi confirmada pela comparação de espectros no infravermelho com aqueles já reportados na literatura (ALVES, 2009), e com os dados no infravermelho dos ditiocarbimatos precursores. A **Figura 27** mostra, como exemplo, uma comparação dos espectros no infravermelho obtidos para os compostos **8c** e **3c**.

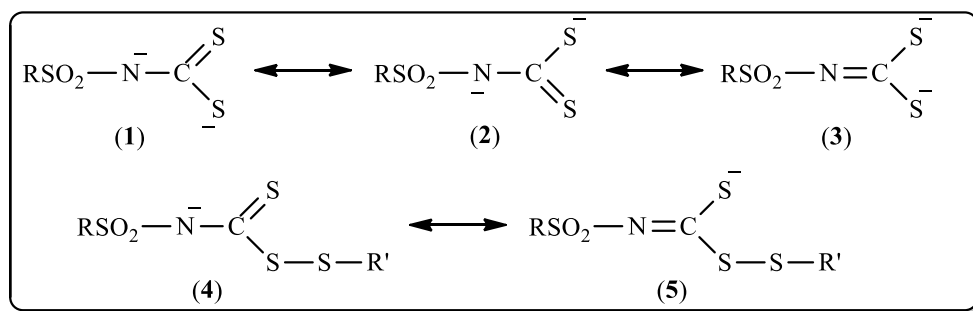
Observaram-se na região de 2874-2959  $\text{cm}^{-1}$  do espectro no infravermelho de **8c** bandas referentes aos estiramentos de ligação  $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$  do cátion tetrabutilamônio, bem como uma banda em 3075  $\text{cm}^{-1}$ , atribuída aos estiramentos da ligação  $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$  dos anéis aromáticos. No espectro de **3c** estas bandas são encobertas pela larga banda de estiramentos O-H das águas de hidratação.

Assim como ocorre com os espectros no infravermelho dos ditiocarbimatos de zinco observa-se nos espectros dos dissulfetos o deslocamento de algumas bandas em relação aos espectros dos ditiocarbimatos de potássio precursores. Por exemplo, nos espectros de **3c** e **8c**, a banda referente ao estiramento da ligação  $\text{C}=\text{N}$  se desloca de 1283  $\text{cm}^{-1}$  no espectro do ditiocarbimato de potássio para 1407  $\text{cm}^{-1}$ , enquanto a banda referente ao estiramento  $\text{CS}_2$  se desloca de 976 para 911  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente.



**Figura 27.** Comparação dos espectros no infravermelho do ditiocarbimato de potássio (**3c**) e do dissulfeto (**8c**).

A explicação para este fato pode ser feita através das formas canônicas de ressonância propostas para os ânions ditiocarbimato e dissulfeto (**Esquema 24**). As estruturas para o ânion ditiocarbimato mostram que a ligação C-N apresenta maior caráter de ligação simples, e que as formas canônicas (1) e (2) devem contribuir igualmente para o híbrido. Ao observarmos as possíveis estruturas de deslocalização de elétrons para o ânion dissulfeto, nota-se que o caráter de dupla ligação da ligação C-N aumenta quando comparado ao ditiocarbimato, já que agora se pode desenhar apenas uma estrutura com ligação simples C-N (4) contribuinte para o híbrido de ressonância. O resultado é o aumento da energia do estiramento da ligação C=N e a diminuição da frequência dos estiramentos de CS<sub>2</sub>.



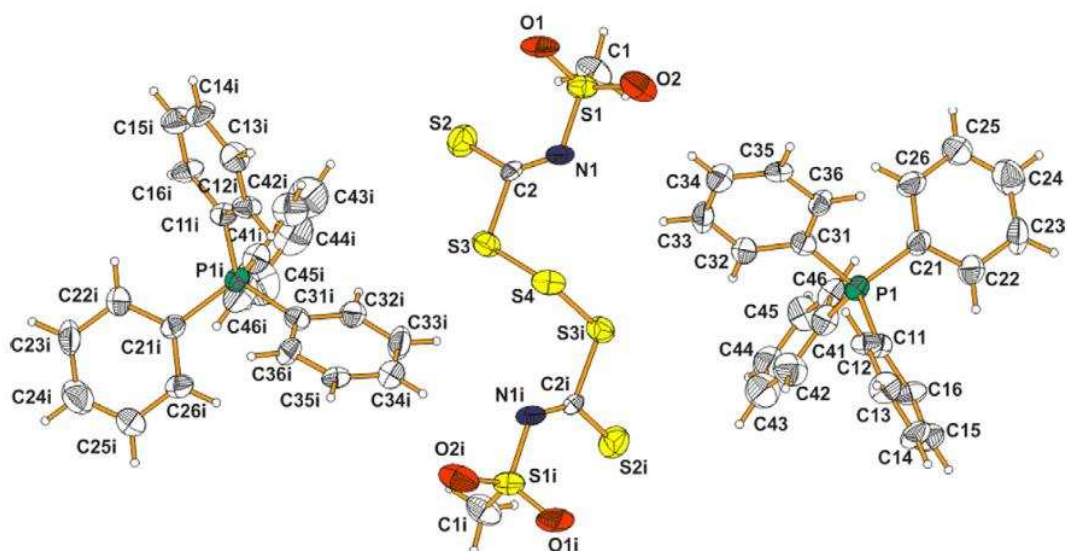
**Esquema 24.** Estruturas de deslocalização de elétrons propostas para os ânions ditiocarbimato (1, 2 e 3) e dissulfeto (4 e 5).

Todos os espectros no infravermelho dos dissulfetos apresentaram bandas na região de 500-520  $\text{cm}^{-1}$ , que normalmente são atribuídas ao estiramento da ligação SS.

No entanto, estas bandas não possuem valor diagnóstico uma vez que os ditiocarbimatos precursores também apresentaram bandas nessa região.

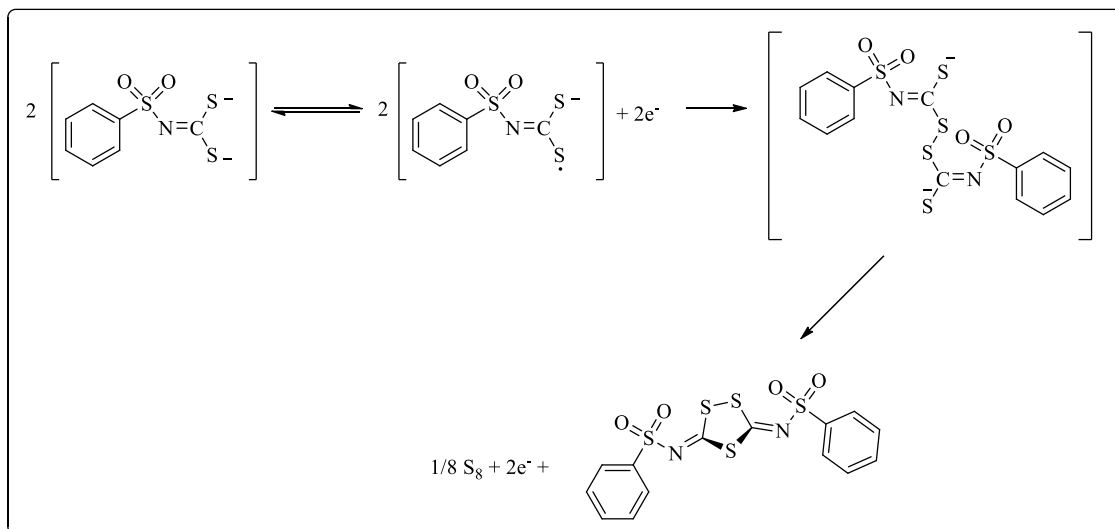
### 3.8. Síntese dos trissulfetos

De uma maneira similar ao fato ocorrido com o composto  $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$  (OLIVEIRA *et al.*, 2007) discutido na seção 3.6, ao se tentar obter o bis(metilsulfoniltiocarbimato)dissulfeto de tetrafenilfosfônio, ALVES (2009), obteve acidentalmente o trissulfeto correspondente, que também teve sua estrutura determinada por difração de raios-x (**Figura 28**).



**Figura 28.** Estrutura de raios-x do composto bis(metilsulfoniltiocarbimato)trissulfeto de tetrafenilfosfônio (TAVARES *et al.*, 2012).

De acordo com Humel & Otto (1989), a oxidação do sal análogo, por exemplo, fenilsulfonilditiocarbimato de potássio, envolve dimerização do ânion para a formação de uma ligação S-S, seguida de ciclização intramolecular com eliminação de enxofre (**Figura 29**). Esta é uma possível fonte do terceiro átomo de enxofre que deu origem ao trissulfeto no experimento descrito por TAVARES *et al.*, 2012.



**Figura 29.** Oxidação do ânion fenilsulfonilditiocarbimato.

Muitos trissulfetos têm significantes atividades biológicas. Trissulfetos cisteínicos, por exemplo, tem um efeito imunoestimulante e são úteis no tratamento da arteriosclerose. Outro exemplo bastante conhecido é o do dimetil trissulfeto que é identificado como um componente volátil produzido pela bactéria *Pseudomonas putrefaciens* (ABU-YOUSEF *et al.*, 2006). Além de propriedades biológicas, sínteses, propriedades e aplicações industriais de trissulfetos têm sido reportadas (COLVIN *et al.*, 1996) e assim como os tritiocarbamatos de zinco, os trissulfetos parecem estar envolvidos no mecanismo de ação de aceleradores de vulcanização como os dissulfetos de tiuram (AKIBA & HASHIM, 1997).

Portanto, devido a sua existência na natureza e aos diversos papéis desempenhados em organismos vivos, bem como inúmeras aplicações industriais importantes, o estudo desta classe de substâncias torna-se relevante.

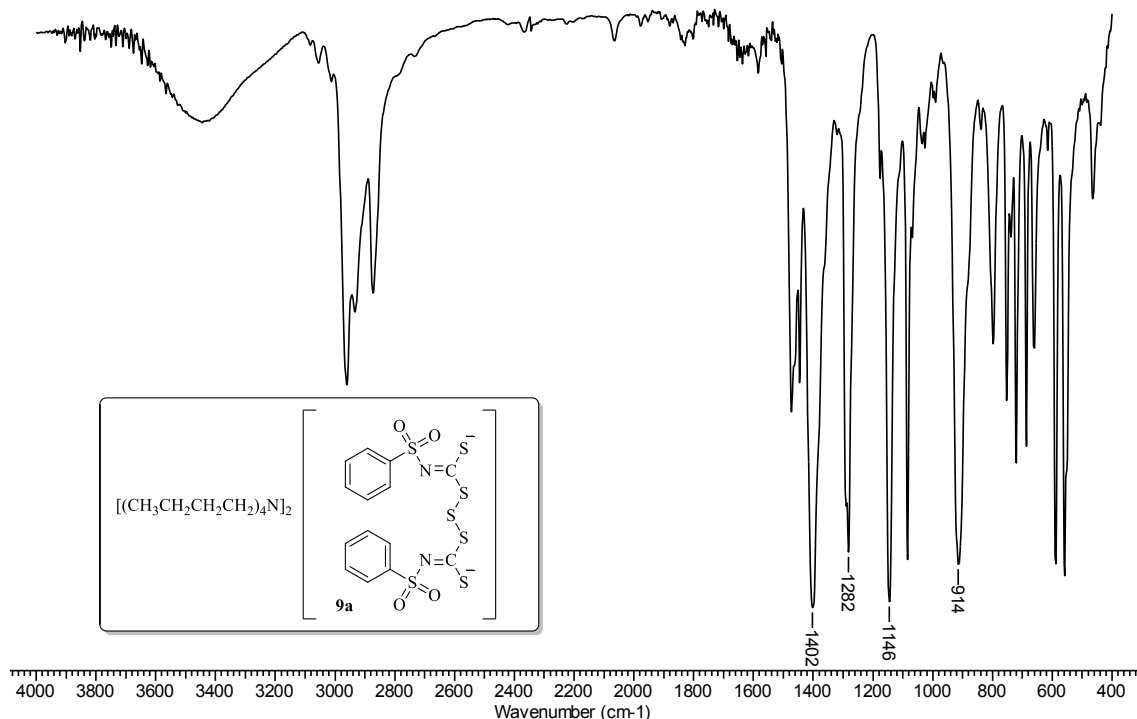
Neste contexto resolveu-se testar a reatividade dos dissulfetos com enxofre molecular para produzir trissulfetos.

Os trissulfetos **9a-d** (**Esquema 8**, página 47) são inéditos e foram preparados dissolvendo-se os seus respectivos dissulfetos em clorofórmio seguido de adição estequiométrica de enxofre molecular. A reação é instantânea e uma intensa solução amarela é imediatamente formada. O desaparecimento do enxofre sólido do meio reacional é um indicativo de ocorrência de reação, uma vez que o mesmo é insolúvel em diversos solventes orgânicos, inclusive o clorofórmio.

Após evaporação do solvente, os trissulfetos foram obtidos como sólidos amarelos. São solúveis em acetona e clorofórmio, parcialmente solúveis em etanol e insolúveis em água e éter.

Os trissulfetos foram caracterizados por espectroscopias no IV, de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , por espectrometria de massas de alta resolução e análises elementares e. A discussão feita a seguir é baseada nos dados do composto **9a**, mas pode ser estendida aos demais trissulfetos sintetizados.

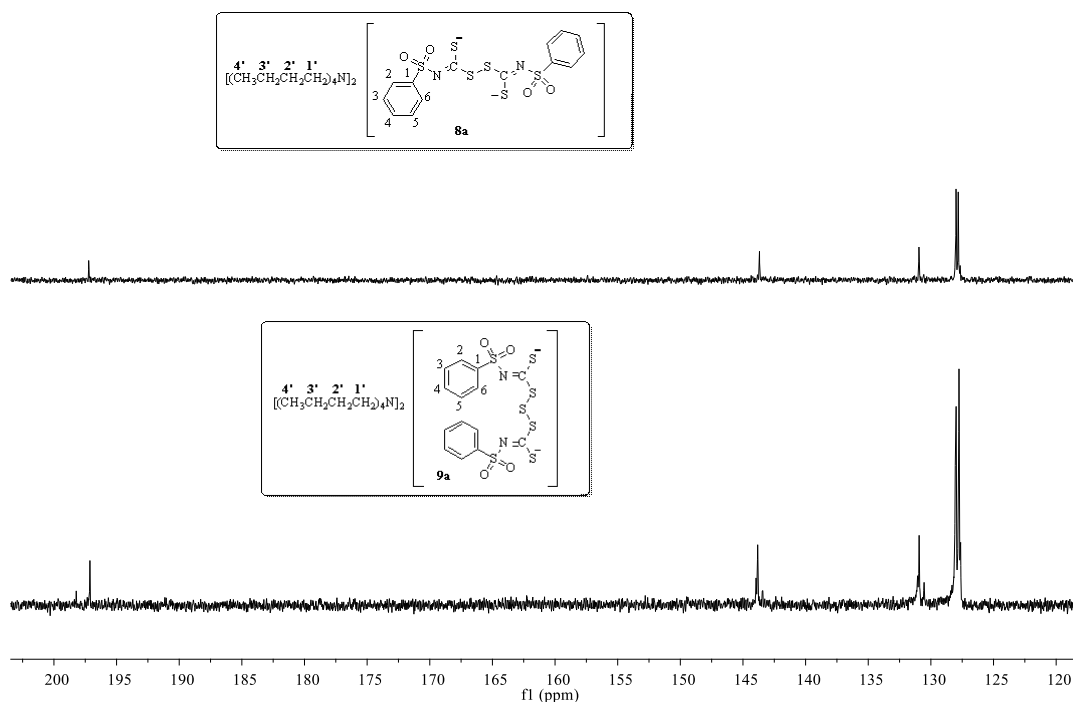
Uma vez que, a diferença estrutural entre dissulfetos e trissulfetos é de apenas um átomo de enxofre espera-se que apresentem dados espectroscópicos similares. E isto é verificado ao analisarmos os espectros no IV do composto **9a** (**Figura 30**) e **8a**, que apresentam os mesmos valores de números de onda para suas principais bandas.



**Figura 30.** Espectro no IV/Reflectância do trissulfeto **9a**.

Nos espectros vibracionais dos trissulfetos também não foi possível avaliar deslocamento nas bandas de estiramento das ligações S-S, uma vez que nessa região estão presentes muitas bandas pouco intensas tanto nos espectros dos dissulfetos quanto nos dos ditiocarbimatos de potássio precursores.

Os espectros de RMN dos trissulfetos também são similares aos dos dissulfetos precursores com pequenas diferenças em todos os deslocamentos químicos. A **Figura 31** mostra uma comparação entre os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  do trissulfeto **9a** e de seu precursor **8a**. As principais diferenças observadas são no C=N ( $\delta$  197,22 para **8a** e  $\delta$  197,13 para **9a**) e C-1 ( $\delta$  143,68 para **8a** e  $\delta$  143,83 para **9a**), sendo estas pequenas, o que dificulta uma confirmação mais segura por RMN.



**Figura 31.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do dissulfeto **8a** e de seu análogo trissulfeto **9a**.

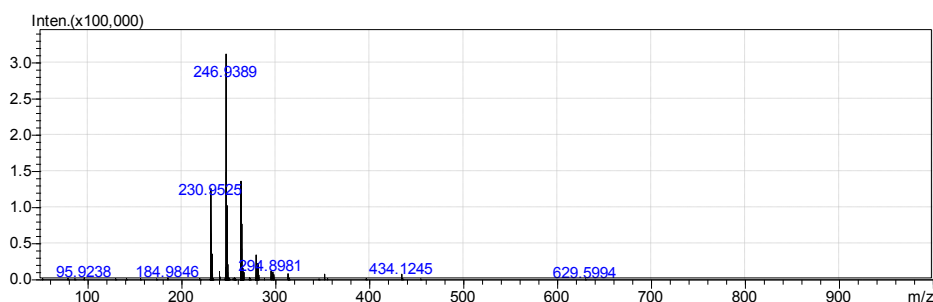
A pequena diferença de massa molar entre dissulfetos e trissulfetos impede que os resultados de análise elementar sejam decisivos para uma conclusão. A massa molar de **8a**, por exemplo, é 947,56 e a de **9a** é de 979,63 g mol $^{-1}$ , uma diferença de apenas 3%. Assim, embora os resultados de análises elementares tenham sido adequados para as fórmulas propostas, dentro do erro de 5% usualmente aceito para esta técnica não é possível comprovar a formação dos trissulfetos apenas por análises elementares.

Além disso, apesar dos resultados de análise elementar se mostrarem satisfatórios é possível observar no espectro de todos os trissulfetos pequenos sinais de impurezas, que podem ser atribuídas à formação de polissulfetos, fato este que é bastante relatado na literatura para a preparação de outros trissulfetos (HOU *et al*, 2001).

É também comumente relatada a dificuldade para a purificação de trissulfetos uma vez que suas propriedades são bastante similares às dos polissulfetos (ABU-YOUSEF *et al*, 2006; ABU-YOUSEF *et al*, 2007). Esta dificuldade também foi encontrada durante a purificação dos compostos sintetizados neste trabalho e mesmo após sucessivas lavagens com etanol não foi possível se obter espectros de RMN sem a presença de sinais de polissulfetos.

Amostras de todos os trissulfetos foram analisadas por espectrometria de massas de alta resolução a fim de se obterem suas massas exatas e assim estabelecer uma diferenciação com seus dissulfetos correspondentes. O espectro de massas de alta

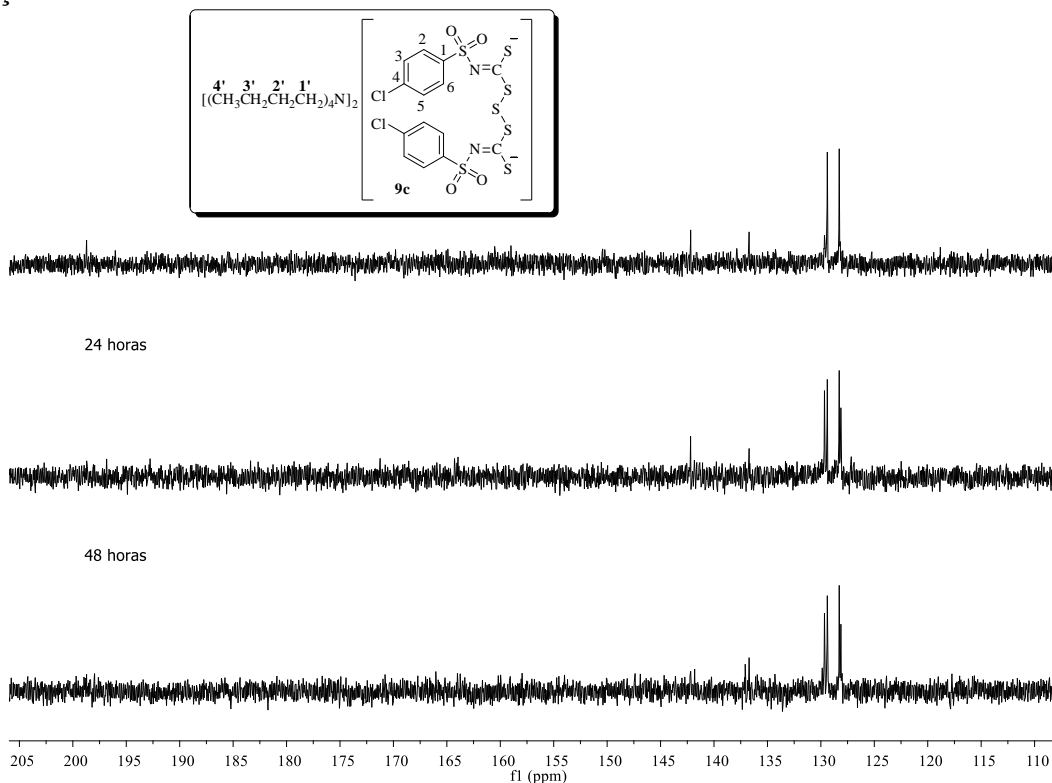
resolução no modo negativo do composto **9a** (**Figura 32**) apresentou o pico em  $m/z$  igual a 246,9389, que é compatível com a fórmula molecular do ânion  $C_{10}H_{10}N_2O_4S_7^{2-}$ .



**Figura 32.** Espectro de massas no modo negativo do composto **9a**.

Para uma caracterização mais completa dos compostos, tentou-se obter monocristais para difração de raios-x, no entanto esta estratégia mostrou-se inviável, uma vez que os trissulfetos apresentaram comportamento instável em solução. Este fato foi confirmado por ressonância magnética nuclear.

Espectros de RMN de  $^1H$  e  $^{13}C$  foram obtidos em intervalos regulares. Por exemplo, após 24 horas em solução já não se observa no espectro de RMN de  $^{13}C$  do composto **9c** (**Figura 33**), o sinal em  $\delta$  198,71, referente ao sinal de  $C=N$ . Além disso, surgem outros sinais, o que indicou a ocorrência de decomposição do trissulfeto em solução.



**Figura 33.** Espectros de RMN de  $^{13}C$  do composto **9c** obtidos imediatamente após sua dissolução em clorofórmio deuterado, e após 24 e 48 horas da dissolução.

Apesar dos espectros de massas de alta resolução de todos os trissulfetos apresentarem o pico referente ao ânion molecular de cada um deles, para confirmar a presença do quinto átomo de enxofre em suas estruturas, realizou-se um experimento de dessulfurização com trifenilfosfina (COLLMAN-ZYSMAN *et al.*, 2013).

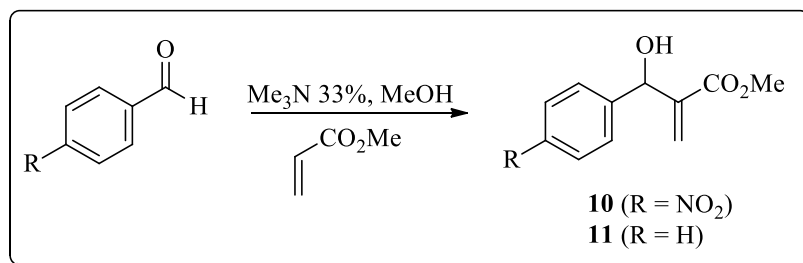
Dessulfurização de trissulfetos por compostos de fósforo trivalentes fornece dissulfetos através da remoção do átomo de enxofre central ou terminal dependendo da estrutura do trissulfeto e da fosfina utilizada. Por outro lado, dissulfetos que são conhecidos por fornecerem monossulfetos pelo uso de trifenilfosfina são limitados aos acil dissulfetos e análogos (SATO & HINO, 1975).

Quando a solução de **9c** em benzeno e à temperatura ambiente foi tratada com um equivalente de trifenilfosfina um sólido amarelo foi obtido. Este, após análise por espectrometria de massas revelou ser o dissulfeto precursor. Além disso, obteve-se um sólido branco que foi submetido à análise por CG/MS, onde se verificou que se tratava de sulfeto de trifenilfosfina. É importante ressaltar que tanto o dissulfeto quanto o sulfeto de trifenilfosfina foram obtidos em rendimentos quantitativos, o que indicou a formação majoritária do trissulfeto durante a reação de **8c** com enxofre molecular em quantidades estequiométricas.

### 3.9. Síntese dos brometos de Morita-Baylis-Hillman

(Z)-2-(Bromometil)-3-alkenoatos são importantes intermediários sintéticos e foram preparados pelo tratamento de  $\alpha$ -metileno- $\beta$ -hidroxiésteres (produtos da reação de Morita-Baylis-Hillman) com LiBr/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em acetonitrila à temperatura ambiente. O objetivo foi preparar compostos intermediários bromados para a formação de alilditiocarbimatos por reações de substituição nucleofílica com os ditiocarbimatos de potássio como nucleófilos. Essas reações serão discutidas na seção 3.10.

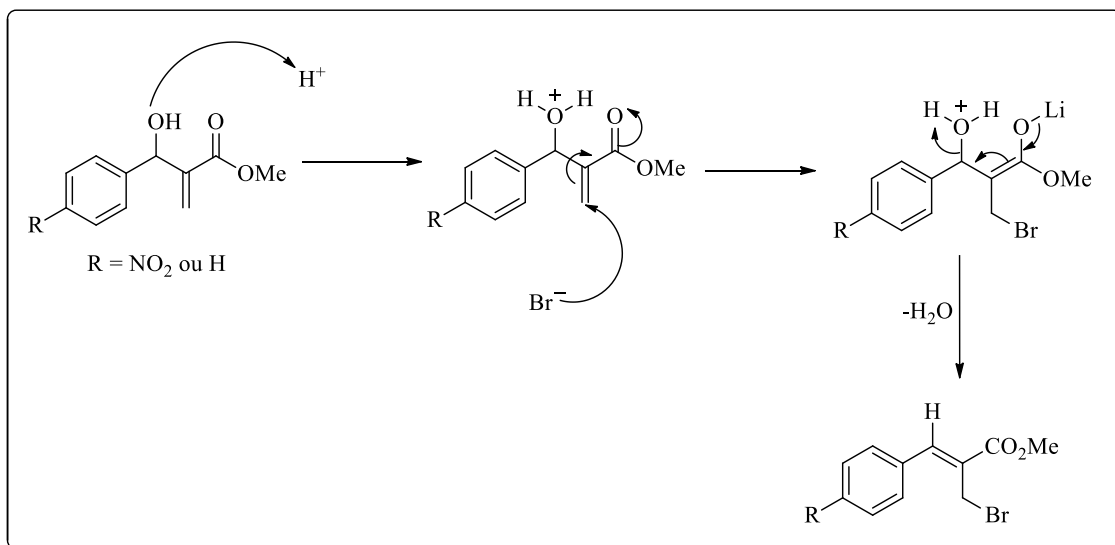
Para a obtenção dos brometos de Morita-Baylis-Hillman **12** e **13** inicialmente foram preparados os adutos de Morita-Baylis-Hillman **10** e **11** (**Esquema 25**), a partir de 4-nitrobenzaldeído ou benzaldeído, em reação com acrilato de metila, em metanol, na presença de trimetilamina (seção 2.2.9).



**Esquema 25** - Preparação dos adutos de Morita-Baylis-Hillman **10** e **11**.

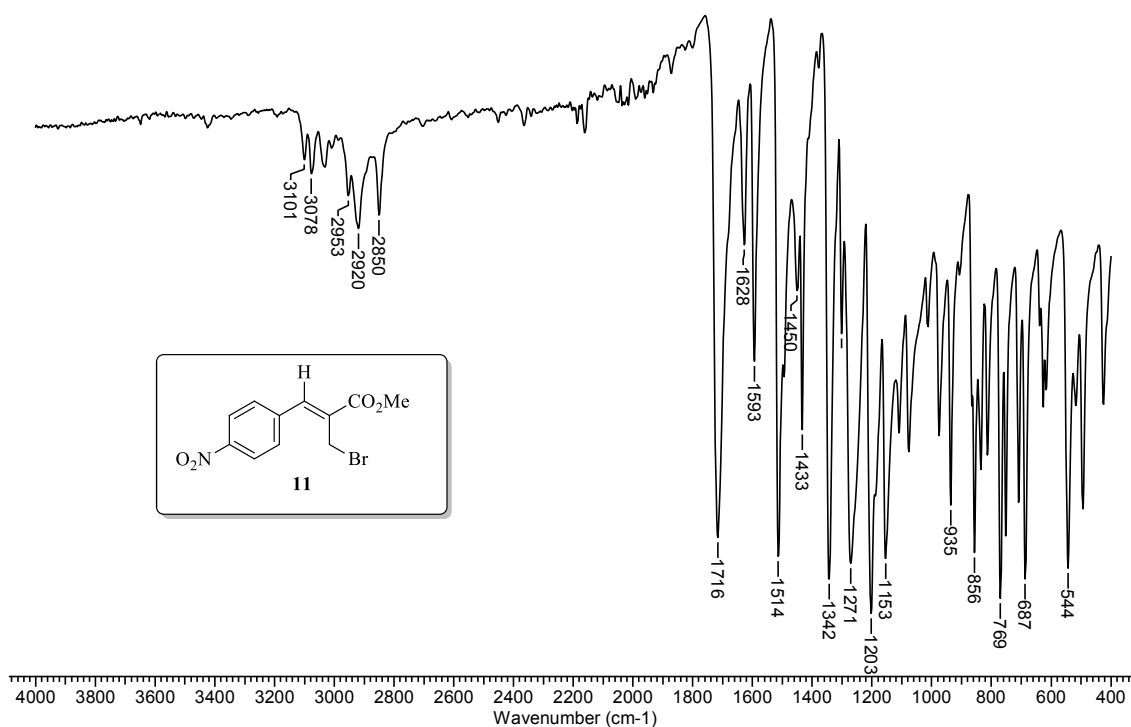
Estas reações são muito semelhantes àquela discutida na seção 3.2, e os compostos **10** e **11** não são inéditos. Sua formação foi comprovada pela comparação de seus espectros no infravermelho com dados da literatura (BASAVIAH *et al*, 2000; FORT *et al*, 1992).

O mecanismo da reação de adutos de Morita-Baylis-Hillman com o brometo de lítio em meio ácido é apresentado no **Esquema 26**. A primeira etapa do mecanismo envolve a protonação do grupo hidroxila do aduto de Morita-Baylis-Hillman. Em seguida, ocorre o ataque do íon brometo à ligação C=C metilênica em uma adição tipo Michael, seguido por eliminação de uma molécula de água. Esta metodologia desenvolvida por FERREIRA *et al*. (2009), foi escolhida pois além de fornecer altos rendimentos e de tolerar a presença de diversos grupos funcionais, utiliza reagentes baratos e não faz uso de HBr, o método mais convencional e mais reportado na literatura, para a conversão direta dos adutos de Morita-Baylis-Hillman em seus correspondentes brometos alílicos (BUCHHOLZ *et al*, 1991).



**Esquema 26.** Mecanismo proposto para a formação dos brometos de Morita-Baylis-Hillman.

Os compostos **12** e **13** não são inéditos e suas formações foram comprovadas por comparações com dados disponíveis na literatura (YADAV *et al*, 2001). Por exemplo, o espectro no infravermelho de **12** mostrado na **Figura 34** apresentou bandas na região de  $2850\text{-}3101\text{ cm}^{-1}$  referentes ao estiramento de ligações  $C_{sp^3}\text{-H}$  e de ligações  $C_{sp^2}\text{-H}$ . Também foi possível observar a banda intensa referente ao estiramento da carbonila de éster em  $1716\text{ cm}^{-1}$ . É importante destacar que a banda larga em  $3453\text{ cm}^{-1}$ , evidente no espectro do reagente (Composto **10**) não é mais observada no espectro de **12**, o que indica a ocorrência da reação.



**Figura 34.** Espectro no IV/Reflectância do brometo de Morita-Baylis-Hillman.

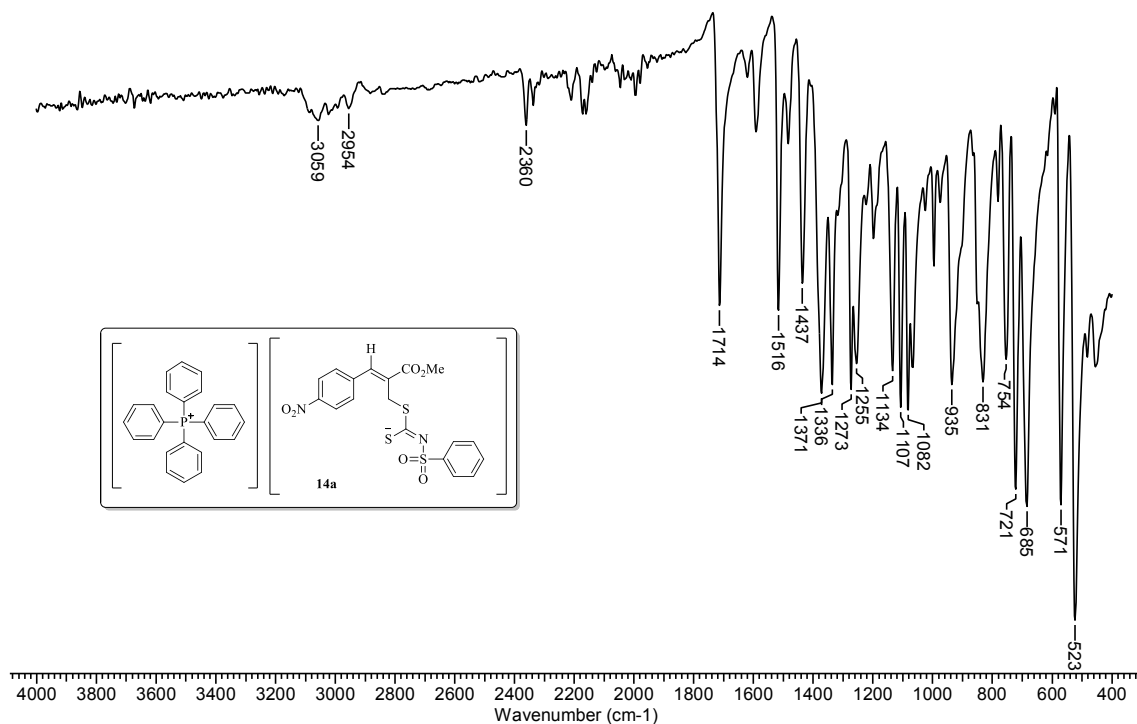
### 3.10. Síntese dos alilditiocarbimatos de tetrafenilfosfônio **14a-f** e **15a-f**

Para a síntese dos (Z)-2-(metoxicarbonil)-3-(4-R'-fenil)alil-R-sulfonilcarbonimidoditioatos de tetrafenilfosfônio, os alilditiocarbimatos de tetrafenilfosfônio **14a-f** e **15a-f** (Esquema 11, página 55) utilizou-se a reação de substituição nucleofílica bimolecular ( $A_nD_n$ ) entre os ditiocarbimatos de potássio **3a-f** e os brometos de Morita-Baylis-Hillman **12** e **13** realizada em acetona:água 1:1. Foi utilizado um ligeiro excesso de ditiocarbimato de potássio (1,2 equivalentes) como forma de garantir a formação do produto monossustituído.

Durante o preparo dos compostos observou-se que os (Z)-2-(metoxicarbonil)-3-(4-R'-fenil)alil-R-sulfonilcarbonimidoditioatos de potássio inicialmente obtidos eram higroscópicos e viscosos, sendo em alguns casos observada a sua decomposição. Este problema foi contornado substituindo-se o cátion potássio pelo tetrafenilfosfônio, reduzindo a solubilidade dos sais que precipitaram em meio aquoso. Além disso, a escolha deste cátion é vantajosa, uma vez que o excesso de cloreto de tetrafenilfosfônio pode ser facilmente removido dos produtos da reação por lavagem com água.

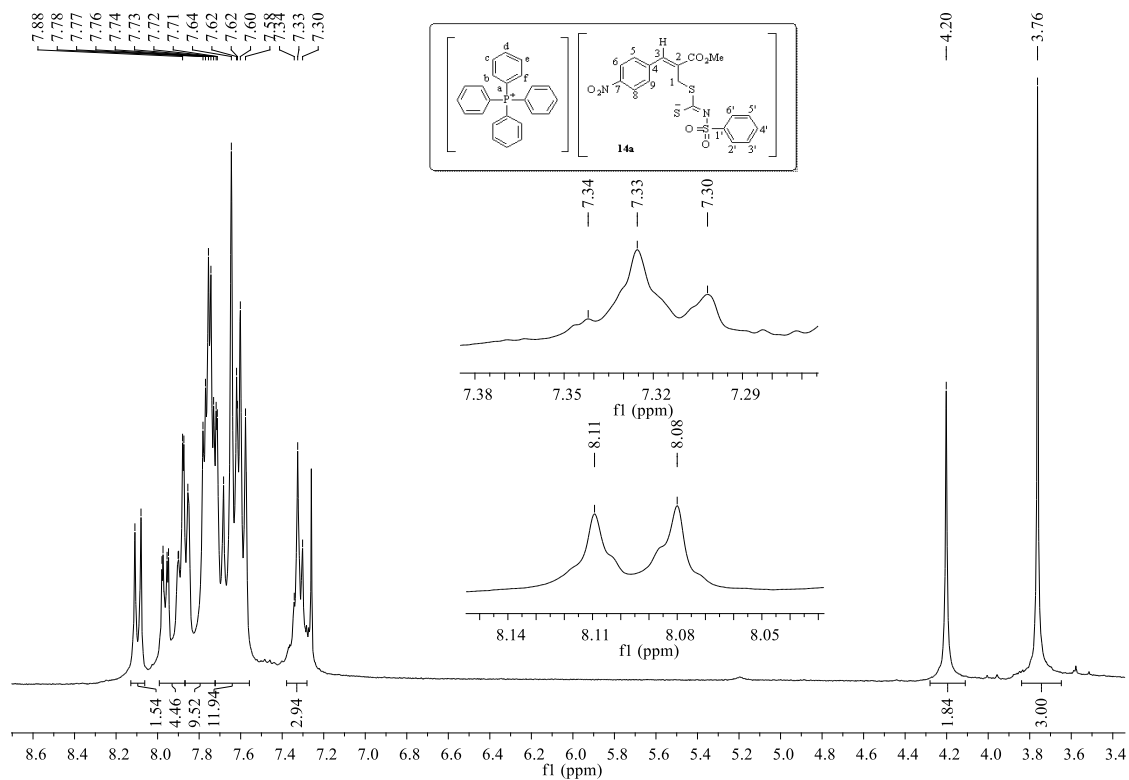
Os alilditiocarbimatos de tetrafenilfosfônio **14a-f** e **15a-f**, foram completamente caracterizados com base nas informações da espectroscopia no IV, de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  1D e 2D, bem como os dados da espectrometria de massas e os dados de difração de raios X. As análises são exemplificadas a seguir com base nos dados do composto **14a**.

O espectro no infravermelho de **14a** (Figura 35) apresentou bandas referentes ao estiramento simétrico e assimétrico do grupo nitro em  $1437\text{ cm}^{-1}$  e  $1517\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Uma banda intensa em  $1714\text{ cm}^{-1}$  foi atribuída ao estiramento de carbonila de éster  $\alpha,\beta$ -insaturado. Bandas referentes à unidade ditiocarbimato foram observadas em  $1371\text{ cm}^{-1}$  (estiramento da ligação C=N),  $1273$  e  $1134\text{ cm}^{-1}$  (estiramentos assimétrico e simétrico de  $\text{SO}_2$ , respectivamente) e  $935\text{ cm}^{-1}$  (estiramento assimétrico do grupo  $\text{CS}_2$ ). As bandas entre  $2954$  e  $3059\text{ cm}^{-1}$ , entre outras, foram atribuídas ao cátion tetrafenilfosfônio.



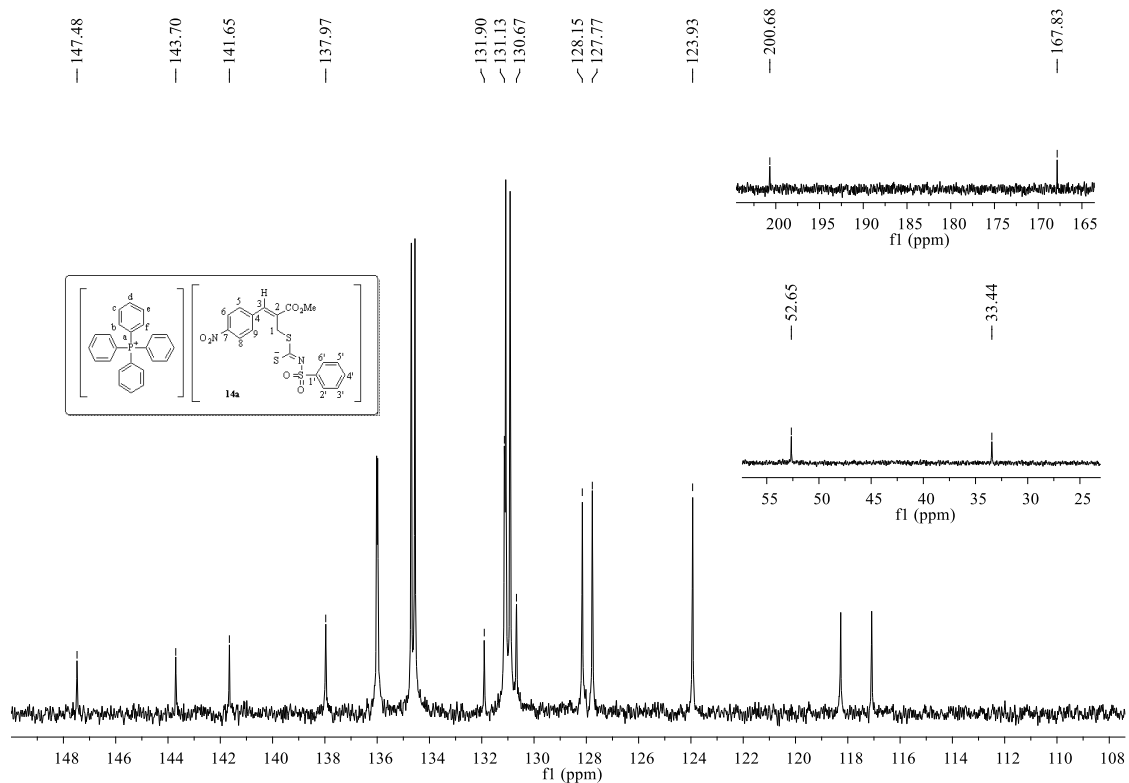
**Figura 35.** Espectro no IV/Reflectância do composto **14a**.

No espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de **14a** (**Figura 36**) os simpletos em  $\delta$  4,20 e 3,76 foram atribuídos ao H-1 e aos hidrogênios do grupo metoxila, respectivamente. Um multipletto em  $\delta$  7,30-7,34 integrado para três hidrogênios referente aos hidrogênios H-3', H-4' e H-5' da unidade ditiocarbimato. É possível observar também um dupletto em  $\delta$  8,10 ( $J = 9$  Hz), que foi atribuído aos hidrogênios H-6 e H-8. Os demais sinais do ânion se encontram sobrepostos aos sinais do cátion tetrafenilfosfônio, mas sua integração está de acordo com a estrutura proposta.



**Figura 36.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) de **14a**.

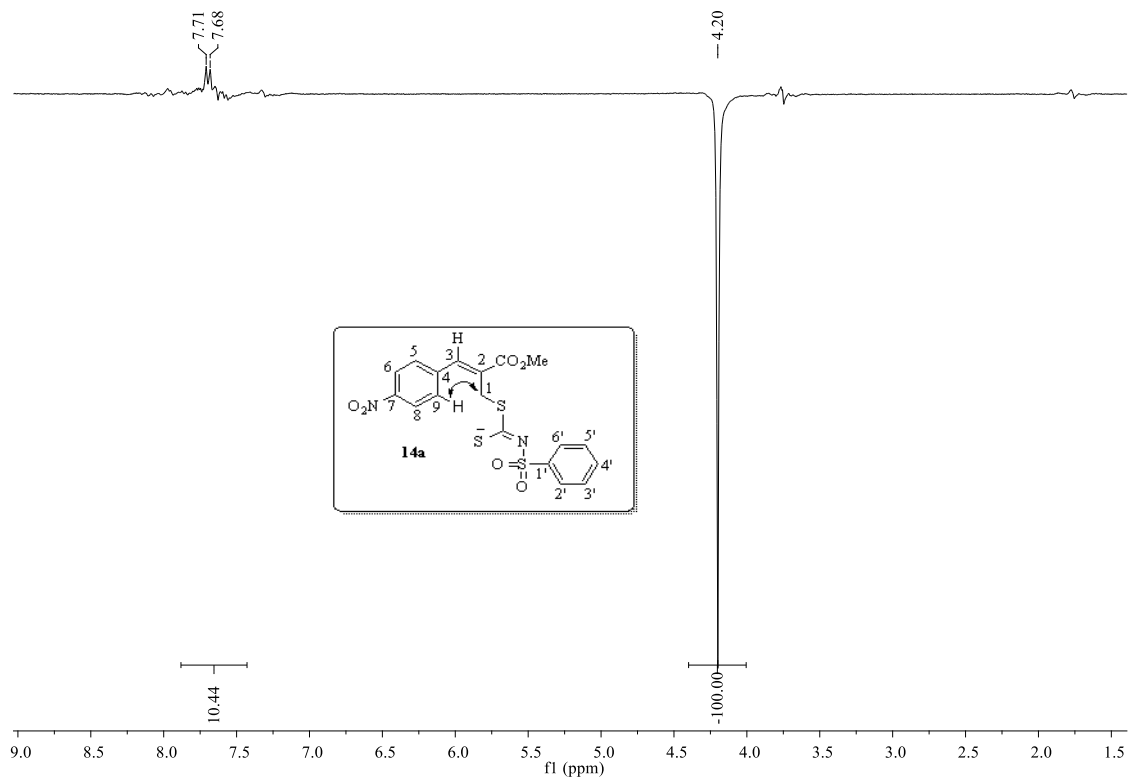
No espectro de  $^{13}\text{C}$  de **14a** (**Figura 37**) os sinais do cátion tetrafenilfosfônio aparecem como dupletos devido ao acoplamento carbono-fósforo. O sinal em  $\delta$  200,7 atribuído ao átomo de carbono do grupo  $\text{C}=\text{N}$  foi observado em menor deslocamento químico que o respectivo sinal no espectro do ditiocarbimato de potássio precursor ( $\delta$  225). Este deslocamento indica que houve um aumento na densidade eletrônica em torno deste átomo de carbono e um aumento do caráter de dupla ligação  $\text{C}=\text{N}$ , de forma similar ao que foi observado para os compostos **6** a **9**. Foram observados também os sinais em  $\delta$  33,4 e 52,7 atribuídos aos carbonos metilênico C-1 e do grupo metoxila, respectivamente. O sinal em  $\delta$  167,8 foi atribuído ao átomo de carbono da carbonila do éster  $\alpha,\beta$ -insaturado. Os demais sinais observados no espectro de  $^{13}\text{C}$  de **14a** foram atribuídos aos átomos de carbono dos anéis aromáticos.



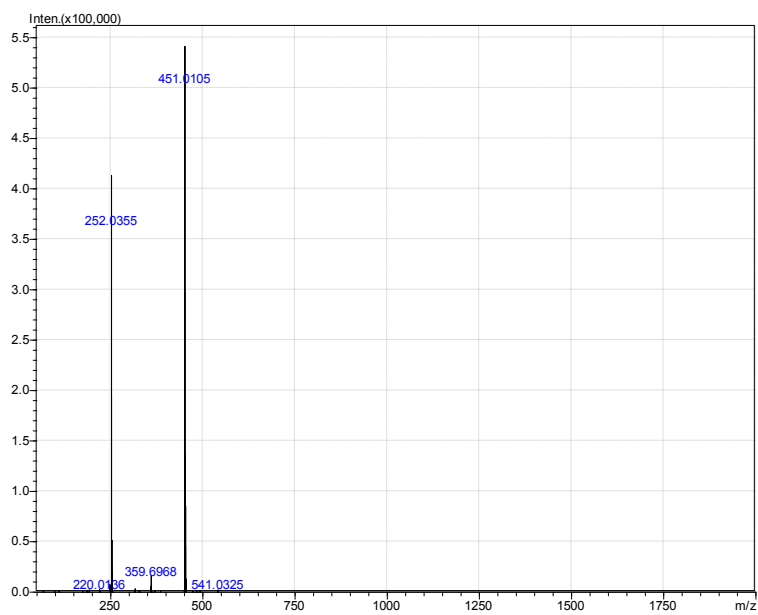
**Figura 37.** Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) de **14a**.

Todos os alilditiocarbimatos apresentaram a estereoquímica Z. Para o composto **14a**, este fato foi comprovado por experimentos de NOE diferencial (NOEdif) (**Figura 38**). O sinal em  $\delta$  4,20, referente ao hidrogênio metilênico H-1, foi selecionado para ser irradiado. Como resultado, observaram-se incrementos dos sinais H-9 e H-5 (10,4%) e com base neste resultado, foi possível atribuir ao composto a configuração Z para a ligação dupla.

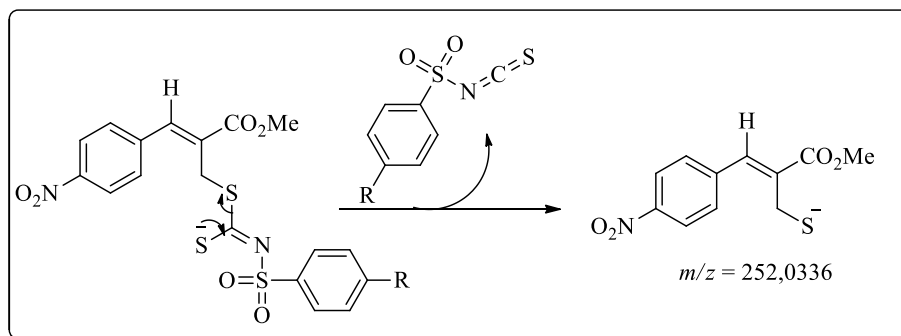
O espectro de massas no modo negativo do composto **14a** (**Figura 39**) apresentou um pico de valor de  $m/z$  igual a 451,0105, que é compatível com a fórmula molecular do ânion C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>S<sub>3</sub><sup>-</sup>. Ainda com respeito ao espectro de massas do composto **14a** verificou-se um padrão de fragmentação semelhante aos apresentados pelos demais alilditiocarbimatos **14b-f**. Independente do ditiocarbimato utilizado foi observado o sinal em  $m/z$  252,0336. A **Figura 40** mostra uma proposta de fragmentação fornecendo um ânion de razão  $m/z$  compatível com o valor observado.



**Figura 38.** NOEdif do composto **14a**.



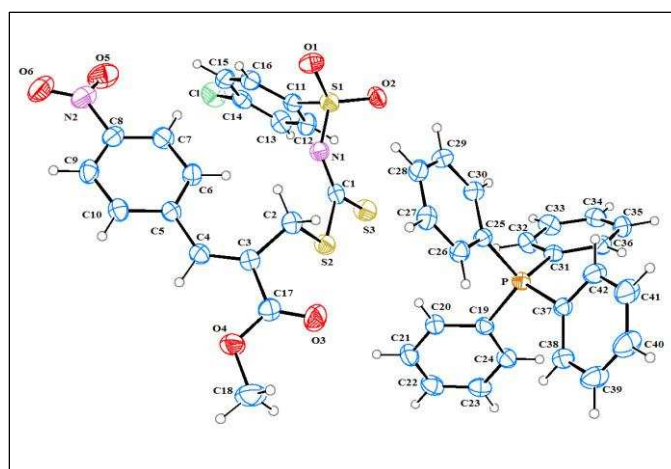
**Figura 39.** Espectro de massas no modo negativo do composto **14a**.



**Figura 40.** Padrão de fragmentação presente nos espectros de massas de **14a-f**.

Diferentemente do espectro de massas dos allditiocarbimatos **14a-f**, no espectro de massas no modo negativo dos allditiocarbimatos **15a-f** nota-se a presença de apenas um pico de intensidade destacada, correspondente ao pico do íon molecular.

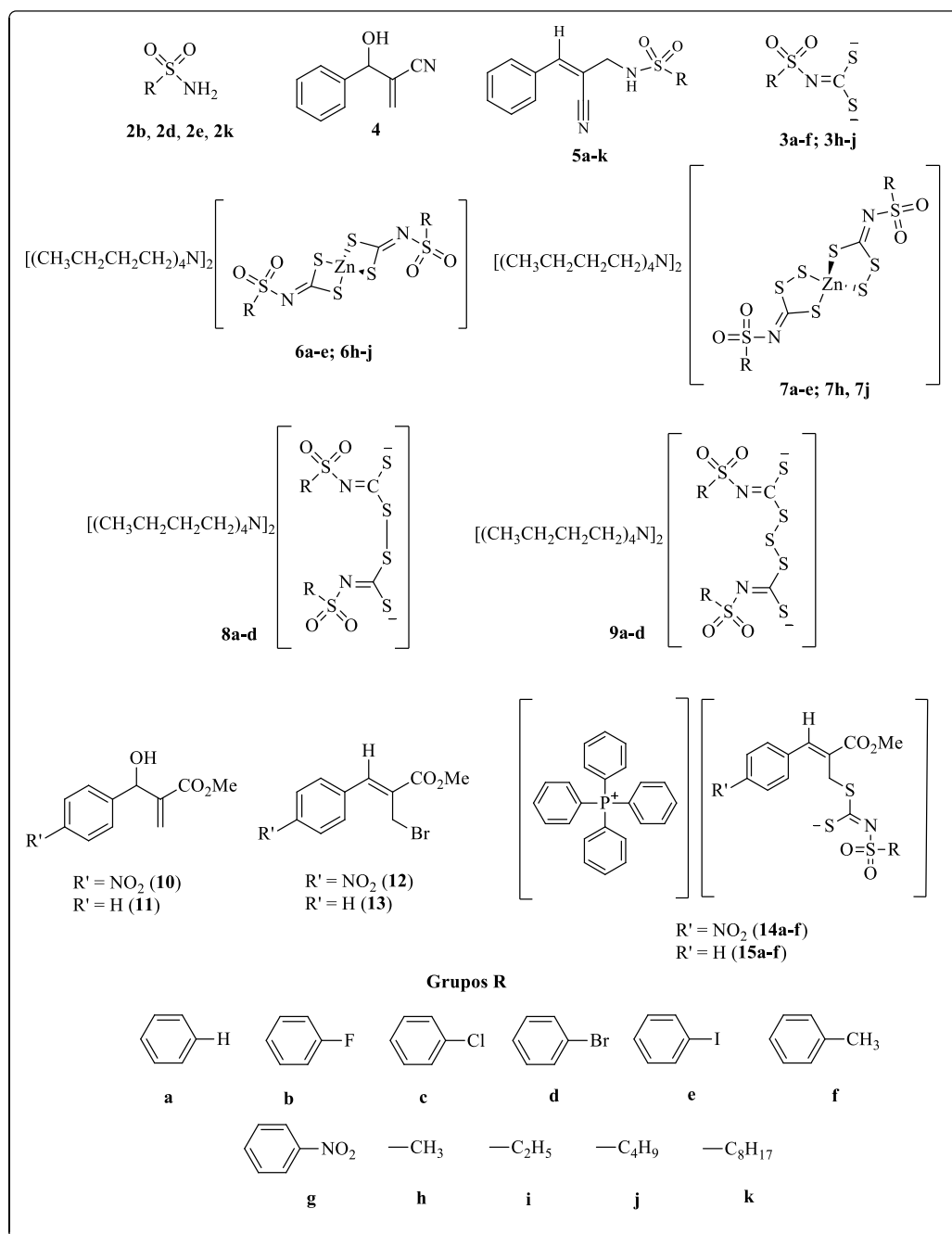
Além dos dados de NOE diferencial, experimentos de difração de raios X de monocristal realizados para o composto **14c** confirmaram a sua configuração Z (**Figura 41**). Monocristais apropriados de **14c** foram obtidos por recristalização lenta em diclorometano:etanol (2:1) acrescidos de uma gota de água. O composto **14c** forma cristais monoclinicos do grupo espacial  $P2_1/c$ .



**Figura 41.** Diagrama ORTEP do composto **14c**.

## 4. Conclusões

Descreveram-se neste capítulo as etapas envolvidas na preparação de 53 substâncias, sendo 4 sulfonamidas primárias, 3 adutos de Morita-Baylis-Hillman e 2 brometos derivados, 9 sulfonilditiocarbimatos de potássio, 8 sais de tetrabutilamônio de complexos de zinco com sulfonilditiocarbimatos, 7 sais de tetrabutilamônio de complexos de zinco com sulfoniltritiocarbimatos, 4 sais de tetrabutilamônio de dissulfetos derivados de ditiocarbimatos, 4 sais de tetrabutilamônio de trissulfetos derivados de ditiocarbimatos, 11 alilsulfonamidas e 12 alilditiocarbimatos, como mostra a **Figura 42**.



**Figura 42.** Compostos preparados neste trabalho.

Dentre estes compostos, são inéditas as alilsulfonamidas **5a-e**, **5g**, **5i-k**, os sais complexos **6h-j**, **7a-e**, **7h** e **7j**, os sais de trissulfetos **9a-d** e os alilditiocarbimatos **14a-f** e **15a-f**.

Como etapa-chave envolvida na preparação na preparação das alilsulfonamidas e dos alilditiocarbimatos, empregou-se a reação de Morita-Baylis-Hillman. As alilsulfonamidas foram obtidas com rendimento global de 30-68%, enquanto que os alilditiocarbimatos **14a-f** e **15a-f** com rendimentos de 67-72 e 67-73%, respectivamente.

Todos os compostos inéditos foram completamente caracterizados via espectroscopias no IV e de RMN, e espectrometria de massas. Além disso, experimentos de NOEdif e de difração de raios x para os compostos **5a**, **5c** e **5f** e **14c** confirmaram a configuração Z das alilsulfonamidas e alilditiocarbimatos.

O capítulo 2 deste trabalho descreve estudos da ação dos complexos de zinco com ditiocarbimatos (**6a-h**) e com tritocarbimatos (**7a-e**, **7h** e **7j**), dos dissulfetos (**8a-d**) e trissulfetos (**9a-d**) e alilditiocarbimatos (**14a-f**) como aceleradores da vulcanização da borracha natural. No capítulo 3 são descritos resultados de estudos da atividade antifúngica dos sais complexos (**7a-e**, **7h**, **7j**), das alilsulfonamidas (**5a-k**), dos alilditiocarbimatos (**14a-f** e **15a-f**).

## CAPÍTULO 2

### AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE VULCANIZADORA DE DERIVADOS DE DITIOCARBIMATOS

#### 1. Introdução

A indústria de borracha é uma das grandes precursoras da exposição severa de seres humanos a substâncias químicas. Este segmento faz uso de uma gama de substâncias (agentes de vulcanização, aceleradores, corantes, solventes, entre outros) pertencentes a diferentes categorias químicas (COSTA *et al.*, 2003), algumas das quais se têm mostrado cancerígenas.

Segundo a literatura (MARIANO *et al.*, 2008, INCAVO *et al.*, 2003), a exposição à matéria particulada no ar ocorre principalmente no início do processo de produção, durante a manipulação da matéria prima, pesagem e mistura. Por sua vez, a vulcanização gera gases contendo hidrocarbonetos aromáticos e nitrosaminas. Na fase de inspeção, finalização e estocagem de produtos de borracha, substâncias contaminantes, a exemplo das nitrosaminas, ainda podem ser encontradas na atmosfera ambiente (MARIANO *et al.*, 2008). Os diversos tipos de câncer identificados em trabalhadores e até mesmo em consumidores de produtos de borracha vêm sendo atribuídos aos diferentes tipos de substâncias utilizados na sua fabricação.

Os aceleradores de vulcanização estão entre os insumos mais importantes para a produção da borracha e são responsáveis pelo controle do tempo de formação das ligações cruzadas no elastômero e, para se obterem as propriedades desejadas no vulcanizado. Para tanto, muitas vezes é necessário usar uma combinação de aceleradores em quantidades determinadas, variando-se assim a qualidade dos produtos e sua aplicabilidade. Um parâmetro utilizado para classificá-los é a velocidade de cura, ou seja, o tempo decorrente para que 90% das ligações cruzadas sejam formadas.

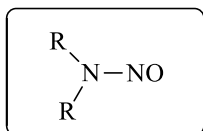
A **Tabela 10** apresenta a classificação dos grupos de aceleradores mais utilizados em elastômeros e suas relativas velocidades de cura.

**Tabela 10.** Classificação de aceleradores e suas respectivas velocidades de cura em relação a vulcanização da borracha natural

Tipo	Abreviações	Velocidade relativa de cura
Guanidinas	DPG	Lento a moderado
Ditiocarbamatos	ZDBC	Ultra-rápido
Tiurans	TMTD, TMTM, DPTTS	Ultra-Rápido
Tiazóis	MBT, MBTS, ZMBT	Moderado
Sulfenamidas	CBS, MBT	Moderado com alto tempo de <i>scorch</i>

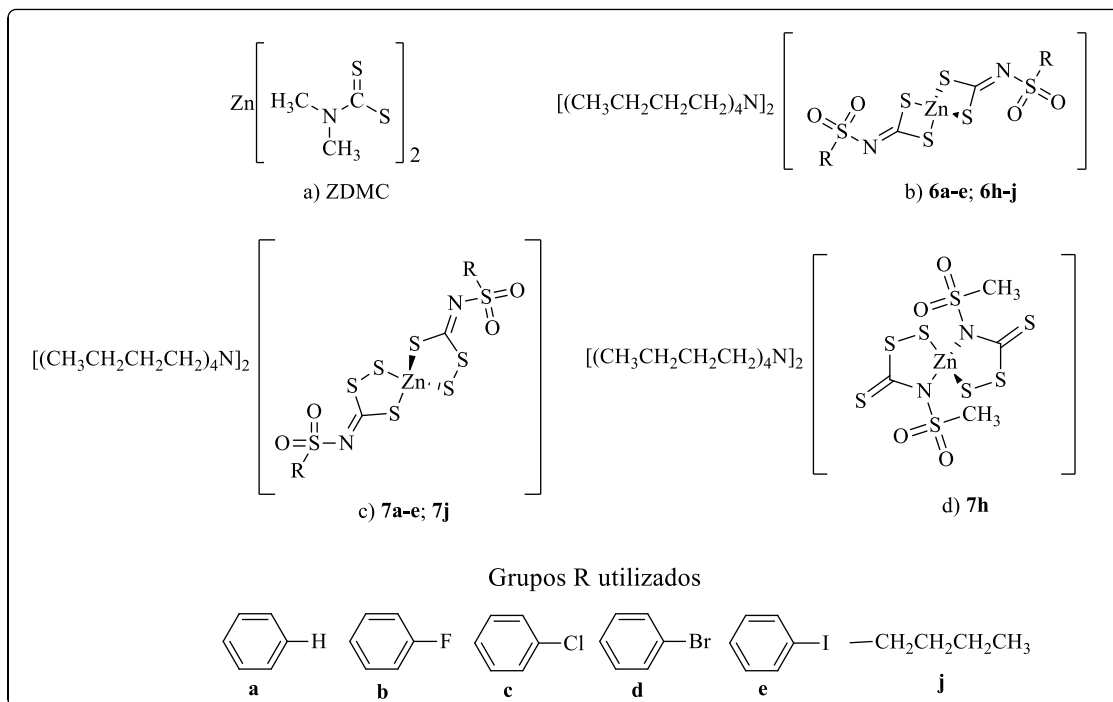
BLOW & HEPBURN, 1982.

A maioria dos aceleradores atualmente empregados nas indústrias de artefatos de borracha é geradora de nitrosaminas (COSTA *et al.*, 2003). Essas substâncias são produtos da reação entre aminas (provenientes da decomposição dos aceleradores) e agentes nitrosantes (óxidos de nitrogênio). São considerados agentes nitrosantes: N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Estudos experimentais desenvolvidos em animais demonstraram que as nitrosaminas, principalmente as secundárias (**Figura 43**), são potentes carcinogênicos e podem apresentar efeitos toxicológicos para os trabalhadores das fábricas e os usuários de produtos elastoméricos. As nitrosaminas derivadas de aminas primárias não apresentam perigo já que são instáveis.



**Figura 43.** Nitrosamina secundária (R e R' são diversos grupos arila ou alquila).

Complexos de zinco(II) com ditiocarbamatos de fórmula geral [Zn(R<sub>2</sub>NCS<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], onde R é usualmente um grupo alquila, são amplamente utilizados na indústria da borracha como aceleradores de vulcanização (COSTA *et al.*, 2003). São conhecidos como ultra-aceleradores (**Tabela 10**) devido à grande velocidade que imprimem àquele processo (INCAVO *et al.*, 2003). O dimetilditiocarbamato de zinco (ZDMC) é um dos aceleradores dessa classe mais utilizados (**Figura 44a**). Entretanto seu uso tem sido muito criticado recentemente por produzir substâncias tóxicas durante o processo de vulcanização, em especial as nitrosoaminas secundárias.



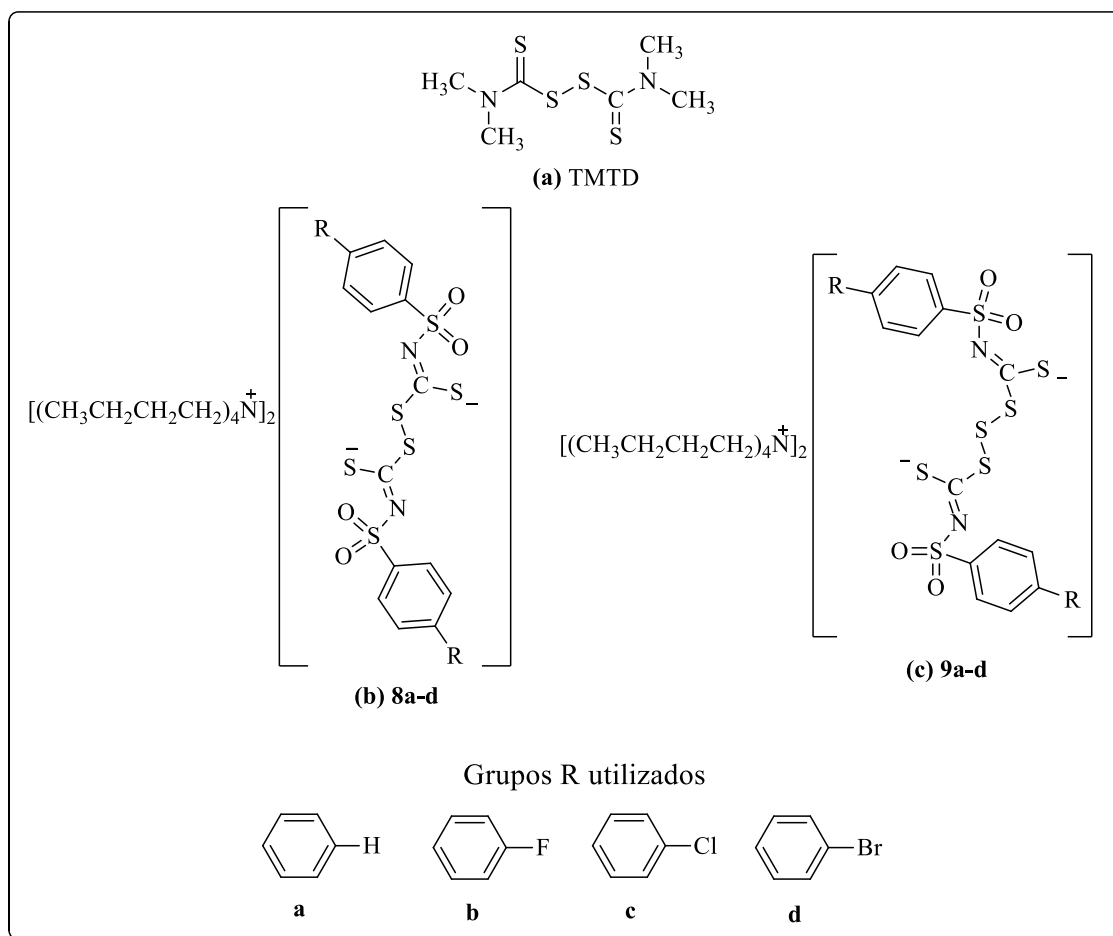
**Figura 44.** Estruturas (a) do acelerador de vulcanização comercial dimetilditiocarbamato de zinco (ZDMC) e dos complexos de zinco com (b) ditiocarbimatos e (c,d) tritioicarbimatos derivados de sulfonamidas preparados neste trabalho.

O capítulo 1 deste trabalho descreve a síntese e caracterização de complexos de zinco com ligantes ditiocarbimatos (**Figura 44b**) e tritioicarbimatos (**Figura 44c,d**). A literatura reporta que ditiocarbimatos de zinco (**Figura 44b**,  $(CH_3CH_2CH_2CH_2N)_2[Zn(R-SO_2NCS_3)]_2$ ; R = *p*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>,  $(PPh_4)_2[Zn(R-SO_2NCS_2)]_2$ ; R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>) têm ação aceleradora na vulcanização da borracha natural (CUNHA *et al.*, 2012; MARIANO *et al.*, 2007). Porém estes estudos são recentes e ainda não há aplicação industrial para esta classe de aceleradores. Assim, com este trabalho pretende-se contribuir para o aprofundamento do estudo das propriedades vulcanizadoras dos ditiocarbimatos de zinco e derivados.

Os ditiocarbimatos preparados neste trabalho são derivados de sulfonamidas e apresentam o grupo SO<sub>2</sub> ligado ao átomo de nitrogênio do grupo ditiocarbimato (Figura **44b**). Esta escolha se deve ao desejo de se evitar a formação de nitrosaminas no decorrer do processo de vulcanização. Como já mencionado, a produção de nitrosaminas, é uma das principais críticas ao uso de ditiocarbimatos, como aceleradores de vulcanização (COSTA *et al.*, 2003).

A literatura propõe que tritio-carbamatos de zinco sejam provavelmente formados durante a vulcanização sob a ação dos ditiocarbamatos, atuando como intermediários-chave do processo (NIEUWENHUIZEN, 2001; AKIBA & HASHIM, 1997). Como foi possível a síntese e o isolamento dos tritio-carbamatos de zinco (**Figura 44c,d**), sua inclusão nos estudos de vulcanização pode contribuir para a compreensão desse complexo mecanismo catalítico.

O Capítulo 1 deste trabalho também descreve a síntese de sais de tetrabutilamônio ou tetrafenilfosfônio de dissulfetos derivados de ditiocarbamatos (**Figura 45b**). Para esses dissulfetos também foi possível obter e isolar os trissulfetos correspondentes (**Figura 45c**) a partir de suas reações com enxofre. Estas substâncias são semelhantes ao dissulfeto de tetrametiluram (TMTD, **Figura 45a**), um dos aceleradores de vulcanização mais utilizados na indústria. Assim como para os ditiocarbamatos de zinco, acredita-se que o mecanismo de ação do TMTD envolva uma etapa de inclusão de enxofre na ligação S-S do dissulfeto, produzindo polissulfetos (AKIBA & HASHIM, 1997).

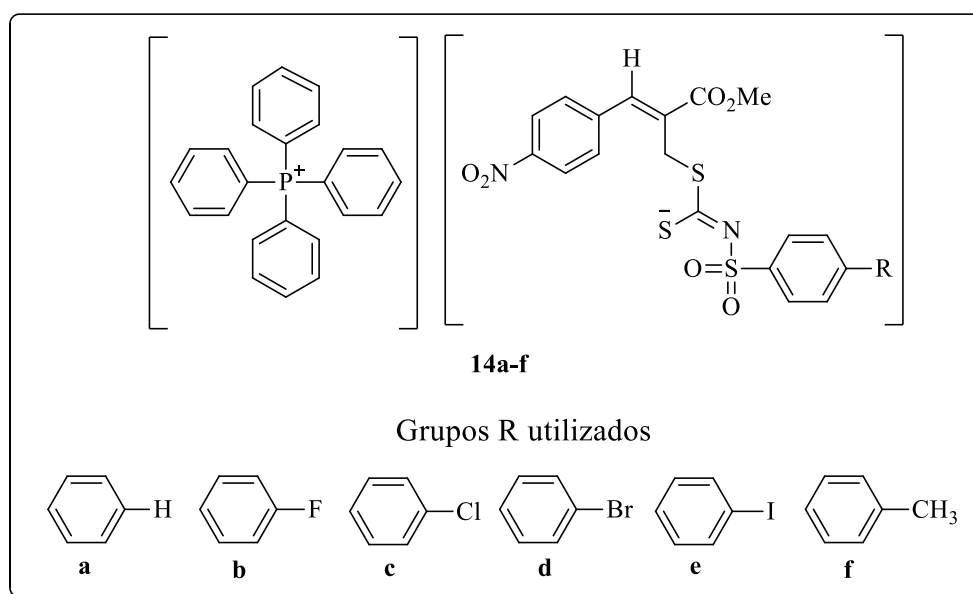


**Figura 45.** Estruturas (a) do acelerador de vulcanização comercial Dissulfeto de tetrametiluram (TMTD) e (b) dos dissulfetos e (c) trissulfetos derivados de ditiocarbamatos preparados neste trabalho.

Portanto, o estudo da atividade vulcanizadora dos dissulfetos e trissulfetos derivados de ditiocarbimatos pode contribuir para a compreensão do mecanismo de vulcanização com dissulfetos.

A presença do grupo  $\text{SO}_2$  ligado ao átomo de nitrogênio dos dissulfetos e trissulfetos derivados de sulfonamidas (**Figura 45b,c**) também deverá excluir a formação de nitrosaminas.

Outro conjunto de substâncias descritas no Capítulo 1 e que serão alvo de estudos de vulcanização neste trabalho são os alilditiocarbimatos **14a-f** (**Figura 46**). Em relação a esta classe de compostos ainda não há nenhum relato de estudos de vulcanização. Os alilditiocarbimatos também são derivados de sulfonamidas e, portanto, não são potenciais precursores de nitrosaminas.



**Figura 46.** Estruturas dos alilditiocarbimatos utilizados nos estudos de vulcanização neste trabalho.

Para que novos aceleradores sejam adotados pelas indústrias de artefatos de borracha, é preciso que esses compostos não apresentem efeitos negativos sobre as principais propriedades de acordo com as aplicações e usos dos produtos de borracha. Portanto, os efeitos dessas substâncias sobre o processo de vulcanização e também sobre as propriedades dos compostos elastoméricos preparados foram estudados e comparados com os resultados obtidos utilizando-se aceleradores comumente empregados nas indústrias. A metodologia utilizada e os resultados obtidos estão descritos a seguir.

## 2.0. MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos para a avaliação da ação dos compostos descritos nesse trabalho (**Figuras 44, 45 e 46**) como aceleradores da vulcanização da borracha natural, bem como as propriedades reométricas e mecânicas das amostras vulcanizadas obtidas foram desenvolvidos no Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano (IMA) da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

### 2.1. REAGENTES E SOLVENTES

O elastômero utilizado foi a borracha natural coagulada (NR), gentilmente cedida Teadit Indústria e Comércio. Viscosidade Mooney 75 ML 1 + 4 (100°C). Os aditivos utilizados foram: ácido esteárico P.A., Irganox<sup>®</sup> (tetraquis[3-(3',5'-di-*tert*-butil-4'-hidroxifenil)]pentaeritritol – antioxidante Uniroyal Chemical), enxofre (VETEC) e óxido de zinco (Uniroyal Chemical). Os aceleradores comerciais utilizados para comparação foram: TBBS (*N-tert*-butilbenzotiazol-2-sulfenamida), TMTD (Dissulfeto de Tetrametiltiuram), ZDMC (Dimetilditiocarbamato de Zinco) e MBTS (Dissulfeto de 2,2'-dibenzotiazol) obtidos da Bann Química Ltda.

### 2.2. APARELHOS E EQUIPAMENTOS

As misturas foram feitas em um misturador de rolos aberto Berstorff modelo 90-3-WO.1335/69. As propriedades reométricas foram medidas em um curômetro de disco oscilatório (ODR) RHEO-LINE. A cura do material elastomérico foi feita em uma prensa hidráulica aquecida Marconi modelo MA 098. As propriedades mecânicas foram medidas em uma máquina universal de ensaios Emic Equipamentos e Sistemas de Ensaio Ltda modelo DL3000 com célula de carga de 30kN e em uma máquina de Ensaio Universal Instron modelo 5569.

### 2.3. PREPARO DAS MISTURAS

As misturas de borracha natural foram preparadas no misturador de rolos com velocidade dos rolos 0,4/0,5 rad/s ou 24/30 rpm e razão de fricção de 1:1,25, de acordo com a norma ASTM D 3182 - 07. A adição dos componentes ao elastômero foi feita de acordo com as normas ASTM D 3184 - 07, para as composições do tipo goma pura.

Misturaram-se os ingredientes à temperatura ambiente. Os rolos foram mantidos a uma temperatura de  $50 \pm 5^\circ\text{C}$  com duração de aproximadamente 18 minutos para as composições sem carga.

As composições foram preparadas segundo a formulação: borracha natural (100 g), ácido esteárico (2,50 g), óxido de zinco (3,50 g), enxofre (2,50 g) e irganox (2,0 g). A quantidade de acelerador utilizada nas formulações para o caso dos complexos de zinco, dissulfetos e trissulfetos corresponde a 0,60 mmol de cada acelerador testado, inclusive os comerciais. Para os alilditiocarbimatos **14a-f** foi utilizada a quantidade de 0,87 mmol, inclusive os comerciais. A quantidade molar utilizada de 0,60 mmol foi obtida utilizando-se o acelerador de maior massa molar (**7e**) como padrão: 0,80 g (0,80 phr) de **7e** equivalem a 0,60 mmol. Para os alilditiocarbimatos o composto utilizado como referência foi o **14e**.

Deixou-se passar a borracha crua entre os rolos por aproximadamente 3 minutos em um processo denominado mastigação. Após esse período adicionou-se a estearina, deixou-se mastigar por mais 2 minutos até a obtenção de uma massa marrom homogênea. Misturou-se, em um recipiente plástico, o óxido de zinco, irganox, acelerador e enxofre, em seguida adicionaram-se estes ingredientes à massa polimérica, que ficou no processo de mastigação até a obtenção de uma massa amarelada.

A adição dos componentes e a retirada da borracha foram feitas respeitando-se o critério homogeneidade visual da massa. Antes da retirada definitiva de cada composição, retirou-se a massa do misturador e enrolou-se de modo a formar uma espécie de charuto, colocou-se novamente a massa entre os rolos do misturador na direção longitudinal do charuto. Tal processo foi repetido três vezes. Ao final, ajustou-se a distância de separação entre os rolos do misturador de modo a obter composições poliméricas com direções longitudinal e transversal bem definidas. A direção longitudinal da massa foi marcada com caneta marcadora permanente.

#### **2.4. PROPRIEDADES REOMÉTRICAS**

Os dados reométricos foram obtidos 24 horas depois das misturas terem sido preparadas, em curômetro de disco oscilatório à temperatura de 160°C, com arco de oscilação 1°, de acordo com a norma ASTM D 2084 - 95. O curômetro foi ligado e ajustou-se a temperatura para 160°C, aguardando-se sua estabilização. Um filme de poliéster de 80 x 80 mm foi colocado entre o rotor e o prato inferior do curômetro. Cerca de 8 g da massa polimérica obtida anteriormente (seção 2.3) foram depositadas sobre o rotor. Outro pedaço de filme de poliéster foi colocado entre a amostra e o

prato superior do curômetro. Fecharam-se os pratos, ligou-se o rotor e deixou-se por 1 hora para registro do torque em função do tempo.

A partir das curvas reométricas foram obtidos os parâmetros:

$M_L$  - torque mínimo (ponto mínimo da curva reométrica).

$M_H$  - torque máximo; é o ponto máximo da curva reométrica.

$t_{s1}$  - tempo de pré-cura, *scorch*, ou tempo de segurança.

$t_{90}$  - tempo ótimo de vulcanização.

A partir dos dados reométricos, foram calculados a Variação no Torque ( $\Delta M$ ), e do Índice de Velocidade de Cura (CRI), por meio das equações:

$$\Delta M = M_H - M_L$$

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

## 2.5. CURA OU VULCANIZAÇÃO DA MASSA POLIMÉRICA

A vulcanização (cura) das composições foi feita na prensa hidráulica aquecida imediatamente após a obtenção dos dados reométricos, de acordo com a norma ASTM D 3182 - 07. Ligou-se a prensa, colocou-se o molde, deixou-se aquecer até a temperatura de 160°C. O molde consiste em duas placas quadradas de aço de aproximadamente 18 cm de lado, sendo uma delas lisa e a outra com uma cavidade quadrada de aproximadamente 17 cm de lado e 0,5 cm de altura.

Após aquecimento e estabilização da temperatura, com auxílio de luvas térmicas, retirou-se o molde, colocou-se a massa polimérica a ser vulcanizada entre as placas e o conjunto na prensa. A colocação da massa no molde não foi feita ao acaso, respeitou-se a direção longitudinal da massa. Para isso, utilizou-se como guia uma marca existente no molde. Prensou-se o material até a pressão de 97,5 kgf.cm<sup>-2</sup> (9,56 MPa), e imediatamente aliviou-se a pressão. Este processo, chamado degasagem, foi repetido cinco vezes. Após a degasagem prensou-se o material e deixou-se por um tempo, até se alcançar o tempo ótimo de cura ( $t_{90}$ ). Assim, o tempo de vulcanização foi diferente para cada composição e igual ao tempo ótimo de cura ( $t_{90}$ ) obtido através das curvas reométricas (seção 2.4).

## **2.6. OBTENÇÃO DOS CORPOS DE PROVA**

Após a obtenção das borrachas vulcanizadas, cunharam-se os corpos de prova com o auxílio de cunhas específicas para tração (norma ASTM D 412 - 06a<sup>2</sup>) e rasgamento [norma ASTM D 624 - 00 (2007)] ambas do tipo C. Obtiveram-se cinco corpos de prova para cada ensaio. Respeitou-se também a direção longitudinal da borracha, visualizada através da marca que foi impressa pelo molde.

## **2.7. PROPRIEDADES MECÂNICAS**

### **2.7.1. RESISTÊNCIA À TRAÇÃO**

Os ensaios de resistência à tração e alongamento na ruptura foram realizados na máquina universal de ensaios Instron, de acordo com a norma DIN 53 504. Os corpos de prova foram preparados 24 horas antes de serem testados e as propriedades mecânicas medidas ao longo da direção longitudinal das misturas. A velocidade de separação das garras foi de 200 mm/min e a faixa de carga utilizada de 50 N. As larguras dos corpos de prova foram medidas com o auxílio do paquímetro e as espessuras, com o micrômetro. O resultado dos ensaios foi expresso como a mediana de cinco corpos de prova testados para cada composição.

### **2.7.2. RESISTÊNCIA AO RASGAMENTO**

Os ensaios de resistência ao rasgamento foram realizados de acordo com a norma ASTM D 624 - 00 (2007). A velocidade utilizada na separação das garras foi de 500 mm/min e a faixa de carga utilizada foi de 100N. As espessuras dos corpos de prova foram medidas com o auxílio de um micrômetro, e apresentaram valores em torno de 2,0 mm. As propriedades mecânicas foram medidas ao longo da direção longitudinal das misturas. Os resultados dos ensaios foram expressos como a mediana dos valores obtidos a partir dos cinco corpos de prova testados para cada composição.

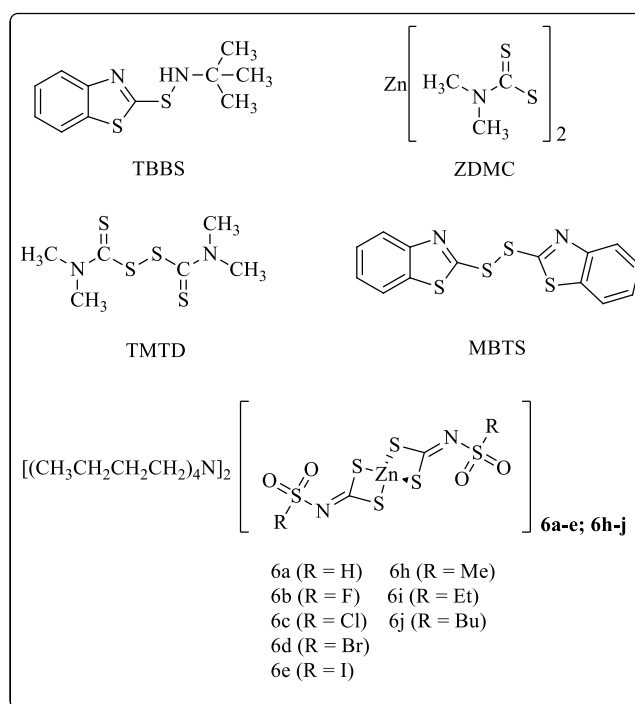
### 3.0. Resultados e discussão

#### 3.1. Parâmetros reométricos

Neste item será investigada a eficiência dos compostos através da interpretação das curvas de torque versus tempo, das quais podem ser extraídos os parâmetros reométricos  $t_{s1}$  (tempo de segurança ou *scorch*),  $t_{90}$  (tempo ótimo de cura),  $M_L$  (torque mínimo),  $M_H$  (torque máximo e relacionado com a quantidade de ligações cruzadas), entre outros. A seguir serão detalhados e discutidos os resultados obtidos para cada classe de substâncias estudadas.

##### 3.1.1. Ditiocarbimatos de zinco(II)

A **Tabela 11** apresenta os valores das propriedades reométricas para os experimentos de vulcanização com os novos aceleradores *N*-R-sulfonilditiocarbimatos de zinco(II) de tetrabutilamônio aromáticos **6a-e** e alifáticos **6h-j**. Experimentos também foram realizados, nas mesmas condições, com os aceleradores comerciais mais utilizados: *N*-*tert*-butilbenzotiazol-2-sulfenamida (TBBS), dissulfeto de tetrametiluram (TMTD), dissulfeto de 2,2'-dibenzotiazol (MBTS) e dimetilditiocarbamato de zinco (ZDMC), cujas estruturas são mostradas na **Figura 47**.



**Figura 47.** Fórmulas dos aceleradores comerciais de referência (ZDMC, TMTD, TBBS e MTBS) e dos sais complexos de zinco com ditiocarbimatos estudados.

**Tabela 11.** Dados reométricos obtidos a 160 °C para as composições de borracha natural na presença de 0,60 mmol dos complexos de zinco com ditiocarbimatos **6a-e** e **6h-j** e dos aceleradores comerciais TBBS, TMTD, MTBS e ZDMC

Acelerador	t <sub>90</sub> (min)	ts <sub>1</sub> (min)	CRI (min <sup>-1</sup> )	M <sub>L</sub> (dN.m)	M <sub>H</sub> (dN.m)	ΔM (dN.m)
<b>6a</b>	21,52	1,75	5,06	4,19	60,44	56,25
<b>6b</b>	23,24	1,71	4,65	5,04	64,57	59,53
<b>6c</b>	24,82	1,53	4,29	4,66	61,56	56,9
<b>6d</b>	24,56	1,57	4,35	4,82	62,83	58,01
<b>6e</b>	28,15	1,73	3,79	4,70	58,12	53,42
<b>6h</b>	23,78	1,58	4,50	5,55	65,86	60,31
<b>6i</b>	23,46	1,70	4,59	5,79	66,19	57,85
<b>6j</b>	24,40	1,85	4,42	4,57	62,58	58,01
TBBS	20,62	2,44	5,49	5,03	40,10	35,07
MBTS	20,16	2,94	5,81	5,26	42,19	36,93
TMTD	6,11	1,88	23,6	3,77	47,30	43,53
ZDMC	5,65	1,19	22,2	5,54	46,25	40,71

De acordo com a **Tabela 11**, observa-se que, entre os aceleradores comerciais, o ZDMC e o TMTD fornecem os menores valores de t<sub>90</sub> (6 min, aproximadamente). O ZDMC é um ditiocarbamato de zinco e o TMTD é um dissulfeto derivado de ditiocarbamato (**Figura 47**). Estes são classificados como aceleradores ultra-rápidos. Os demais aceleradores comerciais (TBBS e MBTS) testados, apresentam valores de t<sub>90</sub> entre três e quatro vezes maiores. Porém têm a vantagem de fornecer tempos de pré-cura (ts<sub>1</sub>) mais longos, permitindo melhores condições de moldagem dos artefatos de borracha.

Quando se comparam os ditiocarbimatos de zinco com os aceleradores comerciais, em relação ao tempo de cura, os novos aceleradores são mais lentos, aproximando-se dos resultados apresentados pelo TBBS e MTBS. As variações estruturais no grupo R dos ditiocarbimatos de zinco não afetam significativamente suas atividades. Porém, observa-se que o melhor resultado em termos de t<sub>90</sub> foi apresentado por **6a**, com uma tendência ao aumento gradual de tempo de cura com o volume do halogênio substituinte no anel dos aromáticos **6a-e**. Situação semelhante ocorre na série alifática **6h-j**. Este fato é provavelmente devido à menor mobilidade dos aceleradores mais volumosos na matriz polimérica.

Os valores para o tempo de pré-cura ( $t_{s1}$ ) indicam o tempo disponível para a modelagem das composições. Em relação a este parâmetro, os ditiocarbimatos de zinco(II) apresentaram valores de  $t_{s1}$  (1,53 a 1,85 min) melhores que aquele apresentado pelo acelerador comercial ZDMC (1,19 min), fornecendo uma processabilidade aproximadamente igual à que oferece o TMTD (1,88 min). Neste quesito os aceleradores TBBS e MBTS foram os que apresentaram os melhores resultados (2,44 a 2,94 min).

Assim, os índices de velocidade de cura (CRI) para a vulcanização com os ditiocarbimatos de zinco (em média  $4,5 \text{ min}^{-1}$ ) foram semelhantes e ligeiramente inferiores àqueles obtidos com os aceleradores TBBS e MBTS (em média  $5,6 \text{ min}^{-1}$ ). Os valores de CRI para a vulcanização com o TMTD e ZDMC são quase cinco vezes maiores (em média,  $22,9 \text{ min}^{-1}$ ). A principal razão para essa diferença é que esses dois últimos são aceleradores ultra-rápidos, enquanto os ditiocarbimatos de zinco são ligeiramente mais lentos que o TBBS e o MBTS. Conforme a expressão utilizada para o cálculo desse parâmetro reométrico ( $\text{CRI} = 100 / t_{90} - t_{s1}$ ), quanto menor o índice de velocidade de cura, maior a diferença entre os tempos de vulcanização e de pré-vulcanização.

É importante observar que nem sempre uma velocidade de vulcanização alta é desejável. Por exemplo, se o artigo a produzir apresentar zonas com geometrias muito variadas são necessários sistemas de vulcanização mais lentos, e com maiores valores de  $t_{s1}$ .

O torque mínimo ( $M_L$ ) está relacionado com a viscosidade da composição não vulcanizada. A **Tabela 11** mostra que os valores de  $M_L$  para todas as composições contendo os ditiocarbimatos de zinco foram maiores que aquele obtido com o TMTD. Além disso, na maioria dos casos (**6a**, **6c**, **6d**, **6e** e **6j**), a viscosidade também era menor que as das misturas contendo os demais aceleradores comerciais. Isto também indica que as composições com os novos aceleradores apresentam boa processabilidade. Apenas os compostos **6h** e **6i** apresentaram maiores valores de  $M_L$  que os aceleradores comerciais.

Em relação ao torque máximo ( $M_H$ ), observa-se que todos os ditiocarbimatos de zinco apresentaram valores maiores (58,12 a 66,19 dN.m) que aqueles obtidos com os aceleradores de referência (40,10 a 47,30 dN.m). Este parâmetro está associado ao grau de vulcanização, isto é, ao número de ligações cruzadas formadas durante a vulcanização. Assim, os novos aceleradores são mais lentos, porém a

vulcanização alcança maior densidade de ligações entre as cadeias poliméricas que com os aceleradores comerciais ZDMC, TMTD, TBBS e MBTS.

Os valores de  $\Delta M$ , diferença entre os torques máximo e mínimo, representam o aumento do torque resultante das ligações cruzadas formadas durante a vulcanização. Observa-se na **Tabela 11** que o valor fornecido pelos novos aceleradores é superior àqueles alcançados com os aceleradores comerciais testados. Pode-se concluir que, apesar de mais lentos, os novos aceleradores fornecem vulcanizados com níveis de reticulação bem superiores aos comerciais. Entre os ditiocarbimatos de zinco com grupos aromáticos, destacam-se os compostos **6b** e **6d**. Entre os alifáticos, o destaque é para o composto **6h**. Além disso, observa-se uma ligeira queda nos valores de  $\Delta M$  quando os grupos R são mais volumosos.

Há dois fatores estruturais antagônicos associados à atividade de aceleradores de vulcanização. O primeiro deles é a solubilidade na matriz polimérica que é favorecida por grupos maiores e menos polares, que aumentam a afinidade com a massa polimérica, tornando o acelerador mais solúvel na borracha natural. Porém, também é importante a velocidade de difusão do acelerador no elastômero que é favorecida por grupos substituintes menores. Este parece ser o fator preponderante na diferenciação dos novos aceleradores, principalmente quando se comparam **6a-d** com **6e**, ou **6h** e **6i** com **6f**. Portanto, infere-se que as pequenas diferenças nos resultados de vulcanização com os ditiocarbimatos de zinco com diferentes grupos R são devidas à maior ou menor mobilidade dos aceleradores na matriz.

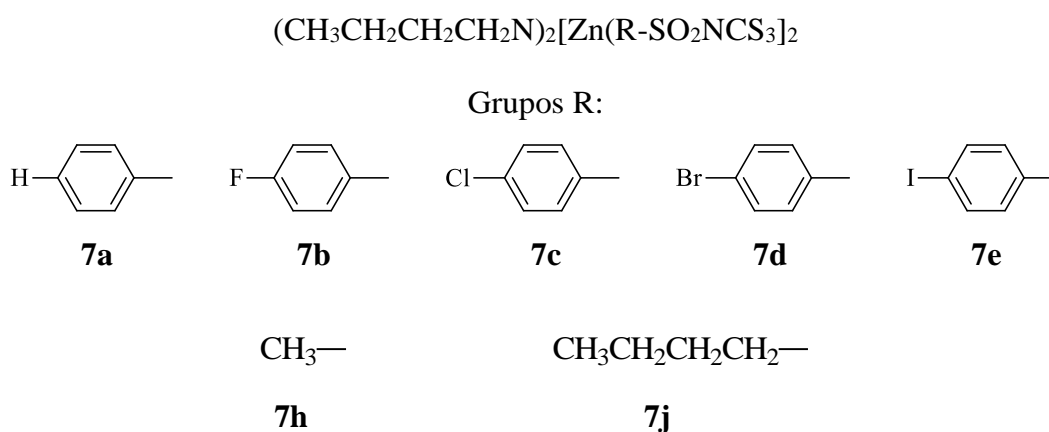
### 3.1.2. Tritiocarbimatos de zinco(II)

Como já foi dito na Seção 3.6, tritiocarbimatos de Zn(II) foram propostos como intermediários nas reações de vulcanização em que são empregados aceleradores do tipo ditiocarbamato (NIEUWENHUIZEN *et al*, 1998; NIEUWENHUIZEN, 2001). Assim, por analogia, ditiocarbimatos de Zn(II) poderiam estar atuando da mesma forma durante a vulcanização, isto é, gerando intermediários polissulfurados: os tritiocarbimatos.

Como foi descrito no Capítulo 1 deste trabalho, de fato os complexos de Zn(II) com ditiocarbimatos reagem prontamente com enxofre molecular, formando os tritiocarbimatos correspondentes. Os sais de tetrabutylamônio de *N*-R-sulfoniltritocarbimatozincato(II) aromáticos **7a-e** e alifáticos **7h** e **7j** obtidos puderam ser isolados e caracterizados. Estes resultados apoiam a proposta da

formação desses compostos polissulfurados durante o ciclo catalítico da vulcanização.

Levando isso em consideração, o estudo da ação vulcanizadora dos tritiocarbimatos de zinco(II) tornou-se uma possibilidade. Assim, as mesmas condições experimentais utilizadas nos experimentos de vulcanização com os complexos de zinco(II) com ditiocarbimatos foram empregadas para os tritiocarbimatos **7a-e**, **7h** e **7j** (**Figura 48**). Os resultados obtidos estão listados na **Tabela 12**.



**Figura 48.** Fórmulas dos sais complexos de zinco com tritiocarbimatos estudados.

O parâmetro reométrico  $t_{90}$  obtido na vulcanização com os compostos tritiocarbimatos de zinco (II) **7a-e**, **7h** e **7j** (**Tabela 12**) foram bastante próximos àqueles observados para os ditiocarbimatos de Zn(II) precursores **6a-j** (**Tabela 11**). Isto se verifica especialmente com os compostos **7b**, **7c** e **7j**.

Entretanto, observa-se que três tritiocarbimatos apresentaram resultados inferiores aos ditiocarbimatos correspondentes. Apesar de proporcionarem tempos de pré-vulcanização ( $ts_1$ ) mais curtos, **6a**, **6d** e **6h** levaram a uma vulcanização mais rápida que **7a**, **7d** e **7h**, com formação de maiores densidades de ligações cruzadas. Por outro lado, a vulcanização com **7e** foi mais rápida que com **6e**. Assim torna-se difícil uma explicação única para as diferenças observadas.

**Tabela 12.** Dados reométricos obtidos a 160 °C para as composições de borracha natural na presença de 0,60 mmol dos complexos de zinco com tritioarbimatos **7a-e**, **7h** e **7j**

Acelerador	t <sub>90</sub> (min)	t <sub>s1</sub> (min)	CRI (min <sup>-1</sup> )	M <sub>L</sub> (dN.m)	M <sub>H</sub> (dN.m)	ΔM (dN.m)
<b>7a</b>	28,29	2,02	3,80	4,55	48,07	43,52
<b>7b</b>	23,62	1,70	4,56	4,58	61,87	57,29
<b>7c</b>	24,27	2,00	4,48	4,21	54,91	50,7
<b>7d</b>	29,80	2,10	3,61	4,33	51,79	47,46
<b>7e</b>	22,98	1,80	4,72	4,51	63,65	59,14
<b>7h</b>	28,50	1,68	3,73	4,90	59,71	54,81
<b>7j</b>	24,82	1,50	4,29	4,76	62,63	57,87

Uma vantagem do uso dos complexos mais ricos em enxofre **7a-e**, **7h** e **7j** foi o alargamento do tempo de pré-vulcanização observado na maioria dos casos (**7a**, **7c**, **7d**, **7e**, **7h**). Isto indica uma maior segurança para a moldagem de artefatos de borracha de formatos mais detalhados. Por outro lado, esses resultados indicam que o mecanismo da vulcanização com os tritioarbimatos de zinco(II) provavelmente não se inicia com a doação de enxofre do acelerador para o polímero. Se assim fosse, esperava-se um início de vulcanização mais rápido que com os ditiocarbimatos correspondentes. Assim, muito há ainda que se estudar para se desvendarem os modos de ação desses novos aceleradores de vulcanização.

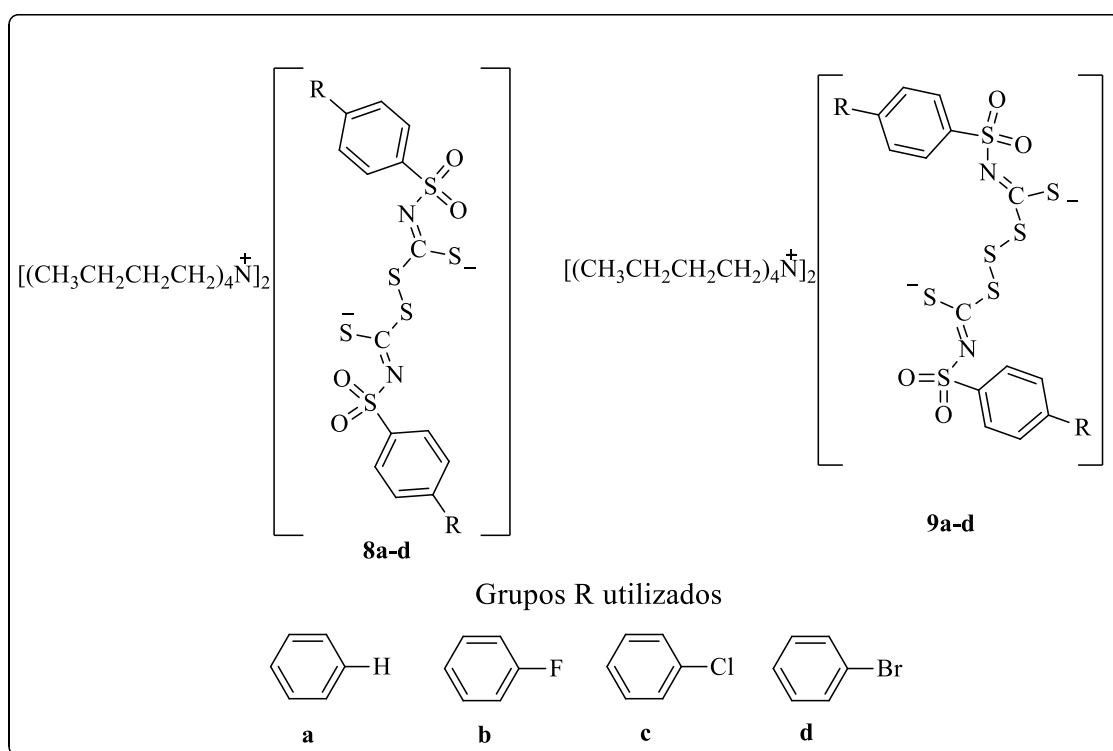
Pode-se concluir, no entanto, que complexos polissulfurados são facilmente obtidos a partir da reação entre os ditiocarbimatos de zinco(II) e enxofre molecular, que os tritioarbimatos de zinco(II) são produtos dessas reações e são compostos estáveis o suficiente para serem isolados e caracterizados, e que também são capazes de acelerar a vulcanização da borracha natural. Portanto, a ação dos ditiocarbimatos de zinco(II) como aceleradores da vulcanização com enxofre pode, pelo menos em parte, ser resultante da formação de complexos ricos em enxofre intermediários como os tritioarbimatos.

É possível que seja necessária a inclusão de mais átomos de enxofre nos tritioarbimatos de zinco(II), formando tetratioarbimatos, para que o processo de vulcanização seja iniciado com esses aceleradores. Isto explicaria o maior tempo de vulcanização observado para vários tritioacarbimatos em relação aos ditiocarbimatos

correspondentes, uma vez que tetratiocarbimatos são compostos menos estáveis que os precursores menos sulfurados.

### 3.1.3. Dissulfetos e trissulfetos derivados de ditiocarbimatos

Para estas classes de aceleradores, os estudos se restringiram aos compostos com grupos aromáticos (**Figura 49**). Para permitir a comparação com os resultados obtidos para os ditiocarbimatos e tritiocarbimatos de zinco(II), as mesmas condições experimentais foram utilizadas. Os valores dos parâmetros reométricos obtidos para as composições feitas sob a ação dos dissulfetos **8a-d** e trissulfetos **9a-d** estão dispostos na **Tabela 13**.



**Figura 49.** Fórmulas dos sais dos dissulfetos (**8a-d**) derivados de ditiocarbimatos aromáticos e dos trissulfetos correspondentes (**9a-d**).

**Tabela 13.** Dados reométricos obtidos a 160 °C para as composições de borracha natural na presença de 0,60 mmol dos dissulfetos **8a-d** e trissulfetos **9a-d**

Acelerador	$t_{90}$ (min)	$t_{s1}$ (min)	CRI ( $\text{min}^{-1}$ )	$M_L$ (dN.m)	$M_H$ (dN.m)	$\Delta M$ (dN.m)
<b>8a</b>	22,47	1,48	4,76	5,07	65,71	60,64
<b>8b</b>	21,65	1,65	5,00	3,53	62,22	58,69
<b>8c</b>	24,55	1,92	4,42	4,62	63,54	58,92
<b>8d</b>	25,33	1,56	4,21	3,65	61,03	57,38
<b>9a</b>	26,82	1,58	3,96	4,07	59,76	55,69
<b>9b</b>	31,50	2,70	3,47	3,82	45,52	41,70
<b>9c</b>	28,90	1,95	3,71	3,85	55,22	51,37
<b>9d</b>	30,25	1,70	3,50	4,39	56,49	52,10
TBBS	20,62	2,44	5,49	5,03	40,10	35,07
MBTS	20,16	2,94	5,81	5,26	42,19	36,93
TMTD	6,11	1,88	23,6	3,77	47,30	43,53
ZDMC	5,65	1,19	22,2	5,54	46,25	40,71

Em termos da velocidade do processo, os dissulfetos são aceleradores mais rápidos que os trissulfetos. Porém, estes últimos apresentam tempos de pré-vulcanização ligeiramente mais longos, o que facilitaria a moldagem de peças de borracha mais complexas.

O TMTD (**Figura 47**) é um dissulfeto derivado de ditiocarbamato muito utilizado na indústria da borracha. É classificado como um acelerador ultra-rápido. Utilizando as mesmas condições experimentais, o valor de  $t_{90}$  para o TMTD foi de 6,11 minutos (**Tabela 13**), sendo, portanto, quase quatro vezes mais rápido que os sais de dissulfetos derivados de ditiocarbimatos **8a-d**. Apesar de serem dissulfetos, há uma grande diferença estrutural entre o TMTD e os compostos **8a-d**. Enquanto o primeiro é formado por moléculas neutras, **8a-d** são sais. Assim, não era esperado um comportamento semelhante para essas duas classes de dissulfetos.

Embora mais lentos que o TMTD, os novos dissulfetos geram vulcanizados com maior número de ligações cruzadas, como pode ser avaliado a partir dos valores de  $\Delta M$  que variaram de 65,71 a 61,03 dN.m para **8a-d**, contra apenas 43,53 dN.m para o TMTD. Assim, a borracha produzida com os novos dissulfetos apresentará propriedades diferentes daquela obtida com o TMTD.

A baixa velocidade de ação dos dissulfetos e trissulfetos **8a-d** e **9a-d** não elimina a possibilidade de aplicação industrial desses compostos, uma vez que aceleradores comerciais como o TBBS e MBTS, uma sulfenamida e um dissulfeto de dibenzotriazol (**Figura 47**), apresentam valores de  $t_{90}$  semelhantes (**Tabela 13**). Também em comparação com esses aceleradores de referência, os novos dissulfetos e trissulfetos **8a-d** e **9a-d** apresentaram melhores resultados em termos de  $\Delta M$ , se uma maior rigidez do artefato de borracha é desejada. Os valores de  $M_L$ , para as composições cujos aceleradores foram os dissulfetos **8b** e **8d** (**Tabela 13**) são inferiores quando comparados aos valores de  $M_L$  obtidos para os aceleradores comerciais, indicando que a borracha natural vulcanizada com estes aceleradores apresentará melhor processabilidade.

Os dissulfetos derivados de ditiocarbimatos são aceleradores um pouco mais rápidos que os trissulfetos correspondentes, sendo que os primeiros apresentam valores de  $t_{90}$  próximos a 23 min, e os últimos levam cerca de 29 minutos para atingirem o mesmo ponto de vulcanização.

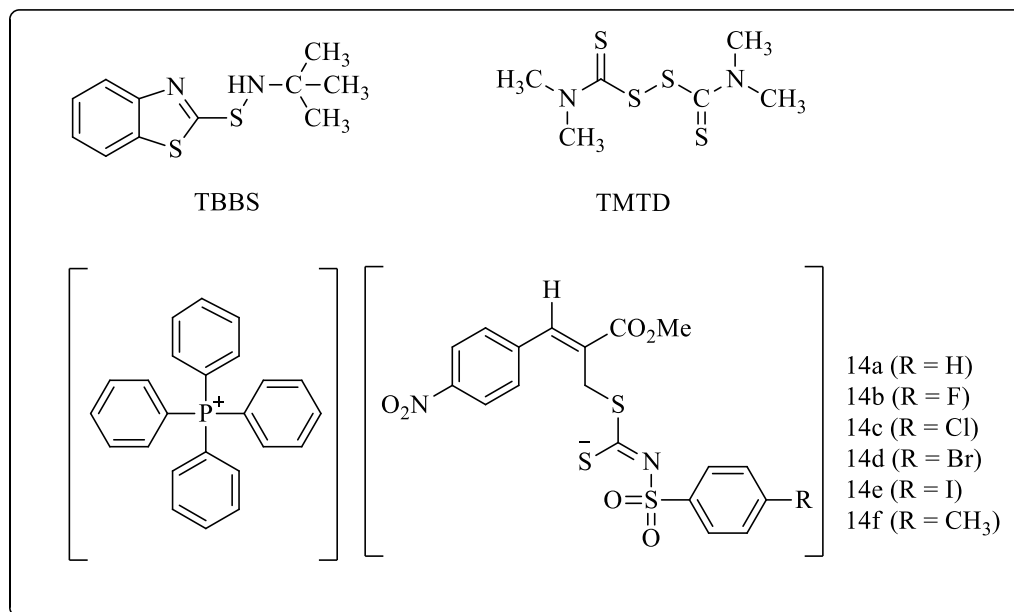
Os trissulfetos apresentaram uma diminuição nos valores de  $M_H$  e  $\Delta M$ , indicando que as borrachas vulcanizadas com os compostos **9a-d** apresentam menor rigidez e menor número de ligações cruzadas se comparadas com aquelas vulcanizadas na presença dos dissulfetos **8a-d**.

Assim, de modo geral, os trissulfetos **9a-d** apresentaram resultados reométricos inferiores aos obtidos pelos dissulfetos precursores **8a-d** (**Tabela 13**). Porém, este trabalho mostrou que os dissulfetos derivados de ditiocarbimatos reagem prontamente com enxofre, produzindo trissulfetos estáveis que podem ser isolados, e que, por sua vez têm ação aceleradora da vulcanização. Assim, os trissulfetos podem ser intermediários presentes no processo de vulcanização com os dissulfetos **8a-d**. Adicionalmente, conforme discutido no Capítulo 1, pequenas quantidades de trissulfetos são formadas durante a síntese dos dissulfetos. Como os trissulfetos têm um comportamento semelhante na vulcanização da borracha, não haveria necessidade de purificação dos dissulfetos para uma possível aplicação industrial.

Ainda, como comentado no Capítulo 1, durante a preparação dos trissulfetos foi observada a formação de compostos ainda mais ricos em enxofre, mesmo com a adição de quantidades estequiométricas de enxofre. Assim, durante a vulcanização com os trissulfetos, na presença de consideráveis quantidades de enxofre deve ocorrer inicialmente a formação de polissulfetos, o que pode ter contribuído para a ampliação dos valores de  $t_{s1}$  e de  $t_{90}$ .

### 3.1.4. Alilditiocarbimatos de tetrafenilfosfônio

A **Figura 50** mostra as estruturas dos alilditiocarbimatos de tetrafenilfosfônio **14a-f**, cuja síntese e caracterização estão descritas no Capítulo 1.



**Figura 50.** Fórmulas dos sais de tetrafenilfosfônio dos alilditiocarbimatos (**14a-f**) e dos aceleradores comerciais TBBS e TMTD.

Esses compostos são todos inéditos e também é inédita a utilização desse tipo de substância em estudos de vulcanização. Não há no comércio aceleradores de vulcanização com estrutura semelhante à dos compostos **14a-f**.

Assim, os novos compostos **14a-f** também foram avaliados quanto à sua atividade aceleradora da vulcanização da borracha utilizando a mesma temperatura e composição empregadas para os demais derivados de ditiocarbimatos descritos anteriormente. Porém, como as massas molares desses compostos são menores que as dos complexos de zinco, para aproximar mais dos 0,8 phr de acelerador usualmente empregados, foram realizados os ensaios com 0,87 mmol. Nessas mesmas condições foram avaliados os aceleradores comerciais TBBS e TMTD. Os dados reométricos obtidos se encontram dispostos na **Tabela 14**.

**Tabela 14.** Dados reométricos obtidos a 160 °C para as composições de borracha natural na presença de 0,87 mmol dos sais de tetrafenilfosfônio dos alilditiocarbimatos (**14a-f**)

Acelerador	t <sub>90</sub> (min)	ts <sub>1</sub> (min)	CRI (min <sup>-1</sup> )	M <sub>L</sub> (dN.m)	M <sub>H</sub> (dN.m)	ΔM (dN.m)
<b>14a</b>	27,70	2,04	3,90	2,37	51,49	49,12
<b>14b</b>	26,85	2,39	4,09	2,99	50,98	47,99
<b>14c</b>	28,13	2,22	3,86	3,11	50,51	47,40
<b>14d</b>	26,56	2,29	4,12	3,32	52,34	49,02
<b>14e</b>	29,26	2,26	3,70	2,45	48,85	46,40
<b>14f</b>	29,24	2,38	3,72	2,48	47,74	45,26
<b>TBBS</b>	14,18	2,05	8,24	4,46	47,66	43,20
<b>TMTD</b>	5,51	1,84	27,2	3,63	57,89	54,26

A **Tabela 14** mostra que quando comparados com os valores obtidos para as composições com o TMTD e o TBBS, os novos aceleradores apresentam valores de t<sub>90</sub> superiores. Esse caráter mais lento é enfatizado pelos valores de CRI, que se encontram bem abaixo daqueles obtidos com os aceleradores comerciais.

Por outro lado, os tempos de pré-cura (ts<sub>1</sub>) encontrados para os novos aceleradores são superiores àquele proporcionado pelo ultra-acelerador TMTD e, exceto por **14a**, também são maiores do que o observado para o TBBS. Conforme já mencionado, o ts<sub>1</sub> indica o tempo a partir do qual há um enrijecimento significativo da composição de borracha e corresponde ao tempo disponível para a acomodação do material polimérico no molde. Este é um parâmetro importante, pois tempos de pré-cura muito curtos podem significar que a borracha não terá tempo suficiente para fluir e ocupar todas as cavidades de um molde razoavelmente complexo, antes que comece a enrijecer com a formação das ligações cruzadas (vulcanização). Este fato leva à obtenção de artefatos defeituosos (CIESIELSKI, 1999).

Os valores de torque mínimo encontrados para os novos aceleradores são menores que os valores obtidos com os aceleradores comerciais, indicando que as composições iniciais preparadas com os compostos **14a-f** possuem menor viscosidade, o que também pode facilitar o processamento e a acomodação em um processo de moldagem por compressão.

Os valores para a variação do torque são apontados como sendo diretamente proporcionais à quantidade de ligações cruzadas formadas durante a vulcanização

(CORAN, 1964). Analisando a **Tabela 14** é possível constatar que os alilditiocarbimatos utilizados como aceleradores forneceram valores de  $\Delta M$  intermediários entre aqueles encontrados para o TBBS e o TMTD. Assim, a composição de borracha produzida com esses novos aceleradores terá propriedades mecânicas diferentes daquelas produzidas com esses aceleradores comerciais, nas mesmas condições.

### **3.2. Propriedades mecânicas**

Uma das principais características da borracha vulcanizada é sua capacidade de voltar ao seu estado original após sofrer uma deformação imposta mecanicamente. Essa capacidade é medida através de testes mecânicos de resistência à tração e resistência ao rasgamento.

#### **3.2.1. Ditiocarbimatos de zinco(II)**

A **Tabela 15** apresenta os valores das propriedades mecânicas para as composições de borracha natural vulcanizadas com os novos aceleradores ditocarbimatos de zinco(II).

A resistência à tração pode ser definida como a força por unidade de área da seção original do corpo de prova, necessária para esticá-lo a um determinado alongamento ou para arrebentá-lo (CORAN, 1964). É possível observar que há um incremento na resistência à tração, quando se utiliza os novos aceleradores, sendo o valor apresentado por estes aceleradores maior do que aqueles obtidos para os aceleradores comerciais com destaque para o composto **6i**. Observa-se também que o valor apresentado pelos compostos **6a**, **6e** e **6h** só não foi maior ao apresentado pelo artefato vulcanizado com o acelerador comercial TMTD.

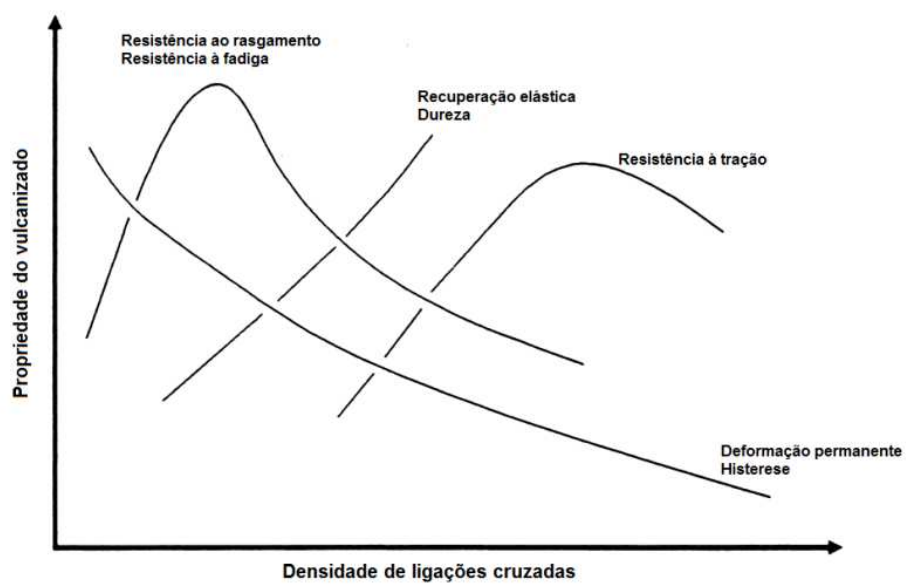
Um dos fatores que podem afetar a resistência à tração é o grau de ligações formadas (MARK *et al.*, 2005). Portanto, todos os resultados encontrados para esta propriedade corroboram os valores de  $\Delta M$ , obtidos das curvas reométricas e indicam que a maioria dos novos aceleradores, promove uma maior densidade de ligações cruzadas.

O módulo a 300 % é a resistência à tração quando a borracha alcança um comprimento três vezes maior que seu tamanho original. Pelos valores desse parâmetro (**Tabela 15**) fica mais evidente que os compostos de Zn(II) conferem melhor resistência à tração às composições da borracha quando comparados aos aceleradores comerciais. Essa melhora também é observada para a propriedade de resistência ao rasgamento. Para os compostos de Zn(II) os valores de resistência ao rasgamento variam de 28,7 a 32,7 KN.m<sup>-1</sup>, enquanto que para os aceleradores comerciais, o melhor valor obtido foi de 23,8 KN.m<sup>-1</sup> (TMTD).

**Tabela 15.** Propriedades mecânicas das composições vulcanizadas com os aceleradores **6a-e** e **6h-j** e comerciais

Acelerador	Resistência à tração/ MPa	Módulo a 300%	Resistência ao Rasgamento/ kN/m <sup>-1</sup>	Alongamento na ruptura (%)
<b>6a</b>	7,57	1,18	30,0	1417
<b>6b</b>	8,80	1,20	31,2	1513
<b>6c</b>	8,66	1,22	31,0	1486
<b>6d</b>	8,90	1,24	31,0	1421
<b>6e</b>	7,29	1,11	26,0	1482
<b>6h</b>	8,74	1,14	28,7	1518
<b>6i</b>	9,46	1,14	30,2	1538
<b>6j</b>	7,64	1,11	32,7	1473
TBBS	4,47	0,69	18,5	1630
MBTS	8,12	0,83	23,8	1795
TMTD	4,84	0,68	17,9	1605
ZDMC	6,65	0,82	22,7	1626

É também possível notar após análise da **Tabela 15** que, em geral, os valores de alongamento de ruptura dos compostos são menores do que aqueles obtidos para os aceleradores comerciais. Esse fenômeno já era esperado. Quando há aumento no teor de ligações cruzadas, espera-se que haja um aumento na resistência à tração e ao rasgamento, até um determinado valor a partir do qual decresce (**Figura 51**). Se o vulcanizado fica mais resistente fica também menos elástico, isso é confirmado pela diminuição do valor no alongamento na ruptura.



**Figura 51.** Efeito da vulcanização nas propriedades físicas do elastômero vulcanizado (CORAN, 1994).

### 3.2.2. Tritiocarbimatos de zinco(II)

As mesmas condições experimentais utilizadas nos ensaios mecânicos dos artefatos vulcanizados com os complexos de zinco(II) com ditiocarbimatos foram empregadas para os tritiocarbimatos **7a-e**, **7h** e **7j** (**Figura 48**). Os resultados obtidos estão listados na **Tabela 16**.

**Tabela 16.** Propriedades mecânicas das composições vulcanizadas com os aceleradores **7a-e** e **7h**, **7j** e comerciais

Acelerador	Resistência à tração/ MPa	Módulo a 300%	Resistência ao Rasgamento/ kN/m <sup>-1</sup>	Alongamento na ruptura (%)
<b>7a</b>	4,85	0,95	26,2	1375
<b>7b</b>	7,94	1,11	28,6	1574
<b>7c</b>	6,31	0,92	24,4	1569
<b>7d</b>	5,61	0,91	23,4	1499
<b>7e</b>	7,63	1,17	29,3	1441
<b>7h</b>	6,20	1,09	26,4	1478
<b>7j</b>	6,85	1,19	27,8	1456
TBBS	4,47	0,69	18,5	1630
MBTS	8,12	0,83	23,8	1795
TMTD	4,84	0,68	17,9	1605
ZDMC	6,65	0,82	22,7	1626

Comparando os valores de resistência à tração e resistência ao rasgamento entre ditios e tritios de Zn(II) observa-se uma diminuição em todos os valores. Isso significa que a utilização dos compostos de Zn(II) ricos em enxofre na composição da borracha natural não contribui para a melhora dessas propriedades. Além disso, os artefatos vulcanizados com os tritiocarbimatos de Zn(II) em geral foram menos resistentes (menores valores do módulo a 300%) e mais elásticos (maiores valores de alongamento) que os vulcanizados com os ditiocarbimatos de zinco precursores.

Os valores de resistência à tração para os tritiocarbimatos de Zn(II) foram menores que os valores para MBTS e maiores para TBBS e TMTD. Em comparação com o ZDMC, somente os compostos **7b**, **7e** e **7j** apresentaram valores superiores. Todos os valores para resistência ao rasgamento foram maiores que os obtidos para os comerciais.

### 3.2.3. Dissulfetos e Trissulfetos derivados de ditiocarbimatos

Conforme abordado no item 3.1.3, após análise de dados reométricos conclui-se que os trissulfetos são menos ativos como aceleradores da vulcanização do que os dissulfetos correspondentes. Como esperado, este comportamento também é observado quando analisamos os valores das propriedades mecânicas dos artefatos, e é evidenciado ao analisarmos os dados do composto **9b**, que tem o valor de resistência à tração diminuído em 2,96 Mpa e o módulo a 300 % em 0,4, quando comparado com seu análogo dissulfeto. Essa tendência também é observada para os demais trissulfetos, porém em menor extensão (**Tabela 17**).

**Tabela 17.** Propriedades mecânicas das composições vulcanizadas com os aceleradores **8a-d**, **9a-d** e comerciais

Acelerador	Resistência à tração/ MPa	Módulo a 300%	Resistência ao Rasgamento/ kN/m <sup>-1</sup>	Alongamento na ruptura (%)
<b>8a</b>	7,44	1,09	32,0	1370
<b>8b</b>	7,69	1,18	26,5	1521
<b>8c</b>	9,26	1,24	30,7	1511
<b>8d</b>	8,07	1,10	30,4	1484
<b>9a</b>	6,80	1,09	26,0	1484
<b>9b</b>	4,73	0,78	19,6	1641
<b>9c</b>	7,81	1,10	25,1	1459
<b>9d</b>	6,61	1,01	23,8	1547
TBBS	4,47	0,69	18,5	1630
MBTS	8,12	0,83	23,8	1795
TMTD	4,84	0,68	17,9	1605
ZDMC	6,65	0,82	22,7	1626

O elastômero vulcanizado na presença do dissulfeto **8c** foi o que teve maior resistência à tração, em comparação com os vulcanizados na presença dos outros aceleradores, inclusive os comerciais (**Tabela 17**). Os valores referentes ao módulo a 300% para os dissulfetos são também maiores em relação aos obtidos para os demais aceleradores, indicando que os artefatos vulcanizados com esta classe de compostos são mais resistentes, já os valores de alongamento na ruptura se mostram em geral menores ao fazermos a mesma comparação, o que corroboram os resultados

apresentados para a densidade de ligação cruzada determinada por reometria na **Tabela 17**.

A análise da **Tabela 17** mostra que também nos ensaios de resistência ao rasgamento, as composições com os dissulfetos **8a-d** apresentam melhores resultados, principalmente se comparados aos aceleradores de referência.

#### 3.2.4. Alilditiocarbimatos de tetrafenilfosfônio

Com o objetivo de estudar o efeito dos novos aceleradores sobre as propriedades mecânicas das composições de borracha natural foram realizados também testes de resistência à tração e resistência ao rasgamento e os dados obtidos são apresentados na Tabela 18.

**Tabela 18.** Propriedades mecânicas das composições vulcanizadas com os aceleradores **14a-f** e comerciais

Acelerador	Resistência à tração/ MPa	Módulo a 300%	Resistência ao Rasgamento/ kN/m <sup>-1</sup>	Alongamento na ruptura (%)
<b>14a</b>	7,60	0,98	23,84	1729
<b>14b</b>	5,50	0,93	23,07	1584
<b>14c</b>	6,13	0,95	22,42	1599
<b>14d</b>	6,66	0,92	22,83	1671
<b>14e</b>	5,83	0,88	20,64	1688
<b>14f</b>	5,40	0,88	20,09	1637
TBBS	6,64	0,83	20,45	1911
TMTD	10,7	1,03	25,53	1910

Ao serem verificados os valores de resistência à tração é possível notar que os valores obtidos para os alilditiocarbimatos, excetuando os compostos **14b**, **14c** e **14f**, são comparáveis ou maiores do que aqueles obtidos para as composições com TBBS, sendo o composto **14a** aquele que apresenta o melhor valor deste parâmetro. Contudo, os valores obtidos para as composições com os novos aceleradores são menores do que aqueles obtidos para o TMTD.

A partir da análise dos dados dispostos na **Tabela 18**, percebe-se que os valores referentes ao módulo a 300% para os novos aceleradores são maiores em

relação ao TBBS e menores quando comparados ao TMTD, enquanto o alongamento na ruptura apresentou valores menores em comparação com os dois comerciais utilizados como referência. Isso indica que os artefatos vulcanizados com os alilditiocarbimatos suportam menor nível de deformação que os vulcanizados com aceleradores comerciais.

Nota-se que os novos aceleradores, exceto **14f**, proporcionaram maior resistência ao rasgamento que o comercial TBBS. Em contrapartida, todos os elastômeros vulcanizados na presença dos alilditiocarbimatos tiveram menor resistência ao rasgamento, em comparação com os vulcanizados na presença do TMTD.

#### 4.0. Conclusões

Os resultados dos parâmetros reométricos mostram que todos os compostos sintetizados apresentam atividade aceleradora na vulcanização da borracha natural e atuam de forma lenta quando comparados com os aceleradores de referência. No entanto, apesar de lentos, os parâmetros reométricos  $M_H$  e  $\Delta M$  mostraram que as composições de borracha natural com os novos aceleradores possuem graus de reticulação maiores ou equiparáveis ao das composições com aceleradores comerciais.

Os dados reométricos indicaram que os complexos de zinco são os que possuem uma melhor atividade, seguido dos dissulfetos e trissulfetos, e por último os alilditiocarbimatos de tetrafenilfosfônio.

Após análise dos dados reométricos e dos resultados das propriedades mecânicas conclui-se que a utilização de compostos ricos em enxofre, como os tritioicarbimatos de zinco e trissulfetos na vulcanização da borracha natural não contribui substancialmente para uma melhora nas propriedades do vulcanizado, chegando a alguns casos a apresentar resultados inferiores aos obtidos para os comerciais.

As propriedades mecânicas apresentadas pelos artefatos vulcanizados com os novos aceleradores foram na maioria dos casos maiores ou equiparáveis àquelas obtidas com o uso de aceleradores comerciais. Esses resultados juntamente com o fato que os compostos aqui apresentados não devem ser formadores de nitrosaminas, tornam estes compostos, promissores candidatos a aceleradores da vulcanização da borracha natural. Aliado a isso, o fato destes serem sais permite que sua atividade vulcanizadora seja modulada pela troca do contra-íon catiônico.

## CAPÍTULO 3

### AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE ANTIFÚNGICA DE DERIVADOS DE DITIOCARBIMATOS E DE ADUTOS DE MORITA-BAYLIS-HILLMAN

#### 1. INTRODUÇÃO

As doenças de plantas são motivo de preocupação, pois epidemias com grandes perdas em termos econômicos e ambientais sempre ocorreram. Por exemplo, a requeima da batata e do tomate chegam a causar perdas totais. Atualmente, várias culturas de grande importância econômica dependem do uso de fungicidas para que sua produtividade e qualidade sejam mantidas (ZAMBOLIM *et al.*, 1997).

Em alguns países do continente africano, a cultura do café foi parcialmente substituída pela do chá, devido à ferrugem do cafeeiro. Esta doença causa no Brasil, uma redução de 35 a 50% na produção. A ferrugem da soja já causou até 75% de redução da produtividade da cultura da soja no sul do país. A podridão parda do cacau reduziu a produção em 70-80%; sendo ainda considerada uma das principais doenças fúngicas do cacauzeiro. As doenças foliares do mamoeiro, notadamente o complexo antracnose, podridão peduncular, e mancha chocolate, causado por *Colletotrichum gloeosporioides* nas épocas chuvosas, podem reduzir a produção em até 80%. Outra importante cultura afetada por fungos é a do feijão que pode ser alvo de sete patógenos, principalmente os do gênero *Fusarium* (ZAMBOLIM, 1999).

O controle químico é importante em certos momentos para prevenir ou minimizar danos causados às principais culturas do país, sendo em muitos casos, a única medida eficiente e economicamente viável para assegurar a alta produtividade e a qualidade dos produtos.

De acordo com a FAO (Organização das Nações Unidas para a Agricultura e Alimentação), os fungicidas são insumos importantes e imprescindíveis para a produção mundial de alimentos. Além de terem função na manutenção do potencial produtivo das culturas, contribuem também para a manutenção da germinação e vigor das sementes, bem como para a conservação dos frutos pós-colheita (BRADER, 1988). No entanto, o uso recorrente e indiscriminado de um fungicida pode levar à criação de resistência por parte dos fungos sobre os quais ele atua. Por este motivo, aliado às vantagens da

utilização de agroquímicos menos tóxicos e menos persistentes no ambiente, a procura por novos fungicidas se faz necessária.

Este Capítulo descreve estudos sobre as atividades biológicas de algumas das classes de compostos derivados de sulfonamidas, cuja síntese está descrita no Capítulo 1, contra *Botrytis cinerea*, *Colletotrichum gloeosporioides*, *Phytophthora infestans* e *Alternaria grandis*.

O patógeno *Botrytis cinerea* possui um ciclo de vida necrotrófico, induzindo morte celular do hospedeiro e resultando em sérios danos aos tecidos da planta, como podridão da raiz ou do produto colhido. Causa sérias perdas em mais de 200 espécies de culturas, entre elas, o morango e a uva. É de difícil controle uma vez que possui vários mecanismos de ataque, diversos hospedeiros como fonte de inóculo e pode sobreviver como micélio e/ou conídios por períodos prolongados (WILLIAMSON, 2007).

O mofo cinzento, que é causado pelo *Botrytis cinerea* é uma das doenças mais comuns em culturas de hortaliças e vegetais. Seu desenvolvimento depende de condições climáticas favoráveis, e tem se tornado uma séria ameaça em estufas, quando estas apresentam umidade elevada e temperaturas moderadas. A proteção das culturas contra o patógeno requer múltiplas aplicações de fungicidas, durante todo o período de brotação até a maturação. No entanto, conforme já salientado, com o uso extensivo de fungicidas sintéticos, *B. cinerea* tem desenvolvido resistência a muitos produtos comercializáveis (LI *et al.*, 2010; ROSSLENBROICH & STUEBLER, 2000; POMMER & LORENZ, 1982).

O gênero *Colletotrichum* inclui um número de patógenos de plantas de grande importância, causando doenças em uma grande variedade de plantas lenhosas e herbáceas. Tem uma distribuição principalmente tropical e subtropical, embora existam algumas espécies que afetam culturas de clima temperado. O gênero foi recentemente eleito como o oitavo grupo mais importante de fungos fitopatogênicos, no tocante à sua importância científica e econômica (CANNON *et al.*, 2012).

Como patógenos de plantas, espécies de *Colletotrichum* são primariamente descritos como causadores de antracnose, que podem causar perda considerável em culturas como café, banana, manga e cacau (DIAS *et al.*, 2013).

A batata (*Solanum tuberosum* L.) é uma das mais importantes culturas produzidas no mundo e ela é cultivada em uma centena de países. Entre as doenças que afetam batatas, requeima causada por *Phytophthora infestans* (Mont.) de Bary e pinta preta causada por *Alternaria* spp. são de grande importância devido ao seu alto poder destrutivo (DUARTE *et al.*, 2013; DUARTE *et al.*, 2011).

No Brasil, *Alternaria solani* foi considerado o único agente causal da pinta preta, no entanto, recentemente verificou-se que *Alternaria grandis* é uma das espécies principais associadas com esta doença na maioria das áreas de crescimento de batatas (RODRIGUES *et al.*, 2010). É importante ressaltar que os sintomas foliares da pinta preta causada por *A. grandis* são muito similares àqueles causados por *A. solani*.

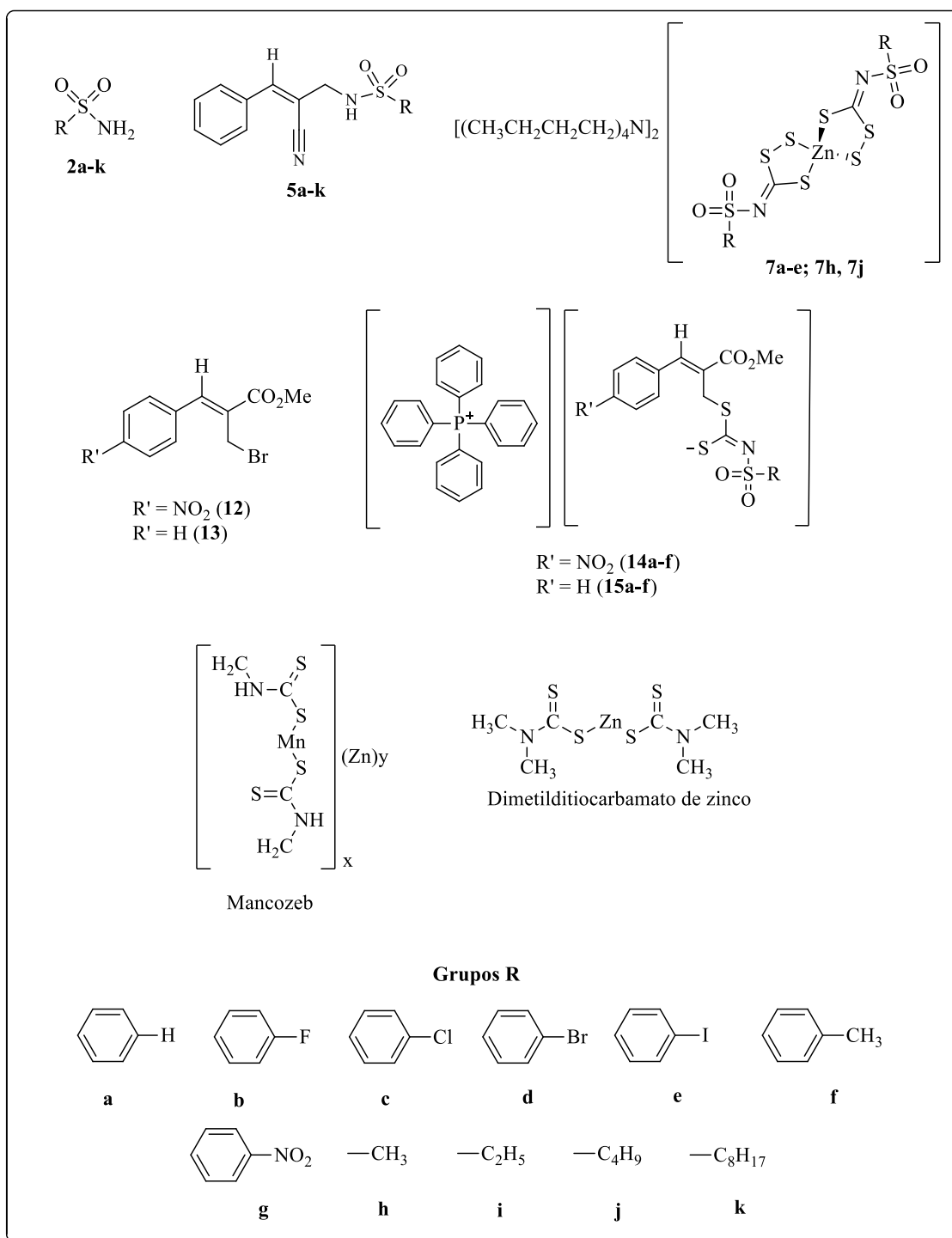
A pinta preta causa lesões necróticas nas folhas, tronco, frutos e tubérculos, que podem ser observados em qualquer estágio de desenvolvimento da planta, mas as maiores intensidades são usualmente observadas em tecidos maduros e senescentes. Lesões típicas são escuras, alongadas ou circulares, com anéis concêntricos. O patógeno tem um curto período de incubação, e é policíclico (ROTEM, 1994). No Brasil, os danos podem ocorrer em qualquer época do ano e a doença é mais severa sob condições de calor e umidade o que acarreta na destruição das folhas e desfolhamento da planta, diminuindo assim o rendimento e a qualidade dos tubérculos, especialmente se medidas de controle não são implementadas. Assim, aplicação de fungicidas para o controle da pinta preta é intensivo (BATISTA *et al.*, 2006; SHUMAN & CHRIST, 2005).

A requeima, causada pelo oomiceto *Phytophthora infestans* (Mont.) de Bary tem resultado em perdas significantes de culturas de batata (*Solanum tuberosum* L.) no Brasil, principalmente nas regiões sul e sudeste, que representam 92,3% de toda a produção nacional. As condições ambientais nestas regiões também são altamente favoráveis para o desenvolvimento da doença levando a severas perdas, caso nenhuma medida de controle seja adotada (REIS *et al.*, 2003, SANTANA *et al.*, 2013).

A maioria das epidemias de requeima ocorre no outono e inverno durante períodos frios e húmidos. A doença é caracterizada pelo aparecimento de pequenas manchas acinzentadas nas folhas de plantas infectadas, e estas podem evoluir para áreas necrosadas castanhas que provocam perda da folha e, em alguns casos, morte da planta. Embora os sintomas da doença sejam normalmente observados nas folhas, caules, frutos e pecíolos também são afetados. O controle da doença requer a aplicação frequente de fungicidas (em geral são necessários de 15 a 20 aplicações) (REIS *et al.*, 2005).

O capítulo 1 descreve a síntese de vários derivados das sulfonamidas primárias **2a-k** (**Esquema 1**). Entre eles foram selecionadas amostras de três classes de substâncias para estudos de atividades biológicas: Alilsulfonamidas (**5a-k**), tritio carbimatos de zinco (**7a-e**, **7h** e **7j**) e aliditiocarbimatos (**14a-f** e **15a-f**). Foi incluído nos ensaios com os complexos de zinco, o Manzate, um fungicida comercial cujo principio ativo é o mancozeb (**Figura 52**), um ditiocarbamato de manganês e zinco ativo contra *Phytophthora infestans* e *Alternaria spp.* Nos ensaios com os

alilditiocarbimatos foram incluídos os precursores sintéticos **12** e **13** (Figura 52) e o dimetilditiocarbamato de zinco (princípio ativo do fungicida Ziram).



**Figura 52.** Substâncias utilizadas nos testes de atividade biológica e seus respectivos códigos.

## 2. Materiais e Métodos

Nos ensaios biológicos descritos a seguir foi estudada a ação antifúngica das substâncias relacionadas na **Figura 52**, cuja síntese está descrita no Capítulo 1. Também foram incluídos alguns dos precursores sintéticos e fungicidas comerciais.

### 2.1. Tritiocarbimatos de zinco: Experimentos *in vivo* contra requeima e pinta preta da batata

A atividade dos sais de tritiocarbimatos de zinco **7a-e**, **7h** e **7j** contra requeima e pinta preta da batata (cultivar Ágata) foram avaliadas *in vivo* em dois experimentos de acordo com o seguinte procedimento geral: Os tritiocarbimatos (0,100 g) foram dissolvidos em 1 mL de DMSO, e então água destilada (contendo 1% de Tween 80) foi adicionado à solução até a concentração do tritiocarbimato de 1000 mg/L. O fungicida comercial mancozeb (Manzate® WG 750 g/kg) foi utilizado como controle positivo em ambos experimentos na mesma concentração, considerando o ingrediente ativo. Os controles negativos consistiram de (a) somente água destilada e (b) 1 mL de DMSO, 1 mL de Tween 80 e água destilada até o volume de 100 mL.

Cada tratamento consistiu de três replicatas e cada uma consistiu de uma planta (*Solanum tuberosum L.*) cultivada em um vaso de 5 L e deixado a céu aberto. Aos 40 dias após o plantio (DAP), a parte adaxial das folhas das plantas recebeu as soluções dos compostos em teste.

**2.1.1. Experimento requeima da batata:** O experimento foi conduzido em julho. Aos 41 dias após o plantio (41 DAP) todas as plantas foram inoculadas com uma suspensão de  $2,5 \times 10^4$  esporângios/mL de *Phytophthora infestans*. Após o aparecimento dos sintomas, a severidade da doença foi avaliada em cinco folhas basais de cada planta foram avaliadas a cada dois dias até a testemunha atingir 100% de severidade. A severidade da requeima foi avaliada utilizando a escala diagramática desenvolvida por James (JAMES, W. C., 1971).

**2.1.2. Experimento pinta preta:** O experimento foi conduzido em setembro. As plantas foram inoculadas com uma suspensão de  $2,0 \times 10^4$  conídios/mL de *Alternaria grandis* aos 41 DAP. Após o aparecimento dos sintomas, a severidade da doença foi avaliada em cinco folhas basais de cada planta a cada sete dias até a testemunha

atingir 100% de severidade. A severidade da pinta preta foi avaliada utilizando a escala diagramática desenvolvida por Duarte (DUARTE, H. S. S. *et al*, 2013).

**2.1.3. Análise dos dados:** A partir dos dados de severidade obtidos para cada experimento, as seguintes variáveis foram calculadas: Área sobre a curva de progresso da doença (AUDPC) e severidade máxima (Y<sub>max</sub>). Os valores destas variáveis foram submetidos primeiramente às pressuposições da ANOVA, quando foi verificada a normalidade dos dados pelo teste de Lilliefors e homogeneidade de variância pelo teste de Bartlett, ambos ao nível de 5% de probabilidade. Posteriormente, foi realizada a análise de variância (ANOVA) e foi usado o teste de média Tukey a 5 % de probabilidade utilizando-se o programa SAEG.

## **2.2. Alilsulfonamidas e Alilditiocarbimatos: Ensaios *in vitro* contra *Colletotrichum gloeosporioides* e *Botrytis cinerea***

Os ensaios biológicos *in vitro* foram realizados no Laboratório de Proteção de Plantas de Departamento de Fitopatologia da UFV. A ação antifúngica dos compostos sintetizados da série **5a-k** (**Figura 51**) e das sulfonamidas precursoras 2a-k foi avaliada pelo método *Poison Food* frente ao fungo *Colletotrichum gloeosporioides*, isolado de tecidos doentes de cacau. Esta mesma técnica foi utilizada nos testes de avaliação antifúngica dos compostos das séries **14a-f** e **15a-f** e dos precursores sintéticos **12** e **13** (**Figura 51**) contra o fungo *Botrytis cinerea*.

### **2.2.1. Meio de cultura, substâncias e solventes**

Para o desenvolvimento dos testes biológicos foi necessária a utilização de BDA (Batata, Dextrose, Ágar) (Sigma Aldrich) para o preparo do meio de cultura dos fungos, o antibiótico cloranfenicol (Pfizer) para evitar a contaminação por bactérias. Para o preparo das amostras foram utilizados: Tween 80% (VETEC), dimetilsulfóxido (VETEC). Etanol comercial 70% foi empregado na desinfecção dos materiais a serem manipulados.

### **2.2.2. Aparelhos e equipamentos**

Na preparação dos testes biológicos, os materiais utilizados foram previamente esterilizados em câmara de fluxo laminar com luz ultravioleta (VECO). Para a fusão do meio de cultura utilizou-se forno de microondas (BRASTEMP). Para o crescimento dos fungos foi necessária uma câmara incubadora (CÂMARA DE GERMINAÇÃO - B.O.D. 411D - Nova Ética) com controle da temperatura em 25 °C. A esterilização do meio de cultura foi realizada por vapor úmido em autoclave vertical (MOD. 415 FANEM).

### **2.2.3. Preparo do meio de cultura**

Para a obtenção do meio de cultura adicionaram-se 2,34 g de BDA (Batata, Dextrose e Ágar) e 60 mL de água destilada em erlenmeyers de 250 mL, que foram tampados com algodão e papel alumínio e esterilizados em autoclave, a 120 °C e pressão de 1,2 kgf.cm<sup>-2</sup> durante 25 minutos.

Os meios de cultura preparados foram utilizados tanto para a realização dos experimentos quanto para a repicagem dos fungos.

### **2.2.4. Repicagem dos fungos**

O meio de cultura BDA previamente preparado como descrito no item 2.2.3. foi fundido em forno microondas, um erlenmeyer de cada vez. Após o aquecimento, o meio de cultura derretido foi agitado até temperatura próxima a 45 °C. Antes de serem colocados na capela de fluxo laminar, os erlenmeyers foram borrifados com etanol comercial 70% na parte externa. Na capela previamente esterilizada, foram removidas as buchas de algodão e o meio de cultura previamente fundido foi distribuído (aproximadamente 15 mL) em quatro placas de petri (9 x 15 mm). As tampas das placas ficaram entreabertas para evitar a umidade em sua superfície interna. Após a solidificação do meio de cultura, foi adicionado um disco de aproximadamente 6 mm contendo o isolado *Botrytis cinerea* em cada placa, sendo esta vedada com papel filme e incubada a 25°C.

Para *C. gloeosporioides*, após a fusão do meio de cultura em microondas, adicionaram-se cerca de 30 miligramas de sulfato de estreptomicina para cada 75 mL de meio, com agitação vigorosa. Aproximadamente 15 mL de meio foram transferidos

para cada placa de Petri. Após a solidificação do BDA, isolados de fungos foram repicados e discos de micélio dos fungos (6 mm de diâmetro) foram colocados no centro das placas de Petri através de uma haste de platina. As placas foram vedadas com papel filme, identificadas e transferidas para uma câmara incubadora B.O.D. à temperatura de 25 °C.

### 2.2.5. Ensaio Biológico

#### *Botrytis cinerea*

Os alilditiocarbimatos **14a-f** e **15a-f** (**Figura 52**) foram testados nas concentrações de 0,5, 0,3, 0,1, 0,05 e 0,03 mmol.L<sup>-1</sup>. Adicionaram-se a cada produto (em quantidade suficiente para a concentração pretendida) 0,6 mL de DMSO e 0,6 mL de Tween® 80%. Em seguida, adicionou-se o meio de cultura derretido (60 mL) e a mistura homogeneizada foi dividida em quatro placas (15 mL em cada). O branco foi preparado com o meio de cultura, o DMSO e o Tween® 80%, apenas.

Após o resfriamento da mistura até a temperatura ambiente, colocou-se um disco contendo o micélio do fungo *Botrytis cinerea* (6,00 mm de diâmetro, obtido a partir das placas repicadas conforme descrito no item anterior) no centro da placa. Esta foi vedada e mantida em incubadora a 22° C durante três dias. A cada 24h os diâmetros da colônia (dos tratamentos e do branco) foram medidos e a partir dos dados do último dia foi possível obter as curvas de dose-inibição através do programa OriginPro8. Testaram-se também os brometos de Morita-Baylis-Hillman precursores, **12** e **13**, na concentração de 0,5 mmol L<sup>-1</sup> e o dimetilditiocarbamato de zinco (princípio ativo do fungicida Ziram) nas mesmas concentrações dos compostos **14a-f** e **15a-f**.

#### *Colletotrichum gloeosporioides*

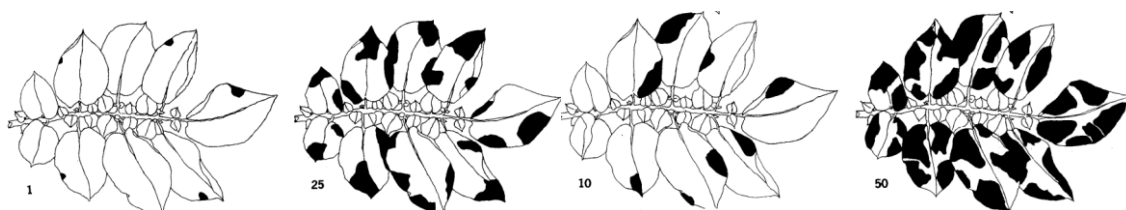
Discos de micélio de *Colletotrichum gloeosporioides* foram colocados no centro das placas de Petri contendo 6 mL do meio de cultura BDA homogeneamente misturado com as sulfonamidas primárias **2a-k** e as alilsulfonamidas **5a-k** na concentração de 1,5 mmol.L<sup>-1</sup>, DMSO (1% v/v) e o antibiótico cloranfenicol (Pfizer) (0,5 % v/v). O controle negativo foi preparado somente com BDA, DMSO e cloranfenicol. Cada tratamento consistiu de quatro repetições e as placas foram incubadas a 25 °C por nove dias.

O diâmetro da colônia foi medido com a ajuda de um paquímetro a cada 24 h a partir do segundo dia de incubação. Os dados foram analisados usando o teste de Tukey a 5% de probabilidade.

### 3. Resultados e Discussão

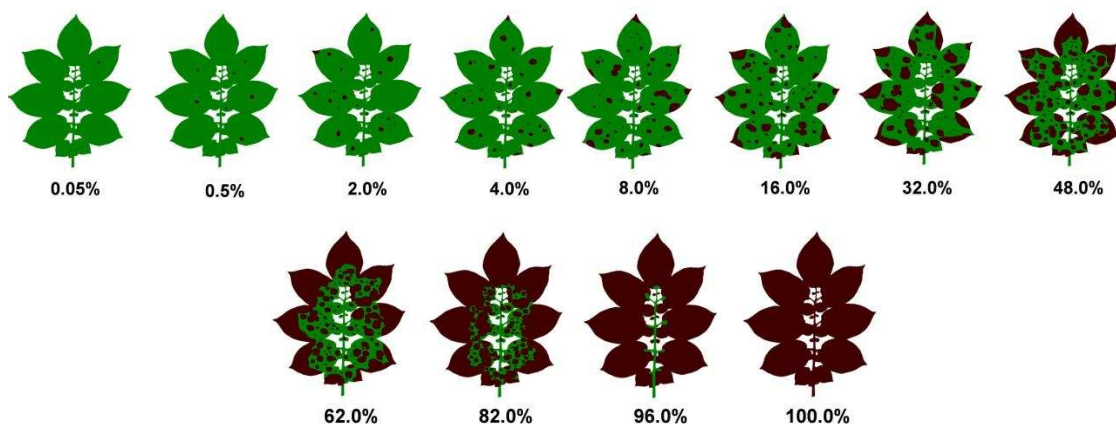
#### 3.1. Experimentos *in vivo* contra requeima e pinta preta da batata

Os primeiros sintomas da requeima foram observados aos 45 DAP, 4 dias após a inoculação do *P. infestans*. A variável severidade é a mais apropriada para quantificação de doenças foliares como manchas, ferrugens, oídios e míldios e representa a porcentagem da área ou do volume de tecido coberto por sintomas. A severidade da doença sob os tratamentos **7a-e**, **7h** e **7j** foi avaliada a cada dois dias até que os tratamentos controle atingissem 100 % de severidade, aos 57 DAP. Quantificou-se a doença conforme a escala diagramática de James (1973) (**Figura 53**).



**Figura 53.** Escala diagramática de James (1973).

A pinta preta é uma doença de menor evolução que a requeima. Os primeiros sintomas foram observados aos 49 DAP, oito dias após a inoculação de *Alternaria grandis*. A severidade da doença foi avaliada até 70 DAP, quando a senescência das folhas tornou-se evidente, e foi avaliada por intermédio da escala de Duarte (2013) (**Figura 54**).



**Figura 54.** Escala diagramática de Duarte (DUARTE *et al.*, 2013).

A curva de progresso da doença, usualmente expressa pela plotagem da proporção de doença versus o tempo, é a melhor representação de uma epidemia.

Parâmetros importantes da curva de progresso da doença podem ser caracterizados, em que se destacam: forma e área abaixo da curva de progresso da doença e quantidades máximas ( $y_{\max}$ ) (AMORIM, 1995). Os resultados desses ensaios biológicos estão descritos na **Tabela 19**.

**Tabela 19.** Área sobre a curva de progresso da doença (AUDPC) e severidade máxima ( $Y_{\max}$ ) de requeima e pinta preta da batata sobre os tratamentos com os compostos **7a-e**, **7h e 7j**

Tratamento	Requeima				Pinta Preta			
	AUDPC*		$Y^*_{\max}$		AUDPC*		$Y^*_{\max}$	
Controle (a)	433,0	a	100	a	427,9	ab	79,2	a
Controle (b)	442,6	a	100	a	532,9	a	81,4	a
<b>7a</b>	280,2	b	86,2	ab	219,8	c	37,8	b
<b>7b</b>	288,6	b	87,7	ab	376,0	b	73,3	a
<b>7c</b>	184,1	cd	66,0	c	448,2	ab	84,6	a
<b>7d</b>	287,0	b	89,7	ab	169,2	cd	31,7	bc
<b>7e</b>	254,7	bc	76,3	bc	171,1	cd	30,6	bc
<b>7h</b>	139,2	d	44,0	d	108,0	de	18,5	cd
<b>7j</b>	268,0	bc	88,0	ab	86,0	de	16,7	cd
<b>Mancozeb</b>	4,0	e	1,25	e	59,8	e	12,5	d
# CV(%)	12,5		7,9		14,2		12,5	

\* Média de 3 repetições: médias de AUDPC ou  $Y_{\max}$  seguidas por diferentes letras são significativamente diferentes pelo Teste de Tukey a 5% de probabilidade. # Coeficiente de variação.

Os tritio carbimatos de zinco (**7a-e**, **7h** e **7j**) foram ativos contra ambas as doenças. A requeima, causada por *P. infestans* é uma das doenças mais destrutivas conhecidas atualmente. Devido ao curto período latente (48 para 72 h) do patógeno e a grande produção de inóculo (esporângio) por 1 cm<sup>2</sup> de folha, é muito difícil de controlar a requeima da batata e do tomate especialmente com os fungicidas disponíveis no mercado (LIPPOLD *et al.*, 2009). Fungicidas são aplicados a cada 4 a 7 dias em estações chuvosas ou de 7 a 10 dias em períodos secos para prevenir a ocorrência da requeima e também para retardar o seu desenvolvimento (BATISTA *et al.*, 2006).

A maioria das cultivares de batatas no Brasil (Ágata, Cupido, Mondial, Bintje) é suscetível a este microorganismo, o que leva os agricultores a adotarem programas intensivos de pulverização. Na maioria das vezes são empregadas misturas de fungicidas, sendo um dos mais usados o mancozeb. Além da repetição periódica, é preciso garantir a cobertura de toda parte aérea da planta, pois esses fungicidas de contato somente protegem contra infecções no local em que estão depositados.

Entre os tritio carbimatos estudados, o composto **7h**, tendo como substituinte um grupo metila foi o mais ativo contra a requeima, reduzindo a severidade máxima em aproximadamente 66% quando comparado aos controles (a) e (b). Este é um bom resultado, uma vez que foi realizada apenas uma aplicação da solução com 100 ppm do produto, em 17 dias de observação. A **Tabela 19** mostra que o fungicida de referência foi bastante mais ativo que os novos compostos. Entretanto, observa-se que foi utilizado o produto comercial Manzate que, além do princípio ativo mancozeb, contém componentes de formulação que auxiliam na aderência do produto à folha, formando uma película protetora que aumenta sua eficiência.

A maior cadeia carbônica do análogo **7j** (que possui um grupo butila como substituinte) reduziu consideravelmente a atividade em relação ao análogo com a cadeia mais curta **7h**. Os resultados do composto **7j** foram similares aos apresentados pelos compostos **7a**, **7b**, **7d** e **7e**. Além disso, os substituintes presentes nos anéis aromáticos não afetam apreciavelmente a atividade, com exceção para **7c**, com um átomo de cloro, que mostrou o segundo melhor resultado do grupo (**Tabela 19**).

Considerando somente uma aplicação aos 40 DAP, a proteção oferecida pelos novos compostos, especialmente **7h**, indicam um bom potencial agroquímico dos tritio carbimatos de zinco contra a requeima da batata.

A pinta preta da batata é causada por várias espécies do gênero de fungos *Alternaria*. Embora normalmente seja atribuída à espécie *Alternaria solani*,

recentemente foi constatado que a espécie *Alternaria grandis* tem apresentado maior agressividade, causando a pinta preta em cultivares no Brasil (RODRIGUES *et al.*, 2010).

Os novos compostos foram ainda mais ativos contra a pinta preta causada pelo *A. grandis* (**Tabela 19**). Os compostos alifáticos (**7h** e **7j**) foram mais ativos que os análogos aromáticos (**7a-e**).

Os compostos aromáticos que tem como substituintes bromo e iodo (**7d** e **7e**) foram mais ativos que aqueles com flúor e cloro (**7b** e **7c**) (**Tabela 19**). A severidade da pinta preta utilizando os compostos **7h** e **7i** não diferiu daquela observada no tratamento com o fungicida mancozeb.

O fungicida comercial Manzate apresentou bons resultados protetivos durante os experimentos. É importante notar que o produto comercial é um pó molhável contendo mancozeb como ingrediente ativo. Essa formulação ajuda a dispersão do fungicida e a adesão na superfície da folha aumentando o potencial protetivo. No entanto, tem havido vários relatos de resistência de *P. infestans* e *Alternaria* spp a fungicidas sistêmicos (FRAC, 2011), mas não há nenhuma evidência de resistência a fungicidas protetores, como o mancozeb.

No caso da pinta preta da batata, fungicidas protetores também são aplicados de forma preventiva durante todo o ciclo da cultura. O período de proteção varia de 6 a 9 dias, sendo usualmente reaplicados os fungicidas em intervalos de 7 dias. Considerando que somente uma aplicação foi feita aos 40 DAP, os resultados dos compostos **7f** e **7g** parecem muito promissores devido ao fato da severidade máxima da doença ocorrer somente aos 70 DAP e com valores 78 % menores que os controles (a e b).

Diferentemente dos ditiocarbamatos, os novos compostos são espécies aniônicas que podem fornecer uma opção extra para a modulação de suas atividades. O uso de diferentes cátions podem mudar a solubilidade e outras propriedades físicas destas substâncias, e conseqüentemente suas atividades biológicas.

### 3.2. Atividade antifúngica das alilsulfonamidas 5a-k contra *Colletotrichum gloeosporioides*

As alilsulfonamidas **5a-k** (**Figura 51**) tiveram suas atividades antifúngicas avaliadas contra o *Colletotrichum gloeosporioides* pelo método *Poison Food* e os resultados obtidos encontram-se sumarizados na **Tabela 20**.

A partir dos dados obtidos para a inibição do crescimento micelial (**Tabela 20**) não possível estabelecer uma relação direta de estrutura-atividade entre os compostos. No entanto, algumas características gerais podem ser apontadas. Exceto para os compostos **5d**, **5e** e **5k**, as alilsulfonamidas se mostraram mais ativas que as sulfonamidas primárias precursoras **2a-k** (As sínteses estão descritas no item 2.2.3 do capítulo 1).

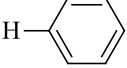
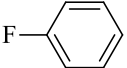
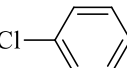
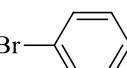
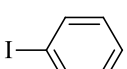
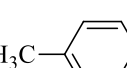
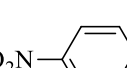
Entre as alilsulfonamidas com grupos substituintes alifáticos foi observado um aumento na atividade com o aumento do comprimento da cadeia de um até quatro átomos de carbono. No entanto, a troca de um grupo butila (composto **5j**) para um grupo volumoso octila no composto **5k** tem um efeito prejudicial sobre a atividade antifúngica. Estes fatos indicam que a lipofilicidade dos compostos é um fator importante, e que a atividade cresce com a lipofilicidade até um máximo, tornando a cair a partir desse limite.

O coeficiente de partição ( $\log P$ ) está intimamente relacionado com a lipofilicidade de uma substância e pode ser uma informação útil para a predição sobre a permeabilidade de agroquímicos em membranas celulares (LINDELL *et al.*, 2009). Assim, os valores de  $\log P$  foram calculados através do software ACD Labs e também se encontram dispostos na **Tabela 20**.

Compostos **5a**, **5g** e **5j** foram os compostos mais ativos exibindo valores de  $\log P$  entre 3,52 e 4,05. Assim, o valor ótimo de  $\log P$  para a atividade antifúngica das alilsulfonamidas provavelmente encontra-se nesta faixa.

A presença de substituintes retiradores de elétrons (F, Cl, Br) não beneficiou a atividade das sulfonamidas aromáticas, exceto para o grupo nitro, pois **5g** apresentou o segundo melhor resultado. A literatura sugere que o grupo nitro, especialmente em posição *para* no anel aromático, com respeito ao grupo sulfonila, pode ser reduzido no meio biológico a oxima e posteriormente a um grupo amino, que então poderia atuar como um centro ativo adicional para a inibição do crescimento fúngico (SAÍZ-URRA *et al.*, 2007).

**Tabela 20.** Porcentagem de inibição do crescimento micelial de *C. gloesporoides* após 9 dias de incubação a 25 °C na presença dos compostos **5a-j** e sulfonamidas primárias contendo os mesmos grupos R, e o log *P* dos compostos testados

R	Sulfonamidas		Compostos <b>5a-k</b>	
	Inibição %	log <i>P</i>	Inibição %	log <i>P</i>
 (a)	20 c	0,33	48 i	3,85
 (b)	15 b	0,64	23 c	4,17
 (c)	21 c	0,84	22 c	4,80
 (d)	32 ef	1,36	15 b	4,89
 (e)	74 h	1,59	13 b	5,15
 (f)	12 b	0,79	20 c	4,31
 (g)	31 de	0,65	43 h	4,05
—CH <sub>3</sub> (h)	0 a	-1,29	34 f	1,93
—CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> (i)	0 a	-0,76	38 g	2,46
—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> (j)	0 a	0,31	42 h	3,52
—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> (k)	42 g	2,43	29 d	5,65

Inibição % =  $(dc-dt)/dc \times 100$ ; onde dc = Diâmetro médio (mm) da colônia do fungo no controle, dt = Diâmetro médio (mm) da colônia do fungo no tratamento. Valores seguidos por diferentes letras diferem significativamente pelo Teste de Tukey a 5% de probabilidade.

### 3.3. Atividade antifúngica dos alilditiocarbimatos 14a-f e 15a-f contra *Botrytis cinerea*

Os compostos das séries 14 e 15 (**Figura 52**) também tiveram suas atividades antifúngicas avaliadas pelo método *Poison Food* contra o fungo *Botrytis cinerea*. Conforme já salientado esta metodologia envolve o crescimento do patógeno sobre um meio de cultura, contendo o composto cuja atividade biológica se deseja determinar.

As suspensões de 14a-f e 15a-f foram preparadas em água contendo dimetilsulfóxido (1% v/v) e Tween 80 (1% v/v) nas concentrações de 0,5, 0,3, 0,1, 0,05 e 0,03 mmol.L<sup>-1</sup>. Foi incluído também um fungicida de referência, o dimetilditiocarbamato de zinco (**Figura 52**), que inibiu 100% do crescimento fúngico nas doses testadas. Foram testados, ainda, os brometos de Morita-Baylis-Hillman na concentração de 0,50 mmol L<sup>-1</sup>. Diferentemente dos alilditiocarbimatos, os ditiocarbimatos de potássio precursores não são muito estáveis em condições ambientes e se decompõem em poucos dias, quando armazenados em solução. Assim, não foi possível realizar o teste biológico para esses precursores. Também não foi testado o cloreto de tetrafenilfosfônio, uma vez que é muito solúvel em água, o que apresentaria uma baixa aplicabilidade como fungicida protetor.

Os brometos de Morita-Baylis-Hillman **12** e **13** (**Figura 52**) inibiram 50 e 44% do crescimento fúngico, respectivamente, na concentração de 0,50 mmol L<sup>-1</sup> e, portanto apresentaram-se menos ativos que os alilditiocarbimatos **14a-f** e **15a-f**, que nessa mesma concentração apresentaram faixa de inibição de 76-87%.

A **Tabela 21** mostra as medidas dos halos fúngicos sob os tratamentos com os compostos **14a-f** e **15a-f** em relação ao controle (Somente água, dimetilsulfóxido e Tween 80), no terceiro dia de observação. Em linhas gerais, pode-se observar que todos os compostos foram ativos e houve diminuição do crescimento fúngico com o aumento da dose (de 0,03 a 0,5 mmol/L).

**Tabela 21.** Diâmetro da colônia de *Botrytis cinerea* após três dias de incubação a 25 °C sob tratamento com os alilditiocarbimatos **14a-f** e **15a-f** em várias concentrações, em comparação com o controle (100% de crescimento)

Tratamentos	Concentrações / mmol L <sup>-1</sup>				
	0,03	0,05	0,10	0,30	0,50
Diâmetro da colônia / mm					
<b>14a</b>	30,08 ± 1,9	32,29 ± 0,97	26,55 ± 1,2	13,7 ± 0,51	8,40 ± 0,46
<b>14b</b>	38,62 ± 0,26	32,12 ± 0,52	26,74 ± 0,59	13,73 ± 0,37	11,40 ± 0,14
<b>14c</b>	35,47 ± 1,2	29,27 ± 0,36	22,25 ± 0,45	14,34 ± 0,14	14,20 ± 0,17
<b>14d</b>	27,89 ± 2,43	29,90 ± 0,68	23,87 ± 0,23	14,60 ± 0,27	14,50 ± 0,46
<b>14e</b>	35,13 ± 0,20	37,88 ± 1,13	31,22 ± 0,93	18,93 ± 1,27	14,45 ± 0,37
<b>14f</b>	31,05 ± 1,69	31,7 ± 0,28	24,5 ± 0,67	14,27 ± 0,50	7,62 ± 0,02
<b>branco</b>	53,6 ± 0,82	59,6 ± 0,53	59,6 ± 0,53	59,6 ± 0,53	59,6 ± 0,53
<b>15a</b>	37,42 ± 0,27	31,21 ± 0,01	20,43 ± 0,23	16,87 ± 0,10	9,14 ± 0,56
<b>15b</b>	34,17 ± 0,47	31,19 ± 0,09	28,08 ± 0,51	18,30 ± 0,00	7,18 ± 0,00
<b>15c</b>	39,04 ± 1,21	33,28 ± 0,46	25,33 ± 0,24	16,87 ± 0,23	10,83 ± 0,09
<b>15d</b>	39,04 ± 0,44	33,52 ± 0,00	26,43 ± 0,21	14,56 ± 0,03	11,59 ± 0,29
<b>15e</b>	45,29 ± 0,00	33,64 ± 0,03	31,60 ± 0,01	18,40 ± 0,44	12,39 ± 0,03
<b>15f</b>	37,88 ± 0,15	31,55 ± 0,01	27,15 ± 0,05	15,21 ± 0,02	10,23 ± 0,14
<b>branco</b>	53,3 ± 0,67	53,3 ± 0,67	53,3 ± 0,67	53,3 ± 0,67	53,3 ± 0,67

Média ± desvio padrão (4 repetições)

A partir dos dados listados na **Tabela 21**, porcentagens de inibição foram calculadas utilizando-se a equação:

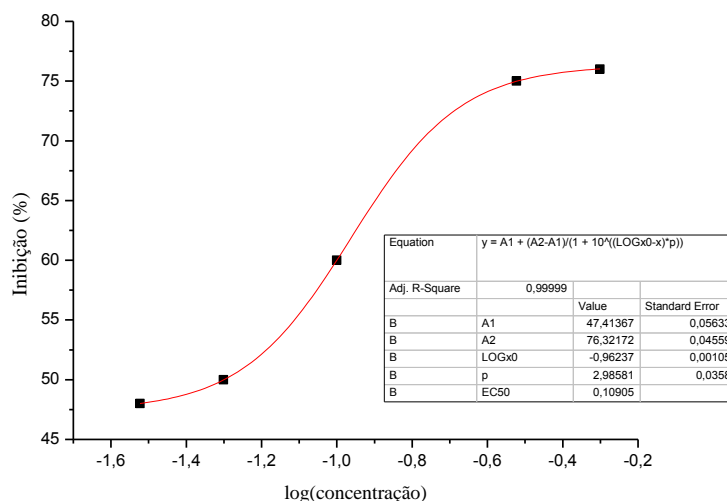
$$\text{Inibição \%} = (dc-dt)/dc \times 100$$

onde dc = diâmetro médio (mm) da colônia no experimento controle (branco), e dt = diâmetro médio (mm) da colônia em contato com os compostos **14a-f** e **15a-f**, no terceiro dia de incubação. A **Tabela 22** mostra os resultados obtidos.

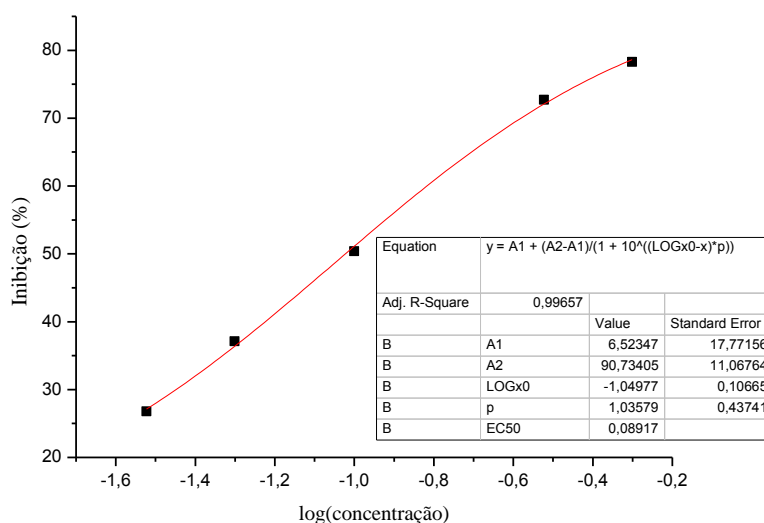
**Tabela 22.** Inibição do crescimento de *Botrytis cinerea* após três dias de incubação a 25 °C sob tratamento com os alilditiocarbimatos **14a-f** e **15a-f** em várias concentrações, em comparação com o controle (100% de crescimento)

Tratamentos	Concentrações / mmol L <sup>-1</sup>				
	0,03	0,05	0,10	0,30	0,50
	Inibição (%)				
<b>14a</b>	44	46	55	77	86
<b>14b</b>	28	46	55	77	80
<b>14c</b>	34	50	62	76	76
<b>14d</b>	48	50	60	75	76
<b>14e</b>	35	36	47	68	76
<b>14f</b>	42	47	59	76	87
<b>15a</b>	30	41	49	68	83
<b>15b</b>	36	42	47	66	87
<b>15c</b>	27	38	53	68	80
<b>15d</b>	27	37	50	73	78
<b>15e</b>	15	37	41	66	77
<b>15f</b>	29	41	49	71	81

O IC<sub>50</sub> consiste na dose mínima de uma substância para inibir 50% do crescimento fúngico e dá uma estimativa do potencial antifúngico de uma determinada substância. Quanto menor o IC<sub>50</sub> mais ativo é o produto. Valores de IC<sub>50</sub> foram calculados a partir dos valores listados na **Tabela 22**, usando a equação para dose-resposta sigmoideal, utilizando o programa Origin Pro8. Para tanto, foram construídas curvas dos logaritmos das concentrações versus a inibição do crescimento fúngico (SEBAUGH, 2010). As **Figura 55** e **56** ilustram as curvas obtidas para um composto da série **14** e outro da **15**, as equações de regressão linear e os respectivos coeficientes de correlação. As demais curvas encontram-se no **Anexo**.



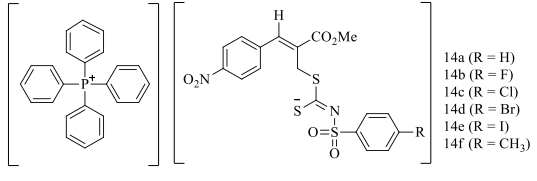
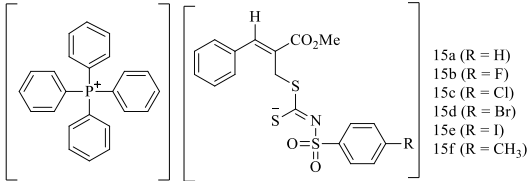
**Figura 55.** Curva de logaritmo das doses versus inibição do crescimento de *Botrytis cinerea* sob tratamento com o allditiocarbimato **14d**.



**Figura 56.** Curva de logaritmo das doses versus inibição do crescimento de *Botrytis cinerea* sob tratamento com o allditiocarbimato **15d**.

Os valores de IC<sub>50</sub> obtidos a partir das curvas de logaritmo das doses versus inibição do crescimento de *B. cinerea* sob tratamento com os allditiocarbimatos **14a-f** e **15a-f** estão dispostos na **Tabela 23**.

**Tabela 23.** Doses mínimas para a inibição de 50% do crescimento fúngico (IC<sub>50</sub>) em relação ao controle obtidas para os compostos **14a-f** e **15a-f**

			
Compostos	IC <sub>50</sub> (μM)	Compostos	IC <sub>50</sub> (μM)
14a	71	15a	100
14b	75	15b	130
14c	51	15c	94
14d	50	15d	95
14e	120	15e	130
14f	58	15f	98

Considerando-se valores de IC<sub>50</sub> verifica-se que os compostos da série **14a-f** são mais ativos que os análogos da série **15a-f**. O que diferencia as duas séries é a presença do grupo nitro em um dos anéis aromáticos. Conforme salientado no item 3.3 a biorredução enzimática do grupo nitro, que geram intermediários do tipo RNO<sub>2</sub><sup>-</sup>, hidroxilamina ou nitroso, é de grande importância para a ação molecular de nitrocompostos aromáticos biologicamente ativos (GOULART *et al.*, 2007).

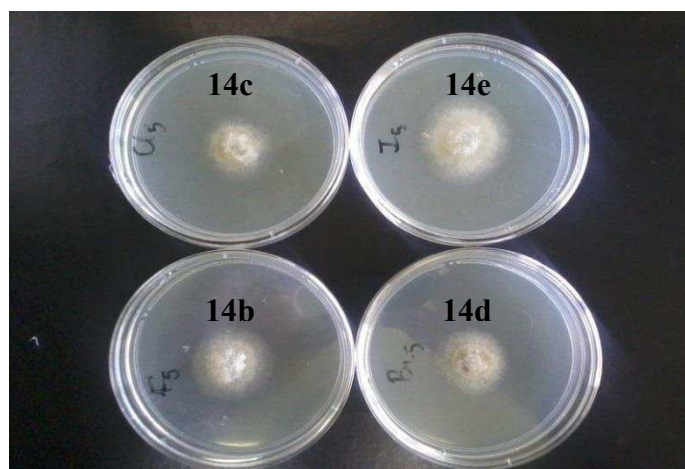
Paiva e colaboradores após uma série de estudos eletroquímicos envolvendo adutos de Morita-Baylis-Hillman com atividade leishmanicida significativa demonstraram que existe uma forte correlação entre a redução do grupo nitro e os valores de IC<sub>50</sub> dos compostos, o que indica que este processo químico é importante para a bioatividade dos compostos (PAIVA *et al.*, 2012). Com base neste fato, podemos justificar pelo menos em parte, a maior atividade fungicida dos compostos **14a-f** em comparação com os compostos da série 15.

Ainda de acordo com os valores de IC<sub>50</sub>, os compostos que apresentam como substituintes os halogênios cloro e bromo, **14c-d** e **15c-d**, apresentaram-se mais ativos que os demais membros de cada série. Os compostos **14c-d** foram aproximadamente duas vezes e meia mais ativos que o composto **14e**, mas apresentaram atividade semelhante à de **14f**. Também os análogos **15c-d**, foram bastante mais ativos que os compostos **15e**.

Assim, os protótipos mais ativos para um aprofundamento de estudos da atividade biológica dessa nova classe de substâncias, os alilditiocarbimatos, seriam os

análogos contendo um grupo nitro e um halogênio do tipo cloro ou bromo ou o grupo metila (**14c, d, f**).

Considerando-se os valores de  $IC_{50}$  dos compostos halogenados observa-se um aumento da atividade biológica com o aumento do tamanho do halogênio de **14b** a **14d** e de **15b** a **15d**, indicando que esse aumento, pode facilitar sua interação com a membrana lipofílica da parede celular do fungo. No entanto, a substituição do átomo de bromo por iodo (em **14e** e **15e**), um átomo ainda mais volumoso, teve um efeito redutor na atividade biológica. Este fato pode visualizado através da **Figura 57** que apresenta a fotografia obtida no 3º dia de avaliação do crescimento de *B. cinerea* tratado com os compostos **14b-e**.



**Figura 57.** Fotografia obtida no 3º dia de avaliação do crescimento de *B. cinerea* sob tratamento com **14b-e** na concentração de 0,05 mmol/L.

Estes fatos indicam que a lipofilicidade dos compostos é um fator importante, mas não único para a atividade desses compostos. Poderia se supor também um paralelo entre em efeito retirador de elétrons e atividade. Porém, os análogos **14f** e **15f**, contendo um grupo doador de elétrons ( $CH_3$ ) tiveram valores de  $IC_{50}$  inferiores, mas muito próximos àqueles fornecidos pelos análogos contendo cloro e bromo. Assim, a relação estrutura-atividade parece ter múltiplas contribuições, que incluiria o tamanho do grupo substituinte e a solubilidade desses sais.

#### 4. Conclusões

Os tritiocarbimatos de zinco **7a-e**, **7h** e **7j** mostraram um bom potencial agroquímico para o controle de requeima e, principalmente da pinta preta da batata. Os complexos contendo cadeias alifáticas foram mais ativos que os análogos aromáticos. O controle da pinta preta obtido sobre o tratamento com os complexos contendo grupos metila nas unidades tritiocarbimato foi similar aos resultados observados com o fungicida protetor mancozeb.

As alilsulfonamidas **5a-k** foram ativas contra *C. gloeosporioides*, sendo os compostos **5a**, **5g** e **5j** os mais promissores, sendo consideravelmente mais ativos que as sulfonamidas primárias correspondentes **2a**, **2g** e **2j**. Assim, uma investigação mais aprofundada da atividade biológica das alilsulfonamidas é importante, visando sua futura aplicação como agroquímicos.

A atividade antifúngica contra *Botrytis cinerea* dos alilditiocarbimatos **14a-f** e **15a-f** foi avaliada pelo método *Poison Food* e observou-se que todos foram ativos. Foi possível determinar o IC<sub>50</sub> de todos os compostos, e esses dados indicaram que os compostos **14c** e **14d** os mais promissores no tocante à sua atividade antifúngica.

Além disso, os alilditiocarbimatos apresentaram inibição na faixa de 76-87% quando testados na concentração de 0,5 mmol/L, enquanto que os precursores sintéticos, os brometos de Morita-Baylis-Hillman **12** e **13**, apresentaram inibições de 50 e 44% respectivamente, nesta mesma concentração. Este fato indica que a introdução das unidades ditiocarbimato nos brometos de Morita-Baylis-Hillman corresponde a uma estratégia vantajosa para a obtenção de fungicidas mais eficientes.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho foram preparadas quatro sulfonamidas primárias, três adutos de Morita-Baylis-Hillman e dois brometos derivados, nove sulfonilditiocarbimatos de potássio, oito sais de tetrabutilamônio de complexos de zinco com sulfonilditiocarbimatos, sete sais de tetrabutilamônio de complexos de zinco com sulfoniltritiocarbimatos, quatro sais de tetrabutilamônio de dissulfetos derivados de ditiocarbimatos, quatro sais de tetrabutilamônio de trissulfetos derivados de ditiocarbimatos, onze alilsulfonamidas e doze alilditiocarbimatos (**Figura 42**, pág. 109).

Os compostos foram caracterizados por temperaturas de fusão, análises elementares de C, H e N, espectrometria de massas, espectroscopias no infravermelho, de ressonância magnética nuclear de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ . Ademais, os compostos das séries **5a-k**, **14a-f** e **15a-f**, tiveram sua estereoquímica *Z* confirmada por experimentos de NOEdif e difração de raios-x (**Figura 42**, pág. 109).

A atividade vulcanizadora dos complexos de zinco(II) **6a-e**, **6h-j**, **7a-e**, **7h** e **7j**, dos dissulfetos **8a-d** e trissulfetos **9a-d** e os novos compostos alilditiocarbimatos de tetrafenilfosfônio **14a-e** foi avaliada e indicou que todos os compostos são ativos na vulcanização da borracha natural e atuam de forma lenta quando comparados com os aceleradores de referência. Entretanto, as propriedades mecânicas apresentadas pelos artefatos vulcanizados com os novos aceleradores foram na maioria dos casos melhores ou equiparáveis àquelas obtidas com o uso de aceleradores comerciais.

Os tritiocarbimatos de zinco **7a-e**, **7h** e **7j** mostraram um bom potencial agroquímico para o controle de requeima e, principalmente da pinta preta da batata. Os complexos contendo cadeias alifáticas foram mais ativos que os análogos aromáticos, sendo o composto **7h** o mais promissor da série, apresentando resultados similares ao fungicida protetor mancozeb.

A atividade antifúngica das alilsulfonamidas **5a-k** e das sulfonamidas primárias **2a-k** foram testadas *in vitro* contra *Colletotrichum gloeosporioides* pelo método *Poison Food*. Os compostos **5a**, **5g** e **5j** são os mais promissores, sendo consideravelmente mais ativos que as sulfonamidas primárias correspondentes **2a**, **2g** e **2j**. A atividade antifúngica dos alilditiocarbimatos **14a-f** e **15a-f** também foi avaliada pelo método *Poison Food* em diferentes concentrações contra *Botrytis cinerea*. Todos os compostos apresentaram atividade antifúngica e os compostos **14c** e **15d** foram os mais ativos, com  $\text{IC}_{50}$  iguais a 50 e 94  $\mu\text{mol/L}$ , respectivamente. Os compostos são mais

ativos que os brometos de Morita-Baylis-Hillman precursores, mas foram menos ativos que o fungicida comercial dimetilditiocarbamato de zinco.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABU-YOUSEF, I. A., RYS, A. Z., HARP, D. N. Preparation and reactivity of unsymmetrical di- and trisulfides. *Journal of Sulfur Chemistry*, v.24, p. 15-24, 2006.

AGGARWAL, V. K.; FULFORD, S. Y.; LLOYD-JONES, G. C. Re-evaluation of the mechanism of the BH reaction-implications for asymmetric catalysis. *Angew. Chem Int. Ed.*, v.44, p. 1706-1708, 2005.

AKIBA, M.; HASHIM, A. S. Vulcanization and crosslinking in elastomers. *Progress in Polymer Science*, v.22, p. 475-521, 1997.

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. 288f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica)-Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, 2009.

ALVES, L. C., RUBINGER, M. M. M., TAVARES, E. C., JANCZAK, J., PACHECO, E. B. A. V., VISCONTE, L. L. Y. V. Syntheses, spectroscopic characterization, crystal structure and natural rubber vulcanization activity of new disulfides derived from sulfonyldithiocarbimatos. *Journal of Molecular Structure*, v.1048, p. 244-251, 2013.

ALVES, L. C.; RUBINGER, M. M. M.; LINDEMANN, R. H.; PERPÉTUO, G. J.; JANCZAK, J.; MIRANDA, L. D. L., ZAMBOLIM L.; OLIVEIRA, M. R. L. Syntheses, crystal structure, spectroscopic characterization and antifungal activity of new N-R-sulfonyldithiocarbimate metal complexes. *J. Inorg. Biochem.*, v.103, p. 1045-1053, 2009.

AMARANTE, G. W.; MILAGRE, H. M. S.; VAZ, B. G.; FERREIRA, B. R. V.; EBERLIN, M. N.; COELHO, F. Dualistic nature of the mechanism of the Morita-Baylis-Hillman reaction probed by electrospray ionization mass spectrometry. *J. Org. Chem.*, v.74, p. 3031-3037, 2009.

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

AMIM, R. S., OLIVEIRA, M. R. L., PERPÉTUO, G. J., JANCZAK, J., MIRANDA, L. D. L., RUBINGER, M. M. M. Syntheses, crystal structure and spectroscopic characterization of new platinum(II) dithiocarbimato complexes. *Polyhedron*, v. 27, p.1891-1897, 2008.

AMORIM, L. Avaliação de doenças. In: BERGAMIN FILHO, A.; KIMATI, H.; AMORIM, L. (Eds.). Manual de fitopatologia: princípios e conceitos. 3. ed. São Paulo: Agronômica Ceres, p. 647, 1995.

BASAVIAIAH, D., KRISHNAMACHARYULU, M., RAO, A. J. The aqueous trimethylamine mediated Baylis-Hillman reaction. *Synthetic communications*, v.30, p. 2061-2069, 2000.

BASAVIAIAH, D.; RAO, A. J.; SATYANARAYANA, T. Recent Advances in the Baylis-Hillman Reaction and Applications. *Chemical Reviews*, v. 103, p. 811-892, 2003.

BASAVIAIAH, D.; VEERARAGHAVIAIAH, G. The Baylis-Hillman reaction: a novel concept for creativity in chemistry. *Chemistry Society Review*, v. 44, p. 68-78, 2012.

BATISTA, D. C., LIMA, M. A., HADDAD, F., MAFFIA, L. A., MIZUBUTI, E. S. G. Validation of decision support systems for tomato early blight and potato late blight, under Brazilian conditions. *Crop Protection*, v.25, 664-667, 2006.

BLOW, C. M.; HEPBURN, C. Rubber and Technology Manufacture. 2<sup>a</sup> ed., Butterworths, London, 1982.

BRADER, L. Needs and directions for plant protection in developing countries: the FAO view. FAO Plant Protection Bulletin, v.36, p.2-8, 1988.

BUCHHOLZ, R; HOFFMAN, H. M. R.  $\alpha$ -Methylidene- and  $\alpha$ -Alkylidene- $\beta$ -lactams from Nonproteinogenic Amino Acids. *Helvetica Chimica Acta*, v.74, p. 1213-1220, 1991.

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.

CANNON, P. F., DAMM, U., JOHNSTON, P. R., WEIR, B. S. *Colletotrichum* – current status and future directions. *Studies in Micology*, v.73, p. 181-213, 2012.

CARTA, F., POTHEN, B., MARESCA, A., TIWARI, M., SINGH, V, SUPURAN, C. T. Carbonic Anhydrase Inhibitors: Inhibition of Cytosolic Carbonic Anhydrase Isozymes II and VII with Simple Aromatic Sulfonamides and Some Azo Dyes. *Chemical Biological & Drug Design*, v.74, p. 196-202, 2009.

CIESIELSKI, A. Introduction to Rubber Technology. RAPRA Technology Limited, Shawbury, United Kingdom. 1999.

COLE, O. D. J. Natural Rubber, In: MORTON, M. Rubber Technology. New York: Van Nostrand Reinhold, 1987, 638 p., cap.5.

COLMAN-ZYSMAN, E., FARRELL, P. G., HARPP, D. N. Desulfurization of aromatic polysulfides with triphenylphosphine. *J. Sulfur Chemistry*, v.25, p. 101-109, 2004.

COLVIN, H.; BULL, C. Sulfur/Olefin Copolymers as Vulcanizing Agents for Rubber. *Rubber Chem. Technol.*, v.68, p. 746-756, 1996.

CORAN, A.Y. Vulcanization. Part V. The Formation of Crosslinks in the System: Natural Rubber-Sulfur-MBT-Zinc Ion. *Rubber Chem. Technol.*, v.37, p. 679-688, 1964.

CORAN, A.Y. Vulcanization. In: Science and Technology of Rubber, Second Edition, New York, Academic Press, cap 7, p. 339, 1994.

COSTA, H. M.; VISCONTE, L. L.Y; NUNES, R. C. R. Aspectos Históricos da Vulcanização. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.13, p. 125-129, 2003.

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. V. Syntheses, crystal structure and spectroscopic characterization of bis(dithiocarbimato)zinc(II) complexes: A new class of vulcanization accelerators. *Inorganica Chimica Acta*, v.383, p. 194-198, 2012.

CUNHA, L. M. G.; SABINO, J. R.; VISCONTE, L. L. Y.; RUBINGER, M. M. M.; OLIVEIRA, M. R. L. Syntheses, crystal structure and spectroscopic characterization of bis(dithiocarbimato)-nickel(II)-complexes: A new class of vulcanization accelerators, *Polyhedron*, v.29, p.2278-2282, 2010.

DIAS, L. C., RUBINGER, M. M. M., BAROLLI, J. P. 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.

DUARTE, H. S. S., ZAMBOLIM, L., CAPUCHO, A. L., JUNIOR, A. F. N., ROSADO, A. W. C., CARDOSO, C. R., PAUL, P. A., MIZUBUTI, E. S. G. Development and validation of a set of standard area diagrams to estimate severity of potato early blight. *Eur J Plant Pathol*. v.137, p. 249-257, 2013.

DUARTE, H. S. S., ZAMBOLIM, L., MIZUBUTI, E. S. G., PÁDUA, J. G., JUNIOR, J. I. R., CARMO, E. L., JUNIOR, A. F. N. The field resistance of potato cultivars to foliar late blight and its relationship with foliage maturity type and skin type in Brazil. *Australasian Plant Pathol*. v.41, p. 139-155, 2012.

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. *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 20, p. 564-568, 2009.

FORT, Y., BERTBE, M. C., CAUBERE, P. The ‘Baylis-Hillman Reaction’ Mechanism and Applications Revisited. *Tetrahedron*, v.48, p. 6371-6384, 1992.

Fungicide resistance action committee. Frac List of plant pathogenic organisms resistant to disease control agents [http://www.frac.info/frac/publication/anhang/List of resistant plant pathogens\\_Jan 2011.pdf](http://www.frac.info/frac/publication/anhang/List%20of%20resistant%20plant%20pathogens_Jan%202011.pdf) (accessed in 08/01/2012).

GARVEY, B. S. J. Accelerators of Vulcanization, In: MORTON, M. Rubber Technology, New York: Van Nostrand Reinhold, 1987, 638p.

GOULART, M. O. F., SOUZA, A. A. S., ABREU, F. C., PAULA, F. S., SALES, E. M., ALMEIDA, W. P., BURIEZ, O., AMATORE, C. Electrochemical Study of Methyl 2-[*p*-Nitrophenyl(hydroxy)methyl]acrylate An Anticancer Drug and Its Reactivity Toward GSH and Oxygen. *Journal of The Electrochemical Society*, v.154, p. 121-129, 2007.

HILL, J. S.; ISAACS, N. S. Mechanism of substitution reactions of acrylic derivatives. *J. Phys. Org. Chem.*, v.3, p. 285-288, 1990.

HOU, Y., ABU-YOUSEF, I. A., DOUNG, Y., HARPP, D. N. Sulfur-atom insertion into the S-S bond—formation of symmetric trisulfides. *Tetrahedron Letters*, v.42, p. 8607-8610, 2001.

HUMMEL, H. U.; KORN, U.; OTTO, P. Dithiocarbimates from sulfonamides Part 3\*. The crystal structure of bis(tetraphenylarsonium)-*N*-(*p*-chlorophenylsulphonyl) hydrate and an *ab initio* MO study on characteristic S-S dihedral angle in dinegative model system [HN=C(S)C-S(S)C=NH]. *Inorganica Chimica Acta*, v.165, p. 99-104, 1989.

INCAVO, J. A; SCHAFER, M. A. Simplified method for the determination of Nnitrosamines in rubber vulcanizates. *Analytica Chimica Acta*, v.557, p. 256- 261, 2006.

ISIK, K., OZDEMIR-KOCAK, F. Antimicrobial activity screening of some sulfonamide derivatives on some *Nocardia* species and isolates. *Microbiological Research*, v.164, p. 49-58, 2009.

JAMES, W. C. An illustrated series of assessment keys for plant disease, their preparation and usage. *Can Plant Dis. Surv.* v.51, p. 39-65, 1971.

KIM, H. S., LEE, H. S., KIM, J. N. Synthesis of Rearranged *N*-Tosyl Aza-Baylis-Hillman Adducts under Acidic Conditions Catalyzed by CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H or Montmorillonite K10. *Bull. Korean Chem. Soc.*, v.30, p. 941-944, 2009.

LI, S., JI, Z., ZHANG, J., GUO, Z., WU, W. Synthesis of 1-Acyl-3-isopropenylbenzimidazolone Derivatives and Their Activity against *Botrytis cinerea*. *J. Agric. Food Chem.* v.58, p. 2668-2672, 2010.

LIESIVUORI, J.; SAVOLAINEN, K. Chapter 5 Dithiocarbamates. *Toxicology*, v.91, p. 37-42, 1994.

LINDELL, S. D., PATTENDEN, L. C., SHANNON, J. Combinatorial chemistry in the agrosiences. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, v.17, p. 4035-4046, 2009.

LIPPOLD, L. S.; DRAEGER, T.; TEICHERT, A.; ESSJOHANN, L. W.; WESTERMANN, B.; ROSAHL, S.; ARNOLD, N. Antioomycete Activity of  $\gamma$  - Oxocrotonate Fatty Acids against *P. infestans*. *J. Agric. Food Chem.*, v.57, p. 9607-9612, 2009.

MAREN, T. H.; Relations between structure and biological activity of sulfonamides, *Annual Rev. Pharmacol. Toxicol.*, v.16, p.309-327, 1976.

MARIANO, R. M., OLIVEIRA, M. R. L., RUBINGER, M. M. M., VISCONTE, L. L. Y. V. Synthesis, spectroscopic characterization and vulcanization activity of a new compound containing the anion bis(4-methylphenylsulfonyldithiocarbimato)zincate(II). *European Polymer Journal*, v.43, p. 4706-4711, 2007.

MARIANO, R. M.; COSTA, H. M. da; OLIVEIRA, M. R. L.; RUBINGER, M. M. M.; VISCONTE, L. L. Y. The behavior of dithiocarbimate derivative as safety accelerator of natural rubber compounds. *Journal of Applied Polymer Science*, v.110, p. 1938-1944, 2008.

MARIANO, R. M.; VISCONTE, L. L. Y.; OLIVEIRA, M. R. L.; RUBINGER, M. M. M. Avaliação de Bis(4-Metilfenilditiocarbimato)Zincato(II) de Tetrabutilamônio como

acelerador em composições de borracha natural. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.18, p. 297-301, 2008.

MARK, J. E.; ERMAN, B.; EIRICH, F. R. Science e Technology of Rubber. Third Edition, 2005.

NIEUWENHUIAZEN, P. J., EHLERS, A. W., HOFSTRAAT, J. W., JANSE, S. R., NIELEN, M. W. F., REEDIJK, J., BAERENDS, E., The First Theoretical and Experimental Proof of Polythiocarbamatozinc(II) Complexes, Catalysts for Sulfur Vulcanization. *Chem. Eur. J.*, v.4, p. 1816-1821, 1998.

NIEUWENHUIZEN, P. J. Zinc accelerator complexes. Versatile homogeneous catalysts in sulfur vulcanization. *Applied Catalysis A: General*, v.207, p. 55-68, 2001.

OLIVEIRA, M. R. L.; de BELLIS, V. M.; Preparation of novel cobalt(III) complexes with dithiocarbimato derived from sulfonamides. *Transition Met. Chem.*, v.24, p. 127-130, 1999.

OLIVEIRA, M. R. L.; PERPÉTUO, G. J.; JANCZAK, J.; RUBINGER, M. M. M. Synthesis, structural and spectroscopic characterization of novel zinc(II) complexes with N-methylsulfonyldithiocarbimato and N-methylsulfonyltrithiocarbimato ligands. *Polyhedron*, v.24, p. 163, 2007.

PAIVA, Y. G., SOUZA, A. A., LIMA-JUNIOR, C. G., SILVA, F. P. L., FILHO, E. B. A., VASCONCELOS, C. C., ABREU, F. C., GOULART, M. O. F., VASCONCELLOS, M. L. A. A. Correlation between Electrochemical and Theoretical Studies on the Leishmanicidal Activity of Twelve Morita-Baylis-Hillman Adducts. *J. Braz. Chem. Soc.*, v.23, p. 894-904, 2012.

POMMER, E., LORENZ, G. Resistance of *Botrytis cinerea* Pers. to dicarboximide fungicides- a literature review. *Crop Protection*, v.1, p. 221-230, 1982.

PRICE, K. E.; BROADWATER, S. J.; JUNG, H. M.; McQUADE, D. T. Baylis-Hillman mechanism: A new Interpretation in aprotic solvents. *Org.Lett.*, v.7, p. 147-150, 2005.

REIS, A., RIBEIRO, F. H. S., MAFFIA, L. A., MIZUBUTI, E. S. G. Sensitivity of Brazilian Isolates of *Phytophthora infestans* to Commonly Used Fungicides in Tomato and Potato Crops. *Plant Disease*, v.89, p. 1279-1284, 2005.

REIS, A., SMART, C. D., FRY, W. E., MAFFIA, L. A., MIZUBUTI, E. S. G. Characterization of Isolates of *Phytophthora infestans* from Southern and Southeastern Brazil from 1998 to 2000. *Plant Disease*, v.87, p. 896-900, 2003.

RODRIGUES, T. T. M. S., BERBEE, M. L., SIMMONS, E. G., CARDOSO, C. R., REIS, A., MAFFIA, L. A., MIZUBUTI, E. S. G. First report of *Alternaria tomatophila* and *A. grandis* causing early blight on tomato and potato in Brazil. *New Disease Report*, v.22, p. 28, 2010.

ROSSLENBROICH, H., STUEBLE, D. *Botrytis cinerea* - history of chemical control and novel fungicides for its management. *Crop Protection*, v.19, p. 557-561, 2000.

ROTEM, J. The genus *Alternaria*: Biology, epidemiology and pathogenicity. St Paul: APS Press. 1994.

SAÍZ-URRA, L. GONZÁLEZ, M. P., COLLADO, I. G., HERNÁNDEZ-GALÁN, R. Quantitative structure–activity relationship studies for the prediction of antifungal activity of *N*-arylbenzenesulfonamides against *Botrytis cinerea*. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, v.25, p. 680-690, 2007.

SANTANA, F. M., GOMES, C. B., ROMBALDI, C., BIANCHI, V. J., REIS, A. Characterization of *Phytophthora infestans* populations of southern Brazil in 2004 and 2005. *Phytoparasitica*, p.1-12, 2013.

SATO, T., HINO, T. Desulfuration of epidithio-2,5-piperazinedione derivatives and their open chain analogs with triphenyl phosphine. *Tetrahedron*, v.32, p. 507-513, 1976.

SEBAUGH, J. L. Guidelines for accurate EC<sub>50</sub>/IC<sub>50</sub> estimation. *Pharmaceut. Statist.*, v.10, p. 128-134, 2011.

SHUMAN, J. L., CHRIST, B. J. Integrating a host-resistance factor into the FAST system to forecast early blight of potato. *American Journal Potato Research*, v.82, p. 9-19, 2005.

SIDDIQUI, N.; PANDEYA, S. N.; KHAN, S. A.; STABLES, J.; RANA, A.; ALAM, M.; ARSHADA, M. F.; BHAT, M. A.; Synthesis and anticonvulsant activity of sulfonamide derivatives-hydrophobic domain. *Bioorg. Med. Chem. Letters*, v.17, p. 255-259, 2007.

SINGH, V.; BATRA, S. Advances in the Baylis-Hillman reaction-assisted synthesis of cyclic frameworks. *Tetrahedron*, v.64, p. 4511-4574, 2008.

TAVARES, E. C., OLIVEIRA, M. R. L., JANCZAK, J., VIEIRA, C. G., ALVES, L. C., CASTRO, R. A., VIEIRA, L. M. M., LINDEMANN, R. H., PERPÉTUO, 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.

THORN, G. D.; LUDWIG, R. A. The dithiocarbamates and related compounds. Elsevier publishing company. Chemistry Section. Amsterdam–New York. 297p. 1962.

VASCONCELLOS, M. L. A. A., LIMA-JUNIOR, C. G. Morita–Baylis–Hillman adducts: Biological activities and potentialities to the discovery of new cheaper drugs. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, v.20, p. 3954-3971, 2012.

WILLIAMSON, B., TUDZYNSKI, B., TUDZYNSKI, P., VAN KAN, J. A. L. *Botrytis cinerea*: the cause of grey mould disease. *Molecular Plant Pathology*, v.8, p. 561-580, 2007.

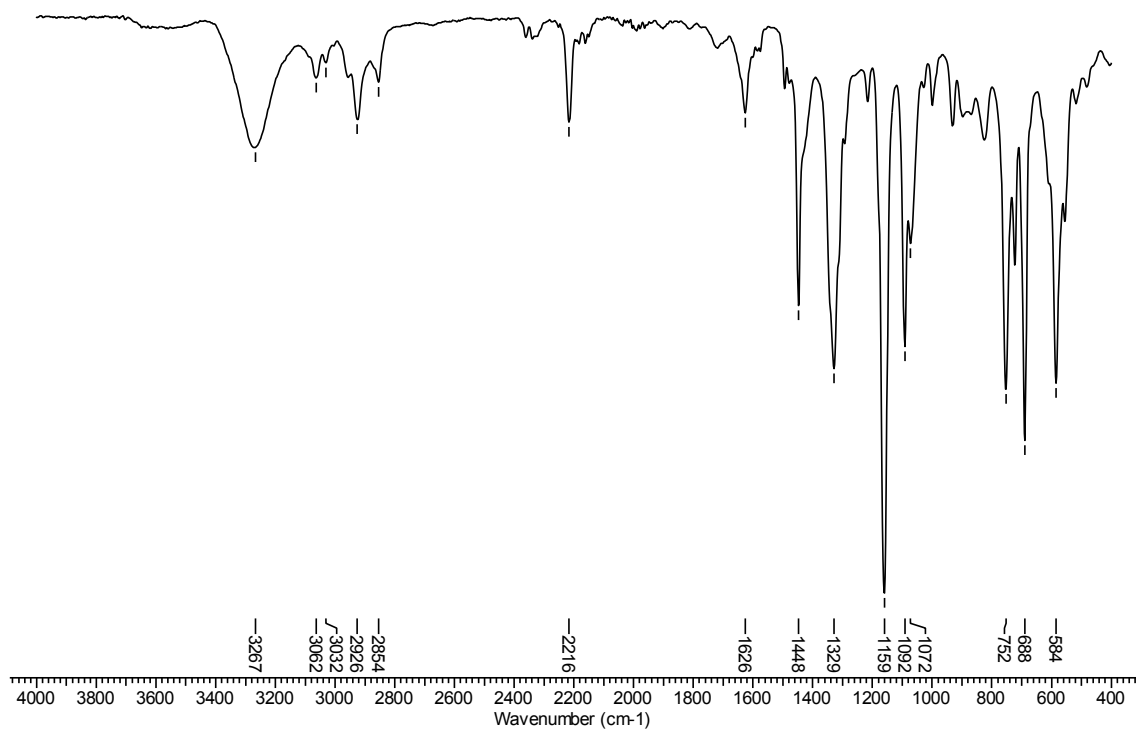
YADAV, L. D. S.; PATEL, R.; SRIVASTAVA, V. P. An easy access to functionalized allyldithiocarbamates from Baylis–Hillman adducts in water. *Tetrahedron Letters*, v.50, p. 1335-1339, 2009.

ZAMBOLIM, L. Fungicidas: benefícios x riscos. Ação Ambiental, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, Minas Gerais, p.24, 1999.

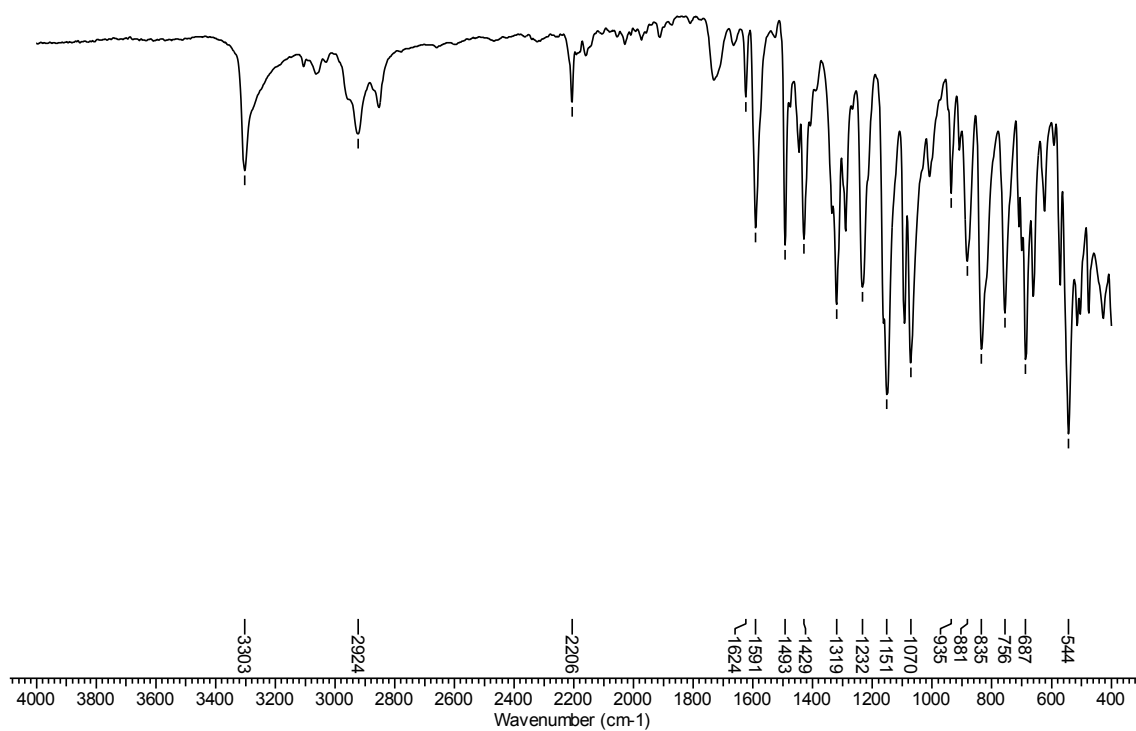
ZAMBOLIM, L., VALE, F. X. R., PEREIRA, A. A., CHAVES, G. M. Controle de doenças causadas por fungos, bactérias e vírus em: VALE, F. X. R., ZAMBOLIM, L. Controle de doenças de plantas cultivadas: grandes culturas. Viçosa: Editora UFV, v.1, 1997.

ZAMBOLIM, L.; PICANÇO, M. C.; SILVA, A. A. da; FERREIRA, L. R.; FERREIRA, F. A. Produtos fitossanitários (fungicidas, inseticidas, acaricidas e herbicidas), Viçosa: DFP, 652 p., 2008.

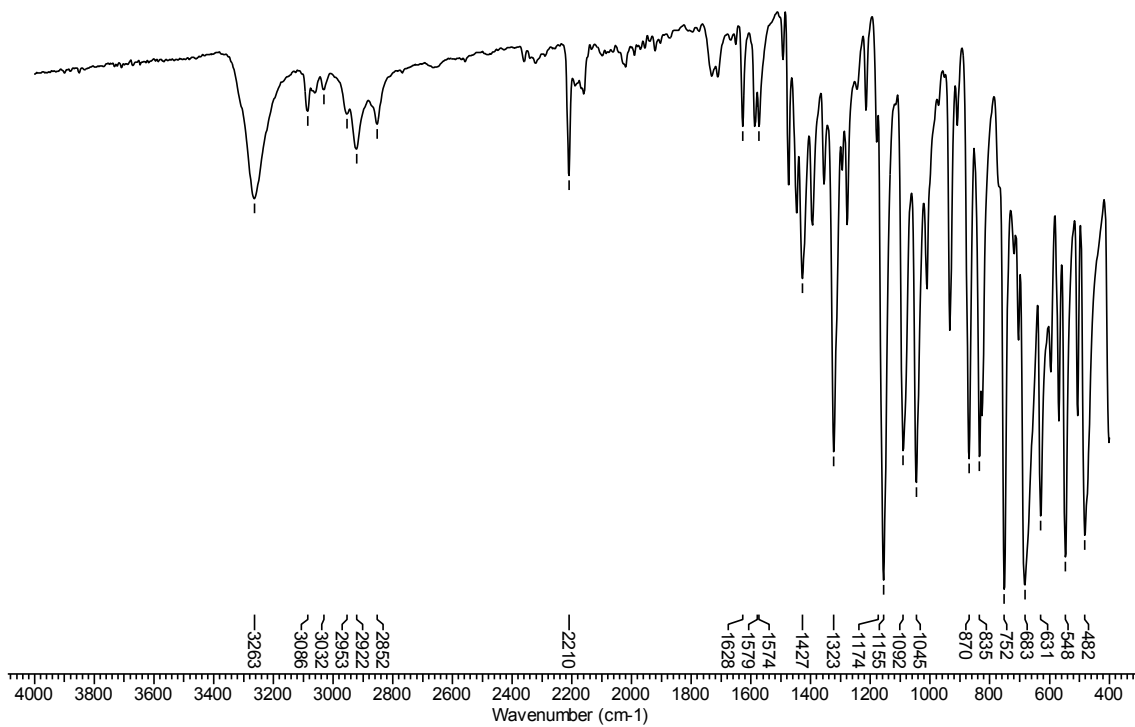
## Anexos



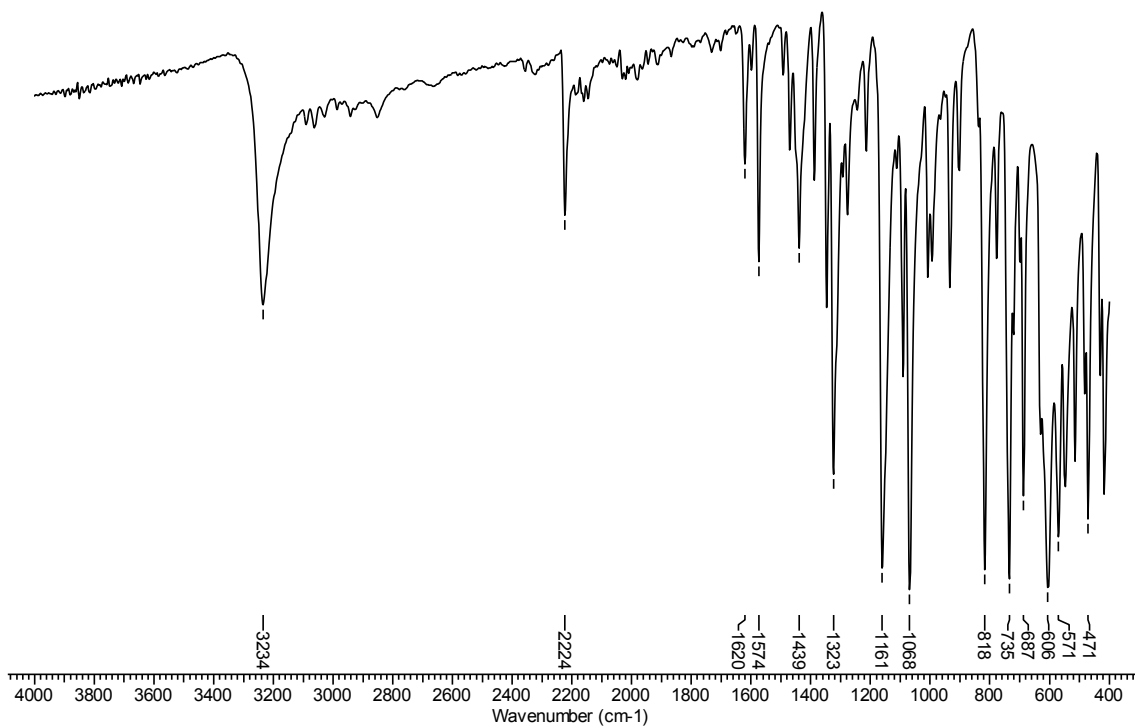
**Figura 58.** Espectro no IV/Reflectância do composto **5a**.



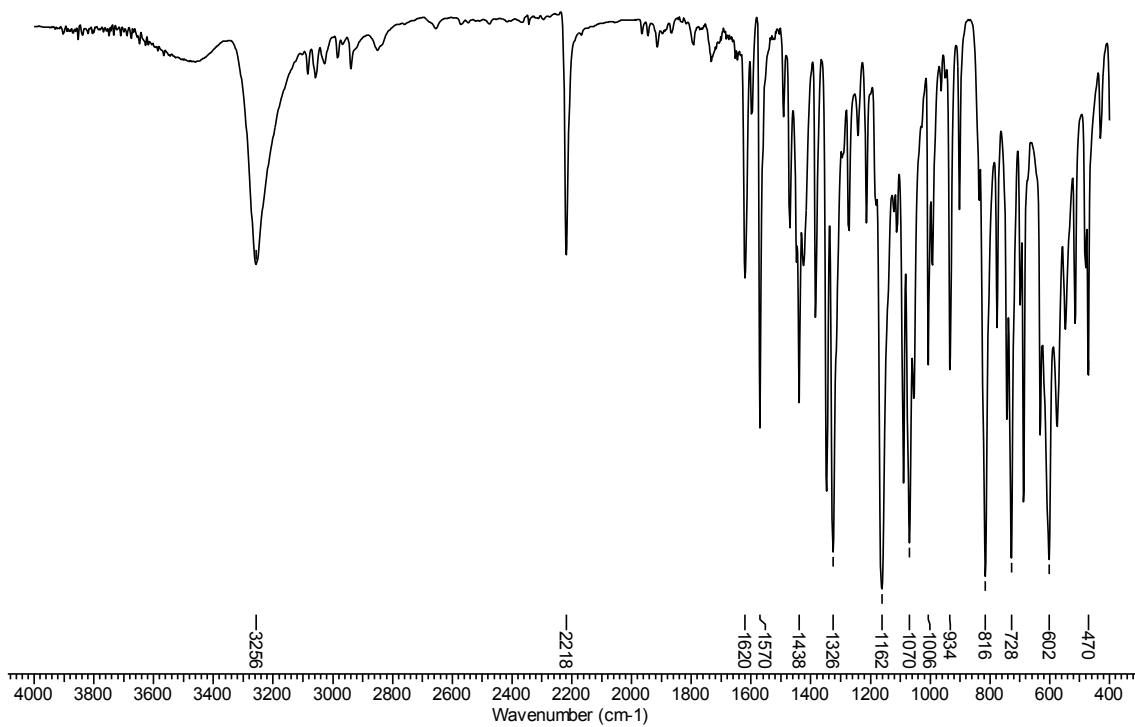
**Figura 59.** Espectro no IV/Reflectância do composto **5b**.



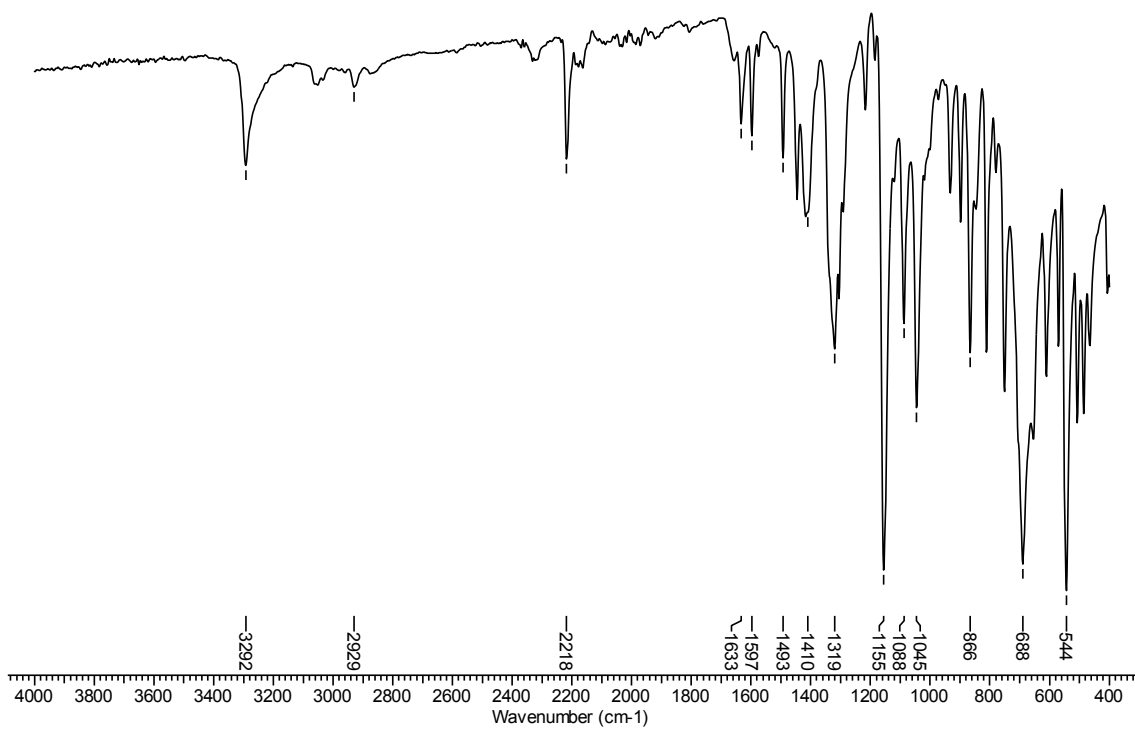
**Figura 60.** Espectro no IV/Reflectância do composto **5c**.



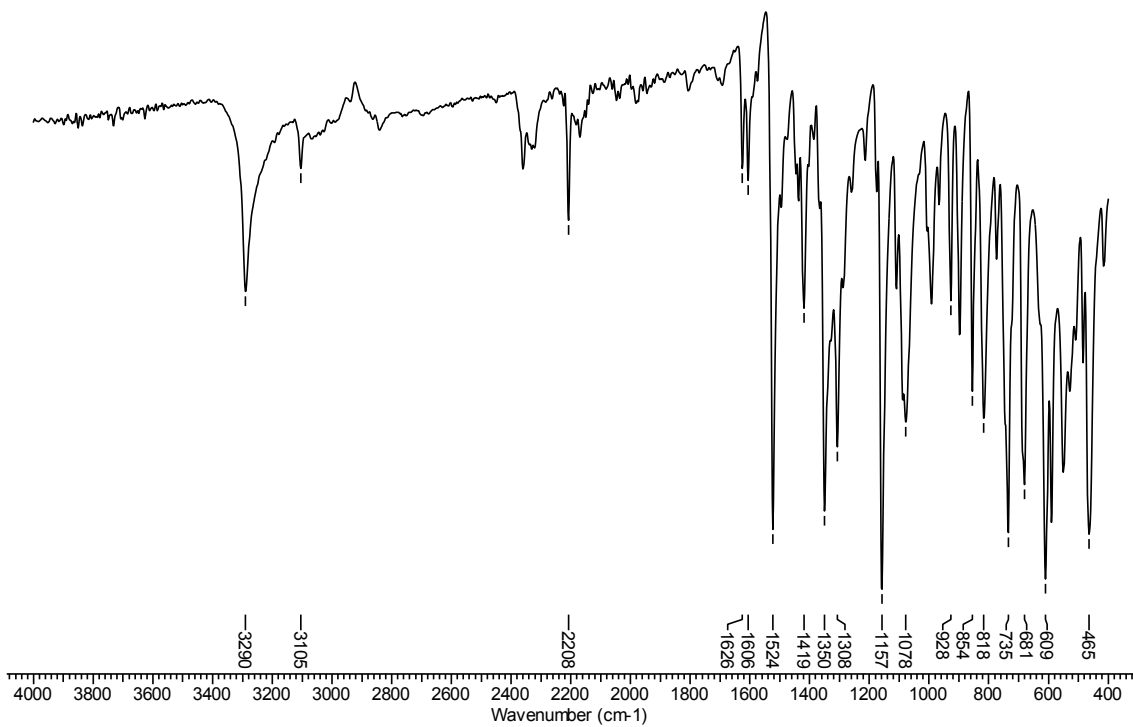
**Figura 61.** Espectro no IV/Reflectância do composto **5d**.



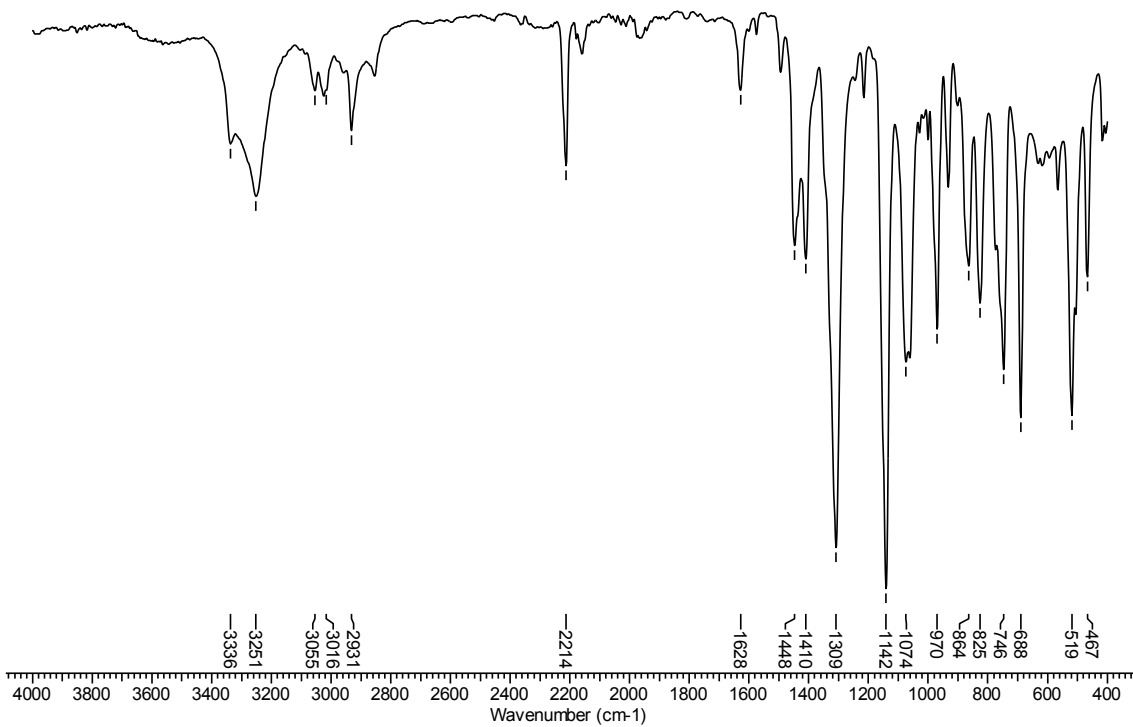
**Figura 62.** Espectro no IV/Reflectância do composto **5e**.



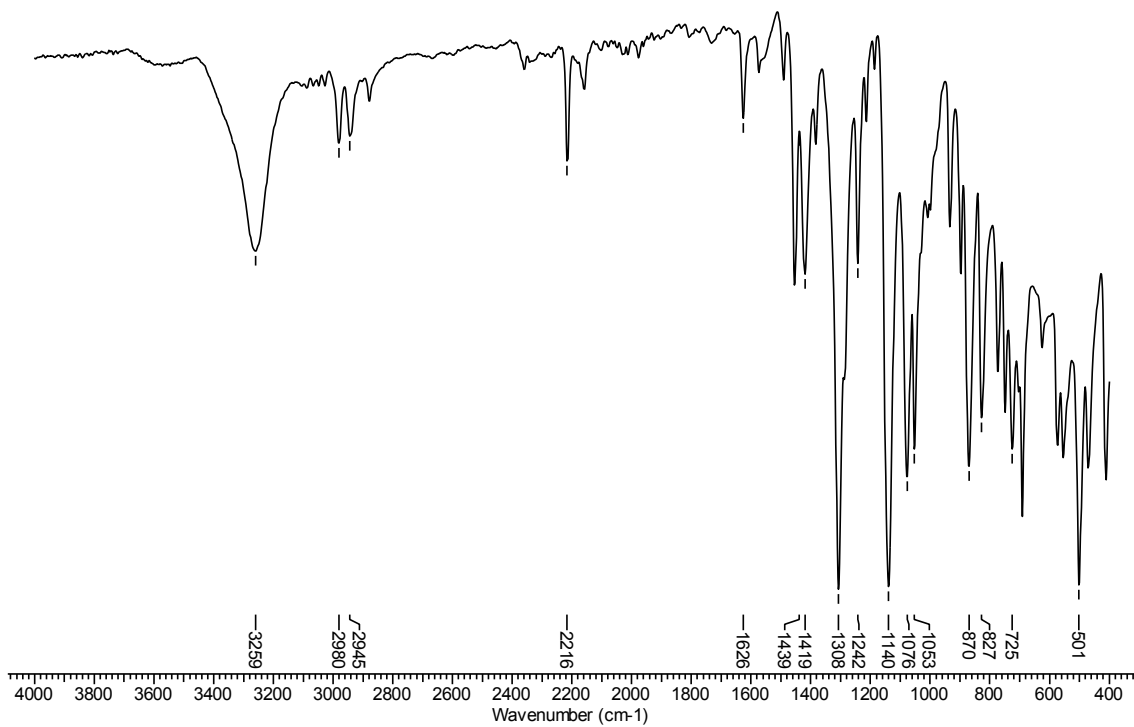
**Figura 63.** Espectro no IV/Reflectância do composto **5f**.



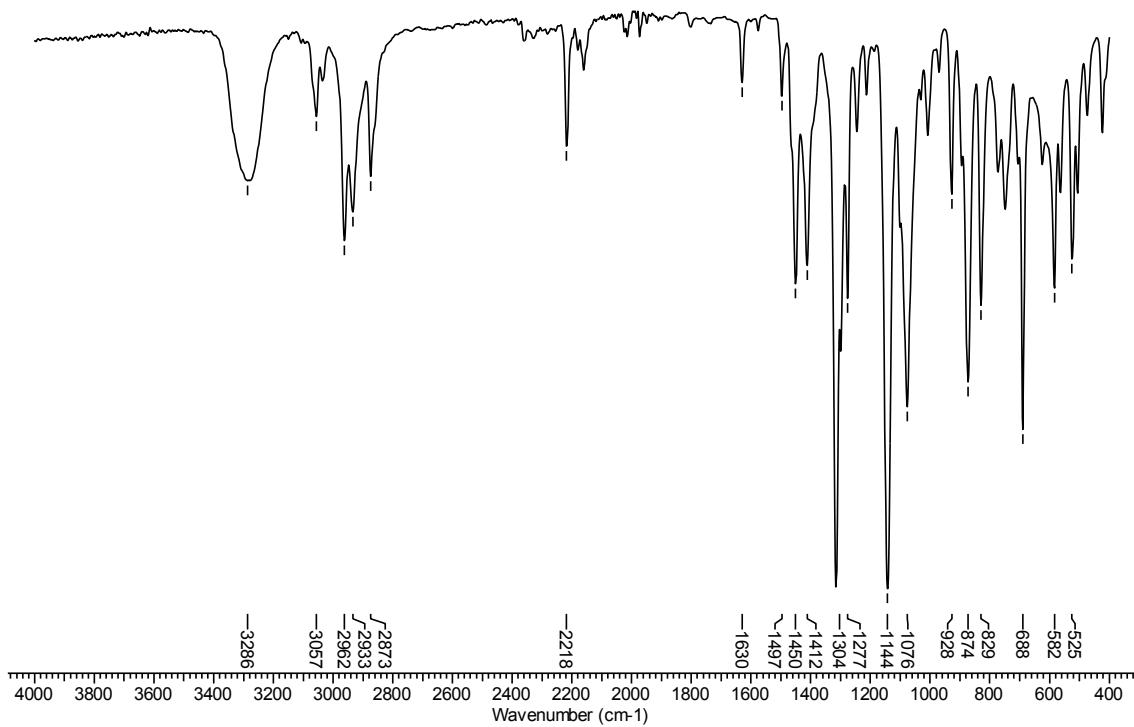
**Figura 64.** Espectro no IV/Reflectância do composto **5g**.



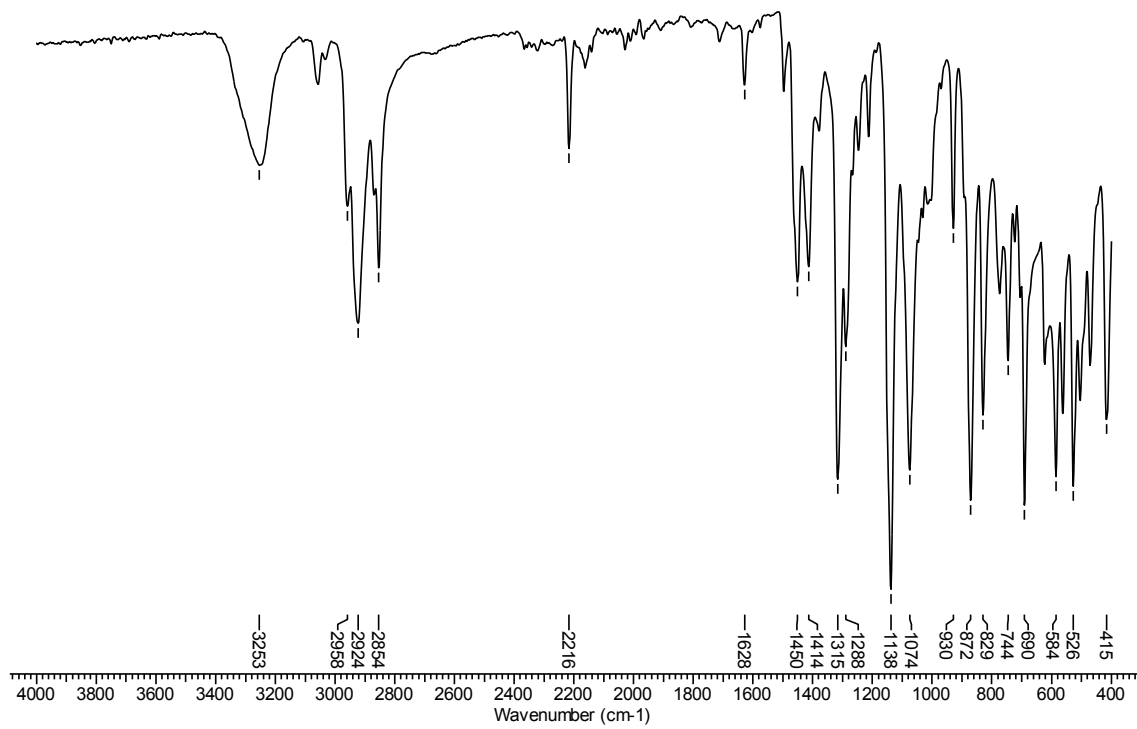
**Figura 65.** Espectro no IV/Reflectância do composto **5h**.



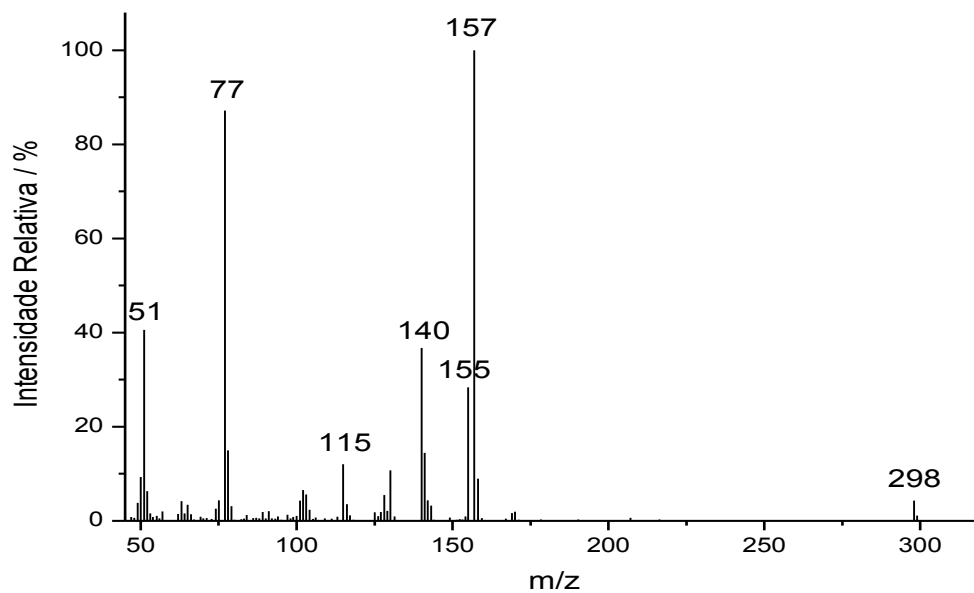
**Figura 66.** Espectro no IV/Reflectância do composto **5i**.



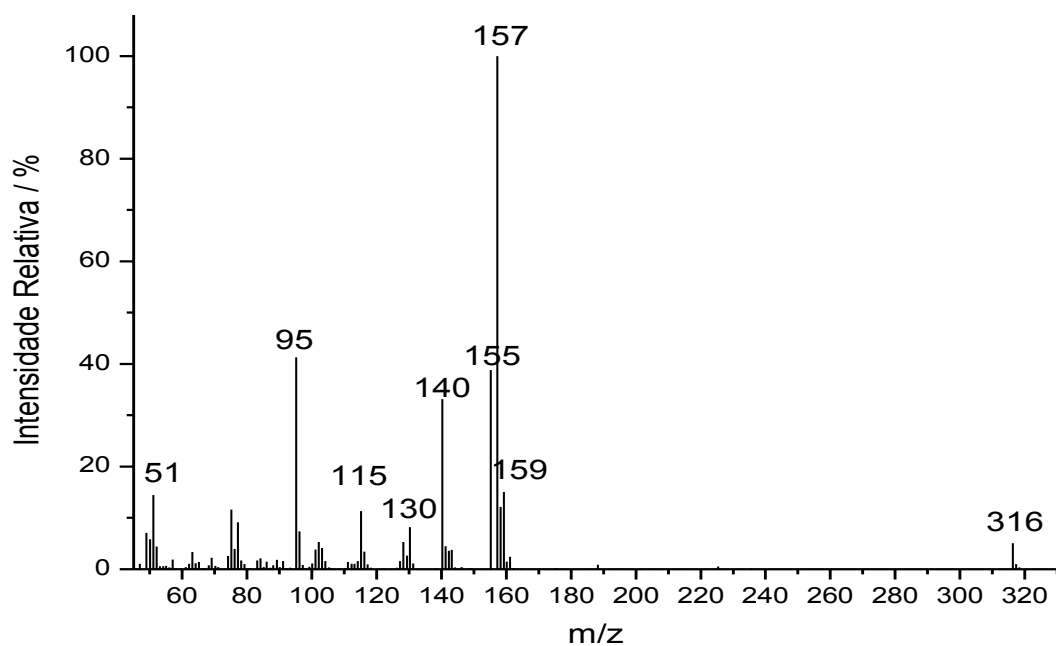
**Figura 67.** Espectro no IV/Reflectância do composto **5j**.



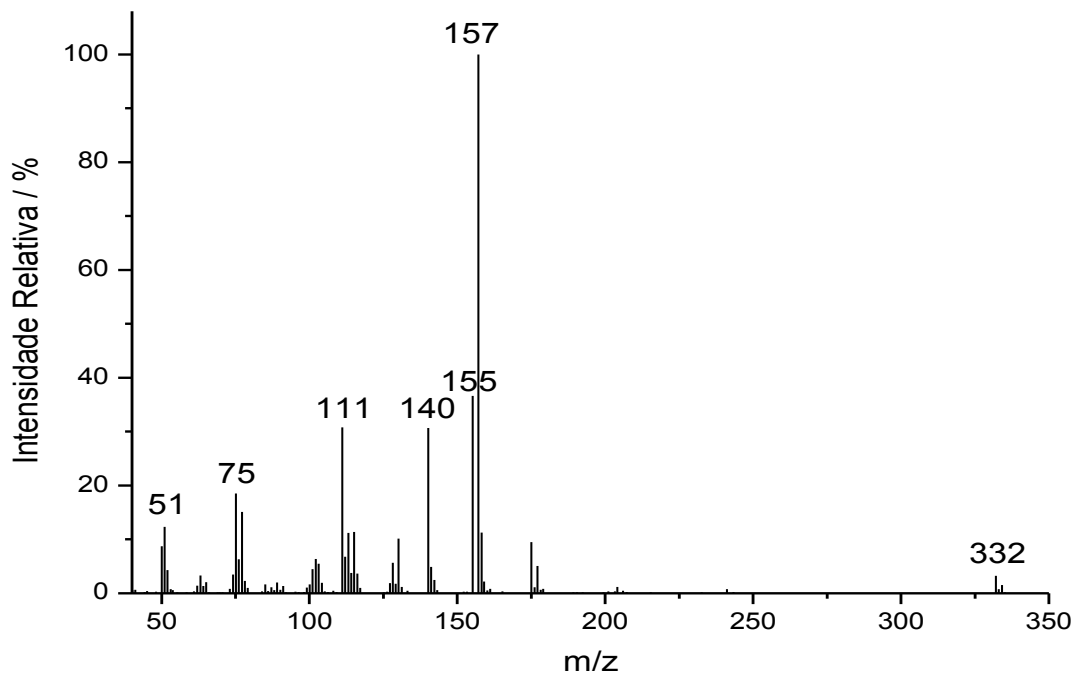
**Figura 68.** Espectro no IV/Reflectância do composto **5k**.



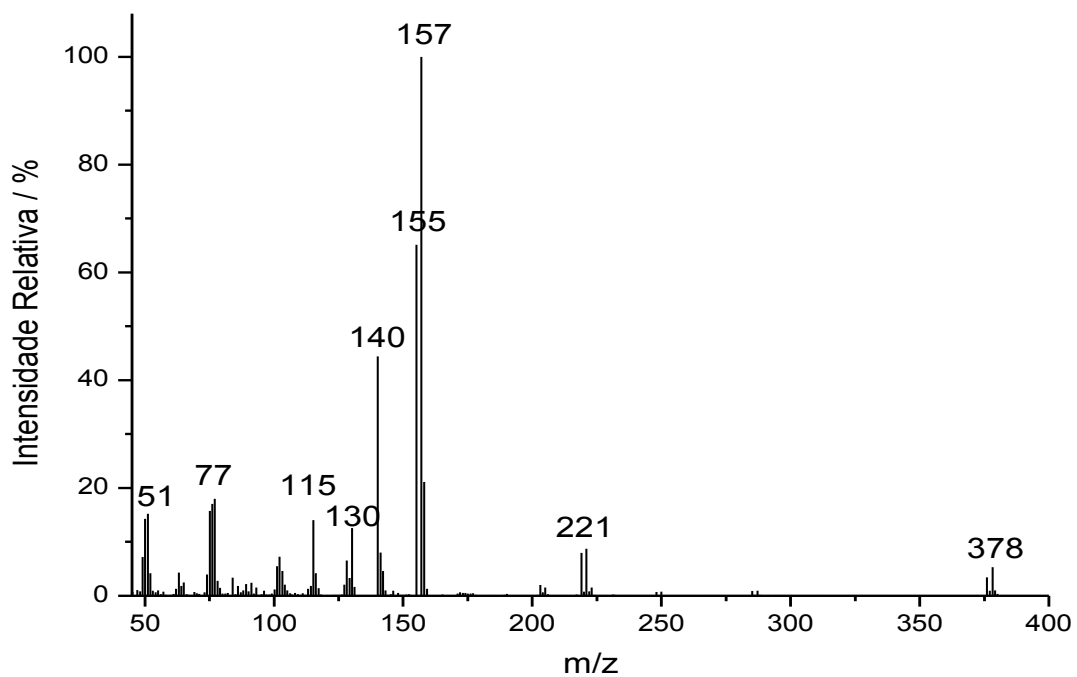
**Figura 69.** Espectro de massas do composto **5a**.



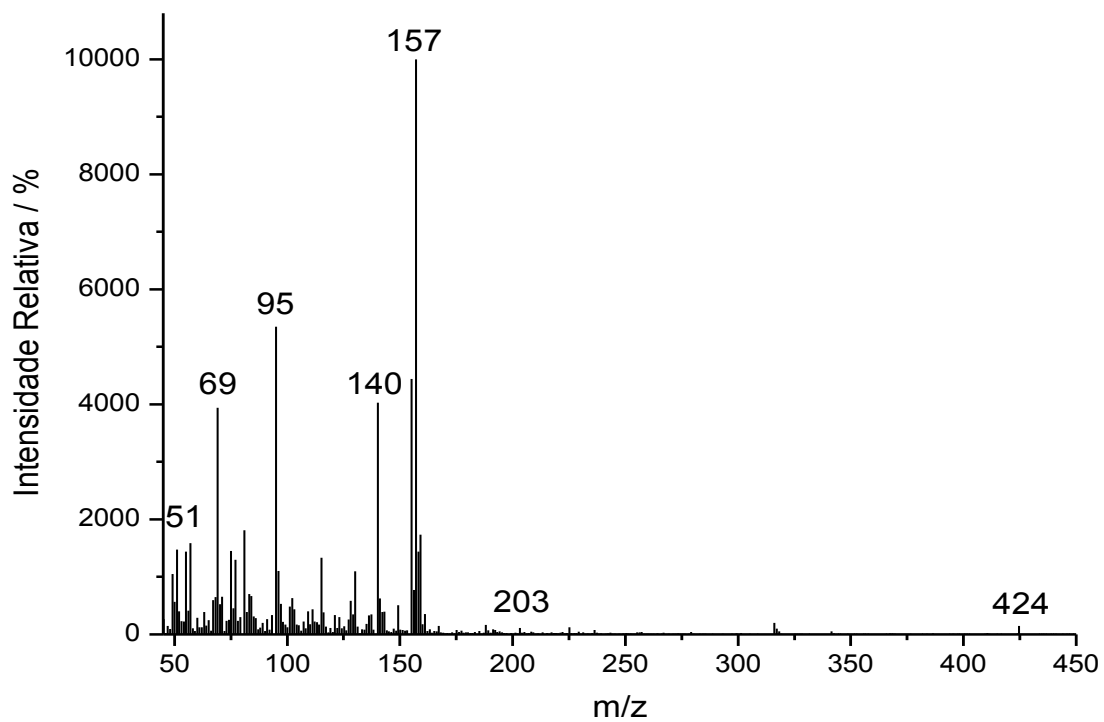
**Figura 70.** Espectro de massas do composto **5b**.



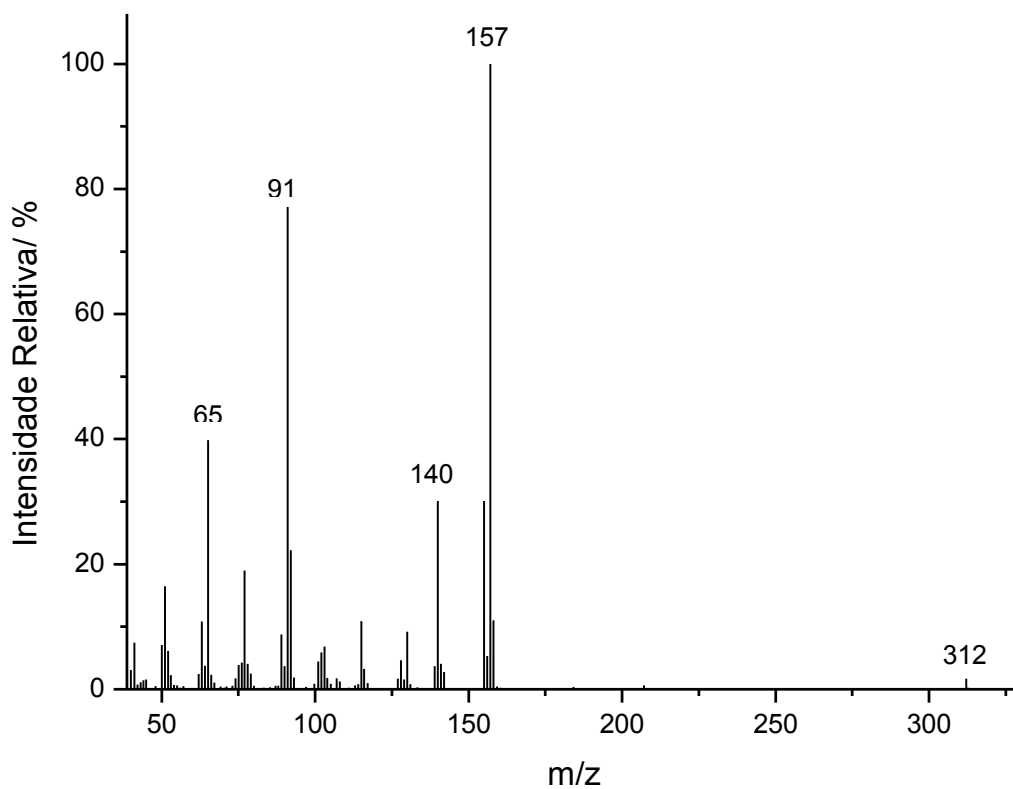
**Figura 71.** Espectro de massas do composto **5c**.



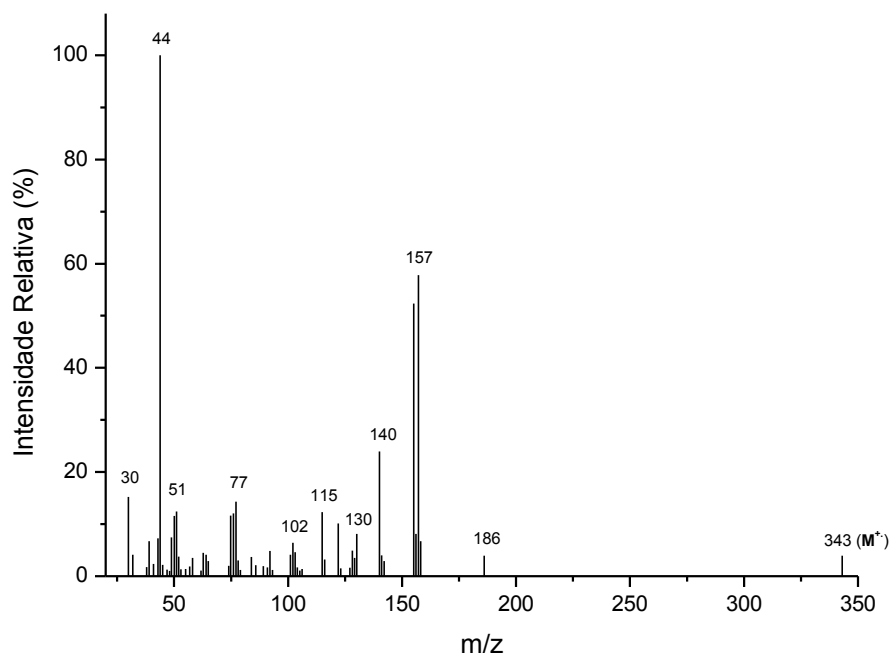
**Figura 72.** Espectro de massas do composto **5d**.



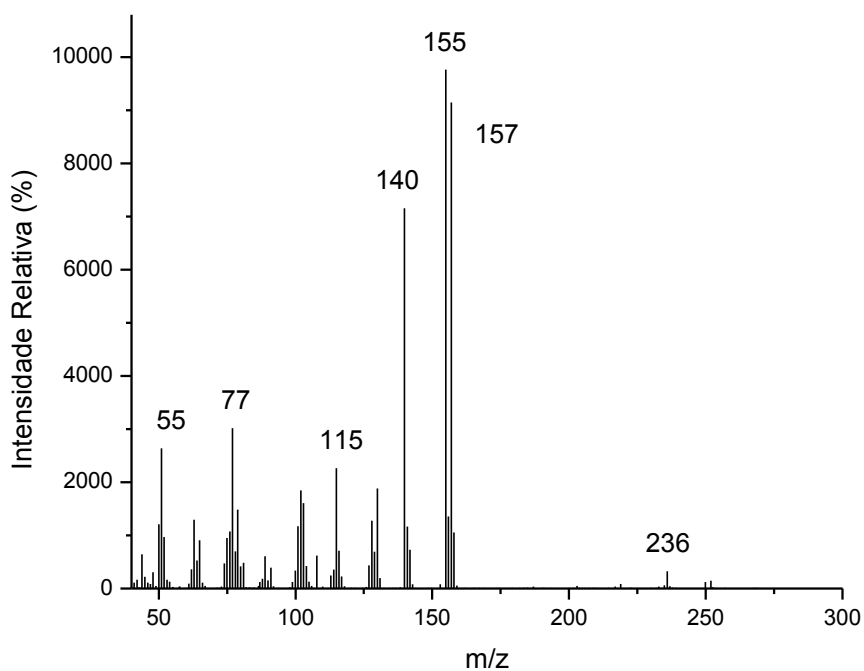
**Figura 73.** Espectro de massas do composto **5e**.



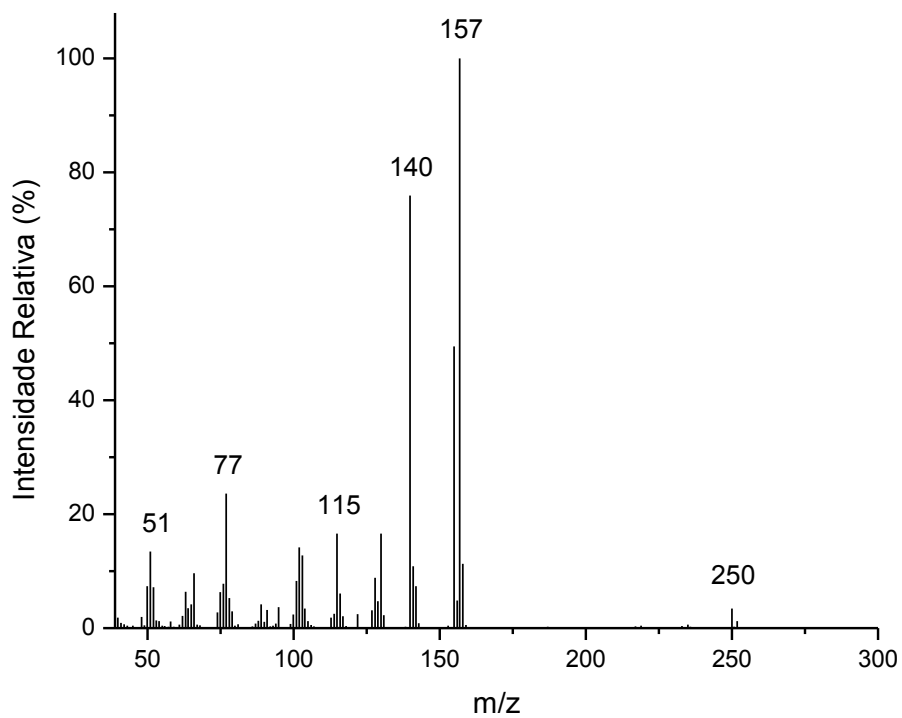
**Figura 74.** Espectro de massas do composto **5f**.



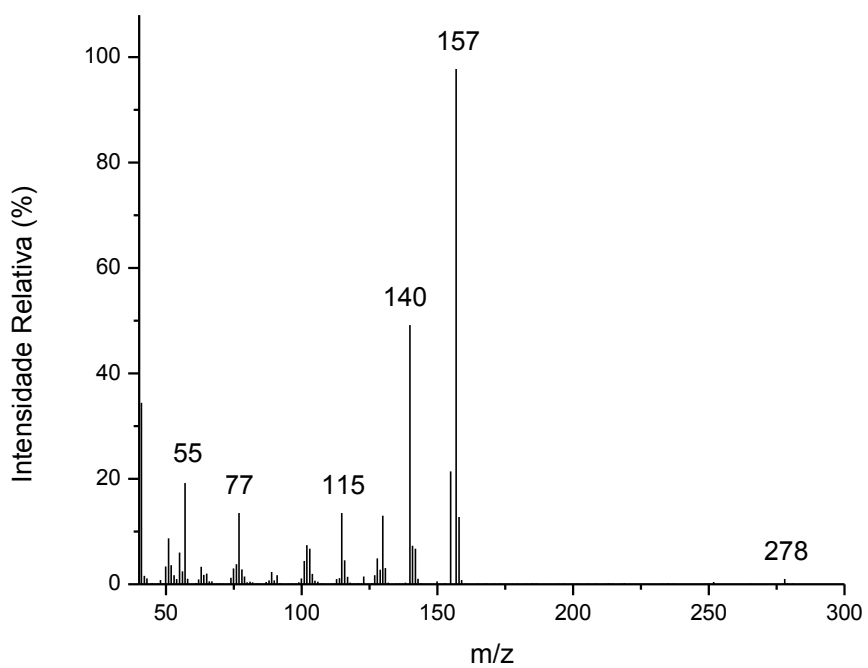
**Figura 75.** Espectro de massas do composto **5g**.



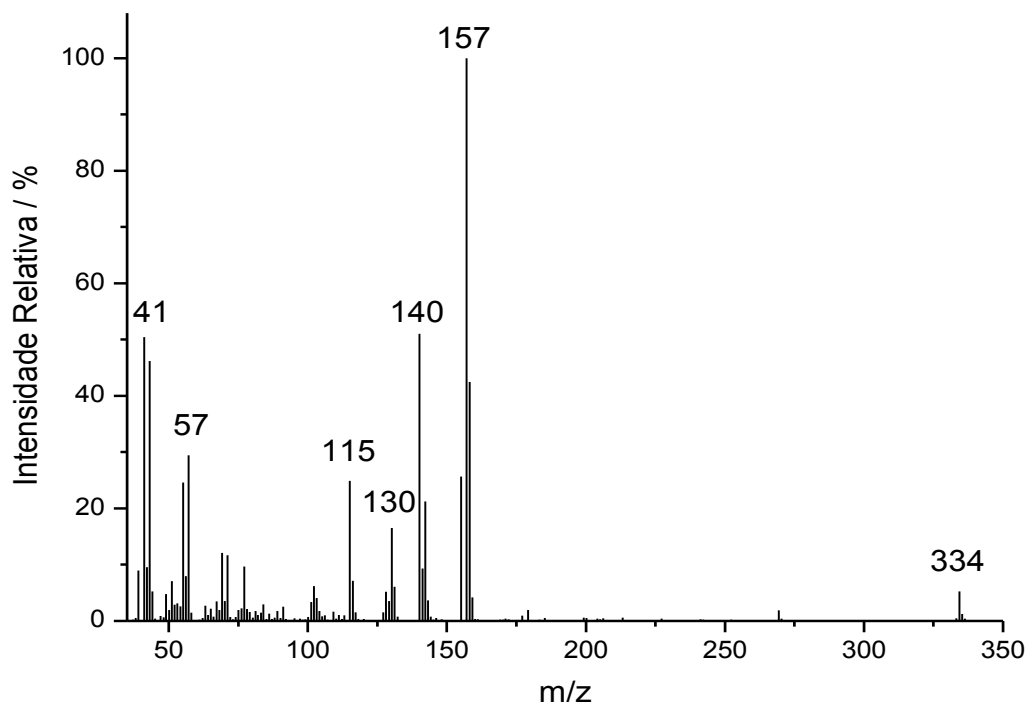
**Figura 76.** Espectro de massas do composto **5h**.



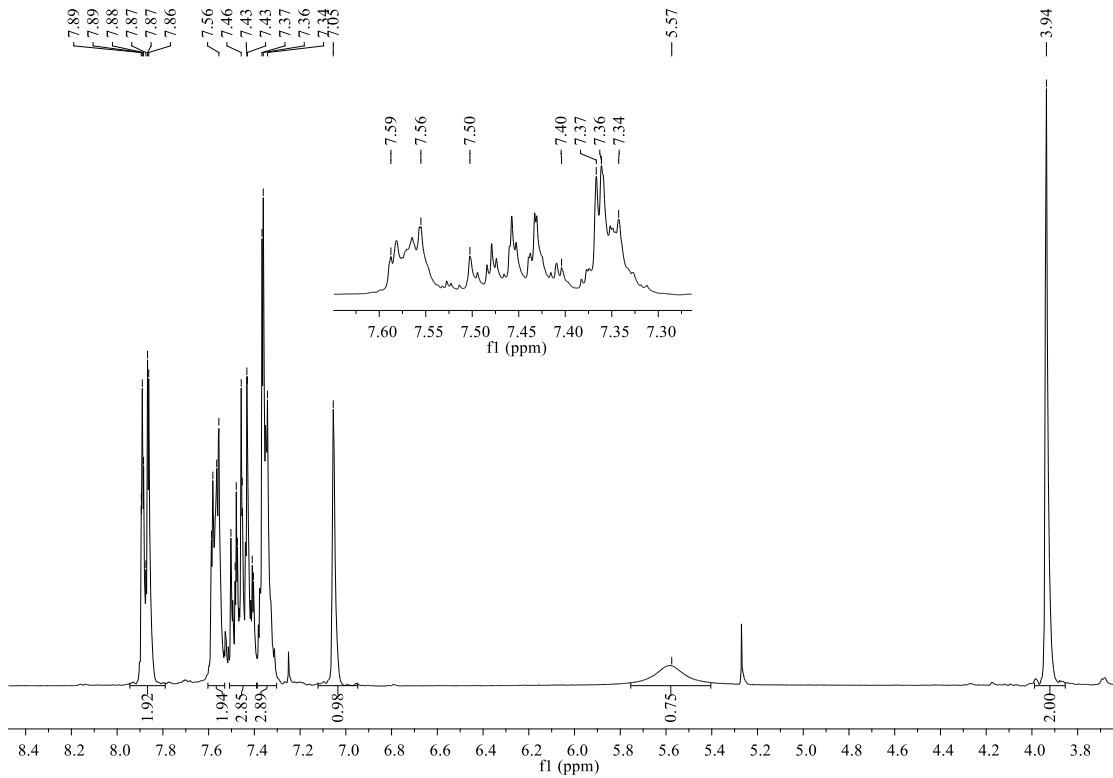
**Figura 77.** Espectro de massas do composto **5i**.



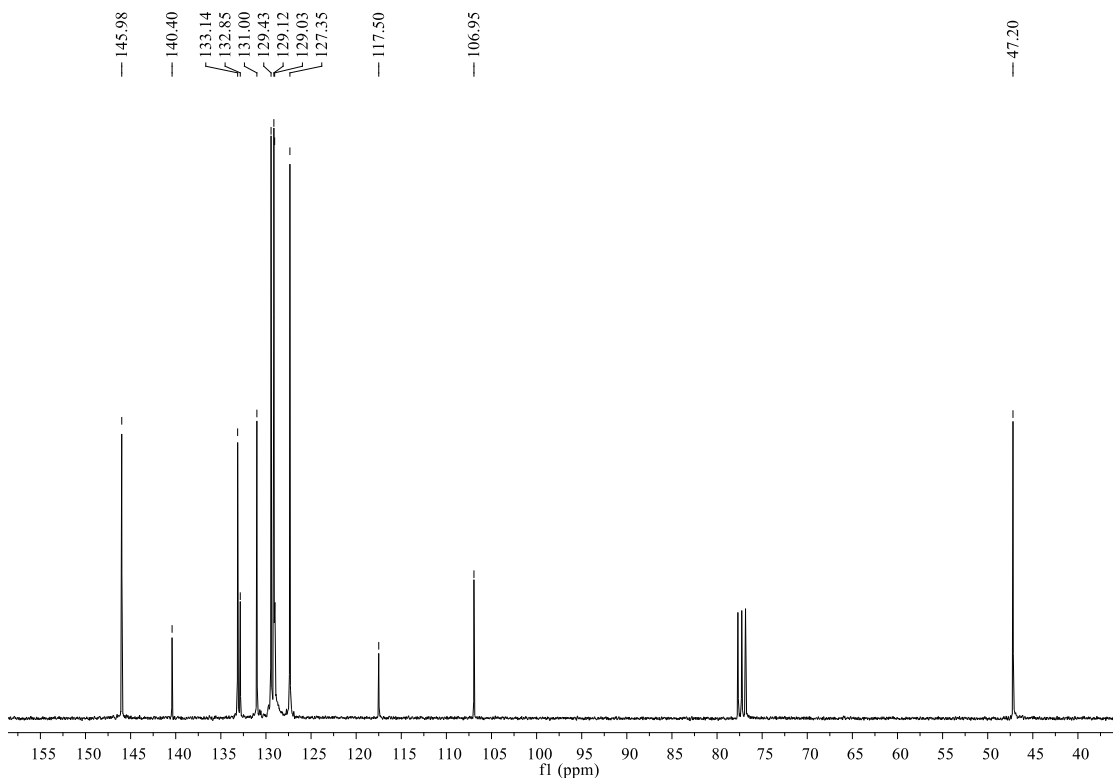
**Figura 78.** Espectro de massas do composto **5j**.



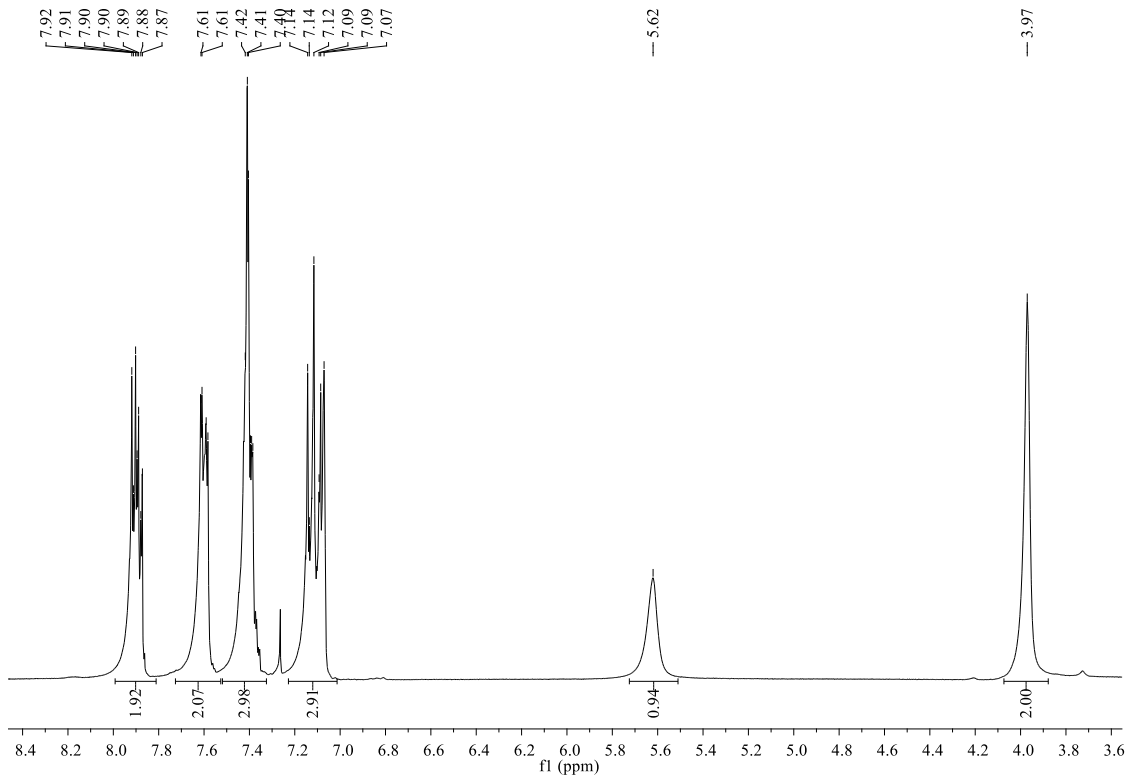
**Figura 79.** Espectro de massas do composto **5k**.



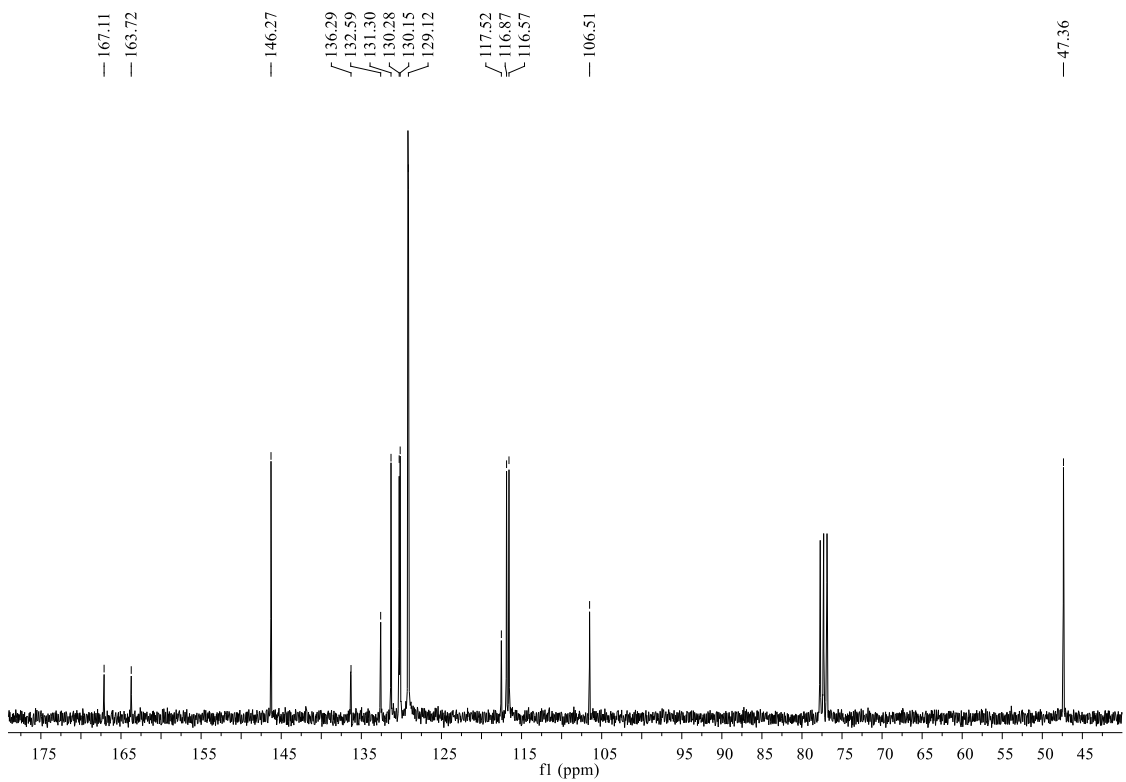
**Figura 80.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto **5a**.



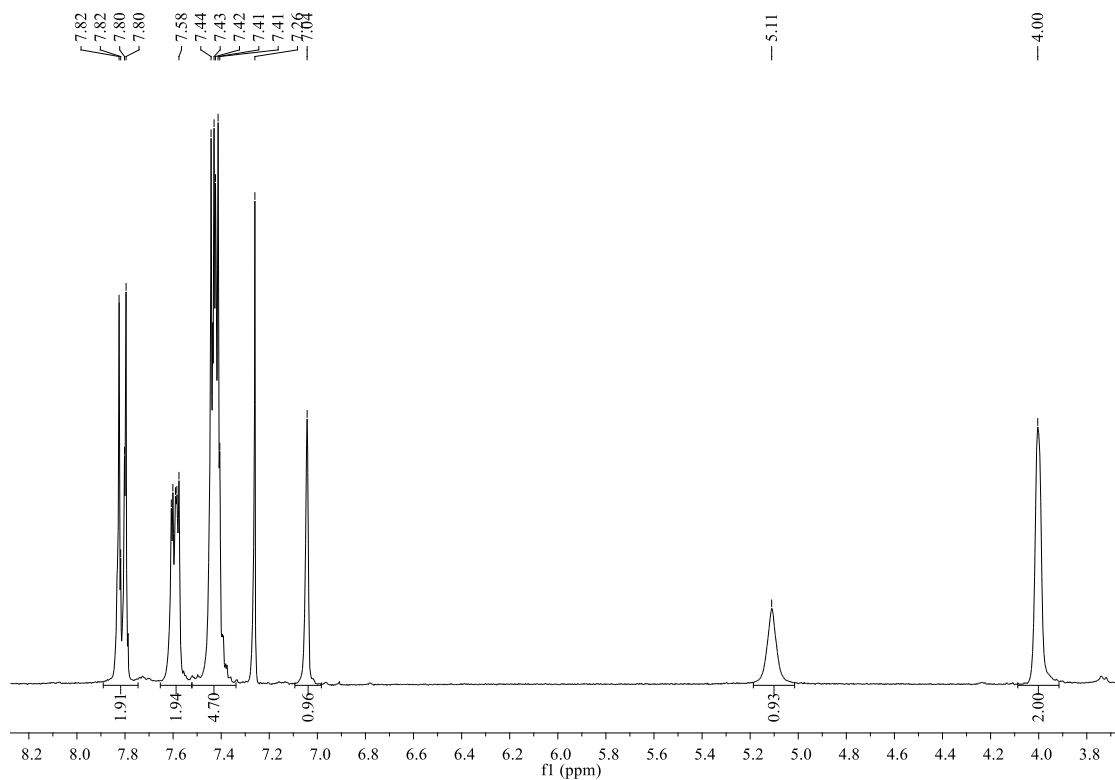
**Figura 81.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto **5a**.



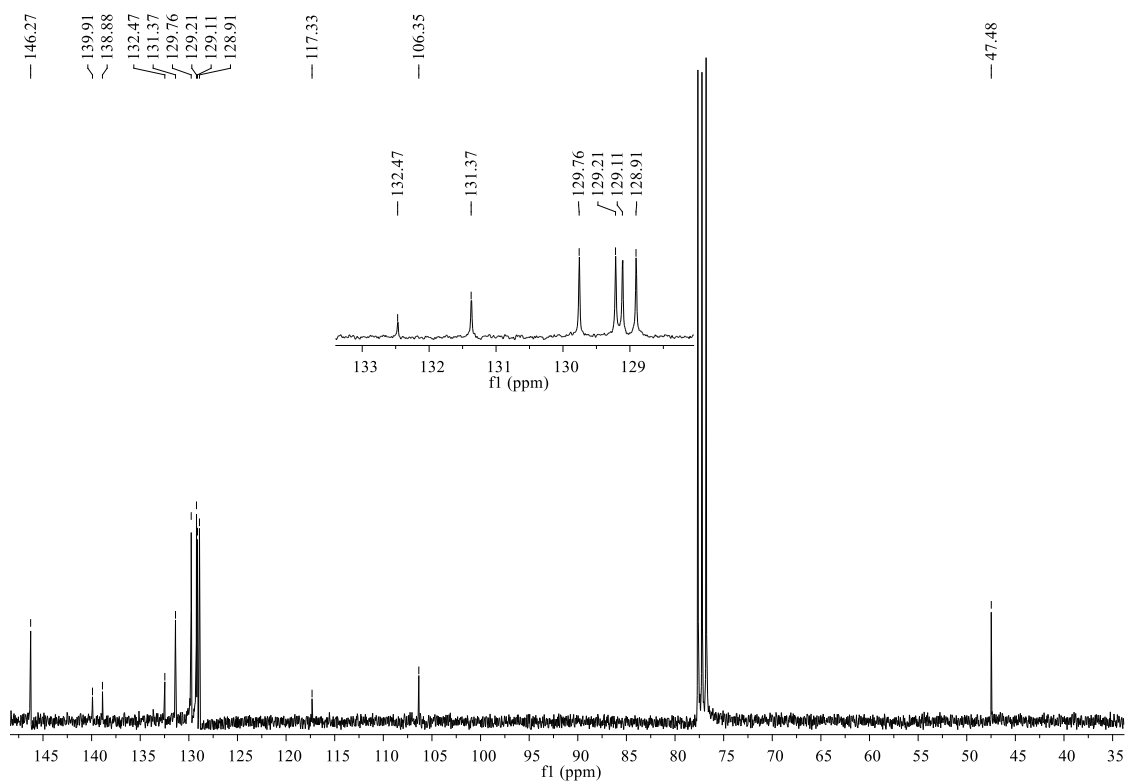
**Figura 82.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto **5b**.



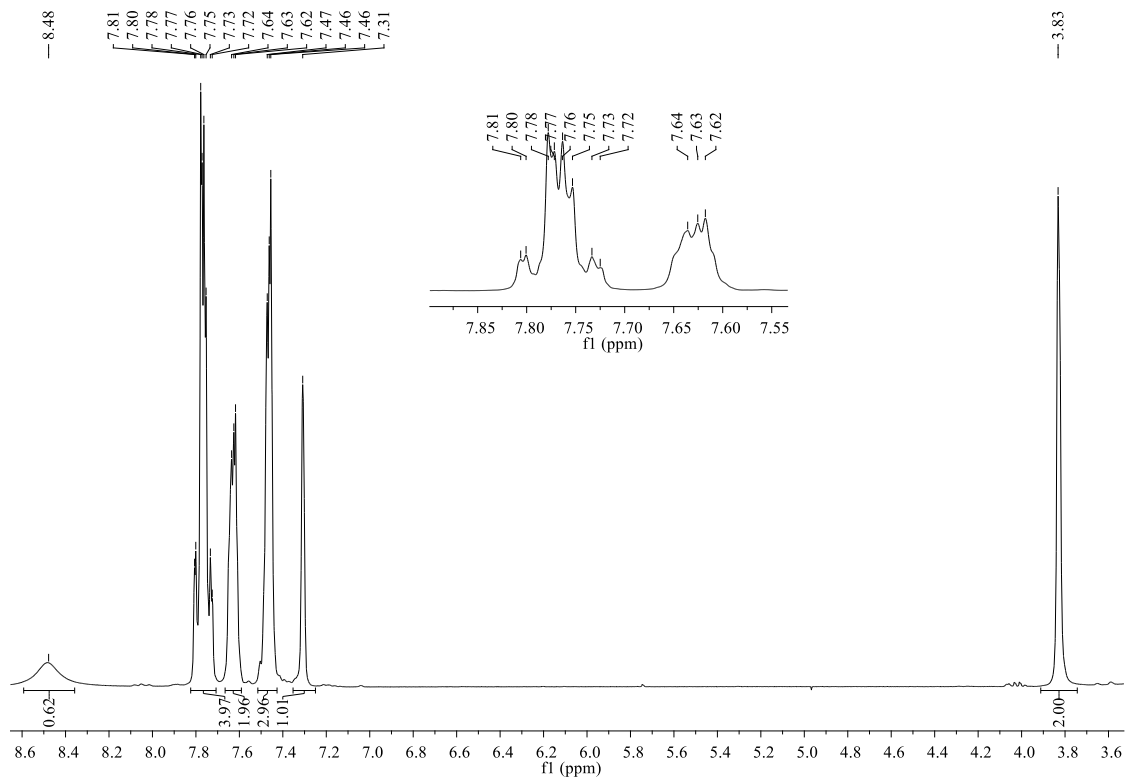
**Figura 83.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto **5b**.



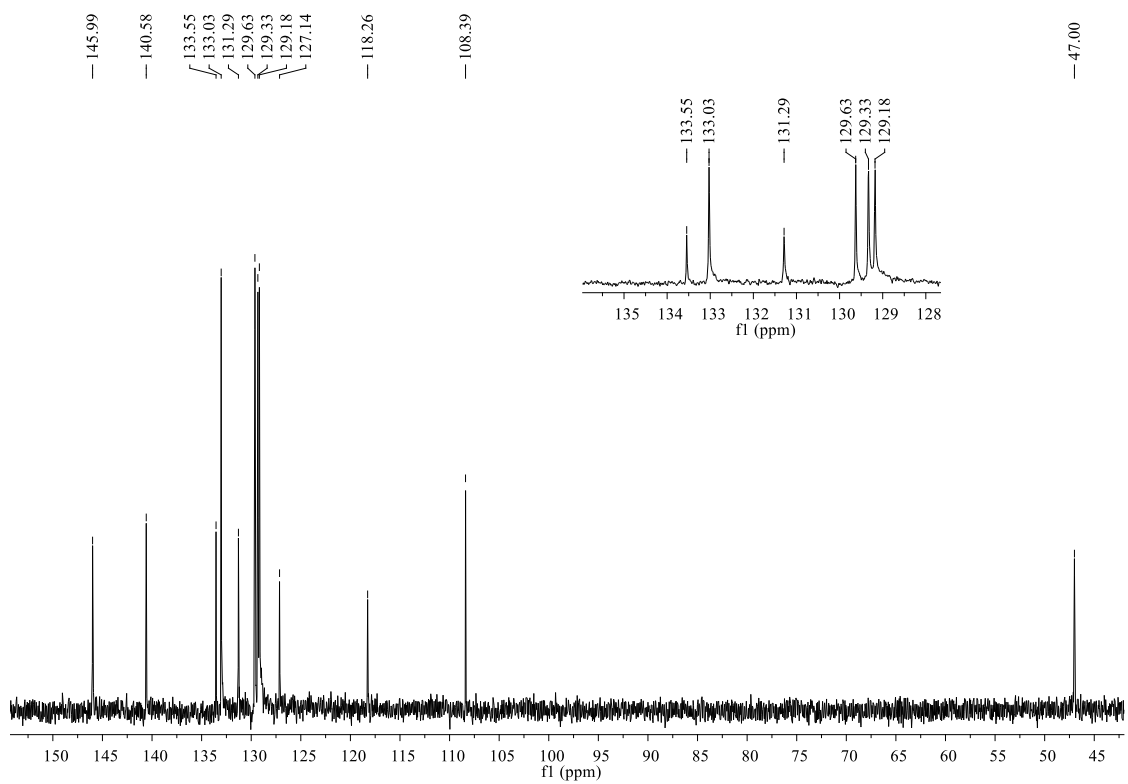
**Figura 84.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto **5c**.



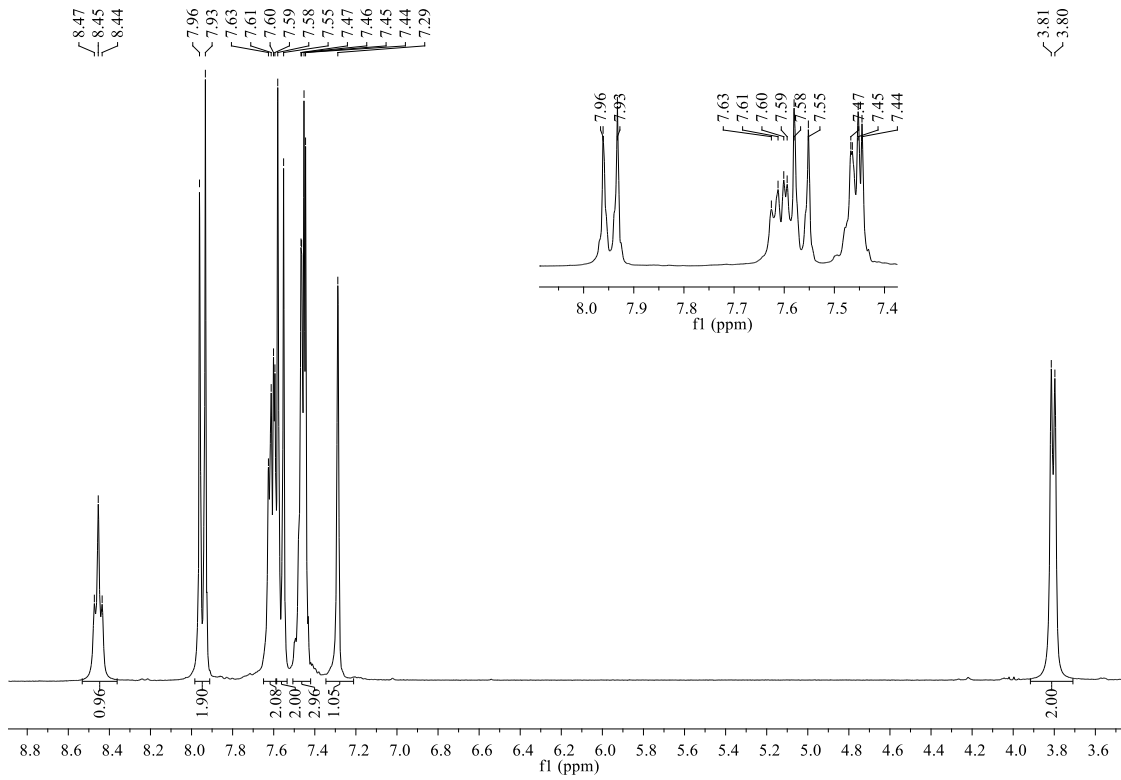
**Figura 85.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto **5c**.



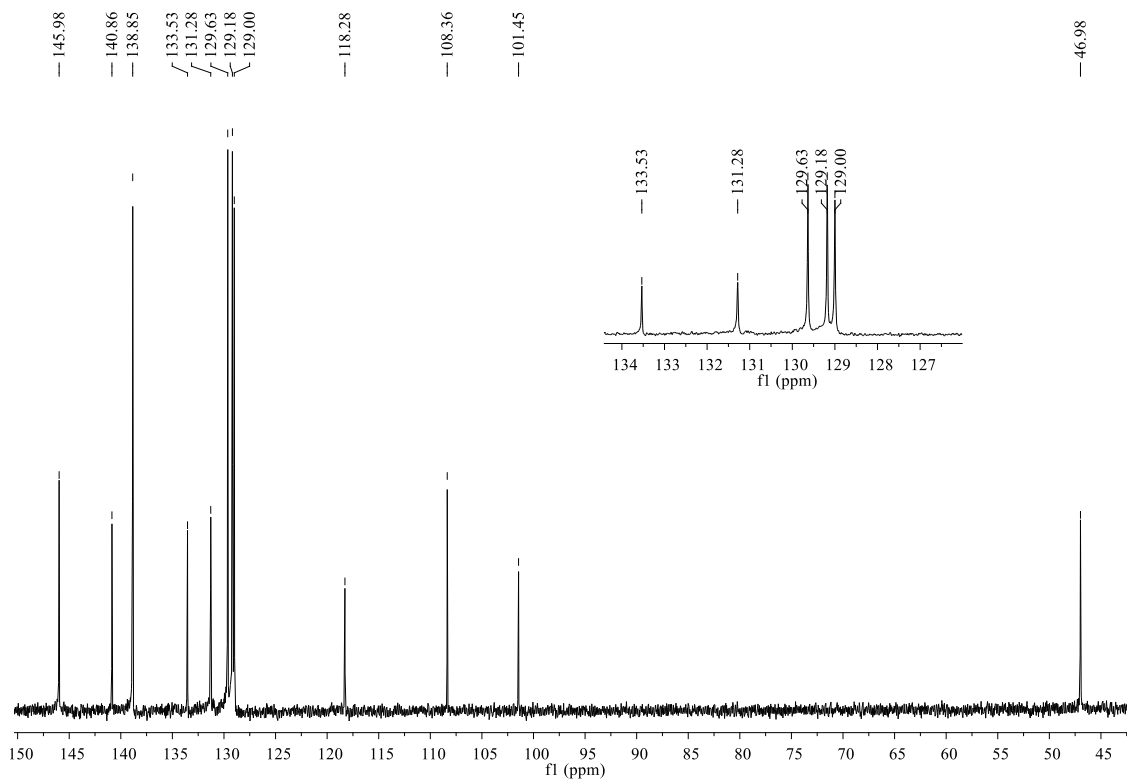
**Figura 86.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ) do composto **5d**.



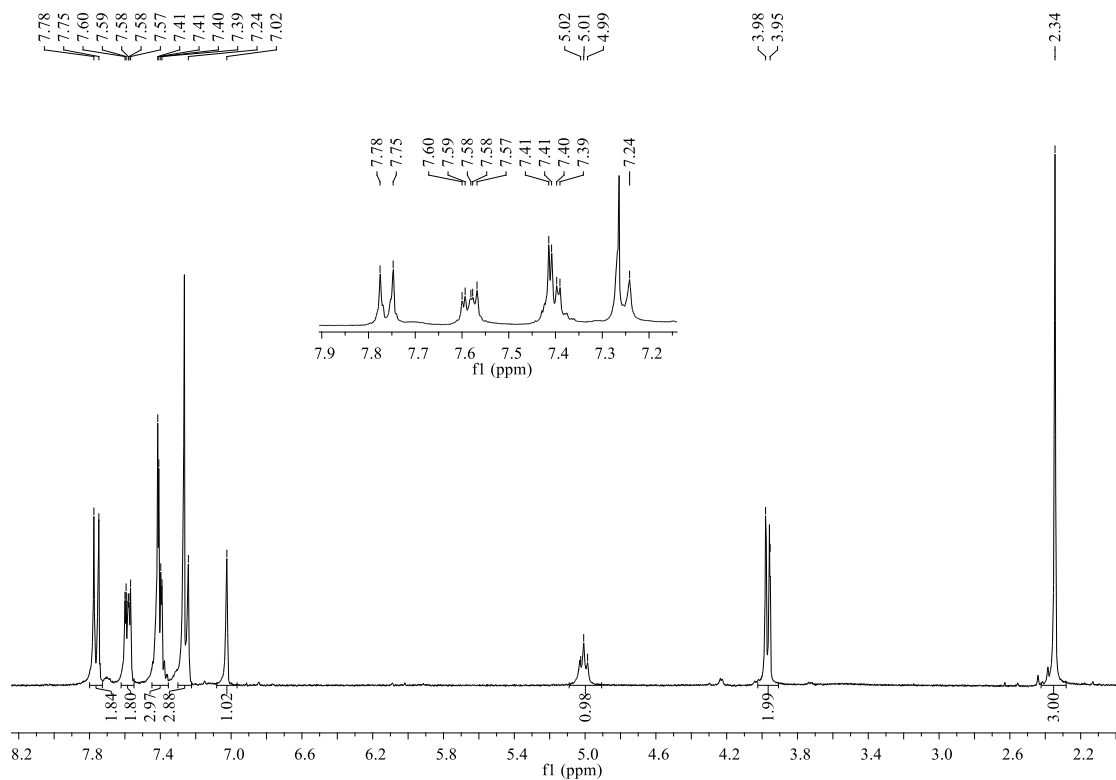
**Figura 87.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ) do composto **5d**.



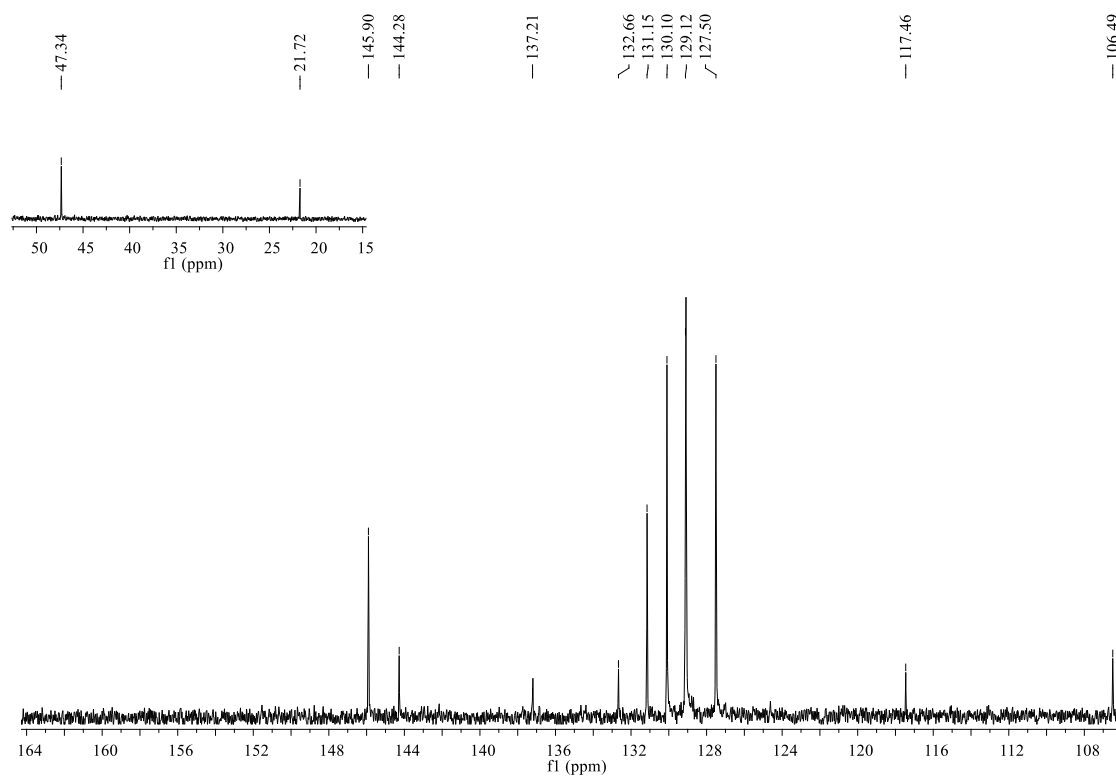
**Figura 88.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ) do composto **5e**.



**Figura 89.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ) do composto **5e**.



**Figura 90.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto **5f**.



**Figura 91.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto **5f**.

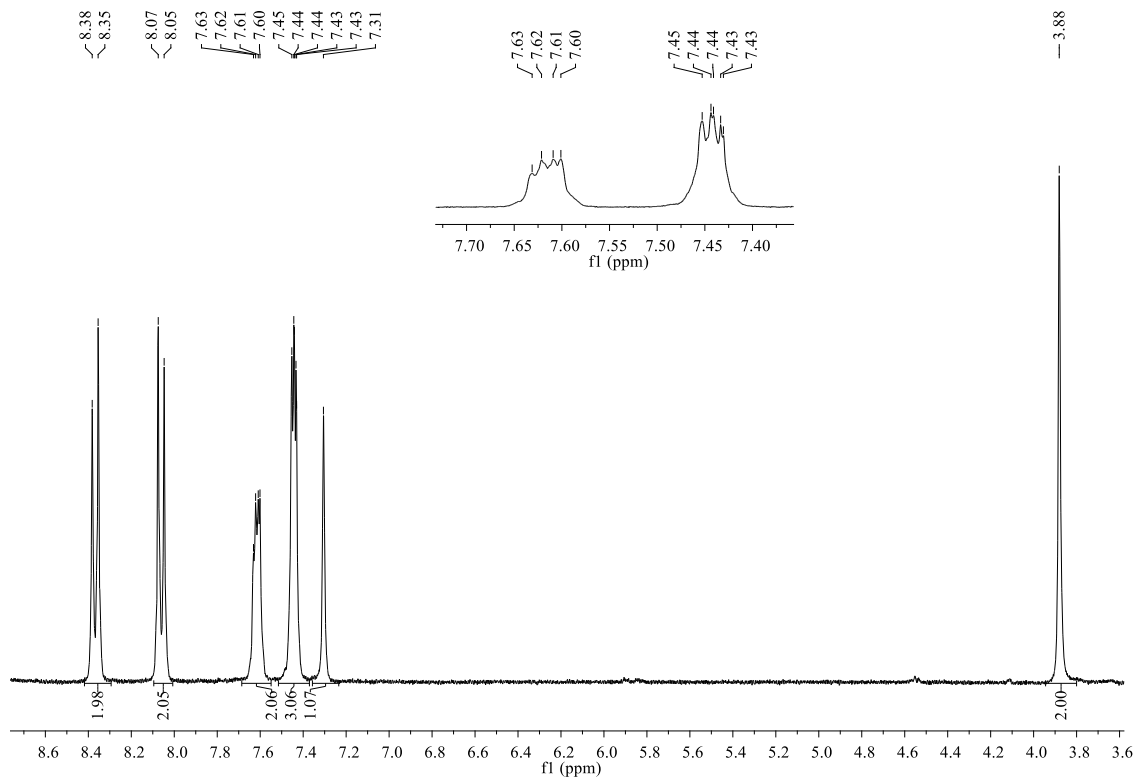


Figura 92. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ) do composto **5g**.

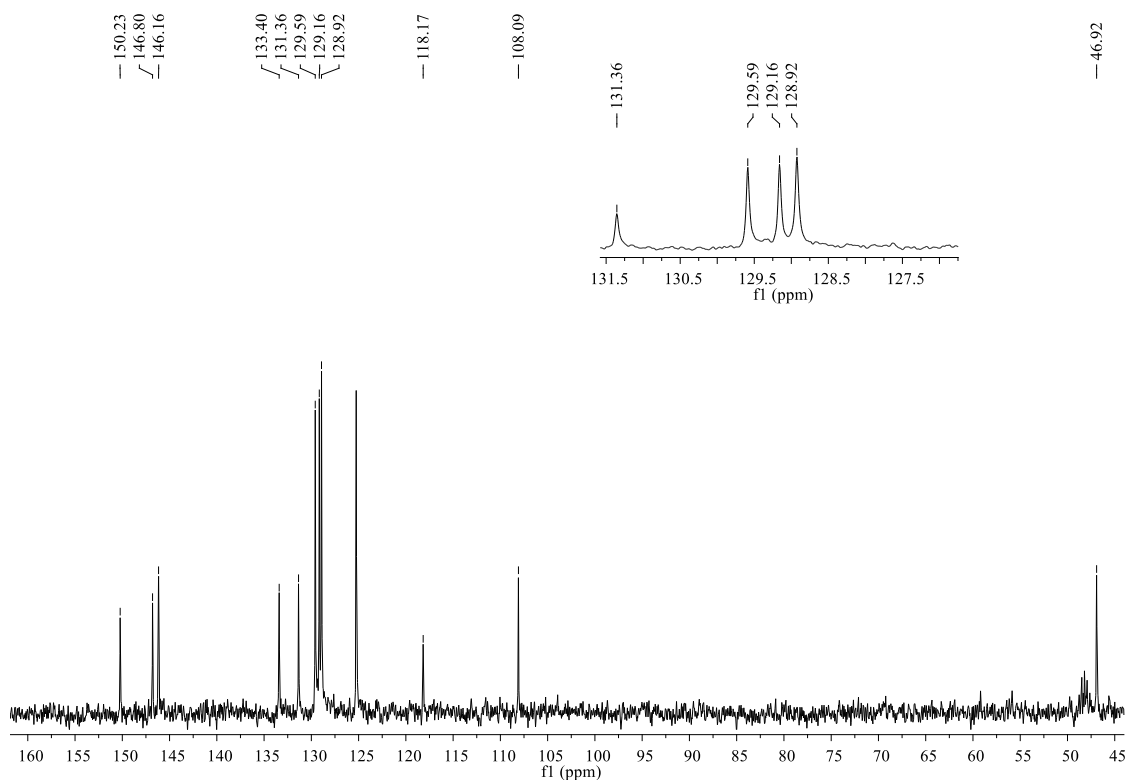
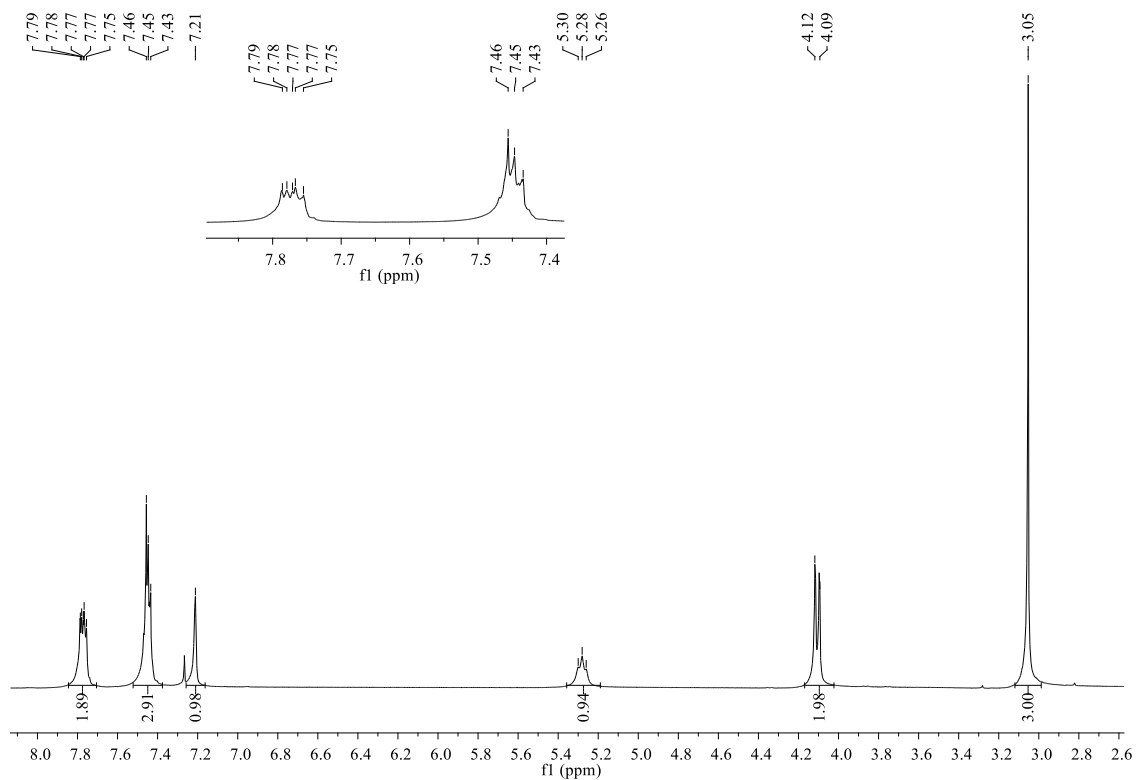
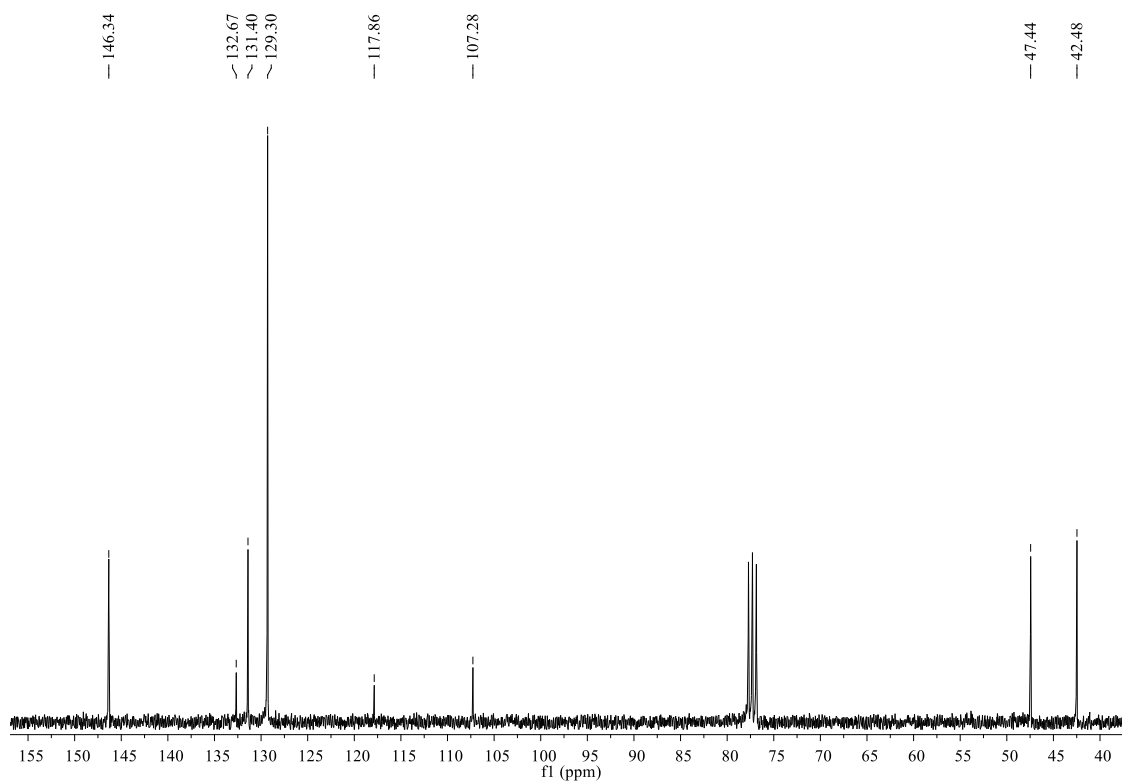


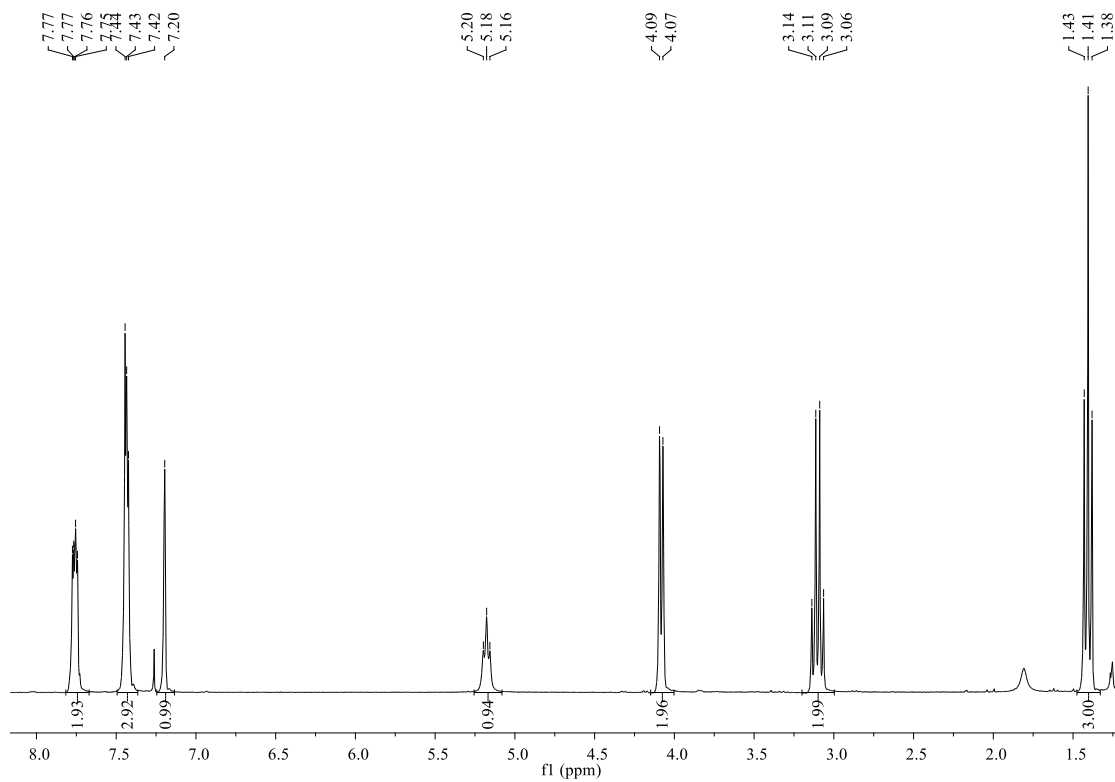
Figura 93. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ) do composto **5g**.



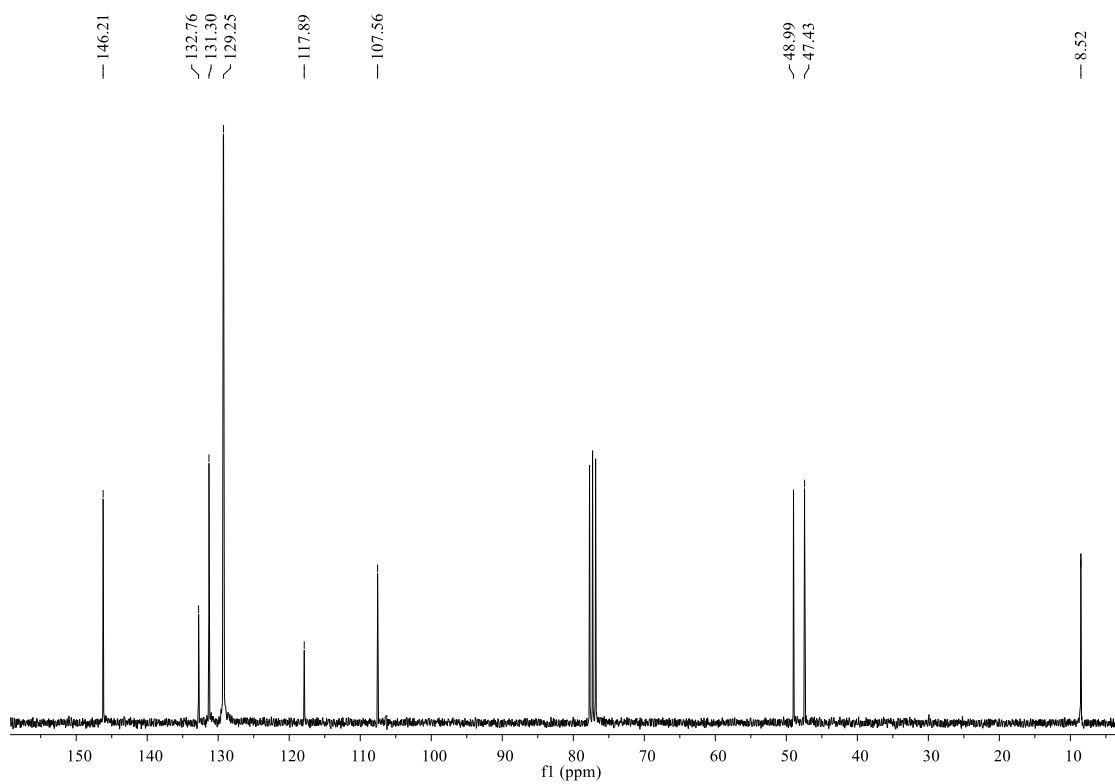
**Figura 94.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto **5h**.



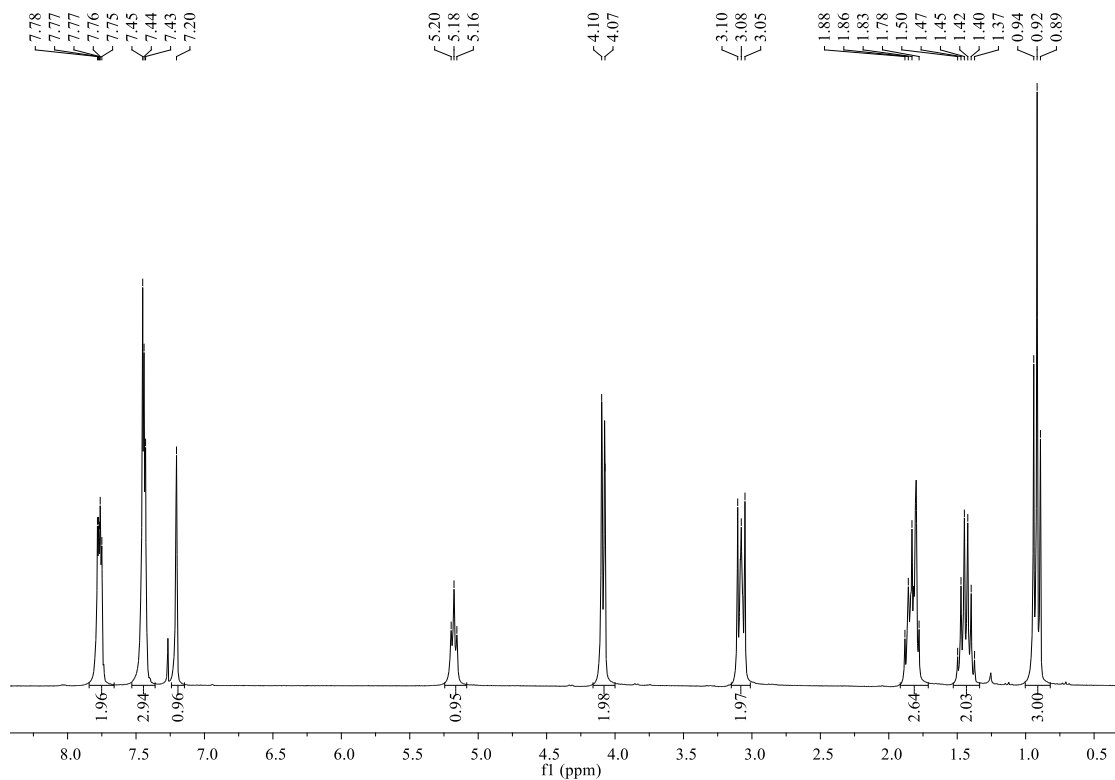
**Figura 95.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto **5h**.



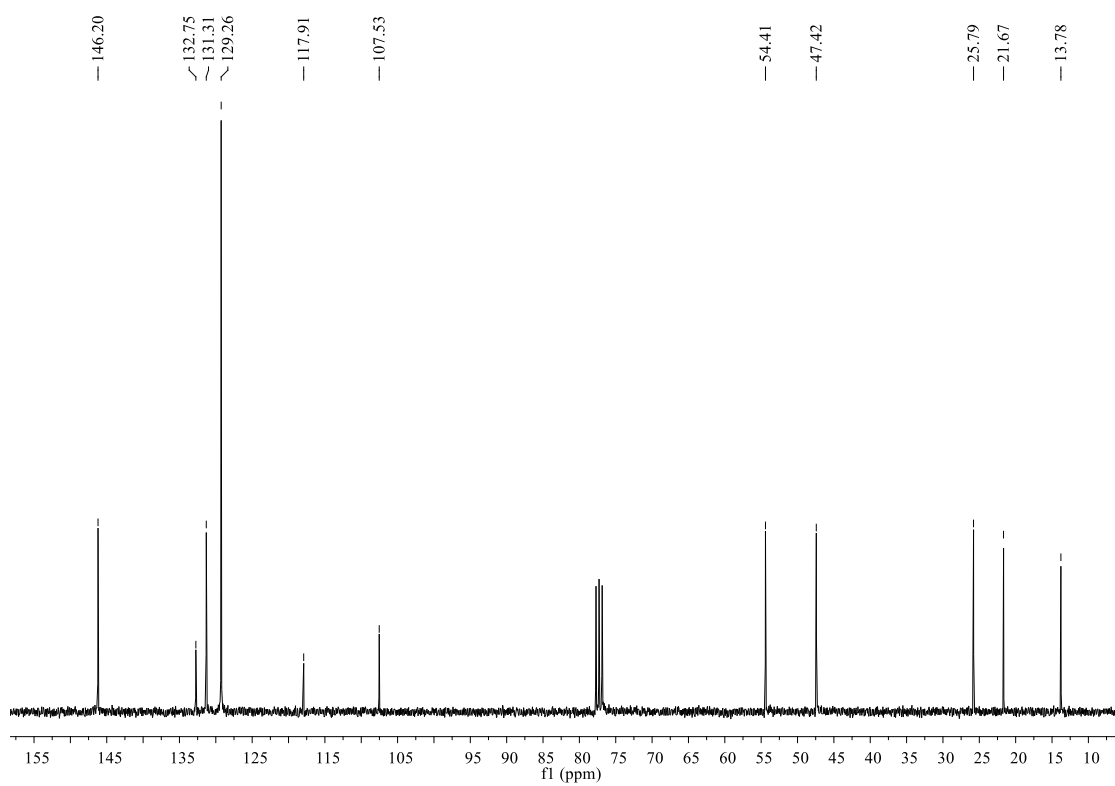
**Figura 96.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto **5i**.



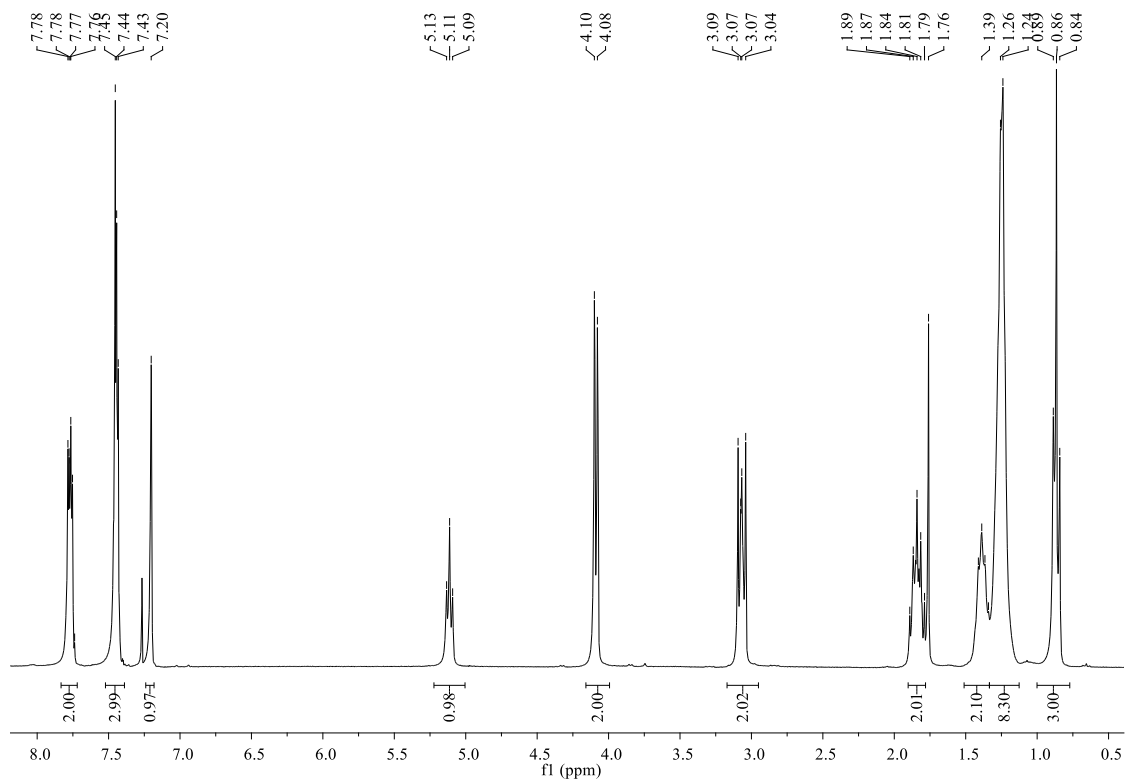
**Figura 97.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto **5i**.



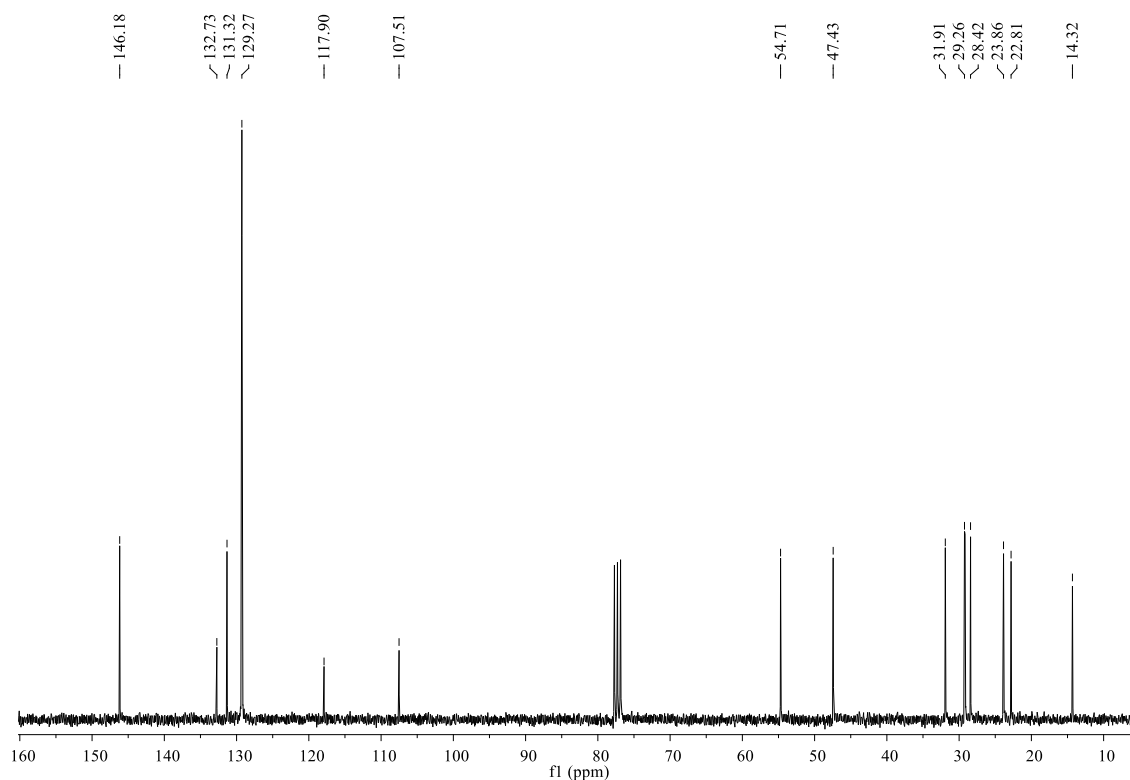
**Figura 98.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto **5j**.



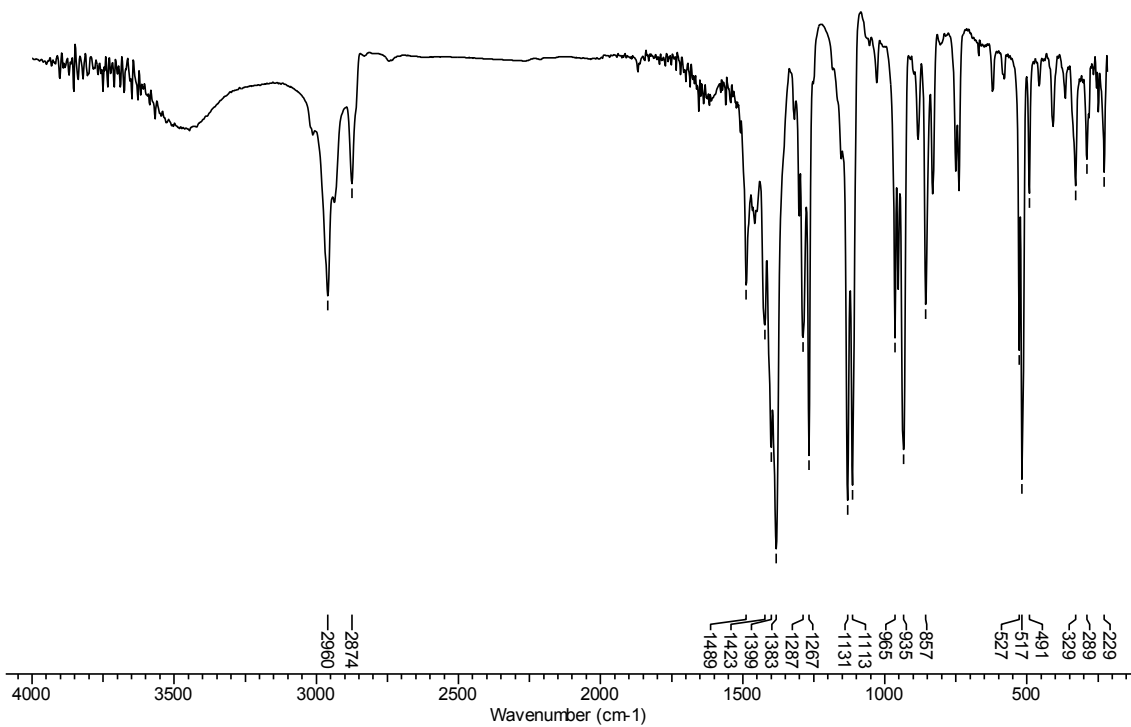
**Figura 99.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto **5j**.



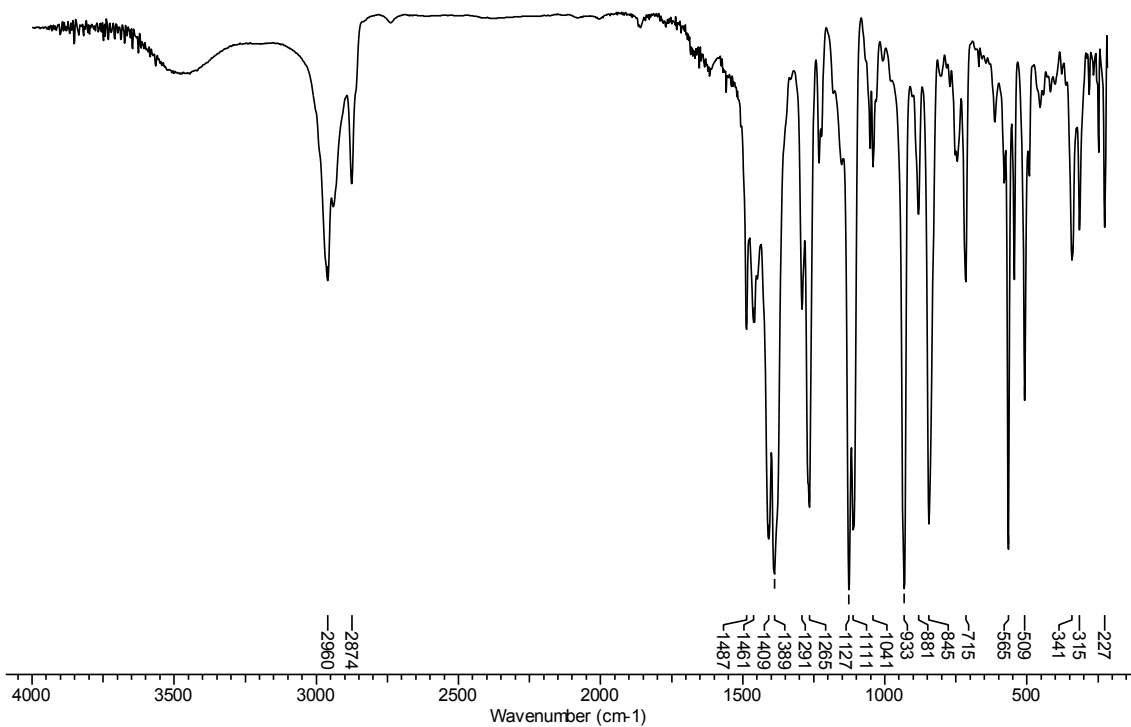
**Figura 100.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto **5k**.



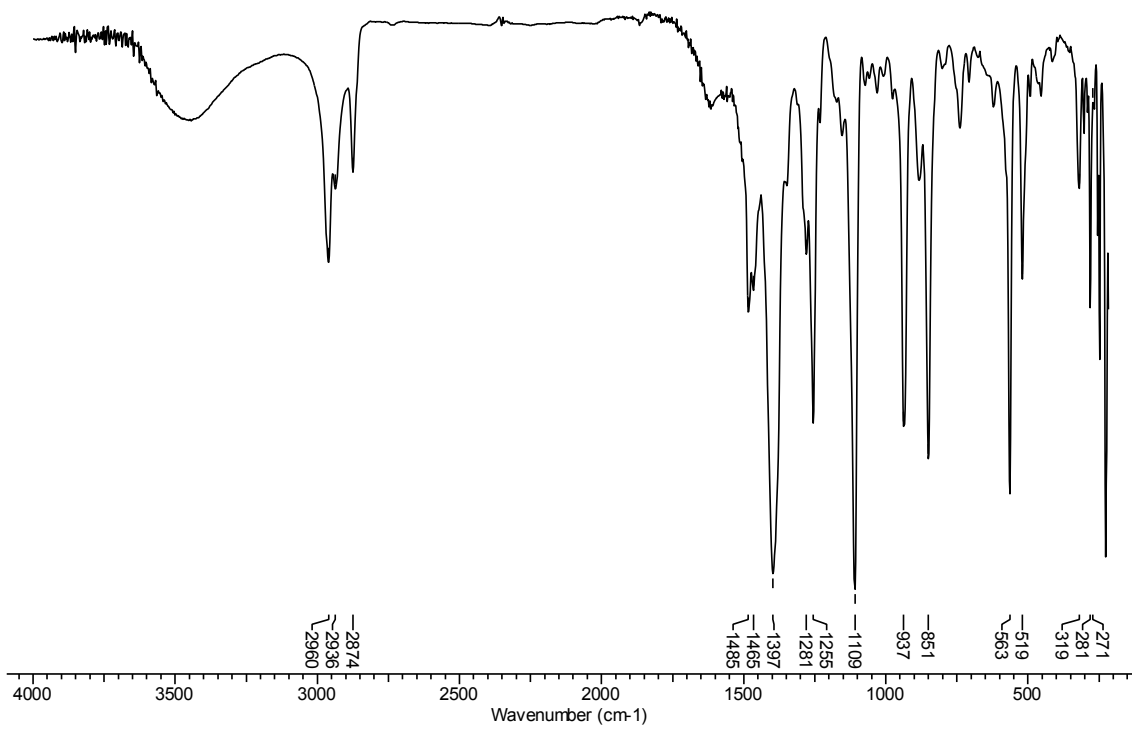
**Figura 101.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto **5k**.



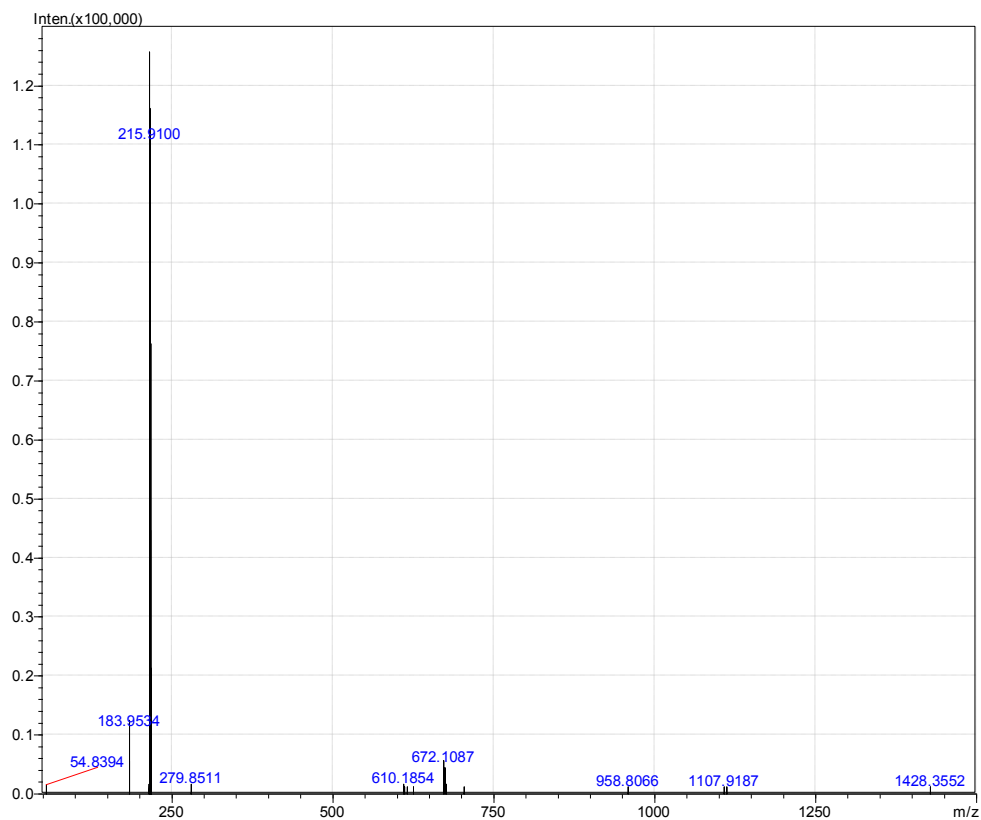
**Figura 102.** Espectro no IV/CsI do composto **6h**.



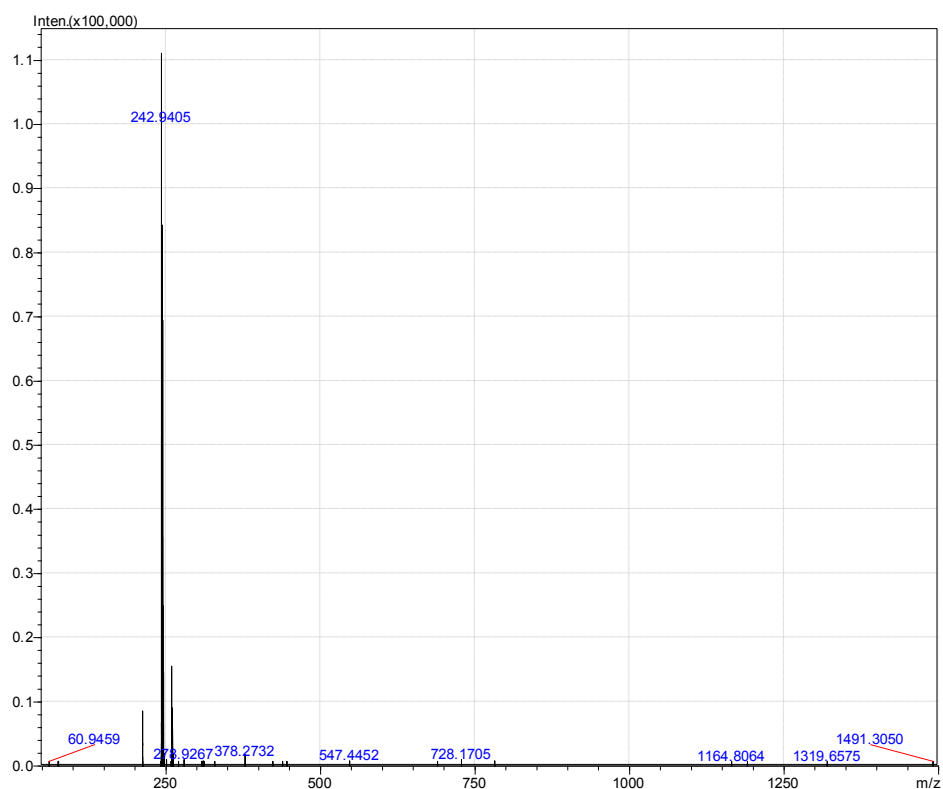
**Figura 103.** Espectro no IV/CsI do composto **6i**.



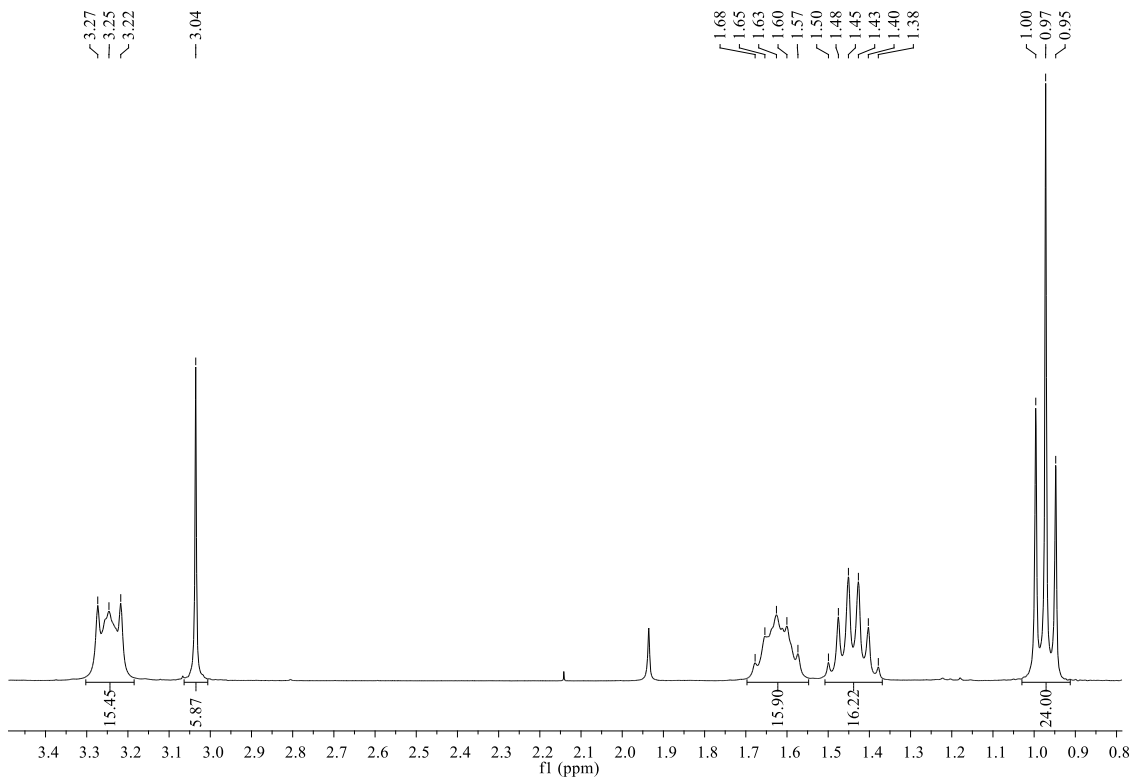
**Figura 104.** Espectro no IV/CsI do composto **6j**.



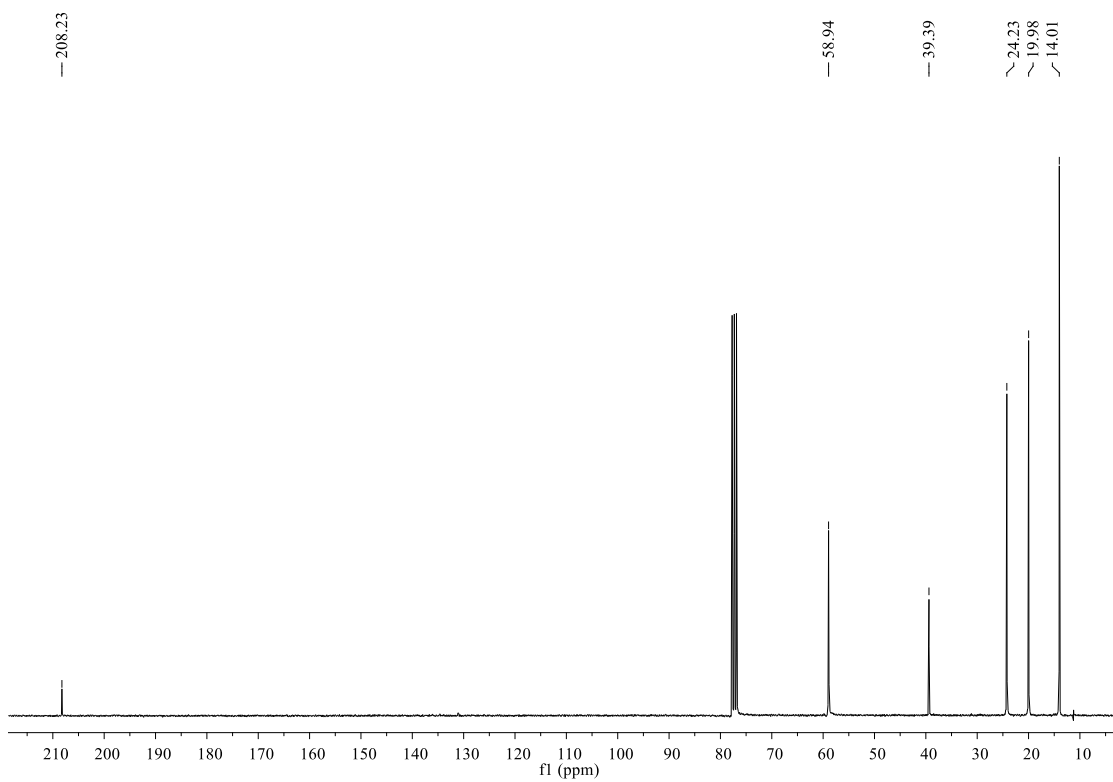
**Figura 105.** Espectro de massas no modo negativo do composto **6i**.



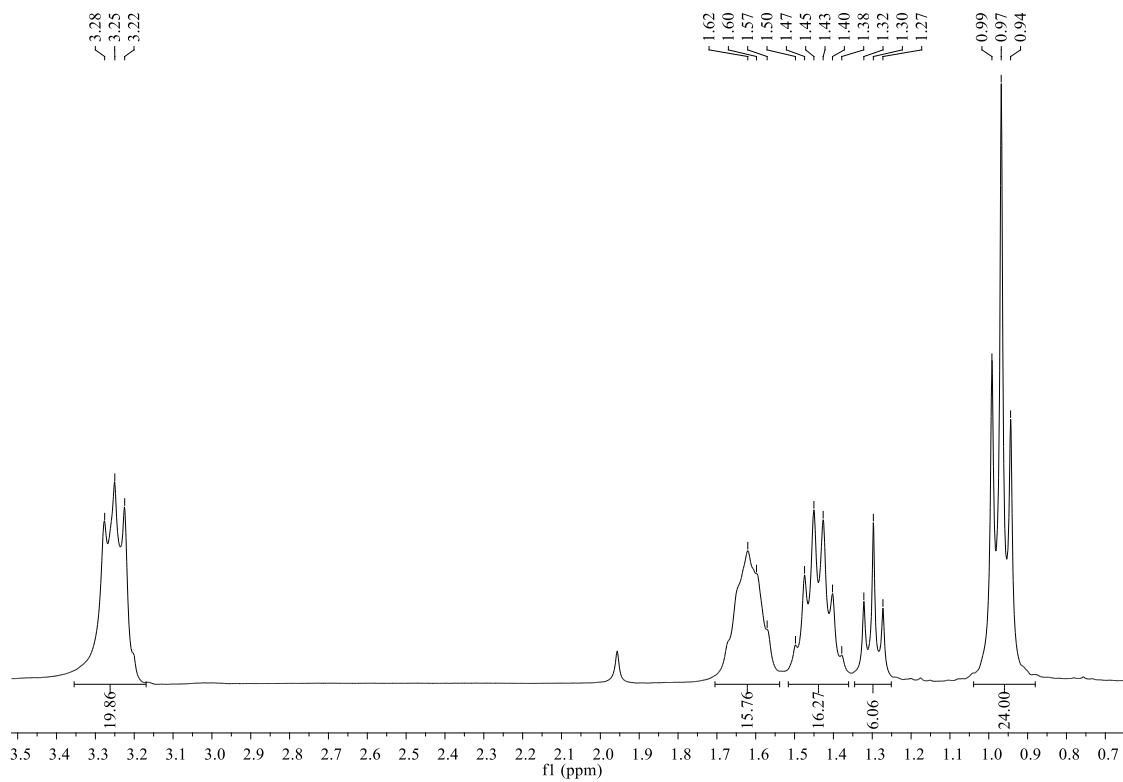
**Figura 106.** Espectro de massas no modo negativo do composto **6j**.



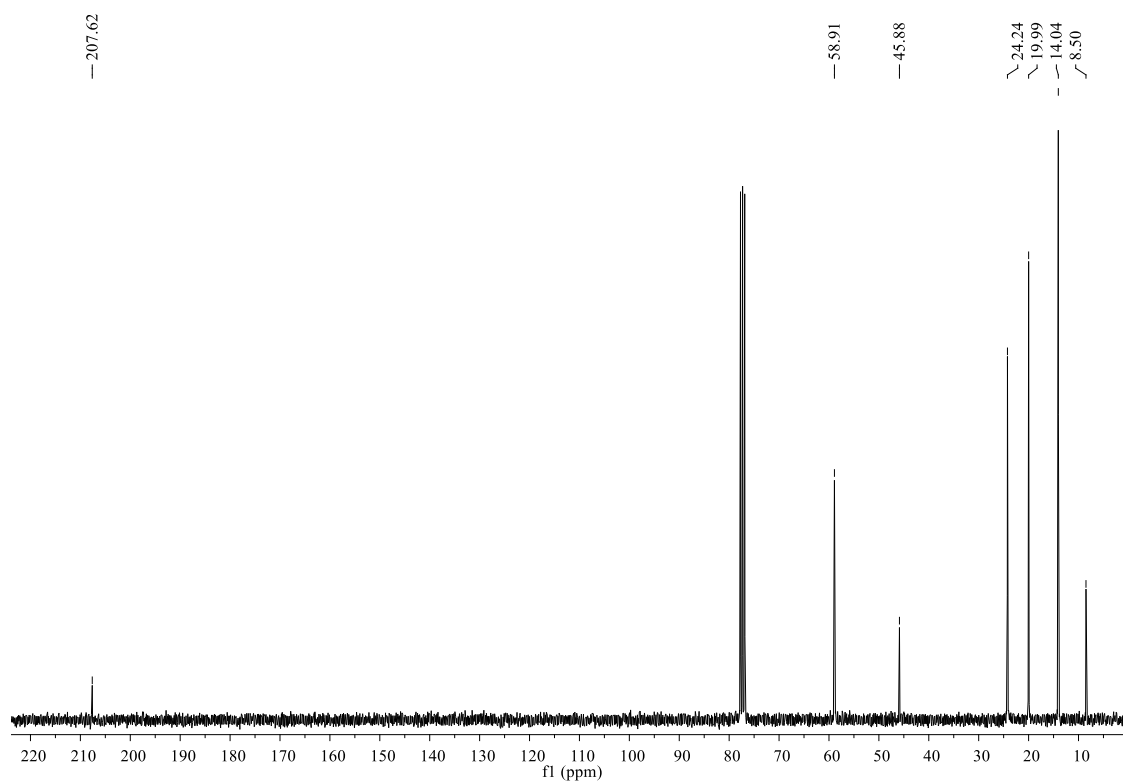
**Figura 107.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto **6h**.



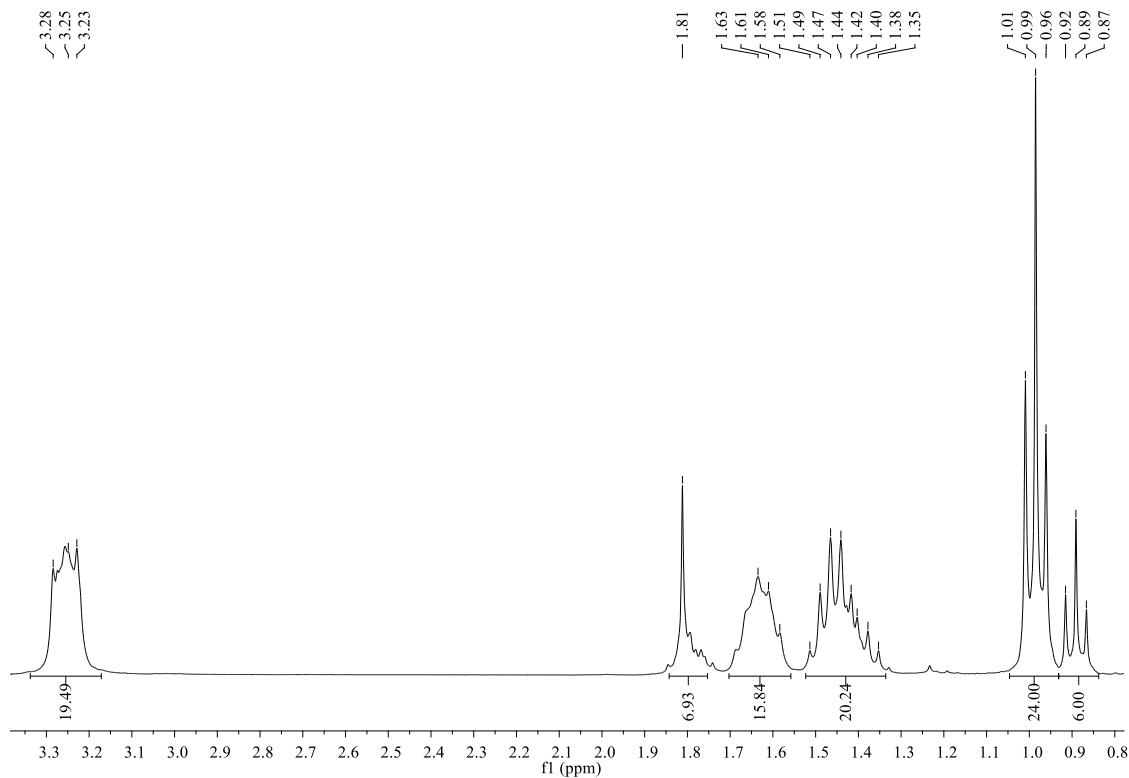
**Figura 108.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto **6h**.



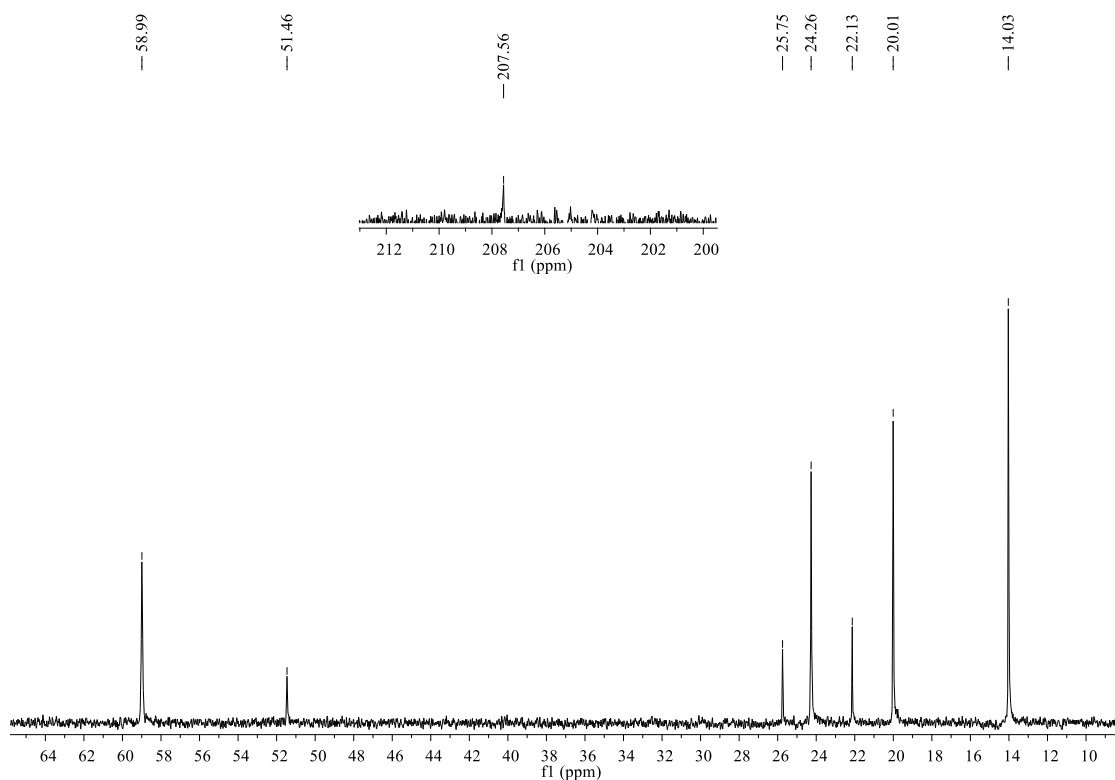
**Figura 109.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto **6i**.



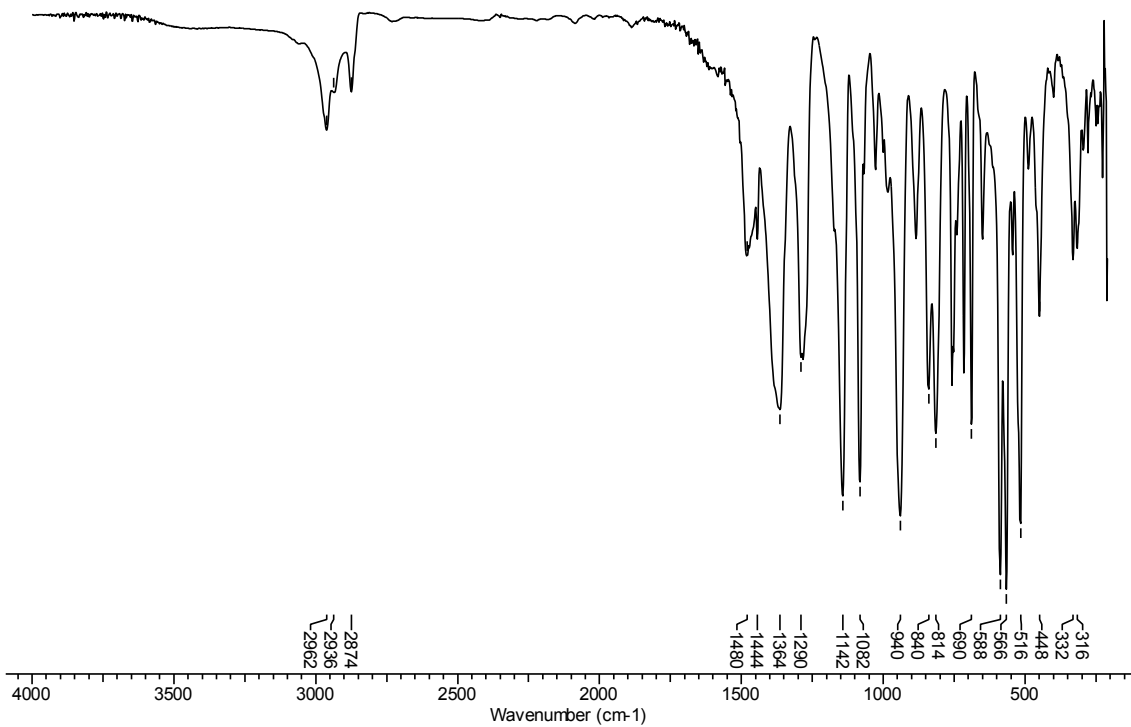
**Figura 110.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto **6i**.



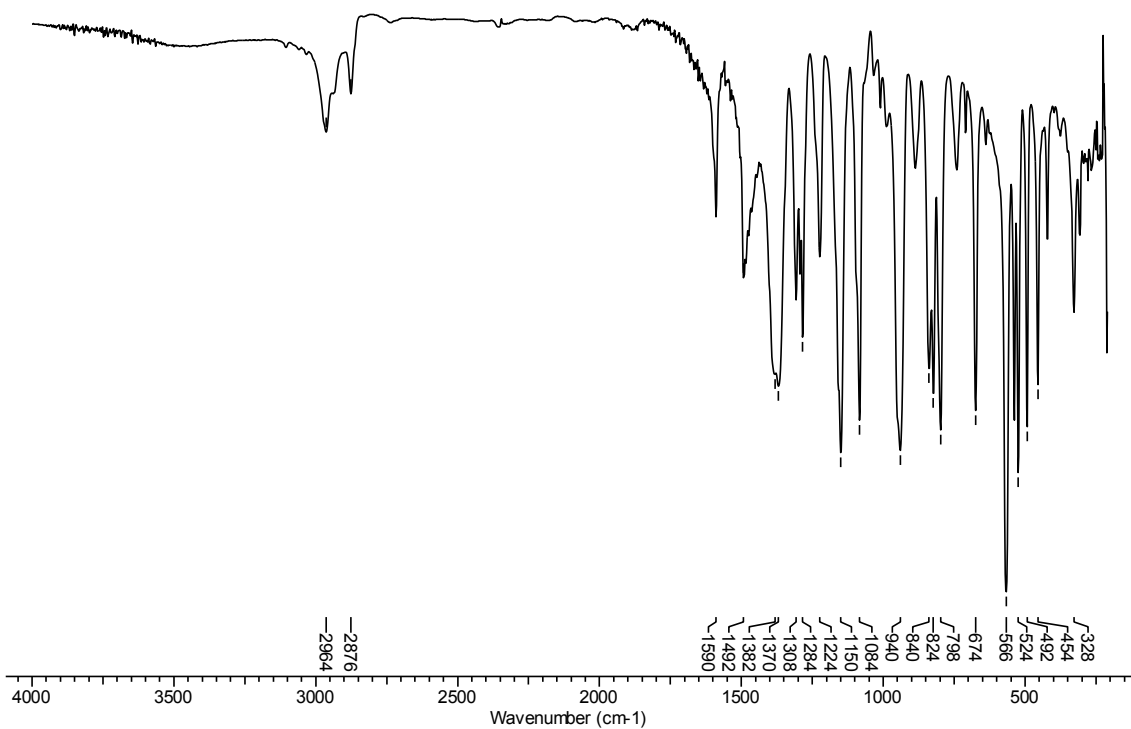
**Figura 111.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto **6j**.



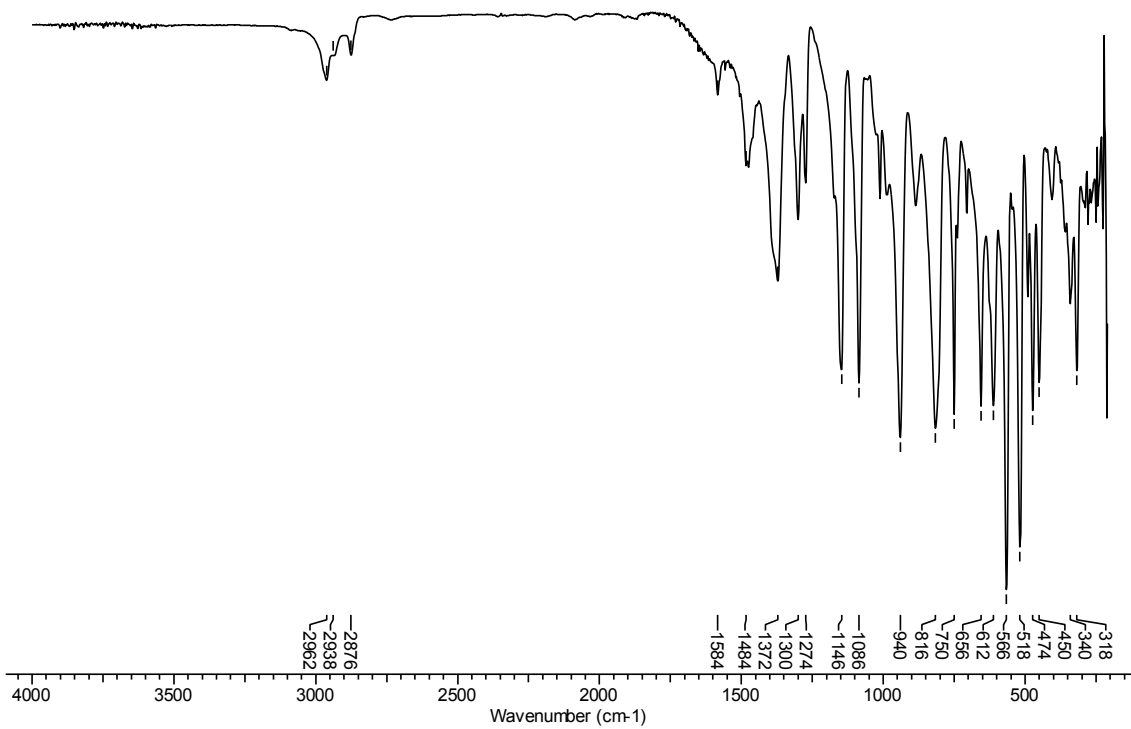
**Figura 112.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto **6j**.



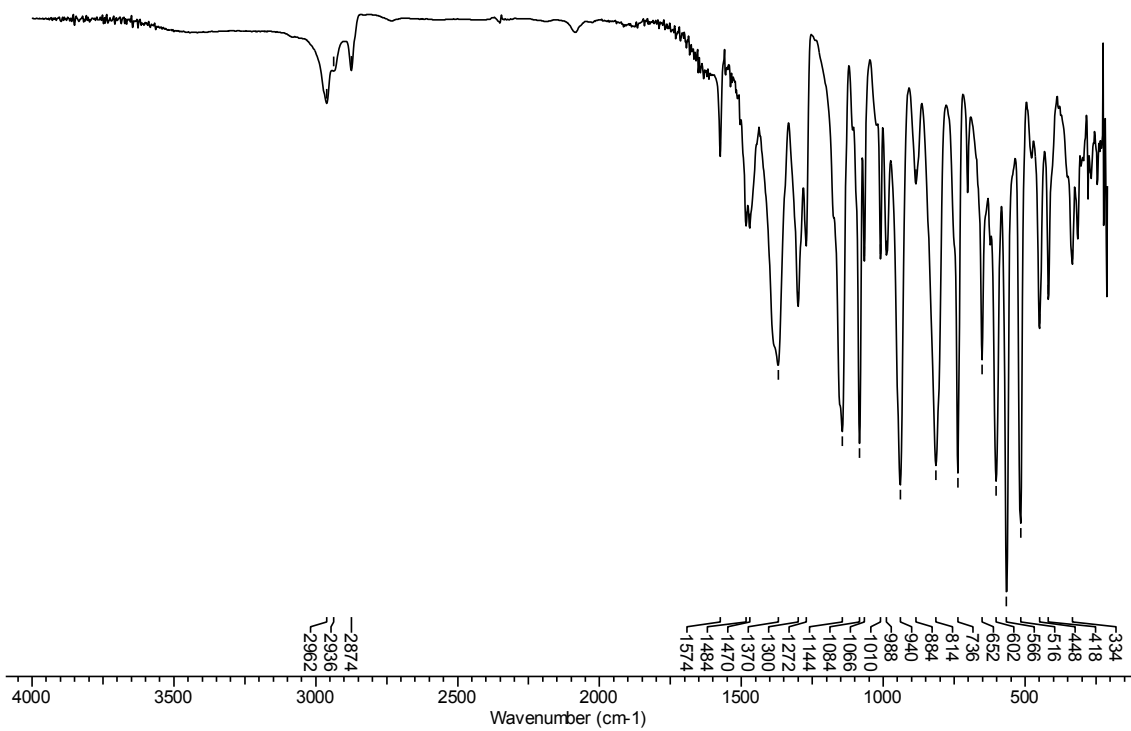
**Figura 113.** Espectro no IV/CsI do composto **7a**.



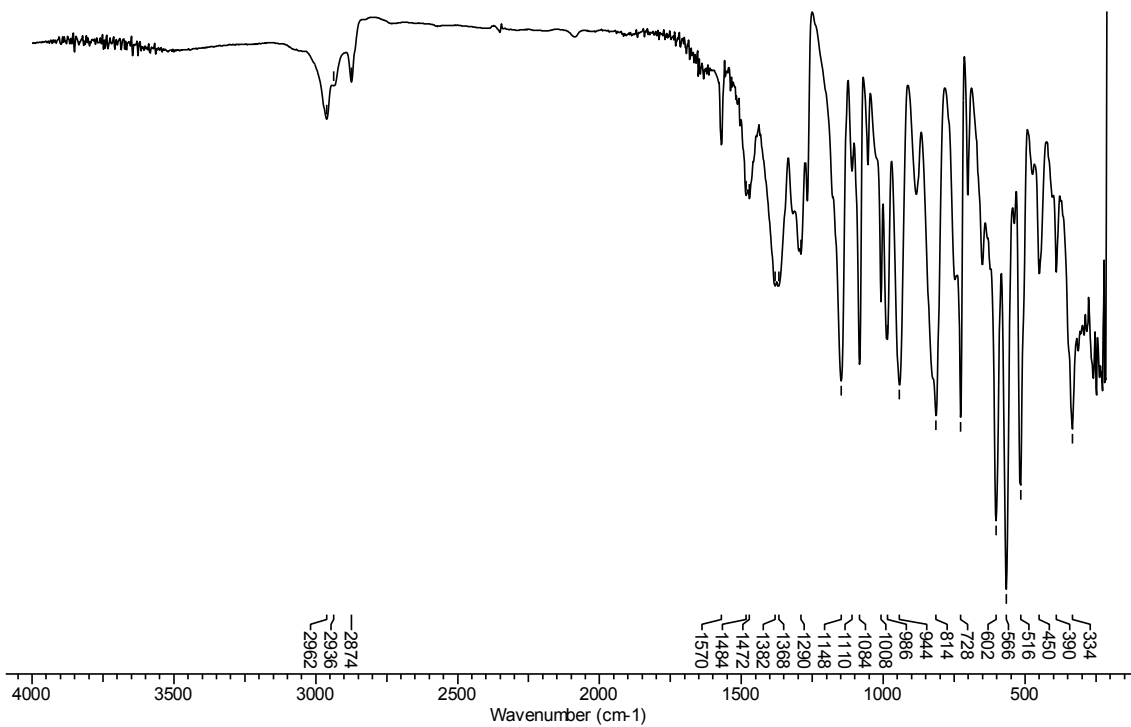
**Figura 114.** Espectro no IV/CsI do composto **7b**.



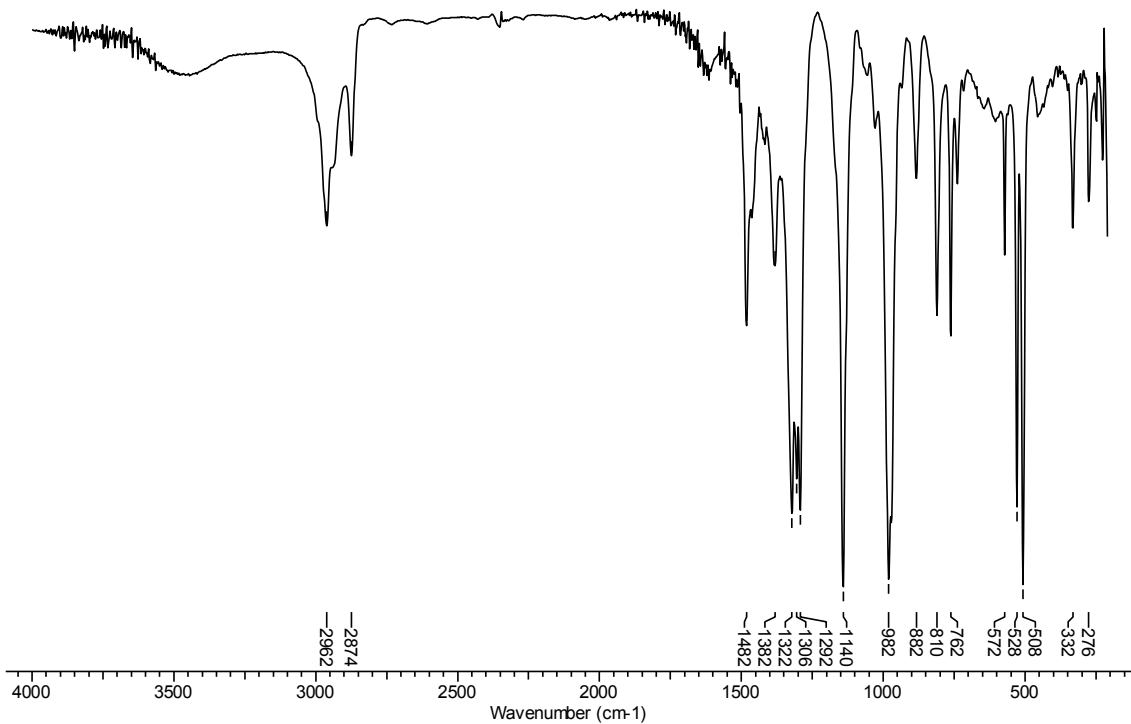
**Figura 115.** Espectro no IV/CsI do composto **7c**.



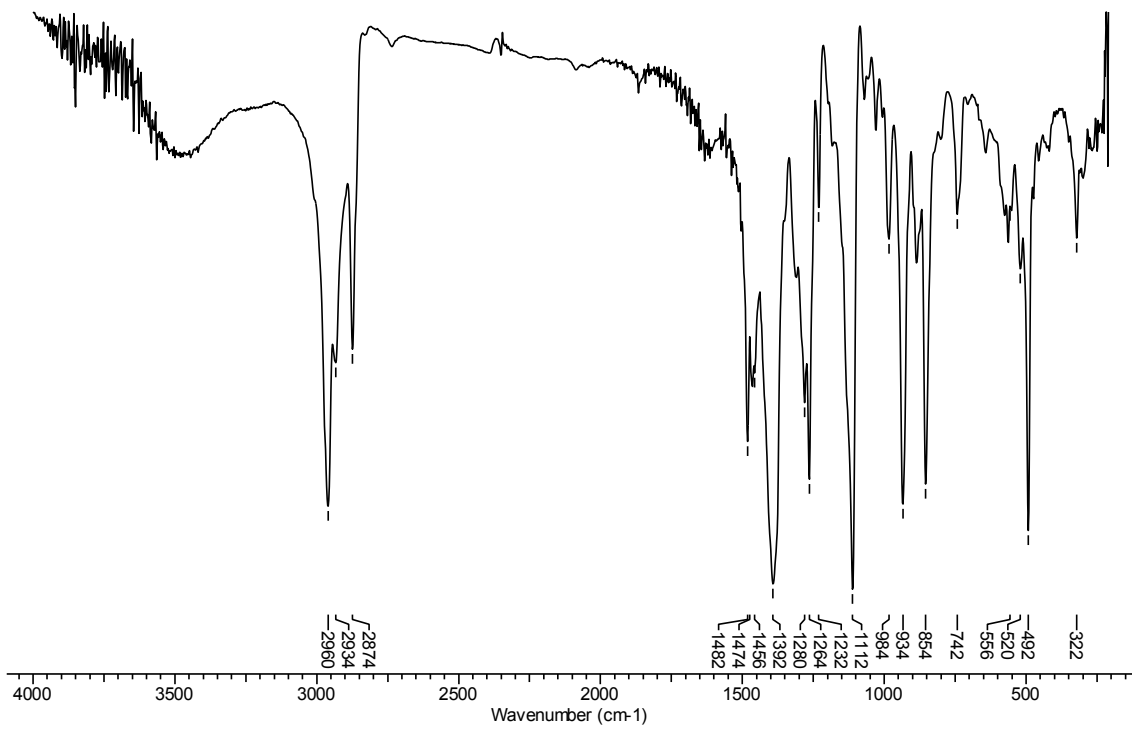
**Figura 116.** Espectro no IV/CsI do composto **7d**.



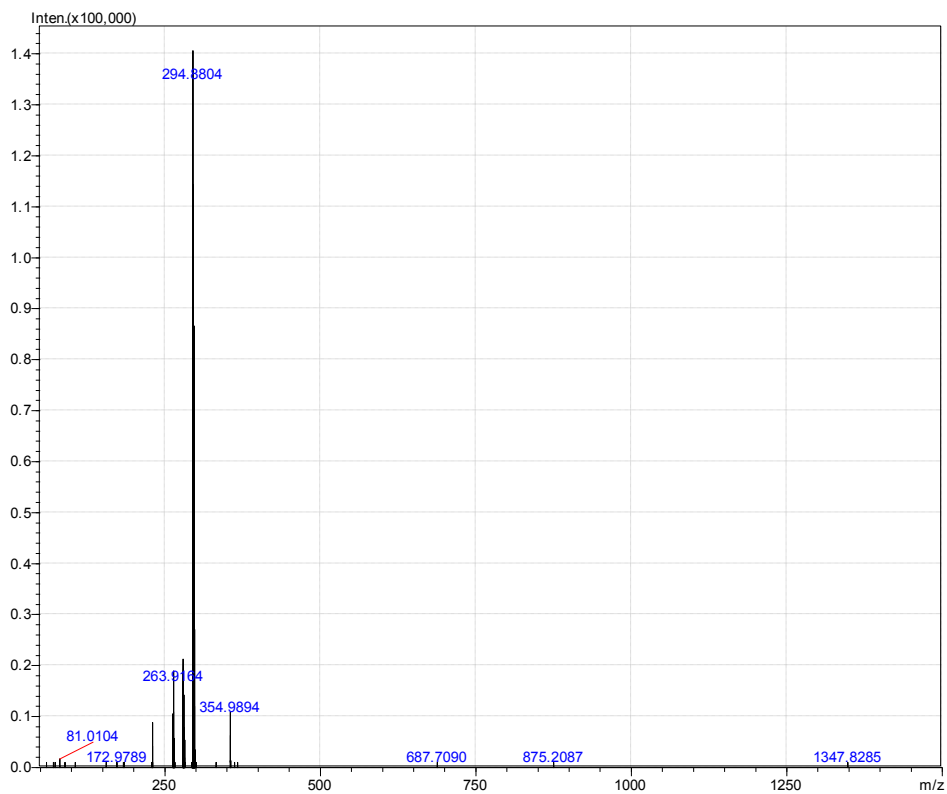
**Figura 117.** Espectro no IV/CsI do composto **7e**.



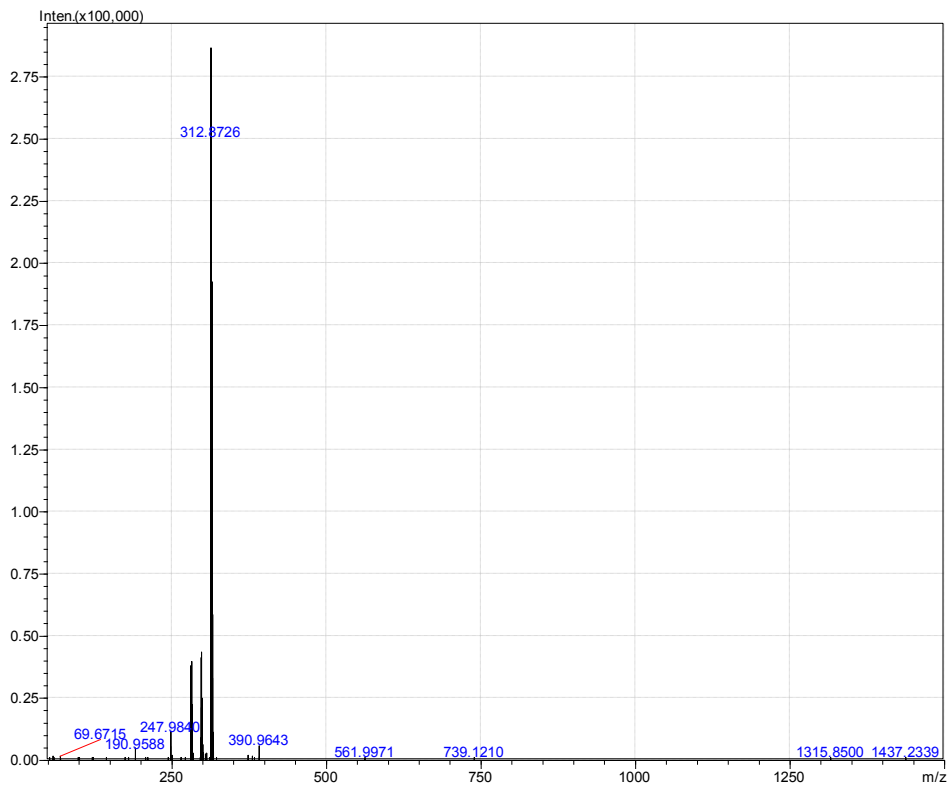
**Figura 118.** Espectro no IV/CsI do composto **7h**.



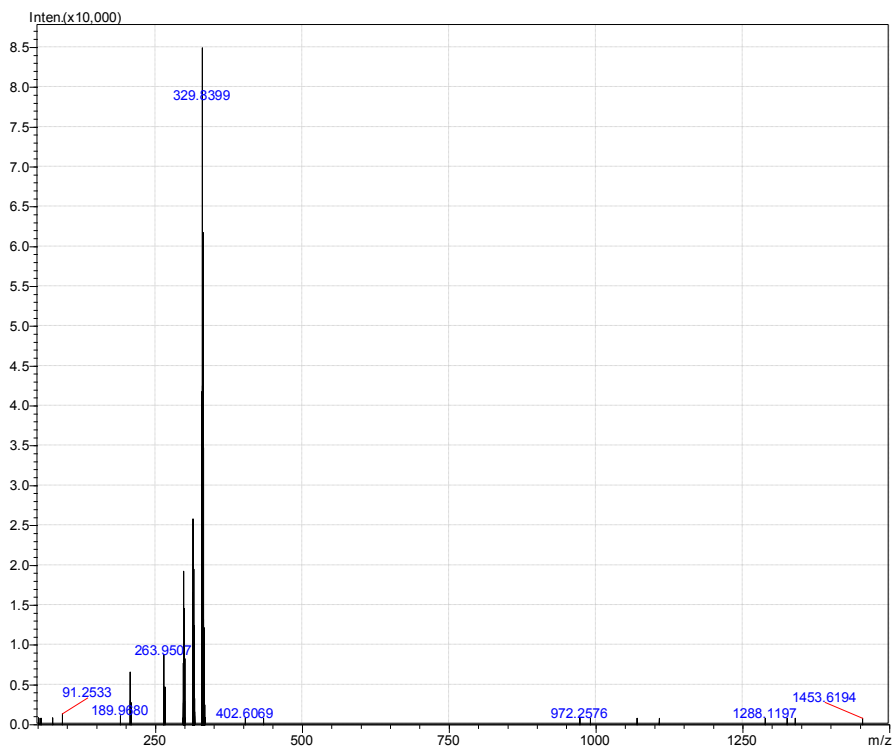
**Figura 119.** Espectro no IV/CsI do composto **7j**.



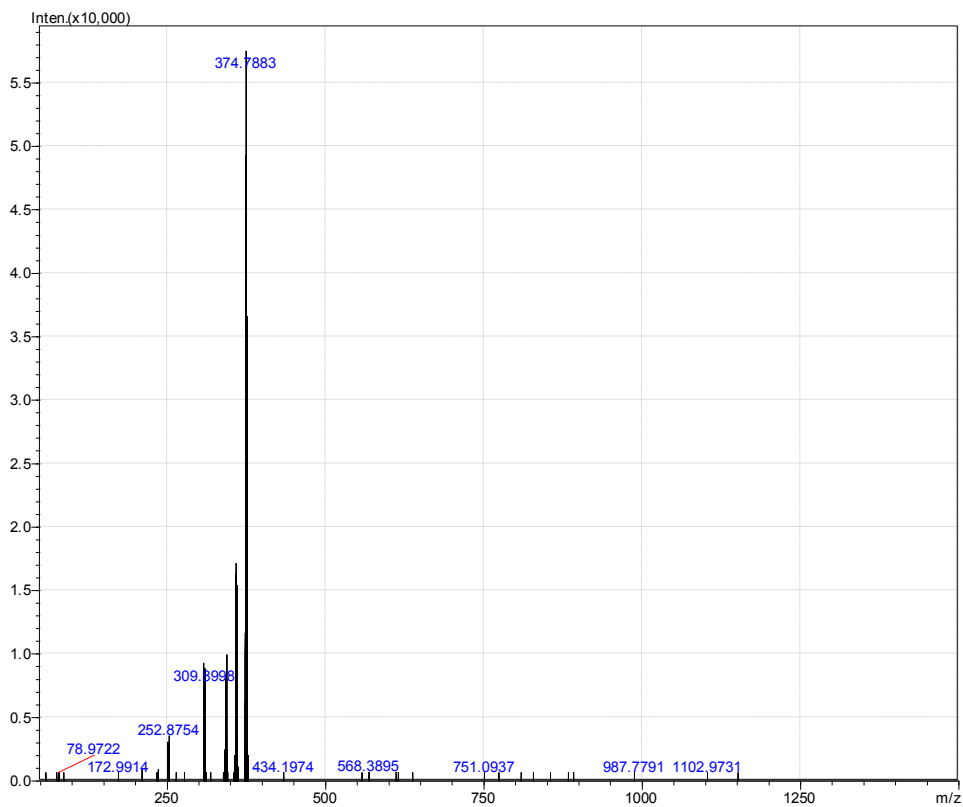
**Figura 120.** Espectro de massas no modo negativo do composto **7a**.



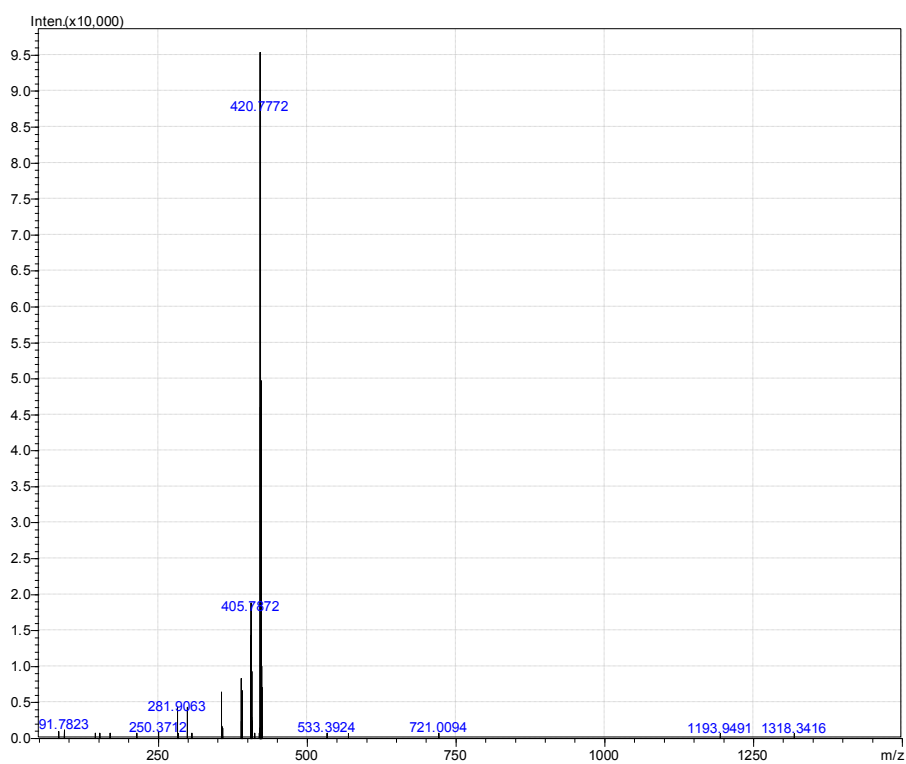
**Figura 121.** Espectro de massas no modo negativo do composto **7b**.



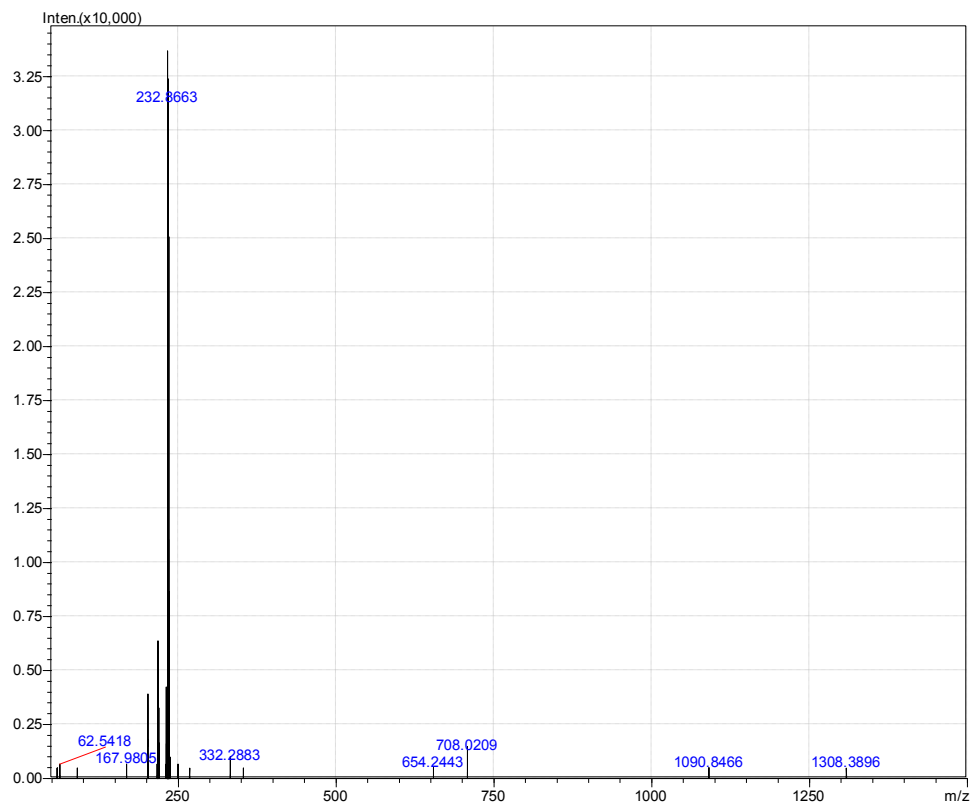
**Figura 122.** Espectro de massas no modo negativo do composto **7c**.



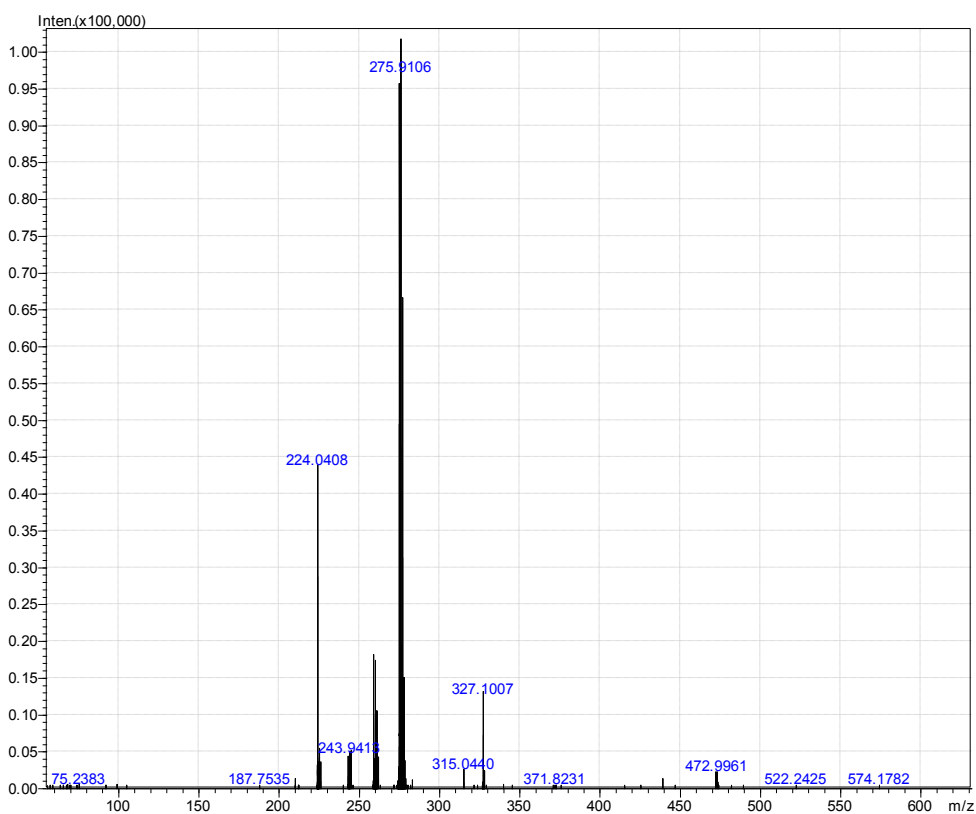
**Figura 123.** Espectro de massas no modo negativo do composto **7d**.



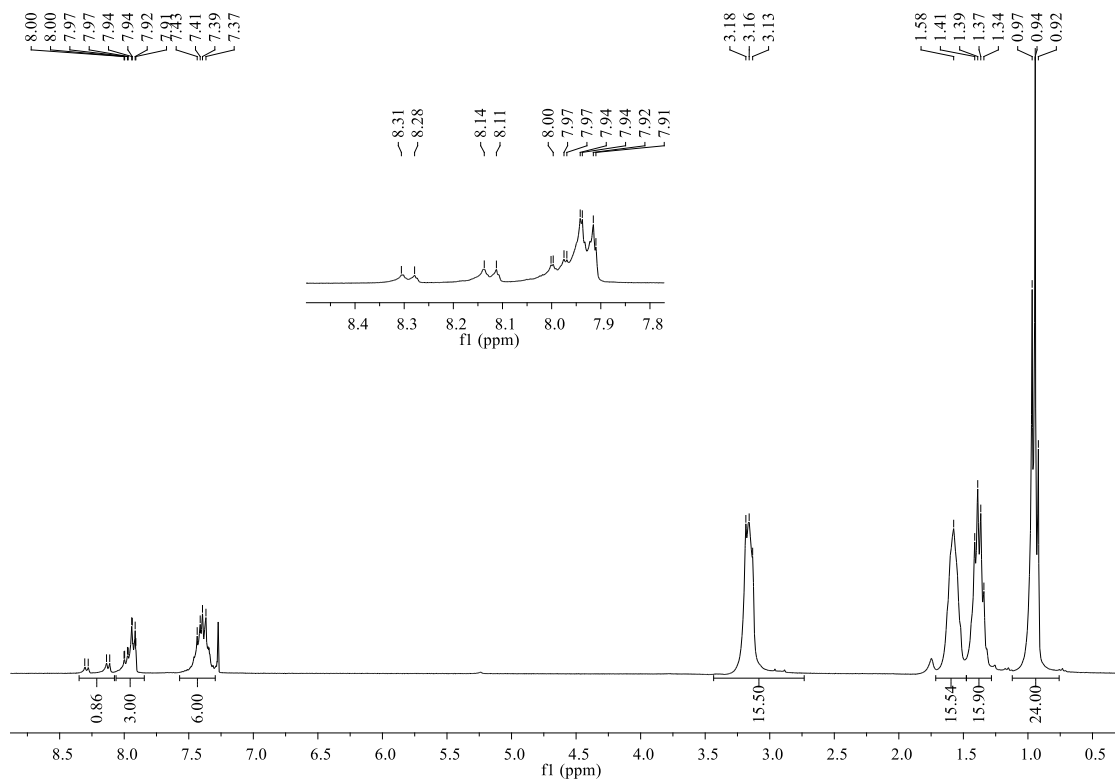
**Figura 124.** Espectro de massas no modo negativo do composto **7e**.



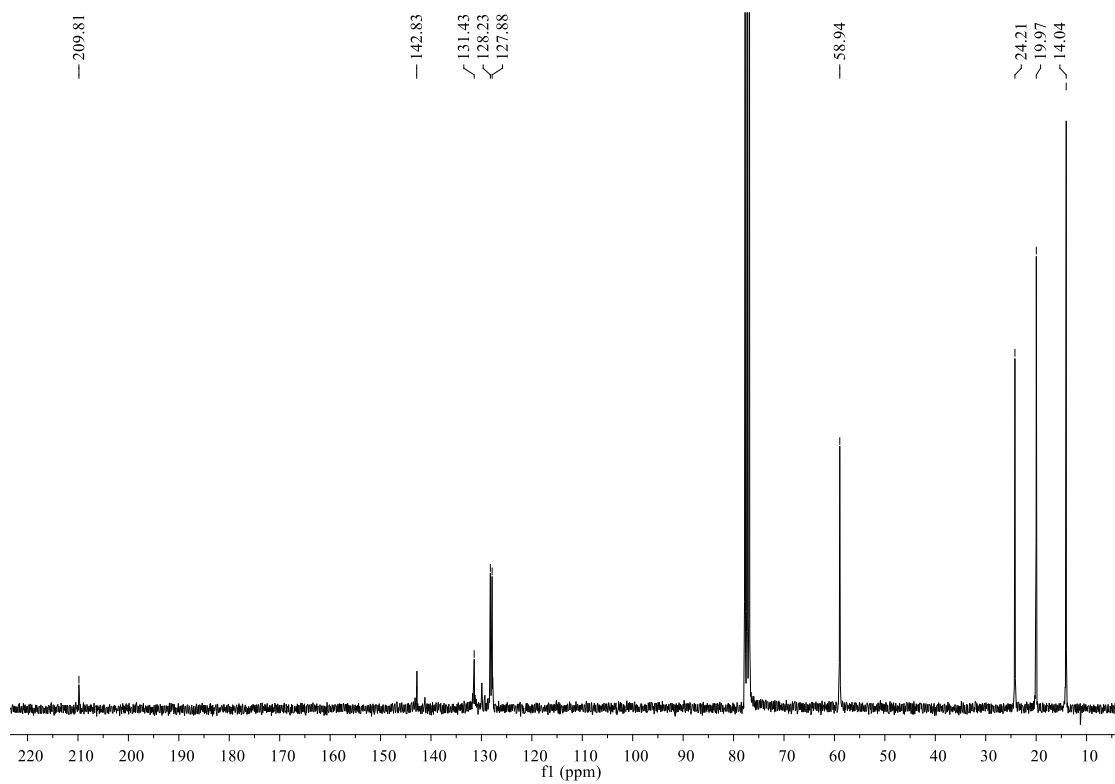
**Figura 125.** Espectro de massas no modo negativo do composto **7h**.



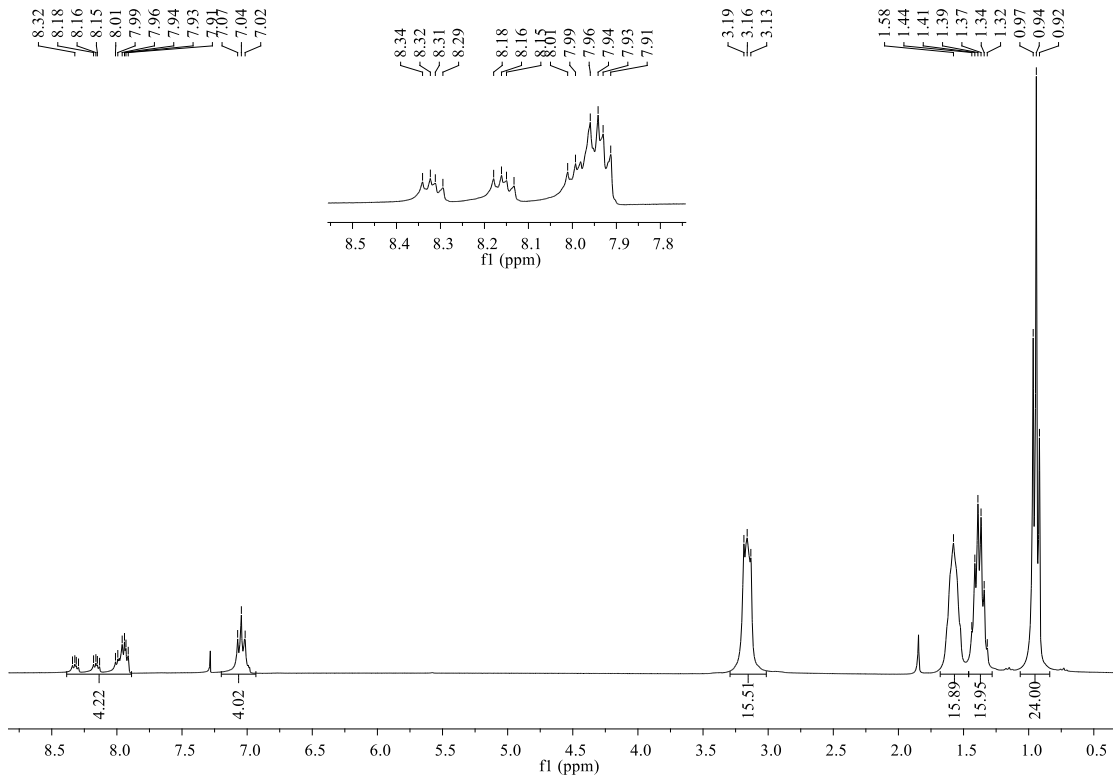
**Figura 126.** Espectro de massas no modo negativo do composto **7j**.



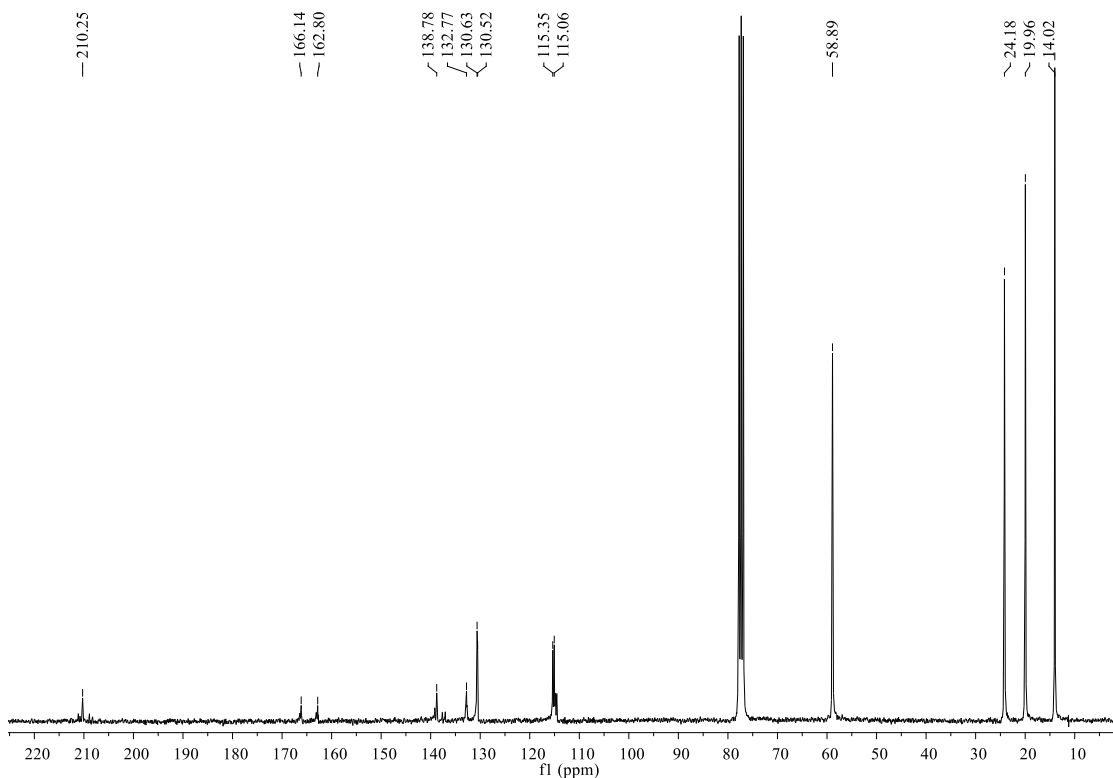
**Figura 127.** Espectro no RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto **7a**.



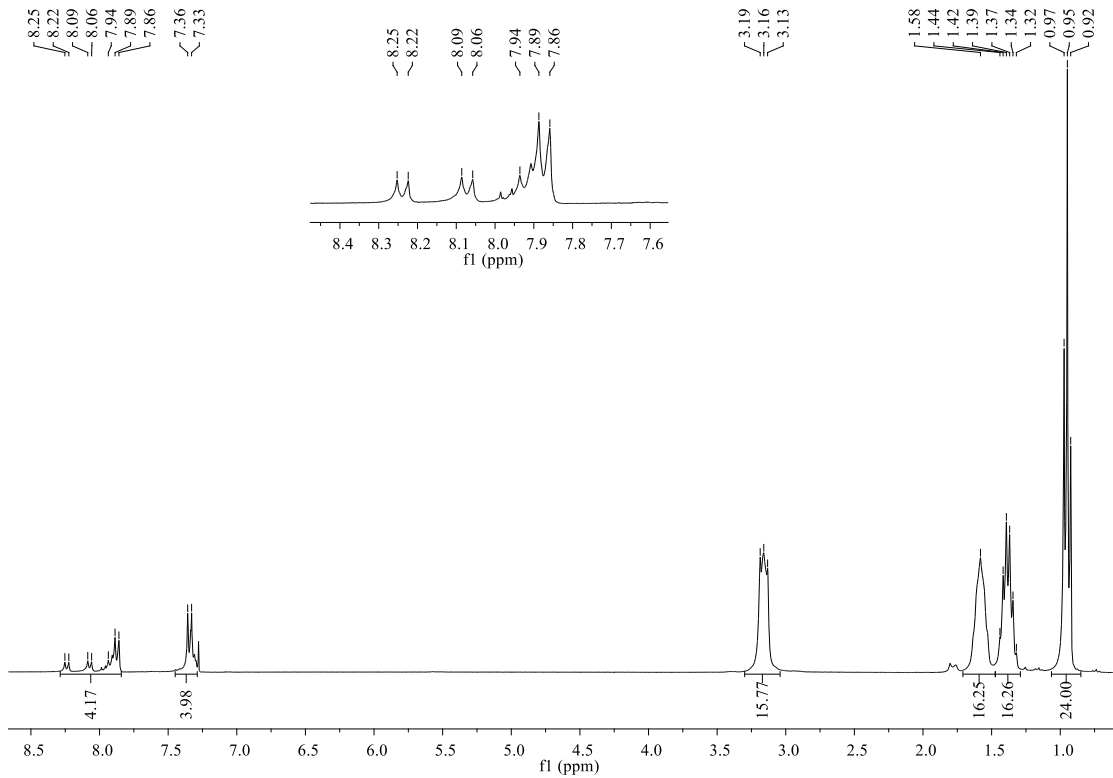
**Figura 128.** Espectro no RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto **7a**.



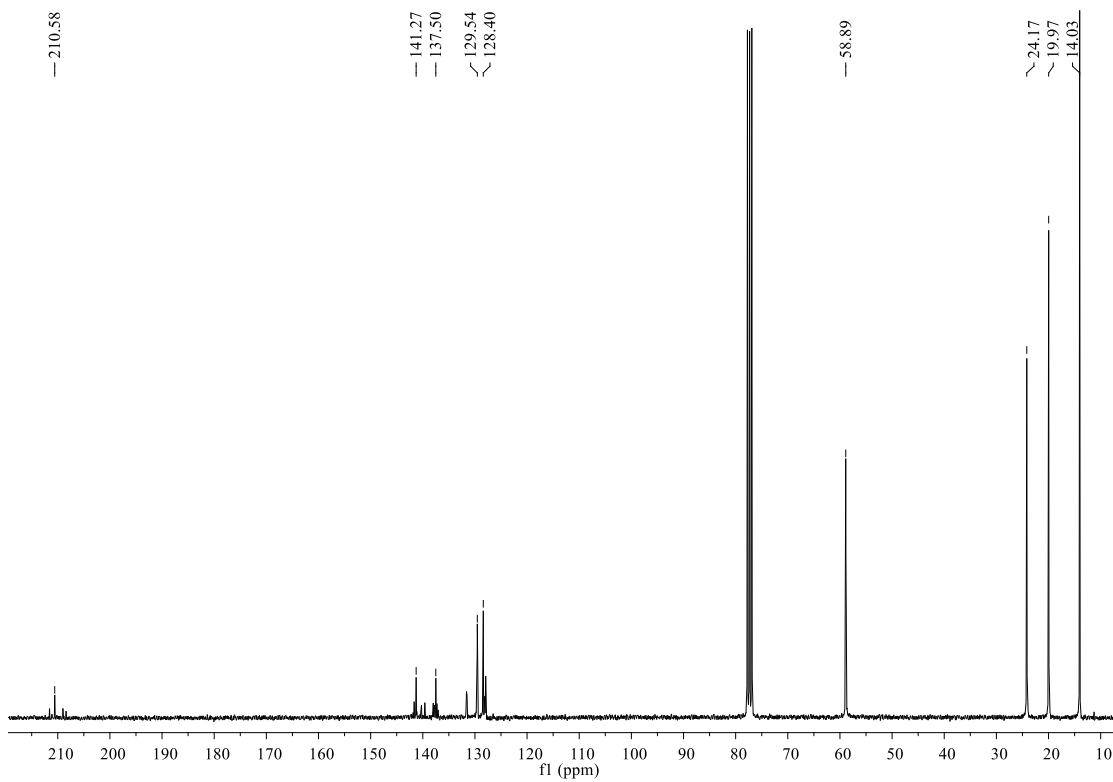
**Figura 129.** Espectro no RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto **7b**.



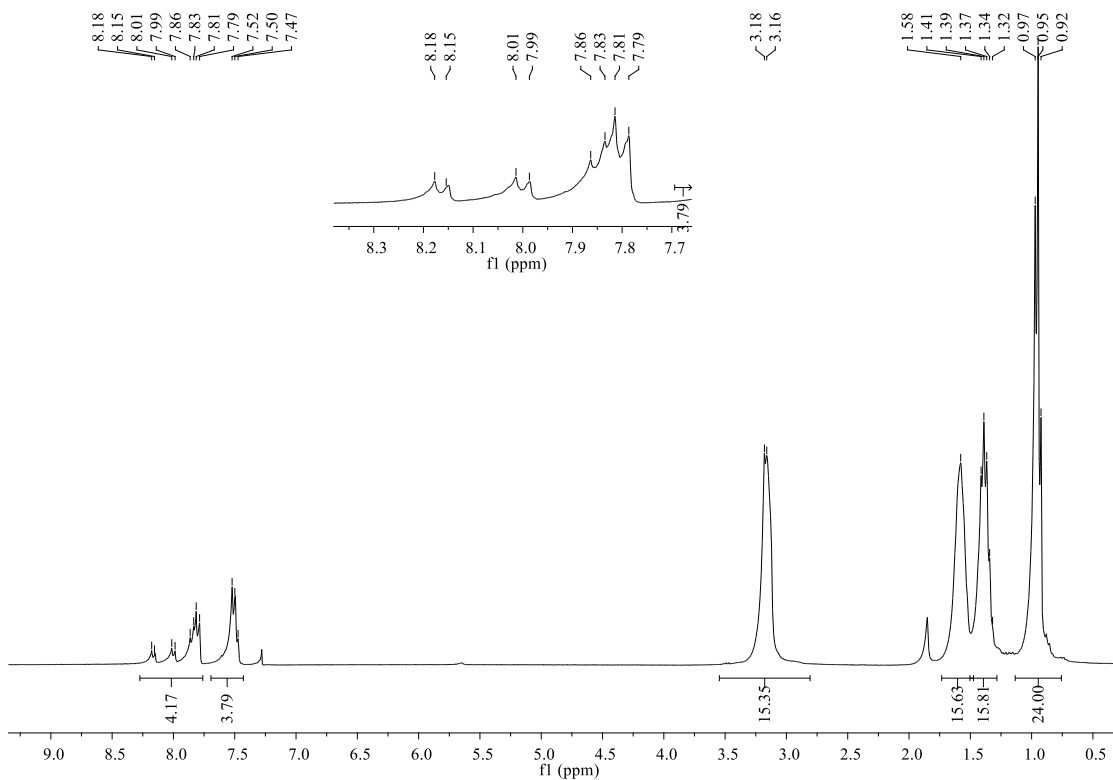
**Figura 130.** Espectro no RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto **7b**.



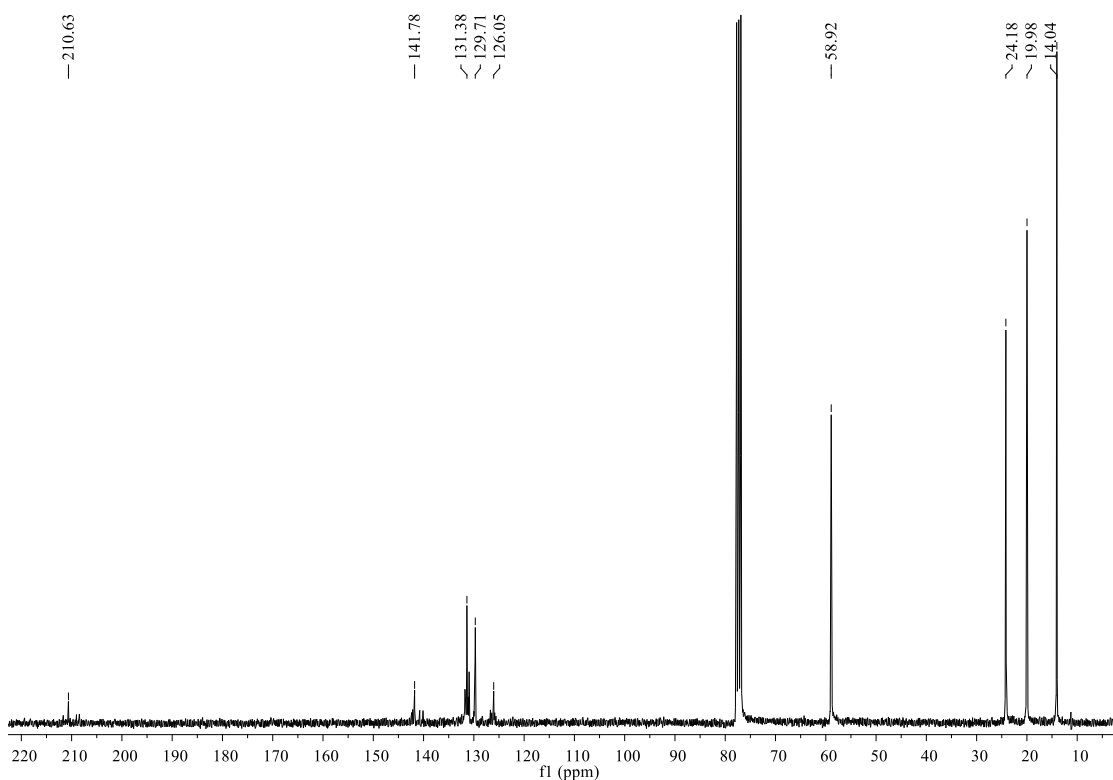
**Figura 131.** Espectro no RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto **7c**.



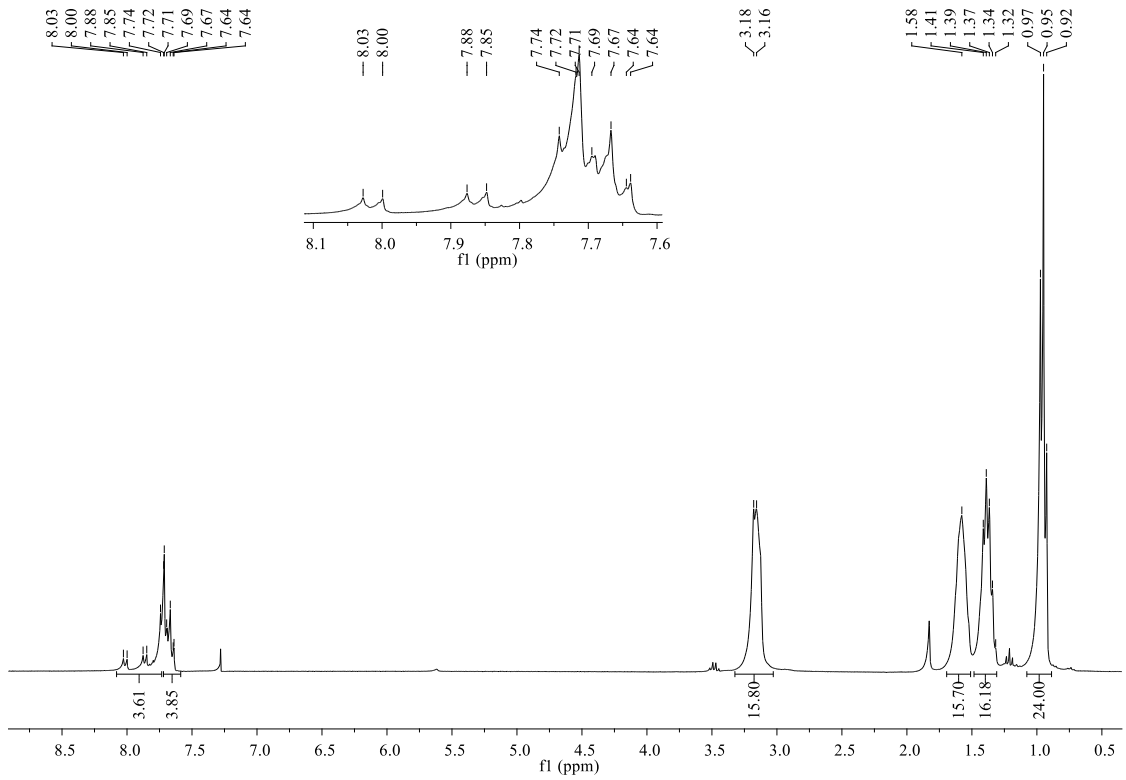
**Figura 132.** Espectro no RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto **7c**.



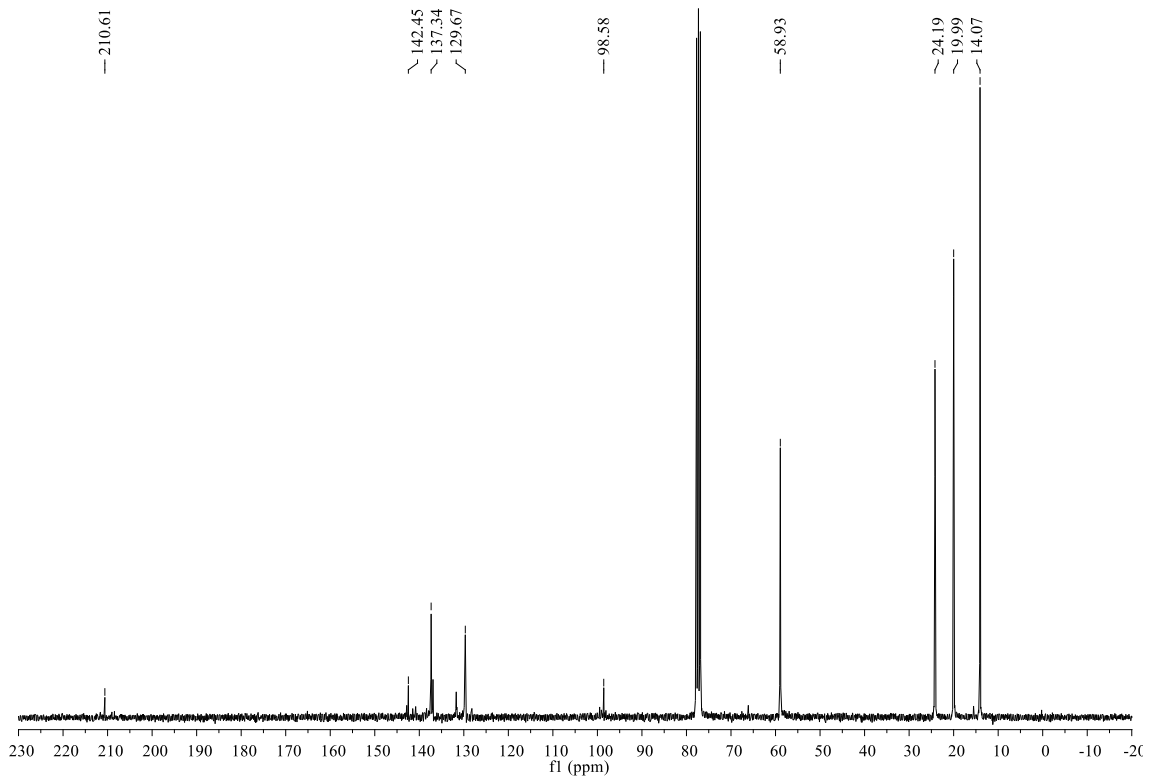
**Figura 133.** Espectro no RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto **7d**.



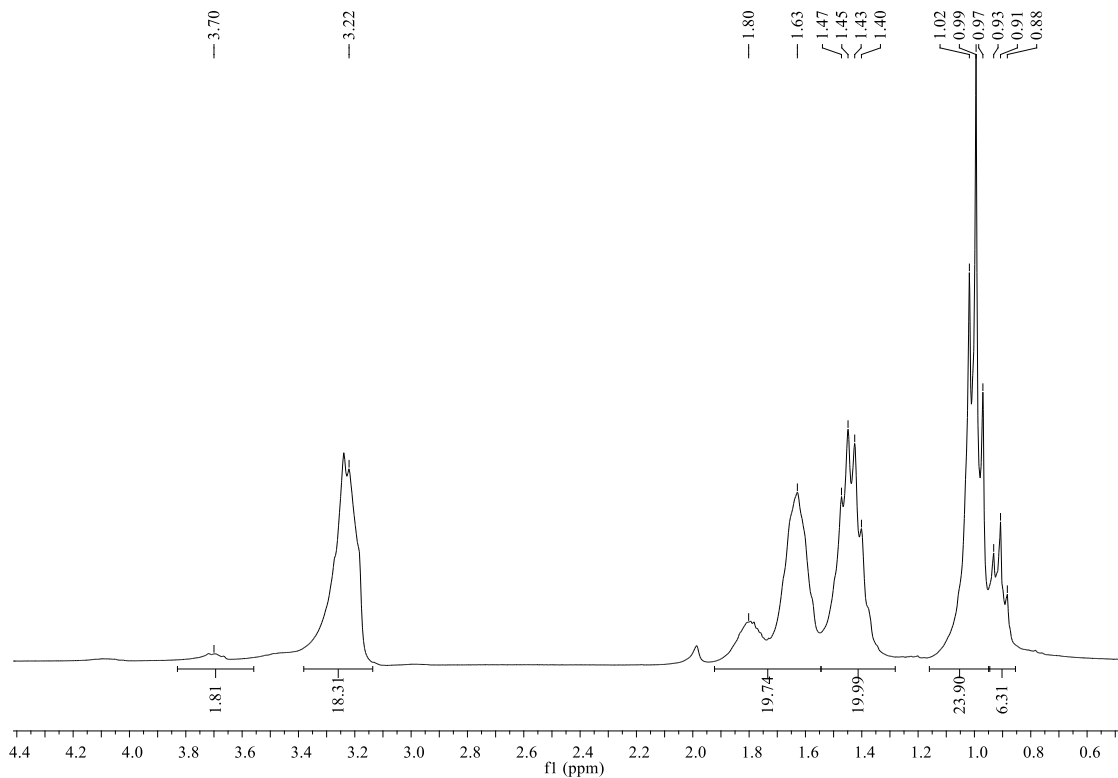
**Figura 134.** Espectro no RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto **7d**.



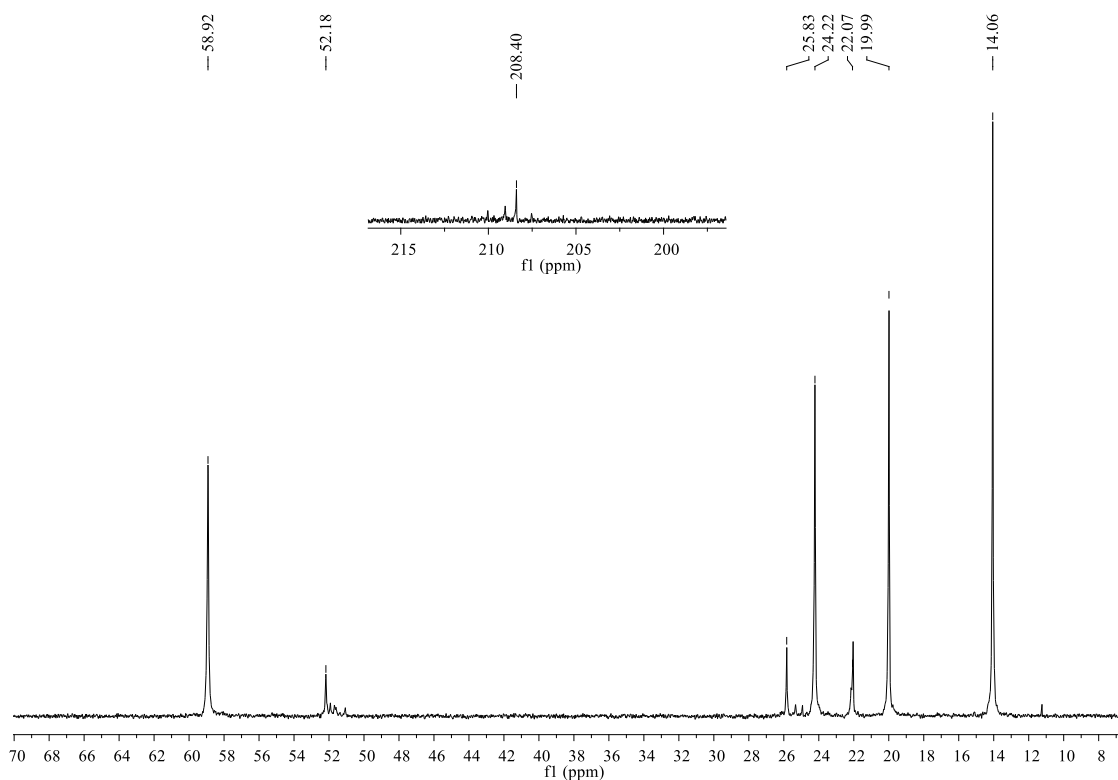
**Figura 135.** Espectro no RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto **7e**.



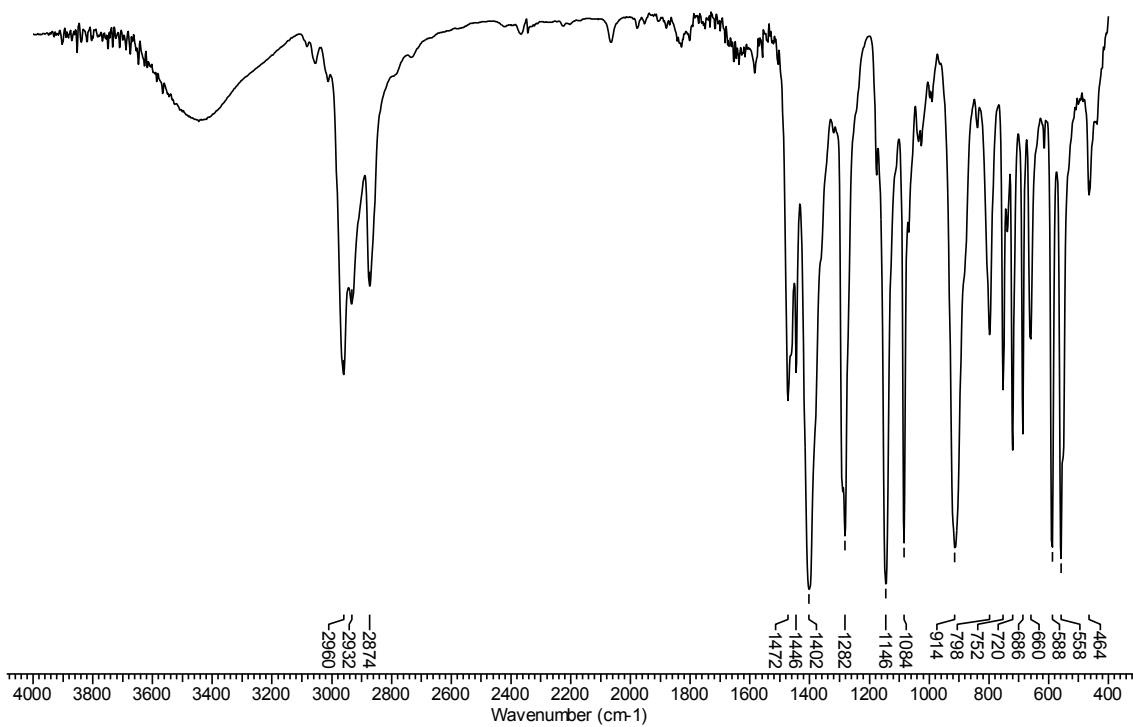
**Figura 136.** Espectro no RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto **7e**.



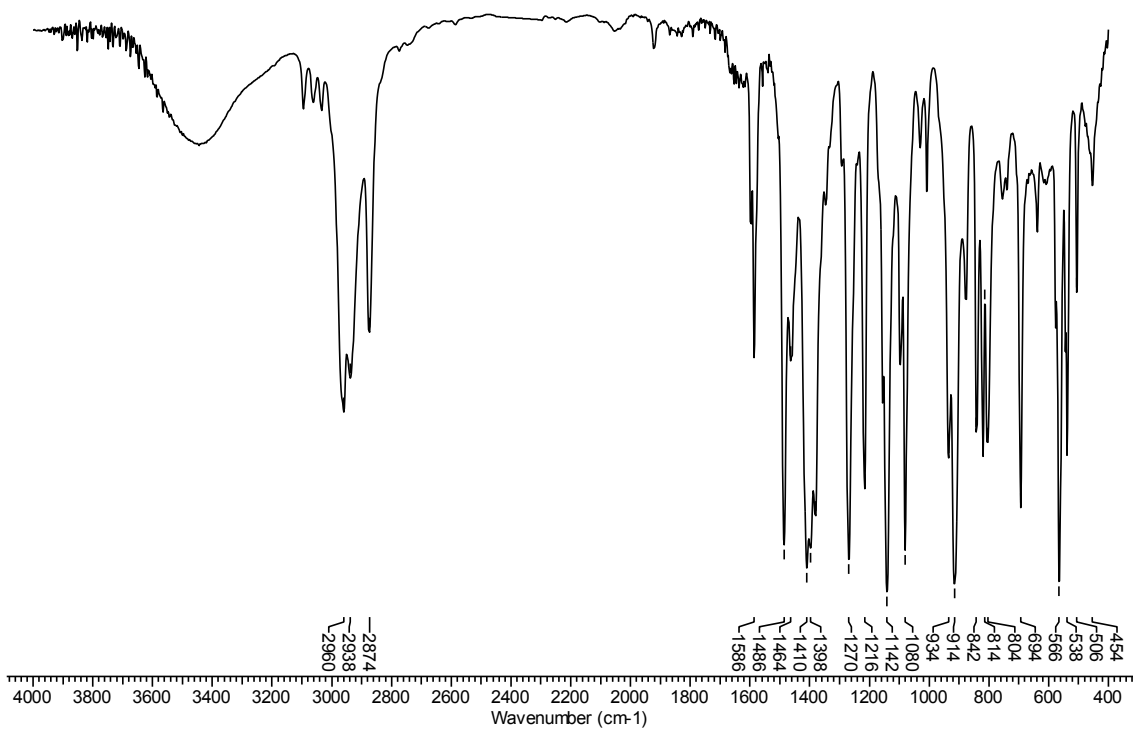
**Figura 137.** Espectro no RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto **7j**.



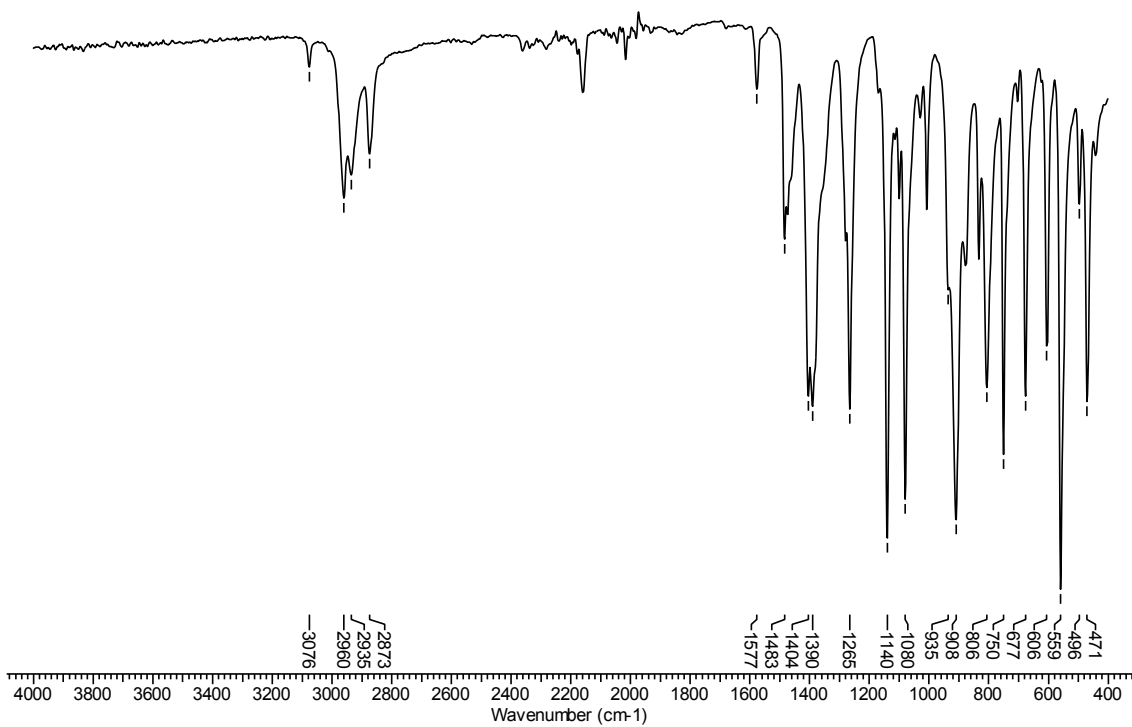
**Figura 138.** Espectro no RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto **7j**.



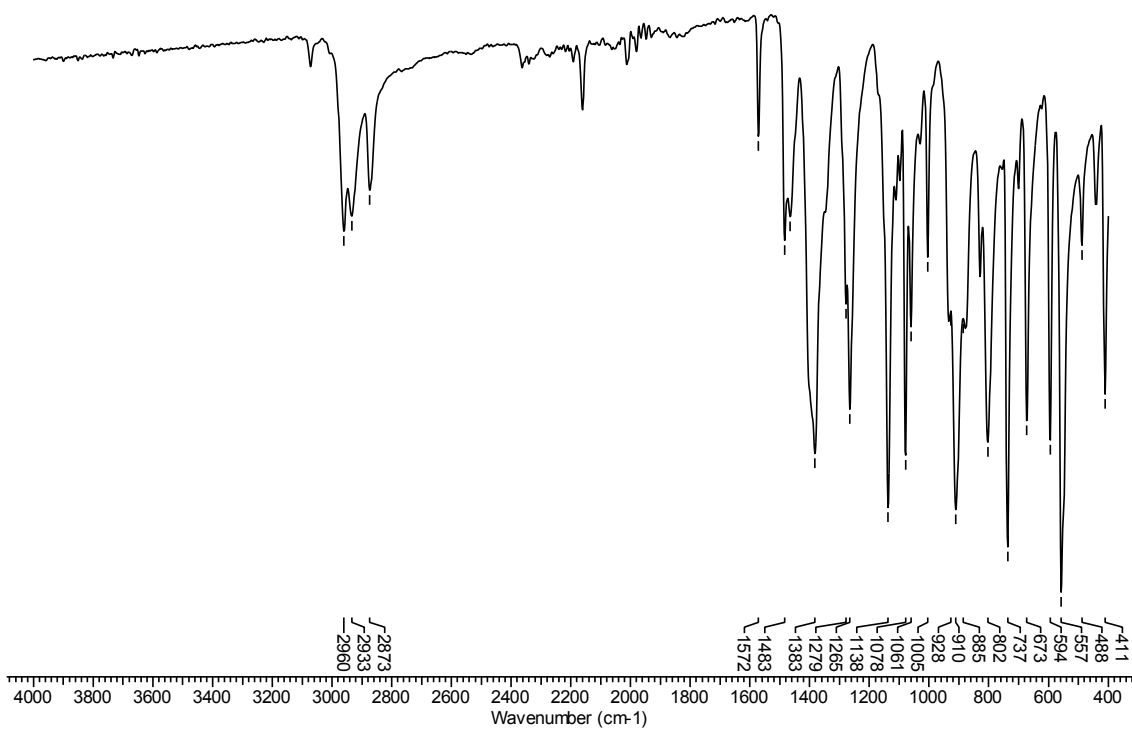
**Figura 139.** Espectro no IV/Reflectância do composto **9a**.



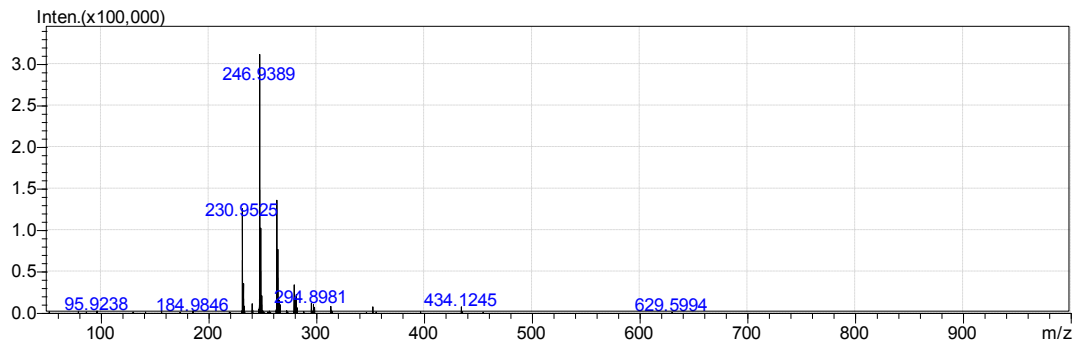
**Figura 140.** Espectro no IV/Reflectância do composto **9b**.



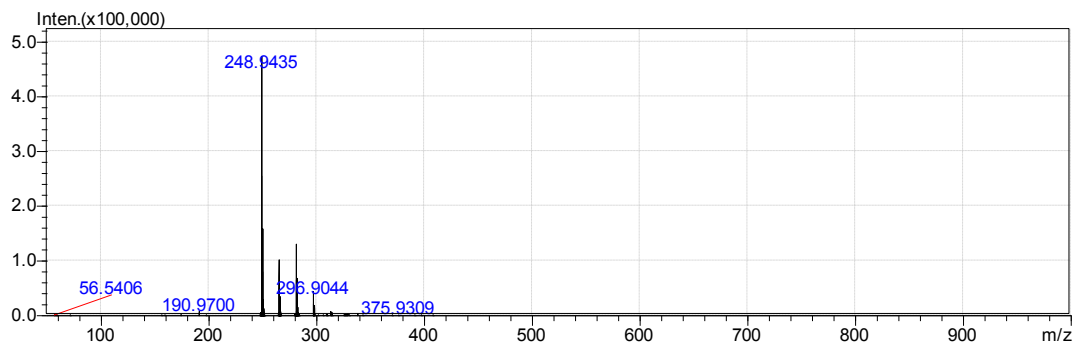
**Figura 141.** Espectro no IV/Reflectância do composto **9c**.



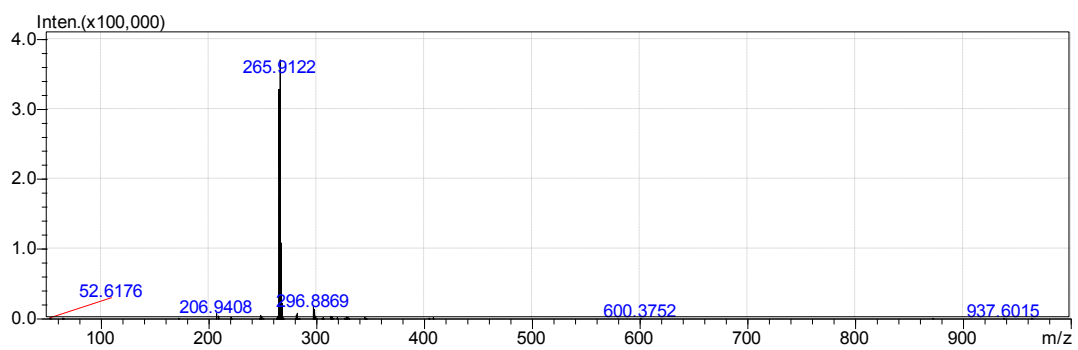
**Figura 142.** Espectro no IV/Reflectância do composto **9d**.



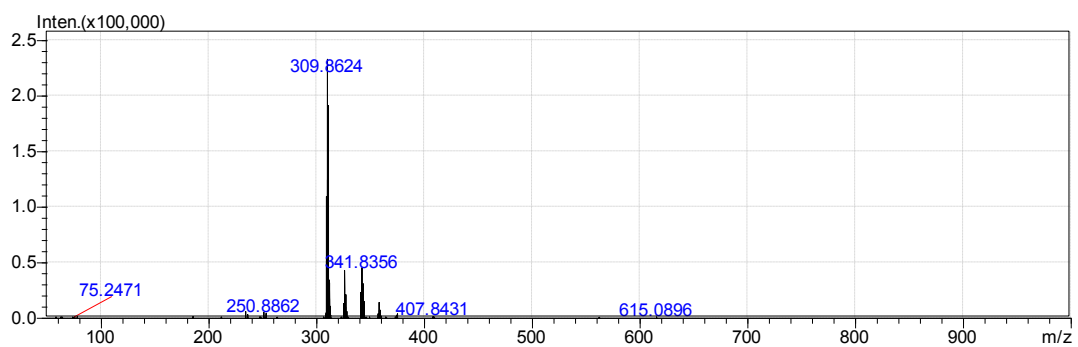
**Figura 142.** Espectro de massas no modo negativo do composto **9a**.



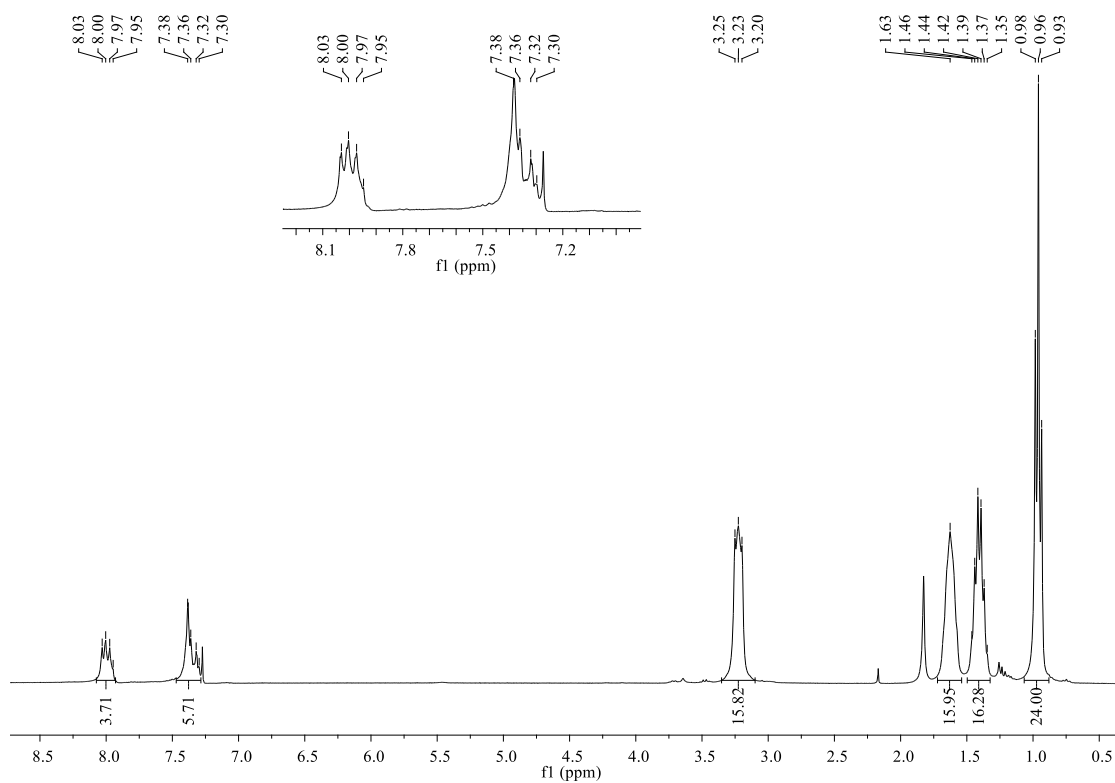
**Figura 143.** Espectro de massas no modo negativo do composto **9b**.



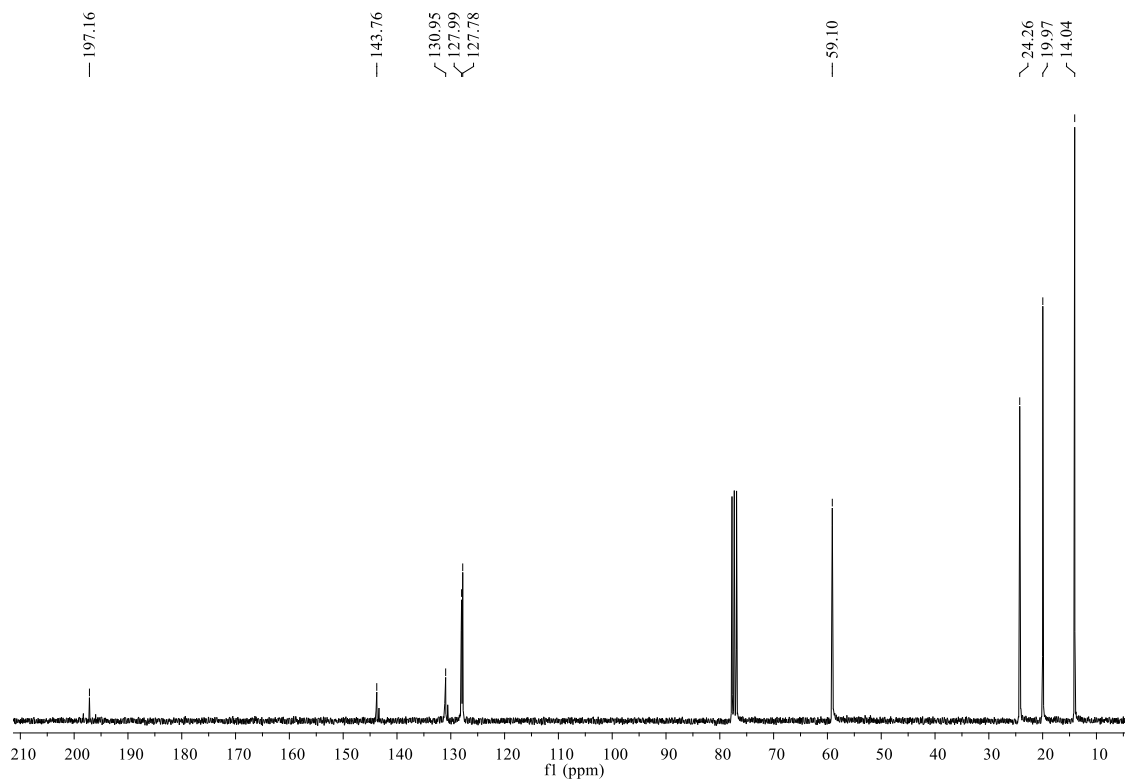
**Figura 144.** Espectro de massas no modo negativo do composto **9c**.



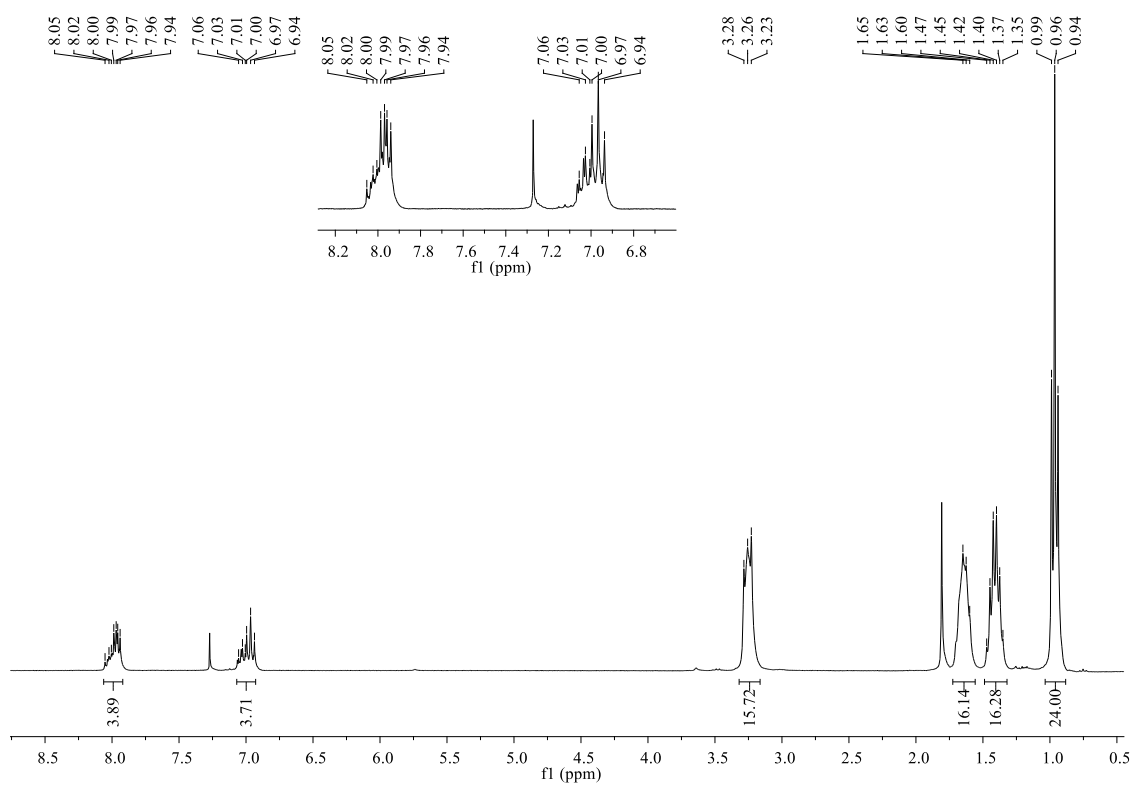
**Figura 145.** Espectro de massas no modo negativo do composto **9d**.



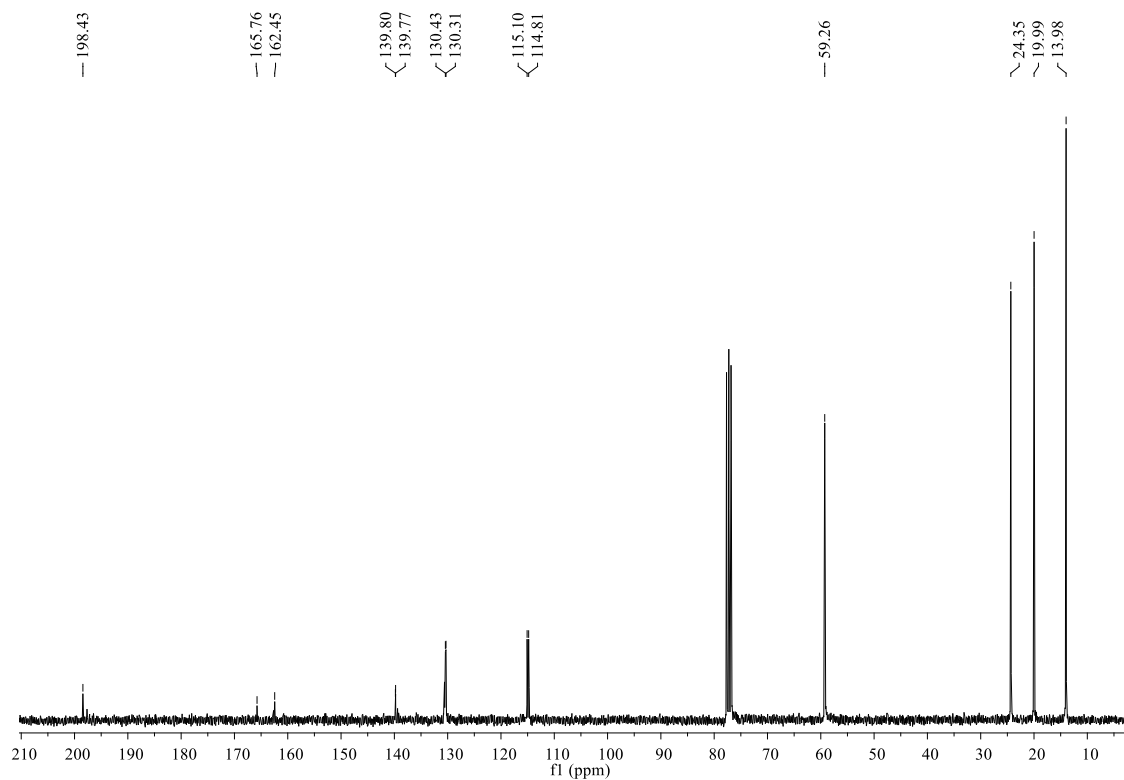
**Figura 146.** Espectro no RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto **9a**.



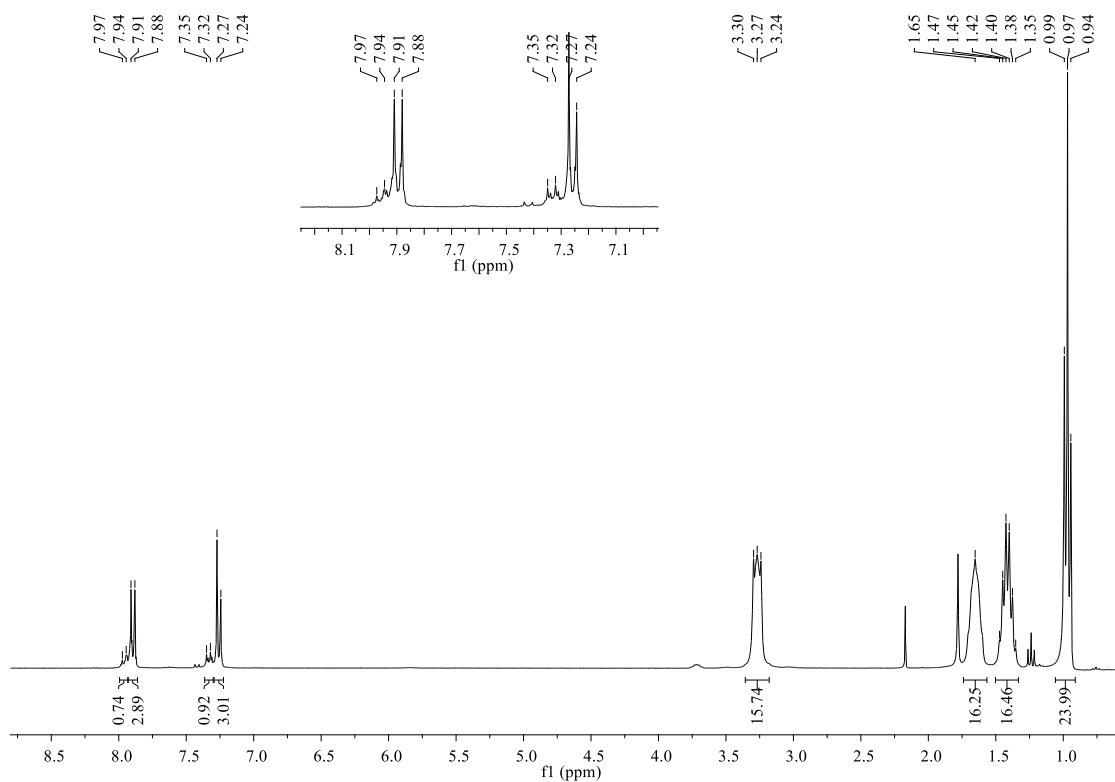
**Figura 147.** Espectro no RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto **9a**.



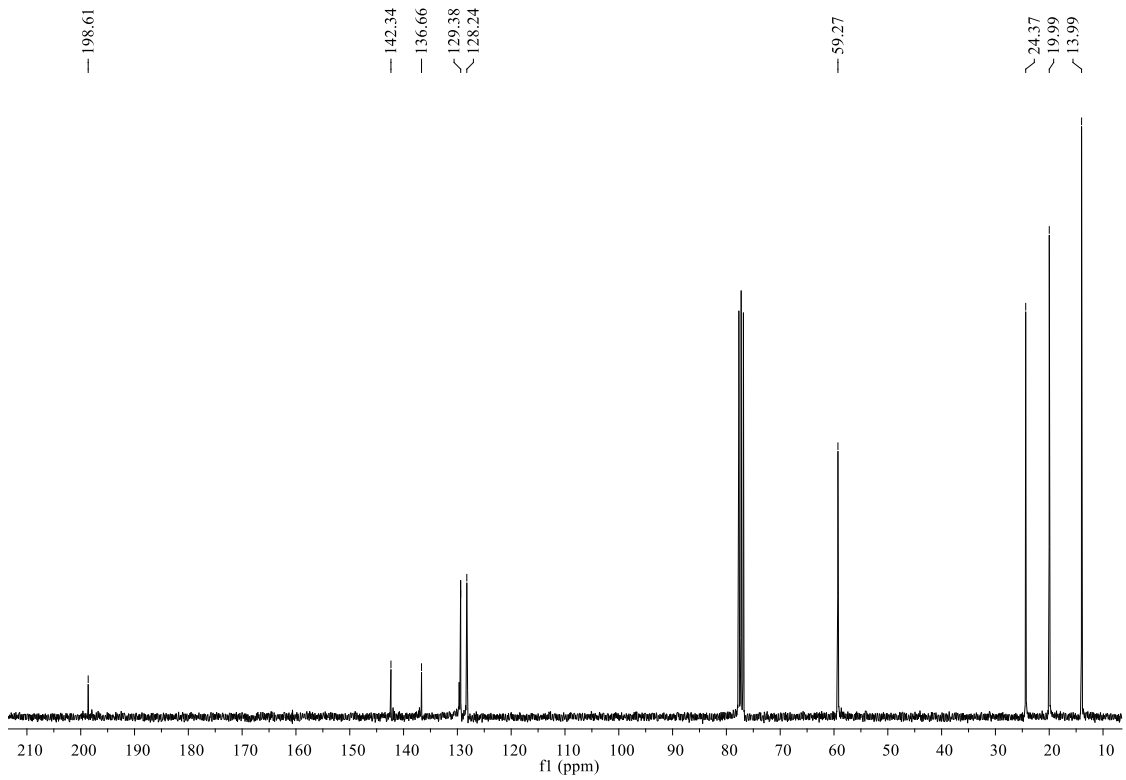
**Figura 148.** Espectro no RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto **9b**.



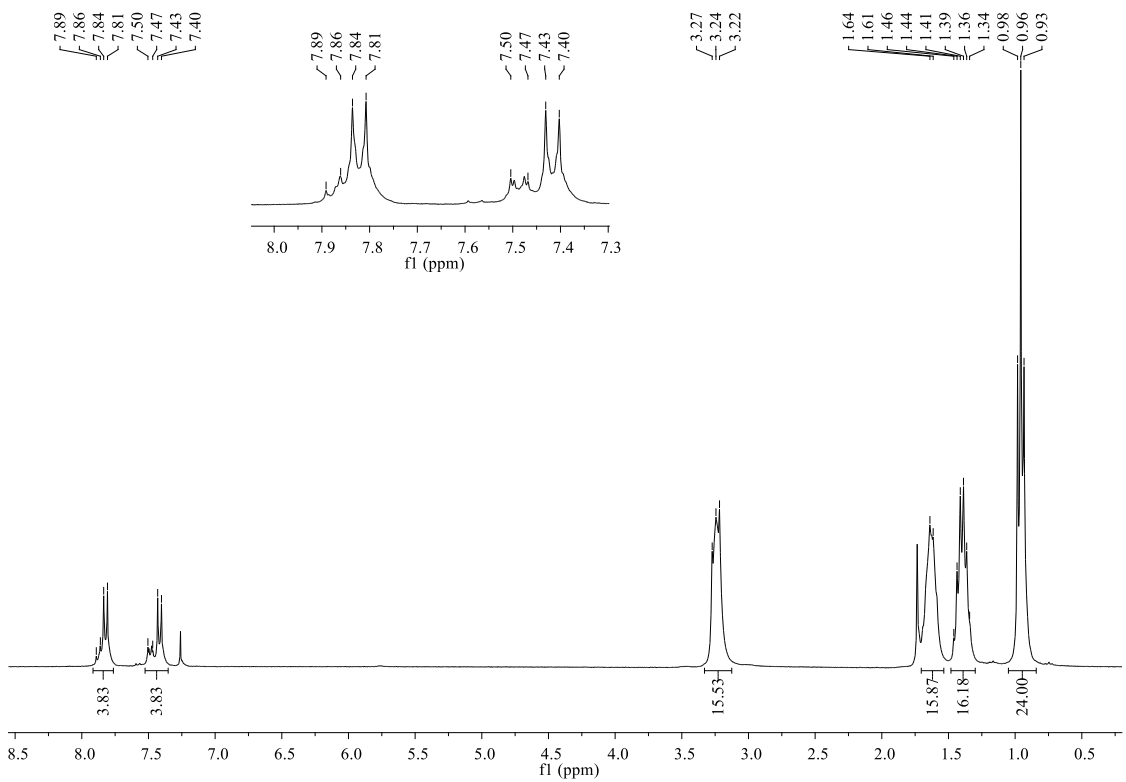
**Figura 149.** Espectro no RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto **9b**.



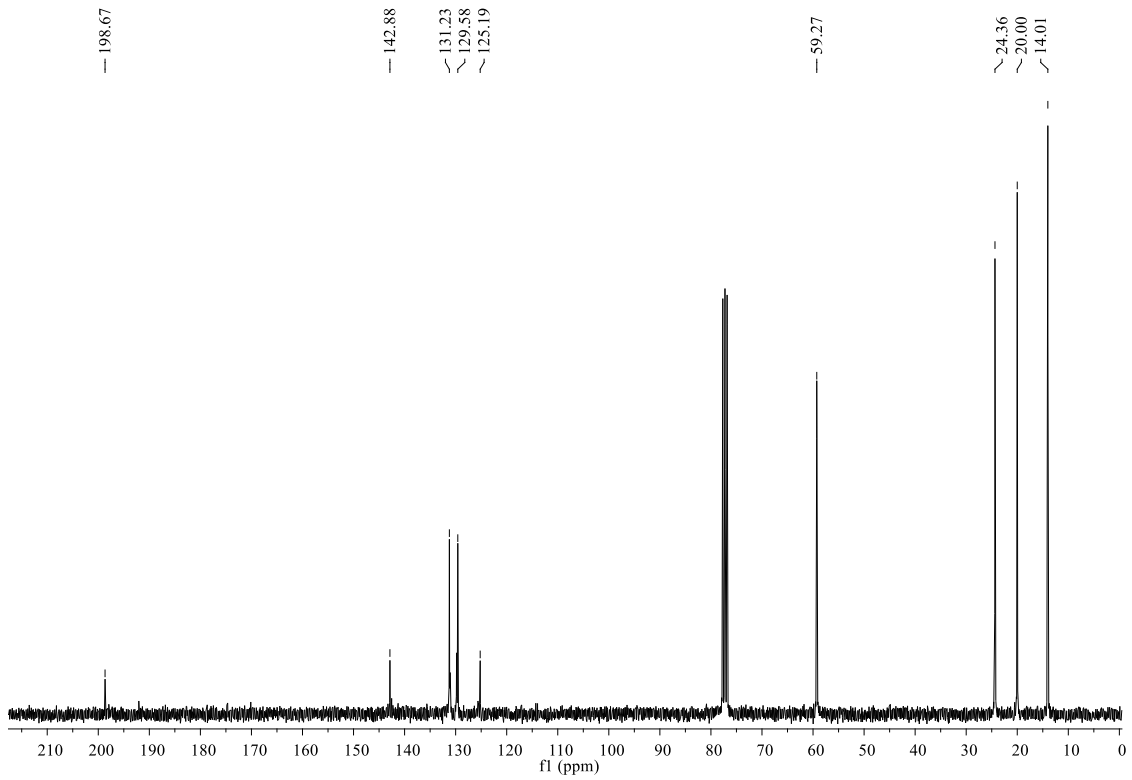
**Figura 150.** Espectro no RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto **9c**.



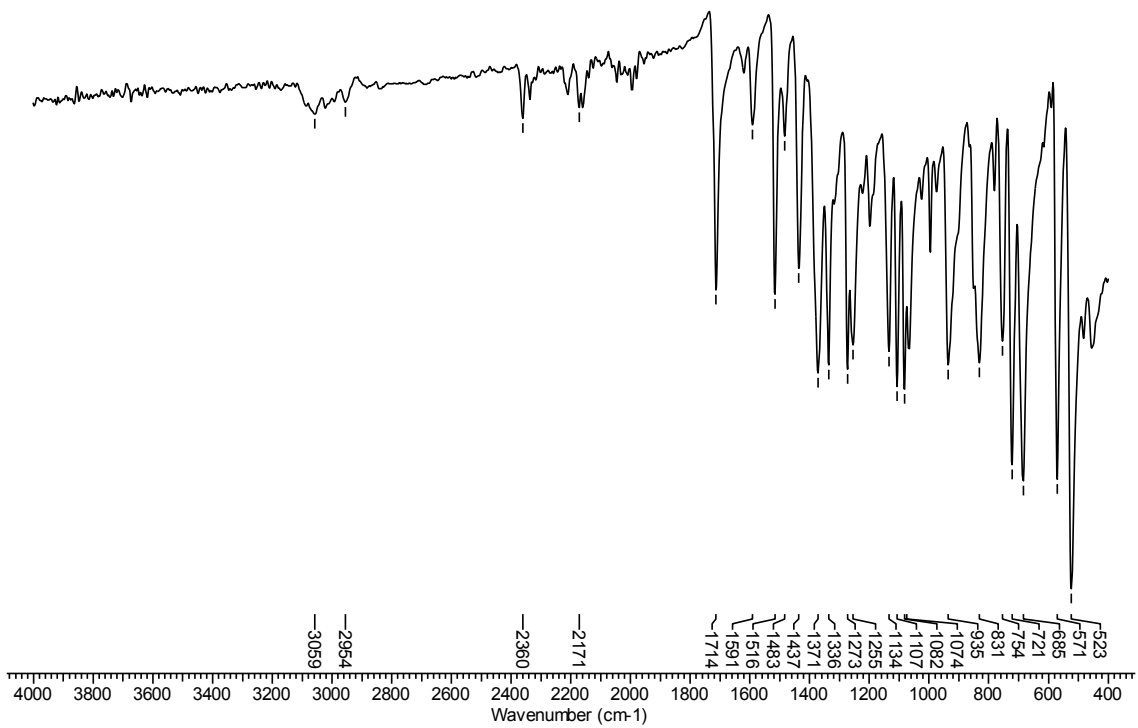
**Figura 151.** Espectro no RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto **9c**.



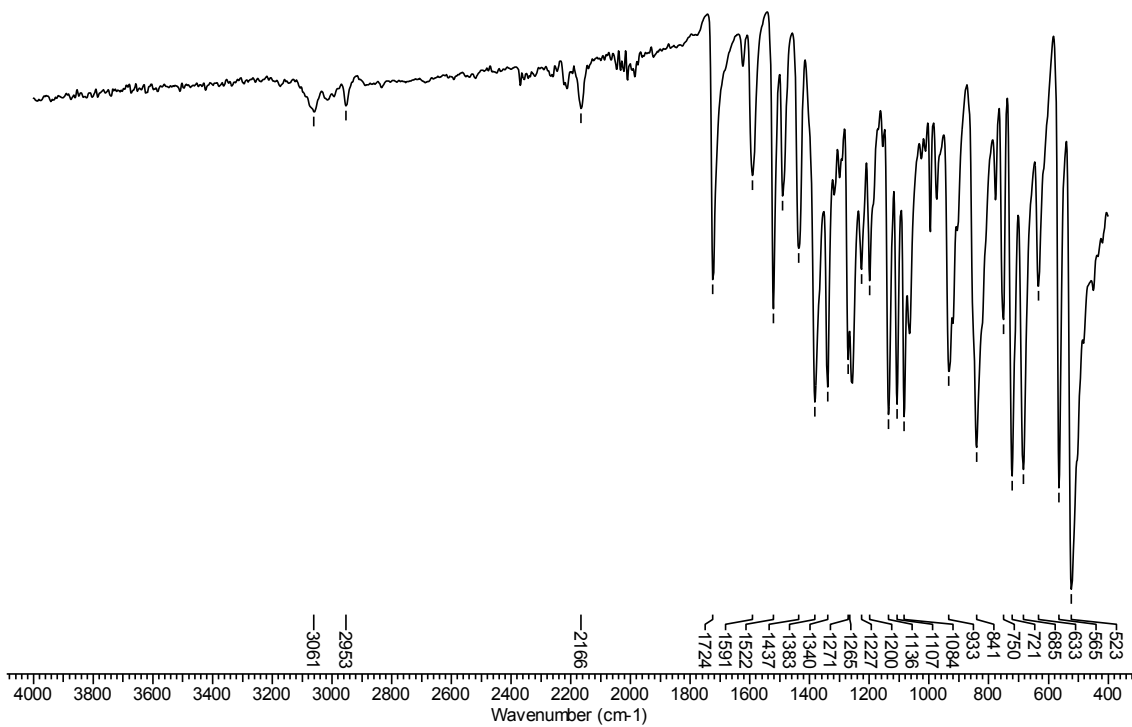
**Figura 152.** Espectro no RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto **9d**.



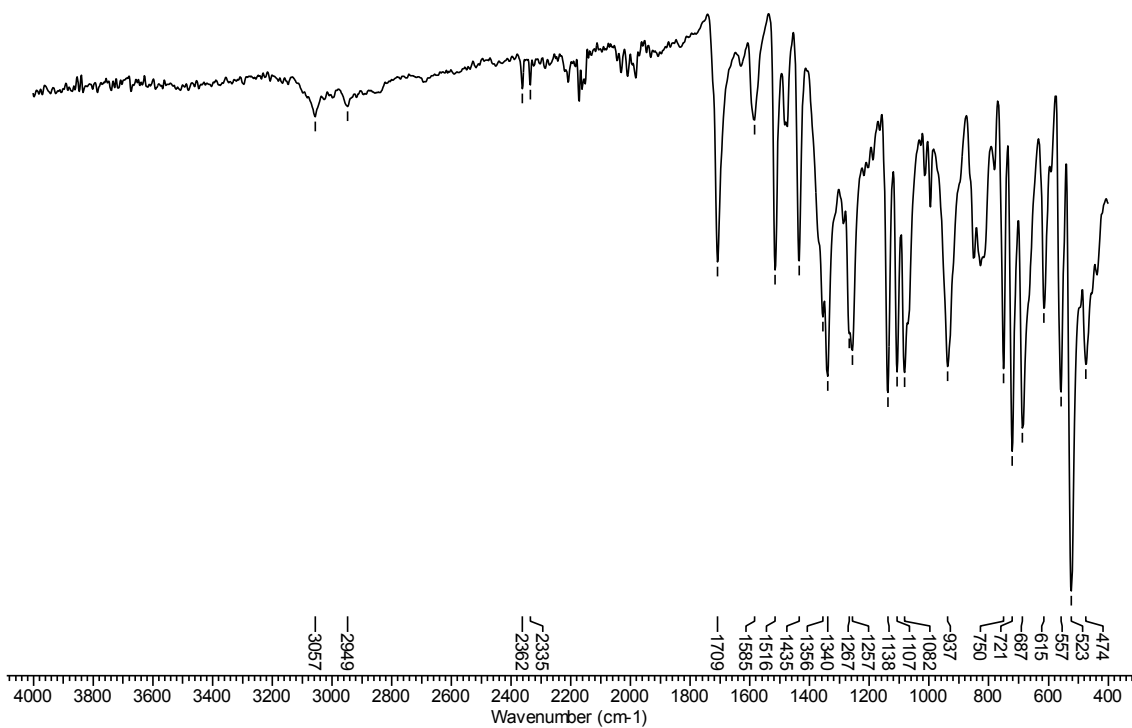
**Figura 153.** Espectro no RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto **9c**.



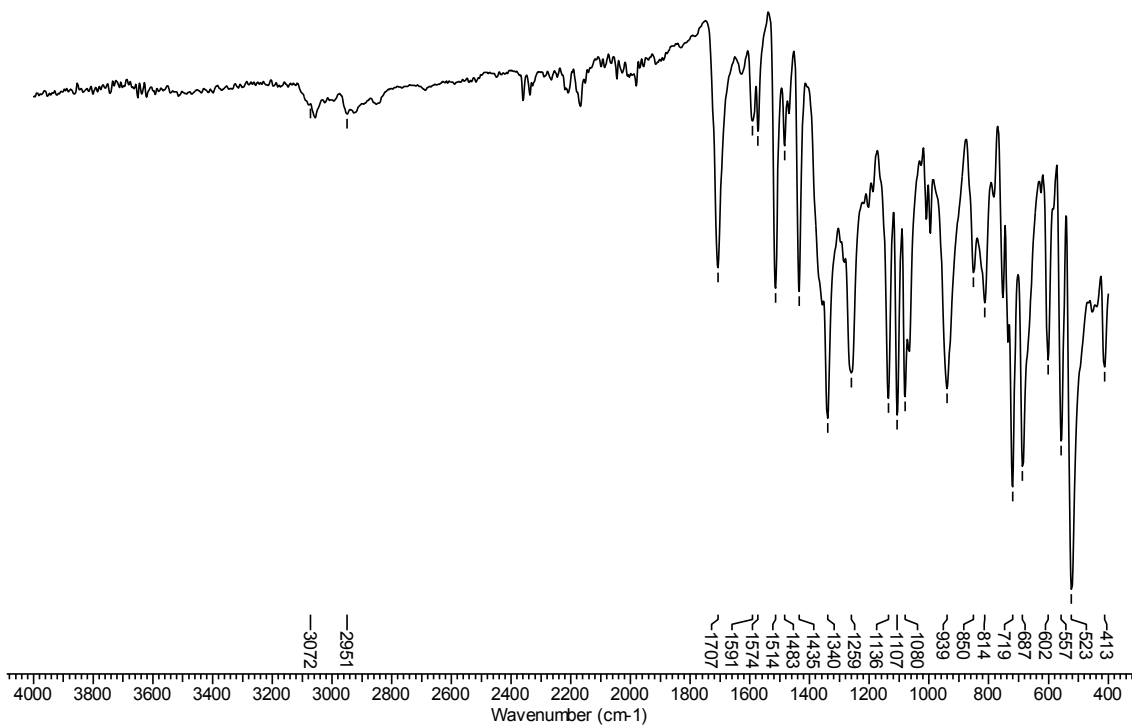
**Figura 154.** Espectro no IV/Reflectância do composto **14a**.



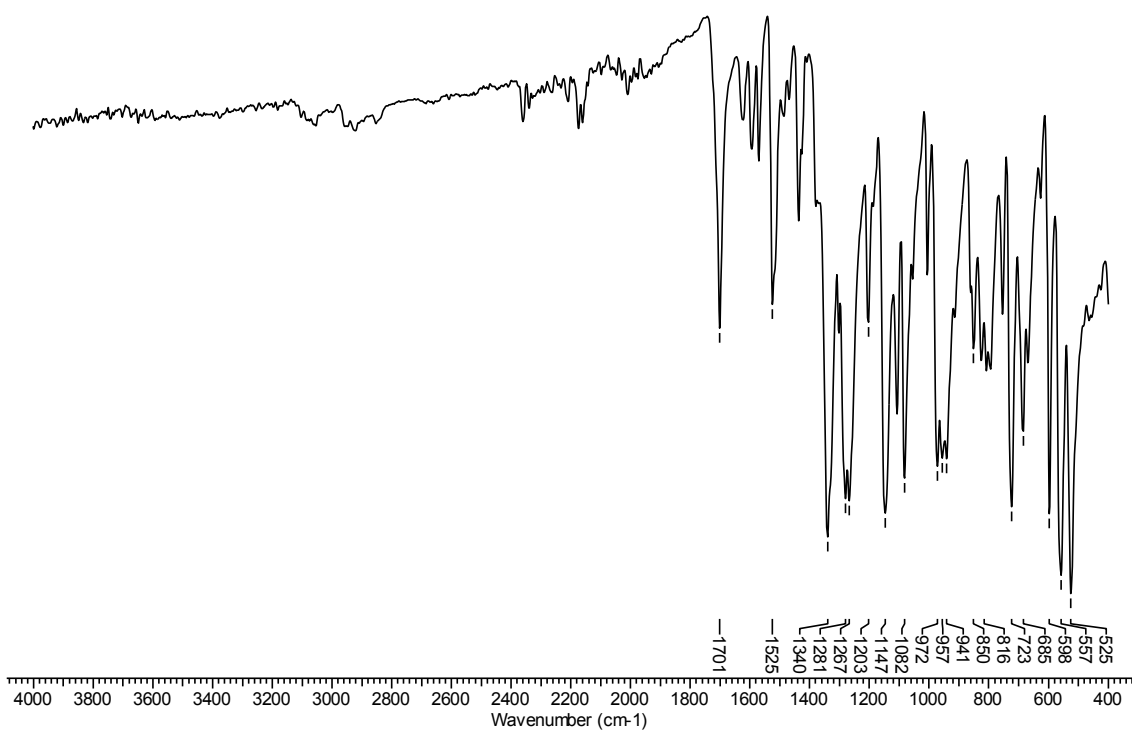
**Figura 155.** Espectro no IV/Reflectância do composto **14b**.



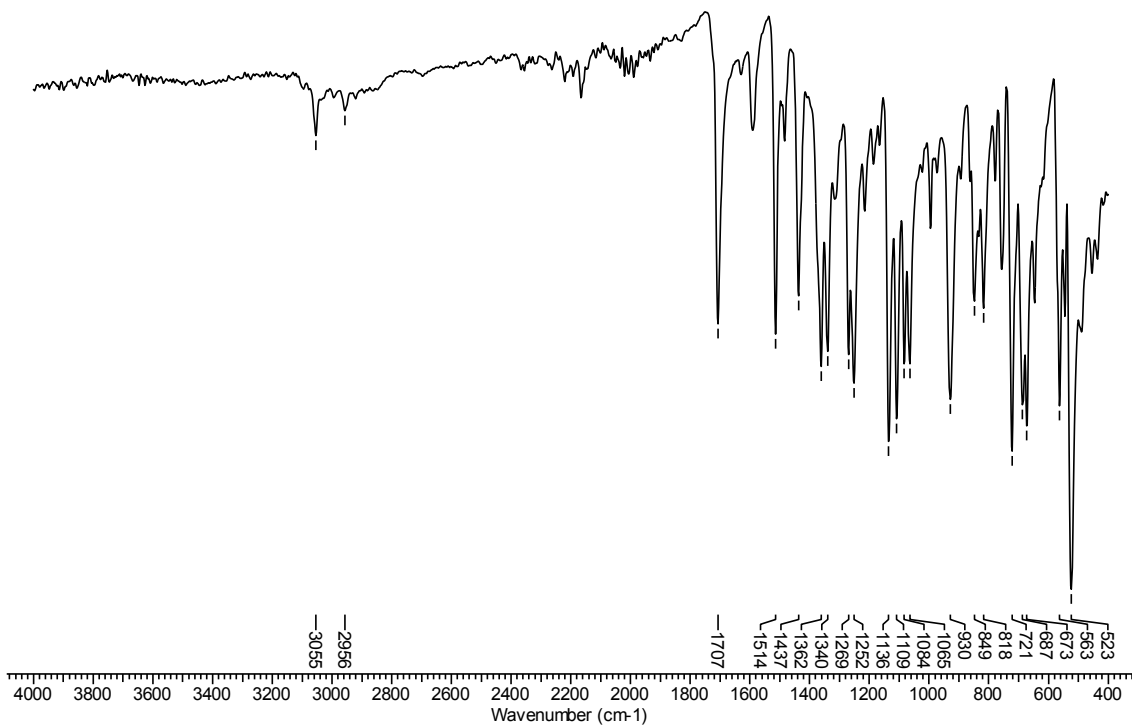
**Figura 156.** Espectro no IV/Reflectância do composto **14c**.



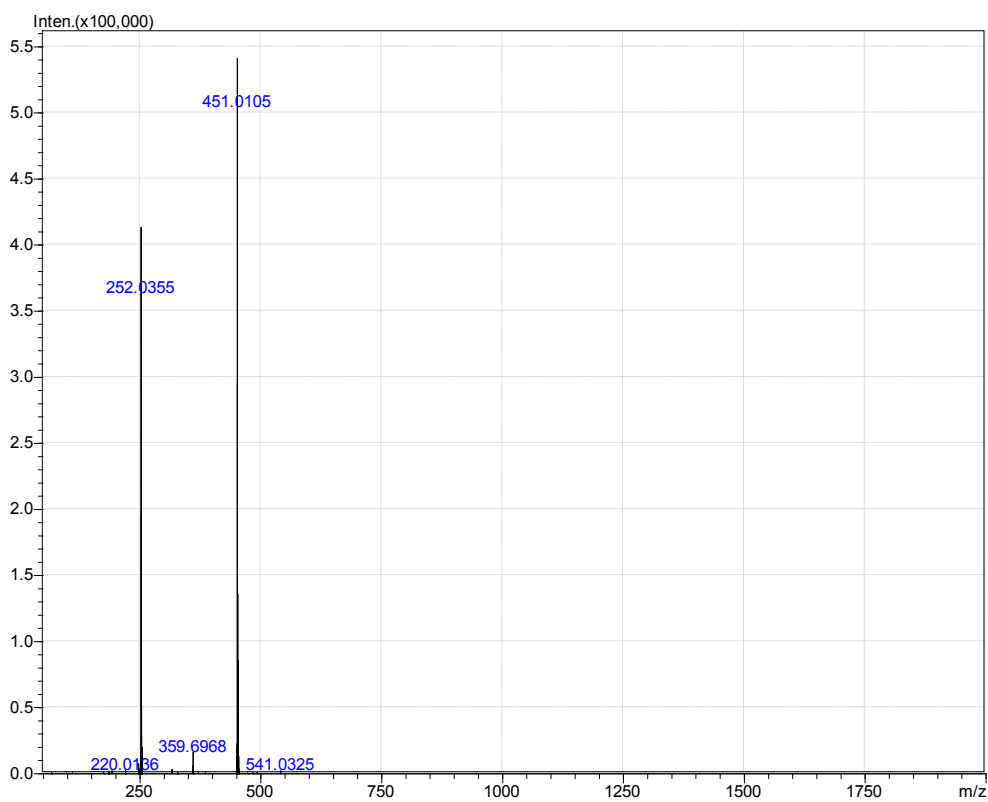
**Figura 157.** Espectro no IV/Reflectância do composto **14d**.



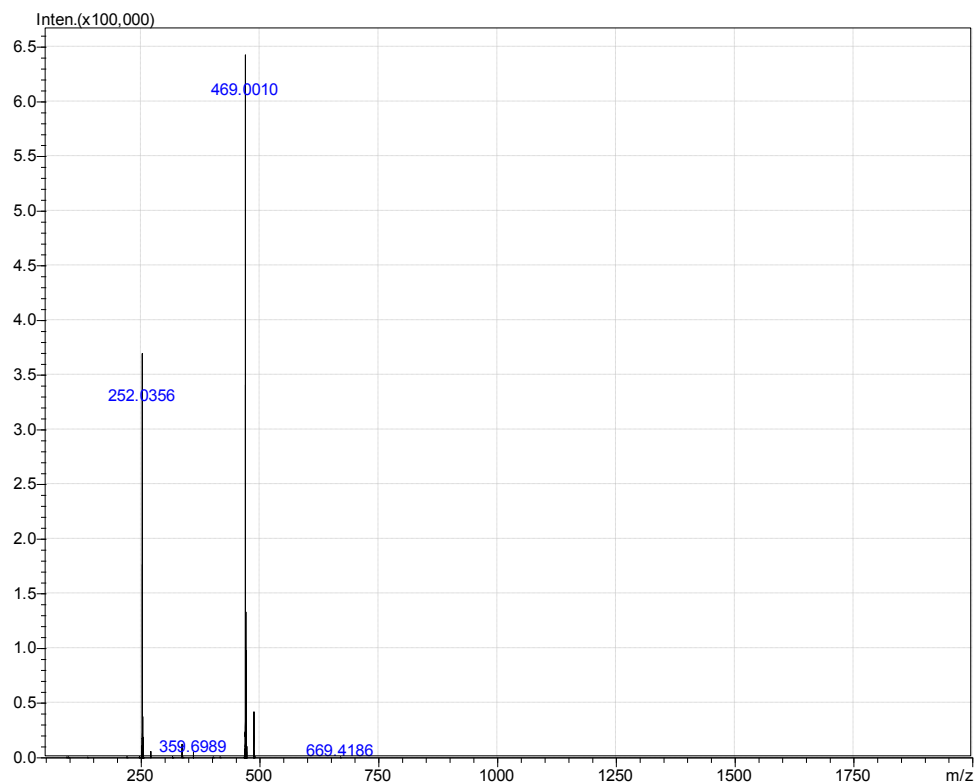
**Figura 158.** Espectro no IV/Reflectância do composto **14e**.



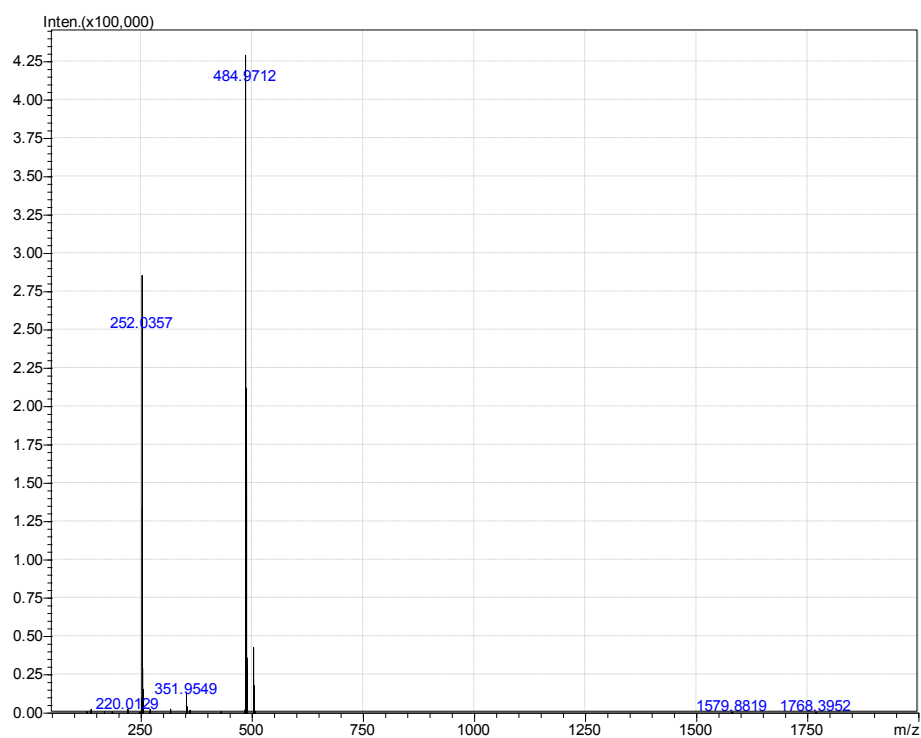
**Figura 159.** Espectro no IV/Reflectância do composto **14f**.



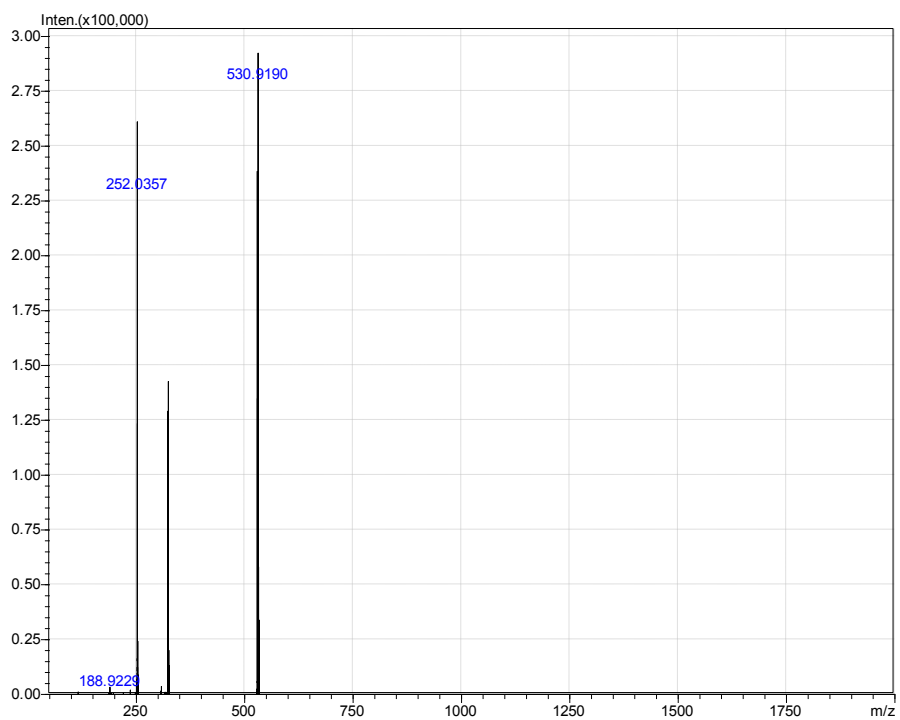
**Figura 160.** Espectro de massas no modo negativo do composto **14a**.



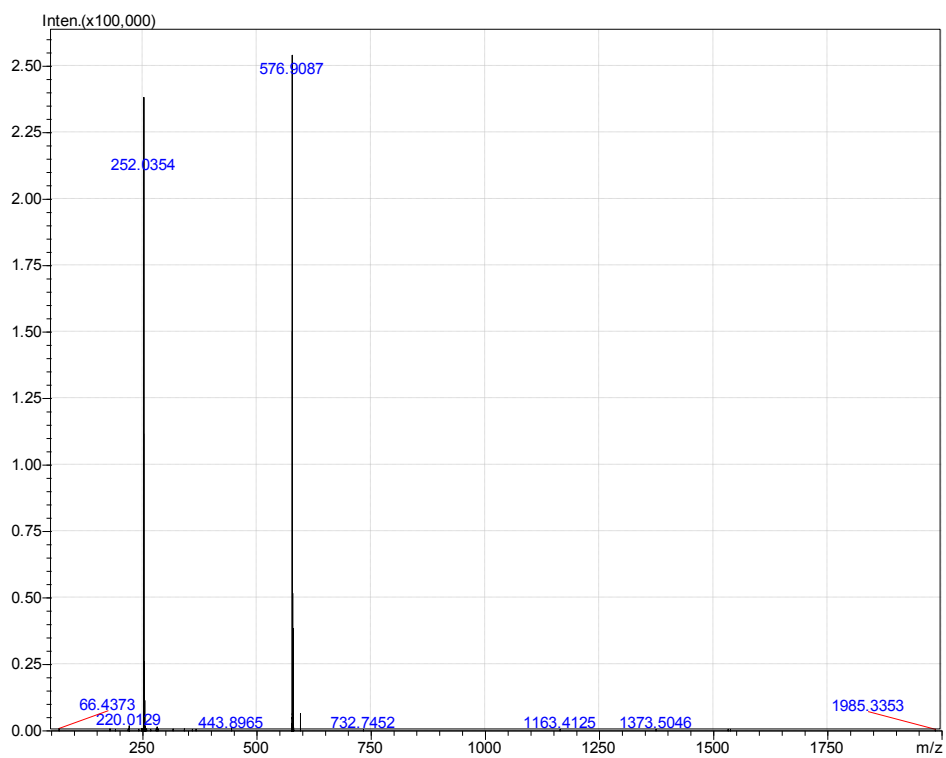
**Figura 161.** Espectro de massas no modo negativo do composto **14b**.



**Figura 162.** Espectro de massas no modo negativo do composto **14c**.



**Figura 163.** Espectro de massas no modo negativo do composto **14d**.



**Figura 164.** Espectro de massas no modo negativo do composto **14e**.

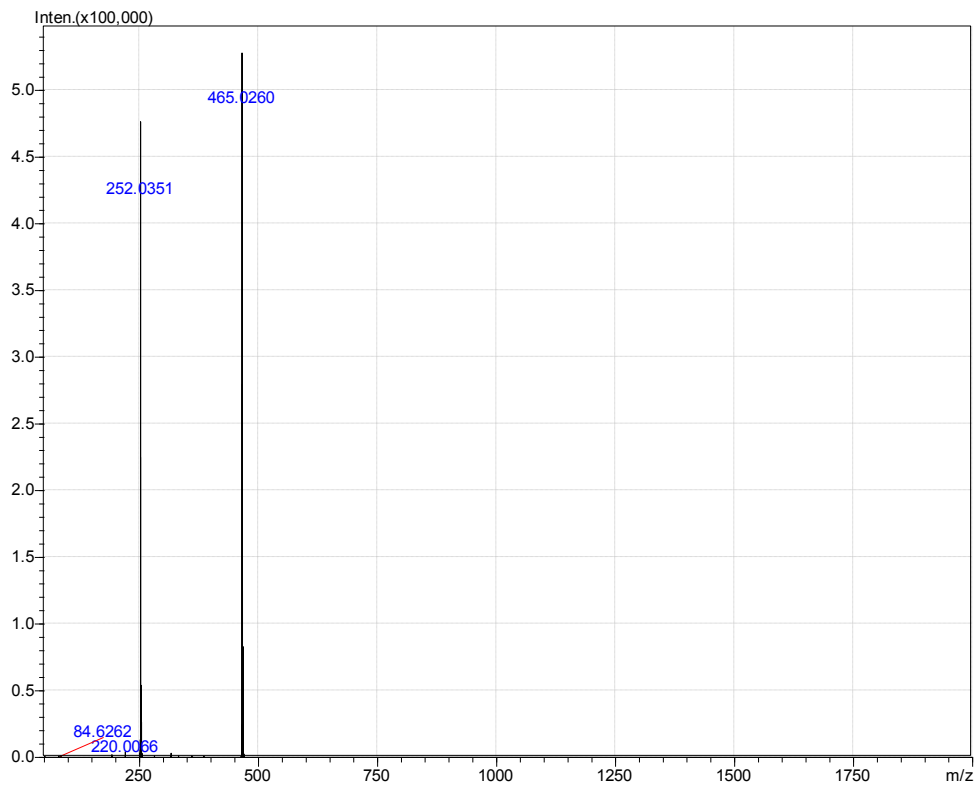


Figura 165. Espectro de massas no modo negativo do composto **14f**.

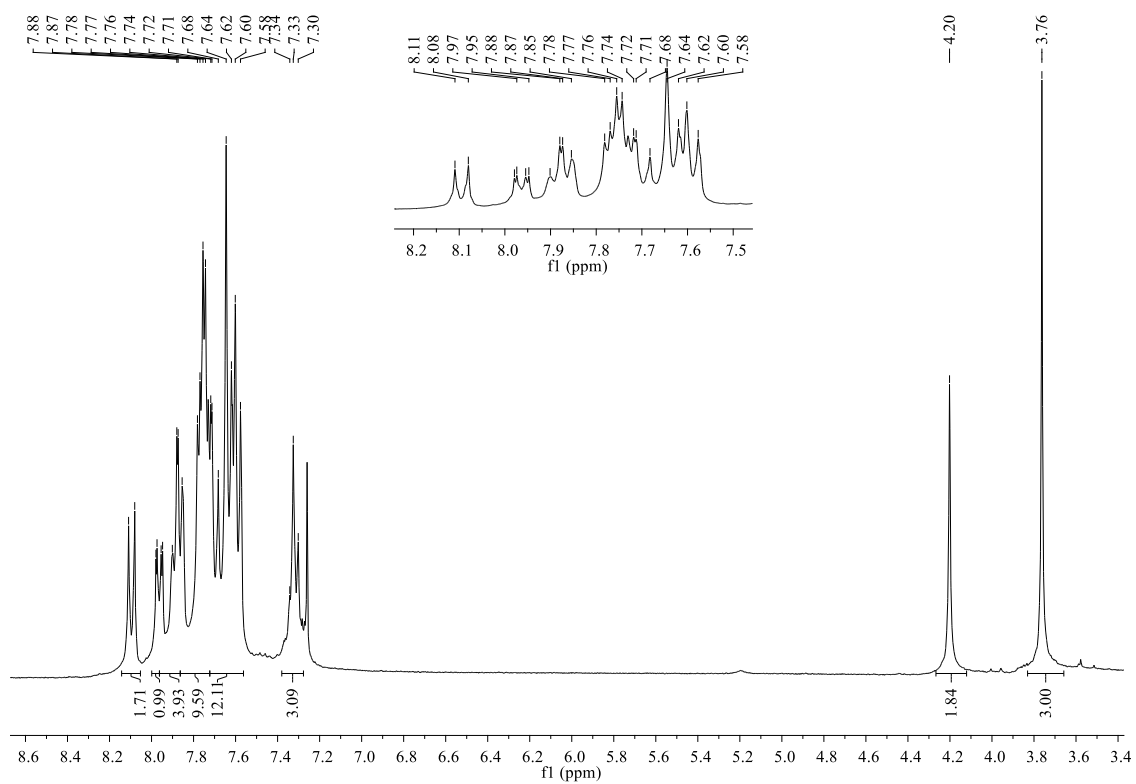
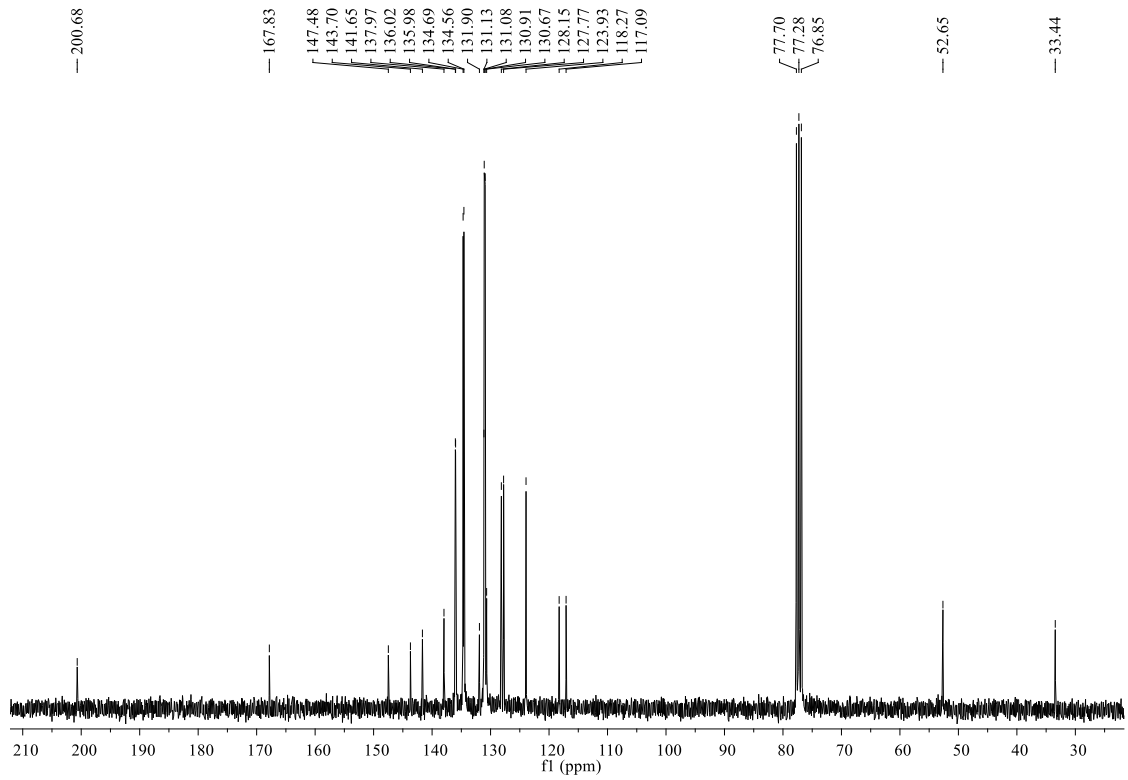
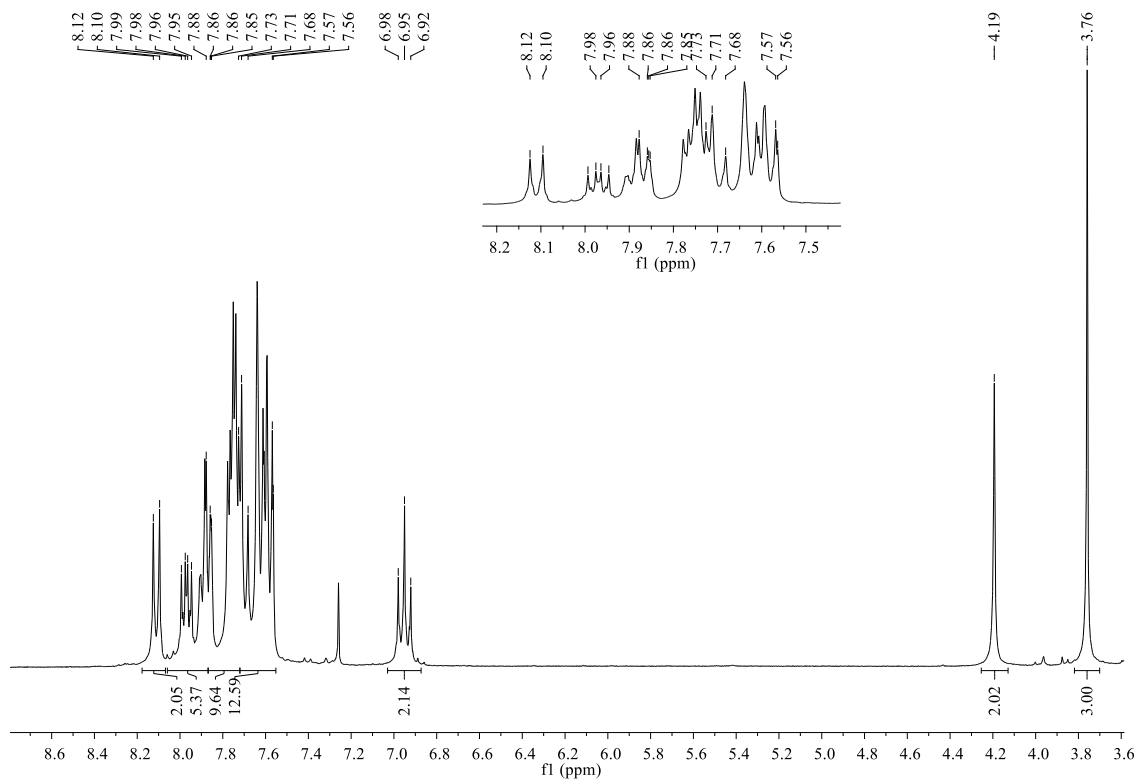


Figura 166. Espectro no RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto **14a**.



**Figura 167.** Espectro no RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto **14a**.



**Figura 168.** Espectro no RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto **14b**.

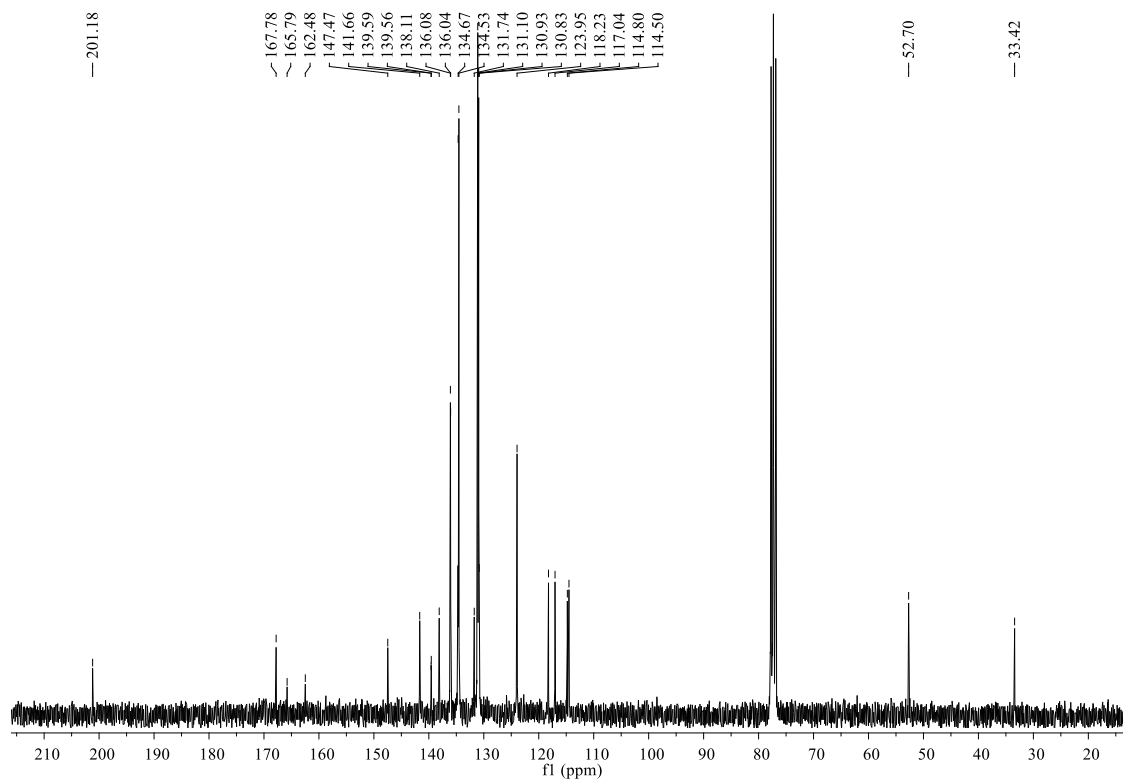


Figura 169. Espectro no RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto **14b**.

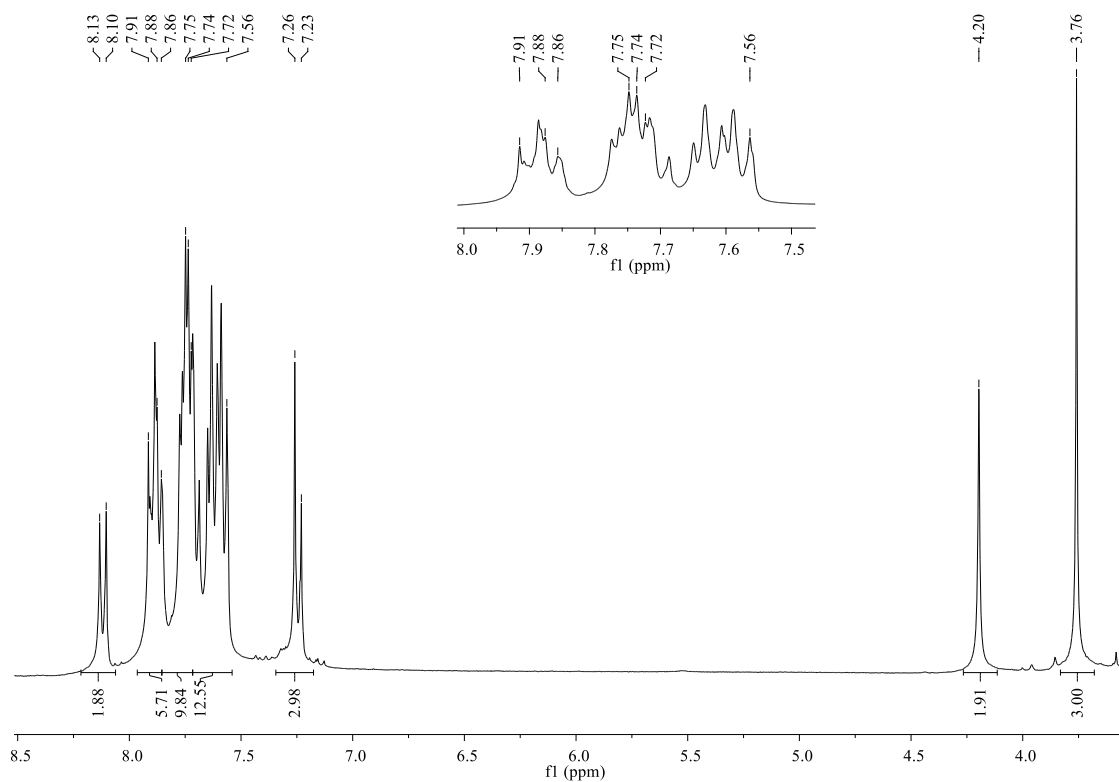
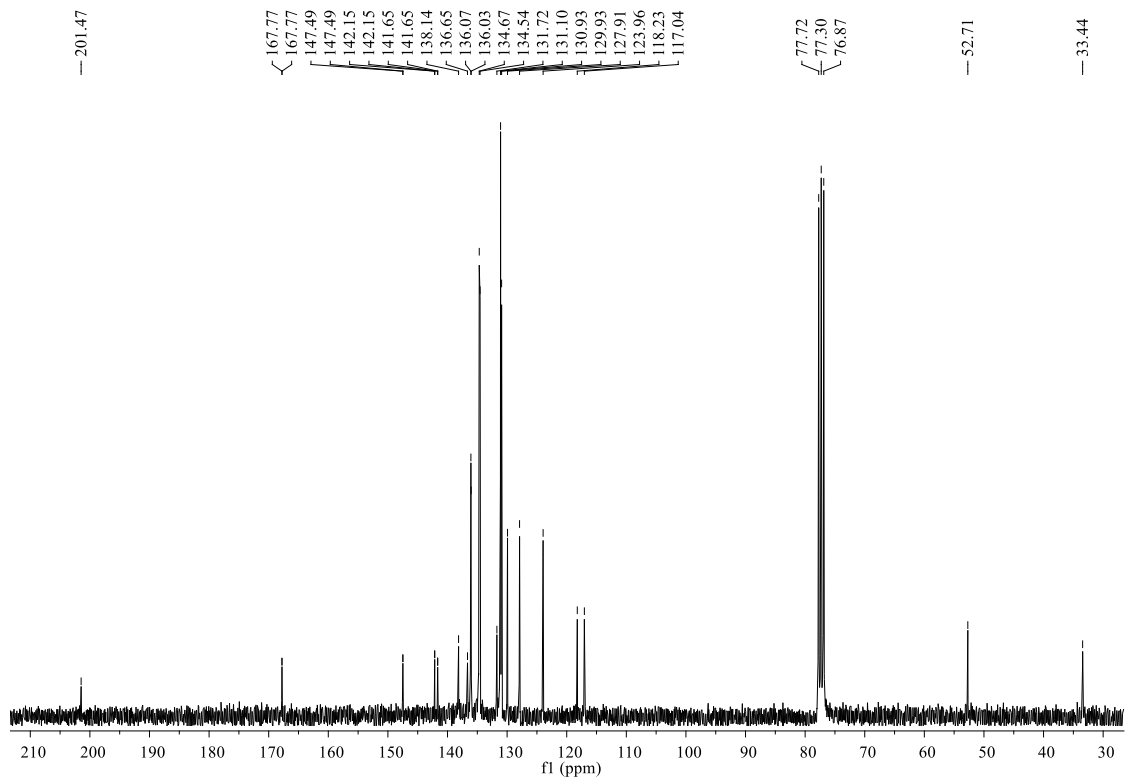
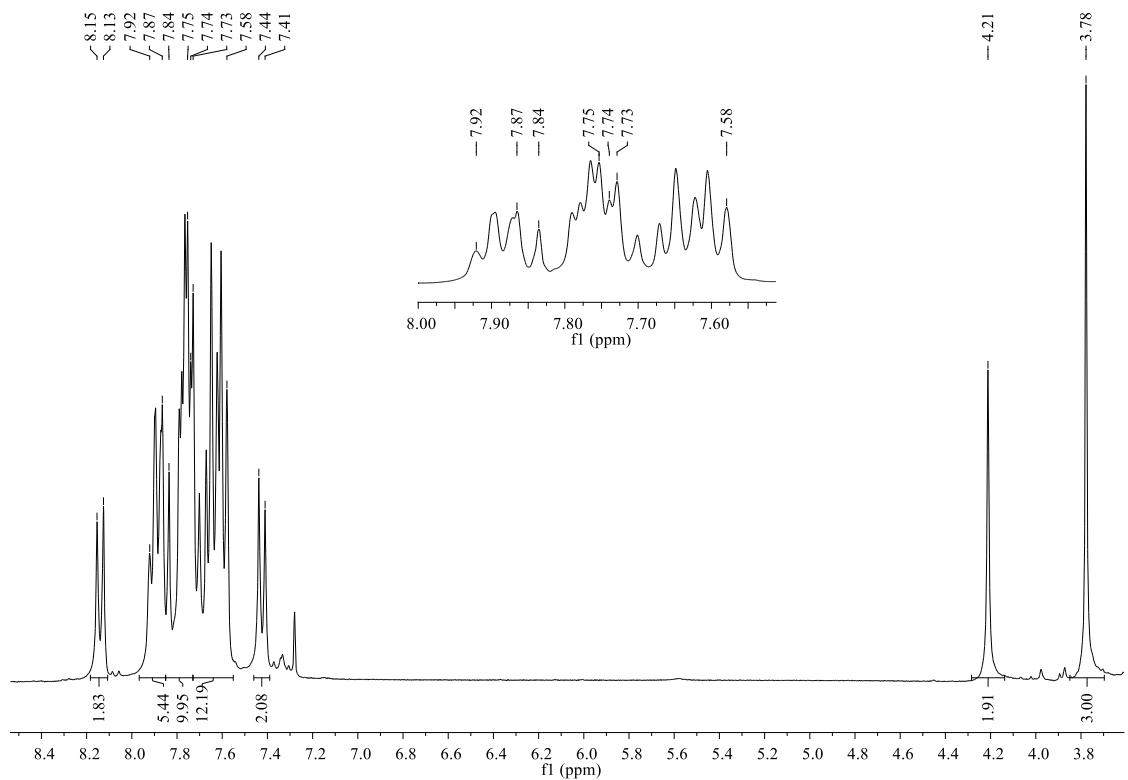


Figura 170. Espectro no RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto **14c**.



**Figura 171.** Espectro no RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto **14c**.



**Figura 172.** Espectro no RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto **14d**.

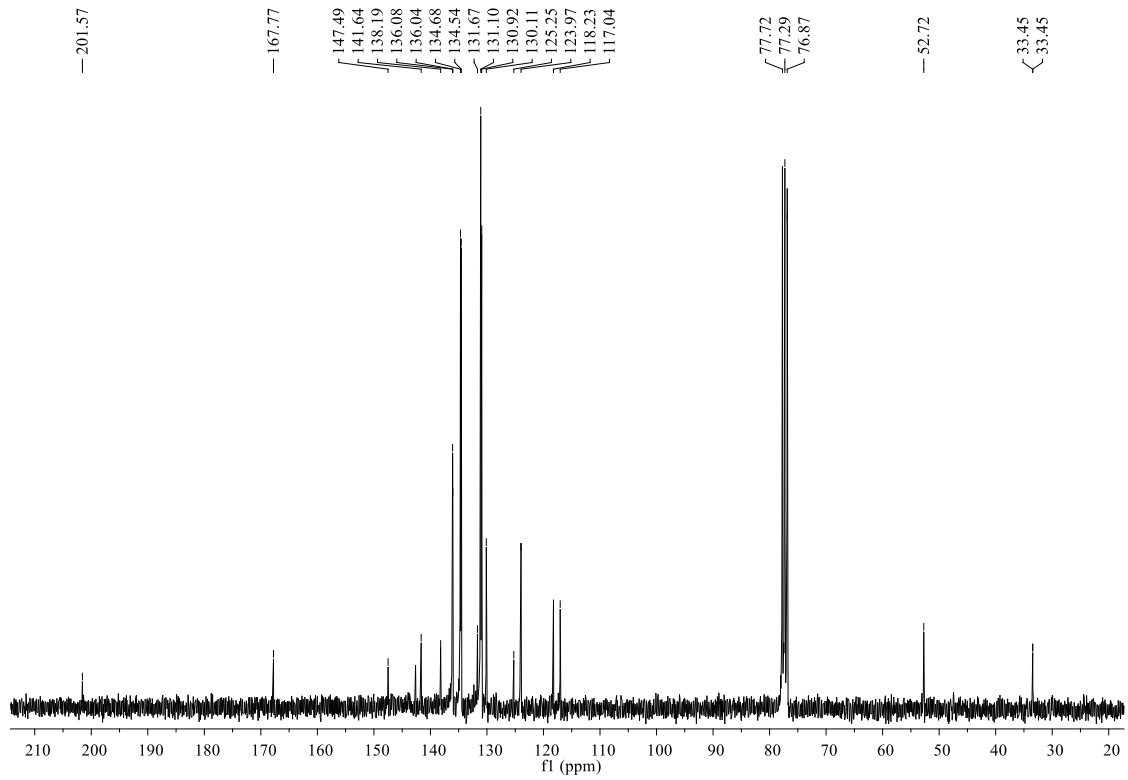


Figura 173. Espectro no RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto **14d**.

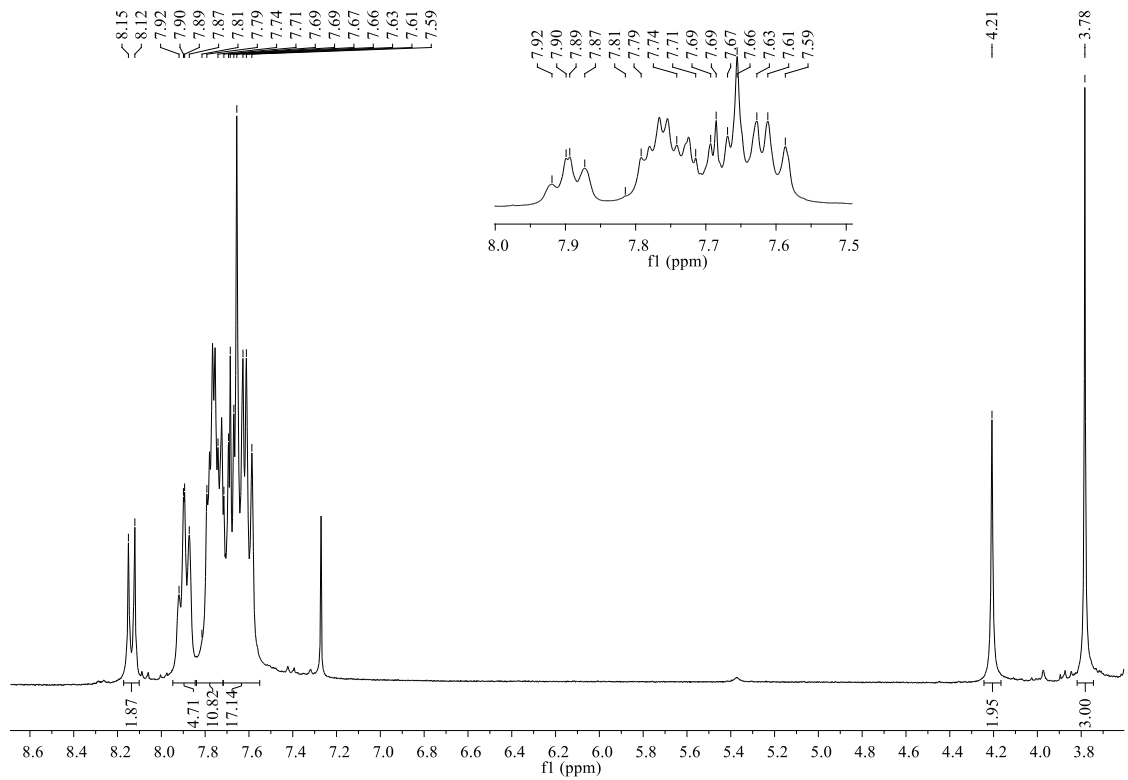
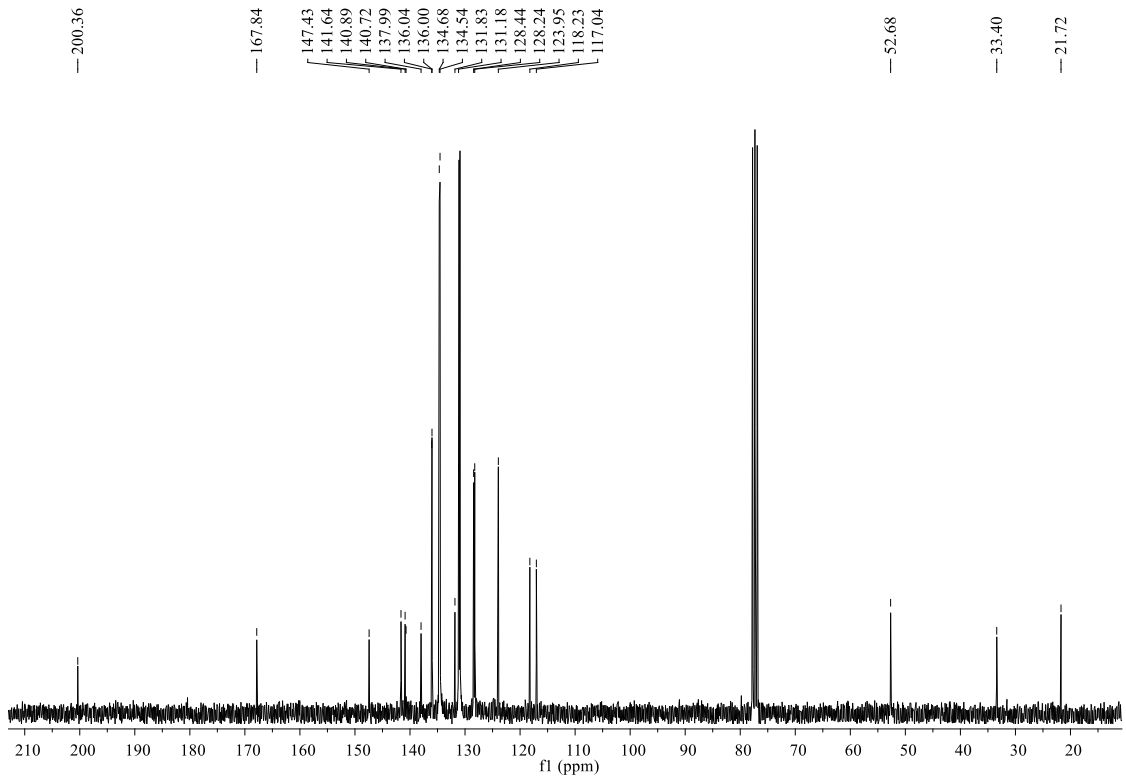
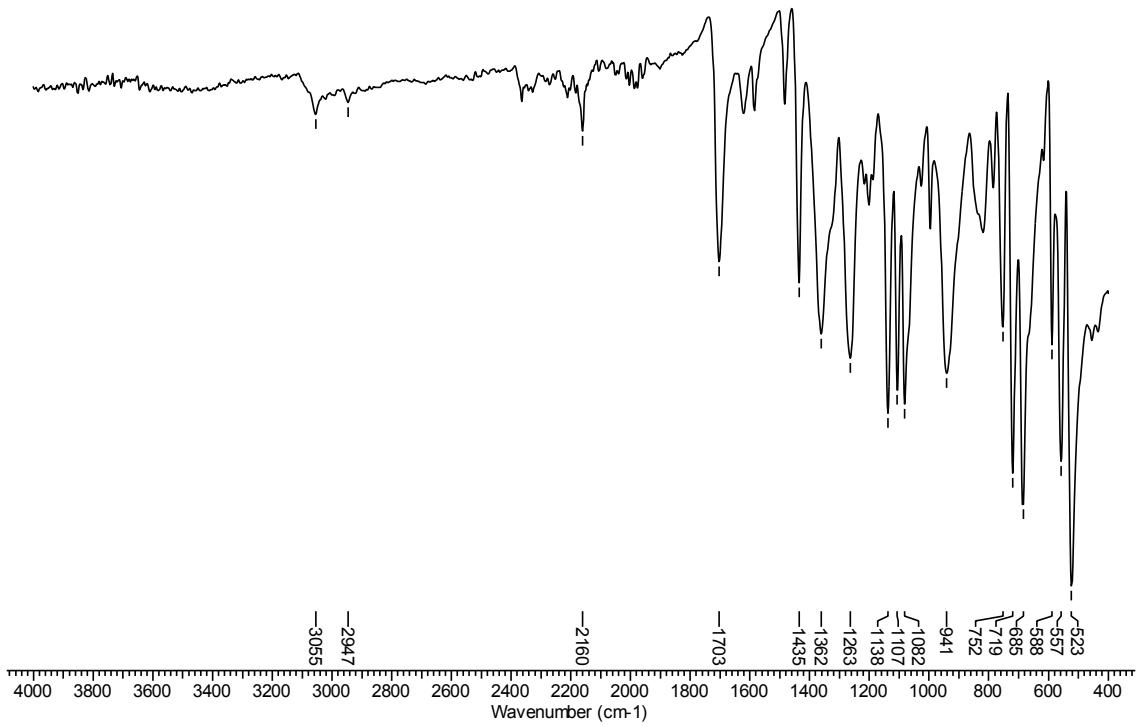


Figura 174. Espectro no RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto **14e**.

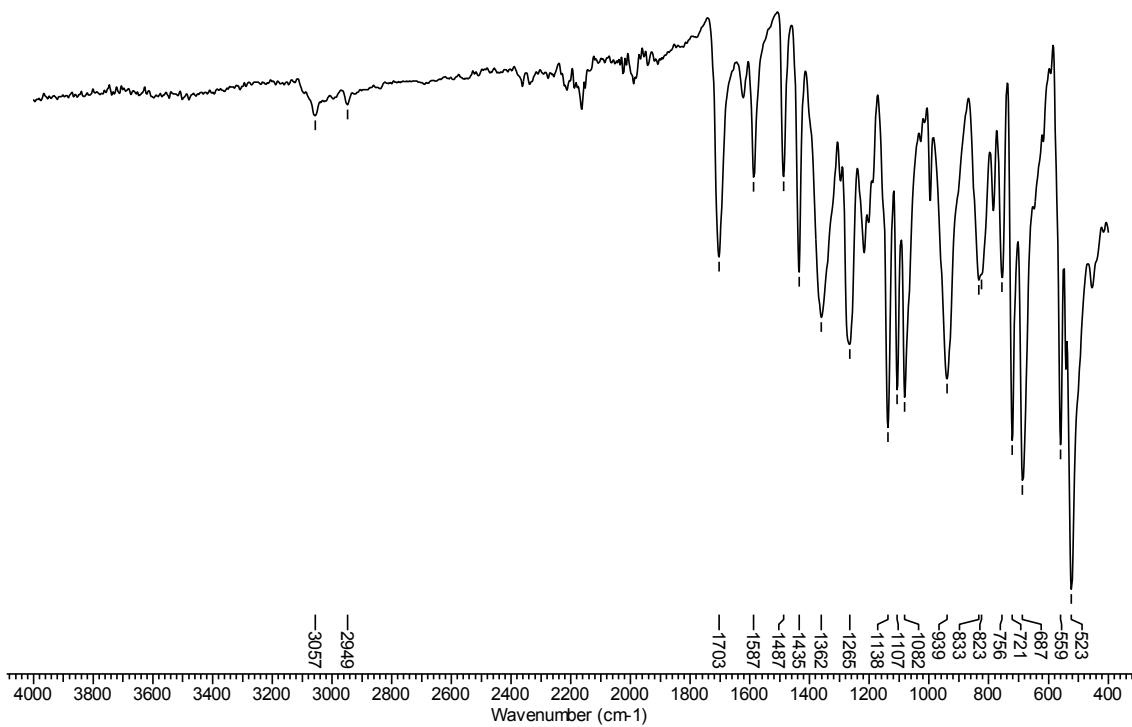




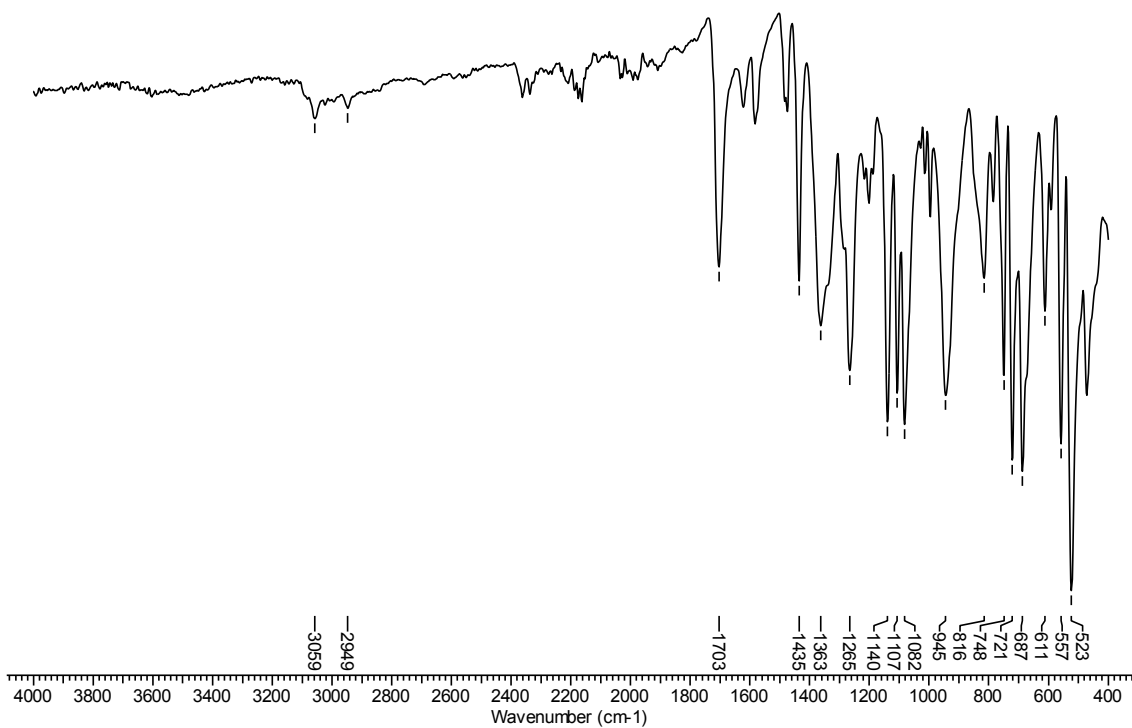
**Figura 177.** Espectro no RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto **14f**.



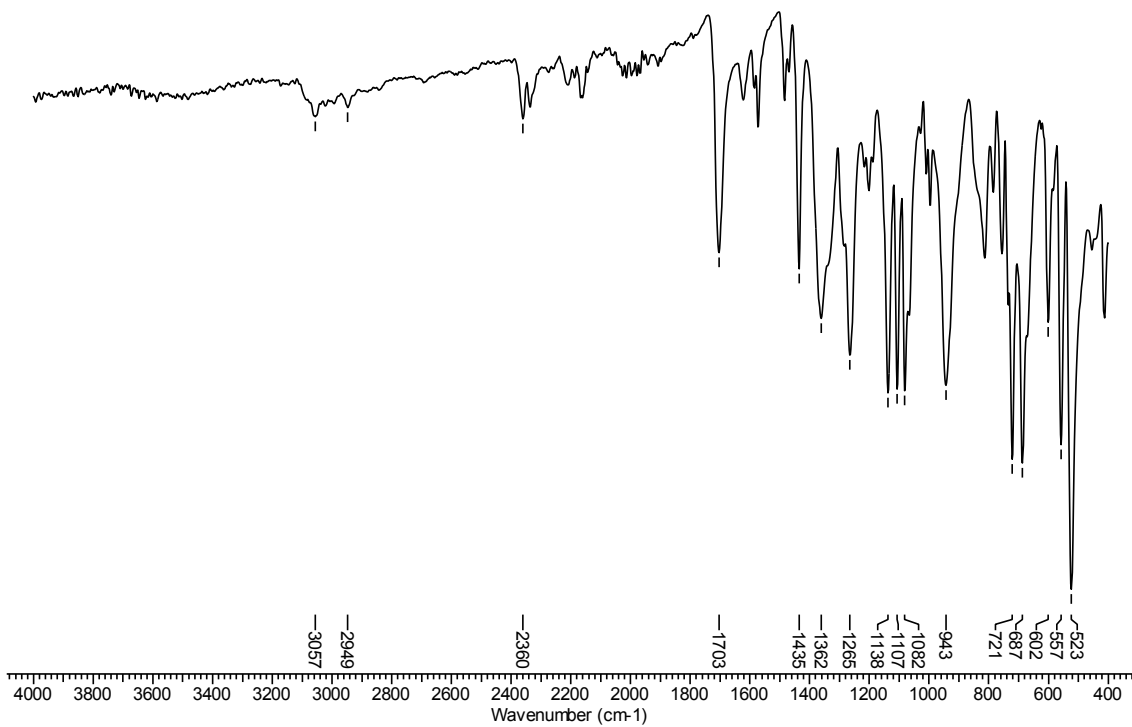
**Figura 178.** Espectro no IV/Reflectância do composto **15a**.



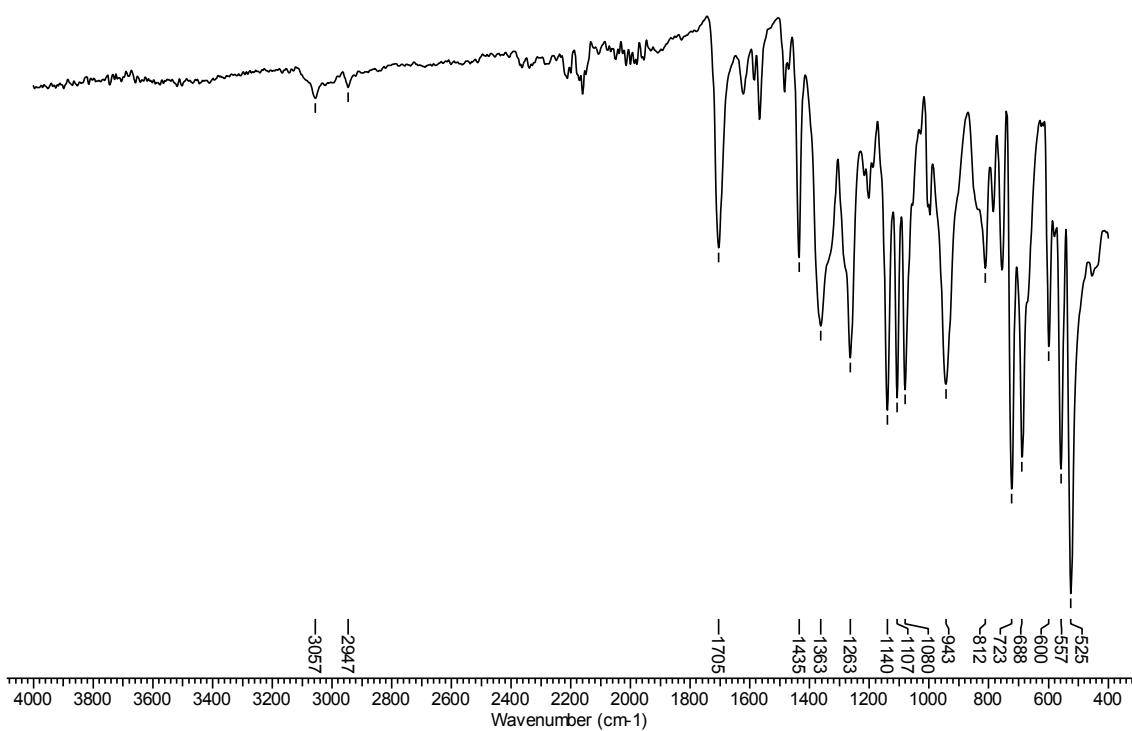
**Figura 179.** Espectro no IV/Reflectância do composto **15b**.



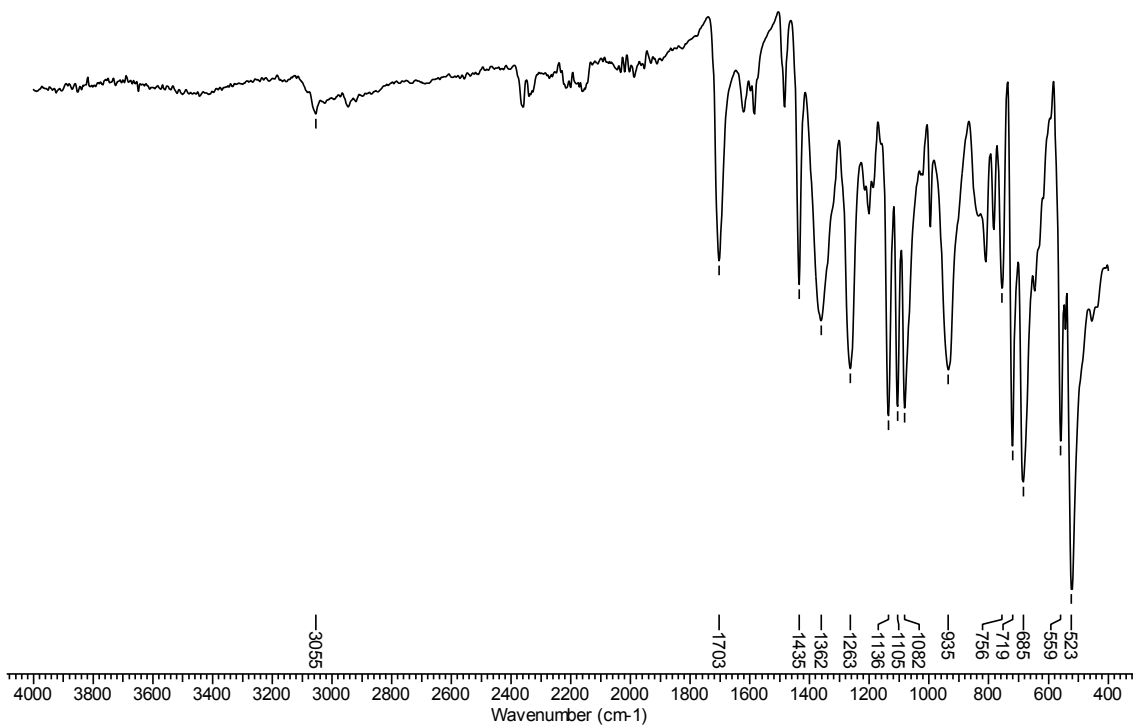
**Figura 180.** Espectro no IV/Reflectância do composto **15c**.



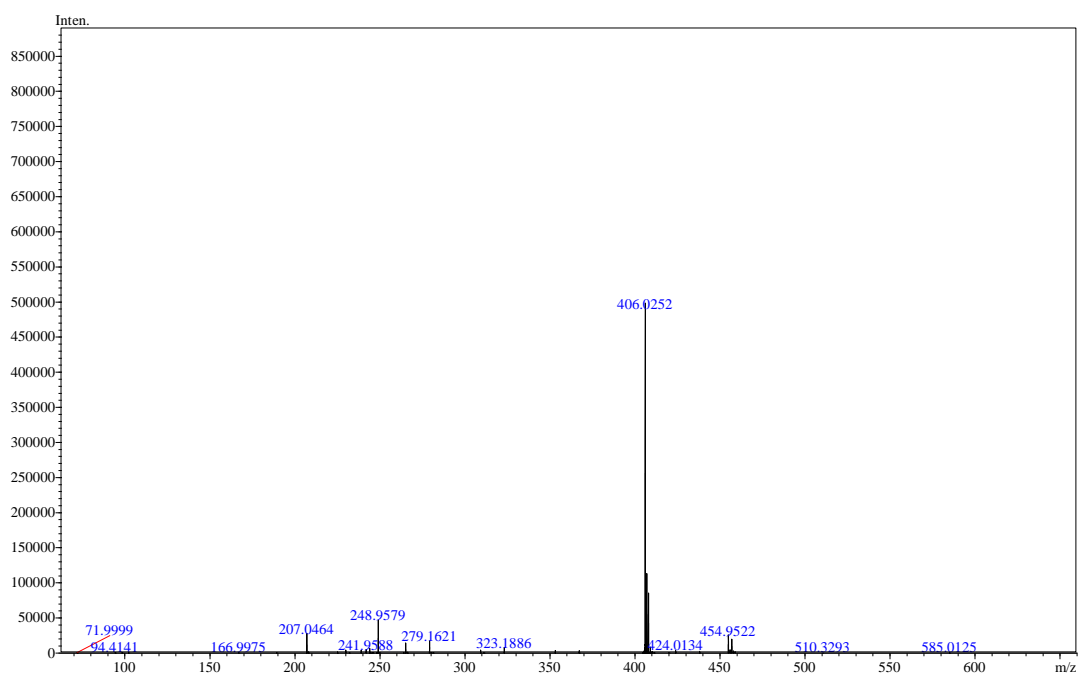
**Figura 181.** Espectro no IV/Reflectância do composto **15d**.



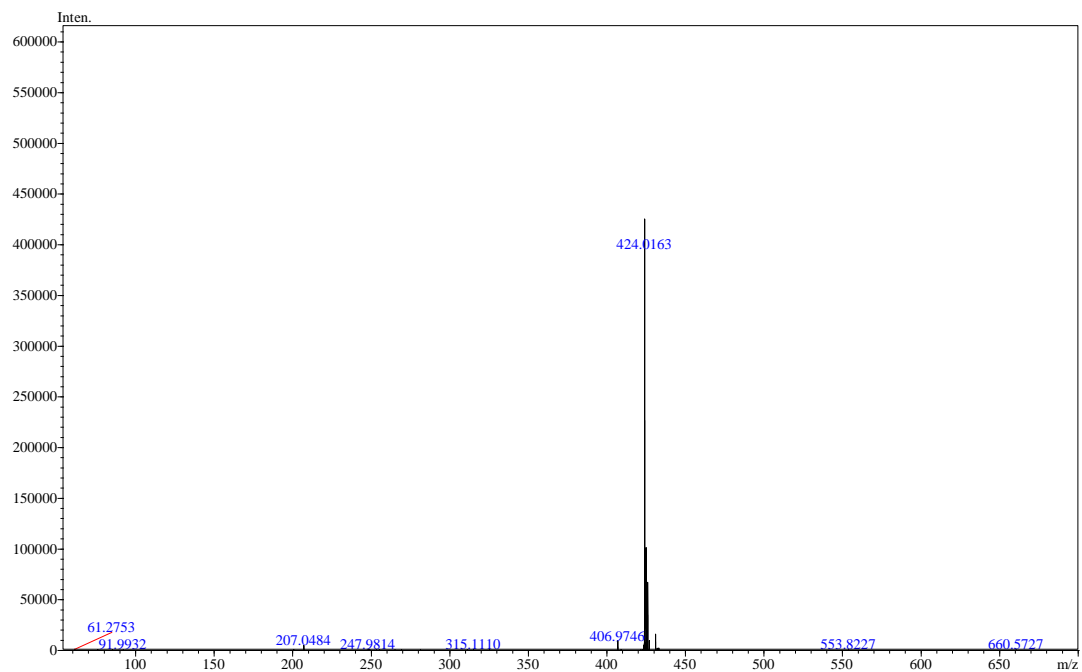
**Figura 182.** Espectro no IV/Reflectância do composto **15e**.



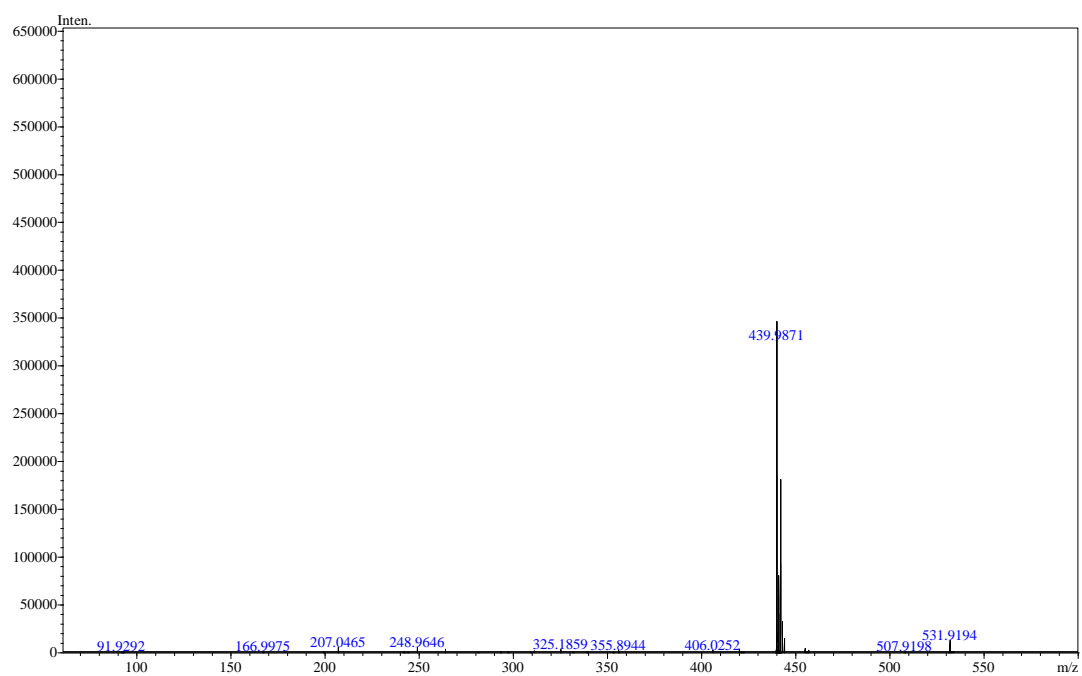
**Figura 183.** Espectro no IV/Reflectância do composto **15f**.



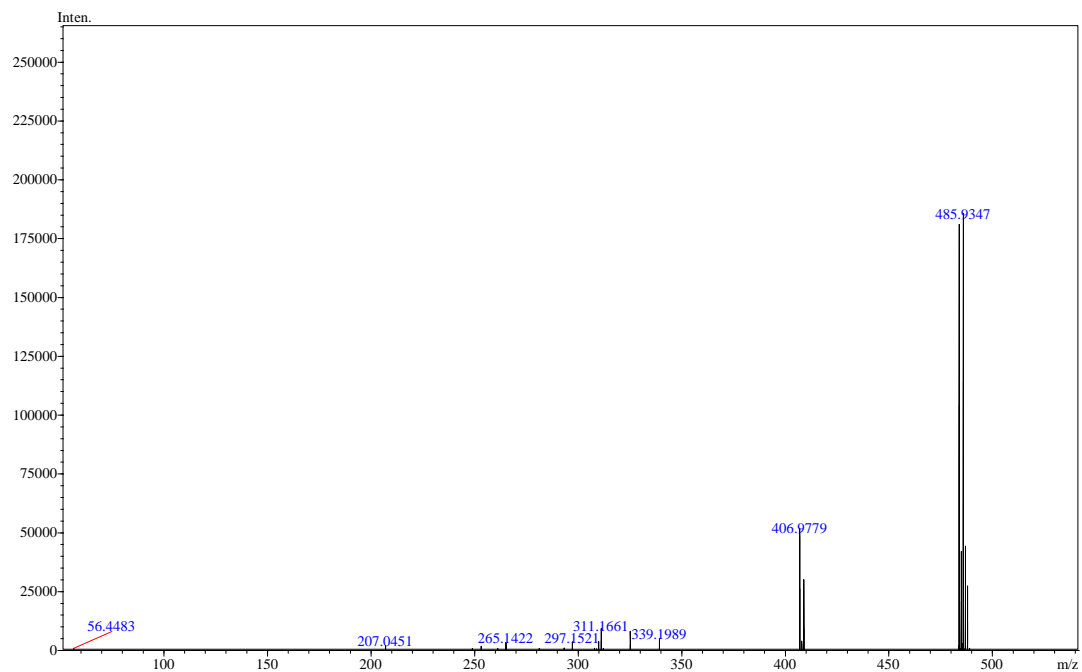
**Figura 184.** Espectro de massas no modo negativo do composto **15a**.



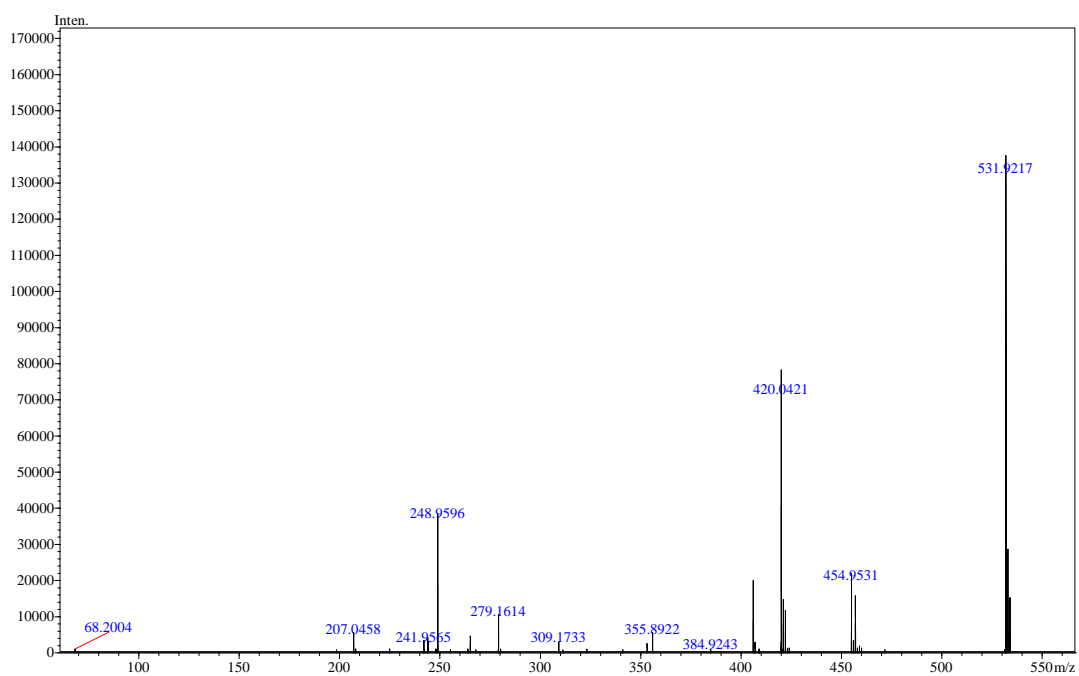
**Figura 185.** Espectro de massas no modo negativo do composto **15b**.



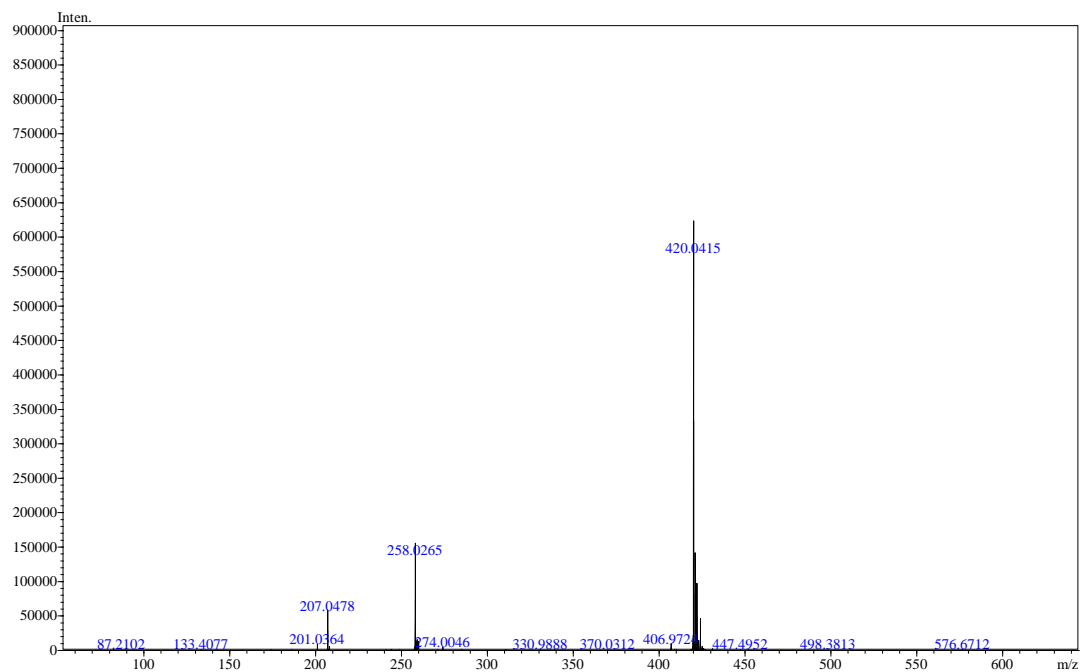
**Figura 186.** Espectro de massas no modo negativo do composto **15c**.



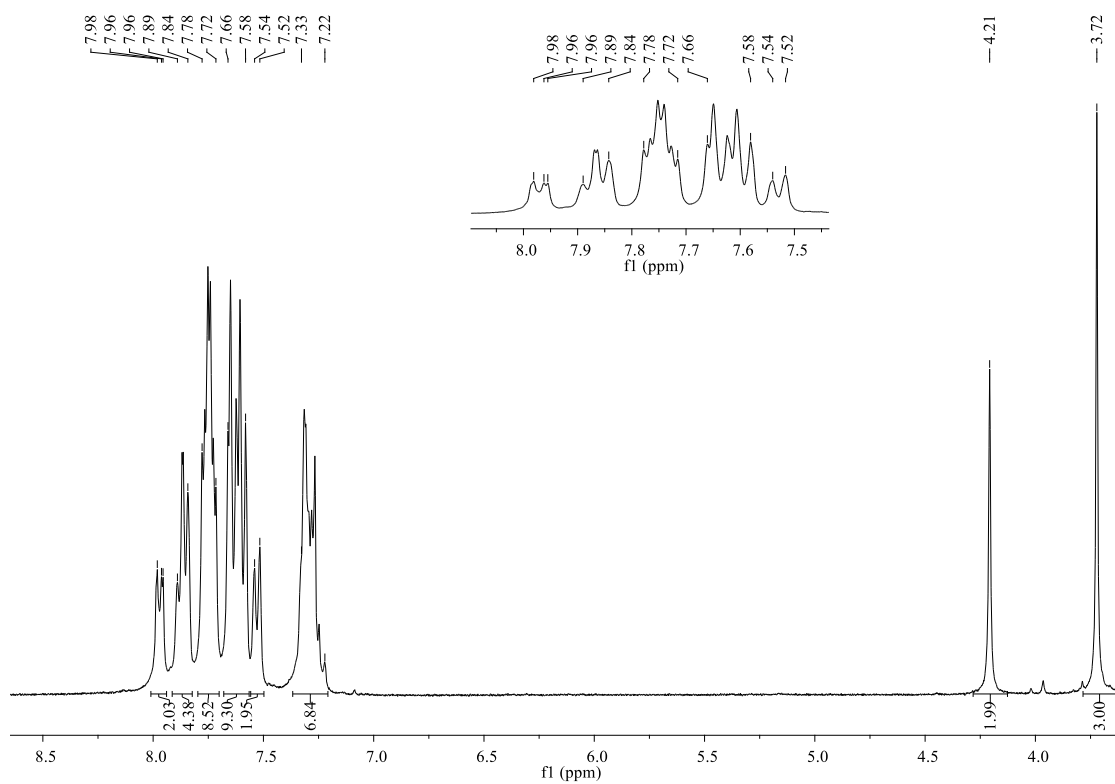
**Figura 187.** Espectro de massas no modo negativo do composto **15d**.



**Figura 188.** Espectro de massas no modo negativo do composto **15e**.



**Figura 189.** Espectro de massas no modo negativo do composto **15f**.



**Figura 190.** Espectro no RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto **15a**.

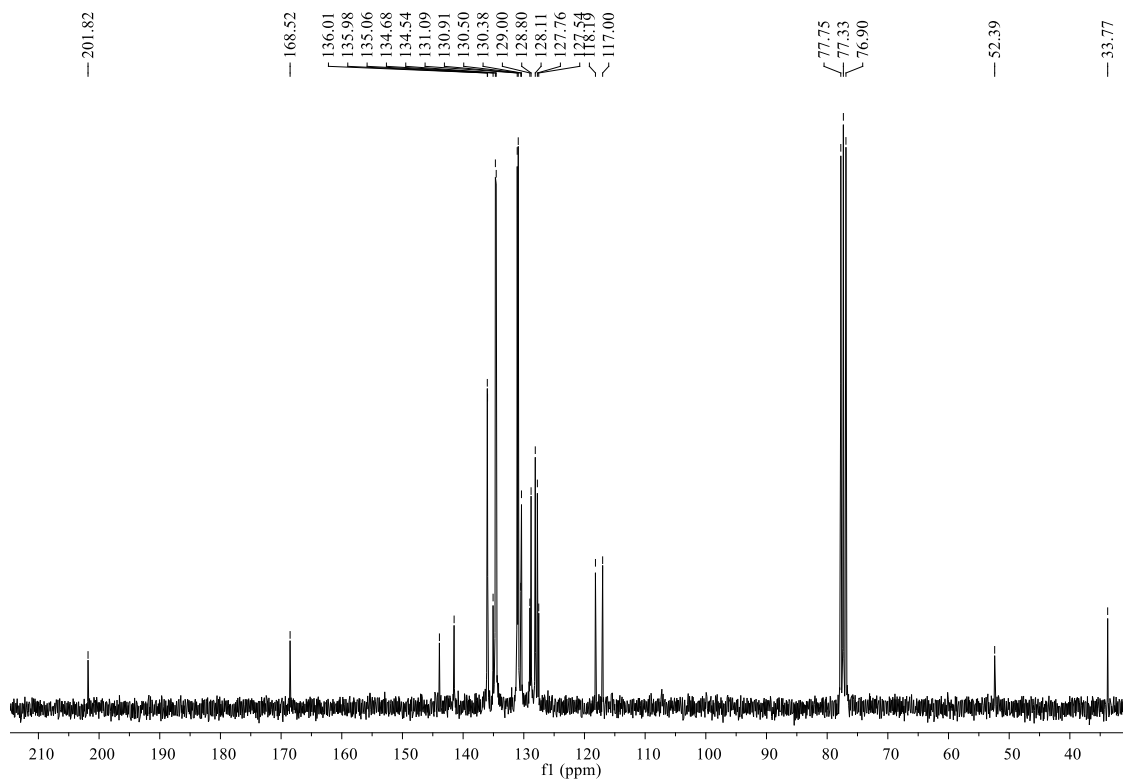


Figura 191. Espectro no RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto **15a**.

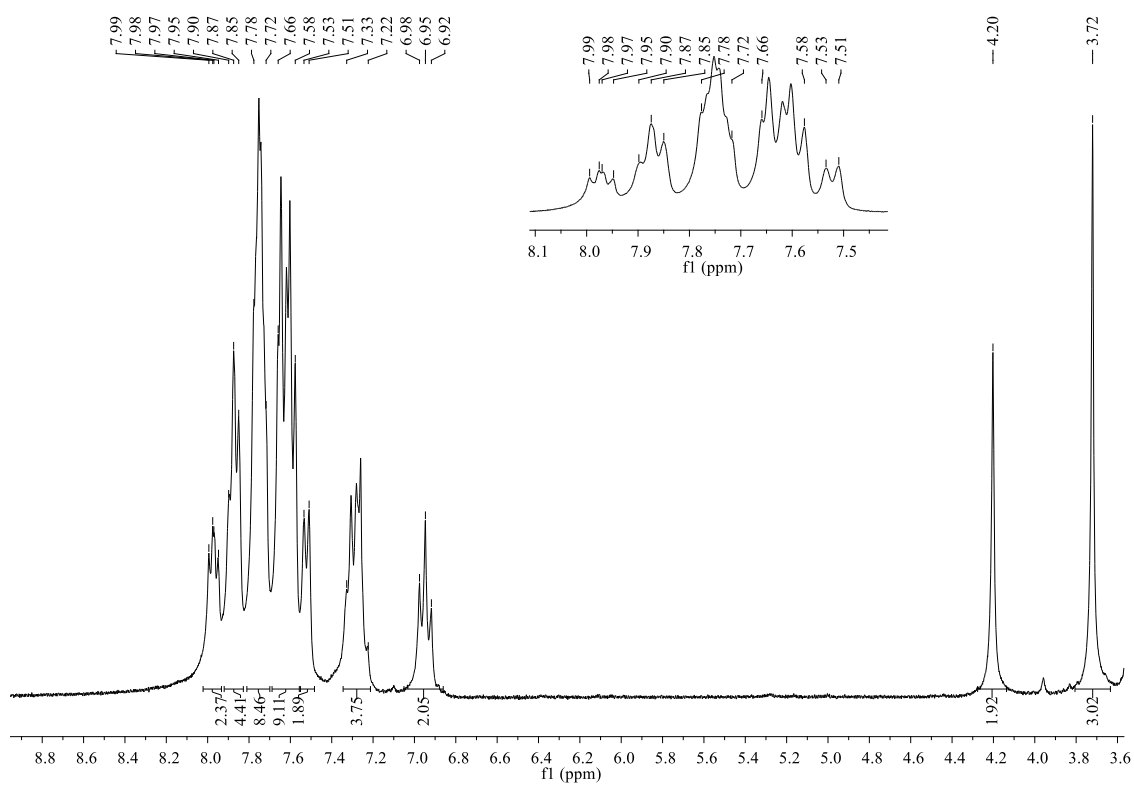
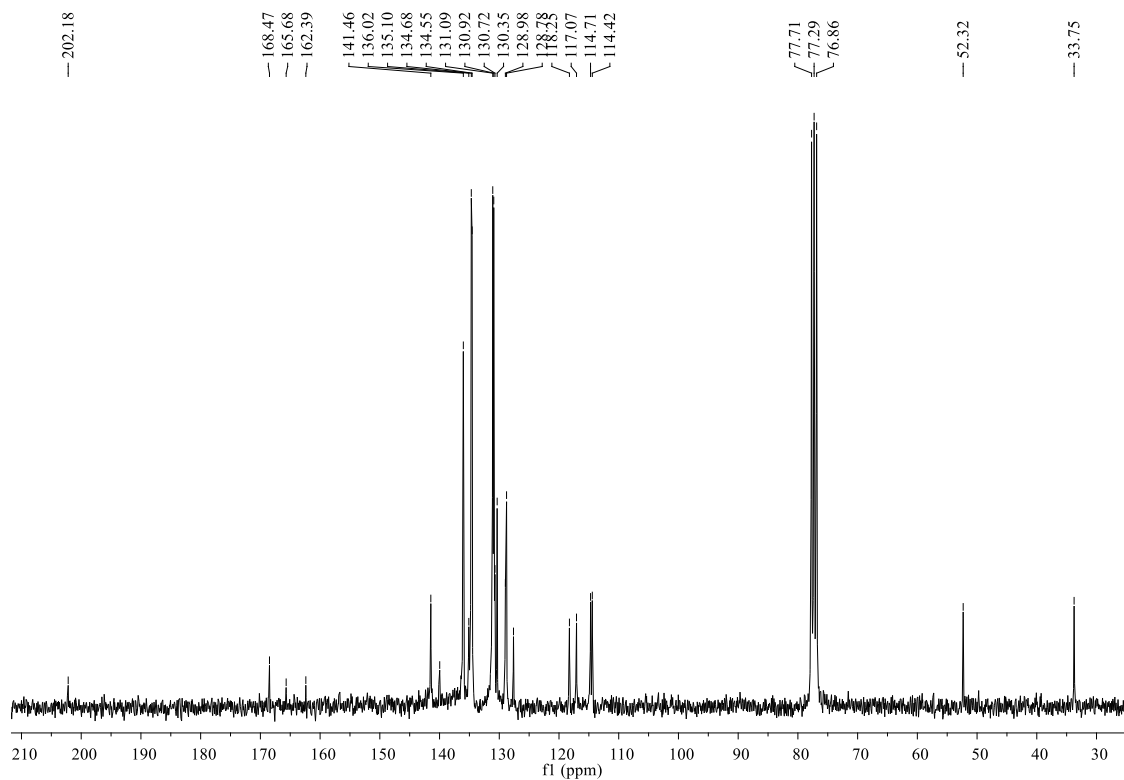
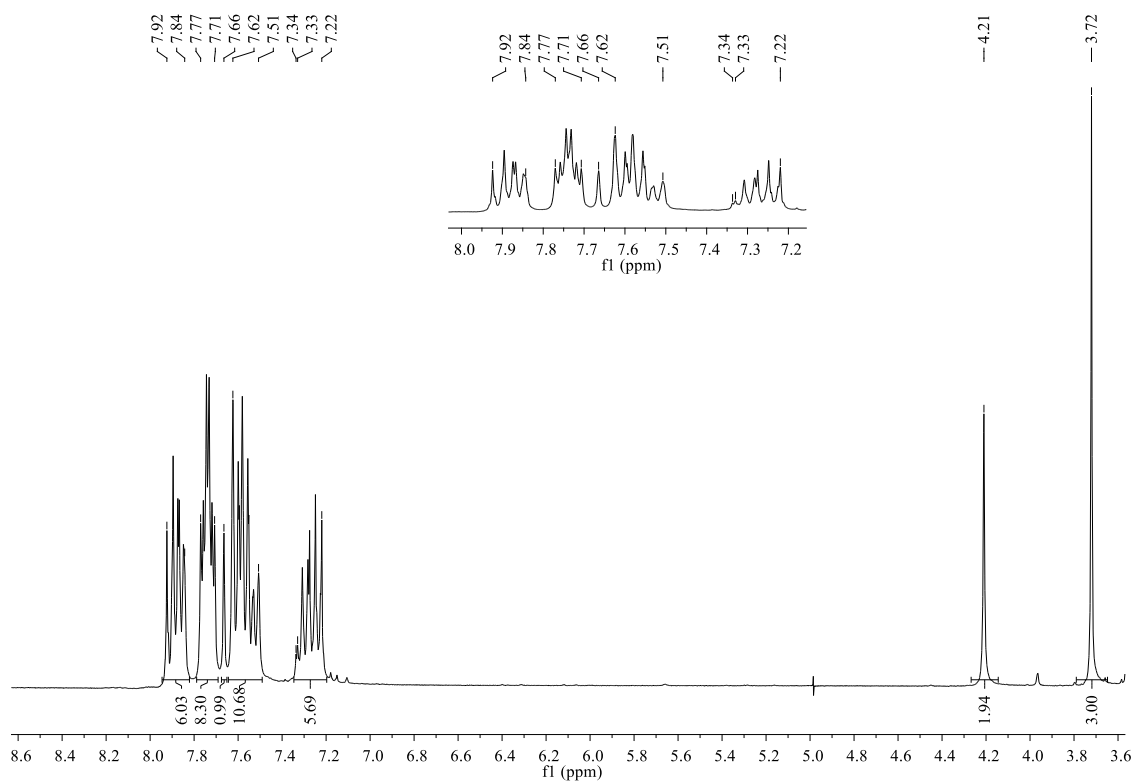


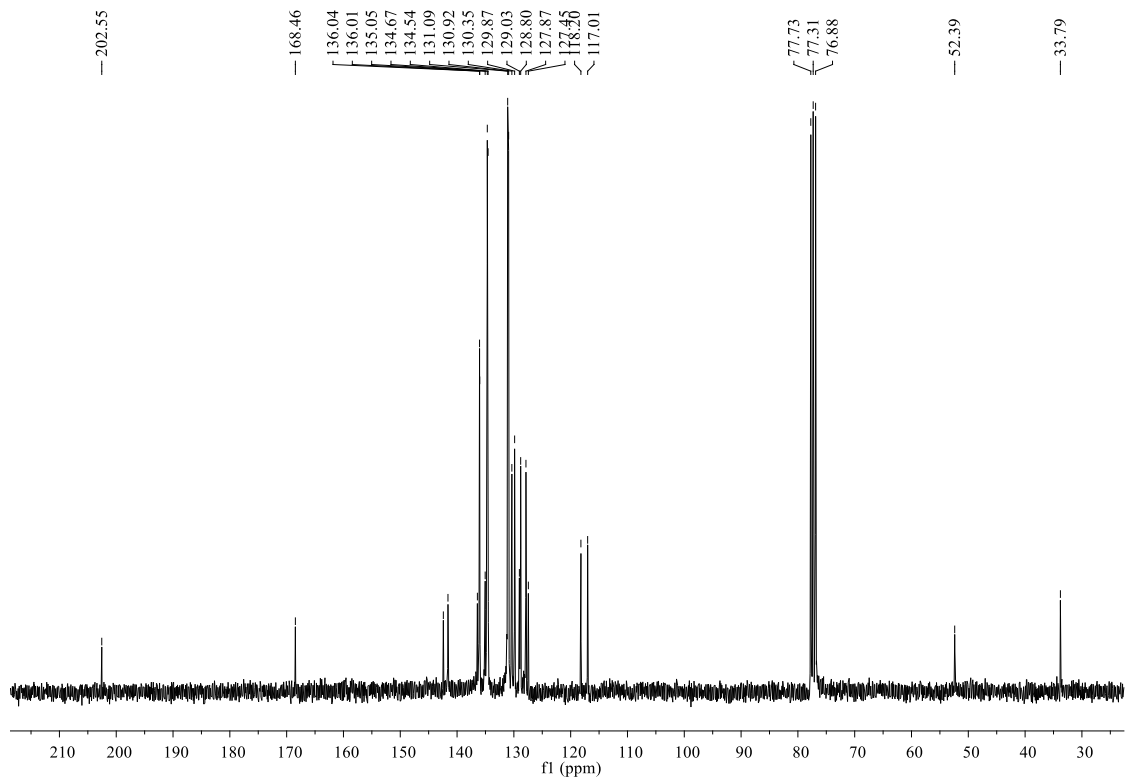
Figura 192. Espectro no RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto **15b**.



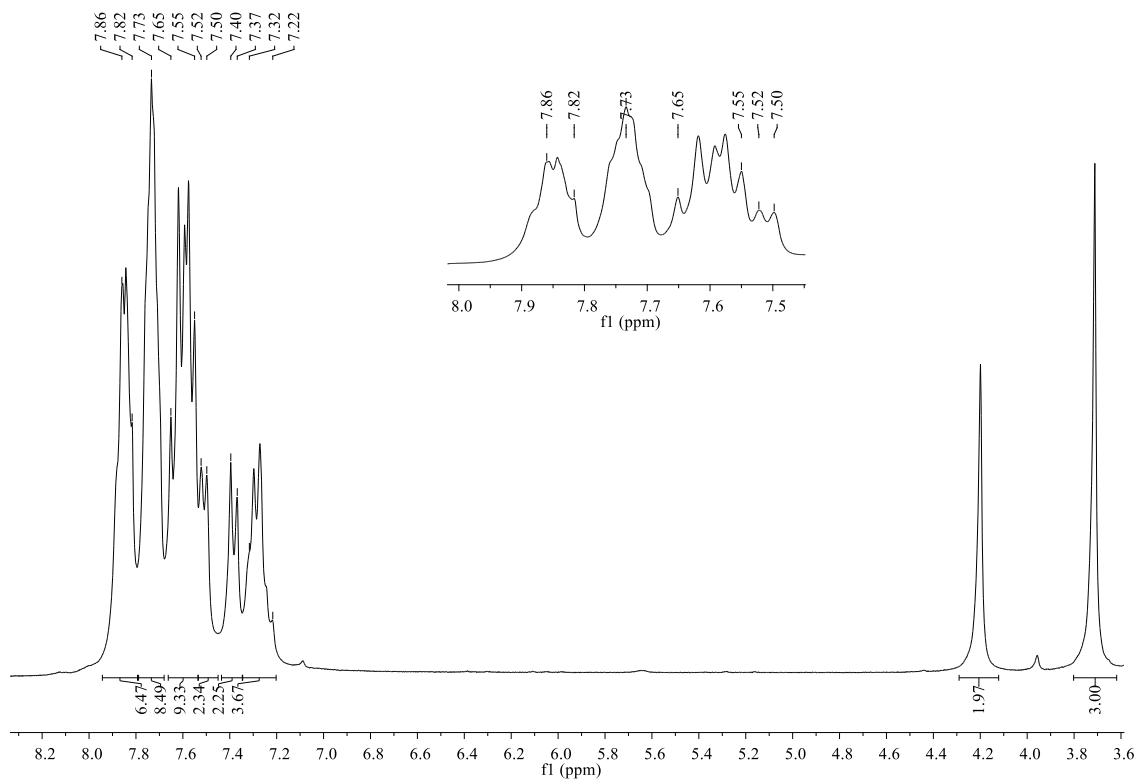
**Figura 193.** Espectro no RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto **15b**.



**Figura 194.** Espectro no RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto **15c**.



**Figura 195.** Espectro no RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto **15c**.



**Figura 196.** Espectro no RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto **15d**.

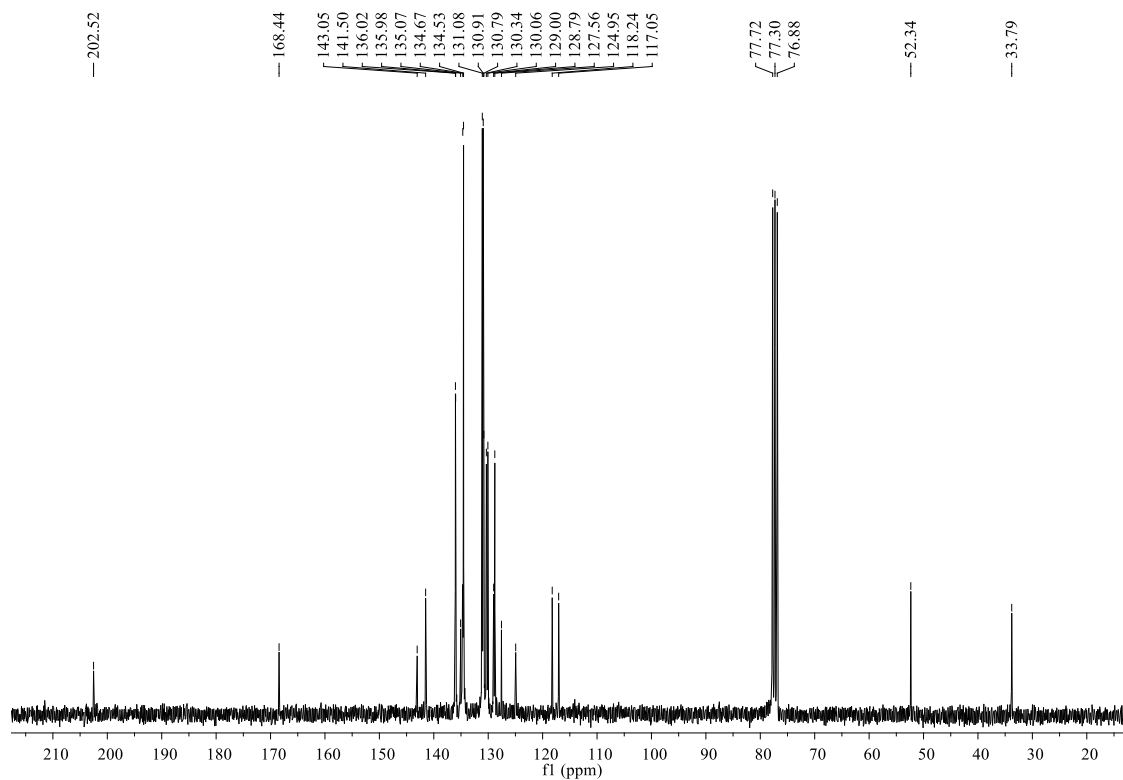


Figura 197. Espectro no RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto **15d**.

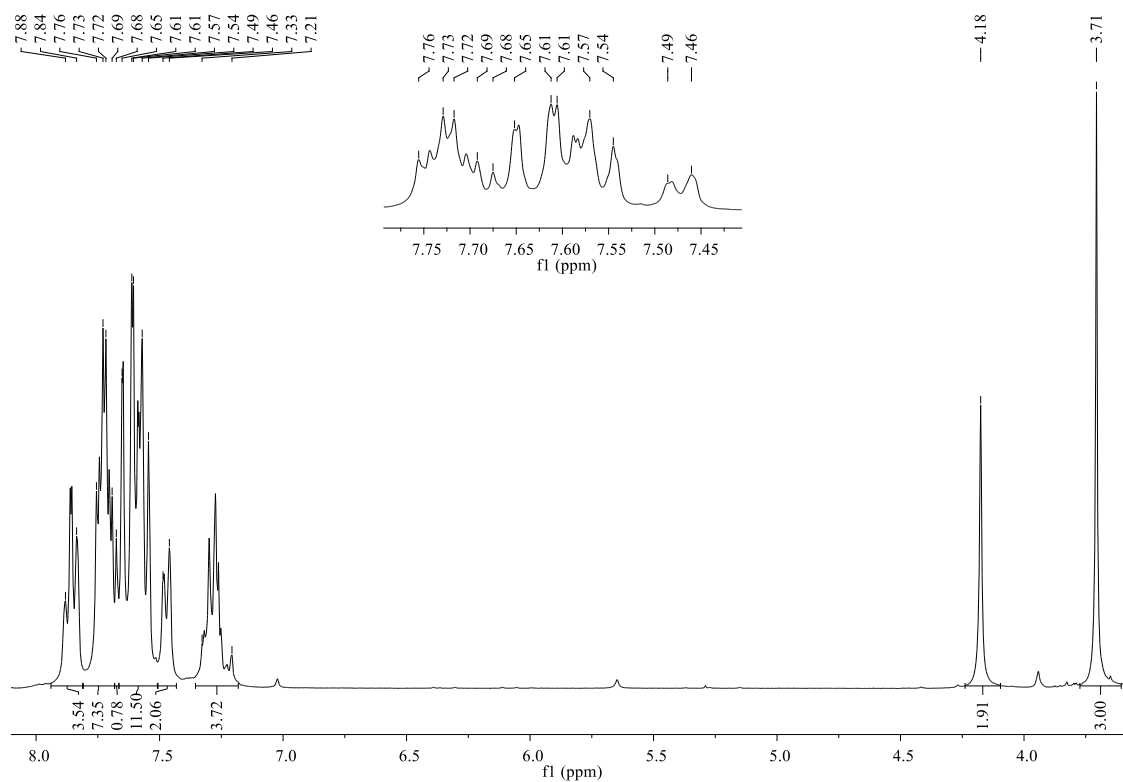
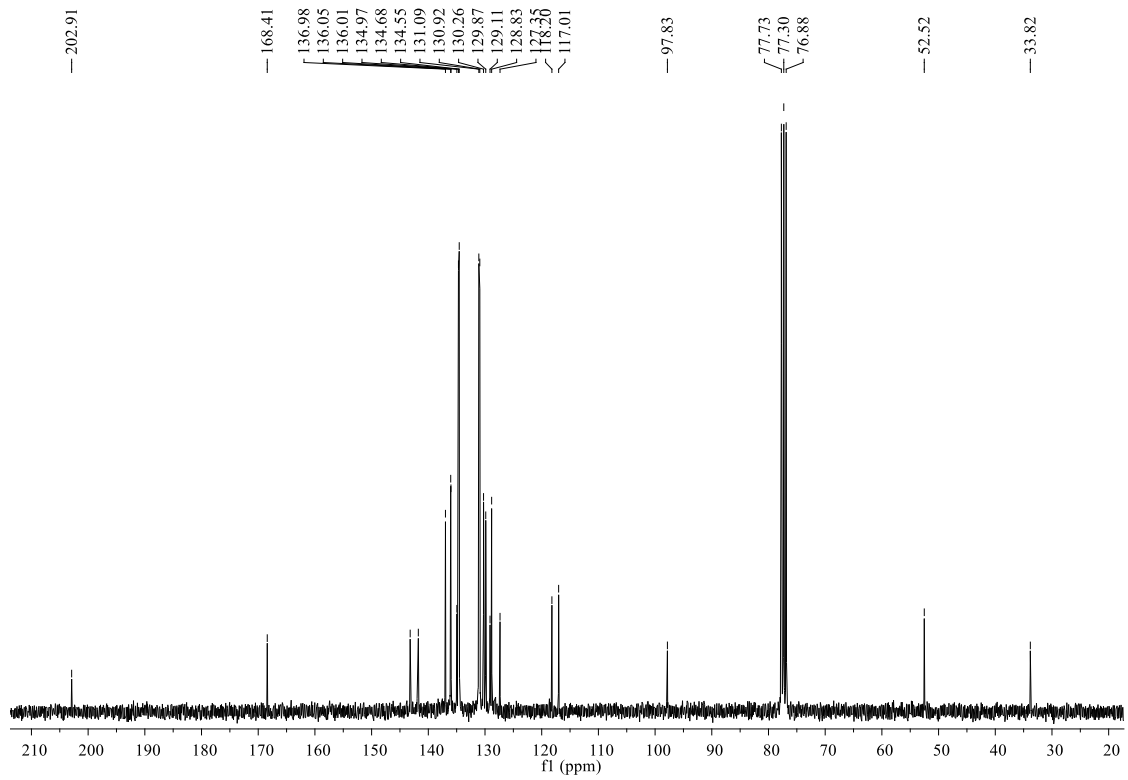
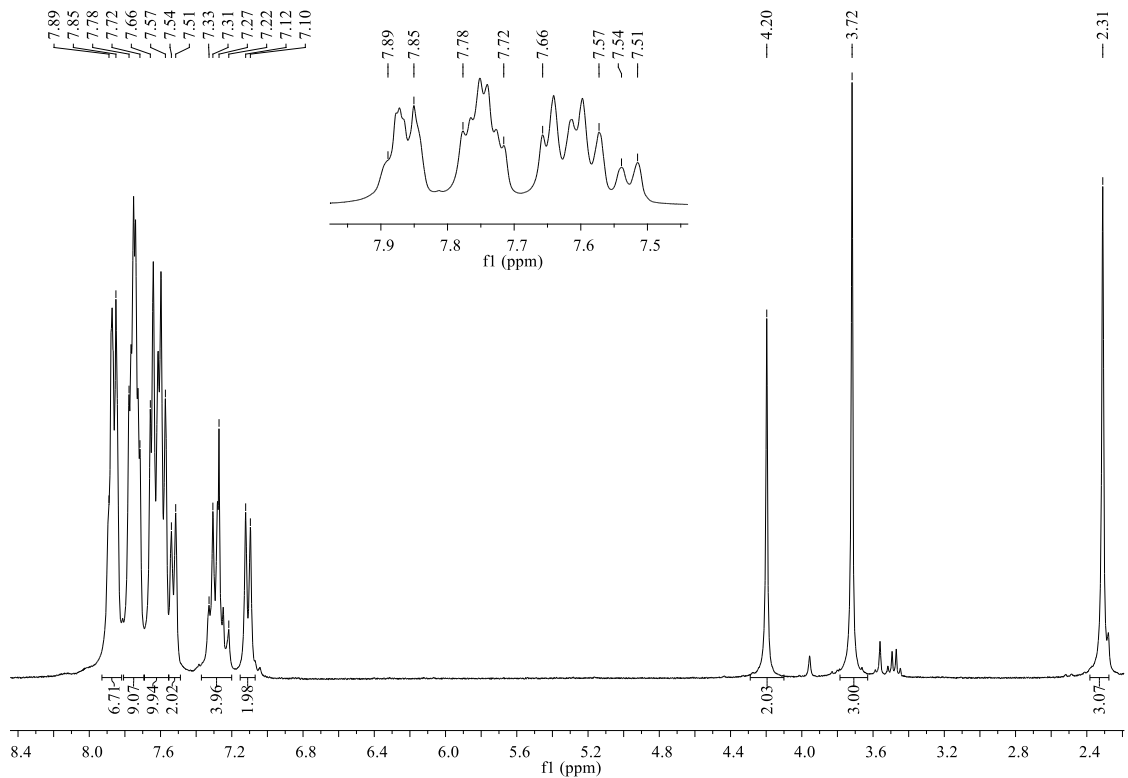


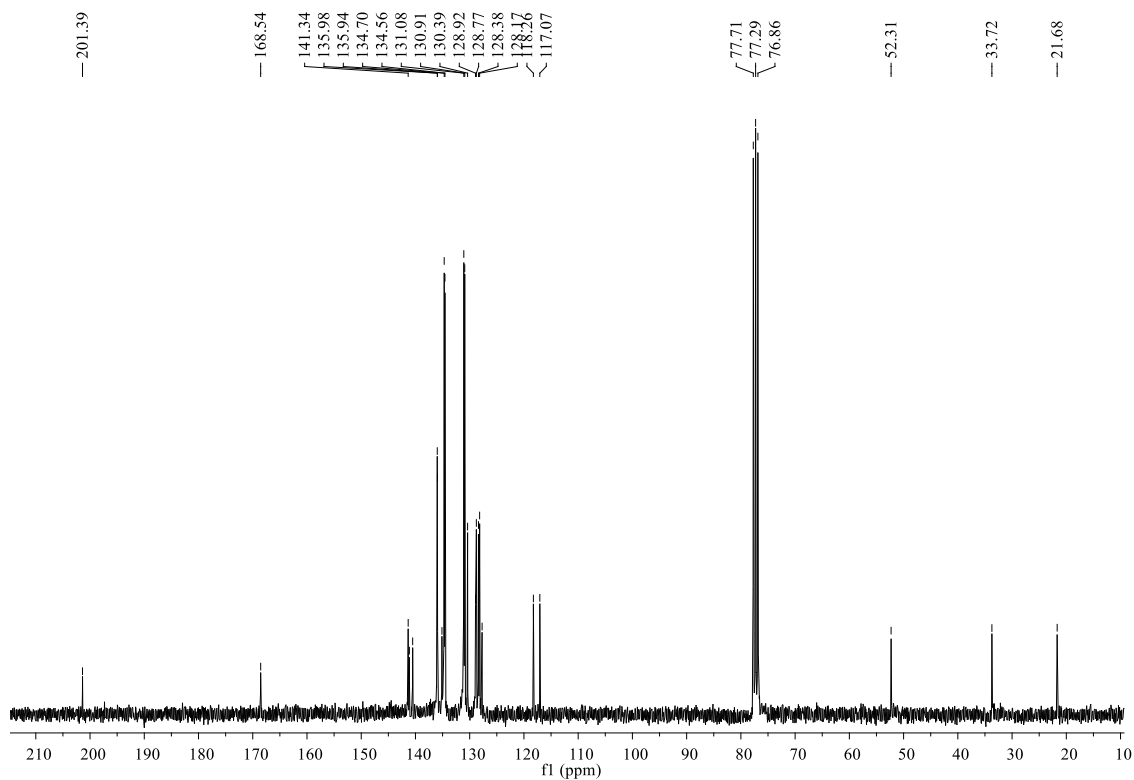
Figura 198. Espectro no RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto **15e**.



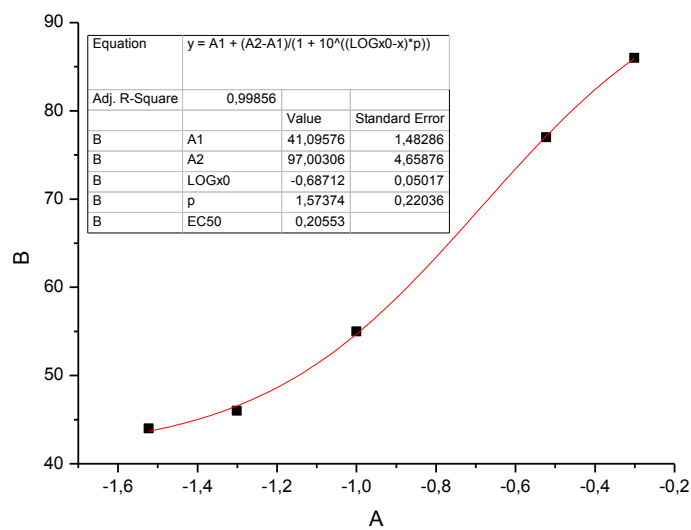
**Figura 199.** Espectro no RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto **15e**.



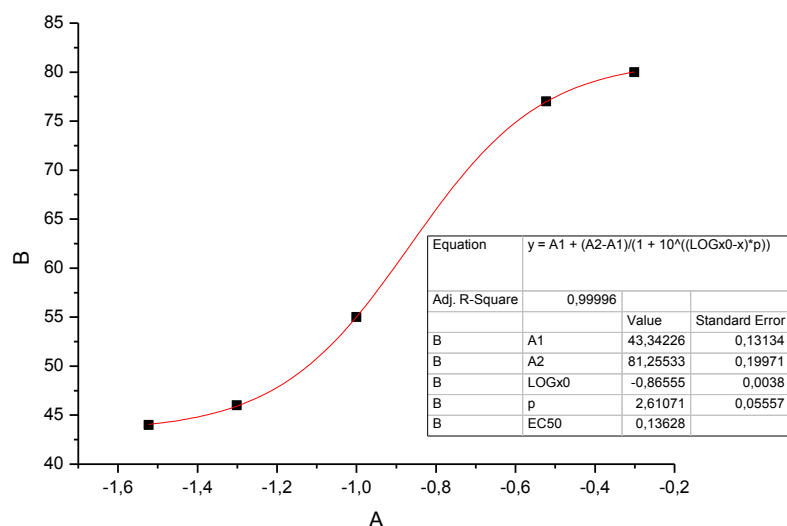
**Figura 200.** Espectro no RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto **15f**.



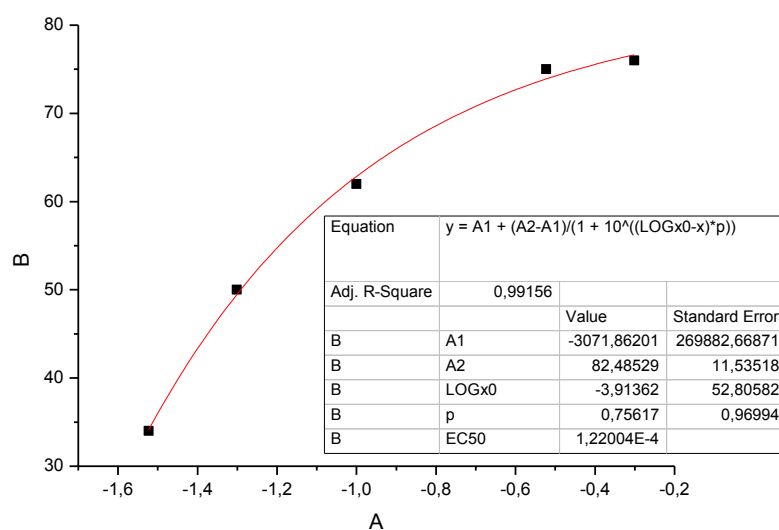
**Figura 201.** Espectro no RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto **15f**.



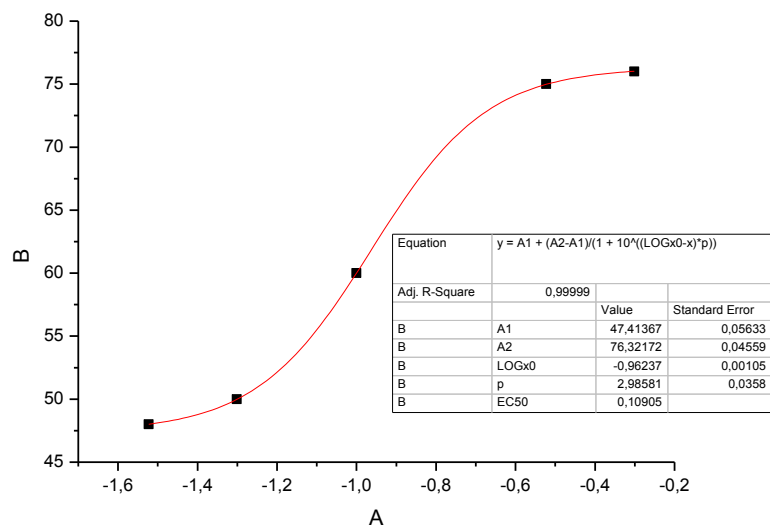
**Figura 202.** Curva de logaritmo das doses versus inibição do crescimento de *Botrytis cinerea* sob tratamento com o alilditiocarbimato **14a**.



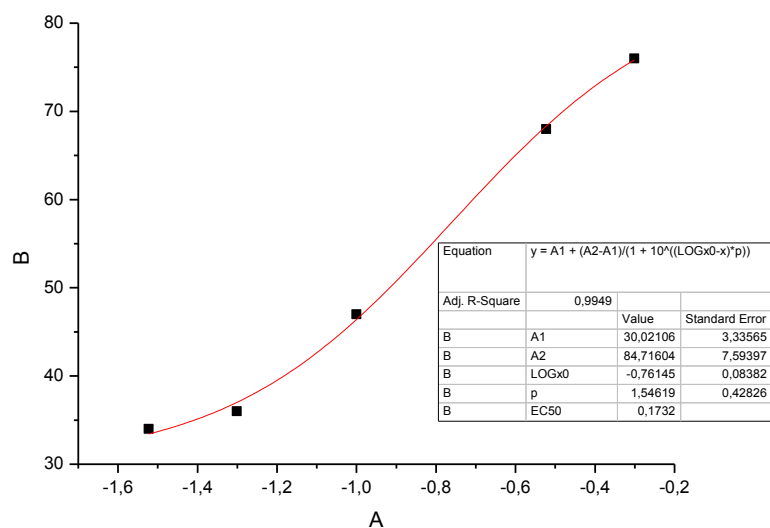
**Figura 203.** Curva de logaritmo das doses versus inibição do crescimento de *Botrytis cinerea* sob tratamento com o alilditiocarbimato **14b**.



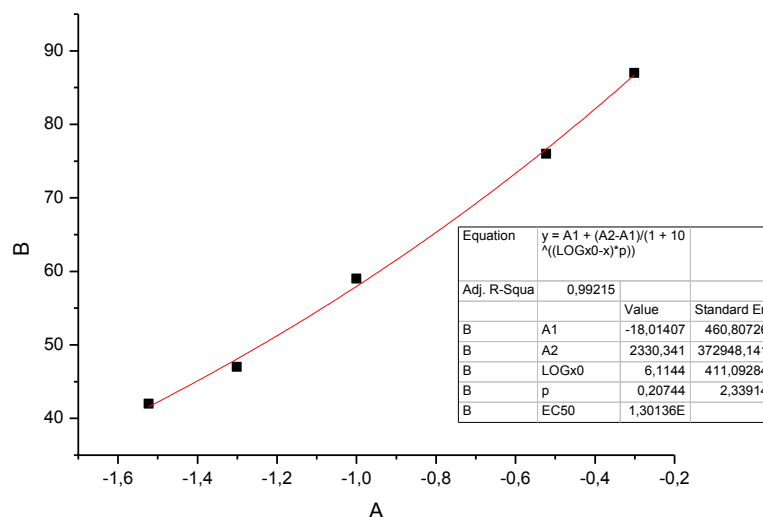
**Figura 204.** Curva de logaritmo das doses versus inibição do crescimento de *Botrytis cinerea* sob tratamento com o alilditiocarbimato **14c**.



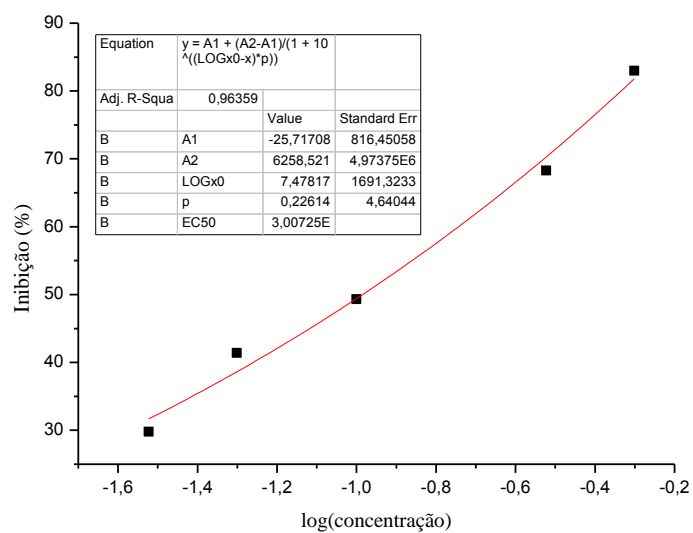
**Figura 205.** Curva de logaritmo das doses versus inibição do crescimento de *Botrytis cinerea* sob tratamento com o alilditiocarbimato **14d**.



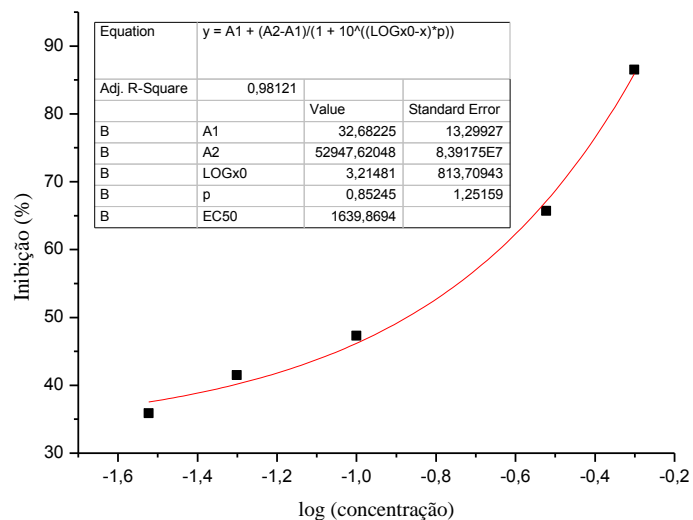
**Figura 206.** Curva de logaritmo das doses versus inibição do crescimento de *Botrytis cinerea* sob tratamento com o alilditiocarbimato **14e**.



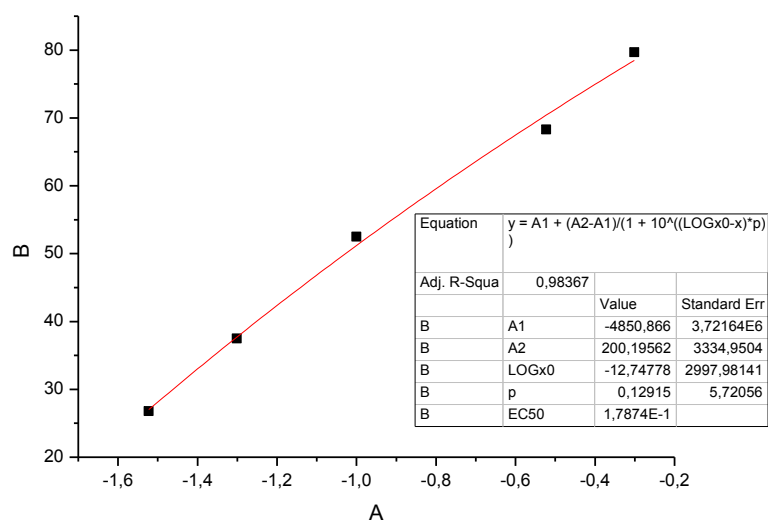
**Figura 207.** Curva de logaritmo das doses versus inibição do crescimento de *Botrytis cinerea* sob tratamento com o aliditiocarbimato **14f**.



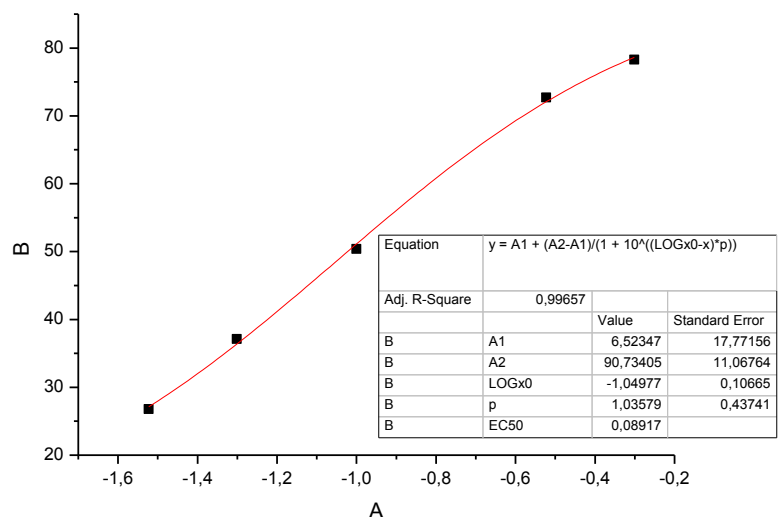
**Figura 208.** Curva de logaritmo das doses versus inibição do crescimento de *Botrytis cinerea* sob tratamento com o aliditiocarbimato **15a**.



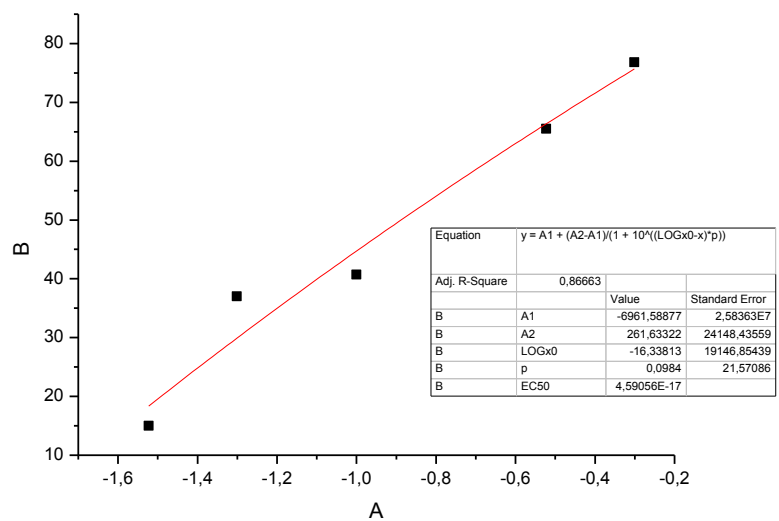
**Figura 209.** Curva de logaritmo das doses versus inibição do crescimento de *Botrytis cinerea* sob tratamento com o aliditiocarbimato **15b**.



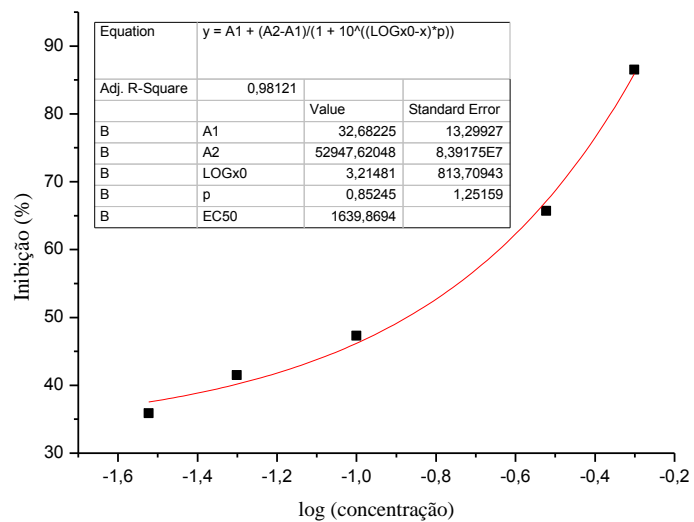
**Figura 210.** Curva de logaritmo das doses versus inibição do crescimento de *Botrytis cinerea* sob tratamento com o aliditiocarbimato **15c**.



**Figura 211.** Curva de logaritmo das doses versus inibição do crescimento de *Botrytis cinerea* sob tratamento com o alilditiocarbimato **15d**.



**Figura 212.** Curva de logaritmo das doses versus inibição do crescimento de *Botrytis cinerea* sob tratamento com o alilditiocarbimato **15e**.



**Figura 213.** Curva de logaritmo das doses versus inibição do crescimento de *Botrytis cinerea* sob tratamento com o alilditiocarbimato **15f**.