

ANDERSON DA SILVA RABELLO

**UTILIZAÇÃO DE SULFONAMIDAS COMO BLOCOS DE CONSTRUÇÃO DE
NOVOS AGROQUÍMICOS PROTETORES PARA O CONTROLE DE DOENÇAS
FÚNGICAS**

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

Orientadora: Mayura Marques Magalhães
Rubinger

**VIÇOSA – MINAS GERAIS
2021**

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

T

R114u
2021 Rabello, Anderson da Silva, 1991-
Utilização de sulfonamidas como blocos de construção de
novos agroquímicos protetores para o controle de doenças
fúngicas / Anderson da Silva Rabello. – Viçosa, MG, 2021.
1 tese eletrônica (232 f.): il. (algumas color.).

Inclui apêndice.

Orientador: Mayura Marques Magalhães Rubinger.
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa,
Departamento de Química, 2021.

Referências bibliográficas: f. 161-168.

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2022.050>

Modo de acesso: World Wide Web.

1. Fungicidas. 2. Alilsulfonamida. 3. Ditiocarbimato de
zinco. 4. *Hemileia vastatrix*. 5. *Botrytis cinerea*. 6. *Rhizoctonia*
solani. I. Rubinger, Mayura Marques Magalhães, 1965-.

II. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Química.
Programa de Pós-Graduação em Agroquímica. III. Título.

CDD 22. ed. 632.952

Bibliotecário(a) responsável: Alice Regina Pinto CRB6 2523

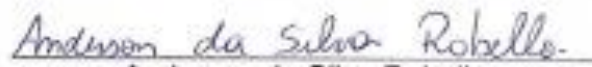
ANDERSON DA SILVA RABELLO


**UTILIZAÇÃO DE SULFONAMIDAS COMO BLOCOS DE CONSTRUÇÃO DE
NOVOS AGROQUÍMICOS PROTETORES PARA O CONTROLE DE DOENÇAS
FÚNGICAS**

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: 20 de dezembro de 2021.

Assentimento:


Anderson da Silva Rabello
Autor


Mayara Marques Magalhães Rubinger
Orientador

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha família por ser sempre presente e por todo o suporte nesta minha caminhada, que começou na graduação lá em Rio Paranaíba e me trouxe até aqui. Sem vocês eu não teria conseguido.

Prof^a. Mayura Rubinger pela orientação e vários ensinamentos. O meu muito obrigado por me acolher desde o mestrado e contribuir de forma significativa no meu aprendizado.

Aos alunos de estágio/monografia do laboratório Guilherme Ferraz, Ingrid Martins, Maria Fernanda, Iare Ribeiro e Bárbara Kakudate.

Prof^a. Silvana Guilardi, Dr. Rafael Aparecido Carvalho Souza (Universidade Federal de Uberlândia) e Prof. Javier Ellena (Universidade de São Paulo – Instituto de Física de São Carlos) pela colaboração nos estudos estruturais por difração de raios-X e cálculos teóricos.

Prof. Laércio Zambolim e Lucas Fagundes da Silva, do Departamento de Fitopatologia da UFV, pela colaboração para os ensaios de atividade antifúngica.

Prof. Eder do Couto Tavares (Universidade Federal de Itajubá) pelas sugestões e colaboração com a parte de síntese dessa pesquisa.

Prof. Guilherme Ferreira de Lima (Universidade Federal de Minas Gerais) pela colaboração nos estudos de cálculo teórico.

Prof. José Eduardo Serrão e André Henrique de Oliveira, do Departamento de Biologia Geral da UFV, pela colaboração para os estudos de toxicidade para *Apis mellifera*.

Dra. Nathália Matias Albuini-Oliveira e Dr. Antonio Eustáquio Carneiro Vidigal pela colaboração no Laboratório de Pesquisas Interdisciplinares onde foi realizada a maior parte desse trabalho.

Aos técnicos do DEQ, pela obtenção dos espectros de RMN e Infravermelho, análises de CHNS e Zn e dados de termogravimetria.

Aos professores do Programa de Pós-graduação em Agroquímica pela colaboração para a minha formação.

Aos membros da banca Carlos Henrique, Eder Tavares, Vânia Carneiro e Vânia Valente, pela colaboração valiosa e sugestões para melhoria da tese.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de estudos.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) pelo apoio financeiro por meio do projeto APQ-02382-17.

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES), código de financiamento 001.

“Devemos fazer com que a esperança seja mais possível do que o desespero convincente”. (Rita Von Hunty)

BIOGRAFIA

Anderson da Silva Rabello, filho de Cláudia Eliza Martins da Silva Rabello e Sebastião Joaquim Rabello, nasceu no dia 21 de abril de 1991, na cidade do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

Ingressou na Universidade Federal de Viçosa campus Rio Paranaíba em 2010 e obteve o título de Bacharel em Química em agosto de 2015.

Concluiu o Mestrado em Agroquímica em julho de 2017, na Universidade Federal de Viçosa e em agosto, do mesmo ano, iniciou o curso de Doutorado em Agroquímica, na mesma instituição, submetendo-se à defesa de tese em dezembro de 2021.

RESUMO

RABELLO, Anderson da Silva, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, dezembro de 2021. **Utilização de sulfonamidas como blocos de construção de novos agroquímicos protetores para o controle de doenças fúngicas.** Orientadora: Mayura Marques Magalhães Rubinger.

Neste trabalho estão descritas as sínteses e caracterizações de 67 compostos derivados de sulfonamidas, sendo 32 inéditos, com potencial atividade antifúngica para o controle de doenças de plantas. A primeira etapa consistiu na síntese de 55 sais complexos de zinco com diferentes ligantes *N*-*R*-sulfonilditiocarbimatos derivados de sulfonamidas. Estes diânions foram isolados na forma de sais de amônio e fosfônio. Os sais foram caracterizados por espectroscopias no infravermelho, de ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C , por análises elementares. Também foram realizados estudos estruturais por difração de raio-X. Estes sais foram submetidos a ensaios biológicos para avaliação de sua atividade inibidora da germinação de *Hemileia vastatrix*, apresentando uma excelente atividade *in vitro*. Os mais ativos foram selecionados para testes *in vivo* e foram capazes de controlar o desenvolvimento da ferrugem do café, sendo um deles mais eficaz que o fungicida mancozeb na dose de $300\ \mu\text{molL}^{-1}$. Estes mesmos sais foram submetidos a testes de inibição de crescimento micelial de fungos dos gêneros *Botrytis* e *Rhizoctonia*, *in vitro*, nas concentrações de 50 e $150\ \mu\text{molL}^{-1}$, onde apresentaram boa atividade. O composto mais ativo foi submetido a testes de toxicidade com abelha (*Apis mellifera*) e foi verificada baixa toxicidade. A segunda etapa consistiu na síntese de alilsulfonamidas derivadas de adutos de Morita-Baylis-Hillman (MBH). Dois adutos MBH foram sintetizados através do acoplamento de um aldeído e alquenos contendo os grupos retiradores de elétrons CN e CO_2CH_3 . Os adutos de MBH foram utilizados como intermediários para a obtenção de doze alilsulfonamidas por meio de reações com sulfonamidas primárias. As alilsulfonamidas foram totalmente caracterizadas por métodos espectroscópicos. Estudos por difração de Raios-X confirmaram a estereoquímica *E* para alilsulfonamidas contendo um grupo éster, e *Z* quando possuem o grupo ciano. Testes *in vitro* mostraram que as alilsulfonamidas apresentam uma ação antifúngica moderada, inibindo o crescimento micelial de *B. cinerea*.

Palavras-chave: Alilsulfonamida. Ditiocarbimato de zinco. Fungicida. *Hemileia vastatrix*. *Botrytis cinerea*. *Rizoctonia solani*.

ABSTRACT

RABELLO, Anderson da Silva, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, December, 2021. **Sulfonamides as building blocks of new protective agrochemicals for the control of fungal diseases.** Adviser: Mayura Marques Magalhães Rubinger.

This work describes the synthesis and characterization of 67 compounds derived from sulfonamides, 32 of which were unpublished, with potential antifungal activity for the control of plant diseases. The first step consisted on the synthesis of 55 complex zinc salts with different *N*-R-sulfonyldithiocarbimates ligands derived from sulfonamides. These complex-dianions were isolated in the form of salts of ammonium and phosphonium. The salts were characterized by infrared, ^1H and ^{13}C nuclear magnetic resonance spectroscopies, elemental analyses and by X-ray diffraction studies. These salts were submitted to biological tests to evaluate their influence on the germination of *Hemileia vastatrix*, showing an excellent *in vitro* inhibitory activity. The most active salts were selected for *in vivo* tests and were able to control the development of the coffee leaf rust, one of them being more effective than the fungicide mancozeb at $300\ \mu\text{molL}^{-1}$. These salts were submitted to mycelial growth inhibition tests with *Botrytis cinerea* and *Rhizoctonia solani*, *in vitro*. The zinc-dithiocarbimates presented good activity against *B. cinerea*, being less active against *R. solani*, at the concentrations of 50 and $150\ \mu\text{molL}^{-1}$. The most active compound was submitted to toxicity tests with honeybees (*A. mellifera*) and low toxicity was verified. The second step consisted on the synthesis and characterization of allylsulfonamides derived from Morita-Baylis-Hillman (MBH) adducts. Two MBH adducts were synthesized through the coupling of benzaldehyde and two alkenes containing the electron withdrawing groups CN and CO_2CH_3 . The MBH adducts were used as intermediates to obtain twelve allylsulfonamides, which were fully characterized and submitted to *in vitro* tests against *B. cinerea*. X-ray diffraction studies confirmed the *E* stereochemistry for the allylsulfonamides containing the ester group, and the *Z* configuration when they present the cyano group. *In vitro* tests showed that the allylsulfonamides have a moderate antifungal action, inhibiting the mycelial growth of *B. cinerea*.

Keywords: Allylsulfonamide. Zinc-dithiocarbamate. Fungicide. *Hemileia vastatrix*.
Botrytis cinerea. *Rhizoctonia solani*.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Estruturas gerais de sulfonamidas primárias (a), secundárias (b) e terciárias (c).	24
Figura 2 - Esquema geral da reação de Morita-Baylis-Hillman (MBH) entre um aldeído e um alceno com grupo retirador de elétrons (GRE).	25
Figura 3 - Estrutura genérica de uma alilsulfonamida derivada de um aduto de MBH.	25
Figura 4 - Estruturas gerais de ânions ditiocarbamato (a) e ditiocarbimato (b).	26
Figura 5 - Esquema geral das sínteses realizadas neste trabalho.	27
Figura 6 - Espectro no infravermelho da 4-metoxibenzenosulfonamida (ATR).	91
Figura 7 - Comparação dos espectros no infravermelho da 4-metoxibenzenosulfonamida e do 4-metoxifenilditiocarbimato de potássio di-hidratado (ATR).	93
Figura 8 - Espectro no infravermelho de <i>bis</i> (4-metoxifenilditiocarbimato)zincato(II) de tetrafenilfosfônio (4g) (ATR).	94
Figura 9 - Sinais de RMN de ¹ H observados no espectro do sal 4g	100
Figura 10 - Espectro de RMN de ¹³ C do sal complexo de zinco 4g	101
Figura 11 - Estruturas dos adutos de Morita-Baylis-Hillman preparados.	106
Figura 12 - Espectro do aduto de MBH com grupo éster no infravermelho (ATR). ..	107
Figura 13 - Espectro da alilsulfonamida 9e no infravermelho (ATR).	109
Figura 14 - Espectro da alilsulfonamida 8e no infravermelho (ATR).	110
Figura 15 - Diagramas ORTEP dos ânions de 2c , 2e e 1g com o esquema de numeração de átomos para a discussão dos dados de difração de raios-X e elipsóides de deslocamento desenhados com nível de propabilidade de 15, 30 e 30% respectivamente.	113

Figura 16 - Diagrama de empacotamento do composto 2e , visto ao longo do eixo <i>a</i> . As linhas verdes tracejadas indicam as interações intermoleculares C–H···O.	116
Figura 17 - Diagrama de empacotamento do composto 2c , visto na direção (110). As linhas verdes tracejadas indicam as interações intermoleculares C–H···O.	117
Figura 18 - Diagrama de empacotamento do composto 1g , visto no eixo <i>b</i> . As linhas verdes tracejadas indicam as interações intermoleculares C–H···O.	117
Figura 19 - Visão ORTEP dos compostos 9e e 8f com esquema de numeração de átomos e elipsoides de deslocamento desenhados com nível de probabilidade de 30%.	118
Figura 20 - Empacotamento estrutural de 8f formando cadeias infinitas ao longo da direção do eixo <i>a</i> . As linhas azuis tracejadas indicam interações intermoleculares C–H···N e as linhas verdes indicam interações intermoleculares C–H···O.	121
Figura 21 - Empacotamento estrutural de 9e mostrando cadeia infinita ao longo da direção do eixo <i>c</i> . As linhas azuis tracejadas indicam interações intermoleculares C5'–H5'···O3 e as linhas verdes indicam interações intermoleculares C6'–H6'···O2.	122
Figura 22 - Superfície de Hirshfeld mapeada com d_{norm} para o composto 8f . A superfície é parcialmente transparente para maior clareza.	123
Figura 23 - Superfície de Hirshfeld mapeada com d_{norm} para o composto 9e . A superfície é parcialmente transparente para maior clareza.	123
Figura 24 - Superfícies de Hirshfeld mapeadas com índice de forma dos compostos 8f e 9e	124
Figura 25 - Gráficos bidimensionais de impressão digital dos compostos 8f (a-h) e 9e (i-n). Os valores das distâncias d_i e d_e são mostrados em Å.	125
Figura 26 - Porcentagens de contribuições de interações de contato para as áreas de superfície de Hirshfeld dos compostos 8f e 9e	125
Figura 27 - Sais complexos de zinco, derivados de ditiocarbimatos, testados <i>in vitro</i> contra os fungos fitopatogênicos <i>B. cinerea</i> e <i>R. solani</i>	135
Figura 28 - Alilsulfonamidas testadas <i>in vitro</i> contra <i>B. cinerea</i>	140

Figura 29 - Curvas dose-resposta sobrepostas do logaritmo da concentração de 2a versus percentagem de inibição de germinação de uredosporos de <i>H. vastatrix</i> , em dois experimentos independentes, com 3 repetições cada.	145
Figura 30 - Curvas dose-resposta sobrepostas do logaritmo da concentração de 2c versus percentagem de inibição de germinação de uredosporos de <i>H. vastatrix</i> , em dois experimentos independentes, com 3 repetições cada.	145
Figura 31 - Curvas dose-resposta sobrepostas do logaritmo da concentração de 2e versus percentagem de inibição de germinação de uredosporos de <i>H. vastatrix</i> , em dois experimentos independentes, com 3 repetições cada.	146
Figura 32 - Curvas dose-resposta sobrepostas do logaritmo da concentração de 2f versus percentagem de inibição de germinação de uredosporos de <i>H. vastatrix</i> , em dois experimentos independentes, com 3 repetições cada.	146
Figura 33 - Curvas dose-resposta sobrepostas do logaritmo da concentração de 5a versus percentagem de inibição de germinação de uredosporos de <i>H. vastatrix</i> , em dois experimentos independentes, com 3 repetições cada.	147
Figura 34 - Curvas dose-resposta sobrepostas do logaritmo da concentração de 5h versus percentagem de inibição de germinação de uredosporos de <i>H. vastatrix</i> , em dois experimentos independentes, com 3 repetições cada.	147
Figura 35 - Gráfico com as médias de dias referente ao período de incubação médio (PIM) do teste <i>in vivo</i> em duas concentrações.	150
Figura 36 - Gráfico com as médias de dias referente ao período latente médio (PLM) do teste <i>in vivo</i> em duas concentrações.	151
Figura 37 - Gráfico com as percentagens de severidade da doença na folha do café ao final de 40 dias de exposição.	152
Figura 38 - Figura representativa do teste <i>in vivo</i> das folhas do café para os tratamentos: Controle (A), 2c (B), 2e (C) e Mancozeb (D) na concentração de 300 $\mu\text{mol.L}^{-1}$	152
Figura 39 - Gráfico do segundo teste com as médias de dias referente ao período de incubação médio (PIM) do teste <i>in vivo</i> em duas concentrações.	153
Figura 40 - Gráfico do segundo teste com as médias de dias referente ao período latente médio (PLM) do teste <i>in vivo</i> em duas concentrações.	154

Figura 41 - Gráfico do segundo teste com as porcentagens de severidade da doença na folha do café ao final de 40 dias de exposição.	154
Figura 42 - Compostos derivados de ditiocarbimato utilizados para a avaliação da toxicidade frente a <i>A. mellifera</i>	155
Esquema 1 - Preparação de sulfonamidas primárias.	29
Esquema 2 - Preparação dos ditiocarbimatos de potássio.	33
Esquema 3 - Preparação dos sais complexos de zinco com ditiocarbimatos.	37
Esquema 4 - Preparação dos adutos de MBH A e B.	81
Esquema 5 - Preparação de alilsulfonamidas.	83
Esquema 6 - Proposta de mecanismo para a formação das sulfonamidas.	90
Esquema 7 - Proposta de mecanismo para a formação dos ânions <i>N</i> - <i>R</i> -sulfonilditiocarbimatos.	92
Esquema 8 - Reação de formação dos sais complexos de zinco(II).	94
Esquema 9 - Deslocalização eletrônica no ditiocarbimato (Estruturas canônicas). ..	96
Esquema 10 - Proposta de mecanismo de formação de um aduto de MBH.	106
Esquema 11 - Mecanismo geral de formação das alilsulfonamidas.	108
Esquema 12 - Proposta mecanística para formação de alilsulfonamidas com GRE=CO ₂ CH ₃	111
Esquema 13 - Proposta mecanística para formação das alilsulfonamidas com GRE=CN.	112

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

Å – Angstrom

ATR – ATR total atenuada

BDA – Batata, dextrose e água

B.O.D – Incubadora

CCD – Cromatografia em camada delgada

CDCl_3 – Clorofórmio deuterado

d – Duplete

δ – Deslocamento químico

d_{norm} – Distância de contato normalizada

DMF – Dimetilformamida

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

FM – Fórmula molecular

GRE – Grupo retirador de elétron

HS – Hirshfeld

Hz – Hertz

IC50 – Concentração necessária para inibição em 50%

IC90 – Concentração necessária para inibição em 90%

IV – Infravermelho

J – Constante de acoplamento

LE – Lesão esporulada

m – Multiplete

MBH – Morita-Baylis-Hillman

MHz – Megahertz

MM – Massa molar

PIM – Período de incubação médio

PLM – Período latente médio

ppm – Partes por milhão

quart – Quarteto

quint – Quinteto

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

s – Simpleto

sext – Sexteto

t – Tripleto

Tf – Temperatura de fusão

TMS – Tetrametilsilano

UFV – Universidade Federal de Viçosa

v/v – Volume/Volume

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO GERAL	19
CAPÍTULO 1	24
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE DERIVADOS DE SULFONAMIDAS	24
1. INTRODUÇÃO	24
2. MATERIAL E MÉTODOS	27
2.1 Generalidades metodológicas	27
2.2. Sínteses	29
2.2.1 Síntese de sulfonamidas primárias	29
2.2.2 Síntese de <i>N</i> -R-sulfonilditiocarbimatos de potássio	32
2.2.3 Síntese dos sais complexos de zinco.	37
2.2.4 Síntese dos adutos de MBH	81
2.2.5 Síntese de alilsulfonamidas	82
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	90
3.1 Sulfonamidas primárias	90
3.2 <i>N</i> -R-sulfonilditiocarbimatos de potássio	91
3.3 Sais de <i>N</i> -R-sulfonilditiocarbimatos de zinco	93
3.4 Determinação da pureza	103
3.5 Síntese de alilsulfonamidas	105
3.6 Determinação das estruturas por difração de raios-x	112
3.6.1 Dados cristalográficos dos sais complexos de zinco	112
3.6.2 Dados cristalográficos das alilsulfonamidas	118
3.7 Superfície de Hirshfeld	122
4. CONCLUSÃO	126
CAPÍTULO 2	127
AVALIAÇÃO DE ATIVIDADES BIOLÓGICAS DOS DERIVADOS DE SULFONAMIDAS	127

1. INTRODUÇÃO	127
2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	129
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	134
3.1 Testes de crescimento micelial com <i>B. cinerea</i> e <i>R. Solani</i>	134
3.2 Testes biológicos com <i>Hemileia vastatrix</i>	141
3.2.1 Avaliação <i>in vitro</i> da ação dos sais complexos de zinco com ditiocarbimatos na germinação de <i>H. vastatrix</i>	141
3.2.2 Avaliação <i>in vivo</i> da ação dos sais complexos de zinco com ditiocarbimatos no controle da ferrugem do café causada por <i>H. vastatrix</i>	148
3.3 Ensaio de toxicidade para <i>Apis mellifera</i>	155
4. CONCLUSÃO	157
CONSIDERAÇÕES FINAIS	159
REFERÊNCIAS	161
APÊNDICE	169

INTRODUÇÃO GERAL

Segundo a ONU (2019), a população mundial deverá crescer mais e atingir valores superiores a 8 bilhões de pessoas em 2030 e destes, cerca de 805 milhões não tem comida suficiente para levar uma vida saudável (SAATH & FACHINELLO, 2018). Este número pode ser ainda maior, considerando os impactos econômicos/sociais causados pela pandemia COVID-19 (FAO, 2020). Com o crescimento demográfico, a alta demanda por alimentos força um aumento na produtividade agrícola. Na agricultura, uma importante estratégia para aumentar a produtividade sem uma expansão territorial, é reduzir as perdas por pragas e doenças nas culturas.

Doenças de plantas podem ser causadas por organismos patogênicos como bactérias, nematoides, vírus e fungos (EMBRAPA, 2007). A importância do controle dessas doenças cresce com o regime de monocultura associado ao aumento populacional. Por isso, o estudo e o desenvolvimento de novas tecnologias nesta área é relevante no quadro atual (SAVARY et al., 2012; SAMPAIO & FREDO, 2019; SHIMADA et al., 2021).

O controle químico das doenças é necessário na maioria das situações e quando utilizado da maneira correta e associado a um manejo integrado com outras estratégias como inspeções, quarentenas, rotação de culturas e controle biológico, pode não gerar grandes problemas ambientais (HAHN, 2014; MOURÃO et al., 2003; SHIMADA et al., 2021).

Microrganismos podem desenvolver mecanismos de resistência quando expostos continuamente a defensivos que apresentam o mesmo modo de ação (ZAMBOLIM *et al.*, 2008; BRENT; HOLLOMON, 2007), o que justifica a pesquisa constante por novos agroquímicos com o objetivo de produzir compostos ativos eficazes e, de preferência, menos persistentes no ambiente, menos tóxicos aos seres humanos e a outros organismos não-patogênicos.

As sulfonamidas (ou sulfas) constituem um pó branco cristalino, geralmente solúveis em água e são substâncias que apresentam um amplo espectro de atividades farmacológicas e são muito utilizadas para o tratamento de infecções bacterianas (TAVAREZ, 2014). O primeiro derivado do grupo foi descoberto em 1935, pelo

patologista e bacteriologista alemão Gerhard Domagk (1895-1964) que em 1939 foi agraciado com o prêmio Nobel de fisiologia e medicina, pela descoberta do prontossil, primeira sulfonamida utilizada na prática clínica (OTTEN, 1986). Desde então, diversas moléculas derivadas de sulfonamidas, com diferentes atividades biológicas, foram sintetizadas e algumas são utilizadas como medicamentos (TAVAREZ, 2014).

A descrição da síntese e caracterização do primeiro complexo metálico com ligante ditiocarbimato, derivado de sulfonamida, foi reportado em literatura por HUMMEL & KORN (1989), porém, somente em 2009 foi reportado atividade biológica (antifúngica) desta classe (ALVES et al., 2009) como pode ser observado na tabela 1. Desde então, vários complexos com diferentes metais, derivados de sulfonamidas foram sintetizados e, em alguns destes trabalhos, suas atividades antifúngicas foram testadas para diferentes fungos fitopatogênicos. O fungo mais estudado foi o *Colletotrichum gloeosporioides* seguido do fungo *Botrytis cinerea*. Outros fungos estudados em menor quantidade foram os fungos *Colletotrichum acutatum*, *Rhizoctonia solani*, *Alternaria solani*, *Hemileia vastatrix* e *Phakopsora pachyrhizi*.

Tabela 1 – Ânions de complexos metálicos com ditiocarbimatos descritos na literatura com atividade antifúngica frente aos fungos *Alternaria solani* (A.s.), *Botrytis cinerea* (B.c.), *Colletotrichum acutatum* (C.a.), *Colletotrichum gloeosporioides* (C.g.), *Hemileia vastatrix* (H.v.), *Phakopsora pachyrhizi* (P.p.) e *Rhizoctonia solani* (R.s.).

Ânion complexo	Atividade biológica	Referência
$[\text{Ni}(\text{NCN}=\text{CS}_2)_2]$	-	FACKLER et. al., (1965)
$[\text{M}(\text{NCN}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$; M=Ni, Pd, Pt	-	FACKLER et. al., (1966)
$[\text{M}(\text{NCN}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$; M=Ni, Pd, Cu, Zn e Pt	-	COTTON et. al., (1967)
$[\text{M}(\text{NCN}=\text{CS}_2)_2]^-$; M= Au e Ti	-	COUCOVANIS et. al., (1970)
$[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{CS}_2)]^{2-}$	-	HUMMEL & KORN et al., (1989)
$[\text{Ni}(\text{PhSO}_2\text{CS}_2)_2]^{2-}$; $[\text{Ni}(4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$	-	

$[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$	-	OLIVEIRA et al., (1997)
$[\text{Ni}(4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$	-	SCHOUGAARD et al., 1997
$[\text{Ni}(4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$	-	OLIVEIRA et al., (1999)
$[\text{Co}(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_3]^{3-}$; R= CH ₃ , C ₆ H ₅ , 4-CH ₃ C ₆ H ₄ , 2-CH ₃ C ₆ H ₄ , 4-ClC ₆ H ₄ e 4-BrC ₆ H ₄	-	OLIVEIRA & DE BELLIS, (1999)
$[\text{Ni}(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)]^1$; R= 2-CH ₃ C ₆ H ₄ , 4-CH ₃ C ₆ H ₄ , 4-BrC ₆ H ₄	-	OLIVEIRA et al., (2002)
$[\text{Zn}(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$; R= C ₆ H ₅ , 4-CH ₃ C ₆ H ₄	-	PERPÉTUO et al., (2003)
$[\text{Ni}(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$; R= C ₆ H ₅ , 2-CH ₃ C ₆ H ₄ , 4-ClC ₆ H ₄ , 4-BrC ₆ H ₄	-	OLIVEIRA et al., (2003)
$[\text{Pt}(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$; R= C ₆ H ₅ e 4-BrC ₆ H ₄	-	OLIVEIRA et al., (2004)
$[\text{Ni}(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$; R= CH ₃ CH ₂ , 4-IC ₆ H ₄ , 2,5-Cl ₂ C ₆ H ₃	-	FRANCA et al., (2006)
$[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$	-	OLIVEIRA et al., (2007)
$[\text{Zn}(4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$	-	MARIANO et al., (2007)
$[\text{Ni}(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$	-	CUNHA et al., (2008)
$[\text{Pt}(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$; R= 4IC ₆ H ₄ e 4-FC ₆ H ₄	-	AMIM et al., (2008)
$[\text{Zn}(4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$	-	MARIANO et al., (2008)
$[\text{Zn}(4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$	-	MARIANO et al., (2009)
$[\text{Ni}(4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$; $[\text{Zn}(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$; R= 4-FC ₆ H ₄ , 4-ClC ₆ H ₄ , 4-BrC ₆ H ₄ e 4-IC ₆ H ₄	(C.g.): IC ₅₀ = 610-1.200 μmol.L ⁻¹	ALVES et al., (2009)
$[\text{Ni}(4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$ e $[\text{Pd}(4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)(\text{PPh}_3)_2]$	-	SINGH et al., (2010)
$[\text{Zn}(4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$	-	OLIVEIRA et al., (2010)

[Ni(RSO ₂ N=CS ₂) ₂] ²⁻ ; R= CH ₃ , CH ₃ CH ₂ , CH ₃ (CH ₂) ₃ e CH ₃ (CH ₂) ₇ .	-	CUNHA et. al., (2010)
[Zn(RSO ₂ N=CS ₂) ₂] ²⁻ ; R=4-FC ₆ H ₄ , 4-ClC ₆ H ₄ , 4-BrC ₆ H ₄ , 4-IC ₆ H ₄ .	(C.g.): 8,5-12,3 mm (diâmetro) 3000 ppm (teste de difusão em disco)	AMIM et. al., (2011)
[Zn(RSO ₂ N=CS ₂) ₂] ²⁻ ; R= CH ₃ , CH ₃ CH ₂ , CH ₃ (CH ₂) ₃ e CH ₃ (CH ₂) ₇ .	-	CUNHA et. al., (2012)
[Zn(RSO ₂ N=CS ₂) ₂] ²⁻ ; [Zn(RSO ₂ N=CS ₃) ₂] ²⁻ ; R= CH ₃ , 4-CH ₃ C ₆ H ₄	-	TAVARES et. al., (2012)
[Sn(Bu) ₂ (RSO ₂ N=CS ₂) ₂] ²⁻ R= C ₆ H ₅ , 4-FC ₆ H ₄ , 4-ClC ₆ H ₄ , 4-BrC ₆ H ₄ e 4-IC ₆ H ₄	(C.g.): IC ₅₀ = 6,2-89 µmol.L ⁻¹	DIAS et. al., (2012)
[Zn(RSO ₂ N=CS ₂) ₂] R= 4-FC ₆ H ₄ , 4-ClC ₆ H ₄ , 4-BrC ₆ H ₄ e 4-IC ₆ H ₄	(C.g.): %inibição 63,1-74,7 (2000 µmol.L ⁻¹)	BOTTEGA et al., (2013)
[Zn(4-FC ₆ H ₄ SO ₂ N=CS ₂) ₂] ²⁻	(B.c.); IC ₅₀ = 30-1.940 µmol.L ⁻¹	OLIVEIRA et. al., (2015)
[Sn(Bu) ₂ (RSO ₂ N=CS ₂) ₂] ²⁻ ; R= CH ₃ , CH ₃ CH ₂ , CH ₃ (CH ₂) ₃	(B.c.): IC ₅₀ = 24-84 µmol.L ⁻¹ ; (C.g.): IC ₅₀ = 22-104 µmol.L ⁻¹	BOTTEGA et al., (2016)
[Ni(RSO ₂ N=CS ₂)(PPh ₃) ₂]; R= CH ₃ , CH ₃ CH ₂ , CH ₃ (CH ₂) ₃ e CH ₃ (CH ₂) ₇ e [Ni(RSO ₂ N=CS ₂)dppe]; R= CH ₃ (CH ₂) ₃ e CH ₃ (CH ₂) ₇	<i>Colletotrichum acutatum</i> : IC ₅₀ = 400-520 µmol.L ⁻¹ ; (B.c.): IC ₅₀ = 330-500 µmol.L ⁻¹ ; (A.s.): IC ₅₀ = 240-310 µmol.L ⁻¹ ;	VIDIGAL et. al., (2016)
[Sn(RSO ₂ N=CS ₂) ₂]: R= CH ₃ , CH ₃ CH ₂ , C ₆ H ₅ , 4-FC ₆ H ₄	(B.c.): IC ₅₀ = 15-19 µmol.L ⁻¹ ; (R.s.): IC ₅₀ = 255-325 µmol.L ⁻¹	BOMFIM et. al., (2017)
[Zn(RSO ₂ N=CS ₂) ₂] ²⁻ e [Ni(RSO ₂ N=CS ₂) ₂] ²⁻ R= CH ₃ , CH ₃ CH ₂ , C ₆ H ₅ , 2-CH ₃ C ₆ H ₄ , 4-CH ₃ C ₆ H ₄	-	CASTRO et al., (2017)
[Zn(RSO ₂ N=CS ₂) ₂] ²⁻ R= C ₆ H ₅ e 4-CH ₃ C ₆ H ₄	-	DE ARRUDA et. al., (2018)
[ReN(RSO ₂ N=CS ₂) ₂] ²⁻ ; R= CH ₃ , C ₆ H ₅ , 4-CH ₃ C ₆ H ₄ , naftil	-	PERILS et al., (2018)
[Ni(RSO ₂ N=CS ₂)(PPh ₃) ₂] e [Ni(RSO ₂ N=CS ₂)dppe]; R= CH ₃ , CH ₃ CH ₂ , CH ₃ (CH ₂) ₃ e CH ₃ (CH ₂) ₇ , C ₆ H ₅ , 4-(CH ₃) ₂ CHC ₆ H ₄ , 4-(CH ₃) ₃ CC ₆ H ₄ , 2-naftil.	(H.v.): IC ₅₀ = 114-303 e IC ₉₀ = 405-711 µmol.L ⁻¹ ; (P.p.): IC ₅₀ = 52-179 e IC ₉₀ = 280-626 µmol.L ⁻¹	VIDIGAL et al., (2019)

[Zn(RSO ₂ N=CS ₂) ₂] ²⁻ ; R= CH ₃ e 4-CIC ₆ H ₄	(H.v.): IC ₉₀ = 11-183 μmol.L ⁻¹ ; (P.p.): IC ₉₀ = 6-62 μmol.L ⁻¹	FAGUNDES et al., 2021
--	--	-----------------------

Fonte: Próprio autor

Derivados alílicos dos ditiocarbimatos, sintetizados a partir de sulfonamidas primárias e de adutos de Morita-Baylis-Hillman, também foram ativos *in vitro* contra *Botrytis* (TAVARES et al., 2016; ALBUINI-OLIVEIRA et al., 2020), *Hemileia* e *Phakopsora* (VIDIGAL et al., 2019), *Rhizoctonia*, *Sclerotinia*, *Alternaria*, *Colletotrichum* e *Fusarium* (ALBUINI-OLIVEIRA et al., 2020). Embora menos ativas, sulfonamidas alílicas contendo o grupo nitrila ou éster também apresentam atividade antifúngica *in vitro* contra *Colletotrichum* e *Botrytis* (TAVARES et al., 2014 & RABELLO et al., 2021a).

Este trabalho visa responder questões levantadas nesses estudos anteriores quanto à química e às propriedades biológicas dos derivados de sulfonamidas. Também, ampliar os conhecimentos por meio da síntese de novos compostos das classes mais promissoras como antifúngicos, da inclusão de outras espécies de fungos fitopatogênicos importantes para os quais esses compostos ainda não tenham sido testados e do aprofundamento de estudos por meio de ensaios *in vivo*. As atividades de todos os compostos serão comparadas com as de fungicidas comerciais com a finalidade de verificar a possibilidade de sua aplicação como agroquímicos. Também será avaliada a toxicidade desses compostos para insetos, como organismos não-alvo.

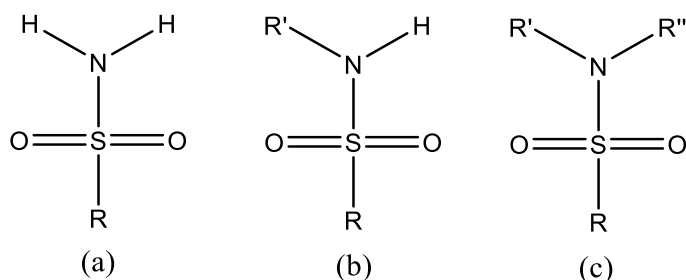
CAPÍTULO 1

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE DERIVADOS DE SULFONAMIDAS

1. INTRODUÇÃO

As sulfonamidas são caracterizadas pela presença do grupo SO_2 ligado diretamente ao nitrogênio e a um grupo R (Alquil ou aril), como é mostrado na figura 1. A variação dos grupos R' e R'' ligados ao átomo de nitrogênio, podem levar a compostos com propriedades físicas, químicas e biológicas diferentes. Estas moléculas possuem significativa aplicação em sínteses orgânicas e são conhecidas como poderosos agentes antimicrobianos sendo amplamente utilizados (FOYE; LEMKE; WILLIAMS, 2013). O caráter retirador de elétrons do grupo SO_2 aumenta a acidez dos grupos NH ou NH_2 . O mecanismo de ação antibiótica das sulfonamidas se baseia na inibição de uma enzima que é essencial à síntese de ácido fólico, a diidropteroato-sintetase, que por sua vez, é um intermediário importante na síntese do material genético bacteriano (LAVANYA, 2017; MAREN, 1976).

Figura 1 - Estruturas gerais de sulfonamidas primárias (a), secundárias (b) e terciárias (c).



Fonte: Próprio autor

A reação de Morita-Baylis-Hillman (MBH) é uma importante estratégia para a formação de ligações C-C em síntese orgânica, decorrentes de um acoplamento entre aldeídos ou cetonas e uma olefina que contenha um grupo retirador de elétrons (figura 2). A reação é quimicamente econômica (todos os átomos dos reagentes são incorporados ao produto) e gera moléculas polifuncionalizadas que, através de sucessivas interconversões de grupos funcionais, permite obter interessantes intermediários químicos com a possibilidade de agregar outros blocos sintéticos para potencializar determinada atividade.

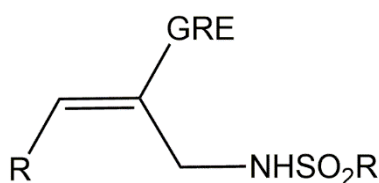
Figura 2 - Esquema geral da reação de Morita-Baylis-Hillman (MBH) entre um aldeído e um alceno com grupo retirador de elétrons (GRE).



Fonte: Próprio autor.

Neste trabalho, adutos de MBH foram utilizados para a preparação de alilsulfonamidas (Figura 3).

Figura 3 - Estrutura genérica de uma alilsulfonamida derivada de um aduto de MBH.

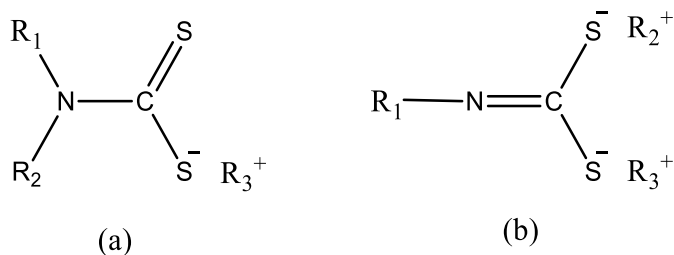


Fonte: Próprio autor

Tavares e colaboradores (2014) constataram que alilsulfonamidas derivados de adutos de MBH (GRE=CN) e sulfonamidas primárias apresentam atividade *in vitro* contra *Colletotrichum gloeosporioides*, importante agente causador da antracnose nas plantas, que causam danos em diferentes partes em diversas plantas. Em sua dissertação, Édipo Zanon (2015) também afirma que alilsulfonamidas com GRE= CO₂CH₃ apresentam atividade antifúngica contra fungo de mesmo gênero.

Uma das classes de agroquímicos mais usadas é a dos ditiocarbamatos (Figura 4a). Essas substâncias agem como fungicidas protetores e podem ser aplicados isoladamente ou em conjunto com fungicidas sistêmicos. Utilizados desde a década de 1940, os ditiocarbamatos são eficientes no controle de diferentes espécies de fungos, com poucos relatos de surgimento de resistência (GULLINO *et al.*, 2010; HAHN, 2014). Os ditiocarbimatos se assemelham estruturalmente aos ditiocarbamatos (Figura 4). Porém, os ditiocarbimatos são menos estudados e não existem aplicações comerciais para seus derivados até o momento.

Figura 4 - Estruturas gerais de ânions ditiocarbamato (a) e ditiocarbimato (b).



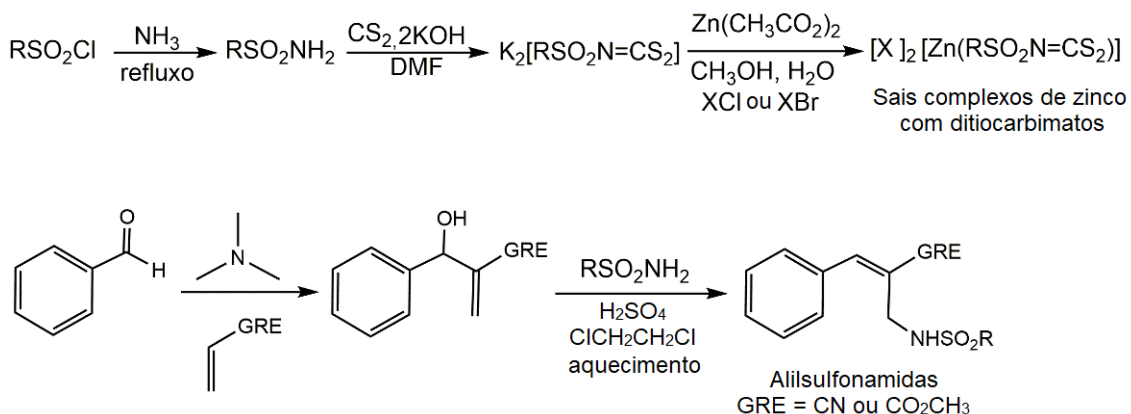
Fonte: Próprio autor

Na figura 4, pode-se observar que a principal diferença entre as duas classes de compostos está no tipo de ligação entre os átomos de carbono e nitrogênio. Nos ditiocarbamatos a ligação é formalmente simples, enquanto nos ditiocarbimatos é formalmente dupla. Assim, os ditiocarbamatos são monoânions e os ditiocarbimatos são diânions. Portanto, apesar da semelhança, esses compostos apresentarão diferentes propriedades físicas e químicas. Assim, o estudo da química e da ação biológica dos ditiocarbimatos poderá resultar em produtos úteis como agroquímicos.

Algumas publicações já demonstraram que ditiocarbimatos derivados de sulfonamidas apresentam atividade antifúngica *in vitro* (BOTTEGA et al., 2016; FRANCA et al., 2006; TAVARES et al., 2012; VIDIGAL et al., 2019). A utilização de compostos dessa classe como agroquímicos seria vantajosa por não formarem produtos de decomposição tóxicos como etilenotioreia e nitrosaminas, que se verificam com alguns ditiocarbamatos comerciais.

Neste trabalho, foram preparados dois tipos de derivados de sulfonamidas (Figura 5): alilsulfonamidas aromáticas com grupos ciano e éster em suas estruturas, e sais complexos de zinco com ligantes *N*-R-sulfonilditiocarbimatos aromáticos e alifáticos, com seis diferentes contra-íons tetrassubstituídos de amônio e fosfônio.

Figura 5 - Esquema geral das sínteses realizadas neste trabalho.



Fonte: Próprio autor

Este capítulo descreve a metodologia utilizada nas sínteses e também a caracterização dos compostos sintetizados. Estudos das atividades biológicas destes compostos serão discutidas no capítulo 2.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Generalidades metodológicas

Cromatografia em Camada Delgada (CCD)

Para análises por CCD, foram utilizadas placas ALDRICH de sílica gel 60 (espessura de 0,25 mm) sobre suporte em alumínio. Depois da eluição, as placas foram observadas em câmara de luz ultravioleta de $\lambda = 254$ nm (ESPECTRLINE modelo CM10) e reveladas com solução de permanganato de potássio (3 g de KMnO_4 , 20 g de K_2CO_3 e 5 mL de KOH a 5% em 300 mL de água).

Cromatografia em Coluna

As purificações por cromatografia em coluna foram realizadas em sílica gel 60 (Macherey-Nagel, 70-230 mesh), com hexano:acetato de etila 4:1 (V/V) como eluente.

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 PERKIN ELMER SPECTRUM 1000, pelo método de ATR total.

Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C foram obtidos em aparelho VARIAN MERCURY 300 MHz ou Bruker Advance DRX 400 MHz. Como solventes, foram utilizados clorofórmio (CDCl_3) e dimetilsulfóxido ($\text{DMSO}-d_6$) deuterados. O tetrametilsilano (TMS) foi utilizado como padrão interno de referência ($\delta = 0$) sendo, em alguns casos, a referência feita pelo sinal do solvente. As constantes de acoplamento escalar (J) foram expressas em Hertz (Hz).

Análise Elementar (CHN e Zn)

Os experimentos para a determinação de porcentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram realizados no Laboratório Multiusuário do Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa, com precisão de aproximadamente 0,5% em aparelho Leco TruSpec Micro. As análises de zinco foram realizadas utilizando um espectrômetro de absorção atômica VARIAN (Spectra AA-200). As amostras foram abertas em ácido nítrico 68%.

Difração de raios X e superfície Hirshfeld

A evaporação lenta de soluções de etanol:água, clorofórmio:éter de petróleo e acetona:água de alguns dos compostos sintetizados (**1g**, **2c**, **2e**, **8f** e **9e**) geraram monocristais viáveis para análises de raios-X. O padrão de difração dos compostos foi coletado à temperatura ambiente em difratômetros XtaLAB Mini (ROW), usando radiação $\text{Mo-K}\alpha$ ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) monocromada por grafite, no Laboratório Multiusuário de Cristalografia Estrutural (LaMuCrEs) IFSC-USP. O tratamento dos dados de todos os cristais foi realizado no Laboratório de Cristalografia e Química Computacional (LCQC), da Universidade Federal de Uberlândia. As estruturas foram resolvidas com

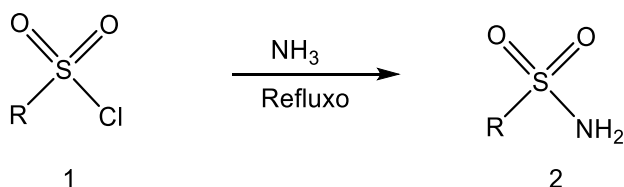
o programa de solução de estrutura SHELXT e refinado com o pacote de refinamento SHELXL-2018, usando minimização de mínimos quadrados. A superfície Hirshfeld 3D foi gerada usando uma alta resolução de superfície com o programa Crystal Explorer 17.5.22. A força das interações foi calculada pela superfície d_{norm} de Hirshfeld (distância de contato normalizada).

2.2. Sínteses

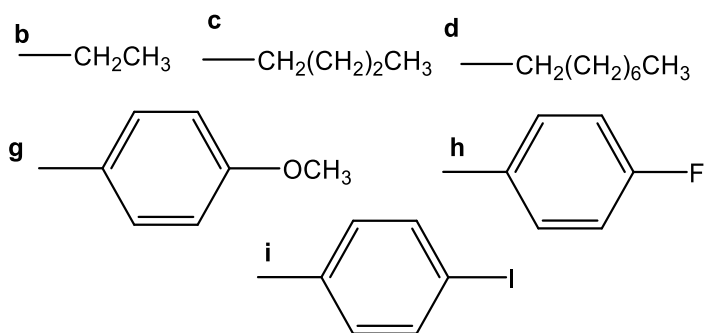
2.2.1 Síntese de sulfonamidas primárias

Foram utilizadas neste trabalho: metanossulfonamida (**a**), etanossulfonamida (**b**), butanossulfonamida (**c**), octanossulfonamida (**d**), benzenossulfonamida (**e**), 4-metilbenzenossulfonamida (**f**), 4-metoxibenzenossulfonamida (**g**), 4-fluorobenzenossulfonamida (**h**), 4-clorobenzenossulfonamida (**i**), 4-bromobenzenossulfonamida (**j**) e 4-iodobenzenossulfonamida (**k**). As sulfonamidas (**b**), (**c**), (**d**), (**g**), (**j**) e (**k**) foram preparadas conforme procedimento descrito na literatura (CUNHA et al., 2010) a partir dos respectivos cloretos de sulfonila em reação com solução concentrada de amônia, sob refluxo (esquema 1). As demais sulfonamidas foram adquiridas da Sigma-Aldrich. As sulfonamidas preparadas são sólidos brancos e foram obtidas com bons resultados (Tabela 2).

Esquema 1 - Preparação de sulfonamidas primárias.



Sendo R:



Fonte: Próprio autor

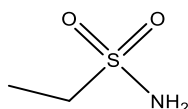
Tabela 2 - Rendimentos das reações de obtenção das sulfonamidas

Sulfonamida	Rendimento (%)
b	75
c	80
d	65
g	82
j	77
k	88

Fonte: Próprio autor

As sulfonamidas sintetizadas foram caracterizadas por espectroscopia no IV e pontos de fusão, por comparação com dados da literatura (ALVES, 2009; CUNHA, 2008; LINDEMANN, 2004, GOWDA et al., 2002) conforme dados apresentados a seguir.

Produto: Etanosulfonamida.



FM: C₂H₇NO₂S

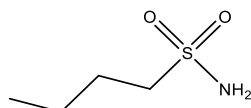
MM: 109,02 g mol⁻¹

Aspecto: Sólido branco

Infravermelho (ATR, $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3349, 3263, 2998, 2972, 2938, 2882, 1564, 1455, 1317, 1280, 1235, 1134, 1045, 895, 731, 533, 492.

Tf: 52,6-53,9 °C

Produto: 1-butanosulfonamida.



FM: C₄H₁₁NO₂S

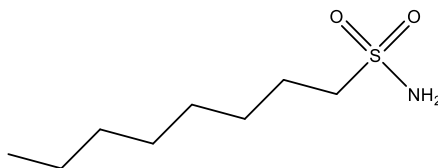
MM: 137,20 g mol⁻¹

Aspecto: Sólido Branco

Infravermelho (ATR, $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3342, 3252, 2957, 2935, 2872, 1545, 1467, 1422, 1299, 1269, 1134, 1097, 884, 787, 693, 566, 510.

Tf: 37,1-37,7 °C

Produto: 1-octanosulfonamida.



FM: C₈H₁₉NO₂S

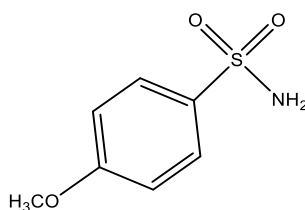
MM: 193,30 g mol⁻¹

Aspecto: Sólido branco

Infravermelho (ATR, $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3353, 3260, 2957, 2916, 2845, 1545, 1459, 1414, 1332, 1287, 1258, 1134, 1067, 891, 791, 671, 585, 510.

Tf: 69,2-70,4 °C

Produto: 4-metoxibenzenosulfonamida.



FM: C₇H₉NO₃S

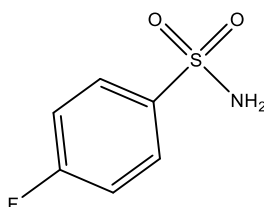
MM: 187,21 g mol⁻¹

Aspecto: Sólido branco

Infravermelho (ATR, $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3348, 3264, 3094, 2982, 1568, 1531, 1504, 1444, 1406, 1300, 1252, 1180, 1157, 1105, 1019, 914, 820, 802, 666, 628, 546.

Tf: 110,3-111,2 °C

Produto: 4-fluorobenzenosulfonamida.



FM: C₆H₆FNO₂S

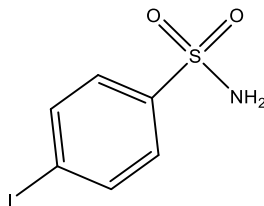
MM: 175,18 g mol⁻¹

Aspecto: Sólido Branco

Infravermelho (ATR, $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3357, 3256, 3110, 3077, 1582, 1493, 1411, 1328, 1291, 1228, 1149, 1089, 910, 839, 671, 611, 536.

Tf: 120,1-121,5 °C

Produto: 4-iodobenzenosulfonamida.



FM: C₆H₆INO₂S

MM: 283,0818 g mol⁻¹

Aspecto: Sólido Branco

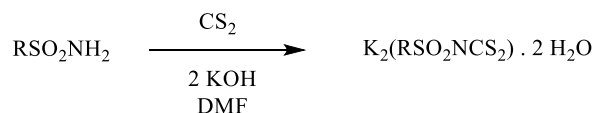
Infravermelho (ATR, $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3356, 3253, 3110, 1582, 1493, 1411, 1328, 1291, 1228, 1149, 1089, 910, 839, 671, 611.

Tf: 180,1-180,8 °C

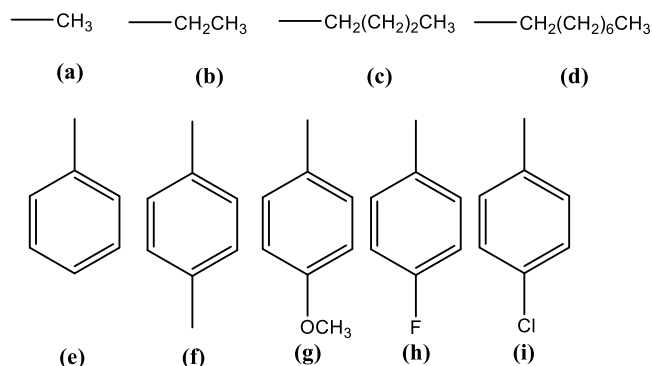
2.2.2 Síntese de *N*-R-sulfonilditiocarbimatos de potássio

A preparação dos *N*-R-sulfonilditiocarbimatos de potássio com diferentes grupos R (**a-i**), foi realizada por meio da reação das sulfonamidas com um equivalente de dissulfeto de carbono e dois equivalentes de hidróxido de potássio em dimetilformamida, conforme mostrado no esquema 2. Os rendimentos obtidos estão listados na tabela 3.

Esquema 2 - Preparação dos ditiocarbimatos de potássio.



Sendo R:



Fonte: Próprio autor

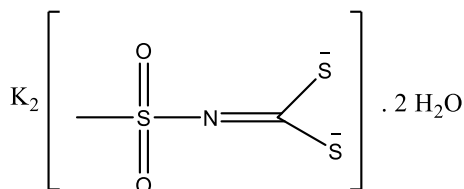
Tabela 3 - Rendimentos das reações de obtenção dos ditiocarbimatos de potássio com grupos R= a-i.

Ditiocarbimato de potássio (Grupos R)	Rendimento (%)	Ditiocarbimato de potássio (Grupos R)	Rendimento (%)
a	80	f	92
b	72	g	89
c	77	h	88
d	61	i	90
e	90		

Fonte: Próprio autor

Os ditiocarbimatos de potássio fundem com decomposição e portanto são termicamente instáveis. Assim, foram caracterizados por espectroscopia no IV e por comparação com dados da literatura. A seguir são descritos os dados encontrados para cada ditiocarbimato de potássio.

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



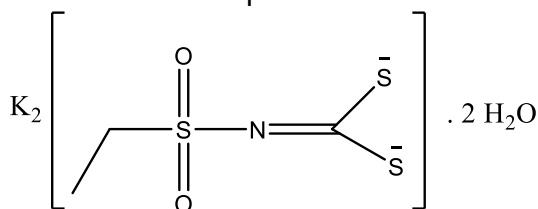
FM: C₂H₃K₂NO₂S₃.2H₂O

MM: 258,56 g mol⁻¹

Aspecto: Sólido amarelo

Infravermelho (ATR, $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3375, 2979, 2935, 2879, 1627, 1455, 1230, 1213, 1104, 1052, 951, 854, 779, 723, 645, 570, 510. (Confere com dados de: OLIVEIRA et al., 1999)

Produto: *N*-(etilsulfonil)ditiocarbimato de potássio.



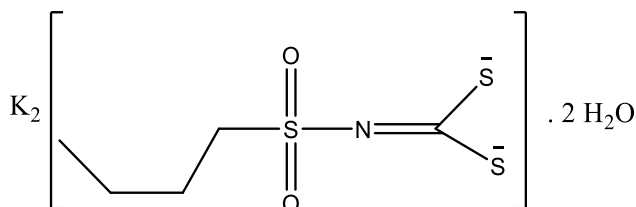
FM: C₃H₅K₂NO₂S₃.2H₂O

MM: 282,56 g mol⁻¹

Aspecto: Sólido amarelo

Infravermelho (ATR, $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3372, 2979, 2935, 2879, 1620, 1455, 1239, 1209, 1100, 1045, 955, 854, 723, 645, 570, 510. (Confere com dados de: ALBUINI-OLIVEIRA, 2020)

Produto: *N*-(butil sulfonil)ditiocarbimato de potássio.



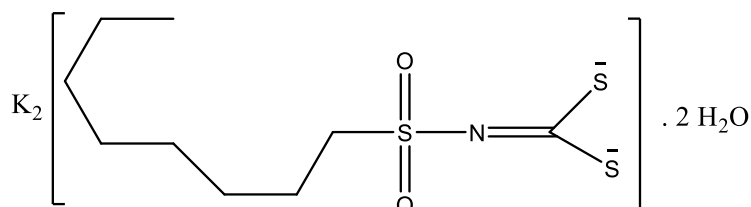
FM: C₅H₉K₂NO₂S₃.2H₂O

MM: 310,56 g mol⁻¹

Aspecto: Sólido amarelo

Infravermelho (ATR, $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3349, 2965, 2927, 2867, 1657, 1631, 1392, 1258, 1220, 1104, 955, 858, 656, 570, 522. (Confere com dados de: ALBUINI-OLIVEIRA, 2020)

Produto: *N*-(octilsulfonil)ditiocarbimato de potássio.



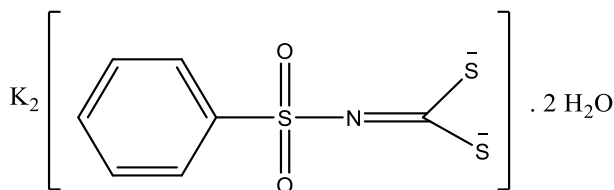
FM: $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{K}_2\text{NO}_2\text{S}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

MM: $366,56 \text{ g mol}^{-1}$

Aspecto: Sólido amarelo

Infravermelho (ATR, $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3372, 3162, 2961, 2920, 2856, 1646, 1601, 1455, 1403, 1254, 1235, 1201, 1112, 966, 854, 757, 667, 604, 566, 522. (Confere com dados de: ALBUINI-OLIVEIRA, 2020)

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



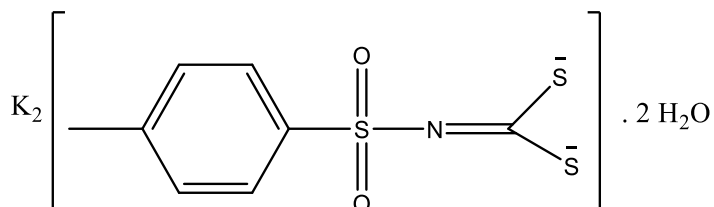
FM: $\text{C}_7\text{H}_5\text{K}_2\text{NO}_2\text{S}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

MM: $345,56 \text{ g mol}^{-1}$

Aspecto: Sólido amarelo

Infravermelho (ATR, $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3150, 2160, 1451, 1254, 1130, 1080, 966, 854, 755, 664, 566. (Confere com dados de: VIDIGAL, 2018)

Produto: *N*-(4-metilfenilsulfonil)ditiocarbimato de potássio.



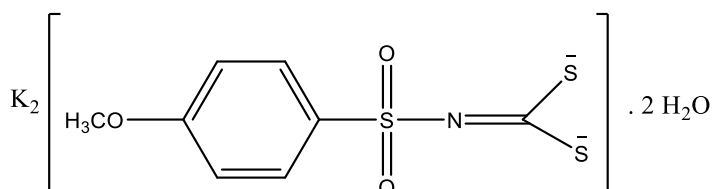
FM: C₈H₇K₂NO₂S₃.2H₂O

MM: 359,56 g mol⁻¹

Aspecto: Sólido amarelo

Infravermelho (ATR, $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3433, 3109, 1643, 1494, 1445, 1398, 1261, 1139, 1020, 977, 848, 655, 567. (Confere com dados de: RABELLO, 2017)

Produto: *N*-(4-metoxifenilsulfonil)ditiocarbimato de potássio.



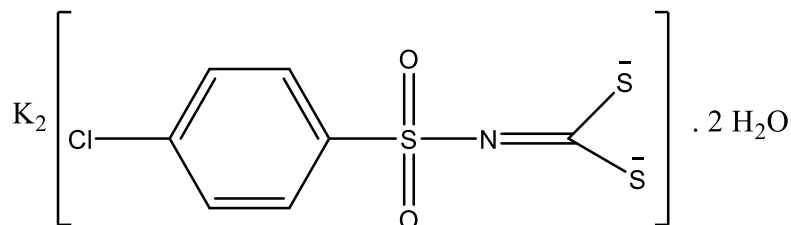
FM: C₈H₇K₂NO₃S₃.2H₂O

MM: 374,91 g mol⁻¹

Aspecto: sólido amarelo

Infravermelho (ATR, $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3313, 3057, 2980, 1596, 1498, 1459, 1305, 1241, 1174, 1132, 1082, 1019, 959, 848, 816, 795, 675, 557. (Confere com dados de: RABELLO, 2017)

Produto: *N*-(4-clorofenilsulfonil)ditiocarbimato de potássio.



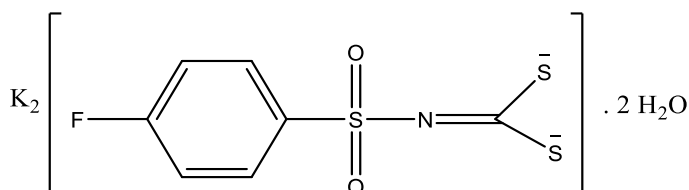
FM: C₇H₄ClK₂NO₂S₃.2H₂O

MM: 380,01 g mol⁻¹

Aspecto: Sólido amarelo

Infravermelho (ATR, $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3244, 3161, 1650, 1582, 1478, 1388, 1246, 1131, 963, 813, 750, 668, 616, 556. (Confere com dados de: VIDIGAL, 2018)

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



FM: C₇H₄FK₂NO₂S₃·2H₂O

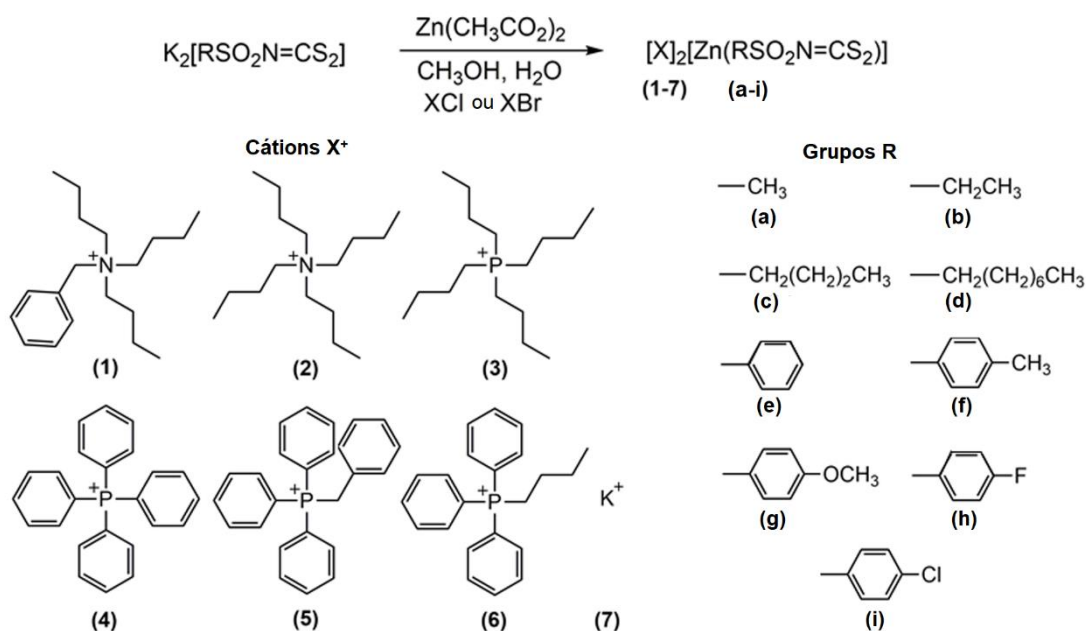
MM: 363,55 g mol⁻¹

Aspecto: Sólido amarelo

Infravermelho (ATR, $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3318, 3161, 1650, 1586, 1493, 1392, 1250, 1213, 1131, 1075, 966, 851, 821, 679, 645, 548. (Confere com dados de: ALBUINI-OLIVEIRA, 2020)

2.2.3 Síntese dos sais complexos de zinco.

Esquema 3 - Preparação dos sais complexos de zinco com ditiocarbimatos.



Fonte: Próprio autor

Em um balão de fundo redondo contendo 10 mmol do ditiocarbimato de potássio apropriado dissolvidos em 30 mL de metanol:água (1:1), adicionaram-se 5

mmol de acetato de zinco e deixou-se sobre agitação magnética por 30 min. Em seguida, adicionaram-se 10 mmol do haleto do cátion apropriado (cloreto ou brometo), deixando-se o sistema sob agitação por mais 10 min. Precipitados obtido foram filtrados em funil de vidro sinterizado, lavados com água destilada (3x10 mL), etanol gelado (2x15 mL) e gotas de éter dietílico.

No caso de produtos líquidos (**3a**, **3b**, **6b**, **6c**, **1d**, **3d**, **6d**, **3f**, **3g**, **3h** e **3i**) foram realizadas extrações com diclorometano (2 x 15 mL). O solvente foi evaporado sob pressão reduzida e os produtos oleosos foram secos em um dessecador a vácuo até uma massa constante

Um dos complexos foi isolado como sal de potássio (**7f**) e a síntese foi similar à descrita anteriormente, onde 10 mmol do 4-metilbenzenosulfonilditiocarbimato de potássio dissolvidos em 30 mL de metanol:água (2:1), e 5 mmol de acetato de zinco foram adicionado a um balão, deixando-se sob agitação magnética por 30 min. O precipitado obtido foi filtrado em funil de vidro sinterizado e lavado com etanol gelado (2x 5 mL).

A tabela 4 lista os rendimentos obtidos nas reações e os dados obtidos para a caracterização de cada composto estão descritos a seguir.

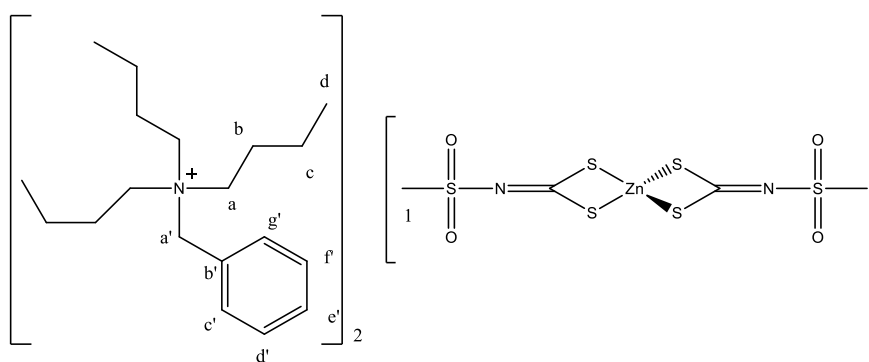
Tabela 4 - Rendimentos das reações de obtenção dos sais complexos de zinco.

Produto	Rendimento (%)	Produto	Rendimento (%)
1a	91	5e	95
2a	91	6e	90
3a	79	1f	92
4a	97	2f	92
5a	95	3f	81
6a	92	4f	89
1b	88	5f	91
2b	87	6f	90
3b	80	7f	87
4b	91	1g	85
5b	92	2g	95
6b	74	3g	85

1c	92	4g	93
2c	88	5g	93
3c	90	6g	91
4c	95	1h	95
5c	90	2h	95
6c	81	3h	79
1d	81	4h	89
2d	84	5h	93
3d	72	6h	92
4d	80	1i	89
5d	80	2i	89
6d	90	3i	72
1e	96	4i	90
2e	97	5i	88
3e	97	6i	90
4e	95		

Produto: Bis(metilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de benziltributilamônio (**1a**).

Fonte: Próprio autor



FM: C₄₂H₇₄N₄O₄S₆Zn

MM: 956,82 g mol⁻¹

Aspecto: Sólido branco

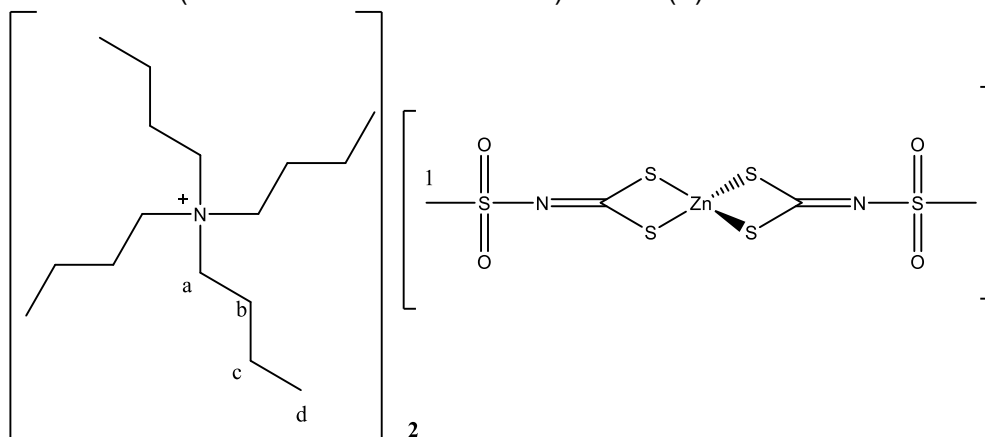
Infravermelho (ATR, $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 2966, 2927, 2875, 1459, 1365, 1302, 1266, 1112, 931, 833, 738, 576, 505, 328.

Tf: 95,1-96 °C

RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ 0,96 (t, 18H, $J=7,3$ Hz, Hd), 1,41 (sext, 12H, $J= 7,2$ Hz, Hc), 1,76 (m, 12H, Hb), 2,99 (s, 6H, H1), 3,14 (t, 12H, $J= 8,4$ Hz, Ha), 4,62 (s, 4H, Ha'), 7,42 (m, 10H, Hb', Hc', Hd', He', Hf', Hg').

RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3): δ 13,8 (d), 19,8 (Cc), 24,3 (Cb), 39,2 (C1), 58,5 (Ca), 62,9 (Ca'), 127,3 (Cb'), 129,6 (Cc' e Cg'), 130,8 (Ce'), 132,5 (Cd' e Cf'), 208,4 (C=N).

Produto: Bis(metilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio (**2a**).



FM: $\text{C}_{36}\text{H}_{78}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_6\text{Zn}$

MM: $888,78 \text{ g mol}^{-1}$

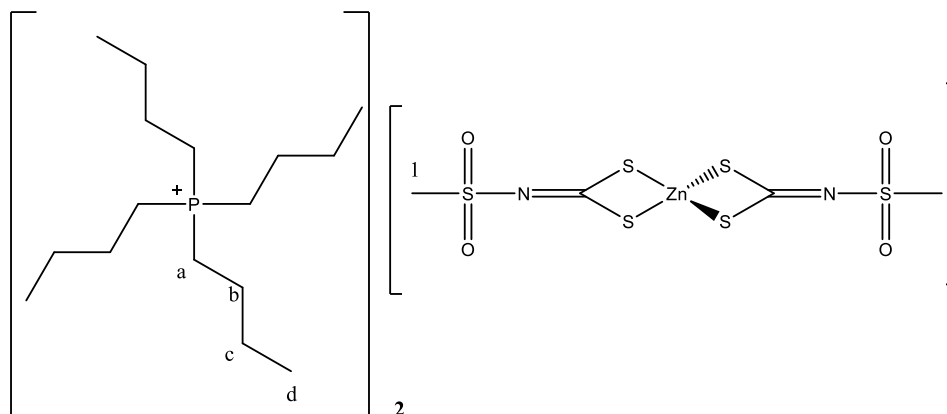
Aspecto: Sólido branco

Tf: $127,2\text{-}128,4 \text{ }^\circ\text{C}$

Solubilidade: Solúvel em acetonitrila, dimetilformamida e dimetilsulfóxido. Pouco solúvel em acetato de etila, acetona e clorofórmio. Insolúvel em acetato de etila, água, etanol, éter dietílico e hexano.

Infravermelho (ATR, $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 2958, 2927, 2872, 1487, 1382, 1287, 1264, 1131, 1111, 930, 852, 738, 511, 487, 405, 326.

Produto: Bis(metilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutílfosfônio (**3a**).



FM: C₃₆H₇₈N₂O₄P₂S₆Zn

MM: 922,7164 g mol⁻¹

Aspecto: Óleo amarelo

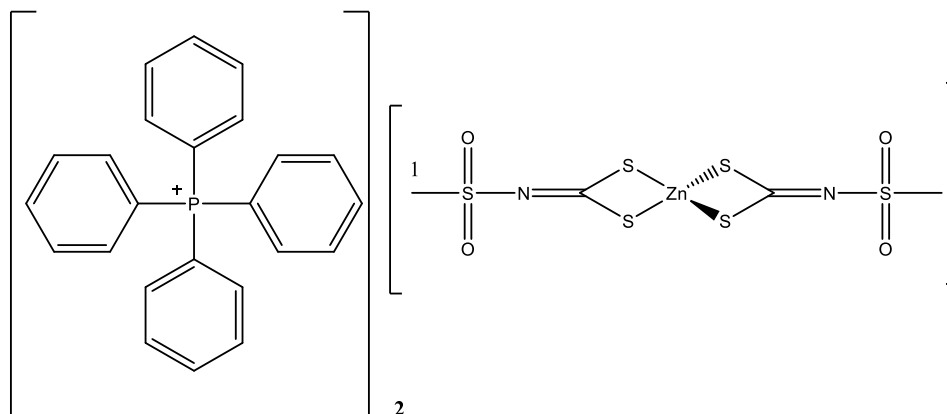
Solubilidade: Solúvel em acetonitrila, dimetilformamida e dimetilsulfóxido. Pouco solúvel em acetato de etila, acetona e clorofórmio. Insolúvel em acetato de etila, água, etanol, éter dietílico e hexano.

Infravermelho (ATR, $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 2954, 2923, 2868, 1460, 1374, 1272, 1127, 954, 930, 825, 738, 617, 578, 507, 370, 330.

RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃): δ 0,95 (t, 24H, $J = 7$ Hz, Hd), 1,49-1,56 (m, 32H, Hc e Hb), 2,22-2,32 (m, 16H, Ha), 3,05 (s, 6H, H1).

RMN de ¹³C (75 MHz, CDCl₃): δ 13,6 (Cd), 18,9 (d, $J = 47$ Hz, Ca), 23,9 (d, $J = 4,8$ Hz, Cc), 24,0 (d, $J = 15,1$ Hz, Cb), 39,2 (C1), 208,4 (C=N).

Produto: Bis(metilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrafenilfosfônio (**4a**).



FM: C₅₂H₄₆N₂O₄P₂S₆Zn

MM: 1082,64 g mol⁻¹

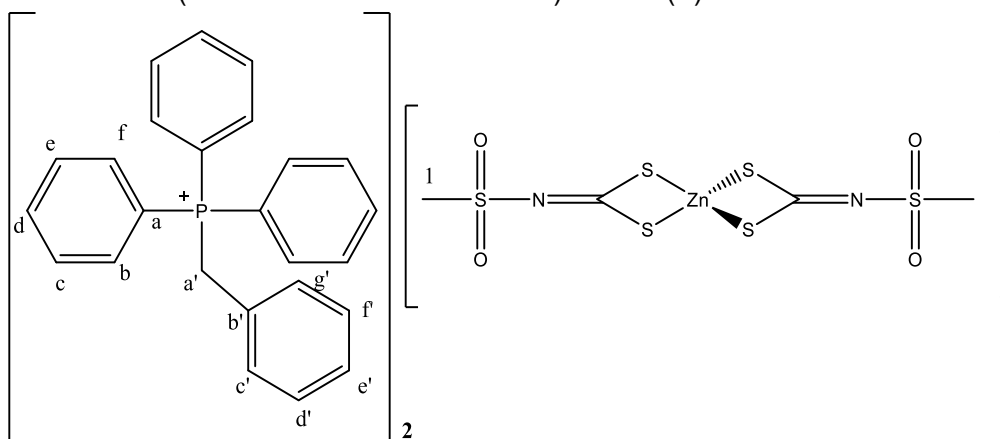
Aspecto: Sólido branco

Tf: 177,4-178 °C

Solubilidade: Solúvel em acetonitrila, dimetilformamida e dimetilsulfóxido. Pouco solúvel em acetato de etila, acetona e clorofórmio. Insolúvel em acetato de etila, água, etanol, éter dietílico e hexano.

Infravermelho (ATR, $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3053, 1582, 1483, 1432, 1373, 1270, 1132, 1105, 923, 844, 722, 687, 616, 513, 328.

Produto: Bis(metilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de benziltributilfosfônio (**5a**).



FM: C₅₄H₅₀N₂O₄P₂S₆Zn

MM: 1110,6904 g mol⁻¹

Aspecto: Sólido branco

Tf: 58,5-59,1 °C

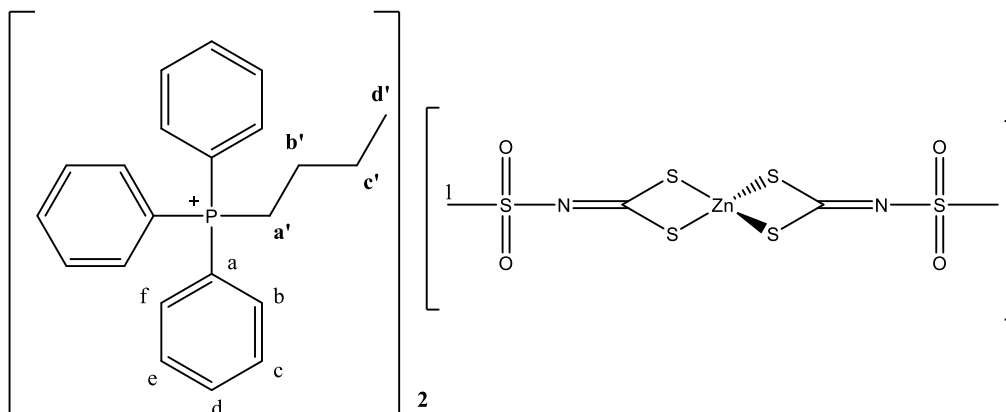
Solubilidade: Solúvel em acetonitrila, dimetilformamida e dimetilsulfóxido. Pouco solúvel em acetato de etila, acetona e clorofórmio. Insolúvel em acetato de etila, água, etanol, éter dietílico e hexano.

Infravermelho (ATR, $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3053, 2950, 2899, 1487, 1436, 1385, 1274, 1109, 923, 833, 746, 687, 509, 324.

RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃): δ 2,92 (s, 6H, H1); 4,88 (d, 4H, $J=14,1$ Hz, Ha'); 6,91-6,94 (m, 4H, Hc' e Hg'); 7,05-7,11 (m, 4H, Hd' e Hf'); 7,14-7,17 (m, 2H, He'); 7,50-7,72 (m, 30H, Hb, Hc, Hd, He, Hf)

RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3): δ 30,8 (d, $J= 47,5$ Hz, Ca'), 39,7 (C1), 117,4 (d, $J= 87,1$ Hz, Ca), 127,1 (d, $J= 8,3$ Hz, Cb'), 128,5 (d, $J= 3,8$ Hz, Cc' e Cg'), 129,0 (d, $J= 3,3$ Hz, Cd' e Cf'), 130,4 (d, $J= 12,5$ Hz, Cb e Cf), 131,4 (d, $J= 5,5$ Hz, Ce'), 134,2 (d, $J= 9,7$ Hz, Ce e Cc), 135,3 (d, $J= 3$ Hz, Cd), 208,3 (C=N).

Produto: Bis(metilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de butiltrifenilfosfônio (**6a**).



FM: $\text{C}_{48}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_6\text{Zn}$

MM: $1042,6564 \text{ g mol}^{-1}$

Aspecto: Sólido branco

Tf: $61,2\text{-}61,8 \text{ }^\circ\text{C}$

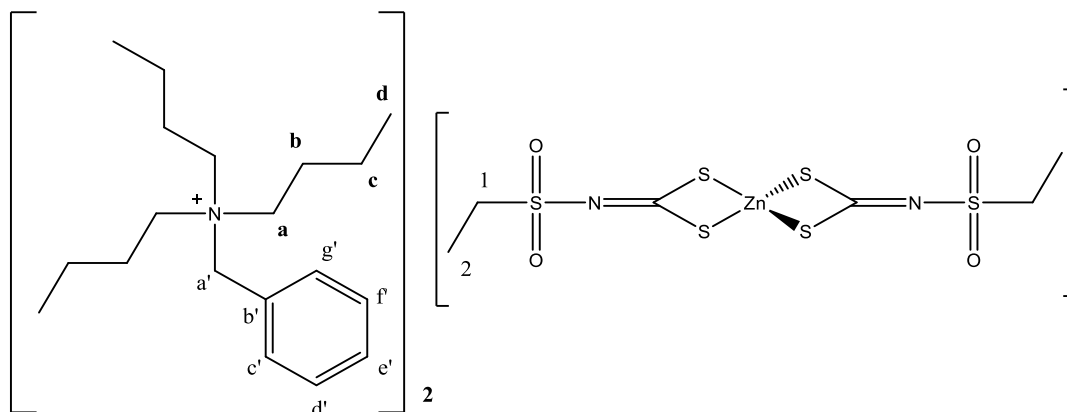
Solubilidade: Solúvel em acetonitrila, dimetilformamida e dimetilsulfóxido. Pouco solúvel em acetato de etila, acetona e clorofórmio. Insolúvel em acetato de etila, água, etanol, éter dietílico e hexano.

Infravermelho (ATR, $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3053, 2962, 2927, 2867, 1708, 1590, 1436, 1373, 1270, 1112, 923, 825, 742, 687, 616, 497, 328.

RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ 0,82-0,86 (m, 6H, Hd'), 1,54-1,59 (m, 8H, Hc' e Hd'), 2,12 (s, 3H, H1), 2,95 (s, 4H, Ha'), 7,66-7,77 (m, 30H, Hb, Hc, Hd, He e Hf).

RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3): δ 13,8 (Cd'), 22,3 (d, $J= 50,3$ Hz, Ca'), 23,8 (d, $J= 16,2$ Hz, Cb'), 24,6 (d, $J= 4,6$ Hz, Cc'), 39,4 (C1), 118,2 (d, $J= 85,4$ Hz, Ca), 130,6 (d, $J= 12,5$ Hz, Cb Cf), 133,6 (d, $J= 10$ Hz, Cc Ce), 135,1 (d, $J= 3$ Hz, Cd), 208,4 (C=N).

Produto: Bis(etilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de benziltributilamônio (**1b**).



FM: C₄₄H₇₈N₄O₄S₆Zn

MM: 984,8709 g mol⁻¹

Aspecto: Sólido branco

Tf: 105,1-106,5 °C

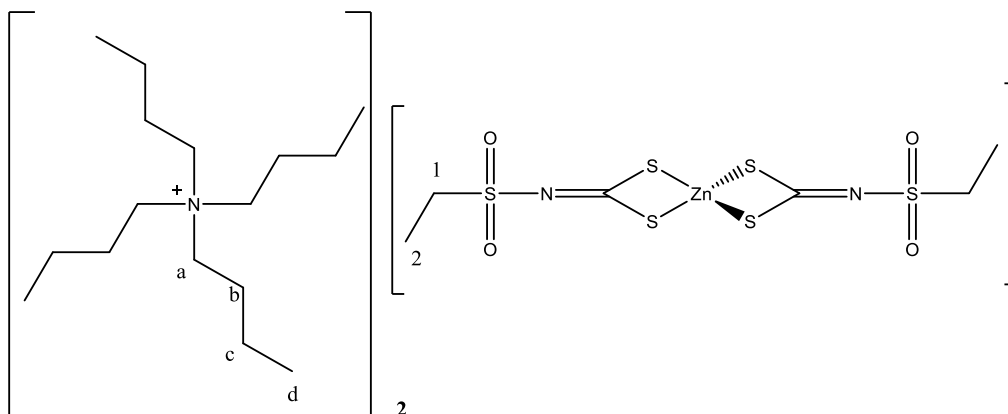
Solubilidade: Solúvel em acetonitrila, dimetilformamida e dimetilsulfóxido. Pouco solúvel em acetato de etila, acetona e clorofórmio. Insolúvel em acetato de etila, água, etanol, éter dietílico e hexano.

Infravermelho (ATR, $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3053, 2962, 2927, 2867, 1452, 1365, 1262, 1219, 1112, 935, 833, 722, 616, 580, 497, 328.

RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃): δ 0,97 (t, 18H, $J = 7,3$ Hz, Hd), 1,27 (t, 6H, $J = 7,4$ Hz, H2), 1,42 (sext, 12H, $J = 7,4$ Hz, Hc), 1,71-1,81 (m, 12H, Hb), 3,12-3,25 (m, 16H, Ha, H1), 4,65 (s, 4H, Ha'), 7,43 (s, 10H, Hc', Hd', He', Hf', Hg').

RMN de ¹³C (75 MHz, CDCl₃): δ 8,3 (C2), 13,9 (Cd), 19,8 (Cc), 24,3 (Cb), 45,8 (C1), 58,6 (Ca), 63,0 (Ca'), 127,4 (Cb'), 129,6 (Cc' e Cg'), 130,8 (Ce'), 132,6 (Cd' e Cf'), 207,8 (C=N).

Produto: Bis(etilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutílamônio (**2b**).



FM: $C_{38}H_{82}N_4O_4S_6Zn$

MM: $916,84 \text{ g mol}^{-1}$

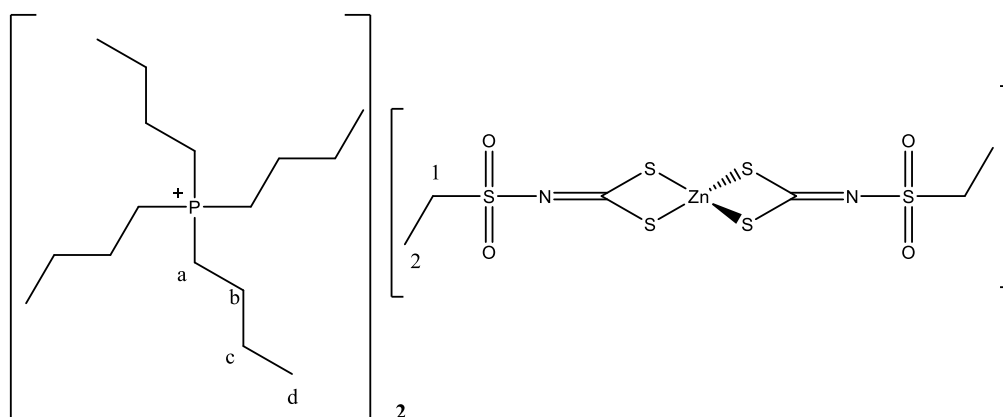
Aspecto: Sólido branco

Tf: $115,5\text{-}116,1 \text{ }^\circ\text{C}$

Solubilidade: Solúvel em acetonitrila, dimetilformamida e dimetilsulfóxido. Pouco solúvel em acetato de etila, acetona e clorofórmio. Insolúvel em acetato de etila, água, etanol, éter dietílico e hexano.

Infravermelho (ATR, $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 2958, 2931, 2872, 1487, 1374, 1264, 1107, 930, 836, 711, 566, 503, 342, 311.

Produto: Bis(etilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilfosfônio (**3b**).



FM: $C_{38}H_{82}N_2O_4P_2S_6Zn$

MM: 950,7704 g mol⁻¹

Aspecto: óleo amarelo

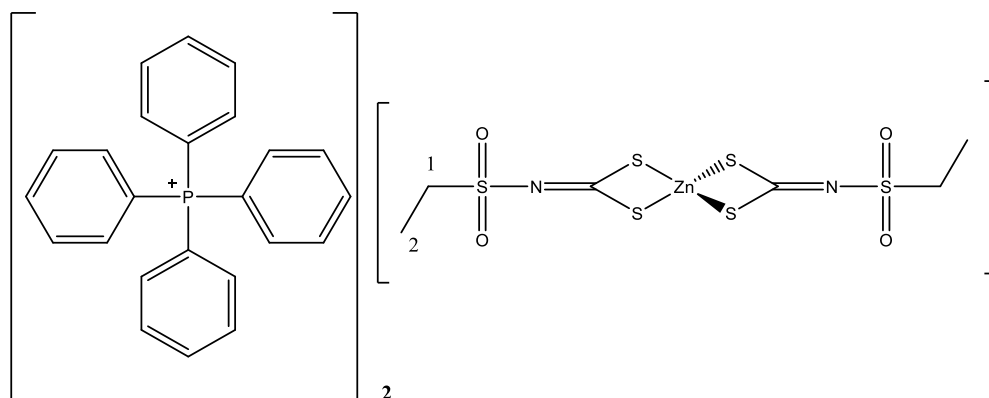
Solubilidade: Solúvel em acetonitrila, dimetilformamida e dimetilsulfóxido. Pouco solúvel em acetato de etila, acetona e clorofórmio. Insolúvel em acetato de etila, água, etanol, éter dietílico e hexano.

Infravermelho (ATR, $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 2958, 2927, 2872, 1456, 1374, 1287, 1260, 1229, 1119, 930, 832, 707, 546, 503, 338.

RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃): δ 0,95 (t, 24H, J = 7 Hz, Hd), 1,30 (t, 6H, J = 7,4 Hz, H2), 1,51-1,56 (m, 32H, Hc, Hb), 2,23-2,33 (m, 16H, Ha), 3,24 (quart, 4H, J = 7,4 Hz, H1).

RMN de ¹³C (75 MHz, CDCl₃): δ 8,3 (C2), 13,6 (Cd), 18,9 (d, J = 47 Hz, Ca), 23,9 (d, J = 3,6 Hz, Cc), 24,0 (d, J = 15,3 Hz, Cb), 45,7 (C1), 207,6 (C=N).

Produto: Bis(etilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrafenilfosfônio (**4b**).



FM: C₅₄H₅₀N₂O₄P₂S₆Zn

MM: 1110,69 g mol⁻¹

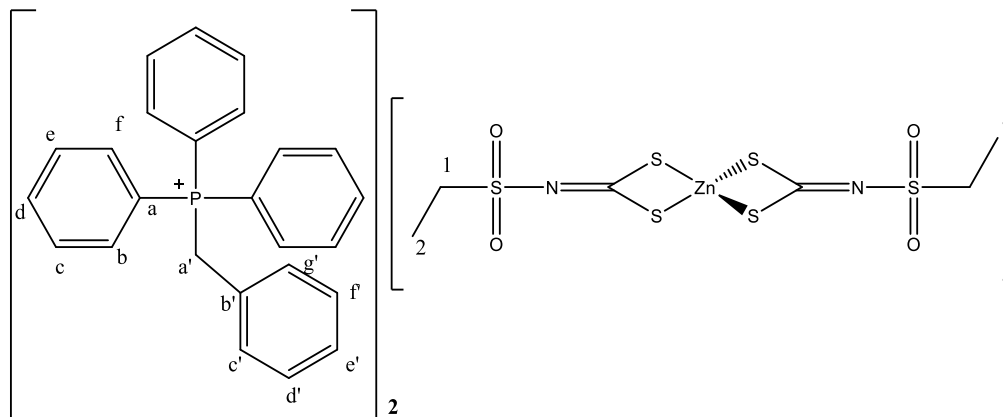
Aspecto: Sólido branco

Tf: 169-179,5 °C

Solubilidade: Solúvel em acetonitrila, dimetilformamida e dimetilsulfóxido. Pouco solúvel em acetato de etila, acetona e clorofórmio. Insolúvel em acetato de etila, água, etanol, éter dietílico e hexano.

Infravermelho (ATR, $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3053, 2986, 29,27, 2867, 1483, 1436, 1365, 1286, 1219, 1101, 923, 821, 718, 687, 580, 505, 320.

Produto: Bis(etilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de benziltrifenilfosfônio (**5b**).



FM: $\text{C}_{56}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_6\text{Zn}$

MM: 1138,7444 g mol⁻¹

Aspecto: Sólido branco

Tf: 67,7-68,1 °C

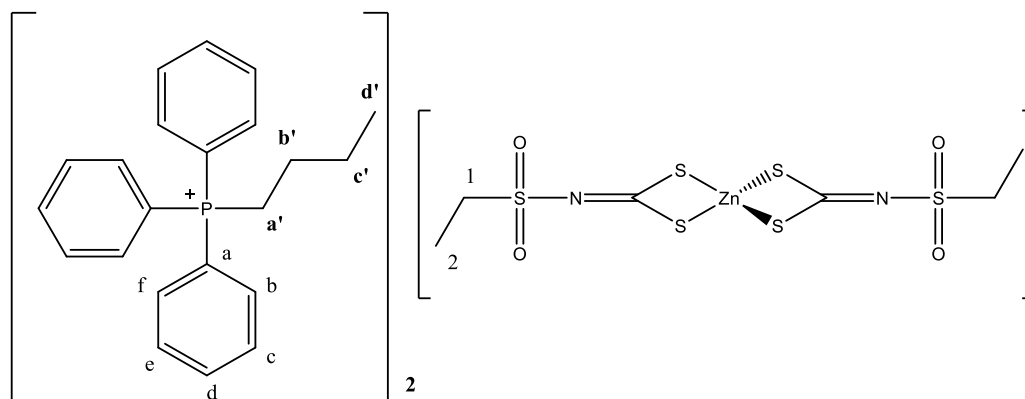
Solubilidade: Solúvel em acetonitrila, dimetilformamida e dimetilsulfóxido. Pouco solúvel em acetato de etila, acetona e clorofórmio. Insolúvel em acetato de etila, água, etanol, éter dietílico e hexano.

Infravermelho (ATR, $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3056, 2935, 1585, 1483, 1433, 1378, 1260, 1107, 997, 926, 832, 687, 582, 491, 322,

RMN de ¹H (300 MHz, DMSO-d₆): δ 1,22 (t, 6H, $J=7,4$ Hz, H₂), 3,14 (quart, 4H, $J=7,4$ Hz, H₁), 4,92 (d, 4H, $J=14$ Hz, H_{a'}), 6,93-6,96 (m, 4H, H_{c'} e H_{g'}), 7,06-7,17 (m, 6H, H_{f'}, H_{d'}, H_{e'}), 7,52-7,67 (m, 24H, H_b, H_c, H_e, H_f), 7,69-7,74 (m, 6H, H_d).

RMN de ¹³C (75 MHz, DMSO-d₆): δ 8,4 (C₂), 30,8 (d, $J=47,4$ Hz, C_{a'}), 46,3 (C₁), 117,5 (d, $J=85,2$ Hz, C_a), 127,2 (d, $J=8,5$ Hz, C_{b'}), 128,5 (d, $J=3,8$ Hz, C_{d'} e C_{f'}), 129,0 (d, $J=3,2$ Hz, C_{c'} e C_{g'}), 130,4 (d, $J=12,5$ Hz, C_b e C_f), 131,5 (d, $J=5,4$ Hz, C_{e'}), 134,3 (d, $J=9,6$ Hz, C_e e C_c), 135,2 (d, $J=3$ Hz, C_d), 207,7 (C=N).

Produto: Bis(etilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de butiltrifenilfosfônio (**6b**).



FM: C₅₀H₅₈N₂O₄P₂S₆ZN

MM: 1070,7104 g mol⁻¹

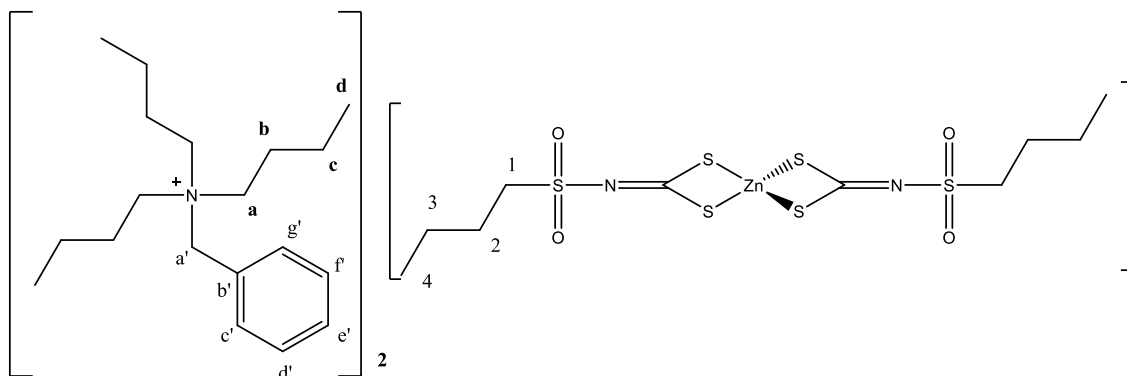
Aspecto: óleo amarelo

Infravermelho (ATR, $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3057, 2960, 2933, 2871, 1586, 1486, 1439, 1381, 1261, 1110, 928, 746, 723, 689, 526, 487, 452, 317.

RMN de ¹H (400 MHz, DMSO-d₆): δ 0,87-0,91 (t, 6H, $J = 8$ Hz, Hd'), 1,09-1,25 (m, 6H, H2), 1,49-1,50 (m, 8H, Hb' e Hc'), 3,49* (H1 e Ha'), 7,78-7,93 (m, 30H, Hb, Hc, Hd, He e Hf).

RMN de ¹³C (100 MHz, DMSO-d₆): δ 8,6 (C2), 13,8 (Cd'), 22,1 (d, $J = 50$ Hz, Ca'), 23,7 (d, $J = 17$ Hz, Cb'), 24,7 (d, $J = 4,4$ Hz, Cc'), 45,8 (C2), 118,4 (d, $J = 85,2$, Ca), 130,5 (d, $J = 12,3$ Hz, Cb e Cf), 133,7 (d, $J = 10$ Hz, Cc e Ce), 134,9 (d, $J = 2,8$ Hz, Cd), 206 (C=N).

Produto: Bis(butilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de benziltributilamônio (**1c**).

**FM:**

$C_{48}H_{86}N_4O_4S_6Zn$

MM: 1040,9789 g mol⁻¹

Aspecto: Sólido branco

Tf: 55,1-55,8 °C

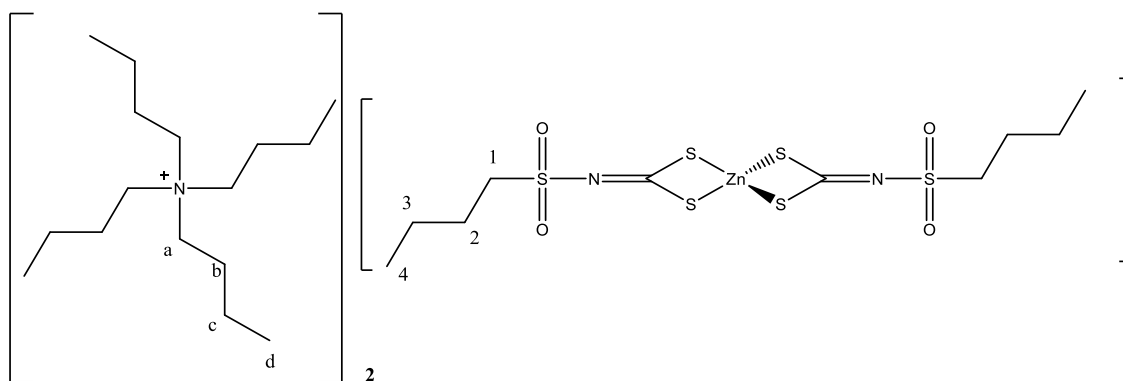
Solubilidade: Solúvel em acetona, acetonitrila, dimetilformamida e dimetilsulfóxido. Pouco solúvel em clorofórmio e diclorometano. Insolúvel em acetato de etila, água, etanol, éter etílico e hexano.

Infravermelho (ATR, $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3057, 2958, 2927, 2867, 1483, 1396, 1278, 1251, 1219, 1109, 931, 848, 722, 624, 561, 505, 320.

RMN de ¹H (300 MHz, DMSO-d₆): δ 0,86-0,97 (m, 24H, Hd e H4), 1,31-1,35 (m, 16H, Hc e H3), 1,56-1,74 (m, 16H, Hb e H2), 3,08-3,10 (m, 16H, Ha e H1), 4,53 (s, 4H, Ha'), 7,51-7,53 (m, 10H, Hc', Hd', He', Hf' e Hg').

RMN de ¹³C (75 MHz, DMSO-d₆): δ 13,6 (Cd), 13,7 (C4), 19,3 (Cc), 21,2 (C3), 23,4 (Cb), 25,4 (C2), 50,6 (C1), 57,6 (Ca), 61,4 (Ca'), 127,9 (Cb'), 129,2 (Cc' e Cg'), 130,5 (Ce'), 132,6 (Cd' e Cf'), 204,5 (C=N).

Produto: Bis(butilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio (**2c**).



FM: $C_{42}H_{90}N_4O_4S_6Zn$

MM: $972,94 \text{ g mol}^{-1}$

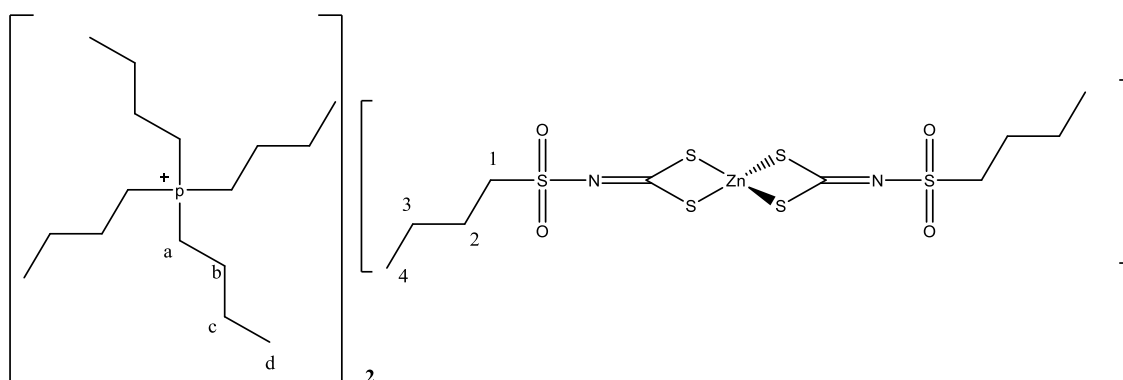
Aspecto: Sólido branco

Tf: $122-123,4 \text{ }^\circ\text{C}$

Solubilidade: Solúvel em acetonitrila, dimetilformamida e dimetilsulfóxido. Pouco solúvel em acetato de etila, acetona e clorofórmio. Insolúvel em acetato de etila, água, etanol, éter dietílico e hexano.

Infravermelho (ATR, $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 2959, 2931, 2873, 1465, 1386, 1253, 1104, 932, 846, 732, 559, 516, 320.

Produto: Bis(butilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilfosfônio (**3c**).



FM: $C_{42}H_{90}N_2O_4P_2S_6Zn$

MM: 1006,88 g mol⁻¹

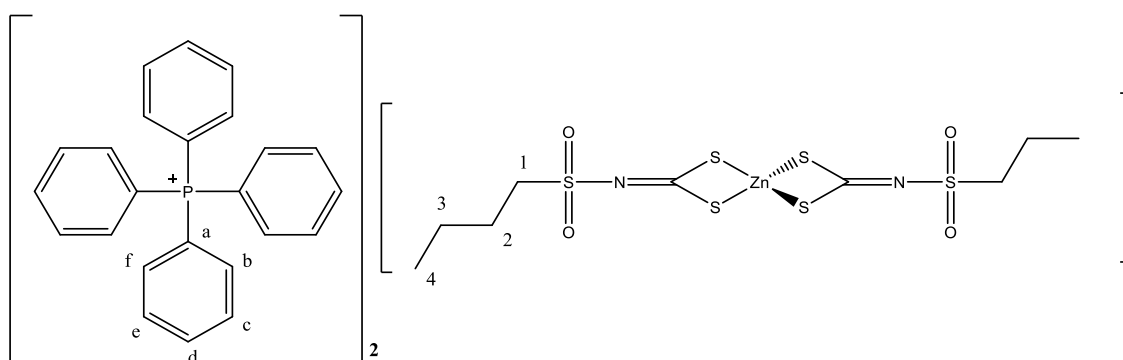
Aspecto: Sólido branco

Tf: 51,7-53,3 °C

Solubilidade: Solúvel em acetonitrila, dimetilformamida e dimetilsulfóxido. Pouco solúvel em acetato de etila, acetona e clorofórmio. Insolúvel em acetato de etila, água, etanol, éter dietílico e hexano.

Infravermelho (ATR, $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 2962, 2927, 2872, 1460, 1374, 1268, 1225, 1119, 934, 828, 746, 715, 621, 558, 507, 338.

Produto: Bis(butilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrafenilfosfônio (**4c**).



FM: C₅₈H₅₈N₂O₄P₂S₆Zn

MM: 1166,80 g mol⁻¹

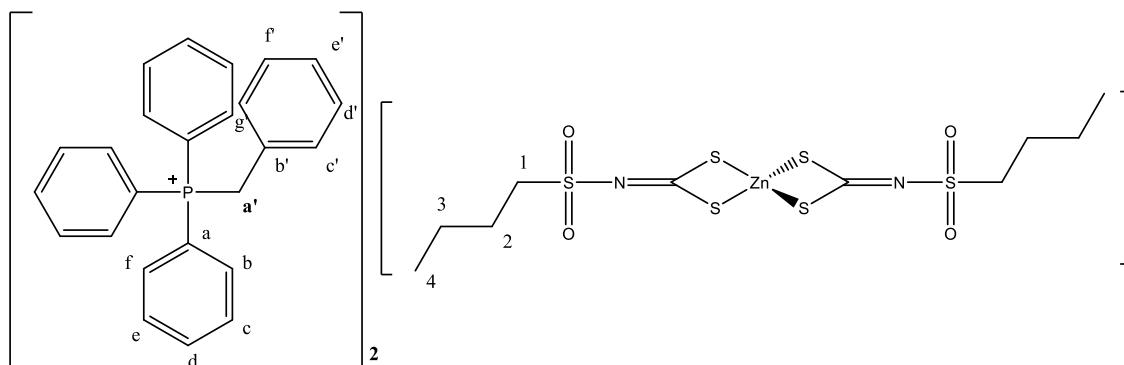
Aspecto: Sólido branco

Tf: 162,7-163,8 °C

Solubilidade: Solúvel em acetonitrila, dimetilformamida e dimetilsulfóxido. Pouco solúvel em acetato de etila, acetona e clorofórmio. Insolúvel em acetato de etila, água, etanol, éter dietílico e hexano.

Infravermelho (ATR, $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3057, 2958, 2867, 1483, 1396, 1262, 1128, 1109, 998, 923, 833, 722, 687, 616, 521, 332.

Produto: Bis(butilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de benziltrifenilfosfônio (**5c**).



FM: $C_{60}H_{62}N_2O_4P_2S_6Zn$

MM: $1194,85 \text{ g mol}^{-1}$

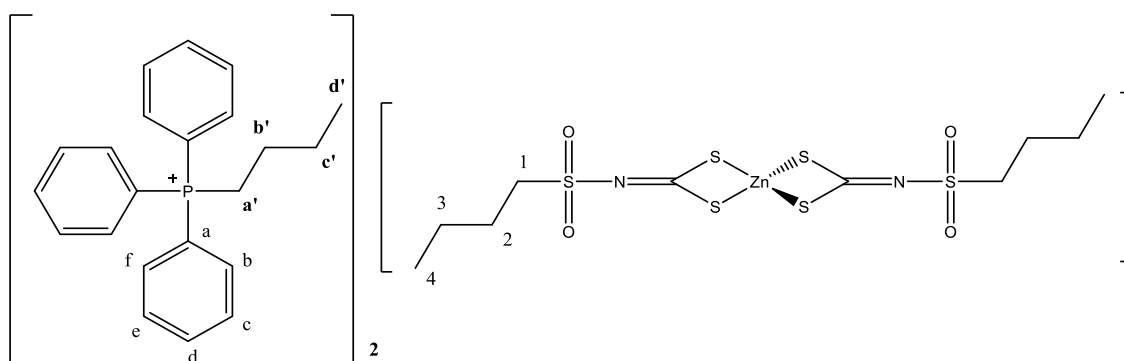
Aspecto: Sólido branco

Tf: $65,7\text{-}67,3 \text{ }^\circ\text{C}$

Solubilidade: Solúvel em acetonitrila, dimetilformamida e dimetilsulfóxido. Pouco solúvel em acetato de etila, acetona e clorofórmio. Insolúvel em acetato de etila, água, etanol, éter dietílico e hexano.

Infravermelho (ATR, $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3056, 2950, 2872, 1585, 1436, 1378, 1260, 1107, 997, 926, 832, 785, 746, 687, 582, 495, 334.

Produto: Bis(butilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de butiltrifenilfosfônio (**6c**).



FM: C₅₄H₆₆N₂O₄P₂S₆Zn

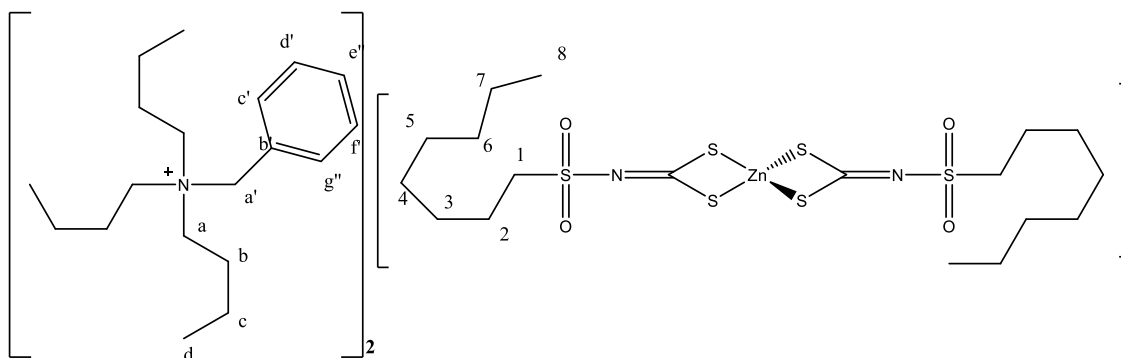
MM: 1126,21 g mol⁻¹

Aspecto: óleo amarelo

Solubilidade: Solúvel em acetonitrila, dimetilformamida e dimetilsulfóxido. Pouco solúvel em acetato de etila, acetona e clorofórmio. Insolúvel em acetato de etila, água, etanol, éter dietílico e hexano.

Infravermelho (ATR, $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3056, 2962, 2927, 2872, 1585, 1436, 1378, 1264, 1111, 997, 930, 832, 723, 687, 531, 483, 326.

Produto: Bis(octilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de benziltributilamônio (**1d**).



FM:

C₅₆H₁₀₂N₄O₄S₆Zn

MM: 1153,19 g mol⁻¹

Aspecto: óleo amarelo

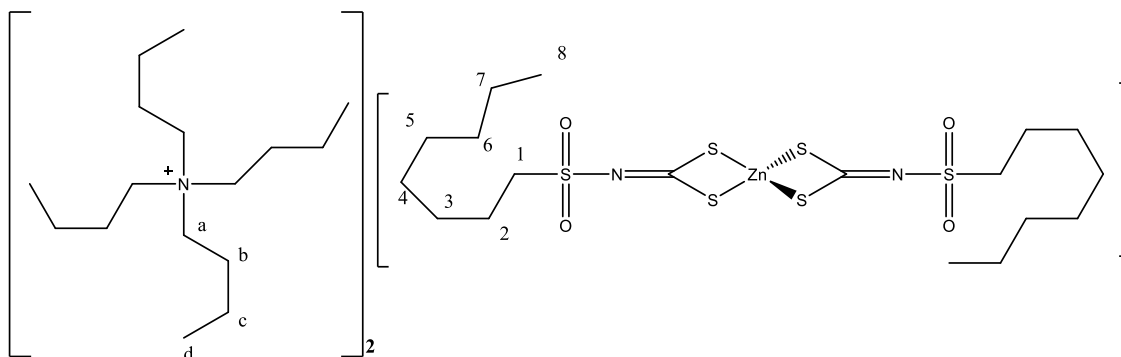
Solubilidade: Solúvel em acetonitrila, dimetilformamida e dimetilsulfóxido. Pouco solúvel em acetato de etila, acetona e clorofórmio. Insolúvel em acetato de etila, água, etanol, éter dietílico e hexano.

Infravermelho (ATR, $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3060, 2962, 2923, 2852, 1634, 1460, 1378, 1268, 1119, 930, 832, 727, 703, 625, 562, 511, 334.

RMN de ¹H (400 MHz, DMSO-d₆): δ 0,84-0,86 (m, 6H, H₈), 0,95 (t, 18H, $J = 7,3$ Hz, H_d), 1,24-1,34 (m, 36H, H₇, H₆, H₅, H₄ e H_c), 1,69-1,76 (m, 16H, H_b, H₃, H₂ e H₁), 3,08-3,12 (m, 12H, H_a), 4,53 (s, 4H, H_{a'}), 7,50-7,55 (m, 10H, H_{c'}, H_{d'}, H_{e'}, H_{f'} e H_{g'}).

RMN de ^{13}C (100 MHz, DMSO- d_6): δ 13,6 (Cd), 14,0 (C8), 19,3 (Cc), 22,2 (C7), 23,4 (Cb), 23,6 (C6), 27,7 (C5), 28,5 (C4), 28,8 (C3), 31,3 (C2), 54,5 (C1), 57,6 (Ca), 61,4 (Ca'), 127,9 (Ce'), 129,2 (Cd' e Cf'), 130,5 (Cb'), 132,6 (Cg' e Cc'), 206,2 (C=N).

Produto: Bis(octilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio (**2d**).



FM:

$\text{C}_{50}\text{H}_{106}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_6\text{Zn}$

MM: 1185,16 g mol $^{-1}$

Aspecto: Sólido branco

Tf: 124,4-125,3 °C.

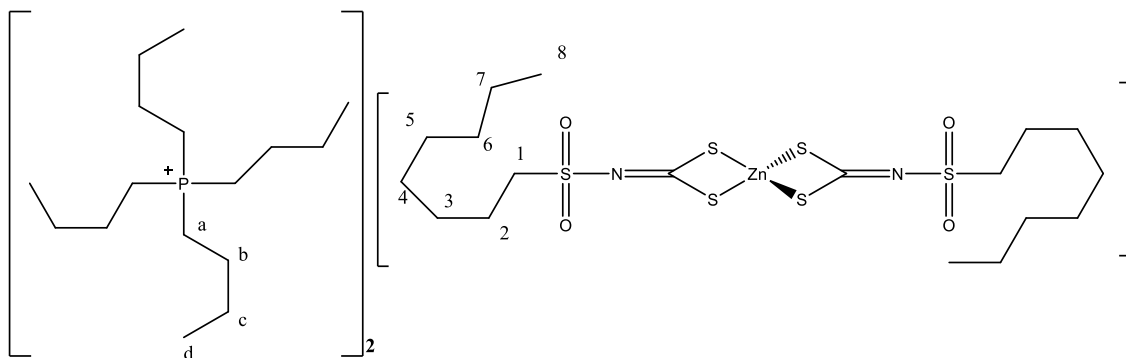
Solubilidade: Solúvel em acetonitrila, dimetilformamida e dimetilsulfóxido. Pouco solúvel em acetato de etila, acetona e clorofórmio. Insolúvel em acetato de etila, água, etanol, éter dietílico e hexano.

Infravermelho (ATR, $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 2958, 2919, 2856, 1464, 1382, 1264, 1115, 934, 864, 828, 719, 589, 511, 338.

RMN de ^1H (400 MHz, DMSO- d_6): δ 0,84-0,96 (m, 30H, H8 e Hd), 1,25-1,35 (m, 40H, Hc, H7, H6, H5, H4, H3, H2), 1,55-1,60 (m, 20H, Hb e H1), 3,03-3,19 (m, 16H, Ha).

RMN de ^{13}C (100 MHz, DMSO- d_6): δ 13,6 (Cd), 14,1 (C8), 19,3 (Cc), 22,2 (C7), 23,2 (Cb), 23,3 (C6), 27,9 (C5), 28,6 (C4), 28,7 (C3), 31,3 (C2), 50,7 (C1), 57,7 (Ca), 204,6 (C=N).

Produto: Bis(octilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrafenilfosfônio (**3d**).



FM: C₅₀H₁₀₆N₂O₄P₂S₆Zn

MM: 1116,52 g mol⁻¹

Aspecto: óleo amarelo

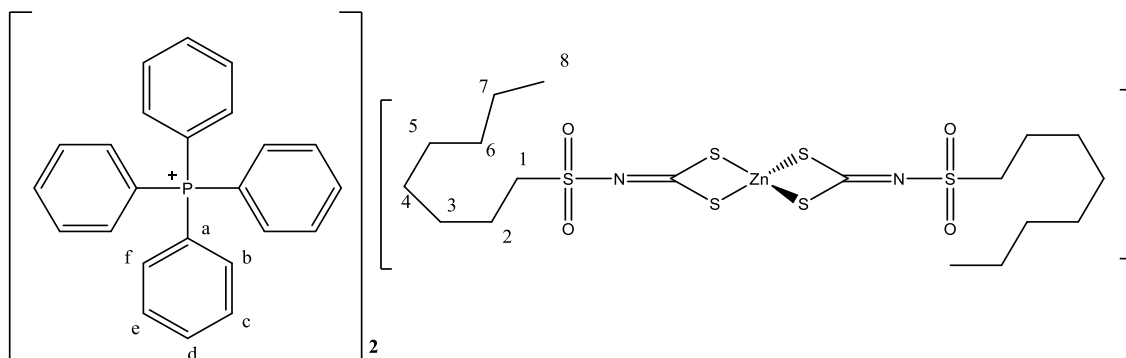
Solubilidade: Solúvel em acetonitrila, dimetilformamida e dimetilsulfóxido. Pouco solúvel em acetato de etila, acetona e clorofórmio. Insolúvel em acetato de etila, água, etanol, éter dietílico e hexano.

Infravermelho (ATR, $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 2958, 2923, 2872, 1640, 1460, 1382, 1272, 1240, 1119, 930, 832, 719, 625, 562, 515, 334.

RMN de ¹H (400 MHz, DMSO-d₆): δ 0,84-0,89 (m, 6H, H8), 0,92 (t, 24H, $J=7$ Hz, Hd), 1,24-1,51 (m, 60H, H7, H6, H5, H4, H3, H2, H1, Hc e Hb), 2,15-2,22 (m, 16H, Ha).

RMN de ¹³C (100 MHz, DMSO-d₆): δ 13,4 (Cd), 14,0 (C8), 17,5 (d, $J=47,4$ Hz, Ca), 22,2 (C7), 22,8 (d, $J=4,4$ Hz, Cc), 23,4 (d, $J=15,5$ Hz, Cb), 23,6 (C6), 27,7 (C5), 28,5 (C4), 28,7 (C3), 31,3 (C2), 54,5 (C1), 204,6 (C=N).

Produto: Bis(octilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrafenilfosfônio (**4d**).



FM: C₆₆H₇₄N₂O₄P₂S₆Zn

MM: 1279,01 g mol⁻¹

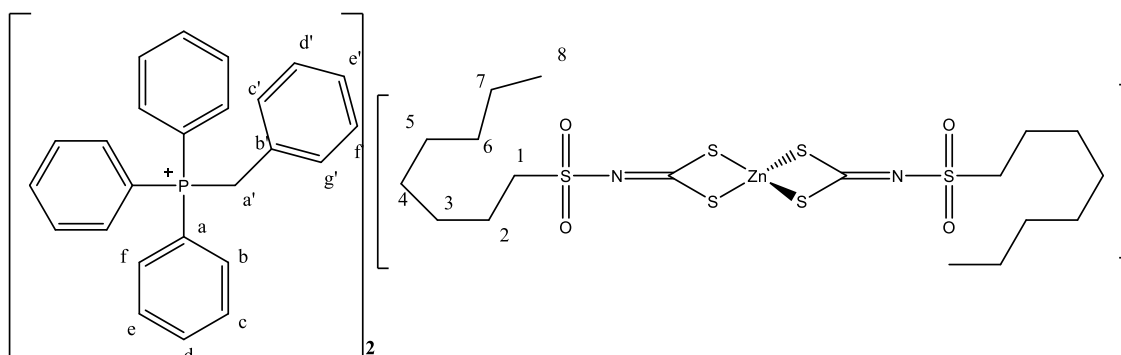
Aspecto: Sólido branco

Tf: 135,4-136,5 °C

Solubilidade: Solúvel em acetonitrila, dimetilformamida e dimetilsulfóxido. Pouco solúvel em acetato de etila, acetona e clorofórmio. Insolúvel em acetato de etila, água, etanol, éter dietílico e hexano.

Infravermelho (ATR, $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3057, 2919, 2852, 1582, 1385, 1262, 1187, 1109, 998, 927, 840, 722, 687, 584, 521, 332.

Produto: Bis(octilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de benziltrifenilfosfônio (**5d**).



FM: C₆₈H₇₈N₂O₄P₂S₆Zn

MM: 1307,07 g mol⁻¹

Aspecto: Sólido amarelado

Tf: 48,2-49,1 °C

Solubilidade: Solúvel em acetonitrila, dimetilformamida e dimetilsulfóxido. Pouco solúvel em acetato de etila, acetona e clorofórmio. Insolúvel em acetato de etila, água, etanol, éter dietílico e hexano.

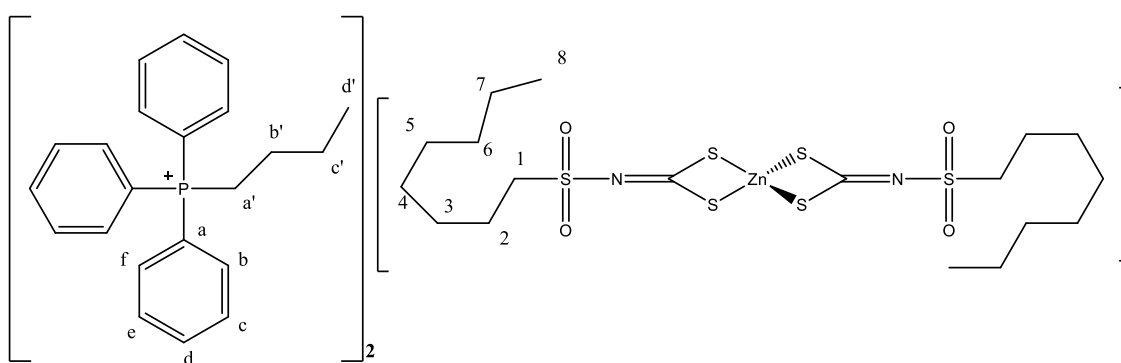
Infravermelho (ATR, $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3056, 2954, 2919, 2848, 1460, 1393, 1264, 1107, 946, 864, 715, 585, 487, 332.

RMN de ¹H (300 MHz, DMSO-d₆): δ 0,80-0,84 (m, 6H, H₈), 1,22-1,28 (m, 20H, H₇, H₆, H₅, H₄ e H₃), 1,52-1,60 (m, 4H, H₂), 3,00-3,05 (m, 4H, H₁), 5,11 (d, 4H, $J = 15,7$

Hz, Ha'), 6,93-6,94 (m, 4H, Hc' e Hg'), 7,18-7,29 (m, 6H, Hd', He' e Hf'), 7,60-7,76 (m, 24H, Hb, Hc, He e Hf), 7,86-7,91 (m, 6H, Hd).

RMN de ^{13}C (100 MHz, DMSO- d_6): δ 14,1 (C8), 22,2 (C7), 23,3 (C6), 28,2 (d, $J=56$ Hz, Ca'), 28,6 (C5), 28,7 (C4), 28,7 (C3), 31,3 (C2), 50,8 (C1), 117,9 (d, $J= 85,1$ Hz, Ca), 127,9 (d, $J= 8,4$ Hz, Cb'), 128,5 (d, $J= 3,36$ Hz, Cc' e Cg'), 128,9 (d, $J= 3,03$ Cd' e Cf'), 130,2 (d, $J= 12,3$ Hz, Cb e Cf), 130,9 (d, $J= 5,58$ Hz, Ce'), 134,1 (d, $J= 9,75$ Hz, Ce e Cc), 135,3 (d, $J= 2,77$ Hz, Cd), 204,7 (C=N).

Produto: Bis(octilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de butiltrifenilfosfônio (**6d**).



$\text{C}_{62}\text{H}_{82}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_6\text{Zn}$

MM: 1239,03 g mol $^{-1}$

Aspecto: óleo amarelo

Solubilidade: Solúvel em acetonitrila, dimetilformamida e dimetilsulfóxido. Pouco solúvel em acetato de etila, acetona e clorofórmio. Insolúvel em acetato de etila, água, etanol, éter dietílico e hexano.

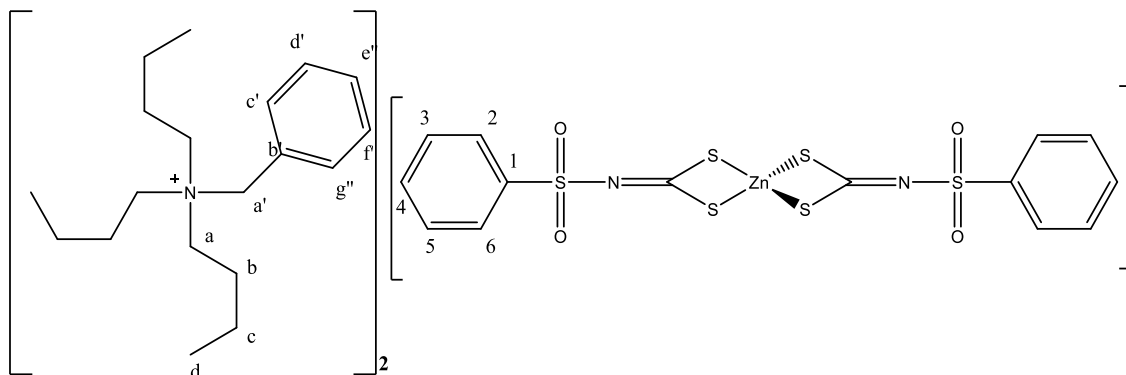
Infravermelho (ATR, $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3056, 2958, 2919, 2848, 1585, 1487, 1436, 1382, 1264, 1111, 997, 926, 868, 723, 691, 589, 531, 491, 330.

RMN de ^1H (300 MHz, DMSO- d_6): δ 0,81-0,89 (m, 12H, H8 e Hd'), 1,21-1,24 (m, 24H, H7, H6, H5, H4, Hc' e Hb'), 1,45-1,57 (m, 8H, H3 e H2), 3,00-3,05 (m, 4H, H1), 3,48-3,57 (m, 4H, Ha'), 7,74-7,86 (m, 24H, Hb, Hc, He e Hf), 7,87-7,91 (m, 6H, Hd).

RMN de ^{13}C (100 MHz, DMSO- d_6): δ 13,2 (Cd'), 13,9 (C8), 19,6 (Ca'), 20,3 (C7), 21,98 (Cb'), 22,9 (C6), 23,1 (Cc'), 27,8 (C5), 28,4 (C4), 28,5 (C3), 31,1 (C2), 50,5 (C1), 118,5

(d, $J = 85$ Hz, Ca), 130,2 (d, $J = 12$ Hz, Cb e Cf), 133,5 (d, $J = 10$ Hz, Cc e Ce), 134,8 (d, $J = 3$ Hz, Cd), 204,3 (C=N).

Produto: Bis(fenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de benziltributilamônio (**1e**).



$C_{52}H_{78}N_4O_4S_6Zn$

MM: 1080,96 g mol⁻¹

Aspecto: Sólido amarelo

Tf: 55,9-56,6 °C

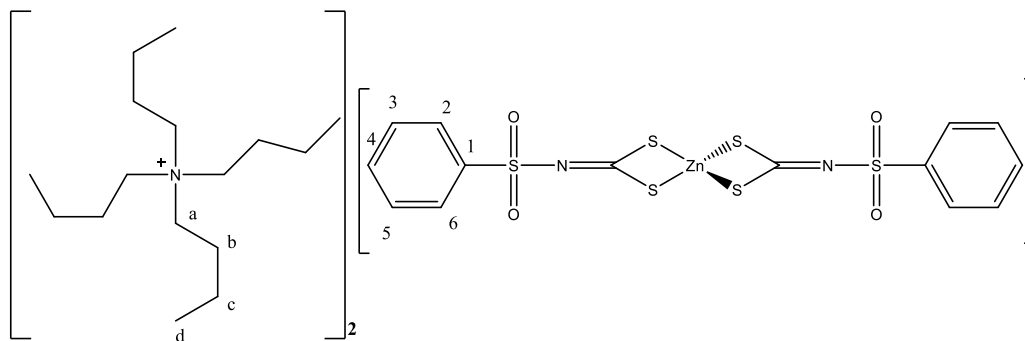
Solubilidade: Solúvel em acetonitrila, dimetilformamida e dimetilsulfóxido. Pouco solúvel em acetato de etila, acetona e clorofórmio. Insolúvel em acetato de etila, água, etanol, éter dietílico e hexano.

Infravermelho (ATR, $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3060, 2958, 2931, 2868, 1476, 1362, 1272, 1138, 1083, 934, 832, 754, 593, 554, 319.

RMN de ¹H (400 MHz, DMSO-d₆): δ 0,94 (t, 18H, $J = 7,12$ Hz, Hd), 1,27-1,36 (m, 12H, Hc), 1,68 (m, 12H, Hb), 3,07-3,11 (m, 12H, Ha), 4,52 (s, 4H, Ha'), 7,44-7,54 (m, 16H, H3, H4, H5, Hc', Hd', He', Hf', Hg'), 7,74 (d, 4H, $J = 7,12$ Hz, H2 e H6).

RMN de ¹³C (100 MHz, DMSO-d₆): δ 13,6 (Cd), 19,3 (Cc), 23,4 (Cb), 57,6 (Ca), 61,4 (Ca'), 127,2 (C2 e C6), 127,9 (Ce'), 128,1 (C3 e C5), 129,2 (Cd' e Cf'), 130,5 (Cb'), 131,2 (C4), 132,6 (C2 e C6), 142,9 (C1), 206,4 (C=N).

Produto: Bis(fenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio (**2e**).



FM: $C_{46}H_{82}N_4O_4S_6Zn$

MM: $1012,92 \text{ g mol}^{-1}$

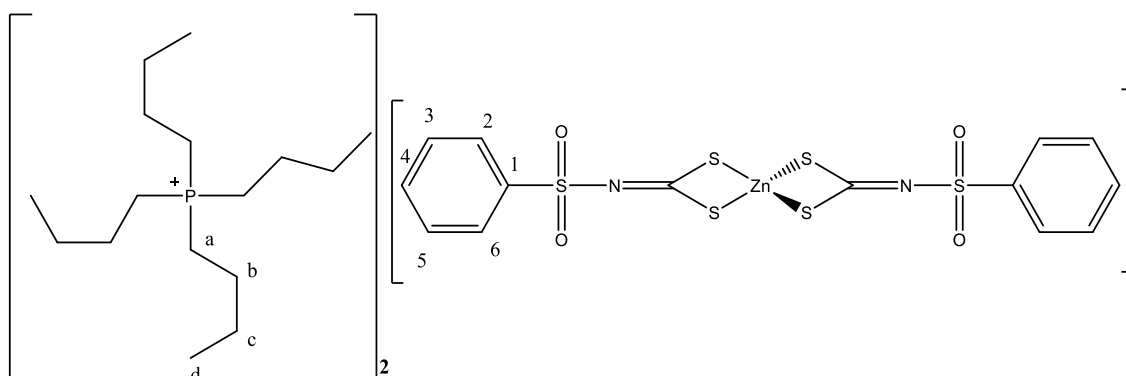
Aspecto: Sólido branco

Tf: $125-126,1 \text{ }^\circ\text{C}$

Solubilidade: Solúvel em acetonitrila, dimetilformamida e dimetilsulfóxido. Pouco solúvel em acetato de etila, acetona e clorofórmio. Insolúvel em acetato de etila, água, etanol, éter dietílico e hexano.

Infravermelho (ATR, $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3064, 2958, 2935, 2868, 1480, 1382, 1264, 1131, 1080, 934, 840, 754, 691, 558, 523, 315, 283.

Produto: Bis(fenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutílfosfônio (**3e**).



FM:

$C_{46}H_{82}N_2O_4P_2S_6Zn$

MM: $1046,86 \text{ g mol}^{-1}$

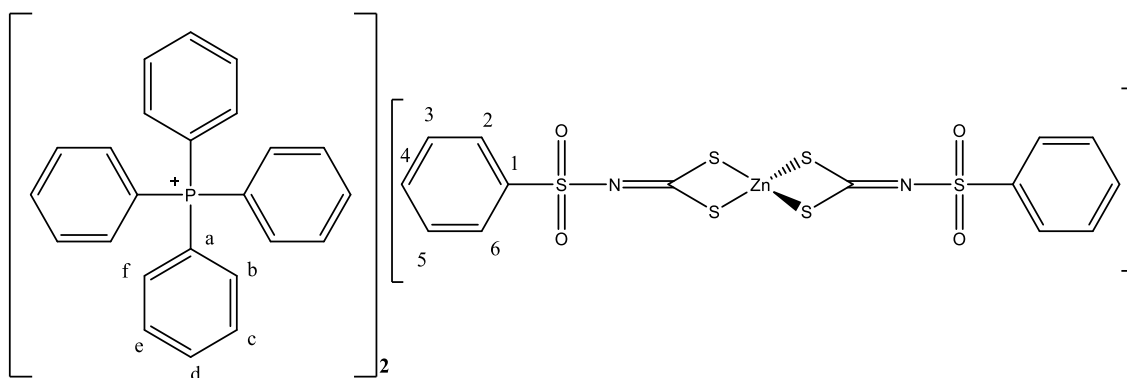
Aspecto: Sólido branco

Tf: $133-133,8 \text{ }^\circ\text{C}$

Solubilidade: Solúvel em acetonitrila, dimetilformamida e dimetilsulfóxido. Pouco solúvel em acetato de etila, acetona e clorofórmio. Insolúvel em acetato de etila, água, etanol, éter dietílico e hexano.

Infravermelho (ATR, $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3057, 2958, 2930, 2871, 1459, 1357, 1270, 1140, 1081, 935, 833, 750, 714, 687, 628, 557, 470, 312.

Produto: Bis(fenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrafenilfosfônio (**4e**).



$\text{C}_{62}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_6\text{Zn}$

MM: 1206,78 g mol⁻¹

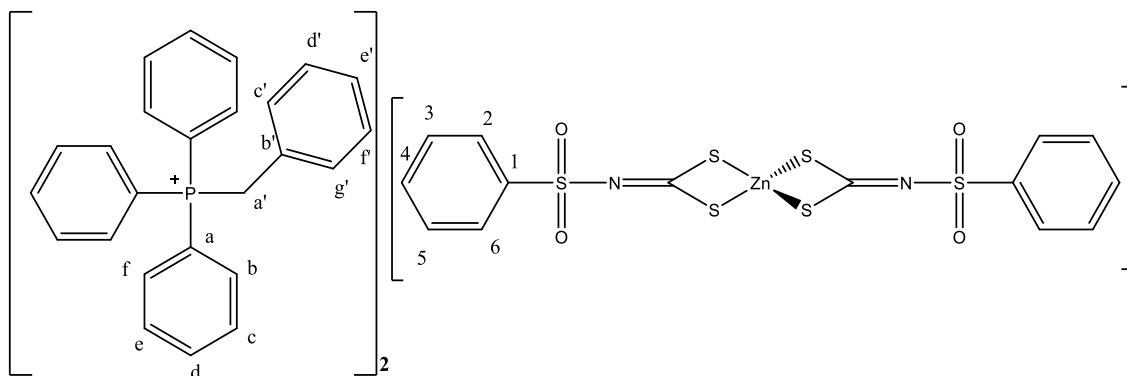
Aspecto: Sólido branco

Tf: 158,2-160,1 °C

Solubilidade: Solúvel em acetonitrila, dimetilformamida e dimetilsulfóxido. Pouco solúvel em acetato de etila, acetona e clorofórmio. Insolúvel em acetato de etila, água, etanol, éter dietílico e hexano.

Infravermelho (ATR, $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3057, 1436, 1361, 1274, 1140, 1081, 994, 931, 833, 754, 718, 687, 628, 557, 521, 312.

Produto: Bis(fenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de benziltrifenilfosfônio (**5e**).



FM:

$C_{64}H_{54}N_2O_4P_2S_6Zn$

MM: 1234,83 g mol⁻¹

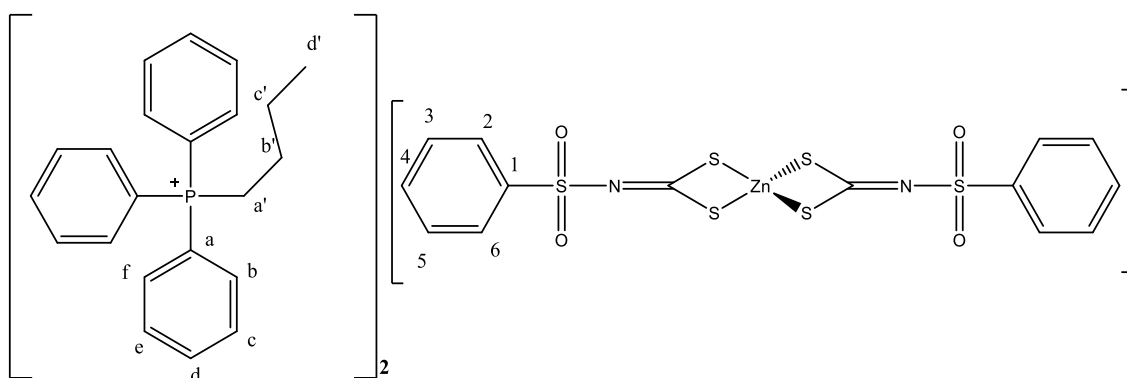
Aspecto: Sólido branco

Tf: 98,7-99,8 °C

Solubilidade: Solúvel em acetonitrila, dimetilformamida e dimetilsulfóxido. Pouco solúvel em acetato de etila, acetona e clorofórmio. Insolúvel em acetato de etila, água, etanol, éter dietílico e hexano.

Infravermelho (ATR, $\nu_{m\acute{a}x}/cm^{-1}$): 3060, 2946, 2891, 1436, 1366, 1272, 1138, 1111, 1083, 934, 832, 746, 687, 593, 558, 495, 338.

Produto: Bis(fenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de butiltrifenilfosfônio (**6e**).



FM:

$C_{58}H_{58}N_2O_4P_2S_6Zn$

MM: 1166,80 g mol⁻¹

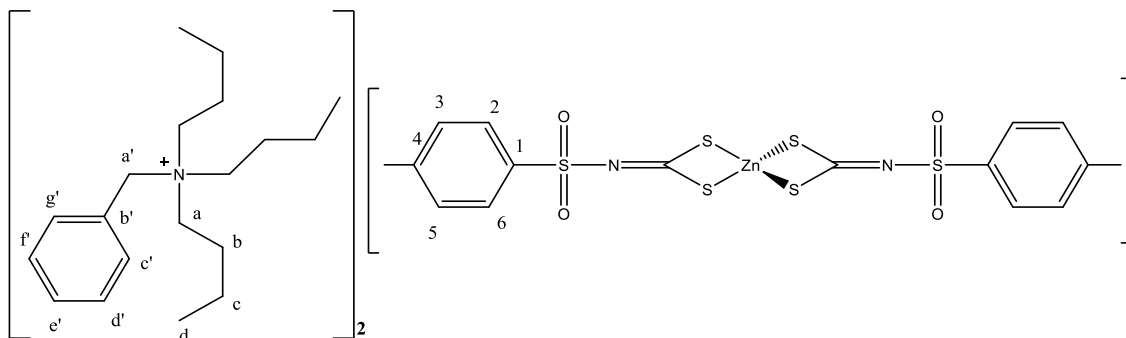
Aspecto: Sólido branco

Tf: 83,7-85,0 °C

Solubilidade: Solúvel em acetonitrila, dimetilformamida e dimetilsulfóxido. Pouco solúvel em acetato de etila, acetona e clorofórmio. Insolúvel em acetato de etila, água, etanol, éter dietílico e hexano.

Infravermelho (ATR, $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3052, 2966, 2927, 1436, 1366, 1272, 1138, 1083, 934, 828, 719, 687, 593, 554, 527, 334.

Produto: Bis(4-metilfenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de benziltributilamônio (**1f**).



FM: C₅₄H₈₂N₄O₄S₆Zn

MM: 1109,01 g mol⁻¹

Aspecto: Sólido amarelo

Tf: 39,1-40,2 °C

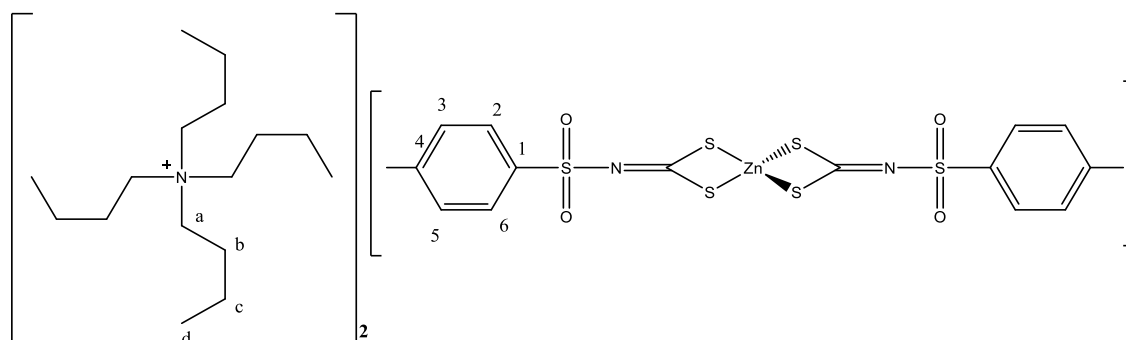
Solubilidade: Solúvel em acetonitrila, dimetilformamida e dimetilsulfóxido. Pouco solúvel em acetato de etila, acetona e clorofórmio. Insolúvel em acetato de etila, água, etanol, éter dietílico e hexano.

Infravermelho (ATR, $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3056, 2962, 2876, 1601, 1456, 1362, 1268, 1138, 1083, 934, 836, 813, 703, 664, 558, 421, 326.

RMN de ¹H (400 MHz, DMSO-d₆): δ 0,94 (t, 18H, $J = 7,2$ Hz, Hd), 1,31 (sext, 12H, $J = 7,2$ Hz, Hc), 1,68-1,75 (m, 12H, Hb), 2,34 (s, 6H, CH₃), 3,07-3,11 (m, 12H, Ha), 4,52 (s, 4H, Ha'), 7,25 (d, 4H, $J = 7,8$ Hz, H3 e H5), 7,48-7,54 (m, 10H, Hc', Hd', He', Hf' e Hg'), 7,62 (d, 4H, $J = 7,8$ Hz, H2 e H6).

RMN de ¹³C (100 MHz, DMSO-d₆): δ 13,6 (Cd), 19,3 (Cc), 21,0 (CH₃), 23,4 (Cb), 57,6 (Ca), 61,4 (Ca'), 127,4 (C3 e C5), 127,9 (Ce'), 128,6 (C2 e C6), 129,2 (Cd' e Cf'), 130,5 (Cb'), 132,6 (Cc' e Cg'), 140,1 (C4), 141,2 (C1), 206 (C=N).

Produto: Bis(4-metilfenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio (2f).



FM: C₄₈H₈₆N₄O₄S₆Zn

MM: 1040,98 g mol⁻¹

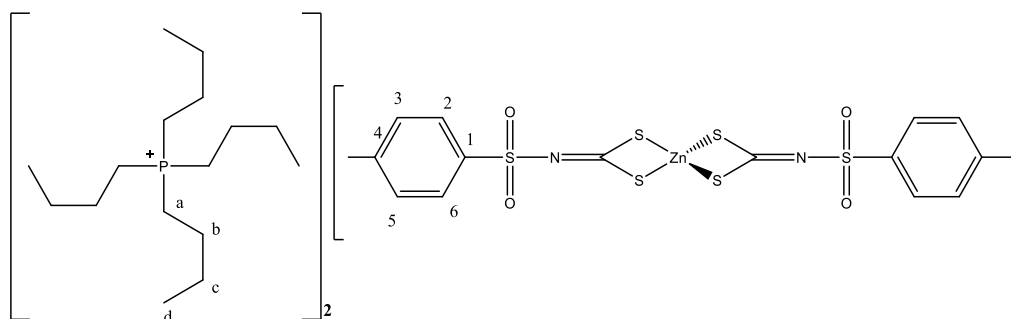
Aspecto: Sólido branco

Tf: 158,7-160,5 °C

Solubilidade: Solúvel em acetonitrila, dimetilformamida e dimetilsulfóxido. Pouco solúvel em acetato de etila, acetona e clorofórmio. Insolúvel em acetato de etila, água, etanol, éter dietílico e hexano.

Infravermelho (ATR, $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3037, 2958, 2931, 2872, 2162, 1601, 1480, 1366, 1264, 1135, 1084, 938, 840, 813, 672, 609, 554, 511, 319, 275.

Produto: Bis(4-metilfenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilfosfônio (3f).



FM: C₄₈H₈₆N₂O₄P₂S₆Zn

MM: 1074,91 g mol⁻¹

Aspecto: Óleo amarelado

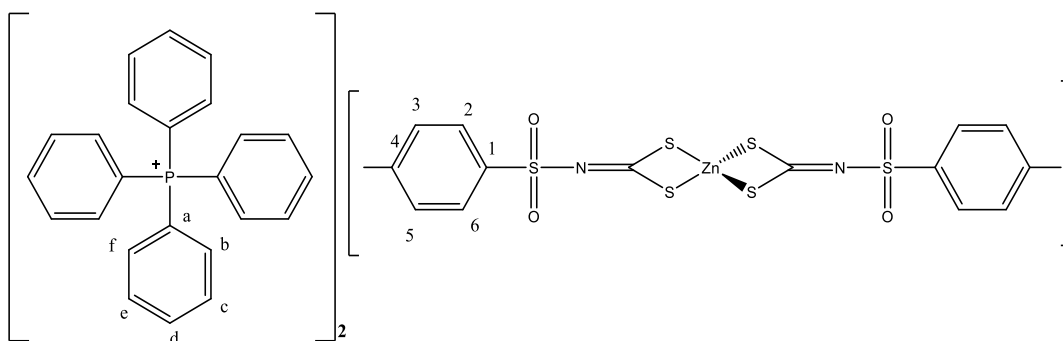
Solubilidade: Solúvel em acetonitrila, dimetilformamida e dimetilsulfóxido. Pouco solúvel em acetato de etila, acetona e clorofórmio. Insolúvel em acetato de etila, água, etanol, éter dietílico e hexano.

Infravermelho (ATR, $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 2962, 2930, 2871, 1459, 1361, 1262, 1132, 1081, 935, 840, 813, 718, 671, 608, 553, 509, 312.

RMN de ^1H (400 MHz, DMSO- d_6): δ 0,91(t, 24H, $J=7$ Hz, Hd), 1,38-1,49 (m, 32H, Hc e Hb), 2,14-2,21 (m, 16H, Ha), 2,35 (s, 6H, CH_3), 7,26 (d, 4H, $J=8$ Hz, H3 e H5), 7,62 (d, 4H, $J=8$ Hz, H2 e H6).

RMN de ^{13}C (100 MHz, DMSO- d_6): δ 13,7 (Cd), 17,8 (d, $J=47,3$ Hz, Ca'), 21,4 (CH_3), 23,1 (d, $J=4,4$ Hz, Cc), 23,8 (d, $J=15,5$ Hz, Cb), 127,8 (C3 e C5), 128,9 (C2 e C6), 140,5 (C4), 141,5 (C1), 206,4 (C=N).

Produto: Bis(4-metilfenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrafenilfosfônio (**4f**).



FM: $\text{C}_{64}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_6\text{Zn}$

MM: 1234,83 g mol $^{-1}$

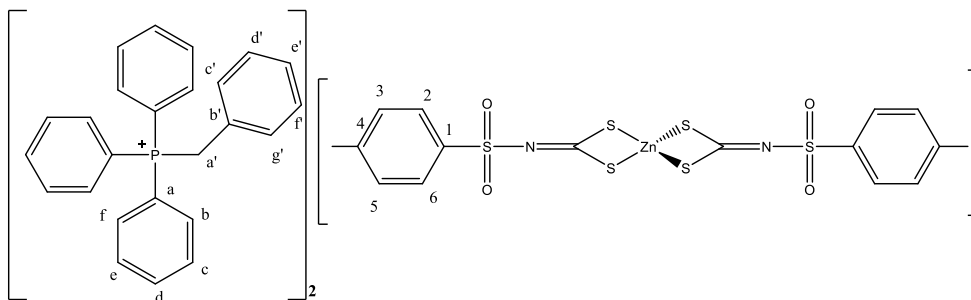
Aspecto: Sólido branco

Tf: 165,3-166,7 °C

Solubilidade: Solúvel em acetonitrila, dimetilformamida e dimetilsulfóxido. Pouco solúvel em acetato de etila, acetona e clorofórmio. Insolúvel em acetato de etila, água, etanol, éter dietílico e hexano.

Infravermelho (ATR, $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3053, 1583, 1482, 1439, 1385, 1335, 1274, 1140, 1105, 1076, 997, 939, 835, 816, 755, 717, 690, 671, 651, 526, 379, 280.

Produto: Bis(4-metilfenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de benziltrifenilfosfônio (**5f**).



FM: C₆₆H₅₈N₂O₄P₂S₆Zn

MM: 1262,89 g mol⁻¹

Aspecto: Sólido branco

Tf: 87,9-89 °C.

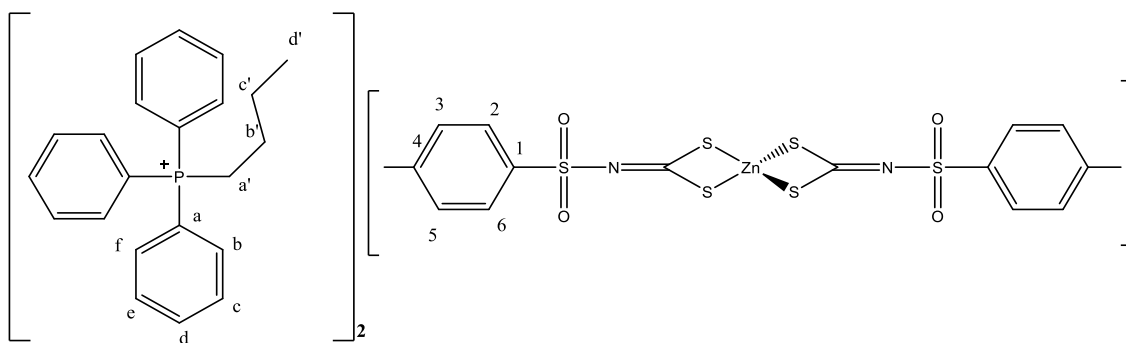
Solubilidade: Solúvel em acetonitrila, dimetilformamida e dimetilsulfóxido. Pouco solúvel em acetato de etila, acetona e clorofórmio. Insolúvel em acetato de etila, água, etanol, éter dietílico e hexano.

Infravermelho (ATR, $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3052, 2942, 2888, 1436, 1382, 1272, 1138, 1079, 938, 832, 754, 668, 558, 491, 452, 330.

RMN de ¹H (400 MHz, DMSO-d₆): δ 2,3 (s, 6H, CH₃), 5,12 (d, 4H, $J = 15,6$ Hz, Ca'), 6,97 (d, 4H, $J = 6,8$ Hz, Cc' e Cg'), 7,21-7,25 (m, 8H, Hd', Hf', H3 e H5), 7,29-7,32 (m, 2H, He'), 7,61-7,69 (m, 16H, Hb, Hf, H2 e H6), 7,72-7,77 (m, 12H, Hc e He), 7,89-7,92 (m, 6H, Hd).

RMN de ¹³C (100 MHz, DMSO-d₆): δ 21,0 (C_{H3}), 28,3 (d, $J = 47$ Hz, Ca'), 117,8 (d, $J = 85,1$ Hz, Ca), 127,4 (C3 e C5), 127,9 (d, $J = 8,3$ Hz, Cb'), 128,5 (d, $J = 3,9$ Hz, Cc' e Cg'), 128,6 (C2 e C6), 128,9 (d, $J = 3,1$ Hz, Cd' e Cf'), 130,2 (d, $J = 12,3$ Hz, Cb e Cf), 130,9 (d, $J = 5,4$ Hz, Ce'), 134,1 (d, $J = 9,8$ Hz, Ce e Cc), 135,2 (d, $J = 2,6$ Hz, Cd), 140,1 (C4), 141,2 (C1), 206,0 (C=N).

Produto: Bis(4-metilfenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de butiltrifenilfosfônio (**6f**).



FM: C₆₀H₆₂N₂O₄P₂S₆Zn

MM: 1194,85 g mol⁻¹

Aspecto: Sólido branco (amarelado)

Tf: 74,7-75,5 °C.

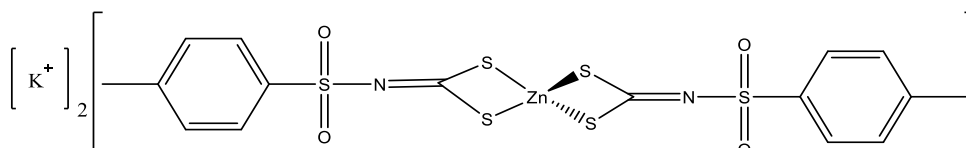
Solubilidade: Solúvel em acetonitrila, dimetilformamida e dimetilsulfóxido. Pouco solúvel em acetato de etila, acetona e clorofórmio. Insolúvel em acetato de etila, água, etanol, éter dietílico e hexano.

Infravermelho (ATR, $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3052, 2962, 2923, 2868, 1585, 1436, 1366, 1272, 1138, 1079, 997, 930, 832, 723, 664, 558, 487, 326.

RMN de ¹H (400 MHz, DMSO-d₆): δ 0,87-0,90 (m, 6H, Hd'), 1,46-1,52 (m, 8H, Hb' e Hc'), 2,3 (s, 6H, CH₃), 3,48-3,54 (m, 4H, Ha'), 7,25 (d, 4H, $J=7,84$ Hz, H3 e H5), 7,62 (d, 4H, $J=7,88$ Hz, H2 e H6), 7,75-7,83 (m, 24H, Hb, Hc, He, Hf), 7,88-7,93 (m, 6H, Hd).

RMN de ¹³C (100 MHz, DMSO-d₆): δ 13,4 (Cd'), 20,1 (d, $J=50,1$ Hz, Ca'), 21,0 (CH₃), 23,2 (d, $J=17$ Hz, Cb'), 23,9 (d, $J=4,5$ Hz, Cc'), 118,6 (d, $J=85,1$ Hz, Ca), 127,4 (C3 e C5), 128,6 (C2 e C6), 130,4 (d, $J=12,3$ Hz, Cb e Cf), 133,6 (d, $J=9,9$ Hz, Cc e Ce), 135,0 (d, $J=2,7$ Hz, Cd), 140,1 (C4), 141,2 (C1), 206,0 (C=N).

Produto: Bis(4-metilfenilsulfonilditiocarbimato) zincato(II) de potássio (**7f**)



FM: C₁₆H₁₄K₂N₂O₄S₆Zn

MM: 634,26 g mol⁻¹

Aspecto: Sólido branco

Tf: 155,8 – 157,3 °C

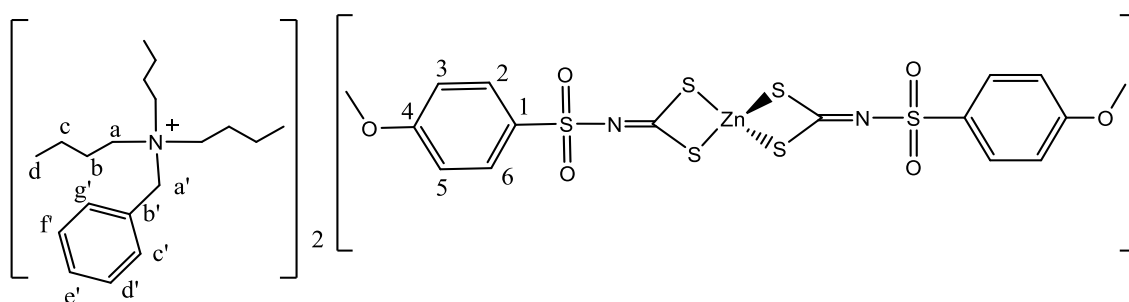
Solubilidade: Solúvel em água, dimetilformamida e dimetilsulfóxido. Pouco solúvel em clorofórmio, acetona e diclorometano. Insolúvel em éter etílico e hexano.

Infravermelho (ATR, $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3037, 2978, 1594, 1375, 1335, 1249, 1132, 1077, 944, 856, 810, 667, 536, 323, 242.

RMN de ¹H (300 MHz, DMSO-d₆): δ 7,59 (d, 4H, $J=8$ Hz, H2 e H6), 7,24 (d, 4H, $J=8$ Hz, H3 e H6), 2,31 (s, 6H, -CH₃).

RMN de ¹³C (75 MHz, DMSO-d₆): δ 206,2 (C=N), 141,5 (C1), 139,9 (C4), 128,7 (C2 e C6), 127,5 (C3 e C5), 21,2 (C-CH₃).

Produto: Bis(4-metoxifenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de benziltributilamônio (1g).



FM:

C₅₄H₈₂N₄O₆S₆Zn

MM: 1141,01 g mol⁻¹

Aspecto: Sólido amarelo

Tf: 116,1-116,8 °C.

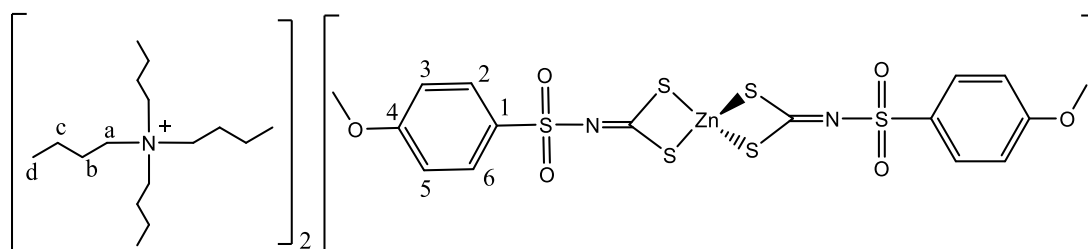
Solubilidade: Solúvel em acetona, acetonitrila, dimetilformamida e dimetilsulfóxido. Pouco solúvel em clorofórmio e diclorometano. Insolúvel em acetato de etila, água, etanol, éter etílico e hexano.

Infravermelho (ATR, $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3068, 2966, 2938, 2875, 1598, 1495, 1385, 1274, 1251, 1132, 1085, 1022, 923, 821, 738, 675, 561, 525, 355, 312.

RMN de ^1H (300 MHz, DMSO- d_6): δ 0,94 (t, 18H, $J=7,3$ Hz, Hd), 1,31 (sext, 12H, $J=7,3$ Hz, Hc), 1,68-1,76 (m, 12H, Hb), 3,07-3,11 (m, 12H, Ha), 3,80 (s, 6H, OCH₃), 4,52 (2, 4H, Ha'), 6,98 (d, 4H, $J=8,7$ Hz, H3 e H5), 7,50-7,54 (m, 10H, Hc', Hd', He', Hf' e Hg'), 7,67 (d, 4H, $J=8,7$ Hz, H2 e H6).

RMN de ^{13}C (75 MHz, DMSO- d_6): δ 13,6 (Cd), 19,3 (Cc), 23,4 (Cb), 55,5 (OCH₃), 57,6 (Ca), 61,4 (Ca'), 113,2 (C3 e C5), 129,2 (Cd' e Cf'), 129,4 (C2 e C6), 130,5 (Cb'), 132,6 (Cc' e Cg'), 134,8 (C1), 161,4 (C4), 205,6 (C=N).

Produto: Bis(4-metoxifenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio (**2g**).



FM: C₄₈H₈₆N₄O₆S₆Zn

MM: 1072,99 g mol⁻¹

Aspecto: Sólido branco

Tf: 95,3 – 95,9 °C

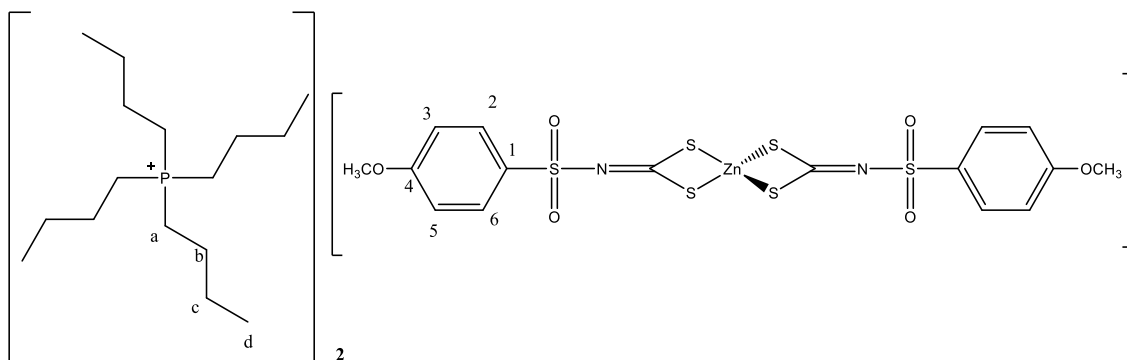
Solubilidade: Solúvel em acetona, acetonitrila, dimetilformamida e dimetilsulfóxido. Pouco solúvel em clorofórmio e diclorometano. Insolúvel em acetato de etila, água, etanol, éter etílico e hexano.

Infravermelho (ATR, $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3060, 2962, 2872, 2162, 1597, 1483, 1378, 1280, 1252, 1139, 1084, 1029, 930, 825, 676, 562, 519, 319.

RMN de ^1H (300 MHz, DMSO- d_6): δ 0,91 (t, 24H, $J=7$ Hz, Hd), 1,31 (sext, 16H, $J=7$ Hz, Hc), 1,56 (m, 16H, Hb), 3,15 (m, 16H, Ha), 3,80 (s, 6H, OCH₃), 6,97 (d, 4H, $J=9$ Hz, H3 e H5), 7,66 (d, 4H, $J=9$ Hz, H2 e H6).

RMN de ^{13}C (75 MHz, DMSO- d_6): δ 13,4 (Cd), 19,1 (Cc), 23,0 (Cb), 55,3 (OCH₃), 57,4 (Ca), 112,9 (C3 e C5), 129,2 (C2 e C6), 134,7 (C1), 161,1 (C4), 205,2 (C=N).

Produto: Bis(4-metoxifenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilfosfônio (**3g**).



FM:

$C_{48}H_{86}N_2O_6S_6Zn$

MM: 1106,9104 g mol⁻¹

Aspecto: Óleo amarelo

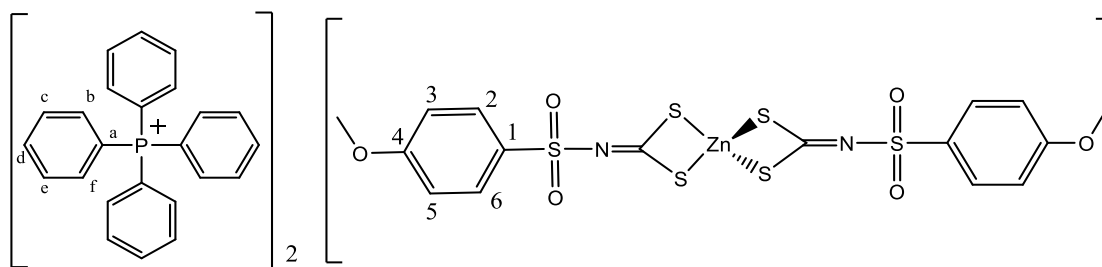
Solubilidade: Solúvel em acetona, acetonitrila, dimetilformamida e dimetilsulfóxido. Pouco solúvel em clorofórmio e diclorometano. Insolúvel em acetato de etila, água, etanol, éter etílico e hexano.

Infravermelho (ATR, $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 2962, 2930, 2871, 1598, 1495, 1459, 1365, 1251, 1136, 1081, 1022, 927, 821, 718, 671, 553, 336.

RMN de ¹H (300 MHz, DMSO-d₆): 0,91 (t, 24H, $J=8$ Hz, Hd), 1,38-1,47 (m, 32H, Hc e Hb), 2,14-2,21 (m, 16H, Ha), 3,80 (s, 6H, OCH₃), 6,98 (d, 4H, $J=8$ Hz, H3 e H5), 7,67 (d, 4H, $J=8$ Hz, H2 e H6).

RMN de ¹³C (75 MHz, DMSO-d₆): δ 13,7 (Cd), 17,8 (d, $J=47,4$ Hz, Ca), 23,1 (d, $J=4,4$ Hz, Cc), 23,8 (d, $J=15,5$ Hz, Cb), 55,9 (OCH₃), 113,6 (C3 e C5), 129,8 (C2 e C6), 135,2 (C1), 161,7 (C4), 205,9 (C=N).

Produto: Bis(4-metoxifenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrafenilfosfônio (**4g**).



FM: $C_{64}H_{54}N_2O_6P_2S_6Zn$

MM: 1266,84 g mol⁻¹

Aspecto: Sólido branco

Tf: 140,1 – 140,9 °C

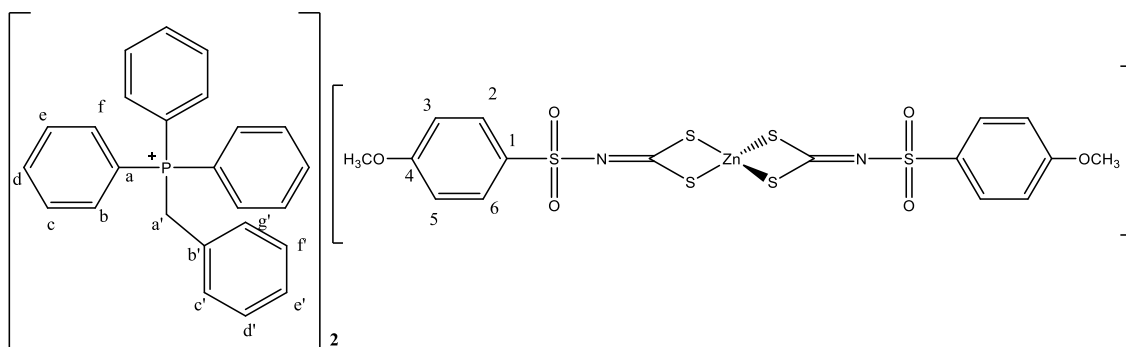
Solubilidade: Solúvel em acetonitrila, dimetilformamida e dimetilsulfóxido. Pouco solúvel em acetato de etila, acetona e clorofórmio. Insolúvel em acetato de etila, água, etanol, éter dietílico e hexano.

Infravermelho (ATR, $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3057, 2839, 1594, 1493, 1439, 1392, 1309, 1281, 1246, 1137, 1105, 1084, 1030, 996, 926, 848, 723, 692, 663, 555, 517, 332.

RMN de ^1H (300 MHz, DMSO- d_6): δ 3,78 (s, 6H, OCH_3), 6,97 (d, 4H, $J=9$ Hz, H-3 e H-5), 7,85-7,65 (m, 36H, H2 e H6, Hb e Hf, Hc e He), 8,00-7,94 (m, 8H, Hd).

RMN de ^{13}C (75 MHz, DMSO- d_6): δ 55,45 (OCH_3), 113,16 (C3 e C5), 117,72 (d, $J=89$ Hz, Ca), 129,40 (C2 e C6), 130,52 (d, $J=13$ Hz, Cb e Cf), 134,61 (d, $J=10,43$ Hz, Cc e Cf), 134,72 (C1), 135,42 (d, $J=3$ Hz, Cd), 161,28 (C4), 205,40 (C=N).

Produto: Bis(4-metoxifenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de benziltrifenilfosfônio (5g).



FM: $\text{C}_{66}\text{H}_{58}\text{N}_2\text{O}_6\text{P}_2\text{S}_6\text{Zn}$

MM: 1294,8844 g mol $^{-1}$

Aspecto: Sólido branco

Tf: 95,3-96,1 °C.

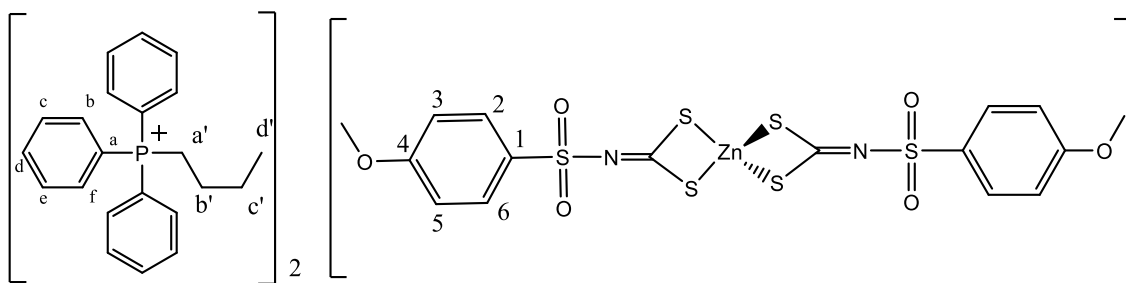
Solubilidade: Solúvel em acetona, acetonitrila, dimetilformamida e dimetilsulfóxido. Pouco solúvel em clorofórmio e diclorometano. Insolúvel em acetato de etila, água, etanol, éter etílico e hexano.

Infravermelho (ATR, $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3056, 2946, 2895, 1593, 1495, 1436, 1370, 1248, 1138, 1083, 1021, 934, 828, 691, 558, 503, 338.

RMN de ^1H (300 MHz, DMSO-d_6): δ 3,79 (s, 6H, OCH_3), 5,13 (d, 4H, $J=15,5$ Hz, Ha'), 6,97-6,98 (m, 8H, H3, H5, Hc', Hg'), 7,21-7,31 (m, 6H, Hd', He' e Hf'), 7,64-7,77 (m, 28H, H2, H6, Hb, Hc, He e Hf), 7,89-7,93 (m, 6H, Hd').

RMN de ^{13}C (75 MHz, DMSO-d_6): δ 28,1 (d, $J=46,6$ Hz, Ca'), 55,3 (OCH_3), 113,0 (C3 e C5), 117,6 (d, $J=85$ Hz, Ca), 127,7 (d, $J=8,5$ Hz, Cb'), 128,3 (d, $J=3,8$ Hz, Cc' e Cg'), 128,7 (d, $J=3,1$ Hz, Cd' e Cf'), 129,2 (C2 e C6), 130,0 (d, $J=12,3$ Hz, Cb e Cf), 130,7 (d, $J=5,6$ Hz, Ce'), 133,8 (d, $J=9,8$ Hz, Ce e Cc), 134,6 (C1), 135,0 (d, $J=2,8$ Hz, Cd), 161,2 (C4), 205,3 (C=N).

Produto: Bis(4-metoxifenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de butiltrifenilfosfônio (**6g**).



FM: $\text{C}_{60}\text{H}_{62}\text{N}_2\text{O}_6\text{P}_2\text{S}_6\text{Zn}$

MM: 1226,17 g mol $^{-1}$

Aspecto: Sólido branco

Tf: 69,5-70,6 °C

Solubilidade: Solúvel em acetona, acetonitrila, dimetilformamida e dimetilsulfóxido. Pouco solúvel em clorofórmio e diclorometano. Insolúvel em acetato de etila, água, etanol, éter etílico e hexano.

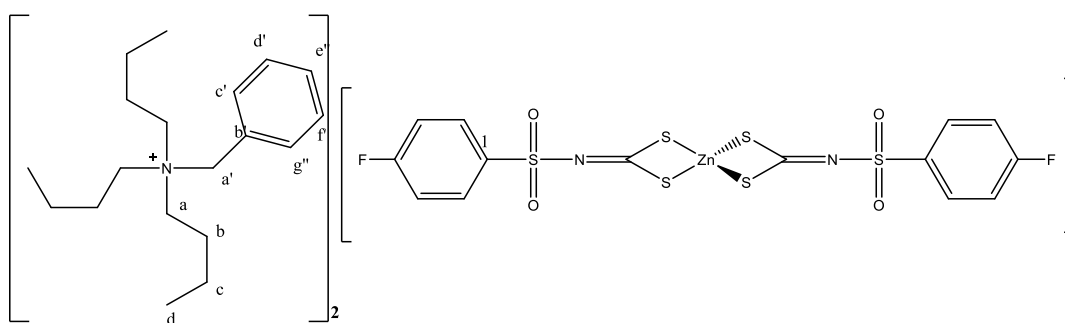
Infravermelho (ATR, $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3053, 2956, 2922, 2868, 1594, 1497, 1439, 1373, 1281, 1254, 1137, 1083, 1021, 928, 824, 723, 665, 557, 526, 336.

RMN de ^1H (300 MHz, DMSO-d_6): δ : 0,89 (t, 6H, $J=7$ Hz, Hd'), 1,47-1,52 (m, 8H, Hc' e Hb'), 3,51-3,60 (m, 4H, Ha'), 3,79 (s, 6H, OCH_3), 6,97 (d, 4H, $J=8,9$ Hz, H2 e H6),

7,66 (d, 4H, $J= 8.9$ Hz, H3 e H5), 7,65-7,82 (m, 24H, Hb, Hc, He e Hf), 7,88-7,90 (m, 6H, Hd).

RMN de ^{13}C (100 MHz, DMSO- d_6): δ 13,7 (Cd'), 20,5 (d, $J= 49,7$ Hz, Ca'), 23,6 (d, $J= 17$ Hz, Cb'), 24,3 (d, $J= 4,3$ Hz, Cc'), 55,9 (OCH $_3$), 113,6 (C3 e C5), 119 (d, $J= 85,2$ Hz, Ca), 129,8 (C2 e C6), 130,7 (d, $J= 12,3$ Hz, Cb' e Cf'), 134 (d, $J= 10$ Hz, Cc' e Ce'), 135,1 (C1), 135,4 (d, $J= 2,7$ Hz, Cd'), 161,7 (C4), 205,9 (C=N).

Produto: Bis(4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de benziltributilamônio (**1h**).



FM: C $_{52}$ H $_{76}$ F $_2$ N $_4$ O $_4$ S $_6$ Zn

MM: 1116,94 g mol $^{-1}$

Aspecto: Sólido amarelo

Tf: 40,1-40,6 °C

Solubilidade: Solúvel em acetona, acetonitrila, dimetilformamida e dimetilsulfóxido. Pouco solúvel em clorofórmio e diclorometano. Insolúvel em acetato de etila, água, etanol, éter etílico e hexano.

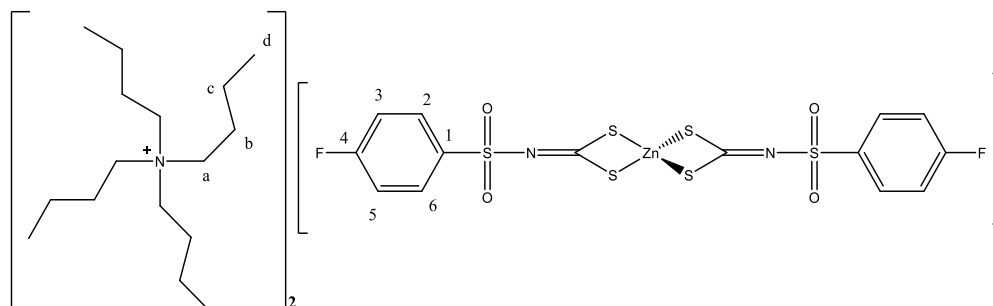
Infravermelho (ATR, $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3068, 2962, 2871, 1594, 1491, 1361, 1278, 1227, 1140, 1081, 935, 833, 702, 667, 557, 332.

RMN de ^1H (400 MHz, DMSO- d_6): δ 0,94 (t, 18H, $J= 7,2$ Hz, Hd'), 1,27-1,36 (m, 12H, Hc'), 1,68-1,75 (m, 12H, Hb'), 3,07-3,11 (m, 12H, Ha'), 3,72 (s, 4H, Ha'), 7,26-7,31 (m, 4H, H3 e H5), 7,49-7,55 (m, 10H, Hc, Hd, He, Hf e Hg), 7,77-7,80 (m, 4H, H2 e H6).

RMN de ^{13}C (100 MHz, DMSO- d_6): δ 13,6 (Cd'), 19,3 (Cc'), 23,4 (Cb'), 57,6 (Ca'), 61,4 (Ca), 115,1 (d, $J= 22,2$ Hz, C3 e C5), 127,9 (Cb), 129,2 (Cc e Cg), 130,2 (d, $J= 9,1$ Hz,

C2 e C6), 130,5 (Ce), 132,6 (Cd e Cf), 139,2 (d, $J = 2,6$ Hz, C1), 163,6 (d, $J = 247,3$ Hz, C4), 206,9 (C=N).

Produto: Bis(4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio (2h).



FM: $C_{46}H_{80}F_2N_4O_4S_6Zn$

MM: $1048,91 \text{ g mol}^{-1}$

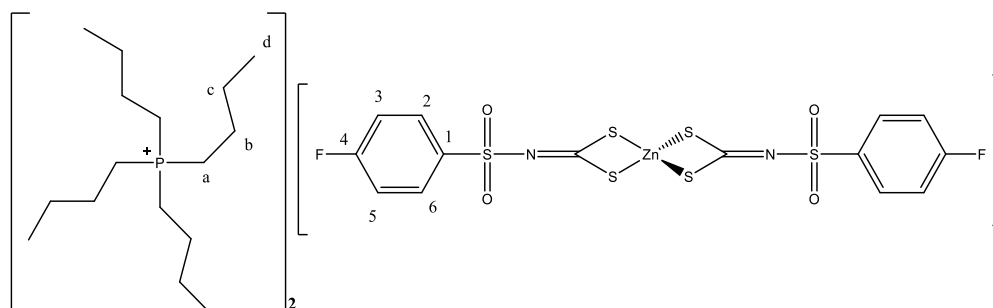
Aspecto: Sólido branco

Tf: $143,3-143,9 \text{ } ^\circ\text{C}$

Solubilidade: Solúvel em acetona, acetonitrila, dimetilformamida e dimetilsulfóxido. Pouco solúvel em clorofórmio e diclorometano. Insolúvel em acetato de etila, água, etanol, éter etílico e hexano.

Infravermelho (ATR, $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3076, 2958, 2927, 2162, 1593, 1483, 1366, 1264, 1229, 1135, 1084, 938, 844, 676, 554, 511, 323, 275.

Produto: Bis(4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutílfosfônio (3h).



FM: $C_{46}H_{80}F_2N_2O_4P_2S_6Zn$

MM: $1082,84 \text{ g mol}^{-1}$

Aspecto: Óleo amarelo

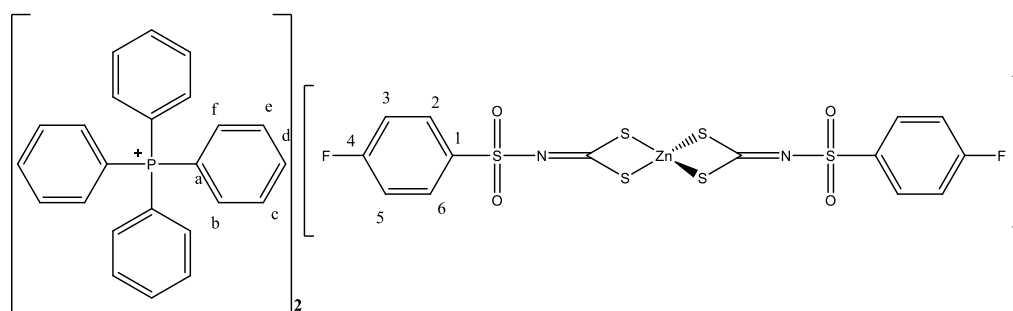
Solubilidade: Solúvel em acetona, acetonitrila, dimetilformamida e dimetilsulfóxido. Pouco solúvel em clorofórmio e diclorometano. Insolúvel em acetato de etila, água, etanol, éter etílico e hexano.

Infravermelho (ATR, $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3100, 2962, 2923, 2871, 1590, 1487, 1369, 1278, 1227, 1148, 1081, 939, 833, 671, 661, 497, 336.

RMN de ^1H (400 MHz, DMSO- d_6): δ 0,89 (t, 24H, $J= 7,2$ Hz, Hd), 1,35-1,46 (m, 32H, Hc e Hb), 2,10-2,20 (m, 16H, Ha), 7,49-7,52 (m, 4H, H2 e H6), 7,70-7,72 (m, 4H, H3 e H5).

RMN de ^{13}C (100 MHz, DMSO- d_6): δ 13,4 (Cd), 17,5 (d, $J= 47,4$ Hz, Ca), 22,7 (d, $J= 4,4$ Hz, Cc), 23,4 (d, $J= 15,5$ Hz, Cb), 115,1 (d, $J= 22,2$ Hz, C3 e C5), 130,2 (d, $J= 9,1$ Hz, C2 e C6), 139,3 (d, $J= 2,1$ Hz, C1), 163,6 (d, $J= 247,5$ Hz, C4), 206,9 (C=N).

Produto: Bis(4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrafenilfosfônio (**4h**).



FM: $\text{C}_{62}\text{H}_{48}\text{F}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_6\text{Zn}$

MM: 1242,07 g mol $^{-1}$

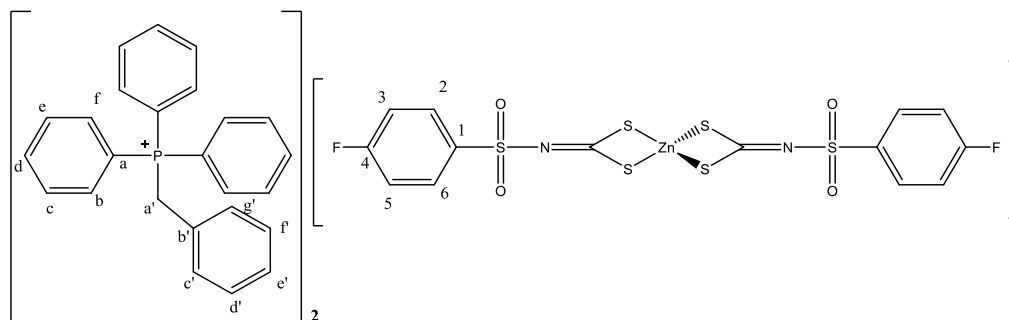
Aspecto: Sólido branco

Tf: 166,8- 167,7 °C

Solubilidade: Solúvel em acetona, acetonitrila, dimetilformamida e dimetilsulfóxido. Pouco solúvel em clorofórmio e diclorometano. Insolúvel em acetato de etila, água, etanol, éter etílico e hexano.

Infravermelho (ATR, $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3061, 2154, 1645, 1586, 1487, 1436, 1365, 1270, 1223, 1140, 1081, 994, 939, 829, 758, 718, 663, 557, 525, 332.

Produto: Bis(4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de benziltrifenilfosfônio (**5h**).



FM: $\text{C}_{64}\text{H}_{52}\text{F}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_6\text{Zn}$

MM: 1270,81 g mol⁻¹

Aspecto: Sólido branco

Tf: 71,2-72,3 °C

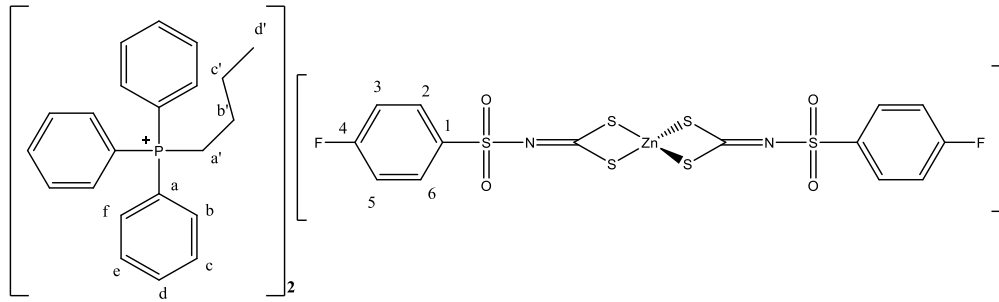
Solubilidade: Solúvel em acetona, acetonitrila, dimetilformamida e dimetilsulfóxido. Pouco solúvel em clorofórmio e diclorometano. Insolúvel em acetato de etila, água, etanol, éter etílico e hexano.

Infravermelho (ATR, $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3057, 2954, 2895, 1586, 1487, 1369, 1274, 1231, 1140, 1081, 931, 833, 742, 690, 557, 509, 336.

RMN de ¹H (400 MHz, DMSO-d₆): δ 5,12 (d, 4H, $J = 15,5$ Hz, Ca'), 6,97-6,98 (m, 4H, Hc' e Hg'), 7,21-7,30 (m, 10H, H3, H5, Hd', He' e Hf'), 7,64-7,78 (m, 28H, H2, H6, Hb, Hc, He e Hf), 7,89-7,92 (m, 6H, Hd).

RMN de ¹³C (100 MHz, DMSO-d₆): δ 28,6 (d, $J = 46,3$ Hz, Ca'), 115,5 (d, $J = 22,2$ Hz, C3 e C5), 118,2 (d, $J = 85$ Hz, Ca), 128,3 (d, $J = 8,4$ Hz, Cb'), 128,9 (d, $J = 3,6$ Hz, Cc' e Cg'), 129,3 (d, $J = 3,1$ Hz, Cd' e Cf'), 130,5 (d, $J = 12,4$ Hz, Cb e Cf), 130,6 (C2 e C6), 131,3 (d, $J = 5,5$ Hz, Ce'), 132,9 (d, $J = 9,8$ Hz, Ce e Cc), 135,6 (d, $J = 2,8$ Hz, Cd), 139,6 (d, $J = 2,9$ Hz, C1), 163,9 (d, $J = 247,4$ Hz, C4), 207,3 (C=N).

Produto: Bis(4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de butiltrifenilfosfônio (**6h**).



FM: C₅₈H₅₆F₂N₂O₄P₂S₆Zn

MM: 1202,78 g mol⁻¹

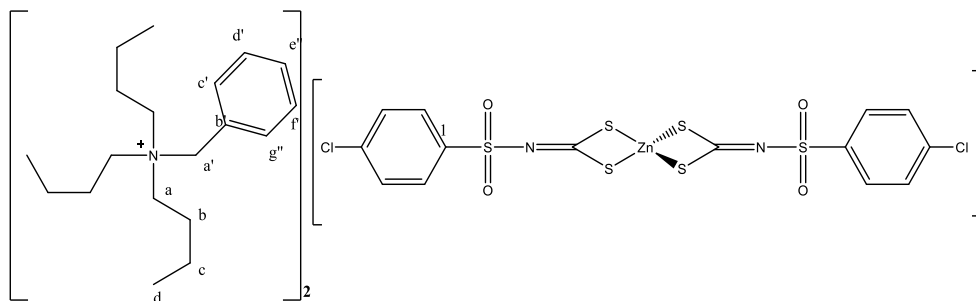
Aspecto: Sólido branco

Tf: 68,2-69 °C

Solubilidade: Solúvel em acetona, acetonitrila, dimetilformamida e dimetilsulfóxido. Pouco solúvel em clorofórmio e diclorometano. Insolúvel em acetato de etila, água, etanol, éter etílico e hexano.

Infravermelho (ATR, $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3061, 2962, 2867, 1590, 1491, 1365, 1270, 1227, 1140, 1077, 931, 837, 722, 687, 557, 336.

Produto: Bis(4-clorofenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de benziltributilamônio (**1i**).



FM: C₅₂H₇₆Cl₂N₄O₄S₆Zn

MM: 1149,84 g mol⁻¹

Aspecto: Sólido branco

Tf: 38,9-39,7 °C

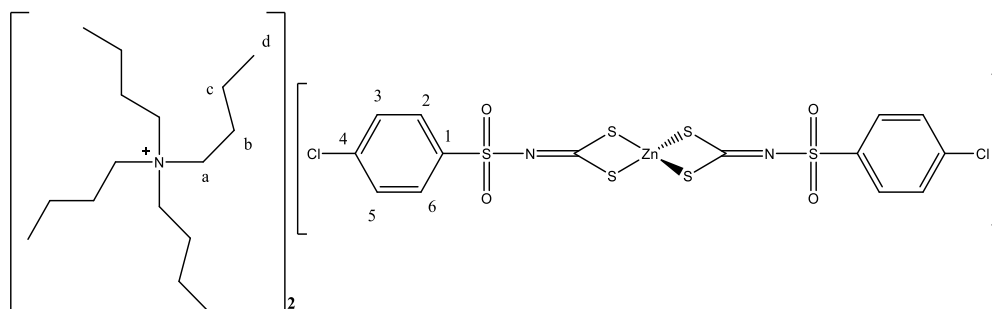
Solubilidade: Solúvel em acetona, acetonitrila, dimetilformamida e dimetilsulfóxido. Pouco solúvel em clorofórmio e diclorometano. Insolúvel em acetato de etila, água, etanol, éter etílico e hexano.

Infravermelho (ATR, $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3057, 2960, 2937, 2871, 1582, 1478, 1366, 1269, 1141, 1083, 936, 820, 731, 557, 476, 340.

RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ : 0,96 (t, 18H, $J= 8,5$ Hz, Hd), 1,39 (sext, 12H, $J= 7,3$ Hz, Hc), 1,71-1,81 (m, 12H, Hb), 3,12-3,18 (m, 12H, Ha), 4,63 (s, 4H, Ha'), 7,26 (d, 4H, $J= 8,5$ Hz, H2 e H6), 7,41-7,45 (m, 10H, Hb', Hc', Hd', He', Hf', Hg'), 7,81 (d, 4H, $J= 8,5$ Hz, H3 e H5).

RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) δ : 13,7 (Cd), 19,7 (Cc), 24,2 (Cb), 58,5 (Ca), 62,9 (Ca'), 127,2 (Cb'), 127,9 (Cc e Cg), 129,4 (C2 e C6), 129,5 (Cd e Cf), 130,8 (Ce), 132,4 (C3 e C5), 136,9 (C1), 141,4 (C4), 209,9 (C=N).

Produto: Bis(4-clorofenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio (**2i**).



FM: $\text{C}_{46}\text{H}_{80}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_6\text{Zn}$

MM: $1081,81 \text{ g mol}^{-1}$

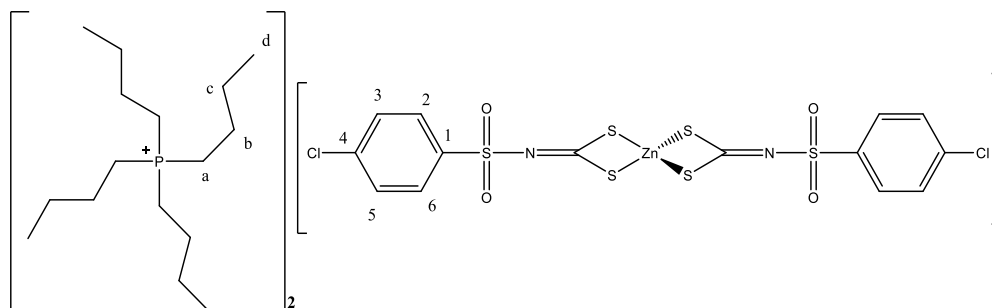
Aspecto: Sólido branco

Tf: $151,8\text{-}152,2 \text{ }^\circ\text{C}$

Solubilidade: Solúvel em acetona, acetonitrila, dimetilformamida e dimetilsulfóxido. Pouco solúvel em clorofórmio e diclorometano. Insolúvel em acetato de etila, água, etanol, éter etílico e hexano.

Infravermelho (ATR, $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3056, 2958, 2931, 2872, 2162, 1581, 1480, 1358, 1264, 1135, 1083, 1017, 938, 840, 750, 652, 574, 538, 471, 417, 338.

Produto: Bis(4-clorofenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutílfosfônio (**3i**).



FM: $\text{C}_{46}\text{H}_{80}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_6\text{Zn}$

MM: $1115,74 \text{ g mol}^{-1}$

Aspecto: óleo amarelo

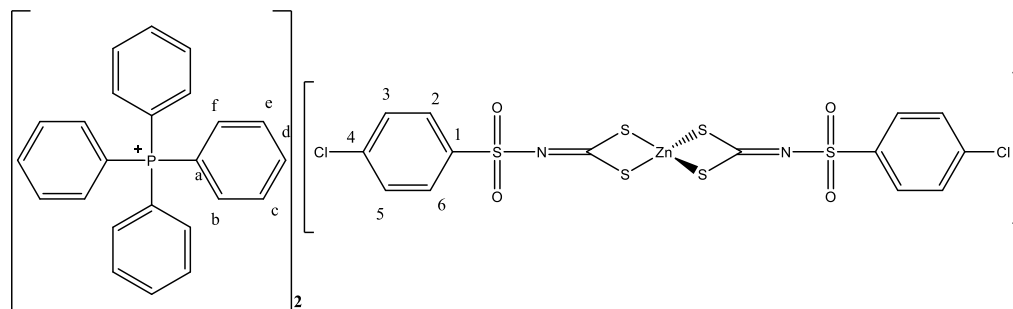
Solubilidade: Solúvel em acetona, acetonitrila, dimetilformamida e dimetilsulfóxido. Pouco solúvel em clorofórmio e diclorometano. Insolúvel em acetato de etila, água, etanol, éter etílico e hexano.

Infravermelho (ATR, $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3100, 2962, 2930, 2871, 2087, 1582, 1459, 1365, 1298, 1270, 1148, 1081, 1010, 939, 829, 746, 702, 643, 553, 470, 340.

RMN de ^1H (300 MHz, DMSO-d_6): δ 0,89 (t, 24H, $J= 7,2 \text{ Hz}$, Hd), 1,35-1,48 (m, 32H, Hc e Hb), 2,10-2,20 (m, 16H, Ha), 7,38-7,52 (m, 4H, H2 e H6), 7,64-7,82 (m, 4H, H3 e H5).

RMN de ^{13}C (75 MHz, DMSO-d_6): δ 13,2 (Cd), 17,3 (d, $J= 47,4 \text{ Hz}$, Cc), 22,6 (d, $J= 4,7 \text{ Hz}$, Ca), 23,3 (d, $J= 15,5 \text{ Hz}$, Cb), 128,1 (C2 e C6), 129,2 (C3 e C5), 135,8 (C1), 141,7 (C4), 207,2 (C=N).

Produto: Bis(4-clorofenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrafenílfosfônio (**4i**).



FM: $C_{62}H_{48}Cl_2N_2O_4P_2S_6Zn$

MM: $1275,66 \text{ g mol}^{-1}$

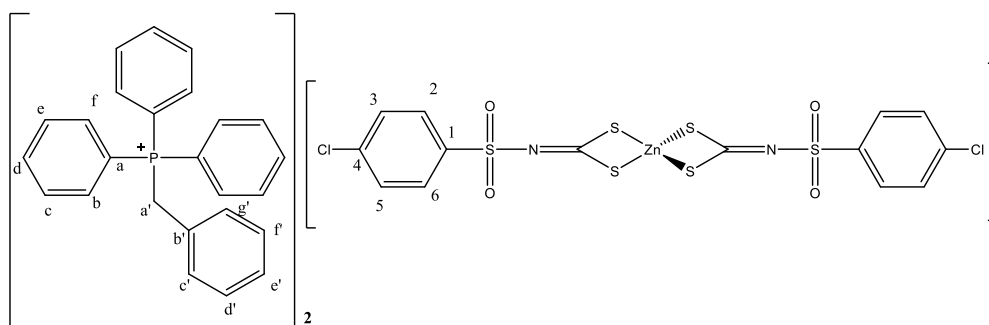
Aspecto: Sólido branco

Tf: $172-172,8 \text{ } ^\circ\text{C}$

Solubilidade: Solúvel em acetona, acetonitrila, dimetilformamida e dimetilsulfóxido. Pouco solúvel em clorofórmio e diclorometano. Insolúvel em acetato de etila, água, etanol, éter etílico e hexano.

Infravermelho (ATR, $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3053, 1582, 1483, 1432, 1373, 1270, 1132, 1105, 923, 844, 723, 687, 513, 328.

Produto: Bis(4-clorofenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de benziltrifenilfosfônio (**5i**).



FM: $C_{64}H_{52}Cl_2N_4O_4P_2S_6Zn$

MM: $1303,7164 \text{ g mol}^{-1}$

Aspecto: Sólido branco

Tf: $91,3-92,7 \text{ } ^\circ\text{C}$

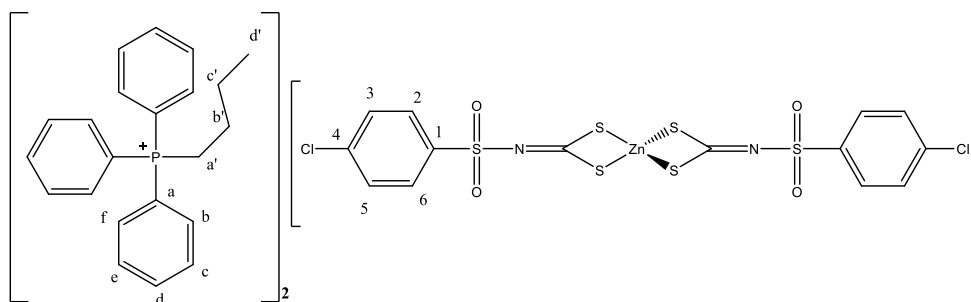
Solubilidade: Solúvel em acetona, acetonitrila, dimetilformamida e dimetilsulfóxido. Pouco solúvel em clorofórmio e diclorometano. Insolúvel em acetato de etila, água, etanol, éter etílico e hexano.

Infravermelho (ATR, $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3057, 2942, 2887, 1586, 1436, 1373, 1270, 1140, 1081, 939, 825, 750, 687, 557, 490, 340.

RMN de ^1H (300 MHz, DMSO- d_6): δ 5,12 (d, 4H, $J=15,5$ Hz, Ha'), 6,97-6,98 (m, 4H, Hc' e Hg'), 7,23-7,31 (m, 6H, Hd', He' e Hf'), 7,51-7,74 (m, 32H, H2, H3, H5, H6, Hb, Hc, He, Hf), 7,90-7,91 (m, 6H, Hd).

RMN de ^{13}C (75 MHz, DMSO- d_6): δ 28,6 (d, $J=46,8$ Hz, Ca'), 118,2 (d, $J=85,1$ Hz, Ca), 128,3 (d, $J=8,2$ Hz, Cb'), 128,6 (C2 e C6), 128,9 (d, $J=3,8$ Hz, Cc' e Cg'), 129,3 (d, $J=2,8$ Hz, Cd' e Cf'), 129,7 (C3 e C5), 130,6 (d, $J=12,4$ Hz, Cb e Cf), 131,3 (d, $J=5,6$ Hz, Ce'), 134,4 (d, $J=9,8$ Hz, Ce e Cc), 135,6 (d, $J=2,4$ Hz, Ce), 136,4 (C1), 142,1 (C4), 207,7 (C=N).

Produto: Bis(4-clorofenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de butiltrifenilfosfônio (**6i**).



FM: $\text{C}_{58}\text{H}_{56}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_6\text{Zn}$

MM: $1235,68 \text{ g mol}^{-1}$

Aspecto: Sólido branco

Tf: $65,5\text{-}66,8 \text{ }^\circ\text{C}$

Solubilidade: Solúvel em acetona, acetonitrila, dimetilformamida e dimetilsulfóxido. Pouco solúvel em clorofórmio e diclorometano. Insolúvel em acetato de etila, água, etanol, éter etílico e hexano.

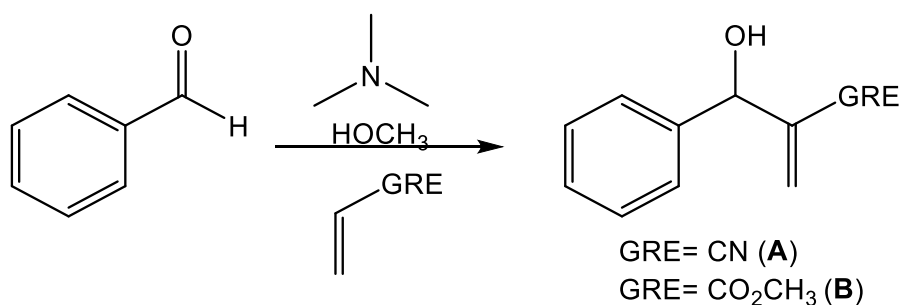
Infravermelho (ATR, $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3061, 2966, 2927, 2867, 1578, 1475, 1436, 1365, 1274, 1144, 1085, 935, 829, 750, 690, 643, 557, 340.

RMN de ^1H (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 0,90 (t, 6H, $J=7$ Hz, Hd'), 1,48-1,53 (m, 8H, Hc' e Hb'), 3,52-3,60 (m, 4H, Ha'), 7,52 (d, 4H, $J=8,6$ Hz, H2 e H6), 7,72-7,83 (m, 28H, H3, H5, Hb, Hc, He e Hf), 7,90-7,94 (m, 6H, Hd).

RMN de ^{13}C (75 MHz, DMSO- d_6) δ : 13.2 (Cd'), 19.9 (d, $J=49.8$ Hz, Ca'), 23.0 (d, $J=17.1$ Hz, Cb'), 23.7 (d, $J=4.5$ Hz, Cc'), 118.5 (d, $J=85.2$ Hz, Ca), 128.0 (C2 e C6), 129.1 (C3 e C5), 130.1 (d, $J=12.3$ Hz, Cb e Cf), 133.5 (d, $J=10$ Hz, Cc e Ce), 134.8 (d, $J=2.9$ Hz, Cd), 136.7 (C1), 141.7 (C4), 207.1 (C=N).

2.2.4 Síntese dos adutos de MBH

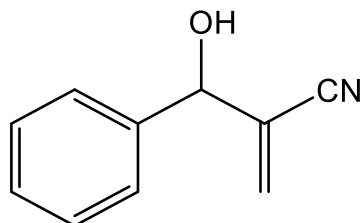
Esquema 4 - Preparação dos adutos de MBH **A** e **B**



Fonte: Próprio autor

Em um balão de fundo redondo contendo 1,5 mmol de benzaldeído foram adicionados 15 mL de metanol. Em seguida, adicionou-se 4,5 mmol de trimetilamina e 4,5 mmol de acrilonitrila ou acrilato de metila. A mistura ficou sob agitação magnética durante 4 horas. Logo depois, foram adicionados 10 mL de água e 40 mL de clorofórmio. Transferiu-se a mistura reacional para um funil de decantação e extraiu-se com clorofórmio (3X15 mL). As fases orgânicas foram reunidas e secadas com sulfato de sódio anidro e o filtrado foi concentrado em evaporador rotatório sob vácuo. Obteve-se um óleo amarelado que foi seco em dessecador. Os produtos foram purificados em coluna de sílica gel (Hexano:Acetato de etila 4:1 v/v), obtendo-se os produtos **A** e **B** com rendimentos de 80 e 85 %, respectivamente.

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



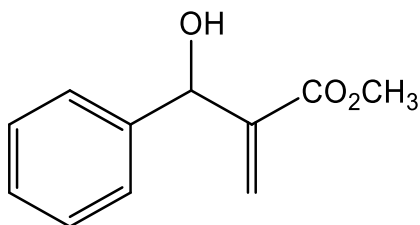
FM: C₁₀H₉NO

MM: 159,19 g mol⁻¹

Aspecto: Óleo amarelado

Infravermelho (ATR, $\nu_{\text{máx}}$ /cm⁻¹): 3417, 3032, 2229, 1453, 1396, 1192, 1046, 1036, 951, 846, 760, 729, 699, 660.

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



FM: C₁₁H₁₂O₃

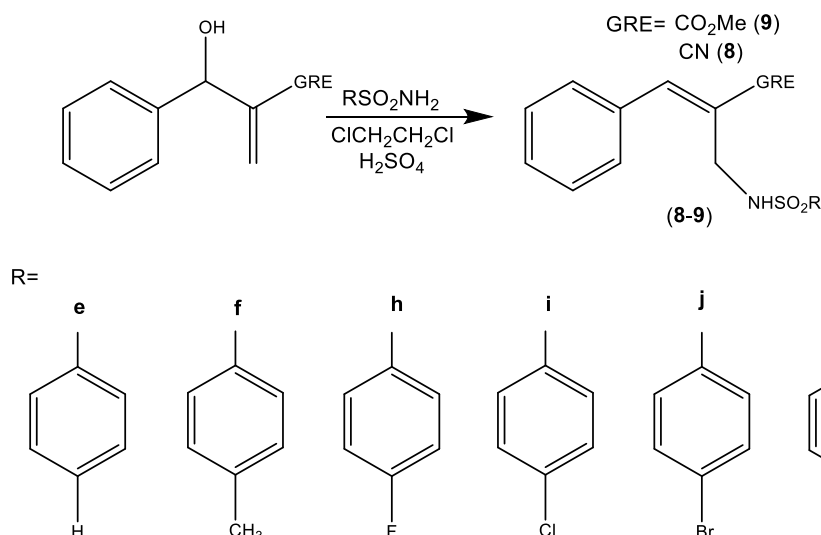
MM: 192,21 g mol⁻¹

Aspecto: Óleo amarelado

Infravermelho (ATR, $\nu_{\text{máx}}$ /cm⁻¹): 3502, 2961, 2879, 1709, 1519, 1342, 1262, 1136, 1083, 933, 853, 808, 679, 558.

2.2.5 Síntese de aliisulfonamidas

Esquema 5 - Preparação de alilsulfonamidas.



Fonte: Próprio autor

A um balão de 50 mL contendo 20 mL de 1,2-dicloroetano, adicionaram-se 1,5 mmol do aduto (**A** ou **B**) apropriado, 2 mmol da sulfonamida apropriada (**e**, **f**, **h-k**) e 1,5 mmol de ácido sulfúrico. Acoplou-se um condensador de refluxo ao balão e manteve-se o sistema sob aquecimento em banho de glicerina próximo a 70°C, sob agitação. Após o término da reação, diluiu-se a mistura com 10 mL de água destilada e foram realizadas extrações líquido-líquido com clorofórmio (3x20 mL). As fases orgânicas foram reunidas e secas com sulfato de sódio anidro. Após filtração, o filtrado foi concentrado sob pressão reduzida, e o resíduo foi purificado por cromatografia em coluna (Hexano:acetato de etila 4:1 v/v). Os rendimentos obtidos são mostrados na tabela 5.

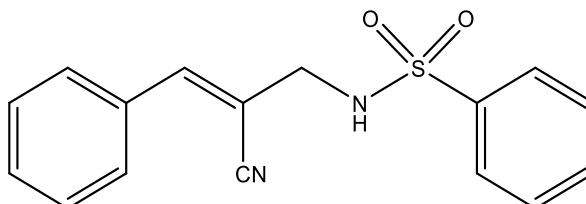
Tabela 5 - Rendimentos das reações de obtenção das alilsulfonamidas

Alilsulfonamidas	Rendimento (%)	Alilsulfonamidas	Rendimento (%)
8e	55	9e	71
8f	45	9f	72
8h	62	9h	65
8i	60	9i	68
8j	56	9j	57
8k	57	9k	60

Fonte: Próprio autor

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

Produto: (*Z*)-*N*-(2-ciano-3-fenilalil)benzenossulfonamida (**8e**)



FM: C₁₆H₁₄N₂O₂S

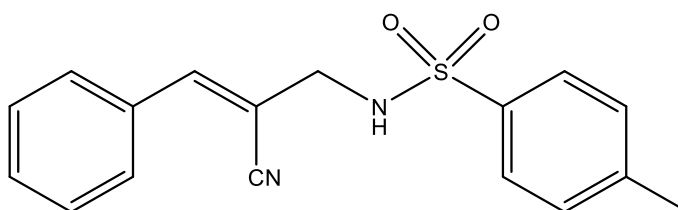
MM: 298,36 g mol⁻¹

Aspecto: Sólido branco

Tf: 98,4-99,2 °C (98,9-99,1°C, TAVARES et al., 2014)

Infravermelho (ATR, $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3267, 3061, 2214, 1624, 1493, 1446, 1325, 1215, 1156, 1091, 1068, 998, 930, 898, 867, 822, 751, 722, 687, 582, 552, 511, 479. (Confere com: TAVARES et al., 2014)

Produto: (*Z*)-*N*-(2-ciano-3-fenilalil)4-metilbenzenossulfonamida (**8f**)



FM: C₁₇H₁₆N₂O₂S

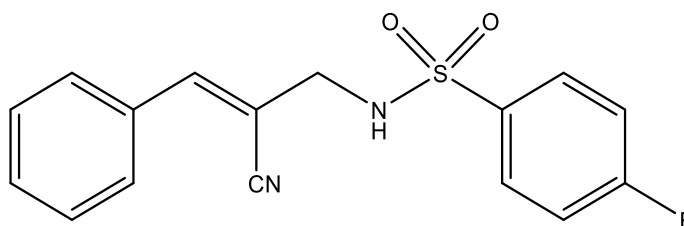
MM: 312,39 g mol⁻¹

Aspecto: Sólido branco

Tf: 143,9-144,5 °C

Infravermelho (ATR, $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3292, 3060, 2929, 2216, 2165, 1633, 1319, 1154, 1044, 865, 689, 544. (Confere com: TAVARES et al., 2014)

Produto: (*Z*)-*N*-(2-ciano-3-fenilalil)4-fluorobenzenossulfonamida (**8h**)



FM: C₁₆H₁₃FN₂O₂S

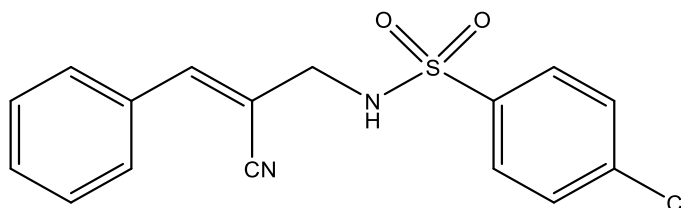
MM: 316,35 g mol⁻¹

Aspecto: Sólido branco

Tf: 115,1-116,5 °C (115,7 – 116,8°C, TAVARES et al., 2014)

Infravermelho (ATR, $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 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. (Confere com: TAVARES et al., 2014)

Produto: (*Z*)-*N*-(2-ciano-3-fenilalil)4-clorobenzenossulfonamida (**8i**)



FM: C₁₆H₁₃ClN₂O₂S

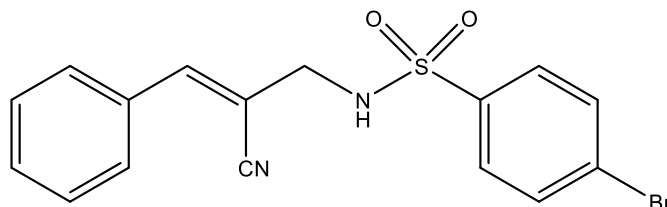
MM: 332,80 g mol⁻¹

Aspecto: Sólido branco

Tf: 128,5-128,6 °C (128,2°C – 128,4°C, TAVARES et al., 2014)

Infravermelho (ATR, $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 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. (Confere com: TAVARES et al., 2014)

Produto: (*Z*)-*N*-(2-ciano-3-fenilalil)4-bromobenzenossulfonamida (**8j**)



FM: C₁₆H₁₃BrN₂O₂S

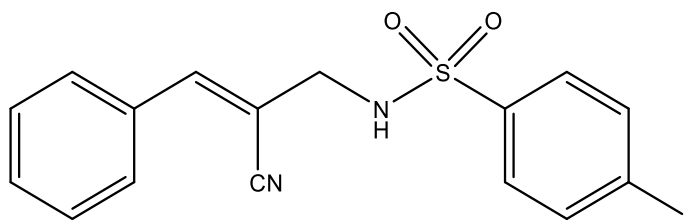
MM: 377,26 g mol⁻¹

Aspecto: Sólido branco

Tf: 145,1-146 °C (145,0 – 145,9°C, TAVARES et al., 2014)

Infravermelho (ATR, $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 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. (Confere com: TAVARES et al., 2014)

Produto: (*Z*)-*N*-(2-ciano-3-fenilalil)4-iodobenzenossulfonamida (**8k**)



FM: C₁₆H₁₃IN₂O₂S

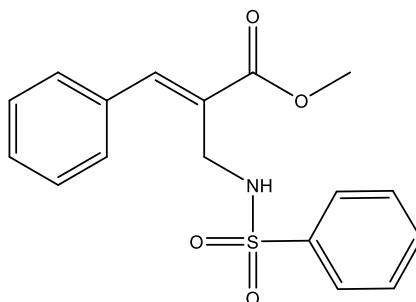
MM: 424,26 g mol⁻¹

Aspecto: Sólido branco

Tf: 145,2-145,6 °C (145,2-145,6 °C, RABELLO et al., 2021a)

Infravermelho (ATR, $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3253, 3057, 2958, 2924, 2854, 2216, 1450, 1414, 1315, 1288, 1138, 1074, 872, 829, 690, 584, 526, 415. (Confere com: Rabello et al., 2021a)

Produto: (*E*)-3-fenil-2-(fenilsulfonamidometil)acrilato de metila (**9e**)



FM: C₁₇H₁₇NO₄S

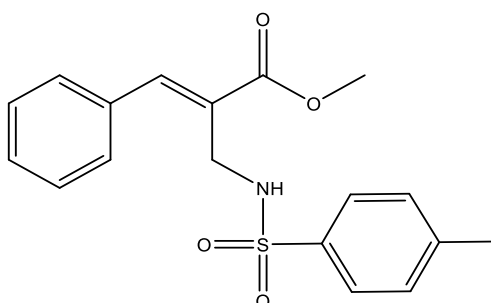
MM: 331,38 g mol⁻¹

Aspecto: Sólido branco

Tf: 102,4-102,7 °C (102,2-102,5 °C, ZANON, 2015)

Infravermelho (ATR, $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3442, 3273, 3058, 2944, 2880, 1706, 1325, 1166, 702, 691, 587, 572. (Confere com: ZANON, 2015)

Produto: (*E*)-3-fenil-2-[(4-metilfenilsulfonamido)metil]acrilato de metila (**9f**)



FM: C₁₈H₁₉NO₄S

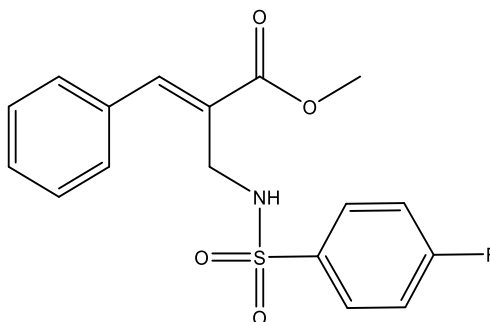
MM: 345,41 g mol⁻¹

Aspecto: Sólido branco

Tf: 114,8-116,1 °C (115,1-116,9 °C, ZANON, 2015)

Infravermelho (ATR, $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3263, 3016, 2935, 1701, 1309, 1239, 1048, 895, 712, 518. (Confere com: ZANON, 2015)

Produto: (*E*)-3-fenil-2-[(4-fluorofenilsulfonamido)metil]acrilato de metila (**9h**)



FM: C₁₇H₁₆FNO₄S

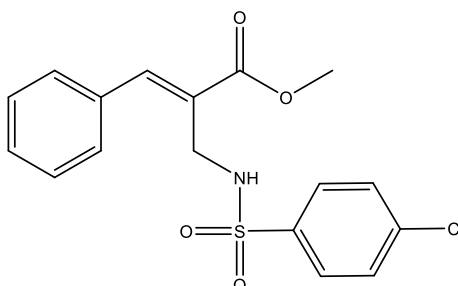
MM: 349,38 g mol⁻¹

Aspecto: Sólido branco

Tf: 70,8-71,5 °C (70,8-71,5 °C, ZANON, 2015)

Infravermelho (ATR, $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3257, 3066, 3030, 3005, 2950, 2842, 1700, 1440, 1338, 1155, 842, 774. (Confere com: ZANON, 2015)

Produto: (*E*)-3-fenil-2-[(4-clorofenilsulfonamido)metil]acrilato de metila (**9i**)



FM: C₁₇H₁₆ClNO₄S

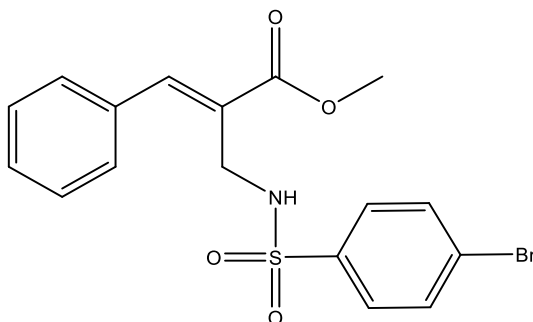
MM: 365,05 g mol⁻¹

Aspecto: Sólido amarelo

Tf: 64,9-66 °C (64,5-66 °C, ZANON, 2015)

Infravermelho (ATR, $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3272, 3080, 3058, 3025, 2948, 2846, 1704, 1332, 1160, 1090, 824, 755. (Confere com: ZANON, 2015)

Produto: (*E*)-3-fenil-2-[(4-bromofenilsulfonamido)metil]acrilato de metila (**9j**)



FM: C₁₇H₁₆BrNO₄S

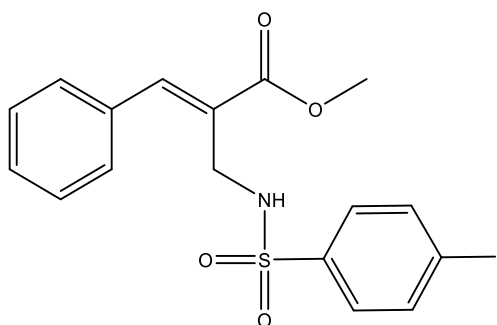
MM: 410,28 g mol⁻¹

Aspecto: Sólido branco

Tf: 89,1-90,2 °C (89,6-90,6 °C, ZANON, 2015)

Infravermelho (ATR, $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3255, 3101, 2991, 2945, 1728, 1638, 1327, 1172, 745, 612, 547. (Confere com: ZANON, 2015)

Produto: (*E*)-3-fenil-2-[(4-iodofenilsulfonamido)metil]acrilato de metila (**9k**)



FM: C₁₇H₁₆I NO₄S

MM: 457,28 g mol⁻¹

Aspecto: Sólido branco

Tf: 103,1-104,8 °C (103,5-104,4 °C, ZANON, 2015)

Infravermelho (ATR, $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3261, 3080, 3048, 2945, 1724, 1320, 1223, 1203, 1164, 734, 609. (Confere com: ZANON, 2015)

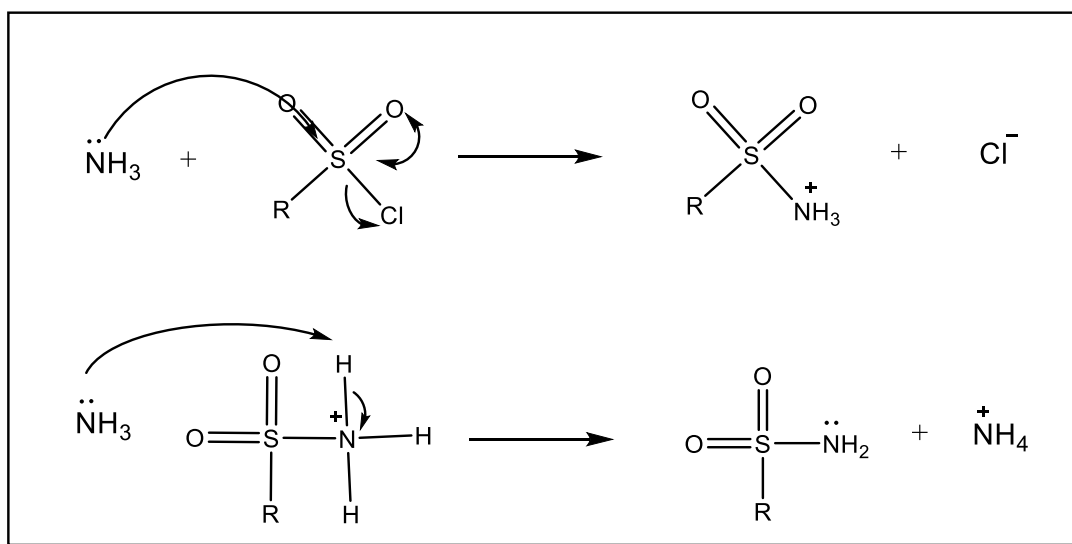
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir, serão discutidos os resultados obtidos para a caracterização de todos os compostos sintetizados. Como os compostos são análogos, para cada classe orgânica um composto servirá como exemplo de caracterização. As figuras dos espectros dos demais compostos encontram-se no apêndice.

3.1 Sulfonamidas primárias

As sulfonamidas são os materiais de partida para ambas as rotas sintéticas desenvolvidas nesse trabalho. Algumas sulfonamidas primárias disponíveis comercialmente foram adquiridas da Sigma-Aldrich. As demais foram preparadas a partir dos seus respectivos cloretos de sulfonila em reação com solução de amônia concentrada. Conforme ilustrado no esquema 6, a reação consiste no ataque nucleofílico da amônia ao centro eletrofílico do cloreto de sulfonila, com a saída do cloreto, que é um bom grupo abandonador. Um segundo equivalente molar de amônia é necessário para remover o próton do cátion intermediário, formando a sulfonamida.

Esquema 6 - Proposta de mecanismo para a formação das sulfonamidas.



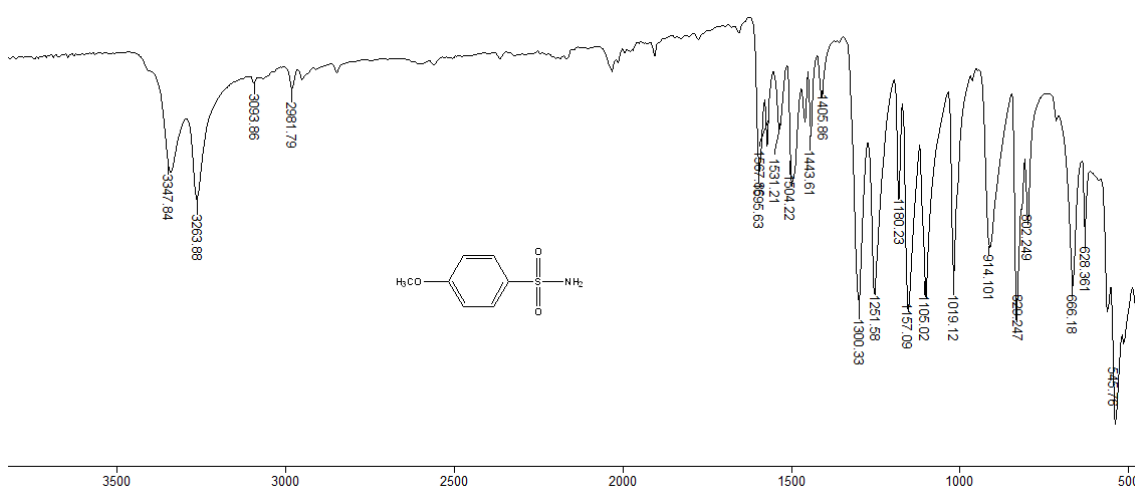
Fonte: Próprio autor

Foi utilizado excesso de amônia nesta síntese para evitar reações laterais do cloreto de sulfonila com água, o que geraria ácido sulfônico, reduzindo o rendimento da reação.

Como as sulfonamidas utilizadas não são inéditas, sua caracterização foi feita pela comparação de temperaturas de fusão e das bandas observadas no infravermelho com dados disponíveis na literatura (ALVES, 2009; CUNHA, 2008; LINDEMANN, 2004, GOWDA et al., 2022).

A figura a seguir mostra, como exemplo, o espectro obtido para a 4-metoxibenzenossulfonamida (grupo R= **g**), onde podem se observar as bandas de estiramento simétrico e assimétrico de ligações N-H em 3348 e 3264 cm^{-1} , além de bandas de estiramento simétrico e assimétrico das ligações do grupo SO_2 em 1300 e 1157 cm^{-1} . Os demais espectros das sulfonamidas encontram-se no apêndice.

Figura 6 - Espectro no infravermelho da 4-metoxibenzenossulfonamida (ATR).

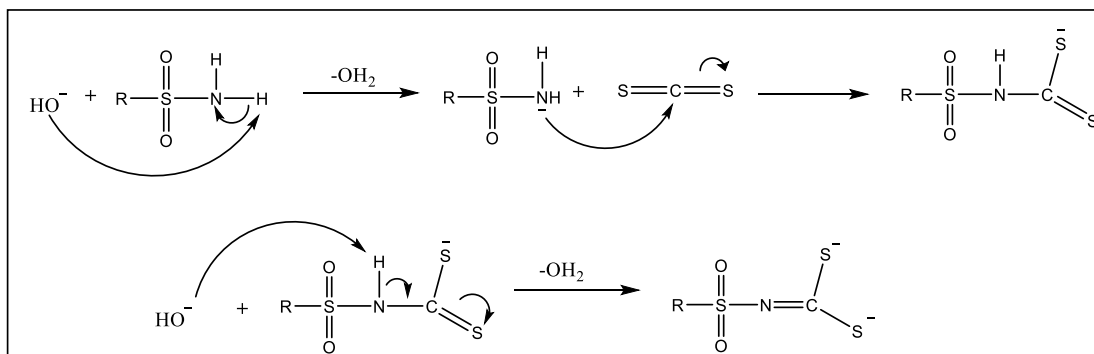


Fonte: Próprio autor

3.2 N-R-sulfonilditiocarbimatos de potássio

Os ditiocarbimatos de potássio utilizados neste trabalho não são inéditos e sua síntese seguiu procedimentos descritos na literatura (HARTKE, 1966; FRANCA et al., 2006; CUNHA et al., 2010; HUMMEL and KORN, 1989; AMIM et al., 2008; SINGH et al., 2010). Foram preparados a partir das sulfonamidas primárias correspondentes em reação com dissulfeto de carbono, em meio básico, como ilustra o esquema a seguir.

Esquema 7 - Proposta de mecanismo para a formação dos ânions N-R-sulfonilditiocarbimatos.

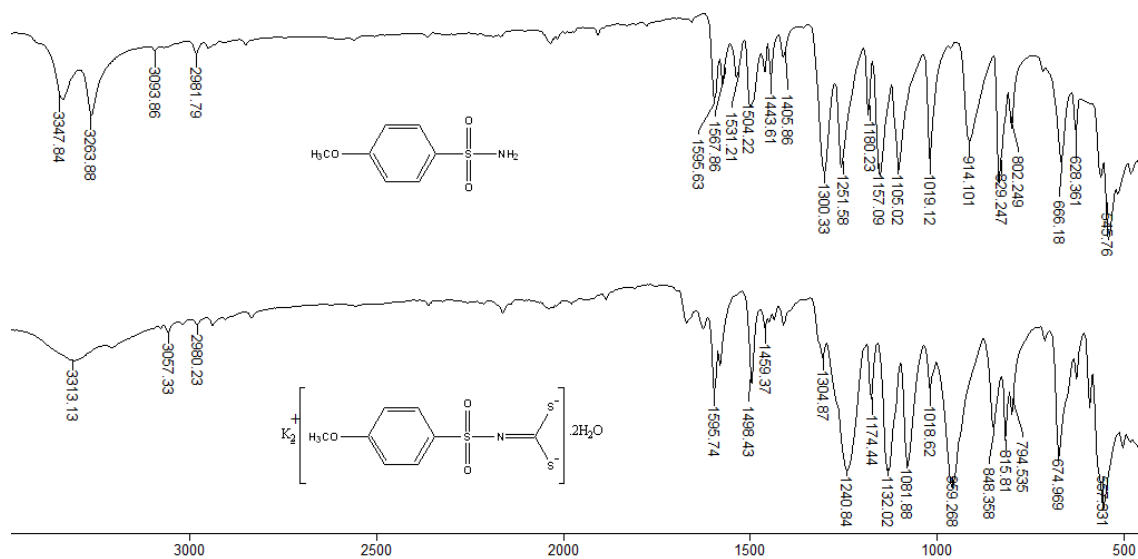


Fonte: Próprio autor

Na primeira etapa da reação, a base abstrai um próton do grupamento amino da sulfonamida, resultando em um nitrogênio rico em elétrons, sendo portanto, um bom nucleófilo para atacar o centro eletrofílico do dissulfeto de carbono, tendo como produto o ditiocarbamato correspondente. O segundo equivalente de base abstrai mais um próton do ânion formado, tendo como produto o diânion ditiocarbimato (Esquema 7).

Todos os ditiocarbimatos sintetizados foram caracterizados por seus espectros no infravermelho em comparação com dados da literatura (HARTKE, 1966; FRANCA et al., 2006; CUNHA et al., 2010; HUMMEL and KORN, 1989; AMIM et al., 2008; SINGH et al., 2010) e também por comparação com os espectros das sulfonamidas precursoras. Como exemplo de caracterização, na Figura 7 nota-se uma modificação na região entre 3200 e 3500 cm^{-1} ao se compararem os espectros do 4-metoxifenilditiocarbimato de potássio com o da sulfonamida precursora. Duas bandas características de estiramento de ligação N-H de sulfonamida primária dão lugar a uma banda larga de absorção referente a estiramento de O-H, indicando a hidratação do ditiocarbimato. Duas novas bandas intensas aparecem no espectro do ditiocarbimato. Uma delas é referente ao estiramento de ligação C=N em 1241 cm^{-1} e, a outra, ao estiramento de ligação CS_2 em 959 cm^{-1} .

Figura 7 - Comparação dos espectros no infravermelho da 4-metoxibenzenossulfonamida e do 4-metoxifenilditiocarbimato de potássio di-hidratado (ATR).

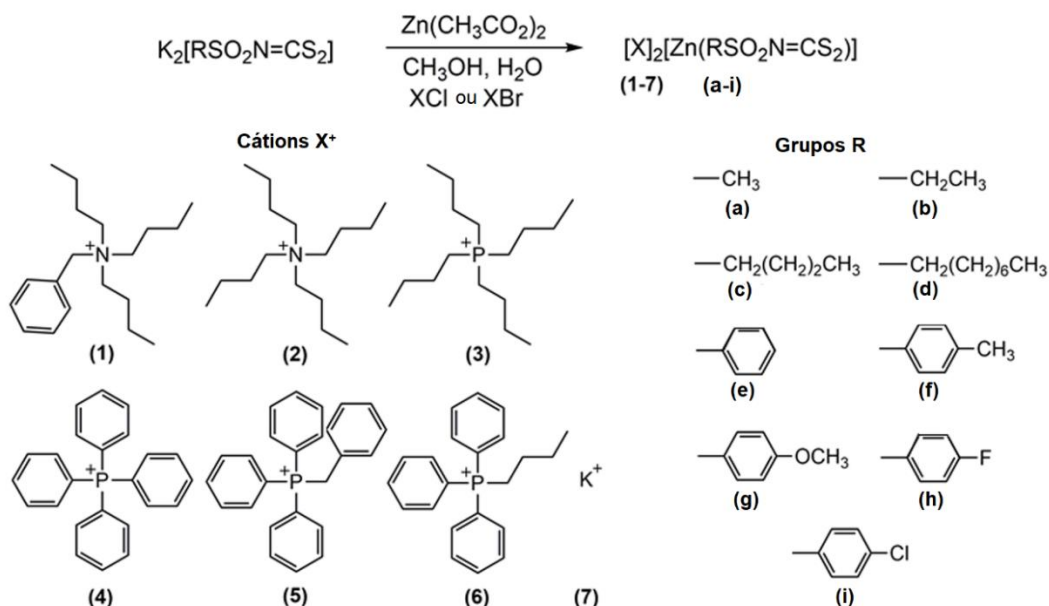


Fonte: Próprio autor

3.3 Sais de *N*-R-sulfonilditiocarbimatos de zinco

Os sais de bis(*N*-R-sulfonilditiocarbimato)zincato(II) sintetizados, foram preparados em metanol:água 1:1(v/v) a partir de dois equivalentes do ditiocarbimato de potássio apropriado e um equivalente de acetato de zinco. Os sais de potássio dos complexos assim obtidos são de difícil purificação, uma vez que, assim como os sais de potássio dos ligantes, são solúveis em água. Assim, os ânions complexos obtidos foram isolados, em sua maioria, na forma de sais pela adição de dois equivalentes de cloretos ou brometos de amônio ou fosfônio tetrassubstituídos. Em apenas um dos casos (**7f**), o sal de potássio foi isolado com pureza suficiente para sua caracterização e utilização nos ensaios biológicos.

Esquema 8 - Reação de formação dos sais complexos de zinco(II).

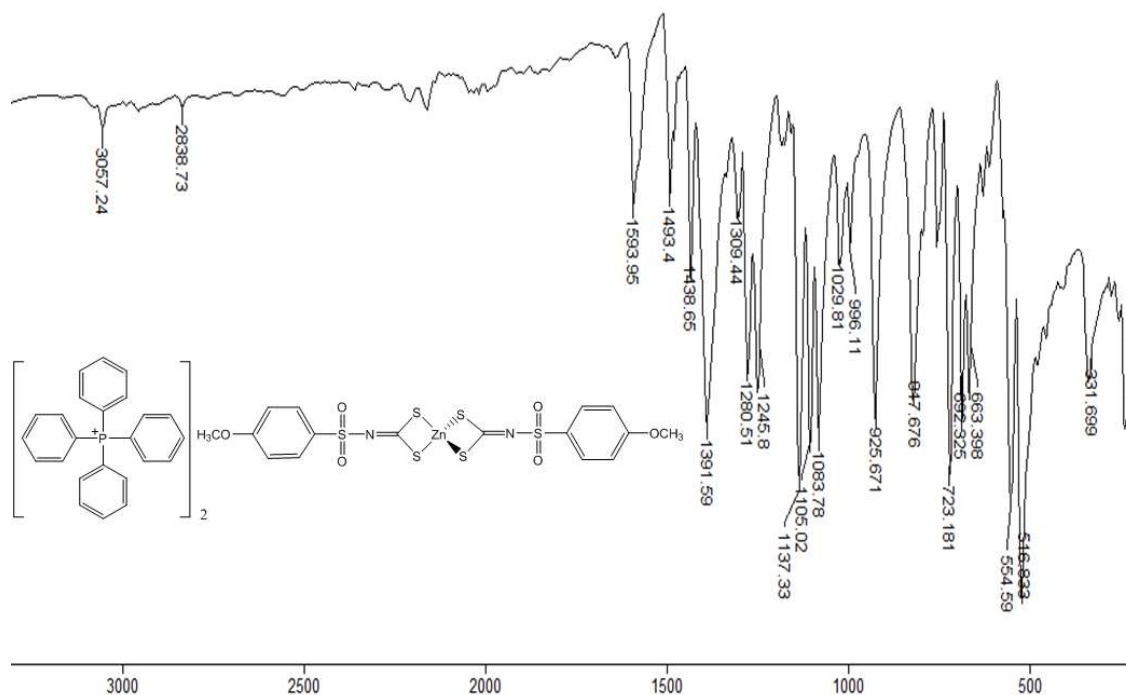


Fonte: Próprio autor

Dentre os sais complexos sintetizados, 32 são inéditos (**1a, 3a, 5a, 6a, 1b, 3b, 5b, 6b, 1c, 1d, 2d, 3d, 5d, 6d, 1e, 1f, 3f, 5f, 6f, 7f, 1g, 2g, 3g, 4g, 5g, 6g, 1h, 3h, 5h, 1i, 3i e 5i**). Esses compostos são, em sua maioria, sólidos brancos (com exceção dos sais **3a, 3b, 6b, 1d, 3d, 6d, 3f, 3g, 3h e 3i** que são líquidos à temperatura ambiente) e foram caracterizados por espectroscopias na região do infravermelho, RMN de 1H e ^{13}C e por análises elementares de C, H, N e Zn.

Para exemplificar as análises por espectroscopia no infravermelho dos sais complexos de zinco, a Figura 8 mostra o espectro de **4g**.

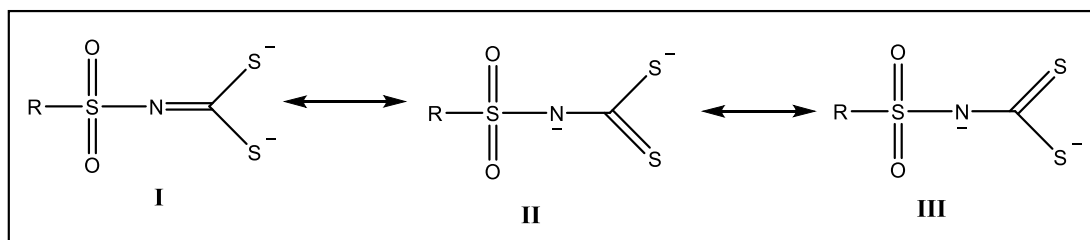
Figura 8 - Espectro no infravermelho de bis(4-metoxifenilditiocarbimato)zincato(II) de tetrafenilfosfônio (**4g**) (ATR).



Fonte: Próprio autor

O espectro no infravermelho do composto **4g** apresenta bandas em 3057 e 2839 cm^{-1} referentes a estiramentos de $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$ (anéis aromáticos) e $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ (grupo OCH_3), respectivamente. A banda de estiramento de ligação $\text{C}=\text{N}$ foi observada em 1392 cm^{-1} , em maior número de onda que no espectro do ditiocarbimato de potássio precursor (1234 cm^{-1}). Este fato confirma a formação dos complexos e pode ser explicado pelo aumento da contribuição da estrutura de deslocalização de elétrons **I** (esquema 9) onde a ligação $\text{C}=\text{N}$ tem maior caráter de dupla, com maior densidade de carga negativa sobre os átomos de enxofre para a ligação com o metal. Confirma esta hipótese o deslocamento contrário para a banda de estiramento do grupo CS_2 , pois as ligações C-S diminuem seu caráter de dupla ligação com a complexação do ditiocarbimato ao metal. De fato, esta banda passa de 956 cm^{-1} , no espectro do ligante, para 926 cm^{-1} no do complexo.

Esquema 9 - Deslocalização eletrônica no ditiocarbimato (Estruturas canônicas).



Fonte: Adaptado de Oliveira et al., 2002.

Outra banda importante nos espectros dos complexos de zinco com ditiocarbimatos é a de estiramento da ligação Zn-S, que pode ser observada em 332 cm^{-1} no espectro de **4g**. São observadas, ainda, bandas do grupo SO_2 em torno de 1245 e 1135 cm^{-1} .

A tabela 6 lista os números de onda observados nos espectros dos sais inéditos relacionados a esses estiramentos de importância diagnóstica.

Tabela 6 - Principais bandas observadas nos espectros vibracionais dos novos sais do complexo de zinco.

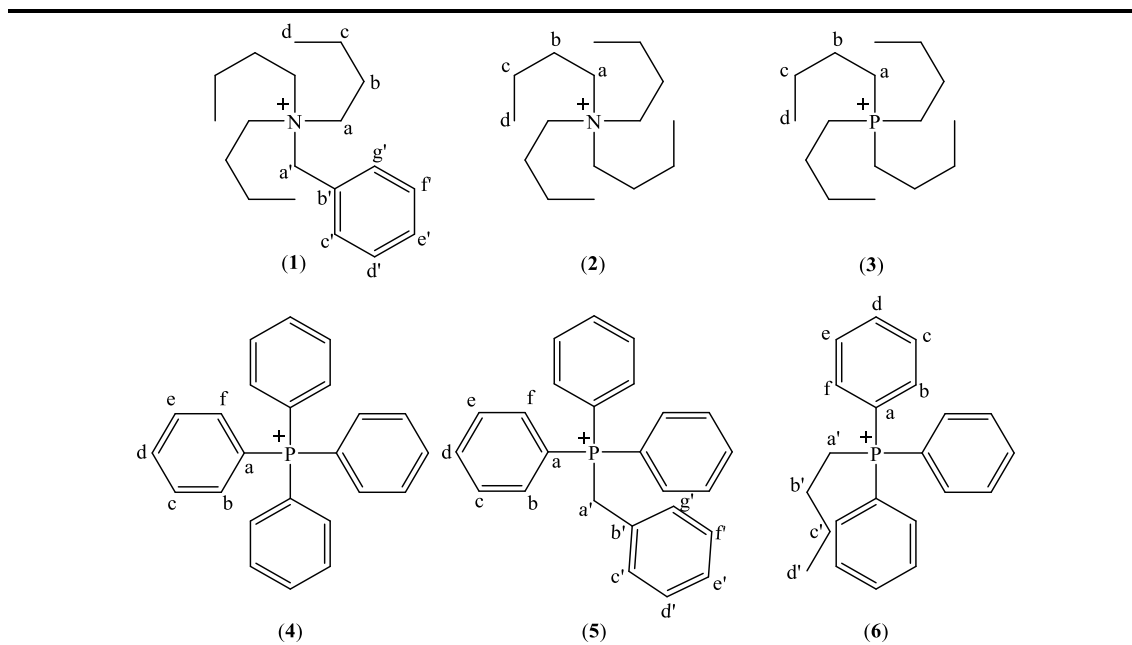
Sais	($\nu_{\text{C=N}}$)	(ν_{asSO_2})	(ν_{symSO_2})	(ν_{asCS_2})	(ν_{ZnS})
1a	1365	1266	1112	931	328
3a	1374	1272	1127	930	330
5a	1373	1270	1109	939	340
6a	1373	1270	1112	923	328
1b	1365	1262	1112	935	328
3b	1374	1260	1119	930	338
5b	1378	1260	1107	926	322
6b	1381	1261	1110	928	317
1c	1396	1251	1109	931	320
1d	1378	1268	1119	930	334
2d	1382	1264	1115	934	338
3d	1382	1272	1119	930	334
5d	1393	1264	1107	946	322
6d	1382	1264	1111	926	330
1e	1362	1272	1138	934	319
1f	1362	1268	1138	938	326

3f	1361	1262	1132	934	312
6f	1366	1272	1138	930	326
7f	1368	1252	1136	945	334
1g	1385	1251	1132	923	312
2g	1378	1252	1139	930	330
3g	1370	1252	1136	927	336
4g	1392	1246	1138	938	330
5g	1370	1248	1138	934	338
6g	1373	1254	1137	928	336
1h	1361	1278	1140	935	332
3h	1369	1278	1148	939	336
5h	1369	1274	1140	931	336
1i	1366	1269	1141	936	340
3i	1366	1272	1148	939	340
5i	1373	1270	1140	939	340
6i	1365	1274	1144	939	340

Fonte: Próprio autor

Os dados de RMN ^1H coletados dos espectros dos sais estão resumidos nas tabelas 7 e 8. Os valores de deslocamento químicos dos ânions complexos são bastante semelhantes aos observados nos espectros dos ligantes livres (HARTKE, 1966; FRANCA et al., 2006; CUNHA et al., 2010; HUMMEL and KORN, 1989; AMIM et al., 2008; SINGH et al., 2010). Os sinais dos cátions foram observados em valores de deslocamento químicos esperados.

Tabela 7 - Valores médios de sinais de RMN de ^1H atribuídos aos cátions **1-6** nos espectros dos novos sais de zinco-ditiocarbimato.



Cátions	Deslocamentos químicos de RMN ^1H												
	Ha	Hb	Hc	Hd	He	Hf	Ha'	Hb'	Hc'	Hd'	He'	Hf'	Hg'
1	3,1 t (8,4)	1,7 m	1,4 sext (7,2)	0,96 t (7,3)	-	-	4,6 s	-	7,5 m	7,5 m	7,5 m	7,5 m	7,5 m
2	3,1 m	1,6 m	1,3 sext (7)	0,96 t (7)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3	2,3 m	1,5 m	1,5 m	0,95 t (7)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4	-	7,7 m	7,7 m	8,0	7,7 m	7,7 m	-	-	-	-	-	-	-
5	-	7,6 m	7,6 m	7,6 m	7,6 m	7,6 m	4,9 d (14)	-	6,9 m	7,1 m	7,1 m	7,1 m	6,9 m
6	-	7,7 m	7,7 m	7,7 m	7,7 m	7,7 m	3,5 m	1,5 m	1,5 m	0,9 t (6,5)	-	-	-

Fonte: Próprio autor

Tabela 8 - Valores médios de sinais de RMN de ^1H atribuídos aos ânions **A-I** nos espectros dos novos sais de zinco-ditiocarbimato.

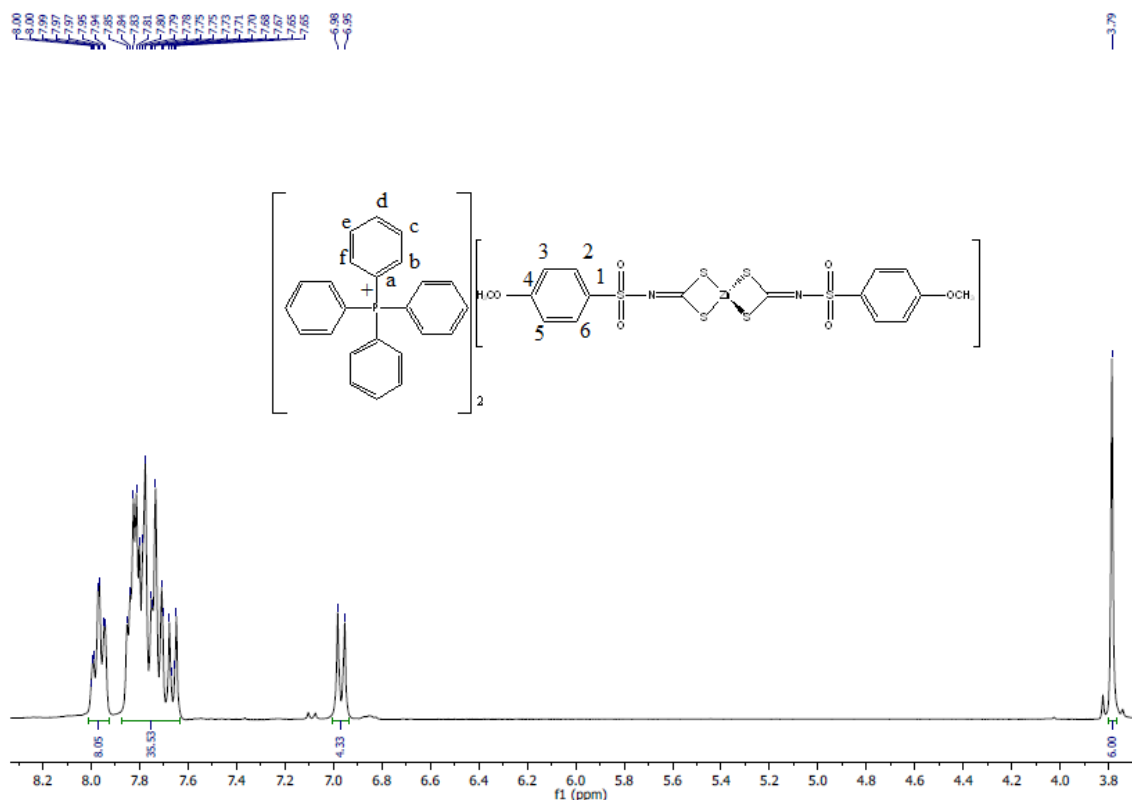
Ânions	Deslocamentos químicos de RMN ^1H								
	H1	H2	H3	H4	H5	H6	H7	H8	H9
	multiplicidade (J em Hz)								
a	3,0 s	-	-	-	-	-	-	-	-
b	3,2 q (7,4)	1,2 t (7,4)	-	-	-	-	-	-	-
c	3,1-3,2 m	1,5-1,8 m	1,2-1,4 m	0,9 t (8,5)	-	-	-	-	-
d	3,0-3,1 m	1,7 m	1,2-1,5 m	1,2-1,5 m	1,2-1,5 m	1,2-1,5 m	1,2-1,5 m	0,8-0,9 m	-
e	-	7,7 d (7,2)	7,3 m	7,3 m	7,3 m	7,7 d (7,2)	-	-	-
f	-	7,6 d (8,0)	7,2 d (8,0)	-	7,2 d (8,0)	7,6 d (8,0)	-	-	2,3 s
g	-	7,7 d (8,0)	7,0 d (8,0)	-	7,0 d (8,0)	7,7 d (8,0)	-	-	3,8 s
h	-	7,7-7,8 m	7,2-7,3 m	-	7,2-7,3 m	7,7-7,8 m	-	-	-
i	-	7,5 d (8,2)	7,7 d (8,2)	-	7,7 d (8,2)	7,5 d (8,2)	-	-	-

Fonte: Próprio autor

A figura 9 mostra, como exemplo, o espectro de RMN de ^1H do composto **4g**. É possível observar em aproximadamente $\delta 3,8$ um simpleto referente aos hidrogênios do grupo OCH_3 . O duplete em torno de $\delta 6,97$ ($J=9$ Hz) pode ser atribuído aos hidrogênios aromáticos H-3, H-5 e, outro em torno de $\delta 7,67$ é referente aos hidrogênios H-2 e H-6. Este último duplete aparece parcialmente superposto aos

sinais do cátion tetrafenilfosfônio, no espectro de **4g**. Os demais sinais na região dos aromáticos entre δ 7,6 e 8,0 são referentes ao cátion tetrafenilfosfônio. As imagens dos espectros de RMN de ^1H dos demais sais inéditos encontram-se no apêndice.

Figura 9 - Sinais de RMN de ^1H observados no espectro do sal **4g**.

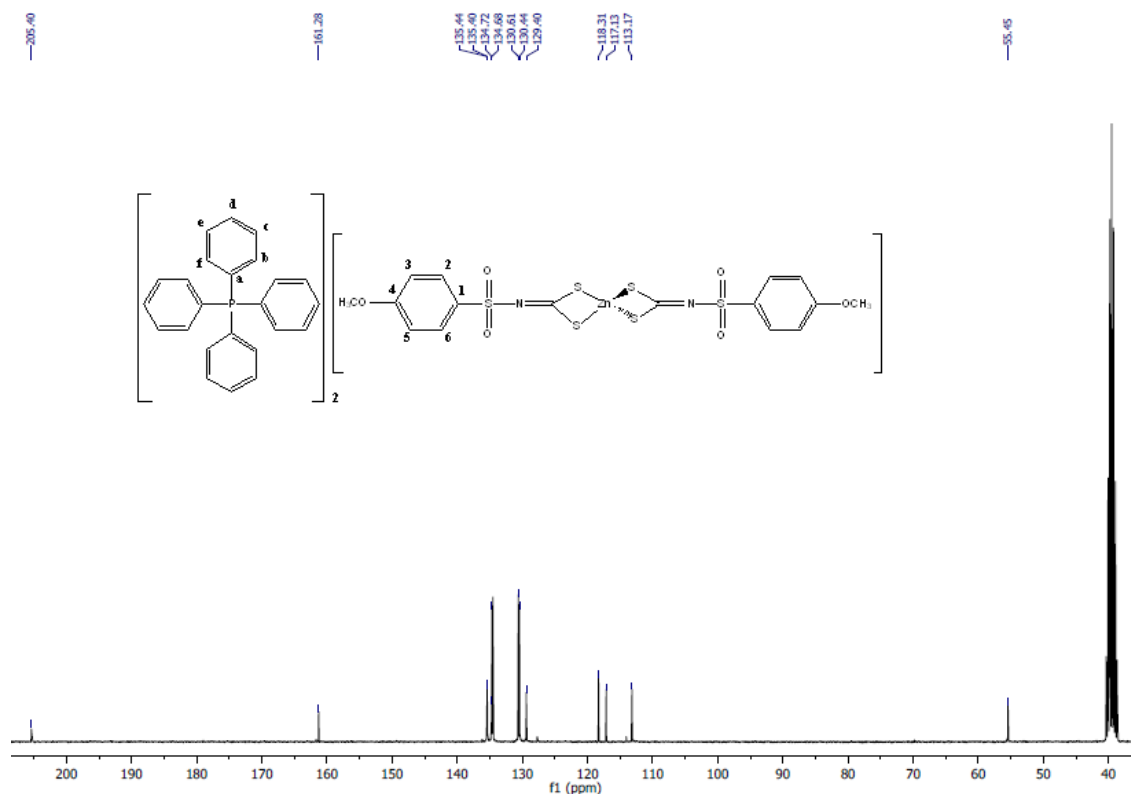


Fonte: Próprio autor

No espectro de RMN de ^{13}C de **4g** (Figura 10), os sinais do cátion tetrafenilfosfônio aparecem como dupletos com valores de J característicos, devido ao acoplamento carbono-fósforo: δ 117,7 ($J=88,6$ Hz, Cd), δ 130,5 ($J=12,7$ Hz, Ce e Cc), δ 134,6 ($J=10,4$ Hz, Cb) e δ 135,4 ($J=3$ Hz Ca). Em relação ao ânion complexo, o sinal em torno de δ 205, devido ao carbono C=N, foi observado em menor deslocamento químico, quando comparado com seu ditiocarbimato precursor (δ 224,5), o que também está de acordo com o aumento da importância da estrutura **I** (esquema 8) com a complexação. Logo em seguida, observa-se um sinal em aproximadamente δ 161 referente ao carbono C4. O sinal de C-1 está parcialmente superposto aos sinais do cátion tetrafenilfosfônio no espectro de **4g**, dificultando sua localização. Em δ 129 e 113 aparecem os sinais aromáticos de C2,C6 e C3,C5. O

sinal do carbono do grupo OCH_3 pode ser visto em δ 55,4, tanto no espectro do complexo como no do ligante livre (SINGH et al., 2010)

Figura 10 - Espectro de RMN de ^{13}C do sal complexo de zinco **4g**.



Fonte: Próprio autor

As tabelas a seguir apresentam os valores médios de deslocamentos químicos observados nos espectros de RMN de ^{13}C contendo os mesmos cátions (tabela 9) ou os mesmos ânions (tabela 10 e 11). Os espectros de cada sal inédito encontram-se no apêndice.

Tabela 9 - Os valores médios dos sinais de RMN ^{13}C atribuídos aos cátions **1-6** nos espectros dos novos sais de zinco-ditiocarbimato.

Cátions	Deslocamentos químicos ^{13}C												
	Ca	Cb	Cc	Cd	Ce	Cf	Ca'	Cb'	Cc'	Cd'	Ce'	Cf'	Cg'
1	58	24	19	14	-	-	62	127	129	133	131	133	129
2	58	23	19	14	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3	18	24	23	13	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4	117	130	134	135	134	130	-	-	-	-	-	-	-
5	117	130	134	135	134	130	30	127	129	129	131	129	129
6	118	130	134	135	134	130	20	23	24	13	-	-	-

Fonte: Próprio autor

Tabela 10 - Deslocamentos químicos médios de RMN ^{13}C atribuídos aos ânions zinco-ditiocarbimato dos novos sais contendo grupos R alifáticos (ppm).

Ânions (Grupos R)	Deslocamento químico de RMN ^{13}C									
	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	CN	
a	39	-	-	-	-	-	-	-	-	208
b	46	8	-	-	-	-	-	-	-	208
c	51	25	21	13	-	-	-	-	-	208
d	51	31	29	29	28	23	22	14	-	205

Fonte: Próprio autor

Tabela 11 - Deslocamentos químicos médios de RMN ^{13}C atribuídos aos ânions zinco-ditiocarbimato dos novos sais contendo grupos R aromáticos (ppm).

Ânions (Grupos R)	Deslocamento químico de RMN ^{13}C					
	C1	C2, C6	C3, C5	C4	CH ₃	CN
e	143	127	128	131	-	209
f	141	129	127	140	21	206
g	135	129	113	161	55	206
h	139	130	115	164	-	207
i	136	129	130	142	-	208

Fonte: Próprio autor

3.4 Determinação da pureza

Os sais complexos de zinco inéditos, ainda foram caracterizados por espectroscopia de absorção atômica, análise elementar e temperaturas de fusão, para assim estimar seu nível de pureza.

A tabela a seguir mostra as faixas de temperatura de fusão de todos os sais complexos de zinco sintetizados. Como pode ser observado, as faixas de fusão estreitas indicam bom grau de pureza dos compostos.

Tabela 12 - Tabela com as faixas de fusão (Tf) dos novos sais complexos de zinco sintetizados.

Sal	Tf (°C)	Sal	Tf (°C)	Sal	Tf (°C)
1a	95,1-96	3d	*	3g	*
3a	*	5d	48,2-49,1	4g	140,1-140,9
5a	58,5-59,1	6d	*	5g	95,3-96,1
6a	61,2-61,8	1e	55,9-56,6	6g	69,5-70,6
1b	105,1-106,5	1f	39,1-40,2	1h	40,1-40,6
3b	*	3f	*	3h	*
5b	67,7-68,1	5f	87,9-89	5h	71,2-72,3
6b	*	6f	74,7-75,5	1i	38,9-39,7
1c	55,1-55,8	7f	155,8-157,3	3i	*
1d	*	1g	116,1-116,8	5i	91,3-92,7
2d	124,4-125,3	2g	95,3-95,9	6i	65,5-66,8

*Compostos líquidos à temperatura ambiente (25-30 °C).

Fonte: Próprio autor

A maioria desses sais sintetizados possuem temperaturas de fusão abaixo de 100 °C o que os caracterizam como líquidos iônicos (GHANDI, 2014). É interessante notar que alguns desses, são líquidos à temperatura ambiente e esse comportamento foi observado com maior frequência com os sais que contém os cátions **3** e **6**.

Os novos compostos também foram submetidos a análises elementares de C, H, N e Zn confirmação de pureza e das fórmulas propostas. A tabela 13 resume os

resultados e os compara com os valores teóricos calculados. Em todos os casos, o erro ficou abaixo de 5%.

Tabela 13. Valores experimentais (exp) e teóricos (calc) de análises elementares de C, H, N e Zn dos novos sais.

Compostos	C _{calc.} (C _{exp})%	H _{calc.} (H _{exp})%	N _{calc.} (N _{exp})%	Zn _{calc.} (Zn _{exp})%
1a	52,72 (52,69)	7,80 (7,59)	5,86 (5,75)	6,83 (6,77)
3a	46,86 (46,70)	8,52 (8,49)	3,04 (3,10)	7,09 (6,94)
5a	58,40 (58,62)	4,54 (4,49)	2,52 (2,45)	5,89 (5,74)
6a	55,29 (55,27)	5,22 (5,21)	2,69 (2,51)	6,27 (6,13)
1b	53,66 (53,04)	7,98 (7,87)	5,69 (5,57)	6,64 (6,63)
3b	48,01 (48,67)	8,69 (8,71)	2,95 (2,90)	6,88 (6,94)
5b	59,07 (58,95)	4,77 (4,61)	2,46 (2,36)	5,74 (5,86)
6b	56,09 (55,36)	5,46 (5,36)	2,62 (2,54)	6,11 (5,93)
1c	55,38 (54,53)	8,33 (8,16)	5,38 (5,29)	6,28 (6,13)
3c	50,10 (49,81)	9,01 (9,12)	2,78 (2,80)	6,49 (6,42)
5c	60,31 (59,99)	5,23 (5,34)	2,34 (2,30)	5,47 (5,39)
6c	57,56 (57,55)	5,90 (6,02)	2,49 (2,42)	5,80 (5,72)
1d	58,33 (57,87)	8,92 (8,89)	4,86 (4,86)	5,67 (5,36)
2d	55,34 (54,56)	9,87 (9,77)	5,16 (4,58)	6,02 (6,20)
3d	53,66 (54,12)	9,55 (9,44)	2,50 (2,37)	5,84 (5,76)
5d	62,49 (61,78)	6,02 (5,94)	2,14 (2,08)	5,00 (5,11)
6d	60,10 (59,46)	6,67 (6,58)	2,26 (2,21)	5,28 (5,21)
1e	57,78 (57,65)	7,27 (7,19)	5,18 (4,97)	6,05 (5,95)
3e	52,78 (52,92)	7,90 (8,10)	2,68 (2,60)	6,25 (5,98)
5e	62,25 (60,86)	4,41 (4,50)	2,27 (2,30)	5,29 (5,10)
6e	59,71 (58,09)	5,01 (4,89)	2,40 (2,37)	5,60 (5,51)
1f	58,48 (58,30)	7,45 (7,39)	5,05 (5,03)	5,90 (5,77)
3f	53,63 (53,97)	8,06 (7,96)	2,61 (2,48)	6,08 (5,88)
5f	62,77 (62,19)	4,63 (4,58)	2,22 (2,09)	5,18 (5,03)
6f	60,31 (59,19)	5,23 (5,15)	2,34 (2,23)	5,47 (5,31)
7f	30,30 (29,78)	2,23 (2,30)	4,42 (4,34)	10,31 (10,10)
1g	56,84 (56,81)	7,24 (7,21)	4,91 (4,82)	5,73 (5,71)
2g	53,73 (52,43)	8,08 (7,94)	5,22 (5,13)	6,09 (5,98)
3g	52,08 (51,89)	7,83 (7,79)	2,53 (2,50)	5,91 (5,87)
4g	60,68 (59,63)	4,30 (4,17)	2,21 (2,22)	5,16 (5,08)
5g	61,22 (60,31)	4,51 (4,39)	2,16 (2,14)	5,05 (5,01)
6g	58,74 (57,37)	5,09 (5,03)	2,28 (2,25)	5,33 (5,10)
1h	55,92 (55,66)	6,86 (6,76)	5,02(4,99)	5,85 (5,86)
3h	51,02 (50,94)	7,45 (7,37)	2,59 (2,42)	6,04 (6,24)
5h	60,49 (60,20)	4,12 (4,18)	2,20 (2,12)	5,14 (4,99)
1i	54,32 (54,09)	6,66 (6,49)	4,87 (4,89)	5,69 (5,78)
3i	49,52 (50,11)	7,23 (7,22)	2,51 (2,59)	5,86 (5,77)
5i	58,96 (58,16)	4,02 (4,00)	2,15 (2,09)	5,01 (5,12)

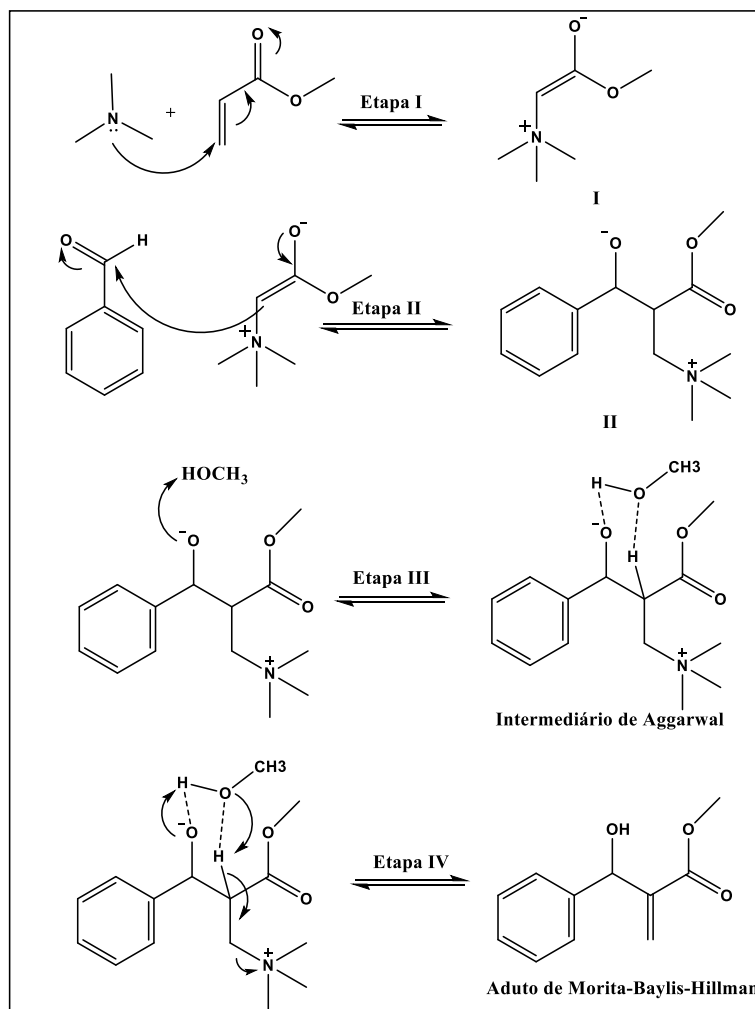
6i	56,38 (56,45)	4,57 (4,55)	2,27 (2,37)	5,29 (5,11)
-----------	---------------	-------------	-------------	-------------

Fonte: Próprio autor

3.5 Síntese de alilsulfonamidas

Para a síntese das alilsulfonamidas, foi necessário preparar outros intermediários sintéticos. A primeira etapa consistiu em uma reação de Morita-Baylis-Hillman (MBH) entre o benzaldeído e alquenos com grupos retiradores de elétrons (acrilato de metila ou acrilonitrila) (BASAVIAH; VEERARAGHAVIAH, 2012). A reação foi catalisada por trimetilamina (Me_3N). O mecanismo desta reação (Esquema 10) consiste primeiramente, em uma adição de Michael do catalisador (trimetilamina) ao sistema α,β -insaturado (acrilato de metila, por exemplo), considerada a etapa lenta da reação, gerando o intermediário *zwitteriônico* **I**. Este intermediário gera um carbono bastante nucleofílico que, em contato com o aldeído, cujo carbono da carbonila é bastante eletrofílico, gera o intermediário alcóxido **II**, via condensação aldólica. O intermediário **II** é estabilizado pelo metanol, solvente utilizado na reação, formando um intermediário de seis membros denominado intermediário de Aggarwal. Após uma rápida transferência de prótons e eliminação da trimetilamina, forma-se o aduto de MBH (COELHO e ALMEIDA, 2000).

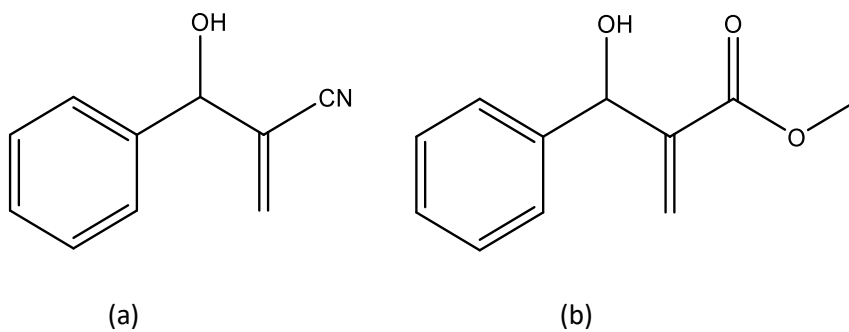
Esquema 10 - Proposta de mecanismo de formação de um aduto de MBH.



Fonte: Adaptado de COELHO e ALMEIDA, 2000.

Foram obtidos adutos de MBH a partir de benzaldeído com acrilonitrila (Figura 11a) e acrilato de metila (Figura 11b).

Figura 11 - Estruturas dos adutos de Morita-Baylis-Hillman preparados.

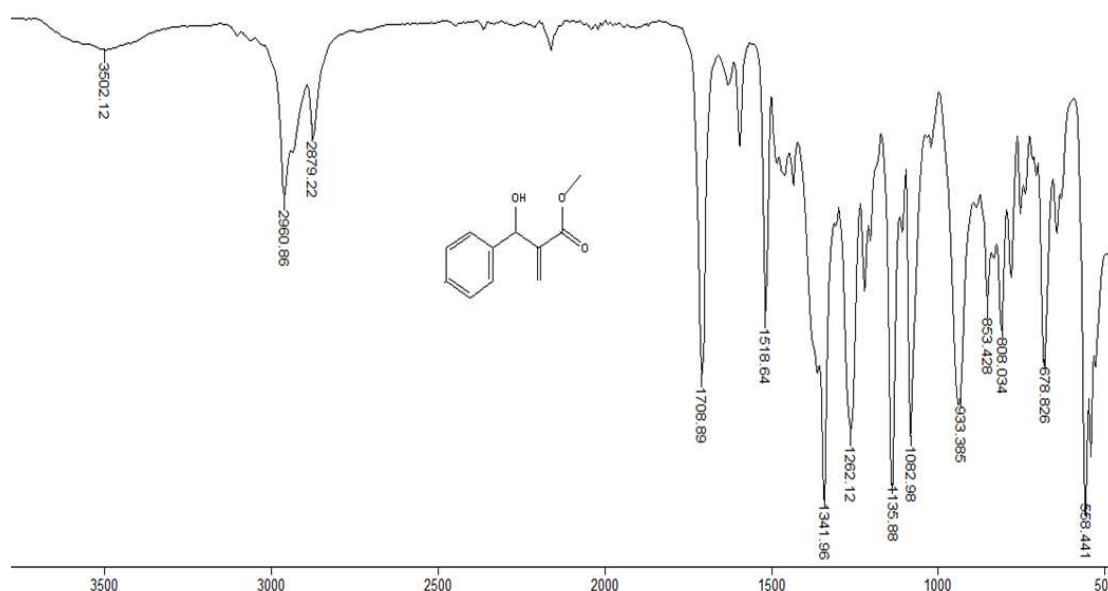


Fonte: Próprio autor

Os adutos de MBH foram purificados por cromatografia em coluna de sílica. Os procedimentos foram adaptados a partir de reações semelhantes descritas na literatura (CAI et al., 2002). Como os adutos não são inéditos, sua caracterização foi feita através da espectroscopia no IV comparando com dados da literatura (TAVARES et al., 2014; CAI et al., 2002).

O espectro no infravermelho do aduto que contém o grupo éster (Figura 12) apresenta uma banda larga em 3502 cm^{-1} referente ao estiramento de ligação O-H. As bandas de estiramento de ligação $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$ na região acima de 3000 cm^{-1} estão sobrepostas com as bandas de estiramento simétrico e assimétrico de ligações $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ ($3000\text{-}2879\text{ cm}^{-1}$). A banda de estiramento de ligação $\text{C}=\text{O}$ da carbonila foi observada em 1709 cm^{-1} , em região típica dos ésteres conjugados. Todos esses valores estão de acordo com o esperado para esses grupos funcionais e conferem com os dados da literatura (AMARANTE, CAVALLARO e COELHO, 2011; CAI et al., 2002).

Figura 12 - Espectro do aduto de MBH com grupo éster no infravermelho (ATR).

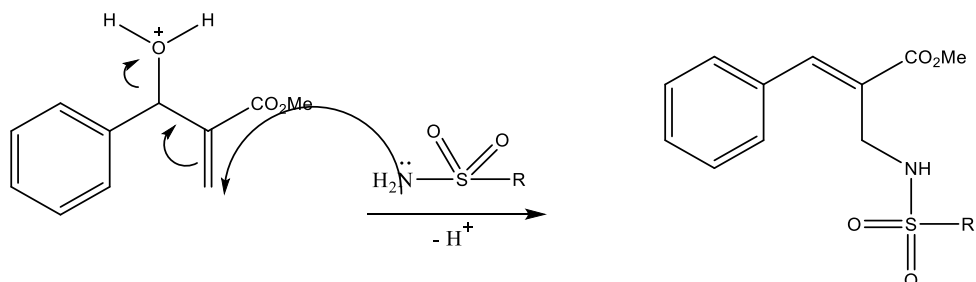


Fonte: Próprio autor

A síntese das aliilsulfonamidas, parte do aduto de Morita-Baylis-Hillman com a sulfonamida apropriada. A primeira etapa do mecanismo consiste na protonação do grupo hidroxila do aduto, por uma molécula de ácido sulfúrico. Em seguida, ocorre o

ataque do par de elétrons do nitrogênio da sulfonamida à ligação C=C metilênica (Esquema 11), com a eliminação de uma molécula de água.

Esquema 11 - Mecanismo geral de formação das alilsulfonamidas.

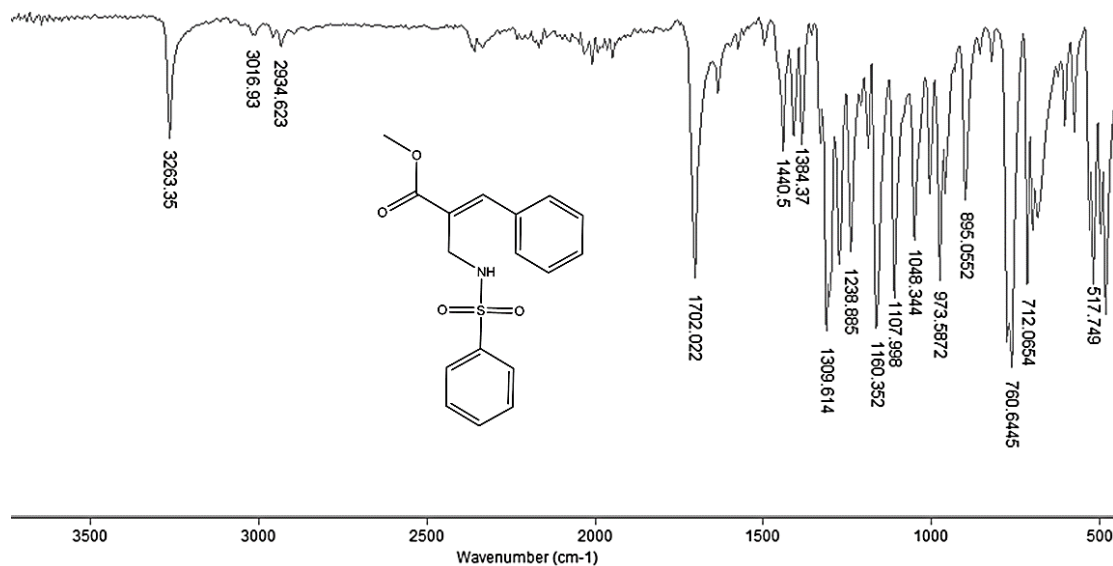


Fonte: Próprio autor

Como as alilsulfonamidas não são inéditas, elas foram caracterizadas por espectroscopia no infravermelho em comparação com dados da literatura (TAVARES et al., 2014; ZANON, 2015)

A figura 13 mostra o espectro no IV da alilsulfonamida **9e**, onde é possível observar a banda em 3263 cm^{-1} , referente ao estiramento da ligação N-H. As bandas em 3017 e 2935 cm^{-1} , são devidas aos estiramentos de ligação $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$ e $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$, respectivamente. A banda de carbonila típica de ésteres conjugados presente no espectro do aduto de MBH precursor (1709 cm^{-1} , figura 12) permanece, com um pequeno deslocamento para 1702 cm^{-1} , indicando que a função éster foi preservada durante a reação. Bandas de estiramento simétrico e assimétrico de SO_2 1160 e 1310 cm^{-1} respectivamente, também são observadas, confirmando a presença do fragmento derivado da sulfonamida.

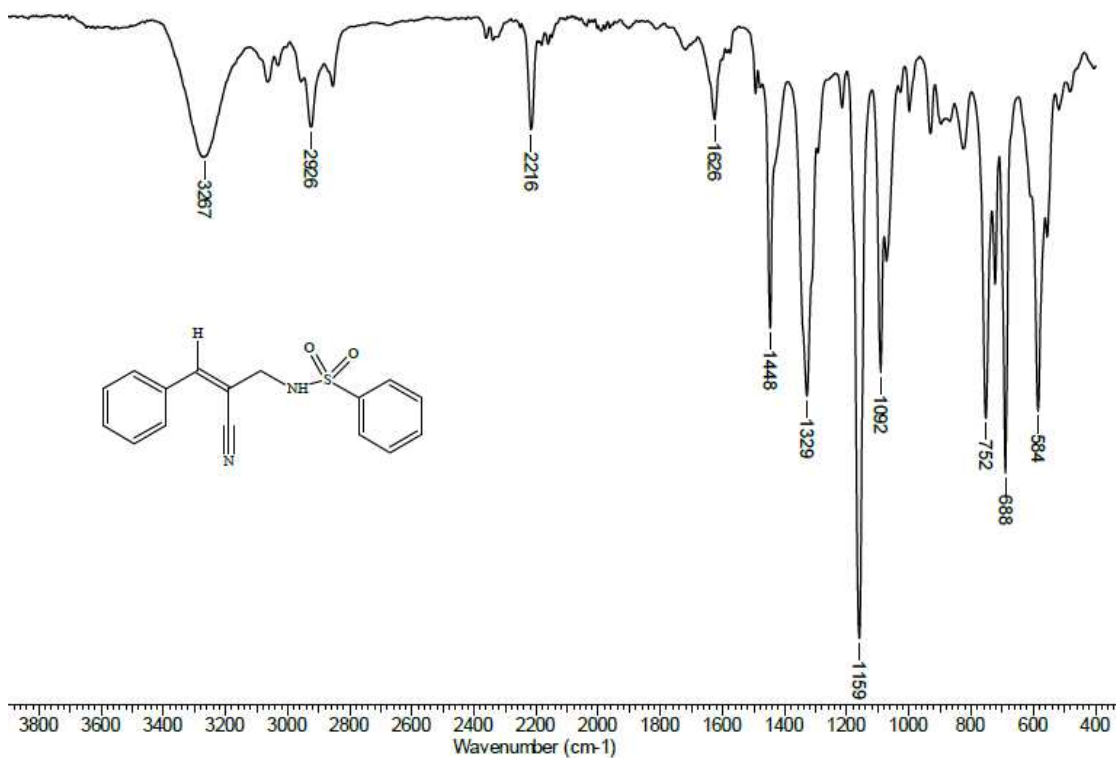
Figura 13 - Espectro da alilsulfonamida **9e** no infravermelho (ATR).



Fonte: próprio autor

Representando as alilsulfonamidas que possuem o grupo CN, a figura 14 ilustra o espectro do composto **8e**. É possível observar que a principal diferença entre os espectros das figuras 13 e 14 é a banda em 2216 cm^{-1} , que o composto **8e** possui e o **9e** não, referente ao grupo $\text{C}\equiv\text{N}$ e a banda em 1702 cm^{-1} que o composto **9e** possui e o **8e** não possui, referente ao sinal da carbonila ($\text{C}=\text{O}$). Os demais sinais são similares, referentes aos estiramentos de ligações N-H (3263 cm^{-1}), e as bandas em 3016 e 2935 cm^{-1} , devidas aos estiramentos de ligação $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$ e $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$, respectivamente. Todos os sinais estão de acordo com a literatura (TAVARES et al., 2014).

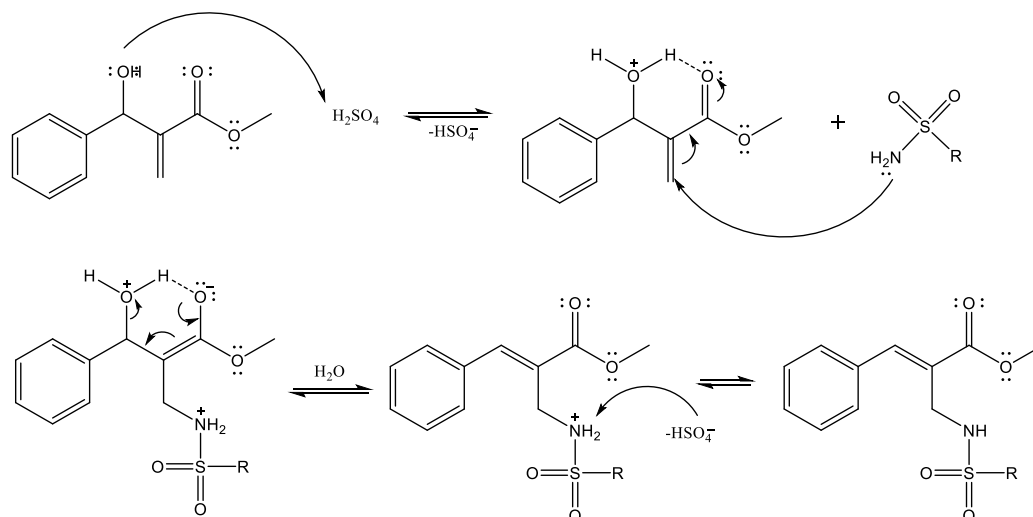
Figura 14 - Espectro da alilsulfonamida **8e** no infravermelho (ATR).



Fonte: Próprio autor

A configuração proposta dos compostos que possuem $\text{GRE}=\text{CO}_2\text{CH}_3$ pode ser explicada a partir de sua proposta mecanística. No esquema a seguir é possível observar que quando o grupo OH do aduto é protonado, devido a aproximação dos átomos de H e O, há formação de ligação de hidrogênio intramolecular. Forma-se então, um anel de seis membros que pode estabilizar o estado de transição e prender a molécula naquela configuração, fazendo com que o produto final seja majoritariamente *E*.

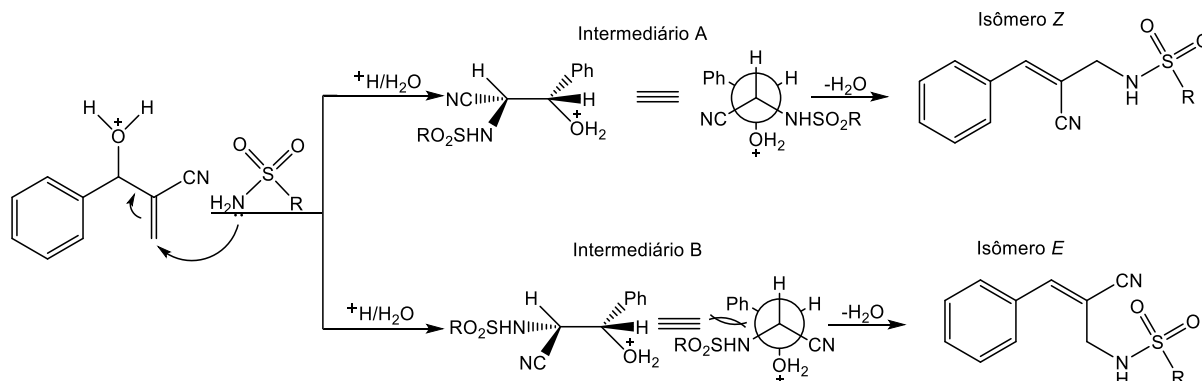
Esquema 12 - Proposta mecanística para formação de alilsulfonamidas com GRE=CO₂CH₃.



Fonte: Próprio autor

A configuração das alilsulfonamidas que possuem GRE=CN também pode ser explicada a partir de sua proposta mecanística, porém, de um ponto de vista diferente, uma vez que estes compostos não conseguem realizar ligações de hidrogênio da mesma forma que as alilsulfonamidas com GRE=CO₂CH₃. Neste caso, deve-se analisar o impedimento espacial promovido pelas diferentes posições em que os grupos funcionais da molécula podem assumir num estado de transição. O esquema 13 ilustra a formação dos isômeros *Z* e *E* nos produtos finais das alilsulfonamidas com GRE=CN. Devido a um maior impedimento espacial entre os grupos fenila e sulfonamida no intermediário B, a formação do isômero *E* não é preferencial, uma vez que no intermediário A, o impedimento espacial entre os grupos fenila e nitrila é menor, sendo portanto mais estável e tendo como produto o isômero *Z*.

Esquema 13 - Proposta mecanística para formação das alilsulfonamidas com GRE=CN



Fonte: Adaptado de TAVARES et al., 2014

3.6 Determinação das estruturas por difração de raios-x

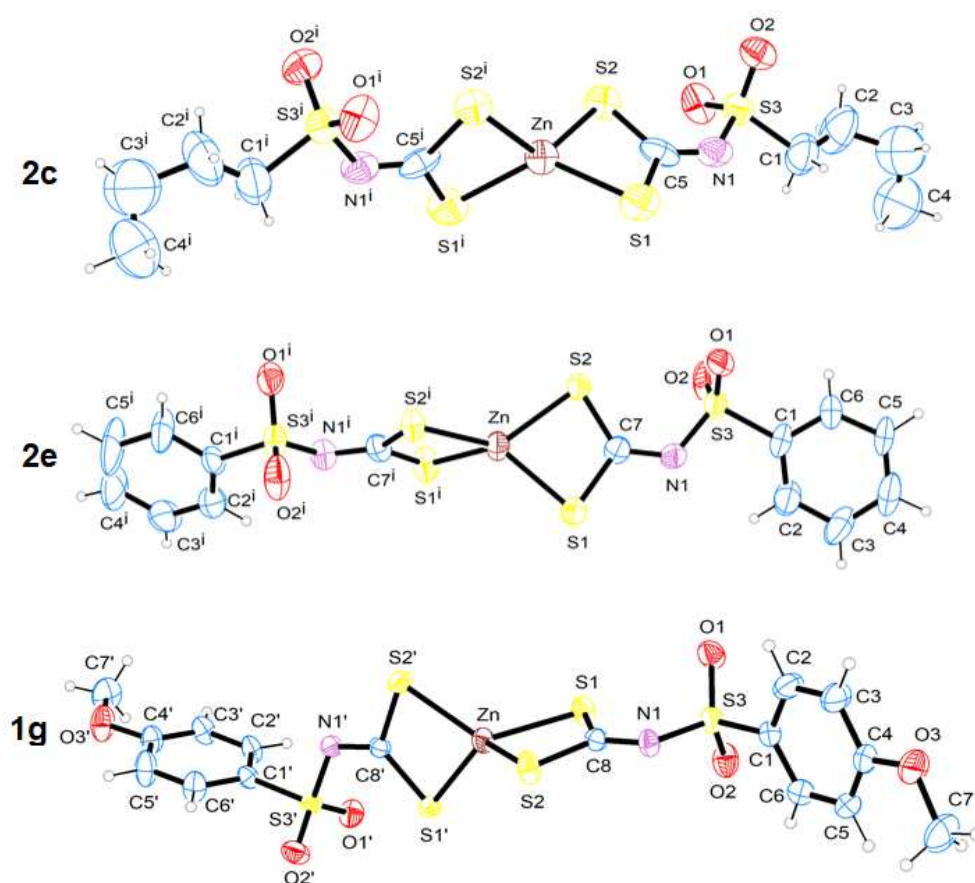
Para obter uma visão mais detalhada das estruturas dos compostos sintetizados neste trabalho, as substâncias preparadas foram submetidas a processos de cristalização e recristalização. Entretanto, somente os cristais dos sais complexos **1g**, **2c**, **2e** e as alilsulfonamidas **8f** e **9e** apresentaram monocristais com qualidade suficiente para os estudos por raios X. Os primeiros foram obtidos a partir da evaporação lenta de soluções em etanol quente e água de **1g**, **2c** e **2e**. Acetona/água foi o solvente de recristalização para o composto **8f** e, clorofórmio/éter de petróleo para o composto **9e**. Os detalhes da célula unitária, coleta de dados e refinamento dos dados destes compostos, estão disponíveis em tabelas no apêndice.

3.6.1 Dados cristalográficos dos sais complexos de zinco

Após sucessivas recristalizações, foram obtidos cristais adequados dos compostos **1g**, **2c** e **2e**. Esses compostos apresentam o grupo metoxifenil, butil e fenil, respectivamente como substituintes no grupo ditiocarbimato (Figura 14). Apesar desses ânions não serem inéditos, a literatura não reporta estudos estruturais por difração de raios X para compostos com esses ânions. Além dos ânions mostrados na figura 15, os compostos **2c** e **2e** contêm o cátion tetrabutilamônio (**2**), e o composto **1g** contém o cátion benziltributilamônio. Os compostos **2c** e **2e**, que possuem cátions iguais, cristalizam no grupo espacial $C2/c$ do sistema monoclinico, enquanto o

composto **1g** cristaliza no grupo espacial $P\bar{1}$ do sistema triclinico. A geometria tetraédrica distorcida em torno do átomo de Zn nos ânions dos complexos é definida pela coordenação de quatro átomos de enxofre dos ligantes *N-R-sulfonilditiocarbimatos*.

Figura 15 - Diagramas ORTEP dos ânions de **2c**, **2e** e **1g** com o esquema de numeração de átomos para a discussão dos dados de difração de raios-X e elipsóides de deslocamento desenhados com nível de probabilidade de 15, 30 e 30% respectivamente.



Fonte: RABELLO et al., 2021b

A tabela 14 lista os principais ângulos e distâncias de ligação nesses compostos. Os ângulos S–C–S [113,6(11)-114,2(7) $^\circ$] são significativamente maiores do que os ângulos Zn–S–C [83,5(4)-84,8(7) $^\circ$] e S–Zn–S [76,89(13)-77,70(12) $^\circ$]. O comprimento médio de 2,322 Å para as ligações Zn–S também está na faixa de complexos Zn(II) análogos (ALVES et al., 2009; OLIVEIRA et al., 2007).

Em todos os complexos, os comprimentos de ligação C–S, com um valor médio de 1,734 Å, são quase iguais e são ligeiramente mais curtos do que o comprimento de ligação C–S simples típicas (cerca de 1,81 Å) devido à deslocalização parcial π no grupo CS₂ (ALLEN et al., 1987). Comportamento semelhante é observado para outros complexos de zinco derivados de ditiocarbimatos (ALVES et al., 2009; OLIVEIRA et al., 2007). As ligações C=N têm um caráter de ligação dupla e são ligeiramente mais longas do que o valor de 1,279 Å, para uma ligação dupla típica N(sp²)=C(sp²) (ALLEN et al., 1987) e são mais curtas do que aquelas observadas nos ligantes livres (HUMMEL e KORN, 1989). Os comprimentos e ângulos das ligações nos cátions (**1** e **2**) estão dentro da faixa relatada na literatura (ALVES et al., 2009; JANZEN, MAJERLE e NOVOSAD, 2017). O átomo de nitrogênio apresenta uma geometria tetraédrica distorcida com seus ligantes.

Tabela 14. Parâmetros geométricos selecionados para os compostos **2c**, **2e** e **1g**.

Composto	2e	2c	1g
<i>Comprimento de ligação (Å)</i>			
Zn–S(1)	2,332(4)	2,286(4)	2,332(1)
Zn–S(2)	2,319(3)	2,314(3)	2,340(1)
Zn–S(1')	-	-	2,326(1)
Zn–S(2')	-	-	2,331(1)
S(1)–C	1,751(13)	1,712(12)	1,744(3)
S(2)–C	1,724(12)	1,705(17)	1,743(3)
S(1')–C	-	-	1,743(2)
S(2')–C	-	-	1,737(3)
N(1)–C	1,302(15)	1,293(19)	1,292(3)
N(1')–C	-	-	1,297(3)
S(3)–N(1)	1,576(11)	1,614(12)	1,626(2)
S(3')–N(1')	-	-	1,616(2)
<i>Ângulos (°)</i>			
S(1)–Zn–S(2)	77,70(12)	76,89(13)	77,42(3)
S(1')–Zn–S(2')	-	-	77,63(3)
C–S(1)–Zn	83,5(4)	84,8(7)	84,16(9)

C'-S(1')-Zn	-	-	84,47(9)
C-S(2)-Zn	84,5(4)	84,1(5)	84,22(9)
C'-S(2')-Zn	-	-	84,14(9)
S(2)-C-S(1)	114,2(7)	113,6(11)	113,85(15)
S(2')-C'-S(1')	-	-	114,04(15)

Fonte: RABELLO et al., 2021b

Os empacotamentos dos cristais **2c**, **2e** e **1g** são estabilizados principalmente por interações eletrostáticas entre íons com carga oposta. Além disso, há interações intramoleculares C-H...O presentes nos ânions e entre cátions e ânions da unidade assimétrica. Além disso, os empacotamentos dos cristais são estabilizados por interações C-H...O, sendo que **1g** ainda tem interações intermoleculares C-H...S (Tabela 15). No composto **1g**, as interações intermoleculares C-H...O e C-H...S entre cátions e ânions formam uma rede ao longo do eixo b (Figura 18). Nos compostos **2e** (Figura 16) e **2c** (Figura 17), as interações C-H...O entre ânions e cátions formam uma rede ao longo do eixo a e na direção (110), respectivamente.

Tabela 15. Geometria das ligações de hidrogênio (Å, °) para **2c**, **2e** e **1g**.

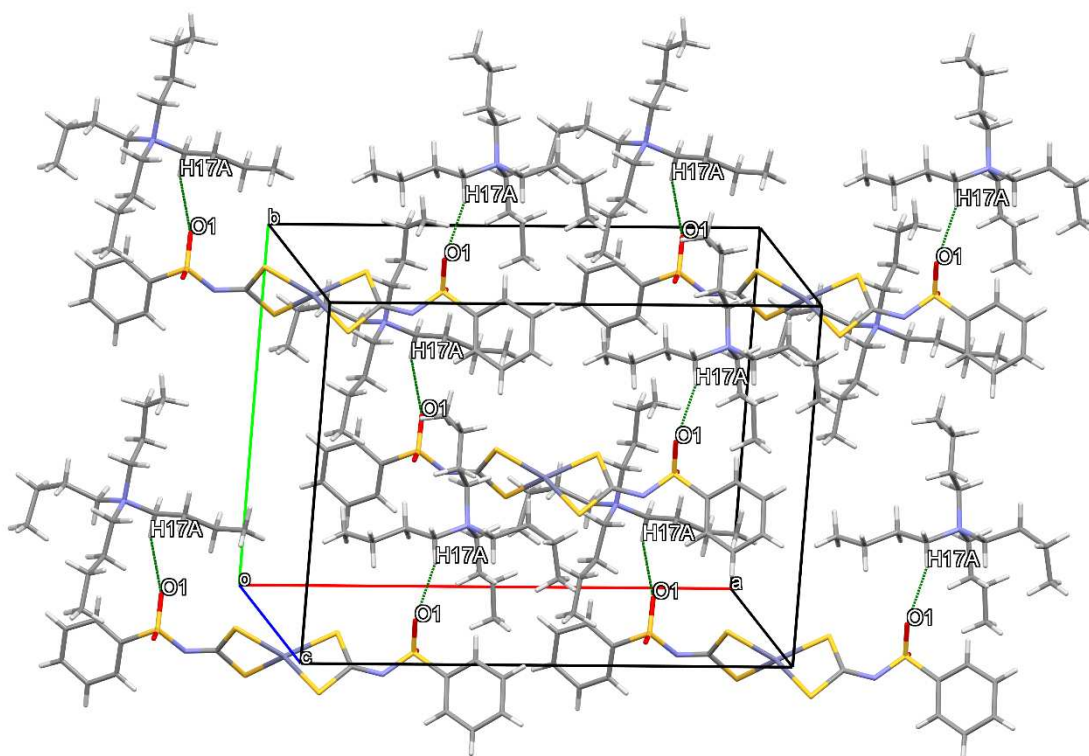
Doador-H...Receptor	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
<i>Composto 1g</i>				
C2'-H2'...O1'	0,93	2,59	2,928(3)	102
C6-H6...O2	0,93	2,58	2,928(4)	103
C6'-H6'...O2'	0,93	2,60	2,931(4)	102
C10-H10B...O1'	0,97	2,52	3,224(4)	129
C13-H13A...O1'	0,97	2,37	3,338(4)	172
C36-H36A...O2'	0,97	2,33	3,286(4)	168
C21-H21A...S2' ⁱ	0,97	2,87	3,834(3)	171
C32-H32B...O2' ⁱⁱ	0,97	2,53	3,452(4)	158
<i>Composto 2c</i>				
C2-H2A...O2	0,97	2,50	3,03(3)	114
C9-H9A...O1	0,97	2,41	3,357(14)	164
C21-H21A...O2' ⁱⁱⁱ	0,97	2,46	3,386(15)	161
<i>Composto 2e</i>				
C2-H2...N1	0,93	2,58	2,93(2)	102

C6–H6...O1	0,93	2,51	2,88(2)	104
C21–H21B...O2	0,97	2,46	3,380(19)	159
C17–H17A...O1 ^{iv}	0,97	2,49	3,453(17)	174

Códigos de simetria: (i) $1-x, 1-y, 2-z$; (ii) $x, -1+y, z$; (iii) $1/2-x, -1/2+y, 1/2-z$; (iv) $3/2-x, -1/2+y, 3/2-z$.

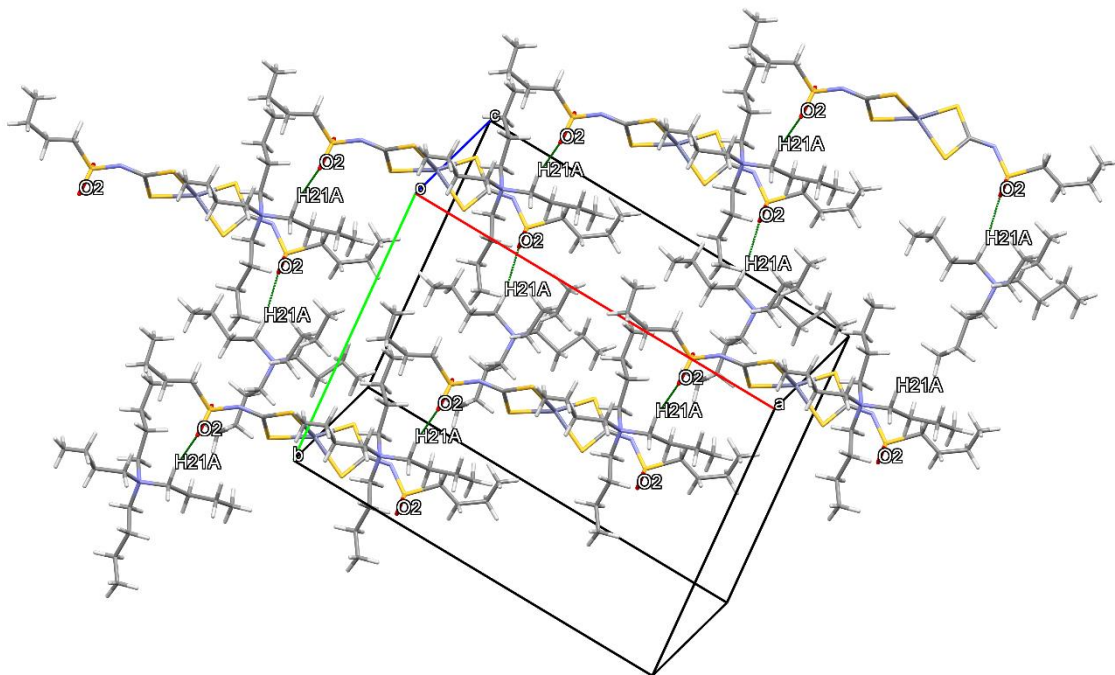
Fonte: RABELLO et al., 2021b

Figura 16 - Diagrama de empacotamento do composto **2e**, visto ao longo do eixo *a*. As linhas verdes tracejadas indicam as interações intermoleculares C–H...O.



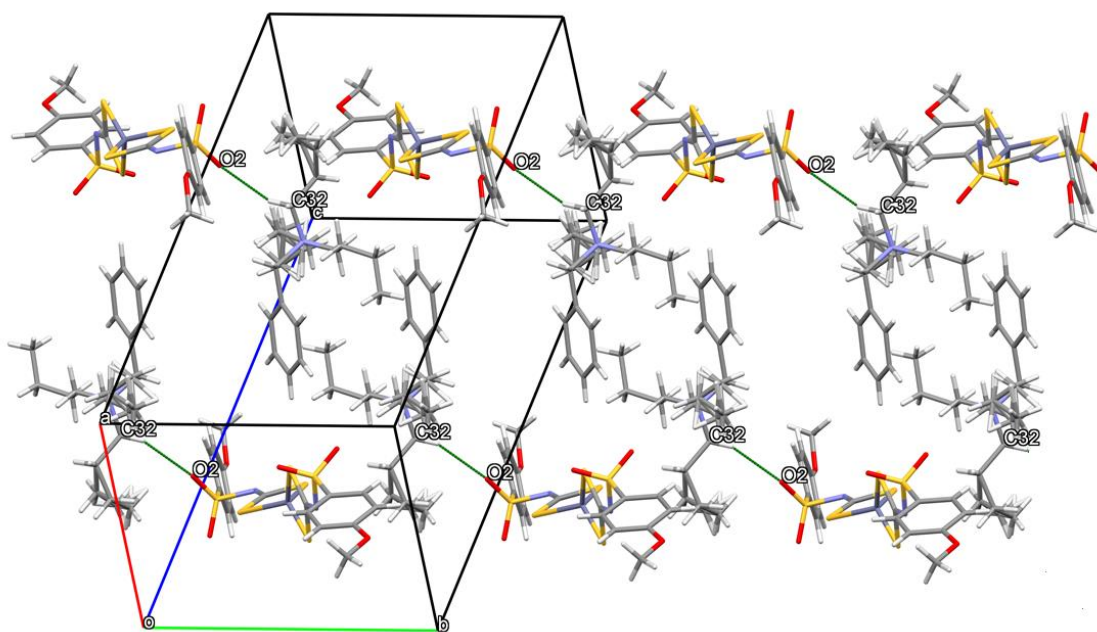
Fonte: RABELLO et al., 2021b

Figura 17 - Diagrama de empacotamento do composto **2c**, visto na direção (110). As linhas verdes tracejadas indicam as interações intermoleculares C–H...O.



Fonte: RABELLO et al., 2021b

Figura 18 - Diagrama de empacotamento do composto **1g**, visto no eixo *b*. As linhas verdes tracejadas indicam as interações intermoleculares C–H...O.

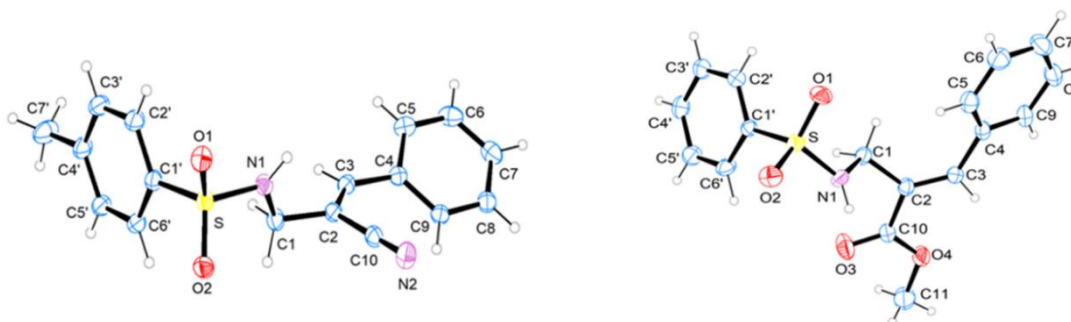


Fonte: RABELLO et al., 2021b

3.6.2 Dados cristalográficos das alilsulfonamidas

As unidades assimétricas cristalográficas dos compostos **8f** e **9e** são mostradas na figura 19. A configuração *Z* proposta foi confirmada para o composto **8f**, e a configuração *E* para **9e**.

Figura 19 - Visão ORTEP dos compostos **9e** e **8f** com esquema de numeração de átomos e elipsoides de deslocamento desenhados com nível de probabilidade de 30%.



Fonte: RABELLO et al., 2021a

No composto **8f**, o comprimento da ligação C10≡N2 de 1,147(3) Å confirma o valor para uma ligação tripla, enquanto a distância da ligação C1–N1 de 1,481(3) Å está na faixa de uma ligação simples (SOUZA et al., 2018). A distância C2–C10 [1,439(3) Å] é consistente com os valores relatados para ciano alilsulfonamidas análogas (SOUZA et al., 2018; TAVARES et al., 2014). A distância C4'–C7' é próxima aos valores observados em compostos semelhantes (SOUZA et al., 2018; VEMBU, GARRISON e YOUNGS, 2003).

No composto **9e** (Tabela 15), C10–O3 é uma ligação dupla formal, a ligação C10–O4 apresenta caráter intermediário, enquanto o comprimento da ligação C11–O4 está na faixa normal para uma ligação simples C–O, conforme observado em compostos relacionados (TAVARES et al., 2016; VIDIGAL et al., 2020). A ligação C2–C10 em **9e** [1,483(8)] é mais longa do que no composto **8f** devido ao efeito retirador de elétrons mais forte do grupo nitrila em comparação com o grupo carboxila.

Em ambos os compostos, anéis aromáticos são essencialmente planos, como esperado. O ângulo diedro entre esses planos é 77,0(1)° para **8f** e 86,7(1)° para **9e**. No composto **8f**, o desvio do átomo C7' para o anel 2 é de 0,015(4) Å. O ângulo C1–

N1–S é maior do que o valor esperado para o átomo sp^3 N. Em ambos os compostos, os ângulos de torção C1'–S–N1–C1 e N1–C1–C2–C10 são significativamente diferentes (Tabela 16). Esses ângulos em torno das ligações S–N1 e C1–C2 descrevem a conformação dos fragmentos em relação aos anéis aromáticos.

Tabela 16. Parâmetros geométricos para os compostos **8f** e **9e**: comprimentos de ligação, ângulos e ângulos de torção selecionados.

<i>Composto</i>	8f	9e
<i>Comprimentos de ligação (Å)</i>		
S–O1	1,434(1)	1,416(4)
S–O2	1,430(2)	1,434(4)
S–N1	1,638(2)	1,620(4)
S–C1'	1,760(2)	1,758(5)
N1–C1	1,481(3)	1,470(6)
C1–C2	1,505(3)	1,505(7)
C2–C3	1,335(3)	1,327(7)
C3–C4	1,463(3)	1,476(8)
C2–C10	1,439(3)	1,483(8)
C4'–C7'	1,509(3)	-
N2–C10	1,147(3)	-
C10–O3	-	1,186(6)
C10–O4	-	1,317(6)
O4–C11	-	1,435(8)
<i>Ângulos (°)</i>		
N1–S–C1'	106,2(1)	106,1(2)
C1–N1–S	116,4(1)	116,4(3)
C1–C2–C3	122,0(2)	127,2(5)
N1–C1–C2	109,9(2)	111,9(4)
C2–C3–C4	129,0(2)	129,8(5)
<i>Ângulos de torção (°)</i>		
C1'–S–N1–C1	-63,2(2)	55,6(4)
N1–C1–C2–C10	63,7(2)	71,67(6)
S–N1–C1–C2	-165,6(2)	172,2(4)

Fonte: RABELLO et al., 2021a

O empacotamento dos cristais nas alilsulfonamidas é estabilizado por interações intramoleculares do tipo C–H...O, bem como por interações intermoleculares C–H...O e C–H... π . O empacotamento do cristal **8f** apresenta, ainda, ligações de hidrogênio C–H...N (Tabela 17).

Tabela 17. Geometria da ligação de hidrogênio (Å, °) nas estruturas cristalinas dos compostos **8f** e **9e**.

D–H...A	d(D–H)	d(H...A)	d(D...A)	<(D–H...A)
<i>Composto 8f</i>				
C1–H1B...O2	0,97	2,55	2,960(3)	103
C2'–H2'...O1	0,93	2,65	2,987(3)	102
C6'–H6'...O2	0,93	2,61	2,952(3)	103
C6–H6...N2 ⁱ	0,93	2,58	3,296(3)	133
C9–H9...O2 ⁱⁱ	0,93	2,68	3,466(3)	143
C3–H3... π 1 ⁱⁱⁱ	0,93	2,99	3,489(2)	115
C5'–H5'... π 1 ^{iv}	0,93	2,73	3,541(2)	146
<i>Composto 9e</i>				
C2'–H2'...O1	0,93	2,53	2,897(7)	104
C3–H3...O4	0,93	2,29	2,704(7)	106
C5'–H5'...O3 ^v	0,93	2,56	3,184(8)	125
C6'–H6'...O2 ^{vi}	0,93	2,51	3,413(8)	163
C11–H11A... π 2 ^{vii}	0,96	2,75	3,511(8)	137

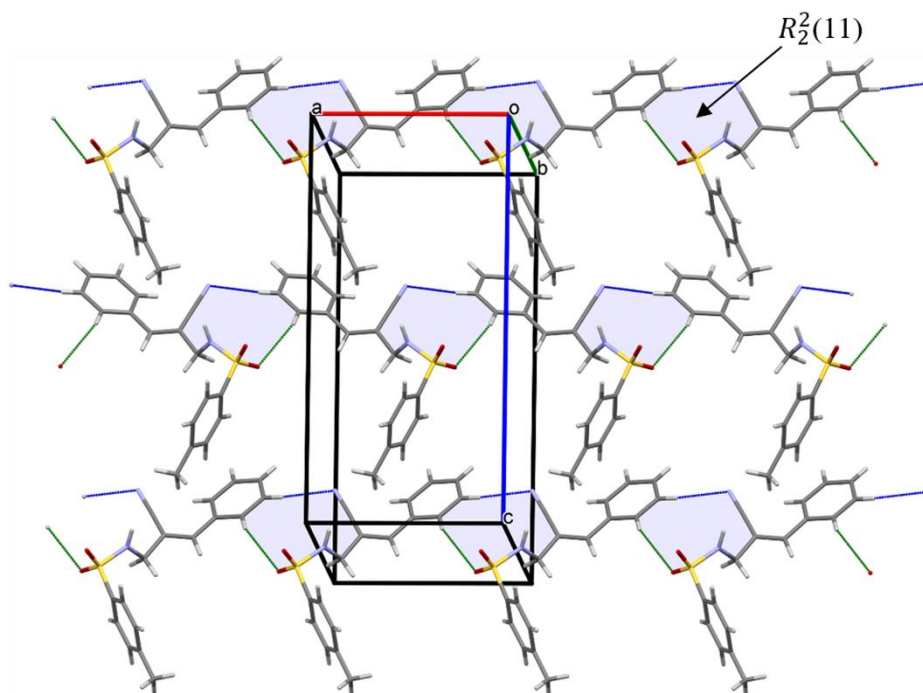
Códigos de simetria: (i) $-1+x, y, z$; (ii) $1-x, -y, 2-z$; (iii) $-x, -y, -z$; (iv) $1/2-x, y, 1/2+z$; (v) $1-x, 1-y, 2-z$; (vi) $1-x, 1-y, 1-z$; (vii) $1-x, 1/2+y, 1/2-z$. π 1 is the centroid of the C4 to C9 ring and π 2 is the centroid of the C1' to C6' ring.

Fonte: RABELLO et al., 2021a

No composto **8f**, as interações intermoleculares C6–H6...N2 e C9–H9...O2 formam dímeros conectados por translação na direção do eixo a , gerando um padrão de interação $R_2^2(11)$ (ETTER, 1990). Esses dímeros formam cadeias na direção do eixo a (Figura 20). Além disso, duas interações C–H... π ligam essas cadeias na direção do eixo c em uma rede supramolecular tridimensional. No composto **9e**, as

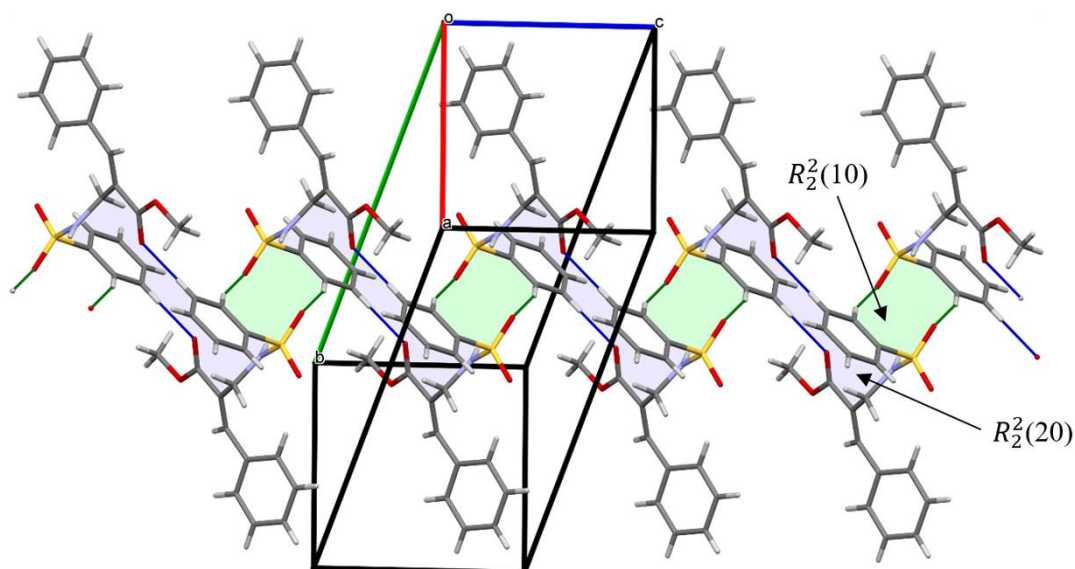
interações intermoleculares $C5'-H5'\cdots O3$ formam dímeros entre moléculas relacionadas por um centro de inversão, gerando um padrão estrutural de ligação de hidrogênio do tipo $R_2^2(20)$. Esses dímeros são interligados por interações $C6'-H6'\cdots O2$ que também formam dímeros entre moléculas relacionadas por um centro de inversão, gerando um padrão estrutural de ligação de hidrogênio do tipo $R_2^2(10)$, formando cadeias na direção do eixo c (Figura 21). Além disso, as interações $C-H\cdots\pi$ ligam essas cadeias na direção do eixo a em camadas bidimensionais.

Figura 20 - Empacotamento estrutural de **8f** formando cadeias infinitas ao longo da direção do eixo a . As linhas azuis tracejadas indicam interações intermoleculares $C-H\cdots N$ e as linhas verdes indicam interações intermoleculares $C-H\cdots O$.



Fonte: RABELLO et al.,2021a

Figura 21 - Empacotamento estrutural de **9e** mostrando cadeia infinita ao longo da direção do eixo *c*. As linhas azuis tracejadas indicam interações intermoleculares C5'–H5'...O3 e as linhas verdes indicam interações intermoleculares C6'–H6'...O2.



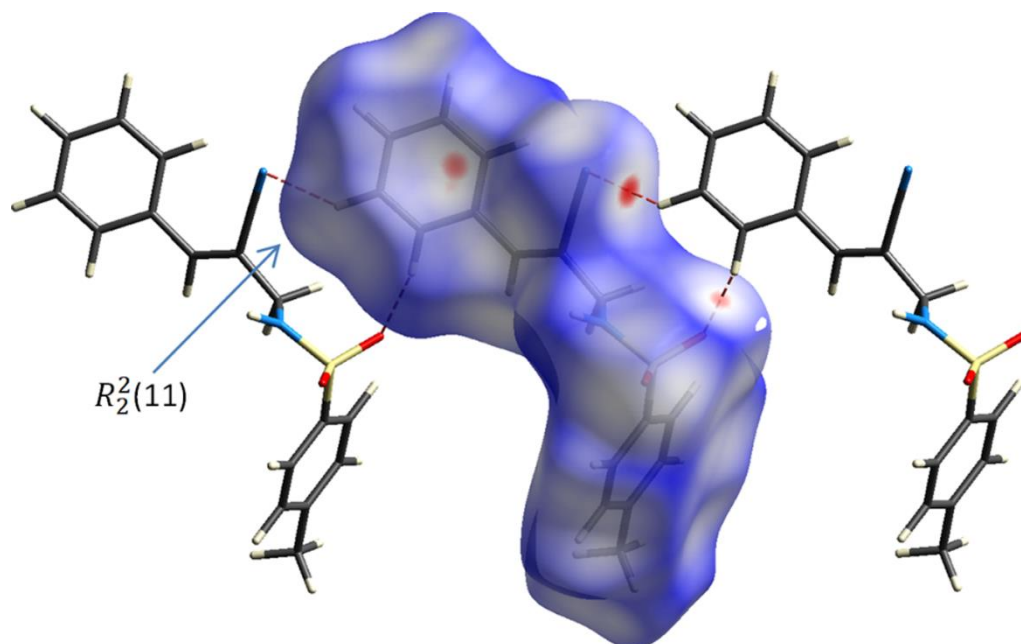
Fonte: RABELLO et al., 2021a

3.7 Superfície de Hirshfeld

A superfície de Hirshfeld (HS) é criada a partir da densidade eletrônica obtida experimentalmente e plotada, através de uma função geométrica em que se obtém o mapeamento das distâncias dos contatos intermoleculares normalizados (d_{norm}), utilizando valores dos raios de van der Waals dos átomos analisados e as distâncias d_e e d_i correspondentes ao comprimento dos contatos próximos externamente e internamente até a superfície. Esta análise permite avaliar tridimensionalmente algumas características individuais da molécula, dando informações sobre suas interações intermoleculares, auxiliando portanto, a compreensão do empacotamento cristalino (TARAHHOMI et al., 2013).

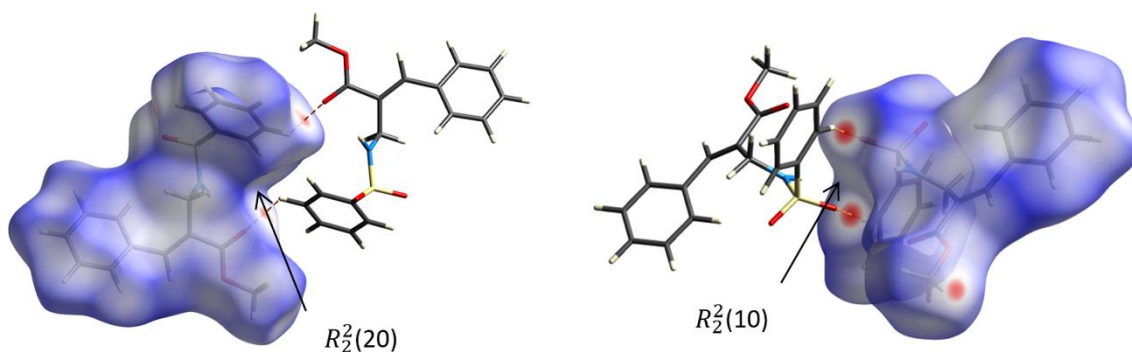
As superfícies de Hirshfeld para os compostos **8f** e **9e**, mostradas nas Figuras 22 e 23, respectivamente, evidenciam dímeros no empacotamento estrutural. As regiões vermelhas mais escuras (interações mais fortes) ocorrem perto das interações C–H...O e C–H...N.

Figura 22 - Superfície de Hirshfeld mapeada com d_{norm} para o composto **8f**. A superfície é parcialmente transparente para maior clareza.



Fonte: RABELLO et al., 2021a

Figura 23 - Superfície de Hirshfeld mapeada com d_{norm} para o composto **9e**. A superfície é parcialmente transparente para maior clareza.

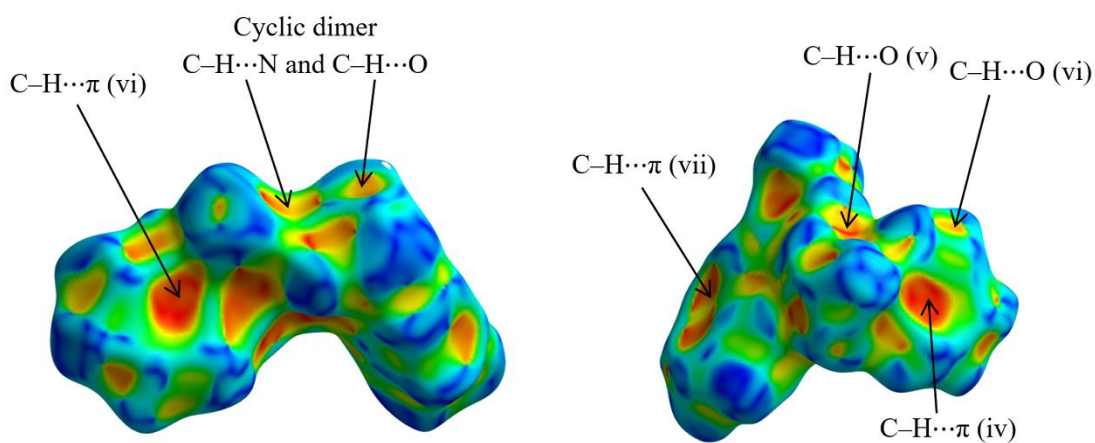


Fonte: RABELLO et al., 2021a

A fim de visualizar a participação das interações intermoleculares nas estruturas cristalinas dos compostos **8f** e **9e**, as interações átomo-átomo foram investigadas pelo índice de forma e gráficos de impressão digital 2D. O índice de forma representado na Figura 24, permite identificar a complementaridade entre as moléculas na estrutura cristalina. Assim, os pontos vermelhos indicam átomos mais próximos, indicando interações entre moléculas vizinhas. Essas regiões sugerem interações significativas C-H... π e C-H...O, que são consistentes com a análise de

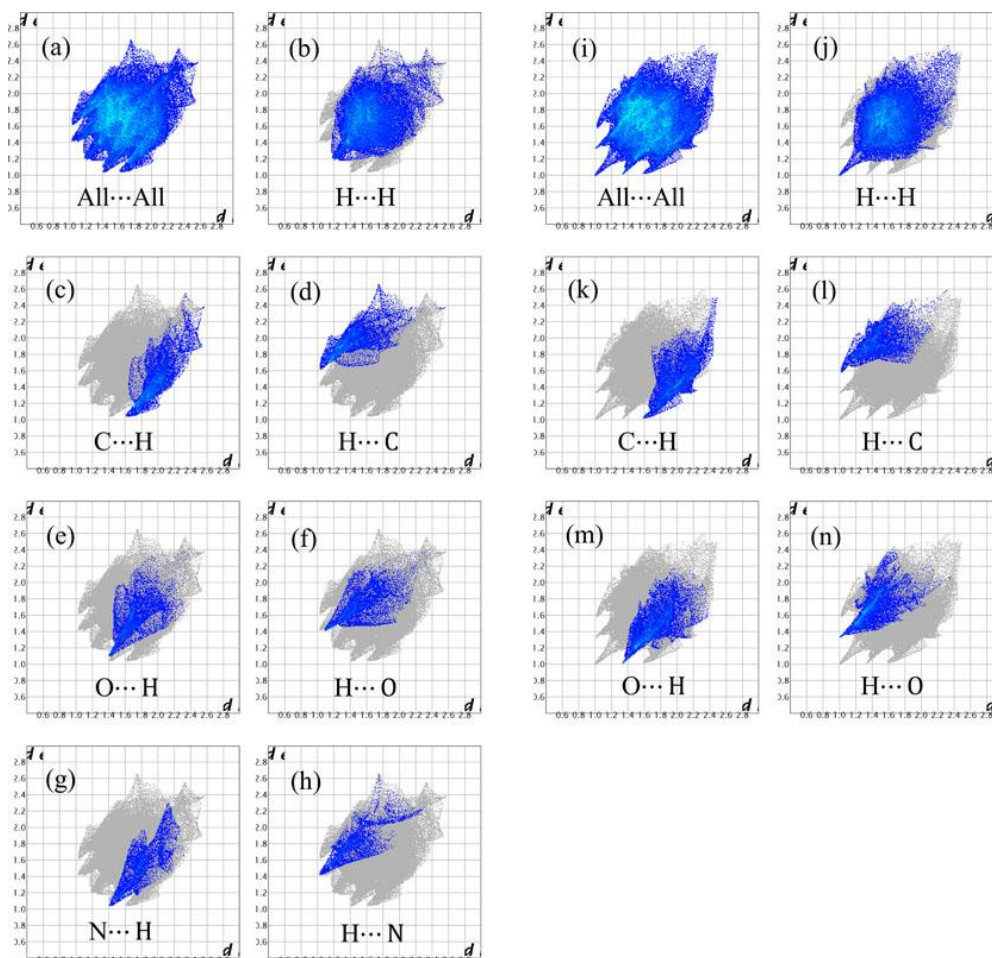
raios-X. Os gráficos de impressão digital 2D (Figura 25) são úteis para analisar a contribuição relativa de diferentes interações intermoleculares nas estruturas cristalinas de **8f** e **9e**. Esses dados mostram que a estrutura cristalina de **8f** é formada pelas interações de contato H...H, C...H, H...C, O...H, H...O, N...H e H...N, enquanto a estrutura de **9e** é formada por interações de contato H...H, C...H, H...C, O...H e H...O. Também é importante destacar as contribuições de N...H / H...N (13,0% em **8f** e 0% em **9e**) e O...H / H...O (17,5% em **8f** e 24,8% em **9e**) para o empacotamento do cristal. As interações H-H não clássicas constituem a contribuição mais significativa para o HS total (39,1% e 46,6, respectivamente para **8f** e **9e**). A inspeção das interações de contatos entre os outros tipos de átomos apontou que não há interações $\pi\cdots\pi$ significativas dentro dos cristais (as interações de contato C...C perfazem 3,1% e 1,7% da área de superfície, respectivamente para **8f** e **9e**) (figura 26).

Figura 24 - Superfícies de Hirshfeld mapeadas com índice de forma dos compostos **8f** e **9e**.



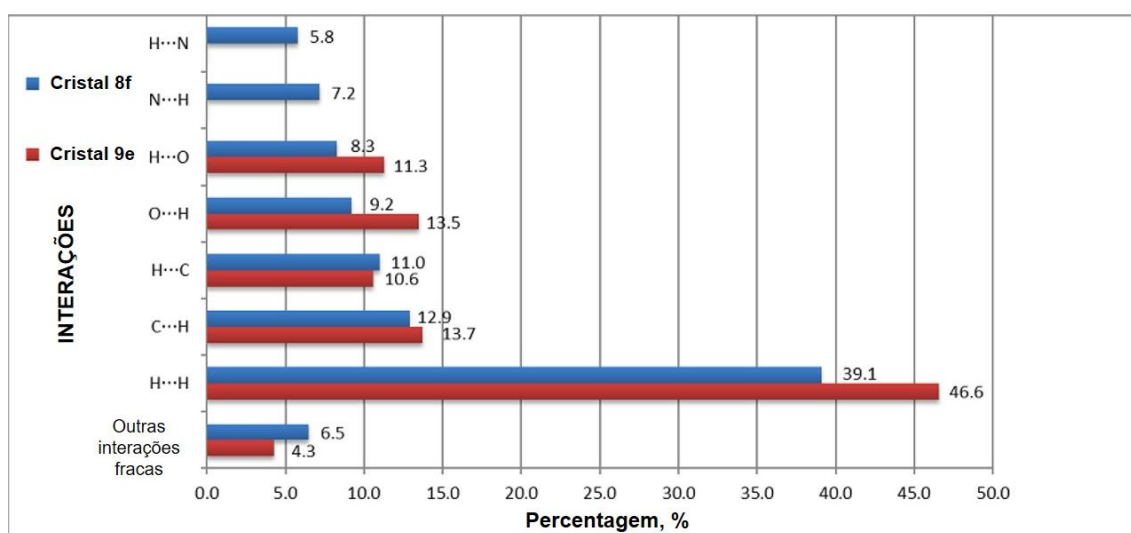
Fonte: RABELLO et al., 2021a

Figura 25 - Gráficos bidimensionais de impressão digital dos compostos **8f** (a-h) e **9e** (i-n). Os valores das distâncias d_i e d_e são mostrados em Å.



Fonte: RABELLO et al., 2021a

Figura 26 - Porcentagens de contribuições de interações de contato para as áreas de superfície de Hirshfeld dos compostos **8f** e **9e**.



Fonte: RABELLO et al., 2021a

4. CONCLUSÃO

Neste capítulo foram descritas as etapas de síntese para a obtenção de alilsulfonamidas e sais complexos de zinco. No total, foram preparados 83 compostos: 5 sulfonamidas primárias, 9 ditiocarbimatos de potássio, 2 adutos de MBH, 12 alilsulfonamidas e 55 sais complexos de zinco. Dentre estes compostos, 32 são inéditos.

Os intermediários sintéticos e os produtos finais não inéditos foram caracterizados por dados de espectroscopia no infravermelho e, no caso dos sólidos estáveis, também por temperaturas de fusão. Esses dados foram comparados com a literatura.

Os compostos inéditos foram caracterizados por espectroscopias no infravermelho, de RMN ^1H e ^{13}C , por análises elementares e temperaturas de fusão. Foram obtidos monocristais de **1g**, **2c**, **2e**, **8f** e **9e** e o estudo de difração de raios-X destes compostos confirmou a estereoquímica *Z* para o composto **8f** e *E* para o composto **9e** e também confirmou a geometria tetraédrica entorno do átomo de Zn dos sais complexos de zinco **1g**, **2c** e **2e**.

Os dados obtidos confirmaram as estruturas propostas e a pureza das substâncias. Com estes resultados, os compostos foram submetidos a diferentes testes biológicos que serão descritos e discutidos no capítulo 2.

CAPÍTULO 2

AVALIAÇÃO DE ATIVIDADES BIOLÓGICAS DOS DERIVADOS DE SULFONAMIDAS

1. INTRODUÇÃO

Os fungos podem ser unicelulares ou pluricelulares e apresentam muitas interações benéficas com o ser humano, sendo utilizados em diversas áreas como na medicina e na indústria alimentícia. Os fungos não produzem seu próprio alimento e, portanto, precisam obter energia de outros lugares, necessitando se associar a outros seres. Entretanto, essas associações nem sempre são benéficas para ambos, pois há casos em que os fungos podem ser patogênicos para animais ou para plantas.

Alguns fungos são fitoparasitas (CHOQUER et al., 2007). Várias espécies causam danos severos à produção agrícola e muitas podem desenvolver resistência aos métodos de controle utilizados. Por exemplo, quando em contato várias vezes com um mesmo tipo de agroquímico o processo de seleção natural faz com que indivíduos resistentes sejam selecionados. Como consequência, com o tempo, alguns produtos de controle perdem a sua eficácia (HAHN, 2014; RODRÍGUEZ; ACOSTA; RODRÍGUEZ, 2014; YIN et al., 2015).

Botrytis cinerea, também chamado de fungo da podridão cinzenta ou mofo cinzento, afeta centenas de espécies de plantas, sendo a principal causa de perdas nos cultivos de morango, tomate e uva, por exemplo (ELAD et al., 2016). Dentre os fungos necrotróficos e polívoros é o mais estudado. A grande variedade de sintomas em diferentes espécies de plantas e em vários órgãos e tecidos indica que *B. cinerea* tem um amplo arsenal de ataque contra as plantas hospedeiras (CHOQUER et al., 2007; LOPES et al., 2017; WILLIAMSON et al., 2007). Há poucos fungicidas registrados para o controle de *B. cinerea*, sendo que já há relatos da ocorrência de resistência para alguns deles (HAHN, 2014; RODRÍGUEZ, ACOSTA e RODRÍGUEZ, 2014; YIN et al., 2015).

Outro patógeno muito estudado, *Rhizoctonia solani*, pode ser encontrado em solos de quase todo o mundo. Afeta uma grande variedade de plantas, incluindo cereais, batata, beterraba, hortaliças, soja, melão, algodão, plantas ornamentais e árvores (GARCÍA, ONCO e SUSAN, 2006). O fungo inicialmente afeta a semente no

solo, mas também pode infectar raízes, folhas e caules. O principal efeito se dá através da diminuição da germinação de sementes ou da perda de plântulas recém germinadas.

A ferrugem do café, causada por *Hemileia vastatrix*, é uma constante ameaça no Brasil e em outros países produtores desse grão, com perdas que variam entre 30 e 50% (ZAMBOLIM, 2016). Desde 2012, uma severa epidemia tem se espalhado por países da América do Sul e Central (principalmente Nicarágua, Equador, El Salvador, Panamá e Honduras), onde houve relatos de perdas de até 90% da produção (AVELINO et al., 2015).

O tratamento com fungicidas é componente chave do manejo integrado de culturas e permanece como estratégia essencial para a manutenção do potencial agrícola e da qualidade dos produtos. Existem fungicidas registrados para o controle da maioria das doenças fúngicas. Entretanto, principalmente devido à constante pressão decorrente do surgimento de resistência dos patógenos aos princípios ativos, o estudo e desenvolvimento de novos agroquímicos é uma atividade de pesquisa essencial.

A resistência pode surgir da sobrevivência e dispersão de mutantes raros durante a exposição ao tratamento com um fungicida. Os mecanismos de resistência variam, mas muitas vezes envolvem modificações no sítio primário de ação de um fungicida sistêmico no microrganismo. Assim, uma das maneiras de diminuir a incidência de resistência em populações de fungos consiste no uso de misturas de princípios ativos com diferentes sítios de ação. A conjugação de fungicidas específicos (de maior risco de indução de resistência) com um fungicida protetor (menor risco de resistência pois possui múltiplos sítios de ação) também é uma estratégia recomendada (BRENT e HOLLOMON, 2007). Porém, muitas vezes, esses agroquímicos são muito tóxicos para outros tipos de seres vivos como as abelhas, polinizadores muito importantes, podendo causar grandes problemas ambientais (HIPÓLITO, BOSCOLO e VIANA, 2018; MOREIRA, BOSCOLO e VIANA, 2018).

As abelhas *Apis mellifera* são os polinizadores mais utilizados em todo o mundo para a polinização de plantas cultivadas, em razão de seu fácil manejo, tamanho de suas colônias, sua abundância em diferentes ecossistemas e seu perfil generalista na busca de recursos. No caso do café, mesmo não sendo uma cultura de

polinização obrigatória por insetos, na presença de polinizadores como as abelhas, a produtividade pode aumentar em até 30%, além de trazer outros benefícios ambientais (AIZEN et al., 2009; HIPÓLITO, BOSCOLO e VIANA, 2018). Porém, desde 2006 sucessivas perdas de colônias de *A. mellifera* têm sido observadas nos Estados Unidos e em parte da Europa e, mais recentemente, também no Brasil (CASTILHOS et al., 2019). O colapso destas colônias, conhecido como *Colony collapse disorder*, apresenta características bem definidas com um conjunto de sintomas, sendo um dos principais fatores o uso de agroquímicos tóxicos (VANENGELSDORP et al., 2007, 2008, 2009, 2011).

O número de fungicidas protetores registrados para uso é pequeno (MAPA, 2017). Assim, o desenvolvimento de novos compostos com ação protetora é uma pesquisa de grande relevância. Um fungicida protetor muito utilizado atualmente é o mancozeb, um ditiocarbamato de zinco e manganês (MAPA, 2017). Dada a semelhança estrutural entre os ditiocarbimatos e ditiocarbamatos, é possível que o modo de ação dos ditiocarbimatos seja também do tipo protetor.

Neste trabalho foram avaliadas as atividades dos derivados de sulfonamidas descritos no capítulo 1, frente a fungos dos gêneros *Botrytis*, *Hemileia* e *Rhizoctonia*. Os testes biológicos foram realizados empregando metodologias *in vitro* (crescimento micelial e/ou germinação de esporos) e, selecionados os compostos mais ativos, testes *in vivo* foram conduzidos em relação à doença da ferrugem do café causada por *H. vastatrix*. O objetivo é selecionar os melhores compostos para o controle de diversas doenças fúngicas importantes. Também foram realizados ensaios de toxicidade de alguns desses compostos frente a *A. mellifera*.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Ensaios de atividade antifúngica *in vitro* frente a *Botrytis cinerea*, *Rhizoctonia solani* e *Hemileia vastatrix*

Ensaios *in vitro* para avaliação da atividade antifúngica dos compostos foram realizados no laboratório de Proteção de Plantas no Departamento de Fitopatologia, em colaboração com o professor Laércio Zambolim. Foi empregado o

método Poison food para avaliar o crescimento micelial de *B. cinerea* e *R. solani* e a germinação de esporos de *H. vastatrix*, conforme detalhado a seguir.

2.1.1 Aparelhos e equipamentos

Os meios de cultura preparados foram autoclavados em autoclave vertical MOD. 415 FANEM e, quando necessário, fundidos em forno micro-ondas convencional. Os materiais esterilizados em etanol 70% (v/v) foram introduzidos em câmara de fluxo laminar sob luz ultravioleta, para completa esterilização. As placas com os fungos foram mantidas em câmaras incubadoras B.O.D. 411D (Nova Ética).

2.1.2 Preparo de meios de cultura

O meio de cultura utilizado para ensaios *in vitro* com *Botrytis* e *Rhizoctonia* foi preparado pela adição de 14,7 g de Batata Dextrose Ágar (BDA, Difco) em 350 mL de água destilada.

Para preparar o suporte de Ágar-Ágar utilizado nos testes *in vitro* com *Hemileia*, 6 g de Ágar-Ágar foram adicionados a 300 mL de água destilada.

Os erlenmeyers com as misturas foram vedados com algodão e papel alumínio, de forma a minimizar o contato com o ambiente e evitar contaminação. Em seguida, foram autoclavados por vapor úmido 120 °C e pressão de 1,2 Kgf cm⁻² por cerca de 30 min.

2.1.3 Repicagem de fungos

As placas de Petri e todos os equipamentos utilizados na repicagem, foram expostos à luz ultravioleta em câmara de fluxo laminar por 20 min. Após isso, o erlenmeyer contendo o meio de cultura foi levado em forno micro-ondas até a fusão. Etanol 70% (v/v) foi borrifado em sua parte externa e o erlenmeyer foi deixado na câmara de fluxo. Após esta etapa, foi retirado o algodão que veda o erlenmeyer e o seu conteúdo foi vertido em placas de Petri, aproximadamente 15 mL por placa. Após a solidificação do meio, foi adicionado ao centro de cada placa um disco de 7,40 mm de diâmetro de micélios de *B. cinerea* e *R. solane*, obtidos da micoteca do Laboratório de Proteção de Plantas da UFV. As placas foram tampadas, embrulhadas com papel filme e mantidas na incubadora em 20 °C por quatro dias.

2.1.4. Testes de crescimento micelial de *Botrytis cinerea* e *Rhizoctonia solani*

Os sais complexos de zinco descritos no capítulo 1, foram submetidos a um primeiro teste nas concentrações de 50 e 150 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ com o objetivo de selecionar os compostos mais ativos contra *B. cinerea* e *R. solani*, e para a escolha das concentrações adequadas para a determinação de IC_{50} . As alilsulfonamidas foram submetidas a um teste em três concentrações 0,5; 1,5 e 3 mmol.L^{-1} frente ao fungo *B. cinerea*.

Os compostos foram pesados em frascos erlenmeyers e adicionou-se DMSO e Tween 80 (0,45 mL de cada um). Após a dissolução, adicionaram-se 45 mL do meio de cultura previamente derretido em micro-ondas (aproximadamente 40°C). Cada mistura foi homogeneizada e vertida em três placas de Petri, aproximadamente 15 mL em cada placa. O controle negativo foi feito de maneira similar, somente com o meio de cultura, DMSO e Tween 80. Logo após resfriamento e solidificação do meio na placa, discos de micélios do fungo (7,40 mm de diâmetro) foram colocados no centro da placa.

As placas foram isoladas com papel filme e mantidas em B.O.D. a 22 °C até que a colônia do controle atingisse 90% do diâmetro da placa de Petri. A cada 24 h, os diâmetros de crescimento micelial foram medidos com paquímetro digital e, ao final do período de incubação (aproximadamente 3 dias), os diâmetros de crescimento micelial do tratamento com os compostos e o controle, foram medidos. As porcentagens de inibição foram calculadas através da comparação dos valores (tratamento com composto/controle), descontando o tamanho do disco do micélio do fungo (7,4 mm), como é exemplificado na equação a seguir:

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

onde,

D_c = medida do diâmetro de crescimento da placa controle

D_t = medida do diâmetro de crescimento da placa com os tratamentos

2.1.5. Testes de inibição de germinação de *Hemileia vastatrix*

A atividade antifúngica foi avaliada por meio da germinação de esporos de *H. vastatrix*, isoladas de folhas de café infectadas (*Coffea arabica*, cultivar: Red Caturra) de acordo com metodologias de outros trabalhos publicados (PEREIRA et al., 2012; VIDIGAL et al., 2020). O meio de cultura preparado com ágar-ágar 2% (Vetec) e água destilada foi esterilizado em autoclave a 121°C por 25 min. Os compostos foram dissolvidos em DMSO (240 µL) e Tween 80 (240 µL) e as soluções foram homogeneamente misturadas com ágar-ágar (24 mL) e vertidas em placas de Petri estéreis de 6,0 cm de diâmetro. Após a solidificação do meio, 100 µL da suspensão de uredosporos (ajustados para 1×10^5 esporos/mL em água destilada, com auxílio de hemocítmetro) do patógeno foram depositados em sua superfície e espalhados com uma espátula Drigalski e as placas foram incubadas a 25°C, no escuro, por 24 horas. O experimento foi conduzido em delineamento inteiramente randomizado, com três placas para cada tratamento, e cada placa dividida em quatro quadrantes, onde foram avaliados 25 urediniósporos por quadrante. Após a incubação, a porcentagem de germinação de urediniósporos foi avaliada em microscópio de luz.

Um primeiro teste foi realizado com os sais complexos de zinco nas concentrações 10 e 25 µmol.L⁻¹. Com os resultados desse teste, foi possível selecionar os compostos mais ativos para a obtenção de IC₅₀ e IC₉₀ (**2a**, **2c**, **2e**, **2f**, **5a** e **5h**), bem como estimar as dosagens necessárias para este fim. As concentrações para o segundo teste foram de 5, 10, 15, 20, 25, 27 e 30 µmol.L⁻¹, sendo todo o procedimento repetido como descrito para o primeiro teste. Análises de variância e teste de Scott-knott foram aplicadas para avaliação dos resultados. Os dois compostos mais ativos segundo os valores de IC₅₀ e IC₉₀ (**2c** e **2e**) foram selecionados para o teste *in vivo*.

2.2. Ensaio de atividade antifúngica *in vivo* frente a *Hemileia vastatrix*

Sementes de café da variedade Caturra Vermelho foram semeadas em areia e mantidas por 28°C. Após trinta dias, as plantas na fase de 'orelha de onça' foram selecionadas e transplantadas para vasos de 2 dm³. Os vasos contendo as plantas receberam a cada 15 dias 100 mL de uma solução nutritiva contendo em mg/L os

seguintes componentes: 192 de KCl, 104,42 de K₂SO₄, 150,35 de MgSO₄.7H₂O, 61 de uréia, 0,27 de NH₄Mo₇O₂₄.4H₂O, 1,61 de H₃BO₃, 6,67 de ZnSO₄, 1,74 de CuSO₄.5H₂O, 4,10 de MnCl₂.4H₂O, 4,08 de FeSO₄.7H₂O e 5,58 de EDTA bissódico.

Foram preparadas suspensões em água destilada a 0,3 e 0,03 mmolL⁻¹ dos compostos **2c** e **2e** contendo o adjuvante Haiten (Arysta ®) na dose de 0,1 mL.L⁻¹. No 75º dia de vida, o terceiro e o quarto par de folhas do café (*Coffea arabica*) foram mergulhadas nas suspensões contendo os compostos, durante 30 segundos. Cada tratamento foi feito com quatro repetições, sendo, portanto, quatro plantas e oito folhas por tratamento. O controle negativo foi feito apenas com água destilada e o adjuvante. Para comparação, foi utilizado como controle positivo mancozeb (Sigma Aldrich), princípio ativo puro do fungicida Manzate.

A inoculação com a raça II de *H. vastatrix* pertencente à coleção de raças do laboratório de proteção de plantas da Universidade Federal de Viçosa, nas folhas do café, foi feita pelo método de aspersão na face abaxial das folhas, utilizando uma suspensão na concentração de 10⁵ uredósporos.mL⁻¹, 24 horas após a aplicação dos tratamentos. As plantas ficaram por 48 horas no escuro em câmara úmida a 22°C. Após este período, as plantas foram mantidas em casa de vegetação com fotoperíodo de 12 horas. Os experimentos foram avaliados a cada 2 dias. Todo o experimento foi repetido e os dados foram reprodutíveis. As variáveis respostas obtidas foram:

- 1) Período de Incubação Médio (PIM): a avaliação corresponde ao período compreendido da inoculação até a observação da primeira lesão sem esporos.
- 2) Período Latente Médio (PL): a avaliação corresponde ao período compreendido da inoculação até a observação da primeira lesão com esporos.
- 3) Severidade: a avaliação foi feita com auxílio do programa QUANT, onde no último dia do teste, as folhas dos tratamentos são fotografadas em alta resolução (300 dpi) e, através do software, toda a área foliar é medida e os valores de lesões esporuladas (LE) são gerados. A porcentagem de severidade é calculada pela comparação da área total com as LE (PICANÇO et al., 2021).

2.3. Ensaio da toxicidade frente a *Apis mellifera*

Foram escolhidos alguns derivados de ditiocarbimatos do grupo de pesquisa para avaliação da toxicidade frente a *A. mellifera*. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Biologia Celular e Estrutural no Departamento de Biologia Celular e no apiário da UFV, em colaboração com o professor José Eduardo Serrão. Abelhas *A. mellifera* foram aprisionadas em potes com 10 indivíduos e estes foram alimentados com grãos de pólen e uma solução aquosa de sacarose (50% m/v em água destilada) com os compostos diluídos em concentrações conhecidas (20 e 100 $\mu\text{mol.L}^{-1}$). Cada solução continha também DMSO (0,25%) como co-solvente. A mortalidade foi avaliada em intervalos de 12 horas, até 72 horas. O controle foi realizado com abelhas alimentadas com dieta sem os derivados de ditiocarbimato, apenas com sacarose 50% m/v e DMSO. Todos os testes foram feitos em triplicata, repetidos duas vezes e comparados com o controle.

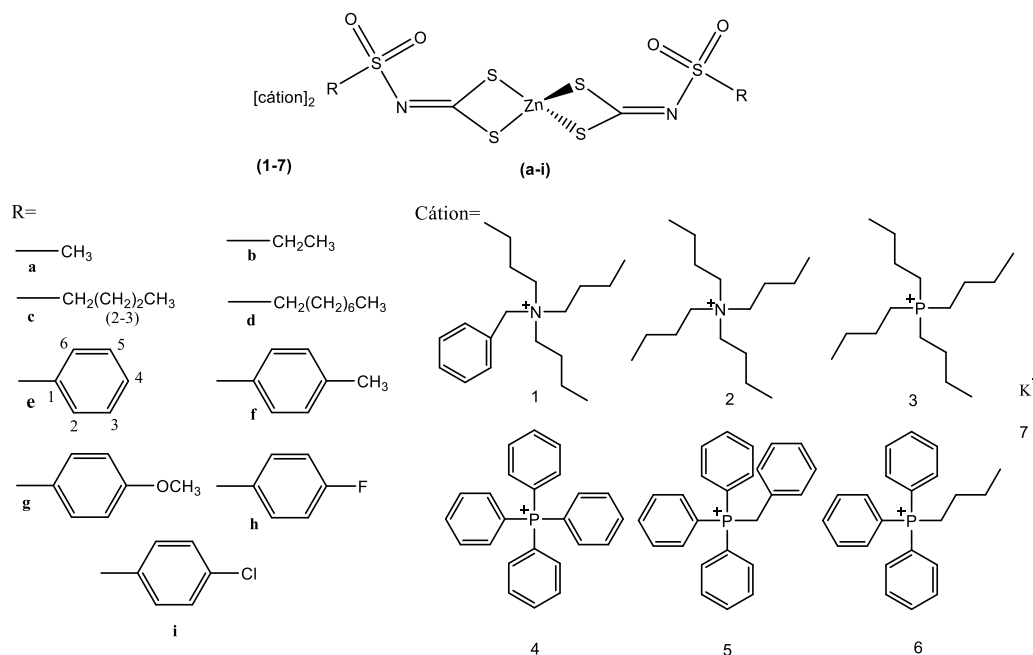
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Testes de crescimento micelial com *B. cinerea* e *R. Solani*

3.1.1 Sais complexos de zinco

Testes *in vitro* foram realizados pelo método *poison food*, onde os compostos ilustrados na figura 27 foram misturados em 2 concentrações (50 e 150 $\mu\text{mol.L}^{-1}$) ao meio de cultura BDA de forma homogênea em placas de Petri e avaliou-se sua influência no crescimento micelial de *B. cinerea* e *R. solani* em comparação com um controle negativo, o branco. As concentrações foram escolhidas de acordo com dados na literatura com compostos similares (ALVES, 2009; BOTTEGA et al., 2013 & RABELLO, 2017).

Figura 27 - Sais complexos de zinco, derivados de ditiocarbimatos, testados *in vitro* contra os fungos fitopatogênicos *B. cinerea* e *R. solani*.



Fonte: Próprio autor

Os resultados são baseados nas medidas do diâmetro de crescimento das colônias contendo os compostos, em comparação com as placas do controle. Os resultados obtidos estão expressos como percentagens de inibição e comparadas pelo teste Scott-Knott nas tabelas 18 e 19. Valores exatos e desvios padrões podem ser encontradas nas tabelas 26 e 27 no apêndice.

Tabela 18 - Porcentagem de inibição do crescimento micelial de *Rhizoctonia solani*.

Tratamento	Concentrações ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	
	50	150
Inibição (%)		
1a	3 ^E	18 ^I
2a	0,4 ^F	10 ^J
3a	10 ^D	15 ^I
4a	19 ^B	31 ^F
5a	19 ^B	42 ^D
6a	4 ^E	23 ^H
1b	3 ^E	14 ^I
2b	4 ^E	19 ^H
3b	0 ^G	15 ^I

4b	14 ^C	29 ^G
5b	20 ^B	34 ^F
6b	0,3 ^F	12 ^J
1c	12 ^D	19 ^H
2c	26 ^A	26 ^G
3c	12 ^D	24 ^H
4c	22 ^B	42 ^D
5c	25 ^A	47 ^C
6c	15 ^C	47 ^C
1d	9 ^D	21 ^H
2d	15 ^C	22 ^H
3d	11 ^D	28 ^G
4d	10 ^D	30 ^F
5d	24 ^A	43 ^D
6d	8 ^D	37 ^E
1e	5 ^E	15 ^I
2e	2 ^E	10 ^J
3e	0 ^G	6 ^K
4e	25 ^A	44 ^C
5e	22 ^B	60 ^A
6e	27 ^A	57 ^A
1f	9 ^D	14 ^I
2f	3 ^E	8 ^K
3f	0 ^G	7 ^K
4f	19 ^B	40 ^D
5f	12 ^D	44 ^C
6f	27 ^A	59 ^A
7f	0,5 ^F	8 ^K
1g	8 ^D	13 ^J
2g	2 ^E	14 ^J
3g	4 ^E	10 ^J
4g	17 ^C	48 ^C
5g	22 ^B	55 ^B
6g	20 ^B	51 ^B
1i	2 ^E	9 ^K
2i	1 ^F	17 ^I
3i	5 ^E	12 ^J
4i	19 ^B	39 ^D
5i	14 ^C	33 ^F
6i	20 ^B	41 ^D
1h	0,3 ^F	15 ^I
2h	1 ^F	19 ^I
3h	1 ^F	17 ^I
4h	9 ^D	31 ^F
5h	12 ^D	35 ^E
6h	11 ^D	39 ^D

Valores seguidos pela mesma letra superescrita e valores destacados em azul, não se diferem entre si pelo teste de Scott-Knott ao nível de significância de 5%.

Fonte: Próprio autor

Tabela 19 - Porcentagem de inibição do crescimento micelial de *Botrytis cinerea*.

Tratamento	Concentrações (μmolL^{-1})	
	50	150
	Inibição (%)	
1a	25 ^I	25 ^L
2a	1 ^O	10 ^O
3a	0 ^O	6 ^P
4a	75 ^A	90 ^C
5a	68 ^B	77 ^F
6a	57 ^D	79 ^F
1b	9 ^M	24 ^L
2b	0 ^O	8 ^P
3b	6 ^N	21 ^L
4b	48 ^F	69 ^H
5b	63 ^C	77 ^F
6b	16 ^K	54 ^K
1c	1 ^O	4 ^Q
2c	1 ^O	2 ^Q
3c	1 ^O	7 ^P
4c	54 ^E	71 ^H
5c	61 ^C	71 ^H
6c	37 ^G	60 ^J
1d	2 ^O	14 ^N
2d	1 ^O	8 ^P
3d	0 ^O	1 ^Q
4d	30 ^H	64 ^I
5d	59 ^D	65 ^I
6d	20 ^J	52 ^K
1e	12 ^L	21 ^L
2e	10 ^L	19 ^L
3e	4 ^N	15 ^N
4e	61 ^C	91 ^C
5e	66 ^B	90 ^C
6e	58 ^D	87 ^D
1f	14 ^K	14 ^N
2f	15 ^K	17 ^M
3f	11 ^L	11 ^O
4f	60 ^D	91 ^C
5f	59 ^D	71 ^H
6f	55 ^E	78 ^F
7f	1 ^O	27 ^L
1g	18 ^J	18 ^M
2g	15 ^K	14 ^N
3g	12 ^L	16 ^N
4g	68 ^B	98 ^A
5g	57 ^E	93 ^B
6g	63 ^C	89 ^C

1i	8 ^M	15 ^N
2i	5 ^N	18 ^M
3i	8 ^M	19 ^L
4i	55 ^E	79 ^F
5i	56 ^E	82 ^E
6i	50 ^F	88 ^D
1h	5 ^N	11 ^O
2h	5 ^N	10 ^O
3h	7 ^N	16 ^M
4h	48 ^F	78 ^F
5h	51 ^F	81 ^E
6h	55 ^E	75 ^G

Valores seguidos pela mesma letra superescrita e valores destacados em azul, não diferem entre si pelo teste de Scott-Knott ao nível de significância de 5%.

Fonte: Próprio autor

Para se ter resultados mais conclusivos, seriam necessários mais teste com diferentes concentrações, porém, nas concentrações testadas, foi possível observar alguns padrões. De maneira geral, os compostos são mais ativos com *B. cinerea* que com *R. solani*.

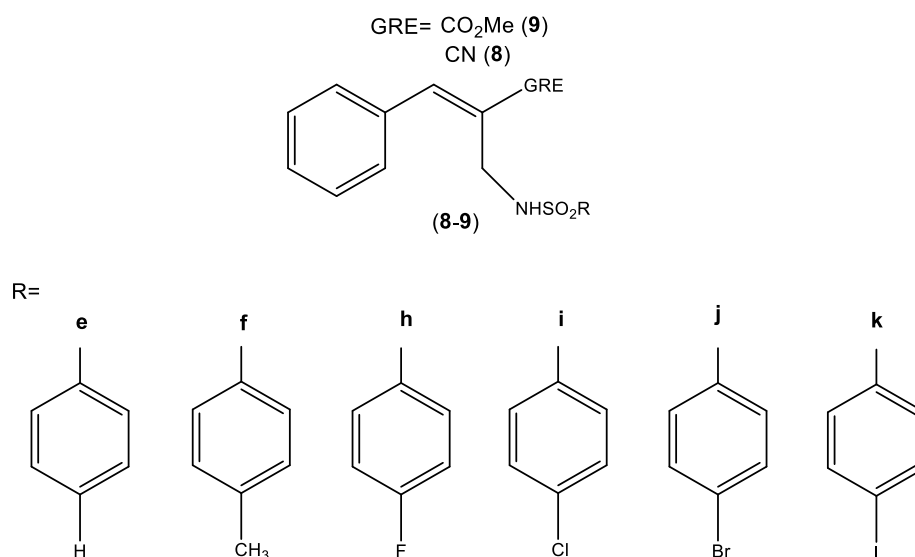
No teste com *Rhizoctonia* (Tabela 18), os compostos que obtiveram maior porcentagem de inibição na menor concentração utilizada foram **2c**, **5c**, **4e**, **6e** e **6f**, e na maior concentração, foram os compostos **5e**, **6e** e **6f**, segundo o teste estatístico Scott-Knott. Com estes compostos, houve redução de mais de 50% do crescimento micelial a $150 \mu\text{molL}^{-1}$, sendo **5e** o mais ativo, com 60% de inibição, seguido por **6f** (59% de inibição), no entanto, são estatisticamente iguais. Tanto na maior, quanto na menor concentração, o grupo R dominante é o grupo fenila (**e**), indicando que este grupo pode contribuir positivamente para a atividade dessa classe de compostos. Outros grupos promissores são o 4-metilfenila (**f**) e 4-metoxifenila (**g**). O mesmo pode ser observado para os cátions **5** (tetrafenilfosfônio) e, especialmente, **6** (butiltrifenilfosfônio). Com estes resultados, pode-se inferir um efeito eletrônico na atividade, uma vez que **e** e **f** possuem grupos doadores de elétrons, enquanto os grupos R que possuem halogênio (**h** e **i**), são retiradores de elétrons e, de maneira geral, diminuem a atividade do sal. Os cátions mais volumosos (**4**, **5** e **6**) parecem contribuir mais para a atividade do sal, uma vez que os sais que possuem os cátions **1**, **2** e **3**, todos estes com uma porção alifática maior, apresentaram menores valores na atividade do sal complexo de zinco.

No teste com *B. cinerea* (figura 19), os compostos que geraram maior porcentagem de inibição na menor concentração utilizada foram **4a**, **5a**, **5b**, **5e**, **4g** e **6g**, sendo o sal **4a** o mais ativo, com diferença significativa segundo o teste Scott-Knott. Na maior concentração, foram os compostos **4a**, **4e**, **5e**, **4f**, **4g**, **5g**. Estes últimos inibiram mais de 90% do crescimento fúngico a $150 \mu\text{molL}^{-1}$, sendo **4g** o mais ativo, com 98% de inibição, segundo o teste Scott-Knott. Pode-se observar que o ligante “g” (com o grupo 4-metoxifenila) contribui significativamente para a atividade do sal. Neste caso, os cátions de maior destaque foram o **4** (tetrafenilfosfônio) e, especialmente, o **5** (benziltrifenilfosfônio). Assim como no teste com *R. solani*, os cátions mais volumosos (**4**, **5** e **6**) e os grupos R que possuem grupos doadores de elétrons, parecem contribuir mais na atividade do sal contra *B. cinerea*.

Estes resultados sugerem que a atividade antifúngica destes sais complexos de zinco, derivados de ditiocarbimatos, varia com as modificações estruturais nos ânions complexos e, também, de acordo com os cátions utilizados, tornando os derivados de ditiocarbimatos um importante campo de estudo, uma vez que muitos destes derivados são obtidos na forma de sais.

3.1.2 Alilsulfonamidas

As alilsulfonamidas sintetizadas neste trabalho (figura 28) foram submetidas a testes pelo método *poison food* em três concentrações: 500, 1500 e 3000 $\mu\text{mol.L}^{-1}$. Os resultados (Tabela 20) são baseados nas medidas do diâmetro de crescimento das colônias contendo os compostos em teste, em comparação com as placas do controle. As concentrações foram escolhidas de acordo com trabalhos da literatura que possuem compostos semelhantes aos deste trabalho (TAVARES et al, 2014).

Figura 28 - Alilsulfonamidas testadas *in vitro* contra *B. cinerea*.

Fonte: Próprio autor

Tabela 20 - Porcentagem de inibição de crescimento micelial de *Botrytis cinerea* depois de três dias de incubação a 22 °C na presença das alilsulfonamidas em diferentes concentrações em comparação ao branco.

Tratamento	Concentração mmol L ⁻¹		
	0,5	1,5	3,0
Inibição (%)			
8j	27±0,8	36,8±0,5	42,2±0,4
8k	21±0,4	37±0,7	40±0,7
8i	29±0,7	39±1,1	43±1,7
8h	18±1,2	35±0,9	52±1,1
8f	16±2,2	39±0,8	60±1,2
8e	9±1,8	16±1,1	40±2,4
9j	12±0,3	32±1,9	50±1,8
9k	25±0,8	44±0,3	57±0,6
9i	8±4,1	36±0,9	52±0,6
9h	16±2,2	22±2,4	55±0,8
9f	12±1,4	32±2,4	54±0,4
9e	4±0,4	48±1,1	56±0,3

Fonte: Próprio autor

Não foi possível observar um padrão simples de atividade com a alteração dos grupos CN e CO₂Me. À exceção das alilsulfonamidas **8f** e **9f**, os análogos contendo o mesmo grupo R apresentaram maior inibição quando apresentaram o grupo éster (**9**) que o grupo nitrila (**8**). Entretanto, enquanto **8f** apresenta aproximadamente 60% de inibição de crescimento micelial de *B. cinerea* a 300 μmol L⁻¹, **9f** causa uma inibição um pouco menor (54%).

Embora a quantidade de pontos obtidos não seja suficiente para a determinação de IC₅₀, é possível inferir que os compostos mais promissores apresentam IC₅₀ acima de 150 μmol L⁻¹ e abaixo de 300 μmol L⁻¹.

Com os resultados obtidos é possível observar que as alilsulfonamidas são menos ativas contra *B. cinerea* que os sais complexos de zinco sintetizados neste trabalho, que apresentam até 98% a 150 μmol L⁻¹, como o sal **4g** por exemplo (Tabela 18), enquanto a maior inibição conseguida com essa concentração foi de aproximadamente 48% (**9e**). Assim, maior atenção deve ser dada ao estudo da ação antifúngica dos sais complexos de zinco que das alilsulfonamidas visando o controle da doença do mofo cinzento.

3.2 Testes biológicos com *Hemileia vastatrix*

3.2.1 Avaliação *in vitro* da ação dos sais complexos de zinco com ditiocarbimatos na germinação de *H. vastatrix*.

As atividades dos 55 sais complexos de zinco foram investigadas em testes *in vitro* de inibição de germinação de uredosporos de *H. vastatrix*. O fungicida comercial Mancozeb, da classe dos ditiocarbamatos, foi utilizado como controle positivo devido sua estrutura química ser similar aos sais testados neste trabalho.

As tabelas 21 e 22 mostram as porcentagens de inibição da germinação de *H. vastatrix* com tratamentos envolvendo todos os sais complexos de zinco nas concentrações de 10 e 25 μmolL⁻¹, respectivamente. Essas concentrações foram escolhidas de acordo com dados da literatura (VIDIGAL et al., 2019).

A análise de variância foi realizada e assim foi observado um valor de $p < 0,05$ para ambos os testes, validando, portanto, a comparação pelo teste de Scott-Knott a 5% de significância.

Tabela 21 - Porcentagem de inibição de germinação de uredosporos de *Hemileia vastatrix* com os sais complexos de zinco com cátions (1-6) e ânions (a-i) diferentes, a $10 \mu\text{molL}^{-1}$, em comparação com o controle.

Ânions (Grupos R)	Cátions					
	1	2	3	4	5	6
a	27 ^d	32 ^c	18 ^g	18 ^g	19 ^f	23 ^e
b	20 ^f	24 ^e	16 ^g	14 ^h	12 ^h	17 ^g
c	23 ^e	33 ^c	16 ^g	12 ^h	12 ^h	20 ^f
d	12 ^h	16 ^g	12 ^h	10 ^h	10 ^h	15 ^g
e	31 ^c	40 ^A	28 ^d	30 ^c	25 ^e	31 ^c
f	28 ^d	36 ^b	35 ^b	31 ^c	28 ^d	29 ^c
g	21 ^f	29 ^c	32 ^c	23 ^e	26 ^d	30 ^c
i	25 ^e	29 ^c	28 ^d	24 ^e	28 ^d	21 ^f
h	30 ^c	30 ^c	25 ^e	24 ^e	23 ^e	20 ^f

Valores seguidos pela mesma letra superescrita não diferem entre si pelo teste de Scott-Knott ao nível de significância de 5%.

Fonte: Próprio autor

Tabela 22 - Porcentagem de inibição de germinação de uredosporos de *Hemileia vastatrix* com os sais complexos de zinco com cátions (1-6) e ânions (a-i) diferentes, a $25 \mu\text{molL}^{-1}$, em comparação com o controle.

Ânions (Grupos R)	Cátions					
	1	2	3	4	5	6
a	82 ^c	86 ^b	89 ^b	76 ^d	90 ^a	81 ^c
b	70 ^e	78 ^d	81 ^c	73 ^e	68 ^f	71 ^e
c	89 ^b	92 ^a	86 ^b	85 ^b	88 ^b	88 ^b
d	56 ^h	62 ^g	56 ^h	57 ^h	56 ^h	58 ^h
e	76 ^d	93 ^a	76 ^d	69 ^f	70 ^e	72 ^e
f	81 ^c	88 ^b	77 ^c	87 ^b	82 ^c	82 ^c
g	73 ^e	70 ^e	73 ^e	70 ^e	66 ^f	67 ^f
i	66 ^f	68 ^f	59 ^h	59 ^h	62 ^g	70 ^e
h	80 ^c	81 ^c	78 ^d	76 ^d	91 ^a	71 ^e

Valores seguidos pela mesma letra superescrita não diferem entre si pelo teste de Scott-Knott ao nível de significância de 5%.

Fonte: Próprio autor

Foi observado que todos os compostos possuem boa atividade contra *H. vastatrix*, o que dificulta a análise dos dados. Porém, é possível observar que na parte aniônica, os ânions complexos com os grupos octila (**d**) e 4-clorofenila (**i**) foram os que apresentaram piores resultados, sendo os sais com o grupo **d** menos ativos tanto na menor concentração ($10 \mu\text{molL}^{-1}$), quanto na maior ($25 \mu\text{molL}^{-1}$).

O ânion complexo com o grupo butila (**c**) foi o que mais se destacou positivamente, tendo sua atividade sempre igual ou maior que 85% na maior concentração, considerando os sais com os diferentes cátions.

Analisando a parte catiônica, é possível observar que os cátions **4** e **6** compõem os sais que apresentaram os piores resultados quando comparados com os demais. O cátion **2** foi o que mais se destacou, contribuindo mais para a atividade dos sais.

A tabela a seguir mostra as porcentagens de inibição de *H. vastatrix* para tratamentos a 10 e $25 \mu\text{molL}^{-1}$ com cloretos ou brometos dos cátions **1-6** (Sigma-Aldrich) e também para o bis(4-metilfenilsulfonilditiocarbimato)-zincato(II) de dipotássio (**7f**). Observa-se que, até mesmo na maior concentração, os haletos dos cátions **1-6** não possuem atividade apreciável contra *H. vastatrix* nas concentrações testadas. Por sua vez, o sal de potássio contendo o ânion complexo de zinco com ditiocarbimato (**7f**) apresenta boa atividade. Com este resultado, se reforça a ideia de que a atividade é principalmente devida aos complexos de zinco com ditiocarbimatos. Mas, também a escolha do cátion é importante para a atividade do sal, uma vez que a inibição de germinação de esporos de *H. vastatrix* a $25 \mu\text{molL}^{-1}$ com os sais com o mesmo ânion **f** passa de 76% com o cátion **7** (potássio) para 88% com o cátion **2** (tetrabutylamônio).

Tabela 23 - Porcentagem de inibição de germinação de esporos de *Hemileia vastatrix* sob tratamento com cloretos ou brometos de amônio e fosfônio tetrassubstituídos (**1-6**) e com o bis(4-metilfenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de dipotássio (**7f**).

Compostos	% Inibição	
	10 μmolL^{-1}	25 μmolL^{-1}
BnBu ₃ NCl (1)	4 ^C	10 ^B
Bu ₄ NBr (2)	1 ^D	12 ^B
Bu ₄ PBr (3)	6 ^B	11 ^B
Ph ₄ PCl (4)	1 ^D	8 ^C
BnPh ₃ PCl (5)	1 ^D	11 ^B
BuPh ₃ PBr (6)	3 ^C	9 ^C
K ₂ [Zn(CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₂ N=CS ₂) ₂] (7f)	20 ^A	72 ^A

Valores seguidos pela mesma letra superescrita não diferem entre si pelo teste de Scott-Knott ao nível de significância de 5%.

Fonte: Próprio autor

Analisando os dados das tabelas 20 e 21, é possível observar que quatro sais com o cátion **2** (**2a**, **2c**, **2e** e **2f**) foram os que obtiveram os melhores resultados nas duas concentrações testadas. Assim, estes foram selecionados para aprofundamento no estudo de atividade antifúngica contra *H. vastatrix*. Também foram incluídos outros sais com bons resultados a 25 $\mu\text{mol.L}^{-1}$: **5a** e **5h**. Foram repetidos os ensaios *in vitro* com esses sais em 7 concentrações diferentes (5, 10, 15, 20, 25, 27 e 30 $\mu\text{mol.L}^{-1}$) com a finalidade de determinar as concentrações necessárias para a inibição de 50% (IC₅₀) e de 90% (IC₉₀) da germinação de *H. vastatrix*. Todo o experimento foi repetido com novas amostras de cada substância e os dados foram reprodutíveis, como mostram as curvas dose-resposta ilustradas nas figuras 29 a 34.

Figura 29 - Curvas dose-resposta sobrepostas do logaritmo da concentração de **2a** versus percentagem de inibição de germinação de uredosporos de *H. vastatrix*, em dois experimentos independentes, com 3 repetições cada.

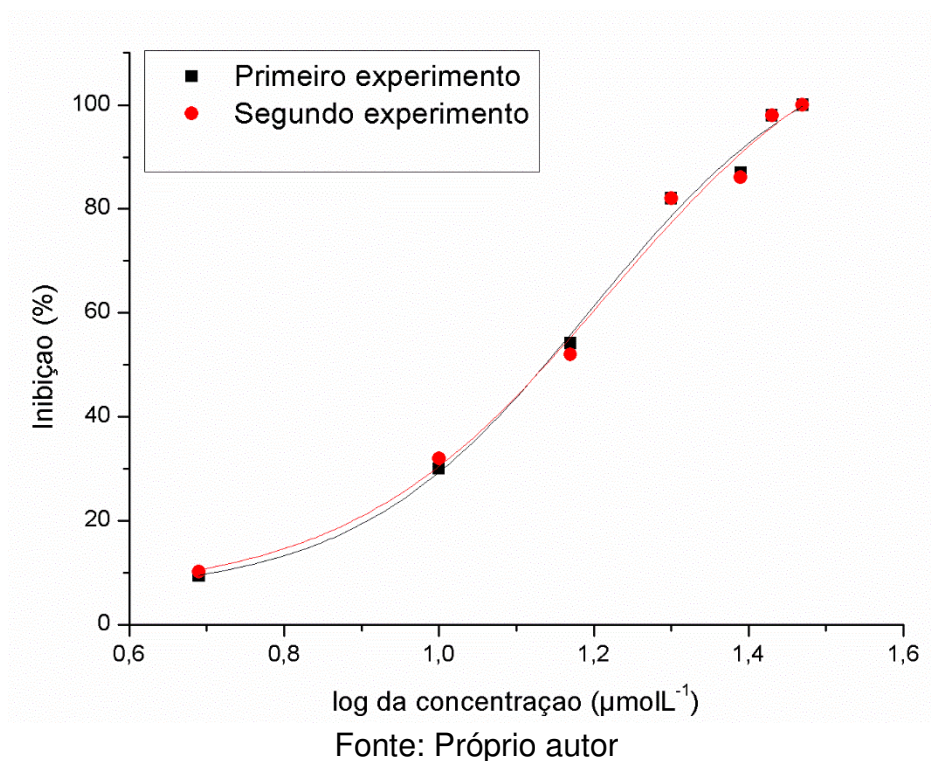


Figura 30 - Curvas dose-resposta sobrepostas do logaritmo da concentração de **2c** versus percentagem de inibição de germinação de uredosporos de *H. vastatrix*, em dois experimentos independentes, com 3 repetições cada.

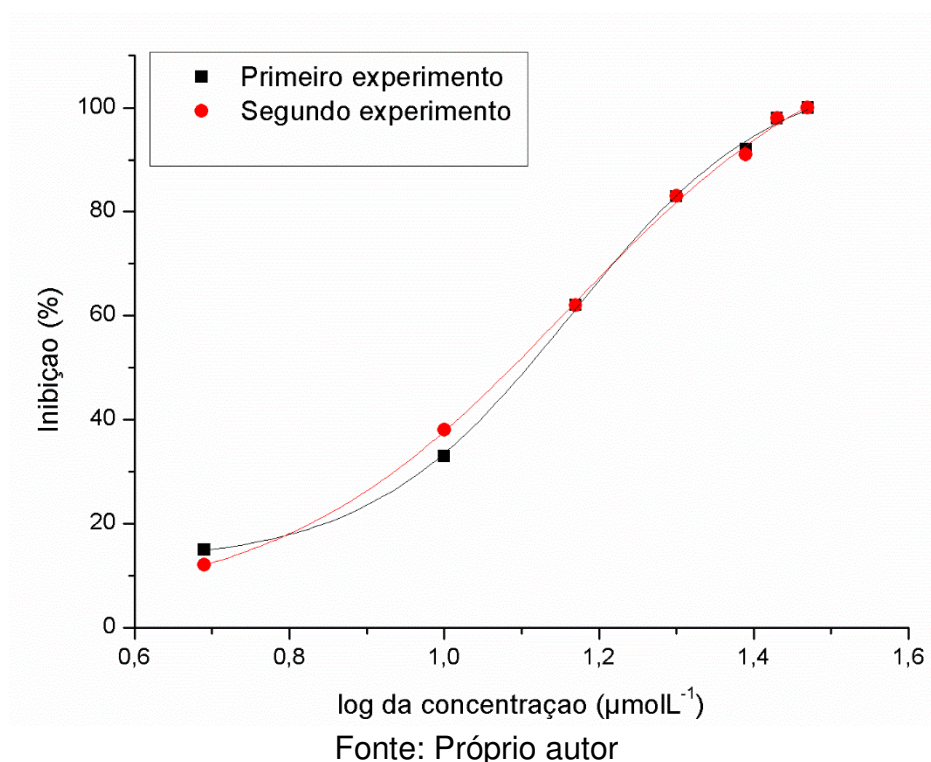


Figura 31 - Curvas dose-resposta sobrepostas do logaritmo da concentração de **2e** versus percentagem de inibição de germinação de uredosporos de *H. vastatrix*, em dois experimentos independentes, com 3 repetições cada.

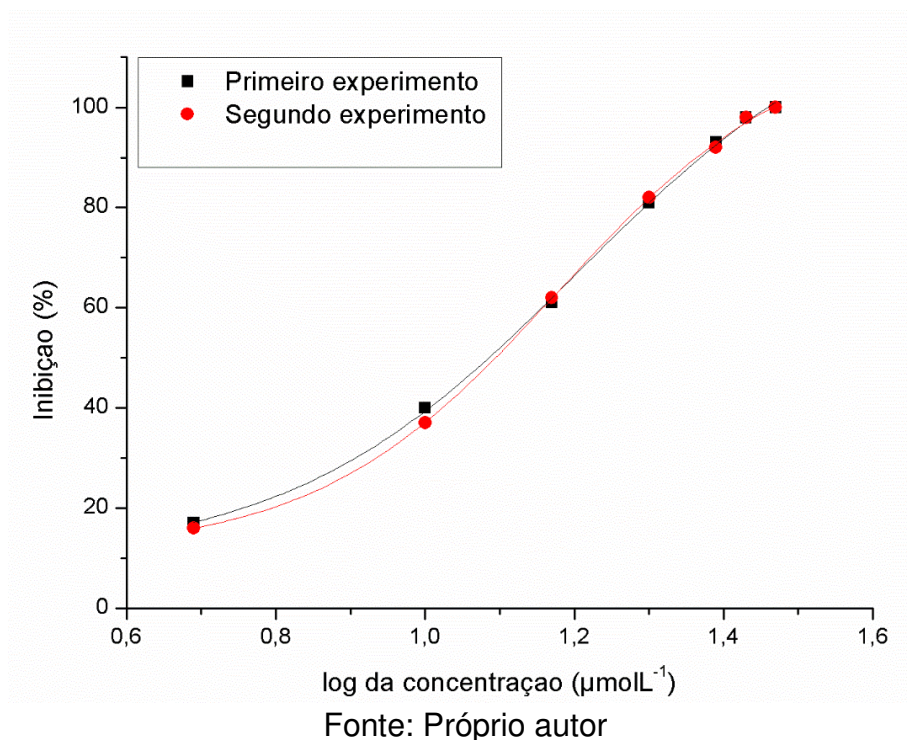


Figura 32 - Curvas dose-resposta sobrepostas do logaritmo da concentração de **2f** versus percentagem de inibição de germinação de uredosporos de *H. vastatrix*, em dois experimentos independentes, com 3 repetições cada.

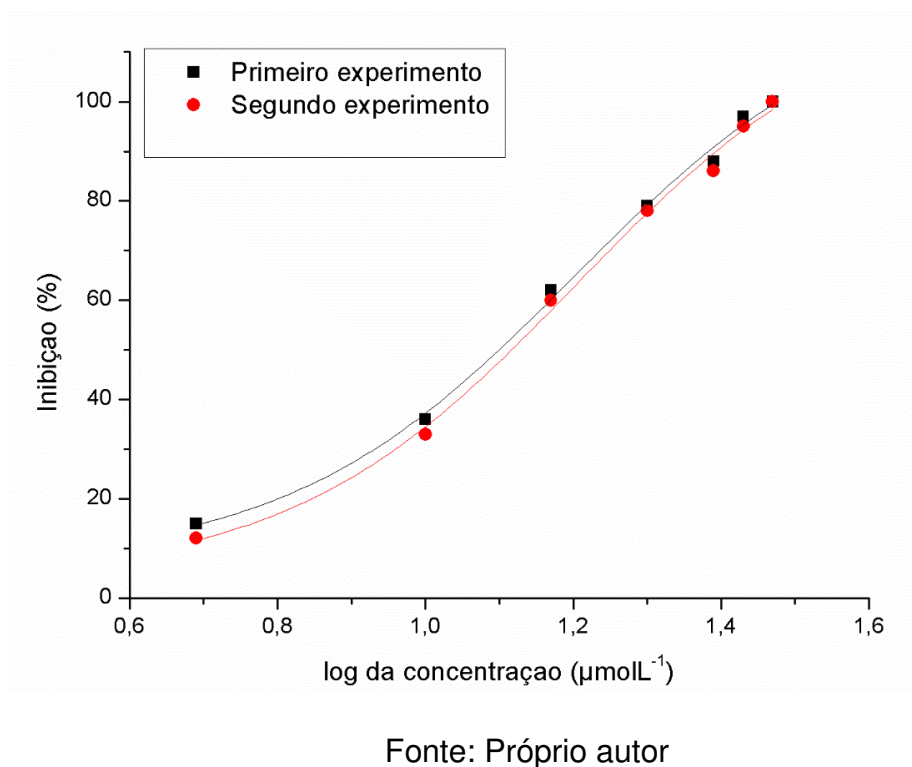
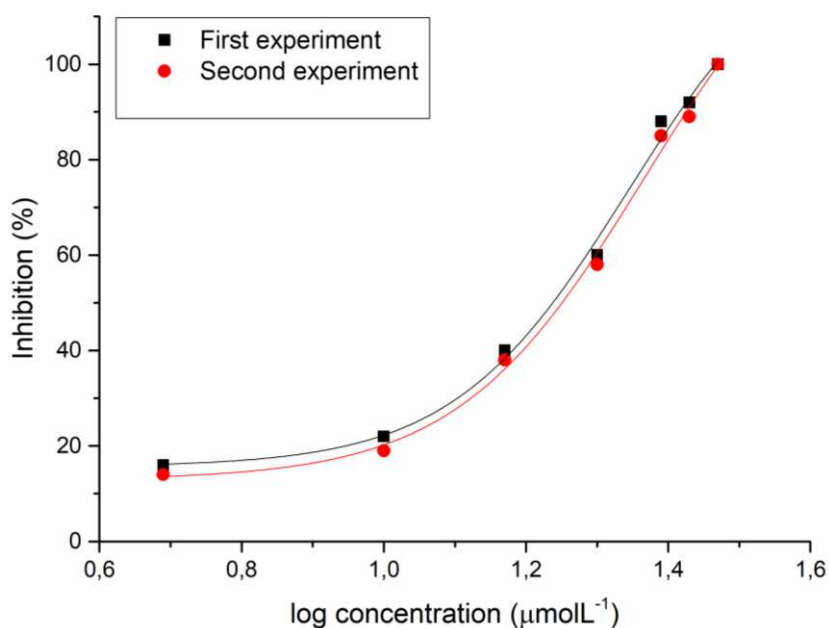
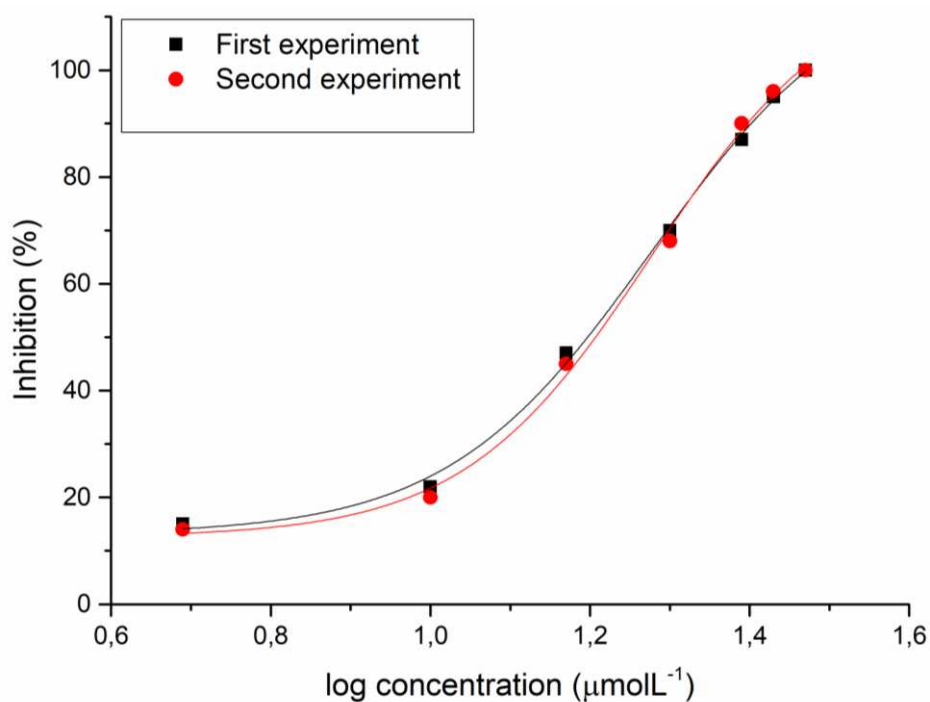


Figura 33 - Curvas dose-resposta sobrepostas do logaritmo da concentração de **5a** versus percentagem de inibição de germinação de uredosporos de *H. vastatrix*, em dois experimentos independentes, com 3 repetições cada.



Fonte: Próprio autor

Figura 34 - Curvas dose-resposta sobrepostas do logaritmo da concentração de **5h** versus percentagem de inibição de germinação de uredosporos de *H. vastatrix*, em dois experimentos independentes, com 3 repetições cada.



Fonte: Próprio autor

Todas as equações das curvas de concentração x resposta apresentaram valores de coeficiente de determinação (r^2) próximos de 1,0, indicando que o modelo de regressão escolhido pode explicar mais de 98% (98,9 a 99,9%) da variabilidade dos dados. O valor F e as estatísticas Prob> F foi utilizado para testar a significância do modelo de regressão. Os resultados mostraram que a escolha do modelo dose-resposta sigmoidal foi adequada, com um alto nível de significância (Prob> F inferior a 0,0001 em todos os casos).

Através das equações geradas pelas curvas, foi possível calcular os valores de IC₅₀ e IC₉₀ (Tabela 24). Os dados obtidos confirmam que os compostos possuem excelente atividade inibitória da germinação de esporos, pois os valores de IC₉₀ dos compostos mais ativos foram da ordem de 23 μmolL^{-1} . Os compostos **2c** e **2e** com IC₉₀ de 22,6 e 23,4 μmolL^{-1} , respectivamente, apresentando os grupos butila (**c**) e fenila (**e**), foram selecionados para continuidade dos estudos *in vivo*.

Tabela 24 - Concentrações (μmolL^{-1}) de **2a**, **2c**, **2e** e **2f** necessárias para inibição de 50% (IC₅₀) e 90% (IC₉₀) da germinação de uredosporos de *H. vastatrix in vitro*.

Sais	IC ₅₀	IC ₉₀
2a	13,7	23,9
2c	12,8	22,6
2e	12,2	23,4
2f	12,6	24,2
5a	17,5	26,3
5h	16,0	25,2

Fonte: Próprio autor

3.2.2 Avaliação *in vivo* da ação dos sais complexos de zinco com ditiocarbimatos no controle da ferrugem do café causada por *H. vastatrix*

Para investigar a atividade *in vivo* dos sais **2c** e **2e**, foram realizados dois testes em períodos diferentes em contraste com o controle positivo mancozeb, princípio ativo do fungicida comercial Manzate, e dois controles negativos, com água apenas e com água e o adjuvante haiten (Arysta®, 0,1 mL.L⁻¹).

O mancozeb é um dos produtos registrados para o controle da ferrugem (EMBRAPA, 2009; FRAC, 2019). Além de ser um fungicida protetor muito utilizado no

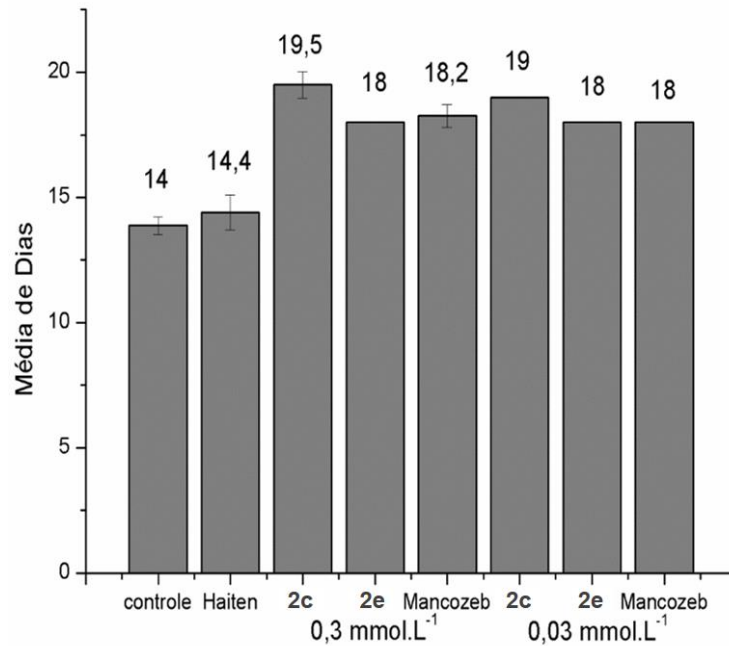
controle de várias doenças fúngicas, a escolha deste fungicida como controle positivo se deu principalmente pelo fato de ser um ditiocarbamato, uma classe de compostos com semelhanças estruturais aos ditiocarbimatos em estudo neste trabalho.

O mecanismo bioquímico de ação do mancozeb está relacionado com a interação de sítios –SH presente nas proteínas, sendo, portanto, pouco específicos, com ação protetora (FRAC, 2019). Conforme dito anteriormente, a semelhança entre as estruturas desses compostos levanta a hipótese de que os sais complexos de zinco com ditiocarbimatos também sejam fungicidas protetores.

Foram feitas suspensões em água destilada nas concentrações de 300 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ e 30 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ de **2c** e **2e**, com haiten 0,1 mL.L^{-1} .

A figura a seguir ilustra o período de incubação médio (PIM), determinado para os compostos nas duas concentrações. Nota-se que o PIM para o controle com água ($14 \pm 0,35$ dias) foi o menor, entre os tratamentos. **2c**, **2e** e o mancozeb (controle positivo), nas duas concentrações, levaram a valores de PIM entre 18-19,5 dias. Este resultado confirma o fato de que os compostos em estudo retardam o aparecimento dos sintomas da doença na planta. Pode-se verificar, ainda, que a concentração de 30 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ de **2c**, **2e** e do mancozeb já é suficiente para retardar o surgimento dos sintomas, com pequeno ganho em eficácia com um aumento de dez vezes na concentração.

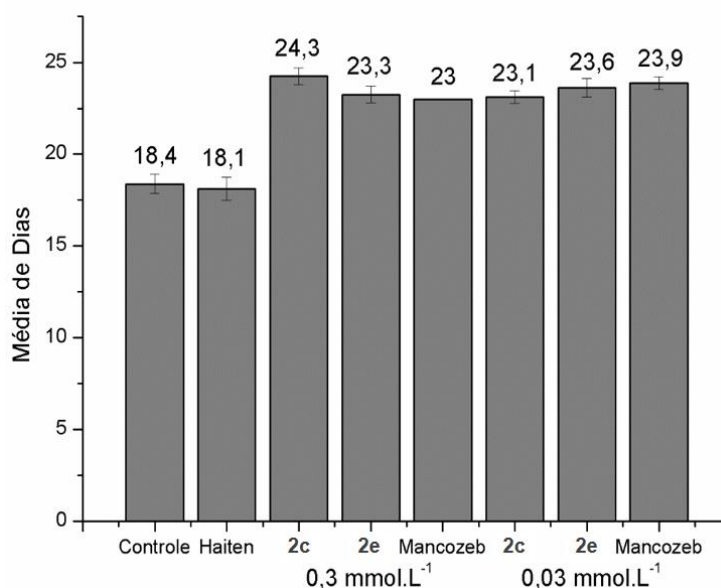
Figura 35 - Gráfico com as médias de dias referente ao período de incubação médio (PIM) do teste *in vivo* em duas concentrações.



Fonte: Próprio autor

Outro parâmetro importante observado nos testes, o período latente médio (PLM), está expresso no gráfico a seguir. Nota-se que o PLM para o controle com água foi de $18,4 \pm 0,5$ dias. **2c**, **2e** e o mancozeb, nas duas concentrações, elevaram o PLM para 23-24 dias. Este parâmetro é importante, uma vez que quando o fungo começa a produzir esporos nas folhas do café, a disseminação da doença (através da reprodução do fungo) é acelerada (LECLERC et al., 2014).

Figura 36 - Gráfico com as médias de dias referente ao período latente médio (PLM) do teste *in vivo* em duas concentrações.

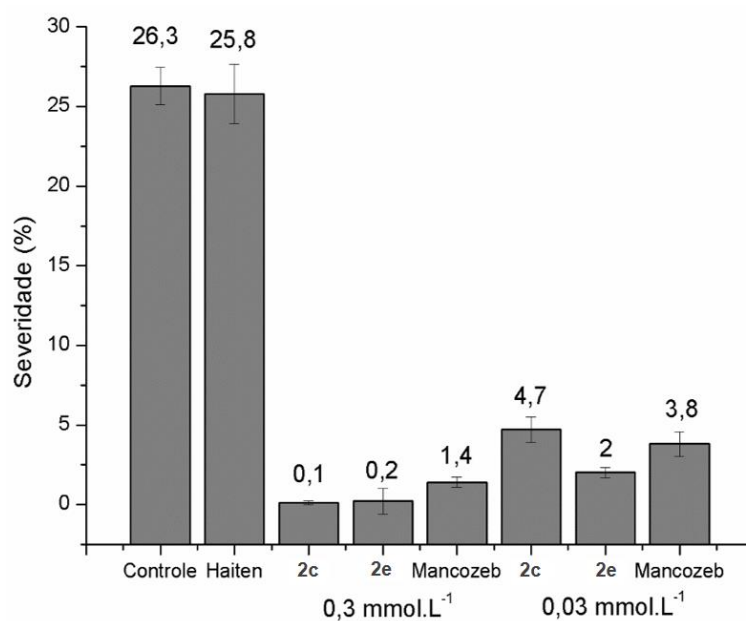


Fonte: Próprio autor

O estudo *in vivo* do comportamento dos sais **2c** e **2e** no controle da ferrugem do cafeeiro, em condições controladas, em casa de vegetação, mostrou bons resultados. A todo momento, os compostos foram comparáveis ao mancozeb e, em alguns casos, foram superiores em eficiência como fungicidas protetores. As variáveis epidemiológicas investigadas no teste, comprovam a aplicabilidade dos derivados de ditiocarbimatos no controle da ferrugem do cafeeiro, retardando o aparecimento dos sintomas, tendo como destaque o composto **2c**. Este fato, sugere que os compostos podem reduzir o número dos ciclos de infecções da doença.

A severidade foi avaliada com auxílio do software QUANT, onde no último dia de teste, as folhas das plantas do café foram isoladas e fotografadas em alta resolução (300 dpi) para, em seguida, serem analisadas pelo programa. O valor obtido, uma vez que se determina a área total da folha, foi convertido em porcentagem de severidade como ilustra o gráfico da figura 37. No controle negativo, a área afetada e com esporulação ocupou, em média, 26,3% da área foliar. O composto **2c** na concentração de 300 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ apresentou o melhor resultado, com severidade muito próxima a zero.

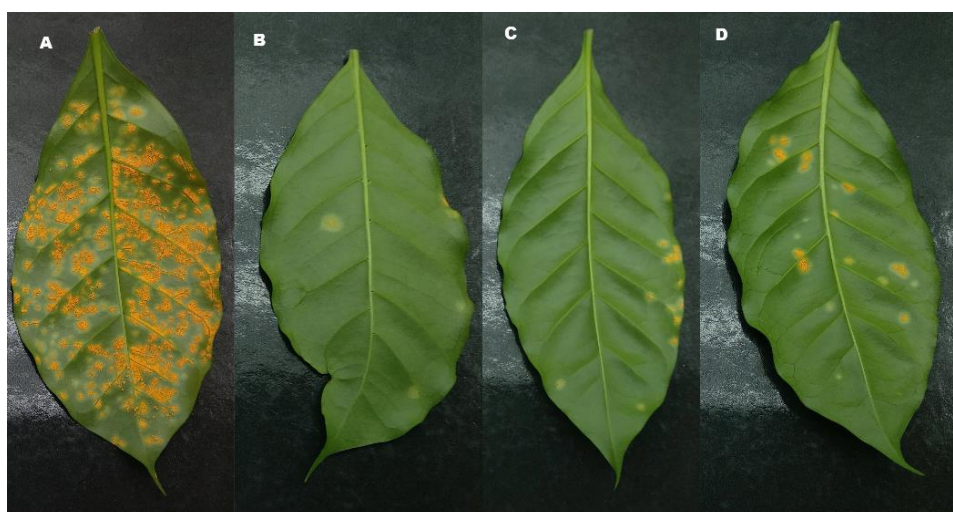
Figura 37 - Gráfico com as porcentagens de severidade da doença na folha do café ao final de 40 dias de exposição.



Fonte: Próprio autor

Os dois compostos selecionados para o teste *in vivo* levaram a resultados comparáveis ou melhores que os do mancozeb. Observa-se que as folhas de café (figura 38) com o tratamento com **2c** a 300 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ praticamente não apresentaram lesões esporuladas da doença.

Figura 38 - Figura representativa do teste *in vivo* das folhas do café para os tratamentos: Controle (A), **2c** (B), **2e** (C) e Mancozeb (D) na concentração de 300 $\mu\text{mol.L}^{-1}$.

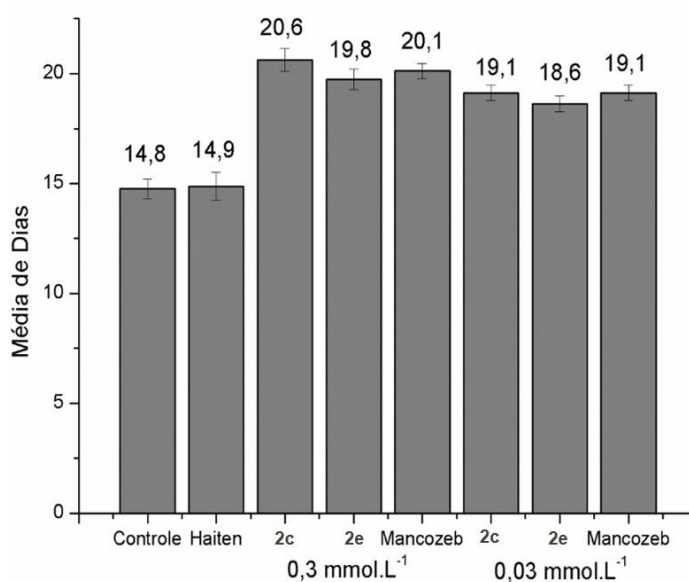


Fonte: Próprio autor

Apesar do Mancozeb possuir um valor de IC_{90} próximo a $11 \mu\text{mol.L}^{-1}$ *in vitro* (SILVA, L.F., et al. 2021), no teste *in vivo* realizado neste trabalho, os sais derivados de ditiocarbimatos são mais ativos do que o fungicida comercial mancozeb, em especial o composto **2c**.

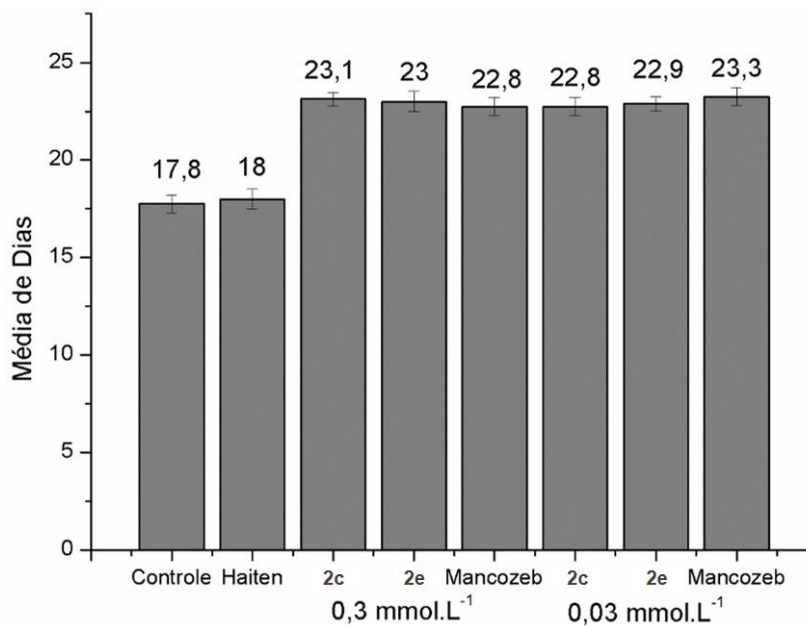
Para comprovar a reprodutibilidade dos testes *in vivo*, os compostos foram submetidos a novos testes, em momento diferente. É possível observar pequenas variações nos valores (Figuras 39, 40 e 41), porém o resultado é muito próximo ao primeiro teste realizado, tendo como melhor composto o **2c**. As variações podem ser devidas às temperaturas mínimas do experimento realizado em duas estações do ano (março-abril e junho-julho).

Figura 39 - Gráfico do segundo teste com as médias de dias referente ao período de incubação médio (PIM) do teste *in vivo* em duas concentrações.



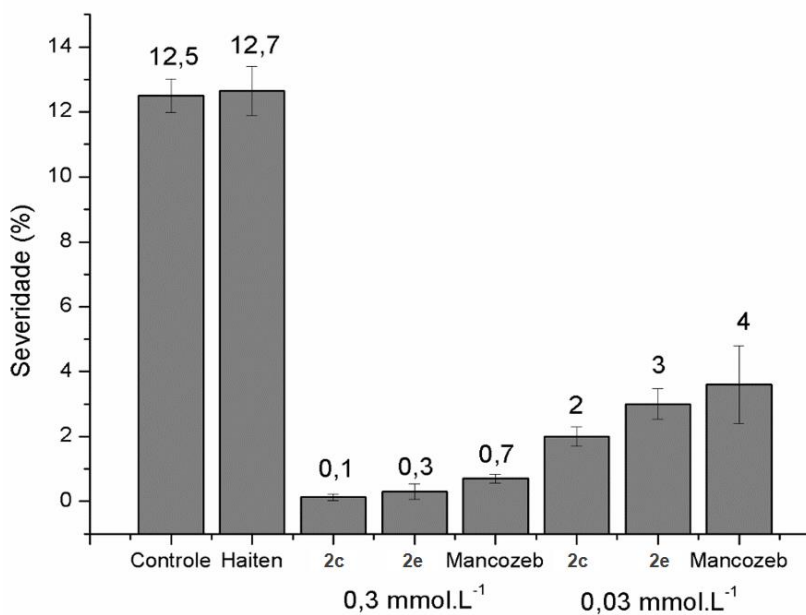
Fonte: Próprio autor

Figura 40 - Gráfico do segundo teste com as médias de dias referente ao período latente médio (PLM) do teste *in vivo* em duas concentrações.



Fonte: Próprio autor

Figura 41 - Gráfico do segundo teste com as porcentagens de severidade da doença na folha do café ao final de 40 dias de exposição.

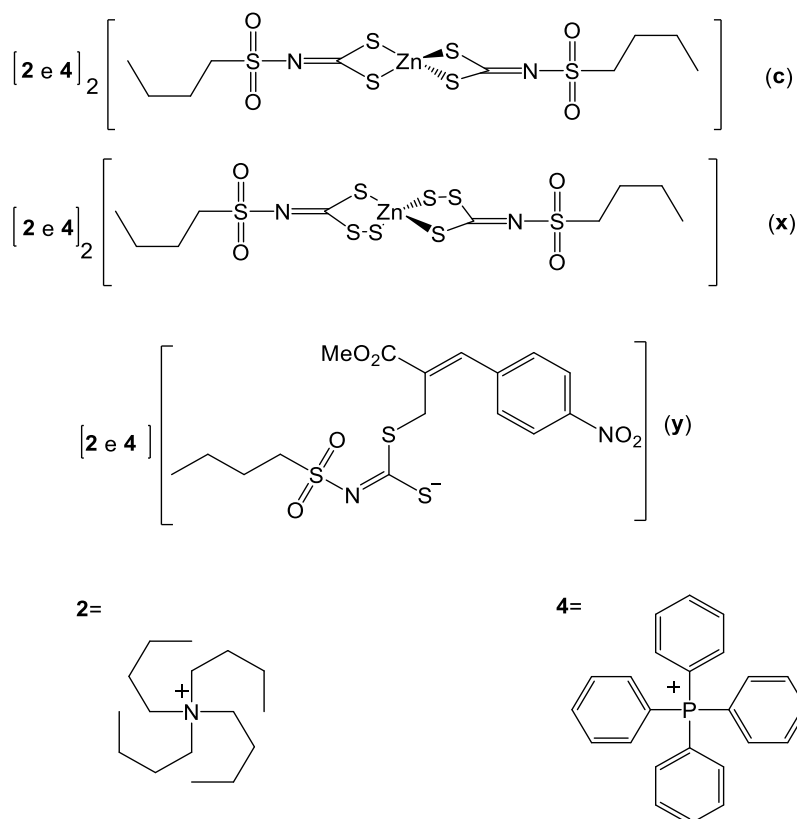


Fonte: Próprio autor

3.3 Ensaio de toxicidade para *Apis mellifera*

Para avaliar a toxicidade dos novos antifúngicos para outros seres vivos não alvo, e com isso estimar sua seletividade, alguns dos derivados de ditiocarbimatos foram submetidos a testes com *A. mellifera*. Foram selecionados compostos representativos deste trabalho e outros fornecidos pelo grupo de pesquisa, conforme ilustra a Figura 42. Como representantes dos sais complexos de zinco com ditiocarbimatos estudados neste trabalho, foram utilizados os compostos **2c** e **4c**. Estes complexos reagem com enxofre formando tritio carbimatos complexos correspondentes (CASTRO et al., 2017; TAVARES et al., 2012). Assim incluímos os tritio carbimatos análogos **2x** e **4x**. Adutos de Morita-Baylis-Hillman reagem com ditiocarbimatos formando alilditiocarbimatos (TAVARES et al., 2016). Como representantes desses compostos, **2y** e **4y** foram selecionados.

Figura 42 - Compostos derivados de ditiocarbimato utilizados para a avaliação da toxicidade frente a *A. mellifera*.



Fonte: Próprio autor

A polinização consiste na transferência de pólen da parte masculina da flor para a parte feminina. A participação de animais nesse processo pode ser considerada uma importante interação entre seres vivos, influenciando nos ecossistemas, na manutenção da biodiversidade. Abelhas, aves e borboletas são exemplos de importantes polinizadores, que vão às flores em busca de alimento e auxiliam na reprodução das plantas (MOREIRA; BOSCOLO; VIANA, 2018).

Existem culturas que possuem polinização abiótica, como por exemplo arroz, milho e soja, porém boa parte das culturas e a manutenção dos ecossistemas naturais dependem de polinizadores. Portanto, o estudo de novos agroquímicos, de maior seletividade, e que causem menos impacto ao meio ambiente, em especial a insetos polinizadores é de grande importância (AIZEN et al., 2009).

No caso do café, mesmo não sendo uma cultura de polinização obrigatória por insetos, na presença de polinizadores como as abelhas, a produtividade pode aumentar em até 30%, além de trazer outros benefícios ambientais (AIZEN et al., 2009; HIPÓLITO; BOSCOLO; VIANA, 2018).

A tabela 25, mostra os dados do teste de toxicidade para *A. mellifera* dos compostos mostrados na figura 39. Dentre os derivados testados, os compostos **2c** e **2y** foram os que apresentaram menor toxicidade. É importante notar que a parte catiônica dos sais parece contribuir significativamente para a toxicidade, uma vez que, quando avaliados os sais **2Br** e **5Cl**, observa-se que o cloreto de tetrafenilfosfônio (5Cl) apresenta elevada toxicidade para *A. mellifera*. Pode-se observar também que o fungicida comercial Ziram utilizado como comparação é um dos compostos que mais aumenta a porcentagem de mortalidade de *A. mellifera*, enquanto o mancozeb é pouco tóxico. As concentrações de 20 e 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$ são, em média, as concentrações mais utilizadas nos testes *in vitro* do grupo de pesquisa e por isso foram escolhidas para o teste de mortalidade de *A. mellifera*.

Tabela 25 - Tabela com dados referente a testes (T1 e T2) de mortalidade de *Apis mellifera* quando incluídos em suas dietas compostos derivados de ditiocarbimatos nas concentrações de 20 e 100 $\mu\text{mol.L}^{-1}$.

Composto ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	% Mortalidade		Desvio padrão	
	T1	T2	T1	T2
2c (20)	3,9	6,9	0,9	1,4
2c (100)	15,0	10,0	0,5	1,2
5c (20)	3,9	3,5	0,9	0,5
5c (100)	69,2	62,1	1,9	1,2
5x (20)	25,9	27,5	0,5	1,6
5x (100)	40,7	79,3	2,3	2,8
2x (20)	3,7	6,9	0,5	0,8
2x (100)	24,1	27,6	0,5	1,4
2y (20)	0	0	0	0
2y (100)	10,3	13,8	0,5	0,9
5y (20)	0	0	0	0
5y (100)	41,4	69,0	0,5	4,2
5Cl (20)	0	0	0	0
5Cl (100)	55,2	34,5	0,9	0,5
2Br (20)	0	0	0	0
2Br (100)	0	0	0	0
Ziram (20)	6,9	6,9	1,4	0,8
Ziram (100)	41,3	74,1	0,9	3,3
Mancozeb (20)	6,9	10,0	0,5	0,9
Mancozeb (100)	15,0	15,0	0,5	1,5

Fonte: Próprio autor

4. CONCLUSÃO

O teste biológico dos sais complexos de zinco [**1-6(a-i)**] com *Rhizoctonia solani* evidenciou que as moléculas sintetizadas foram pouco ativas, tendo um pequeno destaque para o composto **5e** na concentração de 150 $\mu\text{mol.L}^{-1}$, com 60% de inibição de crescimento micelial. Com o fungo *Botrytis cinerea*, os compostos apresentaram melhores resultados, principalmente na presença dos cátions **4**, **5** e **6**. Os compostos **4g** e **5g** foram os que mais se destacaram inibindo o crescimento micelial *in vitro* em 98% e 93%, respectivamente, a 150 $\mu\text{mol.L}^{-1}$. A versatilidade estrutural destes sais complexos derivados de ditiocarbimatos, onde é possível variar cátions e grupos R com facilidade, se mostrou útil para a formulação de compostos mais ativos.

As alilsulfonamidas [**8-9(e, f, h-k)**] apresentaram menor atividade frente a *B. cinerea* que os complexos de zinco com ditiocarbimatos. Para as alilsulfonamidas com grupo CN (**8**), o melhor composto foi o **8f** e para as alilsulfonamidas com grupo CO₂Me (**9**), foi o composto **9k**, ambas substâncias com valores próximos a 60% de inibição de crescimento micelial a 300 µmolL⁻¹.

No ensaio biológico de inibição de germinação de uredosporos de *Hemileia vastatrix*, os sais complexos de zinco apresentaram excelente atividade em concentrações baixas. De maneira geral, todos os compostos apresentaram bons resultados, dificultando a escolha de substâncias para o aprofundamento de estudos de atividade *in vivo*. Porém, nos testes *in vitro* foi possível observar que os compostos que possuem como cátion um sal quaternário de amônio (**1** ou **2**), apresentam melhor atividade quando comparado com os demais e isto se intensifica quando o cátion é o tetrabutílamônio (**2**). Foi possível observar que dos grupos R alifáticos, o butila (**c**) foi o que mais contribuiu para a atividade. Entre os aromáticos, o destaque foi para o grupo fenila (**e**). As curvas de dose-resposta para os quatro melhores compostos, permitiram selecionar os dois compostos mais ativos (**2c** e **2e**), com valores de IC₅₀ iguais a 12,8 e 12,2 µmolL⁻¹ e IC₉₀ iguais 22,6 e 23,4 µmolL⁻¹, respectivamente. No teste *in vivo*, os compostos também apresentaram bons resultados e o composto **2c** foi o que mais se destacou, sendo melhor inclusive que o fungicida comercial mancozeb.

Os ensaios de toxicidade com *A. mellifera* apresentaram bons resultados. Os compostos que possuem o tetrabutílamônio como cátion apresentaram baixa toxicidade, até mesmo na maior concentração testada (100 µmol.L⁻¹). Este resultado se torna ainda melhor quando comparado com os resultados das atividades dos compostos frente a *H. vastatrix*, onde os compostos que possuem o tetrabutílamônio como cátion tem a atividade antifúngica acentuada, pois mesmo o café não sendo uma cultura de polinização obrigatória, as abelhas podem frequentar as plantações em busca de alimento pela proximidade de seu habitat natural. Assim, o uso dos compostos derivados de ditiocarbimatos que possuem o tetrabutílamônio como cátion não apresentaria risco aos polinizadores. Outro resultado interessante foi a constatação de que a toxicidade dos derivados de ditiocarbimatos é inferior à do fungicida comercial ziram e semelhante ao fungicida menos tóxico, mancozeb.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho foram descritas a síntese de 55 sais complexos de zinco derivados de ditiocarbimatos com grupos R alifáticos e aromáticos e cátions de amônio e fosfônio e 12 alilsulfonamidas, derivadas de adutos de MBH. A síntese dessas duas classes de compostos partiu de sulfonamidas primárias.

Como derivados de sulfonamidas apresentam diversas atividades biológicas em literatura, conforme já foi citado neste trabalho, as sínteses destes compostos foram feitas visando verificar a atividade antifúngica, ainda pouco estudada para as sulfonamidas.

Os sais de potássio de complexos de zinco com ligantes *N*-R-sulfonilditiocarbimatos apresentam boa solubilidade em água, porém, pouca estabilidade. Quando precipitados em forma de sais de amônio e fosfônio quaternários, apresentam boa estabilidade e são, em sua maioria, sólidos brancos pouco solúveis em água e com temperaturas de fusão abaixo de 100 °C, dependendo do cátion escolhido. As alilsulfonamidas também são sólidos brancos com baixa solubilidade em água e apresentam pontos de fusão que variam de 70 – 140 °C.

As 67 moléculas sintetizadas foram submetidas, inicialmente, a testes *in vitro* contra *Botrytis cinera*, fungo causador de doenças em diversas culturas. Os sais foram testados em duas concentrações (50 e 150 μmolL^{-1}) e as alilsulfonamidas em três concentrações (0,5; 1,5 e 3 mmolL^{-1}), com base em artigos já publicados com compostos semelhantes. Os sais complexos de zinco apresentaram atividade antifúngica superior às das alilsulfonamidas. Após este resultado, os sais complexos de zinco foram submetidos a testes biológicos frente a mais dois fungos fitopatogênicos, *Rhizoctonia solani* e *Hemileia vastatrix*. Também foram realizados ensaios com abelhas (*Apis mellifera*), para avaliar a toxicidade dos novos antifúngicos para outros seres vivos não alvo, e com isso estimar sua seletividade.

Os sais complexos de zinco derivados de ditiocarbimatos, apresentaram excelente atividade *in vitro* contra *H. vastatrix* em doses muito baixas. Os compostos com maior atividade apresentaram quase 100% de inibição de germinação de esporos de *H. vastatrix* em concentrações próximas de 25 μmolL^{-1} . Com estes resultados em mãos, avaliou-se também, a atividade *in vivo* dos dois compostos mais ativos *in vitro*

(**2c** e **2e**) nas concentrações de 0,03 e 0,3 mmolL⁻¹, em comparação ao fungicida comercial mancozeb. Os dois compostos apresentaram boa atividade *in vivo*, com destaque para o composto **2c**, que obteve resultados iguais ou superiores ao mancozeb.

O teste de toxicidade com as abelhas mostrou que o composto mais ativo, frente a *Hemileia vastatrix* (**2c**) é pouco tóxico para as abelhas e que o cátion tetrabutylamônio é uma boa escolha, considerando a sua baixa toxicidade para esses insetos. Outra informação importante que pode ser observada é que um o fungicida comercial Ziram apresenta toxicidade elevada, quando comparada com o composto **2c** e o mancozeb. Este último apresenta toxicidade similar à do composto **2c**.

Em paralelo a este resultado, os testes *in vitro* com *H. vastatrix* também demonstraram que o uso do cátion tetrabutylamônio aumenta a atividade antifúngica dos complexos de zinco com ditiocarbimatos.

Como a maioria dos derivados de ditiocarbimatos são substância aniônicas, estes resultados sugerem que os sais complexos de zinco, derivados de ditiocarbimatos podem ser uma importante fonte de estudo para a síntese de novos agroquímicos menos tóxicos, graças à sua versatilidade estrutural.

REFERÊNCIAS

- AIZEN M.A., GARIBALDI L.A., CUNNINGHAM S.A., KLEIN A.M., How much does agriculture depend on pollinators? Lessons from long-term trends in crop production. *Ann. Bot.* v.103 p.1579–1588 (2009).
- ALLEN F.H., KENNARD O., WATSON D.G., BRAMMER L., ORPEN A.G. Tables of bond lengths determined by X-ray and neutron diffraction. Part 1. Bond lengths in organic compounds. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2.* P.S1–S19 (1987).
- ALVES L. C.; **Síntese, caracterização, estudo da atividade aceleradora na vulcanização da borracha natural e da atividade antifúngica de dissulfetos e complexos de zinco com ditiocarbimatos.** 289p. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, (2009).
- ALVES L.C., RUBINGER M.M.M., LINDEMANN R.H., PERPÉTUO G.J., JANCZAK J., MIRANDA L.D.L.L., ZAMBOLIM L., OLIVEIRA M.R.L. Syntheses, crystal structure, spectroscopic characterization and antifungal activity of new N-R-sulfonyldithiocarbamate metal complexes. *J. Inorg. Biochem.* v.103 p.1045–1053 (2009).
- AMARANTE G.W., CAVALLARO M., COELHO F. Hyphenating the curtius rearrangement with Morita-Baylis-Hillman adducts: Synthesis of biologically active acyloins and vicinal aminoalcohols. *J. Braz. Chem. Soc.* V.22 p.1568–1584 (2011).
- AMIM RS, OLIVEIRA MRL, PERPÉTUO GJ, JANCZAK J, MIRANDA LDL, and RUBINGER MMM, Syntheses, crystal structure and spectroscopic characterization of new platinum(II) dithiocarbamate complexes. *Polyhedron* v.27 p.1891–1897 (2008).
- 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).
- AVELINO J., CRISTANCHO M., GEORGIU, IMBACH S. P., AGUILAR L., BORNEMANN G., LÄDERACH P., ANZUETO F., HRUSKA A.J., MORALES C. The coffee rust crises in Colombia and Central America (2008–2013): impacts, plausible causes and proposed solutions. *Food Secur.* V.7 p.303–321 (2015).
- BASAVIAH D., VEERARAGHAVIAH G. The Baylis-Hillman reaction: A novel concept for creativity in chemistry. *Chem. Soc. Rev.* v.41 p.68–78 (2012).
- BOMFIM L.F.O, Oliveira M.R.L., Miranda L.D.L., Vidigal A.E.C., Guilardi S., Souza R.A.C., Ellena J., Ardisson J.D., Zambolim L., Rubinger M.M.M. Syntheses, characterization and antifungal activity of novel dimethylbis(N-R-sulfonyldithiocarbimato)stannate (IV) complexes. *J. Mol. Struct.* v.1129 p.60-67 (2017).

BOTTEGA F.C., OLIVEIRA M.R.L., GARCIA C. V., MENEZES D.C. syntheses, characterization and antifungal activity of tris(1,10-phenanthroline) iron(II) bis(*N*-R-sulfonyldithiocarbamate)zincate(II). *Quim. Nova*. v.36 p.803–807 (2013).

BOTTEGA F.C., OLIVEIRA M.R.L., RUBINGER M.M.M., BELLATO C.R., ARDISSON J.D. sais de tetrafenilfosfônio e tris(1,10-fenantrolina)ferro(II) de complexos aniônicos de dibutilestanho(IV) com ditiocarbimatos: síntese, caracterização e atividade antifúngica. *Quim. Nova*. v.39 p.554–560 (2016).

BRENT K.J., HOLLOMON D.W. **Fungicide resistance in crop pathogens : How can it be managed ?** 2^a ed., Bruxelas, (2007).

CAI J., ZHOU Z., ZHAO G., TANG C. Dramatic rate acceleration of the Baylis-Hillman reaction in homogeneous medium in the presence of water. *Org. Lett.* v.4 p.4723–4725 (2002).

CASTILHOS D., BERGAMO G.C., GRAMACHO K.P., GONÇALVES L.S. Bee colony losses in Brazil: a 5-year online survey. *Apidologie*. v.50 p.263–272 (2019).

CASTRO R.A., OLIVEIRA M.R.L., JANCZAK J., RUBINGER M.M.M. Syntheses and characterization of novel heteroleptic nickel complexes with dithiocarbimato and trithiocarbimato. *Inorg. Chim. Acta* v.462 p.195–203 (2017).

CHOQUER M., FOURNIER E., KUNZ C., LEVIS C., PRADIER J., SIMON A., VIAUD M. Botrytis cinerea virulence factors: new insights into a necrotrophic and polyphageous pathogen. *FEMS Microbiol. Lett.* v.277 p.1–10 (2007).

COELHO F., ALMEIDA W.P. reação de Baylis-Hillman: uma estratégia para a preparação de intermediários multifuncionalizados para síntese orgânica. *Quim. Nova*. v.23 p.98–101 (2000).

CUNHA L.M.G. **Síntese de complexos de metais com ditiocarbimatos e estudo de sua atividade como aceleradores na vulcanização da borracha natural**. 171 p. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, (2008).

CUNHA L.M.G., RUBINGER M.M.M., SABINO R.J., VISCONTE L.L.Y., 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).

De Arruda M.M.S., Cunha L.M.G., Visconte L.L.Y., Rubinger M.M.M., Oliveira M.R.L., Pacheco E.B.A.V. Behavior of zinc complex of bis(*N*-phenylsulfonyldithiocarbimato) as accelerator in the vulcanization of nitrile rubber compounds. *J. Appl. Polym. Sci.* v.136(12) p.1-10 (2018).

DIAS L.C., RUBINGER M.M.M., BAROLLI J.P., ARDISSON J.D., MENDES I.C., De 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).

ELAD Y., PERLOT I., PRADO A.M.C., STEWART A. **Botrytis-The Fungus, the Pathogen and Its Management in Agricultural Systems**. 1^a ed., Dordrecht, (2016).

EMBRAPA, **Ferrugem do cafeeiro**, EMBRAPA - Empres. Bras. Pesqui. Agropecuária. (2009). Disponível em: <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/24756/1/folder-ferrugemdocafeeiro.pdf> (acesso em: 24 de setembro de 2019).

ETTER M.C., Encoding and decoding hydrogen-bond patterns of organic compounds. *Acc. Chem. Res.* v.23 p.120–126 (1990).

FAO, **Impact of COVID-19 on people's livelihoods, their health and our food systems**. Food and Agriculture Organization of the United Nations (2020). Disponível em: <https://www.fao.org/news/story/en/item/1313598/icode/> (Acesso em: 10 de janeiro de 2022).

FOYE W.O., LEMKE T.L., WILLIAMS D.A., **Principles of medicinal chemistry**, 7^a ed, Philadelphia, (2013).

FRAC, **Recomendações para a cultura do café**. (2019). Disponível em: <https://www.frac-br.org/cafe>. (Acesso em:10 de janeiro de 2020).

FRANCA E.F., OLIVEIRA M.R.L., GUILARDI S., ANDRADE R.P., LINDEMANN R.H., AMIM J., ELLENA J., DE BELLIS V.M., RUBINGER M.M.M. Preparation, crystal structure and spectroscopic characterization of nickel(II) complexes with dithiocarbamate derivated of sulfonamides. *Polyhedron*. v.25 p.2119–2126 (2006).

GARCÍA G. V., ONCO M.A.P., SUSAN V.R. Biology and Systematics of the form genus Rhizoctonia. *Spanish J. Agric. Res.* v.4 p.55–79 (2006).

GHANDI K. A Review of Ionic Liquids, Their Limits and Applications. *Green Sustain. Chem.* V.4 p.44-53 (2014).

GOWDA B.T., JYOTHI K. D'SOUZA J.D. Infrared and NMR spectra of arylsulphonamides, 4-X-C₆H₄SO₂NH₂ and i-X, j-YC₆H₄SO₂NH₂ (X=CH₃; C₂H₅; F; Cl; Br; I; or NO₂ and i-X, j-Y=2,3-(CH₃)₂; 2,4-(CH₃)₂; 2,5-(CH₃)₂; 2-CH₃, 4-Cl; 2-CH₃, 5-Cl; 3-CH₃, 4-Cl; 2,4-Cl₂ or 3,4-Cl₂). *Z. Naturforschung*, v.57a, p.967-973 (2002).

GULLINO M.L., TINIVELLA F., GARIBALDI A., KEMMITT G.M., BACCI SHEPPARD L., B. Mancozeb: Past, Present, and Future. *Plant Dis.* v.94 p.1076–1087 (2010).

HAHN M. The rising threat of fungicide resistance in plant pathogenic fungi: Botrytis as a case study. *J. Chem. Biol.* v.7 p.133–141 (2014).

Hartke K, Darstellung von sulfonylisothiocyanaten, *Arch. Pharm* v.299 p.174–178 (1966).

HIPÓLITO J., BOSCOLO D., VIANA B.F., Landscape and crop management strategies to conserve pollination services and increase yields in tropical coffee farms.

Agric. Ecosyst. Environ. v.256 p.218–225 (2018).

HUMMEL H-U, and KORN U, Dithiocarbimatos from Sulfonamides, Part 1: Preparation and X-Ray Crystal Structures of $K_2[S_2C=N-SO_2-C_6H_5] \cdot 2H_2O$ and $K_2[S_2C=N-SO_2-C_6H_4-Cl] \cdot 2H_2O$. **Z. Naturforsch. B** v.44 p.24–28 (1989).

HUMMEL H-U, and KORN U. Dithiocarbimatos from Sulfonamides, Part 2: Preparation and X-Ray Crystal Structures of $(PPh_4)_2[Ni(S_2C=N-SO_2-Ph)_2]$ and $(PPh_4)_2[Ni(S_2C=N-SO_2-C_6H_4-Cl)_2] \cdot 2H_2O$. **Z. Naturforsch. B** v.44 p.29-34 (1989).

JANZEN D.E., MAJERLE R.S., NOVOSAD K.L. *N, N*-Dibutylanilinium hydrogen squarate. **IUCrData**. 2 (2017).

LAVANYA R., Sulphonamides: A Pharmaceutical Review. **Int. J. Pharm. Sci. Invent.** 6 03 (2017).

LECLERC M., DORÉ T., GILLIGAN C.A., LUCAS P., FILIPE J.A.N. Estimating the delay between host infection and disease (incubation period) and assessing its significance to the epidemiology of plant diseases. **PLoS One**. 9 (2014).

LINDEMANN, R. H. **Síntese, caracterização e avaliação da atividade fungicida de complexos de zinco (II) com ditiocarbimatos derivados de sulfonamidas**. 169 p. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, (2004).
LOPES U.P., ZAMBOLIM L., CAPOBIANGO N.P., GRACIA N.A.O., FREITAS-LOPES R.L. Resistance of Botrytis cinerea to fungicides controlling gray mold on strawberry in Brazil. **Plant Prot.** v.76 p.266–272 (2017).

MAPA, **Relação de ingredientes ativos não autorizados no Brasil**, MAPA – Ministério Da Agric. Pecuária e Abast. Do Bras. (2017). Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/assuntos/insumosagropecuarios/%0Ainsumos-agricolas/agrotoxicos/arquivos/relacao-de-ingredientes-ativos-naoautorizados-%0Ano-brasil.pdf/view>. (Acesso em: 20 de janeiro de 2020).

MAREN T.H. Relations Between Structure and Biological Activity of Sulfonamides. **Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol.** v.16 p.309–327 (1976).

Mariano R.M., Costa H.M., Oliveira M.R.L., Rubinger M.M.M., Visconte L.L.Y. The Behavior of Dithiocarbimate Derivative as Safety Accelerator of Natural Rubber Compounds. **J. Appl. Polym. Sci.** 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**. v.18(4) p.297-301 (2009).

MOURÃO S.A., VILELA E.F., ZANUNCIO J.C., ZAMBOLIM L., TUELHER E.S. Seletividade de defensivos agrícolas ao fungo entomopatogênico Beauveria bassiana. **Neotrop. Entomol.** v.32 p.103–106 (2003).

MOREIRA E.F., BOSCOLO D., VIANA B.F., Beyond good and evil: Context-dependent effects of agriculture on pollinators' communities and its interactions. **Oecologia Aust.**

v.22 p.489–502 (2018).

OLIVEIRA A.A., OLIVEIRA M.R.L., RUBINGER M.M.M., PILÓ E.L., MENEZES D.C., ZAMBOLIM L. Bis(4-fluorophenylsulfonyldithiocarbimato)zincate(II) salts: New antifungals for the control of botrytis blight. **Quim. Nova.** v.38 p.757–761 (2015).

OLIVEIRA I.T.D., PACHECO E.B.A.V., VISCONTE L.L.Y., OLIVEIRA M.R.L., RUBINGER M.M.M. Efeito de um novo Acelerador de Vulcanização nas Propriedades Reométricas de Composições de Borracha Nitrílica com Diferentes Teores de NA. **Polímeros.** v.4 p.237-240 (2010).

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*-ethylsulfonyltrithiocarbimato ligands. **Polyhedron.** v.26 p.163–168 (2007).

OLIVEIRA M.R.L. and DE BELLIS V.M. Preparation of novel cobalt(III) complexes with dithiocarbimato derived from sulfonamides. **Transit. Met. Chem.** v.24 p.127-130 (1999).

OLIVEIRA M.R.L., GRAUDO J.E.J.C., SPEZIALI N.L., DE BELLIS V.M. Synthesis of a novel nickel(II) complex with dithiocarbimato from sulfonamide. **J. Struct. Chem.** v.10(1) p.41-45 (1999).

OLIVEIRA M.R.L., DE BELLIS V.M., FERNANDES N.G. Preparation and X-ray crystal structure of a novel nickel(II) complex with dithiocarbimato. **J. Struct. Chem.** v.8(3), p.205-209 (1997).

Oliveira M.R.L., Rubinger M.M.M., Guilardi S., Faria E., Ellena J., De Bellis V.M. Preparation, crystal structure and spectroscopic characterization of novel *N*-*R*-sulfonyldithiocarbimato platinum(II) complexes. **Polyhedron.** v.23 p.1153-1158 (2004).

ONU, **World population prospects 2019.** United nations, department of economic and social affairs, population division (2019). Disponível em: https://population.un.org/wpp/Publications/Files/WPP2019_Highlights.pdf (Acesso em 10 de janeiro de 2022). (Acesso em: 28 de janeiro de 2022).

PEREIRA R.B., LUCAS G.C., PERINA F.J., ALVES E. Essential oils for rust control on coffee plants. **Ciência e Agrotec.** v.36 p.16–24 (2012).

PERILS J., CORTEZON-TAMARIT F., KUGANATHAN N., KOCIOK-KÖHN G., DILWORTH J.R., PASCU S.I. Novel rhenium(V) nitride complex with dithiocarbimato ligands – A synchrotron X-ray and DFT structural investigation. **Inorg. Chim. Acta.** v.475 p.142-149 (2018).

OTTEN H. Domagk and the development of the sulphonamides. **J. Antimicrob. Chemother.** v.17 p.689-696 (1986).

PICANÇO M.B.B., FERREIRA S., FONTES B.A., OLIVEIRA L.M., SILVA B.N., EINHARDT A.M., RODRIGUES F.Á. Soybean resistance to *Phakopsora pachyrhizi*

infection is barely potentiated by boron. *Physiol. Mol. Plant Pathol.* 115, 101668 (2021).

RABELLO A.S. **Diversas classes de derivados de ditiocarbimatos: síntese, caracterização e comparação de suas atividades antifúngicas e aceleradoras de vulcanização da borracha.** 191p. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, (2017).

RABELLO A.S., RUBINGER M.M.M., SOUZA R.A.C., GUILARDI S., LIMA G.F., TAVARES E.C., ZANON E.P., SILVA G.R.N., ZAMBOLIM L., ELLENA J. Molecular structure studies on allyl sulfonamides: Synthesis, theoretical treatment and evaluation of biological activity. *J. Braz. Chem. Soc.* v.32 nº.11 p.2033-2046 (2021a).

RABELLO A.S., RUBINGER M.M.M., SILVA L.F., OLIVEIRA A.H., SERRÃO J.E., ALBUINI-OLIVEIRA N.M., TAVARES E.C., VIDIGAL A.E.C., ZAMBOLIM L., SOUZA R.A.C., GUILARDI S., ELLENA J. **Zinc-dithiocarbimates for the control of Hemileia vastatrix: A versatile alternative.** Em elaboração. (2021b)

RODRÍGUEZ A., ACOSTA A., RODRÍGUEZ C. Fungicide resistance of Botrytis cinerea in tomato greenhouses in the Canary Islands and effectiveness of non-chemical treatments against gray mold. *World J. Microbiol. Biotechnol.* v.30 p.2397–2406 (2014).

SAATH, K.C.O., FACHINELLO, A.L. Crescimento da demanda mundial de alimentos e restrições do fator de terra no Brasil. *Ver. Econ. Sociol. Rural* v.56(2) (2018).
SAMPAIO R.M., FREDO, C.E. Tecnologias agrícolas: a adoção do manejo integrado de pragas na agricultura paulista. **XVIII Congresso latino iberoamericano de gestión tecnológica.** 3(2) 1-18 (2019).

SAVARY S., FICKE A., AUBERTOT J.N., HOLLIER C., Crop losses due to diseases and their implications for global food production losses and food security. *Food Secur.* v.4 p.519–537 (2012).

SHIMADA B.S., SIMON, M.V., RODRIGUES, G.G. e JÚNIOR, J.B.D. O manejo sustentável de pragas na agricultura. *Rev. Multidi. Edu. Meio Amb.* v.2(3), 82 (2021).
SINGH N., SINGH B., THAPLIYAL K., and DREW M.G.B., Synthesis, X-ray crystal structures and properties of complex salts and sterically crowded heteroleptic complexes of group 10 metal ions with aromatic sulfonyl dithiocarbimates and triphenylphosphine ligand. *Inorg. Chim. Acta* v.363 p.3589–3596 (2010).

SILVA L.F., ZAMBOLIM L., VIDIGAL A.E.C., RUBINGER M.M.M. Potential of the dithiocarbimates fungicides on the control of coffee leaf rust and asian soybean rust. *J. Agric. Sci.* v.13(10) p.131-141 (2021).

SOUZA R.A.C., GUILARDI S., RUBINGER M.M.M., TERRA L.R., TAVARES E.C., ELLENA J. Crystal structure of *N*-(2-cyano-1-phenylprop-2-en-1-yl)-4-methylbenzenesulfonamide. *J. Struct. Chem.* v.59 p.1192–1194 (2018).

TARAHHOMI A., POURAYOUBI M., GOLEN J.A., ZARGARAN P., ELAHI B., RHEINGOLD A. L., RAMIREZ M.A.L., PERCINO T.M. Hirshfeld surface analysis of new phosphoramidates. **Acta Crystallogr. Sect. B** v.69(3) p.260–270 (2013).

TAVARES E.C., RUBINGER M.M.M., FILHO E.V., OLIVEIRA M.R.L., ELLENA J., GUILARDI S., SOUZA R.A.C., Tetraphenylphosphonium allyldithiocarbimato derived from Morita-Baylis-Hillman adducts: Synthesis, characterization, crystal structure and antifungal activity. **J. Mol. Struct.** v.1106 p.130–140 (2016).

TAVARES E.C., RUBINGER M.M.M., ZACCHI C.H.C., SILVA S.A., OLIVEIRA M.R.L., GUILARDI S., ALCÂNTARA A.F.D.C., PILÓ-VELOSO D., ZAMBOLIM L. Synthesis, characterization, and antifungal activity of novel (*Z*)-*N*-(2-cyano-3-phenylprop-2-en-1-yl)-alkyl/aryl-sulfonamides derived from a Morita-Baylis-Hillman adduct. **J. Mol. Struct.** v.1067 p.43–51 (2014).

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-methylsulfonyldithiocarbimato). **Polyhedron**. v.31 p.494–501 (2012).

TAVAREZ, W. **Antibióticos e quimioterápicos para o clínico**, 3ª ed, Atheneu, (2014).

VANENGELSDORP D., EVANS J.D., SAEGERMAN C., MULLIN C., HAUBRUGE E., NGUYEN B.K., FRAZIER M., FRAZIER J., COX-FOSTER D., CHEN Y., UNDERWOOD R., TARPY J.D.R., PETTIS S. Colony collapse disorder: A descriptive study. **PLoS One**. 4 (2009).

VANENGELSDORP D., HAYES J., UNDERWOOD R.M., CARON D., PETTIS J. A survey of managed honey bee colony losses in the USA. fall 2009 to winter 2010, **J. Apic. Res.** v.50 p.1–10 (2011).

VANENGELSDORP D., HAYES J., UNDERWOOD R.M., PETTIS J. A survey of honey bee colony losses in the U.S. Fall 2007 to Spring 2008, **PLoS One**. v.3 p.8–13 (2008).

VANENGELSDORP D., UNDERWOOD R.M., CARON D., HAYES J. An estimate of managed colony losses in the winter of 2006–2007: a report commissioned by the Apiary Inspectors of America. **Am. Bee J.** v.147 p.599–603 (2007).

VEMBU N., GARRISON J., YOUNGS W.J. 4-Chlorophenyl 4-toluenesulfonate: supramolecular aggregation through C-H...O, C-H...Cl and C-H ... interactions. **Acta Crystallogr. Sect. E**. v.E59 p.o936–o938 (2003).

VIDIGAL A.E.C. **Síntese, caracterização, atividade biológica e vulcanizadora de derivados de ditiocarbimatos: alilditiocarbimatos e complexos de metais de transição**. Tese de Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, (2018).

VIDIGAL A.E.C., RUBINGER M.M.M., DA SILVA L., ZAMBOLIM L., PEREIRA A.,

GUILARDI S., SOUZA R.A.C., ELLENA J. New allyldithiocarbimates: Synthesis, structure and antifungal activity against *Phakopsora pachyrhizi* and *Hemileia vastatrix*. **J. Braz. Chem. Soc.** v.31 p.703–715 (2020).

VIDIGAL A.E.C., RUBINGER M.M.M., DE QUEIROZ L.F., DA SILVA L.F., ZAMBOLIM L., GUILARDI S., SOUZA R.A.C., ELLENA J., WETLER E.B., OLIVEIRA M.R.L. Nickel complexes with phosphines and N-R-sulfonyldithiocarbimates ligands: New antifungals for the control of *Hemileia vastatrix* and *Phakopsora pachyrhizi*. **Inorg. Chim. Acta.** v.486 p.724–732 (2019).

Vidigal A.E.C., Rubinger M.M.M., Oliveira M.R.L., Guilardi S., Souza R.A.C., Ellena J., Zambolim, L. Syntheses, characterization and antifungal activity of heteroleptic nickel(II) complexes with N-alkylsulfonyldithiocarbimates and phosphines. **J. Mol. Struct.** v.1114 p.21-29 (2016).

WILLIAMSON B., TUDZYNSKI B., TUDZYNSKI P., VAN KAN J.A.L. Botrytis cinerea: The cause of grey mould disease. **Mol. Plant Pathol.** v.8 p.561–580 (2007).

YIN D., CHEN X., HAMADA M.S., YU M., YIN Y., MA Z. Multiple resistance to Qols and other classes of fungicides in *Botrytis cinerea* populations from strawberry in Zhejiang Province, China. **Eur. J. Plant Pathol.** v.141 p.169–177 (2015).

ZAMBOLIM L., PICANÇO M., DA SILVA A.A., FERREIRA L.R., FERREIRA W.C., DE JESUS JUNIOR F. A. **Produtos Fitossanitários (fungicidas, inseticidas, acaricidas e herbicidas)**, 1ª ed, Viçosa, (2008).

ZAMBOLIM L., Current status and management of coffee leaf rust in Brazil. **Trop. Plant Pathol.** v.41 p.1–8 (2016).

ZANON E.P. **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVAS SULFONAMIDAS DERIVADAS DE ADUTOS DE MORITA-BAYLIS-HILLMAN E SUA ATIVIDADE ANTIFÚNGICA CONTRA *Colletotrichum acutatum***. 149 p. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, (2015).

APÊNDICE

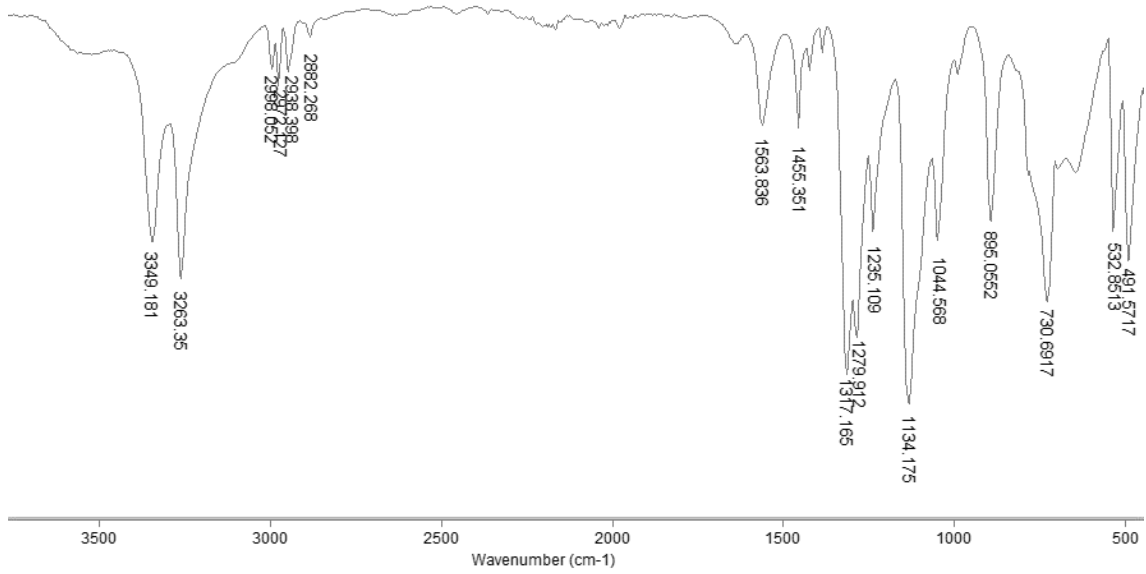


Figura 43 - Espectro da sulfonamida **b** no infravermelho (ATR).

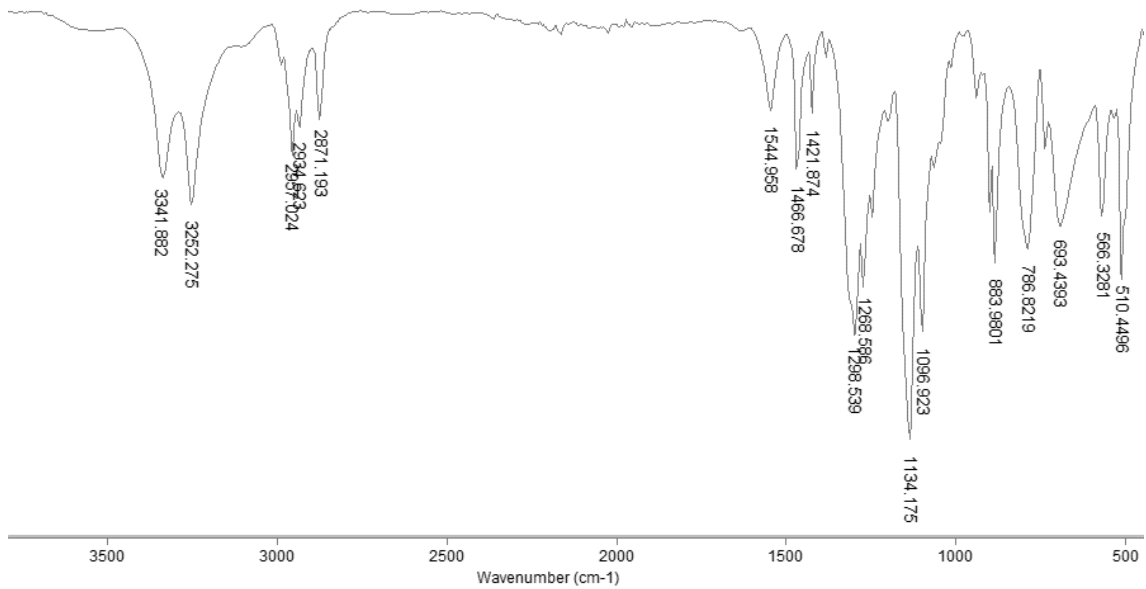


Figura 44 - Espectro da sulfonamida **c** no infravermelho (ATR).

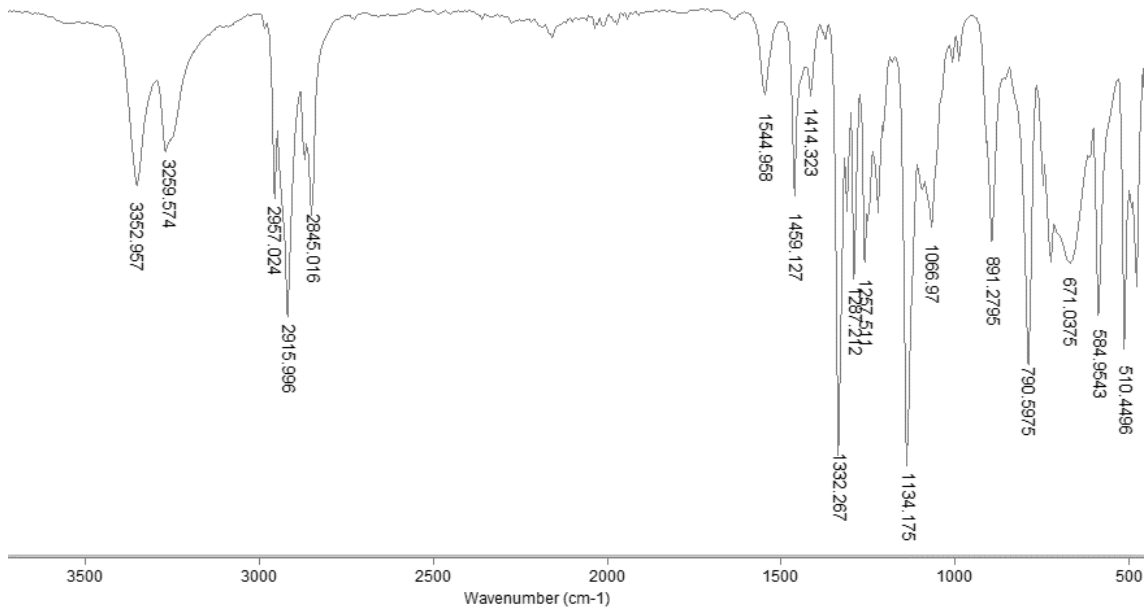


Figura 45 - Espectro da sulfonamida **d** no infravermelho (ATR).

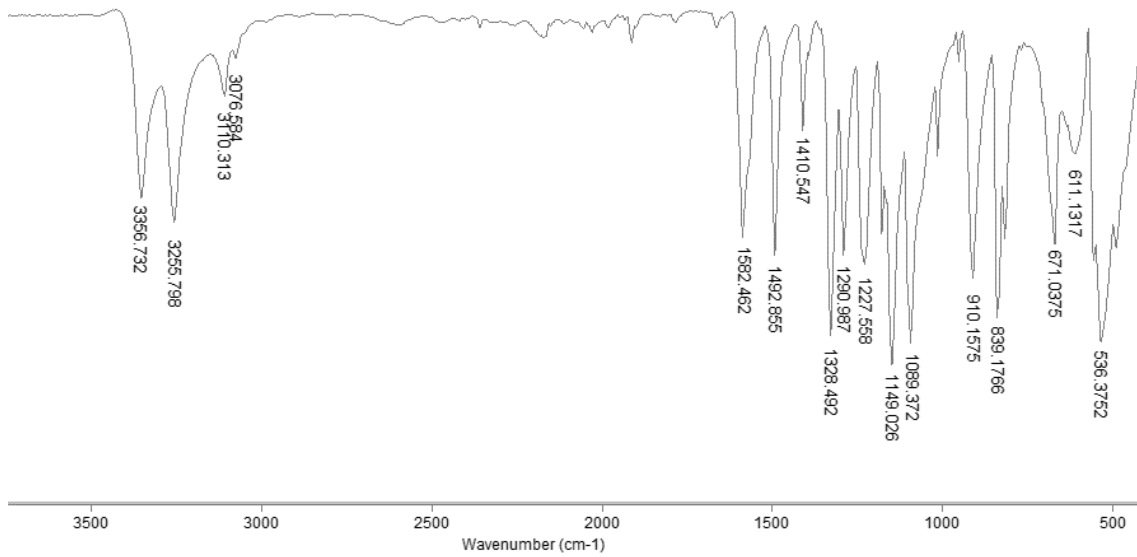


Figura 46 - Espectro da sulfonamida **i** no infravermelho (ATR).

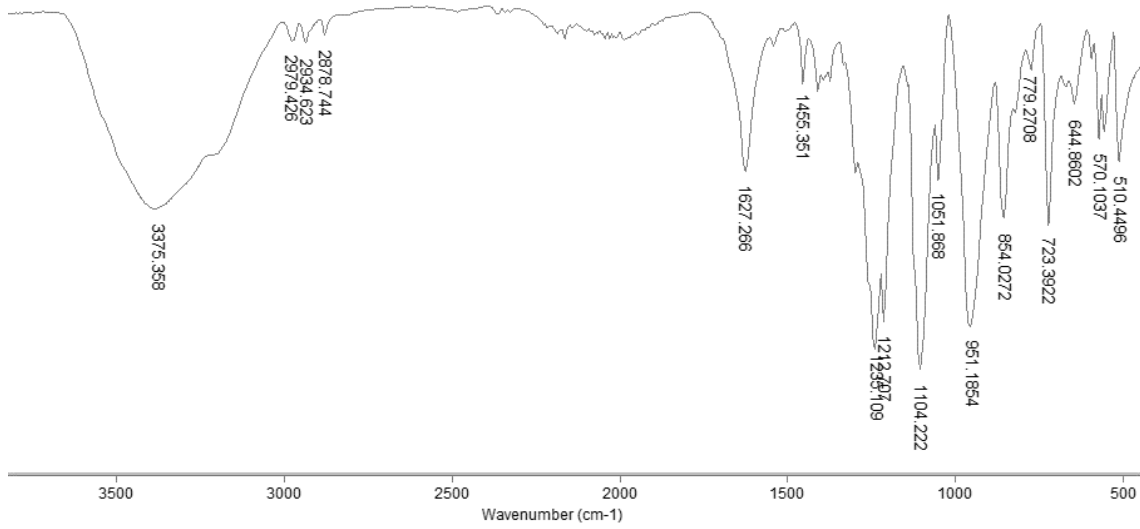


Figura 47 - espectro do ditiocarbimato **a** no infravermelho (ATR).

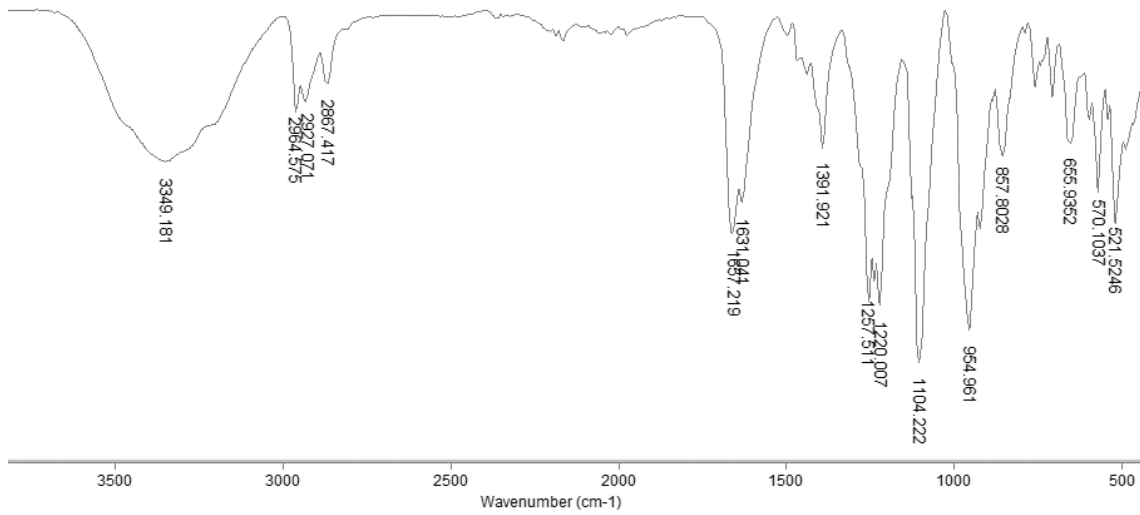


Figura 48 - espectro do ditiocarbimato **c** no infravermelho (ATR).

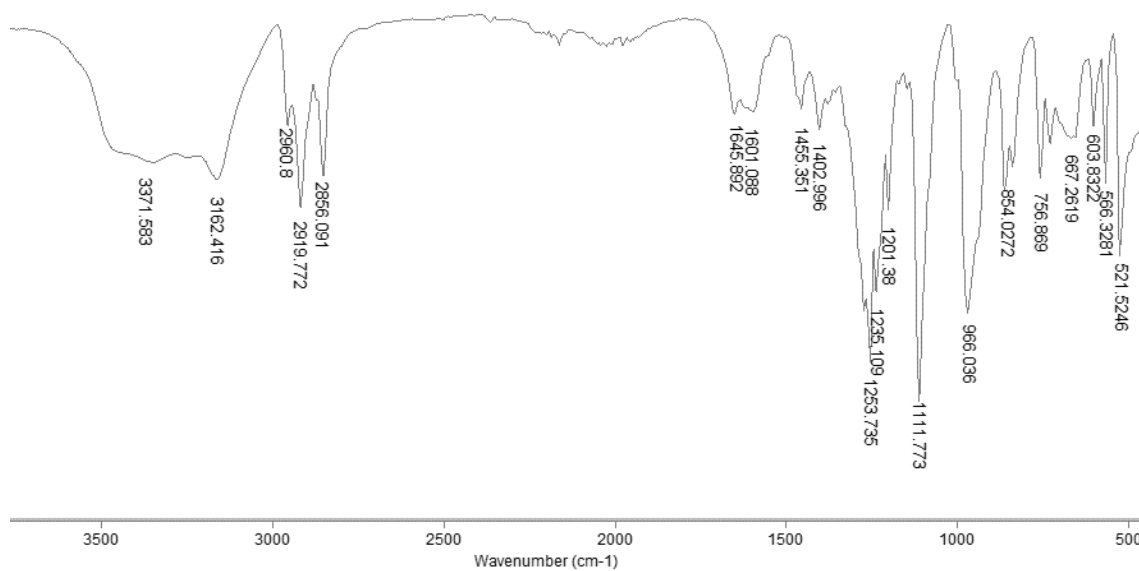


Figura 49 - espectro do ditiocarbimato **d** no infravermelho (ATR).

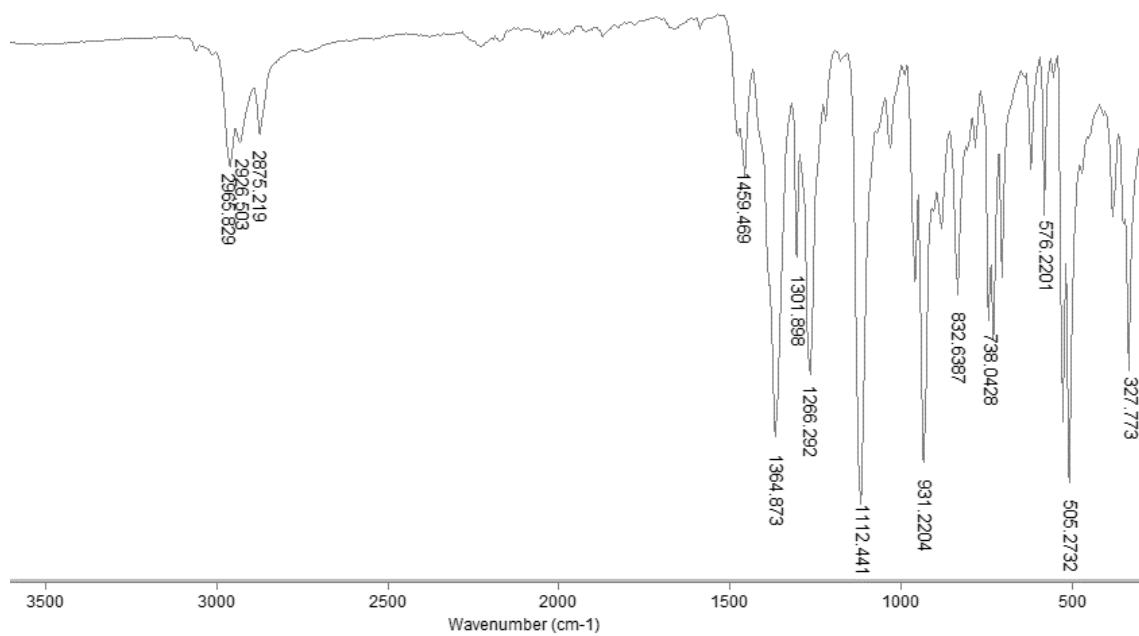


Figura 50 - Espectro do composto **1a** no infravermelho (ATR).

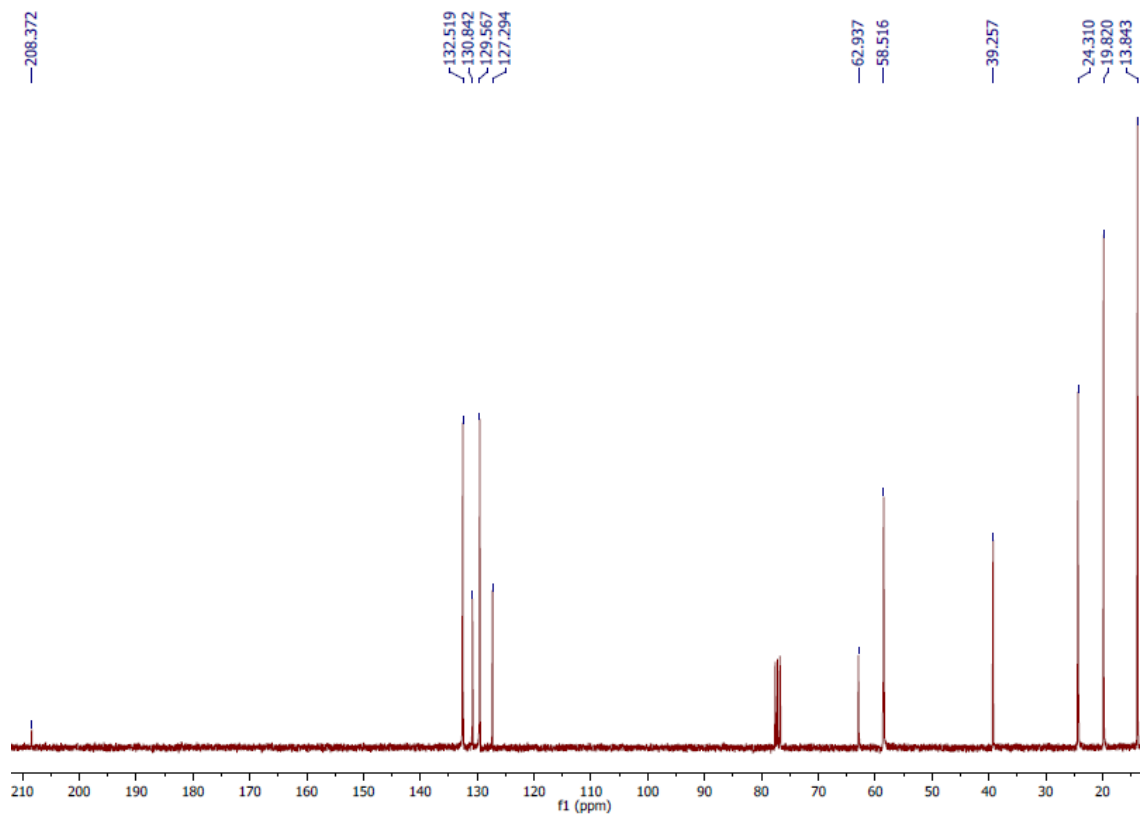


Figura 51 - Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) do composto **1a**.

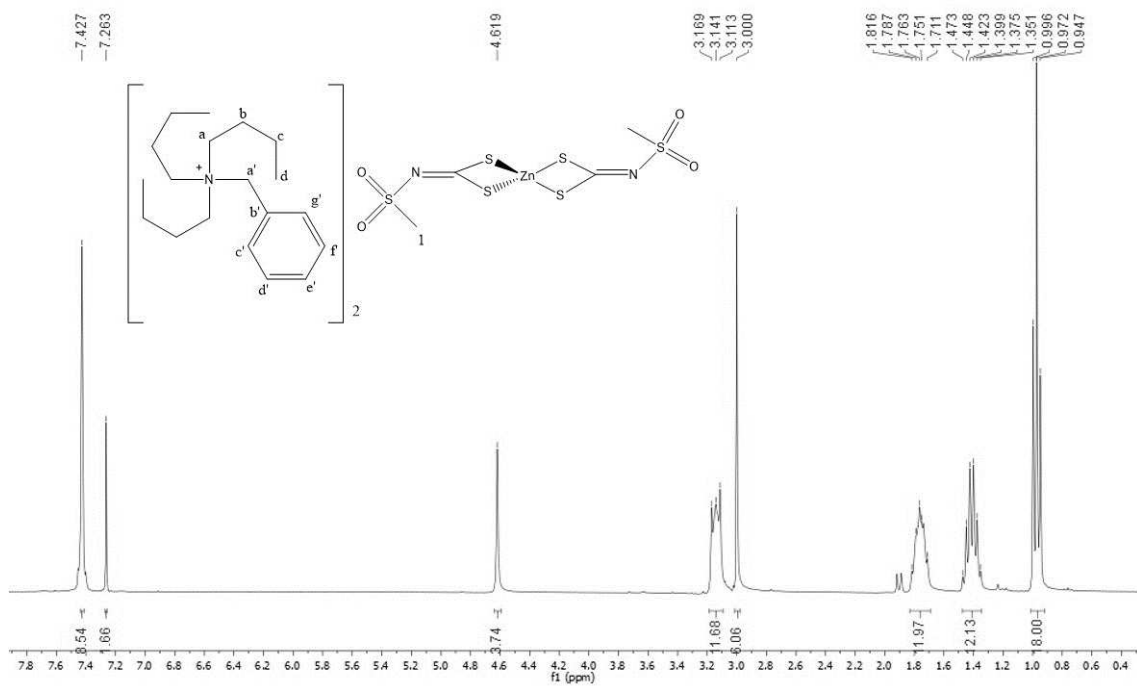


Figura 52 - Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3) do composto **1a**.

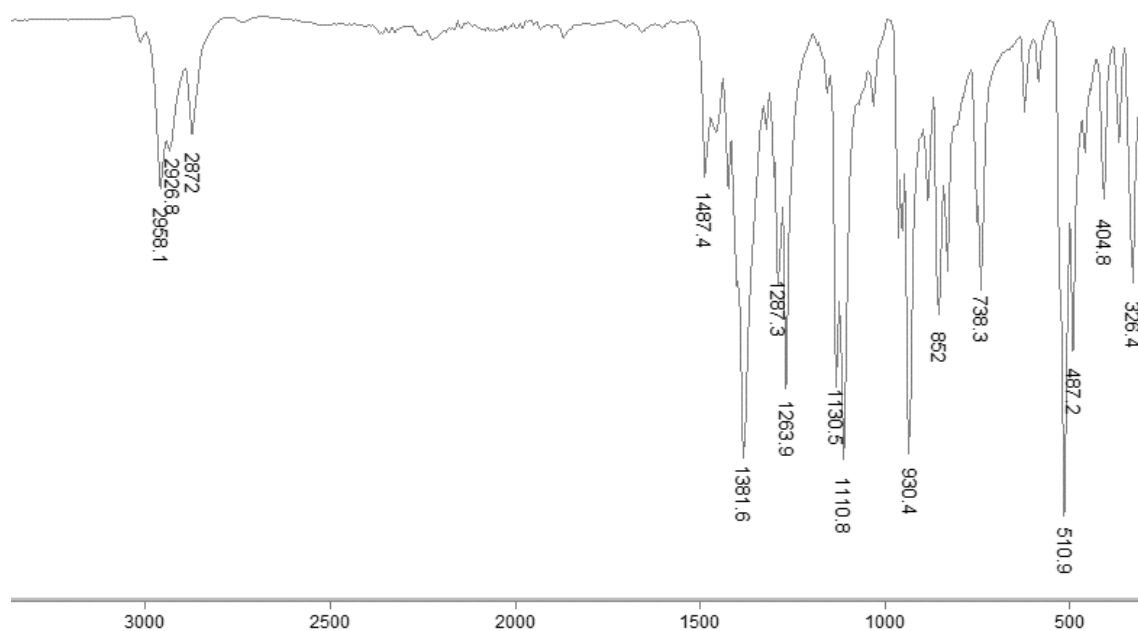


Figura 53 - Espectro do composto **2a** no infravermelho (ATR).

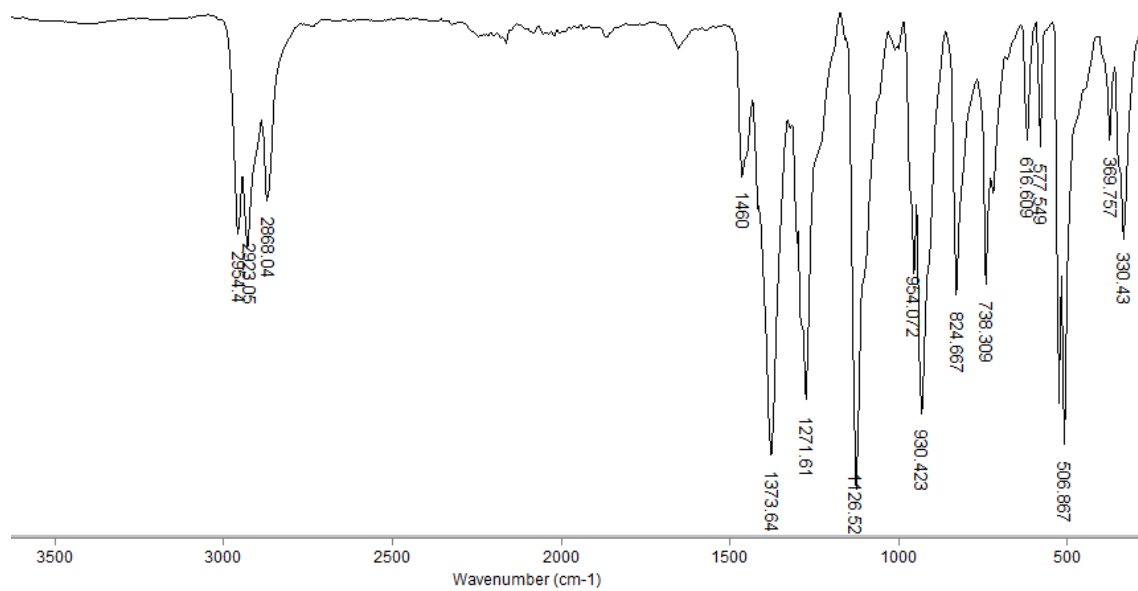
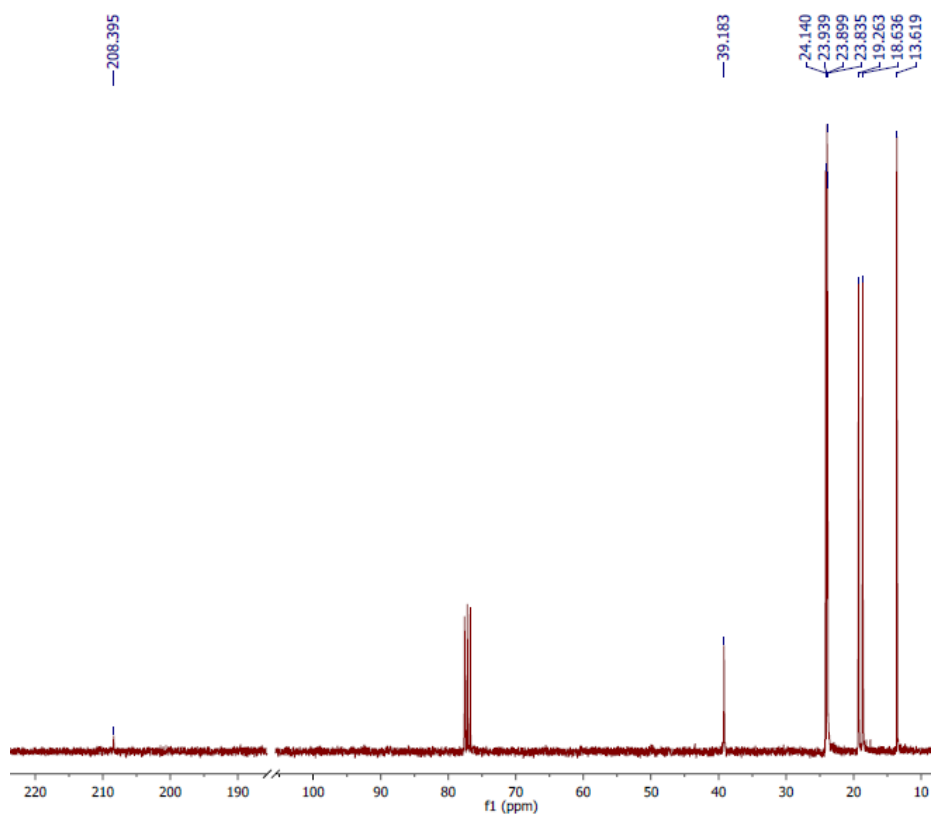
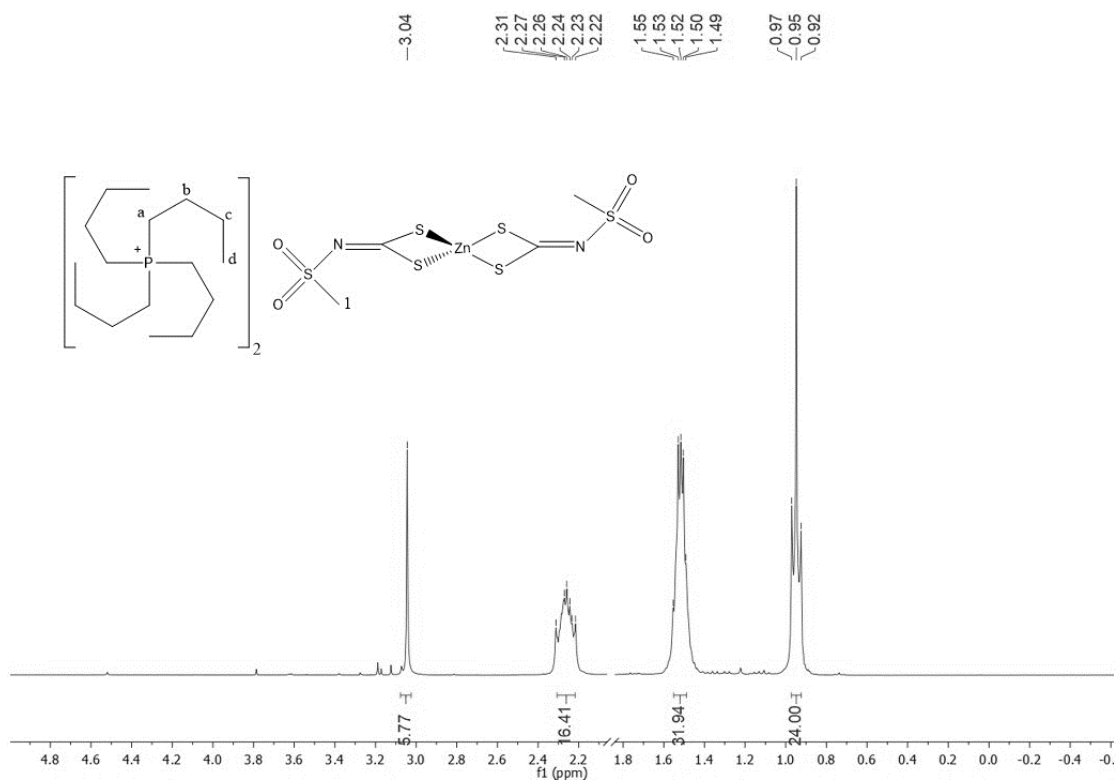


Figura 54 - Espectro do composto **3a** no infravermelho (ATR).

Figura 55 - Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) do composto **3a**.Figura 56 - Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3) do composto **3a**.

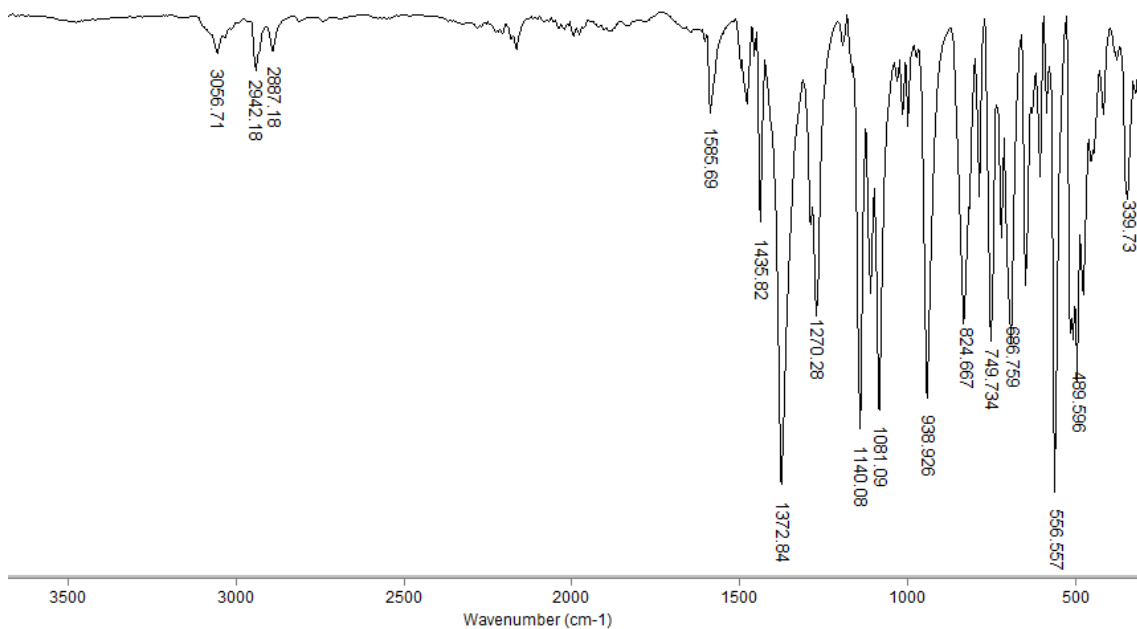


Figura 57 - Espectro do composto **5a** no infravermelho (ATR).

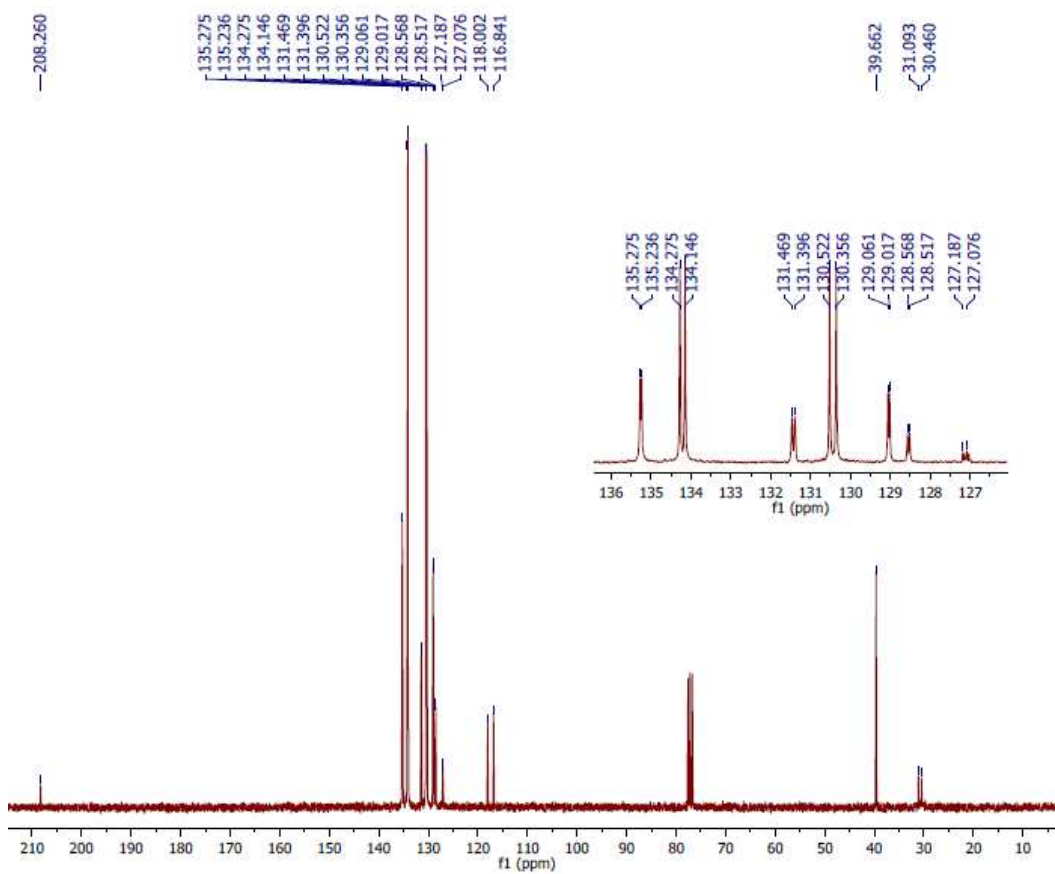


Figura 58 - Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) do composto **5a**.

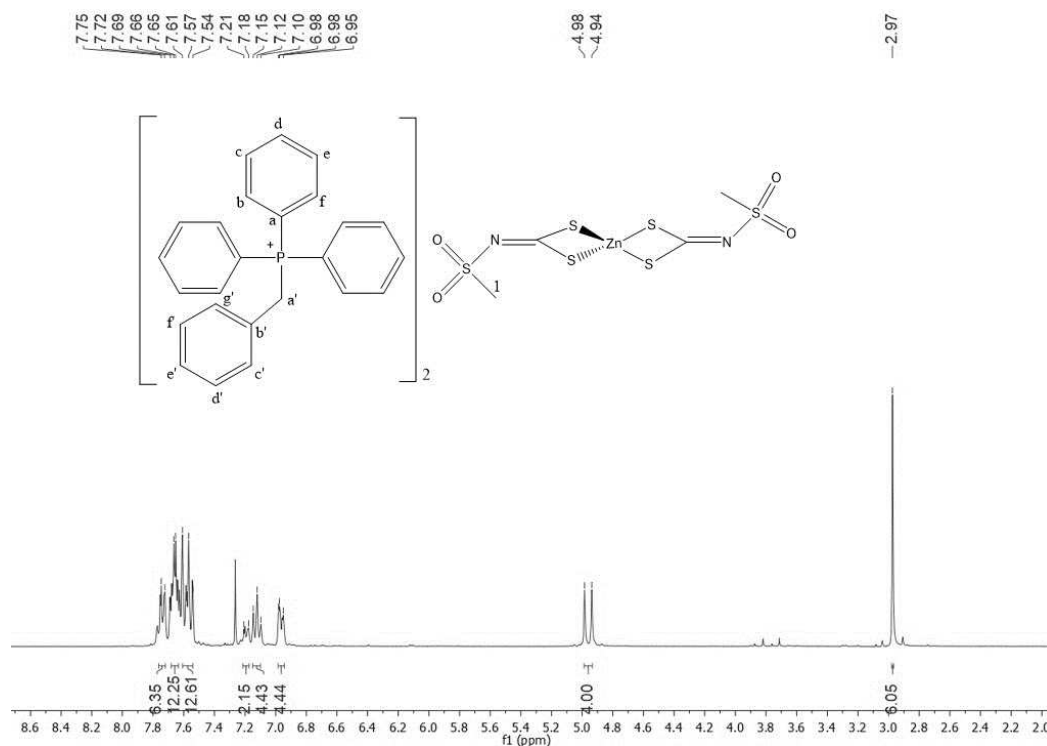


Figura 59 - Espectro de RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃) do composto **5a**.

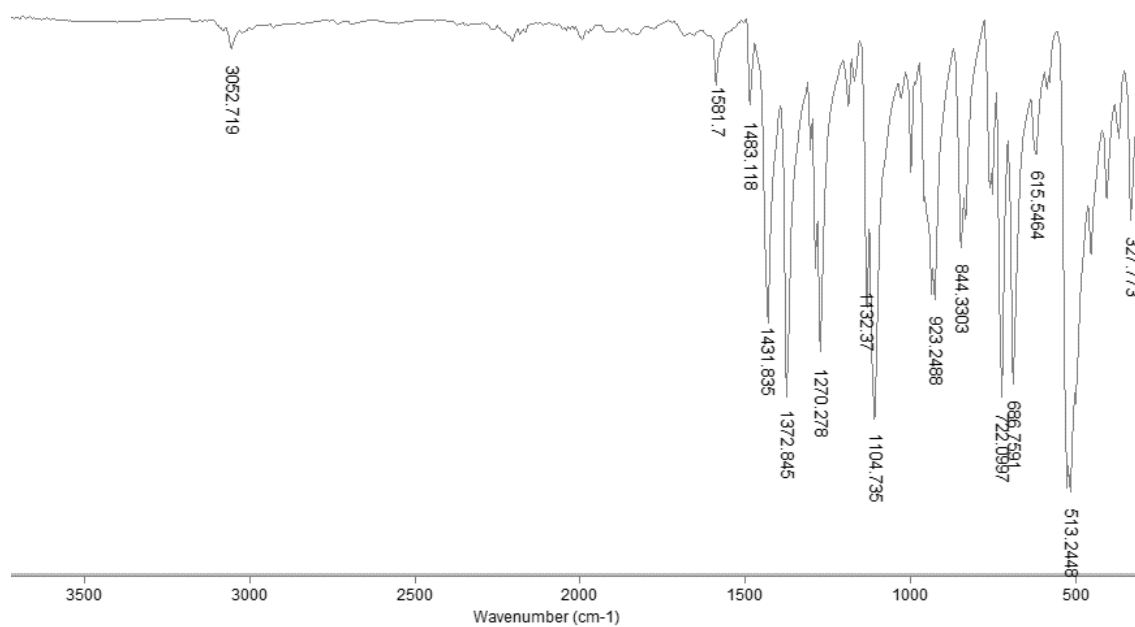


Figura 60 - Espectro do composto **4a** no infravermelho (ATR).

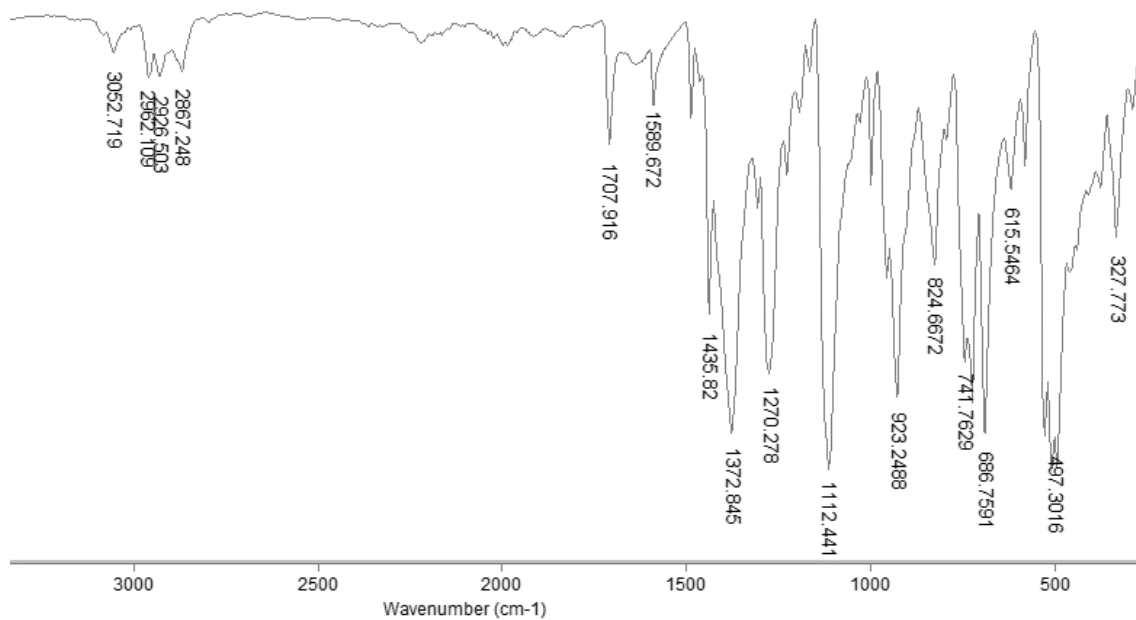


Figura 61 - Espectro do composto **6a** no infravermelho (ATR).

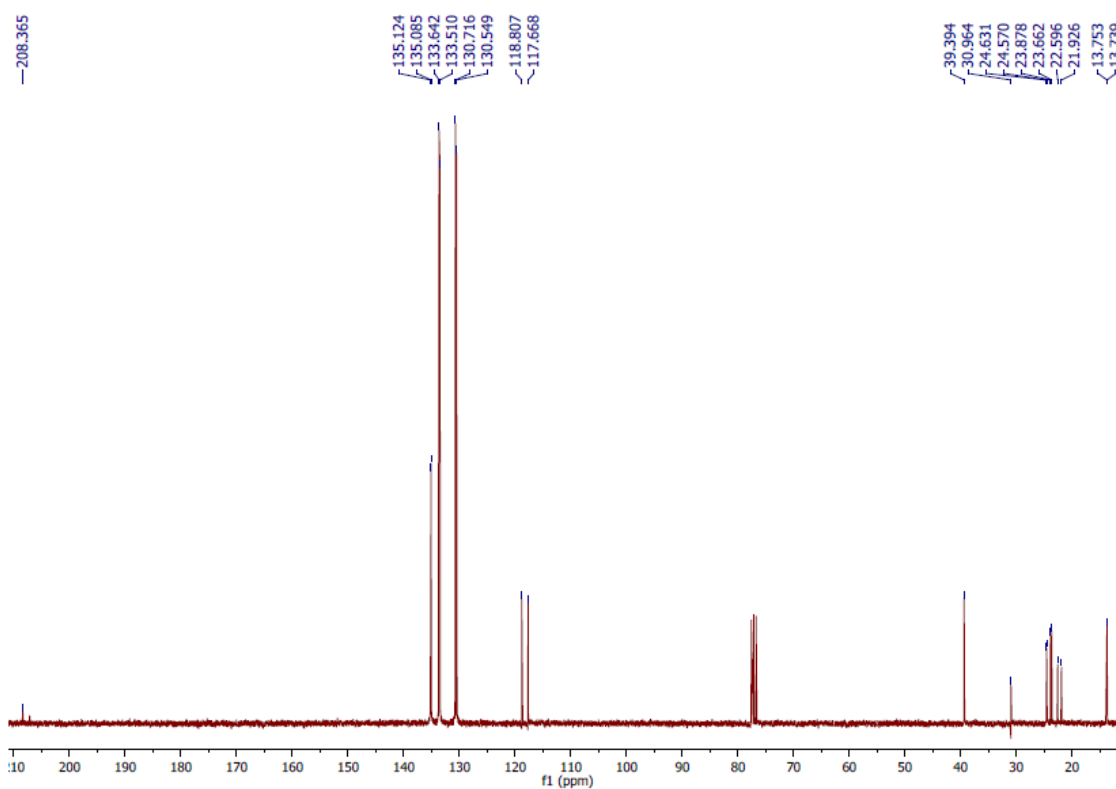


Figura 62 - Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) do composto **6a**.

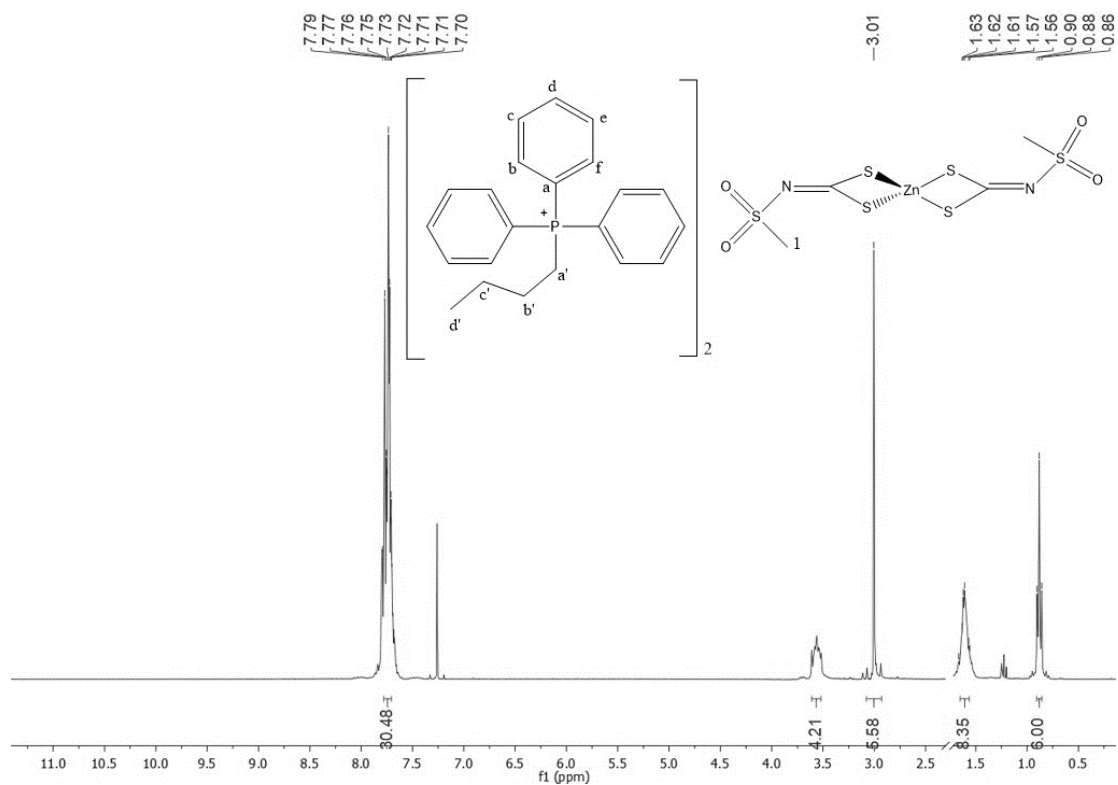


Figura 63 - Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3) do composto **6a**.

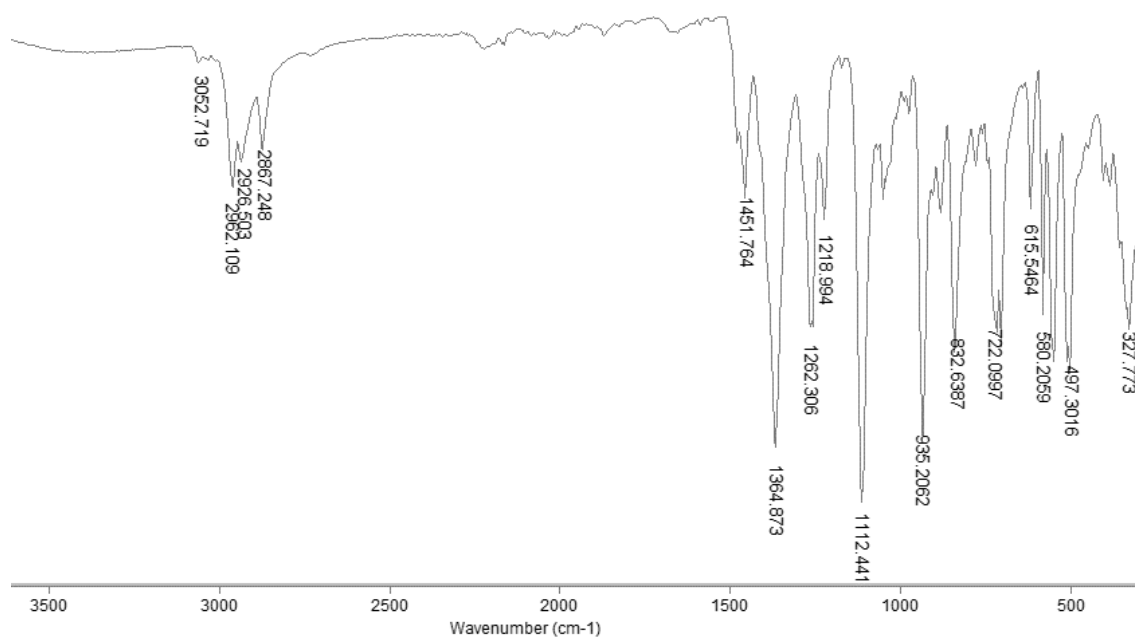


Figura 64 - Espectro do composto **1b** no infravermelho (ATR).

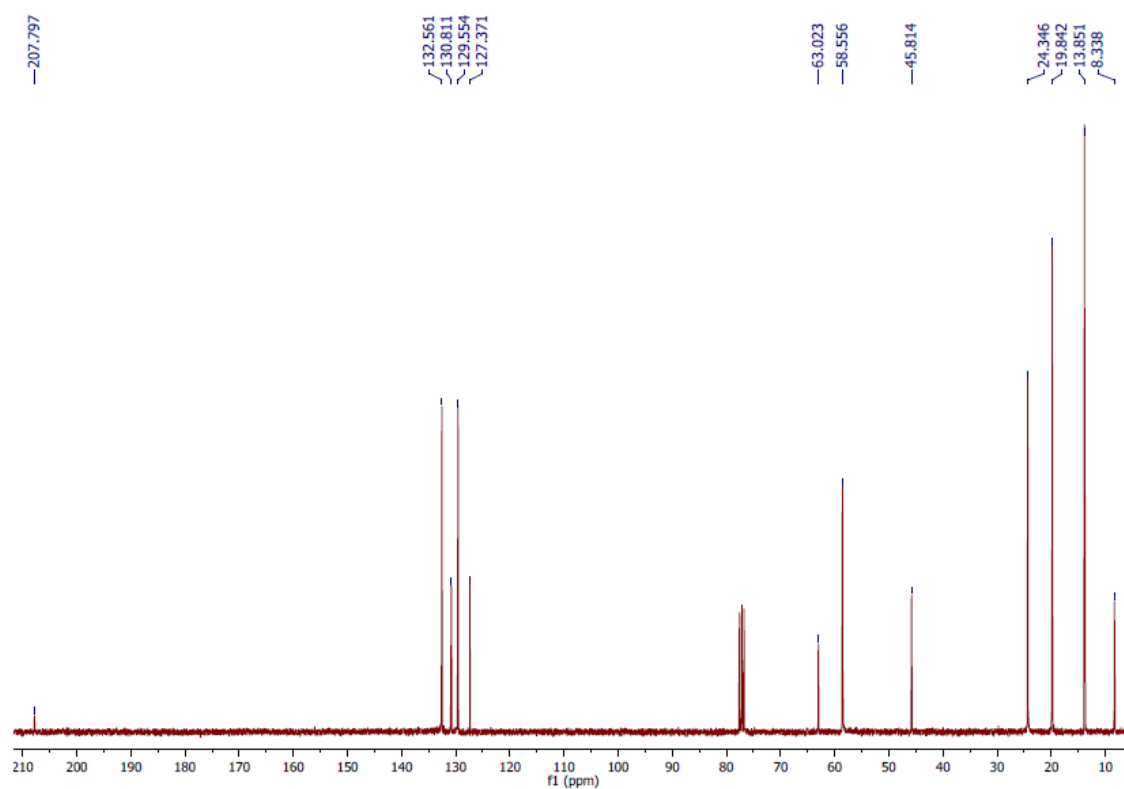


Figura 65 - Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) do composto **1b**.

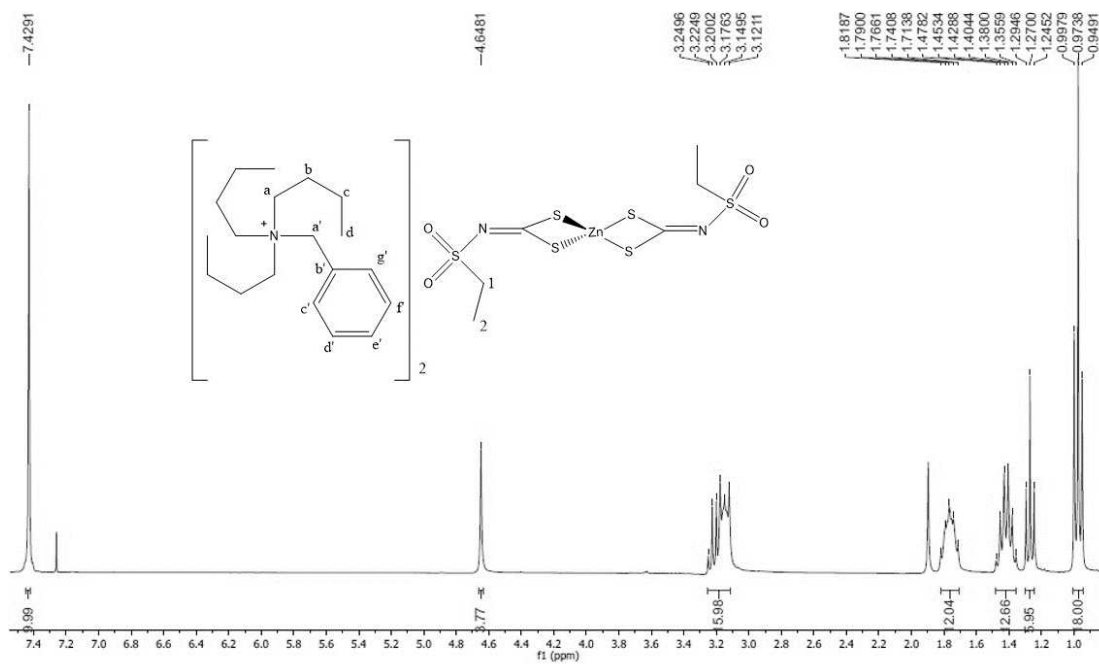


Figura 66 - Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3) do composto **1b**.

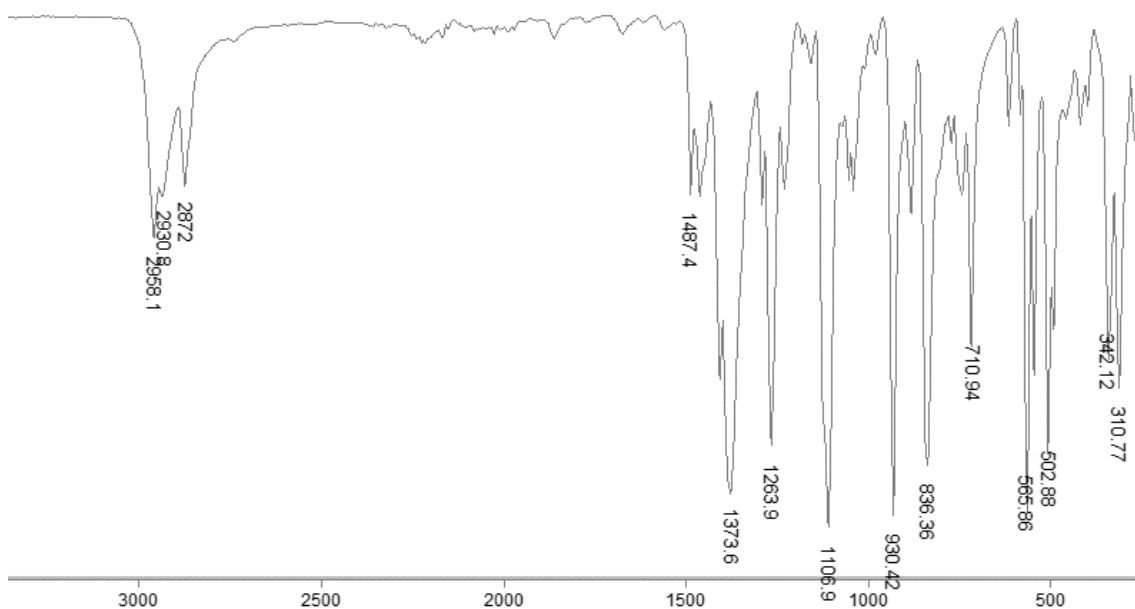


Figura 67 - Espectro do composto **2b** no infravermelho (ATR).

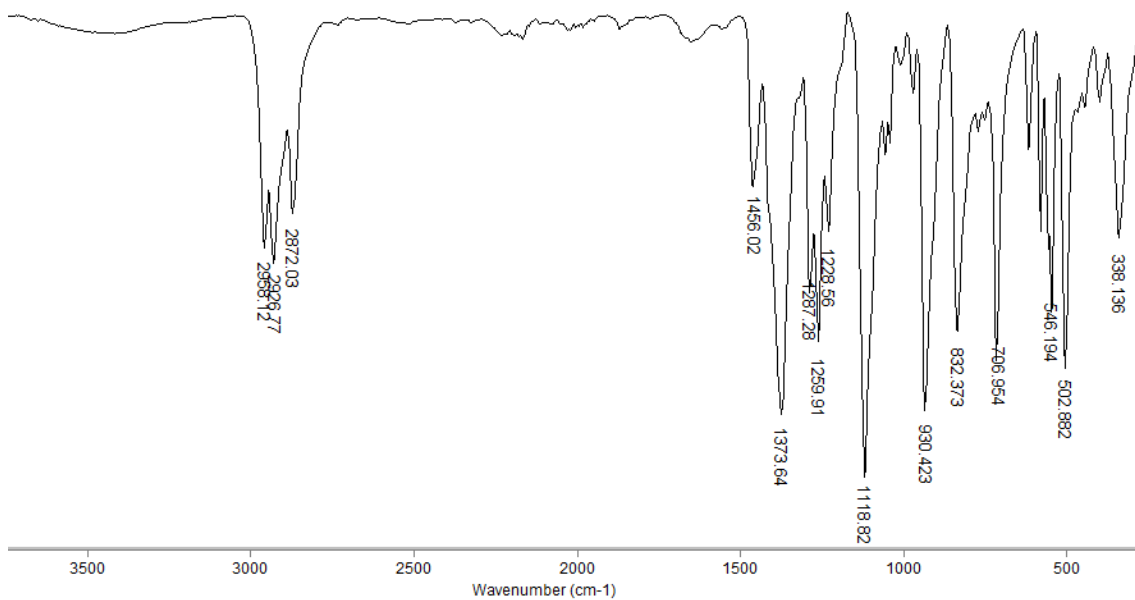


Figura 68 - Espectro do composto **3b** no infravermelho (ATR).

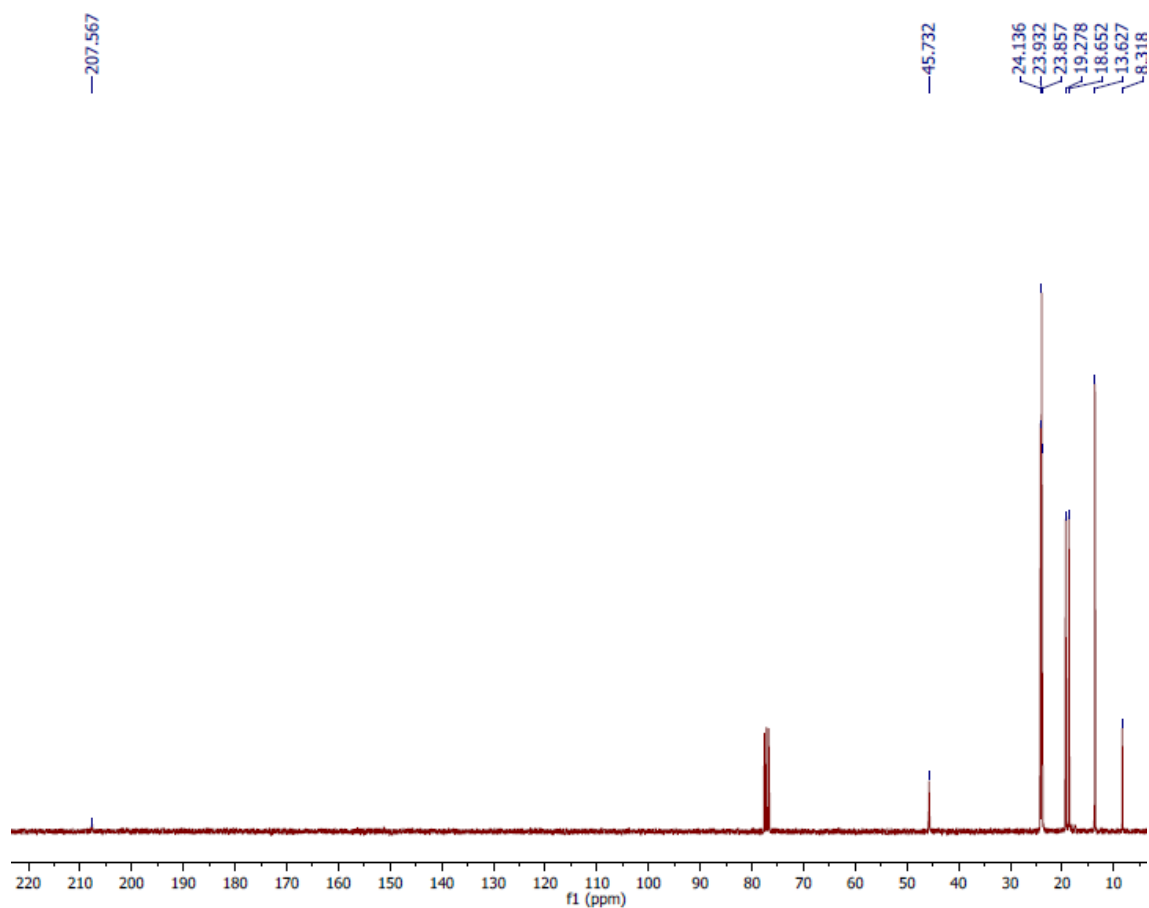


Figura 69 - Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) do composto **3b**.

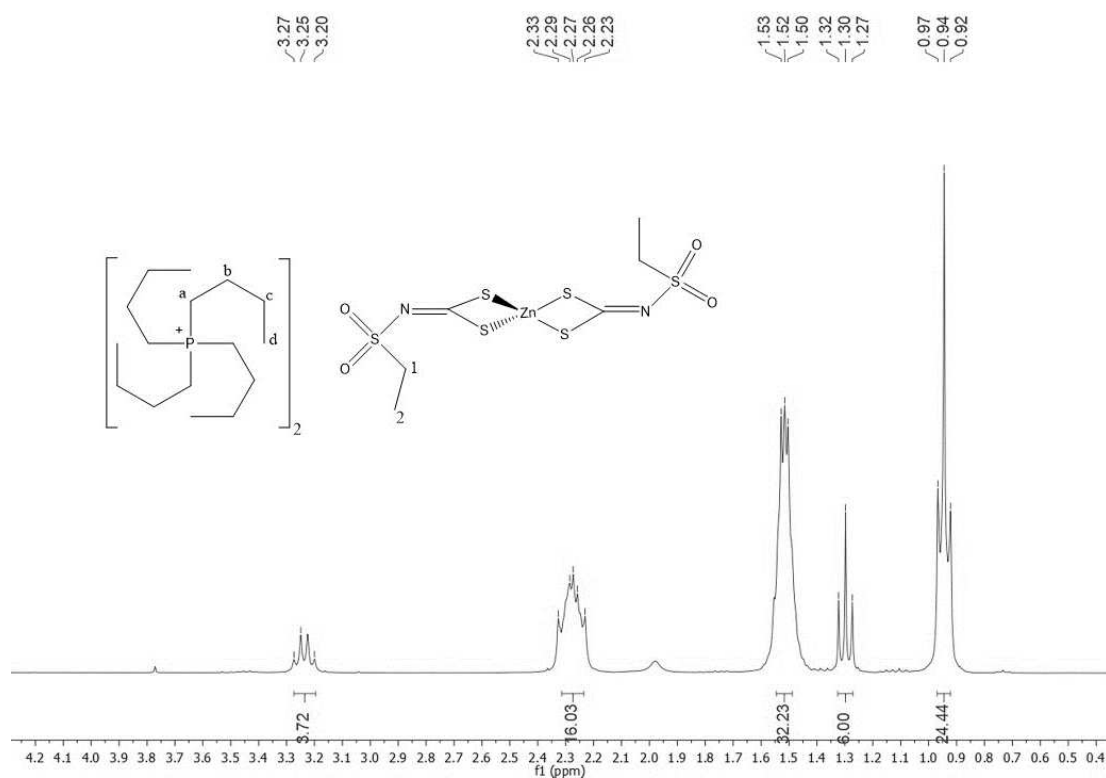


Figura 70 - Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3) do composto **3b**.

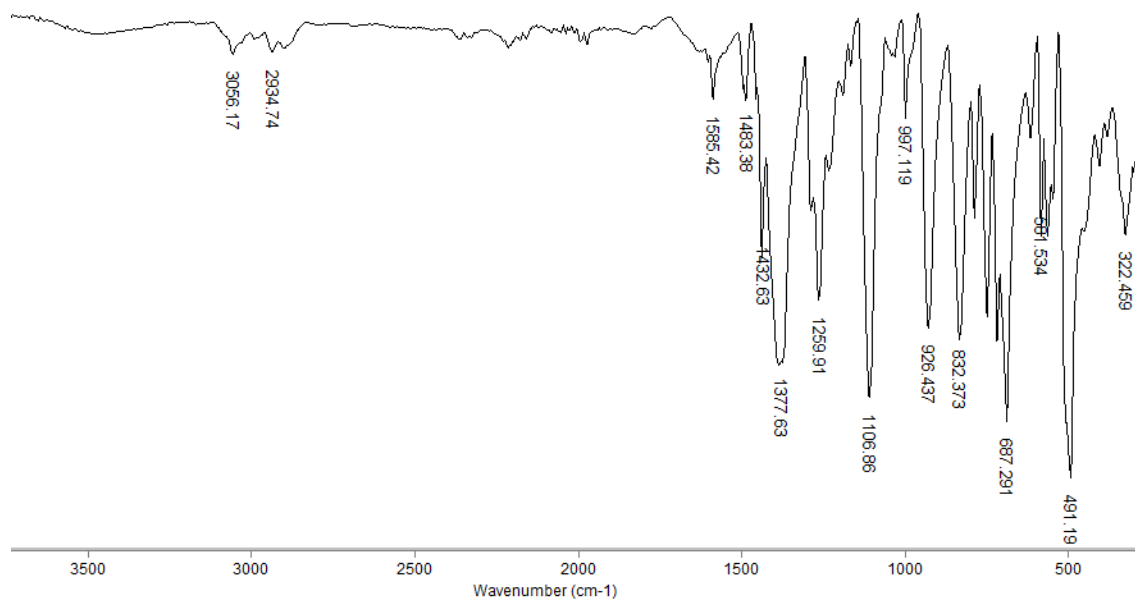


Figura 71 - Espectro do composto **5b** no infravermelho (ATR).

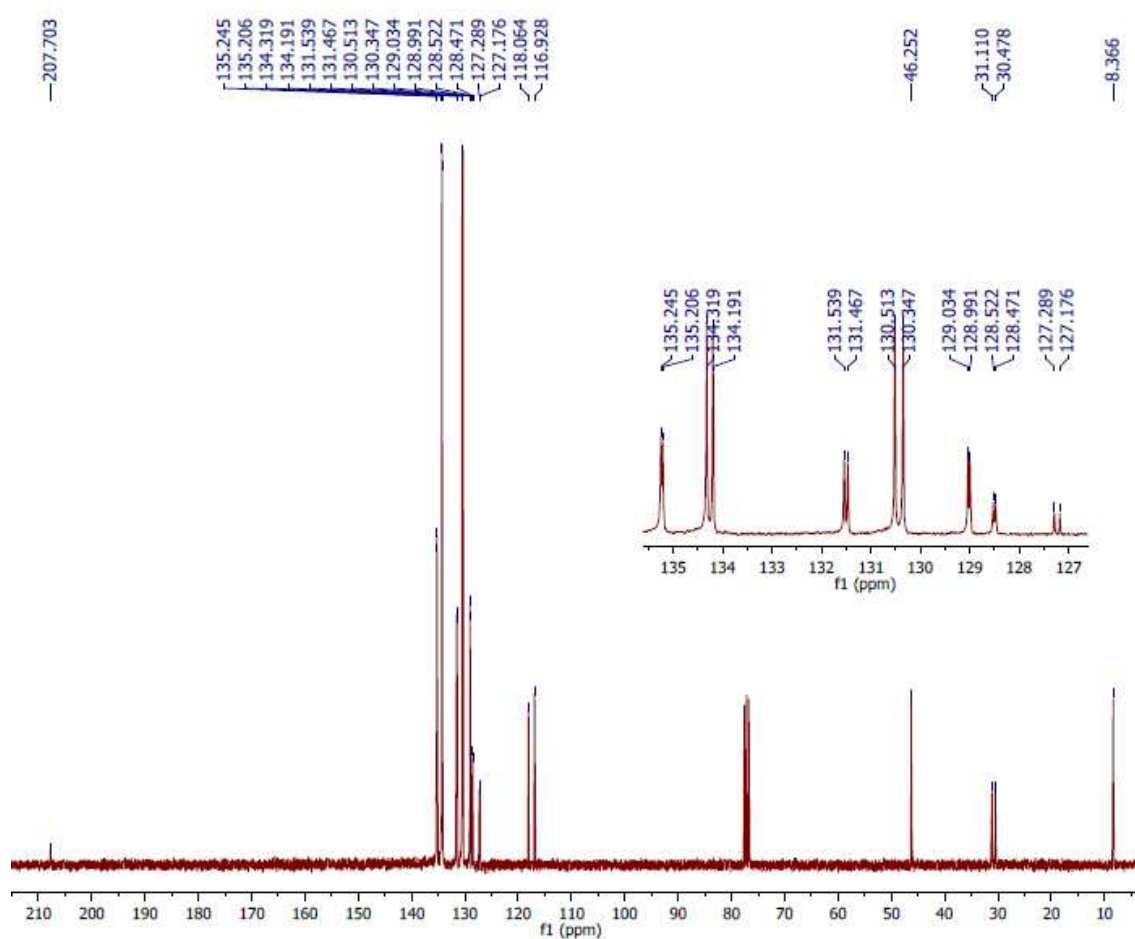


Figura 72 - Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) do composto **5b**.

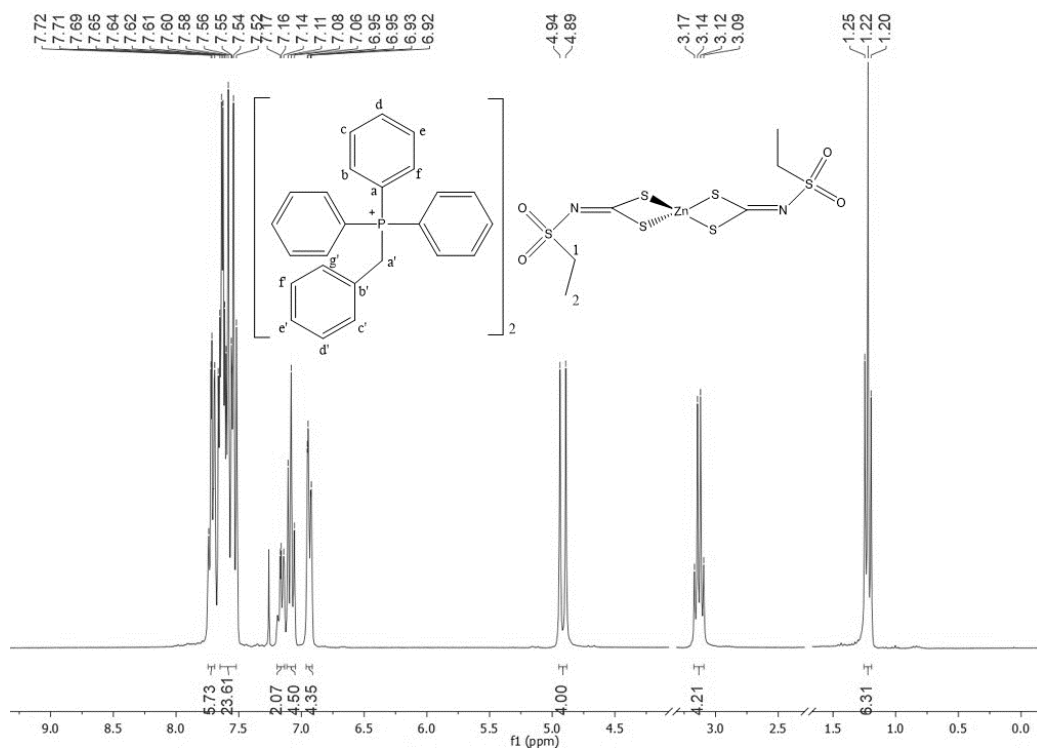


Figura 73 - Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3) do composto **5b**.

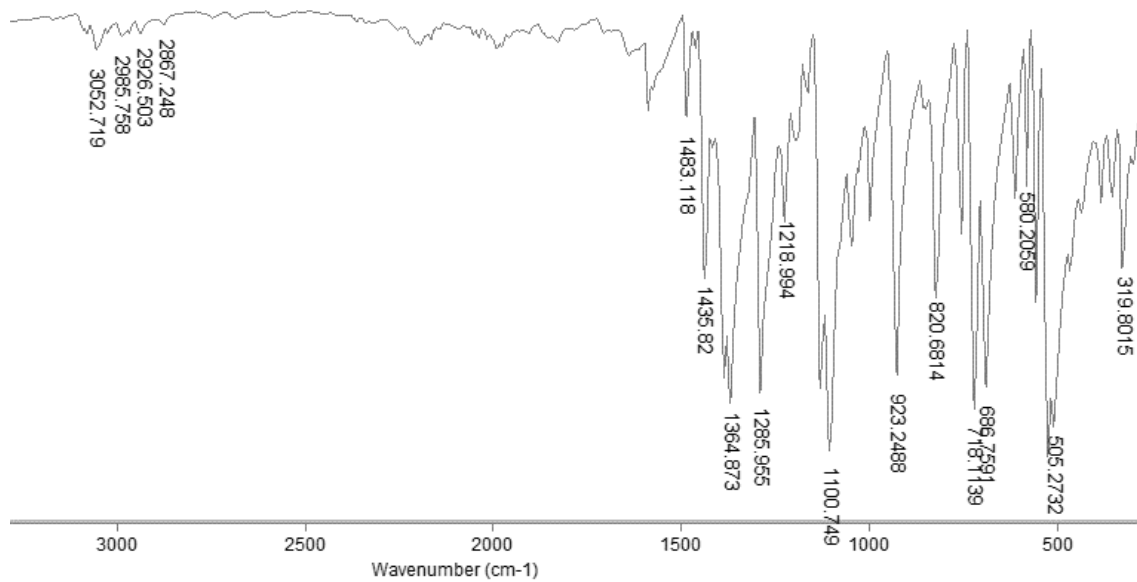


Figura 74 - Espectro do composto **4b** no infravermelho (ATR).

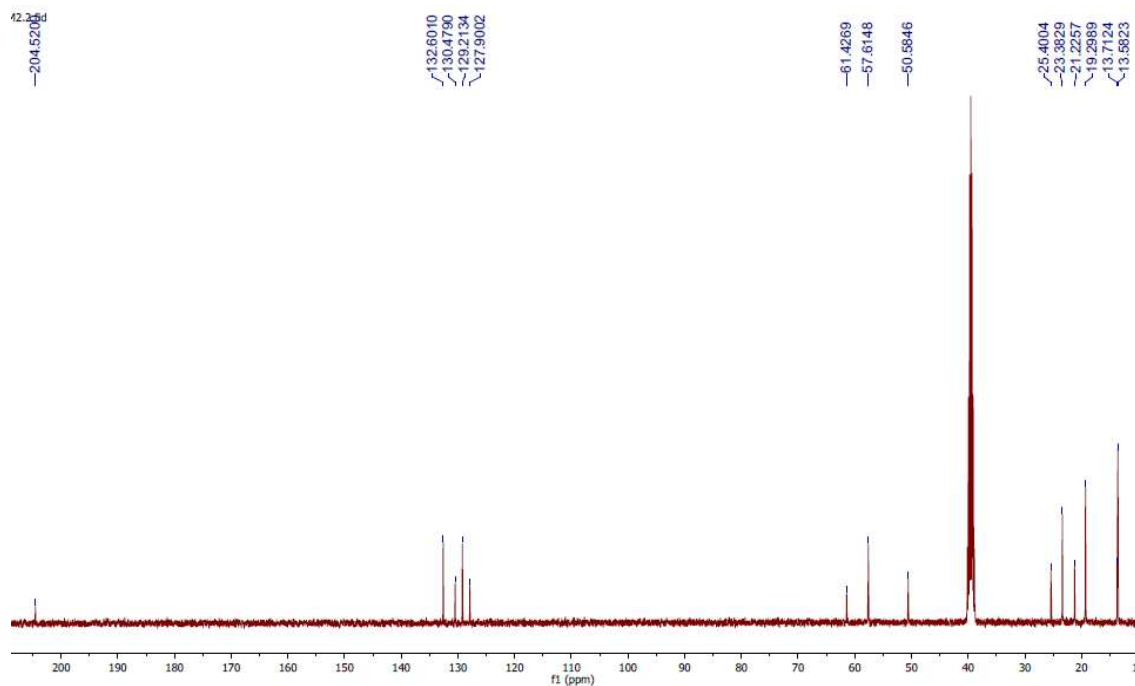


Figura 79 - Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) do composto **1c**.

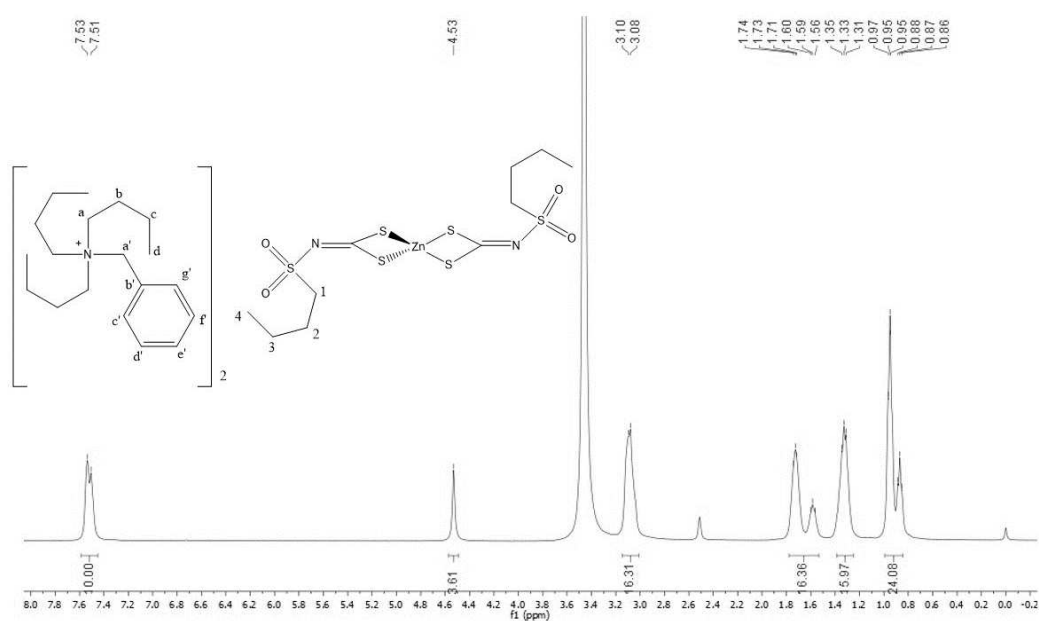


Figura 80 - Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) do composto **1c**.

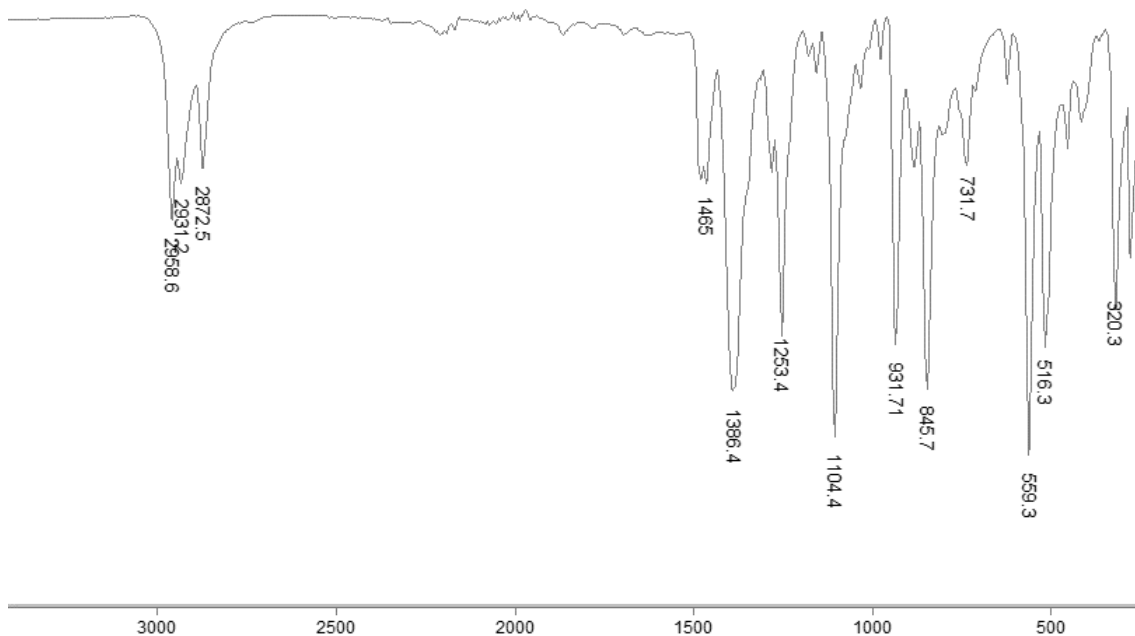


Figura 81 - Espectro do composto **2c** no infravermelho (ATR).

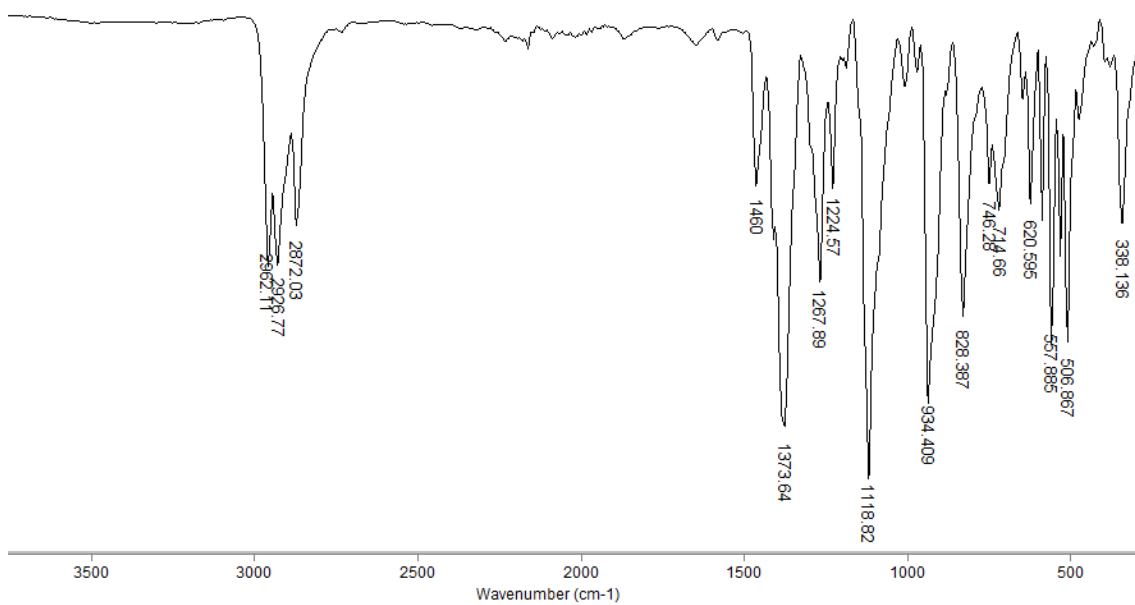


Figura 82 - Espectro do composto **3c** no infravermelho (ATR).

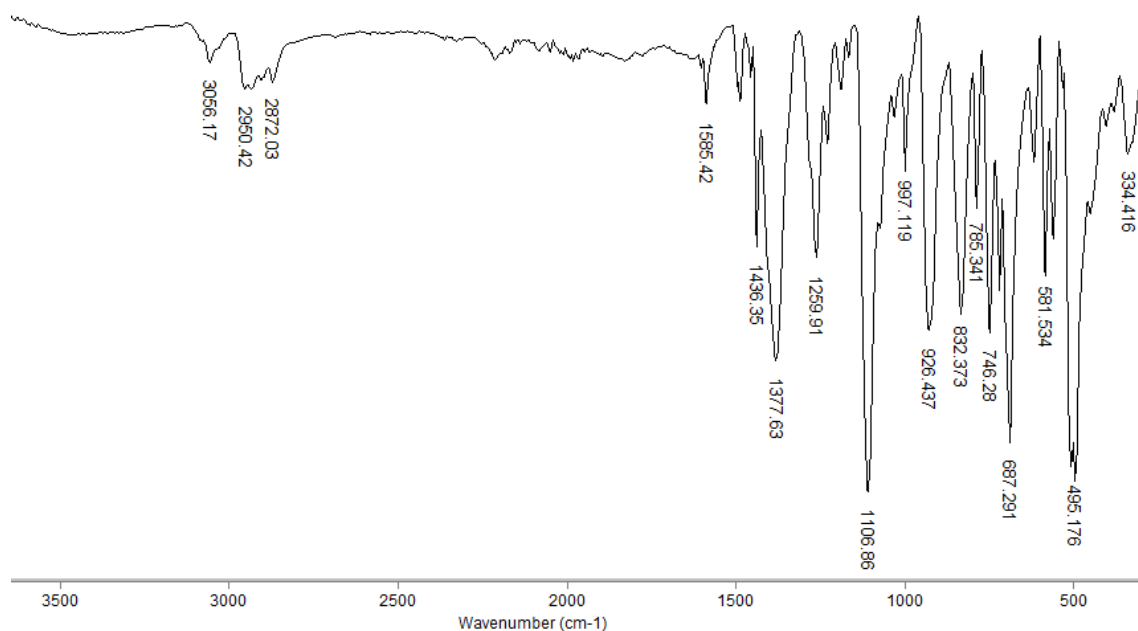


Figura 83 - Espectro do composto **5c** no infravermelho (ATR).

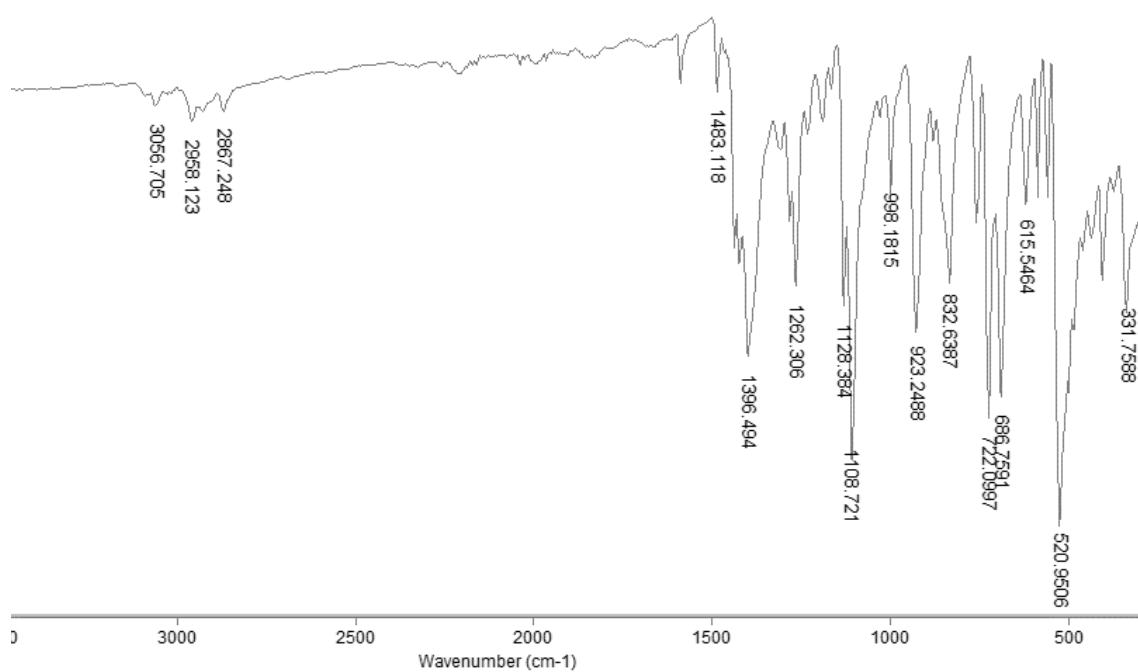


Figura 84 - Espectro do composto **4c** no infravermelho (ATR).

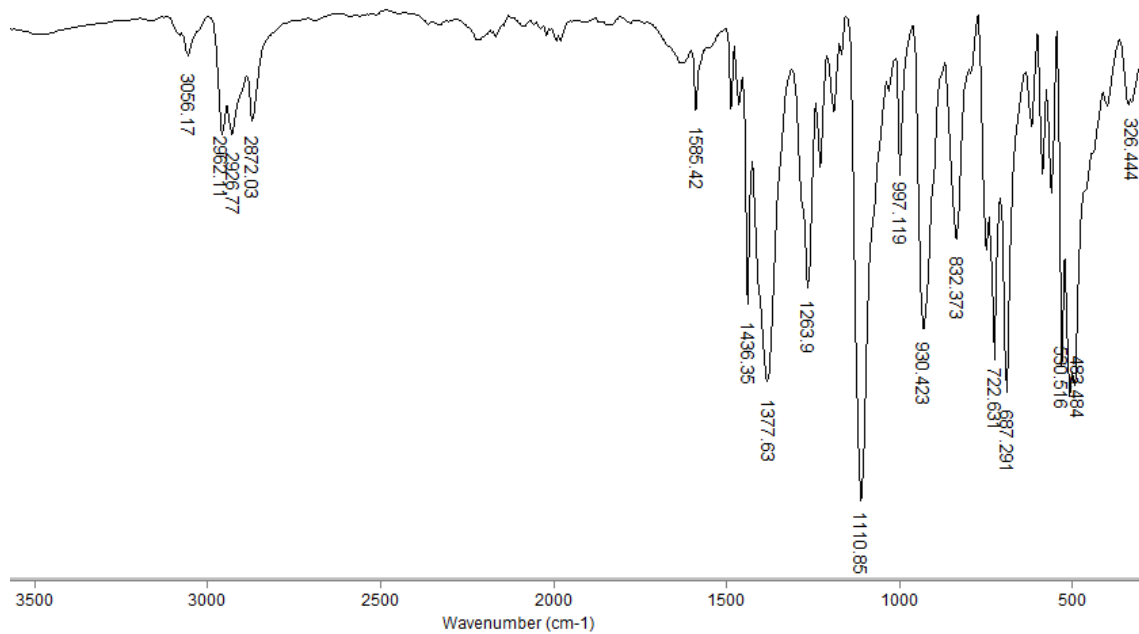


Figura 85 - Espectro do composto **6c** no infravermelho (ATR).

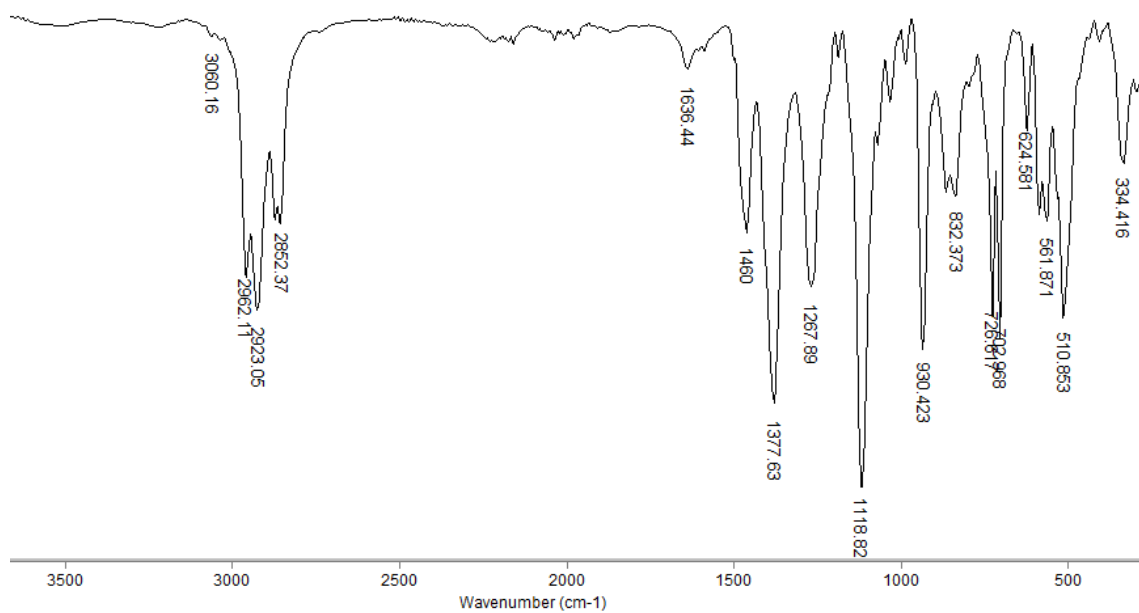


Figura 86 - Espectro do composto **1d** no infravermelho (ATR).

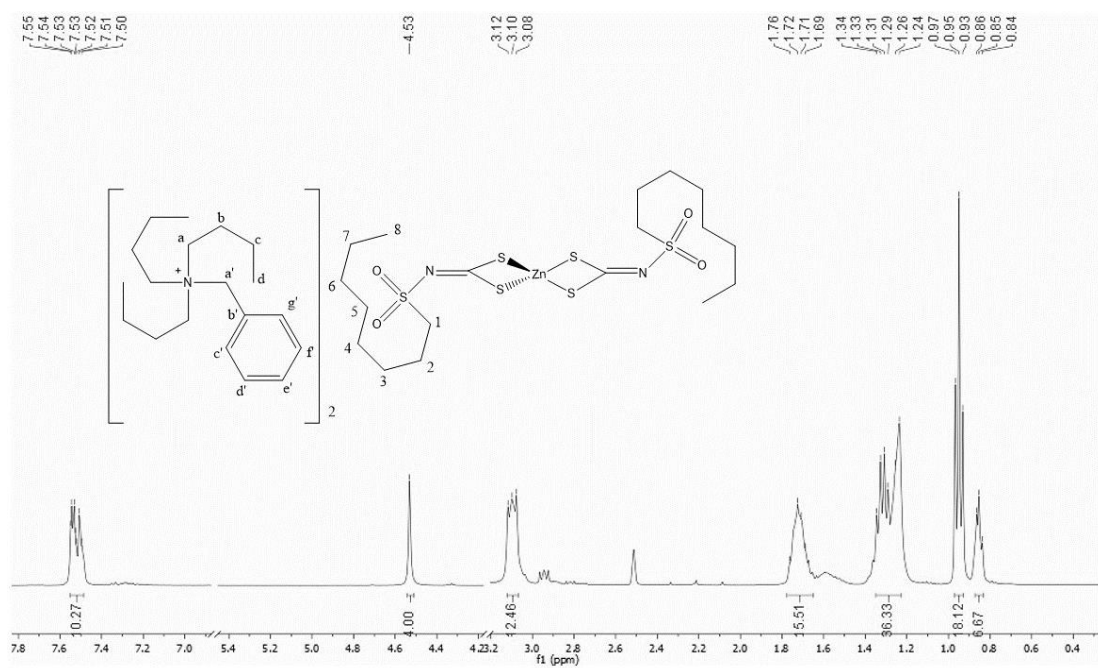


Figura 87 - Espectro de RMN ^1H (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) do composto **1d**.

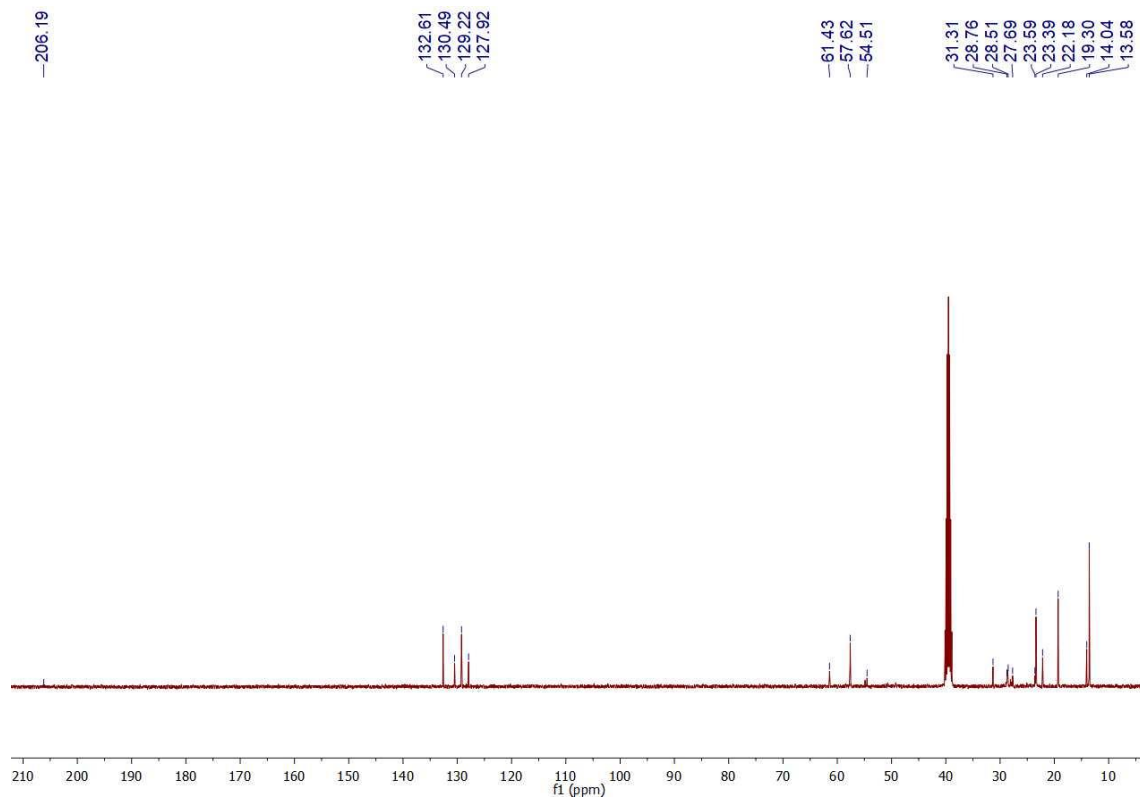


Figura 88 - Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) do composto **1d**.

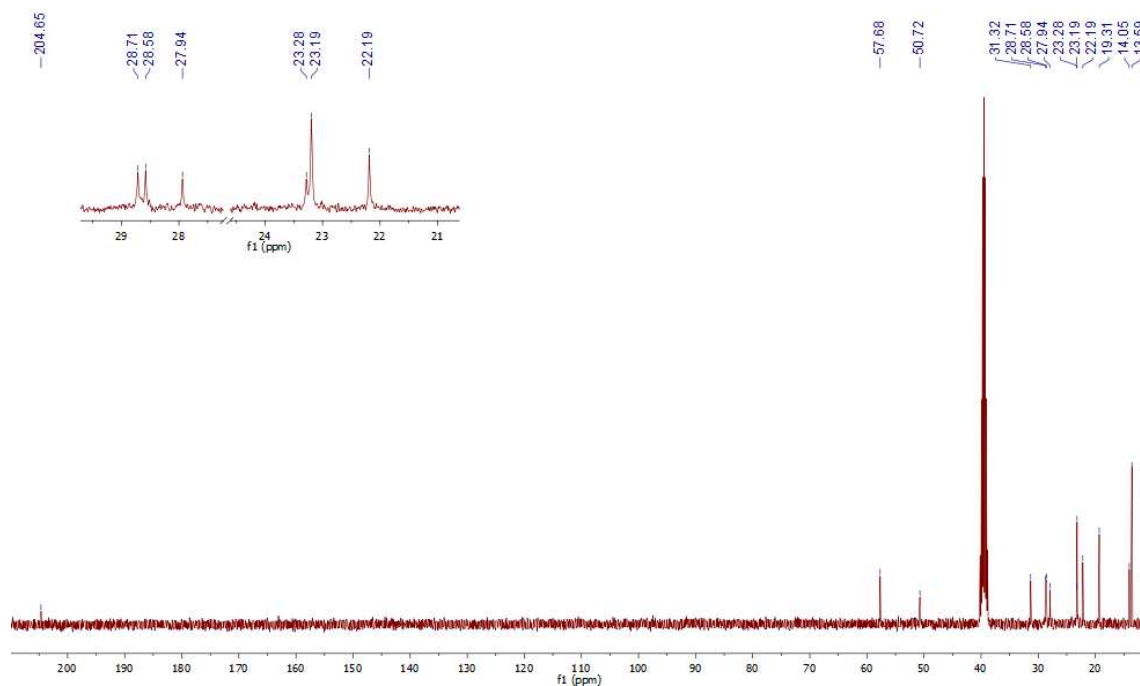


Figura 91 - Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) do composto **2d**.

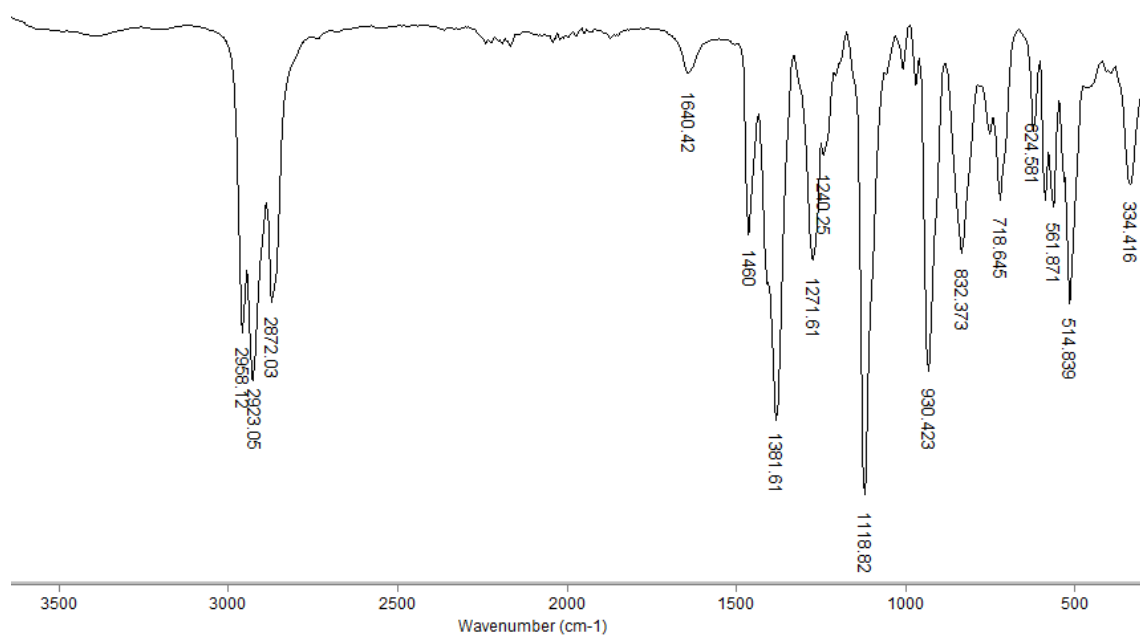


Figura 92 - Espectro do composto **3d** no infravermelho (ATR).

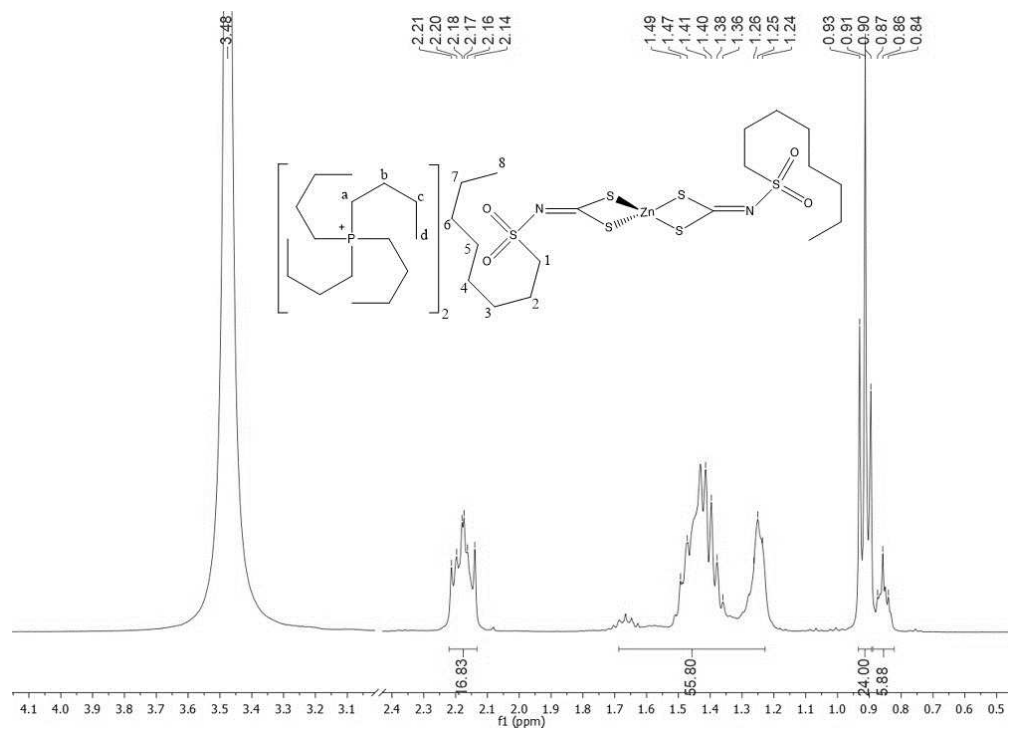


Figura 93 - Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) do composto **3d**.

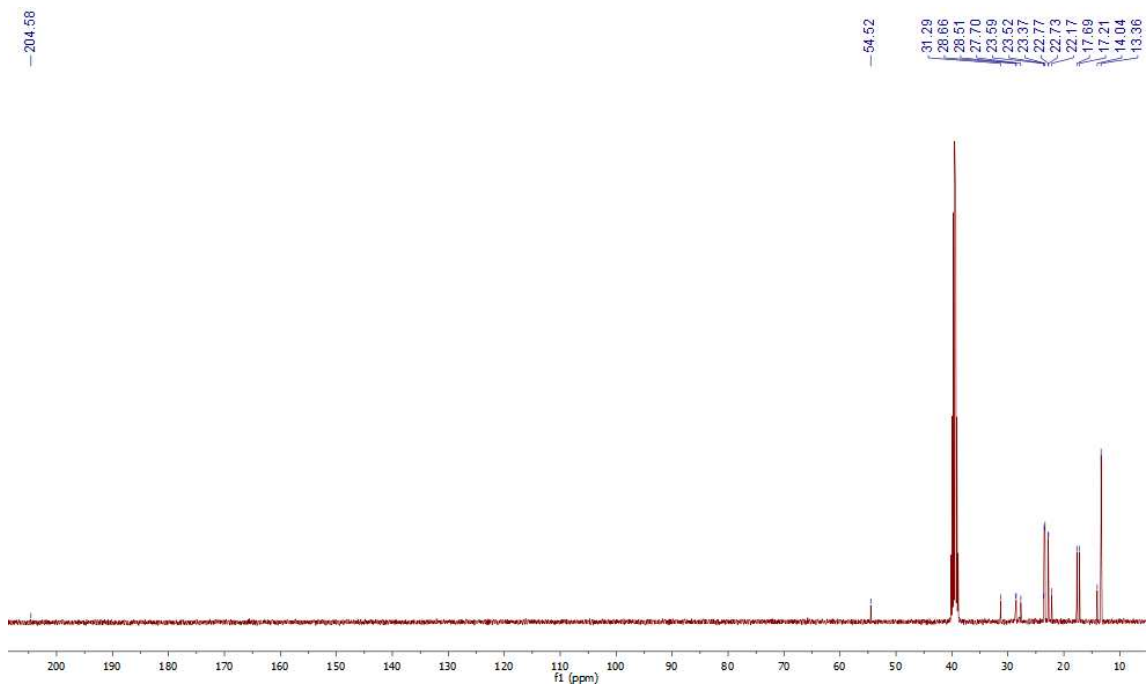


Figura 94 - Espectro de ^{13}C de RMN (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) do composto **3d**.

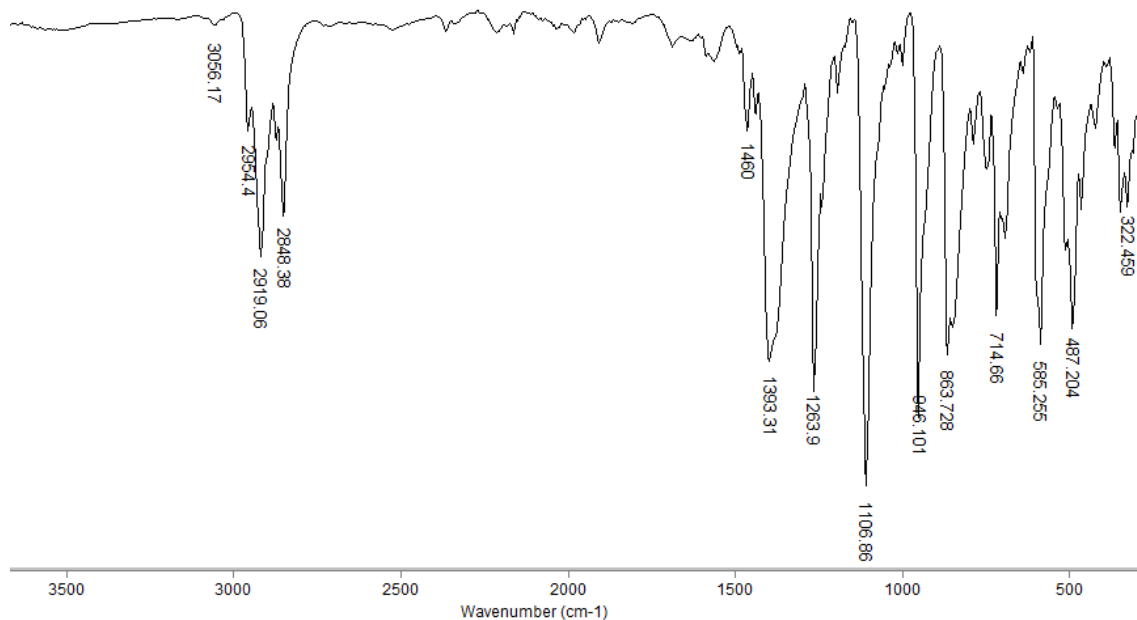


Figura 95 - Espectro do composto **5d** no infravermelho (ATR).

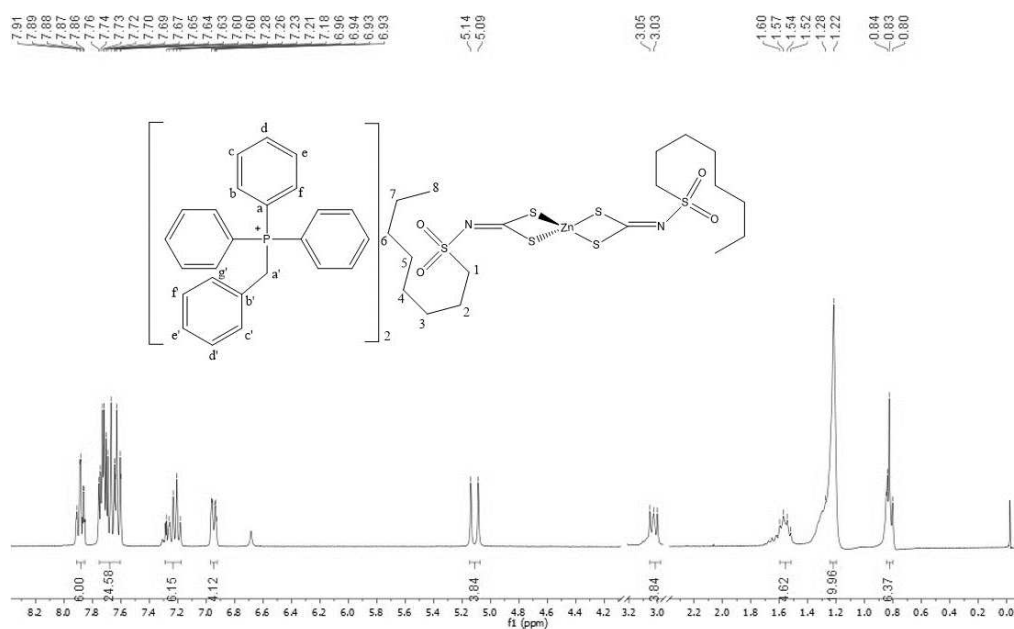


Figura 96 - Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) do composto **5d**.

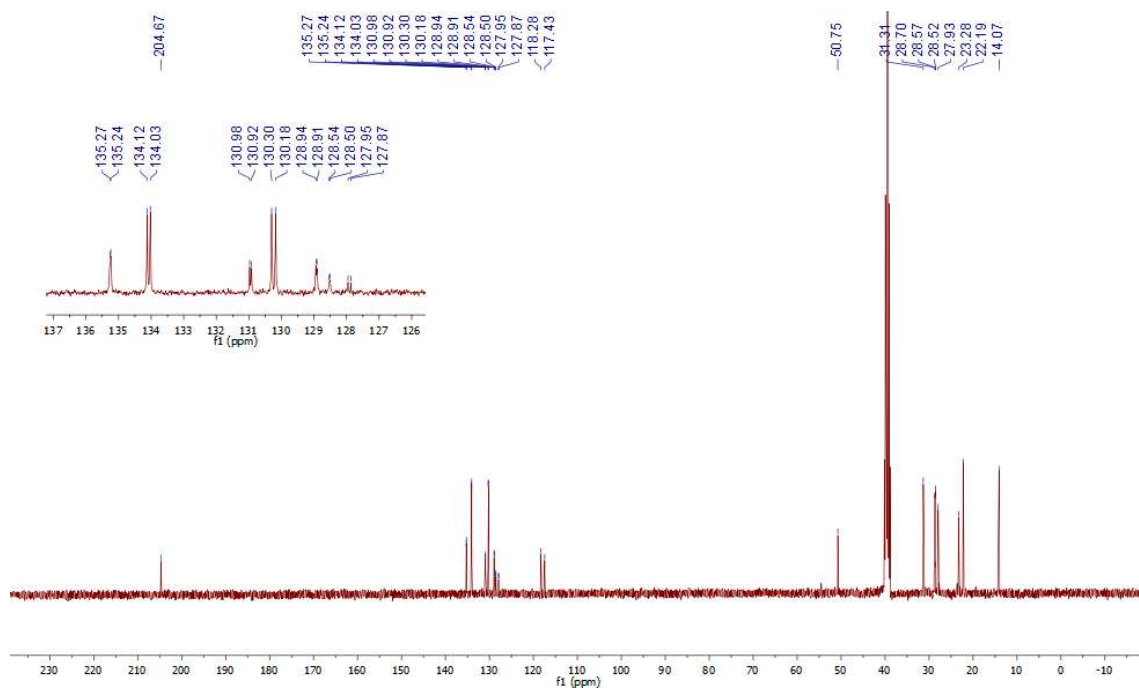


Figura 97 - Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) do composto **5d**.

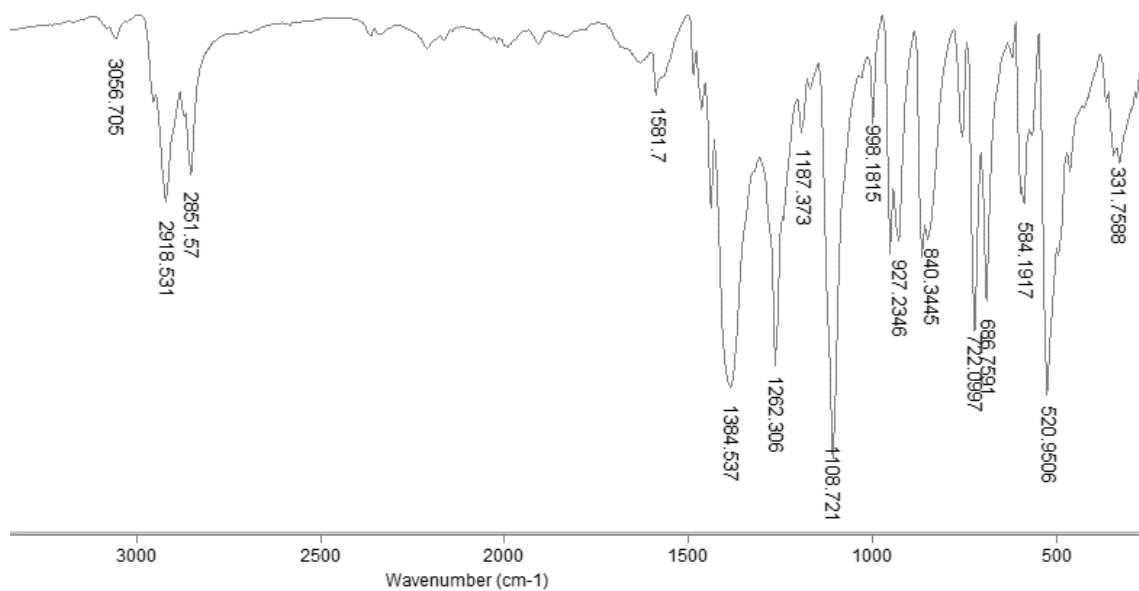


Figura 98 - Espectro do composto **4d** no infravermelho (ATR).

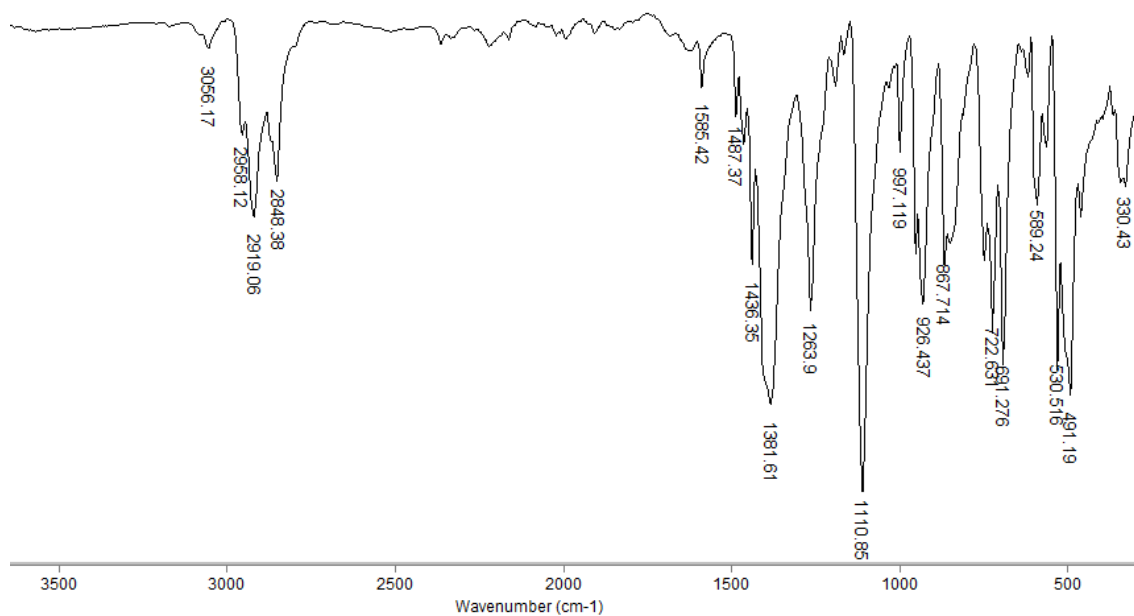


Figura 99 - Espectro do composto **6d** no infravermelho (ATR).

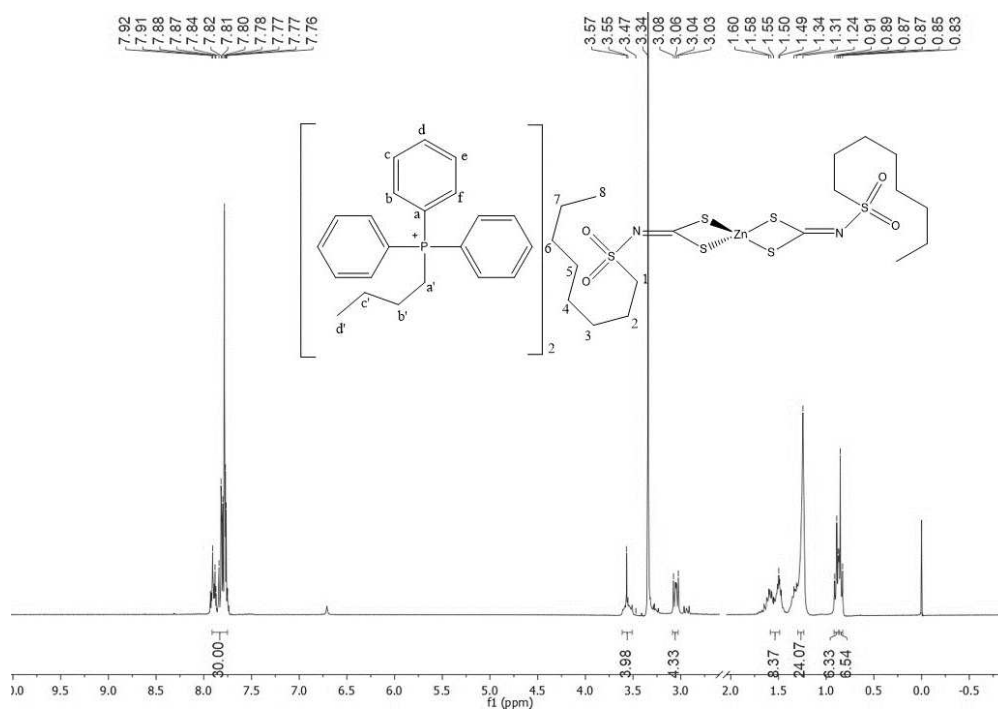


Figura 100 - Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) do composto **6d**.

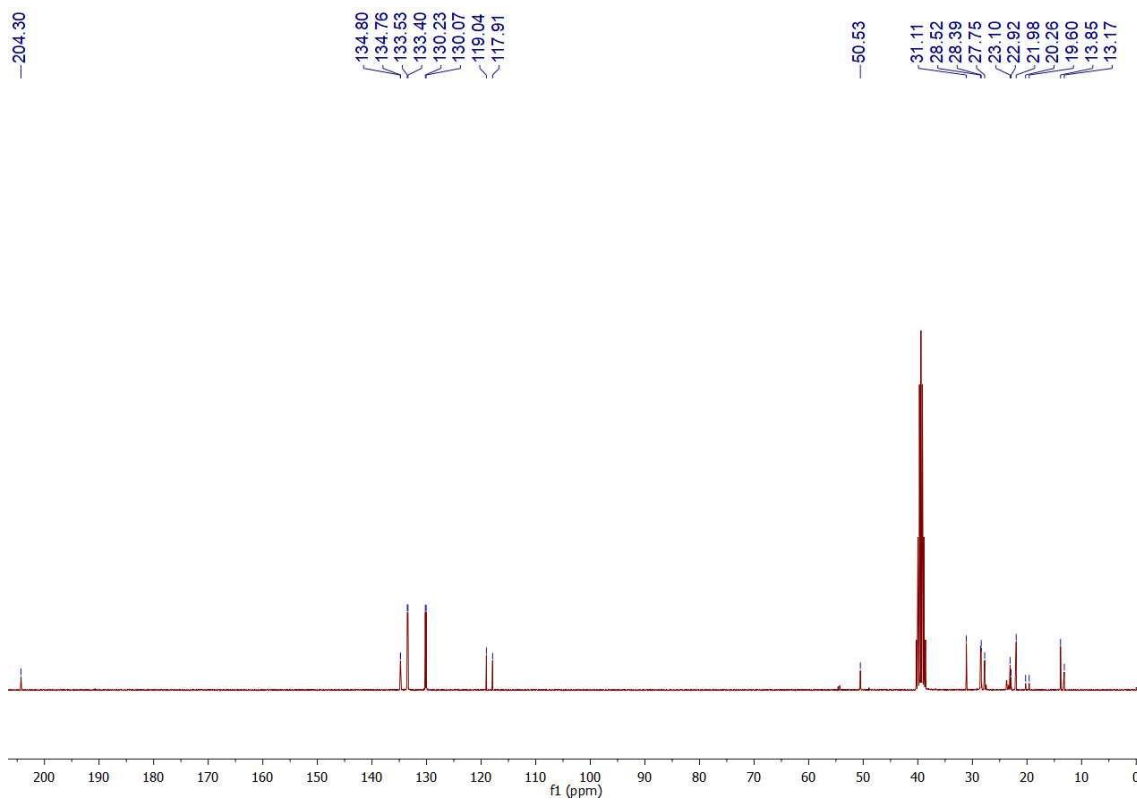


Figura 101 - Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) do composto **6d**.

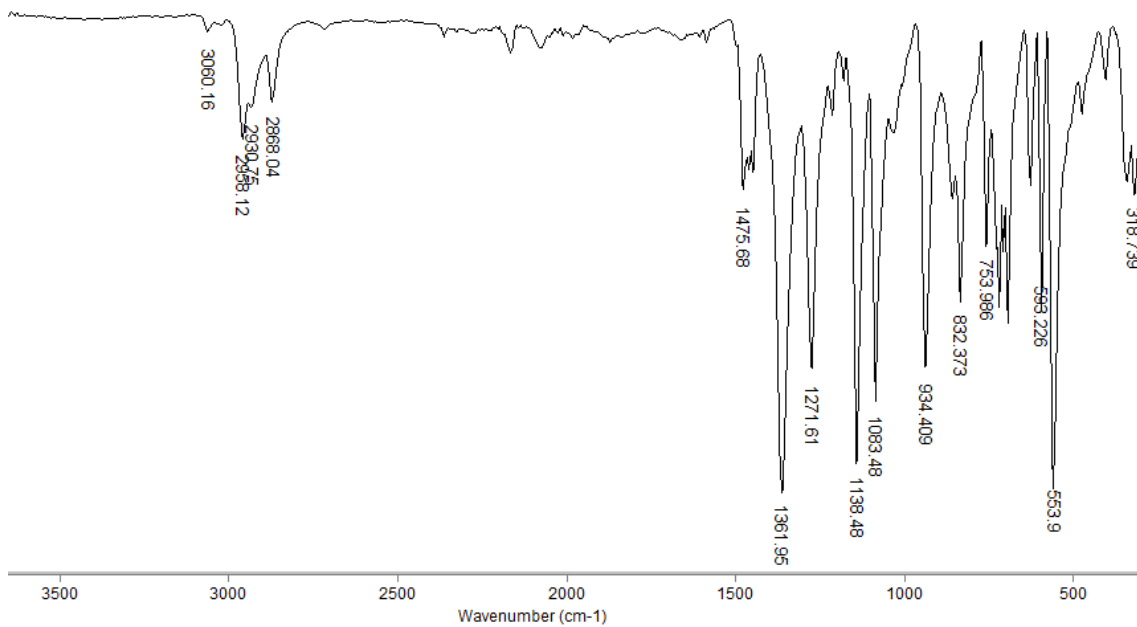


Figura 102 - Espectro do composto **1e** no infravermelho (ATR).

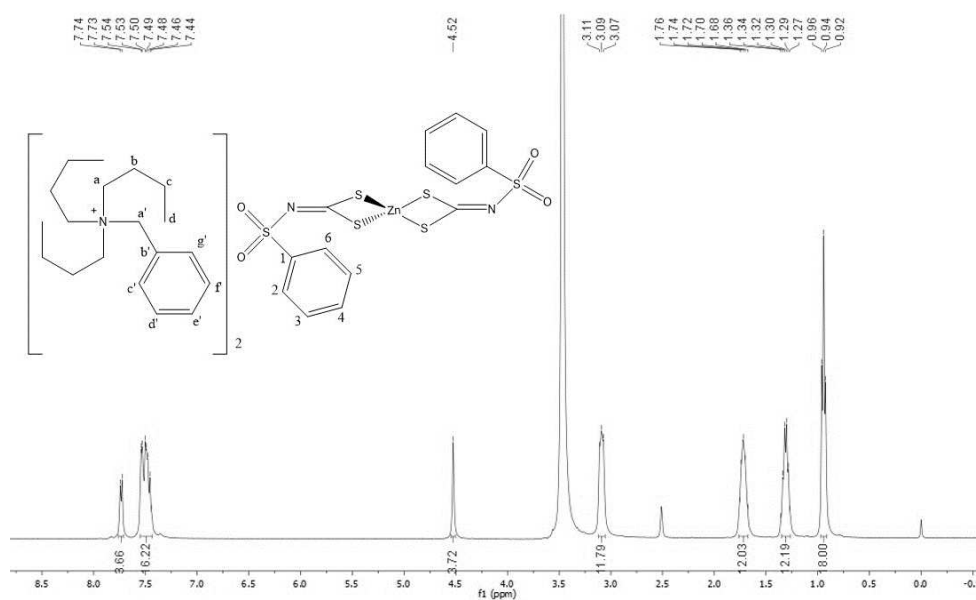


Figura 103 - Espectro de RMN de ¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆) do composto **1e**.

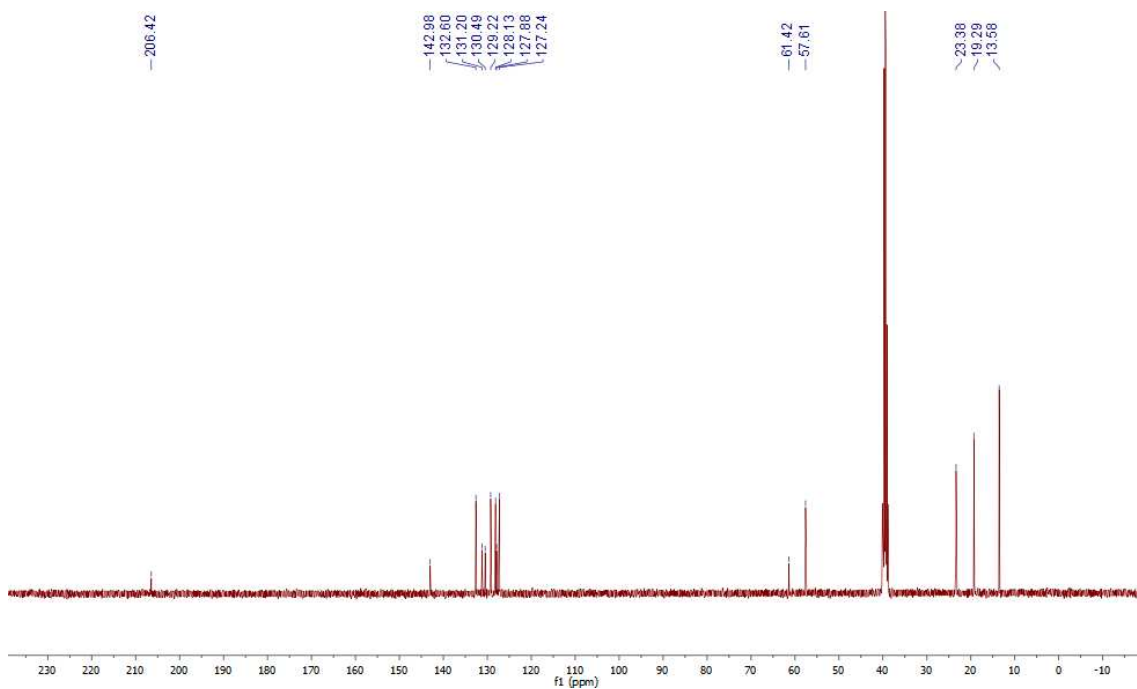


Figura 104 - Espectro de RMN de ¹³C (100 MHz, DMSO-*d*₆) do composto **1e**.

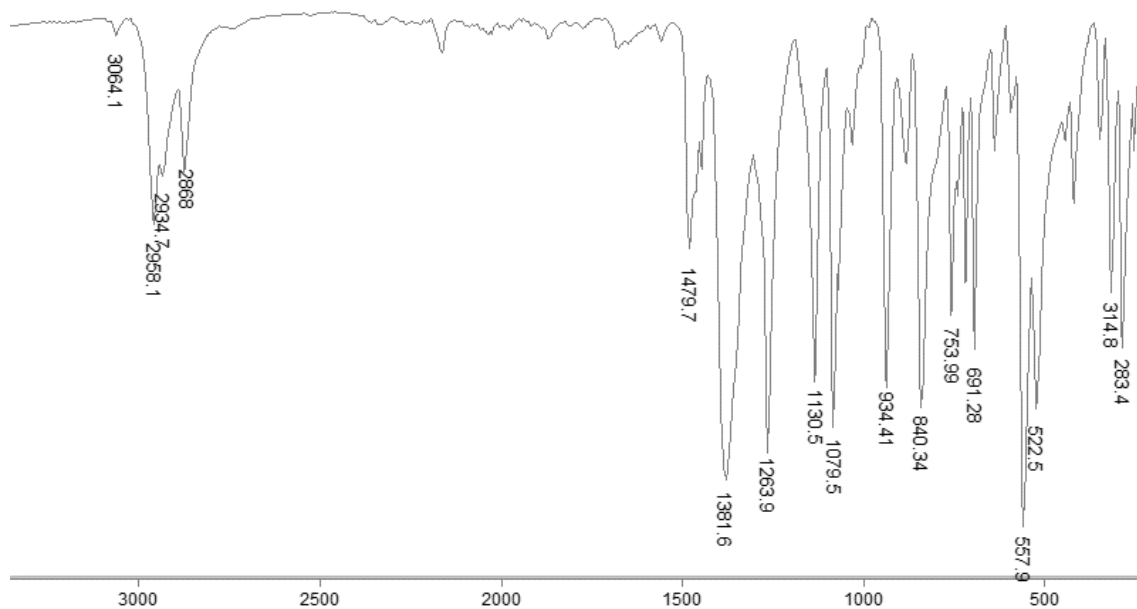


Figura 105 - Espectro do composto **2e** no infravermelho (ATR).

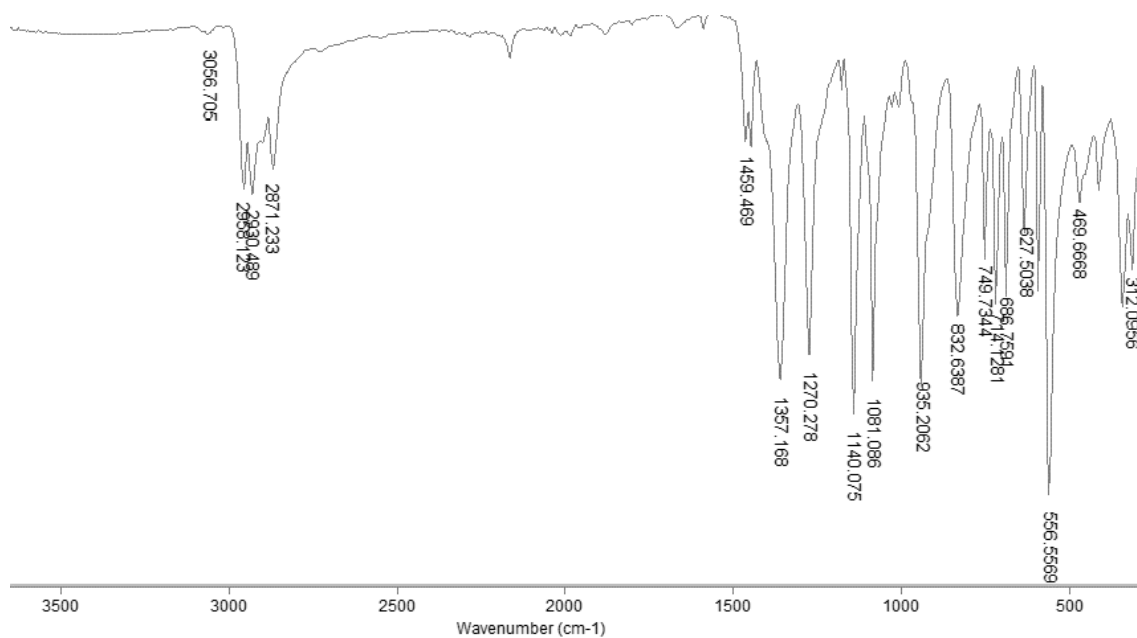
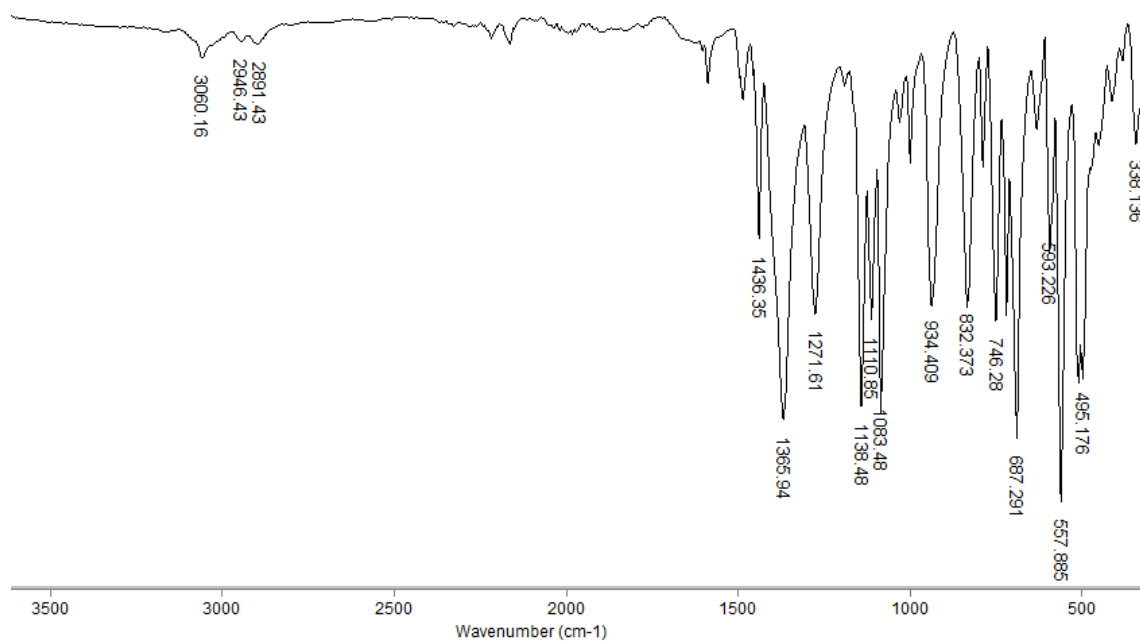
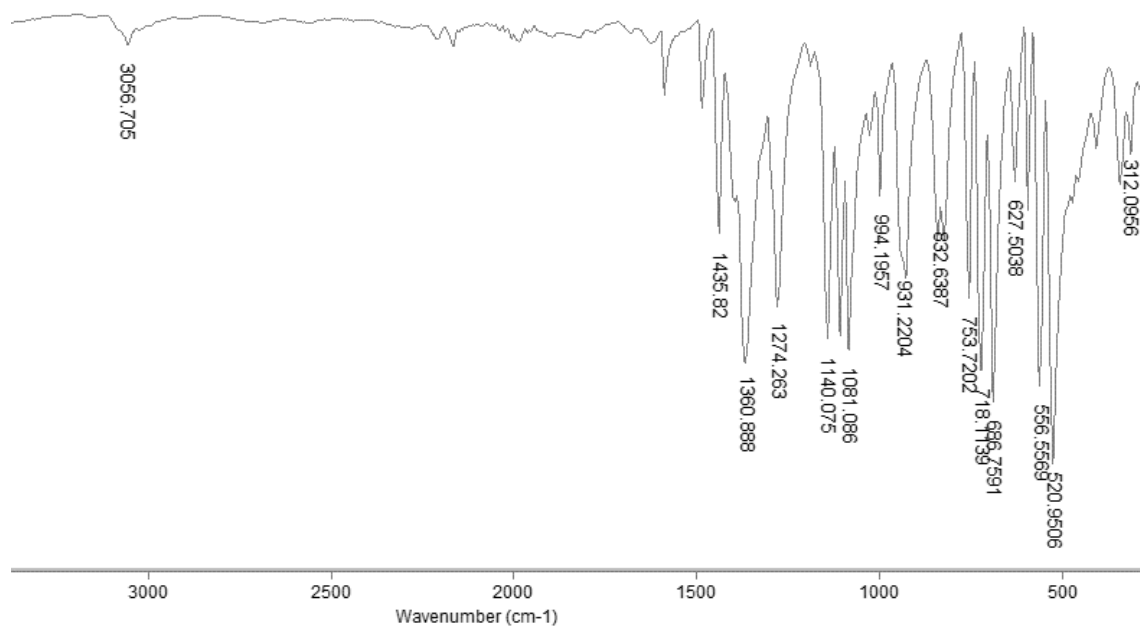


Figura 106 - Espectro do composto **3e** no infravermelho (ATR).

Figura 107 - Espectro do composto **5e** no infravermelho (ATR).Figura 108 - Espectro do composto **4e** no infravermelho (ATR).

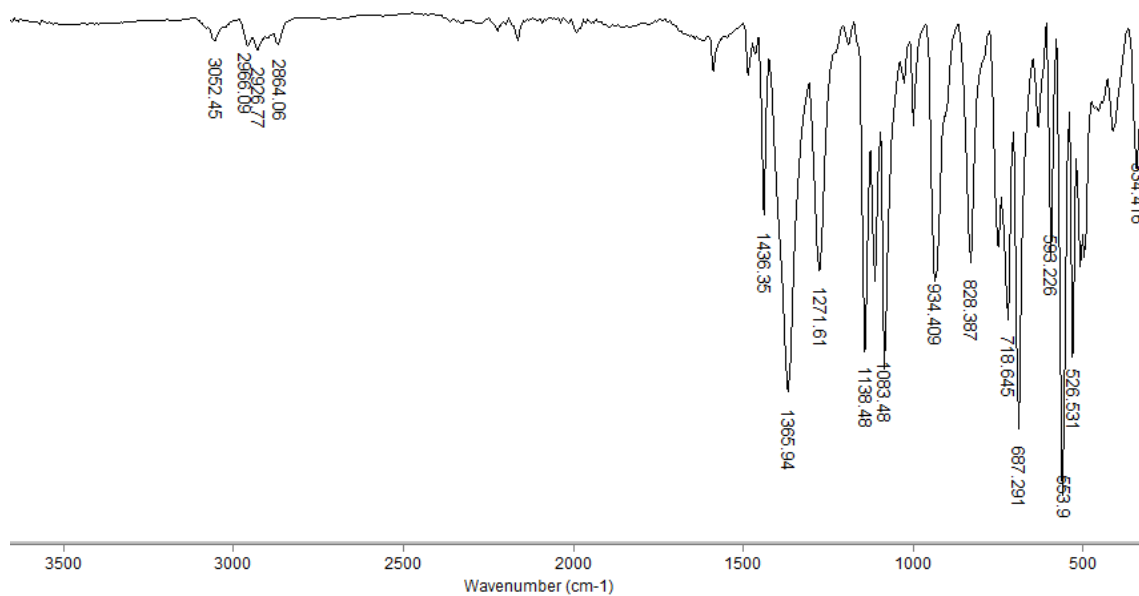


Figura 109 - Espectro do composto **6e** no infravermelho (ATR).

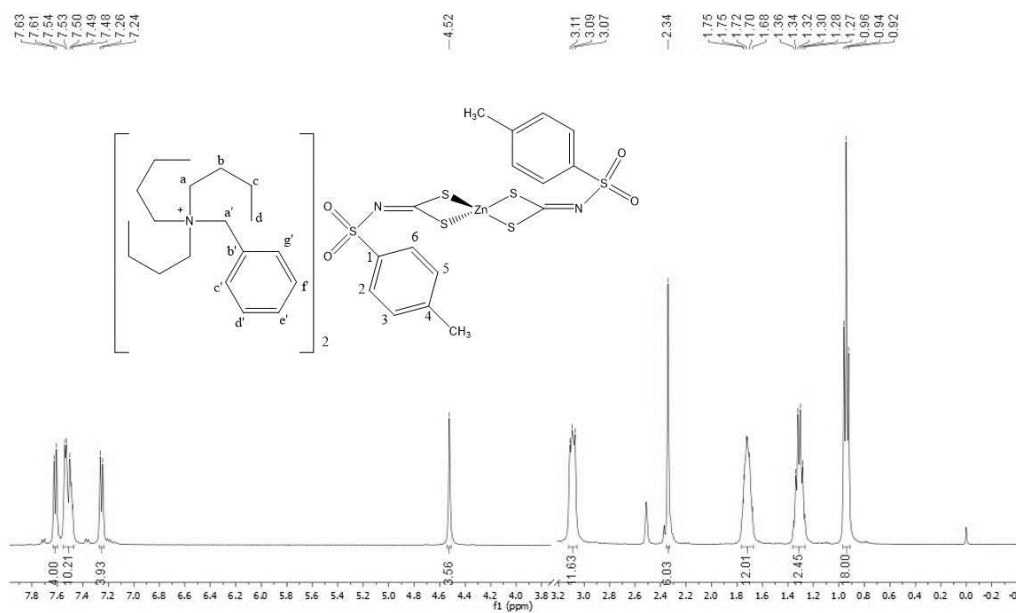


Figura 110. Espectro de RMN de ¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆) do composto **1f**.

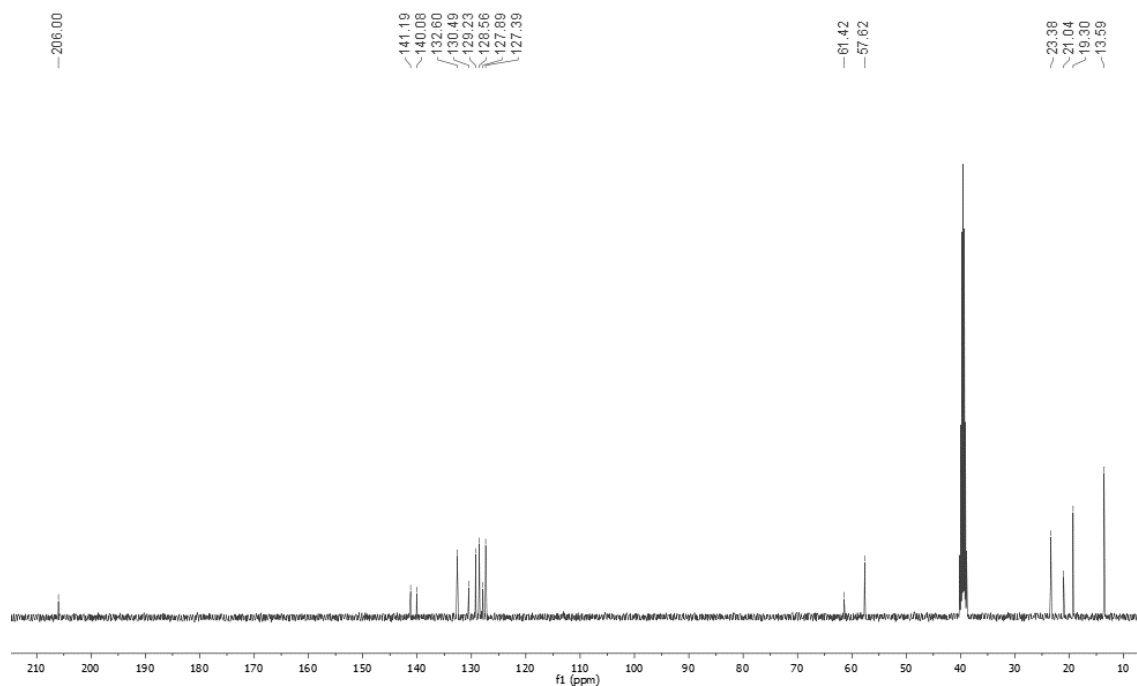


Figura 111. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) do composto **1f**.

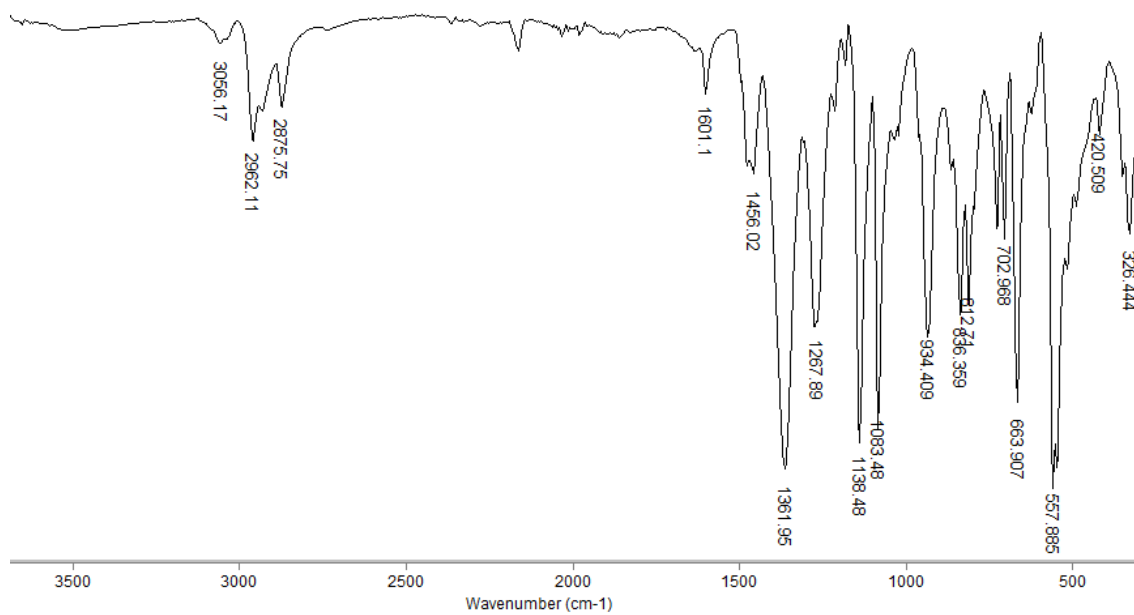


Figura 112. Espectro do composto **1f** no infravermelho (ATR).

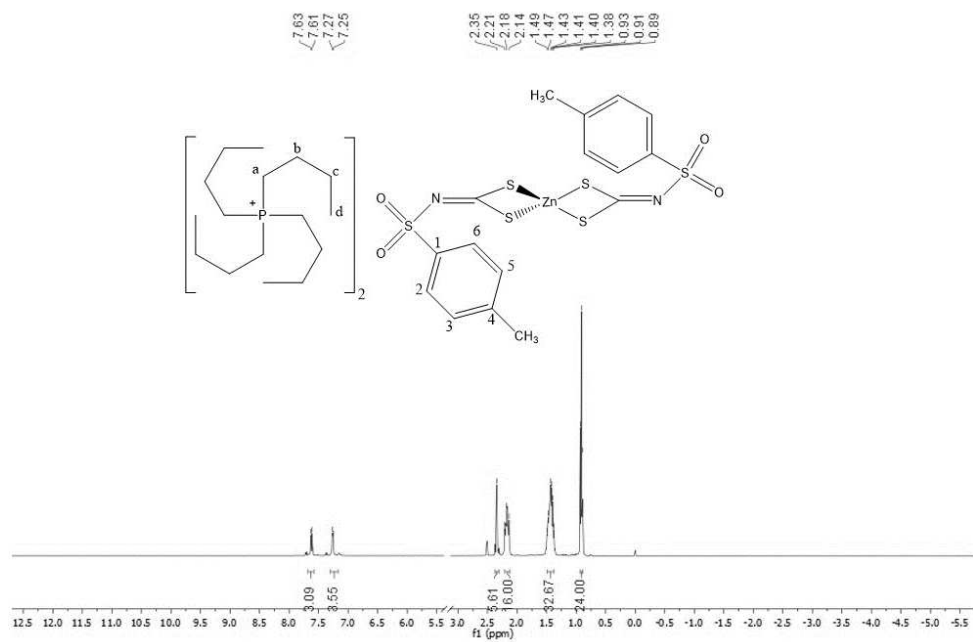


Figura 113. Espectro de RMN de ¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆) do composto **3f**.

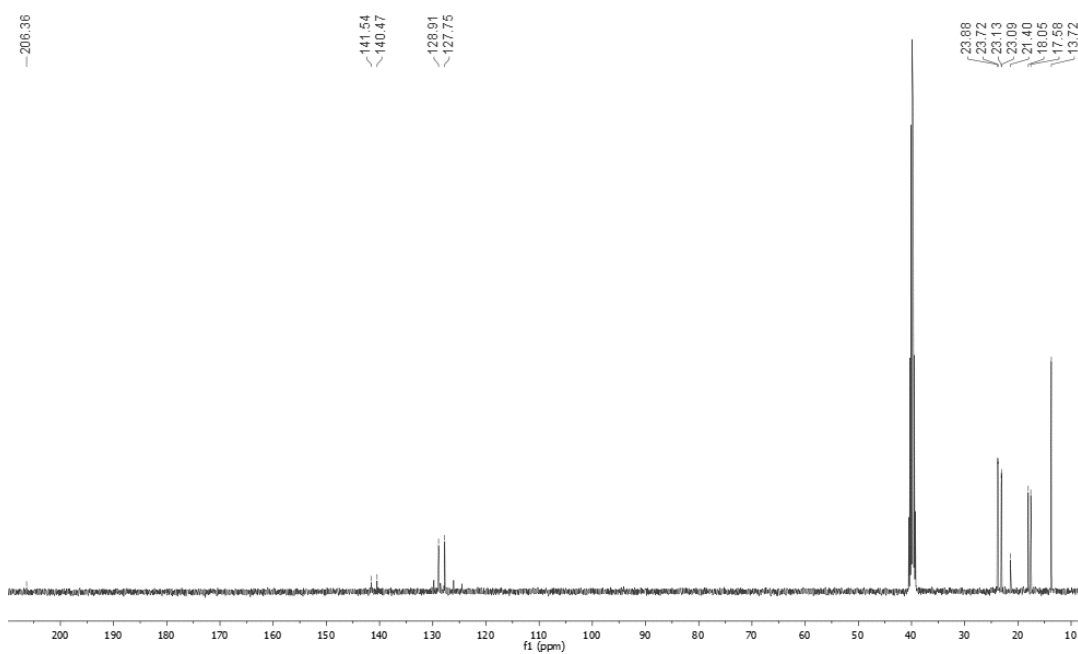


Figura 114. Espectro de RMN de ¹³C (100 MHz, DMSO-*d*₆) do composto **3f**.

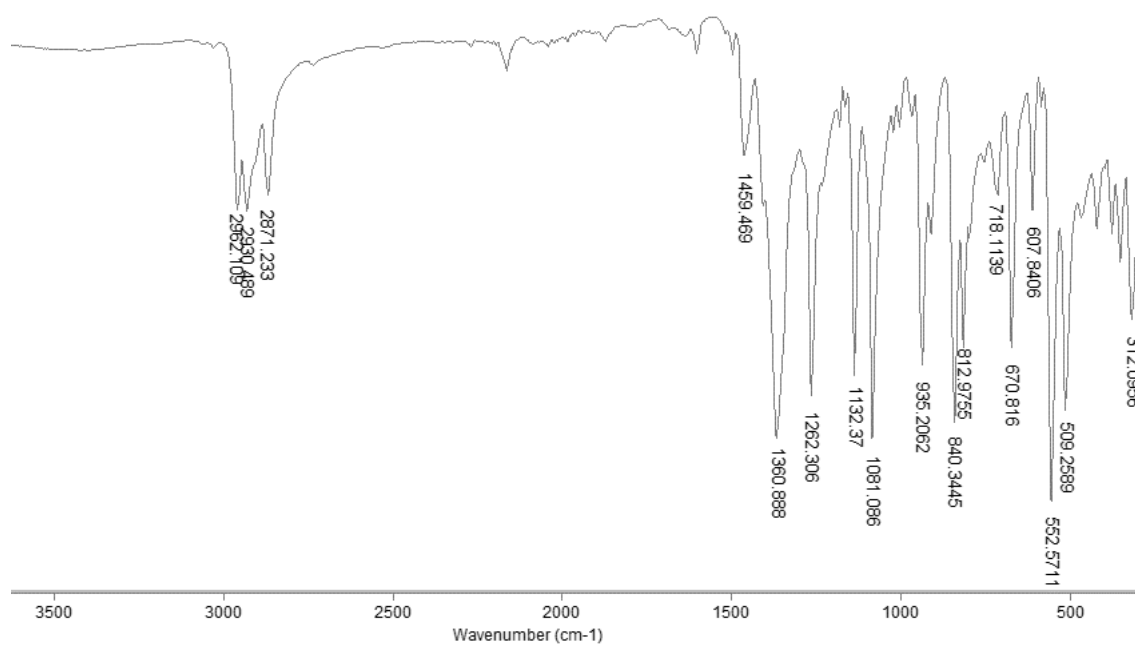


Figura 115. Espectro do composto **3f** no infravermelho (ATR).

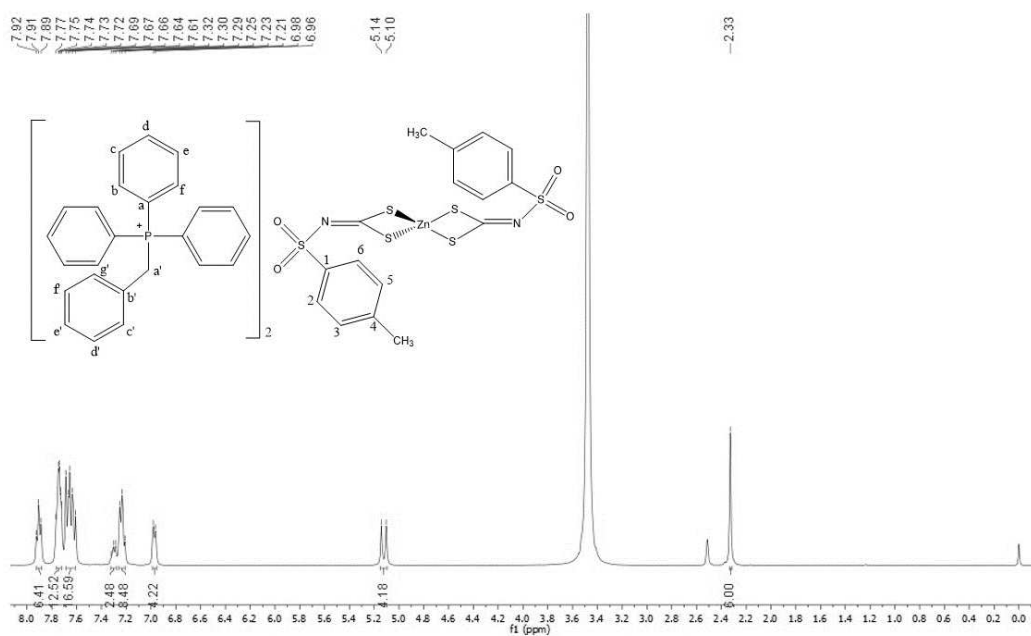


Figura 115. Espectro de RMN de ¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆) do composto **5f**.

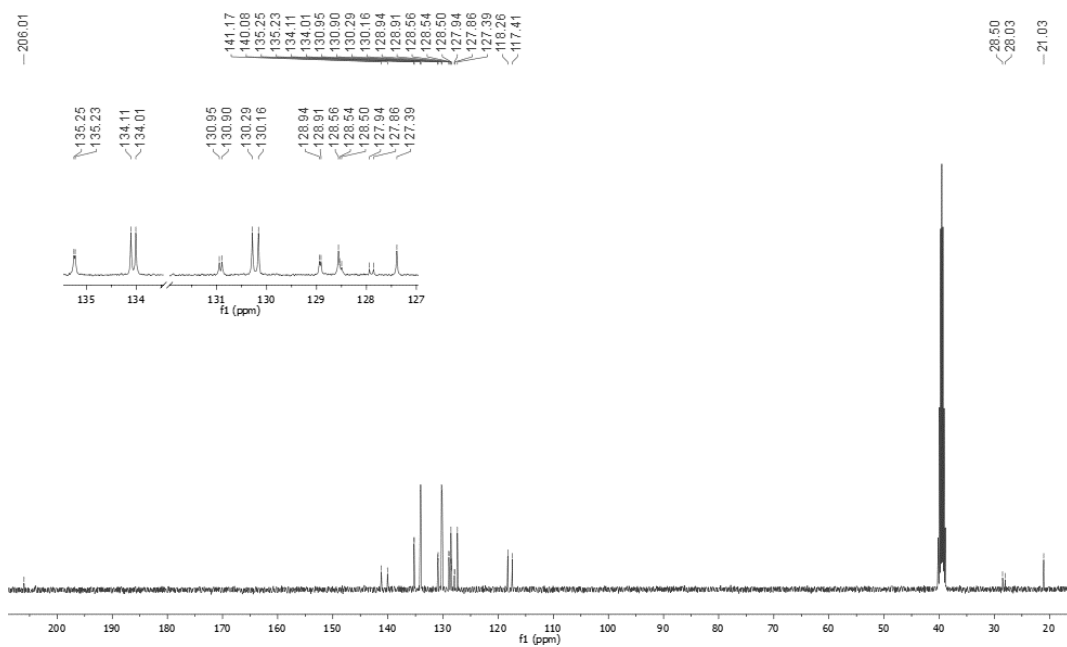


Figura 116. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) do composto **5f**.

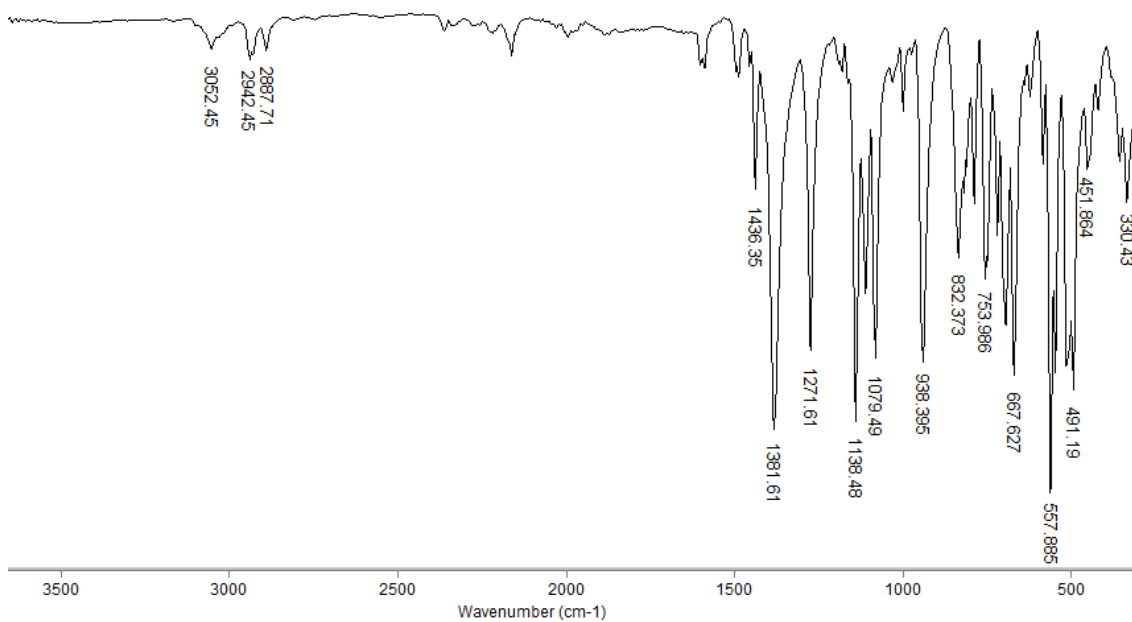


Figura 117 Espectro do composto **5f** no infravermelho (ATR).

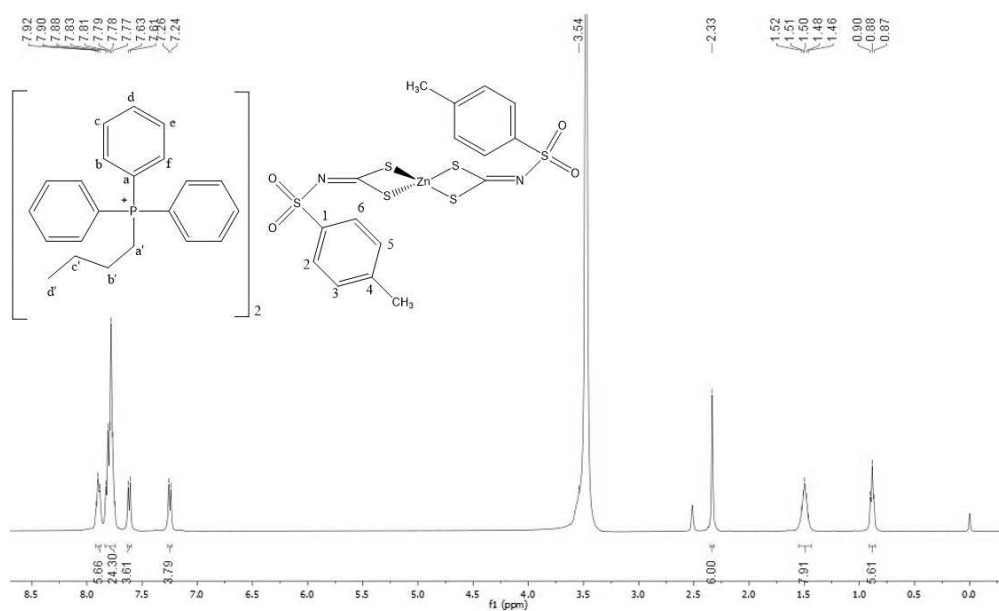


Figura 118. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) do composto **6f**.

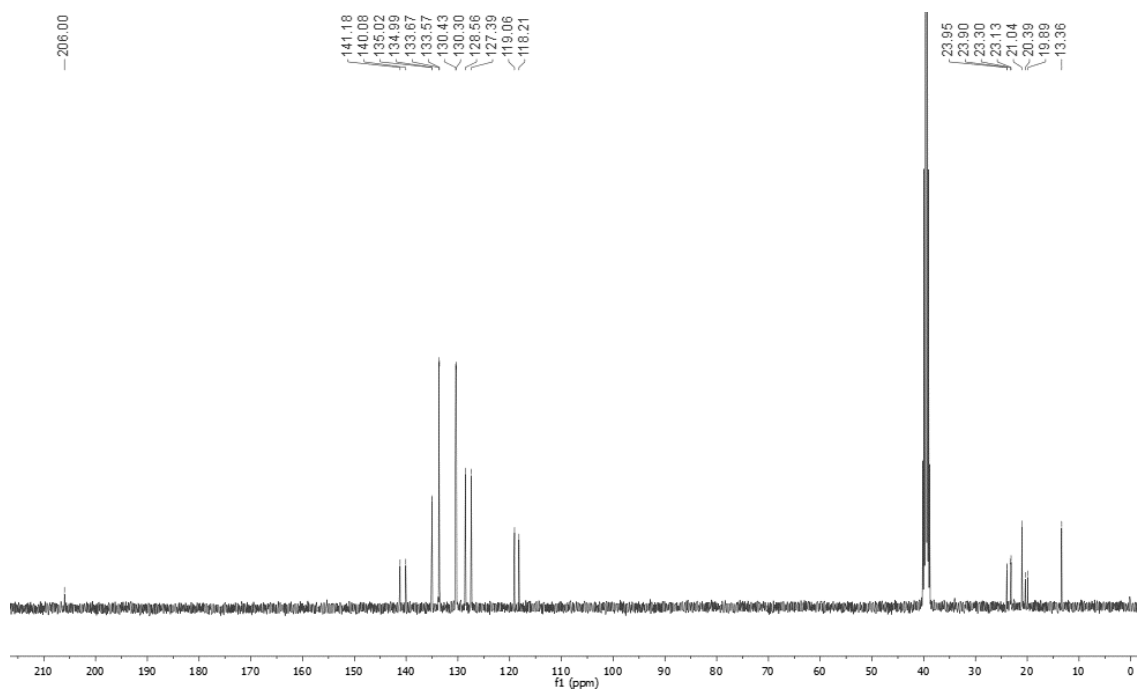


Figura 119. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) do composto **6f**.

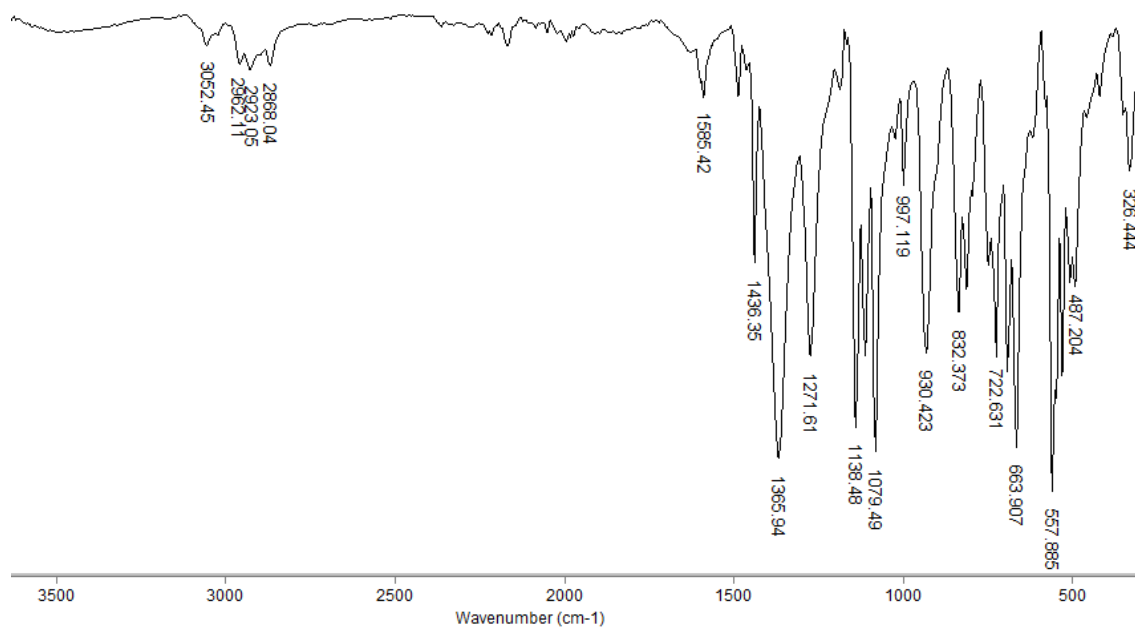


Figura 120. Espectro do composto **6f** no infravermelho (ATR).

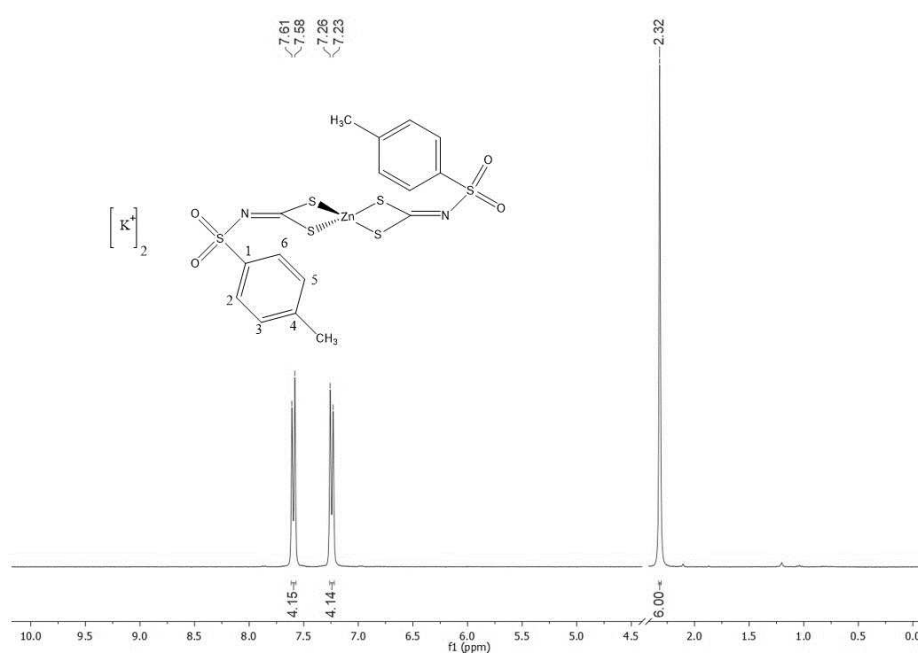


Figura 121. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) do composto **7f**

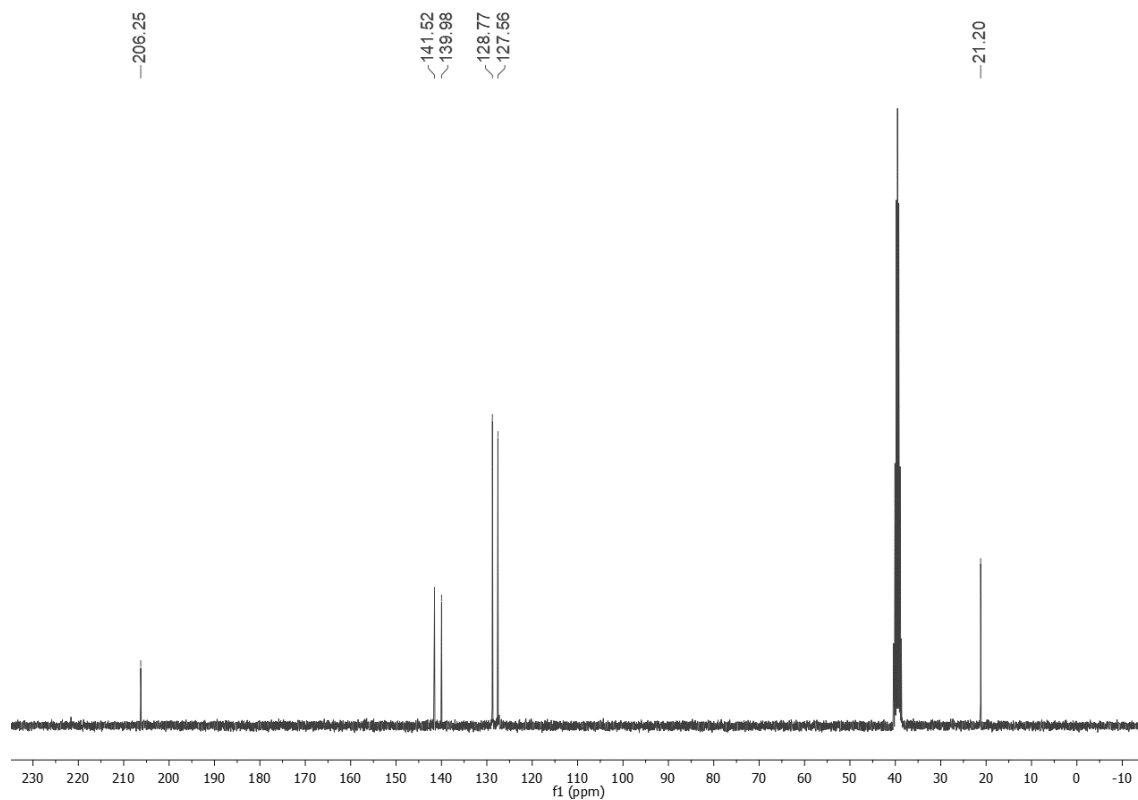


Figura 122. Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) do composto **7f**.

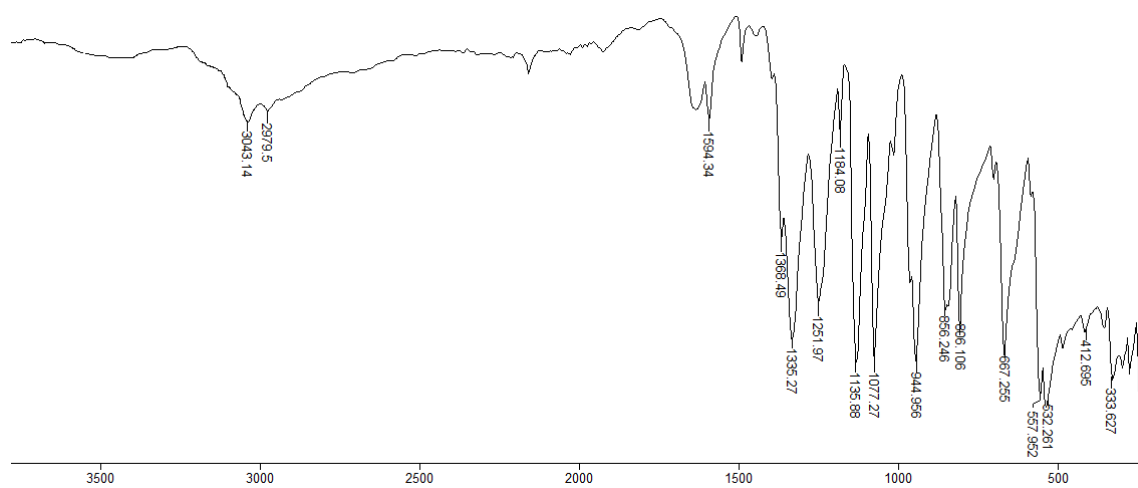


Figura 123. Espectro do composto **7f** no infravermelho (ATR).

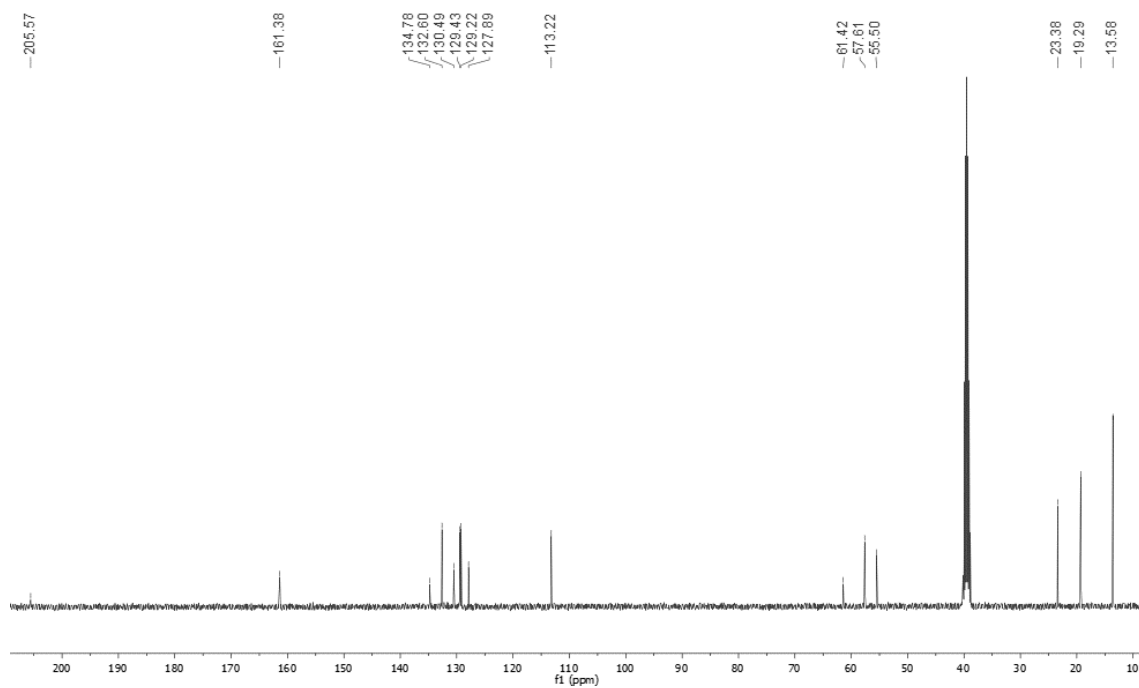


Figura 126. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) do composto **1g**.

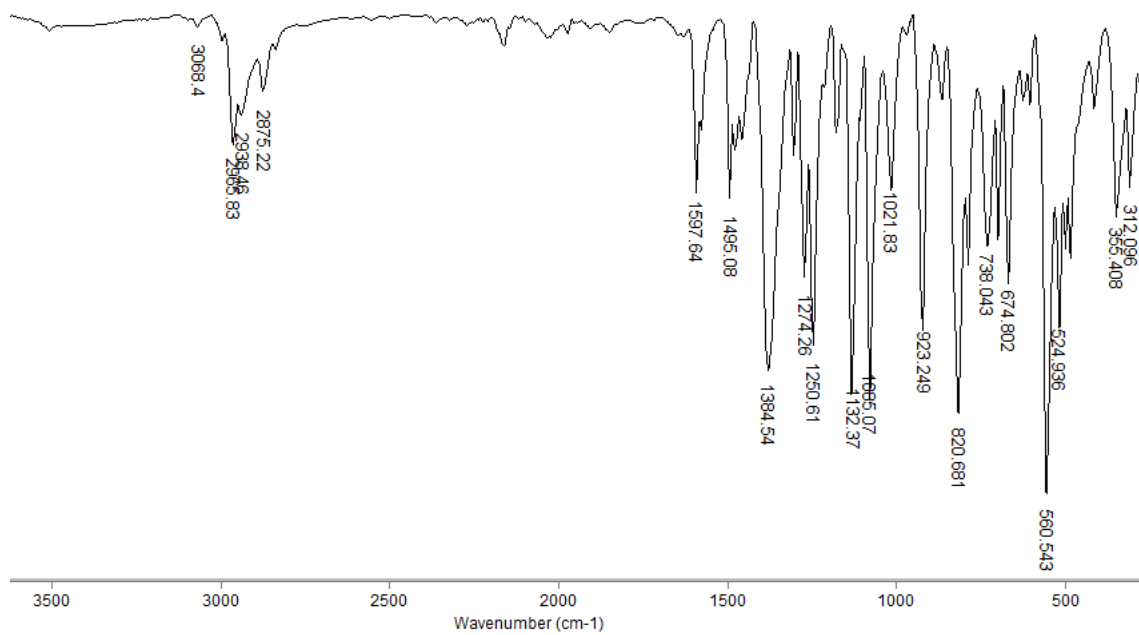


Figura 127. Espectro do composto **1g** no infravermelho (ATR).

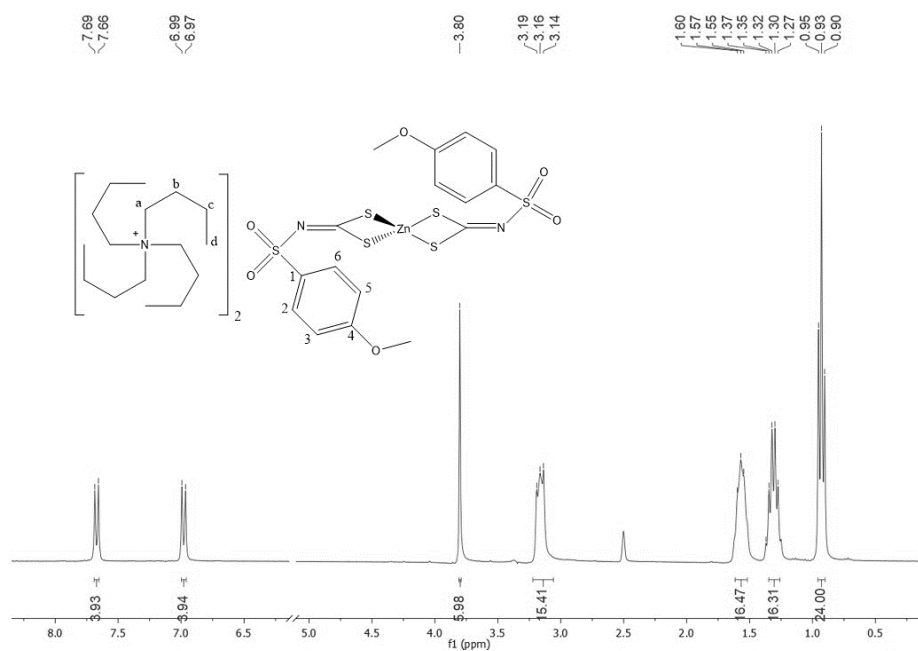


Figura 128. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) do composto **2g**.

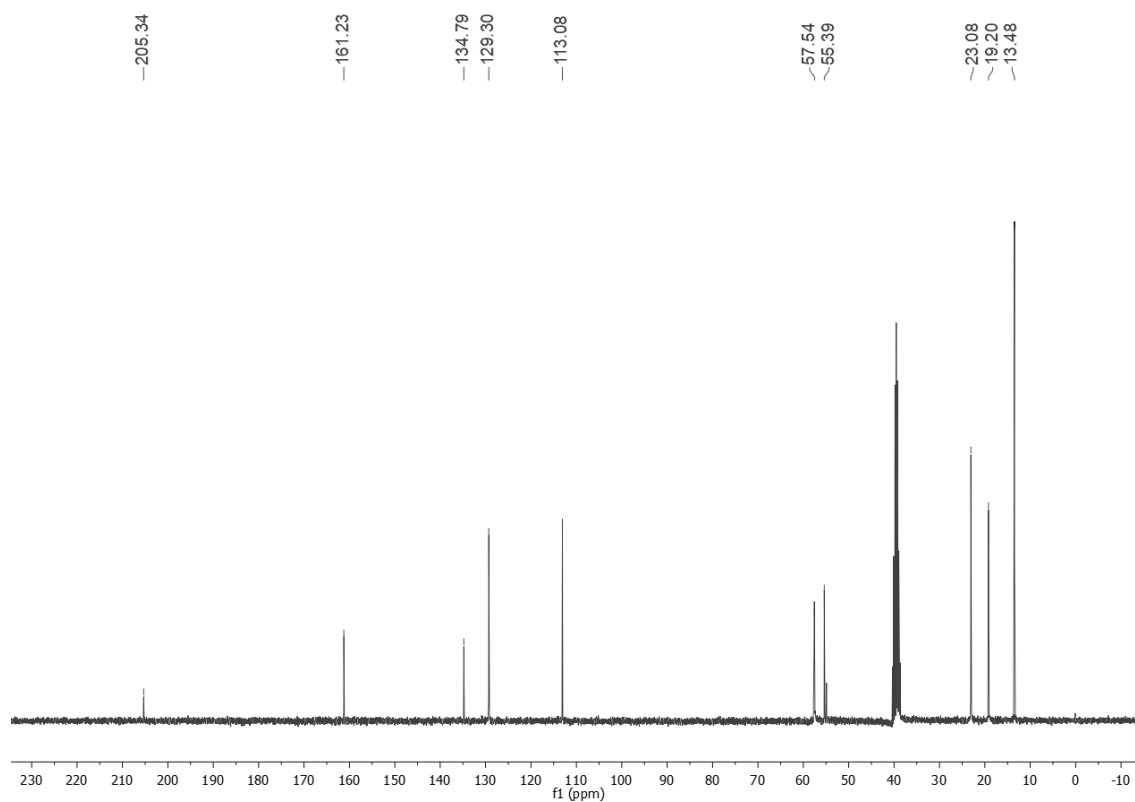


Figura 129. Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) do composto **2g**.

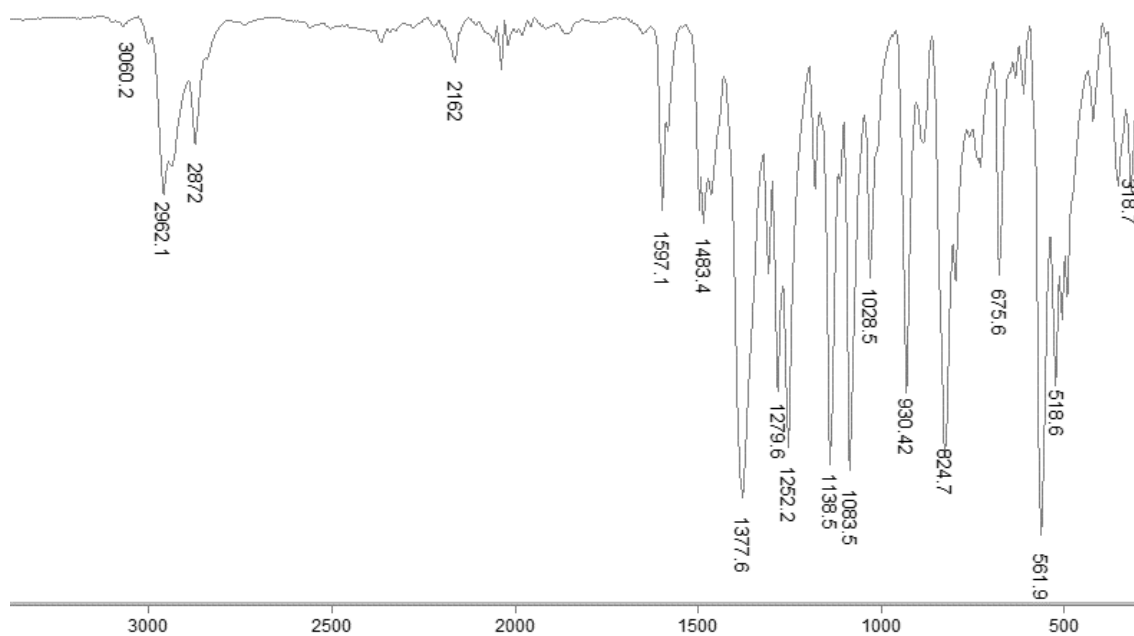


Figura 130. Espectro do composto **2g** no infravermelho (ATR).

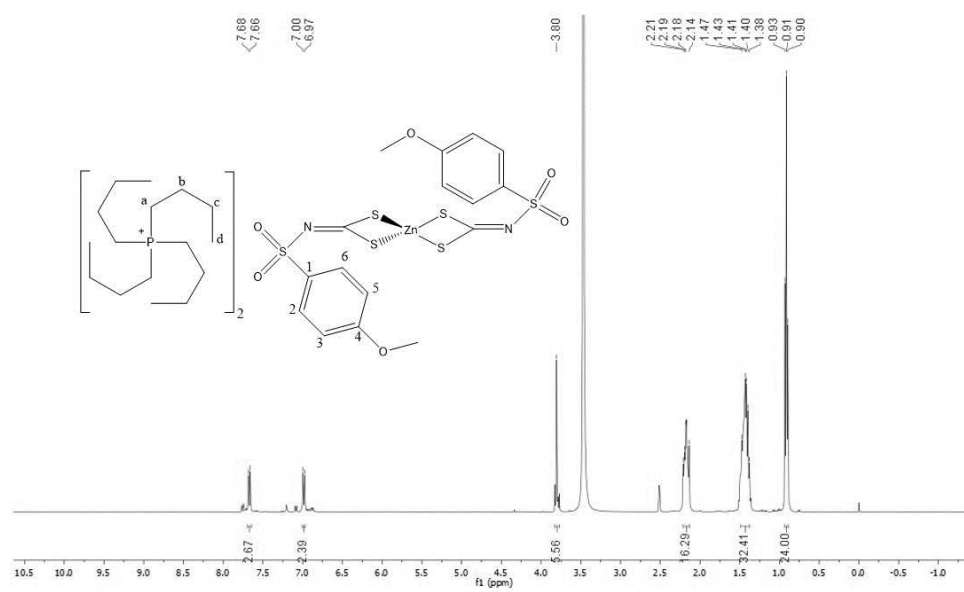


Figura 131 Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) do composto **3g**.

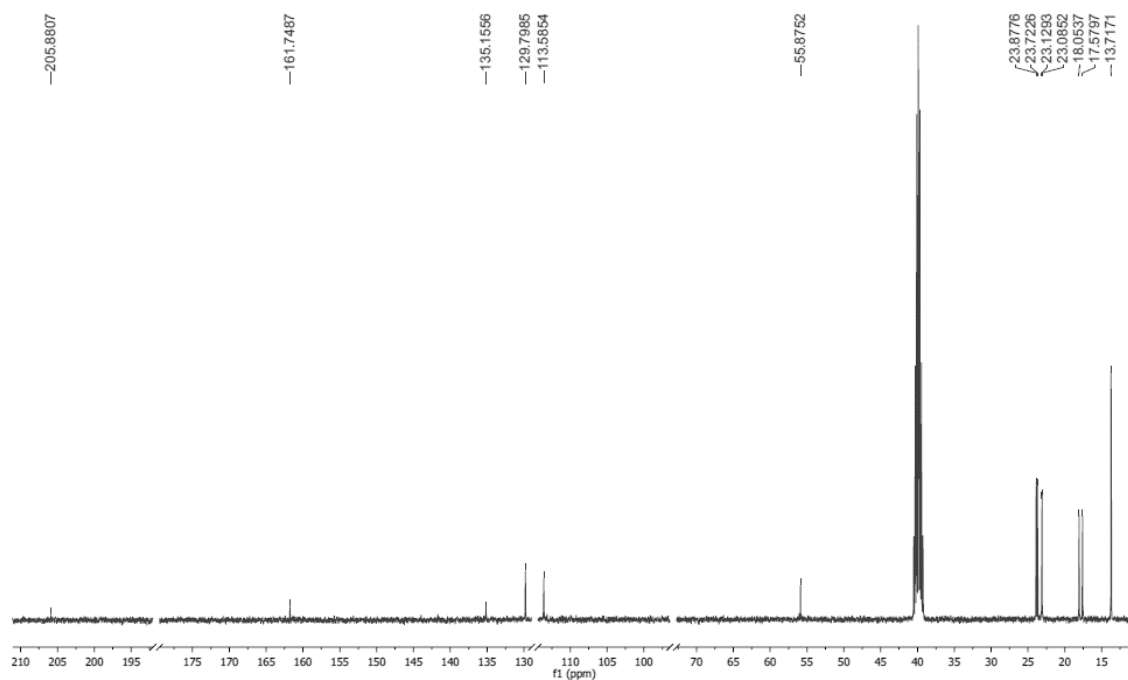


Figura 132. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) do composto **3g**.

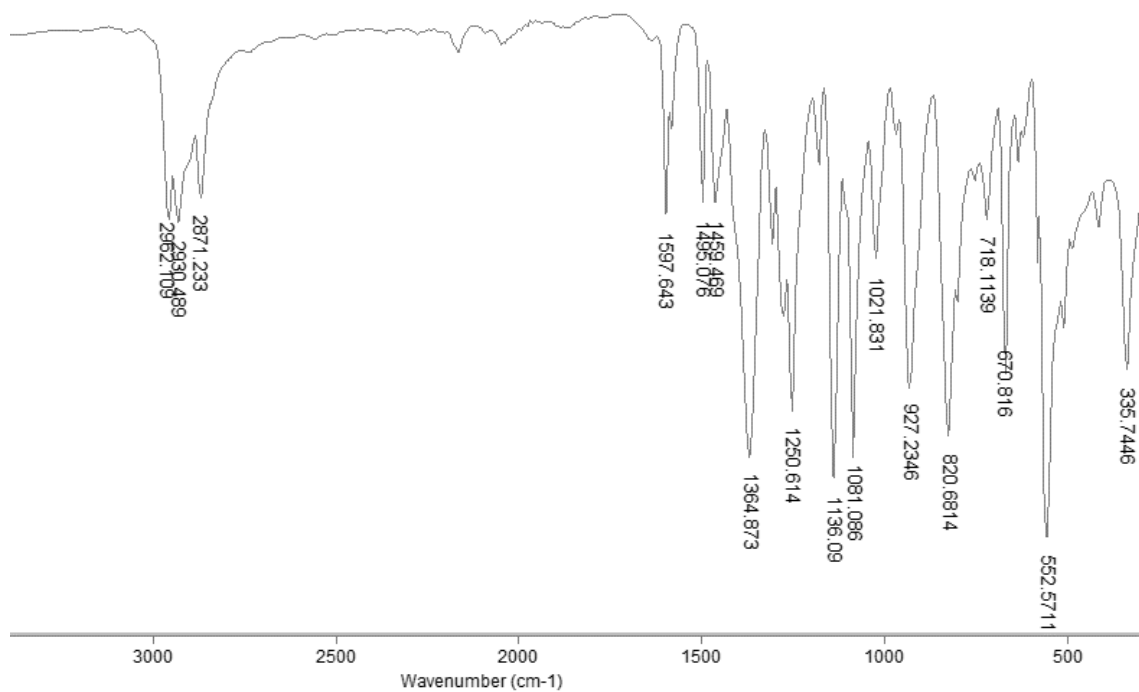


Figura 133. Espectro do composto **3g** no infravermelho (ATR).

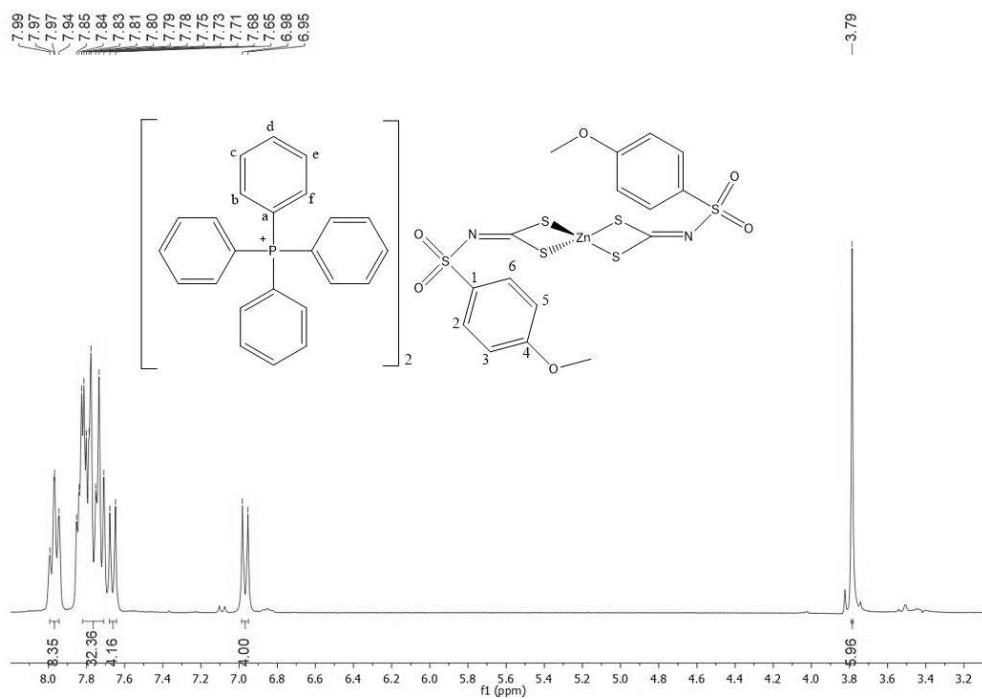


Figura 134. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) do composto **4g**.

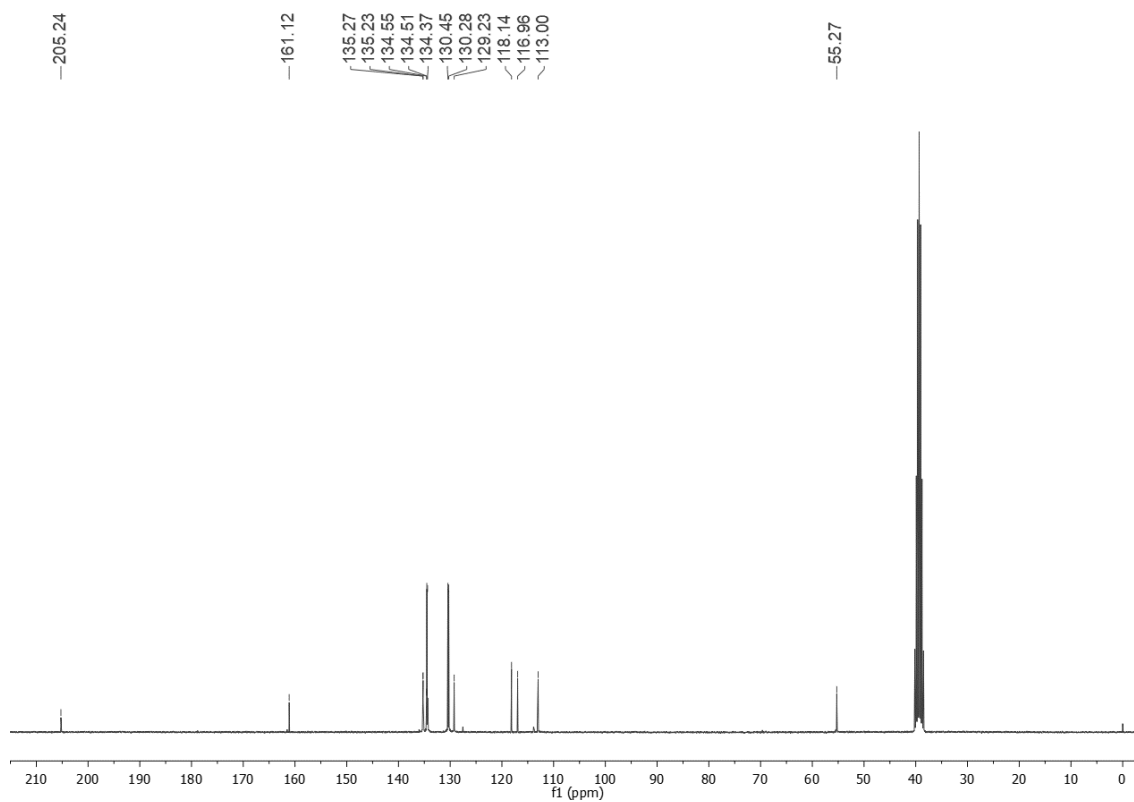


Figura 135 Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) do composto **4g**.

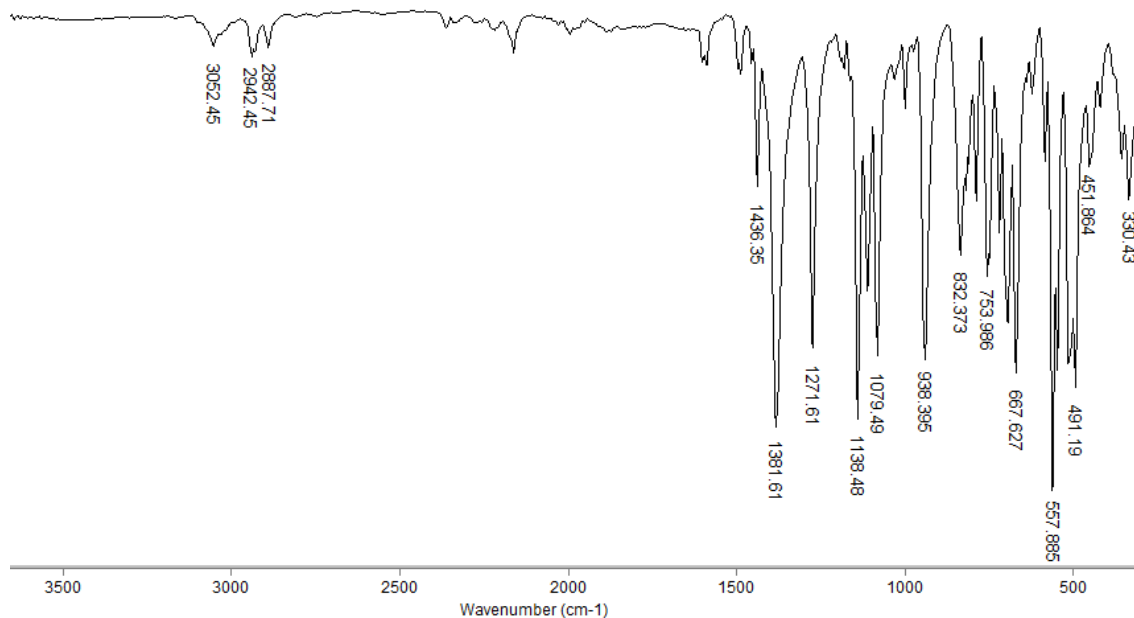


Figura 136. Espectro do composto **4g** no infravermelho (ATR).

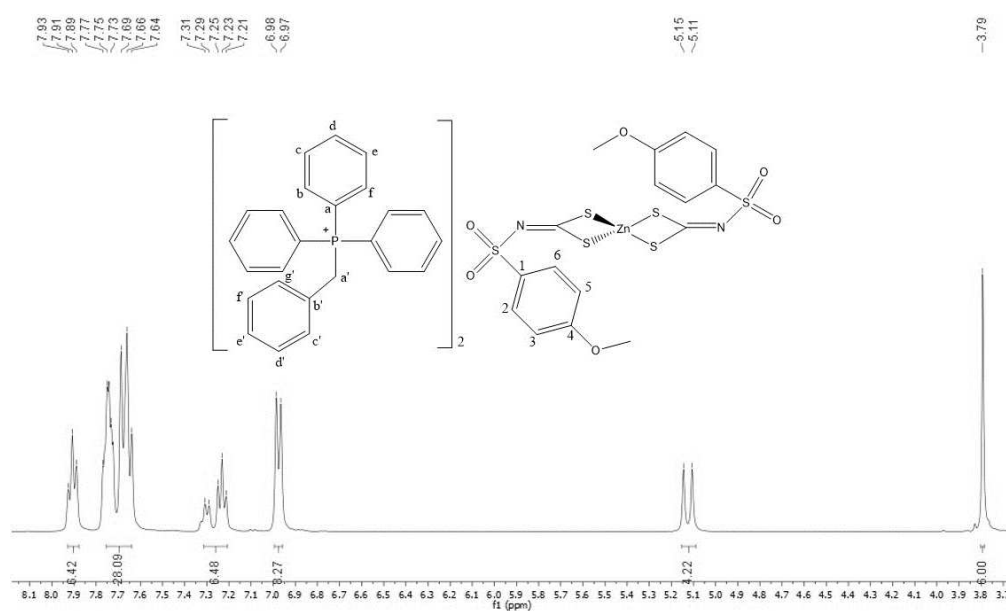


Figura 137. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) do composto **5g**.

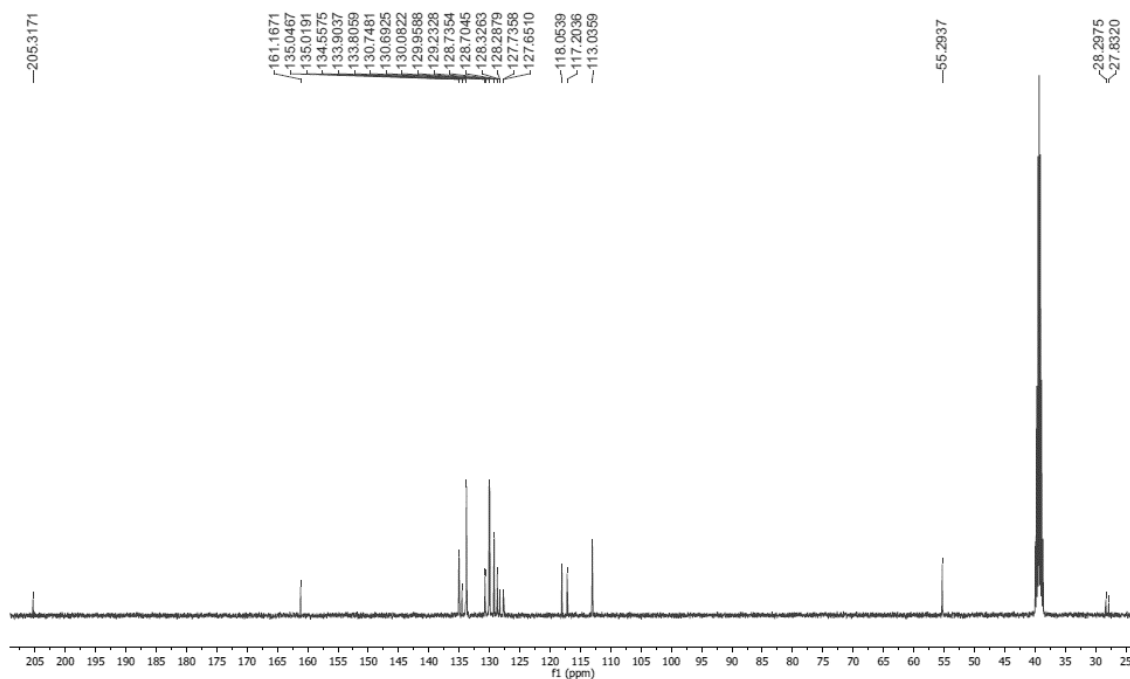


Figura 138. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) do composto **5g**.

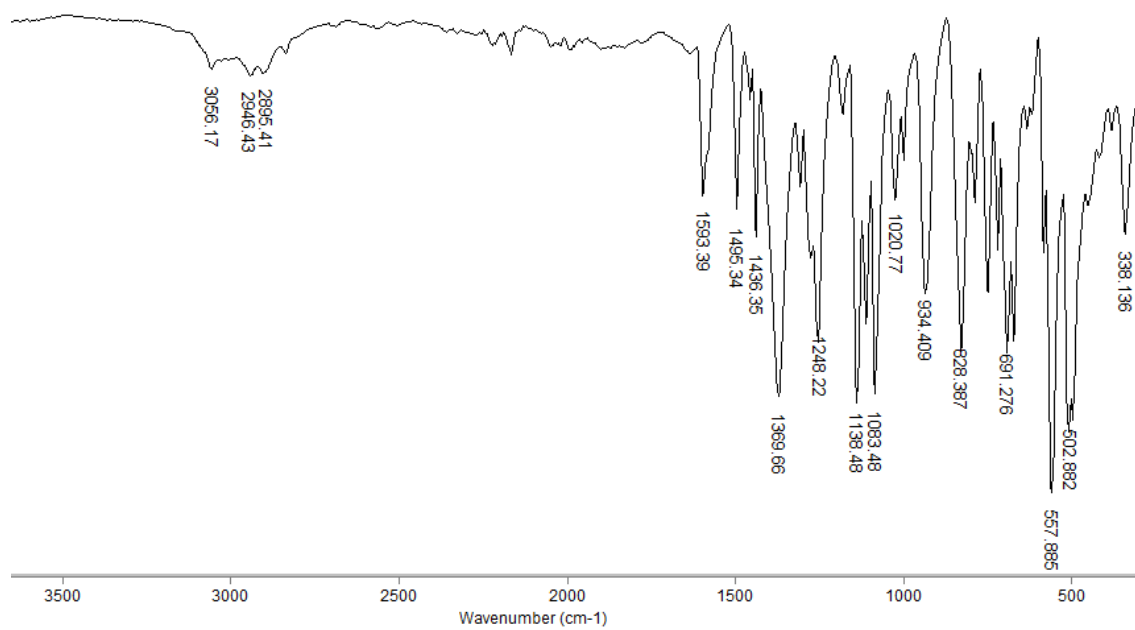


Figura 139. Espectro do composto **5g** no infravermelho (ATR).

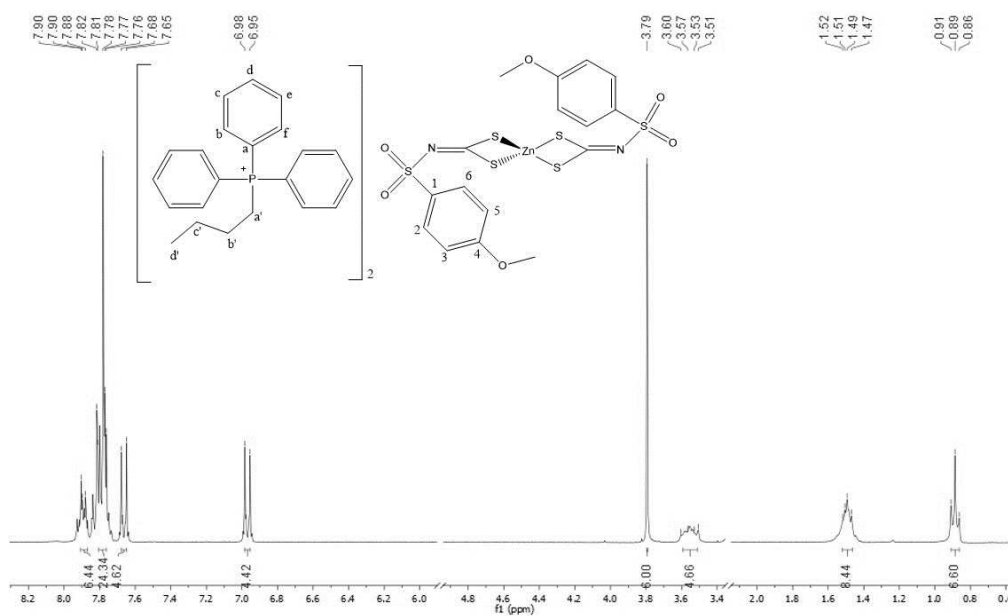


Figura 140. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) do composto **6g**.

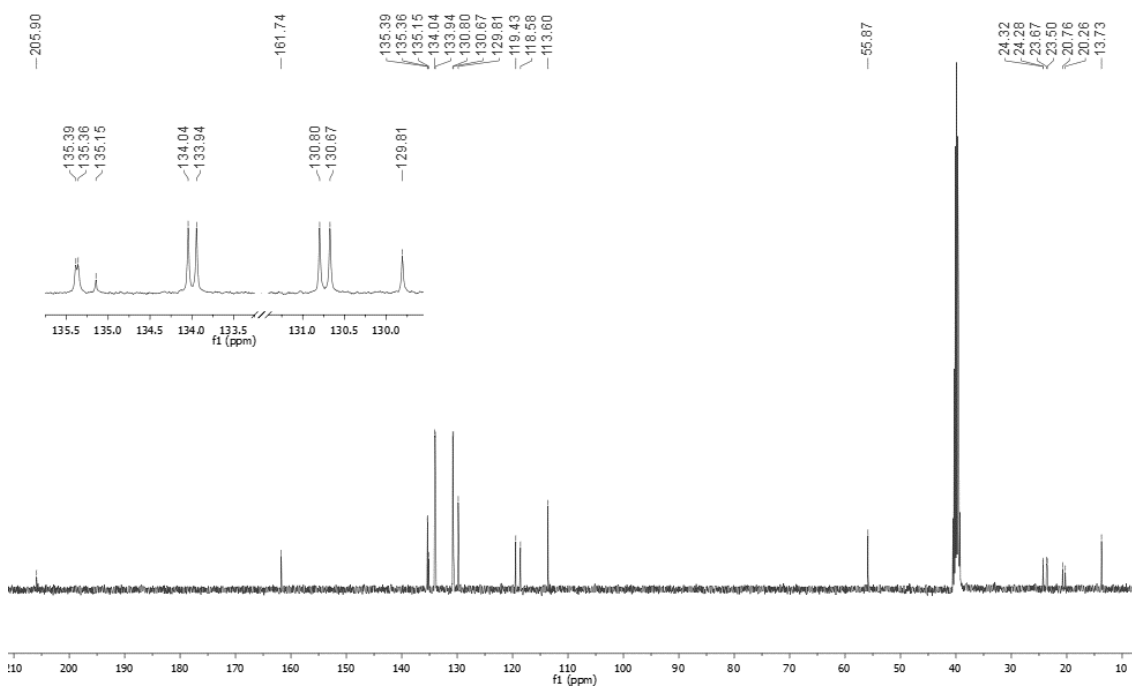


Figura 141. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) do composto **6g**.

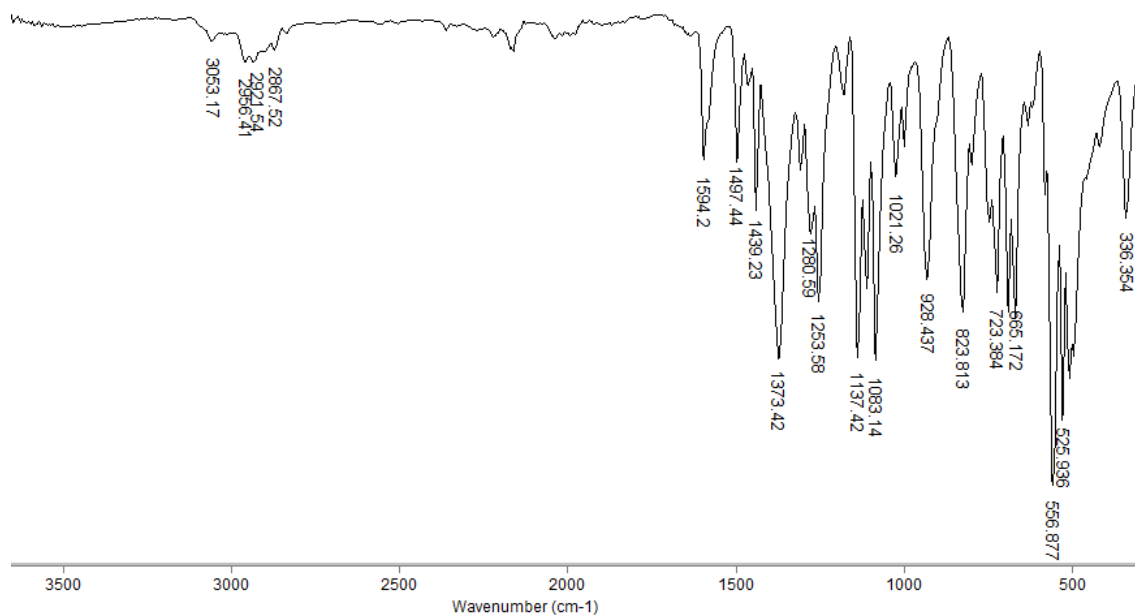


Figura 142. Espectro do composto **6g** no infravermelho (ATR).

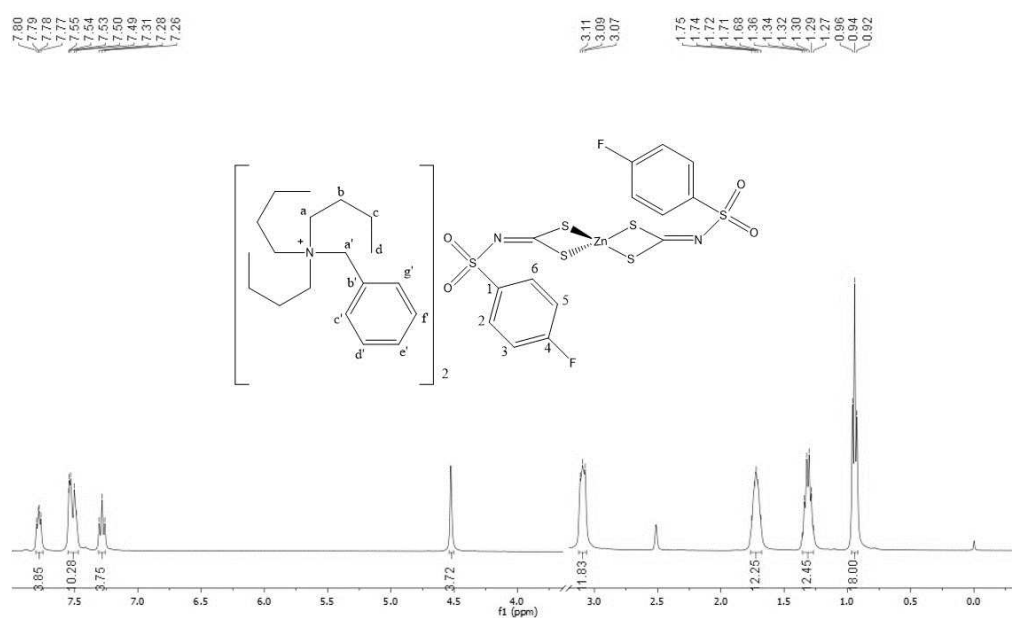


Figura 143. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) do composto **1h**.

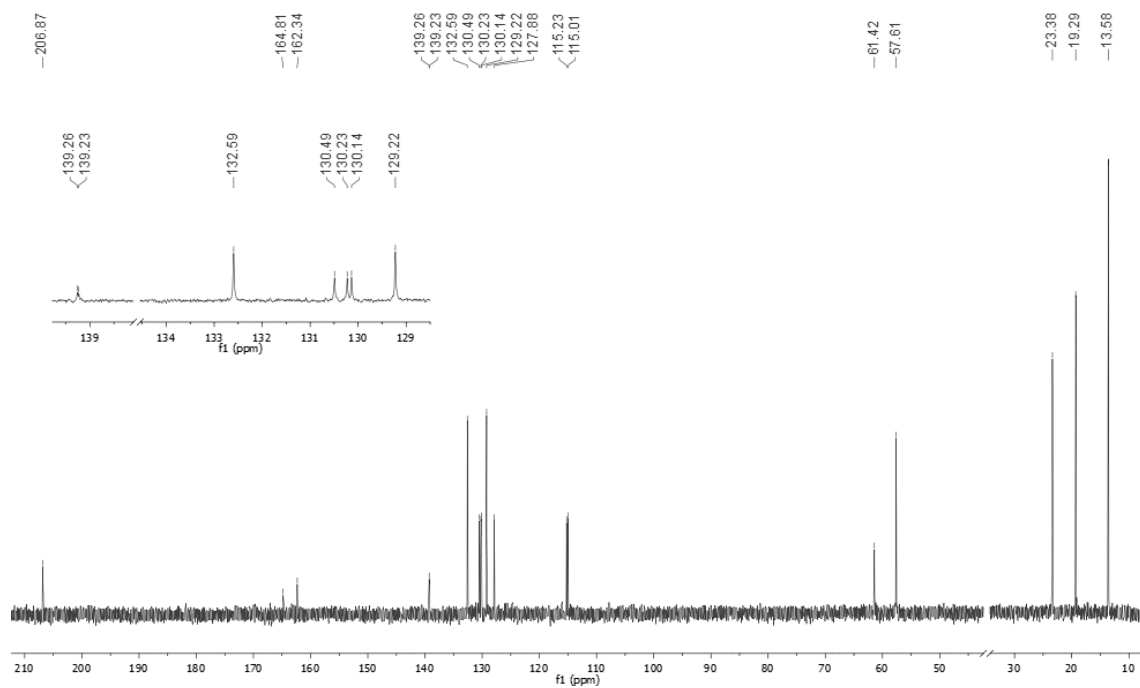


Figura 144. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) do composto **1h**.

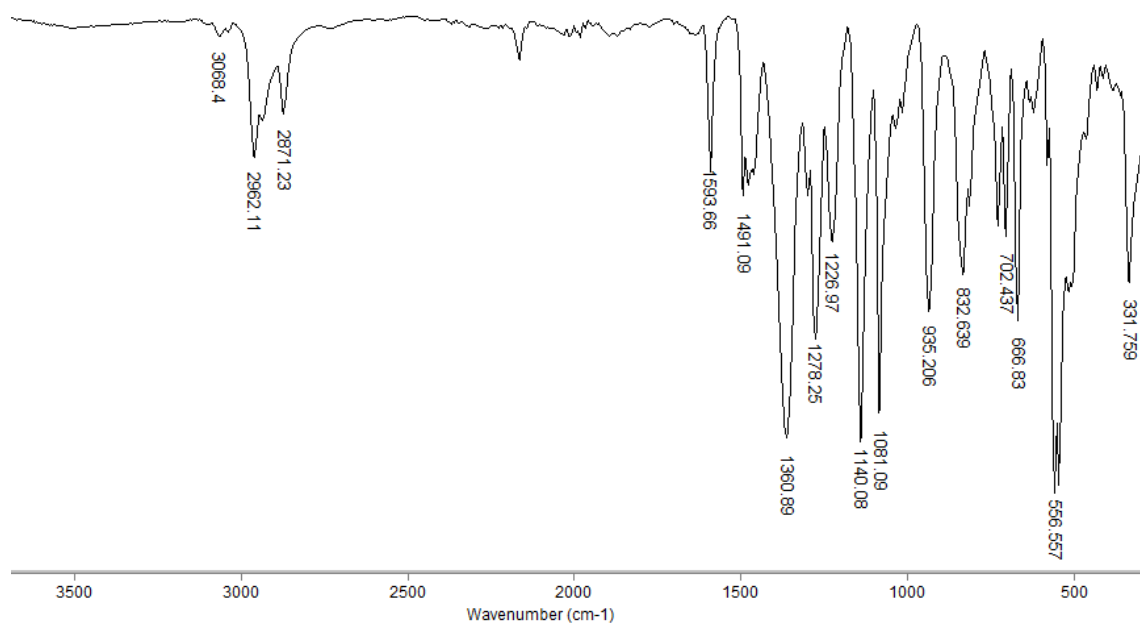


Figura 145. Espectro do composto **1h** no infravermelho (ATR).

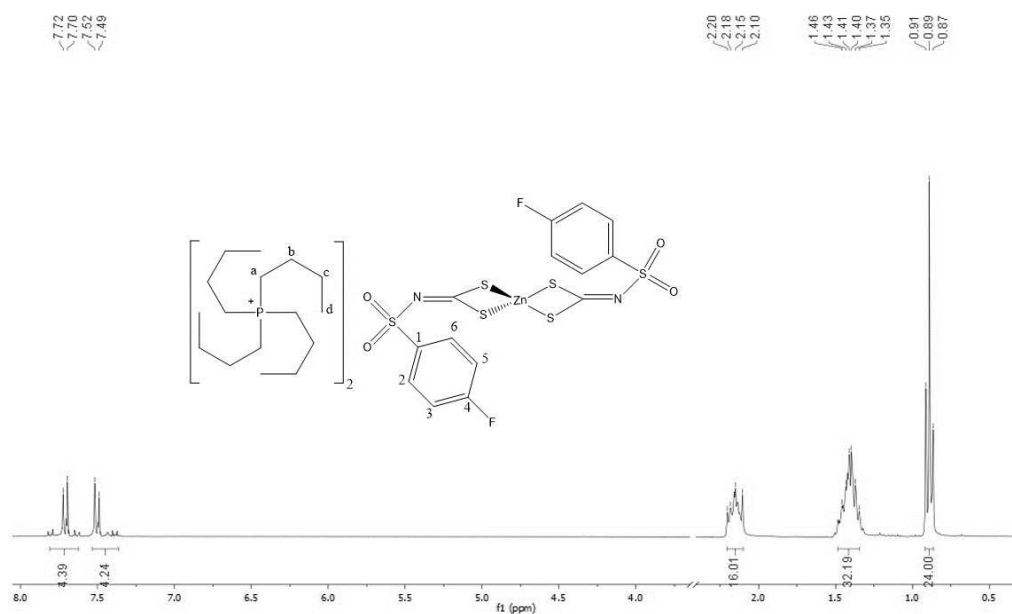


Figura 146. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) do composto **3h**.

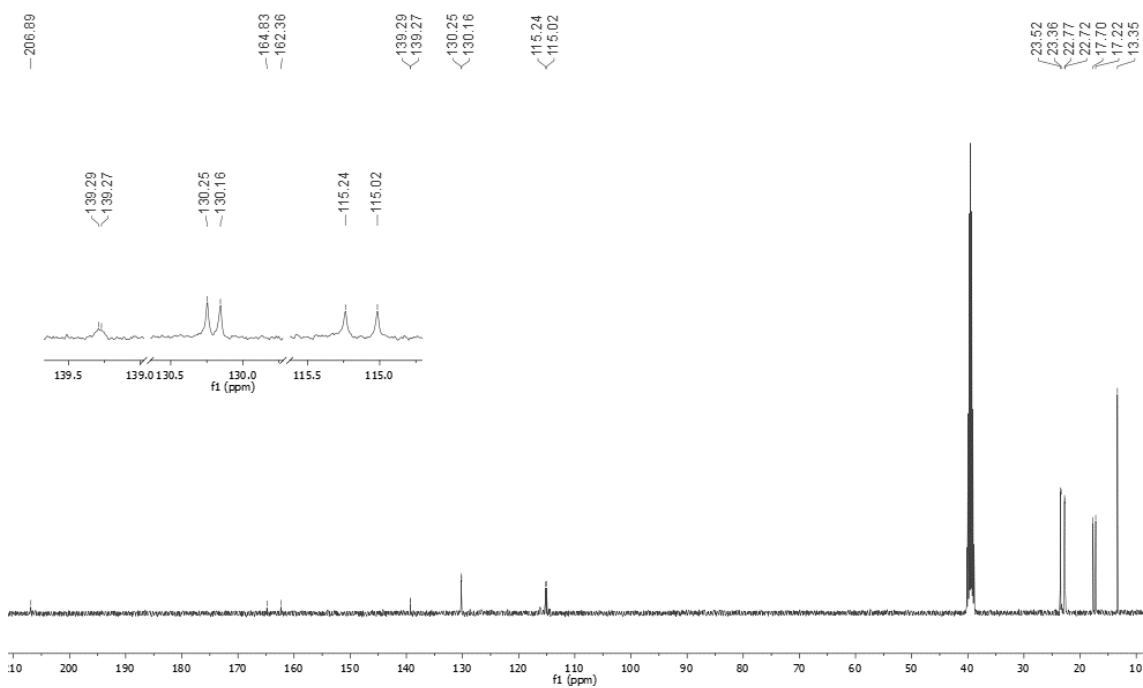


Figura 147. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) do composto **3h**.

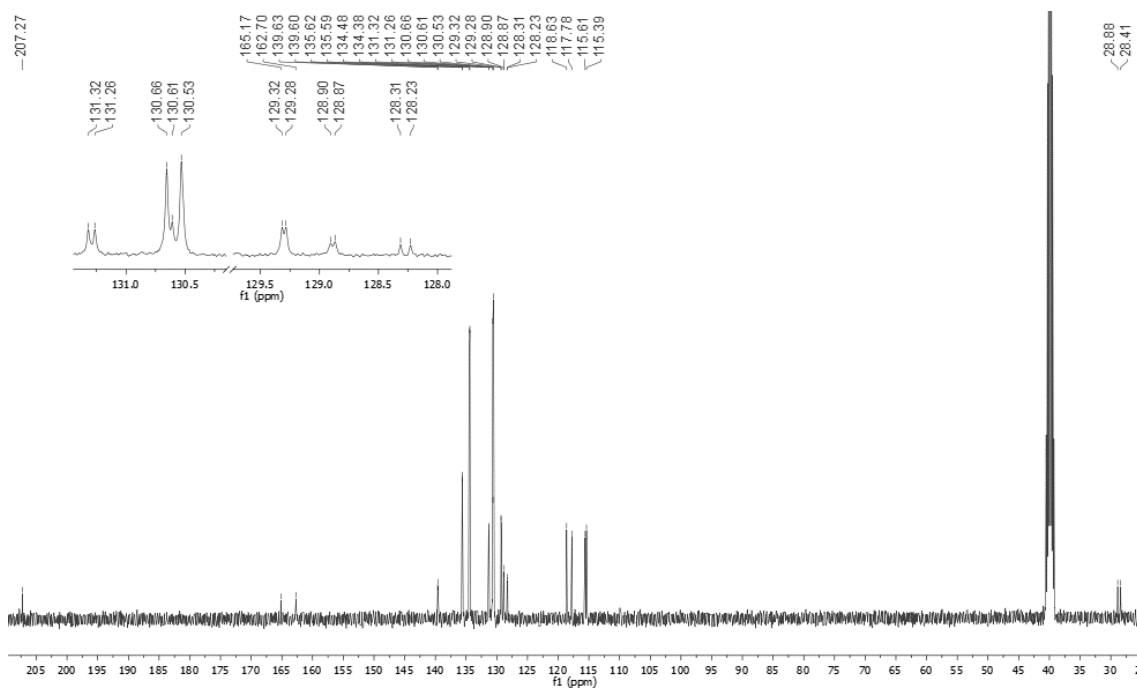


Figura 150. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) do composto **5h**.

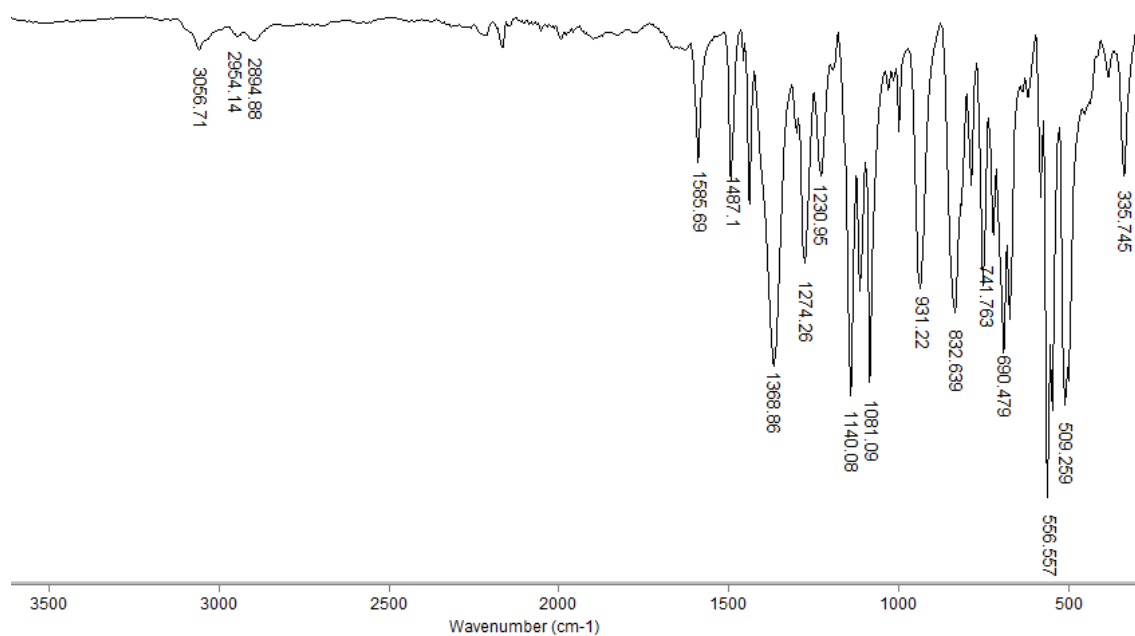


Figura 151. Espectro do composto **5h** no infravermelho (ATR).

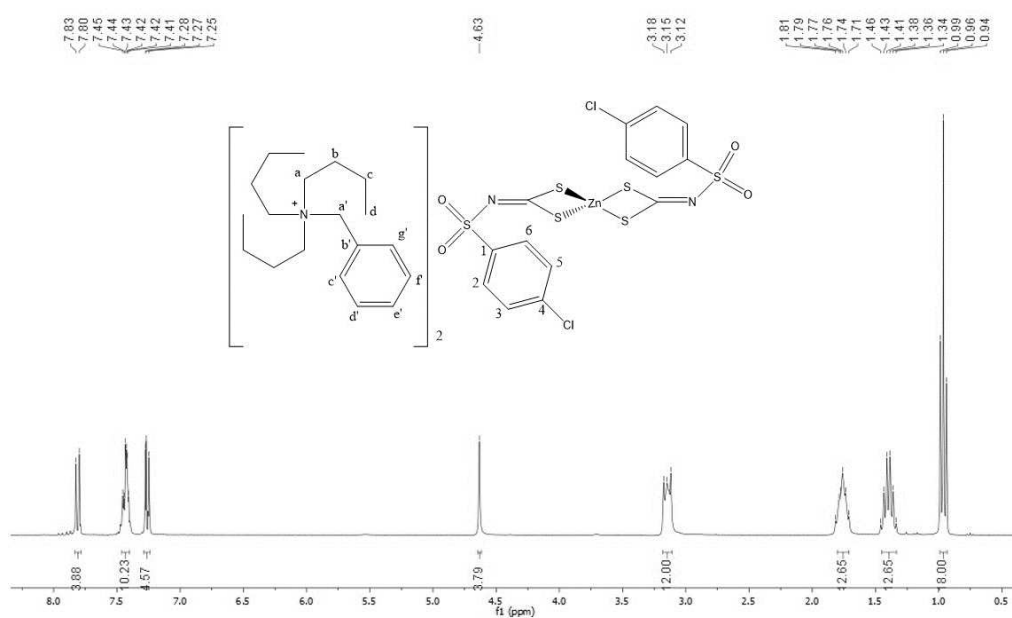


Figura 152. Espectro de RMN de ¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆) do composto **1i**.

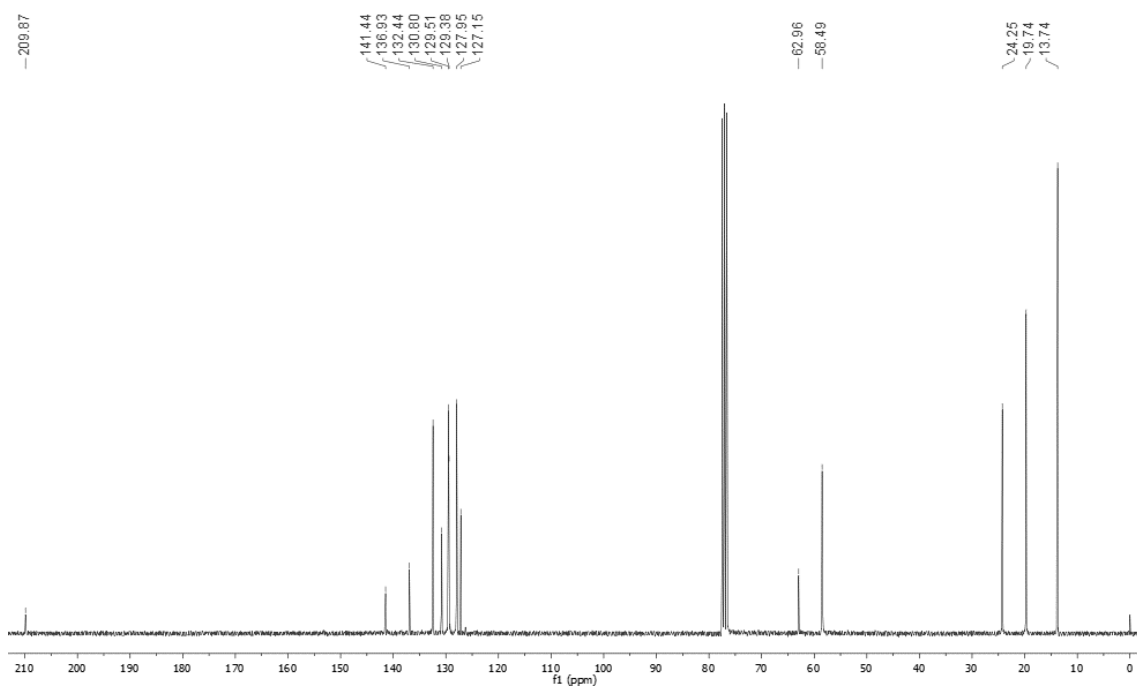


Figura 152. Espectro de RMN de ¹³C (100 MHz, DMSO-*d*₆) do composto **1i**.

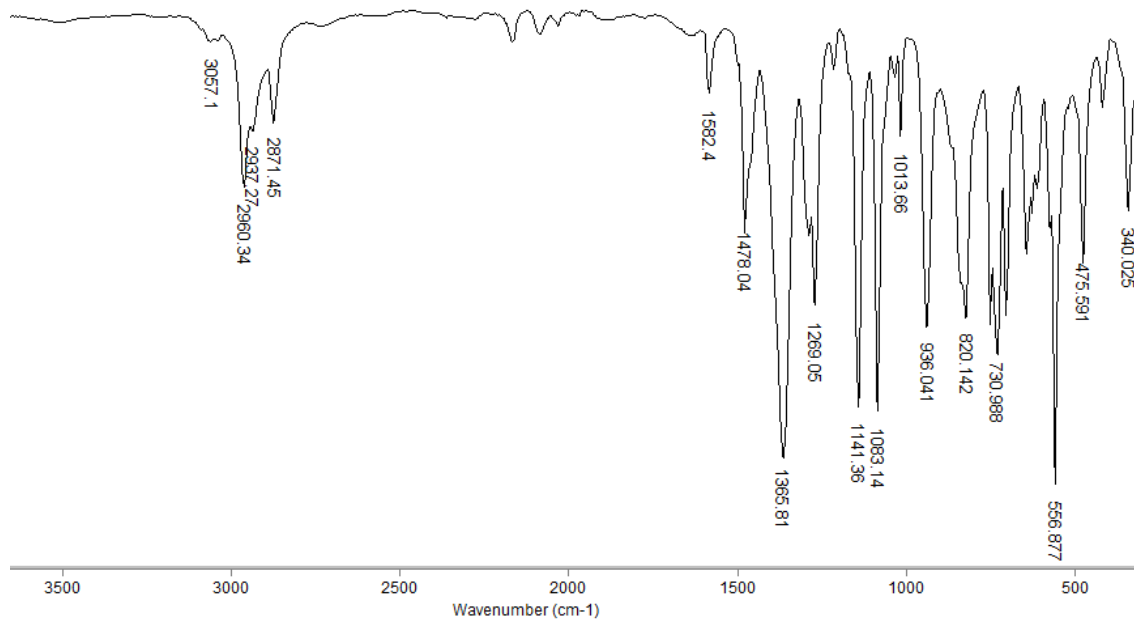


Figura 153. Espectro do composto **1i** no infravermelho (ATR).

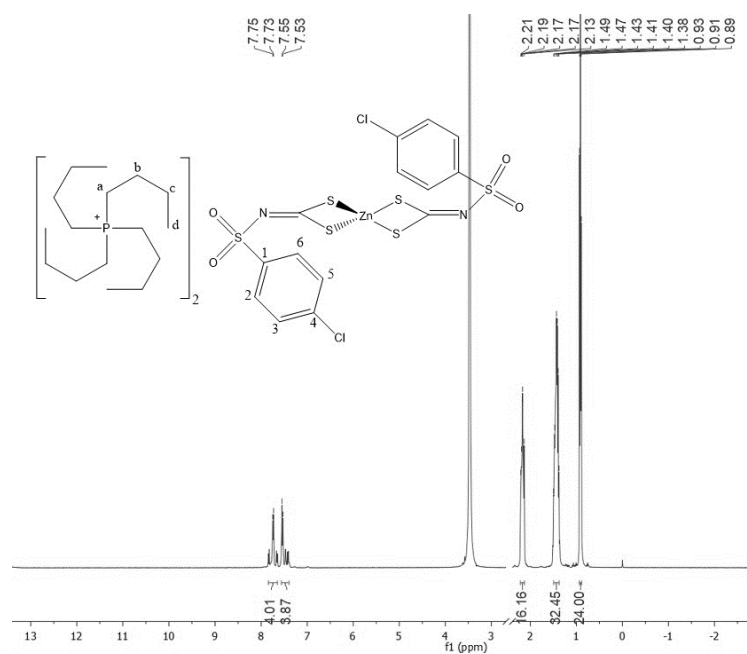


Figura 154. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) do composto **3i**.

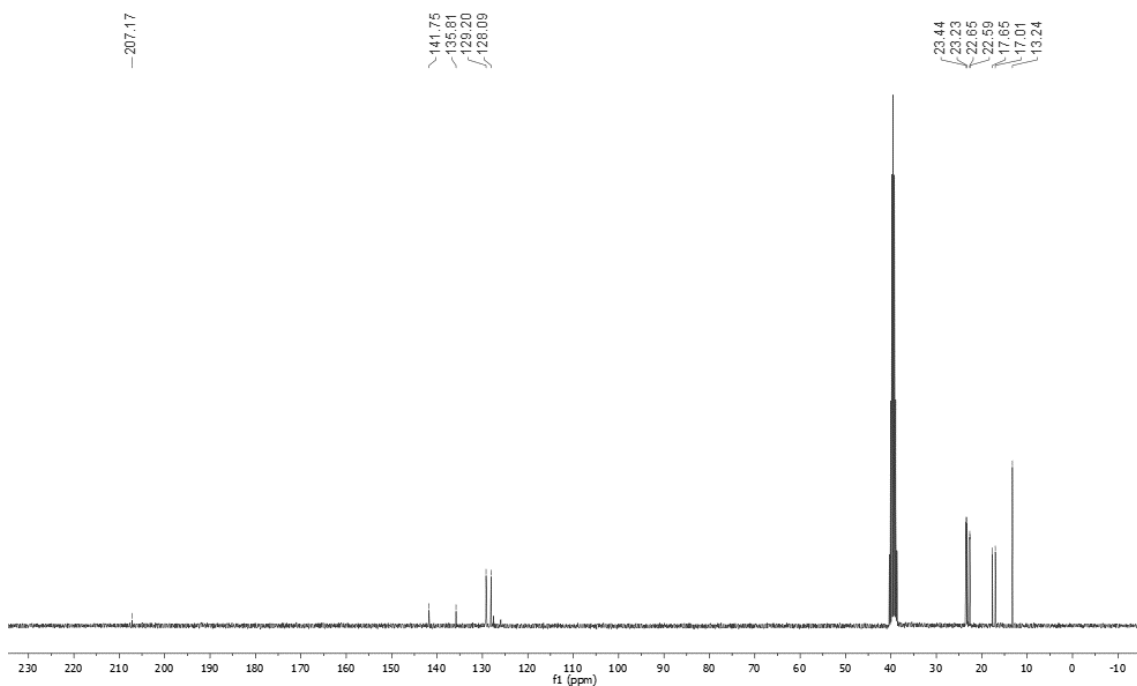


Figura 155. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, DMSO-*d*₆) do composto **3i**.

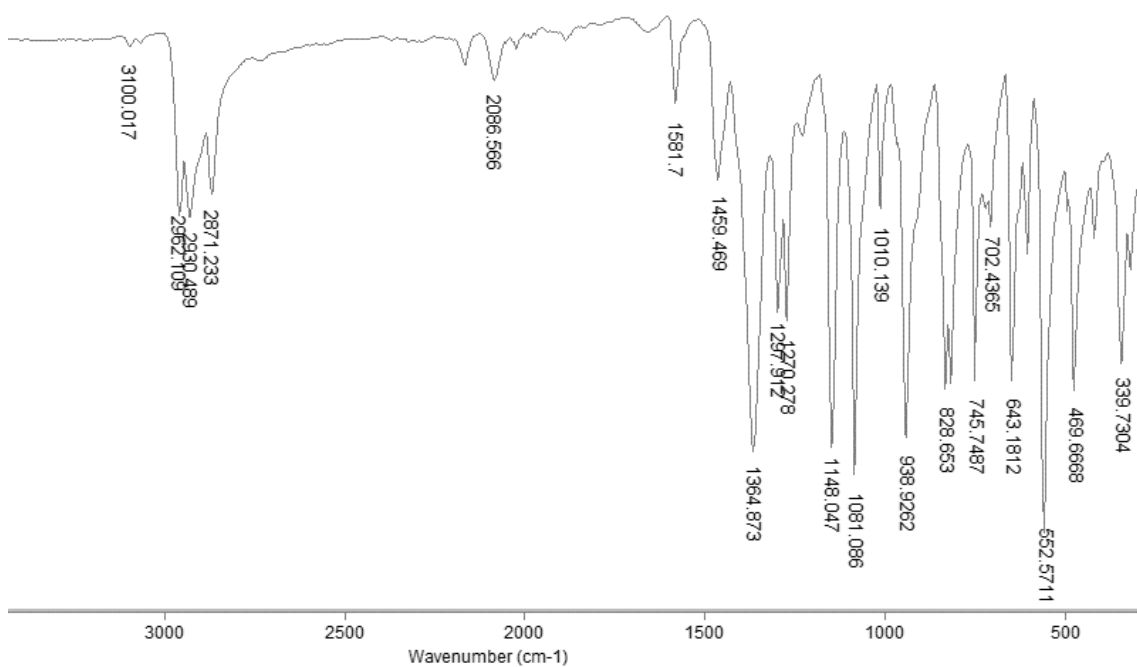


Figura 156. Espectro do composto **3i** no infravermelho (ATR).

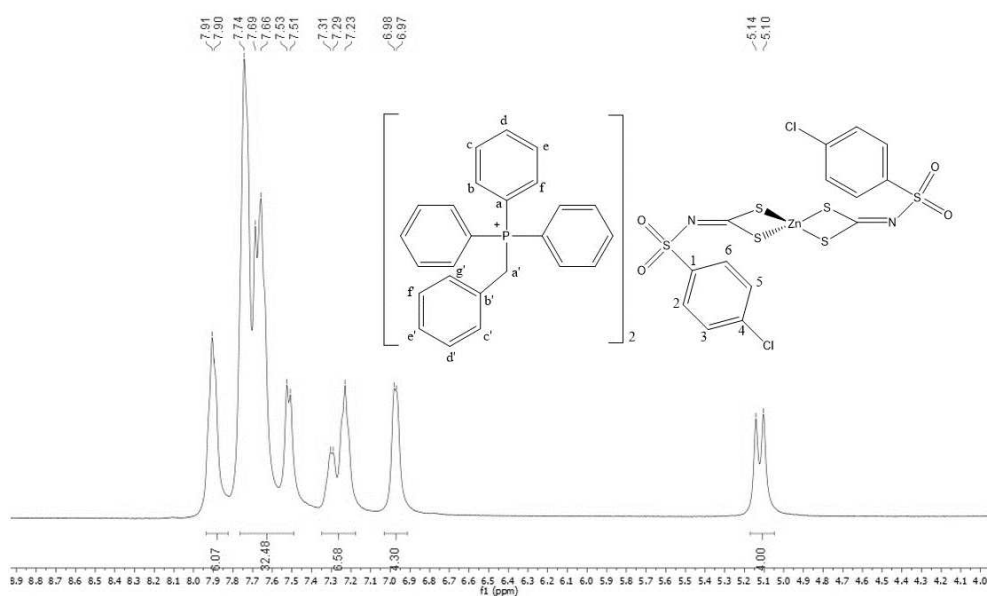


Figura 157. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) do composto **5i**.

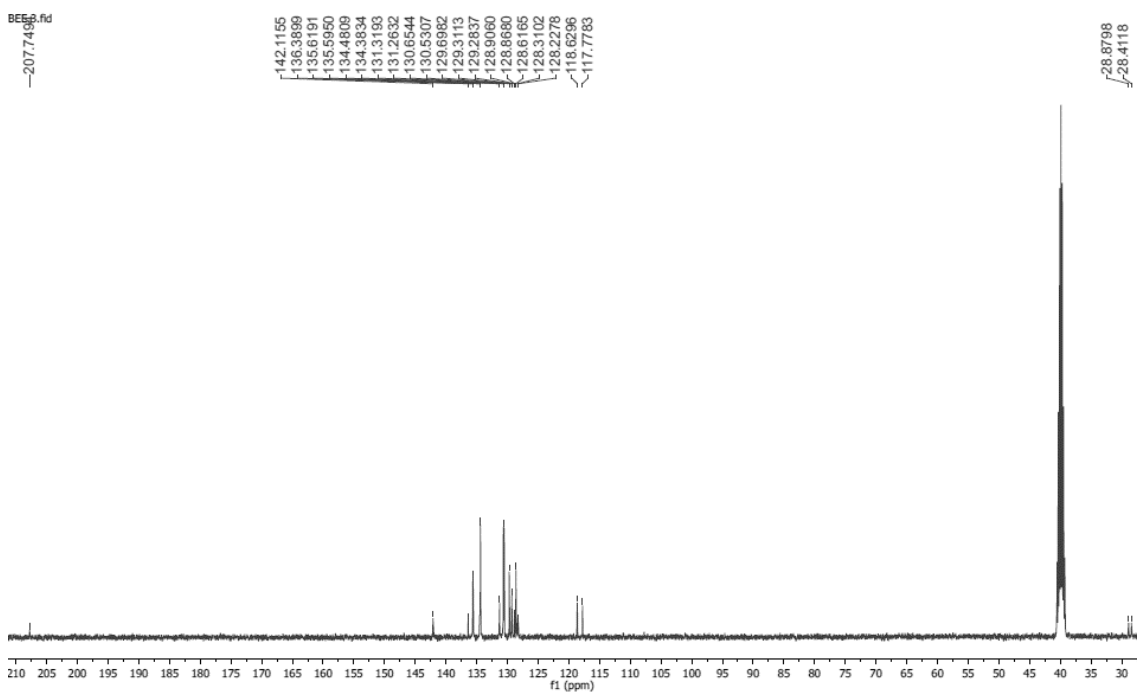


Figura 158. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) do composto **5i**.

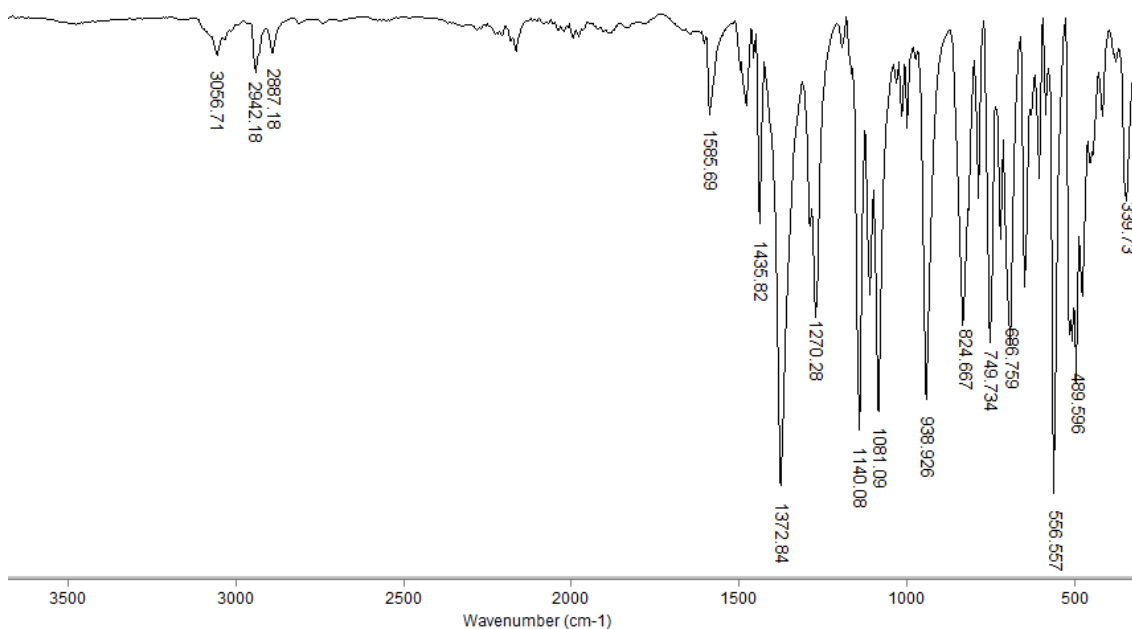


Figura 159. Espectro do composto **5i** no infravermelho (ATR).

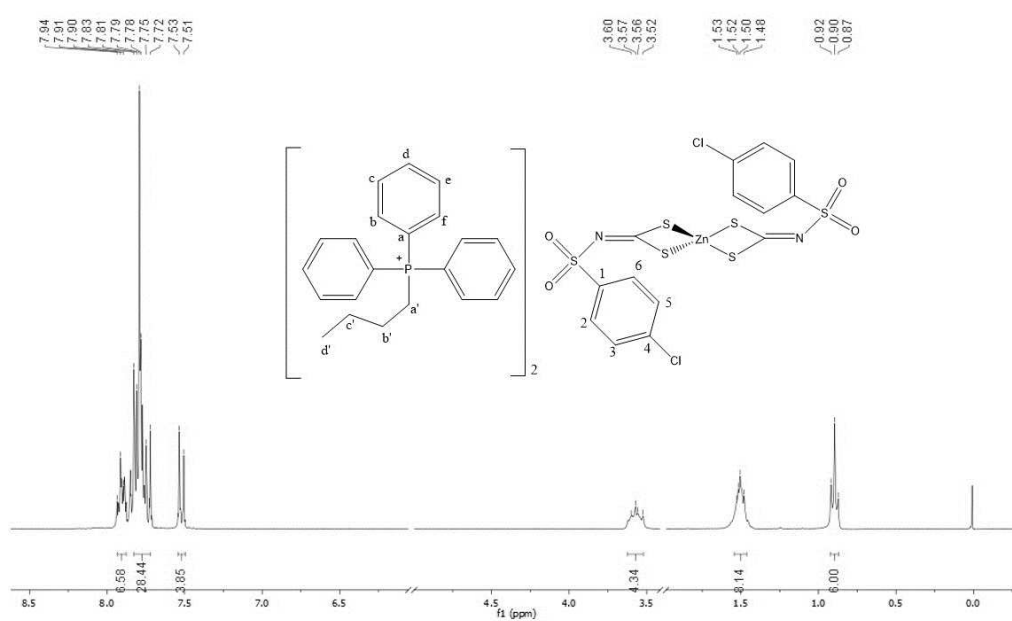


Figura 160. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) do composto **6i**.

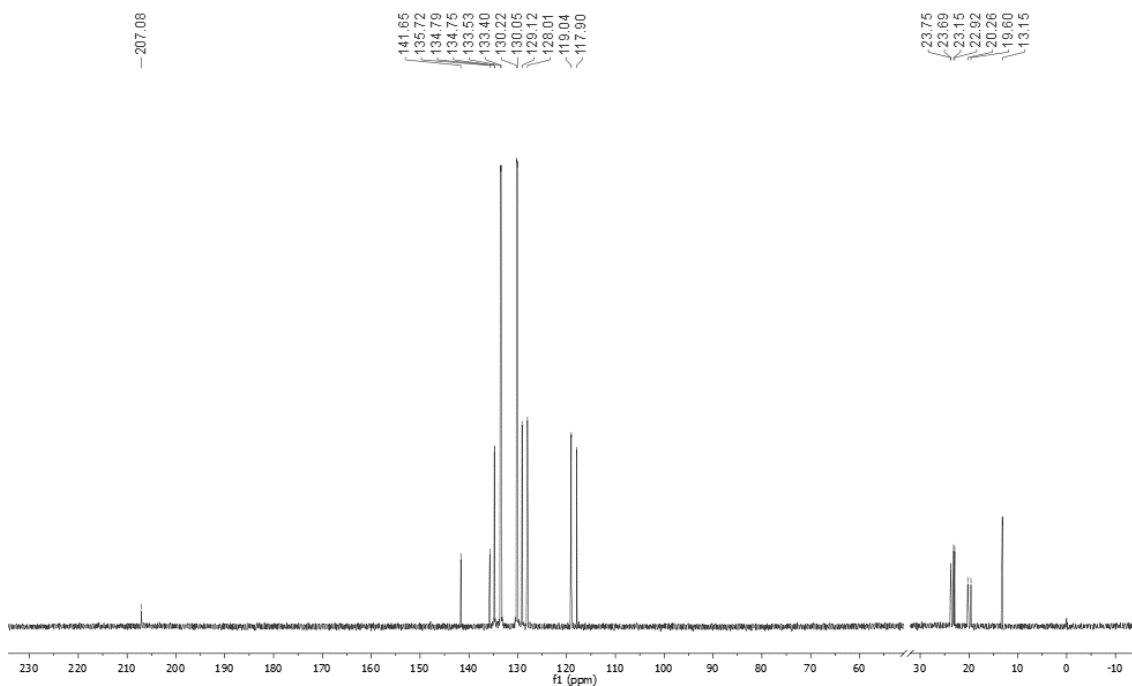


Figura 161. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) do composto **6i**.

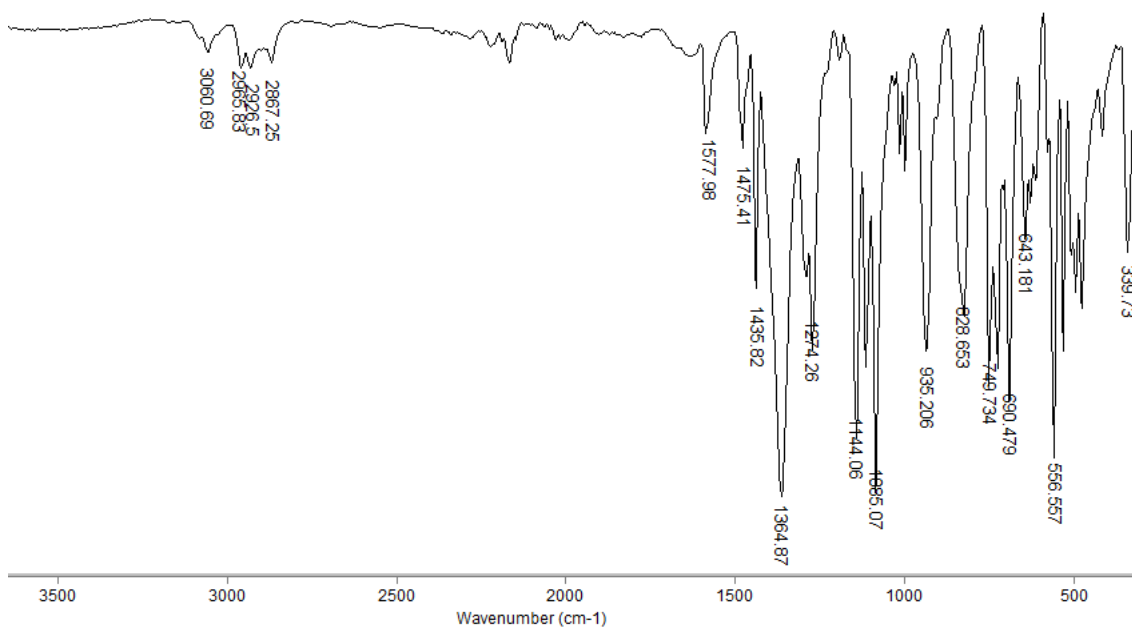


Figura 162. Espectro do composto **6i** no infravermelho (ATR).

Tabela 26 - Porcentagem de inibição do crescimento micelial de *Rhizoctonia solani*.

Tratamento	Concentrações ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	
	50	150

	Inibição (%)	
1a	3±1,3	18±0,8
2a	0,4±1,7	10±1,2
3a	10±1,0	15±1,6
4a	19±3,1	31±2,2
5a	19±1,1	42±2,2
6a	4±1,8	23±0,6
1b	3±1,3	14±1,9
2b	4±0,9	19±2,3
3b	0	15±3,3
4b	14± 2,0	29±0,6
5b	20± 2,4	34±1,1
6b	0,3± 1,3	12±0,8
1c	12± 1,0	19±0,5
2c	26± 2,1	26±1,2
3c	12± 0,7	24±0,6
4c	22± 1,0	42±0,5
5c	25± 0,1	47±0,3
6c	15± 0,4	47±1,2
1d	9± 0,6	21±0,5
2d	15± 0,8	22±0,5
3d	11± 0,5	28±0,5
4d	10± 0,2	30±0,3
5d	24± 0,2	43±0,9
6d	8±0,2	37±0,8
1e	5±0,8	15±0,9
2e	2±0,7	10±0,2
3e	0	6±1,3
4e	25±0,6	44±0,4
5e	22±1,2	60±1,2
6e	27±1,2	57±1,0
1f	9±0,8	14±1,3
2f	3±1,8	8±1,4
3f	0	7±2,0
4f	19±1,2	40±0,3
5f	12±0,4	44±0,2
6f	27±0,6	59±0,1
7f	0,5±0,2	8±0,6
1g	8±0,4	13±1,2
2g	2±0,8	14±1,0
3g	4±1,2	10±1,6
4g	17±1,4	48±0,6
5g	22±0,3	55±0,4
6g	20±0,4	51±0,6
1i	2±0,6	9±0,4
2i	1±0,8	17±0,2
3i	5±0,9	12±1,3
4i	19±0,6	39±2,3
5i	14±1,8	33±0,6
6i	20±2,0	41±1,1

1h	0,3±1,3	15±1,0
2h	1±0,4	19±0,4
3h	1±0,2	17±0,2
4h	9±0,9	31±2,3
5h	12±0,6	35±1,3
6h	11±1,7	39±1,6

Fonte: Próprio autor

Tabela 27 - Porcentagem de inibição do crescimento micelial de *Botrytis cinerea*.

Tratamento	Concentrações (μmolL^{-1})	
	50	150
	Inibição (%)	
1a	25±1,0	25±1,2
2a	1,2±0,7	10±0,3
3a	0,2±1,5	6±1,3
4a	75±0,6	90±0,3
5a	68±1,2	77±1,7
6a	57±1,2	79±1,4
1b	9±0,8	24±2,3
2b	0	8±4,4
3b	6±1,0	21±3,0
4b	48±0,6	69±2,3
5b	63±0,9	77±2,4
6b	16±0,6	54±0,9
1c	1,4±1,0	4±0,6
2c	1,4±0,5	2±2,5
3c	0,6±0,7	7±0,8
4c	54±1,2	71±1,5
5c	61±1,3	71±0,6
6c	37±1,3	60±2,6
1d	2±0,9	14,1,5
2d	1±0,2	8±3,2
3d	0	1,3±0,5
4d	30,4±0,4	64,2±1,3
5d	58,8±0,3	64,8±0,4
6d	19,9±1,2	51,7±0,8
1e	12±0,9	21±0,2
2e	10±1,2	19±0,3
3e	4±0,4	15±0,3
4e	61±0,6	91±0,1
5e	66±0,2	90±0,6
6e	58±0,4	87±0,2
1f	14±0,8	14±1,2
2f	15±1,2	17±1,6
3f	11±1,4	11±0,8
4f	60±0,3	91±0,4
5f	59±0,4	71±0,6

6f	55±0,6	78±0,2
7f	0,5±0,8	27±0,2
1g	18±0,2	18±0,4
2g	15±0,2	14±0,3
3g	12±0,4	16±0,2
4g	68±0,8	98±0,2
5g	57±0,4	93±0,2
6g	63±0,2	89±0,2
1i	8±0,7	15±0,4
2i	5±0,6	18±0,2
3i	8±0,8	19±0,6
4i	55±0,6	79±0,2
5i	56±0,4	82±0,4
6i	50±0,2	88±0,4
1h	5±0,8	11±0,2
2h	5±0,6	10±0,4
3h	7±0,4	16±0,8
4h	48±0,6	78±0,2
5h	51±0,6	81±0,2
6h	55±0,2	75±0,3

Fonte: Próprio autor