

IARE SOARES RIBEIRO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS
BIS-ALILDITIOCARBIMATOS DERIVADOS DO 3-
NITROBENZALDEÍDO E DE DITIOCARBIMATOS
AROMÁTICOS

Monografia apresentada ao Departamento de
Química da Universidade Federal de Viçosa,
como parte das exigências para a conclusão do
Curso de Bacharelado em Química.

Orientadora: Mayura M. M. Rubinger

Coorientadora: Nathália M. Albuini Oliveira

VIÇOSA – MINAS GERAIS
2022

Dedico este trabalho aos meus pais, Luciene e João Salvador (*in memoriam*).

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pela fonte inesgotável de fé, amor e cuidado ao longo desses anos de graduação.

À minha mãe, pelo amor incondicional e investimento financeiro, por sempre ter acreditado no meu potencial apesar das dificuldades e não ter me deixado desistir. Obrigada por cumprir maravilhosamente bem a posição de mãe e amiga.

Ao meu irmão Pedro Ivo, pela construção recíproca e verdadeira dos últimos anos, incentivo e confiança na minha caminhada.

À Cristiane, sua mãe Marizete, minha tia Léia, meus familiares e meu padrasto Rogério, pelas orações investidas e enviadas em momentos importantes, onde jamais estive desamparada.

À minha prima Sâmia, por ter me recebido tão bem nos primeiros dois anos de Viçosa, seu suporte foi e ainda é fundamental para meu crescimento como profissional.

À minha tia Zene, por ter sido também uma mãe no momento da minha mudança e ter ajustado todos os detalhes necessários para que eu fosse bem recebida e acolhida.

Aos meus mentores, Thairon e Iane, pelo cuidado terapêutico e paciência diante as minhas limitações. O amparo de vocês foi imprescindível.

Aos meus amigos de Araçuaí, em especial a Lourdes e a Laís, pelo companheirismo, incentivo e força, apesar da distância física, sempre se fizeram presentes.

Aos amigos e parceiros encontrados na caminhada em Viçosa, Thaís, Anna Clara, Camila, Maria Fernanda e Isabella. O nosso encontro me fortaleceu de tal maneira que eu não consigo imaginar a ausência de tanta parceria cultivada e construída.

À professora Mayura, pela oportunidade de estágio e todo o suporte oferecido.

À Nathália, por ter me recebido no laboratório, ter agregado tanto à minha formação e principalmente por tamanha paciência ao ensinar. E também ao Anderson, pelo socorro nos momentos de aperto. Ao Lucas pela ajuda com o ensaio biológico.

Aos professores que me identifiquei durante a caminhada, meu imenso agradecimento pela inspiração e cautela, ao passarem com tanta sabedoria toda sua bagagem.

À FAPEMIG (APQ-02382-17), ao CNPq e à Universidade Federal de Viçosa pelo apoio financeiro ao projeto desenvolvido.

As raízes do estudo são amargas, mas seus frutos são doces.
Aristóteles

RESUMO

SOARES RIBEIRO, Iare, monografia de conclusão do Curso de Bacharelado em Química. Universidade Federal de Viçosa, abril, 2022. **Síntese e caracterização de novos bis-alilditiocarbimatos derivados do 3-nitrobenzaldeído e de ditiocarbimatos aromáticos.** Orientadora: Mayura M. M. Rubinger; Co-orientadora: Nathália M. Albuini Oliveira.

As projeções de crescimento populacional para os próximos anos sugerem a necessidade de aumento da produção de alimentos. O setor agrícola tem procurado alternativas, sendo uma das estratégias a diminuição das perdas devidas a doenças de plantas. Nesse contexto, o desenvolvimento de novos princípios ativos para agroquímicos é bastante relevante. Os ditiocarbimatos são uma importante classe de ligantes aniônicos e possuem diversas aplicações. Entre elas, são amplamente empregados como fungicidas protetores. Os ditiocarbimatos são substâncias ainda pouco estudadas e sem aplicação comercial, mas chamam atenção devido à semelhança estrutural com os ditiocarbamatos. Há registro na literatura de que sais derivados de ditiocarbimatos controlaram de forma satisfatória a germinação de *Hemileia vastatrix*, *in vitro*. Este fungo é causador de grandes perdas no cultivo de café. O presente trabalho teve como objetivo sintetizar novos derivados de ditiocarbimatos, designados aqui como bis-alilditiocarbimatos, e a avaliação do potencial dessas moléculas como agentes fitossanitários para o controle de *H. vastatrix*. Inicialmente foram preparados os *N*-*R*-sulfonilditiocarbimatos de potássio (R = 4-metilfenil, fenil, 4-clorofenil, 4-bromofenil, 4-iodofenil e 4-fluorofenil) através da reação das respectivas sulfonamidas com hidróxido de potássio e dissulfeto de carbono. Paralelamente, foi realizada a reação de Morita-Baylis-Hillman (MBH) entre 3-nitrobenzaldeído e acrilato de metila, empregando 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO) como catalisador. O aduto de MBH reagiu, então, com brometo de lítio em meio ácido o que levou à formação do brometo alílico correspondente. Na última etapa da rota sintética, foi realizada a reação entre o brometo alílico e os *N*-*R*-sulfonilditiocarbimatos de potássio, formando seis bis-alilditiocarbimatos inéditos. A caracterização dos novos compostos foi feita por espectroscopias no infravermelho e medidas de temperaturas de fusão. A confirmação da estrutura por RMN de ^1H e ^{13}C foi realizada apenas para o composto contendo o grupo R = 4-iodofenila. Os compostos foram usados em testes de inibição da germinação de *H. vastatrix*, *in vitro*.

Palavras chave: ditiocarbimato, Morita-Baylis-Hillman, *Hemileia vastatrix*

ABSTRACT

SOARES RIBEIRO, Iare, Undergraduate Final Paper Submitted to the Department of Chemistry in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Bachelor in Chemistry, Universidade Federal de Viçosa, April, 2022. **Synthesis and characterization of new bis-allyldithiocarbimates derived from 3-nitrobenzaldehyde and aromatic dithiocarbimates.** Advisor: Mayura M. M. Rubinger; Co-advisor: Nathália M. Albuini Oliveira.

Population growth projections for the coming years suggest the need to increase food production. The agricultural sector has been looking for alternatives, one of the strategies being the reduction of losses due to plant diseases. In this context, the development of new active principals for agrochemicals is of great relevance. The dithiocarbamates are an important class of anionic ligands and have many applications. Among them, they are widely used as protective fungicides. Dithiocarbimates are less studied substances and do not have yet a commercial application, but they draw attention due to their structural similarity with the dithiocarbamates. There are reports in the literature that salts derived from dithiocarbimates satisfactorily controlled the germination of *Hemileia vastatrix*, *in vitro*. This fungus causes great losses in coffee cultivation. The present work aimed the synthesis of new dithiocarbimate derivatives, designated here as bis-allyldithiocarbimates, and the evaluation of the potential of these molecules as phytosanitary agents for the control of *H. vastatrix*. Initially, potassium *N*-R-sulfonyldithiocarbimates (R = 4-methylphenyl, phenyl, 4-chlorophenyl, 4-bromophenyl, 4-iodophenyl and 4-fluorophenyl) were prepared by reacting the respective sulfonamides with potassium hydroxide and carbon disulfide. In parallel, the Morita-Baylis-Hillman (MBH) reaction was carried out between 3-nitrobenzaldehyde and methyl acrylate, using 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO) as a catalyst. The MBH adduct then reacted with lithium bromide in acidic medium, forming the corresponding allylic bromide. In the last step of the synthetic route, the reaction between the allylic bromide and the potassium *N*-R-sulfonyldithiocarbimates was carried out, forming six new bis-allyldithiocarbimates. The characterization of the new compounds was carried out by infrared spectroscopy and measurements of melting temperatures. ¹H and ¹³C NMR confirmed the structure of the compound containing the group R = 4-iodophenyl. The compounds were used in germination of *H. vastatrix* inhibition tests *in vitro*.

Keywords: Dithiocarbimate, Morita-Baylis-Hillman, *Hemileia vastatrix*