

MARIA FERNANDA VIEIRA DIAS

SÍNTESE E ATIVIDADE ANTIFÚNGICA DE SAIS DERIVADOS DO BROMETO DE 4-NITROBENZILA E DE SULFONILDITIOCARBIMATOS 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**

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pois foi graças a Ele que cheguei até aqui. Foi fonte de fé, amor e cuidado ao longo desses anos de graduação. Quem colocou pessoas tão especiais ao meu lado que me ajudaram a crescer.

À minha avó, Alaíde, por todo amor, cuidado e companheirismo. Foi quem me deu forças para persistir nessa minha caminhada. Sempre será minha maior inspiração.

À minha mãe, Elisa, pelo seu amor, incentivo e investimento, por sempre ter me apoiado apesar das dificuldades. Obrigada por me dar a oportunidade de realizar um dos meus sonhos. Agradeço ao meu pai pelo carinho, suporte, por sempre acreditar que eu seria capaz. Agradeço também a todos os meus tios, em especial, Francisco e Vanda, por tudo que fizeram por mim.

Aos meus amigos de Cataguases, Carla, por sempre me ouvir, ensinar, apoiar, e por sempre torcer pelo meu sucesso. Ao meu quarteto mais que especial, Fernanda, Thiago, Manu e Rafa. Vocês são meus companheiros de vida. Obrigada por sempre estarem por mim.

Aos meus amigos e parceiros de Viçosa, Anna Lydia, Dany, Iare, Isabella, Lavínia, Victor, Guilherme e Gustavo. Vocês me proporcionaram muitos momentos felizes. O nosso encontro me fortaleceu. Obrigada pela amizade cultivada.

À professora Mayura, pelos ensinamentos nas disciplinas de química orgânica, pela oportunidade de estágio e todo o suporte oferecido. Agradeço à Nathália, por ter me recebido no laboratório e, gentilmente, ter compartilhado parte de seus conhecimentos comigo. Obrigada pela amizade, também construída e por toda paciência. Você é uma pessoa admirável. Ao Anderson, por também ter me ensinado, me socorrido nos momentos de aperto. Além das conversas e cafezinhos da tarde. Você é demais!

Ao professor Franklin por ter cedido o espaço e fornecido as condições necessárias para a realização dos testes biológicos. Aos professores que contribuíram para minha formação. À FAPEMIG (APQ-02382-17), ao CNPq e à Universidade Federal de Viçosa pelo apoio financeiro ao projeto desenvolvido.

[...] nada começa que não tenha de acabar, tudo o que começa nasce do que acabou.

José Saramago

RESUMO

DIAS, Maria Fernanda Vieira, Projeto de conclusão do Curso de Bacharelado em Química. Universidade Federal de Viçosa, agosto, 2022. SÍNTESE E ATIVIDADE ANTIFÚNGICA DE SAIS DERIVADOS DO BROMETO DE 4-NITROBENZILA E DE SULFONILDITIOCARBIMATOS AROMÁTICOS. Orientadora: Mayura Marques Magalhães Rubinger. Coorientadora: Nathália Matias Albuini Oliveira.

A pesquisa de novos defensivos agrícolas que sejam eficientes para o controle de doenças de plantas e também menos tóxicos aos seres humanos e animais é de fundamental importância. Os ditiocarbamatos são amplamente empregados como fungicidas e apresentam atividade antifúngica satisfatória, com baixa toxicidade. Os ditiocarbimatos possuem algumas semelhanças estruturais com os ditiocarbamatos, porém são substâncias menos estudadas e ainda sem nenhuma aplicação comercial. Estudos publicados na literatura já demonstraram que complexos de níquel, zinco e estanho com sulfonilditiocarbimatos e também sais orgânicos de alilditiocarbimatos são eficientes para o controle do crescimento micelial de fungos fitopatogênicos em ensaios *in vitro*. O presente trabalho teve como objetivos sintetizar 6 novos ânions benzilditiocarbimatos, isolá-los como sais de potássio e de tetrafenilfosfônio e avaliar suas atividades antifúngicas *in vitro* frente a *Botrytis cinerea*. Inicialmente foram preparadas a 4-fluorobenzenossulfonamida e a 4-iodobenzenossulfonamida a partir da reação de solução de amônia concentrada com o cloreto de sulfonila apropriado. Outras sulfonamidas foram adquiridas comercialmente. Em seguida, foram preparados seis *N-R*-sulfonilditiocarbimatos de potássio (onde R = fenila, 4-metilfenila, 4-fluorofenila, 4-clorofenila, 4-bromofenila e 4-iodofenila) através da reação das respectivas sulfonamidas primárias com hidróxido de potássio e dissulfeto de carbono. A partir da reação de cada um desses *N-R*-sulfonilditiocarbimatos de potássio com brometo de 4-nitrobenzila foram preparados seis 4-nitrobenzil-*N-R*-sulfonilditiocarbimatos de potássio. Em seguida, o cátion potássio foi substituído pelo cátion tetrafenilfosfônio. A caracterização dos doze novos sais preparados foi feita por medidas de temperaturas de fusão e espectroscopias no infravermelho e de ressonância magnética nuclear (RMN) de ^1H . O sal de potássio contendo o grupo 4-clorofenila foi caracterizado, ainda, por RMN de ^{13}C . A inibição do crescimento micelial de *B. cinerea* pelas novas substâncias foi avaliada *in vitro*. Os sais de tetrafenilfosfônio foram mais ativos que os sais de potássio, sendo a provável causa dessa eficiência a presença do cátion tetrafenilfosfônio.

Palavras chave: ditiocarbimato, sais orgânicos, fungicidas.

ABSTRACT

DIAS, Maria Fernanda Vieira, 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, August, 2022. SYNTHESIS AND ANTIFUNGAL ACTIVITY OF SALTS DERIVED FROM 4-NITROBENZYL BROMIDE AND AROMATIC SULFONYLDITHIOCARBIMATES. Advisor: Mayura M. M. Rubinger; Co-advisor: Nathália M. Albuini Oliveira.

The search for new pesticides that are efficient for the control of plant diseases and also less toxic to humans and animals is fundamentally important. Dithiocarbamates are widely used as fungicides and have satisfactory antifungal activity, with low toxicity. Dithiocarbimates have structural similarities with the dithiocarbamates, but they are less studied substances and still have no commercial application. Studies published in the literature have shown that nickel, zinc and tin complexes with sulfonyldithiocarbimates and also organic salts of allyldithiocarbimates are efficient to control the mycelial growth of phytopathogenic fungi in *in vitro* assays. The present work aimed to synthesize six new benzyldithiocarbimates anions, to isolate them as potassium and tetraphenylphosphonium salts and to evaluate their antifungal activities *in vitro* against *Botrytis cinerea*. Initially, 4-fluorobenzenesulfonamide and 4-iodobenzenesulfonamide were prepared from the reaction of concentrated ammonia solution with the appropriate sulfonyl chloride. Other sulfonamides were purchased commercially. Then, six potassium *N*-R-sulfonyldithiocarbimates (where R = phenyl, 4-methylphenyl, 4-fluorophenyl, 4-chlorophenyl, 4-bromophenyl and 4-iodophenyl) were prepared by reacting the respective primary sulfonamides with potassium hydroxide and carbon disulfide. From the reaction of each potassium *N*-R-sulfonyldithiocarbimate with 4-nitrobenzyl bromide, six potassium benzyldithiocarbimates were prepared. Then, the potassium cation was replaced by the tetraphenylphosphonium cation. The characterization of the 12 new salts thus prepared was carried out by their melting temperatures, infrared and ¹H nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopies. The potassium salt containing the 4-chlorophenyl group was further characterized ¹³C NMR. The inhibition of the mycelial growth of *B. cinerea* by the new substances was evaluated *in vitro*. The tetraphenylphosphonium salts were more active than the potassium salts, the probable cause of this efficiency being the presence of the tetraphenylphosphonium cation.

Keywords: Dithiocarbimate, organic salts, fungicides.