



UNIVERSIDADE EDUARDO MONDLANE

FACULDADE DE CIÊNCIAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

TRABALHO DE LICENCIATURA

# SÍNTESE DE N-ARILSULFONIL-DITIOURETANAS

**Autor:** Silva Benedito Condoeira





UNIVERSIDADE EDUARDO MONDLANE

FACULDADE DE CIÊNCIAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

TRABALHO DE LICENCIATURA

**SÍNTESE DE**  
**N-ARILSULFONIL-DITIOURETANAS**

**Autor:** Silva Benedito Condoeira

**Supervisor:** Prof. Doutor Victor Sevastyanov

Maputo, 26 de Outubro de 2012

## DEDICATÓRIA

À minha grande e querida família dedico esse primeiro passo da minha vida profissional. Em especial a minha mãe Elisabete da Silva Dongué e ao meu pai Benedito J. Condoeira. Seria impossível retribuir-lhes todo o esforço!

Aos meus irmãos e irmãs também o dedico, entretanto, que lhes sirva de exemplo, motivação e ininterruptamente uma incessante inspiração.

## AGRADECIMENTOS

*Antes de tudo e todos à Deus agradeço pela vida, protecção e graças dadas à mim!*

————— § —————

Ao Prof. Doutor Victor Sevastyanov, meu supervisor, e ao Prof. Doutor Nilo Castañedo por toda atenção, disponibilidade, supervisão, compreensão a todos os níveis e pelos conhecimentos transmitidos. Aos demais professores, colegas e funcionários do Departamento de Química da Universidade Eduardo Mondlane. Aos meus familiares, especialmente os que incentivaram ou de alguma forma me apoiaram sem medir esforços. Aos meus amigos e à todos que directa ou indirectamente contribuíram para a realização deste trabalho.

Muito Obrigado!

“Deus quer, o Homem sonha, a Obra nasce.”

*Fernando Pessoa*

## **DECLARAÇÃO SOB PALAVRA DE HONRA**

Eu, *Silva Benedito Condoeira*, declaro pela minha honra que este trabalho é de minha autoria, tendo sido elaborado com base nos recursos aos quais faço referência ao longo do texto e experiências realizadas ao longo do referido trabalho.

O Autor

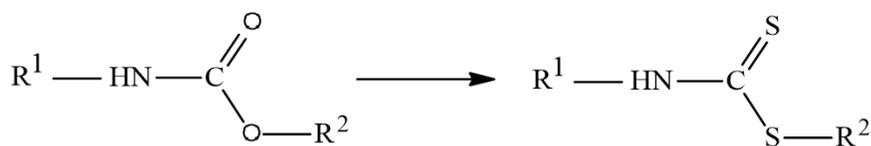
---

*(Silva Benedito Condoeira)*

Maputo, 26 de Outubro de 2012

## RESUMO

As ditiouretanas são um grupo de compostos derivados das uretanas, pela substituição dos dois átomos de oxigénio por dois de enxofre.



*R<sup>1</sup> e R<sup>2</sup> são radicais orgânicos ou inorgânicos. Podem ser iguais ou diferentes.*

Apresentam baixa toxicidade aguda, baixa volatilidade e insolubilidade na maioria dos solventes orgânicos, no estado sólido, apresentam-se como sólidos brancos ou amarelo-claros. Encontram aplicações na pecuária, agricultura, medicina, síntese e em indústrias diversas podendo ser empregado tanto sozinho quanto combinado com outros compostos.

O propósito deste trabalho foi produzir derivados de ditiouretanas introduzindo na sua estrutura um grupo arilsulfonil (ArSO<sub>2</sub>) pelo facto de apresentar importantes actividades biológicas, todavia, fez-se a síntese das N-Arilsulfonil-ditiouretanas em duas etapas: Na primeira fez-se reagir uma sulfonamida com o dissulfeto de carbono em meio básico, usando-se para tal o NaOH, de modo a produzir-se um sal dissódico. Na segunda etapa o sal dissódico obtido foi submetido a metilação com o sulfato de dimetilo seguida da hidrólise com o ácido clorídrico e lavagem com água até pH neutro. Os compostos assim obtidos foram purificados com base na recristalização e suas purezas controladas através da determinação do p.f. e análise em CCF. As suas estruturas moleculares foram elucidadas com recurso a FTIR. No geral, as temperaturas de fusão destes três compostos pertencem ao intervalo de 125.67 a 130.67°C e a diferença entre o início e o fim de fusão para cada um é igual a 1°C. Já no que concerne a CCF a cromatoplaça apresenta, em metanol, uma única mancha de cada composto. Este factor aliado ao valor constante das diferenças das temperaturas confere a estes compostos uma pureza considerável. Contudo, a síntese das N-Arilsulfonil-ditiouretanas pelo método proposto proporcionou rendimentos consideravelmente bons, distintamente 63,76% para N-benzenossulfonil-S-metil-ditiouretana, 71,72% para N-toluenossulfonil-S-metil-ditiouretana e 52,11% para N-(p-cloro)-benzenossulfonil-S-metil-ditiouretana.

## ÍNDICE

I. INTRODUÇÃO .....	1
II. OBJECTIVOS .....	3
1) Objectivo Geral .....	3
2) Objectivos Específicos .....	3
III. METODOLOGIA DO TRABALHO .....	3
A) Revisão Bibliográfica .....	3
B) Parte Experimental.....	4
C) Elaboração do Relatório Final .....	4
IV. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....	5
1. Ditioderivados .....	5
1.1. Dítioácidos .....	5
1.2. Ditiocarbamatos .....	5
1.2.1. Propriedades Gerais dos Ditiocarbamatos.....	6
1.2.2. Aplicações .....	8
1.3. Ditiouretanas .....	10
1.3.1. Propriedades das Ditiouretanas .....	10
1.4. Espectroscopia de N-Arilsulfonil-Ditiouretanas.....	11
A. Espectroscopia de N-benzenossulfonil-S-metil-ditiouretana (XII) .....	11
A.1. Espectro no Infravermelho (IV).....	12
B. Espectroscopia de N-toluenossulfonil-S-metil-ditiouretana (XIII) .....	12
B.1. Espectro no Infravermelho (IV) .....	12
C. Espectroscopia de N-(p-cloro)-benzenossulfonil-S-metil-ditiouretana (XIV) .....	13
C.1. Espectro no Infravermelho (IV) .....	13
2. Sulfonamidas .....	14
3. Métodos de Purificação e de Controlo de Pureza.....	15

3.1. Purificação por Recristalização.....	16
3.2. Determinação do Ponto de Fusão .....	16
3.3. Controle de Pureza Através da Cromatografia em Camada Fina (CCF) .....	17
3.3.1. Aplicação das Amostras .....	18
3.3.2. Desenvolvimento das Placas .....	18
3.3.3. Estudo do Cromatograma.....	18
3.4. Espectroscopia e Espectro Electromagnético .....	19
3.4.2. Espectroscopia no Infravermelho (IV).....	20
V. PARTE EXPERIMENTAL.....	22
1. Técnicas de Síntese.....	22
A. Síntese de N-benzenossulfonil-S-metil-ditiouretana (XII).....	22
A.1. Síntese de Sal Dissódico .....	22
A.2. Síntese de N-benzenossulfonil-S-metil-ditiouretana (XII) .....	24
B. Síntese de N-toluenossulfonil-S-metil-ditiouretana (XIII) .....	25
B.1. Síntese de Sal Dissódico .....	25
B.2. Síntese de N-toluenossulfonil-S-metil-ditiouretana (XIII) .....	25
C. Síntese de N-(p-cloro)-benzenossulfonil-S-metil-ditiouretana (XIV).....	26
C.1. Síntese de Sal Dissódico .....	26
C.2. Síntese de N-(p-cloro)-benzenossulfonil-S-metil-ditiouretana (XIV) .....	26
2. Recristalização das N-Arilsulfonil-Ditiouretanas.....	27
3. Controle de Pureza: Determinação do p.f. e Análise em CCF .....	28
4. Espectroscopia no Infravermelho (IV) .....	29
4.1. Preparação das Amostras em Pastilhas de KBr .....	29
VI. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	31
1. Resultados das N-Arilsulfonil-ditiouretanas Sintetizadas .....	31
1.1. Pontos de Fusão e Massas dos Produtos Brutos e Recristalizados .....	31
1.2. Análise Cromatográfica .....	32

1.3. Análise Espectroscópica .....	34
A. Análise do Espectro IV de N-Benzenossulfonil-S-Metil-Ditiouretana (XII).....	35
B. Análise do Espectro IV de N-Toluenossulfonil-S-Metil-Ditiouretana (XIII) .....	37
C. Análise do Espectro IV de N-(p-Cloro)-Benzenossulfonil-S-Metil-Ditiouretana (XIV)....	39
VII. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES .....	41
VIII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	36
IX. GLOSSÁRIO .....	41
X. ANEXO .....	I
1. Tabela de Espectroscopia IV dos Principais Sinais dos Compostos Sintetizados .....	II

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Ataque de um nucleófilo ao dissulfeto de carbono .....	5
Figura 2: Reacção de complexação dos ditiocarbamatos .....	6
Figura 3: Anião ditiocarbamato.....	6
Figura 4: Transferência de electrões do átomo de nitrogénio para enxofre .....	7
Figura 5: Estruturas de ressonância dos complexos de ditiocarbamatos.....	7
Figura 6: Decomposição dos ditiocarbamatos sob influência de pH.....	8
Figura 7: Preparação das ditiouretanas a partir de dissulfeto de carbono e uma amina .....	10
Figura 8: Preparação das ditiouretanas a partir de isotiocianato e um tiol .....	10
Figura 9: Esquema genérico da decomposição das ditiouretanas .....	11
Figura 10: Estrutura química de N-benzenossulfonil-S-metil-ditiouretana .....	11
Figura 11: Espectro IV de N-benzenossulfonil-S-metil-ditiouretana.....	12
Figura 12: Estrutura química de N-toluenossulfonil-S-metil-ditiouretana.....	12
Figura 13: Espectro IV de N-toluenossulfonil-S-metil-ditiouretana .....	12
Figura 14: Estrutura química de N-(p-cloro)-benzenossulfonil-S-metil-ditiouretana.....	13
Figura 15: Espectro IV de N-(p-cloro)-benzenossulfonil-S-metil-ditiouretana .....	13
Figura 16: Estrutura química da sulfanilamida.....	14
Figura 17: Estruturas químicas de algumas sulfonamidas.....	15
Figura 18: Determinação de R <sub>f</sub> no cromatograma em camada fina .....	18
Figura 19: Espectro electromagnético envolvendo uma faixa contínua de comprimentos de onda e frequência, desde ondas de rádio na região de baixa frequência até os raios gama ( $\gamma$ ) na região de alta frequência. A familiar região visível do espectro ocorre unicamente. ....	19
Figura 20: Ilustração dos reactores das sínteses .....	23
Figura 21: Ilustração do processo pós adição de HCl (a) e lavagem do produto sintetizado (b) ....	24

Figura 22: Processo de filtração por sucção dos produtos sintetizados.....	27
Figura 23: Cristais dos produtos recristalizados (XII, XII e XIV respectivamente) .....	27
Figura 24: Aparelho de determinação do ponto de fusão .....	28
Figura 25: Eluição em tina cromatográfica (a), câmara UV (b) e dessecador com vapores de iodo (c).....	28
Figura 26: Espectrofotômetro SHIMADZU - FTIR 8400S.....	29
Figura 27: Acessórios usados na preparação e leitura nas amostras no espectrofotômetro IV .....	29
Figura 28: Cromatoplasmas dos compostos A, B e C visualizados na câmara UV (esquerda) e revelados com vapores de iodo (direita).....	32
Figura 29: Cromatoplasmas dos compostos A, B e C visualizados na câmara UV (esquerda) e revelados com vapores de iodo (direita).....	32
Figura 30: Espectro IV de brometo de potássio (KBr).....	34
Figura 31: Espectro IV de N-benzenossulfonil-S-metil-ditiouretana (XII).....	35
Figura 32: Espectro IV de N-toluenossulfonil-S-metil-ditiouretana (XIII).....	37
Figura 33: Espectro IV de N-(p-cloro)-benzenossulfonil-S-metil-ditiouretana (XIIIV) .....	39

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Constantes físicas e quantidades dos reagentes na síntese do composto XII .....	22
Tabela 2: Constantes físicas e quantidades dos reagentes na síntese do composto XIII.....	25
Tabela 3: Constantes físicas e quantidades dos reagentes na síntese do composto XIV.....	26
Tabela 4: Resultados dos produtos brutos e recristalizados do composto XII .....	31
Tabela 5: Resultados dos produtos brutos e recristalizados do composto XIII.....	31
Tabela 6: Resultados dos produtos brutos e recristalizados do composto XIV.....	31
Tabela 7: Reprodutibilidade de $R_f$ dos compostos sintetizados nos eluentes XVII, XVIII e XIV. 33	
Tabela 8: Reprodutibilidade de $R_f$ dos compostos sintetizados em Metanol.....	33
Tabela 9: Frequências de vibração teóricas e experimentais do composto XII.....	36
Tabela 10: Frequências de vibração teóricas e experimentais do composto XIII .....	38
Tabela 11: Frequências de vibração teóricas e experimentais do composto XIV .....	40
Tabela 12: Frequências de vibração teóricas dos principais sinais dos grupos dos compostos sintetizados no espectro IV.....	II

## ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

SAs	Sulfonamidas
COOH	Grupo carboxílico
ADN	Ácido desoxirribonucléico
pH	Potencial de hidrogénio
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
IV	Infravermelho
C-S	Ligação carbono – enxofre
C-O	Ligação carbono – oxigénio
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
nm	Nanómetro
<i>p</i> -NH <sub>2</sub>	Grupo <i>para</i> -amino
PABA	Ácido <i>para</i> -aminobenzóico
p.f.	Ponto de Fusão
CCF	Cromatografia em Camada Fina
R <sub>f</sub>	Factor de Retenção
cm	Centímetro
mm	Milímetro
Mr (g/mol)	Massa molecular relativa em gramas por mol
p.f. (°C)	Ponto de fusão em graus Célsius
p.eb. (°C)	Ponto de ebulição em graus Célsius
d <sup>20</sup> (g/cm <sup>3</sup> )	Densidade a 20°C em gramas por centímetros cúbicos

m. (g)	Massa em gramas
Vol. (mL)	Volume em mililitros
F.M.	Fórmula Molecular
p.f. <sub>[B]</sub> (°C)	Ponto de fusão do produto bruto em graus Célsius
p.f. <sub>[R]</sub> (°C)	Ponto de fusão do produto recristalizado em graus Célsius
m <sub>teor.</sub> (g)	Massa teórica em gramas
m <sub>exp.</sub> (g)	Massa experimental em gramas
Rend. (%)	Rendimento
$\bar{X}$	Média Aritmética
N	Número de determinações
m <sub>(prod. bruto)</sub>	Massa do produto bruto
m <sub>(prod. recr.)</sub>	Massa do produto recristalizado
KN	Quilo Newton
EM	Espectrometria de Massa
mg	miligrama
μm	Micrómetro
KBr	Brometo de Potássio
%T	Transmitância
1/cm	Representa a unidade do comprimento de onda ( $\lambda$ ) e equivale a $\text{cm}^{-1}$

## ENUMERAÇÃO DOS COMPOSTOS

- I. Benzenossulfonamida ( $C_6H_5SO_2NH_2$ )
- II. Dimetilformamida [ $HCON(CH_3)_2$ ]
- III. Hidróxido de sódio (NaOH)
- IV. Dissulfeto de carbono ( $CS_2$ )
- V. Sulfato de dimetilo [ $(CH_3)_2SO_4$ ]
- VI. Ácido clorídrico (HCl)
- VII. N-benzenossulfonil-ditiocarbimato de sódio
- VIII. Toluenossulfonamida [ $CH_3(C_6H_4)SO_2NH_2$ ]
- IX. N-toluenossulfonil-ditiocarbimato de sódio
- X. *p*-cloro-benzenossulfonamida [ $Cl(C_6H_4)SO_2NH_2$ ]
- XI. N-(*p*-cloro)-benzenossulfonil-ditiocarbimato de sódio
- XII. N-benzenossulfonil-S-metil-ditiouretana
- XIII. N-toluenossulfonil-S-metil-ditiouretana
- XIV. N-(*p*-cloro)-benzenossulfonil-S-metil-ditiouretana
- XV. Tolueno
- XVI. Éter de petróleo
- XVII. Acetona/Diclorometano (6:4)
- XVIII. Acetona/n-Hexano (7:3)
- XIX. Metanol

---

# INTRODUÇÃO

---

# I. INTRODUÇÃO

Os ditiocarbamatos são compostos orgânicos sulfurados derivados do ácido ditiocarbâmico, descobertos no início do estudo da química dos compostos organossulfúricos, entretanto, são estudados desde 1850 quando a primeira síntese foi registada.

Sais e complexos de ditiocarbamatos, assim como os seus derivados são compostos bem conhecidos e estudados por suas amplas e variadas aplicações seja na pecuária, agricultura, medicina, síntese ou em indústrias diversas, estes compostos são largamente empregados tanto sozinhos quanto combinados com outros. Muitos aniões e complexos dos ditiocarbamatos apresentam actividade biológica e são amplamente usados como fungicidas, herbicidas, bactericidas, anti-tumorais, anti-virais e anti-microbianos. Alguns são usados no controle de vectores em saúde pública. Os ditiocarbamatos representam a classe dos fungicidas mais utilizados em todo o mundo, com acção contra aproximadamente 400 patógenos. Nas últimas décadas, estes compostos têm demonstrado importantes aplicações analíticas e, por conseguinte, tanto a termoquímica assim como a electroquímica de ditiocarbamatos metálicos e compostos similares teve um desenvolvimento progressivo.

Embora existam poucos relatos em literaturas, alguns autores comumente designam ditiouretanas como sendo ditiocarbamatos, de facto se tratam dos mesmos compostos, tendo como pormenor a diferença assentada na etimologia, em contraparte, tanto os carbamatos quanto as uretanas se referem aos sais ou ésteres do ácido carbâmico, todavia, o mesmo se pode dizer para os ditiocarbamatos relativamente as ditiouretanas visto que resultam da substituição do átomo de oxigénio remanescente pelo átomo de enxofre nos ésteres do ácido carbâmico ou tiocarbâmico.

Para algumas aplicações, um ou mais compostos detentores de uma certa actividade biológicas podem ser adicionados aos ditiocarbamatos melhorando, não só as propriedades físico-químicas, como também a disponibilidade após a aplicação, proporcionando-os assim vantagens adicionais e eficazes. Quando misturas de pesticidas são utilizadas, a eficácia dependerá das proporções relativas de cada pesticida que são usadas na mistura.

Este trabalho objectiva sintetizar uma fila de ditiouretana na qual as suas actividades biológicas são acrescidas com a introdução do grupo sulfonílico na sua estrutura química.

As sulfonamidas (SAs) são um importante grupo de anti-microbianos sintéticos que têm sido usados efectivamente no combate às infecções bacterianas e também na prática veterinária para

promover o crescimento animal. Frequentemente são usadas juntamente com outros antibióticos ou em seu lugar. As SAs constituem um dos grupos mais utilizados, em razão do baixo custo e da relativa eficácia em algumas doenças bacterianas comuns. Desde a sua descoberta estes compostos encontraram várias aplicações, agindo sobre as bactérias, protozoários e fungos.

Os compostos orgânicos não são, em geral, suficientemente caracterizados pela sua composição elementar e pelo peso molecular, entretanto, é necessário para os identificar conhecer outras propriedades, sobretudo as propriedades físicas. As que mais têm sido estudadas são: ponto de fusão, ponto de ebulição, densidade, índice de refração, e em muitos casos, a rotação no plano da luz polarizada, bem como os espectros de absorção. Todas estas propriedades podem ser utilizadas simultaneamente como critério de pureza dos compostos. Considera-se um composto puro, quando as suas propriedades físicas não são alteradas por repetição dos processos de purificação, tais como destilação, recristalização, sublimação, cromatografia, etc.

A espectroscopia na região do infravermelho (IV) é a técnica espectral usada para a elucidação estrutural dos compostos sintetizados neste trabalho. Esta técnica é de inestimável importância na análise orgânica qualitativa, sendo amplamente utilizada nas áreas de química de produtos naturais, síntese e transformações orgânicas. Juntamente com UV, RMN e EM constituem hoje os principais recursos para a identificação e elucidação estrutural de substâncias orgânicas, por outro lado, são de alta relevância na determinação da pureza e quantificação de substâncias orgânicas, bem como no controle e acompanhamento de reações e processos de separação.

## II. OBJECTIVOS

### 1) *Objectivo Geral*

- ❖ Sintetizar três compostos da classe N-Arilsulfonil-ditiouretanas.

### 2) *Objectivos Específicos*

- ❖ Efectuar uma revisão bibliográfica sobre as ditiouretanas;
- ❖ Adoptar um método de síntese para as N-Arilsulfonil-ditiouretanas;
- ❖ Efectuar a síntese de N-benzenossulfonil-S-metil-ditiouretana, N-toluenossulfonil-S-metil-ditiouretana e N-(p-cloro)-benzenossulfonil-S-metil-ditiouretana;
- ❖ Fazer o controlo de suas purezas com base na determinação do p.f. e dos valores de  $R_f$  resultantes das análises de CCF;
- ❖ Aplicar o método espectral na região de infravermelho (IV) para a elucidação estrutural dos compostos sintetizados.

## III. METODOLOGIA DO TRABALHO

### A) *Revisão Bibliográfica*

- ❖ Consistiu na colecta de informações relativas aos ditiocarbamatos/ditiouretanas, todavia, debruçando-se essencialmente aos aspectos concernentes às propriedades físico-químicas e aplicações. Foram também colectadas informações referentes a sulfonamidas, métodos de controlo de pureza (recristalização, determinação do ponto de fusão e cromatografia em camada fina) e espectroscopia IV como método de elucidação estrutural dos compostos sintetizados de forma a efectuar o enquadramento teórico e simultaneamente assegurar a compreensão da parte experimental e os resultados obtidos por este trabalho.
- ❖ Depois de colectadas as informações acima referidas, fez-se a sua análise e sistematização.

## **B) Parte Experimental**

Para a realização da parte experimental deste trabalho se adoptou a seguinte sequência metodológica:

1. Síntese dos compostos:
  - a) *N*-benzenossulfonil-*S*-metil-ditiouretana,
  - b) *N*-toluenossulfonil-*S*-metil-ditiouretana e
  - c) *N*-(*p*-cloro)-benzenossulfonil-*S*-metil-ditiouretana;
2. Purificação por recristalização;
3. Controlo de pureza através da determinação de p.f. e CCF;
4. Elucidação estrutural tendo como base a espectroscopia IV.

## **C) Elaboração do Relatório Final**

O relatório final foi elaborado em função das informações obtidas durante a pesquisa bibliográfica e em função da análise dos resultados experimentais.

---

# FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

---

## IV. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 1. Ditioderivados

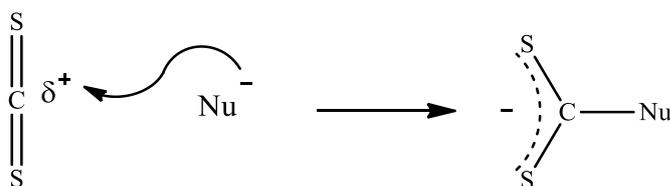
Ditioderivados são compostos químicos que apresentam na sua estrutura dois átomos de enxofre, dentre eles o ácido ditiobenzóico, ditiobiuretos, ditioácidos, ditiouretanas, entre outros <sup>[1]</sup>.

#### 1.1. Ditioácidos

São compostos dos ácidos carboxílicos em que os átomos de oxigênio do grupo COOH são substituídos por átomos de enxofre (CSSH). Estes compostos são líquidos oleosos de coloração amarela avermelhada, apresentam um cheiro desagradável, são instáveis e facilmente podem ser oxidados pelo ar originando dissulfetos estáveis. Esses ácidos são preparados por reação de sulfureto de carbono com haletos alquilmagnésio (reagente de Grignard), entre eles, o ácido ditioacético (CH<sub>3</sub>CSSH), um líquido vermelho-amarelado com cheiro de mercaptano e de ácido acético. Ao contrário de seus sais, os ácidos ditiocarbâmicos são menos estáveis. Os ésteres dos ácidos ditiocarbâmicos (ditiocarbamatos) são também chamados de ditiouretanas <sup>[1]</sup>.

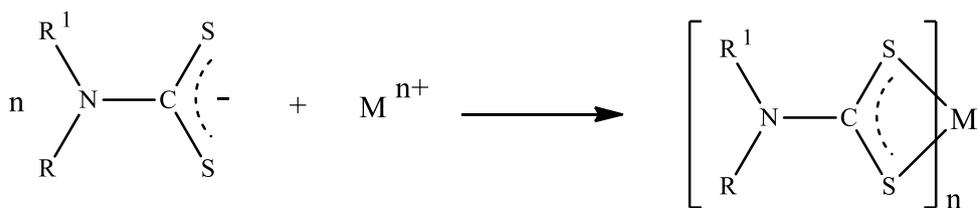
#### 1.2. Ditiocarbamatos

O dissulfeto de carbono (CS<sub>2</sub>) submete-se à adição nucleófila no átomo de carbono, produzindo uma variedade de aniões do tipo 1,1-ditioolato, também chamados ditioácidos <sup>[2], [3]</sup>.



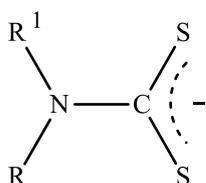
**Figura 1:** Ataque de um nucleófilo ao dissulfeto de carbono

Os ácidos formados, ácidos ditiocarbâmicos, são instáveis e a sua forma não protonada reage fortemente com uma grande variedade de íons metálicos, dando origem a complexos em que, com raras exceções, ambos os átomos de enxofre estão ligados ao átomo metálico <sup>[2]</sup>.



**Figura 2:** Reacção de complexação dos ditiocarbamatos

Ditiocarbamatos apresentam estrutura química, dada abaixo, na qual  $R^1$  e R denotam substituintes orgânicos, que sofrem uma pequena influencia na ligação com um metal, e que podem determinar as propriedades analíticas dos complexos. As propriedades complexantes dos ditiocarbamatos estão directamente ligadas à presença de dois átomos de enxofre doadores de electrões  $\pi$ , que determinam a natureza dos metais a que podem ligar-se, além da estabilidade do complexo formado, ou seja, o comportamento químico dos ditiocarbamatos é determinado por seu substituinte amínico, que pode ser cíclico ou alifático. A maioria das propriedades analíticas interessantes ocorre nos ditiocarbamatos dissustituídos, por serem mais estáveis. Os compostos monossustituídos têm menor estabilidade por causa da sua tendência à decomposição em solução [3].



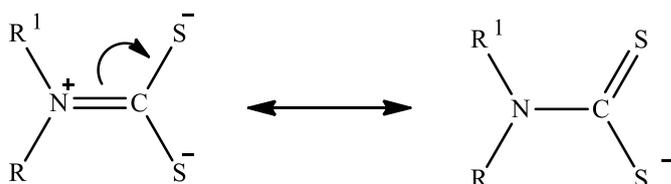
**Figura 3:** Anião ditiocarbamato

A purificação dos sais de ditiocarbamatos é conseguida através da recristalização, mas o rendimento pode ser muito baixo devido a sua alta solubilidade, também pode ocorrer a decomposição do sal sintetizado. No caso dos sais de potássio, estas sínteses são difíceis por causa da baixa solubilidade dos reagentes de partida nos solventes apropriados [3].

### 1.2.1. Propriedades Gerais dos Ditiocarbamatos

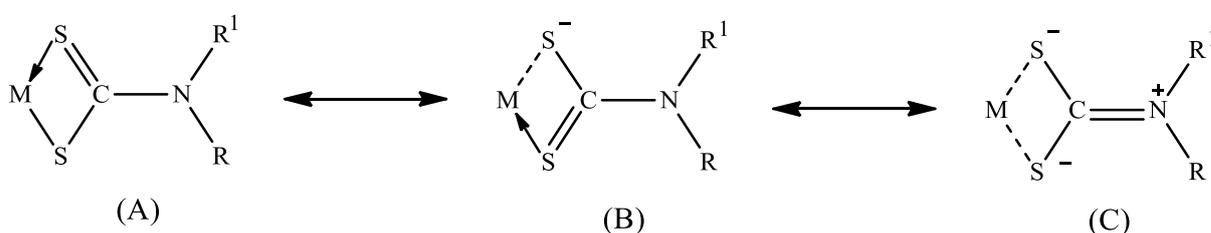
O estudo de complexos metálicos como ligantes contendo átomos de enxofre doadores é de particular interesse devido às peculiaridades observadas nas propriedades doadoras de electrões do átomo de enxofre, quando comparadas com as do seu congénere oxigénio, com efeito, muito embora oxigénio e enxofre apresentem várias semelhanças as suas propriedades doadoras variam consideravelmente, o que vulgarmente se atribui a menor electronegatividade do átomo de

enxofre, relativamente ao átomo de oxigénio. A menor electronegatividade do enxofre diminui o carácter iónico da ligação e, portanto, altera a estabilidade relativa dos vários tipos de ligação. Embora os átomos de enxofre dos ligantes das moléculas dos ditiocarbamatos possuam características doadoras e receptoras da mesma ordem de grandeza, esses ligantes têm uma característica especial, em que há um fluxo adicional de electrões, de nitrogénio para enxofre, através de um sistema planar com orbitais  $\pi$  deslocalizados, como mostrado abaixo:



**Figura 4:** Transferência de electrões do átomo de nitrogénio para enxofre

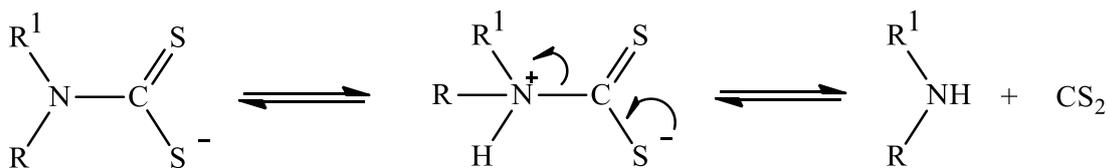
Este efeito resulta em uma forte tendência a doação de electrões e, portanto, uma alta densidade de electrões no metal levando ao seu estado de oxidação mais elevado <sup>[4], [5]</sup>. Várias fórmulas de estrutura podem ser escritas para os ditiocarbamatos,  $[M(S_2CNR_2)_n]$ , em que **M** é o átomo metálico e **n** o seu estado de valência:



**Figura 5:** Estruturas de ressonância dos complexos de ditiocarbamatos

A contribuição da forma de ressonância (C) nestes compostos é provavelmente devida ao efeito mesomérico do grupo  $-NR_2$ , conseqüentemente o tipo de substituinte R em  $-NR_2$  deve influenciar a estabilidade e outras propriedades físico-químicas destes complexos metálicos, dependendo do efeito indutivo desses substituintes. Na forma de estrutura (C) a deslocalização de electrões para os átomos de enxofre aumenta a sua capacidade doadora e diminui a afinidade electrónica das orbitais *d*. Por isso, o ião do ligante ditiocarbamato permite a formação de complexos com metais pesados, com reduzida tendência à formação de ligações dativas sair do átomo metálico para o átomo de enxofre <sup>[2]</sup>.

A estabilidade dos complexos de ditiocarbamatos é dependente do pH, entretanto, a pH baixo, dá-se a decomposição destes compostos segundo o esquema seguinte:



**Figura 6:** Decomposição dos ditiocarbamatos sob influência de pH

Mesmo no estado sólido há uma decomposição lenta, cuja velocidade aumenta com a temperatura. Em soluções não aquosas, os ácidos ditiocarbâmicos são geralmente solúveis e bastante estáveis, o que lhes permite numerosas aplicações, principalmente nas extracções de metais em solução, sob a forma de quelatos <sup>[3]</sup>.

Os ditiocarbamatos são ligantes altamente versáteis em relação aos metais do grupo principal e metais de transição, pois podem estabilizar uma grande variedade de estados de oxidação e de geometrias de coordenação, e aparentemente pequenas modificações para o ligante pode levar a mudanças significativas na estrutura ou comportamento dos complexos formados <sup>[5]</sup>.

### 1.2.2. Aplicações

A introdução dos ditiocarbamatos durante a década de 1930 marcou o começo do uso dos produtos químicos orgânicos para o controle de doenças de plantas em grande escala. As propriedades fungicidas dos ditiocarbamatos foram descobertas por Tisdale e Williams, em 1931, nos Estados Unidos. Os fungicidas da classe dos ditiocarbamatos são compostos derivados do ácido ditiocarbâmico, apresentam baixa toxicidade aguda, baixa volatilidade e insolubilidade na maioria dos solventes orgânicos. Apresentam-se fisicamente como sólidos brancos ou amarelados. Constitui o conjunto de fungicidas actualmente mais utilizados no controle de doenças de plantas, pelo facto de serem amplamente empregados na agricultura em pulverização de folhagem, tratamento das sementes, dos solos, em pós-colheita, no tratamento de madeiras e criações em agro-pecuária, em diversos casos a eficiência é de até 100%. A facilidade de aplicação e os resultados imediatos obtidos os tornaram amplamente difundidos em diversas culturas. Estes compostos possuem também acção acaricida e exercem acção fungitóxica contra vários patógenos. Estas características, aliadas a baixa fitotoxidez e toxidez para o homem, ao baixo custo em relação aos produtos sistémicos, ao facto de não serem específicos e não induzirem o aparecimento de novas raças fisiológicas de fitopatógenos, fazem com que sejam os produtos químicos mais importantes utilizados no controle de doenças de plantas <sup>[3], [6], [7], [8]</sup>.

A acção biocida dos ditiocarbamatos é garantida pelo facto destes serem excelentes agentes quelantes, podendo assim se combinar com oligoelementos, componentes essenciais para o metabolismo microbiano (tais como magnésio, ferro, cálcio, cobre e cobalto). Este tipo de acção é chamado inibição competitiva, afectando principalmente a transferência de energia em microrganismos. Os principais usos dos ditiocarbamatos como agentes microbicidas são <sup>[9]</sup>:

- ❖ Controle de algas, bactérias e fungos em sistemas refrigeração da água.
- ❖ Controle de bactérias redutoras de sulfato na água.
- ❖ Controle de bactérias em fluidos dos poços de perfuração de petróleo.
- ❖ Controle de *Leuconostoc mesenteroides* em suco de cana em usinas de açúcar.
- ❖ Controle de fungos e bactérias que produzem incrustação em equipamentos húmido na indústria de papel.

Actualmente, o interesse nestes compostos foi renovado pela proposta de sua utilização como auxiliar no tratamento de SIDA. Entretanto, já foram também utilizados como coadjuvantes no tratamento de cancro, tuberculose, alcoolismo crónico, remoção de metais pesados de organismos vivos e doenças neurodegenerativas. Numerosos estudos sobre ditiocarbamatos e seus derivados demonstraram que esses compostos têm potenciais anticolinérgicos, tuberculostáticos, anti-microbianos, actividades anti-virais e actividade anti-p53. Ap53 actua como factor de transcrição de proteínas lábeis e regula a expressão de uma grande variedade de genes envolvidos no ciclo celular, apoptose, reparo e diferenciação do ADN. A indução de apoptose por activação de p53 resulta em uma variedade de doenças como as arterioscleroses, diabetes, osteoartrite e desordens neuronais (como a doença de Alzheimer, Doença de Parkinson, doença de Huntington, esclerose lateral amiotrófica) <sup>[7], [8] [10]</sup>.

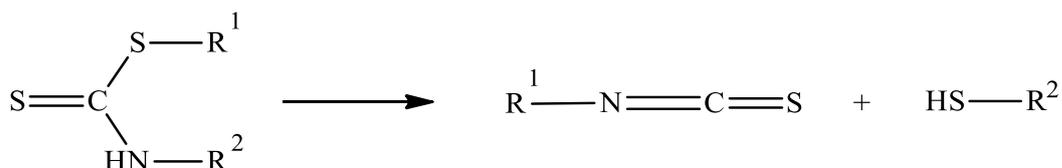
Na indústria, os ditiocarbamatos são aplicados como agentes de vulcanização da borracha, bem como em materiais fotográficos. Os seus complexos metálicos também são importantes como: lubrificantes para trabalhos em altas pressões, anti-corrosivos, antioxidantes e aditivos para óleos lubrificantes <sup>[7], [8]</sup>.

Na química, os ditiocarbamatos são usados para a síntese de tioésteres, tiuram-dissulfetos e moléculas sulfuradas complexas. Particularmente em química orgânica os sais de ditiocarbamatos servem como intermediários para a síntese de moléculas sulfuradas, bem como precursores para a obtenção de isotiocianatos, estes são uma classe importante na síntese de fármacos <sup>[7], [8]</sup>.



menores temperaturas de transição térmica e mecânica. Por causa da fraqueza da ligação C-S em comparação com a ligação C-O, as tiouretanas e ditiouretanas têm estabilidade térmica menor do que as uretanas correspondentes, por outro lado, as politiouretanas e as poliditiouretanas têm valores mais elevados de índice de refração do que suas contrapartes de poliuretanas <sup>[12]</sup>.

Ditiouretanas substituídas se decompõem com a formação de mercaptanos e isotiocianatos, à semelhança das uretanas substituídas, como mostra a seguinte reação <sup>[13]</sup>:



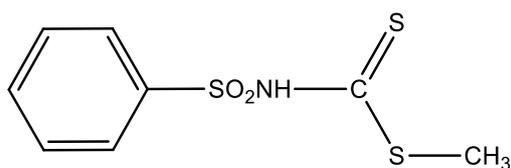
**Figura 9:** Esquema genérico da decomposição das ditiouretanas

Uma das vantagens distintas das unidades estruturais de tiouretanas e ditiouretanas é a possibilidade de incorporá-los em sistemas fotopolimerizáveis que tem o potencial de abrir novas áreas de aplicação geral. As poliuretanas e politiouretanas apresentam propriedades semelhantes, porém bem diferentes das de poliditiouretanas, aparentemente devido a diferenças na ligação de hidrogênio. As poliditiouretanas apresentam menor estabilidade térmica, pelo que, a ditiouretana sofre decomposição a temperaturas entre 150 °C e 200 °C sob influência de AgNO<sub>3</sub> <sup>[11]</sup>.

#### 1.4. Espectroscopia de N-Arilsulfonil-Ditiouretanas

A seguir estão representados os espectros UV/Vis e IV teóricos das três N-Arilsulfonil-ditiouretanas a serem sintetizados neste trabalho. Esses espectros foram obtidos com base na aplicação ChemBio3D Ultra 12.0 do programa ChemBioOffice 2010, da CambridgeSoft<sup>®</sup>.

##### A. Espectroscopia de N-benzenossulfonil-S-metil-ditiouretana (XII)



**Figura 10:** Estrutura química de N-benzenossulfonil-S-metil-ditiouretana

### A.1. Espectro no Infravermelho (IV)

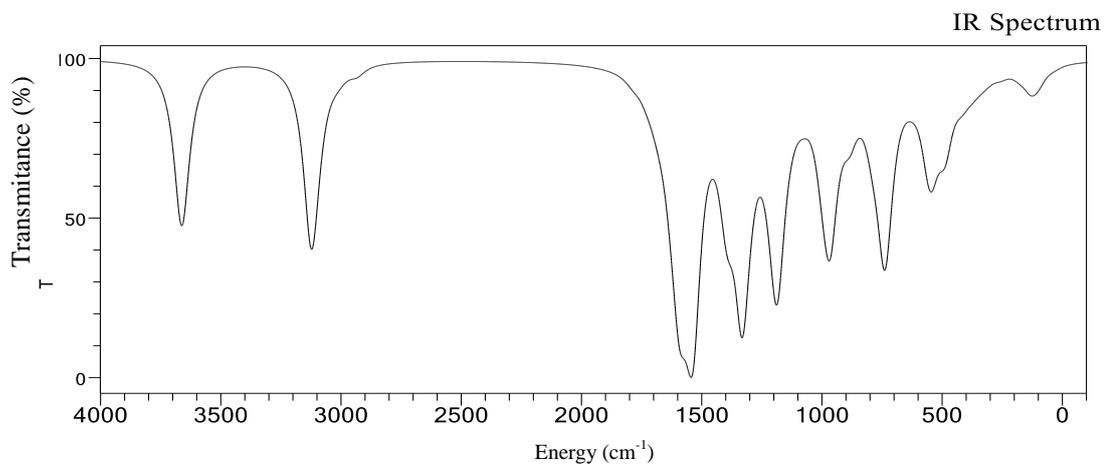


Figura 11: Espectro IV de N-benzenosulfonil-S-metil-ditiouretana

### B. Espectroscopia de N-toluenosulfonil-S-metil-ditiouretana (XIII)

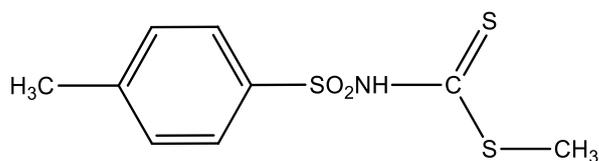


Figura 12: Estrutura química de N-toluenosulfonil-S-metil-ditiouretana

### B.1. Espectro no Infravermelho (IV)

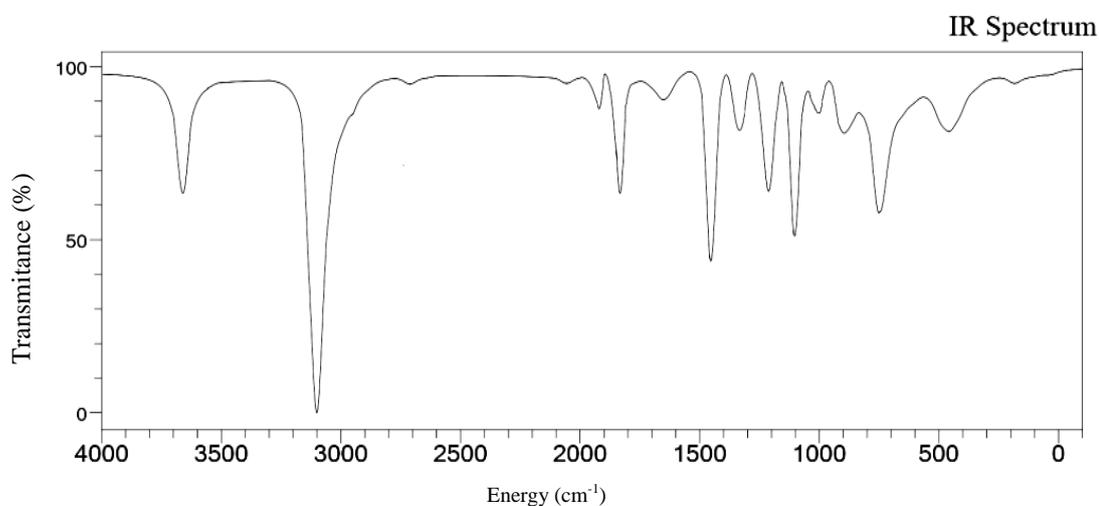
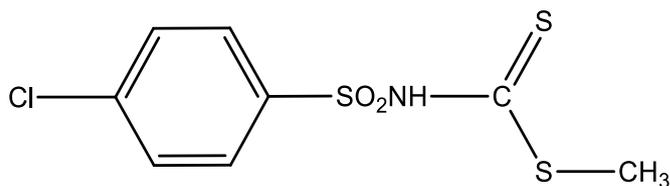


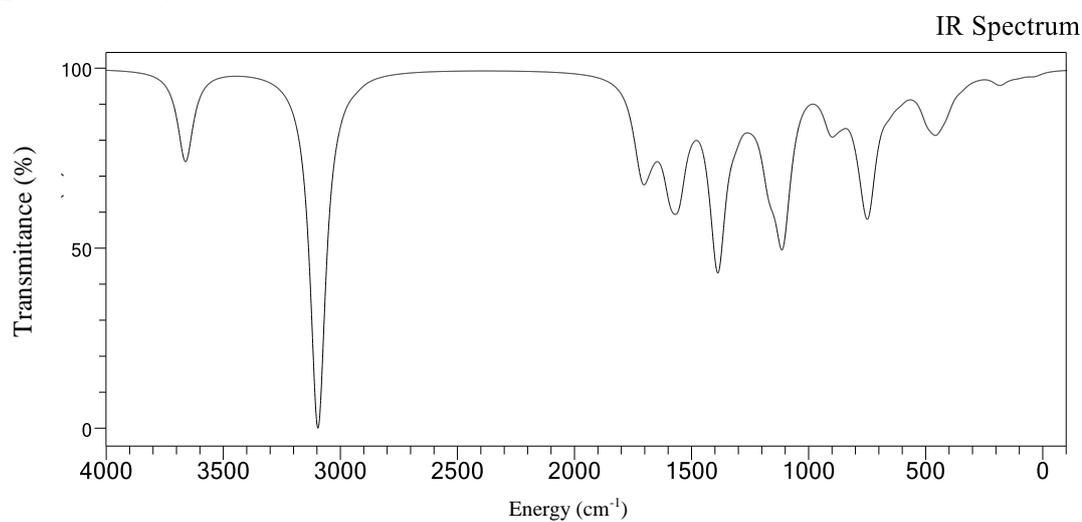
Figura 13: Espectro IV de N-toluenosulfonil-S-metil-ditiouretana

### C. Espectroscopia de N-(p-cloro)-benzenossulfonil-S-metil-ditiouretana (XIV)



**Figura 14:** Estrutura química de N-(p-cloro)-benzenossulfonil-S-metil-ditiouretana

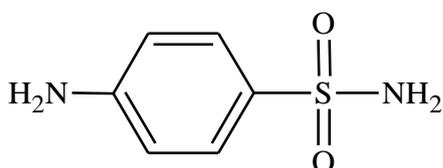
#### C.1. Espectro no Infravermelho (IV)



**Figura 15:** Espectro IV de N-(p-cloro)-benzenossulfonil-S-metil-ditiouretana

## 2. Sulfonamidas

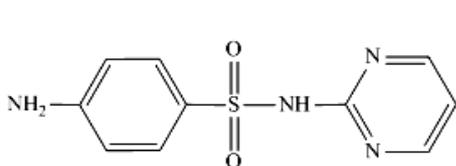
Nos anos 30, a descoberta da acção anti-bacteriana da *p*-aminobenzenossulfonamida ou sulfanilamida, revolucionou o campo do tratamento de infecções provocadas por diversos microrganismos.



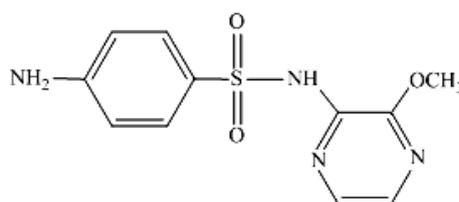
**Figura 16:** Estrutura química da sulfanilamida

Entretanto, devido ao aparecimento de resistência microbiana e dos vários relatos de seus efeitos adversos, o uso destes quimioterápicos foi sendo limitado, principalmente em medicina humana. Na década de 70, com a descoberta do trimetopim, substância que, quando utilizada em associação com as sulfas, potencializa sua acção anti-microbiana, houve o renascimento do uso destes quimioterápicos <sup>[14], [15]</sup>.

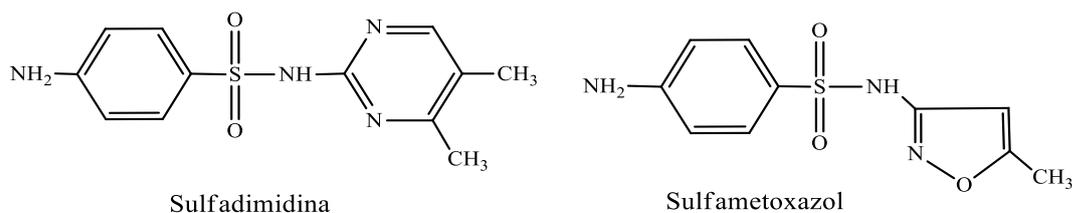
As sulfonamidas ou sulfas pertencem à classe dos agentes anti-microbianos e são compostos sintéticos derivados da sulfanilamida, caracterizados por um grupo arilo contendo um grupo amino ( $-NH_2$ ) e um grupo sulfonamida ( $-SO_2NH_2$ ) em posição *para* (Correia, 2008; citando Niessen, 1998; Alaburda *et al.*, 2007). Existem aproximadamente 30 sulfonamidas e as suas estruturas variam na substituição do grupo sulfonamida (Correia, 2008; citando Cai *et al.*, 2008). Dezenas de derivados de sulfonamidas podem ser obtidas pela substituição de um dos hidrogénios do grupo  $-SO_2NH_2$  por novos substituintes. Tais derivados apresentam as mesmas características básicas, variando porém largamente em diversos aspectos, como a solubilidade e, principalmente, em seu comportamento farmacológico, como capacidade de absorção, ligação às proteínas séricas e velocidade de eliminação. Dentre os exemplos de sulfonamidas destacam-se a sulfadiazina, sulfadimidina, sulfametopirazina e sulfametoxazol <sup>[16], [17], [18]</sup>.



Sulfadiazina



Sulfametopirazina



**Figura 17:** Estruturas químicas de algumas sulfonamidas

O grupo *p*-NH<sub>2</sub> desses compostos é essencial e só pode ser substituído por radicais capazes de serem convertidos *in vivo* em grupos amino livre. Essas substituições possuem efeitos variáveis sobre a actividade anti-bacteriana da molécula. As sulfonamidas são análogas estruturais e antagonistas competitivos do ácido *para*-aminobenzóico e impedem a sua utilização pelas bactérias na síntese do ácido fólico ou vitamina B9. Mais especificamente, as sulfonamidas são inibidores competitivos da di-hidropteroato-sintetase, a enzima bacteriana responsável pela incorporação do PABA no ácido di-hidropteróico, precursor imediato do ácido fólico. Os microrganismos sensíveis são aqueles que precisam sintetizar seu próprio ácido fólico, as bactérias capazes de utilizar o folato pré-formado não são afectadas <sup>[19]</sup>.

A maioria dos membros dessa classe de compostos é relativamente insolúvel em água, mas os sais de sódio são rapidamente solúveis <sup>[20]</sup>.

Com o conhecimento do efeito bacteriostático das sulfanilamidas e dos seus mecanismos de acção, foi pela primeira vez possível tratar de forma eficiente as infecções sistémicas, e são amplamente usados na prevenção e cura das infecções bacterianas, no homem e nos animais, são também usados no tratamento de diabetes mellitus, edema, hipertensão e gota <sup>[15], [16], [21]</sup>.

### 3. Métodos de Purificação e de Controlo de Pureza

Os compostos orgânicos quando obtidos a partir das respectivas reacções de formação são raramente puros, pois normalmente estão contaminados com pequenas quantidades de outros compostos (impurezas) que são produzidos, juntamente com o produto desejado, a purificação de compostos cristalinos impuros é geralmente feita por cristalização e/ou recristalização a partir de solvente apropriado ou mistura de solventes, entretanto, as propriedades físicas destes compostos como a cor, a forma cristalina, o ponto de fusão, o ponto de ebulição, o comportamento cromatográfico e as propriedades espectrais são importantes características para reconhecê-los e identificá-los. Para substâncias sólidas uma das mais importantes características é o ponto de

fusão, esta pode ser determinada rápida e exactamente usando equipamentos simples e pequenas porções da amostra, todavia fornecendo importante informação sobre a identidade e pureza do composto. Esta combinação de fácil e significativa faz da determinação do ponto de fusão um importante e excelente método de reconhecimento de um composto conhecido e de caracterização de um composto novo <sup>[22], [23]</sup>.

### 3.1. Purificação por Recristalização

Uma solução saturada de uma substância é aquela em que não se pode mais dissolver o soluto enquanto a temperatura permanecer constante. A solubilidade de um determinado soluto em uma solução saturada aumenta com o aumento da temperatura, excepto em alguns casos anormais. A purificação de sólidos por recristalização é baseada nas diferenças em sua solubilidade em um dado solvente ou mistura de solventes. Na sua forma mais simples, o processo de cristalização consiste em <sup>[24], [25]</sup>:

- (i) Dissolver a substância impura em um solvente com mesmo p.eb. ou próximo;
- (ii) Filtrar a solução a quente para separar as partículas de material insolúvel e poeira;
- (iii) Esfriar, a solução quente, de modo a cristalizar a substância dissolvida, e
- (iv) Separar os cristais da solução sobrenadante.

O sólido resultante, após a secagem, é testado a sua pureza (geralmente por uma determinação do p.f., mas também por métodos espectroscópicos ou por CCF) e se continuar impuro, é novamente recristalizado com um solvente fresco, até o seu p.f. se manter constante <sup>[25]</sup>.

Não é possível recuperar 100% da substância que se quer purificar, pois sempre há perdas durante os processos envolvidos na purificação. O rendimento na obtenção da substância pura depende dos coeficientes de solubilidade dos componentes da mistura, da quantidade de cada um e da habilidade do operador <sup>[26]</sup>.

### 3.2. Determinação do Ponto de Fusão

O ponto de fusão é um parâmetro físico que é característico a cada substância pura. A sua determinação faz-se introduzindo uma pequena quantidade da amostra previamente pulverizada num tubo capilar e introduzindo-o de seguida no aparelho para determinar o p.f. da substância. Aquece-se lentamente e verifica-se a que temperatura a fusão da substância inicia e a que

temperatura termina. As substâncias puras têm p.f. estreitos, isto quer dizer que a diferença entre o início e o fim da fusão é de 0,5 a 1°C. As substâncias impuras apresentam uma diferença que muitas vezes pode ser grande (10 - 20°C). As impurezas baixam o p.f. e alargam a faixa de fusão [27].

### 3.3. Controle de Pureza Através da Cromatografia em Camada Fina (CCF)

A cromatografia é um método físico-químico de separação, em que os componentes de uma mistura são distribuídos entre duas fases, uma das quais, a fase estacionária, composta de um estrato com grande área superficial, permanece imóvel, enquanto a outra, a fase móvel, flui através ou ao longo da primeira. A fase estacionária pode ser um líquido ou um sólido e a fase móvel pode, um líquido ou um gás. Resultam, assim, quatro sistemas cromatográficos básicos: líquido-líquido, gás-sólido, líquido-sólido e gás-líquido [28].

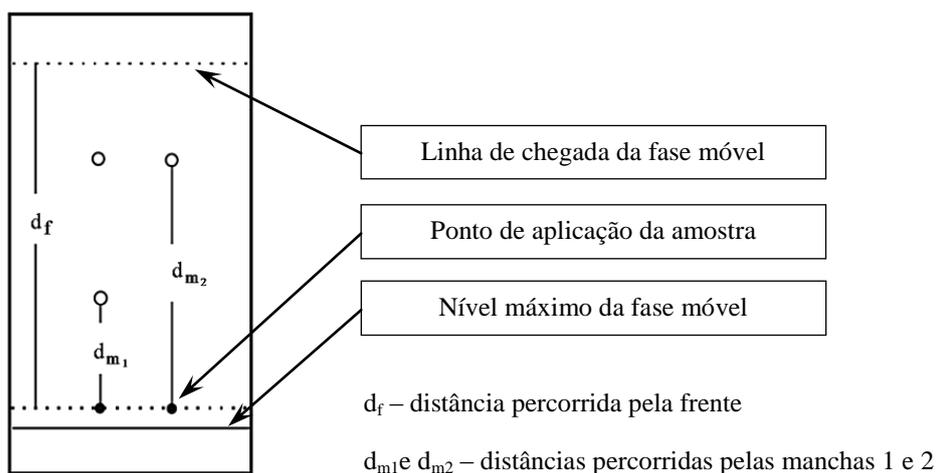
Todos os métodos cromatográficos têm em comum o uso das duas fases, uma estacionária e outra móvel, através das quais se vão distribuindo os vários componentes da mistura, dependendo as separações do movimento relativo nestas duas fases [29].

Na cromatografia em camada fina (CCF) a fase estacionária é uma fina camada de um adsorvente (sílica gel, celulose em pó ou alumina) colocada sobre um material rígido e inerte, como uma placa de vidro ou folha de alumínio ou de plástico, entretanto, o processo de separação ocorre em uma superfície plana e essencialmente em duas dimensões [30].

Na CCF a amostra é aplicada como um ponto (mancha) na base da placa. Como a fase móvel se ascende pela placa, a amostra é com ela arrastada. Cada componente move-se relativamente à fase móvel, dependendo da sua afinidade com a fase estacionária e a fase móvel. Os coeficientes de distribuição são difíceis de calcular, contudo, a distância percorrida pelas manchas e pela fase móvel pode ser medida e dada pela relação:

$$R_f = \frac{\text{Distância percorrida pela mancha}}{\text{Distância percorrida pela frente}}$$

A reprodutibilidade do  $R_f$  para um determinado solvente depende, de alguns factores como a constância da actividade do adsorvente, a saturação da câmara de cromatografia, da espessura da camada e a temperatura [27].



**Figura 18:** Determinação de  $R_f$  no cromatograma em camada fina

### 3.3.1. Aplicação das Amostras

Os produtos a examinar devem ser dissolvidos num solvente, o menos polar possível e são colocados na placa sob a forma de solução a 1%. As soluções das substâncias são colocadas, com ajuda dum capilar fino em pontos que distem 1,5 a 2cm do bordo inferior ou lateral da placa e distando entre si 1 a 2cm. As manchas devem ser as mais pequenas possíveis (diâmetro de 2 a 3mm) <sup>[27]</sup>.

### 3.3.2. Desenvolvimento das Placas

Faz-se normalmente pelo método ascendente numa câmara que se possa fechar perfeitamente, cuja atmosfera está saturada com vapores de solvente. Para saturá-la, reveste-se a câmara inteiramente com tiras de papel de filtro e deixa-se repousar com solvente, durante 30 minutos; a placa deve mergulhar 5 a 7mm no líquido <sup>[27]</sup>.

### 3.3.3. Estudo do Cromatograma

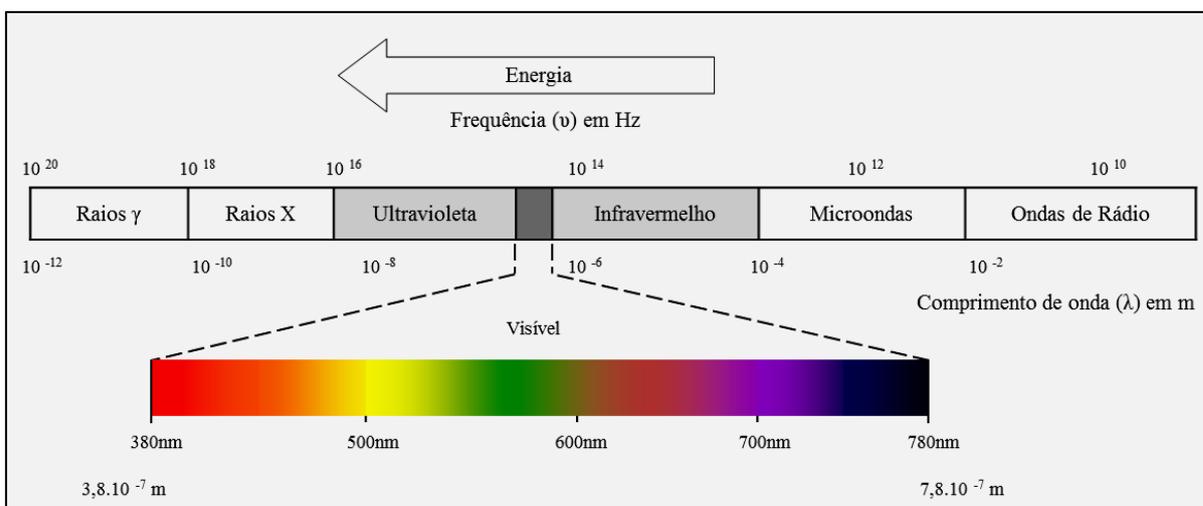
A chapa com o cromatograma desenvolvido é seca ao ar. As substâncias incolores podem tornar-se visíveis observando-as à luz ultravioleta, por tratamento com vapor de iodo ou bromo, por pulverização com reagentes adequados (ácido sulfúrico concentrado, ácido cômico, permanganato de potássio, etc.), ou por carbonização da substância (aquecimento da chapa até 300 - 400°C) <sup>[27]</sup>.

A CCF é utilizada para a identificação de substâncias para averiguar a pureza dos produtos e para o segmento qualitativo de reacções [27].

### 3.4. Espectroscopia e Espectro Electromagnético

Quando uma molécula absorve energia de uma radiação electromagnética, pode ocorrer vários tipos de excitação, como, por exemplo, excitação electrónica, excitação rotacional, excitação que induz a trocas de spin electrónicos, etc.; inclusive pode produzir-se ionização se a energia disponível é de ordem do potencial de ionização da molécula e consegue expulsar um electrão. Todas estas absorções aparecem em regiões diferentes do espectro electromagnético posto que cada modo de excitação requer uma quantidade específica de energia [31].

A luz visível, os raios X, os microondas, as ondas de rádio, e assim por diante, todas são diferentes tipos de radiação electromagnética. Colectivamente, esses tipos compõem o espectro electromagnético [32].



**Figura 19:** Espectro electromagnético envolvendo uma faixa contínua de comprimentos de onda e frequência, desde ondas de rádio na região de baixa frequência até os raios gama (γ) na região de alta frequência. A familiar região visível do espectro ocorre unicamente.

Os métodos espectroscópicos de análise são baseados na medida da quantidade de radiação produzida ou absorvida pelas moléculas ou pelas espécies atómicas de interesse. Podemos classificar os métodos espectroscópicos de acordo com a região do espectro electromagnético envolvida na medida. As regiões espectrais que têm sido empregadas incluem os raios γ, os raios X, ultravioleta (UV), visível, infravermelha (IV), microondas e radiofrequência (RF) [33].

### 3.4.2. Espectroscopia no Infravermelho (IV)

A radiação infravermelha corresponde à parte do espectro electromagnético situada entre as regiões do visível e dos microondas <sup>[34]</sup>.

A espectroscopia de infravermelho é um tipo de espectroscopia de absorção e usa a região do infravermelho do espectro electromagnético. Baseia-se no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula (chamados nesse caso de níveis vibracionais). A radiação no infravermelho faz com que os átomos ou grupos de átomos de compostos orgânicos vibrem com amplitude aumentada ao redor das ligações covalentes que os ligam. Uma vez que os grupos funcionais das moléculas orgânicas incluem arranjos específicos de átomos ligados, a absorção da energia no IV por uma molécula orgânica ocorrerá de uma maneira características dos tipos de ligações e átomos presentes nos grupos funcionais específicos daquela molécula. Essas vibrações são quantizadas e, à medida que elas ocorrem, os compostos absorvem energia no IV em regiões específicas da parte IV do espectro <sup>[35], [36]</sup>.

Por espectrometria IV podem-se analisar amostras gasosas, líquidas e sólidas. Os compostos sintetizados neste trabalho são sólidos, todavia, para a sua análise foram preparados com base na técnica de pastilhamento;

O pastilhamento é uma das técnicas mais populares para o manuseio de amostras sólidas (*pelleting*, em inglês) com KBr (outros haletos de metais alcalinos também têm sido usados). Esses sais (haletos) têm propriedades de fluxo a frio, no qual eles ficam transparentes ou translúcidos, quando uma pressão suficiente é aplicada aos materiais finamente pulverizados. Ao se usar essa técnica, um miligrama ou menos da amostra finamente moída é misturado com cerca de 100 mg de pó de brometo de potássio seco. A mistura pode ser feita com almofariz e pistilo ou, ainda melhor, em um pequeno moinho de bolas. A mistura é, então, prensada em um molde especial entre 10.000 a 15.000 libras por polegada quadrada produzindo um disco transparente. Os melhores resultados são obtidos se o disco for formado sob vácuo para eliminar o ar ocluído. O disco é, então, posicionado no feixe do instrumento para o exame espectroscópico. Os espectros resultantes frequentemente exibem bandas em  $3.450$  e  $1.640\text{ cm}^{-1}$  (2,9 e 6,1  $\mu\text{m}$ ) devido a umidade absorvida <sup>[37]</sup>.

---

# **PARTE EXPERIMENTAL**

---

## V. PARTE EXPERIMENTAL

A parte experimental deste trabalho consistiu essencialmente na síntese dos compostos XII, XIII e XIV seguido da purificação, do controle de pureza através da determinação de p.f. e de R<sub>f</sub>. A elucidação estrutural foi realizada através da espectroscopia no infravermelho.

### 1. Técnicas de Síntese

#### A. Síntese de N-benzenossulfonil-S-metil-ditiouretana (XII)

*Tabela 1: Constantes físicas e quantidades dos reagentes na síntese do composto XII*

Compostos	Constantes Físicas dos Reagentes				Quantidades		
	Mr (g/mol)	p.f. (°C)	p.eb. (°C)	d <sup>20</sup> (g/cm <sup>3</sup> )	Mol	m. (g)	Vol. (mL)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	157,19	150 – 153	-----	1,327	0,10	15,7	---
HCON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	73,09	-----	153	0,948	---	-----	70
NaOH	40,00	323	1390	-----	0,22	8,8	20
CS <sub>2</sub>	76,14	-----	46,5	1,259	0,11	-----	7,0
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	126,13	-----	188	1,323	0,10	-----	9,5
HCl (37%)	36,46	-----	~ 50	1,19	0,11	-----	9,1

##### A.1. Síntese de Sal Dissódico

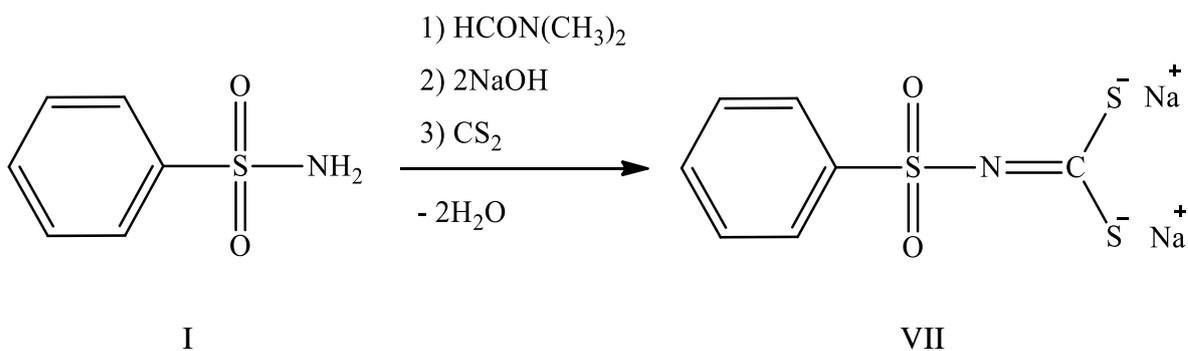
Num balão de três bocas (250mL) mantido no banho (água + gelo), com um funil gotejante, termómetro (100°C) e uma barra de agitação magnética (conectado a um motor de agitação magnética), põe-se 0,1mol (15,7g) de benzenossulfonamida (I) e 70mL de dimetilformamida (II) e agita-se a mistura até a dissolução total do sólido. Depois adiciona-se a esta solução uma porção de 10mL de solução de hidróxido de sódio (III) que foi preparada dissolvendo-se 0,22mol (8,8g) de NaOH<sub>(s)</sub> em 20mL de água destilada.

As figuras a seguir ilustram os reactores de síntese das três N-sulfonil-ditiouretanas sintetizadas sob condições de temperatura e agitação otimizadas.



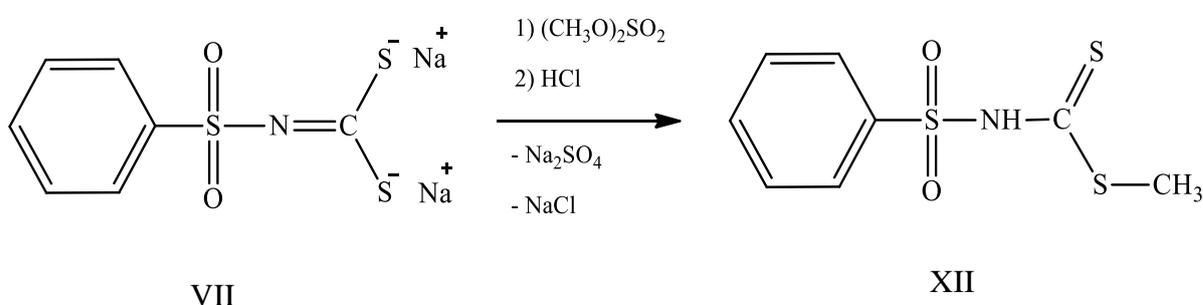
**Figura 20:** Ilustração dos reactores das sínteses

Em seguida, adiciona-se também pequenas porções 0,11mol (7mL) de dissulfeto de carbono (IV), em que a primeira deve ser de 3,5mL, sob resfriamento de banho (água + gelo) e mantendo-se a mesma temperatura (30-35°C). Após ter decorrido aproximadamente 10 minutos, o precipitado dissolve-se completamente e a cor de laranja torna-se mais clara. Adiciona-se, depois, as segundas porções: 5mL de NaOH e 2mL de CS<sub>2</sub> e a solução toma a coloração castanha com tonalidade clara. Após ter decorrido 10 minutos adiciona-se as restantes porções de NaOH<sub>(aq.)</sub> e de CS<sub>2</sub>.



## A.2. Síntese de N-benzenossulfonil-S-metil-ditiuretana (XII)

Na solução de sal dissódico adiciona-se em pequenas porções 0,1mol (9,5mL) de sulfato de dimetilo (V) a uma temperatura de 30°C sob agitação forte e resfriamento de banho (água + gelo). Após terem decorrido 15 minutos observa-se a formação de uma solução amarela e um precipitado. Terminadas as adições de sulfato de dimetilo, cessa-se o resfriamento e aquece-se a solução a uma temperatura entre 50 - 56°C durante 2 horas. Após este tempo, arrefece-se a solução a temperatura ambiente e em seguida transfere-se a massa reaccional para um copo (1,0 litros) contendo 700mL de água destilada e adiciona-se depois 9,1mL de HCl (VI) concentrado até o desaparecimento da turvação. Lava-se o produto precipitado com água até pH igual a 7.



A seguir estão ilustradas as figuras que mostram as etapas após a adição de HCl que resulta na formação de um precipitado de coloração amarela e a lavagem deste produto precipitado com água destilada até pH neutro.



**Figura 21:** Ilustração do processo pós adição de HCl (a) e lavagem do produto sintetizado (b)

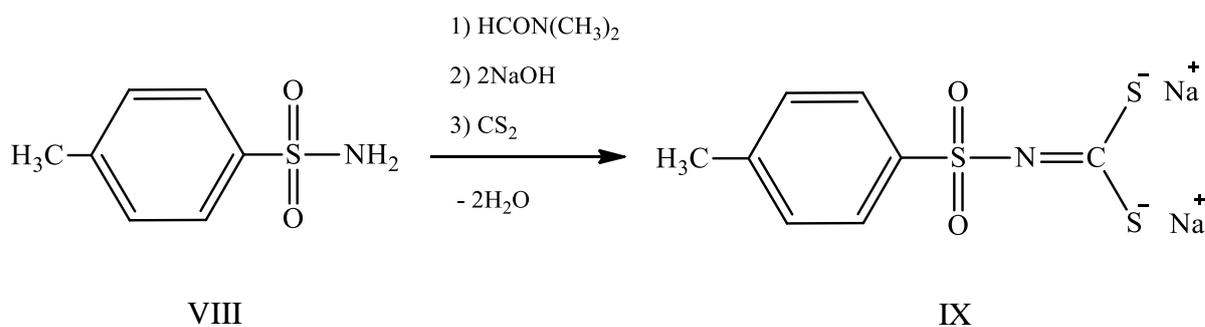
## B. Síntese de N-toluenossulfonil-S-metil-ditiuretana (XIII)

A técnica usada na síntese deste composto é semelhante a técnica descrita em A., entretanto, os reagentes e as quantidades da síntese estão descritas na tabela abaixo.

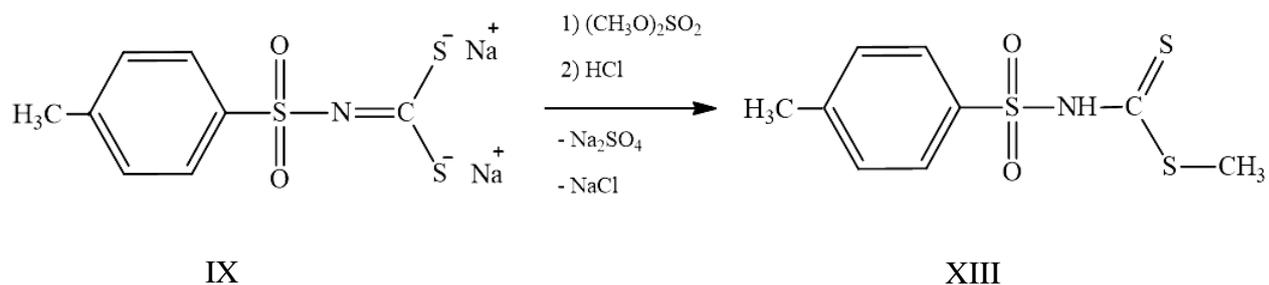
**Tabela 2:** Constantes físicas e quantidades dos reagentes na síntese do composto XIII

Compostos	Constantes Físicas dos Reagentes				Quantidades		
	Mr (g/mol)	p.f. (°C)	p.eb. (°C)	$d^{20}$ (g/cm <sup>3</sup> )	Mol	m. (g)	Vol. (mL)
CH <sub>3</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	171,22	136 – 138	220 – 222	1,271	0,10	17,1	-----
HCON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	73,09	-----	153	0,948	-----	-----	70
NaOH	40,00	323	1390	-----	0,22	8,8	20
CS <sub>2</sub>	76,14	-----	46,5	1,259	0,11	-----	7,0
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	126,13	-----	188	1,323	0,10	-----	9,5
HCl (37%)	36,46	-----	~ 50	1,19	0,11	-----	9,1

### B.1. Síntese de Sal Dissódico



### B.2. Síntese de N-toluenossulfonil-S-metil-ditiuretana (XIII)



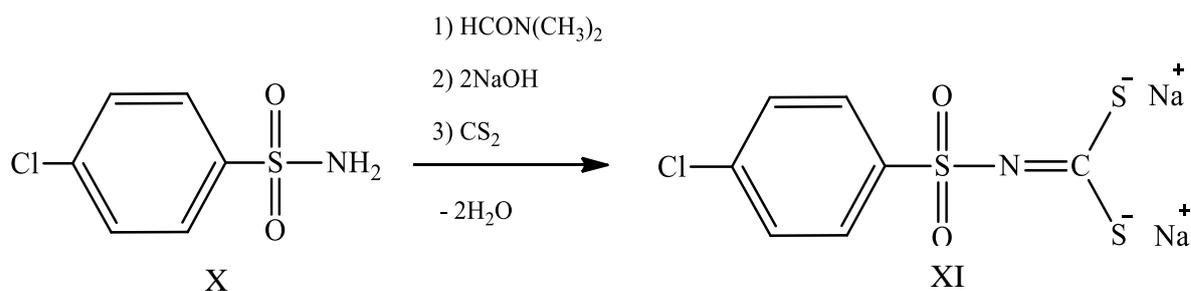
### C. Síntese de N-(p-cloro)-benzenossulfonil-S-metil-ditiuretana (XIV)

A técnica usada na síntese deste composto é semelhante a técnica descrita em A., entretanto, os reagentes e as quantidades da síntese estão descritas na tabela abaixo.

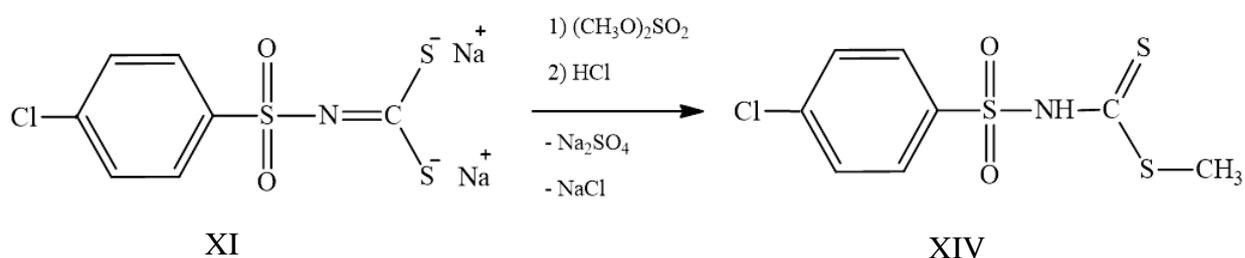
**Tabela 3:** Constantes físicas e quantidades dos reagentes na síntese do composto XIV

Compostos	Constantes Físicas dos Reagentes				Quantidades		
	Mr (g/mol)	p.f. (°C)	p.eb. (°C)	$d^{20}$ (g/cm <sup>3</sup> )	Mol	m. (g)	Vol. (mL)
Cl(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	191,63	140 – 144	924,34	1,470	0,05	9,58	-----
HCON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	73,09	-----	153	0,948	-----	-----	70
NaOH	40,00	323	1390	-----	0,22	8,8	20
CS <sub>2</sub>	76,14	-----	46,5	1,259	0,11	-----	7,0
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	126,13	-----	188	1,323	0,10	-----	9,5
HCl (37%)	36,46	-----	~ 50	1,190	0,11	-----	9,1

#### C.1. Síntese de Sal Dissódico



#### C.2. Síntese de N-(p-cloro)-benzenossulfonil-S-metil-ditiuretana (XIV)



## 2. Recristalização das N-Arilsulfonil-Ditiouretanas

Num erlenmeyer de 250mL coloca-se o produto bruto e adiciona-se cerca de 30mL de tolueno (XVIII) ao composto (XII). Submete-se, depois, esta mistura ao aquecimento com agitação suave até a dissolução completa dos sólidos. Em seguida, deixa-se a solução esfriar a temperatura ambiente por cerca de 24h para a maturação dos cristais. Após a cristalização filtra-se por sucção os cristais formados, com auxílio de um kitassato e um funil de filtração *gooch*. Depois de filtrado, lava-se os cristais com duas porções de aproximadamente 20mL de éter de petróleo (XIX) e deixa-se secar a temperatura ambiente.



*Figura 22: Processo de filtração por sucção dos produtos sintetizados*

A recristalização dos compostos XIII e XIV segue a mesma técnica acima descrita, entretanto, os produtos brutos são solubilizados a quente com 40 e 20mL de tolueno respectivamente.



*Figura 23: Cristais dos produtos recristalizados (XII, XII e XIV respectivamente)*

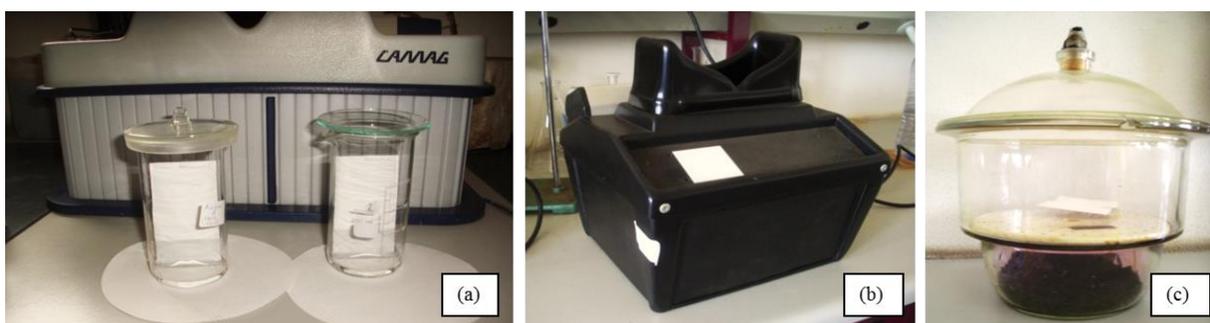
### 3. Controle de Pureza: Determinação do p.f. e Análise em CCF

Para determinação do p.f. usou-se o aparelho “Gallenkamp – Melting Point Apparatus”. Fez-se três determinações para cada uma das amostras dos compostos sintetizados, quer para amostras puras, quer para as impuras, no entanto, os seus p.f. finais foram determinados como sendo a média aritmética das respectivas determinações.



*Figura 24: Aparelho de determinação do ponto de fusão*

Para o controle de pureza com base em CCF foram usadas placas de alumínio com sílica gel como adsorvente (60 GF 254 – Merck). Na análise do primeiro composto a amostra foi preparada dissolvendo-se 0,0187g do composto XII em 10mL de tolueno (XV) e as eluições foram, de modos independentes, feitas em metanol e em dois sistemas de solventes: acetona/n-Hexano (7:3) e acetona/Diclorometano (6:4). Após a eluição, as cromatoplas foram visualizadas na câmara UV a 254nm e revelados em um dessecador contendo vapores de iodo.



*Figura 25: Eluição em tina cromatográfica (a), câmara UV (b) e dessecador com vapores de iodo (c)*

Assim como anteriormente descrito, procedeu-se a análise em CCF para os compostos XIII e XIV, contudo, dissolveu-se de modo independente 0,0170g do composto XIII e 0,0202g do composto XIV em 10mL de tolueno.

#### 4. Espectroscopia no Infravermelho (IV)

As elucidações estruturais destes compostos foram efectuadas através da espectroscopia IV no espectrofotómetro SHIMADZU – FTIR 8400S.



*Figura 26: Espectrofotómetro SHIMADZU - FTIR 8400S*

##### 4.1. Preparação das Amostras em Pastilhas de KBr

- 1) Colocou-se cerca de 400mg de KBr em um almofariz e moeu-se até obtenção de um pó fino e homogéneo, depois adicionou-se cerca de 4mg de amostra (cerca de 1,0 % da quantidade de KBr) e moeu-se até obtenção de um pó fino e homogéneo;
- 2) Montou-se o molde e colocou-se uma quantidade suficiente da mistura de KBr e amostra no molde de amostra, aproximadamente 200 mg, sem excessos;
- 3) Pressionou-se o molde do pastilhador entre 5 e 10 minutos com uma pressão equivalente a 80 KN, utilizando-se para tal uma prensa hidráulica, a fim de formar a pastilha;
- 4) Desmontou-se o molde e retirou-se cuidadosamente o disco (pastilha) de KBr formado, evitando sua quebra e colocou-se imediatamente no suporte de pastilha;

Antes da leitura da amostra no espectrofotómetro realizou-se a leitura da pastilha de KBr sem a presença de amostra.



*Figura 27: Acessórios usados na preparação e leitura nas amostras no espectrofotómetro IV*

A figura 30 ilustra os acessórios usados na preparação e leituras das amostras, tais como a prensa hidráulica a esquerda e a direita moldes para pastilhas de KBr (Pastilhador), suporte de pastilhas e bomba manual da prensa hidráulica.

### Notas

- ❖ Recomenda-se a utilização de KBr de boa qualidade;
- ❖ Quando for observado sinal de humidade no KBr, pode-se colocá-lo em estufa entre 120 e 150°C por 12 a 24 horas, mantendo em dessecador depois de retirado da estufa.
- ❖ Recomenda-se não manter o frasco de KBr aberto por muito tempo, em função da elevada higroscopicidade do material. Para evitar a absorção de humidade, recomenda-se a abertura do frasco de KBr sob iluminação directa de uma luminária.
- ❖ Partículas de KBr ou de amostras maiores que 2,5µm podem dispersar a radiação infravermelha, ocasionando possíveis variações de linha de base, tornando-se assim necessário reduzi-los a pós muito finos.
- ❖ A bomba de vácuo do pastilhador durante a preparação da pastilha elimina possíveis contaminações com ar e humidade na amostra, resultando em um disco mais homogéneo.

---

# **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

---

## VI. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 1. Resultados das N-Arilsulfonil-ditiouretanas Sintetizadas

De forma resumida, as tabelas e as figuras abaixo ilustram os resultados experimentais, tanto dos produtos brutos, quanto recristalizados dos compostos sintetizados.

#### 1.1. Pontos de Fusão e Massas dos Produtos Brutos e Recristalizados

*Tabela 4: Resultados dos produtos brutos e recristalizados do composto XII*

N	N-BENZENOSSULFONIL-S-METIL-DITIOURETANA				
	p.f. <sub>[B]</sub> (°C)	p.f. <sub>[R]</sub> (°C)	m <sub>(prod. bruto)</sub> ***	m <sub>(prod. recr.)</sub> ***	Rend. (%)
1	122,00 – 131,00	130,00 – 131,00	18,615	15,749	63,76
2	122,00 – 130,00	130,00 – 131,00			
3	121,00 – 130,00	129,00 – 130,00			
$\bar{X}$	121,67 – 130,33	129,67 – 130,67	*** Unidade das massas - grama (g)		

*Tabela 5: Resultados dos produtos brutos e recristalizados do composto XIII*

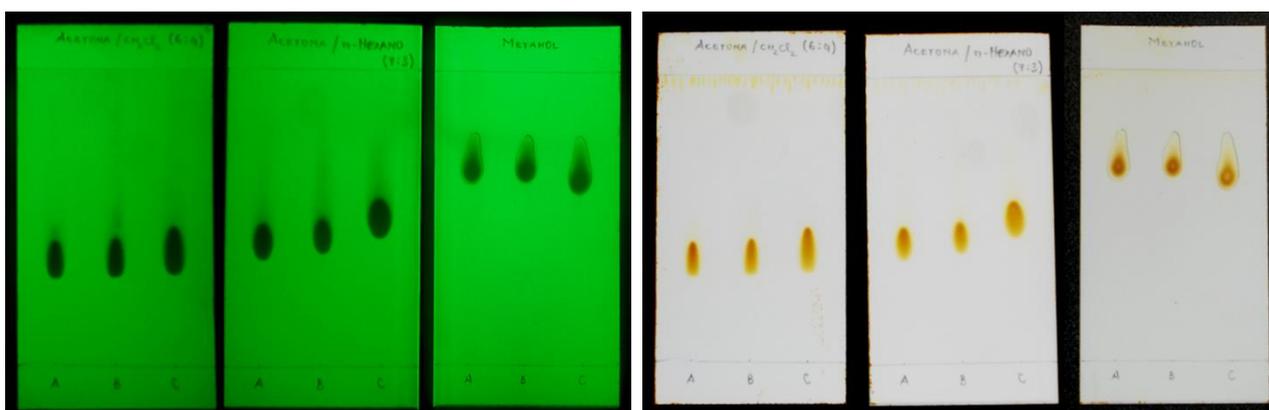
N	N-TOLUENOSSULFONIL-S-METIL-DITIOURETANA				
	p.f. <sub>[B]</sub> (°C)	p.f. <sub>[R]</sub> (°C)	m <sub>(prod. bruto)</sub> ***	m <sub>(prod. recr.)</sub> ***	Rend. (%)
1	120,00 – 129,00	126,00 – 127,00	21,315	18,723	71,72
2	121,00 – 130,00	126,00 – 127,00			
3	121,00 – 129,00	125,00 – 126,00			
$\bar{X}$	120,67 – 129,33	125,67 – 126,67	*** Unidade das massas - grama (g)		

*Tabela 6: Resultados dos produtos brutos e recristalizados do composto XIV*

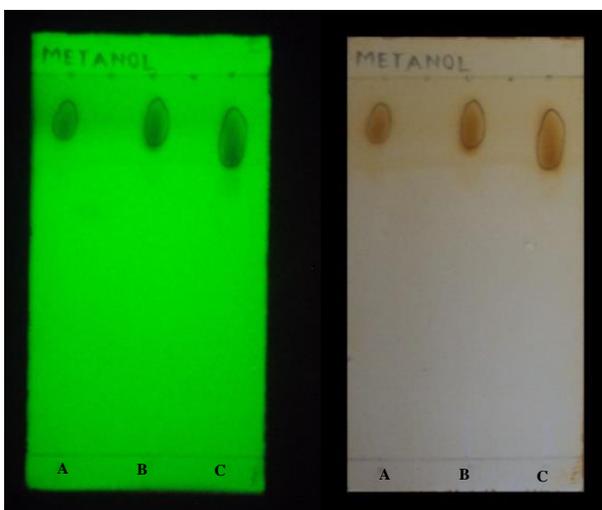
N	N-(p-CLORO)-BENZENOSSULFONIL-S-METIL-DITIOURETANA				
	p.f. <sub>[B]</sub> (°C)	p.f. <sub>[R]</sub> (°C)	m <sub>(prod. bruto)</sub> ***	m <sub>(prod. recr.)</sub> ***	Rend. (%)
1	120,00 – 131,00	128,00 – 129,00	9,453	7,339	52,11
2	120,00 – 130,00	128,00 – 129,00			
3	120,00 – 130,00	128,00 – 129,00			
$\bar{X}$	120,00 – 130,67	128,00 – 129,00	*** Unidade das massas - grama (g)		

## 1.2. Análise Cromatográfica

As cromatoplasmas que se seguem apresentam os resultados da eluição dos compostos **A** (N-benzenossulfonil-S-metil-ditiouretana), **B** (N-toluenossulfonil-S-metil-ditiouretana) e **C** [N-(p-cloro)-benzenossulfonil-S-metil-ditiouretana] em acetona/Diclorometano (6:4), acetona/n-Hexano (7:3) e metanol respectivamente.



**Figura 28:** Cromatoplasmas dos compostos A, B e C visualizados na câmara UV (esquerda) e revelados com vapores de iodo (direita).



**Figura 29:** Cromatoplasmas dos compostos A, B e C visualizados na câmara UV (esquerda) e revelados com vapores de iodo (direita)

Nas cromatoplasmas da figura 31 é possível notar pequenos rastros na parte superior das manchas, no entanto, este factor pressupõe que os compostos não estão completamente puros ou seja a recristalização não foi efectiva. Contudo, para resolver esta questão que dá margem a incerteza

sobre a pureza destes compostos, rescrystalizou-se por mais duas vezes e se fez mais uma análise em CCF, todavia, as suas purezas podem agora ser comprovadas através dos valores de seus p.f. (tabela 8) e através das manchas nítidas nas suas cromatoplasas (Figura 32). É de realçar que a segunda CCF se realizou unicamente em um único eluente (metanol) por não haver mais disponibilidades de placas de alumínio com sílica gel como adsorvente, este pormenor também contribuiu para a não otimização das manchas que se encontram muito próximas da linha de chegada da fase móvel na cromatoplasa, em contraparte, é relevante salientar que estes compostos não eluem em placas de alumina.

**Tabela 7:** Reprodutibilidade de  $R_f$  dos compostos sintetizados nos eluentes XVII, XVIII e XIV

FASE MÓVEL	Factor de Retenção ( $R_f$ )		
	A	B	C
Acetona/Diclorometano (6:4)	0,60	0,55	0,37
Acetona/n-Hexano (7:3)	0,76	0,68	0,45
Metanol	0,79	0,70	0,78

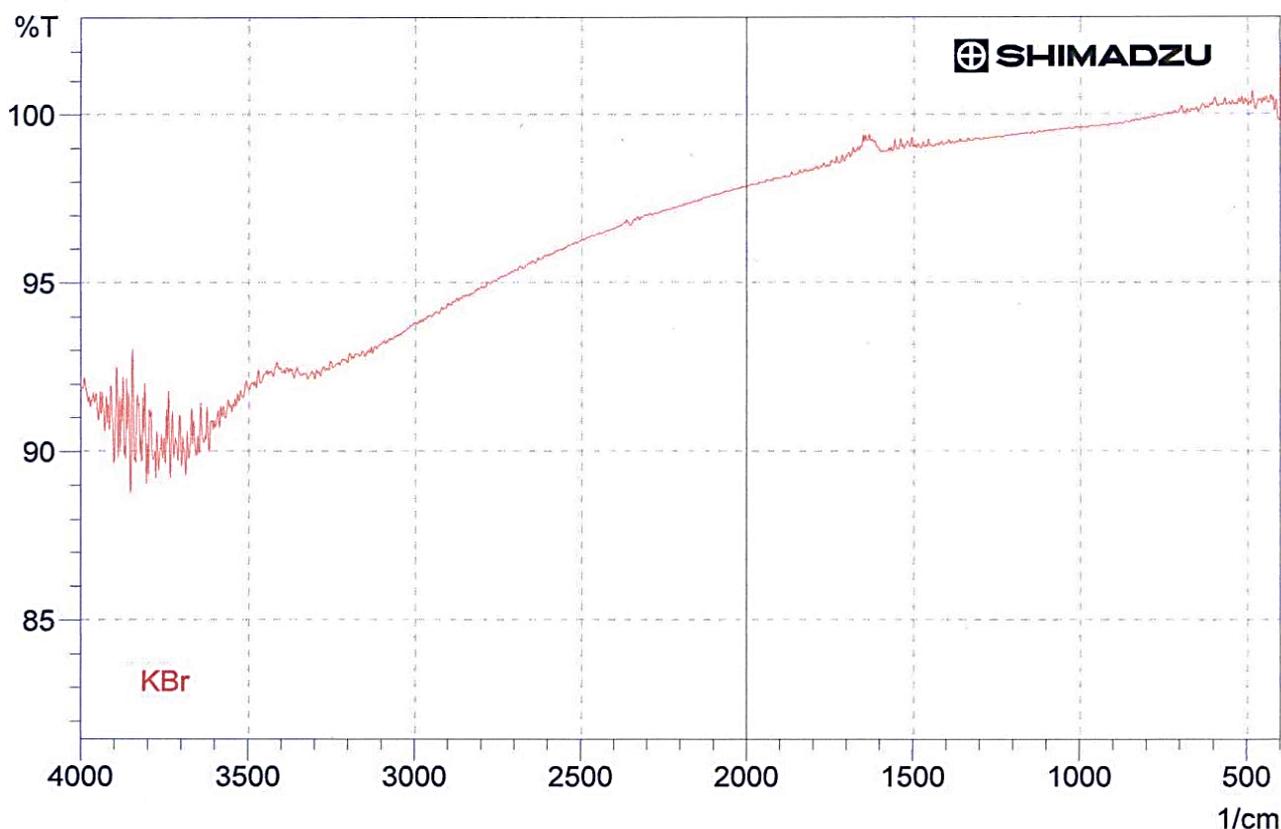
**Tabela 8:** Reprodutibilidade de  $R_f$  dos compostos sintetizados em Metanol

FASE MÓVEL	Factor de Retenção ( $R_f$ )		
	A	B	C
Metanol	0,89	0,88	0,83

As N-Arilsulfonil-ditiouretanas sintetizadas são sólidos cristalinos, polares e de cor amarelo claro. No geral têm um cheiro desagradável, forte e penetrante. Apresentam entre si pontos de fusão relativamente próximos e dentro do intervalo de 125.67 a 130.67°C. Não obstante, as diferenças entre as temperaturas do início e do final de fusão para cada composto são iguais a uma unidade (1°C) o que lhes confere, de certa forma, um considerável grau de pureza, em contraparte, os valores de  $R_f$  também são próximos, porém, as suas ligeiras diferenças sugerem certas diferenças nas suas polaridades. As posições das manchas (próximas da linha de chegada da fase móvel) demonstram uma grande afinidade em solventes polares, neste caso metanol, corroborando assim com as sugestões de polaridades das suas estruturas químicas.

### 1.3. Análise Espectroscópica

As análises foram realizadas em um espectrofotômetro SHIMADZU – FTIR 8400S, previamente calibrado sob condição de obtenção de espectros na região de infravermelho médio (4000 – 400  $\text{cm}^{-1}$ ) e 20 varrimentos. Antes da leitura das amostras, fez-se um espectro de KBr (Figura 33) sem adição de qualquer amostra para se detectar até que ponto este pode interferir no espectro resultante das amostras em análise, ressaltando-se, contudo, que o KBr é higroscópico e a humidade que de si pode advir, pode influenciar grandemente nos resultados.



*Figura 30: Espectro IV de brometo de potássio (KBr)*

A presença de uma banda de absorção de intensidade fraca no espectro de KBr é devido ao contacto com a atmosfera, sendo que a absorção da água se reflecte no intervalo de comprimento de onda correspondente 3100  $\text{cm}^{-1}$  e 3400  $\text{cm}^{-1}$  através da frequência de vibração de estiramento do grupo O-H da sua molécula.

## A. Análise do Espectro IV de N-Benzenossulfonil-S-Metil-Ditiuretana (XII)

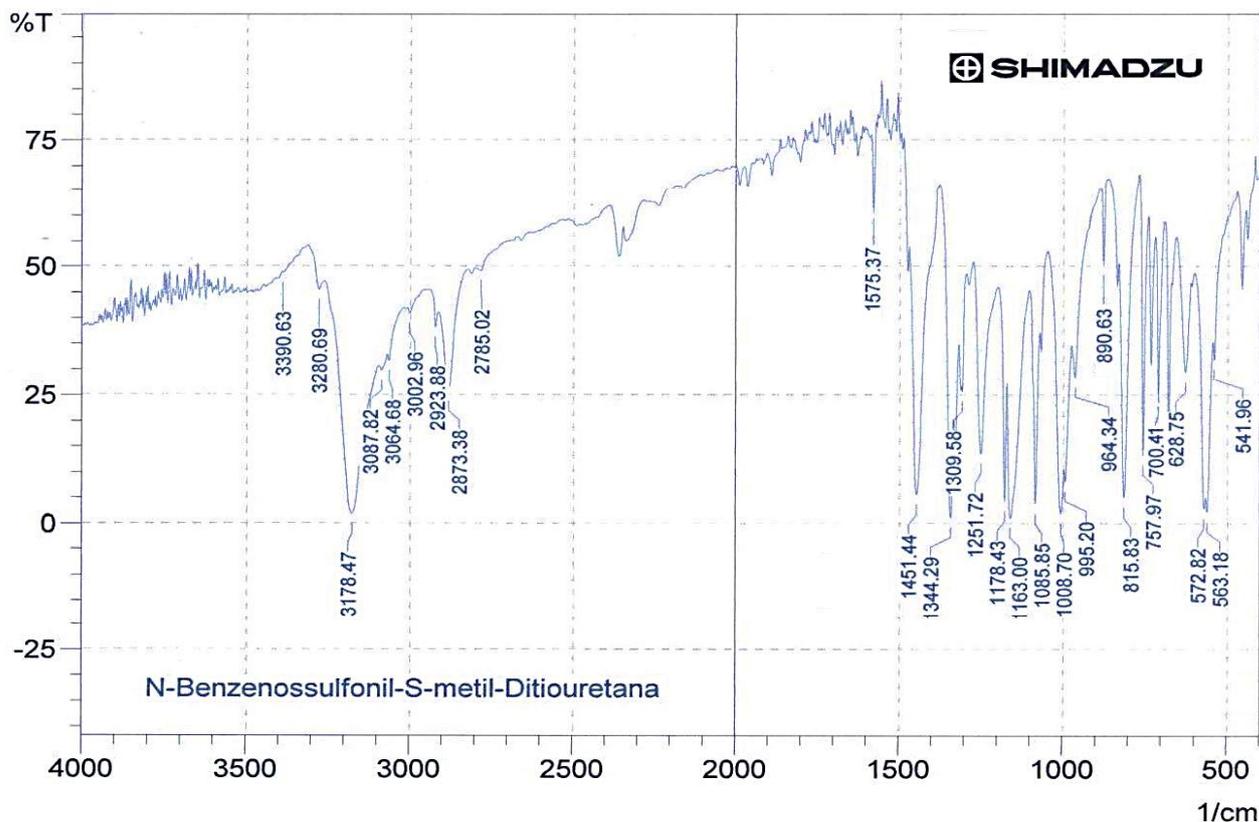


Figura 31: Espectro IV de N-benzenossulfonil-S-metil-ditiuretana (XII)

- 1) A presença do grupo N–H no espectro é confirmada pelo pico de absorção de intensidade forte que resulta da sua vibração de estiramento a  $3178.47\text{ cm}^{-1}$  de comprimento de onda.
- 2) A absorção que resulta em um pico de intensidade média a  $2873.38\text{ cm}^{-1}$  é referente a vibração de estiramento do grupo metílico ( $\text{CH}_3$ );
- 3) O grupo  $\text{SO}_2$  é confirmado pelas absorções a  $1008.70\text{ cm}^{-1}$  e  $1163.00\text{ cm}^{-1}$  correspondentes a vibrações de deformação simétrica no plano e pela absorção a  $1344.29\text{ cm}^{-1}$  referente a vibração de deformação assimétrica também no plano, estas absorções se apresentam sob forma de picos de intensidades fortes;
- 4) Os picos de absorção, de intensidades fortes, a  $1085.85\text{ cm}^{-1}$ ,  $1178.43\text{ cm}^{-1}$  e  $1251.72\text{ cm}^{-1}$  de comprimentos de onda fazem referências a vibrações de deformação no plano do grupo tiocarbonil ( $\text{C}=\text{S}$ );

- 5) As bandas das absorções de enxofre ligado ao carbono (C–S) a  $572.82\text{ cm}^{-1}$  e  $628.75\text{ cm}^{-1}$  de comprimentos de onda correspondem as vibrações de deformação C–S fora do plano e são de intensidades forte e média respectivamente;
- 6) A presença de um anel aromático (Ar–CH) monossustituído é confirmada por duas bandas de absorção, todas de intensidades médias, referentes a vibração de deformação fora do plano a comprimentos de ondas correspondentes a  $700.41\text{ cm}^{-1}$  e  $757.97\text{ cm}^{-1}$ .
- 7) A existência do anel aromático é também confirmada por dois picos de absorção (Ar–C=C), um de intensidade forte, a  $1451.44\text{ cm}^{-1}$  ocasionado pela sua vibração de deformação no plano e outro de intensidade fraca a  $1575.37\text{ cm}^{-1}$ . São ainda confirmados por dois picos de absorção (Ar – CH), de intensidades fracas, estimulados pelas frequências de vibração de estiramento a comprimentos de ondas equivalentes a  $3064.68\text{ cm}^{-1}$  e  $3087.82\text{ cm}^{-1}$ .

**Tabela 9:** Frequências de vibração teóricas e experimentais do composto XII

GRUPOS	FREQUÊNCIAS DE VIBRAÇÃO		DESIGNAÇÃO
	Tóricas ( $\text{cm}^{-1}$ )	Experimentais ( $\text{cm}^{-1}$ )	
CH <sub>3</sub>	2870 (m)	2873.38	$\nu_{\text{s CH}_3}$
Ar – CH	3080 – 3030	3064.68 e 3087.82	$\nu_{\text{CH}}$
Ar – C=C	1525 – 1450 e 1625 – 1575	1451.44 e 1575.37	$\nu_{\text{C=C}}$
Ar – CH	770 – 730 e 710 – 690	700.41 e 757.97	Monossustituição
SO <sub>2</sub>	1420 – 1300	1344.29	$\nu_{\text{as SO}_2}$ (forte)
	1200 – 1000	1163.00 e 1008.70	$\nu_{\text{s SO}_2}$ (forte)
N – H	3300 – 3250	3178.47	$\nu_{\text{N-H}}$
C=S	1275 – 1030	1085.85, 1178.43 e 1251.72	$\nu_{\text{C=S}}$ (forte)
C – S	710 – 570	572.82 e 628.75	Vib. de valência

## B. Análise do Espectro IV de N-Toluenossulfonil-S-Metil-Ditiuretana (XIII)

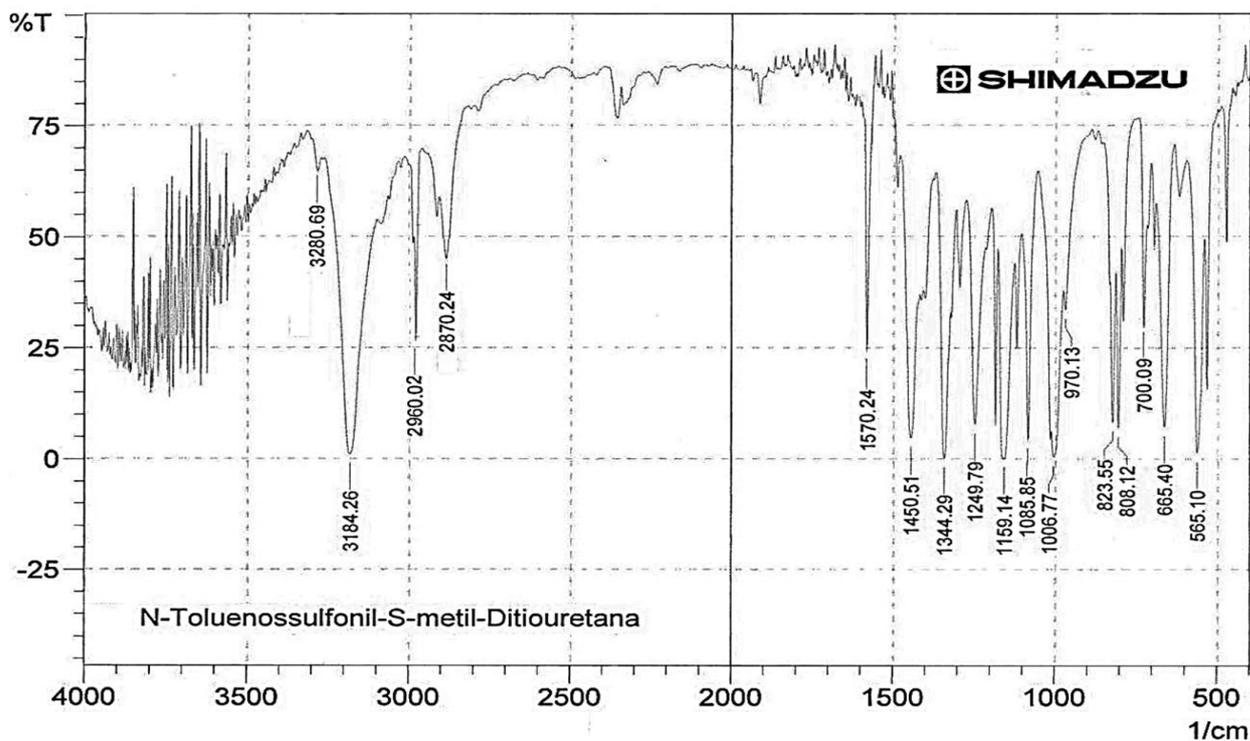


Figura 32: Espectro IV de N-toluenossulfonil-S-metil-ditiuretana (XIII)

- 1) A presença do grupo N–H no espectro é confirmada pela existência de um pico de absorção, de intensidade forte, a  $3184.26 \text{ cm}^{-1}$  de comprimento de onda originado pela sua vibração de estiramento;
- 2) Os picos das absorções moleculares a  $2870.24 \text{ cm}^{-1}$  (intensidade forte) e  $2960.02 \text{ cm}^{-1}$  (intensidade média) resultam das vibrações de estiramento simétrico e assimétrico do grupo metílico ( $\text{CH}_3$ ) respectivamente;
- 3) Os picos a  $1085.85 \text{ cm}^{-1}$  e  $1159.14 \text{ cm}^{-1}$  tanto quanto o pico a  $1344.29 \text{ cm}^{-1}$  são frequências características do grupo  $\text{SO}_2$  e resultam respectivamente das vibrações de deformação assimétrica e simétrica desta molécula no plano, não obstante, são todos eles de intensidades fortes;
- 4) A banda de absorção a  $1249.79 \text{ cm}^{-1}$ , de intensidade forte, resulta da vibração de deformação no plano do grupo tiocarbonil ( $\text{C}=\text{S}$ );
- 5) A banda de absorção a  $665.40 \text{ cm}^{-1}$  de comprimento de onda corresponde a vibração de deformação fora do plano do enxofre ligado ao carbono ( $\text{C}-\text{S}$ ) e é de intensidade forte;

- 6) A presença do anel aromático *p*-dissubstituído, no espectro, pode ser confirmada pela existência de uma banda originada pela vibração de deformação Ar–CH fora do plano a um comprimento de onda equivalente a  $823.55\text{ cm}^{-1}$ ;
- 7) A presença do anel aromático também pode ser confirmada por um pico de absorção a  $1450.51\text{ cm}^{-1}$  resultante da vibração de deformação Ar–C=C no plano e por um pico de absorção de intensidade forte a  $1570.24\text{ cm}^{-1}$  também resultante da vibração de deformação no plano.

**Tabela 10:** Frequências de vibração teóricas e experimentais do composto XIII

GRUPOS	FREQUÊNCIAS DE VIBRAÇÃO		DESIGNAÇÃO
	Tóricas ( $\text{cm}^{-1}$ )	Experimentais ( $\text{cm}^{-1}$ )	
CH <sub>3</sub>	2960 (i)	2960.02	$\nu_{\text{asCH}_3}$
	2870 (m)	2870.24	$\nu_{\text{sCH}_3}$
Ar – C=C	1525 – 1450 e 1625 – 1575	1450.51 e 1570.24	$\nu_{\text{C=C}}$
Ar – CH	860 – 780	808.12 e 823.55	<i>p</i> -dissubstituído
SO <sub>2</sub>	1420 – 1300	1344.29	$\nu_{\text{asSO}_2}$ (forte)
	1200 – 1000	1085.85 e 1159.14	$\nu_{\text{sSO}_2}$ (forte)
N – H	3300 – 3250	3184.26	$\nu_{\text{N-H}}$
C=S	1275 – 1030	1249.79	$\nu_{\text{C=S}}$ (forte)
C – S	710 – 570	665.40	Vib. de valência

### C. Análise do Espectro IV de N-(p-Cloro)-Benzenossulfonil-S-Metil-Ditiouretana (XIV)

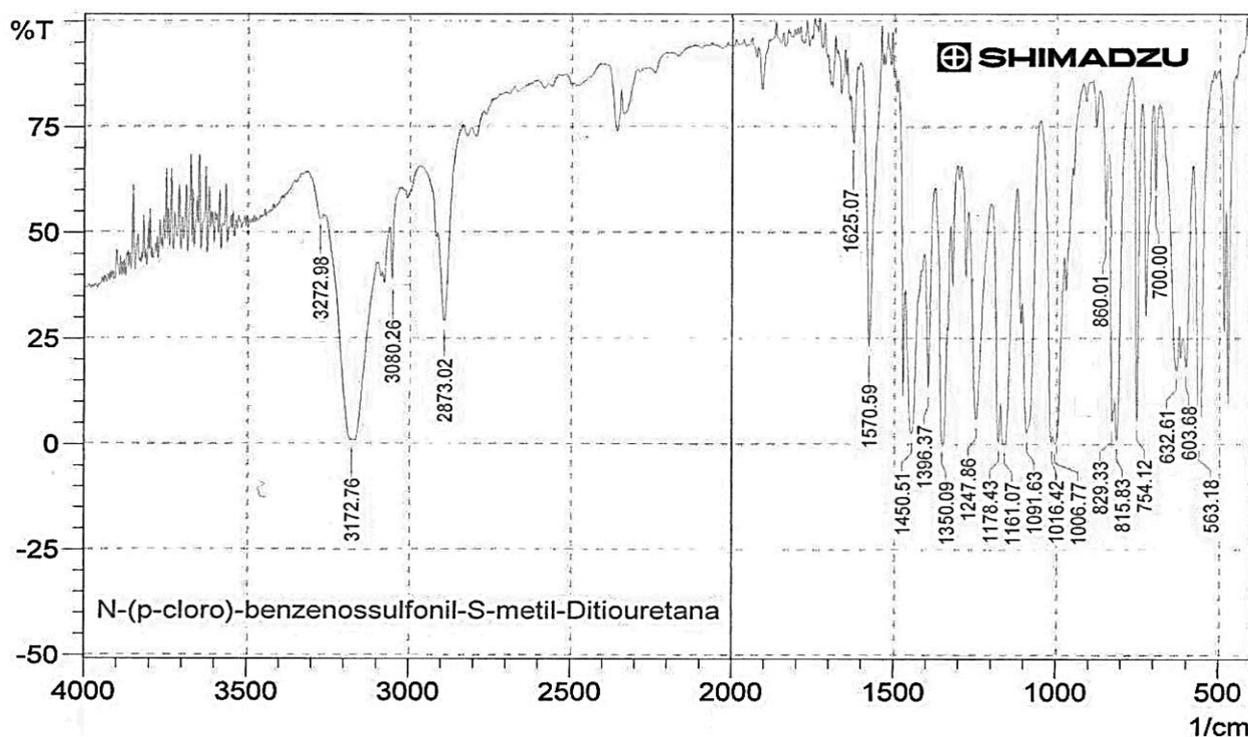


Figura 33: Espectro IV de N-(p-cloro)-benzenossulfonil-S-metil-ditiouretana (XIV)

- 1) O pico de absorção, de intensidade forte, a  $3172.76\text{ cm}^{-1}$  de comprimento de onda corresponde a frequência de vibração característica do grupo N–H. Este pico resulta da vibração de estiramento dessa mesma molécula;
- 2) O pico de absorção a  $2873.02\text{ cm}^{-1}$  de comprimento de onda é resultante da frequência de vibração de estiramento característica do grupo metílico ( $\text{CH}_3$ ), não obstante, se apresenta no espectro sob a forma de um pico de intensidade média;
- 3) Os picos de absorção nos comprimentos de ondas equivalentes a  $1006.77\text{ cm}^{-1}$ ,  $1016.42\text{ cm}^{-1}$  e  $1161.07\text{ cm}^{-1}$ , todos de intensidades fortes, correspondem a frequências de vibração de deformação simétrica da molécula de  $\text{SO}_2$ . Ainda no que concerne a mesma molécula, é evidente a  $1350.09\text{ cm}^{-1}$  de comprimento de onda, um pico de absorção também de intensidade forte, que se refere a uma frequência de vibração de estiramento assimétrico;
- 4) As bandas de absorção a  $1178.43\text{ cm}^{-1}$  e  $1247.86\text{ cm}^{-1}$ , ambas de intensidade forte, fazem referências a frequências de vibração de deformação C=S (tiocarbonil) no plano;

- 5) A  $603.68\text{ cm}^{-1}$  e a  $632.61\text{ cm}^{-1}$  de comprimentos de onda se confirmam picos de intensidades médias correspondentes a frequências vibração de deformação fora do plano características de enxofre ligado ao carbono (C–S);
- 6) A presença do anel aromático *p*-dissubstituído, no espectro, é confirmada por um pico a um comprimento de onda equivalente a  $860.01\text{ cm}^{-1}$ . Este pico é referente a frequência de vibração de deformação Ar–CH e apresenta uma intensidade fraca;
- 7) O anel aromático também pode ser confirmado por um sinal de intensidade fraca, a  $700.00\text{ cm}^{-1}$ , que resulta da frequência vibração de deformação Ar–CH fora do plano, e por três sinais, dos quais um se refere a frequência de vibração de estiramento Ar–C=C a  $3080.26\text{ cm}^{-1}$ , de intensidade fraca, e dois se referem a frequências de vibração de deformação no plano Ar–C=C a  $1450.51\text{ cm}^{-1}$  e a  $1570.59\text{ cm}^{-1}$  de comprimentos de onda, ambos de intensidades fortes.

Ainda no que se refere a elucidação da estrutura de N-(*p*-cloro)-benzenossulfonil-S-metil-ditiouretana importa salientar que o infravermelho não fornece informação sobre halogéneos directamente ligados ao anel aromático, deste modo, não se pode fazer referência a existência ou não de sinais de absorção de Cloro no espectro do composto analisado.

**Tabela 11:** Frequências de vibração teóricas e experimentais do composto XIV

GRUPOS	FREQUÊNCIAS DE VIBRAÇÃO		DESIGNAÇÃO
	Tóricas ( $\text{cm}^{-1}$ )	Experimentais ( $\text{cm}^{-1}$ )	
CH <sub>3</sub>	2870 (m)	2873.02	$\nu_{\text{sCH}_3}$
Ar – CH	3080 – 3030	3080.26	$\nu_{\text{CH}}$
Ar – C=C	1625 – 1575	1570.59	$\nu_{\text{C=C}}$
Ar – CH	860 – 780	860.01	<i>p</i> -dissubstituído
	900 – 650	700.00	$\delta_{\text{CH}}$ fora do plano
SO <sub>2</sub>	1420 – 1300	1350.09	$\nu_{\text{asSO}_2}$ (forte)
	1200 – 1000	1006.77, 1016.42 e 1161.07	$\nu_{\text{sSO}_2}$ (forte)
N – H	3300 – 3250	3172.76 e 3272.98	$\nu_{\text{N-H}}$
C=S	1275 – 1030	1178.43 e 1247.86	$\nu_{\text{C=S}}$ (forte)
C – S	710 – 570	603.68 e 632.61	Vib. de valência

## VII. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Neste trabalho, para além de um levantamento bibliográfico bem sucedido, foi possível sintetizar em duas etapas três derivados das ditiouretanas, nomeadamente N-benzenossulfonil-S-metil-ditiouretana, N-toluenossulfonil-S-metil-ditiouretana e N-(p-cloro)-benzenossulfonil-S-metil-ditiouretana introduzindo-se, para tal, o grupo  $\text{ArSO}_2$  na sua estrutura como forma de acrescer as suas actividades biológicas.

Pode-se confirmar as suas purezas com base na CCF pelo facto das suas cromatoplaças apresentarem manchas distintas para cada um dos três compostos e através dos valores relativamente estreitos dos seus pontos de fusão cujas diferenças entre as temperaturas do início e do final de fusão para cada um dos compostos são iguais a  $1^\circ\text{C}$ .

As análises estruturais das moléculas destes compostos foram feitas através da FTIR. Igualmente aos espectros IV calculados pelo programa ChemBioOffice 2010, os espectros experimentalmente obtidos apresentam bandas características na região de  $3200 - 2800 \text{ cm}^{-1}$  e  $1600 - 500 \text{ cm}^{-1}$ . Todavia, de forma preliminar, com base na atribuição de grupos característicos das N-Arilsulfonil-ditiouretanas às frequências de vibração nos espectros experimentais, se confirmou que os compostos sintetizados realmente se tratam dos que se pretendiam sintetizar. Note-se, porém, que uma corroboração exaustiva requer para além IV técnicas como UV, EM e RMN. De referir que o KBr usado praticamente não teve influência sobre os picos de absorção das amostras analisadas uma vez que a frequência de vibração do grupo O-H ocasiona uma banda de intensidade muito fraca na região correspondente a absorção desta molécula.

É relevante salientar que o método adoptado para a síntese das N-Arilsulfonil-ditiouretanas mostrou-se simples, rápido e eficaz pelo facto de ser de fácil manuseio, de se realizar em pouco tempo e de apresentar rendimentos relativamente bons.

Ressalte-se, contudo, que as ditiouretanas assim como os seus derivados são compostos com amplas e variadas aplicações seja na pecuária, agricultura, medicina, síntese ou em indústrias diversas, no entanto, recomenda-se:

- ❖ O estudo toxicológico dos compostos sintetizados;
- ❖ O estudo das propriedades químicas dos compostos sintetizados;
- ❖ A realização de testes de actividades herbicidas, fungicidas, bactericidas, anti-tumorais, anti-virais e anti-microbianos para a sua posterior aplicação nas respectivas áreas.

---

# **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

---

## VIII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Postado por Enciclopedia Treccani; *Ditioderivati*; disponível em: <<http://www.treccani.it/enciclopedia/ditioderivati/#ditiouretano-1>>; acesso no dia 9 de Agosto de 2011.
- [2] REIS, Ana Maria Melo Ventura; (1986); *Termodinâmica de Dialquilditiocarbamatos*, disponível em: [http://repositorio-aberto.up.pt/bitstream/10216/10293/3/2\\_td\\_01\\_p.pdf](http://repositorio-aberto.up.pt/bitstream/10216/10293/3/2_td_01_p.pdf)> acesso no dia 15 de Agosto de 2011.
- [3] LANDGRAFF, Ana Carolina Mafud; (2006); *Estrutura Cristalina e Molecular de Derivados de Ditiocarbamatos*, disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/75/75131/tde-15092006-163541/publico/AnaCarolinaMafudLandgraft.pdf>>, acesso no dia 15 de Agosto de 2011.
- [4] NABIPOUR, H.; (2011); *Synthesis of a new dithiocarbamate cobalt complex and its nanoparticles with the study of their biological properties*; disponível em: <<http://www.ijnd.ir/doc/2011-v1-i3/2011-V1-I3-6.pdf>>; acesso no dia 24 de Agosto de 2011.
- [5] HEARD, Peter J.; *Main Group Dithiocarbamate Complexes*; disponível em: <<http://epubs.glyndwr.ac.uk/chem/14/>>; acesso no dia 15 de Agosto de 2011
- [6] LUZZARDI, Ronei de Almeida Douglas Gilberto Ceciliano; *Controle Químico*; disponível em: <<http://www.ebah.com.br/content/ABAAA4McAJ/control-quimico>>, acesso no dia 15 de Agosto de 2011
- [7] DE SOUSA, Marilena Vasconcelos; (2006); *Resíduos Agrotóxicos Ditiocarbamatos e Organofosforados em Alimentos Consumidos no Restourante Universitário-UnB: Avaliação da Exposição Humana*, disponível em: <[http://repositorio.bce.unb.br/bitstream/10482/5244/1/2006\\_Marilena%20Vasconcelos%20Ode%20Souza.pdf](http://repositorio.bce.unb.br/bitstream/10482/5244/1/2006_Marilena%20Vasconcelos%20Ode%20Souza.pdf)>, acesso no dia 15 de Agosto de 2011

- [8] DA SILVA, Rita de Cássia; (2006); *Preparação e Aplicação de Eléctrodos de Pasta de Carbono Modificados com Ditiocarbamatos para Análise de Fármacos*; disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/75/75132/tde-12042007-100734/publico/RitadeCassiadaSilva.pdf>>, acesso no dia 8 de Agosto de 2011.
- [9] Anónimo 1; *Carbamatos Especiales*; disponível em: <<http://www.newbury.com.ar/Boletines%20Tecnicos/Biocidas/newcarb%20100-200.pdf>>; acesso no dia 22 de Agosto de 2011.
- [10] NAYAKA, S. K.; CHOPRA, H. K.; PANESARB, P. S.; *Synthesis and Molecular Field Similarity Study for P53 Inhibitory Activity of Thiazol-2-yl Dithiocarbamate esters*; disponível em: <<http://www.ijrpsonline.com/files/RS053.pdf>>; acesso no dia 24 de Agosto de 2011.
- [11] LI, Qin; *Photopolymerization and Characterization of Thiol-enes And Thiouretanes*; disponível em: <[http://books.google.co.mz/books?id=MUY5\\_pZUbrgC&pg=PA9&lpg=PA9&dq=Dithiourethane&source=bl&ots=iiDVhMfc-k&sig=bNW6UkGS9o3B8ww\\_fHRoFo2JhS0&hl=pt-PT&ei=o58\\_TsDcB46G-wb64oC8Ag&sa=X&oi=book\\_result&ct=result&resnum=6&ved=0CEIQ6AEwBQ#v=onepage&q=Dithiourethane&f=false](http://books.google.co.mz/books?id=MUY5_pZUbrgC&pg=PA9&lpg=PA9&dq=Dithiourethane&source=bl&ots=iiDVhMfc-k&sig=bNW6UkGS9o3B8ww_fHRoFo2JhS0&hl=pt-PT&ei=o58_TsDcB46G-wb64oC8Ag&sa=X&oi=book_result&ct=result&resnum=6&ved=0CEIQ6AEwBQ#v=onepage&q=Dithiourethane&f=false)>, acesso no dia 9 de Agosto de 2011
- [12] DA SILVA, Rita de Cássia; *Preparação e Aplicação de Eléctrodos de Pasta de Carbono Modificados com Ditiocarbamatos para Análise de Fármacos*; disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/75/75132/tde-12042007-100734/publico/RitadeCassiadaSilva.pdf>>, acesso no dia 10 de Agosto de 2011.
- [13] MOLDOVEANU, Şerban; *Pyrolysis of Organic Molecules: Applications to Health and Environmental Issues*; disponível em: <[http://books.google.co.mz/books?id=lg2r9BDIbM8C&pg=PA630&dq=%22dithiourethanes%22&hl=pt-PT&ei=eilSTovHGceD-wbG2fzVBg&sa=X&oi=book\\_result&ct=result&resnum=1&ved=0CCsQ6AEwADgU#v=onepage&q=%22dithiourethanes%22&f=true](http://books.google.co.mz/books?id=lg2r9BDIbM8C&pg=PA630&dq=%22dithiourethanes%22&hl=pt-PT&ei=eilSTovHGceD-wbG2fzVBg&sa=X&oi=book_result&ct=result&resnum=1&ved=0CCsQ6AEwADgU#v=onepage&q=%22dithiourethanes%22&f=true)>; acesso no dia 22 de Agosto de 2011.

- [14] RODRIGUES, Manuela Jorge Estevinho; (2003); *Derivatização de Sulfonamidas e 8-Aminoquinolinas como Possível Alternativa Terapêutica no Combate à Malária*; disponível em: <<http://www.fc.up.pt/gisocb/pdfs/TeseManuelaRodrigues.pdf>>; acesso no dia 30 de Agosto de 2011.
- [15] NARDELLI, Rudiard; *Quimioterápicos*; (2008); disponível em: <<http://ynardelli.wordpress.com/2008/05/15/quimioterapicos-2/>>; acesso no dia 30 de Agosto de 2011.
- [16] CORREIA, Daniela Matilde Marques; (2008); *Análise de Sulfonamidas no Mel: Validação e Optimização de um Método de HPLC-Fluorescência*; disponível em:<<http://bibliotecadigital.ipb.pt/bitstream/10198/1000/1/An%C3%A1lise%20de%20Sulfonamidas%20no%20Mel%20-%20Tese.pdf>>; acesso no dia 30 de Agosto de 2011.
- [17] AUTO, Helvio José De Farias; CONSTANT, André B. L. *e tal*; *Antibióticos e Quimioterápicos*; disponível em: <[http://books.google.co.mz/books?id=vxc5-bKtwNEC&pg=PA207&lpg=PA207&dq=benzenosulfonamida&source=bl&ots=TFEFzFwpAW&sig=kgfdMVCNlh0q8Pk3bdV4-4Opicw&hl=pt-PT&ei=F6NcToPzEIri4QTe1P06&sa=X&oi=book\\_result&ct=result&resnum=8&ved=0CEkQ6AEwBzge#v=onepage&q&f=false](http://books.google.co.mz/books?id=vxc5-bKtwNEC&pg=PA207&lpg=PA207&dq=benzenosulfonamida&source=bl&ots=TFEFzFwpAW&sig=kgfdMVCNlh0q8Pk3bdV4-4Opicw&hl=pt-PT&ei=F6NcToPzEIri4QTe1P06&sa=X&oi=book_result&ct=result&resnum=8&ved=0CEkQ6AEwBzge#v=onepage&q&f=false)>; acesso no dia 30 de Agosto de 2011.
- [18] FOGUEL, Aline Feltrin; CALDERINI, Marielle Seelig; (2010); ARISTAQUE, Mictielhe Fernanda; *Quimioterápicos*; disponível em: <<https://ebah-files.s3.amazonaws.com/ABAAABd0QAD?Expires=1314694118&AWSAccessKeyId=AKIAIII5BVM6PM2O7MPA&Signature=%2F51RINvcwVEgq9mVC0gETclBxB4%3D>>; acesso no dia 30 de Agosto de 2011.
- [19] DOS SANTOS, Paloma Nascimento *et al*; (2011); *Otimização e Validação de Método Multirresíduo para Determinação de Sulfonamidas em Camarão Cultivado por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com Detecção por UV*; disponível em: <<http://quimicanova.sbgq.org.br/qn/No%20Prelo/NT/NT10778.pdf>>; acesso no dia 30 de Agosto de 2011.

- [20] DOS SANTOS, Paloma Nascimento; (2009); *Validação de Metodologias Para Determinação de Antimicrobianos em Pescado Por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência*; disponível em: <<http://www.pgq.ufrpe.br/arquivos/dissert/paloma.pdf>>; acesso no dia 30 de Agosto de 2011.
- [21] Anónimo 2; *Sulfonamide Class, Antibiotics*; disponível em:<<http://chemicaland21.com/info/SULFONAMIDE%20CLASS%20ANTIBIOTICS.htm>>; acesso no dia 9 de Agosto de 2011.
- [22] VOGEL, Arthur I. (1956).*Qualitative Organic Analysis*; Third Edition; Longman Group UK Limited; London; pp. 122-123.
- [23] CASON, James; RAPOORT, Henry (1970); *Laboratory Text In Organic Chemistry*; Third Edition; Prentice-Hall, INC.; New Jersey; pp. 8-11.
- [24] BONNER, William A., CASTRO, Albert J. (1989); *Química Organica Basica*, Editorial Alhambra; Madrid; pp.41
- [25] VOGEL, Arthur Israel. (1989); *Organic Chemistry – Laboratory Techniques*; Fifth Edition; Longman Scientific & Technical; New York; pp. 131-136
- [26] ALEXANDRE, Bruno Magalhães; *Recristalização*; disponível em: <http://www.coladaweb.com/quimica/quimica-organica/recristalizacao>; acesso no dia 23 de Setembro de 2011.
- [27] BECKER, Heinz; BERGER, Werner; et al. (1975); *Química Orgânica Experimental*; 5<sup>a</sup> Edição; Fundação Couleste Gulbenkian; Lisboa; pp. 81-82, 108-109.
- [28] OHWEILER, Otto Alcides (1982); *Química Analítica Quantitativa*; Livros Técnicos e Científicos Editora; 3<sup>a</sup> Edição; Volume 1; Rio de Janeiro; pp. 227.
- [29] GONÇALVES, Maria de Lurdes Salder Simiões (2001); *Métodos Instrumentais Para Análises de soluções – Análise Quantitativa*; 4<sup>a</sup> Edição; Fundação Couleste Gulbenkian; Lisboa; pp. 720

- [30] VOGEL. (2002); *Análise Química Qualitativa*; 6ª Edição; LTC Editora; Rio de Janeiro; pp. 138.
- [31] ALLINGER, NORMAN L. *et al* (1991); *Química Orgânica*; 2ª Edição; Editorial Reverté, S.A.; Barcelona; pp. 287
- [32] McMURRY, John. (2006); *Química Orgânica*; Volume 1; 6ª Edição; Pioneira Thomson Learning; São Paulo; pp. 389, 484.
- [33] SKOOG, Douglas A.; WEST, D.M.; HOLLER, F.J.; CROUCH, S.R.; (2006); *Fundamentos de Química Analítica*; 8ª edição; Editora Thomson Learning; São Paulo; pp. 678 e 680.
- [34] SILVERSTEIN, Robert Milton; *et al.*(2006); *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*; 7ª Edição; TLC Editora; pp. 70.
- [35] BARBETTA, Clarissa Magalhães; MAGINI, Máira Rodrigues; *Espectros Electromagnéticos na Região do Infravermelho: Utilização na Caracterização de Novos Materiais*; disponível em: <[http://www.inicepg.univap.br/cd/INIC\\_2006/inic/inic/07/INIC0000338ok.pdf](http://www.inicepg.univap.br/cd/INIC_2006/inic/inic/07/INIC0000338ok.pdf)>; acesso no dia 18 de Outubro de 2011
- [36] SOLOMONS, T. W. Graham; FRYHLE, Craig B. (2006); *Química Orgânica I*; Volume 1; 8ª Edição; LTC Editora; Rio de Janeiro; pp. 75-76.
- [37] SKOOG, Douglas A.; HOLLER, F. James; NIEMAN, Timothy A.; (2002); *Princípios de Análise Instrumental*; 5ª edição; Editora Bookman; Porto Alegre; pp. 366.
- [38] CASTAÑEDO, Nilo (2012); *Utilización de las Técnicas Espectroscópicas en la Dilucidación de Estructuras de Compuestos Orgánicos*; 1ª Edição; Editorial Feijóo; Santa Clara – Cuba; pp. 7 – 21.
- [39] PRETSH, Ernö; BÜHLMANN, Philippe; BADERTSCHER, Martin; (2012); *Structure Determination Of Organic Compounds – Tables Of Spectral Data*; 4<sup>th</sup> Completely Revised Edition; Editora Springer; Heidelberg – Berlim; pp. 304-308

---

# **GLOSSÁRIO**

---

## IX. GLOSSÁRIO

### A

**Acaricida:** capacidade de destruição de artrópodes pequenos que se desenvolvem nos mais diversos meios, havendo espécies que vivem na farinha, no queijo ou em outras substâncias alimentícias.

**Acção biocida:** acção conservante de algumas substâncias que impedem o ataque de fungos e bactérias a todo tipo de material orgânico, como papel, madeira, tecidos, etc.

**Actividade anti-p53:** acção que inibe a mutação no gene p53 (p53 é uma proteína citoplasmática, sintetizada pela própria célula. As mutações somáticas no gene supressor tumoral p53 são encontradas em aproximadamente 50% de todos os tumores humanos, fazendo dele o gene mais comumente alterado. As mutações no gene p53 ocorrem em mais de 50 tipos diferentes de tumores, incluindo os de bexiga, cérebro, mamas, cérvix, cólon, esófago, laringe, fígado, pulmão, ovário, pâncreas, próstata, pele, estômago e tiróide. As mutações deste gene são encontradas em cerca de 40% dos cancros da mama, 50% dos cancros do pulmão e 70% dos cancros colorrectais).

**Anticolinérgicos:** são alucinógenos, perturbadores do sistema nervoso central. Os anticolinérgicos podem ser naturais ou sintéticos, eles produzem alucinações e delírios. Os anticolinérgicos actuam inibindo as acções da acetilcolina (que é um neurotransmissor encontrado no sistema nervoso central e periférico), bloqueando os receptores colinérgicos do tipo muscarínico nos gânglios da base.

**Apoptose:** é um tipo de morte celular que possui importante papel durante o processo de diferenciação, crescimento e desenvolvimento dos tecidos adultos normais e patológicos. Isto de certa forma requer uma cascata de fenómenos bioquímicos e moleculares que acabam por proporcionar um fenótipo celular bastante peculiar.

**Arteriosclerose:** é uma doença crónica, de desenvolvimento lento e progressivo. Caracterizada pela falta de flexibilidade das artérias (veias de grande calibre que levam o sangue do coração aos órgãos) resultante do espessamento e endurecimento das paredes em determinadas zonas do corpo.

## **B**

**Bacteriostático:** Substância produzida por seres vivos, ou por via de síntese, capaz de impedir o crescimento ou multiplicação bacteriana.

## **D**

**Doenças neurodegenerativas:** são doenças em que ocorre a destruição progressiva e irreversível de neurónios, as células responsáveis pelas funções do Sistema Nervoso. Quando isso acontece, dependendo da doença, gradativamente o paciente perde suas funções motoras, fisiológicas e/ou sua capacidade cognitiva.

## **E**

**Esclerose lateral amiotrófica:** é uma doença nervosa grave e rara, também denominada doença de Charcot. Esta afecção caracteriza-se pela destruição progressiva dos neurónios motores, que controlam a actividade dos músculos envolvidos nos movimentos voluntários e involuntários (actividade reflexa).

## **F**

**Fungitóxica:** substância tóxica para fungos impedindo que estes (fungos) parasitem outro organismo.

**Fitotoxidez:** efeito tóxico sobre plantas.

**fitopatógenos:** denomina-se fitopatógenos a um organismo, em general microrganismo, que causa doenças das plantas doenças nas plantas por médio de distúrbios no metabolismo celular causado pela secreção de enzimas, toxinas, fitoreguladores e outras substâncias e, ademais, pela absorção de nutrientes da célula para seu próprio crescimento.

## O

**Osteoartrite** artrose: é uma doença que afecta articulações como as ancas, os joelhos e a coluna. Também é conhecida como artrite degenerativa. A osteoartrite ocorre quando a cartilagem da articulação fica danificada e gasta, causando rigidez, dores e perda de movimentos na articulação afectada.

## P

**Proteínas séricas:** são proteínas plasmáticas que servem para manter a pressão osmótica coloidal do plasma e transportar grandes aniões orgânicos

## T

**Tuberculostáticos:** substâncias ou medicamentos usados no tratamento da tuberculose.

---

**ANEXOS**

---

## X. ANEXO

### 1. Tabela de Espectroscopia IV dos Principais Sinais dos Compostos Sintetizados <sup>[38], [39]</sup>

**Tabela 12:** Frequências de vibração teóricas dos principais sinais dos grupos dos compostos sintetizados no espectro IV

	GRUPOS	FREQUÊNCIAS DE VIBRAÇÃO (cm <sup>-1</sup> )	DESIGNAÇÃO
Alquila	CH <sub>3</sub>	2960 (i)	ν <sub>as</sub> CH <sub>3</sub>
		2870 (m)	ν <sub>s</sub> CH <sub>3</sub>
		1460 (m)	δ <sub>as</sub> CH <sub>3</sub>
		1380 (m)	δ <sub>s</sub> CH <sub>3</sub>
Aromático	Ar – CH	3080 – 3030	ν <sub>CH</sub>
	Ar – C=C	1625 – 1575	ν <sub>C=C</sub>
		1525 – 1450	ν <sub>C=C</sub>
	Ar – CH	770 – 730 e 710 – 690	mono-
		860 – 780	p-di-
900 – 650		δ <sub>CH</sub> fora do plano	
Sulfonas	SO <sub>2</sub>	1420 – 1300	ν <sub>as</sub> SO <sub>2</sub> (forte)
		1200 – 1000	ν <sub>s</sub> SO <sub>2</sub> (forte)
		1365 – 1315	R – SO <sub>2</sub> – N
		1180 – 1150	-----
	S – N	910 – 900	ν <sub>S-N</sub>
	N – H	3300 – 3250	ν <sub>N-H</sub>
~ 1570		δ <sub>N-H</sub>	
TC*	C=S	1275 – 1030	ν <sub>C=S</sub> (forte)
		1210 – 1080	ν <sub>C=S</sub> (tioéster)
	C – S	710 – 570	Vib. de valência