

**UFRRJ**

**INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**DISSERTAÇÃO**

**Síntese e Avaliação da Atividade Anticorrosiva de  
Tiossemicarbazidas e Sais Mesoiónicos da Classe 1,3,4-  
tiadiazólio-2-aminidas**

**Danilo Sousa Pereira**

**2014**



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO**  
**INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**SÍNTESE E AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE ANTICORROSIVA DE**  
**TIOSSEMICARBAZIDAS E SAIS MESOIÔNICOS DA CLASSE 1,3,4-**  
**TIADIAZÓLIO-2-AMINIDAS**

**DANILO SOUSA PEREIRA**

*Sob orientação da Professora*

Dra. Aurea Echevarria Aznar Neves Lima

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciências**, no curso de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração Química Orgânica.

Seropédica, RJ  
Fevereiro de 2014

547

P436s

T

Pereira, Danilo Sousa, 1990-.  
Síntese e avaliação da atividade anticorrosiva de tiossemicarbazidas e sais mesoiônicos da classe 1,3,4-tiadiazólio-2-aminidas / Danilo Sousa Pereira. - 2014.  
132 f.: il.

Orientador: Aurea Echevarria  
Aznar Neves Lima.

Dissertação (mestrado) -  
Universidade Federal Rural do Rio  
de Janeiro, Curso de Pós-Graduação  
em Química.

Bibliografia: f. 66-70.

1. Síntese orgânica - Teses. 2. Compostos orgânicos - Inibidores - Teses. 3. Moléculas - Modelos - Teses. 4. Espectroscopia de impedância - Teses. I. Lima, Aurea Echevarria Aznar Neves, 1950- II. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Curso de Pós-Graduação em Química. III. Título.

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DANILO SOUSA PEREIRA

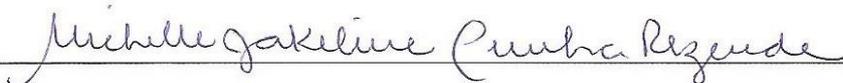
Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciências,  
no curso de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração Síntese Orgânica.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 25/02/2014



---

Dr<sup>a</sup> Aurea Echevarria Aznar Neves Lima (Departamento de Química - UFRRJ) – Orientadora



---

Dr<sup>a</sup> Michelle Jakeline Cunha Rezende (Instituto de Química – UFRJ)



---

Dr Glauco Favilla Bauerfeldt (Departamento de Química - UFRRJ)

*À memória de minha eterna amiga Roberta Franca Guimarães, que sempre esteve ao meu lado. Sentirei saudades em todo o tempo.*

## AGRADECIMENTOS

À Deus, que tem transformado o meu deserto em um jardim secreto.

Aos meus pais pelo amor incondicional, incentivos e cuidado. Eu sempre os amarei.

Às minhas lindas irmãs Danielle e Diana.

Agradeço à minha avó Zenira Vieira pelo companheirismo.

Ao meu sobrinho Vinícius Barbosa.

À Professora Aurea Echevarria pela orientação, educação e amizade.

Agradeço à Carla Goulart e Camilla dos Reis pela amizade e auxílio na vida acadêmica.

Ao meu amigo Ronaldo Amaral.

Aos meus amigos do grupo de pesquisa NUSQUIMED.

À todos os colegas discentes da Pós Graduação em Química da UFRRJ.

À coordenação e aos professores do curso de Pós-Graduação.

À UFRRJ, pela oportunidade e qualidade de ensino.

## RESUMO

PEREIRA, Danilo Sousa. **Síntese e avaliação da atividade anticorrosiva de tiossemicarbazidas e sais mesoiônicos da classe 1,3,4-tiadiazólio-2-aminidas**. 2014. 132p Dissertação (Mestrado em Ciências, Química Orgânica). Instituto de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2014.

Neste trabalho de pesquisa foram sintetizadas seis (6) tiossemicarbazidas e cinco (5) cloridratos mesoiônicos pertencentes à classe 1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminidas, dos quais dois (2) estão sendo relatados pela primeira vez. As tiossemicarbazidas foram sintetizadas via três (3) metodologias diferentes: agitação com escala de temperatura (Metodologia A); irradiação de micro-ondas (Metodologia B); e reação sólido-líquido (Metodologia C). Os sais mesoiônicos também foram sintetizados via metodologias diferentes, sendo a primeira em refluxo na presença de 1,4-dioxano como solvente, a partir dos cloretos de ácido cinâmico e tiossemicarbazidas  $N_1, N_4$ -substituídas (Metodologia A) e, a segunda via irradiação de micro-ondas na presença de cloreto de tionila, a partir de aldeídos cinâmicos e tiossemicarbazidas  $N_1, N_4$ -substituídas (Metodologia B). Os compostos foram obtidos em alto grau de pureza e em rendimentos satisfatórios, variando entre 65 % e 92% para as tiossemicarbazidas e, entre 54 % e 99% para os sais mesoiônicos. Todos os compostos foram caracterizados através de técnicas espectroscópicas. As estruturas dos compostos sintetizados foram investigadas, utilizando o programa SPARTAN-PRO no método semi-empírico, a fim de obter informações sobre as propriedades estruturais e eletrônicas que pudessem contribuir para a previsão sobre a eficiência de inibição da corrosão. Os sais mesoiônicos apresentaram os menores valores da diferença entre os níveis de energias dos orbitais de fronteira (HOMO e LUMO) indicando que esses compostos poderiam ser mais eficientes na inibição da corrosão quando comparados à *di-orto*-toluiliouréia. Todos os compostos sintetizados foram avaliados experimentalmente frente à corrosão de aço carbono AISI 1020 em 1M de HCl. Os resultados mostraram, de forma geral, percentuais significativos de inibição da corrosão, com destaque para o sal mesoiônico contendo o grupo metoxila na porção cinâmica da molécula, que alcançou os índices de 77 % e 94% nas técnicas Espectroscopia de Impedância Eletroquímica e Polarização Potenciodinâmica, respectivamente. De forma geral, as metodologias utilizadas para avaliação experimental da atividade anticorrosiva e a técnica de modelagem molecular apresentaram correlação nos resultados.

**Palavras-chave:** inibidores orgânicos de corrosão, tiossemicarbazidas, cloridratos mesoiônicos, Modelagem Molecular, Polarização Potenciodinâmica, Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.

## ABSTRACT

PEREIRA, Danilo Sousa. **Synthesis and evaluation of thiosemicarbazides and 1,3,4-thiadiazolium-2-phenylamine hydrochloride as corrosion inhibitors.** 2014. 132p. Dissertation (Master of Science, Organic Chemistry). Instituto de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2014.

Six (6) thiosemicarbazides and five (5) 1,3,4-thiadiazolium-2-phenylamine hydrochloride were synthesized for this dissertation; two (2) of them are being reported for the first time. Thiosemicarbazides were synthesized via three (3) different methodologies: stirring with temperature variation (Method A), microwave irradiation (Method B), and solid-solid reaction (Method C). Mesoionic salts were also synthesized by different methods; firstly, under reflux in the presence of 1,4-dioxane as solvent, from cinnamic acid chlorides and  $N_1, N_4$ -substituted thiosemicarbazides (Method A). And secondly, using microwave irradiation in the presence of thionyl chloride, from cinnamic aldehyde and  $N_1, N_4$ -substituted thiosemicarbazides (Method B). The compounds were obtained in high purity and satisfactory yields: between 65% and 92% for thiosemicarbazides, and between 54% and 99% for mesoionic salts. All compounds were characterized by spectroscopic techniques. In order to obtain information on the structural and electronic properties that could contribute to the prediction of corrosion inhibition efficiency, the structures of the synthesized compounds were investigated using SPARTAN-PRO program in semi-empirical method. Mesoionic salts showed the lowest values for the difference between energy levels of the frontier orbitals (HOMO and LUMO), which indicates that these compounds could be more effective in inhibiting corrosion than *ortho*-tolylthiourea. All synthesized compounds were experimentally evaluated against the corrosion of AISI 1020 carbon steel in HCl 1 M. The results generally showed significant percentages of corrosion inhibition; specially, for the mesoionic salt that contains the methoxy group in the cinnamic portion of the molecule, which reached levels of 77% and 94% in the technical Electrochemical Impedance Spectroscopy and Potentiodynamic Polarization, respectively. In general, the methodologies used for experimental evaluation of corrosion activity and the technique of molecular modeling gave correlated results.

**Key words:** Organic corrosion inhibitors, thiosemicarbazides, mesoionic hydrochloride, Molecular Modeling, Potentiodynamic Polarization, Electrochemical Impedance Spectroscopy.

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Classes de tiossemicarbazidas substituídas e métodos de preparação (Adaptada de KATRITZKY et al, 2006). .....	8
<b>Tabela 2:</b> Rendimentos e pontos de fusão das tiouréias <i>p</i> -fenil-substituídas obtidas. ....	31
<b>Tabela 3:</b> Principais absorções na região do IV para as tiouréias <i>p</i> -fenil-substituídas. ....	32
<b>Tabela 4:</b> Deslocamentos químicos ( $\delta$ ) para as tiouréias <i>p</i> -fenil-substituídas nos espectros de RMN de $^1\text{H}$ obtidos em DMSO- $\text{d}_6$ . ....	33
<b>Tabela 5:</b> Deslocamentos químicos ( $\delta$ ) para as tiouréias <i>p</i> -fenil-substituídas nos espectros de RMN de $^{13}\text{C}$ obtidos em DMSO- $\text{d}_6$ . ....	33
<b>Tabela 6:</b> Rendimentos dos isotiocianatos <i>p</i> -fenil-substituídos obtidos. ....	34
<b>Tabela 7:</b> Rendimentos obtidos através das metodologias A, B e C, e pontos de fusão para as tiossemicarbazidas sintetizadas. ....	35
<b>Tabela 8:</b> Principais absorções na região do IV para as tiossemicarbazidas obtidas.....	36
<b>Tabela 9:</b> Deslocamentos químicos de RMN $^1\text{H}$ para as tiossemicarbazidas $N_4$ -substituídas. ....	37
<b>Tabela 10:</b> Deslocamentos químicos de RMN $^1\text{H}$ para as tiossemicarbazidas $N_1, N_4$ -substituídas. ....	37
<b>Tabela 11:</b> Deslocamentos químicos de RMN $^{13}\text{C}$ para as tiossemicarbazidas $N_4$ -substituídas... ..	38
<b>Tabela 12:</b> Deslocamentos químicos de RMN $^{13}\text{C}$ para as tiossemicarbazidas $N_1, N_4$ -substituídas. ....	38
<b>Tabela 13:</b> Rendimentos e pontos de fusão dos sais mesoiônicos obtidos.....	40
<b>Tabela 14:</b> Valores de energias dos orbitais moleculares de fronteira HOMO e LUMO calculados para as tiossemicarbazidas e os sais mesoiônicos sintetizados.....	43
<b>Tabela 15:</b> Valores dos coeficientes dos orbitais atômicos do HOMO obtidos nos cálculos realizados para o cloridrato mesoiônicos <b>16</b> .....	45
<b>Tabela 16:</b> Valores dos coeficientes dos orbitais atômicos do HOMO obtidos nos cálculos realizados para o cloridrato mesoiônicos <b>17</b> .....	46
<b>Tabela 17:</b> Valores dos coeficientes dos orbitais atômicos do HOMO obtidos nos cálculos realizados para o cloridrato mesoiônicos <b>18</b> .....	47
<b>Tabela 18:</b> Valores dos coeficientes dos orbitais atômicos do HOMO obtidos nos cálculos realizados para o cloridrato mesoiônicos <b>19</b> .....	48
<b>Tabela 19:</b> Valores dos coeficientes dos orbitais atômicos do HOMO obtidos nos cálculos realizados para o cloridrato mesoiônico <b>20</b> .....	49
<b>Tabela 20:</b> Parâmetros eletroquímicos obtidos nos ensaios de polarização potenciodinâmica, na ausência e na presença das tiossemicarbazidas sintetizadas ( <b>7-12</b> ).....	54
<b>Tabela 21:</b> Parâmetros eletroquímicos obtidos nos ensaios de polarização potenciodinâmica, na ausência e na presença dos cloretos mesoiônicos sintetizados ( <b>16-20</b> ).....	55
<b>Tabela 22:</b> Dados de impedância eletroquímica para o aço carbono em HCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência e presença das tiossemicarbazidas $N_4$ -substituídas ( <b>7-9</b> ).....	60
<b>Tabela 23:</b> Valores de variação de energia livre ( $\Delta G_{\text{ads}}$ ) e $K_{\text{ads}}$ ( $\text{L mol}^{-1}$ ) e $\theta$ para os compostos sintetizados e avaliados. ....	61
<b>Tabela 24:</b> Dados de impedância eletroquímica para o aço carbono em HCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência e presença das tiossemicarbazidas $N_1, N_4$ -disubstituídas ( <b>10-12</b> ).....	62
<b>Tabela 25:</b> Dados de impedância eletroquímica para o aço carbono em HCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência e presença dos cloridratos mesoiônicos ( <b>16-20</b> ).....	64

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Mecanismo eletroquímico da corrosão em diferentes meios (adaptado de Moura, 2009).....	2
<b>Figura 2:</b> Exemplo de um processo de corrosão química (adaptado de Moura, 2009).....	2
<b>Figura 3:</b> Estruturas das tiossemicarbazonas e semicarbazonas avaliadas como inibidores da corrosão de aço carbono AISI 1020 em solução 1 M de HCl (GOULART, 2013).....	4
<b>Figura 4:</b> Estruturas dos derivados triazólicos avaliados como inibidores de corrosão através de técnicas eletroquímicas (ABD-ELAAL et al., 2013).....	4
<b>Figura 5:</b> Exemplo de tipos de adsorção entre o inibidor e a superfície metálica: (A) adsorção física e (B) adsorção química (Adaptado de Noor, 2005). ....	5
<b>Figura 6:</b> Estrutura genérica para as tiossemicarbazidas.....	5
<b>Figura 7:</b> Exemplo de preparação de tiossemicarbazidas a partir de isotiocianatos e hidrazinas(HUANG et al., 2010). ....	6
<b>Figura 8:</b> Exemplo de redução de tiossemicarbazonas para a obtenção de tiossemicarbazidas(THANIGAIMALAI et al., 2011). ....	6
<b>Figura 9:</b> Exemplo de síntese de tiossemicarbazida partindo de hidrazinas e derivado do ácido tiocarbâmico(BOGDANOWICZ et al., 2012). ....	7
<b>Figura 10:</b> Reação de obtenção de tiossemicarbazida a partir de ciano hidrazinas e sulfeto de hidrogênio (KATRITZKY et al., 2006). ....	7
<b>Figura 11:</b> Exemplo geral de reação para o método envolvendo aminas, hidrazinas e compostos tiocarbônicos(KATRITZKY et al., 2006). ....	7
<b>Figura 12:</b> Estruturas das tiossemicarbazidas avaliadas como inibidores de corrosão em meio ácido (KHULOOD et al., 2011; BADR, 2009). ....	9
<b>Figura 13:</b> Estruturas da desidrotizona (13a) e 3-fenil-1,2,3-oxadiazólio-5-olato (sidnona) (13b). ....	10
<b>Figura 14:</b> Formas canônicas possíveis das sidnonas (KIER & ROCHE, 1967). ....	10
<b>Figura 15:</b> Representação da estrutura química genérica dos compostos mesoiônicos e estruturas representativas para os compostos do tipo A e B.....	11
<b>Figura 16:</b> Exemplo de reação de cicloadição 1,3-dipolar de cetonas $\alpha$ , $\beta$ -insaturadas e 3-aryl-sidnonas (CHEN et al., 2013). ....	11
<b>Figura 17:</b> Exemplo de síntese de mesoiônicos utilizando <i>N</i> -tioacilidrazinas e 1,1-dicloroiminas de arila (OLLIS & RAMSDEN, 1971). ....	12
<b>Figura 18:</b> Exemplo de síntese de mesoiônicos utilizando <i>N</i> -alquil- <i>N</i> -tioacetilidrazinas com isotiocianatos alquila ou benzila substituídos (NEWTON et al., 1982). ....	12
<b>Figura 19:</b> Rota sintética de mesoiônicos utilizando dibromodiazobutadienos substituídos e <i>N</i> -tiobenzoilidrazinas, também substituídas, como reagentes (CAWKILL et al., 1979; NEWTON et al., 1982). ....	12
<b>Figura 20:</b> Rota sintética do mesoiônico 4,5-difenil-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina, a partir do cloreto de benzoíla e 1,4-difeniltiossemicarbazida (DOS REIS et al., 2011b). ....	13
<b>Figura 21:</b> Estrutura química do mesoiônico triazólico avaliado como inibidor de corrosão em meio ácido (VOSTA e ELIASEK, 1972). ....	13
<b>Figura 22:</b> Estruturas químicas dos sais mesoiônicos selecionados e avaliados como inibidores de corrosão (DOS SANTOS, 2013). ....	14
<b>Figura 23:</b> Arranjo esquemático para obtenção das curvas de polarização. ET = eletrodo de trabalho, ER = eletrodo de referência e CE = contra-eletrodo (WOLYNEC, 2003). ....	15
<b>Figura 24:</b> Representação do sistema experimental para medidas de impedância em meios eletroquímicos (WOLYNEC, 2003). ....	16

<b>Figura 25:</b> Exemplo de curvas de polarização potenciodinâmica, anódica e catódica, e extrapolação das retas de Tafel para determinação do valor da densidade de corrente e outros parâmetros eletroquímicos.....	26
<b>Figura 26:</b> Ilustração de comandos no Microsoft Excel afim de obter valores positivos de densidade de corrente para o composto <b>13</b> .....	27
<b>Figura 27:</b> Ilustração de comandos no Microsoft Excel para a obtenção de valores logaritmos para compor o eixo “Y” das curvas de polarização do composto <b>13</b> .....	27
<b>Figura 28:</b> Ilustração de obtenção das curvas de polarização para o composto <b>13</b> .....	28
<b>Figura 29:</b> Retrossíntese para cloridratos mesoiônicos e tiossemicarbazidas.....	30
<b>Figura 30:</b> Estruturas das tiouréias sintetizadas.....	31
<b>Figura 31:</b> Mecanismo de reação sugerido para a obtenção das tiouréias <i>p</i> -fenilsubstituídas.....	32
<b>Figura 32:</b> Mecanismo de reação sugerido para a obtenção dos isotiocianatos <i>p</i> -fenilsubstituídos utilizando clorobenzeno como solvente sob refluxo.....	34
<b>Figura 33:</b> Estruturas das tiossemicarbazidassintetizadas.....	35
<b>Figura 34.</b> Mecanismo de reação proposto para a obtenção das tiossemicarbazidas na presença ou ausência de tolueno.....	36
<b>Figura 35:</b> Estruturas dos cloretos de ácidos cinâmicos substituídos sintetizados, e mecanismo de reação proposto utilizando cloreto de oxalila.....	39
<b>Figura 36:</b> Estruturas dos cloridratos mesoiônicos sintetizados.....	40
<b>Figura 37:</b> Mecanismo de reação proposto para a obtenção dos sais mesoiônicos em condições tradicionais.....	41
<b>Figura 38:</b> Mecanismo de reação sugerido para a obtenção dos sais mesoiônicos 1,3,4-tiadiazólio-2-aminidas utilizando SOCl <sub>2</sub> como ácido de Lewis.....	42
<b>Figura 39:</b> Distribuição da densidade eletrônica dos orbitais moleculares de fronteira HOMO e cargas de Mulliken dos cloridratos mesoionicos ( <b>16-20</b> ) obtidos a partir do método semiempírico AM1.....	50
<b>Figura 40:</b> Gráficos com as curvas de polarização do aço carbono em HCl 1,0 mol L <sup>-1</sup> na ausência e presença das tiossemicarbazidas <i>N</i> <sub>4</sub> -substituídas ( <b>7-9</b> ).....	52
<b>Figura 41:</b> Gráficos com as curvas de polarização do aço carbono em HCl 1,0 mol L <sup>-1</sup> na ausência e presença das tiossemicarbazidas <i>N</i> <sub>1</sub> , <i>N</i> <sub>4</sub> -disubstituídas ( <b>10-12</b> ).....	53
<b>Figura 42:</b> Gráficos com curvas de polarização do aço carbono em HCl 1,0 mol L <sup>-1</sup> , na ausência e presença dos cloridratos mesoiônicos ( <b>16-20</b> ).....	53
<b>Figura 43:</b> Sobreposição das curvas de polarização potenciodinâmica obtidas para os sais mesoiônicos ( <b>16-20</b> ) ensaiados frente ao aço carbono AISI 1020 em solução ácida de HCl 1 mol L <sup>-1</sup> , concentração 25x10 <sup>-5</sup> mol L <sup>-1</sup> .....	56
<b>Figura 44:</b> Diagramas de Nyquist do aço carbono AISI 1020 em solução de HCl 1,0 mol L <sup>-1</sup> , na ausência e presença das tiossemicarbazidas <i>N</i> <sub>4</sub> -substituídas ( <b>7-9</b> ) dissolvidas em DMSO/água (7:3).....	57
<b>Figura 45:</b> Diagramas de Nyquist do aço carbono AISI 1020 em solução de HCl 1,0 mol L <sup>-1</sup> , na ausência e presença das tiossemicarbazidas <i>N</i> <sub>1</sub> , <i>N</i> <sub>4</sub> -disubstituídas ( <b>10-12</b> ) dissolvidas em DMSO/água (7:3).....	58
<b>Figura 46:</b> Diagramas de Nyquist do aço carbono AISI 1020 em solução de HCl 1,0 mol L <sup>-1</sup> , na ausência e presença dos cloridratos mesoiônicos ( <b>16-20</b> ) dissolvidas em DMSO/água (7:3).....	59
<b>Figura 47:</b> Tendência de inibição da corrosão no aço carbono AISI 1020, em meio ácido, dos cloridratos mesoiônicos sintetizados ( <b>16-20</b> ) e avaliados pelas técnicas de Polarização Potenciodinâmica e Espectroscopia de Impedância.....	63

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

RMN de $^1\text{H}$	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
RMN de $^{13}\text{C}$	Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13
IV	Infravermelho
M	Molar ( $\text{mol L}^{-1}$ )
DMSO	Dimetilsulfóxido
pH	potencial hidrogeniônico
TMS	Tetrametilsilano
MEV	Microscopia de Varredura
AISI	American Iron and Steel Institute
CLOA	Combinação linear de Orbitais atômicos
AM1	Austin Model 1
DFT	Teoria funcional da densidade ( <i>Density Functional Theory</i> )
HOMO	Orbital molecular ocupado de maior energia ( <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> )
LUMO	Orbital molecular desocupado de menor energia ( <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> )
$\Delta E$	Variação da Energia do Orbital Molecular
$\Delta G_{\text{ads}}$	Variação de energia livre de adsorção
$b_a$	Coefficiente anódico de Tafel
$b_c$	Coefficiente catódico de Tafel
CE	Contra-eletrodo
$C_{\text{ads}}$	Concentração de adsorção
$d$	Dupleto
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
$EI$	Eficiência de inibição
$E_{\text{corr}}$	Potencial de corrosão
ER	Eletrodo de referência
ET	Eletrodo de trabalho
$I$	Corrente
$i$	Densidade de corrente
$i_a$	Densidade de corrente anódica
$i_c$	Densidade de corrente catódica
$K_{\text{ads}}$	Constante de equilíbrio de adsorção
MO	Micro-ondas
$i_{\text{corr}}$	Densidade de corrente de corrosão
$m$	Multiplete
$\theta$	Grau de cobertura da superfície do metal
ppm	Parte por milhão
$R_{tc}$	Resistência de transferência de carga
$s$	Simpleto
$t$	Triplete
$\delta$	Deslocamento químico
$v$	Estiramento

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
1.1	A corrosão	1
1.2	Inibidores orgânicos de corrosão	3
1.3	Tiossemicarbazidas	5
1.3.1	Métodos de síntese e classes de tiossemicarbazidas	6
1.3.2	Tiossemicarbazidas como inibidores da corrosão	8
1.4	Compostos mesoiônicos	9
1.4.1	Síntese de mesoiônicos da classe 1,3,4-tiadiazólio-2-aminada	11
1.4.2	Mesoiônicos como inibidores de corrosão	13
1.5	Técnicas eletroquímicas para avaliação da atividade anticorrosiva	14
1.5.1	Polarização Potenciodinâmica	14
1.5.2	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	15
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>17</b>
2.1	Objetivo Geral	17
2.2	Objetivos Específicos	17
<b>3</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS</b>	<b>18</b>
3.1	Material	18
3.1.1	Equipamentos	18
3.1.2	Reagentes e solventes	18
3.2	Metodologia Sintética	19
3.2.1	Síntese dos intermediários	19
a)	Preparação das tiouréias <i>p</i> -fenil-substituídas	19
b)	Preparação dos isotiocianatos <i>p</i> -fenil-substituídos	20
c)	Preparação das tiossemicarbazidas <i>N</i> <sub>4</sub> -substituídas e <i>N</i> <sub>1</sub> , <i>N</i> <sub>4</sub> -substituídas	20
•	Metodologia A: Agitação a temperatura ambiente	20
•	Metodologia B: Irradiação de micro-ondas	21
•	Metodologia C: Reação sólido-sólido	21
d)	Preparação dos cloretos de ácido	22
3.2.2	Síntese dos cloridratos mesoiônicos	23
•	Metodologia A: Refluxo em 1,4-dioxano	23
•	Metodologia B: Irradiação de micro-ondas	23
3.3	Modelagem Molecular	25
3.4	Ensaio da Polarização Potenciodinâmica e Impedância Eletroquímica	25
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>30</b>
4.1	Síntese e caracterização	30
4.1.1	Síntese e caracterização das tiouréias <i>p</i> -fenil-substituídas	31
4.1.2	Síntese dos isotiocianatos <i>p</i> -fenil-substituídos	34
4.1.3	Síntese e caracterização das tiossemicarbazidas	34
4.1.4	Síntese dos cloretos de ácido	39
4.1.5	Síntese dos cloridratos mesoiônicos	40
4.2	Modelagem molecular	43
4.3	Avaliação do efeito anticorrosivo utilizando técnicas eletroquímicas	52
4.3.1	Polarização Potenciodinâmica	52
4.3.2	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	56

<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS .....</b>	<b>65</b>
<b>6</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>66</b>
<b>7</b>	<b>ANEXOS .....</b>	<b>71</b>
7.1	Espectro de IV da fenil-tiouréia (1) obtido em pastilha de KBr.....	72
7.2	Espectro de RMN <sup>1</sup> H da fenil-tiouréia (1) obtido em DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> .....	73
7.3	Espectro de RMN <sup>13</sup> C da fenil-tiouréia (1) obtido em DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> .....	74
7.4	Espectro de IV da <i>p</i> -metoxi-fenil-tiouréia (2) obtido em pastilha de KBr.....	75
7.5	Espectro de RMN <sup>1</sup> H da <i>p</i> -metóxi-tiouréia (2) obtido em DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> .....	76
7.6	Espectro de RMN <sup>13</sup> C da <i>p</i> -metoxi-fenil-tiouréia (2) obtido em DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> .....	77
7.7	Espectro de IV da <i>p</i> -nitro-fenil-tiouréia (3) obtido em pastilha de KBr .....	78
7.8	Espectro de RMN <sup>1</sup> H da <i>p</i> -nitro-tiouréia (3) obtido em DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> .....	79
7.9	Espectro de RMN <sup>13</sup> C da <i>p</i> -nitro-fenil-tiouréia (3) obtido em DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> .....	80
7.10	Espectro de IV da 4-fenil-tiossemicarbazida (7) obtido em pastilha de KBr.....	81
7.11	Espectro de RMN <sup>1</sup> H da 4-fenil-tiossemicarbazida (7) obtido em acetona- <i>d</i> <sub>6</sub> .....	82
7.12	Espectro de RMN <sup>13</sup> C (DEPTQ) da 4-fenil-tiossemicarbazida (7) obtido em acetona- <i>d</i> <sub>6</sub> .....	83
7.13	Espectro de IV da 4-( <i>p</i> -metoxi-fenil)-tiossemicarbazida (8) obtido em pastilha de KBr .....	84
7.14	Espectro de RMN <sup>1</sup> H da 4-( <i>p</i> -metoxi-fenil)-tiossemicarbazida (8) obtido em acetona- <i>d</i> <sub>6</sub> .....	85
7.15	Espectro de RMN <sup>13</sup> C (DEPTQ) da 4-( <i>p</i> -metoxi-fenil)-tiossemicarbazida (8) obtido em acetona- <i>d</i> <sub>6</sub> .....	86
7.16	Espectro de IV da 4-( <i>p</i> -nitro-fenil)-tiossemicarbazida (9) obtido em pastilha de KBr... ..	87
7.17	Espectro de RMN <sup>1</sup> H da 4-( <i>p</i> -nitro-fenil)-tiossemicarbazida (9) obtido em acetona- <i>d</i> <sub>6</sub> .....	88
7.18	Espectro de RMN <sup>13</sup> C (DEPTQ) da 4-( <i>p</i> -nitro-fenil)-tiossemicarbazida (9) obtido em acetona- <i>d</i> <sub>6</sub> .....	89
7.19	Espectro de IV da 1,4-difenil-tiossemicarbazida (10) obtido em pastilha de KBr.....	90
7.20	Espectro de RMN <sup>1</sup> H da 1,4-difenil-tiossemicarbazida (10) obtido em acetona- <i>d</i> <sub>6</sub> .....	91
7.21	Espectro de RMN <sup>13</sup> C (DEPTQ) da 1,4-difenil-tiossemicarbazida (10) obtido em acetona- <i>d</i> <sub>6</sub> .....	92
7.22	Espectro de IV da 1-fenil-4-( <i>p</i> -metoxi-fenil)-tiossemicarbazida (11) obtido em pastilha de KBr .....	93
7.23	Espectro de RMN <sup>1</sup> H da 1-fenil-4-( <i>p</i> -metoxi-fenil)-tiossemicarbazida (11) obtido em acetona- <i>d</i> <sub>6</sub> .....	94
7.24	Espectro de RMN <sup>13</sup> C (DEPTQ) da 1-fenil-4-( <i>p</i> -metoxi-fenil)-tiossemicarbazida (11) obtido em acetona- <i>d</i> <sub>6</sub> .....	95
7.25	Espectro de IV da 1-fenil-4-( <i>p</i> -nitro-fenil)-tiossemicarbazida (12) obtido em pastilha de KBr .....	96
7.26	Espectro de RMN <sup>1</sup> H da 1-fenil-4-( <i>p</i> -nitro-fenil)-tiossemicarbazida (12) obtido em acetona- <i>d</i> <sub>6</sub> .....	97
7.27	Espectro de RMN <sup>13</sup> C (DEPTQ) da 1-fenil-4-( <i>p</i> -nitro-fenil)-tiossemicarbazida (12) obtido em acetona- <i>d</i> <sub>6</sub> .....	98
7.28	Espectro de IV do Cloreto de 4-fenil-5-estiril-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (16) obtido em pastilha de KBr .....	99
7.29	Espectro de RMN <sup>1</sup> H do Cloreto de 4-fenil-5-estiril-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (16) obtido em DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> .....	100
7.30	Expansão do espectro de RMN <sup>1</sup> H do Cloreto de 4-fenil-5-estiril-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (16) obtido em DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> .....	101
7.31	Espectro de RMN C <sup>13</sup> (DEPTQ) do Cloreto de 4-fenil-5-estiril-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (16) obtido em DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> .....	102

7.32Espectro de IV do cloreto de 4-fenil-5-(2'-metoxi-estiril)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (17) .....	103
7.33Espectro de RMN <sup>1</sup> H do cloreto de 4-fenil-5-(2'-metoxi-estiril)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (17) .....	104
7.34Espectro de RMN <sup>13</sup> C do cloreto de 4-fenil-5-(2'-metoxi-estiril)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (17) .....	105
7.35Espectro de IV do Cloreto de 4-fenil-5-(4'-nitro-esteril)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (18) obtido em pastilha de KBr .....	106
7.36Espectro de RMN <sup>1</sup> H do Cloreto de 4-fenil-5-(4'-nitro-esteril)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (18) obtido em DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> .....	107
7.37Expansão do espectro de RMN <sup>1</sup> H do Cloreto de 4-fenil-5-(4'-nitro-esteril)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (18) obtido em DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> .....	108
7.38 Espectro de RMN C <sup>13</sup> (DEPTQ) do Cloreto de 4-fenil-5-(4'-nitro-esteril)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (18) obtido em DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> .....	109
7.39Espectro de IV do Cloreto de 4-fenil-5-esteril-1,3,4-tiadiazólio-2-(4'''-metoxi-fenil)amina (19) obtido em pastilha de KBr .....	110
7.40Espectro de RMN <sup>1</sup> H do Cloreto de 4-fenil-5-esteril-1,3,4-tiadiazólio-2-(4'''-metoxi-fenil)amina (19) obtido em DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> .....	111
7.41Espectro de RMN C <sup>13</sup> (DEPTQ) do Cloreto de 4-fenil-5-esteril-1,3,4-tiadiazólio-2-(4'''-metoxi-fenil)amina (19) obtido em DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> .....	112
7.42Expansão do espectro de RMN C <sup>13</sup> (DEPTQ) do Cloreto de 4-fenil-5-esteril-1,3,4-tiadiazólio-2-(4'''-metoxi-fenil)amina (19) obtido em DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> .....	113
7.43Espectro de IV do Cloreto de 4-fenil-5-(4'''-nitro-esteril)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (20) obtido em pastilha de KBr .....	114
7.44Espectro de RMN <sup>1</sup> H do Cloreto de 4-fenil-5-(4'''-nitro-esteril)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (20) obtido em DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> .....	115
7.45Expansão do espectro de RMN <sup>1</sup> H do Cloreto de 4-fenil-5-(4'''-nitro-esteril)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (20) obtido em DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> .....	116
7.46Espectro de RMN C <sup>13</sup> (DEPTQ) do Cloreto de 4-fenil-5-(4'''-nitro-esteril)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (20) obtido em DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> .....	117
7.47Expansão do espectro de RMN C <sup>13</sup> (DEPTQ) do Cloreto de 4-fenil-5-(4'''-nitro-esteril)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (20) obtido em DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> .....	118

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 A corrosão

A corrosão é um fenômeno que pode vir a ocorrer em todos os materiais. A madeira em decomposição apresenta um fenômeno de degradação biológica que, também, pode ser chamado de corrosão. O açúcar sofre corrosão ao ser colocado na água. Os seres vivos de forma geral, inclusive o homem, sofrem o constante e lento processo oxidativo em função do tempo, o envelhecimento cronológico que pode ser ainda chamado de processo corrosivo, tendo como principais agentes as espécies reativas formadas em nosso corpo, dentre elas os radicais livres (JAMBO & FÓFANO, 2009).

A corrosão pode ser definida como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente associada ou não a esforços mecânicos. A interação físico-química que ocorre entre o material e o meio em que ele está sujeito pode resultar na deterioração, levando a alterações prejudiciais indesejáveis, sofridas pelo material, tais como desgaste, transformações químicas ou modificações estruturais, tornando-o inadequado para o uso (GENTIL, 2012).

Alguns autores consideram a deterioração de materiais não metálicos, devida à ação química do meio ambiente, como corrosão. Assim, a perda de elasticidade da borracha, devida à oxidação por ozônio, pode ser considerado um processo de corrosão; a deterioração do cimento empregado no concreto, por ação de íons sulfato, e à hidrólise da celulose na madeira pela exposição à sais ácidos também podem ser considerados casos de corrosão. Além disso, a corrosão está constantemente transformando os materiais metálicos de modo que a durabilidade e desempenho dos mesmos deixam de satisfazer os fins aos quais se destinam (GENTIL, 2012).

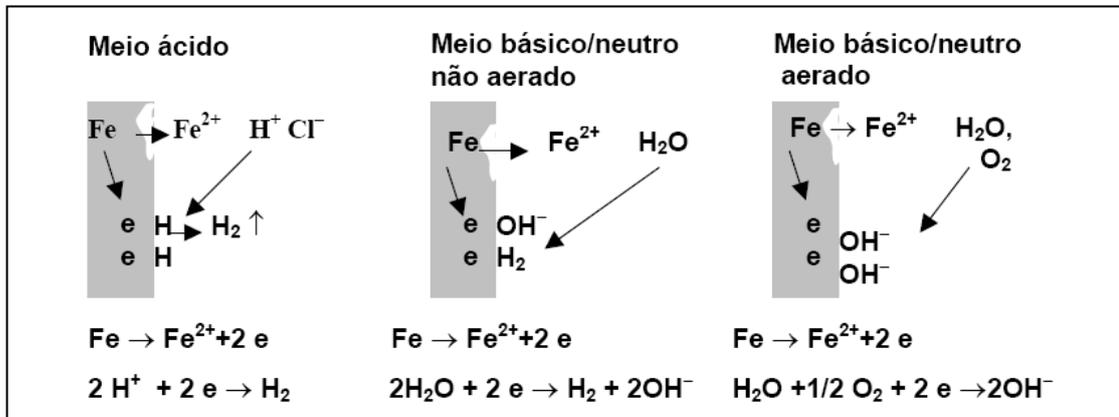
Desde a pré-história o homem vem lutando contra os processos de deterioração de seus materiais. O homem da caverna aprendeu a escolher as pedras e as madeiras mais adequadas para resistir ao uso e ao meio que elas estariam expostas. Os egípcios, por exemplo, desenvolveram um complexo sistema de proteção anticorrosiva para as suas múmias. No velho testamento, a proteção já era relatada, onde é indicado a Noé como calafetar com betume a sua arca. Os romanos já utilizavam a pintura não só artisticamente, mas também como forma de proteção anticorrosiva. Seus armamentos eram constantemente limpos e impregnados com óleos vegetais e betuminosos de forma a protegê-los da corrosão atmosférica (JAMBO & FÓFANO, 2009).

As ligas metálicas passaram a ser mais utilizadas pelo homem devido aos seus baixos custos de fabricação e por possuírem as melhores propriedades mecânicas dentre os metais. No entanto, o aço não possui as características nobres de resistência à corrosão e com o desenvolvimento de ligas metálicas mais complexas, ferrosas ou não, novas técnicas de controle e proteção da corrosão tiveram que ser criadas, como os revestimentos orgânicos e metálicos, a proteção anódica e catódica e o uso de inibidores de corrosão (JAMBO e FÓFANO, 2009).

No estudo dos processos corrosivos em metais devem ser considerados a composição química do material metálico e o meio corrosivo (atmosfera, água, solo e produtos químicos), além das condições operacionais como o movimento relativo entre esse material e o meio. De acordo com o meio e o material metálico, podem ocorrer diferentes mecanismos para os processos corrosivos. Os principais mecanismos são o eletroquímico e o químico.

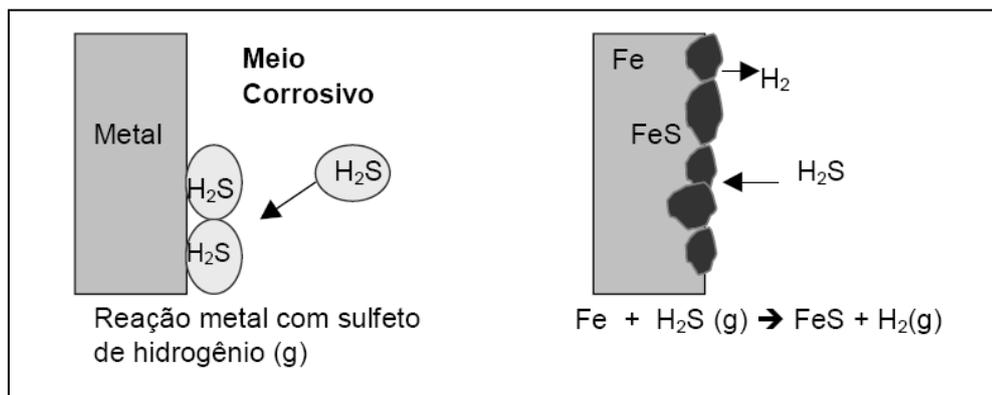
A corrosão eletroquímica envolve reações químicas onde há a transferência de elétrons através do eletrólito. É um processo de deterioração do metal resultante da ação de eletrólitos, podendo ser comumente o ar atmosférico com umidade e a água do mar. Os elétrons são

cedidos em determinada região, devido a ocorrência de reações anódicas (oxidação), e recebidos em outra, ocasionando as reações catódicas (redução), como uma pilha de corrosão. A Figura 1 ilustra o mecanismo eletroquímico de corrosão em diferentes meios, bem como as reações anódicas e catódicas envolvidas em cada processo (MOURA, 2013).



**Figura 1:** Mecanismo eletroquímico da corrosão em diferentes meios (adaptado de MOURA, 2013)

Já no mecanismo químico ocorrem reações químicas diretamente entre um agente químico e o material metálico, não havendo geração de corrente elétrica. A reação química entre o ferro e sulfeto de hidrogênio, na ausência de umidade, pode ser usada como exemplo de corrosão química (Figura 2). Numa primeira etapa há a adsorção do gás sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ) na superfície do ferro e, em seguida, ocorre o ataque, formando uma película de sulfeto ferroso ( $\text{FeS}$ ) (MOURA, 2013).



**Figura 2:** Exemplo de um processo de corrosão química (adaptado de MOURA, 2013).

A corrosão por mecanismo eletroquímico, de forma geral, é a mais prejudicial à indústria, principalmente a indústria petrolífera. Os equipamentos e materiais utilizados no processo de produção e extração do óleo e gás, no transporte, nas operações de refino e na estocagem desses, estão constantemente sujeitos a ambientes que favorecem a corrosão.

Na produção de petróleo, a corrosão tem sido associada à acidez causada pela presença de gases como o sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ) e dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) em meio aquoso. A medida que a concentração desses gases aumenta na água de formação há a diminuição do pH no meio e o conseqüente aumento da taxa de corrosão (LYONS, 2005).

O uso de técnicas para a proteção de materiais metálicos ou métodos para a prevenção da corrosão se faz necessário a fim de evitar custos, imediatos ou não, à indústria. Essas técnicas e métodos visam a passivação do material metálico ao meio eletrolítico. Dentre eles estão o uso de revestimentos metálicos e não metálicos, as técnicas de modificação do meio, a proteção catódica e anódica, e, o uso de inibidores de corrosão (GENTIL, 2012).

O uso de inibidores de corrosão é um dos principais métodos utilizados pela indústria a fim de prevenir a corrosão em peças metálicas. Tais inibidores são substâncias orgânicas, inorgânicas ou mistura de substâncias que, quando presentes em concentrações adequadas, no meio corrosivo, reduzem ou evitam as reações envolvidas no processo de corrosão.

## **1.2 Inibidores orgânicos de corrosão**

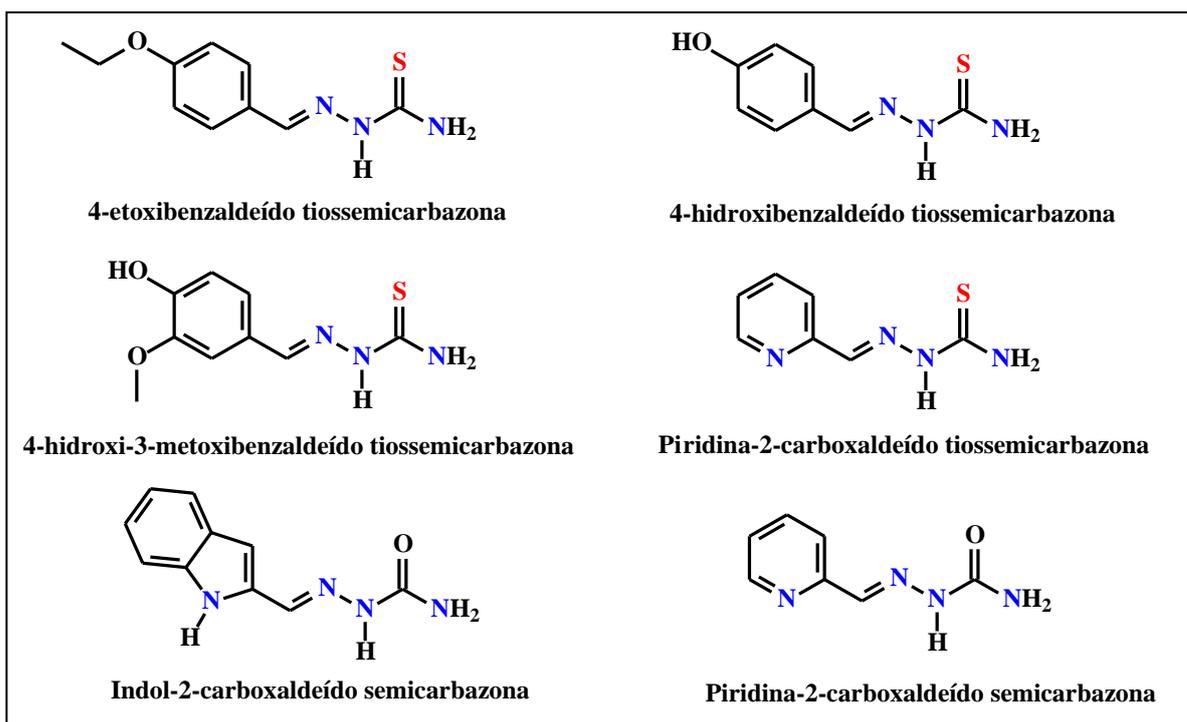
Os inibidores podem ser classificados quanto à composição como inibidores orgânicos e inorgânicos; e quanto ao comportamento, inibidores anódicos, catódicos e de adsorção. Os inibidores mais eficazes na proteção de materiais metálicos, em meios ácidos, são os inibidores de adsorção, que formam películas protetoras sobre as áreas anódicas e catódicas, interferindo com a ação eletroquímica (CARDOSO et al., 2005). Entre eles estão os sabões de metais pesados e substâncias orgânicas com átomos de oxigênio, nitrogênio ou enxofre, podendo ser aminas, compostos heterocíclicos nitrogenados, ureia, tiouréias substituídas, entres outros (DOS SANTOS et al., 2014; GENTIL, 2012).

Os inibidores orgânicos tem apresentado destaque na indústria. Eles são adsorvidos pelas superfícies metálicas, formando um filme fino uniforme, impedindo o contato com o meio eletrolítico ou corrosivo (AVCI, 2008).

Inibidores de adsorção, como as aminas octadecilamina, dioctadecilamina e hexadecilamina, têm sido usados para evitar a corrosão causada por dióxido de carbono em linhas de condensado. Outras aminas como a dietiletanolamina, cicloexilamina e benzilaminatambém têm sido utilizadas. Essas aminas, por sua vez, devido ao seu caráter básico, neutralizam a acidez do ácido carbônico, gerado pelo CO<sub>2</sub> em meio ácido, sendo chamadas como aminas neutralizantes (GENTIL, 2012).

Alguns fatores devem ser levados em consideração na escolha do inibidor de corrosão adequado, como a relação custo-benefício, a toxidez e a sua eficiência. A eficiência é um dos fatores mais relevantes na escolha do agente anticorrosivo. Existem alguns aspectos que afetam diretamente a eficiência, como a estrutura do composto orgânico inibidor, a solubilidade, e sua concentração no meio corrosivo. Em geral, quanto maior a solubilidade e a concentração do composto no meio corrosivo, maior a eficiência (GOULART, 2010).

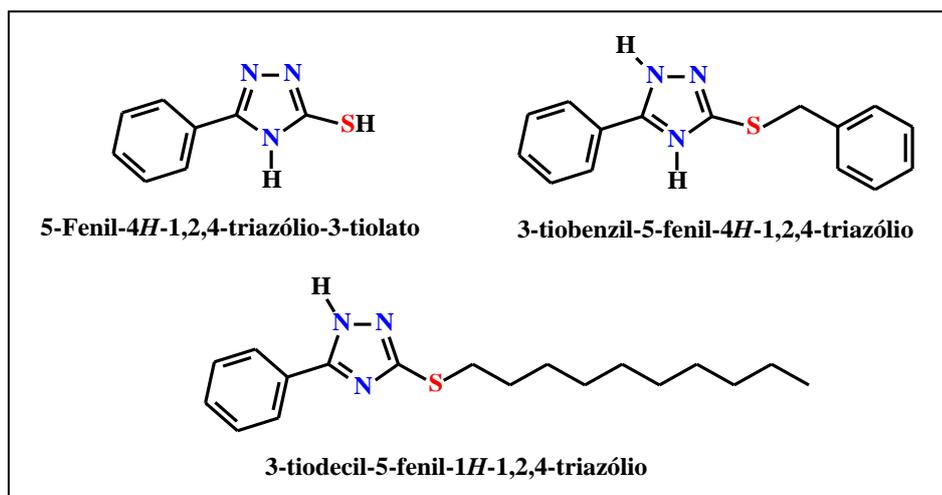
Em 2013, Goulart e colaboradores relataram na literatura a avaliação, através das técnicas eletroquímicas de Polarização Potenciodinâmica e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, da eficiência de tiossemicarbazonas e semicarbazonas (Figura 3) como inibidores da corrosão de aço carbono AISI 1020 em solução 1 M de HCl. De maneira geral, a eficiência de inibição aumentou com o aumento da concentração de inibidor. As tiossemicarbazonas avaliadas, 4-etoxibenzaldeído tiossemicarbazona, 4-hidroxibenzaldeído tiossemicarbazona, 4-hidroxi-3-metoxibenzaldeído tiossemicarbazona e piridina-2-carboxaldeído tiossemicarbazona apresentaram resultados de eficiência anticorrosiva bastante superiores em relação aos obtidos por indol-2-carboxaldeído semicarbazona e piridina-2-carboxaldeído semicarbazona. Tal fato foi atribuído à presença do átomo de enxofre nas tiossemicarbazonas, que por ser mais volumoso e mais nucleofílico, se adere à superfície metálica com maior facilidade que o átomo de oxigênio das semicarbazonas.



**Figura 3:** Estruturas das tiossemicarbazonas e semicarbazonas avaliadas como inibidores da corrosão de aço carbono AISI 1020 em solução 1 M de HCl (GOULART et al., 2013).

Os estudos teóricos, por modelagem molecular, mostraram que a substituição do grupo carbonila pelo grupo tiocarbonila promoveu uma diminuição na diferença de energia entre os orbitais de fronteira, HOMO e LUMO, o que refletiu no aumento da eficiência de inibição da corrosão (GOULART et al., 2013).

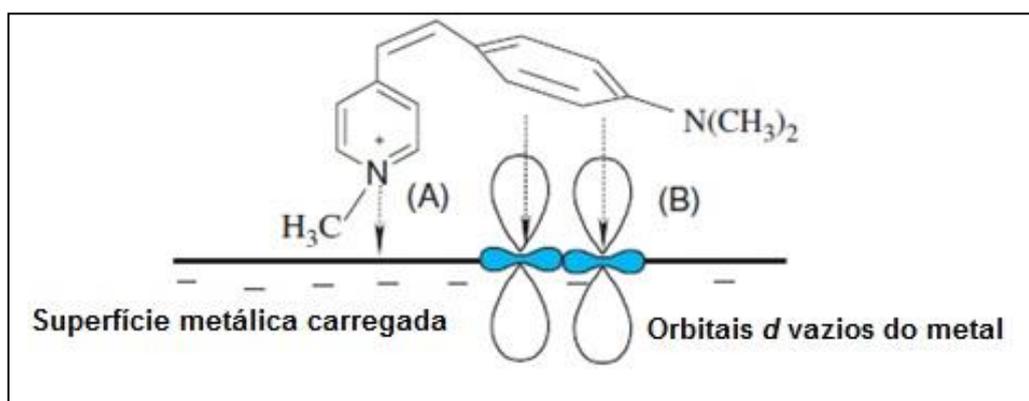
Ainda em 2013, Abd-Elaal e colaboradores sintetizaram e avaliaram três derivados triazólicos como inibidores de corrosão, através de técnicas eletroquímicas. Os resultados obtidos apontaram os compostos como possíveis inibidores de corrosão visto que apresentaram eficiências variando de 82,8 a 94,3% na maior concentração testada, 600 ppm (Figura 4).



**Figura 4:** Estruturas dos derivados triazólicos avaliados como inibidores de corrosão através de técnicas eletroquímicas (ABD-ELAAL et al., 2013).

A eficiência de um composto orgânico como inibidor da corrosão depende ainda essencialmente da sua capacidade de ser adsorvido na superfície metálica (SHUKLA & QURAISHI, 2009). A adsorção pode ocorrer através de mecanismos físicos e químicos.

Noor, em 2005, exemplificou os dois processos de adsorção com um composto na forma de sal (Figura 5). A interação eletrostática entre o átomo de nitrogênio carregado positivamente e a superfície do metal carregada promove a adsorção sobre a superfície do metal, o que caracteriza a adsorção física (Figura 5A). Já o mecanismo de adsorção química (Figura 5B) envolve a doação de elétrons livres ou elétrons  $\pi$  do composto inibidor a orbitais “d” desocupados do metal, formando uma ligação covalente coordenada entre o metal e o inibidor, promovendo assim a adsorção na superfície metálica.

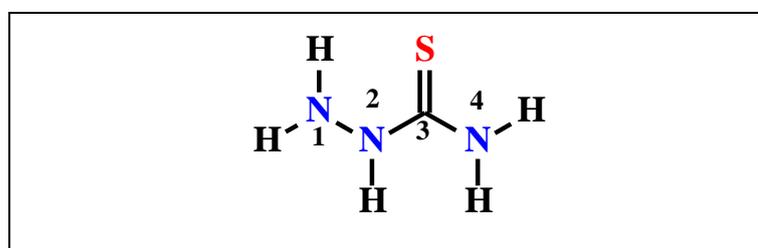


**Figura 5:**Exemplo de tipos de adsorção entre o inibidor e a superfície metálica: (A) adsorção física e (B) adsorção química (adaptado de NOOR, 2005).

Neste trabalho de Dissertação compostos da classe das tiossemicarbazidas e da classe dos cloridratos mesoiônicos 1,3,4-tiadiazolio-2-fenilaminas foram sintetizados e avaliados quanto à eficiência anticorrosiva. Assim, a seguir serão apresentados tópicos envolvendo essas classes de compostos orgânicos.

### 1.3 Tiossemicarbazidas

As tiossemicarbazidas possuem seu esqueleto básico formado por carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre, onde os átomos de hidrogênio podem ser substituídos por grupos alquila ou arila (Figura 6).



**Figura 6:**Estrutura química da tiossemicarbazida não substituída.

Essas substâncias são muito utilizadas como intermediários na síntese de diferentes compostos heterocíclicos de cinco membros, como mesoiônicos (MACIEL, 1998), assim como na síntese de compostos alifáticos heteropolares como as tiossemicarbazonas (DOS REIS et al., 2011a). Um fato interessante é que quando as tiossemicarbazidas são utilizadas

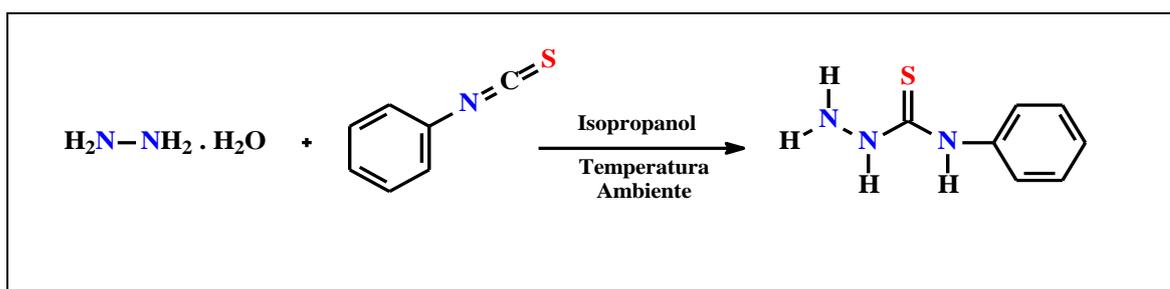
em determinadas rotas sintéticas de mesoiônicos não necessitam de isolamento ou purificações sofisticadas, pois são obtidas, praticamente, como únicos produtos. Esta característica torna seu emprego promissor, pois proporciona uma diminuição nos resíduos de descarte muito comuns em síntese de compostos com emprego industrial ou medicinal, por conseguinte um menor impacto ambiental quando de sua produção, além de grande economia de tempo.

A síntese de compostos pertencentes a essa classe tem despertado grande interesse entre os químicos sintéticos devido a relatos de propriedades biológicas que essas substâncias apresentam, por exemplo, atividade antitumoral (YOUSEF, 2011) e anticonvulsivante (KULANDASAMY, 2010). Outra promissora aplicação destes compostos está relacionada à sua capacidade de inibição da corrosão (AL-OLA, 2011).

### 1.3.1 Métodos de síntese e classes de tiossemicarbazidas

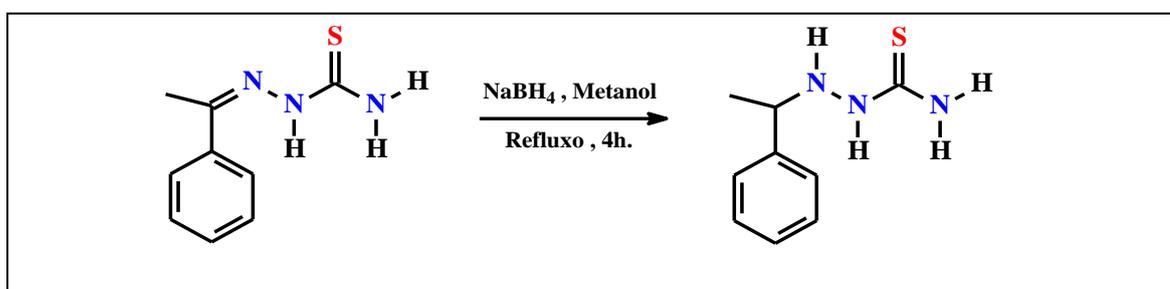
As tiossemicarbazidas podem ser obtidas por diferentes rotas sintéticas. Dentre elas, algumas estão mostradas a seguir:

(i) Através da reação de isotiocianatos com hidrazinas, como o exemplo mostrado na Figura 7(HUANG et al., 2010). No entanto, o preparo, manuseio e armazenagem dos isotiocianatos são bastante difíceis.



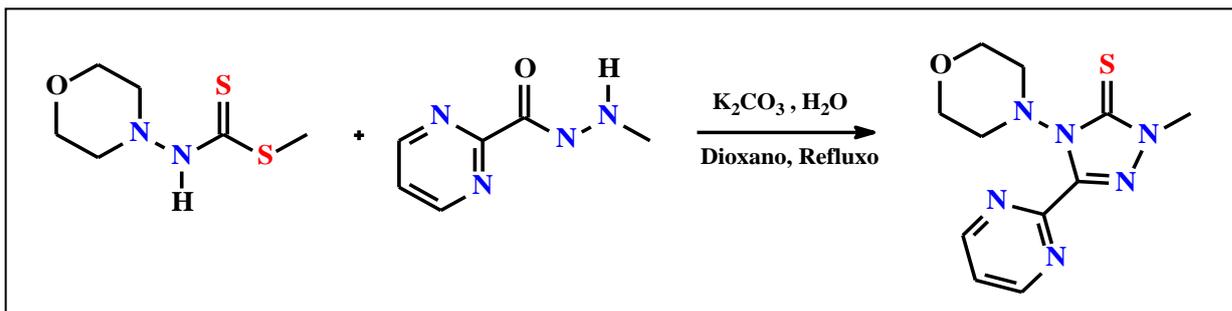
**Figura 7:** Exemplo de preparação de tiossemicarbazidas a partir de isotiocianatos e hidrazinas(HUANG et al., 2010).

(ii) Através da redução de tiossemicarbazonas utilizando tetraidreto de boro e sódio ( $\text{NaBH}_4$ ), originando produtos mono, di e trissubstituídos. A Figura 8 mostra um exemplo para a rota citada(THANIGAIMALAI et al., 2011).



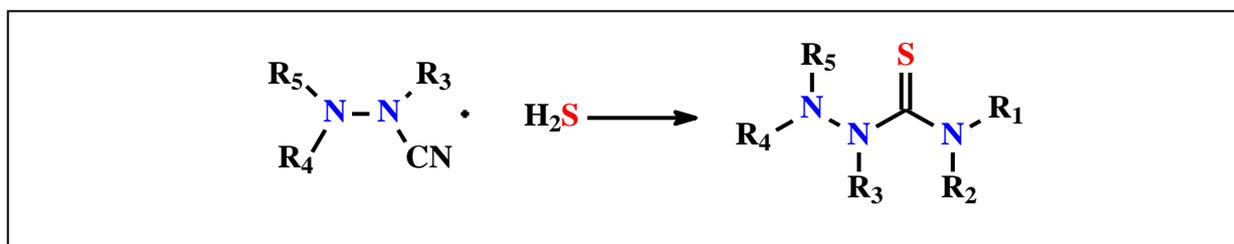
**Figura 8:** Exemplo de redução de tiossemicarbazonas para a obtenção de tiossemicarbazidas(THANIGAIMALAI et al., 2011).

(iii) Através de reações de hidrazinas com derivados do ácido tiocarbâmico. A Figura 9 mostra um exemplo para a rota citada(BOGDANOWICZ et al., 2012).



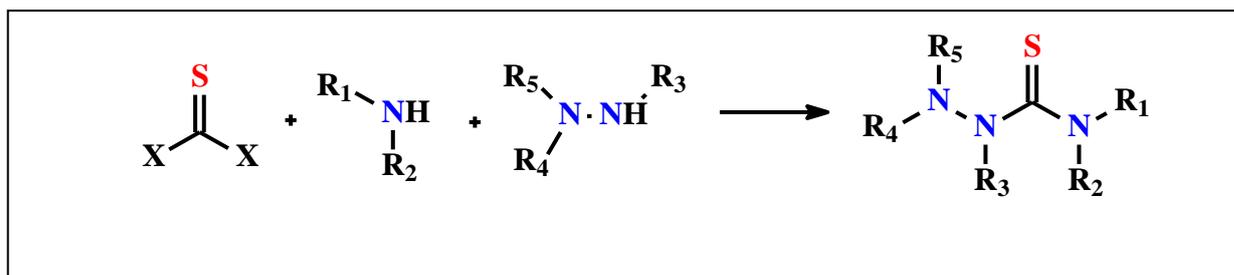
**Figura 9:**Exemplo de síntese de tiossemicarbazida partindo de hidrazinas e derivado do ácido tiocarbâmico(BOGDANOWICZ et al., 2012).

(iv) Através de reações de ciano hidrazinas com sulfeto de hidrogênio, originando tiossemicarbazidas mono, di e até trissubstituídas ( $R^1=R^2=H$ ), como mostrado na Figura 10 (KATRITZKY et al., 2006).



**Figura 10:**Reação de obtenção de tiossemicarbazida a partir de ciano hidrazinas e sulfeto de hidrogênio(KATRITZKY et al., 2006).

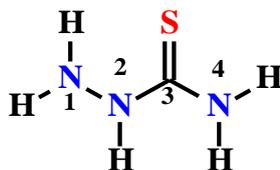
(v) Através da reação de compostos que contém a função C=S e aminas e, em seguida, com hidrazinas para obter tiossemicarbazidas di e trissubstituídas(KATRITZKY et al., 2006).A Figura 11 mostra um exemplo geral de reação para o método citado.



**Figura 11:**Exemplo geral de reação para o método envolvendo aminas, hidrazinas e compostos tiocarbônicos(KATRITZKY et al., 2006).

As tiossemicarbazidas *N*-substituídas podem ser classificadas em dezessete classes, três classes monossubstituídas (A, B, C), cinco dissustituídas (D a H), cinco trissubstituídas (I a M), três tetrassubstituídas (N, O, P) e uma pentassubstituída (Q), como mostra a Tabela 1.

**Tabela 1:** Classes de tiossemicarbazidas substituídas e métodos de preparação (Adaptada de KATRITZKY et al, 2006).



N-Substituições		Classe	Método Relatado na Literatura <sup>a</sup>				
Número	Posição		i	ii	iii	iv	v
Mono	4	A	R	P	P	-	P
	2	B	-	P	-	R	R
	1	C	-	P	-	R	R
Di	4,4	D	-	-	P	-	-
	4,2	E	R	P	P	-	P
	4,1	F	R	R	R	-	P
	2,1	G	-	P	-	R	R
	1,1	H	-	P	-	R	R
Tri	4,4,2	I	-	-	P	-	-
	4,2,1	J	P	P	P	-	P
	4,4,1	K	-	-	P	-	-
	4,1,1	L	P	P	P	-	P
	2,1,1	M	-	P	-	R	R
Tetra	4,4,2,1	N	-	-	P	-	-
	4,4,1,1	O	-	-	P	-	-
	4,2,1,1	P	P	P	P	-	P
Penta	4,4,2,11	Q	-	-	P	-	-

<sup>a</sup>Citado anteriormente; R: Relatada; P: Possível, mas nenhum exemplo descrito; -: Não é possível.

Segundo Katritzky (2006), o método i é conveniente para a preparação de compostos das classes A, E, e F. Já os métodos ii e iii são usados, principalmente, para a preparação da classe F. As classes B, C, G, H, M são facilmente preparadas usando os métodos iv e v (Tabela 1).

Neste trabalho, os compostos sintetizados pertencem às classes A e F e foram sintetizados utilizando a metodologia i.

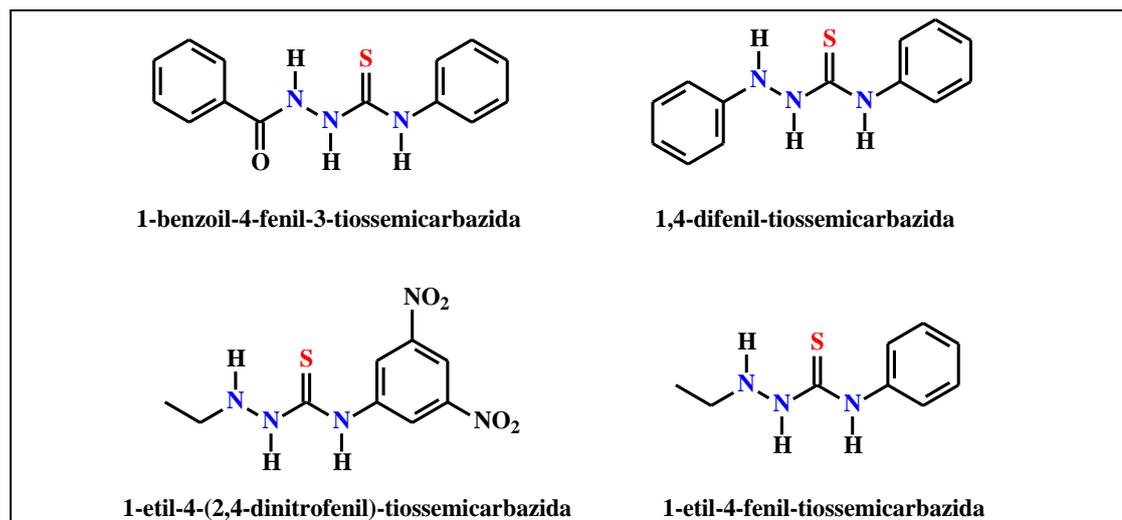
### 1.3.2 Tiossemicarbazidas como inibidores da corrosão

Uma das principais características apresentadas por substâncias pertencentes às classes de tiossemicarbazidas é a capacidade de complexação com metais. Complexos envolvendo tiossemicarbazidas e diversos metais, tais como zinco, cobre e ferro já foram sintetizados (ORYSYK et al., 2012; EL-METWALLY et al., 2013). A atividade anticorrosiva destas classes, já relatada na literatura, é atribuída à capacidade quelante, uma vez que inibidores de corrosão como tiossemicarbazidas atuam via adsorção na superfície metálica (MUSA et al., 2011).

A publicação mais recente envolvendo o estudo da atividade anticorrosiva de uma tiossemicarbazida se refere a 1-benzoil-4-fenil-3-tiossemicarbazida (Figura 12), por meio de técnicas de Polarização Potenciodinâmica e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, frente ao aço carbono em H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>2N. Os resultados mostraram que a eficiência do inibidor

depende tanto da concentração como da temperatura. A eficiência de inibição da corrosão aumentou com o aumento da concentração, chegando a 95 % na maior concentração. No entanto, diminuiu com o aumento da temperatura (KHULOOD et al., 2011).

Em 2009, Badr avaliou a eficiência de 1-etil-4-(2,4-dinitrofenil)-tiossemicarbazida, 1,4-difeniltiossemicarbazida e 1-etil-4-feniltiossemicarbazida (Figura 12) como inibidores orgânicos da corrosão de aço carbono em meio ácido (2M de HCl). As três tiossemicarbazidas avaliadas apresentaram bons resultados, com destaque para a 1-etil-4-(2,4-dinitrofenil)-tiossemicarbazida, que atingiu 75% de eficiência, na concentração de 16  $\mu\text{M}$ , na técnica de Polarização Potenciodinâmica (BADR, 2009).



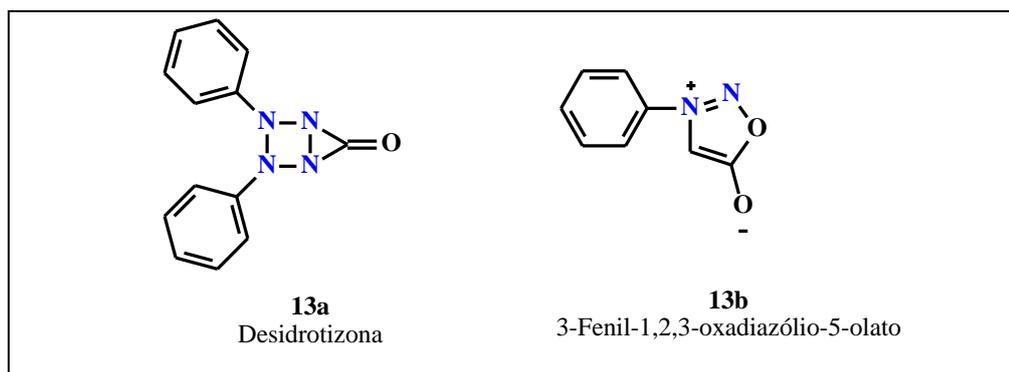
**Figura 12:** Estruturas das tiossemicarbazidas avaliadas como inibidores de corrosão em meio ácido (KHULOOD et al., 2011; BADR, 2009).

#### 1.4 Compostos Meso-iônicos

Os compostos meso-iônicos possuem anéis heterocíclicos com estrutura dipolar. Esses compostos têm apresentado grande interesse devido à sua diversificada atividade biológica (ASUNDARIA et al., 2013; TEGGINAMATH et al., 2013; BUTKOVIĆ et al., 2011). De forma geral apresentam estruturas que possibilitam a síntese de novas substâncias heterocíclicas.

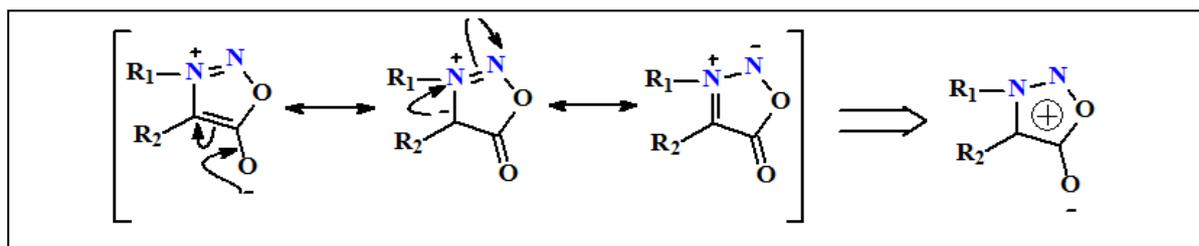
O primeiro composto meso-iônico foi sintetizado por Emil Fisher e Emil Besthorn há mais de cem anos, chamado na época de “desidrotizona” e representado por uma estrutura bi-cíclica (Figura 13, estrutura 13a) (OLLIS et al., 1985).

Em 1935, Earl e Mackney sintetizaram o primeiro composto meso-iônico da classe das sidonas (Figura 13, estrutura 13b), tendo esse nome por ter sido sintetizado pela primeira vez na cidade de Sidney, na Austrália (NEWTON & RAMSDEN, 1982).



**Figura 13:** Estruturas da desidrotizona (13a) e 3-fenil-1,2,3-oxadiazólio-5-olato (sidnona) (13b).

Schömberg, em 1938, propôs que os compostos mesoiônicos fossem representados como híbridos de ressonância (NEWTON & RAMSDEN, 1982). Em 1946, Baker e Ollispropuseram que as sidnonas, até então representadas com estrutura de lactonas, também fossem representadas como híbridos de ressonância das diversas formas canônicas possíveis (Figura 14).

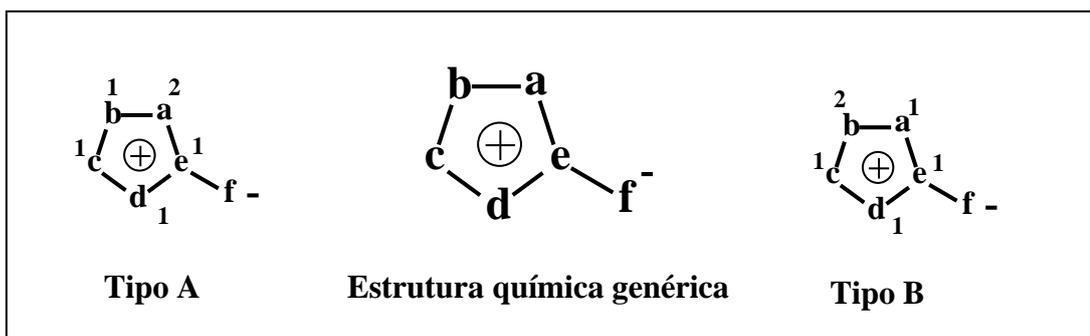


**Figura 14:** Formas canônicas possíveis das sidnonas (KIER & ROCHE, 1967).

Em 1946, Simpson, com base nas estruturas propostas por Schömberg, sugeriu o nome mesoiônico (mesomérico + iônico) para compostos pertencentes a essa classe (KIER & ROCHE, 1967).

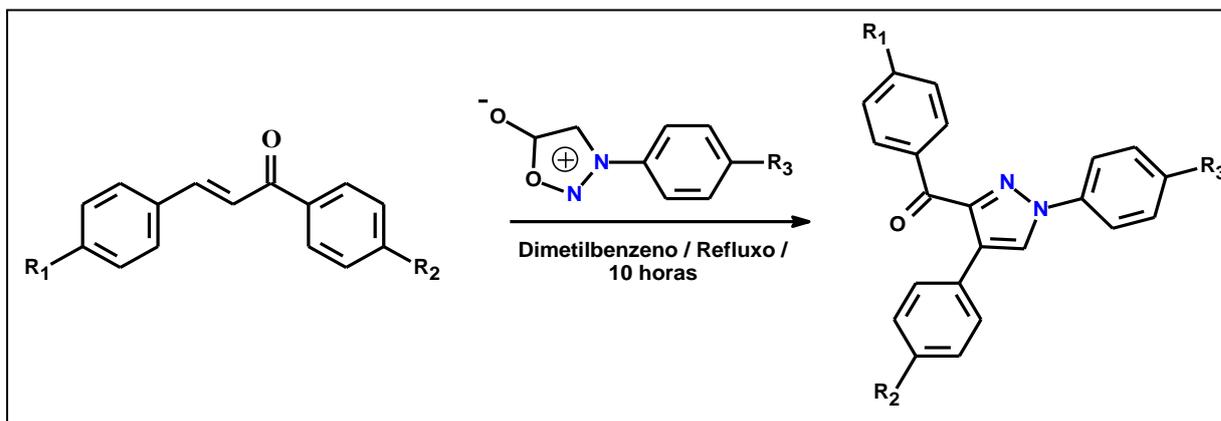
Atualmente, o termo mesoiônico é atribuído a compostos que são caracterizados por possuírem sistemas heterocíclicos pentatômicos possuindo sexteto de elétrons  $\pi$ , suportando cargas positivas, contrabalanceadas por cargas negativas formais no átomo alfa de uma cadeia lateral (OLLIS & RAMSDEN, 1976). O anel do sistema mesoiônico deve possuir caráter aromático e constituir um plano juntamente com o átomo alfa exocíclico (ECHEVARRIA et al., 1992; KAI-CHUNG et al., 1993).

Os compostos mesoiônicos são representados pela estrutura química genérica abaixo, onde a, b, c, d, e, f podem ser: carbono, enxofre, nitrogênio, oxigênio, e selênio com seus respectivos substituintes (OLLIS & RAMSDEN, 1976; NEWTON & RAMSDEN, 1982). Esses compostos podem ser classificados em tipo A e tipo B, de acordo com a natureza dos átomos que compõem o anel e com a origem dos elétrons  $\pi$ , onde os números sobrescritos correspondem ao número de elétrons com que cada átomo contribui para formar os orbitais  $\pi$  (Figura 15).



**Figura 15:** Representação da estrutura química genérica dos compostos mesoiônicos e estruturas representativas para os compostos do tipo A e B.

Os compostos mesoiônicos do tipo A participam de reações de cicloadição 1,3-dipolar, enquanto os compostos do tipo B estão envolvidos em reações onde há a clivagem do anel heterocíclico formando o tautômero acíclico correspondente (NEWTON & RAMSDEN, 1982). Em 2013, Chen e colaboradores sintetizaram derivados pirazóis tri-substituídos via reação de cicloadição de cetonas  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturadas e 3-aryl-sidnonas (Figura 16).

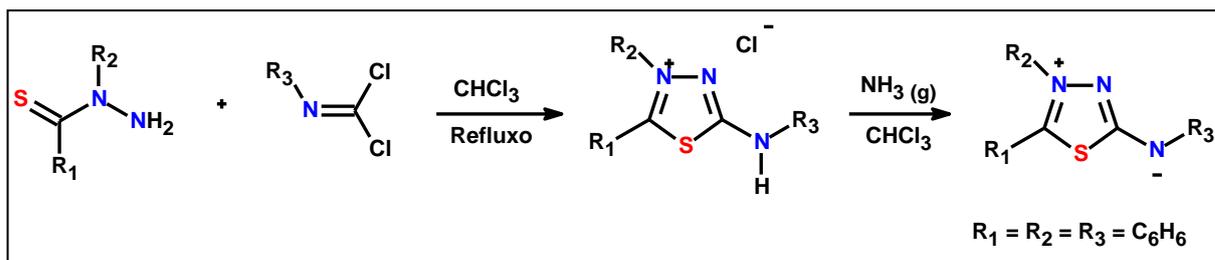


**Figura 16:** Exemplo de reação de cicloadição 1,3-dipolar de cetonas  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturadas e 3-aryl-sidnonas (CHEN et al., 2013).

Os cloridratos mesoiônicos, sintetizados nesse trabalho de dissertação, são sais precursores de mesoiônicos do tipo A, pertencentes à classe dos tiadiazóis onde o sistema heterocíclico é do tipo 1,3,4-tiadiazólio-2-aminida.

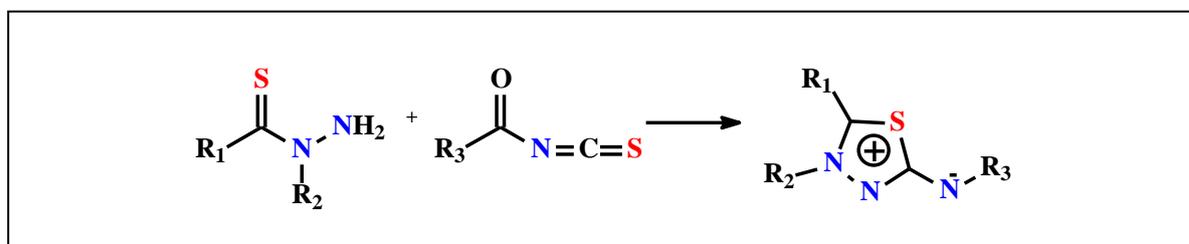
#### 1.4.1 Síntese de mesoiônicos da classe 1,3,4-tiadiazólio-2-aminida

Ollis e Ramsden, em 1971, relataram a preparação de compostos mesoiônicos da classe 1,3,4-tiadiazólio-2-aminidas a partir de *N*-tioacilidrazinas e 1,1-dicloroiminas de arila, em clorofórmio como solvente. Os mesoiônicos foram obtidos pelo tratamento dos respectivos sais mesoiônicos com amônia gasosa (Figura 17) (OLLIS & RAMSDEN, 1971).



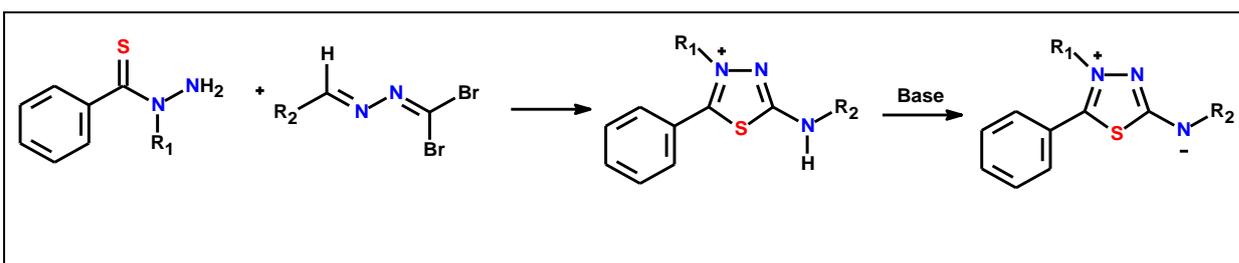
**Figura 17:**Exemplo de síntese de mesoiônicos utilizando *N*-tioacilidrazinas e 1,1-dicloroimininas de arila (OLLIS & RAMSDEN, 1971).

A preparação de mesoiônicos da classe em questão envolvendo a condensação de *N*-alquil-*N*-tioacetilidrazinas com isotiocianatos alquila ou benzila substituídos também foi descrita na literatura (NEWTON et al., 1982). A Figura 18 mostra um exemplo utilizando a metodologia citada.



**Figura 18:**Exemplo de síntese de mesoiônicos utilizando *N*-alquil-*N*-tioacetilidrazinas com isotiocianatos alquila ou benzila substituídos (NEWTON et al., 1982).

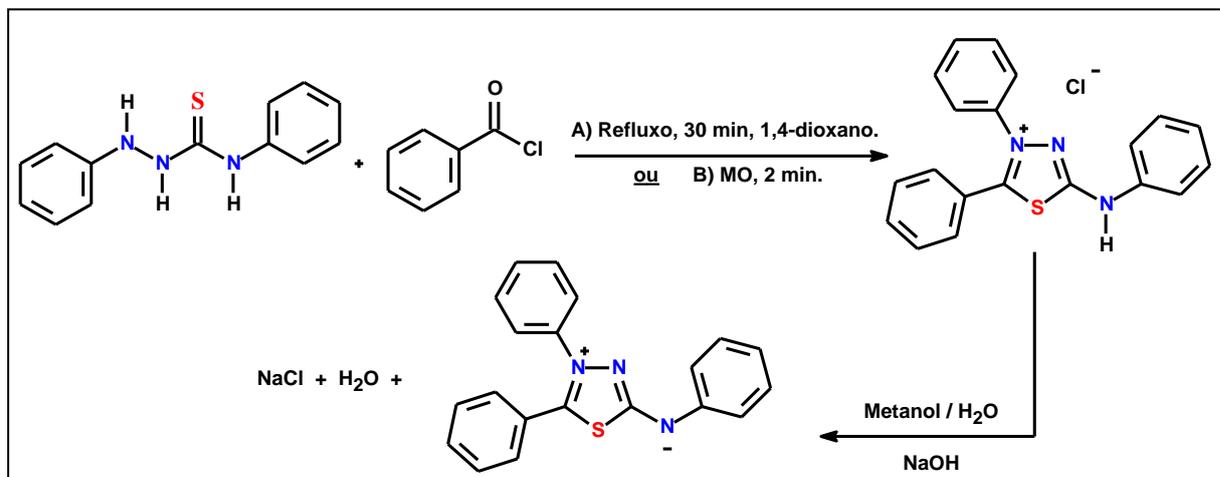
Outra metodologia utilizada na síntese de compostos mesoiônicos da classe 1,3,4-tiadiazólio-2-aminidas envolve a reação de dibromodiazobutadienos substituídos e *N*-tiobenzoilidrazinas, também substituídas, como mostra a Figura 19 (CAWKILL et al., 1979; NEWTON et al., 1982).



**Figura 19:**Rota sintética de mesoiônicos utilizando dibromodiazobutadienos substituídos e *N*-tiobenzoilidrazinas, também substituídas, como reagentes (CAWKILL et al., 1979; NEWTON et al., 1982).

Em 2011, Dos Reis sintetizou um sal mesoiônico de sistema heterocíclico 1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina, o cloreto de 4,5-difenil-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina, a partir do cloreto de benzoíla e 1,4-difeniltiosemicarbazida, por duas metodologias. Na metodologia A, os reagentes foram mantidos em refluxo por 30 minutos e o produto foi obtido com rendimento de 87%. Já na metodologia B, Reis obteve o cloreto de 4,5-difenil-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina, em rendimento quantitativo, utilizando a irradiação de micro-ondas como metodologia alternativa, onde os reagentes foram irradiados por apenas 2 minutos,

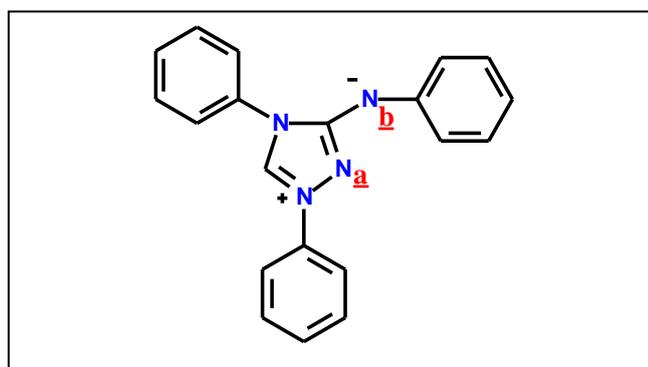
suportados ou não em gel de sílica na ausência de solvente (Figura 20). O respectivo mesoiônico foi obtido, em alto grau de pureza, a partir do sal em meio alcalino (DOS REIS et al., 2011b).



**Figura 20:**Rota sintética do mesoiônico 4,5-difenil-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina, a partir do cloreto de benzoíla e 1,4-difeniltiosemicarbazida (DOS REIS et al., 2011b).

#### 1.4.2 Meso-iônicos como inibidores de corrosão

Em 1972, Vosta e Eliasek publicaram o primeiro estudo, teórico, que se encontradispnível no banco de referências SciFinder, sobre a avaliação de compostos mesoiônicos como inibidores de corrosão. Os autores, através de cálculos quânticos realizados utilizando o método de Combinação Linear de Orbitais Atômicos, observaram que a eficiência do mesoiônico avaliado como inibidorestava relacionada aos baixos valores de energia de ionização. Isto significa que a molécula pode agir facilmente como um doador de elétrons para a superfície metálica em questão. Os autores mostraram ainda, que os átomos de nitrogênioa e bna molécula heterocíclica (Figura 21) eram os principais centros de quelação com o metal, devido à alta densidade eletrônica.

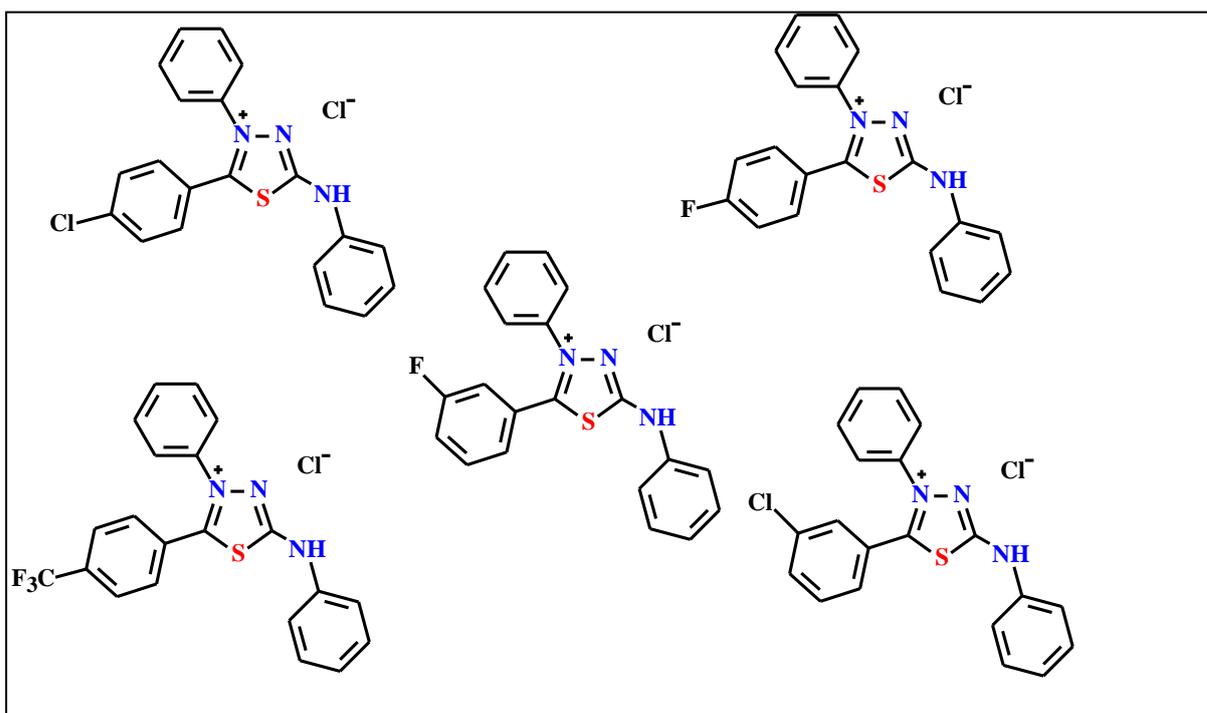


**Figura 21:**Estrutura química do mesoiônico triazólico avaliado como inibidor de corrosão em meio ácido (VOSTA e ELIASEK, 1972).

O composto mesoiônico apresentadona Figura 21, foi avaliado experimentalmente como inibidor de corrosão frente ao ferro utilizando o ensaio eletroquímico de Polarização Potenciodinâmica em meio ácido (5% de HCl), nas concentrações de  $1 \times 10^{-8}$  e  $0,5 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup>

<sup>1</sup>. Com o aumento da concentração do mesoiônico estudado na solução eletrolítica observou-se a diminuição na densidade de corrente no sistema eletroquímico, indicando assim que esse composto estaria se comportando como inibidor de corrosão em meio ácido (VOSTA e ELIASEK, 1972).

Dos Santos, em 2013, utilizando a modelagem molecular como ferramenta no estudo da correlação estrutura/atividade anticorrosiva, pré-selecionou cinco compostos mesoiônicos sintéticos a serem avaliados experimentalmente como substâncias anticorrosivas (Figura 22).



**Figura 22:** Estruturas químicas dos sais mesoiônicos selecionados e avaliados como inibidores de corrosão (DOS SANTOS, 2013).

As avaliações experimentais da atividade anticorrosiva, realizadas através das técnicas de Polarização Potenciodinâmica e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, indicaram os compostos avaliados como possíveis inibidores de corrosão, apresentando eficiências de inibição em torno de 80% frente ao aço carbono AISI 1020, em meio ácido (HCl 1 mol L<sup>-1</sup>).

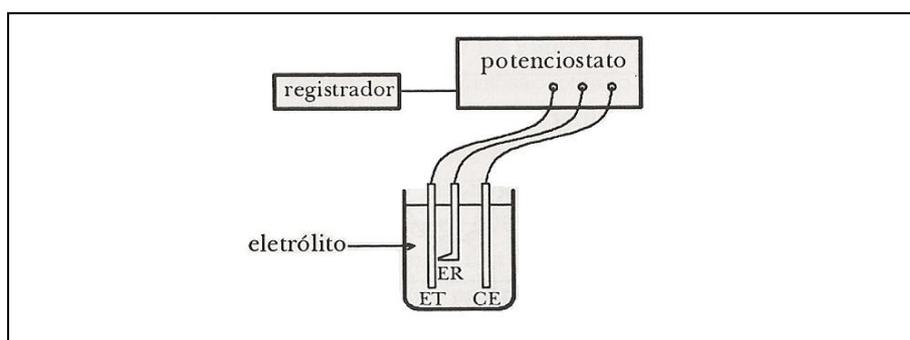
## 1.5 Técnicas Eletroquímicas para Avaliação da Atividade Anticorrosiva

### 1.5.1 Polarização Potenciodinâmica

A Polarização Potenciodinâmica (PP) é uma técnica eletroquímica, utilizada para a avaliação da atividade anticorrosiva de compostos químicos, que avalia a variação de corrente que circula no sistema eletroquímico na presença e na ausência desses inibidores. Uma vez que um inibidor é adicionado a uma solução eletrolítica, ou seja, ao meio corrosivo, a densidade de corrente que circula no sistema tende a diminuir, visto que o inibidor se adsorverá a superfície metálica diminuindo a velocidade das reações anódicas e catódicas. É uma técnica eletroquímica amplamente aceita no meio científico devido à relativa simplicidade com que pode ser conduzida e com alta confiabilidade.

O conhecimento do comportamento eletroquímico de um metal em um potencial de eletrodo diferente do potencial de corrosão é de interesse tanto prático quanto teórico (WOLYNEC, 2003). A fim de impor experimentalmente a um eletrodo metálico um potencial de eletrodo diferente do de corrosão se faz necessário o uso de um potenciostato. Esse equipamento eletrônico permite a aplicação de sobretensões sob o eletrodo metálico, em relação ao  $E_{corr}$ , exercendo-se, assim, uma polarização nesse metal. Na Polarização Potenciodinâmica o potencial aplicado sob o eletrodo de trabalho varia continuamente. A variação da corrente resultante da polarização pode então ser registrada em função da variação do potencial aplicado.

Assim, são obtidas curvas resultantes da polarização, que representam a relação entre o potencial de eletrodo aplicado e a corrente correspondente medida no potenciostato (WOLYNEC, 2003). A Figura 23 mostra o arranjo esquemático para obtenção das curvas de polarização.



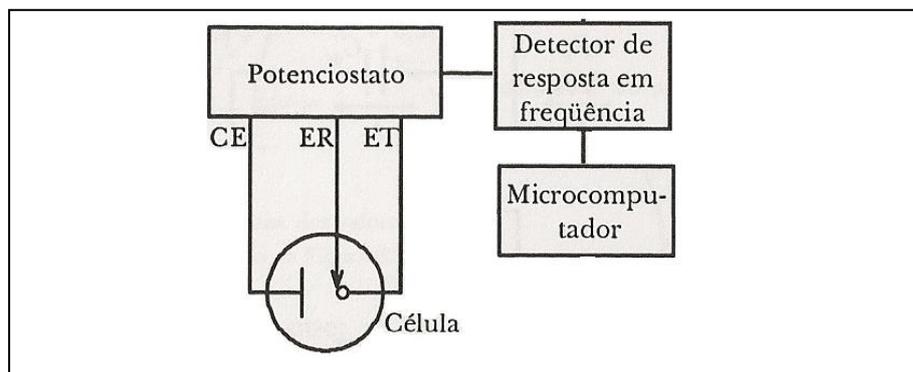
**Figura 23:** Arranjo esquemático para obtenção das curvas de polarização. ET = eletrodo de trabalho, ER = eletrodo de referência e CE = contra-eleto (WOLYNEC, 2003).

As curvas de polarização fornecem informações a respeito do mecanismo do eletrodo no eletrólito, tais como os coeficientes anódicos ( $b_a$ ) e catódicos ( $b_c$ ) de Tafel e os valores de densidades de corrente de corrosão ( $i_{corr}$ ), sendo  $i_a$  a densidade de corrente anódica e  $i_c$  a densidade de corrente catódica, entre outros. Esses parâmetros eletroquímicos são importantes para a avaliação do desempenho de moléculas, entre outros materiais, com potencial atividade de inibição frente à corrosão.

### 1.5.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) é uma técnica que permite medir os valores de corrente obtidos como resposta ao potencial de corrente alternada aplicado, com diferentes valores de frequência, sobre o material de estudo (WOLYNEC, 2003).

A aplicação da corrente alternada à célula eletroquímica é feita através de um aparelho potenciostato. O microcomputador tem a função de programar a corrente alternada, com uma dada frequência, e aplicá-la ao eletrodo de trabalho através do potenciostato. A resposta do eletrodo é recebida pelo detector de resposta em frequência, que encaminha os dados ao microcomputador para serem registrados (WOLYNEC, 2003) (Figura 24).



**Figura 24:** Representação do sistema experimental para medidas de impedância em meios eletroquímicos (adaptado de WOLYNEC, 2003).

A técnica de Impedância Eletroquímica apresenta algumas vantagens em relação às técnicas de corrente contínua, como a possibilidade de estudar reações de corrosão e medir taxas de corrosão em meios de baixa condutividade. No entanto, é uma técnica que determina somente a resistência de transferência de carga e não as tangentes de Tafel ( $b_a$  e  $b_c$ ) que devem ser obtidas através de outro método (WOLYNEC, 2003). A Impedância Eletroquímica é muito utilizada na avaliação do comportamento de revestimentos, à base de polímeros, frente à corrosão.

O ensaio de EIE possibilita ainda a obtenção de diversos parâmetros termodinâmicos como o grau de cobertura da superfície do metal ( $\theta$ ) e a variação de energia livre de adsorção ( $\Delta G_{ads}$ ) para as moléculas avaliadas.

O grau de cobertura da superfície do metal ( $\theta$ ) pode ser calculado a partir dos valores de resistência de transferência de carga ( $R_{tc}$ ) obtidos no ensaio de EIE. Este parâmetro tem o intuito de informar o quanto a superfície do metal estudado está protegida pelo inibidor de corrosão. A variação do grau de cobertura da superfície com a concentração das substâncias avaliadas especifica a isotérmica de adsorção que descreve o sistema.

Com a obtenção do valor do  $\Delta G_{ads}$  pode-se determinar o tipo de adsorção do inibidor de corrosão com o metal. Valores de  $\Delta G_{ads}$  menores ou iguais a 20 kJ indicam que a adsorção de uma substância inibidora sobre o metal está acontecendo de forma física (fisiosorção), onde as moléculas estão interagindo com a superfície do metal de forma eletrostática. Já valores de  $\Delta G_{ads}$  maiores que 20 kJ podem indicar que está ocorrendo a coordenação da substância analisada com o metal estudado, ou seja, elétrons livres de átomos pertencentes à substância inibidora estão sendo transferidos a orbitais  $d$  vazios do metal, caracterizando a adsorção por quimiosorção.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

Sintetizar tiossemicarbazidas assimetricamente substituídas e cloridratos mesoiônicos da classe 1,3,4-tiadiazólio-2-aminidas, bem como avaliá-los quanto a possível atividade anticorrosiva.

### 2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar, por três metodologias diferentes, tiossemicarbazidas  $N_4$ -substituídas e  $N_1, N_4$ -dissubstituídas, derivadas de aril isotiocianatos e hidrazina hidrato ou fenil hidrazina, respectivamente;
- Sintetizar, por duas metodologias diferentes, os cloridratos mesoiônicos da classe 1,3,4-tiadiazólio-2-aminida, a partir de tiossemicarbazidas  $N_1, N_4$ -dissubstituídas e cloretos de ácidos cinâmicos ou cinamaldeídos substituídos;
- Caracterizar os compostos obtidos através do ponto de fusão e técnicas como espectroscopia na região do infravermelho e Ressonância Magnética Nuclear de  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$ ;
- Utilizar a Modelagem Molecular como ferramenta para a predição da possível atividade anticorrosiva dos compostos sintetizados;
- Avaliar a atividade anticorrosiva dos compostos sintetizados pelas técnicas eletroquímicas de Polarização Potenciodinâmica e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.

### 3 MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1 Material

##### 3.1.1 Equipamentos

- I) Os pontos de fusão foram determinados utilizando um aparelho da marca Quimis Q-340S, e não foram corrigidos;
- II) Placas de aquecimento e agitação da marca Corning e Fisatom;
- IV) Foi utilizada uma balança de precisão com quatro casas decimais da marca OHAUS, para pesagem do material;
- V) Os espectros na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro Vertex70 da Bruker utilizando pastilhas de KBr;
- VI) Os espectros de ressonância magnética nuclear (RMN  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$ ) foram obtidos em um espectrômetro Bruker Avance II 400 ( $^1\text{H}$ , 400 MHz;  $^{13}\text{C}$ , 100 MHz) utilizando TMS como referência interna e acetona ou DMSO deuterados como solventes;
- VI) O reator de micro-ondas utilizado na síntese dos compostos foi da marca CEM Discover System;
- VII) O Potenciostato utilizado na avaliação eletroquímica dos compostos foi da marca Autolab modelo PGSTAT 302N.

##### 3.1.2 Reagentes e solventes

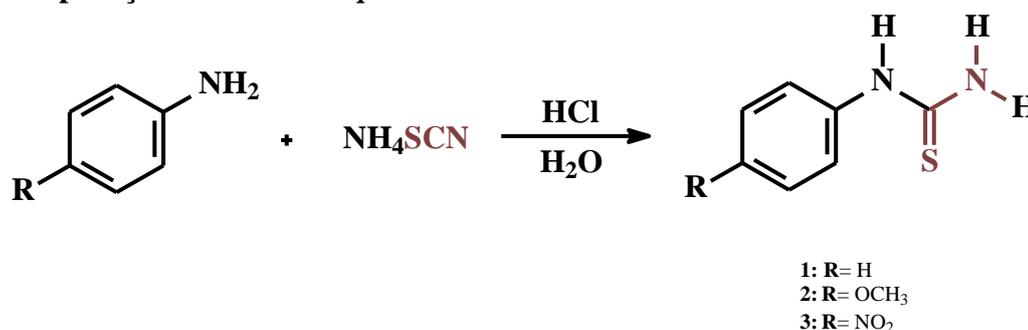
- I) Os reagentes utilizados nas sínteses dos intermediários tiouréias e isotiocianatos substituídos, tiossemicarbazidas e sais mesoiônicos foram das marcas Aldrich, Mallinckrodt, Maybridge e Merck:
- Tiocianato de amônio
  - Anilina
  - *p*-Metóxi-anilina
  - *p*-Nitro-anilina
  - Ácido clorídrico
  - Ácido cinâmico
  - Ácido *p*-nitro-cinâmico
  - Ácido *o*-metóxi-cinâmico
  - Fenil hidrazina
  - Hidrazina hidrato
  - Cloreto de oxalila
  - Cinamaldeído
  - Aldeído *p*-nitro-cinâmico
  - Aldeído *o*-metoxi-cinâmico
- II) Os solventes utilizados nas sínteses, purificação, cromatografia em camada delgada e ensaios eletroquímicos foram todos de grau P. A. da Vetec e, quando necessário secos utilizando  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e  $\text{CaCl}_2$  anidros.
- Clorobenzeno
  - Tolueno
  - 1,4-Dioxano
  - Etanol
  - Diclorometano

- Metanol
- Dimetilsufóxido

## 3.2 Metodologia Sintética

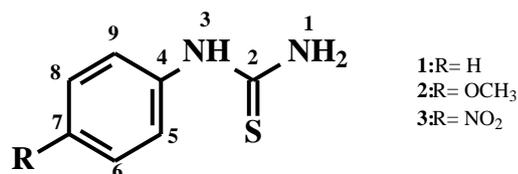
### 3.2.1 Síntese dos intermediários

#### a) Preparação das tiouréias *p*-fenil-substituídas



Em um balão de fundo redondo, equipado com condensador de refluxo, foram adicionados 23,5 mmol de *p*-R-anilina e 3,17 mL de H<sub>2</sub>O destilada. Acrescentou-se, sob agitação, 23,5 mmol de ácido clorídrico concentrado. Posteriormente, foram adicionados 23,5 mmol de tiocianato de amônio à solução. A mistura reacional foi mantida em refluxo por 6 horas e após esse tempo formou-se um sólido. Resfriou-se à temperatura ambiente e então o sólido foi filtrado e lavado com água gelada. A formação do produto foi acompanhada por cromatografia em camada delgada analítica utilizando diclorometano como eluente e luz ultravioleta como revelador. Os cristais foram secos a temperatura ambiente e posteriormente caracterizados (45-95%) (BRITO et al., 2006).

#### Caracterização espectroscópica das tiouréias *p*-fenil-substituídas

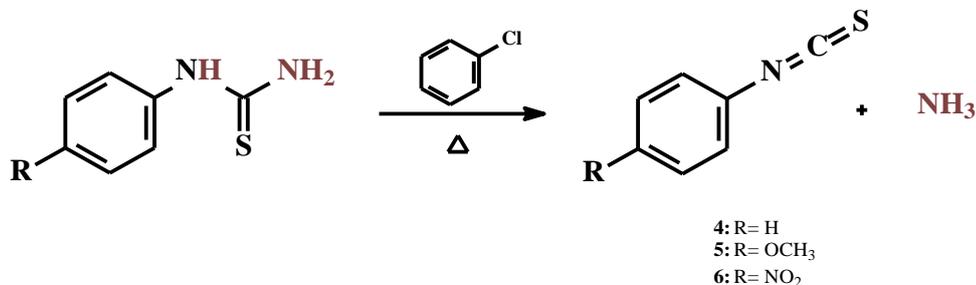


*Fenil-tiouréia*(1). Sólido bege; Ponto de fusão: 146-148 °C; Rendimento: 45%; IV (KBr,  $\nu$  cm<sup>-1</sup>) 3423; 3276; 3178 (N-H), 2999 (C-H), 1610; 1517; 1446 (C=C), 1267 (C=S); RMN <sup>1</sup>H (DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  9,72 (s, 1H, H-3), 7,40 (d, 2H, H-5, H-9), 7,33 (d, 2H, H-6, H-8) 7,12 (t, 1H, H-7); RMN <sup>13</sup>C (DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  181,00 (C-2), 139,11 (C-4), 124,39 (C-7), 128,70 (C-5, C-9), 123,02 (C-6, C-8).

*p*-Metóxi-*fenil-tiouréia*(2). Sólido branco; Ponto de fusão: 210-212 °C; Rendimento: 95%; IV (KBr,  $\nu$  cm<sup>-1</sup>) 3402; 3278; 3157 (N-H), 3008 (C-H), 1624; 1589; 1495 (C=C), 1234 (C=S), 2979 (C-C); RMN <sup>1</sup>H (DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  9,48 (s, 1H, H-3), 7,21 (d, 2H, H-5, H-9), 6,91 (d, 2H, H-6, H-8) 3,74 (t, 3H, OCH<sub>3</sub>); RMN <sup>13</sup>C (DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  181,13 (C-2), 131,73 (C-4), 156,61 (C-7), 125,60 (C-5, C-9), 114,00 (C-6, C-8), 55,26 (OCH<sub>3</sub>).

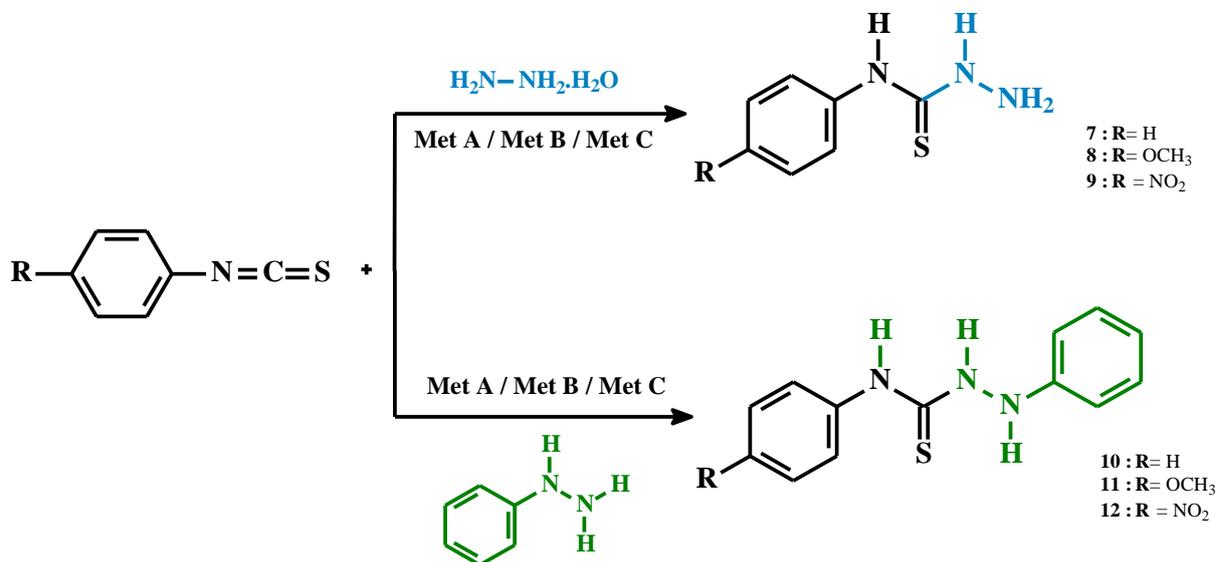
*p*-Nitro-fenil-tiouréia(3). Sólido bege; Ponto de fusão: 210-213 °C; Rendimento: 71%; IV (KBr,  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ ) 3377; 3290; 3184 (N-H), 3005 (C-H), 1608; 1595; 1471 (C=C), 1244 (C=S), 1309 (C-C); RMN  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ )  $\delta$  10,38 (s, 1H, H-1), 7,88 (d, 2H, H-5, H-9), 8,18 (d, 2H, H-6, H-8); RMN  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $d_6$ )  $\delta$  181,31 (C-2), 140,80 (C-4), 146,13 (C-7), 122,26 (C-5, C-9), 129,29 (C-6, C-8).

### b) Preparação dos isotiocianatos *p*-fenil-substituídos



Foram mantidos sob-refluxo 7 mmol de *p*-R-fenil-tiouréia em clorobenzeno. O refluxo permaneceu por um período de 8 horas. Em seguida, a solução foi destilada a pressão reduzida, em banho-maria, para a remoção de todo o clorobenzeno. Os isotiocianatos sintetizados foram utilizados, imediatamente após seu isolamento, na preparação das tiossemicarbazidas sem tratamento prévio (BRITO et al., 2006).

### c) Preparação das tiossemicarbazidas $N_4$ -substituídas e $N_1, N_4$ -disubstituídas



- **Metodologia A: Agitação magnética**

Em um balão de fundo redondo adicionou-se tolueno e aqueceu-se até a ebulição. Em seguida, adicionou-se 25 mmol de isotiocianato e 25 mmol de hidrazina hidrato ou fenil hidrazina previamente destilada. A mistura reacional permaneceu sob agitação por 60 minutos até a atingir a temperatura ambiente. O produto formado precipitou no fundo do balão, foi filtrado, lavado com tolueno gelado e recristalizado em etanol (77-92%)(DOS REIS et al., 2011a).

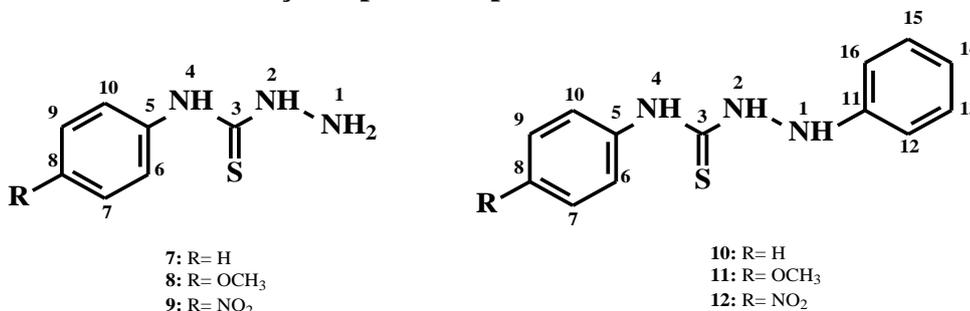
- **Metodologia B: Irradiação de micro-ondas**

Em um balão de fundo redondo adicionou-se 25 mmol isotiocianato, 25 mmol de hidrazina hidratado ou fenil hidrazina, previamente destilada, e tolueno como solvente orgânico. Irradiou-se a mistura reacional em reator de micro-ondas por 30 minutos e 110°C a 100W de potência. Obteve-se a precipitação de cristais que foram filtrados, lavados com tolueno gelado e recristalizados em etanol (65-83%) (DOS REIS et al., 2011a).

- **Metodologia C: Reação sólido-líquido**

Em um gral foram misturados 0,74 mmol de isotiocianato e 0,74 mmol de hidrazina hidratado ou fenil hidrazina previamente destilada. Os reagentes foram macerados vigorosamente com pistilo por 2 minutos na ausência de solvente orgânico. O sólido formado foi obtido em alto grau de pureza sem necessidade de recristalização (>99%) (DOS REIS, 2012).

### Caracterização espectroscópica das tiossemicarbazidas



*4-Fenil-tiossemicarbazida(7)*. Sólido branco; Ponto de fusão: 138-139°C; IV (KBr,  $\nu$  cm<sup>-1</sup>) 3460; 3302; 3163 (N-H), 2966 (C-H), 1527, 1066, 1450 (C=C), 1284 (C=S); RMN <sup>1</sup>H (acetona-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  9,75 (s, 1H, H-2), 9,25 (s, 1H, H-4), 7,74 (t, 2H, H-6, H-10), 7,32 (t, 2H, H-7, H-9), 7,14 (t, 1H; H-8); RMN <sup>13</sup>C (acetona-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  177,82 (C-3), 140,27 (C-5), 129,24 (C-7, C-9), 125,99 (C-8), 125,00 (C-6, C-10).

*4-(p-Metóxi-fenil)-tiossemicarbazida(8)*. Sólido bege; Ponto de fusão: 152-154°C; IV (KBr,  $\nu$  cm<sup>-1</sup>) 3473, 3315; 3165 (N-H), 2962 (C-H), 1650, 1523, 1460 (C=C), 1238 (C=S); 1164 (ArC-O); 1068 (confirmação Ar-O-C); RMN <sup>1</sup>H (acetona-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  9,59 (s, 1H, H-2), 9,17 (s, 1H, H-4), 7,52 (dd, 2H, H-7, H-9), 7,38 (s, 1H, H-1), 6,87 (dd, 2H, H-6, H-10), 3,78 (s, 3H; OCH<sub>3</sub>); RMN <sup>13</sup>C (acetona-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  178,32 (C-3), 158,41 (C-8), 133,18 (C-5), 127,11 (C-6, C-10), 114,39 (C-7, C-9), 55,92 (OCH<sub>3</sub>).

*4-(p-Nitro-fenil)-tiossemicarbazida(9)*. Sólido amarelo; Ponto de fusão: 169-171°C; IV (KBr,  $\nu$  cm<sup>-1</sup>) 3460; 3332; 3232 (N-H), 1600, 1554, 1500 (C=C), 1274 (C=S); 1500 (C-NO<sub>2</sub>); 1343 (N=O); RMN <sup>1</sup>H (acetona-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  10,22 (s, 1H, H-2), 9,59 (s, 1H, H-4), 8,21 (dd, 2H, H-7, H-9), 8,20 (dd, 2H, H-6, H-10); RMN <sup>13</sup>C (acetona-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  177,38 (C-3), 146,49 (C-5), 125,05 (C-7, C-9), 123,79 (C-6, C-10).

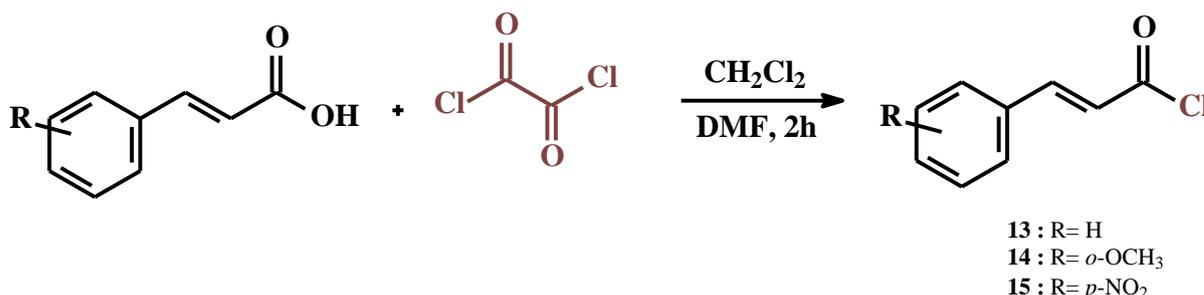
*1,4-Difenil-tiossemicarbazida(10)*. Sólido branco; Ponto de fusão: 171-173°C; IV (KBr,  $\nu$  cm<sup>-1</sup>) 3282, 3212, 3170 (N-H), 1594, 1542, 1496 (C=C), 1207 (C=S); RMN <sup>1</sup>H (acetona-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  9,66 (s, 1H, H-2), 8,70 (s, 1H, H-4), 7,56 (d, 2H, H-6, H-10), 7,42 (s, 1H, H-1), 7,29 (t, 2H, H-7, H-9), 7,25 (t, 2H, H-13, H-15), 7,12 (t, 1H, H-8), 6,89 (t, 1H, H-14), 6,87 (d, 2H, H-12, H-16); RMN <sup>13</sup>C (acetona-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  183,18 (C-3), 149,03 (C-11), 140,45 (C-5), 130,25 (C-13, C-

15), 129,22 (C-7, C-9), 125,95 (C-8), 125,24 (C-6, C-10), 122,00 (C-14), 114,61 (C-12, C-16).

*1-Fenil-4-(p-metóxi-fenil)-tiossemicarbazida(11)*. Sólido branco; Ponto de fusão: 184-186°C; IV (KBr,  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ ) 3440, 3267, 3163 (N-H), 2954 (C-H), 1508,1024 (C=C), 1244 (C=S); 1170 ( $\text{ArC-O}$ ); 1024 (confirmação Ar-O-C); RMN  $^1\text{H}$  (acetona- $d_6$ )  $\delta$  9,51 (s, 1H, H-2), 8,60 (s, 1H, H-4), 7,53 (d, 2H, H-6, H-10), 7,38 (s, 1H, H-1), 7,25 (t, 2H, H-13, H-15), 6,88 (t, 1H, H-14), 6,84 (t, 2H, H-7, H-9), 6,84 (d, 2H, H-12, H-16); RMN  $^{13}\text{C}$  (acetona- $d_6$ )  $\delta$  183,64 (C-3), 158,45 (C-8), 149,18 (C-11), 133,35 (C-5), 130,26 (C-13, C-15), 127,35 (C-6, C-10), 121,91 (C-14), 114,56 (C-12, C-16), 114,42 (C-7, C-9), 55,99 ( $\text{OCH}_3$ ).

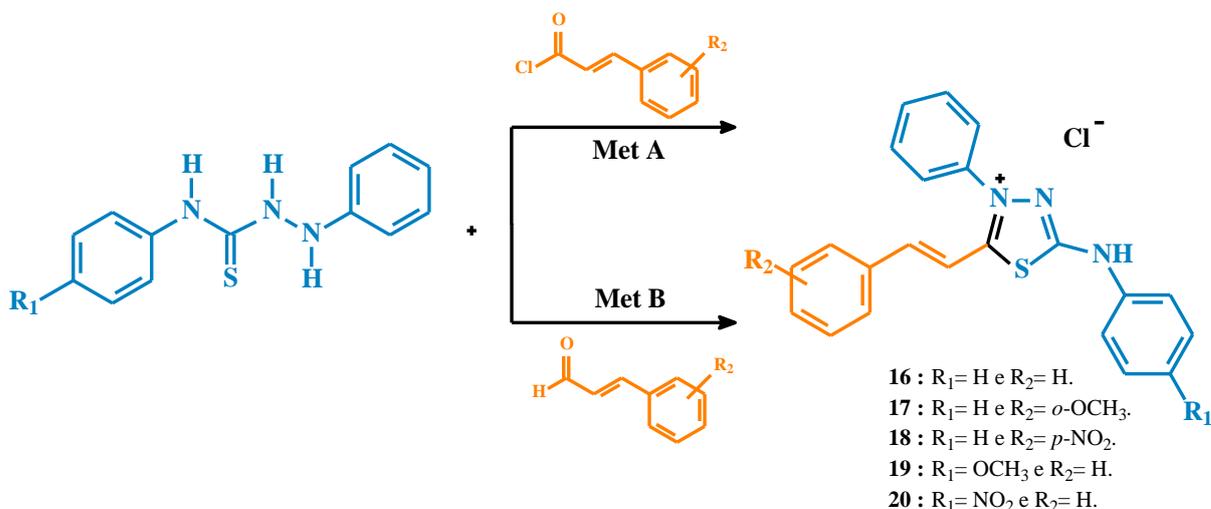
*1-Fenil-4-(p-nitro-fenil)-tiossemicarbazida(12)*. Sólido amarelo; Ponto de fusão: 233-234°C; IV (KBr,  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ ) 3442; 3248; 3147 (N-H), 1564, 1108 (C=C), 1282 (C=S); 1498 (C- $\text{NO}_2$ ); 1328 (N=O); RMN  $^1\text{H}$  (acetona- $d_6$ )  $\delta$  10,19 (s, 1H, H-2), 9,08 (s, 1H, H-4), 8,20 (d, 2H, H-6, H-10), 8,20 (t, 2H, H-7, H-9), 7,50 (s, 1H, H-1), 7,27 (t, 2H, H-13, H-15), 6,89 (d, 2H, H-12, H-16), 6,88 (t, 1H, H-14); RMN  $^{13}\text{C}$  (acetona- $d_6$ )  $\delta$  182,97 (C-3), 148,84 (C-11), 146,84 (C-5), 145,06 (C-8), 130,45 (C-13, C-15), 125,03 (C-7, C-9), 124,11 (C-6, C-10), 122,46 (C-14), 114,94 (C-12, C-16).

#### d) Preparação dos cloretos de ácido



Em um balão de fundo redondo de 25 mL foram adicionados 22 mmol do ácido cinâmico em 10 mL de diclometano previamente seco. Posteriormente, foram adicionados a mistura 24 mmol de cloreto de oxalila a uma temperatura de aproximadamente 0 °C. Após a adição do cloreto de oxalila a reação foi mantida a temperatura ambiente, em agitação por aproximadamente 2 horas. A reação foi acompanhada por cromatografia em camada delgada analítica, observando-se o éster metílico correspondente, formado através da reação instantânea entre o cloreto de acila e o metanol usado como solvente para diluir a alíquota investigada. Ao balão foi adaptado um tubo de cloreto de cálcio na extremidade. O excesso de cloreto de oxalila foi removido juntamente com o solvente em evaporador rotatório, restando apenas o cloreto de ácido que foi utilizado sem tratamento, devido à sua instabilidade em atmosfera úmida.

### 3.2.2 Síntese dos cloridratos mesoiônicos



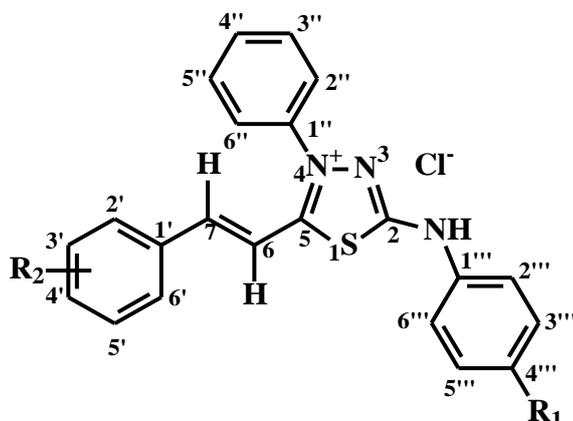
- **Metodologia A: Refluxo em 1,4-dioxano**

A uma suspensão de 17 mmol de tiossemicarbazida *N*<sub>1</sub>,*N*<sub>4</sub>-substituída em 15 mL de 1,4-dioxano anidro, foi adicionado uma solução 17 mM do cloreto de ácido cinâmico substituído em 4 mL de 1,4-dioxano. Após 4 horas de agitação sob refluxo o produto precipitou. A solução foi deixada em repouso por 24 horas. O precipitado foi filtrado e lavado com 1,4-dioxano, obtendo-se rendimentos variando entre 54 e 78%.

- **Metodologia B: Irradiação de micro-ondas**

Em um balão de fundo redondo de 50 ml adicionou-se 0,38 mmol de tiossemicarbazida *N*<sub>1</sub>,*N*<sub>4</sub>-substituída e 0,38 mmol de cinamaldeído devidamente substituído, na presença de cloreto de tionila (3x excesso) como ácido de Lewis e 1,4-dioxano em quantidade suficiente para homogeneizar os reagentes. A mistura reacional foi mantida sob irradiação de micro-ondas por 5 minutos em 100 W de potência. Posteriormente, a mistura foi vertida em 1,4-dioxano, e deixada em repouso por 24 horas. O precipitado formado foi filtrado e lavado com 1,4-dioxano gelado e água destilada, também gelada, obtendo-se, assim, os cinco produtos finais puros em rendimentos satisfatórios, variando entre 90 e 99%.

## Caracterização espectroscópica dos cloridratos mesoiônicos



- 16:** R<sub>1</sub> = H e R<sub>2</sub> = H.  
**17:** R<sub>1</sub> = H e R<sub>2</sub> = 2'-OCH<sub>3</sub>.  
**18:** R<sub>1</sub> = H e R<sub>2</sub> = 4'-NO<sub>2</sub>.  
**19:** R<sub>1</sub> = OCH<sub>3</sub> e R<sub>2</sub> = H.  
**20:** R<sub>1</sub> = NO<sub>2</sub> e R<sub>2</sub> = H.

*Cloreto de 4-fenil-5-esteril-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (16).* Sólido amarelo; Ponto de fusão: 266 - 268 °C; IV (KBr,  $\nu$  cm<sup>-1</sup>) 3432 (N-H); 3056 (C-H aromático e/ou vinílico); 2670 (C=NH<sup>+</sup>); 1604 (C=C vinílico); 1567 (C=N); 1538, 1498 e 1448 (C=C aromático); 1330 (C-S); 954 (C-H vinílico); 746 e 690 (ArC-H no plano - 5H viz). RMN <sup>1</sup>H (DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  12,41 (s, 1H, N-H), 8,01 (d, 1H, H-7), 7,58 (d, 2H, H-2''', H-6'''); 7,84 (d, 2H, H-3'', H-5''), 7,15 (t, 1H, H-4'''), 7,75 (m, 5H, H-2', H-6', H-2'', H-4'', H-6''), 7,44 (m, 5H, H-3', H-5', H-4', H-3''', H-5'''), 7,05 (d, 1H, H-6); RMN <sup>13</sup>C (DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  162,90 (C-5), 159,14 (C-2), 147,90 (C-7), 138,51 (C-1'''), 136,98 (C-1'), 131,94 (C-4''), 131,70 (C-4'), 130,17 (C-2', C-6'), 129,51 (C-3', C-5'), 129,22 (C-3'', C-5''), 129,55 (C-4'''), 129,09 (C-2'', C-6''), 126,15 (C-3''', C-5'''), 124,17 (C-4'''), 118,60 (C-2''', C-6'''), 111,50 (C-6).

*Cloreto de 4-fenil-5-(2'-metoxi-esteril)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (17).* Sólido amarelo, Ponto de fusão: 198 - 200 °C; IV (KBr,  $\nu$  cm<sup>-1</sup>) 3423 (N-H); 3054 (C-H aromático e/ou vinílico); 2925 (C-H alifático); 2786 (C=NH<sup>+</sup>); 1604 (C=C vinílico); 1565 (C=N); 1594, 1540 e 1444 1519 (C=C aromático); 1295 (C-S); 1249 (ArC-O); 1110 (O-CH<sub>3</sub>); 1031 (confirmação Ar-O-R); 966 (C-H vinílico); 836 (ArC-H no plano - 2H viz); 754 e 690 (C-H aromático no plano - 5H viz). RMN <sup>1</sup>H (DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  11,90 (s, 1H, N-H); 7,92 (d, 1H, H-7); 7,84-6,90 (m, H<sub>arom.</sub>); 6,97 (d, 1H, H-6); 3,81 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>). RMN <sup>13</sup>C (DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  162,29 (C-11); 159,15 (C-5); 158,57 (C-2); 144,58 (C-7); 138,26 (C-1''); 136,87 (C-1'''); 133,94 (C-2'); 131,70 (C-4'); 130,51 (C-4''); 130,07 (C-3''', C-5'''); 128,89 (C-3'', C-5''); 125,56 (C-2'', C-6''); 124,04 (C-4'''); 122,11 (C-1'); 118,89 (C-2''', C-6'''); 111,40 (C-6); 55,46 (OCH<sub>3</sub>).

*Cloreto de 4-fenil-5-(4'-nitro-esteril)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (18).* Sólido laranja, Ponto de fusão: 274-276 °C; IV (KBr,  $\nu$  cm<sup>-1</sup>) 3432 (N-H); 3048 (C-H aromático e/ou vinílico); 2721 (C=NH<sup>+</sup>); 1616 (C=C vinílico); 1571 (C=N); 1519 (C-NO<sub>2</sub> e/ou v C=C aromático); 1450 (C=C aromático); 1342 (N=O e v C-S); 956 (C-H vinílico); 840 (ArC-H no plano - 2H viz); 746 e 688 (C-H aromático no plano - 5H viz); RMN <sup>1</sup>H (DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  13,03 (s, 1H, N-H), 8,25 (d, 2H, H-3', H-5'), 8,13 (d, 1H, H-7), 8,02 (d, 2H, H-2'', H-6''), 7,85 (dd, 2H, H-3''', H-5'''), 7,76 (m, 3H, H-2', H-6', H-4''), 7,61 (d, 2H, H-2''', H-6'''), 7,41 (t, 2H, H-3''', H-5'''), 7,26 (d, 1H, H-6), 7,14 (t, 1H, H-4'''); RMN <sup>13</sup>C (DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  162,83 (C-5), 156,96 (C-2), 154,96 (C-4'''), 142,81 (C-7), 139,35 (C-1'''), 137,58 (C-1'), 134,38 (C-1''), 131,18 (C-4'), 130,83 (C-4''), 130,00 (C-2', C-6'), 139,13 (C-3', C-5'), 128,24 (C-3'', C-5''), 126,01 (C-2'', C-6''), 125,26 (C-3''', C-5'''), 121,42 (C-2''', C-6'''), 112,46 (C-6).

*Cloreto de 4-fenil-5-esteril-1,3,4-tiadiazólio-2-(4'''-metoxi-fenil)amina(19)*. Sólido vermelho, Ponto de fusão: 291-292 °C; IV (KBr,  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ ) 3431 (N-H); 3043 (C-H aromático e/ou vinílico); 2929 (C-H alifático); 2717 (C=NH<sup>+</sup>); 1622 (C=C vinílico); 1595, 1575 e 1454 (C=C aromático); 1512 (C=N); 1342 (C-S); 1244 (ArC-O); 1109 (O-CH<sub>3</sub>); 1029 (confirmação Ar-O-R); 954 (C-H vinílico); 829 (ArC-H no plano - 2H viz); 773 e 694 (C-H aromático no plano - 5H viz); RMN <sup>1</sup>H (DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  12,73 (s, 1H, N-H), 8,24 (d, 2H, H-3'', H-5''), 8,09 (d, 1H, H-7), 8,00 (d, 2H, H-2'' e H-6''), 7,83-7,75 (m, 6H, H-2', H-3', H-4', H-5', H-6', H-4''), 7,52 (d, 2H, H-2''', H-6'''), 7,24 (d, 1H, H-6), 6,99 (d, 2H, H-3''', H-5'''), 3,73 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); RMN <sup>13</sup>C (DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  161,33 (C-5), 156,04 (C-2), 148,45 (C-4'''), 144,20 (C-7), 139,98 (C-1'), 137,00 (C-1''), 131,79 (C-4''), 131,72 (C-1'''), 130,15 (C-2', C-6'), 130,03 (C-3'', C-5''), 126,14 (C-2'', C-6''), 124,13 (C-2''', C-6'''), 120,48 (C-4'), 115,50 (C-6), 114,63 (C-3''', C-5'''), 55,30 (OCH<sub>3</sub>).

*Cloreto de 4-fenil-5-esteril-1,3,4-tiadiazólio-2-(4'''-nitro-fenil)amina (20)*. Sólido laranja, Ponto de fusão: 290-293 °C; IV (KBr,  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ ) 3435 (N-H); 2997 (C-H aromático); 2582 (C=NH<sup>+</sup>); 1541 (C=N); 1338 (C-NO<sub>2</sub>); 1627; 1585; 1496 (C=C aromático); 1338 (C-S); 850 (ArC-H no plano - 2H viz); 769 e 690 (C-H aromático no plano - 5H viz); RMN <sup>1</sup>H (DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  12,86 (s, 1H, N-H), 8,32 (d, 2H, H-3''', H-5'''), 8,11 (d, 1H, H-7), 7,85 (m, 2H, H-5'' e H-3''), 7,77 (m, 5H, H-2'', H-6'', H-4'', H-2''', H-6'''), 7,47 (m, 5H, H-2', H-6', H-4', H-3', H-5'), 7,10 (d, 1H, H-6); RMN <sup>13</sup>C (DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  162,83 (C-5), 156,96 (C-2), 154,96 (C-4'''), 142,81 (C-7), 139,35 (C-1'''), 137,58 (C-1'), 134,38 (C-1''), 131,18 (C-4''), 130,83 (C-4'), 130,00 (C-2', C-6'), 139,13 (C-3', C-5'), 128,24 (C-3'', C-5''), 126,01 (C-2'', C-6''), 125,26 (C-3''', C-5'''), 121,42 (C-2''', C-6'''), 112,46 (C-6).

### 3.3 Modelagem Molecular

Os cálculos e os estudos teóricos foram realizados através do programa SPARTAN-PRO, utilizando o método semi-empírico com hamiltoniano AM1 (ASHASSI-SORKHABI et al., 2005). Foram calculadas as energias do orbital molecular ocupado de mais alta energia (HOMO), do orbital molecular desocupado de mais baixa energia (LUMO) e a diferença de energia entre estes orbitais ( $\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}}$ ) para os compostos sintetizados.

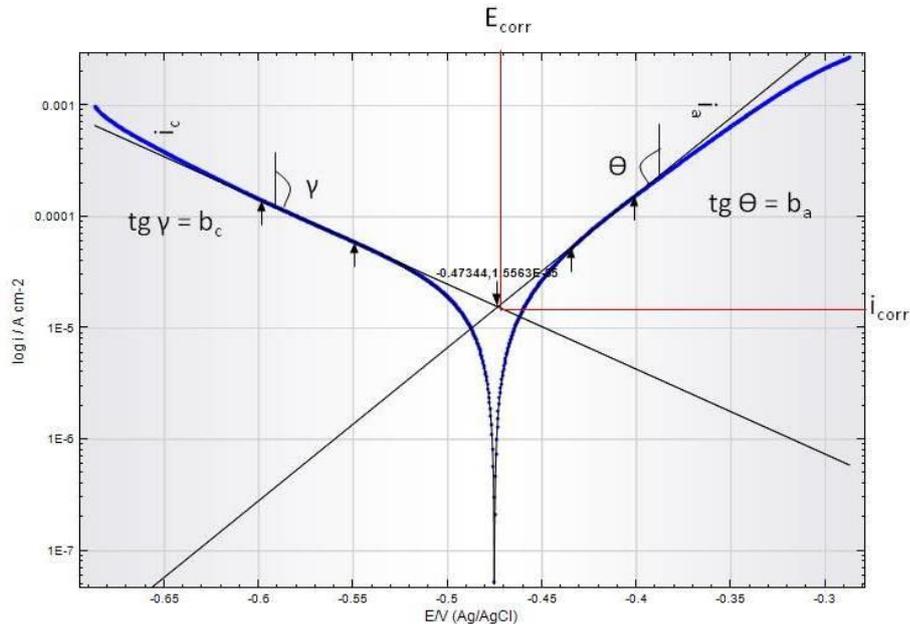
### 3.4 Ensaio da Polarização Potenciodinâmica e Impedância Eletroquímica

Os ensaios eletroquímicos de Polarização Potenciodinâmica e Impedância Eletroquímica foram realizados a temperatura ambiente em célula eletrolítica com três eletrodos, sendo um de aço carbono AISI 1020 (com área superficial de 0,63 cm<sup>2</sup>, densidade 7,86 g/cm<sup>3</sup> e massa equivalente igual a 0,5 g), um de rede de platina e um de Ag/AgCl (prata/cloreto de prata), como eletrodos de trabalho, auxiliar e de referência, respectivamente. O eletrólito foi HCl 1 mol L<sup>-1</sup> na ausência e presença dos compostos avaliados nas concentrações 2,5x10<sup>-5</sup>, 6,25x10<sup>-5</sup>, 12,5x10<sup>-5</sup> e 25x10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>. A taxa de varredura do potencial eletroquímico foi de 1 mV/s.

Os valores de corrente de polarização, obtidos através do potenciostato, foram registrados em um microcomputador utilizando o Software NOVA 1.8, em função do potencial aplicado.

Devido ao fato da equação de Tafel ser de natureza logarítmica, as curvas de polarização obtidas foram representadas em um gráfico  $E/V$  (Ag/AgCl) versus  $\log i/A.\text{cm}^{-2}$ , com a finalidade de facilitar a obtenção dos valores de densidade de corrente de corrosão ( $i_{\text{corr}}$ ), os quais foram determinados a partir da extrapolação das retas de Tafel até o potencial

de corrente aplicado ( $E_{corr}$ ), como pode ser observado no exemplo mostrado na Figura 25. Essa extrapolação foi feita com o auxílio do Software NOVA 1.8 (Figura 25).



**Figura 25:** Exemplo de curvas de polarização potenciodinâmica, anódica e catódica, e extrapolação das retas de Tafel para determinação do valor da densidade de corrente e outros parâmetros eletroquímicos.

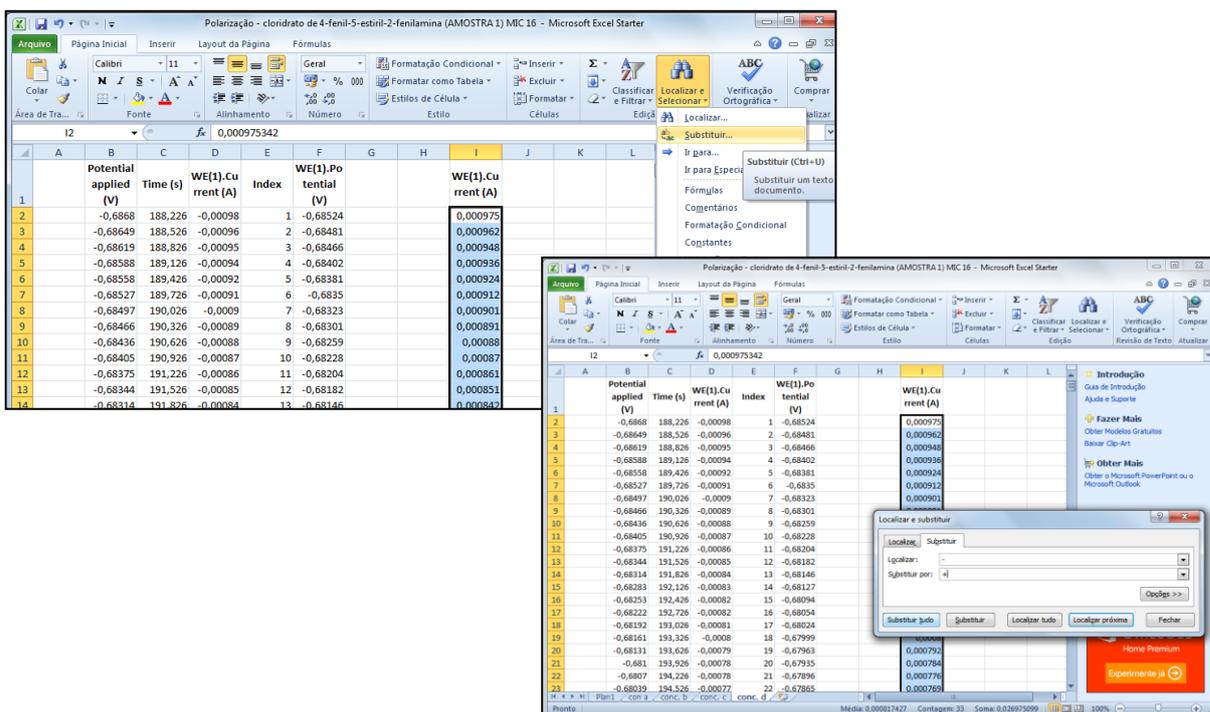
Os valores de resistência a polarização ( $R_p$ ) para os compostos ensaiados, foram obtidos pela razão entre a variação de potencial ( $\Delta E$ ) e a variação da corrente ( $\Delta I$ ), conforme a Equação 1.

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I} \quad \text{Equação 1}$$

Os valores da densidade de corrente ( $i_{corr}$ ), para os eletrólitos na ausência e presença das substâncias avaliadas, foram calculados pela Equação 2. Onde  $R_p$  é dado em ohm,  $i_{corr}$  é obtido em  $\mu A/cm^2$ , e  $b_a$  e  $b_c$  são as constantes de Tafel anódica e catódica, respectivamente, e são dadas em mV/década.

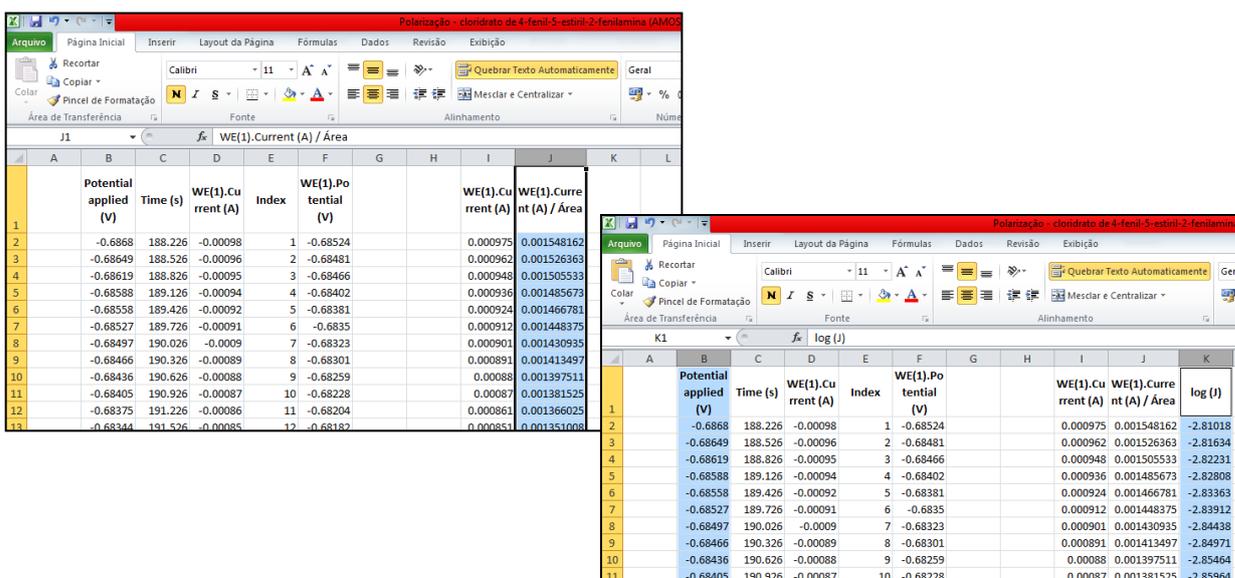
$$i_{corr} = \frac{b_a b_c}{2,303 R_p} \quad \text{Equação 2}$$

Posteriormente, para fins de representações gráficas, os dados eletroquímicos obtidos foram transferidos e tratados no programa Microsoft Excel 2010, contido no Pacote da Microsoft Office, onde inicialmente, foram selecionados os valores de densidade de corrente para então ser utilizada a função “Localizar e Substituir” para que todos os valores negativos fossem substituídos por positivos (Figura 26).



**Figura 26:** Ilustração de comandos no Microsoft Excel afim de obter valores positivos de densidade de corrente para o composto 13.

Os valores de densidade de corrente, agora positivos, foram então divididos pela área do eletrodo de trabalho ( $0,63 \text{ cm}^2$ ) e, por fim foram calculados os valores logaritmos que seriam coordenadas do eixo “Y” nos gráficos de curvas de polarização. As coordenadas do eixo “X” foram os valores de potencial aplicado.



**Figura 27:** Ilustração de comandos no Microsoft Excel para a obtenção de valores logaritmos para compor o eixo “Y” das curvas de polarização do composto 13.

Assim, foram obtidas no Software OriginPro 8.1, as curvas de polarização que apresentam a relação entre o potencial de eletrodo aplicado e a corrente medida no potenciostato (WOLYNEC, 2003) como mostra a Figura 28.

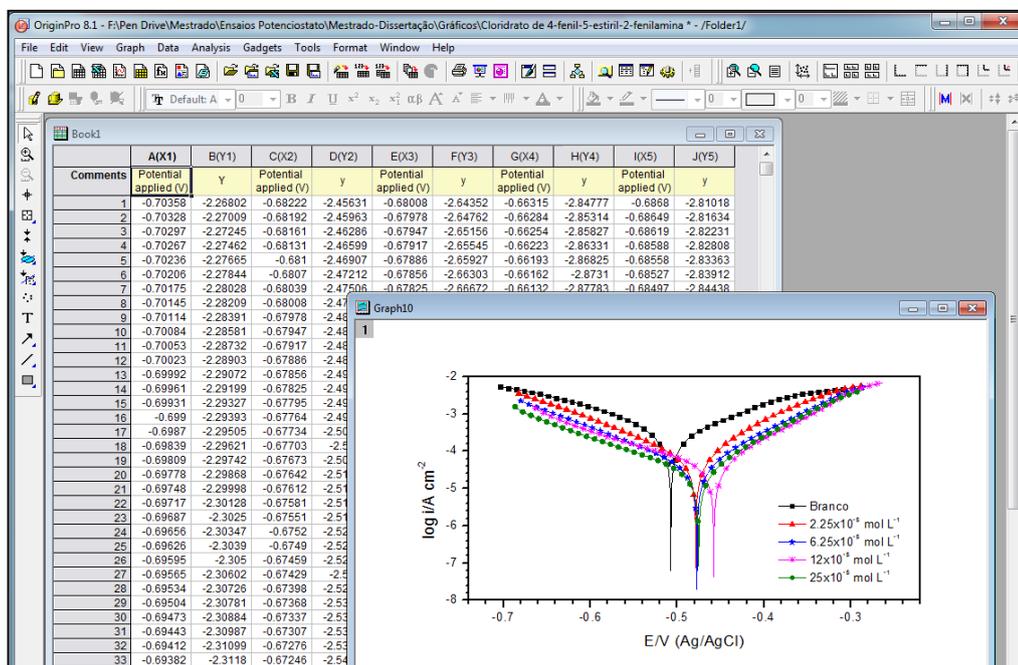


Figura 28: Ilustração de obtenção das curvas de polarização para o composto 13.

Como mostrado anteriormente, os valores de densidade de corrente, na ausência ( $i_{0corr}$ ) e na presença ( $i_{1corr}$ ) do inibidor, foram determinados a partir da extrapolação da reta de Tafel até o  $E_{corr}$  aplicado. A eficiência de inibição da corrosão ( $\eta_p$ ), para cada amostra analisada em quatro concentrações, foi calculada utilizando a Equação 3.

$$\eta_p = (i_{0corr} - i_{1corr} / i_{0corr}) \times 100 \quad \text{Equação 3}$$

$$\theta = i_{0corr} - i_{1corr} / i_{0corr} \quad \text{Equação 4}$$

onde  $\theta$  é o grau de cobertura da superfície do metal,  $i_{0corr}$  e  $i_{1corr}$  são as densidades de corrente de corrosão na ausência e na presença do inibidor, respectivamente.

Os diagramas de impedância eletroquímica, de Nyquist, foram traçados a partir de dados eletroquímicos obtidos através do potenciostato acoplado a um microcomputador. O diagrama de Nyquist apresenta o componente imaginário da impedância ( $Z''$ ) contra o componente real da impedância ( $Z'$ ), tendo as frequências ( $\omega$ ) como parâmetros.

Para o cálculo da eficiência de inibição à corrosão ( $\eta_{EIE}$ ) foram utilizados os resultados da primeira varredura realizada para cada amostra na Equação 5.

$$\eta_{EIE} (\%) = \frac{R_{tc} - R_{0tc}}{R_{tc}} \times 100 \quad \text{Equação 5}$$

onde  $R_{ct}$  e  $R_{0ct}$  são as resistências de transferência de carga, na presença e ausência do inibidor, respectivamente.

A isoterma de Langmir foi utilizada para determinar o valor de  $K_{ads}$ , como mostra a Equação 6.

$$C_{ads} / \theta = C_{ads} + 1 / K_{ads} \quad \text{Equação 6}$$

O cálculo da energia livre de Gibbs ( $\Delta G_{ads}$ ) para os compostos avaliados foi realizado utilizando-se a Equação 7.

$$K_{ads} = 1 / 55,55 \exp (-\Delta G_{ads}^{\circ} / RT) \quad \text{Equação 7}$$

onde  $C_{ads}$  é a concentração de adsorção,  $K_{ads}$  é a constante de equilíbrio de adsorção,  $\Delta G_{ads}^{\circ}$  é a energia livre padrão de adsorção, R representa a constante universal dos gases ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ), T é a temperatura absoluta (298K) e o valor 55,55 é a concentração de água na solução expressas em  $\text{mol L}^{-1}$ .

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Síntese e caracterização

Neste trabalho de Dissertação foram sintetizados 5 (cinco) cloridratos mesoiônicos (**16-20**) e 6 (seis) tiossemicarbazidas (**7-9** e **10-12**). Os cloridratos mesoiônicos (**16-20**) foram obtidos a partir da reação das tiossemicarbazidas difenil substituídas e cloretos de ácidos cinâmicos ou aldeídos cinâmicos. As tiossemicarbazidas  $N_4$ -substituídas (**7-9**) e  $N_1, N_4$ -dissubstituídas (**10-12**) foram sintetizadas a partir dos correspondentes isotiocianatos  $p$ -fenil-substituídos e hidrazina hidratado ou fenil-hidrazina, respectivamente. A obtenção dos  $p$ -fenil-isotiocianatos (**4-6**) foi realizada utilizando-se as correspondentes  $p$ -fenil-tiouréias (**1-3**) submetidas à reação de desproporcionamento. A escolha dos substituintes foi realizada visando a avaliação das tiossemicarbazidas e cloridratos mesoiônicos quanto à eficiência na inibição da corrosão, considerando um grupo doador de elétrons ( $\text{OCH}_3$ ) e outro retirador de elétrons ( $\text{NO}_2$ ) em comparação com os respectivos não substituídos.

A seguir serão detalhados os processos de síntese dos intermediários e dos sais mesoiônicos. A Figura 29 mostra o esquema de retrosíntese para a preparação dos sais mesoiônicos.

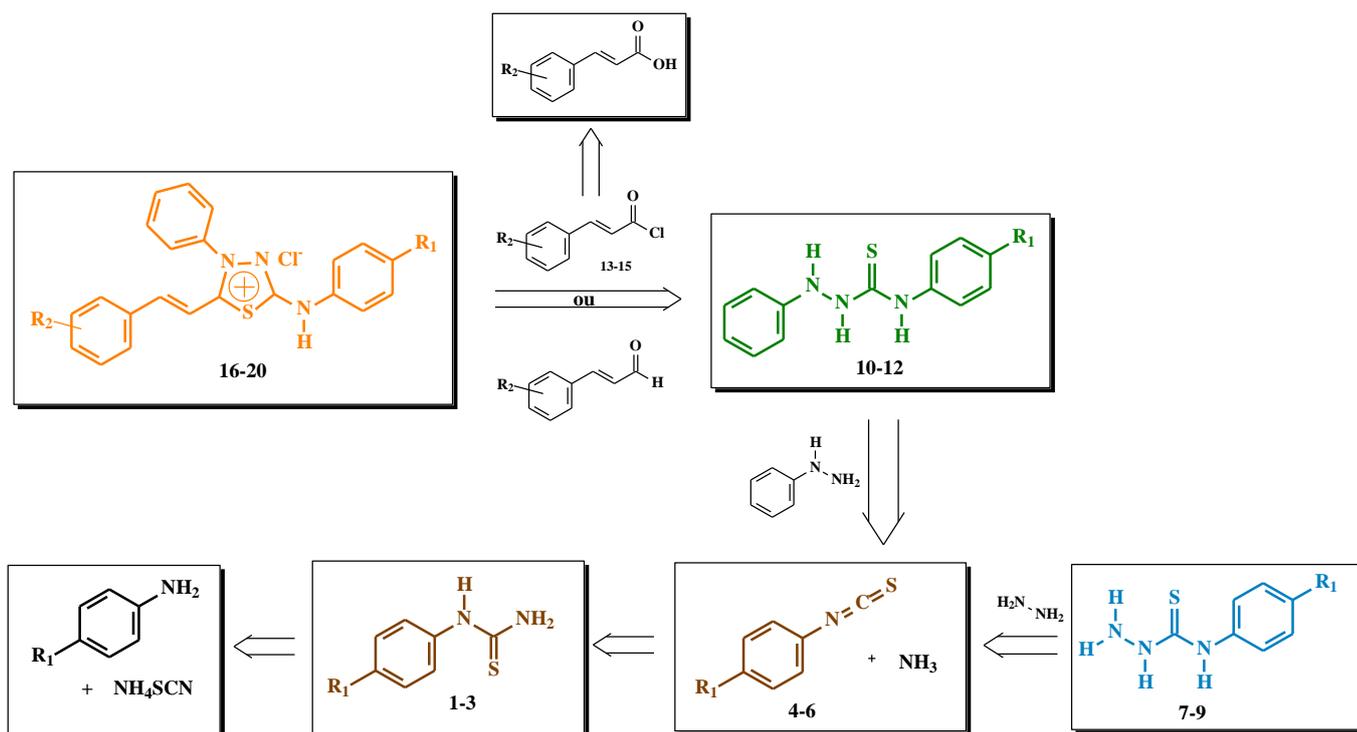
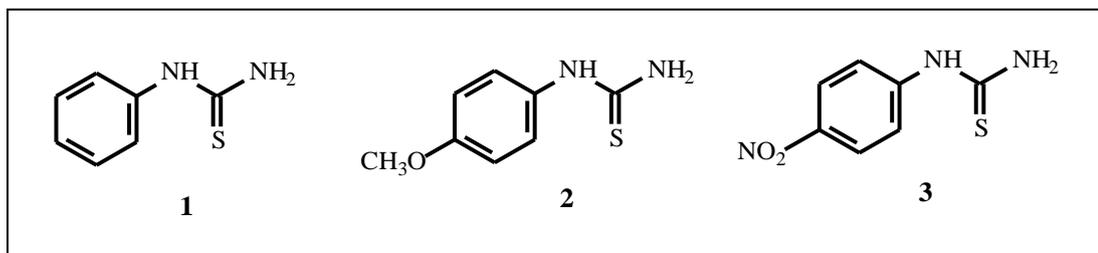


Figura 29: Retrossíntese para cloridratos mesoiônicos e tiossemicarbazidas.

#### 4.1.1 Síntese e caracterização das tiouréias *p*-fenil-substituídas

As tiouréias *p*-fenil-substituídas foram preparadas conforme a metodologia já descrita na literatura (BRITO et al., 2006). Esta metodologia permitiu a obtenção dos produtos desejados com rendimentos variando de 45-95%. A Figura 30 mostra as estruturas para as tiouréias sintetizadas e a Tabela 2 os rendimentos e pontos de fusão obtidos.

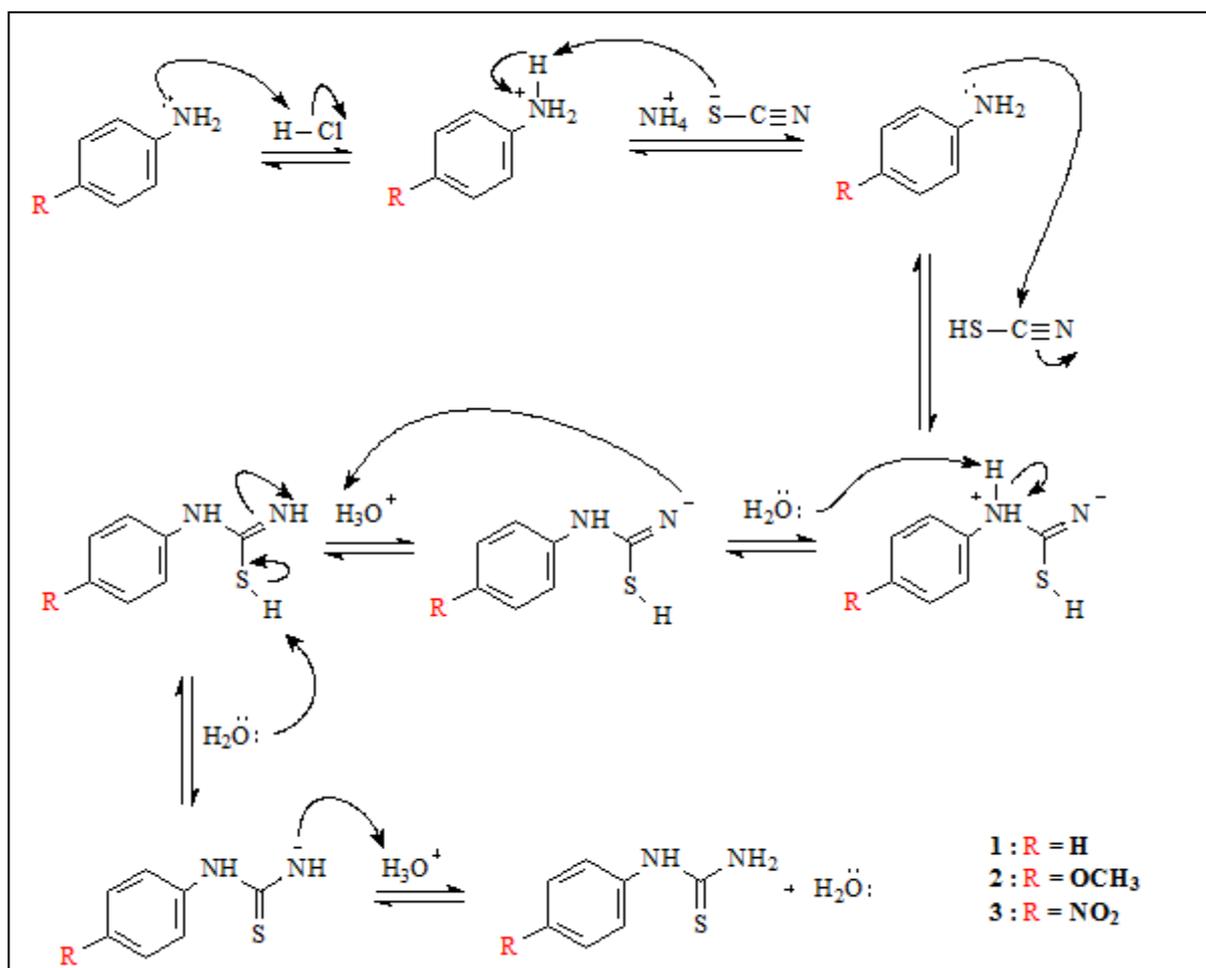


**Figura 30:** Estruturas das tiouréias sintetizadas.

**Tabela 2:** Rendimentos e pontos de fusão das tiouréias *p*-fenil-substituídas obtidas.

Composto	R	Rendimento (%)	Ponto de fusão (°C)
1	H	45	146-148
2	CH <sub>3</sub> O	95	210-212
3	NO <sub>2</sub>	71	210-213

O mecanismo proposto para a síntese das tiouréias sintetizadas neste trabalho envolveu, inicialmente, o ataque do par de elétrons do nitrogênio da anilina ao hidrogênio do ácido clorídrico o que confere ao nitrogênio uma carga formal positiva. Em seguida, ocorreu a abstração de um próton desta molécula pelo íon tiocianato e então o ataque nucleofílico da anilina ao carbono do tiocianato ocorrendo, assim, a consequente localização da carga negativa ao átomo de nitrogênio. Posteriormente, ocorreu abstração de hidrogênios pela água e então a ligação C=S foi formada localizando a carga negativa no átomo de nitrogênio 3, que abstraiu um hidrogênio do íon H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> dando origem a tiouréia alvo. A Figura 7 mostra o mecanismo de reação sugerido para a obtenção das tiouréias.



**Figura 31:** Mecanismo de reação sugerido para a obtenção das tiouréias *p*-fenilsubstituídas.

A caracterização das tiouréias *p*-fenilsubstituídas foi realizada pelas técnicas espectroscópicas de infravermelho (IV) e RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ . Os espectros encontram-se anexos.

Os espectros de IV foram obtidos em pastilha de KBr e apresentaram como principais absorções características a banda de estiramento da funçãoamina secundária na faixa de 3423 a 3157  $\text{cm}^{-1}$ , estiramento C-H de carbono aromático em torno de 3000  $\text{cm}^{-1}$ , e uma banda em torno de 1200  $\text{cm}^{-1}$  que indica a ligação entre o carbono e o enxofre (C=S). A seguir, na Tabela 3, estão listadas as principais bandas de absorção, no infravermelho, para as tiouréias obtidas.

**Tabela 3:** Principais absorções na região do IV para as tiouréias *p*-fenil-substituídas.

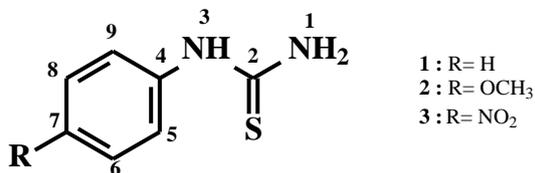
Composto	R	Frequência de absorção ( $\text{cm}^{-1}$ )					
		$\nu_{\text{N-H}}$	$\nu_{\text{C-H}}^*$	$\nu_{\text{C=C}}^{**}$	$\nu_{\text{C-R}}$	$\delta_{\text{C-H}}$	$\nu_{\text{C=S}}$
1	H	3423; 3276; 3178	2999	1610; 1517; 1446	-	810	1267
2	OCH <sub>3</sub>	3402; 3278; 3157	3008	1624; 1589; 1495	2979	810	1234
3	NO <sub>2</sub>	3377; 3290; 3184	3005	1608; 1595; 1471	1309	808	1244

\*Estiramento C-H de aromático; \*\*Vibração do esqueleto aromático.

Nos espectros de RMN de  $^1\text{H}$ , foram observados sinais na faixa de  $\delta$  8,18-6,98, referentes aos deslocamentos químicos de hidrogênios aromáticos. Observaram-se, ainda, sinais relativos à hidrogênios amínicos na faixa de  $\delta$  10,38-9,72. Nos espectros de RMN de

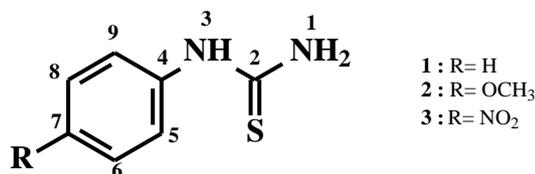
$^{13}\text{C}$ , observou-se sinais do carbono ligado ao enxofre (C=S) em torno de  $\delta$  181,00 e sinais relativos aos carbonos aromáticos entre  $\delta$  156,61 e 114,00. Os deslocamentos químicos obtidos para as tiouréias estão descritos a seguir, nas Tabelas 4 e 5.

**Tabela 4:** Deslocamentos químicos ( $\delta$ ) para as tiouréias *p*-fenil-substituídas nos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  obtidos em  $\text{DMSO-d}_6$ .



Composto	1	2	3
<b>H</b>			
1			
3	9,72 (s, 3H)	9,48 (s, 3H)	10,38 (s, 3H)
5, 9	7,40 (d, 2H)	7,21 (d, 2H)	7,88 (d, 2H)
6, 8	7,33 (t, 2H)	6,91 (d, 2H)	8,18 (d, 2H)
H	7,12 (t, 1H)	-	-
OCH <sub>3</sub>	-	3,74 (s, 3H)	-

**Tabela 5:** Deslocamentos químicos ( $\delta$ ) para as tiouréias *p*-fenil-substituídas nos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  obtidos em  $\text{DMSO-d}_6$ .



Composto	1	2	3
<b>C</b>			
2	181,00	181,13	181,31
4	139,11	131,73	140,80
5, 9	128,70	125,60	122,26
6, 8	123,02	114,00	129,29
7	124,39	156,61	146,13
OCH <sub>3</sub>	-	55,26	-

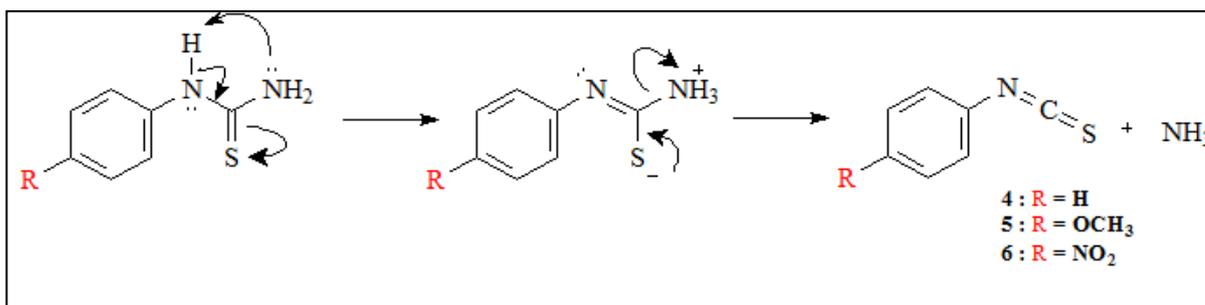
#### 4.1.2 Síntese dos isotiocianatos *p*-fenil-substituídos

Os *p*-R-fenil-isotiocianatos foram preparados, partindo-se das correspondentes *p*-R-fenil-tiouréias obtidas anteriormente. As tiouréias foram solubilizadas em clorobenzeno como solvente, sendo posteriormente, aquecidas sob refluxo, levando aos isotiocianatos *p*-fenil-substituídos correspondentes (**4-6**). Os rendimentos variaram de 55 a 78%, como mostra a Tabela 6.

**Tabela 6:** Rendimentos dos isotiocianatos *p*-fenil-substituídos obtidos.

Composto	R	Rendimento (%)
<b>4</b>	H	55
<b>5</b>	OCH <sub>3</sub>	72
<b>6</b>	NO <sub>2</sub>	78

O mecanismo proposto para a síntese dos isotiocianatos envolve o rearranjo intramolecular 1,4 de hidrogênio (visto que a reação ocorreu na ausência de solvente prótico) e a conseqüente localização da carga negativa no átomo de enxofre. Em seguida, a ligação C=S foi refeita, liberando amônia ao meio, dando origem ao isotiocianato correspondente. A Figura 32 mostra o mecanismo de reação sugerido para a obtenção dos isotiocianatos *p*-fenil-substituídos em clorobenzeno a refluxo.



**Figura 32:** Mecanismo de reação sugerido para a obtenção dos isotiocianatos *p*-fenil-substituídos utilizando clorobenzeno como solvente sob refluxo.

Os isotiocianatos obtidos, sem purificação e caracterização devido à instabilidade dos mesmos, foram imediatamente utilizados na etapa de síntese seguinte para a obtenção das tiossemicarbazidas. A formação dos isotiocianatos foi acompanhada por cromatografia em camada delgada.

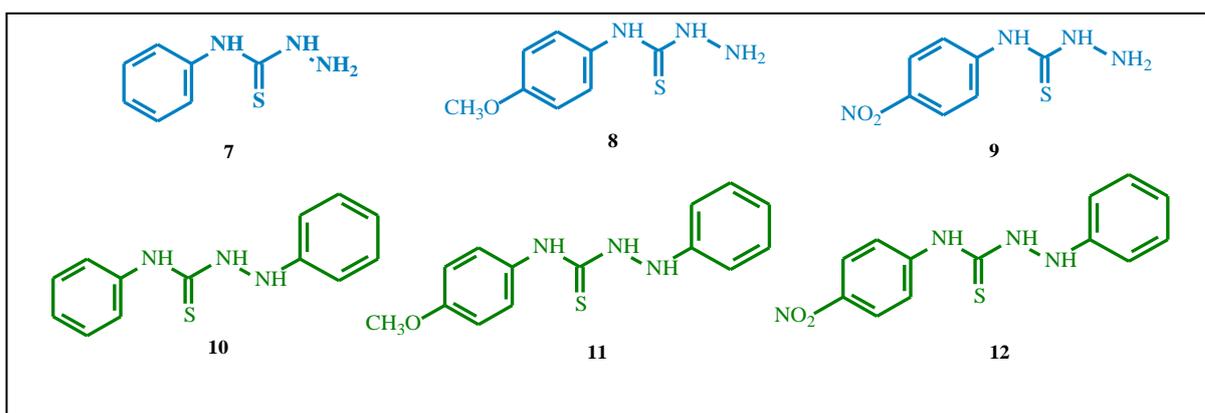
#### 4.1.3 Síntese e caracterização das tiossemicarbazidas

As tiossemicarbazidas foram preparadas através de três metodologias: (A) tradicional utilizando agitação magnética com escala de temperatura; (B) irradiação de micro-ondas e (C) na ausência de solvente à temperatura ambiente.

Na metodologia tradicional (A), os produtos foram obtidos através da reação entre a hidrazina hidratada ou fenil-hidrazina e o respectivo isotiocianato, utilizando tolueno anidro, em ebulição, como solvente sob agitação magnética. Esta metodologia permitiu a obtenção dos produtos desejados com rendimentos variando de 79 a 92% em 60 minutos de agitação.

A síntese via irradiação em reator de micro-ondas (B) possibilitou rendimentos de 65 a 83% em 30 minutos, e na ausência de solvente (metodologia C), as tiossemicarbazidas foram obtidas em rendimentos quantitativos e com alto grau de pureza em apenas 2 minutos.

O método na ausência de solvente mostrou-se o mais eficiente para a síntese das tiossemicarbazidas, pois proporcionou a obtenção quantitativa dos produtos desejados em apenas 2 minutos de reação sem o uso de solvente orgânico. A Figura 33 mostra as estruturas das tiossemicarbazidas  $N_4$ -substituídas (**7-9**) e  $N_1, N_4$ -dissubstituídas (**10-12**).



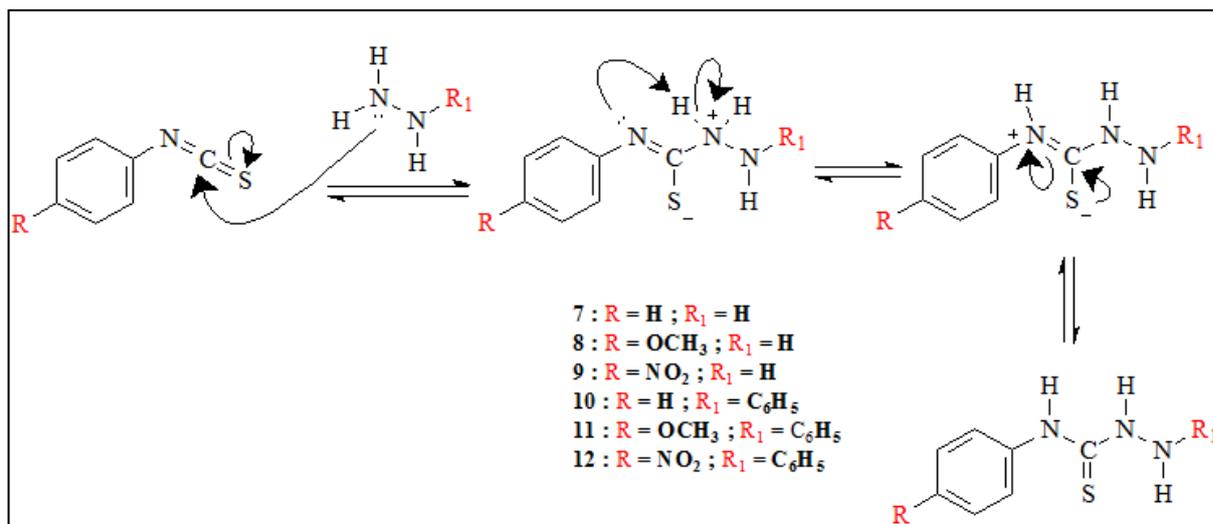
**Figura 33:** Estruturas das tiossemicarbazidas sintetizadas.

A Tabela 7 mostra os rendimentos e pontos de fusão das tiossemicarbazidas  $N_4$ -substituídas e  $N_1, N_4$ -dissubstituídas obtidas pelas três metodologias.

**Tabela 7:** Rendimentos obtidos através das metodologias A, B e C, e pontos de fusão para as tiossemicarbazidas sintetizadas.

Composto	R	Rendimento por método (%)			Ponto de fusão (°C)
		A	B	C	
7	H	79	65	>99	138-139
8	$\text{CH}_3\text{O}$	80	67	>99	152-154
9	$\text{NO}_2$	89	77	>99	169-171
10	H	92	83	>99	171-173
11	$\text{CH}_3\text{O}$	77	80	>99	184-186
12	$\text{NO}_2$	88	73	>99	233-234

O mecanismo proposto para a reação de obtenção das tiossemicarbazidas  $N$ -aril-substituídas, na ausência de solvente prótico, envolveu o ataque do par de elétrons do nitrogênio da fenil-hidrazina ao carbono eletrofílico do isotiocianato ocorrendo, assim, a consequente localização da carga negativa no átomo de enxofre. Em seguida, ocorreu um rearranjo intramolecular de hidrogênio e posteriormente a ligação  $\text{C}=\text{S}$  foi refeita dando origem a tiossemicarbazida. A Figura 34 mostra o mecanismo de reação sugerido na ausência de solvente prótico para a obtenção das tiossemicarbazidas.



**Figura 34.** Mecanismo de reação proposto para a obtenção das tiossemicarbazidas na presença ou ausência de tolueno.

As tiossemicarbazidas foram caracterizadas pelas técnicas espectroscópicas de IV e RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ . Os espectros de IV foram obtidos em pastilha de KBr e apresentaram como principais absorções características a banda de estiramento da função amina secundária na faixa de  $3473$  e  $3143\text{cm}^{-1}$ ; bandas referentes à deformações axiais da ligações  $\text{C}=\text{C}$  de aromático, entre  $1650$  e  $1450\text{cm}^{-1}$ ; deformação axial de  $\text{C}-\text{H}$  (carbono de aromático), em torno de  $3040$  e  $3020\text{cm}^{-1}$  e; uma banda na região compreendida entre  $1207$  e  $1284\text{cm}^{-1}$  que indicou a deformação axial  $\text{C}=\text{S}$ . A seguir, na Tabela 8, estão listadas as principais bandas de absorção, no infravermelho, para as ligações mais características das tiossemicarbazidas sintetizadas.

**Tabela 8:** Principais absorções na região do IV para as tiossemicarbazidas obtidas.

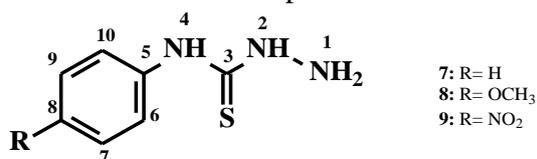
Composto	R	Frequência de absorção ( $\text{cm}^{-1}$ )				
		$\nu_{\text{N-H}}$	$\nu_{\text{C-H}}^*$	$\nu_{\text{C}=\text{C}}^{**}$	$\nu_{\text{C-R}}$	$\nu_{\text{C}=\text{S}}$
<b>7</b>	H	3460, 3302, 3163	2966	1650, 1527, 1450	-	1284
<b>8</b>	OCH <sub>3</sub>	3473, 3315, 3165	2962	1650, 1523, 1460	1164	1283
<b>9</b>	NO <sub>2</sub>	3460, 3332, 3232	-	1600, 1554, 1500	1500	1274
<b>10</b>	H	3282, 3212, 3170	3031	1594, 1542, 1496	-	1207
<b>11</b>	OCH <sub>3</sub>	3307, 3267	3028	1600, 1548, 1514	1247	1247
<b>12</b>	NO <sub>2</sub>	3203, 3143	3030	1600, 1568, 1481	1332	1280

\*Estiramento  $\text{C}-\text{H}$  de aromático\*\*Vibração do esqueleto aromático

Nos espectros de RMN de  $^1\text{H}$ , foram observados sinais na faixa de  $\delta$  8,21-6,84 referentes a deslocamentos químicos de hidrogênios aromáticos. Foram observados três sinais relativos a hidrogênios amínicos entre  $\delta$  10,22 e 7,38. Os deslocamentos químicos de hidrogênio atribuídos para as tiossemicarbazidas estão descritos a seguir, nas Tabelas 9 e 10.

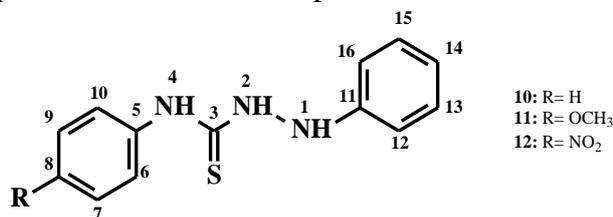
Os sinais observados nos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  indicando carbonos mais desprotegidos, na faixa de  $\delta$  186,64-177,38, foram atribuídos ao carbono ligado ao enxofre (C-3). Observaram-se, ainda, sinais relativos aos carbonos aromáticos entre  $\delta$  158,45 e 114,22. Os deslocamentos químicos de  $^{13}\text{C}$  atribuídos para as tiossemicarbazidas estão descritos a seguir, nas Tabelas 11 e 12 e os espectros encontram-se anexos.

**Tabela 9:** Deslocamentos químicos de RMN de  $^1\text{H}$  para as tiossemicarbazidas  $N_4$ -substituídas.



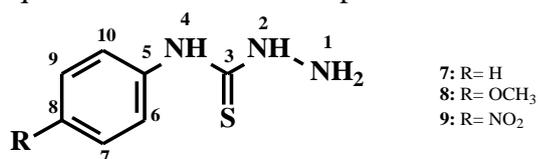
Composto	7	8	9
<b>H</b>			
1	8,06 (s,1H)	7,38 (s, 1H)	-
2	9,75 (s,1H)	9,59 (s, 1H)	10,22 (s, 1H)
4	9,25 (s,1H)	9,17 (s, 1H)	9,59 (s, 1H)
6, 10	7,74 (t, 2H)	7,52 (dd, 2H)	8,20 (dd, 2H)
7, 9	7,32 (t, 2H)	6,87 (dd, 2H)	8,21 (dd, 2H)
8	7,14 (t, 1H)	-	-
CH <sub>3</sub>	-	-	-
OCH <sub>3</sub>	-	3,78 (s, 3H)	-

**Tabela 10:** Deslocamentos químicos de RMN de  $^1\text{H}$  para as tiossemicarbazidas  $N_1, N_4$ -substituídas.



Composto	10	11	12
<b>H</b>			
1	7,42 (s,1H)	7,38 (s, 1H)	7,50 (s,1H)
2	9,66 (s,1H)	9,51 (s, 1H)	10,19 (s,1H)
4	8,70 (s,1H)	8,60 (s, 1H)	9,08 (s,1H)
6, 10	7,56 (d, 2H)	7,53 (d, 2H)	8,20 (d, 2H)
7, 9	7,29 (t, 2H)	6,84 (t, 2H)	8,20 (t, 2H)
8	7,12 (t, 1H)	-	-
12, 16	6,87 (d, 2H)	6,84 (d, 2H)	6,89 (d, 2H)
13, 15	7,25 (t, 2H)	7,25 (t, 2H)	7,27 (t, 2H)
14	6,89 (t, 1H)	6,88 (t, 1H)	6,88 (t, 1H)
OCH <sub>3</sub>	-	3,72(s,3H)	-

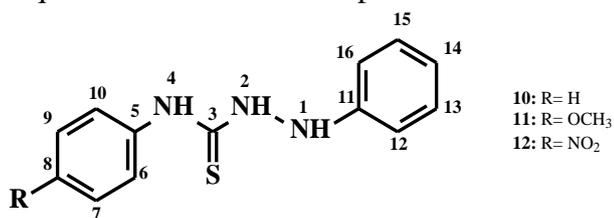
**Tabela 11:** Deslocamentos químicos de RMNde  $^{13}\text{C}$  para as tiossemicarbazidas  $N_4$ -substituídas.



Composto	7	8	9
C			
3	177,82	178,32	177,38
5	140,27	133,18	146,49
6, 10	125,00	127,11	123,79
7, 9	129,24	114,39	125,05
8	125,99	158,41	n.o.
OCH <sub>3</sub>	-	55,92	-

n.o.: Não observado.

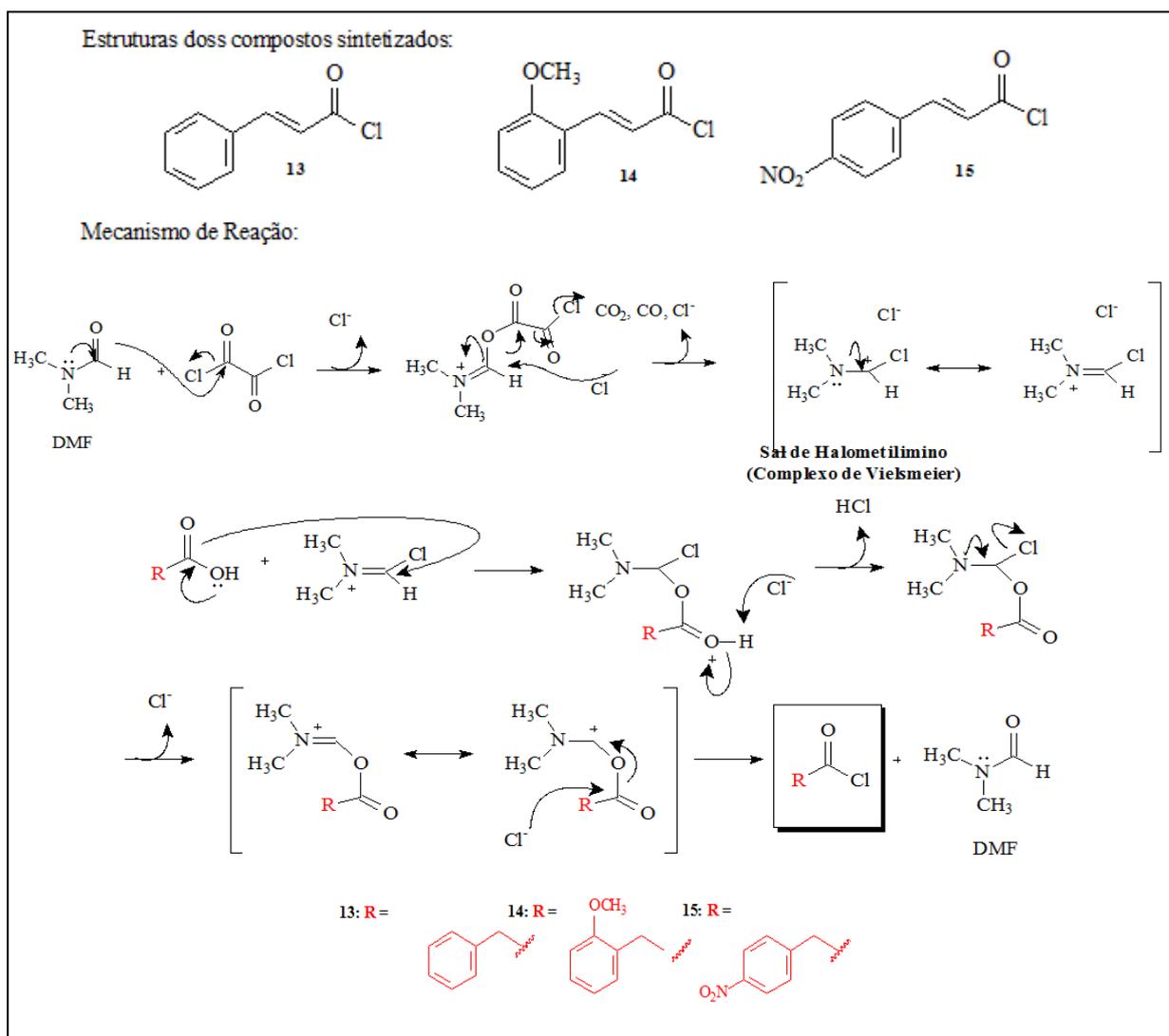
**Tabela 12:** Deslocamentos químicos de RMNde  $^{13}\text{C}$  para as tiossemicarbazidas  $N_1, N_4$ -substituídas.



Composto	10	11	12
C			
3	183,18	183,64	182,97
5	140,45	133,35	146,84
6, 10	125,24	127,35	124,11
7, 9	129,22	114,42	125,03
8	125,95	158,45	145,06
11	149,03	149,18	148,84
12, 16	114,61	114,56	114,94
13, 15	130,25	130,26	130,45
14	122,00	121,91	122,46
OCH <sub>3</sub>	-	55,99	-

#### 4.1.4 Síntese dos cloretos de ácido

Os cloretos de ácidos cinâmicos foram preparados a partir da reação entre os ácidos carboxílicos cinâmicos devidamente substituídos e o cloreto de oxalila (SHIMADA et al., 2006). Os ácidos cinâmicos foram misturados ao cloreto de oxalila em excesso molar, à 0 °C, na presença de gotas de DMF para catalisar a reação, em diclorometano anidro para homogeneizar a mistura. Os produtos desejados foram obtidos após 2 horas de agitação, sendo o excesso de cloreto de oxalila facilmente removido em evaporador rotatório. A Figura 35 mostra as estruturas dos compostos sintetizados e o mecanismo de reação proposto para a formação dos mesmos.

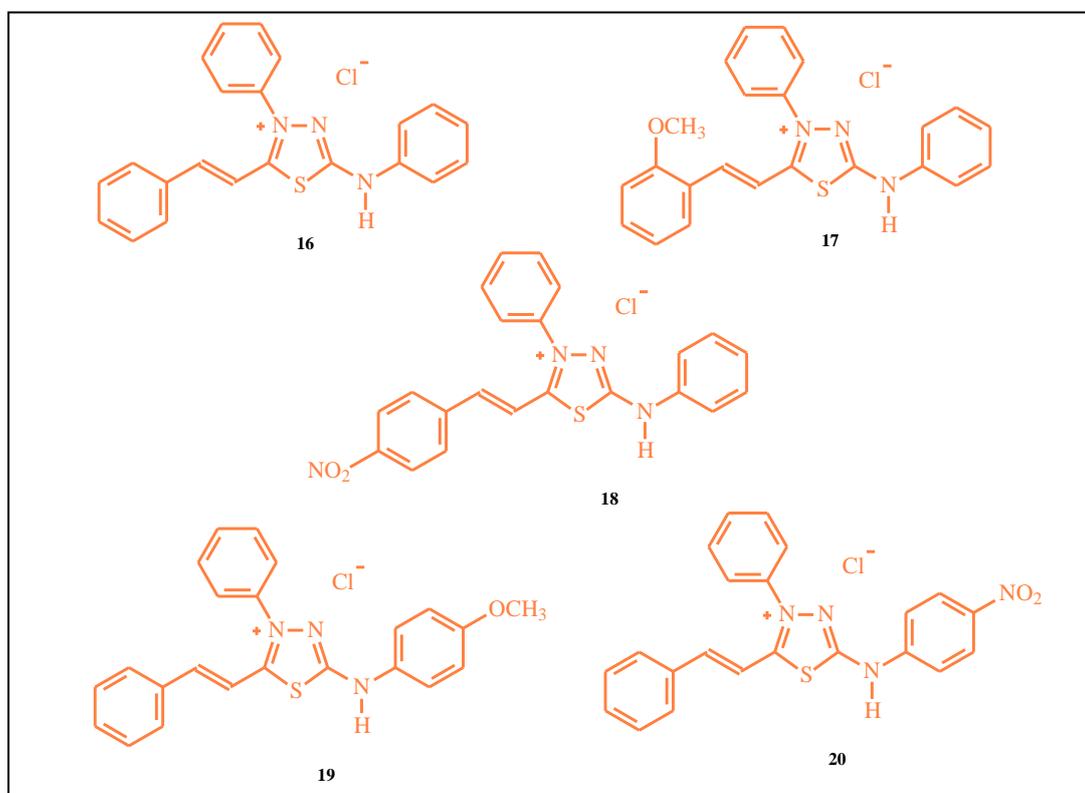


**Figura 35:** Estruturas dos cloretos de ácidos cinâmicos substituídos sintetizados, e mecanismo de reação proposto utilizando cloreto de oxalila.

Os cloretos de ácidos sintetizados, por serem altamente reativos, não foram purificados ou caracterizados por técnicas espectroscópicas. A formação dos produtos foi acompanhada por cromatografia em camada delgada, através da formação instantânea do éster metílico, pela reação com metanol utilizado como eluente. Os cloretos de ácido foram considerados puros e usados logo em seguida, após remoção do excesso de cloreto de oxalila.

#### 4.1.5 Síntese dos cloridratos mesoiônicos

Os cloretos de 4-fenil-5-estiril-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina, foram sintetizados através de 2 metodologias diferentes. Os compostos **16-20** foram obtidos a partir da reação de anidroacilação dos cloretos dos ácidos cinâmicos substituídos e a *N*<sub>1</sub>,*N*<sub>4</sub>-difentiossemicarbazida em 1,4-dioxano sob refluxo (metodologia A). Na metodologia B os compostos **16-20** foram obtidos a partir do cinamaldeído e as tiossemicarbazidas *N*<sub>1</sub>,*N*<sub>4</sub>-dissubstituídas na presença de cloreto de tionila como catalisador sob irradiação em reator de micro-ondas. A formação dos produtos foi acompanhada por cromatografia em camada delgada. Os produtos foram obtidos com rendimentos variando de 54 a 78%, utilizando a metodologia A (via refluxo), e de 90 a 99%, utilizando a metodologia B (via irradiação de micro-ondas). A Figura 36 mostra as estruturas dos cloridratos mesoiônicos (**16-20**) sintetizados e a Tabela 13 os rendimentos e pontos de fusão para os compostos obtidos.

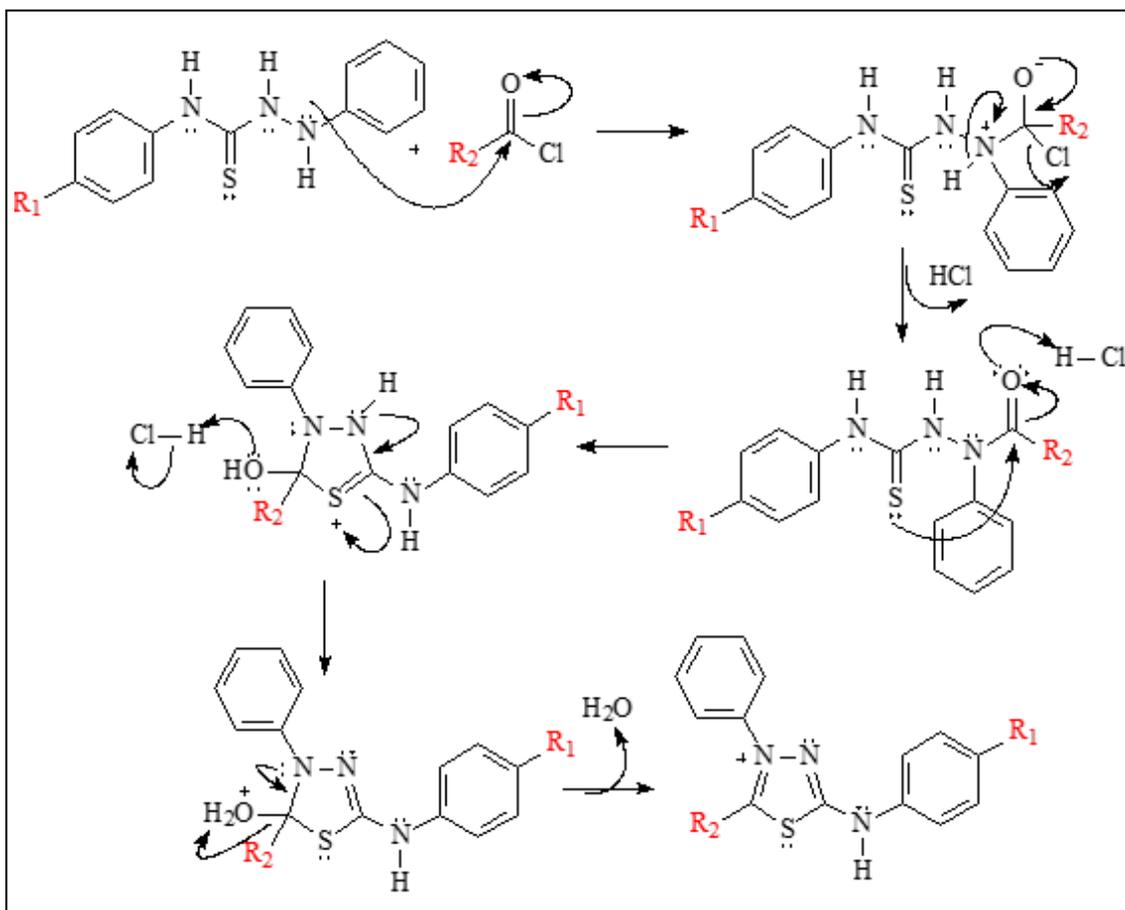


**Figura 36:** Estruturas dos cloridratos mesoiônicos sintetizados.

**Tabela 13:** Rendimentos e pontos de fusão dos sais mesoiônicos obtidos.

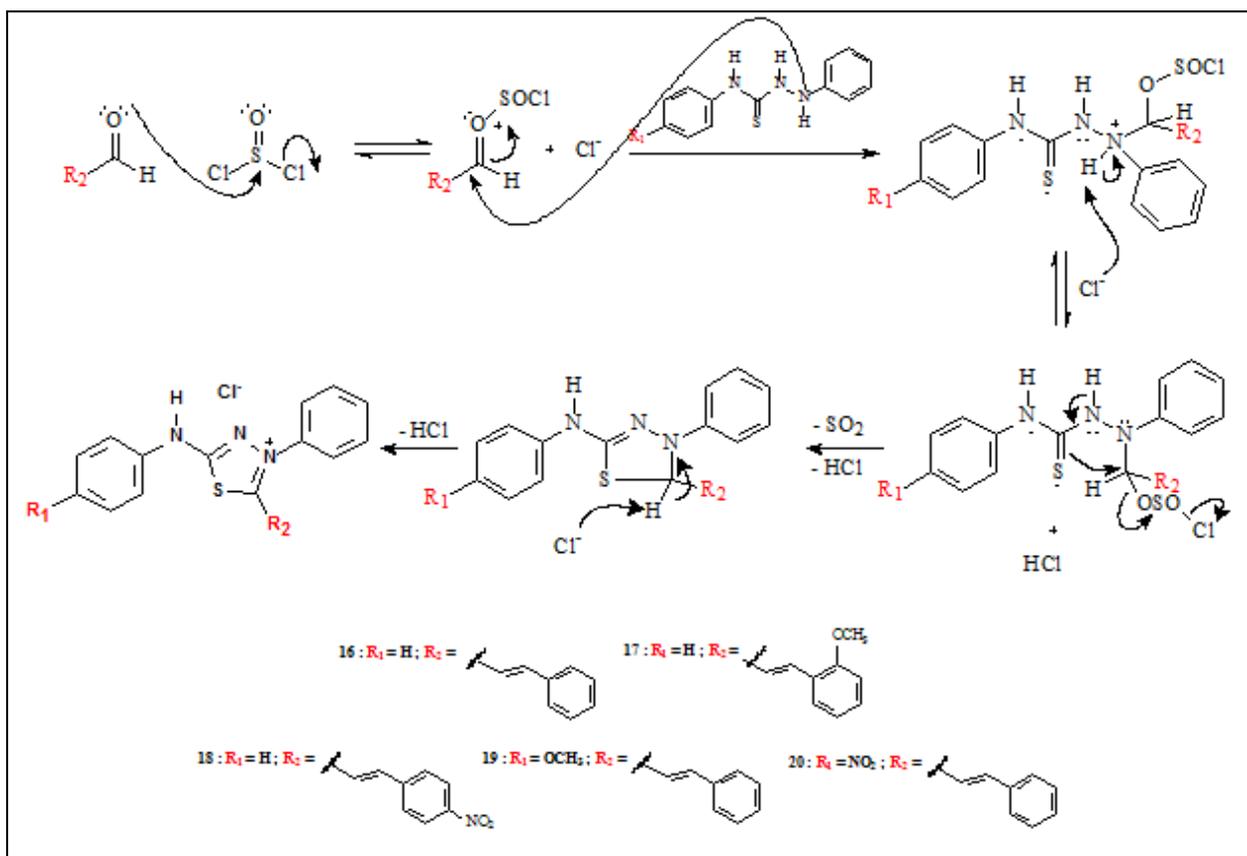
Composto	Rendimento (%)		Ponto de fusão (°C)
	Tradicional	MO	
<b>16</b>	58	90	266-268
<b>17</b>	73	95	198-200
<b>18</b>	78	93	274-276
<b>19</b>	73	99	291-292
<b>20</b>	54	99	290-293

O mecanismo sugerido para a etapa de heterociclização, pela metodologia tradicional, envolve inicialmente o ataque nucleofílico da tiossemicarbazida ao carbono carbonílico do cloreto de ácido formando um intermediário *N*-acilado que, em seguida, foi atacado pelo átomo de enxofre do grupo tiocarbonila. Posteriormente, ocorre a aromatização do anel heterocíclico com a saída de uma molécula de água. A Figura 37 mostra o mecanismo de reação sugerido para a obtenção dos cloridratos mesoiônicos em condições tradicionais.



**Figura 37:** Mecanismo de reação proposto para a obtenção dos sais mesoiônicos em condições tradicionais.

Já o mecanismo sugerido para a síntese dos mesmos compostos utilizando irradiação de micro-ondas envolve inicialmente o ataque dos pares de elétrons não-ligantes do oxigênio da carbonila aldeídica ao átomo de enxofre do cloreto de tionila, formando um intermediário com um carbono de maior caráter eletrofílico. Em seguida, ocorre o ataque nucleofílico da 1,4-difenil-tiossemicarbazida substituída a este carbono eletrofílico formando um intermediário *N*-acilado, que posteriormente, foi atacado pelo átomo de enxofre do grupo tiocarbonila eliminando uma molécula de  $\text{SO}_2$  e levando a formação do sistema cíclico. Posteriormente, ocorreu a aromatização do heterociclo com a saída de um hidrogênio pelo íon cloreto formando ácido clorídrico. A Figura 38 mostra o mecanismo de reação sugerido para a obtenção dos sais mesoiônicos, utilizando cloreto de tionila como ácido de Lewis.



**Figura 38:** Mecanismo de reação sugerido para a obtenção dos sais mesoiônicos 1,3,4-tiadiazólio-2-aminidas utilizando  $\text{SOCl}_2$  como ácido de Lewis.

Os espectros de infravermelho indicaram para os produtos mesoiônicos absorções características nas faixas correspondentes aos grupos N-H, entre  $3435$  e  $3423\text{cm}^{-1}$ ,  $\text{C}=\text{NH}^+$  entre  $2786$  e  $2582\text{cm}^{-1}$ , e  $\text{C}=\text{N}$  entre  $1571$  e  $1512\text{cm}^{-1}$ . Foram observadas, também, absorções características para os grupamentos  $\text{C}=\text{C}$  vinílico entre  $1622$  e  $1604\text{cm}^{-1}$ , além das bandas típicas referentes às ligações C-H e  $\text{C}=\text{C}$  aromáticas indicando o perfil de substituição. Os espectros de infravermelho não se mostraram muito diferentes entre si, devido à semelhança estrutural dos compostos sintetizados.

Os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  pouco informaram sobre as estruturas dos compostos mesoiônicos devido à presença de três anéis aromáticos, sendo dois deles com hidrogênios em deslocamentos químicos muito próximos por possuírem ambientes químicos similares envolvendo o átomo de nitrogênio. No entanto, pode-se observar sinais com deslocamentos químicos entre  $\delta 13,03$  e  $11,90$  referentes a hidrogênios amínicos.

Nos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$ , foi possível observar os deslocamentos químicos característicos dos carbonos C-2 ( $\delta 159,14$ - $156,04$ ) e C-5 ( $\delta 162,90$ - $159,15$ ) do anel heterocíclico. Os carbonos C-6 e C-7 tiveram deslocamentos químicos refletindo o efeito retirador de elétrons do anel heterocíclico, ou seja, o C-7 mostrou-se sempre mais desprotegido ( $\delta 147,90$ - $142,81$ ), enquanto que o C-6 mais protegido ( $\delta 115,50$ - $111,40$ ).

## 4.2 Modelagem molecular

A modelagem molecular tem sido uma ferramenta viável para a pré-seleção de compostos com possível atividade anticorrosiva. Neste trabalho, o uso de cálculos teóricos visou a pré-seleção de tiossemicarbazidas e cloridratos mesoiônicos como possíveis inibidores da corrosão. Os cálculos teóricos foram realizados utilizando-se o método semi-empírico com o hamiltoniano AM1, obtendo-se, assim, os valores das energias dos orbitais moleculares de fronteira HOMO e LUMO; a diferença de energia entre esses orbitais:  $\Delta E_{(LUMO-HOMO)}$  e os valores de carga de Mulliken para os compostos sintetizados neste trabalho.

Os valores de energia dos orbitais HOMO e LUMO podem ser considerados para o estudo das interações existentes entre moléculas como na adsorção química de possíveis inibidores da corrosão em materiais metálicos. A Tabela 14 mostra os valores das energias dos orbitais de fronteira e a diferença entre os níveis destes orbitais para as tiossemicarbazidas monossubstituídas (7-9), tiossemicarbazidas dissusbtituídas (10-12) e para os cloridratos mesoiônicos sintetizados (16-20).

**Tabela 14:** Valores de energias dos orbitais moleculares de fronteira HOMO e LUMO calculados para as tiossemicarbazidas e os sais mesoiônicos sintetizados.

Comp.	<i>E</i> (eV)		$\Delta E_{LUMO-HOMO}$ (eV)
	HOMO	LUMO	
7	-8,739	-0,512	8,226
8	-8,677	-0,459	8,217
9	-9,248	-1,438	7,809
10	-8,709	-0,492	8,217
11	-8,621	-0,479	8,142
12	-9,144	-1,431	7,712
16	-11,747	-5,102	6,644
17	-11,480	-4,937	6,542
18	-12,137	-5,408	6,728
19	-11,455	-5,0435	6,412
20	-12,006	-5,398	6,607
21 <sup>a</sup>	-8,375	-0,317	7,880

<sup>a</sup>di-*orto*-toluiliouréia utilizada como agente inibidor padrão.

Segundo Fang & Li(2002), a eficiência de compostos orgânicos como inibidores de corrosão foi relacionada com sua capacidade de doarem elétrons a orbitais *d* desocupados do metal, formando uma ligação coordenada, assim como também foi relacionada com a aptidão desses compostos em receber elétrons livres do metal em questão. Logo, quanto maior for o valor de energia do orbital HOMO no inibidor, mais facilmente os elétrons poderiam ser doados aos orbitais *d* desocupados do metal; e quanto mais baixo for o valor de energia do orbital LUMO, mais facilidade teria a molécula inibidora em receber elétrons livres provindos do metal. Portanto, para que uma substancia apresente-se como possível inibidora de corrosão, espera-se que a diferença de energia calculada entre seus orbitais de fronteira LUMO e HOMO seja pequena.

De acordo com os resultados mostrados na Tabela 14 foi possível perceber que os cloridratos mesoiônicos da classe 1,3,4-tiadiazólio-2-aminidas estudados (16-20) apresentaram menores valores da diferença entre os níveis de energias dos orbitais ( $\Delta E$ ) se comparados ao valor apresentado para a di-*orto*-toluiliouréia (21), agente inibidor de

corrosão utilizado industrialmente, o que pode ser um indício de que estes compostos possam, assim como o composto **21**, atuar como inibidores de corrosão.

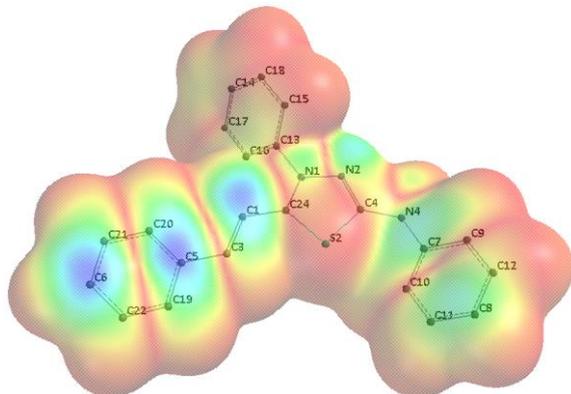
As tiossemicarbazidas, de forma geral, teoricamente não seriam inibidores de corrosão melhores que o inibidor comercial estudado (**21**) por apresentarem valores de  $\Delta E_{LUMO-HOMO}$  maiores que este. Entretanto, foi possível observar que a presença do grupo retirador de elétrons (grupo nitro) proporcionou uma suave diminuição da diferença entre os níveis de energia do HOMO e do LUMO, indicando, assim, que os compostos **9** e **12**, 4-nitrofenil-tiossemicarbazida e *N*<sub>4</sub>-nitrofenil-*N*<sub>1</sub>-fenil-tiossemicarbazida, respectivamente, seriam os mais ativos dos compostos avaliados dessa classe. O mesmo não aconteceu com os cloridratos mesoiônicos, ao passo que a inserção do grupo metoxila (**17** e **20**) proporcionou a diminuição da diferença energética entre os orbitais envolvidos na interação com o metal. Provavelmente, este fato foi resultado do aumento da densidade eletrônica promovida pela presença do grupo metoxila no anel aromático ligado ao anel heterocíclico e ao nitrogênio exocíclico, possibilitando o aumento da adsorção química entre esses compostos e o metal.

Assim, os compostos **16**, **17**, **18**, **19** e **20**, sais mesoiônicos sintetizados, seriam possíveis inibidores de corrosão por apresentarem as menores diferenças de energia entre o HOMO e o LUMO.

As regiões de maiores densidades eletrônicas nas moléculas estudadas, provavelmente, serão os centros nucleofílicos de ataque ao metal (FANG & LI, 2002). As Tabelas 15, 16, 17, 18 e 19 mostram os valores dos coeficientes dos orbitais atômicos do HOMO obtidos nos cálculos realizados para os cloridratos mesoiônicos **16**, **17**, **18**, **19** e **20**, respectivamente.

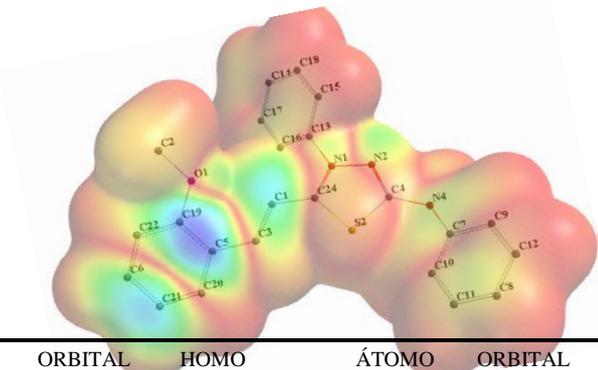
A Tabela 15 mostra que o composto **16**, cloreto de 1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina, apresenta maior coeficiente do HOMO, em módulo, nos orbitais 2p<sub>x</sub> dos átomos de carbono C1, C5 e C6 (que integram a parte estirila da estrutura molecular). Isso indicou que a interação composto-metal poderá, provavelmente, acontecer entre a porção cinâmica do composto e a superfície do metal a ser testado. A inserção de grupo doador e retirador de elétrons modificou a localização dos maiores coeficientes de HOMO nos cloridratos mesoiônicos estudados, como mostram as Tabelas 16, 17, 18 e 19. Os valores de coeficientes de HOMO aumentaram com a inserção do grupo metoxila, o que pode ser observado nas Tabelas 16 e 18 que mostram os valores de coeficientes para os compostos **17** e **19**, respectivamente. Esse aumento ocorreu nos orbitais dos átomos adjacentes a esse grupo doador de elétrons. Já na estrutura dos compostos **18** e **20**, onde há a presença de grupo nitro, pode-se observar que os maiores valores de coeficientes HOMO estão localizados na porção molecular que não contém o grupo retirador de elétrons em questão (Tabelas 17 e 19). Assim, nos cloridratos mesoiônicos estudados, a localização dos maiores valores de coeficientes de HOMO variou em função da natureza dos grupos substituintes (doadores e retiradores de elétrons) nos compostos. Isso mostrou que, provavelmente, o centro de quelação com o metal varia nas moléculas estudadas.

**Tabela 15:** Valores dos coeficientes dos orbitais atômicos do HOMO obtidos nos cálculos realizados para o cloridrato mesoiônico **16**.



ÁTOMO	ORBITAL	HOMO	ÁTOMO	ORBITAL	HOMO
C24	<i>s</i>	-0,002	C9	<i>s</i>	-0,01766
	<i>p<sub>x</sub></i>	0,13029		<i>p<sub>x</sub></i>	-0,08595
	<i>p<sub>y</sub></i>	-0,02659		<i>p<sub>y</sub></i>	0,13924
	<i>p<sub>z</sub></i>	0,01181		<i>p<sub>z</sub></i>	-0,01801
N1	<i>s</i>	0,00231	C10	<i>s</i>	0,01039
	<i>p<sub>x</sub></i>	0,23195		<i>p<sub>x</sub></i>	-0,08599
	<i>p<sub>y</sub></i>	-0,04213		<i>p<sub>y</sub></i>	0,12173
	<i>p<sub>z</sub></i>	-0,01405		<i>p<sub>z</sub></i>	0,01391
N2	<i>s</i>	-0,01103	C11	<i>s</i>	-0,00103
	<i>p<sub>x</sub></i>	-0,27356		<i>p<sub>x</sub></i>	0,07087
	<i>p<sub>y</sub></i>	0,07162		<i>p<sub>y</sub></i>	-0,08375
	<i>p<sub>z</sub></i>	0,0355		<i>p<sub>z</sub></i>	-0,00208
C4	<i>s</i>	0,02136	C12	<i>s</i>	0,00557
	<i>p<sub>x</sub></i>	-0,09564		<i>p<sub>x</sub></i>	0,05012
	<i>p<sub>y</sub></i>	0,0599		<i>p<sub>y</sub></i>	-0,06886
	<i>p<sub>z</sub></i>	0,00672		<i>p<sub>z</sub></i>	0,01617
S2	<i>s</i>	0,0135	C13	<i>s</i>	-0,00381
	<i>p<sub>x</sub></i>	0,01584		<i>p<sub>x</sub></i>	-0,05341
	<i>p<sub>y</sub></i>	-0,00612		<i>p<sub>y</sub></i>	0,07304
	<i>p<sub>z</sub></i>	0,01356		<i>p<sub>z</sub></i>	0,0334
N4	<i>s</i>	-0,04702	C14	<i>s</i>	-0,00042
	<i>p<sub>x</sub></i>	0,30253		<i>p<sub>x</sub></i>	0,04238
	<i>p<sub>y</sub></i>	-0,0664		<i>p<sub>y</sub></i>	-0,07861
	<i>p<sub>z</sub></i>	0,00556		<i>p<sub>z</sub></i>	-0,02698
C7	<i>s</i>	0,00953	C15	<i>s</i>	-0,01158
	<i>p<sub>x</sub></i>	-0,16047		<i>p<sub>x</sub></i>	0,00089
	<i>p<sub>y</sub></i>	0,13599		<i>p<sub>y</sub></i>	0,06109
	<i>p<sub>z</sub></i>	0,01953		<i>p<sub>z</sub></i>	0,03725
C8	<i>s</i>	0,00042	C16	<i>s</i>	0,0122
	<i>p<sub>x</sub></i>	0,16214		<i>p<sub>x</sub></i>	0,00729
	<i>p<sub>y</sub></i>	-0,15862		<i>p<sub>y</sub></i>	0,07416
	<i>p<sub>z</sub></i>	0,00179		<i>p<sub>z</sub></i>	0,01012
C17	<i>s</i>	-0,00299	C1	<i>s</i>	0,00644
	<i>p<sub>x</sub></i>	0,0064		<i>p<sub>x</sub></i>	-0,35403
	<i>p<sub>y</sub></i>	-0,04018		<i>p<sub>y</sub></i>	0,06175
	<i>p<sub>z</sub></i>	-0,00423		<i>p<sub>z</sub></i>	0,06276
C18	<i>s</i>	0,00227	C3	<i>s</i>	0,00013
	<i>p<sub>x</sub></i>	0,00865		<i>p<sub>x</sub></i>	-0,18942
	<i>p<sub>y</sub></i>	-0,03502		<i>p<sub>y</sub></i>	0,03183
	<i>p<sub>z</sub></i>	-0,02004		<i>p<sub>z</sub></i>	0,04482
C1	<i>s</i>	0,00012	C5	<i>s</i>	0,00012
	<i>p<sub>x</sub></i>	0,33735		<i>p<sub>x</sub></i>	0,33735
	<i>p<sub>y</sub></i>	-0,05444		<i>p<sub>y</sub></i>	-0,05444
	<i>p<sub>z</sub></i>	-0,10733		<i>p<sub>z</sub></i>	-0,10733
C6	<i>s</i>	0,00025	C6	<i>s</i>	0,00025
	<i>p<sub>x</sub></i>	-0,30916		<i>p<sub>x</sub></i>	-0,30916
	<i>p<sub>y</sub></i>	0,05037		<i>p<sub>y</sub></i>	0,05037
	<i>p<sub>z</sub></i>	0,10139		<i>p<sub>z</sub></i>	0,10139
C19	<i>s</i>	-0,00065	C19	<i>s</i>	-0,00065
	<i>p<sub>x</sub></i>	0,1856		<i>p<sub>x</sub></i>	0,1856
	<i>p<sub>y</sub></i>	-0,03203		<i>p<sub>y</sub></i>	-0,03203
	<i>p<sub>z</sub></i>	-0,0644		<i>p<sub>z</sub></i>	-0,0644
C20	<i>s</i>	0,00215	C20	<i>s</i>	0,00215
	<i>p<sub>x</sub></i>	0,17686		<i>p<sub>x</sub></i>	0,17686
	<i>p<sub>y</sub></i>	-0,02582		<i>p<sub>y</sub></i>	-0,02582
	<i>p<sub>z</sub></i>	-0,05936		<i>p<sub>z</sub></i>	-0,05936
C21	<i>s</i>	-0,00069	C21	<i>s</i>	-0,00069
	<i>p<sub>x</sub></i>	-0,15639		<i>p<sub>x</sub></i>	-0,15639
	<i>p<sub>y</sub></i>	0,02387		<i>p<sub>y</sub></i>	0,02387
	<i>p<sub>z</sub></i>	0,05219		<i>p<sub>z</sub></i>	0,05219
C22	<i>s</i>	0,00027	C22	<i>s</i>	0,00027
	<i>p<sub>x</sub></i>	-0,13895		<i>p<sub>x</sub></i>	-0,13895
	<i>p<sub>y</sub></i>	0,02403		<i>p<sub>y</sub></i>	0,02403
	<i>p<sub>z</sub></i>	0,04722		<i>p<sub>z</sub></i>	0,04722

**Tabela 16:** Valores dos coeficientes dos orbitais atômicos do HOMO obtidos nos cálculos realizados para o cloridrato mesoiônico **17**.

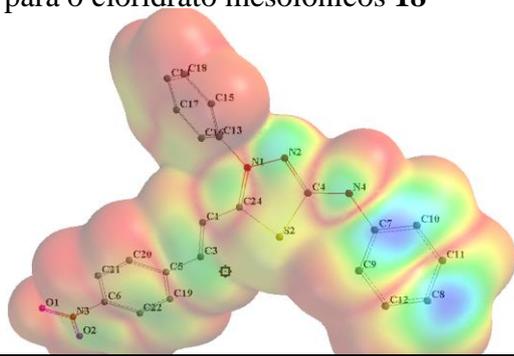


ÁTOMO	ORBITAL	HOMO	ÁTOMO	ORBITAL	HOMO
C24	<i>s</i>	0.00062	O1	<i>s</i>	0.00847
	<i>p<sub>x</sub></i>	0.03285		<i>p<sub>x</sub></i>	0.09709
	<i>p<sub>y</sub></i>	0.01022		<i>p<sub>y</sub></i>	-0.13228
	<i>p<sub>z</sub></i>	-0.06931		<i>p<sub>z</sub></i>	0.2272
N1	<i>s</i>	-0.00363	C10	<i>s</i>	0.009
	<i>p<sub>x</sub></i>	0.05958		<i>p<sub>x</sub></i>	0.0028
	<i>p<sub>y</sub></i>	0.04289		<i>p<sub>y</sub></i>	0.04066
	<i>p<sub>z</sub></i>	-0.19986		<i>p<sub>z</sub></i>	0.08293
N2	<i>s</i>	-0.01193	C11	<i>s</i>	-0.00114
	<i>p<sub>x</sub></i>	-0.03815		<i>p<sub>x</sub></i>	0.0034
	<i>p<sub>y</sub></i>	-0.03447		<i>p<sub>y</sub></i>	-0.02655
	<i>p<sub>z</sub></i>	0.20764		<i>p<sub>z</sub></i>	-0.0544
C4	<i>s</i>	0.01035	C12	<i>s</i>	0.00435
	<i>p<sub>x</sub></i>	-0.00473		<i>p<sub>x</sub></i>	0.01205
	<i>p<sub>y</sub></i>	0.00815		<i>p<sub>y</sub></i>	-0.02959
	<i>p<sub>z</sub></i>	0.10875		<i>p<sub>z</sub></i>	-0.03668
S2	<i>s</i>	0.01347	C13	<i>s</i>	-0.00156
	<i>p<sub>x</sub></i>	0.03523		<i>p<sub>x</sub></i>	0.0189
	<i>p<sub>y</sub></i>	-0.00371		<i>p<sub>y</sub></i>	0.02927
	<i>p<sub>z</sub></i>	-0.05702		<i>p<sub>z</sub></i>	0.08003
N4	<i>s</i>	-0.03539	C14	<i>s</i>	-0.00076
	<i>p<sub>x</sub></i>	0.06941		<i>p<sub>x</sub></i>	-0.02053
	<i>p<sub>y</sub></i>	0.026		<i>p<sub>y</sub></i>	-0.03676
	<i>p<sub>z</sub></i>	-0.19555		<i>p<sub>z</sub></i>	-0.07494
C7	<i>s</i>	0.00864	C15	<i>s</i>	-0.01073
	<i>p<sub>x</sub></i>	-0.00075		<i>p<sub>x</sub></i>	0.04332
	<i>p<sub>y</sub></i>	0.02865		<i>p<sub>y</sub></i>	0.03452
	<i>p<sub>z</sub></i>	0.11682		<i>p<sub>z</sub></i>	0.03769
C8	<i>s</i>	0.00083	C16	<i>s</i>	0.0075
	<i>p<sub>x</sub></i>	0.0165		<i>p<sub>x</sub></i>	0.03185
	<i>p<sub>y</sub></i>	-0.0518		<i>p<sub>y</sub></i>	0.05551
	<i>p<sub>z</sub></i>	-0.12025		<i>p<sub>z</sub></i>	0.03493

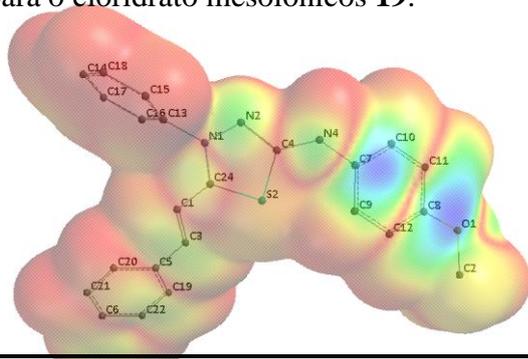
ÁTOMO	ORBITAL	HOMO
C17	<i>s</i>	-0.00132
	<i>p<sub>x</sub></i>	-0.01055
	<i>p<sub>y</sub></i>	-0.02214
	<i>p<sub>z</sub></i>	-0.02177
C18	<i>s</i>	0.00219
	<i>p<sub>x</sub></i>	-0.02051
	<i>p<sub>y</sub></i>	-0.01614
	<i>p<sub>z</sub></i>	-0.028
C1	<i>s</i>	0.00882
	<i>p<sub>x</sub></i>	-0.00952
	<i>p<sub>y</sub></i>	-0.1094
	<i>p<sub>z</sub></i>	0.35661
C3	<i>s</i>	-0.00083
	<i>p<sub>x</sub></i>	0.02182
	<i>p<sub>y</sub></i>	-0.05707
	<i>p<sub>z</sub></i>	0.14711
C5	<i>s</i>	0.00455
	<i>p<sub>x</sub></i>	-0.1174
	<i>p<sub>y</sub></i>	0.16559
	<i>p<sub>z</sub></i>	-0.36891
C6	<i>s</i>	0.00003
	<i>p<sub>x</sub></i>	0.08543
	<i>p<sub>y</sub></i>	-0.10797
	<i>p<sub>z</sub></i>	0.24169
C19	<i>s</i>	-0.00055
	<i>p<sub>x</sub></i>	-0.11584
	<i>p<sub>y</sub></i>	0.14134
	<i>p<sub>z</sub></i>	-0.28846
C20	<i>s</i>	-0.00338
	<i>p<sub>x</sub></i>	-0.01201
	<i>p<sub>y</sub></i>	0.00096
	<i>p<sub>z</sub></i>	-0.00024
C21	<i>s</i>	0.00101
	<i>p<sub>x</sub></i>	0.11188
	<i>p<sub>y</sub></i>	-0.13597
	<i>p<sub>z</sub></i>	0.29961
C22	<i>s</i>	-0.00098
	<i>p<sub>x</sub></i>	-0.02798
	<i>p<sub>y</sub></i>	0.03014
	<i>p<sub>z</sub></i>	-0.08194

**Tabela 17:** Valores dos coeficientes dos orbitais atômicos do HOMO obtidos nos cálculos realizados para o cloridrato mesoiônico **18**



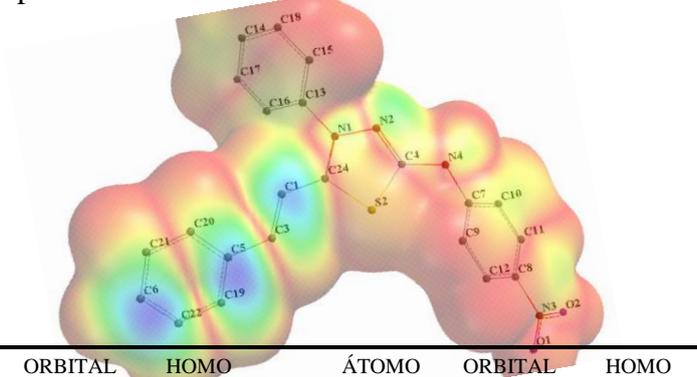
ÁTOMO	ORBITAL	HOMO	ÁTOMO	ORBITAL	HOMO	ÁTOMO	ORBITAL	HOMO
	<i>s</i>	0.01618		<i>s</i>	-0.00757		<i>s</i>	0.0038
C24	<i>p<sub>x</sub></i>	0.01631	C9	<i>p<sub>x</sub></i>	-0.03679	O1	<i>p<sub>x</sub></i>	0.02806
	<i>p<sub>y</sub></i>	-0.14648		<i>p<sub>y</sub></i>	0.21508		<i>p<sub>y</sub></i>	-0.01455
	<i>p<sub>z</sub></i>	-0.13466		<i>p<sub>z</sub></i>	0.00534		<i>p<sub>z</sub></i>	-0.02168
N1	<i>s</i>	-0.01323	C10	<i>s</i>	0.02176	O2	<i>s</i>	0.00002
	<i>p<sub>x</sub></i>	-0.01127		<i>p<sub>x</sub></i>	-0.07857		<i>p<sub>x</sub></i>	0.02751
	<i>p<sub>y</sub></i>	-0.13604		<i>p<sub>y</sub></i>	0.23317		<i>p<sub>y</sub></i>	-0.01267
	<i>p<sub>z</sub></i>	-0.14286		<i>p<sub>z</sub></i>	0.02027		<i>p<sub>z</sub></i>	-0.02367
N2	<i>s</i>	-0.00125	C11	<i>s</i>	-0.00581	C1	<i>s</i>	0.0038
	<i>p<sub>x</sub></i>	0.01785		<i>p<sub>x</sub></i>	0.04857		<i>p<sub>x</sub></i>	-0.07673
	<i>p<sub>y</sub></i>	0.21024		<i>p<sub>y</sub></i>	-0.13071		<i>p<sub>y</sub></i>	0.13252
	<i>p<sub>z</sub></i>	0.22139		<i>p<sub>z</sub></i>	-0.02278		<i>p<sub>z</sub></i>	0.15099
C4	<i>s</i>	-0.03566	C12	<i>s</i>	-0.00028	C3	<i>s</i>	0.00223
	<i>p<sub>x</sub></i>	-0.04114		<i>p<sub>x</sub></i>	0.03933		<i>p<sub>x</sub></i>	-0.08964
	<i>p<sub>y</sub></i>	0.05983		<i>p<sub>y</sub></i>	-0.18062		<i>p<sub>y</sub></i>	0.09373
	<i>p<sub>z</sub></i>	0.02796		<i>p<sub>z</sub></i>	-0.03281		<i>p<sub>z</sub></i>	0.12994
S2	<i>s</i>	-0.00842	C13	<i>s</i>	0.00414	C5	<i>s</i>	-0.00062
	<i>p<sub>x</sub></i>	-0.00891		<i>p<sub>x</sub></i>	0.00802		<i>p<sub>x</sub></i>	0.11107
	<i>p<sub>y</sub></i>	0.07552		<i>p<sub>y</sub></i>	0.00411		<i>p<sub>y</sub></i>	-0.07052
	<i>p<sub>z</sub></i>	0.09338		<i>p<sub>z</sub></i>	0.11542		<i>p<sub>z</sub></i>	-0.11163
N4	<i>s</i>	0.05088	N3	<i>s</i>	-0.00037	C6	<i>s</i>	0.00044
	<i>p<sub>x</sub></i>	0.03214		<i>p<sub>x</sub></i>	0.00133		<i>p<sub>x</sub></i>	-0.11812
	<i>p<sub>y</sub></i>	-0.27859		<i>p<sub>y</sub></i>	-0.00065		<i>p<sub>y</sub></i>	0.06828
	<i>p<sub>z</sub></i>	-0.29323		<i>p<sub>z</sub></i>	-0.00215		<i>p<sub>z</sub></i>	0.11278
C7	<i>s</i>	-0.00752	C15	<i>s</i>	-0.00905	C19	<i>s</i>	-0.00255
	<i>p<sub>x</sub></i>	-0.05228		<i>p<sub>x</sub></i>	-0.0196		<i>p<sub>x</sub></i>	0.08739
	<i>p<sub>y</sub></i>	0.32163		<i>p<sub>y</sub></i>	-0.03285		<i>p<sub>y</sub></i>	-0.04351
	<i>p<sub>z</sub></i>	0.10972		<i>p<sub>z</sub></i>	0.06969		<i>p<sub>z</sub></i>	-0.08067
C8	<i>s</i>	0.00096	C16	<i>s</i>	0.00723	C20	<i>s</i>	0.00468
	<i>p<sub>x</sub></i>	0.07074		<i>p<sub>x</sub></i>	0.00209		<i>p<sub>x</sub></i>	0.08394
	<i>p<sub>y</sub></i>	-0.33873		<i>p<sub>y</sub></i>	-0.03073		<i>p<sub>y</sub></i>	-0.04815
	<i>p<sub>z</sub></i>	-0.1021		<i>p<sub>z</sub></i>	0.06631		<i>p<sub>z</sub></i>	-0.06843
						C21	<i>s</i>	-0.00149
					<i>p<sub>x</sub></i>		-0.04598	
					<i>p<sub>y</sub></i>		0.02664	
						C22	<i>p<sub>z</sub></i>	0.03713
					<i>s</i>		0.00082	
					<i>p<sub>x</sub></i>		-0.03597	
						<i>p<sub>y</sub></i>	0.01772	
						<i>p<sub>z</sub></i>	0.03411	

**Tabela 18:** Valores dos coeficientes dos orbitais atômicos do HOMO obtidos nos cálculos realizados para o cloridrato mesoiônico **19**.



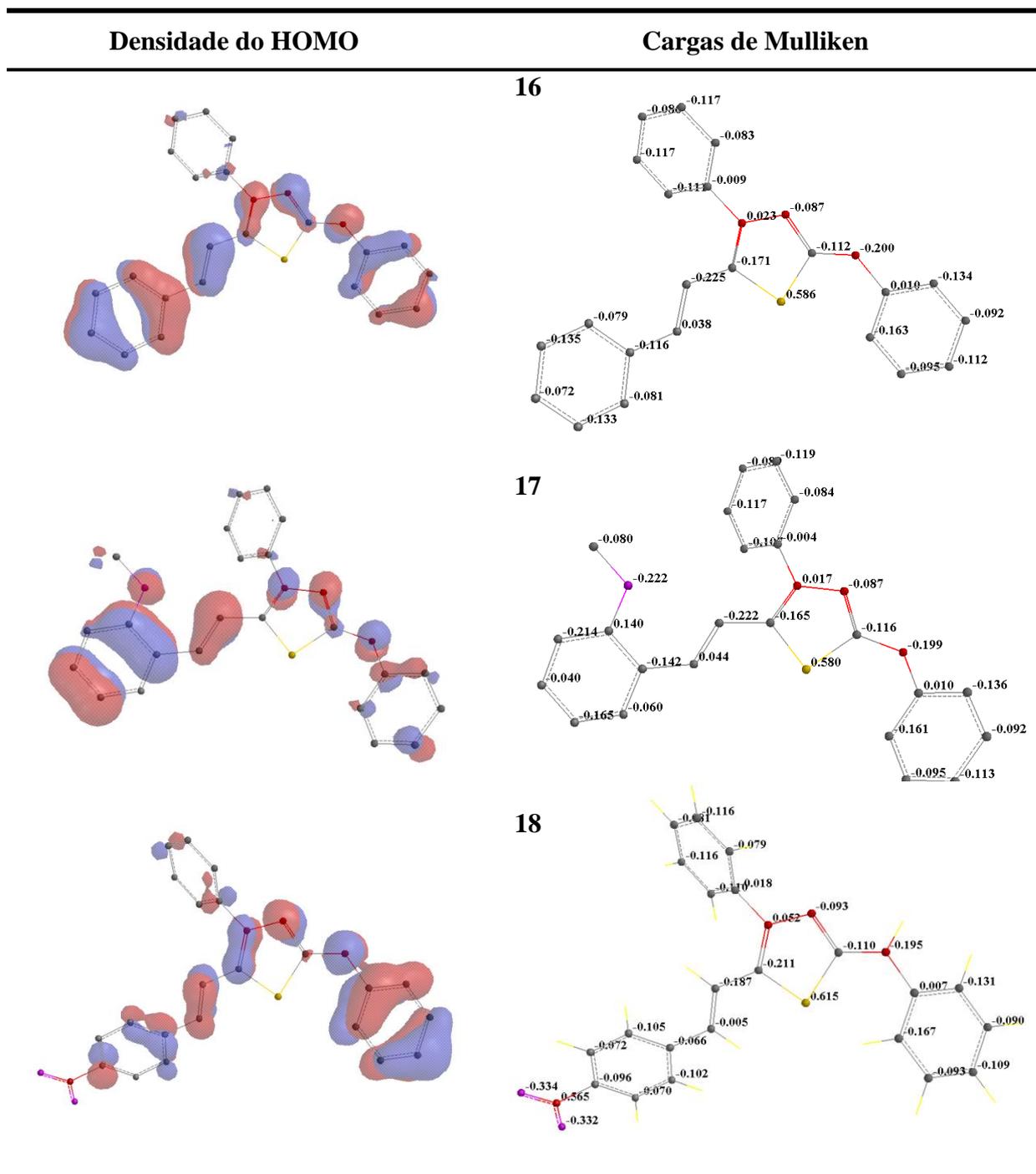
ÁTOMO	ORBITAL	HOMO	ÁTOMO	ORBITAL	HOMO	ÁTOMO	ORBITAL	HOMO
C24	<i>s</i>	0.01359	C9	<i>s</i>	-0.00877	C17	<i>s</i>	-0.00033
	<i>p<sub>x</sub></i>	0.05908		<i>p<sub>x</sub></i>	0.01404		<i>p<sub>x</sub></i>	0.01404
	<i>p<sub>y</sub></i>	0.05418		<i>p<sub>y</sub></i>	-0.19284		<i>p<sub>y</sub></i>	-0.01522
	<i>p<sub>z</sub></i>	0.10656		<i>p<sub>z</sub></i>	-0.09386		<i>p<sub>z</sub></i>	0.01311
N1	<i>s</i>	-0.01384	C10	<i>s</i>	0.01941	C18	<i>s</i>	0.00224
	<i>p<sub>x</sub></i>	0.04566		<i>p<sub>x</sub></i>	-0.04581		<i>p<sub>x</sub></i>	0.01873
	<i>p<sub>y</sub></i>	0.03748		<i>p<sub>y</sub></i>	-0.14979		<i>p<sub>y</sub></i>	-0.01137
	<i>p<sub>z</sub></i>	0.13429		<i>p<sub>z</sub></i>	-0.04756		<i>p<sub>z</sub></i>	0.00668
N2	<i>s</i>	0.00367	C11	<i>s</i>	-0.00387	C1	<i>s</i>	0.00204
	<i>p<sub>x</sub></i>	-0.07210		<i>p<sub>x</sub></i>	0.08752		<i>p<sub>x</sub></i>	-0.10513
	<i>p<sub>y</sub></i>	-0.07384		<i>p<sub>y</sub></i>	0.22290		<i>p<sub>y</sub></i>	-0.06210
	<i>p<sub>z</sub></i>	-0.22607		<i>p<sub>z</sub></i>	0.12567		<i>p<sub>z</sub></i>	-0.12491
C4	<i>s</i>	-0.04686	C12	<i>s</i>	-0.00231	C3	<i>s</i>	0.00111
	<i>p<sub>x</sub></i>	-0.02951		<i>p<sub>x</sub></i>	0.07483		<i>p<sub>x</sub></i>	-0.08643
	<i>p<sub>y</sub></i>	-0.05403		<i>p<sub>y</sub></i>	0.23138		<i>p<sub>y</sub></i>	-0.03872
	<i>p<sub>z</sub></i>	0.01094		<i>p<sub>z</sub></i>	0.14437		<i>p<sub>z</sub></i>	-0.07963
S2	<i>s</i>	-0.00869	C13	<i>s</i>	0.00540	C5	<i>s</i>	-0.00039
	<i>p<sub>x</sub></i>	-0.03560		<i>p<sub>x</sub></i>	-0.02061		<i>p<sub>x</sub></i>	0.12153
	<i>p<sub>y</sub></i>	-0.01214		<i>p<sub>y</sub></i>	0.02658		<i>p<sub>y</sub></i>	0.04821
	<i>p<sub>z</sub></i>	-0.06440		<i>p<sub>z</sub></i>	-0.04885		<i>p<sub>z</sub></i>	0.08330
N4	<i>s</i>	0.05939	C14	<i>s</i>	0.00040	C6	<i>s</i>	0.00019
	<i>p<sub>x</sub></i>	0.14469		<i>p<sub>x</sub></i>	0.03312		<i>p<sub>x</sub></i>	-0.11444
	<i>p<sub>y</sub></i>	0.10321		<i>p<sub>y</sub></i>	-0.02602		<i>p<sub>y</sub></i>	-0.04436
	<i>p<sub>z</sub></i>	0.27496		<i>p<sub>z</sub></i>	0.03918		<i>p<sub>z</sub></i>	-0.07462
C7	<i>s</i>	-0.00652	C15	<i>s</i>	-0.00740	C19	<i>s</i>	-0.00099
	<i>p<sub>x</sub></i>	-0.10858		<i>p<sub>x</sub></i>	-0.03464		<i>p<sub>x</sub></i>	0.07702
	<i>p<sub>y</sub></i>	-0.32393		<i>p<sub>y</sub></i>	0.03391		<i>p<sub>y</sub></i>	0.02747
	<i>p<sub>z</sub></i>	-0.23350		<i>p<sub>z</sub></i>	-0.01069		<i>p<sub>z</sub></i>	0.04766
C8	<i>s</i>	0.00172	C16	<i>s</i>	0.00517	C20	<i>s</i>	0.00222
	<i>p<sub>x</sub></i>	0.10237		<i>p<sub>x</sub></i>	-0.02092		<i>p<sub>x</sub></i>	0.07258
	<i>p<sub>y</sub></i>	0.28154		<i>p<sub>y</sub></i>	0.03464		<i>p<sub>y</sub></i>	0.03147
	<i>p<sub>z</sub></i>	0.18669		<i>p<sub>z</sub></i>	-0.01909		<i>p<sub>z</sub></i>	0.04457
O1	<i>s</i>		O1	<i>s</i>		C21	<i>s</i>	-0.00074
	<i>p<sub>x</sub></i>			<i>p<sub>x</sub></i>			<i>p<sub>x</sub></i>	-0.05453
	<i>p<sub>y</sub></i>			<i>p<sub>y</sub></i>			<i>p<sub>y</sub></i>	-0.02328
						<i>p<sub>z</sub></i>	-0.03391	
						<i>s</i>	0.00389	
						<i>p<sub>x</sub></i>	-0.08104	
						<i>p<sub>y</sub></i>	-0.27586	
						<i>p<sub>z</sub></i>	-0.16171	

**Tabela 19:** Valores dos coeficientes dos orbitais atômicos do HOMO obtidos nos cálculos realizados para o cloridrato mesoiônico<sup>20</sup>.

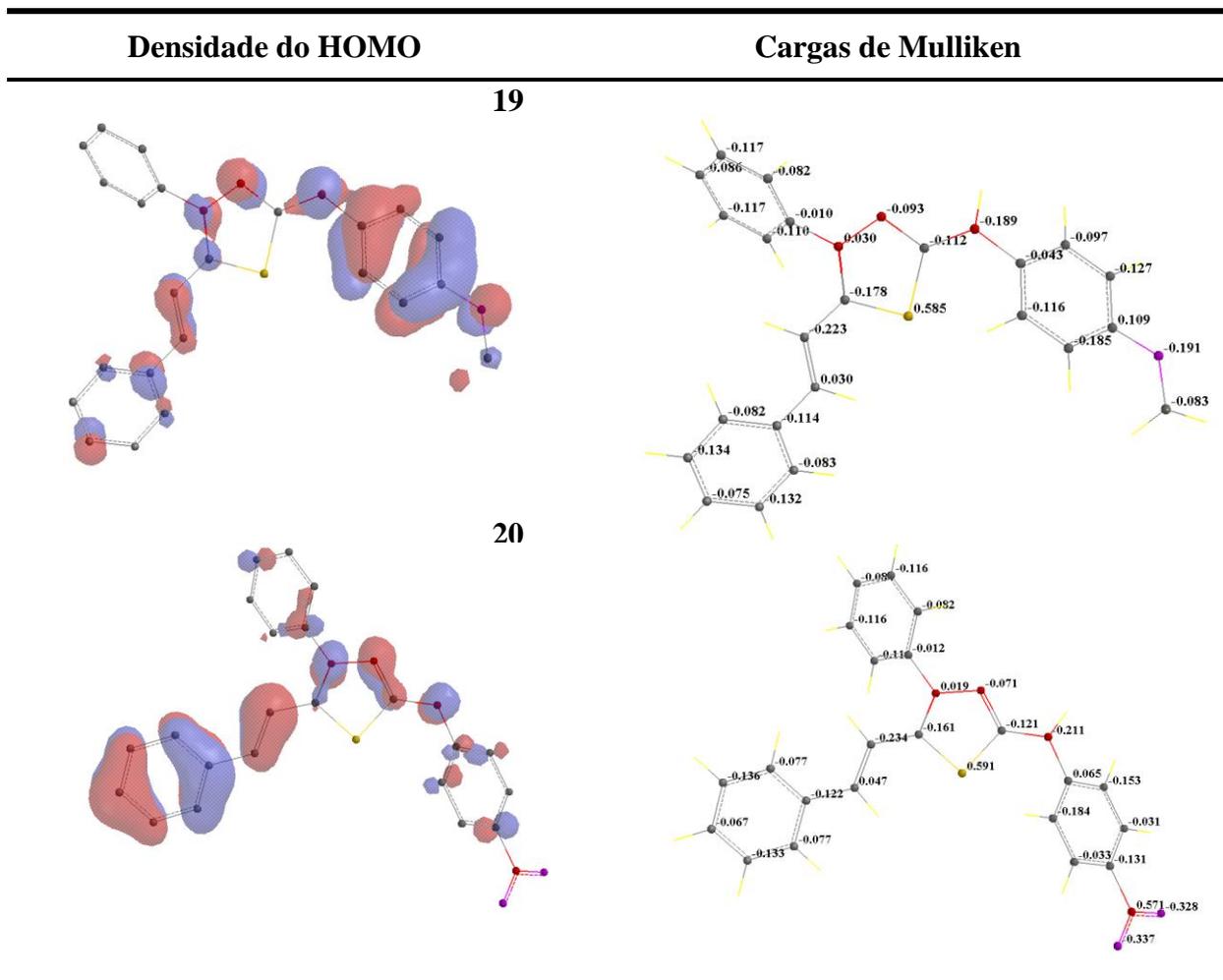


ÁTOMO	ORBITAL	HOMO	ÁTOMO	ORBITAL	HOMO
C24	<i>s</i>	0.00876	C9	<i>s</i>	-0.00541
	<i>p<sub>x</sub></i>	0.08621		<i>p<sub>x</sub></i>	-0.07651
	<i>p<sub>y</sub></i>	0.00653		<i>p<sub>y</sub></i>	-0.06099
	<i>p<sub>z</sub></i>	0.03818		<i>p<sub>z</sub></i>	-0.0368
N1	<i>s</i>	-0.00936	C10	<i>s</i>	0.01249
	<i>p<sub>x</sub></i>	0.21781		<i>p<sub>x</sub></i>	-0.08035
	<i>p<sub>y</sub></i>	-0.01305		<i>p<sub>y</sub></i>	-0.06729
	<i>p<sub>z</sub></i>	0.09367		<i>p<sub>z</sub></i>	-0.01793
N2	<i>s</i>	-0.00484	C11	<i>s</i>	-0.00378
	<i>p<sub>x</sub></i>	-0.20979		<i>p<sub>x</sub></i>	0.02427
	<i>p<sub>y</sub></i>	0.02016		<i>p<sub>y</sub></i>	0.02047
	<i>p<sub>z</sub></i>	-0.09137		<i>p<sub>z</sub></i>	-0.0017
C4	<i>s</i>	-0.01511	C12	<i>s</i>	-0.00012
	<i>p<sub>x</sub></i>	-0.12656		<i>p<sub>x</sub></i>	0.02815
	<i>p<sub>y</sub></i>	-0.00097		<i>p<sub>y</sub></i>	0.01995
	<i>p<sub>z</sub></i>	-0.02557		<i>p<sub>z</sub></i>	0.01172
S2	<i>s</i>	0.00237	C13	<i>s</i>	0.0016
	<i>p<sub>x</sub></i>	0.05685		<i>p<sub>x</sub></i>	-0.08692
	<i>p<sub>y</sub></i>	-0.01129		<i>p<sub>y</sub></i>	0.08372
	<i>p<sub>z</sub></i>	0.03689		<i>p<sub>z</sub></i>	-0.00461
N4	<i>s</i>	0.0315	C14	<i>s</i>	-0.00052
	<i>p<sub>x</sub></i>	0.2203		<i>p<sub>x</sub></i>	0.07838
	<i>p<sub>y</sub></i>	-0.01069		<i>p<sub>y</sub></i>	-0.08345
	<i>p<sub>z</sub></i>	0.05954		<i>p<sub>z</sub></i>	-0.00466
C7	<i>s</i>	-0.00572	C15	<i>s</i>	-0.01241
	<i>p<sub>x</sub></i>	-0.08232		<i>p<sub>x</sub></i>	-0.03389
	<i>p<sub>y</sub></i>	-0.03267		<i>p<sub>y</sub></i>	0.06463
	<i>p<sub>z</sub></i>	-0.04102		<i>p<sub>z</sub></i>	0.03816
C8	<i>s</i>	0.00033	C16	<i>s</i>	0.00809
	<i>p<sub>x</sub></i>	0.11129		<i>p<sub>x</sub></i>	-0.02398
	<i>p<sub>y</sub></i>	0.05667		<i>p<sub>y</sub></i>	0.08098
	<i>p<sub>z</sub></i>	0.03472		<i>p<sub>z</sub></i>	0.0187
C17	<i>s</i>	-0.00098	C1	<i>s</i>	0.0087
	<i>p<sub>x</sub></i>	0.02331		<i>p<sub>x</sub></i>	-0.40562
	<i>p<sub>y</sub></i>	-0.04181		<i>p<sub>y</sub></i>	-0.00349
	<i>p<sub>z</sub></i>	-0.00679		<i>p<sub>z</sub></i>	-0.05533
C18	<i>s</i>	0.00306	C3	<i>s</i>	-0.00115
	<i>p<sub>x</sub></i>	0.03217		<i>p<sub>x</sub></i>	-0.18954
	<i>p<sub>y</sub></i>	-0.03942		<i>p<sub>y</sub></i>	-0.00298
	<i>p<sub>z</sub></i>	-0.01903		<i>p<sub>z</sub></i>	-0.00708
C5	<i>s</i>	0.0002	C6	<i>s</i>	0.00046
	<i>p<sub>x</sub></i>	0.42401		<i>p<sub>x</sub></i>	-0.38739
	<i>p<sub>y</sub></i>	0.01245		<i>p<sub>y</sub></i>	-0.00831
	<i>p<sub>z</sub></i>	-0.03538		<i>p<sub>z</sub></i>	0.03843
C19	<i>s</i>	-0.0012	C20	<i>s</i>	0.00254
	<i>p<sub>x</sub></i>	0.22335		<i>p<sub>x</sub></i>	0.20765
	<i>p<sub>y</sub></i>	0.0032		<i>p<sub>y</sub></i>	0.01076
	<i>p<sub>z</sub></i>	-0.02608		<i>p<sub>z</sub></i>	-0.0226
C21	<i>s</i>	-0.00067	C22	<i>s</i>	0.00089
	<i>p<sub>x</sub></i>	-0.20298		<i>p<sub>x</sub></i>	-0.17989
	<i>p<sub>y</sub></i>	-0.00859		<i>p<sub>y</sub></i>	-0.0026
	<i>p<sub>z</sub></i>	0.02229		<i>p<sub>z</sub></i>	0.01953

A distribuição das cargas de Mulliken e as populações do orbital HOMO têm sido utilizadas para prever os possíveis centros de adsorção de inibidores. Geralmente, quanto mais negativo o valor da carga no heteroátomo, maior seria sua capacidade de doar elétrons e, conseqüentemente seria o centro mais provável de adsorção (GAO et al., 2007). Os valores das cargas de Mulliken e a distribuição da densidade de orbitais moleculares de fronteira HOMO para os compostos mesoiônicos estudados estão apresentados na Figura 39.



**Figura 39:** Distribuição da densidade eletrônica dos orbitais moleculares de fronteira HOMO e cargas de Mulliken dos cloridratos mesoiônicos (**16-20**) obtidos a partir do método semi-empírico AM1 (continua).



**Figura 39.** Continuação

A Figura 39 mostra que há um excesso considerável de carga negativa em torno dos átomos de carbonos aromáticos adjacentes ao grupo metoxila nas estruturas dos compostos **17** e **19**. As densidades de orbitais HOMO aumentaram nas regiões próximas a esse grupo doador de elétrons e diminuíram nas regiões próximas ao grupo nitro, mostrando, novamente, que o provável centro de adsorção nessas estruturas varia em função da natureza dos substituintes.

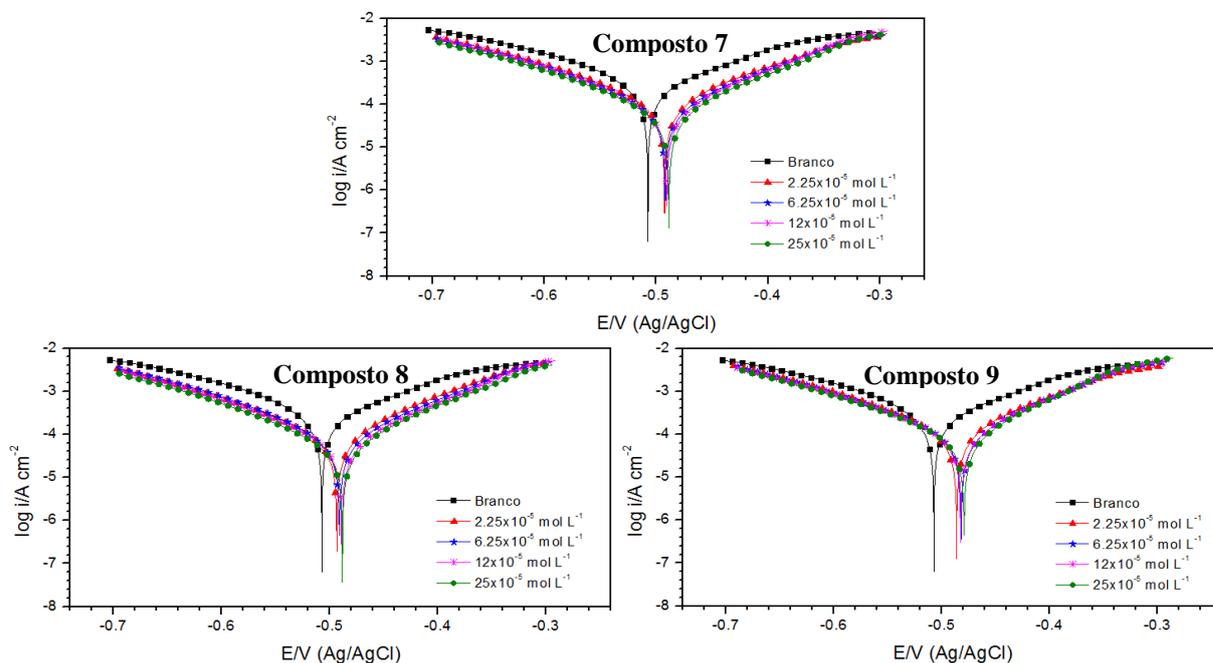
Assim, com o auxílio de cálculos teóricos foi possível selecionar as estruturas dos sais mesoiônicos como possíveis e mais eficientes agentes anticorrosivos em comparação com os resultados obtidos para as estruturas das tiossemicarbazidas, conforme Tabela 13. Os parâmetros obtidos mostraram, também, que o provável centro de quelação varia nesses compostos em função do substituinte, considerando sua posição no anel aromático ligado ao anel heterocíclico ou ao átomo de nitrogênio exocíclico.

### 4.3 Avaliação do efeito anticorrosivo utilizando técnicas eletroquímicas

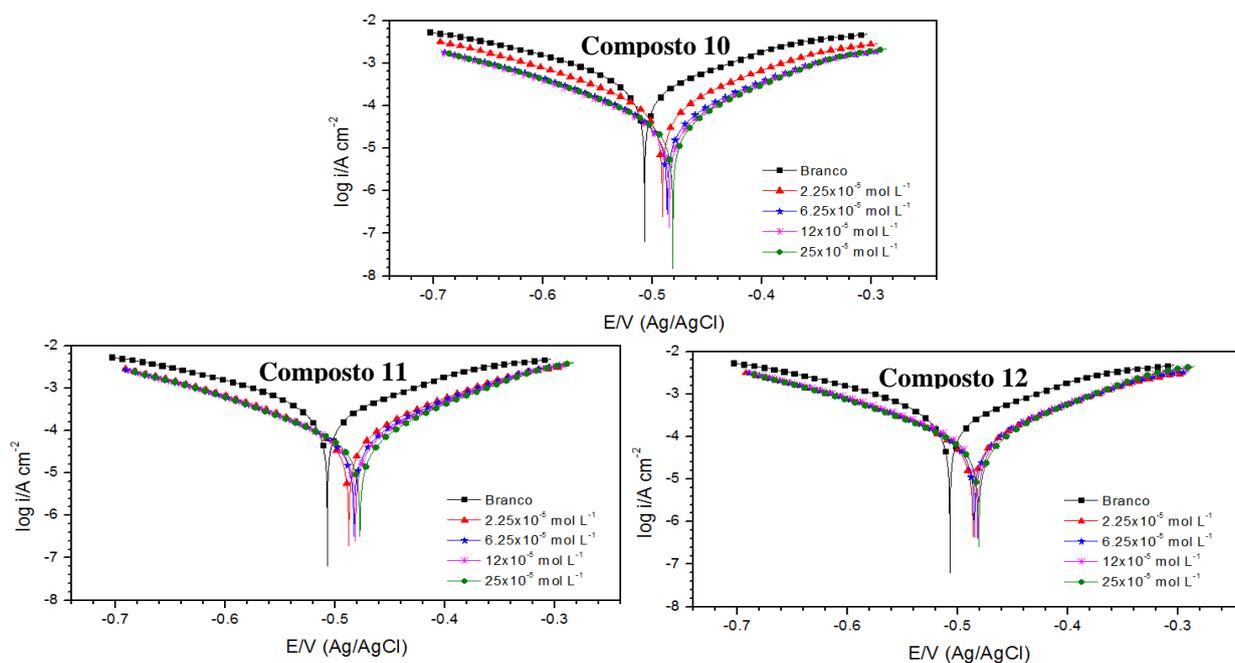
A avaliação teórica realizada com o auxílio das ferramentas de modelagem molecular permitiu prever se os compostos estudados possuíam características para atuar como inibidores de corrosão. A fim de verificar o comportamento experimental frente à corrosão metálica dos compostos sintetizados neste trabalho foram utilizadas técnicas eletroquímicas que envolvessem a interação metal-inibidor. Assim, a eficiência anticorrosiva dos compostos sintetizados foi avaliada utilizando-se as técnicas eletroquímicas de Polarização Potenciodinâmica e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.

#### 4.3.1 Polarização Potenciodinâmica

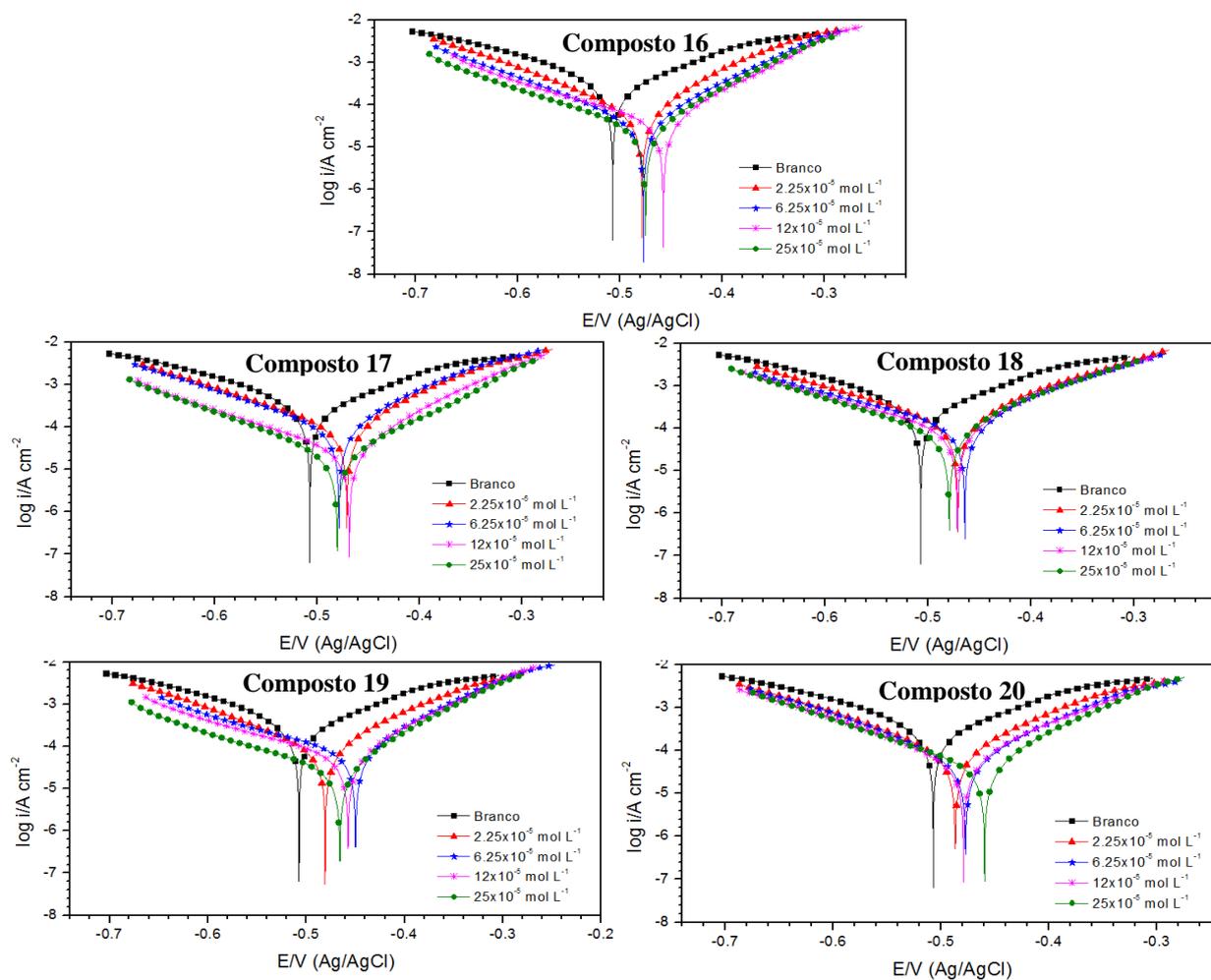
A atividade anticorrosiva foi avaliada utilizando-se o método eletroquímico da Polarização Potenciodinâmica, conforme detalhamento em Materiais e Métodos. Os ensaios foram realizados para cada composto em quatro concentrações diferentes (na faixa de  $2,25 \times 10^{-5}$  a  $25 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>), utilizando-se como eletrodo de trabalho o aço carbono 1020 em meio ácido (HCl 1,0 mol L<sup>-1</sup>), sendo obtidas as respectivas curvas de polarização, envolvendo o log da intensidade de corrente versus o potencial de corrosão aplicado, como mostrado nas Figuras 40, 41 e 42 para as tiossemicarbazidas *N*<sub>4</sub>-substituídas (7-9), *N*<sub>1</sub>,*N*<sub>4</sub>-disubstituídas (10-12) e sais mesoiônicos (16-20) sintetizados, respectivamente.



**Figura 40:** Gráficos com as curvas de polarização do aço carbono em HCl 1,0 mol L<sup>-1</sup> na ausência e presença das tiossemicarbazidas *N*<sub>4</sub>-substituídas (7-9).



**Figura 41:** Gráficos com as curvas de polarização do aço carbono em  $\text{HCl } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$  na ausência e presença das tiossemicarbazidas  $N_1, N_4$ -dissubstituídas (10-12).



**Figura 42:** Gráficos com curvas de polarização do aço carbono em  $\text{HCl } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ , na ausência e presença dos cloridratos mesoiônicos (16-20).

Observando as curvas de polarização obtidas para cada composto, separadamente, nota-se que os valores da densidade de corrente resultantes da corrosão ( $i_{corr}$ ) diminuíram com o aumento da concentração dos compostos dissolvidos em DMSO/H<sub>2</sub>O como solvente. Essa notável diminuição com o aumento da concentração pode estar envolvida com o aumento da adsorção das moléculas analisadas sobre a superfície do aço carbono. De forma geral, pode-se ainda observar que a redução da densidade de corrente aconteceu tanto na parte anódica como na parte catódica da curva de polarização. Estes resultados indicaram que com a adição dos compostos, testados como inibidores de corrosão, ao eletrólito, houve a minimização das reações anódicas e catódicas envolvidas no processo de corrosão do aço carbono, ou seja, a diminuição da dissolução oxidativa do aço e o conseqüente retardamento da redução de hidrogênio, respectivamente. Assim os compostos ensaiados podem ser classificados como inibidores mistos de corrosão em meio ácido.

Após a extrapolação da reta de Tafel até o  $E_{corr}$  aplicado, em cada curva de polarização obtida, puderam ser obtidos os parâmetros eletroquímicos: potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ); densidade de corrente de corrosão ( $i_{corr}$ ); taxa de corrosão; resistência à polarização ( $R_p$ ) e; então foi possível o cálculo da eficiência de inibição ( $\eta$ ) para cada composto ensaiado nas diferentes concentrações (Tabelas 20 e 21).

**Tabela 20:** Parâmetros eletroquímicos obtidos nos ensaios de polarização potenciodinâmica, na ausência e na presença das tiossemicarbazidas sintetizadas (7-12).

	Conc. <sup>a</sup> (mol L <sup>-1</sup> )	$E_{corr}$ Observada (V)	$i_{corr}$ (A/cm <sup>2</sup> )	Taxa de corrosão (mm/ano)	$R_p$ ( $\Omega$ )	Eficiência ( $\eta$ %)
<b>Branco<sup>b</sup></b>	-	-0,50736	38,6x10 <sup>-5</sup>	4,4868	140,8	-
<b>7</b>	2.25x10 <sup>-5</sup>	-0,49249	13,1x10 <sup>-5</sup>	1,5193	334,73	66
	6.25x10 <sup>-5</sup>	-0,49179	9,97x10 <sup>-5</sup>	1,1584	407,28	74
	12.0x10 <sup>-5</sup>	-0,49054	8,53x10 <sup>-5</sup>	0,991	444,59	77
	25.0x10 <sup>-5</sup>	-0,48854	7,13x10 <sup>-5</sup>	0,82863	534,47	81
<b>8</b>	2.25x10 <sup>-5</sup>	-0,49352	9,08x10 <sup>-5</sup>	1,0553	411,69	76
	6.25x10 <sup>-5</sup>	-0,49105	8,69x10 <sup>-5</sup>	1,0103	436,82	77
	12.0x10 <sup>-5</sup>	-0,48888	7,12x10 <sup>-5</sup>	0,82747	523,8	81
	25.0x10 <sup>-5</sup>	-0,48845	5,75x10 <sup>-5</sup>	0,66802	630,27	85
<b>9</b>	2.25x10 <sup>-5</sup>	-0,48632	13,1x10 <sup>-5</sup>	1,5175	318,33	66
	6.25x10 <sup>-5</sup>	-0,48195	11,2x10 <sup>-5</sup>	1,2987	352,85	71
	12.0x10 <sup>-5</sup>	-0,48256	10,8x10 <sup>-5</sup>	1,2509	363,09	72
	25.0x10 <sup>-5</sup>	-0,47947	9,14x10 <sup>-5</sup>	1,062	405,83	76
<b>10</b>	2.25x10 <sup>-5</sup>	-0,49093	10,3x10 <sup>-5</sup>	1,2002	388,19	73
	6.25x10 <sup>-5</sup>	-0,48658	7,81x10 <sup>-5</sup>	0,907	471,48	80
	12.0x10 <sup>-5</sup>	-0,48485	6,72x10 <sup>-5</sup>	0,78116	541,96	83
	25.0x10 <sup>-5</sup>	-0,48158	6,33x10 <sup>-5</sup>	0,73604	550,05	84
<b>11</b>	2.25x10 <sup>-5</sup>	-0,48788	7,42x10 <sup>-5</sup>	0,8622	490,08	81
	6.25x10 <sup>-5</sup>	-0,4832	6,63x10 <sup>-5</sup>	0,76994	545,64	83
	12.0x10 <sup>-5</sup>	-0,48178	6,22x10 <sup>-5</sup>	0,72254	576,26	84
	25.0x10 <sup>-5</sup>	-0,47762	5,21x10 <sup>-5</sup>	0,60507	644,81	87
<b>12</b>	2.25x10 <sup>-5</sup>	-0,48642	9,62x10 <sup>-5</sup>	1,1181	425,65	75
	6.25x10 <sup>-5</sup>	-0,48488	9,55x10 <sup>-5</sup>	1,1102	412,02	75
	12.0x10 <sup>-5</sup>	-0,48207	10,4x10 <sup>-5</sup>	1,2029	385,11	73
	25.0x10 <sup>-5</sup>	-0,48104	7,86x10 <sup>-5</sup>	0,91346	463,61	79

<sup>a</sup>Concentração; <sup>b</sup>solução de HCl 1M e DMSO/H<sub>2</sub>O (7:3).

**Tabela 21:** Parâmetros eletroquímicos obtidos nos ensaios de polarização potenciodinâmica, na ausência e na presença dos cloretos mesoiônicos sintetizados (**16-20**).

	Conc. <sup>a</sup> (mol L <sup>-1</sup> )	E <sub>corr</sub> Observada (V)	i <sub>corr</sub> (A/cm <sup>2</sup> )	Taxa de corrosão (mm/ano)	R <sub>p</sub> (Ω)	Eficiência (η %)
<b>Branco<sup>b</sup></b>	-	-0,50736	38,6x10 <sup>-5</sup>	4,4868	140,8	-
<b>16</b>	2.25x10 <sup>-5</sup>	-0,47869	6,34x10 <sup>-5</sup>	0,73702	492,64	84
	6.25x10 <sup>-5</sup>	-0,47713	4,22x10 <sup>-5</sup>	0,49014	825,9	89
	12.0x10 <sup>-5</sup>	-0,45778	3,99x10 <sup>-5</sup>	0,46327	945,57	90
	25.0x10 <sup>-5</sup>	-0,47525	2,95x10 <sup>-5</sup>	0,34271	1188,8	92
<b>17</b>	2.25x10 <sup>-5</sup>	-0,47125	11,66x10 <sup>-5</sup>	1,3551	352,56	70
	6.25x10 <sup>-5</sup>	-0,46633	2,86x10 <sup>-5</sup>	0,33209	1169,9	92
	12.0x10 <sup>-5</sup>	-0,46897	2,63x10 <sup>-5</sup>	0,30536	1274,4	93
	25.0x10 <sup>-5</sup>	-0,48062	2,36x10 <sup>-5</sup>	0,27467	1572,9	94
<b>18</b>	2.25x10 <sup>-5</sup>	-0,47126	20,76x10 <sup>-5</sup>	2,4123	266,67	46
	6.25x10 <sup>-5</sup>	-0,46453	18,53x10 <sup>-5</sup>	2,1532	317,29	52
	12.0x10 <sup>-5</sup>	-0,4717	15,57x10 <sup>-5</sup>	1,8092	362,93	60
	25.0x10 <sup>-5</sup>	-0,4797	12,07x10 <sup>-5</sup>	1,4033	432,41	69
<b>19</b>	2.25x10 <sup>-5</sup>	-0,48066	8,80 x10 <sup>-5</sup>	1,0226	412,42	77
	6.25x10 <sup>-5</sup>	-0,44971	6,76 x10 <sup>-5</sup>	0,78529	569,91	82
	12.0x10 <sup>-5</sup>	-0,45747	5,48 x10 <sup>-5</sup>	0,63703	715,27	86
	25.0x10 <sup>-5</sup>	-0,46584	3,69 x10 <sup>-5</sup>	0,42822	1095,2	90
<b>20</b>	2.25x10 <sup>-5</sup>	-0,48703	9,47 x10 <sup>-5</sup>	1,0998	396,65	75
	6.25x10 <sup>-5</sup>	-0,47743	6,43 x10 <sup>-5</sup>	0,74698	555,96	83
	12.0x10 <sup>-5</sup>	-0,4794	6,41 x10 <sup>-5</sup>	0,74526	595,65	84
	25.0x10 <sup>-5</sup>	-0,45979	5,98 x10 <sup>-5</sup>	0,69476	677,91	85

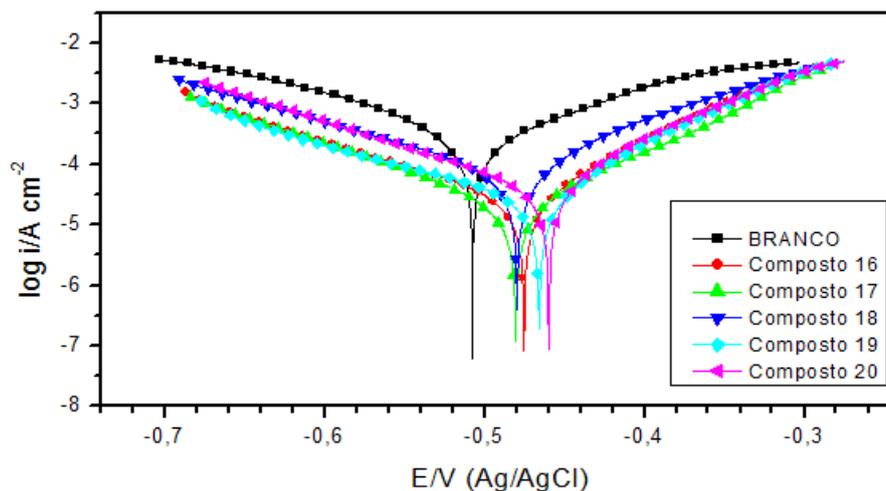
<sup>a</sup>Concentração; <sup>b</sup>solução de HCl 1M e DMSO/H<sub>2</sub>O (7:3).

As Tabelas 20 e 21 mostram, de forma geral, que com o aumento da concentração das substâncias sintéticas houve um aumento, também, nos valores de potencial de corrosão do eletrodo de referência, diminuição dos valores de densidade de corrente e, conseqüentemente, o aumento da eficiência de inibição da corrosão. Ou seja, com o aumento da concentração das tiossemicarbazidas e dos sais mesoiônicos em solução maior será a adsorção na superfície do metal.

As tiossemicarbazidas ensaiadas (**7-12**) apresentaram valores de eficiência de inibição, na concentração 25x10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>, variando de 76 a 87%, sendo que as tiossemicarbazidas N<sub>1</sub>,N<sub>4</sub>-substituídas (**10-12**) foram as mais ativas em comparação com as monossobstituídas (**7-9**) (Tabela 20). Esses resultados estão de acordo com o previsto pelos cálculos teóricos de modelagem molecular que indicaram, previamente, que os compostos **10**, **11** e **12** seriam os mais ativos dentre as tiossemicarbazidas sintetizadas.

Os sais mesoiônicos avaliados (**16-20**) foram mais eficientes se comparados as tiossemicarbazidas frente à corrosão. Eles apresentaram eficiências, na maior concentração, de 69 a 94%, sendo que os compostos substituídos mais ativos foram os sais **17** e **19** apresentando eficiências de 94 e 90%, respectivamente. A Figura 43 apresenta a sobreposição das curvas de polarização, na concentração 25x10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>, para os cinco sais mesoiônicos ensaiados. Os compostos **17** e **19** estão representados no gráfico pelas curvas depolarização verde e azul, respectivamente. Observando-se a Figura 43 é possível notar a maior eficiência

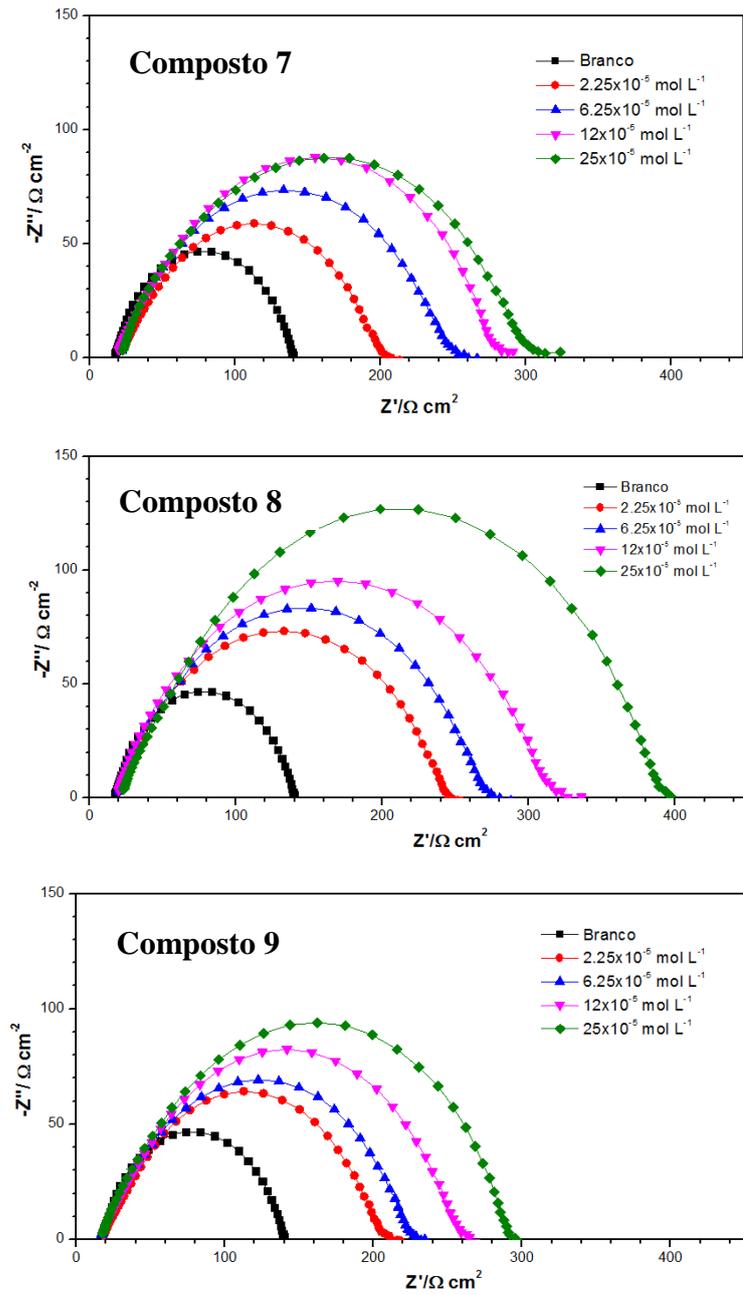
desses compostos se comparados as substâncias **18** e **20**, pois os valores de densidade de corrente dos compostos **17** e **19** são bem mais baixos. Esses dois cloretos mesoiônicos apresentam o grupo metoxila ( $\text{OCH}_3$ ) em suas estruturas, sendo que o mais ativo dos dois, o composto **17**, possui o grupo doador de elétrons na porção cinamóila que permite uma maior deslocalização eletrônica na molécula o que contribui com o aumento da densidade eletrônica tanto no anel aromático quanto no anel heterocíclico favorecendo a interação com o metal.



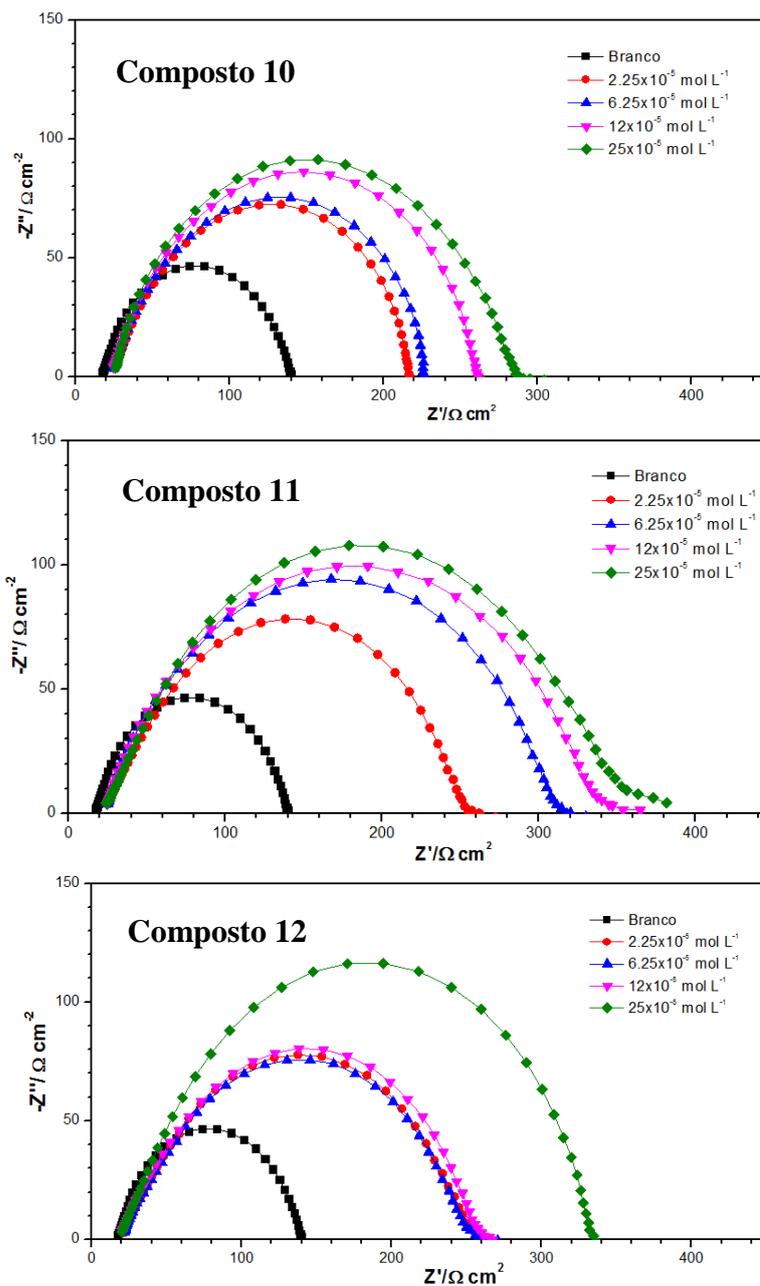
**Figura 43:** Sobreposição das curvas de polarização potenciodinâmica obtidas para os sais mesoiônicos (**16-20**) ensaiados frente ao aço carbono AISI 1020 em solução ácida de HCl  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , concentração  $25 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .

#### 4.3.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

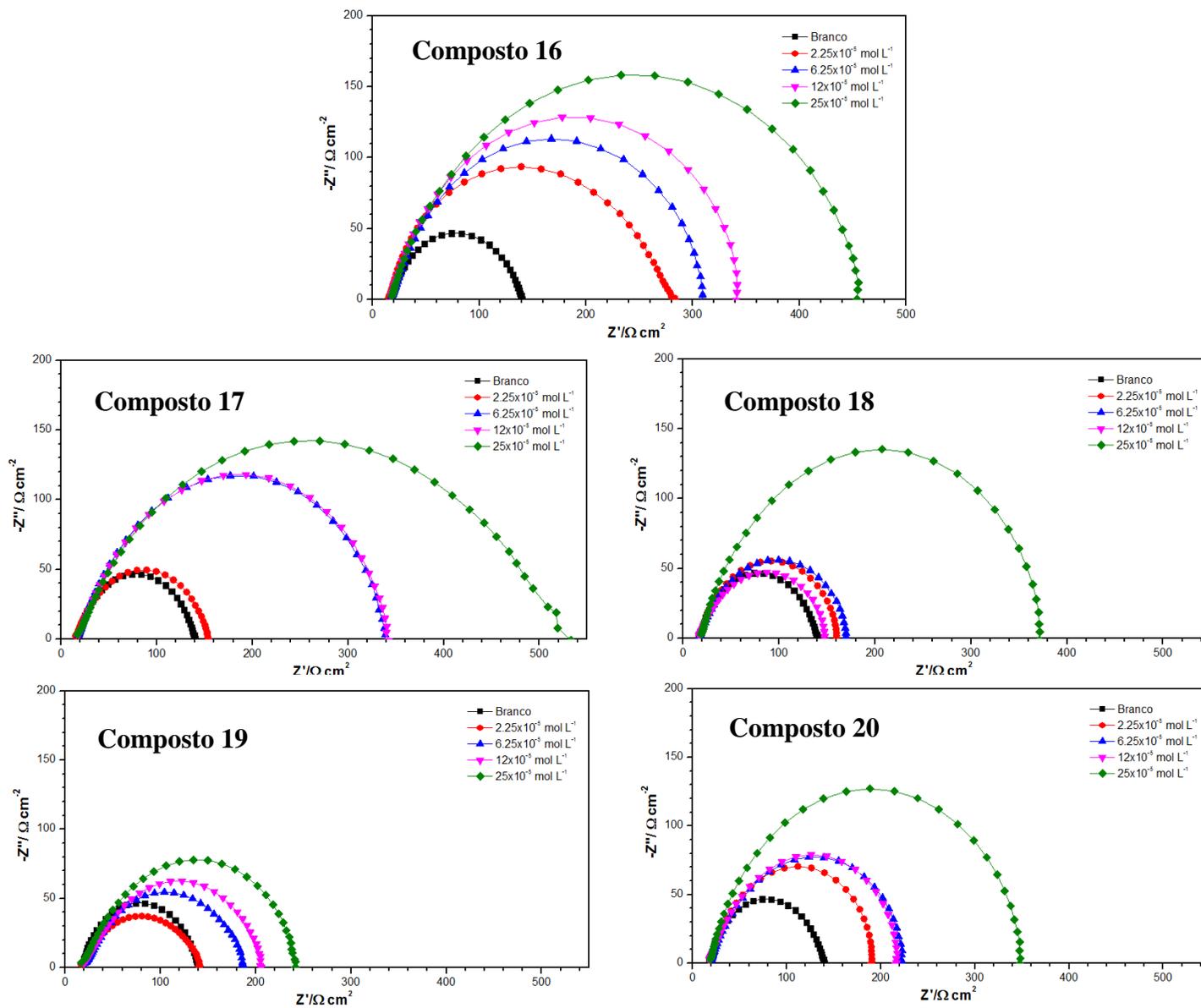
A atividade anticorrosiva também foi avaliada utilizando-se o método eletroquímico da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, conforme detalhamento em Materiais e Métodos. Os ensaios foram realizados para cada composto de acordo com os ensaios de Polarização Potenciodinâmica. Os diagramas de Nyquist, apresentados na Figura 44 para as tiossemicarbazidas  $N_4$ -substituídas (**7-9**), na Figura 45 para as das tiossemicarbazidas  $N_1, N_4$ -disubstituídas (**10-12**) e na Figura 46 para os compostos mesoiônicos (**16-20**) mostraram um único semicírculo, para cada amostra avaliada em diferentes concentrações, ao longo do eixo da impedância real ( $Z_{\text{real}}$ ), indicando que a corrosão do aço carbono em solução  $1 \text{ mol L}^{-1}$  de HCl foi controlada por um processo de transferência de carga (KHALED, 2008). Os valores de resistência de transferência de carga ( $R_{\text{tc}}$ ) foram obtidos a partir dos valores de  $Z_{\text{real}}$ .



**Figura 44:** Diagramas de Nyquist do aço carbono AISI 1020 em solução de HCl 1,0 mol L<sup>-1</sup>, na ausência e presença das tiossemicarbazidas *N*<sub>4</sub>-substituídas (7-9) dissolvidas em DMSO/água (7:3)



**Figura 45:** Diagramas de Nyquist do aço carbono AISI 1020 em solução de HCl 1,0 mol L<sup>-1</sup>, na ausência e presença das tiossemicarbazidas *N*<sub>1</sub>,*N*<sub>4</sub>-disubstituídas (**10-12**) dissolvidas em DMSO/água (7:3).



**Figura 46:** Diagramas de Nyquist do aço carbono AISI 1020 em solução de HCl 1,0 mol L<sup>-1</sup>, na ausência e presença dos cloridratos mesoiônicos (16-20) dissolvidas em DMSO/água (7:3).

Os valores da eficiência de inibição para cada composto analisado, nas diferentes concentrações, foram calculados a partir dos valores de resistências de transferência de carga obtidos no ensaio eletroquímico realizado (Equação 8).

$$\eta_{\text{EIS}} (\%) = \frac{R_{\text{tc}} - R_{\text{tc}}^0}{R_{\text{tc}}} \times 100 \quad \text{Equação 8}$$

onde  $R_{\text{tc}}$  e  $R_{\text{tc}}^0$  são as resistências de transferência de carga, na presença e ausência do inibidor, respectivamente.

Os valores de resistências de transferência de carga assim como os valores de eficiência de inibição obtidos a partir das determinações eletroquímicas utilizando-se as tiossemicarbazidas  $N_4$ -substituídas (**7-9**),  $N_1, N_4$ -disubstituídas (**10-12**) e os cloridratos mesoiônicos (**16-20**), dissolvidos em DMSO/água (7:3), estão listados nas Tabelas 22, 23 e 24, respectivamente.

**Tabela 22:** Dados de impedância eletroquímica para o aço carbono em HCl 1,0 mol L<sup>-1</sup> na ausência e presença das tiossemicarbazidas  $N_4$ -substituídas (**7-9**).

	Conc. <sup>a</sup> (mol L <sup>-1</sup> )	$R_{\text{tc}}$ ( $\Omega$ )	$\theta$	Eficiência ( $\eta$ %)
<b>Branco<sup>b</sup></b>	-	124	-	-
<b>7</b>	2.25x10 <sup>-5</sup>	207	0,04	40
	6.25x10 <sup>-5</sup>	260	0,52	52
	12.0x10 <sup>-5</sup>	287	0,57	57
	25.0x10 <sup>-5</sup>	314	0,61	61
<b>8</b>	2.25x10 <sup>-5</sup>	247	0,50	50
	6.25x10 <sup>-5</sup>	280	0,56	56
	12.0x10 <sup>-5</sup>	326	0,62	62
	25.0x10 <sup>-5</sup>	396	0,69	69
<b>9</b>	2.25x10 <sup>-5</sup>	211	0,41	41
	6.25x10 <sup>-5</sup>	231	0,46	46
	12.0x10 <sup>-5</sup>	264	0,53	53
	25.0x10 <sup>-5</sup>	295	0,58	58

<sup>a</sup>Concentração; <sup>b</sup>solução de HCl 1M e DMSO/H<sub>2</sub>O (7:3).

**Tabela 23:** Dados de impedância eletroquímica para o aço carbono em HCl 1,0 mol L<sup>-1</sup> na ausência e presença das tiossemicarbazidas *N*<sub>1</sub>,*N*<sub>4</sub>-disubstituídas (**10-12**).

	Conc. <sup>a</sup> (mol L <sup>-1</sup> )	R <sub>tc</sub> (Ω)	θ	Eficiência (η %)
<b>Branco<sup>b</sup></b>	-	124	-	-
<b>10</b>	2.25x10 <sup>-5</sup>	217	0,43	43
	6.25x10 <sup>-5</sup>	227	0,46	46
	12.0x10 <sup>-5</sup>	262	0,53	53
	25.0x10 <sup>-5</sup>	289	0,57	57
<b>11</b>	2.25x10 <sup>-5</sup>	462	0,73	73
	6.25x10 <sup>-5</sup>	318	0,61	61
	12.0x10 <sup>-5</sup>	354	0,65	65
	25.0x10 <sup>-5</sup>	403	0,69	69
<b>12</b>	2.25x10 <sup>-5</sup>	258	0,52	52
	6.25x10 <sup>-5</sup>	263	0,53	53
	12.0x10 <sup>-5</sup>	265	0,54	54
	25.0x10 <sup>-5</sup>	335	0,63	63

<sup>a</sup>Concentração; <sup>b</sup>solução de HCl 1M e DMSO/H<sub>2</sub>O (7:3).

O semicírculo obtido nos diagramas de impedância eletroquímica (Figuras 44, 45 e 46) corresponde a um circuito capacitivo. O diâmetro deste circuito, de forma geral, aumenta na presença dos inibidores. As Tabelas 22, 23 e 24 mostram que os valores de R<sub>tc</sub> aumentam com o aumento da concentração de inibidor. O aumento do valor de R<sub>tc</sub> pode ser atribuído à formação de uma película protetora na interface metal/solução.

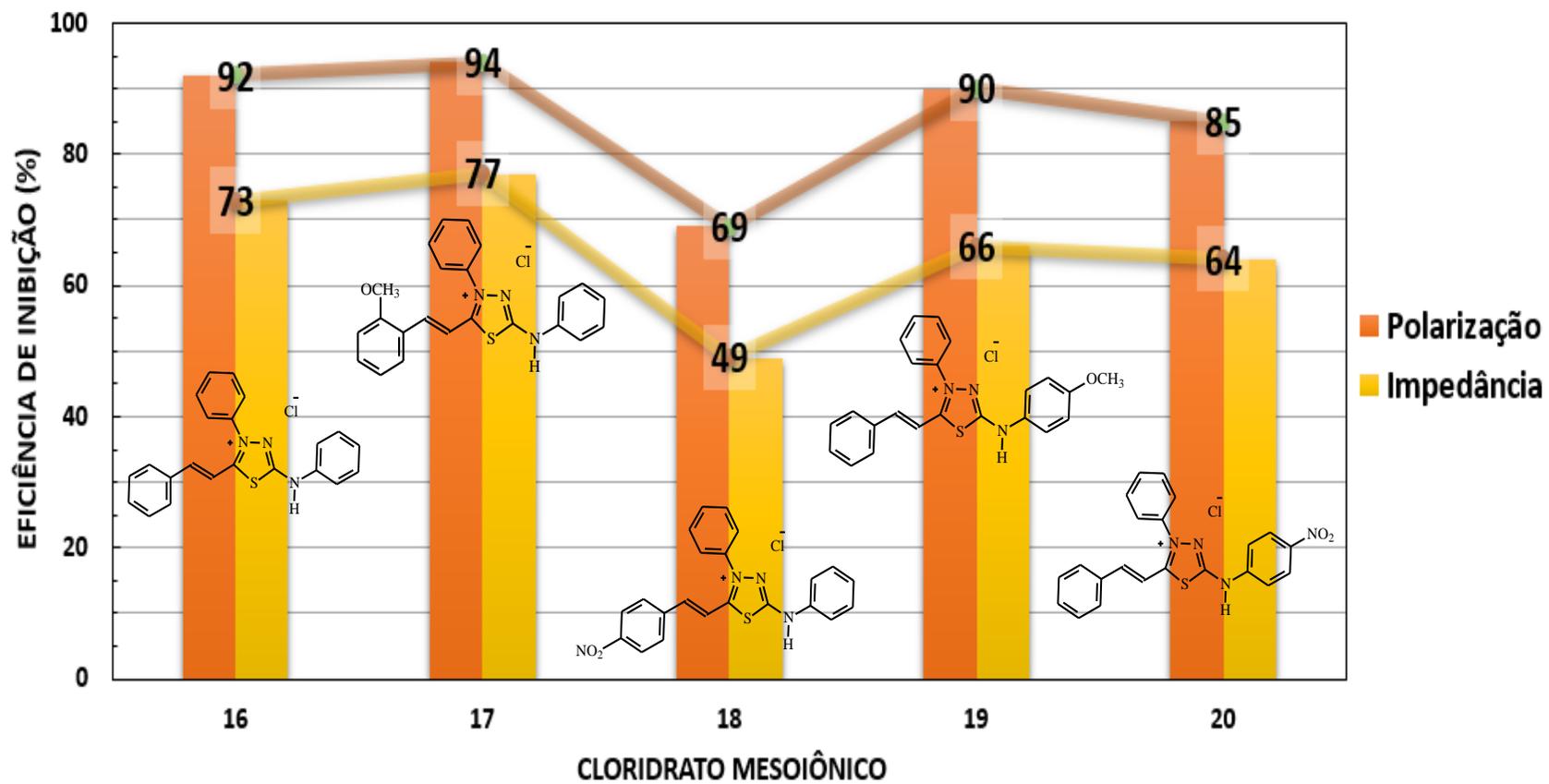
Os resultados obtidos, de maneira geral, mostraram que os cloridratos mesoiônicos avaliados seriam inibidores de corrosão, em meio ácido, mais eficientes que as tiossemicarbazidas estudadas. Os sais mesoiônicos apresentaram valores de eficiência de inibição, na maior concentração, variando de 64 a 77% (Tabela 24). Além disso, o composto **17** apresentou a melhor eficiência de inibição da corrosão (77%), assim como na metodologia da Polarização Potenciodinâmica. Esse composto apresenta o grupo metoxila (OCH<sub>3</sub>) na porção cinamóila da molécula o que contribui com o aumento da densidade eletrônica tanto no anel aromático quanto no anel heterocíclico favorecendo a interação com o metal.

**Tabela 24:** Dados de impedância eletroquímica para o aço carbono em HCl 1,0 mol L<sup>-1</sup> na ausência e presença dos cloridratos mesoiônicos (**16-20**).

	Conc. <sup>a</sup> (mol L <sup>-1</sup> )	R <sub>tc</sub> (Ω)	θ	Eficiência (η %)
<b>Branco<sup>b</sup></b>	-	124	-	-
<b>16</b>	2.25x10 <sup>-5</sup>	283	0,56	56
	6.25x10 <sup>-5</sup>	307	0,60	60
	12.0x10 <sup>-5</sup>	340	0,64	64
	25.0x10 <sup>-5</sup>	454	0,73	73
<b>17</b>	2.25x10 <sup>-5</sup>	154	0,19	19
	6.25x10 <sup>-5</sup>	338	0,63	63
	12.0x10 <sup>-5</sup>	342	0,64	64
	25.0x10 <sup>-5</sup>	533	0,77	77
<b>18</b>	2.25x10 <sup>-5</sup>	140	0,11	11
	6.25x10 <sup>-5</sup>	187	0,34	34
	12.0x10 <sup>-5</sup>	205	0,40	40
	25.0x10 <sup>-5</sup>	242	0,49	49
<b>19</b>	2.25x10 <sup>-5</sup>	159	0,22	22
	6.25x10 <sup>-5</sup>	169	0,27	27
	12.0x10 <sup>-5</sup>	147	0,16	16
	25.0x10 <sup>-5</sup>	370	0,66	66
<b>20</b>	2.25x10 <sup>-5</sup>	189	0,34	34
	6.25x10 <sup>-5</sup>	220	0,44	44
	12.0x10 <sup>-5</sup>	217	0,43	43
	25.0x10 <sup>-5</sup>	348	0,64	64

<sup>a</sup>Concentração; <sup>b</sup>solução de HCl 1M e DMSO/H<sub>2</sub>O (7:3).

O estudo por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica mostrou a mesma tendência para os cloridratos mesoiônicos com eficiência anticorrosiva como encontrado na técnica de Polarização Potenciodinâmica, apesar das diferenças de valores percentuais obtidos. Isso pode ser observado na Figura 47, onde as barras nas cores laranja e amarela expressam os valores de eficiência de inibição da corrosão, em meio ácido, para os compostos mesoiônicos sintetizados (**16-20**), por Polarização Potenciodinâmica e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, respectivamente.



**Figura 47:** Tendência de inibição da corrosão no aço carbono AISI 1020, em meio ácido, dos cloridratos meso-iônicos sintetizados (16-20) e avaliados pelas técnicas de Polarização Potenciodinâmica e Espectroscopia de Impedância.

A fim de obter alguma informação sobre o modo de adsorção dos compostos mesoiônicos na superfície do aço, a isoterma de adsorção de Langmuir foi especificada para descrever o sistema.

Os coeficientes de correlação linear, de modo geral, foram na faixa de 0,9008 à 0,9964 demonstrando que a adsorção destes cloridratos mesoiônicos, em solução de HCl 1M, no aço-carbono obedece a isoterma de adsorção de Langmuir. A Tabela 25 apresenta os valores calculados das constantes de adsorção ( $K_{ads}$ ) e variação de energia livre de adsorção ( $\Delta G_{ads}$ ), como detalhado em materiais e métodos (página 34), para os sais mesoiônicos estudados (16-20).

**Tabela 25:** Valores de variação de energia livre ( $\Delta G_{ads}$ ) e  $K_{ads}$  ( $L mol^{-1}$ ) e  $\theta$  para os compostos sintetizados e avaliados.

Composto	$K_{ads}$ ( $L mol^{-1}$ )	$\Delta G_{ads}$ ( $kJ mol^{-1}$ )	$R^2$
16	$1,61 \times 10^4$	-33,94	0,9954
17	$1,69 \times 10^4$	-34,07	0,9909
18	$5,07 \times 10^3$	-31,09	0,9829
19	$8,13 \times 10^3$	-32,26	0,9008
20	$1,14 \times 10^4$	-33,09	0,9964

\*Constante dos gases nobres  $R = 8,314 J mol^{-1} K^{-1}$ , temperatura  $T = 298K$ ,  $A = 1/55,5$ .

Os grandes valores de  $\Delta G_{ads}$  e seus sinais negativos geralmente são característicos de adsorção eficiente e interação forte entre a molécula estudada e o metal (TORRES et al., 2014). O valor negativo de  $\Delta G_{ads}$  significa que o processo de adsorção é espontâneo (SOUZA&SPINELLI, 2009). Já a ordem do valor na faixa de 31 a 34  $kJ mol^{-1}$  indica que as substâncias ensaiadas podem estar adsorvidas quimicamente sob a estrutura do aço (SOUZA &SPINELLI, 2009; OSTOVARI, 2009).

## 5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Os resultados obtidos permitiram concluir que a utilização das tiossemicarbazidas e especialmente dos cloridratos mesoiônicos da classe 1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminasse apresentou como uma alternativa promissora na inibição da corrosão de aço carbono AISI 1020 em solução ácida. Todos os compostos atuaram como inibidores mistos, visto que houve redução da densidade de corrente tanto na parte anódica como na parte catódica da curva de polarização, em relação àquela obtida na ausência dos inibidores.

As metodologias de síntese empregadas na obtenção das tiossemicarbazidas e cloridratos mesoiônicos permitiram a obtenção dos 11 compostos em alto grau de pureza. A metodologia C, mostrou-se mais eficiente na síntese das tiossemicarbazidas  $N_4$ -substituídas e  $N_1, N_4$ -disubstituídas pois possibilitou a obtenção dos produtos em rendimentos quantitativos em apenas 2 minutos de reação, na ausência de solvente. A metodologia B, via irradiação de micro-ondas, proporcionou a síntese dos sais mesoiônicos com rendimentos entre 90 e 99%.

A pré-seleção de compostos por Modelagem Molecular indicou os sais mesoiônicos como possíveis inibidores de corrosão por possuírem menores valores de diferença entre os orbitais de fronteira quando comparados aos demais compostos sintetizados. Além disso, a Modelagem Molecular se mostrou como uma importante ferramenta no estudo da correlação estrutura-atividade.

A avaliação da atividade anticorrosiva, realizada utilizando as técnicas de Polarização Potenciodinâmica e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, permitiu análise do comportamento dos compostos sintetizados frente à corrosão de aço carbono AISI 1020 em meio ácido, mostrando-os como possíveis agentes inibidores.

Os resultados obtidos pelas duas técnicas eletroquímicas correlacionaram-se indicando o composto **17** como mais ativo frente à corrosão do aço utilizado, além, de corroborar, de forma geral, os resultados teóricos obtidos através dos cálculos de modelagem molecular.

Os futuros trabalhos deverão envolver cálculos teóricos para as estruturas dos compostos sintetizados através da Teoria Funcional da Densidade (DFT) que, recentemente, tem sido reportada na literatura como uma ferramenta valiosa na descrição estrutural dos inibidores. Além disso, os trabalhos deverão estudar a capacidade anticorrosiva desses compostos através da técnica de Perda de Massa e da análise superficial por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABD-ELAAL A.A.; AIAD, I.; SHABAN, S.M.; TAWFIK, S.M.; SAYED, A. Synthesis and Evaluation of Some Triazole Derivatives as Corrosion Inhibitors and Biocides. **J Surfact Deterg.** 2013. Disponível em <<http://link.springer.com/article/10.1007%2Fs11743-013-1547-0>>. Acesso em: 09 de fev. 2014.

ASHASSI-SORKHABI, H.; SHAABANI, B.; SEIFZADEH, D. Effect of some pyrimidinic Schiff bases on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution. **Eletrochimica Acta**, v. 50, p. 3446-3452, 2005.

ASUNDARIA, S. T.; PANNECOUQUE, C.; CLERCQ, E.; SUPURAN, C. T.; PATEL, K. C. Synthesis of novel biologically active methylene derivatives of sydnone. **Medicinal chemistry research**, v. 22, p. 5752-5763, 2013.

AVCI, G. Inhibitor effect of *N,N'*-methylenediacrylamide on corrosion behavior of mild steel in 0.5M HCl. **Materials Chemistry and Physics**, v. 112, p. 234-238, 2008.

BADR, G.E. The role of some thiosemicarbazide derivatives as corrosion inhibitors for C-steel in acidic media. **Corrosion Science**, v.51, p. 2529-2537, 2009.

BOGDANOWICZ, A.; FOKS, H.; GOBIS, K.; AUGUSTYNOWICZ-KOPEC, E. Synthesis and Tuberculostatic Activity of Novel *N'*-Methyl-4-(pyrrolidin-1-yl)picolinohydrazide and *N'*-Methylpyrimidine-2-carbohydrazide Derivatives. **Heteroatom Chemistry**, v. 23, p. 223-230, 2012.

BRITTO, M.M.; ALMEIDA, T.M.G.; LEITÃO, A.; DONNICI C.L.; LOPES, M.T.P.; MONTANARI, C.A. Synthesis of Mesoionic 4-(para-substituted Phenyl-5-2,4-dichlorophenyl)-1,3,4- thiadiazolium-2-aminides by Direct Cyclization via Acylation of Thiosemicarbazides. **Synthetic Communications**, v. 36, p. 3359-3369, 2006.

BUTKOVIĆ, K.; MARINIĆ, Z.; ŠINDLER-KULYKA, M. Synthesis of 3-(*o*-stilbenyl)sydnone and 3-(*o*-stilbenyl)-4-substituted- sydnone derivatives and their antitumor evaluation. **Arkivoc**, v. (x), p. 1-15, 2011.

CARDODO, S.P.; REIS, F.A.; MASSAPUST, F.C.; COSTA, J.F.; TEBALDI, L.S.; ARAÚJO, L.F.L.; SILVA, M.V.A.; OLIVEIRA, T.S.; GOMES, J.A.C.P.; HOLLAUER, E. Avaliação de indicadores de uso diversos como inibidores de corrosão. **Química Nova**, v. 28, p. 756-760, 2005.

CAWKILL, E.; OLLIS, W. D.; RAMSDEN, C.; ROWSON, G. P. Synthesis, spectroscopic properties, and chemistry of 1,3,4-thiadiazolium-2- benzylidenehydrazinides and 1,2,4-triazolium-3-benzylidenehydrazinides. **Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1:Organic and Bio-Organic Chemistry(1972-1999)**, v. 3, p. 724-731, 1979.

DOS REIS, C. M.; SOUSA-PEREIRA, D.; PAIVA, R. O.; KNEIPP, L. F.; ECHEVARRIA, A. Microwave-Assisted Synthesis of New *N1,N4*-Substituted Thiosemicarbazones. **Molecules**, v. 16, p. 10668-10684, 2011(a).

DOS REIS, C.M.; ECHEVARRIA-LIMA, J.; MIRANDAA, A.F.; ECHEVARRIA A. Improved synthesis of 1,3,4-thiadiazolium-2-phenylamines using microwave and ultrasound irradiation and investigation of their cytotoxic activity. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, p. 1505-1510, 2011(b).

DOS SANTOS, C. F. **Síntese, avaliação experimental e teórica da atividade anticorrosiva de cloridratos de 4-fenil-5-(x-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminas**. 2013. 168 f. Dissertação (Mestrado em Ciências)- Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2013.

DOS SANTOS, C. F.; ALBUQUERQUE, M. A.; OLIVEIRA, M. C. C.; ECHEVARRIA, A. A Corrosão e os Agentes Anticorrosivos. **Revista Virtual de Química**, 2014. In press. Disponível em <<http://www.uff.br/RVQ/index.php/rvq/article/view/490/422>>. Acesso em: 09 de fev. 2014.

ECHEVARRIA, A., CHUNG, K.K., GALLEMBECK, S., MACIEL, M.A., MILLER, J., RUMJANEK, V.; SIMAS, A. Mesoionic compound.3. Structure of the hydrochloride of 5-(4-methoxyphenyl)-4-phenyl-1,3,4-thiadiazolium-2-phenylaminide. **Acta Crystallographica**, v.48, p. 1471-1474, 1992.

EL-METWALLY, N. M.; AL-HAZMI, G. A. A. Spectroscopic evaluation for VO(II), Ni(II), Pd(II) and Cu(II) complexes derived from thiosemicarbazide: A special emphasis on EPR study and DNA cleavage. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 107, p. 289-295, 2013.

FANG, J.; LI, J. Quantum chemistry study on the relationship between molecular structure and corrosion inhibition efficiency of amides. **Journal of Molecular Structure (Techoem)**, v.593, p. 179-185, 2002.

FEI, C.; FANG-MING, L.; HAI, S.; SEN-LIN, C. A facile access to 1,3,4-trisubstituted pyrazoles via 1,3-dipolar cycloaddition of 3-arylsydnone with a,b-unsaturated ketones. **Monatsh Chem**, v.144, p.879-884, 2013.

GAO G.; LIANG C. Electrochemical and DFT studies of b-amino-alcohols as corrosion inhibitors for brass. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 4554-4559, 2007.

GENTIL, V. **Corrosão**. 6 Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012. 360 p.

GOULART, C. M.; ESTEVES-SOUZA A.; MARTINEZ-HUITLE, C. A.; RODRIGUES, C. J. F.; MACIEL, M. A. M.; ECHEVARRIA, A. Experimental and theoretical evaluation of semicarbazones and thiosemicarbazones as organic corrosion inhibitors. **Corrosion Science**, v. 67, p. 281-291, 2013.

GOULART, C.M. **Síntese de (tio)semicarbazonas e avaliação experimental e teórica da atividade anticorrosão**. 2010. 125 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2010.

HUANG, H.; CHEN, Q.; KU, X.; MENG, L.; LIN, L.; WANG, X.; ZHU, C.; WANG, W.; CHEN, Z.; LI, M.; JIANG, H.; CHEN, K.; DING, J.; LIU, H. A Series of r-Heterocyclic

Carboxaldehyde Thiosemicarbazones Inhibit Topoisomerase II $\alpha$  Catalytic Activity. **Journal of Medicinal Chemistry**, v. 53, p. 3048-3064, 2010.

JAMBO, H. C. M.; FOFANO, S. **Corrosao: fundamentos, monitoração e controle**. 1 Ed. Rio de Janeiro: Ciência Moderna, 2008. 372 p.

KAI-CHUNG, K., ECHEVARRIA, A., GALLEMBECK, S., MACIEL, M. A., MILLER, J., RUMJANEK, V.; SIMAS, A. Mesoionic compounds 4. Structure of 1,4,5-triphenyl-1,2,4-triazolium-3-thiolate. **Acta Crystallographica**, v.49, p. 1092-1094, 1993.

KATRITZKY, A. R.; KHASHAB, N. M.; GROMOVA, A. V. Preparations of diversely substituted thiosemicarbazides and N-hydroxythioureas. **Arkivoc**, v. 3, p. 226-236, 2006.

KHALED, K.F. Molecular simulation, quantum chemical calculations and electrochemical studies for inhibition of mild steel by triazoles. **Eletrochimica Acta**, v. 53, p. 3484-3492, 2008.

KHULOOD, A.A.; AL-OLA, A.; AL-NAMI, S. Y. 1-Benzoyl-4-phenyl-3-thiosemicarbazide as Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> Solution. **Modern Applied Science**, v. 5, p. 193-206, 2011.

KIER, L. B.; ROCHE, E.B. Medicinal chemistry of the mesoionic compounds. **Journal of pharmacological sciences**, v. 56, p. 149-168, 1967.

KULANDASAMY, R.;ADHIKARI, A. V.; TARANALLI, A.; VENKATASWAMY, T. New hydrazides and thiosemicarbazides derived from ethylenedioxythiophene as potential anticonvulsants. **Phosphorus, Sulfur, and Silicon**, v. 185, p. 1358-1368, 2010.

LYONS, W. C.; PLISGA, G. J. **Standard Handbook of Petroleum and Gas Natural**. 2 Ed. Burlington: Elsevier, 2005.

MACIEL, M.A.M.; ECHEVARRIA, A.; RUMJANEK, V.M.; Isolamento e caracterização de acil-tiosemicarbazidas como intermediários na síntese de compostos mesoiônicos. **Química Nova**, v. 21, p. 569-572, 1998.

MOURA, E. C. M.; SOUZA, A. D. N.; ROSSI, C. G. F. T.; SILVA, D. R.; MACIEL, M. A.M.; ECHEVARRIA, A.; BELLIENY, M. S. S. Avaliação do potencial anticorrosivo de tiosemicarbazonas solubilizadas em microemulsão. **Química Nova**, v. 36, p. 59-62, 2013.

MUSA, A. Y.; KADHUM, A. A. H.; MOHAMAD, A. B.; TAKRIFF, M. S. Molecular dynamics and quantum chemical calculation studies on 4,4-dimethyl-3-thiosemicarbazide as corrosion inhibitor in 2.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. **Materials Chemistry and Physics**, v. 129, p. 660-665, 2011.

NEWTON, C.G.; RAMSDEN, C.A. Mesoionic heterocycles. **Tetrahedron**, v.38, p. 2965-3011, 1982.

NOOR, E. A. The inhibition of mild steel corrosion in phosphoric acid solutions by some N-heterocyclic compounds in the salt form. **Corrosion Science**, v.47, p. 33-55, 2005.

OLLIS, W.D., RAMSDEN, C.A. Synthesis of mesoionic anhydro-2-arylamino-1,3,4-oxadiazolium hydroxides. **Journal of the Chemical Society**, v.19, p. 1222-1223, 1971.

OLLIS, W.D., STANFORTH, S.P. RAMSDEN, C.A.; Heterocyclic mesomeric betaines. **Tetrahedron**, v.41, p. 2239-2329, 1985.

OLLIS, W.D.; RAMSDEN, C.A. Mesoionic compounds. **Advances in Heterocyclic Chemistry**, v.19, p. 120-121, 1976.

ORYSYK, S. I.; BON, V. V.; OBOLENTSEVA, O. O.; ZBOROVSKII, Y. L.; ORYSYK, V. V.; PEKHNYO, V. I.; STANINETS, V. I.; VOVK, V. M. Synthesis, structural and spectral characterization of Zn(II) complexes, derived from thiourea and thiosemicarbazide. **Inorganica Chimica Acta**, v.382, p. 127-138, 2012.

OSTOVARI, A.; HOSEINIEH, S. M.; PEIKARI, M.; SHADIZADEH, S. R.; HASHEMI, S. J. Corrosion inhibition of mild steel in 1 M HCl solution by henna extract: A comparative study of inhibition by henna and its constituents (Lawson, Galic acid,  $\alpha$ -D-Glucose and Tanic acid. **Corrosion Science**, v. 51, p. 1935-1949, 2009.

ROSSI, C. G. F. T.; SCATENA JÚNIOR, H.; MACIEL, M. A. M.; DANTAS, T. N. C. Estudo comparativo da eficiência da difenilcarbazida e do óleo de coco saponificado microemulsionados na inibição da corrosão de aço carbono. **Química Nova**, v. 30, p. 1128-1132, 2007.

SHIMADA, Y.; TANIGUCHI, N.; MATSUHISA, A.; AKANE, H.; KAWANO, N.; SUZUKI, T.; TOBE, T.; KAKEFUDA, A.; YATSU, T.; TAHARA, A.; TOMURA, Y.; KUSAYAMA, T.; WADA, K.; TSUKADA, J.; ORITA, M.; TSUNODA, T. e TANAKA, A. Synthesis and biological activity of novel 4,4-difluorobenzazepine derivatives as non-peptide antagonists of the arginine vasopressin V1A receptor. **Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters**, v. 14, p. 1827-1837, 2006.

SHUKLA, S. K.; QURAIISHI, M. A. Cefotaxime sodium: A new efficient corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution. **Corrosion Science**, v.51, p. 1007-1011, 2009.

SOUZA, F. S.; SPINELLI, A. Caffeic acid as a green corrosion inhibitor for mild steel. **Corrosion Science**, v. 51, p. 642-649, 2009.

TEGGINAMATH, G.; KAMBLE, R. R.; TAJ, T.; KATTIMANI, P. P.; METI, G. Y. Synthesis of novel imidazo[2,1-b][1,3,4]thiadiazoles appended to sydnone as anticancer agents. **Medicinal chemistry research**, v. 22, p. 4367-4375, 2013.

THANIGAIMALAIA, P.; LEEA, K.; SHARMAA, V. K.; ROHB, E.; KIMB, Y.; JUNGA, S. Ketonethiosemicarbazones: Structure-activity relationships for their melanogenesis inhibition. **Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters**, v. 21, p. 3527-3530, 2011.

TORRES, V.V.; RAYOL, V.A.; MAGALHÃES, M.; VIANA, G.M.; AGUIAR, L.C.S.; MACHADO, S.P.; OROFINO, H., D'ELIA, E. Study of thioureas derivatives synthesized from a green route as corrosion inhibitors for mild steel in HCl solution. **Corrosion Science**, v. 79, p. 108-111, 2014.

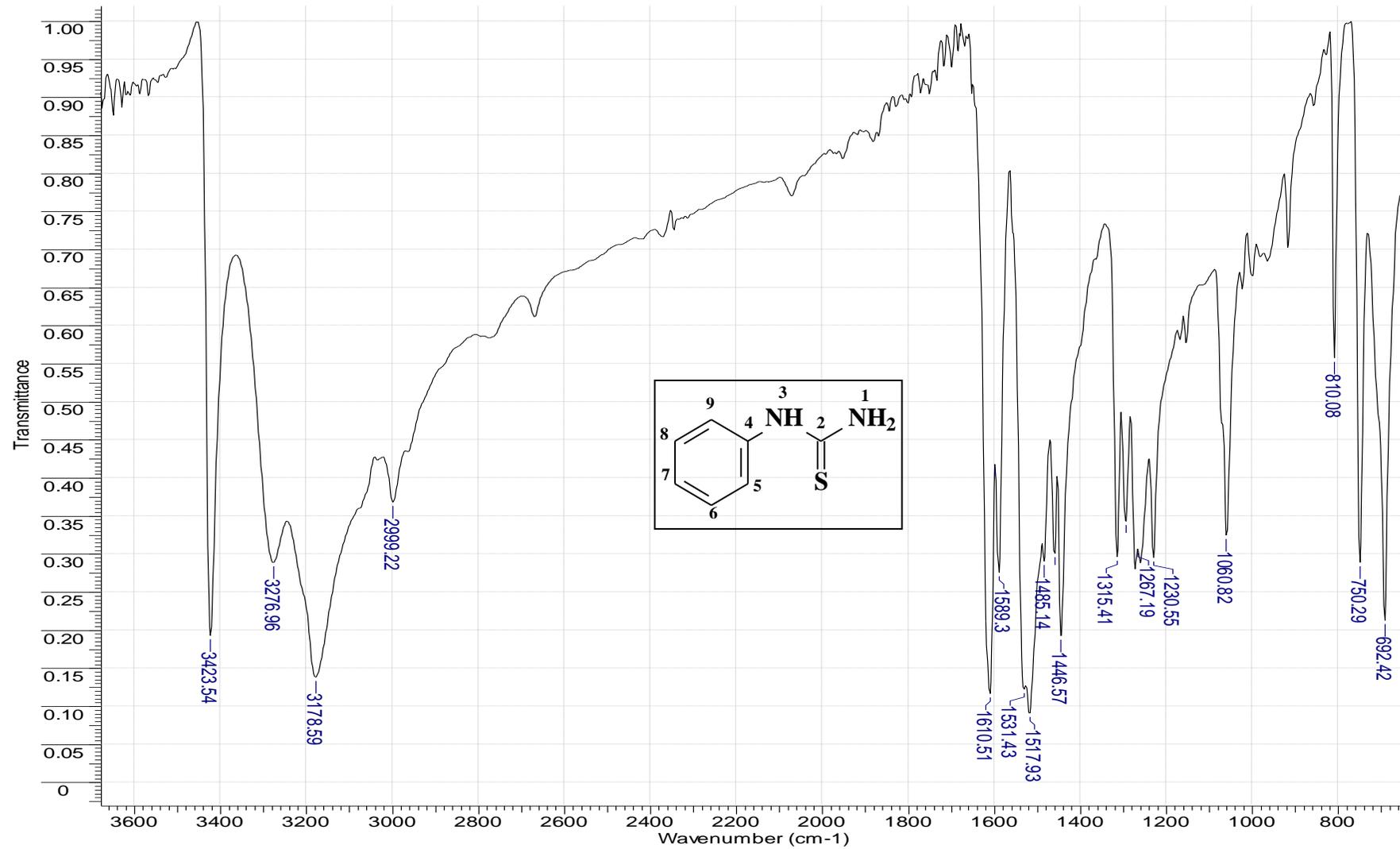
VOSTA, J. F.; ELIASEK, J. Quantenchemische Bewertung von Nitron als Inhibitor der Korrosion. **Werkstoff e und Korrosion**, v.6, p. 487-489, 1972.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. São Paulo: Edusp, 2003. 176 p.

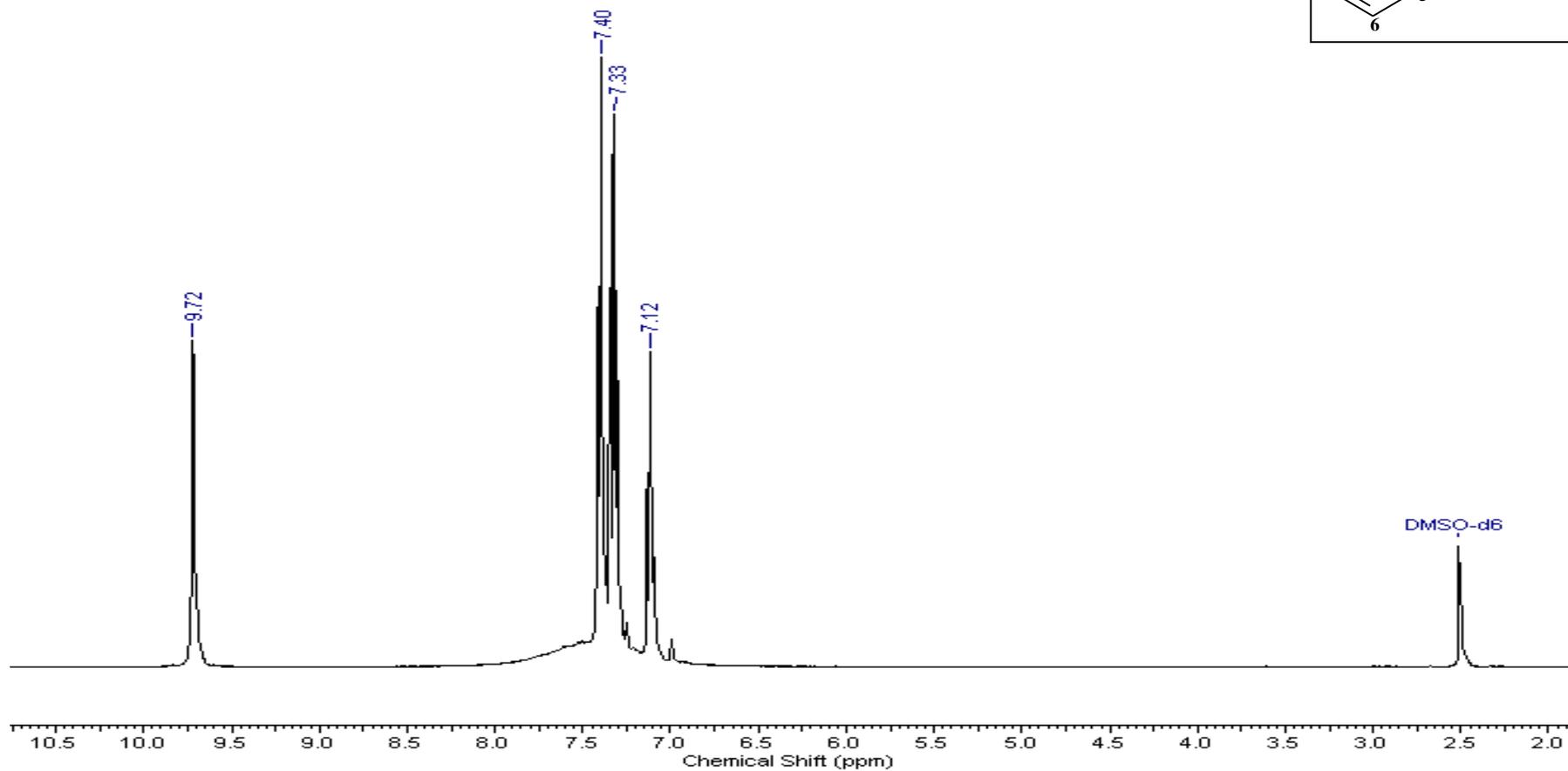
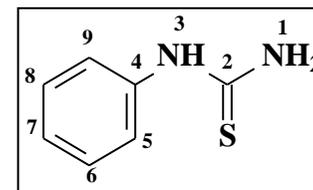
YOUSEF, T. A.; BADRIA, F. A.; GHAZY1, S. E.; EL-GAMMAL, O. A.; ABU EL-REASH, G. M. In vitro and in vivo antitumor activity of some synthesized 4-(2-pyridyl)-3-Thiosemicarbazides derivatives. **International Journal of Medicine and Medical Sciences**, v. 3, p. 37-46, 2011.

## 7 ANEXOS

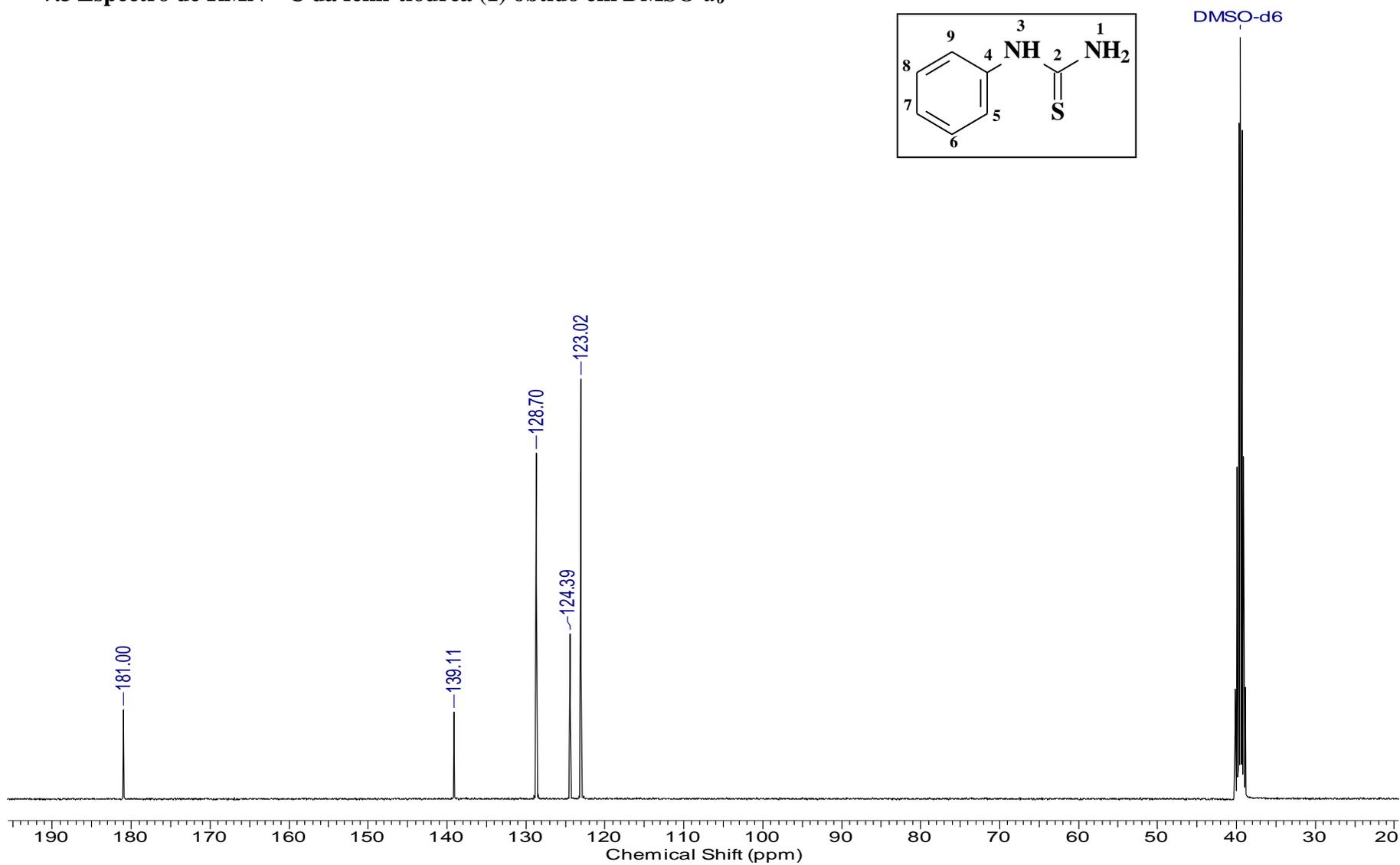
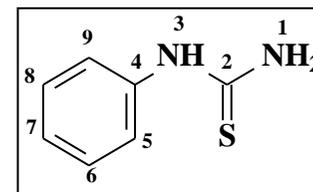
### 7.1 Espectro de IV da fenil-tiouréia (1) obtido em pastilha de KBr



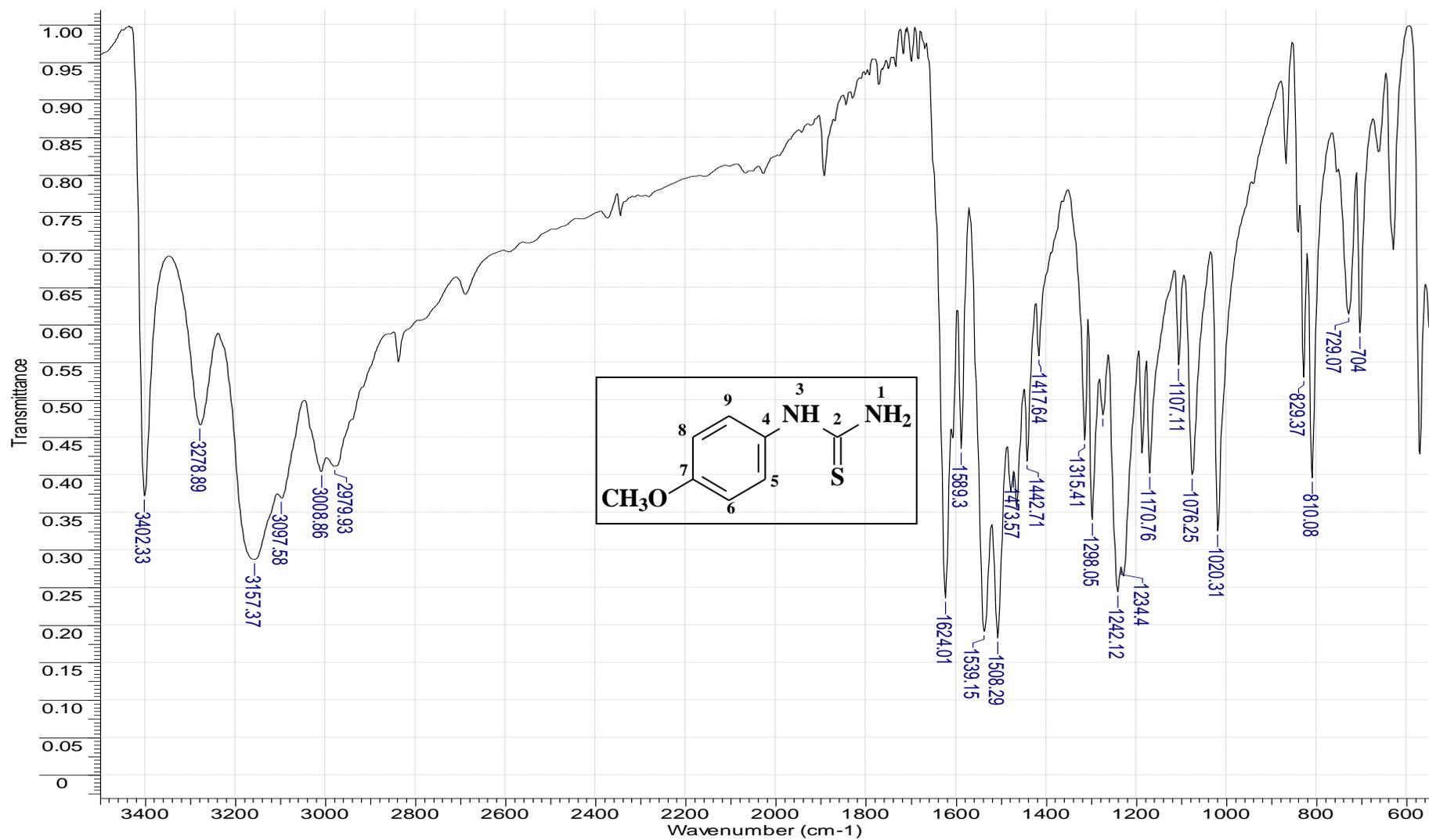
7.2 Espectro de RMN  $^1\text{H}$  da fenil-tiouréia (1) obtido em  $\text{DMSO-}d_6$



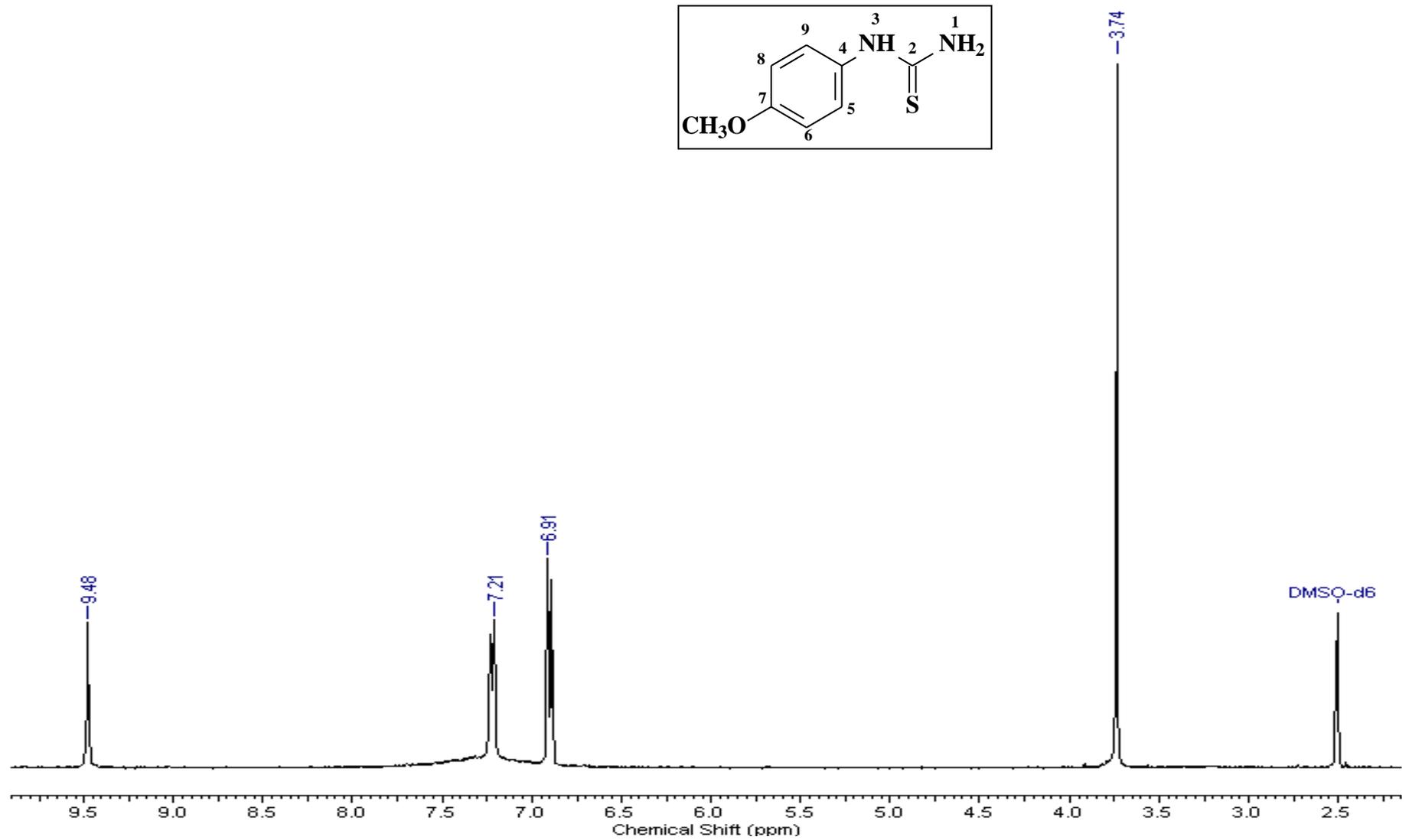
### 7.3 Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ da fenil-tiouréa (1) obtido em $\text{DMSO-}d_6$



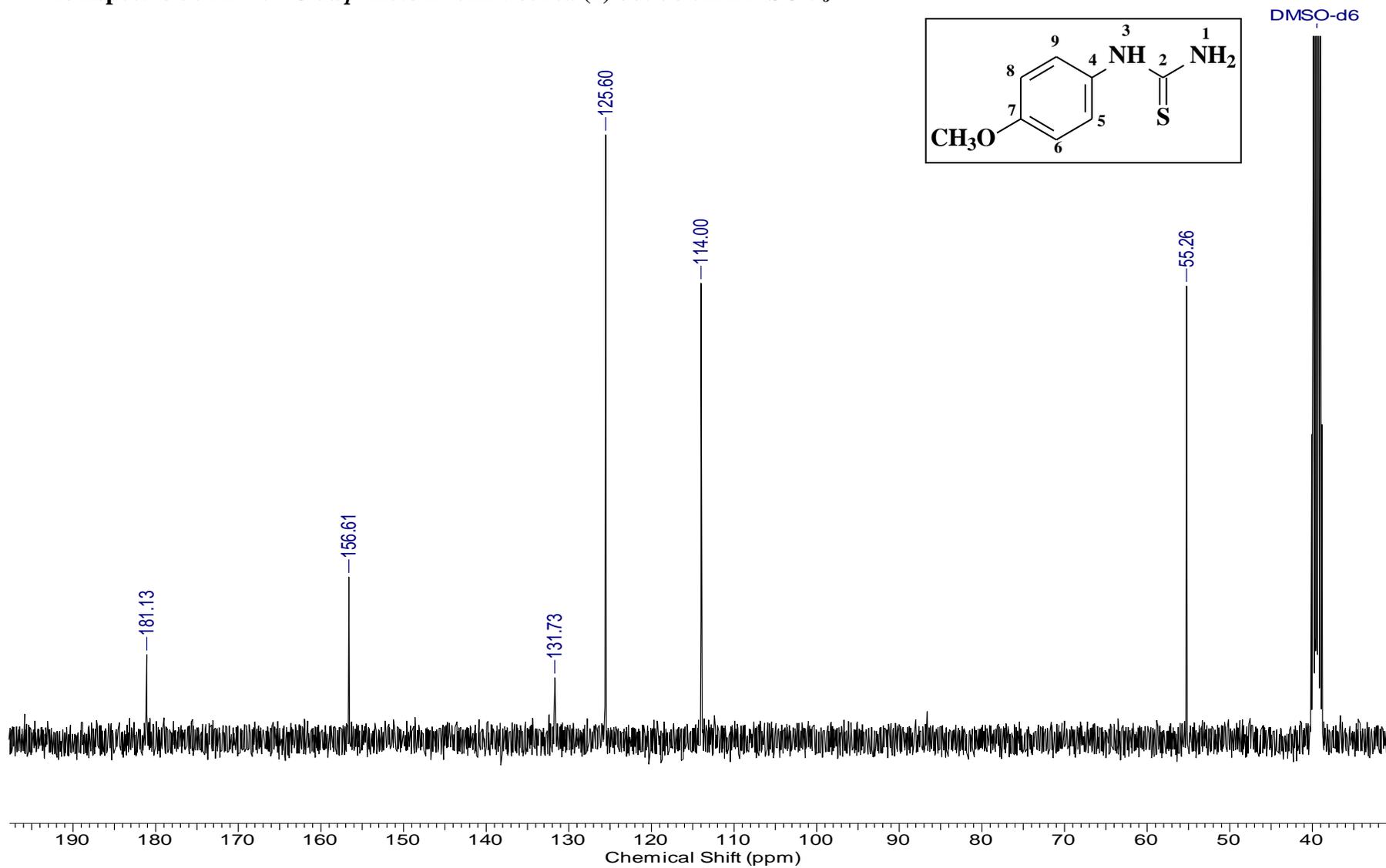
### 7.4 Espectro de IV da *p*-metoxi-fenil-tiouréia (2) obtido em pastilha de KBr



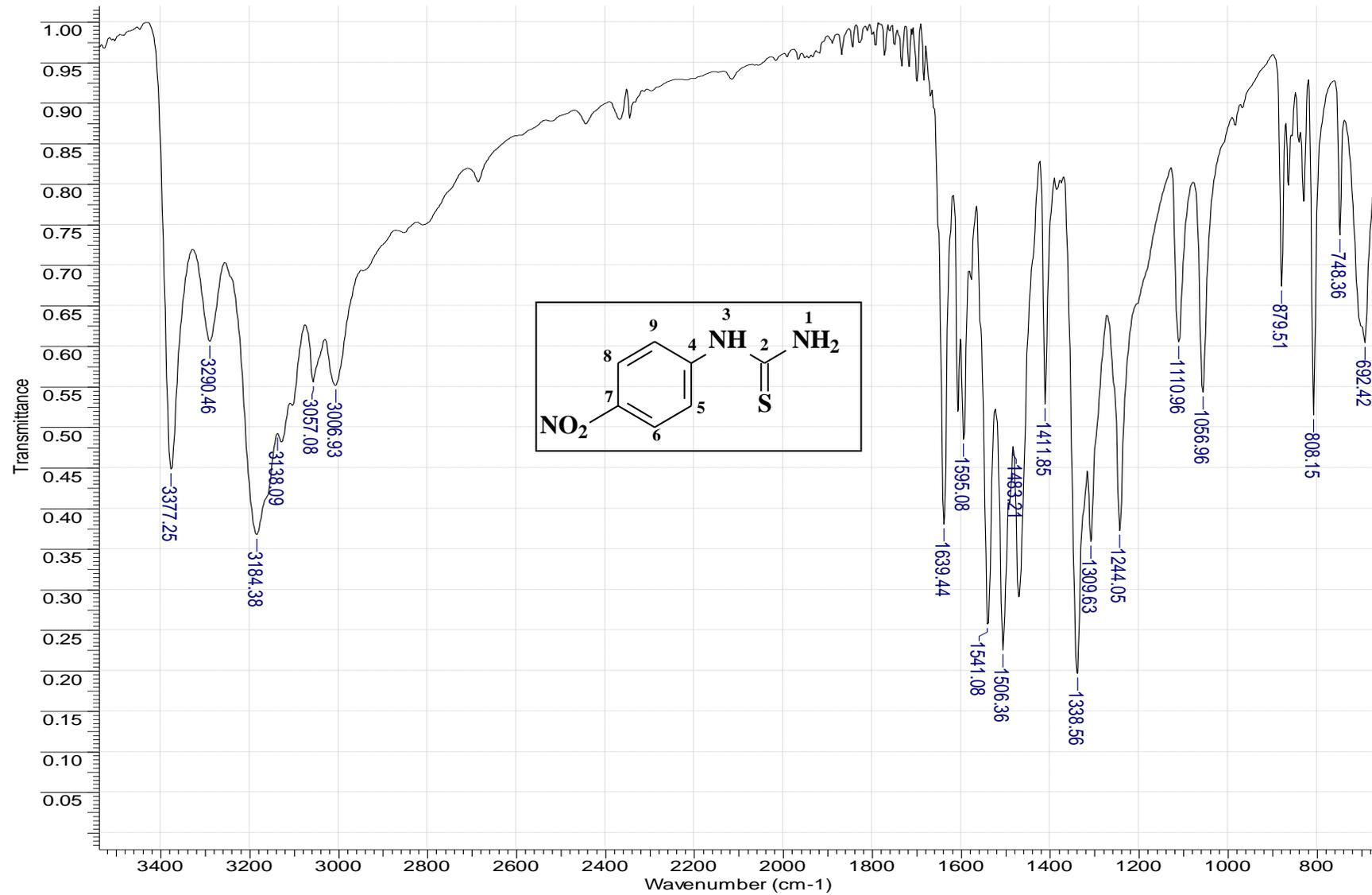
7.5 Espectro de RMN  $^1\text{H}$  da *p*-metóxi-tiouréia (2) obtido em  $\text{DMSO-}d_6$



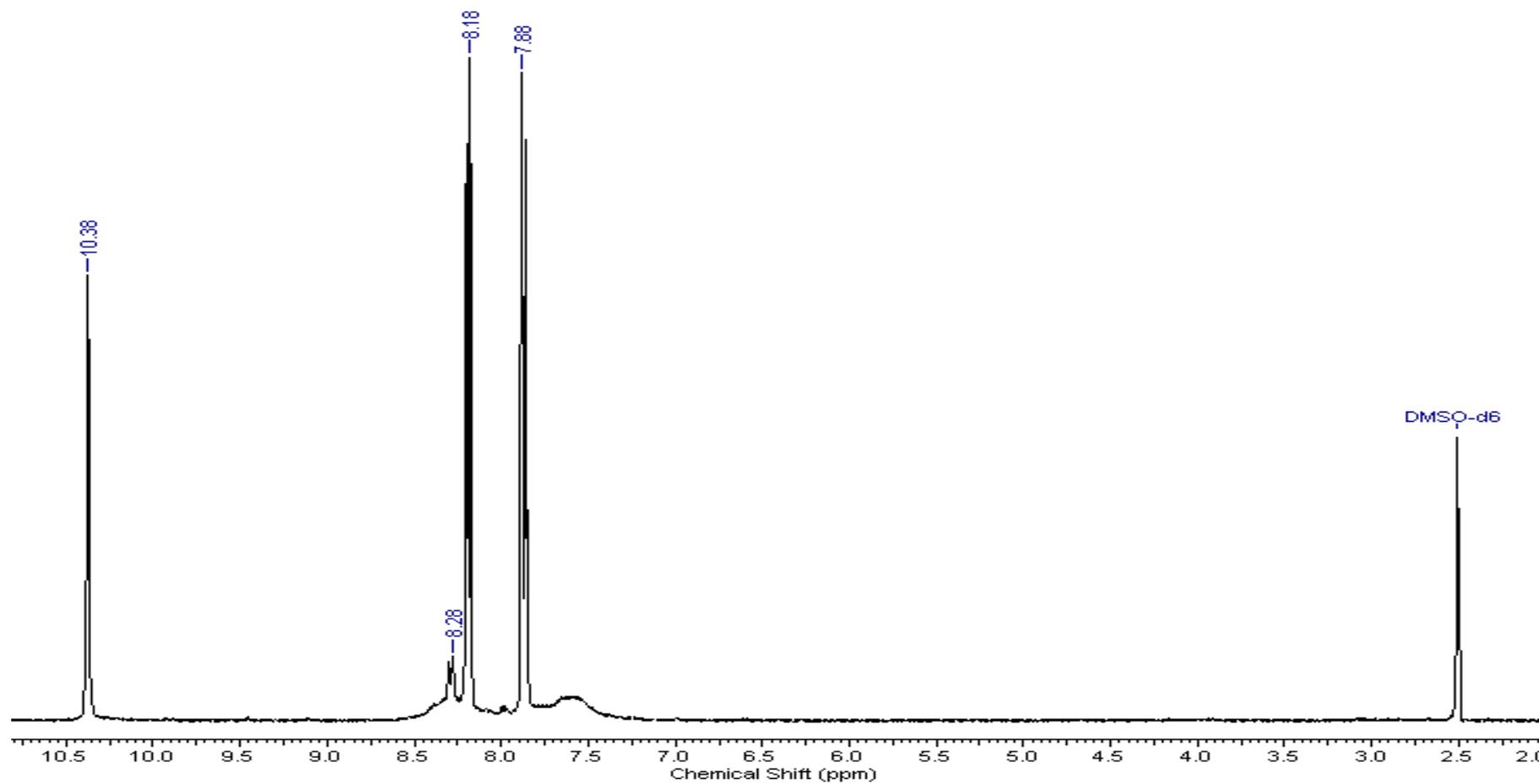
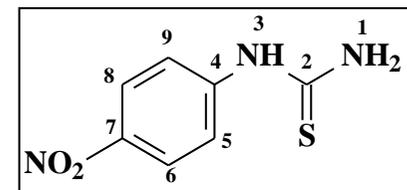
### 7.6 Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ da *p*-metoxi-fenil-tiur ea (2) obtido em $\text{DMSO-}d_6$



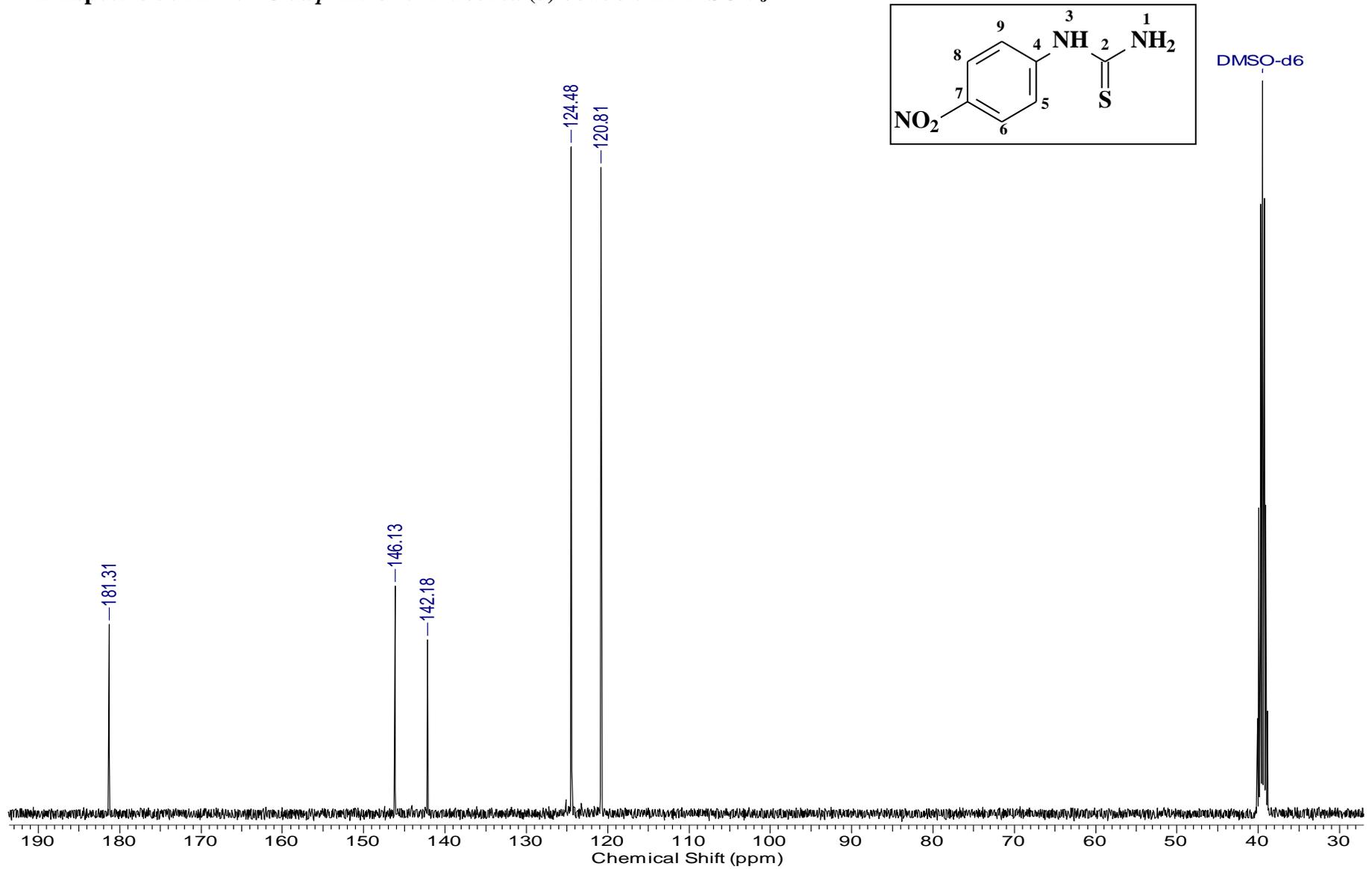
### 7.7 Espectro de IV da *p*-nitro-fenil-tiouréia (3) obtido em pastilha de KBr



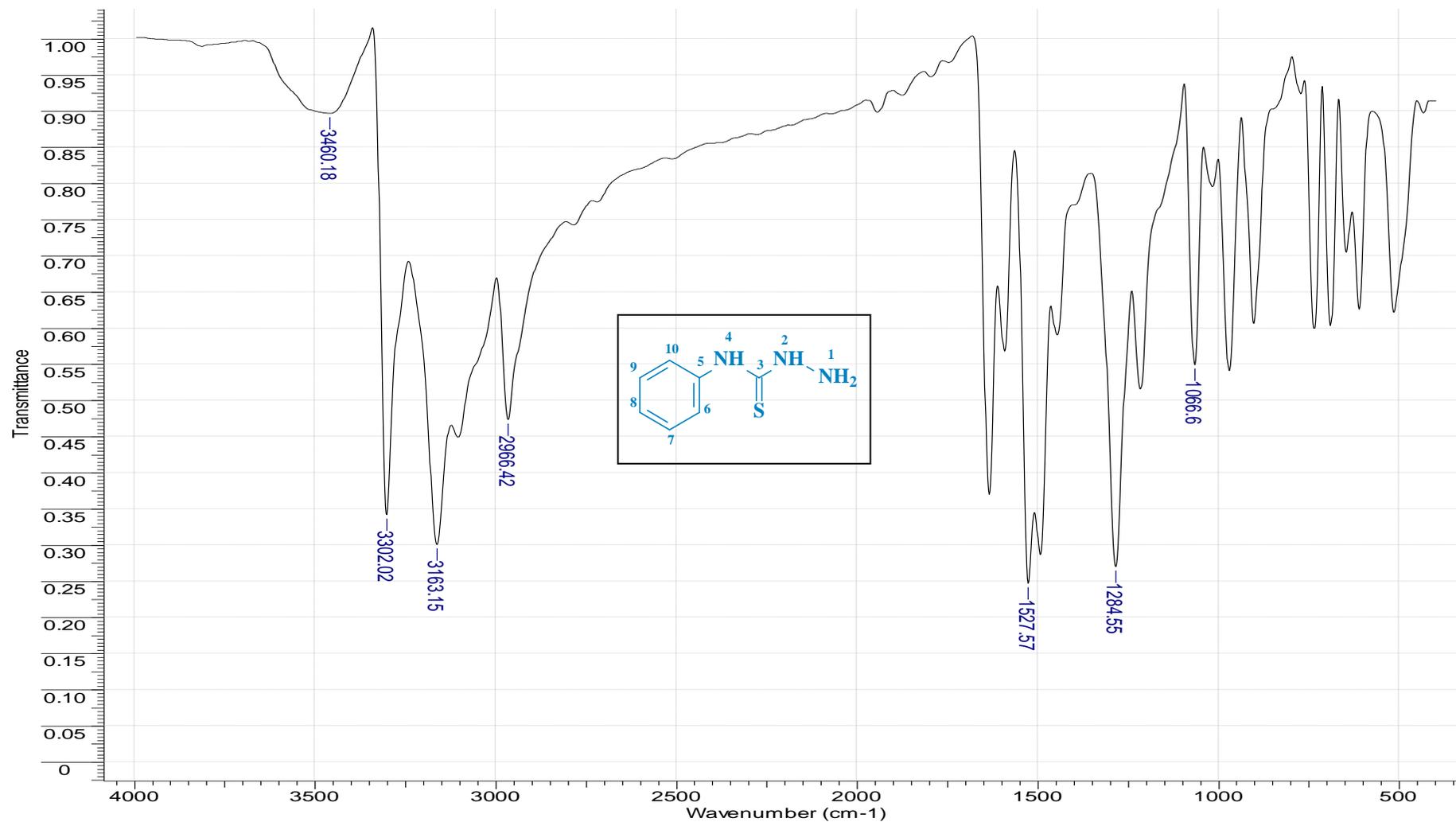
7.8 Espectro de RMN  $^1\text{H}$  da *p*-nitro-tiouréia (3) obtido em  $\text{DMSO-}d_6$



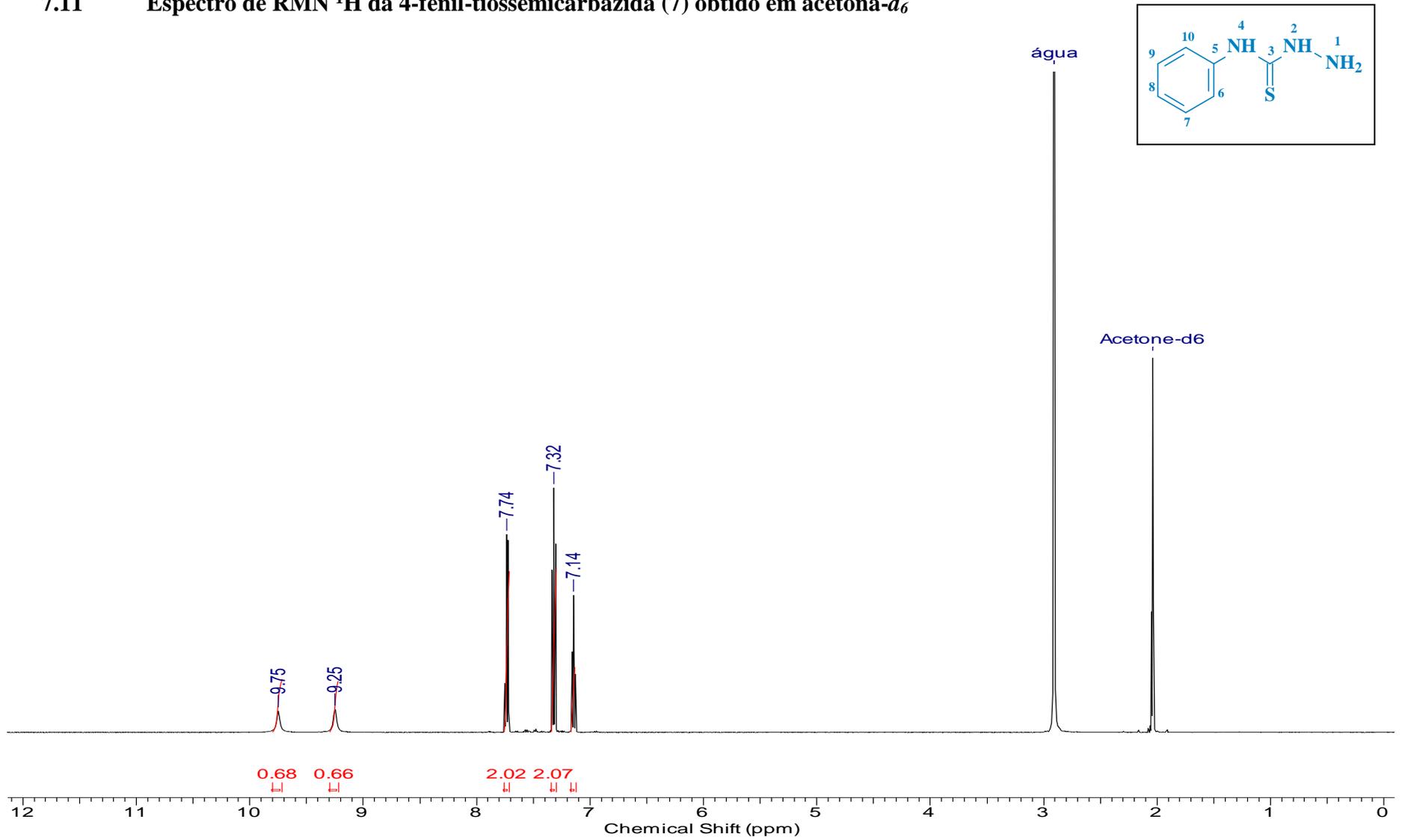
7.9 Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  da *p*-nitro-fenil-tiouréa (3) obtido em  $\text{DMSO-}d_6$



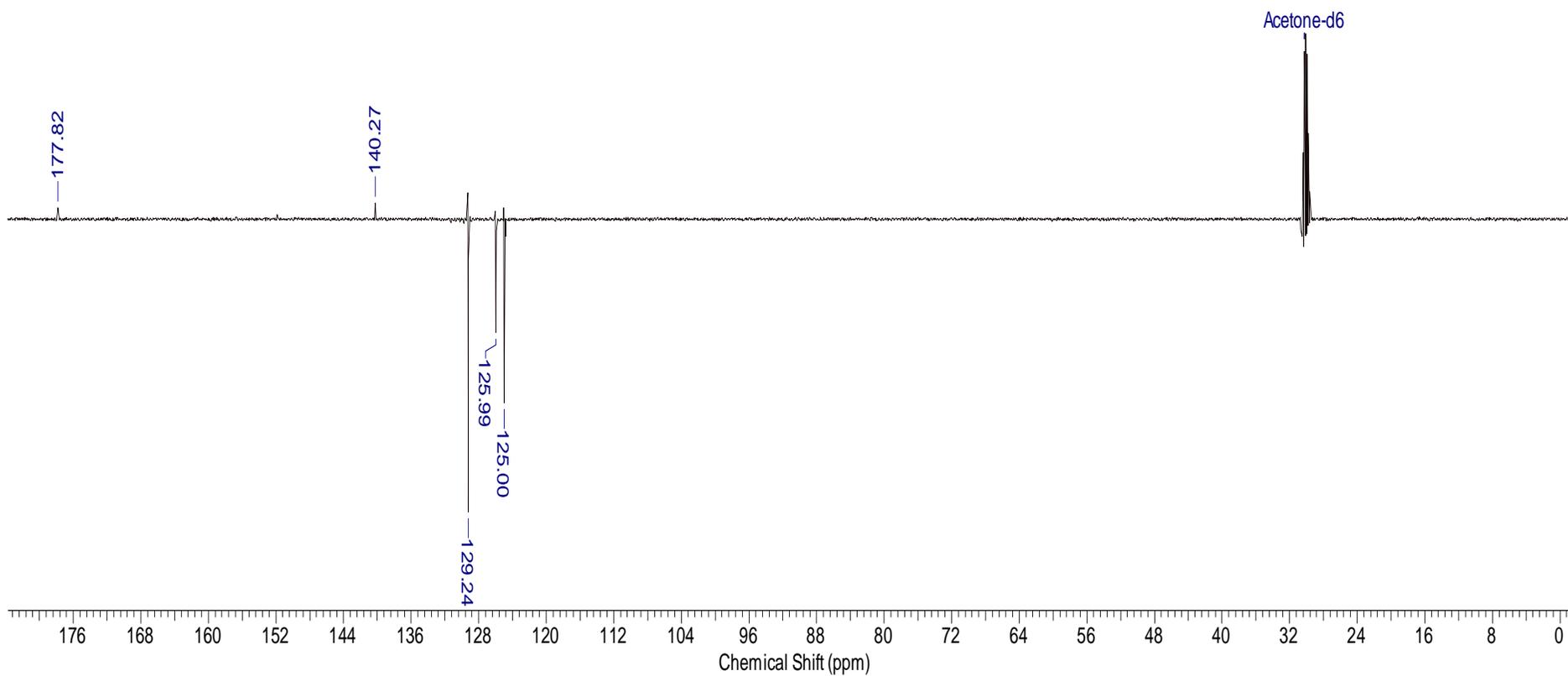
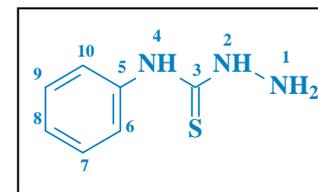
**7.10 Espectro de IV da 4-fenil-tiossemicarbazida (7) obtido em pastilha de KBr**



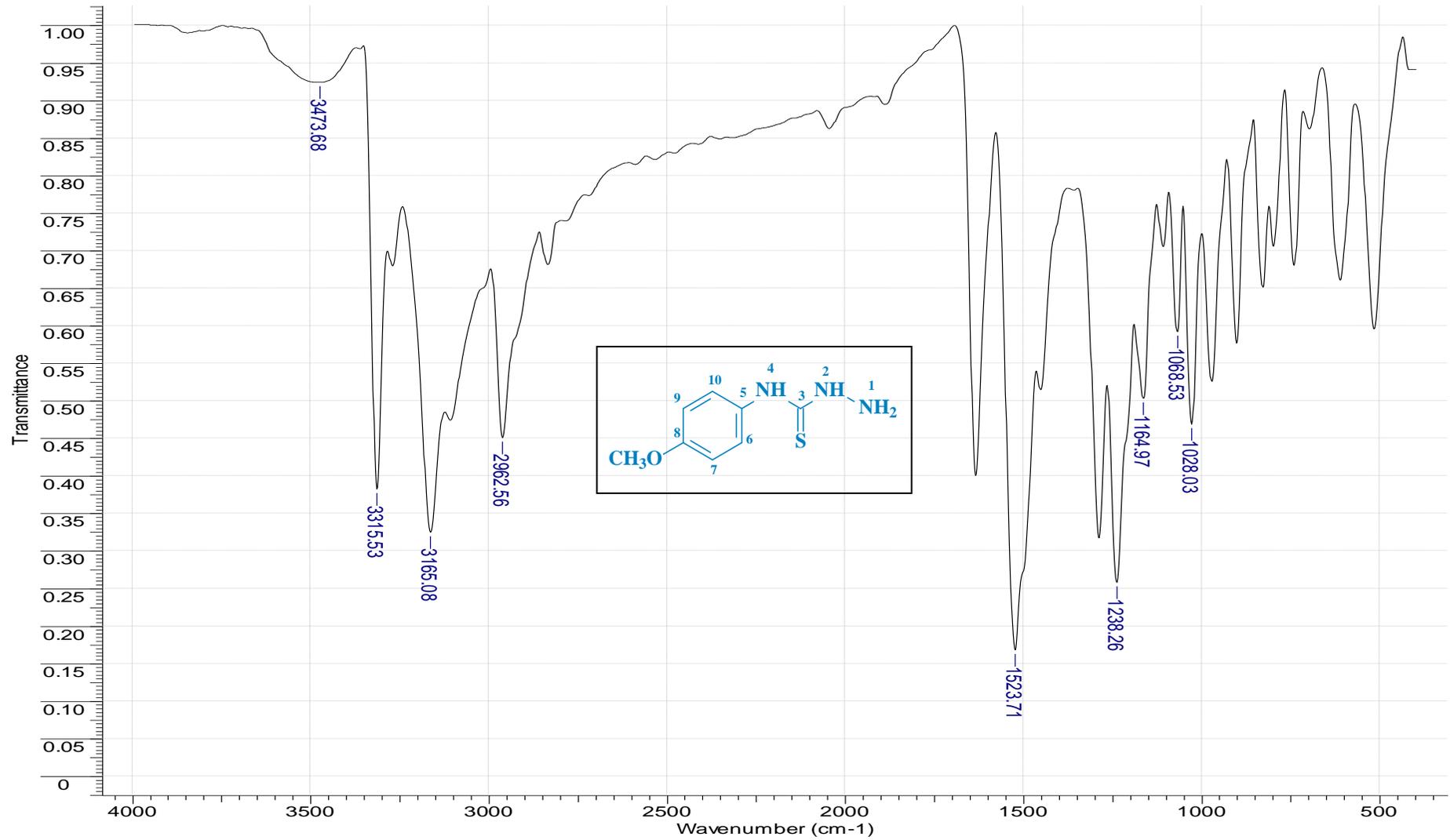
7.11 Espectro de RMN  $^1\text{H}$  da 4-fenil-tiossemicarbazida (7) obtido em acetona- $d_6$



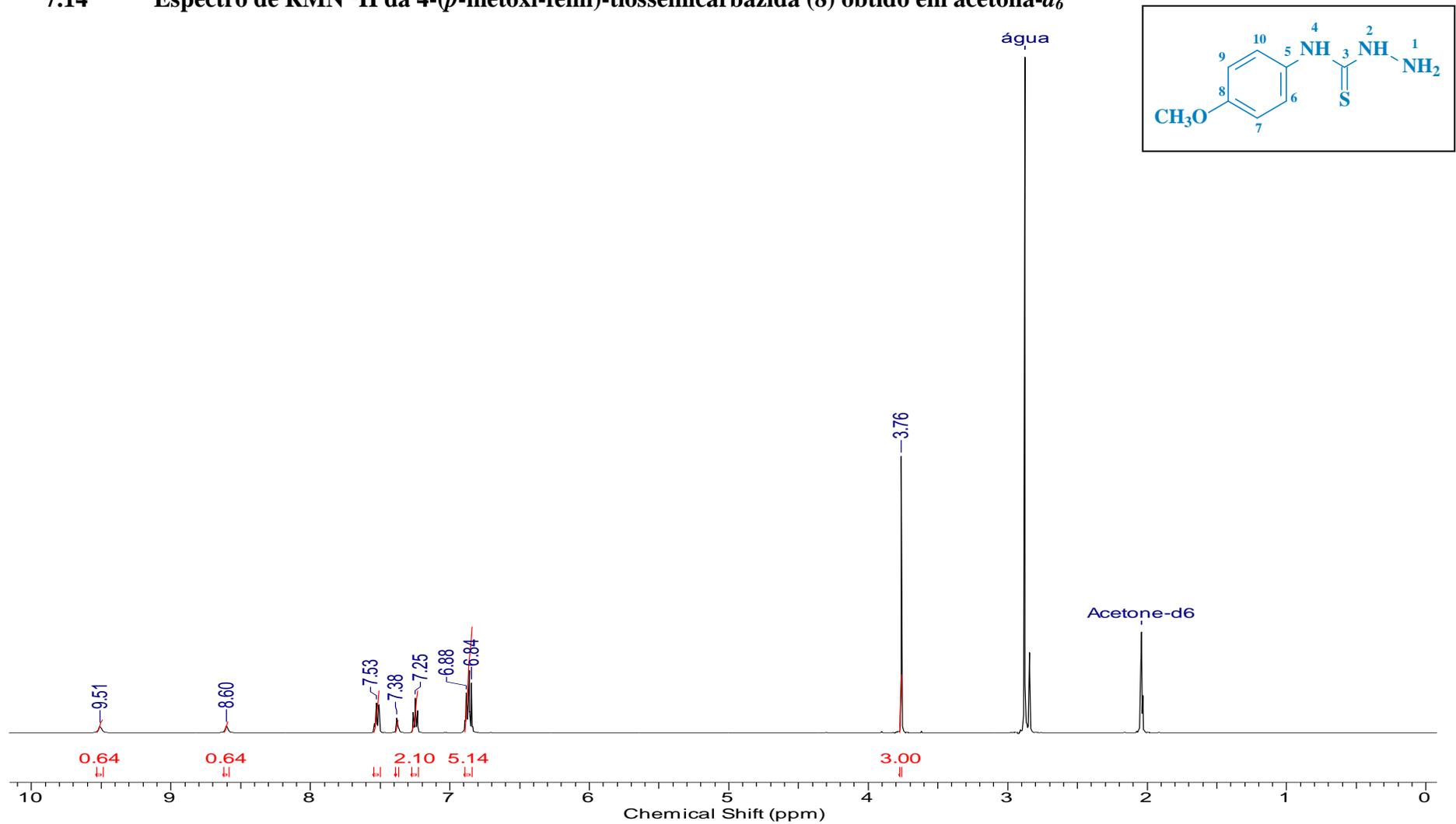
7.12 Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ (DEPTQ) da 4-fenil-tiossemicarbazida (7) obtido em acetona- $d_6$



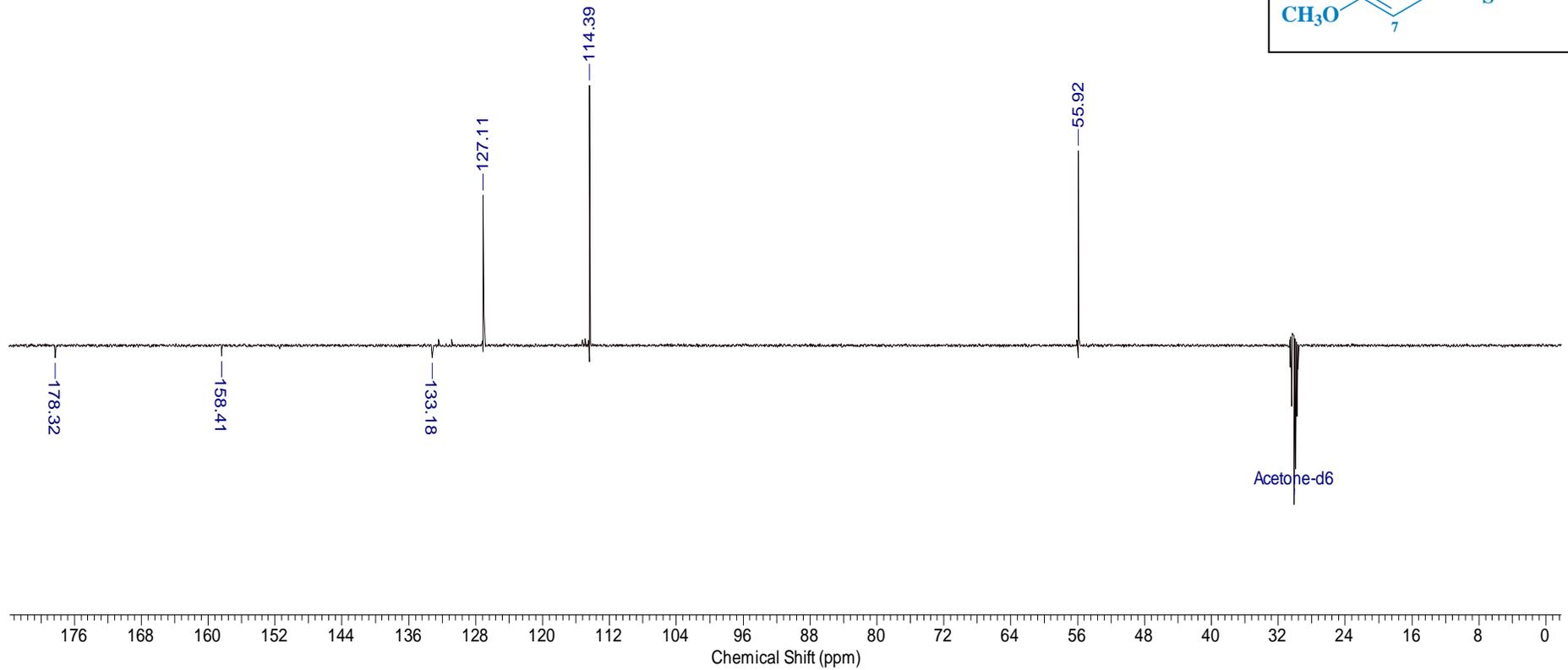
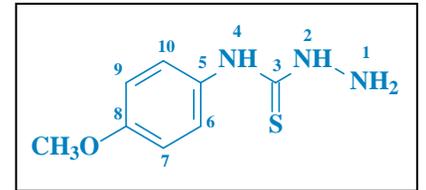
7.13 Espectro de IV da 4-(*p*-metoxi-fenil)-tiossemicarbazida (8) obtido em pastilha de KBr



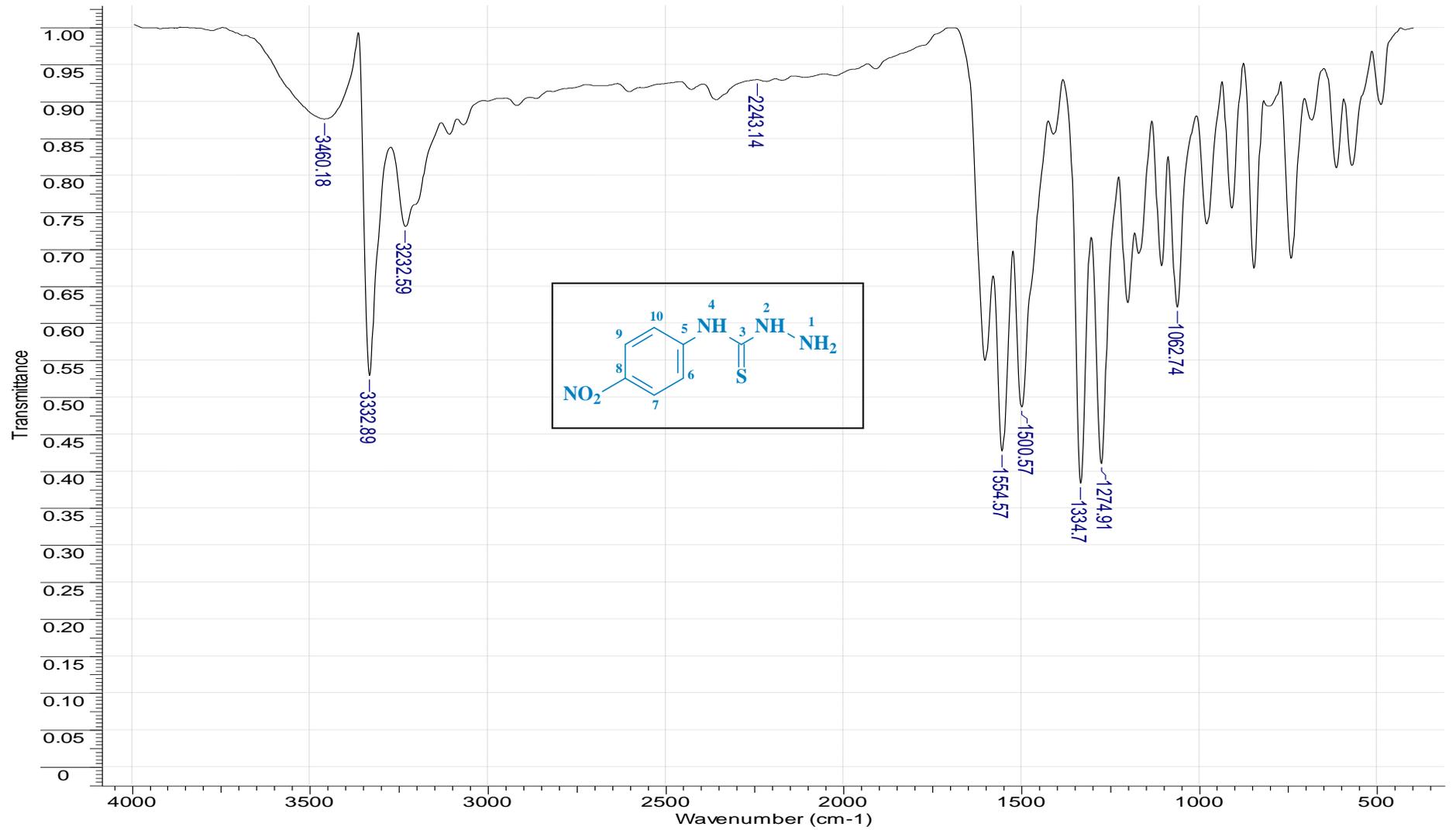
7.14 Espectro de RMN  $^1\text{H}$  da 4-(*p*-metoxi-fenil)-tiossemicarbazida (8) obtido em acetona- $d_6$



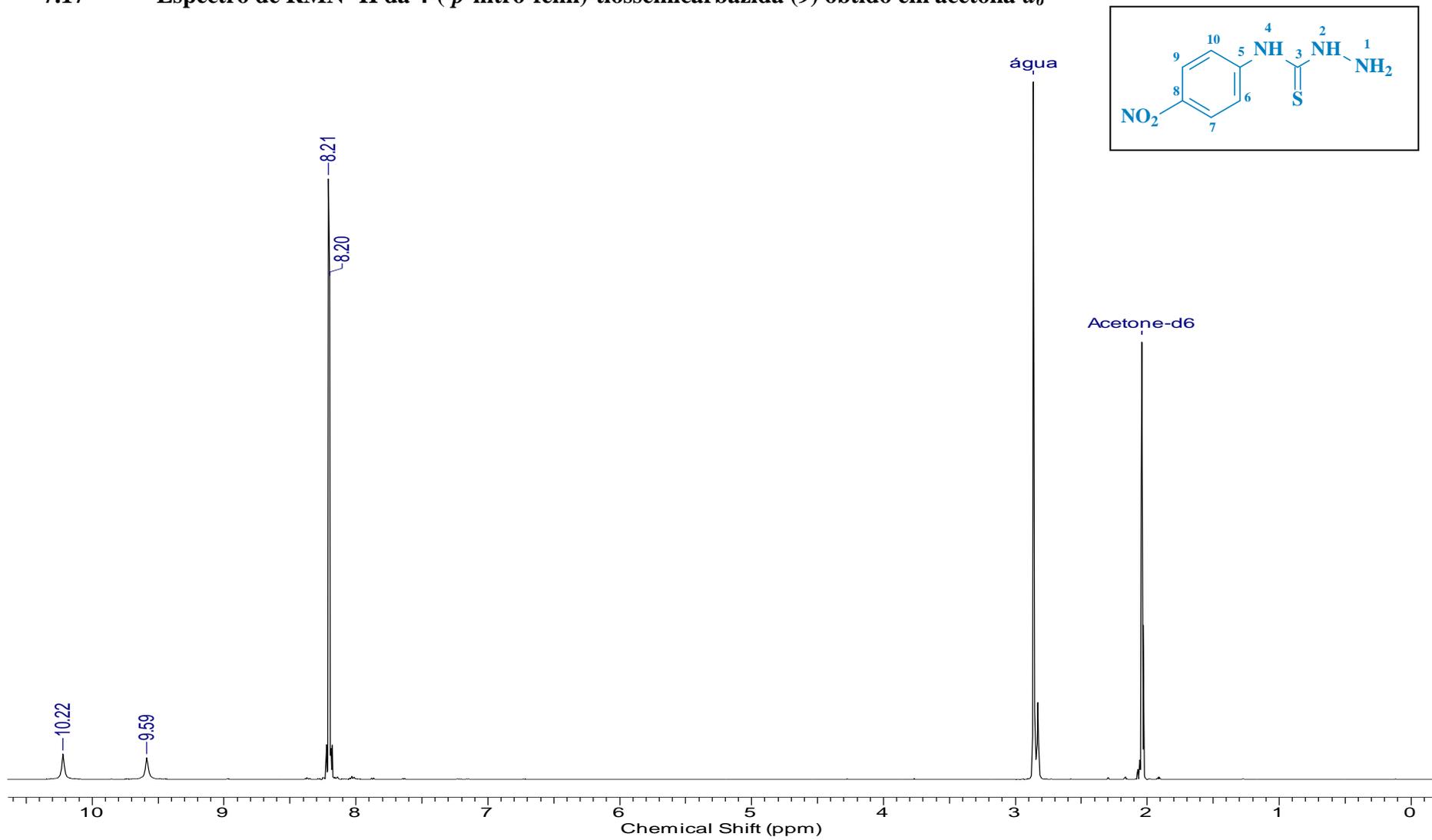
7.15 Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ (DEPTQ) da 4-(*p*-metoxi-fenil)-tiossemicarbazida (8) obtido em acetona- $d_6$



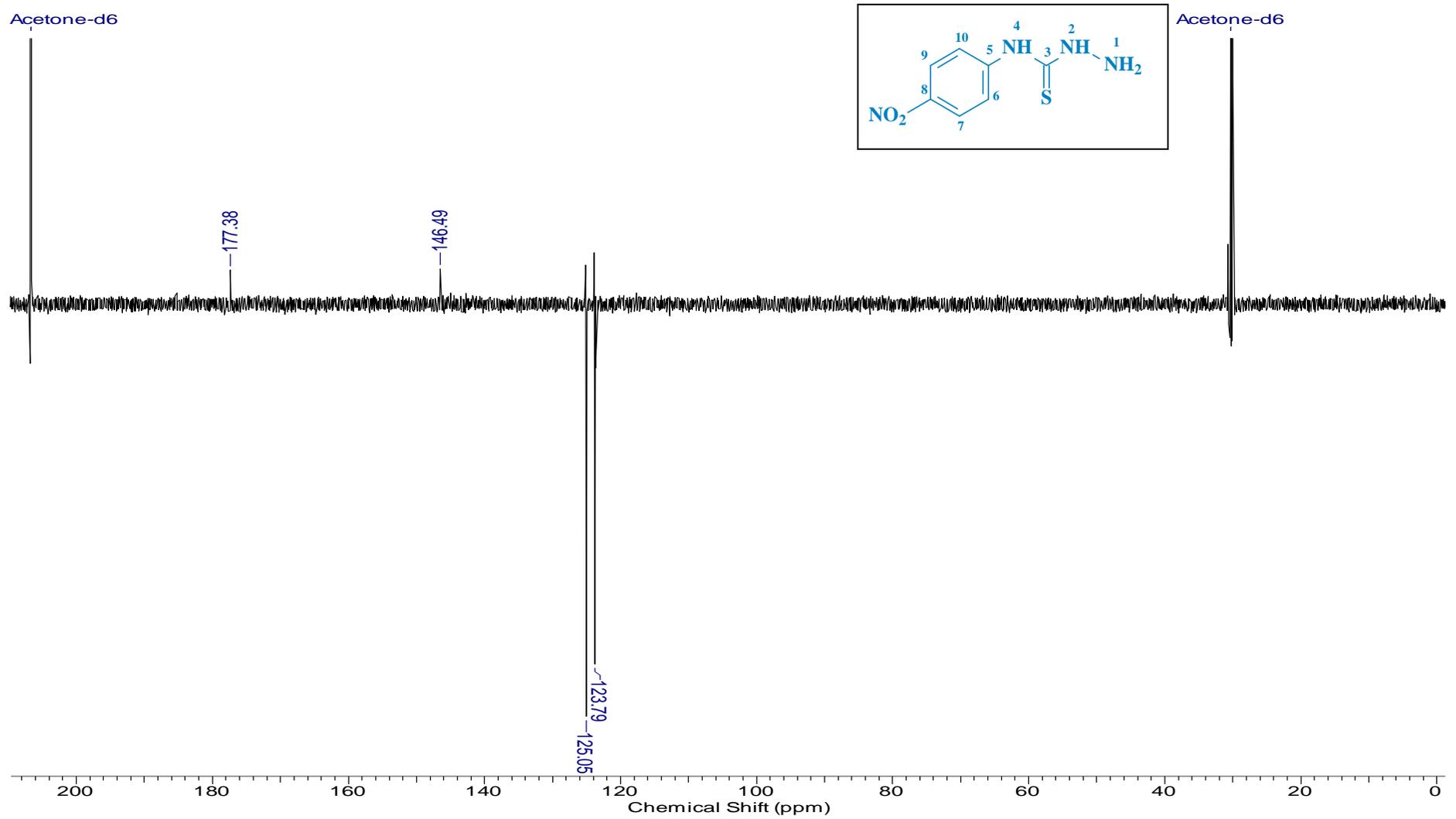
7.16 Espectro de IV da 4-(*p*-nitro-fenil)-tiossemicarbazida (9) obtido em pastilha de KBr



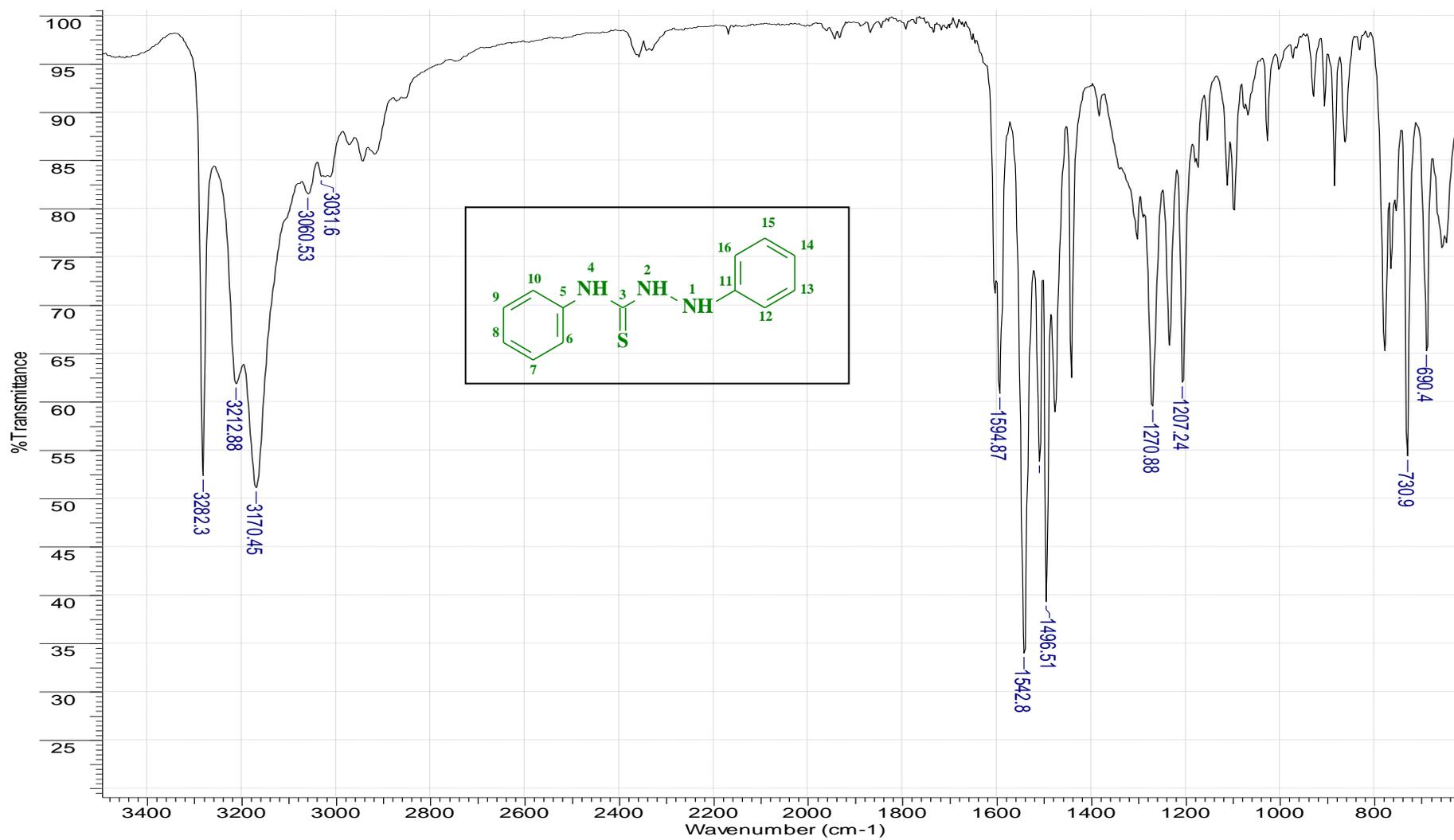
7.17 Espectro de RMN  $^1\text{H}$  da 4-(*p*-nitro-fenil)-tiossemicarbazida (9) obtido em acetona- $d_6$



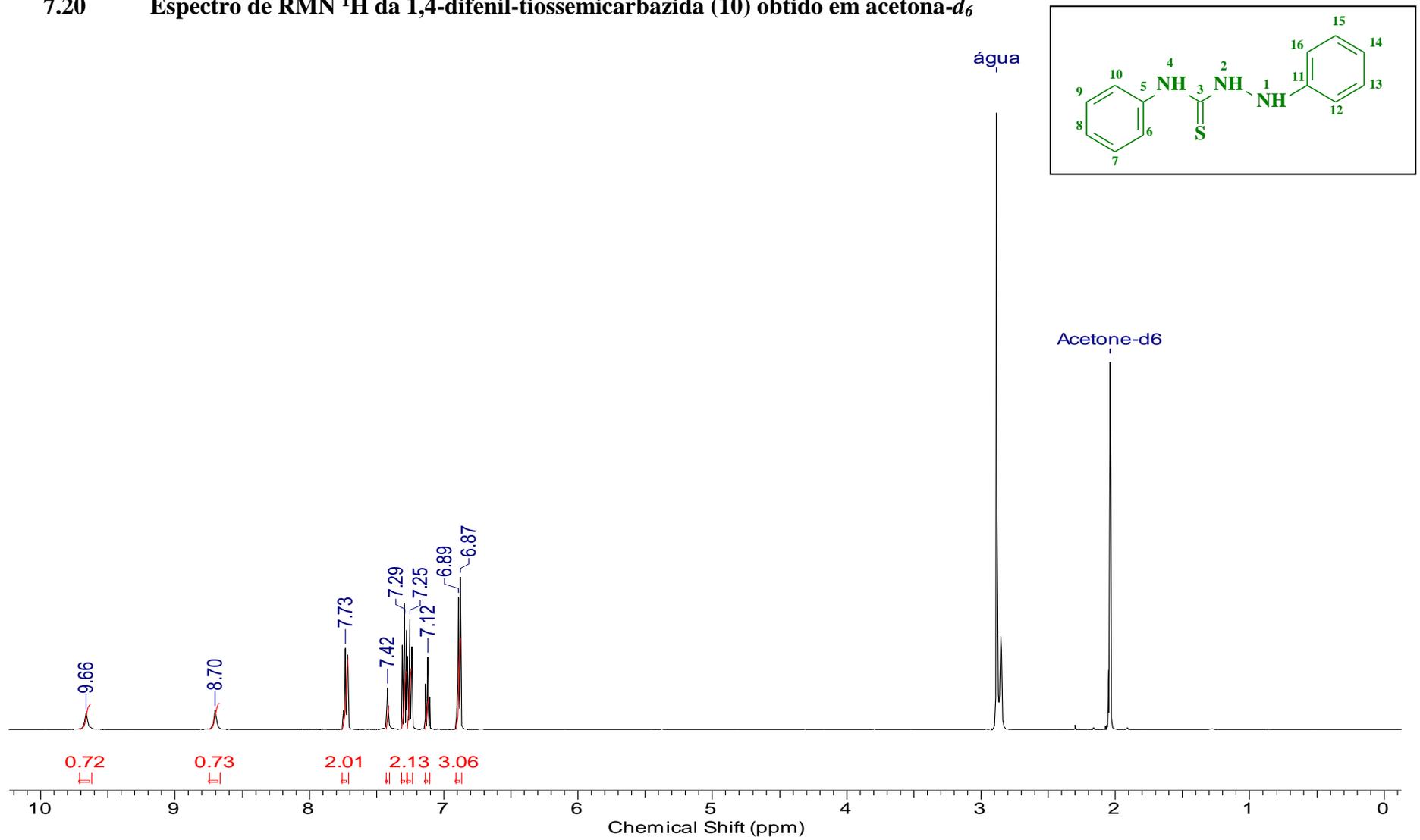
7.18 Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ (DEPTQ) da 4-(*p*-nitro-fenil)-tiossemicarbazida (9) obtido em acetona- $d_6$



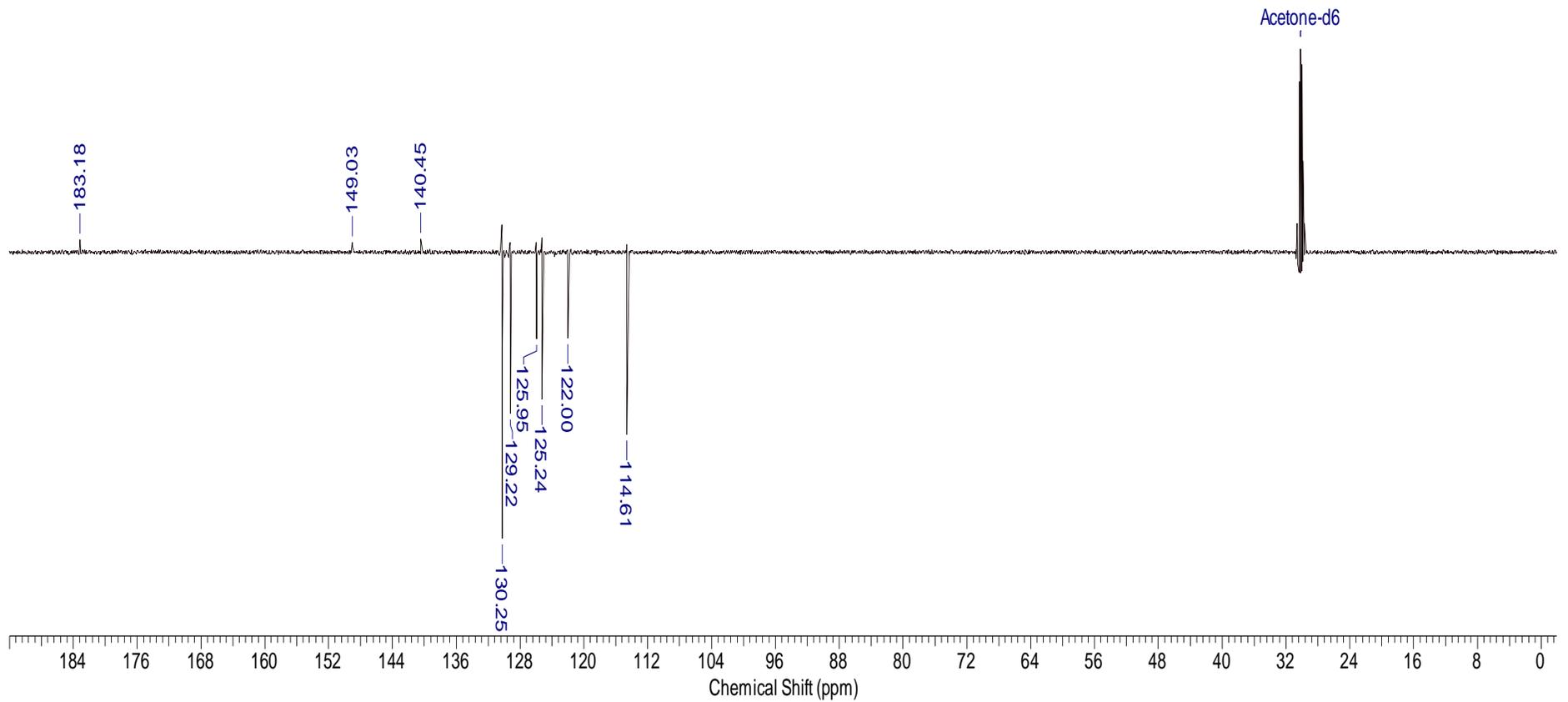
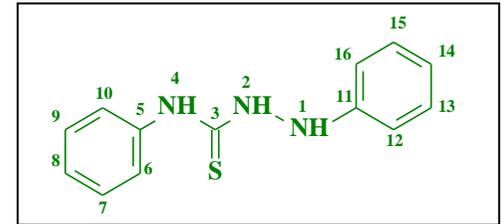
7.19 Espectro de IV da 1,4-difenil-tiossemicarbazida (10) obtido em pastilha de KBr



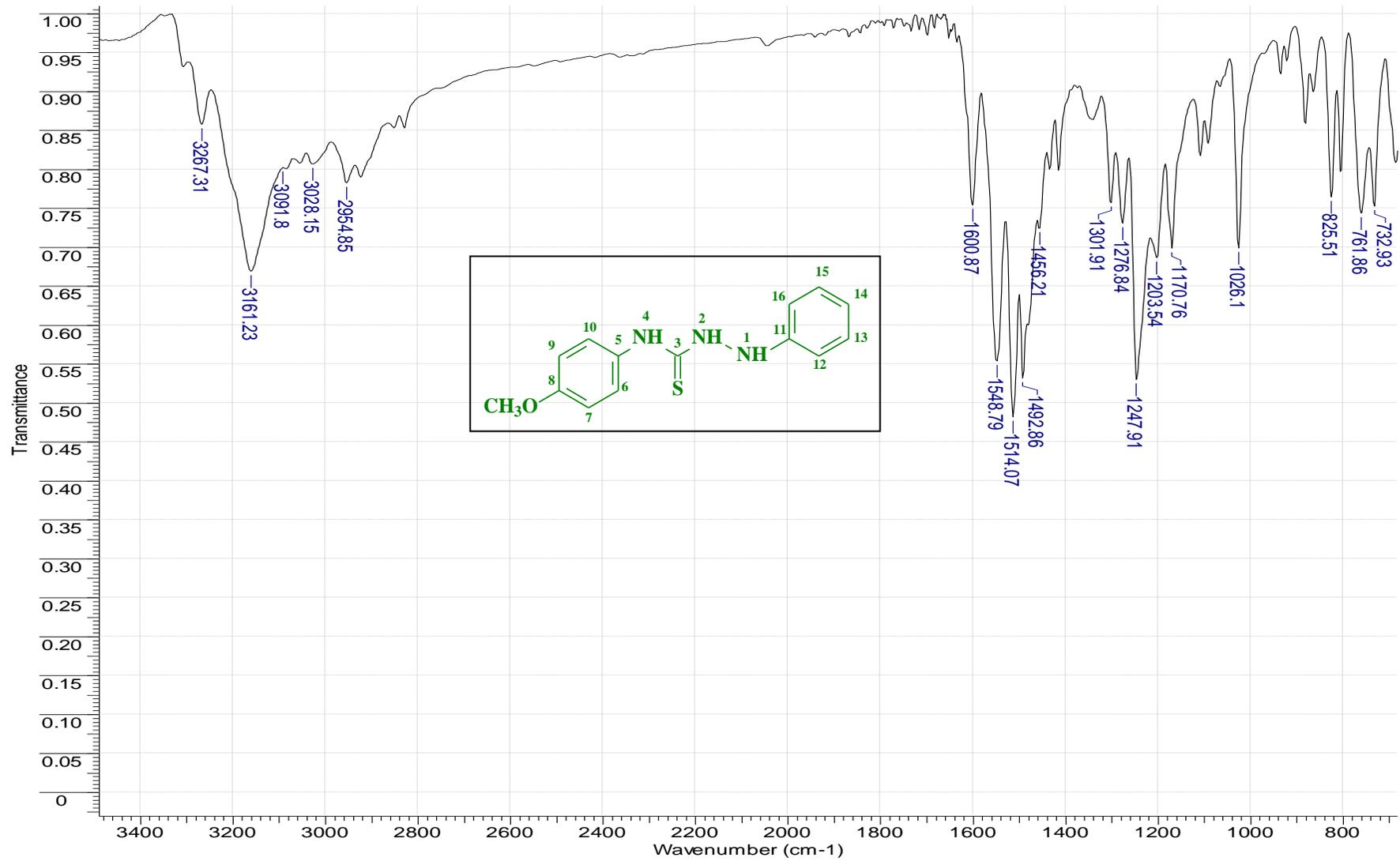
7.20 Espectro de RMN  $^1\text{H}$  da 1,4-difenil-tiossemicarbazida (10) obtido em acetona- $d_6$



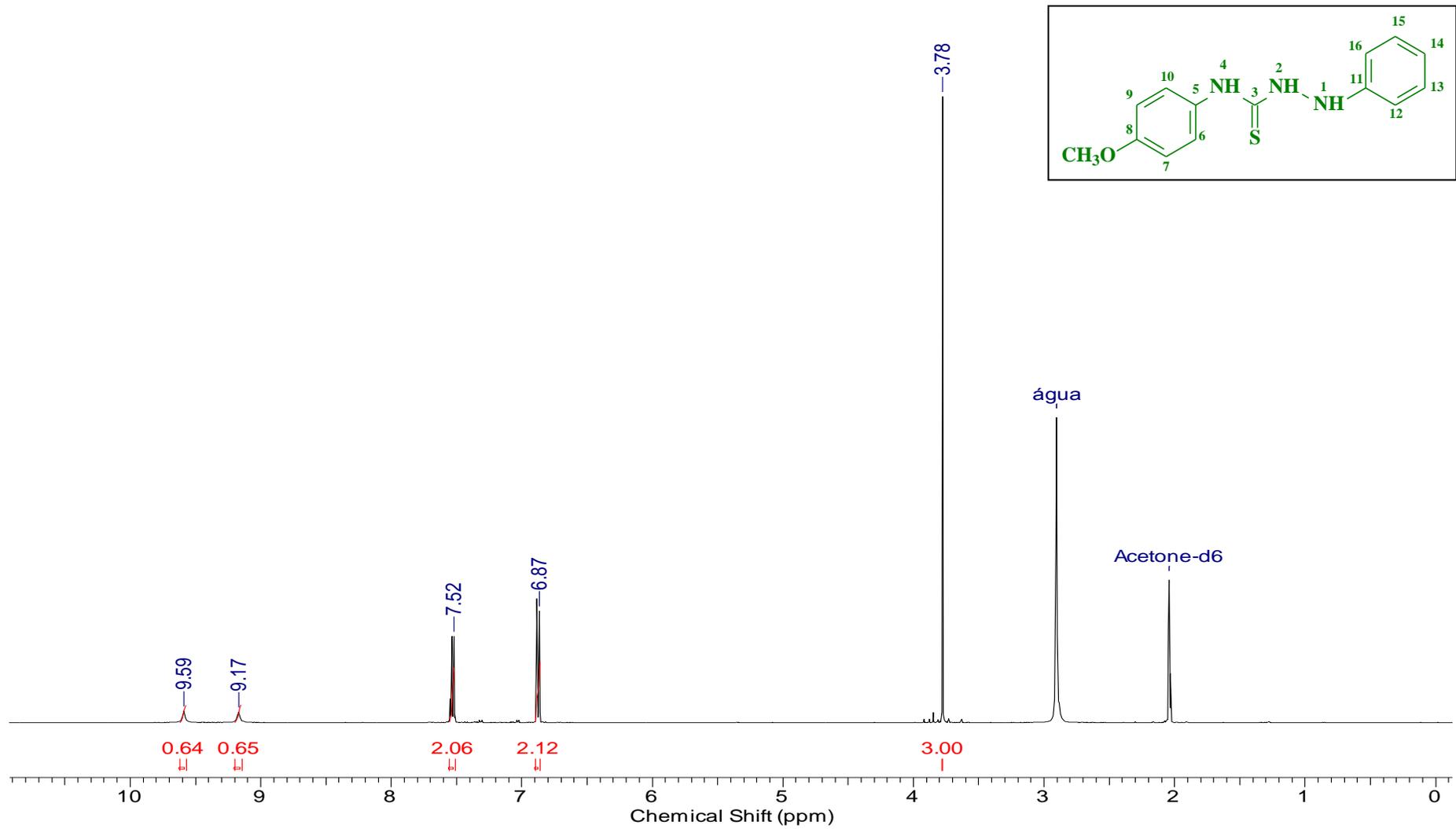
7.21 Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ (DEPTQ) da 1,4-difenil-tiossemicarbazida (10) obtido em acetona- $d_6$



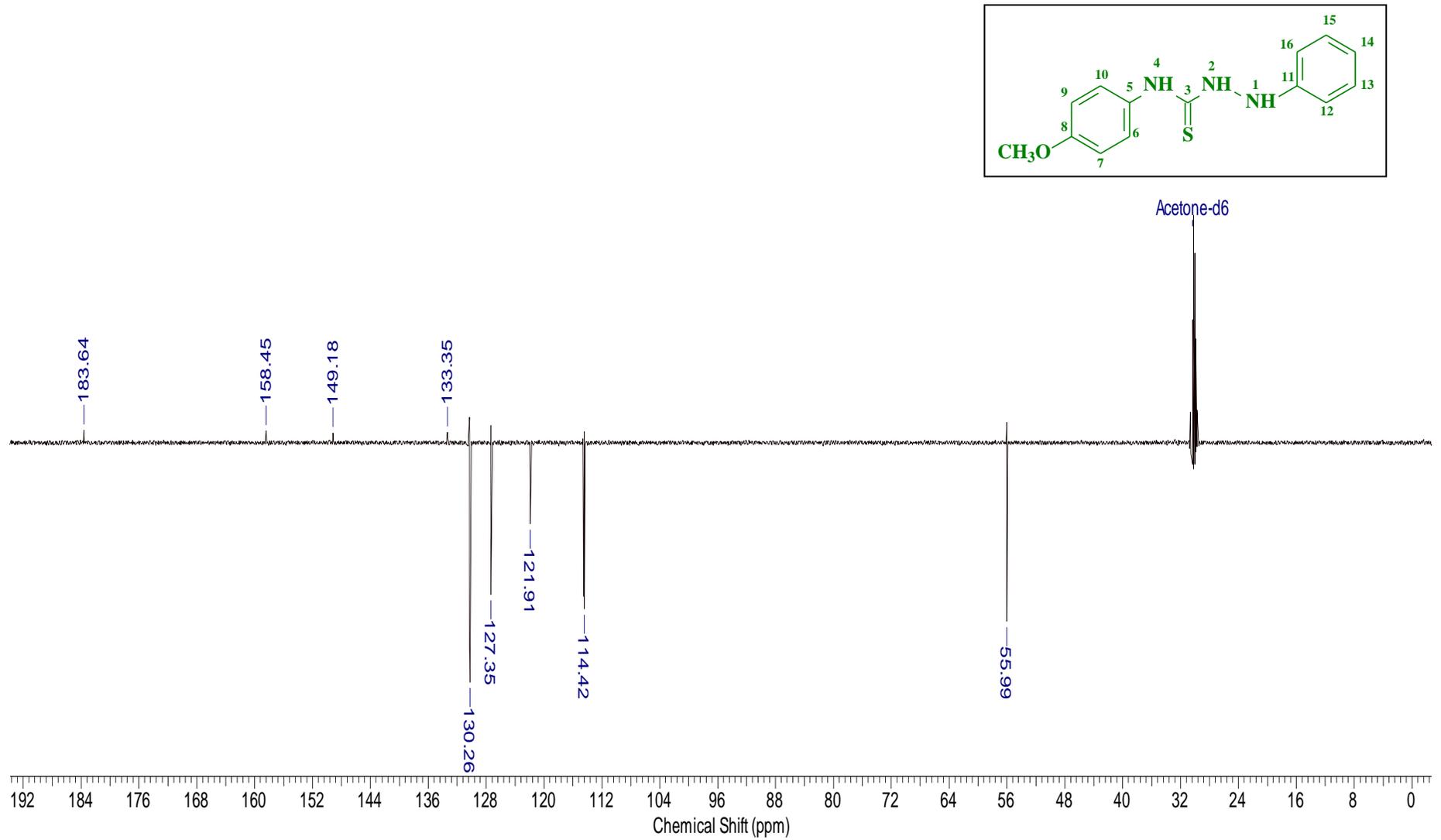
7.22 Espectro de IV da 1-fenil-4-(*p*-metoxi-fenil)-tiossemicarbazida (11) obtido em pastilha de KBr



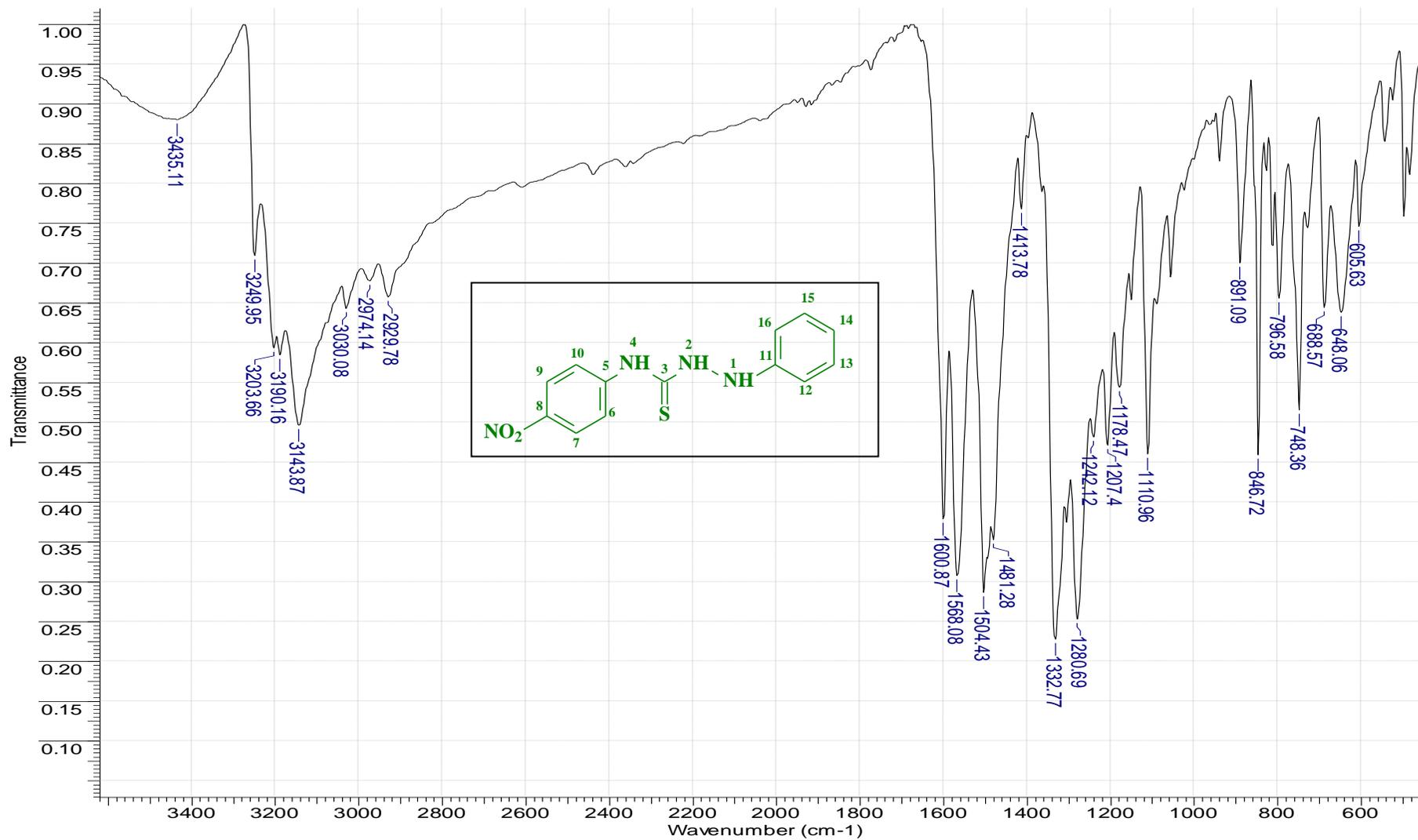
7.23 Espectro de RMN <sup>1</sup>H da 1-fenil-4-(*p*-metoxi-fenil)-tiossemicarbazida (11) obtido em acetona-*d*<sub>6</sub>



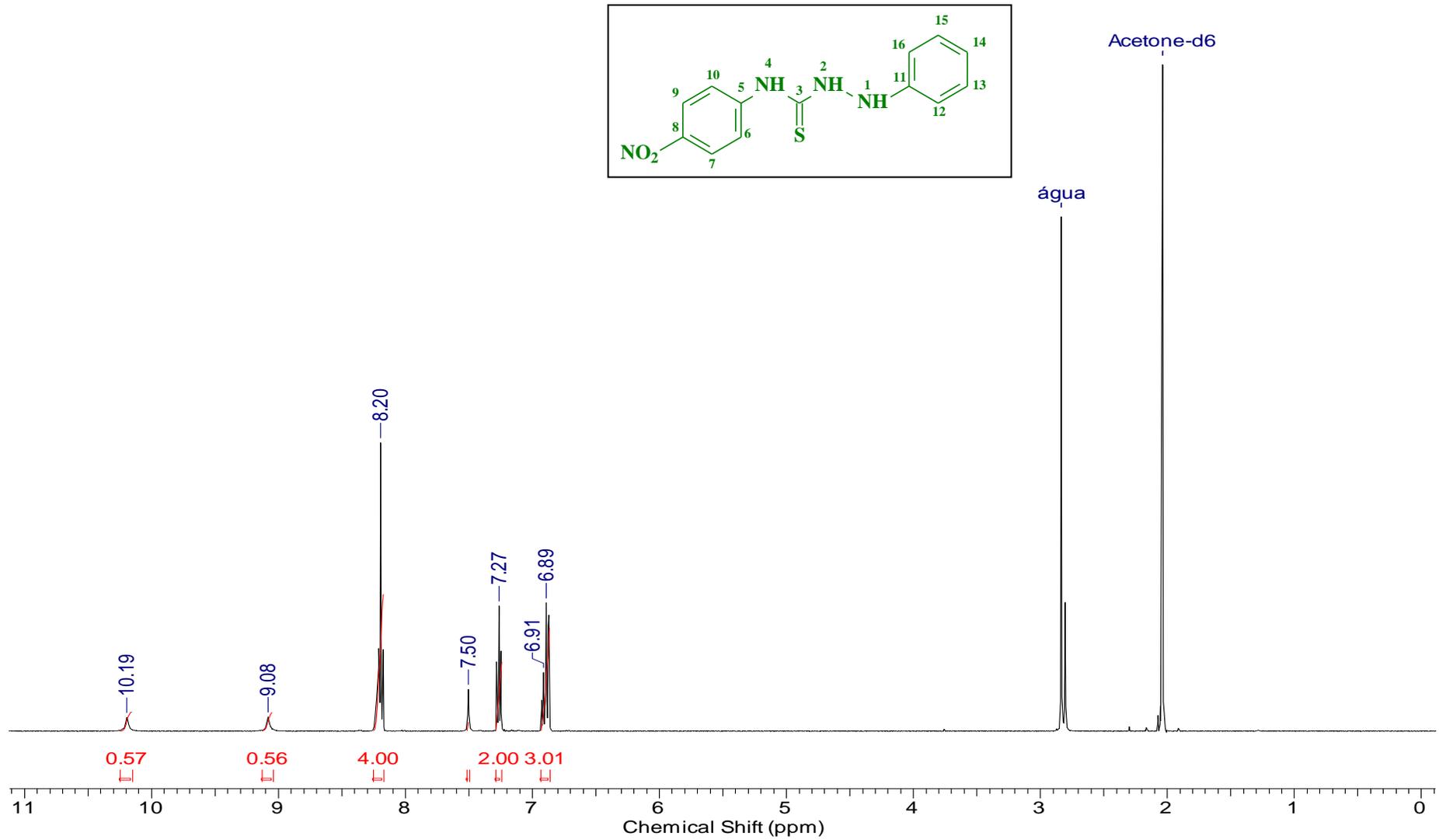
7.24 Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ (DEPTQ) da 1-fenil-4-(*p*-metoxi-fenil)-tiossemicarbazida (11) obtido em acetona- $d_6$



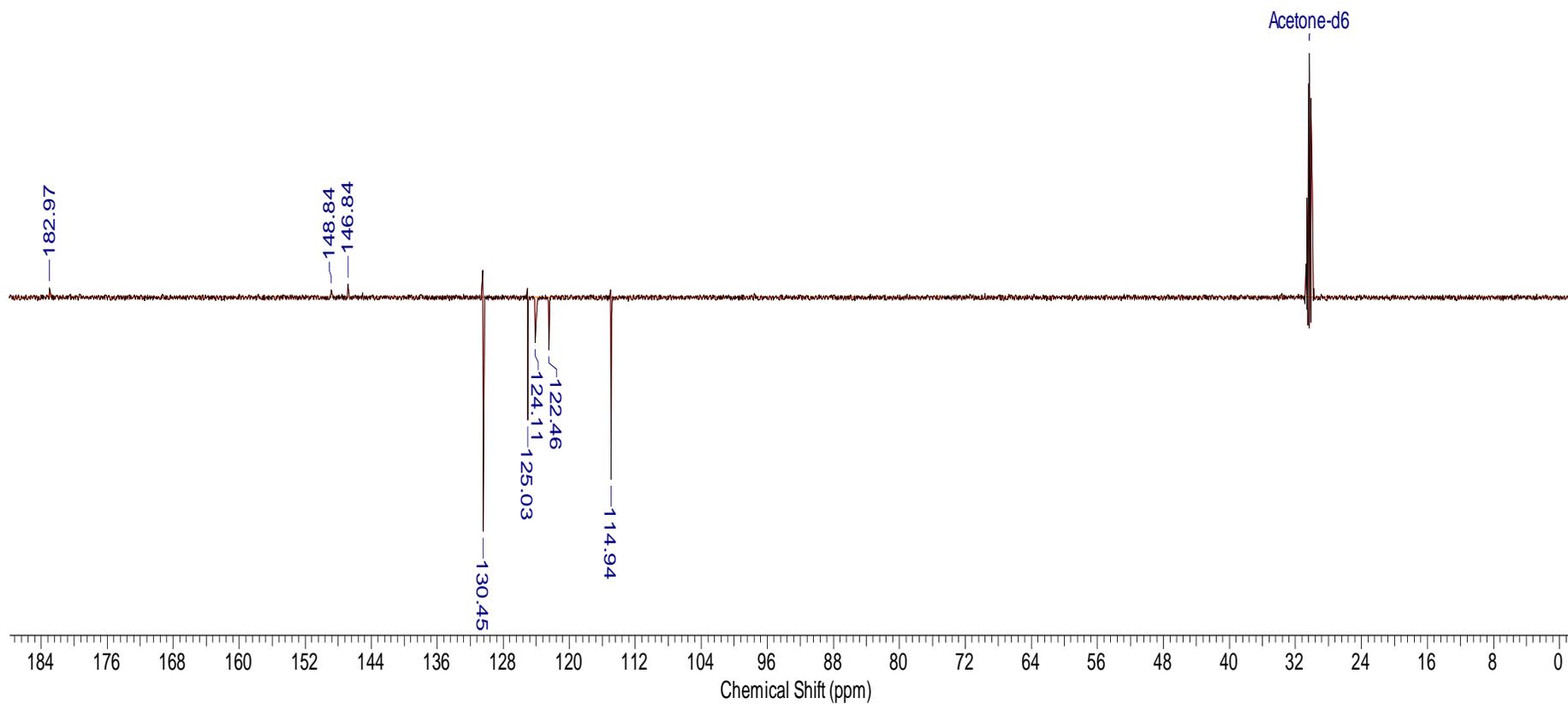
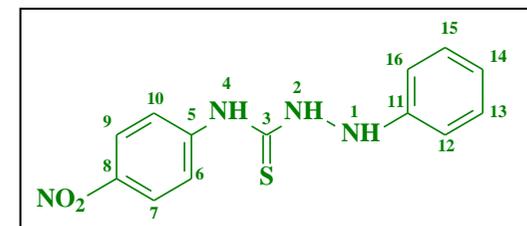
7.25 Espectro de IV da 1-fenil-4-(*p*-nitro-fenil)-tiossemicarbazida (12) obtido em pastilha de KBr



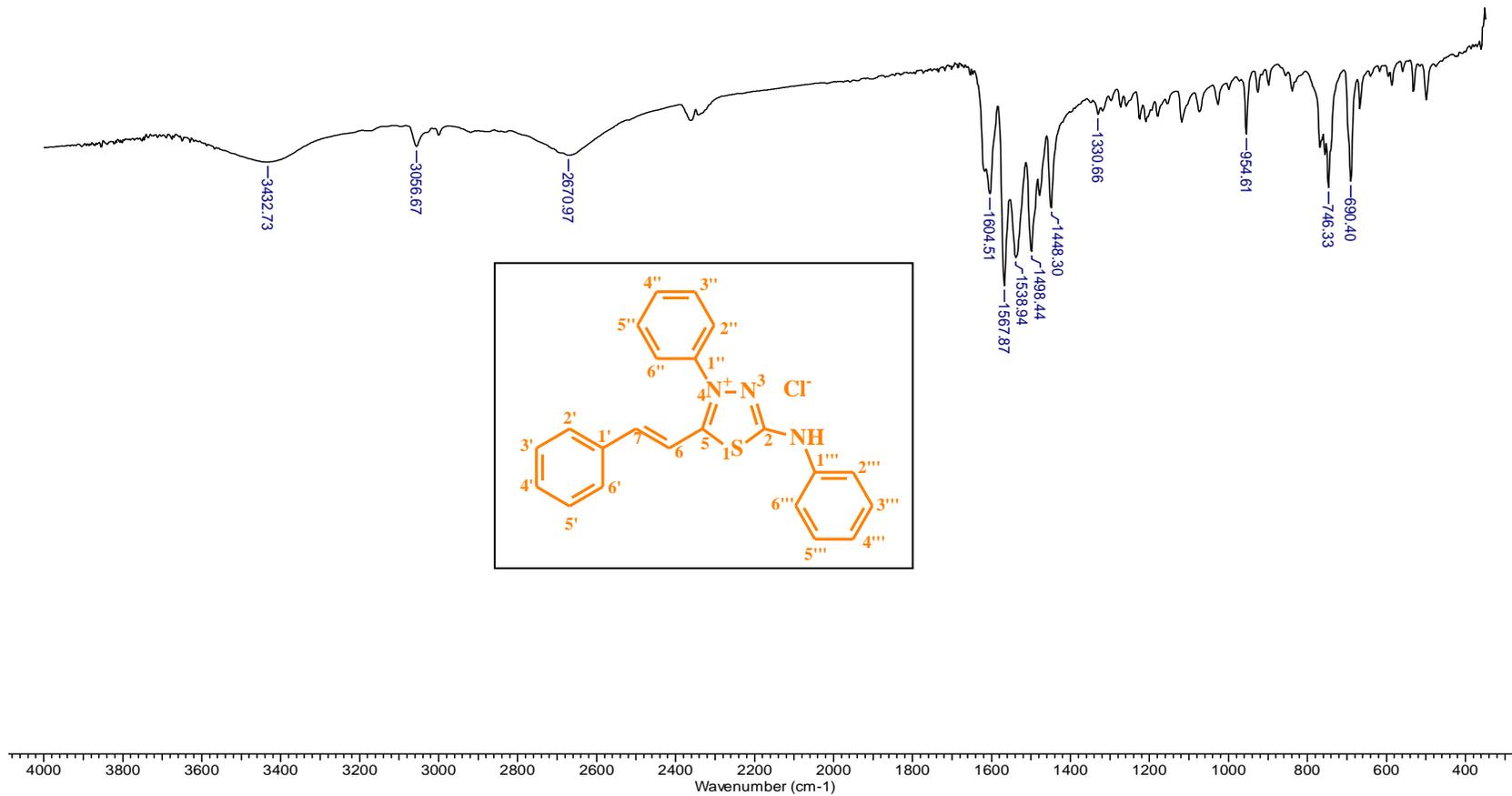
7.26 Espectro de RMN  $^1\text{H}$  da 1-fenil-4-(*p*-nitro-fenil)-tiossemicarbazida (12) obtido em acetona- $d_6$



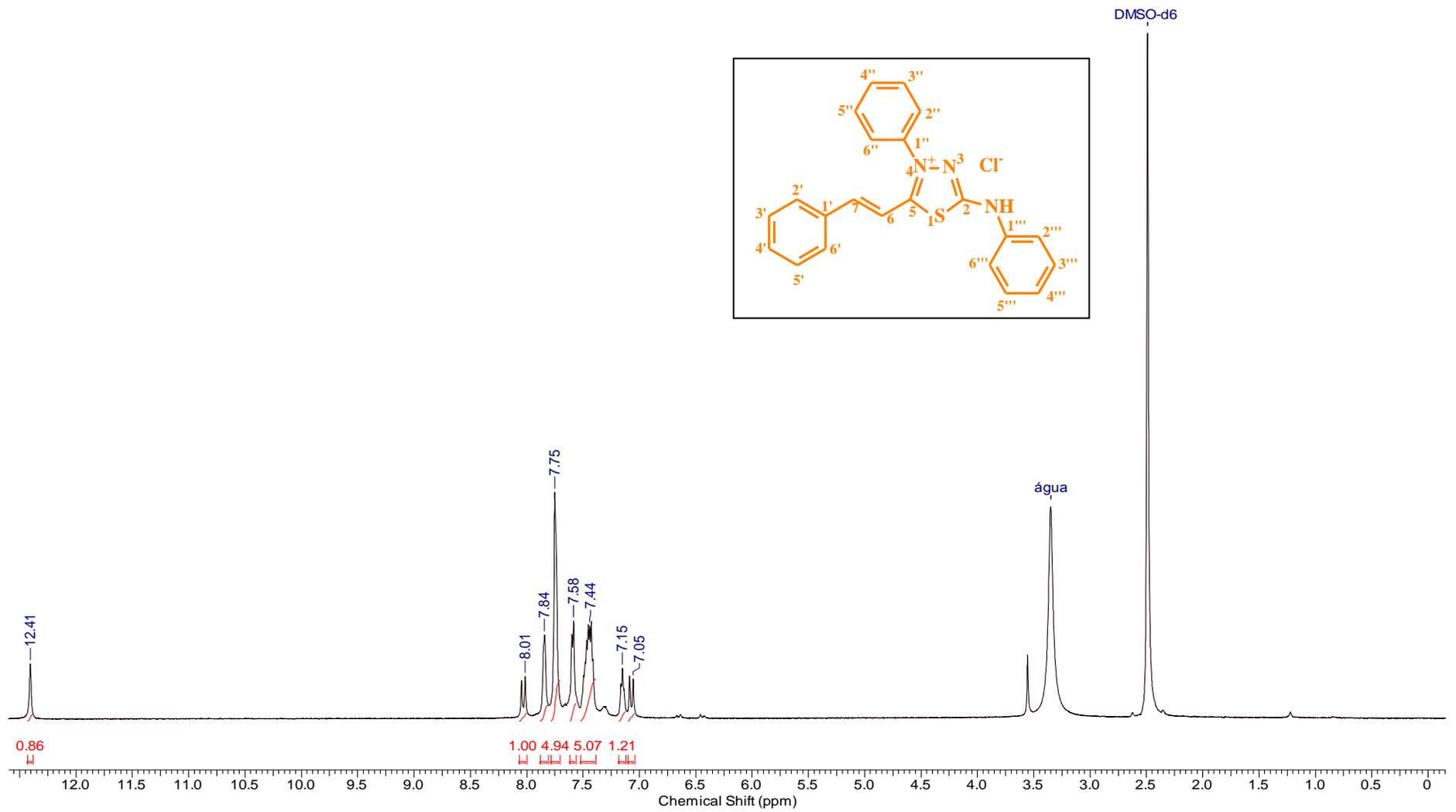
7.27 Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ (DEPTQ) da 1-fenil-4-(*p*-nitro-fenil)-tiossemicarbazida (12) obtido em acetona- $d_6$



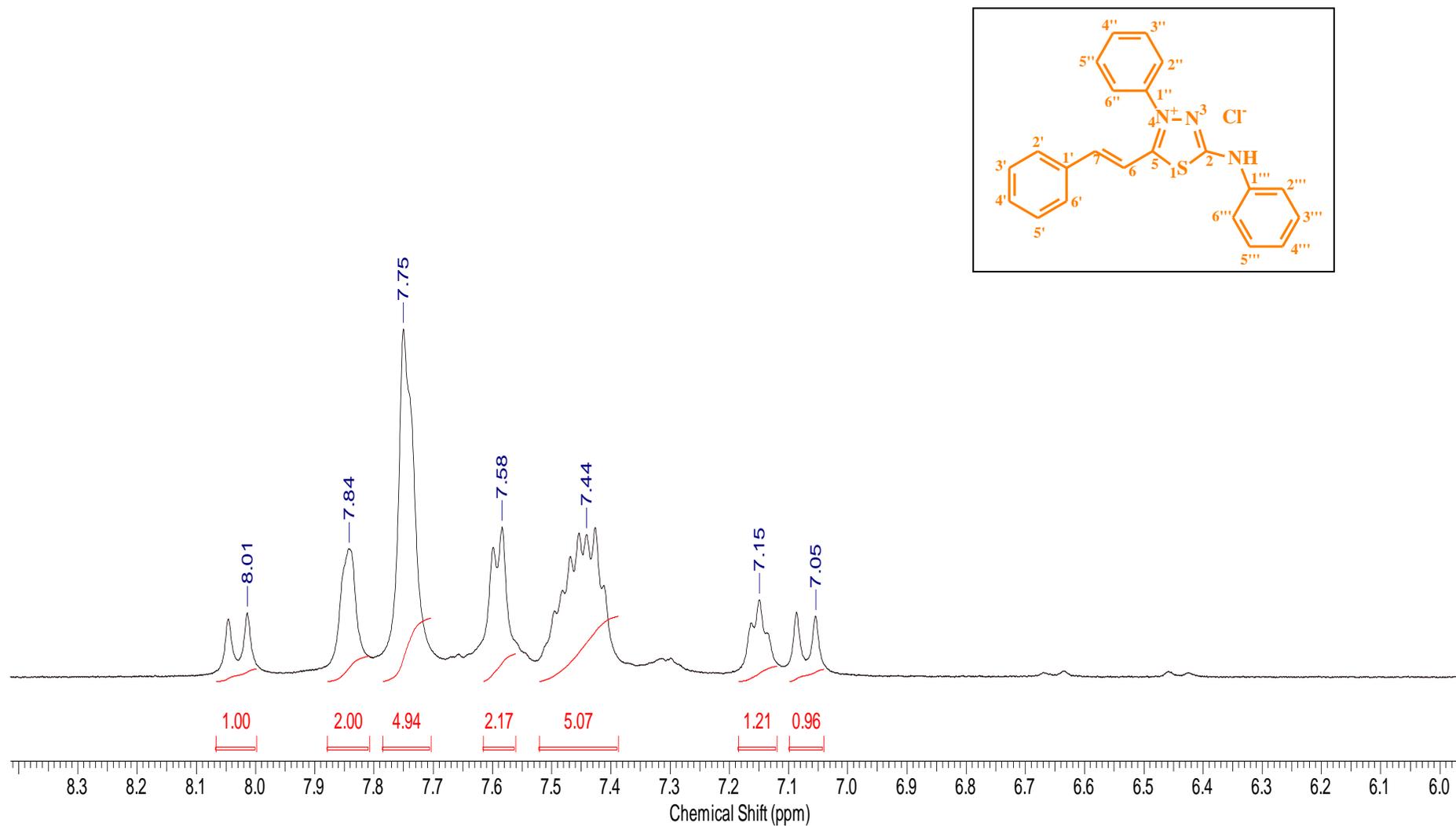
7.28 Espectro de IV do Cloreto de 4-fenil-5-estiril-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (16) obtido em pastilha de KBr



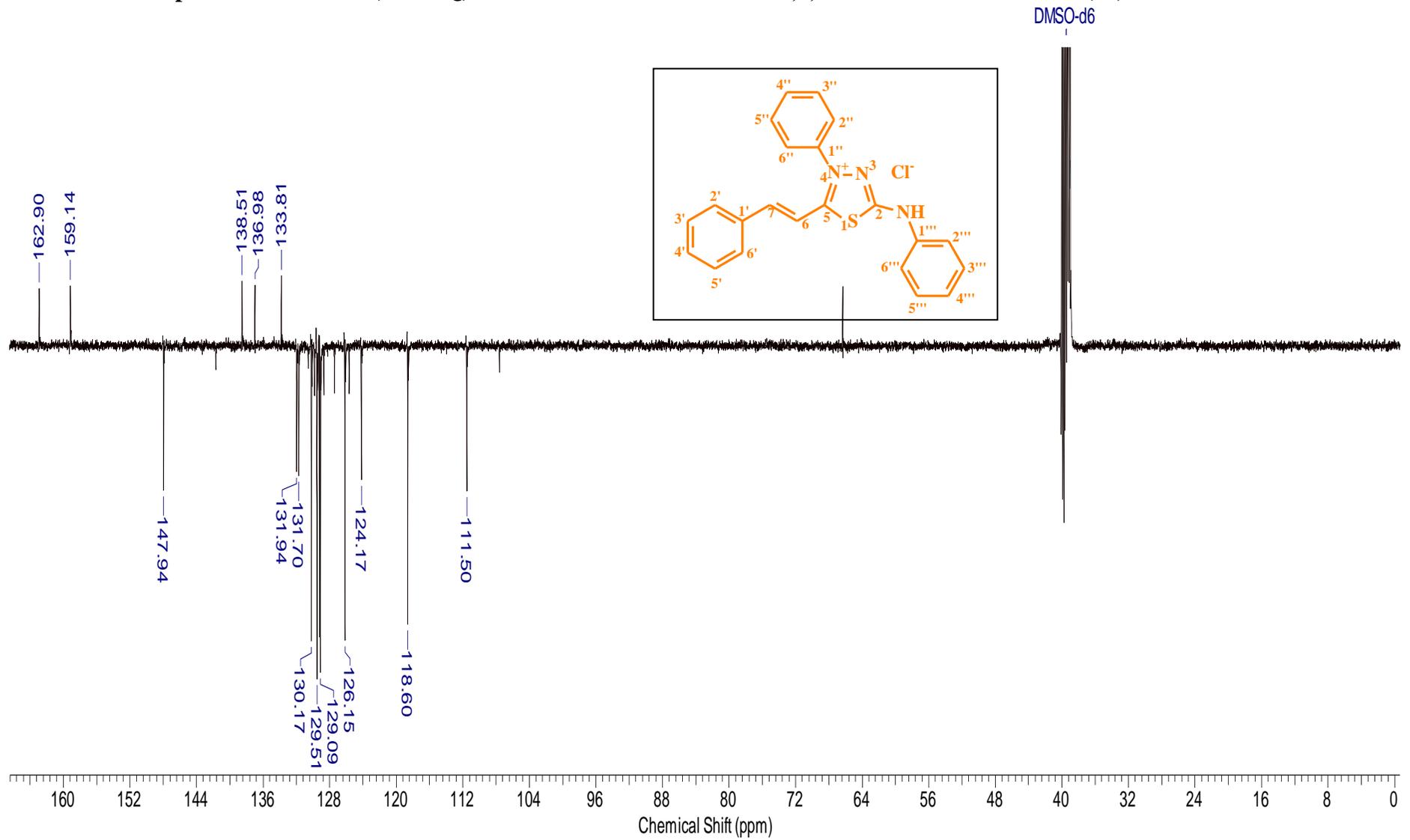
7.29 Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do Cloreto de 4-fenil-5-estiril-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (16) obtido em  $\text{DMSO-}d_6$



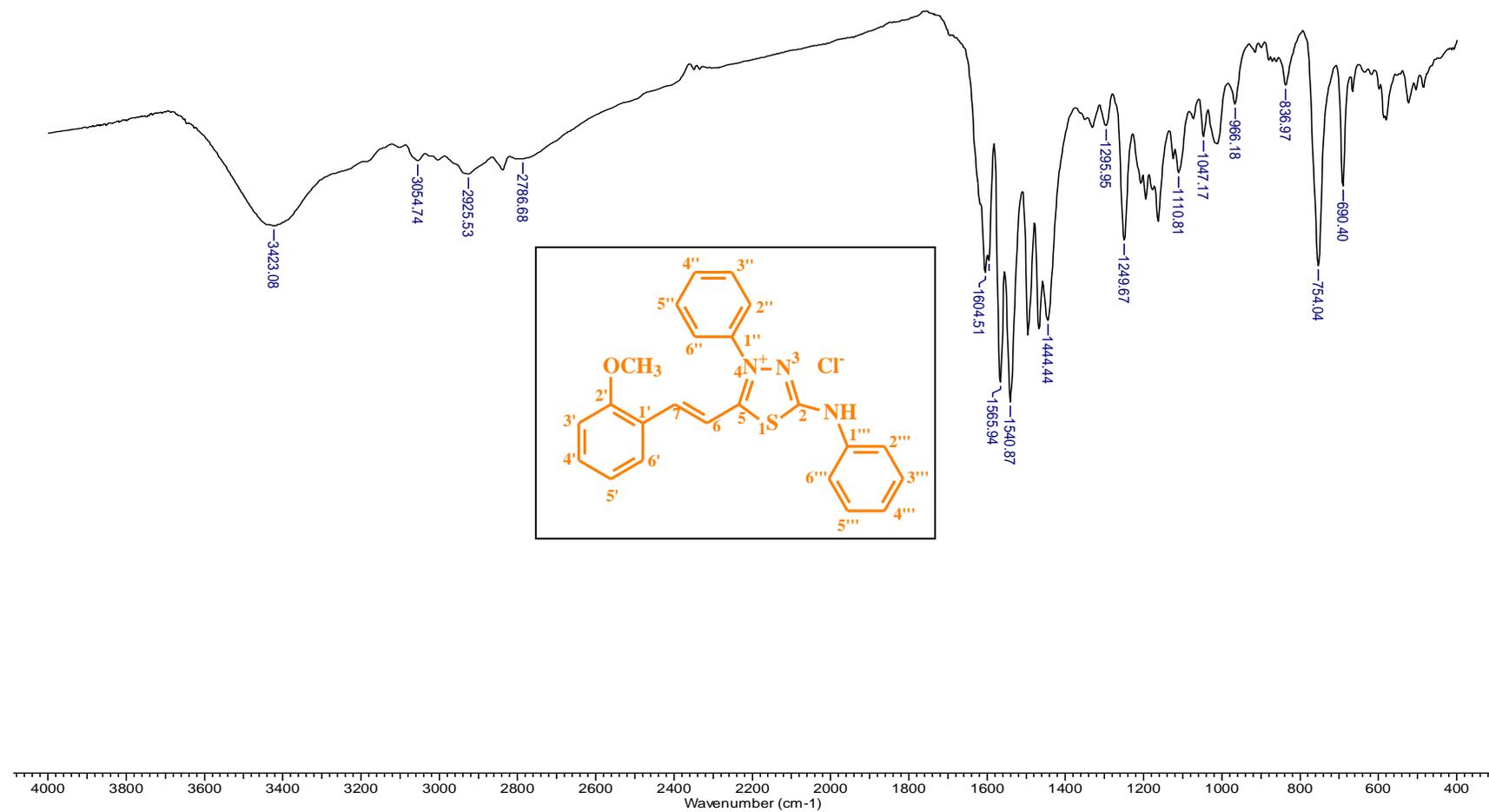
7.30 Expansão do espectro de RMN  $^1\text{H}$  do Cloreto de 4-fenil-5-estiril-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (16) obtido em  $\text{DMSO-}d_6$



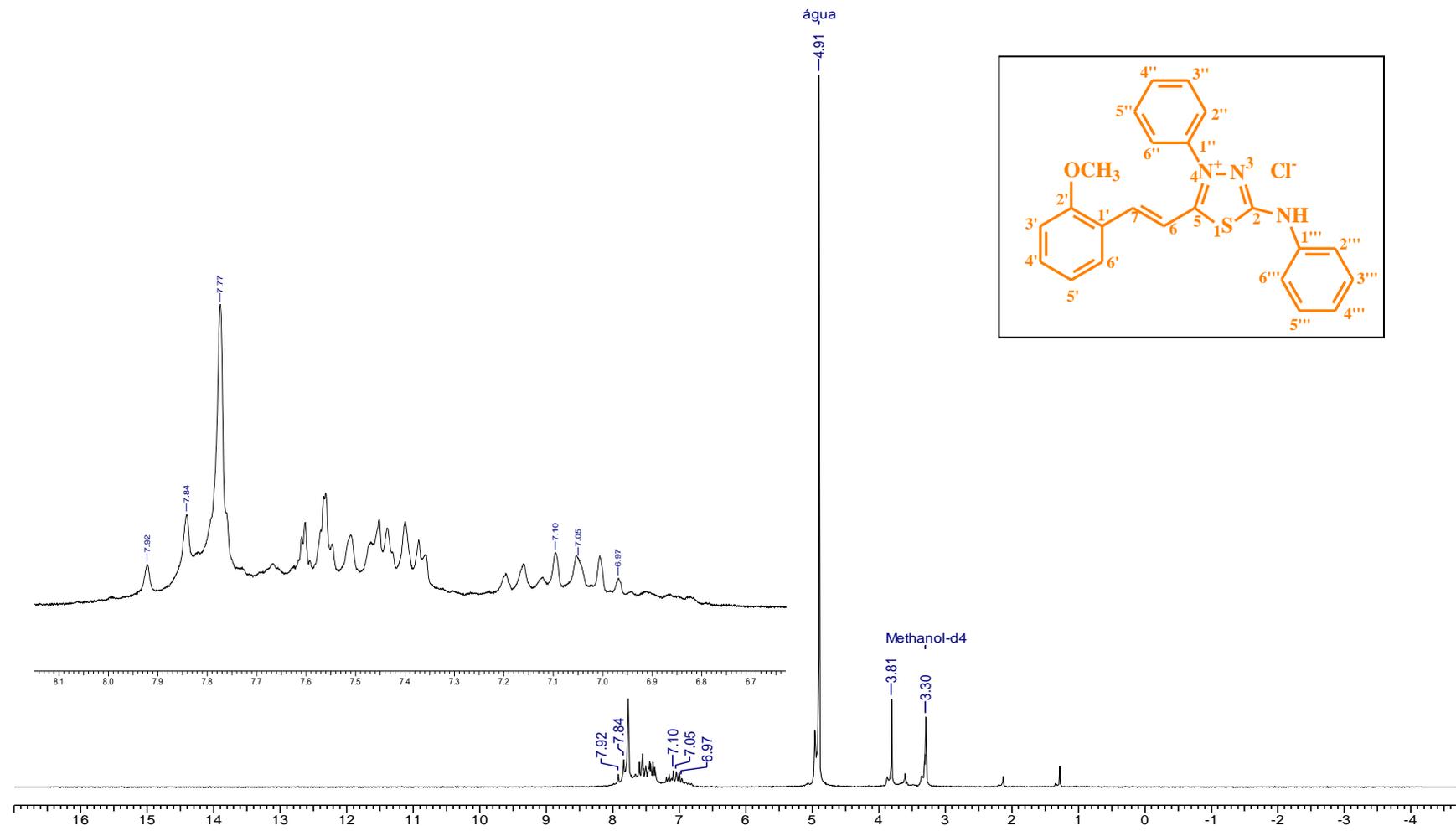
7.31

Espectro de RMN  $C^{13}$ (DEPTQ) do Cloreto de 4-fenil-5-estiril-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (16) obtido em DMSO- $d_6$ 

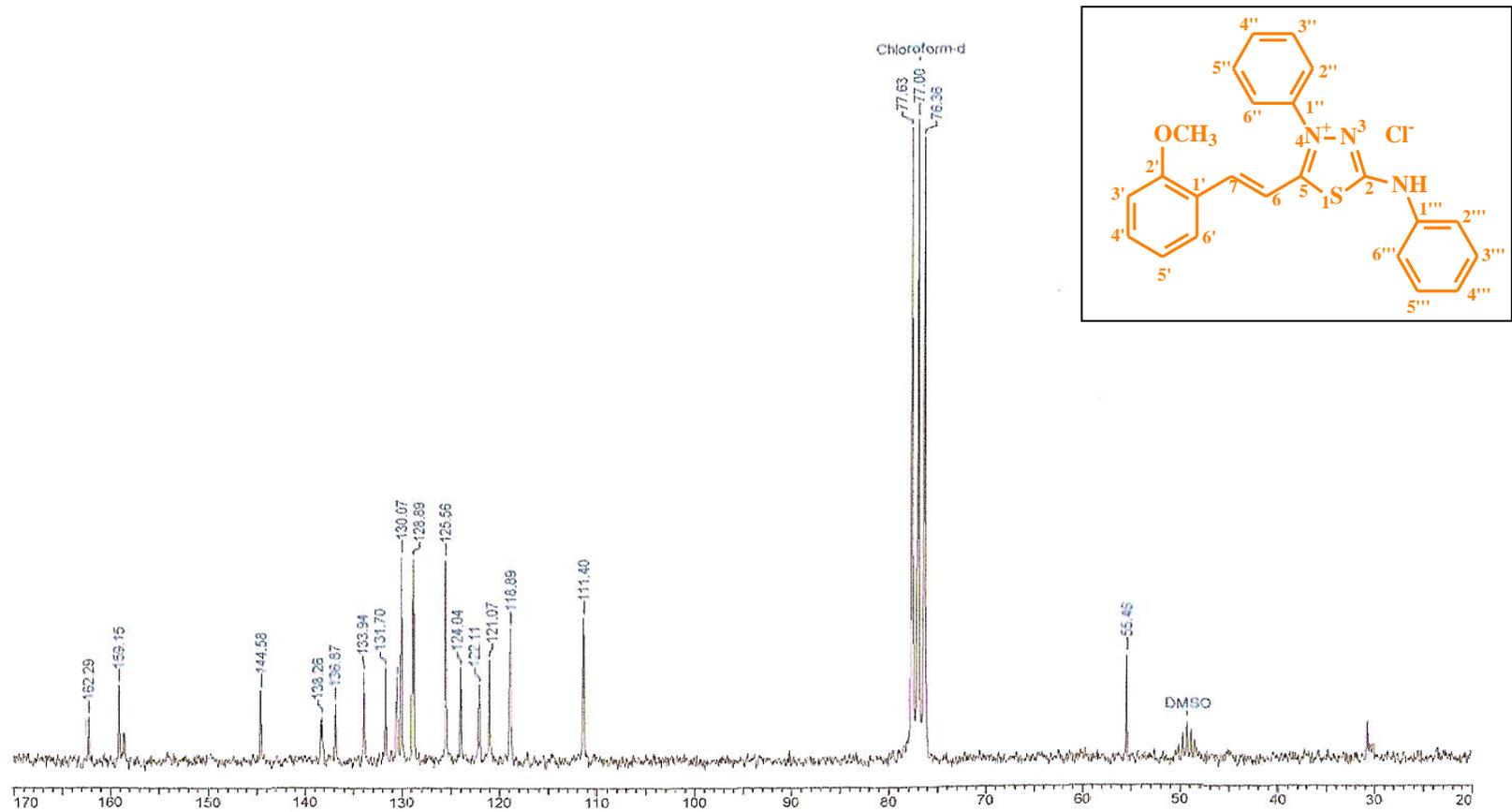
7.32 Espectro de IV do cloreto de 4-fenil-5-(2'-metoxi-estiril)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (17)



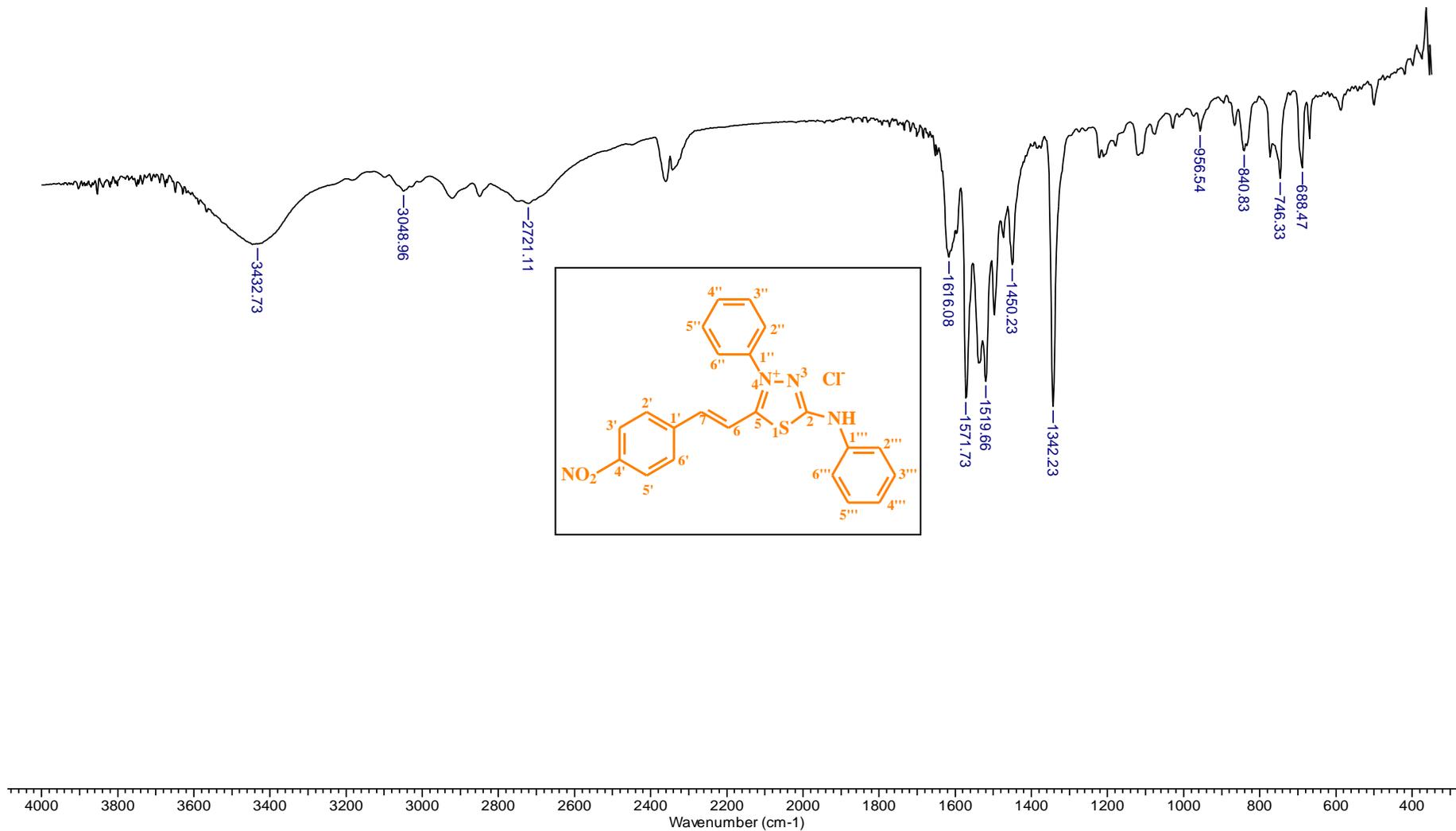
7.33 Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do cloreto de 4-fenil-5-(2'-metoxi-estiril)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (17)



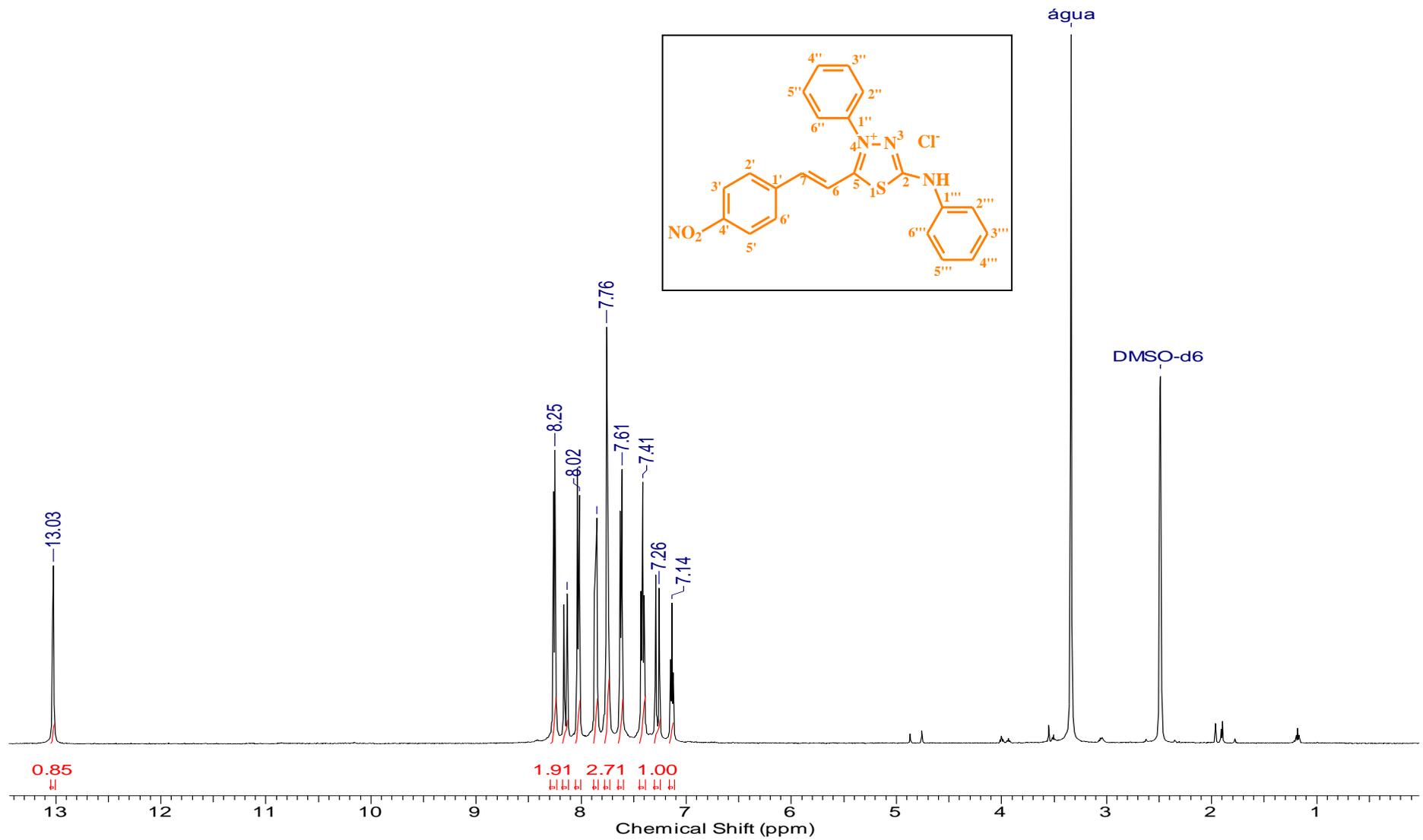
7.34 Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do cloreto de 4-fenil-5-(2'-metoxi-estiril)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (17)



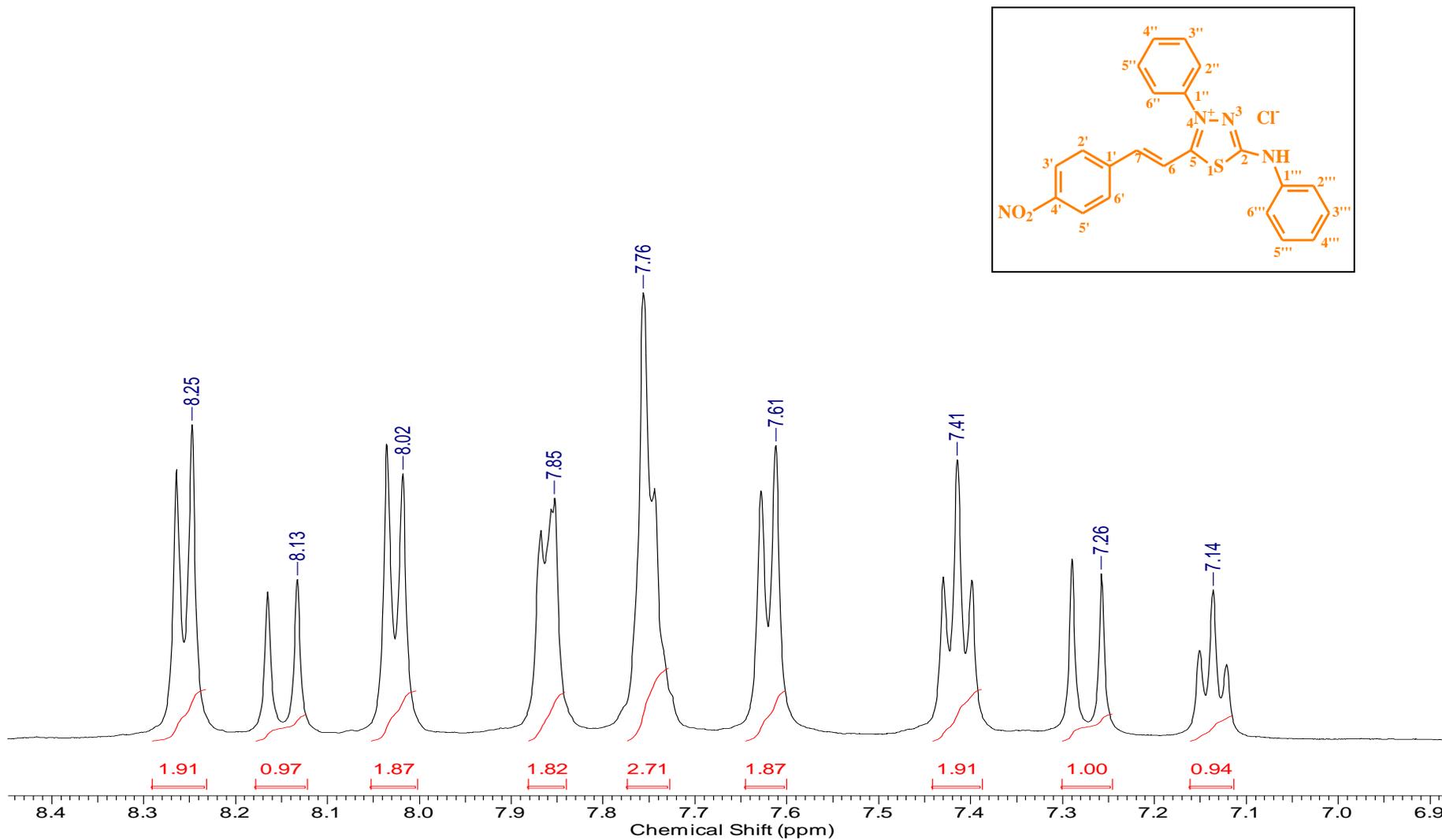
7.35 Espectro de IV do Cloreto de 4-fenil-5-(4'-nitro-esteril)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (18) obtido em pastilha de KBr



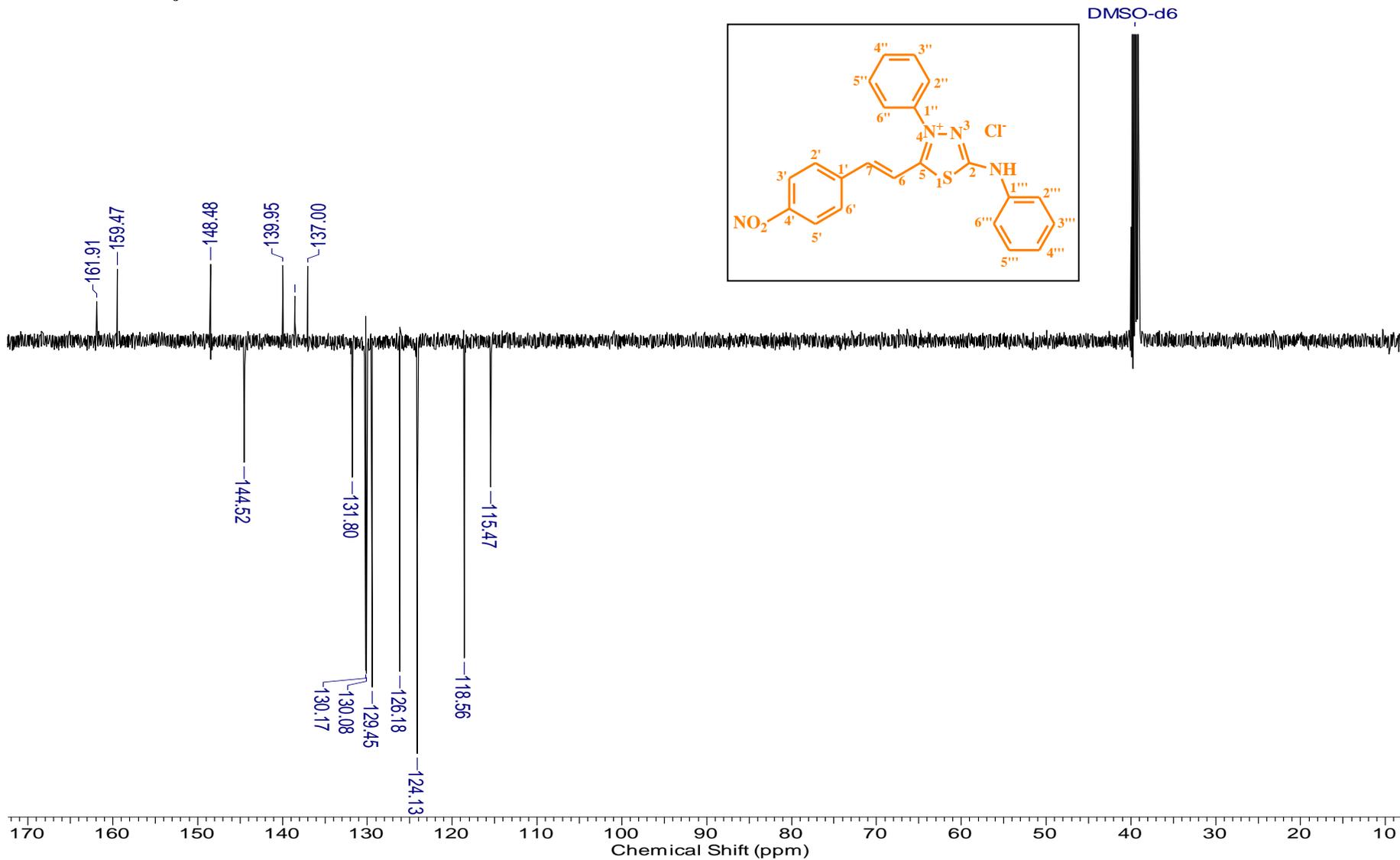
7.36 Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do Cloreto de 4-fenil-5-(4'-nitro-esteril)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (18) obtido em  $\text{DMSO-}d_6$



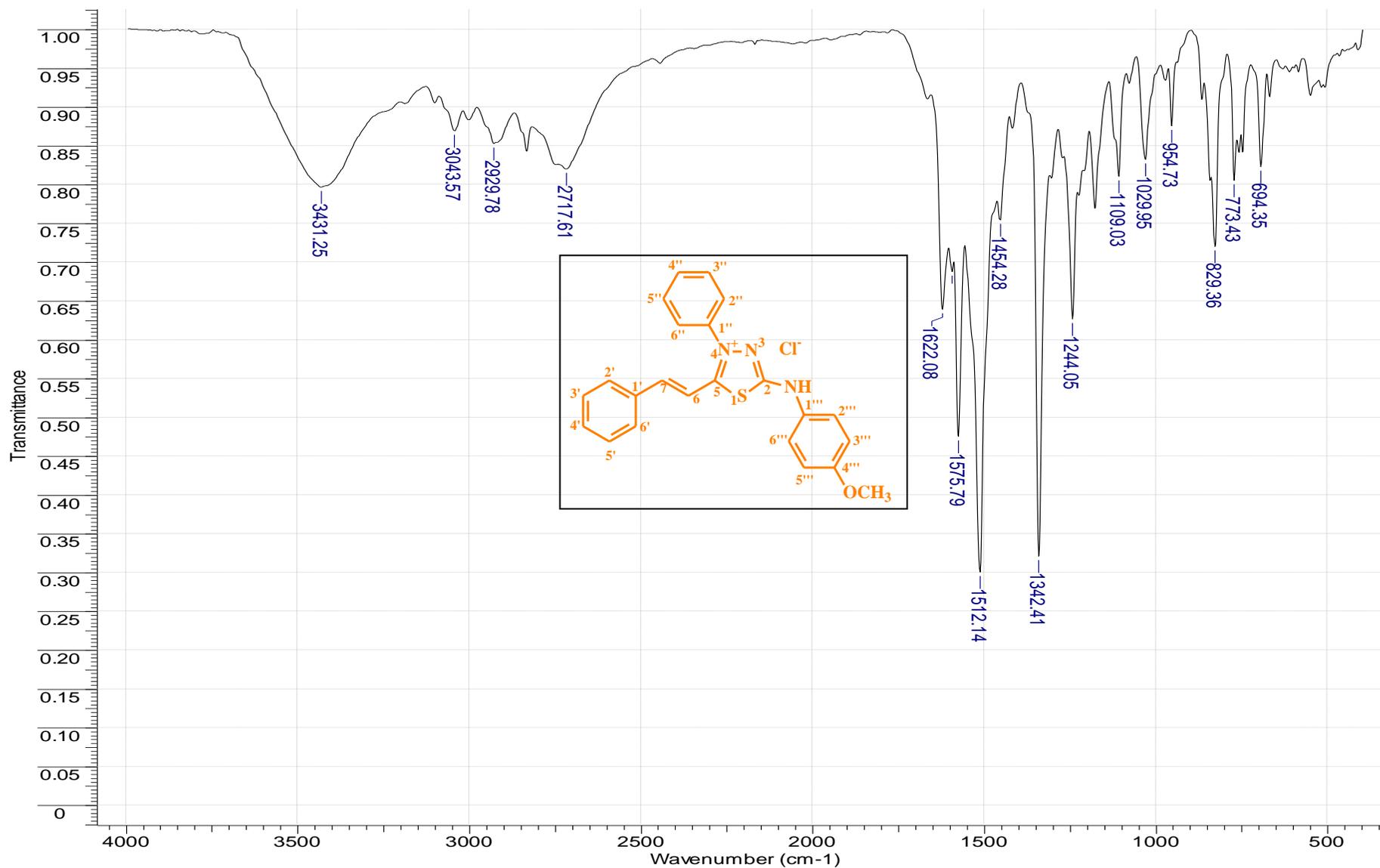
7.37 Expansão do espectro de RMN  $^1\text{H}$  do Cloreto de 4-fenil-5-(4'-nitro-esteril)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (18) obtido em  $\text{DMSO-}d_6$



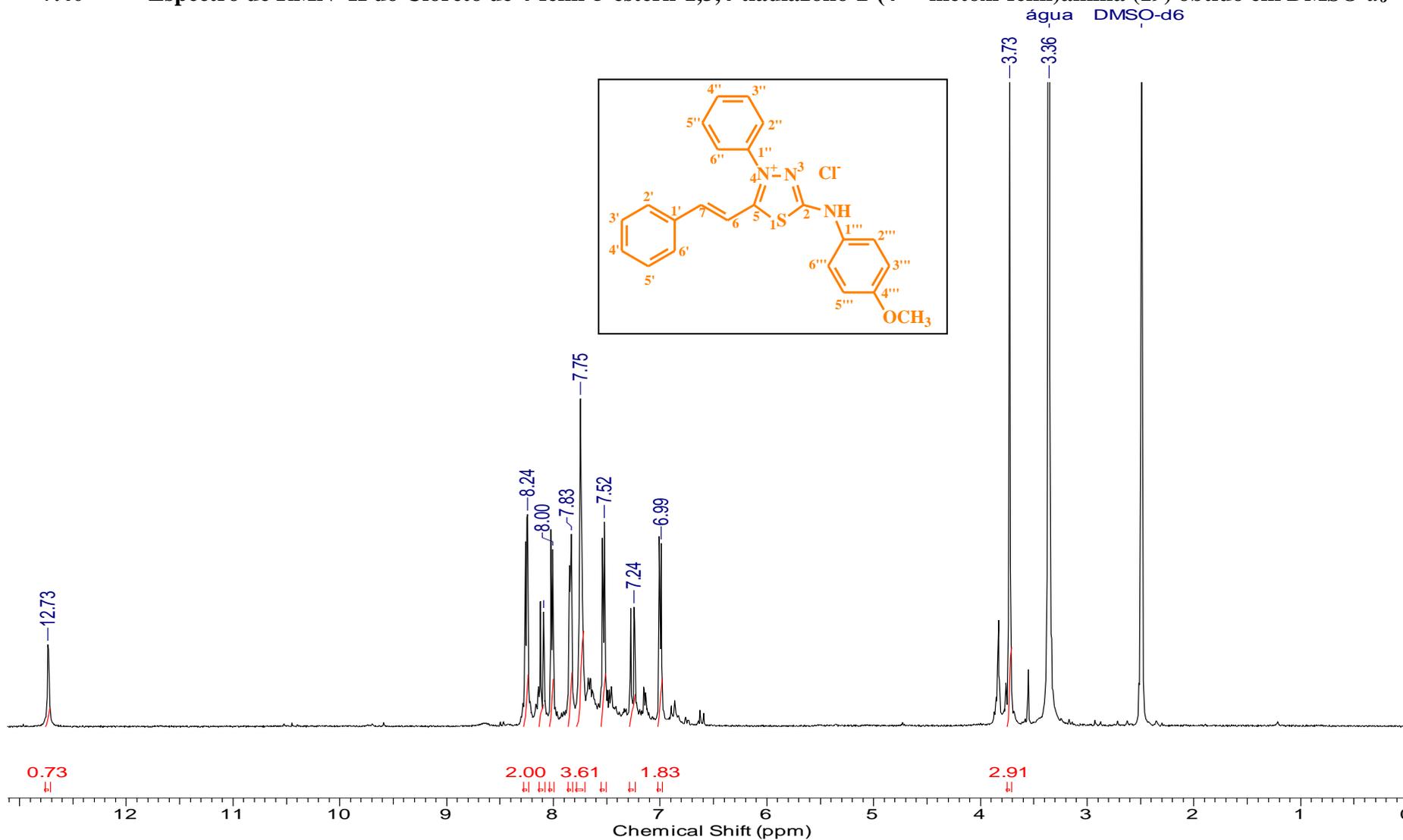
7.38 Espectro de RMN C<sup>13</sup>(DEPTQ) do Cloreto de 4-fenil-5-(4'-nitro-esteril)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (18) obtido em DMSO-d<sub>6</sub>



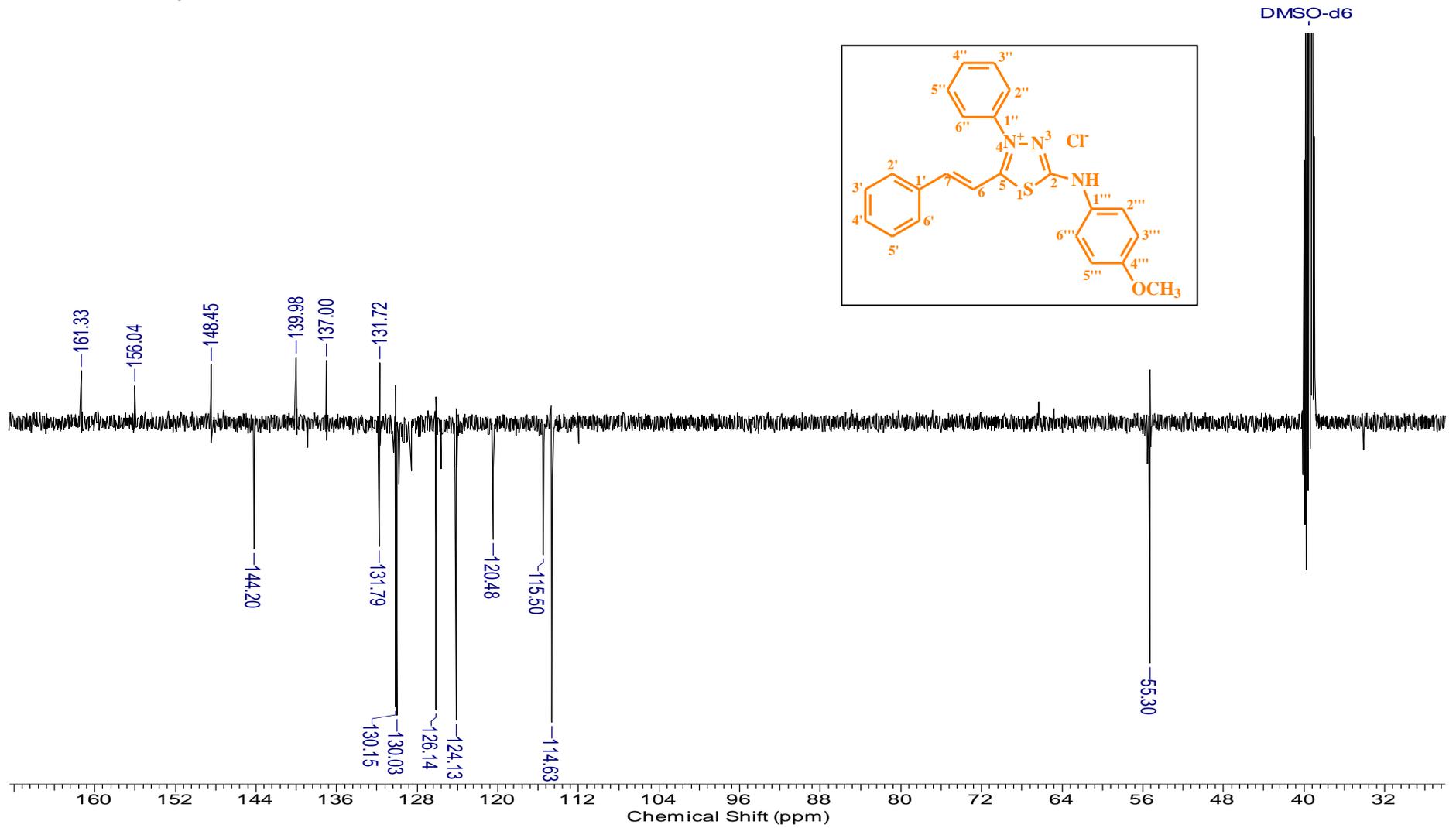
7.39 Espectro de IV do Cloreto de 4-fenil-5-esteril-1,3,4-tiadiazólio-2-(4'''-metoxi-fenil)amina (19) obtido em pastilha de KBr



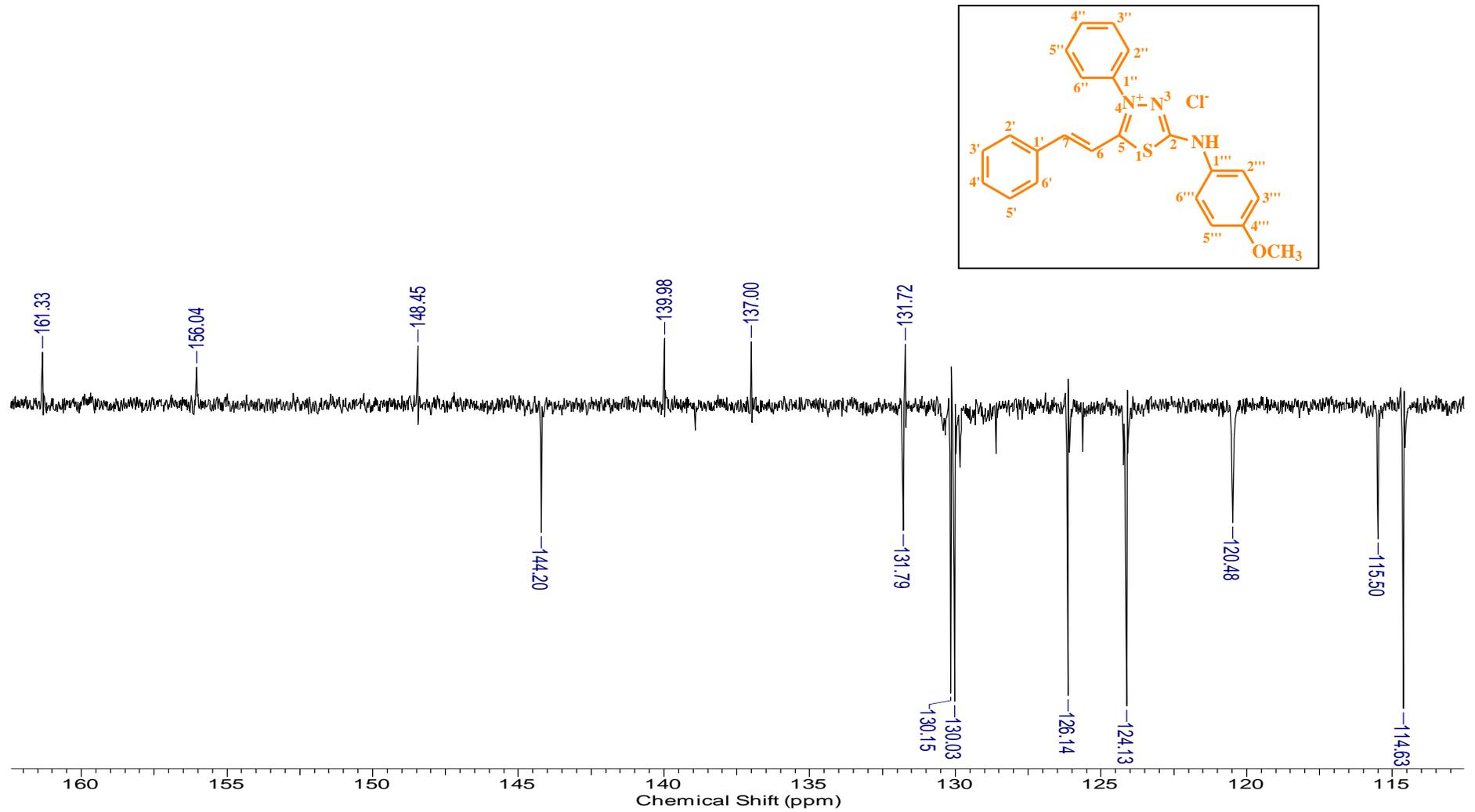
7.40 Espectro de RMN <sup>1</sup>H do Cloreto de 4-fenil-5-esteril-1,3,4-tiadiazólio-2-(4''''-metoxi-fenil)amina (19) obtido em DMSO-d<sub>6</sub>



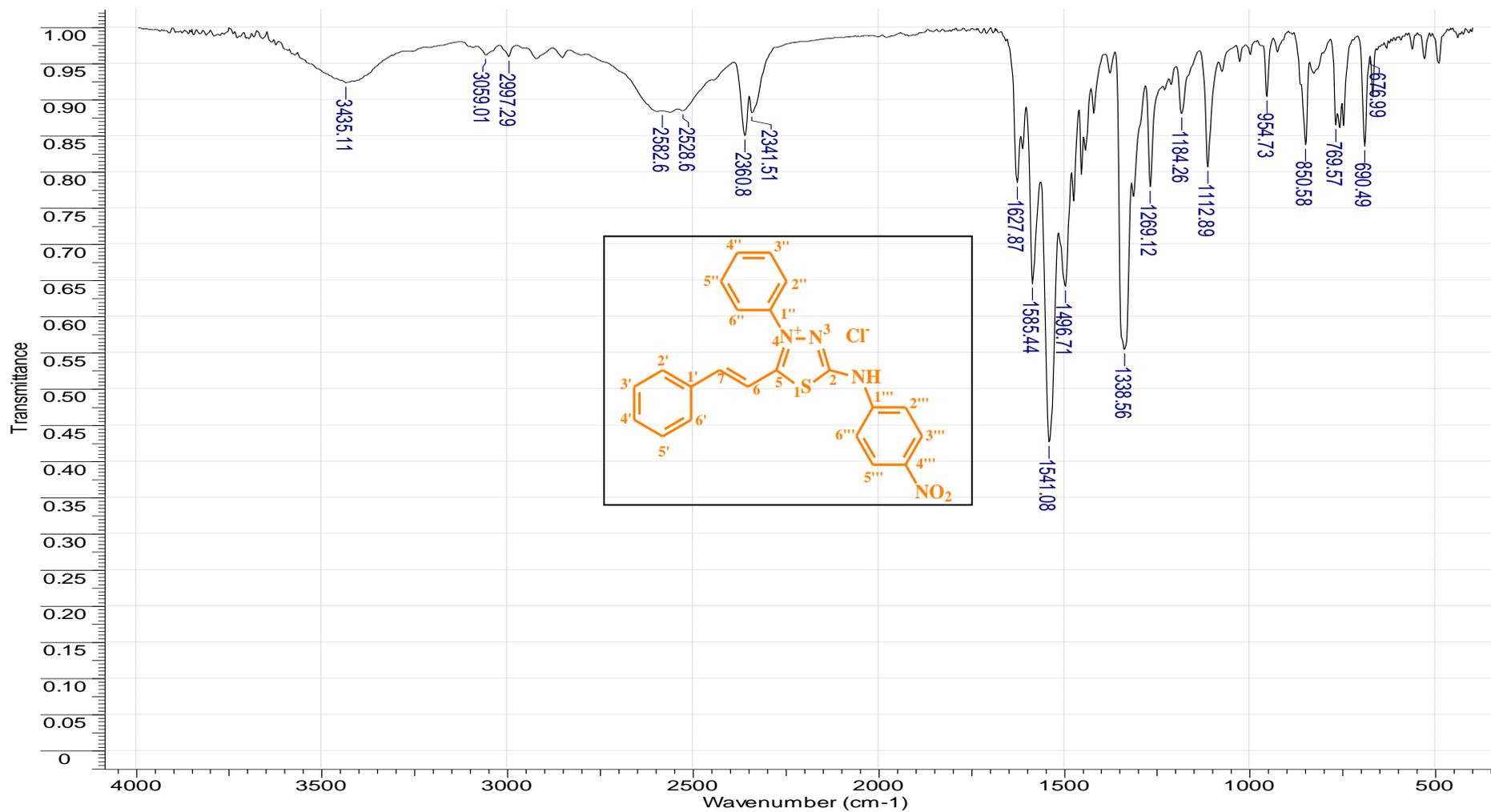
7.41 Espectro de RMN C<sup>13</sup>(DEPTQ) do Cloreto de 4-fenil-5-esteril-1,3,4-tiadiazólio-2-(4'''-metoxi-fenil)amina (19) obtido em DMSO-d<sub>6</sub>



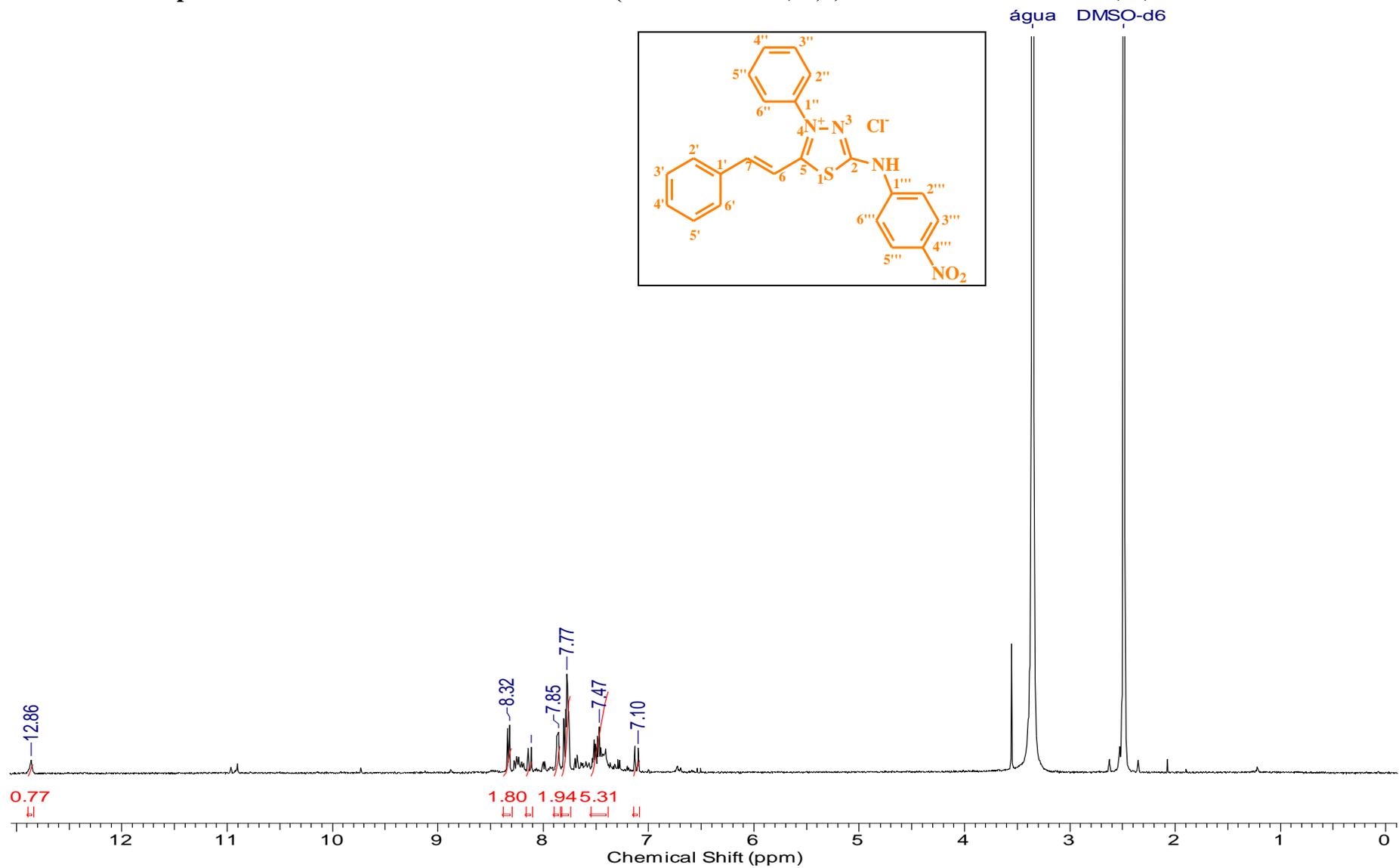
7.42 Expansão do espectro de RMN C<sup>13</sup>(DEPTQ) do Cloreto de 4-fenil-5-esteril-1,3,4-tiadiazólio-2-(4'''-metoxi-fenil)amina (19) obtido em DMSO-d<sub>6</sub>



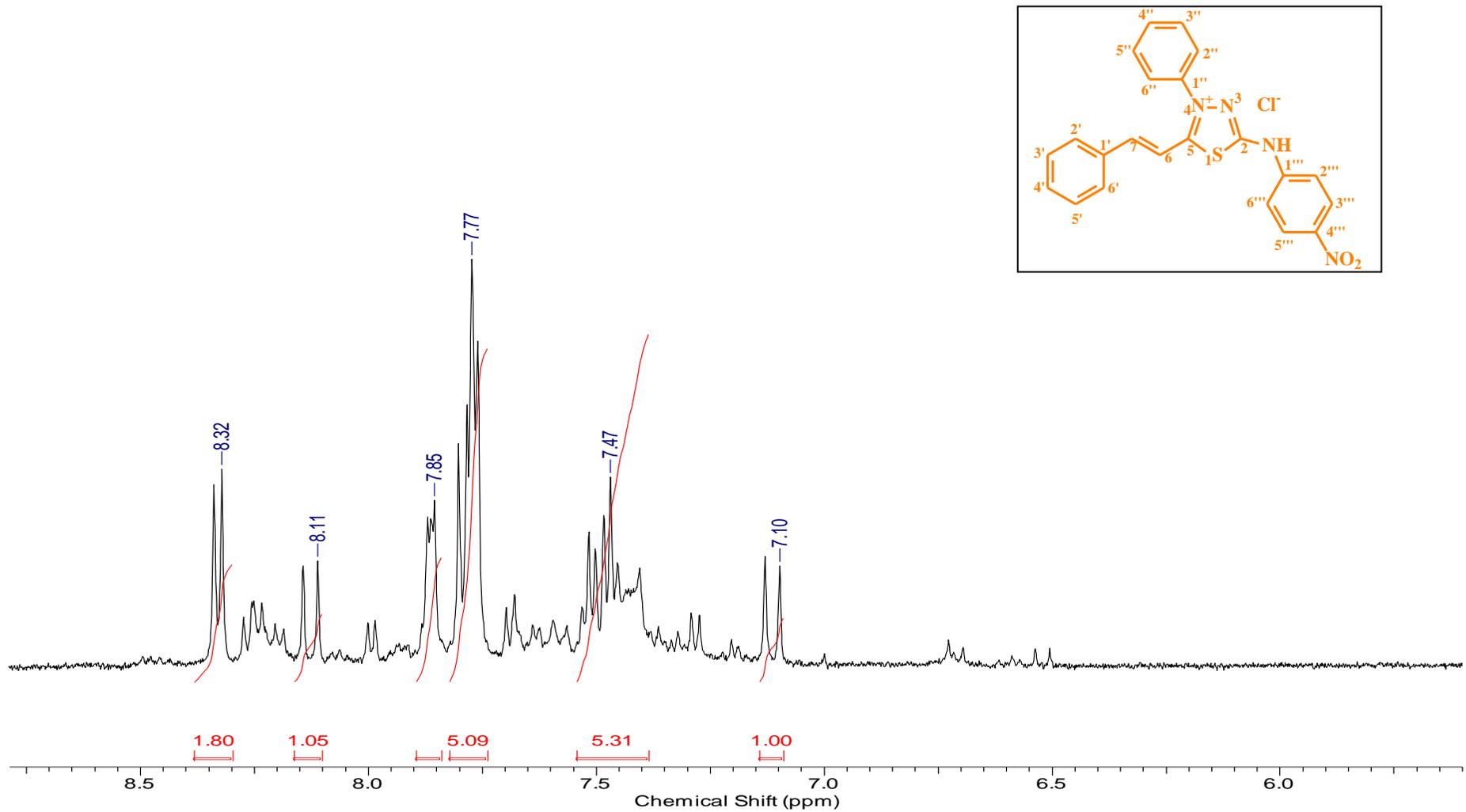
7.43 Espectro de IV do Cloreto de 4-fenil-5-(4'''-nitro-esteril)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (20) obtido em pastilha de KBr



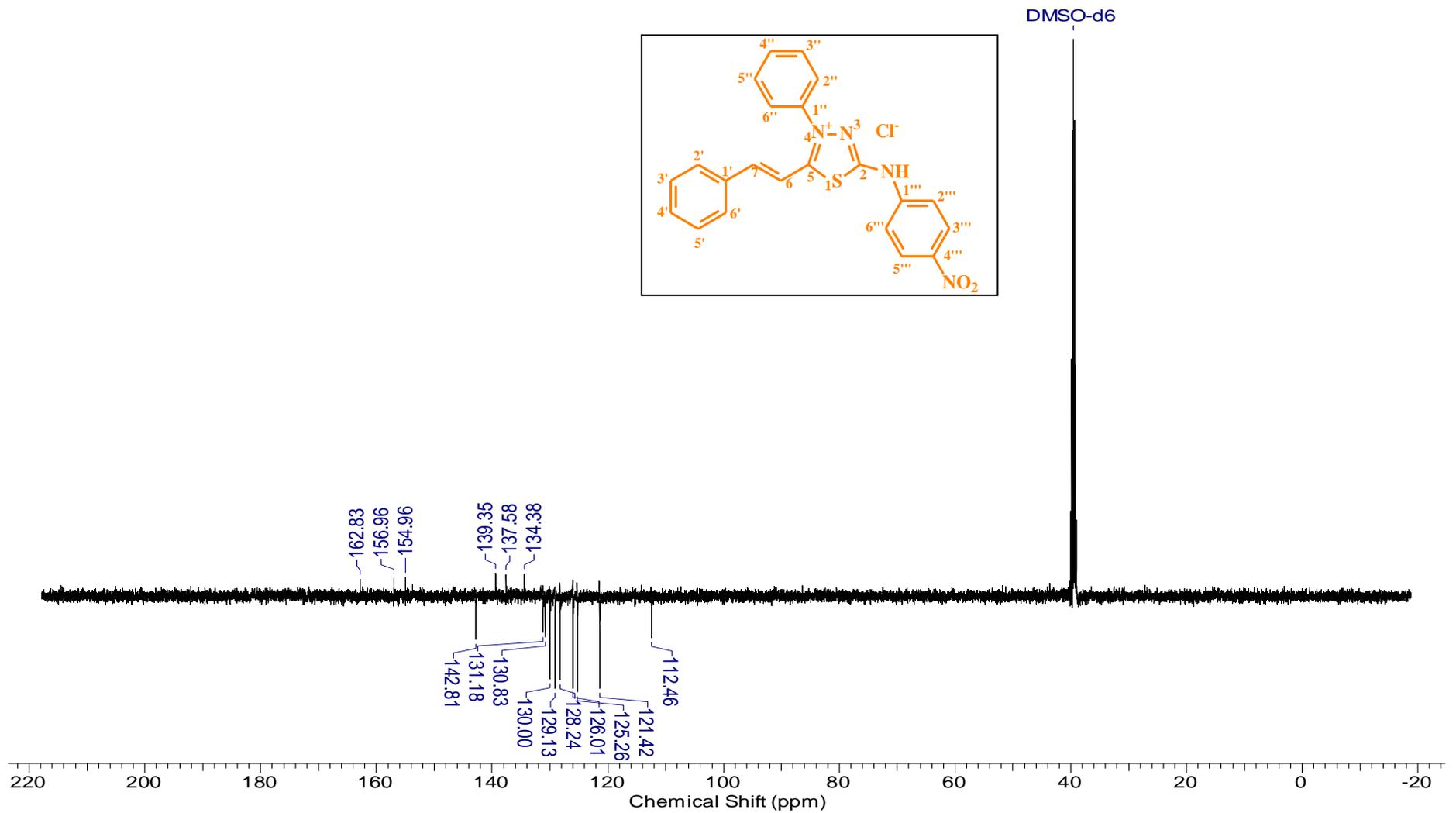
7.44 Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do Cloreto de 4-fenil-5-(4''''-nitro-esteril)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (20) obtido em DMSO- $d_6$



7.45 Expansão do espectro de RMN  $^1\text{H}$  do Cloreto de 4-fenil-5-(4'''-nitro-esteril)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (20) obtido em  $\text{DMSO-}d_6$



7.46 Espectro de RMN  $C^{13}$ (DEPTQ) do Cloreto de 4-fenil-5-(4'''-nitro-esteril)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (20) obtido em  $DMSO-d_6$



7.47 Expansão do espectro de RMN  $C^{13}$ (DEPTQ) do Cloreto de 4-fenil-5-(4''''-nitro-esteril)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (20) obtido em  $DMSO-d_6$

