



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

TESE

SÍNTESE E AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE ANTICORROSIVA DE
TIOSSEMICARBAZONAS, CHALCONAS-TIOSSEMICARBAZONAS E 1-
TIOCARBAMOIL-4,5-DIIDRO-1*H* -PIRAZÓIS

CARLA MARINS GOULART

ORIENTADORA: AUREA ECHEVARRIA

2015



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

SÍNTESE E AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE ANTICORROSIVA DE
TIOSSEMICARBAZONAS, CHALCONAS-TIOSSEMICARBAZONAS E 1-
TIOCARBAMOIL-4,5-DIIDRO-1H -PIRAZÓIS

CARLA MARINS GOULART

Sob orientação da Professora

Dra. Aurea Echevarria Aznar Neves Lima

Tese submetida como requisito parcial
para obtenção do grau de **Doutor em**
Ciências, no curso de Pós-Graduação
em Química, Área de Concentração
Síntese Orgânica

Seropédica, RJ

Março de 2015

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

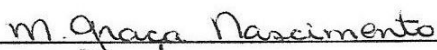
CARLA MARINS GOULART

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Ciências, na área de concentração de Química Orgânica.

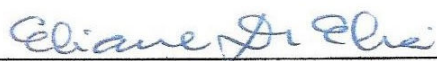
TESE APROVADA EM 30/03/2015



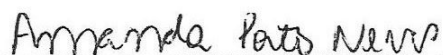
Prof. Dra. Aurea Echevarria (ICE-DEQUIM-UFRRJ)
(Orientadora e Presidente)



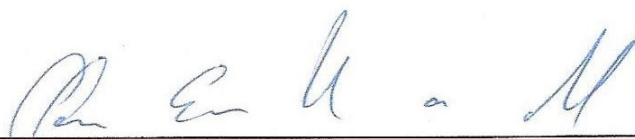
Prof. Dra. Maria da Graça Nascimento (Departamento de Química-UFSC)



Prof. Dra. Eliane D' Elia (IQ-UFRJ)



Prof. Dra. Amanda Porto Neves (ICE-DEQUIM-UFRRJ)



Prof. Dr. Cláudio Eduardo Rodrigues dos Santos (ICE-DEQUIM-UFRRJ)

**À minha querida família:
meus pais, Divaldo e Simone,
e meus irmãos, Jhonatan e
Luã, pelo incentivo e apoio.**

AGRADECIMENTOS

À Deus, por me guiar em todos os momentos, me mostrando o caminho certo a ser percorrido. Sua presença é fundamental em minha vida.

À minha família, que sempre esteve ao meu lado, me dando atenção e incentivo.

À Professora Aurea Echevarria, pela orientação, paciência, amizade e confiança dedicadas.

Ao meu namorado Luiz Felipe, por estar ao meu lado em todos os momentos, me ajudando a superar as dificuldades e comemorando comigo todas as vitórias.

Aos meus amigos Luíza, Wellington e Danilo, pela amizade e carinho, e por terem me incentivado e apoiado durante toda minha jornada na pós.

Aos colegas Camilla, André, Mariana e Cristiane, pela paciência, companheirismo e auxílio no laboratório e, aos demais colegas do NUSQUIMED que contribuíram para construção deste trabalho.

Aos professores do PPGQ-UFRRJ pela efetiva contribuição na minha formação.

Aos professores da UFRN, Maria Aparecida Medeiros Maciel, Carlos Alberto Martinez Huitle e Maria Gorette Cavalcante, pela disponibilização dos laboratórios, e pelo auxílio durante os ensaios de avaliação da atividade anticorrosiva das tiossemicarbazonas.

Aos colegas Danyelle, Ciro e Cássia, da UFRN, pela hospitalidade e pelo auxílio.

Ao professor Heber, ao técnico José Carlos, e aos colegas Daniele e Wagner do Laboratório de Química da Madeira (IF-UFRRJ) pela disponibilização do laboratório e auxílio na obtenção dos espectros de Infravermelho.

À coordenação do PPGQ e a todos os funcionários pelas inúmeras colaborações.

À UFRRJ, pela oportunidade e qualidade de ensino.

À CAPES e à PETROBRAS, pelo auxílio nesta Tese.

À banca examinadora, por aceitar o convite.

À todos que contribuíram para a realização deste trabalho.

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Rendimentos e pontos de fusão das chalconas sintetizadas.	50
Tabela 2: Rendimentos e PF dos compostos obtidos da Série 3 (CTs).	53
Tabela 3: Relação entre substituintes e a classe de compostos formada.	56
Tabela 4: Rendimentos e PF dos 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1 <i>H</i> -pirazóis obtidos através das metodologias 1 e 2.	59
Tabela 5: Principais bandas de absorção nos espectros de IV das chalconas-tiossemicarbazonas.	61
Tabela 6: Principais sinais de absorção do espectro de IV dos 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1 <i>H</i> -pirazóis.	62
Tabela 7: Principais deslocamentos químicos de RMN de ¹ H (DMSO-d ₆ , ppm) das CTs.	67
Tabela 8: Principais deslocamentos químicos de RMN de ¹ H (DMSO-d ₆ , ppm) dos 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1 <i>H</i> -pirazóis.	68
Tabela 9: Principais deslocamentos químicos de RMN de ¹³ C-DEPTQ (DMSO-d ₆ , ppm) das chalconas-tiossemicarbazonas.	72
Tabela 10: Principais deslocamentos químicos de RMN de ¹³ C-DEPTQ (DMSO-d ₆ , ppm) dos 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1 <i>H</i> -pirazóis.	73
Tabela 11: Parâmetros eletroquímicos obtidos através de Polarização Potenciodinâmica para aço carbono AISI 1020 em solução 1,0 mol L ⁻¹ de HCl na ausência e na presença de diferentes concentrações do inibidor.	75
Tabela 12: Dados obtidos através de EIE para aço carbono AISI 1020 em solução 1,0 mol L ⁻¹ de HCl na ausência e na presença de diferentes concentrações do inibidor.	76
Tabela 13: Parâmetros eletroquímicos obtidos através da RPL para as CTs (X = H).	83
Tabela 14: Dados de Impedância Eletroquímica obtidos para as CTs (X = H).	87
Tabela 15: Parâmetros eletroquímicos obtidos via RPL para as CTs (X = CH ₃ ou C ₆ H ₅).	93
Tabela 16: Dados de Impedância Eletroquímica obtidos para as CTs (X = CH ₃ ou C ₆ H ₅).	98
Tabela 17: Parâmetros eletroquímicos obtidos via RPL para os TPs avaliados.	103
Tabela 18: Dados de EIE para aço carbono AISI 1020 na ausência e na presença de TPs.	106
Tabela 19: Parâmetros termodinâmicos obtidos para adsorção dos inibidores na superfície de aço carbono AISI 1020 em solução 1 mol L ⁻¹ de HCl.	111

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Exemplo de um processo de corrosão química (adaptado de MOURA, 2009).	3
Figura 2: Mecanismo eletroquímico da corrosão em diferentes meios (adaptado de MOURA, 2009).	3
Figura 3: Exemplos de inibidores de corrosão utilizados na indústria.	6
Figura 4: Placa de aço carbono: a) na ausência dos inibidores b) na presença do composto 4 e c) na presença do composto 5 (YADAV et al, 2015).	7
Figura 5: Exemplos de inibidores de corrosão utilizados ou avaliados em meio ácido.	8
Figura 6: Inibidores de corrosão avaliados meio salino (12) e em água de solo (13 e 14). ..	9
Figura 7: Sistema típico para ensaios eletroquímicos de atividade anticorrosiva. O eletrodo de trabalho é composto pelo metal que será analisado.	10
Figura 8: Diagrama de Tafel.	11
Figura 9: Estrutura geral das tiossemicarbazonas ($R_1-R_5 = H$, alquila ou arila).	12
Figura 10: Análise de retró síntese para a obtenção de tiossemicarbazonas (TENÓRIO et al., 2005).	13
Figura 11: Estrutura química da tiossemicarbazona 15.	14
Figura 13: Exemplos de tiossemicarbazonas com atividade citotóxica (Xie et al., 2014). ..	15
Figura 14: Exemplos de tiossemicarbazida e tiossemicarbazonas com atividade anticorrosiva.	16
Figura 15: Estrutura geral das chalconas.	17
Figura 16: Exemplos dos principais derivados das chalconas.	18
Figura 17: Estrutura geral das tiossemicarbazidas ($R_1-R_5 = H$, alquila ou arila).	18
Figura 18: Estrutura geral das chalconas-tiossemicarbazonas ($R_1-R_3 = H$, alquila ou arila).	19
Figura 19: Estruturas das chalconas-tiossemicarbazonas sintetizadas por Zhang e colaboradores (2011).	19
Figura 20: Estrutura proposta para o complexo formado entre CTs e rutênio (II) (ANITHA et al., 2013).	20
Figura 21: Estrutura geral dos 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1 <i>H</i> -pirazóis (R_1 e $R_2 = H$, alquila ou arila).	20
Figura 22: Reação para a síntese de 1-tiocarbamoil-3,5-diaril-4,5-diidro-1 <i>H</i> -pirazóis (BILGIN et al., 1993).	21

Figura 23: Reação de síntese de 1-tiocarbamoil-3,5-diaril-4,5-diidro-1 <i>H</i> -pirazóis (PALASKA et al., 2009).	21
Figura 24: Reação de síntese de 1-tiocarbamoil-3,5-diaril-4,5-diidro-1 <i>H</i> -pirazóis via irradiação por ultrassom (Pizzuti et al., 2009).	22
Figura 25: Estrutura proposta para o complexo formado entre TPs e níquel (II) (ALI et al., 2012).	22
Figura 26: Retrossíntese para obtenção das chalconas (41-53), 4-fenil-3-tiossemicarbazida, chalconas-tiossemicarbazonas (54-79) e 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1 <i>H</i> -pirazóis (80-89).	49
Figura 27: Mecanismo proposto para obtenção de chalconas (SANTOS, 2008).	51
Figura 28: Mecanismo proposto para obtenção da 4-fenil-tiossemicarbazida (REIS, 2012).	52
Figura 29: Estruturas das chalconas-tiossemicarbazonas e dos 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1 <i>H</i> -pirazóis.	52
Figura 30: Mecanismo proposto para obtenção de chalconas-tiossemicarbazonas (TENÓRIO, 2005).	54
Figura 31: Etapa de ciclização para formação dos 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1 <i>H</i> -pirazóis.	55
Figura 32: Átomos envolvidos na ciclização das chalconas-tiossemicarbazonas.	56
Figura 33: Efeitos eletrônicos presentes na estrutura das chalconas-tiossemicarbazona: a) efeito de ressonância promovida por grupos retiradores de elétrons e b) efeito de ressonância promovida por grupos doadores de elétrons.	57
Figura 34: Ressonância promovida pela presença do grupo fenila em N-3.	58
Figura 35: Espectro de Infravermelho da CT 62.	60
Figura 36: Espectro de Infravermelho do TP 83.	60
Figura 37: Espectro de RMN de ¹ H da CT 61.	63
Figura 38: Espectro de RMN de ¹ H da CT 76.	63
Figura 39: Estruturas de ressonância envolvendo o grupo NH hidrazínico: a) ressonância com o grupo azometino e b) ressonância com o grupo tiocarbamoíla.	64
Figura 40: Espectro de RMN de ¹ H do TP 83.	64
Figura 41: Efeitos envolvendo o grupo NHX: a) ressonância do grupo NH ₂ com a tiocarbamoíla, b) ligação de hidrogênio intramolecular e c) diferentes ambientes químicos para o hidrogênio do grupo NHPH.	65
Figura 42: Hidrogênios metilênicos e metínico presentes nos 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1 <i>H</i> -pirazóis.	66

Figura 43: Estruturas de ressonância envolvendo o efeito retirador de elétrons do grupo azometino.	69
Figura 44: Espectro de DEPTQ da CT 62.	69
Figura 45: Espectro de DEPTQ do TP 83.	70
Figura 46: Estruturas numeradas das chalconas-tiossemicarbazonas e 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1 <i>H</i> -pirazóis.	70
Figura 47: Constantes do acoplamento entre os átomos carbono-flúor observadas nos espectros de RMN de ¹³ C-DEPTQ.	72
Figura 48: Curvas de polarização potenciodinâmica da tiossemicarbazona 38.	74
Figura 49: Curvas de polarização potenciodinâmica da tiossemicarbazona 39.	75
Figura 50: Curvas de polarização potenciodinâmica da tiossemicarbazona 40.	75
Figura 51: Diagramas de Nyquist obtidos para a tiossemicarbazona 38.	77
Figura 52: Diagramas de Nyquist obtidos para a tiossemicarbazona 39.	77
Figura 53: Diagramas de Nyquist obtidos para a tiossemicarbazona 40.	78
Figura 54: Efeito de ressonância promovido por substituintes doadores de elétrons.	79
Figura 55: Grupo estirila presente na estrutura das chalconas-tiossemicarbazonas.	79
Figura 56: Curvas de polarização potenciodinâmica da chalcona-tiossemicarbazona 54.	80
Figura 57: Curvas de polarização potenciodinâmica da chalcona-tiossemicarbazona 55.	80
Figura 58: Curvas de polarização potenciodinâmica da chalcona-tiossemicarbazona 58.	81
Figura 59: Curvas de polarização potenciodinâmica da chalcona-tiossemicarbazona 59.	81
Figura 60: Curvas de polarização potenciodinâmica da chalcona-tiossemicarbazona 60.	81
Figura 61: Curvas de polarização potenciodinâmica da chalcona-tiossemicarbazona 61.	82
Figura 62: Curvas de polarização potenciodinâmica da chalcona-tiossemicarbazona 62.	82
Figura 63: Curvas de polarização potenciodinâmica da chalcona-tiossemicarbazona 63.	82
Figura 64: Diagramas de Nyquist obtidos para a chalcona-tiossemicarbazona 54.	84
Figura 65: Diagramas de Nyquist obtidos para a chalcona-tiossemicarbazona 55.	85
Figura 66: Diagramas de Nyquist obtidos para a chalcona-tiossemicarbazona 58.	85
Figura 67: Diagramas de Nyquist obtidos para a chalcona-tiossemicarbazona 59.	85
Figura 68: Diagramas de Nyquist obtidos para a chalcona-tiossemicarbazona 60.	86
Figura 69: Diagramas de Nyquist obtidos para a chalcona-tiossemicarbazona 61.	86
Figura 70: Diagramas de Nyquist obtidos para a chalcona-tiossemicarbazona 62.	86
Figura 71: Diagramas de Nyquist obtidos para a chalcona-tiossemicarbazona 63.	87

Figura 72: Efeito de ressonância promovido por substituintes doadores de elétrons na estrutura das CTs.	89
Figura 73: Efeito de ressonância promovido por substituintes retiradores de elétrons na estrutura das CTs.	89
Figura 74: Curvas de polarização potenciodinâmica da chalcona-tiossemicarbazona 67...	90
Figura 75: Curvas de polarização potenciodinâmica da chalcona-tiossemicarbazona 68...	90
Figura 76: Curvas de polarização potenciodinâmica da chalcona-tiossemicarbazona 69...	90
Figura 77: Curvas de polarização potenciodinâmica da chalcona-tiossemicarbazona 70...	91
Figura 78: Curvas de polarização potenciodinâmica da chalcona-tiossemicarbazona 75...	91
Figura 79: Curvas de polarização potenciodinâmica da chalcona-tiossemicarbazona 76...	91
Figura 80: Curvas de polarização potenciodinâmica da chalcona-tiossemicarbazona 77...	92
Figura 81: Curvas de polarização potenciodinâmica da chalcona-tiossemicarbazona 78...	92
Figura 82: Curvas de polarização potenciodinâmica da chalcona-tiossemicarbazona 79...	92
Figura 83: Diagramas de Nyquist obtidos para a chalcona-tiossemicarbazona 67.	95
Figura 84: Diagramas de Nyquist obtidos para a chalcona-tiossemicarbazona 68.	95
Figura 85: Diagramas de Nyquist obtidos para a chalcona-tiossemicarbazona 69.	95
Figura 86: Diagramas de Nyquist obtidos para a chalcona-tiossemicarbazona 70.	96
Figura 87: Diagramas de Nyquist obtidos para a chalcona-tiossemicarbazona 75.	96
Figura 88: Diagramas de Nyquist obtidos para a chalcona-tiossemicarbazona 76.	96
Figura 90: Diagramas de Nyquist obtidos para a chalcona-tiossemicarbazona 78.	97
Figura 91: Diagramas de Nyquist obtidos para a chalcona-tiossemicarbazona 79.	97
Figura 92: Comparação entre os percentuais de inibição obtidos via EIE e RPL para as CTs 54-63.	100
Figura 93: Curvas de polarização potenciodinâmica do 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1 <i>H</i> -pirazol 80.	101
Figura 94: Curvas de polarização potenciodinâmica do 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1 <i>H</i> -pirazol 81.	101
Figura 95: Curvas de polarização potenciodinâmica do 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1 <i>H</i> -pirazol 82.	101
Figura 96: Curvas de polarização potenciodinâmica do 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1 <i>H</i> -pirazol 84.	102
Figura 97: Curvas de polarização potenciodinâmica do 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1 <i>H</i> -pirazol 88.	102

Figura 98: Curvas de polarização potenciodinâmica do 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1 <i>H</i> -pirazol 89.....	102
Figura 99: Diagramas de Nyquist obtidos para o 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1 <i>H</i> -pirazol 80.	104
Figura 100: Diagramas de Nyquist obtidos para o 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1 <i>H</i> -pirazol 81.	104
Figura 101: Diagramas de Nyquist obtidos para o 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1 <i>H</i> -pirazol 82.	105
Figura 102: Diagramas de Nyquist obtidos para o 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1 <i>H</i> -pirazol 84.	105
Figura 103: Diagramas de Nyquist obtidos para o 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1 <i>H</i> -pirazol 88.	105
Figura 104: Diagramas de Nyquist obtidos para o 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1 <i>H</i> -pirazol 89.	106
Figura 105: Comparação entre os percentuais de inibição obtidos via EIE e RPL para todos os 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1 <i>H</i> -pirazóis estudados, na concentração 1×10^{-4} mol L ⁻¹	107
Figura 106: Estrutura da chalcona-tiossemicarbazona 54 e do 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1 <i>H</i> -pirazol 80.....	108
Figura 107: Comparação entre os percentuais de inibição obtidos via RPL para a CT 54 e o TP 80.	108
Figura 108: Gráfico das isotermas de Langmuir obtidas para adsorção das tiossemicarbazonas na superfície de aço carbono AISI 1020.....	109
Figura 109: Gráfico das isotermas de Langmuir obtidas para adsorção de chalconas-tiossemicarbazonas na superfície de aço carbono AISI 1020.....	110
Figura 110: Gráfico das isotermas de Langmuir obtidas para adsorção de 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1 <i>H</i> -pirazóis na superfície de aço carbono AISI 1020.....	110

ÍNDICE DE ANEXOS

8.1 Espectro de IV da 1,3-difenilprop-2-en-1-ona tiossemicarbazona (54)	125
8.2 Espectro de RMN de ¹ H da 1,3-difenilprop-2-en-1-ona tiossemicarbazona (54)	126
8.3 Espectro de DEPTQ da 1,3-difenilprop-2-en-1-ona tiossemicarbazona (54).....	127
8.4 Espectro de IV da 3-(4'-metilfenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona tiossemicarbazona (55). 128	
8.5 Espectro de DEPTQ da 3-(4'-metilfenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona tiossemicarbazona (55)	129
8.6 Espectro de IV da 3-(2'-metoxifenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona tiossemicarbazona (56)	130
8.7 Espectro de RMN de ¹ H da 3-(2'-metoxifenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona tiossemicarbazona (56).....	131
8.8 Espectro de DEPTQ da 3-(2'-metoxifenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona tiossemicarbazona (56)	132
8.9 Espectro de IV da 3-(3'-metoxifenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona tiossemicarbazona (57)	133
8.10 Espectro de RMN de ¹ H da 3-(3'-metoxifenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona tiossemicarbazona (57).....	134
8.11 Espectro de DEPTQ da 3-(3'-metoxifenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona tiossemicarbazona (57)	135
8.12 Espectro de IV da 3-(4'-nitrofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona tiossemicarbazona (58) 136	
8.13 Espectro de RMN de ¹ H da 3-(4'-nitrofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona tiossemicarbazona (58).....	137
8.14 Espectro de IV da 3-(4'-cianofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona tiossemicarbazona (59)	138
8.15 Espectro de RMN de ¹ H da 3-(4'-cianofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona tiossemicarbazona (59).....	139
8.16 Espectro de DEPTQ da 3-(4'-cianofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona tiossemicarbazona (59)	140
8.17 Espectro de IV da 3-(4'-fluorfenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona tiossemicarbazona (60) 141	
8.18 Espectro de RMN de ¹ H da 3-(4'-fluorfenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona tiossemicarbazona (60).....	142

8.19 Espectro de DEPTQ da 3-(4'-fluorfenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona tiossemicarbazona (60)	143
8.20 Espectro de IV da 3-(4'-clorofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona tiossemicarbazona (61).....	144
8.21 Espectro de RMN de ¹ H da 3-(4'-clorofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona tiossemicarbazona (61).....	145
8.22 Espectro de DEPTQ da 3-(4'-clorofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona tiossemicarbazona (61)	146
8.23 Espectro de IV da 3-(4'-bromofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona tiossemicarbazona (62)	147
8.24 Espectro de RMN de ¹ H da 3-(4'-bromofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona tiossemicarbazona (62).....	148
8.25 Espectro de DEPTQ da 3-(4'-bromofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona tiossemicarbazona (62)	149
8.26 Espectro de IV da 3-(2',4'-difluorfenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona tiossemicarbazona (63)	150
8.27 Espectro de DEPTQ da 3-(2',4'-difluorfenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona tiossemicarbazona (63).....	151
8.28 Espectro de IV da 3-(2'-metoxifenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona <i>N</i> -metiltiossemicarbazona (64).....	152
8.29 Espectro de RMN de ¹ H da 3-(2'-metoxifenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona <i>N</i> -metiltiossemicarbazona (64).....	153
8.30 Espectro de DEPTQ da 3-(2'-metoxifenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona <i>N</i> -metiltiossemicarbazona (64).....	154
8.31 Espectro de IV da 3-(4'-nitrofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona <i>N</i> -metiltiossemicarbazona (65)	155
8.32 Espectro de RMN de ¹ H da 3-(4'-nitrofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona <i>N</i> -metiltiossemicarbazona (65).....	156
8.33 Espectro de DEPTQ da 3-(4'-nitrofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona <i>N</i> -metiltiossemicarbazona (65).....	157
8.34 Espectro de IV da 3-(4'-cianofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona <i>N</i> -metiltiossemicarbazona (66)	158
8.35 Espectro de RMN de ¹ H da 3-(4'-cianofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona <i>N</i> -metiltiossemicarbazona (66).....	159

8.36 Espectro de DEPTQ da 3-(4'-cianofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona <i>N</i> -metiltiossemicarbazona (66).....	160
8.37 Espectro de IV da 3-(4'-fluorfenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona <i>N</i> -metiltiossemicarbazona (67)	161
8.38 Espectro de RMN de ¹ H da 3-(4'-fluorfenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona <i>N</i> -metiltiossemicarbazona (67).....	162
8.39 Espectro de DEPTQ da 3-(4'-fluorfenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona <i>N</i> -metiltiossemicarbazona (67).....	163
8.40 Espectro de IV da 3-(4'-clorofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona <i>N</i> -metiltiossemicarbazona (68)	164
8.41 Espectro de RMN de ¹ H da 3-(4'-clorofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona <i>N</i> -metiltiossemicarbazona (68).....	165
8.42 Espectro de DEPTQ da 3-(4'-clorofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona <i>N</i> -metiltiossemicarbazona (68).....	166
8.43 Espectro de IV da 3-(2',4'-difluorfenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona <i>N</i> -metiltiossemicarbazona (69).....	167
8.44 Espectro de RMN de ¹ H da 3-(2',4'-difluorfenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona <i>N</i> -metiltiossemicarbazona (69).....	168
8.45 Espectro de DEPTQ da 3-(2',4'-difluorfenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona <i>N</i> -metiltiossemicarbazona (69).....	169
8.46 Espectro de IV da 3-(2',4'-diclorofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona <i>N</i> -metiltiossemicarbazona (70).....	170
8.47 Espectro de RMN de ¹ H da 3-(2',4'-diclorofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona <i>N</i> -metiltiossemicarbazona (70).....	171
8.48 Espectro de DEPTQ da 3-(2',4'-diclorofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona <i>N</i> -metiltiossemicarbazona (70).....	172
8.49 Espectro de IV da 3-(4'-metilfenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona <i>N</i> -feniltiossemicarbazona (71)	173
8.50 Espectro de RMN de ¹ H da 3-(4'-metilfenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona <i>N</i> -feniltiossemicarbazona (71).....	174
8.51 Espectro de DEPTQ da 3-(4'-metilfenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona <i>N</i> -feniltiossemicarbazona (71).....	175

8.52 Espectro de IV da 3-(2'-metoxifenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona <i>N</i> -feniltiossemicarbazona (72).....	176
8.53 Espectro de RMN de ¹ H da 3-(2'-metoxifenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona <i>N</i> -feniltiossemicarbazona (72).....	177
8.54 Espectro de DEPTQ da 3-(2'-metoxifenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona <i>N</i> -feniltiossemicarbazona (72).....	178
8.55 Espectro de IV da 3-(4'-nitrofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona <i>N</i> -feniltiossemicarbazona (73)	179
8.56 Espectro de RMN de ¹ H da 3-(4'-nitrofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona <i>N</i> -feniltiossemicarbazona (73).....	180
8.57 Espectro de DEPTQ da 3-(4'-nitrofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona <i>N</i> -feniltiossemicarbazona (73).....	181
8.58 Espectro de IV da 3-(4'-cianofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona <i>N</i> -feniltiossemicarbazona (74)	182
8.59 Espectro de RMN de ¹ H da 3-(4'-cianofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona <i>N</i> -feniltiossemicarbazona (74).....	183
8.60 Espectro de DEPTQ da 3-(4'-cianofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona <i>N</i> -feniltiossemicarbazona (74).....	184
8.61 Espectro de IV da 3-(4'-fluorfenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona <i>N</i> -feniltiossemicarbazona (75)	185
8.62 Espectro de RMN de ¹ H da 3-(4'-fluorfenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona <i>N</i> -feniltiossemicarbazona (75).....	186
8.63 Espectro de DEPTQ da 3-(4'-fluorfenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona <i>N</i> -feniltiossemicarbazona (75).....	187
8.64 Espectro de IV da 3-(4'-clorofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona <i>N</i> -feniltiossemicarbazona (76)	188
8.65 Espectro de RMN de ¹ H da 3-(4'-clorofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona <i>N</i> -feniltiossemicarbazona (76).....	189
8.66 Espectro de DEPTQ da 3-(4'-clorofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona <i>N</i> -feniltiossemicarbazona (76).....	190
8.67 Espectro de IV da 3-(4'-bromofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona <i>N</i> -feniltiossemicarbazona (77)	191

8.68 Espectro de RMN de ¹ H da 3-(4'-bromofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona <i>N</i> -feniltiossemicarbazona (77).....	192
8.69 Espectro de DEPTQ da 3-(4'-bromofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona <i>N</i> -feniltiossemicarbazona (77).....	193
8.70 Espectro de IV da 3-(2',4'-difluorfenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona <i>N</i> -feniltiossemicarbazona (78).....	194
8.71 Espectro de RMN de ¹ H da 3-(2',4'-difluorfenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona <i>N</i> -feniltiossemicarbazona (78).....	195
8.72 Espectro de DEPTQ da 3-(2',4'-difluorfenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona <i>N</i> -feniltiossemicarbazona (78).....	196
8.73 Espectro de IV da 3-(2',4'-diclorofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona <i>N</i> -feniltiossemicarbazona (79).....	197
8.74 Espectro de RMN de ¹ H da 3-(2',4'-diclorofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona <i>N</i> -feniltiossemicarbazona (79).....	198
8.75 Espectro de DEPTQ da 3-(2',4'-diclorofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona <i>N</i> -feniltiossemicarbazona (79).....	199
8.76 Espectro de IV do 1-tiocarbamoil-3,5-difenil-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -pirazol (80)	200
8.77 Espectro de RMN de ¹ H do 1-tiocarbamoil-3,5-difenil-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -pirazol (80).....	201
8.78 Espectro de DEPTQ do 1-tiocarbamoil-3,5-difenil-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -pirazol (80)	202
8.79 Espectro de IV do 1-tiocarbamoil-5-(4'-nitrofenil)-3-fenil-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -pirazol (81)	203
8.80 Espectro de DEPTQ do 1-tiocarbamoil-5-(4'-nitrofenil)-3-fenil-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -pirazol (81)	204
8.81 Espectro de IV do 1-tiocarbamoil-5-(4'-cianofenil)-3-fenil-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -pirazol (82)	205
8.82 Espectro de RMN de ¹ H do 1-tiocarbamoil-5-(4'-cianofenil)-3-fenil-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -pirazol (82)	206
8.83 Espectro de DEPTQ do 1-tiocarbamoil-5-(4'-cianofenil)-3-fenil-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -pirazol (82)	207
8.84 Espectro de IV do 1-tiocarbamoil-5-(4'-bromofenil)-3-fenil-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -pirazol (83)	208
8.85 Espectro de RMN de ¹ H do 1-tiocarbamoil-5-(4'-bromofenil)-3-fenil-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -pirazol (83)	209

8.86 Espectro de DEPTQ do 1-tiocarbamoil-5-(4'-bromofenil)-3-fenil-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -pirazol (83)	210
8.87 Espectro de IV do 1-tiocarbamoil-5-(4'-metoxifenil)-3-fenil-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -pirazol (84)	211
8.88 Espectro de RMN de ¹ H do 1-tiocarbamoil-5-(4'-metoxifenil)-3-fenil-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -pirazol (84)	212
8.89 Espectro de DEPTQ do 1-tiocarbamoil-5-(4'-metoxifenil)-3-fenil-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -pirazol (84)	213
8.90 Espectro de IV do 1-tiocarbamoil-5-(4'-etoxifenil)-3-fenil-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -pirazol (85)	214
8.91 Espectro de RMN de ¹ H do 1-tiocarbamoil-5-(4'-etoxifenil)-3-fenil-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -pirazol (85)	215
8.92 Espectro de DEPTQ do 1-tiocarbamoil-5-(4'-etoxifenil)-3-fenil-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -pirazol (85)	216
8.93 Espectro de IV do 1- <i>N</i> -metiltiocarbamoil-3,5-difenil-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -pirazol (86)..	217
8.94 Espectro de RMN de ¹ H do 1- <i>N</i> -metiltiocarbamoil-3,5-difenil-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -pirazol (86)	218
8.95 Espectro de DEPTQ do 1- <i>N</i> -metiltiocarbamoil-3,5-difenil-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -pirazol (86)	219
8.96 Espectro de IV do 1- <i>N</i> -metiltiocarbamoil-5-(4'-metilfenil)-3-fenil-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -pirazol (87)	220
8.97 Espectro de RMN de ¹ H do 1- <i>N</i> -metiltiocarbamoil-5-(4'-metilfenil)-3-fenil-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -pirazol (87)	221
8.98 Espectro de DEPTQ do 1- <i>N</i> -metiltiocarbamoil-5-(4'-metilfenil)-3-fenil-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -pirazol (87)	222
8.99 Espectro de IV do 1- <i>N</i> -metiltiocarbamoil-5-(4'-metoxifenil)-3-fenil-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -pirazol (88)	223
8.100 Espectro de RMN de ¹ H do 1- <i>N</i> -metiltiocarbamoil-5-(4'-metoxifenil)-3-fenil-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -pirazol (88)	224
8.101 Espectro de DEPTQ do 1- <i>N</i> -metiltiocarbamoil-5-(4'-metoxifenil)-3-fenil-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -pirazol (88)	225
8.102 Espectro de IV do 1- <i>N</i> -feniltiocarbamoil-5-(4'-metoxifenil)-3-fenil-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -pirazol (89)	226

8.103 Espectro de RMN de ^1H do 1- <i>N</i> -feniltiocarbamoil-5-(4'-metoxifenil)-3-fenil-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -pirazol (89)	227
8.104 Espectro de DEPTQ do 1- <i>N</i> -feniltiocarbamoil-5-(4'-metoxifenil)-3-fenil-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -pirazol (89)	228

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AISI	American Iron and Steel Institute
C_{dc}	capacitância da dupla camada
CE	contra-eletrodo
CT	Chalcona-tiossemicarbazona
d	duplete
DEPTQ	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer including the detection of quaternary nuclei
DMSO	Dimetilsulfóxido
DMSO-d ₆	Dimetilsulfóxido deuterado
E	potencial de eletrodo
E_{corr}	potencial de corrosão
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
E_{ocp}	potencial de circuito aberto
ER	eletrodo de referência
ET	eletrodo de trabalho
Hz	Hertz
I	corrente
i	densidade de corrente
i_{corr}	densidade de corrente de corrosão
IV	Infravermelho
J	constante de acoplamento
m	multiplete
mV	milivoltz
PF	Ponto de fusão
PP	Polarização Potenciodinamica
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
R_p	Resistencia de polarização
RPL	Resistencia de Polarização Linear
R_{tc}	Resistencia de transferência de carga
s	simpleto
t	tripleto

TA	Temperatura Ambiente
Tc	Taxa de corrosão
TMS	Tetrametilsilano
TP	1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1 <i>H</i> -pirazol
δ	deslocamento químico
η	eficiência de inibição da corrosão
v	estiramento

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Corrosão	2
1.2	Aço carbono	4
1.3	Técnicas de proteção contra corrosão	5
1.4	Inibidores orgânicos de corrosão	7
1.5	Avaliação da atividade anticorrosiva	9
1.5.1	Resistência de Polarização Linear e Polarização Potenciodinâmica	10
1.5.2	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	11
1.6	Tiossemicarbazonas	12
1.7	Chalconas e tiossemicarbazidas	17
1.8	Chalconas-tiossemicarbazonas	19
1.9	1-Tiocarbamoil-4,5-diidro-1 <i>H</i> -pirazóis	20
2	JUSTIFICATIVAS	23
3	OBJETIVOS	24
4	MATERIAL E MÉTODOS	27
4.1	Materiais	27
4.1.1	Equipamentos	27
4.1.2	Reagentes e solventes	27
4.2	Metodologia	28
4.2.1	Síntese	28
4.2.2	Avaliação da atividade anticorrosiva	46
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
5.1	Síntese	50
5.1.1	Síntese das chalconas e da 4-fenil-3-tiossemicarbazida	50
5.1.2	Síntese das chalconas-tiossemicarbazonas e dos 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1 <i>H</i> -pirazóis	52
5.2	Análise Espectroscópica	59
5.2.1	Infravermelho	59
5.2.2	RMN de ¹ H	62
5.2.3	RMN de ¹³ C	68
5.3	Avaliação da Atividade Anticorrosiva	73
5.3.1	Parte 1: Avaliação das tiossemicarbazonas (Série 1)	74
5.3.2	Parte 2: Avaliação das chalconas-tiossemicarbazonas (Série 3)	79
5.3.3	Parte 3: Avaliação dos 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1 <i>H</i> -pirazóis (Série 4)	100

5.3.4	Isotermas de adsorção.....	108
5.3.5	Outras considerações sobre estrutura molecular.....	112
6	CONCLUSÕES.....	113
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	115
8	ANEXOS	124

RESUMO

O avanço de diversos segmentos industriais, em especial o da indústria de petróleo, tem gerado uma grande demanda por materiais metálicos, o que aumenta a necessidade de novos produtos ou técnicas que previnam a corrosão destes materiais. Assim, este trabalho de tese relata a síntese de 26 chalconas-tiossemicarbazonas e 10 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1*H*-pirazóis, e a avaliação da atividade anticorrosiva de 23 dos compostos sintetizados. Três tiossemicarbazonas previamente sintetizadas também foram avaliadas.

A síntese das chalconas-tiossemicarbazonas e dos 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1*H*-pirazóis foi feita a partir da reação de chalconas com substituintes variados e três tiossemicarbazidas, utilizando-se duas metodologias distintas. Na metodologia 1, a reação foi feita em meio ácido, por um período de 2-6 horas. Foram obtidas 26 chalconas-tiossemicarbazonas, sendo 18 inéditas. A reação de ciclização das chalconas-tiossemicarbazonas deu origem a seis 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1*H*-pirazóis, sendo quatro inéditos. Esta ciclização foi seletiva, ocorrendo apenas nos compostos contendo substituintes doadores de elétrons. Já a metodologia 2 foi utilizada para obtenção exclusiva de 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1*H*-pirazóis, e envolveu reação em ultrassom e meio básico, por um período de apenas 20 minutos, promovendo a obtenção de quatro compostos.

Vinte e seis compostos, pertencentes às três classes distintas, foram testados frente à corrosão de aço carbono AISI 1020 em solução 1 mol L⁻¹ de HCl, através das técnicas eletroquímicas de Polarização Potenciodinâmica, Resistência de Polarização Linear e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. Os resultados mostraram que os compostos atuam como inibidores mistos, com tendência anódica. As tiossemicarbazonas alcançaram o percentual de 90% de eficiência de inibição da corrosão na maior concentração avaliada (1x10⁻² mol L⁻¹). As chalconas-tiossemicarbazonas (CTs) e os 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1*H*-pirazóis (TPs) foram ainda mais potentes, ultrapassando 75% de eficiência na concentração 1x10⁻⁴ mol L⁻¹. As CTs e os TPs contendo três anéis aromáticos atuaram como inibidores mais potentes, em comparação com os derivados destas classes que possuem apenas dois anéis. Os excelentes resultados obtidos para todos os compostos ensaiados demonstram que estes podem ser utilizados no controle e prevenção da corrosão.

Palavras-chave: Tiossemicarbazonas, chalconas-tiossemicarbazonas, 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1*H*-pirazóis, inibidores orgânicos de corrosão e atividade anticorrosiva.

ABSTRACT

The advance of various industries, especially the oil industry, has generated a great demand for metallic materials, which increases the need for new products or techniques to prevent corrosion of these materials. Thus, this work describes the synthesis of 26 chalcones-thiosemicarbazones and 10 1-thiocarbamoyl-4,5-dihydro-1*H*-pyrazoles, and the evaluation of corrosion activity of 23 of the synthesized compounds. Three thiosemicarbazones previously synthesized were also evaluated.

The synthesis of chalcones-thiosemicarbazones and 1-thiocarbamoyl-4,5-dihydro-1*H*-pyrazoles were made from the reaction of chalcones with various substituents and three thiosemicarbazides, using two different methodologies. In methodology 1, the reaction was carried out in acid medium, for a period of 2-6 hours. 26 chalcones-thiosemicarbazones were obtained, being 18 unpublished. The reaction of cyclization of chalcones thiosemicarbazones gave six 1-thiocarbamoyl-4,5-dihydro-1*H*-pyrazoles, three unpublished. This cyclization was selective, occurring only in compounds containing electron donor substituents. Already the methodology 2 has been used exclusively for obtaining 1-thiocarbamoyl-4,5-dihydro-1*H*-pyrazoles, and involved reaction in ultrasound and basic medium, for a period of 20 minutes, generating four compounds.

Twenty-four compounds, belonging to the three different classes, were tested against corrosion of carbon steel AISI 1020 in 1 mol L⁻¹ HCl solution, by the electrochemical techniques of Potentiodynamic Polarization, Linear Polarization Resistance and Electrochemical Impedance Spectroscopy. The results showed that the compounds act as mixed inhibitors, with anodic tendency. The thiosemicarbazones reached the percentage of 90% of corrosion inhibition efficiency at the higher concentration evaluated (1x10⁻² mol L⁻¹). The chalcones-thiosemicarbazones (CTs) and 1-thiocarbamoyl-4,5-dihydro-1*H*-pyrazoles (TPs) were even more potent with efficiency exceeding 75% in concentration 1x10⁻⁴ mol L⁻¹. CTs and TPs containing three aromatic rings acted as the most potent inhibitors in comparison with the derivatives of these classes that have only two rings. The excellent results obtained for all tested compounds demonstrate that these can be used in the control and prevention of corrosion.

Keywords: Thiosemicarbazones, chalcones-thiosemicarbazones, 1-thiocarbamoyl-4,5-dihydro-1*H*-pyrazoles, organic corrosion inhibitors and corrosion activity.

1 INTRODUÇÃO

Desde o período Neolítico, quando as primeiras civilizações da Pré-História aprenderam a manipular os metais, o homem se deparou com um fenômeno que danificava a estrutura de seus objetos metálicos: a corrosão. O primeiro metal a ser manipulado foi o cobre, sendo utilizado, principalmente, na fabricação de armas (punhais, adagas, etc.). Com o avanço das civilizações, o bronze (liga metálica de cobre e estanho) passou a ser produzido e utilizado na confecção dos objetos, devido a sua maior dureza e durabilidade, já que este é mais resistente à corrosão que o cobre puro.

O conhecimento da necessidade de revestir os metais para prevenir a corrosão surgiu no século XII, mas apenas durante a Revolução Industrial (século XIX) iniciaram-se grandes esforços no intuito de controlar a corrosão, quando diferentes tipos de produtos anticorrosivos, como tintas e inibidores, além de materiais mais resistentes como aços inoxidáveis, passaram a ser produzidos (RAMANATHAN, 2004).

Embora o início do desenvolvimento de técnicas de controle da corrosão tenha surgido há dois séculos, até hoje a corrosão causa enormes prejuízos à sociedade. Em nosso cotidiano é possível observar portas, janelas, veículos, equipamentos diversos, ferramentas, entre outros objetos, danificados pelo processo corrosivo.

O setor industrial é o mais afetado, em especial a indústria petrolífera, já que tubulações, fornos, tanques de armazenamento e equipamentos metálicos diversos são deteriorados, ocasionando danos aos materiais, contaminação de produtos e acidentes. Todos estes problemas geram um enorme prejuízo financeiro, seja na substituição de peças e equipamentos, nas paralisações eventualmente necessárias durante o processo de manutenção, ou mesmo no desenvolvimento e adoção de técnicas de controle da corrosão.

Atualmente, diversas técnicas de controle têm sido adotadas, incluindo o uso de revestimentos, proteção catódica e inibidores de corrosão. A maioria das técnicas promove o isolamento do metal do meio corrosivo, diminuindo assim a possibilidade de haver corrosão.

Uma forma eficiente de prevenir a corrosão é o uso de inibidores orgânicos. Tais inibidores se adsorvem sobre a superfície do metal através da formação de uma ligação covalente coordenada (adsorção química) ou interação eletrostática (adsorção física), formando uma película que reduz ou evita o contato com o meio corrosivo (AVCI, 2008).

Uma vez que os inibidores orgânicos atuam por adsorção na superfície metálica, sua eficiência depende essencialmente da capacidade de formar complexos com o metal. A presença de porções ricas em elétrons π e de grupos polares contendo enxofre, oxigênio e/ou nitrogênio é uma característica fundamental da estrutura química deste tipo de inibidor. Os grupos polares são geralmente considerados os centros de quelação para o processo adsorção química (SOUZA; SPINELLI, 2009).

Todos os anos, novos compostos têm sido sintetizados e avaliados frente a corrosão de diversos tipos de metais. Esta busca constante por novos inibidores visa a obtenção de compostos cada vez mais eficientes, mais baratos, versáteis, e que não prejudiquem o meio ambiente e os seres vivos.

1.1 Corrosão

Corrosão é “a deterioração espontânea de um material, metálico ou não, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente, aliada, ou não, a esforços mecânicos”. Pode ocorrer em metais, no concreto, em polímeros orgânicos, entre outros materiais (GENTIL, 2011).

Os metais, por serem muito reativos na sua maioria, são encontrados na natureza na forma de minerais (óxidos, sulfetos, carbonatos, sulfatos, etc.), que é a forma mais estável. Os minerais são extraídos de minérios. Após o processo de separação, o metal é obtido na forma reduzida (menos estável) e pode ser encaminhado para a fabricação de diversos objetos. O processo de corrosão faz com que o metal reaja com o meio corrosivo e produza uma espécie mais estável. Assim, no caso dos metais, a corrosão está relacionada com sua oxidação para a formação de um produto mais estável nas condições a que está submetido.

Algumas exceções, como o cobre, ouro, prata, platina e níquel (metais mais estáveis), também podem sofrer corrosão, bastando haver apenas um meio corrosivo específico (GENTIL, 2011).

Os principais meios corrosivos são a atmosfera (poluição, umidade, gases), a água, o solo e os produtos químicos. De acordo com o meio e o material, podem ocorrer diferentes mecanismos para os processos corrosivos. O conhecimento destes mecanismos é um pré-requisito para um controle efetivo das reações envolvidas no processo de corrosão. Os principais mecanismos são o químico e o eletroquímico (GENTIL, 2011).

A corrosão química ocorre quando um agente químico ataca diretamente o material, não havendo geração de corrente elétrica. Os principais casos envolvem: corrosão de material metálico por gases ou vapores (na ausência de umidade e em altas temperaturas), corrosão em solventes orgânicos livres de água e corrosão de materiais não metálicos (GENTIL, 2011). A **Figura 1** mostra o exemplo de uma placa de ferro reagindo com sulfeto de hidrogênio (H_2S), na ausência de umidade. Na etapa inicial ocorre a adsorção do gás (H_2S) na superfície do ferro e, em seguida, o ataque, formando uma película de sulfeto ferroso (FeS) (MOURA, 2009).

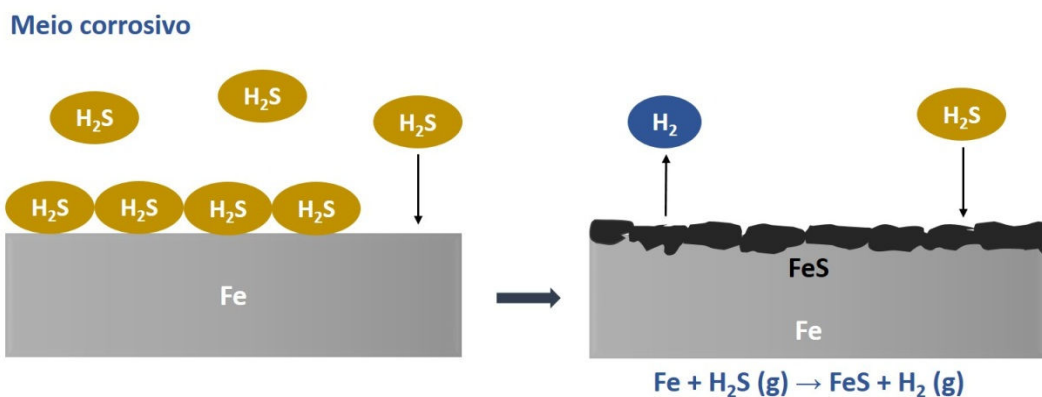


Figura 1: Exemplo de um processo de corrosão química (adaptado de MOURA, 2009).

A corrosão eletroquímica é causada pela ação de eletrólitos sobre o metal. Tais eletrólitos podem ser: a água do mar, ar atmosférico, o solo, etc. Estes eletrólitos, em contato com o metal, promovem a ocorrência simultânea de reações anódicas (oxidação) e catódicas (redução), causando a deterioração do metal. A **Figura 2** ilustra o mecanismo eletroquímico de corrosão em diferentes meios, bem como mostra as reações anódicas (oxidação do ferro) e catódicas envolvidas nos processos (MOURA, 2009).

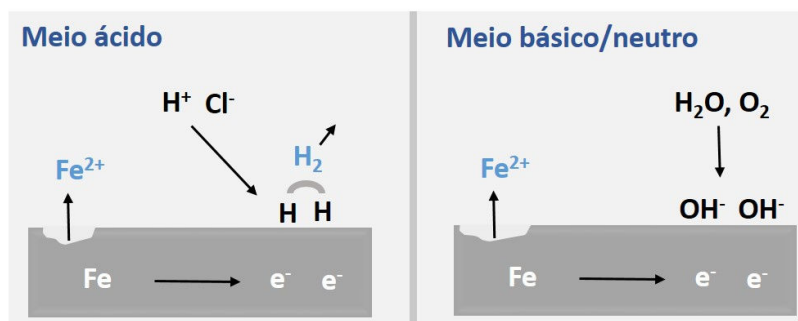


Figura 2: Mecanismo eletroquímico da corrosão em diferentes meios (adaptado de MOURA, 2009).

Embora haja uma grande variedade de metais na natureza, a maioria não é utilizada na forma elementar, mas em ligas metálicas, cujas propriedades são diferentes das do metal puro. A utilização destas ligas visa reduzir os custos de produção, aumentar a resistência mecânica, a ductilidade, a resistência à corrosão, entre outros fatores. Apesar da susceptibilidade a corrosão, uma das principais ligas utilizadas na indústria é a de aço carbono, cujos diferentes tipos de composição permitem seu uso em diversas aplicações.

1.2 Aço carbono

Aço carbono é uma liga de ferro e carbono que contém entre 0,008 e 2,11% de carbono, além de outros elementos residuais resultantes do processo de fabricação (CHIAVERINI, 2012). Esta faixa de teores de carbono permite a obtenção de aços com diferentes características, propriedades e aplicações. Com relação a dureza do aço, os principais tipos utilizados são:

- aço extradoce – carbono inferior a 0,15%
- aço doce – carbono entre 0,15 e 0,30%
- aço meio-doce – carbono entre 0,30 e 0,40%
- aço meio-duro – carbono entre 0,40 e 0,60%
- aço extraduro – carbono entre 0,70 e 1,20%

Quanto maior o teor de carbono no aço, maior sua dureza e resistência, e menor a sua ductilidade. Assim, os aços com baixo teor de carbono (até 0,30%) são utilizados na fabricação de placas para produção de tubos, chapas automobilísticas, latas de folhas de flandres. Os aços com médio teor de carbono (entre 0,30 e 0,60%) são utilizados na fabricação de engrenagens, rodas e equipamentos ferroviários, etc. Os aços com alto teor de carbono (entre 0,60 e 1,20%) são utilizados na fabricação de talhadeiras, serrotes, facas e martelos (CHIAVERINI, 2012).

Um dos aços mais utilizados na indústria é o AISI 1020, cuja composição química inclui carbono (0,18 e 0,23%), manganês (0,30-0,60%), fósforo (0,04%) e enxofre (0,05%) (MARTINS, 2006). Por ser um aço de baixo teor de carbono, é utilizado na produção de parafusos, eixos, tubos soldados, etc

O aço carbono, de uma forma geral, é susceptível a corrosão. Nas áreas urbanas o aço sofre corrosão atmosférica graças a presença, principalmente, de óxidos sulfurosos (SO_2 e SO_3) originados de indústrias e combustíveis veiculares. Tubulações enterradas sofrem corrosão devido à presença de água no solo, sais solúveis, baixo pH, baixa resistividade e à ação de bactérias, além do fato de que algumas destas características podem se combinar, apresentando efeito sinérgico. Em águas doces a corrosão ocorre devido à presença de gases dissolvidos, e em águas salgadas devido à presença principalmente de cloretos de sódio e magnésio (CHIAVERINI, 2012). Assim, quando o uso de aço carbono for necessário, devem ser adotados métodos adequados de prevenção da corrosão, para evitar danos nas estruturas que possam ocasionar perdas financeiras ou, até mesmo, acidentes.

1.3 Técnicas de proteção contra corrosão

Dentre os principais métodos de controle da corrosão estão os revestimentos, proteção catódica e o uso de inibidores de corrosão. Os revestimentos são classificados em revestimentos metálicos, inorgânicos e orgânicos, e baseiam-se na criação de uma camada protetora na superfície do metal.

Os revestimentos metálicos são formados através de diferentes métodos, destacando-se a cladização (laminação conjunta, a altas temperaturas, do metal-base e do revestimento) e a imersão a quente (imersão do metal-base em um banho do metal fundido). A cladização do aço carbono é feita principalmente com aço inoxidável, níquel e titânio, e o produto metálico (*clad*) obtido é utilizado em reatores e tanques de armazenamento. Já o produto obtido da imersão de aço carbono em banho de zinco (galvanização) é utilizado em chapas para coberturas e silos, arames e componentes de torres de transmissão (GENTIL, 2011).

Os revestimentos inorgânicos são constituídos por compostos (ou materiais) que são depositados diretamente sobre a superfície metálica (porcelanas, cimentos, óxidos, etc.) ou formados sobre ela (obtidos a partir de reações químicas entre o metal a ser protegido e o meio corrosivo). Os cimentos e a porcelanas são utilizados, por exemplo, em tanques e tubulações de água salgada (GENTIL, 2011).

Os revestimentos orgânicos (tintas e polímeros) constituem uma das técnicas mais empregadas de combate a corrosão. Atuam principalmente através da formação de uma

película altamente impermeável, que aumenta a resistência do material, ou via formação de uma camada passiva na superfície do metal, que impede que ele passe para a forma iônica (passivação anódica) (GENTIL, 2011).

A técnica de proteção catódica consiste em eliminar as áreas anódicas da superfície do metal (geradas pela ação do meio corrosivo), fazendo com que toda estrutura passe a ter comportamento catódico. Assim, o fluxo de corrente elétrica entre anodo e catodo é eliminado e a corrosão é controlada. Para isso, pode ser utilizado um anodo de sacrifício, que é constituído por um metal que possua potencial mais negativo que o metal a ser protegido, e por isso sofre corrosão no lugar desse metal. A proteção catódica é utilizada principalmente em tubulações enterradas, como adutoras, gasodutos, oleodutos, etc (GENTIL, 2011).

O uso de inibidores de corrosão tem ganhado destaque na indústria, por ser um método versátil (pode ser utilizado para diversos metais), de baixo custo e de eficiência elevada. Diversos compostos têm sido sintetizados e avaliados para esta finalidade.

Inibidor é uma substância ou um conjunto de substâncias que, quando adicionado ao meio corrosivo, reduz ou elimina a corrosão. Podem ser compostos orgânicos ou inorgânicos, e podem atuar inibindo as reações anódicas (inibidores anódicos), as reações catódicas (inibidores catódicos) ou inibindo ambas (inibidores mistos).

Os inibidores de corrosão são utilizados de diferentes formas na indústria. Alguns exemplos são a proteção de alumínio e suas ligas por metassilicato de sódio (Na_2SiO_3 , **1**), proteção de materiais contendo cobre por 2-mercaptobenzotiazol (**2**) e compostos similares e, proteção de aços durante o processo de decapagem ácida, onde são utilizados, por exemplo, a tioureia (**3**) ou seus derivados (**Figura 3**) (GENTIL, 2011).

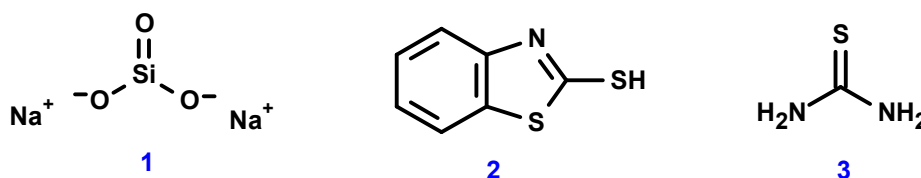


Figura 3: Exemplos de inibidores de corrosão utilizados na indústria.

Os inibidores orgânicos de corrosão constituem uma classe bastante numerosa e diversificada, englobando compostos nitrogenados, sulfurados, halogenados, etc. Sua eficiência está relacionada com a estrutura química, como será descrito a seguir.

1.4 Inibidores orgânicos de corrosão

Inibidores orgânicos de corrosão são substâncias capazes de formar uma película protetora sobre a superfície metálica, reduzindo sua exposição ao meio corrosivo e interferindo no processo eletroquímico. Constituem esta classe de inibidores substâncias que apresentam em sua estrutura grupos fortemente polares, contendo átomos de oxigênio, nitrogênio ou enxofre, além de elétrons π .

O mecanismo de ação envolve a adsorção das moléculas do composto orgânico inibidor na superfície do metal, formando assim um filme uniforme que minimiza a interação com o meio corrosivo. Os grupos polares presentes na estrutura química do inibidor atuam como centros de quelação no processo de adsorção química (SOUZA; SPINELLI, 2009). Quanto mais centros de quelação, maior a interação com a superfície metálica e, conseqüentemente, maior a eficiência.

Através de imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é possível visualizar a ação do inibidor na superfície metálica. A **Figura 4** mostra a superfície de uma placa de aço após a imersão por 06 horas em solução 15% de HCl, na ausência e na presença dos compostos 7-metoxipirido[2,3-*d*]pirimidin-4-amina (**4**) e 7-metoxipirido[2,3-*d*]pirimidin-2(1*H*)-ona (**5**) na concentração de 0,001 mol L⁻¹. É possível observar que os compostos formaram um filme protetor, que preservou o metal da corrosão. A eficiência de inibição obtida para ambos, nesta concentração, foi superior a 90% em todas as técnicas de análise utilizadas (YADAV *et al*, 2015).

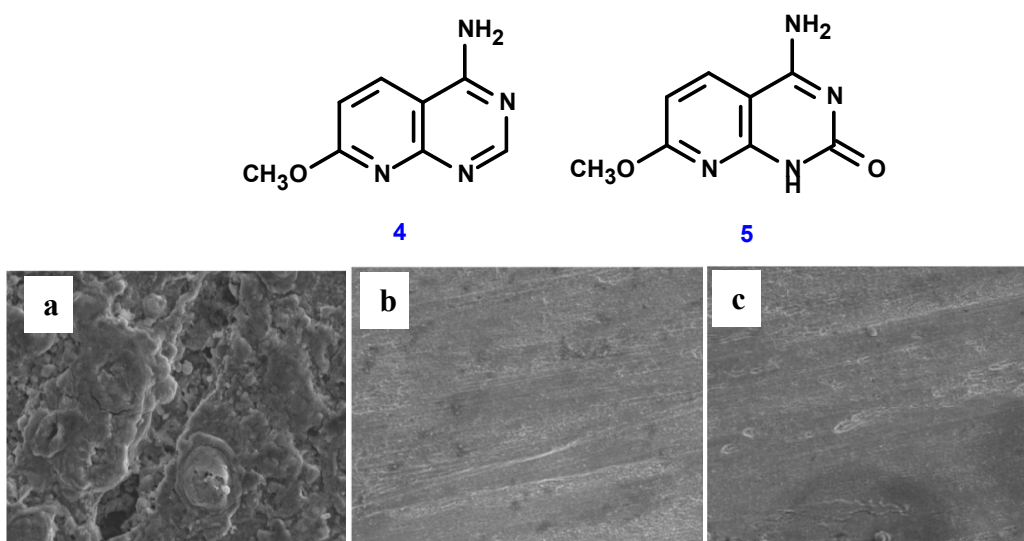


Figura 4: Placa de aço carbono: a) na ausência dos inibidores b) na presença do composto **4** e c) na presença do composto **5** (YADAV *et al*, 2015).

O processo de adsorção pode ocorrer através de dois mecanismos distintos: adsorção física ou adsorção química. Na adsorção física, ou fisissorção, ocorre interação eletrostática entre centros carregados do inibidor e a carga elétrica presente na interface metal/solução. Este tipo de adsorção é mais fraco e é estável apenas a temperaturas relativamente baixas. Já a adsorção química, ou quimissorção, envolve a doação de pares de elétrons não ligantes do composto inibidor a orbitais *d* desocupados do metal, formando uma ligação covalente coordenada entre ambos. Este tipo de adsorção é mais forte, sendo estável até em temperaturas mais elevadas (GOPIRAMAN *et al.*, 2012).

Diversas classes de compostos têm sido sintetizadas e avaliadas frente à corrosão de aço carbono. Recentemente, Finšgar e Jackson (2014) publicaram uma revisão sobre inibidores de corrosão para aços em meio ácido, destacando a ação de álcoois acetilênicos, aldeídos aromáticos, aminas, amidas, compostos heterocíclicos nitrogenados, tiouréia e seus derivados, tiossemicarbazidas, tiocianatos, entre outros. O álcool propargílico (**6**) e o cinamaldeído (**7**) (**Figura 5**) são dois inibidores padrão para proteção em meio ácido.

Em 2014, Badr avaliou três surfactantes catiônicos frente à corrosão de aço carbono em meio ácido. Os compostos brometo de *N,N*-bis(2-hidroxi-etil)-*N*-octilbenzo[*d*]tiazol-2-amônio (**8**), brometo de *N,N*-bis(2-hidroxi-etil)-*N*-decilbenzo[*d*]tiazol-2-amônio (**9**) e brometo de *N,N*-bis(2-hidroxi-etil)-*N*-dodecilbenzo[*d*]tiazol-2-amônio (**10**) (**Figura 5**) foram eficazes, com destaque para o composto **10** que alcançou 90% de inibição. Este composto possui a maior cadeia alquílica, formando um filme protetor mais eficiente.

Também em 2014, Solmaz estudou a ação da Vitamina B1 (**11**) (**Figura 5**) como inibidor da corrosão de aço em meio ácido. A Vitamina B1 obteve bons resultados, inibindo 91% da corrosão quando utilizada na concentração 10 mM.

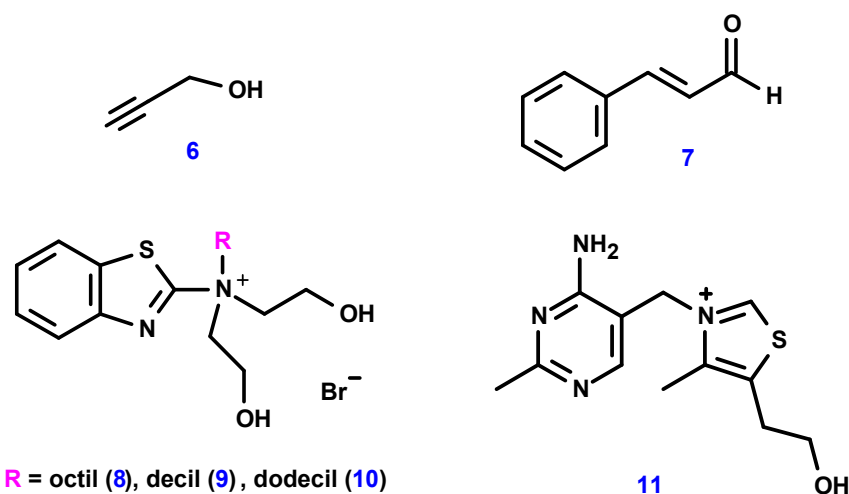


Figura 5: Exemplos de inibidores de corrosão utilizados ou avaliados em meio ácido.

Outros meios corrosivos também têm sido avaliados. Em 2011, Liu e colaboradores estudaram a atividade anticorrosiva da base de Schiff 2-((dehidroabietilamina)metil)-6-metoxifenol (**12**) (**Figura 6**) frente à corrosão de aço em água do mar (artificial). O composto apresentou excelentes resultados, alcançando o percentual de 93% de inibição na concentração 18 μ M.

Mais recentemente, Gopi e colaboradores (2014) avaliaram a atividade anticorrosiva dos compostos 1,4-bis(*N*-imidazolilmetil)-2,5-dimetoxibenzeno (**13**) e 1,3,5-tris(*N*-imidazolilmetil)-2,4,6-trimetoxibenzeno (**14**) (**Figura 6**) frente à corrosão de aço em água de solo. O composto **14** apresentou os melhores resultados, alcançando o percentual de 90% de inibição na concentração 0,49 mM.

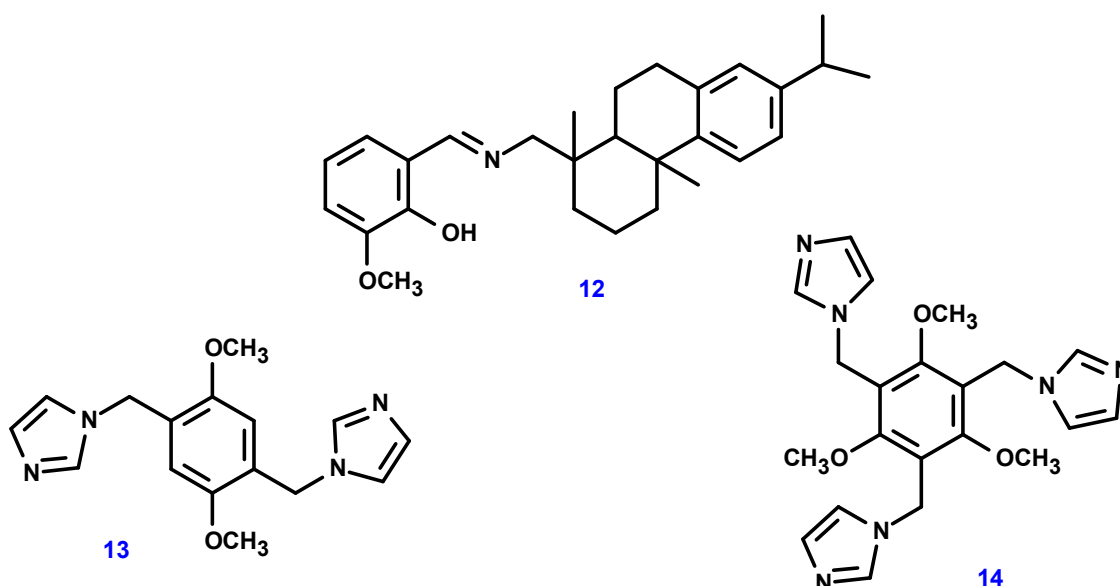


Figura 6: Inibidores de corrosão avaliados meio salino (**12**) e em água de solo (**13** e **14**).

1.5 Avaliação da atividade anticorrosiva

Muitas técnicas têm sido utilizadas para caracterizar a agressividade de um determinado meio corrosivo, estudar os mecanismos da corrosão e a eficiência dos métodos de proteção. Neste contexto, as técnicas eletroquímicas de Resistência de Polarização Linear (RPL), Polarização Potenciodinâmica (PP) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) são as mais utilizadas. As medidas eletroquímicas destas três técnicas são feitas utilizando um sistema semelhante ao mostrado na **Figura 7**. Os conceitos de cada técnica serão abordados na sequência.

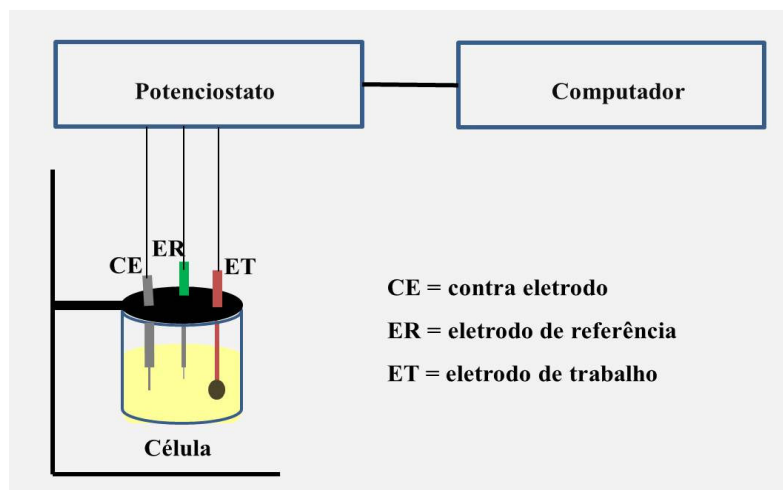


Figura 7: Sistema típico para ensaios eletroquímicos de atividade anticorrosiva. O eletrodo de trabalho é composto pelo metal que será analisado.

1.5.1 Resistência de Polarização Linear e Polarização Potenciodinâmica

As técnicas de polarização envolvem a aplicação de sobretensões em relação ao potencial de corrosão (E_{corr}), exercendo-se assim uma polarização no metal. O E_{corr} é o potencial que se estabelece após a imersão de um material metálico na solução eletrolítica, sendo também chamado de potencial de circuito aberto (E_{ocp}). Através do uso de um potenciostato acoplado a um computador (**Figura 7**) é possível variar continuamente o potencial de eletrodo (E) e registrar a variação de corrente (I) resultante desta polarização. (WOLYNEC, 2003).

Na técnica de Resistência de Polarização Linear é feita uma varredura de potenciais na faixa de ± 10 mV em torno do E_{corr} e, registra-se a variação da corrente. Através desta técnica é possível calcular o valor da resistência de polarização (R_p) a partir da **Equação 1**:

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

Na técnica de Polarização Potenciodinâmica a varredura de potenciais é feita em uma faixa mais ampla, e os resultados são representados pelas curvas de polarização, que mostram a relação ΔE versus Δi , sendo i a densidade de corrente que flui no sistema. A obtenção dos resultados é feita a partir do diagrama de Tafel (**Figura 8**), que representa a relação ΔE versus $\log |\Delta i|$.

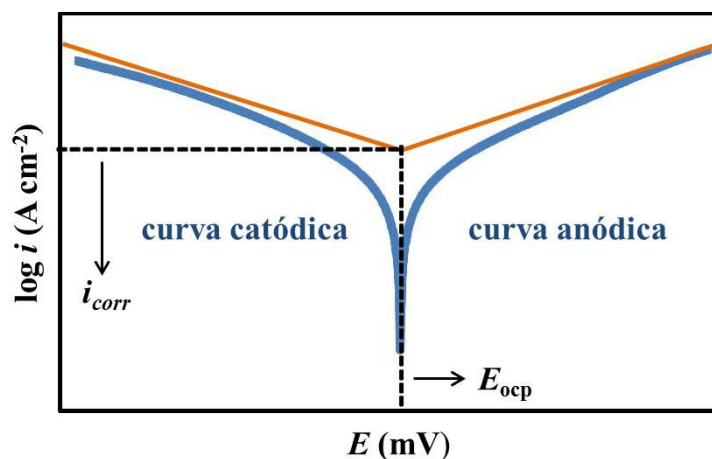


Figura 8: Diagrama de Tafel.

Os valores de i_{corr} são medidos no meio corrosivo na ausência e na presença dos inibidores. Quanto menor a densidade de corrente que passa no sistema, mais eficiente é o inibidor.

Os métodos de polarização permitem a obtenção de parâmetros importantes para a avaliação do desempenho de diferentes materiais frente à corrosão. Estes métodos têm sido muito utilizados para a avaliação de ligas, pesquisa de inibidores, proteção catódica e anódica, avaliação de revestimentos, etc. Entretanto, sua aplicação se torna praticamente inviável em sistemas com interface altamente resistiva, como no caso de eletrodos recobertos com um filme de alta resistência, onde a curva de polarização obtida apresentaria correntes praticamente nulas (GENTIL, 2011).

A complementação dos métodos de polarização pode ser feita com a técnica da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, que será descrita a seguir.

1.5.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica consiste em aplicar um potencial de corrente alternada com diferentes valores de frequência ao material de análise e medir a resposta de corrente ao potencial aplicado (WOLYNEC, 2003). Através do uso desta técnica os processos que acontecem na interface metal/eletrólito, como a adsorção e a resistência à transferência de carga podem ser identificados, permitindo assim calcular a eficiência de um inibidor.

As medidas de impedância em sistemas eletroquímicos são feitas de acordo com o sistema anteriormente mostrado na **Figura 7**. Neste sistema uma faixa de frequências é

programada pelo computador e aplicada ao eletrodo de trabalho através do potenciostato. A resposta do eletrodo é recebida pelo detector de resposta em frequência (presente no potenciostato), que encaminha os dados ao computador.

O método de impedância apresenta algumas vantagens em relação às técnicas de polarização, como a possibilidade de estudar reações de corrosão e medir taxas de corrosão em meios de baixa condutividade. Uma das aplicações de maior sucesso é na avaliação do comportamento frente à corrosão de revestimentos poliméricos, sendo muito utilizada, neste âmbito, por fabricantes de automóveis, companhias siderúrgicas e fabricantes de tintas na avaliação do desempenho de sistemas de pintura sobre o aço (GENTIL, 2011).

A maioria dos inibidores de corrosão que têm sido avaliados possui em sua estrutura átomos de nitrogênio, oxigênio e/ou enxofre, visto que estes átomos atuam como centros de quelação no processo de adsorção química. Em geral, quanto maior o número de centros, maior a atividade anticorrosiva. Tiossemicarbazonas e 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1*H*-pirazóis, que possuem tanto átomos de nitrogênio como de enxofre, apresentam as características fundamentais para tal atividade, sendo alvos de estudo neste trabalho.

1.6 Tiossemicarbazonas

As tiossemicarbazonas constituem uma classe versátil de compostos obtidos a partir da reação de condensação entre tiossemicarbazidas e aldeídos ou cetonas. Uma característica de grande importância desta classe é a presença de átomos de enxofre e nitrogênio na estrutura química (**Figura 9**), o que confere a capacidade de formar complexos com diversos metais.

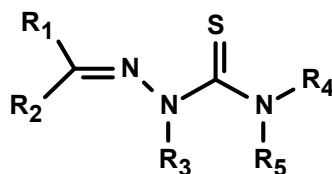


Figura 9: Estrutura geral das tiossemicarbazonas (R_1 - R_5 = H, alquila ou arila).

A síntese de tiossemicarbazonas geralmente é feita a partir da reação direta entre aldeídos ou cetonas e tiossemicarbazidas, utilizando catálise ácida (pH entre 4 e 5). Outra rota de obtenção envolve, inicialmente, a preparação das tiossemicarbazidas, para a obtenção de derivados com estruturas mais complexas. Neste caso, ocorre uma etapa

preliminar que envolve a reação entre hidrazina ($\text{NH}_2\text{-NH}_2$) e diferentes reagentes eletrofílicos (ácido tiocarbamoiltioglicólico, ditiocarbamatos, isotiocianatos, etc.), para posteriormente ocorrer a reação de condensação do derivado formado com aldeídos ou cetonas (TENÓRIO *et al.*, 2005). A **Figura 10** mostra a análise retrossintética para a obtenção de tiossemicarbazonas a partir dessas rotas.

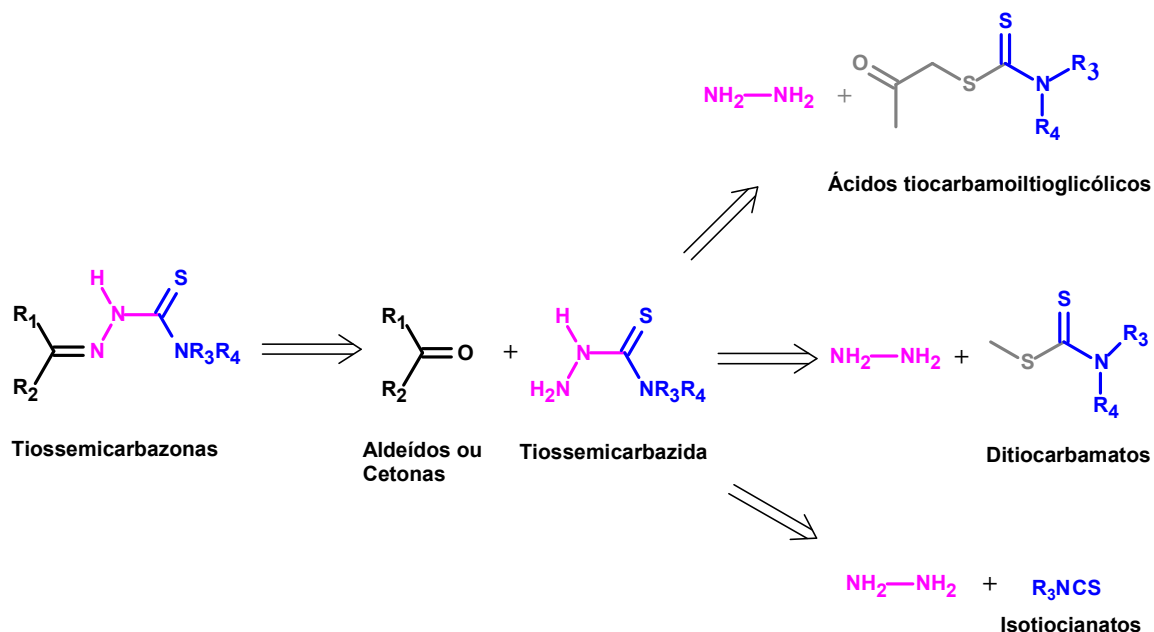


Figura 10: Análise de retrossíntese para a obtenção de tiossemicarbazonas (TENÓRIO *et al.*, 2005).

A capacidade de complexação com os metais faz com que as tiossemicarbazonas sejam substâncias versáteis. Recentes publicações destacaram a capacidade quelante das tiossemicarbazonas e suas aplicações.

Em 2014, Koduru e Lee propuseram um novo método para remoção e detecção espectrofotométrica de Cd(II) e Pb(II) em amostras de água, vegetais e plantas medicinais, utilizando o composto *N*-etil-3-carbazolcarboxaldeído-3-tiossemicarbazona (**15**) (**Figura 11**). Este composto forma um complexo de cor amarela com Cd(II) e laranja com Pb(II) em tampão acetato no pH 6,0, cujas absorbâncias máximas (λ_{max}) ocorrem em 380 e 440 nm, respectivamente, permitindo a determinação simultânea das concentrações de ambos metais, com base na Lei de Lambert-Beer. O limite de detecção encontrado foi de $0,00151 \mu\text{g L}^{-1}$ para Cd(II) e $0,00264 \mu\text{g L}^{-1}$ para Pb(II) . O método se mostrou eficaz, podendo ser utilizado, também, para redução dos níveis destes metais em alimentos.

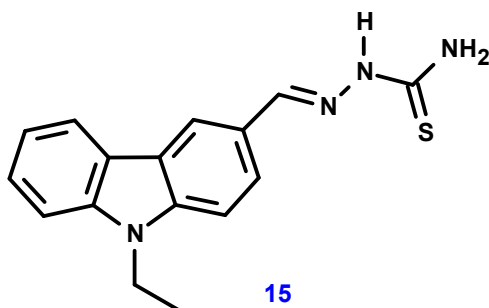
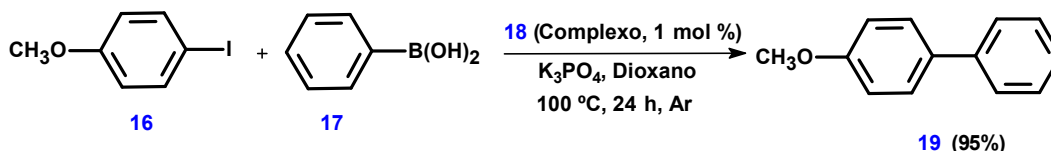


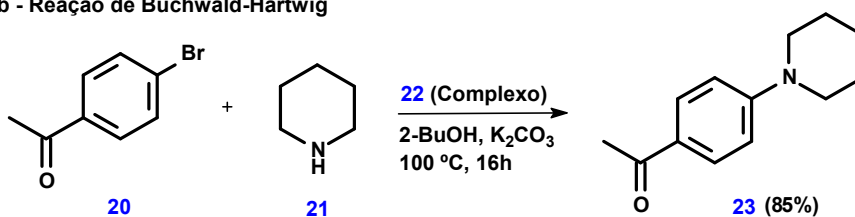
Figura 11: Estrutura química da tiossemicarbazona **15**.

Em síntese orgânica, a capacidade de complexação das tiossemicarbazonas tem sido utilizada, recentemente, na catálise das reações de Suzuki (YAN *et al.*, 2013) e Buchwald-Hartwig (PRABHU; RAMESH, 2013). A reação de Suzuki (**Figura 12, a**) envolve o acoplamento entre haletos de arila ou vinila e ácidos borônicos, tendo Pd(0) como catalisador, para gerar bifenilas substituídas, estirenos, poli-olefinas ou brometos de alquila. Já na reação de Buchwald-Hartwig (**Figura 12, b**) ocorre a reação entre haletos de arila e aminas primárias ou secundárias, também com Pd(0) como catalisador, para formar arilaminas. Em ambos os casos os complexos tiossemicarbazona-paládio (**Figura 12, c**) são utilizados como precursores alternativos para gerar os catalisadores Pd(0) *in situ*.

a - Reação de Suzuki



b - Reação de Buchwald-Hartwig



c - Estrutura dos complexos

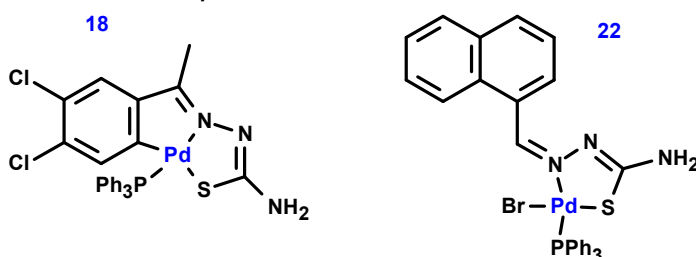


Figura 12: Reações envolvendo complexos tiossemicarbazona-Pd: a) reação de Suzuki (YAN *et al.*, 2013), b) reação de Buchwald-Hartwig (PRABHU; RAMESH, 2013) e c) estrutura dos complexos utilizados.

As tiossemicarbazonas e seus complexos também exercem um importante papel na química medicinal, sendo detentoras de diversas atividades biológicas.

Em 2010, as atividades antituberculostática (frente a *Mycobacterium tuberculosis*) e citotóxica (frente a linhagem celular MDA-MB-231 de câncer de mama) de tiossemicarbazonas e seus complexos de paládio (II) foram avaliados. Os compostos testados 2-acetilpiridina-tiossemicarbazona, 2-acetilpiridina-*N*(4)-metil-tiossemicarbazona e 2-acetilpiridina-*N*(4)-fenil-tiossemicarbazona e seus respectivos complexos apresentaram moderada atividade antituberculostática em comparação com o fármaco isoniazida, porém, excelente atividade citotóxica, com destaque para o ligante 2-acetilpiridina-*N*(4)-fenil-tiossemicarbazona (**24**) (**Figura 13**), que apresentou IC₅₀ de 2,8±0,5 μmol L⁻¹, muito menor que o fármaco cisplatina, cujo IC₅₀ foi acima de 200 μmol L⁻¹ (MAIA *et al.*, 2010).

Em 2014, Xie e colaboradores sintetizaram uma série inédita de tiossemicarbazonas e avaliaram *in vitro* a atividade citotóxica frente às linhagens celulares MCF-7 (câncer de mama), HCT-116 (câncer de cólon) e BEL-7402 (câncer de fígado). A maioria dos compostos apresentaram atividade citotóxica, com destaque para o composto (*Z*)-5,6-di(*p*-cloroanilino)-piridina-2,3-diona-3-tiossemicarbazona (**25**) (**Figura 13**), cujos valores de IC₅₀ (MCF-7: 1,37±0,04; HCT-116: 0,19±0,02; BEL-7402: 0,82±0,03) (μM) foram muito menores em comparação com os do fármaco fluorouracil (5-FU) (MCF-7: 7,08±0,92; HCT-116: 10,54±1,06; BEL-7402: 11,12±0,72).

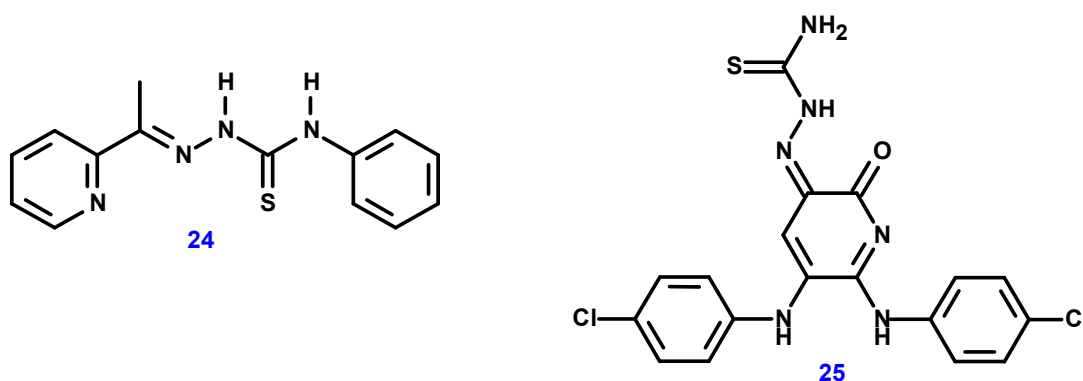


Figura 13: Exemplos de tiossemicarbazonas com atividade citotóxica (Xie et al., 2014).

A capacidade de complexação com metais faz com que as tiossemicarbazonas apresentem, também, atividade anticorrosiva, visto que a característica principal dos inibidores orgânicos é possuir grupos doadores de elétrons que promovam a adsorção na superfície metálica (POORNIMA *et al.*, 2011). Tal atividade tem sido relatada na literatura.

Em 2010, Jacob e Parameswaram sintetizaram o composto furoil tiossemicarbazona (26) (Figura 14) e avaliaram sua eficiência de inibição da corrosão de aço em solução 1 mol L⁻¹ HCl. Os resultados obtidos mostraram que mesmo em baixas concentrações a substância apresentou boa eficiência de inibição, e que o aumento da concentração do inibidor na solução ácida aumenta sua eficiência.

Mais recentemente, Xu e colaboradores (2014) testaram os compostos 2-piridinacarboxaldeído tiossemicarbazona e 4-piridinacarboxaldeído tiossemicarbazona como inibidores de corrosão para aço em meio ácido. Os dois compostos atuaram de forma eficaz, com destaque para o composto 2-piridinacarboxaldeído tiossemicarbazona (27) (Figura 14), que apresentou 89% de inibição na concentração 1,5 mM.

Nosso grupo de pesquisa também tem sintetizado e avaliado a atividade anticorrosiva de tiossemicarbazonas. Em 2013, os compostos 4-*N*-cinamoil-tiossemicarbazona, 4-*N*-(2'-metoxicinamoil)-tiossemicarbazona e 4-*N*-(4'-hidroxi-3'-metoxibenzoil)-tiossemicarbazona foram microemulsionados em óleo de coco saponificado e, os sistemas obtidos, foram avaliados frente à corrosão de aço carbono AISI 1020 em meio salino. Os sistemas mostraram-se eficientes, com destaque para aquele contendo 4-*N*-cinamoil-tiossemicarbazona (28) (Figura 14), que apresentou 85% de inibição (MOURA *et al.*, 2013).

Os compostos 1-*N*-(*p*-metoxifenil)-tiossemicarbazida (29) e cinamaldeído-4-*N*-(*p*-metoxifenil)-tiossemicarbazona (30) (Figura 14) foram avaliados frente à corrosão de aço carbono AISI 1020 em meio ácido. Ambos atuaram como inibidores de corrosão, porém, a tiossemicarbazona se mostrou mais eficaz experimentalmente, fato que foi explicado devido à presença de sistema com conjugação mais estendida na estrutura da tiossemicarbazona cinamoil-substituída (SOUSA-PEREIRA *et al.*, 2013).

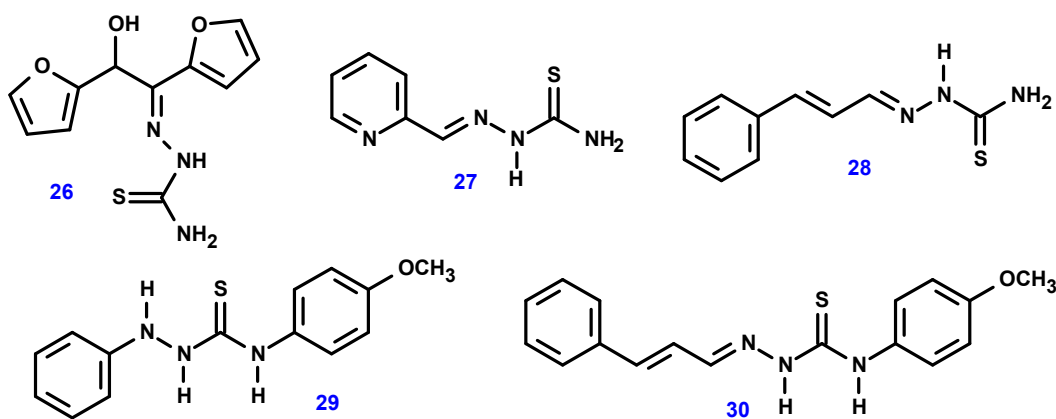


Figura 14: Exemplos de tiossemicarbazida e tiossemicarbazonas com atividade anticorrosiva.

1.7 Chalconas e tiossemicarbazidas

Chalconas e tiossemicarbazidas são classes de compostos de aplicação relevante em síntese orgânica, uma vez que são substratos capazes de sofrerem uma grande variedade de modificações estruturais, gerando novos compostos com propriedades diversificadas. Neste trabalho, elas serão utilizadas na síntese dos compostos alvo, as chalconas-tiossemicarbazonas e os 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1*H*-pirazóis.

As chalconas constituem uma classe de produtos naturais encontrada em caules, raízes, folhas, frutos e sementes de diversas plantas. São cetonas α,β -insaturadas que possuem uma anel aromático ligado à carbonila (anel A) e o outro ligado à dupla ligação (anel B) (**Figura 15**) (PADARATZ, 2009). O sistema conjugado das chalconas é capaz de conferir pigmento amarelo às pétalas de algumas plantas de uso medicinal, e o poder adoçante de alguns compostos desta classe tem sido explorado industrialmente. (FONSECA, 2012).

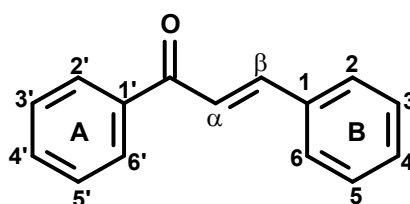


Figura 15: Estrutura geral das chalconas.

Diversas metodologias podem ser utilizadas na síntese das chalconas, incluindo a reação de condensação entre benzaldeídos e cetonas (reação de Claisen-Schmidt) e a reação entre cloretos de benzoíla e ácido fenilvinilborônico (reação de Suzuki) (BUKHARI *et al.*, 2012). Embora a descoberta das chalconas tenha ocorrido há mais de um século, até hoje esta classe desperta interesse dos pesquisadores devido a sua aplicabilidade tanto em química medicinal quanto em síntese orgânica.

Na química medicinal, diversas atividades biológicas já foram relatadas, como atividade anti-inflamatória (BANO *et al.*, 2013), antifúngica (BATOVSKA *et al.*, 2007), antibacteriana (OSÓRIO *et al.*, 2012), antitumoral (ECHEVERRIA *et al.*, 2009), antioxidante (NARSINGHANI *et al.*, 2013), etc. Em síntese orgânica, as chalconas são utilizadas como precursoras de diversas classes de compostos, incluindo oximas (**31**), hidrazonas (**32**), pirimidinas (**33**) e pirazóis (**34**) (**Figura 16**). Diversas atividades são atribuídas a estas classes, tais como imunossupressora (LUO *et al.*, 2012), anti-inflamatória e antimicrobiana (KUMAR *et al.*, 2011), leishmanicida (SANTOS, 2008), entre outras.

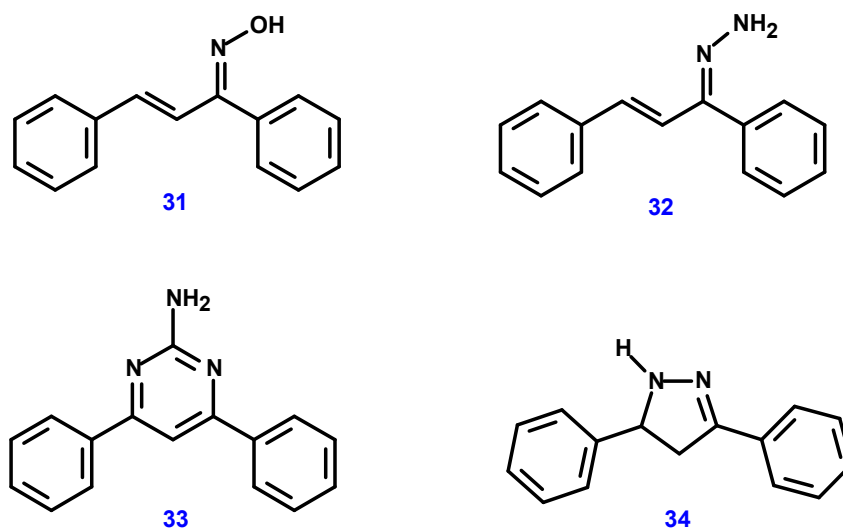


Figura 16: Exemplos dos principais derivados das chalconas.

As tiossemicarbazidas atuam principalmente como nucleófilos em reações de adição. Sua estrutura básica (**Figura 17**) é composta por átomos de nitrogênio e enxofre, o que lhe confere grande capacidade de complexação com diversos metais.

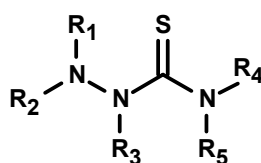


Figura 17: Estrutura geral das tiossemicarbazidas (R₁-R₅ = H, alquila ou arila).

As tiossemicarbazidas são utilizadas como intermediários na síntese de compostos mesoiônicos (REIS, 2008), pirazóis (PIZZUTI *et al.*, 2009), tiossemicarbonas (REIS *et al.*, 2011), etc. Tais derivados também são relatados como bons complexantes de metais, o que lhes confere diversas atividades biológicas, além de atividade anticorrosiva (GOULART *et al.*, 2013; POORNIMA *et al.*, 2011; KHALED, 2010).

O acoplamento entre chalconas e tiossemicarbazidas pode potencializar determinadas propriedades químicas, gerando compostos mais ativos, uma vez que as porções moleculares responsáveis por certas atividades permaneceriam praticamente inalteradas após o referido acoplamento. De acordo com o meio reacional, a reação de condensação entre chalconas e tiossemicarbazidas pode gerar derivados de duas classes distintas: as chalconas-tiossemicarbonas ou os 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1H-pirazóis.

1.8 Chalconas-tiossemicarbazonas

As chalconas-tiossemicarbazonas (**Figura 18**) podem ser obtidas através de reação de condensação entre chalconas e tiossemicarbazidas, em meio ácido.

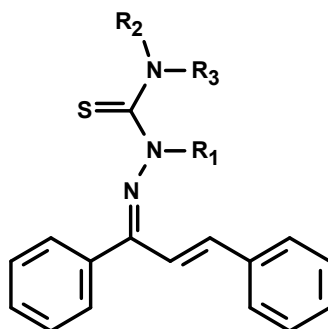


Figura 18: Estrutura geral das chalconas-tiossemicarbazonas (R_1 - R_3 = H, alquila ou arila).

A síntese de chalconas-tiossemicarbazonas ainda é pouco relatada na literatura. Em 2002, Aitmambetov e Kubzheterova relataram a síntese do composto 1-(2'-hidroxifenil)-3-(6-cloro-1,3-benzodioxan-8-il)propen-1-ona tiossemicarbazona (**35**) (**Figura 19**). A metodologia de síntese envolveu a utilização de etanol como solvente, ácido clorídrico como catalisador, e refluxo, em um tempo reacional de aproximadamente oito horas com rendimento de 51%.

Em 2011, Zhang e colaboradores sintetizaram 24 chalconas-tiossemicarbazonas através da reação de condensação entre chalconas variadas e a tiossemicarbazida, utilizando ácido acético como catalisador, e tempo reacional de 24 horas. Todos os compostos foram obtidos com rendimentos acima de 75%. Após caracterização, os 24 compostos foram testados como agentes antiproliferativos frente à linhagem celular HepG2 (câncer de fígado). O composto mais eficiente foi (*Z*)-2-((*E*)-3-fenil-1-*p*-tolilalilideno)hidrazinacarbotoioamida (**36**) (**Figura 19**), com IC_{50} de $0,78 \pm 0,05 \mu M$ (o IC_{50} obtido para o fármaco controle Erlotinib foi de $0,08 \pm 0,005 \mu M$).

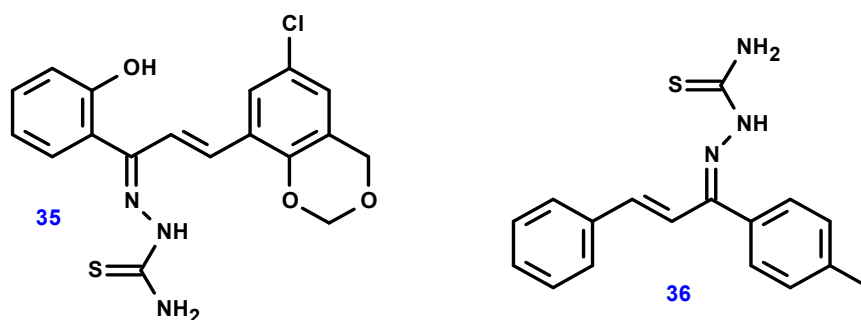


Figura 19: Estruturas das chalconas-tiossemicarbazonas sintetizadas por Zhang e colaboradores (2011).

A capacidade quelante das chalconas-tiossemicarbazonas foi relatada por Anitha e colaboradores (2013). Complexos de estrutura octaédrica envolvendo compostos desta classe e rutênio (II) foram sintetizados, mostrando que a coordenação com o rutênio ocorre através do ligante tridentado constituído pelo oxigênio e pelos átomos de nitrogênio (grupo azometino) e enxofre da tiossemicarbazona, como mostra a **Figura 20**.

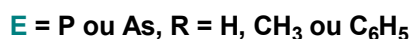
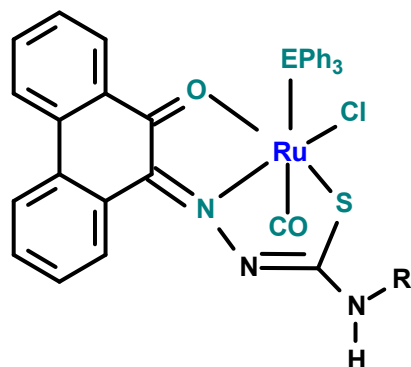


Figura 20: Estrutura proposta para o complexo formado entre CTs e rutênio (II) (ANITHA et al., 2013).

1.9 1-Tiocarbamoil-4,5-diidro-1H-pirazóis

Os compostos pertencentes à classe dos 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1H-pirazóis (TPs) (**Figura 21**) são geralmente obtidos pela reação entre chalconas e tiossemicarbazidas em meio básico.

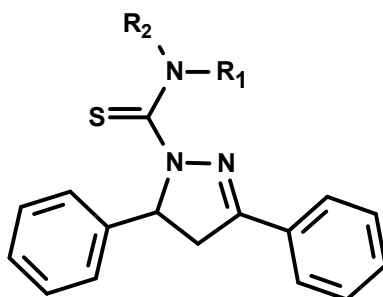


Figura 21: Estrutura geral dos 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1H-pirazóis (R_1 e $R_2 = H$, alquila ou arila).

Ao contrário das chalconas-tiossemicarbazonas, a síntese dos 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1H-pirazóis tem sido bastante relatada. O primeiro trabalho foi publicado em 1993 por Bilgin e colaboradores e relatava a síntese de 1-tiocarbamoil-3,5-diaril-4,5-diidro-1H-pirazóis em meio básico e refluxo, com rendimentos variando entre 66 e 87%. Os produtos foram obtidos em reações com duração de oito horas (**Figura 22**).

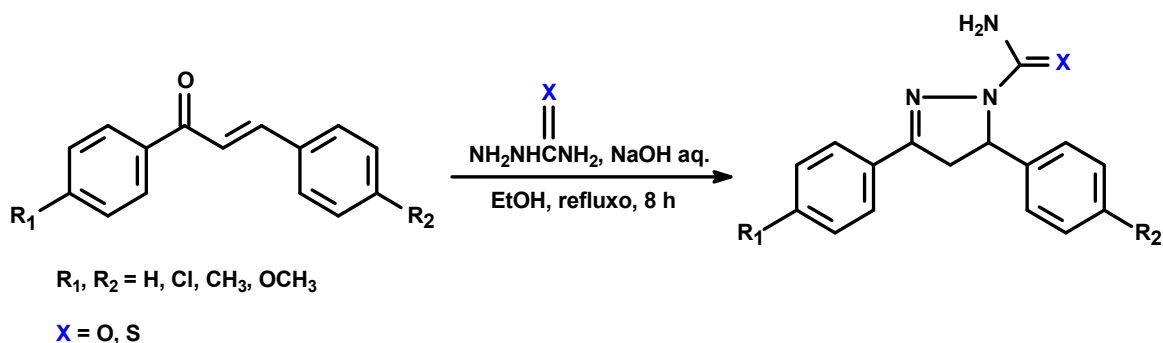


Figura 22: Reação para a síntese de 1-tiocarbamoil-3,5-diaril-4,5-diidro-1*H*-pirazóis (BILGIN *et al.*, 1993).

Em 2009, Bhat e colaboradores sintetizaram 10 compostos através da reação envolvendo uma bischalcona e diferentes tiossemicarbazidas em meio básico (NaOH) e refluxo por 3 dias. Além do elevado tempo de reação, o rendimento dos compostos não passou de 32%. Ainda em 2009, outros 10 compostos foram sintetizados por Palaska e colaboradores através da reação entre chalconas e 1,2 equivalentes de tiossemicarbazida, em meio básico e refluxo de 4 horas. O rendimento ficou entre 65 e 94% (**Figura 23**).

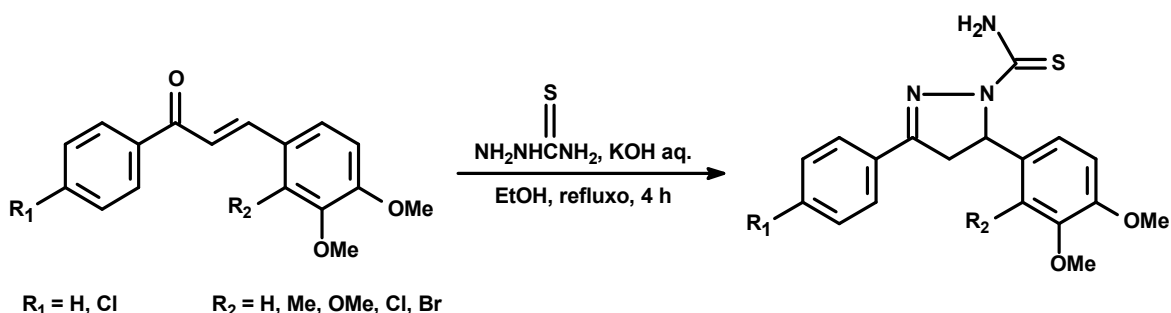


Figura 23: Reação de síntese de 1-tiocarbamoil-3,5-diaril-4,5-diidro-1*H*-pirazóis (PALASKA *et al.*, 2009).

Na tentativa de diminuir ainda mais o tempo de reação necessário para a produção de 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1*H*-pirazóis e aumentar o rendimento dos mesmos, Pizzuti e colaboradores (2009) desenvolveram uma nova metodologia para obtenção desta classe. Doze compostos foram sintetizados através da reação entre chalconas variadas e a tiossemicarbazida em meio básico (KOH) à temperatura ambiente com irradiação de ultrassom. A nova metodologia se mostrou bastante eficaz, uma vez que o tempo de reação foi reduzido para apenas 20 minutos, e os compostos foram obtidos com rendimentos entre 61 e 78% (**Figura 24**).

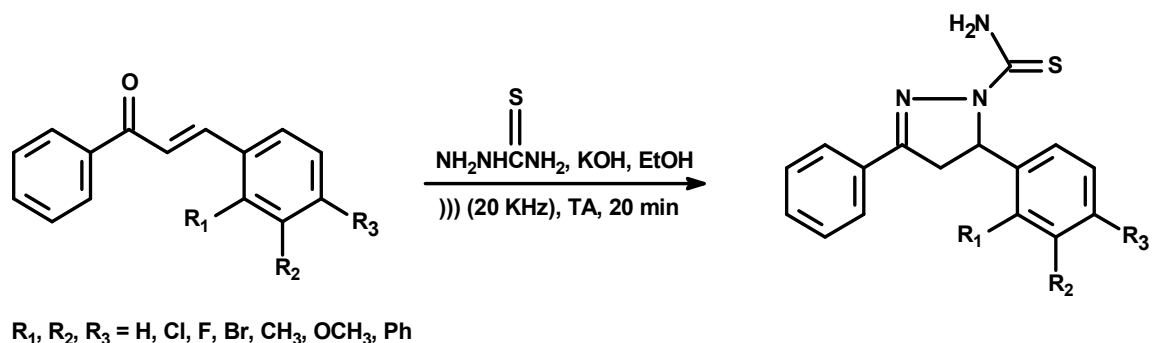


Figura 24: Reação de síntese de 1-tiocarbamoil-3,5-diaril-4,5-diidro-1*H*-pirazóis via irradiação por ultrassom (Pizzuti *et al.*, 2009).

Complexos envolvendo 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1*H*-pirazóis e diversos metais já foram relatados na literatura. Complexos com rutênio (II) foram obtidos por Rathinasamy e colaboradores (2006). Também em 2006, complexos envolvendo paládio (II) foram relatados por Budakoti e colaboradores. A estrutura de complexos envolvendo 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1*H*-pirazóis e níquel (II) (**37**) é mostrada na **Figura 25** (ALI *et al.*, 2012). Em todos os trabalhos citados, os TPs se coordenam com o metal atuando como ligantes bidentados, através do nitrogênio do anel pirazólico e o átomo de enxofre da porção tiocarbamoíla.

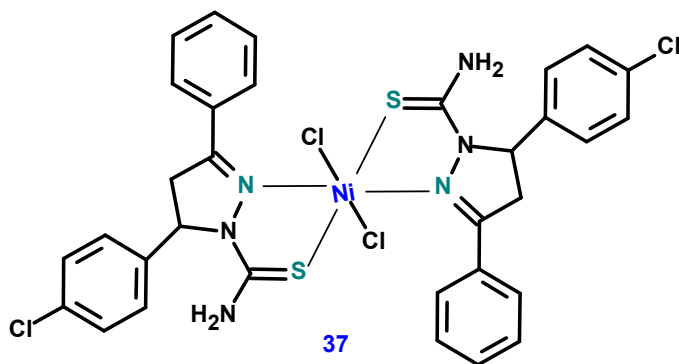


Figura 25: Estrutura proposta para o complexo formado entre TPs e níquel (II) (ALI *et al.*, 2012).

Através de pesquisa no site SciFinder foi possível constatar que não há trabalhos na literatura que envolvam o estudo de compostos do tipo chalconas-tiossemicarbazonas ou 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1*H*-pirazóis como inibidores orgânicos de corrosão. Entretanto, tais compostos apresentam as características estruturais necessárias para tal atividade, como a presença de centros nucleofílicos, contendo átomos de nitrogênio e enxofre. Tais características fazem com que estes compostos sejam alvo de estudo do nosso trabalho.

2 JUSTIFICATIVAS

A corrosão dos materiais é uma preocupação tanto para a indústria, quanto para grande parte da população, visto os grandes prejuízos gerados. Desta forma, é necessário o aprimoramento dos métodos de proteção contra a corrosão, para que se tornem cada vez mais eficazes. Neste âmbito, o uso de inibidores de corrosão é uma alternativa promissora.

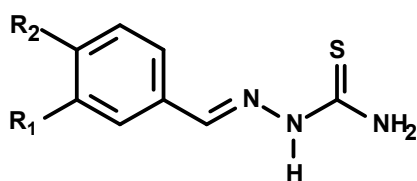
Inibidores orgânicos de corrosão atuam via adsorção na superfície metálica. O processo de adsorção química é governado pelo número de centros de quelação (centros nucleofílicos) presentes na molécula, e pela densidade eletrônica nestes centros (SOUZA; SPINELLI, 2009).

Chalconas e tiossemicarbazonas são classes de compostos que se apresentam como agentes quelantes de diferentes metais. A eficiência destes compostos como inibidores de corrosão já foi relatada. Assim, acreditamos que a combinação destas classes em uma única estrutura pode aumentar a eficiência de inibição da corrosão, visto o aumento de centros nucleofílicos na estrutura dos compostos gerados.

Na maioria dos compostos nos quais há um anel aromático conjugado a um centro de quelação (C=N, C=S, entre outros), a presença de substituintes doadores de elétrons no anel aumenta a atividade anticorrosiva (POORNIMA *et al.*, 2011). O estudo de diferentes substituintes possibilitará a compreensão deste fenômeno e facilitará a correlação entre a estrutura química e a atividade anticorrosiva.

3 OBJETIVOS

✓ Avaliar, através das técnicas eletroquímicas de Polarização Potenciodinâmica e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, a atividade anticorrosiva de tiossemicarbazonas, previamente sintetizadas, derivadas de benzaldeídos substituídos (Série 1, 38-40):

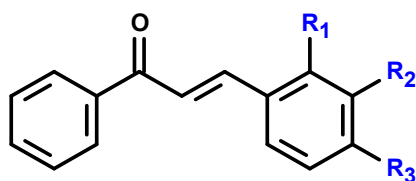


$R_1 = H, R_2 = OCH_2CH_3$ (**38**)

$R_1 = H, R_2 = OH$ (**39**)

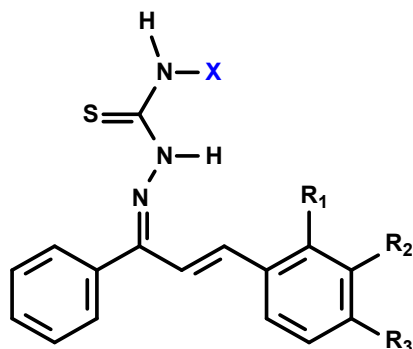
$R_1 = OCH_3, R_2 = OH$ (**40**)

✓ Sintetizar chalconas (Série 2, 41-53) a partir da reação entre a acetofenona e benzaldeídos, variando os substituintes no anel B:



$R_1 = R_2 = R_3 = H$ (**41**); $R_1 = R_2 = H, R_3 = CH_3$ (**42**); $R_1 = OCH_3, R_2 = R_3 = H$ (**43**); $R_1 = R_3 = H, R_2 = OCH_3$ (**44**); $R_1 = R_2 = H, R_3 = OCH_3$ (**45**); $R_1 = R_2 = H, R_3 = OCH_2CH_3$ (**46**); $R_1 = R_2 = H, R_3 = NO_2$ (**47**); $R_1 = R_2 = H, R_3 = CN$ (**48**); $R_1 = R_2 = H, R_3 = F$ (**49**); $R_1 = R_2 = H, R_3 = Cl$ (**50**); $R_1 = R_2 = H, R_3 = Br$ (**51**); $R_1 = R_3 = F, R_2 = H$ (**52**), $R_1 = R_3 = Cl, R_2 = H$ (**53**).

✓ Sintetizar, a partir das chalconas e de tiossemicarbazidas, nova série de chalconas-tiossemicarbazonas (CT) (Série 3, 54-79) com a seguinte estrutura geral:

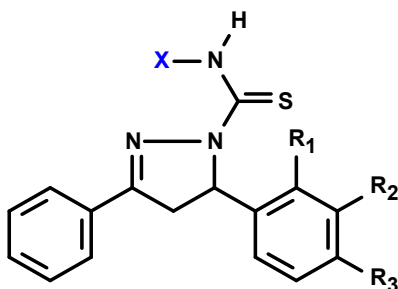


(**X = H**) $R_1 = R_2 = R_3 = H$ (**54**); $R_1 = R_2 = H, R_3 = CH_3$ (**55**); $R_1 = OCH_3, R_2 = R_3 = H$ (**56**); $R_1 = R_3 = H, R_2 = OCH_3$ (**57**); $R_1 = R_2 = H, R_3 = NO_2$ (**58**); $R_1 = R_2 = H, R_3 = CN$ (**59**); $R_1 = R_2 = H, R_3 = F$ (**60**); $R_1 = R_2 = H, R_3 = Cl$ (**61**); $R_1 = R_2 = H, R_3 = Br$ (**62**); $R_1 = R_3 = F, R_2 = H$ (**63**).

(**X = CH₃**) $R_1 = OCH_3, R_2 = R_3 = H$ (**64**); $R_1 = R_2 = H, R_3 = NO_2$ (**65**); $R_1 = R_2 = H, R_3 = CN$ (**66**); $R_1 = R_2 = H, R_3 = F$ (**67**); $R_1 = R_2 = H, R_3 = Cl$ (**68**); $R_1 = R_3 = F, R_2 = H$ (**69**); $R_1 = R_2 = H, R_3 = Cl, R_4 = H$ (**70**).

(**X = C₆H₅**) $R_1 = R_2 = H, R_3 = CH_3$ (**71**); $R_1 = OCH_3, R_2 = R_3 = H$ (**72**); $R_1 = R_2 = H, R_3 = NO_2$ (**73**); $R_1 = R_2 = H, R_3 = CN$ (**74**); $R_1 = R_2 = H, R_3 = F$ (**75**); $R_1 = R_2 = H, R_3 = Cl$ (**76**); $R_1 = R_2 = H, R_3 = Br$ (**77**); $R_1 = R_3 = F, R_2 = H$ (**78**); $R_1 = R_3 = Cl, R_2 = H$ (**79**).

✓ Sintetizar, também a partir das chalconas e de tiossemicarbazidas, nova série de 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1*H*-pirazóis (TP) (Série 4, **80-89**) com a seguinte estrutura geral:



(**X = H**) $R_1 = R_2 = R_3 = H$ (**80**); $R_1 = R_2 = H, R_3 = NO_2$ (**81**); $R_1 = R_2 = H, R_3 = CN$ (**82**); $R_1 = R_2 = H, R_3 = Br$ (**83**); $R_1 = R_2 = H, R_3 = OCH_3$ (**84**); $R_1 = R_2 = H, R_3 = OCH_2CH_3$ (**85**). (**X = CH₃**) $R_1 = R_2 = R_3 = H$ (**86**); $R_1 = R_2 = H, R_3 = CH_3$ (**87**); $R_1 = R_2 = H, R_3 = OCH_3$ (**88**). (**X = C₆H₅**) $R_1 = R_2 = H, R_3 = OCH_3$ (**89**).

✓ Caracterizar os compostos sintetizados por técnicas espectroscópicas de rotina, como infravermelho e RMN de 1H e ^{13}C .

✓ Avaliar a influência do substituinte na ciclização de chalconas-tiossemicarbazonas, formando 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1*H*-pirazóis.

✓ Avaliar a atividade anticorrosiva das CTs e TPs selecionados através das técnicas eletroquímicas de Resistência de Polarização Linear, Polarização Potenciodinâmica e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Materiais

4.1.1 Equipamentos

- Placas de aquecimento e agitação das marcas Fisatom e IKA;
- Aparelho MEL-TEMP II para obtenção dos pontos de fusão, que não foram corrigidos;
- Balança analítica de quatro casas decimais da marca OHAUS;
- Infravermelho da Varian modelo 640-IR FT-IR SPECTROMETER para obtenção dos espectros de IV, utilizando pastilhas de KBr para o preparo das amostras;
- Espectrômetro da Bruker, modelos NMR ULTRASHIELD 400 MHz e 500 MHz, para a obtenção dos espectros de ressonância magnética nuclear (RMN de ^{13}C -DEPTQ e ^1H), utilizando TMS como referência interna e DMSO deuterado na solubilização das amostras;
- Potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 302N para as medidas eletroquímicas.

4.1.2 Reagentes e solventes

Os reagentes e solventes foram obtidos da Vetec, Sigma-Aldrich, Merck e Acros.

a) Reagentes e solventes utilizados na síntese das chalconas: benzaldeído, *p*-metilbenzaldeído, *o*-metoxibenzaldeído, *m*-metoxibenzaldeído, *p*-metoxibenzaldeído, *p*-etoxibenzaldeído, *p*-nitrobenzaldeído, *p*-cianobenzaldeído, *p*-fluorbenzaldeído, *p*-clorobenzaldeído, *p*-bromobenzaldeído, *o,p*-difluorbenzaldeído, *o,p*-diclorobenzaldeído, acetofenona, hidróxido de sódio, etanol, metanol e água.

b) Reagentes e solventes utilizados na síntese da 4-fenil-3-tiossemicarbazida: isotiocianato de fenila, hidrazina hidrato e éter etílico.

c) Reagentes e solventes utilizados na síntese das chalconas-tiossemicarbazonas e dos 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1*H*-pirazóis: chalconas, tiossemicarbazidas, ácido clorídrico, hidróxido de potássio e etanol.

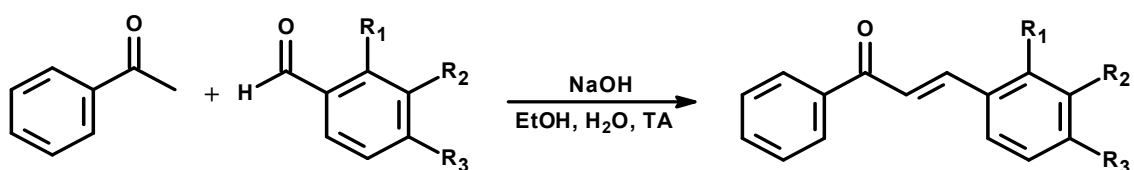
d) Solventes utilizados na cromatografia em camada fina: acetato de etila e hexano.

e) Para o preparo das soluções utilizadas nos ensaios eletroquímicos foram utilizados ácido clorídrico, etanol, água Milli-Q, além das amostras a serem testadas.

4.2 Metodologia

4.2.1 Síntese

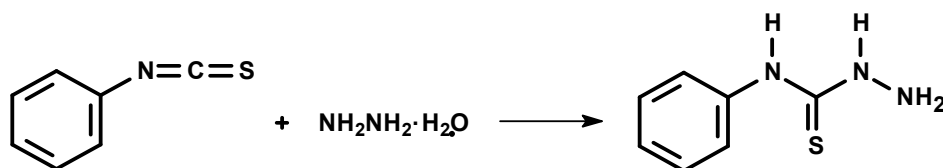
a) Chalconas (41-53)



$R_1 = R_2 = R_3 = H$ (**41**); $R_1 = R_2 = H, R_3 = CH_3$ (**42**); $R_1 = OCH_3, R_2 = R_3 = H$ (**43**); $R_1 = R_3 = H, R_2 = OCH_3$ (**44**); $R_1 = R_2 = H, R_3 = OCH_3$ (**45**); $R_1 = R_2 = H, R_3 = OCH_2CH_3$ (**46**); $R_1 = R_2 = H, R_3 = NO_2$ (**47**); $R_1 = R_2 = H, R_3 = CN$ (**48**); $R_1 = R_2 = H, R_3 = F$ (**49**); $R_1 = R_2 = H, R_3 = Cl$ (**50**); $R_1 = R_2 = H, R_3 = Br$ (**51**); $R_1 = R_3 = F, R_2 = H$ (**52**), $R_1 = R_3 = Cl, R_2 = H$ (**53**).

Em um balão de fundo redondo (50 mL) mergulhado em banho de gelo foram dissolvidos 27,5 mmol (1,1 g) de hidróxido de sódio em 10 mL de água e 6,5 mL de etanol. Em seguida foram adicionados 22 mmol de acetofenona e 22 mmol do benzaldeído selecionado. A mistura foi mantida sob agitação à temperatura ambiente até o término da reação, acompanhada por cromatografia em camada fina com os solventes de eluição hexano/acetato de etila na proporção de 9:1, respectivamente. Após o término, a mistura reacional foi posta em um refrigerador por oito horas. O sólido obtido foi filtrado e lavado com água e etanol gelados, e recristalizado em etanol, metanol e/ou água (VOGEL, 1971). Os rendimentos e pontos de fusão das chalconas obtidas (**41-53**) são dados na **Tabela 1**, em Resultados e Discussão (**capítulo 5**).

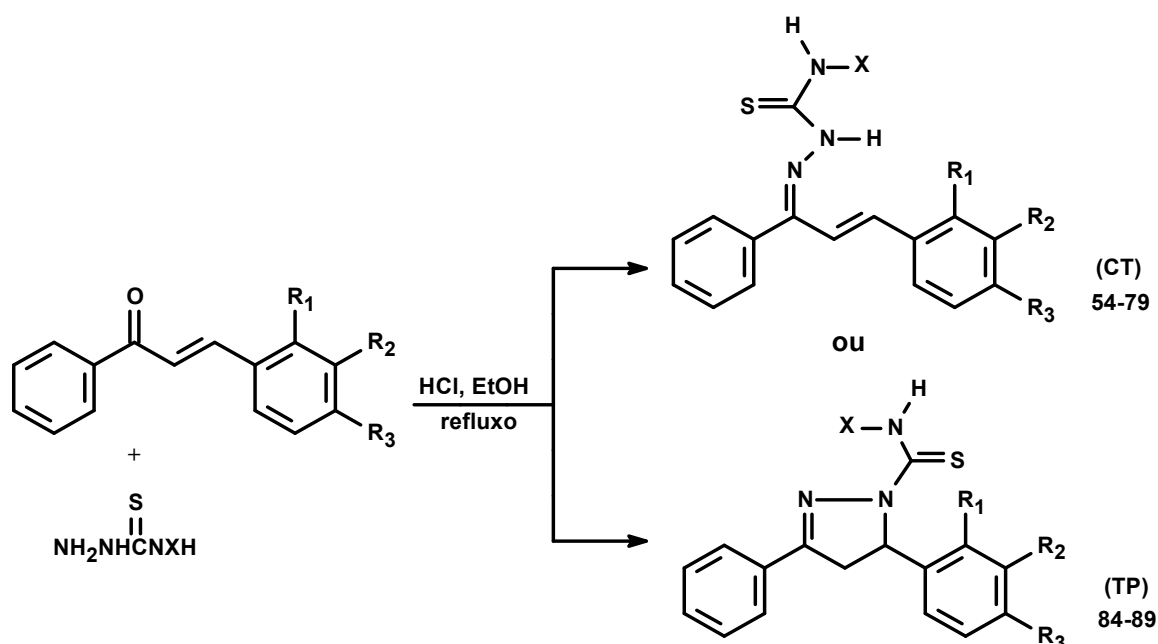
b) 4-Fenil-3-tiossemicarbazida



A mistura equimolar (10 mmol) de isotiocianato de fenila e hidrazina hidratado foi macerada por 10 minutos com auxílio de gral e pistilo, na ausência de solvente. O sólido obtido foi lavado com éter etílico (REIS, 2012). O produto apresentou 89% de rendimento e ponto de fusão 135-137 °C.

c) Chalconas-tiossemicarbazonas (CT) e 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1H-pirazóis (TP)

Metodologia 1 – Obtenção de chalconas-tiossemicarbazonas ou 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1H-pirazóis



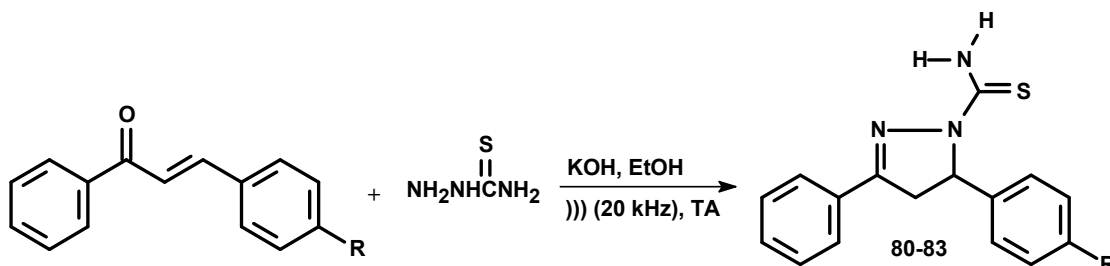
CT: (**X = H**) R₁ = R₂ = R₃ = H (**54**); R₁ = R₂ = H, R₃ = CH₃ (**55**); R₁ = OCH₃, R₂ = R₃ = H (**56**); R₁ = R₃ = H, R₂ = OCH₃ (**57**); R₁ = R₂ = H, R₃ = NO₂ (**58**); R₁ = R₂ = H, R₃ = CN (**59**); R₁ = R₂ = H, R₃ = F (**60**); R₁ = R₂ = H, R₃ = Cl (**61**); R₁ = R₂ = H, R₃ = Br (**62**); R₁ = R₃ = F, R₂ = H (**63**). (**X = CH₃**) R₁ = OCH₃, R₂ = R₃ = H (**64**); R₁ = R₂ = H, R₃ = NO₂ (**65**); R₁ = R₂ = H, R₃ = CN (**66**); R₁ = R₂ = H, R₃ = F (**67**); R₁ = R₂ = H, R₃ = Cl (**68**); R₁ = R₃ = F, R₂ = H (**69**); R₁ = R₃ = Cl, R₂ = H (**70**). (**X = C₆H₅**) R₁ = R₂ = H, R₃ = CH₃ (**71**); R₁ = OCH₃, R₂ = R₃ = H (**72**); R₁ = R₂ = H, R₃ = NO₂ (**73**); R₁ = R₂ = H, R₃ = CN (**74**); R₁ = R₂ = H, R₃ = F (**75**); R₁ = R₂ = H, R₃ = Cl (**76**); R₁ = R₂ = H, R₃ = Br (**77**); R₁ = R₃ = F, R₂ = H (**78**); R₁ = R₃ = Cl, R₂ = H (**79**).

TP: R₁ = R₂ = H, R₃ = OCH₃ (**84**); R₁ = R₂ = H, R₃ = OCH₂CH₃ (**85**). (**X = CH₃**) R₁ = R₂ = R₃ = H (**86**); R₁ = R₂ = H, R₃ = CH₃ (**87**); R₁ = R₂ = H, R₃ = OCH₃ (**88**). (**X = C₆H₅**) R₁ = R₂ = H, R₃ = OCH₃ (**89**).

Em um balão de fundo redondo (50 mL) foram adicionados a chalcona selecionada (2 mmol), a tiossemicarbazida (2,4 mmol) ou a 4-metil-3-tiossemicarbazida (2 mmol) ou a 4-fenil-3-tiossemicarbazida (3 mmol), etanol (5-10 mL) e gotas de ácido clorídrico concentrado. A mistura resultante foi agitada em refluxo por 2-6 horas. O monitoramento da reação foi feito por cromatografia em camada fina com os solventes de eluição

hexano/acetato de etila na proporção de 8:2, respectivamente. Após resfriamento, o precipitado formado foi recristalizado em etanol (OLIVEIRA *et al.*, 2008). O rendimento e ponto de fusão dos derivados obtidos (**54-79**, **84-89**) são dados nas **Tabelas 2 e 4**, em resultados e discussão (**capítulo 5**).

Metodologia 2 – Obtenção exclusiva de 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1H-pirazóis

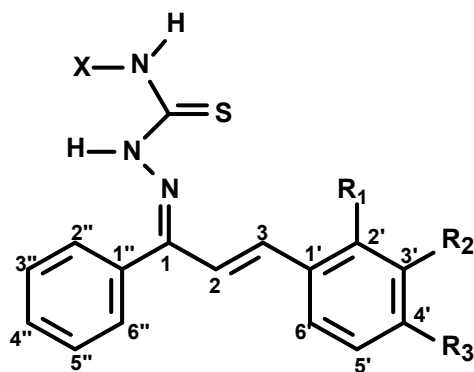


$R_1 = R_2 = R_3 = H$ (**80**); $R_1 = R_2 = H, R_3 = NO_2$ (**81**); $R_1 = R_2 = H, R_3 = CN$ (**82**); $R_1 = R_2 = H, R_3 = Br$ (**83**).

Em um bécker de 25 mL contendo 10 mL de etanol foram adicionadas a chalcona selecionada (2 mmol) e a tiossemicarbazida (4 mmol). Hidróxido de potássio (4 mmol) foi adicionado a mistura, que foi posta em ultrassom a frequência de 20 KHz, a temperatura ambiente, por aproximadamente 20 minutos. O consumo da chalcona foi monitorado por cromatografia em fina, com os solventes de eluição hexano/acetato de etila na proporção de 7:3, respectivamente. Após resfriamento, o precipitado formado foi filtrado e lavado com água (PIZZUTI *et al.*, 2009). O rendimento e ponto de fusão dos TPs obtidos (**80-83**) são dados na **Tabela 4**, em resultados e discussão (**capítulo 5**).

4.2.1.1 Caracterização espectroscópica (Séries 3 e 4)

Série 3 – Chalconas-tiossemicarbazonas



(X = H)

1,3-difenilprop-2-en-1-ona tiossemicarbazona (54)

Sólido amarelo pálido, ponto de fusão: 133-135 °C. IV (KBr, ν cm^{-1}): 3469, 3287, 3187 e 3140 (N-H), 3036 (C-H vinílico e aromático), 1585 (C=N), 1498 e 1444 (C=C aromático), 1128 (C=S), 968 (C=C *trans* substituída), 755 (C-H aromático, anel monossubstituído). RMN ^1H (DMSO- d_6 , δ): 8,65 e 8,50 (2H, 2s, NH_2), 8,16 (1H, s, NH), 7,67-7,60 (3H, m, H-3'', H-4'' e H-5''), 7,47-7,46 (2H, d, $J = 7,0$ Hz, H-2'' e H-6''), 7,38-7,29 (5H, m, H-2', H-3', H-4', H-5' e H-6'), 7,20-7,17 (1H, d, $J = 16,0$ Hz, H-3), 6,45-6,42 (1H, d, $J = 16,0$ Hz, H-2). RMN ^{13}C -DEPTQ (DMSO- d_6 , δ): 179,3 (C=S), 148,6 (C=N), 140,1 (C-3), 137,3 (C-1''), 136,2 (C-1'), 130,2 (C-4'), 129,7 (C-2'' e C-6''), 129,1 (C-2' e C-6'), 128,7 (C-3'' e C-5''), 128,4 (C-3' e C-5'), 127,3 (C-4''), 119,2 (C-2).

3-(4'-metilfenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona tiossemicarbazona (55)

Sólido amarelo, ponto de fusão: 138-140 °C. IV (KBr, ν cm^{-1}): 3408, 3341, 3233 e 3143 (N-H), 3037 (C-H vinílico e aromático), 1598 (C=N), 1477 e 1440 (C=C aromático), 1126 (C=S), 966 (C=C *trans* substituída), 807 (C-H aromático, anel 1,4-dissubstituído), 766 (C-H aromático, anel monossubstituído). RMN ^{13}C -DEPTQ (DMSO- d_6 , δ): 179,3 (C=S), 148,9 (C=N), 140,1 (C-3), 139,6 (C-1'), 137,4 (C-1''), 133,6 (C-4'), 129,7 (C-2'' e C-6''), 129,5 (C-2' e C-6'), 128,7 (C-3'' e C-5''), 128,4 (C-3' e C-5'), 127,3 (C-4''), 118,1 (C-2), 21,5 (CH_3).

3-(2'-metoxifenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona tiossemicarbazona (56)

Sólido amarelo, ponto de fusão: 151-153 °C. IV (KBr, ν cm^{-1}): 3431, 3348, 3271 e 3161 (N-H), 3052 (C-H vinílico e aromático), 2966, 2940 e 2839 (C-H alifático), 1596 (C=N), 1470 e 1439 (C=C aromático), 1281 (Ar-C-O), 1129 (C=S), 968 (C=C *trans* substituída), 836 (C-H aromático, anel 1,2-dissubstituído), 758 (C-H aromático, anel monossubstituído). RMN ^1H (DMSO- d_6 , δ): 8,62 e 8,41 (2H, 2s, NH_2), 8,14 (1H, s, NH), 7,68-7,60 (3H, m, H-3'', H-4'' e H-5''), 7,55-7,54 (1H, d, $J = 7,6$ Hz, H-6'), 7,35-7,30 (3H, m, H-4', H-2'' e H-6''), 7,22-7,19 (1H, d, $J = 16,5$ Hz, H-3), 7,02-6,96 (2H, m, H-3' e H-5'), 6,69-6,66 (1H, d, $J = 16,5$ Hz, H-2), 3,72 (3H, s, OCH_3). RMN ^{13}C -DEPTQ (DMSO- d_6 , δ): 178,0 (C=S), 157,1 (C-2'), 151,7 (C=N), 131,9 (C-3), 130,8 (C-1''), 130,7 (C-4'), 130,4 (C-6'), 130,2

(C-2'' e C-6''), 129,1 (C-1'), 128,7 (C-3'' e C-5''), 127,1 (C-4''), 124,5 (C-5'), 121,2 (C-3'), 112,0 (C-2), 55,9 (OCH₃).

3-(3'-metoxifenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona tiossemicarbazona (57)

Sólido amarelo, ponto de fusão: 140-141 °C. IV (KBr, ν cm⁻¹): 3405, 3345, 3251 e 3162 (N-H), 3047 (C-H vinílico e aromático), 3012, 2957 e 2830 (C-H alifático), 1596 (C=N), 1477 (C=C aromático), 1273 (Ar-C-O), 1129 (C=S), 962 (C=C *trans* substituída), 849 (C-H aromático, anel 1,3-dissubstituído), 757 (C-H aromático, anel monossubstituído). RMN ¹H (DMSO-d₆, δ): 8,62 e 8,49 (2H, 2s, NH₂), 8,12 (1H, s, NH), 7,68-7,60 (3H, m, H-3'', H-4'' e H-5''), 7,36-7,35 (2H, d, $J = 7,5$ Hz, H-2'' e H-6''), 7,29-7,26 (1H, t, $J = 8,0$ Hz, H-5'), 7,21-7,17 (1H, d, $J = 16,4$ Hz, H-3), 7,06-7,04 (2H, m, H-2' e H-6'), 6,89-6,87 (1H, d, $J = 8,0$ Hz, H-4'), 6,45-6,42 (1H, d, $J = 16,4$ Hz, H-2), 3,76 (3H, s, OCH₃). RMN ¹³C-DEPTQ (DMSO-d₆, δ): 179,3 (C=S), 160,0 (C-3'), 148,6 (C=N), 140,1 (C-3), 137,7 (C-1''), 137,3 (C-1'), 130,1 (C-5'), 129,7 (C-2'' e C-6''), 129,5 (C-4''), 128,7 (C-3'' e C-5''), 121,0 (C-2'), 119,4 (C-2), 115,5 (C-6'), 113,6 (C-4'), 55,7 (OCH₃).

3-(4'-nitrofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona tiossemicarbazona (58)

Sólido laranja, ponto de fusão: 188-190 °C. IV (KBr, ν cm⁻¹): 3482, 3337, 3249 e 3152 (N-H), 3057 (C-H vinílico e aromático), 1594 (C=N), 1512 e 1471 (C=C aromático), 1341 (simétrico N=O), 1131 (C=S), 966 (C=C *trans* substituída), 852 (C-H aromático, anel 1,4-dissubstituído), 748 (C-H aromático, anel monossubstituído). RMN ¹³C-DEPTQ (DMSO-d₆, δ): 179,5 (C=S), 147,7 (C-4'), 147,5 (C=N), 143,1 (C-1'), 137,3 (C-3), 136,9 (C-1''), 129,7 (C-2'' e C-6''), 129,4 (C-3' e C-5'), 128,8 (C-3'' e C-5''), 128,3 (C-4''), 124,2 (C-2' e C-6'), 123,4 (C-2).

3-(4'-cianofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona tiossemicarbazona (59)

Sólido amarelo pálido, ponto de fusão: 195-196 °C. IV (KBr, ν cm⁻¹): 3422, 3341, 3246 e 3146 (N-H), 3040 (C-H vinílico e aromático), 2233 (ArC≡N), 1599 (C=N), 1549 e 1476 (C=C aromático), 1131 (C=S), 951 (C=C *trans* substituída), 839 (C-H aromático, anel 1,4-dissubstituído). RMN ¹H (DMSO-d₆, δ): 8,72 e 8,67 (2H, 2s, NH₂), 8,19 (1H, s, NH), 7,83-

7,81 (2H, d, $J = 8,5$ Hz, H-3' e H-5'), 7,70-7,62 (5H, m, H-2', H-6', H-3'', H-4'' e H-5''), 7,39-7,36 (2H, dd, $J = 7,3$ e $1,7$ Hz, H-2'' e H-6''), 7,35-7,31 (1H, d, $J = 16,5$ Hz, H-3), 6,56-6,52 (1H, d, $J = 16,5$ Hz, H-2). RMN ^{13}C -DEPTQ (DMSO- d_6 , δ): 178,4 (C=S), 150,1 (C=N), 140,9 (C-1'), 134,7 (C-3), 133,2 (C-3' e C-5'), 132,3 (C-2), 130,5 (C-4''), 130,5 (C-1''), 130,3 (C-2'' e C-6''), 128,7 (C-3'' e C-5''), 128,0 (C-2' e C-6'), 119,2 (CN), 111,0 (C-4').

3-(4'-fluorofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona tiossemicarbazona (60)

Sólido amarelo, ponto de fusão: 152-154 °C. IV (KBr, ν cm^{-1}): 3413, 3342, 3256 e 3154 (N-H), 3043 (C-H vinílico e aromático), 1598 (C=N), 1476 e 1443 (C=C aromático), 1229 (ArC-F), 1127 (C=S), 967 (C=C *trans* substituída), 828 (C-H aromático, anel 1,4-dissubstituído), 771 (C-H aromático, anel monossubstituído). RMN ^1H (DMSO- d_6 , δ): 8,63 e 8,50 (2H, 2s, NH_2), 8,12 (1H, s, NH), 7,68-7,62 (3H, m, H-3'', H-4'' e H-5''), 7,57-7,53 (2H, dd, $J = 8,8$ Hz e $^3J_{\text{H-F}} = 3,2$ Hz, H-3' e H-5'), 7,37-7,34 (2H, dd, $J = 8,1$ e $1,5$ Hz, H-2'' e H-6''), 7,23-7,18 (2H, d, $J = 8,8$ Hz, H-2' e H-6'), 7,15-7,11 (1H, d, $J = 16,4$ Hz, H-3), 6,48-6,44 (1H, d, $J = 16,4$ Hz, H-2). RMN ^{13}C -DEPTQ (DMSO- d_6 , δ): 179,3 (C=S), 164,1 e 162,1 (1C, d, $^1J_{\text{C-F}} = 248,0$ Hz, C-4'), 148,4 (C=N), 138,8 (C-3), 137,2 (C-1''), 132,9 e 132,9 (1C, d, $^4J_{\text{C-F}} = 2,5$ Hz, C-1'), 130,6 e 130,5 (2C, d, $^3J_{\text{C-F}} = 8,5$ Hz, C-2' e C-6'), 129,7 (C-2'' e C-6''), 129,5 (C-4''), 128,7 (C-3'' e C-5''), 119,0 (C-2), 116,1 e 115,9 (2C, d, $^2J_{\text{C-F}} = 21,5$ Hz, C-3' e C-5').

3-(4'-clorofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona tiossemicarbazona (61)

Sólido amarelo pálido, ponto de fusão: 163-164 °C. IV (KBr, ν cm^{-1}): 3413, 3341, 3256 e 3154 (N-H), 3043 (C-H vinílico e aromático), 1598 (C=N), 1476 e 1441 (C=C aromático), 1127 (C=S), 1093 (ArC-Cl), 968 (C=C *trans* substituída), 821 (C-H aromático, anel 1,4-dissubstituído), 780 (C-H aromático, anel monossubstituído). RMN ^1H (DMSO- d_6 , δ): 8,63 e 8,53 (2H, 2s, NH_2), 8,12 (1H, s, NH), 7,67-7,60 (3H, m, H-3'', H-4'' e H-5''), 7,52-7,50 (2H, d, $J = 8,5$ Hz, H-2' e H-6'), 7,42-7,41 (2H, d, $J = 8,5$ Hz, H-3' e H-5'), 7,37-7,35 (2H, dd, $J = 6,9$ e $1,0$ Hz, H-2'' e H-6''), 7,20-7,16 (1H, d, $J = 16,4$ Hz, H-3), 6,47-6,44 (1H, d, $J = 16,4$ Hz, H-2). RMN ^{13}C -DEPTQ (DMSO- d_6 , δ): 178,3 (C=S), 150,7 (C=N), 135,5 (C-

3), 135,2 (C-1''), 133,6 (C-1'), 130,6 (C-4'), 130,5 (C-4''), 130,2 (C-2'' e C-6''), 129,6 (C-2), 129,3 (C-2' e C-6'), 129,0 (C-3' e C-5'), 128,7 (C-3'' e C-5'').

3-(4'-bromofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona tiossemicarbazona (62)

Sólido amarelo pálido, Ponto de fusão: 166-168 °C. IV (KBr, ν cm^{-1}): 3414, 3341, 3256 e 3154 (N-H), 3043 (C-H vinílico e aromático), 1598 (C=N), 1476 e 1441 (C=C aromático), 1127 (C=S), 1072 (ArC-Br), 969 (C=C *trans* substituída), 816 (C-H aromático, anel 1,4-dissubstituído), 779 (C-H aromático, anel monossubstituído). RMN ^1H (DMSO- d_6 , δ): 8,65 e 8,54 (2H, 2s, NH_2), 8,15 (1H, s, NH), 7,68-7,62 (3H, m, H-3'', H-4'' e H-5''), 7,57-7,55 (2H, d, $J = 8,5$ Hz, H-2' e H-6'), 7,46-7,44 (2H, d, $J = 8,5$ Hz, H-3' e H-5'), 7,37-7,35 (2H, dd, $J = 7,0$ e 1,5 Hz, H-2'' e H-6''), 7,22-7,18 (1H, d, $J = 16,5$ Hz, H-3), 6,46-6,41 (1H, d, $J = 16,5$ Hz, H-2). RMN $^{13}\text{C-DEPTQ}$ (DMSO- d_6 , δ): 178,3 (C=S), 150,7 (C=N), 135,5 (C-3), 135,5 (C-1''), 132,3 (C-3' e C-5'), 130,6 (C-1'), 130,5 (C-4''), 130,2 (C-2'' e C-6''), 129,6 (C-2), 129,3 (C-2' e C-6'), 128,7 (C-3'' e C-5''), 122,3 (C-4').

3-(2',4'-difluorfenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona tiossemicarbazona (63)

Sólido amarelo pálido, ponto de fusão: 142-143 °C. IV (KBr, ν cm^{-1}): 3416, 3347, 3259 e 3165 (N-H), 3053 (C-H vinílico e aromático), 1609 (C=N), 1470 e 1429 (C=C aromático), 1272 (ArC-F), 1128 (C=S), 965 (C=C *trans* substituída), 823 (C-H aromático, anel 1,2,4-trissubstituído), 774 (C-H aromático, anel monossubstituído). RMN $^{13}\text{C-DEPTQ}$ (DMSO- d_6 , δ): 179,4 (C=S), 164,2, 164,1, 162,3 e 162,2 (1C, dd, $^1J_{\text{C-F}} = 251,5$ e $^3J_{\text{C-F}} = 12,7$ Hz, C-4'), 161,5, 161,4, 159,5 e 159,4 (1C, dd, $^1J_{\text{C-F}} = 240,0$ e $^3J_{\text{C-F}} = 12,5$ Hz, C-2'), 148,0 (C=N), 137,0 (C-1''), 130,2 (C-3), 129,9, 129,8, 129,8 e 129,8 (1C, dd, $^3J_{\text{C-F}} = 8,5$ Hz, C-6'), 129,6 (C-2'' e C-6''), 129,6 (C-4''), 128,7 (C-3'' e C-5''), 128,7 (C-2), 121,0 (C-1'), 112,7, 112,7, 112,6 e 112,5 (1C, dd, $^2J_{\text{C-F}} = 21,8$ e $^4J_{\text{C-F}} = 3,5$ Hz, C-5'), 104,8, 104,6 e 104,4 (1C, t, $^2J_{\text{C-F}} = 26,0$ Hz, C-3').

(X = CH_3)

3-(2'-metoxifenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona N-metiltiossemicarbazona (64)

Sólido amarelo, ponto de fusão: 163-165 °C. IV (KBr, ν cm^{-1}): 3350 e 3269 (N-H), 3057 (C-H vinílico e aromático), 2997, 2932 e 2830 (C-H alifático), 1616 (C=C vinílico), 1547 (C=N), 1460 e 1411 (C=C aromático), 1314 (C-N), 1247 (Ar-C-O), 1032 (C=S), 978 (C=C *trans* substituída), 822 (C-H aromático, anel 1,2-dissubstituído), 753 (C-H aromático, anel monossubstituído). RMN ^1H (DMSO- d_6 , δ): 8,76-8,73 (1H, q, $J = 4,5$ Hz, NHCH_3), 8,50 (1H, s, NH), 7,68-7,60 (3H, m, H-3'', H-4'' e H-5''), 7,53-7,51 (1H, d, $J = 7,5$ Hz, H-6'), 7,35-7,29 (3H, m, H-4', H-2'' e H-6''), 7,23-7,29 (1H, d, $J = 16,5$ Hz, H-3), 7,02-6,96 (2H, m, H-3' e H-5'), 6,69-6,66 (1H, d, $J = 16,5$ Hz, H-2), 3,73 (3H, s, OCH_3), 3,03-3,02 (3H, d, $J = 4,5$ Hz, NCH_3). RMN ^{13}C -DEPTQ (DMSO- d_6 , δ): 178,9 (C=S), 157,3 (C-2'), 148,8 (C=N), 137,6 (C-1''), 133,8 (C-3), 131,3 (C-4'), 130,2 (C-4''), 129,8 (C-2'' e C-6''), 128,7 (C-3'' e C-5''), 127,5 (C-6'), 124,7 (C-1'), 120,9 (C-5'), 118,8 (C-3'), 111,9 (C-2), 56,0 (OCH_3), 31,4 (NCH_3).

3-(4'-nitrofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona N-metiltiossemicarbazona (65)

Sólido laranja, ponto de fusão: 187-189 °C. IV (KBr, ν cm^{-1}): 3336 (N-H), 3065 (C-H vinílico e/ou aromático), 2937 e 2896 (C-H alifático), 1594 (C=C vinílico), 1543 (C=N), 1512 e 1473 (C=C aromático), 1338 (simétrico N=O), 1100 (C=S), 958 (C=C *trans* substituída), 847 (C-H aromático, anel 1,4-dissubstituído), 743 (C-H aromático, anel monossubstituído). RMN ^1H (DMSO- d_6 , δ): 8,86-8,85 (1H, q, $J = 4,5$ Hz, NHCH_3), 8,77 (1H, 2s, NH), 8,22-8,20 (2H, d, $J = 8,7$ Hz, H-3' e H-5'), 7,76-7,74 (2H, d, $J = 8,7$ Hz, H-2' e H-6'), 7,68-7,61 (3H, m, H-3'', H-4'' e H-5''), 7,39-7,37 (2H, dd, $J = 8,1$ e $1,7$ Hz, H-2'' e H-6''), 7,37-7,35 (1H, d, $J = 16,4$ Hz, H-3), 6,59-6,56 (1H, d, $J = 16,4$ Hz, H-2), 3,04-3,03 (3H, d, $J = 4,5$ Hz, NCH_3). RMN ^{13}C -DEPTQ (DMSO- d_6 , δ): 178,0 (C=S), 149,6 (C-4'), 147,2 (C=N), 142,9 (C-1'), 133,9 (C-3), 133,1 (C-4''), 130,6 (C-2), 130,4 (C-1''), 130,3 (C-2'' e C-6''), 128,7 (C-3'' e C-5''), 128,2 (C-2' e C-6'), 124,6 (C-3' e C-5'), 31,7 (NCH_3).

3-(4'-cianofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona N-metiltiossemicarbazona (66)

Sólido amarelo pálido, ponto de fusão: 200-202 °C. IV (KBr, ν cm^{-1}): 3318 e 3246 (N-H), 3025 (C-H vinílico e/ou aromático), 2958 e 2897 (C-H alifático), 2226 ($\text{ArC}\equiv\text{N}$), 1603 (C=C vinílico), 1546 (C=N), 1486 e 1416 (C=C aromático), 1316 (C-N), 1060 (C=S), 964

(C=C *trans* substituída), 816 (C-H aromático, anel 1,4-dissubstituído). RMN ¹H (DMSO-d₆, δ): 8,78-8,76 (1H, q, *J* = 4,5 Hz, NHCH₃), 8,62 (1H, s, NH), 7,71-7,55 (5H, m, H-3', H-5', H-3'', H-4'' e H-5''), 7,44-7,42 (2H, dd, *J* = 7,0 e 2,5 Hz, H-2'' e H-6''), 7,36-7,35 (2H, d, *J* = 8,3 Hz, H-2' e H-6'), 7,21-7,17 (1H, d, *J* = 16 Hz, H-3), 6,43-6,40 (1H, d, *J* = 16 Hz, H-2), 3,03-3,02 (3H, d, *J* = 4,5 Hz, NCH₃). RMN ¹³C-DEPTQ (DMSO-d₆, δ): 179,0 (C=S), 147,2 (C=N), 141,0 (C-1'), 137,6 (C-3), 137,1 (C-1''), 132,9 (C-3' e C-5'), 129,7 (C-2'' e C-6''), 129,5 (C-4''), 129,0 (C-3'' e C-5''), 128,8 (C-2' e C-6'), 122,6 (C-2), 119,3 (CN), 111,4 (C-4'), 31,5 (NCH₃).

3-(4'-fluorfenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona N-metiltiossemicarbazona (67)

Sólido amarelo pálido, ponto de fusão: 157-159 °C. IV (KBr, ν cm⁻¹): 3354 e 3284 (N-H), 3025 (C-H vinílico e/ou aromático), 2932 (C-H alifático), 1622 (C=C vinílico), 1544 (C=N), 1470 e 1416 (C=C aromático), 1310 (C-N), 1226 (ArC-F), 1039 (C=S), 969 (C=C *trans* substituída), 815 (C-H aromático, anel 1,4-dissubstituído), 772 (C-H aromático, anel monossubstituído). RMN ¹H (DMSO-d₆, δ): 8,76-8,75 (1H, q, *J* = 4,5 Hz, NH), 8,57 (1H, s, NH), 7,67-7,60 (3H, m, H-3'', H-4'' e H-5''), 7,55-7,52 (2H, dd, *J* = 8,7 Hz e ³*J*_{H-F} = 2,8 Hz, H-3' e H-5'), 7,36-7,35 (2H, dd, *J* = 7,5 e 1,3 Hz, H-2'' e H-6''), 7,22-7,19 (2H, d, *J* = 8,7 Hz, H-2' e H-6'), 7,13-7,10 (1H, d, *J* = 16,4 Hz, H-3), 6,46-6,43 (1H, d, *J* = 16,4 Hz, H-2), 3,03-3,02 (3H, d, *J* = 4,5 Hz, NCH₃). RMN ¹³C-DEPTQ (DMSO-d₆, δ): 177,8 (C=S), 163,6 e 161,7 (1C, d, ¹*J*_{C-F} = 247,0 Hz, C-4'), 150,5 (C=N), 135,5 (C-3), 132,8 e 132,8 (1C, d, ⁴*J*_{C-F} = 3,0 Hz, C-1'), 130,7 (C-1''), 130,4 (C-4''), 130,2 (C-2'' e C-6''), 129,4 e 129,3 (2C, d, ³*J*_{C-F} = 8,3 Hz, C-2' e C-6'), 129,3 (C-2), 128,7 (C-3'' e C-5''), 116,4 e 116,2 (2C, d, ¹*J*_{C-F} = 21,8 Hz, C-3' e C-5'), 31,6 (NCH₃).

3-(4'-clorofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona N-metiltiossemicarbazona (68)

Sólido amarelo pálido, ponto de fusão: 167-169 °C. IV (KBr, ν cm⁻¹): 3354 e 3284 (N-H), 3027 (C-H vinílico e/ou aromático), 2933 e 2895 (C-H alifático), 1622 (C=C vinílico), 1544 (C=N), 1469 e 1416 (C=C aromático), 1306 (C-N), 1092 (ArC-Cl), 1037 (C=S), 969 (C=C *trans* substituída), 818 (C-H aromático, anel 1,4-dissubstituído). RMN ¹H (DMSO-d₆, δ): 8,78-8,77 (1H, q, *J* = 4,5 Hz, NHCH₃), 8,61 (1H, s, NH), 7,67-7,61 (3H, m, H-3'', H-4'' e H-5''), 7,51-7,46 (2H, dd, *J* = 8,0 e 1,5 Hz, H-2'' e H-6''), 7,43-7,41 (2H, d, *J* =

8,6 Hz, H-3' e H-5'), 7,36-7,35 (2H, d, $J = 8,6$ Hz, H-2' e H-6'), 7,19-7,16 (1H, d, $J = 16,4$ Hz, H-3), 6,45-6,42 (1H, d, $J = 16,4$ Hz, H-2), 3,03-3,02 (3H, d, $J = 4,5$ Hz, NCH₃). RMN ¹³C-DEPTQ (DMSO-d₆, δ): 177,8 (C=S), 150,2 (C=N), 135,2 (C-3), 135,2 (C-1''), 133,6 (C-1'), 130,7 (C-4'), 130,5 (C-4''), 130,2 (C-2'' e C-6''), 129,6 (C-2), 129,4 (C-2' e C-6'), 129,0 (C-3' e C-5'), 128,7 (C-3'' e C-5''), 31,6 (NCH₃).

3-(2',4'-difluorfenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona N-metiltiossemicarbazona (69)

Sólido amarelo pálido, ponto de fusão: 180-181 °C. IV (KBr, ν cm⁻¹): 3353 e 3273 (N-H), 3057 (C-H vinílico e/ou aromático), 2935 e 2899 (C-H alifático), 1613 (C=C vinílico), 1551 (C=N), 1466 e 1416 (C=C aromático), 1311 (C-N), 1273 (_{Ar}C-F), 1040 (C=S), 965 (C=C *trans* substituída), 857 (C-H aromático, anel 1,2,4-trissubstituído), 771 (C-H aromático, anel monossubstituído). RMN ¹H (DMSO-d₆, δ): 8,82-8,79 (1H, q, $J = 4,5$ Hz, NH), 8,64 (1H, s, NH), 7,74-7,61 (5H, m, H-3', H-6', H-3'', H-4'' e H-5''), 7,38-7,36 (2H, dd, $J = 8,0$ e $1,5$ Hz, H-2'' e H-6''), 7,26-7,22 (1H, d, $J = 16,5$ Hz, H-3), 7,17-7,12 (1H, m, H-5'), 6,45-6,41 (1H, d, $J = 16,5$ Hz, H-2), 3,04-3,03 (3H, d, $J = 4,5$ Hz, NCH₃). RMN ¹³C-DEPTQ (DMSO-d₆, δ): 177,8 (C=S), 163,9, 163,8, 161,6 e 161,5 (1C, dd, $^1J_{C-F} = 240,0$ e $^3J_{C-F} = 12,8$ Hz, C-4'), 161,4, 161,3, 159,0 e 158,9 (1C, dd, $^1J_{C-F} = 240,0$ e $^3J_{C-F} = 12,6$ Hz, C-2'), 150,3 (C=N), 131,2, 131,2, 131,1 e 131,1 (1C, dd, $^3J_{C-F} = 8,5$ Hz, C-6'), 130,5 (C-3), 130,5 (C-1''), 130,3 (C-2'' e C-6''), 129,7 (C-4''), 128,7 (C-3'' e C-5''), 127,8 (C-2), 120,7, 120,7, 120,6 e 120,6 (1C, dd, $^2J_{C-F} = 12,0$ e $^4J_{C-F} = 3,8$ Hz, C-1'), 113,0, 112,9, 112,8 e 112,7 (1C, dd, $^2J_{C-F} = 21,5$ e $^4J_{C-F} = 3,5$ Hz, C-5'), 105,2, 105,0 e 104,7 (1C, t, $^2J_{C-F} = 26,0$ Hz, C-3'), 31,6 (NCH₃).

3-(2',4'-diclorofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona N-metiltiossemicarbazona (70)

Sólido amarelo pálido, ponto de fusão: 168-169 °C. IV (KBr, ν cm⁻¹): 3361 (N-H), 3061 (C-H vinílico e/ou aromático), 2935 e 2896 (C-H alifático), 1582 (C=C vinílico), 1544 (C=N), 1478 e 1414 (C=C aromático), 1317 (C-N), 1096 (_{Ar}C-Cl), 1046 (C=S), 970 (C=C *trans* substituída), 857 (C-H aromático, anel 1,2,4-trissubstituído), 778 (C-H aromático, anel monossubstituído). RMN ¹H (DMSO-d₆, δ): 8,86-8,84 (1H, q, $J = 4,5$ Hz, NHCH₃), 8,77 (1H, s, NH), 7,82-7,81 (1H, d, $J = 8,5$ Hz, H-6'), 7,69-7,62 (4H, m, H-3', H-3'', H-4'' e H-5''), 7,50-7,48 (1H, dd, $J = 8,5$ e $2,0$ Hz, H-5'), 7,39-7,37 (2H, dd, $J = 8,5$ e $1,5$ Hz, H-

2'' e H-6''), 7,26-7,23 (1H, d, $J = 16,4$ Hz, H-3), 6,68-6,65 (1H, d, $J = 16,4$ Hz, H-2), 3,04 (3H, d, $J = 4,5$ Hz, NCH₃). RMN ¹³C-DEPTQ (DMSO-d₆, δ): 177,9 (C=S), 149,9 (C=N), 134,1 (C-1''), 133,5 (C-4'), 133,0 (C-2'), 132,4 (C-3), 130,6 (C-4''), 130,5 (C-6'), 130,5 (C-1'), 130,2 (C-2'' e C-6''), 129,7 (C-5'), 128,7 (C-3'' e C-5''), 128,5 (C-3'), 128,4 (C-2), 31,7 (NCH₃).

(X = C₆H₅)

3-(4'-metilfenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona N-feniltiossemicarbazona (71)

Sólido laranja, ponto de fusão: 135-136 °C. IV (KBr, ν cm⁻¹): 3308 e 3157 (N-H), 3049 (C-H vinílico e/ou aromático), 2950 e 2916 (C-H alifático), 1597 (C=C vinílico), 1519 (C=N), 1480 e 1444 (C=C aromático), 1315 (C-N), 1185 (C=S), 981 (C=C *trans* substituída), 803 (C-H aromático, anel 1,4-dissubstituído), 764 (C-H aromático, anel monossubstituído). RMN ¹H (DMSO-d₆, δ): 11,49 (1H, s, NH), 10,40 e 10,03 (1H, s, NHPh), 7,88-7,84 (1H, d, $J = 16,5$ Hz, H-3), 7,72-7,19 (14 H, m, H-C aromáticos), 6,82-6,78 (1H, d, $J = 16,5$ Hz, H-2), 2,35 (3H, s, CH₃). RMN ¹³C-DEPTQ (DMSO-d₆, δ): 177,1 (C=S), 149,5 (C=N), 140,6 (C-3), 139,7 (C-1'''), 139,4 (C-1'), 137,2 (C-1''), 133,5 (C-4''), 130,2 (C-4'), 129,9 (C-3''' e C-5'''), 129,7 (C-2'' e C-6''), 128,7 (C-2' e C-6'), 128,6 (C-3'' e C-5''), 128,5 (C-3' e C-5'), 127,3 (C-4'''), 125,8 (C-2''' e C-6'''), 118,3 (C-2), 21,5 (CH₃).

3-(2'-metoxifenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona N-feniltiossemicarbazona (72)

Sólido laranja, ponto de fusão: 81-82 °C. IV (KBr, ν cm⁻¹): 3335 e 3212 (N-H), 3053 (C-H vinílico e/ou aromático), 2940 e 2837 (C-H alifático), 1594 (C=C vinílico), 1518 (C=N), 1462 e 1444 (C=C aromático), 1311 (C-N), 1246 (ArC-O), 1174 (C=S), 966 (C=C *trans* substituída), 804 (C-H aromático, anel 1,2-dissubstituído), 750 (C-H aromático, anel monossubstituído). RMN ¹H (DMSO-d₆, δ): 11,44 (1H, s, NH), 10,38 e 10,01 (1H, s, NHPh), 8,07-8,06 (1H, d, $J = 7,5$ Hz, H-6'), 7,81-7,78 (1H, d, $J = 16,1$ Hz, H-3), 7,71-6,97 (13 H, m, H-C aromáticos), 6,76-6,72 (1H, d, $J = 16,1$ Hz, H-2), 3,75 (3H, s, OCH₃). RMN ¹³C-DEPTQ (DMSO-d₆, δ): 177,1 (C=S), 160,0 (C-2'), 149,3 (C=N), 140,5 (C-3), 139,4 (C-1'''), 137,7 (C-1''), 137,1 (C-1'), 130,1 (C-6'), 129,9 (C-3''' e C-5'''), 129,7 (C-4''),

128,8 (C-2'' e C-6''), 128,6 (C-3'' e C-5''), 125,9 (C-2''' e C-6'''), 125,7 (C-4'''), 121,0 (C-4'), 119,6 (C-5'), 115,5 (C-3'), 113,7 (C-2), 55,7 (OCH₃).

3-(4'-nitrofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona N-feniltiossemicarbazona (73)

Sólido laranja, ponto de fusão: 174-175 °C. IV (KBr, ν cm⁻¹): 3332, 3276 e 3102 (N-H), 3060, 2936 (C-H vinílico e/ou aromático), 1595 (C=C vinílico), 1536 (C=N), 1511 (ArC-NO₂), 1469 e 1441 (C=C aromático), 1340 (simétrico N=O), 1176 (C=S), 976 (C=C *trans* substituída), 838 (C-H aromático, anel 1,4-dissubstituído), 750 (C-H aromático, anel monossubstituído). RMN ¹H (DMSO-d₆, δ): 11,67 (1H, s, NH), 10,50 e 10,12 (1H, s, NHPh), 8,30-8,28 (2H, d, J = 8,3 Hz, H-3' e H-5'), 8,07-8,03 (3H, m, H-3, H-2' e H-6'), 7,80-7,15 (10 H, m, H-C aromáticos), 6,99-6,95 (1H, d, J = 16,1 Hz, H-2). RMN ¹³C-DEPTQ (DMSO-d₆, δ): 177,3 (C=S), 148,1 (C=N), 147,8 (C-4'), 143,0 (C-1'), 139,4 (C-1'''), 137,7 (C-3), 136,8 (C-1''), 129,9 (C-3''' e C-5'''), 129,8 (C-4''), 129,4 (C-2'' e C-6''), 128,8 (C-2' e C-6'), 128,6 (C-3'' e C-5''), 126,0 (C-2''' e C-6'''), 124,2 (C-3' e C-5'), 125,8 (C-4'''), 123,5 (C-2).

3-(4'-cianofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona N-feniltiossemicarbazona (74)

Sólido laranja, ponto de fusão: 176-177 °C. IV (KBr, ν cm⁻¹): 3334, 3278 e 3114 (N-H), 3059, 2939 (C-H vinílico e/ou aromático), 2225 (ArC \equiv N), 1596 (C=C vinílico), 1530 (C=N), 1468 e 1439 (C=C aromático), 1307 (C-N), 1174 (C=S), 973 (C=C *trans* substituída), 826 (C-H aromático, anel 1,4-dissubstituído), 753 (C-H aromático, anel monossubstituído). RMN ¹H (DMSO-d₆, δ): 11,59 (1H, s, NH), 10,45 e 10,10 (1H, s, NHPh), 8,02-7,99 (1H, d, J = 16,1 Hz, H-3), 7,98-7,15 (14 H, m, H-C aromáticos), 6,94-6,90 (1H, d, J = 16,1 Hz, H-2). RMN ¹³C-DEPTQ (DMSO-d₆, δ): 177,3 (C=S), 148,3 (C=N), 141,0 (C-1'), 139,4 (C-1'''), 138,2 (C-3), 136,8 (C-1''), 132,9 (C-3' e C-5'), 129,9 (C-3''' e C-5'''), 129,8 (C-4''), 129,1 (C-2'' e C-6''), 128,8 (C-2' e C-6'), 128,6 (C-3'' e C-5''), 126,0 (C-2''' e C-6'''), 125,8 (C-4'''), 122,7 (C-2), 119,3 (CN), 111,5 (C-4').

3-(4'-fluorfenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona N-feniltiossemicarbazona (75)

Sólido laranja, ponto de fusão: 157-158 °C. IV (KBr, ν cm^{-1}): 3433, 3305 e 3153 (N-H), 3053, 2952 (C-H vinílico e/ou aromático), 1597 (C=C vinílico), 1519 (C=N), 1481 e 1444 (C=C aromático), 1316 (C-N), 1229 (ArC-F), 1188 (C=S), 972 (C=C *trans* substituída), 833 (C-H aromático, anel 1,4-dissubstituído), 767 (C-H aromático, anel monossubstituído). RMN ^1H (DMSO- d_6 , δ): 11,49 (1H, s, NH), 10,40 e 10,05 (1H, s, NHPh), 7,87-7,19 (15 H, m, H-3, H-C aromáticos), 6,87-6,83 (1H, d, $J = 16,1$ Hz, H-2). RMN ^{13}C -DEPTQ (DMSO- d_6 , δ): 177,1 (C=S), 164,4 e 161,9 (1C, d, $^1J_{\text{C-F}} = 248,0$ Hz, C-4'), 149,1 (C=N), 139,4 (C-1'''), 139,2 (C-3), 137,1 (C-1''), 132,9 e 132,9 (1C, d, $^4J_{\text{C-F}} = 3,0$ Hz, C-1'), 130,7 e 130,6 (2C, d, $^3J_{\text{C-F}} = 8,5$ Hz, C-2' e C-6'), 129,9 (C-3''' e C-5'''), 129,7 (C-4''), 128,8 (C-2'' e C-6''), 128,6 (C-3'' e C-5''), 125,9 (C-2''' e C-6'''), 125,7 (C-4'''), 119,2 (C-2), 116,2 e 116,0 (2C, d, $^1J_{\text{C-F}} = 21,5$ Hz, C-3' e C-5').

3-(4'-clorofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona N-feniltiossemicarbazona (76)

Sólido laranja, ponto de fusão: 159-160 °C. IV (KBr, ν cm^{-1}): 3306, 3209 e 3156 (N-H), 3051, 2942 (C-H vinílico e/ou aromático), 1593 (C=C vinílico), 1519 (C=N), 1482 e 1444 (C=C aromático), 1316 (C-N), 1189 (C=S), 1089 (ArC-Cl), 980 (C=C *trans* substituída), 818 (C-H aromático, anel 1,4-dissubstituído), 741 (C-H aromático, anel monossubstituído). RMN ^1H (DMSO- d_6 , δ): 11,52 (1H, s, NH), 10,41 e 10,05 (1H, s, NHPh), 7,91-7,87 (1H, d, $J = 16,1$ Hz, H-3), 7,83-7,81 (2H, d, $J = 8,5$ Hz, H-2' e H-6'), 7,73-7,15 (12 H, m, H-C aromáticos), 6,86-6,82 (1H, d, $J = 16,1$ Hz, H-2). RMN ^{13}C -DEPTQ (DMSO- d_6 , δ): 177,2 (C=S), 148,9 (C=N), 139,4 (C-1'''), 138,9 (C-3), 137,0 (C-1''), 135,2 (C-1'), 134,3 (C-4'), 130,2 (C-3''' e C-5'''), 129,9 (C-2'' e C-6''), 129,7 (C-4''), 129,1 (C-2' e C-6'), 128,8 (C-3' e C-5'), 128,6 (C-3'' e C-5''), 125,9 (C-2''' e C-6'''), 125,7 (C-4'''), 120,1 (C-2).

3-(4'-bromofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona N-feniltiossemicarbazona (77)

Sólido amarelo, ponto de fusão: 147-148 °C. IV (KBr, ν cm^{-1}): 3292 e 3105 (N-H), 3059, 2955 (C-H vinílico e/ou aromático), 1593 (C=C vinílico), 1522 (C=N), 1486 e 1444 (C=C aromático), 1313 (C-N), 1191 (C=S), 1070 (ArC-Br), 974 (C=C *trans* substituída), 819 (C-H aromático, anel 1,4-dissubstituído), 740 (C-H aromático, anel monossubstituído). RMN ^1H (DMSO- d_6 , δ): 11,55 (1H, s, NH), 10,42 e 10,06 (1H, s, NHPh), 7,93-7,89 (1H, d, $J = 16,0$ Hz, H-3), 7,75-7,19 (14 H, m, H-C aromáticos), 6,84-6,80 (1H, d, $J = 16,0$ Hz, H-2).

RMN ¹³C-DEPTQ (DMSO-d₆, δ): 177,2 (C=S), 148,9 (C=N), 139,4 (C-1'''), 139,0 (C-3), 137,0 (C-1''), 135,2 (C-1'), 132,0 (C-3''' e C-5'''), 130,4 (C-2'' e C-6''), 129,9 (C-2' e C-6'), 129,7 (C-4''), 128,8 (C-3' e C-5'), 128,6 (C-3'' e C-5''), 125,9 (C-2''' e C-6'''), 125,7 (C-4'''), 123,1 (C-4'), 120,1 (C-2).

3-(2',4'-difluorfenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona N-feniltiossemicarbazona (78)

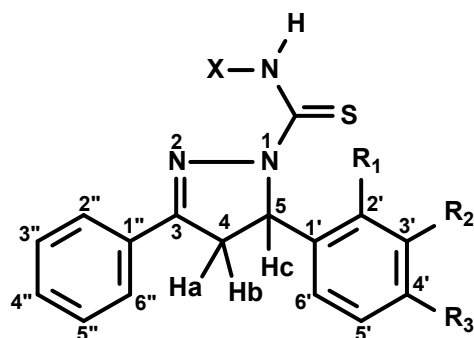
Sólido laranja, ponto de fusão: 129-130 °C. IV (KBr, ν cm⁻¹): 3305 e 3165 (N-H), 3050 e 2951 (C-H vinílico e/ou aromático), 1615 (C=C vinílico), 1519 (C=N), 1479 e 1443 (C=C aromático), 1324 (C-N), 1273 (ArC-F), 1187 (C=S), 967 (C=C *trans* substituída), 852 (C-H aromático, anel 1,2,4-trissubstituído), 771 (C-H aromático, anel monossubstituído). RMN ¹H (DMSO-d₆, δ): 11,55 (1H, s, NH), 10,45 e 10,08 (1H, s, NHPh), 8,29-8,22 (1H, m, H-5'), 7,91-7,87 (1H, d, *J* = 16,1 Hz, H-3), 7,73-7,19 (12 H, m, H-C aromáticos), 6,91-6,87 (1H, d, *J* = 16,1 Hz, H-2). RMN ¹³C-DEPTQ (DMSO-d₆, δ): 177,3 (C=S), 164,6, 164,5, 162,1 e 162,0 (1C, dd, ¹J_{C-F} = 250,0 e ³J_{C-F} = 12,5 Hz, C-4'), 161,9, 161,8, 159,4 e 159,2 (1C, dd, ¹J_{C-F} = 250,0 e ³J_{C-F} = 12,5 Hz, C-2'), 148,7 (C=N), 139,4 (C-1'''), 136,9 (C-1''), 130,2 (C-3), 130,1, 130,0, 129,8 e 129,6 (1C, dd, ³J_{C-F} = 18,4 Hz, C-6'), 129,9 (C-3''' e C-5'''), 128,8 (C-2'' e C-6''), 128,7 (C-4''), 128,5 (C-3'' e C-5''), 125,9 (C-2''' e C-6'''), 125,7 (C-4'''), 121,1 (C-2), 120,8, 120,7, 120,6 e 120,6 (1C, dd, ²J_{C-F} = 12,0 e ⁴J_{C-F} = 3,5 Hz, C-1'), 112,8, 112,8, 112,6 e 112,6 (1C, dd, ²J_{C-F} = 21,5 e ⁴J_{C-F} = 3,5 Hz, C-5'), 104,9, 104,7 e 104,4 (1C, t, ²J_{C-F} = 26,0 Hz, C-3').

3-(2',4'-diclorofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona N-feniltiossemicarbazona (79)

Sólido amarelo, ponto de fusão: 106-107 °C. IV (KBr, ν cm⁻¹): 3333, 3210 e 3109 (N-H), 3059 e 2938 (C-H vinílico e/ou aromático), 1596 (C=C vinílico), 1541 (C=N), 1470 e 1443 (C=C aromático), 1316 (C-N), 1183 (C=S), 1100 (ArC-Cl), 973 (C=C *trans* substituída), 864 (C-H aromático, anel 1,2,4-trissubstituído), 756 (C-H aromático, anel monossubstituído). RMN ¹H (DMSO-d₆, δ): 11,65 (1H, s, NH), 10,46 e 10,11 (1H, s, NHPh), 8,32-8,30 (1H, d, *J* = 8,5 Hz, H-6'), 7,92-7,88 (1H, d, *J* = 16,1 Hz, H-3), 7,74-7,19 (12 H, m, H-C aromáticos), 7,12-7,08 (1H, d, *J* = 16,1 Hz, H-2). RMN ¹³C-DEPTQ (DMSO-d₆, δ): 177,4 (C=S), 148,4 (C=N), 139,4 (C-1'''), 136,9 (C-1''), 134,8 (C-2'), 134,3 (C-4'), 134,0 (C-3), 133,1 (C-1'), 130,2 (C-6'), 129,9 (C-3''' e C-5'''), 129,8 (C-5'),

129,6 (C-4''), 128,8 (C-2'' e C-6''), 128,5 (C-3'' e C-5''), 128,2 (C-3'). 125,9 (C-2''' e C-6'''), 125,7 (C-4'''), 122,7 (C-2).

Série 4 – 1-Tiocarbamoil-4,5-diidro-1H-pirazóis



(X=H)

1-tiocarbamoil-3,5-difenil-4,5-dihidro-1H-pirazol (80)

Sólido amarelo pálido, ponto de fusão: 198-200 °C. IV (KBr, ν cm^{-1}): 3484, 3350 e 3143 (N-H), 3058-2934 (C-H aromático e alifático), 1573 (C=N), 1472 e 1444 (C=C aromático), 1155 (C=S), 829 (C-H aromático, anel 1,4-dissubstituído), 754 (C-H aromático, anel monossubstituído). RMN ^1H (DMSO- d_6 , δ): 8,08 e 7,95 (2H, 2s, NH₂), 7,91-7,89 (2H, dd, $J = 7,5$ e 2,2 Hz, H-2'' e H-6''), 7,50-7,46 (3H, m, H-3'', H-4'' e H-5''), 7,35-7,32 (2H, dd, $J = 7,5$ e 1,7 Hz, H-2' e H-6'), 7,26-7,23 (1H, dd, $J = 7,5$ e 1,7 Hz, H-4'), 7,16-7,14 (2H, dd, $J = 7,5$ Hz, H-3' e H-5'), 5,96-5,93 (1H, dd, $J = 11,5$ e 3,5 Hz, H_C-5), 3,96-3,90 (1H, dd, $J = 18,0$ e 11,5 Hz, H_A-4), 3,18-3,14 (1H, dd, $J = 18,0$ e 3,5 Hz, H_B-4). RMN ^{13}C -DEPTQ (DMSO- d_6 , δ): 176,5 (C=S), 155,4 (C-3), 143,5 (C-1'), 131,3 (C-1''), 131,0 (C-4''), 129,1 (C-2'' e C-6''), 129,0 (C-2' e C-6'), 127,6 (C-3'' e C-5''), 127,4 (C-4'), 125,7 (C-3' e C-5'), 63,3 (C-5), 42,8 (C-4).

1-tiocarbamoil-5-(4'-nitrofenil)-3-fenil-4,5-dihidro-1H-pirazol (81)

Sólido amarelo, ponto de fusão: 203-205 °C. IV (KBr, ν cm^{-1}): 3369, 3263 e 3178 (N-H), 1583 (C=N), 1517 e 1469 (C=C aromático), 1344 (simétrico N=O), 1173 (C=S), 830 (C-H aromático, anel 1,4-dissubstituído), 752 (C-H aromático, anel monossubstituído). RMN

^{13}C -DEPTQ (DMSO- d_6 , δ): 176,6 (C=S), 155,4 (C-3), 151,1 (C-4'), 146,9 (C-1'), 131,1 (C-4''), 131,1 (C-1''), 129,2 (C-2'' e C-6''), 127,7 (C-3' e C-5'), 127,3 (C-3'' e C-5''), 124,4 (C-2' e C-6'), 63,0 (C-5), 42,5 (C-4).

1-tiocarbamoil-5-(4'-cianofenil)-3-fenil-4,5-dihidro-1H-pirazol (82)

Sólido amarelo pálido, ponto de fusão: 208-210 °C. IV (KBr, ν cm^{-1}): 3384, 3333 e 3151 (N-H), 3058-2937 (C-H aromático e alifático), 1581 (C=N), 1504 e 1469 (C=C aromático), 2229 ($\text{ArC}\equiv\text{N}$), 1177 (C=S), 841 (C-H aromático, anel 1,4-dissubstituído), 762 (C-H aromático, anel monossubstituído). RMN ^1H (DMSO- d_6 , δ): 8,17 e 8,01 (2H, 2s, NH_2), 7,90-7,88 (2H, dd, $J = 7,5$ e $2,0$ Hz, H-2'' e H-6''), 7,82-7,81 (2H, d, $J = 8,2$ Hz, H-3' e H-5'), 7,51-7,45 (3H, m, H-3'', H-4'' e H-5''), 7,34-7,36 (2H, d, $J = 8,2$ Hz, H-2' e H-6'), 6,03-6,00 (1H, dd, $J = 11,5$ e $3,8$ Hz, H_C -5), 3,99-3,93 (1H, dd, $J = 18,0$ e $11,5$ Hz, H_A -4), 3,22-3,17 (1H, dd, $J = 18,0$ e $3,8$ Hz, H_B -4). RMN ^{13}C -DEPTQ (DMSO- d_6 , δ): 176,6 (C=S), 155,3 (C-3), 148,9 (C-1'), 133,1 (C-3' e C-5'), 131,1 (C-1''), 131,1 (C-4''), 129,1 (C-2'' e C-6''), 127,6 (C-2' e C-6'), 126,9 (C-3'' e C-5''), 119,2 (C \equiv N), 110,1 (C-4'), 63,2 (C-5), 42,5 (C-4).

1-tiocarbamoil-5-(4'-bromofenil)-3-fenil-4,5-dihidro-1H-pirazol (83)

Sólido branco, ponto de fusão: 193-194 °C. IV (KBr, ν cm^{-1}): 3483, 3350 e 3142 (N-H), 3055-2937 (C-H aromático e alifático), 1573 (C=N), 1500 e 1472 (C=C aromático), 1152 (C=S), 1077 (ArC-Br), 827 (C-H aromático, anel 1,4-dissubstituído), 757 (C-H aromático, anel monossubstituído). RMN ^1H (DMSO- d_6 , δ): 8,13 e 7,97 (2H, 2s, NH_2), 7,91-7,89 (2H, dd, $J = 7,5$ e $2,0$ Hz, H-2'' e H-6''), 7,54-7,52 (2H, d, $J = 8,2$ Hz, H-2' e H-6'), 7,50-7,46 (3H, m, H-3'', H-4'' e H-5''), 7,12-7,11 (2H, d, $J = 8,2$ Hz, H-3' e H-5'), 5,94-5,91 (1H, dd, $J = 11,5$ e $3,5$ Hz, H_C -5), 3,95-3,89 (1H, dd, $J = 18,0$ e $11,5$ Hz, H_A -4), 3,20-3,15 (1H, dd, $J = 18,0$ e $3,5$ Hz, H_B -4). RMN ^{13}C -DEPTQ (DMSO- d_6 , δ): 176,5 (C=S), 155,4 (C-3), 142,9 (C-1'), 131,9 (C-3' e C-5'), 131,2 (C-1''), 131,1 (C-4''), 129,1 (C-2'' e C-6''), 128,2 (C-2' e C-6'), 127,6 (C-3'' e C-5''), 120,4 (C-4'), 62,8 (C-5), 42,6 (C-4).

1-tiocarbamoil-5-(4'-metoxifenil)-3-fenil-4,5-dihidro-1H-pirazol (84)

Sólido amarelo pálido, ponto de fusão: 165-167 °C. IV (KBr, ν cm^{-1}): 3377, 3264 e 3167 (N-H), 3051-2834 (C-H aromático e alifático), 1590 (C=N), 1470 e 1445 (C=C aromático), 1286 (ArC-O), 1249 (O- CH_3), 1176 (C=S), 840 (C-H aromático, anel 1,4-dissubstituído), 760 (C-H aromático, anel monossubstituído). RMN ^1H (DMSO- d_6 , δ): 8,04 (2H, s, NH_2), 7,90-7,88 (2H, dd, $J = 7,0$ e $1,9$ Hz, H-2'' e H-6''), 7,47-7,45 (3H, m, H-3'', H-4'' e H-5''), 7,07-7,06 (2H, d, $J = 8,5$ Hz, H-2' e H-6'), 6,88-6,86 (2H, d, $J = 8,5$ Hz, H-3' e H-5'), 5,89-5,86 (1H, dd, $J = 11,3$ e $2,8$ Hz, H_C -5), 3,90-3,84 (1H, dd, $J = 18,0$ e $11,3$ Hz, H_A -4), 3,71 (3H, s, OCH_3), 3,15-3,11 (1H, dd, $J = 18,0$ e $2,8$ Hz, H_B -4). RMN ^{13}C -DEPTQ (DMSO- d_6 , δ): 176,5 (C=S), 158,6 (C-4'), 155,4 (C-3), 135,5 (C-1'), 131,4 (C-1''), 131,0 (C-4''), 129,1 (C-2'' e C-6''), 127,5 (C-2' e C-6'), 127,1 (C-3'' e C-5''), 114,3 (C-3' e C-5'), 62,8 (C-5), 55,5 (OCH_3), 42,8 (C-4).

1-tiocarbamoil-5-(4'-etoxifenil)-3-fenil-4,5-dihidro-1H-pirazol (85)

Sólido amarelo pálido, ponto de fusão: 160-162 °C. IV (KBr, ν cm^{-1}): 3381, 3266 e 3165 (N-H), 3065-2877 (C-H aromático e alifático), 1591 (C=N), 1468 e 1445 (C=C aromático), 1288 (ArC-O), 1243 (O- CH_2CH_3), 1176 (C=S), 841 (C-H aromático, anel 1,4-dissubstituído), 761 (C-H aromático, anel monossubstituído). RMN ^1H (DMSO- d_6 , δ): 8,03 (2H, s, NH_2), 7,90-7,88 (2H, dd, $J = 7,9$ e $2,2$ Hz, H-2'' e H-6''), 7,48-7,44 (3H, m, H-3'', H-4'' e H-5''), 7,06-7,04 (2H, d, $J = 8,5$ Hz, H-2' e H-6'), 6,86-6,84 (2H, d, $J = 8,5$ Hz, H-3' e H-5'), 5,89-5,86 (1H, dd, $J = 11,3$ e $3,2$ Hz, H_C -5), 3,90-3,84 (1H, dd, $J = 18,0$ e $11,3$ Hz, H_A -4), 3,99-3,95 (2H, q, $J = 8,5$ Hz, OCH_2), 3,15-3,11 (1H, dd, $J = 18,0$ e $3,2$ Hz, H_B -4), 1,31-1,29 (3H, t, $J = 8,5$ Hz, CH_3). RMN ^{13}C -DEPTQ (DMSO- d_6 , δ): 176,5 (C=S), 157,9 (C-4'), 155,4 (C-3), 135,3 (C-1'), 131,4 (C-1''), 131,0 (C-4''), 129,2 (C-2'' e C-6''), 127,6 (C-2' e C-6'), 127,1 (C-3'' e C-5''), 114,7 (C-3' e C-5'), 63,4 (C-5), 62,8 (OCH_2), 42,8 (C-4), 15,1 (CH_3).

1-N-metiltiocarbamoil-3,5-difenil-4,5-dihidro-1H-pirazol (86)

Sólido amarelo pálido, ponto de fusão: 148-150 °C. IV (KBr, ν cm^{-1}): 3356 (N-H), 3058-2841 (C-H aromático e alifático), 1526 (C=N), 1496 e 1449 (C=C aromático), 1184 (C=S), 757 (C-H aromático, anel monossubstituído). RMN ^1H (DMSO- d_6 , δ): 8,59-8,56 (1H, q, $J = 4,5$ Hz, NHCH_3), 7,92-7,90 (2H, dd, $J = 7,5$ e $2,2$ Hz, H-2'' e H-6''), 7,49-7,47 (3H, m,

H-3'', H-4'' e H-5''), 7,33-7,30 (2H, m, H-2' e H-6'), 7,25-7,21 (1H, m, H-4'), 7,17-7,15 (2H, dd, $J = 8,5$ e $1,5$ Hz, H-3' e H-5'), 5,98-5,95 (1H, dd, $J = 11,5$ e $3,5$ Hz, H_C-5), 3,93-3,87 (1H, dd, $J = 18,0$ e $11,5$ Hz, H_A-4), 3,15-3,11 (1H, dd, $J = 18,0$ e $3,5$ Hz, H_B-4), 3,02-3,01 (3H, d, $J = 4,5$ Hz, NCH₃). RMN ¹³C-DEPTQ (DMSO-d₆, δ): 176,6 (C=S), 154,6 (C-3), 143,6 (C-1'), 131,5 (C-1''), 130,9 (C-4''), 129,1 (C-2'' e C-6''), 129,0 (C-2' e C-6'), 127,4 (C-3'' e C-5''), 127,3 (C-4'), 125,8 (C-3' e C-5'), 63,7 (C-5), 42,4 (C-4), 31,8 (NCH₃).

1-N-metiltiocarbamoil-5-(4'-metilfenil)-3-fenil-4,5-dihidro-1H-pirazol (87)

Sólido branco, ponto de fusão: 178-179 °C. IV (KBr, ν cm⁻¹): 3363 (N-H), 3041-2862 (C-H aromático e alifático), 1524 (C=N), 1467 e 1428 (C=C aromático), 1192 (C=S), 841 (C-H aromático, anel 1,4-dissubstituído), 759 (C-H aromático, anel monossubstituído). RMN ¹H (DMSO-d₆, δ): 8,55-8,52 (1H, q, $J = 4,5$ Hz, NHCH₃), 7,91-7,89 (2H, dd, $J = 7,5$ e $2,2$ Hz, H-2'' e H-6''), 7,49-7,47 (3H, m, H-3'', H-4'' e H-5''), 7,13-7,11 (2H, d, $J = 8,0$ Hz, H-2' e H-6'), 7,04-7,02 (2H, d, $J = 8,0$ Hz, H-3' e H-5'), 5,93-5,90 (1H, dd, $J = 11,5$ e $3,5$ Hz, H_C-5), 3,91-3,85 (1H, dd, $J = 18,0$ e $11,5$ Hz, H_A-4), 3,13-3,09 (1H, dd, $J = 18,0$ e $3,5$ Hz, H_B-4), 3,00-2,99 (3H, d, $J = 4,5$ Hz, NCH₃), 2,27 (3H, s, CH₃). RMN ¹³C-DEPTQ (DMSO-d₆, δ): 176,6 (C=S), 154,6 (C-3), 140,7 (C-1'), 136,4 (C-4'), 131,5 (C-1''), 130,9 (C-4''), 129,5 (C-2'' e C-6''), 129,1 (C-2' e C-6'), 127,4 (C-3'' e C-5''), 125,8 (C-3' e C-5'), 63,5 (C-5), 42,4 (C-4), 31,8 (NCH₃), 21,1 (CH₃).

1-N-metiltiocarbamoil-5-(4'-metoxifenil)-3-fenil-4,5-dihidro-1H-pirazol (88)

Sólido branco, ponto de fusão: 142-143 °C. IV (KBr, ν cm⁻¹): 3370 (N-H), 3060-2831 (C-H aromático e alifático), 1522 (C=N), 1465 e 1430 (C=C aromático), 1299 (ArC-O), 1248 (O-CH₃), 1173 (C=S), 840 (C-H aromático, anel 1,4-dissubstituído), 763 (C-H aromático, anel monossubstituído). RMN ¹H (DMSO-d₆, δ): 8,53-8,52 (1H, q, $J = 4,5$ Hz, NHCH₃), 7,91-7,89 (2H, dd, $J = 7,5$ e $2,2$ Hz, H-2'' e H-6''), 7,49-7,48 (3H, m, H-3'', H-4'' e H-5''), 7,08-7,07 (2H, d, $J = 8,8$ Hz, H-2' e H-6'), 6,88-6,87 (2H, d, $J = 8,8$ Hz, H-3' e H-5'), 5,91-5,88 (1H, dd, $J = 11,5$ e $3,5$ Hz, H_C-5), 3,90-3,84 (1H, dd, $J = 18,0$ e $11,5$ Hz, H_A-4), 3,73 (3H, s, OCH₃), 3,15-3,10 (1H, dd, $J = 18,0$ e $3,5$ Hz, H_B-4), 2,99 (3H, d, $J = 4,5$ Hz, NCH₃). RMN ¹³C-DEPTQ (DMSO-d₆, δ): 176,5 (C=S), 158,6 (C-4'), 154,7 (C-3), 135,7

(C-1'), 131,5 (C-1''), 130,9 (C-4''), 129,1 (C-2'' e C-6''), 127,4 (C-2' e C-6'), 127,1 (C-3'' e C-5''), 114,3 (C-3' e C-5'), 63,2 (C-5), 55,5 (OCH₃), 42,4 (C-4), 31,7 (NCH₃).

1-N-feniltiocarbamoil-5-(4'-metoxifenil)-3-fenil-4,5-dihidro-1H-pirazol (89)

Sólido amarelo pálido, ponto de fusão: 154-156 °C. IV (KBr, ν cm⁻¹): 3336 e 3211 (N-H), 3111-2835 (C-H aromático e alifático), 1597 (C=N), 1513 e 1449 (C=C aromático), 1289 (ArC-O), 1247 (O-CH₃), 1176 (C=S), 824 (C-H aromático, anel 1,4-dissubstituído), 763 (C-H aromático, anel monossubstituído). RMN ¹H (DMSO-d₆, δ): 10,18 (1H, s, NH), 8,03-8,01 (2H, dd, $J = 7,0$ e $1,5$ Hz, H-2'' e H-6''), 7,59-6,89 (12 H, m, H-C aromáticos), 6,03-5,99 (1H, dd, $J = 11,3$ e $3,3$ Hz, H_C-5), 3,99-3,92 (1H, dd, $J = 18,0$ e $11,3$ Hz, H_A-4), 3,73 (3H, s, OCH₃), 3,24-3,19 (1H, dd, $J = 18,0$ e $3,3$ Hz, H_B-4). RMN ¹³C-DEPTQ (DMSO-d₆, δ): 174,0 (C=S), 159,8 (C-4'), 155,9 (C-3), 140,0 (C-1'''), 135,2 (C-1'), 131,3 (C-1''), 131,2 (C-4''), 129,1 (C-2'' e C-6''), 128,4 (C-3''' e C-5'''), 127,8 (C-2' e C-6'), 127,2 (C-3'' e C-5''), 125,8 (C-2''' e C-6'''), 125,3 (C-4'''), 114,3 (C-3' e C-5'), 63,3 (C-5), 55,5 (OCH₃), 42,5 (C-4).

4.2.2 Avaliação da atividade anticorrosiva

As análises eletroquímicas dos compostos da Série 1 (**38-40**) foram realizadas na Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), com o auxílio dos professores Maria Aparecida Medeiros Maciel e Carlos Alberto Martinez Huitle.

a) Preparo das soluções

Os compostos da Série 1 (**38-40**) foram solubilizados na mistura água Milli-Q/etanol (7:3), gerando uma solução estoque de concentração 2×10^{-2} mol L⁻¹. Desta solução foram retiradas alíquotas de 10, 5,1, 0,5 e 0,1 mL que, com adição de 0, 5, 9, 9,5 e 9,9 mL de água Milli-Q/etanol (7:3) e 10 mL de solução estoque de concentração 2 mol L⁻¹ de HCl, geraram soluções de concentração 1×10^{-2} , 5×10^{-3} , 1×10^{-3} , 5×10^{-4} e 1×10^{-4} mol L⁻¹ do composto em 1 mol L⁻¹ de HCl. O branco foi obtido a partir da mistura de 10 mL de água Milli-Q/etanol (7:3) e 10 mL de solução estoque de concentração 2 mol L⁻¹ de HCl,

gerando solução de concentração 1 mol L^{-1} de HCl. O volume final de todas as soluções foi de 20 mL.

Já os compostos das Séries 3 e 4 foram solubilizados na mistura etanol/água Milli-Q (7:3), gerando uma solução estoque de concentração $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Desta solução foram retiradas alíquotas de 4, 3, 2, 1 e 0,4 mL que, com adição de 16, 17, 18, 19 e 19,6 mL de etanol/água Milli-Q (7:3) e 20 mL de solução estoque de concentração 2 mol L^{-1} de HCl, geraram soluções de concentração 1×10^{-4} , $7,5 \times 10^{-5}$, 5×10^{-5} , $2,5 \times 10^{-5}$ e $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ do composto em 1 mol L^{-1} de HCl. O branco foi obtido a partir da mistura de 20 mL de etanol/água Milli-Q (7:3) e 20 mL de solução estoque de concentração 2 mol L^{-1} de HCl, gerando solução de concentração 1 mol L^{-1} de HCl. O volume final de todas as soluções foi de 40 mL.

b) Ensaios Eletroquímicos

Os ensaios eletroquímicos foram realizados à temperatura ambiente, em triplicata, em uma célula de três eletrodos, sendo o eletrodo de referência de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl, $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl), o eletrodo auxiliar de platina e os eletrodos de trabalho em aço carbono AISI 1020, com área superficial de 1,0 (análise das amostras da Série 1) e 0,6 cm^2 (análise das amostras das Séries 3 e 4). As medidas foram feitas em potenciostato/galvanostato Autolab modelo PGSTAT 302N, e os resultados foram analisados através dos softwares GPES e FRA (Série 1) e NOVA 1.9 (Séries 3 e 4).

As medidas de Resistência de Polarização Linear foram feitas na velocidade de varredura de 1 mVs^{-1} na faixa de potenciais entre $\pm 10 \text{ mV}$ em torno do potencial de circuito aberto e, foram avaliadas as amostras das Séries 3 e 4. A eficiência de inibição foi calculada utilizando a **Equação 2**:

$$\eta_{RPL}(\%) = \frac{R_p - R_p^0}{R_p} \times 100 \quad \text{(Equação 2)}$$

Onde: R_p e R_p^0 são as resistências de polarização na presença e na ausência do inibidor, respectivamente.

As medidas de Polarização Potenciodinâmica foram feitas na velocidade de varredura de 1 mVs^{-1} iniciando o ciclo em -200 mV e terminando em $+200 \text{ mV}$ em torno do potencial de circuito aberto (BAYOL *et al.*, 2008) e, foram avaliadas as amostras das

Séries, 1, 3 e 4. Através desta técnica foram obtidas as curvas de polarização. A eficiência de inibição (obtida para os compostos da Série 1) foi calculada utilizando a **Equação 3**:

$$\eta_{PP}(\%) = \frac{i_0 - i_1}{i_0} \times 100 \quad \text{(Equação 3)}$$

Onde: i_0 e i_1 são as densidades de corrente de corrosão na ausência e na presença do inibidor, respectivamente.

As medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica foram realizadas no potencial de circuito aberto, na faixa de frequências de 10 kHz a 100 mHz com amplitude de 10 mV pico a pico, utilizando sinal de corrente alternada (CHAUHAN; GUNASEKARAN, 2007) e, foram avaliadas as amostras das Séries, 1, 3 e 4. O grau de cobertura da superfície foi calculado através da **Equação 4**, e as eficiências de inibição da corrosão foram calculadas utilizando a **Equação 5**:

$$\theta = \frac{R_{tc} - R_{tc}^0}{R_{tc}} \quad \text{(Equação 4)}$$

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

Onde R_{tc} e R_{tc}^0 são as resistências de transferência de carga na presença e na ausência do inibidor, respectivamente. A capacitância da dupla camada foi calculada através da **Equação 6** (TEBBJI *et al.*; 2007):

$$C_{dc} = \frac{1}{2\pi f_{\max} R_{tc}} \quad \text{(Equação 6)}$$

Onde f_{\max} é o valor de frequência no ponto máximo (mais alto) do semicírculo.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste trabalho foram sintetizados 50 compostos, sendo 13 chalconas (**41-53**), 26 chalconas-tiossemicarbazonas (CT, **54-79**) sendo 18 inéditas, 10 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1*H*-pirazóis (TP, **80-89**) sendo 4 descritos pela primeira vez, além da 4-fenil-3-tiossemicarbazida, utilizada como intermediário sintético. As chalconas e a 4-fenil-3-tiossemicarbazida foram caracterizadas por ponto de fusão. Os demais compostos (CTs e TPs) foram caracterizados por ponto de fusão, análise dos espectros na região do Infravermelho e RMN de ^1H e/ou RMN de ^{13}C . Dezesete compostos pertencentes à classe das chalconas-tiossemicarbazonas e seis 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1*H*-pirazóis foram testados frente à corrosão de aço carbono AISI 1020 em solução ácida. Para tal avaliação foram utilizadas as técnicas eletroquímicas de Resistência de Polarização Linear, Polarização Potenciodinâmica e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. Além destes compostos, três tiossemicarbazonas (**38-40**) previamente sintetizadas (GOULART, 2010) também foram avaliadas como inibidores de corrosão. Os resultados obtidos na síntese e nos ensaios eletroquímicos serão apresentados a seguir. A Figura 26 mostra a retrossíntese para os compostos sintetizados.

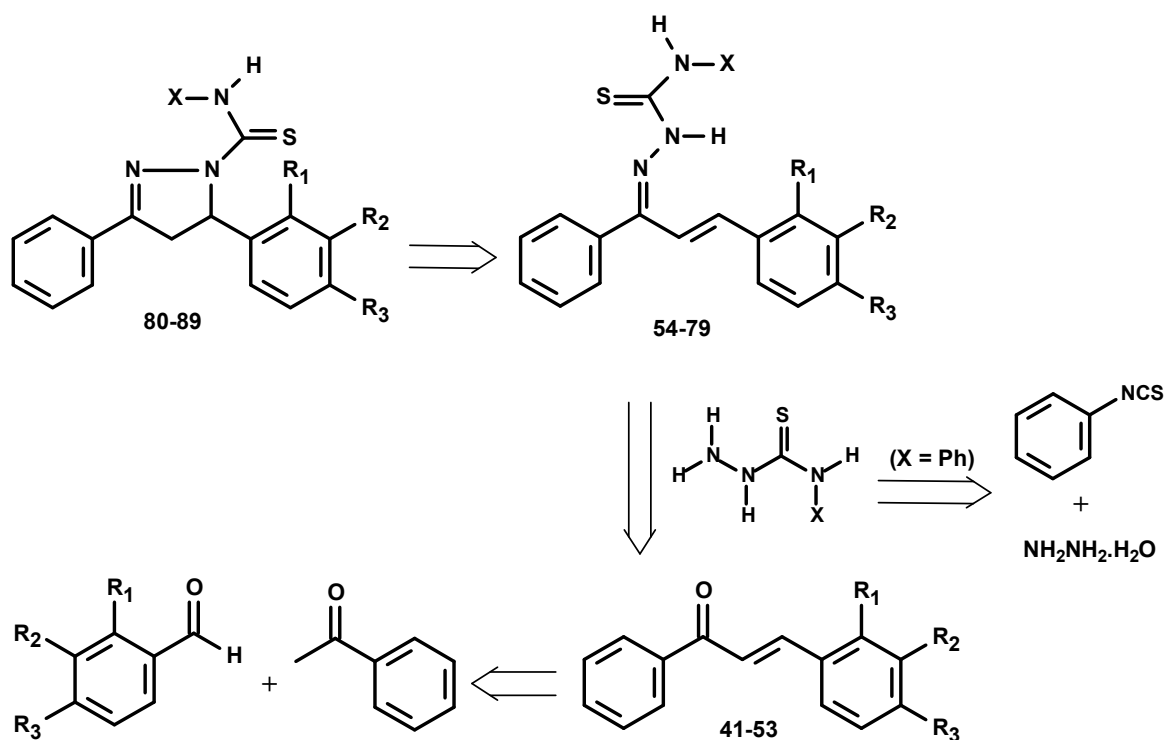


Figura 26: Retrossíntese para obtenção das chalconas (**41-53**), 4-fenil-3-tiossemicarbazida, chalconas-tiossemicarbazonas (**54-79**) e 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1*H*-pirazóis (**80-89**).

5.1 Síntese

5.1.1 Síntese das chalconas e da 4-fenil-3-tiossemicarbazida

Treze chalconas (**Série 2**) e a 4-fenil-3-tiossemicarbazida foram sintetizadas para serem utilizadas como reagentes na síntese das chalconas-tiossemicarbazonas e dos 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1*H*-pirazóis. A síntese das chalconas (**Série 2**, compostos **41-53**) foi feita através da reação de condensação, em meio básico, entre a acetofenona e benzaldeídos substituídos com grupos retiradores e doadores de elétrons. Todos os compostos foram obtidos em rendimentos satisfatórios, variando de 56-94%, e foram caracterizados por ponto de fusão. A **Tabela 1** mostra os rendimentos e pontos de fusão para as chalconas sintetizadas.

Tabela 1: Rendimentos e pontos de fusão das chalconas sintetizadas.

Composto	R ₁	R ₂	R ₃	Rend. (%)	PF (°C) (literatura)
chalcona (41)	H	H	H	85	54-56 (55-56) ^a
4-metilchalcona (42)	H	H	CH ₃	75	96-98 (96-97,5) ^b
2-metoxichalcona (43)	OMe	H	H	81	60-61 (57-58) ^c
3-metoxichalcona (44)	H	OMe	H	78	58-59 (58-59) ^c
4-metoxichalcona (45)	H	H	OMe	83	67-69 (71-73) ^b
4-etoxichalcona (46)	H	H	OEt	85	52-53 (51-52) ^d
4-nitrochalcona (47)	H	H	NO ₂	91	158-160 (160-161) ^a
4-cianochalcona (48)	H	H	CN	90	149-151 (150-153) ^e
4-fluorchalcona (49)	H	H	F	93	85-86 (88-90) ^f
4-clorochalcona (50)	H	H	Cl	94	113-114 (112-113) ^a
4-bromochalcona (51)	H	H	Br	87	121-124 (124-125) ^f
2,4-difluorchalcona (52)	F	H	F	56	69-70 (n.r.) ^g
2,4-diclorochalcona (53)	Cl	H	Cl	64	72-73 (74-75) ^h

^aKUMAR *et al.*, 2008; ^bKUBOTA *et al.*, 2006; ^cDONG *et al.*, 2008); ^dKUMAR *et al.*, 2010; ^eCHAPHEKAR; SAMANT, 2004; ^fSTROBA *et al.*, 2009; 2,4-F (não relatado), ^hPERJESSY *et al.*, 2011

O mecanismo sugerido para a síntese das chalconas envolve a reação de condensação de Claisen-Schmidt. Tal mecanismo inicia-se com a abstração de um próton da metila da acetofenona, promovida pela base (NaOH), formando um carbânion (ion

enolato) estabilizado por ressonância. Este carbânion ataca o grupo carbonila do benzaldeído substituído, formando uma ligação C–C. Na etapa final ocorre abstração do hidrogênio α à carbonila, seguido de eliminação da hidroxila β , gerando o derivado α, β -insaturado (chalcona) (SANTOS, 2008). O mecanismo detalhado é mostrado na **Figura 27**.

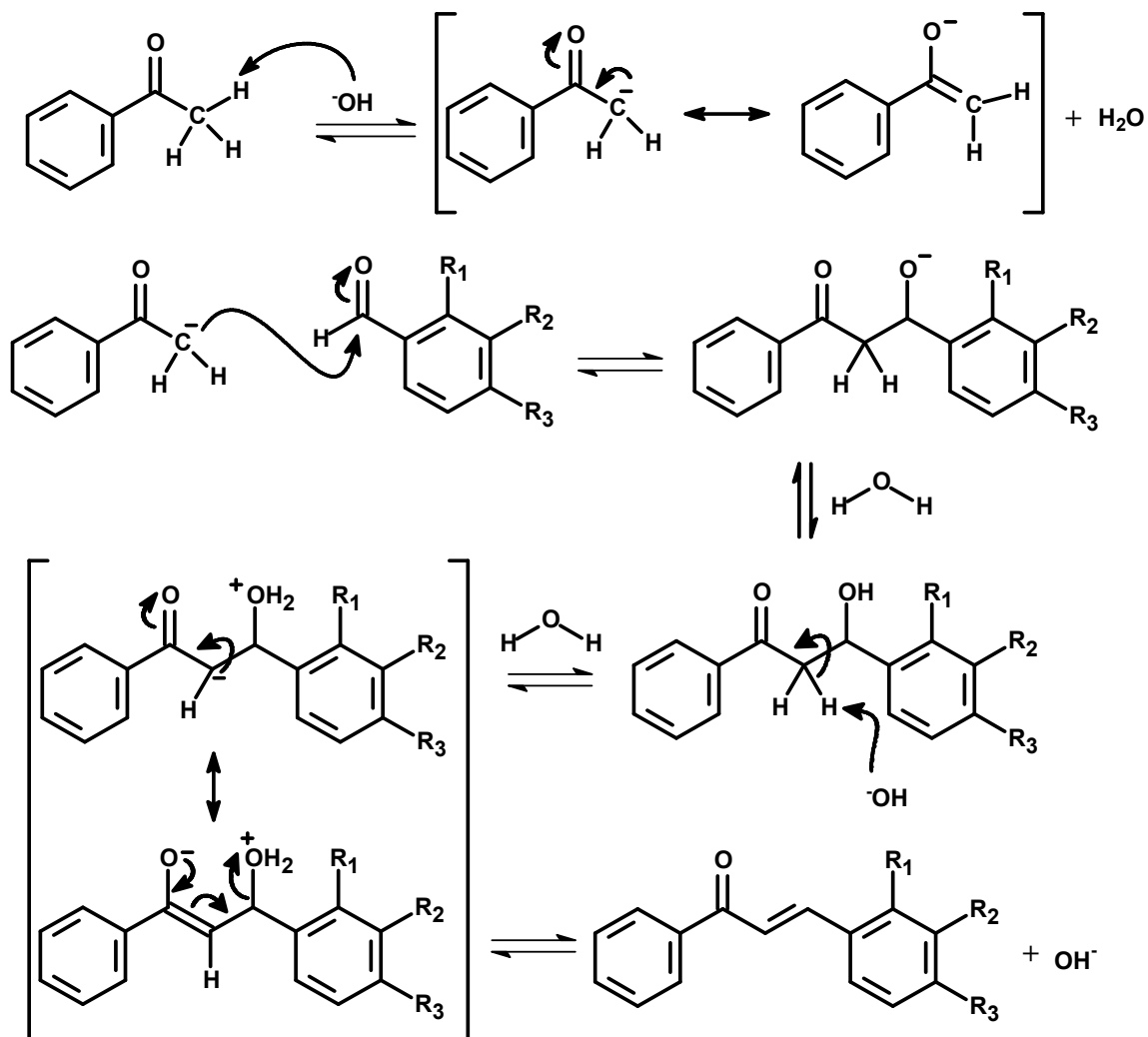


Figura 27: Mecanismo proposto para obtenção de chalconas (SANTOS, 2008).

A metodologia de síntese da 4-fenil-3-tiossemicarbazida também mostrou-se adequada, produzindo, em apenas 10 minutos, este composto com 89% de rendimento. O mecanismo sugerido é mostrado na **Figura 28** (REIS, 2012).

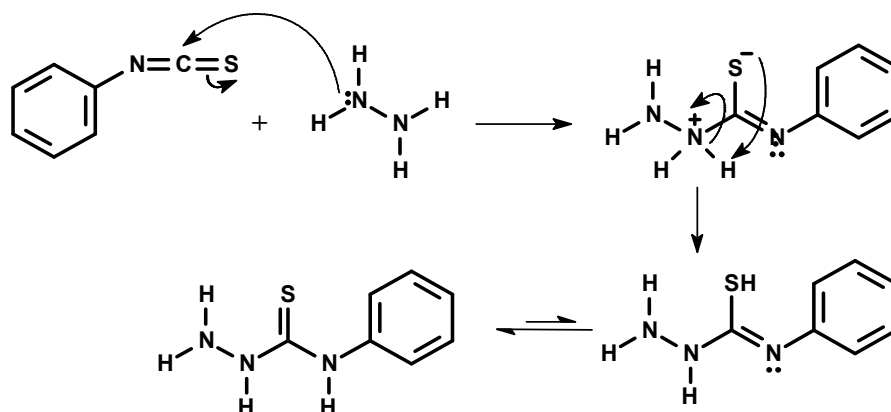


Figura 28: Mecanismo proposto para obtenção da 4-fenil-tiossemicarbazida (REIS, 2012).

5.1.2 Síntese das chalconas-tiossemicarbazonas e dos 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1H-pirazóis

A síntese dos derivados da **Série 3 (chalconas-tiossemicarbazonas)** e da **Série 4 (1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1H-pirazóis)** foi realizada utilizando-se duas metodologias distintas, variando-se principalmente o meio reacional (ácido ou básico). Na metodologia 1 a reação de condensação entre as chalconas e as tiossemicarbazidas foi feita em presença de etanol e quantidades catalíticas de ácido clorídrico concentrado, em refluxo por 2-6 horas. Foram utilizadas todas as chalconas sintetizadas (**41-53**) e três tiossemicarbazidas distintas: a tiossemicarbazida, a 4-metil-3-tiossemicarbazida e a 4-fenil-3-tiossemicarbazida. Através da metodologia 1 foi possível a obtenção tanto de chalconas-tiossemicarbazonas (**Série 3, 54-79**) quanto de 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1H-pirazóis (**Série 4, 84-89**) (**Figura 29**). Esta metodologia se mostrou bastante eficaz, necessitando de quantidade reduzida de solvente e gerando compostos com bons rendimentos, como mostram as **Tabelas 2 (CT)** e **4 (TP)**.

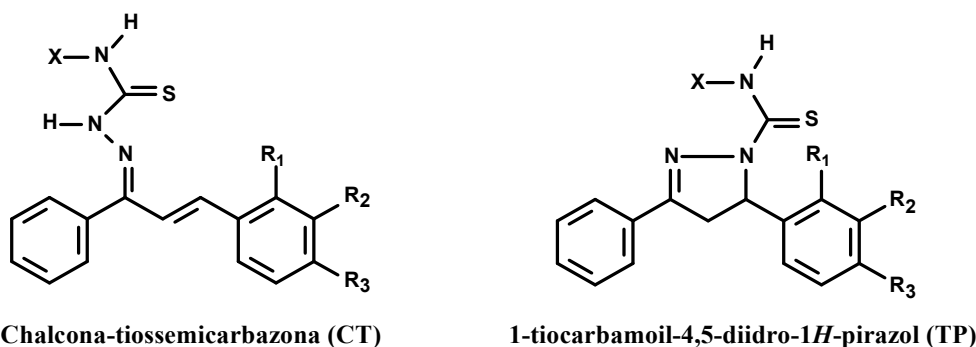


Figura 29: Estruturas das chalconas-tiossemicarbazonas e dos 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1H-pirazóis.

Tabela 2: Rendimentos e PF dos compostos obtidos da **Série 3** (CTs).

Composto	X	R₁	R₂	R₃	Rend. (%)	PF (°C)
54	H	H	H	H	82	133-135
55	H	H	H	CH ₃	51	138-140
56	H	OMe	H	H	64	163-165
57	H	H	OMe	H	67	140-141
58	H	H	H	NO ₂	66	188-190
59 *	H	H	H	CN	75	195-196
60	H	H	H	F	37	152-154
61	H	H	H	Cl	57	163-164
62	H	H	H	Br	43	166-168
63 *	H	F	H	F	60	142-143
64 *	CH ₃	OMe	H	H	72	151-153
65 *	CH ₃	H	H	NO ₂	82	187-189
66 *	CH ₃	H	H	CN	84	200-202
67 *	CH ₃	H	H	F	70	157-159
68 *	CH ₃	H	H	Cl	65	167-169
69 *	CH ₃	F	H	F	89	180-181
70 *	CH ₃	Cl	H	Cl	78	168-169
71 *	Ph	H	H	CH ₃	68	135-136
72 *	Ph	OMe	H	H	63	81-82
73 *	Ph	H	H	NO ₂	82	174-175
74 *	Ph	H	H	CN	81	176-177
75 *	Ph	H	H	F	69	157-158
76 *	Ph	H	H	Cl	75	159-160
77 *	Ph	H	H	Br	31	147-148
78 *	Ph	F	H	F	50	129-130
79 *	Ph	Cl	H	Cl	59	106-107

*Inéditos

As chalconas-tiossemicarbazonas foram obtidas com rendimentos na faixa de 31-89%, sendo que apenas os compostos 4-fluor e 4-bromo substituídos apresentaram rendimentos mais baixos, 37 (**60**) e 31% (**77**), respectivamente.

O mecanismo sugerido para a obtenção das chalconas-tiossemicarbazonas é semelhante ao de formação de iminas. Inicia-se com a protonação do oxigênio da carbonila da chalcona gerando o intermediário íon oxônio, seguida de ataque nucleofílico do nitrogênio N-1 da tiossemicarbazida para formar o intermediário hemiaminal protonado. Na última etapa ocorre eliminação de uma molécula de água, dando origem a chalcona-tiossemicarbazona (TENÓRIO *et al.*, 2005). A **Figura 30** mostra o mecanismo sugerido.

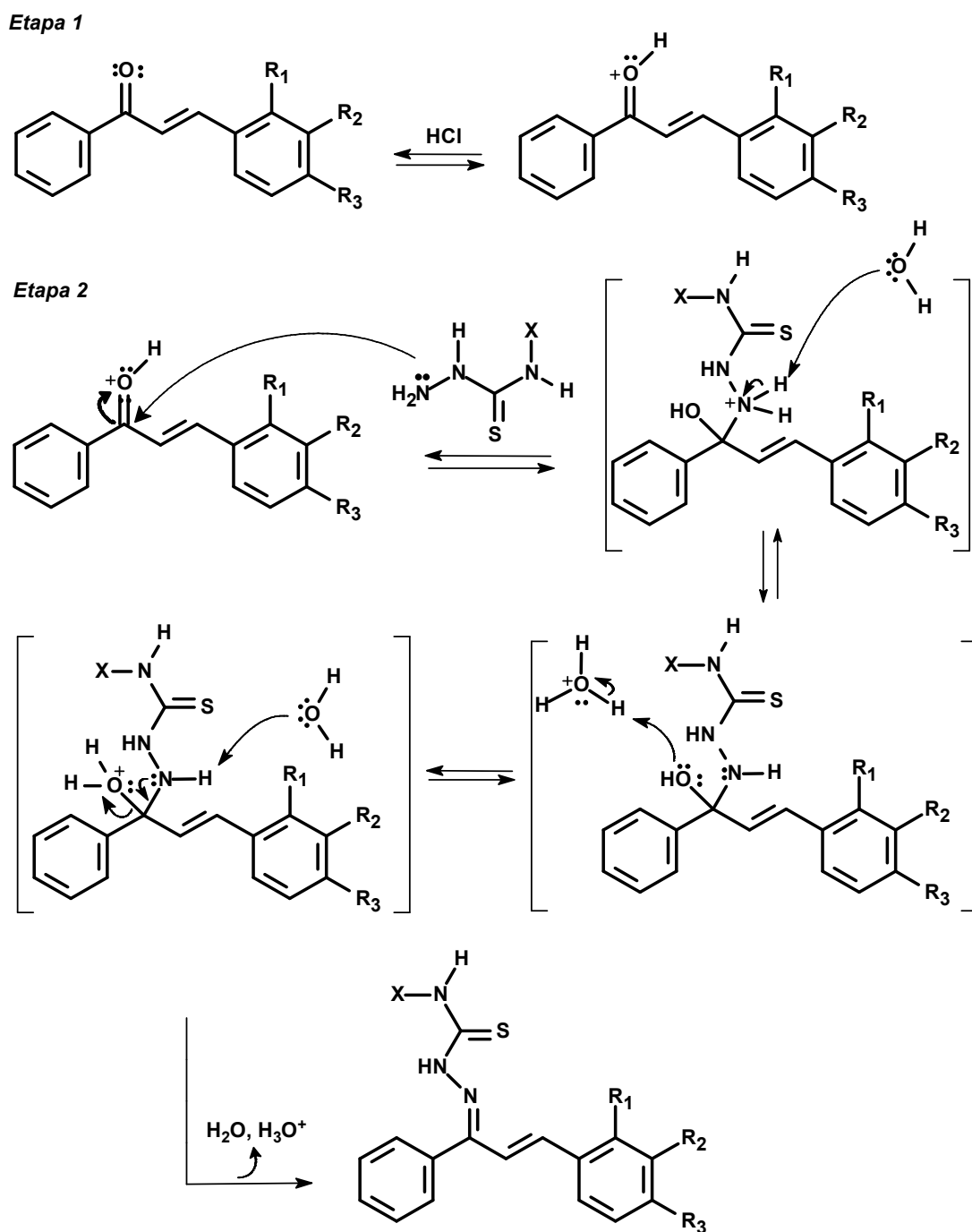


Figura 30: Mecanismo proposto para obtenção de chalconas-tiossemicarbazonas (TENÓRIO, 2005).

A obtenção dos 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1*H*-pirazóis, ainda através da metodologia 1, ocorreu através da ciclização das chalconas-tiossemicarbazonas no meio da reação. Esta ciclização ocorreu somente para seis compostos (**84-89**) e envolveu uma etapa a mais em relação ao mecanismo descrito na **Figura 30**. Esta etapa envolve o ataque intramolecular do nitrogênio hidrazínico da chalcona-tiossemicarbazona ao carbono β , seguido de restabelecimento da ligação C=N e abstração de hidrogênio ácido para formar o derivado cíclico (TP). O mecanismo sugerido para esta etapa é mostrado na **Figura 31**.

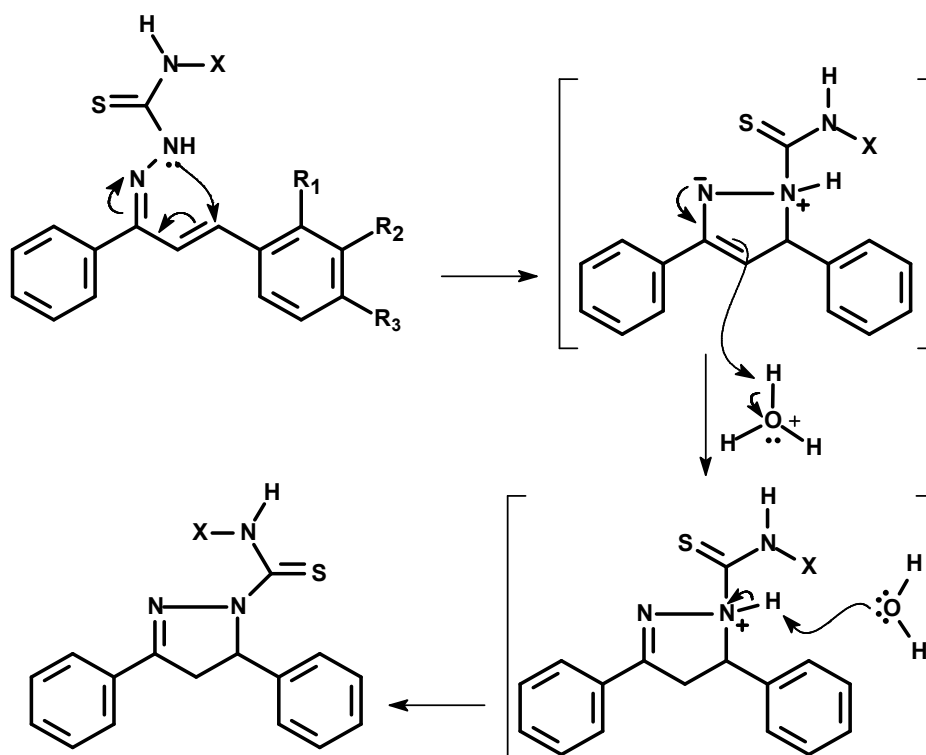


Figura 31: Etapa de ciclização para formação dos 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1*H*-pirazóis.

A ciclização ou não dos compostos apresentou algumas particularidades. As chalconas com substituintes fortemente retiradores de elétrons por efeito de ressonância (NO_2 , CN) e as chalconas halogenadas formaram exclusivamente as chalconas-tiossemicarbazonas (derivados abertos). Já a ciclização dos compostos com o grupo OCH_3 , doador de elétrons por ressonância, foi influenciada pela posição deste grupo no anel aromático: grupo OCH_3 nas posições *orto* e *meta* gerou derivados abertos (CT) (compostos **56**, **57**, **64** e **72**), e o grupo OCH_3 na posição *para* gerou exclusivamente derivados cíclicos (TP) (compostos **84**, **88** e **89**). O composto **85**, que apresenta o grupo OCH_2CH_3 também na posição *para*, é um derivado do tipo TP.

A ciclização ou não dos compostos não substituídos no anel aromático ou com o grupo CH₃ foi influenciada pelo grupamento presente no substituinte X das tiossemicarbazidas. A utilização da 4-metil-3-tiossemicarbazida (X=CH₃) levou à formação dos derivados TP (compostos **86** e **87**), ao passo que a utilização das outras duas tiossemicarbazidas levou à formação de derivados CT (compostos **54**, **55** e **71**). A **Tabela 3** mostra a relação entre os substituintes e a classe de compostos formada.

Tabela 3: Relação entre substituintes e a classe de compostos formada.

Substituinte	X					
	Composto	H	Composto	CH ₃	Composto	C ₆ H ₅
H	54	CT	86	TP	-	-
4-CH ₃	55	CT	87	TP	71	CT
2-OCH ₃	56	CT	64	CT	72	CT
3-OCH ₃	57	CT	-	-	-	-
4-OCH ₃	84	TP	88	TP	89	TP
4-OCH ₂ CH ₃	85	TP	-	-	-	-
4-NO ₂	58	CT	65	CT	73	CT
4-CN	59	CT	66	CT	74	CT
4-F	60	CT	67	CT	75	CT
4-Cl	61	CT	68	CT	76	CT
4-Br	62	CT	-	-	77	CT
2,4-F	63	CT	69	CT	78	CT
2,4-Cl	-	-	70	CT	79	CT

A ciclização das chalconas-tiossemicarbazonas envolve o ataque intramolecular do nitrogênio 2 (N-2) no carbono 3 (C-3), ambos mostrados na **Figura 32**.

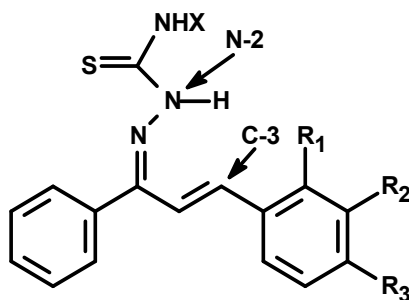


Figura 32: Átomos envolvidos na ciclização das chalconas-tiossemicarbazonas.

Dois fatores afetaram a ciclização: a influência dos substituintes oriundos do anel B das chalconas, proveniente dos benzaldeídos substituídos, e a influência do substituinte X no átomo de nitrogênio (N-3) oriundo das tiossemicarbazidas. Estes dois fatores afetaram o átomo N-2 das chalconas-tiossemicarbazonas, tornando-o mais ou menos nucleofílico. Considerando primeiro a influência dos substituintes oriundos do anel B das chalconas, pode-se destacar o efeito de ressonância promovido por grupos fortemente doadores ou retiradores de elétrons. As chalconas-tiossemicarbazonas com substituintes retiradores de elétrons possuem o N-2 menos nucleofílico, já que a ressonância faz com que os elétrons sejam também direcionados no sentido do anel aromático substituído (**Figura 33, a**). Com isso, o ataque do N-2 à ligação C=C é dificultado, gerando como produto o derivado aberto, CT. Já a presença de grupos fortemente doadores de elétrons por ressonância na posição *para* do anel aromático das chalconas-tiossemicarbazonas faz com que os elétrons sejam direcionados até o N-1 (nitrogênio do grupo azometino), aumentando sua densidade eletrônica e, conseqüentemente, a de N-2 também (**Figura 33, b**). Com isso o átomo N-2 torna-se mais nucleofílico, o que favorece o ataque à ligação C=C e formação do derivado cíclico.

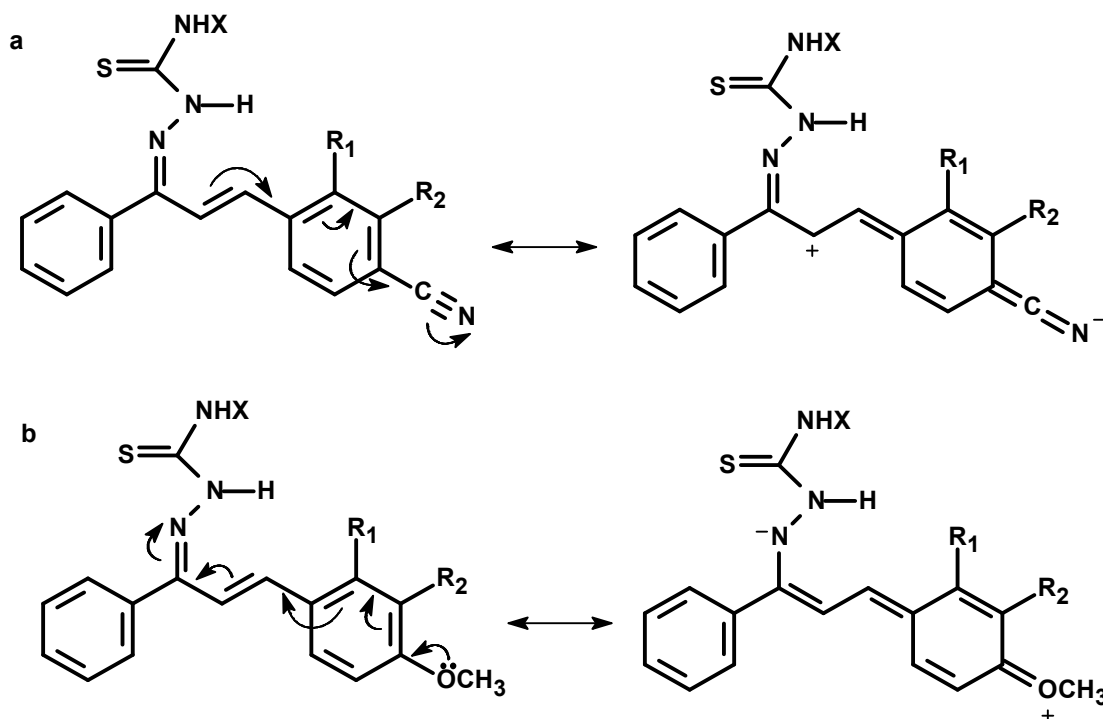


Figura 33: Efeitos eletrônicos presentes na estrutura das chalconas-tiossemicarbazona: a) efeito de ressonância promovida por grupos retiradores de elétrons e b) efeito de ressonância promovida por grupos doadores de elétrons.

Considerando a influência do substituinte X oriundo das tiossemicarbazidas, observada apenas nos casos de compostos não substituídos ou com o grupo CH₃ no anel aromático oriundo da chalcona, pode-se destacar o efeito doador de elétrons por indução do grupo metila (X=CH₃), que aumenta a densidade eletrônica do N-3 e da ligação C=S. Como consequência, N-2 torna-se um pouco mais nucleofílico, favorecendo a reação de ciclização do composto. Quando X é o grupo fenila, N-3 doa elétrons por ressonância para o anel aromático (**Figura 34**), deixando a ligação C=S com menor densidade eletrônica e, conseqüentemente, diminui a nucleofilicidade de N-2, inibindo a ciclização.

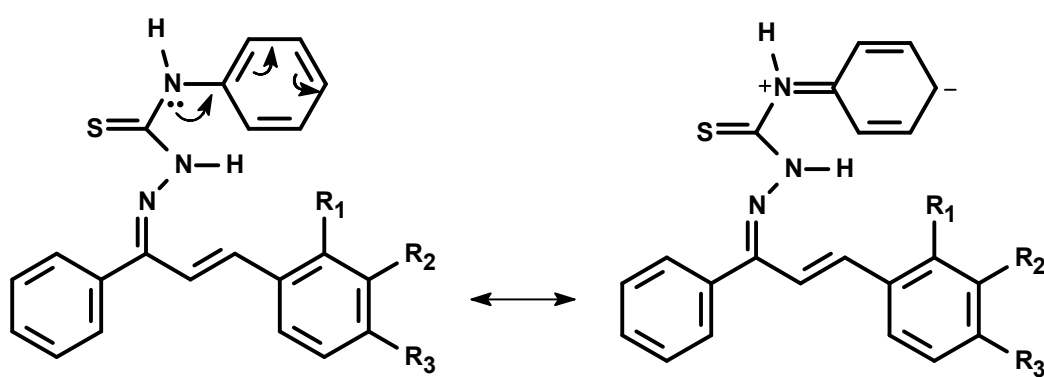


Figura 34: Ressonância promovida pela presença do grupo fenila em N-3.

Na metodologia 2, a reação de condensação entre as chalconas e a tiossemicarbazida (não substituída) foi feita em meio básico utilizando-se a irradiação em banho de ultrassom por aproximadamente 20 minutos. Foram obtidos exclusivamente 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1*H*-pirazóis (**Série 4, 80-83**), visto que o meio básico promove a remoção do hidrogênio hidrazínico, tornando N-2 muito mais nucleofílico e, conseqüentemente, promovendo a reação de ciclização. Através desta metodologia foi possível a obtenção de quatro 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1*H*-pirazóis não obtidos através da metodologia 1 (não substituído (**54**), bromado (**62**) e com substituintes retiradores de elétrons por ressonância (**81 e 82**)). Os rendimentos e pontos de fusão dos 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1*H*-pirazóis obtidos através da metodologia 1 (**80-83**) e metodologia 2 (**84-89**) são mostrados na **Tabela 4**.

Tabela 4: Rendimentos e PF dos 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1*H*-pirazóis obtidos através das metodologias 1 e 2.

Composto	X	R ₁	R ₂	R ₃	Rendimento (%)	PF (°C)
80^b	H	H	H	H	61	198-200
81^b	H	H	H	NO ₂	63	203-205
82^{b,*}	H	H	H	CN	70	208-210
83^b	H	H	H	Br	63	193-194
84^a	H	H	H	OMe	56	165-167
85^{a,*}	H	H	H	OEt	83	160-162
86^a	CH ₃	H	H	H	63	148-150
87^{a,*}	CH ₃	H	H	CH ₃	85	178-179
88^{a,*}	CH ₃	H	H	OMe	68	142-143
89^a	Ph	H	H	OMe	87	154-156

^a metodologia 1; ^b metodologia 2; *inéditos

5.2 Análise Espectroscópica

5.2.1 Infravermelho

Os principais sinais nos espectros de infravermelho das substâncias sintetizadas são bastante similares, como mostram os espectros de IV dos compostos **62** (CT) e **83** (TP) (**Figuras 35 e 36**, respectivamente). As principais bandas de absorção são destacadas nas **Tabelas 5 e 6**.

Nos espectros de IV de todos os compostos obtidos das **Séries 3 e 4**, as absorções na região de 1037-1191 cm⁻¹ foram atribuídas ao grupo tiocarbonila (C=S) e, os sinais observados na região de 1513 a 1609 cm⁻¹ foram relacionadas à frequência de deformação axial do grupo C=N.

Os sinais na região de 3264-3484 cm⁻¹ foram atribuídos às frequências de deformação axial simétrica e assimétrica de N-H referente ao grupo NHX. Já os sinais observados na região de 3187-3305 cm⁻¹ foram atribuídos à vibração de estiramento da ligação N-H do grupo NH-hidrazínico, presente apenas nas chalconas-tiossemicarbazonas.

O sinal observado na região entre 1306 e 1350 cm⁻¹ foi atribuído ao estiramento de ligação C-N, presente nas chalconas-tiossemicarbazonas e nos 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1*H*-pirazóis que possuem o substituinte X = CH₃ ou C₆H₅ no nitrogênio hidrazínico.

No caso dos 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1*H*-pirazóis dois sinais foram observados nesta faixa, sendo o segundo referente à ligação C-N presente no anel 4,5-diidro-1*H*-pirazol. Os 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1*H*-pirazóis com X = H apresentaram apenas o sinal referente à ligação C-N do anel, que foi observado na faixa entre 1343 e 1358 cm⁻¹.

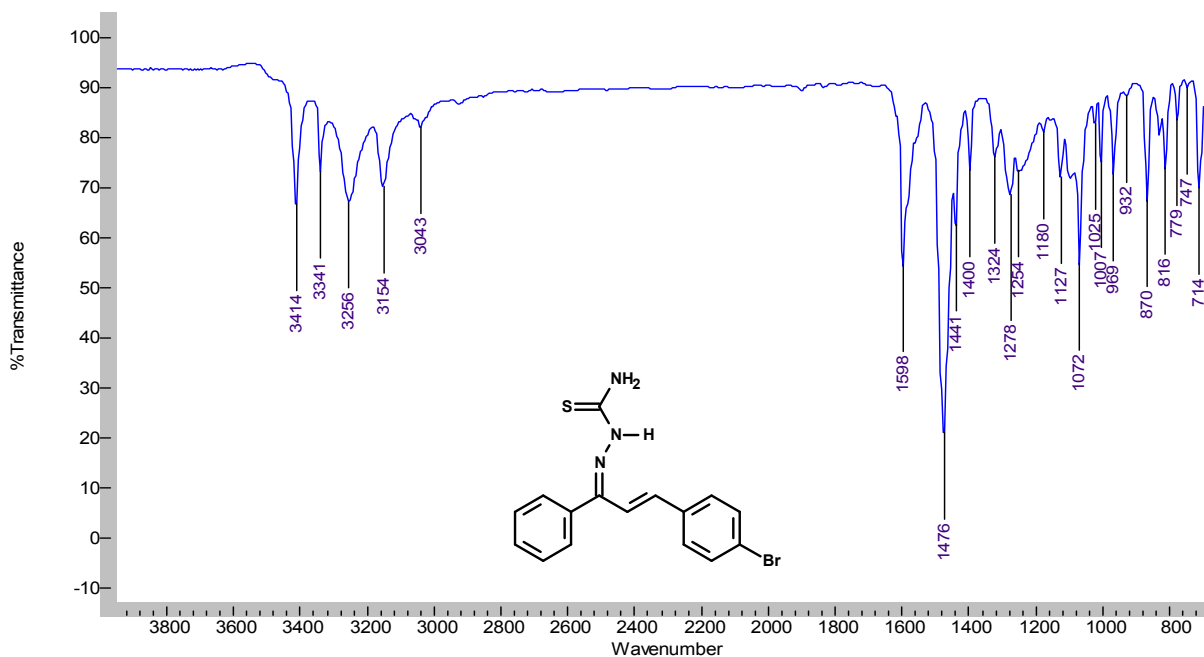


Figura 35: Espectro de Infravermelho da CT 62.

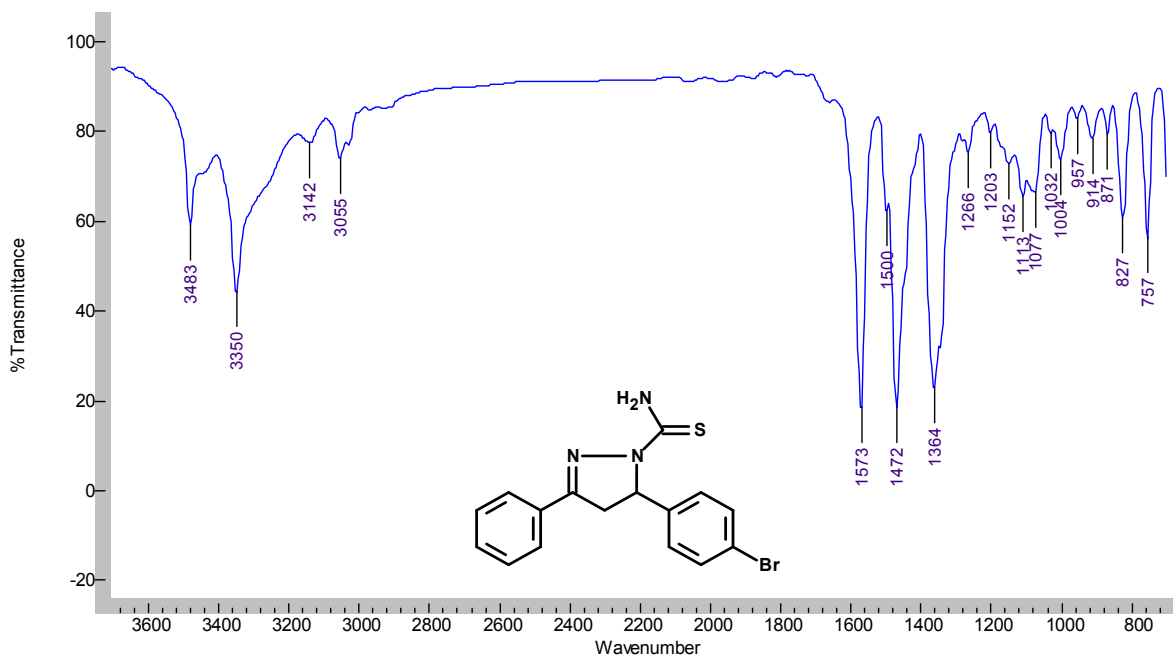


Figura 36: Espectro de Infravermelho do TP 83.

Tabela 5: Principais bandas de absorção nos espectros de IV das chalconas-tiossemicarbonas.

Composto	ν (cm ⁻¹)					
	N-H	C=N	C=S	C=C _{trans}	Substituintes	
X=H	54	3469, 3287, 3187	1585	1128	968	-
	55	3408, 3341, 3233	1598	1126	966	-
	56	3431, 3348, 3271	1596	1129	968	1281 (Ar-C-O)
	57	3405, 3345, 3251	1596	1129	962	1273 (Ar-C-O)
	58	3482, 3337, 3249	1594	1131	966	1341 (N=O)
	59	3422, 3341, 3246	1599	1131	972	2223 (Ar-C≡N)
	60	3413, 3342, 3256	1598	1127	967	1229 (Ar-C-F)
	61	3413, 3341, 3256	1598	1127	968	1093 (Ar-C-Cl)
	62	3414, 3341, 3256	1598	1127	969	1072 (Ar-C-Br)
	63	3416, 3347, 3259	1609	1128	965	1272 (Ar-C-F)
X = CH ₃	64	3350, 3269	1547	1032	978	1247 (Ar-C-O)
	65	3336	1543	1050	958	1338 (N=O)
	66	3318, 3246	1546	1060	964	2226 (Ar-C≡N)
	67	3354, 3284	1544	1039	969	1226 (Ar-C-F)
	68	3354, 3284	1544	1037	969	1092 (Ar-C-Cl)
	69	3353, 3273	1551	1040	965	1273(Ar-C-F)
	70	3361	1544	1046	970	1096 (Ar-C-Cl)
X = C ₆ H ₅	71	3308	1519	1185	981	-
	72	3335, 3212	1518	1174	966	1289 (Ar-C-O)
	73	3332, 3276	1536	1176	976	1340 (N=O)
	74	3334, 3278	1530	1174	973	2225 (Ar-C≡N)
	75	3433, 3305	1519	1188	972	1229 (Ar-C-F)
	76	3306, 3209	1519	1189	980	1089 (Ar-C-Cl)
	77	3448, 3292	1522	1191	974	1070 (Ar-C-Br)
	78	3468, 3305	1519	1187	967	1273 (Ar-C-F)
	79	3331, 3295	1541	1183	973	1100 (Ar-C-Cl)

Tabela 6: Principais sinais de absorção do espectro de IV dos 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1*H*-pirazóis.

Compostos	ν (cm ⁻¹)				
	N-H	C=N	C=S	C-H	Substituintes
80	3484, 3350	1573	1155	3058-3029	-
81	3369, 3263	1583	1173	-	1344 (N=O)
82	3442, 3384	1581	1177	3058-2937	2229 (Ar-C≡N)
83	3483, 3350	1573	1152	3055-3022	1077 (Ar-C-Br)
84	3377, 3264	1590	1176	3051-2834	1286 (Ar-C-O)
85	3381, 3266	1591	1176	3065-2877	1288 (Ar-C-O)
86	3356	1526	1117	3058-2841	-
87	3363	1524	1113	3041-2862	-
88	3370	1522	1110	3060-2831	1299 (Ar-C-O)
89	3336	1513	1176	3057-2835	1289 (Ar-C-O)

As chalconas-tiossemicarbazonas apresentaram o sinal na região de 958-981 cm⁻¹, que é característico de ligação C=C *trans* substituída e absorção característica de ligações C-H vinílicas e aromáticas na região entre 2936 e 3065 cm⁻¹. Os 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1*H*-pirazóis apresentaram sinais característicos de C-H aromático e alifático (pertencente ao anel 4,5-diidro-1*H*-pirazol ou a substituintes OCH₃, OCH₂CH₃ e CH₃) na região entre 2831 e 3065 cm⁻¹. Em todos os compostos foi possível observar os sinais referentes aos substituintes presentes no anel aromático, como mostraram as **Tabelas 5 e 6**.

5.2.2 RMN de ¹H

Observando os valores nas **Tabelas 7 e 8**, foi possível notar uma grande diferença entre as classes no que diz respeito aos deslocamentos químicos do hidrogênio hidrazínico, que nas chalconas-tiossemicarbazonas aparece como um singlete nas regiões em torno de 8,10-8,77 ppm (**compostos 54-70**) ou 11,44-11,67 ppm (**compostos 71-79**), como mostram os espectros de RMN de ¹H das CTs **61 e 76 (Figuras 37 e 38)**.

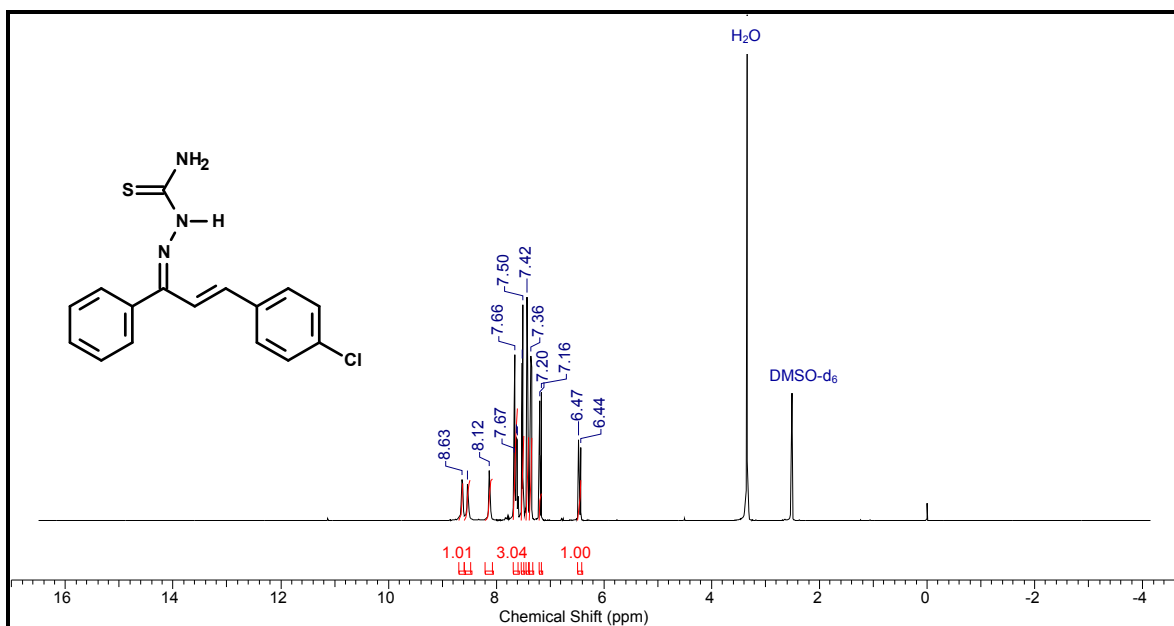


Figura 37: Espectro de RMN de ¹H da CT 61.

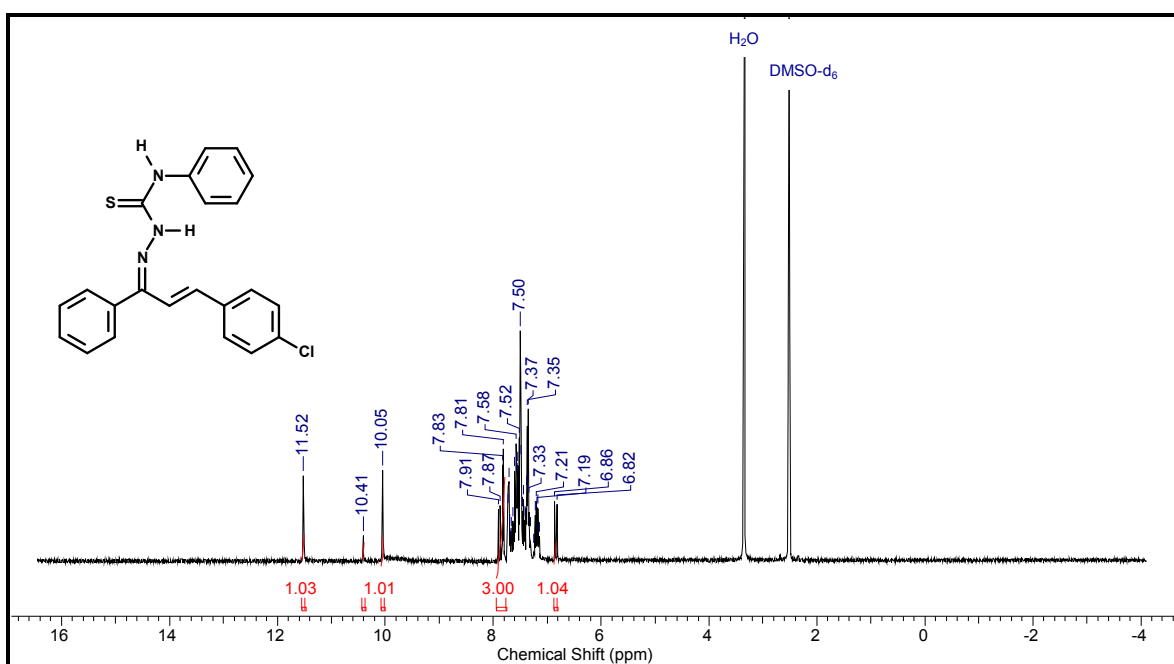


Figura 38: Espectro de RMN de ¹H da CT 76.

O deslocamento químico na região de 8 ppm (**Figura 37**) é devido ao efeito de ressonância do grupo azometino (**Figura 39, a**), que promove um aumento na densidade eletrônica dos nitrogênios, tornando o hidrogênio hidrazínico mais blindado. Já o deslocamento na região de 11 ppm (**Figura 38**) está relacionado com a ressonância promovida pelo grupo tiocarbamoila (**Figura 39,b**), que deixa o N-2 deficiente em elétrons, tornando o hidrogênio hidrazínico mais desblindado por efeito indutivo.

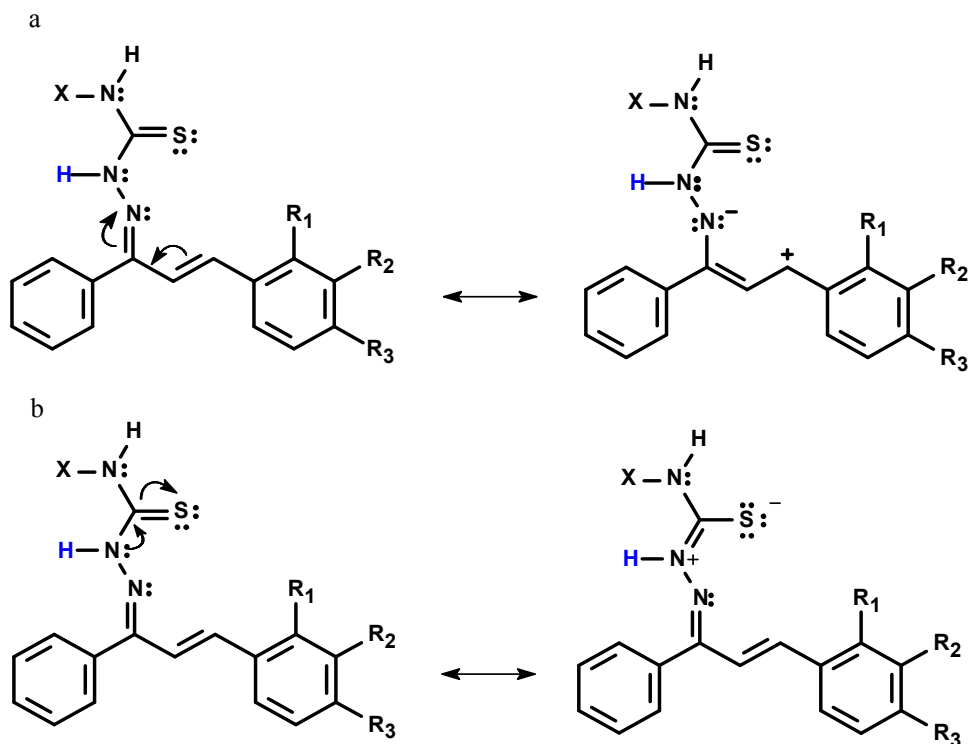


Figura 39: Estruturas de ressonância envolvendo o grupo NH hidrazínico: a) ressonância com o grupo azometino e b) ressonância com o grupo tiocarbamoíla.

Nos derivados 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1*H*-pirazóis os deslocamentos referentes a estes hidrogênios estão ausentes, uma vez que o nitrogênio forma uma ligação com o C-3 formando o anel pirazol (**Figura 40**).

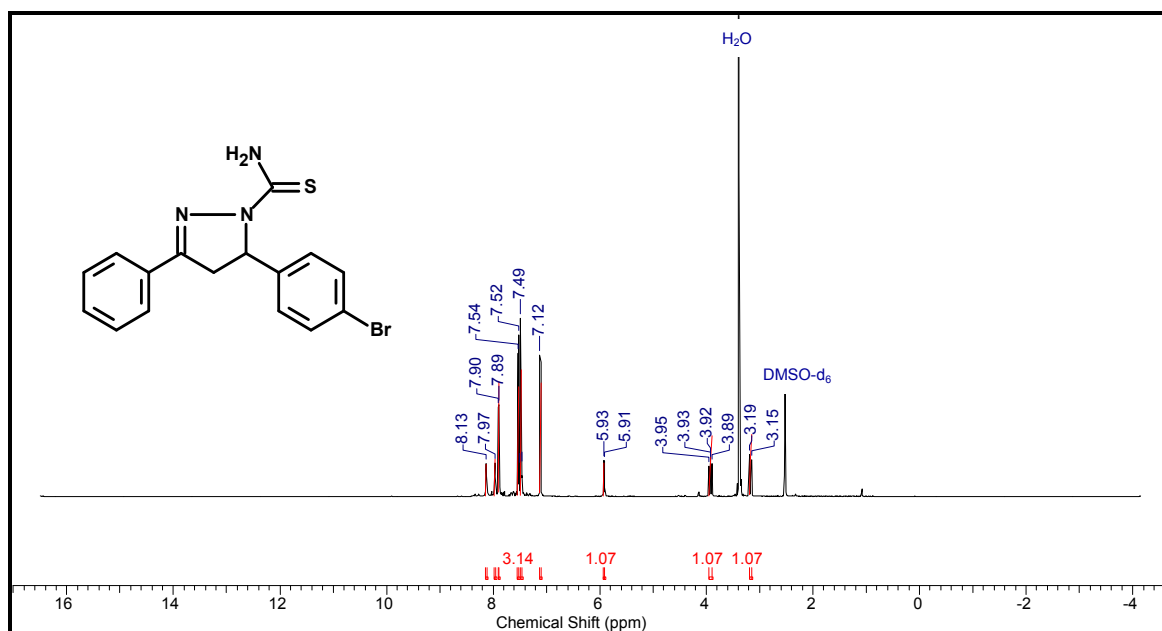


Figura 40: Espectro de RMN de ^1H do TP 83.

O grupo NHX apresentou semelhanças nos deslocamentos químicos das duas classes. Nos compostos **54-63** os hidrogênios NH₂ (X=H) apareceram como dois simples na região entre 8,41 e 8,72 ppm. O surgimento de dois singletos pode ser explicado pela ressonância envolvendo o grupo NH₂ e a tiocarbamoila (**Figura 41, a**). O caráter parcial de ligação dupla no grupo C-NH₂ na estrutura de ressonância faz com que a rotação se torne restrita, tornando os hidrogênios diastereotópicos (PAVIA *et al.*, 2013). Além disso, um hidrogênio ficará mais desblindado devido à formação de ligação de hidrogênio intramolecular com o nitrogênio do grupo azometino, como mostra a **Figura 41 (b)**. Estes efeitos foram observados nas duas classes para os hidrogênios do grupo NH₂ e também nas chalconas-tiossemicarbazonas com NHPH (X=Ph). Nestas últimas o único hidrogênio apareceu com dois deslocamentos químicos distintos na região entre 10,01 e 10,50 ppm, por ter a possibilidade de estar em ambientes químicos diferentes (**Figura 41, c**).

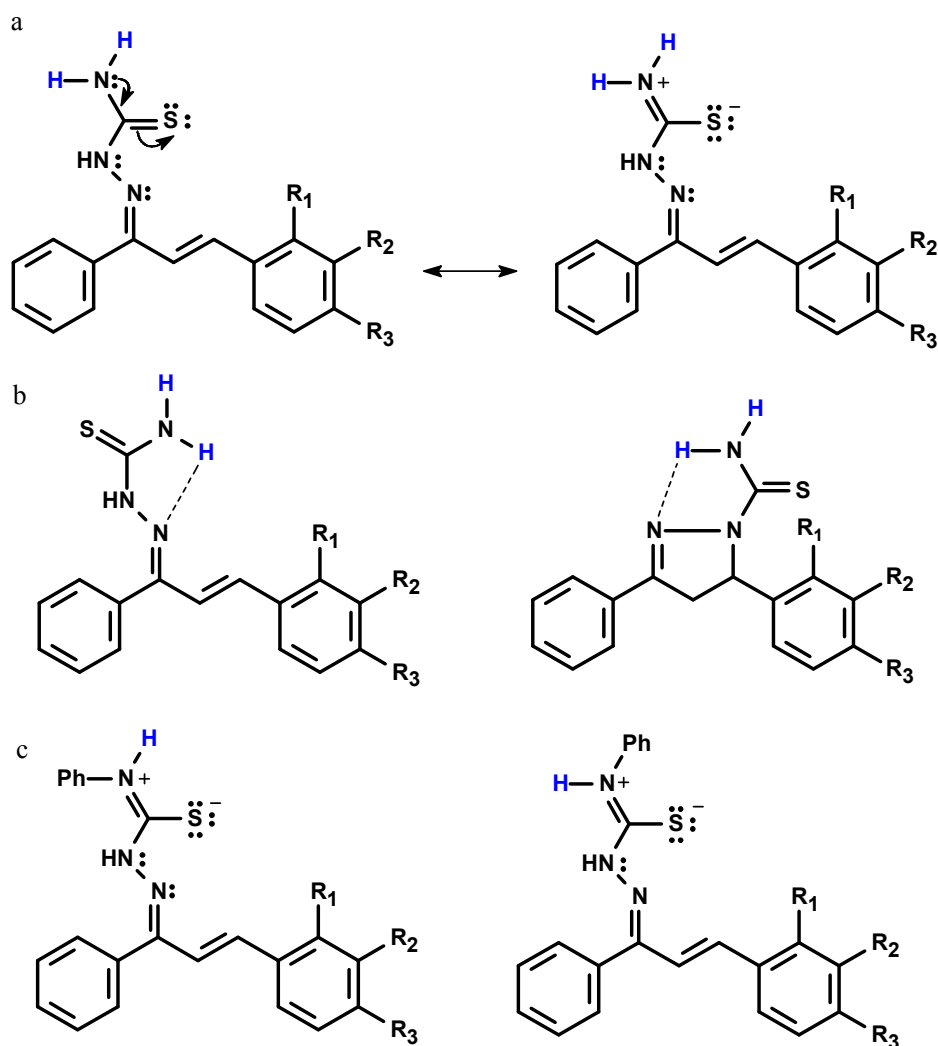


Figura 41: Efeitos envolvendo o grupo NHX: a) ressonância do grupo NH₂ com a tiocarbamoila, b) ligação de hidrogênio intramolecular e c) diferentes ambientes químicos para o hidrogênio do grupo NHPH.

Em todos os compostos derivados da 4-metil-3-tiossemicarbazida ($X=CH_3$) ocorreu um acoplamento entre o hidrogênio ligado ao nitrogênio do grupo $NHCH_3$ e a metila vicinal. O sinal deste hidrogênio apareceu como um quarteto na faixa de 8,53 e 8,89 ppm, ao passo que o sinal dos hidrogênios do grupo metila apareceu como um duplete centrado em 3 ppm. A constante de acoplamento observada em todos os casos foi de 4,5 Hz.

Outra forma clara de distinção entre as duas classes envolveu os deslocamentos químicos dos hidrogênios do grupo estiril (H-2 e H-3) das chalconas-tiossemicarbazonas, que foram substituídos por deslocamentos característicos de hidrogênios metilênicos (H_A-4 e H_B-4) e metínico (H_C-5) nos 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1H-pirazóis (**Figuras 37, 38 e 40**). Os deslocamentos químicos de H-2 e H-3 nas chalconas-tiossemicarbazonas apareceram como dois dupletos na região entre 6,41 e 8,07 ppm, com constante de acoplamento variando entre 16,0 e 16,5 Hz, indicando conformação *trans* na estrutura das CTs (PAVIA *et al.*, 2013). H-3 apareceu em campo mais baixo devido à ressonância promovida pelo grupo azometino (**Figura 39, a**), que deixa o C-3 deficiente em elétrons, provocando uma desblindagem no H-3 por efeito indutivo.

Já os deslocamentos químicos dos hidrogênios metilênicos e metínicos presentes no anel dos 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1H-pirazóis apareceram em campo muito mais alto, entre 3,09 e 6,03 ppm, e como duplos dupletos. Os hidrogênios metilênicos apesar de estarem ligados ao mesmo carbono (**Figura 42**) apresentaram deslocamentos químicos distintos, por estarem em ambientes químicos diferentes. H_B-4 apareceu em campo mais alto devido à blindagem promovida pelo grupo fenila presente no mesmo lado no eixo de ligação. A constante de acoplamento envolvendo H_A-4 e H_B-4 foi de 18 Hz, característica de acoplamento geminal. A constante (3J) observada para o acoplamento entre H_A-4 e H_C-5 variou entre 11,3 e 11,5 Hz. Como H_B-4 e H_C-5 estão em lados opostos no eixo de ligação, o valor de 3J foi bem menor, variando entre 2,8 e 3,8 Hz.

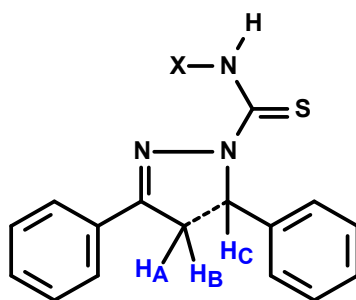


Figura 42: Hidrogênios metilênicos e metínico presentes nos 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1H-pirazóis.

Os hidrogênios aromáticos em ambas as classes foram atribuídos na região entre 6,84 e 8,32 ppm, sendo afetados pelo efeito do(s) substituinte(s) no anel, como esperado.

Tabela 7: Principais deslocamentos químicos de RMN de ^1H (DMSO- d_6 , ppm) das CTs.

Comp.	δ (ppm)				
	NHX	NH	H-2 (1H, d) ^a	H-3 (1H, d) ^a	
X = H	54	8,65 e 8,50 (2H, 2s)	8,16 (1H, 1s)	6,45-6,42	7,20-7,17
	56	8,62 e 8,41 (2H, 2s)	8,14 (1H, 1s)	6,69-6,66	7,22-7,19
	57	8,62 e 8,49 (2H, 2s)	8,12 (1H, 1s)	6,45-6,42	7,21-7,17
	59	8,72 e 8,67 (2H, 2s)	8,19 (1H, 1s)	6,56-6,52	7,35-7,31
	60	8,63 e 8,50 (2H, 2s)	8,12 (1H, 1s)	6,48-6,44	7,15-7,11
	61	8,63 e 8,53 (2H, 2s)	8,12 (1H, 1s)	6,47-6,44	7,20-7,16
	62	8,65 e 8,54 (2H, 2s)	8,15 (1H, 1s)	6,46-6,41	7,22-7,18
X = CH ₃	64	8,76-8,73 (1H, q) ^b	8,50 (1H, 1s)	6,69-6,66	7,23-7,29
	65	8,86-8,85 (1H, q) ^b	8,77 (1H, 1s)	6,59-6,56	7,37-7,35
	66	8,78-8,76 (1H, q) ^b	8,62 (1H, 1s)	6,43-6,40	7,21-7,17
	67	8,76-8,75 (1H, q) ^b	8,57 (1H, 1s)	6,46-6,43	7,13-7,10
	68	8,78-8,77 (1H, q) ^b	8,61 (1H, 1s)	6,45-6,42	7,19-7,16
	69	8,82-8,79 (1H, q) ^b	8,64 (1H, 1s)	6,45-6,41	7,26-7,23
	70	8,86-8,84 (1H, q) ^b	8,77 (1H, 1s)	6,68-6,65	7,26-7,23
X = C ₆ H ₅	71	10,40 e 10,03 (1H, 2s)	11,49 (1H, 1s)	6,82-6,78	7,88-7,84
	72	10,38 e 10,01 (1H, 2s)	11,44 (1H, 1s)	6,76-6,72	7,81-7,78
	73	10,50 e 10,12 (1H, 2s)	11,67 (1H, 1s)	6,99-6,95	8,07-8,03
	74	10,45 e 10,10 (1H, 2s)	11,59 (1H, 1s)	6,94-6,90	8,02-7,99
	75	10,40 e 10,05 (1H, 2s)	11,49 (1H, 1s)	6,87-6,83	7,85-7,81
	76	10,41 e 10,05 (1H, 2s)	11,52 (1H, 1s)	6,86-6,82	7,91-7,87
	77	10,42 e 10,06 (1H, 2s)	11,55 (1H, 1s)	6,84-6,80	7,93-7,89
	78	10,45 e 10,08 (1H, 2s)	11,55 (1H, 1s)	6,91-6,87	7,91-7,87
	79	10,46 e 10,11 (1H, 2s)	11,65 (1H, 1s)	7,12-7,08	7,92-7,88

^a $J = 16,0-16,5$ Hz; ^b $J = 4,5$ Hz

Tabela 8: Principais deslocamentos químicos de RMN de ^1H (DMSO- d_6 , ppm) dos 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1*H*-pirazóis.

Composto	δ (ppm)			
	NHX	H _A (1H, dd) ^{a,b}	H _B (1H, dd) ^{a,c}	H _C (1H, dd) ^{b,c}
80	8,08 e 7,95 (2H, 2s)	3,96-3,90	3,18-3,14	5,96-5,93
82	8,17 e 8,01 (2H, 2s)	3,99-3,93	3,22-3,17	6,03-6,00
83	8,13 e 7,97 (2H, 2s)	3,95-3,89	3,20-3,15	5,94-5,91
84	8,04 (2H, 1s)	3,90-3,84	3,15-3,11	5,89-5,86
85	8,03 (2H, 1s)	3,90-3,84	3,15-3,11	5,89-5,86
86	8,59-8,56 (1H, q) ^d	3,93-3,87	3,15-3,11	5,98-5,95
87	8,55-8,52 (1H, q) ^d	3,91-3,85	3,13-3,09	5,93-5,90
88	8,53-8,52 (1H, q) ^d	3,90-3,84	3,15-3,10	5,91-5,88
89	10,18 (1H, 1s)	3,99-3,92	3,24-3,19	6,03-5,99

^a $J_{AB} = 18,0$ Hz; ^b $J_{AC} = 11,3-11,5$ Hz; ^c $J_{BC} = 2,8-3,8$ Hz; ^d $J = 4,5$ Hz

5.2.3 RMN de ^{13}C

Todos os compostos das **Séries 3 e 4** foram caracterizados por RMN de ^{13}C (DEPTQ) e os principais deslocamentos químicos são mostrados nas **Tabelas 9 e 10**. Para ambas as séries, o deslocamento químico do carbono do grupo tiocarbonila (C=S) foi assinalado na região entre 179,5 e 174,0 ppm. O deslocamento do carbono do grupo azometino (C=N) apareceu na região entre 150,7 e 147,2 ppm para as CTs, e 155,9 e 154,6 ppm para as TPs. O menor deslocamento observado para as chalconas-tiossemicarbazonas pode ser atribuído ao efeito de ressonância promovido pela ligação dupla conjugada, aumentando a densidade eletrônica no grupo azometino, fazendo com que o carbono fique menos desblindado (**Figura 43**).

Os carbonos 2 e 3, presentes exclusivamente na estrutura das chalconas-tiossemicarbazonas (**Série 3**), apresentaram deslocamentos químicos em 132,3-111,9 e 140,6-130,2 ppm, respectivamente. O maior deslocamento químico do C-3 deve-se principalmente ao efeito retirador de elétrons, por ressonância, do grupo azometino (C=N), que deixa o C-3 deficiente em elétrons, como mostra a **Figura 43**.

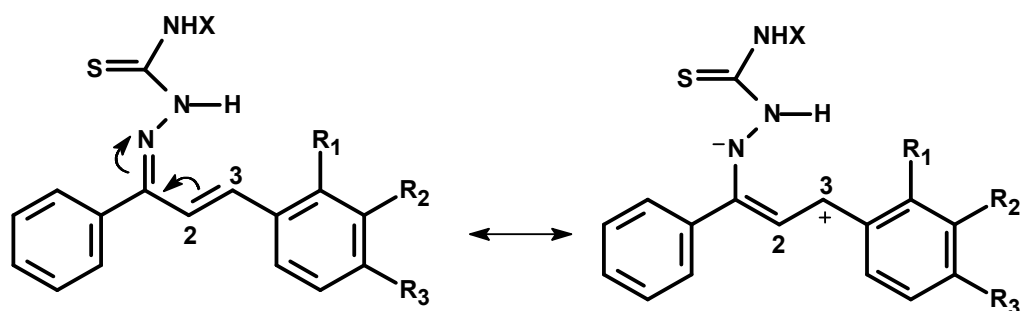


Figura 43: Estruturas de ressonância envolvendo o efeito retirador de elétrons do grupo azometino.

Nos derivados cíclicos, 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1*H*-pirazóis (**Série 4**), os deslocamentos dos carbonos 2 e 3 característicos das chalconas (**Figura 44**) apresentaram outros valores, uma vez que o nitrogênio estabeleceu uma ligação com o C-3 formando o anel 4,5-diidro-1*H*-pirazol, o que fez com que C-3 se transformasse em um carbono com caráter sp^3 . Estes deslocamentos foram substituídos pelos deslocamentos dos carbonos C-4 e C-5 presentes no referido anel, assinalados nas regiões entre 42,8-42,4 e 63,7-62,8 ppm, respectivamente (**Figura 45**). Nos espectros de RMN de ^{13}C -DEPTQ esta foi a principal forma de diferenciação entre as duas classes de compostos obtidos (CT e TP).

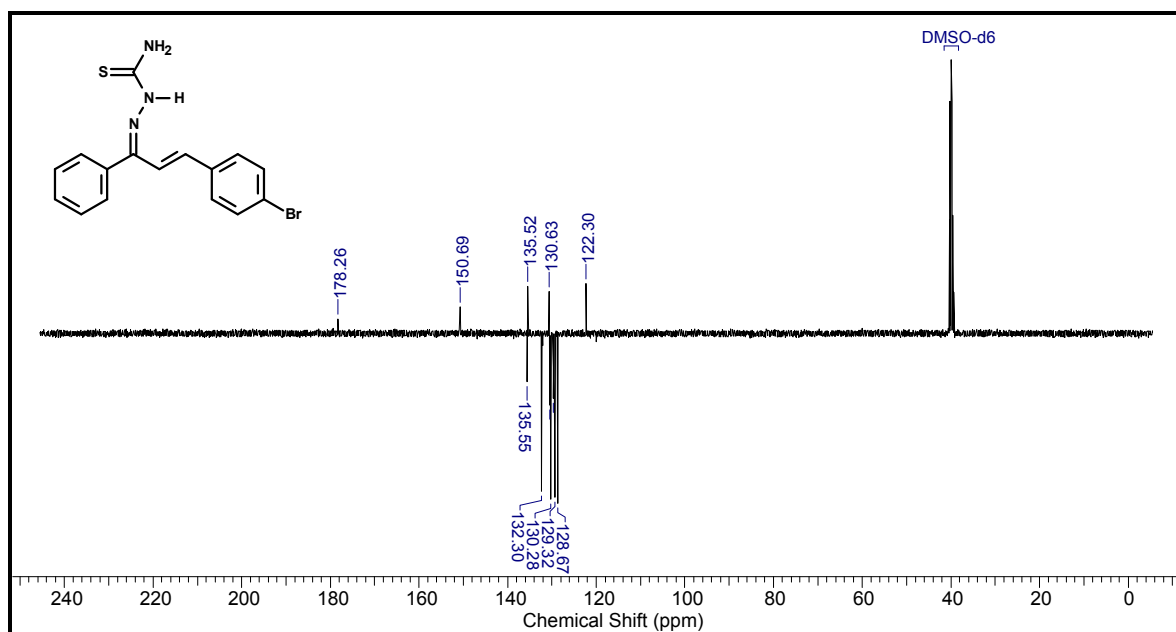


Figura 44: Espectro de DEPTQ da CT 62.

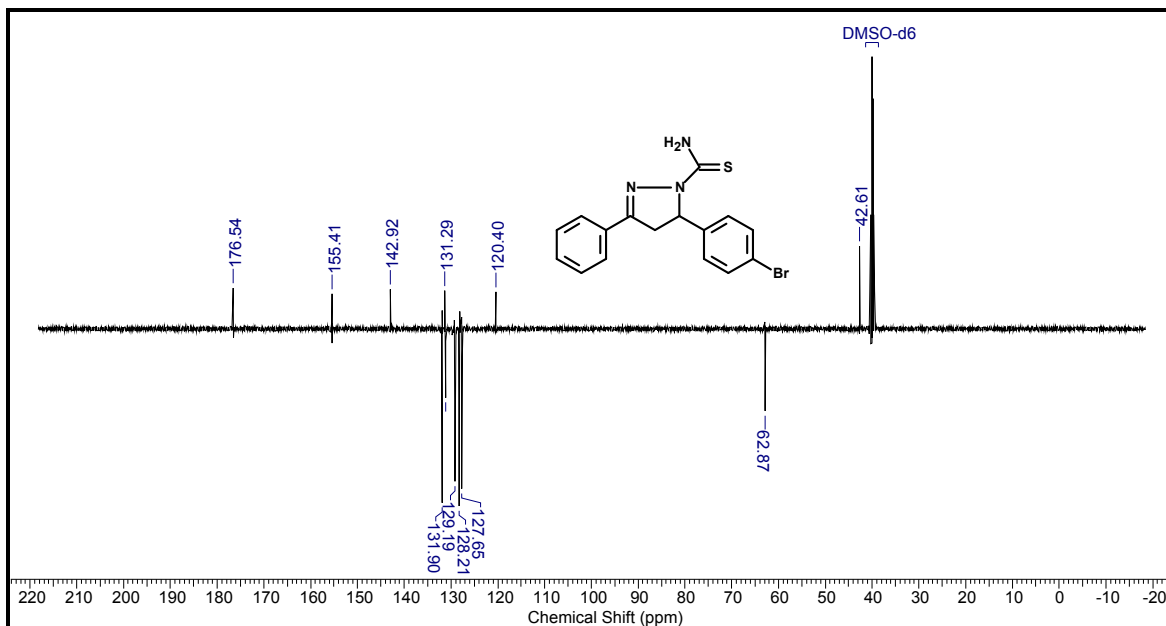


Figura 45: Espectro de DEPTQ do TP 83.

A maioria dos compostos sintetizados possui dois anéis aromáticos (anéis A e B oriundos das chalconas), com exceção dos compostos **71-79** (CT) e **89** (TP), derivados da 4-fenil-3-tiossemicarbazida, que apresentam três anéis aromáticos, como mostra a **Figura 46**. Os deslocamentos químicos dos carbonos C-1' a C-4' (anel B) foram os que mais variaram de um composto para outro, já que estes carbonos pertencem ao anel substituído.

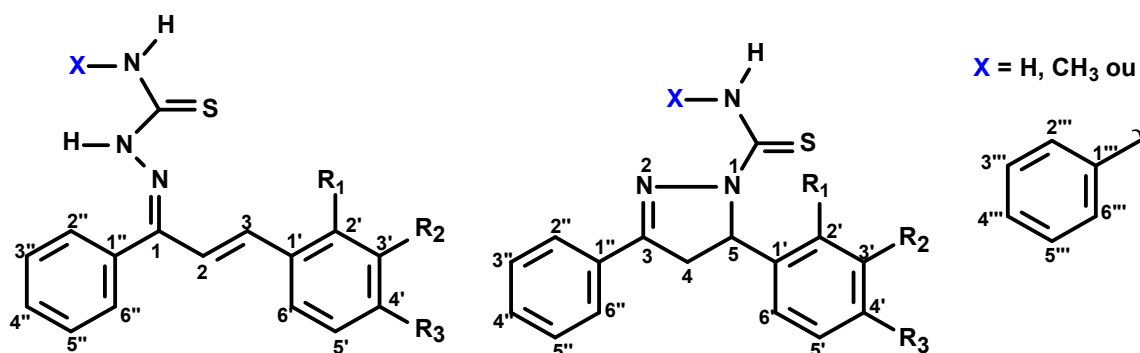


Figura 46: Estruturas numeradas das chalconas-tiossemicarbazonas e 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1*H*-pirazóis.

O C-1' foi assinalado entre 143,1 e 120,8 ppm (CTs), e 148,9 e 135,2 ppm (TPs). No caso das chalconas-tiossemicarbazonas, os maiores deslocamentos químicos do C-1' (acima de 140 ppm) foram observados para os compostos contendo os grupos NO₂ e CN, visto que o forte efeito retirador de elétrons destes grupos promove a deslocalização dos

elétrons π por ressonância, fazendo com que o C-1' (que está em posição *para* a estes grupos) ficasse deficiente em elétrons.

O carbono *ipso* (C-3', C-2' e/ou C-4') dos compostos contendo os substituintes NO₂, OCH₃, OCH₂CH₃ e F apresentou os deslocamentos químicos mais altos (acima de 147 ppm), visto que este carbono está diretamente ligado aos átomos mais eletronegativos (nitrogênio, oxigênio e flúor, retiradores de elétrons por efeito indutivo). Já o carbono *ipso* dos compostos contendo o substituinte CN apresentou deslocamento em campo mais alto (110,1 a 111,5 ppm) devido ao efeito de blindagem provocado pelo grupo ciano.

Os deslocamentos químicos dos carbonos referentes ao anel aromático A foram assinalados na região entre 137,7 e 128,3 ppm para as CTs, e 131,5 a 125,8 para os TPs. Para as duas classes o deslocamento químico do C-1'' apareceu em campo mais baixo que os demais, visto que este carbono está diretamente ligado ao grupo azometino, retirador de elétrons também por efeito indutivo.

Nos compostos contendo o terceiro anel aromático (X=C₆H₅) os deslocamentos químicos dos carbonos do anel apareceram na região entre 139,7 e 125,3 ppm (CTs e TP). O C-1''' foi o mais desblindado, aparecendo na região entre 140,0 e 139,4 ppm. Este carbono está ligado a um átomo de nitrogênio, retirador de elétrons por efeito indutivo. Em todos os compostos nos quais o substituinte X era o grupo CH₃, este foi assinalado na região entre 31,8 e 31,4 ppm.

Todos os compostos contendo o átomo de flúor apresentaram acoplamento carbono-flúor. Este acoplamento envolveu todos os carbonos presentes no anel aromático no qual este halogênio está presente. No caso dos compostos contendo apenas um átomo de flúor (4'-F) os sinais de carbono apareceram como um duplete, cujo valor da constante de acoplamento (J) variou em função da distância entre o carbono e o átomo de flúor (quanto menor a distância, maior o valor de J), como mostra a **Figura 47**. Já nos compostos contendo dois átomos de flúor (2',4'-F) os sinais de carbono apareceram como duplos dupletos, com dois valores distintos de J , um para cada acoplamento C-F. Para estes compostos, a constante de acoplamento a uma ligação de distância (1J), referente ao acoplamento flúor-carbono *ipso*, variou entre 240,0 e 251,5 Hz. 2J apresentou valores entre 12,0 e 26,0 Hz e 3J variou entre 8,5 e 18,4 Hz. 4J apresentou o menor valor, ficando na faixa de 3,5 e 3,8 Hz.

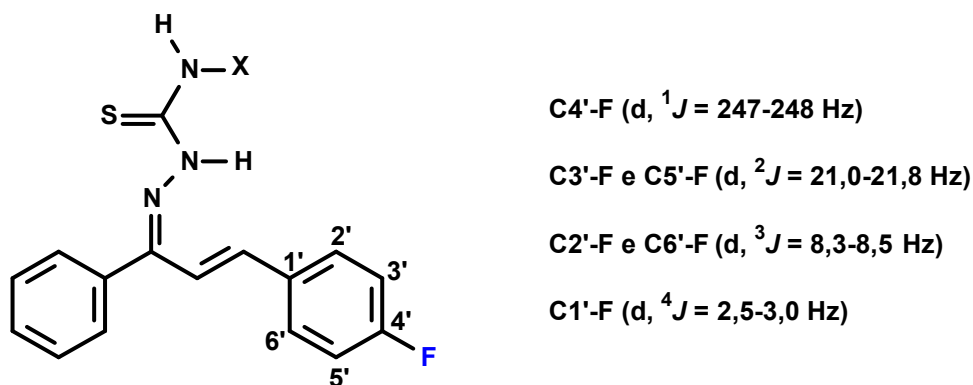


Figura 47: Constantes do acoplamento entre os átomos carbono-flúor observadas nos espectros de RMN de ^{13}C -DEPTQ.

Tabela 9: Principais deslocamentos químicos de RMN de ^{13}C -DEPTQ (DMSO- d_6 , ppm) das chalconas-tiossemicarbazonas.

Compostos	δ (ppm)						
	C=N	C=S	C-2	C-3	C-1'	C-1''	Outros
54	148,6	179,3	119,2	140,1	136,2	137,3	-
55	148,9	179,3	118,1	140,1	139,6	137,4	21,5 (CH ₃)
56	151,7	178,0	112,0	131,9	124,5	130,8	55,9 (OCH ₃)
57	148,6	179,3	119,4	140,1	137,1	137,7	55,7 (OCH ₃)
X = H 58	147,5	179,5	123,4	137,3	143,1	136,9	-
59	150,1	178,4	132,3	134,7	140,9	130,5	119,2 (CN)
60	148,4	179,3	119,0	138,8	132,9	137,2	-
61	150,7	178,3	129,6	135,5	133,6	135,2	-
62	150,7	178,3	129,6	135,5	130,6	135,5	-
63	148,0	179,4	128,7	130,2	121,0	137,0	-
64	148,8	178,9	111,9	133,8	124,7	137,6	56,0 e 31,4
65	147,2	178,0	130,6	133,9	142,9	130,4	31,7 (NCH ₃)
66	147,2	179,0	122,5	137,6	141,0	137,0	119,3 e 31,5
X = CH₃ 67	150,5	177,8	129,3	135,5	132,8	130,7	31,6 (NCH ₃)
68	150,2	177,8	129,6	135,2	133,6	135,2	31,6 (NCH ₃)
69	150,3	177,8	127,7	130,5	120,7	130,5	31,6 (NCH ₃)
70	149,9	177,9	128,4	132,4	130,5	134,1	31,7 (NCH ₃)

X = C₆H₅	71	149,5	177,1	118,3	140,6	139,4	137,2	21,5 (CH ₃)
	72	149,3	177,1	113,7	140,5	137,1	137,7	55,7 (OCH ₃)
	73	148,1	177,3	123,5	137,7	143,0	136,8	-
	74	148,3	177,3	122,7	138,2	141,0	136,8	119,3 (CN)
	75	149,1	177,1	119,2	139,2	132,9	137,1	-
	76	148,9	177,2	120,1	138,9	135,2	137,0	-
	77	148,9	177,2	120,1	139,0	135,2	137,0	-
	78	148,7	177,3	121,1	130,2	120,8	136,9	-
	79	148,4	177,4	122,7	134,0	133,1	136,9	-

Tabela 10: Principais deslocamentos químicos de RMN de ¹³C-DEPTQ (DMSO-d₆, ppm) dos 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1*H*-pirazóis.

Compostos	δ (ppm)						
	C=N	C=S	C-4	C-5	C-1'	C-1''	Outros
80	155,4	176,5	42,8	63,3	143,5	131,3	-
81	151,1	176,6	42,5	63,0	146,9	131,1	-
82	155,3	176,6	42,5	63,2	148,9	131,1	119,2 (C≡N)
83	155,4	176,5	42,6	62,8	142,9	131,2	-
84	155,4	176,5	42,8	62,8	135,5	131,4	55,5 (OCH ₃)
85	155,4	176,5	42,8	63,4	135,3	131,4	62,8 e 15,1
86	154,6	176,6	42,4	63,7	143,6	131,5	31,8 (NCH ₃)
87	154,6	176,6	42,4	63,5	140,7	131,5	31,8 e 21,1
88	154,7	176,5	42,4	63,2	135,7	131,5	55,5 e 31,7
89	155,9	174,0	42,5	63,3	135,2	131,3	55,5

5.3 Avaliação da Atividade Anticorrosiva

A avaliação da atividade anticorrosiva foi feita através de três técnicas eletroquímicas: Resistência de Polarização Linear (RPL), Polarização Potenciodinâmica (PP) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE). Os compostos foram testados

em cinco concentrações diferentes, frente à corrosão de aço carbono AISI 1020 em meio ácido (1 mol L^{-1} de HCl).

Para uma melhor compreensão, os resultados destes ensaios serão divididos em três partes: a primeira abrangendo os resultados das tiossemicarbazonas da **Série 1** (compostos **38-40**); a segunda envolvendo as chalconas-tiossemicarbazonas (**Série 3**, compostos **54**, **55**, **58-63**, **67-70**, **75-79**); e a terceira parte mostrando os resultados obtidos para os 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1*H*-pirazóis (**Série 4**, compostos **80-82**, **84**, **88**, **89**).

5.3.1 Parte 1: Avaliação das tiossemicarbazonas (Série 1)

As tiossemicarbazonas **38**, **39** e **40** são derivadas de benzaldeídos, e apresentam como única diferença o(s) substituinte(s) presente(s) no anel aromático. Uma vez que as três apresentam grupos doadores de elétrons no anel, os efeitos promovidos por estes substituintes são similares, acarretando em poucas diferenças nos resultados dos ensaios. Todas foram testadas na faixa de concentrações de $1,0 \times 10^{-4}$ a $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, nas técnicas de PP e EIE. As curvas de polarização, obtidas através da técnica de Polarização Potenciodinâmica, são mostradas na **Figura 48** (composto **38**), **Figura 49** (composto **39**) e na **Figura 50** (composto **40**) e os parâmetros eletroquímicos obtidos estão na **Tabela 11**.

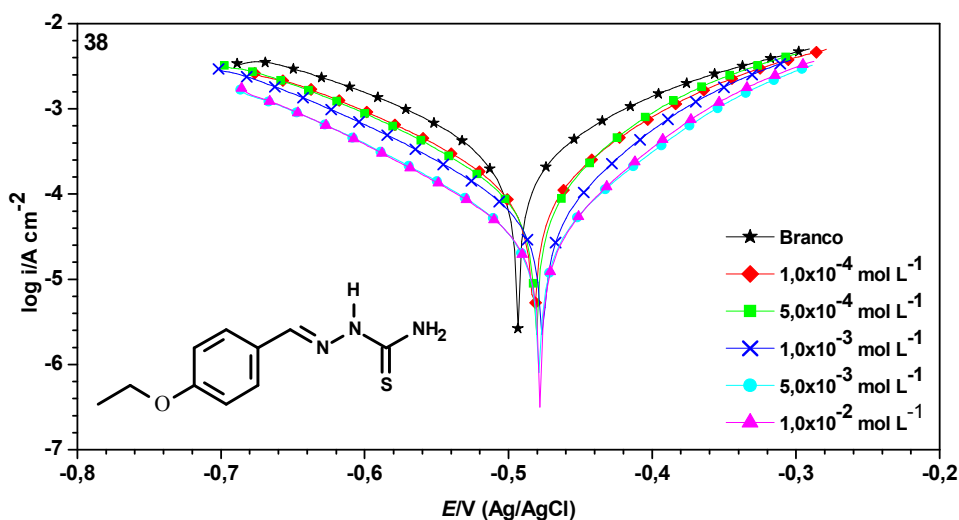


Figura 48: Curvas de polarização potenciodinâmica da tiossemicarbazona **38**.

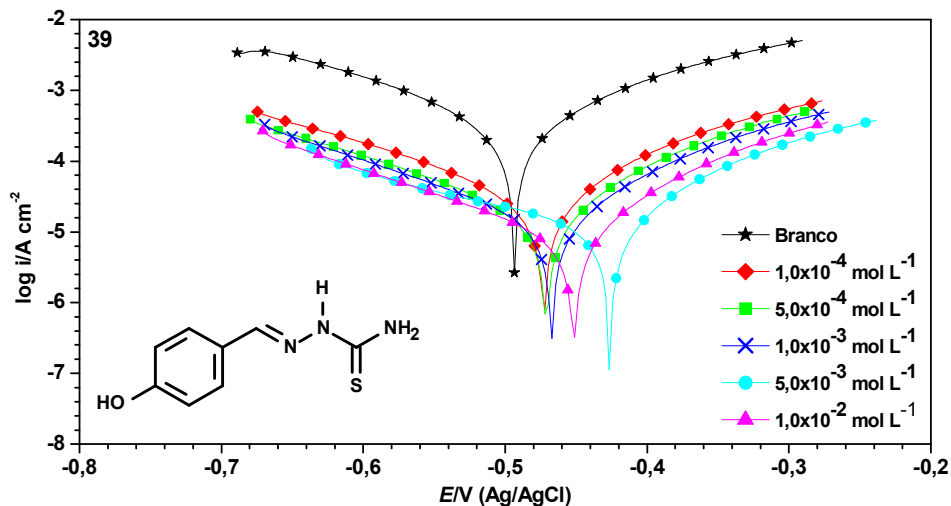


Figura 49: Curvas de polarização potenciodinâmica da tiossemicarbazona 39.

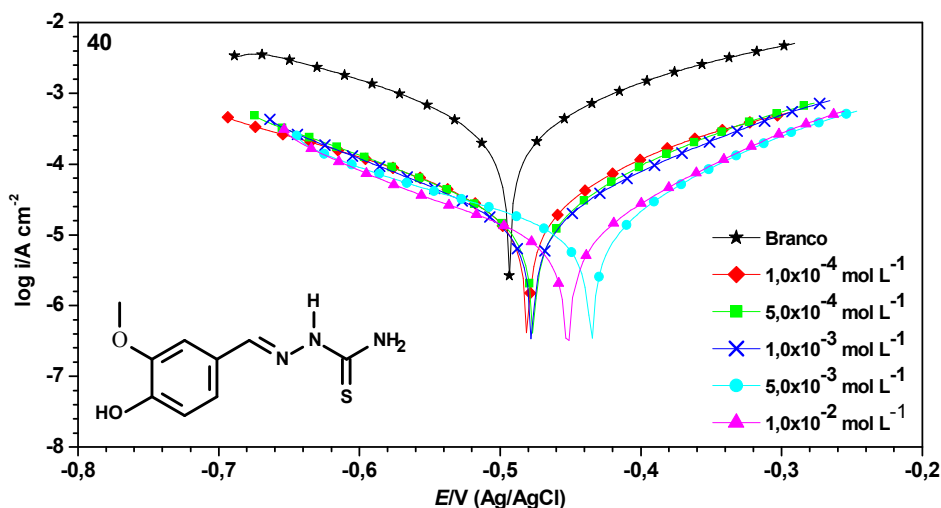


Figura 50: Curvas de polarização potenciodinâmica da tiossemicarbazona 40.

Tabela 11: Parâmetros eletroquímicos obtidos através de Polarização Potenciodinâmica para aço carbono AISI 1020 em solução 1,0 mol L⁻¹ de HCl na ausência e na presença de diferentes concentrações do inibidor.

Inib. ^a	Conc. ^b (mol L ⁻¹)	E _{corr} vs. Ag/AgCl (mV)	i _{corr} (μA cm ⁻²)	β _a ^c	β _c ^c	Tc ^d (mm ano ⁻¹)	η _{PP} ^e (%)
Branco ^f	0	-494	157,6	91	88	1,830	-
38	1,0x10 ⁻⁴	-482	58,1	69	72	0,674	63
	5,0x10 ⁻⁴	-481	53,1	61	79	0,616	66
	1,0x10 ⁻³	-476	36,1	63	80	0,419	77
	5,0x10 ⁻³	-478	19,6	65	70	0,227	88
	1,0x10 ⁻²	-478	19,0	60	73	0,220	88

39	1,0x10 ⁻⁴	-473	13,2	72	81	0,153	92
	5,0x10 ⁻⁴	-471	9,0	73	87	0,104	94
	1,0x10 ⁻³	-467	7,8	71	90	0,091	95
	5,0x10 ⁻³	-426	5,4	63	92	0,063	96
	1,0x10 ⁻²	-452	5,2	71	95	0,060	97
40	1,0x10 ⁻⁴	-480	11,2	78	88	0,130	93
	5,0x10 ⁻⁴	-476	9,1	74	84	0,106	94
	1,0x10 ⁻³	-477	8,2	74	86	0,095	95
	5,0x10 ⁻³	-435	5,3	67	82	0,061	97
	1,0x10 ⁻²	-452	4,6	70	92	0,053	97

^a Inibidores; ^b Concentração; ^c inclinações de Tafel (mV dec⁻¹); ^d taxa de corrosão; ^e eficiência de inibição da corrosão; ^f solução 1,0 mol L⁻¹ de HCl

Observando as curvas de polarização é possível perceber que a adição dos compostos gera um deslocamento das curvas catódica e anódica pela diminuição das correntes catódica e anódica, indicando a diminuição da corrente. Quanto maior a concentração do inibidor, menores as densidades de corrente observadas, como mostra a **Tabela 11**. Entretanto, o decréscimo observado na curva anódica (curva a direita nos gráficos) é mais acentuado e os três compostos promovem um aumento do E_{corr} . Estas observações indicam que os compostos atuam como inibidores mistos, com tendência anódica.

As curvas de polarização e os valores da taxa de corrosão (T_c) e eficiência de inibição também mostram que os compostos **39** e **40** atuam de forma mais eficaz que o composto **38**. Estes resultados estão de acordo com os resultados de eficiência de inibição da corrosão obtidos através da técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, mostrados na **Tabela 12**. Os diagramas de Nyquist são mostrados nas **Figuras 51, 52 e 53** (compostos **38, 39 e 40**, respectivamente).

Tabela 12: Dados obtidos através de EIE para aço carbono AISI 1020 em solução 1,0 mol L⁻¹ de HCl na ausência e na presença de diferentes concentrações do inibidor.

Inibidores	Conc. ^a (mol L ⁻¹)	R_{ct} ^b (Ω cm ²)	C_{dc} ^c (μ F cm ⁻²)	θ^d	η_{EIE} ^e (%)
Branco ^f	0	125	634	-	-
38	1,0x10 ⁻⁴	269	442	0,54	54
	5,0x10 ⁻⁴	322	454	0,61	61
	1,0x10 ⁻³	655	335	0,81	81
	5,0x10 ⁻³	1367	296	0,91	91
	1,0x10 ⁻²	1814	273	0,93	93

39	$1,0 \times 10^{-4}$	1005	493	0,87	87
	$5,0 \times 10^{-4}$	1024	484	0,88	88
	$1,0 \times 10^{-3}$	1103	450	0,89	89
	$5,0 \times 10^{-3}$	1150	431	0,89	89
	$1,0 \times 10^{-2}$	1238	401	0,90	90
40	$1,0 \times 10^{-4}$	549	600	0,77	77
	$5,0 \times 10^{-4}$	859	472	0,85	85
	$1,0 \times 10^{-3}$	1048	387	0,88	88
	$5,0 \times 10^{-3}$	1447	343	0,91	91
	$1,0 \times 10^{-2}$	1863	326	0,93	93

^a Concentração; ^b Resistência de transferência de carga; ^c capacitância da dupla camada; ^d cobertura da superfície; ^e eficiência de inibição da corrosão; ^f solução 1,0 mol L⁻¹ de HCl

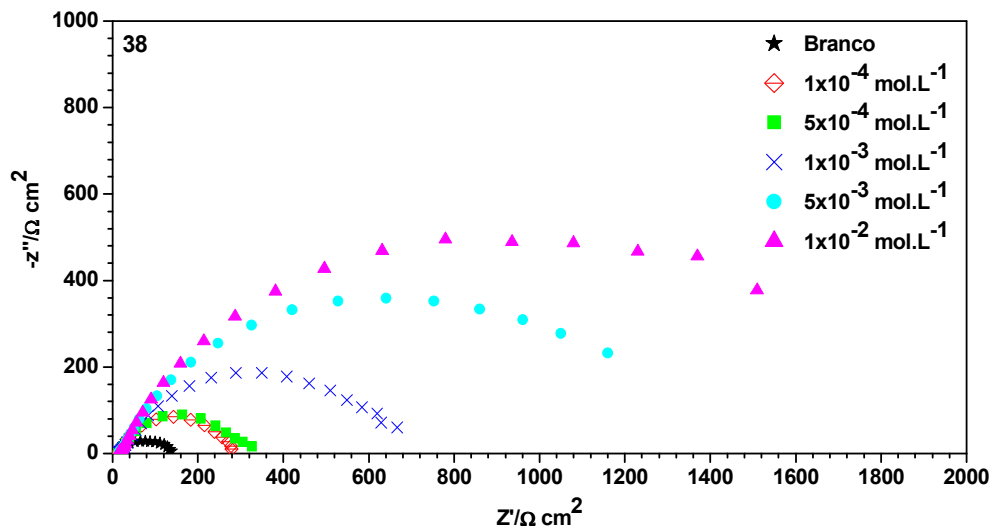


Figura 51: Diagramas de Nyquist obtidos para a tiossemicarbazona 38.

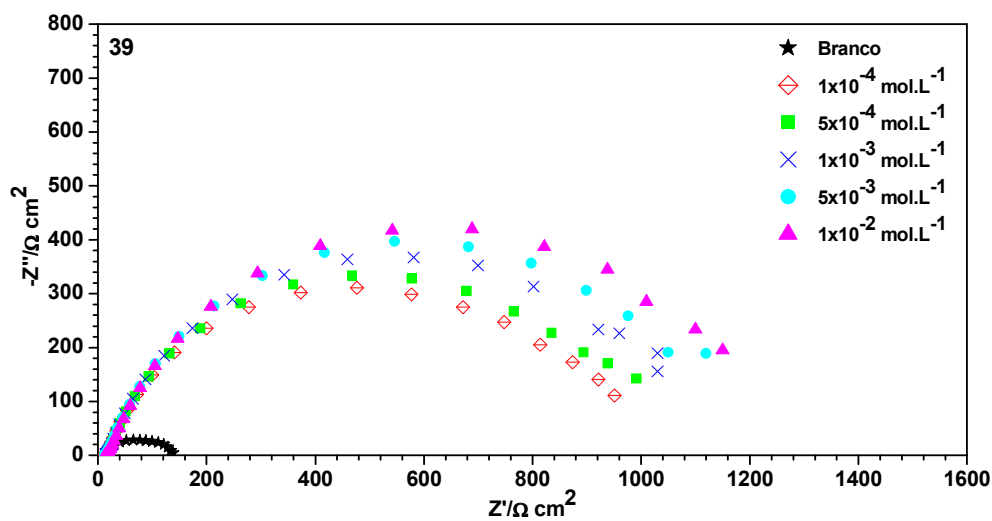


Figura 52: Diagramas de Nyquist obtidos para a tiossemicarbazona 39.

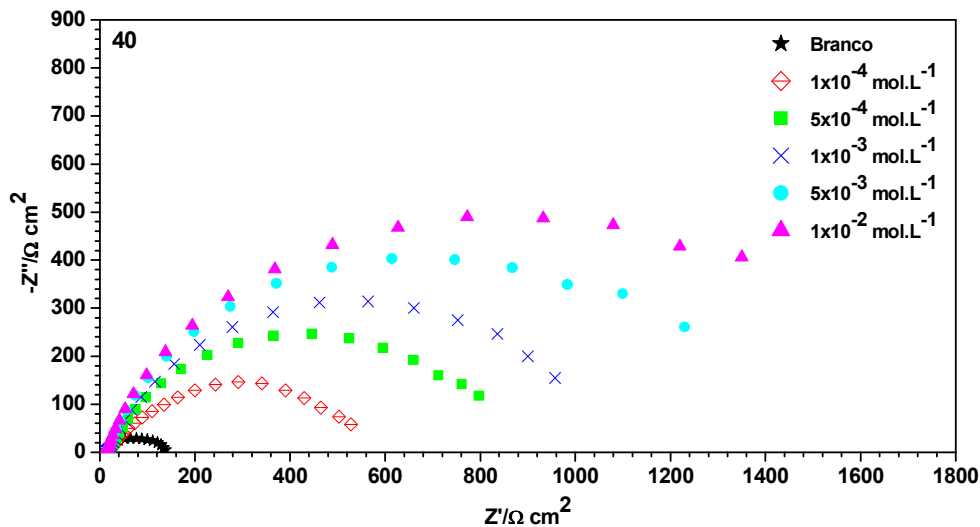


Figura 53: Diagramas de Nyquist obtidos para a tiossemicarbazona 40.

Os diagramas de Nyquist mostram um único semicírculo, para cada concentração, ao longo do eixo da impedância real (Z'), indicando que a corrosão de aço carbono AISI 1020 em solução $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl é controlada pelo processo de transferência de carga. Os valores de resistência de transferência de carga (R_{tc}) foram obtidos deste eixo, já que o diâmetro do semicírculo corresponde à R_{tc} (KHALED, 2008). Para alguns semicírculos foi necessário realizar a extrapolação da parte direita até encontrar o eixo horizontal (Z'), para assim obter o valor de R_{tc} . Quanto maior a concentração utilizada, maior o diâmetro do semicírculo e, conseqüentemente, maior a R_{tc} e a eficiência de inibição da corrosão. As tiossemicarbazonas 39 e 40, em concentrações mais baixas, promoveram um aumento mais significativo na R_{tc} , em relação ao branco (meio corrosivo sem inibidor), que a tiossemicarbazona 38, o que indica que 39 e 40 são inibidores mais potentes que 38.

Outro parâmetro calculado foi a capacitância da dupla camada (C_{dc}), cujos valores estão na Tabela 12. Quanto maior a concentração do inibidor, menor o valor da C_{dc} . Já o grau de cobertura da superfície (θ) aumentou com aumento da concentração, o que já era de se esperar, visto que, quanto maior a concentração, maior o número de moléculas passíveis de serem adsorvidas, resultando em maior cobertura da superfície e aumento da eficiência (TANG *et al.*, 2010). Os resultados da Tabela 12 mostram que as três tiossemicarbazonas apresentaram excelentes resultados de eficiência de inibição da corrosão na maior concentração, todas alcançando o percentual de 90%. Entretanto, observando concentrações menores, as tiossemicarbazonas 39 e 40 atuam de forma mais eficaz, ultrapassando 75% de eficiência na concentração mais baixa. A ordem de eficiência observada neste ensaio foi $38 < 39 < 40$.

A eficiência de tiossemicarbazonas como inibidores de corrosão é afetada pela densidade eletrônica no(s) centro(s) de quelação. Observando as estruturas de ressonância mostradas na **Figura 54**, é possível perceber que a presença de grupos doadores de elétrons, na posição *para* do anel aromático, aumenta a densidade eletrônica no nitrogênio do grupo azometino, facilitando a adsorção na superfície metálica. É importante ressaltar que a presença de um grupo doador a mais (OCH₃) em posição *meta* no composto **40** não promove um aumento significativo na eficiência (em comparação com o composto **39**), visto que a ressonância promovida por este grupo não chega até o grupo azometino. A maior eficiência dos compostos **39** e **40** pode ser atribuída à presença do grupo hidroxila, que gera um maior momento de dipolo na estrutura molecular do que o grupo etoxila. Quanto maior o momento de dipolo, maior a eficiência (GOULART *et al.*, 2013).

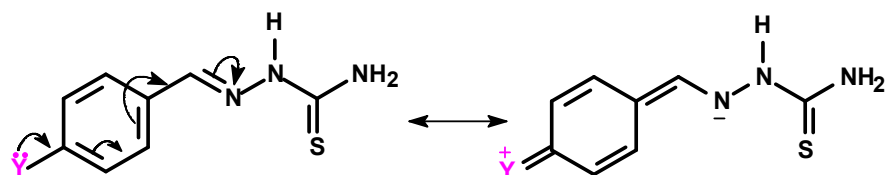


Figura 54: Efeito de ressonância promovido por substituintes doadores de elétrons.

5.3.2 Parte 2: Avaliação das chalconas-tiossemicarbazonas (Série 3)

As chalconas-tiossemicarbazonas sintetizadas neste trabalho apresentam estrutura similar às tiossemicarbazonas **38-40**, tendo como diferença a presença do grupo estirila (**Figura 55**) em conjugação com o grupo azometino (nas tiossemicarbazonas **38-40** no lugar do grupo estirila encontra-se um átomo de hidrogênio). Esse aumento da conjugação promoveu um aumento expressivo na eficiência de inibição da corrosão. Como resultado, as chalconas-tiossemicarbazonas puderam ser avaliadas em concentrações dez vezes mais baixas que as tiossemicarbazonas **38-40**, como será mostrado a seguir.

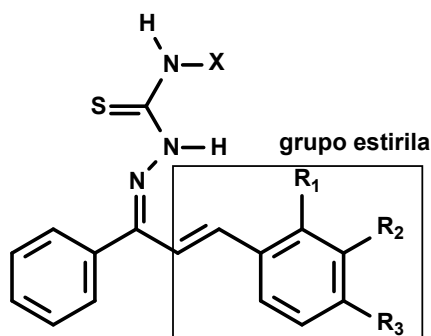


Figura 55: Grupo estirila presente na estrutura das chalconas-tiossemicarbazonas.

As chalconas-tiossemicarbazonas avaliadas apresentam duas diferenças básicas na estrutura: os substituintes presentes no anel do grupo estirila (R_1 e $R_3 = H, CH_3, NO_2, CN$ e halogênios) e os substituintes presentes no nitrogênio do grupo tiocarbamoíla ($X = H, CH_3$ e fenil). Foi avaliado o efeito dos dois tipos de substituição na atividade anticorrosiva.

As chalconas-tiossemicarbazonas selecionadas foram avaliadas na faixa de concentrações de $1,0 \times 10^{-5}$ a $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, nas técnicas de PP, RPL e EIE. Inicialmente foram testadas as chalconas-tiossemicarbazonas derivadas da tiossemicarbazida não substituída ($X = H$, compostos **54**, **55**, **58-63**), visando a análise do efeito do substituinte presente nas posições *para* e *orto* do anel aromático (R_1 e R_3) na atividade anticorrosiva. As curvas de polarização obtidas são mostradas nas **Figuras 56-63**.

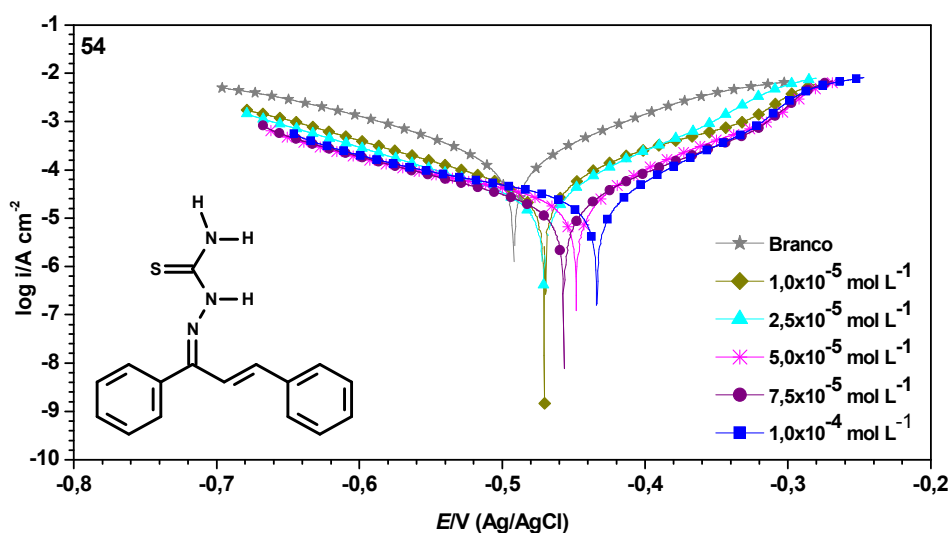


Figura 56: Curvas de polarização potenciodinâmica da chalcona-tiossemicarbazona **54**.

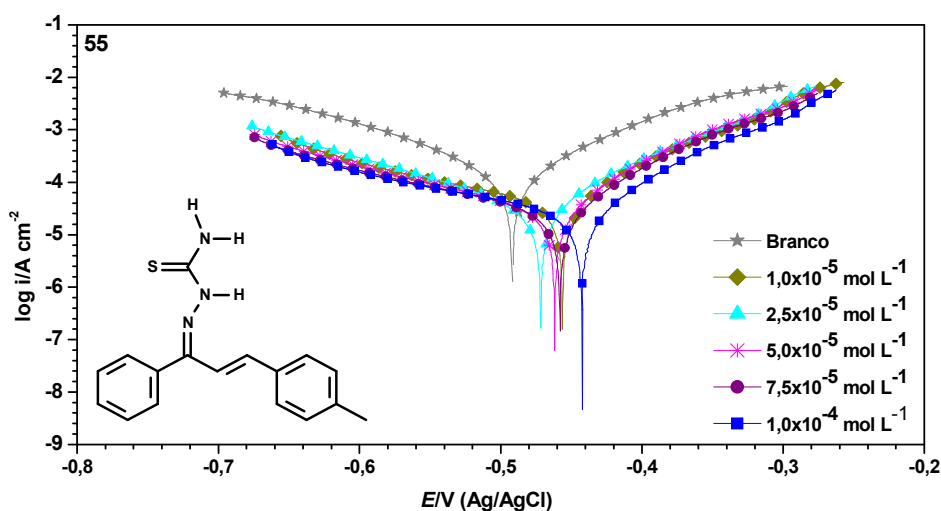


Figura 57: Curvas de polarização potenciodinâmica da chalcona-tiossemicarbazona **55**.

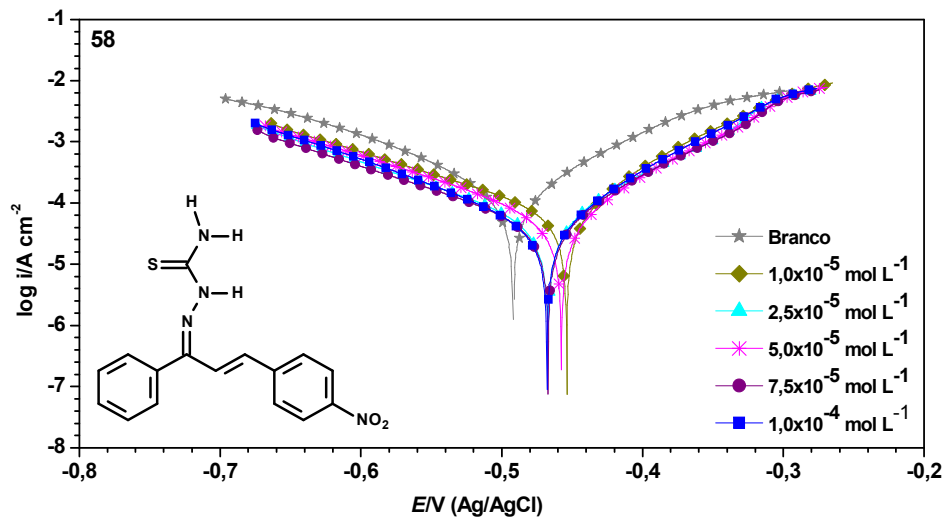


Figura 58: Curvas de polarização potenciodinâmica da chalcona-tiossemicarbazona 58.

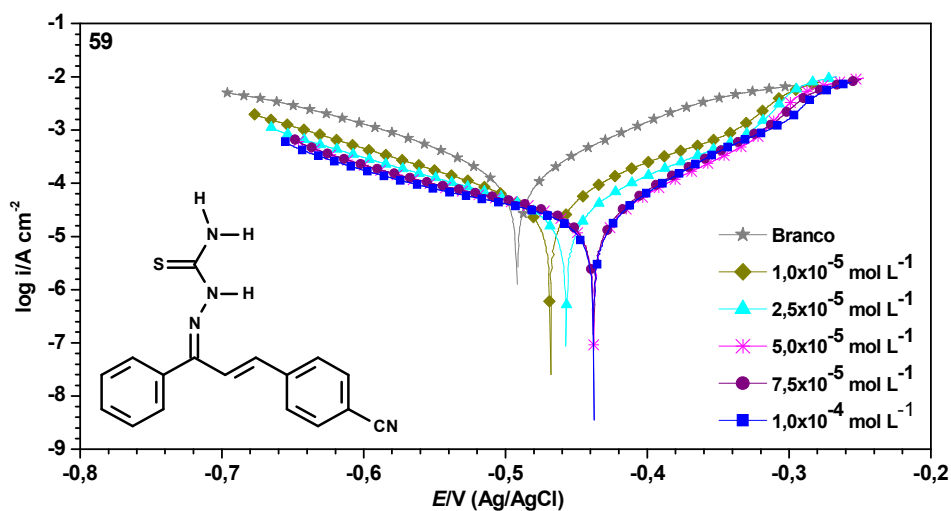


Figura 59: Curvas de polarização potenciodinâmica da chalcona-tiossemicarbazona 59.

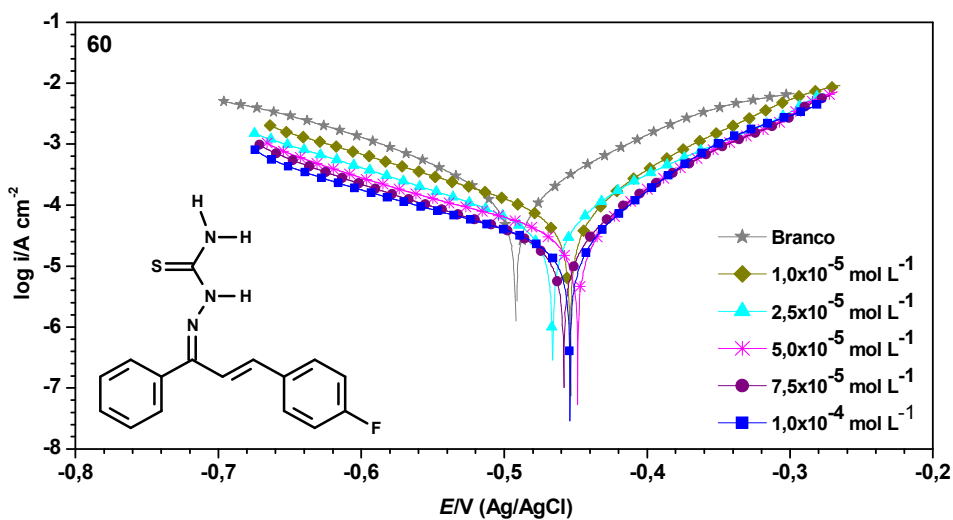


Figura 60: Curvas de polarização potenciodinâmica da chalcona-tiossemicarbazona 60.

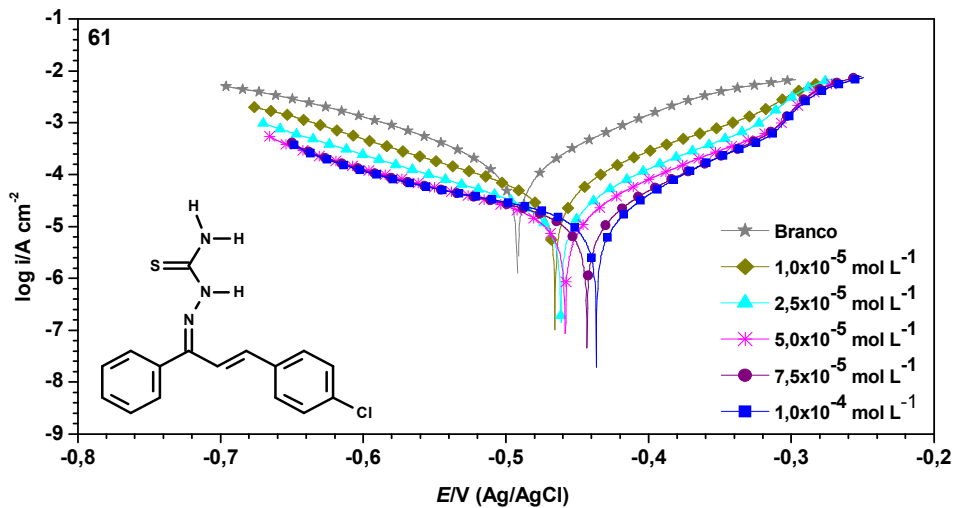


Figura 61: Curvas de polarização potenciodinâmica da chalcona-tiossemicarbazona 61.

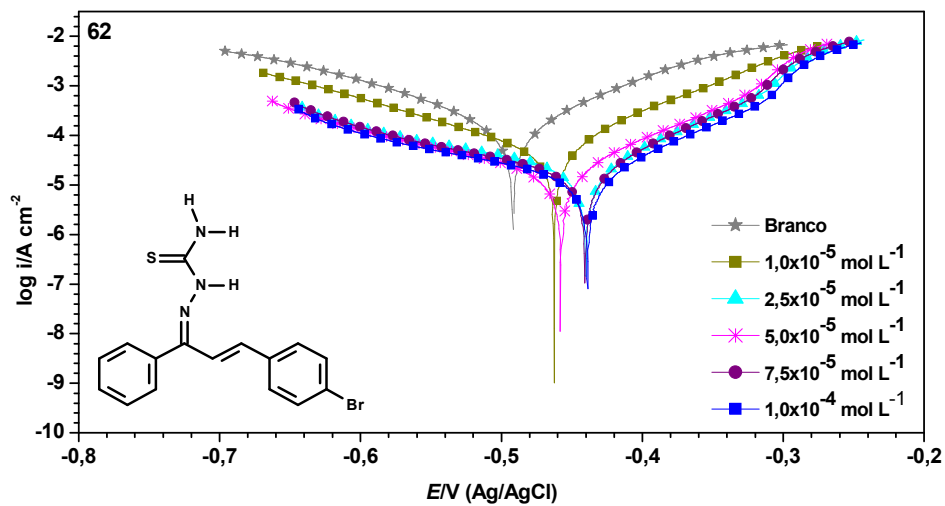


Figura 62: Curvas de polarização potenciodinâmica da chalcona-tiossemicarbazona 62.

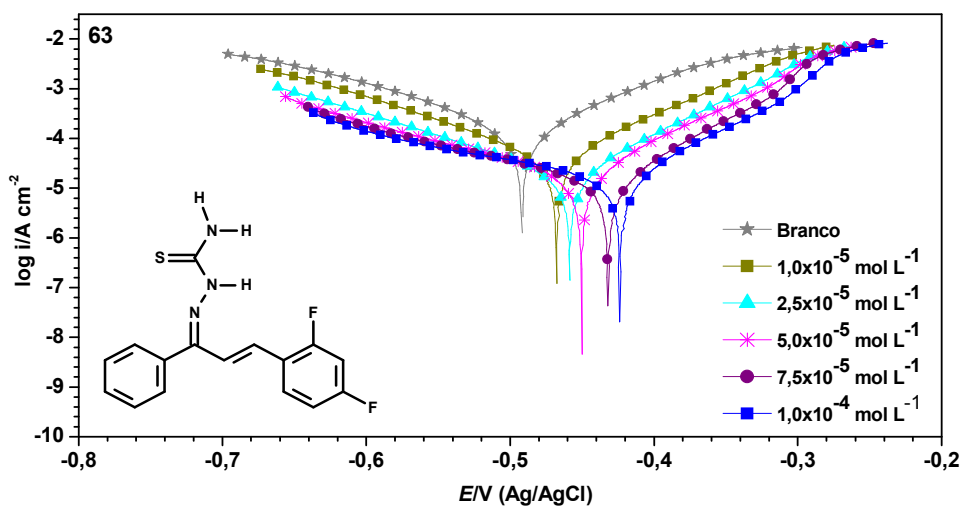


Figura 63: Curvas de polarização potenciodinâmica da chalcona-tiossemicarbazona 63.

As curvas de polarização novamente mostram um decréscimo nas densidades de corrente, causado pela adição das CTs. Quanto maior a concentração do inibidor, menor a densidade de corrente e, portanto, maior a eficácia. Todos os compostos promoveram um aumento do E_{corr} e redução nas correntes anódica e catódica, atuando como inibidores mistos. A adição dos compostos halogenados (**61-63**) promoveu um maior decréscimo nas densidades de corrente anódica e catódica, indicando que estes compostos atuam de forma mais eficaz. A **Tabela 13** mostra os resultados obtidos na técnica de RPL.

Tabela 13: Parâmetros eletroquímicos obtidos através da RPL para as CTs (X = H).

Inibidor	Conc. ^a (mol L ⁻¹)	E_{corr} ^b (mV)	R_p ^c (Ω cm ²)	η_{RPL} (%)
Branco ^d	-	-503	122	-
54	1,0x10 ⁻⁵	-478	685	82
	2,5x10 ⁻⁵	-480	1034	88
	5,0x10 ⁻⁵	-470	1154	89
	7,5x10 ⁻⁵	-450	1231	90
	1,0x10 ⁻⁴	-448	1521	92
55	1,0x10 ⁻⁵	-486	409	70
	2,5x10 ⁻⁵	-484	906	86
	5,0x10 ⁻⁵	-481	1009	88
	7,5x10 ⁻⁵	-459	1141	89
	1,0x10 ⁻⁴	-461	1183	90
58	1,0x10 ⁻⁵	-482	478	74
	2,5x10 ⁻⁵	-481	593	79
	5,0x10 ⁻⁵	-481	607	80
	7,5x10 ⁻⁵	-477	665	82
	1,0x10 ⁻⁴	-476	801	85
59	1,0x10 ⁻⁵	-479	552	78
	2,5x10 ⁻⁵	-468	828	85
	5,0x10 ⁻⁵	-464	1020	88
	7,5x10 ⁻⁵	-450	1149	89
	1,0x10 ⁻⁴	-452	1280	90
60	1,0x10 ⁻⁵	-468	410	70
	2,5x10 ⁻⁵	-477	604	80
	5,0x10 ⁻⁵	-458	827	85
	7,5x10 ⁻⁵	-462	995	88
	1,0x10 ⁻⁴	-474	1126	89
61	1,0x10 ⁻⁵	-482	499	76
	2,5x10 ⁻⁵	-470	1362	91
	5,0x10 ⁻⁵	-460	1699	93
	7,5x10 ⁻⁵	-466	1863	93
	1,0x10 ⁻⁴	-455	2209	94

62	$1,0 \times 10^{-5}$	-471	573	79
	$2,5 \times 10^{-5}$	-467	1135	89
	$5,0 \times 10^{-5}$	-463	1407	91
	$7,5 \times 10^{-5}$	-439	1939	94
	$1,0 \times 10^{-4}$	-446	1994	94
63	$1,0 \times 10^{-5}$	-478	465	74
	$2,5 \times 10^{-5}$	-465	872	86
	$5,0 \times 10^{-5}$	-450	1724	93
	$7,5 \times 10^{-5}$	-448	1876	93
	$1,0 \times 10^{-4}$	-441	2086	94

^aConcentração; ^bpotencial de corrosão (vs. Ag/AgCl); ^cresistência de polarização; ^dsolução 1 mol L⁻¹ de HCl.

Os resultados da **Tabela 13** mostram que quanto maior a concentração do inibidor, maior o E_{corr} , maior a resistência de polarização R_p e, conseqüentemente, maior a eficiência. Esse aumento da R_p mostra que ocorre uma redução na corrente que flui no sistema quando as chalconas-tiossemicarbazonas são adicionadas, e essa redução é ainda maior quando a concentração destes compostos é aumentada, comprovando a atuação das CTs como inibidores de corrosão. Assim como na técnica de PP, os compostos mais eficientes foram os halogenados (**61-63**), que na concentração $5,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ já ultrapassavam 90% de eficiência. A chalcona-tiossemicarbazona **61** obteve os resultados mais expressivos, ultrapassando 90% de eficiência em quatro das cinco concentrações estudadas, e atingindo 94% de eficiência na concentração de 1×10^{-4} mol L⁻¹. Os diagramas de Nyquist e os demais resultados obtidos no ensaio de EIE são mostrados a seguir (**Tabela 14**).

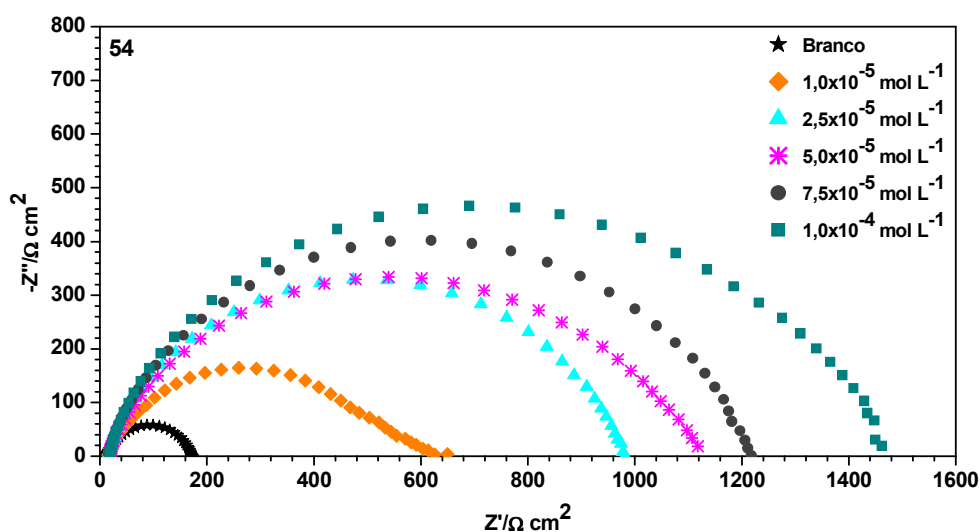


Figura 64: Diagramas de Nyquist obtidos para a chalcona-tiossemicarbazona **54**.

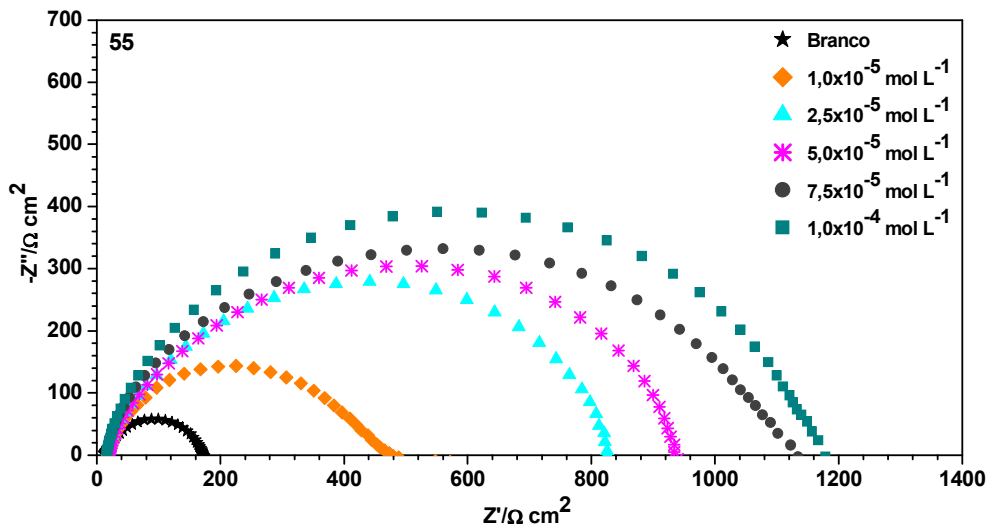


Figura 65: Diagramas de Nyquist obtidos para a chalcona-tiossemicarbazona 55.

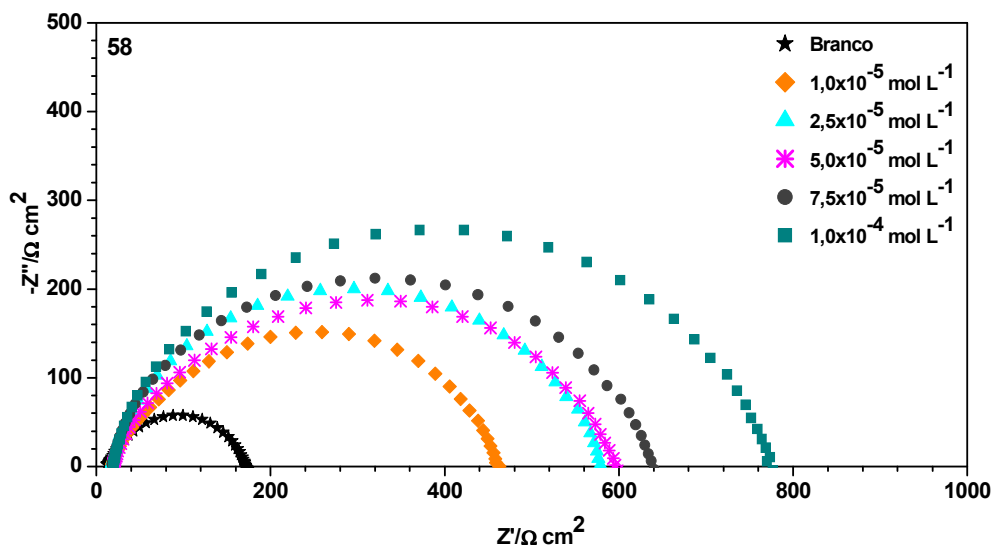


Figura 66: Diagramas de Nyquist obtidos para a chalcona-tiossemicarbazona 58.

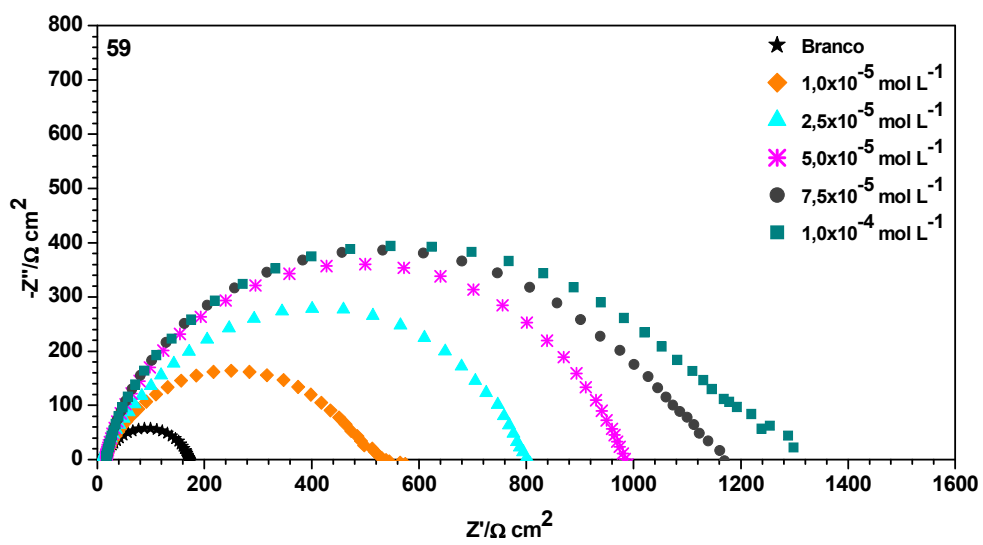


Figura 67: Diagramas de Nyquist obtidos para a chalcona-tiossemicarbazona 59.

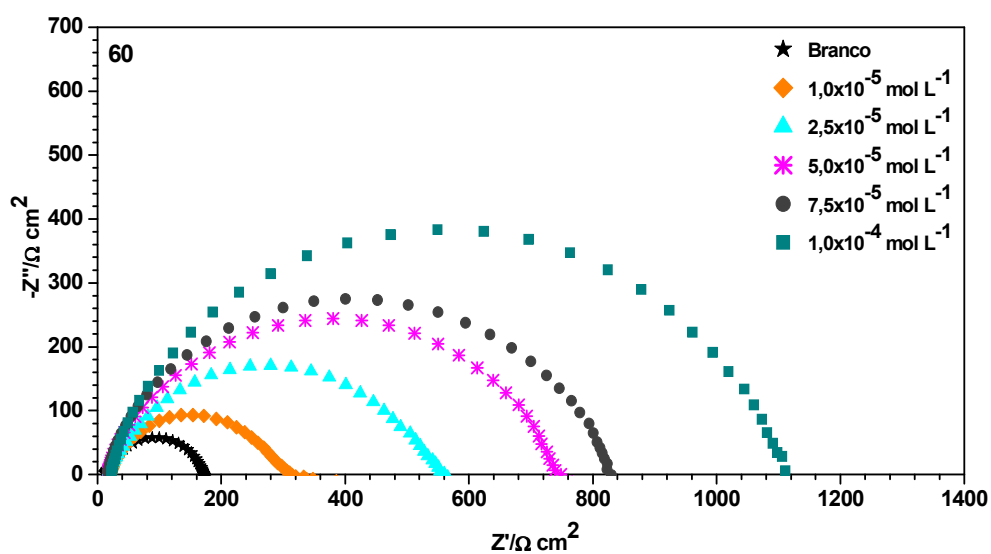


Figura 68: Diagramas de Nyquist obtidos para a chalcona-tiossemicarbazona 60.

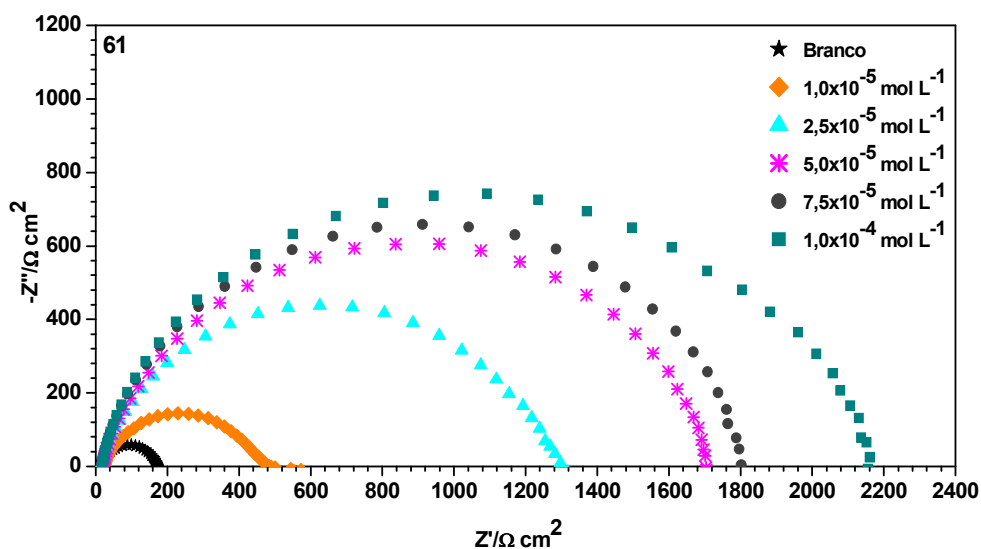


Figura 69: Diagramas de Nyquist obtidos para a chalcona-tiossemicarbazona 61.

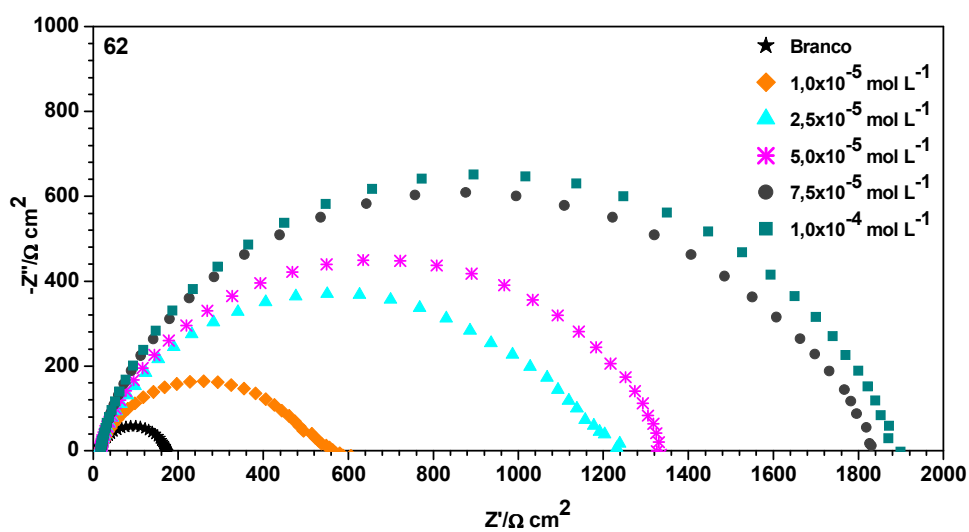


Figura 70: Diagramas de Nyquist obtidos para a chalcona-tiossemicarbazona 62.

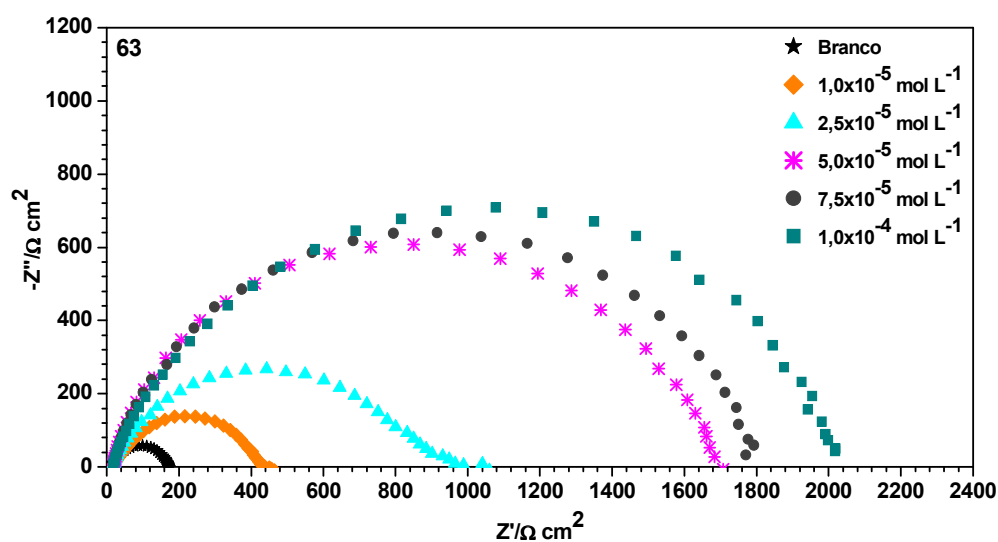


Figura 71: Diagramas de Nyquist obtidos para a chalcona-tiossemicarbazona **63**.

Tabela 14: Dados de Impedância Eletroquímica obtidos para as CTs (X = H).

Inibidor	Conc. ^a (mol L ⁻¹)	R_{tc} ^b (Ω cm ²)	C_{dc} ^c (μF cm ⁻²)	θ^d	η_{EIE} ^e (%)
Branco ^f	-	170	47	-	-
54	$1,0 \times 10^{-5}$	607	26	0,72	72
	$2,5 \times 10^{-5}$	981	20	0,83	83
	$5,0 \times 10^{-5}$	1126	18	0,85	85
	$7,5 \times 10^{-5}$	1212	16	0,86	86
	$1,0 \times 10^{-4}$	1465	14	0,88	88
55	$1,0 \times 10^{-5}$	455	28	0,63	63
	$2,5 \times 10^{-5}$	841	24	0,80	80
	$5,0 \times 10^{-5}$	951	21	0,82	82
	$7,5 \times 10^{-5}$	1118	14	0,85	85
	$1,0 \times 10^{-4}$	1172	11	0,85	85
58	$1,0 \times 10^{-5}$	463	34	0,63	63
	$2,5 \times 10^{-5}$	581	27	0,71	71
	$5,0 \times 10^{-5}$	596	27	0,71	71
	$7,5 \times 10^{-5}$	640	25	0,73	73
	$1,0 \times 10^{-4}$	776	20	0,78	78
59	$1,0 \times 10^{-5}$	544	24	0,69	69
	$2,5 \times 10^{-5}$	801	20	0,79	79
	$5,0 \times 10^{-5}$	983	16	0,83	83
	$7,5 \times 10^{-5}$	1142	14	0,85	85
	$1,0 \times 10^{-4}$	1251	13	0,86	86
60	$1,0 \times 10^{-5}$	307	33	0,45	45
	$2,5 \times 10^{-5}$	553	29	0,69	69
	$5,0 \times 10^{-5}$	749	21	0,77	77
	$7,5 \times 10^{-5}$	830	15	0,80	80
	$1,0 \times 10^{-4}$	1113	14	0,85	85

61	$1,0 \times 10^{-5}$	478	21	0,64	64
	$2,5 \times 10^{-5}$	1300	15	0,87	87
	$5,0 \times 10^{-5}$	1689	12	0,90	90
	$7,5 \times 10^{-5}$	1813	11	0,91	91
	$1,0 \times 10^{-4}$	2180	09	0,92	92
62	$1,0 \times 10^{-5}$	534	24	0,68	68
	$2,5 \times 10^{-5}$	1190	17	0,86	86
	$5,0 \times 10^{-5}$	1344	12	0,87	87
	$7,5 \times 10^{-5}$	1817	11	0,91	91
	$1,0 \times 10^{-4}$	1893	10	0,91	91
63	$1,0 \times 10^{-5}$	438	29	0,61	61
	$2,5 \times 10^{-5}$	964	16	0,82	82
	$5,0 \times 10^{-5}$	1684	12	0,90	90
	$7,5 \times 10^{-5}$	1794	11	0,90	90
	$1,0 \times 10^{-4}$	2018	10	0,92	92

^a Concentração; ^b Resistência de transferência de carga; ^c capacitância da dupla camada; ^d cobertura da superfície; ^e eficiência de inibição da corrosão; ^f solução $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl

Os diagramas de Nyquist mostram um único semicírculo deslocado ao longo do eixo de impedância real (Z'). Os valores de resistência de transferência de carga (R_{tc}) foram obtidos deste eixo, como já relatado. O diâmetro do semicírculo aumentou na presença do inibidor e com o aumento da concentração do mesmo. Quanto maior o diâmetro, maior a R_{tc} e, conseqüentemente, maior a eficiência (KHALED, 2008). Observa-se também, na **Tabela 14**, uma redução da capacitância da dupla camada (C_{dc}) em função do aumento da concentração, o que é um indício de que os inibidores atuam via adsorção na interface metal/solução. As chalconas-tiossemicarbazonas **61-63** foram as mais eficazes, com destaque para a **61**, que obteve os maiores percentuais de eficiência.

Observando-se as **Tabelas 13** (RPL) e **14** (EIE) é possível observar uma grande semelhança entre os resultados de eficiência das duas técnicas, o que mostra que ambas estão de acordo: os compostos **61**, **62** e **63** atuaram de forma mais eficaz, ao passo que os compostos **58** e **60**, apesar de também terem atuado como inibidores de corrosão, foram os menos promissores. A eficiência de inibidores de corrosão é afetada pela densidade eletrônica nos centros de quelação. No caso das CTs, os principais centros são o grupo azometino ($C=N$) e o grupo tiocarbonila ($C=S$). Os compostos **61-63** atuam de forma mais eficaz porque possuem átomos de cloro (**61** e **63**) ou bromo (**62**) em posição *orto* e/ou *para* no anel aromático do grupo estiril, que está em conjugação com o grupo azometino. Esses átomos doam elétrons por ressonância para o grupo azometino, aumentando a densidade eletrônica desse centro, como mostra a **Figura 72**.

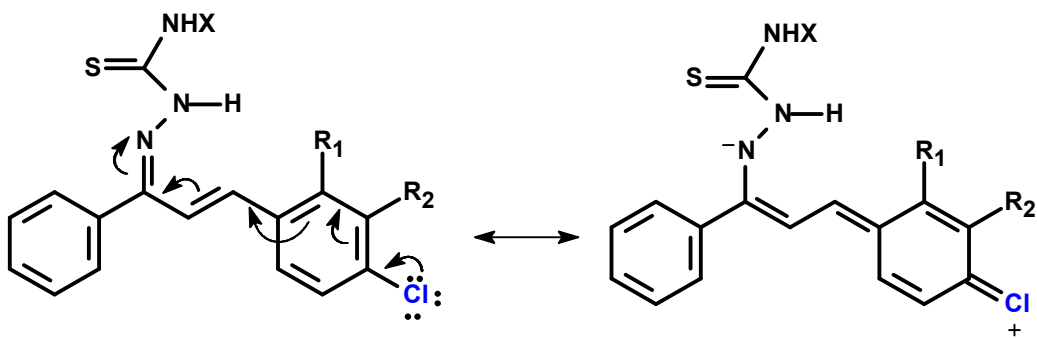


Figura 72: Efeito de ressonância promovido por substituintes doadores de elétrons na estrutura das CTs.

Os substituintes retiradores de elétrons promovem o efeito contrário. Quando estão em conjugação com centro de quelação, diminuem a densidade eletrônica do mesmo (Figura 73). É o que acontece com os compostos **58** e **59**, que possuem substituintes os NO_2 e CN , respectivamente, no anel do grupo estirila. Estes compostos atuaram de forma menos eficaz do que aqueles contendo átomos de Br e Cl, e também do que o composto não substituído (**54**).

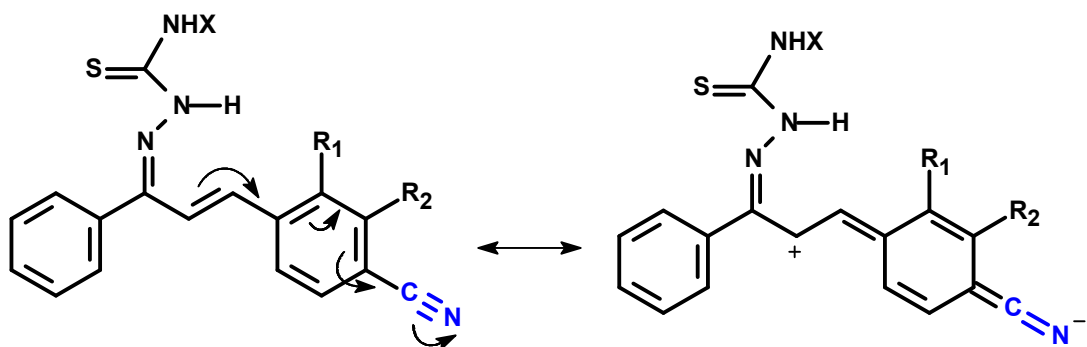


Figura 73: Efeito de ressonância promovido por substituintes retiradores de elétrons na estrutura das CTs.

As chalconas-tiossemicarbazonas ($\text{X}=\text{H}$) contendo átomos de cloro ou bromo na estrutura foram as mais eficazes na redução da corrosão. Por isso, dentre as chalconas-tiossemicarbazonas com substituinte X sendo metila ou fenila sintetizadas, apenas aquelas contendo halogênios foram escolhidas para também serem avaliadas como inibidores de corrosão. A partir dos resultados foi avaliado o efeito do substituinte X ligado ao N-3 na eficiência do inibidor. Assim, as CTs avaliadas nesta etapa foram: **67-70** ($\text{X}=\text{CH}_3$) e **75-79** ($\text{X}=\text{C}_6\text{H}_5$). As curvas de polarização e os resultados de RPL (Tabela 15) são mostrados a seguir.

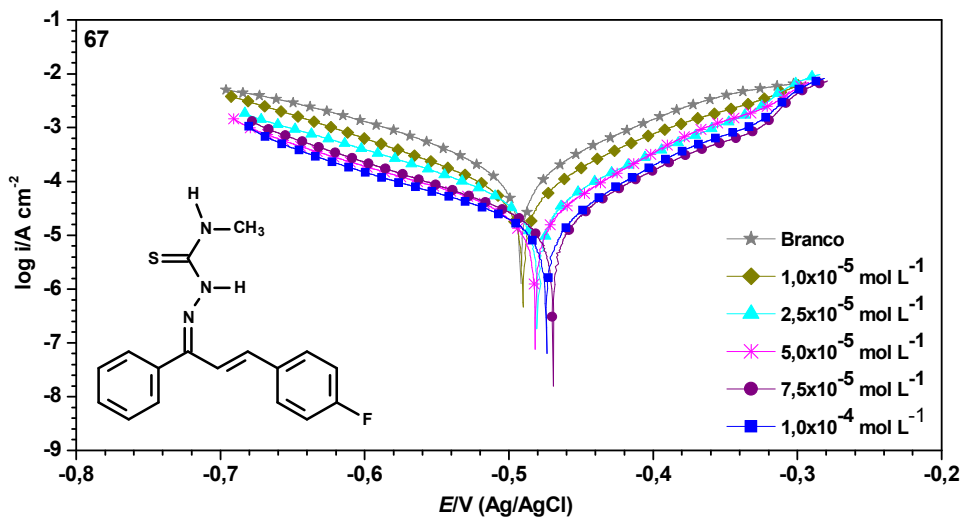


Figura 74: Curvas de polarização potenciodinâmica da chalcona-tiossemicarbazona 67.

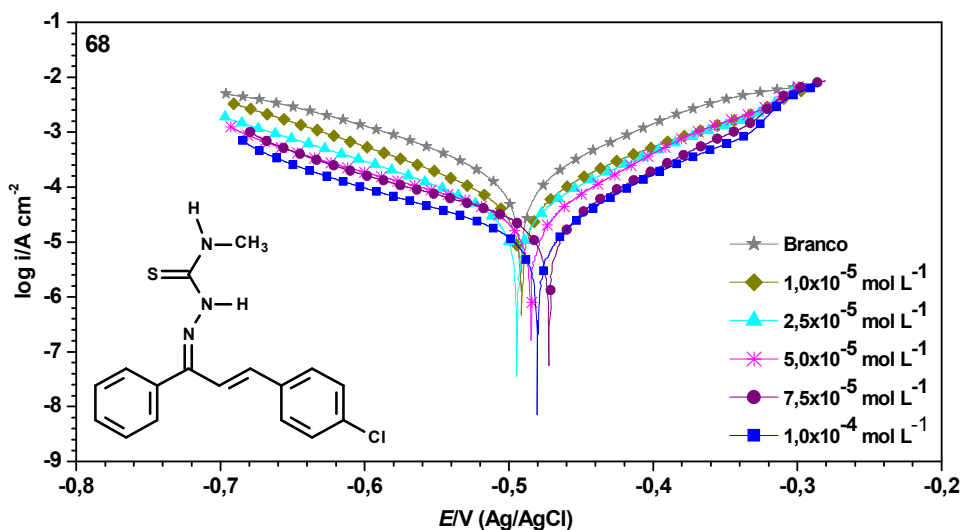


Figura 75: Curvas de polarização potenciodinâmica da chalcona-tiossemicarbazona 68.

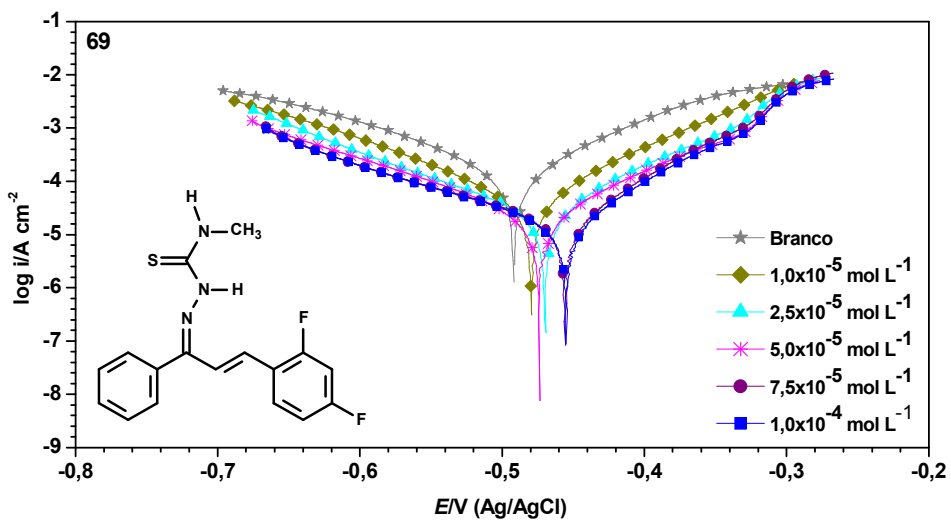


Figura 76: Curvas de polarização potenciodinâmica da chalcona-tiossemicarbazona 69.

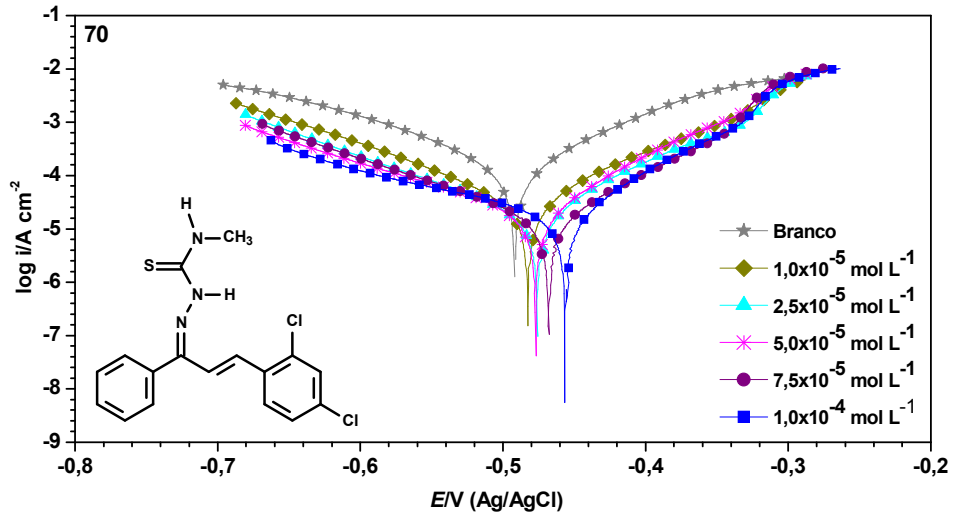


Figura 77: Curvas de polarização potenciodinâmica da chalcona-tiossemicarbazona 70.

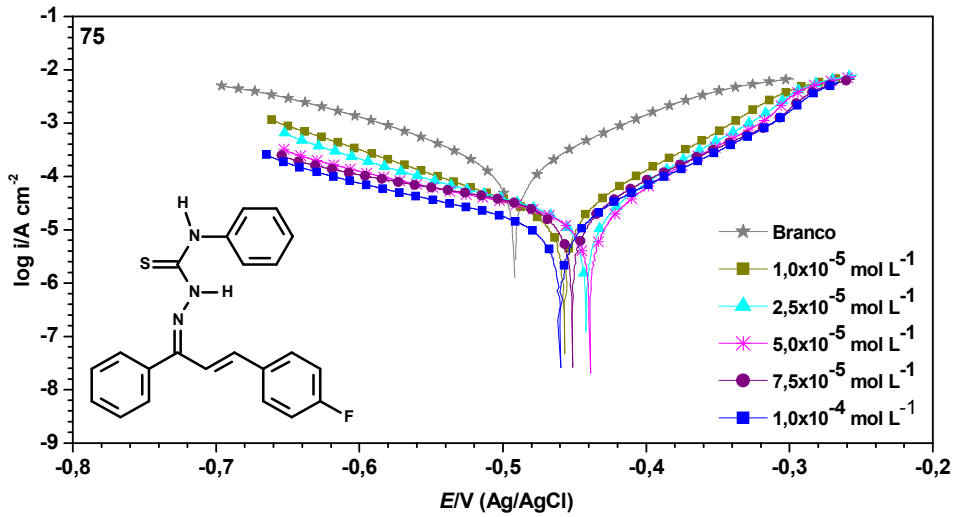


Figura 78: Curvas de polarização potenciodinâmica da chalcona-tiossemicarbazona 75.

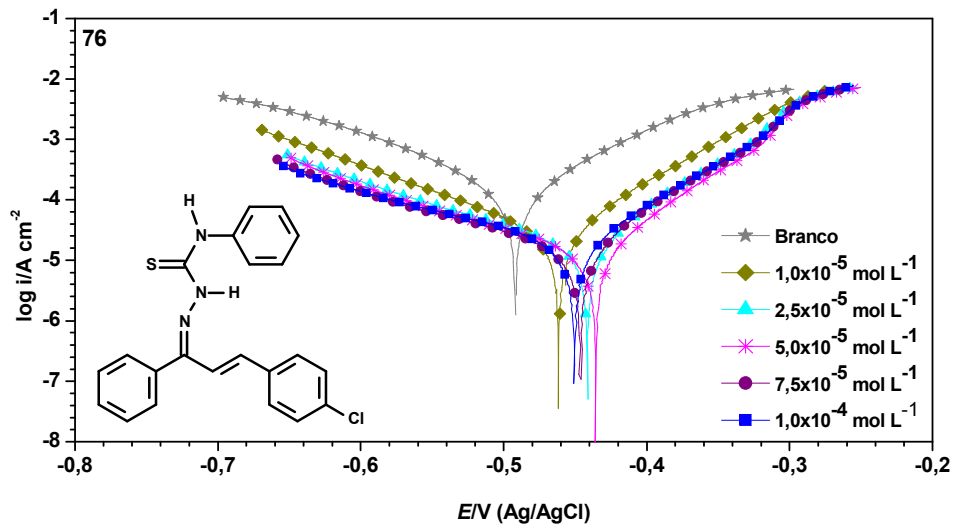


Figura 79: Curvas de polarização potenciodinâmica da chalcona-tiossemicarbazona 76.

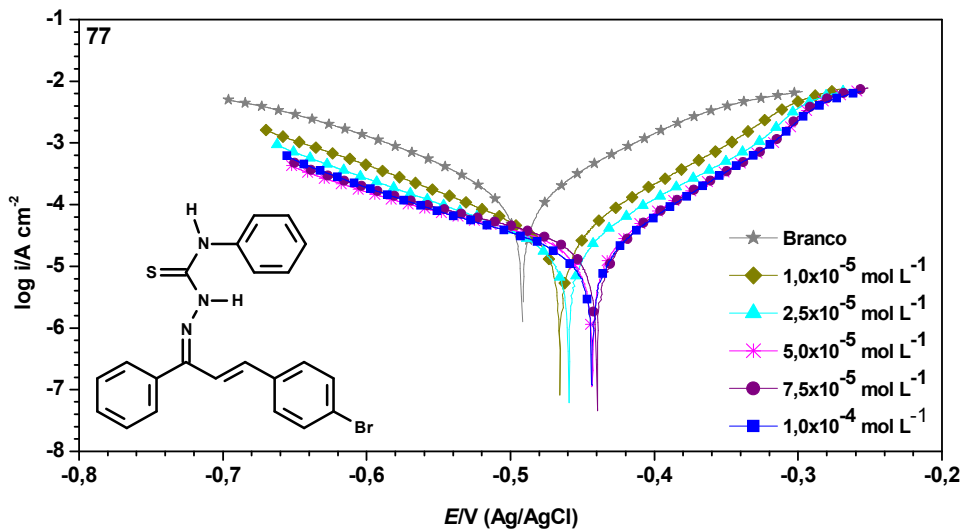


Figura 80: Curvas de polarização potenciodinâmica da chalcona-tiossemicarbazona 77.

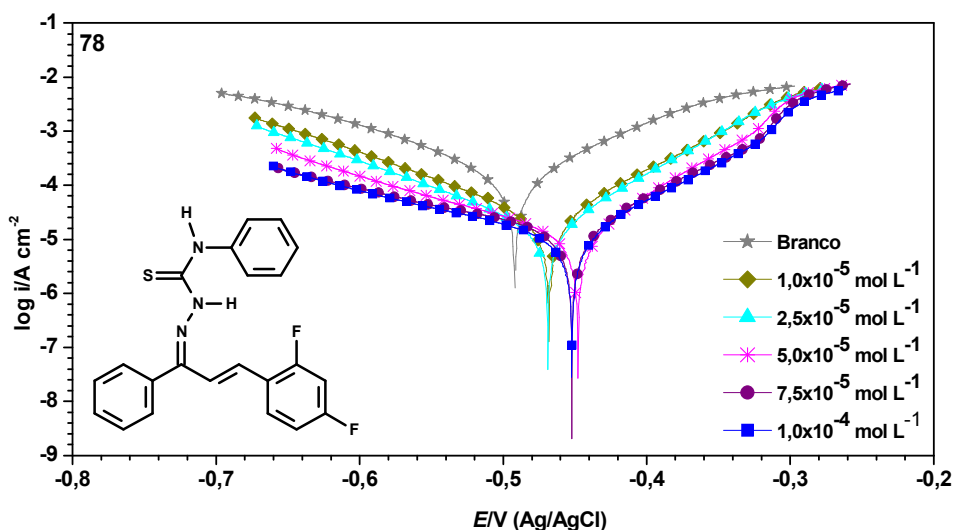


Figura 81: Curvas de polarização potenciodinâmica da chalcona-tiossemicarbazona 78.

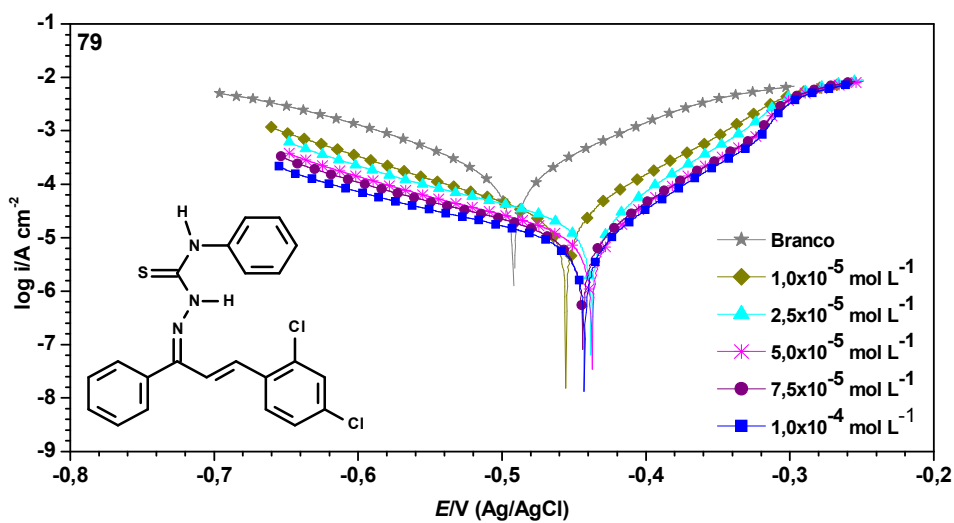


Figura 82: Curvas de polarização potenciodinâmica da chalcona-tiossemicarbazona 79.

Tabela 15: Parâmetros eletroquímicos obtidos via RPL para as CTs (X = CH₃ ou C₆H₅).

Inibidor	Conc. ^a (mol L ⁻¹)	E_{corr}^b (mV)	R_p^c (Ω cm ²)	η_{RPL} (%)
Branco ^d	-	-503	122	-
67	1,0x10 ⁻⁵	-491	282	56
	2,5x10 ⁻⁵	-475	598	80
	5,0x10 ⁻⁵	-470	906	86
	7,5x10 ⁻⁵	-460	1190	90
	1,0x10 ⁻⁴	-446	1328	91
68	1,0x10 ⁻⁵	-492	290	58
	2,5x10 ⁻⁵	-479	661	74
	5,0x10 ⁻⁵	-476	717	83
	7,5x10 ⁻⁵	-464	1016	88
	1,0x10 ⁻⁴	-463	1523	92
69	1,0x10 ⁻⁵	-480	297	59
	2,5x10 ⁻⁵	-484	703	83
	5,0x10 ⁻⁵	-466	1000	88
	7,5x10 ⁻⁵	-447	1525	92
	1,0x10 ⁻⁴	-472	1643	93
70	1,0x10 ⁻⁵	-483	302	59
	2,5x10 ⁻⁵	-480	745	84
	5,0x10 ⁻⁵	-475	867	86
	7,5x10 ⁻⁵	-472	1239	90
	1,0x10 ⁻⁴	-460	1462	92
75	1,0x10 ⁻⁵	-454	873	86
	2,5x10 ⁻⁵	-452	1554	92
	5,0x10 ⁻⁵	-456	1611	92
	7,5x10 ⁻⁵	-456	1794	93
	1,0x10 ⁻⁴	-466	2635	95
76	1,0x10 ⁻⁵	-472	766	84
	2,5x10 ⁻⁵	-464	1240	90
	5,0x10 ⁻⁵	-451	1603	92
	7,5x10 ⁻⁵	-449	1649	93
	1,0x10 ⁻⁴	-452	1814	93
77	1,0x10 ⁻⁵	-475	836	85
	2,5x10 ⁻⁵	-462	1208	90
	5,0x10 ⁻⁵	-450	1339	91
	7,5x10 ⁻⁵	-449	1513	92
	1,0x10 ⁻⁴	-447	1761	93
78	1,0x10 ⁻⁵	-476	722	83
	2,5x10 ⁻⁵	-476	1082	89
	5,0x10 ⁻⁵	-462	1210	90
	7,5x10 ⁻⁵	-455	1463	92
	1,0x10 ⁻⁴	-455	1722	93

79	$1,0 \times 10^{-5}$	-464	877	86
	$2,5 \times 10^{-5}$	-468	955	87
	$5,0 \times 10^{-5}$	-452	1500	92
	$7,5 \times 10^{-5}$	-454	1663	93
	$1,0 \times 10^{-4}$	-452	2070	94

^aConcentração; ^bpotencial de corrosão (vs. Ag/AgCl); ^cresistência de polarização; ^dsolução 1 mol L⁻¹ de HCl.

De acordo com as curvas de polarização, a presença dos inibidores promove um decréscimo nas densidades de corrente anódicas e catódicas e um deslocamento do E_{corr} no sentido anódico. Estes resultados indicam que a adição dos inibidores no meio corrosivo reduz a dissolução anódica do aço e retarda a evolução catódica de hidrogênio, diminuído assim o processo de corrosão (LEBRINI *et al.*, 2007). Desta forma, todas as chalconas-tiossemicarbazonas estudadas podem ser classificadas como inibidores mistos e, de maneira geral, com características anódicas.

Através das curvas de polarização é possível perceber também que a adição das chalconas-tiossemicarbazonas com X=CH₃ (**67-70**) promoveu um menor deslocamento do E_{corr} no sentido anódico, principalmente levando-se em conta a menor concentração ($1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹). Estes resultados indicam que estas CTs são menos potentes que aquelas contendo X=H ou C₆H₅. Estes resultados são corroborados pelos obtidos via RPL (**Tabela 15**).

Os resultados da **Tabela 15** mostram que o aumento da concentração do inibidor promove um aumento na resistência de polarização R_p e na eficiência, além de aumentar o E_{corr} . Os resultados de eficiência de inibição da corrosão são bastante promissores, e mostram que todas as chalconas-tiossemicarbazonas atuam como inibidores de corrosão. Assim como na técnica de PP, os compostos menos eficazes foram aqueles contendo X=CH₃ (**67-70**), que na concentração $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ (menor concentração) não alcançaram 60% de eficiência. Nesta mesma concentração, todas as chalconas-tiossemicarbazonas halogenadas com X=H ultrapassam 70% de eficiência, e aquelas com X=C₆H₅ são ainda mais potentes, ultrapassando 80% de eficiência.

A chalcona-tiossemicarbazona **75** obteve os melhores resultados, sendo mais potente que as demais em todas as concentrações estudadas, e atingindo 95% de eficiência na maior concentração. Resultados similares foram obtidos através de EIE cujos parâmetros eletroquímicos (**Tabela 16**) e diagramas de Nyquist são mostrados a seguir.

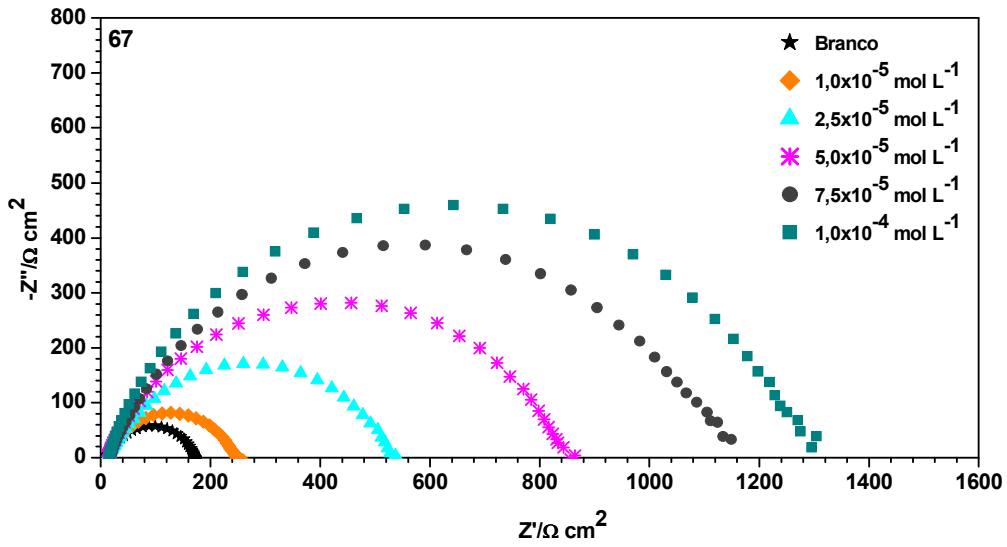


Figura 83: Diagramas de Nyquist obtidos para a chalcona-tiossemicarbazona 67.

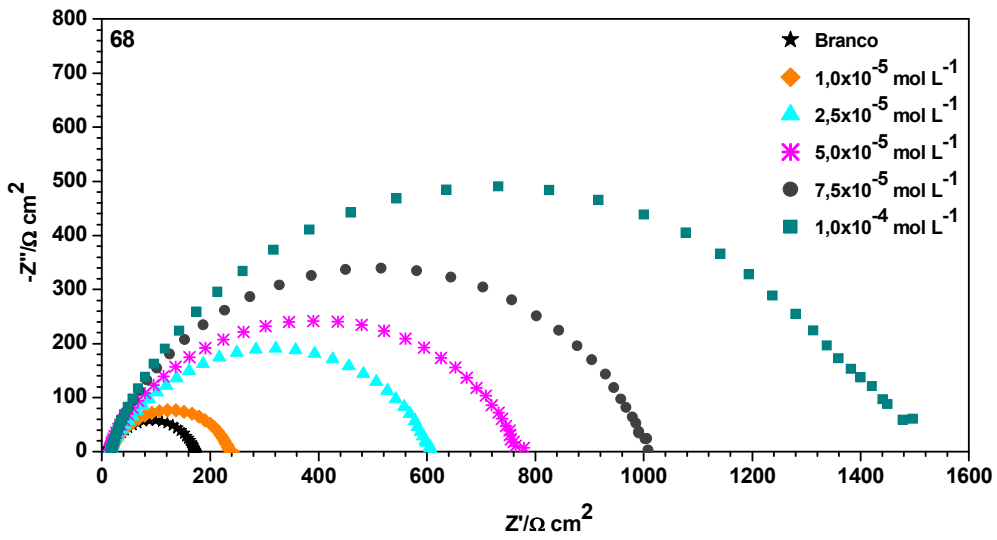


Figura 84: Diagramas de Nyquist obtidos para a chalcona-tiossemicarbazona 68.

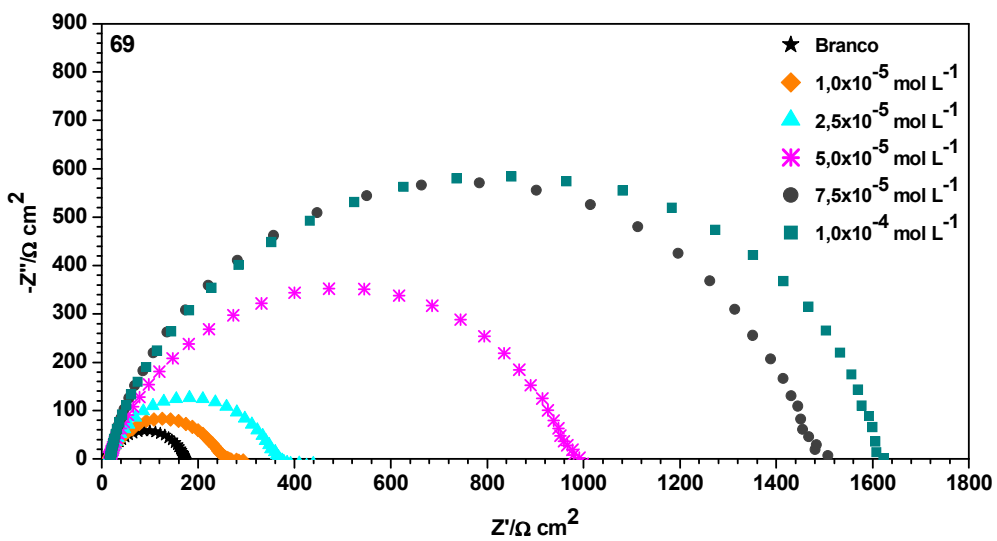


Figura 85: Diagramas de Nyquist obtidos para a chalcona-tiossemicarbazona 69.

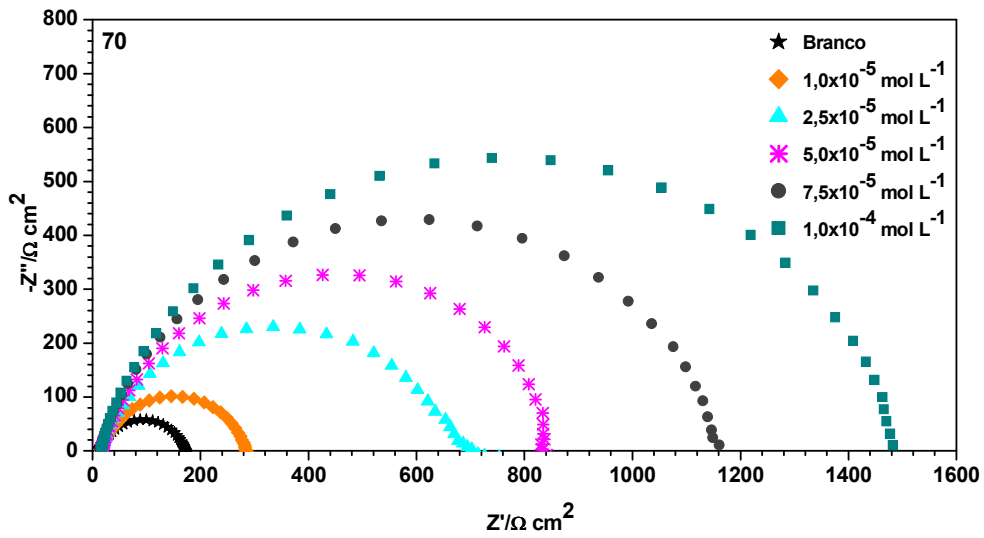


Figura 86: Diagramas de Nyquist obtidos para a chalcona-tiossemicarbazona 70.

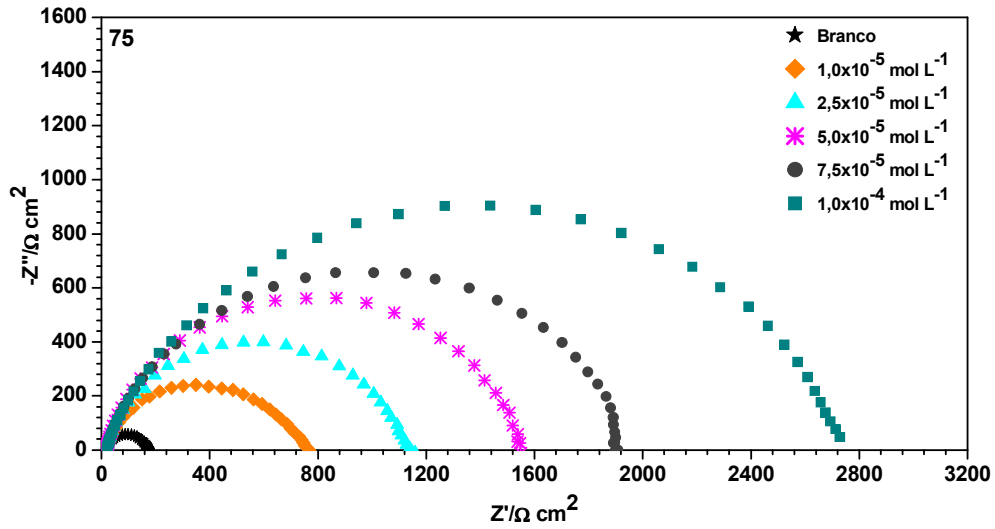


Figura 87: Diagramas de Nyquist obtidos para a chalcona-tiossemicarbazona 75.

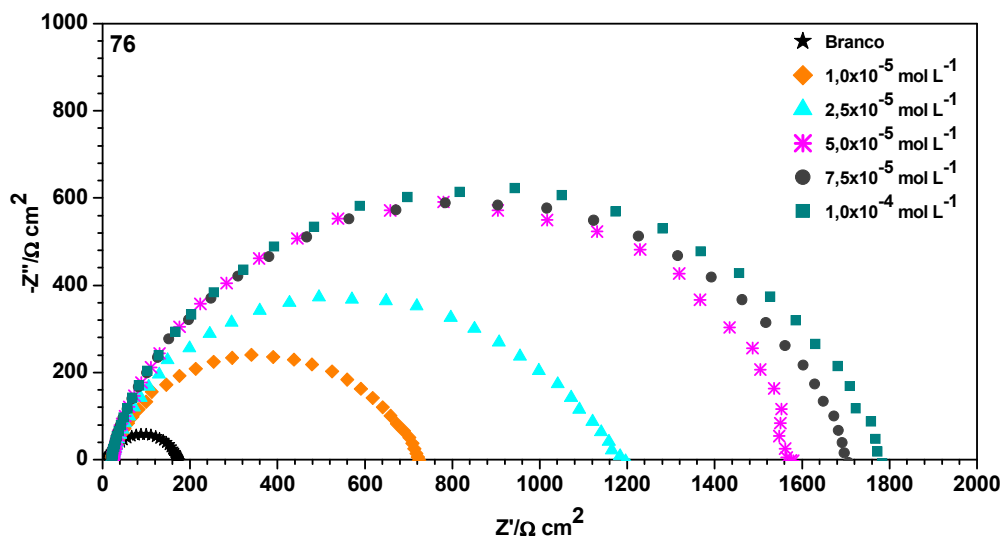


Figura 88: Diagramas de Nyquist obtidos para a chalcona-tiossemicarbazona 76.

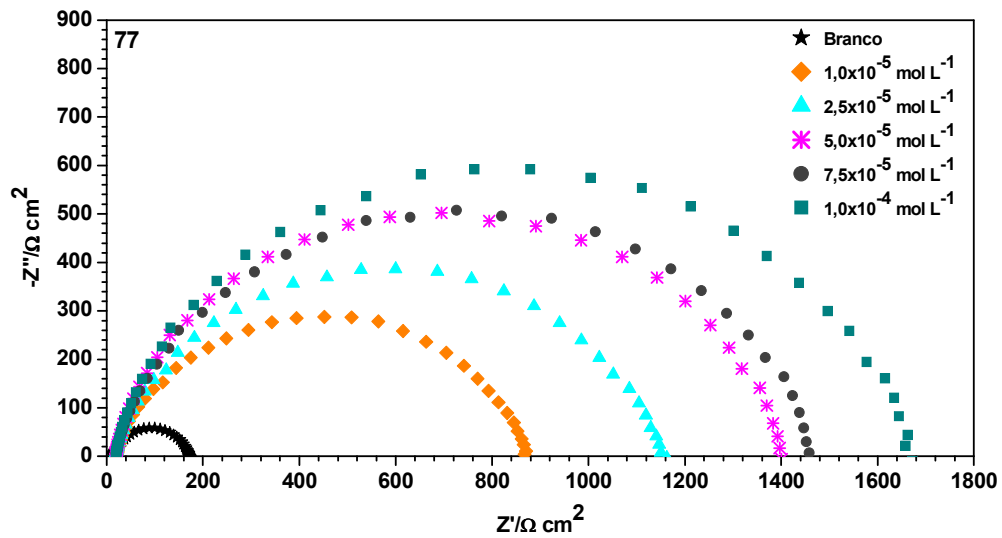


Figura 89: Diagramas de Nyquist obtidos para a chalcona-tiossemicarbazona 77.

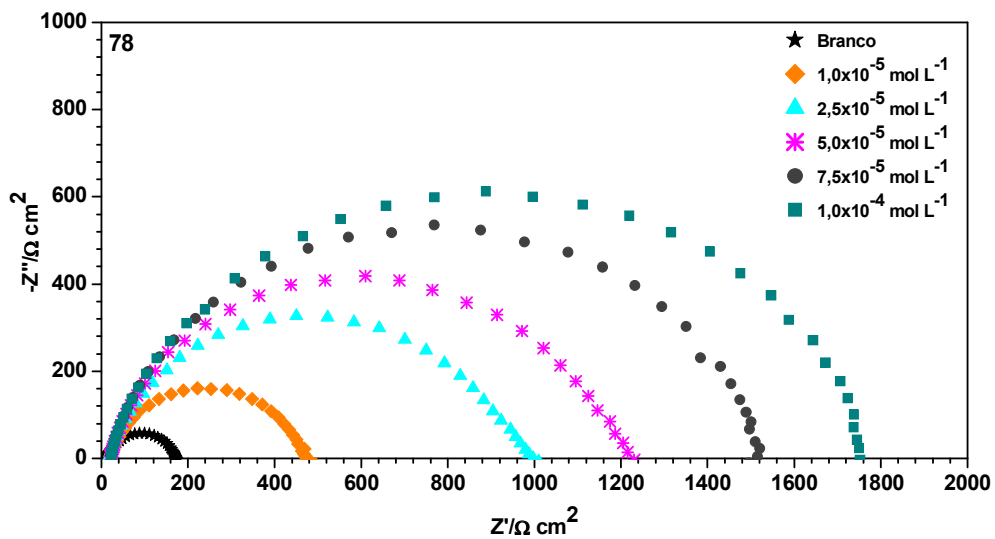


Figura 90: Diagramas de Nyquist obtidos para a chalcona-tiossemicarbazona 78.

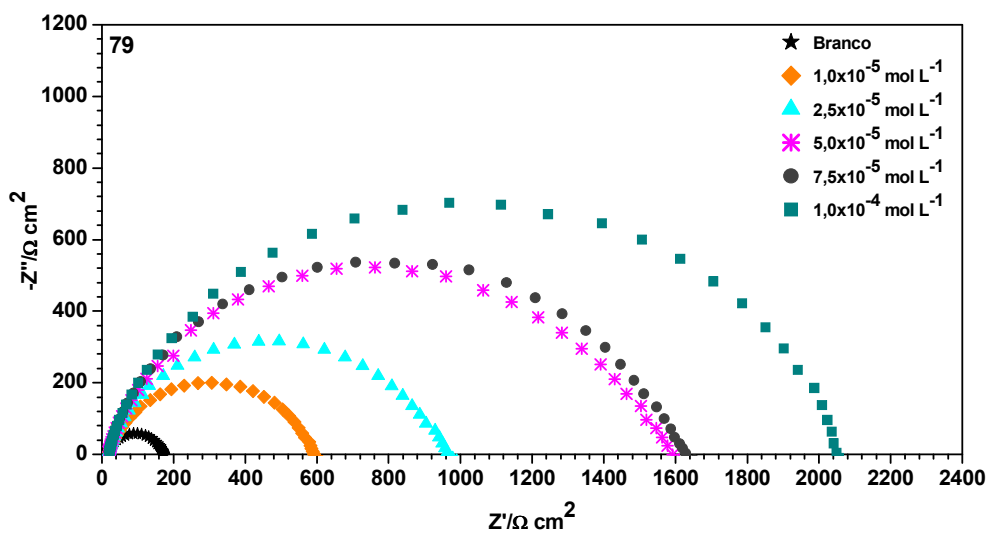


Figura 91: Diagramas de Nyquist obtidos para a chalcona-tiossemicarbazona 79.

Tabela 16: Dados de Impedância Eletroquímica obtidos para as CTs (X = CH₃ ou C₆H₅).

Inibidor	Conc. ^a (mol L ⁻¹)	R_{tc} ^b (Ω cm ²)	C_{dc} ^c (μ F cm ⁻²)	θ^d	η_{EIE} ^e (%)
Branco ^f	-	170	47	-	-
67	1,0x10 ⁻⁵	250	32	0,32	32
	2,5x10 ⁻⁵	537	30	0,68	68
	5,0x10 ⁻⁵	856	23	0,80	80
	7,5x10 ⁻⁵	1160	21	0,85	85
	1,0x10 ⁻⁴	1295	20	0,87	87
68	1,0x10 ⁻⁵	237	42	0,28	28
	2,5x10 ⁻⁵	605	26	0,72	72
	5,0x10 ⁻⁵	760	26	0,78	78
	7,5x10 ⁻⁵	1008	20	0,83	83
	1,0x10 ⁻⁴	1496	17	0,88	88
69	1,0x10 ⁻⁵	256	31	0,34	34
	2,5x10 ⁻⁵	366	27	0,54	54
	5,0x10 ⁻⁵	991	20	0,83	83
	7,5x10 ⁻⁵	1483	17	0,88	88
	1,0x10 ⁻⁴	1623	12	0,90	90
70	1,0x10 ⁻⁵	284	35	0,40	40
	2,5x10 ⁻⁵	702	22	0,76	76
	5,0x10 ⁻⁵	831	19	0,79	79
	7,5x10 ⁻⁵	1161	21	0,85	85
	1,0x10 ⁻⁴	1482	13	0,88	88
75	1,0x10 ⁻⁵	768	13	0,78	78
	2,5x10 ⁻⁵	1139	09	0,85	85
	5,0x10 ⁻⁵	1538	08	0,89	89
	7,5x10 ⁻⁵	1892	07	0,91	91
	1,0x10 ⁻⁴	2695	06	0,94	94
76	1,0x10 ⁻⁵	721	18	0,76	76
	2,5x10 ⁻⁵	1184	11	0,86	86
	5,0x10 ⁻⁵	1565	10	0,89	89
	7,5x10 ⁻⁵	1696	09	0,90	90
	1,0x10 ⁻⁴	1772	09	0,90	90
77	1,0x10 ⁻⁵	870	18	0,80	80
	2,5x10 ⁻⁵	1150	17	0,85	85
	5,0x10 ⁻⁵	1396	11	0,88	88
	7,5x10 ⁻⁵	1453	11	0,88	88
	1,0x10 ⁻⁴	1663	10	0,90	90
78	1,0x10 ⁻⁵	473	21	0,64	64
	2,5x10 ⁻⁵	998	13	0,83	83
	5,0x10 ⁻⁵	1230	10	0,86	86
	7,5x10 ⁻⁵	1520	08	0,89	89
	1,0x10 ⁻⁴	1750	07	0,90	90

79	$1,0 \times 10^{-5}$	591	17	0,71	71
	$2,5 \times 10^{-5}$	958	13	0,82	82
	$5,0 \times 10^{-5}$	1592	08	0,89	89
	$7,5 \times 10^{-5}$	1629	08	0,90	90
	$1,0 \times 10^{-4}$	2049	06	0,92	92

^a Concentração; ^b Resistência de transferência de carga; ^c capacitância da dupla camada; ^d cobertura da superfície; ^e eficiência de inibição da corrosão; ^f solução $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl

Assim como nas CTs com X=H, os diagramas de Nyquist mostram um único semicírculo deslocado ao longo do eixo de impedância real (Z'). O diâmetro do semicírculo aumentou na presença do inibidor e com o aumento da concentração, indicando aumento na eficiência. Ocorreu uma redução da capacitância da dupla camada (C_{dc}) em função do aumento da concentração, comprovando que os inibidores atuam via adsorção na superfície metálica. Similarmente à técnica de RPL, a CT **75** foi a mais eficaz, alcançando 94% de eficiência na maior concentração, e as CTs com X=CH₃ foram as menos promissoras, não ultrapassando 40% de eficiência na menor concentração.

A menor eficiência das CTs com X=CH₃ deve-se possivelmente a um impedimento estérico promovido pelo grupo metila no momento da adsorção do inibidor na superfície metálica. Este impedimento pode prejudicar a interação entre o grupo tiocarbamoila e a superfície de aço carbono, dificultando a adsorção. Como resultado, o grau de cobertura da superfície (θ) é menor, ficando a superfície de aço menos protegida. Com o aumento da concentração, a quantidade de moléculas de inibidor a serem adsorvidas é maior, o que minimiza o efeito do impedimento estérico na eficiência.

Comparando-se as CTs com substituinte X = CH₃, H e C₆H₅, nota-se que as duas últimas são mais eficientes. Embora a presença do grupo fenila minimize o efeito doador de elétrons por ressonância do nitrogênio N-3 ao grupo tiocarbamoila (já que o grupo fenila também recebe elétrons do nitrogênio N-3, por ressonância, como já mostrado na **Figura 34**), ela também promove o aumento da quantidade de elétrons π e torna a molécula mais planar, o que faz com que as moléculas se adsorvam mais facilmente na superfície metálica, aumentando a eficiência.

Na maioria das chalconas-tiossemicarbazonas halogenadas, a presença de um substituinte halogênio adicional na posição *orto* não gerou um aumento expressivo na eficiência de inibição da corrosão. Observando-se as tabelas de RPL e EIE obtidas para as CTs, é possível perceber, na maioria dos casos, bastante similaridade nos percentuais de

eficiência obtidos entre as duas técnicas. A **Figura 92** mostra a comparação entre os percentuais de inibição obtidos, na concentração $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, para as CTs **54-63**.

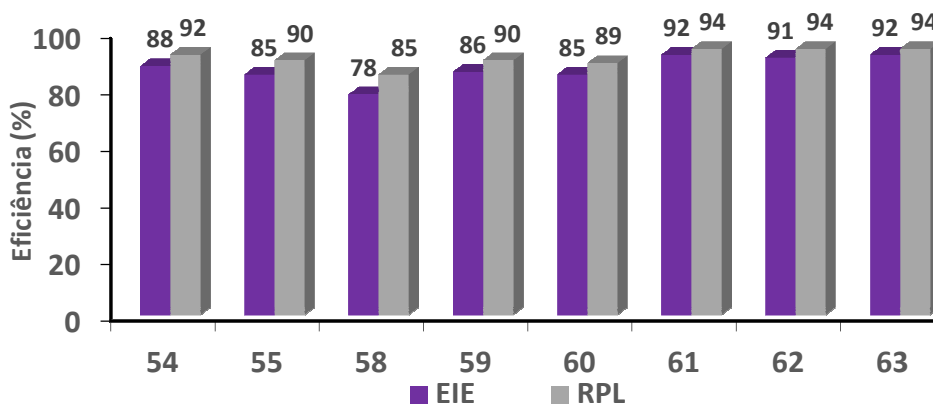


Figura 92: Comparação entre os percentuais de inibição obtidos via EIE e RPL para as CTs **54-63**.

5.3.3 Parte 3: Avaliação dos 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1*H*-pirazóis (Série 4)

Os 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1*H*-pirazóis sintetizados e avaliados neste trabalho possuem os mesmos centros de quelação que as chalconas-tiossemicarbazonas (**Série 3**), apresentando como diferença apenas a presença do anel 4,5-diidro-1*H*-pirazol, que substitui o grupo estirila presente nas CTs. Essas moléculas possuem também um anel aromático a mais que as tiossemicarbazonas **38-40**, da mesma forma que as chalconas-tiossemicarbazonas, sendo então testados na mesma faixa de concentração, ou seja, de 1×10^{-5} a $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

Assim como as CTs, os 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1*H*-pirazóis avaliados apresentam duas diferenças básicas na estrutura: os substituintes presentes no anel B ($R_3 = \text{H, CH}_3, \text{OCH}_3, \text{NO}_2$ ou CN) e os substituintes presentes no nitrogênio do grupo tiocarbamoila ($X = \text{H, CH}_3$ e C_6H_5). Foi avaliado o efeito dos dois tipos de substituição na atividade anticorrosiva.

Os 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1*H*-pirazóis selecionados (compostos **80-82, 84, 88 e 89**) foram avaliados nas técnicas de PP, RPL e EIE. As curvas de polarização obtidas são mostradas nas **Figuras 93-98** e, os resultados obtidos via RPL na **Tabela 17**.

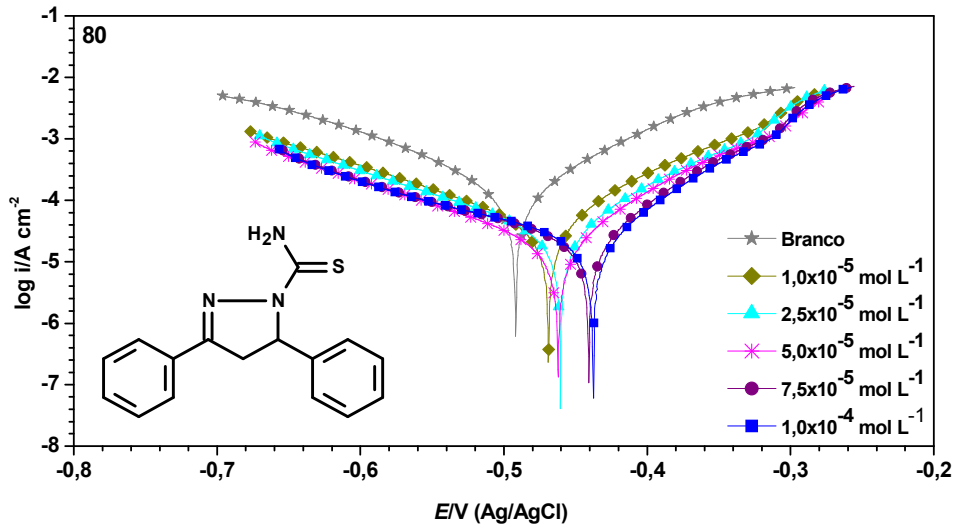


Figura 93: Curvas de polarização potenciodinâmica do 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1H-pirazol 80.

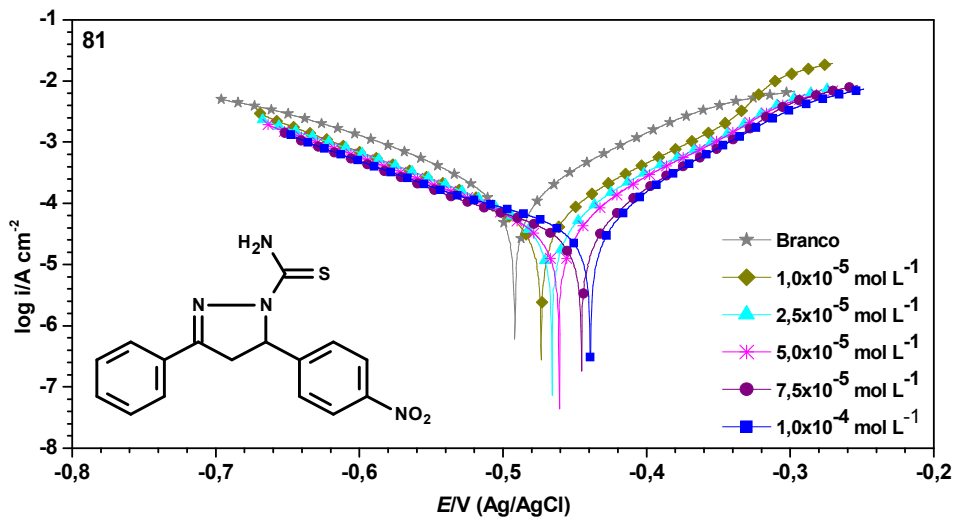


Figura 94: Curvas de polarização potenciodinâmica do 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1H-pirazol 81.

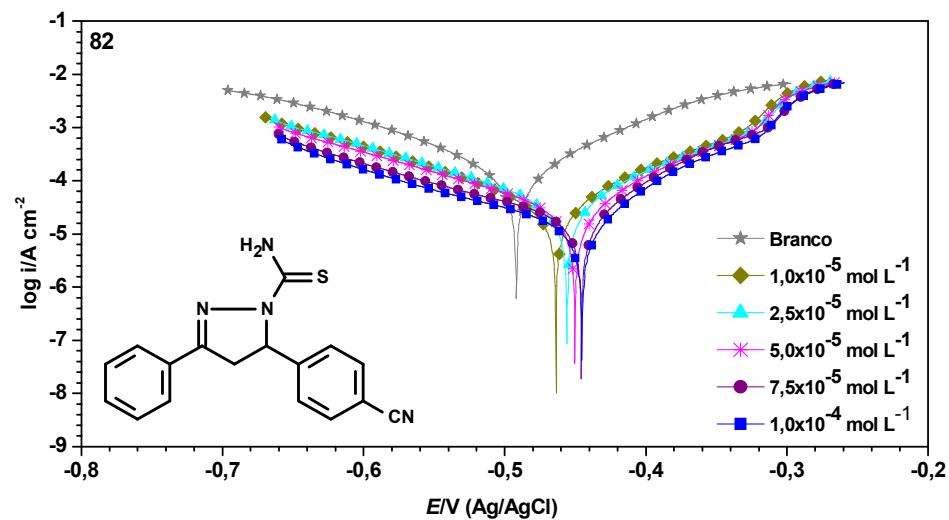


Figura 95: Curvas de polarização potenciodinâmica do 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1H-pirazol 82.

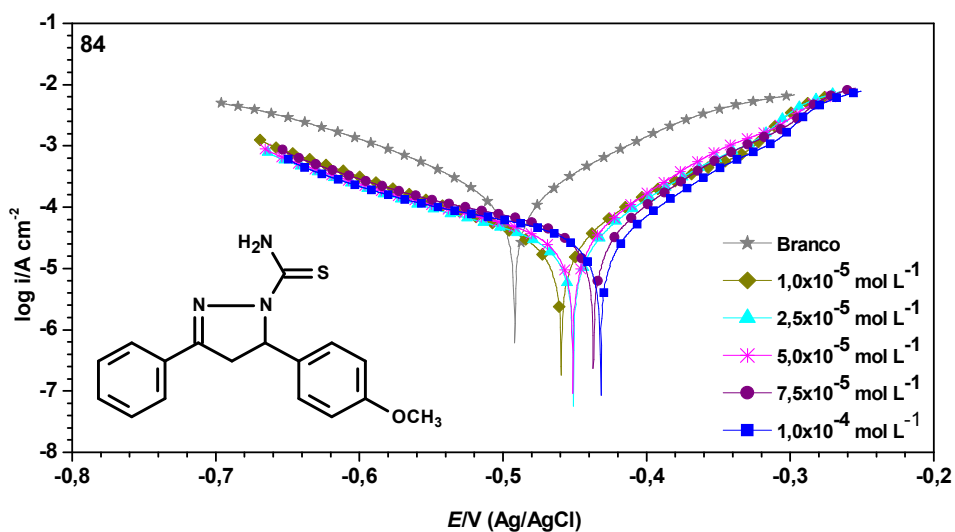


Figura 96: Curvas de polarização potenciodinâmica do 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1H-pirazol 84.

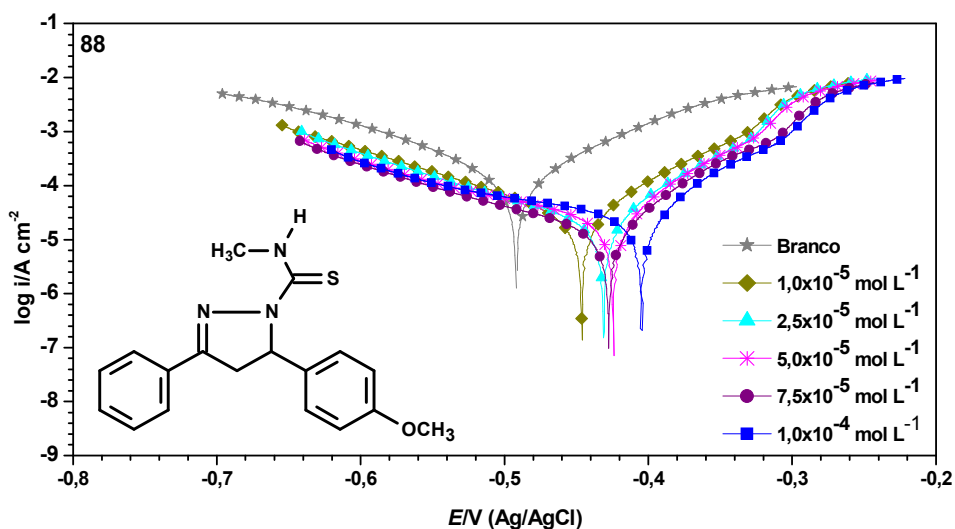


Figura 97: Curvas de polarização potenciodinâmica do 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1H-pirazol 88.

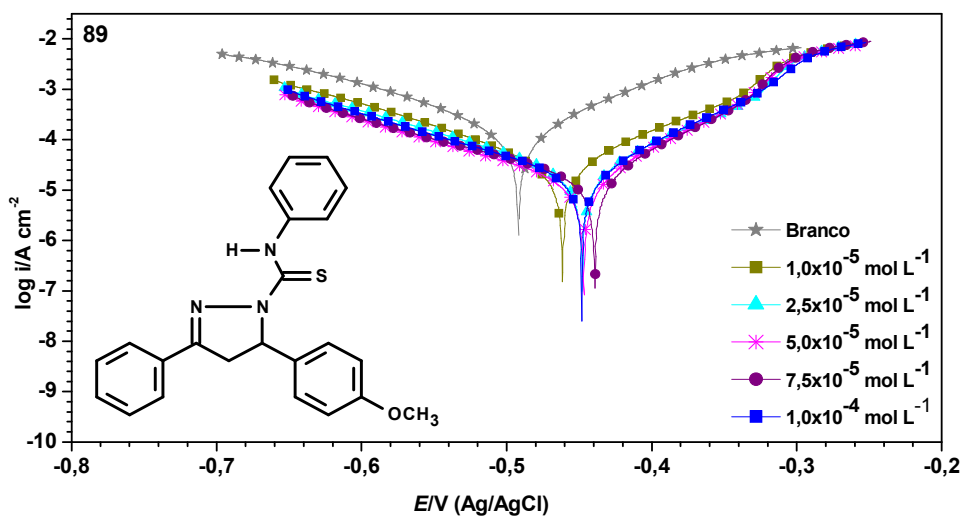


Figura 98: Curvas de polarização potenciodinâmica do 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1H-pirazol 89.

Tabela 17: Parâmetros eletroquímicos obtidos via RPL para os TPs avaliados.

Inibidor	Conc. ^a (mol L ⁻¹)	E_{corr} ^b (mV)	R_p ^c (Ω cm ²)	η_{RPL} (%)
Branco ^d	-	-503	122	-
80	1,0x10 ⁻⁵	-477	765	84
	2,5x10 ⁻⁵	-470	1048	88
	5,0x10 ⁻⁵	-470	1091	89
	7,5x10 ⁻⁵	-454	1403	91
	1,0x10 ⁻⁴	-458	1640	92
81	1,0x10 ⁻⁵	-470	465	74
	2,5x10 ⁻⁵	-470	511	76
	5,0x10 ⁻⁵	-456	640	81
	7,5x10 ⁻⁵	-454	755	84
	1,0x10 ⁻⁴	-447	900	86
82	1,0x10 ⁻⁵	-478	849	86
	2,5x10 ⁻⁵	-463	891	86
	5,0x10 ⁻⁵	-460	1025	88
	7,5x10 ⁻⁵	-445	1299	91
	1,0x10 ⁻⁴	-435	1409	91
84	1,0x10 ⁻⁵	-478	609	80
	2,5x10 ⁻⁵	-475	1045	88
	5,0x10 ⁻⁵	-466	1110	89
	7,5x10 ⁻⁵	-448	1213	90
	1,0x10 ⁻⁴	-445	1537	92
88	1,0x10 ⁻⁵	-455	1190	89
	2,5x10 ⁻⁵	-442	1284	90
	5,0x10 ⁻⁵	-439	1360	91
	7,5x10 ⁻⁵	-436	1344	91
	1,0x10 ⁻⁴	-420	1579	92
89	1,0x10 ⁻⁵	-461	1006	88
	2,5x10 ⁻⁵	-452	1410	91
	5,0x10 ⁻⁵	-447	1552	92
	7,5x10 ⁻⁵	-445	1635	92
	1,0x10 ⁻⁴	-442	1692	93

^aConcentração; ^bpotencial de corrosão (vs. Ag/AgCl); ^cresistência de polarização; ^dsolução 1 mol L⁻¹ de HCl.

Como era de se esperar, os TPs apresentaram comportamento similar ao das CTs: observa-se nas curvas de polarização que a presença dos inibidores promove um decréscimo mais acentuado nas densidades de corrente anódicas que nas catódicas, e um deslocamento do E_{corr} no sentido anódico. Assim, todos os TPs estudados podem ser classificados como inibidores mistos e com tendência anódica. Comparando-se os compostos **80-82** e **84**, que possuem substituinte X=H e diferentes substituintes em R₃,

nota-se que o composto **81**, que possui o grupo NO_2 , foi o menos eficaz, produzindo um menor decréscimo nas densidades de corrente. Estes resultados estão de acordo com os obtidos via RPL (**Tabela 17**). Já comparando os compostos **84**, **88** e **89**, que apresentam o grupo OCH_3 em R_3 , e substituinte $\text{X}=\text{H}$, CH_3 e C_6H_5 , respectivamente, nota-se pouca diferença nos perfis das curvas de polarização, que mostram que os três atuaram inibindo, de forma similar, a corrosão do aço carbono. A **Tabela 17** mostra resultados excelentes de eficiência para todos os TPs estudados. O composto mais ativo desta série foi o **89**, que atingiu 88% de eficiência na menor concentração e 93% na maior. Resultados similares foram obtidos através de EIE, e serão mostrados a seguir.

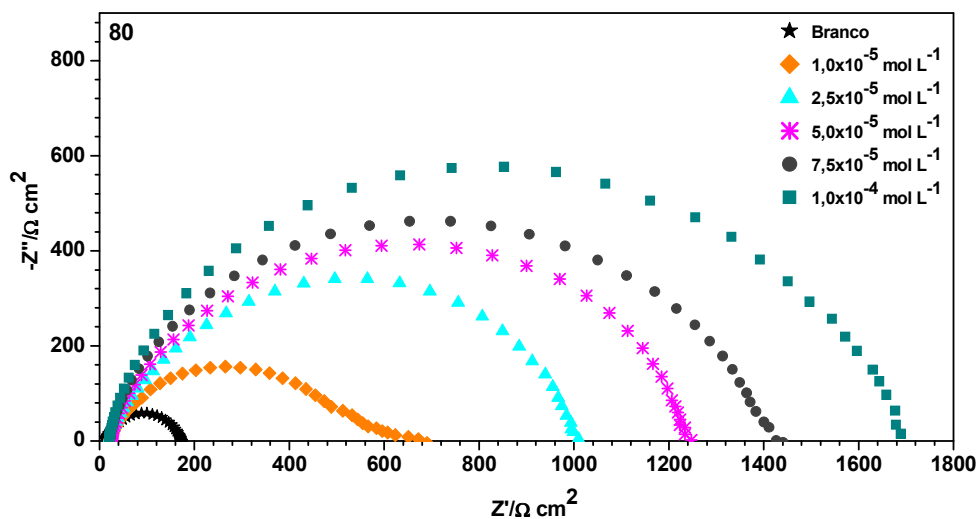


Figura 99: Diagramas de Nyquist obtidos para o 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1H-pirazol **80**.

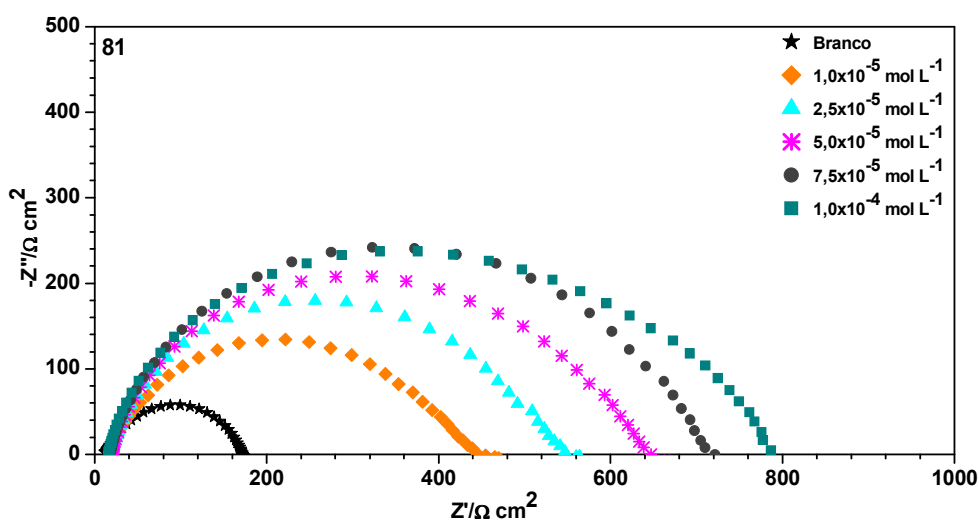


Figura 100: Diagramas de Nyquist obtidos para o 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1H-pirazol **81**.

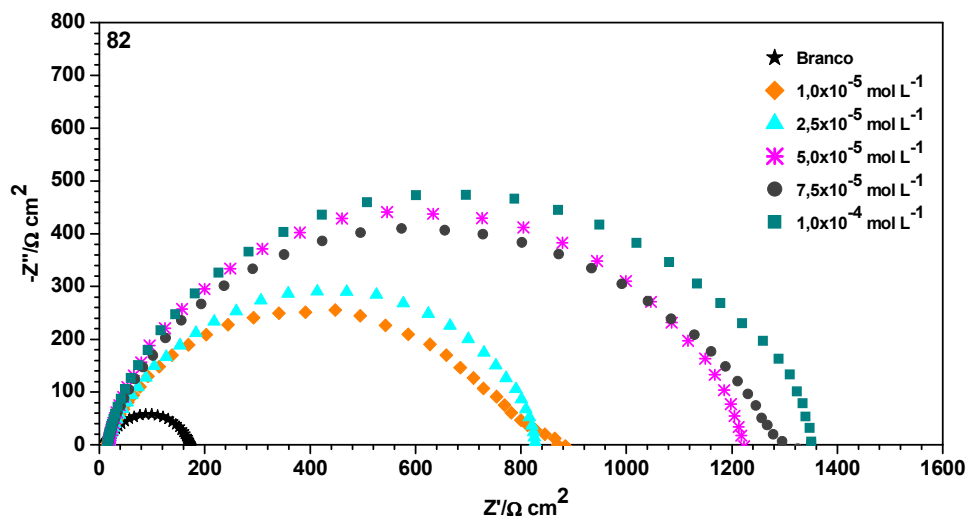


Figura 101: Diagramas de Nyquist obtidos para o 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1H-pirazol 82.

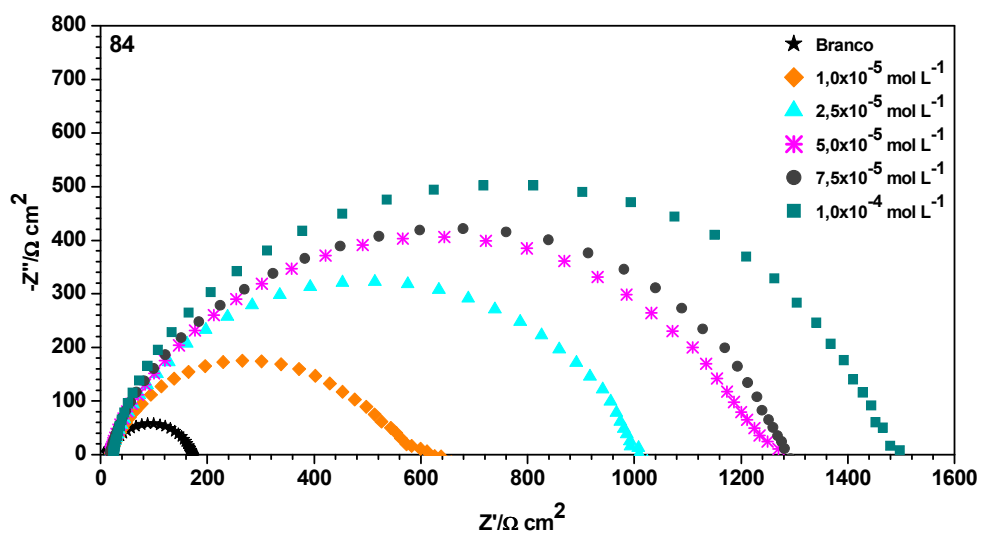


Figura 102: Diagramas de Nyquist obtidos para o 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1H-pirazol 84.

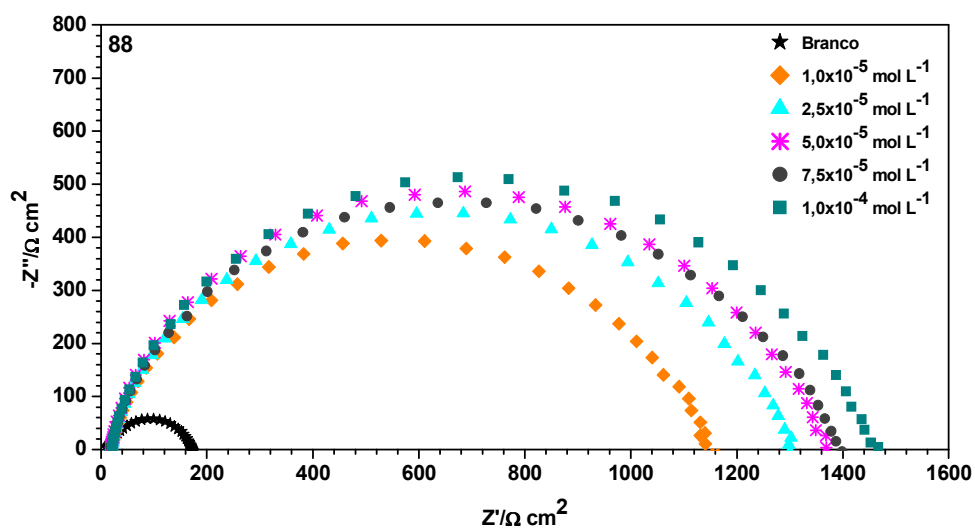


Figura 103: Diagramas de Nyquist obtidos para o 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1H-pirazol 88.

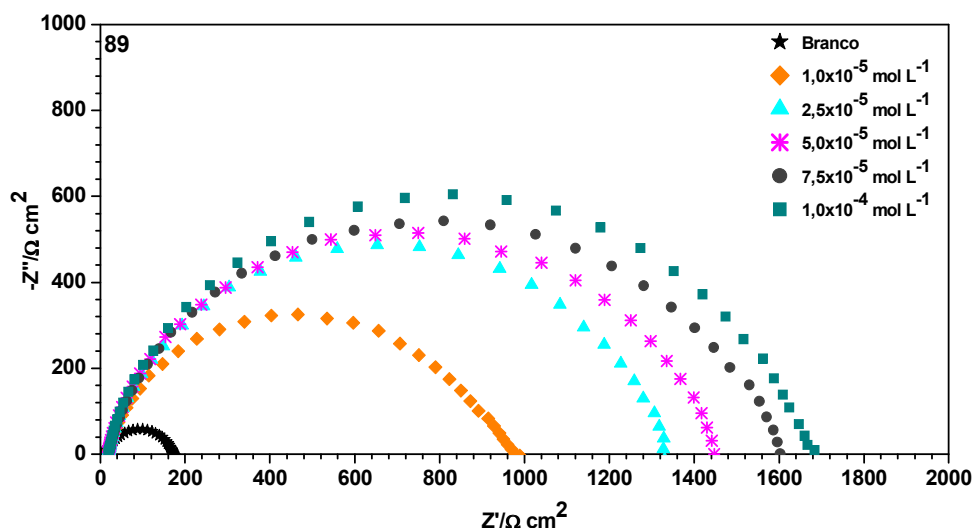


Figura 104: Diagramas de Nyquist obtidos para o 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1*H*-pirazol **89**.

Tabela 18: Dados de EIE para aço carbono AISI 1020 na ausência e na presença de TPs.

Inibidor	Conc. ^a (mol L ⁻¹)	R_{tc} ^b (Ω cm ²)	C_{dc} ^c (μF cm ⁻²)	θ^d	η_{EIE} ^e (%)
Branco ^f	-	170	47	-	-
80	$1,0 \times 10^{-5}$	546	23	0,69	69
	$2,5 \times 10^{-5}$	1011	16	0,83	83
	$5,0 \times 10^{-5}$	1247	13	0,86	86
	$7,5 \times 10^{-5}$	1426	11	0,88	88
	$1,0 \times 10^{-4}$	1689	09	0,90	90
81	$1,0 \times 10^{-5}$	445	35	0,62	62
	$2,5 \times 10^{-5}$	560	28	0,70	70
	$5,0 \times 10^{-5}$	647	25	0,74	74
	$7,5 \times 10^{-5}$	722	22	0,76	76
	$1,0 \times 10^{-4}$	786	20	0,78	78
82	$1,0 \times 10^{-5}$	845	19	0,80	80
	$2,5 \times 10^{-5}$	836	19	0,80	80
	$5,0 \times 10^{-5}$	1225	13	0,86	86
	$7,5 \times 10^{-5}$	1295	12	0,87	87
	$1,0 \times 10^{-4}$	1350	12	0,87	87
84	$1,0 \times 10^{-5}$	599	26	0,72	72
	$2,5 \times 10^{-5}$	1009	16	0,83	83
	$5,0 \times 10^{-5}$	1270	15	0,87	87
	$7,5 \times 10^{-5}$	1293	15	0,87	87
	$1,0 \times 10^{-4}$	1514	10	0,89	89
88	$1,0 \times 10^{-5}$	1141	14	0,85	85
	$2,5 \times 10^{-5}$	1300	12	0,87	87
	$5,0 \times 10^{-5}$	1369	12	0,88	88
	$7,5 \times 10^{-5}$	1399	11	0,88	88
	$1,0 \times 10^{-4}$	1467	11	0,88	88

89	$1,0 \times 10^{-5}$	970	16	0,82	82
	$2,5 \times 10^{-5}$	1328	12	0,87	87
	$5,0 \times 10^{-5}$	1441	11	0,88	88
	$7,5 \times 10^{-5}$	1602	10	0,89	89
	$1,0 \times 10^{-4}$	1684	09	0,90	90

^a Concentração; ^b Resistência de transferência de carga; ^c capacitância da dupla camada; ^d cobertura da superfície; ^e eficiência de inibição da corrosão; ^f solução $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl

Assim como nas CTs, os diagramas de Nyquist mostram novamente um único semicírculo deslocado ao longo do eixo Z' , cujo diâmetro aumentou com o aumento da concentração, indicando aumento na eficiência. Já a C_{dc} reduziu em função do aumento da concentração, comprovando que os inibidores atuam via adsorção na superfície metálica. Também foi possível observar o aumento no grau de cobertura da superfície com o aumento da concentração. O TP **89** foi o mais eficaz, alcançando 90% de eficiência na maior concentração ($1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$). O TP **81**, por outro lado, foi o menos eficiente, não atingindo 80% de eficiência na mesma concentração. A menor eficiência do TP **81** pode ser atribuída à presença do grupo NO_2 em sua estrutura. Este grupo, por ser retirador de elétrons por ressonância, diminui a densidade eletrônica no anel B, dificultando a interação com a superfície de aço carbono. Como resultado, a eficiência diminui e o metal fica menos protegido. Observando-se todas as tabelas de RPL e EIE contendo os resultados de avaliação eletroquímica da atividade anticorrosiva de 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1H-pirazóis é possível perceber, na maioria dos casos, bastante similaridade entre os percentuais de eficiência obtidos nas duas técnicas. A **Figura 105** mostra a comparação entre os percentuais de inibição obtidos, na maior concentração ($1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$), através destas técnicas, para todos os TPs avaliados.

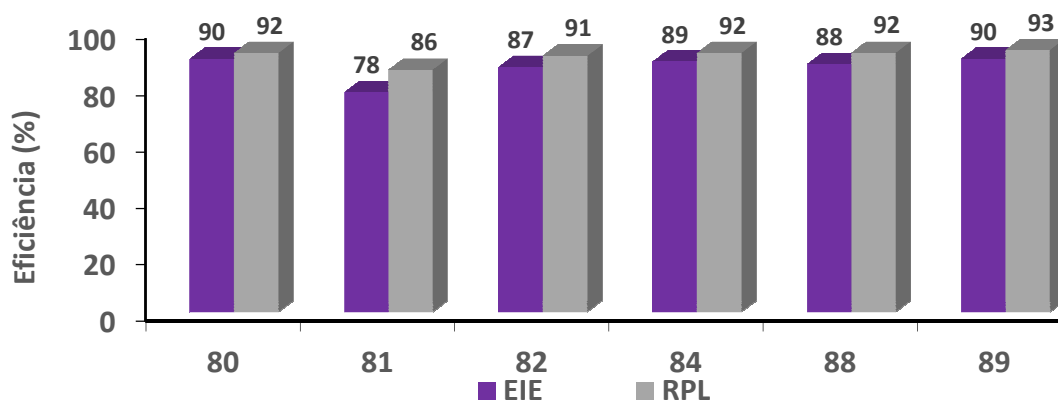


Figura 105: Comparação entre os percentuais de inibição obtidos via EIE e RPL para todos os 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1H-pirazóis estudados, na concentração $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

A ciclização das chalconas-tiossemicarbazonas gera os 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1*H*-pirazóis. Assim, a chalcona-tiossemicarbazona **54** possui a mesma fórmula molecular e centros de quelação semelhantes ao 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1*H*-pirazol **80**. A única diferença entre estes compostos é que o sistema conjugado aberto envolvendo o grupo estirila, presente na CT **54**, dá lugar ao anel 4,5-diidro-1*H*-pirazol no composto **80** (**Figura 106**). Comparando os resultados obtidos na técnica de RPL para estes compostos, é possível perceber grande similaridade nos resultados de eficiência, como mostra a **Figura 107**. O mesmo perfil foi observado através da técnica de EIE. Tal fato é previsível, já que os compostos possuem estruturas similares.

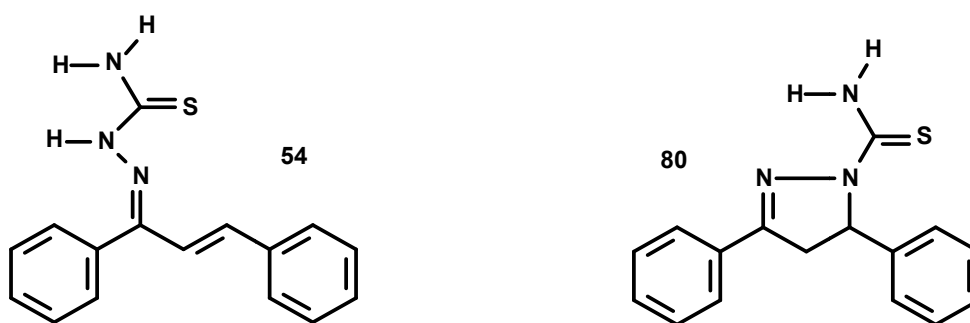


Figura 106: Estrutura da chalcona-tiossemicarbazona **54** e do 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1*H*-pirazol **80**.

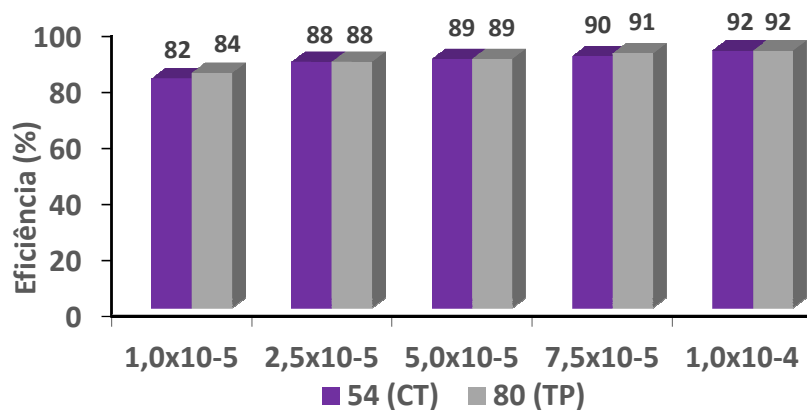


Figura 107: Comparação entre os percentuais de inibição obtidos via RPL para a CT **54** e o TP **80**.

5.3.4 Isotermas de adsorção

A eficiência de um composto orgânico como um inibidor da corrosão depende essencialmente da sua capacidade de se adsorver na superfície do metal. Através das isotermas de adsorção é possível obter informações sobre a interação entre inibidor e superfície metálica (OZKIR *et al.* 2012). Estas isotermas são obtidas a partir do grau de cobertura da superfície (θ) obtido através do ensaio de EIE.

Os valores de θ (Tabelas 12, 14, 16 e 18) de nove compostos foram testados graficamente através da isoterma de Langmuir. Os compostos analisados foram as tiossemicarbazonas **38-40**, as chalconas-tiossemicarbazonas **54 e 61** ($X = H$ e $R_3 = H$ e Cl , respectivamente), e os 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1*H*-pirazóis **84, 88 e 89** ($R_3 = OCH_3$ e $X = H, CH_3$ e C_6H_5 , respectivamente). A obtenção das isotermas adsorção de Langmuir foi feita a partir da **Equação 7**.

$$\frac{C_{ini}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{ini} \quad \text{(Equação 7)}$$

Onde C_{ini} é a concentração do inibidor inhibitor e K_{ads} é a constante de equilíbrio de adsorção. A relação entre K_{ads} e a energia livre de Gibbs padrão de adsorção (ΔG_{ads}^0) é dada pela **Equação 8**:

$$\Delta G_{ads}^0 = -RT \ln(55.5K_{ads}) \quad \text{(Equação 8)}$$

onde R é a constante universal dos gases ($J K^{-1} mol^{-1}$), T é a temperatura (K), and 55.5 é a concentração molar da água ($mol L^{-1}$). As **Figuras 108, 109 e 110** mostram os gráficos da correlação C_{ini}/θ versus C_{ini} para as tiossemicarbazonas, CTs e TPs avaliados. Ç

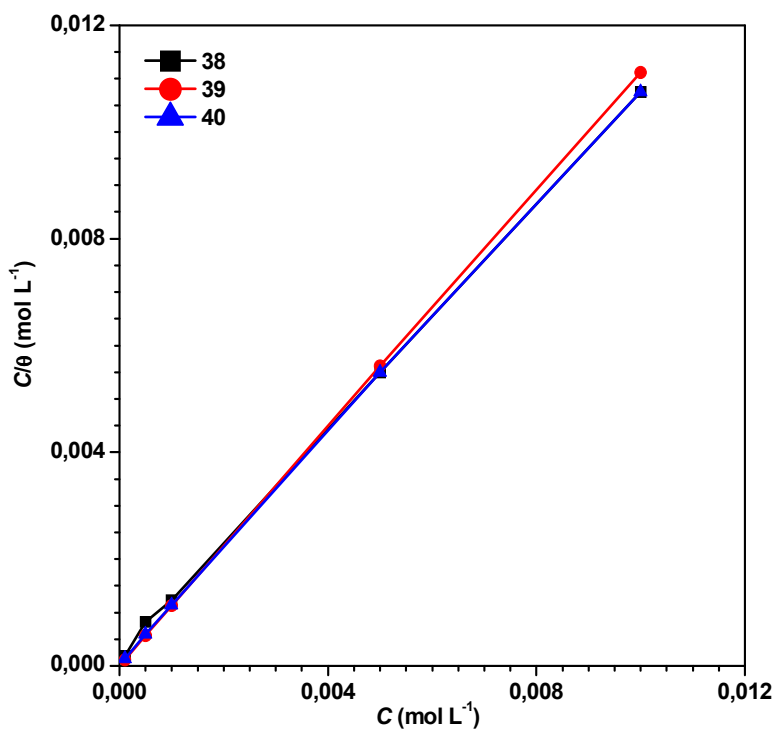


Figura 108: Gráfico das isotermas de Langmuir obtidas para adsorção das tiossemicarbazonas na superfície de aço carbono AISI 1020.

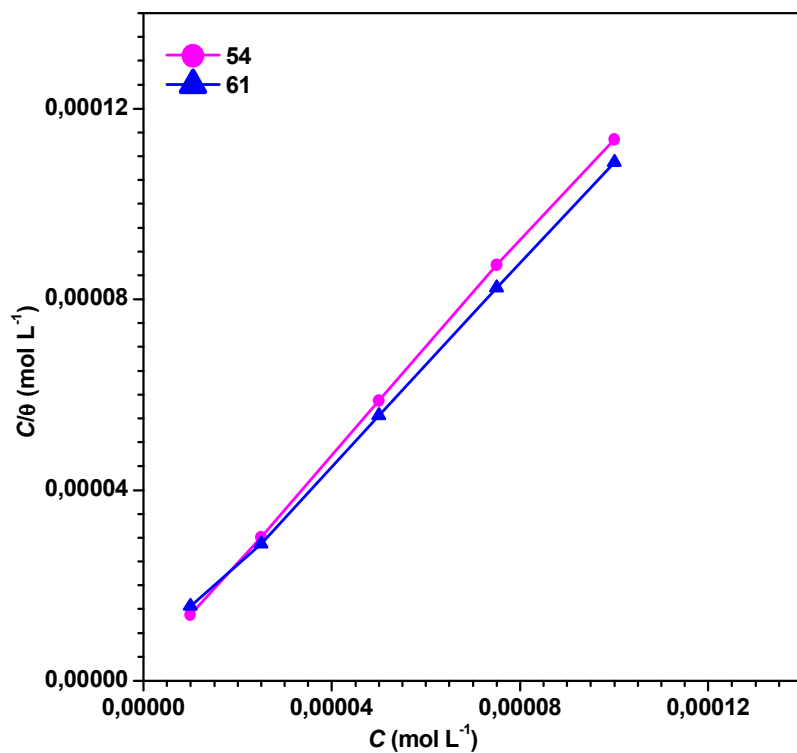


Figura 109: Gráfico das isothermas de Langmuir obtidas para adsorção de chalconas-tiossemicarbazonas na superfície de aço carbono AISI 1020.

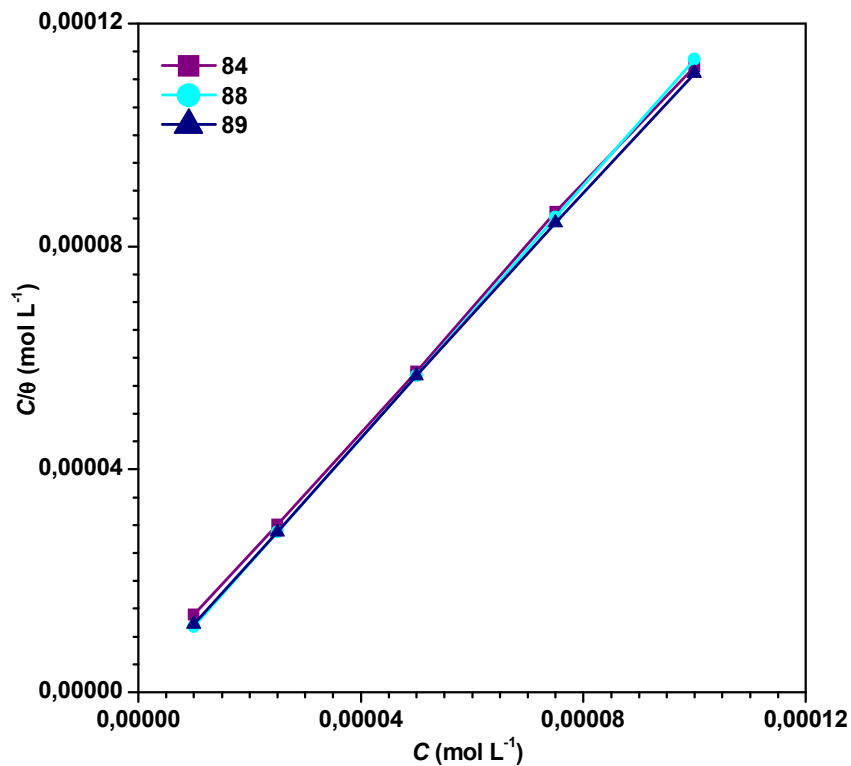


Figura 110: Gráfico das isothermas de Langmuir obtidas para adsorção de 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1H-pirazóis na superfície de aço carbono AISI 1020.

Como se pode observar, após aplicação de regressão linear aos dados, linhas com valores de coeficiente de correlação linear de 0,999 foram obtidas para todos os compostos analisados, indicando que a adsorção destes inibidores está de acordo com a isoterma de adsorção de Langmuir. Os parâmetros termodinâmicos obtidos a partir das isotermas de Langmuir são mostrados na **Tabela 19**.

Tabela 19: Parâmetros termodinâmicos obtidos para adsorção dos inibidores na superfície de aço carbono AISI 1020 em solução 1 mol L⁻¹ de HCl.

Inibidor	Inclinação	Interseção (mol L ⁻¹)	K_{ads} (L mol ⁻¹)	R^2	ΔG_{ads}^0 (kJ mol ⁻¹)
38	1,06	$1,84 \times 10^{-4}$	$5,43 \times 10^3$	0,999	-31,26
39	1,11	$1,71 \times 10^{-5}$	$5,85 \times 10^4$	0,999	-37,15
40	1,07	$5,76 \times 10^{-5}$	$1,74 \times 10^4$	0,999	-34,14
54	1,12	$2,73 \times 10^{-6}$	$3,66 \times 10^5$	0,999	-41,69
61	1,04	$3,86 \times 10^{-6}$	$2,59 \times 10^5$	0,999	-40,83
84	1,10	$2,80 \times 10^{-6}$	$3,57 \times 10^5$	0,999	-41,63
88	1,13	$4,01 \times 10^{-7}$	$2,49 \times 10^6$	0,999	-46,44
89	1,10	$1,36 \times 10^{-6}$	$7,35 \times 10^5$	0,999	-43,42

Os elevados valores de K_{ads} obtidos para os compostos analisados indicam uma forte interação destes com a superfície de aço carbono AISI 1020 em solução 1 mol L⁻¹ de HCl (ŞAFAK *et al.*, 2012). Esta forte interação pode ser atribuída à presença dos grupos azometino e tiocarbamoila na estrutura de todos os compostos, além da existência de elétrons π com eficiente deslocalização. Dentre as três classes avaliadas, os maiores valores de K_{ads} foram obtidos para os 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1H-pirazóis. As tiossemicarbazonas (**38-40**) apresentaram os menores valores de K_{ads} , fato que pode ser explicado pela presença de um número menor de anéis aromáticos na estrutura destes compostos.

Geralmente, valores negativos de ΔG_{ads}^0 entre 0 and -20 kJ/mol são associados a interações eletrostáticas entre as moléculas do inibidor e a superfície carregada do metal (fisissorção), enquanto valores abaixo de -40 kJ/mol envolvem o compartilhamento ou transferência de elétrons das moléculas para a superfície metálica, formando uma ligação covalente coordenada (quimissorção) (BEHPOUR *et al.*, 2010). Os valores de ΔG_{ads}^0 obtidos para todos os compostos variaram entre -31,26 e -46,44 kJ/mol. Estes resultados

indicam que o processo de adsorção dos inibidores avaliados, na superfície de aço carbono AISI 1020, pode envolver tanto fisissorção quanto quimissorção (AHAMAD *et al.*, 2010).

5.3.5 Outras considerações sobre estrutura molecular

Compostos de três classes distintas foram avaliados como inibidores orgânicos de corrosão para aço carbono AISI 1020. As três classes estudadas (tiossemicarbazonas, chalconas-tiossemicarbazonas e 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1*H*-pirazóis), como já foi mencionado, possuem centros de quelação semelhantes. Todas possuem o grupo azometino (C=N) e o grupo tiocarbonila (C=S), que são responsáveis pelo processo de quimissorção, já que nitrogênio e enxofre possuem par(es) de elétrons livres disponíveis para serem doados a orbitais *d* vazios do metal. Graças à presença destes grupos os compostos das três classes atuaram como eficientes inibidores de corrosão.

As tiossemicarbazonas **38-40**, além de possuírem os centros responsáveis pela quimissorção, possuem um anel aromático, interagindo eletrostaticamente através desse anel com a superfície metálica.

As chalconas-tiossemicarbazonas **54**, **55**, **58-63** e **67-70** possuem um anel aromático a mais que as tiossemicarbazonas e, de maneira geral, são um pouco mais eficientes, visto que na concentração 1×10^{-4} mol L⁻¹ (menor concentração testada para as tiossemicarbazonas e maior concentração testada para CTs e TPs) as tiossemicarbazonas apresentaram percentuais de eficiência variando entre 54 e 87%, ao passo que o percentual das chalconas-tiossemicarbazonas citadas variou entre 78 e 92%, nesta mesma concentração, na técnica de EIE. O grupo metila pode ter gerado um impedimento estérico no momento da adsorção dos compostos **67-70** na superfície metálica, acarretando perda de eficiência para estes inibidores em concentrações mais baixas. Os 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1*H*-pirazóis **80-82**, **84** e **88** apresentaram comportamento similar às CTs. O percentual de inibição da corrosão na concentração 1×10^{-4} mol L⁻¹ destes TPs ficou na faixa de 78 a 90% (técnica de EIE). As chalconas-tiossemicarbazonas **75-79** possuem dois anéis aromáticos a mais que as tiossemicarbazonas, assim como o 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1*H*-pirazol **89**, aumentando a capacidade de adsorção e, conseqüentemente, sendo ainda mais eficientes. Na concentração 1×10^{-4} mol L⁻¹ estas CTs apresentaram percentuais de inibição da corrosão variando entre 90 e 94%, e o TP **89** inibiu a corrosão em 90%.

6 CONCLUSÕES

As duas metodologias de síntese adotadas para obtenção de chalconas-tiossemicarbazonas e/ou 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1*H*-pirazóis se mostraram seletivas e eficazes, produzindo compostos com rendimentos satisfatórios (31-89%).

A obtenção de chalconas-tiossemicarbazonas ou 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1*H*-pirazóis em meio ácido foi influenciada pela natureza do substituinte oriundo do anel B das chalconas ou do substituinte X proveniente das tiossemicarbazidas. Chalconas-tiossemicarbazonas com grupos fortemente doadores de elétrons por ressonância em R₃ (anel B) ciclizaram no meio reacional, formando exclusivamente tiocarbamoil-4,5-diidro-1*H*-pirazóis. O mesmo foi observado para algumas chalconas-tiossemicarbazonas com substituinte X sendo metila.

As três técnicas eletroquímicas para a avaliação da atividade anticorrosiva utilizadas (Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, Polarização Potenciodinâmica e Resistência de Polarização Linear) mostraram-se adequadas e com resultados coerentes nos ensaios dos compostos como inibidores de corrosão.

Todos os compostos atuaram como inibidores mistos com tendência anódica, visto que tanto as curvas catódicas quanto as curvas anódicas, estas de forma mais acentuada, apresentaram decréscimos em relação àquela obtida na ausência dos inibidores.

A adsorção das tiossemicarbazonas, CTs e TPs na superfície de aço carbono, seguiu o modelo de isoterma de adsorção de Langmuir. Elevados valores de K_{ads} foram encontrados, indicando que ocorre uma forte interação entre estes inibidores e a superfície metálica.

Todas as tiossemicarbazonas avaliadas atuaram de forma eficaz como inibidores de corrosão, com destaque para os compostos **39** e **40**, que apresentaram resultados superiores a 75% de eficiência em todas as concentrações utilizadas.

As CTs e os TPs foram ainda mais eficientes, apresentando elevado percentual de eficiência de inibição da corrosão em concentrações mais baixas.

As chalconas-tiossemicarbazonas halogenadas apresentaram os melhores resultados de eficiência, variando entre 70 e 95%, em todas as concentrações estudadas, na técnica de RPL. Os compostos **67-70** foram exceção, nos quais as menores concentrações foram bem menos ativas. O grupo metila presente nestes compostos possivelmente gerou um impedimento estérico que atrapalhou a adsorção de suas moléculas na superfície metálica.

As chalconas-tiossemicarbazonas com substituinte X sendo o grupo fenila (**75-79**) foram as mais eficientes, com percentuais de eficiência inibição ultrapassando 80% já na menor concentração avaliada.

Os 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1*H*-pirazóis também obtiveram excelentes resultados, com destaque para o composto **89**, que ultrapassou 90% de eficiência em quatro das cinco concentrações avaliadas (técnica de RPL).

Comparando-se chalconas-tiossemicarbazonas e 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1*H*-pirazóis com a mesma fórmula molecular, e centros de quelação semelhantes, foi possível observar que as classes inibem de forma similar a corrosão, já que os valores de eficiência obtidos para os compostos **54** (CT) e **80** (TP) diferiram, no máximo, em 2%.

Finalmente, os resultados deste trabalho de tese permitem indicar que as três classes de compostos estudadas podem ser uma alternativa de aplicação eficiente para o controle e prevenção da corrosão do aço carbono em meio ácido.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHAMAD, I.; PRASAD, R.; QURAIISHI, M. A. Thermodynamic, electrochemical and quantum chemical investigation of some Schiff bases as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solutions. *Corrosion Science*, 52, 2010, 933-942.

AITMAMBETOV, A.; KUBZHETEROVA, A. The synthesis of chalcone and flavanone semicarbazones from 1,3- and 1,4-benzodioxane and 1,5-benzodioxepane analogues of chalcones. *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*, 28(2), 2002, 185-188.

ALI, I.; WANI, W. A.; KHAN, A.; HAQUE, A.; AHMAD, A.; SALEEM, K., MANZOOR, N. Synthesis and synergistic antifungal activities of a pyrazoline based ligand and its copper(II) and nickel(II) complexes with conventional antifungals. *Microbial Pathogenesis*, 53, 2012, 66-73.

ANITHA, P.; CHITRAPRIYA, N.; JANG, Y. J.; VISWANATHAMURTHI, P. Synthesis, characterization, DNA interaction, antioxidant and anticancer activity of new ruthenium(II) complexes of thiosemicarbazone/semicarbazone bearing 9,10-phenanthrenequinone. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 129, 2013, 17-26.

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

BADR, E. A. Inhibition effect of synthesized cationic surfactant on the corrosion of carbon steel in 1 M HCl. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20, 2014, 3361-3366.

BANO, S.; JAVED, K.; AHMAD, S.; RATHISH, I. G.; SINGH, S.; CHAITANYA, M.; ARUNASREE, K. M.; ALAM, M. S. Synthesis of some novel chalcones, flavanones and flavones and evaluation of their anti-inflammatory activity. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 65, 2013, 51-59.

BATOVSKA, D.; PARUSHEV, S.; SLAVOVA, A.; BANKOVA, V.; TSVETKOVA, I.; NINOVA, M.; NAJDENSKI, H. Study on the substituents' effects of a series of synthetic

chalcones against the yeast *Candida albicans*. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 42, 2007, 87-92.

BAYOL, E.; GÜRTEEN, T.; GÜRTEEN, A. A.; ERBIL, M. Interactions of some Schiff base compounds with mild steel surface in hydrochloric acid solution. *Materials Chemistry and Physics*, 112, 2008, 624–630.

BEHPOUR, M.; GHOREISHI, S. M.; MOHAMMADI, N.; SOLTANI, N.; SALAVATI-NIASARI, M. Investigation of some Schiff base compounds containing disulfide bond as HCl corrosion inhibitors for mild steel. *Corrosion Science*, 52, 2010, 4046-4057.

BHAT, A. R.; ATHAR, F.; AZAM, A. Bis-pyrazolines: Synthesis, characterization and antiamoebic activity as inhibitors of growth of *Entamoeba histolytica*. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 44, 2009, 426–431.

BILGIN, A. A.; PALASKA, E.; SUNAL, R. Studies on the synthesis and antidepressant activity of some 1-thiocarbamoyl-3,5-diphenyl-2-pyrazolines. *Arzneimittel Forschung*, 43, 1993, 1041-1044.

BUDAKOTI, A.; ABID, M.; AZAM, A. Synthesis and antiamoebic activity of new 1-*N*-substituted thiocarbamoyl-3,5-diphenyl-2-pyrazoline derivatives and their Pd(II) complexes. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 41, 2006, 63–70.

BUKHARI, S. N. A.; JASAMAI, M.; JANTAN, I. Synthesis and Biological Evaluation of Chalcone Derivatives (Mini Review). *Mini-Reviews in Medicinal Chemistry*, 12, 2012, 1394-1403.

CHAPHEKAR, S. S.; SAMANT, S. D. Novel gel-entrapped base catalysts for the Claisen–Schmidt reaction. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 79, 2004, 769-773.

CHAUHAN, L. R.; GUNASEKARAN, G. Corrosion inhibition of mild steel by plant extract in dilute HCl médium. *Corrosion Science*, 49, 2007, 1143–1161.

CHIAVERINI, V. *Aços e Ferros Fundidos*; 7ª Edição, ABM: São Paulo, 2012, 599p.

DONG, F.; JIAN, C.; ZHENGHAO, F.; KAI, G.; ZULIANG, L. Synthesis of chalcones via Claisen-Schmidt condensation reaction catalyzed by acyclic acidic ionic liquids. *Catalysis Communications*, 9, 2008, 1924-1927.

ECHEVERRIA, C.; SANTIBAÑEZ, J. F.; DONOSO-TAUDA, O.; ESCOBAR, C. A.; RAMIREZ-TAGLE, R. Structural Antitumoral activity relationships of synthetic chalcones. *International Journal of Molecular Sciences*, 10, 2009, 221-231.

FINŠGAR, M.; JACKSON, J. Application of corrosion inhibitors for steels in acidic media for the oil and gas industry: A review. *Corrosion Science*, 86, 2014, 17-41.

FONSECA, P. S. Síntese e Caracterização de Chalconas e Dichalconas contendo unidades 1,2,3-triazólicas. Dissertação de Mestrado, IQ– UnB (2012).

GENTIL, V. *Corrosão*; 6ª Edição, LTC: Rio de Janeiro, 2011, 360p.

GOPI, D.; SHERIF, E. M.; SURENDIRAN, M.; JOTHI, M.; KUMARADHAS, L. K. Experimental and theoretical investigations on the inhibition of mild steel corrosion in the ground water medium using newly synthesized bipodal and tripodal imidazole derivatives. *Materials Chemistry and Physics*, 147, 2014, 572-582.

GOPIRAMAN, M; SAKUNTHALA, P.; KESAVAN, D.; ALEXRAMANI, V.; KIM, I. S.; SULOCHANA, N. An investigation of mild carbon steel corrosion inhibition in hydrochloric acid medium by environment friendly green inhibitors. *Journal of Coatings Technology and Research*, 9, 2012, 15-26.

GOULART, C. M. Síntese de (tio)semicarbazonas e avaliação experimental e teórica da atividade anti-corrosão. Dissertação de Mestrado, UFRRJ (2010).

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*, 67, 2013, 281-291.

JACOB, K. S.; PARAMESWARAM, G. Corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solution by Schiff base furoin thiosemicarbazone. *Corrosion Science*, 52, 2010, 224-228.

KHALED, K.F. Adsorption and inhibitive properties of a new synthesized guanidine derivative on corrosion of copper in 0.5 M H₂SO₄. *Applied Surface Science*, 255, 2008, 1811-1818.

KHALED, K. F. Electrochemical behavior of nickel in nitric acid and its corrosion inhibition using some thiosemicarbazone derivatives. *Electrochimica Acta*, 55, 2010, 5375-5383.

KODURU, J. R.; LEE, K. D. Evaluation of thiosemicarbazone derivative as chelating agent for the simultaneous removal and trace determination of Cd(II) and Pb(II) in food and water samples. *Food Chemistry*, 150, 2014, 1-8.

KUBOTA, Y.; IKEYA, H.; SUGI, Y.; YAMADA, T.; TATSUMI, T. Organic-inorganic hybrid catalysts based on ordered porous structures for Michael reaction. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 249, 2006, 181-190.

KUMAR, S.; LAMBA, M. S.; MAKRANDI, J. K. An efficient green procedure for the synthesis of chalcones using C-200 as solid support under grinding conditions. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 1(2), 2008, 123-125.

KUMAR, D.; SURESH; SANDHU, J. S. An efficient green protocol for the synthesis of chalcones by a Claisen–Schmidt reaction using bismuth(III)chloride as a catalyst under solvent-free condition. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 3(4), 2010, 283-286.

KUMAR, N.; CHAUHAN, A; DRABU, S. Synthesis of cyanopyridine and pyrimidine analogues as new anti-inflammatory and antimicrobial agents. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 65 (5), 2011, 375-380.

LEBRINI, M.; LAGRENÉE, M.; TRAISNEL, M.; GENGEMBRE, L.; VEZIN, H.; BENTISS, F. Enhanced corrosion resistance of mild steel in normal sulfuric acid medium by 2,5-bis(n-thienyl)-1,3,4-thiadiazoles: Electrochemical, X-ray photoelectron spectroscopy and theoretical studies, *Applied Surface Science*, 253, 2007, 9267-9276.

LIU, B.; LIU, Z.; HAN, G.; LI, Y. Corrosion inhibition and adsorption behavior of 2-((dehydroabietylamine)methyl)-6-methoxyphenol on mild steel surface in seawater. *Thin Solid Films*, 519, 2011, 7836-7844.

LUO, Y.; SONG, R.; Li, Y.; ZHANG, S.; LIU, Z.; FU, J.; ZHU, H. Design, synthesis, and biological evaluation of chalcone oxime derivatives as potential immunosuppressive agents. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 22 (9), 2012, 3039-3043.

MAIA, P. I. S.; GRAMINHA, A.; PAVAN, F. R.; LEITE, C. Q. F.; BATISTA, A. A.; BACK, D. F.; LANG, E. S.; ELLENA, J.; LEMOS, S. S.; SALISTRE-DE-ARAÚJO, H. S.; DEFLON, V. M. Palladium(II) complexes with thiosemicarbazones. Synthesis, characterization and cytotoxicity against breast cancer cells and anti-*Mycobacterium tuberculosis* activity. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 21 (7), 2010, 1177-1186.

MARTINS, C. A. B. Soldagem dissimilar entre os aços SAE 1020 e USI-SAC 350 pelos processos eletrodo revestido e MIG / aspectos econômicos / microestrutura e microdureza. Monografia, UFSC (2006).

MOURA, E. C. M. Avaliação do potencial anticorrosivo de tiossemicarbazonas solubilizadas em sistemas microemulsionados. Dissertação de Mestrado, UFRN (2009).

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 tiossemicarbazonas solubilizadas em microemulsão. *Química Nova*, 36 (1), 2013, 59-62.

NARSINGHANI, T.; SHARMA, M. C.; BHARGAV, S. Synthesis, docking studies and antioxidant activity of some chalcone and aurone derivatives. *Medicinal Chemistry Research*, 22, 2013, 4059-4068.

OLIVEIRA, R. B.; SOUZA-FAGUNDES, E. M. ; SOARES, R. P. P.; ANDRADE, A. A.; KRETTLI, A. U.; ZANI, C. L. Synthesis and antimalarial activity of semicarbazone and thiosemicarbazone derivatives. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 43, 2008, 1983-1988.

OSÓRIO, T. M.; MONACHE, F. D.; CHIARADIA, L. D.; MASCARELLO, A.; STUMPF, T. R.; ZANETTI, C. R.; SILVEIRA, D. B.; BARARDI, C. R. M.; SMÂNIA, E. F. A.; VIANCELLI, A.; GARCIA, L. A. T.; YUNES, R. A.; NUNES, R. J.; SMÂNIA, A. Antibacterial activity of chalcones, hydrazones and oxadiazoles against methicillin-resistant *Staphylococcus aureus*. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 22, 2012, 225–230.

OZKIR, D.; KAYAKIRILMAZ, K.; BAYOL, E.; GURTEN, A.A.; KANDEMIRLI, F. The inhibition effect of Azure A on mild steel in 1M HCl. A complete study: Adsorption, temperature, duration and quantum chemical aspects. *Corrosion Science*, 56, 2012, 143-152.

PADARATZ, P. Síntese e avaliação do potencial biológico de chalconas e substâncias relacionadas. Dissertação de Mestrado, UNIVALI (2009).

PALASKA, E.; AYDIN, F.; UÇAR, G.; EROL, D. Synthesis and Monoamine oxidase inhibitory activities of 1-thiocarbamoyl-3,5-diphenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazole derivatives. *Archiv der Pharmazie*, 341, 2008, 209-215.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. *Introdução à Espectroscopia*; 4ª Edição, Cengage Learning: São Paulo, 2013.

PERJESSY, A.; AL-AMOOD, H. K.; FADHIL, G. F.; PRONAYOVA, N. Substituent effect investigation of 3-(2, 4-dichlorophenyl)-1-(4'-X-phenyl)-2-propen-1-one. Part 1. Correlation analysis of ¹³C NMR chemical shifts. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 24(2), 2011, 140-146.

PIZZUTI, L.; PIOVESAN, L. A.; FLORES, A. F. C.; QUINA, F. H.; PEREIRA, C. M. P. Environmentally friendly sonocatalysis promoted preparation of 1-thiocarbamoyl-3,5-diaryl-4,5-dihydro-1H-pyrazoles. *Ultrasonics Sonochemistry*, 16, 2009, 728-731.

POORNIMA, T.; NAYAK, J.; SHETTY, A. N. Effect of 4-(*N,N*-diethylamino) benzaldehyde thiosemicarbazone on the corrosion of aged 18 Ni 250 grade maraging steel in phosphoric acid solution. *Corrosion Science*, 53, 2011, 3688-3696.

PRABHU, R. N.; RAMESH, R. Synthesis and structural characterization of palladium(II) thiosemicarbazone complex: application to the Buchwald-Hartwig amination reaction. *Tetrahedron Letters*, 54, 2013, 1120-1124.

RAMANATHAN, L. V. *Corrosão e Seu Controle*; Hemus: São Paulo, 2004, 344p.

RATHINASAMY, S.; KARKI, S. S.; BHATTACHARYA, S.; MANIKANDAN, L.; PRABAKARAN, S. G.; GUPTA, M.; MAZUMDER, U. K. Synthesis and anticancer activity of certain mononuclear Ru (II) Complexes. *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, 21(5), 2006, 501-507.

REIS, C. M. Síntese, utilizando metodologias alternativas, e avaliação citotóxica de compostos mesoiônicos da classe 1,3,4-tiadiazólio-2-aminada. Dissertação de Mestrado, UFRRJ (2008).

REIS, C. M.; PEREIRA, D. S.; PAIVA, R. O.; KNEIPP, L. F.; ECHEVARRIA, A. Microwave-Assisted Synthesis of New *N*₁,*N*₄-Substituted Thiosemicarbazones. *Molecules*, 16, 2011, 10669-10684.

REIS, C. M. Síntese e Avaliação da Atividade Biológica de Tiossemicarbazidas, Tiossemicarbazonas e Cloridratos Mesoiônicos da Classe 1,3,4-tiadiazólio-2-aminadas. Tese de Doutorado, UFRRJ (2012).

ŞAFAK, S.; DURAN, B.; YURT, A.; TURKOĞLU, G. Schiff bases as corrosion inhibitor for aluminium in HCl solution. *Corrosion Science*, 54, 2012, 251-259.

SANTOS, L. Síntese, caracterização e avaliação do potencial biológico de derivados obtidos a partir de chalconas. Tese de Doutorado, UFSC (2008).

SOLMAZ, R. Investigation of corrosion inhibition mechanism and stability of Vitamin B1 on mild steel in 0,5 M HCl solution. *Corrosion Science*, 81, 2014, 75-84.

SOUSA-PEREIRA, D.; GOULART, C. M.; dos REIS, C. M.; ECHEVARRIA, A. Síntese e Avaliação da Atividade Anticorrosiva de Tiossemicarbazida e Tiossemicarbazona 4-*N*-(*p*-metóxi-fenil) Substituídas. *Revista Virtual de Química*, 5, 2013, 770-785.

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

STROBA, A.; SCHAEFFER, F.; HINDIE, V.; LOPEZ-GARCIA, L.; ADRIAN, I.; FRÖHNER, W.; HARTMANN, R. W.; BIONDI, R. M.; ENGEL, M. 3,5-Diphenylpent-2-enoic Acids as Allosteric Activators of the Protein Kinase PDK1: Structure-Activity Relationships and Thermodynamic Characterization of Binding as Paradigms for PIF-Binding Pocket-Targeting Compounds. *Journal of Medicinal Chemistry*, 52, 2009, 4683-4693.

TANG, Y.; YANG, X.; YANG, W.; CHEN, Y.; WAN, R. Experimental and molecular dynamics studies on corrosion inhibition of mild steel by 2-amino-5-phenyl-1,3,4-thiadiazole, *Corrosion Science*, 52, 2010, 242-249.

TEBBJI, K.; FASKA, N.; TOUNSI, A.; OUDDA, H.; BENKADDOUR, M.; HAMMOUTI, B. The effect of some lactones as inhibitors for the corrosion of mild steel in 1 M hydrochloric acid. *Materials Chemistry and Physics*, 106, 2007, 260-267.

TENÓRIO, R. P.; GÓES, A. J. S.; LIMA, J. G.; FARIA, A. R.; ALVES, A. J.; AQUINO, T. M. Tiossemicarbazonas: métodos de obtenção, aplicações sintéticas e importância biológica. *Química Nova*, 28 (6), 2005, 1030-1037.

VOGEL, A. *Química Orgânica 2 – Análise Orgânica Qualitativa*; 3ª Edição, Ao Livro Técnico: Rio de Janeiro, 1971.

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

XIE, W.; XIE, S.; ZHOU, Y.; TANG, X.; LIU, J.; YANG, W.; QIU, M. Design and synthesis of novel 5,6-disubstituted pyridine-2,3-dione-3-thiosemicarbazone derivatives as potential anticancer agents. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 81, 2014, 22-27.

XU, B.; YANG, W.; LIU, Y.; YIN, X.; GONG, W.; CHEN, Y. Experimental and theoretical evaluation of two pyridinecarboxaldehyde thiosemicarbazone compounds as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solution. *Corrosion Science*, 78, 2014, 260-268.

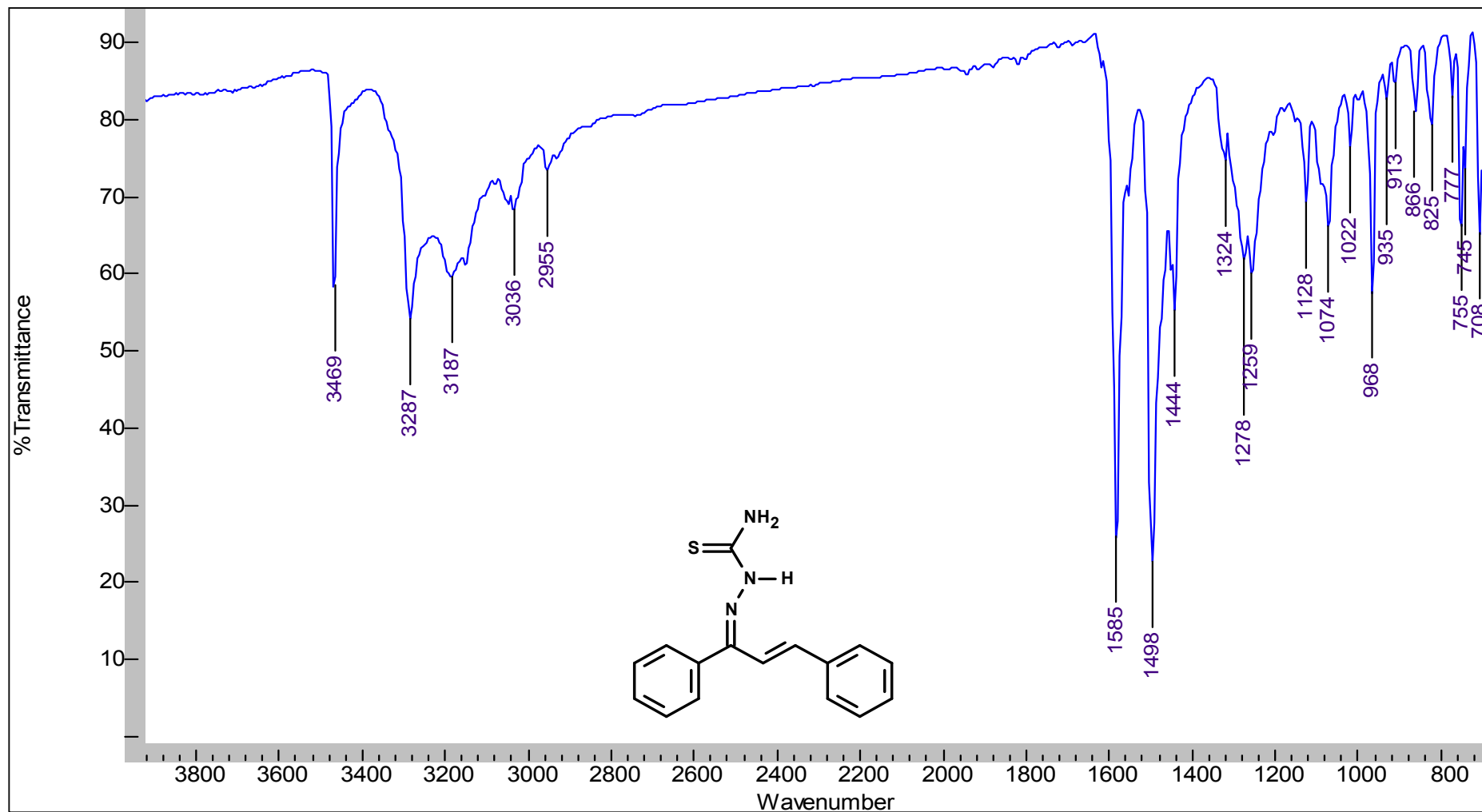
YADAV, M.; KUMAR, S.; SINHA, R. R.; BAHADUR, I.; EBENSO, E. E. New pyrimidine derivatives as efficient organic inhibitors on mild steel corrosion in acidic medium: Electrochemical, SEM, EDX, AFM and DFT studies. *Journal of Molecular Liquids*, 211, 2015, 135-145.

YAN, H.; CHELLAN, P.; LI, T.; MAO, J.; CHIBALE, K.; SMITH, G. S. Cyclometallated Pd(II) thiosemicarbazone complexes: new catalyst precursors for Suzuki-coupling reactions. *Tetrahedron Letters*, 54, 2013, 154-157.

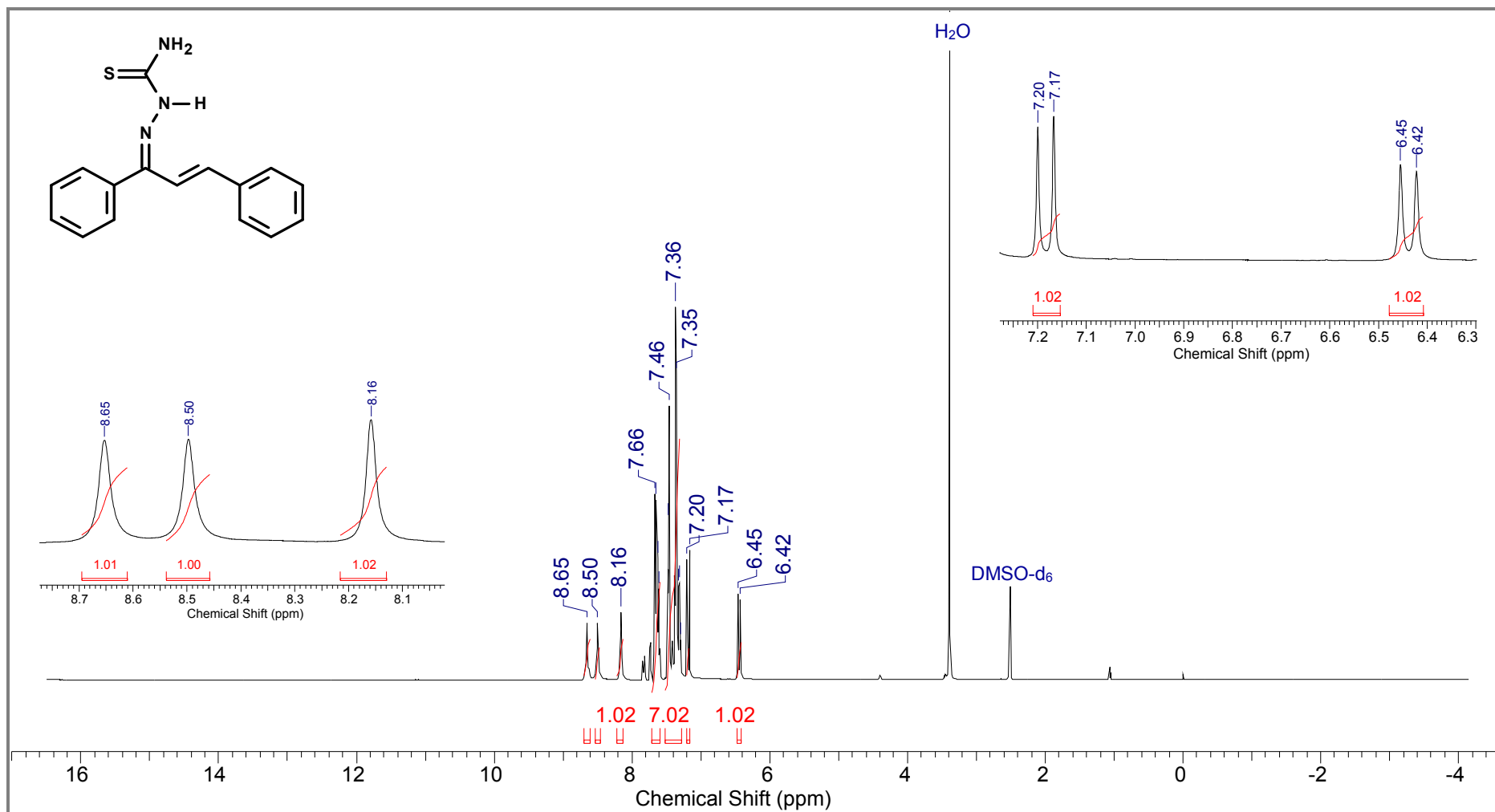
ZHANG, H.; QIAN, Y.; ZHU, D.; YANG, X.; ZHU, H. Synthesis, molecular modeling and biological evaluation of chalcona thiosemicarbazide derivatives as novel anticancer agents. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 46, 2011, 4702-4708.

8 ANEXOS

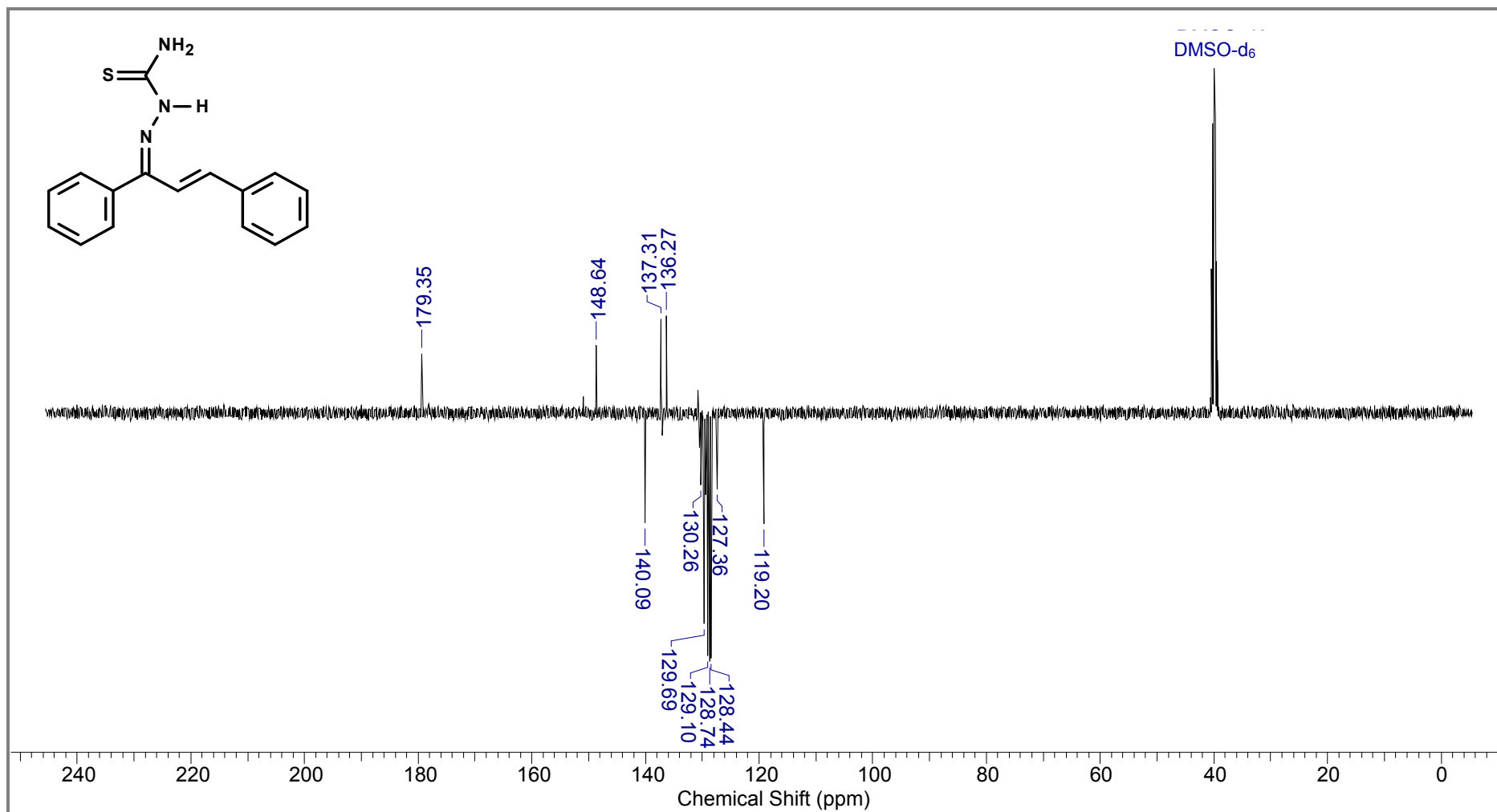
8.1 Espectro de IV da 1,3-difenilprop-2-en-1-ona tiossemicarbazona (54)



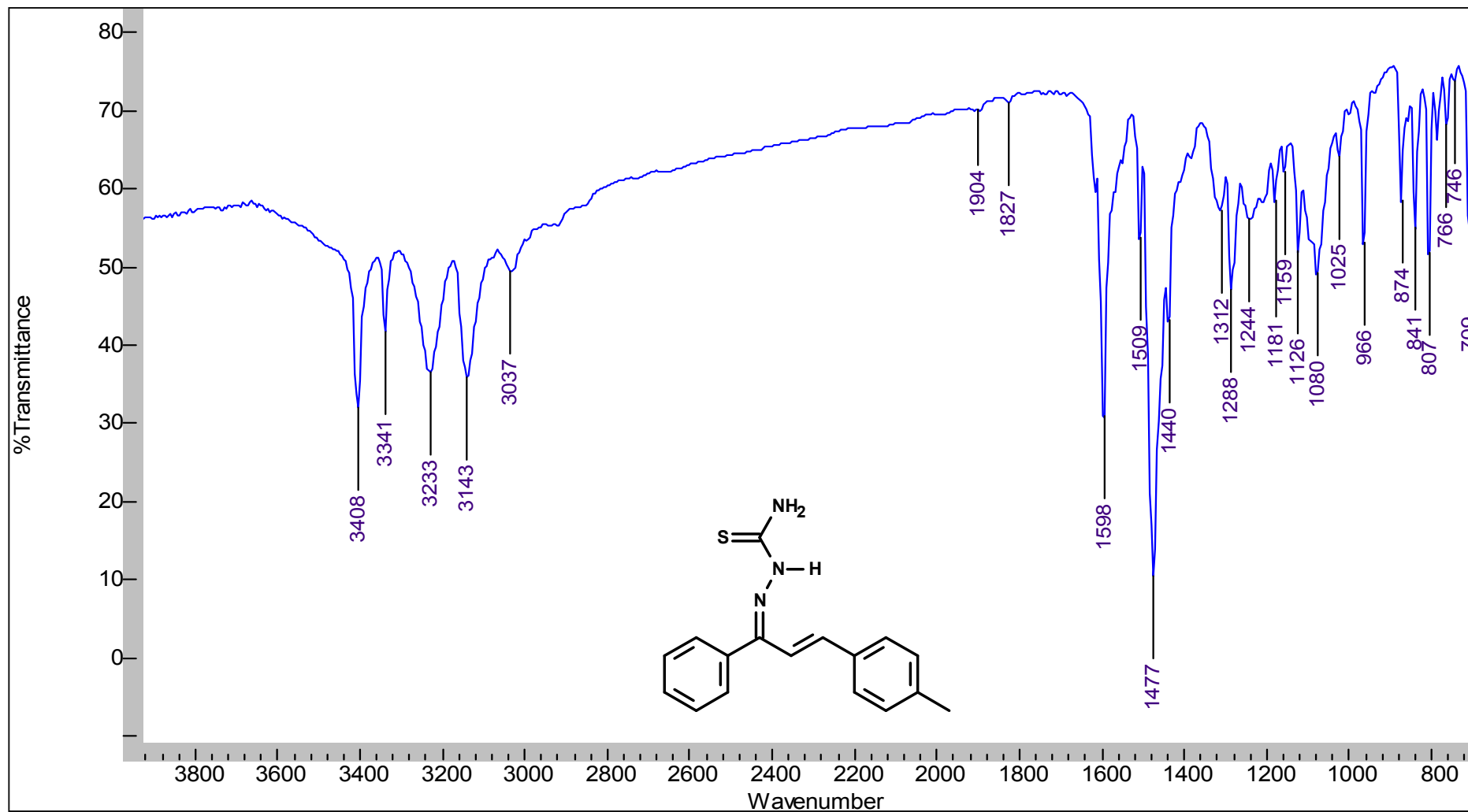
8.2 Espectro de RMN de ^1H da 1,3-difenilprop-2-en-1-ona tiossemicarbazona (54)



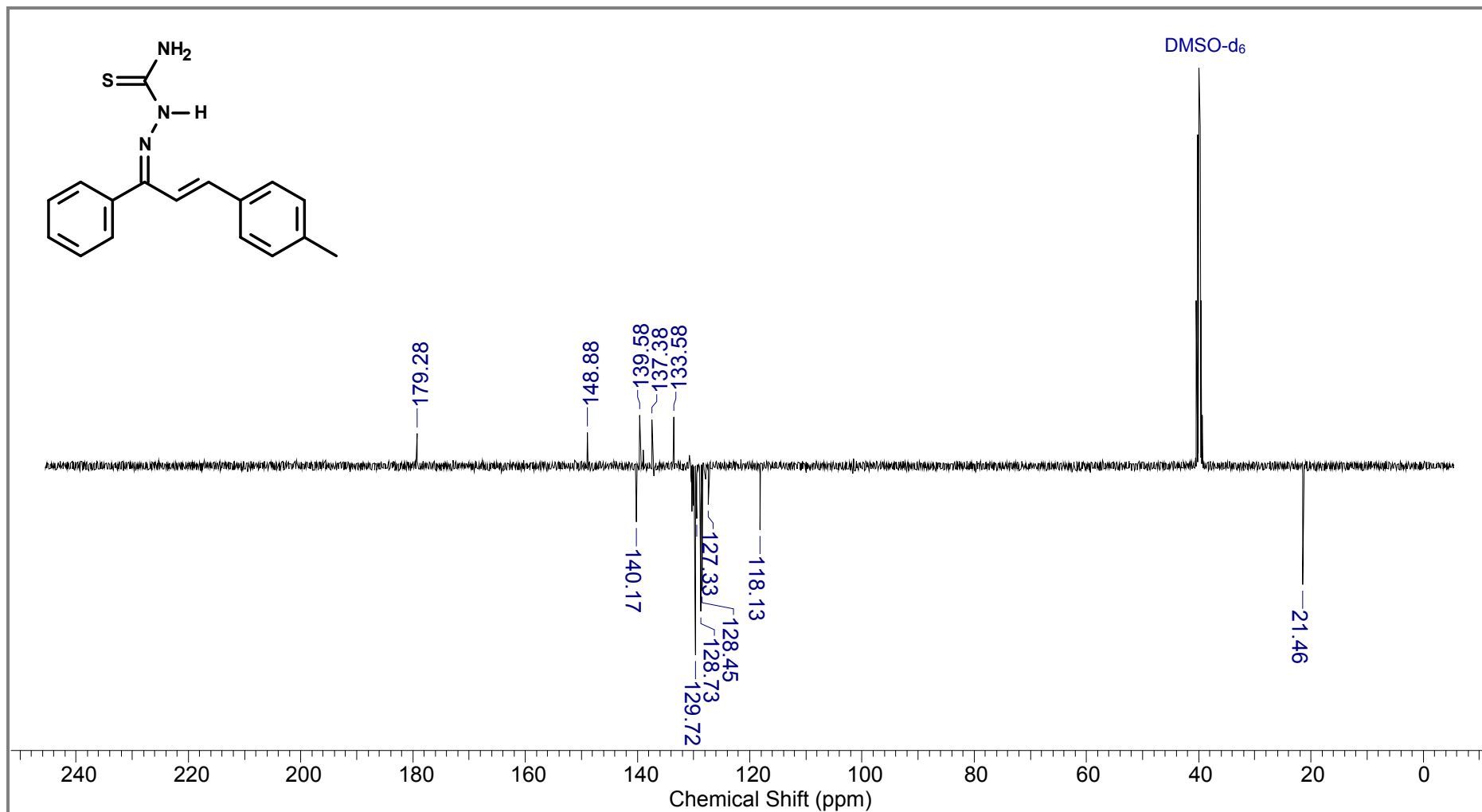
8.3 Espectro de DEPTQ da 1,3-difenilprop-2-en-1-ona tiossemicarbazona (54)



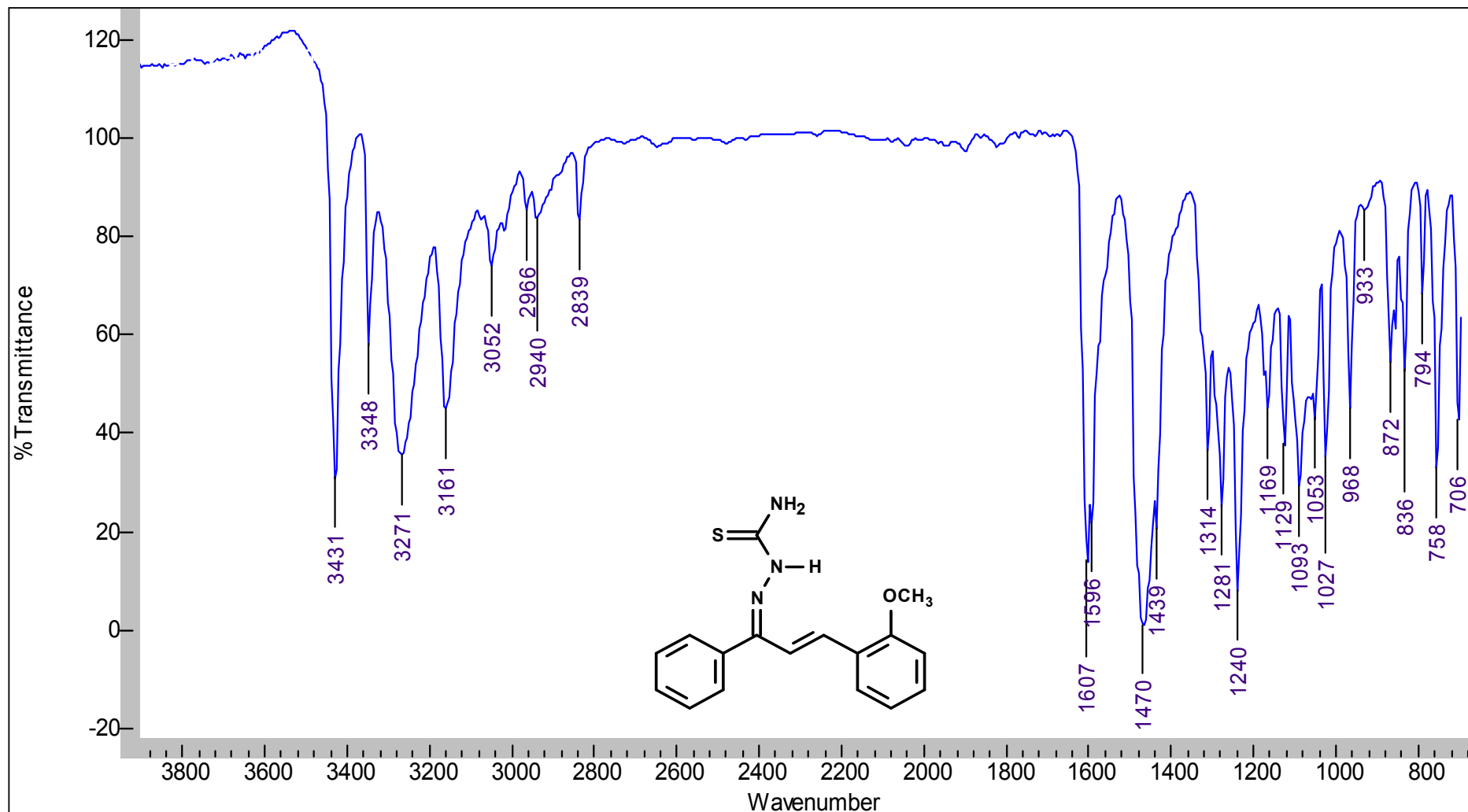
8.4 Espectro de IV da 3-(4'-metilfenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona tiossemicarbazona (55)



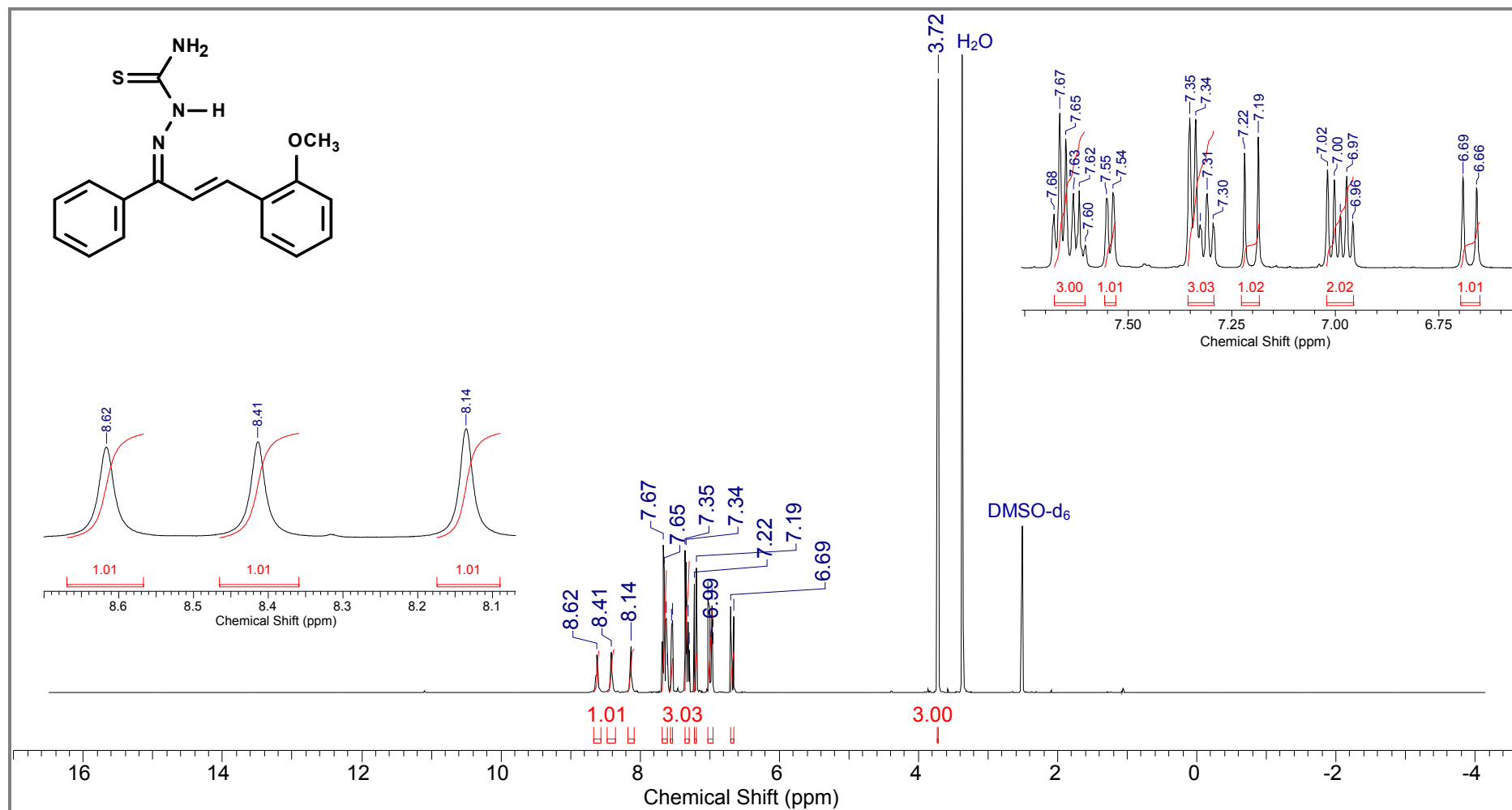
8.5 Espectro de DEPTQ da 3-(4'-metilfenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona tiossemicarbazona (**55**)



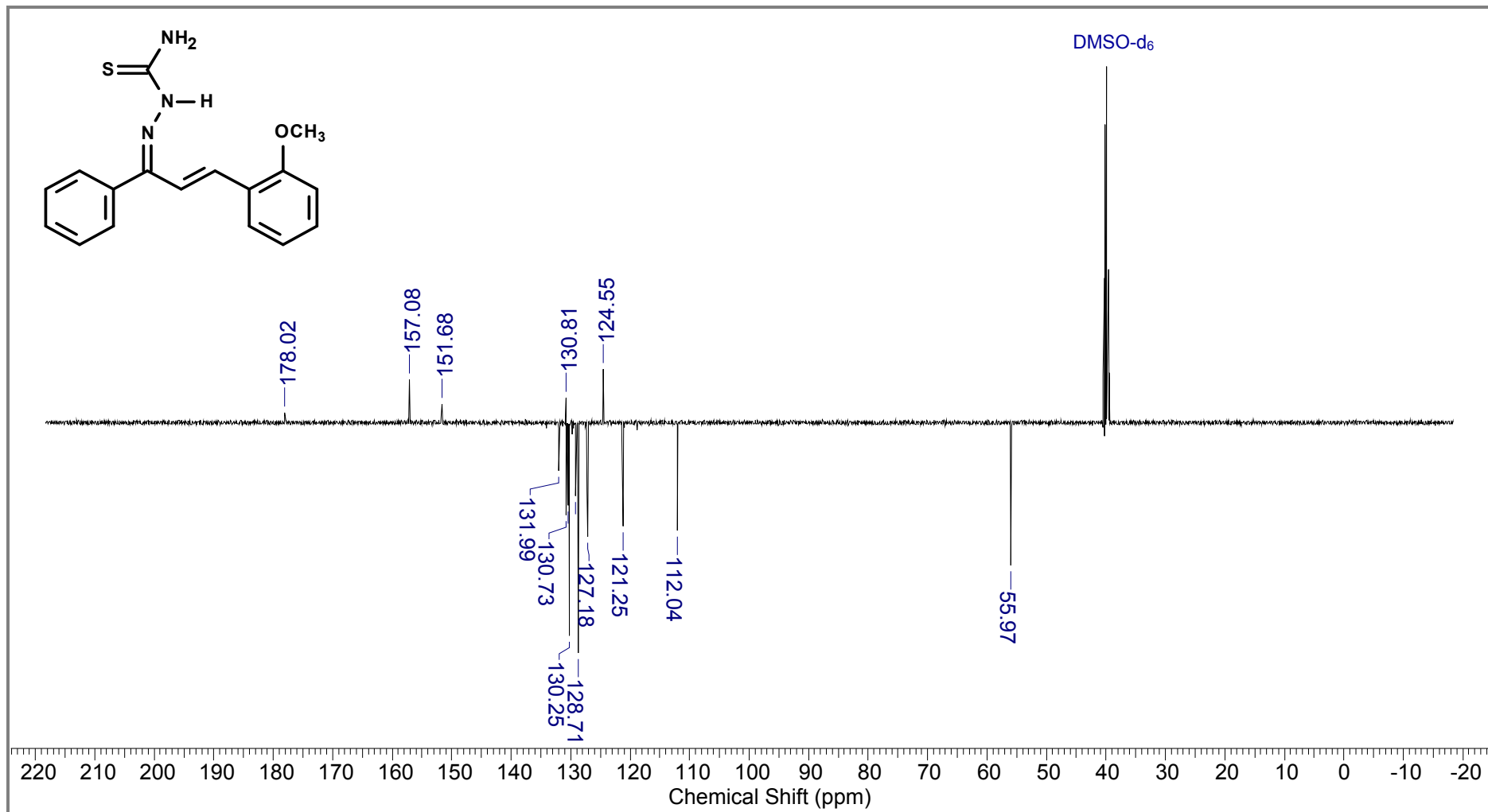
8.6 Espectro de IV da 3-(2'-metoxifenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona tiossemicarbazona (56)



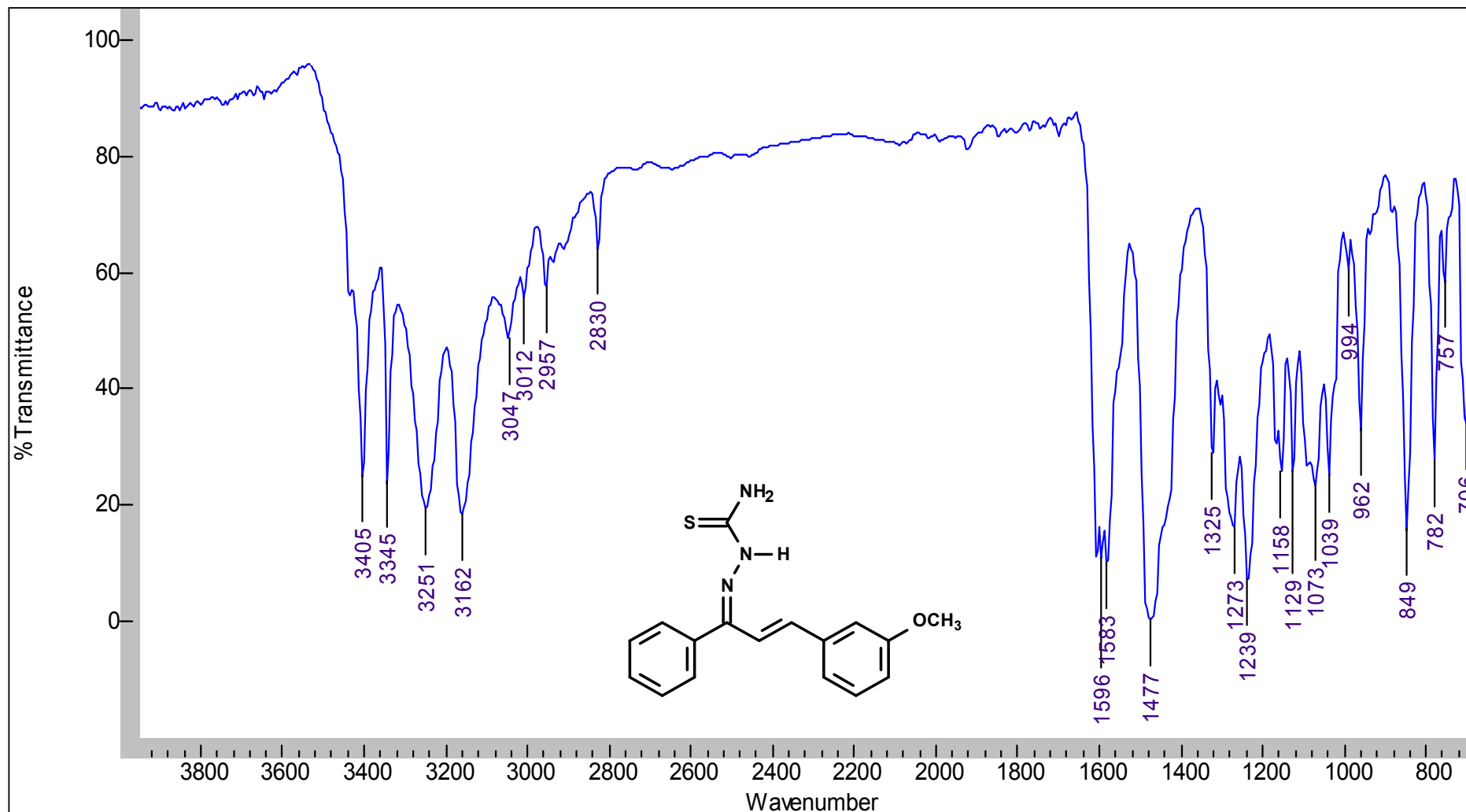
8.7 Espectro de RMN de ^1H da 3-(2'-metoxifenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona tiossemicarbazona (**56**)



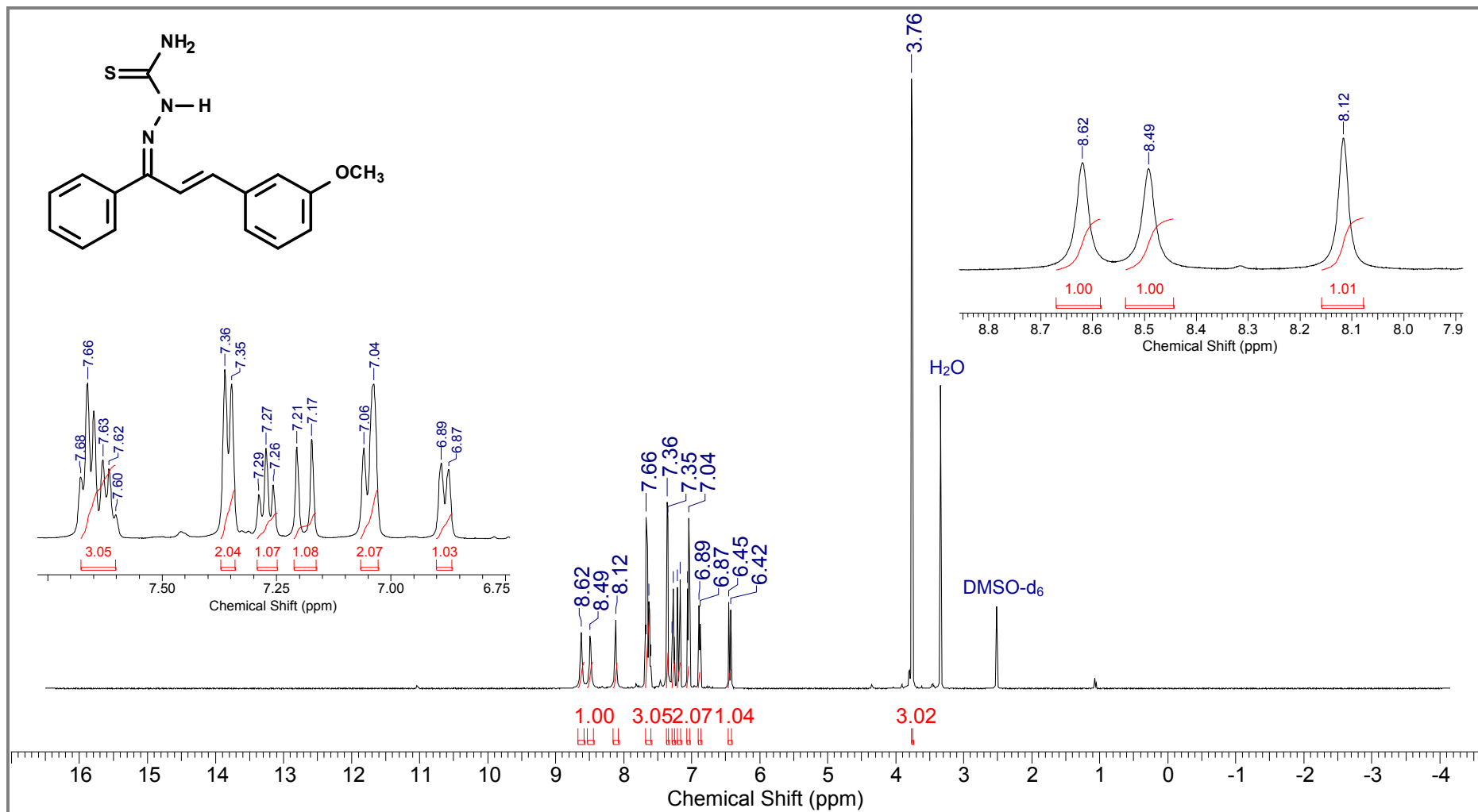
8.8 Espectro de DEPTQ da 3-(2'-metoxifenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona tiossemicarbazona (56)



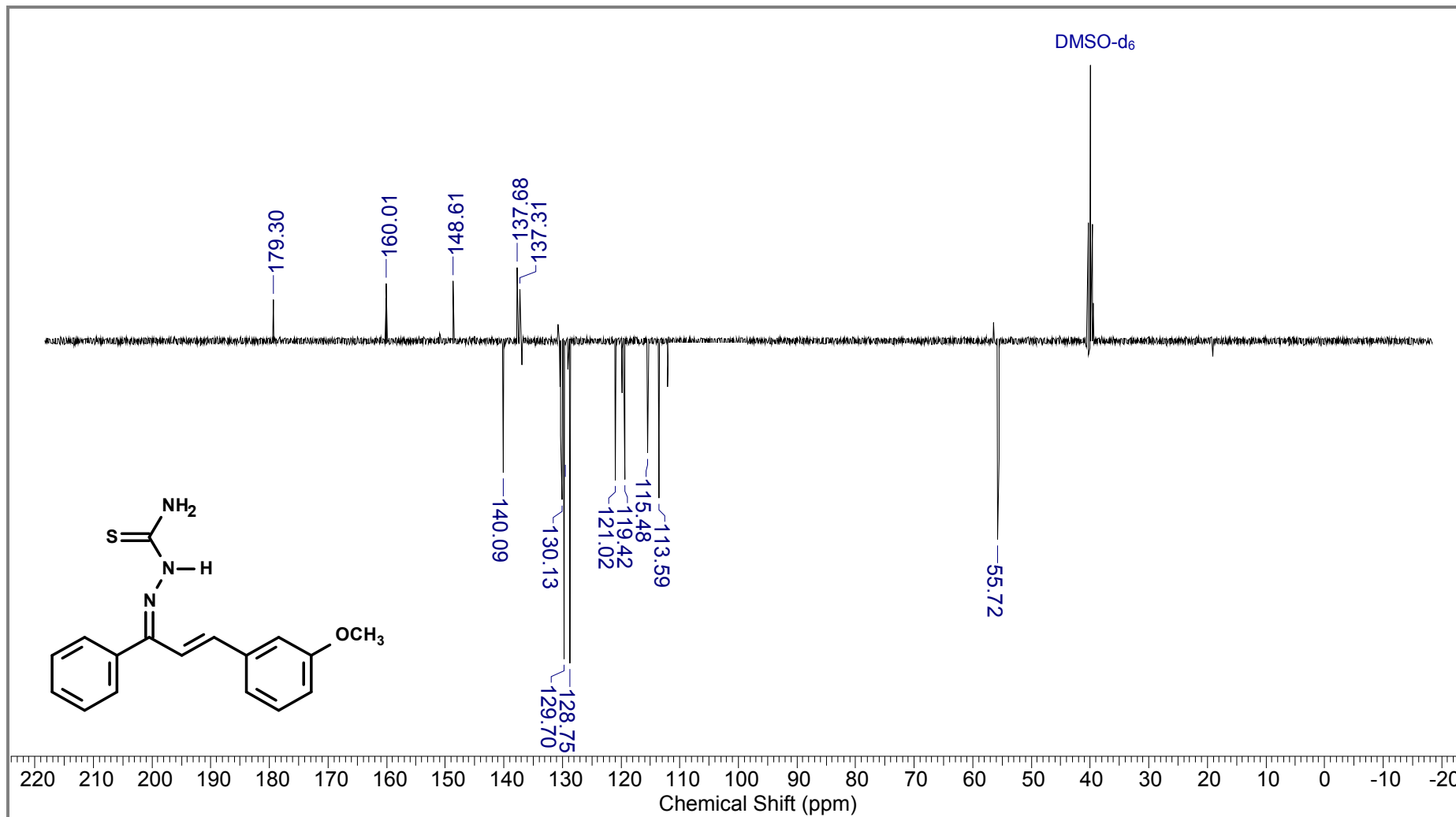
8.9 Espectro de IV da 3-(3'-metoxifenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona tiossemicarbazona (57)



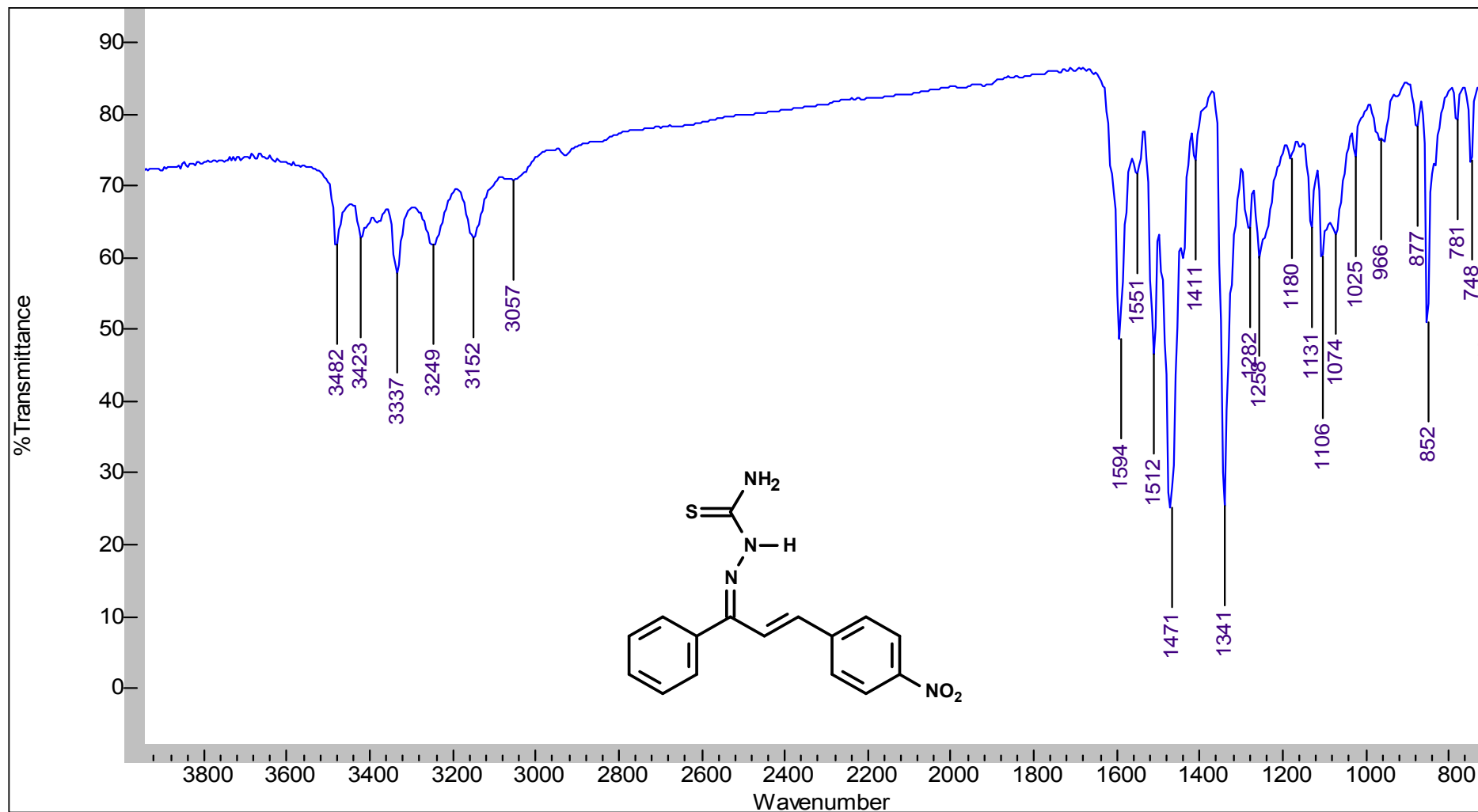
8.10 Espectro de RMN de ^1H da 3-(3'-metoxifenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona tiossemicarbazona (**57**)



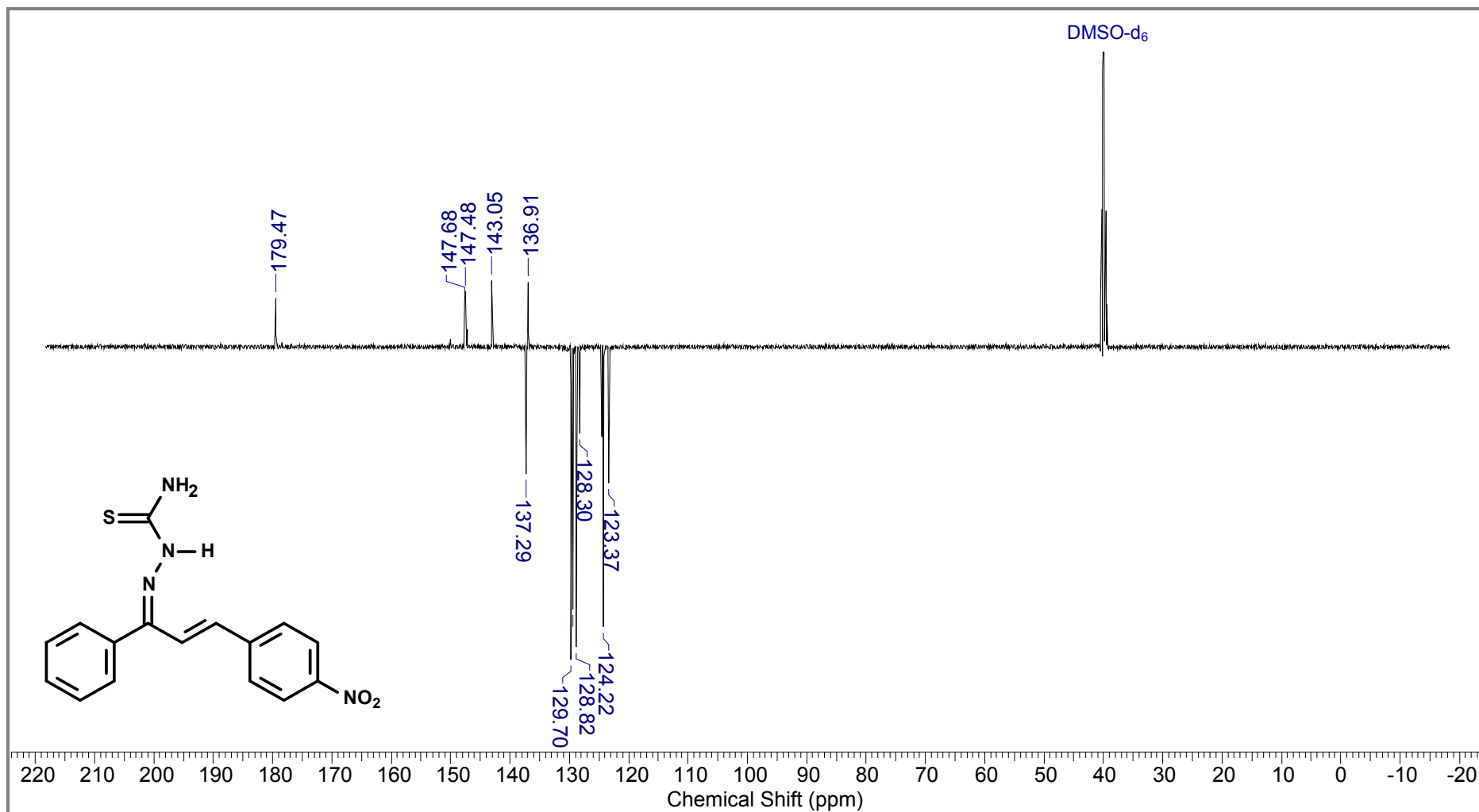
8.11 Espectro de DEPTQ da 3-(3'-metoxifenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona tiossemicarbazona (57)



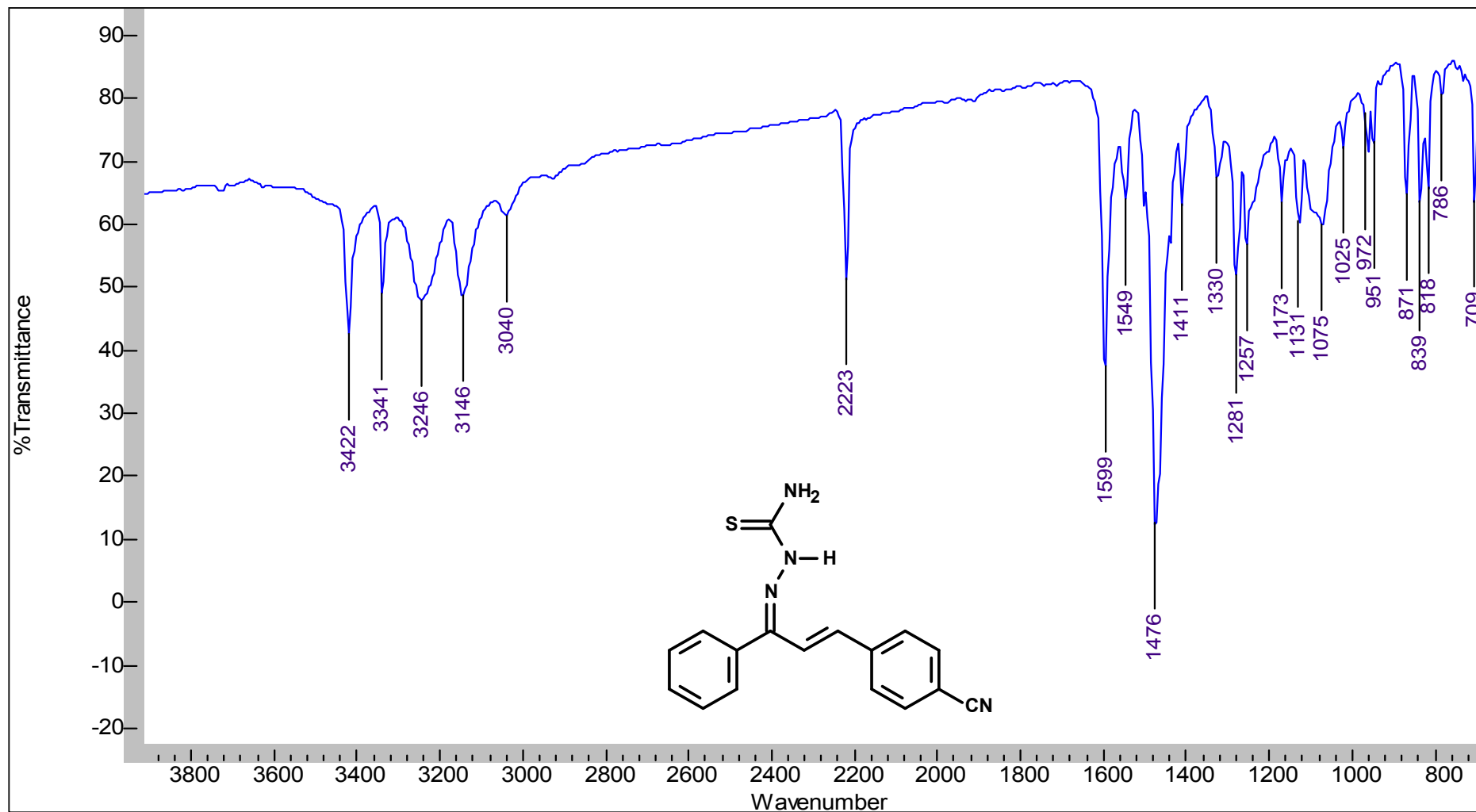
8.12 Espectro de IV da 3-(4'-nitrofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona tiossemicarbazona (58)



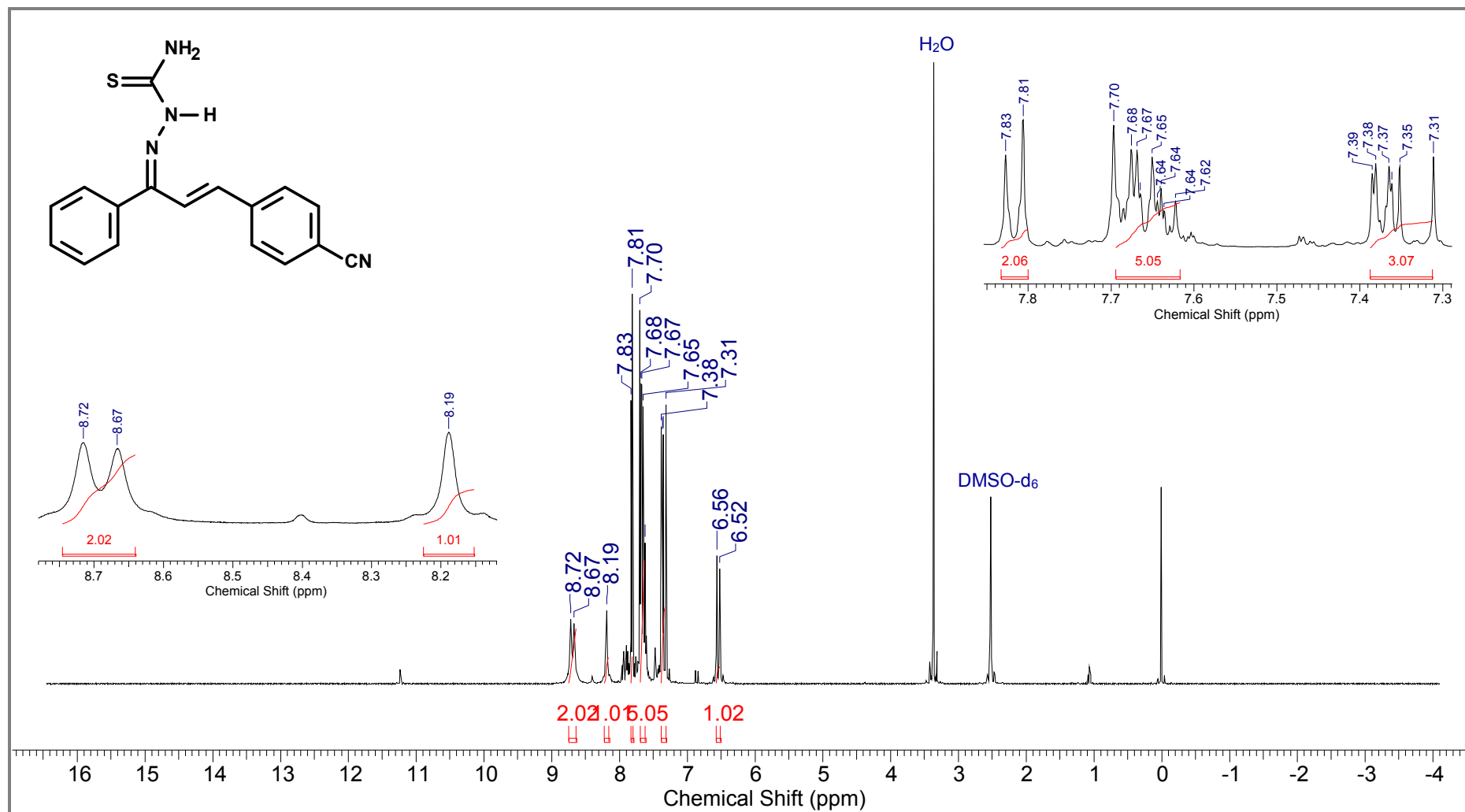
8.13 Espectro de RMN de ^{13}C da 3-(4'-nitrofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona tiossemicarbazona (**58**)



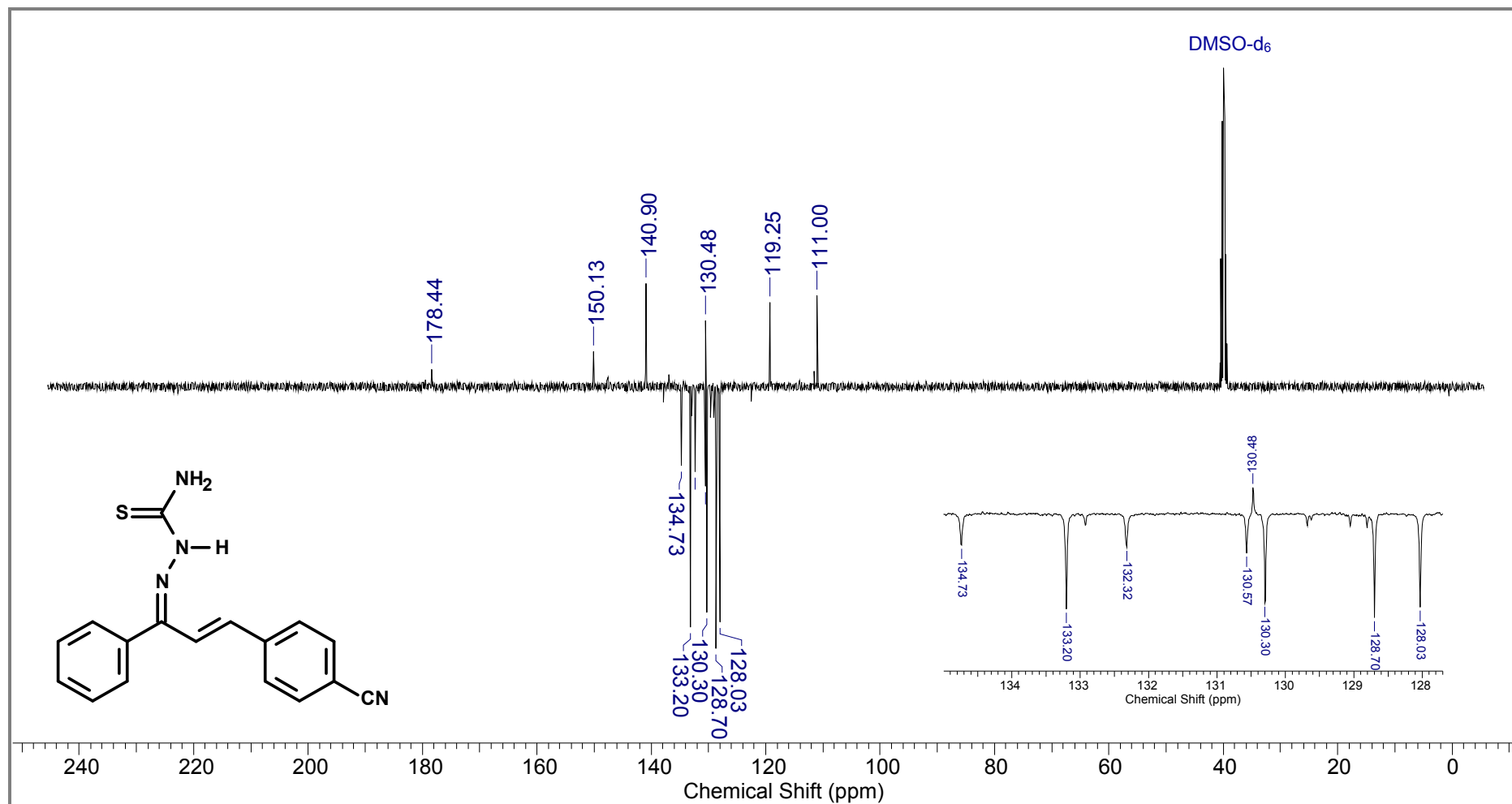
8.14 Espectro de IV da 3-(4'-cianofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona tiossemicarbazona (59)



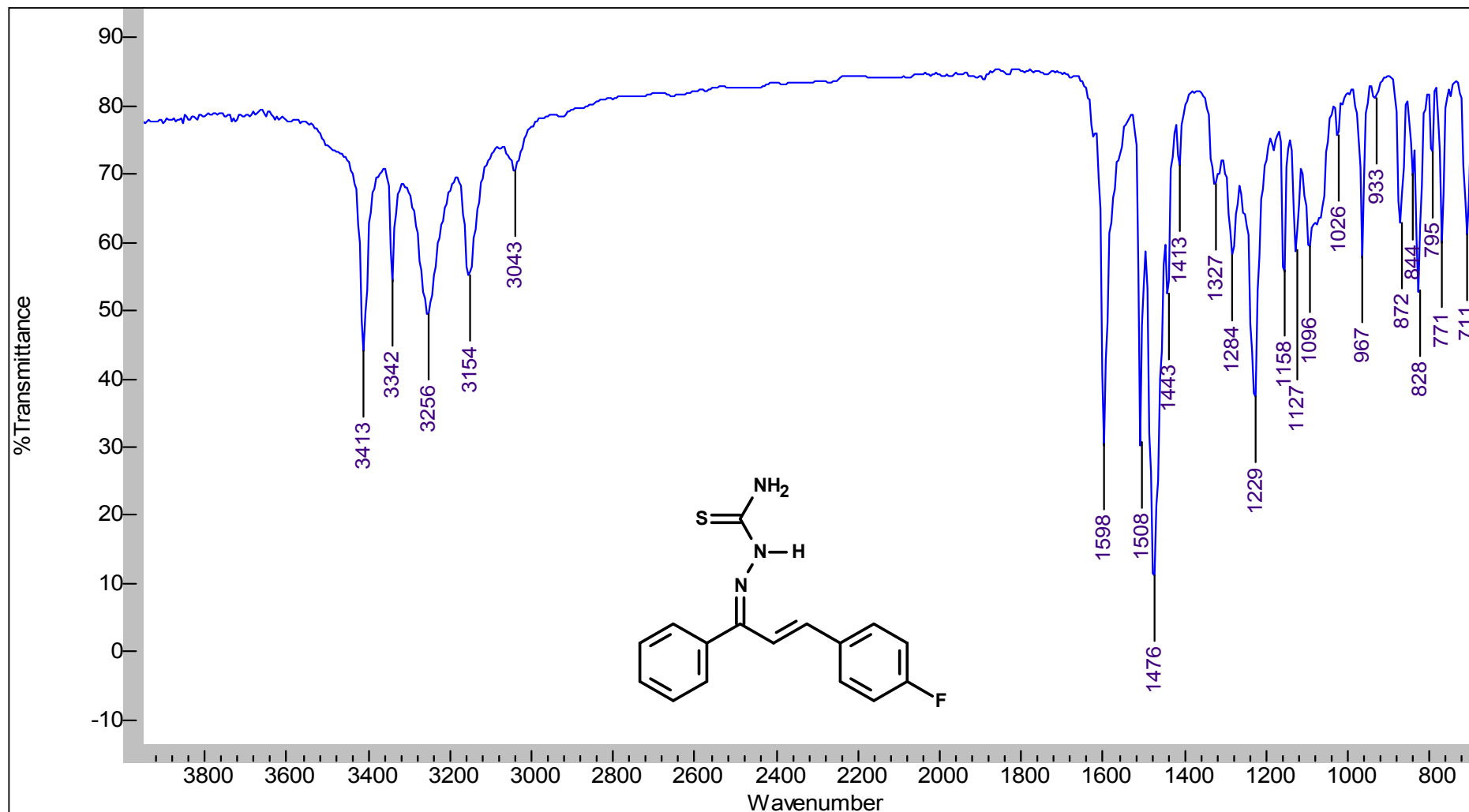
8.15 Espectro de RMN de ^1H da 3-(4'-cianofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona tiossemicarbazona (**59**)



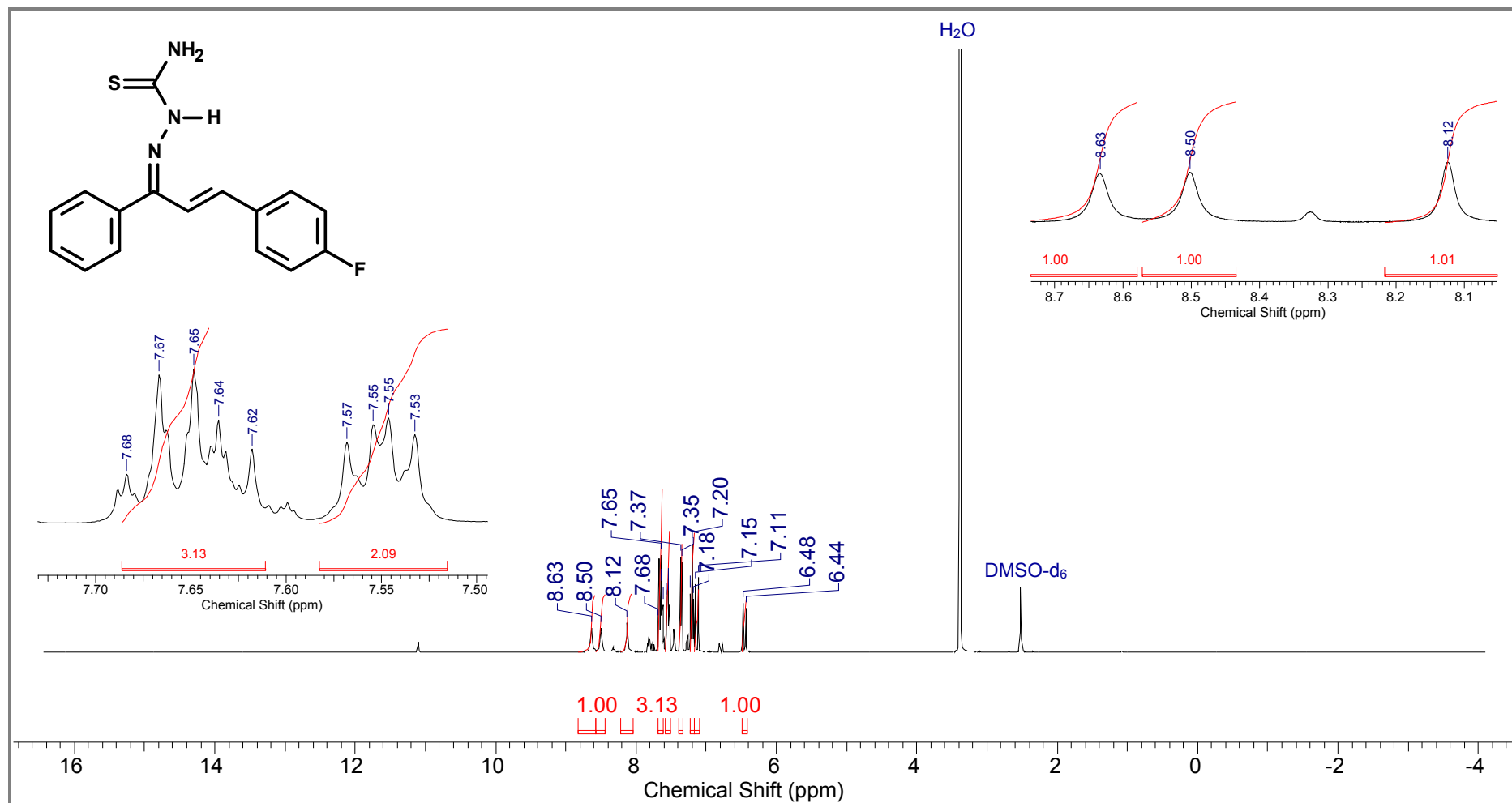
8.16 Espectro de DEPTQ da 3-(4'-cianofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona tiossemicarbazona (59)



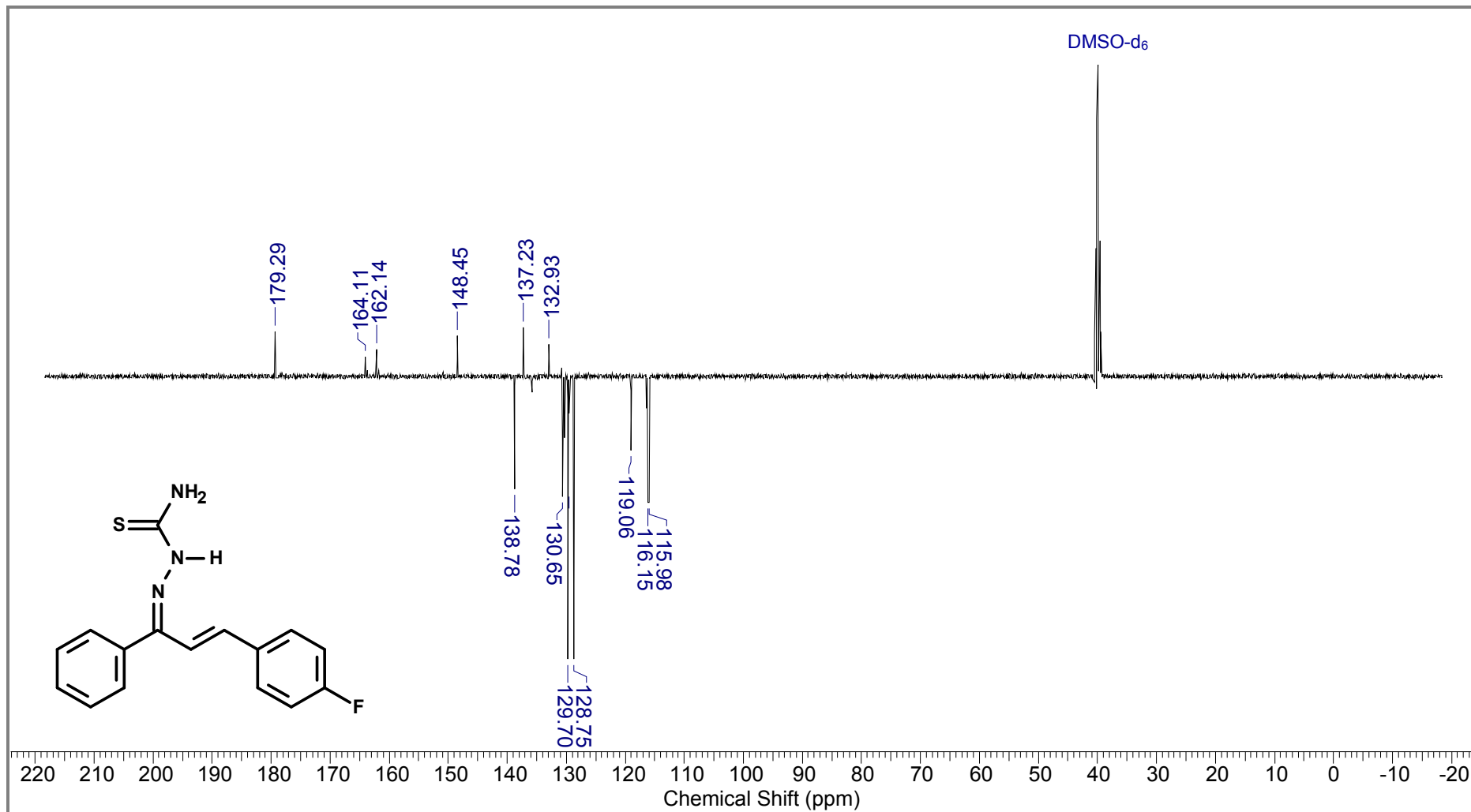
8.17 Espectro de IV da 3-(4'-fluorfenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona tiossemicarbazona (60)



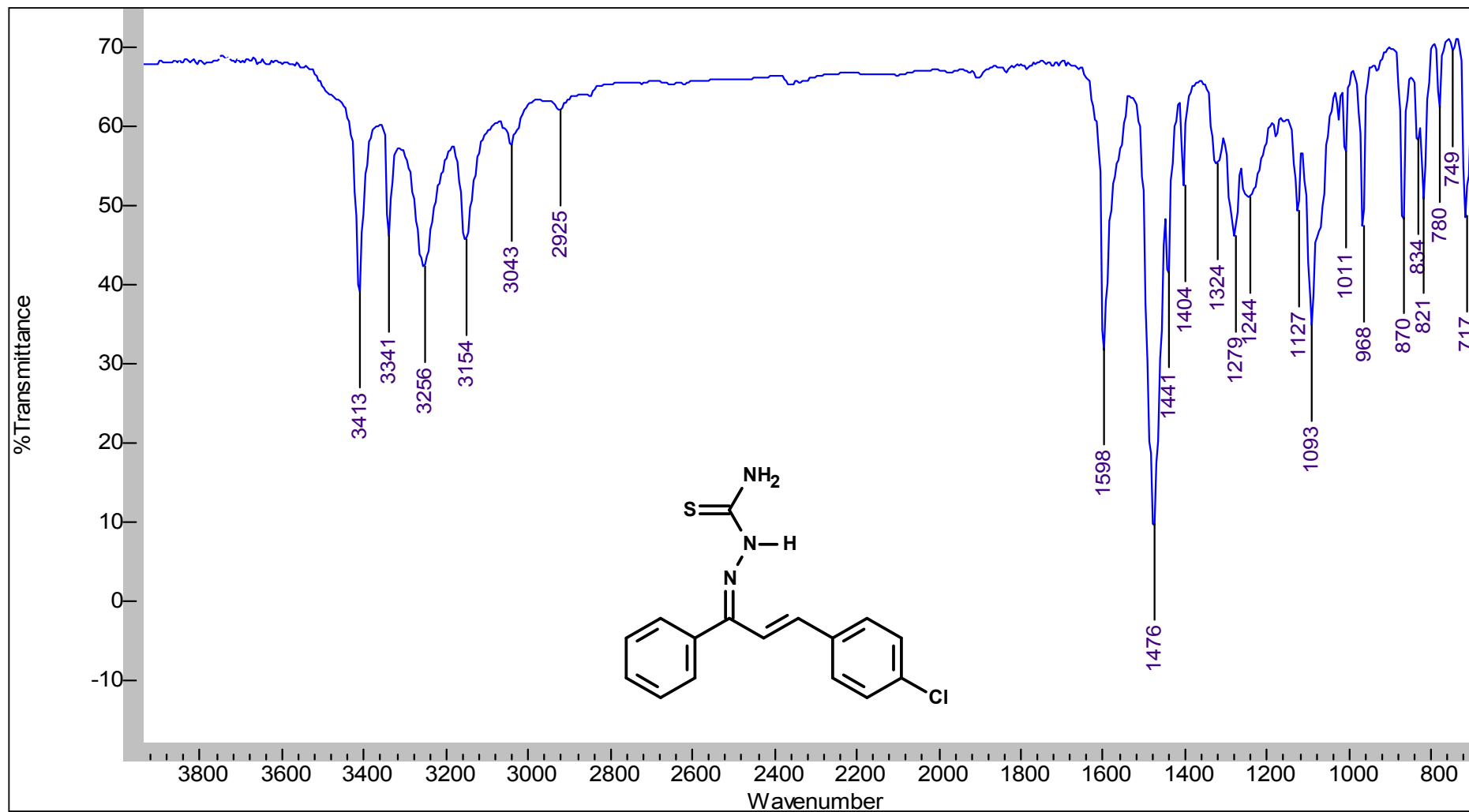
8.18 Espectro de RMN de ^1H da 3-(4'-fluorfenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona tiossemicarbazona (**60**)



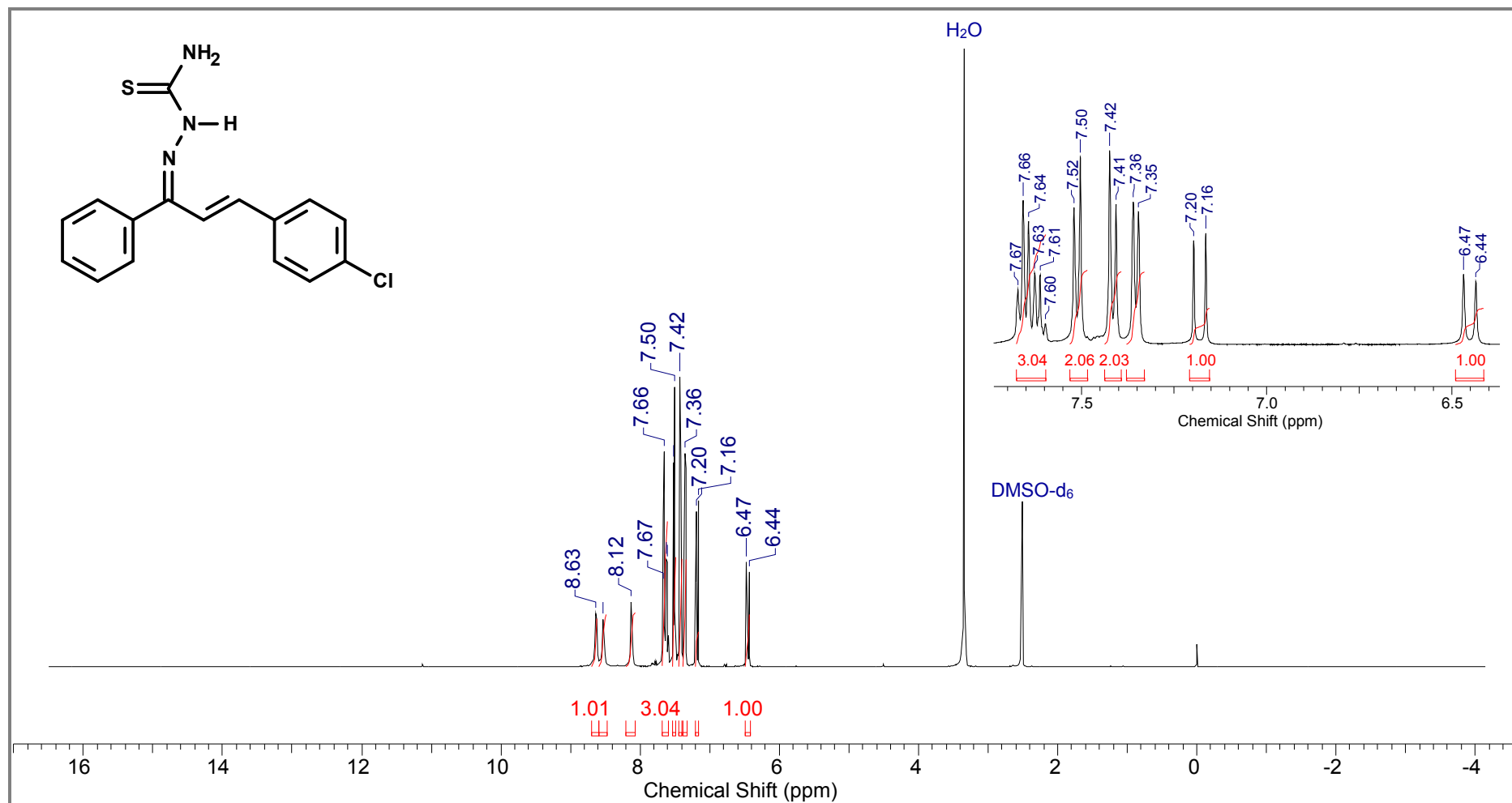
8.19 Espectro de DEPTQ da 3-(4'-fluorfenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona tiossemicarbazona (60)



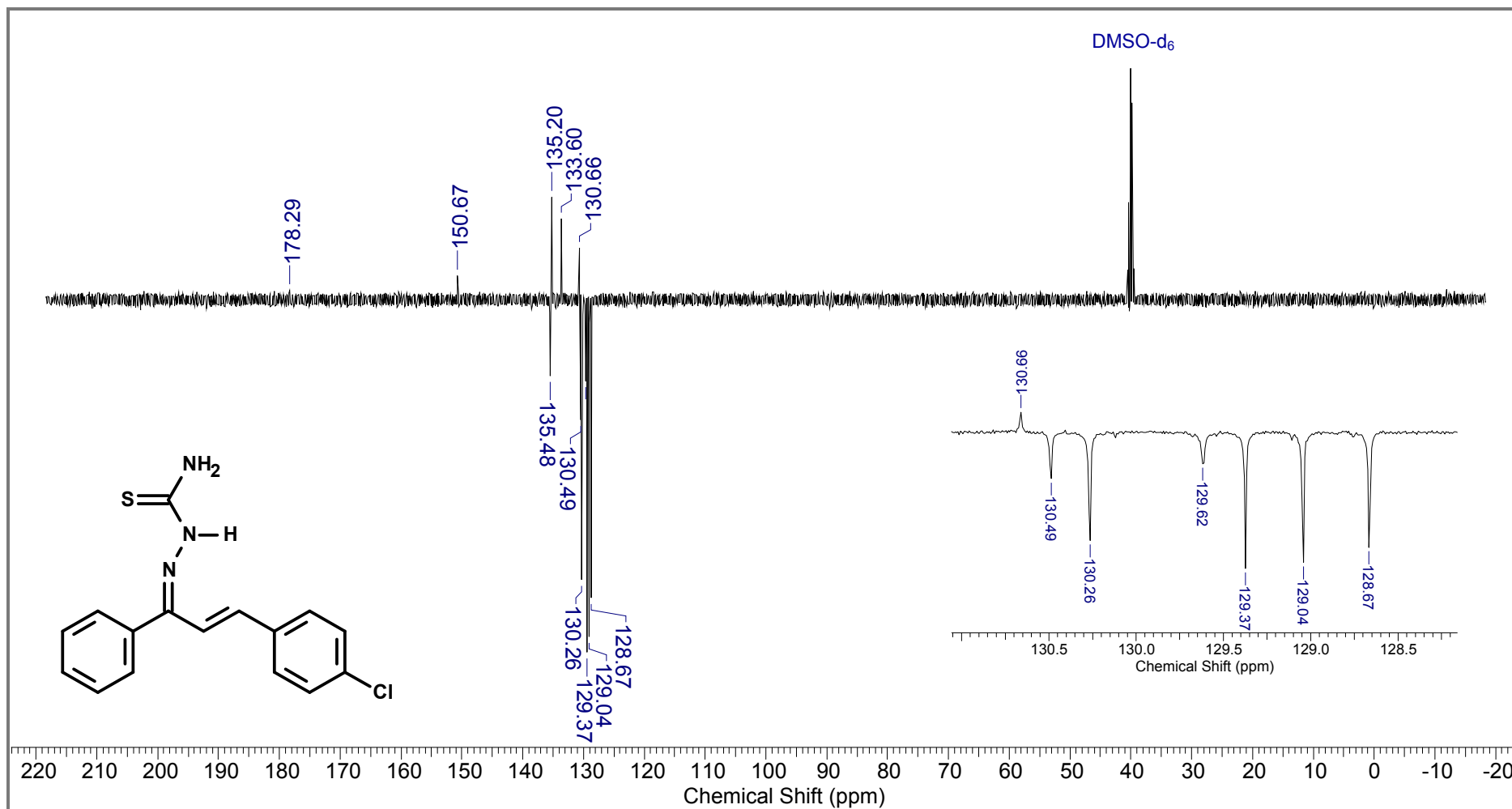
8.20 Espectro de IV da 3-(4'-clorofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona tiossemicarbazona (61)



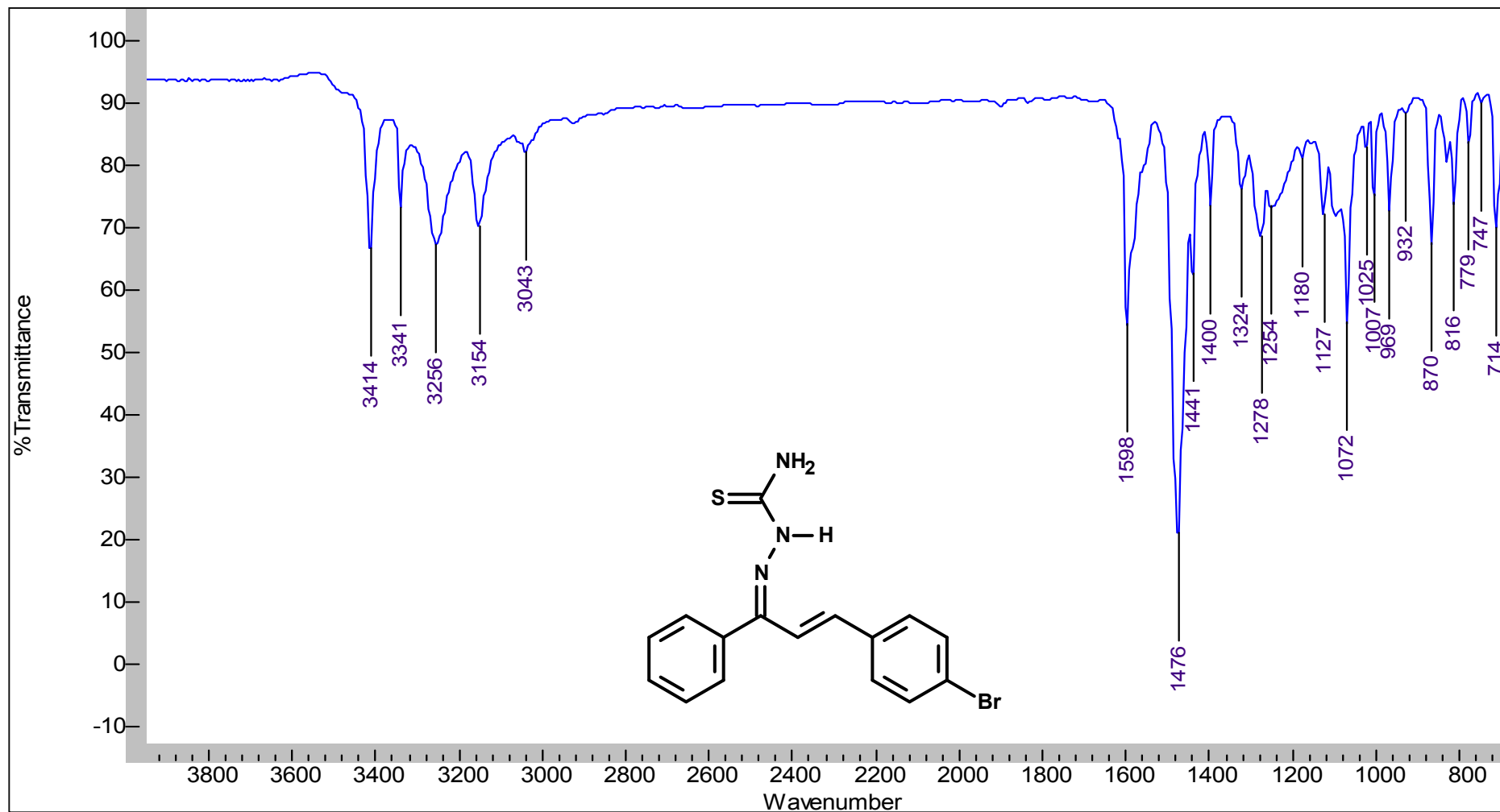
8.21 Espectro de RMN de ^1H da 3-(4'-clorofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona tiossemicarbazona (**61**)



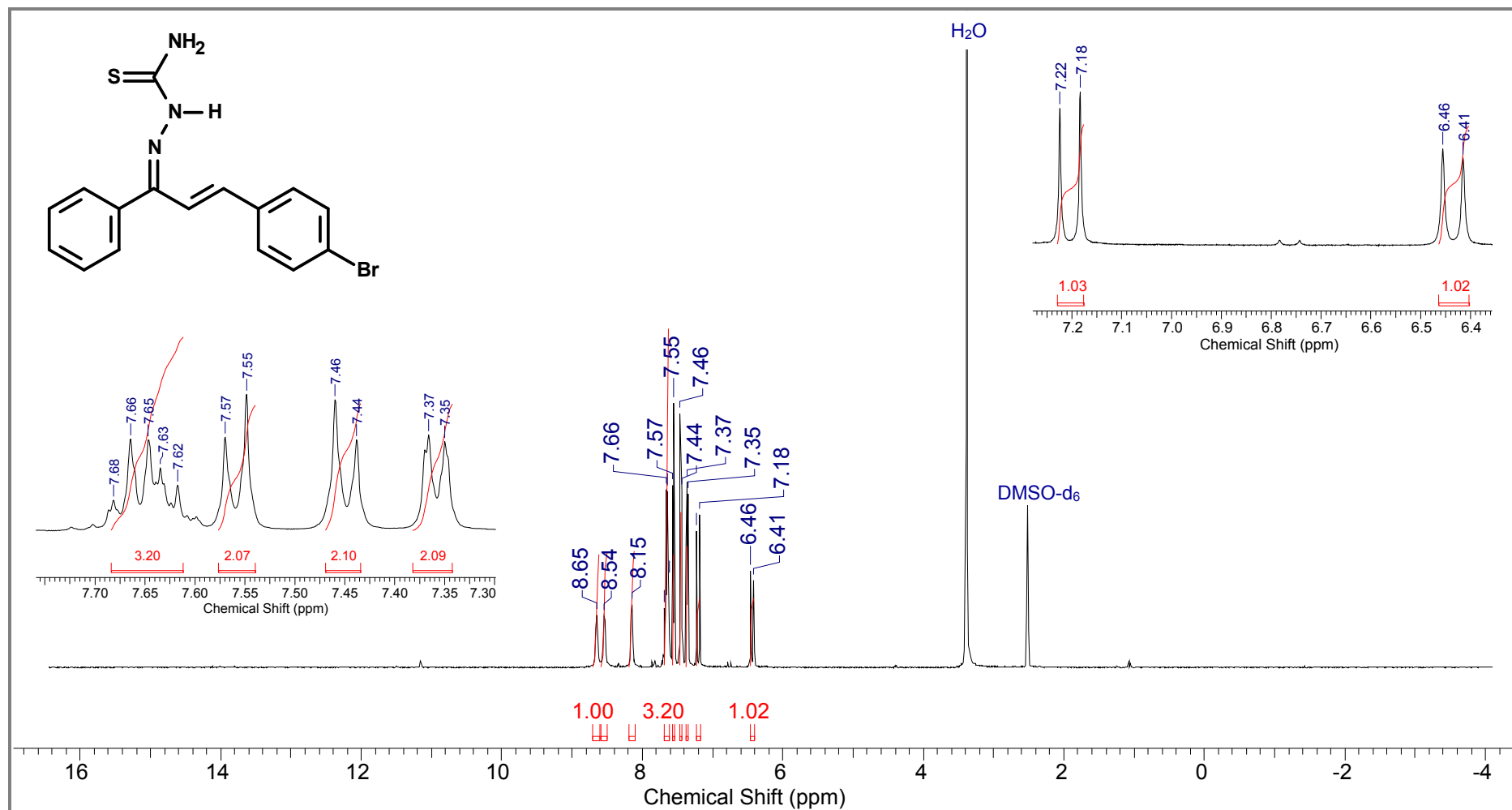
8.22 Espectro de DEPTQ da 3-(4'-clorofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona tiossemicarbazona (61)



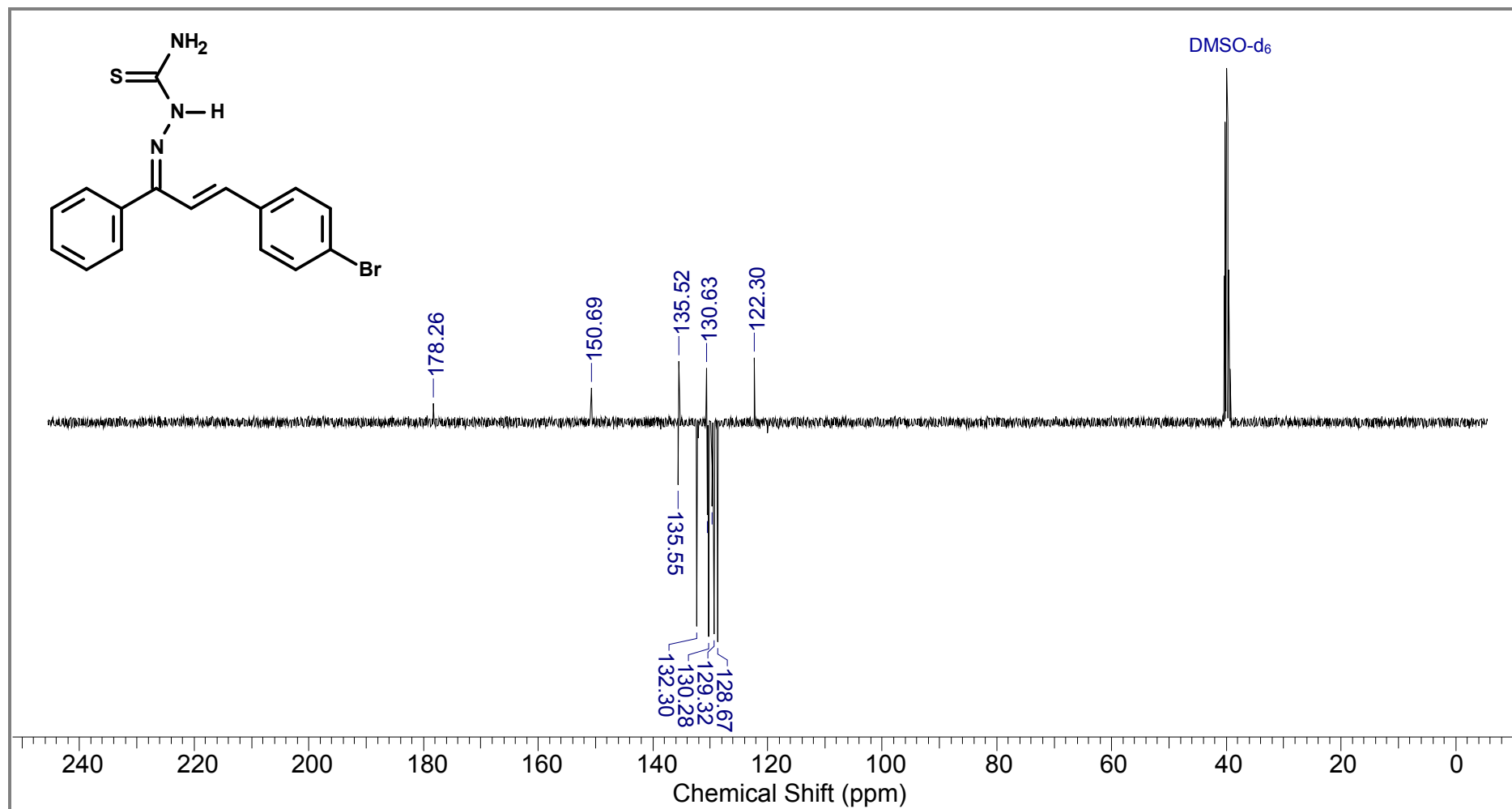
8.23 Espectro de IV da 3-(4'-bromofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona tiossemicarbazona (62)



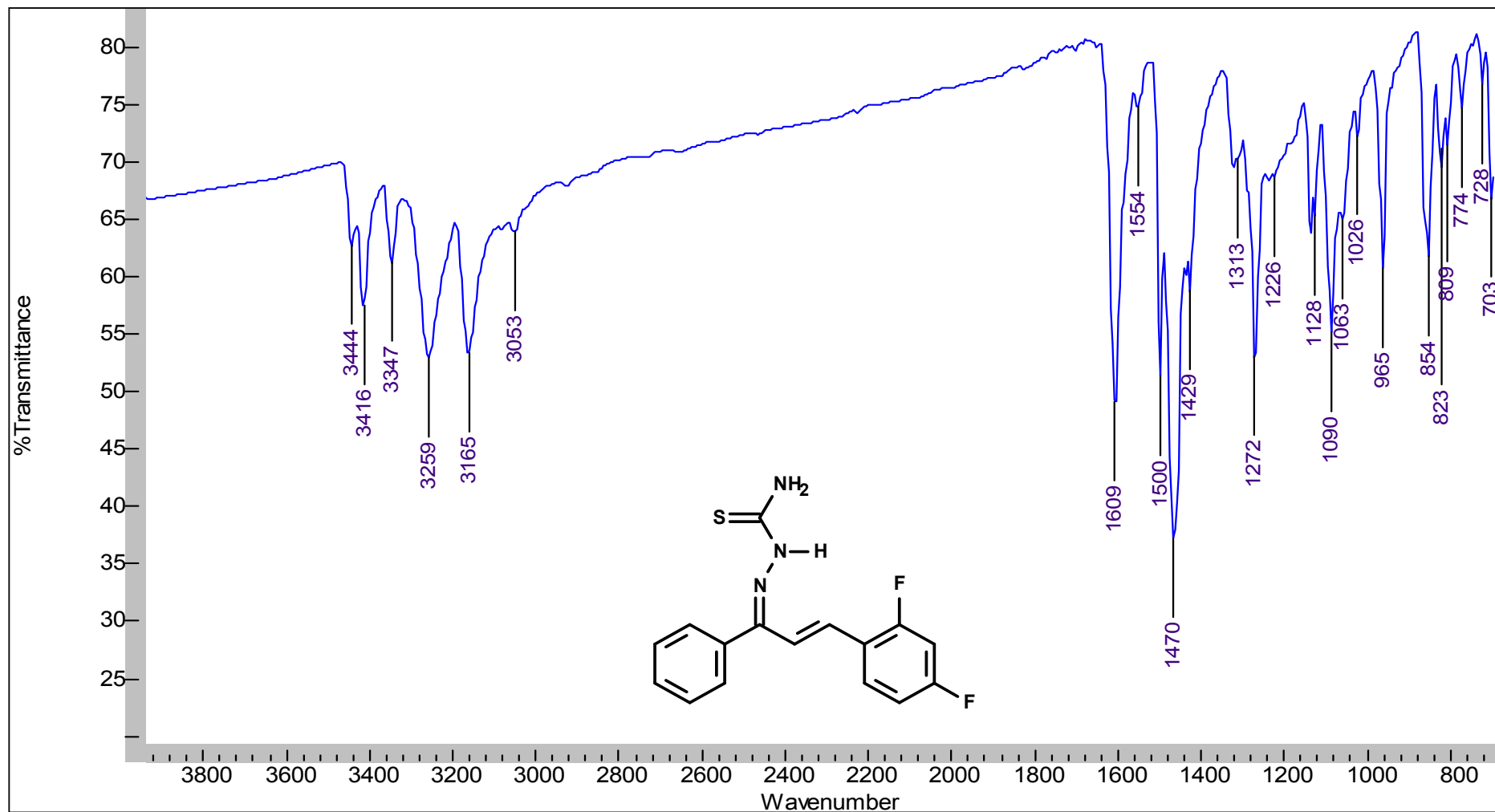
8.24 Espectro de RMN de ^1H da 3-(4'-bromofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona tiossemicarbazona (**62**)



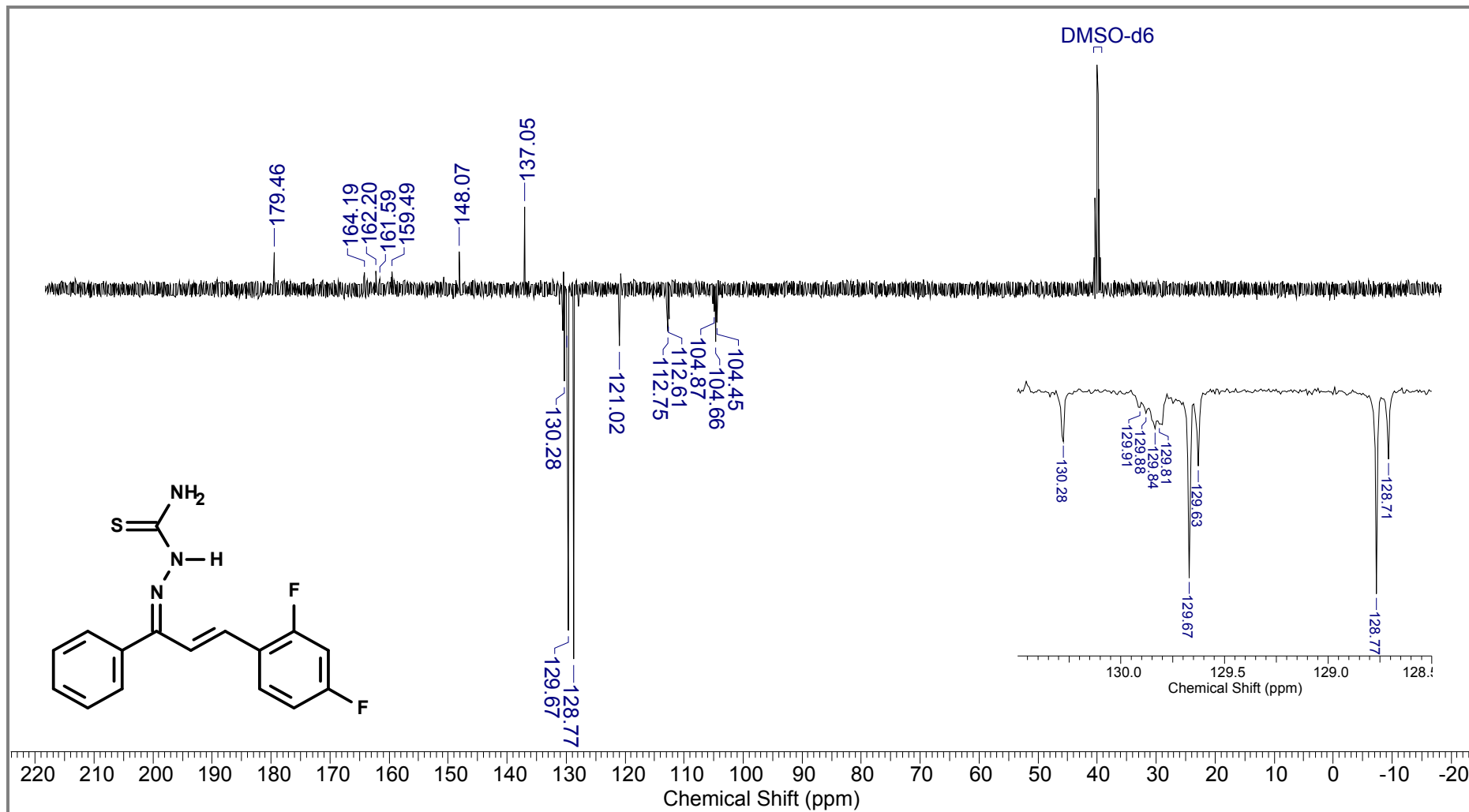
8.25 Espectro de DEPTQ da 3-(4'-bromofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona tiossemicarbazona (**62**)



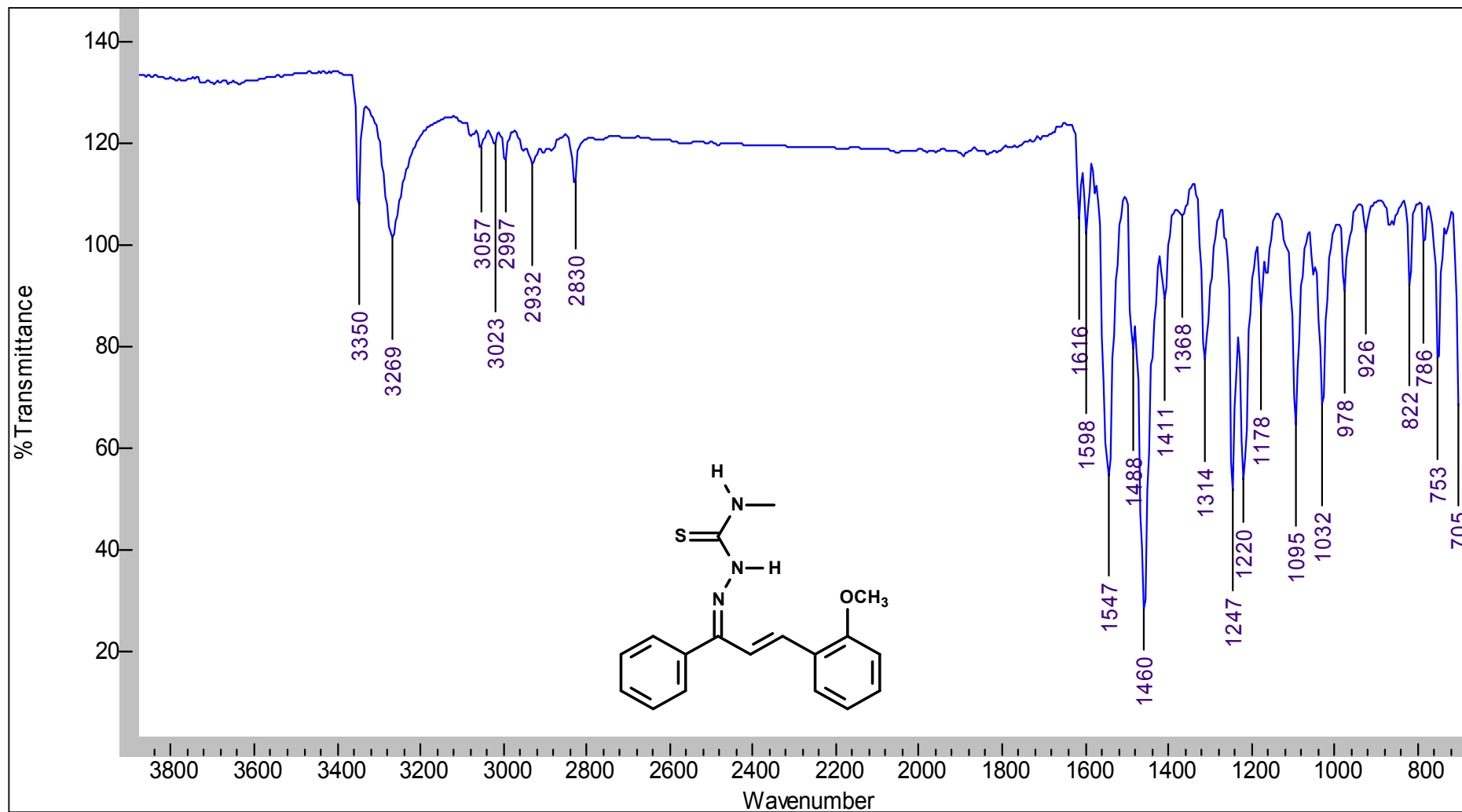
8.26 Espectro de IV da 3-(2',4'-difluorfenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona tiossemicarbazona (63)



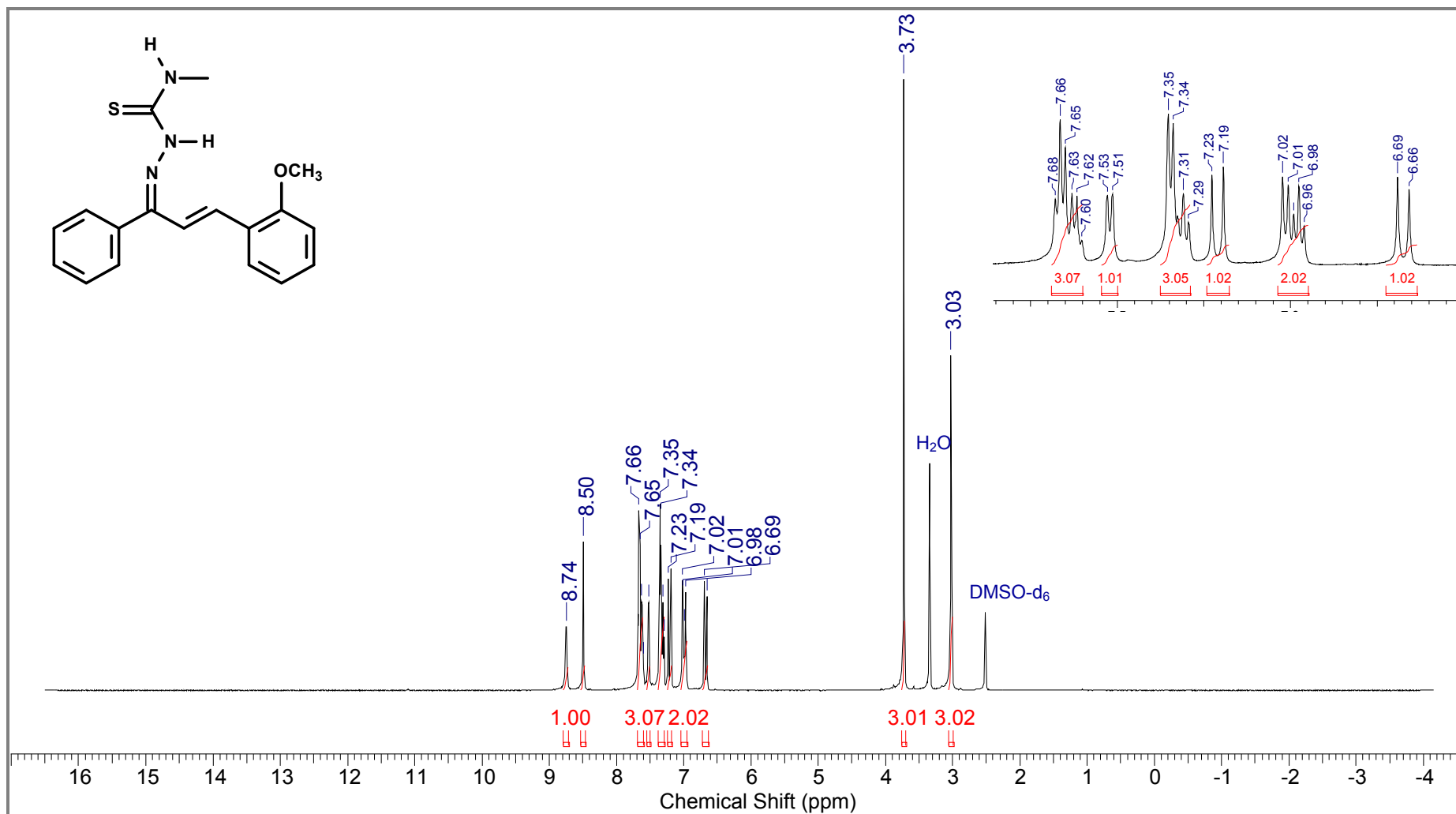
8.27 Espectro de DEPTQ da 3-(2',4'-difluorfenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona tiossemicarbazona (63)



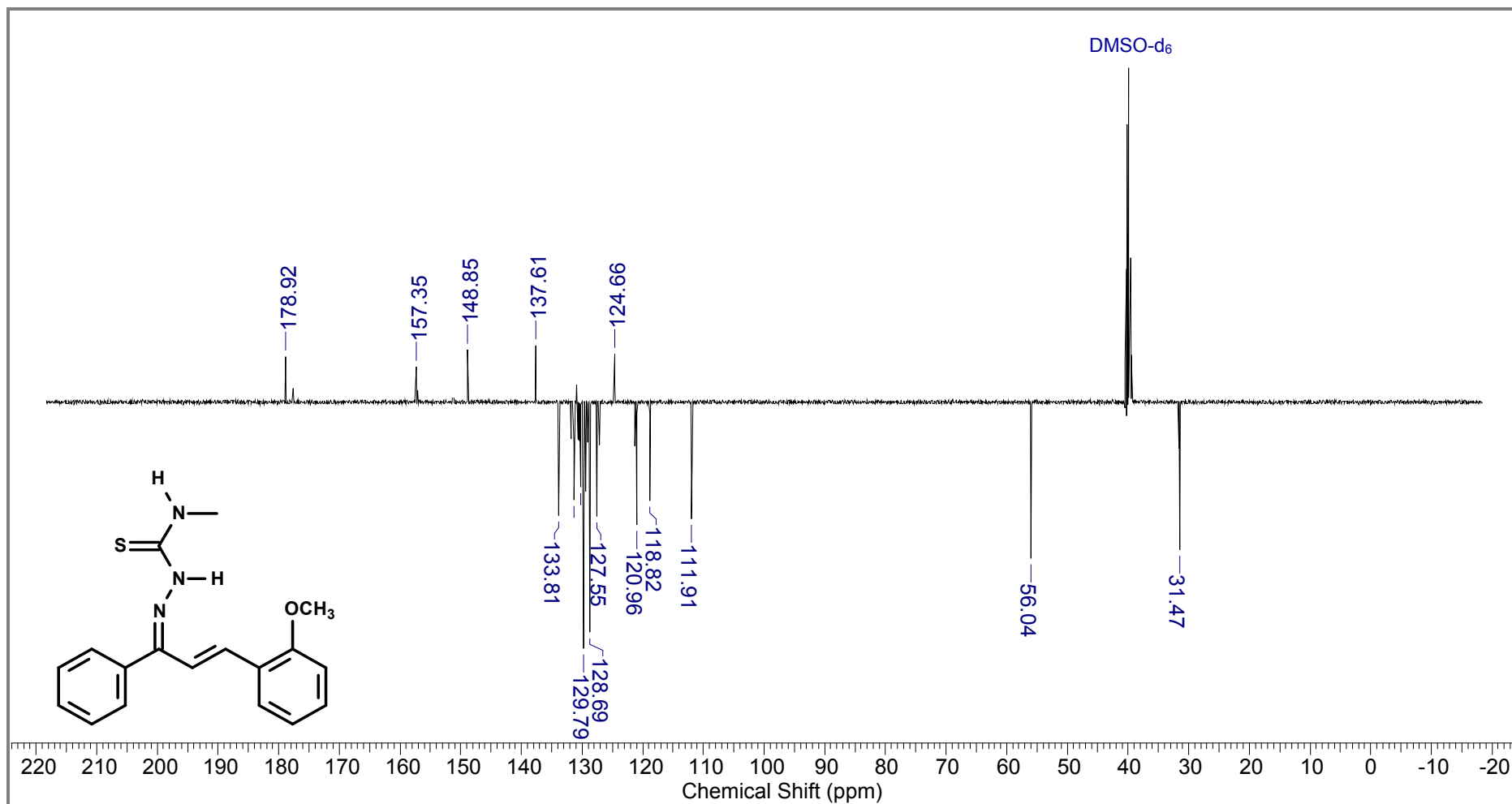
8.28 Espectro de IV da 3-(2'-metoxifenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona *N*-metiltiossemicarbazona (64)



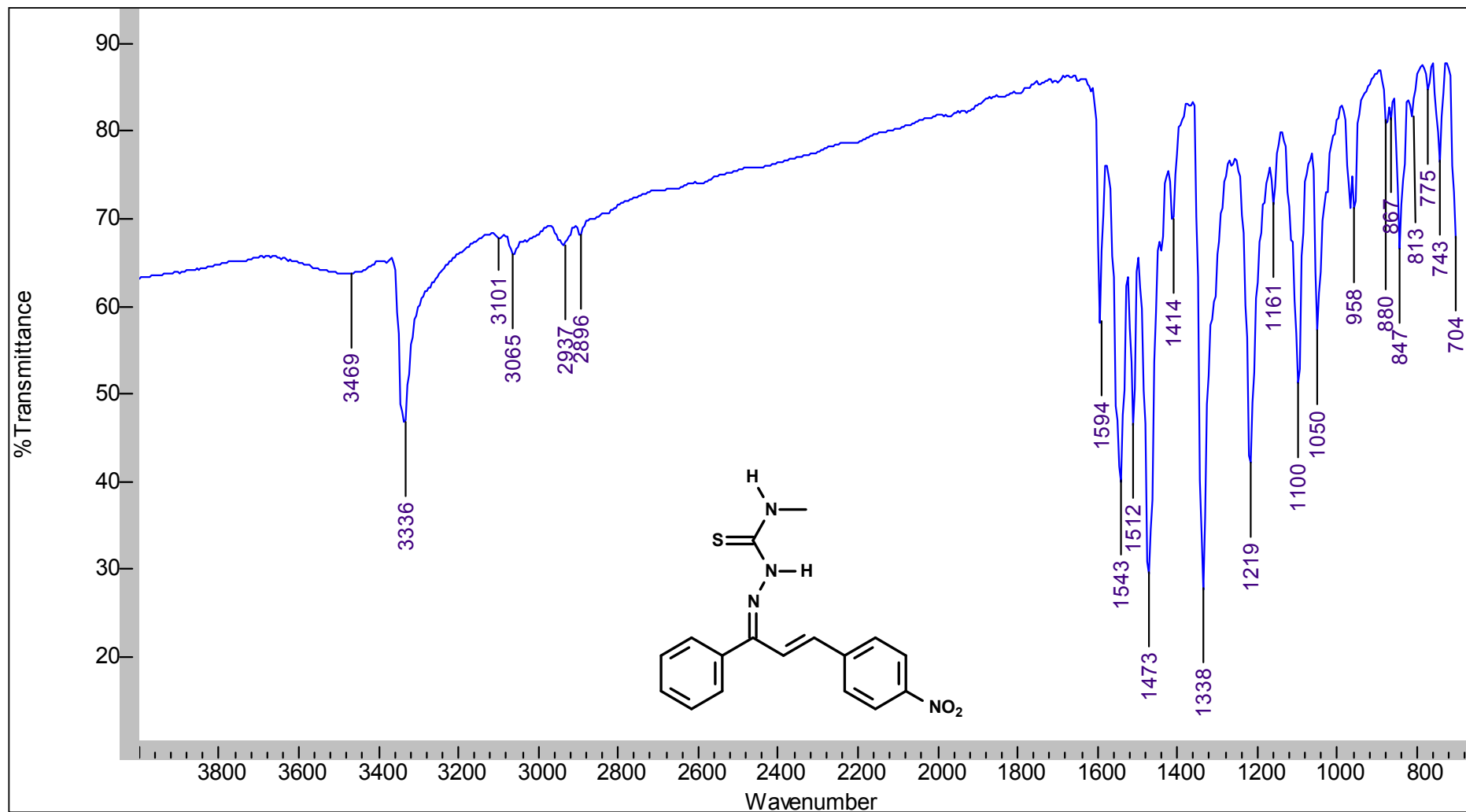
8.29 Espectro de RMN de ^1H da 3-(2'-metoxifenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona *N*-metiltiossemicarbazona (**64**)



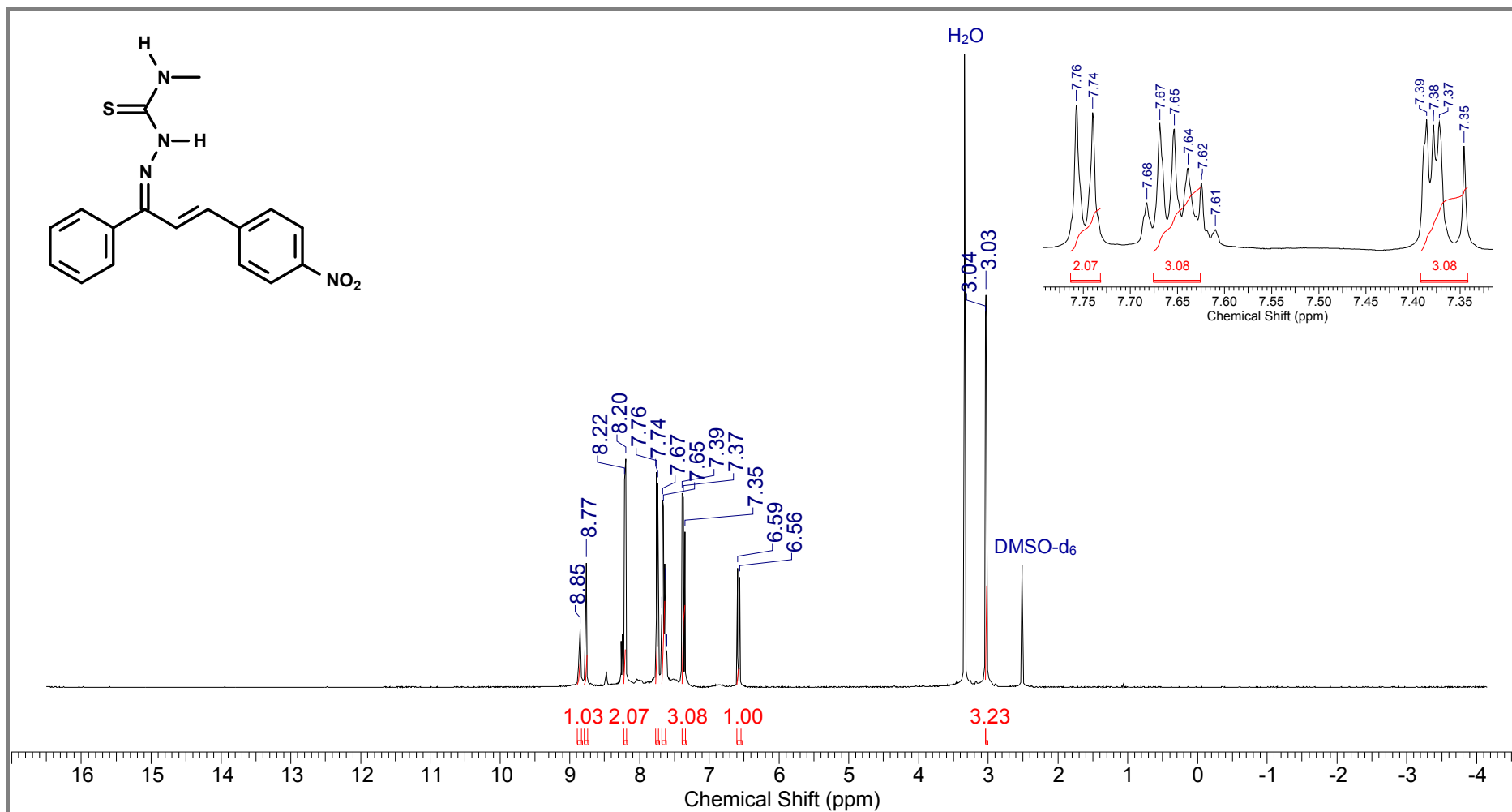
8.30 Espectro de DEPTQ da 3-(2'-metoxifenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona *N*-metiltiossemicarbazona (64)



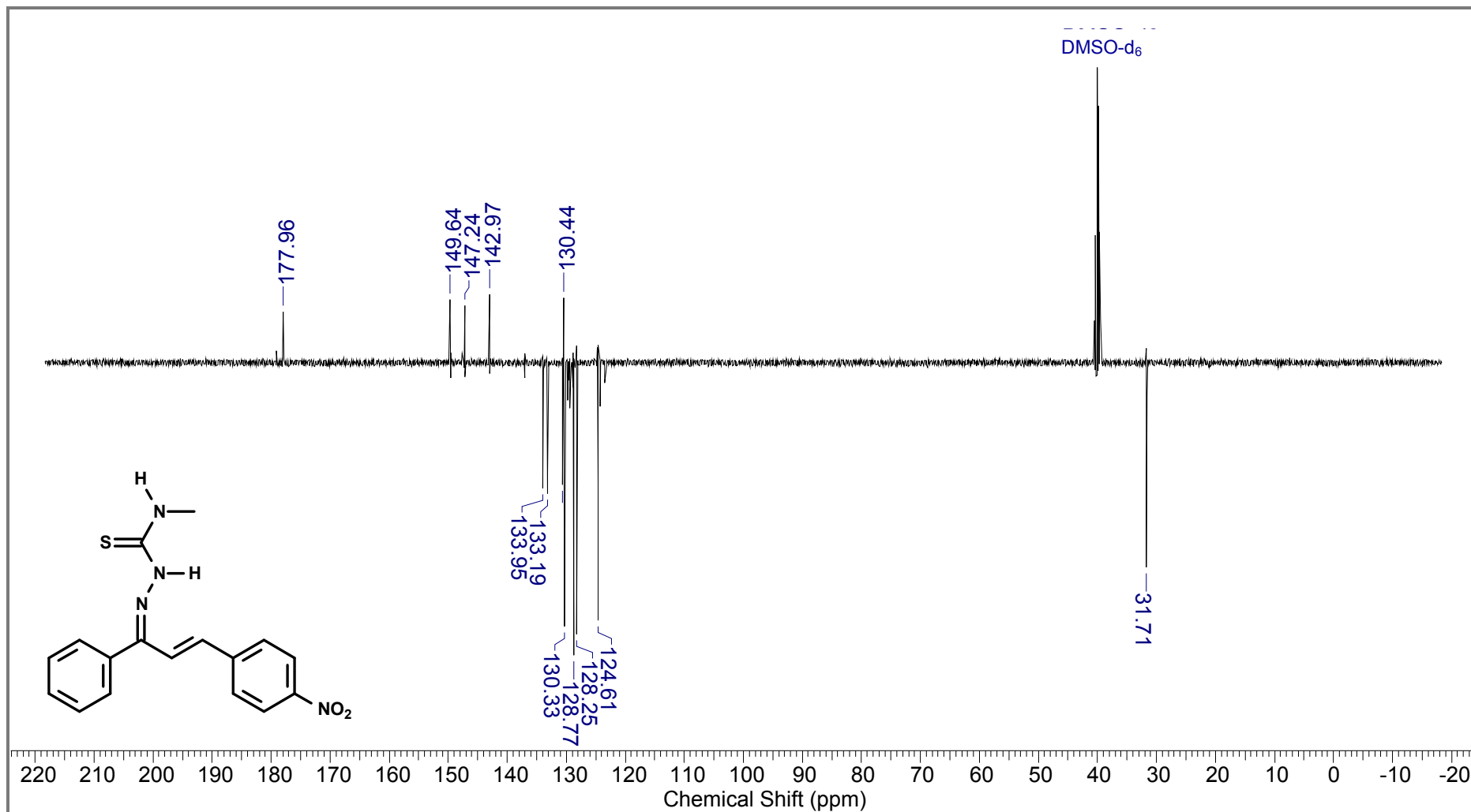
8.31 Espectro de IV da 3-(4'-nitrofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona *N*-metiltiossemicarbazona (65)



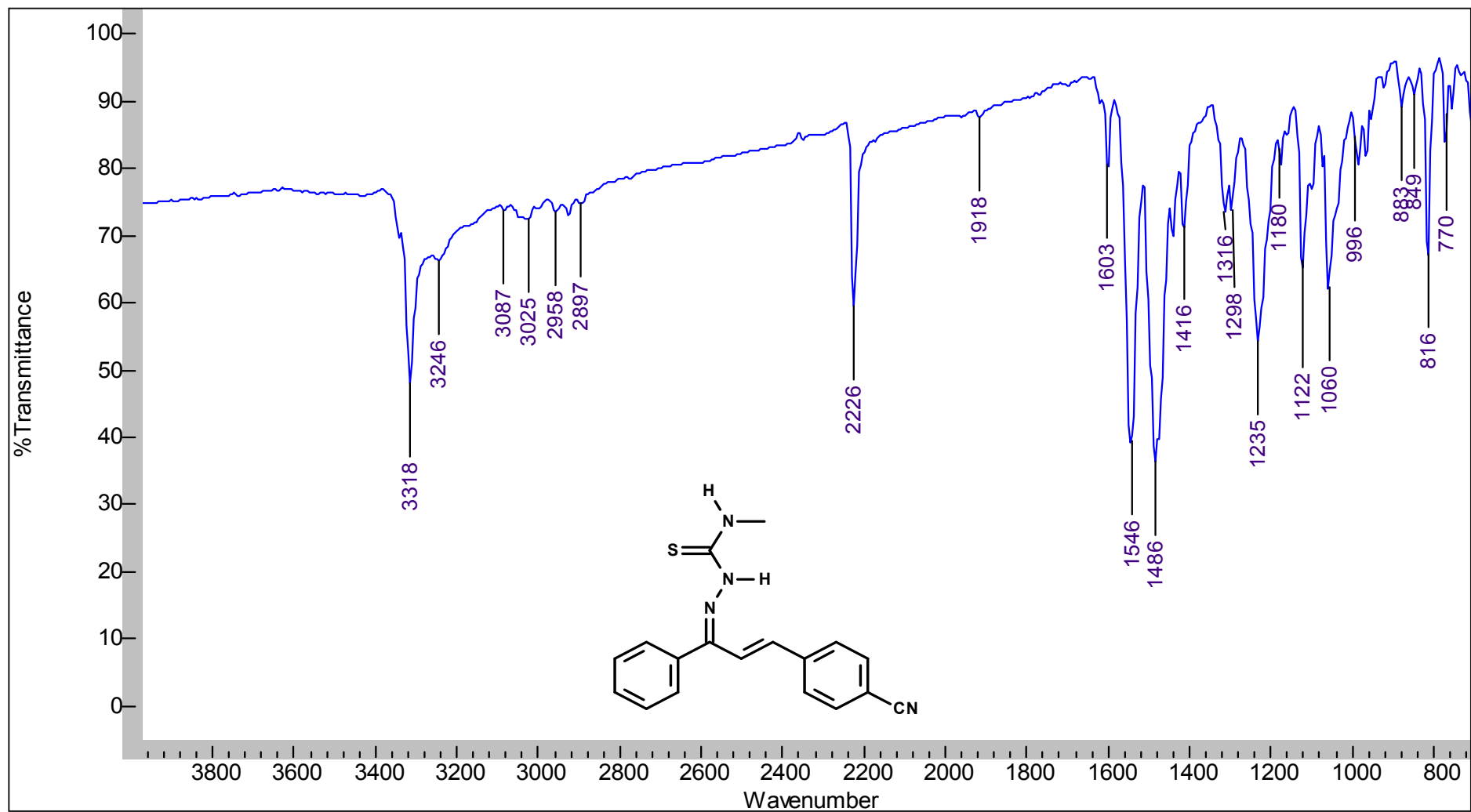
8.32 Espectro de RMN de ^1H da 3-(4'-nitrofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona *N*-metiltiossemicarbazona (**65**)



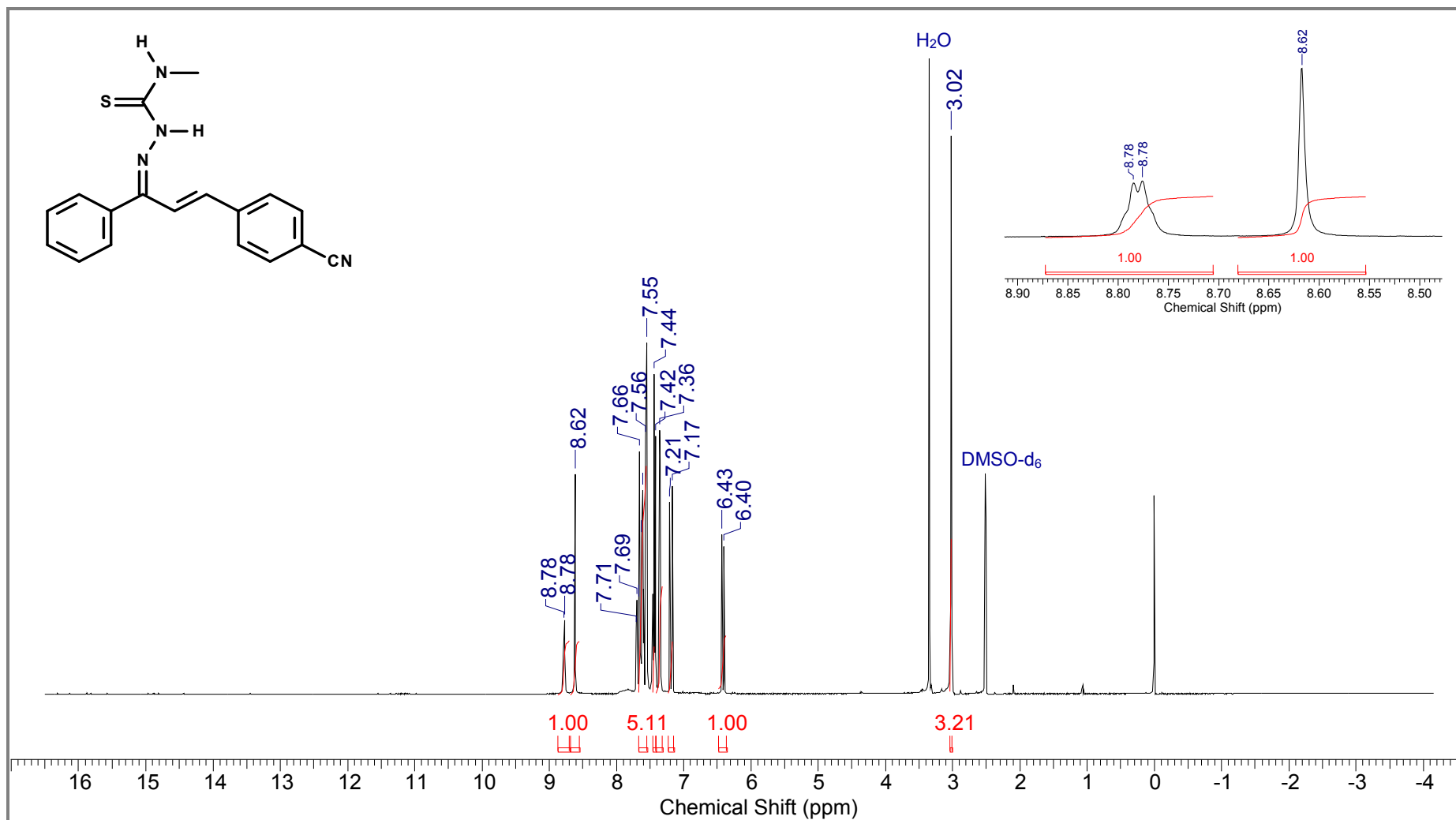
8.33 Espectro de DEPTQ da 3-(4'-nitrofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona *N*-metiltiossemicarbazona (65)



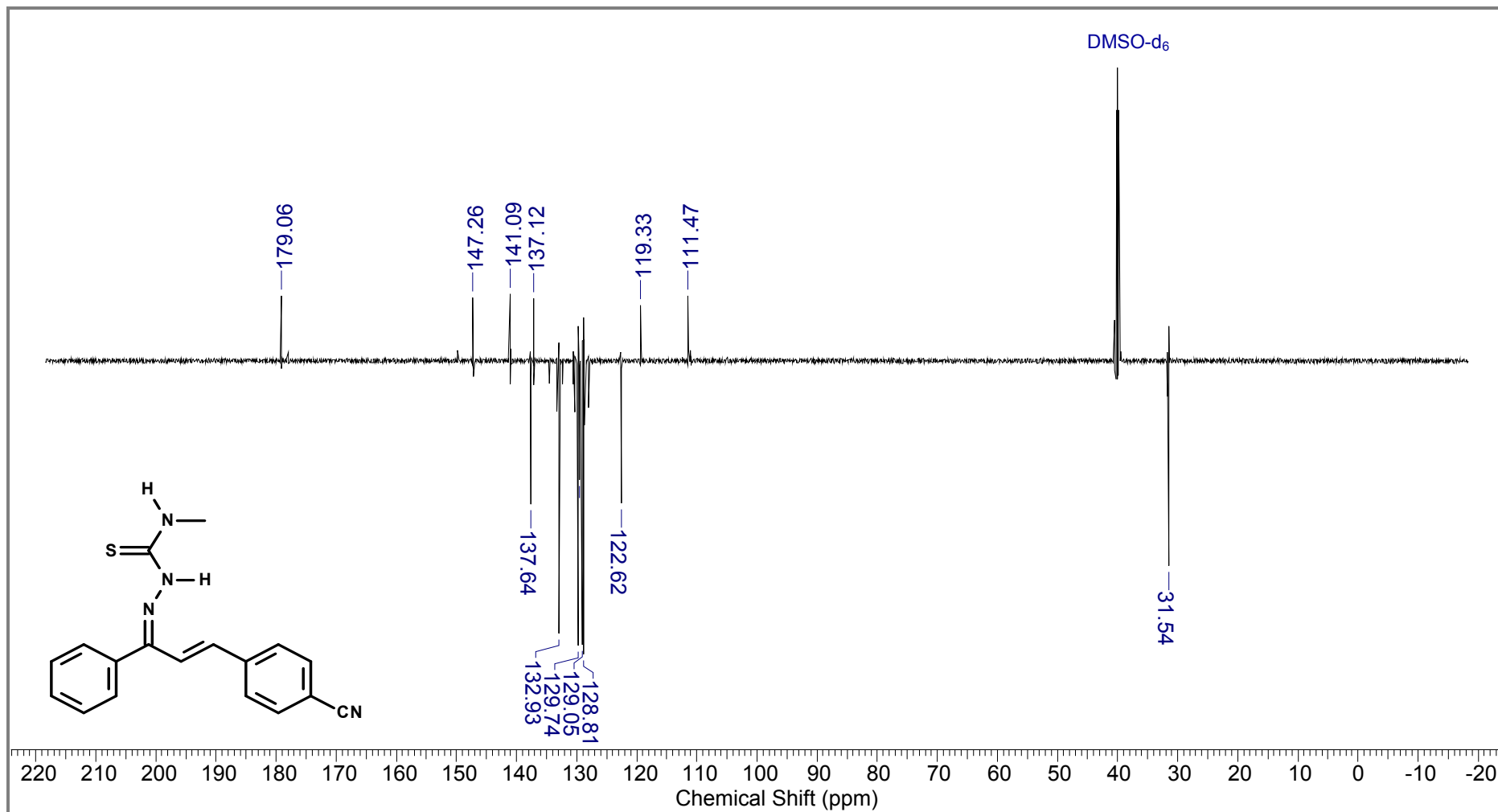
8.34 Espectro de IV da 3-(4'-cianofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona *N*-metiltiossemicarbazona (66)



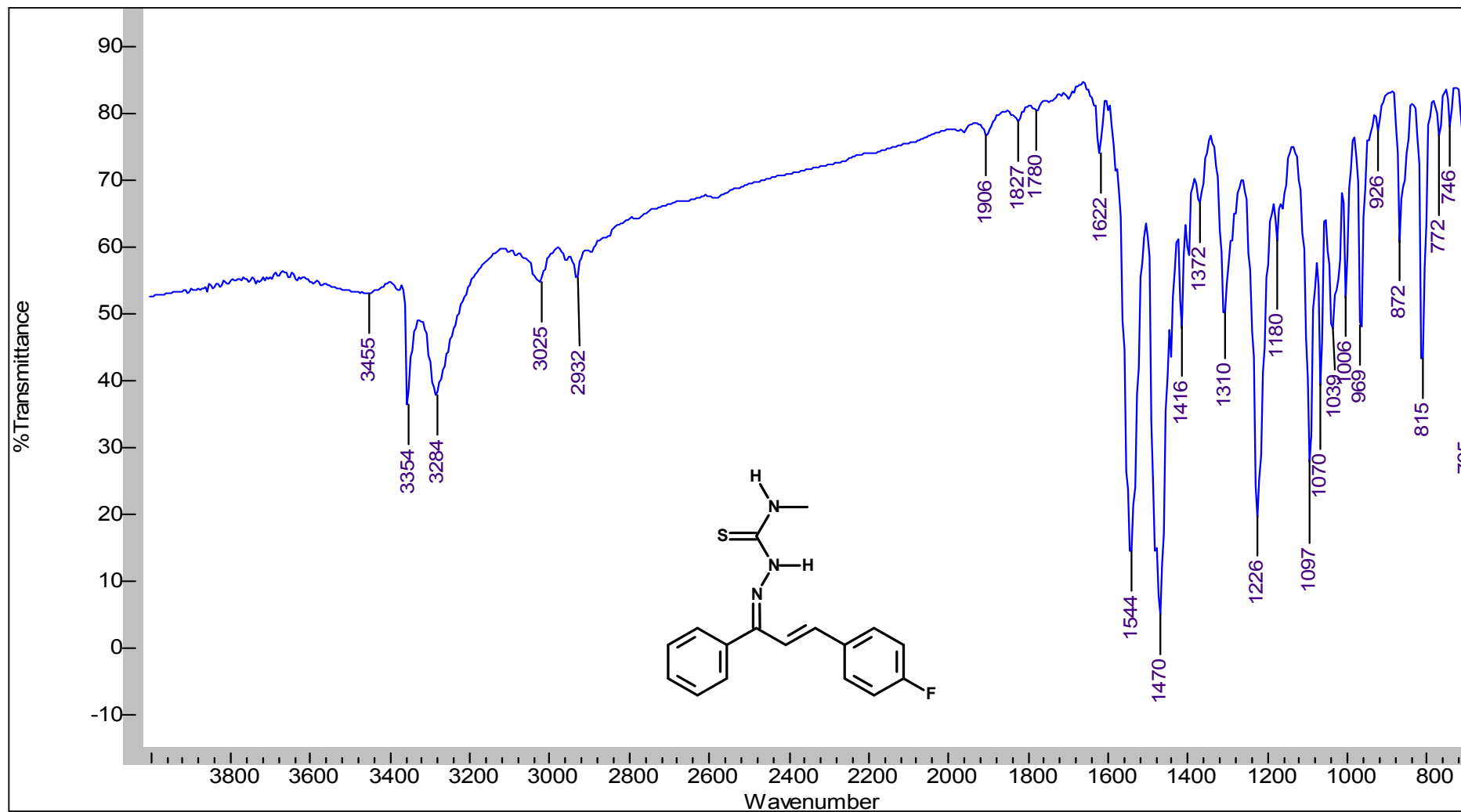
8.35 Espectro de RMN de ^1H da 3-(4'-cianofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona *N*-metiltiossemicarbazona (**66**)



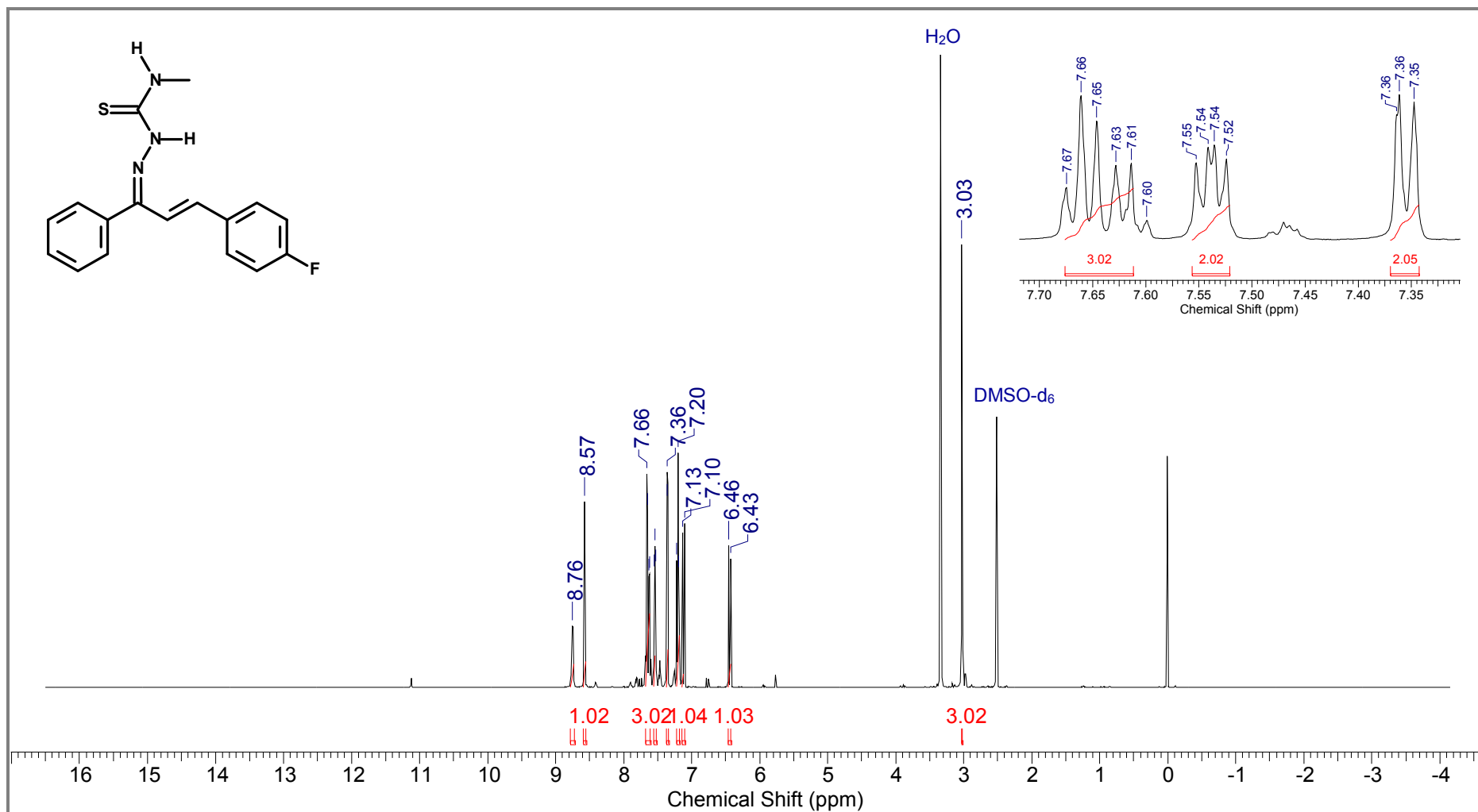
8.36 Espectro de DEPTQ da 3-(4'-cianofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona *N*-metiltiossemicarbazona (66)



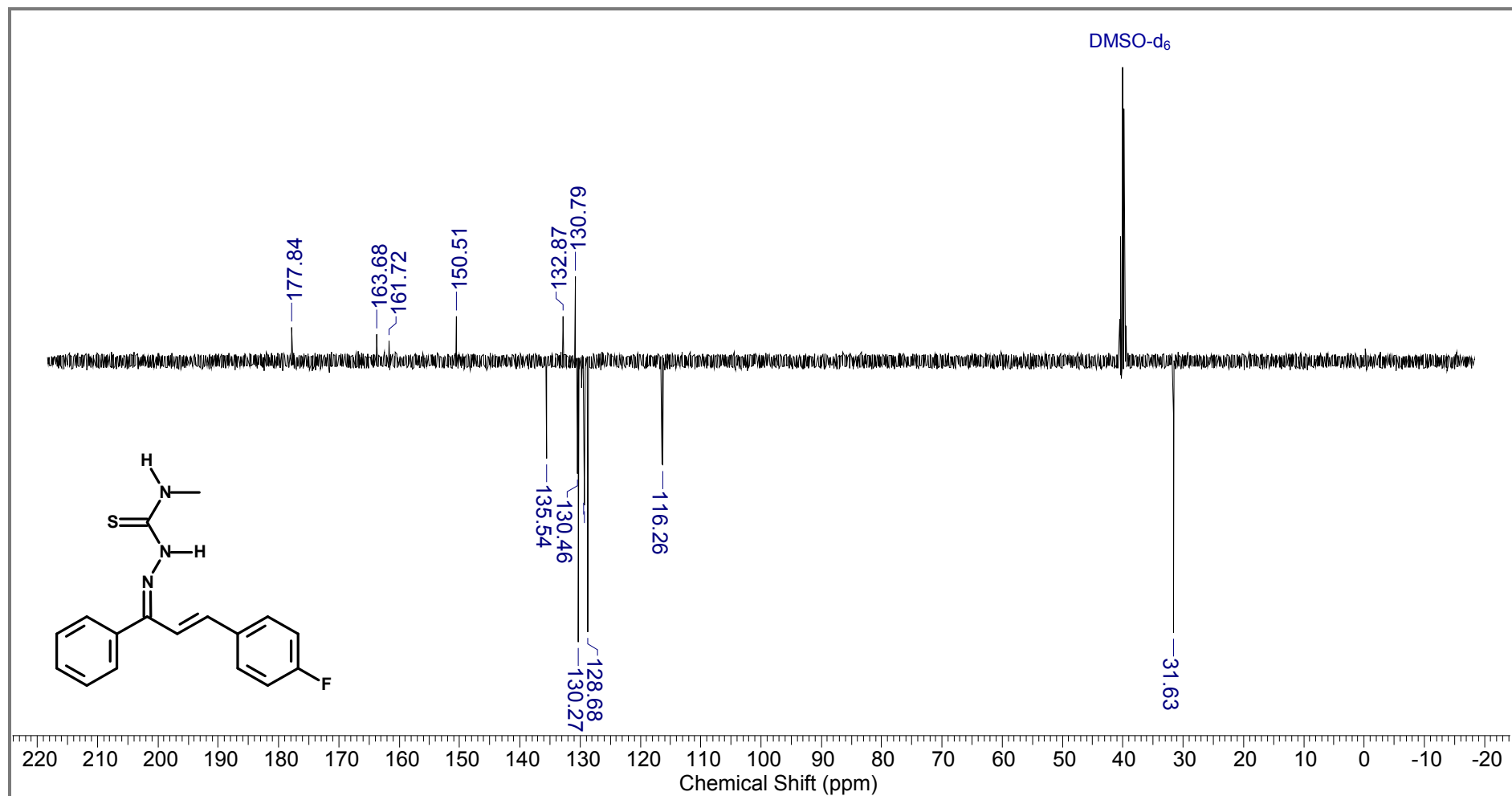
8.37 Espectro de IV da 3-(4'-fluorfenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona *N*-metiltiossemicarbazona (67)



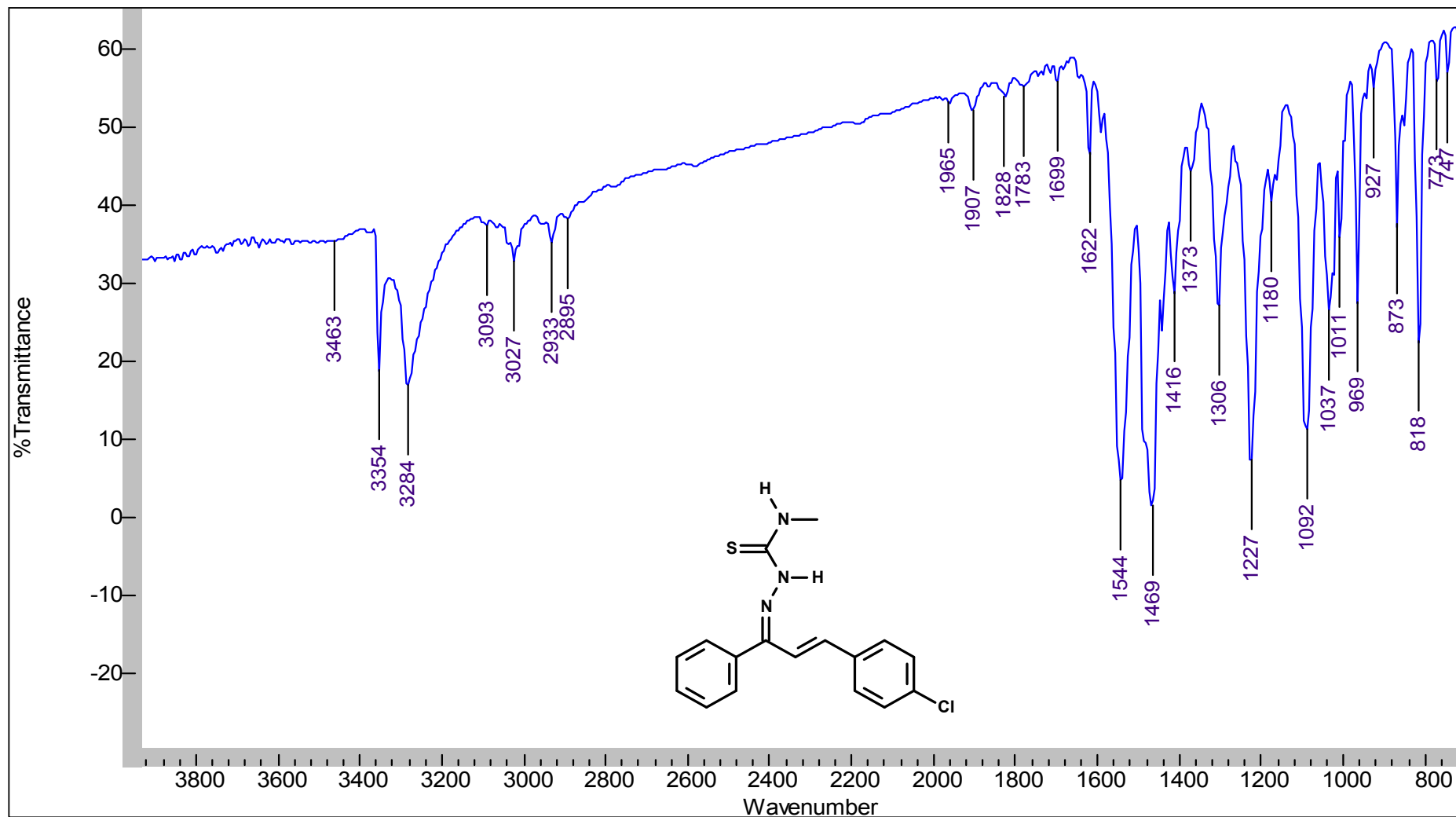
8.38 Espectro de RMN de ^1H da 3-(4'-fluorfenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona *N*-metiltiossemicarbazona (**67**)



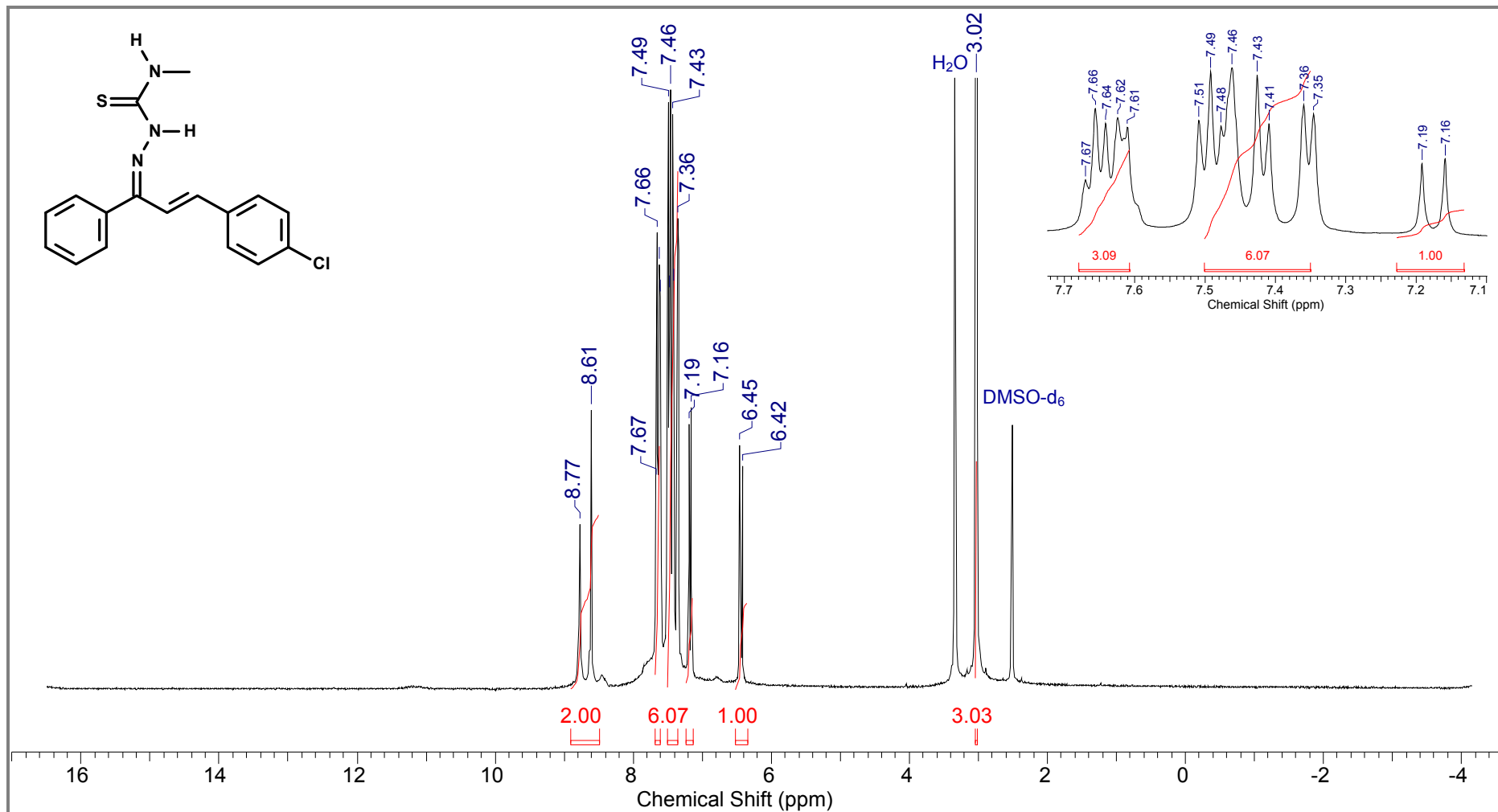
8.39 Espectro de DEPTQ da 3-(4'-fluorfenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona *N*-metiltiossemicarbazona (67)



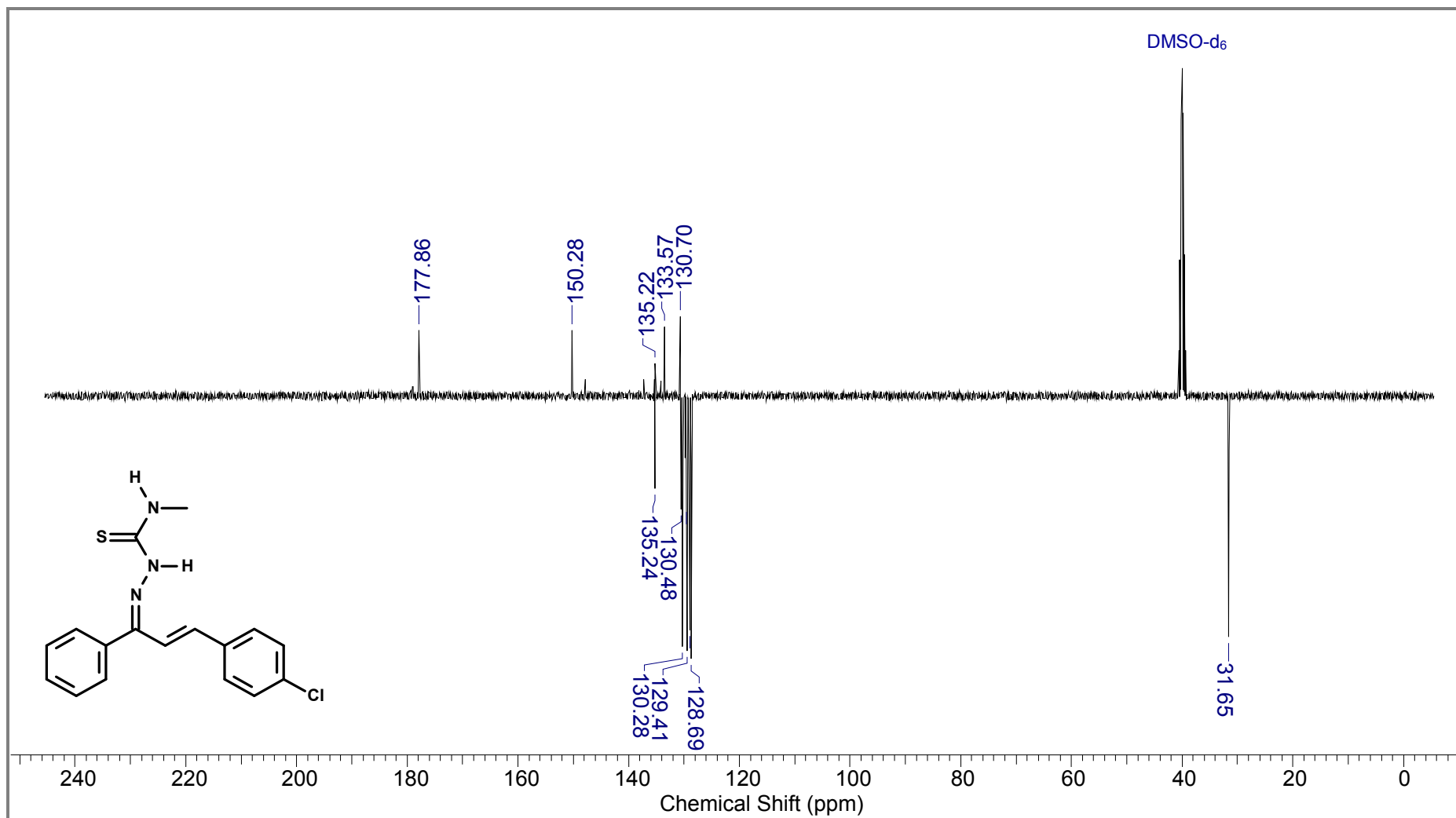
8.40 Espectro de IV da 3-(4'-clorofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona *N*-metiltiossemicarbazona (68)



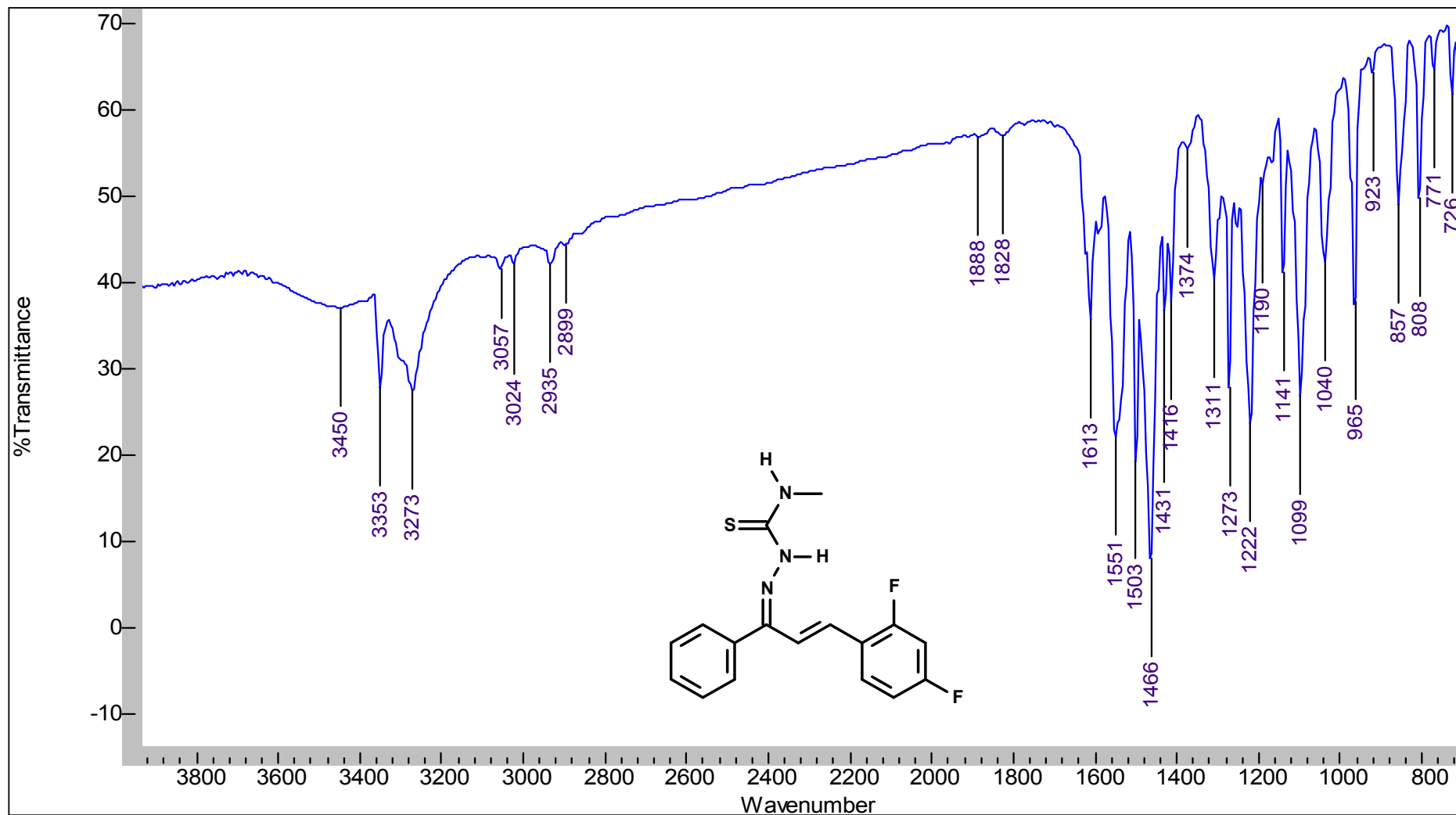
8.41 Espectro de RMN de ^1H da 3-(4'-clorofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona *N*-metiltiossemicarbazona (**68**)



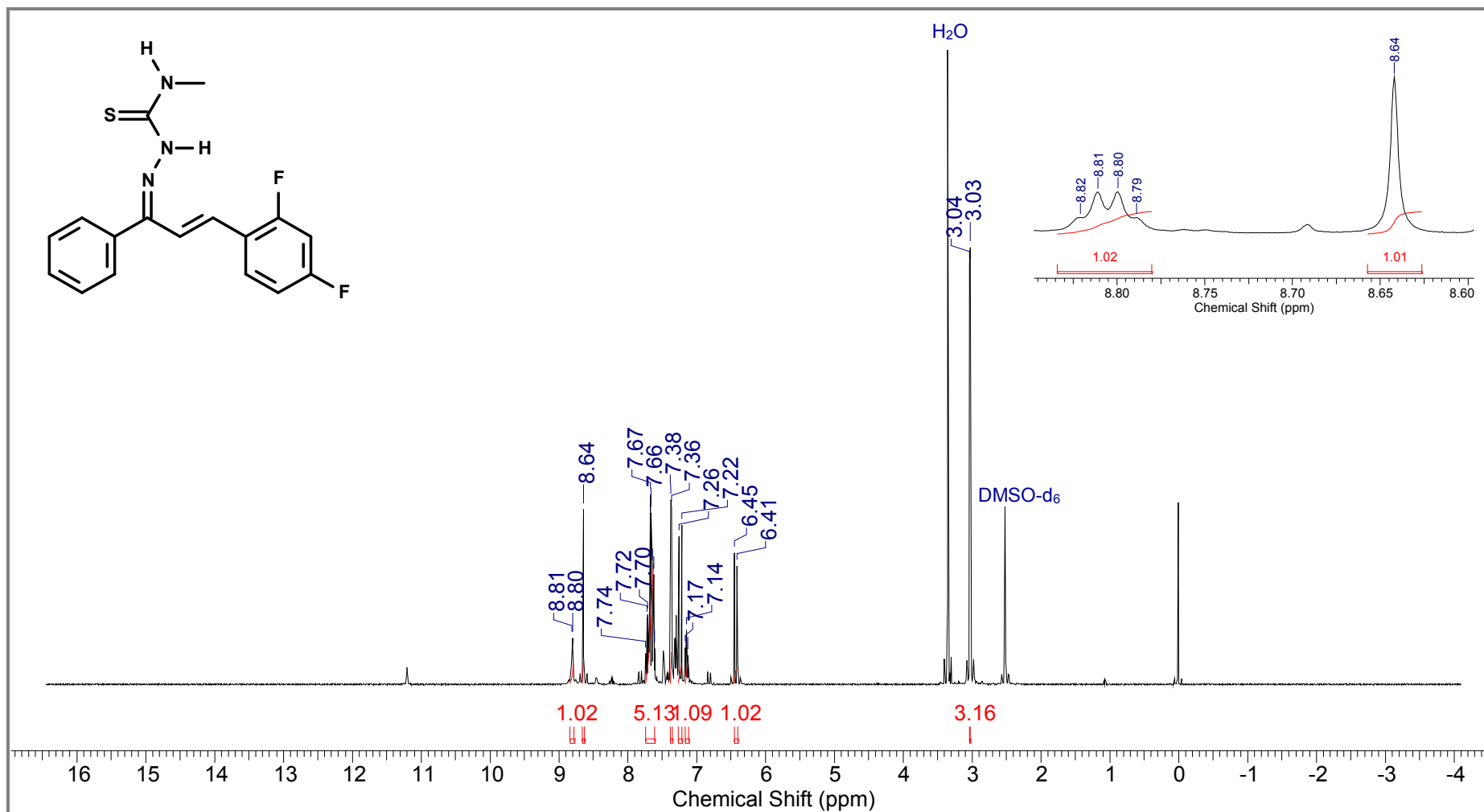
8.42 Espectro de DEPTQ da 3-(4'-clorofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona *N*-metiltiossemicarbazona (**68**)



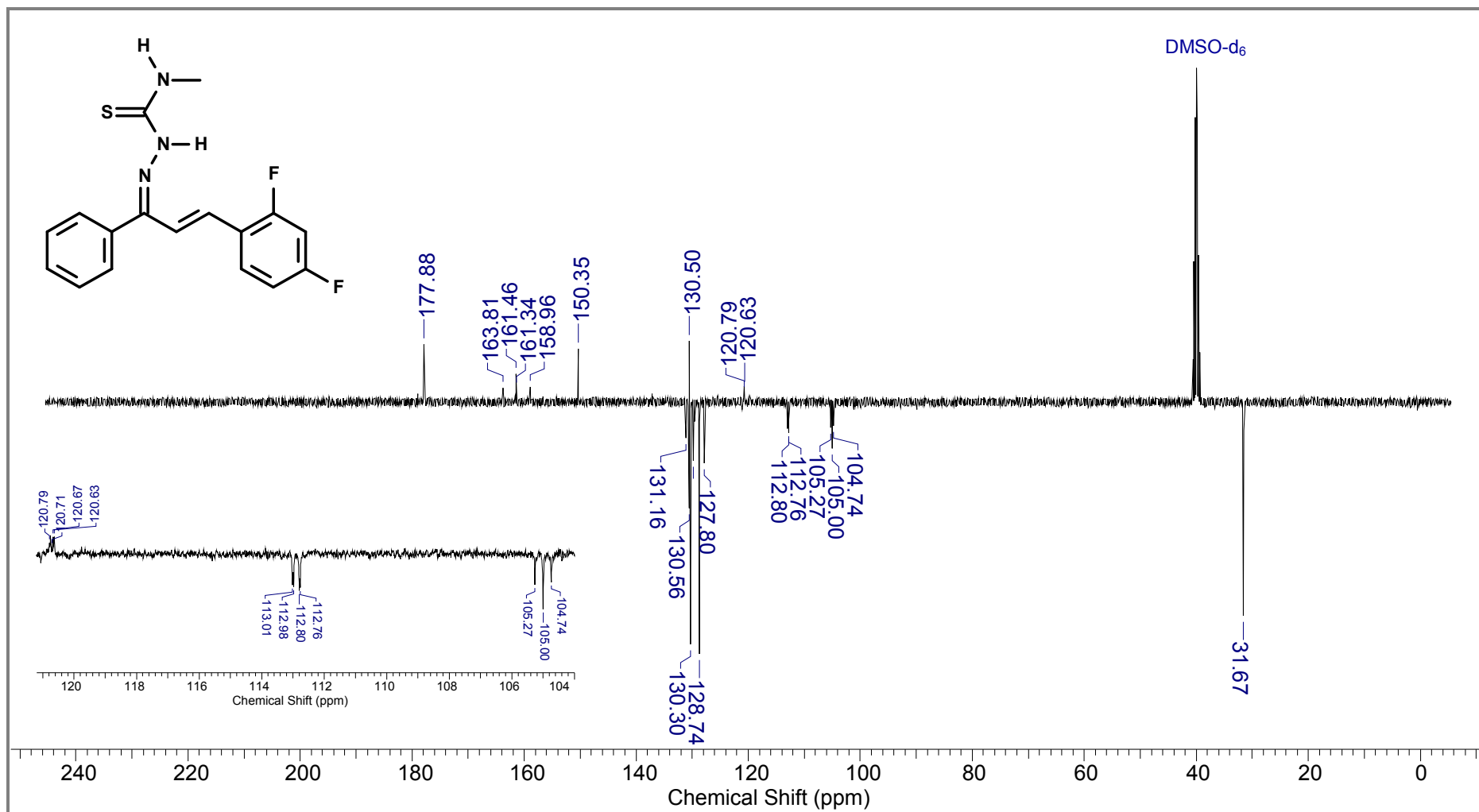
8.43 Espectro de IV da 3-(2',4'-difluorfenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona *N*-metiltiossemicarbazona (69)



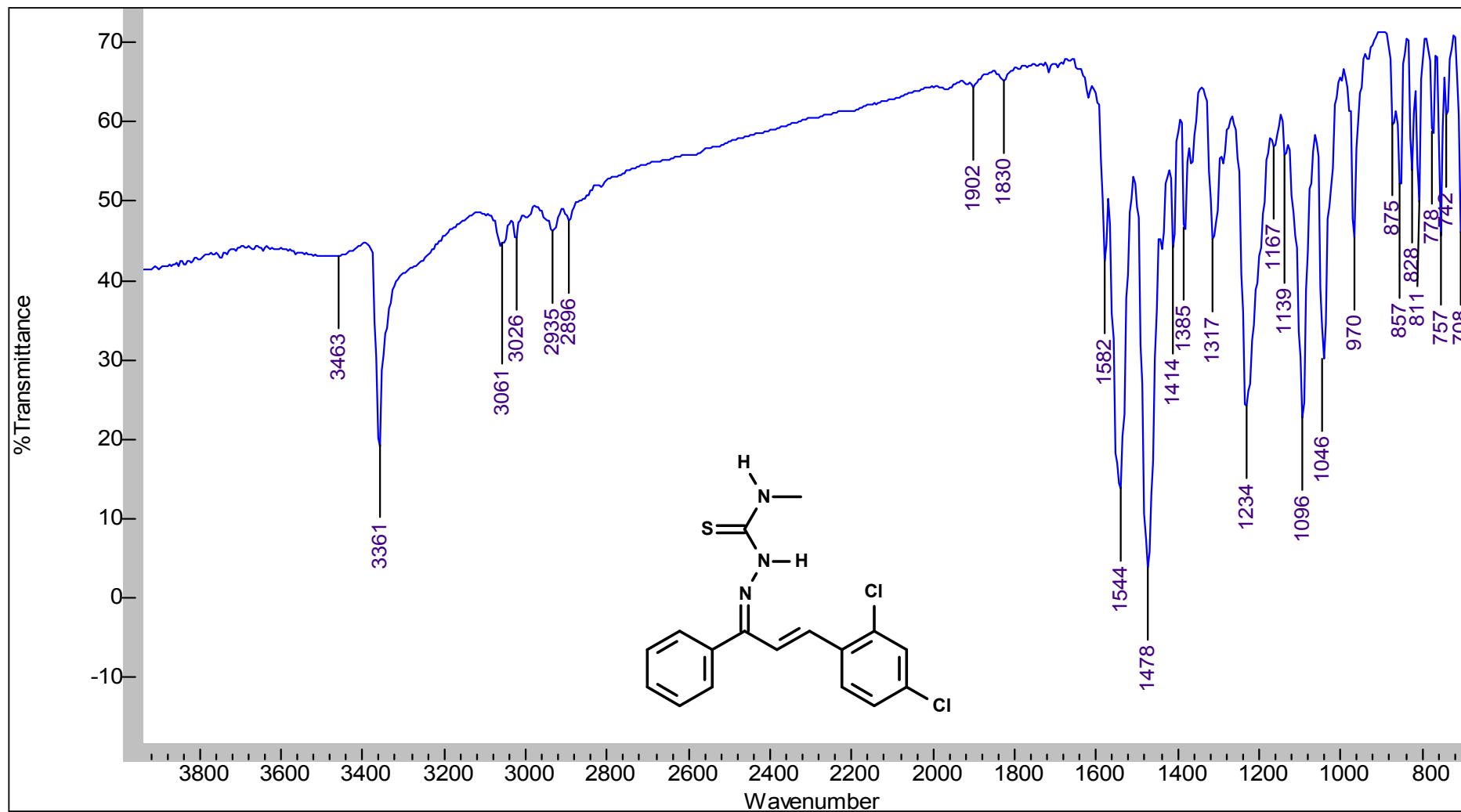
8.44 Espectro de RMN de ^1H da 3-(2',4'-difluorfenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona *N*-metiltiossemicarbazona (**69**)



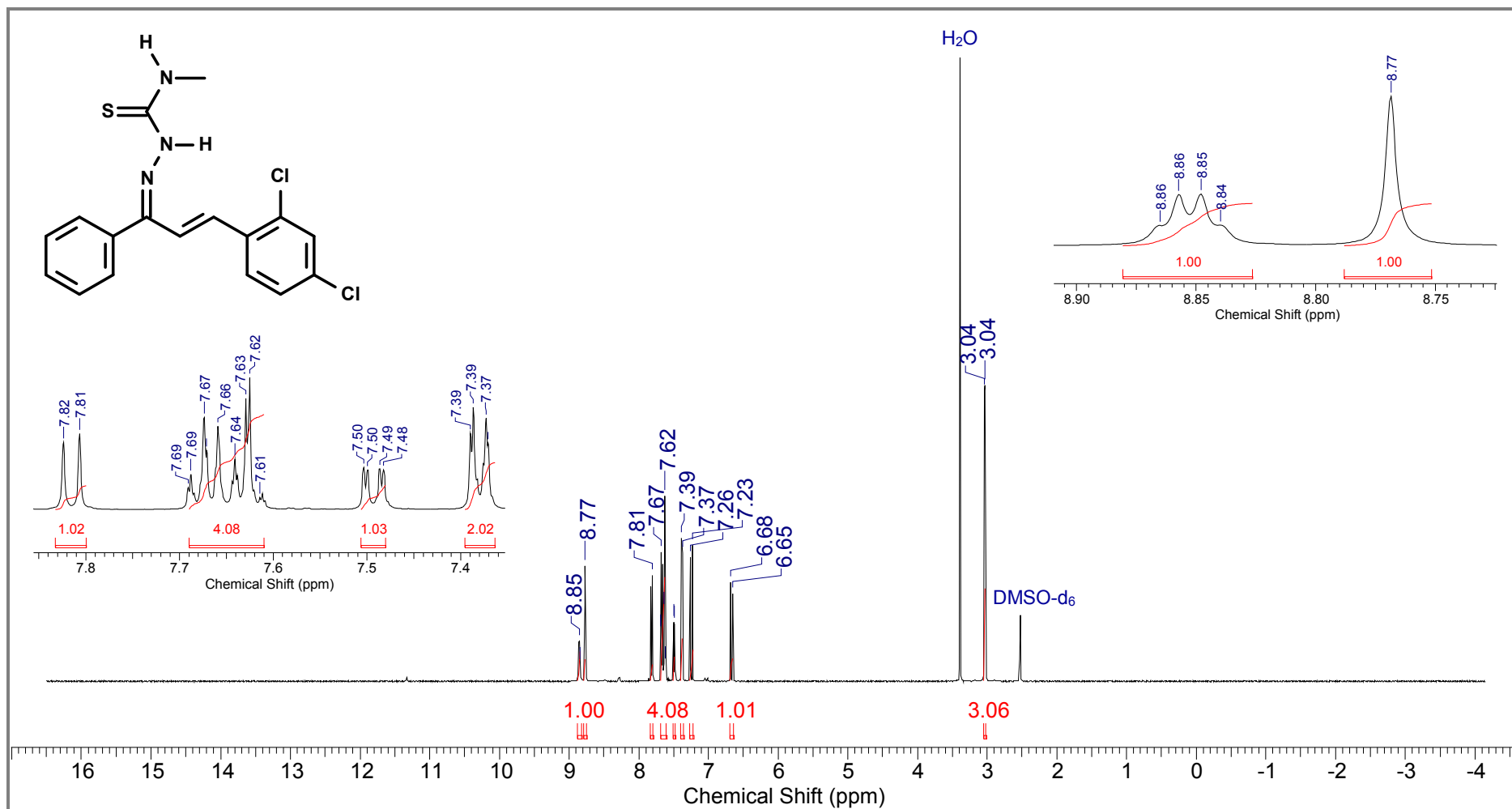
8.45 Espectro de DEPTQ da 3-(2',4'-difluorfenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona *N*-metiltiossemicarbazona (**69**)



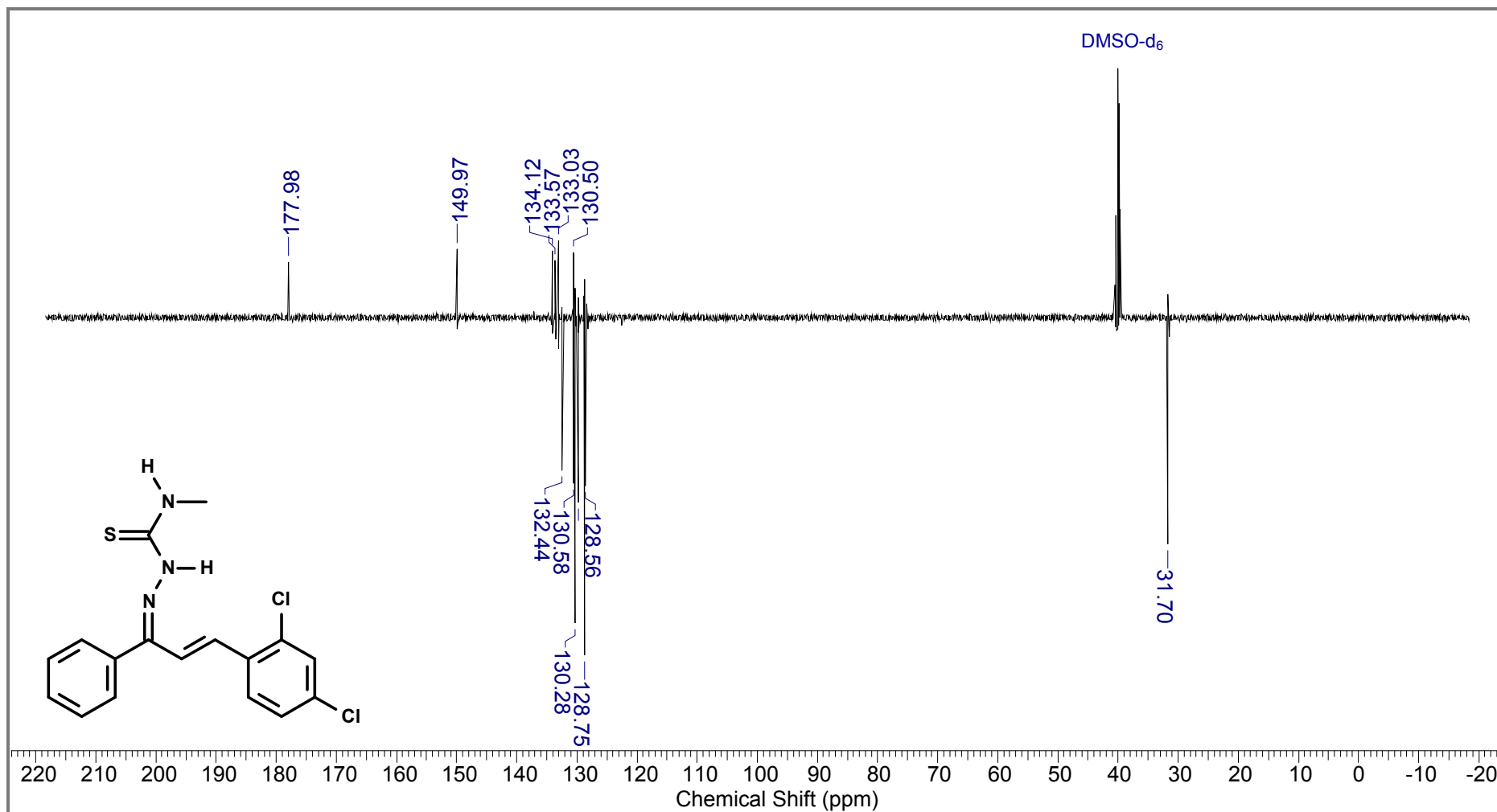
8.46 Espectro de IV da 3-(2',4'-diclorofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona *N*-metiltiossemicarbazona (70)



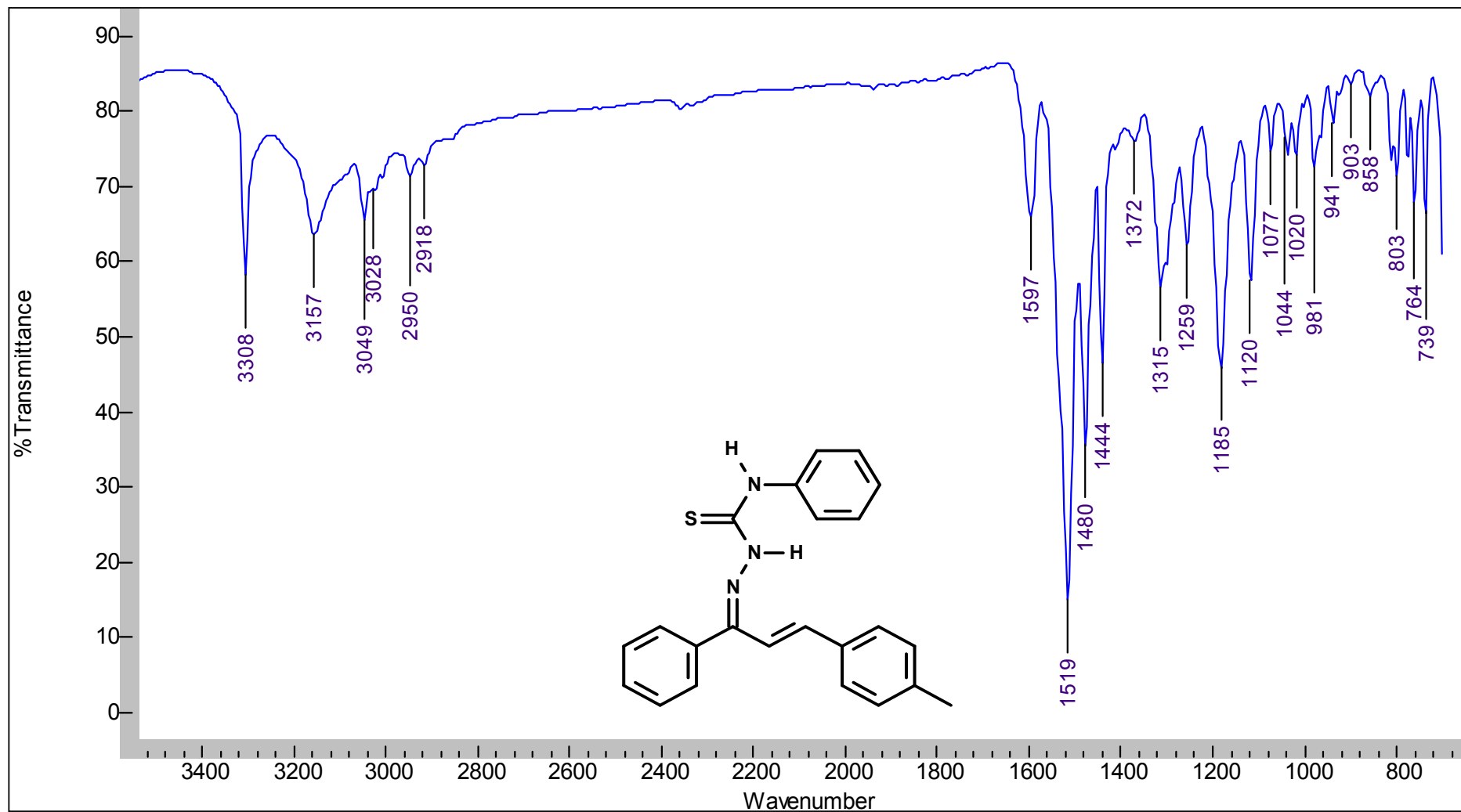
8.47 Espectro de RMN de ^1H da 3-(2',4'-diclorofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona *N*-metiltiossemicarbazona (**70**)



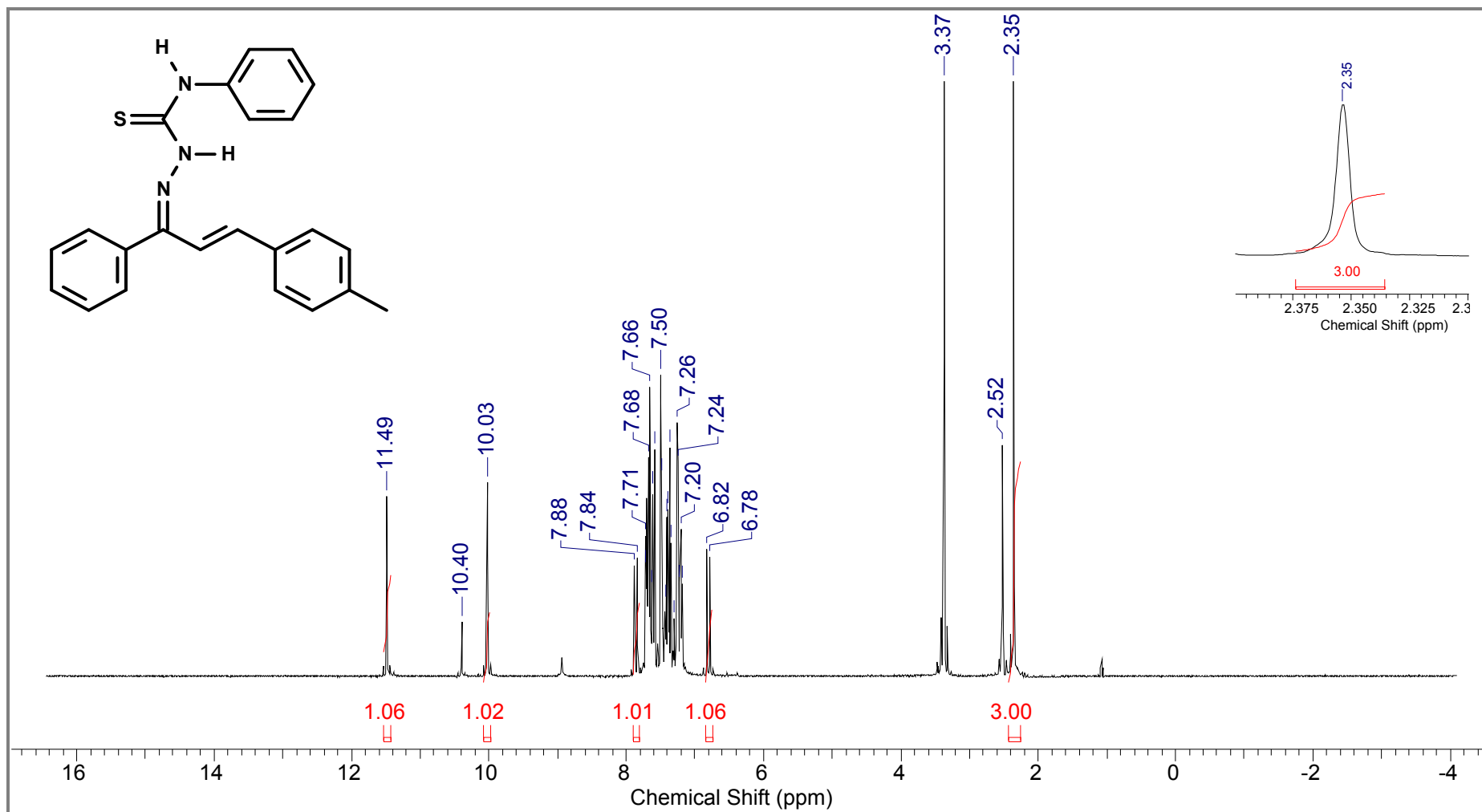
8.48 Espectro de DEPTQ da 3-(2',4'-diclorofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona *N*-metiltiossemicarbazona (70)



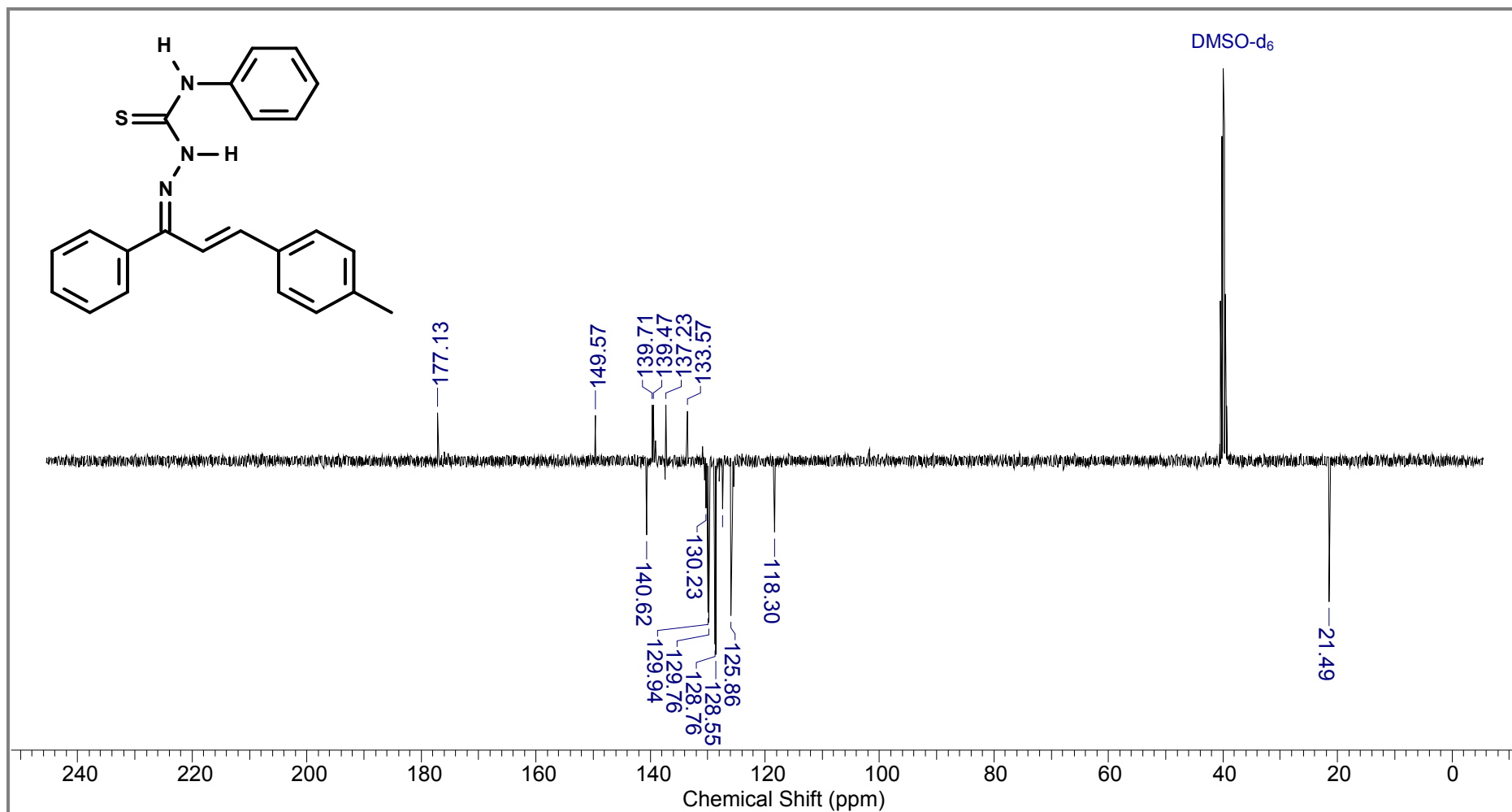
8.49 Espectro de IV da 3-(4'-metilfenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona *N*-feniltiossemicarbazona (71)



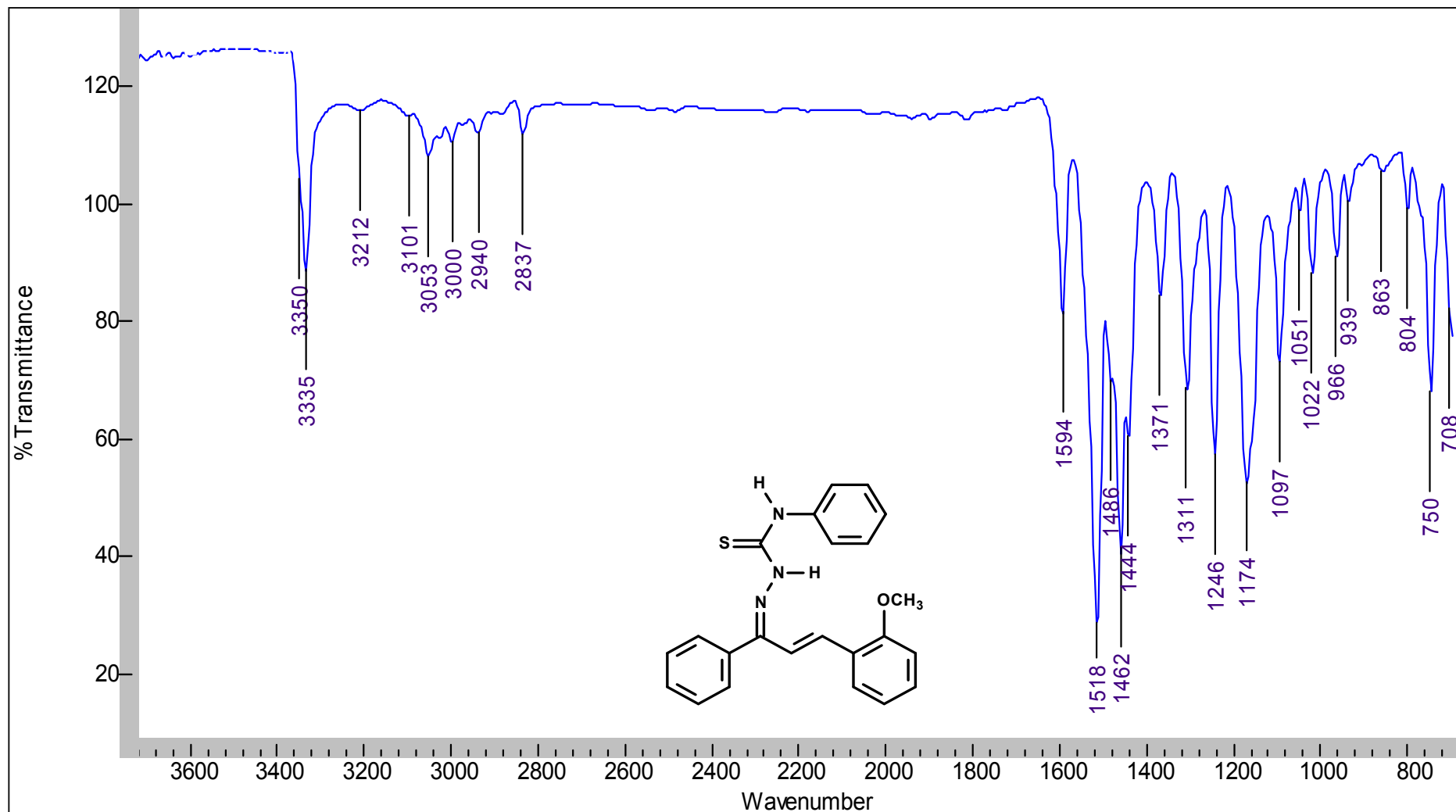
8.50 Espectro de RMN de ^1H da 3-(4'-metilfenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona *N*-feniltiossemicarbazona (**71**)



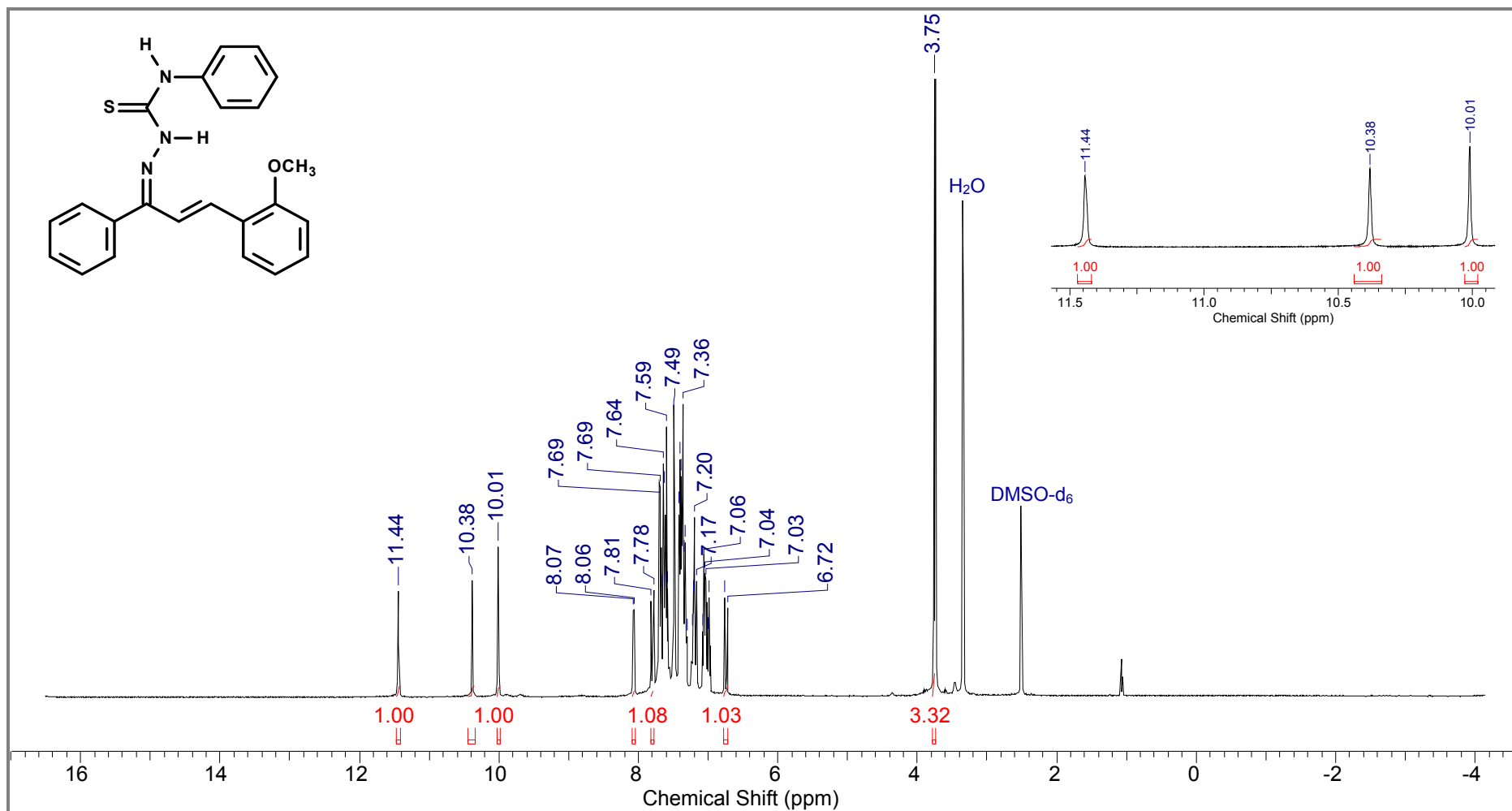
8.51 Espectro de DEPTQ da 3-(4'-metilfenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona *N*-feniltiossemicarbazona (71)



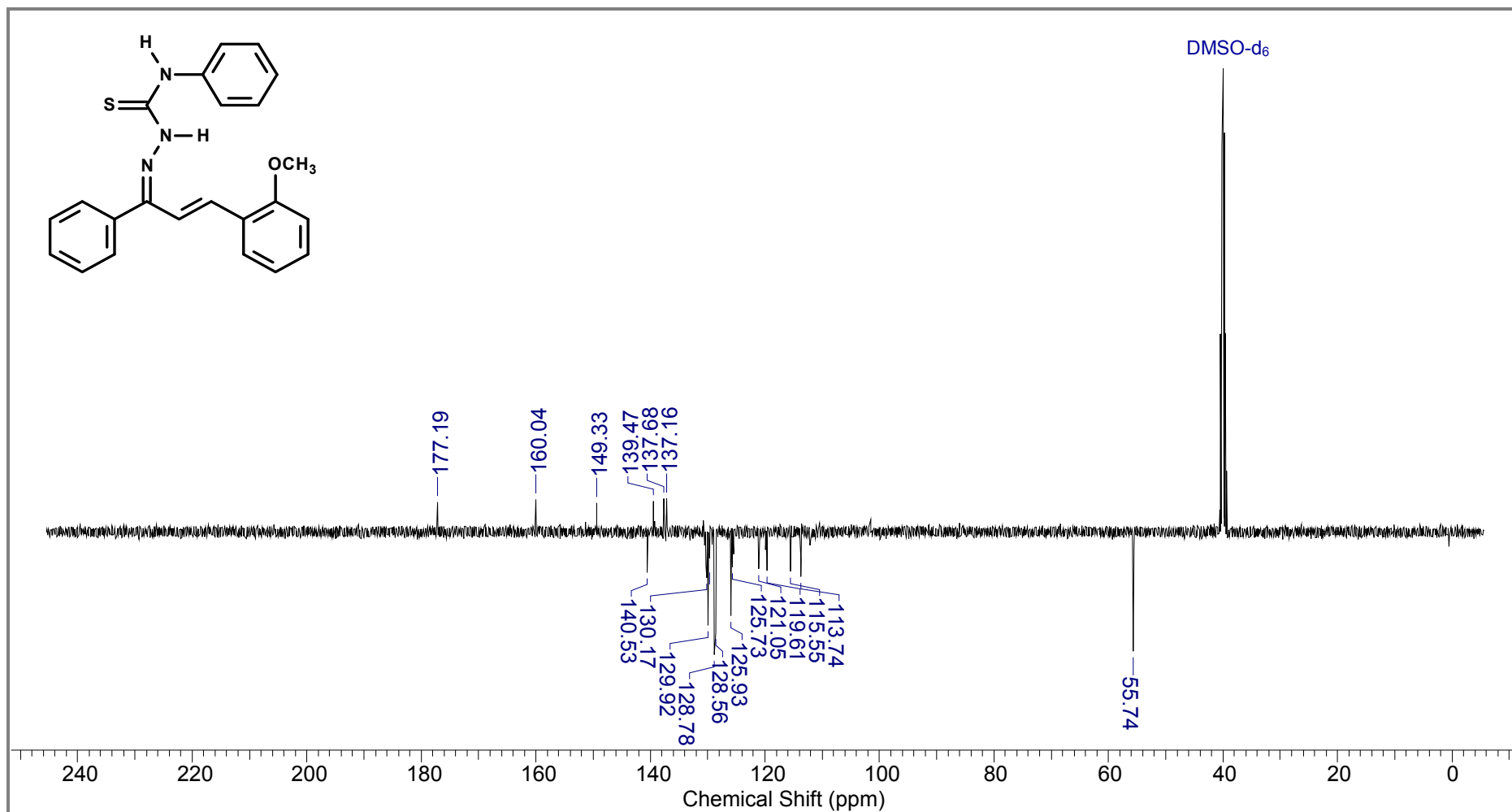
8.52 Espectro de IV da 3-(2'-metoxifenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona *N*-feniltiossemicarbazona (72)



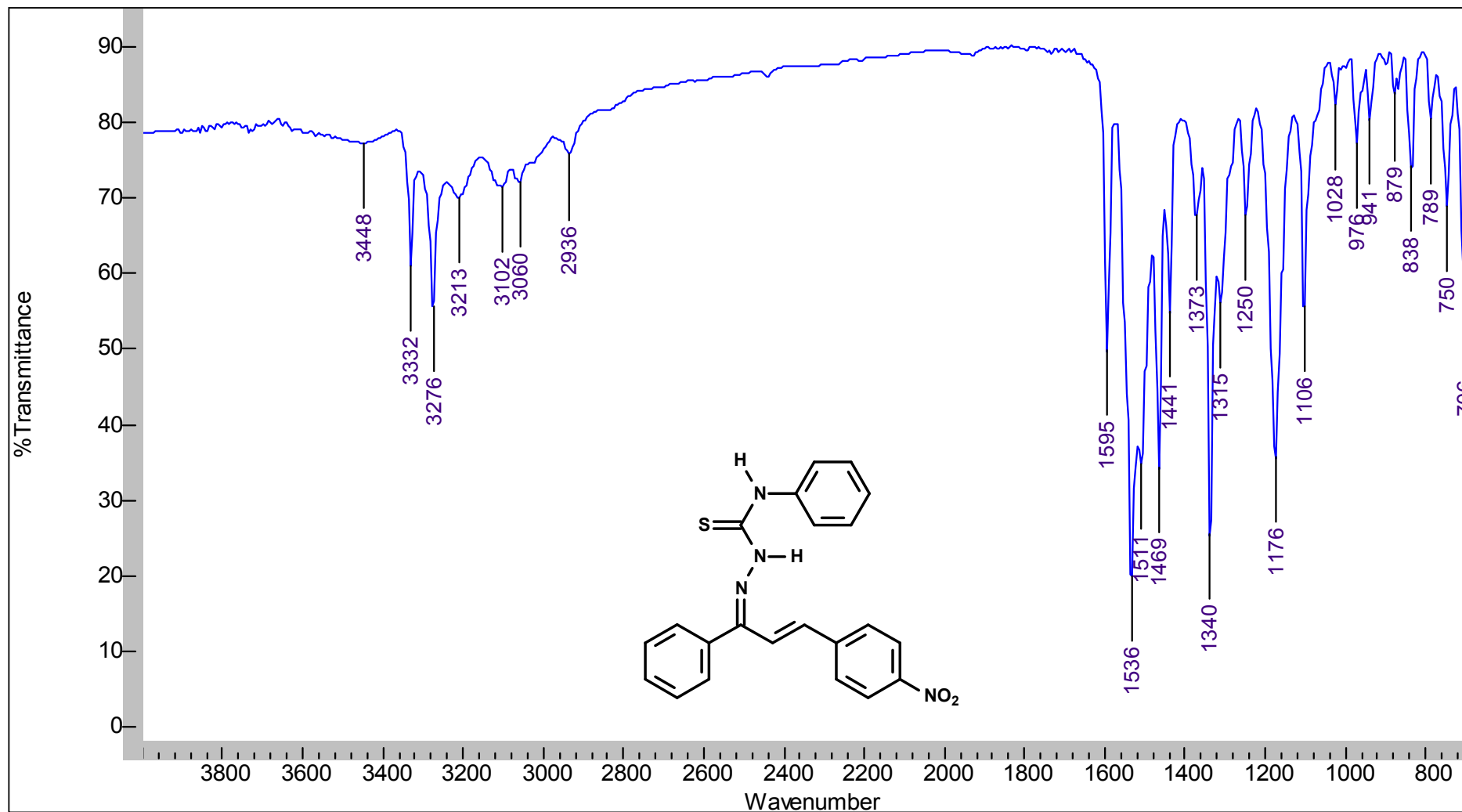
8.53 Espectro de RMN de ^1H da 3-(2'-metoxifenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona *N*-feniltiossemicarbazona (72)



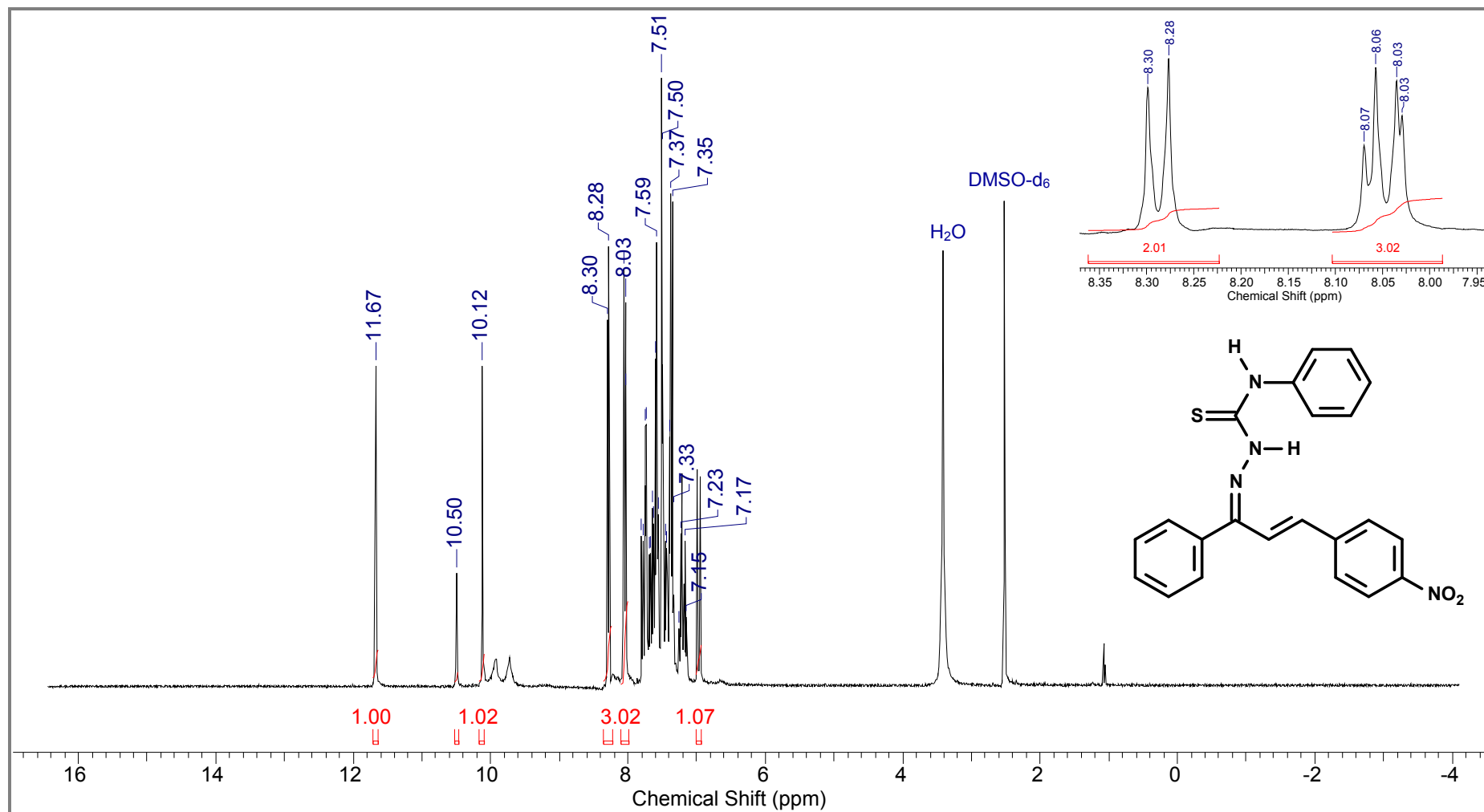
8.54 Espectro de DEPTQ da 3-(2'-metoxifenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona *N*-feniltiossemicarbazona (72)



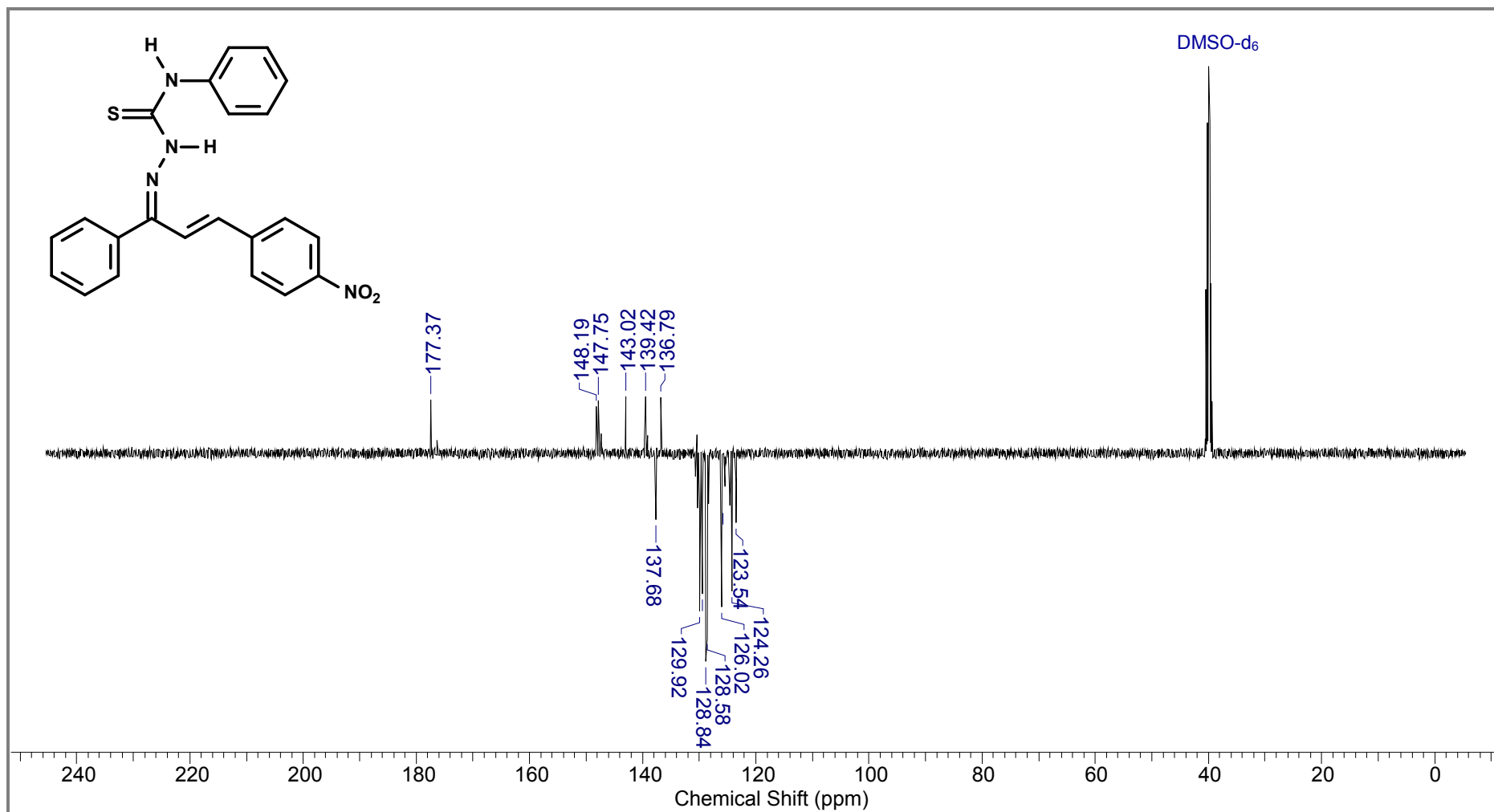
8.55 Espectro de IV da 3-(4'-nitrofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona *N*-feniltiossemicarbazona (73)



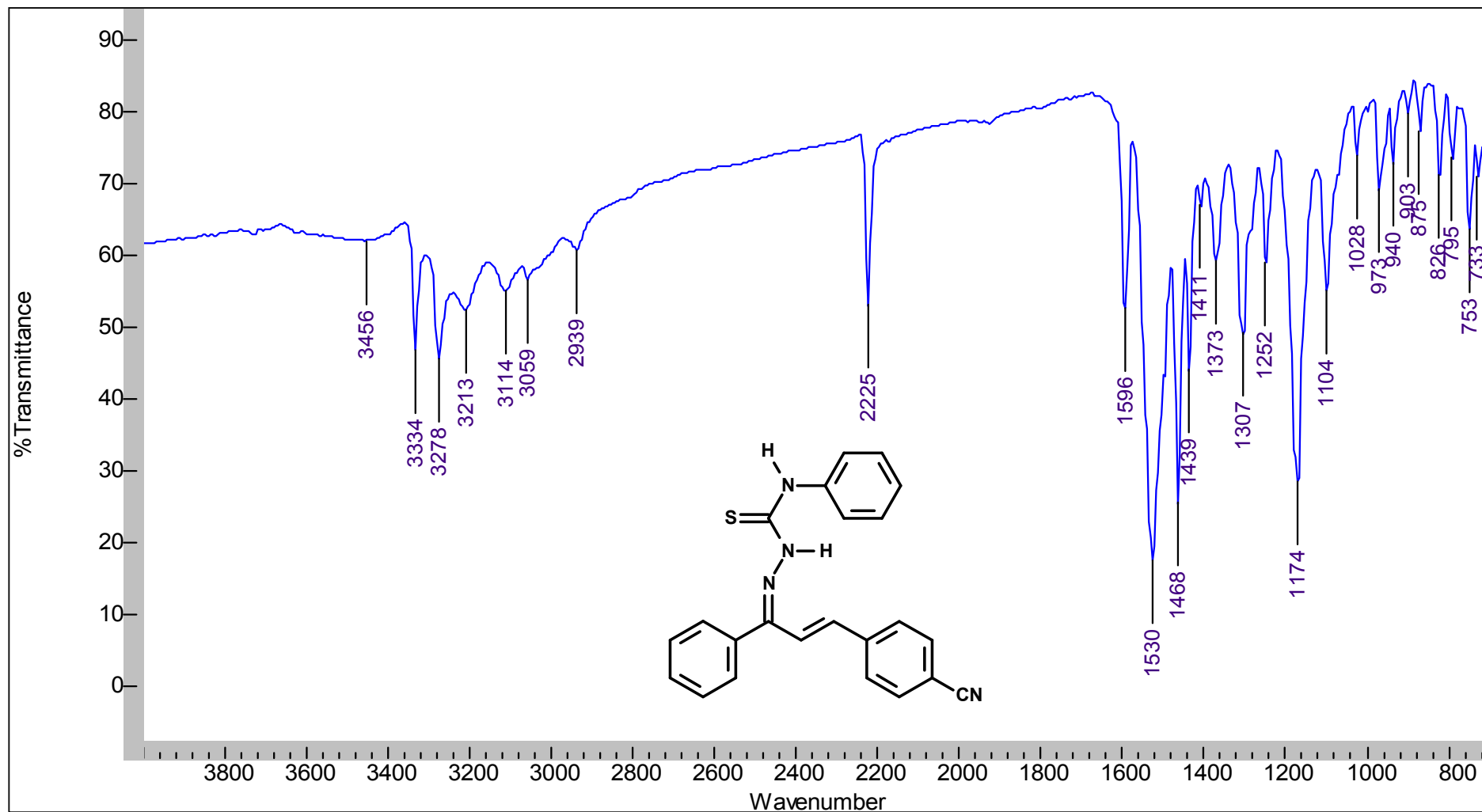
8.56 Espectro de RMN de ^1H da 3-(4'-nitrofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona *N*-feniltiossemicarbazona (**73**)



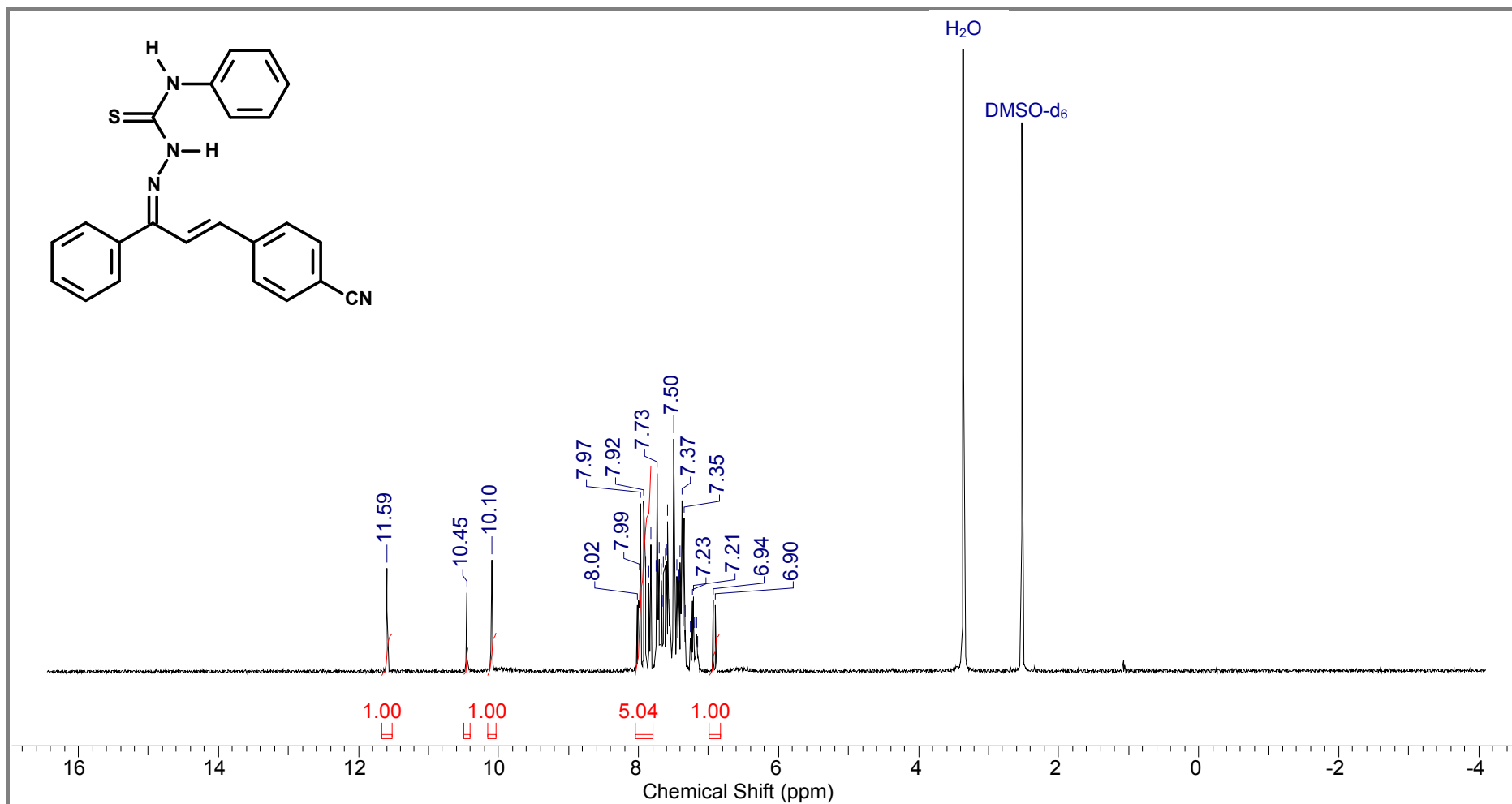
8.57 Espectro de DEPTQ da 3-(4'-nitrofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona *N*-feniltiossemicarbazona (73)



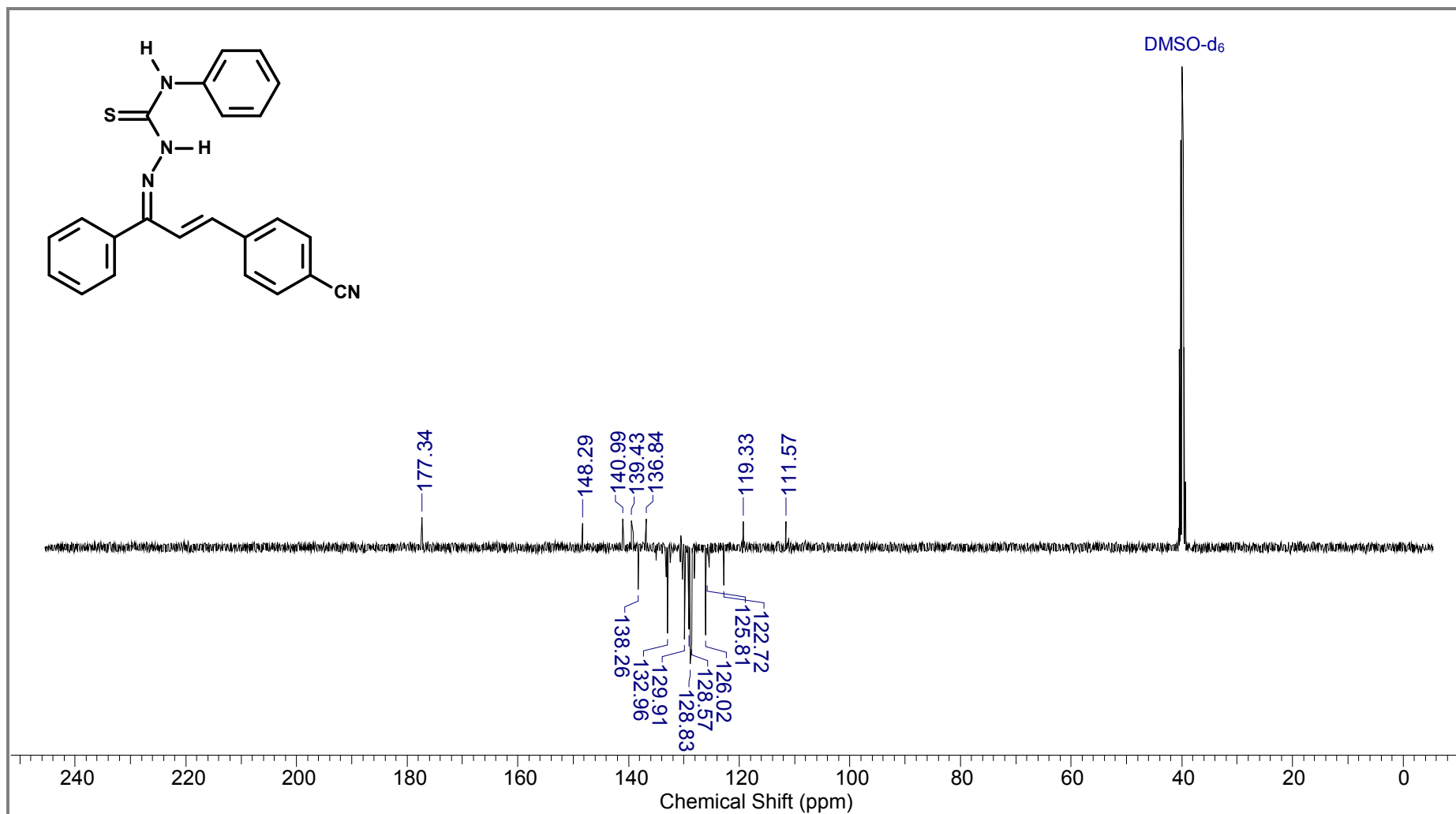
8.58 Espectro de IV da 3-(4'-cianofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona *N*-feniltiossemicarbazona (74)



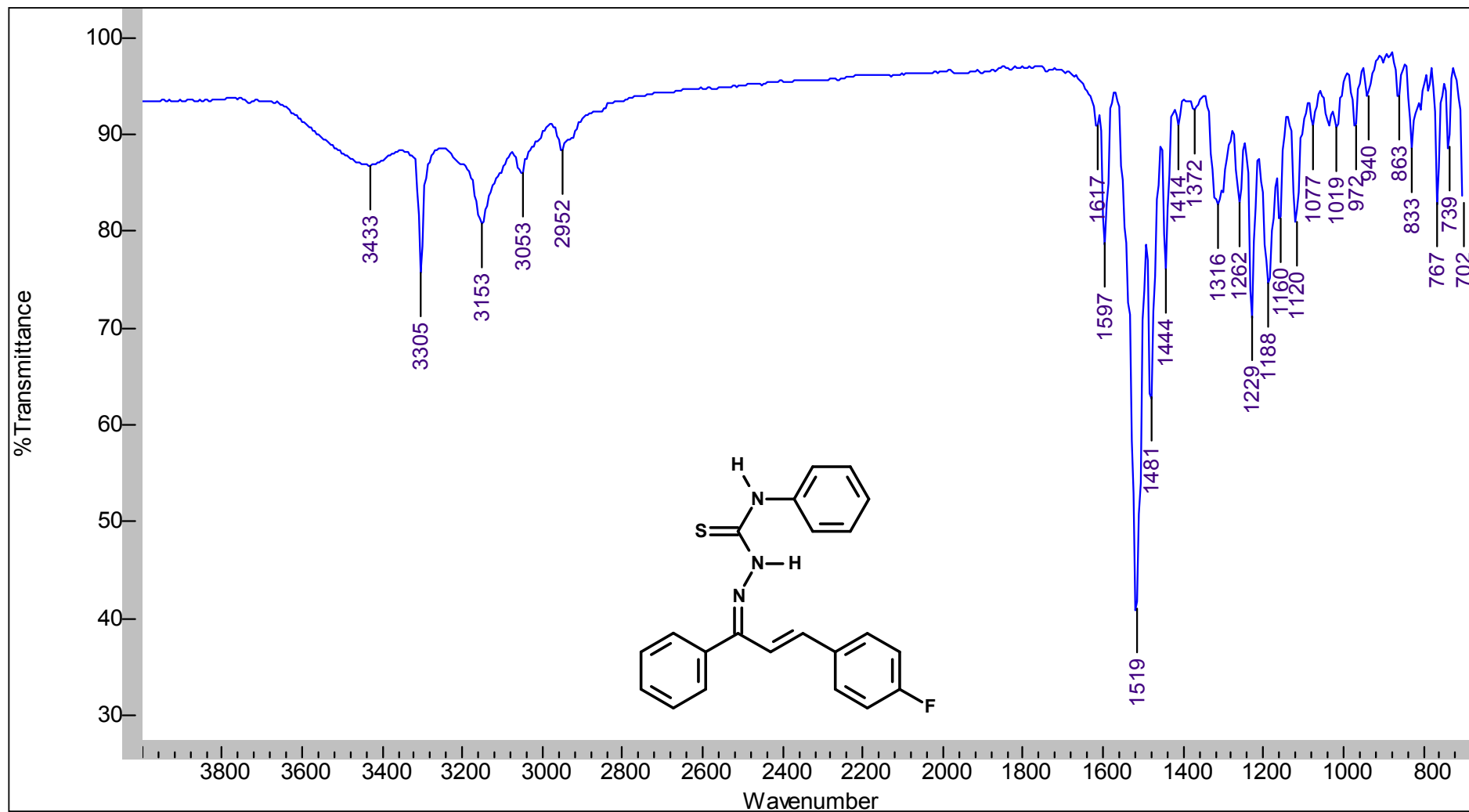
8.59 Espectro de RMN de ^1H da 3-(4'-cianofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona *N*-feniltiossemicarbazona (74)



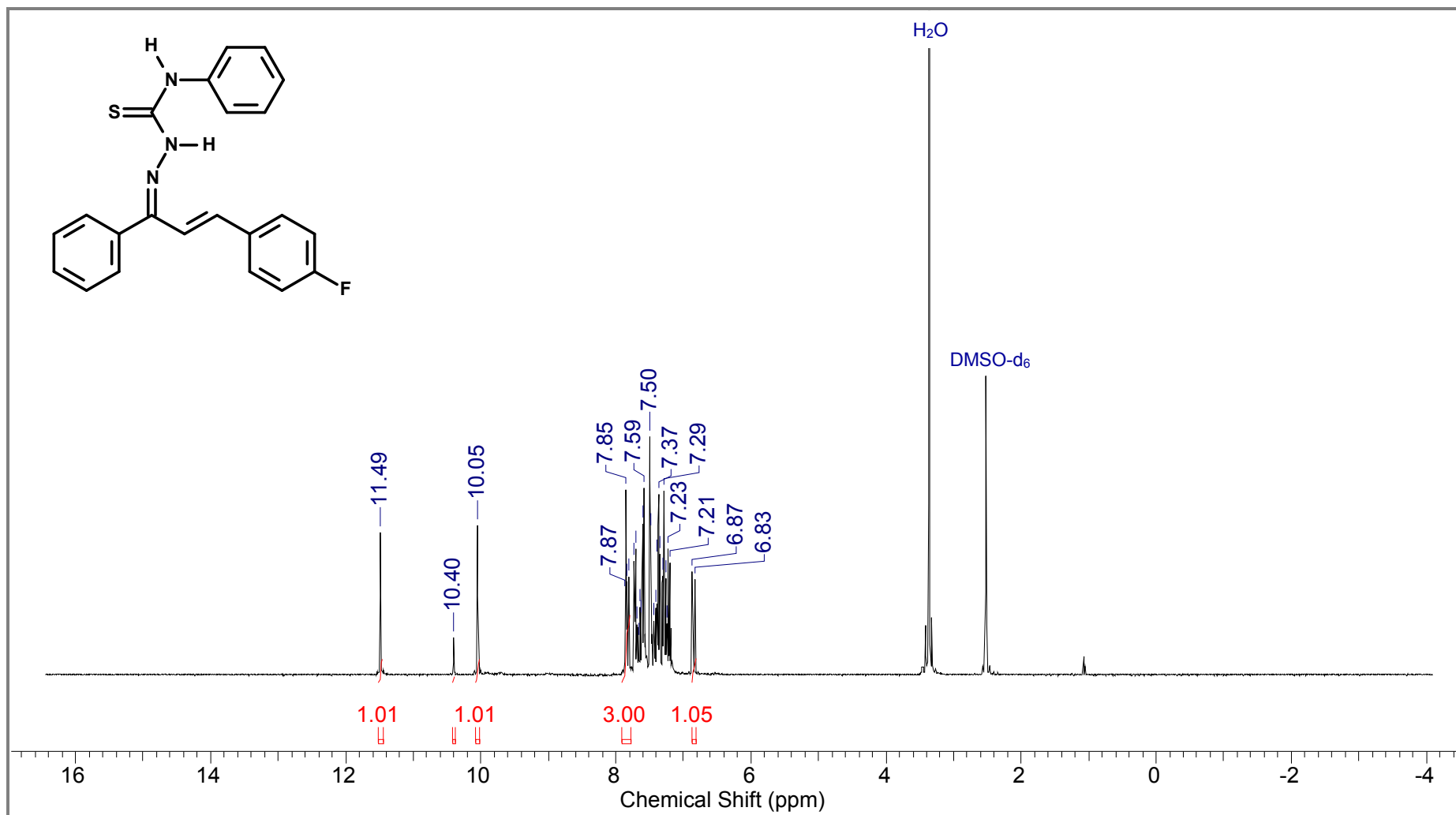
8.60 Espectro de DEPTQ da 3-(4'-cianofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona *N*-feniltiossemicarbazona (74)



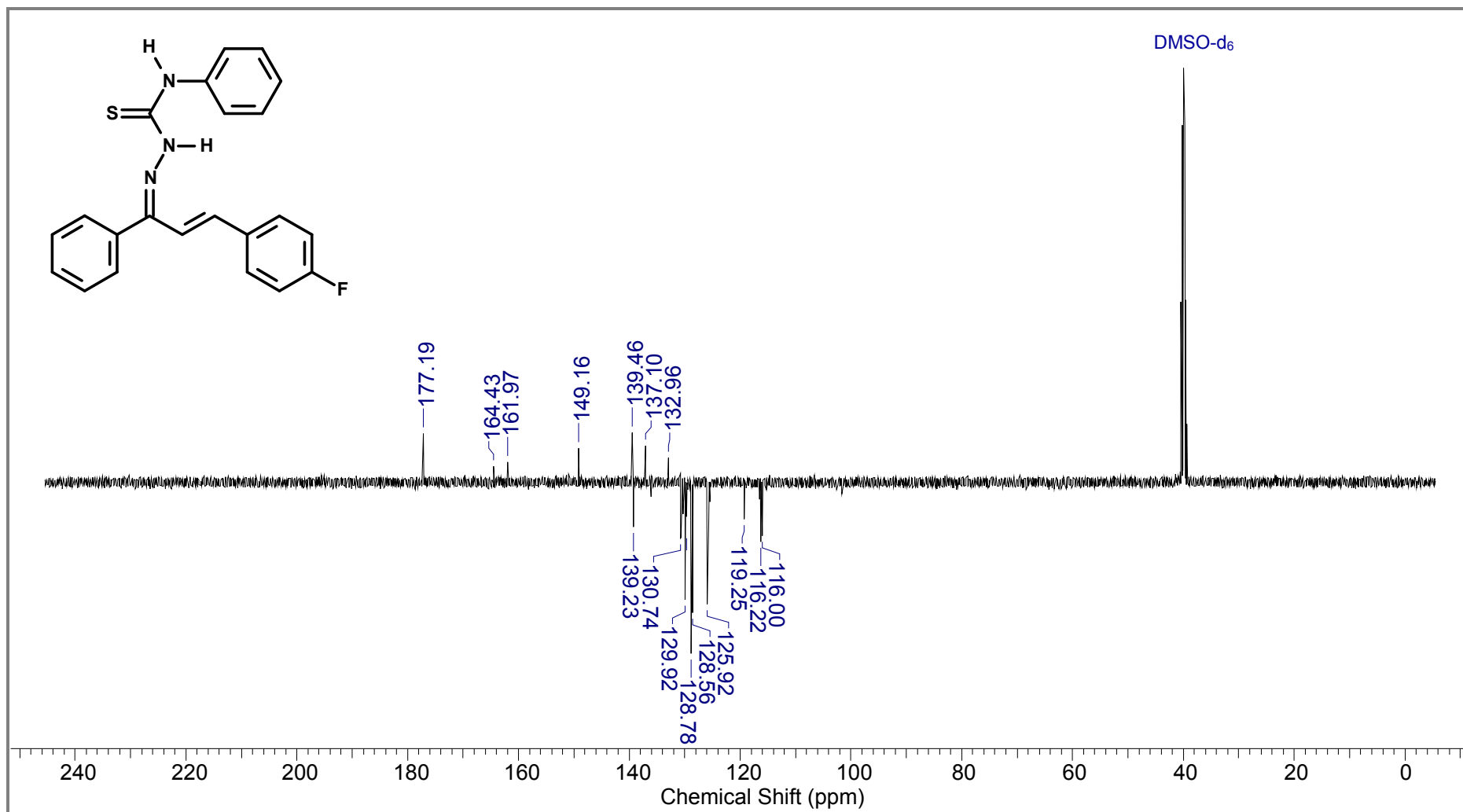
8.61 Espectro de IV da 3-(4'-fluorfenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona *N*-feniltiossemicarbazona (75)



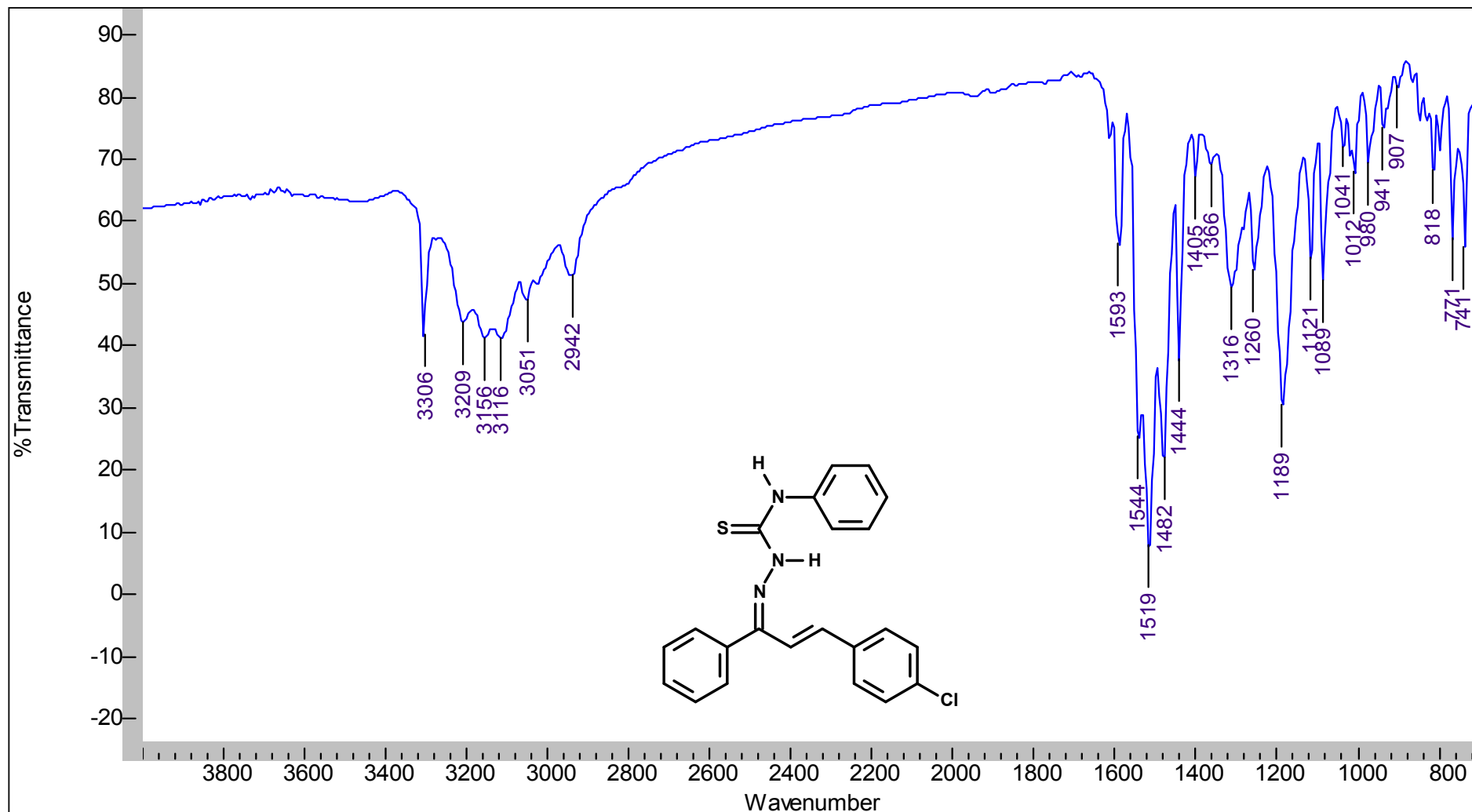
8.62 Espectro de RMN de ^1H da 3-(4'-fluorfenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona *N*-feniltiossemicarbazona (75)



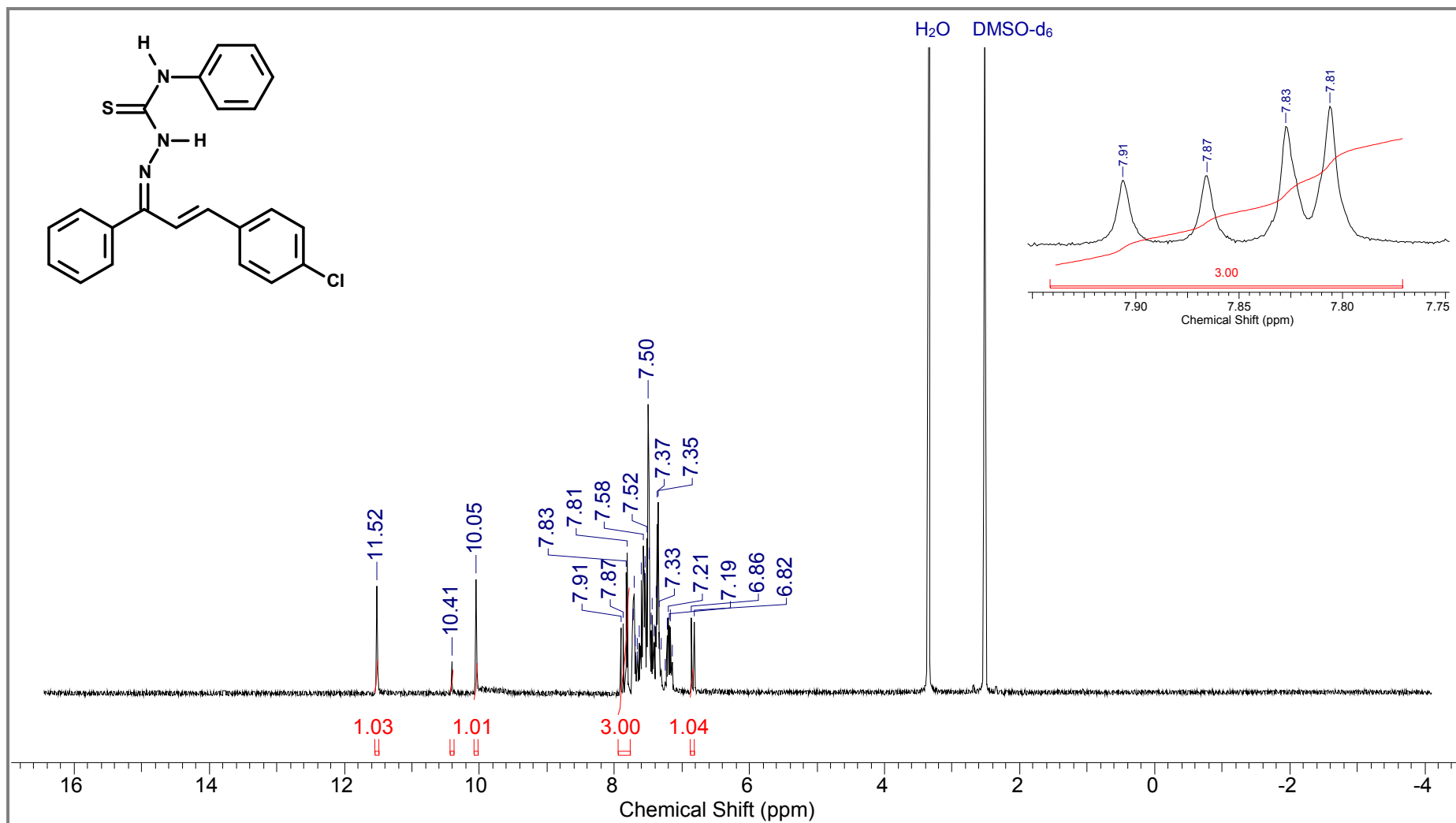
8.63 Espectro de DEPTQ da 3-(4'-fluorfenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona *N*-feniltiossemicarbazona (75)



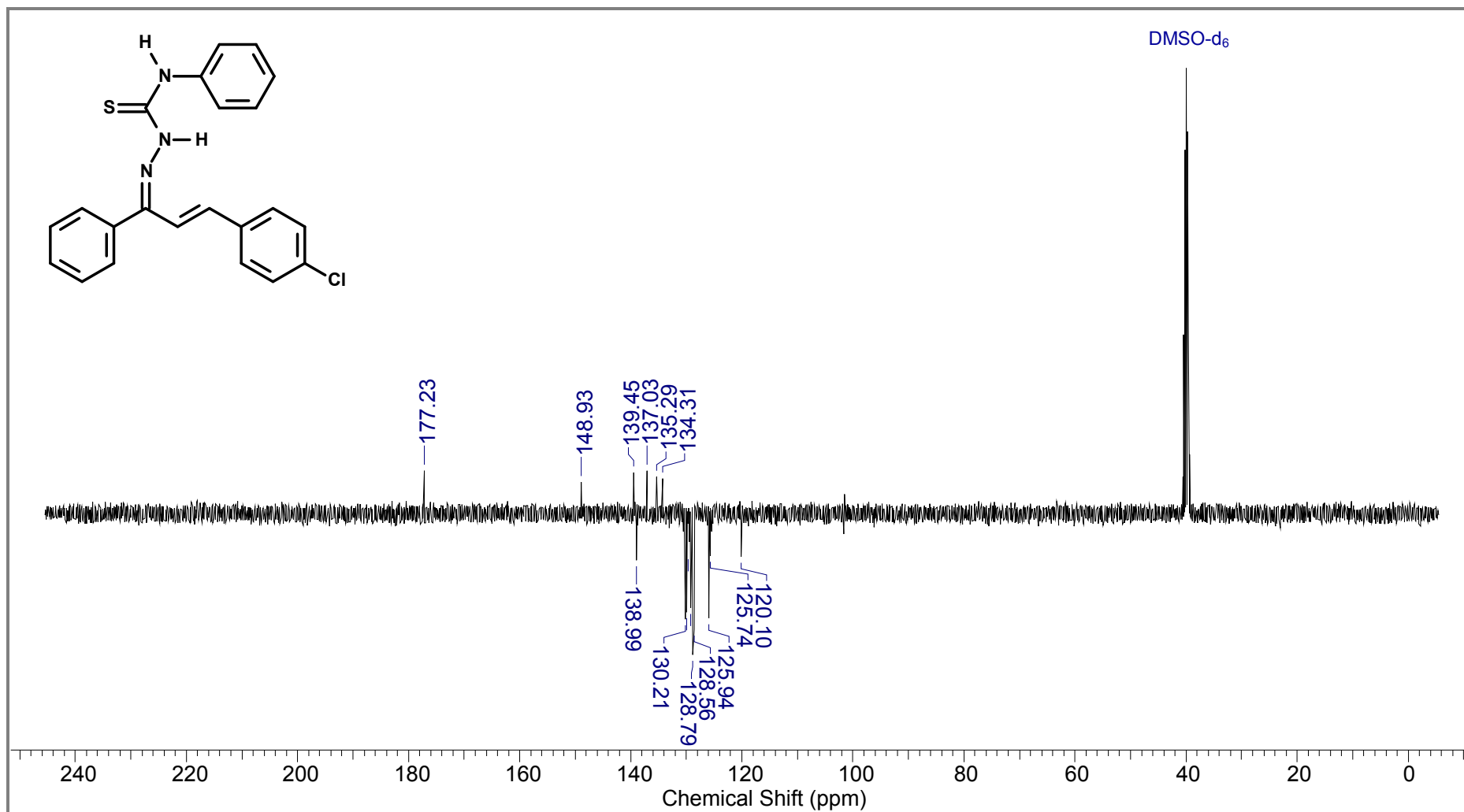
8.64 Espectro de IV da 3-(4'-clorofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona *N*-feniltiossemicarbazona (76)



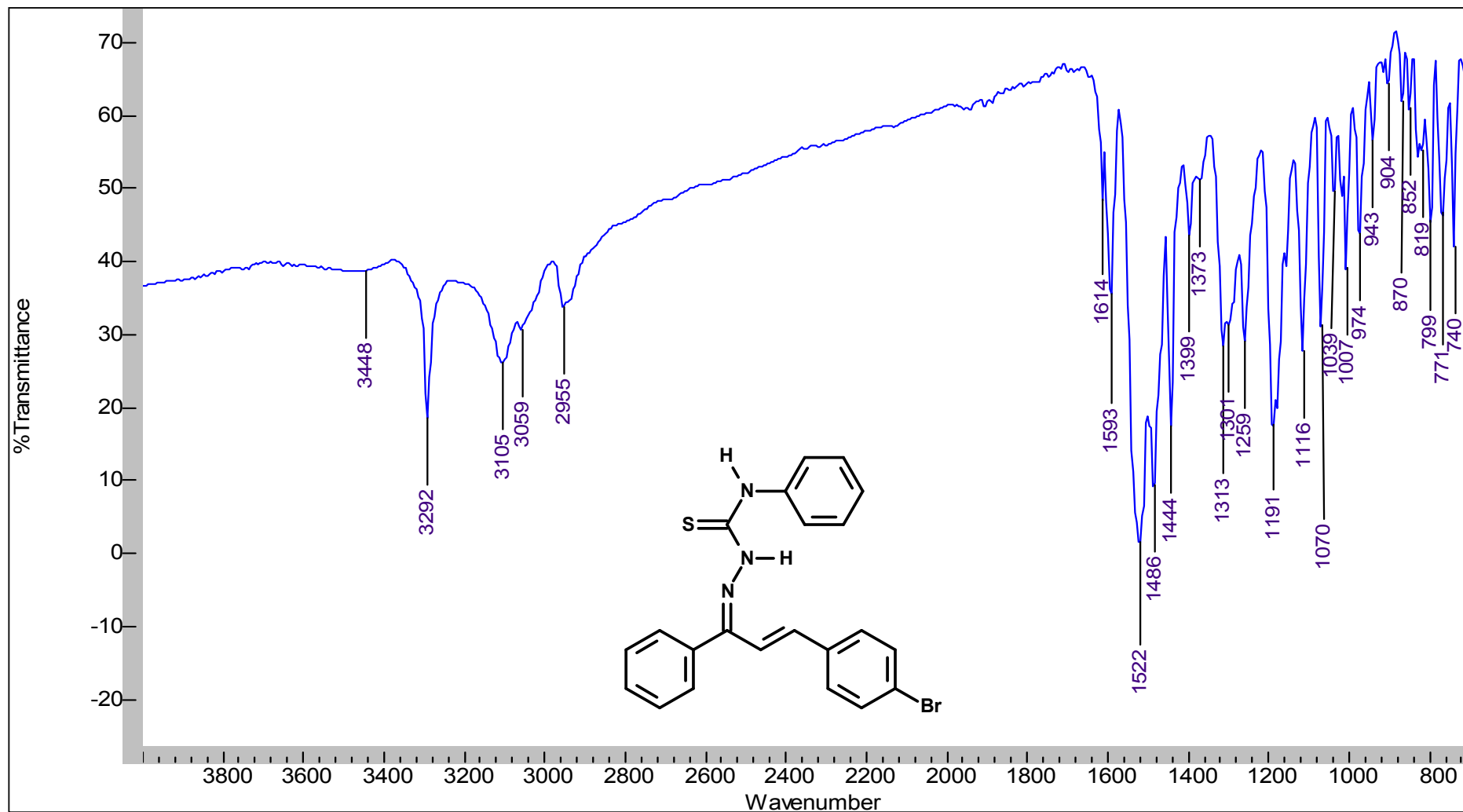
8.65 Espectro de RMN de ^1H da 3-(4'-clorofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona *N*-feniltiossemicarbazona (**76**)



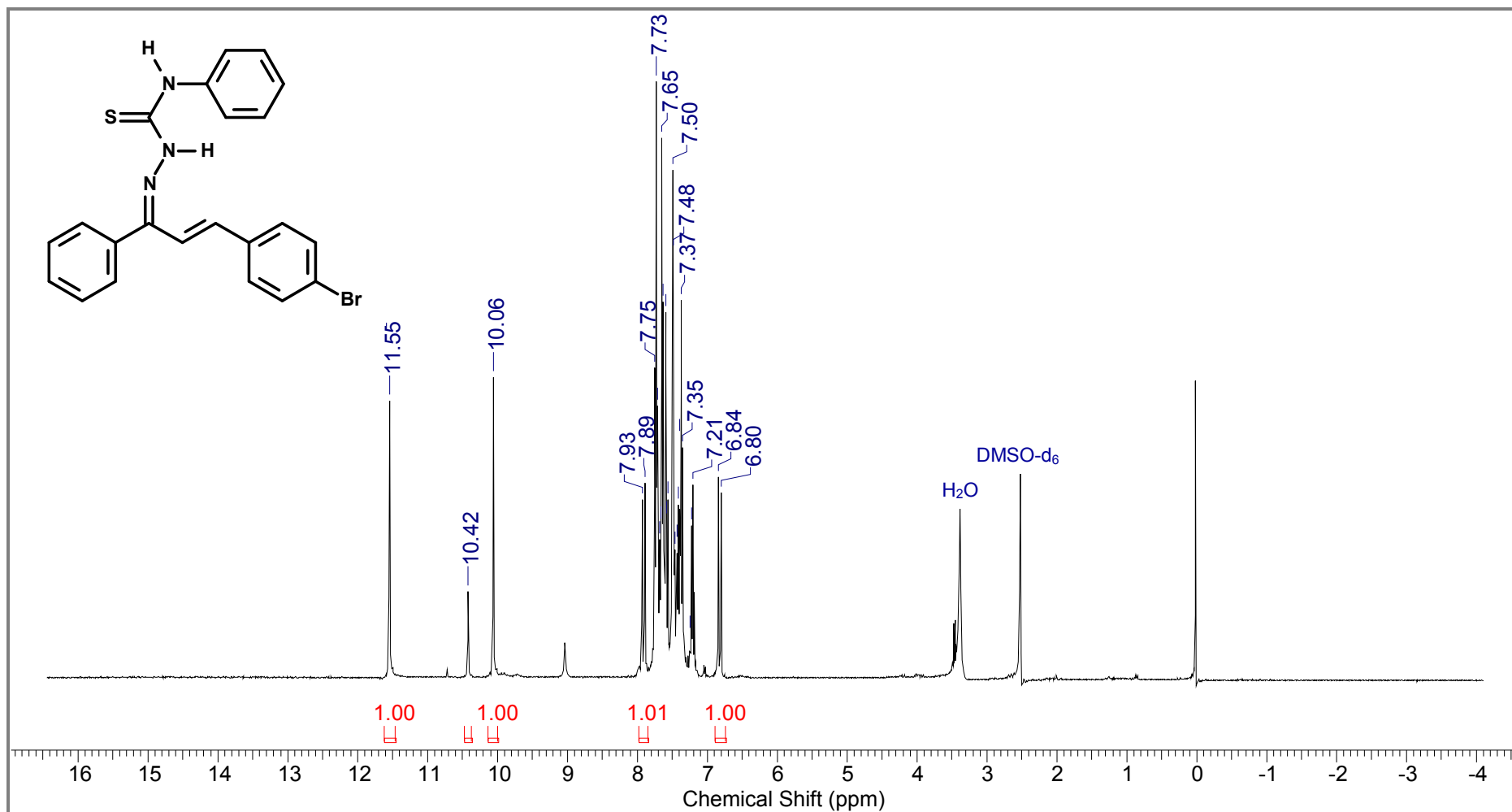
8.66 Espectro de DEPTQ da 3-(4'-clorofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona *N*-feniltiossemicarbazona (76)



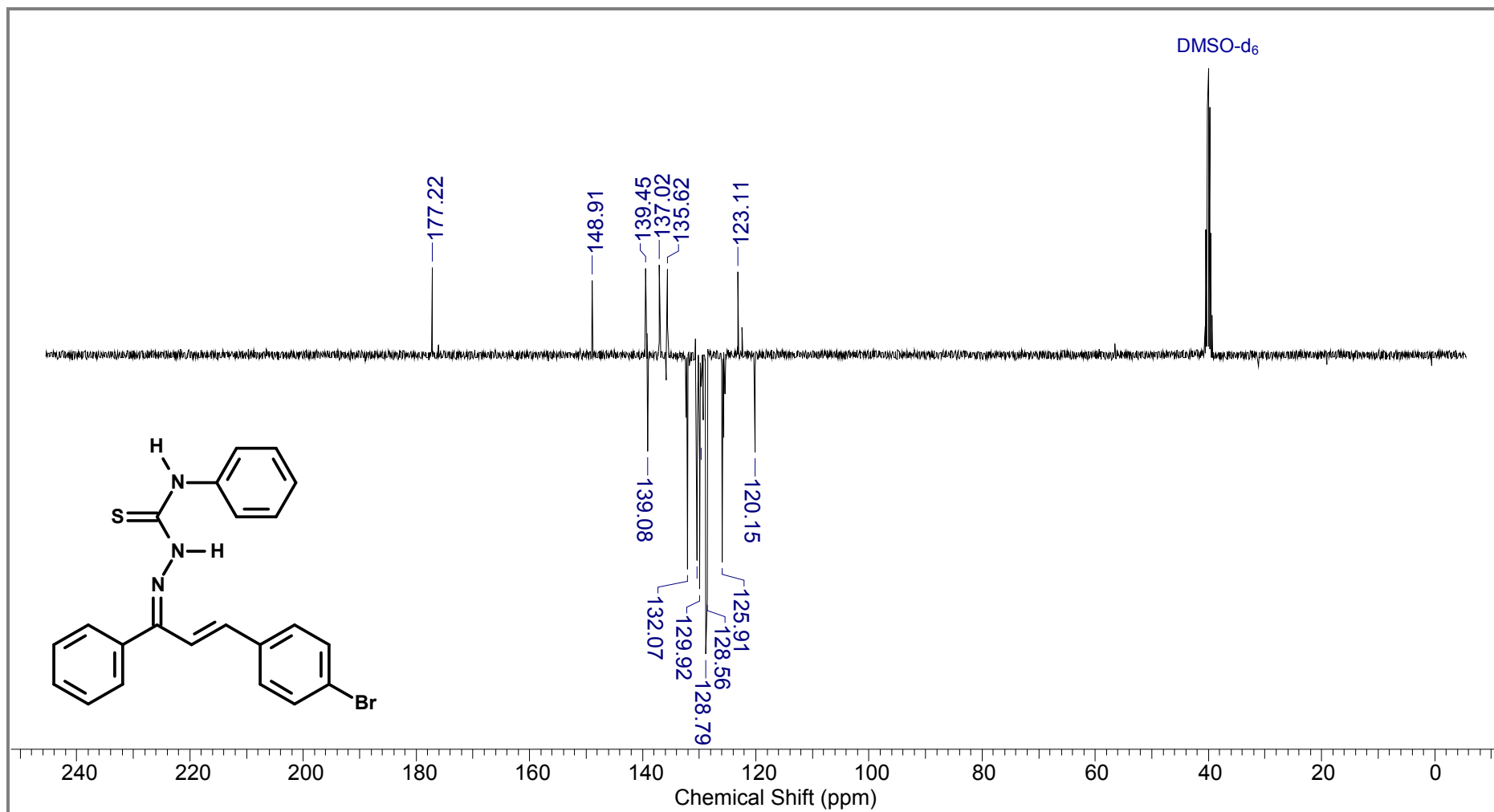
8.67 Espectro de IV da 3-(4'-bromofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona *N*-feniltiossemicarbazona (77)



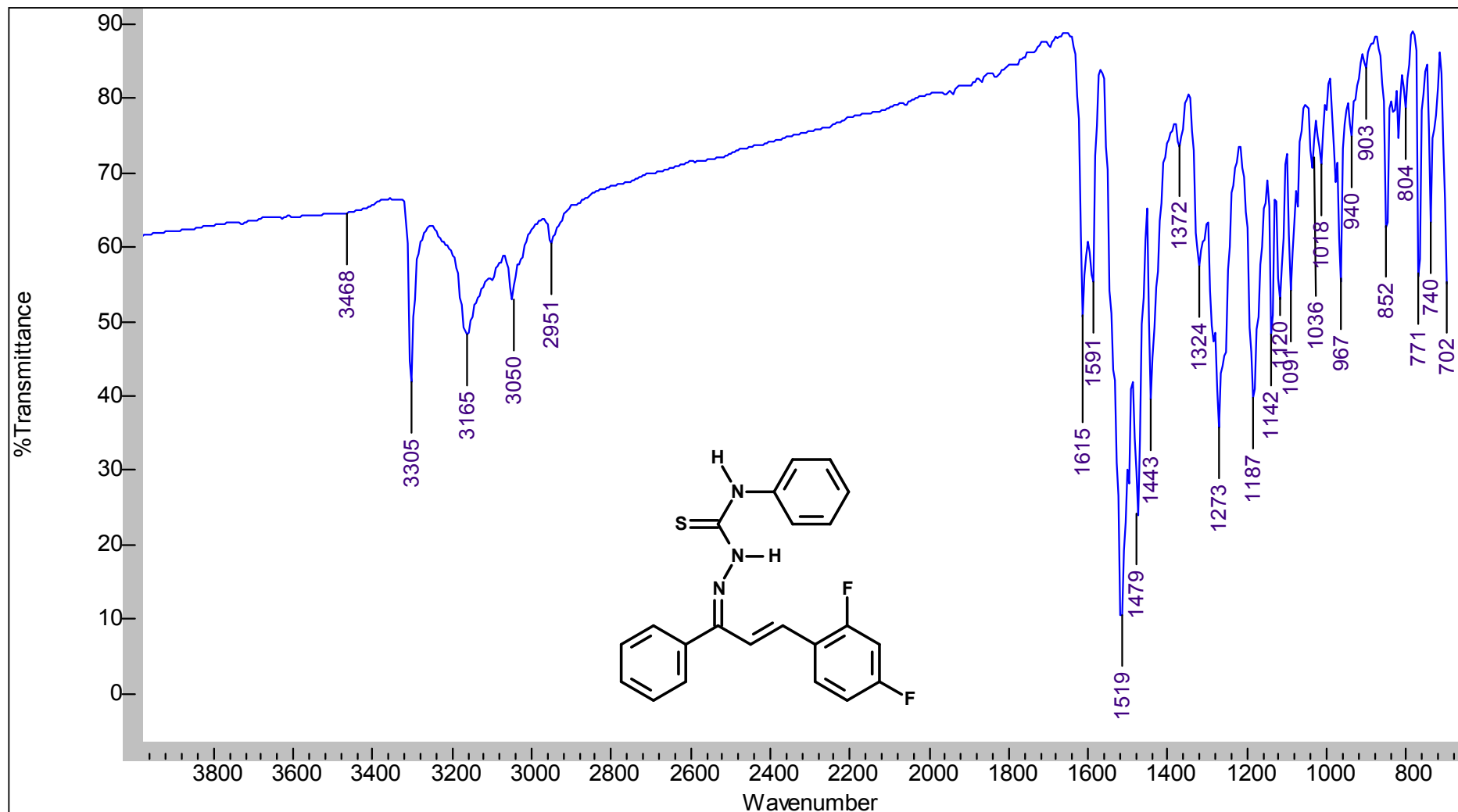
8.68 Espectro de RMN de ^1H da 3-(4'-bromofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona *N*-feniltiossemicarbazona (77)



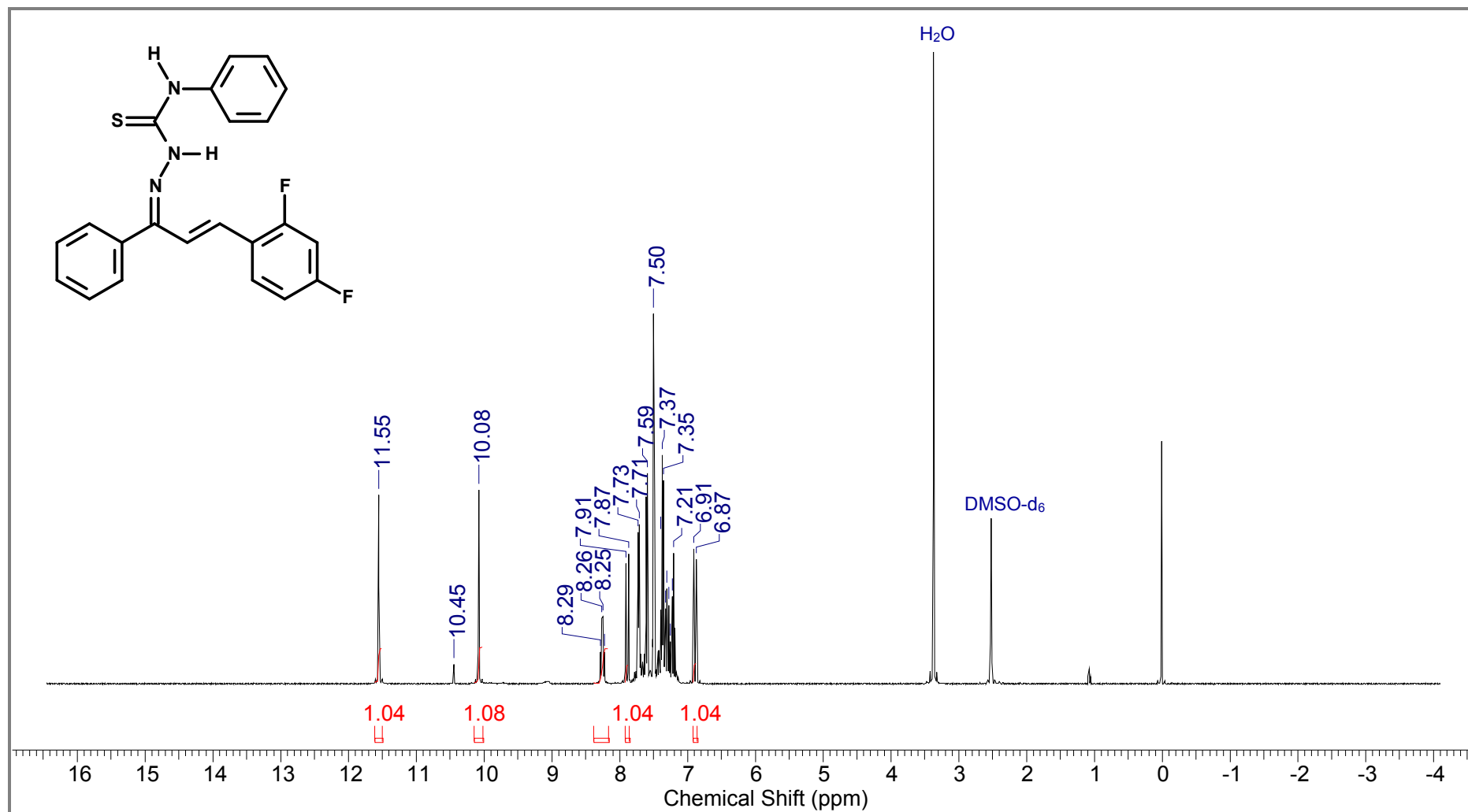
8.69 Espectro de DEPTQ da 3-(4'-bromofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona *N*-feniltiossemicarbazona (77)



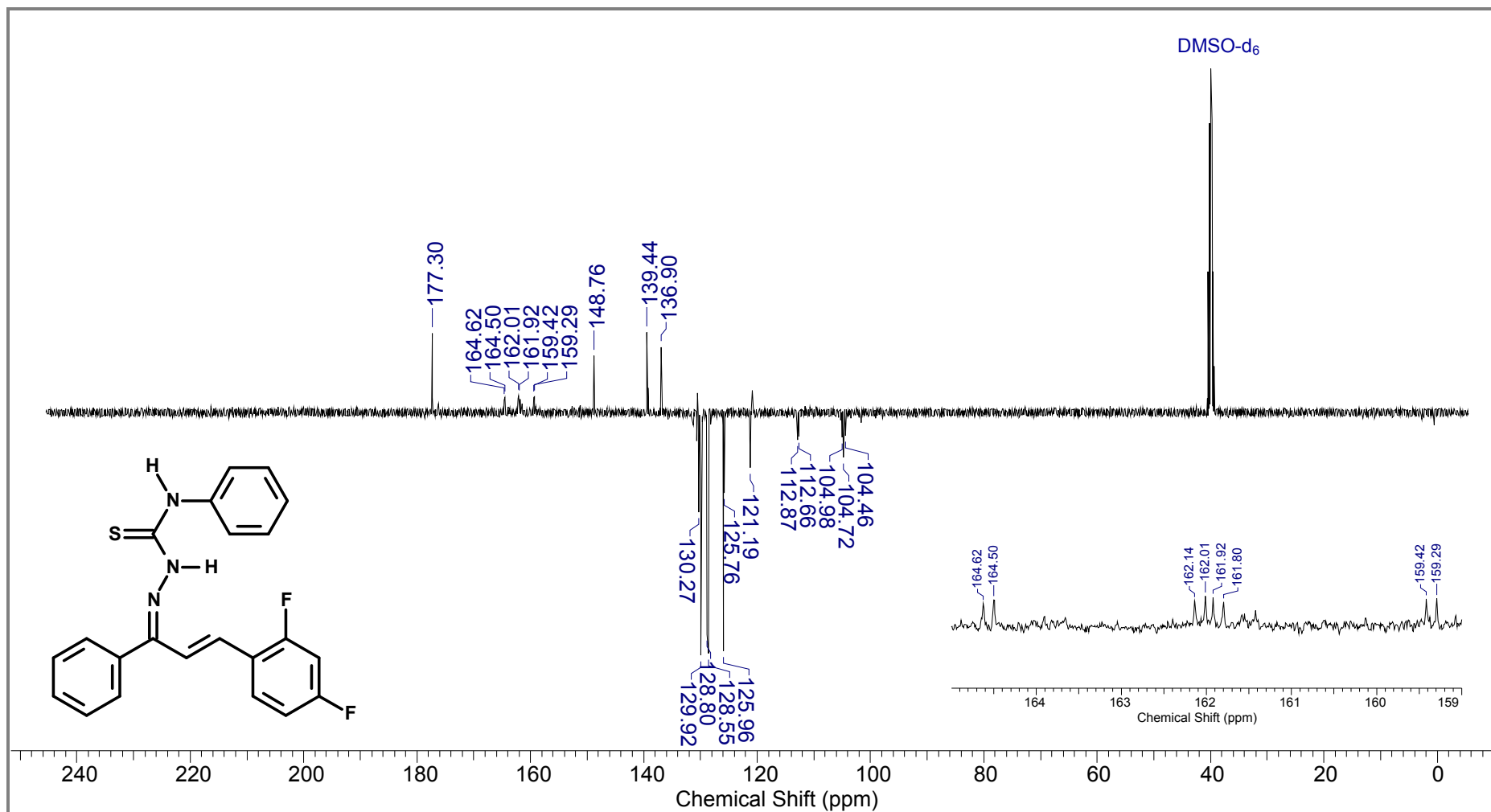
8.70 Espectro de IV da 3-(2',4'-difluorfenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona *N*-feniltiossemicarbazona (78)



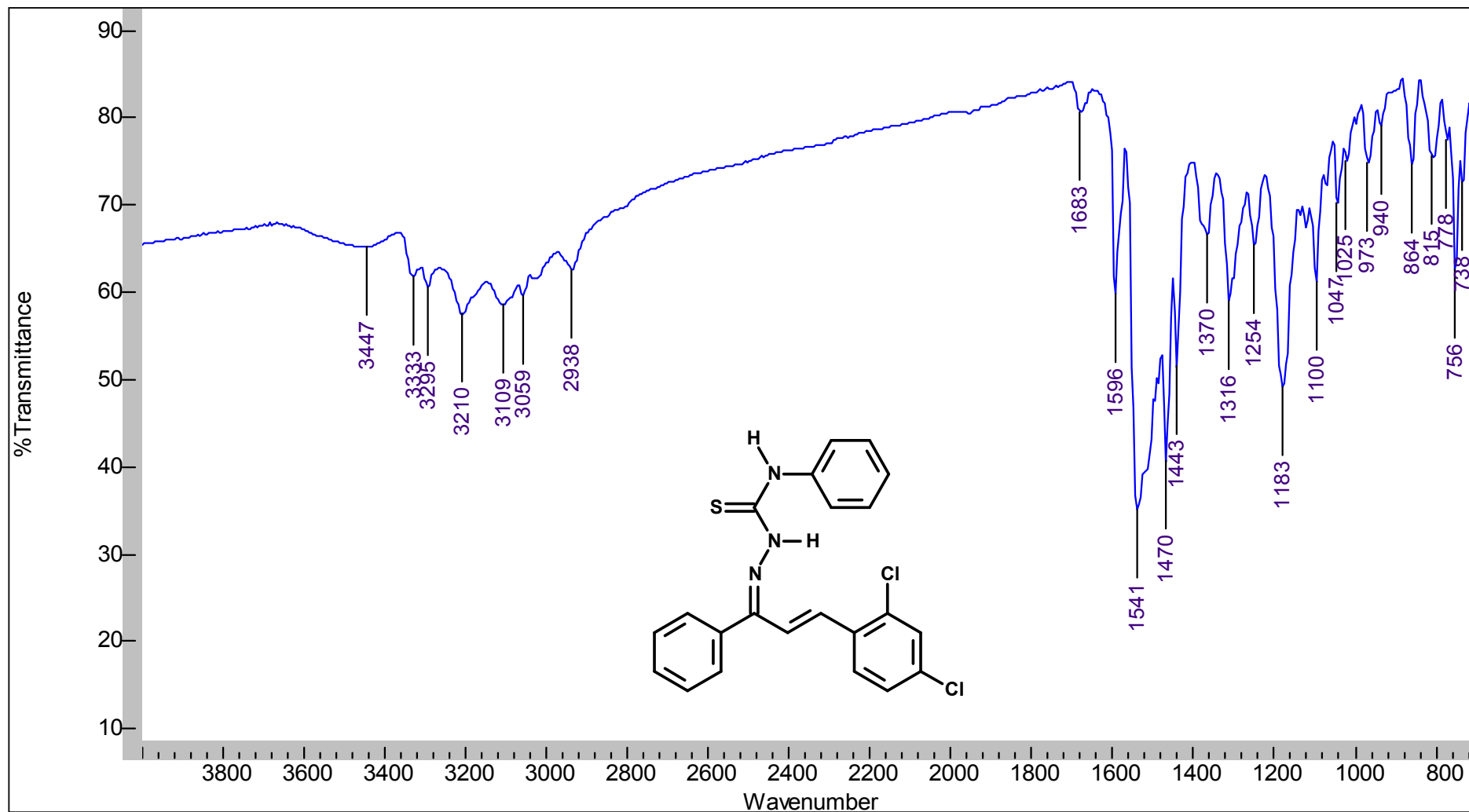
8.71 Espectro de RMN de ^1H da 3-(2',4'-difluorfenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona *N*-feniltiossemicarbazona (**78**)



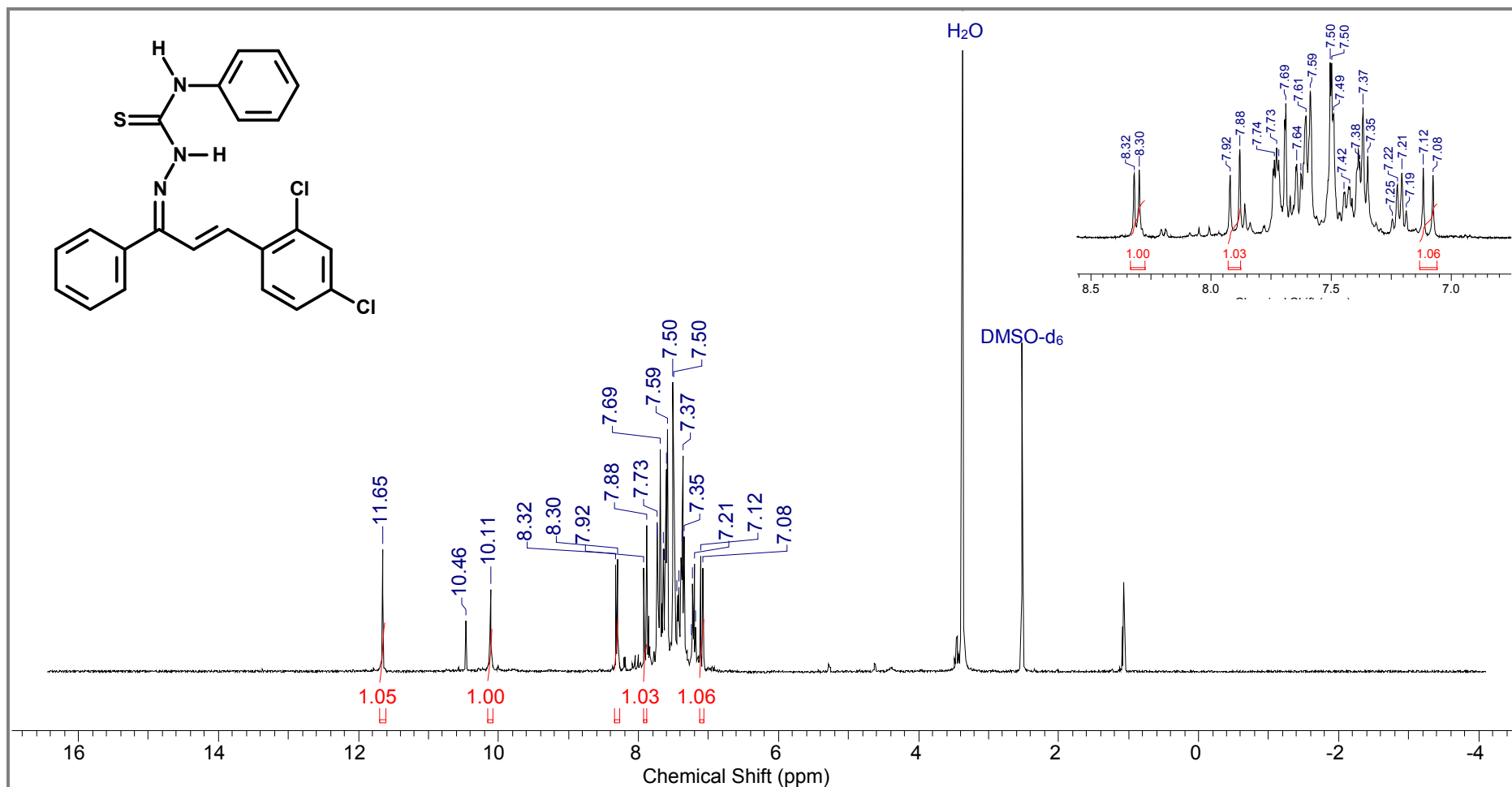
8.72 Espectro de DEPTQ da 3-(2',4'-difluorfenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona *N*-feniltiossemicarbazona (78)



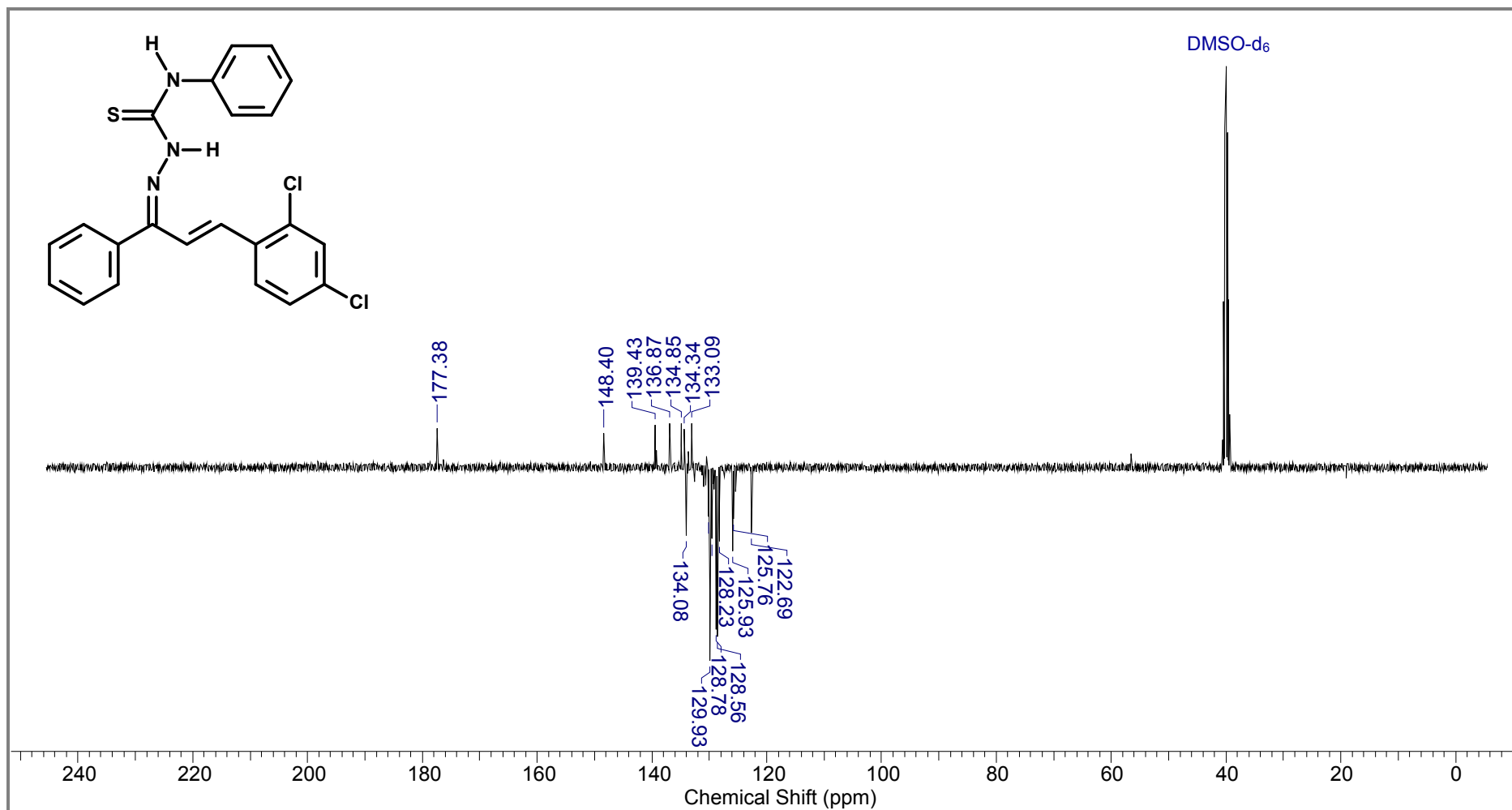
8.73 Espectro de IV da 3-(2',4'-diclorofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona *N*-feniltiossemicarbazona (79)



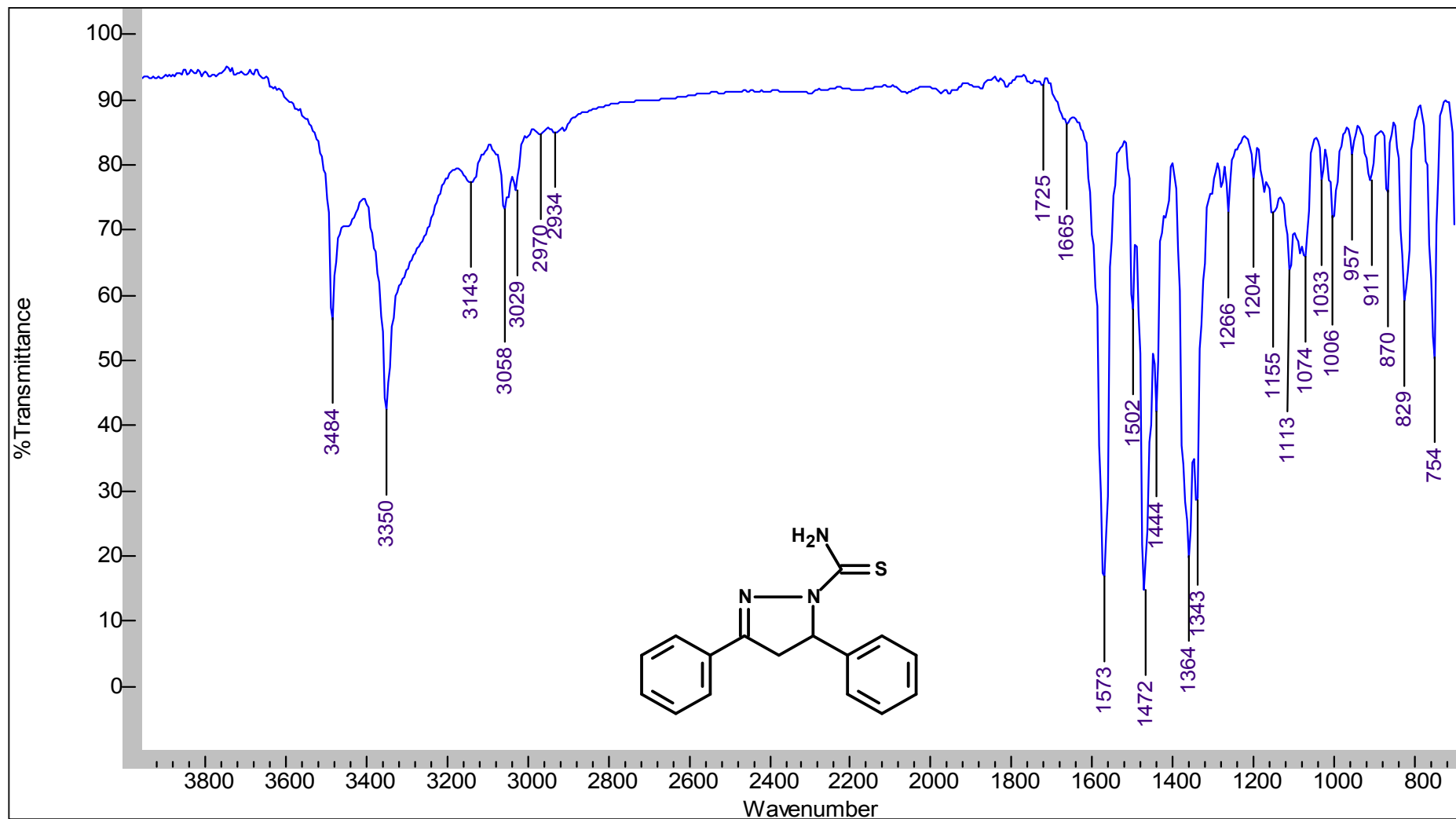
8.74 Espectro de RMN de ^1H da 3-(2',4'-diclorofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona *N*-feniltiossemicarbazona (79)



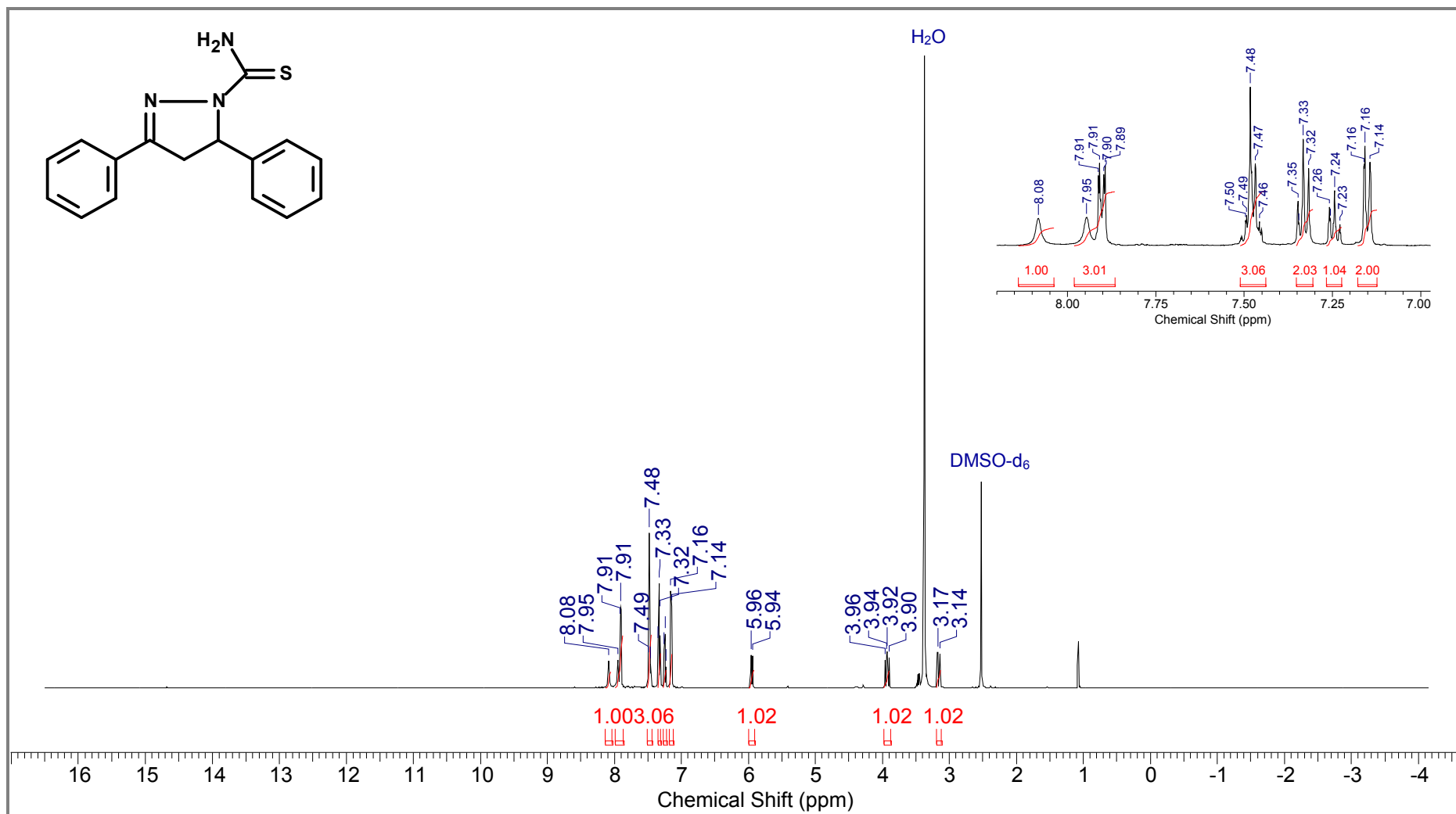
8.75 Espectro de DEPTQ da 3-(2',4'-diclorofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona *N*-feniltiossemicarbazona (79)



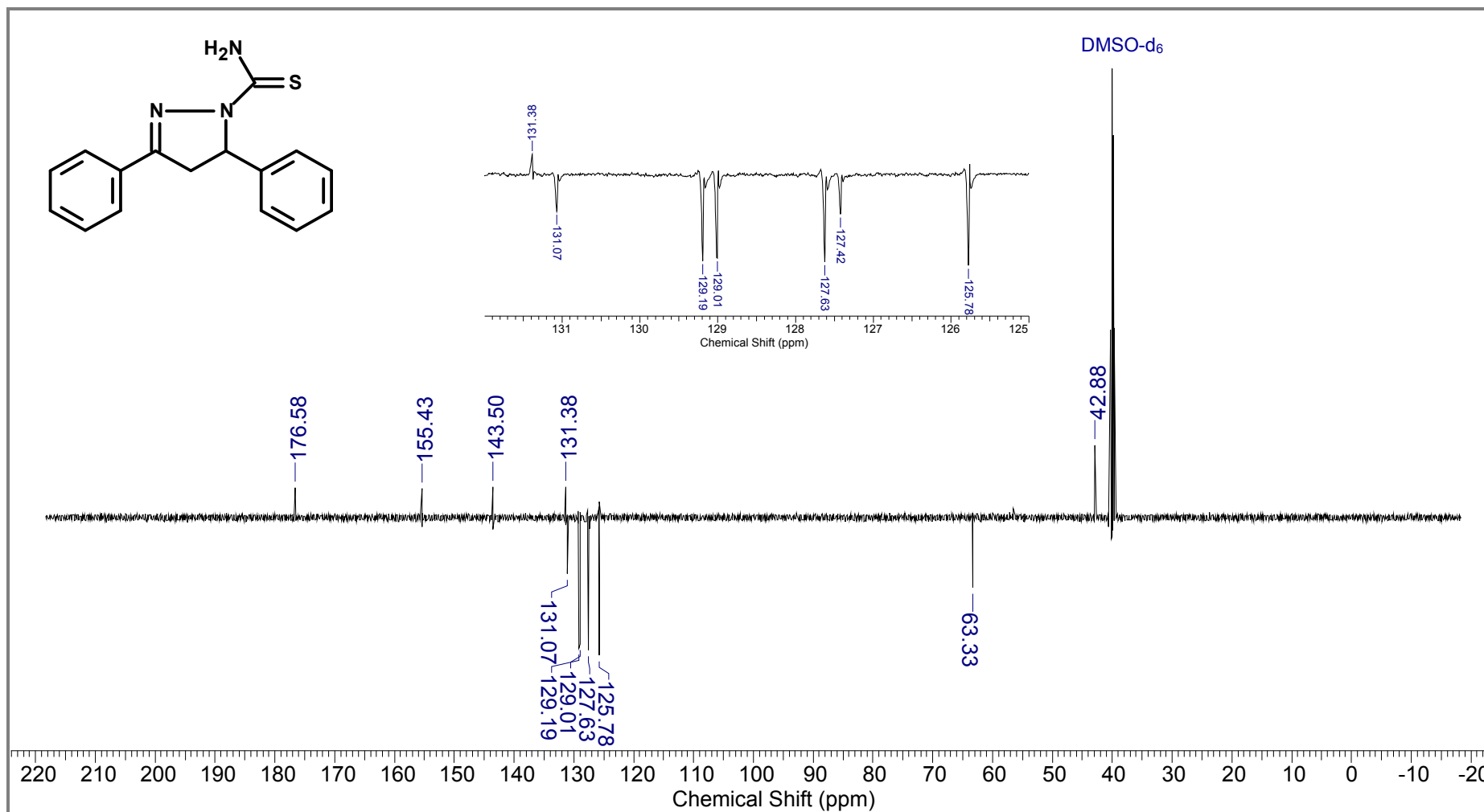
8.76 Espectro de IV do 1-tiocarbamoil-3,5-difenil-4,5-dihidro-1H-pirazol (80)



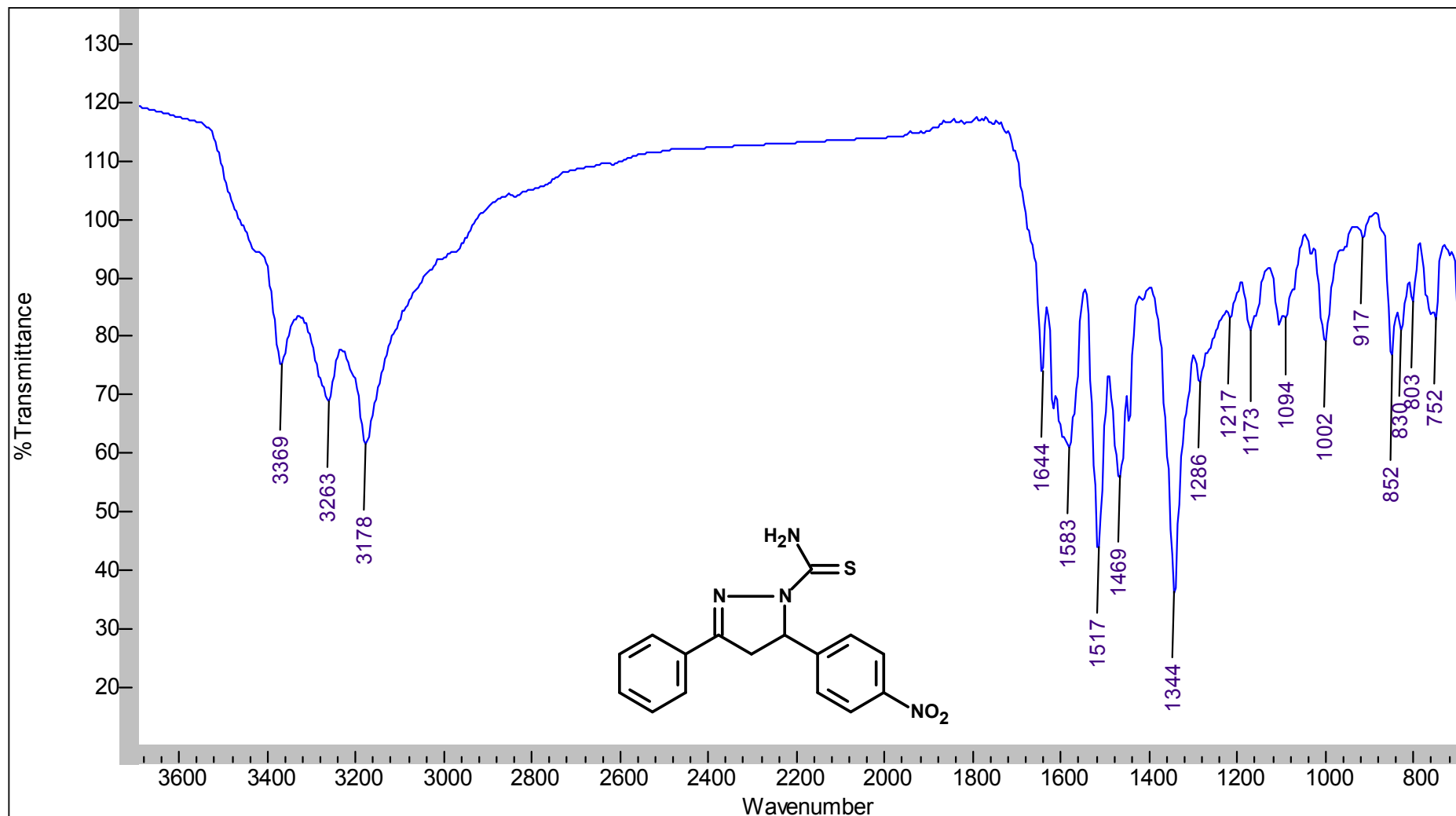
8.77 Espectro de RMN de ^1H do 1-tiocarbamoil-3,5-difenil-4,5-dihidro-1H-pirazol (**80**)



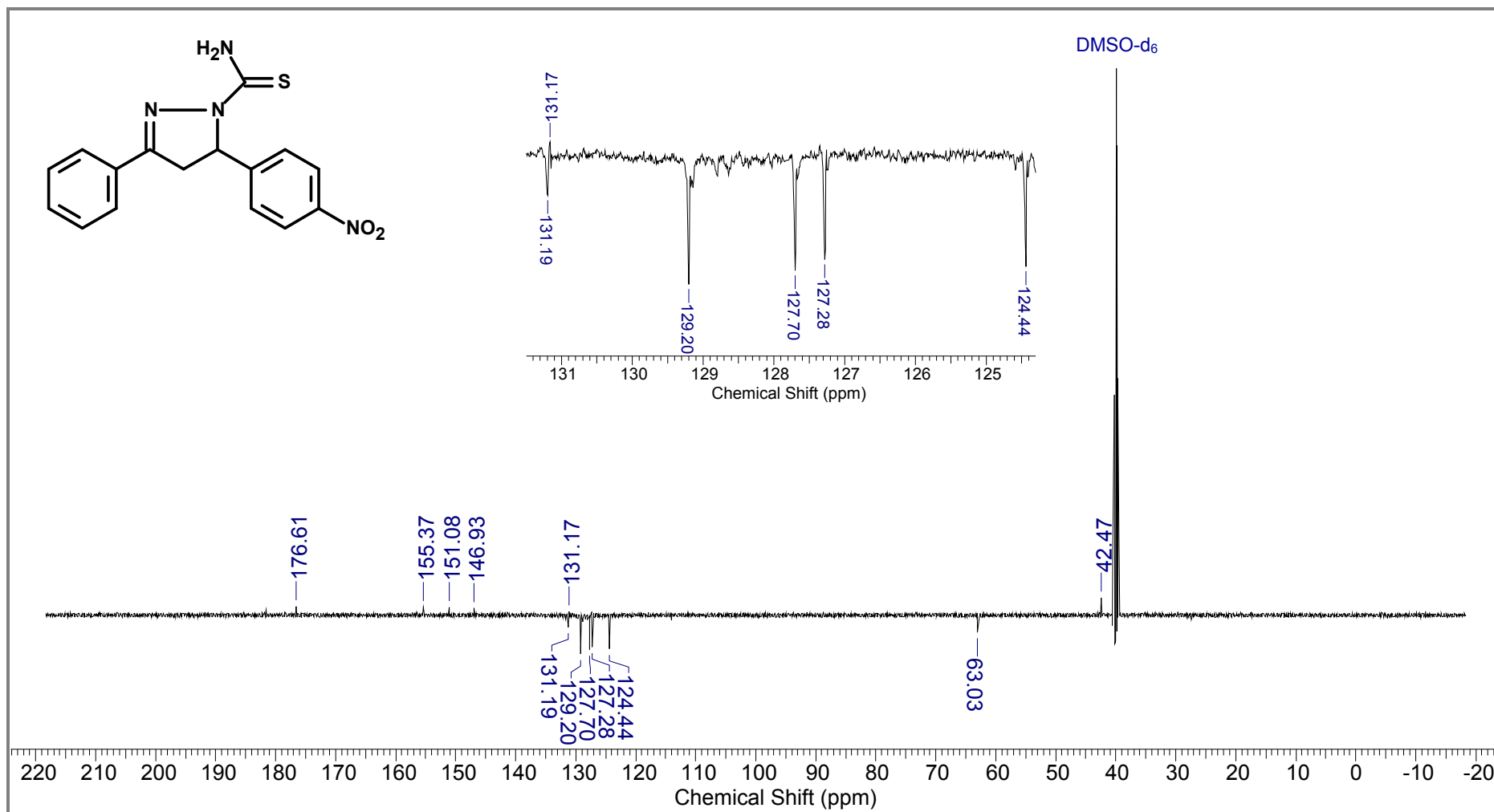
8.78 Espectro de DEPTQ do 1-tiocarbamoil-3,5-difenil-4,5-dihidro-1H-pirazol (**80**)



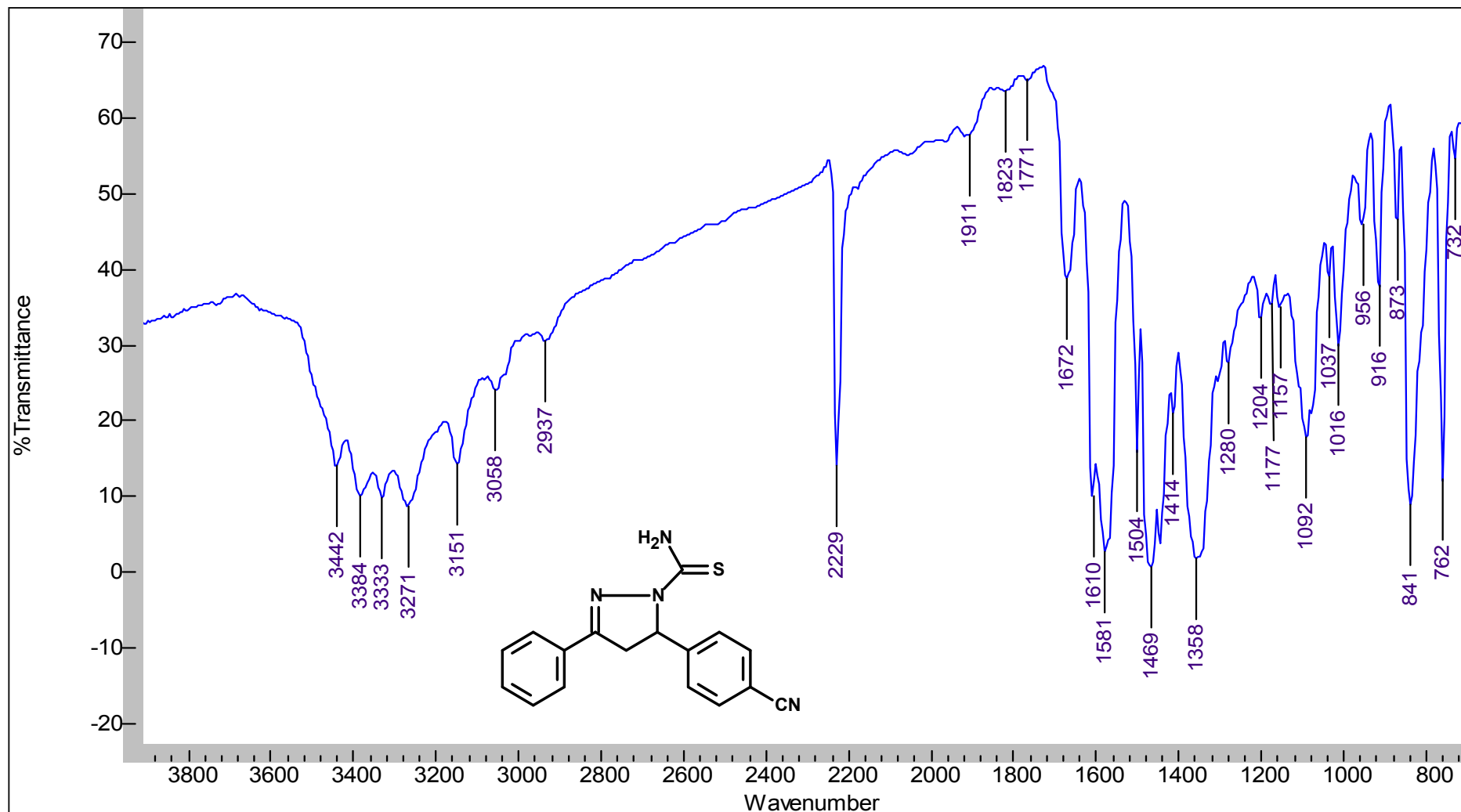
8.79 Espectro de IV do 1-tiocarbamoil-5-(4'-nitrofenil)-3-fenil-4,5-dihidro-1H-pirazol (81)



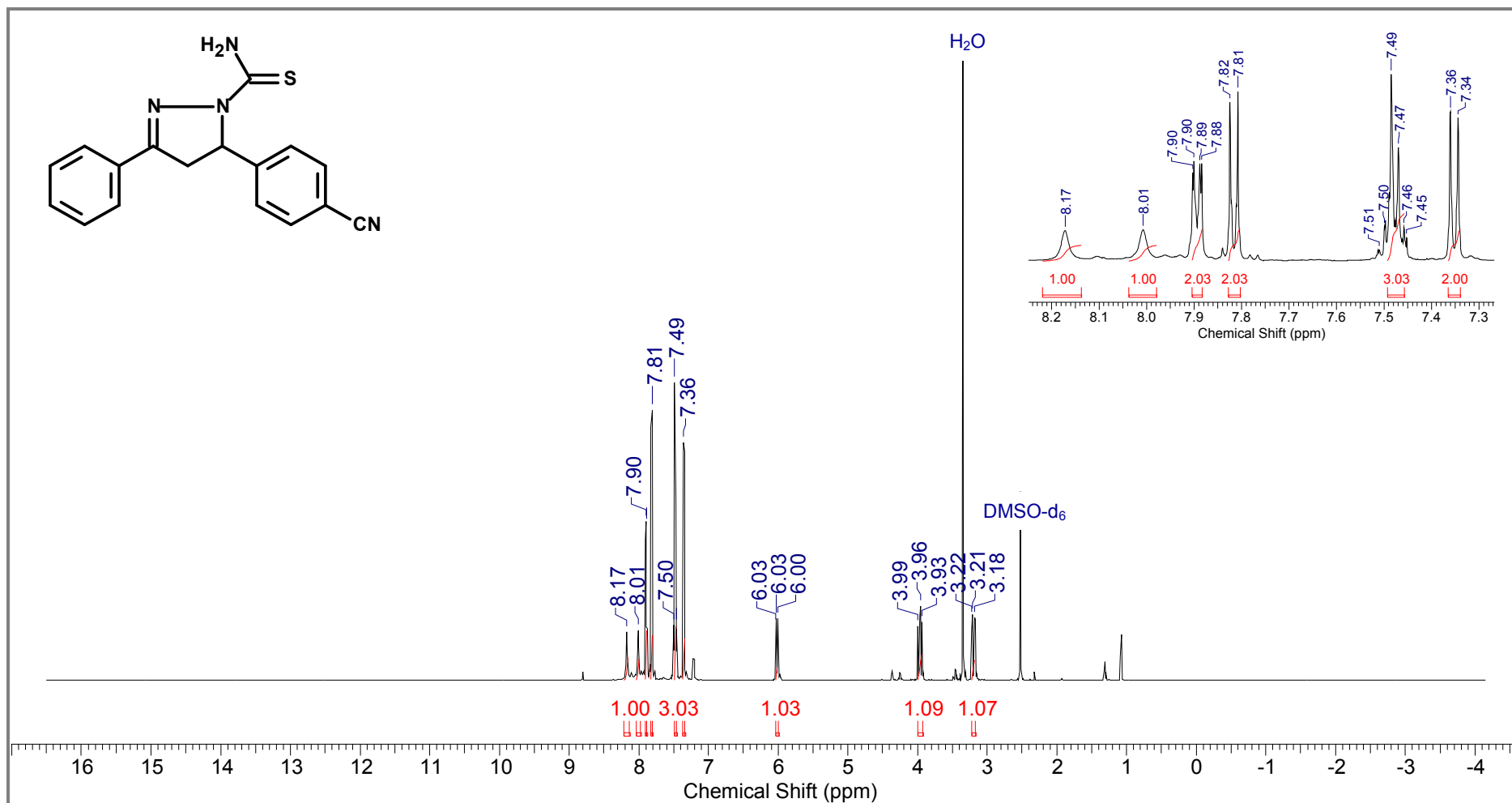
8.80 Espectro de DEPTQ do 1-tiocarbamoil-5-(4'-nitrofenil)-3-fenil-4,5-dihidro-1H-pirazol (81)



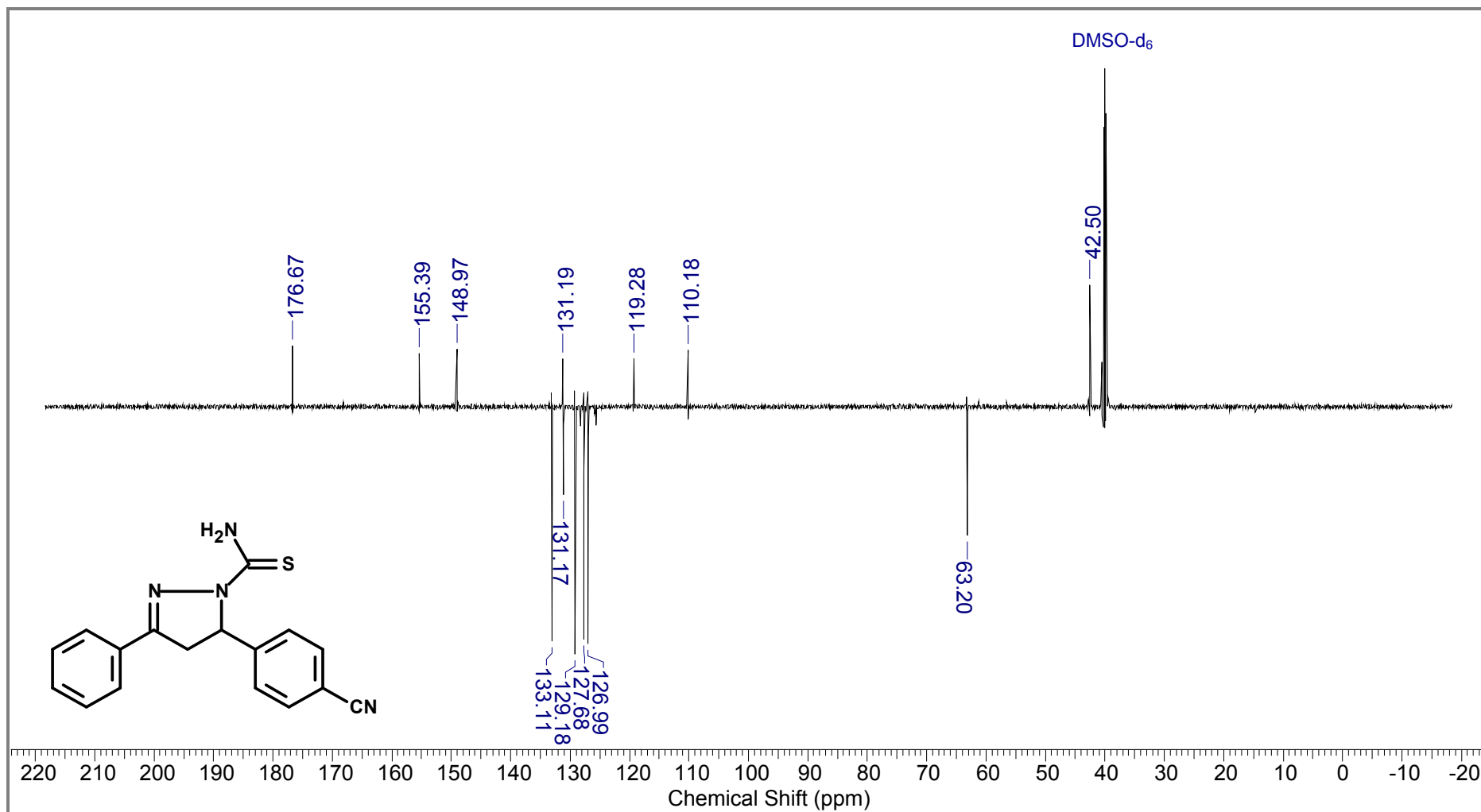
8.81 Espectro de IV do 1-tiocarbamoil-5-(4'-cianofenil)-3-fenil-4,5-dihidro-1H-pirazol (82)



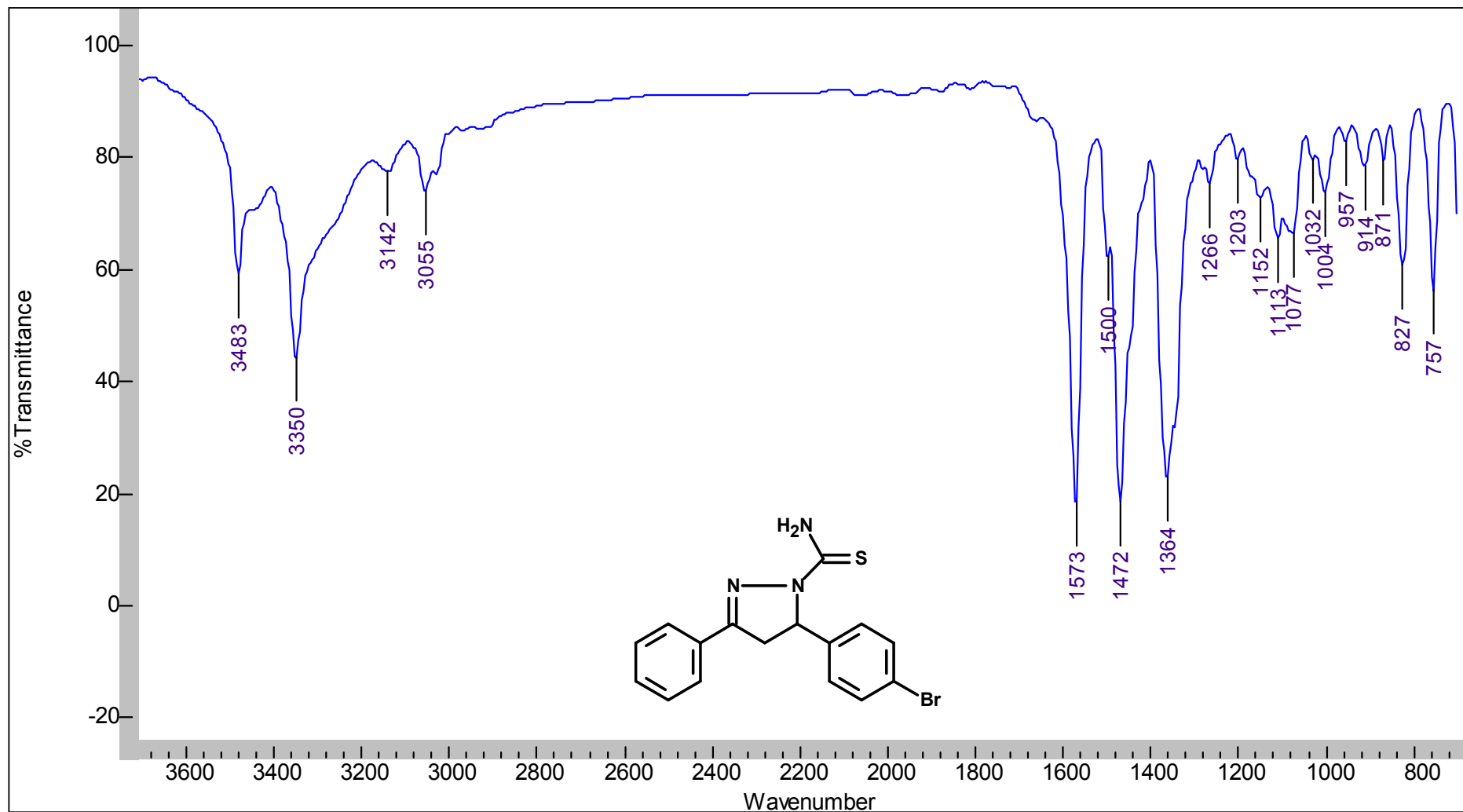
8.82 Espectro de RMN de ^1H do 1-tiocarbamoil-5-(4'-cianofenil)-3-fenil-4,5-dihidro-1H-pirazol (**82**)



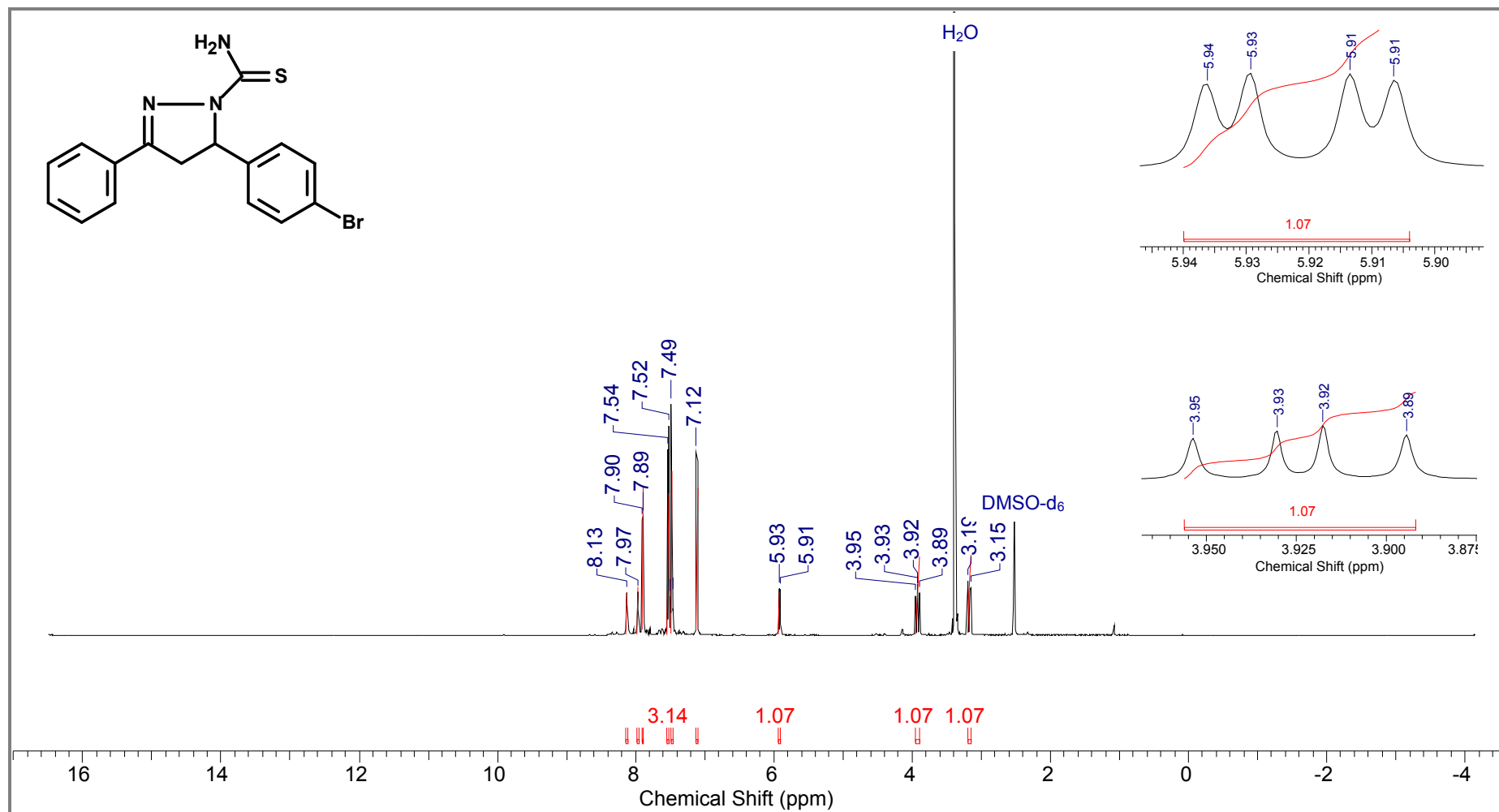
8.83 Espectro de DEPTQ do 1-tiocarbamoil-5-(4'-cianofenil)-3-fenil-4,5-dihidro-1H-pirazol (82)



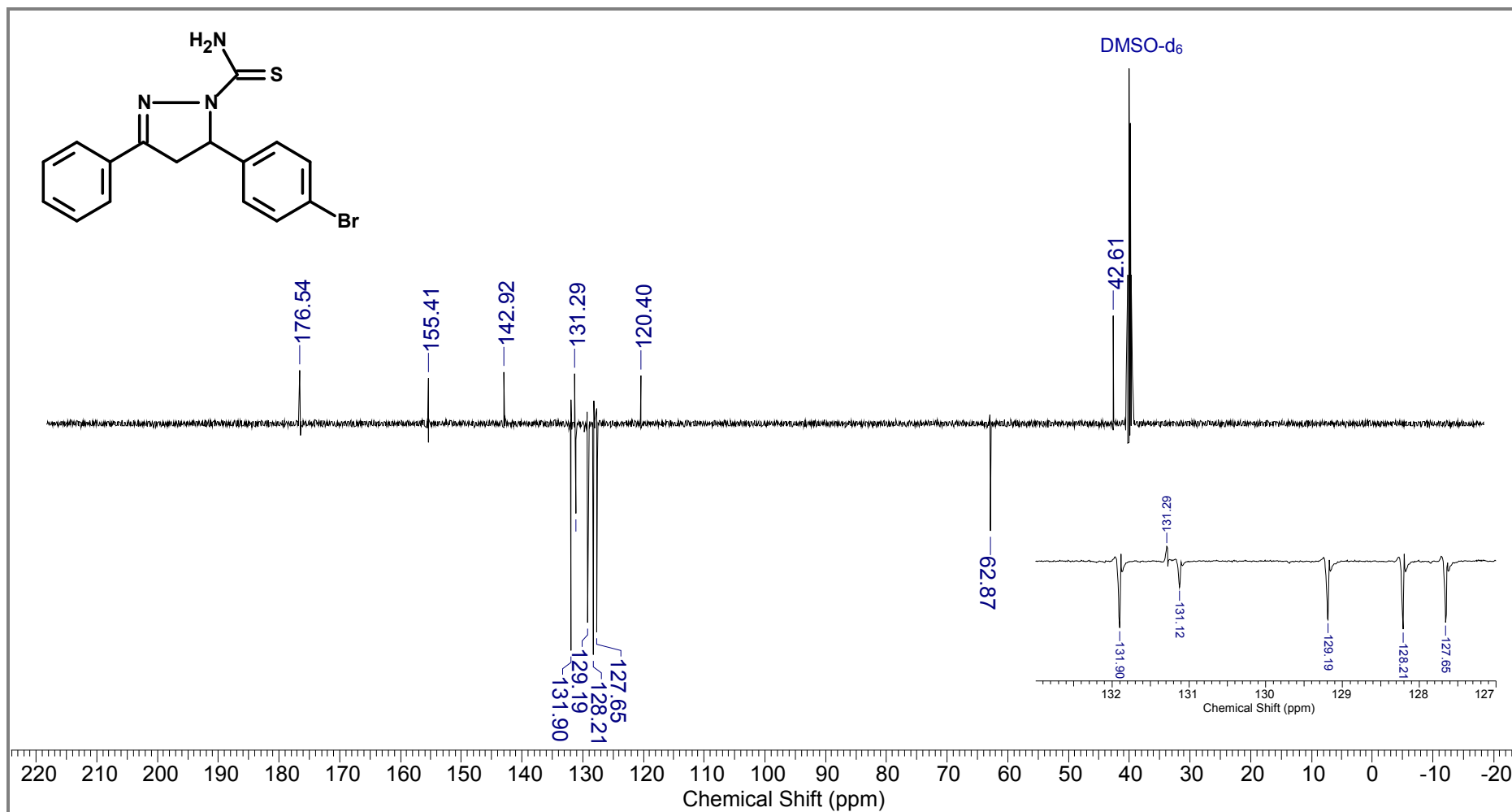
8.84 Espectro de IV do 1-tiocarbamoil-5-(4'-bromofenil)-3-fenil-4,5-dihidro-1H-pirazol (**83**)



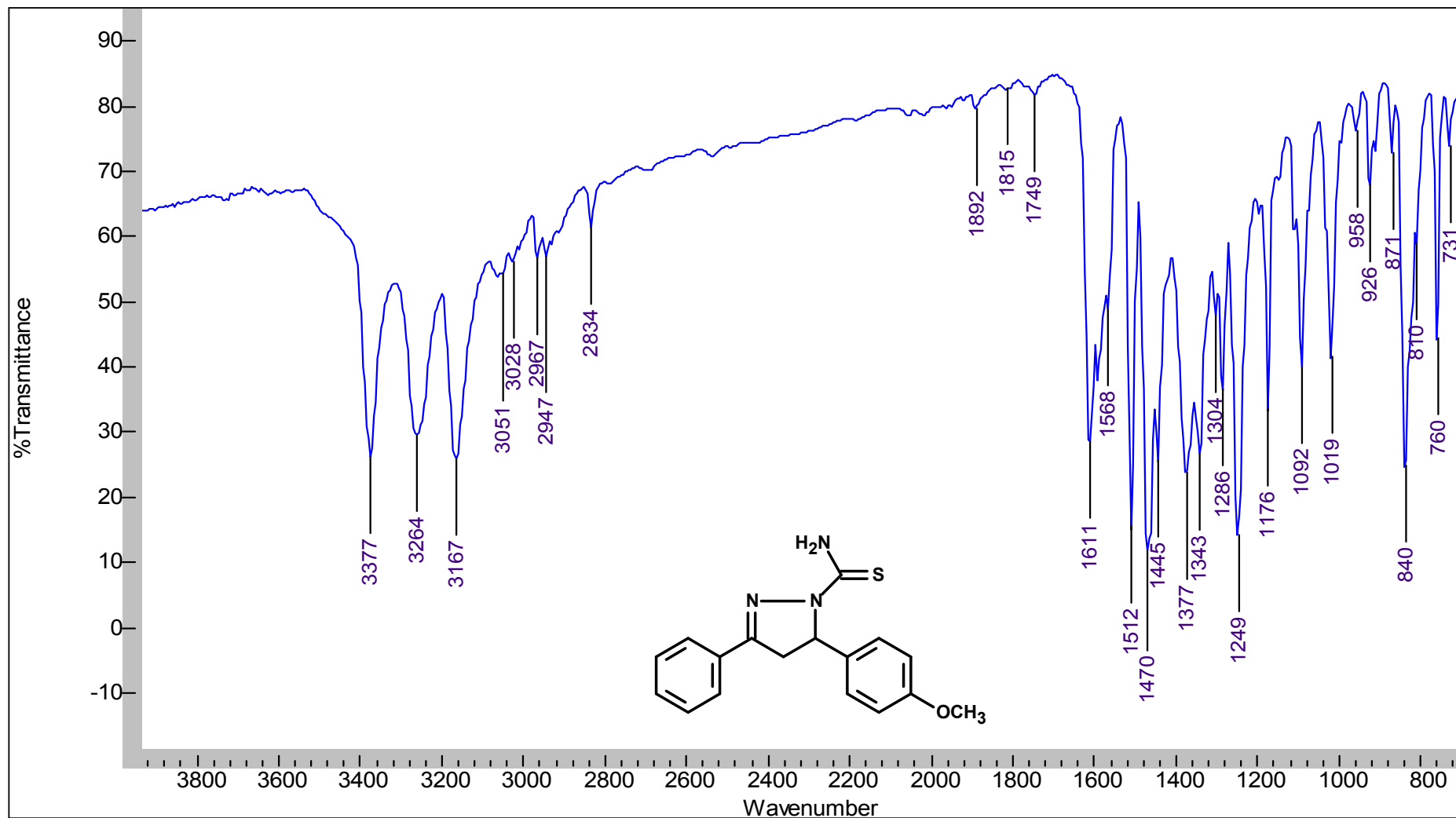
8.85 Espectro de RMN de ^1H do 1-tiocarbamoil-5-(4'-bromofenil)-3-fenil-4,5-dihidro-1H-pirazol (**83**)



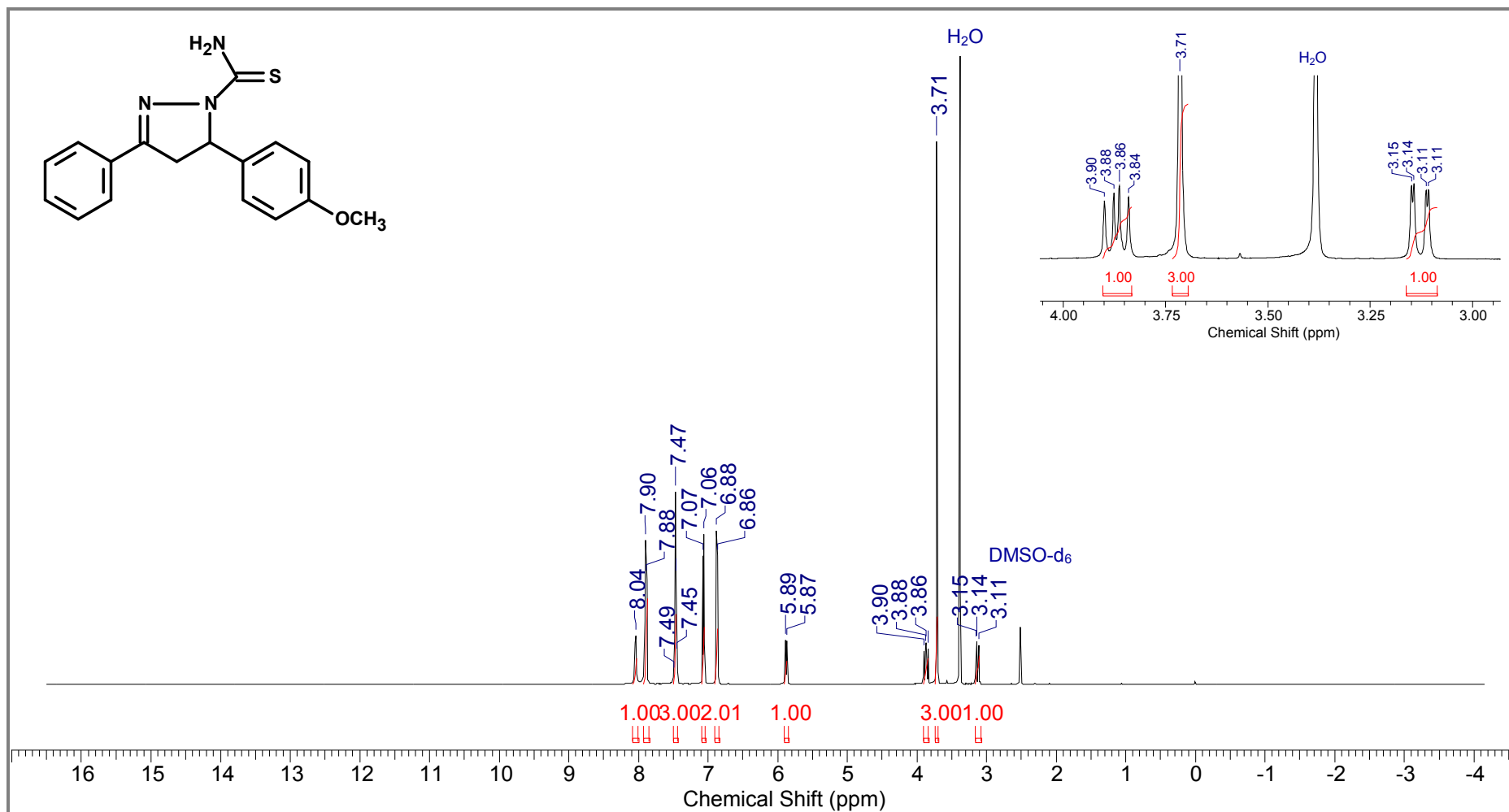
8.86 Espectro de DEPTQ do 1-tiocarbamoil-5-(4'-bromofenil)-3-fenil-4,5-dihidro-1H-pirazol (83)



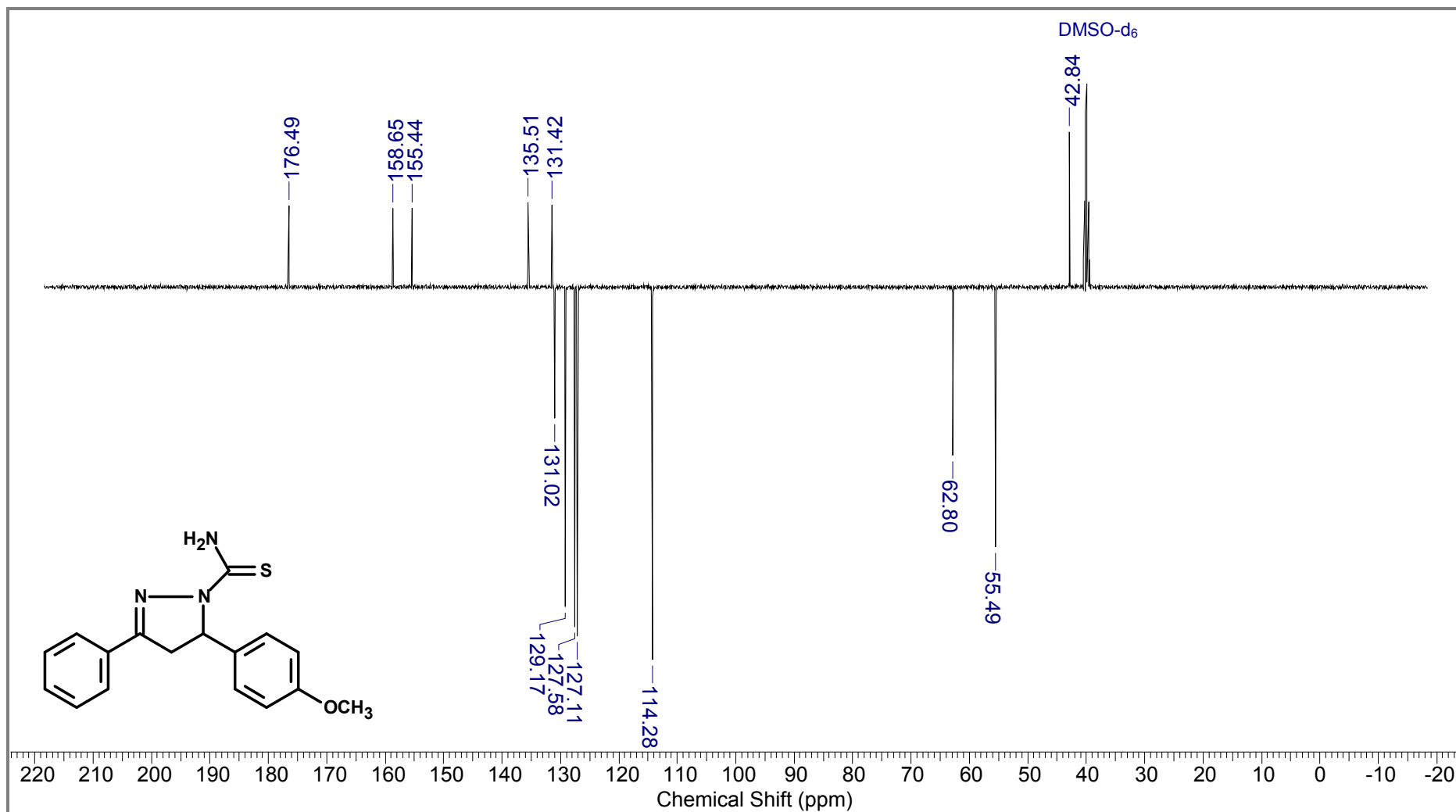
8.87 Espectro de IV do 1-tiocarbamoil-5-(4'-metoxifenil)-3-fenil-4,5-dihidro-1H-pirazol (84)



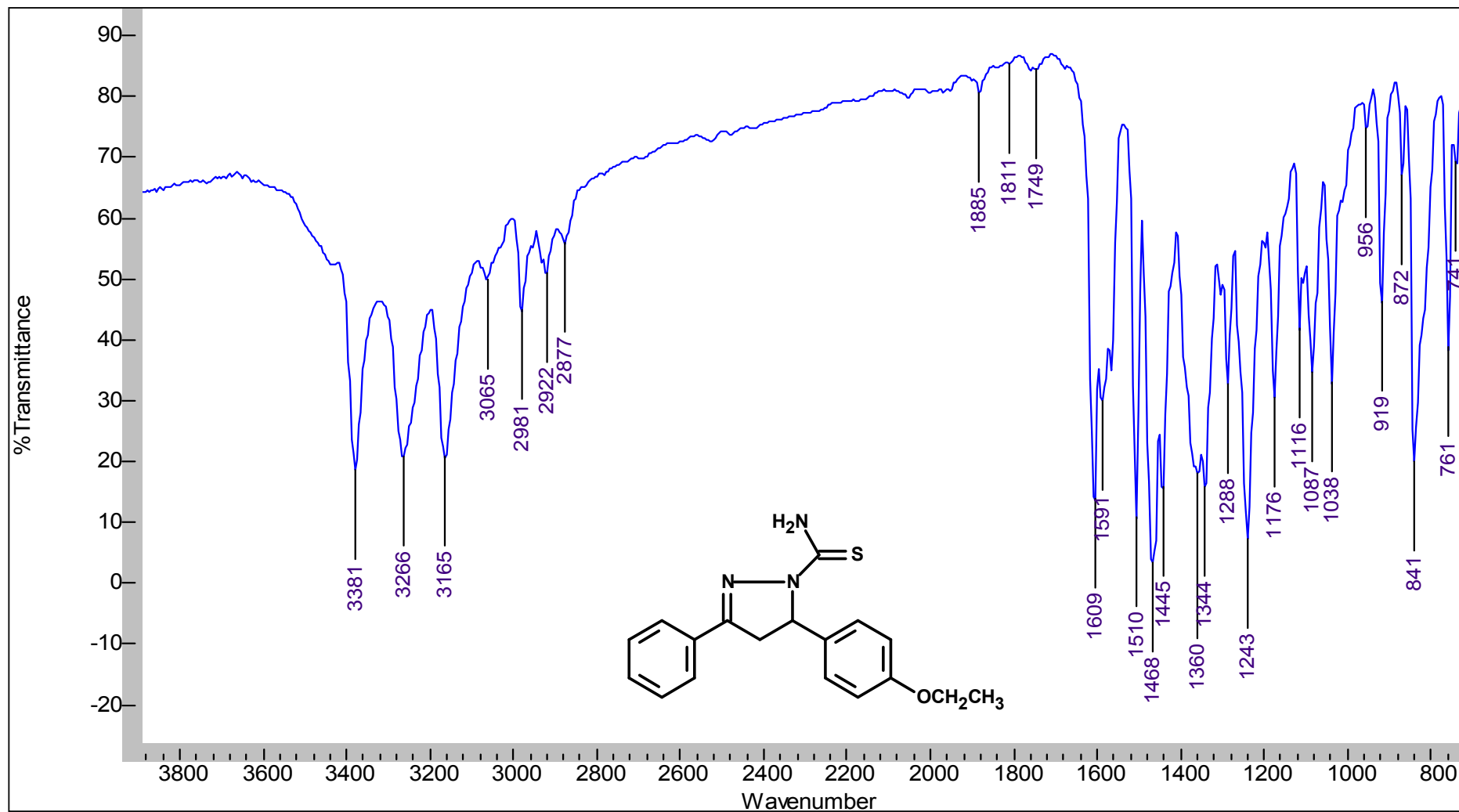
8.88 Espectro de RMN de 1H do 1-tiocarbamoil-5-(4'-metoxifenil)-3-fenil-4,5-dihidro-1H-pirazol (84)



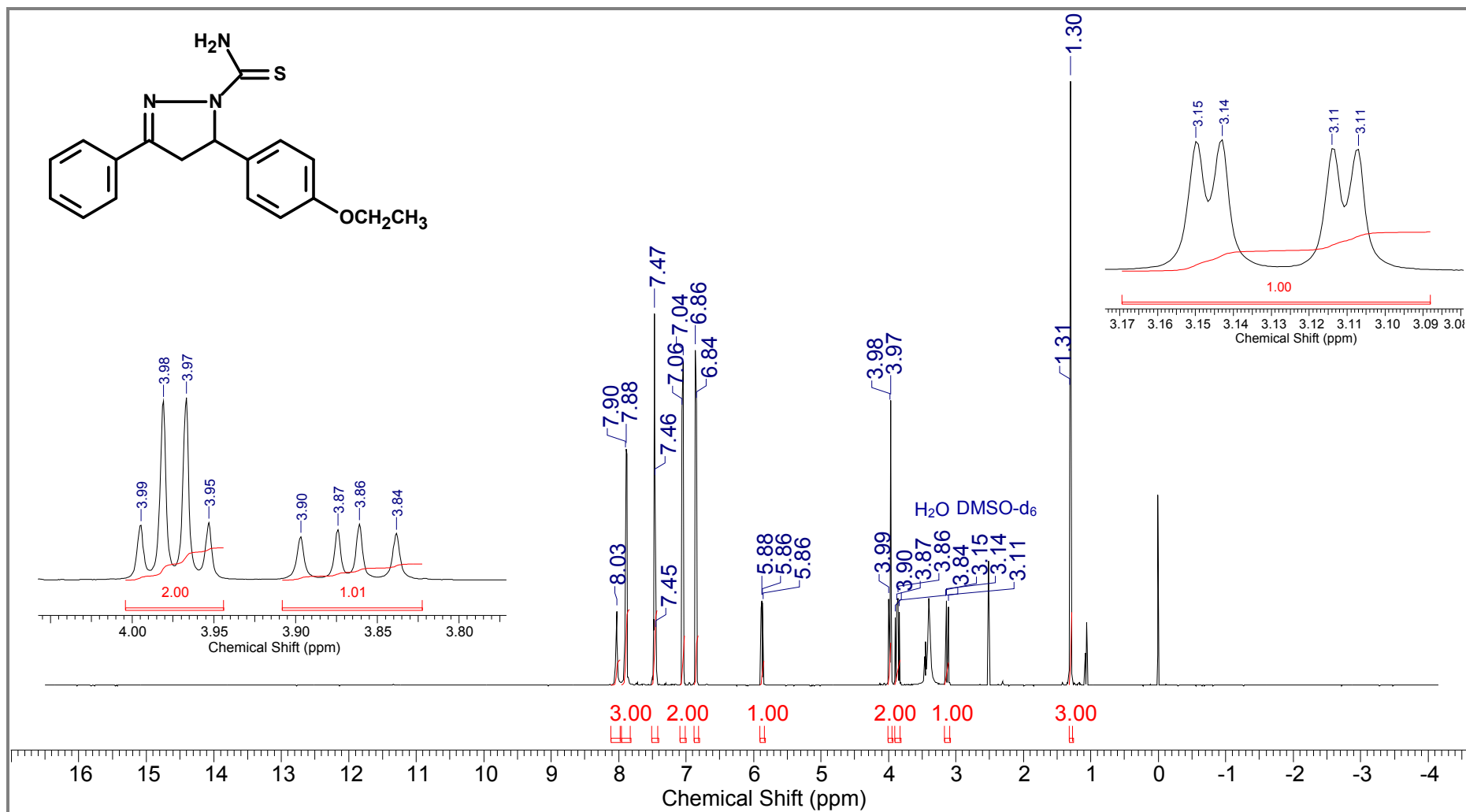
8.89 Espectro de DEPTQ do 1-tiocarbamoil-5-(4'-metoxifenil)-3-fenil-4,5-dihidro-1H-pirazol (84)



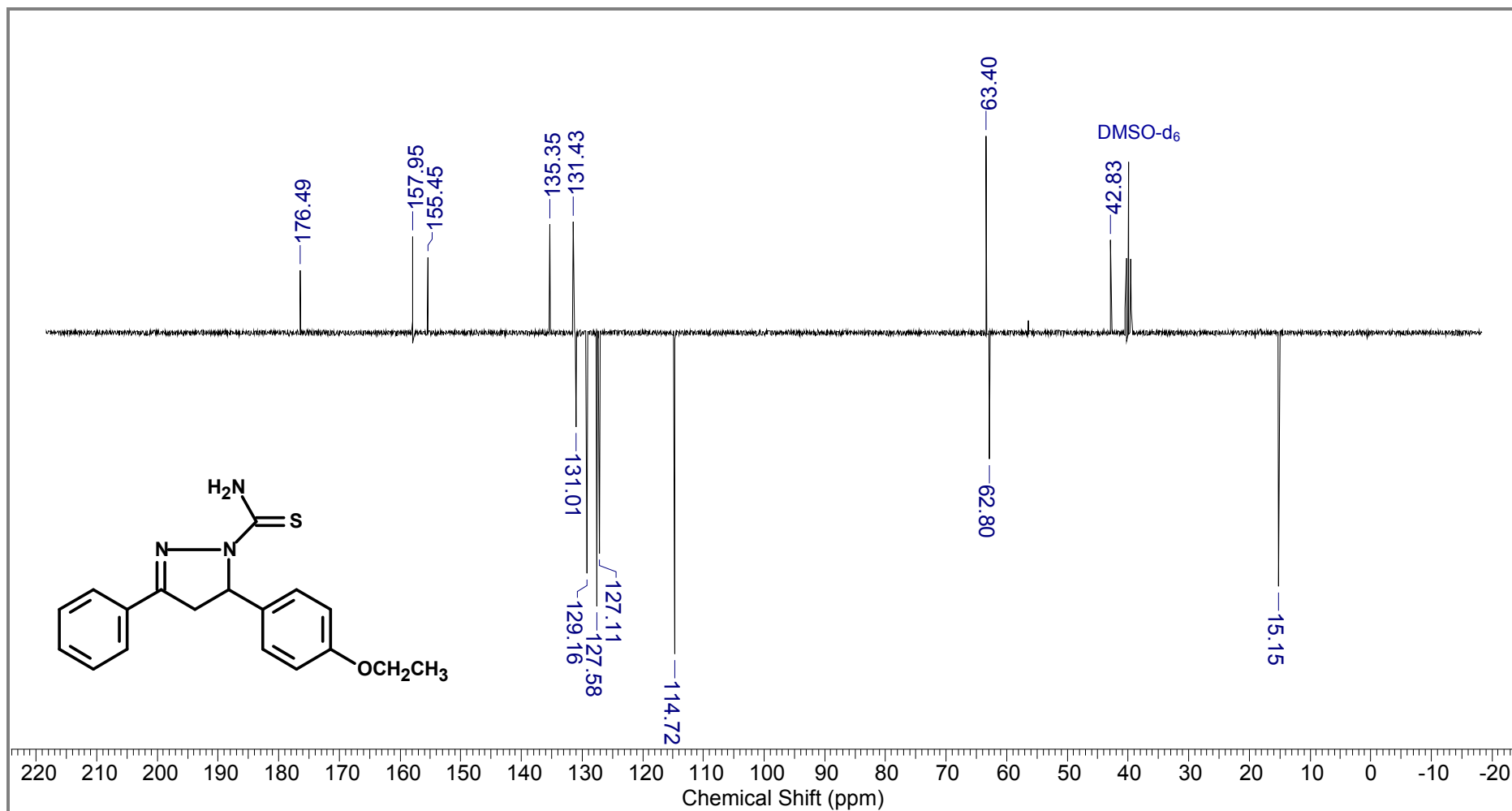
8.90 Espectro de IV do 1-tiocarbamoil-5-(4'-etoxifenil)-3-fenil-4,5-dihidro-1H-pirazol (85)



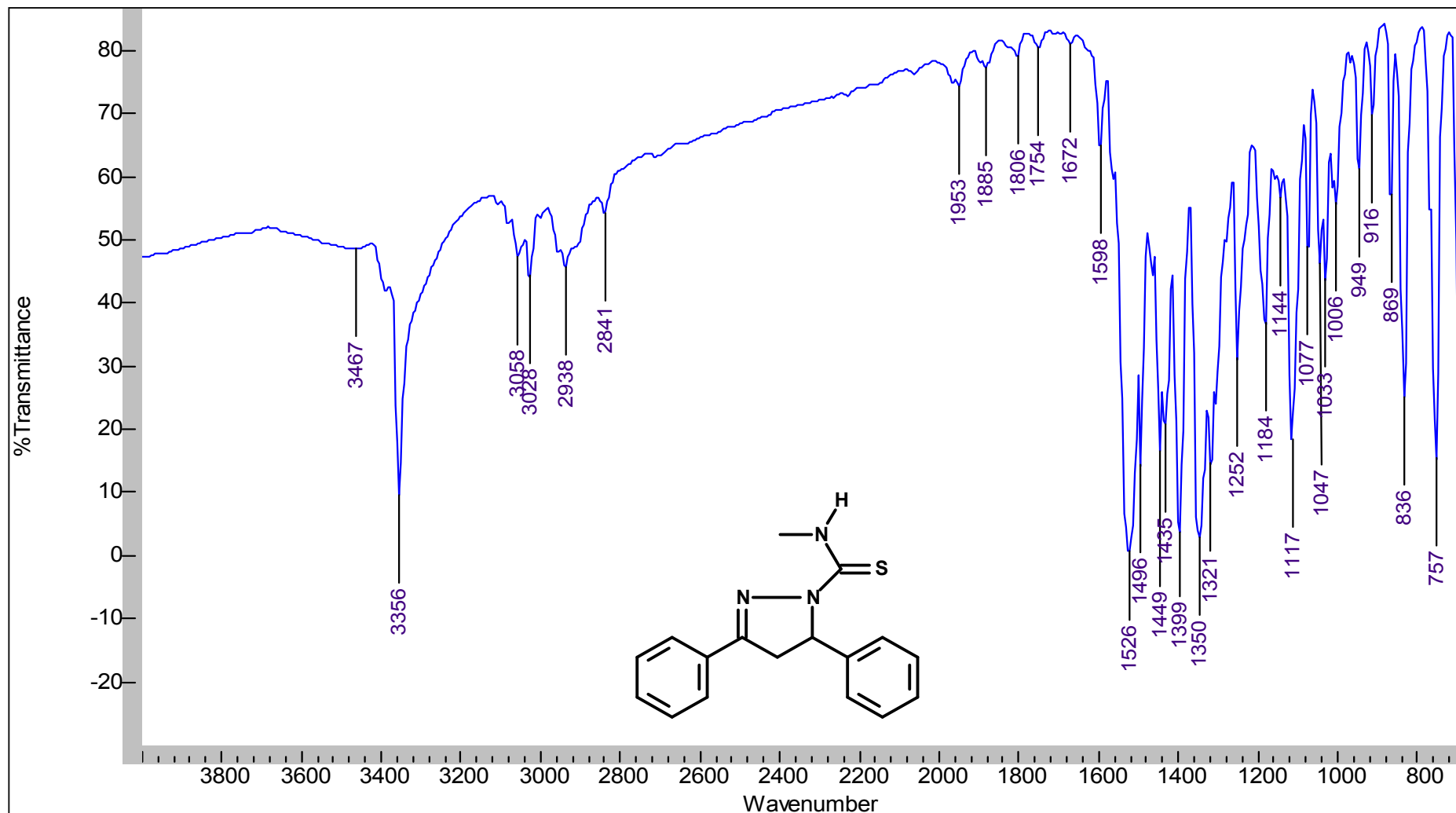
8.91 Espectro de RMN de ^1H do 1-tiocarbamoil-5-(4'-etoxifenil)-3-fenil-4,5-dihidro-1*H*-pirazol (85)



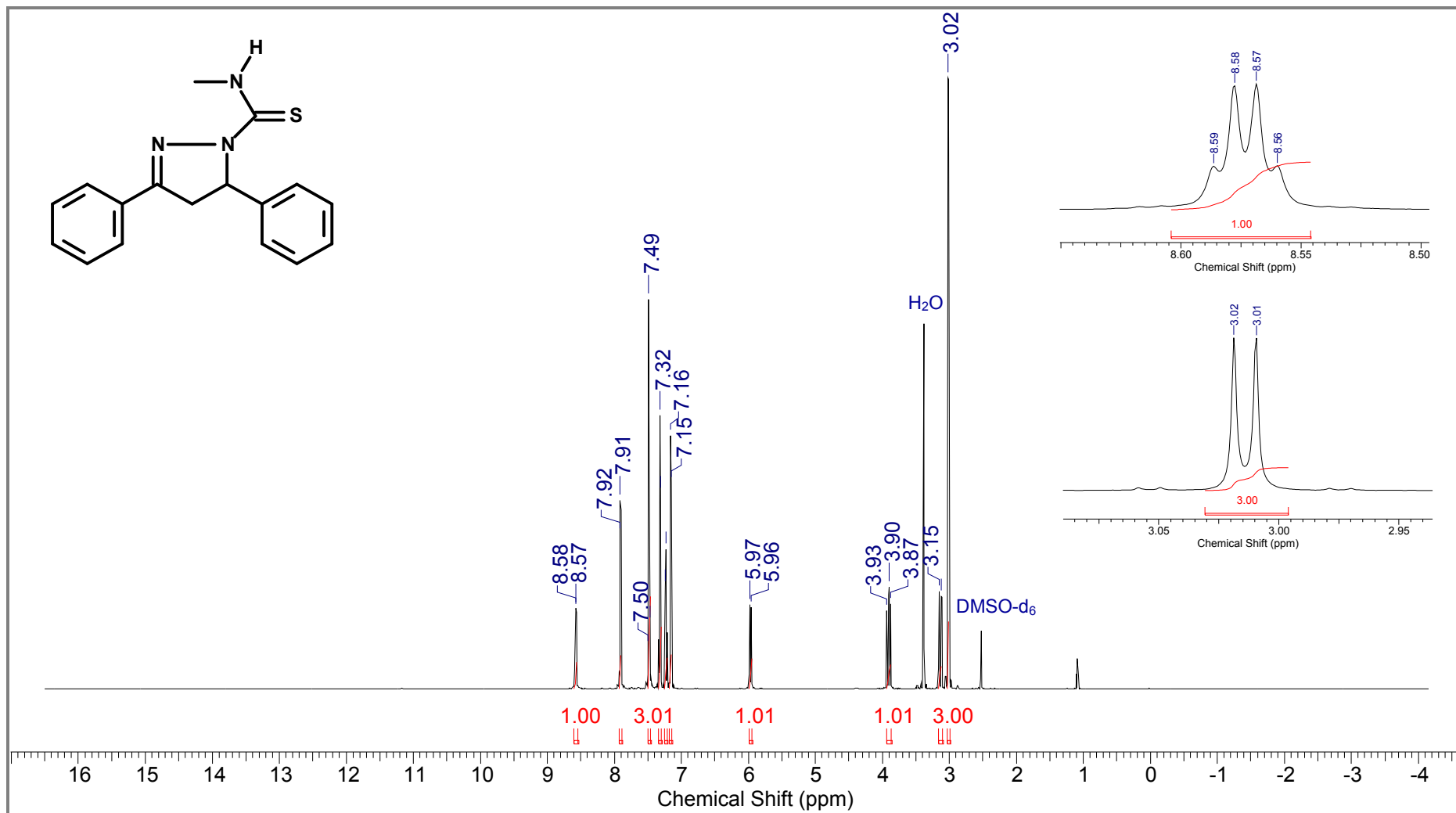
8.92 Espectro de DEPTQ do 1-tiocarbamoil-5-(4'-etoxifenil)-3-fenil-4,5-dihidro-1H-pirazol (**85**)



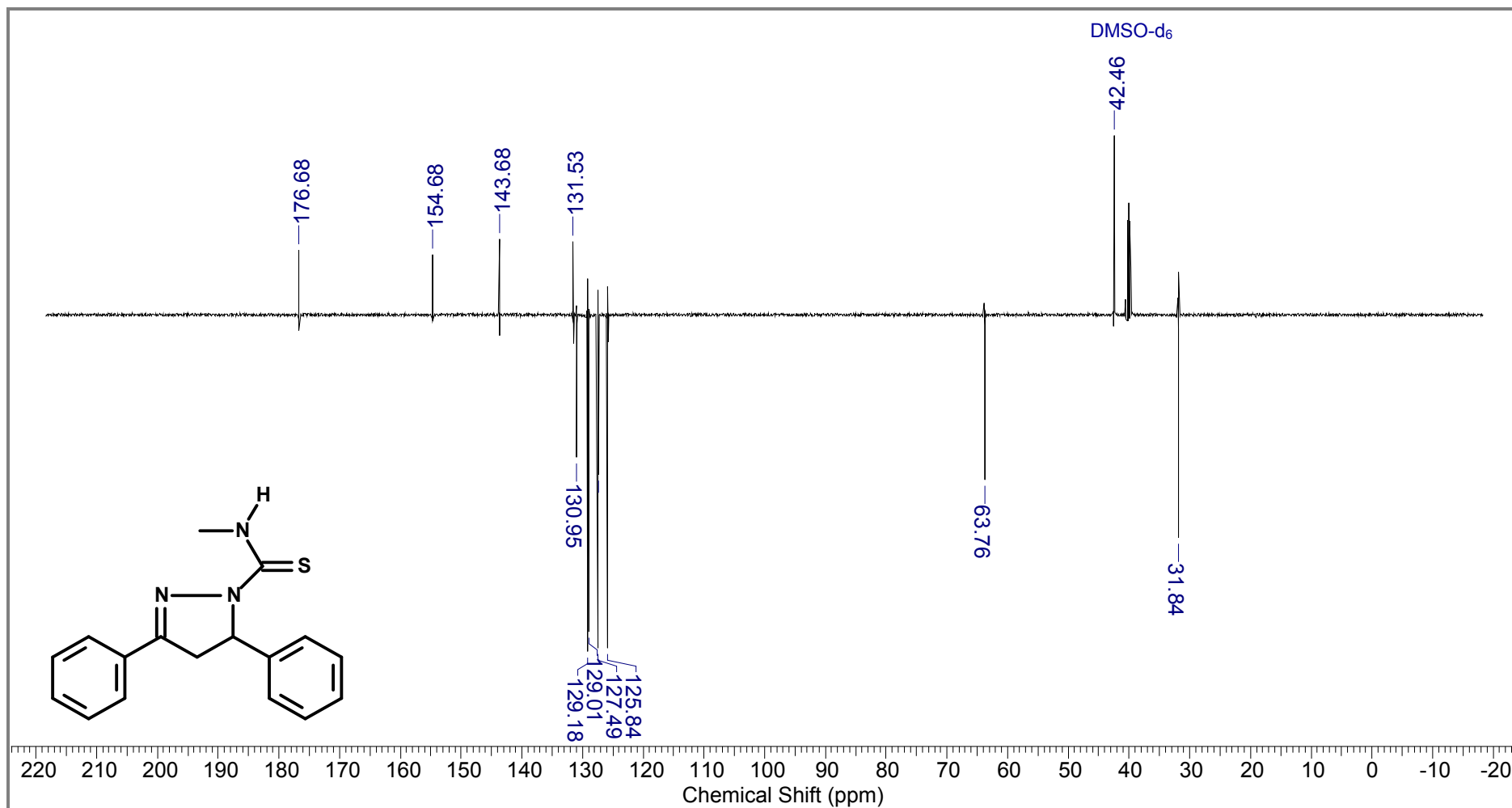
8.93 Espectro de IV do 1-*N*-metiltiocarbamoil-3,5-difenil-4,5-dihidro-1*H*-pirazol (86)



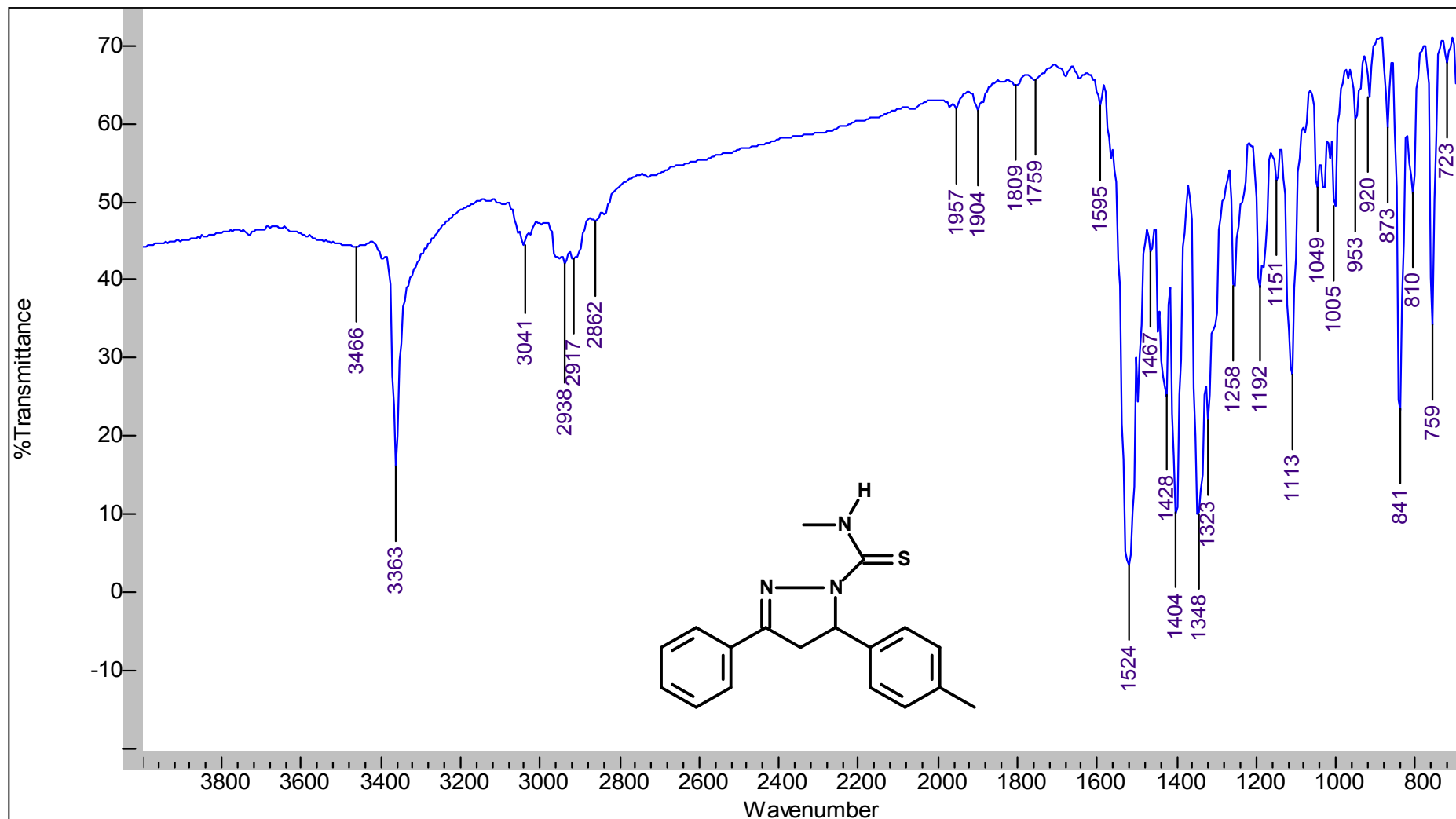
8.94 Espectro de RMN de ^1H do 1-*N*-metiltiocarbamoil-3,5-difenil-4,5-dihidro-1*H*-pirazol (86)



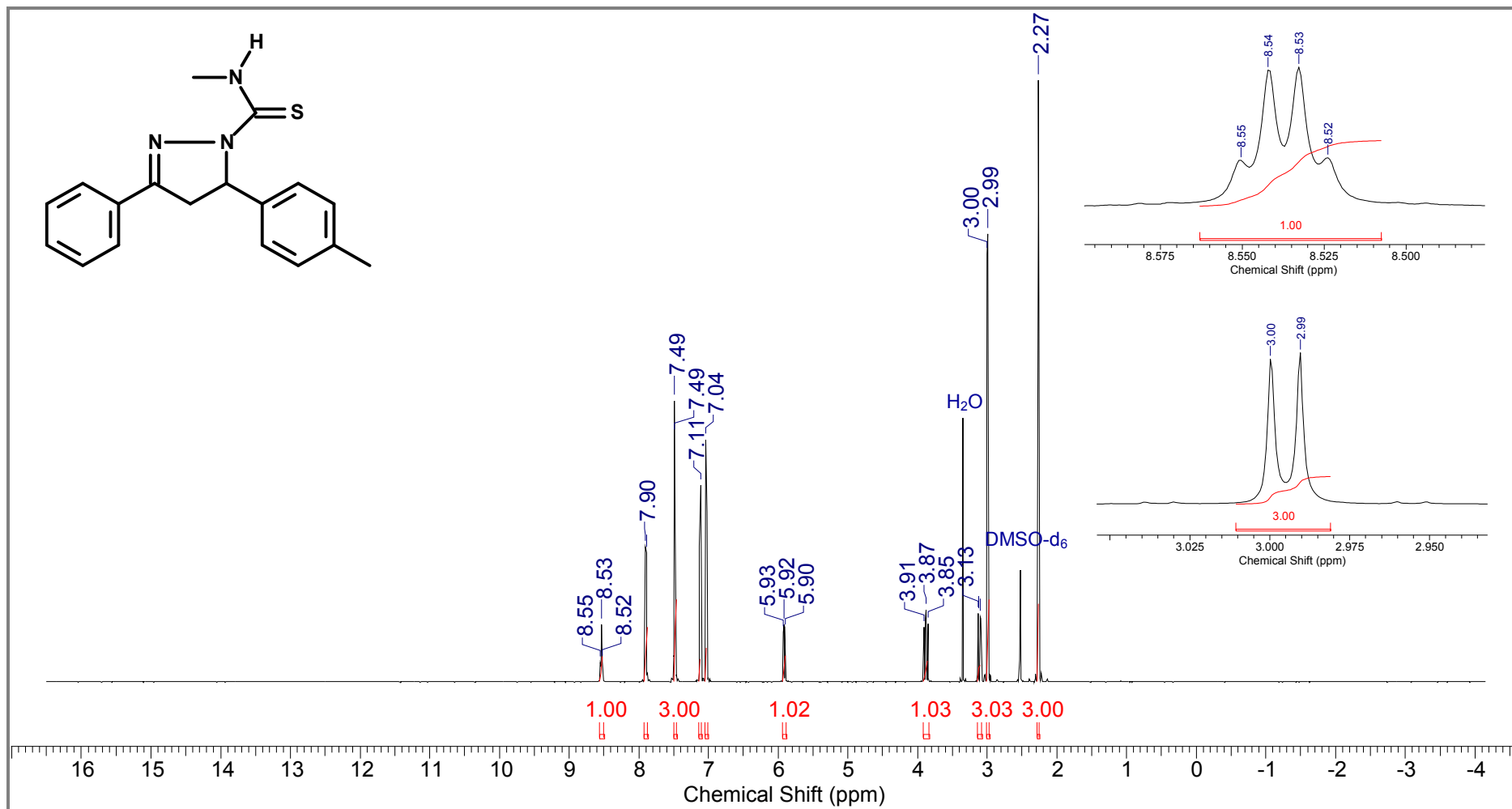
8.95 Espectro de DEPTQ do 1-*N*-metiltiocarbamoil-3,5-difenil-4,5-dihidro-1*H*-pirazol (**86**)



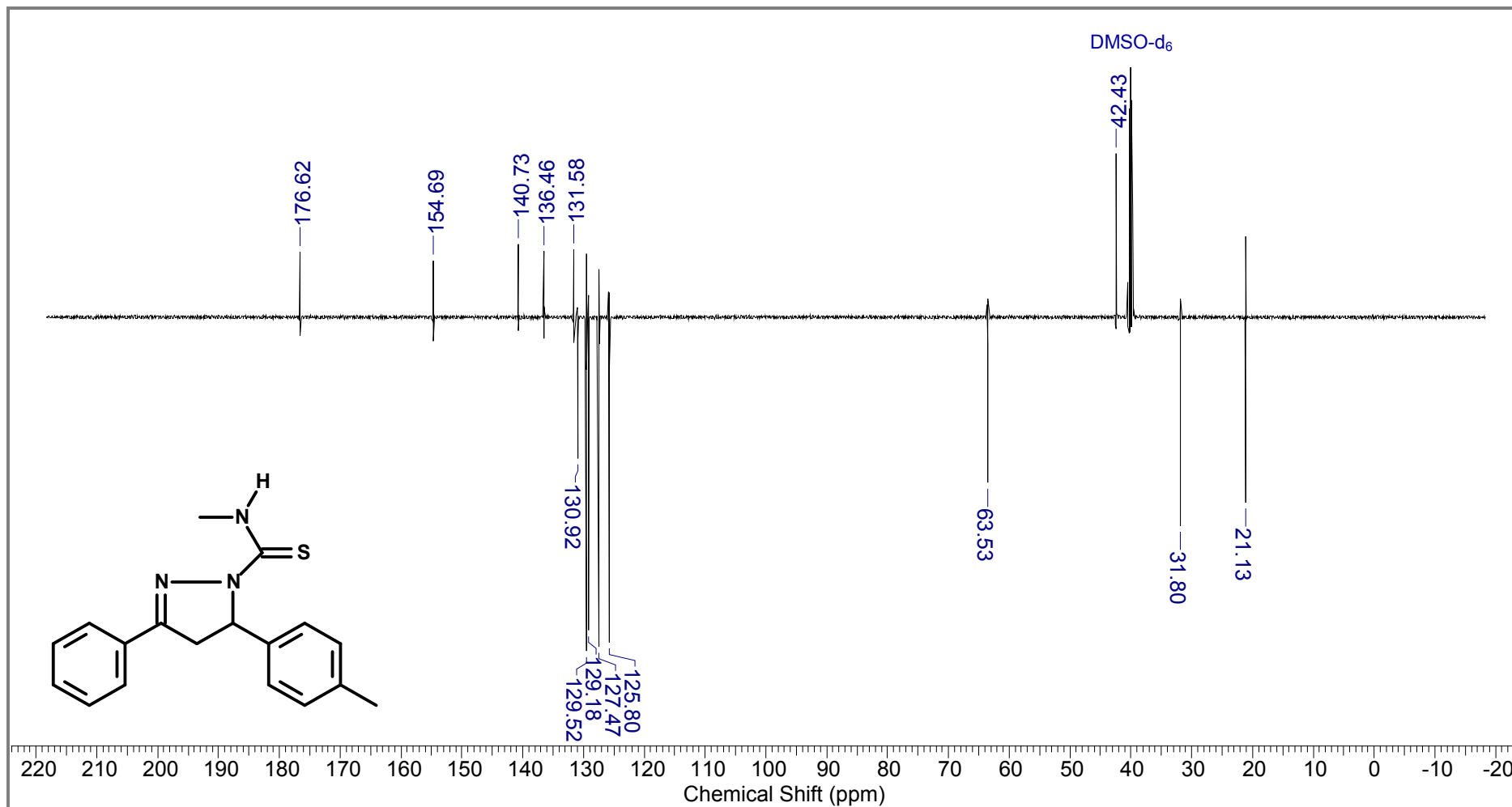
8.96 Espectro de IV do 1-*N*-metiltiocarbamoil-5-(4'-metilfenil)-3-fenil-4,5-dihidro-1*H*-pirazol (87)



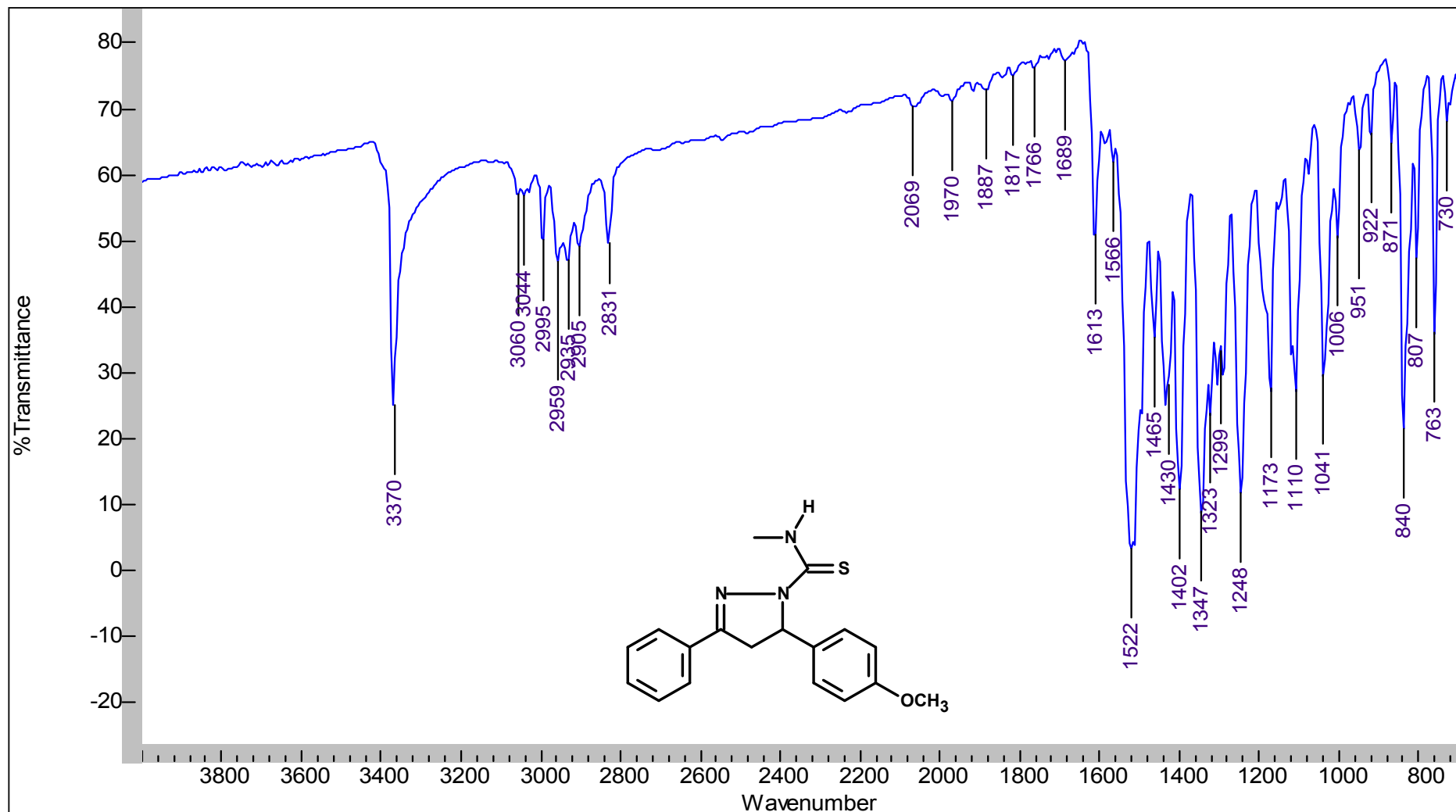
8.97 Espectro de RMN de ^1H do 1-*N*-metiltiocarbamoil-5-(4'-metilfenil)-3-fenil-4,5-dihidro-1*H*-pirazol (**87**)



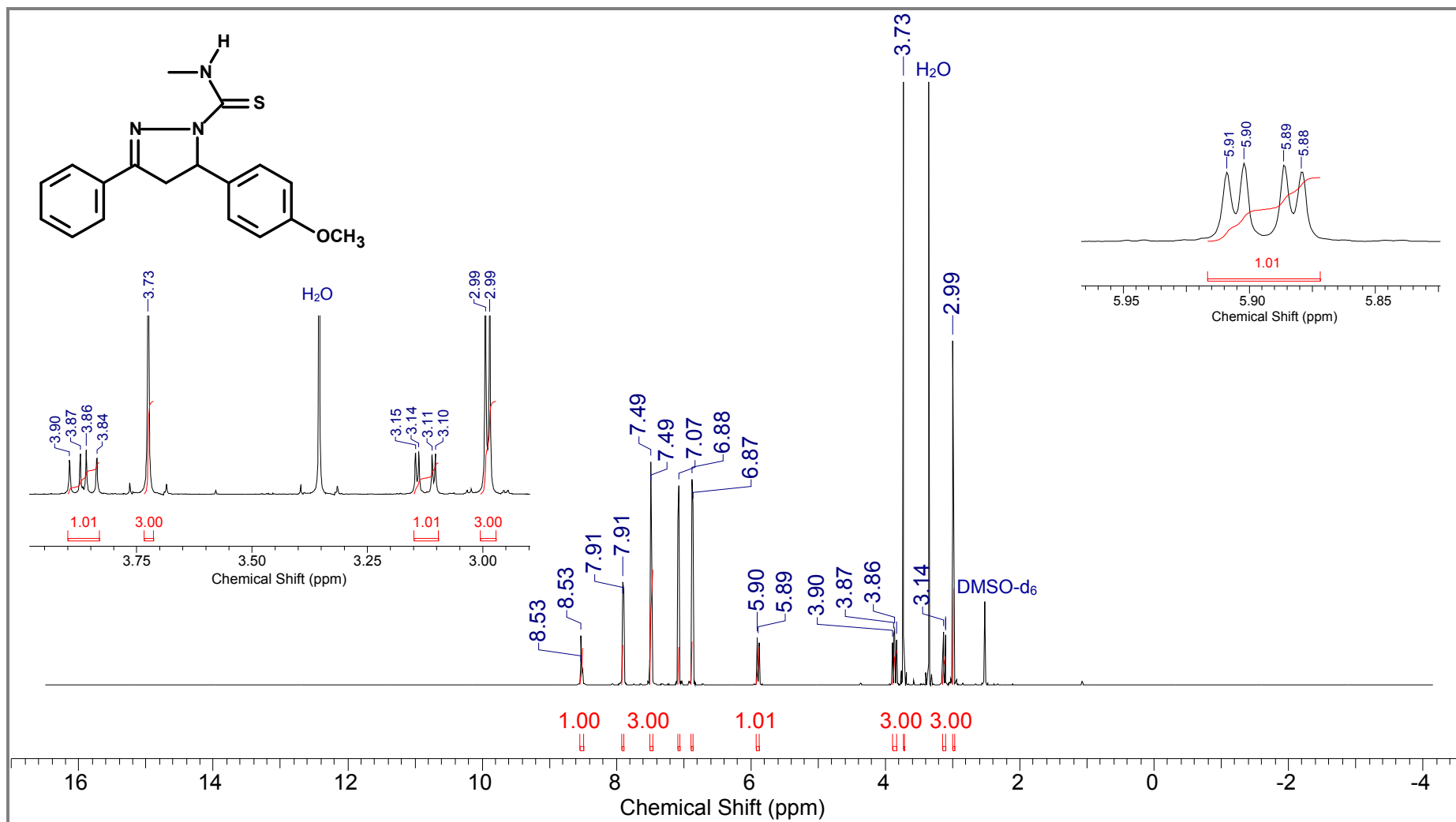
8.98 Espectro de DEPTQ do 1-*N*-metiltiocarbamoil-5-(4'-metilfenil)-3-fenil-4,5-dihidro-1*H*-pirazol (87)



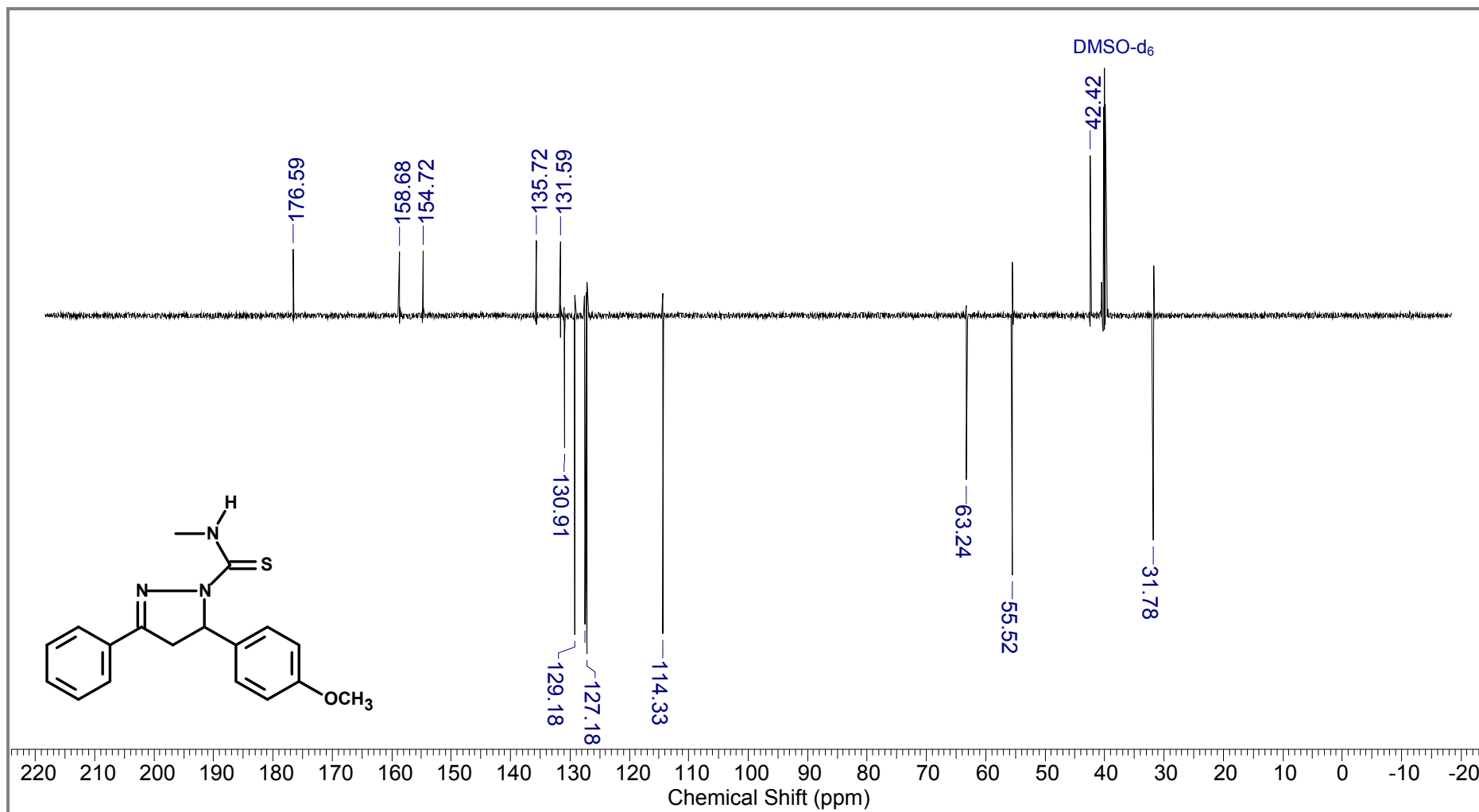
8.99 Espectro de IV do 1-*N*-metiltiocarbamoil-5-(4'-metoxifenil)-3-fenil-4,5-dihidro-1*H*-pirazol (**88**)



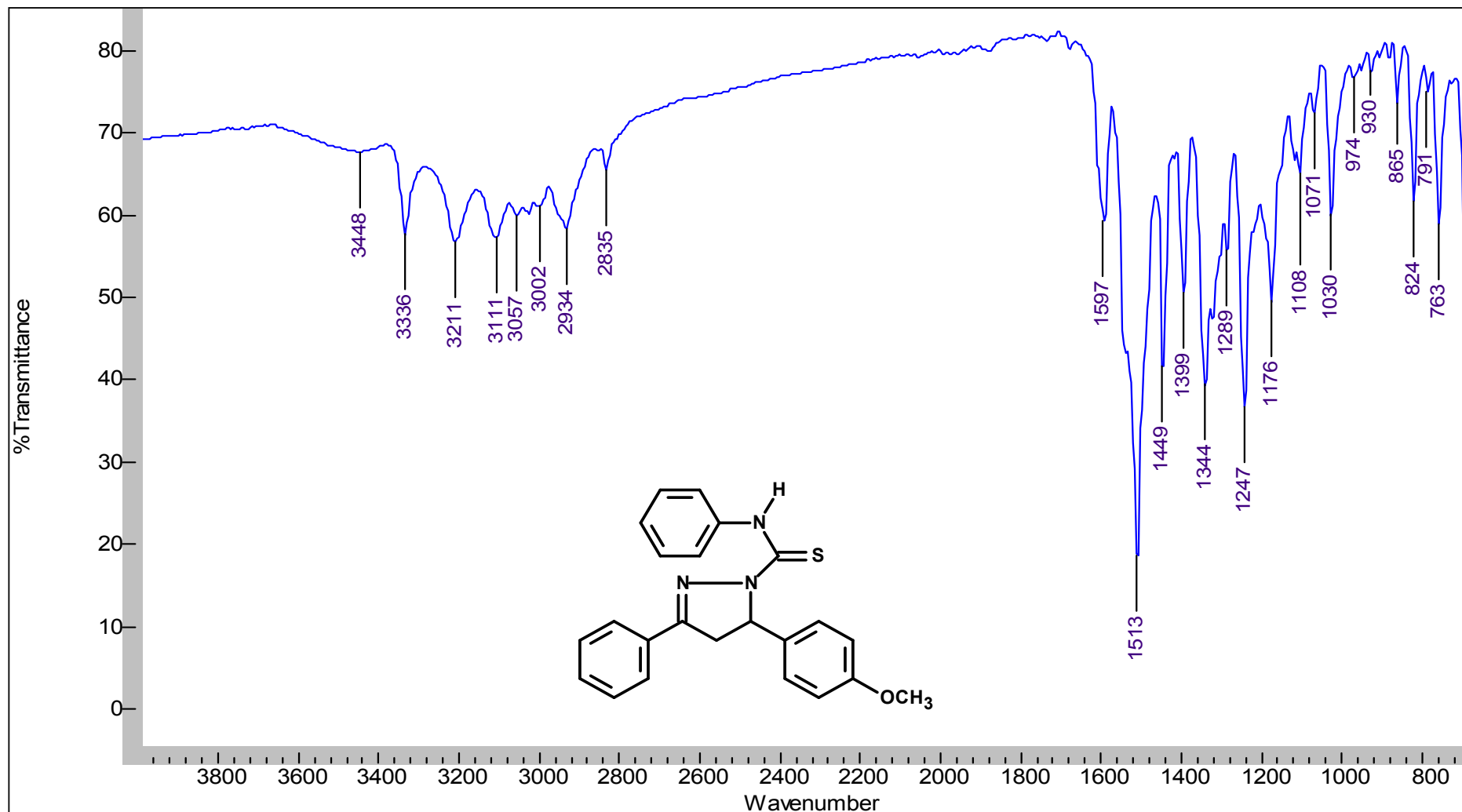
8.100 Espectro de RMN de ^1H do 1-*N*-metiltiocarbamoil-5-(4'-metoxifenil)-3-fenil-4,5-dihidro-1*H*-pirazol (88)



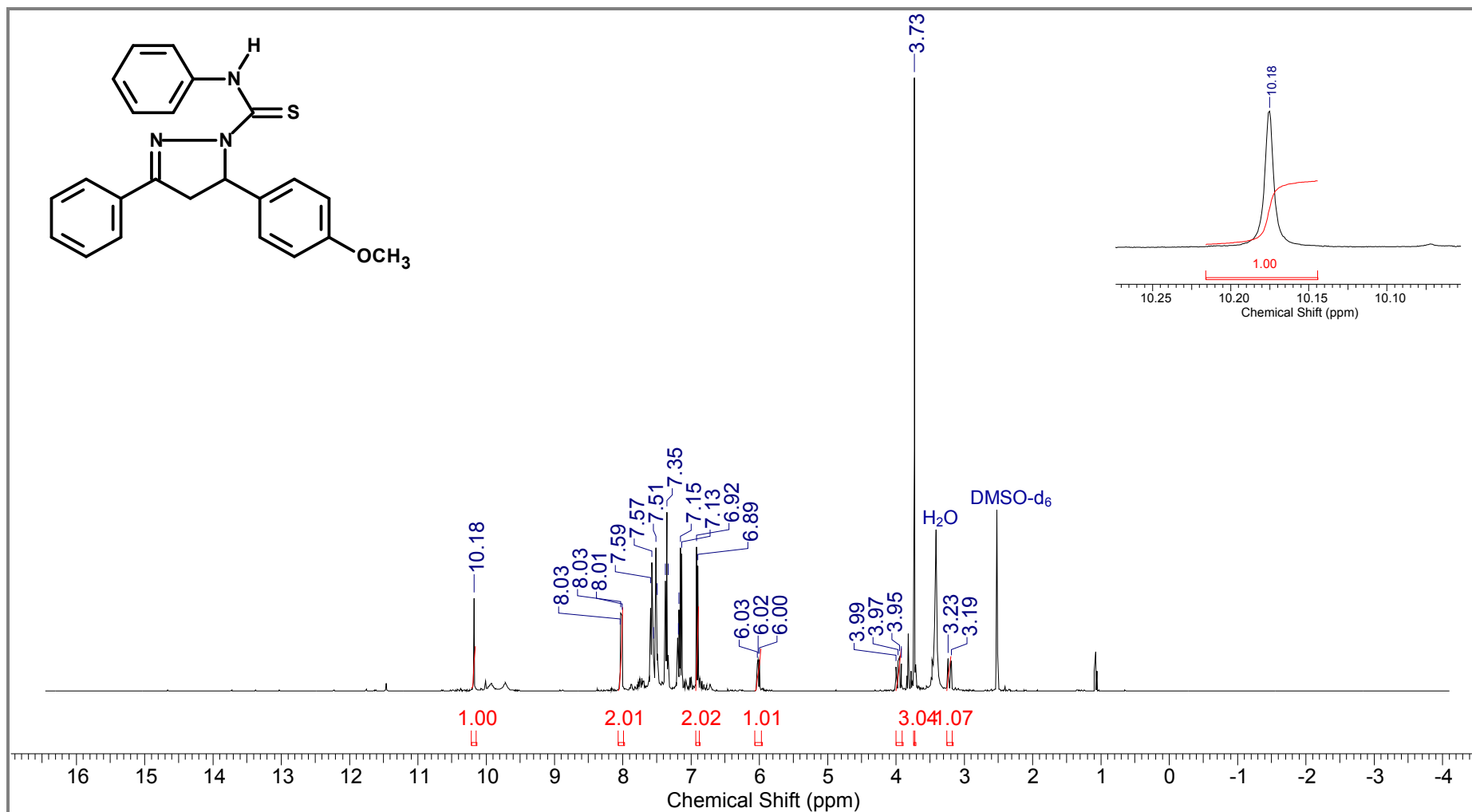
8.101 Espectro de DEPTQ do 1-*N*-metiltiocarbamoil-5-(4'-metoxifenil)-3-fenil-4,5-dihidro-1*H*-pirazol (88)



8.102 Espectro de IV do 1-*N*-feniltiocarbamoil-5-(4'-metoxifenil)-3-fenil-4,5-dihidro-1*H*-pirazol (89)



8.103 Espectro de RMN de ^1H do 1-*N*-feniltiocarbamoil-5-(4'-metoxifenil)-3-fenil-4,5-dihidro-1*H*-pirazol (89)



8.104 Espectro de DEPTQ do 1-*N*-feniltiocarbamoil-5-(4'-metoxifenil)-3-fenil-4,5-dihidro-1*H*-pirazol (89)

