

(11) BR 122017028638-2 B1



(22) Data do Depósito: 10/08/2011

(45) Data de Concessão: 15/10/2019

Ministério da Economia Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(54) Título: DERIVADOS DE HETEROARILPIPERIDINA E -PIPERAZINA COMO FUNGICIDAS E COMPOSIÇÃO PARA CONTROLAR FUNGOS FITOPATOGÊNICOS PREJUDICIAIS OS COMPREENDENDO E USO DOS MESMOS, MÉTODO PARA CONTROLAR FUNGOS FITOPATOGÊNICOS PREJUDICIAIS, BEM COMO PROCESSO PARA PRODUZIR COMPOSIÇÕES PARA CONTROLAR FUNGOS FITOPATOGÊNICOS PREJUDICIAIS

(51) Int.Cl.: C07D 417/14.

(30) Prioridade Unionista: 11/08/2010 US 61/372,615; 11/08/2010 EP 10172486.2.

(73) Titular(es): BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH.

(72) Inventor(es): TOMOKI TSUCHIYA; PIERRE WASNAIRE; SEBASTIAN HOFFMANN; PIERRE CRISTAU; THOMAS SEITZ; JOACHIM KLUTH; JÜRGEN BENTING; ULRIKE WACHENDORFF-NEUMANN.

(86) Pedido PCT: PCT EP2011063783 de 10/08/2011

(87) Publicação PCT: WO 2012/020060 de 16/02/2012

(85) Data do Início da Fase Nacional: 29/12/2017

(62) Pedido Original do Dividido: BR112013003245-6 - 10/08/2011

(57) Resumo: Derivados de heteroarilpiperidina e -piperazina da fórmula (I) (I) em que os símbolos A, X, Y, L1, L2, G, Q, p, R1, R2 e R10 são, cada um, como definido na descrição, e sais, complexos de metal e N-óxidos dos compostos da fórmula (I), e o uso dos mesmos para controlar fungos fitopatogênicos prejudiciais, e processos para preparar os compostos da fórmula (I).

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para: "DERIVADOS DE HETEROARILPIPERIDINA E -PIPERAZINA COMO FUNGICIDAS E COMPOSIÇÃO PARA CONTROLAR FUNGOS FITOPATOGÊNICOS PREJUDICIAIS OS COMPREENDENDO E USO DOS MESMOS, MÉTODO PARA CONTROLAR FUNGOS FITOPATOGÊNICOS PREJUDICIAIS, BEM COMO PROCESSO PARA PRODUZIR COMPOSIÇÕES PARA CONTROLAR FUNGOS FITOPATOGÊNICOS PREJUDICIAIS".

Dividido do BR1120130032456, depositado em 10/08/2011

[001] A invenção se refere a derivados de heteroarilpiperidina e -piperazina, a sais agroquimicamente ativos dos mesmos, ao uso dos mesmos e a métodos e composições para controlar fungos patogênicos prejudiciais em e/ou em plantas ou dentro e/ou fora sementes de plantas, a processos para produzir tais composições e semente tratadas, e ao uso dos mesmos para controlar fungos patogênicos prejudiciais na agricultura, horticultura e floresta, em saúde animal, na proteção de materiais e no setor doméstico e de higiene. A presente invenção se refere ainda a um processo para preparar derivados de heteroarilpiperidina e -piperazina.

[002] Já é conhecido que tiazóis heterociclicamente substituídos particulares podem ser usados como composições fúngicas de proteção de colheita (ver WO 07/014290, WO 08/013925, WO 08/013622, WO 08/091594, WO 08/091580, WO 09/055514, WO 09/094407, WO 09/094405, WO 09/132785, WO 10/037479, WO 10/065579, WO 11/018401, WO 11/018415, WO 11/076510, WO 11/076699). No entanto, em particular em taxas de aplicação relativamente baixas, a atividade fungicida destes compostos não é sempre suficiente.

[003] Uma vez que as demandas ecológicas e econômicas feitas sobre composições de proteção de colheita modernas estão aumentando constantemente, por exemplo, com relação a espectro de atividade, toxicidade, seletividade, taxa de aplicação, formação de resíduos e fabricação favorável, e pode haver além disso problemas, por exemplo, com resistências, há um objetivo constante de desenvolver novas composições de proteção de colheita, especialmente fungicidas que têm vantagens sobre as composições conhecidas pelo menos em algumas áreas.

[004] Foi encontrado agora que, de maneira surpreendente, os presentes derivados de heteroarilpiperidina e -piperazina alcançam pelo menos alguns aspectos de os objetos mencionados e são adequados para uso como composições de proteção de colheita, especialmente como fungicidas.

[005] A invenção proporciona compostos da fórmula (I)

$$R^{2}$$
 $A-L^{1}$
 R^{10}
 R^{2}
 R^{2}

em que os radicais são definidos, cada um, como se segue:

- A é fenila que pode conter até cinco substituintes, onde os substituintes são selecionados, cada um, independentemente a partir de Z^{A-1}, ou
- é uma heteroarila opcionalmente benzofusionada não substituída ou substituída de 5 ou 6 membros que pode conter até quatro substituintes, onde os substituintes no carbono são selecionados, cada um, independentemente a partir de Z^{A-2} e os substituintes no nitrogênio são selecionados, cada um, independentemente a partir de Z^{A-3},
- 7A-1 são os mesmos ou diferentes e são, cada um, independentemente hidrogênio, halogênio, hidroxila, tiol, nitro, ciano, -C(=O)H, -C(=O)OH, alquila, alquenila, alquinila, haloalquila, haloalquenila, haloalquinila, cicloalquila, cicloalquenila, halocicloalquila, halocicloalquenila, hidroxialquila, cianoalquila, formilalquila, alcoxialquila, haloalcoxialquila, cicloalcoxialquila, alquiniloxialquila, alquiltioalquila, alquilsulfinilalquila, alquilaminoalquila, haloalquilaminoalquila, cicloalquilaminoalquila, dialquilaminoalquila, alquilcarbonilalquila, alquilsulfonilalquila, alquilcicloalquila, alquilcicloalquenila, alquilcicloalquilalquila, alcoxi, halocicloalcoxi, alquiltio, haloalquiltio, cicloalquiltio, alquiniltio. alqueniloxi, alquiniloxi, haloalcoxi. haloalqueniloxi, haloalquiniloxi, cicloalcoxi, alcoxialcoxi, cicloalquilalcoxi, alquilcarboniloxi, haloalquilcarboniloxi, cicloalquilcarboniloxi, cicloalquilamino, alquilcarbonilamino, cicloalquilcarbonilamino. alcoxicarbonilamino, alquilsulfonilamino, haloalquilsulfonilamino, fenilsulfonilamino, cicloalquilalquila, halocicloalquilalquila, cicloalquilcicloalquila, alcoxialcoxialquila, alquilaminocarboniloxi, alquilcarbonilalcoxi, cicloalquilaminocarbonila, cicloalquilalcoxicarbonila, alquilsulfinila, haloalquilsulfinila, alquilsulfonila, haloalquilsulfonila, cicloalquilsulfonila, alquilcarbonila, haloalquilcarbonila, cicloalquilcarbonila, alcoxicarbonila, cicloalcoxicarbonila, trialquilsilila, -SF₅, fenila, - $C(=O)NR^3R^4$ ou $-NR^3R^4$,
- Z^{A-2} e R^{G1} são os mesmos ou diferentes e são, cada um, independentemente hidrogênio, halogênio, hidroxila, tiol, nitro, ciano, -C(=O)H, -C(=O)OH, alquila, alquenila, alquinila, haloalquila, haloalquenila, haloalquinila, cicloalquila, halocicloalquila, hidroxialquila, formilalquila, alcoxialquila, alquilcarbonilalquila, alquilcicloalquila, alcoxi, alquilcicloalquilalquila, alquiltio, haloalquiltio, alquiniltio, alqueniloxi, alquiniloxi, haloalcoxi, alcoxialcoxi, alquilcarboniloxi, haloalquilcarboniloxi, cicloalquilcarbonilamino, alquilsulfonilamino, haloalquilsulfonilamino, fenilsulfonilamino, cicloalquilalquila, halocicloalquilalquila, cicloalquilcicloalquila, alcoxicarboniloxi, alquilcarboniltio, alquilsulfinila, haloalquilsulfinila, alquilsulfonila,

- haloalquilsulfonila, alquilcarbonila, haloalquilcarbonila, alcoxicarbonila, alquilamionocarboniloxi, -C(=O)NR³R⁴ ou -NR³R⁴,
- Z^{A-3}, R^{G2} e Z² são os mesmos ou diferentes e são, cada um, independentemente hidrogênio, -C(=O)H, -C(=O)NR³R⁴, alquila, alquenila, alquinila, haloalquila, haloalquinila, cicloalquila, halocicloalquila, alquilcicloalquila, cicloalquilalquila, alcoxialquila, alquilsulfonila, haloalquilsulfonila, cicloalquilsulfonila, fenilsulfonila, alquilcarbonila, haloalquilcarbonila, alcoxicarbonila, haloalcoxicarbonila, cicloalcoxicarbonila, fenila ou benzila,
- R³ e R⁴ são os mesmos ou diferentes e são, cada um, independentemente hidrogênio, alquila, alquenila, alquinila, haloalquila, cicloalquila, benzila ou fenila,
- L^1 é NR^{L12} ou C(R^{L11})₂,
- R^{L11} são os mesmos ou diferentes e são, cada um, independentemente hidrogênio, halogênio, hidroxila, ciano, -C(=O)H, -C(=O)OH, alquila, alquenila, alquinila, haloalquila, haloalquenila, haloalquinila, alcoxialquila, alquiltioalquila, alquilaminoalquila, dialquilaminoalquila, alcoxi, alquiltio, haloalquiltio, haloalcoxi, alquilcarboniloxi, alquilcarbonilamino, alquilcarboniltio, alquilsulfonila, haloalquilsulfonila, alquilcarbonila, haloalquilcarbonila, alcoxicarbonila, trialquilsililoxi, -NR³R⁴ ou -C(=O)NR³R⁴,
 - ou os dois radicais R^{L11}, juntamente com o átomo de carbono ao qual são ligados, formam um anel ciclopropila, ou
 - os dois radicais R^{L11} são =CH₂, =COR³, =NOR³ ou =CHN(R⁹)₂,
- R^{L12} é hidrogênio, -C(=O)H, alquila, alquenila, alquinila, haloalquila, haloalquenila, haloalquinila, cicloalquila, halocicloalquila, alquilcicloalquila, cicloalquilalquila, cicloalquilaminocarbonila, haloalquilaminocarbonila, alquilsulfonila, haloalquilsulfonila, cicloalquilsulfonila, alquilcarbonila, haloalquilcarbonila, alcoxicarbonila, haloalcoxicarbonila, cicloalcoxicarbonila, alquilaminocarbonila, dialquilaminocarbonila, fenila ou benzila,
- R⁹ é alquila, alquenila, alquinila, haloalquila, cicloalquila, benzila ou fenila,
- Y é enxofre ou oxigênio.
- X é carbono ou nitrogênio,
- R² é hidrogênio, alquila, alquenila, haloalquila, alcoxi, halogênio, ciano ou hidroxila,
- R¹⁰ é oxo, alquila, alquenila, haloalquila, alcoxi, halogênio, ciano ou hidroxila,
- p é0a2,
- é uma heteroarila não substituída ou substituída de 5 membros, onde os substituintes no carbono são selecionados, cada um, independentemente a partir de R^{G1} e os substituintes no nitrogênio são selecionados, cada um, independentemente a partir de R^{G2}.

é heterociclila saturada ou parcialmente ou completamente não saturada, não substituída ou substituída de 5 membros, onde um ou mais substituintes são os mesmos ou diferentes e são selecionados, cada um, independentemente a partir de R⁵,

R⁵ é o mesmo ou diferente e é independentemente:

ligado ao carbono da heterociclila de 5 membros de Q:

hidrogênio, oxo, halogênio, ciano, hidroxila, nitro, -CHO, -C(=O)OH, -C(=O)NH₂, -C(=O)NR³R⁴, -NR³R⁴, alquila, alquenila, alquinila, haloalquila, haloalquenila, halocicloalquila, haloalquinila, cicloalquila, alquilcicloalquila, cicloalquilalquila, cicloalquilcicloalquila, halocicloalquilalquila, alquilcicloalquilalquila, cicloalquenila, halocicloalquenila, alcoxialquila, haloalcoxialquila, cicloalcoxialquila, alcoxialcoxialquila, alquiltioalquila, formilalquila, alquilcarbonilalquila, alquilsulfinilalquila, alquilsulfonilalquila, alquilaminoalquila, dialquilaminoalquila, haloalquilaminoalquila, cicloalquilaminoalquila, alquilcarbonila, haloalquilcarbonila, cicloalquilcarbonila, alcoxicarbonila, cicloalcoxicarbonila, cicloalquilalcoxicarbonila, cicloalquilaminocarbonila, hidroxialquila, alcoxi, haloalcoxi, cicloalcoxi, halocicloalcoxi, cicloalquilalcoxi, alqueniloxi, haloalqueniloxi, alquiniloxi, haloalquiniloxi, alcoxialcoxi. alquilcarboniloxi, haloalquilcarboniloxi, cicloalquilcarboniloxi, alquilcarbonilalcoxi, alquiltio, haloalquiltio, cicloalquiltio, alquilsulfinila, haloalquilsulfinila, alquilsulfonila, haloalquilsulfonila, cicloalquilsulfonila, trialquilsilila, alquilsulfonilamino, haloalquilsulfonilamino,

ligado ao nitrogênio da heterociclila de 5 membros de Q:

hidrogênio, alquila, alquenila, alquinila, haloalquila, haloalquenila, haloalquinila, cicloalquila, halocicloalquila, alquilcicloalquila, cicloalquilalquila, fenila, benzila, alquilsulfonila, -C(=O)H, alcoxicarbonila ou alquilcarbonila,

L² é

$$L^{2}-1 = R^{27} R^{27} , L^{2}-2 = R^{25} R^{25} , L^{2}-3 = R^{27} R^{27} , L^{2}-3 = R^{27} R^{27} , L^{2}-4 = R^{27} R^{27} , L^{2}-5 = R^{27} R^{27} R^{27} , L^{2}-6 = R^{27} R^{27} R^{27} , L^{2}-7 = R^{27} R^{27} R^{27} R^{27} , L^{2}-8 = R^{27} R^{27$$

$$L^{2}-10 = \begin{array}{c} R^{27} & R^{27} & R^{23} \\ & & & \\ R^{24} & & & \\ R^{25} & & &$$

onde a ligação identificada por "i" é ligada diretamente a Q, e onde a ligação identificada por "j" é ligada diretamente a R¹,

m é0a2,

n é0a4,

R²⁰ é halogênio ou hidroxila,

R²¹ é o mesmo ou diferente e é independentemente alquila, haloalquila, alcoxi, haloalcoxi, alquenila, haloalquenila, alquinila, haloalquinila, haloalquiniloxi, haloalquiniloxi, ou alquilcarboniloxi,

R²² é hidroxila, halogênio, alcoxi, haloalcoxi, alquenila, haloalquenila, alquinila, haloalquinila, alqueniloxi, haloalqueniloxi, alquiniloxi, haloalquiniloxi, alquiniloxi, alquiniloxi, alquiniloxi, alquiniloxi, ou cicloalquila,

R²³ é hidrogênio, -C(=O)H, alquila, alquenila, alquinila, alcoxialquila, alquilsulfonila, haloalquilsulfonila, alquilcarbonila, haloalquilcarbonila, ciclopropila, benzila ou fenilsulfonila,

R²⁴ é o mesmo ou diferente e é independentemente hidrogênio, ciano, alquila, cicloalquila, haloalquila, alquenila, haloalquenila, alquinila, haloalquinila, fenila ou benzila,

R²⁵ é o mesmo ou diferente e é independentemente flúor, bromo, cloro,

R²⁶ é hidrogênio, hidroxila, piridinila, alquila, haloalquila ou alcoxi,

R²⁷ é o mesmo ou diferente e é, em cada caso, independentemente hidrogênio, alquila, alcoxi, alqueniloxi ou alquiniloxi,

com a condição de que L² pode conter não mais de dois R²⁷ diferentes de hidrogênio.

 R^1 é uma fenila, benzila ou naftalenila opcionalmente mono- ou polissubstituída identicamente ou diferentemente por Z^1 , ou uma heteroarila opcionalmente benzofusionada, não substituída ou substituída de 5 ou 6 membros, onde os substituintes no carbono são selecionados, cada um, independentemente a partir de Z^1 e os substituintes no nitrogênio são selecionados, cada um, independentemente a partir de Z^2 ,

ou

R¹ é um anel carbocíclico não aromático (saturado ou parcialmente saturado) de 3 a 8

membros, um radical heterociclila não aromático de 5, 6 ou 7 membros ou um anel bicíclico heterocíclico ou carbocíclico de 8 a 11 membros, onde os substituintes no carbono são selecionados, cada um, independentemente a partir de oxo, tio ou Z^1 e os substituintes no nitrogênio são selecionados, cada um, independentemente a partir de Z^2 ,

 Z^1 são, cada um, hidrogênio, halogênio, hidroxila, tiol, nitro, ciano, -C(=O)H, -C(=O)OH, alquila, alquenila, alquinila, haloalquila, haloalquenila, haloalquinila, cicloalquila, cicloalquenila, halocicloalquila, halocicloalquenila, hidroxialquila, alcoxialquila, haloalcoxialquila, cicloalcoxialquila, alquiltioalquila, alquilsulfinilalquila, alquilaminoalquila, haloalquilaminoalquila, cicloalquilaminoalquila, dialquilaminoalquila, alcoxicarbonilalquila, alquilsulfonilalquila, alquilcicloalquila, alcoxi, alquilcicloalquilalquila, halocicloalcoxi, alquiltio, haloalquiltio, alquiniltio, alqueniloxi, alquiniloxi, haloalcoxi, haloalqueniloxi, haloalquiniloxi, cicloalcoxi, alcoxialcoxi, cicloalquilalcoxi, alquilcarboniloxi, haloalquilcarboniloxi, cicloalquilcarboniloxi, halocicloalquilcarboniloxi, alquilsulfoniloxi, haloalquilsulfoniloxi, fenilsulfoniloxi, alquilcarbonilamino, haloalquilcarbonilamino, alquilsulfonilamino, haloalquilsulfonilamino, fenilsulfonilamino, cicloalquilalquila, halocicloalquilalquila, cicloalquilcicloalquila. alcoxialcoxialquila, alquilcarbonilalcoxi, cicloalquilcarbonila, cicloalquiltio, cicloalquilaminocarbonila, cicloalquilalcoxicarbonila, alqueniltio, alquilcarboniltio, alquilsulfinila, haloalquilsulfinila, alquilsulfonila, haloalquilsulfonila, cicloalquilsulfonila, alquilcarbonila, haloalquilcarbonila, alcoxicarbonila, haloalcoxicarbonila, cicloalcoxicarbonila, trialquilsilila, trialquilsililoxi, -SF₅, cicloalquilalquilamino, dialquilaminotiocarbonila, alcoxicarbonilamino, alcoxialquilaminocarbonila, haloalcoxiamino, cicloalquilalquilaminoalquila, dialquilaminocarbonilamino, alcoxihaloalcoxi, alquiltiocarboniloxi, haloalcoxialcoxi, dialquilaminosulfonila, alcoxihaloalquila, alquilaminosulfonila, dialcoxialquila, halocicloalqueniloxialquila, haloalcoxihaloalquila, -NHC(=O)Halquiltiocarbonila, alcoxialquenila, -SO₂NHCN, haloalquilsulfonilaminocarbonila, -NHCN, alguilaminotiocarbonilamino, alguilaminotiocarbonila, alguilaminocarbonilalguilamino, alcoxialquinila, halodialquilaminoalquila, cianoalquila, alcoxialquilcarbonila, alcoxicarbonilalcoxi, alcoxiamino, alcoxialcoxicarbonila, cicloalqueniloxialquila, dialquilaminotiocarbonilamino, alquilsulfonilaminocarbonila, haloalcoxihaloalcoxi, halocicloalcoxialquila, -C(=O)NHCN, -N=C(R⁹)₂, -NR³R⁴, -C(=O)NR³R⁴, -C(=N-OR⁷)R⁸ ou $-L^3Z^3$,

R⁷ é hidrogênio, alquila, haloalquila, benzila ou Z³,

R⁸ é hidrogênio, alquila, haloalquila, cicloalquila, cicloalquila, cicloalquila, alquilcicloalquila, haloalquilcicloalquila, haloalcoxialquila, benzila ou fenila,

- L^3 é uma ligação direta, -CH₂-, -C(=O)-, enxofre, oxigênio, -C(=O)O-, -C(=O)NH-, -OC(=O)- ou -NHC(=O)-,
- é um radical fenila ou um radical heteroarila de 5 ou 6 membros que pode conter até
 três substituintes, onde os substituintes são selecionados, cada um,
 independentemente a partir da seguinte lista:

<u>substituintes no carbono:</u> halogênio, ciano, nitro, hidroxila, amino, -SH, alquila, alquenila, alquinila, haloalquila, haloalquenila, haloalquinila, cicloalquila, halocicloalquila, alcoxialquila, alquilcarbonila, haloalquilcarbonila, alcoxicarbonila, alcoxi, haloalcoxi, cicloalcoxi, halocicloalcoxi, alqueniloxi, alquiniloxi, alcoxialcoxi, alquiltio, haloalquiltio, alquilsulfinila, haloalquilsulfinila, alquilsulfonila, haloalquilsulfinila, trisililalquila ou fenila,

<u>substituintes no nitrogênio:</u> hidrogênio, -C(=O)H, alquila, alquenila, alquinila, haloalquila, haloalquenila, haloalquinila, cicloalquila, halocicloalquila, alquilcicloalquila, cicloalquilalquila, alcoxialquila, alquilsulfonila, haloalquilsulfonila, haloalquilsulfonila, alquilcarbonila, haloalquilcarbonila, alcoxicarbonila, haloalcoxicarbonila, cicloalcoxicarbonila, -C(=O)NR³R⁴, fenila ou benzila,

e sais, complexos de metal e N-óxidos dos compostos da fórmula (I).

[006] A invenção trata ainda do uso dos compostos da fórmula (I) como fungicidas.

[007] Os derivados de heteroarilpiperidina e -piperazina inventivos da fórmula (I) e os sais, complexos de metal e N-óxidos dos mesmos são muito adequados para controlar fungos patogênicos prejudiciais. Os compostos inventivos mencionados acima exibem, em particular, potente atividade fungicida e podem ser usados na proteção de colheita, no setor doméstico e de higiene e na proteção de materiais.

[008] Os compostos da fórmula (I) podem estar presentes na forma pura ou como misturas de diferentes formas isoméricas possíveis, especialmente de estereoisômeros, tais como E- e Z-, -treo e eritro, bem como os isômeros óticos, tais como atropisômeros ou isômeros R e S, e, se for apropriado, também de tautômeros. Ambos os isômeros E e o Z são reivindicados, uma vez que são os isômeros treo e eritro, e também os isômeros ópticos, quaisquer misturas destes isômeros, e também as possíveis formas tautoméricas.

[009] As definições de radical dos compostos inventivos da fórmula (I) têm definições preferidas, mais preferidas e ainda mais preferidas:

A é <u>preferivelmente</u> fenila que pode conter até dois substituintes, onde os substituintes são selecionados, cada um, independentemente a partir da seguinte lista:

-NR³R⁴, halogênio, ciano, hidroxila, -C(=O)NR³R⁴, nitro, C₁-C₆-alquila, C₂-C₆-alquenila, C₂-C₆-alquinila, C₃-C₈-cicloalquila, C₁-C₆-haloalquila, C₂-C₆-haloalquenila, C₂-C₆-haloalquinila, C₃-C₆-halocicloalquila, C₁-C₄-alcoxi, C₁-C₄-haloalcoxi, C₁-C₄-alqueniloxi, C₁-C₄-alquiniloxi, C₁-C₄-alquiltio, C_1 - C_4 -alquilsulfonila, C_1 - C_4 -haloalquiltio, C_1 - C_4 -haloalquilsulfonila, C_1 - C_4 -alcoxi- C_1 - C_6 -alquila, hidroxil- C_1 - C_4 -alquila, C_1 - C_6 -alquilcarbonila, C_1 - C_6 -alquilcarboniloxi ou -C(=O)H, ou

é <u>preferivelmente</u> um radical heteroaromático selecionado a partir do seguinte grupo: furan-2-ila, furan-3-ila, tiofen-2-ila, tiofen-3-ila, isoxazol-3-ila, isoxazol-4-ila, isoxazol-5-ila, pirrol-1-ila, pirrol-2-ila, pirrol-3-ila, oxazol-2-ila, oxazol-4-ila, oxazol-5-ila, tiazol-2-ila, tiazol-4-ila, tiazol-5-ila, isotiazol-3-ila, isotiazol-4-ila, isotiazol-5-ila, pirazol-1-ila, pirazol-3-ila, pirazol-4-ila, imidazol-1-ila, imidazol-2-ila, imidazol-4-ila, 1,2,3-triazol-1-ila, 1,2,4-triazol-1-ila, piridin-2-ila, piridin-3-ila, piridin-4-ila, piridazin-3-ila, piridazin-4-ila, pirazin-2-ila, pirazin-3-ila, pirimidin-2-ila, pirimidin-4-ila ou pirimidin-5-ila que pode conter até dois substituintes, onde os substituintes são selecionados, cada um, independentemente a partir da seguinte lista,

substituintes no carbono:

-NR³R⁴, halogênio, ciano, hidroxila, nitro. C₁-C₆-alguila, C₂-C₆-alguenila, C₂-C₆-alquinila, C₃-C₆-cicloalquila, C₁-C₆-haloalquila, C₂-C₆-haloalquenila, C₂-C₆-haloalquinila, C₃-C₆-halocicloalquila, C₁-C₄-alcoxi, C₁-C₄-haloalcoxi, C_1 - C_4 -alquiltio, C_1 - C_4 -alquilsulfonila, C_1 - C_4 -haloalquiltio, C_1 - C_4 -haloalquilsulfonila, C₁-C₄-alcoxi-C₁-C₄-alguila. hidroxil-C₁-C₄-alquila, C₁-C₆-alquilcarbonila, C₁-C₆-alcoxicarbonila, C₁-C₆-alquilcarboniloxi ou fenila,

substituintes no nitrogênio:

 $C_1-C_6-alquila,\ C_2-C_6-alquenila,\ C_2-C_6-alquinila,\ C_1-C_6-haloalquila,\ C_2-C_6-haloalquenila,\ C_2-C_6-haloalquinila,\ C_3-C_{10}-cicloalquil-C_1-C_6-alquila,\ C_1-C_6-haloalquilcarbonila,\ fenila,\ benzila,\ C_1-C_4-alquilsulfonila,\ C_1-C_4-haloalquilsulfonila,\ fenilsulfonila,\ -C(=O)H,\ ou\ C_1-C_6-alquilcarbonila,$

A é <u>mais preferivelmente</u> fenila que pode conter até dois substituintes, onde os substituintes são selecionados, cada um, independentemente a partir da seguinte lista:

flúor, bromo, iodo, cloro, ciano, nitro, metila, etila, propila, 1-metiletila, 1,1-dimetiletila, clorofluorometila, diclorofluorometila, difluorometila, triclorometila, trifluorometila, ciclopropila, etoxi, 1-metiletoxi, propoxi, metoxi, trifluorometoxi, difluorometoxi, 1-metiletiltio, metiltio, etiltio, propiltio, difluorometiltio ou trifluorometiltio, ou

é <u>mais preferivelmente</u> um radical heteroaromático selecionado a partir do seguinte grupo: furan-2-ila, furan-3-ila, tiofen-2-ila, tiofen-3-ila, isoxazol-3-ila, isoxazol-4-ila, isoxazol-5-ila, pirrol-1-ila, pirrol-2-ila, pirrol-3-ila, oxazol-2-ila, oxazol-4-ila, oxazol-5-ila, tiazol-2-ila, tiazol-4-ila, tiazol-5-ila, isotiazol-3-ila, isotiazol-4-ila, imidazol-4-ila, imidazol-1-ila, imidazol-2-ila, imidazol-4-ila,

1,2,3-triazol-1-ila, 1,2,4-triazol-1-ila, piridin-2-ila, piridin-3-ila, piridin-4-ila, piridazin-3-ila, piridazin-4-ila, pirimidin-2-ila, pirimidin-4-ila ou pirimidin-5-ila, que pode conter até dois substituintes, onde os substituintes são os mesmos ou diferentes e são selecionados, cada um, independentemente a partir da seguinte lista:

substituintes no carbono:

flúor, cloro, bromo, iodo, ciano, nitro, metila, etila, propila, 1-metiletila, 1,1-dimetiletila, clorofluorometila, diclorofluorometila, difluorometila, triclorometila, trifluorometila, ciclopropila, etoxi, 1-metiletoxi, propoxi, metoxi, trifluorometoxi, difluorometoxi, 1-metiletiltio, metiltio, etiltio, propiltio, difluorometiltio, trifluorometiltio ou fenila,

substituintes no nitrogênio:

metila, etila, propila, 1-metiletila, metilsulfonila, trifluorometilsulfonila, metilcarbonila, trifluorometilcarbonila, clorometilcarbonila, 2,2-trifluoroetila, 2,2-difluoroetila, 2,2-dicloro-2-fluoroetila, 2-cloro-2-difluoroetila ou 2-cloro-2-fluoroetila.

- A é <u>ainda mais preferivelmente</u> pirazol-1-ila que pode conter até dois substituintes, onde os substituintes são selecionados, cada um, independentemente a partir da seguinte lista:
 - metila, etila, propila, 1-metiletila, cloro, bromo, flúor, monofluorometila, difluorometila ou trifluorometila, ou
- A é <u>ainda mais preferivelmente</u> fenila que pode conter até dois substituintes, onde os substituintes são selecionados, cada um, independentemente a partir da seguinte lista:
 - metila, etila, iodo, cloro, bromo, flúor, metoxi, etoxi, difluorometila ou trifluorometila.
- R³ e R⁴são <u>preferivelmente</u> os mesmos ou diferentes e são, cada um, independentemente hidrogênio, C₁-C6-alquila, C2-C6-alquenila, C2-C6-alquinila, C1-C6-haloalquila, C3-C8-cicloalquila, benzila ou fenila, e <u>mais preferivelmente</u> metila, etila, propila, 1-metiletila, butila ou 1,1-dimetiletila,
- L^1 é <u>preferivelmente</u> $C(R^{L11})_2$ (especialmente CHR^{L11}) ou NR^{L12} e mais preferivelmente CH_2 .
- R^{L11} é <u>preferivelmente</u> hidrogênio, metila, etila ou ciclopropila, ou os dois radicais R^{L11}, juntamente com o átomo de carbono ao qual são ligados, formam um anel ciclopropila, ou os dois radicais R^{L11} são =CHN(R⁹)₂,
- R^{L11} é <u>mais preferivelmente</u> hidrogênio ou metila,
- R^{L12} é <u>preferivelmente</u> hidrogênio, C₁-C₄-alquila, C₁-C₄-haloalquila, C₃-C₈-cicloalquila, C₁-C₄-alquilsulfonila, C₁-C₄-alcoxicarbonila, e <u>mais preferivelmente</u> hidrogênio ou metila, e ainda mais preferivelmente hidrogênio,

 R^9 é <u>preferivelmente</u> o mesmo ou diferente e é independentemente C_1 - C_6 -alquila, C_2 - C_6 -alquinila, C_1 - C_6 -haloalquila, C_3 - C_8 -cicloalquila, benzila ou fenila, e mais preferivelmente hidrogênio, metila, etila, propila, 1-metiletila, butila ou 1,1-dimetiletila,

Y é <u>preferivelmente</u> oxigênio ou enxofre e <u>mais preferivelmente</u> oxigênio,

X é carbono ou nitrogênio e preferivelmente carbono,

R² é <u>preferivelmente</u> hidrogênio, C₁-C₄-alquila, C₁-C₄-alquenila, C₁-C₄-haloalquila, C₁-C₄-alcoxi, halogênio, ciano ou hidroxila, e <u>mais preferivelmente</u> hidrogênio, flúor, cloro, bromo ou hidroxila, e <u>ainda mais preferivelmente</u> hidrogênio ou flúor,

R¹⁰ é preferivelmente oxo, C₁-C₄-alquila, C₁-C₄-alquenila, C₁-C₄-haloalquila, C₁-C₄-alcoxi, halogênio, ciano ou hidroxila, e mais preferivelmente flúor, cloro, bromo ou hidroxila, e ainda mais preferivelmente flúor,

p é <u>preferivelmente</u> 0 a 1, e <u>mais preferivelmente</u> 0,

G é preferivelmente

onde a ligação identificada por "v" é ligada diretamente a X e onde a ligação identificada por "w" é ligada diretamente a Q,

G é mais preferivelmente G¹, G² ou G³, e <u>ainda mais preferivelmente</u> G¹,

R^{G1} é <u>preferivelmente</u> hidrogênio ou halogênio e <u>mais preferivelmente</u> hidrogênio,

Q é <u>preferivelmente</u>

$$Q^{1} = \begin{pmatrix} R^{5} & R^$$

onde a ligação identificada por "*" é ligada diretamente a G e, ao mesmo tempo, a ligação identificada por "#" diretamente ao L^2 , ou onde a ligação identificada por "*" é ligada diretamente a L^2 e, ao mesmo tempo, a ligação identificada por "#" é ligada diretamente a G,

Q é <u>mais preferivelmente</u>

$$Q^{24}-1 = {\overset{\times}{N}} {\hat{N}} {\overset{\vee}{N}} {\overset{$$

onde a ligação identificada por "x" é ligada diretamente a G, e onde a ligação identificada por "y" é ligada diretamente a L²,

Q é especialmente preferivelmente

$$Q^{24}-3 = {}^{\times} N$$
 ou $Q^{11}-1 = {}^{\times} N$

onde a ligação identificada por "x" é ligada diretamente a G, e onde a ligação identificada por "y" é ligada diretamente a L²,

R⁵ é <u>preferivelmente</u> o mesmo ou diferente e é independentemente

ligado ao carbono da heterociclila de 5 membros de Q:

hidrogênio, ciano. -NR³R⁴, C₁-C₆-alquila, C₂-C₆-alquenila, C₂-C₆-alquinila, C₁-C₆-haloalquila, C₂-C₆-haloalquenila, C₂-C₆-haloalquinila, C₃-C₈-cicloalquila, C₃-C₈-halocicloalquila, C₃-C₈-halocicloalquila, C₁-C₄-alquil-C₃-C₈-cicloalquila, C₃-C₈-cicloalquil-C₁-C₄-alquila, C₁-C₄-alcoxi-C₁-C₄-alquila, C₃-C₈-cicloalcoxi-C₁-C₄-alquila, C₁-C₄-alcoxi-C₁-C₄-alquila, C₁-C₄-alquiltio-C₁-C₄-alquila, C₁-C₆-alcoxi, C₁-C₆-haloalcoxi, C₃-C₈-cicloalcoxi, C₃-C₈-halocicloalcoxi, C₃-C₈-cicloalquil-C₁-C₄-alcoxi, C₂-C₆-alqueniloxi, C₂-C₆-haloalqueniloxi, C₂-C₆-alquiniloxi, C₂-C₆-haloalquiniloxi, C₁-C₆-alcoxi-C₁-C₄-alcoxi, C₁-C₆-alguilcarboniloxi, C₁-C₆-haloalquilcarboniloxi, C₃-C₈-cicloalquilcarboniloxi, C₁-C₆-alquilcarbonil-C₁-C₆-alcoxi, C₁-C₆-alquiltio, C₁-C₆-haloalquiltio, C₃-C₈-cicloalquiltio,

ligado ao nitrogênio da heterociclila de 5 membros de Q:

hidrogênio, -C(=O)H, C_1-C_3 -alquila, C_1-C_6 -alquilcarbonila, C_1-C_6 -alcoxicarbonila ou benzila,

- R⁵ é <u>mais preferivelmente</u> hidrogênio, ciano, metila, trifluorometila, difluorometila ou metoximetila,
- R⁵ é <u>ainda mais preferivelmente</u> hidrogênio,
- L² é <u>preferivelmente</u> L²-1, L²-2, L²-3, L²-4, L²-5, L²-6, L²-7, L²-8 ou L²-9,
- m é preferivelmente 0 ou 2,
- n é <u>preferivelmente</u> 0 a 2, e <u>mais preferivelmente</u> 0 ou 1,

- R²⁰ é <u>preferivelmente</u> halogênio ou hidroxila, <u>mais preferivelmente</u> hidroxila, cloro, flúor,
- R^{21} é o mesmo ou diferente e é independentemente <u>preferivelmente</u> $\mathsf{C}_1\text{-}\mathsf{C}_4\text{-}$ alquila, $\mathsf{C}_1\text{-}\mathsf{C}_4\text{-}$ haloalquila, $\mathsf{C}_2\text{-}\mathsf{C}_4\text{-}$ alquenila, $\mathsf{C}_2\text{-}\mathsf{C}_4\text{-}$ alquinila, $\mathsf{C}_1\text{-}\mathsf{C}_4\text{-}$ alcoxi, $\mathsf{C}_1\text{-}\mathsf{C}_4\text{-}$ haloalqueniloxi, $\mathsf{C}_2\text{-}\mathsf{C}_4\text{-}$ alquiniloxi, $\mathsf{C}_2\text{-}\mathsf{C}_4\text{-}$ haloalqueniloxi, $\mathsf{C}_2\text{-}\mathsf{C}_4\text{-}$ alquiniloxi, $\mathsf{C}_2\text{-}\mathsf{C}_4\text{-}$ haloalquiniloxi, $\mathsf{C}_1\text{-}\mathsf{C}_4\text{-}$ alquilcarboniloxi, e <u>mais preferivelmente</u> metila, etila, etenila, etinila, trifluorometila, difluorometila, metilcarboniloxi, etilcarboniloxi, metoxi, etoxi, propoxi, 1-metiletoxi, 2-propeniloxi, 2-propiniloxi ou trifluorometoxi,
- é preferivelmente hidroxila, halogênio, C₁-C₄-alcoxi, C₁-C₄-haloalcoxi,
 C₂-C₄-alqueniloxi C₂-C₄-haloalqueniloxi, C₂-C₄-alquiniloxi, C₂-C₄-haloalquiniloxi,
 C₁-C₄-alquilcarboniloxi, C₃-C₆-cicloalquila e mais preferivelmente hidroxila, cloro, flúor, bromo, iodo, metoxi, etoxi, propoxi, 1-metiletoxi, butoxi, trifluorometila, difluorometila, metilcarboniloxi, etilcarboniloxi, 1-eteniloxi, 2-propeniloxi, 2-propiniloxi ou trifluorometoxi,
- é preferivelmente C₁-C₄-alquila, C₁-C₄-alquilcarbonila, C₁-C₄-alcoxi-C₁-C₄-alquila, C₁-C₄-alcoxicarbonila, -C(=O)H, benzila, fenilsulfonila, C₁-C₄-alquilsulfonila, C₁-C₄-haloalquilsulfonila, hidrogênio, e <u>mais preferivelmente</u> hidrogênio, metila, etila, propila, 1-metiletila, metilcarbonila, etilcarbonila, 1,1-dimetiletiloxicarbonila, -C(=O)H, fenilsulfonila, metilsulfonila, trifluorometilsulfonila ou benzila,
- R²⁴ é o mesmo ou diferente e é independentemente <u>preferivelmente</u> hidrogênio, C₁-C₄-alquila ou C₁-C₄-haloalquila, e <u>mais preferivelmente</u> hidrogênio,
- R²⁵ é preferivelmente flúor,
- R²⁶ é o mesmo ou diferente e é independentemente <u>preferivelmente</u> C₁-C₂-alquila ou C₁-C₂-alcoxi, e <u>mais preferivelmente</u> metila, etila, metoxi ou etoxi,
- R²⁷ é o mesmo ou diferente e é independentemente <u>preferivelmente</u> hidrogênio, C₁-C₄-alquila, C₁-C₄-alcoxi, e <u>mais preferivelmente</u> hidrogênio,
- é <u>preferivelmente</u> não substituída ou substituída C₅-C₆-cicloalquenila, C₃-C₈-cicloalquila, onde os substituintes são selecionados, cada um, independentemente a partir de Z¹⁻¹, e <u>mais preferivelmente</u> ciclopentenila, ciclohexenila, ciclopentila, ciclohexila ou cicloheptila, cada uma das quais pode conter até dois substituintes, onde os substituintes são selecionados, cada um, independentemente a partir da seguinte lista: metila, etila, metoxi, etoxi, trifluorometoxi, etinila, 2-propeniloxi, 2-propiniloxi, metilcarboniloxi, etilcarboniloxi, trifluoroalquilcarboniloxi, metiltio, etiltio ou trifluorometiltio e <u>ainda mais preferivelmente</u> ciclopent-2-en-1-ila, ciclopent-3-en-1-ila, ciclohex-1-en-1-ila, ciclohex-2-en-1-ila, ciclohex-3-en-1-ila, ou ciclohexila, ou
- R¹ é <u>preferivelmente</u> não substituída ou substituída fenila, onde os substituintes são selecionados, cada um, independentemente a partir de Z¹⁻² e mais preferivelmente

fenila que pode conter até três substituintes, onde os substituintes são selecionados, cada um, independentemente a partir da seguinte lista: flúor, cloro, bromo, iodo, ciano, nitro, hidroxila, amino, tio, -(C=O)H, metila, etila, propila, 1-metiletila, butila, 1,1-dimetiletila, 1,2-dimetiletila, etenila, etinila, trifluorometila, triclorometila, diclorometila, ciclopropila, metoxi, etoxi, propoxi, 1-metiletoxi, 1,1dimetiletoxi, metilcarbonila, etilcarbonila, trifluorometilcarbonila, metoxicarbonila, etoxicarbonila, propoxicarbonila, 1-metiletoxicarbonila, 1,1-dimetiletoxicarbonila, 1eteniloxi, 2-propeniloxi, 2-propiniloxi, metilcarboniloxi, trifluoroalquilcarboniloxi, clorometilcarboniloxi, metilcarbonilamino, trifluoroalquilcarbonilamino, clorometilcarbonilamino, metiltio, etiltio, metilsulfinila, metilsulfonila, metilsulfoniloxi, trifluorosulfoniloxi, metilsulfonilamino, trifluorometilsulfonilamino, -C(=N-OH)H, - $C(=N-OCH_3)H$, $-C(=N-OCH_2CH_3)H$, $-C(=N-OH)CH_3$ $-C(=N-OCH_3)CH_3$ C(=N-OCH₂CH₃)CH₃ ou trimetilsililoxi, ainda mais preferivelmente fenila que pode conter até três substituintes, onde os substituintes são selecionados, cada um, independentemente a partir da seguinte lista: flúor, cloro, bromo, iodo, ciano, amino, hidroxila, -(C=O)H, metila, etila, propila, 1-metiletila, etenila, etinila, trifluorometila, difluorometila, metoxi, etoxi, metilcarbonila, trifluorometilcarbonila, metoxicarbonila, etoxicarbonila, 1-eteniloxi, 2-propeniloxi, 2-propeniloxi, 2-propiniloxi, metilcarboniloxi, trifluoroalquilcarboniloxi, clorometilcarboniloxi, metilcarbonilamino, metiltio, etiltio, metilsulfonila, metilsulfoniloxi, trifluorosulfoniloxi, metilsulfonilamino, trifluorometilsulfonilamino. -C(=N-OH)H, -C(=N-OCH₃)H, -C(=N-OCH₂CH₃)H, C(=N-OH)CH₃, -C(=N-OCH₃)CH₃, -C(=N-OCH₂CH₃)CH₃ ou trimetilsililoxi, ou

- é <u>preferivelmente</u> não substituída ou substituída, naftalen-1-ila, naftalen-2-ila, 1,2,3,4-tetrahidronaftalen-1-ila, 1,2,3,4-tetrahidronaftalen-2-ila, 5,6,7,8-tetrahidronaftalen-1-ila, 5,6,7,8-tetrahidronaftalen-2-ila, decalin-1-ila, decalin-2-ila, 1H-inden-1-ila, 2,3-dihidro-1H-inden-1-ila, 1H-inden-2-ila, 1H-inden-3-ila, 1H-inden-4-ila, 1H-inden-5-ila, 1H-inden-6-ila, 1H-inden-7-ila, indan-1-ila, indan-2-ila, indan-3-ila, indan-4-ila ou indan-5-ila,
- onde os substituintes são selecionados, cada um, independentemente a partir de Z¹-³ e mais preferivelmente onde os substituintes são selecionados, cada um, independentemente a partir da seguinte lista: metila, metoxi, ciano, flúor, cloro, bromo, iodo, onde, na variante mais preferida, no máximo três substituintes estão presentes e ainda mais preferivelmente nenhum substituinte está presente, ou
- é <u>preferivelmente</u> um radical heteroarila de 5 ou 6 membros não substituído ou substituído, onde os substituintes no carbono são selecionados, cada um, independentemente a partir de Z¹⁻⁴, e os substituintes no nitrogênio são selecionados, cada um, independentemente a partir de Z²,

- e é mais preferivelmente furan-2-ila, furan-3-ila, tiofen-2-ila, tiofen-3-ila, isoxazol-3-ila, isoxazol-4-ila, isoxazol-5-ila, pirrol-1-ila, pirrol-2-ila, pirrol-3-ila, oxazol-2-ila, oxazol-4ila, oxazol-5-ila, tiazol-2-ila, tiazol-4-ila, tiazol-5-ila, isotiazol-3-ila, isotiazol-4-ila, isotiazol-5-ila, pirazol-1-ila, pirazol-3-ila, pirazol-4-ila, imidazol-1-ila, imidazol-2-ila, imidazol-4-ila, 1,2,4-oxadiazol-3-ila, 1,2,4-oxadiazol-5-ila, 1,3,4-oxadiazol-2-ila, 1,2,4tiadiazol-3-ila, 1,2,4-tiadiazol-5-ila, 1,3,4-tiadiazol-2-ila, 1,2,3-triazol-1-ila, 1,2,3triazol-2-ila, 1,2,3-triazol-4-ila, 1,2,4-triazol-1-ila, 1,2,4-triazol-3-ila, 1,2,4-triazol-4-ila, piridin-2-ila, piridin-3-ila, piridin-4-ila, piridazin-3-ila, piridazin-4-ila, pirimidin-2-ila, pirimidin-4-ila, pirimidin-5-ila ou pirazin-2-ila, cada uma das quais pode conter até onde os substituintes são dois substituintes, selecionados, cada um, independentemente a partir da seguinte lista:
- substituintes no carbono: flúor, cloro, bromo, iodo, ciano, nitro, hidroxila, amino, tio, -(C=O)H, metila, etila, propila, 1-metiletila, butila, 1,1-dimetiletila, 1,2-dimetiletila, etenila, etinila, trifluorometila, difluorometila, triclorometila, diclorometila, ciclopropila, metoxi, etoxi, propoxi, 1-metiletoxi, 1,1-dimetiletoxi, metilcarbonila, etilcarbonila, trifluorometilcarbonila, metoxicarbonila, etoxicarbonila, propoxicarbonila, metiletoxicarbonila, 1,1-dimetiletoxicarbonila, 1-eteniloxi, 2-propeniloxi, 2-propiniloxi, metilcarboniloxi, trifluoroalquilcarboniloxi, clorometilcarboniloxi, metilcarbonilamino, trifluoroalquilcarbonilamino, clorometilcarbonilamino, metiltio, etiltio, metilsulfinila, metilsulfonila, metilsulfoniloxi, trifluorosulfoniloxi, metilsulfonilamino, trifluorometilsulfonilamino.
- <u>substituintes no nitrogênio</u>: metila, etila, propila, -C(=O)H, metilcarbonila, trifluorometilcarbonila, clorometilcarbonila, metilsulfonila, trifluorometilsulfonila, fenilsulfonila, fenilsulfonila, fenilsulfonila,
- onde ainda mais preferivelmente nenhum substituinte está presente no nitrogênio, ou
- R^1 é preferivelmente heteroarila de 5 ou 6 membros benzofusionada não substituída ou substituída, onde os substituintes no carbono são selecionados, cada um, independentemente a partir de Z1-5, e os substituintes no nitrogênio são selecionados, cada um, independentemente a partir de Z², e mais preferivelmente indol-1-ila, indol-2-ila, indol-3-ila, indol-4-ila, indol-5-ila, indol-6-ila, indol-7-ila, benzimidazol-1-ila, benzimidazol-2-ila, benzimidazol-4-ila, benzimidazol-5-ila, indazol-1-ila, indazol-3-ila, indazol-4-ila, indazol-5-ila, indazol-6-ila, indazol-7-ila, indazol-2-ila. 1-benzofuran-2-ila, 1-benzofuran-3-ila, 1-benzofuran-4-ila, benzofuran-5-ila, 1-benzofuran-6-ila, 1-benzofuran-7-ila, 1-benzotiofen-2-ila, 1benzotiofen-3-ila, 1-benzotiofen-4-ila, 1-benzotiofen-5-ila, 1-benzotiofen-6-ila, 1benzotiofen-7-ila, 1,3-benzotiazol-2-ila, 1,3-benzotiazol-4-ila, 1,3-benzotiazol-5-ila, 1,3-benzotiazol-6-ila, 1,3-benzotiazol-7-ila, 1,3-benzoxazol-2-ila, 1,3-benzoxazol-4-

ila, 1,3-benzoxazol-5-ila, 1,3-benzoxazol-6-ila, 1,3-benzoxazol-7-ila, quinolin-2-ila, quinolin-3-ila, quinolin-4-ila, quinolin-5-ila, quinolin-6-ila, quinolin-7-ila, quinolin-8-ila, isoquinolin-1-ila, isoquinolin-3-ila, isoquinolin-4-ila, isoquinolin-5-ila, isoquinolin-6-ila, isoquinolin-7-ila ou isoquinolin-8-ila, cada uma das quais pode conter até dois substituintes, onde os substituintes são selecionados, cada um, independentemente a partir da seguinte lista:

<u>substituintes no carbono:</u> flúor, cloro, bromo, iodo, metila, metoxi, 2-propiniloxi, 2-propeniloxi, <u>substituintes no nitrogênio:</u> metila, etila, propila, -C(=O)H, metilcarbonila, trifluorometilcarbonila, clorometilcarbonila, metilsulfonila, trifluorometilsulfonila, fenila ou 2-propinila, e <u>ainda mais preferivelmente</u> nenhum substituinte está presente nos radicais heteroarila benzofusionados, ou

é <u>preferivelmente</u> C₅-C₁₅-heterociclila não substituída ou substituída, onde os substituintes no carbono são selecionados, cada um, independentemente a partir de Z¹⁻⁶ e os substituintes no nitrogênio são selecionados, cada um, independentemente a partir de Z² e <u>mais preferivelmente</u> piperidin-1-ila, piperidin-2-ila, piperidin-3-ila, piperidin-4-ila, piperazin-1-ila, piperazin-2-ila, piperazin-3-ila, morfolin-1-ila, morfolin-2-ila, morfolin-3-ila, tetrahidropiran-2-ila, tetrahidropiran-3-ila, tetrahidropiran-4-ila, 1,2,3,4-tetrahidroquinolin-1-ila, 1,2,3,4-tetrahidroquinolin-1-ila, isoindolin-2-ila, decahidroquinolin-1-ila ou decahidroisoquinolin-2-ila, cada uma das quais pode conter até dois substituintes, onde os substituintes são selecionados, cada um, independentemente a partir da seguinte lista:

<u>substituintes no carbono:</u> flúor, cloro, bromo, iodo, metila, metoxi, 2-propiniloxi, 2-propeniloxi, <u>substituintes no nitrogênio:</u> metila, etila, propila, -C(=O)H, metilcarbonila, trifluorometilcarbonila, clorometilcarbonila, metilsulfonila, trifluorometilsulfonila, fenila ou 2-propinila, e <u>ainda mais preferivelmente</u> nenhum substituinte está presente nos radicais heterociclila,

- Z^{1-1} são os mesmos ou diferentes e são, cada um, independentemente ciano, halogênio, -C(=O)H, C_1-C_6 -alquila, C_1-C_6 -haloalquila, C_3-C_6 -cicloalquila, C_2-C_6 -alquenila, C_2-C_6 -haloalquenila, C_2-C_6 -haloalquinila, hidroxila, oxo, C_1-C_6 -alcoxi, C_1-C_6 -haloalcoxi, C_2-C_6 -alqueniloxi, C_2-C_6 -alquiniloxi, C_1-C_6 -alquilcarboniloxi, C_1-C_6 -haloalquilcarboniloxi, C_1-C_6 -haloalquiltio,
- $Z^{1-2} \quad \text{são os mesmos ou diferentes e são, cada um, independentemente halogênio, ciano,} \\ \quad \text{hidroxila, tio, nitro, } \quad -\text{C}(=\text{O})\text{H, } \quad -\text{COOH, } \quad -\text{C}(=\text{O})\text{NR}^3\text{R}^4, \quad -\text{NR}^3\text{R}^4, \quad \text{C}_1\text{-C}_6\text{-alquila,}} \\ \quad \text{C}_2\text{-C}_6\text{-alquenila,} \quad \text{C}_2\text{-C}_6\text{-alquinila,} \quad \text{C}_1\text{-C}_6\text{-haloalquila,} \quad \text{C}_2\text{-C}_6\text{-haloalquenila,}} \\ \quad \text{C}_2\text{-C}_6\text{-haloalquinila,} \quad \text{C}_3\text{-C}_8\text{-cicloalquila,} \quad \text{C}_3\text{-C}_8\text{-cicloalquenila,}} \\ \quad \text{C}_3\text{-C}_8\text{-halocicloalquenila,} \quad \text{C}_1\text{-C}_6\text{-alquila,} \quad \text{C}_1\text{-C}_6\text{-alquila,}} \\ \quad \text{C}_1\text{-C}_6\text{-alquila,}} \\ \quad \text{C}_1\text{-C}_6\text{-alquila,} \quad \text{C}_1\text{-C}_6\text{-alquila,} \\ \quad \text{C}_1\text{-C}_6\text{-alquila,} \quad \text{C}_1\text$

- C₁-C₆-haloalquilcarbonila, C₃-C₈-cicloalquilcarbonila, C₁-C₆-alcoxicarbonila, C₃-C₈-cicloalcoxicarbonila, C₃-C₈-cicloalquilaminocarbonila, C₁-C₆-alcoxi, C₁-C₆-haloalcoxi, C₃-C₈-cicloalcoxi, C₃-C₈-halocicloalcoxi, C₂-C₆-alqueniloxi, C₂-C₆-haloalqueniloxi, C₂-C₆-alquiniloxi, C₂-C₆-haloalquiniloxi, C₁-C₄-alcoxi-C₁-C₄-alcoxi, C₁-C₆-alquilcarboniloxi, C₁-C₆-haloalquilcarboniloxi, C₃-C₈-cicloalquilcarboniloxi, C₁-C₆-alquilcarbonil-C₁-C₄-alcoxi, C₁-C₆-alquiltio, C₁-C₆-haloalquiltio, C₃-C₆-cicloalquiltio, C₁-C₆-alquilsulfonila, C₁-C₆-haloalquilsulfonila, C₃-C₈-cicloalquilsulfonila, C₁-C₆-alquilsulfoniloxi, C₁-C₆-haloalquilsulfoniloxi, C₁-C₆-alquilsulfonilamino, C₁-C₆-haloalquilsulfonilamino, tri(C₁fenilsulfoniloxi, C_4)alquilsilila, tri(C_1 - C_4)alquilsililoxi ou -C(=N- OR^7) R^8 ,
- Z^{1-3} e Z^{1-5} são os mesmos ou diferentes e são, cada um, independentemente halogênio, ciano, nitro, -C(=O)H, $-NR^3R^4$, $-C(=O)NR^3R^4$, C_1-C_6 -alquila, C_2-C_6 -alquinila, C_2-C_6 -haloalquila, C_2-C_6 -haloalquinila, C_1-C_6 -haloalquila, C_1-C_6 -alquilcarbonila, C_1-C_6 -alcoxicarbonila, C_1-C_4 -alcoxi, C_1-C_4 -alquilcarboniloxi, C_1-C_6 -alquilcarboniltio, C_1-C_4 -alquiltio, C_1-C_4 -haloalquiltio, C_1-C_4 -alquilsulfonila, C_1-C_4 -haloalquiltio, C_1-C_4 -alquilsulfonila, C_1-C_4 -haloalquiltio, C_1-C_4 -alquilsulfonila,
- Z^{1-4} são os mesmos ou diferentes e são, cada um, independentemente halogênio, ciano, hidroxila, tio, nitro, -C(=O)H, -C(=O)OH, $-C(=O)NR^3R^4$, $-NR^3R^4$, C_1-C_6 -alguila, C₂-C₆-alquenila, C₂-C₆-alquinila, C₁-C₆-haloalquila, C₂-C₆-haloalquenila, C₂-C₆-haloalquinila, C₃-C₈-cicloalquila, C₃-C₆-halocicloalquila, C₃-C₈-cicloalquenila, C₃-C₈-halocicloalquenila, C₁-C₆-alcoxi-C₁-C₆-alquila, C₁-C₆-alquilcarbonila, C₁-C₆-haloalquilcarbonila, C₃-C₈-cicloalquilcarbonila, C₁-C₆-alcoxicarbonila, C₃-C₈-cicloalcoxicarbonila, C₃-C₁₀-cicloalquilaminocarbonila, C₁-C₆-alcoxi, C₁-C₆-haloalcoxi, C₃-C₈-cicloalcoxi, C₃-C₈-halocicloalcoxi, C₂-C₆-alqueniloxi, C₂-C₆-haloalqueniloxi, C₂-C₆-haloalquiniloxi, C₂-C₆-alquiniloxi, C₁-C₄-alcoxi-C₁-C₄-alcoxi, C₁-C₆-alquilcarboniloxi, C₁-C₆-haloalquilcarboniloxi, C₃-C₈-cicloalquilcarboniloxi, C₁-C₆-alquilcarbonil-C₁-C₄-alcoxi, C₁-C₆-alquiltio, C₁-C₆-haloalquiltio, C₃-C₆-cicloalquiltio, C₁-C₆-alquilsulfonila, C₁-C₆-haloalquilsulfonila, C₃-C₈-cicloalquilsulfonila, C₁-C₆-alguilsulfoniloxi, C₁-C₆-haloalquilsulfoniloxi, fenilsulfoniloxi, C₁-C₆-alquilsulfonilamino ou C₁-C₆-haloalquilsulfonilamino,
- $Z^{1-6} \quad \text{são os mesmos ou diferentes e são, cada um, independentemente ciano, halogênio,} \\ -C(=O)H, -C(=O)NR^3R^4, fenila, C_1-C_6-alquila, C_1-C_6-haloalquila, C_3-C_6-cicloalquila, \\ C_2-C_6-alquenila, C_2-C_6-haloalquenila, C_2-C_6-alquinila, C_2-C_6-haloalquinila, \\ C_1-C_6-alcoxi, C_1-C_6-haloalcoxi, C_2-C_6-alqueniloxi, C_2-C_6-alquiniloxi, C_1-C_6-alquiltio, -NR^3R^4, C_1-C_6-alquilcarbonila, C_1-C_6-alcoxicarbonila, C_1-C_6-alquilcarboniloxi ou \\ C_1-C_6-haloalquiltio, \\ \\ C_1-C_6-haloalq$
- Z² são os mesmos ou diferentes e são, cada um, independentemente <u>preferivelmente</u>

- hidrogênio, C_1 - C_6 -alquila, C_2 - C_6 -alquenila, C_2 - C_6 -alquinila, C_1 - C_6 -haloalquila, C_2 - C_6 -haloalquinila, C_1 - C_4 -alcoxi- C_1 - C_4 -alquila, fenila, benzila, C_1 - C_4 -haloalquilsulfonila, C_1 - C_6 -haloalcoxicarbonila, C_1 - C_6 -haloalcoxicarbonila, fenilsulfonila, C_1 - C_4 -alquilsulfonila, -C(=O)H, ou C_1 - C_3 -alquilcarbonila,
- R⁷ é <u>preferivelmente</u> hidrogênio, C₁-C₆-alquila, C₁-C₆-haloalquila, benzila ou Z³⁻¹, mais preferivelmente hidrogênio, metila ou etila,
- é <u>preferivelmente</u> uma ligação direta, -CH₂-, enxofre, oxigênio, -C(=O)O-, -C(=O)NH-, -OC(=O)- ou -NHC(=O)-, mais preferivelmente uma ligação direta,
- Z³-1 é preferivelmente um radical fenila ou um radical heteroarila de 5 ou 6 membros que pode conter até dois substituintes, onde os substituintes são selecionados, cada um, independentemente a partir da seguinte lista:

substituintes no carbono:

halogênio, ciano, nitro, hidroxila, amino, -SH, C_1 - C_4 -alquila, C_2 - C_4 -alquenila, C_1 - C_4 -haloalquila, C_1 - C_4 -haloalquila, C_1 - C_4 -haloalquila, C_1 - C_4 -haloalquila, C_1 - C_6 -alquilcarbonila, C_1 - C_6 -haloalquilcarbonila, C_1 - C_6 -alquilcarbonila, C_1 - C_4 -alquilloxi, C_1 - C_4 -alquilloxino,

[0010] Os derivados de heteroarilpiperidina e -piperazina úteis de acordo com a invenção são definidos em termos gerais pela fórmula (I). As definições de radical dos radicais acima e especificadas a seguir da fórmula (I) se aplicam aos produtos finais da fórmula (I), e também igualmente a todos os intermediários (ver também a seguir sob "Elucidações dos processos e intermediários").

[0011] As definições de radical e elucidações listadas acima e a seguir, em termos gerais ou em áreas de preferência, podem ser combinadas uma com a outra como desejado, isto é, incluindo combinações entre as áreas particulares e áreas de preferência. Aplicam-se tanto aos produtos finais como correspondentemente a precursores e intermediários. Além disso, definições individuais podem não se aplicar.

- [0012] Preferência é dada a aqueles compostos da fórmula (I) em que cada um dos radicais tem as definições preferidas mencionadas acima.
- [0013] Particular preferência é dada a aqueles compostos da fórmula (I) em que cada um dos radicais tem as definições mais preferidas mencionadas acima.
- [0014] Preferência muito particular é dada a aqueles compostos da fórmula (I) em que cada um dos radicais tem as definições ainda mais preferidas mencionadas acima.
- [0015] Preferência é dada também a compostos da fórmula (I) em que A é 3,5-bis(difluorometil)-1H-pirazol-1-ila, e sais agroquimicamente ativos, complexos de metal e N-óxidos dos mesmos.
- [0016] Preferência é dada também a compostos da fórmula (I) em que A é 2,5-diclorofenila, e sais agroquimicamente ativos, complexos de metal e N-óxidos dos mesmos.
- [0017] Preferência é dada também a compostos da fórmula (I) em que A é 2,5-bis(difluorometil)fenila, e sais agroquimicamente ativos, complexos de metal e N-óxidos dos mesmos.
- [0018] Preferência é dada também a compostos da fórmula (I) em que A é 5-metil-3-(trifluorometil)-1H-pirazol-1-ila, e sais agroquimicamente ativos, complexos de metal e N-óxidos dos mesmos.
- [0019] Preferência é dada também a compostos da fórmula (I) em que A é 2,5-dimetilfenila, e sais agroquimicamente ativos, complexos de metal e N-óxidos dos mesmos.
- [0020] Preferência é dada também a compostos da fórmula (I) em que A é 2-metoxi-5-metilfenila, e sais agroquimicamente ativos, complexos de metal e N-óxidos dos mesmos.
- [0021] Preferência é dada também a compostos da fórmula (I) em que A é 5-cloro-2-metilfenila, e sais agroquimicamente ativos, complexos de metal e N-óxidos dos mesmos.
- [0022] Preferência é dada também a compostos da fórmula (I) em que A é 3-(difluorometil)-5-metil-1H-pirazol-1-ila.
- [0023] Preferência é dada também a compostos da fórmula (I) em que A é 3-isopropil-5-(trifluorometil)-1H-pirazol-1-ila.
- [0024] Preferência é dada também a compostos da fórmula (I) em que L¹ é –CH₂-, e sais agroquimicamente ativos, complexos de metal e N-óxidos dos mesmos.
- [0025] Preferência é dada também a compostos da fórmula (I) em que L¹ é –NH-, e sais agroquimicamente ativos, complexos de metal e N-óxidos dos mesmos.
- [0026] Preferência é dada também a compostos da fórmula (I) em que Y é enxofre, e sais agroquimicamente ativos, complexos de metal e N-óxidos dos mesmos.
- [0027] Preferência é dada também a compostos da fórmula (I) em que Y é oxigênio, e sais agroquimicamente ativos, complexos de metal e N-óxidos dos mesmos.
- [0028] Preferência é dada também a compostos da fórmula (I) em que X é carbono, e sais agroquimicamente ativos, complexos de metal e N-óxidos dos mesmos.

- [0029] Preferência é dada também a compostos da fórmula (I) em que R² é hidrogênio ou flúor, e sais agroquimicamente ativos, complexos de metal e N-óxidos dos mesmos.
- [0030] Preferência é dada também a compostos da fórmula (I) em que G é G¹, e sais agroquimicamente ativos, complexos de metal e N-óxidos dos mesmos.
- [0031] Preferência é dada também a compostos da fórmula (I) em que Q é Q²⁴-3, e sais agroquimicamente ativos, complexos de metal e N-óxidos dos mesmos.
- [0032] Preferência é dada também a compostos da fórmula (I) em que Q é Q¹¹-1, e sais agroquimicamente ativos, complexos de metal e N-óxidos dos mesmos.
- [0033] Preferência é dada também a compostos da fórmula **(I)** em que R^{G1} é hidrogênio, e sais agroquimicamente ativos, complexos de metal e N-óxidos dos mesmos.
- [0034] Preferência é dada também a compostos da fórmula (I) em que R⁵ é hidrogênio, e sais agroquimicamente ativos, complexos de metal e N-óxidos dos mesmos.
- [0035] Preferência é dada também a compostos da fórmula (I) em que L² é -CH₂O-, e sais agroquimicamente ativos, complexos de metal e N-óxidos dos mesmos.
- [0036] Preferência é dada também a compostos da fórmula (I) em que L² é -CH₂S-, e sais agroquimicamente ativos, complexos de metal e N-óxidos dos mesmos.
- [0037] Preferência é dada também a compostos da fórmula (I) em que L² é -C(CH₃)₂-, e sais agroquimicamente ativos, complexos de metal e N-óxidos dos mesmos.
- [0038] Preferência é dada também a compostos da fórmula (I) em que L² é CH₂S(O)₂-, e sais agroquimicamente ativos, complexos de metal e N-óxidos dos mesmos.
- [0039] Preferência é dada também a compostos da fórmula (I) em que L² é CH₂(OCH₃)-, e sais agroquimicamente ativos, complexos de metal e N-óxidos dos mesmos.
- [0040] Preferência é dada também a compostos da fórmula (I) em que L² é Si(CH₃)₂-, e sais agroquimicamente ativos, complexos de metal e N-óxidos dos mesmos.
- [0041] Preferência é dada também a compostos da fórmula (I) em que L^2 é $CH_2CH_2(C=O)$ -, e sais agroquimicamente ativos, complexos de metal e N-óxidos dos mesmos.
- [0042] Preferência é dada também a compostos da fórmula (I) em que L² é –CF₂-, e sais agroquimicamente ativos, complexos de metal e N-óxidos dos mesmos.
- [0043] Preferência é dada também a compostos da fórmula (I) em que L² é –CHF-, e sais agroquimicamente ativos, complexos de metal e N-óxidos dos mesmos.
- [0044] Preferência é dada também a compostos da fórmula (I) em que L² é CH(OH)-, e sais agroquimicamente ativos, complexos de metal e N-óxidos dos mesmos.
- [0045] Preferência é dada também a compostos da fórmula (I) em que L^2 é $CH_2N(CH_3)_2$ -, e sais agroquimicamente ativos, complexos de metal e N-óxidos dos mesmos.
 - [0046] Preferência é dada também a compostos da fórmula (I) em que L^2 é -

- C(CH₃)OH-, e sais agroquimicamente ativos, complexos de metal e N-óxidos dos mesmos.
- [0047] Preferência é dada também a compostos da fórmula (I) em que L^2 é $C(CF_3)OH$ -, e sais agroquimicamente ativos, complexos de metal e N-óxidos dos mesmos.
- [0048] Preferência é dada também a compostos da fórmula (I) em que R¹ é fenila, e sais agroquimicamente ativos, complexos de metal e N-óxidos dos mesmos.
- [0049] Preferência é dada também a compostos da fórmula (I) em que R¹ é 2-acetilfenila, e sais agroquimicamente ativos, complexos de metal e N-óxidos dos mesmos.
- [0050] Preferência é dada também a compostos da fórmula (I) em que R¹ é 2,6-difluorofenila, e sais agroquimicamente ativos, complexos de metal e N-óxidos dos mesmos.
- [0051] Preferência é dada também a compostos da fórmula (I) em que R¹ é 2,6-dibromofenila, e sais agroquimicamente ativos, complexos de metal e N-óxidos dos mesmos.
- [0052] Preferência é dada também a compostos da fórmula (I) em que R¹ é 2-metoxifenila, e sais agroquimicamente ativos, complexos de metal e N-óxidos dos mesmos.
- [0053] Preferência é dada também a compostos da fórmula (I) em que R¹ é 2-metilfenila, e sais agroquimicamente ativos, complexos de metal e N-óxidos dos mesmos.
- [0054] Preferência é dada também a compostos da fórmula (I) em que R¹ é 2-fluorofenila, e sais agroquimicamente ativos, complexos de metal e N-óxidos dos mesmos.
- [0055] Preferência é dada também a compostos da fórmula (I) em que R¹ é 2,6-diclorofenila, e sais agroquimicamente ativos, complexos de metal e N-óxidos dos mesmos.
- [0056] Preferência é dada também a compostos da fórmula (I) em que R¹ é 2-cloro-6-fluorofenila, e sais agroquimicamente ativos, complexos de metal e N-óxidos dos mesmos.
- [0057] Preferência é dada também a compostos da fórmula (I) em que R¹ é tiofen-2ila, e sais agroquimicamente ativos, complexos de metal e N-óxidos dos mesmos.
- [0058] Preferência é dada também a compostos da fórmula (I) em que R^1 é 2-[(E/Z)-(metoxiimino)metil]fenila, e sais agroquimicamente ativos, complexos de metal e N-óxidos dos mesmos.
- [0059] Preferência é dada também a compostos da fórmula (I) em que R¹ é 2clorofenila, e sais agroquimicamente ativos, complexos de metal e N-óxidos dos mesmos.
- [0060] Preferência é dada também a compostos da fórmula (I) em que R¹ é 2-bromofenila, e sais agroquimicamente ativos, complexos de metal e N-óxidos dos mesmos.
- [0061] Preferência é dada também a compostos da fórmula **(I)** em que R¹ é 2-[(*E/Z*)-(hidroxiimino)metil]fenila, e sais agroquimicamente ativos, complexos de metal e N-óxidos dos mesmos.
- [0062] Preferência é dada também a compostos da fórmula (I) em que R¹ é 2-formil-6-metoxifenila, e sais agroquimicamente ativos, complexos de metal e N-óxidos dos mesmos.

[0063] Preferência é dada também a compostos da fórmula (I) em que R¹ é 2-formilfenila, e sais agroquimicamente ativos, complexos de metal e N-óxidos dos mesmos.

[0064] Preferência é dada também a compostos da fórmula (I) em que R¹ é 2-bromo-6-fluorofenila, e sais agroquimicamente ativos, complexos de metal e N-óxidos dos mesmos.

[0065] As definições de radical especificadas acima podem ser combinadas uma com a outra como desejado. Além disso, definições individuais podem não se aplicar.

[0066] De acordo com o tipo de substituintes definido acima, os compostos da fórmula (I) têm propriedades ácidas ou básicas e podem formar sais, possivelmente também sais internos ou adutos, com ácidos inorgânicos ou orgânicos ou com bases ou com íons metálicos. Se os compostos da fórmula (I) portassem amino, alquilamino ou outros grupos que induzem propriedades básicas, estes compostos podem ser reagidos com ácidos para dar sais, ou são obtidos diretamente como sais pela síntese. Se os compostos da fórmula (I) portassem hidroxila, carboxila ou outros grupos que induzem propriedades ácidas, estes compostos podem ser reagidos com bases para dar sais. Bases adequadas são, por exemplo, hidróxidos, carbonatos, hidrogenocarbonatos dos metais alcalinos e metais alcalinos terrosos, especialmente aqueles de sódio, potássio, magnésio e cálcio, e também amônia, aminas primárias, secundárias e terciárias que têm grupos C₁-C₄-alquila, mono-, die trialcanolaminas de C₁-C₄-alcanóis, colina e clorocolina.

[0067] Os sais assim obteníveis têm de maneira similar propriedades fungicidas.

[0068] Exemplos de ácidos inorgânicos são ácidos hidrohálicos, tais como fluoreto de hidrogênio, cloreto de hidrogênio, brometo de hidrogênio e iodeto de hidrogênio, ácido sulfúrico, ácido fosfórico e ácido nítrico, e sais ácidos, tais como NaHSO₄ e KHSO₄. Ácidos orgânicos úteis incluem, por exemplo, ácido fórmico, ácido carbônico e ácidos alcanóicos, tais como ácido acético, ácido trifluoroacético, ácido tricloroacético e ácido propiônico, e também ácido glicólico, ácido tiociânico, ácido láctico, ácido succínico, ácido cítrico, ácido benzóico, ácido cinâmico, ácido oxálico, ácidos graxos C₆-C₂₀ saturados ou mono- ou diinsaturados, monoésteres alquilsulfúricos, ácidos alquilsulfônicos (ácidos sulfônicos que têm radicais alquila de cadeia linear ou ramificada que têm 1 a 20 átomos de carbono), ácidos arilsulfônicos ou ácidos arildisulfônicos (radicais aromáticos, tais como fenila e naftila, que portam um ou dois grupos de ácido sulfônico), ácidos alquilfosfônicos (fosfônicos ácidos que têm radicais alquila de cadeia linear ou ramificada que têm 1 a 20 átomos de carbono), ácidos arilfosfônicos ou ácidos arildifosfônicos (radicais aromáticos, tais como fenila e naftila, que portam um ou dois radicais de ácido fosfônico), onde os radicais alquila e arila podem portar substituintes adicionais, por exemplo, ácido p-toluenosulfônico, ácido salicílico, ácido p-aminosalicílico, ácido 2-fenoxibenzóico, ácido 2-acetoxibenzóico, etc.

[0069] Íons metálicos úteis são especialmente os íons dos elementos do segundo grupo principal, especialmente cálcio e magnésio, do terceiro e quarto grupos principais,

especialmente alumínio, estanho e chumbo, e também do primeiro ao oitavo grupos de transição, especialmente crômio, manganês, ferro, cobalto, níquel, cobre, zinco e outros. Preferência particular é dada aos íons metálicos dos elementos do quarto período. Aqui, os metais podem estar presentes nas várias valências que podem assumir.

[0070] Grupos opcionalmente substituídos podem ser mono- ou polissubstituídos, onde os substituintes no caso de polissubstituções podem ser idênticos ou diferentes.

[0071] Foram usados nas definições dos símbolos dados nas fórmulas acima, termos coletivos os quais são geralmente representativos dos seguintes substituintes:

[0072] **Halogênio**: flúor, cloro, bromo e iodo e preferivelmente flúor, cloro, bromo e mais preferivelmente flúor, cloro.

[0073] Alquila: radicais de hidrocarbila saturada, de cadeia linear ou ramificada que têm 1 a 8, preferivelmente 1 a 6 e mais preferivelmente 1 a 3 átomos de carbono, por exemplo, (mas não limitado a) C₁-C₆-alquila tal como metila, etila, propila, 1-metiletila, butila, 1-metilpropila, 2-metilpropila, 1,1-dimetiletila, pentila, 1-metilbutila, 2-metilbutila, 3-metilbutila, 2,2-dimetilpropila, 1-etilpropila, hexila, 1,1-dimetilpropila, 1,2-dimetilpropila, 1-metilpentila, 2metilpentila, 3-metilpentila, 4-metilpentila, 1,1-dimetilbutila, 1,2-dimetilbutila, 1,3-dimetilbutila, 2,3-dimetilbutila, 3,3-dimetilbutila, 1-etilbutila, 2,2-dimetilbutila, 2-etilbutila, trimetilpropila, 1,2,2-trimetilpropila, 1-etil-1-metilpropila e 1-etil-2-metilpropila. Esta definição também se aplica a alquila como parte de um substituinte composto, por exemplo, cicloalquilalquila, hidroxialquila etc., a não ser que definido em outra parte do presente documento como, por exemplo, alquiltio, alquilsufinila, alquilsulfonila, haloalquila ou haloalquiltio. Quando a alquila está no final de um substituinte composto, como, por exemplo, em alquilcicloalquila, a parte do substituinte composto no início, por exemplo, a cicloalquila, pode ser mono- ou polissubstituída, identicamente ou diferente e em cada caso independentemente, por alquila. O mesmo também se aplica a substituintes compostos em que outros radicais, por exemplo, alquenila, alquinila, hidroxila, halogênio, formila, etc. estão no final.

[0074] Alquenila: radicais de hidrocarbila não saturada, de cadeia linear ou ramificada que têm 2 a 8, preferivelmente 2 a 6, átomos de carbono e uma dupla ligação em qualquer posição, por exemplo, (mas não limitado a) C₂-C₆-alquenila, tal como etenila, 1-propenila, 2-propenila, 1-metiletenila, 1-butenila, 2-butenila, 3-butenila, 1-metil-1-propenila, 2-metil-1-propenila, 1-metil-2-propenila, 2-metil-2-propenila, 1-pentenila, 3-pentenila, 3-pentenila, 4-pentenila, 1-metil-1-butenila, 2-metil-1-butenila, 3-metil-1-butenila, 3-metil-3-butenila, 1-metil-2-butenila, 1,1-dimetil-2-propenila, 1,2-dimetil-1-propenila, 1,2-dimetil-2-propenila, 1-etil-1-propenila, 1-etil-2-propenila, 1-hexenila, 2-hexenila, 3-hexenila, 4-hexenila, 5-hexenila, 1-metil-1-pentenila, 2-metil-1-pentenila, 3-metil-1-pentenila, 2-metil-1-pentenila, 2-metil-1-pentenila, 3-metil-1-pentenila, 2-metil-2-pentenila, 2-metil-1-pentenila, 2-metil-1-pentenil

pentenila, 3-metil-2-pentenila, 4-metil-2-pentenila, 1-metil-3-pentenila, 2-metil-3-pentenila, 3-metil-3-pentenila, 4-metil-3-pentenila, 1-metil-4-pentenila, 2-metil-4-pentenila, 3-metil-4-pentenila, 4-metil-4-pentenila, 1,1-dimetil-2-butenila, 1,1-dimetil-3-butenila, 1,2-dimetil-1-butenila, 1,2-dimetil-1-butenila, 1,3-dimetil-1-butenila, 1,3-dimetil-2-butenila, 1,3-dimetil-3-butenila, 2,2-dimetil-3-butenila, 2,3-dimetil-1-butenila, 2,3-dimetil-2-butenila, 2,3-dimetil-2-butenila, 3,3-dimetil-2-butenila, 1-etil-1-butenila, 1-etil-1-butenila, 1-etil-2-butenila, 2-etil-2-butenila, 2-etil-3-butenila, 1,1,2-trimetil-2-propenila, 1-etil-1-metil-2-propenila, 1-etil-2-metil-2-propenila, 1-etil-2-propenila, 1-etil-2-metil-2-propenila, 1-etil-2-propenila, 1-etil-2-propenila, 1-etil-2-p

[0075] Alquinila: grupos de hidrocarbila de cadeia linear ou ramificada que têm 2 a 8, preferivelmente 2 a 6, átomos de carbono e uma tripla ligação em qualquer posição, por exemplo, (mas não limitado a) C₂-C₆-alquinila, tal como etinila, 1-propinila, 2-propinila, 1-butinila, 2-butinila, 3-butinila, 1-metil-2-propinila, 1-pentinila, 2-pentinila, 3-pentinila, 4-pentinila, 1-metil-2-butinila, 1-metil-3-butinila, 2-metil-3-butinila, 3-metil-1-butinila, 1,1-dimetil-2-propinila, 1-metil-3-pentinila, 1-metil-3-pentinila, 2-metil-3-pentinila, 2-metil-4-pentinila, 3-metil-1-pentinila, 3-metil-1-pentinila, 3-metil-3-butinila, 1,2-dimetil-3-butinila, 2,2-dimetil-3-butinila, 3,3-dimetil-1-butinila, 1-etil-2-butinila, 1-etil-3-butinila, 2-etil-3-butinila e 1-etil-1-metil-2-propinila. Esta definição também se aplica a alquinila como parte de um substituinte composto, por exemplo, haloalquinila, etc., a não ser que definido em outra parte do presente documento.

[0076] Alcoxi: radicais alcoxi saturado, de cadeia linear ou ramificada que têm 1 a 8, preferivelmente 1 a 6 e mais preferivelmente 1 a 3 átomos de carbono, por exemplo, (mas não limitado a) C₁-C₆-alcoxi, tal como metoxi, etoxi, propoxi, 1-metiletoxi, butoxi, 1-metilpropoxi, 2-metilpropoxi, 1,1-dimetiletoxi, pentoxi, 1-metilbutoxi, 2-metilbutoxi, 3-metilbutoxi, 2,2-dimetilpropoxi, 1-etilpropoxi, hexoxi, 1,1-dimetilpropoxi, 1,2-dimetilpropoxi, 1-metilpentoxi, 2-metilpentoxi, 3-metilpentoxi, 4-metilpentoxi, 1,1-dimetilbutoxi, 1,2-dimetilbutoxi, 1,3-dimetilbutoxi, 2,2-dimetilbutoxi, 2,3-dimetilbutoxi, 3,3-dimetilbutoxi, 1-etilbutoxi, 2-etilbutoxi, 1,1,2-trimetilpropoxi, 1,2,2-trimetilpropoxi, 1-etil-1-metilpropoxi e 1-etil-2-metilpropoxi. Esta definição também se aplica a alcoxi como parte de um substituinte composto, por exemplo, haloalcoxi, alquinilalcoxi, etc., a não ser que definido em outra parte do presente documento.

[0077] **Alquiltio:** radicais de alquiltio saturado, de cadeia linear ou ramificada que têm 1 a 8, preferivelmente 1 a 6 e mais preferivelmente 1 a 3 átomos de carbono, por exemplo, (mas não limitado a) C₁-C₆-alquiltio, tal como metiltio, etiltio, propiltio, 1-metiletiltio, butiltio, 1-

metilpropiltio, 2-metilpropiltio, 1,1-dimetiletiltio, pentiltio, 1-metilbutiltio, 2-metilbutiltio, 3-metilbutiltio, 2,2-dimetilpropiltio, 1-etilpropiltio, hexiltio, 1,1-dimetilpropiltio, 1,2-dimetilpropiltio, 1-metilpentiltio, 2-metilpentiltio, 3-metilpentiltio, 4-metilpentiltio, 1,1-dimetilbutiltio, 1,2-dimetilbutiltio, 1,3-dimetilbutiltio, 2,2-dimetilbutiltio, 2,3-dimetilbutiltio, 3,3-dimetilbutiltio, 1-etilbutiltio, 2-etilbutiltio, 1,1,2-trimetilpropiltio, 1,2,2-trimetilpropiltio, 1-etil-1-metilpropiltio e 1-etil-2-metilpropiltio. Esta definição também se aplica a alquiltio como parte de um substituinte composto, por exemplo, haloalquiltio etc., a não ser que definido em outra parte do presente documento.

[0078] Alcoxicarbonila: um grupo alcoxi que tem 1 a 6, preferivelmente 1 a 3, átomos de carbono (como mencionado acima) que é unido à estrutura principal via um grupo carbonila (-CO-). Esta definição também se aplica a alcoxicarbonila como parte de um substituinte composto, por exemplo, cicloalquilalcoxicarbonila etc., a não ser que definido em outra parte do presente documento.

[0079] Alquilsulfinila: radicais de alquilsulfinila saturada, de cadeia linear ou ramificada que têm 1 a 8, preferivelmente 1 a 6 e mais preferivelmente 1 a 3 átomos de carbono, por exemplo, (mas não limitado a) C₁-C₆-alquilsulfinila, tal como metilsulfinila, etilsulfinila, 1-metiletilsulfinila, butilsulfinila, 1-metilpropilsulfinila, 2propilsulfinila, 2metilpropilsulfinila. 1.1-dimetiletilsulfinila. pentilsulfinila, 1-metilbutilsulfinila. metilbutilsulfinila, 3-metilbutilsulfinila, 2,2-dimetilpropilsulfinila, 1-etilpropilsulfinila, hexilsulfinila, 1,1-dimetilpropilsulfinila, 1,2-dimetilpropilsulfinila, 1-metilpentilsulfinila, metilpentilsulfinila, 3-metilpentilsulfinila, 4-metilpentilsulfinila, 1,1-dimetilbutilsulfinila, 1,2dimetilbutilsulfinila, 1,3-dimetilbutilsulfinila, 2,2-dimetilbutilsulfinila, 2,3-dimetilbutilsulfinila, 3,3-dimetilbutilsulfinila, 1-etilbutilsulfinila, 2-etilbutilsulfinila, 1,1,2-trimetilpropilsulfinila, 1,2,2trimetilpropilsulfinila, 1-etil-1-metilpropilsulfinila e 1-etil-2-metilpropilsulfinila. Esta definição também se aplica a alquilsulfinila como parte de um substituinte composto, por exemplo, haloalquilsulfinila etc., a não ser que definido em outra parte do presente documento.

[0080] Alquilsulfonila: radicais de alquilsulfonila saturada, de cadeia linear ou ramificada que têm 1 a 8, preferivelmente 1 a 6 e mais preferivelmente 1 a 3 átomos de carbono, por exemplo, (mas não limitado a) C₁-C₆-alquilsulfonila, tal como metilsulfonila, etilsulfonila, propilsulfonila, 1-metiletilsulfonila, butilsulfonila, 1-metilpropilsulfonila, 2metilpropilsulfonila, 1,1-dimetiletilsulfonila, pentilsulfonila, 1-metilbutilsulfonila, 2,2-dimetilpropilsulfonila, metilbutilsulfonila. 3-metilbutilsulfonila, 1-etilpropilsulfonila, hexilsulfonila, 1,1-dimetilpropilsulfonila, 1,2-dimetilpropilsulfonila, 1-metilpentilsulfonila, 2metilpentilsulfonila, 3-metilpentilsulfonila, 4-metilpentilsulfonila, 1,1-dimetilbutilsulfonila, 1,2dimetilbutilsulfonila, 1,3-dimetilbutilsulfonila, 2,2-dimetilbutilsulfonila, 2,3-dimetilbutilsulfonila, 3,3-dimetilbutilsulfonila, 1-etilbutilsulfonila, 2-etilbutilsulfonila, 1,1,2-trimetilpropilsulfonila, 1,2,2-trimetilpropilsulfonila, 1-etil-1-metilpropilsulfonila e 1-etil-2-metilpropilsulfonila. Esta

definição também se aplica a alquilsulfonila como parte de um substituinte composto, por exemplo, alquilsulfonilalquila etc., a não ser que definido em outra parte do presente documento.

[0081] Cicloalquila: grupos de hidrocarbila saturada monocíclica que têm 3 a 10, preferivelmente 3 a 8 e mais preferivelmente 3 a 6 membros de anel de carbono, por exemplo, (mas não limitado a) ciclopropila, ciclopentila e ciclohexila. Esta definição também se aplica a cicloalquila como parte de um substituinte composto, por exemplo, cicloalquilalquila etc., a não ser que definido em outra parte do presente documento.

[0082] Cicloalquenila: grupos de hidrocarbila monocíclica, parcialmente não saturada que têm 3 a 10, preferivelmente 3 a 8 e mais preferivelmente 3 a 6 membros de anel de carbono, por exemplo, (mas não limitado a) ciclopropenila, ciclopentenila e ciclohexenila. Esta definição também se aplica a cicloalquenila como parte de um substituinte composto, por exemplo, cicloalquenilalquila etc., a não ser que definido em outra parte do presente documento.

[0083] Cicloalcoxi: radicais de cicloalquiloxi monocíclico saturado que têm 3 a 10, preferivelmente 3 a 8 e mais preferivelmente 3 a 6 membros de anel de carbono, por exemplo, (mas não limitado a) ciclopropiloxi, ciclopentiloxi e ciclohexiloxi. Esta definição também se aplica a cicloalcoxi como parte de um substituinte composto, por exemplo, cicloalcoxialquila etc., a não ser que definido em outra parte do presente documento.

[0084] **Haloalquila:** grupos de alquila de cadeia linear ou ramificada que têm 1 a 8, preferivelmente 1 a 6 e mais preferivelmente 1 a 3 átomos de carbono (como especificado acima), onde alguns ou todos os átomos de hidrogênio nestes grupos podem ser substituídos por átomos de halogênio como especificado acima, por exemplo, (mas não limitado a) C₁-C₃-haloalquila, tal como clorometila, bromometila, diclorometila, triclorometila, fluorometila, difluorometila, trifluorometila, clorofluorometila, diclorofluorometila, clorodifluorometila, 1-cloroetila, 1-bromoetila, 1-fluoroetila, 2-fluoroetila, 2,2-difluoroetila, 2,2,2-trifluoroetila, 2-cloro-2-fluoroetila, 2-cloro-2-fluoroetila, 2,2-dicloro-2-fluoroetila, 2,2,2-tricloroetila, pentafluoroetila e 1,1,1-trifluoroprop-2-ila. Esta definição também se aplica a haloalquila como parte de um substituinte composto, por exemplo, haloalquilaminoalquila etc., a não ser que definido em outra parte do presente documento.

[0085] Haloalquenila e haloalquinila são definidas de maneira análoga a haloalquila, exceto que, ao invés de grupos alquila, grupos alquenila e alquinila estão presentes como parte do substituinte.

[0086] **Haloalcoxi**: grupos alcoxi de cadeia linear ou ramificada que têm 1 a 8, preferivelmente 1 a 6 e mais preferivelmente 1 a 3 átomos de carbono (como especificado acima), onde alguns ou todos os átomos de hidrogênio nestes grupos podem ser substituídos por átomos de halogênio como especificado acima, por exemplo, (mas não

limitado a) C₁-C₃-haloalcoxi, tal como clorometoxi, bromometoxi, diclorometoxi, triclorometoxi, fluorometoxi, difluorometoxi, trifluorometoxi, clorofluorometoxi, diclorofluorometoxi, clorodifluorometoxi, 1-cloroetoxi, 1-bromoetoxi, 1-fluoroetoxi, 2fluoroetoxi, 2,2-difluoroetoxi, 2,2,2-trifluoroetoxi, 2-cloro-2-fluoroetoxi, 2-cloro-2,2difluoroetoxi, 2,2-dicloro-2-fluoroetoxi, 2,2,2-tricloroetoxi, pentafluoroetoxi e 1,1,1trifluoroprop-2-oxi. Esta definição também se aplica a haloalcoxi como parte de um substituinte composto, por exemplo, haloalcoxialquila etc., a não ser que definido em outra parte do presente documento.

[0087] Haloalquiltio: grupos alquiltio de cadeia linear ou ramificada que têm 1 a 8, preferivelmente 1 a 6 e mais preferivelmente 1 a 3 átomos de carbono (como especificado acima), onde alguns ou todos os átomos de hidrogênio nestes grupos podem ser substituídos por átomos de halogênio como especificado acima, por exemplo, (mas não limitado a) C₁-C₃-haloalquiltio, tal como clorometiltio, bromometiltio, diclorometiltio, triclorometiltio, fluorometiltio, difluorometiltio, trifluorometiltio, clorofluorometiltio, diclorofluorometiltio, clorodifluorometiltio, 1-cloroetiltio, 1-bromoetiltio, 1-fluoroetiltio, 2fluoroetiltio, 2,2-difluoroetiltio, 2,2,2-trifluoroetiltio, 2-cloro-2-fluoroetiltio, 2-cloro-2,2difluoroetiltio, 2.2-dicloro-2-fluoroetiltio, 2,2,2-tricloroetiltio, pentafluoroetiltio e 1,1,1trifluoroprop-2-iltio. Esta definição também se aplica a haloalquiltio como parte de um substituinte composto, por exemplo, haloalquiltioalquila etc., a não ser que definido em outra parte do presente documento.

[0088] **Heteroarila**: um sistema de anel monocíclico completamente insaturado de 5 ou 6 membros contendo um a quatro heteroátomos do grupo de oxigênio, nitrogênio e enxofre; se o anel contiver uma pluralidade de átomos de oxigênio, não estará diretamente adjacente;

[0089] Heteroarila de 5 membros: que contém um a quatro átomos de nitrogênio ou um a três átomos de nitrogênio e um átomo de enxofre ou oxigênio: grupos de heteroarila de 5 membros que, além de átomos de carbono, podem conter um a quatro átomos de nitrogênio ou um a três átomos de nitrogênio e um átomo de enxofre ou oxigênio como membros de anel, por exemplo, (mas não são limitados a) 2-furila, 3-furila, 2-tienila, 3-tienila, 2-pirrolila, 3-pirrolila, 3-isoxazolila, 4-isoxazolila, 5-isoxazolila, 3-isotiazolila, 4-isotiazolila, 5-isotiazolila, 4-oxazolila, 5-oxazolila, 2-tiazolila, 4-tiazolila, 5-tiazolila, 2-imidazolila, 4-imidazolila, 1,2,4-oxadiazol-3-ila, 1,2,4-oxadiazol-5-ila, 1,2,4-tiadiazol-3-ila, 1,2,4-tiadiazol-3-ila, 1,2,4-triazol-3-ila, 1,3,4-triazol-2-ila;

[0090] Heteroarila de 5 membros que contém um a quatro átomos de nitrogênio e é ligada via nitrogênio ou heteroarila de 5 membros benzo-fusionada que contém um a três átomos de nitrogênio e é ligada via nitrogênio: grupos de heteroarila de 5 membros

que, além de átomos de carbono, podem conter um a quatro átomos de nitrogênio ou um a três átomos de nitrogênio como membros de anel e em que dois membros de anel do carbono adjacente ou um nitrogênio e um membro de anel do carbono adjacente podem ser unidos em ponte por um grupo buta-1,3-dieno-1,4-diila em que um ou dois átomos de carbono podem ser substituídos por átomos de nitrogênio, onde estes anéis são unidos ao esqueleto via um dos membros de anel do nitrogênio, por exemplo, (mas não são limitados a) 1-pirrolila, 1-pirazolila, 1,2,4-triazol-1-ila, 1-imidazolila, 1,2,3-triazol-1-ila e 1,3,4-triazol-1-ila;

[0091] Heteroarila de 6 membros que contém um a quatro átomos de nitrogênio: grupos heteroarila de 6 membros que, além de átomos de carbono, podem conter um a três ou um a quatro átomos de nitrogênio como membros de anel, por exemplo, (mas não são limitados a) 2-piridinila, 3-piridinila, 4-piridinila, 4-piridazinila, 4-piridinila, 5-pirimidinila, 2-pirazinila, 1,3,5-triazin-2-ila, 1,2,4-triazin-3-ila e 1,2,4,5-tetrazin-3-ila;

[0092] Heteroarila de 5 membros benzo-fusionada que contém um a três átomos de nitrogênio ou um nitrogênio átomo e um átomo de oxigênio ou enxofre:, por exemplo, (mas não são limitados a) indol-1-ila, indol-2-ila, indol-3-ila, indol-4-ila, indol-5-ila, indol-6-ila, indol-7-ila, benzimidazol-1-ila, benzimidazol-2-ila, benzimidazol-4-ila, benzimidazol-5-ila, indazol-1-ila, indazol-3-ila, indazol-4-ila, indazol-5-ila, indazol-6-ila, indazol-7-ila, indazol-2-ila, 1benzofuran-2-ila, 1-benzofuran-3-ila, 1-benzofuran-4-ila, 1-benzofuran-5-ila, 1-benzofuran-6ila, 1-benzofuran-7-ila, 1-benzotiofen-2-ila, 1-benzotiofen-3-ila, 1-benzotiofen-4-ila, benzotiofen-5-ila, 1-benzotiofen-6-ila, 1-benzotiofen-7-ila, 1,3-benzotiazol-2-ila, 1,3benzotiazol-4-ila, 1,3-benzotiazol-5-ila, 1,3-benzotiazol-6-ila, 1,3-benzotiazol-7-ila, 1,3benzoxazol-2-ila, 1,3-benzoxazol-4-ila, 1,3-benzoxazol-5-ila, 1,3-benzoxazol-6-ila e 1,3benzoxazol-7-ila,

[0093] Heteroarila de 6 membros benzo-fusionada que contém um a três átomos de nitrogênio: por exemplo, (mas não são limitados a) quinolin-2-ila, quinolin-3-ila, quinolin-4-ila, quinolin-5-ila, quinolin-6-ila, quinolin-7-ila, quinolin-8-ila, isoquinolin-1-ila, isoquinolin-3-ila, isoquinolin-5-ila, isoquinolin-5-ila, isoquinolin-6-ila, isoquinolin-7-ila e isoquinolin-8-ila

[0094] Esta definição também se aplica a heteroarila como parte de um substituinte composto, por exemplo, heteroarilalquila etc., a não ser que definido em outra parte do presente documento.

[0095] Heterociclia: um heterociclo saturado ou parcialmente insaturado de três a quinze membros, preferivelmente um de três a nove membros, que contém um a quatro heteroátomos do grupo de oxigênio, nitrogênio e enxofre: heterociclos mono-, bi- ou tricíclicos que contêm, além de membros de anel do carbono, um a três átomos de nitrogênio e/ou um átomo de oxigênio ou enxofre ou um ou dois átomos de oxigênio e/ou

enxofre; se o anel contiver uma pluralidade de átomos de oxigênio, não estará diretamente adjacente; por exemplo, (mas não limitado a), oxiranila, aziridinila, 2-tetrahidrofuranila, 3tetrahidrofuranila, 2-tetrahidrotienila, 3-tetrahidrotienila, 2-pirrolidinila, 3-pirrolidinila, 3isoxazolidinila, 4-isoxazolidinila, 5-isoxazolidinila, 3-isotiazolidinila, 4-isotiazolidinila, 5isotiazolidinila, 3-pirazolidinila, 4-pirazolidinila, 5-pirazolidinila, 2-oxazolidinila, 4-oxazolidinila, 5-oxazolidinila, 2-tiazolidinila, 4-tiazolidinila, 5-tiazolidinila, 2-imidazolidinila, 4-imidazolidinila, 1,2,4-oxadiazolidin-3-ila, 1,2,4-oxadiazolidin-5-ila, 1,2,4-tiadiazolidin-3-ila, 1,2,4-tiadiazolidin-5-ila, 1,2,4-triazolidin-3-ila, 1,3,4-oxadiazolidin-2-ila, 1,3,4-tiadiazolidin-2-ila, 1,3,4-triazolidin-2-ila, 2,3-dihidrofur-2-ila, 2,3-dihidrofur-3-ila, 2,4-dihidrofur-2-ila, 2,4-dihidrofur-3-ila, 2,3dihidrotien-2-ila, 2,3-dihidrotien-3-ila, 2,4-dihidrotien-2-ila, 2,4-dihidrotien-3-ila, 2-pirrolin-2-ila, 2-pirrolin-3-ila, 3-pirrolin-2-ila, 3-pirrolin-3-ila, 2-isoxazolin-3-ila, 3-isoxazolin-3-ila, 4isoxazolin-3-ila, 2-isoxazolin-4-ila, 3-isoxazolin-4-ila, 4-isoxazolin-4-ila, 2-isoxazolin-5-ila, 3isoxazolin-5-ila, 4-isoxazolin-5-ila, 2-isotiazolin-3-ila, 3-isotiazolin-3-ila, 4-isotiazolin-3-ila, 2isotiazolin-4-ila, 3-isotiazolin-4-ila, 4-isotiazolin-4-ila, 2-isotiazolin-5-ila, 3-isotiazolin-5-ila, 4isotiazolin-5-ila, 2,3-dihidropirazol-1-ila, 2,3-dihidropirazol-2-ila, 2,3-dihidropirazol-3-ila, 2,3dihidropirazol-4-ila, 2,3-dihidropirazol-5-ila, 3,4-dihidropirazol-1-ila, 3,4-dihidropirazol-3-ila, 3,4-dihidropirazol-4-ila, 3,4-dihidropirazol-5-ila, 4,5-dihidropirazol-1-ila, 4,5-dihidropirazol-3ila, 4,5-dihidropirazol-4-ila, 4,5-dihidropirazol-5-ila, 2,3-dihidrooxazol-2-ila, 2,3-dihidrooxazol-3-ila, 2,3-dihidrooxazol-4-ila, 2,3-dihidrooxazol-5-ila, 3,4-dihidrooxazol-2-ila, dihidrooxazol-3-ila, 3,4-dihidrooxazol-4-ila, 3,4-dihidrooxazol-5-ila, 3,4-dihidrooxazol-2-ila, 3,4-dihidrooxazol-3-ila, 3,4-dihidrooxazol-4-ila, 2-piperidinila, 3-piperidinila, 4-piperidinila, 1,3dioxan-5-ila, 2-tetrahidropiranila, 4-tetrahidropiranila, 2-tetrahidrotienila, 3hexahidropiridazinila, 4-hexahidropiridazinila, 2-hexahidropirimidinila, 4-hexahidropirimidinila, 5- hexahidropirimidinila, 2-piperazinila, 1,3,5-hexahidrotriazin-2-ila e 1,2,4-hexahidrotriazin-3ila. Esta definição também se aplica a heterociclila como parte de um substituinte composto, por exemplo, heterociclilalquila etc., a não ser que definido em outra parte do presente documento.

[0096] Grupo de saída: o grupo de saída S_N1 ou S_N2 , por exemplo, cloro, bromo, iodo, alquilsulfonatos (-OSO₂-alquila, por exemplo, -OSO₂CH₃, -OSO₂CF₃) ou arilsulfonatos (-OSO₂-arila, por exemplo, -OSO₂Ph, -OSO₂PhMe);

[0097] Não incluídas são combinações que contrariam as leis da natureza e que o técnico no assunto, portanto excluiria com base no seu conhecimento de perito. Estruturas de anel que têm três ou mais átomos de oxigênio adjacentes, por exemplo, são excluídos.

Elucidação dos processos de preparação e intermediários

[0098] Os derivados de heteroarilpiperidina e -piperazina da fórmula (I) podem ser preparados por meio de várias vias. Primeiro de tudo, os processos possíveis são mostrados esquematicamente a seguir. A não ser que indicado de outra forma, os radicais

especificados são, cada um, como definido acima.

[0099] Os processos de acordo com a invenção para preparar os compostos da fórmula (I) são opcionalmente realizados usando um ou mais auxiliares de reação.

[00100] Os auxiliares de reação úteis incluem, se for requerido, bases inorgânicas ou orgânicas ou aceptores de ácido. Estes preferivelmente incluem acetatos de metal alcalino ou metal alcalino terroso, amidas, carbonatos, hidrogenocarbonatos, hidretos, hidróxidos ou alcóxidos, por exemplo, acetato de sódio, acetato de potássio ou acetato de cálcio, amida de lítio, amida de sódio, amida de potássio ou amida de cálcio, carbonato de sódio, carbonato de potássio ou carbonato de cálcio, hidrogenocarbonato de sódio, hidrogenocarbonato de potássio ou hidrogenocarbonato de cálcio, hidreto de lítio, hidreto de sódio, hidreto de potássio ou hidreto de cálcio, hidróxido de lítio, hidróxido de sódio, hidróxido de potássio ou hidróxido de cálcio, metóxido de sódio, etóxido, n- ou i-propóxido, n-, i-, s- ou t-butóxido ou metóxido de potássio, etóxido, n- ou i-propóxido, n-, i-, s- ou t-butóxido; e também compostos de nitrogênio orgânico básico, por exemplo, trimetilamina, trietilamina, tripropilamina, tributilamina, etildiisopropilamina, N, N-dimetilciclohexilamina, diciclohexilamina, etildiciclohexilamina, N,N-dimetil-anilina, N,N-dimetilbenzilamina, piridina, 2-metil-, 3-metil-, 4-metil-, 2,4-dimetil-, 2,6-dimetil-, 3,4-dimetil- e 3,5-dimetilpiridina, 5-etil-2-4-dimetilaminopiridina. N-metilpiperidina, 1,4-diazabiciclo[2.2.2]octano metilpiridina. (DABCO), 1,5-diazabiciclo[4.3.0]non-5-eno (DBN), ou 1,8-diazabiciclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU).

[00101] Os processos de acordo com a invenção são opcionalmente realizados usando um ou mais diluentes. Diluentes úteis incluem virtualmente todos os solventes Estes preferivelmente incluem hidrocarbonetos opcionalmente orgânicos inertes. halogenados alifáticos e aromáticos, tais como pentano, hexano, heptano, ciclohexano, éter de petróleo, benzina, ligroína, benzeno, tolueno, xileno, cloreto de metileno, etileno cloreto, clorofórmio, tetracloreto de carbono, clorobenzeno e o-diclorobenzeno, éteres tais como éter dietílico e dibutil éter, glicol dimetil éter e diglicol dimetil éter, tetrahidrofurano e dioxano, cetonas, tais como acetona, metil etila cetona, metil isopropila cetona e metil isobutila cetona, ésteres, tais como acetato de metila e acetato de etila, nitrilas, por exemplo, acetonitrila e propionitrila, amidas, por exemplo, dimetilformamida, dimetilacetamida e Nsulfóxido metilpirrolidona, também de dimetila, tetrametilenosulfona е hexametilfosforamida e DMPU.

[00102] As temperaturas de reação no processo de acordo com a invenção podem ser variadas dentro de um intervalo relativamente amplo. Em geral, as temperaturas de trabalho estão entre 0 °C e 250 °C, preferivelmente temperaturas entre 10 °C e 185 °C.

[00103] O tempo de reação varia de acordo com a escala da reação e a temperatura de reação, mas é geralmente entre alguns minutos e 48 horas.

[00104] Os processos de acordo com a invenção são geralmente levados a cabo sob pressão padrão. No entanto, é também possível trabalhar sob pressão elevada ou reduzida.

[00105] Para o desempenho dos processos de acordo com a invenção, os materiais de partida requeridos em cada caso são geralmente usados em quantidades aproximadamente equimolares. No entanto, é também possível usar um dos componentes usados em cada caso em um excesso relativamente grande.

[00106] Processo A

[00107] Em geral, é possível preparar compostos da fórmula (I) a partir de correspondentes compostos (XXIII) e (XXIV) com grupos funcionais adequados W⁹ e W¹⁰ (I) (ver Esquema 1, processo A). Os grupos funcionais possíveis para W⁹ e W¹⁰ são, por exemplo, aldeídos, cetonas, ésteres, ácidos carboxílicos, amidas, tioamidas, nitrilas, alcoóis, tióis, hidrazinas, oximas, amidinas, amida oximas, olefinas, acetilenos, haletos, haletos de alquila, metanossulfonatos, trifluorometanossulfonatos, ácidos borônicos, boronatos etc., que podem formar o desejado heterociclo Q sob condições de reação adequadas. Existem numerosos métodos da literatura para a preparação de heterociclos (ver documento WO 2008/013622; *Comprehensive Heterocyclic Chemistry Vol. 4-6*, editors: A. R. Katritzky e C. W. Rees, Pergamon Press, Nova Iorque, 1984; *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II*, Vol. 2-4, editors: A. R. Katritzky, C. W. Rees e E. F. Scriven, Pergamon Press, Nova Iorque, 1996; *The Chemistry of Heterocyclic Compounds*, editor: E. C. Tailor, Wiley, Nova Iorque, *Rodd's Chemistry of Carbon Compounds*, Vol. 2-4, Elsevier, Nova Iorque; *Synthesis*, 1982, 6, 508-509; *Tetrahedron*, 2000, 56, 1057-1094; e literatura citada nos mesmos).

[00108] <u>Processo B</u>

[00109] Um meio particular de preparação de compostos da fórmula (le) a partir de correspondentes compostos (III) por meio da reação com os compostos (IIa) ou (IIb) é mostrado no Esquema 2.

[00110] Os alcenos e alcinos (IIa) e (IIb) estão comercialmente disponíveis ou podem ser preparados a partir de precursores comercialmente disponíveis pelos métodos descritos na literatura (Figura 1 e Esquema 2).

(lla-1)

Figura 1
$$Y^{2} R^{1} \qquad Y^{2} R^{1}$$

(IIb-1)

 $Y^2 = O, S, NR^{23}, Si(R^{26})_2$ k = 1-5.

[00111] O alceno (IIa-2) é preparado, por exemplo, a partir da correspondente cetona (IIc) por meio de fluoração com trifluoreto de (dietilamino)enxofre (DAST) ou trifluoreto bis(2metoxietil)aminoenxofre (Deoxofluor) (ver, por exemplo, Advances in Organic Synthesis, 2006, 2, 291-326, Singh, R. P., Meshri, D. T., Shreeve, J. M., Bentham Science Publishers Ltd; Singh, R. P., Shreeve, J. M. Synthesis 2002, 17, 2561-2578; Chang, Y., Tewari, A., Adi, A., Bae, C. Tetrahedron 2008, 64, 9837-9842; e literatura citada nos mesmos). O alceno (IIa-3), (IIa-4) ou (IIa-5) pode também ser preparado por acetalização, aminação redutora, adição nucleofílica ou redução (ver Esquema 3). Os alcenos (IIa-6) e (IIa-7) podem ser preparados a partir de compostos (IIa-5) por halogenação e tionação (ver, por exemplo, para acetalização: Meskens, F. A. J. Synthesis 1981, 501; para aminação redutora: Nugent, T. C., El-Shazly, M. Adv. Sinth. Catal. 2010, 352, 753-819; Margaretha, P. Science de Synthesis 2008, Vol. 40, 65-89, Georg Tieme Verlag; para adição nucleofílica, redução, halogenação e tionação: Smith. M. B., March J. March's Advanced Organic Chemistry, 6ª Ed. 2007, Wiley-Interscience; documento WO 2006/11761 A1; Shandala, M. Y., Khalil, S. M.; Al-Dabbagh, M. S Tetrahedron 1984, 40, 1195-8; Yang, X.; Mague, J. T.; Li, C. J. Org. Chem. 2001, 66, 739-747; e literatura citada nos mesmos).

Esquema 3

n = 0, 1, 2, 3, ou 4,

R^y = alquila, haloalquila, alquilcarbonila

R^x = alquila, haloalquila, alquenila, alquinila,

W¹³ = halogênio, toluenosulfoniloxi, metilsulfoniloxi.

[00112] Reações adicionais com compostos (IIa-4), (IIa-5) e (IIa-7) podem ser realizadas. Por exemplo, reação de substituição com reagentes eletrofílicos (XXII) pode dar compostos (IIa-9) (Esquema 4). Existem numerosos métodos da literatura para a preparação de aminas, tioalcoóis e alcoóis (ver Smith. M. B., March J. *March's Advanced Organic Chemistry, 6ª Ed.* 2007, Wiley-Interscience; Matsuda, H., Ando, S., Morikawa, T., Kataoka, S., Yoshikawa, M. Bioorg. Med. Chem. Lett. 2005, 15, 1949-1953; documento US 2005/0234040 A1; Masquelin, T. Obrecht, D. *Tetrahedron Lett.* 1994, 35, 9387-90; Bondzic, B. P., Eilbracht, P. *Org. Lett.* 2008, 10, 3433-3436; Bondzic, B. P., Farwick, A., Liebich, J., Eilbracht, P.v. *Org. Biomol. Chem.* 2008, 6, 3723-3731; e literatura citada nos mesmos).

W¹³ = halogênio, toluenosulfoniloxi, metilsulfoniloxi,

 $Y^3 = O, S, NR^{23}, e$

 $R^Q = C_1-C_4$ -alquila, C_1-C_4 -haloalquila, C_3-C_4 -alquenila, C_3-C_4 -haloalquinila, C_3-C_4 -alquinila, C_3-C_4 -haloalquinila, C_2-C_4 -alquilcarbonil

[00113] De maneira análoga ao processo mostrado no Esquema 2, os compostos da fórmula (IIb) são preparados.

[00114] Um composto da fórmula geral (le) é obtido de um alceno da fórmula geral (lla) ou de um alcino da fórmula (llb) e composto (lll) por uma reação de cicloadição (ver,

por exemplo, documento WO 08/013622 e Synthesis, 1987, 11, 998-1001).

[00115] O *processo B* é realizado na presença de uma base adequada. Bases preferidas são aminas terciárias (por exemplo, trietilamina), e carbonatos, hidrogenocarbonatos e fosfatos de metal alcali ou metal alcalino terroso.

[00116] O *processo B* é preferivelmente realizado usando um ou mais diluentes. Na performance do *processo B*, solventes orgânicos inertes são uma opção preferida (por exemplo, tolueno e hexano). Água é de maneira similar um possível solvente. Alternativamente, o processo B pode ser realizado em um excesso do alceno (IIa) ou do alcino (IIb).

[00117] A preparação inicial é realizada por métodos de costume. Se for necessário, os compostos são purificados por recristalização, destilação ou cromatografia, ou podem opcionalmente também ser usados na seguinte etapa sem purificação prévia.

[00118] <u>Processo C</u>

[00119] Um meio de preparação do intermediário (III) a partir do composto (IV) é mostrado no Esquema 5 (*Processo C*).

[00120] Um composto da fórmula geral (III) é obtido por condensação de um aldeído da fórmula (IV) com hidroxilamina e subsequente cloração (ver, por exemplo, documento WO 05/0040159, documento WO 08/013622 e *Synthesis*, **1987**, 11, 998-1001).

[00121] No processo C, aldeído (IV) e hidroxilamina são primeiro feitos reagir (Esquema 5, etapa (a)). A correspondente oxima é subsequentemente clorada na presença de um agente de cloração adequado. Reagentes de cloração preferidos são N-clorosuccinimida, HCIO e cloro. Após a etapa (a) do processo C, a mistura de reação pode ser preparada inicialmente por métodos de costume ou convertida em seguida diretamente na etapa (b).

[00122] O processo C é preferivelmente realizado usando um ou mais diluentes. Na etapa (a) do processo C de acordo com a invenção, preferência é dada a usar solventes próticos, por exemplo, etanol, como o solvente. Após a formação da correspondente oxima a partir do composto (VI), a mistura de reação é diluída na etapa (b) com um solvente adicional, por exemplo, tetrahidrofurano, e então hipoclorito de sódio aquoso é adicionado. A cloração pode de maneira similar ser realizada com a ajuda de N-clorosuccinimida em DMF.

[00123] A preparação inicial é realizada por métodos de costume. Se for necessário,

os compostos são purificados por recristalização ou cromatografia, ou podem opcionalmente também ser usados na seguinte etapa sem purificação prévia.

[00124] Processo D

[00125] Um meio particular de preparação de compostos da fórmula (**le**) a partir de correspondentes compostos (**V**) é mostrado no Esquema 6 (*processo D*). O *Processo D* é realizado de maneira análoga ao *processo B* (no Esquemas 3 e 4).

[00126] Processo E

[00127] Um meio particular de preparação do intermediário (V) a partir do composto (III) com os compostos (IIc-1) ou (IId) é mostrado no Esquema 7 (*processo E*). O *Processo E* é realizado de maneira análoga ao *processo B* (Esquema 2).

[00128] Processo F

[00129] Um meio particular de preparação de compostos da fórmula **(Se)** a partir de correspondentes compostos **(VII)** com os compostos **(VI)** é mostrado no Esquema 8 (*processo F*).

[00130] Na presença de uma base orgânica ou inorgânica, por exemplo, K₂CO₃ ou Cs₂CO₃, os compostos da fórmula (Se) são preparados a partir de correspondentes compostos (VII) com os compostos (VI). A temperatura de reação para a substituição pode ser variada dentro de uma faixa relativamente ampla, e é possível usar diferentes solventes inertes, por exemplo, DMF, CH₃CN e acetona. A presença de um cocatalisador pode também ser útil para a reação, por exemplo, iodeto de potássio ou iodeto de tetrabutilamônio (ver, por exemplo, Mao, J., Yuan, H., Wang, Y. et al Biorg. Med. Chem. Lett. 2010, 20, 1263-1268; Mirzae, Y. R., Tabrizi, S. B., Edjlali, L. Acta Chim. Slov. 2008, 55, 554-561; Huang Q. et al J. Med. Chem. 2009, 52, 6757-6767; documento WO 2006/114272 e literatura citada nos mesmos).

[00131] Os compostos substituídos da fórmula (VI) estão comercialmente disponíveis ou podem ser preparados pelos métodos conhecidos da literatura a partir de precursores comercialmente disponíveis.

[00132] Processo G

[00133] Um meio particular de preparação do intermediário (VII) a partir de correspondentes compostos (III) com os compostos (IIIe) ou (IIIf) é mostrado no Esquema 9 (processo G). Os alcenos (IIIe) e alcinos (IIIf) estão comercialmente disponíveis ou podem ser preparados a partir de precursores comercialmente disponíveis pelos métodos descritos na literatura (por exemplo, de alcoóis de alila ou alcoóis de propargila, ou de produtos de adição nucleofílica de vinila ou nucleófilos de acetilenila em cetonas ou aldeídos; (ver, por exemplo, Smith. M. B., March J. March's Advanced Organic Chemistry, 6ª Ed. 2007, Wiley-Interscience; para adição nucleofílica de vinila ou nucleófilos de acetilenila: Palin, R. et al Bioorg. Med. Chem. Lett. 2005, 15, 589-593; Kanady, J. S., Nguyen, J. D., Ziller, J. W., Vanderwal, C. D. J. Org. Chem. 2009, 74, 2175-2178; para halogenação: Yamakoshi, S., Hayashi, N., Suzuki, T., Nakada, M. Tetrahedron Lett. 2009, 50, 5372-5375; Niggemann, M., Jelonek, A., Biber, N., Wuchrer, M., Plietker, B. J. Org. Chem. 2008, 73, 7028-7036; Forbeck, E. M., Evans, C. D., Gilleran, J. A., Li, P., Joullie, Madeleine M. J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 14463-14469; Gichinga, M., Striegler, S. Tetrahedron 2009, 65, 4917-492; e literatura citada nos mesmos). O Processo G é realizado de maneira análoga ao processo B

(Esquema 2).

[00134] Processo H

W¹¹ e W¹² são grupos funcionais adequados para a formação do heterociclo desejado.

[00135] Em geral, é possível preparar os compostos da fórmula (I) a partir de correspondentes compostos (XXVI) e (XXV) com grupos funcionais adequados W¹¹ e W¹², (I) (ver Esquema 10, *processo H*). Grupos funcionais possíveis para W¹¹ e W¹² são, por exemplo, aldeídos, cetonas, ésteres, ácidos carboxílicos, amidas, tioamidas, nitrilas, alcoóis, tióis, hidrazinas, oximas, amidinas, amida oximas, olefinas, acetilenos, haletos, haletos de alquila, metanossulfonatos, trifluorometanossulfonatos, ácido bórico, boronatos etc. Podem formar o desejado heterociclo de 5 membros **G** sob condições de reação adequadas. Existem numerosos métodos da literatura para a preparação de heterociclos (ver documento WO 2008/013622; *Comprehensive Heterocyclic Chemistry Vol. 4-6*, editors: A. R. Katritzky e C. W. Rees, Pergamon Press, Nova lorque, 1984; *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II*, Vol. 2-4, editors: A. R. Katritzky, C. W. Rees e E. F. Scriven, Pergamon Press, Nova lorque, 1996; *The Chemistry of Heterocyclic Compounds*, editor: E. C. Tailor, Wiley, Nova lorque; *Rodd's Chemistry of Carbon Compounds*, Vol. 2-4, Elsevier, Nova lorque; e literatura citada nos mesmos).

[00136] <u>Processo I</u>

[00137] Um meio particular de sintetização de compostos da fórmula (le) a partir de compostos (IX) com os compostos (VIII) é mostrado no Esquema 11 (*processo I*).

[00138] Tiocarboxamidas (IX) são obteníveis pelos métodos conhecidos da literatura, por exemplo, por meio de tionação da correspondente carboxamida comercialmente disponível usando, por exemplo, reagente de Lawesson (documento WO2008/013622, *Org. Sinth. Vol.* 7, **1990**, 372).

[00139] α-Halo cetonas ou equivalentes correspondentes (por exemplo, toluenosulfoniloxi) são também obteníveis pelos métodos conhecidos da literatura (por exemplo, ver documento WO2008/013622), (Esquema 12).

[00140] Os tiazóis (**Ie**) são obtidos por uma síntese de tiazol Hantzsch a partir das tiocarboxamidas (**IX**) e α -halo cetonas ou equivalentes correspondentes (**VIII**) (ver, por exemplo, "Comprehensive Heterocyclic Chemistry", Pergamon Press, 1984; vol. 6, páginas 235-363, "Comprehensive Heterocyclic Chemistry II", Pergamon Press, 1996; vol. 3, páginas 373-474 e referências citadas nos mesmos, e WO 07/014290).

[00141] O *processo I* é preferivelmente realizado usando um ou mais diluentes. Na performance do *processo I*, os solventes orgânicos inertes são uma opção preferida (por exemplo, N,N-dimetilformamida e etanol).

[00142] Se for apropriado, uma base auxiliar é usada, por exemplo, trietilamina.

[00143] Se for necessário, os compostos são purificados por recristalização ou cromatografia, ou podem opcionalmente também ser usados na seguinte etapa sem purificação prévia.

[00144] Processo J

[00145] As amidas (la) obtidas na performance do *processo J* de acordo com a invenção (Esquema 13) podem ser convertidas por meio de métodos descritos na literatura às correspondente tioamidas (lb) (por exemplo, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 2009, 19(2), 462-468). Isto envolve fazer reagir os compostos da fórmula (la) tipicamente com pentassulfeto fosforoso ou 2,4-bis(4-metoxifenil)-1,3-ditia-2,4-difosfetano 2,4-dissulfeto (reagente de Lawesson).

[00146] O *processo J* de acordo com a invenção é preferivelmente levado a cabo usando um ou mais diluentes. Os solventes preferidos são tolueno, tetrahidrofurano e 1,2-dimetoxietano.

[00147] Após a reação ter terminado, os compostos (**Ib**) são separados da mistura de reação por uma das técnicas de separação de costume. Se for necessário, os compostos são purificados por recristalização ou cromatografia.

[00148] <u>Processo K</u>

[00149] Um meio de preparação de compostos da fórmula (la) a partir de correspondentes compostos (XIII) com os compostos (XXII) é mostrado no Esquema 14 (processo K).

[00150] Os compostos (XXII) estão comercialmente disponíveis ou podem ser preparados por processos descritos na literatura (ver, por exemplo, documento WO 2008/013622 e documento WO 2008/013925).

[00151] Um composto com a fórmula geral (la) pode ser sintetizado de maneira

análoga a métodos descritos na literatura (ver, por exemplo, documento WO 2007/147336), por uma reação de acoplamento de um composto com a correspondente fórmula geral (XIII) com um substrato da fórmula geral (XXII) onde W⁴ é cloro, opcionalmente na presença de um sequestrante de ácido/base.

[00152] Pelo menos um equivalente de um sequestrante de ácido/uma base (por exemplo, base de Hünig, trietilamina ou sequestrantes de ácido poliméricos comercialmente disponíveis) é usado, em relação ao material de partida da fórmula geral (XIII). Se o material de partida for um sal, pelo menos dois equivalentes do sequestrante de ácido são requeridos.

[00153] Alternativamente, um composto da fórmula (Ia) pode também ser sintetizado a partir do correspondente composto da fórmula (XIII) com um substrato da fórmula (XXII) onde W⁴ é hidroxila na presença de um agente de acoplamento, de maneira análoga a métodos descritos na literatura (por exemplo, Tetrahedron 2005, 61, 10827-10852, e referências citadas nos mesmos).

[00154] Reagentes de acoplamento adequados são, por exemplo, reagentes de acoplamento de peptídeo, por exemplo, N-(3-dimetilaminopropil)-N'-etilcarbodiimida misturada com 4-dimetilaminopiridina, N-(3-dimetilaminopropil)-N'-etilcarbodiimida misturada com 1-hidroxibenzotriazol, hexafluorofosfato de bromotripirrolidinofosfônio, O-(7-azabenzotriazol-1-il)-N,N,N',N'-tetrametilurônio hexafluorofosfato, etc.

[00155] Após a reação ter terminado, os compostos (la) são separados da mistura de reação por uma das técnicas de separação de costume. Se for necessário, os compostos são purificados por recristalização ou cromatografia.

[00156] <u>Processo L</u>

[00157] Um meio de preparação de compostos da fórmula (Ig) a partir de correspondentes compostos (XXXIII) com os compostos (XXXIV) é mostrado no Esquema 15 (*processo L*).

Em A¹–H, o hidrogênio é unido via um átomo de nitrogênio.

[00158] Os materiais de partida, α-haloacetamida ou o grupo de saída equivalente (XXXIII), podem ser preparados por meio de métodos descritos na literatura a partir de compostos (XXXV), (XVIIe) (Figura 2) ou a partir de (XIII) (ver, por exemplo, mesilação:

Organic Letters, 2003, 2539-2541; tosilação: documento JP60156601; halogenação: Australian Journal of Chemistry, 1983, 2095-2110;). Tipicamente, os compostos da fórmula (XXXIII, W¹⁴ = cloro) são preparados procedendo de uma amida da fórmula (XIII) e cloreto de cloroacetila. Os compostos (XXXV) na (Figura 2) são preparados de maneira análoga ao processo K com ácido glicólico ou cloreto de hidroxiacetila de (XIII) (ver, por exemplo, documento WO2007103187, documento WO 2006117521, Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, 2007, 6326-6329).

Figura 2

[00159] Pelo menos um equivalente de uma base (por exemplo, hidreto de sódio, carbonato de potássio) é usado em relação ao material de partida da fórmula geral (XXXIV).

[00160] Após a reação ter terminado, os compostos (Ig) são separados da mistura de reação por uma das técnicas de separação de costume. Se for necessário, os compostos são purificados por recristalização ou cromatografia, ou podem, se for desejado, também ser usados na seguinte etapa sem purificação prévia.

[00161] <u>Processo M</u>

[00162] Um meio de preparação de compostos da fórmula (Ic) a partir de correspondentes compostos (XIII) com os compostos (XIV) é mostrado no Esquema 16 (processo M).

[00163] Um composto com a fórmula geral (Ic) pode ser sintetizado de maneira análoga ao métodos descritos na literatura (ver, por exemplo, documento WO 2009/055514), por uma reação de acoplamento de um composto com a correspondente fórmula geral (XIII) com um substrato da fórmula geral (XIV), opcionalmente na presença de um sequestrante de ácido/base, por exemplo, trietilamina, 1,8-diazabiciclo[5.4.0]undec-7-eno ou base de Hünig.

[00164] Após a reação ter terminado, os compostos (**Ic**) são separados da mistura de reação por uma das técnicas de separação de costume. Se for necessário, os compostos são purificados por recristalização ou cromatografia.

[00165] <u>Processo N</u>

[00166] Um meio de preparação de compostos da fórmula (Id) a partir de correspondentes compostos (XVa) ou (XVb) (ver Figura 3) com os compostos (XVI) é mostrado no Esquema 17 (*processo N*).

Figura 3

$$(XVa) \begin{picture}(20,25) \put(0,0){\line(1,0){10}} \put(0,0){\line(1,0){10}}$$

[00167] Os materiais de partida, cloretos de carbamoila e tiocarbamoila da fórmula (XVa, W⁵ = cloro), podem ser preparados por meio de métodos descritos na literatura a partir de compostos (XIII) (ver, por exemplo, *Tetrahedron*, 2008, 7605; *Journal of Organic Chemistry*, 2004, 3787; *Journal of Organic Chemistry*, 1983, 4750; *European Journal of Organic Chemistry*, 2006, 1177). Tipicamente, os compostos da fórmula (XVa, W⁵ = cloro) são preparados procedendo de aminas da fórmula (XIII) e fosgênio, tiofosgênio ou os equivalentes dos mesmos.

[00168] Os materiais de partida alternativos, carbamoil- e tiocarbamoilimidazóis da fórmula (**XVb**, W⁵ = imidazol-1-il), podem ser preparados por meio de métodos descritos na literatura (ver, por exemplo, *Tetrahedron Letters*, **2008**, 5279; *Tetrahedron*, **2005**, 7153). Tipicamente, os compostos da fórmula (**XVb**, W5 = imidazol-1-il) são preparados procedendo de aminas da fórmula (**XIII**) e 1,1'-carbonildiimidazol ou 1,1'-tiocarbonildimidazol.

[00169] O *processo N* é opcionalmente realizado na presença de um aceptor de ácido adequado.

[00170] Os compostos (Id) obtidos na performance do *processo N* de acordo com a invenção podem alternativamente em alguns casos também ser obtidos sem usar um aceptor de ácido, como os correspondentes cloretos de ácido [(Id)-HCI]. Se for requerido, os compostos (Id) são liberados por métodos de costume.

[00171] Após a reação ter terminado, os compostos (Id) são separados da mistura de reação por uma das técnicas de separação de costume. Se for necessário, os compostos são purificados por recristalização ou cromatografia.

[00172] <u>Processo O</u>

[00173] Um meio de preparação de compostos da fórmula **(XIII)** a partir de correspondentes compostos **(XVII)** é mostrado no Esquema 18 (*processo O*).

[00174] Um composto da fórmula (XVII) é convertido a um composto da fórmula (XIII) por métodos adequados para remover grupos protetores descritos na literatura ("*Protective Groups in Organic Synthesis*"; Terceira Edição; 494-653, e a literatura citada nos mesmos).

[00175] Grupos protetores de *terc*-Butoxicarbonila e benziloxicarbonila podem ser removidos em um meio ácido (por exemplo, com ácido clorídrico ou ácido trifluoroacético). Grupos protetores de acetila podem ser removidos sob condições básicas (por exemplo, com carbonato de potássio ou carbonato de césio). Grupos protetores benzílicos podem ser removidos hidrogenoliticamente com hidrogênio na presença de um catalisador (por exemplo, paládio em carbono ativado).

[00176] Após a reação ter terminado, os compostos (XIII) são separados da mistura de reação por uma das técnicas de separação de costume. Se for necessário, os compostos são purificados por recristalização ou cromatografia, ou podem, se desejado, também ser usados na seguinte etapa sem purificação prévia. É também possível isolar o composto da fórmula geral (XIII) como um sal, por exemplo, como um sal de ácido clorídrico ou de ácido trifluoroacético.

[00177] <u>Processo P</u>

W¹¹ e W¹² são grupos funcionais adequados para a formação do heterociclo desejado.

[00178] Em geral, é possível preparar o intermediário (XVII) a partir de correspondentes compostos (XXVII) com compostos (XXV). *Processo P* (Esquema 19) é

realizado de maneira análoga ao processo H (Esquema 10).

Processo Q

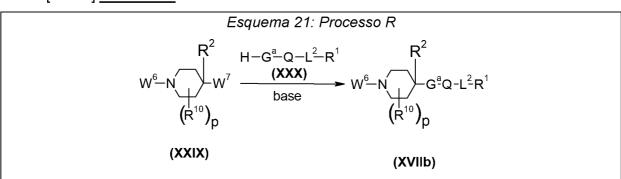
Esquema 20: Processo Q
$$W^{2} \qquad V^{0} \qquad V^{1} \qquad V^{0} \qquad V^{1} \qquad V^{0} \qquad V^{1} \qquad V^{0} \qquad V^{0}$$

W² é cloro, bromo, iodo, toluenosulfoniloxi,

W⁶ é acetila, C₁-C₄-alcoxicarbonila, benzila ou benziloxicarbonila.

[00179] Outro meio de preparação do intermediário da fórmula (XVIIf) a partir de correspondentes compostos (XXI) é mostrado no Esquema 20 (*processo* Q). Os compostos (XXI) estão comercialmente disponíveis ou podem ser preparados por processos descritos na literatura (ver, por exemplo, documento WO 2008/013622 e documento WO 2007/014290). O *processo* Q é realizado de maneira análoga ao *processo I* (Esquema 11).

[00180] Processo R



Ga: O radical piperidina é unido por um átomo de nitrogênio ou átomo de carbono,

W⁶ é acetila, C₁-C₄-alcoxicarbonila, benzila ou benziloxicarbonila,

W⁷ é bromo, iodo, metilsulfoniloxi ou trifluorometilsulfoniloxi.

[00181] Um composto com a fórmula geral (XVIIb) pode ser sintetizado de maneira análoga aos métodos descritos na literatura por uma reação de acoplamento de um composto com a correspondente fórmula geral (XXIX) com um substrato da fórmula geral (XXXX), opcionalmente na presença de uma base (Esquema 21, processo R). (Ver, por exemplo, para substituições nucleofilicas: documento WO 2008/104077; documento WO 2006/084015 (pirazóis com N-substituição); para acoplamento de Zn/Pd: documento WO 2008/147831, documento WO 2006/106423 (piridina), Shakespeare, W. C. et al Chem. Biol. Drug Design 2008, 71, 97-105 (derivados de pirimidina), Pasternak, A. et al Bioorg. Med. Chem. Lett. 2008, 18, 994-998 (diazinas); Coleridge, B. M.; Bello, C. S.; Leitner, A. Tetrahedron Lett. 2009, 50, 4475-4477; Bach, T., Heuser, S. Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3184-3185 (tiazol)).

[00182] Para substituições nucleofílicas, pelo menos um equivalente de uma base (por exemplo, hidreto de sódio, carbonato de potássio) é usado em relação ao material de partida da fórmula geral (XXIX).

[00183] Após a reação ter terminado, os compostos (XVIIb) são separados da mistura de reação por uma das técnicas de separação de costume. Se for necessário, os compostos são purificados por recristalização ou cromatografia, ou pode, se desejado, ser usado na seguinte etapa também sem purificação prévia.

[00184] Processo S

Esquema 22: Processo S

$$W^{8}-G^{b}-Q-L^{2}-R^{1}$$

$$W^{6}-N-N+H \xrightarrow{(XXXII)} W^{6}-N-N-G^{b}-Q-L^{2}-R^{1}$$

$$(R^{10})_{p} \qquad (R^{10})_{p}$$
(XXXI) (XVIIc)

G^b: O anel de piperazina é unido por um átomo de carbono,

W⁶ é acetila, C₁-C₄-alcoxicarbonila, benzila ou benziloxicarbonila,

W⁸ é bromo, iodo, metilsulfoniloxi ou trifluorometilsulfoniloxi.

[00185] Um composto com a fórmula geral (XVIIc) pode ser sintetizado de maneira análoga aos métodos descritos na literatura (ver, por exemplo, para substituições nucleofílicas: Li, C. S., Belair, L., Guay, J. *et al Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2009**, *19*, 5214-5217; documento WO2008/062276; para acoplamentos de cobre: Yeh, V. S. C.; Wiedeman, P. E. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 6011-6016; para acoplamentos de paládio: documento WO2008/157500) por uma reação de acoplamento de um composto com a correspondente fórmula geral (XXXII) com um substrato da fórmula geral (XXXII), opcionalmente na presença de uma base (Esquema 22, o processo *S*).

[00186] Para substituições nucleofílicas, pelo menos um equivalente de uma base (por exemplo, hidreto de sódio, carbonato de potássio) é usado em relação ao material de partida da fórmula geral (XXXI).

[00187] Após a reação ter terminado, os compostos (XVIIc) são separados da mistura de reação por uma das técnicas de separação de costume. Se for necessário, os compostos são purificados por recristalização ou cromatografia, ou podem, se for desejado, também ser usados na seguinte etapa sem purificação prévia.

[00188] Processo T

Esquema 23: Processo T

$$W^{6}-N \xrightarrow{X \cdot G \cdot W^{9}} \frac{W^{10}-L^{2}-R^{1}}{(XXIII)} W^{6}-N \xrightarrow{X \cdot G \cdot Q - L^{2}-R^{1}} W^{6}-N \xrightarrow{X \cdot G \cdot Q - L^{2}-$$

W⁶ é acetila, C₁-C₄-alcoxicarbonila, benzila ou benziloxicarbonila, W⁹ e W¹⁰ são grupos funcionais adequados para a formação do heterociclo desejado.

[00189] Em geral, é possível preparar o intermediário (XVII) a partir de correspondentes compostos (XXVIII) e (XXIII). O *Processo T* é realizado de maneira análoga ao *processo A* (Esquema 1).

[00190] <u>Processo U</u>

 W^6 é acetila, C_1 - C_4 -alcoxicarbonila, benzila ou benziloxicarbonila.

[00191] Um meio particular de preparação do intermediário (XVIIa) a partir de correspondentes compostos (XVIII) é mostrado no Esquema 24 (processo U). Os materiais de partida da fórmula (XVIII) podem ser preparados por meio de métodos descritos na literatura (ver, por exemplo, documento WO 2008/013622), e o processo U é realizado de maneira análoga ao processo B (Esquema 2).

[00192] Processo V

Esquema 25: Processo V

$$\begin{array}{c} R^{5} \\ N^{6} \\$$

[00193] Outro particular meio de preparação do intermediário **(XVIIa)** a partir de correspondentes compostos **(XVIII)** é mostrado no Esquema 25 (*processo V*). O *Processo V* é realizado de maneira análoga ao *processo E* (Esquema 7) e o *processo D* (Esquema 6).

[00194] Processo W

[00195] Outro particular meio de preparação do intermediário da fórmula (XVIId) a partir de correspondentes compostos (XVIII) é mostrado no Esquema 26 (*processo W*). *Processo W* é realizado de maneira análoga ao *processo G* (Esquema 9) e *processo F* (Esquema 8).

[00196] Processo X

Esquema 27: Processo X

W¹ é cloro, bromo, iodo toluenosulfoniloxi,

W⁶ é acetila, C₁-C₄-alcoxicarbonila, benzila ou benziloxicarbonila,

[00197] Outro particular meio de preparação do intermediário da fórmula **(VII)** a partir de correspondentes compostos **(XX)** é mostrado no Esquema 27 (*processo X*). Processo *X* é realizado de maneira análoga ao *processo O* (Esquema 18, etapa um) e então *processo K* (Esquema 14), o processo *M* (Esquema 16) ou *processo N* (Esquema 17, etapa b).

[00198] Processo Y

[00199] Um composto da fórmula geral (XVII) pode ser preparado a partir de compostos (XXXVII) ou de (XXXIX) por reações de acoplamento catalisadas por paládio, por exemplo, a reação de Suzuki (*Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1998, 27, 2046; A. *Sin. Commun.*, 1981, 11, 7, 513) (ver Esquema 28, *processo Y*).

[00200] Os solventes usados podem ser todos os solventes de costume que são inertes sob as condições de reação, e as reações podem ser realizadas em misturas de dois ou mais destes solventes. Os solventes preferidos são *N,N*-dimetilformamida, diclorometano, DMSO e tetrahidrofurano.

[00201] A reação pode ser conduzida na presença dos seguintes aditivos: fosfinas, por exemplo, 2-diciclohexilfosfinobifenila, dessecantes, por exemplo, peneira molecular de 4 Å, e bases adequadas, por exemplo, trietilamina, piridina, carbonato de sódio, etóxido de sódio ou fosfato de potássio.

[00202] É possível usar numerosos catalisadores de cobre(II), catalisadores de paládio(0) ou catalisadores de paládio(II) comercialmente disponíveis na reação, mas preferência é dada a usar, na reação, acetato de cobre(II), tetrakistrifenilfosfinapaládio(0), 1,1-bis(difenilfosfino)ferroceno]dicloropaládio(II), ou acetato de paládio(II). A quantidade de

catalisador gasta é de pelo menos 1 % até um excesso, dependendo do composto de partida (XXXVII) ou (XXXIX).

[00203] Após a reação ter terminado, os compostos (XVII) são separados da mistura de reação por uma das técnicas de separação de costume. Se for necessário, os compostos são purificados por recristalização, destilação ou cromatografia, ou podem opcionalmente também ser usados na seguinte etapa sem purificação prévia.

[00204] É reconhecido que alguns reagentes e condições de reação, descritos acima para a preparação de compostos da fórmula (I), podem não ser compatíveis com funcionalidades particulares presentes nos compostos intermediários. Nestes casos, a introdução de sequências de proteção/desproteção ou de conversões mútuas de grupos funcionais na síntese ajuda a obter os produtos desejados. O uso e a seleção dos grupos protetores são óbvios ao técnico no assunto de síntese química (ver, por exemplo, "Protective Groups in Organic Synthesis"; Terceira Edição; 494-653, e literatura citada nos mesmos). O técnico no assunto reconhecerá que pode ser necessário em alguns casos, após a introdução de um dado reagente como mostrado em um esquema individual, realizar etapas de síntese de rotina adicionais que não são descritas especificamente, com a finalidade de completar a síntese de compostos da fórmula (I). O técnico no assunto reconhecerá de maneira similar que pode ser necessário realizar uma combinação das etapas ilustradas nos esquemas acima em uma sequência diferente da sequência implicada mostrada especificamente, com a finalidade de preparar os compostos da fórmula (I).

[00205] Compostos novos são aqueles da fórmula (VIIIa)

$$\mathbb{W}^2$$
 \mathbb{R}^1
 \mathbb{R}^1
 \mathbb{R}^1
 \mathbb{R}^1

e sais dos mesmos, em que os símbolos W², L² e R¹ têm as definições gerais, preferidas, mais preferidas, ainda mais preferidas especificadas acima.

Compostos novos são aqueles da fórmula (XVIIa),

(XVIIa)

por exemplo, (XVIIa-1),

$$W^{6}-N \longrightarrow S^{N-0} -L^{2}-R^{1}$$
(XVIIa-1)

e sais, complexos de metal e N-óxidos dos mesmos, em que os símbolos W⁶, X, G, L², p, R¹, R², R⁵ e R¹⁰ têm as definições gerais, preferidas, mais preferidas, ainda mais preferidas especificadas acima.

[00206] Compostos novos são aqueles da fórmula (XXXIII),

$$W^{14} \xrightarrow{O} N \xrightarrow{R^2} X^2 - G - Q - L^2 - R^1$$

$$(R^{10})_p$$
(XXXIII)

por exemplo, (XXXIII-1),

(XXXIII-1)

e sais dos mesmos, em que os símbolos W¹⁴, X, L², R¹, R², R¹⁰, Q, p e G têm as definições gerais, preferidas, mais preferidas, ainda mais preferidas especificadas acima.

Compostos novos são aqueles da fórmula (XIIIa),

$$R^{2}$$
 N^{O}
 R^{5}
 R^{1}
 R^{10}
 R^{10}

(XIIIa)

por exemplo, (XIIIa-1),

$$H-N \longrightarrow S \xrightarrow{N^{-O}} L^{2}R^{1}$$

(XIIIa-1)

e sais, complexos de metal e N-óxidos dos mesmos, em que os símbolos X, L², p, G, R¹, R², R⁵ e R¹º têm as definições gerais, preferidas, mais preferidas, ainda mais preferidas especificadas acima.

[00207] A invenção trata ainda do uso não médico dos derivados de heteroarilpiperidina e -piperazina inventivos da fórmula (I) para o controle de microorganismos indesejados.

[00208] A invenção proporciona ainda uma composição para controlar microorganismos indesejados, compreendendo de pelo menos um derivado heteroarilpiperidina e -piperazina de acordo com a presente invenção.

[00209] A invenção também se refere a um método para controlar microorganismos indesejados, caracterizado por os derivados de heteroarilpiperidina e -piperazina inventivos serem aplicados aos microorganismos e/ou no seu habitat.

[00210] A invenção se refere ainda à semente que foi tratada com pelo menos um derivado de heteroarilpiperidina e -piperazina inventivo.

[00211] A invenção finalmente proporciona um método para proteger a semente contra microorganismos indesejados usando a semente tratada com pelo menos um derivado de heteroarilpiperidina e -piperazina de acordo com a presente invenção.

[00212] As substâncias inventivas têm potente atividade microbiana e podem ser usadas para o controle de microorganismos indesejados, tais como fungos e bactérias, na proteção de colheita e na proteção de materiais.

[00213] Os derivados de heteroarilpiperidina e -piperazina inventivos da fórmula (I) têm muito boas propriedades fungicidas e podem ser usados na proteção de colheita, por exemplo, para o controle de Plasmodioforomicetos, Oomicetos, Quitridiomicetos, Zigomicetos, Ascomicetos, Basidiomicetos e Deuteromicetos.

[00214] Bactericidas podem ser usados na proteção de colheita, por exemplo, para o controle de Pseudomonadaceae, Rhizobiaceae, Enterobacteriaceae, Corynebacteriaceae e Streptomycetaceae.

[00215] As composições fungicidas inventivas podem ser usadas para a cura ou controle protetor de fungos fitopatogênicos. A invenção, portanto também se refere a métodos curativos e protetores para controlar fungos fitopatogênicos pelo uso dos ingredientes ativos inventivos ou composições, que são aplicados à semente, a planta ou partes de planta, a fruta ou o solo no qual crescem as plantas.

[00216] As composições inventivas para controlar fungos fitopatogênicos na proteção de colheita compreendem uma quantidade eficaz, mas não fitotóxica dos ingredientes ativos inventivos. Uma "quantidade eficaz, mas não fitotóxica" significa uma quantidade da composição inventiva que é suficiente para controlar a doença fúngica da planta de uma maneira satisfatória ou para erradicar a doença fúngica completamente, e que, ao mesmo tempo, não cause quaisquer sintomas significativos de fitotoxicidade. Em geral, esta taxa de aplicação pode variar dentro de um intervalo relativamente amplo. Depende de diversos fatores, por exemplo, do fungo a ser controlado, a planta, as condições climáticas e os ingredientes das composições de acordo com a invenção.

[00217] Todas as plantas e partes de planta podem ser tratadas de acordo com a invenção. É entendido aqui por plantas todas as plantas e populações de planta tais como

plantas selvagens desejadas e não desejadas ou plantas agrícolas (incluindo plantas agrícolas de ocorrência natural). Plantas agrícolas podem ser plantas que podem ser obtidas por meio de criação convencional e métodos de otimização ou por meio de métodos de engenharia genética e biotecnológicos ou combinações destes métodos, incluindo a plantas transgênicas e incluindo as variedades de planta que são protegíveis ou não são protegíveis por meio de direitos de proteção de variedades. Partes de planta são para serem entendidas como significando todas as partes e órgãos de plantas acima e abaixo do chão, tais como broto, flor, folha e raiz, os exemplos que podem ser mencionados sendo folhas, agulhas, talos, caules, flores, corpos de fruta, frutos, sementes, raízes, tubérculos e rizomas. As partes da planta também incluem as plantas colhidas e material de propagação vegetativa e generativa, por exemplo, plântulas, tubérculos, rizomas, estacas e sementes.

[00218] Plantas que podem ser tratadas de acordo com a invenção incluem as seguintes: algodão, linho, vinha, fruta, vegetais, tais como Rosaceae sp. (por exemplo, frutas de pomo, tais como maçãs e peras, mas também frutas de caroço, como damascos, cerejas, amêndoas e pêssegos e frutas moles, como morangos), Ribesioidae sp., Juglandaceae sp., Betulaceae sp., Anacardiaceae sp., Fagaceae sp., Moraceae sp., Oleaceae sp., Actinidaceae sp., Lauraceae sp., Musaceae sp. (por exemplo, bananeiras e plantações de banana), Rubiaceae sp. (por exemplo, café), Theaceae sp., Sterculiceae sp., Rutaceae sp. (por exemplo, limões, laranjas e pomelot); Solanaceae sp. (por exemplo, tomates), Liliaceae sp., Asteraceae sp. (por exemplo, alface), Umbelliferae sp., Cruciferae sp., Chenopodiaceae sp., Cucurbitaceae sp. (por exemplo, pepinos), Alliaceae sp. (por exemplo, alho-poró, cebolas), Papilionaceae sp. (por exemplo, ervilha); plantas de cultivo maiores tais como Gramineae sp. (for por exemplo, milho, turfa, cereais tais como trigo, centeio, arroz, cevada, aveias, painço e triticale), Asteraceae sp. (por exemplo, girassol), Brassicaceae sp. (por exemplo, repolho branco, repolho roxo, brócolis, couve-flor, couve de bruxelas, acelga chinesa, couve-rábano, rabanetes, e também óleo de colza, mostarda, rábano silvestre e agrião), Fabacae sp. (por exemplo, feijões, amendoins), Papilionaceae sp. (por exemplo, soja), Solanaceae sp. (por exemplo, batatas), Chenopodiaceae sp. (por exemplo, beterraba doce, beterraba forrageira, acelga suíça, raiz de beterraba) plantas úteis e ornamentais em jardins e florestas, e tipos geneticamente modificados de cada uma dessas plantas.

[00219] Exemplos não limitativos de agentes patogênicos de doenças fúngicas que podem ser tratadas de acordo com a invenção incluem:

[00220] Doenças causadas por agentes patogênicos de oídio, tal como, por exemplo, as espécies de Blumeria, tais como, por exemplo, *Blumeria graminis*; espécies Podosphaera, como, por exemplo, *Podosphaera leucotricha*; espécies de Sphaerotheca, como, por exemplo, *Sphaerotheca fuliginea*; espécies Uncinula, tais como, por exemplo, *Uncinula necator*;

[00221] Doenças causadas por agentes patogênicos das doenças da ferrugem, tais como, por exemplo, espécies de Gymnosporangium, tais como, por exemplo, *Gymnosporangium sabinae*; espécies de Hemileia, tais como, por exemplo, *Hemileia vastatrix*; espécie de Phakopsora, tais como, por exemplo, *Phakopsora pachyrhizi* e *Phakopsora meibomiae*; espécies de Puccinia, tais como, por exemplo, *Puccinia recondita*, *Puccinia graminis* ou *Puccinia striiformis*; espeécies de Uromyces, por exemplo, *Uromyces appendiculatus*;

[00222] Doenças causadas por agentes patogênicos a partir do grupo dos Oomicetos, tais como, por exemplo, espécies de Albugo, por exemplo, *Albugo candida*; espécies de Bremia, por exemplo, Bremia lactucae; espécies de Peronospora, por exemplo, *Peronospora pisi* ou *P. brassicae*; espécies de Phytoftora, por exemplo, *Phytoftora infestans*; espécies de Plasmopara, por exemplo, *Plasmopara viticola*; espécies de Pseudoperonospora, por exemplo, *Pseudoperonospora humuli* ou *Pseudoperonospora cubensis*; espécies de Pythium, por exemplo, *Pythium ultimum*;

[00223] Doenças da mancha da folha e doenças de murchidão da folha causadas, por exemplo, por espécies de Alternaria, como, por exemplo, Alternaria solani; espécies de Cercospora, tais como, por exemplo, Cercospora beticola; espécies de Cladiosporum, tais como, por exemplo, Cladiosporium cucumerinum; espécies de Cochliobolus, tais como, por exemplo, Cochliobolus sativus (forma de conídios: Drechslera, Sin: Helminthosporium); espécies de Colletotrichum, tais como, por exemplo, Colletotrichum lindemuthanium; espécies de Cycloconium, tais como, por exemplo, Cycloconium oleaginum; espécies de Diaporthe, tais como, por exemplo, Diaporthe citri; espécies de Elsinoe, tais como, por exemplo, Elsinoe fawcettii; espécies de Gloeosporium, tais como, por exemplo, Gloeosporium laeticolor, espécies de Glomerella, tais como, por exemplo, Glomerella cingulata; espécies de Guignardia, tais como, por exemplo, Guignardia bidwelli; espécies de Leptosphaeria, como, por exemplo, Leptosphaeria maculans; espécies de Magnaporthe, tais como, por exemplo, Magnaporthe grisea; espécies de Microdochium, tais como, por exemplo, Microdochium nivale; espécies de Mycosphaerella, tais como, por exemplo, Mycosphaerella graminicola, Mycosphaerella arachidicola ou Mycosphaerella fijiensis; espécies de Phaeosphaeria, tais como, por exemplo, Phaeosphaeria nodorum; espécies de Pyrenophora, tais como, por exemplo, Pyrenophora teres ou Pyrenophora tritici repentis; espécies de Ramularia, tais como, por exemplo, Ramularia collo-Cygni ou Ramularia areola; espécies de Rhynchosporium, tais como, por exemplo, Rhynchosporium secalis; espécies de Septoria, tais como, por exemplo, Septoria apii ou Septoria lycopersici; espécies de Stagonospora, por exemplo, Stagonospora nodorum espécies de Typhula, tais como, por exemplo, Typhula incarnata; espécies de Venturia, tal como, por exemplo, Venturia inaequalis;

[00224] Doenças da raiz e do caule causada, por exemplo, por espécies de Corticium, tal como, por exemplo, *Corticium graminearum*; espécies de Fusarium, tal como, por exemplo, *Fusarium oxysporum*, as espécies de Gaeumannomyces, tal como, por exemplo, *Gaeumannomyces graminis*; Plasmodiophora, espécies de por exemplo, *Plasmodiophora brassicae*; espécies de Rhizoctonia, por exemplo, *Rhizoctonia solani*; espécies de Sarocladium, por exemplo, *Sarocladium oryzae*; espécies de Sclerotium, por exemplo, *Sclerotium oryzae*; espécies de Tapesia, por exemplo, *Tapesia acuformis*; espécies de Thielaviopsis, por exemplo, *Thielaviopsis basicola*;

[00225] Doenças da aurícula e da panícula (incluindo espigas de milho), causadas, por exemplo, por espécies de Alternaria, tal como, por exemplo, Alternaria spp., espécies de Aspergillus, tal como, por exemplo, Aspergillus flavus; espécie Cladosporium, tal como, por exemplo, Cladosporium Cladosporium; espécies de Claviceps, tais como, por exemplo, Claviceps purpurea, as espécies de Fusarium, tais como, por exemplo, Fusarium culmorum; espécies de Gibberella, tais como, por exemplo, Gibberella zeae; espécies de Monographella, tais como, por exemplo, Monographella nivalis; espécies de Septoria, por exemplo, Septoria nodorum;

[00226] Doenças causadas por fungos, tais como fuligem, por exemplo, espécies de Sphacelotheca, tais como, por exemplo, *Sphacelotheca reiliana*; espécies de Tilletia, como, por exemplo, *Tilletia caries*, *Tilletia* controversa; espécies de Urocystis, tais como, por exemplo, *Urocystis occulta*; espécies de Ustilago, tais como, por exemplo, *Ustilago nuda*;

[00227] Podridão de fruto causada, por exemplo, por espécies de Aspergillus, tais como, por exemplo, *Aspergillus flavus*; espécies de Botrytis, tais como, por exemplo, *Botrytis cinerea*; espécies de Penicillium, tais como, por exemplo, *Penicillium expansum* e *P. purpurogenum*; espécies de Sclerotinia, tais como, por exemplo, *Sclerotinia sclerotiorum*; espécies de Verticilium, tais como, por exemplo, *Verticilium alboatrum*;

[00228] Doenças da podridão e murchidão transmitidas através da semente e do solo, e também doenças de plântulas, causadas, por exemplo, por espécies de Alternaria, por exemplo, *Alternaria brassicicola*; espécies de Aphanomyces, por exemplo, *Aphanomyces euteiches*; espécies de Ascochyta, por exemplo, *Ascochyta lentis*; espécies de Aspergillus, por exemplo, *Aspergillus flavus*; espécies de Cladosporium, por exemplo, *Cladosporium herbarum*; espécies de Cochliobolus, por exemplo, *Cochliobolus sativus* (forma de conídia: Drechslera, Bipolaris Sin: Helminthosporium); espécies de Colletotrichum, por exemplo, *Colletotrichum coccodes*; espécies de Fusarium, por exemplo, *Fusarium culmorum*; espécies de Gibberella, por exemplo, *Gibberella zeae*; espécies de Macrophomina, por exemplo, *Macrophomina phaseolina*; espécies de Microdochium, por exemplo, *Microdochium nivale*; espécies de Monographella, por exemplo, *Monographella nivalis*; espécies de Penicillium, por exemplo, *Penicillium expansum*; espécies de Phoma, por exemplo, *Phoma lingam*;

espécies de Phomopsis, por exemplo, *Phomopsis sojae*; espécies de Phytoftora, por exemplo, *Phytoftora cactorum*; espécies de Pirenophora, por exemplo, *Pirenophora graminaa*; espécies de Piricularia, por exemplo, *Piricularia oryzae*; espécies de Pythium, por exemplo, *Pythium ultimum*; espécies de Rhizoctonia, por exemplo, *Rhizoctonia solani*; espécies de Rhizopus, por exemplo, *Rhizopus oryzae*; espécies de Sclerotium, por exemplo, *Sclerotium rolfsii*; espécies de Septoria, por exemplo, *Septoria nodorum*; espécies de Typhula, por exemplo, *Typhula incarnata*; espécies de Verticillium, por exemplo, *Verticillium dahliae*:

[00229] Doenças cancerígenas, da galha e da vassoura de bruxa causadas, por exemplo, por espécies de Nectria, tais como, por exemplo, *Nectria galligena*;

[00230] Doenças da murchidão causadas, por exemplo, por espécies de Monilinia, tais como, por exemplo, *Monilinia laxa*;

[00231] Deformações das folhas, flores e frutas causadas, por exemplo, por espécies de Exobasidium, por exemplo, *Exobasidium vexans*; espécies de Taphrina, por exemplo, *Taphrina deformans*;

[00232] Doenças degenerativas das plantas amadeiradas causadas, por exemplo, por espécies de Esca, tais como, por exemplo, *Phaeomoniella chlamydospora* e *Phaeoacremonium aleophilum* ou *Fomitiporia mediterranea*; espécies de Ganoderma, por exemplo, *Ganoderma boninense*;

[00233] Doenças das flores e sementes causadas, por exemplo, por espécies Botrytis, tais como, por exemplo, *Botrytis cinerea*;

[00234] Doenças dos tubérculos das plantas causadas, por exemplo, por espécies Rhizoctonia, tais como, por exemplo, *Rhizoctonia solani*; espécies de Helminthosporium, tais como, por exemplo, *Helminthosporium solani*;

[00235] Doenças causadas por patógenos bacterianos, tais como, por exemplo, espécies Xanthomonas, tais como, por exemplo, *Xanthomonas campestris pv. oryzae*; espécies de Pseudomonas, tais como, por exemplo, *Pseudomonas syringae pv. lachrymans*; espécies de Erwinia, tais como, por exemplo, *Erwinia amylovora*.

[00236] A preferência é dada para controlar as seguintes doenças dos grãos de soja:

[00237] Doenças fúngicas nas folhas, caules, vagens e sementes causadas, por exemplo, por mancha da folha por alternaria (*Alternaria spec. atrans tenuissima*), antracnose (*Colletotrichum gloeosporoides dematium var. truncatum*), mancha marrom (*Septoria glycines*), mancha e ferrugem da folha por cercospora (*Cercospora kikuchii*), ferrugem da folha por choanephora (*Choanephora infundibulifera trispora* (Sin.)), mancha da folha por dactuliophora (*Dactuliophora glycines*), míldio (*Peronospora manshurica*), ferrugem por drechslera (*Drechslera glycini*), mancha olho-de-rã (*Cercospora sojina*), mancha da folha por leptosphaerulina (*Leptosphaerulina trifolii*), mancha da folha por phyllostica (*Phyllosticta*)

sojaecola), ferrugem da vagem e do caule (*Phomopsis sojae*), oídeo (*Microsphaera diffusa*), mancha de folha por pyrenochaeta (*Pyrenochaeta glycines*), ferrugem da parte aérea, folhagem e da rede por rhizoctonia (*Rhizoctonia solani*), ferrujem (*Phakopsora pachyrhizi*), cicatriz (*Sphaceloma glycines*), ferrugem da folha por stemphylium (*Stemphylium botryosum*), mancha alvo (*Corynespora cassiicola*).

[00238] Doenças fúngicas nas raízes na base do caule causadas, por exemplo, por Podridão negra da raíz (*Calonectria crotalariae*), podridão de carvão (*Macrophomina phaseolina*), ferrugem ou murchidão, podridão da raíz, e podridão da vagem e do colar por fusarium (*Fusarium oxisporum, Fusarium orthoceras, Fusarium semitectum, Fusarium equiseti*), podridão da raiz por mycoleptodiscus (*Mycoleptodiscus terrestris*), neocosmospora (*Neocosmospora vasinfecta*), ferrugem da vagem e do caule (*Diaporthe phaseolorum*), cancro do caule (*Diaporthe phaseolorum var. caulivora*), podridão por phytophthora (*Phytophthora* megasperma), podridão marrom do caule (*Phialophora gregata*), podridão por pythium (*Pythium aphanidermatum, Pythium irregulare, Pythium debaryanum, Pythium myriotylum, Pythium ultimum*), podridão da raiz, deterioração do caule, e apodrecimento por rhizoctonia (*Rhizoctonia solani*), deterioração do caule por sclerotinia (*Sclerotinia sclerotiorum*), ferrugem por sclerotinia southern (*Sclerotinia rolfsii*), podridão da raiz por thielaviopsis (*Thielaviopsis basicola*).

[00239] Os ingredientes ativos inventivos também têm muito boa ação fortificante em plantas. Podem, portanto ser adequados para mobilizar a própria defesa da planta contra o ataque por microorganismos indesejáveis.

[00240] Substâncias que fortificam as plantas (indutoras de resistência) se entende que signifique, no presente contexto, aquelas substâncias que são capazes de estimular o sistema de defesa de plantas de tal maneira que as plantas tratadas, quando subsequentemente inoculadas com microorganismos indesejáveis, desenvolvem um alto grau de resistência a estes microorganismos.

[00241] No presente caso, entende-se que microorganismos indesejáveis signifiquem fungos fitopatogênicos e bactérias. As substâncias inventivas podem assim ser utilizadas para proteger plantas contra o ataque dos patógenos mencionados acima, por um determinado período de tempo depois do tratamento. O período pelo qual a proteção é proporcionada geralmente se estende ao longo de 1 a 10 dias, preferivelmente 1 a 7 dias, depois do tratamento das plantas com os compostos ativos.

[00242] O fato de que os ingredientes ativos são bem tolerados pelas plantas nas concentrações requeridas para controlar doenças de plantas permite o tratamento de partes de plantas acima do solo, de material de propagação e sementes, e do solo.

[00243] Os ingredientes ativos inventivos podem ser usados particularmente de maneira bem-sucedida para controlar doenças em viticultura e batata, fruta e crescimento

vegetal, por exemplo, contra fungos oídios, Oomicetos, por exemplo, espécies de Ftoftora, Plasmopara, Pseudoperonospora e Pythium.

[00244] Os ingredientes ativos inventivos são também adequados para aumentar o rendimento de colheitas. Além disso, têm toxicidade reduzida e são bem tolerados pelas plantas.

[00245] Em alguns casos, os compostos inventivos podem, em concentrações ou taxas de aplicação particulares, também ser usados como herbicidas, fitoprotetores, reguladores de crescimento ou agentes para melhorar as propriedades da planta, ou como microbicidas, por exemplo, como fungicidas, antimicóticos, bactericidas, viricidas (incluindo composições contra viróides) ou como composições contra MLO (Organismos semelhantes a micoplasma) e RLO (Organismos semelhantes a Rickettsia). Se for apropriado, podem também ser usados como intermediários ou precursores para a síntese de outros compostos ativos.

[00246] Os ingredientes ativos inventivos, quando forem bem tolerados pelas plantas, têm favorável toxicidade homeotérmica e são bem tolerados pelo ambiente, são adequados para proteger plantas e órgãos de plantas, para aumentar rendimentos de colheita, para melhorar a qualidade do material colhido em agricultura, em horticultura, em criação animal, em florestas, em jardins e saguões de fábricas, na proteção de produtos armazenados e de materiais, e no setor da higiene. Podem ser preferivelmente utilizados como composições de proteção de colheita. São ativos contra espécies sensíveis resistentes e contra todos ou alguns dos estágios de desenvolvimento.

[00247] O tratamento inventivo das plantas e partes de plantas com os ingredientes ativos ou composições é realizado diretamente ou através da ação sobre o respectivo meio envolvente, habitat ou espaço de armazenamento, pelos métodos de tratamento usuais, como, por exemplo, imersão, pulverização, atomização, irrigação, evaporação, polvilhamento, nebulização, lançamento, espumagem, pintura, espalhamento, molhagem (embebição), irrigação por gotas e, em caso de material de propagação, especialmente no caso de sementes, também por tratamento de sementes a seco, tratamento úmido de sementes, tratamento com suspensão, incrustação, através de revestimento com uma ou mais capas, etc. É ainda possível aplicar os compostos ativos através do método de volume ultra baixo, ou injetar a preparação de compostos ativos ou o próprio composto ativo no solo.

[00248] Os ingredientes ativos inventivos ou composições podem ser utilizados também na proteção de materiais, para proteger materiais industriais do ataque e destruição pelos microorganismos indesejados, por exemplo, fungos.

[00249] Entende-se que materiais industriais no presente contexto signifiquem materiais inanimados que foram preparados para uso em indústria. Por exemplo, os

materiais industriais que se destinam a ser protegidos por compostos ativos de acordo com a invenção a partir de alteração ou destruição microbiana podem ser adesivos, cola, cartão e papel de parede, tecidos, tapetes, couro, madeira, tintas e artigos de plástico, lubrificantes de resfriamento e outros materiais que podem ser infectados com, ou destruídos por, microorganismos. A gama de materiais a serem protegidos também inclui partes de plantas de produção e edifícios, por exemplo, circuitos de água de refrigeração, que podem ser prejudicadas pela proliferação de microorganismos. Os materiais industriais dentro do escopo da presente invenção preferivelmente incluem adesivos, colas, papel e cartão, couro, madeira, tintas, lubrificantes de resfriamento e fluidos de transferência de calor, particularmente de preferência a madeira. Os ingredientes ativos inventivos ou composições podem evitar efeitos adversos tais como apodrecimento, a deterioração, a descoloração, decoloração, ou formação de fungos.

[00250] O método inventivo para o controle de fungos indesejados pode também ser utilizado para a proteção de bens de armazenamento. Aqui, bens de armazenamento devem ser entendidos como significando substâncias naturais de origem vegetal ou animal, ou produtos derivados da sua transformação, de origem natural, para que a proteção a longo prazo é desejada. Bens de armazenamento de origem vegetal, tais como, por exemplo, as plantas ou partes de plantas, tais como folhas, caules, tubérculos, sementes, frutos, cereais, podem ser protegidos recentemente colhidos ou depois do processamento por (pré)-secagem, umedecimento, trituração, moagem, prensagem ou torrefação. Bens de armazenamento também incluem a madeira, tanto não processada, tais como madeira de construção, postes de eletricidade e barreiras, como na forma de produto acabado, tais como móveis. Bens de armazenamento de origem animal são, por exemplo, peles, couros, peles e cabelos. Os ingredientes ativos inventivos de acordo com a invenção podem evitar efeitos desvantajosos, tais como a decomposição, deterioração, descoloração, ou formação de bolores.

[00251] Os microorganismos capazes de degradar ou modificar materiais industriais incluem, por exemplo, bactérias, fungos, leveduras, algas e organismos de limo. Os ingredientes ativos inventivos preferivelmente agem contra fungos, especialmente mofos, fungos de destruição da madeira e descoloração da madeira (Basidiomicetos), e contra organismos de limo e algas. Exemplos incluem microorganismos dos seguintes gêneros: Alternaria, tal como *Alternaria tenuis*; Aspergillus, tal como *Aspergillus niger*, Chaetomium, tal como *Chaetomium globosum*, Coniophora, tal como *Coniophora puetana*, Lentinus, tal como *Lentinus tigrinus*, Penicillium, tal como *Penicillium glaucum*; Polyporus, tal como Polyporus versicolor, Aureobasidium, tal como *Aureobasidium pullulans*; Sclerophoma, tal como *Sclerophoma pityophila*, Trichoderma, tal como *Trichoderma viride*; Escherichia, tal como *Escherichia coli*; Pseudomonas, tal como *Pseudomonas aeruginosa*; Staphylococcus, tal como *Staphylococcus aureus*.

[00252] A presente invenção se refere ainda a uma composição para controlar microorganismos indesejados, compreendendo pelo menos um dos derivados de heteroarilpiperidina e -piperazina inventivos. Estes são preferivelmente composições fungicidas que compreendem auxiliares agriculturalmente adequados, solventes, transportadores, surfactantes ou agentes de extensão.

[00253] De acordo com a invenção, um transportador é uma substância orgânica ou inorgânica natural ou sintética com a qual os ingredientes ativos são misturados ou combinados com vista a uma melhor aplicabilidade, em particular com vista à aplicação a plantas ou a partes de plantas ou a semente. O transportador, que poderá ser sólido ou líquido, é geralmente inerte e deverá ser apropriado ao uso na agricultura.

[00254] Os transportadores sólidos úteis incluem: por exemplo, sais de amônia e farinhas de rocha, tais como caulins, argilas, talco, giz, quartzo, atapulgita, montmorilonita ou terras diatomáceas, e farinhas de rocha sintéticas, tais como a sílica finamente dividida, alumina e silicatos; transportadores sólidos úteis para grânulos incluem: por exemplo, rochas naturais triturados e fracionados, tais como calcita, mármore, pedra-pomes, sepiolita, dolomita, bem como grânulos sintéticos de farinhas inorgânicas e orgânicas, e grânulos de materiais orgânicos, tais como serradura, cascas de coco, espigas de milho e talos de tabaco; emulsificantes e/ou formadores de espuma úteis incluem: por exemplo, emulsionantes não iônicos e aniônicos, tais como ésteres de ácido graxo de polioxietileno, éteres de álcool graxo de polioxietileno, por exemplo, alquilaril poliglicol éteres, alquilsulfonatos, sulfatos de alquila, arilsulfonatos e também hidrolisatos de proteína; dispersantes adequados são substâncias não iônicas e/ou iônicas, por exemplo, das classes dos éteres de álcool-POE e/ou -POP, ésteres de ácido e/ou POP POE, alquilarila e/ou éteres de POP POE, adutos graxos e/ou POP POE, derivados de POE- e/ou POP-poliol, POE- e/ou adutos de POP-sorbitano ou -açúcar, sulfatos de alquila ou arila, alquil- ou arilsulfonatos e fosfatos de alquila ou arila ou os correspondentes adutos de PO-éter. Além disso, adequados oligo- ou polímeros, por exemplo, aqueles derivados de monômeros vinílicos, de ácido acrílico, de EO e/ou PO só ou em combinação com, por exemplo, (poli)alcoóis ou (poli)aminas. É também possível empregar lignina e seus derivados de ácido sulfônico, celuloses modificadas e não modificadas, ácidos sulfônicos aromáticos e/ou alifáticos e seus adutos com formaldeído.

[00255] Os ingredientes ativos podem ser convertidos nas formulações usuais, tais como soluções, emulsões, pós umedecíveis, suspensões com base água em óleo, pós, poeiras, pastas, pós solúveis, grânulos solúveis, grânulos para difusão, concentrados suspoemulsão, produtos naturais impregnados com composto ativo, substâncias sintéticas impregnadas com composto ativo, fertilizantes e também microencapsulações em substâncias poliméricas.

[00256] Os ingredientes ativos podem ser aplicados como tal, na forma das suas

formulações ou as formas de uso preparadas a partir das mesmas, tal como soluções prontas para uso, emulsões, suspensões à base de água ou óleo, pós, pós umedecíveis, pastas, pós solúveis, poeiras, grânulos solúveis, grânulos para difusão, concentrados de suspoemulsão, produtos naturais impregnados com ingrediente ativo, substâncias sintéticas impregnadas com ingrediente ativo, fertilizantes e também microencapsulações em substâncias poliméricas. A aplicação é conseguida de uma maneira usual, por exemplo, por imersão, pulverização, atomização, irrigação, evaporação, polvilhamento, nebulização, lançamento, espumagem, pintura, espalhamento, etc. É também possível aplicar os ingredientes ativos através do método de volume ultra baixo, ou injetar a preparação de compostos ativos ou o próprio composto ativo no solo. É também possível tratar a semente das plantas.

[00257] As formulações mencionadas podem ser preparadas de um modo conhecido per se, por exemplo, através da mistura dos compostos ativos com pelo menos um diluente habitual, solvente ou diluente, emulsificante, dispersante e/ou aglutinante ou agente de fixação, agente molhável, agente repelente, se for apropriado, secantes e estabilizantes UV e, se for apropriado, corantes e pigmentos, anti-espumantes, conservantes, espessantes secundários, adesivos, giberelinas e também outros auxiliares de processamento.

[00258] A presente invenção inclui não somente formulações que já estão prontas para uso como podem ser aplicadas com um aparelho adequado para a planta ou a semente, mas também concentrados comerciais que têm que ser diluídos com água antes de usar.

[00259] Os ingredientes ativos inventivos podem estar presentes como tal ou nas suas formulações (comerciais) e nas formas de uso preparadas a partir dessas formulações como mistura com outros compostos ativos (conhecidos), tais como inseticidas, iscas inseticidas, esterilizantes, bactericidas, acaricidas, nematicidas, fungicidas, reguladores do crescimento, herbicidas, fertilizantes, fitoprotetores e/ou semioguímicos.

[00260] Os auxiliares usados podem ser aquelas substâncias que são adequadas para conferir à própria composição e/ou a preparações derivadas das mesmas (por exemplo licores de spray, tratamento de sementes) propriedades particulares tal como certas propriedades técnicas e/ou também propriedades biológicas particulares. Auxiliares típicos incluem: agentes de extensão, solventes e transportadores.

[00261] Agentes de extensão adequados são, por exemplo, água, líquidos químicos polares e não polares orgânicos, por exemplo, das classes dos hidrocarbonetos aromáticos e não aromáticos (tal como parafinas, alquilbenzenos, alquilnaftalenos, clorobenzenos), os alcoóis e polióis (que podem opcionalmente também ser substituídos, eterificados e/ou esterificados), as cetonas (tal como acetona, ciclohexanona), ésteres (incluindo gorduras e óleos) e (poli)éteres, as aminas, amidas, lactamas (tal como N-alquilpirrolidonas) e lactonas não substituídas e substituídas, as sulfonas e sulfóxidos (tal como dimetil sulfóxido).

[00262] Agentes de extensão ou transportadores gasosos liquefeitos adequados são líquidos que são gasosos à temperatura ambiente e sob pressão atmosférica, por exemplo, propulsores de aerossóis, tais como hidrocarbonetos halogenados, bem como butano, propano, azoto e dióxido de carbono.

[00263] Nas formulações, é possível usar promotores de adesividade, tais como carboximetilcelulose, polímeros naturais e sintéticos na forma de pós, grânulos ou treliças, tais como goma arábica, álcool polivinílico e acetato polivinílico, ou então os fosfolipídeos naturais, tais como cefalinas e lecitinas e fosfolipídeos sintéticos. Aditivos adicionais podem ser óleos minerais e vegetais.

[00264] Se o agente de extensão usado for água, é também possível utilizar, por exemplo, solventes orgânicos como solventes auxiliares. Essencialmente, os solventes líquidos adequados são: compostos aromáticos, tais como xileno, tolueno ou alquilnaftalenos, hidrocarbonetos alifáticos clorados, compostos aromáticos e clorados, tais como clorobenzenos, cloroetilenos ou diclorometano, hidrocarbonetos alifáticos, tais como ciclohexano ou parafinas, por exemplo, frações de óleos minerais, minerais e óleos vegetais, alcoóis, tais como butanol ou glicol e os seus éteres e ésteres, cetonas, tais como acetona, metil etil cetona, metil isobutil cetona ou ciclo-hexanona, solventes fortemente polares, tais como o sulfóxido de dimetila e dimetilformamida, e também a água.

[00265] As composições inventivas podem compreender adicionalmente outros componentes, tais como, por exemplo, substâncias tensoativas. Substâncias tensoativas adequadas são emulsificantes e/ou formadores de espuma, dispersantes ou agentes molháveis com propriedades iônicas ou não iônicas, ou misturas destas substâncias tensoativas. Exemplos dos mesmos são os sais de ácido poliacrílico, sais de ácido lignosulfônico, sais de ácido fenolsulfônico ou ácido naftalenossulfônico, policondensados de óxido de etileno com alcoóis graxos ou com ácidos graxos ou com aminas graxas, fenóis substituídos (de preferência os alquilfenóis ou arilfenóis), sais de ésteres sulfosuccínicos, derivados da taurina (de preferência, tauratos de alquila), ésteres fosfóricos de alcoóis ou fenóis polietoxilados, ésteres de ácidos graxos de polióis, e os derivados dos compostos contendo sulfatos, sulfonatos e fosfatos, por exemplo, éteres de poliglicol de alguilarila, alguilsulfonatos, sulfatos de alguila, arilsulfonatos, hidrolisados protéicos, licores de resíduos ligno-sulfito e metilcelulose. A presença de uma substância tensoativa é necessária se um dos compostos ativos e/ou de um dos transportadores inertes for insolúvel em água e onde a aplicação tem lugar na água. A proporção de substâncias ativas de superfície se encontra entre 5 e 40 por cento por peso da composição de acordo com a invenção.

[00266] É possível usar corantes tais como pigmentos inorgânicos, por exemplo, óxido de ferro, óxido de titânio e azul da Prússia e corantes orgânicos, tais como corantes de alizarina, corantes azo e pigmentos de metal de ftalocianina, e nutrientes traço, tais como

sais de ferro, manganês, boro, cobre, cobalto, molibdênio e zinco.

[00267] Aditivos adicionais podem ser perfumes, óleos minerais ou vegetais, opcionalmente modificados, ceras e nutrientes (incluindo nutrientes traços), tal como sais de ferro, manganês, boro, cobre, cobalto, molibdênio e zinco.

[00268] Componentes adicionais podem ser estabilizantes, tais como estabilizantes a baixa temperatura, conservantes, antioxidantes, estabilizantes de luz ou outros agentes que melhoram a estabilidade química e/ou física.

[00269] Se for apropriado, também é possível que outros componentes adicionais esttejam presentes, por exemplo, colóides protetores, agentes de ligação, adesivos, espessantes, substâncias tixotrópicas, agentes de penetração, estabilizantes, agentes sequestrantes, agentes formadores de complexos. Em geral, os compostos ativos podem ser combinados com qualquer aditivo sólido ou líquido normalmente utilizado para fins de formulação.

[00270] As formulações geralmente contêm entre 0,05 e 99 % em peso, 0,01 e 98 % em peso, preferivelmente entre 0,1 e 95 % em peso, mais preferivelmente entre 0,5 e 90 % de ingrediente ativo, ainda mais preferivelmente entre 10 e 70 por cento em peso.

[00271] As formulações descritas acima podem ser usadas em um método inventivo para controlar microorganismos indesejados, em que os derivados de heteroarilpiperidina e - piperazina inventivos são aplicados aos microorganismos e/ou no seu habitat.

[00272] Os ingredientes ativos inventivos podem também ser usados, como tal ou em formulações dos mesmos, em uma mistura com fungicidas, bactericidas, acaricidas, nematicidas ou inseticidas conhecidos, com a finalidade de assim ampliar, por exemplo, o espectro de atividade ou para prevenir o desenvolvimento de resistência.

[00273] Os parceiros de mistura úteis incluem, por exemplo, fungicidas, inseticidas, acaricidas, nematicidas ou mesmo bactericidas conhecidos (ver também Pesticide Manual, 14ª ed.).

[00274] Uma mistura com outros ingredientes ativos conhecidos, tais como herbicidas, ou com fertilizantes e reguladores de crescimento, fitoprotetores e/ou semioquímicos é também possível.

[00275] A aplicação é conseguida de uma maneira usual apropriada para as formas de uso.

[00276] A invenção compreende ainda um método para o tratamento de sementes.

[00277] Um aspecto adicional da presente invenção se refere em particular a semente tratada com pelo menos um dos derivados de heteroarilpiperidina e -piperazina inventivos. As sementes inventivas são usadas em métodos para a proteção de semente de fungos patogênicos prejudiciais. Nestes métodos, semente tratada com pelo menos um ingrediente ativo inventivo é utilizado.

[00278] Os ingredientes ativos inventivos ou composições são também adequados para tratar semente. Uma grande parte dos danos causados às plantas agrícolas, por organismos prejudiciais é desencadeada pela infecção das sementes durante o armazenamento ou depois da semeadura, e durante e após a germinação das plantas. Esta fase é particularmente crítica uma vez que as raízes e brotos da planta em crescimento são particularmente sensíveis, e até mesmo apenas um pequeno dano pode resultar na morte da planta. Existe, portanto um grande interesse em proteger as sementes e as plantas de germinação usando composições apropriadas.

[00279] O controle de fungos fitopatogênicos por tratamento da semente de plantas tem sido conhecido há muito tempo e é objeto de melhoramento contínuo. No entanto, o tratamento da semente proporciona uma série de problemas que não podem sempre ser resolvidos de uma forma satisfatória. Por exemplo, é desejável desenvolver métodos para proteger a semente e a planta de germinação que dispensa com, ou pelo menos reduzem significativamente, a aplicação adicional de agentes de proteção de culturas depois do plantio ou após a emergência das plantas. Além disso, é desejável otimizar a quantidade de composto ativo utilizado de tal forma a proporcionar a ótima proteção para a semente e a planta de germinação do ataque por fungos fitopatogênicos, mas sem danificar a planta propriamente pelo composto ativo utilizado. Em particular, os métodos para o tratamento da semente devem também levar em consideração as propriedades intrínsecas fungicidas de plantas transgênicas, a fim de garantir uma proteção ótima das sementes e da planta de germinação, com um mínimo de agentes de proteção de culturas sendo empregados.

[00280] A presente invenção, portanto, também se refere a um método para a proteção das sementes e as plantas contra o ataque de germinação por pragas animais e/ou fungos fitopatogênicos por tratamento da semente com uma composição inventiva. A invenção se refere de maneira similar ao uso das composições inventivas para o tratamento da semente para proteger a semente e a planta em germinação contra fungos fitopatogênicos. Além disso, a invenção refere-se a sementes tratadas com uma composição de acordo com a invenção para a proteção contra os fungos fitopatogênicos.

[00281] As pragas animais e/ou fungos fitopatogênicos que danificam as plantas pósemergência são controlados primeiramente por tratamento do solo e as partes expostas das plantas com agentes de proteção das culturas. Devido às preocupações sobre um possível impacto das composições de defensivos agrícolas sobre o meio ambiente e a saúde dos seres humanos e animais, há esforços para reduzir a quantidade de compostos ativos aplicados.

[00282] Uma das vantagens da presente invenção é que as propriedades particulares sistêmicas dos compostos ativos e composições de acordo com a invenção significam que o tratamento das sementes com estes compostos e composições ativas não só protege a semente em si, mas também as plantas resultantes após a emergência, a partir de fungos

fitopatogênicos. Neste sentido, o tratamento imediato da cultura na altura da sementeira, ou pouco depois disso pode ser dispensado.

[00283] Considera-se de maneira similar ser vantajoso que os compostos ativos ou composições de acordo com a invenção podem ser utilizados, em particular também para a semente transgênica da planta em crescimento, onde a partir destas sementes é capaz de expressar uma proteína que atua contra as pragas. Por virtude do tratamento de tais sementes com os compostos ativos ou composições de acordo com a invenção, meramente com a expressão de, por exemplo, a proteína inseticida, certas pragas podem ser controladas. Surpreendentemente, outro efeito sinérgico pode ser observado neste caso, que também aumenta a eficácia para a proteção contra o ataque de pragas.

[00284] As composições inventivas são adequadas para proteger sementes de uma variedade vegetal que é utilizada na agricultura, na estufa, em florestas ou em horticultura e viticultura. Mais particularmente, a sementes é esta de cereais (tais como trigo, cevada, centeio, triticale, milho painço e aveia), milho, algodão, soja, arroz, batata, girassol, feijão, café, beterraba (por exemplo, beterraba e beterraba forrageira), amendoim, colza, papoula, azeitona, coco, cacau, cana-de-açúcar, fumo, hortaliças (tais como tomate, pepino, cebola e alface), relva e plantas ornamentais (ver também aqui abaixo). É de particular importância o tratamento das sementes de cereais (tais como trigo, cevada, centeio, triticale e aveia), milho e arroz.

[00285] Como também descrito a seguir, o tratamento de sementes transgênicas com os ingredientes ativos inventivos ou composições é de particular importância. Isto se refere a sementes de plantas que contenham pelo menos um gene heterólogo, que permite a expressão de um polipeptídeo ou proteína com propriedades inseticidas. O gene heterólogo nas sementes transgênicas pode ter origem, por exemplo, a partir de microrganismos da espécie Bacillus, Rhizobium, Pseudomonas, Serratia, Trichoderma, Clavibacter, Glomus ou Gliocladium. Este gene heterólogo se origina preferivelmente a partir de *Bacillus sp.*, em cujo caso o produto do gene é eficaz contra a broca do milho europeu e/ou a larva da raiz do milho ocidental. O gene heterólogo mais preferivelmente se origina a partir de *Bacillus thuringiensis*.

[00286] No contexto da presente invenção, a composição inventiva é aplicada à semente em separado ou numa formulação adequada. Preferencialmente, a semente é tratada em um estado em que é estável o suficiente para evitar o dano durante o tratamento. Em geral, a semente pode ser tratada em qualquer ponto no tempo entre a colheita e a semeadura. A semente usualmente utilizada foi separada da planta e livre de espigas, cascas, talos, revestimentos, cabelos ou a carne dos frutos. Assim, é possível utilizar, por exemplo, a semente que foi colhida, limpa e seca até um conteúdo de umidade inferior a 15 % por peso. Em alternativa, também é possível a utilização de sementes que, após a secagem, foi tratada, por exemplo, com água e depois seca outra vez.

[00287] Ao tratar a semente, um cuidado deve ser tomado geralmente em que a

quantidade da composição inventiva aplicada à semente e/ou a quantidade de outros aditivos é escolhido de tal forma que a germinação da semente não é afetada, ou que a planta resultante não seja danificada. Deve-se ter em conta, em particular no caso de compostos ativos que podem ter efeitos fitotóxicos em taxas de aplicação específicos.

[00288] As composições inventivas podem ser aplicadas diretamente, ou seja, sem que contenha qualquer outro componente adicional e sem diluir. Em geral, é preferível aplicar as composições à semente na forma de uma formulação apropriada. As formulações e métodos adequados para o tratamento de sementes são conhecidos por um técnico no assunto e estão descritos, por exemplo, nos seguintes documentos: US 4.272.417, US 4.245.432, US 4.808.430, US 5.876.739, US 2003/0176428, WO 2002/080675, WO 2002/028186.

[00289] Os ingredientes ativos úteis de acordo com a invenção podem ser convertidos nas formulações habituais de revestimento da semente, tais como soluções, emulsões, suspensões, pós, espumas, pastas ou outras composições de revestimento para sementes, bem como formulações ULV.

[00290] Estas formulações são preparadas de um modo conhecido por mistura dos compostos ativos com os aditivos habituais, tais como, por exemplo, diluentes habituais e solventes ou diluentes, corantes, agentes molháveis, dispersantes, emulsificantes, antiespumantes, conservantes, espessantes, adesivos, giberelinas secundárias, e também a água.

[00291] Corantes úteis que podem estar presentes nas formulações de tratamento de sementes, que podem ser utilizados de acordo com a invenção são todos os corantes que são usuais para tais fins. É possível usar quaisquer pigmentos, que são pouco solúveis em água, mas também os corantes, que são solúveis em água, podem ser utilizados. Exemplos de corantes que podem ser mencionados são os corantes que são conhecidos pelos nomes de rodamina B, CI Pigmento Vermelho 112 e C.I. Solvente Vermelho 1.

[00292] Os agentes molhantes úteis que podem estar presentes nas formulações de tratamento de sementes, que podem ser usados de acordo com a invenção, são todas as substâncias que promovam a molhagem e que sejam convencionalmente usados na formulação de compostos ativos agroquímicos. Preferência é dada a usar alquilnaftalenosulfonatos, tais como diisopropil- ou diisobutilnaftalenosulfonatos.

[00293] Os dispersantes e/ou emulsificantes úteis que podem estar presentes nas formulações de tratamento de sementes que podem ser utilizados de acordo com a invenção são todos os dispersantes não-iônicos, aniônicos e catiônicos convencionalmente utilizados para a formulação de compostos ativos agroquímicos. São usados com preferência dispersantes não-iônicos ou aniônicos ou misturas de agentes dispersantes não-iônicos ou aniônicos ou prodem ser mencionados

são, em particular, os polímeros em bloco de óxido de etileno / óxido de propileno, éteres de poliglicol de alquilfenol e éteres de poliglicol tristririlfenol, e os derivados fosfatados ou sulfatados dos mesmos. Dispersantes aniônicos adequados são, denominados os lignosulfonatos, os sais de ácidos poliacrílicos e condensados de arilsulfonato / formaldeído.

[00294] Anti-espumantes que podem estar presentes nas formulações de tratamento de sementes que podem ser utilizados de acordo com o invento são todas as substâncias de inibição de espuma convencionalmente utilizadas para a formulação de compostos agroquímicos ativos. Agentes anti-espumantes de silicone e estearato de magnésio podem ser utilizados de preferência.

[00295] Conservantes que podem estar presentes nas formulações de tratamento de sementes que podem ser utilizados de acordo com o invento são todas as substâncias que podem ser utilizadas para tais fins em composições agroquímicas. Diclorofeno e álcool benzílico hemiformal podem ser mencionados por meio de exemplo.

[00296] Espessantes secundários que podem estar presentes nas formulações de tratamento de sementes que podem ser utilizados de acordo com o invento são todas as substâncias que podem ser utilizadas para tais fins em composições agroquímicas. Derivados de celulose, derivados do ácido acrílico, xantana, argilas modificadas e sílica finamente dividida são preferidos.

[00297] Os adesivos que podem estar presentes nas formulações de tratamento de sementes que podem ser utilizados de acordo com a invenção são todos os agentes ligantes usuais que podem ser utilizados no tratamento de produtos de sementes. Exemplos preferidos incluem polivinilpirrolidona, acetato de polivinil de álcool polivinílico, e tilose.

[00298] As giberelinas que podem estar presentes nas formulações de tratamento de sementes que podem ser utilizados de acordo com a invenção são de preferência a A1= giberelinas, A3 (= ácido giberélico), A4 e A7; ácido giberélico é especialmente preferencialmente utilizado. As giberelinas são conhecidas (cf. R. Wegler "Chemie der Planzenschutz und Schädlingsbekämpfungsmittel", vol. 2, Springer Verlag, 1970, p 401-412).

[00299] As formulações de tratamento de sementes úteis de acordo com a invenção podem ser utilizadas para o tratamento de uma grande variedade de diferentes tipos de sementes, incluindo a semente de plantas transgênicas, diretamente ou após diluição prévia com água. Por exemplo, os concentrados ou as preparações obteníveis a partir das mesmas por meio de diluição com água podem ser usados para tratar a semente de cereais, tais como trigo, cevada, centeio, aveias, e triticale, e também a semente de milho, rice, canola, ervilha, feijões, algodão, girassóis, e beterrabas, ou mesmo uma ampla variedade de diferentes sementes vegetais. As formulações de tratamento de sementes úteis de acordo com a invenção, ou as preparações diluídas das mesmas, podem também ser usadas para

tratar semente de plantas transgênicas. Neste caso, os efeitos sinérgicos adicionais também podem ocorrer em interação com as substâncias formadas por expressão.

[00300] Para o tratamento de sementes com as formulações de tratamento de sementes úteis de acordo com a invenção ou as preparações preparadas a partir das mesmas por meio da adição de água, todas as unidades de mistura úteis de costume para o tratamento de sementes são úteis. Especificamente, o procedimento no tratamento de sementes é colocar a semente em um misturador, adicionar a quantidade desejada particular de formulações de tratamento de sementes, como tal ou após diluição prévia com água, e misturar tudo até a formulação estar distribuída homogeneamente na semente. Se for apropriado, isto é seguido por uma operação de secagem.

[00301] A taxa de aplicação das formulações de tratamento de sementes úteis de acordo com a invenção pode ser variada dentro de um intervalo relativamente amplo. Guiase pelo conteúdo particular dos ingredientes ativos nas formulações e pela semente. As taxas de aplicação de combinação de ingrediente ativo são geralmente entre 0,001 e 50 g por quilograma de semente, preferivelmente entre 0,01 e 15 g por quilograma de semente.

[00302] Além disso, os compostos inventivos da fórmula (I) também têm boa atividade antimicótica. Têm um espectro de atividade antimicótica muito amplo, particularmente contra dermatófitos e leveduras, bolores e fungos difásicos (por exemplo, contra espécies de Candida, tais como *Candida albicans, Candida glabrata*) e *Epidermophyton floccosum*, espécies de Aspergillus, tais como *Aspergillus niger* e *Aspergillus fumigatus*, espécies de Trichophyton tal como *Trichophyton mentagrophytes*, espécies de Microsporon tais como *Microsporon canis* e *audouinii*. A lista destes fungos de nenhuma maneira limita o espectro micótico coberto, e é meramente de caráter ilustrativo.

[00303] Os ingredientes ativos inventivos da fórmula (I) podem, portanto ser usados tanto em aplicações médicas como em não médicas.

[00304] Os ingredientes ativos podem ser usados como tal, na forma das suas formulações ou as formas de uso preparadas a partir das mesmas, tais como soluções prontas para uso, suspensões, pós umedecíveis, pastas, pós solúveis, poeiras e grânulos. A aplicação é conseguida de uma maneira usual, por exemplo, por imersão, pulverização, atomização, lançamento, polvilhamento, espumagem, espalhamento, etc. É também possível aplicar os ingredientes ativos através do método de *ultra-low volume*, ou injetar a preparação de ingrediente ativo ou o próprio ingrediente ativo no solo. É também possível tratar a semente das plantas.

[00305] Ao usar os ingredientes ativos inventivos como fungicidas, as taxas de aplicação podem ser variadas dentro de um intervalo relativamente amplo, dependendo do tipo de aplicação. A taxa de aplicação dos ingredientes ativos inventivos é

• no caso do tratamento de partes de planta, por exemplo, folhas: de 0,1 a

10 000 g/ha, preferivelmente de 10 a 1000 g/ha, mais preferivelmente de 50 a 300 g/ha (no caso da aplicação por irrigação ou gotejamento, é ainda possível reduzir a taxa de aplicação, especialmente quando substratos inertes tais como lã de rocha ou de perlite são usadas);

- no caso do tratamento de semente: de 2 a 200 g por 100 kg de semente, preferivelmente de 3 a 150 g por 100 kg de semente, mais preferivelmente de 2,5 a 25 g por 100 kg de semente, ainda mais preferivelmente de 2,5 a 12,5 g por 100 kg de semente;
- no caso do tratamento de o solo: de 0,1 a 10 000 g/ha, preferivelmente de 1 a 5000 g/ha.

[00306] Estas taxas de aplicação são meramente a título de exemplo e não são como limitação, para os propósitos da invenção.

[00307] Os ingredientes ativos inventivos são usados no setor veterinário e em criação de animais de uma maneira conhecida por administração enteral na forma de, por exemplo, comprimidos, cápsulas, poções, banhos, grânulos, pastas, bolus, o processo de alimentação direta, na forma de supositórios, por administração parenteral, tal como, por exemplo, por injeção (intramuscular, subcutânea, intravenosa, intraperitoneal e semelhantes), implantes, por administração nasal, por uso dérmico na forma, por exemplo, de imersão ou banho, pulverização, *pouring on* e *spotting on*, lavagem e spray de pó, e também com a ajuda de artigos moldados que contêm o composto ativo, tal como coleiras, marcadores na orelha, marcadores no rabo, bandas nas extremidades, cabrestos, dispositivos de marcação e semelhantes.

[00308] Quando for usado para granja, aves domésticas, animais domésticos e semelhantes, os compostos ativos da fórmula (I) podem ser usados como formulações (por exemplo pós, emulsões, fluíveis) que compreende os compostos ativos em uma quantidade de desde 1 até 80 % em peso, diretamente ou após diluição de 100 a 10 000 vezes, ou podem ser usado como um banho químico.

[00309] As composições prontas para uso podem também compreender opcionalmente outros inseticidas e também opcionalmente um ou mais fungicidas.

[00310] Com respeito a parceiros adicionais de mistura, referência é feita aos inseticidas e fungicidas mencionados acima.

[00311] Ao mesmo tempo os compostos de acordo com a invenção podem ser empregados para proteger objetos que estão em contato com água salgada ou água salobra, tais como cascos, telas, redes, edifícios, sistemas de amarras e sinalização, contra sujeira.

[00312] Além disso, os compostos de acordo com a invenção podem ser usados sozinhos ou em combinações com outros compostos ativos como composições antisujeira.

[00313] O método de tratamento inventivo pode ser usado para o tratamento de organismos geneticamente modificados (GMOs), por exemplo, plantas ou sementes. As plantas geneticamente modificadas (ou plantas transgênicas) são plantas nas quais um gene heterólogo foi integrado no genoma de maneira estável. A expressão "gene heterólogo" significa essencialmente um gene que é fornecido ou reunido fora da planta e quando introduzido no genoma nuclear, cloroplástico ou mitocondrial, resultando uma nova planta transformada ou agronomicamente melhorada ou outras propriedades através da expressão da proteína ou polipeptídeo de interesse ou por regulação ou silenciamento de outros genes que estão presentes na planta (usando, por exemplo, a tecnologia antissense, tecnologia de cosupressão ou a tecnologia de RNAi [RNA de interferência]. Um gene heterólogo que está localizado no genoma é também chamado um transgene. Um transgene que é definido por sua localização particular no genoma de planta é chamado uma transformação ou evento transgênico.

[00314] Dependendo das espécies de planta ou variedades de planta, sua localização e condições de crescimento (terras, clima, período de vegetação, dieta), o tratamento de acordo com a invenção também pode resultar em efeitos superaditivos ("sinérgicos"). Possíveis são assim, por exemplo, os seguintes efeitos que excedem os efeitos realmente de se esperar: taxas de aplicação reduzidas e/ou ampliação do espectro de atividade e/ou um aumento na atividade dos compostos ativos e composições que podem ser usados de acordo com a invenção, melhor crescimento de planta, aumento da tolerância a temperaturas altas e baixas, aumento da tolerância à seca ou à inundação ou conteúdo de sal do solo, aumento da performance da florescência, facilidade de colheita, maturação acelerada, rendimentos de colheitas maiores, frutas maiores, altura de planta maior, folhas mais verdes, florescência precoce, maior qualidade e um maior valor nutricional dos produtos colhidos, concentração mais alta de açúcar nas frutas, melhor estabilidade de armazenamento, e/ou processamento dos produtos colhidos.

[00315] Em determinadas taxas de aplicação, as combinações de ingrediente ativo inventivo também podem ter um efeito fortalecedor nas plantas. São, portanto adequadas para mobilizar o sistema de defesa da planta contra o ataque de fungos fitopatogênicos e/ou microrganismos e/ou vírus não desejados. Isto pode ser uma das razões para a atividade aumentada de combinações inventivas, por exemplo, contra fungos. As substâncias fortalecedoras de plantas (indutoras de resistência) devem ser entendidas, no presente contexto, também como aquelas substâncias ou combinações de substâncias que são capazes de estimular o sistema de defesa das plantas de forma que, quando subsequentemente inoculado com fungos fitopatogênicos não desejados, as plantas tratadas desempenham um grau substancial de resistência a estes fungos fitopatogênicos não desejados e/ou microorganismos e/ou vírus. No presente caso, fungos fitopatogênicos e/ou vírus e/ou microorganismos não desejados, devem ser entendidos fungos, bactérias e vírus fitopatogênicos.

Assim, as substâncias de acordo com a invenção podem ser utilizadas para proteger plantas contra ataque dos patógenos mencionados acima, por um determinado período de tempo depois do tratamento. O período dentro do qual a proteção é realizada se estende de 1 a 10 dias, preferivelmente 1 a 7 dias, depois do tratamento das plantas com os compostos ativos.

[00316] As plantas e as variedades de plantas que são preferivelmente tratadas segundo a invenção incluem todas as plantas que têm o material genético que confere características particularmente vantajosas, úteis a essas plantas (mesmo que isto seja obtido por meios de cultivo e/ou biotecnologia).

[00317] As plantas e variedades de plantas que são também preferivelmente tratadas conforme a invenção são resistentes a um ou mais fatores de estresse biótico, isto é, ditas plantas possuem uma defesa melhorada contra pestes animais e microbianas, tais como nematóides, insetos, acarinos, fungos fitopatogênicos, bactérias, vírus e/ou viróides.

[00318] As plantas e variedades de plantas que podem de maneira similar ser tratadas de acordo com a invenção são aquelas plantas que são resistentes a um ou mais fatores de estresse abióticos. As condições de estresse abiótico podem incluir, por exemplo, seca, condições de frio e calor, estresse osmótico, inundação, salinidade de solo aumentada, exposição aumentada a minerais, condições de ozônio, condições de fortes condições de luminosidade, disponibilidade limitada de nutrientes de nitrogênio, disponibilidade limitada de nutrientes de fósforo ou restrição à sombra.

[00319] As plantas e variedades de planta que podem de maneira similar ser tratadas de acordo com a invenção são aquelas plantas que são caracterizadas por propriedades de rendimento elevado. O rendimento elevado significa que as plantas podem ser o resultado de, por exemplo, fisiologia da planta, crescimento e desenvolvimento melhorados, tais como eficiência de uso da água, eficiência de retenção da água, uso de nitrogênio melhorado, assimilação de carbono aumentada, fotossíntese melhorada, eficiência de germinação melhorada e maturação acelerada. O rendimento pode também ser afetado pela arquitetura da planta melhorada (sob condições de estresse e não estresse), inclusive florescência precoce, controle da florescência para produção de semente híbrida, vigor da semente, tamanho da planta, número e distância dos internós, crescimento das raízes, tamanho das sementes, tamanho da fruta, tamanho de vagem, vagem ou número de espigas, número de sementes por vagem ou espiga, massa de semente, preenchimento de semente melhorado, dispersão de semente reduzida, deiscência da vagem reduzida e resistência ao alojamento. Outras características do rendimento incluem a composição de semente, tais como conteúdo de carboidrato, conteúdo de proteína, conteúdo e composição de óleo, valor nutricional, redução em compostos anti-nutricionais, processamento melhorado e melhor estabilidade de armazenamento.

[00320] As plantas que podem ser tratadas conforme a invenção são plantas híbridas

que já expressam as características de heterose, ou efeito híbrido, que geralmente resulta geralmente em um rendimento maior, vigor, saúde e resistência, em relação aos fatores de estresse bióticos e abióticos. Tais plantas são tipicamente produzidas por cruzamento de uma linhagem de parente estéril masculina inato (o parente feminino) com outra linhagem de parente fértil masculina inato (parente masculino). A semente híbrida é normalmente colhida a partir de plantas masculinas estéreis e vendidas a produtores. As plantas masculinas estéreis podem ocasionalmente (por exemplo, no milho) ser produzidas por debulhamento (isto é, a retirada mecânica de órgãos reprodutivos masculinos ou flores masculinas) mas, mais tipicamente, a esterilidade masculina é o resultado de determinantes genéticos no genoma da planta. Neste caso, e sobretudo quando a semente é o produto desejado a ser colhido a partir das plantas híbridas, é tipicamente útil assegurar que a fertilidade masculina nas plantas híbridas, que contêm os determinantes genéticos responsáveis pela esterilidade masculina, seja completamente restaurado. Isto pode ser realizado assegurando que os parentes machos tenham os genes restauradores de fertilidade apropriados, capazes de restaurar a fertilidade masculina nas plantas híbridas que contém os determinantes genéticos responsáveis pela esterilidade masculina. Os determinantes genéticos para esterilidade masculina podem estar localizados no citoplasma. Exemplos de esterilidade masculina citoplasmática (CMS) foram, por exemplo, descritos para espécie de Brassica. No entanto, determinantes genéticos para esterilidade masculina também podem estar localizados no genoma nuclear. As plantas masculinas estéreis também podem ser obtidas por métodos de biotecnologia da planta, tais como a engenharia genética. Os meios particularmente úteis de obtenção de plantas masculinas estéreis são descritos no documento WO 89/10396, em que, por exemplo, uma ribonuclease, tal como uma barnase é seletivamente expressa nas camadas das células nos estames. A fertilidade pode então ser restaurada por expressão nas camadas das células de um inibidor de ribonuclease, tal como barstar.

[00321] As plantas ou variedades de plantas (obtidas por métodos de biotecnologia de planta, tal como a engenharia genética) que podem ser tratadas de acordo com a invenção são plantas tolerantes a herbicidas, isto é plantas que se tornam tolerantes a um ou mais herbicidas dados. Tais plantas podem ser obtidas, tanto por transformação genética, quanto por seleção de plantas contendo uma mutação conferindo tal tolerância ao herbicida.

[00322] As plantas tolerantes ao herbicida são, por exemplo, plantas tolerantes ao glifosato, isto é, plantas que se tornam tolerantes ao herbicida glifosato ou sais deste. Por exemplo, as plantas tolerantes ao glifosato podem ser obtidas pela transformação da planta com um gene codificando a enzima 5- enolpiruvilshiquimato-3-fosfato sintase (EPSPS). Exemplos de tais genes EPSPS são o gene AroA (mutante CT7) da bactéria *Salmonela typhimurium*, o gene CP4 da bactéria *Agrobacterium sp.*, os genes codificando EPSPS da petúnia, um EPSPS do tomate, ou um EPSPS da Eleusina. Pode ser também um EPSPS mutado. As plantas tolerantes

ao glifosato também podem ser obtidas expressando um gene que codifica uma enzima de oxidoreductase de glifosato. As plantas tolerantes ao glifosato também podem ser obtidas expressando um gene que codifica uma enzima de acetiltransferase do glifosato. As plantas tolerantes ao glifosato também podem ser obtidas selecionando as plantas que contêm as mutações dos genes de ocorrência natural acima mencionadas.

[00323] As outras plantas resistentes aos herbicidas são plantas, por exemplo, que foram tornadas tolerantes aos herbicidas que inibem a enzima glutamina sintase, tais como bialafos, fosfinotricina ou glufosinato. Tais plantas podem ser obtidas pela expressão de uma enzima desintoxicante do herbicida ou um mutante da enzima glutamina sintase, que é resistente a inibição. Tal enzima desintoxicante eficaz é, por exemplo, uma enzima que codifica uma fosfinotricina acetiltransferase (tais como, uma proteína bar ou pat de espécies de Streptomyces). As plantas que expressam uma fosfinotricina acetiltransferase exógena foram descritas.

[00324] As outras plantas tolerantes aos herbicidas são também plantas que foram tornadas tolerantes aos herbicidas inibindo a enzima hidroxifenilpiruvato dioxigenase (HPPD). Hidroxifenilpiruvato dioxigenase são enzimas que catalisam a reação onde para – hidroxifenilpiruvato (HPP) é transformado em homogentisato. As plantas tolerantes aos inibidores de HPPD podem ser transformadas codificando enzima de ocorrência natural resistente a HPPD, ou um gene codificando uma enzima HPPD mutada. A tolerância aos inibidores de HPPD também pode ser obtida transformando as plantas com genes que codificam determinadas enzimas permitindo a formação de homogentisato, apesar da inibição da enzima HPPD nativa pelo inibidor de HPPD. A tolerância de plantas aos inibidores de HPPD também pode ser melhorada pela transformação de plantas com um gene que codifica uma enzima de prefenato desidrogenase, além de um gene codificando uma enzima tolerante a HPPD.

[00325] Outras plantas resistentes aos herbicidas são plantas que foram tornadas tolerantes aos inibidores de acetolactato sintase (ALS). Os inibidores ALS incluem, por exemplo, sulfoniluréia, imidazolinona, triazolopirimidinas, pirimidiniloxi (tio) benzoatos e/ou herbicidas de sulfonilaminocarboniltriazolinona. Diferentes mutações na enzima ALS (também conhecido como acetohidroxiácido sintase AHAS) são conhecidas por conferir tolerância aos diferentes herbicidas e grupos de herbicidas. A produção de plantas tolerantes a sulfoniluréia e plantas tolerantes a imidazolinona foram descritas no pedido de patente internacional WO 1996/033270. Outras plantas tolerantes a sulfoniluréia e plantas tolerantes a imidazolinona também foram descritas, por exemplo, no documento WO 2007/024782.

[00326] Outras plantas tolerantes a sulfoniluréia e/ou imidazolinona podem ser obtidas por mutagênese induzida, por meio de seleção em culturas de célula na presença do herbicida ou por meio de criação de mutação.

[00327] As plantas ou variedades de plantas (obtidas por métodos de biotecnologia de planta. tal como a engenharia genética) que também podem ser tratadas de acordo com a invenção são plantas transgênicas resistentes ao inseto, isto é plantas que se tornam resistentes ao ataque de determinados insetos alvos. Tais plantas podem ser obtidas por transformação genética, ou por seleção de plantas contendo uma mutação conferindo tal resistência ao inseto.

[00328] No presente contexto, o termo "planta transgênica resistente ao inseto" inclui qualquer planta contendo, ao menos, um transgene constituindo uma seqüência de codificação, que codifica:

- 1) uma proteína cristalina inseticida a partir de *Bacillus thuringiensis* ou uma parte inseticida deste, tais como as proteínas cristalinas inseticidas, listadas online em: http://www.lifesci.sussex.ac.uk/Home/Neil_Crickmore/Bt/, ou porções inseticidas das mesmas, por exemplo, proteínas Cry das classes Cry1Ab, Cry1Ac, Cry1F, Cry2Ab, Cry3Ae ou Cry3Bb ou porções inseticidas das mesmas; ou
- 2) uma proteína cristalina a partir de *Bacillus thuringiensis* ou uma porção desta, que é inseticida na presença de uma segunda proteína cristalina de *Bacillus thuringiensis* ou uma porção da mesma, tais como toxina binária feita com as proteínas cristalinas Cy34 e Cy35; ou
- 3) uma proteína inseticida híbrida compreendendo partes de duas diferentes proteínas cristalinas inseticidas de *Bacillus thuringiensis*, tais como um híbrido de proteínas de (1) acima ou um híbrido de proteínas de (2) acima, por exemplo, a proteína Cry1A.105 produzida pelo evento do milho MON98034 (WO 2007/027777); ou
- 4) uma proteína de qualquer um dos pontos (1) a (3) acima mencionados onde alguns, particularmente 1 a 10, aminoácidos foram substituídos por outro aminoácido para obter uma atividade inseticida maior para algumas espécies de insetos alvo, e /ou para expandir a escala de espécie de insetos alvo afetadas, e/ou por causa das mudanças induzidas pelo DNA de codificação durante a clonagem ou a transformação, tais como a proteína Cry3Bb1 nos eventos do milho MON863 ou MON88017, ou da proteína Cry3A no evento do milho MIR 604;
- 5) uma proteína inseticida secretada a partir de *Bacillus thuringiensis* ou *Bacillus cereus*, ou uma parte inseticida desta, tais como proteínas inseticidas de vegetais (VIP) listadas em: http://www.lifesci.sussex.ac.uk/Home/Neil_Crickmore/Bt/vip.html, por exemplo, proteínas da class VIP3Aa; ou
- 6) uma proteína secretada a partir de *Bacillus thuringiensis* ou *Bacillus cereus* que é inseticida na presença de uma segunda proteína secretada a partir de *Bacillus thuringiensis* ou *B. cereus*, tais como a toxina binária feita das proteínas VIP1A e VIP2A; ou
 - 7) uma proteína híbrida inseticida compreendendo partes de diferentes proteínas

secretadas a partir de *Bacillus thuringiensis* ou *Bacillus cereus*, tais como, um híbrido de proteínas em (1) acima mencionado ou um híbrido de proteínas em (2) acima mencionado; ou

8) uma proteína de qualquer um dos pontos (1) a (3) acima mencionada alguns, particularmente 1 a 10, aminoácidos foram substituídos por outro aminoácido para obter uma atividade inseticida maior para algumas espécies de insetos alvo, e /ou para expandir a escala de espécie de insetos alvo afetadas, e/ou por causa das mudanças induzidas pelo DNA de codificação durante a clonagem ou a transformação (enquanto ainda codifica uma proteína inseticida), tais como a proteína VIP3Aa no evento do algodão COT 102.

[00329] Naturalmente, as plantas transgênicas resistentes ao inseto, como usado aqui, também inclui qualquer planta constituindo uma combinação de genes codificando as proteínas de qualquer uma das classes acima de 1 a 8. Numa modalidade, uma planta resistente ao inseto contém mais de um transgene codificando uma proteína de qualquer uma das classes acima de 1 a 8, para expandir a abrangência de espécies de insetos alvo afetados, ou para retardar o desenvolvimento da resistência de inseto às plantas, usando diferentes proteínas inseticidas para as mesmas espécies de inseto alvo, mas apresentando um diferente modo de ação, tais como uma ligação aos diferentes sítios receptores de ligação no inseto.

[00330] As plantas ou cultivares de plantas (obtidas por métodos de biotecnologia da planta, tal como a engenharia genética) que também podem ser tratadas de acordo com a invenção, são tolerantes aos fatores de estresse abiótico. Tais plantas podem ser obtidas por transformação genética, ou por seleção de plantas contendo uma mutação conferindo tal resistência ao estresse. As plantas tolerantes ao estresse particularmente úteis incluem as seguintes:

- a. plantas que contêm um transgene capaz de reduzir a expressão e/ou a atividade do gene poli (ADP-ribose) polimerase (PARP) nas células das plantas ou nas plantas;
- b. plantas com tolerância ao estresse resultante da transgênese, capaz de reduzir a expressão e/ou atividade dos genes de codificação PARG das plantas ou células das plantas;
- c. plantas que contêm um transgene de aumento da tolerância ao estresse, codificando uma enzima funcional da planta da rota biossintética de reaproveitamento de nicotinamida adenina dinucleotídeo, incluindo nicotinamidase, nicotinato fosforibosiltransferase, ácido de mononucleotídeo nicotínico adeniltransferase, nicotinamida adenina dinucleotídeo sintetase ou nicotinamida fosforibosiltransferase.

[00331] Plantas ou variedades de planta (obtidas por métodos de biotecnologia de planta, tal como a engenharia genética), que da mesma maneira pode ser tratada de acordo com a invenção, mostram uma quantidade alterada, qualidade e/ou estabilidade de

armazenamento do produto colhido e/ou propriedades alteradas dos ingredientes específicos do produto colhido, por exemplo:

- 1) Plantas transgênicas que sintetizam um amido modificado que é alterado com respeito aos seus traços físico-químicos, em particular o conteúdo de amilose ou a taxa de amilose-amilopectina, o grau de ramificação, a média do comprimento da cadeia, a distribuição das cadeias laterais, o comportamento de viscosidade, a resistência de gel, o tamanho de grão e/ou a morfologia de grão do amido em comparação com o amido sintetizado no tipo selvagem das células de planta ou plantas, tal que este amido modificado seja mais adequado para determinadas aplicações.
- 2) Plantas transgênicas que sintetizam polímeros de carboidrato diferente do amido ou que sintetizam polímeros de carboidrato diferente do amido com propriedades alteradas em comparação a plantas do tipo selvagem sem modificação genética. Exemplos são plantas que produzem polifrutose, especialmente do tipo inulina ou levana, plantas que produzem ramificações alfa-1,4-glucanas, plantas que produzem alfa-1,6 ramificadas alfa-1,4-glucanas, e plantas que produzem alternan.
 - 3) Plantas transgênicas que produzem ácido hialurônico.

[00332] Plantas ou cultivares de planta (que são obtidas por métodos de biotecnologia de planta, tal como a engenharia genética), que da mesma maneira podem ser tratadas de acordo com a invenção, são plantas, tais como plantas de algodão, com características da fibra alteradas. Tais plantas podem ser obtidas por transformação genética, ou por seleção de plantas contendo uma mutação conferindo tais características alteradas da fibra e inclui:

- a) plantas, tais como plantas de algodão, que contem uma forma alterada dos genes de celulose sintase;
- b) plantas, tais como plantas de algodão, que contem uma forma alterada de ácidos nucleicos homólogos rsw2 ou rsw3;
- c) plantas, tais como plantas de algodão com expressão aumentada de sacarose fosfato sintase;
- d) plantas, tais como plantas de algodão com a expressão aumentada de sacarose sintase;
- e) plantas, tais como plantas de algodão, nas quais o tempo de conexão plasmodesmal na base da célula da fibra é alterada, por exemplo, através da regulação seletiva da fibra pela β-1,3-glucanase;
- f) plantas, tais como plantas de algodão que possuem fibras com reatividade alterada, por exemplo, através da expressão do gene N-acetilglucosamina transferase incluindo os genes nodC e quitina sintase.

[00333] Plantas ou variedades de plantas (que podem ser obtidas por métodos de biotecnologia da planta, tal como a engenharia genética) que também podem ser tratadas

de acordo com a invenção, são plantas tais como colza ou plantas relacionadas a Brassica, com características alteradas de perfil do óleo. Tais plantas podem ser obtidas por transformação genética ou por seleção de plantas contendo uma mutação, que confere tais características de óleo alteradas, e inclui:

- a) plantas, tais como plantas de colza, que produzem o óleo apresentando um conteúdo de ácido oléico alto;
- plantas, tais como plantas de colza, que produzem o óleo apresentando um conteúdo de ácido oléico baixo;
- c) plantas, tais como plantas de colza, que produzem o óleo possuindo o nível baixo de ácidos graxos saturados.

[00334] Plantas transgênicas particularmente úteis que podem ser tratadas de acordo com a invenção são plantas que compreendem um ou mais genes que codificam uma ou mais toxinas, as plantas transgênicas que são vendidas sob as seguintes marcas registradas: YIELD GARD® (por exemplo, milho, algodão, grãos de soja), KnockOut® (por exemplo, milho), BiteGard® (por exemplo, milho), Bt-Xtra® (por exemplo, milho), StarLink® (por exemplo, milho), Bollgard® (algodão), Nucotn® (algodão), Nucotn 33B® (algodão), NatureGard® (por exemplo, milho), Protecta® e NewLeaf® (batata). Exemplos de plantas tolerantes ao herbicida que podem ser mencionados são variedades de milho, variedades de algodão e variedades de grãos de soja que são vendidas sob os nomes comerciais registrados: Roundup Ready® (tolerância ao glifosato, por exemplo, milho, algodão, grãos de soja), Liberty Link® (tolerância a fosfinotricina, por exemplo, colza), IMI® (tolerância a imidazolinona) e SCS® (tolerância ao sulfoniluréia, por exemplo, milho). As plantas resistentes ao herbicida (plantas produzidas de maneira convencional para a tolerância ao herbicida) que podem ser mencionadas incluem as variedades vendidas com o nome Clearfield® (por exemplo, milho).

[00335] As plantas transgênicas particularmente úteis que podem ser tratadas de acordo com a invenção são plantas contendo eventos de transformação, ou uma combinação de eventos de transformação, e que são listados, por exemplo, nas bases de dados de várias agências reguladoras nacionais ou regionais (ver, por exemplo, http://gmoinfo.jrc.it/gmp_browse.aspx e http://www.agbios.com/dbase.php).

[00336] As plantas listadas podem ser tratadas de acordo com a invenção de uma maneira particularmente vantajosa com os compostos da fórmula geral (I) e/ou as misturas de ingrediente ativo de acordo com a invenção. As faixas preferidas acima indicadas para os ingredientes ativos ou misturas também se aplicam ao tratamento destas plantas. Particular ênfase é dada ao tratamento de plantas com os compostos ou misturas especificamente mencionados no presente texto.

[00337] Os ingredientes ativos inventivos ou composições podem assim ser utilizados

para proteger as plantas contra o ataque pelos patógenos mencionados durante um período de tempo determinado após o tratamento. O período em que a proteção é proporcionada prolonga-se geralmente de 1 a 28 dias, de preferência de 1 a 14 dias, muito preferivelmente 1 a 10 dias, muito particularmente de preferência 1 a 7 dias após o tratamento das plantas com os compostos ativos, ou até 200 dias após um tratamento de sementes.

[00338] A preparação e o uso dos ingredientes ativos inventivos da fórmula (I) são ilustrados pelos exemplos a seguir. No entanto, a invenção não está limitada a estes exemplos.

[00339] Notas gerais: A não ser que indicado de outra maneira, todas as etapas de separação e purificação cromatográficas são levadas a cabo em sílica gel e usando um gradiente de solvente de 0:100 acetato de etila/ciclohexano a 100:0 acetato de etila/ciclohexano.

Preparação de compostos da fórmula (I-15)

Etapa 1

4-(4-bromo-1,3-tiazol-2-il)-4-hidroxipiperidina-1-carboxilato de terc-butila

[00340] A uma solução de 2,4-dibromo-1,3-tiazol (8,8 g) em diclorometano (180 ml) foi adicionado gota a gota, a -78 °C sob argônio, n-butillítio (1,6 M em tetrahidrofurano, 25 ml). A mistura de reação foi agitada a -78 °C por 20 minutos e então 4-oxopiperidina-1-carboxilato de *terc*-butila foi adicionado. A mistura foi agitada a temperatura ambiente por 30 minutos. A mistura de reação foi subsequentemente misturada com solução de cloreto de amônio saturado a -30 °C e a fase aquosa foi removida. Após a fase aquosa ter sido extraída com diclorometano, as fases orgânicas combinadas foram secas em sulfato de sódio e concentradas sob pressão reduzida. O resíduo foi purificado por meio de cromatografia. Isto deu 4-(4-bromo-1,3-tiazol-2-il)-4-hidroxipiperidina-1-carboxilato de *terc*-butila (15,3 g).

Etapa 2

4-(4-bromo-1,3-tiazol-2-il)-4-fluoropiperidina-1-carboxilato de terc-butila

[00341] 4-(4-bromo-1,3-tiazol-2-il)-4-hidroxipiperidina-1-carboxilato de *terc*-butila (17,7 g) foi inicialmente carregado sob argônio a 0 °C em diclorometano em um frasco de PE, e trifluoreto de dietilaminoenxofre (DAST) (7,08 ml) foi adicionado gota a gota. O resfriamento foi removido. Após agitação durante a noite, solução de hidrogenocarbonato de sódio aquoso saturado foi adicionada e a mistura foi extraída com diclorometano. Os extratos orgânicos foram secos em sulfato de sódio e concentrados sob pressão reduzida. O resíduo foi purificado por meio de cromatografia. Isto deu 4-(4-bromo-1,3-tiazol-2-il)-4-fluoropiperidina-1-carboxilato de *terc*-butila (18,0 g).

Etapa 3

4-fluoro-4-(4-formil-1,3-tiazol-2-il)piperidina-1-carboxilato de terc-butila

[00342] A uma solução de 4-(4-bromo-1,3-tiazol-2-il)-4-fluoropiperidina-1-carboxilato de *terc*-butila (245 mg) em diclorometano (5 ml) foi adicionado gota a gota, a -78 °C, n-butillítio (1,6 M em tetrahidrofurano, 0,42 ml). Após 20 min, N,N-dimetilformamida (0,16 ml) foi adicionada gota a gota. Após agitação a -78 °C por 30 minutos, uma solução de cloreto de amônio saturado foi adicionada, e a mistura foi extraída com diclorometano. Os extratos orgânicos foram secos em sulfato de sódio e concentrados sob pressão reduzida. O resíduo foi purificado por meio de cromatografia. Isto deu 4-fluoro-4-(4-formil-1,3-tiazol-2-il)piperidina-1-carboxilato de *terc*-butila (75 mg).

Etapa 4

4-fluoro-4-{4-[(E/Z)-(hidroxiimino)metil]-1,3-tiazol-2-il}piperidina-1-carboxilato de *terc*-butila (XVIII-1)

[00343] A uma solução de 4-fluoro-4-(4-formil-1,3-tiazol-2-il)piperidina-1-carboxilato de *terc*-butila (3,49 g) em etanol (50 ml) foi adicionada gota a gota hidroxilamina (50 % em água, 0,81 ml) a temperatura ambiente. A mistura de reação foi agitada a 60 °C por 1 hora, então o solvente foi removido sob pressão reduzida. Isto deu 4-fluoro-4-{4-[(E/Z)-(hidroxiimino)metil]-1,3-tiazol-2-il}piperidina-1-carboxilato de *terc*-butila (3,49 g).

Etapa 5

4-fluoro-4-(4-{5-[metoxi(fenil)metil]-4,5-dihidro-1,2-oxazol-3-il}-1,3-tiazol-2-il)piperidina-1-carboxilato de *terc*-butila (XVIIa-1)

[00344] A uma solução de 4-fluoro-4-{4-[(E/Z)-(hidroxiimino)metil]-1,3-tiazol-2-il}piperidina-1-carboxilato de *terc*-butila (200 mg) e (1-metoxiprop-2-en-1-il)benzeno (99 mg) em acetato de etila (3 ml) foram adicionados, a temperatura ambiente, hidrogenocarbonato de potássio (304 mg) e N-clorosuccinimida (97 mg), e então uma gota de água. Após agitação a refluxo durante a noite, acetato de etila e água foram adicionados à mistura de reação, que foi extraída com acetato de etila. Os extratos orgânicos foram secos em sulfato de sódio e concentrados sob pressão reduzida. O resíduo foi purificado por meio de cromatografia. Isto deu 4-fluoro-4-(4-{5-[metoxi(fenil)metil]-4,5-dihidro-1,2-oxazol-3-il}-1,3-tiazol-2-il)piperidina-1-carboxilato de *terc*-butila (150 mg).

Etapa 6

Cloreto de 4-fluoro-4-(4-{5-[metoxi(fenil)metil]-4,5-dihidro-1,2-oxazol-3-il}-1,3-tiazol-2-il)piperidínio (XIII-1)

[00345] A uma solução de 4-fluoro-4-(4-{5-[metoxi(fenil)metil]-4,5-dihidro-1,2-oxazol-3-il}-1,3-tiazol-2-il)piperidina-1-carboxilato de *terc*-butila (150 mg) foi adicionada gota a gota, a 0 °C, uma solução a 4 molar de cloreto de hidrogênio em 1,4-dioxano. A mistura de reação foi agitada a 0 °C e então gradualmente aquecida até a temperatura ambiente. Após agitação durante a noite, o solvente e cloreto de hidrogênio em excesso foram removidos. Isto deu cloreto de 4-fluoro-4-(4-{5-[metoxi(fenil)metil]-4,5-dihidro-1,2-oxazol-3-il}-1,3-tiazol-

2-il)piperidínio (150 mg).

Etapa 7

2-[3,5-Bis(difluorometil)-1H-pirazol-1-il]-1-[4-fluoro-4-(4-{5-[metoxi(fenil)metil]-4,5-dihidro-1,2-oxazol-3-il}-1,3-tiazol-2-il)piperidin-1-il]etanona (I-15)

[00346] A uma suspensão de cloreto de 4-fluoro-4-(4-{5-[metoxi(fenil)metil]-4,5-dihidro-1,2-oxazol-3-il}-1,3-tiazol-2-il)piperidínio (153 mg) em diclorometano (2 ml) e trietilamina (0,05 ml) foram adicionados, a temperatura ambiente, ácido bis-3,5-(difluorometil)-1H-pirazol-1-il]acético (70 mg), 4-dimetilaminopiridina (4 mg) e 1-etil-3-(3'-dimetilaminopropil)carbodiimida (65 mg). A mistura foi agitada a temperatura ambiente por 2 horas, e água foi então adicionada. A fase aquosa foi removida e extraída com acetato de etila. As fases orgânicas combinadas foram secas em sulfato de sódio e concentradas sob pressão reduzida. O resíduo foi purificado por meio de cromatografia. Isto deu 2-[3,5-bis(difluorometil)-1H-pirazol-1-il]-1-[4-fluoro-4-(4-{5-[metoxi(fenil)metil]-4,5-dihidro-1,2-oxazol-3-il}-1,3-tiazol-2-il)piperidin-1-il]etanona (30 mg).

Preparação de compostos da fórmula (I-9)

Etapa 1

4-[4-(5-benzoil-4,5-dihidro-1,2-oxazol-3-il)-1,3-tiazol-2-il]piperidina-1-carboxilato de *terc*-butila (XIX-1)

[00347] 4-{4-[(hidroxiimino)metil]-1,3-tiazol-2-il}piperidina-1-carboxilato de *terc*-butila (1,0 g) foi feito reagir de maneira análoga ao **I-15** (**etapa 5**) com 1-fenilprop-2-en-1-ona (637 mg). Isto deu 4-[4-(5-benzoil-4,5-dihidro-1,2-oxazol-3-il)-1,3-tiazol-2-il]piperidina-1-carboxilato de *terc*-butila (1,12 g).

Etapa 2

4-(4-{5-[difluoro(fenil)metil]-4,5-dihidro-1,2-oxazol-3-il}-1,3-tiazol-2-il)piperidina-1-carboxilato de *terc*-butila (XVIIa-2)

[00348] 4-[4-(5-benzoil-4,5-dihidro-1,2-oxazol-3-il)-1,3-tiazol-2-il]piperidina-1-carboxilato de *terc*-butila (2,0 g) foi inicialmente carregado sob argônio a temperatura ambiente em diclorometano (20 ml) em um frasco de PE, e trifluoreto de (dietilamino)enxofre (DAST) (1,50 ml) foi adicionado gota a gota. Após agitação a refluxo temperatura durante a noite, uma solução de hidrogenocarbonato de sódio aquoso saturado foi adicionada e a mistura foi extraída com diclorometano. Os extratos orgânicos foram secos em sulfato de sódio e concentrados sob pressão reduzida. O resíduo foi purificado por meio de cromatografia. Isto deu 4-(4-{5-[difluoro(fenil)metil]-4,5-dihidro-1,2-oxazol-3-il}-1,3-tiazol-2-il)piperidina-1-carboxilato de *terc*-butila (1,8 g).

Etapa 3

Cloreto de 4-(4-{5-[difluoro(fenil)metil]-4,5-dihidro-1,2-oxazol-3-il}-1,3-tiazol-2-il)piperidínio (XIII-2)

[00349] 4-(4-{5-[difluoro(fenil)metil]-4,5-dihidro-1,2-oxazol-3-il}-1,3-tiazol-2-il)piperidina-1-carboxilato de *terc*-butila (1,8 g) foi feito reagir de maneira análoga ao **I-15** (**etapa 6**). Isto deu cloreto de 4-(4-{5-[difluoro(fenil)metil]-4,5-dihidro-1,2-oxazol-3-il}-1,3-tiazol-2-il)piperidínio (1,7 g).

Etapa 4

2-[3,5-Bis(difluorometil)-1H-pirazol-1-il]-1-[4-(4-{5-[difluoro(fenil)metil]-4,5-dihidro-1,2-oxazol-3-il}-1,3-tiazol-2-il)piperidin-1-il]etanona (I-9)

[00350] A uma suspensão de cloreto de 4-(4-{5-[difluoro(fenil)metil]-4,5-dihidro-1,2-oxazol-3-il}-1,3-tiazol-2-il)piperidínio (407 mg) em diclorometano (4 ml) e trietilamina (0,43 ml) foram adicionados, a temperatura ambiente, ácido bis-3,5-(difluorometil)-1H-pirazol-1-il]acético (230 mg) e hexafluorofosfato de benzotriazol-1-il-oxitripirrolidinofosfônio (570 mg). A mistura foi agitada a temperatura ambiente por 2 horas, e água foi então adicionada. A fase aquosa foi removida e extraída com acetato de etila. As fases orgânicas combinadas foram secas em sulfato de sódio e concentradas sob pressão reduzida. O resíduo foi purificado por meio de cromatografia. Isto deu 2-[3,5-bis(difluorometil)-1H-pirazol-1-il]-1-[4-(4-{5-[difluoro(fenil)metil]-4,5-dihidro-1,2-oxazol-3-il}-1,3-tiazol-2-il)piperidin-1-il]etanona (455 mg).

Preparação de compostos da fórmula (I-31)

2-[3,5-Bis(difluorometil)-1H-pirazol-1-il]-1-[4-(4-{5-[difluoro(fenil)metil]-4,5-dihidro-1,2-oxazol-3-il}-1,3-tiazol-2-il)piperidin-1-il]etanotiona (I-31)

[00351] A uma solução de 2-[3,5-bis(difluorometil)-1H-pirazol-1-il]-1-[4-(4-{5-[difluoro(fenil)metil]-4,5-dihidro-1,2-oxazol-3-il}-1,3-tiazol-2-il)piperidin-1-il]etanona (455 mg) em tolueno (10 ml) foi adicionado, a temperatura ambiente, 2,4-bis-(4-metoxifenil)-1,3,2,4-ditiadifosfetano 2,4-dissulfeto (reagente de Lawesson) (213 mg). A mistura foi agitada a 70 °C por 2 horas, e então água foi adicionada. A fase aquosa foi removida e extraída com acetato de etila. As fases orgânicas combinadas foram secas em sulfato de sódio e concentradas sob pressão reduzida. O resíduo foi purificado por meio de cromatografia. Isto deu 2-[3,5-bis(difluorometil)-1H-pirazol-1-il]-1-[4-(4-{5-[difluoro(fenil)metil]-4,5-dihidro-1,2-oxazol-3-il}-1,3-tiazol-2-il)piperidin-1-il]etanotiona (350 mg).

Preparação de compostos da fórmula (I-16)

N-[2,5-Bis(difluorometil)fenil]-4-(4-{5-[difluoro(fenil)metil]-4,5-dihidro-1,2-oxazol-3-il}-1,3-tiazol-2-il)piperidina-1-carboxamida (I-16)

[00352] A uma suspensão de cloreto de 4-(4-{5-[difluoro(fenil)metil]-4,5-dihidro-1,2-oxazol-3-il}-1,3-tiazol-2-il)piperidínio (411 mg) em diclorometano (5 ml) e trietilamina (0,16 ml) foram adicionados, a temperatura ambiente, 1,4-bis(difluorometil)-2-isocianatobenzeno (225 mg) e uma gota de 1,8-diazabiciclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU). A mistura foi agitada a temperatura ambiente por 2 horas, e solução de cloreto de amônio saturado foi então

adicionado. A fase aquosa foi removida e extraída com acetato de etila. As fases orgânicas combinadas foram secas em sulfato de sódio e concentradas sob pressão reduzida. O resíduo foi purificado por meio de cromatografia. Isto deu N-[2,5-bis(difluorometil)fenil]-4-(4-{5-[difluoro(fenil)metil]-4,5-dihidro-1,2-oxazol-3-il}-1,3-tiazol-2-il)piperidina-1-carboxamida (388 mg).

Preparação de compostos da fórmula (I-2)

Etapa 1

4-{4-[5-(fenoximetil)-4,5-dihidro-1,2-oxazol-3-il]-1,3-tiazol-2-il}piperidina-1-carboxilato de *terc*-butila (XVIIa-3)

[00353] A uma solução de 4-{4-[(E/Z)-(hidroxiimino)metil]-1,3-tiazol-2-il}piperidina-1-carboxilato de *terc*-butila (3,2 g) e alil fenil éter (2,21 g) em acetato de etila (80 ml) foram adicionados, a temperatura ambiente, hidrogenocarbonato de potássio (5,65 g) e N-clorosuccinimida (2,34 g), e então uma gota de água. Após agitação a refluxo durante a noite, água foi adicionada à mistura de reação, que foi extraída com acetato de etila. Os extratos orgânicos foram secos em sulfato de sódio e concentrados sob pressão reduzida. O resíduo foi purificado por meio de cromatografia. Isto deu 4-{4-[5-(fenoximetil)-4,5-dihidro-1,2-oxazol-3-il]-1,3-tiazol-2-il}piperidina-1-carboxilato de *terc*-butila (2,34 g).

Etapa 2

2-[3,5-Bis(difluorometil)-1H-pirazol-1-il]-1-(4-{4-[5-(fenoximetil)-4,5-dihidro-1,2-oxazol-3-il]-1,3-tiazol-2-il}piperidin-1-il)etanona (I-2)

[00354] A uma solução de 4-{4-[5-(fenoximetil)-4,5-dihidro-1,2-oxazol-3-il]-1,3-tiazol-2-il}piperidina-1-carboxilato de *terc*-butila (4,27 g) em diclorometano (20 ml) foi adicionada gota a gota, a 0 °C, uma solução a 4 molar de cloreto de hidrogênio em 1,4-dioxano. A mistura de reação foi agitada a 0 °C e então gradualmente aquecida até temperatura ambiente. Após agitação por 5 horas, o solvente e cloreto de hidrogênio em excesso foram removidos. O resíduo foi dissolvido de novo em diclorometano (50 ml) (solução A).

[00355] Ao mesmo tempo, a uma solução de ácido 3,5-bis(difluorometil)-1H-pirazol-1-il]acético (2,89 g) em diclorometano (30 ml) foi adicionada, a temperatura ambiente, uma gota de N,N-dimetilformamida, e cloreto de oxalila (3,74 g) foi adicionado gota a gota. Após agitação a temperatura ambiente por 5 horas, o solvente foi removido e o resíduo foi dissolvido de novo em diclorometano (20 ml) (solução B).

[00356] Diisopropiletilamina (3,77 ml) foi adicionada à solução A a temperatura ambiente. Após 15 minutos, a solução B foi adicionada gota a gota. Após agitação a temperatura ambiente durante a noite, água foi adicionada à mistura de reação, que foi extraída com acetato de etila. Os extratos orgânicos foram secos em sulfato de sódio e concentrados sob pressão reduzida. O resíduo foi purificado por meio de cromatografia. Isto deu 2-[3,5-bis(difluorometil)-1H-pirazol-1-il]-1-(4-{4-[5-(fenoximetil)-4,5-dihidro-1,2-oxazol-3-

il]-1,3-tiazol-2-il}piperidin-1-il)etanona (3,81 g).

Preparação de compostos da fórmula (I-43)

Etapa 1

4-{4-[5-(bromometil)-4,5-dihidro-1,2-oxazol-3-il]-1,3-tiazol-2-il}piperidina-1-carboxilato de *terc*-butila (XX-1)

[00357] A uma solução de 4-{4-[(E/Z)-(hidroxiimino)metil]-1,3-tiazol-2-il}piperidina-1-carboxilato de *terc*-butila (250 mg) e brometo de alila (107 mg) em acetato de etila (10 ml) foram adicionados, a temperatura ambiente, hidrogenocarbonato de potássio (402 mg) e N-clorosuccinimida (129 mg), e então uma gota de água. Após agitação a refluxo durante a noite, água foi adicionada à mistura de reação, que foi extraída com acetato de etila. Os extratos orgânicos foram secos em sulfato de sódio e concentrados sob pressão reduzida. O resíduo foi purificado por meio de cromatografia. Isto deu 4-{4-[5-(bromometil)-4,5-dihidro-1,2-oxazol-3-il]-1,3-tiazol-2-il}piperidina-1-carboxilato de *terc*-butila (136 mg)

Etapa 2

2-[3,5-Bis(difluorometil)-1H-pirazol-1-il]-1-(4-{4-[5-(bromometil)-4,5-dihidro-1,2-oxazol-3-il]-1,3-tiazol-2-il}piperidin-1-il)etanona (VII-1)

[00358] A uma solução de 4-{4-[5-(bromometil)-4,5-dihidro-1,2-oxazol-3-il]-1,3-tiazol-2-il}piperidina-1-carboxilato de *terc*-butila (720 mg) em diclorometano (5 ml) foi adicionado gota a gota, a 0 °C, uma solução a 4 molar de cloreto de hidrogênio em 1,4-dioxano. A mistura de reação foi agitada a 0 °C e então gradualmente aquecida até temperatura ambiente. Após agitação por 2 horas, o solvente e cloreto de hidrogênio em excesso foram removidos. O resíduo foi dissolvido de novo em diclorometano (30 ml) (solução A).

[00359] Ao mesmo tempo, a uma solução de ácido 3,5-bis(difluorometil)-1H-pirazol-1-il]acético (397 mg) em diclorometano (10 ml) foi adicionado, a temperatura ambiente, uma gota de N,N-dimetilformamida, e cloreto de oxalila (650 mg) foi adicionado gota a gota. Após agitação a temperatura ambiente por 2 horas, o solvente foi removido e o resíduo foi dissolvido de novo em diclorometano (10 ml) (solução B).

[00360] Diisopropiletilamina (0,66 ml) foi adicionada à solução A a temperatura ambiente. Após 15 minutos, a solução B foi adicionada gota a gota. Após agitação a temperatura ambiente durante a noite, água foi adicionada à mistura de reação, que foi extraída com acetato de etila. Os extratos orgânicos foram secos em sulfato de sódio e concentrados sob pressão reduzida. O resíduo foi purificado por meio de cromatografia. Isto deu 2-[3,5-bis(difluorometil)-1H-pirazol-1-il]-1-(4-{4-[5-(bromometil)-4,5-dihidro-1,2-oxazol-3-il]-1,3-tiazol-2-il}piperidin-1-il)etanona (335 mg).

Etapa 3

2-[3,5-Bis(difluorometil)-1H-pirazol-1-il]-1-[4-(4-{5-[(2,6-difluorofenoxi)metil]-4,5-dihidro-1,2-oxazol-3-il}-1,3-tiazol-2-il)piperidin-1-il]etanona (I-43)

[00361] A uma solução de 2-[3,5-bis(difluorometil)-1H-pirazol-1-il]-1-(4-{4-[5-(bromometil)-4,5-dihidro-1,2-oxazol-3-il]-1,3-tiazol-2-il}piperidin-1-il)etanona (55 mg) e 2,6-difluorofenol (13,3 mg) foram adicionados brometo de tetra-n-butilamônio (33 mg) e hidróxido de sódio (13 mg, moídos finamente). Após agitação a refluxo por 48 horas, acetato de etila e ácido clorídrico (pH2) foram adicionados à mistura de reação, que foi extraída com acetato de etila. Os extratos orgânicos foram secos em sulfato de sódio e concentrados sob pressão reduzida. O resíduo foi purificado por meio de cromatografia. Isto deu 2-[3,5-bis(difluorometil)-1H-pirazol-1-il]-1-[4-(4-{5-[(2,6-difluorofenoxi)metil]-4,5-dihidro-1,2-oxazol-3-il}-1,3-tiazol-2-il)piperidin-1-il]etanona. (10 mg)

Exemplos

[00362] Os compostos que a seguir podem ser preparados por um ou mais dos processos mencionados acima.

$$A-L^{1}$$

$$(R^{10})_{p}$$

$$Q = \frac{W}{V}$$

$$V = \frac{V}{V}$$

$$V =$$

[00363] Os elementos estruturais G1 e Q24-3 listados na Tabela 1 são definidos como se segue:

$$G1= \begin{array}{c|c} & & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & &$$

[00364] Para todos os compostos listados na Tabela 1, p=0.

[00365] Tabela 1:

Ex	А	L1	Υ	X(R2	G	RG	Q	R	L2	R1	Log P
)		1		5			
I-1	3,5-	-	0	СН	G1	Н	Q2	Н	CH2O	2,6-	3,7[a];
	bis(difluorometil)	СН					4-3			diclorofe	3,66[b]
	-1H-pirazol-1-il	2								nil	
I-2	3,5-	СН	0	СН	G1	Н	Q2	Н	CH2O	fenil	
	bis(difluorometil)	2					4-3				3,22[a];
	-1H-pirazol-1-il										3,25[b]
Ex	А	L1	Υ	X(R2	G	RG	Q	R	L2	R1	Log P
)		1		5			
I-3	3,5-	СН	0	СН	G1	Н	Q2	Н	CH2O	2-	3,19[a];
	bis(difluorometil)	2					4-3			fluorofeni	3,2[b]
	-1H-pirazol-1-il									I	

Ex	А	L1	Υ	X(R2	G	RG	Q	R	L2	R1	Log P
)		1		5			
1-4	3,5-	СН	0	СН	G1	Н	Q2	Н	C(CH3)	fenil	3,79[a]
	bis(difluorometil)	2					4-3		2		
	-1H-pirazol-1-il										
I-5	3,5-	СН	0	СН	G1	Н	Q2	Н	CHF	fenil	3,23[a]
	bis(difluorometil)	2					4-3				
	-1H-pirazol-1-il										
I-6	3,5-	СН	0	СН	G1	Н	Q2	Н	CH2CH	fenil	3,16[a];
	bis(difluorometil)	2					4-3		2C(O)		3,13[b]
	-1H-pirazol-1-il										
I-7	3,5-	СН	0	СН	G1	Н	Q2	Н	CH2SO	fenil	2,65[a];
	bis(difluorometil)	2					4-3		2		2,65[b]
	-1H-pirazol-1-il										
I-8	3,5-	СН	0	СН	G1	Н	Q2	Н	СНОН	fenil	2,53[a]
	bis(difluorometil)	2					4-3				
	-1H-pirazol-1-il										
I-9	3,5-	СН	0	СН	G1	Η	Q2	Н	CF2	fenil	3,41[a]
	bis(difluorometil)	2					4-3				
	-1H-pirazol-1-il										
I-	3,5-	СН	0	СН	G1	Н	Q2	Н	CH2S	fenil	3,46[a];
10	bis(difluorometil)	2					4-3				3,51[b]
	-1H-pirazol-1-il										
I-	3,5-	СН	0	CF	G1	I	Q2	Н	C(CH3)	fenil	4,03[a]
11	bis(difluorometil)	2					4-3		2		
	-1H-pirazol-1-il										
I-	3,5-	СН	0	СН	G1	Н	Q2	Н	CH2O	2-	2,93[a];
12	bis(difluorometil)	2					4-3			acetilfenil	2,89[b]
	-1H-pirazol-1-il										
I-	3,5-	СН	0	СН	G1	Η	Q2	Н	CH2O	2-	3,5[a];
13	bis(difluorometil)	2					4-3			metilfenil	3,46[b]
	-1H-pirazol-1-il									_	
I-	3,5-	СН	0	СН	G1	Н	Q2	Н	CH2N(fenil	3,47[a];
14	bis(difluorometil)	2					4-3		CH3)		3,64[b]
	-1H-pirazol-1-il										

Ex	Α	L1	Υ	X(R2	G	RG	Q	R	L2	R1	Log P
)		1		5			
I-	3,5-	СН	0	CF	G ¹	Н	Q ²⁴ -	Н	CH(OC	fenil	3,56 ^[a]
15	bis(difluorometil)	2					3		H ₃)		
	-1h-pirazol-1-il										
I-	2,5-	NH	0	СН	G ¹	Н	Q ²⁴ -	Н	CF ₂	fenil	3,64 ^[a]
16	bis(difluorometil)						3				
	fenil										
I-	3,5-	СН	0	СН	G ¹	Н	Q ²⁴ -	Н	CHF	2,6-	3,36 ^[a]
17	bis(difluorometil)	2					3			difluorofe	
	-1H-pirazol-1-il									nil	
I-	3,5-	СН	S	СН	G ¹	Н	Q ²⁴ -	Н	CHF	2,6-	3,81 ^[a]
18	bis(difluorometil)	2					3			difluorofe	
	-1H-pirazol-1-il									nil	
I-	5-metil-3-	СН	0	СН	G ¹	Н	Q ²⁴ -	Н	CHF	fenil	3,3 ^[a]
19	(trifluorometil)-	2					3				
	1H-pirazol-1-il										
I-	5-metil-3-	СН	0	СН	G ¹	Н	Q ²⁴ -	Н	CHF	2,6-	3,48 ^[a]
20	(trifluorometil)-	2					3			difluorofe	
	1H-pirazol-1-il									nil	
I-	2,5-dimetilfenil	NH	S	СН	G ¹	Н	Q ²⁴ -	Н	CF ₂	fenil	3,86 ^[a]
21							3				
I-	3,5-	СН	0	СН	G ¹	Н	Q ²⁴ -	Н	CF ₂	2,6-	3,47 ^[a]
22	bis(difluorometil)	2					3			difluorofe	
	-1H-pirazol-1-il									nil	
I-	2,5-diclorofenil	СН	0	СН	G¹	Н	Q ²⁴ -	Η	CH₂O	fenil	3,89 ^[a] ;
23		2					3				3,82 ^[b]
I-	2,5-	NH	0	СН	G ¹	Н	Q ²⁴ -	Н	CHF	fenil	3,41 ^[a]
24	bis(difluorometil)						3				
	fenil										
I-	5-metil-3-	СН	0	СН	G ¹	Н	Q ²⁴ -	Н	CF ₂	fenil	3,55 ^[a]
25	(trifluorometil)-	2					3				
	1H-pirazol-1-il										
I-	3,5-	СН	0	СН	G ¹	Н	Q ²⁴ -	Н	CH₂O	2-	3,01 ^[a] ;
26	bis(difluorometil)	2					3			metoxife	3,03 ^[b]
	-1H-pirazol-1-il									nil	

Ex	А	L1	Υ	X(R2	G	RG	Q	R	L2	R1	Log P
)		1		5			
I-	2,5-dimetilfenil	NH	S	СН	G ¹	Н	Q ²⁴ -	Н	CF ₂	2,6-	3,81 ^[a]
27							3			difluorofe	
										nil	
I-	5-metil-3-	СН	0	СН	G ¹	Н	Q ²⁴ -	Н	CF ₂	2,6-	3,51 ^[a]
28	(trifluorometil)-	2					3			difluorofe	
	1H-pirazol-1-il									nil	
I-	2,5-dimetilfenil	СН	0	СН	G ¹	Н	Q ²⁴ -	Н	CH ₂ O	fenil	3,71 ^[a] ;
29		2					3				3,67 ^[b]
I-	2,5-	NH	0	СН	G ¹	Н	Q ²⁴ -	Н	CHF	2,6-	3,60 ^[a]
30	bis(difluorometil)						3			difluorofe	
	fenil									nil	
I-	3,5-	СН	S	СН	G ¹	Н	Q ²⁴ -	Н	CF ₂	fenil	3,88 ^[a]
31	bis(difluorometil)	2					3				
	-1H-pirazol-1-il										
l-	2,5-dimetilfenil	NH	S	СН	G ¹	Н	Q ²⁴ -	Н	CHF	2,6-	3,80 ^[a]
32							3			difluorofe	
										nil	
I-	5-cloro-2-	NH	0	СН	G ¹	Н	Q ²⁴ -	Н	CH₂O	fenil	3,54 ^[a] ;
33	metilfenil						3				3,5 ^[b]
I-	3,5-	СН	S	СН	G ¹	Н	Q ²⁴ -	Н	CH₂O	fenil	3,73 ^[a] ;
34	bis(difluorometil)	2					3				3,66 ^[b]
	-1H-pirazol-1-il				-1		- 0.4				
-	2,5-	NH	0	СН	G ¹	Н	Q ²⁴ -	Н	CF ₂	2,6-	3,61 ^[a]
35	bis(difluorometil)						3			difluorofe 	
	fenil				-1		0.24			nil	a a [a]
-	3,5-	СН	0	СН	G ¹	Η	Q ²⁴ -	Н	CH₂O	2,6-	3,9 ^[a] ;
36	bis(difluorometil)	2					3			dibromof 	3,82 ^[b]
	-1H-pirazol-1-il				-1		0.24		2	enil	[o]
-	5-metil-3-	СН	0	СН	G ¹	Н	Q ²⁴ -	Н	CH₂O	fenil	3,27 ^[a] ;
37	(trifluorometil)-	2					3				3,28 ^[b]
	1H-pirazol-1-il				0.1		0.24		011.0		0.50[0]
I-	2-metoxi-5-	NH	0	СН	G ¹	Н	Q ²⁴ -	Н	CH₂O	fenil	3,59 ^[a] ;
38	metilfenil			<u> </u>	C1		3	.,		.	3,55 ^[b]
-	2,5-dimetilfenil	NH	S	СН	G ¹	Н	Q ²⁴ -	Н	CHF	fenil	3,61 ^[a]
39							3				

Ex	А	L1	Υ	X(R2	G	RG	Q	R	L2	R1	Log P
)		1		5			
I-	3,5-	СН	0	СН	G ¹	Н	Q ²⁴ -	Н	Si(CH ₃)	fenil	4,01 ^[a] ;
40	bis(difluorometil)	2					3		2		3,99 ^[b]
	-1H-pirazol-1-il										
I-	2,5-dimetilfenil	NH	0	СН	G ¹	Н	Q ²⁴ -	Н	CH ₂ O	fenil	3,36 ^[a] ;
41							3				3,28 ^[b]
I-	3,5-	СН	S	СН	G ¹	Н	Q ²⁴ -	Н	CF ₂	2,6-	3,94 ^[a]
42	bis(difluorometil)	2					3			difluorofe	
	-1H-pirazol-1-il									nil	
I-	3,5-	СН	0	СН	G ¹	Н	Q ²⁴ -	Н	CH ₂ O	2,6-	3,3 ^[a] ;
43	bis(difluorometil)	2					3			difluorofe	3,23 ^[b]
	-1H-pirazol-1-il									nil	
I-	3,5-	СН	0	СН	G ¹	Н	Q ¹¹ -	-	CH ₂ O	fenil	3,63 ^[a] ;
44	bis(difluorometil)	2					1				3,52 ^[b]
	-1H-pirazol-1-il										
I-	3-(difluorometil)-	СН	0	СН	G ¹	Н	Q ²⁴ -	Н	CH ₂ O	2,6-	3,35 ^[a] ;
45	5-metil-1H-	2					3			diclorofe	3,4 ^[b]
	pirazol-1-il									nil	
I-	5-metil-3-	СН	0	СН	G ¹	Н	Q ²⁴ -	Н	CH ₂ O	2-cloro-6-	3,54 ^[a] ;
46	(trifluorometil)-	2					3			fluorofeni	3,56 ^[b]
	1H-pirazol-1-il									1	
I-	3,5-	СН	0	СН	G ¹	Н	Q ²⁴ -	Н	C(CH ₃)	2,6-	3,03 ^[a] ;
47	bis(difluorometil)	2					3		ОН	difluorofe	2,94 ^[b]
	-1H-pirazol-1-il									nil	
I-	3-(difluorometil)-	СН	0	СН	G ¹	Н	Q ²⁴ -	Ι	CH ₂ O	2,6-	3,01 ^[a] ;
48	5-metil-1H-	2					3			difluorofe	2,93 ^[b]
	pirazol-1-il									nil	
I-	3,5-	СН	0	СН	G ¹	Н	Q ²⁴ -	Н	C(CF ₃)	fenil	3,2 ^[a] ;
49	bis(difluorometil)	2					3		ОН		3,13 ^[b]
	-1H-pirazol-1-il										
I-	5-cloro-2-	NH	0	СН	G ¹	Н	Q ²⁴ -	Η	CH ₂ O	2,6-	3,66 ^[a] ;
50	metilfenil						3			difluorofe	3,54 ^[b]
										nil	
I-	5-cloro-2-	NH	0	СН	G ¹	Н	Q ²⁴ -	Н	CH ₂ O	2-cloro-6-	3,81 ^[a] ;
51	metilfenil						3			fluorofeni	3,78 ^[b]
										I	

Ex	Α	L1	Υ	X(R2	G	RG	Q	R	L2	R1	Log P
)		1		5			
I-	3-isopropil-5-	СН	0	СН	G ¹	Н	Q ²⁴ -	Н	C(CH₃)	2,6-	3,66 ^[a] ;
52	(trifluorometil)-	2					3		ОН	difluorofe	3,56 ^[b]
	1H-pirazol-1-il									nil	
I-	2,5-	NH	0	СН	G ¹	Н	Q ²⁴ -	Н	C(CH₃)	2-cloro-6-	4,53 ^[a] ;
53	bis(difluorometil)						3		2	fluorofeni	4,43 ^[b]
	fenil									I	
I-	5-metil-3-	СН	0	СН	G ¹	Н	Q ²⁴ -	Н	CH ₂ O	2,6-	3,34 ^[a] ;
54	(trifluorometil)-	2					3			difluorofe	3,32 ^[b]
	1H-pirazol-1-il									nil	
I-	3,5-	СН	0	СН	G ¹	Н	Q ²⁴ -	Н	CH₂S	2-	3,54 ^[a] ;
55	bis(difluorometil)	2					3			fluorofeni	3,47 ^[b]
	-1H-pirazol-1-il									I	
I-	2,5-dimetilfenil	NH	0	СН	G ¹	Н	Q ²⁴ -	Н	CH ₂ O	2,6-	3,89 ^[a] ;
56							3			diclorofe	3,9 ^[b]
										nil	
I-	3,5-	СН	0	СН	G ¹	Н	Q ²⁴ -	Н	CF ₂	tiofen-2-il	3,33 ^[a]
57	bis(difluorometil)	2					3				
	-1H-pirazol-1-il										
I-	3,5-	СН	0	СН	G ¹	Н	Q ²⁴ -	Η	CH₂S	2,6-	3,99 ^[a] ;
58	bis(difluorometil)	2					3			diclorofe	3,96 ^[b]
	-1H-pirazol-1-il									nil	
I-	5-cloro-2-	ИН	0	СН	G ¹	Н	Q ²⁴ -	Ι	CH ₂ O	2,6-	4,08 ^[a] ;
59	metilfenil						3			diclorofe	4,08 ^[b]
										nil	
I-	3,5-	CH	0	СН	G ¹	Н	Q ²⁴ -	Ι	CH ₂ O	2-[(<i>E/Z</i>)-	3,39 ^[a] ;
60	bis(difluorometil)	2					3			(metoxii	3,39 ^[b]
	-1H-pirazol-1-il									mino)met	
										il]fenil	
I-	3,5-	СН	0	СН	G ¹	Н	Q ²⁴ -	Н	CH₂S	2-	3,68 ^[a] ;
61	bis(difluorometil)	2					3			clorofenil	3,7 ^[b]
	-1H-pirazol-1-il				L_						
I-	5-metil-3-	СН	0	СН	G ¹	Н	Q ²⁴ -	Н	C(CH ₃)	2,6-	4,09 ^[a] ;
62	(trifluorometil)-	2					3		2	difluorofe	4,15 ^[b]
	1H-pirazol-1-il									nil	

Ex	А	L1	Υ	X(R2	G	RG	Q	R	L2	R1	Log P
)		1		5			
-	3,5-	СН	0	СН	G ¹	Н	Q ²⁴ -	Н	CH ₂ S	2-	3,72 ^[a] ;
63	bis(difluorometil)	2					3			bromofen	3,71 ^[b]
	-1H-pirazol-1-il									il	
I-	3,5-	СН	0	СН	G ¹	Н	Q ²⁴ -	Н	CH ₂ O	2-[(<i>E/Z</i>)-	2,62 ^[a] ;
64	bis(difluorometil)	2					3			(hidroxii	2,59 ^[b]
	-1H-pirazol-1-il									mino)met	
										il]fenil	
I-	5-metil-3-	СН	0	СН	G ¹	Н	Q ²⁴ -	Н	CH ₂ O	2,6-	3,9 ^[a] ;
65	(trifluorometil)-	2					3			diclorofe	3,8 ^[b]
	1H-pirazol-1-il									nil	
I-	3,5-	СН	0	СН	G ¹	Н	Q ²⁴ -	Н	C(CH ₃)	2,6-	4,05 ^[a] ;
66	bis(difluorometil)	2					3		2	difluorofe	3,94 ^[b]
	-1H-pirazol-1-il									nil	
I-	5-metil-3-	СН	0	СН	G ¹	Н	Q ²⁴ -	Н	C(CH₃)	2-cloro-6-	4,43 ^[a] ;
67	(trifluorometil)-	2					3		2	fluorofeni	4,36 ^[b]
	1H-pirazol-1-il									I	
I-	2,5-	NH	0	СН	G ¹	Н	Q ²⁴ -	Н	C(CH₃)	2,6-	4,29 ^[a] ;
68	bis(difluorometil)						3		2	difluorofe	4,04 ^[b]
	fenil									nil	
I-	3,5-	СН	0	СН	G ¹	Н	Q ²⁴ -	Н	C(CH₃)	2-cloro-6-	4,32 ^[a] ;
69	bis(difluorometil)	2					3		2	fluorofeni	4,21 ^[b]
	-1H-pirazol-1-il									I	
I-	3,5-	СН	0	СН	G ¹	Н	Q ²⁴ -	Н	CH₂S	2-	3,78 ^[a] ;
70	bis(difluorometil)	2					3			metilfenil	3,75 ^[b]
	-1H-pirazol-1-il										
I-	3,5-	СН	0	СН	G ¹	Н	Q ²⁴ -	Н	CH₂O	2-	3,35 ^[a] ;
71	bis(difluorometil)	2					3			clorofenil	3,31 ^[b]
	-1H-pirazol-1-il				-4		- 04				
-	3,5-	СН	0	СН	G ¹	Н	Q ²⁴ -	Н	CH₂O	2-formil-	3,02 ^[a] ;
72	bis(difluorometil)	2					3			6-	2,94 ^[b]
	-1H-pirazol-1-il									metoxife 	
										nil	
-	3,5-	СН	0	CH	G ¹	H	Q ²⁴ -	Н	CH₂O	2-	2,83 ^[a] ;
73	bis(difluorometil)	2					3			formilfenil	2,83 ^[b]
	-1H-pirazol-1-il										

Ex	А	L1	Υ	X(R2	G	RG	Q	R	L2	R1	Log P
)		1		5			
I-	3,5-	СН	0	СН	G ¹	Н	Q ²⁴ -	Н	CH ₂ O	2-cloro-6-	3,44 ^[a] ;
74	bis(difluorometil)	2					3			fluorofeni	3,39 ^[b]
	-1H-pirazol-1-il									I	
I-	3,5-	СН	0	СН	G ¹	Н	Q ²⁴ -	Н	CH ₂ O	2-bromo-	3,67 ^[a] ;
75	bis(difluorometil)	2					3			6-	3,65 ^[b]
	-1H-pirazol-1-il									fluorofeni	
										I	

[00366] Os valores de logP foram determinados de acordo com a Diretiva EEC 79/831 Anexo V.A8 por meio de HPLC (Cromatografia Líquida de Alta Performance) usando colunas de fase reversa (C 18) pelos seguintes métodos:

[00367] ^[a] A determinação de LC-MS no intervalo ácido é levada a cabo a pH 2,7 com ácido fórmico aquoso a 0,1 % e acetonitrila (contém ácido fórmico a 0,1 %) como eluentes; gradiente linear de 10 % de acetonitrila a 95 % de acetonitrila.

[00368] [b] A determinação de LC-MS no intervalo neutro é levada a cabo a pH 7,8 usando solução de hidrogenocarbonato de amônio aquoso a 0,001 molar e acetonitrila como eluentes; gradiente linear de 10 % de acetonitrila a 95 % de acetonitrila

[00369] A calibração foi levada a cabo usando alcan-2-onas não ramificadas (que têm desde 3 até 16 átomos de carbono) com valores de logP conhecidos (os valores de logP determinados com base nos tempos de retenção usando interpolação linear entre duas alcanonas sucessivas).

[00370] Os valores de lambda maX foram determinados na máxima dos sinais cromatográficos usando os espectros de UV desde 200 nm até 400 nm.

Dados de RMN de exemplos selecionados

[00371] Método de lista de picos de RMN

[00372] Os dados de 1H RMN dos Exemplos I-1 a I-43 são indicados na forma de listas de picos de 1 H RMN. Para cada sinal de pico, o valor δ em ppm e a intensidade de sinal em parênteses são listados:

Ex. I-1, solvente: DMSO-d₆ 8,7789 (0,96); 8,0181 (10,19); 7,5119 (9,1); 7,4916 (10,83); 7,3082 (1,65); 7,2169 (3,43); 7,1971 (4,32); 7,1961 (3,93); 7,1761 (5,27); 7,1595 (1,95); 7,0416 (1,79); 7,0235 (4,31); 6,8992 (4,11); 6,8877 (2,32); 5,7476 (5,36); 5,4539 (0,75); 5,412 (2,71); 5,3675 (2,99); 5,325 (0,81); 5,3067 (0,37); 5,1157 (0,4); 5,1032 (0,7); 5,0973 (0,72); 5,0843 (1,01); 5,0753 (1,09); 5,058 (0,72); 5,0462 (0,45); 4,363 (0,86); 4,3302 (0,97); 4,1787 (0,37); 4,1682 (0,55); 4,1524 (4,14); 4,1498 (4,08); 4,1426 (3,51); 4,1368 (3,15); 4,123 (0,38); 4,1104 (0,44); 4,0568 (1,19); 4,039 (3,63); 4,0212 (3,65); 4,0035 (1,41); 3,9866 (0,85); 3,9503

(0,96); 3,6413 (1,12); 3,6136 (1,22); 3,598 (2,09); 3,5705 (1,86); 3,4989 (2,06); 3,48 (2,06); 3,4557 (1,32); 3,4367 (1,32); 3,4161 (0,89); 3,3966 (1,11); 3,3875 (1,58); 3,3776 (1,15); 3,3676 (1,06); 3,359 (1,49); 3,3506 (1,4); 3,2991 (837,78); 3,2776 (5,93); 3,2439 (1,17); 3,0369 (0,71); 2,8735 (0,7); 2,8496 (1,48); 2,8175 (0,66); 2,6733 (1,51); 2,6687 (1,94); 2,6641 (1,4); 2,5928 (0,4); 2,5387 (2,37); 2,5219 (9,51); 2,5085 (118,32); 2,5042 (214,59); 2,4997 (276,14); 2,4953 (189,37); 2,4909 (89,72); 2,3309 (1,45); 2,3263 (1,89); 2,3216 (1,36); 2,1348 (0,9); 2,1032 (1,72); 2,0695 (3,22); 1,9867 (16); 1,8391 (0,41); 1,8184 (0,8); 1,7889 (0,74); 1,7558 (0,33); 1,6154 (0,43); 1,5793 (0,83); 1,5592 (0,85); 1,5288 (0,37); 1,3988 (0,71); 1,2351 (0,51); 1,1926 (4,73); 1,1748 (9,4); 1,157 (4,55); 0,7834 (0,49); 0,008 (1,76); -0,0002 (35,77); -0,0084 (1,31)

Ex. I-2, solvente: DMSO-d₆

8,7784 (1,46); 8,4332 (0,32); 8,0177 (13,14); 7,3122 (4,56); 7,293 (5,64); 7,2901 (4,38); 7,2799 (1,11); 7,2721 (4,78); 7,2658 (0,67); 7,1758 (5,2); 7,1598 (2,55); 7,0427 (2,58); 7,0369 (0,73); 7,0238 (5,91); 6,9671 (9,39); 6,9604 (2,61); 6,9504 (7,44); 6,9458 (5,79); 6,9436 (5,22); 6,932 (1,82); 6,8998 (5,29); 6,8879 (2,93); 5,7473 (1,69); 5,4551 (1,04); 5,4119 (3,69); 5,396 (0,77); 5,3693 (3,98); 5,3265 (1,07); 5,0802 (0,58); 5,0674 (0,83); 5,0616 (0,85); 5,0509 (1,14); 5,0478 (1,16); 5,0393 (1,19); 5,0287 (0,86); 5,0207 (0,89); 5,0095 (0,64); 4,3632 (1,17); 4,3321 (1,27); 4,33 (1,24); 4,1518 (0,33); 4,1397 (0,71); 4,1232 (6,29); 4,113 (4,31); 4,1082 (4,2); 4,0955 (0,47); 4,0818 (0,52); 4,0569 (1,29); 4,039 (3,67); 4,0212 (3,78); 4,0035 (1,48); 3,9856 (1,19); 3,9517 (1,3); 3,6073 (1,85); 3,5799 (2,11); 3,564 (2,73); 3,5366 (2,33); 3,4542 (0,42); 3,4458 (0,48); 3,4184 (1,34); 3,3986 (1,5); 3,3897 (2,32); 3,3798 (1,71); 3,3719 (1,41); 3,361 (1,95); 3,3444 (4,05); 3,325 (6,91); 3,3006 (1060,06); 3,2447 (1,16); 2,8741 (0,86); 2,8438 (1,48); 2,8168 (0,85); 2,6734 (1,9); 2,6687 (2,44); 2,6641 (1,88); 2,6597 (0,99); 2,6468 (0,33); 2,6335 (0,32); 2,5387 (2,85); 2,522 (9,76); 2,5086 (140,38); 2,5042 (264,61); 2,4997 (348,18); 2,4953 (240,49); 2,4909 (113,32); 2,3355 (0,84); 2,3311 (1,7); 2,3263 (2,21); 2,3218 (1,56); 2,1455 (1,09); 2,1414 (1,11); 2,1058 (2,18); 2,0693 (3,84); 1,9867 (16); 1,8472 (0,45); 1,8233 (1,05); 1,8153 (1,01); 1,7943 (0,95); 1,7642 (0,41); 1,6218 (0,44); 1,6141 (0,52); 1,583 (1,05); 1,5624 (0,98); 1,553 (0,97); 1,5341 (0,41); 1,4081 (1,71); 1,3985 (2,92); 1,3017 (0,49); 1,2367 (0,57); 1,1926 (4,37); 1,1748 (8,96); 1,157 (4,31); 0,8902 (0,35); 0,0079 (1,2); -0,0002 (27,08); -0,0085(0,9)

Ex. I-3, solvente: DMSO-d₆

8,018 (14,6); 7,309 (2,51); 7,2336 (1,85); 7,2297 (2,13); 7,226 (1,76); 7,2221 (1,72); 7,2134 (2,44); 7,2094 (2,88); 7,2047 (4,81); 7,2008 (4,9); 7,1839 (4,61); 7,1799 (5,33); 7,1757 (6,35); 7,1594 (2,91); 7,1469 (2,1); 7,1282 (3,25); 7,1078 (1,56); 7,0424 (2,78); 7,0234 (6,26); 6,989 (1,26); 6,9851 (1,34); 6,9775 (1,43); 6,9731 (1,62); 6,9692 (1,83); 6,9661 (1,78); 6,9584 (1,73); 6,9538 (1,67); 6,9462 (0,99); 6,939 (0,82); 6,9347 (0,88); 6,9002

(5,56); 6,8875 (3,21); 5,7463 (16); 5,4543 (1,15); 5,4118 (4,26); 5,369 (4,19); 5,3272 (1,11); 5,1002 (0,59); 5,0863 (1,03); 5,0819 (0,99); 5,0726 (1,44); 5,0677 (1,32); 5,0585 (1,59); 5,0485 (1,02); 5,044 (0,94); 5,0404 (0,95); 5,0302 (0,63); 4,3654 (1,3); 4,3326 (1,37); 4,2343 (0,65); 4,2239 (0,95); 4,2072 (4,86); 4,2007 (5,8); 4,1974 (5,32); 4,1868 (4,21); 4,174 (0,81); 4,1597 (0,8); 4,0392 (0,55); 4,0213 (0,64); 4,0032 (0,49); 3,9854 (1,21); 3,9528 (1,32); 3,6171 (2,01); 3,5896 (2,28); 3,5739 (3,05); 3,5467 (2,58); 3,4279 (0,8); 3,4184 (1,3); 3,4087 (1,15); 3,3997 (1,7); 3,3897 (2,64); 3,3807 (2,08); 3,3579 (5,39); 3,3387 (8,4); 3,3098 (1358,34); 3,2435 (2,19); 3,2218 (1,32); 3,1444 (0,37); 3,1345 (0,34); 2,8759 (0,99); 2,8475 (1,71); 2,8187 (0,97); 2,6739 (1,13); 2,6694 (1,5); 2,6649 (1,12); 2,6604 (0,61); 2,5394 (2,36); 2,5224 (6,94); 2,5091 (85,13); 2,5048 (157,27); 2,5004 (204,86); 2,496 (145,08); 2,4916 (71,76); 2,3924 (0,35); 2,336 (0,7); 2,3317 (1,18); 2,327 (1,5); 2,3225 (1,15); 2,3182 (0,66); 2,1408 (1,26); 2,1051 (2,51); 2,0846 (1,2); 2,0691 (3,78); 1,9867 (2,4); 1,8544 (0,5); 1,8453 (0,55); 1,8217 (1,1); 1,8154 (1,16); 1,7931 (1,06); 1,7847 (0,99); 1,7641 (0,48); 1,6129 (0,54); 1,5913 (1,08); 1,5831 (1,12); 1,5601 (1,06); 1,5521 (1,01); 1,5306 (0,45); 1,5208 (0,39); 1,3984 (0,5); 1,2365 (0,43); 1,1927 (0,68); 1,1749 (1,31); 1,1571 (0,65); 0,8903 (0,34); 0,0079 (0,59); -0,0002 (11,53); -0,0085 (0,53)

Ex. I-4, solvente: DMSO-d₆

7,8948 (11,69); 7,4657 (3,19); 7,4625 (4,18); 7,4443 (5,4); 7,4422 (4,93); 7,3519 (3,15); 7,3471 (1,2); 7,3333 (5,39); 7,3133 (3,22); 7,3003 (1,95); 7,2342 (1,99); 7,216 (2,9); 7,2006 (0,78); 7,1978 (1,14); 7,167 (4,23); 7,1563 (2,09); 7,0338 (2,09); 7,0203 (4,86); 6,8962 (3,9); 6,8844 (2,46); 5,7465 (7,98); 5,4414 (0,77); 5,3991 (2,88); 5,356 (2,84); 5,3139 (0,79); 4,9693 (1,71); 4,9472 (2,2); 4,9414 (2,04); 4,9192 (1,76); 4,35 (0,86); 4,3178 (0,89); 4,057 (0,58); 4,0392 (1,67); 4,0214 (1,69); 4,0036 (0,6); 3,9638 (0,79); 3,93 (0,89); 3,3758 (0,6); 3,3674 (0,96); 3,3573 (0,85); 3,3477 (1,32); 3,3383 (2,18); 3,3062 (607,62); 3,2816 (4,07); 3,2528 (2,1); 3,2371 (2,83); 3,209 (2,17); 2,9596 (1,83); 2,9375 (1,74); 2,9156 (1,44); 2,8936 (1,43); 2,8409 (0,64); 2,8131 (1,06); 2,7833 (0,6); 2,6737 (0,56); 2,6692 (0,7); 2,6646 (0,54); 2,5392 (0,93); 2,5224 (2,18); 2,5177 (3,43); 2,509 (39,04); 2,5046 (75,34); 2,5001 (100,62); 2,4957 (69,15); 2,4912 (32,6); 2,3314 (0,52); 2,3268 (0,67); 2,3223 (0,47); 2,0991 (0,78); 2,069 (2,9); 2,0307 (0,87); 1,9867 (7,51); 1,7791 (0,69); 1,7494 (0,64); 1,5739 (0,32); 1,5429 (0,71); 1,513 (0,66); 1,3399 (16); 1,2731 (15,91); 1,2361 (0,45); 1,2307 (0,44); 1,1927 (2,11); 1,1749 (4,34); 1,1571 (2,09); -0,0002 (1,98)

```
Ex. I-5, solvente: DMSO-d<sub>6</sub>
8,7779 (0,36); 8,0112 (16); 8,0008 (2,37); 7,5131 (0,47); 7,4949 (0,98); 7,4838 (1,49);
7,4786 (2,4); 7,4585 (12,69); 7,442 (7,85); 7,4227 (3,62); 7,4138 (2,68); 7,409 (2,95); 7,401
(1,78); 7,3924 (2,63); 7,3836 (0,72); 7,3803 (0,73); 7,3759 (0,84); 7,3069 (2,88); 7,1737
(6,44); 7,1597 (3,25); 7,1523 (0,9); 7,0404 (3,14); 7,0237 (7,34); 7,0161 (1,52); 6,8994
(6,62); 6,8879 (4,11); 6,8803 (0,87); 5,8553 (2,32); 5,8454 (2,32); 5,747 (5,71); 5,7374
(2,32); 5,7275 (2,41); 5,6879 (0,32); 5,5853 (0,32); 5,5699 (0,34); 5,451 (1,28); 5,4083
(4,72); 5,3653 (4,58); 5,3227 (1,38); 5,217 (1,94); 5,1711 (0,68); 5,1609 (0,73); 5,152
(0,89); 5,1426 (1,39); 5,1335 (0,8); 5,1243 (0,84); 5,1192 (0,93); 5,1144 (0,95); 5,1099
(0,81); 5,1004 (0,92); 5,0912 (1,3); 5,0818 (0,72); 5,0727 (0,74); 5,063 (0,63); 4,5906
(0,52); 4,3598 (1,4); 4,3273 (1,47); 3,9779 (1,29); 3,9444 (1,4); 3,7205 (0,34); 3,7153
(0,34); 3,7096 (0,92); 3,7055 (0,75); 3,6981 (1,17); 3,696 (1,24); 3,6812 (1,37); 3,6791
(1,09); 3,6717 (0,78); 3,6682 (0,94); 3,6621 (0,39); 3,6568 (0,34); 3,5224 (0,68); 3,5053
(1,5); 3,498 (2,16); 3,4879 (1,22); 3,4743 (1,41); 3,4701 (1,54); 3,4639 (1,37); 3,4544
(3,17); 3,4269 (2,83); 3,4103 (0,69); 3,394 (4,02); 3,3752 (4,64); 3,3618 (1,64); 3,351
(2,34); 3,3426 (1,48); 3,3318 (2,7); 3,3018 (604,73); 3,263 (2,65); 3,2332 (1,3); 3,15 (0,53);
3,1309 (0,46); 3,1067 (0,4); 3,0871 (0,34); 2,8628 (0,96); 2,8319 (1,73); 2,8051 (0,94);
2,6779 (0,39); 2,6734 (0,8); 2,6688 (1,08); 2,6643 (0,79); 2,6596 (0,39); 2,5388 (1,24);
2,5221 (3,17); 2,5173 (4,97); 2,5087 (61,05); 2,5043 (118,37); 2,4998 (158,05); 2,4954
(110,05); 2,4909 (52,81); 2,3358 (0,49); 2,3311 (0,87); 2,3265 (1,16); 2,3219 (0,87); 2,3173
(0,45); 2,1242 (1,26); 2,0888 (2,62); 2,0691 (1,82); 2,0564 (1,47); 1,9866 (0,33); 1,9407
(0,5); 1,9241 (0,83); 1,9077 (0,68); 1,8296 (0,73); 1,8104 (1,54); 1,7952 (1,61); 1,7782
(1,53); 1,7484 (0,51); 1,5966 (0,52); 1,5758 (1,05); 1,5673 (1,17); 1,5451 (1,07); 1,5368
(1,08); 1,5164 (0,48); 1,5064 (0,44); 1,4065 (1,23); 1,3983 (1,77); 1,2362 (0,49); 1,1083
(0,33); 1,0909 (0,63); 1,0733 (0,33); 0,008 (0,7); -0,0002 (18,53); -0,0085 (0,73)
```

Ex. I-6, solvente: DMSO-d₆

```
7,9948 (5,21); 7,9771 (6,01); 7,9736 (4,77); 7,9474 (11,68); 7,6622 (1,19); 7,659 (0,77); 7,6438 (3,02); 7,6392 (1,1); 7,6285 (1,47); 7,6254 (2,25); 7,6221 (1,27); 7,5544 (4,18); 7,5349 (6,04); 7,5165 (2,74); 7,3091 (1,94); 7,1756 (4,37); 7,1597 (2,13); 7,0425 (2,19); 7,0237 (4,84); 6,9003 (4,31); 6,8879 (2,42); 5,7467 (16); 5,4536 (0,89); 5,4105 (3,21); 5,3676 (3,19); 5,3254 (0,86); 4,7927 (0,51); 4,7764 (0,94); 4,7674 (0,73); 4,7579 (1,26); 4,7521 (1,17); 4,7405 (0,73); 4,7332 (1); 4,7151 (0,43); 4,3659 (1,04); 4,3316 (1,12); 3,9855 (0,99); 3,9482 (1,11); 3,5676 (0,71); 3,5614 (0,38); 3,537 (1,8); 3,511 (2,08); 3,4943 (2,58); 3,4685 (2,19); 3,4081 (1,6); 3,3879 (2,12); 3,3791 (2,87); 3,369 (2,71); 3,3066 (1246,75); 3,2408 (1,38); 3,1894 (3,26); 3,1772 (3,6); 3,1722 (4,94); 3,1577 (3,08); 3,153 (3,57); 3,1348 (1,79); 3,1152 (1,73); 2,8708 (0,74); 2,8417 (1,32); 2,8131 (0,78); 2,6942 (0,44); 2,6737 (1,38); 2,6691 (1,85); 2,6645 (1,38); 2,6259 (0,39); 2,579 (0,7); 2,5392 (3,68);
```

2,5222 (9,49); 2,509 (106,46); 2,5046 (194,2); 2,5001 (250,65); 2,4957 (174,09); 2,4913 (83,35); 2,3314 (1,22); 2,3269 (1,65); 2,3222 (1,19); 2,1317 (1); 2,0976 (1,89); 2,0692 (2); 2,0497 (0,76); 2,0143 (0,37); 1,9998 (1,13); 1,9916 (1,11); 1,9824 (2,09); 1,9766 (2,09); 1,9634 (2,31); 1,9468 (1,03); 1,9396 (1); 1,8468 (0,35); 1,8383 (0,39); 1,8086 (0,86); 1,7849 (0,82); 1,6082 (0,39); 1,5872 (0,82); 1,5798 (0,84); 1,5581 (0,8); 1,5281 (0,35); 1,2365 (0,52); -0,0002 (3,32)

Ex. I-7, solvente: DMSO-d₆

7,9748 (10,13); 7,9587 (3,46); 7,9559 (4,09); 7,943 (1,43); 7,938 (5,32); 7,9346 (3,96); 7,7961 (0,56); 7,7934 (0,94); 7,7903 (0,61); 7,7801 (0,78); 7,775 (2,5); 7,77 (0,92); 7,7595 (1,27); 7,7563 (2,06); 7,7531 (1,09); 7,6979 (3,47); 7,6941 (1,64); 7,6812 (2,95); 7,6782 (4,96); 7,664 (0,96); 7,6599 (2); 7,3064 (1,46); 7,1731 (3,48); 7,1587 (1,69); 7,0399 (1,71); 7,0227 (4,01); 6,8989 (3,26); 6,8868 (1,99); 5,4503 (0,66); 5,4074 (2,49); 5,3643 (2,45); 5,3216 (0,68); 5,0161 (0,36); 5,0002 (0,78); 4,9889 (0,59); 4,9827 (1); 4,9742 (0,97); 4,9563 (0,83); 4,9401 (0,35); 4,3529 (0,77); 4,32 (0,78); 4,0566 (1,21); 4,0388 (3,55); 4,0211 (3,55); 4,0033 (1,29); 3,9732 (0,7); 3,9405 (0,79); 3,878 (0,53); 3,862 (0,56); 3,8417 (2,78); 3,8286 (3,34); 3,8257 (3,32); 3,8143 (2,66); 3,7924 (0,56); 3,7778 (0,48); 3,6418 (1,21); 3,6151 (1,42); 3,5985 (1,79); 3,572 (1,49); 3,407 (0,51); 3,398 (0,81); 3,3786 (0,96); 3,3688 (1,52); 3,3604 (1,12); 3,351 (1,08); 3,3409 (1,53); 3,3171 (5,32); 3,2965 (828,91); 3,2746 (5); 3,2564 (2,6); 3,2319 (0,74); 2,8643 (0,56); 2,8366 (0,97); 2,8067 (0,59); 2,6775 (1,02); 2,673 (1,98); 2,6684 (2,62); 2,6638 (1,94); 2,6591 (0,99); 2,5385 (3,43); 2,5217 (10,36); 2,5169 (16,24); 2,5083 (147,02); 2,5038 (275,75); 2,4993 (362,1); 2,4949 (247,06); 2,4904 (115,63); 2,3352 (0,97); 2,3307 (1,87); 2,3261 (2,47); 2,3215 (1,75); 2,3169 (0,84); 2,1126 (0,66); 2,082 (1,39); 2,0695 (3); 2,0492 (0,86); 2,0391 (1,09); 1,9866 (16); 1,9072 (0,42); 1,823 (0,35); 1,7918 (0,66); 1,7697 (0,59); 1,5549 (0,62); 1,535 (0,58); 1,2364 (0,7); 1,1925 (4,7); 1,1747 (9,31); 1,1569 (4,59); 0,008 (2,61); -0,0002 (63,6); -0,0085 (2,11)

Ex. I-8, solvente: DMSO-d₆

7,9579 (3,77); 7,9086 (16); 7,4331 (5,22); 7,4154 (7,99); 7,3777 (1,39); 7,3732 (0,66); 7,3597 (6,08); 7,3418 (8,65); 7,3229 (4,35); 7,3043 (3,02); 7,2854 (2,23); 7,282 (3,2); 7,2786 (1,92); 7,2696 (1,97); 7,264 (3,9); 7,2581 (1,12); 7,2492 (1,12); 7,2458 (1,28); 7,1709 (6,49); 7,1582 (3,33); 7,0377 (3,2); 7,0221 (7,39); 7,0162 (1,07); 6,8978 (6,85); 6,8863 (3,96); 5,7467 (12,05); 5,7383 (0,96); 5,7268 (0,81); 5,651 (2,28); 5,6388 (2,22); 5,4469 (1,21); 5,4041 (4,42); 5,361 (4,23); 5,3189 (1,25); 5,2164 (0,98); 4,8728 (1,17); 4,859 (1,29); 4,8521 (1,67); 4,8458 (1,36); 4,838 (1,74); 4,8317 (1,76); 4,8248 (1,26); 4,8184 (0,6); 4,8109 (1,61); 4,7991 (0,49); 4,7916 (0,48); 4,7731 (0,43); 4,7632 (0,57); 4,7514 (0,84); 4,7404 (0,36); 4,6652 (1,76); 4,6528 (2,67); 4,6407 (1,57); 4,3539 (1,4); 4,3207 (1,42); 4,0567 (0,39); 4,039 (1,23); 4,0213 (1,23); 4,0033 (0,52); 3,9706 (1,28); 3,9379 (1,42); 3,5053 (0,65); 3,4885 (0,4); 3,4113 (0,63); 3,392 (1,06); 3,3815 (1,27);

3,3681 (1,59); 3,3632 (1,71); 3,3527 (2,57); 3,3441 (2,09); 3,3032 (915,47); 3,2697 (4,08); 3,254 (5,65); 3,2266 (3,86); 3,1879 (0,63); 3,1689 (0,34); 3,1478 (2,97); 3,1267 (2,96); 3,1047 (1,92); 3,0837 (1,79); 2,8545 (0,99); 2,8267 (1,6); 2,7973 (0,94); 2,6782 (0,6); 2,6733 (1,19); 2,6688 (1,61); 2,6643 (1,2); 2,6595 (0,56); 2,5542 (0,33); 2,5388 (2,11); 2,522 (5,65); 2,5172 (8,99); 2,5086 (94,87); 2,5042 (180,06); 2,4997 (237,82); 2,4953 (161,9); 2,4908 (75,43); 2,4273 (0,35); 2,3358 (0,64); 2,331 (1,27); 2,3264 (1,68); 2,3218 (1,24); 2,1052 (1,45); 2,0759 (2,54); 2,069 (3,09); 2,047 (1,37); 1,9865 (5,52); 1,9234 (0,45); 1,9076 (1,04); 1,823 (0,6); 1,8135 (0,95); 1,7937 (1,45); 1,7848 (1,28); 1,7631 (1,09); 1,7562 (1,03); 1,7334 (0,44); 1,5813 (0,68); 1,5496 (1,18); 1,5276 (0,96); 1,4971 (0,4); 1,399 (0,33); 1,2369 (0,52); 1,1925 (1,54); 1,1747 (3,13); 1,157 (1,53); 0,008 (1,16); -0,0002 (30,07); -0,0085 (0,94)

Ex. I-9, solvente: DMSO-d₆

8,0673 (16); 8,0335 (0,47); 7,6238 (3,09); 7,6196 (3,66); 7,6064 (4,82); 7,6001 (5,56); 7,5834 (0,44); 7,5773 (0,53); 7,5575 (2,22); 7,5457 (9,82); 7,5294 (4,28); 7,5221 (1,24); 7,507 (0,66); 7,3063 (2,61); 7,191 (0,34); 7,173 (5,94); 7,1592 (2,99); 7,0547 (0,6); 7,0397 (2,95); 7,0232 (6,92); 6,9172 (0,39); 6,8996 (5,69); 6,8873 (3,45); 5,7468 (8,71); 5,4503 (1,46); 5,4353 (0,75); 5,4224 (1,12); 5,4067 (5,06); 5,391 (1,24); 5,3651 (4,35); 5,346 (0,69); 5,3226 (1,1); 4,5924 (0,35); 4,3582 (1,25); 4,3267 (1,31); 3,9766 (1,17); 3,9441 (1,28); 3,7153 (0,34); 3,709 (0,69); 3,7021 (2); 3,6985 (1,07); 3,6961 (0,9); 3,6814 (0,91); 3,6792 (0,84); 3,6733 (2,37); 3,6686 (0,85); 3,6576 (3,19); 3,6291 (2,58); 3,5677 (0,47); 3,5118 (0,4); 3,4981 (0,65); 3,4866 (3,17); 3,4705 (3,01); 3,4526 (0,49); 3,4421 (2,18); 3,4261 (2,19); 3,4107 (0,78); 3,4014 (1,21); 3,3915 (1,04); 3,3818 (1,55); 3,3728 (2,31); 3,3633(1,63); 3,3534(1,41); 3,3438(1,89); 3,3058(797,64); 3,2847(4,81); 3,2617(1,87);3,2324 (0,85); 2,8619 (0,88); 2,8498 (0,46); 2,8347 (1,56); 2,8049 (0,89); 2,6782 (0,41); 2,6738 (0,81); 2,6691 (1,09); 2,6646 (0,78); 2,5392 (1,63); 2,5224 (4,11); 2,5177 (6,46); 2,5091 (60,47); 2,5047 (113,02); 2,5002 (147,94); 2,4957 (99,66); 2,4913 (45,49); 2,3315 (0,74); 2,3269 (0,97); 2,3224 (0,67); 2,1254 (1,06); 2,0917 (2,24); 2,0692 (1,38); 2,0578 (1,21); 1,9867 (0,66); 1,8275 (0,46); 1,8071 (1); 1,7992 (1); 1,7769 (0,94); 1,7464 (0,38); 1,6013 (0,38); 1,5933 (0,45); 1,5749 (0,96); 1,5651 (0,98); 1,5438 (0,95); 1,5342 (0,83); 1,5134 (0,37); 1,3982 (0,39); 1,237 (0,33); 1,1749 (0,45); 0,008 (0,79); -0,0002 (19,93); -0,0085 (0,6)

```
Ex. I-10, solvente: DMSO-d<sub>6</sub>
8,7783 (1,32); 7,9848 (16); 7,4231 (4,67); 7,4198 (6,3); 7,4148 (2,02); 7,4018 (8,93); 7,3997
(8,43); 7,3507 (5,5); 7,346 (1,88); 7,3322 (8,79); 7,3164 (2,4); 7,3123 (5,44); 7,2397 (1,92);
7,2366 (3,1); 7,2334 (1,72); 7,2228 (1,65); 7,2183 (4,21); 7,203 (1,05); 7,2001 (1,67);
7,1762 (6,25); 7,1606 (3,15); 7,1492 (0,46); 7,0429 (3,06); 7,0245 (6,92); 6,9006 (6,35);
6,8886 (3,63); 5,7472 (10,81); 5,4546 (1,18); 5,4113 (4,45); 5,3685 (4,82); 5,3266 (1,31);
5,307 (0,59); 4,8733 (0,58); 4,8571 (1,57); 4,8413 (1,73); 4,8311 (1,81); 4,8161 (1,63);
4,7992 (0,71); 4,3599 (1,39); 4,3296 (1,44); 4,039 (0,55); 4,0212 (0,42); 3,9817 (1,39);
3,9472 (1,51); 3,581 (2,32); 3,5549 (2,63); 3,5379 (3,39); 3,5117 (2,92); 3,4319 (0,41);
3,4068 (1,29); 3,3972 (1,13); 3,3876 (1,69); 3,3784 (2,56); 3,3683 (1,83); 3,3594 (1,72);
3,3499 (2,28); 3,3372 (4,07); 3,3226 (7,22); 3,3004 (1081,4); 3,2796 (11,86); 3,2543 (3,75);
3,2395 (5,77); 3,2236 (4,22); 3,2055 (2,26); 3,1893 (2,08); 3,0369 (1,13); 2,8711 (1,07);
2,849 (2,13); 2,8422 (1,88); 2,8131 (1,05); 2,6778 (0,97); 2,6732 (1,78); 2,6688 (2,43);
2,6643 (1,77); 2,5388 (2,46); 2,522 (8,87); 2,5086 (135,1); 2,5042 (255,37); 2,4998
(336,11); 2,4954 (233,23); 2,491 (110,97); 2,331 (1,72); 2,3265 (2,3); 2,3218 (1,58); 2,1325
(1,32); 2,0956 (2,61); 2,0693 (2); 2,0611 (1,49); 1,9866 (1,89); 1,8407 (0,52); 1,8355 (0,59);
1,8128 (1,14); 1,8068 (1,19); 1,7823 (1,18); 1,776 (1,08); 1,7542 (0,44); 1,7432 (0,43);
```

1,6133 (0,51); 1,6029 (0,6); 1,581 (1,18); 1,5729 (1,15); 1,5515 (1,11); 1,521 (0,45); 1,51

(0,42); 1,2363 (0,45); 1,1927 (0,52); 1,1748 (1); 1,1571 (0,49); -0,0002 (15,5)

Ex. I-12, solvente: DMSO-d₆

8,0094 (5,02); 7,5797 (1,05); 7,5753 (1,3); 7,5605 (1,23); 7,5558 (1,56); 7,5496 (0,57); 7,5357 (0,93); 7,533 (1,01); 7,5286 (0,77); 7,5149 (0,84); 7,5103 (0,62); 7,3082 (0,8); 7,1973 (1,42); 7,1753 (2,88); 7,1592 (0,9); 7,0589 (0,91); 7,0567 (0,89); 7,0406 (2,09); 7,0228 (2,41); 6,8997 (1,8); 6,8872 (1,03); 5,4548 (0,4); 5,413 (1,34); 5,3683 (1,34); 5,3264 (0,38); 5,1469 (0,51); 5,1334 (0,58); 5,1153 (0,32); 4,3631 (0,45); 4,3316 (0,53); 4,3194(0,72); 4,3105 (0,53); 4,2926 (1,14); 4,2836 (1,06); 4,2658 (1,07); 4,2525 (1,04); 4,2392 (0,51); 4,2258 (0,45); 4,0568 (0,71); 4,039 (2,03); 4,0212 (2,05); 4,0032 (0,77); 3,9835 (0,43); 3,961 (0,37); 3,951 (0,47); 3,6559 (0,65); 3,6282 (0,73); 3,6128 (1,02); 3,5848 (0.84); 3,4224 (1,36); 3,404 (1,47); 3,3917 (1,06); 3,3792 (1,34); 3,3611 (1,51); 3,3013(476,96); 3,2467 (0,64); 2,8796 (0,67); 2,8678 (0,51); 2,8508 (0,56); 2,82 (0,33); 2,6734 (0,83); 2,6689 (1,07); 2,6643 (0,79); 2,6095 (0,34); 2,5388 (1,84); 2,5219 (5,94); 2,5086 (63,99); 2,5043 (114,23); 2,4998 (145,47); 2,4954 (99,54); 2,491 (47,06); 2,4509 (16); 2,3311 (0,74); 2,3264 (0,99); 2,3218 (0,67); 2,14 (0,39); 2,1054 (0,8); 2,0694 (0,5); 1,9867 (8,88); 1,8231 (0,36); 1,8119 (0,36); 1,7914 (0,36); 1,5926 (0,35); 1,5834 (0,38); 1,5632 (0,36); 1,5547 (0,35); 1,1926 (2,49); 1,1748 (5,05); 1,157 (2,44); 0,0079 (0,56); -0,0002 (11,07); -0,0085 (0,42)

```
Ex. I-13, solvente: DMSO-d<sub>6</sub>

8,0118 (8,81); 7,3082 (1,51); 7,1748 (3,46); 7,1583 (2,4); 7,1373 (1,94); 7,1231 (2,51);

7,1054 (2,06); 7,0416 (1,74); 7,0225 (3,77); 6,9441 (2,54); 6,9248 (2,21); 6,8997 (3,36);

6,8865 (1,95); 6,8612 (1,49); 6,8426 (2,4); 6,8245 (1,12); 5,7463 (10,1); 5,4553 (0,72);

5,412 (2,58); 5,3675 (2,48); 5,3254 (0,74); 5,0994 (0,43); 5,0825 (0,67); 5,0727 (0,92); 5,06

(1,04); 5,0509 (0,64); 5,0426 (0,62); 5,029 (0,71); 4,3643 (0,8); 4,3288 (0,85); 4,1569 (0,9);

4,1482 (0,98); 4,1298 (2,25); 4,1211 (2,1); 4,1028 (2,2); 4,0903 (2,14); 4,076 (0,9); 4,0638

(0,92); 3,9829 (0,8); 3,9516 (0,85); 3,6102 (1,27); 3,5827 (1,38); 3,5675 (2,06); 3,54 (1,73);

3,4719 (0,38); 3,4194 (1,24); 3,4073 (2,83); 3,4009 (1,86); 3,3901 (3,8); 3,3638 (3,81);

3,3467 (5,47); 3,3095 (1099,49); 3,2454 (1,43); 2,8775 (0,64); 2,851 (1,03); 2,819 (0,6);

2,6951 (0,34); 2,6738 (1,1); 2,6692 (1,43); 2,6648 (1,09); 2,5393 (2,63); 2,5091 (83,19);

2,5048 (152,23); 2,5003 (196,93); 2,4959 (138,75); 2,4916 (67,78); 2,4342 (0,37); 2,4274 (0,36); 2,3314 (1,04); 2,3269 (1,33); 2,3224 (0,96); 2,2521 (0,94); 2,1382 (0,76); 2,1028 (1,57); 2,069 (1,54); 2,0486 (16); 1,8137 (0,7); 1,79 (0,64); 1,6108 (0,35); 1,583 (0,68); 1,56 (0,67); 1,2364 (0,38); -0,0002 (1,69)
```

Ex. I-14, solvente: CD₃CN

 $7,5913\ (6,28);\ 7,2623\ (12,81);\ 7,2542\ (0,36);\ 7,2501\ (2,47);\ 7,2475\ (2,49);\ 7,2389\ (0,69);$ $7,2354\ (2,02);\ 6,9715\ (1,06);\ 6,8797\ (2,25);\ 6,788\ (1,14);\ 6,7625\ (4,16);\ 6,7607\ (3,61);$ $6,7548\ (1,23);\ 6,747\ (2,69);\ 6,7415\ (2,2);\ 6,7294\ (0,85);\ 6,6713\ (2,65);\ 6,5799\ (1,28);$ $5,3017\ (13,63);\ 5,1586\ (2,57);\ 5,1469\ (2,57);\ 5,1196\ (0,32);\ 5,0547\ (0,57);\ 5,0509\ (0,36);$ $5,0461\ (0,49);\ 5,0416\ (0,7);\ 5,0373\ (0,69);\ 5,0328\ (0,52);\ 5,028\ (0,38);\ 5,0242\ (0,62);\ 4,588$ $(0,5);\ 4,5659\ (0,52);\ 3,922\ (0,48);\ 3,8985\ (0,51);\ 3,5991\ (3,75);\ 3,5898\ (3,89);\ 3,4854$ $(1,03);\ 3,468\ (1,08);\ 3,4572\ (1,34);\ 3,4398\ (1,22);\ 3,3537\ (0,51);\ 3,3476\ (0,57);\ 3,3418$ $(0,67);\ 3,3351\ (1,03);\ 3,3286\ (1);\ 3,3243\ (0,87);\ 3,3166\ (0,61);\ 3,3097\ (0,37);\ 3,3063\ (0,47);$ $3,3018\ (0,38);\ 3,2217\ (1,33);\ 3,2086\ (1,31);\ 3,1935\ (1,1);\ 3,1804\ (1,09);\ 3,0639\ (16);\ 3,0568$ $(0,58);\ 2,9359\ (0,35);\ 2,9159\ (0,61);\ 2,8955\ (0,36);\ 2,2792\ (0,43);\ 2,259\ (0,5);\ 2,2004$ $(0,44);\ 2,1747\ (0,69);\ 1,8991\ (0,86);\ 1,8856\ (0,92);\ 1,882\ (0,44);\ 1,8765\ (0,45);\ 1,8606$ $(0,44);\ 1,8555\ (0,44);\ 1,8344\ (0,39);\ 1,8147\ (0,5);\ 1,808\ (0,55);\ 1,7928\ (0,55);\ 1,7863$ $(0,52);\ 1,7736\ (0,36);\ 1,7665\ (0,36);\ 1,2531\ (0,82);\ 0,0052\ (0,38);\ -0,0002\ (13,69);\ -0,0057\ (0,45)$

Ex. I-15, solvente: DMSO-d₆

8,6125 (0,43); 8,4815 (0,4); 8,1857 (0,45); 8,1796 (5,87); 8,1262 (2,3); 7,8855 (1,12); 7,8776 (1,89); 7,8711 (1,65); 7,8511 (4,04); 7,8431 (2,38); 7,4285 (0,63); 7,4082 (4,86); 7,3968 (7,52); 7,3942 (7,05); 7,3902 (5,82); 7,3744 (1,23); 7,3628 (0,62); 7,3545 (1,14); 7,3503 (1,16); 7,3411 (1,22); 7,3333 (1,23); 7,3241 (0,67); 7,3174 (1,93); 7,3093 (0,73); 7,1842 (3,18); 7,1759 (1,24); 7,1671 (1,33); 7,1623 (1,56); 7,0511 (1,62); 7,0427 (0,67); 7,0312 (2,94); 7,0262 (3,17); 6,911 (4,79); 6,8954 (1,42); 6,8904 (1,52); 5,7457 (15,25);

5,5303 (0,5); 5,5157 (0,4); 5,5093 (0,56); 5,4901 (1,21); 5,466 (1,57); 5,4166 (2,89); 5,3741 (0,94); 4,9239 (0,36); 4,8679 (0,47); 4,8551 (0,51); 4,8482 (0,56); 4,8408 (0,72); 4,8356 (0,6); 4,8281 (0,73); 4,8212 (0,51); 4,8086 (0,48); 4,4144 (1,75); 4,4017 (1,64); 4,3381 (1); 4,3217 (0,96); 4,2794 (0,55); 4,2399 (0,84); 4,2004 (0,49); 3,9117 (0,9); 3,5678 (0,53); 3,5097 (0,58); 3,4988 (0,59); 3,4803 (0,98); 3,4604 (1); 3,4407 (0,9); 3,4167 (1,39); 3,3963 (1,47); 3,3865 (1); 3,3614 (1,17); 3,3138 (787,45); 3,2785 (0,64); 3,2698 (0,36); 3,2113 (16); 3,181 (0,51); 3,1693 (7,55); 3,1505 (0,34); 3,1399 (0,35); 3,1165 (0,74); 3,0872 (0,9); 3,0794 (0,93); 3,0559 (0,5); 2,6744 (0,46); 2,6697 (0,64); 2,6652 (0,48); 2,5397 (1,12); 2,5231 (1,95); 2,5183 (2,97); 2,5097 (35,11); 2,5053 (68,02); 2,5007 (90,85); 2,4963 (61,93); 2,4918 (28,84); 2,4616 (0,42); 2,4343 (0,42); 2,4081 (0,33); 2,3699 (0,39); 2,3367 (0,64); 2,3322 (0,82); 2,3274 (0,88); 2,3227 (0,68); 2,3185 (0,47); 2,2355 (0,67); 2,2033 (1,21); 2,1742 (2,11); 2,1497 (1,24); 2,1155 (0,42); 2,0973 (0,38); 2,0783 (0,35); 2,0688 (0,71)

Ex. I-16, solvente: DMSO-d₆

8,6106 (6,92); 8,0668 (16); 7,7227 (0,38); 7,7034 (3,86); 7,6833 (4,57); 7,6258 (4,01); 7,6216 (4,72); 7,6084 (6,05); 7,6022 (6,7); 7,5858 (0,7); 7,5781 (0,83); 7,5728 (0,83); 7,5456 (12,63); 7,5329 (9,9); 7,5069 (0,95); 7,485 (3,76); 7,465 (3,04); 7,2205 (3); 7,2134 (2,43); 7,0814 (6,6); 7,0756 (5,45); 6,9422 (3,48); 6,938 (2,87); 5,7471 (10,76); 5,4521 (0,56); 5,4361 (0,7); 5,4241 (1,09); 5,4088 (1,17); 5,4018 (1); 5,3977 (1,03); 5,3917 (1,19); 5,376 (1,13); 5,3635 (0,7); 5,3472 (0,57); 4,1729 (3,64); 4,1395 (3,76); 4,0574 (0,52); 4,0397 (1,42); 4,0218 (1,42); 4,0041 (0,51); 3,7064 (2,25); 3,6776 (2,47); 3,6618 (3,55); 3,6332 (2,98); 3,5681 (0,56); 3,4936 (3,34); 3,4775 (3,4); 3,4491 (2,45); 3,4331 (2,37); 3,355 (1,85); 3,3067 (282,1); 3,0619 (2,49); 3,0326 (4,52); 3,0035 (2,46); 2,6742 (0,4); 2,6696 (0,52); 2,6652 (0,4); 2,5394 (1,28); 2,5092 (31,19); 2,505 (54,68); 2,5006 (68,48); 2,4963 (47,2); 2,332 (0,33); 2,3272 (0,46); 2,3226 (0,35); 2,1042 (2,9); 2,0982 (3); 2,0697 (4,01); 1,9871 (5,92); 1,7193 (1,05); 1,713 (1,17); 1,689 (2,62); 1,6825 (2,69); 1,6595 (2,52); 1,6303 (0,91); 1,1929 (1,61); 1,1751 (3,22); 1,1573 (1,53); -0,0002 (6,37)

Ex. I-18, solvente: DMSO-d₆

8,8065 (0,37); 8,1082 (7,01); 8,0642 (2,58); 7,6069 (0,45); 7,5951 (0,73); 7,5818 (0,87); 7,5703 (0,59); 7,2965 (0,96); 7,2889 (0,42); 7,2636 (0,58); 7,2487 (1,09); 7,2394 (1,57); 7,2348 (0,78); 7,2253 (2,8); 7,2082 (2,59); 7,2005 (0,96); 7,1773 (0,35); 7,1302 (1,16); 7,1249 (0,54); 7,1197 (1,2); 7,1121 (0,48); 7,0398 (2,82); 7,0346 (1,04); 7,028 (0,47); 6,9495 (1,32); 6,9443 (0,5); 6,9131 (3,05); 6,9007 (0,39); 5,888 (0,95); 5,8755 (0,99); 5,8659 (0,35); 5,8528 (0,35); 5,8136 (0,96); 5,8011 (1,02); 5,7888 (0,33); 5,7757 (0,38); 5,7617 (16); 5,6067 (0,43); 5,578 (2,82); 5,5701 (3,19); 5,5604 (1,49); 5,5419 (0,41); 5,4185 (0,84); 5,3285 (0,75); 5,3162 (0,57); 5,3061 (0,73); 5,2435 (0,36); 5,2386 (0,44); 5,2273 (0,65); 5,2156 (0,42); 5,2107 (0,37); 4,4699 (0,55); 4,4486 (0,73); 4,0344 (0,91); 4,0226

```
(0,91); 3,8026 (0,43); 3,7902 (0,34); 3,7487 (0,69); 3,7311 (0,76); 3,7198 (1,24); 3,7023 (1,08); 3,6813 (0,37); 3,6396 (1,04); 3,6293 (1,06); 3,6108 (0,69); 3,6005 (0,68); 3,5881 (0,63); 3,5826 (0,8); 3,5748 (0,46); 3,5632 (1,95); 3,5562 (0,88); 3,5441 (1,41); 3,5376 (1,07); 3,5301 (0,32); 3,5247 (0,36); 3,5195 (0,55); 3,3795 (0,77); 3,3488 (43,09); 3,3201 (0,53); 2,6152 (0,34); 2,5245 (0,65); 2,5214 (0,81); 2,5183 (0,79); 2,5094 (18,14); 2,5065 (39,22); 2,5034 (53,9); 2,5004 (39,02); 2,4974 (17,97); 2,3876 (0,34); 2,211 (0,92); 2,2039 (0,84); 2,1887 (1,31); 2,0413 (0,4); 1,9903 (4,08); 1,9214 (0,55); 1,9105 (1,44); 1,8986 (0,73); 1,8721 (0,32); 1,7405 (0,54); 1,7203 (0,62); 1,6954 (0,33); 1,1865 (1,11); 1,1746 (2,17); 1,1628 (1,1); -0,0002 (9,35)
```

Ex. I-19, solvente: DMSO-d₆

```
8,0092 (7,59); 7,999 (1,95); 7,5135 (0,5); 7,4955 (0,98); 7,4836 (1,02); 7,4787 (1,51);
7,4585 (6,94); 7,4415 (4,39); 7,4221 (2,14); 7,4135 (1,62); 7,4086 (1,72); 7,4007 (1,06);
7,3921 (1,49); 7,3832 (0,47); 7,3797 (0,46); 7,3755 (0,49); 6,4914 (4,78); 5,8548 (1,23);
5,8449 (1,22); 5,7368 (1,2); 5,7271 (1,26); 5,3421 (0,86); 5,2994 (2,74); 5,2467 (2,55);
5,2036 (0,99); 5,1702 (0,45); 5,1602 (0,52); 5,1516 (0,58); 5,142 (0,84); 5,133 (0,49);
5,1233 (0,53); 5,119 (0,6); 5,1137 (0,62); 5,1092 (0,57); 5,0997 (1,63); 5,0907 (0,79);
5,0815 (0,43); 5,0722 (0,4); 5,0623 (0,35); 4,3825 (0,84); 4,3495 (0,92); 4,0572 (0,87);
4,0394 (2,6); 4,0216 (2,65); 4,0037 (1,08); 3,9867 (0,82); 3,9527 (0,88); 3,6983 (0,38);
3,6963 (0,41); 3,6818 (0,41); 3,5678 (1,07); 3,5321 (0,35); 3,5154 (0,73); 3,5055 (0,51);
3,4983 (1,12); 3,475 (0,6); 3,4706 (0,85); 3,4649 (0,59); 3,4547 (1,7); 3,4273 (1,63); 3,3947
(2,46); 3,3757 (2,66); 3,3659 (1,75); 3,3514 (1,92); 3,3113 (116,41); 3,2633 (1,52); 3,2329
(0,79); 3,1512 (0,43); 3,1318 (0,39); 2,8629 (0,59); 2,8328 (1,04); 2,8049 (0,57); 2,8001
(0,56); 2,5393 (0,58); 2,5223 (1,32); 2,509 (16,52); 2,5048 (30,02); 2,5003 (38,56); 2,496
(27,04); 2,4918 (13,33); 2,2155 (3,97); 2,2094 (16); 2,1943 (1,86); 2,1231 (0,85); 2,0907
(1,7); 2,0688 (0,99); 1,9867 (11,23); 1,9229 (0,47); 1,9081 (0,46); 1,8299 (0,4); 1,8232
(0,38); 1,8116 (0,96); 1,7944 (0,84); 1,7768 (0,89); 1,7522 (0,33); 1,595 (0,33); 1,5723
(0,62); 1,5645 (0,72); 1,5429 (0,63); 1,5336 (0,68); 1,398 (0,36); 1,1927 (3,06); 1,1749
(6,08); 1,1571 (2,97); -0,0002 (1,99)
```

Ex. I-20, solvente: DMSO-d₆

```
8,0774 (8,72); 7,5961 (0,77); 7,5783 (1,07); 7,5753 (1,08); 7,5579 (0,78); 7,2359 (2,04); 7,2147 (3,56); 7,1933 (1,66); 6,4936 (4,25); 5,9037 (1,2); 5,8853 (1,27); 5,7919 (1,19); 5,7734 (1,26); 5,7461 (2,03); 5,3481 (0,79); 5,3053 (2,42); 5,2506 (2,73); 5,2212 (0,98); 5,2077 (1,14); 5,0984 (1,35); 4,3902 (0,71); 4,3556 (0,77); 4,057 (0,64); 4,0393 (1,89); 4,0215 (1,92); 4,0037 (1,1); 3,9951 (0,73); 3,9605 (0,79); 3,7563 (0,81); 3,73 (0,85); 3,7125 (1,73); 3,6865 (1,55); 3,6391 (1,48); 3,6232 (1,47); 3,5953 (0,8); 3,5794 (0,77); 3,568 (0,42); 3,5321 (0,56); 3,5153 (0,9); 3,4981 (0,6); 3,4187 (0,96); 3,4091 (0,86); 3,3991 (1,21); 3,3896 (1,76); 3,3803 (1,44); 3,3611 (2,06); 3,314 (823,15); 3,2454 (0,73); 2,8749
```

(0,5); 2,8472 (0,87); 2,8171 (0,49); 2,6745 (0,6); 2,6699 (0,8); 2,6652 (0,6); 2,5398 (1,27); 2,5229 (3,35); 2,5097 (46,25); 2,5053 (86,72); 2,5008 (113,85); 2,4964 (78,37); 2,4919 (37,11); 2,3321 (0,56); 2,3275 (0,73); 2,3229 (0,53); 2,2128 (16); 2,1964 (0,97); 2,1397 (0,68); 2,1091 (1,46); 2,0787 (0,84); 2,0692 (0,91); 1,9869 (8,1); 1,9233 (0,5); 1,9081 (0,91); 1,8284 (0,69); 1,8192 (0,65); 1,8124 (0,68); 1,7953 (1,02); 1,778 (0,45); 1,6149 (0,37); 1,5794 (0,63); 1,5573 (0,57); 1,1929 (2,25); 1,1751 (4,55); 1,1573 (2,25); -0,0002 (3,63)

Ex. I-21, solvente: DMSO-d₆

9,0409 (2,65); 8,068 (6,88); 7,6266 (1,65); 7,6225 (1,95); 7,6093 (2,53); 7,603 (2,87); 7,579 (0,33); 7,5469 (5,02); 7,5307 (2,23); 7,5234 (0,63); 7,5081 (0,34); 7,0898 (1,84); 7,0706 (2,38); 6,9585 (1,6); 6,9391 (1,22); 6,8671 (2,64); 5,4248 (0,45); 5,409 (0,5); 5,3982 (0,44); 5,392 (0,51); 5,3764 (0,5); 4,7973 (1,43); 4,7644 (1,47); 4,0571 (1,25); 4,0393 (3,72); 4,0215 (3,75); 4,0037 (1,27); 3,7079 (0,93); 3,6792 (1,04); 3,6634 (1,49); 3,6349 (1,28); 3,5677 (0,94); 3,4934 (1,45); 3,4772 (1,51); 3,4691 (0,47); 3,4577 (0,63); 3,4488 (1,4); 3,4398 (0,83); 3,4326 (1,66); 3,4203 (0,68); 3,4117 (0,51); 3,4017 (0,62); 3,3924 (0,41); 3,3629 (0,36); 3,3061 (168,87); 3,2656 (2,26); 3,2366 (1,16); 2,539 (0,7); 2,5087 (17,42); 2,5045 (31,21); 2,5001 (39,62); 2,4958 (27,56); 2,2544 (10,98); 2,1146 (12,12); 2,0847 (1,53); 1,9868 (16); 1,7601 (0,46); 1,7514 (0,52); 1,7229 (1,17); 1,6978 (1,11); 1,6695 (0,41); 1,6623 (0,34); 1,1927 (4,4); 1,1749 (8,74); 1,1571 (4,25); -0,0002 (3,25)

Ex. I-22, solvente: DMSO-d₆

8,7773 (0,37); 8,1319 (5,01); 7,7175 (0,44); 7,7129 (0,45); 7,6971 (0,76); 7,6807 (0,46); 7,6761 (0,44); 7,3167 (1,41); 7,3086 (1,24); 7,2931 (1,73); 7,2702 (1,05); 7,1753 (2,18); 7,1598 (1,07); 7,0421 (1,09); 7,0238 (2,35); 7,016 (0,43); 6,9002 (2,39); 6,888 (1,27); 5,7465 (16); 5,4541 (0,46); 5,4113 (1,79); 5,369 (1,98); 5,3475 (0,33); 5,3276 (0,51); 5,217 (0,75); 4,3657 (0,53); 4,3325 (0,54); 3,9848 (0,52); 3,9508 (0,56); 3,8142 (0,61); 3,7855 (0,68); 3,7693 (0,96); 3,7409 (0,85); 3,7096 (0,41); 3,7059 (0,35); 3,6965 (0,53); 3,6819 (0,55); 3,6724 (0,35); 3,6687 (0,4); 3,5993 (1,01); 3,585 (1,01); 3,5546 (0,75); 3,5405 (0,72); 3,5234 (0,39); 3,5058 (0,65); 3,499 (0,51); 3,4882 (0,6); 3,4764 (0,6); 3,4646 (0,54); 3,4207 (0,59); 3,4107 (0,52); 3,4007 (0,7); 3,3912 (1,01); 3,3817 (0,78); 3,3707 (0,69); 3,3625 (0,93); 3,3524 (0,94); 3,3067 (225,38); 3,2838 (2,97); 3,2411 (0,43); 2,8706 (0,39); 2,8417 (0,65); 2,8127 (0,36); 2,6697 (0,35); 2,5396 (0,78); 2,5093 (20,82); 2,5051 (36,76); 2,5006 (46,42); 2,4963 (32,28); 2,1391 (0,51); 2,1049 (1); 2,0695 (0,77); 1,987 (0,7); 1,8132 (0,65); 1,7945 (0,65); 1,5889 (0,41); 1,5812 (0,44); 1,5587 (0,4); 1,5514 (0,4); 1,1752 (0,37); -0,0002 (1,67)

Ex. I-23, solvente: DMSO-d₆

9,8983 (0,54); 8,7716 (0,39); 8,6417 (0,48); 8,0108 (16); 7,4632 (6,45); 7,4416 (15,56); 7,4349 (8,11); 7,3627 (5,42); 7,3562 (4,62); 7,3414 (3,68); 7,3349 (3,3); 7,3126 (4,9);

```
7,2933 (7,2); 7,2906 (5,75); 7,2802 (1,67); 7,2725 (5,97); 7,2665 (0,96); 6,9982 (0,36);
6,9672 (11,48); 6,9604 (3,73); 6,9507 (9,22); 6,9459 (7,58); 6,9436 (7,04); 6,9349 (2,35);
6,9325 (2,45); 5,7458 (12,3); 5,0801 (0,72); 5,0664 (1,17); 5,0616 (1,09); 5,0512 (1,5);
5,0477 (1,56); 5,039 (1,67); 5,0283 (1,1); 5,0204 (1,13); 5,0092 (0,71); 4,4347 (1,44); 4,404
(1,51); 4,1506 (0,53); 4,1396 (0,94); 4,1225 (8,17); 4,113 (6,4); 4,1077 (6,75); 4,0808 (1,4);
4,0667 (1,61); 4,0571 (1,83); 4,0392 (2,3); 4,0214 (2,19); 4,0036 (0,8); 3,9219 (0,79);
3,8822 (6,31); 3,8638 (6,24); 3,8235 (0,78); 3,6056 (2,28); 3,5782 (2,61); 3,5624 (3,42);
3,5351 (2,96); 3,4192 (1,4); 3,4101 (2,06); 3,4002 (1,97); 3,3912 (2,73); 3,3816 (3,98);
3,3719 (3,79); 3,3425 (12,82); 3,3146 (1762,05); 3,2816 (10,18); 3,253 (2,92); 2,8407
(1,12); 2,8121 (1,86); 2,7827 (1,08); 2,6954 (0,49); 2,6742 (1,25); 2,6698 (1,63); 2,6653
(1,27); 2,5398 (4,13); 2,5228 (8,11); 2,5095 (91,71); 2,5052 (168,54); 2,5007 (219,29);
2,4963 (156,07); 2,4919 (77,43); 2,4192 (0,46); 2,3367 (0,74); 2,3321 (1,25); 2,3274 (1,59);
2,3228 (1,17); 2,3184 (0,68); 2,1377 (1,43); 2,1016 (2,25); 2,069 (3); 1,9868 (9,07); 1,9082
(0,68); 1,8581 (0,43); 1,8537 (0,42); 1,841 (0,43); 1,8367 (0,43); 1,7746 (0,61); 1,7515
(1,25); 1,7454 (1,32); 1,7214 (1,19); 1,7143 (1,16); 1,6932 (0,52); 1,5872 (0,64); 1,5667
(1,21); 1,5578 (1,26); 1,5352 (1,17); 1,5285 (1,11); 1,5055 (0,51); 1,2367 (0,68); 1,2169
(0,49); 1,1992 (0,88); 1,1928 (2,64); 1,1812 (0,69); 1,175 (5,05); 1,1572 (2,5); -0,0002
(10,01)
```

Ex. I-24, solvente: DMSO-d₆

8,6102 (3,25); 8,0095 (7,64); 7,9989 (1,98); 7,7027 (2,05); 7,6823 (2,42); 7,5339 (3,15); 7,5142 (0,77); 7,496 (1,33); 7,4811 (3,25); 7,4602 (7,87); 7,4419 (4,43); 7,4228 (2,15); 7,4137 (1,6); 7,409 (1,73); 7,4037 (1,01); 7,3925 (1,51); 7,3832 (0,46); 7,3797 (0,44); 7,3755 (0,49); 7,2203 (1,7); 7,2133 (1,32); 7,081 (3,6); 7,0756 (2,77); 6,9419 (1,9); 5,8563 (1,24); 5,8465 (1,2); 5,7384 (1,21); 5,7286 (1,24); 5,7055 (0,32); 5,1706 (0,42); 5,1604 (0,48); 5,1516 (0,53); 5,142 (0,82); 5,1331 (0,48); 5,1236 (0,52); 5,119 (0,57); 5,1139 (0,59); 5,1094 (0,51); 5,1001 (0,51); 5,0909 (0,7); 5,0817 (0,39); 5,0727 (0,38); 5,0628 (0,33); 4,1733 (1,97); 4,1396 (2,06); 4,0571 (1,25); 4,0392 (3,7); 4,0215 (3,73); 4,0037 (1,33); 3,5677 (1,55); 3,5013 (0,82); 3,4742 (0,92); 3,4578 (1,76); 3,4304 (1,67); 3,4003 (1,96); 3,3926 (0,89); 3,3812 (1,99); 3,3641 (1,12); 3,3566 (1,67); 3,3373 (2,18); 3,3043 (180,29); 3,1567 (0,35); 3,1369 (0,34); 3,0626 (1,32); 3,0331 (2,39); 3,0044 (1,35); 2,6735 (0,32); 2,669 (0,41); 2,539 (1,02); 2,5087 (23,16); 2,5044 (40,63); 2,5 (51,1); 2,4956 (35,01); 2,4913 (16,57); 2,3265 (0,35); 2,2176 (0,6); 2,0977 (1,71); 2,0693 (1,96); 1,9867 (16); 1,7129 (0,68); 1,6826 (1,57); 1,6584 (1,32); 1,6522 (1,37); 1,63 (0,51); 1,6219 (0,47); 1,398 (1,94); 1,1927 (4,49); 1,1748 (8,9); 1,1571 (4,31); -0,0002 (3,48)

Ex. I-25, solvente: DMSO-d₆

8,0662 (7,79); 7,6237 (1,93); 7,6196 (2,28); 7,6064 (2,93); 7,6002 (3,29); 7,5832 (0,34); 7,5774 (0,39); 7,5726 (0,38); 7,5453 (5,81); 7,5289 (2,5); 7,5217 (0,67); 7,5067 (0,36);

6,4913 (4,18); 5,4346 (0,36); 5,4225 (0,55); 5,4072 (0,59); 5,3963 (0,53); 5,3897 (0,6); 5,3741 (0,59); 5,3617 (0,4); 5,3409 (0,8); 5,2978 (2,43); 5,2464 (2,37); 5,204 (0,73); 5,0993 (1,13); 4,3814 (0,75); 4,3479 (0,79); 4,0572 (1,28); 4,0394 (3,75); 4,0216 (3,8); 4,0038 (1,44); 3,9847 (0,76); 3,9511 (0,79); 3,7021 (1,08); 3,6733 (1,19); 3,6575 (1,7); 3,6288 (1,46); 3,5321 (0,41); 3,5153 (0,72); 3,4981 (0,54); 3,4863 (1,71); 3,4702 (1,69); 3,4417 (1,28); 3,4258 (1,31); 3,4051 (0,57); 3,3963 (0,83); 3,3864 (0,76); 3,3766 (1,05); 3,3674 (1,57); 3,3578 (1,28); 3,3067 (213,67); 3,2616 (1,1); 3,2317 (0,53); 2,8614 (0,53); 2,8336 (0,93); 2,8037 (0,53); 2,6693 (0,4); 2,5393 (0,99); 2,509 (22,17); 2,5048 (39,42); 2,5004 (49,88); 2,496 (34,5); 2,4919 (16,6); 2,3271 (0,34); 2,2156 (3,78); 2,2092 (15,56); 2,1951 (0,94); 2,1245 (0,72); 2,0963 (1,43); 2,0633 (0,79); 1,9869 (16); 1,923 (0,42); 1,9073 (0,36); 1,8292 (0,35); 1,8239 (0,33); 1,8118 (0,87); 1,8025 (0,67); 1,7949 (0,73); 1,7778 (0,77); 1,572 (0,57); 1,5629 (0,6); 1,5414 (0,56); 1,5329 (0,53); 1,1928 (4,44); 1,175 (8,67); 1,1572 (4,28); -0,0002 (2,03)

Ex. I-26, solvente: DMSO-d₆

8,0125 (5,61); 7,3094 (0,99); 7,176 (2,23); 7,1598 (1,09); 7,0428 (1,12); 7,0237 (2,5); 7,0093 (1,23); 7,0051 (1,29); 6,99 (1,7); 6,9855 (1,97); 6,9788 (1,09); 6,9635 (1,87); 6,959 (1,96); 6,9439 (0,88); 6,9397 (0,96); 6,9256 (1,67); 6,9214 (1,38); 6,9013 (2,8); 6,893 (1,89); 6,888 (2,42); 6,8739 (1,32); 6,8693 (1,24); 6,8552 (0,48); 6,8507 (0,43); 5,4544 (0,48); 5,4128 (1,71); 5,3692 (1,68); 5,3267 (0,47); 5,0558 (0,44); 5,0516 (0,42); 5,042 (0,6); 5,0282 (0,63); 5,0171 (0,41); 5,0131 (0,39); 4,3647 (0,57); 4,3324 (0,58); 4,1084 (0,44); 4,0921 (2); 4,0859 (2,29); 4,0818 (2,07); 4,0719 (1,71); 4,0594 (0,35); 4,0448 (0,36); 3,9864 (0,54); 3,9506 (0,58); 3,7196 (16); 3,5963 (0,85); 3,5689 (0,98); 3,5533 (1,3); 3,5262 (1,14); 3,4195 (0,69); 3,4094 (0,63); 3,3994 (0,85); 3,3905 (1,25); 3,381 (1,02); 3,3624 (2,32); 3,3438 (2,62); 3,3052 (335,58); 3,2474 (0,63); 2,8903 (1,3); 2,8762 (0,39); 2,8494 (0,67); 2,8183 (0,4); 2,7315 (1); 2,6733 (0,46); 2,6689 (0,59); 2,6651 (0,44); 2,5391 (1,5); 2,5087 (34,08); 2,5045 (60,85); 2,5001 (77,38); 2,4958 (54,01); 2,3311 (0,36); 2,3267 (0,49); 2,3222 (0,36); 2,142 (0,49); 2,108 (1); 2,0692 (8,08); 1,825 (0,41); 1,817 (0,44); 1,794 (0,41); 1,5918 (0,41); 1,5842 (0,45); 1,5618 (0,4); 1,5525 (0,38); 0,008 (0,41); -0,0002 (7,11)

Ex. I-27, solvente: DMSO-d₆

9,0457 (2,78); 8,1319 (10,41); 7,7342 (0,33); 7,7182 (0,76); 7,7134 (0,79); 7,6975 (1,39); 7,6818 (0,82); 7,6769 (0,81); 7,6613 (0,36); 7,3176 (2,39); 7,2935 (3,05); 7,2708 (1,93); 7,0908 (2,52); 7,0715 (3,26); 6,9585 (2,13); 6,9391 (1,61); 6,8706 (3,52); 5,7455 (9,76); 5,4138 (0,34); 5,402 (0,42); 5,3871 (0,64); 5,377 (0,54); 5,3626 (0,67); 5,3489 (0,44); 5,3364 (0,34); 4,8049 (1,84); 4,7718 (1,92); 4,0573 (0,96); 4,0395 (2,83); 4,0217 (2,87); 4,0039 (0,96); 3,8192 (1,12); 3,7907 (1,24); 3,7745 (1,8); 3,7461 (1,56); 3,6962 (0,4); 3,6819 (0,38); 3,6048 (1,83); 3,5904 (1,87); 3,5681 (0,75); 3,5602 (1,35); 3,5459 (1,32);

```
3,4988 (0,42); 3,4869 (0,63); 3,4765 (1,04); 3,4649 (0,82); 3,4584 (0,97); 3,4484 (1,47); 3,4386 (0,95); 3,4296 (0,72); 3,4201 (0,91); 3,4103 (0,63); 3,3148 (596,34); 3,2916 (5,41); 3,2731 (3,05); 3,2442 (1,54); 2,6745 (0,4); 2,6699 (0,54); 2,6653 (0,4); 2,5399 (0,73); 2,5231 (2,23); 2,5098 (30,74); 2,5054 (57,48); 2,5009 (75,17); 2,4965 (51,99); 2,4921 (24,84); 2,3322 (0,4); 2,3277 (0,51); 2,3228 (0,39); 2,255 (14,88); 2,1178 (16); 2,0995 (2,1); 2,069 (0,45); 1,987 (12,44); 1,7667 (0,6); 1,7381 (1,52); 1,7093 (1,41); 1,6812 (0,48); 1,193 (3,41); 1,1752 (6,83); 1,1574 (3,33); -0,0002 (3,29)
```

Ex. I-28, solvente: DMSO-d₆

```
8,1299 (8,46); 7,7169 (0,67); 7,7123 (0,65); 7,6962 (1,2); 7,6807 (0,68); 7,6749 (0,68); 7,3164 (2,02); 7,2921 (2,57); 7,2699 (1,6); 6,4922 (4,16); 6,4424 (0,33); 5,7461 (12,32); 5,3978 (0,37); 5,3848 (0,56); 5,372 (0,49); 5,3592 (0,64); 5,344 (1,06); 5,3187 (0,38); 5,3011 (2,41); 5,2486 (2,39); 5,2066 (0,73); 5,0986 (0,47); 4,3855 (0,72); 4,3541 (0,75); 4,0572 (0,61); 4,0394 (1,79); 4,0216 (1,84); 4,0038 (0,97); 3,9911 (0,71); 3,9597 (0,79); 3,8135 (0,98); 3,7847 (1,06); 3,7685 (1,54); 3,7399 (1,33); 3,5977 (1,62); 3,5833 (1,6); 3,5532 (1,2); 3,5389 (1,19); 3,5161 (0,47); 3,4986 (0,36); 3,4146 (1,08); 3,4044 (1,03); 3,3951 (1,39); 3,3856 (1,98); 3,3761 (1,77); 3,3116 (294,6); 3,2397 (0,95); 2,8699 (0,49); 2,8409 (0,88); 2,81 (0,49); 2,6745 (0,52); 2,6697 (0,69); 2,6653 (0,52); 2,5397 (0,99); 2,5229 (3,04); 2,5096 (41,56); 2,5052 (77,43); 2,5008 (101,04); 2,4964 (69,82); 2,492 (33,24); 2,3319 (0,47); 2,3274 (0,64); 2,3232 (0,46); 2,2214 (2,68); 2,2113 (16); 2,1959 (0,62); 2,138 (0,67); 2,109 (1,39); 2,0693 (1,01); 1,9869 (7,6); 1,8259 (0,59); 1,8174 (0,61); 1,7943 (0,71); 1,586 (0,56); 1,5772 (0,57); 1,555 (0,55); 1,5492 (0,52); 1,193 (2,09); 1,1751 (4,15); 1,1574 (2,02); -0,0002 (4,74)
```

Ex. I-29, solvente: DMSO-d₆

```
9,89 (0,4); 8,7611 (0,88); 8,631 (0,39); 8,0008 (8,78); 7,3113 (2,73); 7,3029 (0,72); 7,2919 (4,02); 7,2798 (0,83); 7,2711 (3,33); 7,2649 (0,53); 7,037 (2,39); 7,018 (3,4); 6,9651 (5,82); 6,9582 (2,13); 6,9495 (4,7); 6,9434 (4,98); 6,9414 (5,57); 6,9344 (3,21); 6,9174 (1,72); 6,8928 (3,54); 5,7468 (4,93); 5,0757 (0,38); 5,0621 (0,68); 5,057 (0,61); 5,0436 (0,86); 5,0347 (0,93); 5,0239 (0,59); 5,0165 (0,64); 5,005 (0,42); 4,4937 (0,81); 4,4611 (0,87); 4,1352 (0,49); 4,1186 (4,85); 4,1084 (3,35); 4,1042 (3,24); 4,0771 (0,35); 4,0567 (0,44); 4,039 (1,14); 4,0212 (1,17); 4,0033 (0,6); 3,9842 (0,85); 3,9508 (0,89); 3,7125 (0,46); 3,6733 (3,39); 3,6545 (3,43); 3,6136 (0,52); 3,5973 (1,34); 3,5699 (1,48); 3,5542 (1,9); 3,5268 (1,65); 3,3739 (1,53); 3,3641 (1,63); 3,354 (2,34); 3,3445 (3,55); 3,3354 (5,77); 3,3045 (806,31); 3,2739 (3,71); 3,2317 (0,97); 3,2008 (1,18); 3,1713 (0,67); 2,8194 (0,63); 2,789 (1,05); 2,76 (0,61); 2,6735 (0,9); 2,6689 (1,2); 2,6645 (0,91); 2,5389 (2,08); 2,5219 (6,03); 2,5086 (66,99); 2,5043 (123,34); 2,4998 (160,5); 2,4954 (113,45); 2,4911 (55,69); 2,3312 (0,87); 2,3266 (1,13); 2,3221 (0,83); 2,2293 (16); 2,1477 (15,22); 2,0853 (0,91); 2,0691 (3,21); 2,0498 (1,58); 2,0156 (0,93); 1,9866 (4,77); 1,9077 (0,34); 1,6213 (0,38);
```

1,5903 (0,97); 1,5592 (1,26); 1,5277 (0,87); 1,236 (0,55); 1,1926 (1,34); 1,1748 (2,61); 1,157 (1,29); 0,0079 (1,09); -0,0002 (20,51); -0,0084 (0,88)

Ex. I-30, solvente: DMSO-d6

8,7761 (1,28); 8,6165 (5,41); 8,6062 (2,47); 8,0776 (12,69); 8,0349 (4,7); 7,7031 (3,54); 7,6828 (4,18); 7,615 (0,65); 7,5967 (1,54); 7,5792 (1,95); 7,5586 (1,36); 7,5336 (4,83); 7,4848 (3,66); 7,4648 (3,06); 7,2586 (1,12); 7,2367 (4,98); 7,2156 (8,65); 7,1935 (2,68); 7,0795 (7,18); 7,068 (1,8); 6,9406 (4,08); 6,9308 (0,91); 5,9057 (1,8); 5,8866 (2,4); 5,8658 (0,76); 5,7936 (1,83); 5,775 (2,05); 5,746 (8,02); 5,4744 (0,34); 5,355 (0,53); 5,3237 (0,32); 5,2667 (0,39); 5,2488 (0,74); 5,2412 (0,83); 5,2233 (1,31); 5,2064 (0,87); 5,1996 (0,74); 5,181 (0,35); 4,1804 (2,81); 4,1464 (3,02); 4,0571 (1,26); 4,0393 (3,71); 4,0215 (3,73); 4,0038 (1,32); 3,76 (1,23); 3,7337 (1,36); 3,7162 (2,7); 3,6901 (2,34); 3,6721 (0,4); 3,6628 (0,35); 3,6435 (2,25); 3,6273 (2,28); 3,6 (1,3); 3,5842 (1,26); 3,5775 (0,89); 3,5678 (0,48); 3,5492 (0,85); 3,532 (0,94); 3,5046 (0,95); 3,4739 (0,6); 3,4644 (0,64); 3,4515 (0,6); 3,4419 (0,62); 3,3746 (2,64); 3,3145 (1557,26); 3,2614 (0,79); 3,2262 (0,33); 3,0795 (1,53); 3,074 (1,79); 3,0448 (3,38); 3,0262 (2,35); 3,0169 (2,27); 3,0103 (2,14); 2,9974 (0,99); 2,984 (0,74); 2,9656 (0,53); 2,6744 (1,13); 2,6699 (1,49); 2,6654 (1,13); 2,6608 (0,6); 2,5399 (2,5); 2,523 (6,43); 2,5097 (85,96); 2,5054 (160,56); 2,5009 (209,76); 2,4965 (144,61); 2,4921 (68,47); 2,3321 (1,03); 2,3275 (1,38); 2,323 (0,99); 2,3182 (0,49); 2,2225 (0,58); 2,1129 (2,49); 2,0874 (3,37); 2,0692 (5,14); 1,9869 (16); 1,9083 (1,73); 1,7353 (0,8); 1,7263 (0,95); 1,6962 (2,47); 1,6747 (2,76); 1,6481 (1,56); 1,6227 (0,67); 1,2364 (1,18); 1,1929 (4,5); 1,1751 (8,89); 1,1573 (4,41); 1,1205 (0,32); -0,0002 (4,43)

Ex. I-31, solvente: DMSO-d₆

8,0778 (16); 7,6241 (3,81); 7,6201 (4,53); 7,6069 (5,93); 7,6007 (6,72); 7,5843 (0,66); 7,5772 (0,8); 7,5456 (11,72); 7,5293 (5,17); 7,5068 (0,79); 7,3345 (2,68); 7,2014 (5,85); 7,1753 (0,61); 7,1598 (3,01); 7,1504 (0,42); 7,0683 (2,92); 7,0418 (0,44); 7,0238 (7,03); 7,0145 (0,8); 6,8983 (6,52); 6,888 (4,21); 5,6026 (0,52); 5,5586 (10,22); 5,5132 (0,53); 5,4542 (0,54); 5,438 (0,73); 5,4261 (1,12); 5,4095 (2,18); 5,3932 (1,22); 5,3774 (1,21); 5,3653 (0,74); 5,3486 (0,63); 5,3127 (1,67); 5,2792 (1,69); 4,4646 (1,56); 4,4301 (1,65); 4,0573 (1,09); 4,0395 (3,27); 4,0217 (3,28); 4,0039 (1,13); 3,801 (0,58); 3,7864 (0,65); 3,7741 (0,35); 3,7063 (2,11); 3,6777 (2,29); 3,6618 (3,19); 3,6332 (2,78); 3,586 (1,44); 3,5766 (1); 3,5562 (3,05); 3,5382 (2,57); 3,5278 (2,6); 3,5098 (1,45); 3,4989 (1,08); 3,4905 (3,44); 3,4744 (3,39); 3,446 (2,53); 3,43 (2,51); 3,3879 (1,85); 3,3566 (3,74); 3,3103 (148,24); 2,6741 (0,48); 2,6695 (0,61); 2,6652 (0,45); 2,5395 (1,36); 2,5225 (3,18); 2,5092 (37,41); 2,5049 (67,29); 2,5005 (85,79); 2,4961 (59,65); 2,4919 (29,05); 2,4509 (0,4); 2,3319 (0,52); 2,3272 (0,62); 2,3229 (0,47); 2,2028 (2,66); 2,1718 (3,05); 2,0692 (0,48); 2,0606 (0,33); 2,0436 (0,5); 2,0256 (0,42); 1,9869 (14,24); 1,9276 (0,95); 1,9052 (1,43); 1,8959 (1,67); 1,8725 (1,31); 1,8429 (0,55); 1,8338 (0,46); 1,7726 (0,57); 1,7624 (0,7);

```
1,7389 (1,31); 1,7331 (1,4); 1,7094 (1,33); 1,7025 (1,22); 1,6799 (0,57); 1,6703 (0,46);
1,3981 (8,63); 1,2368 (0,33); 1,1928 (3,93); 1,175 (7,64); 1,1572 (3,83); -0,0002 (3,87)
Ex. I-32, solvente: DMSO-d6
9,0484 (3,42); 9,0375 (1,56); 8,7766 (0,88); 8,0787 (8,46); 8,0346 (3,42); 7,6174 (0,45);
7,5977 (0,95); 7,5798 (1,25); 7,5593 (0,81); 7,261 (0,85); 7,2383 (3,13); 7,2163 (3,98);
7,1947 (1,66); 7,0919 (2,56); 7,0724 (3,39); 6,9596 (2,64); 6,9402 (1,97); 6,8666 (3,23);
5,9067 (1,14); 5,8877 (1,5); 5,8665 (0,55); 5,7947 (1,14); 5,7761 (1,28); 5,7452 (6,11);
5,3569 (0,36); 5,2422 (0,55); 5,225 (0,83); 5,2078 (0,54); 5,2 (0,47); 4,8049 (1,75); 4,7722
(1,85); 4,0572 (0,79); 4,0394 (2,4); 4,0216 (2,42); 4,0038 (0,82); 3,7623 (0,72); 3,7364
(0,78); 3,7191 (1,63); 3,6929 (1,45); 3,6455 (1,35); 3,6297 (1,36); 3,6021 (0,72); 3,5863
(0,73); 3,5797 (0,54); 3,568 (0,96); 3,5517 (0,48); 3,5353 (0,56); 3,5078 (0,58); 3,49 (0,43);
3,4807 (0,7); 3,4621 (0,88); 3,4525 (1,33); 3,4427 (0,98); 3,4359 (0,83); 3,4254 (1,08);
3,3989 (0,68); 3,3208 (964,66); 3,2857 (3,65); 3,2811 (3,68); 3,2514 (1,96); 3,2309 (0,93);
3,0297 (0,43); 3,0107 (0,43); 2,9852 (0,39); 2,9678 (0,36); 2,6749 (0,48); 2,6702 (0,65);
2,6656 (0,5); 2,5402 (0,9); 2,5233 (2,56); 2,51 (38,44); 2,5056 (72,22); 2,5011 (94,66);
2,4967 (65,78); 2,4923 (31,57); 2,3324 (0,56); 2,3278 (0,72); 2,3232 (0,52); 2,2552 (16);
2,1201 (13,74); 2,107 (7,19); 2,0688 (1,3); 1,9869 (10,72); 1,9085 (0,33); 1,77 (0,62);
1,7404 (1,52); 1,7156 (1,73); 1,6952 (0,98); 1,689 (1,05); 1,6575 (0,51); 1,2363 (0,69);
1,1929 (2,99); 1,1751 (6,03); 1,1573 (3,02); -0,0002 (1,42)
Ex. I-33, solvente: DMSO-d<sub>6</sub>
8,7735 (0,39); 8,1276 (3,43); 8,0111 (8,23); 7,3352 (3,24); 7,3296 (3,4); 7,3183 (0,52);
7,3113 (2,55); 7,292 (3,58); 7,289 (3,01); 7,2781 (0,94); 7,2712 (3,09); 7,2648 (0,46);
7,1991 (2,26); 7,1785 (3,06); 7,0836 (2,35); 7,078 (2,21); 7,0633 (1,69); 7,0576 (1,6);
6,9668 (7,11); 6,9496 (5,26); 6,9459 (4,34); 6,9334 (1,11); 6,931 (1,21); 5,7474 (13,56);
5,0789 (0,35); 5,0655 (0,63); 5,0603 (0,58); 5,0497 (0,79); 5,0467 (0,78); 5,0375 (0,86);
5,0271 (0,58); 5,0192 (0,57); 5,0079 (0,37); 4,1734 (1,84); 4,1397 (2,32); 4,1227 (4,54);
4,1126 (3,12); 4,1077 (2,93); 4,095 (0,34); 4,0808 (0,33); 4,0568 (0,43); 4,039 (1,24);
4,0212 (1,24); 4,0034 (0,45); 3,6083 (1,19); 3,5809 (1,34); 3,5651 (1,75); 3,5378 (1,49);
3,3592 (0,95); 3,3456 (2,38); 3,3268 (3,27); 3,2985 (242,68); 3,284 (3,41); 3,2753 (1,76);
3,0429(1,24); 3,0129(2,26); 2,9846(1,25); 2,6734(0,51); 2,6687(0,64); 2,6641(0,5);
2,5386 (1,32); 2,5083 (39,8); 2,504 (71,66); 2,4996 (91,54); 2,4952 (63,53); 2,4908 (30,43);
```

2,3309 (0,51); 2,3263 (0,63); 2,322 (0,43); 2,1572 (16); 2,0976 (1,58); 2,0695 (2,22); 1,9867

(5,34); 1,7228 (0,54); 1,7125 (0,68); 1,6898 (1,33); 1,6824 (1,51); 1,66 (1,37); 1,6525 (1,31); 1,6306 (0,55); 1,6212 (0,45); 1,1926 (1,48); 1,1748 (2,92); 1,157 (1,42); 0,0077

(0,62); -0,0002 (11,11); -0,0081 (0,46)

Ex. I-34, solvente: DMSO-d₆

8,0282 (16); 7,3359 (2,71); 7,3123 (4,83); 7,2929 (7,15); 7,2902 (5,8); 7,28 (1,6); 7,2721 (5,94); 7,2659 (1); 7,2028 (5,7); 7,1604 (2,96); 7,0698 (2,88); 7,0244 (6,79); 6,9974 (0,44); 6,9666 (11,24); 6,9598 (3,78); 6,9503 (8,94); 6,9453 (7,58); 6,9431 (7,11); 6,9346 (2,41); 6,9321 (2,53); 6,8987 (6,25); 6,8886 (3,79); 5,7468 (14,78); 5,6071 (0,51); 5,5628 (9,63); 5,5169 (0,59); 5,3162 (1,61); 5,2841 (1,66); 5,0825 (0,69); 5,0688 (1,18); 5,0635 (1,07); 5,0534 (1,5); 5,0501 (1,55); 5,0412 (1,68); 5,0304 (1,12); 5,0229 (1,14); 5,0116 (0,72); 4,4711 (1,47); 4,4362 (1,59); 4,1511 (0,46); 4,1401 (0,85); 4,1229 (7,68); 4,1135 (5,68); 4,1081 (5,36); 4,0956 (0,64); 4,0811 (0,62); 4,0568 (0,74); 4,039 (2,13); 4,0212 (2,16); 4,0034 (0,75); 3,6097 (2,66); 3,5988 (1,6); 3,5826 (3,82); 3,5669 (6,18); 3,5554 (2,78); 3,5396 (4,61); 3,5273 (1,62); 3,5173 (0,81); 3,4023 (1,59); 3,3713 (3); 3,3478 (6); 3,3287 (9,44); 3,3051 (1062,1); 3,2417 (0,99); 3,2042 (0,46); 3,1807 (0,36); 2,6778 (0,62); 2,6737 (1,14); 2,669 (1,51); 2,6645 (1,09); 2,5391 (2,45); 2,5221 (7,27); 2,5088 (84,55); 2,5045 (157,29); 2,5 (206,45); 2,4956 (148,03); 2,4912 (74,31); 2,3313 (1,15); 2,3267 (1,5); 2,3221 (1,13); 2,3178 (0,62); 2,2173 (2,66); 2,1859 (3,08); 2,0693 (0,85); 1,9867 (9,37); 1,9501 (0,56); 1,94 (0,69); 1,9079 (1,47); 1,886 (1,28); 1,8579 (0,54); 1,8484 (0,45); 1,7914 (0,56); 1,7828 (0,72); 1,753 (1,39); 1,7298 (1,35); 1,7214 (1,22); 1,7004 (0,56); 1,6918 (0,46); 1,3983 (2,52); 1,2364 (0,54); 1,1927 (2,61); 1,1749 (5,19); 1,1571 (2,56); 0,0079 (1,28); -0,0002 (24,6); -0,0084 (1,16)

Ex. I-35, solvente: DMSO-d₆

8,6138 (5,08); 8,1304 (14,08); 7,733 (0,59); 7,712 (1,36); 7,7031 (3,62); 7,6826 (4,23); 7,6596 (0,51); 7,5345 (4,3); 7,4849 (2,66); 7,4651 (2,2); 7,3163 (3,2); 7,292 (4); 7,2697 (2,53); 7,2194 (2,41); 7,2143 (1,94); 7,0801 (5,54); 7,0767 (4,58); 6,9407 (3,11); 5,7462 (12,57); 5,4264 (0,36); 5,4121 (0,44); 5,3991 (0,54); 5,3852 (0,81); 5,3741 (0,69); 5,3619 (0,88); 5,3477 (0,58); 5,3348 (0,48); 5,3202 (0,37); 4,1786 (2,61); 4,1448 (2,72); 4,0573 (1,24); 4,0395 (3,63); 4,0218 (3,65); 4,004 (1,28); 3,8168 (1,44); 3,7879 (1,63); 3,7719 (2,4); 3,7435 (2,03); 3,6983 (0,33); 3,6818 (0,34); 3,68 (0,32); 3,6036 (2,44); 3,5892 (2,42); 3,5589 (1,76); 3,5447 (1,71); 3,4986 (0,32); 3,4871 (0,33); 3,4757 (0,44); 3,4649 (0,42); 3,4246 (0,37); 3,41 (0,47); 3,3828 (1,11); 3,373 (1,68); 3,363 (1,74); 3,3537 (2,48); 3,3443 (3,99); 3,3112 (792,76); 3,2878 (6,77); 3,069 (1,75); 3,0395 (3,22); 3,0107 (1,79); 2,6747 (0,58); 2,6698 (0,79); 2,6653 (0,61); 2,5399 (1,12); 2,5231 (3,4); 2,5097 (46,79); 2,5054 (87,29); 2,5009 (114,05); 2,4964 (78,33); 2,492 (37,06); 2,3321 (0,54); 2,3276 (0,75); 2,323 (0,54); 2,1176 (2,11); 2,1113 (2,21); 2,0853 (2,5); 2,0695 (1,41); 1,987 (16); 1,7247 (0,81); 1,6959 (1,94); 1,672 (1,78); 1,6433 (0,65); 1,2364 (0,33); 1,193 (4,38); 1,1752 (8,84); 1,1574 (4,29); -0,0002 (6,48)

Ex. I-36, solvente: DMSO-d₆

8,0211 (14,29); 7,6895 (14,84); 7,6694 (16); 7,3078 (2,43); 7,1745 (5,6); 7,159 (2,78);

```
7,0833 (4,26); 7,0632 (7,34); 7,0429 (5,5); 7,023 (6,31); 6,8999 (5,83); 6,8872 (3,33); 5,7459 (3,42); 5,4534 (1,14); 5,4112 (4,22); 5,3671 (4,27); 5,3238 (1,2); 5,1462 (0,63); 5,1345 (1,07); 5,1272 (1,1); 5,1169 (1,71); 5,1081 (1,49); 5,0895 (1,2); 5,0766 (0,69); 4,3628 (1,36); 4,3301 (1,43); 4,1512 (0,86); 4,138 (1); 4,1256 (4,85); 4,1177 (5,51); 4,1129 (5,75); 4,1073 (5,12); 4,0924 (1,09); 4,0816 (0,73); 4,057 (1,23); 4,0392 (3,43); 4,0214 (3,48); 4,0036 (1,51); 3,9852 (1,37); 3,9537 (1,5); 3,6571 (1,44); 3,6296 (1,58); 3,6137 (3,66); 3,5866 (3,2); 3,5622 (3,44); 3,5431 (3,52); 3,5188 (1,71); 3,5 (1,59); 3,4646 (0,66); 3,418 (2,01); 3,409 (1,93); 3,3892 (3,81); 3,3792 (3,55); 3,3147 (1485,38); 3,2912 (22,56); 3,2443 (2,32); 3,1601 (0,45); 3,1453 (0,42); 2,8755 (1,09); 2,848 (1,81); 2,8175 (1,05); 2,6743 (1,35); 2,6699 (1,71); 2,6653 (1,31); 2,5399 (3,31); 2,5096 (94,11); 2,5053 (168,4); 2,5009 (215,71); 2,4965 (152,9); 2,4923 (75,9); 2,3322 (1,07); 2,3277 (1,4); 2,323 (1,04); 2,139 (1,31); 2,1054 (2,61); 2,0692 (3,56); 1,9869 (14,45); 1,8389 (0,59); 1,812 (1,17); 1,7877 (1,11); 1,7596 (0,47); 1,613 (0,6); 1,5822 (1,16); 1,5606 (1,06); 1,5311 (0,44); 1,3979 (0,48); 1,236 (0,46); 1,1929 (4,05); 1,1751 (7,85); 1,1573 (3,89); -0,0002 (13,93)
```

Ex. I-37, solvente: DMSO-d₆

8,0162 (8,27); 7,312 (2,54); 7,2927 (3,86); 7,29 (3,1); 7,2796 (0,88); 7,2719 (3,15); 7,2658 (0,52); 6,9667 (6,29); 6,96 (1,97); 6,9501 (4,98); 6,9455 (4,13); 6,9434 (3,76); 6,9342 (1,24); 6,9319 (1,3); 6,4927 (4,15); 5,3443 (0,77); 5,3024 (2,57); 5,2514 (2,5); 5,2088 (0,76); 5,0797 (0,37); 5,066 (0,64); 5,0611 (0,6); 5,0506 (0,81); 5,0475 (0,82); 5,0387 (0,89); 5,0276 (0,59); 5,0203 (0,62); 5,0091 (0,4); 4,3876 (0,76); 4,3545 (0,83); 4,139 (0,45); 4,1223 (4,36); 4,1125 (3,11); 4,1075 (2,97); 4,0805 (0,35); 4,0569 (0,65); 4,0391 (1,88); 4,0213 (1,93); 4,0035 (1,04); 3,9932 (0,76); 3,9591 (0,8); 3,607 (1,2); 3,5796 (1,36); 3,5638 (1,81); 3,5365 (1,54); 3,4224 (0,48); 3,4135 (0,76); 3,4039 (0,68); 3,3941 (1); 3,3848 (1,56); 3,3752 (1,23); 3,3556 (1,66); 3,3445 (3,4); 3,3055 (567,39); 3,283 (5,2); 3,2447 (1,14); 2,8751 (0,59); 2,8459 (0,99); 2,8177 (0,57); 2,6738 (0,65); 2,6691 (0,82); 2,6647 (0,63); 2,5652 (0,48); 2,5391 (1,68); 2,5088 (48,27); 2,5045 (89); 2,5001 (115,88); 2,4957 (82,88); 2,4914 (41,54); 2,3314 (0,65); 2,3267 (0,84); 2,3222 (0,64); 2,2111 (16); 2,1409 (0,78); 2,1095 (1,55); 2,0692 (3,01); 1,9867 (8,01); 1,8189 (0,67); 1,7966 (0,63); 1,7898 (0,58); 1,5912 (0,62); 1,5815 (0,68); 1,5595 (0,63); 1,5521 (0,61); 1,1927 (2,22); 1,1749 (4,3); 1,1571 (2,15); -0,0002 (5,27)

Ex. I-38, solvente: DMSO-d₆

8,0073 (5,72); 7,6232 (2,48); 7,4841 (2,04); 7,4794 (2,02); 7,3099 (1,76); 7,2906 (2,58); 7,2876 (2,17); 7,2768 (0,67); 7,2697 (2,19); 6,9653 (4,89); 6,9481 (3,7); 6,9444 (3,07); 6,9318 (0,79); 6,9296 (0,87); 6,8769 (1,74); 6,8562 (3,1); 6,8102 (1,43); 6,8065 (1,39); 6,7897 (0,81); 6,7859 (0,78); 5,7473 (9,49); 5,0623 (0,45); 5,0575 (0,41); 5,0483 (0,56); 5,0347 (0,62); 5,0234 (0,4); 5,0165 (0,42); 4,1316 (1,51); 4,12 (3,7); 4,1095 (2,91); 4,1048 (3,07); 4,0787 (0,33); 4,039 (0,5); 4,0212 (0,48); 3,7702 (16); 3,6067 (0,83); 3,5793 (0,96);

3,5635 (1,25); 3,5362 (1,07); 3,3439 (1,76); 3,325 (2,53); 3,2992 (241,38); 3,2828 (3,48); 3,026 (0,93); 2,9969 (1,65); 2,9687 (0,94); 2,6732 (0,42); 2,6686 (0,58); 2,6641 (0,41); 2,5387 (1,03); 2,5217 (2,92); 2,5083 (34,75); 2,504 (63,51); 2,4996 (82,11); 2,4952 (58,08); 2,4909 (28,57); 2,331 (0,49); 2,3264 (0,6); 2,322 (0,43); 2,2104 (11,48); 2,0865 (1,13); 2,0693 (1,15); 2,0593 (1,3); 1,9866 (2,15); 1,7156 (0,41); 1,7058 (0,49); 1,6851 (0,98); 1,6758 (1,1); 1,6541 (1); 1,6457 (0,93); 1,6234 (0,4); 1,6139 (0,34); 1,1926 (0,6); 1,1748 (1,18); 1,1569 (0,59); 0,0079 (0,53); -0,0002 (9,86); -0,0085 (0,44)

Ex. I-39, solvente: DMSO-d₆

9,0412 (3,68); 8,0083 (8,33); 7,9969 (2,15); 7,514 (0,56); 7,4966 (1,13); 7,4813 (1,65); 7,461 (7,35); 7,4436 (4,79); 7,4243 (2,32); 7,4155 (1,71); 7,4109 (1,91); 7,3941 (1,64); 7,385 (0,54); 7,3816 (0,51); 7,3774 (0,53); 7,0899 (2,67); 7,0706 (3,43); 6,9581 (2,44); 6,9394 (1,84); 6,8638 (3,7); 5,8557 (1,31); 5,8458 (1,31); 5,7377 (1,28); 5,7279 (1,34); 5,7034 (0,33); 5,6887 (0,34); 5,5705 (0,35); 5,1724 (0,43); 5,1621 (0,46); 5,1534 (0,54); 5,1438 (0,83); 5,1346 (0,51); 5,1209 (0,63); 5,1153 (0,61); 5,111 (0,54); 5,102 (0,51); 5,0928 (0,75); 5,083 (0,44); 5,0741 (0,41); 5,0639 (0,36); 4,7968 (1,98); 4,7634 (2,08); 4,057 (0,46); 4,0391 (1,3); 4,0213 (1,3); 4,0033 (0,46); 3,7093 (0,34); 3,6957 (0,45); 3,6814 (0,43); 3,5678 (1,83); 3,5041 (0,99); 3,4873 (0,52); 3,4759 (1,43); 3,4602 (2,63); 3,4478 (1,15); 3,4319 (2,9); 3,4188 (1,59); 3,4113 (1,74); 3,3994 (3,61); 3,3804 (3,8); 3,3255 (1192,66); 3,2678 (4,37); 3,2383 (2,29); 3,1799 (0,57); 3,158 (0,73); 3,1386 (0,68); 3,1228 (0,38); 3,115 (0,53); 3,0958 (0,5); 2,6955 (0,54); 2,6744 (0,66); 2,6701 (0,87); 2,6658 (0,68); 2,5402 (2,51); 2,5098 (48,63); 2,5055 (88,38); 2,5011 (113,49); 2,4968 (79,56); 2,4926 (39,42); 2,3324 (0,72); 2,328 (0,9); 2,3233 (0,7); 2,2891 (0,44); 2,254 (16); 2,1141 (15,33); 2,0784 (2,2); 2,0685 (2,11); 2,0493 (0,36); 1,9867 (5,81); 1,7528 (0,85); 1,7248 (1,79); 1,6965 (1,6); 1,6689 (0,61); 1,2363 (0,37); 1,1928 (1,62); 1,175 (3,2); 1,1687 (0,35); 1,1571 (1,61); -0,0002 (2,74)

Ex. I-40, solvente: DMSO-d₆

7,9577 (6,52); 7,6189 (0,43); 7,6129 (2,11); 7,6085 (2,73); 7,6024 (1,49); 7,5957 (2,16); 7,5894 (2,7); 7,4269 (0,83); 7,4161 (4,09); 7,408 (1,93); 7,3985 (2,27); 7,3852 (0,64); 7,304 (1,14); 7,1707 (2,48); 7,1581 (1,2); 7,0375 (1,19); 7,022 (2,76); 6,8981 (2,35); 6,886 (1,4); 5,7464 (3,91); 5,4477 (0,55); 5,4058 (1,77); 5,3612 (1,79); 5,319 (0,5); 4,3589 (0,59); 4,3256 (0,69); 4,2788 (1,13); 4,2505 (1,41); 4,2402 (1,49); 4,2115 (1,32); 3,9722 (0,59); 3,9431 (0,68); 3,6199 (0,39); 3,6051 (1,2); 3,5764 (1,32); 3,5642 (1,48); 3,5352 (1,32); 3,5043 (0,46); 3,4753 (0,56); 3,3986 (1,3); 3,3617 (3,06); 3,3065 (1733,11); 3,2839 (13,31); 3,2321 (0,55); 3,2289 (0,59); 3,1531 (1,14); 3,1135 (1,56); 3,0733 (0,9); 2,8591 (0,44); 2,829 (0,71); 2,796 (0,5); 2,6738 (1,65); 2,6691 (2,21); 2,6644 (1,61); 2,6605 (0,85); 2,5978 (0,5); 2,5391 (3,22); 2,5223 (9,32); 2,509 (123,76); 2,5046 (230,23); 2,5001 (300,24); 2,4957 (206,16); 2,4912 (97,47); 2,3358 (0,68); 2,3314 (1,44); 2,3267 (1,98); 2,3222 (1,35);

2,1199 (0,53); 2,0856 (1,01); 2,069 (1,42); 2,0495 (0,58); 1,7963 (0,44); 1,7736 (0,43); 1,7666 (0,42); 1,5648 (0,46); 1,5339 (0,43); 1,2357 (1); 0,3859 (16); 0,3712 (15,91); 0,008 (1,1); -0,0002 (26,36); -0,0086 (1,02)

Ex. I-41, solvente: DMSO-d₆

8,008 (10,37); 7,9952 (3,98); 7,3121 (2,96); 7,3055 (0,93); 7,2928 (4,12); 7,2898 (3,66); 7,2788 (1,09); 7,2719 (3,78); 7,2657 (0,57); 7,0476 (2,67); 7,0284 (3,22); 7,0023 (3,63); 6,9676 (8,54); 6,9504 (6,29); 6,9468 (5,32); 6,9444 (4,44); 6,9342 (1,37); 6,9318 (1,55); 6,8591 (2,06); 6,8401 (1,72); 5,7458 (6,58); 5,0799 (0,4); 5,0662 (0,73); 5,0611 (0,67); 5,0508 (0,92); 5,0473 (0,96); 5,0386 (1,01); 5,0278 (0,68); 5,02 (0,69); 5,009 (0,44); 4,1742 (2,12); 4,1403 (2,7); 4,1233 (5,05); 4,1134 (3,64); 4,108 (3,43); 4,0952 (0,43); 4,0811 (0,41); 4,0569 (0,88); 4,0391 (2,53); 4,0213 (2,55); 4,0035 (0,88); 3,6095 (1,36); 3,5821 (1,54); 3,5664 (2,09); 3,539 (1,74); 3,3469 (4,33); 3,3131 (646,13); 3,2851 (4,56); 3,0142 (1,52); 2,9847 (2,7); 2,9562 (1,52); 2,6739 (0,49); 2,6693 (0,64); 2,6649 (0,48); 2,5394 (1,13); 2,5225 (2,97); 2,5091 (36,21); 2,5048 (67,26); 2,5003 (88,12); 2,4959 (62,47); 2,4915 (30,87); 2,3316 (0,55); 2,327 (0,69); 2,3225 (0,52); 2,234 (15,8); 2,2049 (0,46); 2,1124 (16); 2,0887 (1,92); 2,0823 (1,95); 2,0687 (1,51); 2,0562 (2,13); 1,9866 (11,26); 1,9079 (0,66); 1,7076 (0,65); 1,6984 (0,8); 1,6766 (1,61); 1,6682 (1,75); 1,6463 (1,64); 1,6381 (1,52); 1,6168 (0,66); 1,607 (0,53); 1,1927 (3,17); 1,1749 (6,3); 1,1571 (3,08); 0,0079 (0,86); -0,0002 (16,78); -0,0085 (0,74)

Ex. I-42, solvente: DMSO-d₆

8,142 (16); 8,1312 (1,56); 7,7334 (0,58); 7,7175 (1,39); 7,7124 (1,39); 7,6966 (2,54); 7,6806 (1,52); 7,6757 (1,52); 7,6605 (0,67); 7,3354 (2,73); 7,3166 (4,35); 7,2925 (5,53); 7,27 (3,53); 7,2023 (5,92); 7,1746 (0,89); 7,1595 (3,33); 7,0693 (2,98); 7,041 (0,46); 7,0235 (7,73); 7,0138 (0,57); 6,8985 (6,67); 6,8877 (4,29); 5,7458 (5,34); 5,6063 (0,48); 5,5611 (9,69); 5,5156 (0,56); 5,4275 (0,5); 5,4083 (1,44); 5,3868 (1,18); 5,3638 (1,36); 5,3496 (0,87); 5,335 (0,95); 5,3206 (2,01); 5,2862 (1,63); 4,4709 (1,44); 4,4369 (1,56); 4,0572 (0,81); 4,0394 (2,42); 4,0216 (2,42); 4,0038 (0,86); 3,8169 (2,05); 3,7999 (0,53); 3,7883 (2,19); 3,7722 (3,11); 3,7436 (2,7); 3,7099 (0,43); 3,7057 (0,46); 3,6964 (0,55); 3,6818 (0,71); 3,6723 (0,43); 3,6686 (0,52); 3,6016 (4,12); 3,5872 (4,22); 3,5646 (3,46); 3,557 (5,3); 3,543 (3,38); 3,5288 (2,21); 3,5047 (0,58); 3,493 (0,61); 3,4753 (0,68); 3,4644 (0,66); 3,4481 (0,49); 3,3952 (2,2); 3,3636 (4,5); 3,3158 (1509,35); 3,2172 (0,62); 2,6794 (0,61); 2,6746 (1,12); 2,6702 (1,5); 2,6655 (1,13); 2,6609 (0,58); 2,5401 (2,32); 2,5232 (6,05); 2,5099 (83,72); 2,5056 (157,06); 2,5011 (205,87); 2,4967 (142,94); 2,4922 (68,63); 2,3367 (0,59); 2,3323 (1,07); 2,3278 (1,45); 2,3233 (1,07); 2,3188 (0,55); 2,2997 (0,55); 2,2171 (2,57); 2,1857 (2,9); 2,085 (1,01); 2,0692 (0,78); 2,0439 (0,33); 1,987 (10,45); 1,9489 (0,58); 1,9411 (0,69); 1,9114 (1,67); 1,8865 (1,28); 1,8814 (1,2); 1,8577 (0,54); 1,8486 (0,46); 1,7865 (0,62); 1,7775 (0,68); 1,756 (1,26); 1,7474 (1,35); 1,7242 (1,29); 1,7174

(1,19); 1,6949 (0,53); 1,6847 (0,42); 1,4048 (0,43); 1,2368 (1,27); 1,1929 (2,92); 1,1752 (5,71); 1,1574 (2,83); 0,9293 (0,39); 0,9127 (0,37); -0,0002 (3,79)

Ex. I-43, solvente: CDCI₃

7,6396 (8,29) 7,2653 (16,83) 7,0027 (0,41) 6,9929 (1,02) 6,9898 (0,57) 6,9874 (0,63) 6,9832 (0,48) 6,9792 (1,3) 6,9784 (1,38) 6,9745 (2,16) 6,9705 (0,63) 6,9679 (0,7) 6,9649 (1,5) 6,9552 (0,72) 6,9185 (0,45) 6,9094 (2,89) 6,905 (0,38) 6,8965 (4,09) 6,8957 (3,91) 6,8874 (0,6) 6,8825 (5,04) 6,7908 (1,56) 6,7631 (4,12) 6,6715 (3,94) 6,5801 (1,88) 5,3029 (16) 5,191 (0,37) 5,1638 (3,38) 5,153 (3,41) 5,1258 (0,37) 5,1017 (0,37) 5,0929 (0,62) 5,0885 (0,5) 5,0847 (0,73) 5,0797 (0,78) 5,0759 (0,73) 5,0715 (0,81) 5,0678 (0,45) 5,0631 (0,64) 5,0545 (0,39) 4,5865 (0,6) 4,5641 (0,61) 4,3094 (0,95) 4,3014 (0,98) 4,2919 (1,85) 4,2839 (1,77) 4,2562 (1,6) 4,247 (1,58) 4,2387 (0,88) 4,2295 (0,85) 4,1278 (0,77) 4,1159 (0,78) 3,9317 (0,59) 3,9088 (0,63) 3,707 (0,49) 3,6131 (0,43) 3,5845 (2,98) 3,5756 (2,95) 3,5677 (2,99) 3,5624 (3,16) 3,547 (0,47) 3,3676 (0,64) 3,3606 (0,68) 3,3554 (1,14) 3,349 (1,37) 3,3423 (0,92) 3,3366 (1,18) 3,3307 (1,04) 3,3239 (0,4) 3,317 (0,49) 3,3124 (0,43) 2,9546 (0,39) 2,9499 (0,45) 2,9309 (0,77) 2,9124 (0,45) 2,9078 (0,41) 2,2934 (0,51) 2,2732 (0,58) 2,2117 (0,52) 2,1922 (0,57) 2,1895 (0,56) 2,048 (3,74) 1,8982 (0,47) 1,8918 (0,53) 1,8762 (0,5) 1,8701 (0,46) 1,8257 (0,51) 1,819 (0,56) 1,8037 (0,52) 1,7994 (0,42) 1,797 (0,46) 1,6249 (9,86) 1,4274 (2,17) 1,372 (0,35) 1,286 (0,65) 1,2847 (0,56) 1,2725 (1,19) 1,2605 (2,4) 1,2532 (1,74) 1,2487 (1,3) 0,0708 (0,55) -0,0002 (6,49)

Ex. I-44, solvente: DMSO-d6

8,2506 (9,12); 7,3553 (2,18); 7,3500 (0,80); 7,3433 (0,36); 7,3370 (2,91); 7,3334 (3,30); 7,3276 (0,58); 7,3206 (1,89); 7,3150 (3,01); 7,3089 (0,41); 7,1879 (2,67); 7,1763 (1,30); 7,0919 (0,51); 7,0882 (2,73); 7,0856 (3,94); 7,0803 (1,12); 7,0687 (1,58); 7,0661 (3,12); 7,0638 (2,82); 7,0549 (1,42); 7,0403 (3,19); 7,0249 (5,74); 7,0183 (1,47); 7,0159 (0,85); 7,0000 (2,22); 6,9841 (0,60); 6,9816 (1,05); 6,9791 (0,60); 6,9167 (2,40); 6,9045 (1,55); 5,4715 (0,61); 5,4287 (2,01); 5,3883 (2,00); 5,3574 (8,19); 4,3828 (0,55); 4,3496 (0,58); 4,0551 (1,13); 4,0373 (3,48); 4,0195 (3,55); 4,0017 (1,59); 3,9628 (0,56); 3,4498 (0,37); 3,4304 (0,44); 3,4211 (0,83); 3,4119 (0,45); 3,3922 (0,44); 3,3477 (139,08); 3,3241 (0,74); 3,3149 (0,61); 3,3084 (0,62); 3,2776 (0,79); 3,2491 (0,47); 3,2426 (0,39); 3,0369 (0,56); 2,8757 (0,40); 2,8490 (1,10); 2,8188 (0,41); 2,5259 (0,34); 2,5212 (0,52); 2,5124 (12,90); 2,5079 (28,77); 2,5033 (39,38); 2,4987 (28,36); 2,4942 (13,50); 2,1643 (0,49); 2,1499 (0,37); 2,1322 (1,01); 2,0977 (0,56); 2,0770 (0,65); 1,9902 (16,00); 1,8471 (0,45); 1,8388 (0,51); 1,8166 (0,47); 1,8080 (0,44); 1,6172 (0,46); 1,6076 (0,51); 1,5862 (0,47); 1,5770 (0,46); 1,1923 (4,51); 1,1745 (9,14); 1,1566 (4,44); -0,0002 (3,31)

Ex. I-45, solvente: DMSO-d6

8,0308 (9,22); 7,5207 (8,55); 7,5003 (10,00); 7,2220 (2,91); 7,2021 (3,90); 7,1814 (2,31);

```
7,0058 (1,50); 6,8686 (3,70); 6,7316 (1,72); 6,2984 (3,60); 5,7621 (12,53); 5,2691 (0,87);
5,2263 (2,59); 5,1773 (2,53); 5,1348 (0,86); 5,1172 (0,36); 5,1045 (0,55); 5,0985 (0,54);
5,0941 (0,48); 5,0887 (0,81); 5,0858 (0,76); 5,0764 (0,89); 5,0673 (0,50); 5,0582 (0,55);
5,0479 (0,38); 4,3886 (0,72); 4,3560 (0,75); 4,1736 (0,34); 4,1636 (0,49); 4,1475 (2,77);
4,1420 (3,02); 4,1378 (2,93); 4,1291 (2,43); 4,1159 (0,40); 4,1029 (0,43); 4,0550 (0,41);
4,0371 (1,22); 4,0193 (1,56); 4,0097 (0,69); 4,0016 (0,87); 3,9759 (0,73); 3,6430 (0,94);
3,6153 (1,08); 3,5998 (1,83); 3,5722 (1,52); 3,4991 (1,66); 3,4803 (1,67); 3,4558 (1,04);
3,4372 (1,03); 3,4096 (0,61); 3,4006 (0,52); 3,3911 (0,75); 3,3812 (1,33); 3,3724 (0,92);
3,3435(254,94); 3,3200(2,51); 3,2900(0,62); 3,2592(1,00); 3,2304(0,54); 2,8557(0,51);
2,8258 (0,91); 2,7979 (0,52); 2,6768 (0,42); 2,6721 (0,59); 2,6675 (0,43); 2,5423 (0,34);
2,5255 (0,97); 2,5207 (1,49); 2,5120 (31,41); 2,5076 (67,88); 2,5030 (91,55); 2,4985
(65,53); 2,4940 (31,35); 2,3343 (0,44); 2,3299 (0,61); 2,3251 (0,45); 2,1866 (16,00); 2,1275
(0,65); 2,1000 (1,36); 2,0769 (0,96); 2,0665 (0,75); 1,9901 (5,50); 1,7958 (0,57); 1,7872
(0,64); 1,7650 (0,57); 1,7562 (0,54); 1,5697 (0,55); 1,5601 (0,61); 1,5382 (0,56); 1,5289
(0,55); 1,1921 (1,45); 1,1743 (2,87); 1,1565 (1,41); 0,0080 (0,36); -0,0002 (12,89); -0,0084
(0,48)
```

Ex. I-46, solvente: DMSO-d6

```
8,7850 (0,39); 8,0073 (7,23); 7,3306 (2,51); 7,3112 (2,48); 7,3033 (1,15); 7,2991 (0,91);
7,2818 (1,30); 7,2780 (0,97); 7,1838 (1,24); 7,1699 (1,32); 7,1635 (1,35); 7,1493 (1,77);
7,1426 (0,76); 7,1286 (0,73); 6,4991 (4,56); 6,4895 (0,63); 5,7541 (0,33); 5,3538 (0,84);
5,3107 (2,49); 5,2568 (2,58); 5,2143 (0,90); 5,1956 (1,18); 5,0458 (0,46); 5,0404 (0,53);
5,0317 (0,76); 5,0265 (0,63); 5,0179 (0,81); 5,0108 (0,57); 5,0044 (0,45); 4,9993 (0,42);
4,9904 (0,35); 4,3857 (0,75); 4,3526 (0,78); 4,2880 (0,80); 4,2792 (0,83); 4,2600 (1,48);
4,2521 (1,41); 4,2045 (1,45); 4,1909 (1,46); 4,1775 (0,88); 4,1643 (0,79); 4,0561 (1,12);
4,0382 (3,43); 4,0205 (3,45); 4,0027 (1,46); 3,9903 (0,72); 3,9564 (0,76); 3,6150 (1,07);
3,5873 (1,11); 3,5718 (1,70); 3,5441 (1,48); 3,4415 (1,74); 3,4225 (1,96); 3,4097 (0,88);
3,3982 (1,68); 3,3892 (1,29); 3,3794 (2,72); 3,3535 (98,01); 3,3412 (164,99); 3,3374
(156,80); 3,2697 (0,96); 3,2413 (0,50); 3,2346 (0,43); 3,0434 (2,58); 2,8695 (0,53); 2,8553
(2,41); 2,8437 (0,91); 2,8404 (0,89); 2,8134 (0,50); 2,6720 (0,40); 2,5069 (49,52); 2,5030
(64,43); 2,4993 (45,67); 2,3290 (0,38); 2,2094 (16,00); 2,1928 (2,49); 2,1350 (0,63); 2,1054
(1,39); 2,0734 (0,92); 1,9888 (14,55); 1,8195 (0,61); 1,8119 (0,63); 1,7884 (0,57); 1,7842
(0,55); 1,5824 (0,56); 1,5720 (0,62); 1,5512 (0,58); 1,5417 (0,57); 1,3975 (0,41); 1,1927
(3,78); 1,1749 (7,52); 1,1571 (3,69); 0,0080 (0,62); -0,0002 (17,03); -0,0085 (0,52)
```

Ex. I-47, solvente: DMSO-d6

```
8,8013 (0,51); 7,9795 (3,46); 7,9764 (4,63); 7,3988 (0,41); 7,3951 (0,43); 7,3887 (0,56); 7,3850 (0,81); 7,3790 (0,72); 7,3752 (0,93); 7,3710 (0,72); 7,3652 (0,96); 7,3552 (0,54); 7,3516 (0,53); 7,2736 (0,90); 7,2697 (0,86); 7,1851 (1,96); 7,1810 (1,86); 7,1304 (1,31);
```

```
7,0966 (0,98); 7,0925 (0,95); 7,0786 (1,19); 7,0642 (1,69); 7,0611 (1,97); 7,0589 (1,94);
7,0405 (4,57); 7,0272 (1,33); 6,9497 (1,40); 6,9150 (4,06); 5,5819 (2,74); 5,5547 (2,96);
5,4587 (0,91); 5,4538 (0,79); 5,4303 (1,87); 5,4253 (1,61); 5,4151 (0,39); 5,3763 (2,08);
5,3478 (1,02); 5,3205 (0,59); 5,1530 (0,65); 5,1393 (0,84); 5,1352 (0,80); 5,1212 (0,70);
5,0697 (0,50); 5,0567 (0,66); 5,0528 (0,60); 5,0397 (0,51); 4,6528 (0,41); 4,3566 (0,88);
4,3396 (0,93); 4,0455 (1,27); 4,0337 (3,82); 4,0218 (3,84); 4,0100 (1,31); 3,9696 (0,88);
3,9511 (0,95); 3,7180 (0,71); 3,7085 (0,69); 3,6747 (0,68); 3,6678 (0,44); 3,6652 (0,72);
3,5054 (0,44); 3,4974 (0,57); 3,4884 (0,35); 3,4676 (0,70); 3,4590 (0,67); 3,4492 (0,67);
3,4303(0,64); 3,4204(1,15); 3,4021(1,35); 3,3955(0,91); 3,3752(3,31); 3,3547(484,69);
3,3313 (4,54); 3,2758 (0,66); 3,2548 (1,13); 3,2328 (0,61); 3,0365 (1,18); 2,8481 (1,47);
2,8213 (1,15); 2,8003 (0,61); 2,6181 (0,81); 2,6154 (1,05); 2,5064 (126,96); 2,5037
(163,63); 2,5011 (127,17); 2,3906 (0,80); 2,3879 (1,04); 2,3853 (0,81); 2,1145 (0,84);
2,0962 (1,12); 2,0872 (1,14); 2,0788 (1,44); 2,0600 (0,93); 1,9909 (16,00); 1,8226 (0,37);
1,8025 (0,86); 1,7967 (0,64); 1,7823 (0,80); 1,6326 (4,49); 1,5836 (0,49); 1,5614 (0,71);
1,5541 (0,75); 1,5477 (0,72); 1,5256 (5,75); 1,2342 (0,61); 1,1861 (4,16); 1,1741 (8,40);
1,1624 (4,15); -0,0002 (32,59)
Ex. I-48, solvente: DMSO-d6
8,0015 (7,99); 7,1638 (0,39); 7,1585 (1,21); 7,1530 (5,26); 7,1466 (1,75); 7,1416 (1,97);
7,1363 (3,15); 7,1279 (4,52); 7,1205 (0,98); 7,1136 (0,40); 6,9998 (1,59); 6,8626 (3,72);
6,7255 (1,75); 6,2950 (3,61); 5,7551 (9,05); 5,2619 (0,78); 5,2193 (2,56); 5,1714 (2,58);
```

```
8,0015 (7,99); 7,1638 (0,39); 7,1585 (1,21); 7,1530 (5,26); 7,1466 (1,75); 7,1416 (1,97); 7,1363 (3,15); 7,1279 (4,52); 7,1205 (0,98); 7,1136 (0,40); 6,9998 (1,59); 6,8626 (3,72); 6,7255 (1,75); 6,2950 (3,61); 5,7551 (9,05); 5,2619 (0,78); 5,2193 (2,56); 5,1714 (2,58); 5,1293 (0,79); 5,0210 (0,36); 5,0151 (0,45); 5,0099 (0,56); 5,0018 (0,81); 4,9953 (0,70); 4,9875 (0,86); 4,9798 (0,59); 4,9742 (0,48); 4,9683 (0,45); 4,9600 (0,36); 4,3860 (0,72); 4,3526 (0,77); 4,3051 (0,85); 4,2970 (0,90); 4,2774 (1,67); 4,2691 (1,63); 4,2259 (1,59); 4,2116 (1,58); 4,1982 (0,91); 4,1839 (0,87); 4,0378 (0,32); 4,0200 (0,59); 4,0082 (0,68); 4,0026 (0,66); 3,9743 (0,74); 3,5941 (1,09); 3,5664 (1,26); 3,5510 (1,76); 3,5233 (1,48); 3,4068 (0,56); 3,3974 (0,42); 3,3875 (0,64); 3,3780 (1,25); 3,3690 (2,60); 3,3403 (73,45); 3,3361 (102,61); 3,3269 (95,68); 3,3066 (3,37); 3,2600 (1,17); 3,2314 (0,68); 3,2263 (0,63); 2,8580 (0,54); 2,8280 (0,93); 2,8008 (0,53); 2,6709 (0,38); 2,5242 (0,60); 2,5109 (18,55); 2,5064 (39,19); 2,5018 (54,10); 2,4972 (40,78); 2,4927 (20,90); 2,3285 (0,41); 2,1876 (16,00); 2,1320 (0,72); 2,0957 (1,45); 2,0733 (0,86); 1,9885 (1,37); 1,7948 (0,60); 1,7870 (0,65); 1,7650 (0,60); 1,7568 (0,57); 1,5715 (0,58); 1,5616 (0,64); 1,5398 (0,60); 1,5315 (0,58); 1,1923 (0,39); 1,1746 (0,76); 1,1568 (0,38); -0,0002 (7,60); -0,0085 (0,33)
```

Ex. I-49, solvente: DMSO-d6

```
7,9731 (5,66); 7,9682 (9,39); 7,6879 (2,90); 7,6697 (3,42); 7,6311 (2,22); 7,6129 (2,85); 7,4823 (0,80); 7,4777 (1,17); 7,4733 (0,60); 7,4610 (3,28); 7,4419 (2,65); 7,4310 (2,65); 7,4270 (2,42); 7,4205 (1,11); 7,4103 (4,50); 7,3912 (3,84); 7,3827 (2,69); 7,3792 (1,57); 7,3726 (0,79); 7,3656 (1,77); 7,3562 (0,34); 7,3507 (0,34); 7,3475 (0,48); 7,3066 (1,54);
```

```
7,2972 (1,26); 7,1733 (3,60); 7,1640 (4,67); 7,1360 (7,05); 7,0402 (1,78); 7,0281 (4,71);
7,0243 (3,74); 6,9395 (5,75); 6,9030 (4,95); 6,8923 (2,59); 6,8886 (1,93); 5,7548 (8,18);
5,6411 (0,96); 5,6181 (1,28); 5,6135 (1,23); 5,5903 (1,00); 5,4667 (1,28); 5,4432 (2,56);
5,4400 (2,27); 5,4155 (1,80); 5,4080 (2,94); 5,3999 (2,41); 5,3653 (2,72); 5,3544 (2,15);
5,3222 (0,88); 5,3125 (1,08); 4,6342 (0,45); 4,6214 (1,01); 4,6080 (0,54); 4,3441 (1,10);
4,3157 (1,20); 4,0558 (1,16); 4,0380 (3,59); 4,0202 (3,65); 4,0024 (1,24); 3,9561 (0,93);
3,9273(1,06); 3,7291(0,50); 3,7244(0,67); 3,7180(0,73); 3,7133(1,72); 3,7092(1,36);
3,7014 (1,93); 3,6994 (2,31); 3,6805 (2,15); 3,6784 (2,09); 3,6706 (1,38); 3,6665 (1,79);
3,6619 (0,79); 3,6554 (0,69); 3,6507 (0,53); 3,5971 (0,77); 3,5683 (1,02); 3,5532 (1,37);
3,5258 (1,39); 3,5137 (0,58); 3,5105 (0,87); 3,5084 (0,86); 3,4970 (1,51); 3,4852 (1,06);
3,4737 (2,16); 3,4672 (0,57); 3,4619 (2,02); 3,4506 (0,67); 3,4459 (0,45); 3,4077 (1,06);
3,3844 (1,44); 3,3777 (1,28); 3,3641 (1,73); 3,3323 (241,93); 3,3294 (281,54); 3,2904
(1,63); 3,2742 (1,12); 3,2609 (1,64); 3,2452 (2,23); 3,2284 (1,22); 3,2175 (1,64); 3,1998
(0,68); 3,0367 (1,07); 2,9750 (1,00); 2,9520 (1,00); 2,9319 (0,84); 2,9090 (0,82); 2,8490
(1,24); 2,8414 (0,64); 2,8105 (1,09); 2,7986 (0,91); 2,7846 (0,71); 2,7688 (0,51); 2,6753
(0,41); 2,6707 (0,60); 2,6662 (0,43); 2,5241 (0,96); 2,5107 (30,74); 2,5062 (65,08); 2,5016
(89,61); 2,4970 (67,57); 2,4926 (34,57); 2,3328 (0,48); 2,3283 (0,67); 2,3237 (0,52); 2,0731
(2,29); 2,0604 (2,01); 1,9884 (16,00); 1,9088 (0,41); 1,8062 (0,46); 1,7764 (1,14); 1,7457
(1,06); 1,7159 (0,40); 1,5564 (0,37); 1,5354 (0,90); 1,5136 (0,86); 1,5051 (0,89); 1,4845
(0,52); 1,3975 (1,71); 1,2351 (0,66); 1,1923 (4,38); 1,1745 (8,74); 1,1567 (4,34); 0,0080
(0,70); -0,0002 (24,51); -0,0084 (1,06)
```

Ex. I-50, solvente: DMSO-d6

```
8,7784 (0,43); 8,1552 (3,52); 8,0174 (0,67); 7,9948 (7,98); 7,7484 (0,40); 7,3284 (3,30); 7,3228 (3,56); 7,2037 (2,27); 7,1833 (3,23); 7,1635 (0,46); 7,1521 (5,05); 7,1361 (2,72); 7,1273 (4,48); 7,0891 (2,34); 7,0832 (2,38); 7,0689 (1,63); 7,0632 (1,64); 5,0213 (0,41); 5,0017 (0,69); 4,9948 (0,65); 4,9883 (0,79); 4,9812 (0,58); 4,9744 (0,44); 4,9602 (0,35); 4,3074 (0,81); 4,2992 (0,82); 4,2789 (1,55); 4,2708 (1,43); 4,2250 (1,54); 4,2110 (1,46); 4,1970 (0,91); 4,1828 (1,47); 4,1707 (1,70); 4,1382 (1,74); 4,0562 (0,63); 4,0384 (2,03); 4,0206 (2,02); 4,0028 (0,68); 3,5963 (1,06); 3,5685 (1,29); 3,5531 (1,72); 3,5254 (1,44); 3,4554 (0,37); 3,4304 (0,60); 3,3618 (1939,47); 3,3287 (3,96); 3,3093 (2,10); 3,2994 (1,03); 3,2899 (0,66); 3,0393 (1,17); 3,0083 (2,10); 2,9803 (1,16); 2,6777 (0,57); 2,6732 (0,71); 2,5425 (0,37); 2,5082 (86,24); 2,5041 (113,87); 2,5002 (80,49); 2,3303 (0,67); 2,1553 (16,00); 2,0914 (1,37); 2,0722 (2,01); 2,0656 (1,57); 1,9888 (8,43); 1,7017 (0,55); 1,6809 (1,23); 1,6730 (1,37); 1,6490 (1,24); 1,6424 (1,17); 1,6199 (0,48); 1,6142 (0,40); 1,4223 (1,53); 1,4056 (1,53); 1,3977 (0,86); 1,2884 (4,96); 1,2355 (0,46); 1,1928 (2,14); 1,1750 (4,39); 1,1573 (2,16); -0,0002 (6,48)
```

Ex. I-51, solvente: DMSO-d6

```
8,1730 (3,55); 8,0112 (8,21); 7,3362 (1,06); 7,3338 (1,84); 7,3316 (1,48); 7,3264 (3,89);
7,3226 (4,53); 7,3184 (1,90); 7,3133 (1,57); 7,3095 (1,21); 7,3069 (0,95); 7,2953 (1,19);
7,2929 (0,97); 7,2007 (2,24); 7,1871 (2,80); 7,1777 (1,25); 7,1684 (1,23); 7,1640 (1,62);
7,1547 (1,77); 7,1502 (0,83); 7,1409 (0,76); 7,0883 (2,07); 7,0846 (1,98); 7,0748 (1,65);
7,0710 (1,60); 5,7635 (3,03); 5,0473 (0,34); 5,0415 (0,38); 5,0382 (0,44); 5,0347 (0,52);
5,0291 (0,76); 5,0259 (0,58); 5,0233 (0,54); 5,0200 (0,78); 5,0146 (0,51); 5,0109 (0,43);
5,0074 (0,40); 5,0017 (0,34); 4,2798 (0,93); 4,2744 (0,93); 4,2617 (1,38); 4,2563 (1,32);
4,1950 (1,37); 4,1859 (1,41); 4,1764 (1,36); 4,1677 (2,49); 4,1451 (1,64); 4,0457 (1,01);
4,0339 (3,06); 4,0221 (3,09); 4,0102 (1,02); 3,6031 (1,08); 3,5846 (1,26); 3,5745 (1,64);
3,5560 (1,38); 3,4351 (1,58); 3,4226 (1,62); 3,4064 (1,31); 3,3940 (1,35); 3,3887 (0,41);
3,3820 (0,61); 3,3549 (293,74); 3,3313 (1,71); 3,3227 (0,73); 3,3162 (0,46); 3,3098 (0,62);
3,3034 (0,32); 3,0293 (0,93); 3,0259 (1,06); 3,0063 (2,02); 2,9871 (1,08); 2,9839 (0,94);
2,9260 (0,80); 2,6185 (0,33); 2,6155 (0,45); 2,6126 (0,33); 2,5248 (0,75); 2,5217 (1,00);
2,5186 (1,18); 2,5097 (24,42); 2,5068 (51,37); 2,5037 (69,81); 2,5007 (51,03); 2,4979
(23,55); 2,3909 (0,33); 2,3879 (0,45); 2,3849 (0,32); 2,1545 (16,00); 2,0841 (1,34); 2,0780
(1,07); 2,0668 (1,44); 1,9905 (13,23); 1,6876 (0,45); 1,6681 (1,17); 1,6488 (1,13); 1,6325
(0,37); 1,6296 (0,40); 1,3967 (1,03); 1,1862 (3,56); 1,1744 (7,06); 1,1626 (3,50); -0,0002
(7,18)
```

Ex. I-52, solvente: DMSO-d6

```
8,7996 (0,61); 7,9754 (5,31); 7,9534 (2,31); 7,3985 (0,44); 7,3948 (0,47); 7,3884 (0,61);
7,3848 (0,88); 7,3789 (0,81); 7,3749 (1,02); 7,3708 (0,80); 7,3651 (1,09); 7,3550 (0,62);
7,3514 (0,62); 7,0776 (1,25); 7,0589 (2,33); 7,0442 (2,29); 7,0407 (2,22); 7,0266 (1,42);
6,7571 (0,43); 6,5917 (1,38); 6,5685 (4,73); 5,7655 (10,34); 5,5818 (2,72); 5,5552 (3,11);
5,3656 (1,10); 5,3372 (2,03); 5,3333 (1,81); 5,3191 (0,37); 5,2673 (1,91); 5,2624 (1,61);
5,2390 (1,08); 5,2340 (0,90); 5,1544 (0,75); 5,1406 (0,95); 5,1367 (0,92); 5,1227 (0,79);
5,0713 (0,56); 5,0578 (0,80); 5,0541 (0,82); 5,0425 (1,54); 4,3765 (0,92); 4,3595 (1,06);
4,0456 (0,63); 4,0338 (1,91); 4,0220 (1,99); 4,0100 (1,29); 4,0015 (0,92); 3,9827 (1,03);
3,4494 (0,54); 3,4308 (0,66); 3,4207 (1,24); 3,4025 (1,26); 3,3888 (1,13); 3,3766 (3,60);
3,3562 (74,44); 3,3346 (2,75); 3,2758 (0,70); 3,2693 (0,62); 3,2553 (1,19); 3,2376 (0,69);
3,2328(0,69); 2,9877(0,36); 2,9461(0,38); 2,9409(0,44); 2,9349(0,94); 2,9297(0,99);
2,9236 (1,36); 2,9185 (1,28); 2,9123 (1,20); 2,9072 (1,04); 2,9009 (0,79); 2,8906 (14,64);
2,8498 (0,34); 2,8352 (0,69); 2,8142 (1,21); 2,7975 (0,60); 2,7929 (0,63); 2,7310 (12,45);
2,6154 (0,41); 2,5215 (1,21); 2,5066 (44,94); 2,5038 (59,07); 2,5011 (46,12); 2,3881 (0,38);
2,0849 (1,67); 2,0788 (2,06); 2,0633 (1,06); 1,9909 (7,93); 1,9104 (0,68); 1,8291 (0,39);
1,8093 (0,84); 1,8017 (0,66); 1,7965 (0,65); 1,7887 (0,77); 1,6339 (4,89); 1,5845 (0,35);
1,5791 (0,33); 1,5715 (0,38); 1,5581 (0,54); 1,5508 (0,78); 1,5265 (6,77); 1,2339 (0,51);
1,2080 (1,85); 1,1964 (2,53); 1,1944 (2,49); 1,1887 (6,87); 1,1838 (14,88); 1,1788 (14,72);
```

```
1,1727 (16,00); 1,1679 (10,90); 1,1626 (4,01); -0,0002 (7,66)
```

```
Ex. I-53, solvente: DMSO-d6
8,6310 (7,22); 7,9902 (16,00); 7,7039 (3,91); 7,6837 (4,64); 7,5270 (6,00); 7,4870 (3,66);
7,4669 (3,02); 7,3731 (0,63); 7,3531 (3,40); 7,3436 (11,09); 7,3362 (9,49); 7,3294 (4,43);
7,3245 (1,31); 7,3090 (0,54); 7,2501 (0,36); 7,2381 (2,45); 7,2299 (2,17); 7,2227 (3,61);
7,2132 (2,69); 7,2099 (2,63); 7,2029 (2,62); 7,1926 (2,04); 7,1888 (1,78); 7,1786 (1,68);
7,0852 (5,99); 7,0717 (5,07); 6,9461 (2,92); 6,9339 (2,51); 5,7538 (8,66); 5,5873 (2,42);
5,5685 (2,81); 5,5587 (2,68); 5,5399 (2,45); 4,1755 (3,21); 4,1417 (3,48); 4,0564 (0,70);
4,0386 (2,11); 4,0208 (2,14); 4,0031 (0,71); 3,7266 (0,55); 3,7237 (0,60); 3,4715 (2,00);
3,4430 (2,35); 3,4273 (3,02); 3,3987 (2,94); 3,3577 (111,79); 3,3554 (117,89); 3,3539
(114,39); 3,3518 (120,56); 3,3434 (213,50); 3,3414 (232,75); 3,3200 (4,35); 3,3010 (1,08);
3,2915 (1,38); 3,2823 (0,76); 3,1794 (2,48); 3,1608 (2,48); 3,1352 (1,94); 3,1163 (1,91);
3,0522 (2,29); 3,0221 (4,23); 2,9932 (2,32); 2,6770 (0,40); 2,6724 (0,56); 2,6681 (0,37);
2,5257 (0,91); 2,5076 (63,89); 2,5034 (85,75); 2,4994 (59,51); 2,3348 (0,42); 2,3297 (0,60);
2,3257 (0,52); 2,0948 (2,79); 2,0691 (3,17); 1,9890 (9,26); 1,7089 (1,07); 1,7012 (0,84);
1,6794 (2,63); 1,6495 (2,53); 1,6278 (0,80); 1,6193 (0,99); 1,5833 (13,30); 1,5749 (13,50);
1,5053 (12,86); 1,4943 (12,96); 1,3969 (2,16); 1,1929 (2,42); 1,1751 (4,84); 1,1573 (2,41); -
0,0002 (0,96)
```

Ex. I-54, solvente: DMSO-d6

```
8,0036 (8,63); 7,1583 (1,23); 7,1527 (5,15); 7,1361 (2,98); 7,1278 (4,58); 6,4985 (4,34); 5,7556 (8,75); 5,3546 (0,85); 5,3114 (2,62); 5,2582 (2,54); 5,2157 (0,87); 5,0297 (0,33); 5,0208 (0,37); 5,0143 (0,44); 5,0081 (0,53); 5,0020 (0,75); 4,9954 (0,67); 4,9878 (0,79); 4,9823 (0,55); 4,9690 (0,41); 4,9604 (0,35); 4,3880 (0,72); 4,3540 (0,73); 4,3053 (0,82); 4,2973 (0,82); 4,2776 (1,57); 4,2694 (1,48); 4,2266 (1,54); 4,2125 (1,56); 4,1989 (0,89); 4,1847 (0,87); 4,0203 (0,37); 3,9896 (0,67); 3,9556 (0,71); 3,5947 (1,05); 3,5669 (1,16); 3,5514 (1,65); 3,5237 (1,42); 3,4103 (0,53); 3,4014 (0,39); 3,3903 (0,61); 3,3809 (1,14); 3,3700 (2,09); 3,3619 (0,70); 3,3506 (2,36); 3,3310 (62,48); 3,3225 (91,78); 3,3073 (2,09); 3,2688 (0,93); 3,2379 (0,51); 2,8681 (0,53); 2,8418 (0,88); 2,8115 (0,54); 2,6707 (0,49); 2,6660 (0,36); 2,5236 (0,88); 2,5056 (59,33); 2,5015 (79,02); 2,4975 (55,59); 2,3327 (0,37); 2,3284 (0,46); 2,2091 (16,00); 2,1359 (0,60); 2,1060 (1,29); 2,0737 (1,09); 1,9885 (1,50); 1,8212 (0,57); 1,8137 (0,61); 1,7912 (0,56); 1,7835 (0,50); 1,7647 (0,60); 1,7310 (0,48); 1,5728 (0,61); 1,5505 (0,54); 1,5420 (0,53); 1,4070 (0,69); 1,2371 (1,12); 1,1924 (0,42); 1,1744 (0,77); 1,1567 (0,40); 0,8545 (0,40); -0,0002 (4,58)
```

Ex. I-55, solvente: DMSO-d6

```
8,1423 (0,33); 7,9992 (11,73); 7,5639 (1,57); 7,5483 (2,81); 7,5447 (3,12); 7,5253 (1,71); 7,3378 (0,67); 7,3139 (2,74); 7,3031 (2,46); 7,2890 (1,38); 7,2856 (1,42); 7,2754 (0,35); 7,2622 (2,57); 7,2371 (2,97); 7,2292 (2,76); 7,2194 (1,53); 7,2163 (1,64); 7,2100 (3,38);
```

```
7,1917 (1,57); 7,1881 (1,75); 7,1802 (4,86); 7,1673 (2,45); 7,0467 (2,32); 7,0316 (5,37);
6,9082 (5,58); 6,8957 (2,67); 5,4602 (1,22); 5,4175 (4,19); 5,3742 (4,04); 5,3320 (1,21);
4,8689 (0,53); 4,8529 (1,36); 4,8356 (1,57); 4,8270 (1,64); 4,8106 (1,46); 4,7941 (0,56);
4,3643 (1,29); 4,3299 (1,34); 4,0556 (1,18); 4,0380 (3,72); 4,0203 (3,88); 4,0026 (1,44);
3,9811 (1,12); 3,9460 (1,28); 3,5919 (1,99); 3,5660 (2,09); 3,5489 (2,70); 3,5228 (2,23);
3,5020 (0,33); 3,4797 (0,33); 3,4467 (0,41); 3,4080 (1,32); 3,3809 (3,06); 3,3371 (1390,17);
3,3180 (7,04); 3,3004 (4,23); 3,2856 (3,67); 3,2712 (5,01); 3,2569 (2,72); 3,2499 (3,58);
3,2345 (3,81); 3,2158 (1,56); 3,1999 (1,34); 3,0354 (0,40); 2,8663 (0,88); 2,8380 (1,67);
2,8113 (0,89); 2,6711 (1,39); 2,5702 (0,35); 2,5412 (0,65); 2,5064 (158,56); 2,5023
(216,00); 2,4984 (157,74); 2,4624 (0,68); 2,3287 (1,19); 2,1327 (1,11); 2,0926 (2,23);
2,0732 (2,98); 1,9885 (16,00); 1,9082 (0,41); 1,8336 (0,56); 1,8053 (1,05); 1,7816 (0,92);
1,7431 (0,46); 1,5982 (0,53); 1,5797 (1,02); 1,5698 (1,07); 1,5491 (1,05); 1,5390 (0,99);
1,5178 (0,42); 1,2347 (0,70); 1,1925 (4,22); 1,1747 (8,38); 1,1568 (4,15); -0,0002 (5,83); -
0,0082 (0,32); -2,2464 (0,34)
Ex. I-56, solvente: DMSO-d6
8,7825 (0,32); 8,0179 (12,91); 7,5159 (9,57); 7,4956 (11,37); 7,2193 (3,37); 7,1995 (3,87);
7,1787 (2,66); 7,0487 (2,28); 7,0293 (2,77); 6,9971 (3,02); 6,8599 (1,76); 6,8371 (1,41);
5,7554 (16,00); 5,1162 (0,37); 5,1031 (0,56); 5,0977 (0,57); 5,0876 (0,79); 5,0754 (0,95);
5,0568 (0,57); 5,0459 (0,33); 4,1743 (1,74); 4,1664 (1,58); 4,1498 (3,73); 4,1448 (4,47);
4,1400 (4,59); 4,1319 (3,70); 4,1187 (0,63); 4,1060 (0,48); 4,0557 (0,45); 4,0378 (1,11);
4,0201 (1,09); 4,0025 (0,39); 3,6444 (1,03); 3,6170 (1,08); 3,6010 (1,92); 3,5736 (1,65);
3,5046 (1,74); 3,4863 (1,74); 3,4613 (1,12); 3,4425 (1,07); 3,3482 (1,28); 3,3233 (534,95);
3,2999 (2,64); 3,2820 (0,54); 3,0093 (1,07); 2,9810 (2,09); 2,9507 (1,19); 2,6751 (0,66);
2,6704 (0,87); 2,6655 (0,66); 2,5404 (0,52); 2,5237 (1,72); 2,5054 (98,12); 2,5013 (132,06);
2,3327 (0,64); 2,3282 (0,93); 2,3233 (0,69); 2,3189 (0,34); 2,2333 (13,61); 2,1105 (13,49);
2,0735 (2,40); 2,0466 (1,58); 1,9884 (4,83); 1,6922 (0,52); 1,6603 (1,27); 1,6355 (1,14);
1,6046 (0,43); 1,3972 (0,37); 1,2341 (0,39); 1,1923 (1,35); 1,1745 (2,64); 1,1567 (1,36); -
0,0002 (11,99)
Ex. I-57, solvente: DMSO-d6
8,1108 (6,85); 7,8454 (1,79); 7,8433 (1,83); 7,8371 (1,83); 7,8350 (1,78); 7,5308 (1,04);
7,5295 (1,06); 7,5250 (1,12); 7,2707 (0,83); 7,1990 (0,68); 7,1910 (1,04); 7,1822 (2,32);
7,1291 (0,89); 7,0936 (0,95); 7,0387 (2,35); 6,9484 (1,05); 6,9143 (2,04); 5,4958 (0,34);
5,4853 (0,36); 5,4772 (0,40); 5,4667 (0,39); 5,4534 (0,74); 5,4249 (1,54); 5,3746 (1,54);
5,3462 (0,71); 5,2298 (0,59); 4,3579 (0,45); 4,3357 (0,46); 4,0459 (1,13); 4,0340 (3,50);
4,0222 (3,52); 4,0103 (1,16); 3,9727 (0,43); 3,9497 (0,45); 3,7824 (0,78); 3,7632 (0,91);
3,7528(1,06); 3,7336(0,89); 3,5681(12,73); 3,5063(0,38); 3,4852(1,05); 3,4747(1,07);
3,4556 (0,95); 3,4451 (0,93); 3,3959 (0,39); 3,3829 (0,50); 3,3767 (0,90); 3,3702 (0,79);
```

```
3,3553 (58,34); 3,2743 (0,36); 3,2545 (0,62); 3,2354 (0,35); 2,8419 (0,33); 2,8243 (0,56);
2,8213 (0,57); 2,8040 (0,33); 2,5215 (0,33); 2,5184 (0,33); 2,5095 (9,34); 2,5065 (20,80);
2,5035 (28,96); 2,5004 (21,04); 2,4974 (9,45); 2,1189 (0,38); 2,0961 (0,53); 2,0849 (0,40);
2,0779 (0,54); 2,0603 (0,42); 1,9905 (16,00); 1,9102 (1,14); 1,8047 (0,55); 1,7982 (0,42);
1,7936 (0,39); 1,7829 (0,46); 1,7780 (0,37); 1,5616 (0,37); 1,5551 (0,40); 1,5412 (0,38);
1,5348 (0,37); 1,1861 (4,34); 1,1743 (9,14); 1,1625 (4,26); -0,0002 (1,66)
Ex. I-58, solvente: DMSO-d6
7,9741 (10,68); 7,5994 (12,59); 7,5798 (16,00); 7,4404 (5,22); 7,4195 (7,27); 7,4002 (3,41);
7,3117 (2,70); 7,1783 (5,82); 7,1650 (3,06); 7,0449 (2,97); 7,0290 (6,28); 6,9129 (11,18);
6,8931 (3,04); 5,7463 (4,14); 5,7446 (4,22); 5,4578 (2,15); 5,4145 (6,34); 5,3688 (6,00);
5,3266 (2,21); 4,7793 (1,03); 4,7640 (2,75); 4,7471 (3,57); 4,7381 (3,22); 4,7211 (3,04);
4,7058 (1,23); 4,3599 (2,48); 4,3275 (2,69); 4,2864 (0,33); 4,0558 (0,74); 4,0393 (2,36);
4,0216 (2,43); 4,0041 (1,09); 3,9804 (2,39); 3,9467 (2,65); 3,9172 (0,35); 3,8185 (0,38);
3,8029 (0,34); 3,7661 (0,35); 3,7518 (0,41); 3,7184 (0,45); 3,7090 (0,48); 3,6884 (0,52);
3,6814 (0,56); 3,6175 (0,91); 3,5851 (3,66); 3,5699 (1,85); 3,5591 (4,03); 3,5414 (5,91);
3,5146 (7,54); 3,4567 (792,13); 3,4525 (775,96); 3,4490 (764,64); 3,4443 (811,54); 3,4411
(832,24); 3,4384 (891,58); 3,4332 (929,12); 3,4312 (921,69); 3,4272 (1171,48); 3,4247
(1194,84); 3,3798 (7,07); 3,3670 (8,02); 3,3492 (7,18); 3,3236 (3,90); 3,3057 (4,79); 3,2717
(3,51); 3,2423 (1,95); 3,2088 (0,77); 3,1925 (12,78); 3,1776 (12,81); 3,1418 (0,41); 3,0375
(0,62); 2,8724 (1,76); 2,8434 (3,28); 2,8137 (1,78); 2,6785 (1,25); 2,6740 (1,07); 2,5485
(0,55); 2,5131 (156,15); 2,5091 (213,73); 2,5054 (165,44); 2,3357 (1,32); 2,1272 (2,23);
2,0948 (4,63); 2,0600 (2,63); 1,9895 (9,39); 1,8285 (0,91); 1,8131 (0,82); 1,7981 (2,09);
1,7663 (1,89); 1,7441 (0,82); 1,5957 (0,85); 1,5654 (2,06); 1,5428 (1,88); 1,5150 (0,82);
1,3979 (0,49); 1,2349 (0,98); 1,1939 (2,47); 1,1760 (4,98); 1,1583 (2,39); -0,0002 (3,98)
Ex. I-59, solvente: DMSO-d6
8,1517 (3,48); 8,0632 (0,35); 8,0190 (9,83); 7,5153 (9,19); 7,4950 (10,82); 7,3290 (3,34);
7,3233 (3,63); 7,2191 (3,13); 7,1995 (4,81); 7,1788 (3,89); 7,0877 (2,50); 7,0822 (2,36);
7,0675 (1,78); 7,0616 (1,68); 5,7545 (12,77); 5,1157 (0,36); 5,1035 (0,56); 5,0845 (0,77);
5,0756 (0,91); 5,0659 (0,52); 5,0578 (0,53); 5,0470 (0,40); 4,1721 (1,69); 4,1665 (1,57);
4,1496 (3,51); 4,1437 (4,36); 4,1401 (4,50); 4,1309 (3,51); 4,1179 (0,61); 4,1049 (0,53);
4,0559 (0,51); 4,0381 (1,45); 4,0203 (1,44); 4,0023 (0,50); 3,6435 (1,07); 3,6159 (1,10);
3,6004 (1,85); 3,5730 (1,60); 3,5043 (1,77); 3,4857 (1,78); 3,4671 (0,34); 3,4613 (1,16);
3,4423(1,11); 3,3922(0,43); 3,3785(0,76); 3,3333(811,15); 3,2917(0,78); 3,2680(0,33);
3,0390 (1,13); 3,0087 (2,01); 2,9805 (1,06); 2,6755 (0,60); 2,6711 (0,96); 2,6664 (0,64);
2,5412 (0,56); 2,5244 (1,75); 2,5063 (94,58); 2,5022 (126,35); 2,3331 (0,62); 2,3290 (0,81);
2,3241 (0,65); 2,1553 (16,00); 2,1413 (0,68); 2,0903 (1,30); 2,0734 (1,93); 2,0642 (1,54);
```

1,9886 (6,59); 1,7011 (0,49); 1,6791 (1,19); 1,6480 (1,16); 1,6222 (0,40); 1,2355 (0,34);

1,1925 (1,75); 1,1747 (3,55); 1,1569 (1,68); -0,0002 (5,54)

```
Ex. I-60, solvente: DMSO-d6
8,1901 (4,01); 8,0230 (6,21); 7,6537 (1,35); 7,6496 (1,44); 7,6344 (1,46); 7,6302 (1,46);
7,4190 (0,75); 7,4147 (0,75); 7,4005 (1,02); 7,3977 (1,23); 7,3938 (1,02); 7,3797 (0,96);
7,3753 (0,91); 7,3126 (1,06); 7,1793 (2,49); 7,1659 (1,20); 7,1110 (1,83); 7,0911 (1,53);
7,0461 (1,21); 7,0299 (2,80); 7,0040 (1,01); 6,9852 (1,74); 6,9664 (0,88); 6,9085 (2,41);
6,8941 (1,34); 5,7526 (6,22); 5,4642 (0,55); 5,4214 (1,72); 5,3735 (1,77); 5,3308 (0,57);
5,1104 (0,40); 5,1059 (0,42); 5,0944 (0,63); 5,0859 (0,60); 5,0787 (0,39); 5,0745 (0,42);
5,0699 (0,38); 5,0669 (0,36); 4,3670 (0,54); 4,3327 (0,57); 4,2371 (0,68); 4,2287 (0,71);
4,2103 (1,30); 4,2021 (1,25); 4,1644 (1,18); 4,1522 (1,19); 4,1378 (0,69); 4,1255 (0,64);
4,0383 (0,73); 4,0206 (0,76); 4,0026 (0,41); 3,9883 (0,59); 3,9545 (0,56); 3,8560 (0,55);
3,8111 (16,00); 3,6233 (0,78); 3,5957 (0,91); 3,5802 (1,23); 3,5527 (1,04); 3,4191 (0,87);
3,4040 (2,24); 3,3875 (4,18); 3,3624 (92,37); 3,3512 (129,28); 3,2771 (0,82); 3,2479 (0,45);
3,2423 (0,41); 2,8799 (0,36); 2,8492 (0,66); 2,8223 (0,39); 2,5666 (1,05); 2,5258 (0,61);
2,5126 (12,13); 2,5081 (24,39); 2,5035 (32,41); 2,4989 (23,34); 2,4944 (11,24); 2,1417
(0,46); 2,1079 (0,98); 2,0727 (0,86); 1,9888 (3,23); 1,8254 (0,44); 1,8169 (0,45); 1,7951
(0,41); 1,7874 (0,39); 1,5915 (0,42); 1,5827 (0,45); 1,5617 (0,43); 1,5523 (0,41); 1,1927
(0,88); 1,1749 (1,77); 1,1571 (0,86); -0,0002 (0,46)
```

Ex. I-61, solvente: DMSO-d6

```
8,0158 (16,00); 7,5246 (3,28); 7,5214 (3,50); 7,5046 (4,32); 7,5014 (4,32); 7,4864 (3,95);
7,4835 (4,05); 7,4667 (4,60); 7,4636 (4,60); 7,3719 (2,11); 7,3686 (2,08); 7,3530 (3,98);
7,3337 (2,32); 7,3304 (2,15); 7,3139 (2,76); 7,2433 (2,61); 7,2397 (2,56); 7,2238 (3,87);
7,2050 (1,78); 7,2017 (1,63); 7,1808 (6,06); 7,1678 (2,93); 7,0475 (3,03); 7,0319 (6,74);
6,9085 (6,43); 6,8961 (3,27); 5,7543 (5,95); 5,4614 (1,47); 5,4187 (4,83); 5,3754 (4,83);
5,3328 (1,47); 4,9400 (0,56); 4,9241 (1,73); 4,9075 (1,90); 4,8980 (1,85); 4,8818 (1,67);
4,8658 (0,67); 4,4445 (0,81); 4,4336 (0,65); 4,3655 (1,43); 4,3319 (1,49); 4,0558 (1,04);
4,0381 (3,31); 4,0203 (3,44); 4,0022 (1,32); 3,9825 (1,30); 3,9499 (1,48); 3,6217 (2,16);
3,5952 (2,35); 3,5781 (3,24); 3,5523 (2,72); 3,4128 (1,24); 3,3951 (2,88); 3,3812 (3,57);
3,3749 (2,46); 3,3482 (155,97); 3,3446 (161,44); 3,3368 (336,82); 3,3341 (282,93); 3,3179
(6,96); 3,3019 (7,36); 3,2840 (4,29); 3,2683 (3,50); 3,2388 (1,03); 2,8722 (0,94); 2,8688
(1,05); 2,8388 (1,79); 2,8123 (0,99); 2,6713 (0,69); 2,5414 (0,49); 2,5063 (91,38); 2,5024
(118,78); 2,4986 (83,75); 2,3291 (0,76); 2,3249 (0,55); 2,1308 (1,20); 2,0997 (2,55); 2,0728
(1,37); 2,0618 (1,43); 1,9886 (14,20); 1,8497 (0,45); 1,8380 (0,56); 1,8175 (1,16); 1,8084
(1,30); 1,7874 (1,40); 1,7789 (1,32); 1,7607 (0,75); 1,6448 (0,36); 1,6369 (0,36); 1,6127
(0,83); 1,6036 (0,74); 1,5819 (1,15); 1,5713 (1,19); 1,5507 (1,30); 1,5409 (1,30); 1,5209
(0,62); 1,5097 (0,59); 1,2343 (0,86); 1,2004 (0,50); 1,1925 (3,84); 1,1748 (7,58); 1,1677
(0,61); 1,1570 (3,75); 0,8691 (3,74); 0,8528 (3,48); 0,7939 (0,32); 0,7646 (0,56); 0,7353
```

(0,54); 0,7228 (0,36); 0,7136 (0,33); 0,6917 (0,36); 0,0078 (1,27); -0,0002 (34,68); -0,0085 (1,01)

```
Ex. I-62, solvente: DMSO-d6
```

7,9843 (7,69); 7,4082 (0,36); 7,3929 (0,85); 7,3873 (0,78); 7,3722 (1,61); 7,3665 (0,65); 7,3568 (0,72); 7,3514 (0,93); 7,3368 (0,46); 7,0958 (2,66); 7,0751 (2,26); 7,0669 (2,74); 7,0461 (2,22); 6,4963 (4,35); 5,7538 (3,14); 5,3460 (0,85); 5,3037 (2,46); 5,2488 (2,35); 5,2046 (1,83); 5,1859 (1,32); 5,1754 (1,18); 5,1573 (1,09); 4,6257 (0,41); 4,3851 (0,71); 4,3527 (0,77); 4,0557 (0,53); 4,0380 (1,53); 4,0203 (1,63); 4,0021 (0,59); 3,9823 (0,71); 3,9469 (0,74); 3,9434 (0,70); 3,7127 (0,51); 3,7093 (0,42); 3,6994 (0,79); 3,6784 (0,77); 3,6706 (0,46); 3,6665 (0,60); 3,5679 (0,38); 3,5098 (0,46); 3,4967 (0,69); 3,4848 (0,57); 3,4735 (1,08); 3,4669 (1,33); 3,4620 (1,02); 3,4500 (0,47); 3,4385 (1,15); 3,4231 (1,57); 3,3942 (2,01); 3,3524 (251,72); 3,3488 (278,34); 3,3401 (691,55); 3,3184 (4,36); 3,2838 (0,76); 3,2491 (1,00); 3,2223 (0,53); 3,1764 (1,14); 3,1573 (1,10); 3,1324 (0,85); 3,1138 (0,77); 2,8909 (0,49); 2,8457 (0,47); 2,8139 (0,90); 2,7879 (0,57); 2,7313 (0,40); 2,6761 (0,78); 2,6718 (1,03); 2,6670 (0,78); 2,5418 (0,55); 2,5248 (1,82); 2,5068 (116,17); 2,5026 (156,51); 2,3336 (0,72); 2,3295 (1,01); 2,3249 (0,81); 2,2041 (16,00); 2,1931 (1,02); 2,1216 (0,64); 2,0888 (1,27); 2,0730 (2,10); 2,0523 (0,74); 1,9885 (6,66); 1,9089 (1,17); 1,7996 (0,56); 1,7707 (0,56); 1,5581 (0,59); 1,5530 (0,59); 1,5281 (0,58); 1,4917 (0,39); 1,4631 (6,84); 1,3924 (3,59); 1,3848 (6,31); 1,3778 (3,61); 1,2358 (0,41); 1,1925 (1,83); 1,1747 (3,61); 1,1569 (1,71); -0,0002 (4,58)

Ex. I-63, solvente: CDCI3

7,6098 (7,85); 7,5909 (2,40); 7,5889 (2,40); 7,5777 (2,52); 7,5756 (2,47); 7,4195 (1,95); 7,4171 (2,02); 7,4063 (2,51); 7,4040 (2,47); 7,3148 (1,36); 7,3127 (1,35); 7,3021 (2,28); 7,3004 (2,25); 7,2895 (1,26); 7,2874 (1,20); 7,2637 (43,73); 7,1104 (1,34); 7,1079 (1,36); 7,0974 (2,07); 7,0954 (2,07); 7,0849 (1,15); 7,0824 (1,10); 6,9749 (1,55); 6,8831 (3,28); 6,7914 (1,68); 6,7670 (4,29); 6,6735 (3,77); 6,5822 (1,83); 5,3038 (16,00); 5,1920 (0,48); 5,1648 (3,98); 5,1539 (4,02); 5,1267 (0,48); 5,0974 (0,40); 4,9503 (0,42); 4,9429 (0,49); 4,9393 (0,55); 4,9325 (0,89); 4,9246 (0,83); 4,9176 (0,89); 4,9108 (0,54); 4,9071 (0,50); 4,8998 (0,43); 4,5937 (0,80); 4,5712 (0,82); 4,1286 (0,49); 4,1168 (0,50); 3,9299 (0,75); 3,9072 (0,80); 3,5917 (1,29); 3,5745 (1,35); 3,5630 (1,94); 3,5458 (1,80); 3,4942 (0,52); 3,4332 (2,09); 3,4218 (2,74); 3,4132 (1,78); 3,4044 (1,58); 3,3982 (2,03); 3,3934 (1,89); 3,3910 (2,04); 3,3689 (0,40); 3,3624 (0,80); 3,3538 (0,90); 3,3505 (1,02); 3,3438 (1,54); 3,3373 (1,54); 3,3253 (0,86); 3,3158 (0,69); 3,3113 (0,55); 3,0978 (0,43); 3,0384 (1,85); 3,0233 (1,87); 3,0161 (1,73); 3,0060 (0,44); 3,0010 (1,67); 2,9467 (0,52); 2,9423 (0,58); 2,9234 (1,01); 2,9046 (0,57); 2,9003 (0,51); 2,2913 (0,69); 2,2707 (0,77); 2,2095 (0,70); 2,1874 (0,76); 2,0496 (2,20); 1,8875 (0,68); 1,8681 (0,68); 1,8393 (0,38); 1,8320 (0,38); 1,8186 (0,68); 1,8125 (0,74); 1,7973 (0,71); 1,7918 (0,67); 1,7781 (0,37); 1,7714 (0,36);

```
1,6383 (0,68); 1,2733 (0,66); 1,2615 (1,27); 1,2496 (0,77); 0,0052 (0,84); -0,0002 (26,19); -
0,0057 (0,85)
Ex. I-64, solvente: DMSO-d6
11,1389 (6,68); 10,2551 (0,65); 10,2533 (0,65); 8,1882 (4,93); 8,0408 (1,31); 8,0320 (7,82);
8,0274 (1,54); 7,6855 (0,40); 7,6765 (1,51); 7,6722 (1,64); 7,6657 (0,61); 7,6573 (1,67);
7,6530 (1,59); 7,3772 (0,78); 7,3728 (0,80); 7,3587 (1,10); 7,3549 (1,33); 7,3520 (1,19);
7,3379 (1,28); 7,3336 (1,13); 7,3221 (0,38); 7,3124 (1,56); 7,1791 (3,44); 7,1668 (1,79);
7,0953 (2,10); 7,0757 (1,69); 7,0459 (1,72); 7,0307 (4,22); 7,0118 (0,35); 6,9921 (1,10);
6,9734 (1,99); 6,9545 (1,24); 6,9070 (3,50); 6,8949 (2,01); 5,7547 (16,00); 5,4595 (0,67);
5,4167 (2,24); 5,3938 (0,33); 5,3760 (2,34); 5,3330 (0,72); 5,3255 (1,01); 5,1267 (0,32);
5,1136 (0,54); 5,1095 (0,50); 5,1043 (0,55); 5,0996 (0,71); 5,0868 (0,77); 5,0773 (0,56);
5,0693 (0,49); 5,0604 (0,37); 4,3595 (0,70); 4,3230 (0,86); 4,3028 (0,32); 4,2179 (0,61);
4,2091 (0,71); 4,1913 (1,49); 4,1826 (1,54); 4,1662 (1,45); 4,1531 (1,37); 4,1395 (0,66);
4,1263 (0,68); 4,0557 (0,53); 4,0380 (1,61); 4,0202 (1,64); 4,0023 (0,63); 3,9819 (0,68);
3,9485 (0,75); 3,6327 (0,79); 3,6051 (1,16); 3,5895 (1,28); 3,5677 (0,44); 3,5620 (1,03);
3,4196(0,63); 3,4128(0,56); 3,3860(2,38); 3,3765(1,19); 3,3686(1,96); 3,3328(509,45);
3,2708(1,30); 3,2501(0,53); 3,2407(0,70); 3,2181(0,34); 3,1622(3,57); 3,1537(0,71);
3,0588 (2,55); 3,0414 (0,38); 2,8746 (0,54); 2,8434 (0,96); 2,8169 (0,56); 2,6756 (0,38);
2,6710 (0,53); 2,6664 (0,38); 2,5243 (1,46); 2,5110 (30,40); 2,5065 (61,38); 2,5019 (82,11);
2,4973 (59,35); 2,4927 (28,92); 2,3333 (0,43); 2,3287 (0,57); 2,3240 (0,43); 2,1363 (0,60);
2,1018 (1,30); 2,0733 (2,32); 1,9885 (7,32); 1,8256 (0,55); 1,8189 (0,61); 1,7976 (0,59);
1,7882 (0,54); 1,5894 (0,55); 1,5797 (0,65); 1,5589 (0,58); 1,5502 (0,61); 1,1924 (2,11);
1,1746 (4,16); 1,1568 (2,08); 0,0080 (0,34); -0,0002 (9,00); -0,0085 (0,34)
Ex. I-65, solvente: DMSO-d6
8,0235 (6,08); 7,5161 (6,69); 7,4958 (7,72); 7,2197 (2,12); 7,1995 (3,43); 7,1790 (1,64);
6,4994 (4,54); 5,7532 (5,60); 5,3529 (0,85); 5,3098 (2,42); 5,2560 (2,39); 5,2132 (0,82);
5,1175 (0,32); 5,1037 (0,57); 5,0972 (0,53); 5,0872 (0,84); 5,0758 (0,94); 5,0691 (0,59);
5,0600 (0,56); 5,0475 (0,36); 5,0357 (0,62); 4,3876 (0,77); 4,3546 (0,83); 4,1760 (0,39);
4,1659 (0,46); 4,1500 (2,75); 4,1449 (3,00); 4,1410 (2,73); 4,1321 (2,31); 4,1194 (0,37);
4,1070 (0,38); 4,0381 (0,73); 4,0203 (0,67); 3,9913 (0,72); 3,9583 (0,81); 3,6427 (0,87);
3,6147 (1,02); 3,5990 (1,75); 3,5713 (1,60); 3,5002 (1,71); 3,4816 (1,73); 3,4567 (1,21);
3,4387 (1,26); 3,4099 (1,51); 3,3647 (154,46); 3,3613 (151,04); 3,3506 (146,41); 3,3460
(167,37); 3,3384 (190,97); 3,2700 (1,29); 3,2409 (0,71); 3,0429 (0,41); 2,8687 (0,49);
2,8556 (0,59); 2,8396 (0,93); 2,8126 (0,54); 2,6715 (0,76); 2,5411 (0,36); 2,5029 (117,60);
2,3294 (0,69); 2,3248 (0,58); 2,2518 (1,14); 2,2090 (16,00); 2,1942 (0,76); 2,1333 (0,68);
```

2,1044 (1,41); 2,0750 (0,82); 1,9886 (2,71); 1,8122 (0,62); 1,7891 (0,61); 1,7812 (0,56); 1,5730 (0,62); 1,5523 (0,62); 1,2357 (0,41); 1,1927 (0,72); 1,1750 (1,38); 1,1567 (0,70); -

0,0002 (5,76)

```
Ex. I-66, solvente: DMSO-d6

7,9863 (5,17); 7,3935 (0,44); 7,3878 (0,40); 7,3726 (0,86); 7,3673 (0,34); 7,3574 (0,43);

7,3519 (0,52); 7,3083 (0,80); 7,1751 (1,79); 7,1651 (0,90); 7,0963 (1,41); 7,0755 (1,23);

7,0674 (1,49); 7,0542 (0,60); 7,0466 (1,27); 7,0421 (1,11); 7,0291 (2,11); 6,9051 (1,72);

6,8932 (1,00); 5,7543 (16,00); 5,4551 (0,38); 5,4126 (1,29); 5,3679 (1,24); 5,3250 (0,38);

5,3030 (0,69); 5,2057 (0,55); 5,1871 (0,65); 5,1774 (0,63); 5,1586 (0,57); 4,3630 (0,36);

4,3313 (0,39); 3,9762 (0,32); 3,9424 (0,37); 3,7010 (0,35); 3,6974 (0,46); 3,6883 (0,44);

3,6734 (0,62); 3,6635 (0,40); 3,6592 (0,41); 3,5681 (0,67); 3,4680 (0,44); 3,4393 (0,51);

3,4234 (0,68); 3,3947 (0,84); 3,3733 (0,42); 3,3641 (0,72); 3,3340 (192,46); 3,2813 (0,32);

3,2511 (0,48); 3,1774 (0,57); 3,1587 (0,55); 3,1336 (0,42); 3,1152 (0,41); 2,8495 (0,35);

2,8163 (0,44); 2,5199 (0,47); 2,5066 (21,11); 2,5024 (28,41); 2,4990 (19,28); 2,0860 (1,38);
```

2,0736 (0,57); 2,0489 (0,36); 1,9887 (0,35); 1,9092 (0,46); 1,4646 (3,61); 1,3933 (1,82);

Ex. I-67, solvente: DMSO-d6

1,3861 (3,35); 1,3792 (1,95); -0,0002 (0,87)

```
7,9996 (6,17); 7,3639 (1,45); 7,3546 (4,84); 7,3472 (4,14); 7,3406 (2,05); 7,2496 (0,98); 7,2408 (0,84); 7,2334 (0,71); 7,2243 (0,87); 7,2141 (1,05); 7,2037 (0,81); 7,1998 (0,87); 7,1899 (0,65); 6,5076 (4,49); 5,5954 (1,09); 5,5779 (1,32); 5,5676 (1,27); 5,5489 (1,21); 5,3553 (0,89); 5,3132 (2,38); 5,2587 (2,26); 5,2158 (0,85); 4,3949 (0,73); 4,3639 (0,82); 4,0665 (0,50); 4,0488 (1,32); 4,0310 (1,33); 4,0133 (0,52); 3,9936 (0,65); 3,9611 (0,78); 3,4960 (0,48); 3,4786 (1,23); 3,4498 (1,59); 3,4340 (2,17); 3,3808 (422,45); 3,3742 (862,74); 3,3717 (915,50); 3,2940 (0,97); 3,2616 (1,06); 3,2334 (0,78); 3,1819 (1,21); 3,1641 (1,21); 3,1383 (0,94); 3,1201 (0,95); 2,9019 (0,59); 2,8594 (0,53); 2,8281 (0,90); 2,8013 (0,57); 2,7426 (0,46); 2,6882 (0,63); 2,6835 (0,94); 2,6792 (0,72); 2,5533 (0,44); 2,5371 (1,50); 2,5189 (104,35); 2,5147 (142,57); 2,5106 (100,47); 2,3505 (0,33); 2,3457 (0,70); 2,3410 (0,88); 2,3372 (0,66); 2,2153 (16,00); 2,1305 (0,68); 2,1268 (0,61); 2,0978 (1,37); 2,0827 (0,87); 2,0682 (0,79); 1,9993 (5,76); 1,9198 (0,58); 1,8119 (0,59); 1,7846 (0,52); 1,5908 (6,34); 1,5825 (6,37); 1,5408 (0,67); 1,5129 (6,00); 1,5018 (6,11); 1,2457 (0,44); 1,2034 (1,56); 1,1856 (2,96); 1,1680 (1,52)
```

Ex. I-68, solvente: DMSO-d6

```
8,6287 (8,28); 7,9844 (14,62); 7,7299 (0,34); 7,7026 (4,24); 7,6822 (5,10); 7,5250 (6,60); 7,4978 (0,46); 7,4859 (4,04); 7,4659 (3,35); 7,4247 (0,51); 7,4076 (0,72); 7,3928 (1,78); 7,3878 (1,70); 7,3723 (3,25); 7,3562 (1,74); 7,3516 (2,06); 7,3360 (1,02); 7,2243 (2,65); 7,2076 (2,37); 7,0954 (5,58); 7,0847 (6,64); 7,0674 (8,64); 7,0458 (4,65); 6,9458 (2,81); 6,9329 (2,39); 5,8615 (0,33); 5,7541 (14,73); 5,6743 (0,34); 5,2049 (2,46); 5,1867 (2,82); 5,1767 (2,70); 5,1581 (2,53); 4,1729 (3,66); 4,1392 (3,96); 4,0559 (0,69); 4,0383 (2,08); 4,0204 (2,19); 4,0030 (0,88); 3,7222 (0,48); 3,5682 (1,52); 3,4697 (2,10); 3,4412 (2,39);
```

```
3,4254 (3,25); 3,3971 (3,40); 3,3402 (1408,83); 3,3179 (7,32); 3,2890 (1,69); 3,2433 (0,39); 3,2143 (0,40); 3,1824 (2,47); 3,1646 (2,51); 3,1393 (2,06); 3,1205 (1,95); 3,0504 (2,60); 3,0201 (4,88); 2,9910 (2,61); 2,6715 (1,54); 2,5417 (0,63); 2,5066 (179,46); 2,5026 (243,49); 2,3289 (1,58); 2,3254 (1,32); 2,2121 (0,51); 2,0994 (3,03); 2,0918 (3,21); 2,0730 (3,38); 2,0654 (3,74); 1,9887 (8,88); 1,7063 (1,21); 1,6764 (2,86); 1,6468 (2,87); 1,6152 (1,13); 1,4655 (16,00); 1,4358 (0,43); 1,3877 (14,92); 1,2345 (0,61); 1,1926 (2,38); 1,1748 (4,75); 1,1570 (2,38); -0,0002 (3,15); -2,6302 (0,34)

Ex. I-69, solvente: DMSO-d6
```

```
9,6020 (0,42); 7,9924 (11,69); 7,3735 (0,34); 7,3537 (2,03); 7,3442 (6,69); 7,3369 (5,57); 7,3300 (2,80); 7,3253 (0,89); 7,3088 (1,99); 7,2398 (1,39); 7,2317 (1,14); 7,2236 (1,07); 7,2151 (1,32); 7,2044 (1,47); 7,1941 (1,25); 7,1906 (1,24); 7,1799 (1,47); 7,1754 (4,30); 7,1655 (2,05); 7,0422 (2,03); 7,0294 (4,76); 6,9056 (4,03); 6,8936 (2,31); 5,7544 (16,00); 5,5862 (1,37); 5,5674 (1,63); 5,5579 (1,56); 5,5388 (1,45); 5,4553 (0,89); 5,4128 (3,04); 5,3983 (0,68); 5,3685 (2,96); 5,3262 (0,93); 4,3651 (0,87); 4,3314 (0,93); 4,0383 (0,76); 4,0204 (0,73); 3,9777 (0,78); 3,9430 (0,87); 3,6970 (0,91); 3,5680 (0,38); 3,4688 (1,18); 3,4396 (1,31); 3,4241 (1,67); 3,3957 (2,11); 3,3755 (1,00); 3,3661 (1,65); 3,3569 (1,61); 3,3348 (500,06); 3,2834 (0,79); 3,2522 (1,18); 3,2240 (0,67); 3,1729 (1,42); 3,1541 (1,44); 3,1285 (1,09); 3,1099 (1,10); 2,8498 (0,68); 2,8216 (1,06); 2,7926 (0,63); 2,6761 (0,33); 2,6715 (0,45); 2,6671 (0,33); 2,5245 (0,72); 2,5066 (52,78); 2,5026 (69,97); 2,3292 (0,48); 2,3246 (0,35); 2,1213 (0,80); 2,0875 (1,54); 2,0739 (1,22); 2,0538 (0,86); 1,9887 (3,27); 1,9094 (0,54); 1,8010 (0,65); 1,7693 (0,65); 1,7434 (0,34); 1,5818 (7,86); 1,5735 (8,33); 1,5319 (0,79); 1,5031 (7,64); 1,4920 (7,64); 1,2346 (0,32); 1,1926 (0,83); 1,1748 (1,74); 1,1571 (0,86); -0,0002 (1,53)
```

Ex. I-70, solvente: DMSO-d6

```
8,0094 (9,59); 7,4134 (1,85); 7,4122 (1,87); 7,4004 (2,20); 7,2742 (1,24); 7,2293 (1,56); 7,2171 (2,76); 7,2063 (1,86); 7,1934 (1,13); 7,1919 (0,99); 7,1856 (2,98); 7,1442 (1,48); 7,1424 (1,50); 7,1303 (3,35); 7,1196 (0,87); 7,1178 (0,82); 7,0971 (1,42); 7,0400 (3,48); 6,9497 (1,57); 6,9161 (3,14); 5,7632 (7,74); 5,4588 (1,14); 5,4304 (2,43); 5,3775 (2,40); 5,3491 (1,13); 4,8549 (0,35); 4,8439 (0,91); 4,8374 (0,49); 4,8337 (0,94); 4,8267 (0,93); 4,8229 (0,50); 4,8164 (0,88); 4,8054 (0,37); 4,3611 (0,73); 4,3390 (0,75); 3,9770 (0,68); 3,9542 (0,72); 3,5839 (1,24); 3,5665 (1,47); 3,5553 (1,70); 3,5380 (1,41); 3,4073 (0,35); 3,4011 (0,63); 3,3944 (0,49); 3,3883 (0,96); 3,3821 (1,40); 3,3756 (1,72); 3,3555 (379,88); 3,3320 (1,56); 3,3082 (1,78); 3,2964 (2,72); 3,2862 (1,81); 3,2796 (1,75); 3,2734 (2,25); 3,2680 (2,31); 3,2638 (2,89); 3,2448 (0,59); 3,2408 (0,50); 3,2079 (1,79); 3,1969 (1,83); 3,1854 (1,23); 3,1744 (1,19); 2,8570 (0,45); 2,8529 (0,53); 2,8352 (0,91); 2,8323 (0,93); 2,8150 (0,54); 2,8110 (0,45); 2,6184 (0,35); 2,6153 (0,48); 2,6123 (0,33); 2,5246 (0,98); 2,5215 (1,29); 2,5184 (1,48); 2,5096 (26,12); 2,5066 (55,05); 2,5036 (74,81); 2,5005
```

```
(54,16); 2,4976 (24,50); 2,3907 (0,36); 2,3878 (0,48); 2,3847 (0,36); 2,3048 (16,00); 2,1224 (0,63); 2,1028 (0,76); 2,0835 (0,72); 2,0776 (4,16); 2,0641 (0,70); 1,9904 (0,71); 1,8085 (0,59); 1,8025 (0,65); 1,7878 (0,62); 1,7821 (0,58); 1,5685 (0,60); 1,5621 (0,65); 1,5481 (0,63); 1,5419 (0,59); 1,2337 (0,33); 1,1743 (0,41); 0,0053 (0,46); -0,0002 (13,65); -0,0057 (0,41)
```

Ex. I-71, solvente: DMSO-d6

```
9,9015 (0,55); 8,6461 (0,49); 8,0101 (16,00); 7,4198 (3,98); 7,4159 (4,30); 7,4001 (4,46);
7,3962 (4,50); 7,3217 (1,97); 7,3177 (1,97); 7,3090 (3,29); 7,3010 (3,77); 7,2826 (2,96);
7,2785 (2,72); 7,2738 (0,91); 7,1906 (4,81); 7,1873 (5,06); 7,1756 (7,08); 7,1699 (4,28);
7,1665 (3,76); 7,1592 (3,36); 7,1404 (0,40); 7,0424 (3,25); 7,0362 (1,07); 7,0231 (7,12);
6,9906 (2,62); 6,9872 (2,61); 6,9716 (4,10); 6,9684 (3,99); 6,9524 (2,30); 6,9490 (2,11);
6,9008 (6,67); 6,8872 (3,58); 5,7453 (13,54); 5,4561 (1,33); 5,4129 (4,75); 5,3684 (4,65);
5,3258 (1,31); 5,1117 (0,74); 5,0899 (1,87); 5,0851 (2,12); 5,0807 (1,61); 5,0711 (1,88);
5,0623 (1,17); 5,0576 (1,05); 5,0532 (1,01); 5,0440 (0,72); 4,3620 (1,52); 4,3307 (1,61);
4,2639 (1,74); 4,2550 (1,80); 4,2369 (3,94); 4,2280 (3,71); 4,2047 (3,83); 4,1911 (3,77);
4,1777 (1,85); 4,1641 (1,72); 4,0571 (0,37); 4,0393 (0,89); 4,0216 (0,90); 4,0041 (0,62);
3,9847 (1,48); 3,9510 (1,56); 3,6204 (2,35); 3,5929 (2,62); 3,5774 (3,65); 3,5681 (0,82);
3,5501 (3,18); 3,5101 (0,52); 3,4749 (0,71); 3,4183 (2,62); 3,4092 (5,43); 3,3998 (3,60);
3,3909 (7,47); 3,3812 (4,39); 3,3657 (7,73); 3,3212 (555,51); 3,2467 (1,87); 2,8779 (1,03);
2,8506 (1,89); 2,8207 (1,00); 2,6753 (0,46); 2,6705 (0,59); 2,6660 (0,49); 2,5401 (0,96);
2,5100 (35,91); 2,5057 (65,72); 2,5013 (84,54); 2,4969 (58,55); 2,4926 (28,03); 2,3327
(0,37); 2,3280 (0,52); 2,3233 (0,37); 2,1394 (1,35); 2,1044 (2,69); 2,0690 (1,65); 1,9870
(3,13); 1,8441 (0,58); 1,8220 (1,16); 1,8140 (1,22); 1,7916 (1,10); 1,7853 (1,05); 1,7609
(0,45); 1,6114 (0,68); 1,5895 (1,16); 1,5819 (1,27); 1,5604 (1,11); 1,5530 (1,07); 1,5310
(0,45); 1,5219 (0,36); 1,2372 (0,57); 1,1929 (0,94); 1,1752 (1,78); 1,1573 (0,88); 0,0078
(0,38); -0,0002 (7,13)
```

Ex. I-72, solvente: DMSO-d6

```
10,3781 (4,04); 10,3763 (4,00); 8,0115 (6,15); 7,4096 (1,22); 7,4055 (1,34); 7,3896 (1,53); 7,3855 (1,59); 7,3118 (1,00); 7,2981 (1,16); 7,2939 (1,32); 7,2785 (2,40); 7,2743 (1,99); 7,2396 (1,42); 7,2379 (1,42); 7,2198 (1,83); 7,2181 (1,86); 7,2001 (0,74); 7,1983 (0,79); 7,1785 (2,29); 7,1667 (1,12); 7,0453 (1,13); 7,0307 (2,60); 6,9065 (2,24); 6,8949 (1,29); 5,7551 (10,32); 5,4587 (0,50); 5,4159 (1,69); 5,3731 (1,72); 5,3306 (0,50); 5,0836 (0,34); 5,0797 (0,38); 5,0706 (0,56); 5,0650 (0,48); 5,0559 (0,62); 5,0466 (0,38); 5,0374 (0,32); 4,3625 (0,52); 4,3297 (0,55); 4,3011 (0,47); 4,2919 (0,54); 4,2736 (1,56); 4,2643 (1,58); 4,2582 (1,60); 4,2434 (1,42); 4,2306 (0,49); 4,2158 (0,49); 4,0379 (0,34); 4,0201 (0,33); 3,9833 (0,49); 3,9483 (0,53); 3,8683 (16,00); 3,8339 (0,70); 3,5966 (0,71); 3,5689 (0,90); 3,5534 (1,20); 3,5259 (0,96); 3,4139 (0,62); 3,4005 (1,49); 3,3939 (0,89); 3,3821 (1,82);
```

```
3,3749(1,23); 3,3563(2,86); 3,3306(450,97); 3,3073(2,93); 3,2938(0,97); 3,2701(0,73);
3,2386(0,40); 3,2310(0,36); 2,8690(0,35); 2,8409(0,63); 2,8112(0,35); 2,6755(0,42);
2,6708 (0,59); 2,6663 (0,41); 2,5410 (0,40); 2,5240 (1,66); 2,5108 (33,29); 2,5063 (66,94);
2,5017 (89,03); 2,4972 (64,16); 2,4926 (31,01); 2,3330 (0,41); 2,3286 (0,58); 2,3240 (0,41);
2,1345 (0,44); 2,1001 (0,91); 2,0735 (1,54); 2,0645 (0,53); 1,9885 (1,39); 1,8152 (0,40);
1,8074 (0,43); 1,7844 (0,40); 1,7771 (0,37); 1,5826 (0,40); 1,5735 (0,43); 1,5516 (0,40);
1,5427 (0,37); 1,1924 (0,40); 1,1745 (0,79); 1,1567 (0,40); 0,0080 (0,33); -0,0002 (8,61)
Ex. I-73, solvente: DMSO-d6
10,2509 (8,57); 8,0336 (13,13); 7,6869 (2,35); 7,6841 (3,68); 7,6793 (2,30); 7,6742 (2,59);
7,6714 (3,91); 7,6670 (2,76); 7,6655 (2,61); 7,6625 (1,79); 7,6533 (2,07); 7,6502 (1,55);
7,2722 (2,19); 7,2667 (4,06); 7,2528 (3,78); 7,1836 (4,45); 7,1273 (2,04); 7,1112 (2,20);
7,0988 (4,10); 7,0953 (2,48); 7,0864 (2,06); 7,0369 (5,02); 6,9465 (2,32); 6,9139 (5,17);
5,7604 (16,00); 5,4571 (1,70); 5,4286 (3,70); 5,3769 (3,63); 5,3485 (1,69); 5,1617 (0,56);
5,1537 (0,81); 5,1507 (0,84); 5,1478 (0,76); 5,1431 (1,28); 5,1367 (1,25); 5,1324 (0,76);
5,1295 (0,81); 5,1264 (0,76); 5,1244 (0,76); 5,1183 (0,55); 4,3608 (1,13); 4,3407 (2,45);
4,3351 (2,29); 4,3230 (3,02); 4,3173 (2,75); 4,2973 (2,82); 4,2890 (2,86); 4,2795 (1,51);
4,2713 (1,38); 4,0461 (0,67); 4,0343 (2,07); 4,0224 (2,06); 4,0106 (0,70); 3,9803 (1,06);
3,9575 (1,14); 3,6365 (1,68); 3,6181 (1,96); 3,6078 (2,55); 3,5895 (2,13); 3,4563 (2,40);
3,4451 (2,48); 3,4276 (2,06); 3,4164 (2,45); 3,4075 (1,05); 3,4010 (1,60); 3,3948 (2,58);
3,3870(2,47); 3,3605(693,55); 3,3372(7,93); 3,3168(0,37); 3,2911(0,90); 3,2713(1,54);
3,2522 (0,88); 2,8621 (0,82); 2,8418 (1,49); 2,8244 (0,87); 2,6188 (0,41); 2,6158 (0,56);
2,6129 (0,40); 2,5658 (1,65); 2,5250 (0,92); 2,5219 (1,20); 2,5187 (1,51); 2,5099 (31,29);
2,5070 (65,04); 2,5040 (88,14); 2,5010 (63,51); 2,4981 (29,07); 2,3913 (0,39); 2,3882
(0,55); 2,3852 (0,37); 2,1353 (0,97); 2,1152 (1,17); 2,0955 (1,12); 2,0765 (4,57); 1,9901
(8,99); 1,8413 (0,36); 1,8347 (0,44); 1,8211 (0,89); 1,8149 (0,98); 1,8008 (0,92); 1,7947
(0,87); 1,7805 (0,39); 1,6049 (0,39); 1,5981 (0,46); 1,5844 (0,91); 1,5780 (1,01); 1,5639
(0,98); 1,5577 (0,93); 1,5440 (0,41); 1,5372 (0,35); 1,1864 (2,37); 1,1745 (4,71); 1,1627
(2,35); -0,0002 (1,38)
Ex. I-74, solvente: DMSO-d6
7,9998 (16,00); 7,3340 (2,20); 7,3303 (3,55); 7,3265 (3,65); 7,3209 (1,78); 7,3137 (2,97);
7,3073 (6,46); 7,3031 (4,55); 7,2976 (2,42); 7,2936 (1,93); 7,2763 (2,71); 7,2724 (2,08);
7,1813 (3,15); 7,1745 (6,21); 7,1673 (3,40); 7,1594 (4,91); 7,1467 (3,48); 7,1399 (1,63);
7,1259 (1,43); 7,0415 (2,90); 7,0229 (6,59); 6,9002 (5,66); 6,8870 (3,22); 5,7459 (14,51);
5,4534 (1,22); 5,4109 (4,33); 5,3665 (4,18); 5,3244 (1,21); 5,0584 (0,67); 5,0446 (0,95);
5,0303 (1,48); 5,0255 (1,25); 5,0167 (1,58); 5,0025 (0,92); 4,9896 (0,71); 4,3622 (1,36);
4,3290 (1,46); 4,2876 (1,66); 4,2788 (1,64); 4,2600 (2,92); 4,2523 (2,73); 4,2076 (2,80);
4,1934 (2,82); 4,1796 (1,65); 4,1669 (1,56); 4,0390 (0,39); 4,0211 (0,45); 3,9842 (1,35);
```

```
3,9492 (1,39); 3,6751 (0,34); 3,6494 (0,44); 3,6353 (0,44); 3,6138 (2,25); 3,5860 (2,48);
3,5707(3,70); 3,5431(3,28); 3,5300(0,75); 3,5133(0,76); 3,4407(4,22); 3,4217(4,90);
3,3972(5,11); 3,3860(4,90); 3,3783(6,05); 3,3152(2722,35); 3,2720(4,76); 3,2435(1,69);
3,2236(0,75); 2,8810(0,88); 2,8753(0,94); 2,8441(1,63); 2,8172(0,97); 2,6745(0,99);
2,6700 (1,51); 2,6654 (1,10); 2,5398 (1,99); 2,5096 (85,73); 2,5053 (161,11); 2,5008
(211,76); 2,4964 (147,17); 2,4919 (70,94); 2,3322 (1,04); 2,3275 (1,50); 2,3227 (0,99);
2,1368 (1,17); 2,1045 (2,42); 2,0690 (5,38); 1,9867 (1,44); 1,8375 (0,50); 1,8088 (1,08);
1,7850 (1,02); 1,7582 (0,39); 1,6188 (0,46); 1,6072 (0,54); 1,5873 (1,09); 1,5785 (1,18);
1,5568 (1,02); 1,5250 (0,44); 1,5173 (0,44); 1,3521 (1,60); 1,2986 (0,48); 1,2590 (0,70);
1,2362 (1,76); 1,2305 (1,74); 1,1926 (0,42); 1,1750 (0,84); 1,1572 (0,40); 0,0079 (0,88); -
0,0002 (21,43); -0,0085 (1,03)
Ex. I-75, solvente: DMSO-d6
8,0148 (14,18); 7,5454 (3,29); 7,5394 (3,42); 7,5182 (3,28); 7,5122 (3,46); 7,3537 (1,82);
7,3496 (2,18); 7,3444 (1,69); 7,3316 (2,48); 7,3277 (2,93); 7,3222 (2,33); 7,3087 (2,53);
7,2102 (3,28); 7,1877 (5,48); 7,1754 (5,80); 7,1654 (2,98); 7,1596 (2,94); 7,0421 (2,71);
7,0234 (6,08); 6,9000 (5,45); 6,8875 (3,13); 5,7469 (7,15); 5,4528 (1,11); 5,4111 (4,13);
5,3688 (4,11); 5,3262 (1,11); 5,0919 (0,58); 5,0774 (0,97); 5,0740 (0,94); 5,0644 (1,47);
5,0592 (1,25); 5,0551 (1,08); 5,0500 (1,61); 5,0404 (1,01); 5,0323 (0,85); 5,0223 (0,66);
4,3640 (1,29); 4,3313 (1,36); 4,2484 (0,86); 4,2387 (1,12); 4,2211 (4,00); 4,2106 (6,55);
4,1953 (3,63); 4,1829 (1,04); 4,1684 (0,99); 4,0568 (1,22); 4,0390 (3,71); 4,0213 (3,78);
4,0034 (1,50); 3,9847 (1,28); 3,9495 (1,33); 3,6105 (1,88); 3,5831 (2,15); 3,5673 (2,88);
3,5400 (2,37); 3,4158 (1,24); 3,4058 (1,06); 3,3964 (1,59); 3,3872 (2,49); 3,3778 (1,88);
3,3677 (1,83); 3,3584 (2,56); 3,3409 (5,73); 3,3040 (1216,35); 3,2802 (16,23); 3,2429
(2,24); 3,1765 (0,60); 3,1632 (0,48); 2,8739 (0,96); 2,8447 (1,67); 2,8168 (0,95); 2,6737
(0,95); 2,6691 (1,25); 2,6645 (0,94); 2,5391 (1,66); 2,5087 (68,90); 2,5044 (127,36); 2,5000
(165,63); 2,4956 (117,33); 2,4913 (58,43); 2,3312 (0,98); 2,3267 (1,27); 2,3221 (0,96);
2,1379 (1,23); 2,1042 (2,51); 2,0693 (4,98); 1,9867 (16,00); 1,9076 (0,33); 1,8510 (0,47);
1,8414 (0,57); 1,8199 (1,08); 1,8128 (1,13); 1,7892 (1,08); 1,7824 (1,01); 1,7607 (0,50);
1,6198 (0,48); 1,6103 (0,59); 1,5873 (1,08); 1,5797 (1,13); 1,5589 (1,06); 1,5493 (1,03);
1,5292 (0,49); 1,4089 (0,88); 1,2363 (0,91); 1,1927 (4,44); 1,1749 (8,68); 1,1571 (4,30);
0,0079 (1,04); -0,0002 (19,61); -0,0084 (0,98)
```

Dados de RMN de intermediários

```
XVIII-1, solvente: DMSO-d<sub>6</sub>

11,3471; (1,52); 8,172; (1,42); 7,9592; (1,36); 7,8249; (0,34); 4,3287; (0,42); 3,8907; (0,38); 3,4588; (0,32); 3,4461; (0,33); 3,4413; (0,34); 3,4286; (0,32); 3,3175; (28,88); 2,5112; (1,77); 2,5069; (3,23); 2,5024; (4,14); 2,498; (2,82); 2,4937; (1,34); 2,1258; (0,65); 2,1156; (0,51); 2,08; (0,61); 2,0703; (0,43); 1,4232; (15); 1,0757; (0,76); 1,0582;
```

(1,49); 1,0408; (0,73); -0,0001; (0,44)

XVIIa-1, solvente: DMSO-d₆

8,1017; (1,85); 7,4021; (1,98); 7,3911; (3,22); 4,3294; (0,68); 4,3132; (0,65); 3,3029; (160,66); 3,2792; (0,64); 3,2322; (0,4); 3,2048; (0,39); 3,1655; (5,27); 3,0649; (0,35); 3,0441; (0,33); 2,5224; (0,6); 2,5177; (0,89); 2,509; (11,67); 2,5046; (22,95); 2,5001; (31,05); 2,4956; (21,24); 2,4911; (9,97); 2,1179; (0,36); 2,1066; (0,54); 2,0963; (0,44); 2,0694; (0,39); 2,0619; (0,39); 1,4187; (16); 1,4084; (2,51); 1,3985; (0,52); -0,0001; (2,86)

XIII-1, solvente: DMSO-d₆

8,7012; (0,41); 8,6788; (0,46); 8,2106; (0,39); 7,8892; (0,36); 7,8851; (0,71); 7,3969; (0,55); 7,3945; (0,46); 3,5678; (16); 3,3917; (0,44); 3,3857; (0,5); 3,352; (32,76); 3,2112; (1,19); 3,1689; (1,13); 2,5241; (0,36); 2,5194; (0,51); 2,5107; (4,97); 2,5063; (9,71); 2,5017; (13,23); 2,4973; (9,21); 2,4928; (4,44); -0,0001; (0,55)

XIX-1, solvente: DMSO-d₆

8,0704 (2,17) 8,0602 (0,91) 8,0576 (1,02) 8,0398 (1,13) 8,0364 (0,91) 7,7159 (0,59) 7,6974 (0,42) 7,6169 (0,8) 7,5972 (1,14) 7,5786 (0,53) 6,2127 (0,4) 6,1939 (0,44) 6,1859 (0,55) 6,167 (0,41) 4,0405 (0,93) 4,0227 (1,12) 4,0048 (0,54) 3,9945 (0,4) 3,7686 (0,75) 3,7607 (0,71) 3,7499 (0,66) 3,7338 (0,66) 3,3119 (20,55) 3,2882 (0,36) 3,2489 (0,36) 2,5113 (1,65) 2,507 (2,94) 2,5026 (3,72) 2,4982 (2,58) 2,494 (1,25) 2,0498 (0,41) 2,0447 (0,43) 2,0183 (0,47) 1,9881 (3,35) 1,5754 (0,38) 1,5657 (0,46) 1,5447 (0,37) 1,5355 (0,35) 1,4071 (16) 1,1939 (0,94) 1,1761 (1,85) 1,1583 (0,91)

XVIIa-2, solvente: DMSO-d₆

8,047; (2,03); 7,6197; (0,48); 7,6157; (0,57); 7,6024; (0,75); 7,5963; (0,84); 7,5539; (0,36); 7,5423; (1,46); 7,5258; (0,64); 4,0577; (0,47); 4,0399; (1,41); 4,0221; (1,66); 4,0044; (0,66); 3,9887; (0,37); 3,6486; (0,44); 3,6199; (0,38); 3,4795; (0,42); 3,4634; (0,42); 3,3124; (43,45); 3,2894; (0,33); 3,2336; (0,34); 2,5103; (2,76); 2,5061; (4,94); 2,5016; (6,28); 2,4973; (4,35); 2,493; (2,1); 2,0378; (0,39); 2,0326; (0,39); 2,0056; (0,48); 1,995; (0,53); 1,9873; (5,79); 1,5619; (0,41); 1,5512; (0,39); 1,5299; (0,37); 1,521; (0,33); 1,4071; (16); 1,1933; (1,6); 1,1755; (3,14); 1,1577; (1,55)

XIII-2, solvente: DMSO-d₆

8,0948 (1,15) 7,6043 (0,41) 7,5982 (0,46) 7,5462 (0,81) 7,5295 (0,35) 3,7555 (4,16) 3,7106 (0,32) 3,7027 (0,34) 3,568 (16) 2,5115 (2,77) 2,5072 (4,96) 2,5028 (6,33) 2,4984 (4,4) 2,4941 (2,13)

XVIIa-3, solvente: DMSO-d6

7,9965; (1,95); 7,3093; (0,61); 7,29; (0,89); 7,2874; (0,69); 7,2691; (0,73); 6,9635; (1,28); 6,9566; (0,44); 6,9478; (1,02); 6,9422; (0,92); 6,94; (0,86); 4,1172; (1); 4,1073; (0,72); 4,1023; (0,68); 4,022; (0,38); 3,9952; (0,37); 3,5547; (0,42); 3,5274; (0,36);

```
3,3355; (0,7); 3,3131; (24,98); 3,2925; (0,59); 3,2736; (0,45); 3,2505; (0,35); 2,5097; (3); 2,5054; (5,43); 2,5009; (6,96); 2,4965; (4,84); 2,4922; (2,32); 2,0521; (0,41); 2,0467; (0,42); 2,0204; (0,47); 1,5784; (0,37); 1,5699; (0,43); 1,5484; (0,38); 1,5402; (0,36); 1,4092; (16); 1,398; (2,76)
```

XX-1, solvente: DMSO-d₆

7,9956; (1,6); 4,0236; (0,34); 3,9917; (0,35); 3,7017; (0,71); 3,697; (0,71); 3,6886; (0,72); 3,6843; (0,68); 3,5531; (0,4); 3,5262; (0,35); 3,3051; (109,24); 3,2639; (0,68); 3,253; (0,35); 3,2465; (0,58); 3,2203; (0,38); 3,203; (0,34); 2,5393; (0,34); 2,509; (10,79); 2,5046; (19,36); 2,5002; (24,75); 2,4958; (17,13); 2,4914; (8,19); 2,0463; (0,39); 2,0141; (0,44); 1,5714; (0,38); 1,5621; (0,42); 1,5401; (0,37); 1,5313; (0,34); 1,4276; (0,48); 1,4085; (16); 1,3932; (0,48); -0,0002; (3,27)

VII-1, solvente: DMSO-d6

```
9,9015; (0,41); 8,7771; (0,43); 8,6466; (0,37); 8,4922; (1,2); 8,0162; (16); 7,3089; (3,15);
7,1757; (7,16); 7,1598; (3,62); 7,0423; (3,54); 7,0239; (7,95); 6,9004; (7,3); 6,888;
(4,36); 5,7464; (9,68); 5,454; (1,5); 5,4111; (5,43); 5,3686; (5,57); 5,3259; (1,5); 5,3071;
(0,57); 5,2908; (0,33); 5,0077; (0,76); 4,9949; (1,71); 4,9906; (1,21); 4,981; (1,79);
4,9778; (2,27); 4,968; (2,21); 4,955; (1,25); 4,9508; (1,82); 4,9381; (0,82); 4,7915;
(0,65); 4,7778; (0,7); 4,3649; (1,66); 4,3327; (1,77); 4,0571; (0,76); 4,0392; (2,28);
4,0213; (2,36); 4,0035; (1,07); 3,9843; (1,6); 3,9502; (1,76); 3,7346; (0,64); 3,7215;
(0,79); 3,708; (6,91); 3,7035; (7,1); 3,6949; (7,19); 3,6909; (6,95); 3,6768; (0,91); 3,6643;
(0,62); 3,6075; (2,66); 3,5805; (2,87); 3,5639; (3,72); 3,5369; (3,21); 3,4118; (1,38);
3,4015; (1,19); 3,3924; (1,88); 3,3832; (2,9); 3,3737; (2); 3,3637; (1,89); 3,354; (2,74);
3,3079; (1047,19); 3,2847; (11,75); 3,2757; (9,27); 3,2584; (6,42); 3,232; (4,78); 3,2147;
(3,72); 3,1537; (0,53); 3,1047; (0,36); 3,0888; (0,33); 3,0369; (1,23); 2,8709; (1,21);
2,849; (2,15); 2,8415; (2,17); 2,8137; (1,21); 2,6738; (0,91); 2,6693; (1,25); 2,6649;
(0,95); 2,5393; (2,24); 2,509; (74,52); 2,5047; (135,64); 2,5003; (174,36); 2,496;
(122,78); 2,4917; (60,93); 2,3314; (1,08); 2,3271; (1,38); 2,3225; (1,07); 2,1336; (1,71);
2,0999; (3,31); 2,0691; (3,17); 2,0389; (0,35); 1,9868; (10,09); 1,9079; (0,39); 1,8398;
(0,79); 1,819; (1,48); 1,81; (1,51); 1,7884; (1,43); 1,7789; (1,3); 1,7589; (0,64); 1,6063;
(0,77); 1,5765; (1,53); 1,5548; (1,4); 1,5467; (1,34); 1,526; (0,6); 1,3986; (0,46); 1,2746;
(0,44); 1,2375; (0,57); 1,1927; (2,82); 1,1749; (5,44); 1,1571; (2,73); -0,0002; (8,76); -
0,0084; (0,49)
```

[00373] A intensidade de sinais agudos se correlaciona com a altura dos sinais em um exemplo impresso de um espectro de RMN em cm e mostra as razões verdadeiras das intensidades de sinal. No caso de sinais largos, diversos picos ou o meio do sinal e as suas intensidades relativas podem ser mostrados em comparação com o sinal mais intenso no espectro.

[00374] As listas dos picos ¹H-RMN são similares às impressões de ¹H-RMN convencionais e assim usualmente contêm todos os picos listados em interpretações de RMN convencional.

[00375] Além disso, como as impressões de ¹H-RMN convencionais, podem mostrar sinais de solvente, sinais de estereoisômeros dos compostos alvo, que formam parte de modo similar do assunto da invenção, e/ou picos de impurezas.

[00376] No relato de sinais de composto no intervalo delta de solventes e/ou água, as presentes listas de picos de ¹H-RMN mostram os picos de solvente usuais, por exemplo, picos de DMSO em DMSO-d₆ e o pico de água, que usualmente na média têm uma alta intensidade.

[00377] Os picos de estereoisômeros dos compostos alvo e/ou picos de impurezas usualmente têm uma intensidade mais baixa na média que os picos dos compostos alvo (por exemplo, com uma pureza de > 90 %).

[00378] Tais estereoisômeros e/ou impurezas podem ser típicos do processo de preparação particular. Os seus picos podem assim ajudar a identificar a reprodução do presente processo de preparação "com referência a impressões digitais de subproduto".

[00379] Um perito calculando os picos dos compostos alvo pelos métodos conhecidos (MestreC, simulação de ACD, mas também com valores esperados empiricamente avaliados) pode, se for requerido, isolar os picos dos compostos alvo, opcionalmente usando filtros de intensidade adicionais. Este isolamento seria similar à escolha relevante de pico da interpretação de ¹H-RMN convencional.

[00380] A tabela lista todos os dados de RMN, tanto para os compostos finais como para os intermediários.

Exemplos de uso

Exemplo A

Teste de Fitoftora (tomate) / protetor

[00381] Solvente: 49 partes em peso de N,N-dimetilformamida

[00382] Emulsionante: 1 parte em peso de alquilaril poliglicol éter

[00383] Para produzir uma formulação de ingrediente ativo apropriada, 1 parte em peso de ingrediente ativo é misturada com as quantidades especificadas de solvente e emulsionante, e o concentrado é diluído com água à concentração desejada.

[00384] Para testar para eficácia protetora, plantas jovens de tomate são pulverizadas com a formulação de ingrediente ativo na taxa de aplicação indicada. 1 dia após o tratamento, as plantas são inoculadas com uma suspensão de esporo de *Fitoftora infestans* e então permanecem a 100 % de umidade relativa e 22 °C por 24 h. Subsequentemente, as plantas são colocadas em uma câmara climatizada a aproximadamente 96 % de umidade relativa do ar e uma temperatura de aproximadamente

20 °C.

[00385] A avaliação segue durante 7 dias após a inoculação. 0 % significa uma eficácia que corresponde a essa do controle, enquanto que uma eficácia de 100 % significa que nenhuma infecção é observada.

[00386] Neste teste, os seguintes compostos inventivos mostram, a uma concentração de ingrediente ativo de 100

Ex.	% de ef.
1-1	100
I -2	100
1-3	100
i -4	100
I- 5	100
1-6	100
I-7	100
i -8	100
1-9	100
J-10	100
I-11	95
1-12	100
I-13	100
J-14	95
I-15	95

1-32	94
I-33	100
1-34	100
1-35	95
1-36	100
I-37	100
I-38	100
I-39	100
I-40	100
I-41	100
I-42	95
1-43	95
1-44	95
1-45	93
I-46	95
I-47	93

1-49	97
1-50	92
I-51	95
1-52	95
[-53	91
[-54	100
I-55	94
I-56	94
I-57	95
[-58	94
J-59	.94
1-60	94
I-61	91
1-62	91
I-63	91
Ĭ-64	95

I-65	84
I-66	94
I-67	94
I-68	94
I-69	94
I-70	95
I-71	100
I-72	95
I-73	90
I-74	100

Exemplo B

Teste de Plasmopara (videira) / protetor

[00387] Solvente: 24,5 partes em peso de acetona

[00388] 24,5 partes em peso de dimetilacetamida

[00389] Emulsionante: 1 parte em peso de alquilaril poliglicol éter

[00390] Para produzir uma formulação de ingrediente ativo apropriada, 1 parte em peso de ingrediente ativo é misturada com as quantidades especificadas de solvente e emulsionante, e o concentrado é diluído com água à concentração desejada.

[00391] Para testar para eficácia protetora, plantas jovens são pulverizadas com a formulação de ingrediente ativo na taxa de aplicação indicada. Após o revestimento em spray ter secado, as plantas são inoculadas com uma suspensão aquosa de esporo de *Plasmopara viticola* e então permanecem em uma cabine de incubação a aproximadamente 20 °C e 100 % de umidade relativa do ar por 1 dia. Subsequentemente, as plantas são colocadas em uma estufa a aproximadamente 21 °C e aproximadamente 90 % de umidade do ar por 4 dias. As plantas são então umedecidas e colocadas em uma cabine de incubação por 1 dia.

[00392] A avaliação segue durante 6 dias após a inoculação. 0 % significa uma eficácia que corresponde a essa do controle, enquanto que uma eficácia de 100 % significa que nenhuma infecção é observada.

[00393] Neste teste, os seguintes compostos inventivos mostram, a uma concentração de ingrediente ativo de 10 ppm, uma eficácia de 70 % ou mais:

Ex.	% de ef. 100
I-1	100
1-2	97
I-3	100
I-4	97
I-5	100
I-6	96
I-7	96
I-8	93
I-9	100
I-10	93
I-12	70
1-16	87
1-17	100
1-18	100
I-19	94
I-20	93
I-21	85
J-22	100
I-23	89
I-24	94
I-25	94
I-26	96
1-27	92
1-28	98
I-29	78
I-30	100
I-31	85
I-32	78
I-34	96
I-34 I-35	100
I-36	100
I-37	97
	78
[I-40	92
I-41	94
I-42 I-43 I-44	100
Į-43	10 0
I-45	100
I-46	98

1-50	97
I-51	93
1-54	97
I-55	100
1-56	100
1-57	001
I-58	100
I-59	100
I-61	93
I-62	96
I-63	96
1-64	73
1-65	100
1-66	100
I-67	100
I-68	96
I-69	95
I-71	100
I-72	81
1-74	100
1-75	98

1-48

Exemplo C

Teste de Peronospora (sementes de colza) / tratamento de semente

[00394] O teste foi conduzido sob condições de estufa.

[00395] Sementes de colza tratadas com um composto ativo inventivo ou uma combinação de compostos ativos inventivos dissolvida em N-metil-2-pirrolidona e diluída com água à dose desejada foi semeada em recipientes de 6*6 cm. Os recipientes contêm 4 cm de uma mistura 1:1 de solo de campo tratado com vapor e areia. As plantas cresceram a 10 °C.

[00396] As plantas de 14 dias foram inoculadas com uma suspensão de esporos aquosa de *Peronospora brassicae*. Os recipientes contendo as plantas foram incubados em uma estufa a uma temperatura de 15 °C e uma umidade relativa do ar de 100 % por 7 dias.

[00397] A avaliação do teste incluiu a avaliação da área de folha infectada por planta. 0 % significa uma eficiência correspondente a essa do controle, enquanto que uma eficiência de 100 % significa que nenhuma doença é observada.

[00398] Neste teste, os seguintes compostos exibiram uma eficiência de 70 % ou superior a uma dose de 50 g/dt do composto ativo inventivo.

Ex.	% de ef.
I-2	95
I-3	98
I-9	97
I-36	78
I-43	98

REIVINDICAÇÕES

1. Compostos caracterizados pelo fato de apresentarem a fórmula (I)

$$A-L^{1}$$
 N $G-Q-L^{2}-R^{1}$

em que os radicais são definidos, cada um, como se segue:

A é fenila que pode conter até dois substituintes, onde os substituintes são selecionados, cada um, independentemente a partir da seguinte lista:

flúor, bromo, iodo, cloro, metila, etila, propila, clorofluorometila, diclorometila, diclorometila, triclorometila, trifluorometila, ou

A é um radical heteroaromático selecionado a partir do seguinte grupo: pirazol-1-ila, pirazol-3-ila, pirazol-4-ila, que pode conter até dois substituintes, onde os substituintes são os mesmos ou diferentes e são selecionados, cada um, independentemente a partir da seguinte lista:

substituintes no carbono:

flúor, cloro, bromo, iodo, ciano, nitro, metila, etila, propila, clorofluorometila, diclorometila, diclorometila, difluorometila, triclorometila, trifluorometila,

L¹ é NH ou CH₂,

Y é enxofre ou oxigênio,

G é

onde a ligação identificada por "v" é ligada diretamente ao anel de piperidina e onde a ligação é identificada por "w" é ligada diretamente a Q,

Q é

onde a ligação identificada por "*" é ligada diretamente a G e, ao mesmo tempo, a ligação identificada por "#" é ligada diretamente a L², ou onde a ligação identificada por "*" é ligada diretamente a L² e, ao mesmo tempo, a ligação identificada por "#" é ligada diretamente a G,

L² é

$$L^{2}-9 = R^{26} R^{27}$$

$$L^{2}-9 = R^{26} R^{26}$$

onde a ligação identificada por "i" é ligada diretamente a Q, e onde a ligação identificada por "j" é ligada diretamente a R¹,

n é 0 ou 2,

R²⁶ é o mesmo ou diferente e é independentemente metila, etila, metóxi ou etóxi,

R²⁷ é o mesmo ou diferente e é independentemente hidrogênio, C₁-C₄-aquila ou C₁-C₄-alcóxi,

R¹ é fenila não substituída ou substituída, onde os substituintes são selecionados, cada um, independentemente a partir de Z¹⁻²,

 Z^{1-2} são os mesmos ou diferentes e são, cada um, independentemente halogênio, ciano, hidroxila, tio, nitro, -C(=O)H, -COOH, -C(=O)NR³R⁴, -NR³R⁴, C₁-C₆-alquila, C₂-C₆-alquenila, C₂-C₆-alquinila, C₁-C₆-haloalquila, C₂-C₆-haloalquenila, C_2 - C_6 -haloalquinila, C_3 - C_8 -cicloalquila, C_3 - C_8 -halocicloalquila, C_3 - C_8 -cicloalquenila, C₃-C₈-halocicloalquenila, C₁-C₆-alcoxi-C₁-C₆-alquila, C₁-C₆-alquilcarbonila, C₁-C₆-haloalquilcarbonila, C₁-C₆-alcoxicarbonila, C₃-C₈-cicloalquilcarbonila, C₃-C₈-cicloalcoxicarbonila, C₃-C₈-cicloalquilaminocarbonila, C₁-C₆-alcoxi, C₁-C₆-haloalcoxi, C₃-C₈-halocicloalcoxi, C₂-C₆-alqueniloxi, C₃-C₈-cicloalcoxi, C₂-C₆-haloalqueniloxi, C₂-C₆-alquiniloxi, C₂-C₆-haloalquiniloxi, C₁-C₄-alcoxi-C₁-C₄-alcoxi, C₁-C₆-alquilcarboniloxi, C₁-C₆-haloalquilcarboniloxi, C_1 - C_6 -alquilcarbonil- C_1 - C_4 -alcoxi, C₃-C₈-cicloalquilcarboniloxi, C₁-C₆-alquiltio, C_1 - C_6 -haloalquiltio, C_3 - C_6 -cicloalquiltio, C_1 - C_6 -alquilsulfonila, C_1 - C_6 -haloalquilsulfonila, C₁-C₆-alquilsulfoniloxi, C₃-C₈-cicloalquilsulfonila, C₁-C₆-haloalquilsulfoniloxi, fenilsulfoniloxi, C₁-C₆-alquilsulfonilamino, C₁-C₆-haloalquilsulfonilamino, tri(C₁-C₄)alquilsilila, tri(C₁-C₄)alquilsililoxi ou -C(=N-OR⁷)R⁸,

R³ e R⁴ são o mesmo ou diferente e são independentemente, cada um, metila, etila, propila, 1-metiletila, butila ou 1,1-dimetiletila,

R⁷ é hidrogênio, metila ou etila,

 $\label{eq:control_co$

e sais, complexos de metal e N-óxidos dos compostos da fórmula (I).

2. Compostos da fórmula (I) de acordo com reivindicação 1, caracterizados pelo fato de que os símbolos são definidos, cada um, como se segue:

A é pirazol-1-ila que pode conter até dois substituintes, onde os substituintes são selecionados, cada um, independentemente a partir da seguinte lista:

metila, etila, cloro, bromo, flúor, difluorometila e trifluorometila, ou

A é fenila que pode conter até dois substituintes, onde os substituintes são selecionados, cada um, independentemente a partir da seguinte lista:

metila, etila, iodo, cloro, bromo, flúor, metoxi, etoxi, difluorometila e trifluorometila,

 L^1 é CH_2 ,

Y é oxigênio,

X é carbono,

R² é hidrogênio ou flúor

p é0

G é

R^{G1} é hidrogênio

Q é

$$Q^{24}-1 = {\overset{\times}{N}} {\hat{N}} {\overset{\vee}{N}} {\overset{$$

onde a ligação identificada por "x" é ligada diretamente a G, e onde a ligação identificada por "y" é ligada diretamente a L^2 ,

R⁵ é hidrogênio, ciano, metila, trifluorometila, difluorometila ou metoximetila,

m é0

n é 0,

R²⁶ é o mesmo ou diferente e é independentemente metila, etila, metóxi ou etóxi,

R²⁷ é hidrogênio

R¹ é fenila que pode conter até três substituintes, onde os substituintes são selecionados, cada um, independentemente a partir da seguinte lista: flúor, cloro,

bromo, iodo, ciano, nitro, hidroxila, amino, tio, -(C=O)H, metila, etila, propila, 1metiletila, butila, 1,1-dimetiletila, 1,2-dimetiletila, etenila, etinila, trifluorometila, difluorometila, triclorometila, diclorometila, ciclopropila, metoxi, etoxi, propoxi, 1metilcarbonila, etilcarbonila, trifluorometilcarbonila, metiletoxi, 1,1-dimetiletoxi, metoxicarbonila, etoxicarbonila, propoxicarbonila, 1-metiletoxicarbonila, dimetiletoxicarbonila. 1-eteniloxi. 2-propeniloxi, 2-propiniloxi, metilcarboniloxi. trifluoroalquilcarboniloxi, clorometilcarboniloxi, metilcarbonilamino, trifluoroalquilcarbonilamino, clorometilcarbonilamino, metiltio, etiltio, metilsulfinila, metilsulfonila, metilsulfoniloxi, trifluorosulfoniloxi, metilsulfonilamino, trifluorometilsulfonilamino, -C(=N-OH)H, -C(=N-OCH₃)H, -C(=N-OCH₂CH₃)H, C(=N-OH)CH₃, -C(=N-OCH₃)CH₃, -C(=N-OCH₂CH₃)CH₃ ou trimetilsililoxi,

- e sais, complexos de metal e N-óxidos dos compostos da fórmula (I).
- 3. Método para controlar fungos fitopatogênicos prejudiciais, caracterizado pelo fato de que os compostos da fórmula (I), como definidos na reivindicação 1 ou 2, são aplicados aos fungos fitopatogênicos prejudiciais e/ou seu habitat.
- 4. Composição para controlar fungos fitopatogênicos prejudiciais, caracterizada pelo fato de um conteúdo de pelo menos um composto da fórmula (I), como definido na reivindicação 1 ou 2, em adição a agentes de extensão e/ou tensoativos.
- 5. Uso de pelo menos um composto da fórmula (I) como definido na reivindicação 1 ou 2 ou de uma composição como definida na reivindicação 4 caracterizado pelo fato de ser para controlar fungos fitopatogênicos prejudiciais.
- 6. Processo para produzir composições para controlar fungos fitopatogênicos prejudiciais como definidas na reivindicação 4, caracterizado pelo fato dos compostos da fórmula (I), como definidos na reivindicação 1 ou 2, serem misturados com agentes de extensão e/ou tensoativos.
- 7. Uso de compostos da fórmula (I) como definidos na reivindicação 1 ou 2 caracterizado pelo fato de ser para o tratamento de sementes.
- 8. Uso de compostos da fórmula (I) como definido na reivindicação 1 ou 2 caracterizado pelo fato de ser para o tratamento de plantas transgênicas.
- Uso de compostos da fórmula (I) como definido na reivindicação 1 ou 2 caracterizado pelo fato de ser para o tratamento de sementes transgênicas.
 - 10. Compostos caracterizados pelo fato de que possuem fórmula (XVIIa)

$$V^6 - V$$
 $V^6 - V$ V^6

em que

2,

W⁶ é acetila, C₁-C₄ alcoxicarbonila, benzila ou benziloxicarbonila, e em que os símbolos G, L² e R¹ são, cada um, como definido na reivindicação 1 ou

e sais, complexos de metal e N-óxidos dos mesmos.

11. Compostos caracterizados pelo fato de que possuem fórmula (XXXIII)

em que

W¹⁴ representa aldeídos, cetonas, ésteres, ácidos carboxílicos, amidas, tioamidas, nitrilas, alcoóis, tióis, hidrazinas, oximas, amidinas, amida oximas, olefinas, acetilenos, haletos, haletos de alquila, metanossulfonatos, trifluorometanossulfonatos, ácido bórico, boronatos,

e em que os símbolos L^2 , R^1 , Q e G são, cada um, como definido na reivindicação 1 ou 2,

e sais, complexos de metal e N-óxidos dos mesmos.

12. Compostos caracterizados pelo fato de que possuem fórmula (XIIIa)

(XIIIa)

em que os símbolos L^2 , G e R^1 são, cada um, como definido na reivindicação 1 ou 2, e sais, complexos de metal e N-óxidos dos mesmos.