

POTENCIAIS ACELERADORES DE VULCANIZAÇÃO DERIVADOS DE COMPLEXOS DE Zn(II) COM LIGANTE 4-*TERC*-BUTILFENILSULFONIL DITIOCARBIMATO DE POTÁSSIO

Leonardo Baracat Franqueira Cavazza (IC), Eder do Couto Tavares (PQ)¹

¹ LaCSin – Laboratório Curie de Síntese – Universidade Federal de Itajubá – Campus Itajubá.

Palavras-chave: Base de Schiff. Ditiocarbimato. Vulcanização.

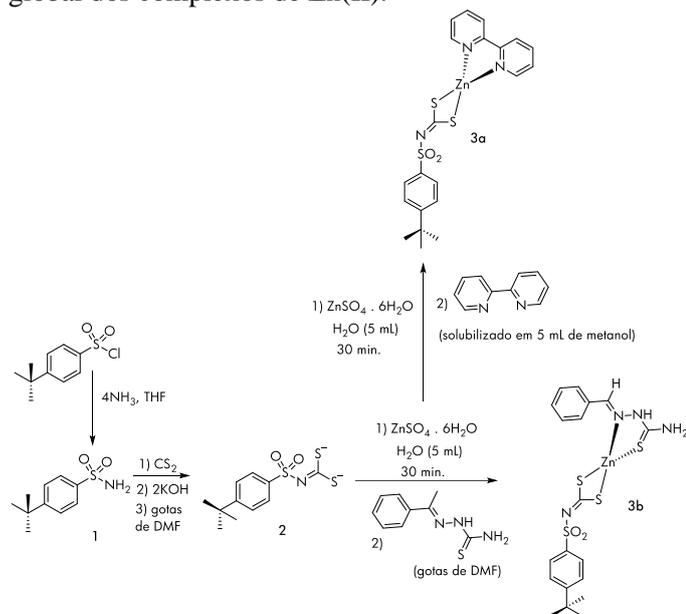
Introdução

Os ditiocarbamatos ($RR'NC_2S_2^{-1}$) e seus complexos com Zn(II) são conhecidos por suas atividades fungicidas e por acelerarem a vulcanização da borracha [1]. Em relação à vulcanização, são considerados aceleradores ultrarrápidos, conferindo grande velocidade ao processo de cura. No entanto, sabe-se que, durante esse processo, eles sofrem decomposição e liberam aminas que podem dar origem a *N*-nitrosaminas, substâncias altamente carcinogênicas.

Para contornar esse problema, este trabalho propõe a síntese de uma nova classe de aceleradores, derivados de complexos de Zn(II) com ligantes ditiocarbimatos ($RSO_2N=CS_2^{2-}$). Os ditiocarbimatos são menos frequentemente relatados na literatura em comparação com os ditiocarbamatos tradicionais e são derivados de sulfonamidas. Devido a essa característica, o átomo de nitrogênio está diretamente ligado a um grupo SO_2 , o que evita a formação de *N*-nitrosaminas durante o processo.

Metodologia

O Esquema 1 mostra a estratégia de síntese global dos complexos de Zn(II).

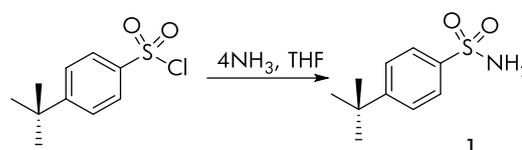


Esquema 1 - Rota sintética de síntese dos complexos.

A rota sintética dos novos complexos iniciou-se

pela síntese da sulfonamida 1. O cloreto de sulfonila correspondente é obtido comercialmente.

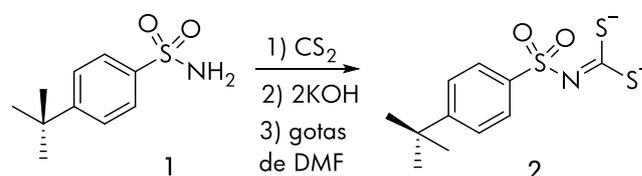
O Esquema 2 mostra a rota sintética para a síntese da sulfonamida.



Esquema 2 - Rota sintética de síntese da sulfonamida 1.

Com agitação constante e em banho de gelo, 1 equivalente de cloreto de 4-*terc*-butilbenzenossulfonila foi dissolvido em 5 mL de tetraidrofurano. Após a dissolução completa, 4 equivalentes de uma solução de amônia 28% foram adicionados ao sistema, que foi mantido sob agitação durante 24 horas. Após o término da reação, adicionou-se água e o pH da solução foi ajustado para 2-3 com adição de ácido clorídrico concentrado. Obteve-se um sólido branco que foi filtrado e lavado com água em abundância, com rendimento de 85%.

O ditiocarbimato de potássio, ligante central para a síntese dos complexos heterolépticos foi sintetizado pela reação da *terc*-butilsulfonamida com CS_2 em meio básico. O Esquema 3 mostra a síntese empregada.

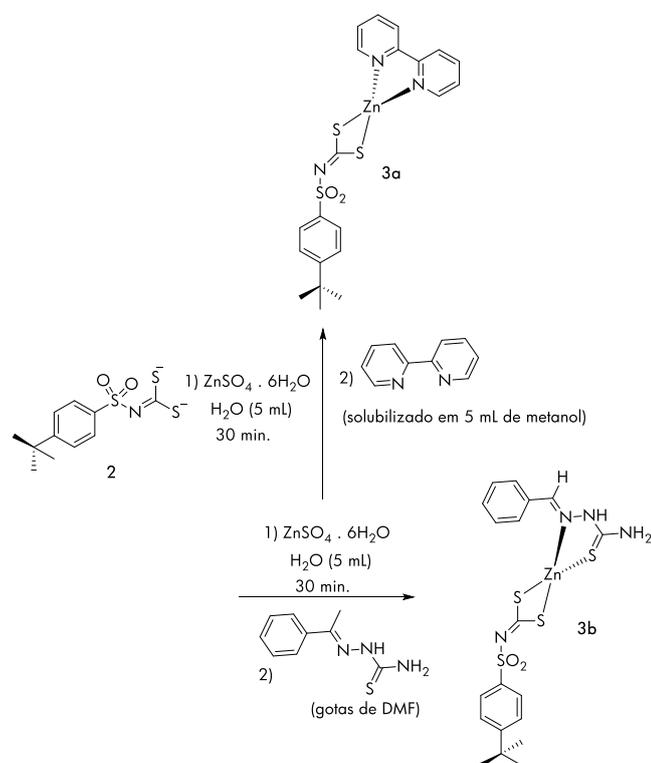


Esquema 3 - Rota sintética do ditiocarbimato 1.

3,16 mmol da sulfonamida previamente sintetizada foi transferida para um balão de fundo redondo. Em seguida, adicionou-se 0,4178 g (7,44 mmol) de hidróxido de potássio em pó ao balão. Após essa adição, adicionou-se gotas de *N,N*-dimetilformamida (DMF) como solvente, e posteriormente, aproximadamente 0,2 mL de dissulfeto de carbono. A mistura foi submetida à agitação constante até a completa

dissolução e consumo do hidróxido de potássio. Concluída essa etapa, adicionou-se cerca de 10 mL de acetato de etila gelado, resultando na precipitação de um sólido de coloração amarela, com rendimento de 73%.

Após a síntese e purificação do ditiocarbimato de potássio realizou-se a síntese dos complexos heteroléticos. Em ambas as sínteses a estequiometria utilizada foi de 1:1:1 (ditio:metal:ligante). Além disso, deixou-se reagindo o ditiocarbimato com o sal de zinco numa solução aquosa por aproximadamente 30 minutos e na sequência adicionou-se a 2,2'-bipiridina (solubilizada em 5 mL de metanol) ou a tiossemicarbazona (solubilizada com gotas de DMF) ao sistema reacional. O Esquema abaixo mostra a síntese dos dois complexos obtidos.



Esquema 4 - Rota sintética do complexos **3a-b**.

A um balão de 50 mL adicionou-se 0,6 mmol (241 mg) do ditiocarbimato de potássio apropriado e solubilizou-se em 5 mL de água. Ao sistema sob agitação adicionou-se 0,6 mmol (174 mg) de nitrato de zinco II e gotejou-se 0,6 mmol de 2,2'-bipiridina (94 mg) de 2,2'-bipiridina previamente solubilizado em 5 mL de metanol para o caso de **3a** e no caso de **3b** gotejou-se 0,6 mmol (107 mg) da tiossemicarbazona solubilizada em gotas de DMF.

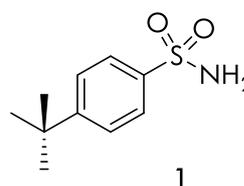
Manteve-se sob agitação por 3 horas. Após este tempo os precipitados obtidos foram filtrados em funil de

vidro sinterizado e lavados com água, etanol e éter. Manteve-se em dessecador até massa constante. Para **3a** o rendimento de síntese foi de 62% e para **3b** foi de 54%.

Os espectros no IV foram obtidos em espectrômetro PERKIM ELMER SPECTRUM 1000 da Central Analítica do IFQ. Para análise das amostras foi utilizado o método de reflectância.

Resultados e discussão

A sulfonamida **1** foi obtida como um sólido branco e tem seus dados espectroscópicos descritos abaixo.



FM: C₁₀H₁₅O₂NS

MM: 213,30 g.mol⁻¹

Aspecto: Sólido branco

Infravermelho (Reflectância, ν_{máx}/ cm⁻¹): 3316, 3240, 3100, 3075, 2959, 2902, 2867, 1598, 1558, 1475, 1463, 1396, 1323, 1292, 1270, 1163, 1091, 1015, 905, 846, 827, 753.

A Figura do espectro no IV da sulfonamida é apresentada abaixo.

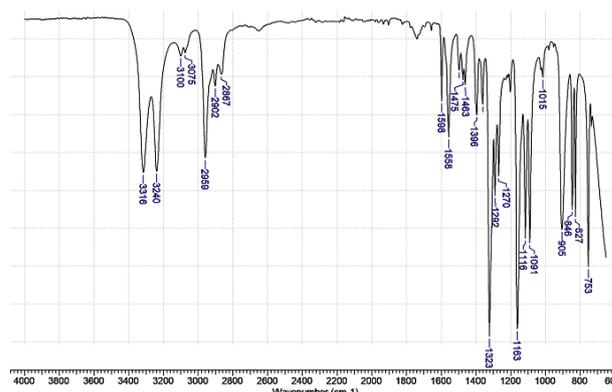
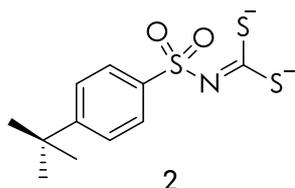


Figura 1 – Espectro no IV da sulfonamida.

A reação acontece com a saída do átomo de cloro e a entrada de um grupo -NH₂, no qual aparece no espectro como duas bandas em 3316 cm⁻¹ e 3240 cm⁻¹, referente aos estiramentos assimétrico e simétrico, respectivamente. Também é possível observar o estiramento do grupo SO₂, que aparece no espectro como duas bandas em 1323 cm⁻¹ e 1163 cm⁻¹, novamente

referente aos estiramentos assimétrico e simétrico, respectivamente.

O ligante ditiocarbimato é comum aos dois complexos sintetizados foi sintetizado pela reação da sulfonamida com CS₂ em meio básico. Ele é obtido como um sólido amarelo solúvel em água e insolúvel na maioria dos solventes orgânicos. Os dados espectrocópicos do sal estão listados abaixo.



FM: K₂C₁₁H₁₇O₄NS₃

MM: 401,64 g.mol⁻¹

Aspecto: Sólido amarelo

Infravermelho (Reflectância, v_{máx}/ cm⁻¹): 3480, 2962, 2954, 2904, 2866, 2767, 1590, 1392, 1360, 1276, 1223, 1138, 1102, 1073, 970, 948, 866, 827, 751, 668.

A confirmação de obtenção do ligante ditiocarbimato se deu pela análise do espectro no IV em comparação com o espectro no IV do reagente sulfonamida. A sulfonamida é desprotonada pelo KOH e promove um ataque nucleofílico ao CS₂, dando origem a um ditiocarbimato. O segundo equivalente de KOH promove uma nova desprotonação que leva ao ditiocarbimato.

Os estiramentos dos grupo -NH₂ presentes no espectro do reagente não são mais observados no espectro no IV do ditiocarbimato (Figura 2).

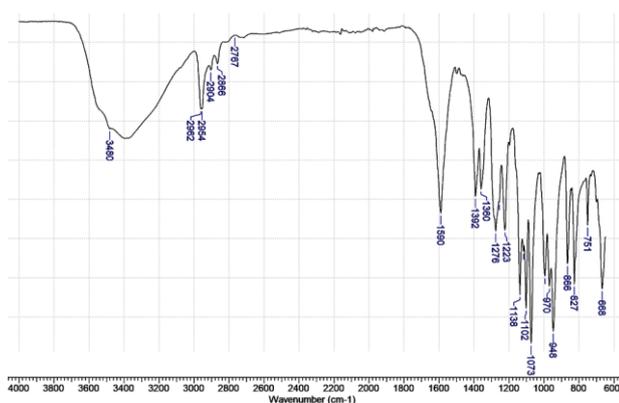
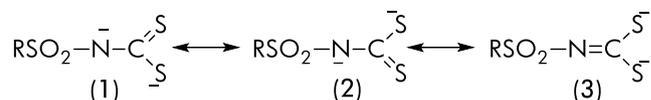


Figura 2 – Espectro no IV do ditiocarbimato.

Essa ausência é um dos indicativos de formação do sal. Observa-se também o aparecimento de uma banda larga em 3480 cm⁻¹ referente ao estiramento de -OH indicando a hidratação dos sais [2]. A unidade -N=CS₂ aparece

como duas bandas de grande valor diagnóstico. As estruturas canônicas de ressonância do ânion é apresentada no **Esquema 5** e serão utilizadas para os valores de números de onda observados.

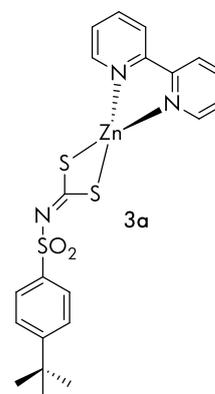


Esquema 5 – Estruturas de ressonância do ânion ditio.

A banda correspondente à ligação C=N aparece em 1276 cm⁻¹, apresentando um valor de absorção inferior ao relatado na literatura para uma C=N típica, que é de aproximadamente 1600 cm⁻¹ [3]. O valor incomum observado pode ser atribuído ao menor caráter de ligação dupla dessa ligação na molécula, conforme ilustrado no Esquema 5. Pode-se inferir que, no ligante livre, as estruturas canônicas (1) e (2) contribuem de forma mais significativa para o híbrido de ressonância da molécula, justificando o menor valor de estiramento, uma vez que ligações simples são mais fáceis de estirar.

De forma antagônica, o estiramento da ligação CS₂ tem maior caráter de ligação dupla e é observado no espectro em 970 cm⁻¹. O grupo SO₂ aparece como duas bandas em 1256 cm⁻¹ e 1073 cm⁻¹, referentes aos estiramentos assimétrico e simétrico, respectivamente, cujos valores são inferiores aos observados para a sulfonamida, o que corrobora a maior contribuição das estruturas (1) e (2) para o híbrido da molécula [4].

Os complexos **3a** e **3b** foram obtidos de forma similar e são estáveis em condições ambientes e solúveis em DMSO. Os dados de ambos os complexos são listados a seguir:



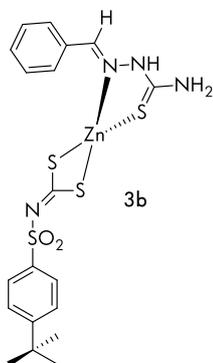
FM: ZnC₂₁H₂₁O₂N₃S₃

MM: 509 g.mol⁻¹

Aspecto: Sólido branco

Infravermelho (Reflectância, v_{máx}/ cm⁻¹): 3267, 3109, 3064, 3033, 2965, 2904, 2890, 2868, 2847, 1598, 1493,

1475, 1443, 1376, 1364, 1283, 1273, 1146, 1107, 1082, 1058, 1045, 1023, 977, 957, 830, 818, 772, 733.



FM: $ZnC_{19}H_{22}O_2N_4S_4$

MM: $532 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Aspecto: Sólido branco

Infravermelho (Reflectância, $v_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3425, 3278, 3176, 3061, 3029, 2964, 2905, 2869, 1596, 1539, 1504, 1488, 1463, 1449, 1370, 1279, 1229, 1144, 1106, 1080, 1008, 952, 870, 844, 814, 755, 691.

O monitoramento das bandas de C=N e CS₂ no espectro no IV dos complexos são imprescindíveis para a confirmação da síntese dos produtos. A Tabela 1 mostra os valores de estiramento das bandas diagnósticas dos 2 complexos.

Tabela 1. Principais bandas diagnósticas dos complexos.

Ligação Química	Número de onda (cm^{-1}) 3a	Número de onda (cm^{-1}) 3b
N-H	---	3425; 3278; 3176
C=N (imina)	1598	1596
C=S	----	755
C=N(ditio)	1376	1394
CS ₂	957	952
SO _{2(ass)}	1364	1312
SO _{2(s)}	1146	1144

Em ambos os complexos, observa-se um deslocamento do número de onda para os grupamentos C=N (ditio) e CS₂. A ligação C=N apresenta um maior caráter de ligação dupla, enquanto, de forma antagônica, o CS₂ é observado em números de onda menores em comparação ao ligante livre. Isso indica que, após a complexação, a estrutura canônica (3) (Esquema 5) passa a contribuir mais para o híbrido da molécula, e que

os sítios de coordenação foram o sistema S,S, e não S,N.

Além disso, na análise do espectro obtido para 3b, foi possível observar três estiramentos dos grupos -NH, o que indica que o ligante tiossemicarbazona se ligou ao centro metálico na forma neutra

Conclusões

Sintetizou-se e caracterizou-se por IV uma sulfonamida, um ditiocarbimato de potássio e 2 novos complexos heteroléticos de Zn(II). Amostras dos complexos foram enviadas para análise de RMN, para melhor confirmação estrutural.

Agradecimentos

Unifei, FAPEMIG pela bolsa concedida e CNPq.

Referências

- [1] COSTA, H. M.; VISCONTE, L. L. Y.; NUNES, R. C. R.; FURTADO, C. R. G. Aspectos históricos da vulcanização. **Polímeros**, v. 13, n.2, p. 125-129, 2003.
- [2] JANCZACK, J.; RUBINGER, M. M. M.; ALVES, L. C.; OLIVEIRA, M. R. L. Poly[di- μ -aqua-[μ - (4-bromophenylsulfonyl)dithiocarbimato]dipotassium] and poly[di- μ -aqua-[μ - (4-iodophenylsulfonyl)dithiocarbimato]dipotassium]. **Acta Crystallographica. Section C, Crystal Structure Communications**, v. 68, p. m312-m316, 2012.
- [3] SOKHANVARAN, V., REZAEI-SERESHT, E., KOUSHKI, E., MIR, M. R. DFT and experimental study on the spectral and nonlinear optical properties of a highly conjugated imine. **Journal of Molecular Liquids**, v. 382, p. 121849, 2023.
- [4] YAMADA, Y., YAMAMOTO, T., OKAWARA, M. Synthesis and reaction of new type I-N ylide, N-tosyliminoiodinane, **Chemistry Letters**, p. 361-365, 1975.