

NOVOS ACELERADORES DA VULCANIZAÇÃO DA BORRACHA DERIVADOS DE COMPLEXOS HETEROLÉPTICOS DE Zn(II) COM LIGANTES DITIOCARBIMATO E TIOSSEMICARBAZONAS

Thaynara Aldreyn de Oliveira¹ (IC), Eder do Couto Tavares (PQ)¹

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

Palavras-chave: Ditiocarbimato. Tiossemicarbazona. Vulcanização.

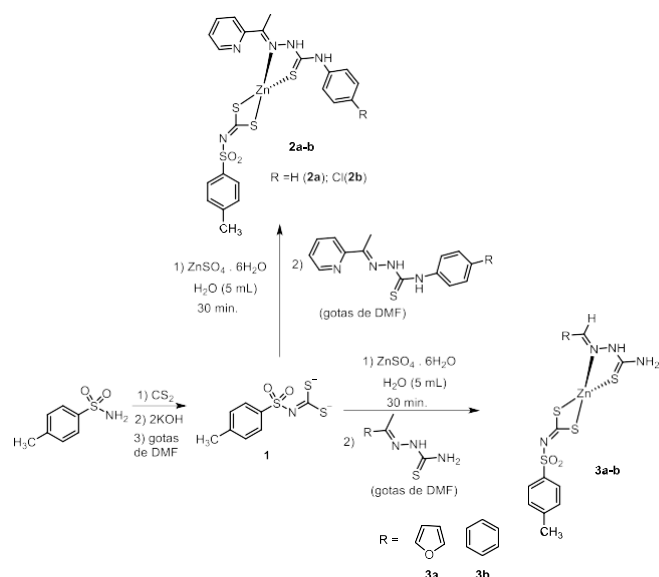
Introdução

Os ditiocarbamatos ($RR'NCS_2^-$) e seus complexos com Zn(II) são amplamente reconhecidos por suas propriedades fungicidas e por atuarem como aceleradores no processo de vulcanização da borracha [1]. No contexto da vulcanização, esses compostos são classificados como aceleradores ultra rápidos, promovendo uma cura extremamente eficiente. No entanto, durante esse processo, eles se decompõem, liberando aminas que podem resultar na formação de N-nitrosaminas, compostos altamente cancerígenos [2].

Para mitigar essa questão, o projeto visa sintetizar e caracterizar novos aceleradores derivados de Zn(II), compostos menos estudados na literatura em comparação aos ditiocarbamatos, evitando a formação de N-nitrosaminas.

Metodologia

As metodologias gerais para os processos de síntese estão representadas pelo Esquema 1.

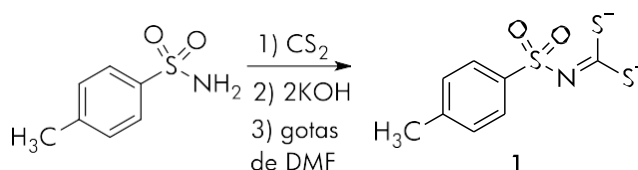


Esquema 1 - Rota sintética de síntese dos complexos.

A rota sintética iniciou-se com a síntese do p-

metilfenilsulfonilditiocarbimato de potássio.

O **Esquema 2** mostra a rota sintética para a síntese do ditiocarbimato.



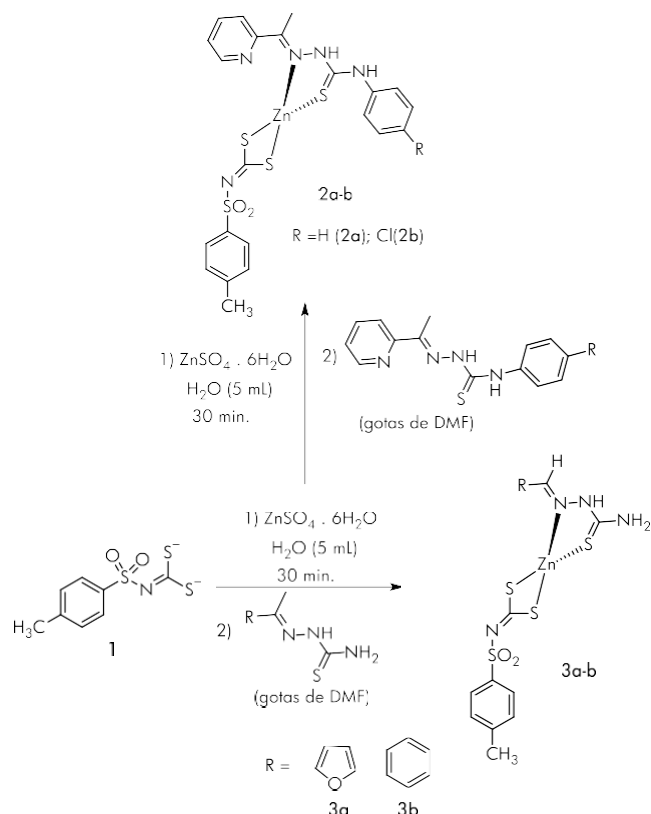
Esquema 2 - Rota sintética de síntese do ditiocarbimato 1.

A um balão de fundo redondo contendo 5,9 mmol da sulfonamida correspondente, adicionou-se 0,4 mL de dissulfeto de carbono, 0,5506 g (11,8 mmol) de hidróxido de potássio em pó e gotas de dimetilformamida, mantendo-se sob agitação por 4 horas. Após esse tempo, adicionou-se 5 mL de acetato de etila gelado ao balão, ocorrendo a precipitação do sólido amarelo. O sólido foi isolado por filtração a vácuo e lavado com etanol gelado e acetato de etila. O rendimento obtido foi de 32%.

Após a síntese do ligante ditiocarbimato de potássio e confirmação de sua pureza realizou-se a síntese dos complexos heterolépticos de Zn(II) por meio da reação de 1 equivalente molar do ditiocarbimato com 1 equivalente do sal de zinco e tiossemicarbazona correspondente. O **Esquema 3** representa a síntese dos complexos heterolépticos.

Para a síntese dos complexos, adicionou-se 1 mmol do ditiocarbimato de potássio apropriado a um balão de 50 mL e solubilizou-se com 5 mL de água. Ao sistema sob agitação adicionou-se 1 mmol de nitrato de zinco e deixou-se sob agitação por 30 minutos a temperatura ambiente. Após esse tempo, gotejou-se a tiossemicarbazona correspondente previamente solubilizada em gotas de DMF.

Manteve-se sob agitação por 4 horas. Após este tempo, o precipitado obtido foi filtrado em funil de vidro sinterizado e lavado com água, etanol e éter. Manteve-se em um dessecador até a massa constante. Os rendimentos de 2a-b e 3a-b se estabeleceram em uma faixa de 62 a 97%.



Esquema 3 - Rota sintética de síntese dos complexos.

Os espectros de IV foram obtidos em espectrômetro PERFIM ELMER SPECTRUM 1000 da Central Analítica do IFQ. Para a análise das amostras foi utilizado o método da reflectância.

Resultados e discussão

O ligante ditiocarbimato não é inédito e a confirmação de sua obtenção se deu por análise de dados de espectroscopia no IV. Ao analisarmos o espectro no IV do ligante, **Figura 1**, é possível detectar algumas bandas de valor diagnóstico.

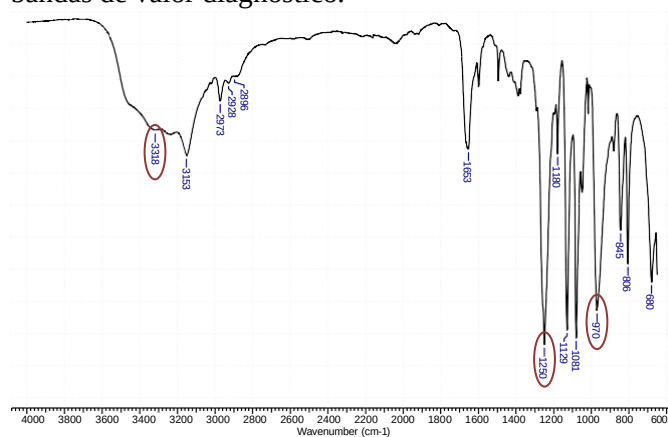
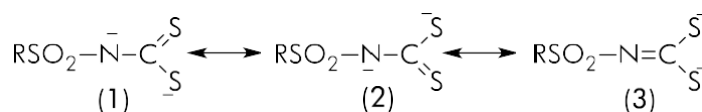


Figura 1 - Espectro no IV do ligante ditiocarbimato.

É possível verificar uma banda de estiramento - OH acima de 3318 cm^{-1} . O grupo CS_2 é observado em 970 cm^{-1} . A banda de $\text{C}=\text{N}$ aparece em 1250 cm^{-1} . Essa banda apresenta na literatura um valor de absorção maior, na região de 1600 cm^{-1} . Esse menor valor observado pode ser justificado pelo menor caráter de ligação dupla dessa ligação nessa molécula, como indicado no **Esquema 4**.

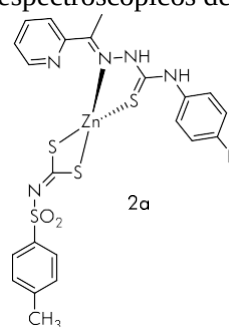
Podemos inferir que no ligante livre as estruturas canônicas (1) e (2) devem contribuir mais para o híbrido de ressonância da molécula, o que justifica esse menor número de onda observado.



Esquema 4 - Estruturas canônicas de ressonância do ligante.

Os complexos heteroléticos 2a-b e 3a-b foram obtidos pela reação de 1 equivalente molar do ditiocarbimato, sal de zinco e as tiossemicarbazonas. Para os complexos da série foram utilizadas tiossemicarbazonas derivadas da 2-acetilpiridina. Já os da série 3 são tiossemicarbazonas primárias e que possuem o grupamento - $\text{C}(=\text{S})\text{NH}_2$. Além disso, se mostraram estáveis em condições ambientes, solúveis em DMSO e DMF e insolúveis aos demais solventes orgânicos.

O produto **2a** foi obtido como um sólido amarelo e tem seus dados espectroscópicos descritos abaixo.



FM: $\text{ZnC}_{22}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{S}_4\text{N}_5$

MM: $581,06\text{ g.mol}^{-1}$

Rendimento de síntese: 76%

Infravermelho (Reflectância, $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3350, 3192, 3125, 3059, 2922, 1654, 1593, 1537, 1494, 1455, 1411, 1343, 1316, 1250, 1227, 1151, 1083, 1015, 1009, 968, 888, 842, 828, 813, 778, 745, 677 e 665.

A figura abaixo representa o espectro no IV do complexo **2a**.

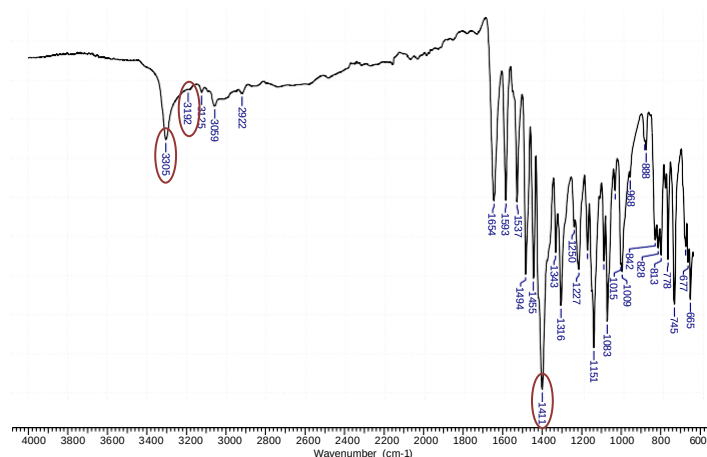
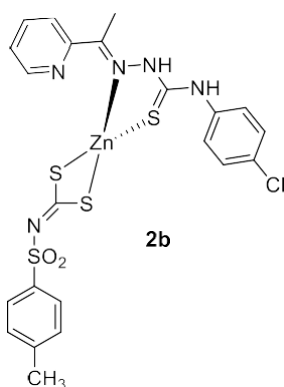


Figura 2 - Espectro no IV do complexo 2a.

Durante a síntese do complexo é esperado que a tiossemicarbazona se ligue ao centro metálico de forma neutra, isto é, que não sofra desprotonação dos grupos -NH. Sendo assim, obteve-se êxito já que há duas bandas de estiramento -NH observadas com um ombro em 3192 cm^{-1} e uma banda mais destacada em 3305 cm^{-1} .

No tocante ao agrupamento ditiocarbimato, duas bandas devem ser monitoradas a fim de confirmarmos a sua complexação. São elas: o estiramento da ligação C=N e o estiramento do grupo CS₂. No espectro analisado, podemos evidenciar o aparecimento de uma banda intensa em 1411 cm^{-1} , podendo ser atribuída ao C=N, sendo seu valor de estiramento maior do que o observado para o mesmo agrupamento no ligante livre. Esse fato pode ser justificado pela maior contribuição da estrutura canônica (3) (**Esquema 4**) para o híbrido da molécula e também que a complexação se deu pelos átomos de enxofre. Já o estiramento do grupo CS₂ não pode ser observado com precisão no espectro e aparece encoberto por outras bandas do ligante tiossemicarbazona.

Observa-se para o produto 2b, com pequena diferença estrutural de 2a e com os dados espectroscópicos listados abaixo, as mesmas conclusões obtidas para o composto 2a no que tange ao comportamento de bandas diagnósticas



FM: $\text{ZnC}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{S}_4\text{ClN}_5$

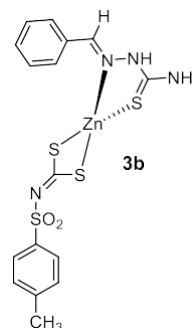
MM: 615,50 g.mol^{-1}

Aspecto: Sólido amarelo

Rendimento de síntese: 97%

Infravermelho (Reflectância, $V_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3284, 3066, 3056, 3034, 3011, 2950, 2916, 1656, 1606, 1587, 1522, 1472, 1435, 1371, 1323, 1267, 1179, 1150, 1141, 1089, 1046, 1009, 993, 984, 975, 960, 840, 798 e 796.

Já para os compostos da série 3, iremos discutir os dados obtidos para 3b e estender as conclusões para 3a que apresenta como única diferença estrutural o anel furânico. 3b foi obtido como um sólido branco e tem seus dados espectroscópicos descritos abaixo.



FM: $\text{ZnC}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}_4\text{N}_4$

MM: 489,95 g.mol^{-1}

Rendimento de síntese: 62%

Infravermelho (Reflectância, $V_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3417, 3258, 3164, 3059, 3026, 3002, 2972, 2931, 1650, 1596, 1537, 1488, 1448, 1370, 1274, 1229, 1184, 1137, 1180, 1060, 999, 950, 869, 833, 808, 756, 690 e 662.

Para uma melhor análise do espectro do complexo 3b destacamos algumas bandas diagnósticas do ligante tiossemicarbazona utilizado na reação. O espectro do ligante tiossemicarbazona é ligeiramente diferente do apresentado na série de compostos 2 devido a utilização de tiossemicarbazonas primárias, ou seja, sem a substituição dos grupos -NH₂ terminais por ramificações [3,4].

Sendo assim, foram observados 3 estiramentos do grupo amino: para o grupo -NHC(=S), um assimétrico e outro simétrico, para os -NH₂ terminais. Os valores dos estiramentos encontrados, respectivamente, foram: 3150, 3248 e 3417 cm^{-1} . A banda assinalada em 1588 cm^{-1} é atribuída ao estiramento C=N do grupo imino e banda 761 cm^{-1} ao agrupamento C=S.

O espectro do ligante é apresentado na **Figura 3**.

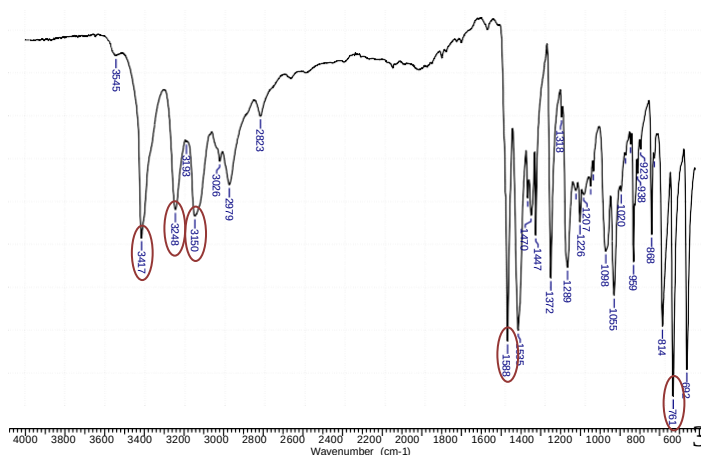


Figura 3 - Espectro no IV do ligante tiossemicarbazona.

Assim como foi relatado para os complexos da série 2, é esperado que os ligantes tiossemicarbazona também se complexem de forma neutra no centro metálico. Foram observadas 3 bandas referentes aos estiramentos do grupo -NH no espectro de **3b** (3164, 3258 e 3417 cm^{-1}), o que comprova essa hipótese. O espectro do complexo é apresentado na **Figura 4**.

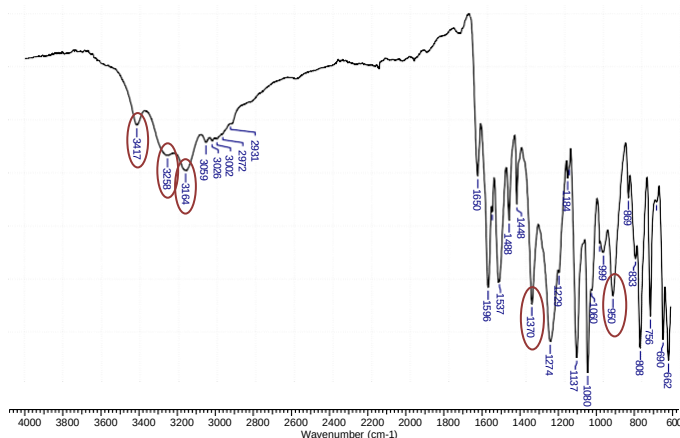


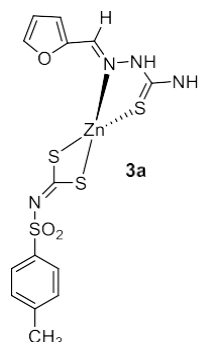
Figura 4 - Espectro no IV do complexo **3b**.

É possível inferir que na região compreendida entre 1335-1370 cm^{-1} há um alargamento de bandas e que provavelmente o estiramento do grupo C=N do ditiocarbimato aparece nessa região, exibindo o mesmo comportamento apontado para os complexos da série 2. O estiramento do grupo CS₂ é observado em 950 cm^{-1} e está de acordo com o aumento da estrutura canônica (**3**) (**Esquema 4**) após a complexação.

O produto **3a**, exibiu o mesmo comportamento apontado para **3b** e tem seus dados espectroscópicos listados a seguir.

FM: $\text{ZnC}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{S}_4\text{N}_4$

MM: 479,91 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$



Rendimento de síntese: 93%

Infravermelho (Reflectância, $V_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3410, 3218, 3135, 3071, 3018, 2977, 1624, 1608, 1562, 1521, 1474, 1458, 1392, 1338, 1276, 1223, 1152, 1102, 1091, 1060, 1018, 931, 918, 841, 819 e 755

Conclusões

Sintetizou-se e caracterizou-se por IV um ditiocarbimato de potássio e 4 novos complexos heteroléticos de Zn(II) com tiossemicarbazonas primárias e secundárias. As bandas encontradas no IV para todas as substâncias descritas estão em acordo com as estruturas propostas. O aparecimento de todas as bandas dos grupos amino das tiossemicarbazonas é um forte indicativo de que as tiossemicarbazonas se complexaram de forma neutra ao centro metálico, o que comprova indiretamente a entrada do ditiocarbimato ao composto de coordenação.

As amostras de todos os compostos inéditos foram enviadas para análise de RMN de ^1H e ^{13}C para melhor caracterização estrutural.

Agradecimentos

UNIFEI, FAPEMIG, CNPq pela bolsa concedida.

Referências

- [1] BOTTEGA, F. C. *et al.* Síntese e caracterização de novos organometálicos de estanho (IV) com ligantes ditiocarbimatos e sua ação aceleradora na vulcanização de borracha nitrílica. **Química Nova**, v. 15, p. 1-6, 2016.
- [2] COSTA, H. M. *et al.* Aspectos históricos da vulcanização. **Polímeros**, v. 13, p. 125-129, 2003.
- [3] CASAS, J.S. *et al.* Main Group Metal Complexes of Semicarbazones and Thiosemicarbazones. A Structural Review. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 209, p. 197-261, 2000.
- [4] TENÓRIO, R. P. *et al.* Tiossemicarbazonas: métodos de obtenção, aplicações sintéticas e importância biológica. **Química Nova**, v. 28, p. 1030-1037, 2005.