

DESIGN, SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE VULCANIZADORA DE COMPLEXOS Zn (II) COM LIGANTES DITIOCARBIMATO/TIOSSEMICARBAZONA

Raiza Ariane Silva Costa¹ (IC), Eder do Couto Tavares (PQ)¹

¹Instituto de Física e Química – LaCSin (Laboratório Curie de Síntese) Universidade Federal de Itajubá.

Palavras-chave: Bases de Schiff, Borracha, Complexo metálico, Ditiocarbimato, Tiossemicarbazona.

Introdução

Ditiocarbimatos derivados de sulfonamidas $K_2(RSO_2N=CS_2)^{2-}$ e seus complexos metálicos de Zn(II) vêm apresentando aplicações como aceleradores de vulcanização da borracha, além de atividade antifúngica^{1,2}. Como aceleradores, sabe-se que não geradores de *N*-nitrosaminas, diferentemente dos aceleradores comerciais.

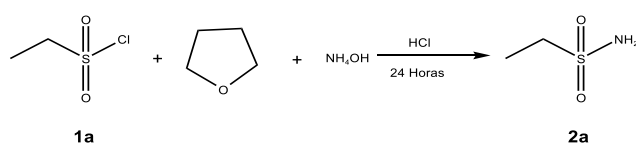
As tiossemicarbazonas são compostos de grande interesse científico devido às suas notáveis propriedades químicas e biológicas, como ação antitumoral, antibacteriana, antiviral, antiprotzoária e citotóxica³.

Neste estudo, serão apresentados novos complexos heteroléticos de Zn(II) com a classes de ligantes supracitadas e que são potenciais aceleradores da vulcanização da borracha.

Metodologia

O **Esquema 1** mostra a estratégia de síntese da sulfonamida.

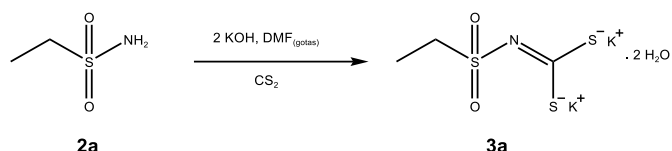
Esquema 1. Rota de síntese da sulfonamida.



A um balão de fundo redondo e sob agitação e banho de gelo adicionou-se o cloreto de etanosulfonila (99%) correspondente (1 mmol) e solubilizou-se com 5 mL de tetraidrofurano (THF). Aguardou-se 15 minutos e adicionou-se 4 equivalentes de hidróxido de amônio (30%). A reação durou 24 horas. Após esse tempo, adicionou-se água e ácido clorídrico (37%) ao sistema até o pH do sistema ficasse em torno de 2-3. O sólido branco obtido foi isolado por filtração.

O **Esquema 2** apresenta a rota de síntese do ditiocarbimato a partir da sulfonamida produzida.

Esquema 2. Síntese do Etanosulfonilditiocarbimato.

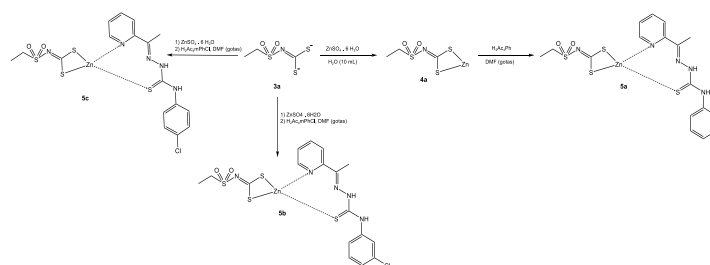


O etanosulfonilditiocarbimato foi obtido pela síntese do etano sulfonamida com CS_2 em meio básico.

A um balão de fundo redondo adicionou-se 1 equivalente da sulfonamida solubilizada em gotas de DMF. Na sequência, adicionou-se o KOH (2 equivalentes) e gotas de dissulfeto de carbono. Manteve-se o sistema sob agitação e banho de gelo por 4 horas. Após esse tempo, lavou-se o sólido amarelo obtido com acetato de etila e etanol gelados.

O **Esquema 3** apresenta a rota de síntese global para obtenção dos compostos heterolepticos 5(a-c) de Zn(II).

Esquema 3. Rota de Síntese Global dos complexos.

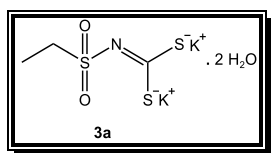


A síntese dos complexos heteroléticos foi realizada em duas etapas, que estão demonstradas no Esquema 3. Na primeira etapa, adicionou-se o ditiocarbimato (1 equivalente) produzido anteriormente em um balão com 10 ml de água e sulfato de zinco hexaidratado (1 equivalente). Manteve-se sob agitação e em banho de gelo por 15 minutos. Na segunda etapa, adicionou-se a tiossemicarbazona previamente solubilizada em gotas de DMF no meio reacional. Deixou-se sob agitação e em banho de gelo por 2 horas e após esse tempo os complexos obtidos foram isolados por filtração à vácuo em funil de vidro sinterizado.

Resultados e discussão

A etanosulfonamida é obtida pela reação do cloreto de sulfonila com amônia. O sólido branco obtido não é inédito e foi utilizado na síntese do ditiocarbimato de potássio. O ligante etanosulfonil ditiocarbimato de potássio foi obtido com rendimento de 31% e é solúvel em água e insolúvel nos demais solventes orgânicos.

Produto:.



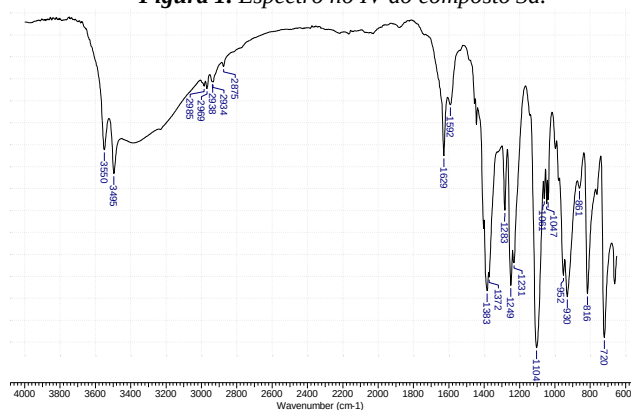
FM: $K_2[C_2H_5SO_2N=CS_2] \cdot 2 H_2O$

MM: 283,47 g.mol⁻¹

Aspecto: Sólido amarelo

O ditiocarbimato sintetizado foi caracterizado por espectroscopia no infravermelho (IV), seus dados foram comparados com os dados disponíveis na literatura. A figura 1 apresentará o espectro e, a seguir, a análise detalhada do composto.

Figura 1. Espectro no IV do composto 3a.



Na tabela 1 apresenta os valores de estiramento das principais bandas do ligante ditiocarbimato.

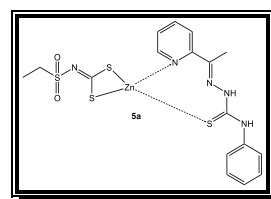
Tabela 1. Valores de estiramento de bandas diagnósticas do etanosulfonilfitiocarbimato.

Estiramento	Bandas
OH	3550 - 3495 cm ⁻¹
H-C(sp ³)	2985 - 2875 cm ⁻¹
C=N	1249 cm ⁻¹
v _{ass} SO ₂	1231 cm ⁻¹
v _{sim} SO ₂	1104 cm ⁻¹
CS ₂	952 cm ⁻¹

Após a síntese do ditiocarbimato realizou-se a síntese dos complexos heteroléticos. É importante destacar que a ordem de adição dos reagentes é extremamente importante na síntese dos complexos, uma vez que, se as tiossemicarbazonas são adicionadas juntamente com o ligante ditiocarbimato uma mistura de produtos será obtida e a síntese do complexo homolético de Zn(II) com dois ligantes tiossemicarbazona será favorecida. Os dados espectroscópicos dos complexos **5a-b** é listada abaixo.

• **Complexo I com H₂Ac₄Ph (5a)**

Produto:



FM: $Zn_{17}H_{19}O_2N_5S_4$

MM: 518,99 g.mol⁻¹

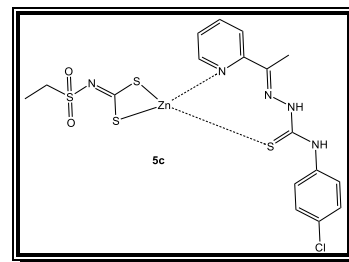
Rendimento: 45%

Aspecto: Sólido amarelo.

IV:

• **Complexo III com H₂Ac₄ClPh (5b)**

Produto:.



FM: $Zn_{17}H_{18}O_2ClN_5S_4$

MM: 553,43 g.mol⁻¹

Aspecto: Sólido amarelo

IV:

Na tabela 2 é listado o número de onda das principais bandas diagnósticas dos complexos **5a-b**.

Tabela 2. Análise do espectro de FT-IR dos complexos.

Estiramento	5a	5b
$\nu\text{C}=\text{N}$	1496-1593	1499-1591
$\nu\text{C}=\text{N}$ ditio	1407	1359
$\nu_{\text{ass}}\text{SO}_2$	1319	1318
$\nu_{\text{sim}}\text{SO}_2$	1149	1093
νCS_2	----*	944
$\nu\text{C}=\text{S}$	778	755
$\nu\text{N}-\text{H}$	3297;3316	3187;3492

*Encoberto por bandas do ligante tiossemicarbazona

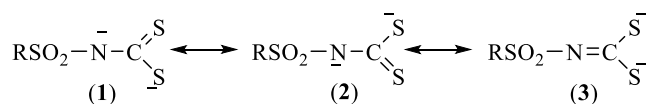
• Análise do espectro do Ditiocarbimato.

No espectro obtido do sal de ditiocarbimato sintetizado pode-se observar uma banda larga e de intensidade média em torno 3495 cm^{-1} , como mostrado na **figura 1**. Esta banda, se associa a outra de intensidade média-fraca, em torno de 1629 cm^{-1} indicando a hidratação do sal. Essa observação vai ao encontro de outros ditiocarbimatos de potássio produzidos⁵.

As bandas diagnósticas dos ditiocarbimatos são essenciais para identificarmos a sua formação, iniciando-se pelas bandas intensas referentes aos estiramentos assimétrico e simétrico de SO_2 em 1231 cm^{-1} e 1104 cm^{-1} respectivamente.

Nos espectros dos ditiocarbimato de potássio surgem duas bandas importantes e de grande valor diagnóstico que são dos estiramentos ($\text{C}=\text{N}$) e de CS_2 , que foram observados em 1249 e 952 cm^{-1} respectivamente.

O estiramento de uma ligação $\text{C}=\text{N}$ típica é observado usualmente na faixa de 1600 cm^{-1} . No entanto, nos ditiocarbimatos esta mesma banda é observada em números de onda bem menores. Isso se deve ao forte caráter de ligação simples apresentado por esta ligação na estrutura da molécula e que pode ser mais bem ilustrado no **Esquema 4**.

**Esquema 4.** Estruturas de ressonância do ditiocarbimato.

Além disso, como as estruturas (1) e (2) contrinuem mais para o híbrido de ressonância do ligante livre infere-se que a ligação $\text{C}=\text{S}$ apresenta maior caráter de ligação dupla que simples.

• Análise dos Complexos metálicos.

Nos espectros no infravermelho dos complexos de Zn(II) é esperado a presença de bandas referentes aos dois ligantes utilizados: o ditiocarbimato e a tiossemicarbazona.

Em relação à tiossemicarbazona é esperado, que este ligante se coordene de forma neutra ao metal, já que, ele foi adicionado numa etapa posterior à entrada do ligante ditiocarbimato. Se isto de fato ocorreu, é também esperado que sejam observadas no espectro dos complexos as bandas correspondentes aos estiramentos dos grupos $-\text{NH}$, que são os sítios ionizáveis desta classe de ligantes.

Em todos os espectros é possível observar os estiramentos dos grupos $-\text{NH}$ em 3297 e 3316 para **5a** e 3187 e 3492 para **5b**. Com isso, conclui-se de forma indireta a entrada do ligante ditiocarbimato ao centro metálico Zn^{+2} .

Outras bandas referentes ao ligante tiossemicarbazona são observadas em: 778 (**5a**) e 755 (**5b**), estiramento do grupo $\text{C}=\text{S}$; $1496-1593$ (**5a**) e $1499-1591$ (**5b**); estiramento dos grupos $\text{C}=\text{N}$ imínicos.

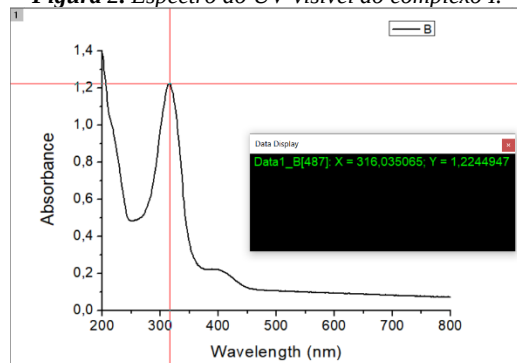
Em relação ao ditiocarbimato, ele pode se coordenar ao centro metálico de 2 modos: ou pelo sistema S,S ou pelo sistema S,N . Sabe-se que o cátion Zn^{+2} é macio, segundo a teoria de Pearson, e portanto tem afinidade por átomos macios, como o enxofre. Baseado nisso é esperado que o ditiocarbimato se ligue pelos dois átomos de enxofre ao centro metálico.

Se isto de fato ocorrer, esperamos um fortalecimento da ligação $\text{C}=\text{N}$ e um aumento do caráter de ligação simples da ligação $\text{C}=\text{S}$, que no **Esquema 4** é representado pela estrutura (3).

Este fato também é comprovado pela análise do espectro no IV dos complexos. O estiramento da ligação $\text{C}=\text{N}$ do ditiocarbimato é observada em 1407 cm^{-1} para **5a** e 1359 cm^{-1} para **5b**, deslocando-se para maiores números de onda em relação ao ligante livre, que exibe o estiramento desse mesmo grupamento em 1249 cm^{-1} . Para o grupo $-\text{CS}_2$ não foi possível determinar com precisão o valor de estiramento em **5a**, já que aparece encoberto por bandas do ligante tiossemicarbazona. Para **5b**, o grupo CS_2 é observado com o estiramento em 944 cm^{-1} .

• Análise do Ultravioleta

Foi realizada uma análise por espectrofotometria UV-visível (Figura 2), para auxiliar na caracterização do complexo **5a**, com o intuito de observar as transições eletrônicas associadas ao metal e aos ligantes no complexo. No entanto, devido à configuração eletrônica do zinco (d^{10}), suas transições eletrônicas não são evidentes nessa faixa espectral.

Figura 2. Espectro do UV-visível do complexo I.

Dessa forma, conclui-se que a absorção observada em 316 nm é provavelmente atribuída à tiossemicarbazona. Considerando a análise estrutural, apenas dois componentes poderiam ser responsáveis por essa absorção: o zinco ou a tiossemicarbazona, sendo que, por razões estruturais, o ditiocarbimato não apresentaria características de absorção relevantes nessa faixa.

O espectro no infravermelho do complexo 5a foi considerado muito similar ao espectro dos complexos 5b, uma vez que suas fórmulas estruturais são bastante semelhantes. Assim, a análise do espectro do complexo 5a pode ser aplicada aos demais.

Conclusões

Foram sintetizados e caracterizados dois complexos de Zn(II) com ligantes ditiocarbimato e tiossemicarbazona. A caracterização incluiu espectros no infravermelho, que revelaram as bandas características indicativas da formação dos produtos. Além disso, a análise por UV-visível de **5a** mostrou um pico de absorção em 316 nm, atribuído à transição eletrônica da tiossemicarbazona.

Agradecimentos

CNPq, FAPEMIG pela bolsa concedida, RQ-MG, UNIFEI

Referências

- ¹Bottega, F. C. et al. *Quím. Nova*. 2013, 36, 803.
- ²Alves, L. C. et al. *J. Inorg. Biochem.* 2009, 103, 1045. Curtis, M. D.; Shiu, K.; Butler, W. M. e Huffmann, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* 1986, 108, 3335.
- ³Chattopadhyay, D.; Mazumdar, S. K.; Banerjee, T.; Sheldrick, W. S.; *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* 1989, 45, 314.
- ⁴Oliveira, Marcelo RL et al. Synthesis, structural and spectroscopic characterization of novel zinc (II) complexes

with N-methylsulfonyldithiocarbimato and N-methylsulfonyltrithiocarbimato ligands. *Polyhedron*, v. 26, n. 1, p. 163-168, 2007.

⁵Janczak, Jan et al. Poly [di- μ -aqua-[μ 6-N-(4-bromophenylsulfonyl) dithiocarbimato] dipotassium] and poly [di- μ -aqua-[μ 4-N-(4-iodophenylsulfonyl) dithiocarbimato] dipotassium]. *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, v. 68, n. 11, p. m312-m316, 2012.