

NOVOS COMPLEXOS DE Zn(II) DERIVADOS DO LIGANTE 2,5-DICLOROFENILSULFONIL DITIOCARBIMATO DE POTÁSSIO: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO

Gustavo Henrique López de Carvalho¹ (IC), Eder do Couto Tavares (PQ)¹
¹LaCSin, Instituto de Física e Química, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá MG, CEP 37500-903, Brasil.

Palavras-chave: Ditiocarbimato, Complexo metálico, Vulcanização.

Introdução

A produção de artefatos de borracha com características físicas e químicas especiais a partir da vulcanização requer um crescente uso de aditivos, sejam eles de natureza orgânica ou inorgânica. Dentre essa variedade de produtos, encontram-se os aceleradores de vulcanização^[1].

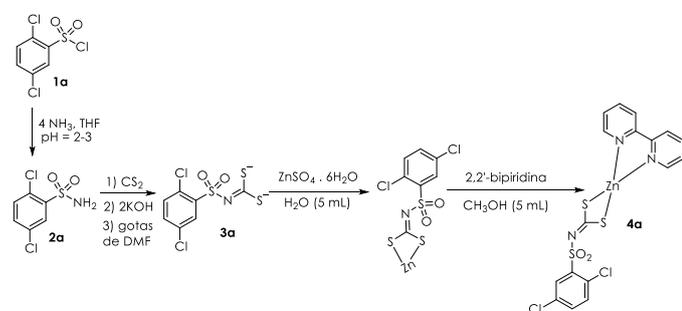
Aceleradores comerciais do tipo ditiocarbimatos são empregados em larga escala na indústria da borracha. No entanto, possuem como desvantagens a produção de *N*-nitrosaminas durante o processo.

Dentro desse contexto, alguns complexos metálicos com ditiocarbimatos podem ser utilizados como aceleradores no processo de vulcanização da borracha natural^{[2] [3] [4]}. A utilização dessas moléculas é oportuna, uma vez que, não produzem *N*-nitrosaminas durante os processos de cura. Por isso, torna-se interessante a análise e pesquisa dessa classe de compostos em relação ao potencial supracitado.

Face ao exposto acima, este trabalho tem como um dos objetivos aprofundar os estudos desta classe de ligantes por meio da síntese de um ditiocarbimato de potássio inédito e também da síntese de um complexo heteroléptico inédito de Zn(II).

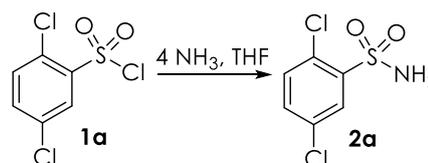
Metodologia

O **Esquema 1** mostra a estratégia de síntese global de obtenção do complexo de Zn(II).



Esquema 1 - Rota sintética de síntese dos complexos.

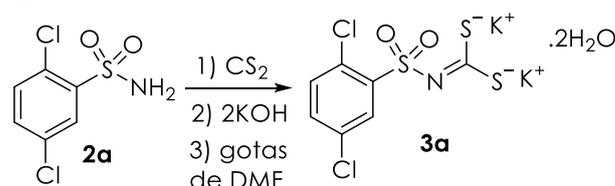
O **Esquema 2** mostra a rota sintética do da sulfonamida sintetizada.



Esquema 2. Rota sintética utilizada na síntese da sulfonamida

Em banho de gelo, dissolveu-se sob agitação constante o cloreto de sulfonila correspondente (1 equivalente) em 5 mL de tetraidrofurano (THF). Após a dissolução, gotejou-se 4 equivalentes de uma solução de amônia 28% e manteve-se sob agitação durante a noite à temperatura ambiente. Após a conclusão, adicionou-se água e ajustou-se o pH para 2-3 com HCl. O sólido branco obtido foi filtrado e lavado com água.

O ditiocarbimato de potássio e intermediário chave para a síntese do complexo de zinco homoléptico foi sintetizado a partir da reação da sulfonamida com dissulfeto de carbono em meio básico, como mostra o **Esquema 3**.

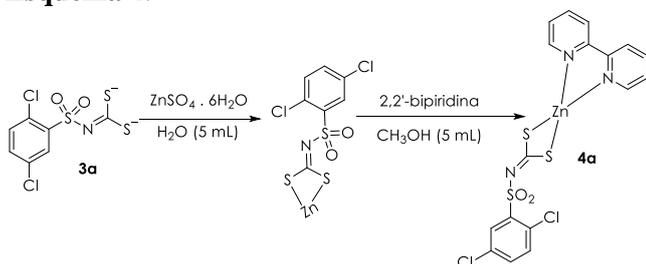


Esquema 3. Rota sintética utilizada na síntese do ligante ditiocarbimato.

A um balão de fundo redondo contendo 2,34 mmol da sulfonamida correspondente, adicionaram-se gotas de *N,N*-dimetilformamida, 0,14 mL (2,34 mmol) de dissulfeto de carbono e 0,310 g (4,68 mmol) de hidróxido de potássio em pó. Deixou-se sob agitação até o total consumo do KOH. Após esse tempo, adicionaram-se 10 mL de acetato de etila gelado ao balão, ocorrendo a precipitação de um sólido amarelo. O sólido assim obtido foi purificado por filtração a vácuo e lavado com gotas de etanol gelado e acetato de etila.

Após a síntese do ligante, realizou-se a síntese do complexo homoléptico de Zn(II) por meio da reação de 1 equivalente molar do ditiocarbimato com 1 equivalente

do sal de zinco e da 2,2'-bipiridina como mostra o **Esquema 4**.



Esquema 4. Rota sintética do complexo heteroléptico de Zn(II) com ligação ditiocarbimato e 2,2'-bipiridina.

A um balão de 50 mL adicionou-se 1 mmol do ditiocarbimato de potássio apropriado e solubilizou-se em 5 mL de água. Ao sistema sob agitação adicionou-se 1 mmol de nitrato de zinco e gotejou-se 1 mmol de 2,2'-bipiridina previamente solubilizada em 5 mL de metanol.

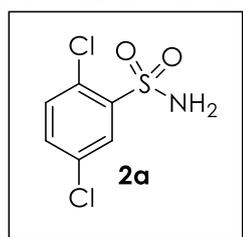
Manteve-se sob agitação por 3 horas. Após este tempo o precipitado obtido foi filtrado em funil de vidro sinterizado e lavado com água, etanol e éter. Manteve-se em dessecador até massa constante.

Os complexos foram caracterizados por espectroscopia no IV. 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 foi obtida como um sólido branco com rendimento de 94,2%. Os dados espectroscópicos do composto são listados abaixo.

Produto: 2,5-diclorobenzenosulfonamida



FM: C₆H₅O₂Cl₂NS

MM: 226,07 g.mol⁻¹

Aspecto: Sólido branco

Infravermelho (Reflectância, ν_{máx}/ cm⁻¹): 3374, 3264, 3086, 3059, 1545, 1451, 1444, 1338, 1162, 1139, 1043, 922, 892.

A **Figura 1** traz o espectro no IV da sulfonamida sintetizada. A reação se dá pela saída do átomo de cloro e a entrada de um grupo -NH₂. Esse grupo aparece no espectro evidentemente como duas bandas em 3374 e 3264, referente aos estiramentos assimétrico e simétrico, respectivamente.

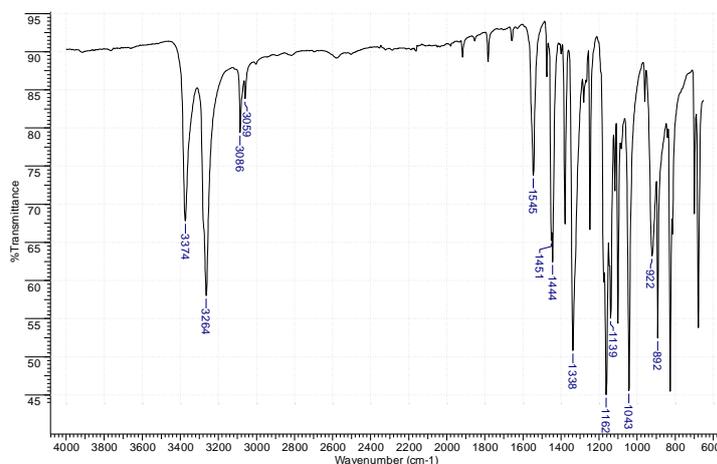
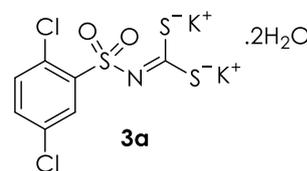


Figura 1 – Espectro no IV da sulfonamida 2a.

Na sequência, realizou-se a síntese do ditiocarbimato de potássio. Diferentemente da síntese de ditiocarbimatos similares, para esta síntese optou-se por uma pequena mudança na adição dos reagentes. Primeiro deixou-se reagir a sulfonamida com o CS₂ no meio básico e só ao final da reação adicionou-se gotas de DMF. Com isso, obteve-se a precipitação de um sólido amarelo com 16,0% de rendimento. Abaixo, são mostrados os dados do composto.

Produto: 2,5-diclorobenzenosulfonil ditiocarbimato de potássio



FM: C₇H₃K₂O₂Cl₂NS₃

MM: 376,80 g.mol⁻¹

Aspecto: Sólido amarelo

Infravermelho (Reflectância, ν_{máx}/ cm⁻¹): 3563, 3090, 3050, 1620, 1450, 1374, 1261, 1240, 1152, 1116, 1097, 1038, 971, 871, 822.

O espectro no IV do ligante é mostrado na **Figura 2**.

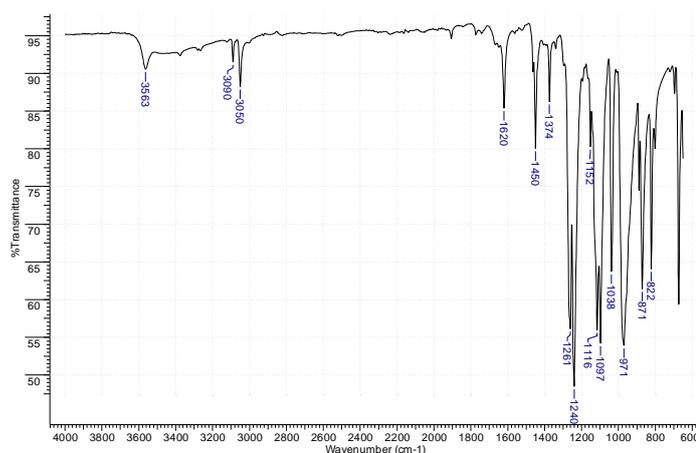
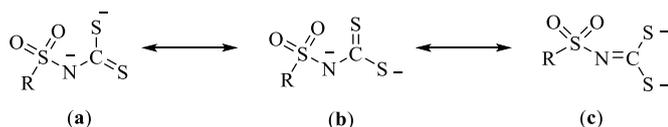


Figura 2 – Espectro no IV do ditiocarbimato 3a.

Ao analisarmos o espectro no IV obtido para o ligante é possível detectar algumas bandas de valor diagnóstico. As bandas de -NH_2 presentes no reagent sulfonamida não são mais observadas. É possível verificar uma banda de estiramento -OH em 3563 cm^{-1} . O grupo CS_2 inserido ao final da reação é observado em 971 cm^{-1} . A banda de C=N aparece em 1240 cm^{-1} . Essa banda apresenta na literatura um valor de absorção maior, na região de 1500 cm^{-1} . Esse menor valor observado pode ser justificado pelo menor caráter de ligação dupla dessa ligação nessa molécula, como indicado no **Esquema 5**.

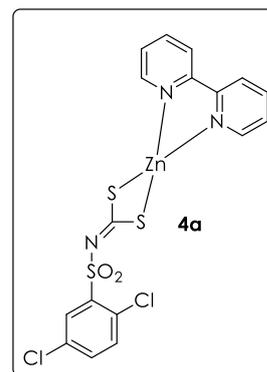
Podemos inferir que no ligante livre as estruturas canônicas **a** e **b** devem contribuir mais para o híbrido de ressonância da molécula, o que justifica o fato observado.



Esquema 5 – Estruturas canônicas de ressonância do ligante.

O complexo heteroléptico foi obtido pela reação de 1 equivalente molar dos reagentes ditiocarbimato, sal de zinco e 2,2'-bipiridina. O sólido branco obtido se mostrou estável em condições ambientes e solúvel em DMSO e DMF e insolúvel nos demais solventes orgânicos. Foi obtido com rendimento de 78,5 %. Os dados referentes a este complexo são mostrados a seguir.

Produto: 2,2'-bipiridina(*N*-2,5-diclorofenilsulfonilditiocarbimato)zinco(II)



FM: $\text{ZnC}_{17}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Cl}_2\text{S}_3\text{N}_3$

MM: $521,77\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Aspecto: Sólido branco

Infravermelho (Reflectância, $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3613, 3079, 3065, 3038, 1600, 1566, 1475, 1447, 1374, 1299, 1229, 1148, 1129, 1107, 1009, 957, 868, 773.

No espectro no IV do complexo (**Figura 3**) é possível observar algumas bandas de valor diagnóstico como o estiramento de H-C_{sp^2} que aparecem na região de $3038\text{-}3076\text{ cm}^{-1}$. As bandas na região de $1475\text{-}1566\text{ cm}^{-1}$ foram atribuídas ao estiramento do grupo C=N do anel piridínico. Os estiramentos C=N e do grupo CS_2 aparecem, respectivamente, em 1447 e 957 cm^{-1} . Esses valores aparecem deslocados em relação ao ligante livre e indicam que a estrutura **c** (**Esquema 5**) passa a contribuir mais para o híbrido dos complexos e aponta para a complexação pelos átomos de enxofre do ligante

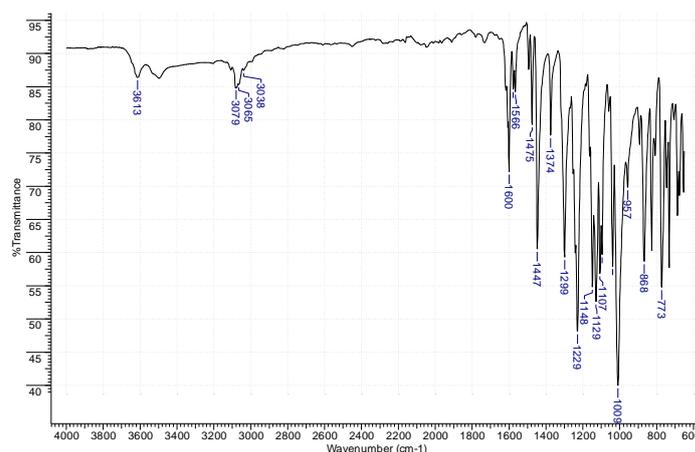


Figura 3 – Espectro no IV do complexo 4a.

Os demais grupos referentes ao ditiocarbimato são observados respectivamente em: 1374 cm^{-1} ($\nu_{\text{asym}}\text{SO}_2$); 1129 cm^{-1} ($\nu_{\text{sym}}\text{SO}_2$) e 773 cm^{-1} ($\nu\text{C-Cl}$).

Conclusões

Sintetizou e caracterizou-se por IV 2 compostos inéditos: o ligante 2,5-diclorofenilsulfonilditiocarbimato

de potássio e o complexo 2,2'-bipiridina(*N*-2,5-diclorofenilsulfonilditiocarbimato)zinco(II).

As bandas encontradas no IV para todas as substâncias descritas estão em acordo com as estruturas propostas.

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

Agradecimentos

CNPq, FAPEMIG, RQ-MG, UNIFEI

Referências

- ¹ TRAVAS, S. J.; JELENCIC, J.; BRAVAR, M.; FRÖBE, Z. Characterization of the natural rubber vulcanizates obtained by different accelerators. **European Polymer Journal**, [S.l.], v. 32, n. 12, p. 1395-1401, 1996.
- ² MARIANO, R. M.; COSTA, H. M. da; OLIVEIRA, M. R. L.; RUBINGER, M. M. M.; VISCONTE, L. L. Y. The behavior of dithiocarbamate derivative as safety accelerator of natural rubber compounds. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 110, p. 1938-1944, 2008.
- ³ MARIANO, R. M.; OLIVEIRA, M. R. L.; RUBINGER, M. M. M.; VISCONTE, L. L. Y. Synthesis, spectroscopic characterization and vulcanization activity of a new compound containing the anion bis(4-methylphenylsulfonyldithiocarbimato)zincate(II). **European Polymer Journal**, v. 43, p. 4706-4711, 2007.
- ⁴ CUNHA, L. M. G. **Síntese de complexos de metais com ditioarbimatos e estudo de sua atividade como aceleradores na vulcanização da borracha natural**. 2008. 171 p.. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, 2008.