

## SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS COMPLEXOS HOMO/HETEROLÉPTICOS DE Zn(II) DERIVADOS DO LIGANTE CICLOEXILSULFONIL DITIOCARBIMATO DE POTÁSSIO.

Alexandre Maciel Ramos<sup>1</sup> (IC), Eder do Couto Tavares (PQ)<sup>1</sup>

<sup>1</sup>LaCSin, Instituto de Física e Química, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá MG, CEP 37500-903, Brasil.

**Palavras-chave:** Ditiocarbimato. Vulcanização. Acelerador.

### Introdução

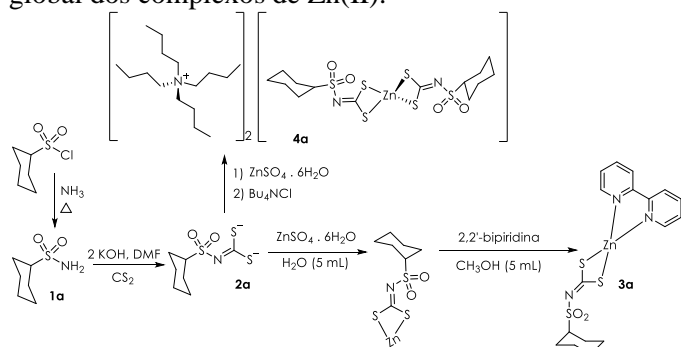
A vulcanização permite otimizar propriedades físicas e químicas da borracha, sendo seu processo utilizado em conjunto com aceleradores orgânicos, como ditiocarbamatos de zinco<sup>1</sup>. Apesar de serem considerados aceleradores ultra-rápidos, esta classe de moléculas produz substâncias carcinogênicas durante o processo: as N-nitrosaminas.

Ditiocarbimatos derivados de sulfonamidas  $K_2(RSO_2N=CS_2)$  e seus complexos metálicos de Zn(II) vêm apresentando aplicações como aceleradores de vulcanização da borracha, bem como de atividade antifúngica<sup>2,3</sup>. Nesse sentido, a ampliação de estudos dessa classe de ligantes torna-se oportuna.

Portanto, neste trabalho são detalhadas a preparação e caracterização de complexos homolepticos e heteroléptico de Zn(II) com um ligante ditiocarbimato completamente inédito e que possui como grupo R o ligante cicloexil.

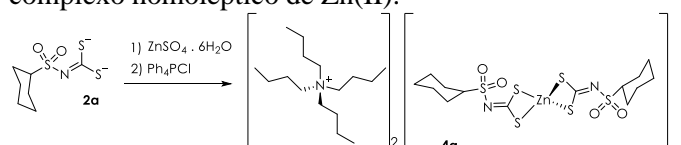
### Metodologia

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



**Esquema 1.** Rota sintética utilizada na síntese dos complexos.

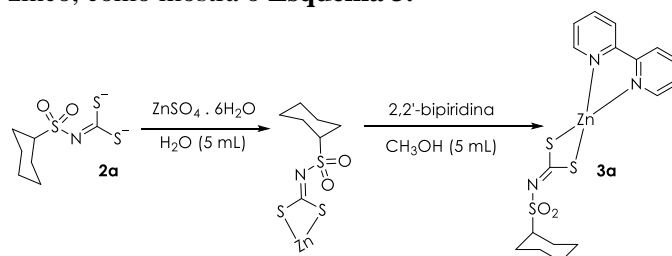
O **Esquema 2** mostra a rota sintética do complexo homoléptico de Zn(II).



**Esquema 2.** Rota sintética utilizada na síntese do complexo homoléptico de Zn(II).

A um balão de fundo redondo contendo 2 mmol do ditiocarbimato de potássio apropriado dissolvidos em 10 mL de uma solução metanol:água (1:1), foram adicionados (1 mmol) de sulfato de zinco hexaidratado. Após meia hora sob agitação à temperatura ambiente, adicionou-se 2 mmol de cloreto de tetrabutilamônio e o precipitado branco obtido foi filtrado em um funil de vidro sinterizado, lavado com água e etanol, conforme o **esquema 2**.

O complexo de zinco heteroléptico foi sintetizado a partir da reação equimolar do ditiocarbimato de potássio correspondente, 2,2'-bipiridina e sulfato de zinco, como mostra o **Esquema 3**.



**Esquema 3.** Rota sintética do complexo heteroléptico de Zn(II) com ligação ditiocarbimato e 2,2'-bipiridina.

A um balão de 100 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 II e gotejou-se 1 mmol de 2,2'-bipiridina previamente solubilizado 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.

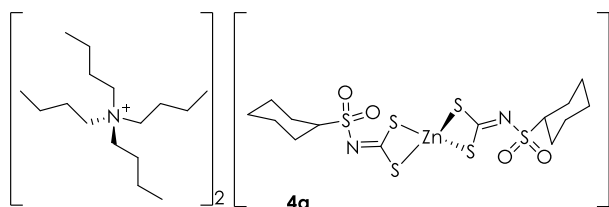
Os complexos foram caracterizados por espectroscopia no IV. Os espectros no IV foram obtidos em espectrômetro PERKIM ELMER SPECTRUM 1000 da Central Analítica do IFQ. Para análise das amostras foi utilizado o método de reflectância.

### Resultados e discussão

O complexo homoléptico de Zn(II) foi obtido como um sal de tetrabutilamônio de cor branca e com

rendimento de 72%. Os dados espectroscópicos do composto são listados abaixo.

**Produto:** bis(N-cicloexilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio



**FM:**  $\text{ZnC}_6\text{H}_{94}\text{O}_4\text{N}_4\text{S}_6$

**MM:**  $1025,02 \text{ g mol}^{-1}$

**Aspecto:** Sólido branco

**Infravermelho (Reflectância,  $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$ ):** 3354, 3259, 2935, 2856, 1622, 1395, 1313, 1281, 1243, 1138, 1116, 1075, 926, 830.

Amostras do ditiocarbimato de potássio foram enviadas para análise de espectroscopia no IV e os dados ainda não foram obtidos. A reação de complexação é bastante rápida e acontece pela troca de ligantes no centro metálico. O grupo nitrato é substituído pelos átomos de enxofre.

O complexo de zinco foi caracterizado por espectroscopia no IV e seus dados foram comparados com dados da literatura de outros complexos de Zn(II) similares. A figura do espectro é observada na Figura 1.

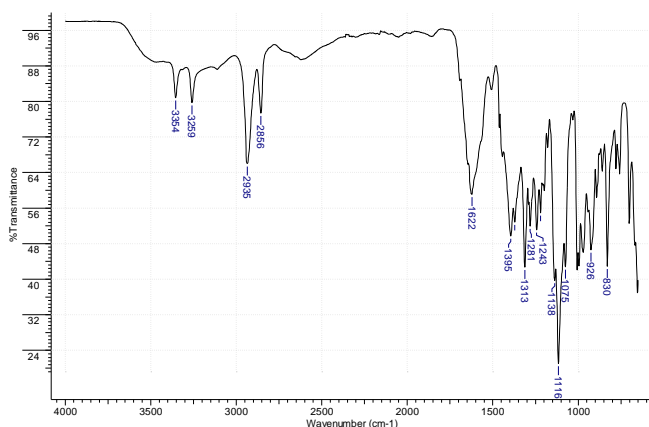


Figura 1 – Espectro no IV do complexo 4a.

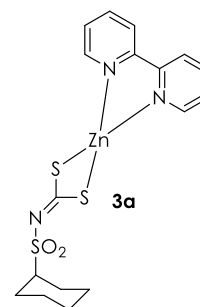
Ao analisarmos cuidadosamente o espectro no IV do complexo podemos identificar algumas bandas importantes para a confirmação da estrutura. Além disso, pode-se observar que o complexo encontra-se impuro e contaminado por resíduos de sulfonamida, utilizada na síntese do ditiocarbimato. As bandas em  $3354$  e  $3259 \text{ cm}^{-1}$  são referentes ao estiramento do grupo  $-\text{NH}_2$ . A banda em  $1622 \text{ cm}^{-1}$  é um indicativo de dobramento do grupo -

$\text{NH}_2$ .

As bandas em  $2856\text{-}2935 \text{ cm}^{-1}$  são referentes ao estiramento do  $\text{H-Csp}^3$ , presentes tanto no cátion quanto na porção cicloexil. O grupo  $\text{C=N}$  aparece em  $1395 \text{ cm}^{-1}$ . O estiramento assimétrico e simétrico do grupo  $\text{SO}_2$  aparecem, respectivamente, em  $1313$  e  $1116 \text{ cm}^{-1}$ . O grupo  $\text{CS}_2$  é observado em  $926 \text{ cm}^{-1}$ . Os valores de bandas observados para este complexo estão de acordo com a estrutura proposta e também com de outros complexos relatados na literatura<sup>3</sup>.

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 seu rendimento obtido foi de 65,3 %. Os dados referentes a este complexo são mostrados a seguir.

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



**FM:**  $\text{ZnC}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_3\text{S}_3$

**MM:**  $458,92 \text{ g mol}^{-1}$

**Aspecto:** Sólido branco

**Infravermelho (Reflectância,  $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$ ):** 3595, 3525, 3270, 3105, 3075, 2941, 2856, 1598, 1475, 1443, 1392, 1289, 1261, 1120, 940.

Assim como feito para o complexo 4a, caracterizou-se o complexo heteroléptico por espectroscopia no IV. A Figura 2 ilustra o espectro obtido.

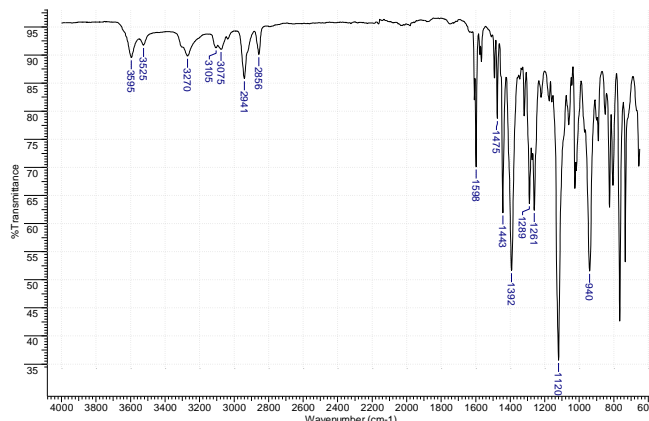


Figura 2 – Espectro no IV do complexo 3a.

Assim como observado para 4a, o complexo homoléptico também apresentou contaminações da cicloexilsulfonamida utilizada na síntese do ditiocarbimato. É possível observar agora bandas na região de 3075-3105  $\text{cm}^{-1}$  e atribuídas ao estiramento de H-Csp<sup>2</sup> do grupo biperidina. Ainda em relação a este grupo podemos observar bandas na região de 1443-1475  $\text{cm}^{-1}$  referentes ao grupo C=N biperidinico.

No que se refere à porção ditiocarbimato podemos destacar as bandas em 1392  $\text{cm}^{-1}$  e a banda em 940  $\text{cm}^{-1}$ , referentes ao grupo C=N e ao grupo CS<sub>2</sub>, respectivamente. Esses valores também de estão de acordo com o complexo 4a e com dados da literatura.

### Conclusões

Sintetizou e caracterizou-se por IV 2 novos complexos de Zn(II) com o ligante cicloexilsulfonil ditiocarbimato de potássio. As bandas encontradas no IV para ambos os complexos estão em acordo com dados da literatura para compostos similares.

Os complexos sintetizados serão purificados e recristalizados para remoção de impurezas. Após essa etapa, amostras de todas as substâncias inéditas serão caracterizadas por espectroscopia de RMN.

### Agradecimentos

CNPq, FAPEMIG, RQ-MG, UNIFEI

### Referências

- <sup>1</sup>Costa, Helson M. da. et al. Aspectos históricos da vulcanização. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* 2003, 13
- <sup>2</sup> Bottega, F. C. et al. *Quím. Nova.* 2013, 36, 803.
- <sup>3</sup> Alves, 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.