

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS COMPLEXOS DE Zn(II) DERIVADOS DO LIGANTE TRIFLUOROMETILSULFONIL DITIOCARBIMATO DE POTÁSSIO.

Raiza Ariane Silva Costa¹ (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, Trifluorometila, Complexo metálico, Vulcanização.

Introdução

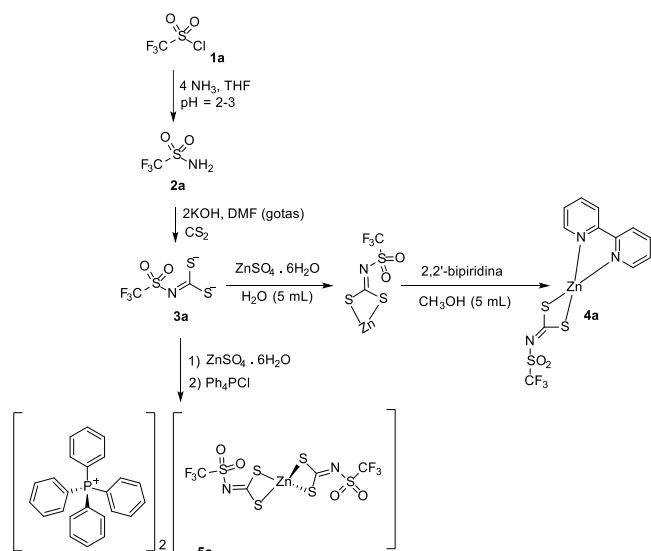
Ditiocarbimatos derivados de sulfonamidas $K_2(RSO_2N=CS_2)$ e seus complexos metálicos de Zn(II) vêm apresentando aplicações como aceleradores de vulcanização da borracha, além de atividade antifúngica^{1,2}.

O interesse em torno do grupo trifluorometila tem aumentado devido às suas propriedades de estabilidade térmica e química, aderência e resistência ao desgaste, propriedades dielétricas e redução do Scorch. O que vem tornando, possível agente de cura³.

No presente trabalho é descrita a preparação e caracterização do ditiocarbimato e seus complexos homolepticos e heteroléptico de Zn(II) com as classes de ligantes supracitadas.

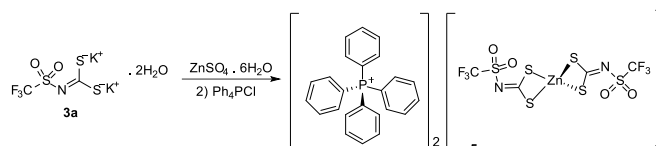
Metodologia

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



Esquema 1 - Rota sintética de síntese dos complexos.

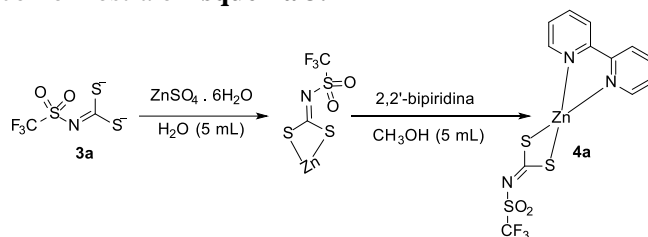
O **Esquema 2** mostra a rota sintética do complexo homoléptico de Zn(II).



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 nitrato de zinco hexaidratado. Após meia hora sob agitação à temperatura ambiente, adicionou-se 2 mmol de cloreto de tetrafenilfosfônio e o precipitado branco obtido foi filtrado em um funil de vidro sinterizado, lavado com água e etanol, conforme **esquema 2**.

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



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

A um balão de 50 mL adicionou-se 161 mg do ditiocarbimato de potássio apropriado e solubilizou-se em 5 mL de água. Ao sistema sob agitação adicionou-se 150 mg de nitrato de zinco II e gotejou-se 83 mg 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.

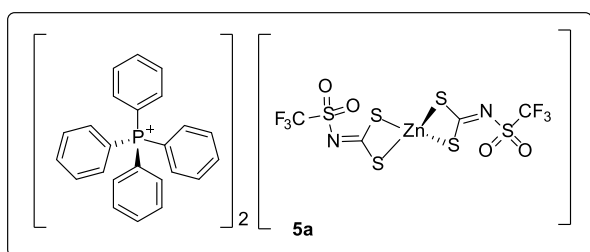
Os complexos foram caracterizados por espectroscopia no IV. Os espectros no IV foram obtidos em espectrômetro PERKIM ELMER SPECTRUM 1000

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 fosfônio de cor branca e com rendimento de 18,2%. Os dados espectroscópicos do composto são listados abaixo.

Produto: bis(*N*-trifluorometilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrafenilfosfônio



FM: ZnC₂₈H₂₀O₄F₆N₂PS₆

MM: 851,18 g.mol⁻¹

Aspecto: Sólido branco

Infravermelho (Reflectância, $\nu_{\text{máx}}$ / cm⁻¹): 3035; 3106; 1100; 1319; 905.

O ditiocarbimato sintetizado e reagente chave para a síntese dos complexos apresentou decomposição rápida após sua obtenção e devido a isto não foi possível obter dados de espectroscopia no IV. A reação de complexação é bastante rápida e a cor amarela do ditiocarbimato reagente desaparece após a adição do sal de zinco.

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.

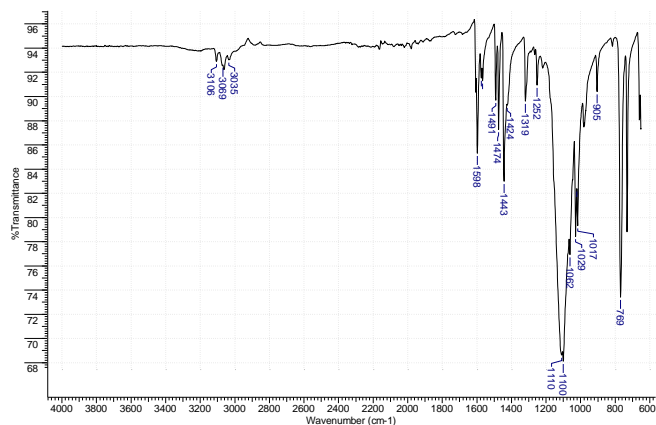


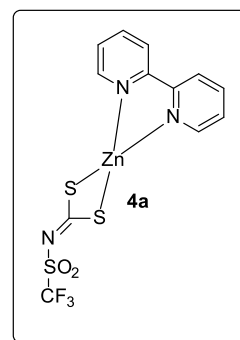
Figura 1 – Espectro no IV do complexo 5a.

No espectro no IV do complexo é possível

observar algumas bandas de valor diagnóstico como o estiramento de H-C_{sp2} que aparecem na região de 3035-3106 cm⁻¹. O estiramento do grupo -CF₃ aparece como uma banda intensa 1100 cm⁻¹. Os estiramentos C=N e do grupo CS₂ aparecem, respectivamente, em 1319 e 905 cm⁻¹. O número de onda apresentado por estes agrupamentos estão em acordo com dados de complexos similares [2].

O complexo homoléptico 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. Foi obtido com rendimento de 39,6 %. Os dados referentes a este complexo são mostrados a seguir.

Produto: 2,2'-bipiridina(*N*-trifluorometilsulfonilditiocarbimato)zincato(II)



FM: ZnC₁₂H₈O₂F₃N₃S₃

MM: 444,77 g. mol⁻¹

Aspecto: Sólido branco

Infravermelho (Reflectância, $\nu_{\text{máx}}$ / cm⁻¹): 1482; 1543; 1015; 1343; 1322; 1192; 912.

Assim como feito para o complexo 5a, caracterizou-se o complexo homoléptico por espectroscopia no IV. A Figura 2 ilustra o espectro obtido.

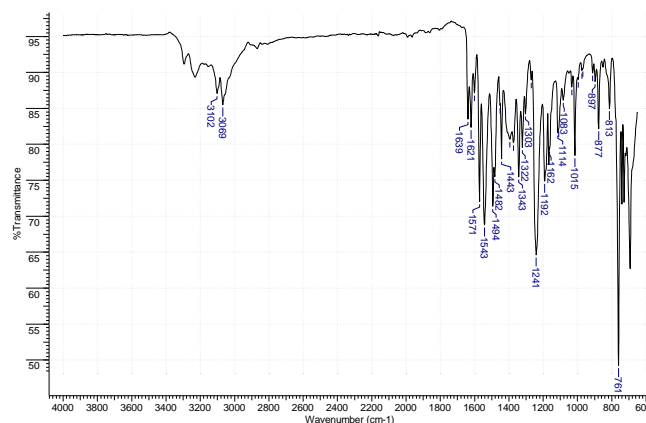


Figura 2 – Espectro no IV do complexo 4a.

Algumas bandas diagnósticas indicam a obtenção do complexo. As bandas na região de 1482-1543 cm^{-1} foram atribuídas ao estiramento do grupo C=N do anel piridínico. O grupo $-\text{CF}_3$ apresentou uma banda em 1015 cm^{-1} . Os grupos referentes ao ditiocarbimato apareceram respectivamente em: 1343 cm^{-1} ($\nu\text{C}=\text{N}$); 1322 cm^{-1} ($\nu_{\text{asym}}\text{SO}_2$); 1192 cm^{-1} ($\nu_{\text{sym}}\text{SO}_2$) e uma banda de intensidade fraca em 912 cm^{-1} referente ao estiramento CS_2 .

Conclusões

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

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 Bottega, F. C. et al. *Quím. Nova*. 2013, 36, 803.
- ² 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.
- ³NA, Tianyi et al. Preparation and properties of novel fluorinated epoxy resins cured with 4-trifluoromethyl phenylbenzimidazole for application in electronic materials. *European Polymer Journal*, v. 100, p. 96-102, 2018.