

## SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS ORGANOMETÁLICOS DE ESTANHO (IV) COM LIGANTES DITIOCARBIMATOS E SUA AÇÃO ACELERADORA NA VULCANIZAÇÃO DE BORRACHA NITRÍLICA

Fernanda C. Bottega<sup>a</sup>, Marcelo R. L. Oliveira<sup>a,\*</sup>, Vanessa Pio Sérvulo<sup>a</sup>, Leila L. Y. Visconte<sup>b</sup>, José D. Ardisson<sup>c</sup> e Mayura M. M. Rubinger<sup>a</sup><sup>a</sup>Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, 36570-000 Viçosa – MG, Brasil<sup>b</sup>Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 21941-598 Rio de Janeiro – RJ, Brasil<sup>c</sup>Laboratório de Física Aplicada, Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear, 31270-901 Belo Horizonte – MG, Brasil

Recebido em 08/12/2015; aceito em 02/03/2016; publicado na web em 10/05/2016

SYNTHESES AND CHARACTERIZATION OF NOVEL ORGANOMETALLIC TIN (IV) COMPLEXES WITH DITHIOCARBIMATES AND THEIR ACTION AS ACCELERATORS IN THE NITRILE RUBBER VULCANIZATION. This paper describes the synthesis of four new organotin compounds of general formula:  $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{Sn}(\text{Cy})_3(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)]$  [ $\text{Ph}_4\text{P}$  = tetraphenylphosphonium cation, Cy = cyclohexyl, R =  $\text{C}_6\text{H}_5$  (1), 4- $\text{ClC}_6\text{H}_4$  (2), 4- $\text{BrC}_6\text{H}_4$  (3) and 4- $\text{IC}_6\text{H}_4$  (4)]. They were obtained by the reaction between four different potassium *N*-R-sulfonyldithiocarbamate salts and tricyclohexyltin chloride in methanol, and were isolated as tetraphenylphosphonium salts. The elemental analyses of C, H, N and the data of high-resolution mass spectrometry were consistent with the proposed formulae. The  $^{119}\text{Sn}$  NMR spectra and  $^{119}\text{Sn}$  Mössbauer spectroscopic data were consistent with the presence of tetracoordinated tin(IV) species in solution and in the solid state. The electrolytic molar conductance and the integration curves in the  $^1\text{H}$  NMR spectra are in accord with the 1:1 proportion between the tetraphenylphosphonium cations and the complex anions. The activity of the new compounds in the vulcanization of nitrile rubber was evaluated and the results were compared to those achieved with the commercial accelerators: *N*-*tert*-butyl-2-benzothiazolesulfenamide (TBBS), tetramethylthiuram disulfide (TMTD) and zinc diethyldithiocarbamate (ZEDC).

Keywords: dithiocarbimates; organotin; nitrile rubber vulcanization.

## INTRODUÇÃO

A borracha nitrílica (NBR) é um copolímero sintético de acrilonitrila e butadieno (Figura 1). Apresenta maior polaridade e resistência a óleos e solventes que a borracha natural (NR), tem baixa permeabilidade a gases e se degrada em temperaturas mais altas. É disponível comercialmente com vários teores de acrilonitrila. É muito usada em produtos como selos de óleo e mangueiras de combustível.<sup>1,2</sup>

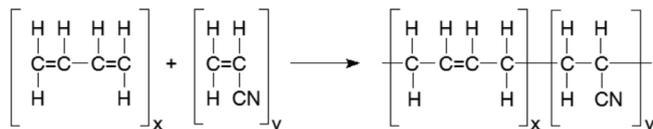


Figura 1. Esquema de reação entre acrilonitrila e 1,4-butadieno para a formação da borracha nitrílica

Aceleradores de vulcanização são aditivos importantes às composições de borracha, pois aumentam a velocidade de vulcanização ou diminuem a temperatura necessária para atingir um índice satisfatório de cura, gerando vulcanizados com propriedades adequadas à aplicação desejada.<sup>3</sup>

Complexos de zinco com ânions ditiocarbimatos (Figura 2a), por exemplo: bis(dietilditiocarbamato)zinco (ZEDC), são aceleradores de vulcanização eficientes, tanto para a vulcanização da NBR quanto da NR.<sup>4,5</sup> São conhecidos como ultra-aceleradores por apresentarem rápida taxa de vulcanização. Mas apresentam também alguns problemas de “scorch” (vulcanização prematura durante a composição).<sup>3</sup>

Complexos metálicos com ânions ditiocarbimatos (Figura 2b) são conhecidos desde 1965.<sup>6</sup> A primeira constatação de que essa

classe de compostos também apresentava atividade no processo de vulcanização da NR foi reportada em 2007, para o sal  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Zn}(4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$  ( $\text{Bu}_4\text{N}$  = tetrabutilamônio).<sup>7</sup> Mais recentemente, observou-se que este composto é também eficiente na vulcanização de NBR.<sup>4,5</sup> Não foram ainda estabelecidos os mecanismos que envolvem a vulcanização da borracha por essa classe de compostos. Possivelmente, como no caso dos ditiocarbimatos, na presença de  $\text{S}_8$  ocorre a formação de ditiocarbimatos ricos em enxofre com posterior transferência desses átomos para a formação das ligações cruzadas.<sup>8,9</sup> Essa possibilidade é corroborada pelo fato de já terem sido isolados complexos de ditiocarbimatos ricos em enxofre.<sup>10</sup>

Foi verificado, ainda, que vários complexos de metais com ditiocarbimatos derivados de sulfonamidas de fórmulas gerais:  $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Zn}(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$  e  $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Ni}(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$  [Onde  $\text{Ph}_4\text{P}$  = tetrafenilfosfônio, R =  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3$  e  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7$ ] também têm ação aceleradora na vulcanização da NR.<sup>11,12</sup>

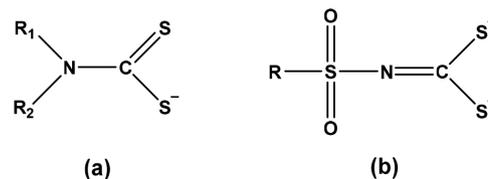


Figura 2. Estruturas genéricas dos ânions ditiocarbamato (a) e sulfonilditiocarbamato (b)

Os metais e os grupos ligados ao ditiocarbimato interferem em vários parâmetros, como o tempo de cura e as propriedades mecânicas do material vulcanizado.<sup>11,12</sup> Isso pode estar relacionado à inércia ou à labilidade dos complexos (os complexos de níquel são aceleradores mais lentos que os de zinco), e também à solubilidade dessas substâncias na mistura a ser vulcanizada, que depende dos

\*e-mail: marcelor@ufv.br

grupos substituintes R e dos contraíons utilizados, uma vez que, por serem espécies dianiônicas os ditiocarbimatos geralmente produzem compostos de coordenação iônicos.

Como complexos de sulfonilditiocarbimatos de zinco e de níquel mostraram um grande potencial de vulcanização, foi decidido estender o estudo a outros metais, no caso deste trabalho, a organometálicos de estanho. Ressalte-se que compostos organometálicos de estanho (IV) são conhecidos catalisadores para a formação de compostos poliméricos, em especial de poliuretanos.<sup>13</sup>

Para esses estudos, foram sintetizados e caracterizados por diversas técnicas analíticas, quatro novos sais de fórmula geral:  $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)]$  [ $\text{Ph}_4\text{P}$  = cátion tetrafenilfosfônio, R =  $\text{C}_6\text{H}_5$  (**1**), 4- $\text{ClC}_6\text{H}_4$  (**2**), 4- $\text{BrC}_6\text{H}_4$  (**3**), e 4- $\text{IC}_6\text{H}_4$  (**4**)]. Além disso, escolheu-se trabalhar com borracha nitrílica e comparar a atividade aceleradora de vulcanização dos novos compostos com a dos aceleradores comerciais *N-tert*-butil-2-benzotiazolsulfenamida (TBBS), dissulfeto de tetrametiluram (TMTD) e dietilditiocarbamato de zinco (ZEDC).

## PARTE EXPERIMENTAL

### Materiais e métodos

#### Química

Os solventes, dissulfeto de carbono, solução aquosa de amônia concentrada, hidróxido de potássio e metanol foram adquiridos de Vetec. Cloreto de 4-iodobenzenossulfonila, benzenossulfonamida, 4-cloro-benzenossulfonamida, 4-bromo-benzenossulfonamida, cloreto de triciclo-hexilestanho(IV) e cloreto de tetrafenilfosfônio foram adquiridos da Aldrich. A 4-iodobenzenossulfonamida foi sintetizada a partir do cloreto de 4-iodobenzenossulfonila em solução de amônia concentrada, sob refluxo, de acordo com procedimentos descritos na literatura para compostos semelhantes.<sup>14</sup> Os sais *N-R*-sulfonilditiocarbimatos de potássio di-hidratados foram preparados em dimetilformamida utilizando as sulfonamidas apropriadas, dissulfeto de carbono e hidróxido de potássio, de acordo com metodologia descrita para a síntese de compostos semelhantes. A obtenção desses compostos foi confirmada pela comparação dos espectros vibracionais com os dados já publicados.<sup>15,16</sup>

As temperaturas de fusão foram medidas, sem correção, com aparelho Microquímica MQAPF-302. As massas exatas foram determinadas a partir da solução dos compostos em acetonitrila utilizando um espectrômetro de massas de alta resolução micrOTOF *Q-II* Bruker e as análises elementares de C, H e N foram feitas usando TruSpec Micro da Leco. As condutividades molares ( $\Lambda_M$ ) foram obtidas em solução de DMF a 25°C com aparelho Jenway 4010 Conductivity Meter. Os espectros no infravermelho foram registrados em pastilhas de CsI em espectrofotômetro Perkin Elmer FT-IR 1000. Os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz) e de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz) foram obtidos em espectrômetro Varian (Mercury 300) em  $\text{CDCl}_3$  com TMS como padrão interno e os espectros de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  (75 MHz) em aparelho Bruker Avance DPX 200, em  $\text{CDCl}_3$ . Os dados de espectroscopia Mössbauer foram coletados à temperatura de 78 K, em um espectrômetro de aceleração constante convencional com uma fonte de  $\text{CaSnO}_3$  mantido à temperatura ambiente.

#### Vulcanização da borracha

Os testes de atividade aceleradora da vulcanização da NBR seguiram procedimentos descritos pela ASTM (American Society for Testing and Materials). As composições de borracha nitrílica foram preparadas utilizando-se um misturador de rolos Lab Tech Engineering, modelo LRMR-S, segundo as especificações estabelecidas para borracha nitrílica na norma ASTM D3187.<sup>17</sup> A NBR utilizada foi a N726 com teor em acrilonitrila (ACN) entre 27-29%.

A temperatura dos rolos foi de 50°C +/- 5°C com razão de fricção de 1:1,25 e a velocidade de 24 rpm para o rolo dianteiro e 30 rpm para o rolo traseiro. A formulação utilizada foi (em phr): Borracha nitrílica (NBR) (100); óxido de zinco (3,0); ácido esteárico (1,0); enxofre (1,5). Para os aceleradores, a quantidade utilizada foi de 0,6 mmol. O tempo total médio de confecção das misturas foi de 13 minutos. Os dados reométricos foram obtidos 24 horas depois das misturas terem sido preparadas. Foi utilizado um Analisador de Processamento de Borracha (RPA 2000), operando com arco de 1°, segundo a norma ASTM D 2084,<sup>18</sup> com tempo de corrida de 1 hora. A partir das curvas reométricas foram determinados os seguintes parâmetros reométricos: torque mínimo ( $M_L$ ), torque máximo ( $M_H$ ), tempo de pré-cura ou scorch ( $t_{s1}$ ), tempo ótimo de vulcanização ( $t_{90}$ ) e o índice de velocidade de cura (CRI), calculado segunda a norma ASTM D 2084-95.<sup>18</sup> As propriedades mecânicas realizadas foram resistência à tração (DIN 53504)<sup>19</sup> e ao rasgamento (ASTM D 624-00).<sup>20</sup> Os corpos de prova utilizados nos ensaios foram obtidos a partir de placas vulcanizadas em prensa hidráulica, modelo MA 098, com pressão de 8 t, a 150 °C. Os ensaios de resistência à tração e ao rasgamento foram realizados em máquina universal de ensaios da marca EMIC, modelo DL 3000, com célula de carga de 100N, de acordo com as normas correspondentes.

### Procedimento geral para a síntese dos compostos

As sínteses dos quatro compostos foram realizadas conforme representado na Figura 3. Cloreto de triciclo-hexilestanho(IV) (1,0 mmol) foi adicionado a uma suspensão do ditiocarbimato de potássio apropriado (1,0 mmol) em metanol (10 mL). A mistura foi agitada durante 1,5 h à temperatura ambiente e, em seguida, filtrada. Cloreto de tetrafenilfosfônio, solubilizado em água (10 mL), foi adicionado à solução anteriormente obtida. A mistura formada ficou sob agitação durante 15 minutos, em seguida foi filtrada, lavada com água destilada e secada sob pressão reduzida. Os rendimentos foram entre 70-75% em relação ao cloreto de triciclo-hexilestanho(IV).

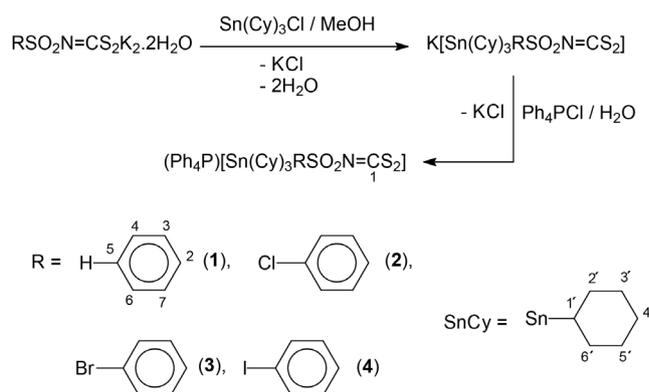


Figura 3. Esquema de síntese e numeração para RMN

*Tricicloexil(N-fenilsulfonilditiocarbimato)estano(IV) de tetrafenilfosfônio (I)*. T.F (°C): 133,0-133,9. Condutividade molar ( $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ ) 40. IV ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1340  $\nu(\text{C}=\text{N})$ ; 1268  $\nu_{\text{ass}}(\text{SO}_2)$ ; 1140  $\nu_{\text{sim}}(\text{SO}_2)$ ; 944  $\nu(\text{CS}_2)$ ; 366  $\nu(\text{Sn}-\text{S})$ .  $^1\text{H}$  RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ( $\delta$ ): 7,96-7,27 (m, 25H, H3, H4, H5, H6 e H7 + sinais do cátion tetrafenilfosfônio, e sobreposto ao sinal de  $\text{CDCl}_3$ ); 1,91-0,95 (m, 33H, H1', H2', H3', H4', H5' e H6').  $^{13}\text{C}$  RMN (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ( $\delta$ ): 205,91 (C1); 143,78 (C2); 129,99 (C5); 128,20 (C4 e C6); 127,20 (C3 e C7); 32,09 (C1'); 31,93 ( $^2J^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn} = 15,75 \text{ Hz}$  C2' e C6'); 29,30 ( $^3J^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn} = 63,75 \text{ Hz}$ , C3' e C5'); 27,17 (C4').  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm) ( $\delta$ ): -30,70; 20,07.  $^{119}\text{Sn}$  Mössbauer:  $\delta = 1,49$ ,  $\Delta = 1,75$ . Análise elementar calculada para  $\text{C}_{49}\text{H}_{58}\text{NO}_2\text{PS}_3\text{Sn}$  (%): C: 62,68; H: 6,18; N: 1,49;

Encontrado: C: 63,29; H: 6,52; N: 1,50. EM (modo aniônico) m/z: Calculado para  $C_{25}H_{38}NO_2S_3Sn$ : 600,1086; Encontrado: 600,1026.

*Triciclo-hexil(N-4-clorofenilsulfonilditiocarbimato)estano(IV) de tetrafenilfosfônio (2)*. T.F (°C): 125,9-127,0. Condutividade molar ( $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ) 50. IV ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1318  $\nu(\text{C}=\text{N})$ ; 1264  $\nu_{\text{ass}}(\text{SO}_2)$ ; 1136  $\nu_{\text{sim}}(\text{SO}_2)$ ; 966  $\nu(\text{CS}_2)$ .  $^1\text{H}$  RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ( $\delta$ ): 7,89-7,61 (m, 22H, H3 e H7 + sinais do cátion tetrafenilfosfônio); 7,26-7,17 (m, 2H, H4 e H6, sobreposto ao sinal de  $\text{CDCl}_3$ ); 1,93-1,21 (m, 33H, H1', H2', H3', H4', H5' e H6').  $^{13}\text{C}$  RMN (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ( $\delta$ ): 206,83 (C1); 142,24 (C2); 135,88 (C5); 129,95 (C4 e C6); 127,23 (C3 e C7); 32,10 ( $^2J^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn} = 15,75 \text{ Hz}$ , C2' e C6'); 32,05 ( $^1J^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn} = 330,75 \text{ Hz}$ , C1'); 29,31 ( $^3J^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn} = 64,50 \text{ Hz}$ , C3' e C5'); 27,17 (C4').  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm) ( $\delta$ ): -29,91; 19,72.  $^{119}\text{Sn}$  Mössbauer:  $\delta = 1,48$ ,  $\Delta = 1,75$ . Análise elementar calculada para  $C_{49}H_{57}ClNO_2PS_3Sn$  (%): C: 60,47; H: 5,85; N: 1,44; Encontrado: C: 59,42; H: 6,04; N: 1,38. EM (modo aniônico) m/z: Calculado para  $C_{25}H_{37}ClNO_2S_3Sn$ : 634,0696; Encontrado: 634,0655.

*Triciclo-hexil(N-4-bromofenilsulfonilditiocarbimato)estano(IV) de tetrafenilfosfônio (3)*. T.F (°C): 83,4-85,1. Condutividade molar ( $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ) 41. IV ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3052  $\nu(\text{C}-\text{H})$ ; 1322  $\nu(\text{C}=\text{N})$ ; 1268  $\nu_{\text{ass}}(\text{SO}_2)$ ; 1136  $\nu_{\text{sim}}(\text{SO}_2)$ ; 962  $\nu(\text{CS}_2)$ .  $^1\text{H}$  RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ( $\delta$ ): 7,90-7,75 (m, 14H, H3 e H7 + sinais do cátion tetrafenilfosfônio); 7,35 (d,  $J = 8,1 \text{ Hz}$ , 2H, H4 e H6); 1,96-1,21 (m, 33H, H1', H2', H3', H4', H5' e H6').  $^{13}\text{C}$  RMN (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ( $\delta$ ): 206,90 (C1); 142,73 (C2); 130,20 (C4 e C6); 130,16 (C3 e C7); 124,47 (C5); 32,09 ( $^1J^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn} = 330,00 \text{ Hz}$ , C1');  $^2J^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn} = 15,75 \text{ Hz}$ , C2' e C6'); 29,30 ( $^3J^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn} = 63,00 \text{ Hz}$ , C3' e C5'); 27,16 (C4').  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm) ( $\delta$ ): -28,62; 19,80.  $^{119}\text{Sn}$  Mössbauer:  $\delta = 1,50$ ,  $\Delta = 1,95$ . Análise elementar calculada para  $C_{49}H_{57}BrNO_2PS_3Sn$  (%): C: 57,83; H: 5,65; N: 1,38; Encontrado: C: 56,34; H: 5,61; N: 1,31. EM (modo aniônico) m/z: Calculado para  $C_{25}H_{37}BrNO_2S_3Sn$ : 678,0191; Encontrado: 678,0158.

*Triciclo-hexil(N-4-iodofenilsulfonilditiocarbimato)estano(IV) de tetrafenilfosfônio (4)*. T.F (°C): 91,6-93,4. Condutividade molar ( $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ) 42. IV ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3052  $\nu(\text{C}-\text{H})$ ; 1320  $\nu(\text{C}=\text{N})$ ; 1266  $\nu_{\text{ass}}(\text{SO}_2)$ ; 1142  $\nu_{\text{sim}}(\text{SO}_2)$ ; 960  $\nu(\text{CS}_2)$ ; 342  $\nu(\text{Sn}-\text{S})$ .  $^1\text{H}$  RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ( $\delta$ ): 7,95-7,50 (m, 24H, H3, H4, H6 e H7 + sinais do cátion tetrafenilfosfônio); 1,85-1,21 (m, 33H, H1', H2', H3', H4', H5' e H6').  $^{13}\text{C}$  RMN (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ( $\delta$ ): 206,91 (C1); 143,39 (C2); 136,18 (C4 e C6); 130,16 (C3 e C7); 96,90 (C5); 32,08 ( $^1J^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn} = 331,5 \text{ Hz}$ , C1');  $^2J^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn} = 15,75 \text{ Hz}$ , C2' e C6'); 29,30 ( $^3J^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn} = 62,25 \text{ Hz}$ , C3' e C5'); 27,15 (C4').  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm) ( $\delta$ ): -28,46; 19,91.  $^{119}\text{Sn}$  Mössbauer:  $\delta = 1,50$ ,  $\Delta = 1,92$ . Análise elementar calculada para  $C_{49}H_{57}INO_2PS_3Sn$  (%): C: 55,27; H: 5,40; N: 1,31; Encontrado: C: 55,28; H: 5,75; N: 1,25. EM (modo aniônico) m/z: Calculado para  $C_{25}H_{37}INO_2S_3Sn$ : 726,0053; Encontrado: 726,0040.

Todos os espectros vibracionais e de RMN apresentaram as bandas e sinais esperados para o cátion tetrafenilfosfônio, que foram omitidos nas listas de dados anteriormente apresentados para maior clareza. As curvas de integração nos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  foram consistentes com uma proporção 1:1 cátion tetrafenilfosfônio:complexo aniônico.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Química

Os quatro compostos sintetizados são sólidos brancos, insolúveis em água, hexano e éter dietílico; e solúveis na maioria dos solventes

orgânicos. As análises elementares de C, H e N, e as análises por espectrometria de massas de alta resolução no modo negativo, estão consistentes com as fórmulas propostas. As condutividades molares em solução de dimetilformamida foram consistentes com a proporção 1:1 entre cátions e ânions.<sup>21</sup>

Nos espectros no infravermelho dos ligantes livres, a banda correspondente à ligação CN encontra-se na faixa de 1280 a 1244  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>15,16</sup> Nos espectros dos complexos sintetizados ocorreu um deslocamento dessa banda para maiores números de onda (1360-1318  $\text{cm}^{-1}$ ). Por outro lado, valores menores de números de onda foram encontrados para as bandas de estiramento da ligação  $\text{CS}_2$  (966-938  $\text{cm}^{-1}$ ) em relação aos ligantes livres (979-966  $\text{cm}^{-1}$ ).<sup>15,16</sup> Esses dados confirmam a complexação. Entretanto, não são conclusivos sobre o modo de coordenação, que poderia ser por dois átomos: SS e SN ou apenas por um átomo de enxofre (Figura 4). A banda de estiramento da ligação Sn-S é geralmente observada na região de 400-300  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>22-24</sup> Essa observação foi possível no caso dos compostos **1** e **4**, mas foi dificultada para **2** e **3** devido à presença de muitas bandas na região. Pelo mesmo motivo, a banda na região de 470 e 400  $\text{cm}^{-1}$  correspondente a uma possível ligação Sn-N e bandas de estiramento assimétrico (610-500  $\text{cm}^{-1}$ ) e simétrico (530-450  $\text{cm}^{-1}$ ) da ligação Sn-C, não puderam ser atribuídas.<sup>23,24</sup>

Entretanto, os dados obtidos para a banda de estiramento CN estão próximos aos valores observados em espectros de complexos do tipo  $[\text{Sn}(\text{Bu})_2\text{L}_2]^{2-}$  (Onde Bu = butil e L = ligantes N-R-sulfonilditiocarbimatos). Neste caso, foi demonstrado que os ligantes L se encontravam ligados ao átomo de estanho por um átomo de enxofre do grupo ditiocarbimato, com uma interação adicional mais fraca N-Sn.<sup>22</sup>

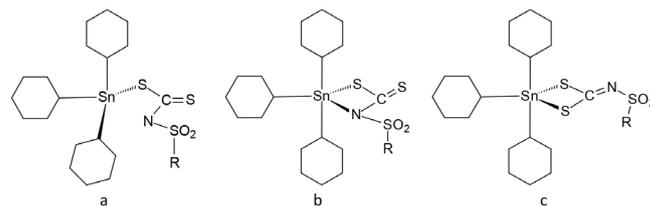


Figura 4. Possíveis modos de coordenação do grupo ditiocarbimato

Os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  apresentaram dois conjuntos de sinais, um em campo baixo atribuído aos átomos de hidrogênio do cátion tetrafenilfosfônio e do ligante ditiocarbimato, e outro em campo alto, correspondente aos átomos de hidrogênio do grupo ciclo-hexila. As curvas de integração estão consistentes com a proporção 1:1 cátion tetrafenilfosfônio:ânion complexo.

Nos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$ , o sinal do átomo de carbono do grupo ditiocarbimato ( $\text{C}=\text{N}$ ) está deslocado para campo mais alto (ca.  $\delta$  205), quando comparado ao mesmo sinal no ligante livre (ca.  $\delta$  220).<sup>15,16</sup> Em todos os casos foram observados os demais sinais do ligante ditiocarbimato e os quatro dupletos esperados para o cátion tetrafenilfosfônio. Os sinais dos átomos de carbono do grupo ciclo-hexila aparecem na região de  $\delta$  30 conforme esperado para esse grupo.<sup>25</sup> O valores das constantes de acoplamento  $^1J^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}$  em torno de 330 Hz,  $^2J^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}$  em torno de 15 Hz e  $^3J^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}$  em torno de 65 Hz, são típicos de derivados de triciclo-hexilestano(IV) tetracoordenados.<sup>25</sup> Adicionalmente, a aplicação da equação estabelecida por A. Holeček, relacionando o ângulo C-Sn-C com o valor de  $^1J^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}$  aos compostos aqui estudados resulta num valor de  $\theta$  aproximadamente igual a 107,8°, o que reforça a proposta de geometria aproximadamente tetraédrica.<sup>26</sup>

A Figura 5 apresenta os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  para o composto **2**. Os espectros dos demais compostos podem ser encontrados no material suplementar.

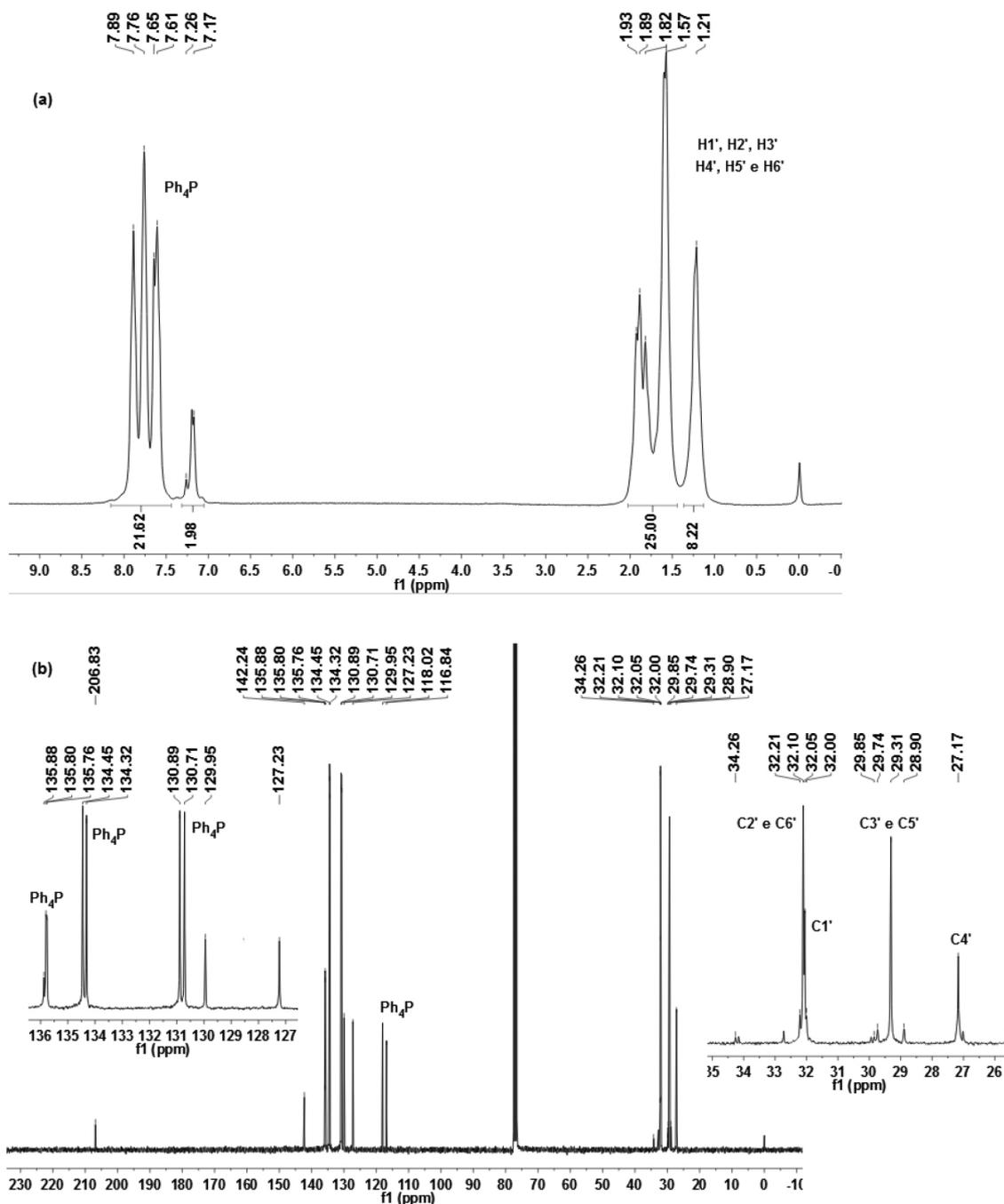


Figura 5. Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  (a) e  $^{13}\text{C}$  (b) do composto 2 (esquema de numeração definido na figura 3)

Os deslocamentos químicos dos sinais de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  estão relacionados com o número de coordenação do átomo de estanho. Sinais na faixa de  $\delta$  200 a -60 indicam tetracoordenação.<sup>25</sup> Os deslocamentos químicos obtidos nos espectros de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  dos compostos **1-4** estão na faixa de  $\delta$  -31 a -28 sugerindo uma geometria tetraédrica para os compostos em solução. Além deste sinal principal, todos os espectros apresentam outro de menor intensidade em torno de  $\delta$  20, provavelmente devido a conformêmeros com o estanho em equatorial/axial no anel ciclohexano.

Os parâmetros desdobramento quadrupolar ( $\Delta$ ) e desvio isomérico ( $\delta$ ) obtidos por espectroscopia Mössbauer têm sido utilizados na proposição de estruturas de compostos no estado sólido. Por formar polímeros em baixas temperaturas, o cloreto de triciclo-hexilestanho é pentacoordenado, apresentando valor de  $\Delta$  igual a 3,49  $\text{mms}^{-1}$ . Valores de  $\Delta$  para compostos tetracoordenados são normalmente menores do

que 3  $\text{mms}^{-1}$ .<sup>27,28</sup> A razão  $\Delta/\delta$ , representada por ( $\rho$ ), também pode ser usada para se estimar o número de coordenação no átomo de estanho.<sup>29</sup> Valores de  $\rho$  inferiores a 1,8  $\text{mms}^{-1}$  são indicativos de compostos de estanho(IV) tetracoordenados, enquanto valores maiores que 2,1  $\text{mms}^{-1}$  são atribuídos a complexos de estanho com mais de quatro coordenações. Os dados apresentados na Tabela 1 sugerem, então, que a geometria em torno do estanho nos compostos **1-4** é tetraédrica, como já foi observado em compostos do tipo triciclo-hexilestanho(IV) com outros ligantes.<sup>29</sup> Os valores de desvio isomérico ( $\delta$ ) observados são típicos para Sn(IV). A presença de apenas um centro metálico é indicada pela observação de apenas um duplete nos espectros de **1-4** e também pelos valores de área iguais a 100%.<sup>24</sup>

Portanto, os dados de análises elementares e os resultados das técnicas espectroscópicas indicam que os complexos aniônicos, isolados na forma de sais de tetrafenilfosfônio, apresentam geometria

**Tabela 1.** Parâmetros espectroscópicos de Mössbauer de Sn dos compostos **1-4**

Compostos	Dupletos	$\delta^a$ (mms <sup>-1</sup> )	$\Delta^a$ (mms <sup>-1</sup> )	$\rho$	Área <sup>a</sup>
(C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>3</sub> SnCl <sup>b</sup>	-	1,64	3,49	2,13	-
<b>1</b>	1	1,49	1,75	1,17	100
<b>2</b>	1	1,48	1,75	1,18	100
<b>3</b>	1	1,50	1,95	1,30	100
<b>4</b>	1	1,50	1,92	1,28	100

<sup>a</sup> Os erros associados a  $\delta$ ,  $\Delta$  e de área são de  $\pm 0,05$  mms<sup>-1</sup>. <sup>b</sup> Referência 27.

tetraédrica em torno do átomo de estanho (Figura 4a), tanto em solução, quanto no estado sólido.

### Vulcanização

A Tabela 2 apresenta os valores das propriedades reométricas obtidos a partir dos experimentos de vulcanização com os compostos **1-4** e com os aceleradores comerciais, *N-tert*-butil-2-benzotiazolsulfenamida (TBBS), dissulfeto de tetrametiltiuram (TMTD) e dietilditiocarbamato de zinco (ZDEC).

TMTD e ZDEC são classificados como aceleradores super-rápidos e, portanto, vulcanizam em menor tempo que o TBBS. Observa-se que, os quatro complexos de estanho avaliados, forneceram valores de  $t_{90}$  (tempo necessário à formação de 90% das ligações cruzadas) intermediários entre aqueles obtidos pelos aceleradores comerciais TMTD (12,4 mim) e TBBS (40,9 min). Os compostos **3** e **4**, contendo halogênios mais volumosos, forneceram valores de  $t_{90}$  em torno de 15 minutos, próximos ao encontrado para o ultra-acelerador ZDEC. Embora tenham sido mais lentos que **3** e **4**, os compostos **1** e **2** foram mais eficientes que o acelerador comercial TBBS. Os melhores resultados de  $t_{90}$  apresentados por **3** e **4** podem estar relacionados à solubilidade desses compostos na matriz polimérica, favorecida por grupos substituintes maiores.

Os derivados organoestânicos apresentaram tempos de *scorch* ou pré-cura ( $ts_1$ ), em torno de 2 minutos, menores que os valores

apresentados pelos aceleradores TBBS e TMTD, porém próximos ao observado para o ZDEC (3,76 min).

Os valores de CRI (índice de velocidade de cura) apresentados pelos compostos **1-4** foram intermediários entre aqueles observados para o TBBS (3,2 min<sup>-1</sup>) e para o TMTD (15,5 min<sup>-1</sup>), sendo os resultados de **3** e **4** bem próximos ao valor para o ZDEC. Portanto, esse parâmetro, que leva em conta tanto o  $t_{90}$  quanto o  $ts_1$ , indicou que os novos compostos apresentam velocidade de cura adequada para aplicações industriais.

O torque mínimo ( $M_L$ ) é observado logo antes do início da vulcanização, quando a mistura apresenta a menor viscosidade. Quanto maior o valor de  $M_L$ , mais difícil é o processamento da composição. Os resultados encontrados para os complexos **1-4** estão próximos aos dos três aceleradores comerciais testados, indicando condições favoráveis de processabilidade das composições de borracha com os complexos **1-4**.

O torque máximo ( $M_H$ ) está relacionado à densidade das ligações cruzadas e do grau de reticulação no tempo ótimo de vulcanização. Observa-se na Tabela 2 que os novos compostos apresentaram valores de  $M_H$  maiores que os dos aceleradores comerciais indicando maior eficiência em termos de formação de ligações cruzadas na vulcanização da NBR. Os valores de  $\Delta M$ , diferença entre os torques máximo e mínimo, dão suporte a essa conclusão, pois representam o aumento do torque resultante das ligações cruzadas formadas durante a vulcanização.

A Tabela 3 mostra os dados das propriedades mecânicas das composições de NBR vulcanizadas na presença dos compostos **1-4** e dos aceleradores comerciais: Resistência à tração e o módulo a 300% (resistência à tração quando a borracha alcança um comprimento três vezes maior que seu tamanho original), resistência ao rasgamento e alongamento na ruptura (quanto o corpo de prova se alongou no momento do rasgamento). Considerando os desvios das medidas, não foi possível diferenciar os resultados dos sete aceleradores testados e, portanto, os novos aceleradores propiciam a formação de borrachas de qualidades semelhantes àquelas fornecidas por aceleradores comerciais.

**Tabela 2.** Dados reométricos a 150 °C das composições de borracha nitrílica (NBR) com teor de 0,6 mmol de acelerador

Acelerador	$t_{90}$ (mim)	$ts_1$ (mim)	CRI (min <sup>-1</sup> )	$M_L$ (dN.m)	$M_H$ (dN.m)	$\Delta M$ (dN.m)
<b>1</b>	23,66	1,92	4,59	1,71	16,74	15,03
<b>2</b>	23,01	2,00	4,75	1,68	16,02	14,34
<b>3</b>	15,24	2,36	7,76	1,72	16,75	15,02
<b>4</b>	15,45	2,11	7,49	1,70	16,98	15,29
<b>TBBS</b>	40,94	9,80	3,21	1,60	11,65	10,06
<b>TMTD</b>	12,40	5,93	15,45	1,70	15,33	13,63
<b>ZDEC</b>	15,42	3,76	8,57	1,67	14,04	12,37

$t_{90}$  = tempo ótimo de cura;  $ts_1$  = tempo de pré-cura ou *scorch*; CRI = 100/  $t_{90} - ts_1$ ;  $M_L$  = torque mínimo;  $M_H$  = torque máximo,  $\Delta M = M_H - M_L$ .

**Tabela 3.** Propriedades mecânicas das composições vulcanizadas com os aceleradores **1-4** e comerciais

Acelerador	Resistência à tração MPA	Módulo a 300%	Resistência ao rasgamento kN/m <sup>-1</sup>	Alongamento na ruptura (%)
<b>1</b>	2,34 $\pm$ 0,75	1,9 $\pm$ 0,05	11,38 $\pm$ 0,98	350,28
<b>2</b>	2,30 $\pm$ 0,21	2,1 $\pm$ 0,05	11,89 $\pm$ 1,67	322,45
<b>3</b>	2,08 $\pm$ 0,17	1,6 $\pm$ 0,08	11,65 $\pm$ 1,35	366,91
<b>4</b>	2,52 $\pm$ 0,55	2,1 $\pm$ 0,06	12,34 $\pm$ 2,02	350,11
<b>TBBS</b>	1,34 $\pm$ 0,59	1,3 $\pm$ 0,50	11,66 $\pm$ 2,23	329,26
<b>TMTD</b>	2,04 $\pm$ 0,17	1,7 $\pm$ 0,00	13,48 $\pm$ 2,05	289,73
<b>ZDEC</b>	2,20 $\pm$ 0,37	2,1 $\pm$ 0,37	13,38 $\pm$ 1,36	318,62

Um dos fatores que podem afetar a resistência à tração é o grau de ligações cruzadas.<sup>25</sup> Assim, em relação à resistência à tração, é possível observar a seguinte tendência: Como os valores de  $\Delta M$  (Tabela 2) indicaram que os novos aceleradores promovem uma maior densidade de ligações cruzadas e, considerando os valores médios das medidas de resistência à tração e o módulo a 300% (Tabela 3), os vulcanizados com os compostos **1-4** são mais semelhantes aos obtidos com o TMTD e o ZEDC, sendo mais resistentes à tração que aqueles obtidos com o TBBS.

Os vulcanizados com os compostos **1-4** apresentam resistência ao rasgamento semelhante àquela obtida com o TBBS, TMTD e ZEDC. O alongamento na ruptura também apresentou valores semelhantes ou ligeiramente superiores àquelas obtidos com os aceleradores comerciais.

## CONCLUSÃO

Quatro novos complexos (**1-4**) contendo ânions triciclo-hexil(*N*-*R*-sulfonilditiocarbimato)estanoato(IV) foram sintetizados, isolados como sais de tetrafenilfosfônio e caracterizados por espectroscopias no IV, de RMN de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C e <sup>119</sup>Sn, Mossbauer de <sup>119</sup>Sn, análise elementar de C, H e N, condutividade molar e por espectrometria de massas de alta resolução. Os espectros de RMN de <sup>1</sup>H e de <sup>13</sup>C apresentaram os sinais esperados para cátions e ânions e, juntamente com os dados de RMN de <sup>119</sup>Sn e da espectroscopia Mössbauer, indicaram a tetracoordenação em torno do átomo de estanho. A condutividade molar e as curvas de integração dos espectros de RMN de <sup>1</sup>H foram consistentes com a proporção 1:1 entre cátions e ânions.

A vulcanização das misturas de NBR com os compostos **1-4** apresentou velocidades de cura intermediárias entre aquelas obtidas com os aceleradores comerciais TMTD e TBBS, sendo que os compostos **3** e **4** foram tão rápidos quanto o ultra-acelerador ZEDC. Apesar do baixo tempo de *scorch* (*t<sub>s</sub>*) na vulcanização com os novos aceleradores, resultados de *M<sub>L</sub>* muitos próximos aos dos aceleradores comerciais foram observados para **1-4**. Assim, os compostos **1-4** apresentam processabilidade adequada ao uso industrial. As propriedades mecânicas dos vulcanizados obtidos como os compostos **1-4** são comparáveis aos resultados obtidos com os aceleradores comerciais, apresentando os novos aceleradores maior eficiência na formação de ligações cruzadas (considerando  $\Delta M$ ), quando comparados aos aceleradores de referência.

## MATERIAL SUPLEMENTAR

O material suplementar inclui espectros no infravermelho, de RMN de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C e <sup>119</sup>Sn e Mössbauer de <sup>119</sup>Sn. Podem ser obtidos na forma de arquivo PDF, com acesso livre.

## AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi financiado pela CAPES, CNPq e FAPEMIG (Brasil).

## REFERÊNCIAS

- Morton, M. *Rubber Technology*, Van Nostrand Reinhold: New York, 1987.
- Hofmann, W. *Rubber Technology Handbook*, Hanser Publishers: Cincinnati, 1989.
- da Costa, H. M.; Visconte, L. L. Y.; Nunes, R. C. R.; Furtado, C. R. G.; *Polímeros* **2003**, *13*, 125.
- Oliveira, I. T. D.; Pacheco, E. B. A.; Visconte, L. L. Y.; Rubinger, M. M. M.; Oliveira, M. R. L.; *Polímeros* **2010**, *20*, 366.
- Oliveira, I. T. D.; Cunha, L. M. G.; Visconte, L. L. Y.; Oliveira, M. R. L.; Rubinger, M. M. M.; *Chem. Chem. Technol.* **2010**, *4*, 237.
- Fackler, J. P.; Coucouvanis, D.; *Chem. Commun.* **1965**, *21*, 556.
- Mariano, R. M.; Oliveira, M. R. L.; Rubinger, M. M. M.; Visconte, L. L. Y.; *Eur. Polym. J.* **2007**, *43*, 4706.
- Nieuwenhuizen, P. J.; Reedijk, J.; van Duin, M.; McGill, W. J.; *Rubber Chem. Technol.* **1997**, *70*, 368.
- Nieuwenhuizen, P. J.; Ehlers, A. W.; Hofstraat, J. H.; Janse, S. R.; Nielen, M. W. F.; Reedijk, J.; Baerends, E. J.; *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1816.
- Tavares, E. C.; Oliveira, M. R. L.; Janczak, J.; Vieira, C. G.; Alves, L. C.; Castro, R. A.; Vieira, L. M. M.; Lindemann, R. H.; Perpétuo, G. J.; Visconte, L. L. Y.; Rubinger, M. M. M.; *Polyhedron* **2012**, *31*, 494.
- Cunha, L. M. G.; Rubinger, M. M. M.; Sabino, J. R.; Visconte, L. L. Y.; Oliveira, M. R. L.; *Polyhedron* **2010**, *29*, 2278.
- Cunha, L. M. G.; Rubinger, M. M. M.; Oliveira, M. R. L.; Tavares, E. C.; Sabino, J. R.; Pacheco, E. B. A.; Visconte, L. L. Y.; *Inorg. Chim. Acta* **2012**, *383*, 194.
- Devendraa, R.; Edmonds, N. R.; Söhnel, T.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2013**, *366*, 126.
- Vogel, A. I. *A Textbook of Practical Organic Chemistry Including Qualitative Organic Analysis*, 3<sup>rd</sup> Ed., Longmans: London, 1956.
- Franca, E. F.; Oliveira, M. R. L.; Guilardi, S.; Andrade, R. P.; Hernandez, L.; Amim, J.; Ellena, J.; De Bellis, V. M.; Rubinger, M. M. M.; *Polyhedron* **2006**, *25*, 2119.
- Oliveira, M. R. L.; De Bellis, V. M.; *Trans. Met. Chem.* **1999**, *24*, 127.
- ASTM D 3187-00, American Society for Testing and Materials, "Standard Test Methods for Rubber — Evaluation of NBR (Acrylonitrile-Butadiene Rubber)", vol. 9.01, Philadelphia, 2000.
- ASTM D 2084-81, American Society for Testing and Materials, "Vulcanization characteristics using oscillation disk cure meter", vol.9.01, Philadelphia, 1981.
- DIN 53504-2009, Deutsches Institut für Normung, "Testing of rubber – determination of tensile strength at break, tensile stress at yield, elongation at break, and stress values in a tensile test.
- ASTM D 624-86, American Society for Testing and Materials, "Standard test method for rubber property – Tear resistance", vol.9.01, Philadelphia, 1986.
- Geary, W. J., *Coord. Chem. Rev.* **1971**, *7*, 81.
- Dias, L. C.; Rubinger, M. M. M.; Barolli, J. P.; Ardisson, J. D.; Mendes, I. C.; Lima, G. M.; Zambolim, L.; Oliveira, M. R. L.; *Polyhedron* **2012**, *47*, 30.
- Ferreira, I. P.; de Lima, G. M.; Paniago, E. B.; Rocha, W. R.; Takahashi, J. A.; Pinheiro, C. B.; Ardisson, J. D.; *Polyhedron* **2014**, *79*, 161.
- Nath, M.; Sulaxna.; Song, X.; Eng, G.; *J. Organomet. Chem* **2006**, *691*, 1649.
- Xie, Y.; Yu, Y.; Fan, Z., Ma, L.; Mi, N.; Tang, T.; *Appl. Organomet. Chem.* **2010**, *24*, 1.
- Holeček, J.; Lyčka, A.; *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *118*, L15.
- Platt, R. H.; *J. Organomet. Chem.* **1970**, *24*, C23.
- Asadi, A.; Eaborn, C.; Hitchcock, P.; Meehan, M. M.; Smith, J. D.; *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4141.
- Duong, Q.; Song, X.; Mitrojjorgji, E.; Gordon, S.; Eng, G.; *J. Organomet. Chem* **2006**, *691*, 1775.