

## Síntese e Caracterização do 4,5 - bis(2'-carboximetilsulfanil)-1,3-ditiola-2-tiona.

Aldo O. Silva (PG)<sup>1</sup>, James L. Wardell (PQ), Ana C. M. Carvalho (PQ)<sup>1</sup>, Antonio Gerson B. da Cruz\* (PQ)<sup>2</sup> antoniog.bernardo@gmail.com

1. DFQ/UNIFEI - MG 2. DEQUIM/UFRRJ - RJ.

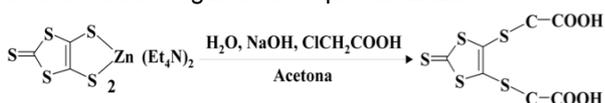
Palavras Chave: DMIT, química supramolecular, UV-Vis, Voltametria cíclica, Funcionalização

### Introdução

Ligantes neutros de ditiolenos podem ser obtidos pela funcionalização da unidade 1,3-ditiola-2-tiona-4,5-ditiolato (DMIT) através de ataque conveniente do grupo funcional. Ao contrário dos ligantes iônicos, ligantes neutros derivados do DMIT são muito recentes na química do ditioleno<sup>[1]</sup>. A funcionalização é de grande importância na química supramolecular pois estes sistemas são capazes de gerar interações  $\pi - \pi$  e Van der Waals  $S \cdots S$  e podem gerar montagens supramoleculares pelo ataque de um grupo funcional nos átomos de enxofre. A dimensionalidade depende do grupo funcional. A funcionalização do DMIT pode desempenhar papel central em novas aplicações como blocos de construção na química supramolecular. Sistemas derivados do DMIT são bem caracterizados. No entanto, a termoquímica e a eletroquímica destes sistemas não está bem investigada. Neste trabalho sintetizou-se e caracterizou-se um derivado funcionalizado do DMIT com ácido acético.

### Resultados e Discussão

**Síntese:** O 4,5-bis(carboximetilsulfanil)-1,3-ditiola-2-tiona foi obtido segundo o esquema abaixo<sup>[1]</sup>:



**Figura 1.** Rota de síntese do 4,5-bis(carboximetilsulfanil)-1,3-ditiola-2-tiona.

O solvente foi removido a vácuo seguido da adição de HCl (50%) sob resfriamento resultando em um precipitado amarelo. O precipitado foi filtrado e dissolvido em éter dietílico onde a fase orgânica foi filtrada após a decantação. A evaporação lenta da solução resultou em cristais amarelos.

**Espectroscopia:** O espectro FTIR apresentou bandas típica do grupamento OH, do grupamento (C=O) e bandas características na região de impressão digital dos compostos derivados do DMIT (Tabela 1).

O espectro na região do UV-Vis obtidos em acetonitrila revela bandas de absorção em 234, 275, 326 e 380 nm. A banda em 234nm, atribuída a transições do tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$  do heterociclo. A banda em 275 nm e na região de 300 a 440 nm podem ser atribuídas a duas transições  $n \rightarrow \pi^*$  devido à conjugação de dois picos carbonílicos<sup>[2]</sup>. A banda em 380 nm é típica de

compostos bicarbonílicos e mostrou-se sensível à polaridade e acidez do solvente<sup>[2]</sup>.

**Tabela 1.** Modos vibracionais observados para o 4,5-bis(carboximetilsulfanil)-1,3-ditiola-2-tiona.

Absorção em $\text{cm}^{-1}$	Atribuição
3200	$\nu(-\text{OH})$
1691	$\nu(-\text{C}=\text{O})$
2900	$\nu(-\text{CH}_2)\text{sim}$
1367 e 1470	$\delta(-\text{CH}_2)\text{sim, assim}$
1047	$\nu(-\text{C}=\text{S})\text{sim}$
1024	$\delta(\text{C}=\text{C})$ fora do plano
881	$\nu(\text{C}-\text{S})$
1408	$\nu(\text{C}=\text{C})$

**Eletroquímica:** O voltamograma cíclico apresentou dois picos anódicos em 1,14 e 1,35 V e dois picos catódicos em -1,54 e -0,66 V relativos ao processo de oxidação/redução do composto. O posicionamento dos picos sugere que o processo de remoção de elétrons segue uma cinética distinta da observada para o processo de reinserção dos elétrons.

**Termoquímica:** A análise térmica do composto indica que o este é estável até temperaturas próximas de 200 °C e que sua reação de decomposição ocorre em três etapas em temperaturas acima de 200 °C. A termólise do composto parece envolver liberação de compostos voláteis de enxofre, quebra da estrutura cristalina e formação de polissulfetos.

### Conclusões

Obteve-se o composto 4,5-bis(carboximetilsulfanil)-1,3-ditiola-2-tiona através da reação do  $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Zn}(\text{dmit})_2]$  com ácido cloro acético.

A Espectroscopia comprova a presença do grupamento funcional carboxílico e também a presença do anel do DMIT. A eletroquímica mostra que o composto é eletroativo sofrendo processos redox irreversíveis. Da análise por TGA podemos observar que o composto é estável e apresenta decomposição em três etapas muito semelhantes aquelas relatadas para complexos derivados do DMIT.

### Agradecimentos

CAPES pelo auxílio e ao IMA/UFRRJ pela análise FTIR.

1 Ndiaye, A.L., Guyon, F., Knorr, F., Huch, V., Veith M., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 1959

2 Whittaker, D., "Interpreting Organic Spectra" Royal Society of Chemistry, ISBN 0-85404-601-1, **2000**, p. 55-56.

3 da Cruz, A.G.B., Wardell, J.L., Rocco, A.M. *Thermochim. Acta*, 2006, 443, 190.