



Serviço Público Federal
Ministério da Educação

Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO DO SUL – UFMS
Campus de CAMPO GRANDE
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA – PPGQUÍMICA

GEZIEL RODRIGUES DE ANDRADE

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS ORGÂNICO
COVALENTE (COPs) DERIVADO DA TIOSSEMICARBAZIDA
CONTENDO ÍONS DA PRIMEIRA SÉRIE DE METAIS DE
TRANSIÇÃO**

CAMPO GRANDE – MS

AGOSTO - 2023



Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul



GEZIEL RODRIGUES DE ANDRADE

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS ORGÂNICO
COVALENTE (COPs) DERIVADO DA TIOSSEMICARBAZIDA
CONTENDO ÍONS DA PRIMEIRA SÉRIE DE METAIS DE
TRANSIÇÃO**

Tese apresentada ao Programa de pós-graduação em química
– PPGQUÍMICA, da Universidade Federal de Mato Grosso
do Sul, como requisito parcial para a obtenção do grau de
Doutor.

Orientadora: Dra. Adriana Pereira Duarte.

CAMPO GRANDE – MS

AGOSTO – 2023



ATA DE DEFESA DE TESE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
DOUTORADO

Aos quatro dias do mês de agosto do ano de dois mil e vinte e três, às catorze horas, de forma Remota, na Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos membros: Adriana Pereira Duarte (UFMS), Daniel Mendes Nunes (UEMS), Felicia Megumi Ito (CMCG), Hygor Rodrigues de Oliveira (IFMS) e Dra. Paula Martin de Moraes, sob a presidência do primeiro, para julgar o trabalho do aluno: GEZIEL RODRIGUES DE ANDRADE, CPF 03247146105, do Programa de Pós-Graduação em Química, Curso de Doutorado, da Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, apresentado sob o título "SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS ORGÂNICO COVALENTE (COPS) DERIVADO DA TIOSEMICARBAZIDA CONTENDO ÍONS DA PRIMEIRA SÉRIE DE METAIS DE TRANSIÇÃO" e orientação de Adriana Pereira Duarte. A presidente da Banca Examinadora declarou abertos os trabalhos e agradeceu a presença de todos os Membros. A seguir, concedeu a palavra ao aluno que expôs sua Tese. Terminada a exposição, os senhores membros da Banca Examinadora iniciaram as arguições. Terminadas as arguições, a presidente da Banca Examinadora fez suas considerações. A seguir, a Banca Examinadora reuniu-se para avaliação, e após, emitiu parecer expresso conforme segue:

EXAMINADOR	AVALIAÇÃO
Dra. Adriana Pereira Duarte	Aprovado
Dr. Daniel Mendes Nunes (Externo)	Aprovado
Dra. Felicia Megumi Ito (Externo)	Aprovado
Dr. Hygor Rodrigues de Oliveira (Externo)	Aprovado
Dr. Marco Antonio Utrera Martines (Interno)	
Dra. Patricia de Oliveira Figueiredo (Interno) (Suplente)	
Dra. Paula Martin de Moraes (Externo)	Aprovado

RESULTADO FINAL:

Aprovação	
Aprovação com revisão	X
Reprovação	

OBSERVAÇÕES:

Incorporar ao arquivo da tese as pequenas correções e sugestões dos membros da banca de defesa.

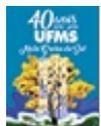
Nada mais havendo a ser tratado, o Presidente declarou a sessão encerrada e agradeceu a todos

pela presença.

Assinaturas:

Presidente da Banca Examinadora

Aluno



Documento assinado eletronicamente por **Adriana Pereira Duarte, Professora do Magistério Superior**, em 04/08/2023, às 19:43, conforme horário oficial de Mato Grosso do Sul, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

NOTA
MÁXIMA
NO MEC

UFMS
É 10!!!



Documento assinado eletronicamente por **Paula Martin de Moraes, Usuário Externo**, em 07/08/2023, às 08:19, conforme horário oficial de Mato Grosso do Sul, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

NOTA
MÁXIMA
NO MEC

UFMS
É 10!!!



Documento assinado eletronicamente por **Daniel Mendes Nunes, Usuário Externo**, em 07/08/2023, às 11:22, conforme horário oficial de Mato Grosso do Sul, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

NOTA
MÁXIMA
NO MEC

UFMS
É 10!!!



Documento assinado eletronicamente por **HYGOR RODRIGUES DE OLIVEIRA, Usuário Externo**, em 07/08/2023, às 11:56, conforme horário oficial de Mato Grosso do Sul, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

NOTA
MÁXIMA
NO MEC

UFMS
É 10!!!



Documento assinado eletronicamente por **Felicia Megumi Ito, Usuário Externo**, em 07/08/2023, às 20:45, conforme horário oficial de Mato Grosso do Sul, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

NOTA
MÁXIMA
NO MEC

UFMS
É 10!!!



Documento assinado eletronicamente por **Geziel Rodrigues de Andrade, Usuário Externo**, em 28/08/2023, às 13:14, conforme horário oficial de Mato Grosso do Sul, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

[2020.](#)



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufms.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **4188829** e o código CRC **65338CC9**.

COLEGIADO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

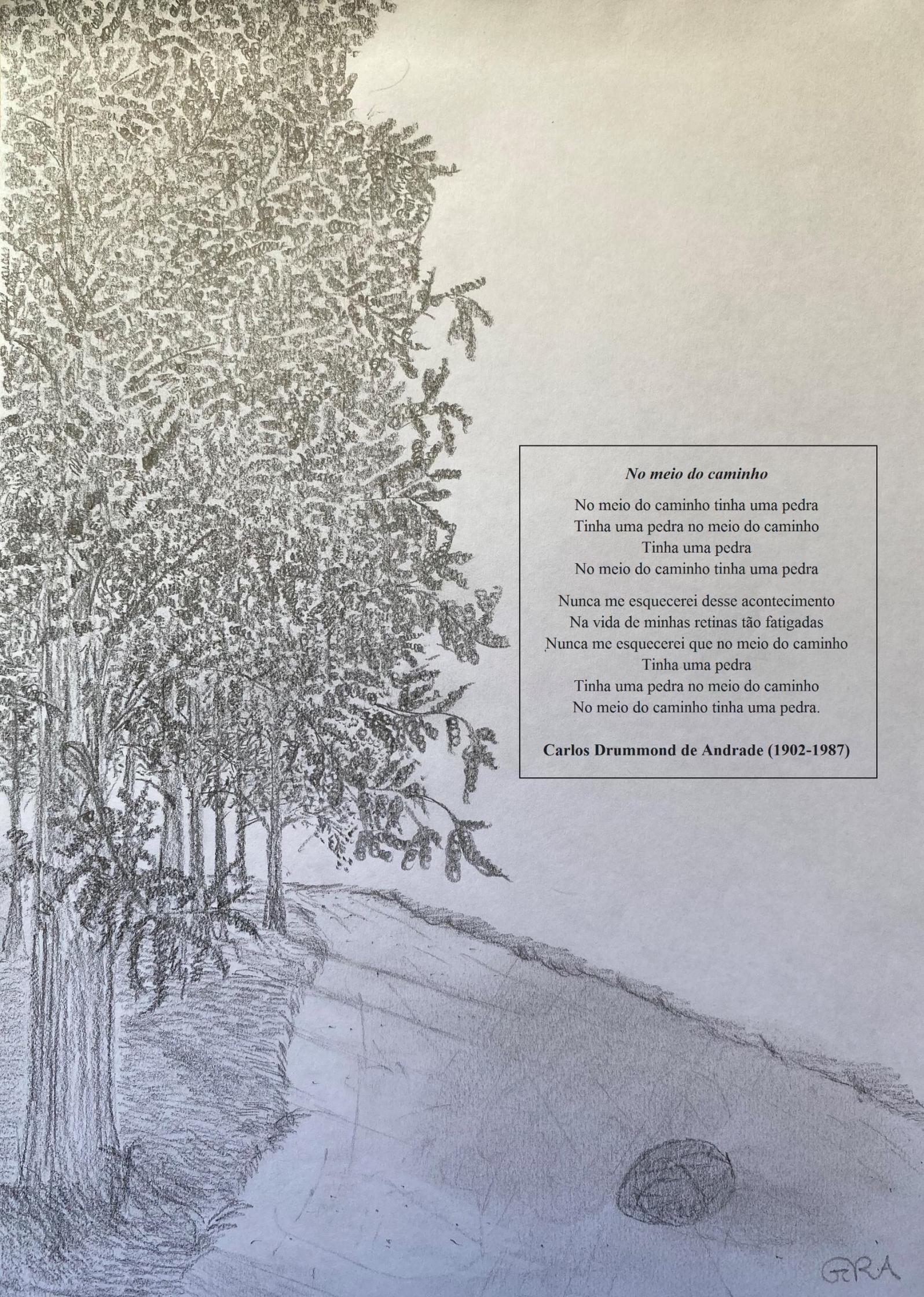
Av Costa e Silva, s/nº - Cidade Universitária

Fone:

CEP 79070-900 - Campo Grande - MS

Referência: Processo nº 23104.022533/2023-84

SEI nº 4188829



No meio do caminho

No meio do caminho tinha uma pedra

Tinha uma pedra no meio do caminho

Tinha uma pedra

No meio do caminho tinha uma pedra

Nunca me esquecerei desse acontecimento

Na vida de minhas retinas tão fatigadas

Nunca me esquecerei que no meio do caminho

Tinha uma pedra

Tinha uma pedra no meio do caminho

No meio do caminho tinha uma pedra.

Carlos Drummond de Andrade (1902-1987)

GRA

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho a todas as pessoas que me apoiaram por meio de orações, pensamentos positivos e palavras de ânimo, em especial, dedico esse trabalho à minha querida esposa Fátima e à minha querida filha Mavie.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a **Deus**, o design inteligente, pela vida. Conforme disse o apóstolo Paulo, “pois nele vivemos, nos movemos e existimos”. Tenho procurado/encontrado sentido e significado nesse caminho (e também muitas indagações, como parte da natureza humana).

Agradeço à minha esposa **Fátima Eliana Pontes de Andrade** (o Andrade é presente de casamento) pela companhia e apoio de sempre. Seu sorriso vivo e empolgação me fazem muito bem. Ela abençoou minha vida com a pequena **Mavie** (minha vida), me proporcionando o privilégio (não gosto de acordar de madrugada, mas o sorriso pela manhã faz tudo valer a pena) de ser chamado de pai.

Agradeço à minha mamãe **Raquel Rodrigues de Andrade** (mineirinha) e a meu papai **Dirceu Souza de Andrade** (in memoriam). Com eles aprendi a importância da família e o caminho de Jesus, o Cristo, o caminho do amor de Deus revelado a nós, conforme o ensino simples do Evangelho.

Aqui, gostaria também de honrar minha orientadora, professora **Dra. Adriana Pereira Duarte** e agradecer por todo o apoio, paciência e suporte no decorrer desses anos (longos anos).

Também quero agradecer ao professor **Dr. Marco Antônio Utrera Martines**, pelo apoio e pelo conhecimento adquirido na disciplina de química inorgânica avançada.

A todo o pessoal envolvido na parte administrativa e professores da **Pós-graduação da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul**, campus Campo Grande.

Também, aos demais colegas e amigos da pós, em especial, meu amigo **Dr. Eduardo dos santos Freitas Cardoso** e minha amiga **Me. Talina Meirely Santos**.

Gostaria também de agradecer aos **diretores do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Mato grosso do Sul**, campus Coxim, os quais, deram todo o suporte para que pudesse desenvolver minha pesquisa nos laboratórios de química da instituição.

Por fim, a todos os membros da banca. Obrigado por terem aceitado o convite.

Meus sinceros agradecimentos!

RESUMO

Materiais do tipo polímero orgânico covalente (COP), têm sido utilizados em diferentes campos da pesquisa científica, em decorrência de suas características peculiares, como porosidade e elevada área superficial. Quando apresentam em sua estrutura, átomos doadores, esses materiais podem ser aplicados em estudos envolvendo a química de coordenação. No presente trabalho foi obtido um material (denominado tscCOP), conforme a metodologia utilizada na obtenção de materiais do tipo COP, no entanto, sem o uso de qualquer tipo de base, diferentemente do que ocorre na literatura. Para isso, foram utilizados os reagentes tiossemicarbazida e cloreto cianúrico. A partir do tscCOP, foram obtidos diferentes compostos metálicos com íons de metais *d* da primeira série, a saber, o ferro(III), ferro(II), cobalto(II), cobre(II) e zinco(II). Tanto o tscCOP, quanto os compostos metálicos, foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho (FT-IR) e análise térmica (TG e DTA). Os espectros dos compostos metálicos apresentaram perfis parecidos com o do tscCOP, sendo observado um deslocamento no número de onda, evidenciando a formação dos mesmos. A análise térmica foi conduzida em atmosfera de gás oxigênio e a quantidade de resíduo formada para os compostos indica a formação do respectivo óxido. Além dos resultados das caracterizações, a mudança de cor observada para os compostos metálicos em comparação com a cor do tscCOP (exceto para o composto com o zinco(II)), indica a formação com sucesso desses compostos a partir do tscCOP.

Palavras chaves: COP, compostos metálicos, caracterização espectroscópica, análise térmica.

ABSTRACT

Materials of the covalent organic polymer (COP) type have been used in different fields of scientific research, due to their peculiar characteristics, such as porosity and high surface area. When they have donor atoms in their structure, these materials can be applied in studies involving coordination chemistry. In the present work, a material (named tscCOP) was obtained, according to the methodology used to obtain COP-type materials, however, without the use of any type of base, unlike what occurs in the literature. For this, thiosemicarbazide and cyanuric chloride reagents were used. From tscCOP, different metallic compounds were obtained with d metal ions of the first series, namely, iron(III), iron(II), cobalt(II), copper(II) and zinc(II). Both tscCOP and metallic compounds were characterized by infrared spectroscopy (FT-IR) and thermal analysis (TG and DTA). The spectra of the metallic compounds showed profiles similar to those of tscCOP, with a shift in the wave number being observed, evidencing their formation. The thermal analysis was conducted in an atmosphere of oxygen gas and the amount of residue formed for the compounds indicates the formation of the respective oxide. In addition to the characterization results, the color change observed for the metallic compounds compared to the tscCOP color (except for the compound with zinc(II)), indicates the successful formation of these compounds from tscCOP.

Keywords: COP, metallic compounds, spectroscopic characterization, thermal analysis.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	OBJETIVOS	19
3	REVISÃO DE LITERATURA	20
3.1.	Química de coordenação	20
3.1.1	Breve histórico	20
3.1.2.	Conceitos atuais e aplicabilidades	22
3.2.	Polímero orgânico covalente	25
3.3.	Química da tiossemicarbazida	30
3.4	Elementos do bloco <i>d</i>	34
3.4.1	Ferro	35
3.4.2	Cobalto	40
3.4.3	Cobre	42
3.4.4	Zinco	45
4	MATERIAIS E MÉTODOS	48
4.1	Materiais	48
4.2	Métodos e instrumentação	48
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
5.1	Síntese orgânica	51
5.2	Caracterização do composto orgânico	56
5.2.1	Espectroscopia no infravermelho (FT-IR)	56
5.2.2	Análise térmica (TG/DTG e DTA)	61
5.3	Considerações sobre a obtenção dos compostos metálicos	63
5.4.	Caracterização dos compostos metálicos	65
5.4.1	Espectroscopia no infravermelho (FT-IR)	65
5.4.2	Análise térmica (TG/DTG e DTA)	69
5.5	Representação estrutural dos compostos metálicos	77
6	CONCLUSÕES	80
7	CONSIDERAÇÕES E PERSPECTIVAS	82
8	REFERÊNCIAS	83
	APÊNDICES	92

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Alfred Werner (1866 – 1919)	22
Figura 2	Estrutura do complexo cisplatina.	25
Figura 3	Possíveis aplicações dos compostos de coordenação (ou complexos).	25
Figura 4	Esquema geral para a obtenção de um COP (<i>core</i> com três sítios de ligação e um <i>linker</i> com dois sítios de ligação)	26
Figura 5	Estrutura geral de um COP com “ <i>core</i> ” do tipo <i>s</i> -triazina	27
Figura 6	Estrutura química do composto cloreto cianúrico (CC)	28
Figura 7	Esquema reacional para obtenção do COP a partir dos <i>linkers</i> piperazina (a) e 4,4-bpiperidina (b) com o CC	28
Figura 8	Esquema reacional para a obtenção do COP a partir do <i>linker o</i> -toluidina com o CC	30
Figura 9	Tautomeria para a tsc	30
Figura 10	Modos comuns de coordenação do ligante tsc (forma neutra ou não).	31
Figura 11	Esquema reacional utilizado na obtenção de uma TSC com reagente do tipo aldeído (a), cetona (b) ou composto β -dicarbonílico (c). R = grupos alquilas e arilas, por exemplo	33
Figura 12	Complexo com o ferro(III) e ligante tridentado do tipo TSC	36
Figura 13	Complexo com o ferro(II) e ligante tridentado do tipo TSC	37
Figura 14	Esquema reacional para obtenção do COP e do complexo com o ferro(II)	39
Figura 15	Esquema reacional para obtenção do COP e dos complexos com o ferro(II) e ferro(III)	40
Figura 16	Complexo com o cobalto(II) e ligante tridentado do tipo TSC	41
Figura 17	Representação estrutural do Co-COP	42
Figura 18	Complexo com o cobre(II) e ligantes do tipo TSC, bidentado (a) e tridentado (b)	43
Figura 19	Esquema reacional para a obtenção do COP e do complexo com o cobre(II)	44
Figura 20	Esquema reacional para a obtenção do material nanoparticulado de cobre(II)	45
Figura 21	Complexo com o zinco(II) e ligante tridentado do tipo TSC	46
Figura 22	Esquema reacional para a obtenção do COP e do complexo com o	47

	ferro(II)	
Figura 23	Esquema reacional para a obtenção do tscCOP	49
Figura 24	Mecanismo de reação para o CC frente a um nucleófilo (a). Esquema reacional utilizado na obtenção do tscCOP (b)	52
Figura 25	Imagem dos reagentes CC (a) e tsc (b) e do material tscCOP (c)	53
Figura 26	Diferença de coloração entre os materiais tscCOP (a) e tscCOP-300 (b)	54
Figura 27	Papel filtro com material de cor escura	55
Figura 28	Espectro no infravermelho do CC	57
Figura 29	Espectro no infravermelho da tsc	58
Figura 30	Espectro no infravermelho do tscCOP	58
Figura 31	Relação entre os espectros no infravermelho dos reagentes (tsc, linha preta; CC, linha vermelha) com o espectro do tscCOP (linha azul)	59
Figura 32	Espectro no infravermelho do tscCOP-300	60
Figura 33	Relação entre os espectros no infravermelho do tscCOP (linha preta) e tscCOP-300 (linha vermelha)	60
Figura 34	Curvas TG (linha preta) e DTG (linha vermelha) do material tscCOP	62
Figura 35	Curvas TG (linha preta) e DTA (linha vermelha) do material tscCOP	63
Figura 36	tscCOP-Fe ^{II} /Fe ^{III} (a), tscCOP-Fe ^{III} (b), tscCOP-Co ^{II} (c), tscCOP-Cu ^{II} (d), tscCOP-Zn ^{II} (e) e o tscCOP para efeito de comparação (f)	64
Figura 37	Espectro no infravermelho do tscCOP-Fe ^{II} /Fe ^{III}	66
Figura 38	Espectro no infravermelho do tscCOP-Fe ^{III}	66
Figura 39	Espectro no infravermelho do tscCOP-Co ^{II}	67
Figura 40	Espectro no infravermelho do tscCOP-Cu ^{II}	67
Figura 41	Espectro no infravermelho do tscCOP-Zn ^{II}	68
Figura 42	Relação entre os espectros no infravermelho do tscCOP (linha preta) e os compostos metálicos (tscCOP-Fe ^{II} /Fe ^{III} – linha vermelha, tscCOP-Fe ^{III} – linha azul, tscCOP-Co ^{II} – linha laranja, tscCOP-Cu ^{II} – linha verde e tscCOP-Zn ^{II} – linha violeta)	69
Figura 43	Para o tscCOP-Fe ^{II} /Fe ^{III} : a) curvas TG (linha preta) e DTG (linha vermelha) e b) curvas TG (linha preta) e DTA (linha vermelha)	70
Figura 44	Para o tscCOP-Co ^{II} : a) curvas TG (linha preta) e DTG (linha vermelha) e b) curvas TG (linha preta) e DTA (linha vermelha)	72

- Figura 45** Para o tscCOP-Cu^{II}: a) curvas TG (linha preta) e DTG (linha 73
vermelha) e b) curvas TG (linha preta) e DSC (linha vermelha)
- Figura 46** Para o tscCOP-Zn^{II}: a) curvas TG (linha preta) e DTG (linha 75
vermelha) e b) curvas TG (linha preta) e DTA (linha vermelha)
- Figura 47** Relação entre as curvas de TG do tscCOP (linha preta) e os compostos 77
metálicos (tscCOP-Fe^{II}/Fe^{III} – linha vermelha; tscCOP-Co^{II} – linha
azul; tscCOP-Cu^{II} – linha laranja; tscCOP-Zn^{II} – linha verde)
- Figura 48** Estrutura proposta para os compostos metálicos, onde M = ferro(II), 79
ferro(III), cobalto(II), cobre(II) ou zinco(II)

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Algumas referências que descrevem a obtenção de complexos com metais do bloco <i>d</i>	32
Tabela 2	Algumas referências que descrevem a obtenção de complexos com metais/metalóides do bloco <i>p</i>	32
Tabela 3	Principais bandas e atribuições em cm^{-1} dos materiais orgânicos (reagentes e produtos)	61
Tabela 4	Estiramento axial da ligação N-H e C=S em cm^{-1} (tscCOP e compostos metálicos)	69
Tabela 5	Principais resultados obtidos a partir da análise térmica	76

LISTA DE APÊNDICES

- Apêndice 1** Metodologia de purificação da tsc, caracterização das impurezas e o processo reacional relacionado (proposta) 93
- Apêndice 2** Obtenção e caracterização de materiais obtidos por meio da reação do tscCOP com o hidróxido de sódio e hidróxido de amônio 99
- Apêndice 3** Proposta estrutural para o material tscCOP-300 e obtenção e caracterização de um material obtido via tratamento térmico da tsc 103
- Apêndice 4** Síntese e caracterização espectroscópica de material obtido a partir da reação entre o composto tscCOP-Cu^{II} e o agente redutor boroidreto de sódio (NaBH₄) 107

1. INTRODUÇÃO

A ligação química que ocorre entre íons metálicos (ácido de Lewis) e átomos doadores presentes na estrutura de um ligante (bases de Lewis) envolve um campo de estudo muito importante para a ciência, a chamada química de coordenação que tem sua origem no final do século XIX a partir do trabalho do químico alemão Alfred Werner (1866 – 1919), proporcionando as bases teóricas para explicar os chamados compostos de coordenação (ou complexos) (Toma, 2014).

A síntese, sua caracterização assim como a compreensão teórica dos materiais obtidos a partir de projetos de pesquisa envolvendo a química de coordenação, têm sido de grande valia para diferentes campos de atuação, uma vez que apresentam elevado caráter interdisciplinar, englobando áreas como a química bioinorgânica, química inorgânica medicinal, ciência dos materiais e química analítica (Dos Anjos *et al.*, 2005; Beraldo, 2005; Farias, 2009; Nehar, 2020).

Por ter átomos doadores em sua estrutura, a tiossemicarbazida (tsc), utilizada na metodologia do presente trabalho, é um ligante conhecido desde o início do século XX e na literatura são reportados vários exemplos de complexos envolvendo íons de metais *d* coordenados à tsc (Haines & Sun, 1968; Campbell, 1975).

Na síntese orgânica, a tsc é utilizada na obtenção de diversos derivados, dentre os quais, as tiossemicarbazonas (TSCs) são as mais comuns (Patterson *et al.*, 2011; Lobana *et al.*, 2009). Muitos derivados da classe das TSCs formam complexos com acentuada atividade biológica (atividade inibitória de enzimas, atividade antituberculosa, atividade antimicrobiana e atividade antitumoral). Outros têm sido utilizados na remoção de íons metálicos prejudiciais ao meio ambiente (Marvadi *et al.*, 2020; He *et al.*, 2021; Islam *et al.*, 2021; Li *et al.*, 2016; Singh & Ishii, 1991; Nehar *et al.*, 2020; Sardroud *et al.*, 2020; Kotian *et al.*, 2021; Sharma *et al.*, 2020; Babgi *et al.*, 2021; Gonzale-Barcia *et al.*, 2020).

Além das possibilidades mais comuns em síntese orgânica, a tsc pode ser utilizada na obtenção de materiais poliméricos, como por exemplo, materiais do tipo polímero orgânico covalente (COP; *covalent organic polymer*) (Bai *et al.*, 2015). Nessa perspectiva, no presente trabalho foi obtido um material, denominado tscCOP, conforme a metodologia utilizada na

obtenção dos COPs, utilizando a tsc e o cloreto cianúrico (CC). A metodologia utilizada na obtenção do material é uma adaptação do trabalho de Bai e colaboradores (2015).

A partir do tscCOP, foram obtidos diferentes compostos metálicos utilizando íons de elementos *d* da primeira série (quarto período), a saber, o íon ferro(II), ferro(III), cobalto(II), cobre(II) e zinco(II). Esses elementos apresentam importante papel biológico, onde alguns serão exemplificados na seção sobre eles (Lee, 1999).

Materiais desse tipo podem apresentar atividade catalítica e também serem utilizados na absorção de gases. Além disso, podem ser aplicados com o intuito de remover metais potencialmente tóxicos, nesse caso, a presença de enxofre na estrutura do tscCOP faz desse um material com potencialidade de uso na remediação de áreas contaminadas para retirada de metais, como o mercúrio, por exemplo (Patel *et al.*, 2012; Rezaei & Dinari, 2021; Ma *et al.*, 2021).

Tanto o tscCOP quanto os compostos metálicos obtidos foram devidamente caracterizados por espectroscopia no infravermelho (FT-IR). O comportamento térmico desses materiais também foi avaliado, sendo utilizado para esse fim a termogravimetria (TG/DTG) e análise térmica diferencial (DTA). As observações qualitativas relacionadas a mudança de cor juntamente com os resultados das caracterizações indicam que os materiais foram, de fato, obtidos.

2. OBJETIVOS

2.1. Geral

Sintetizar e caracterizar novos compostos metálicos envolvendo íons de elementos da primeira série do bloco *d* com polímero orgânico covalente derivado da tsc.

2.2. Específicos

- I.** Sintetizar o polímero orgânico covalente.
- II.** Obter os espectros no infravermelho do polímero.
- III.** Avaliar o comportamento térmico do polímero obtido por meio da termogravimetria (TG/DTG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC).
- IV.** Obter diferentes compostos metálicos com o polímero utilizando para este intuito íons de ferro(II), ferro(III), cobalto(II), cobre(II) e zinco(II).
- V.** Caracterizar os compostos metálicos obtidos via espectroscopia no infravermelho e estudar o seu comportamento térmico por meio da termogravimetria (TG/DTG) e análise térmica diferencial (DTA).

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Química de coordenação

3.1.1 Breve histórico

O século XIX foi muito importante para a estruturação da química como ciência. Em 1808, John Dalton (1766 – 1844) publica o primeiro volume do seu *New system of chemical philosophy* (Novo sistema de filosofia química) onde descreve uma teoria atômica para a constituição da matéria, uma busca antiga da humanidade. Segundo Arthur Greenberg a teoria atômica pode ser considerada o grande paradigma (em termos da epistemologia de T. S. Kuhn) da química (Greenberg, 2010). Para Dalton, os compostos seriam combinações simples de dois ou mais átomos. Em resposta às questões levantadas pela teoria atômica, o químico inglês Sir Edward Frankland (1825 – 1899), pioneiro da química organometálica, demonstrou que cada elemento teria uma quantidade de combinações específicas (teoria de valência). Nesse contexto, segundo o alemão Friedrich August Kekulé (1829 – 1896), a valência seria uma característica do elemento (invariável) e não sendo superior a quatro (valência estabelecida por ele para o elemento carbono). No século XIX, a teoria da valência serviu de fomento para projetos de pesquisas com o objetivo de estabelecer a valência para outros elementos químicos (Nogueira, 2018; Neto, 2007).

No entanto, apesar da teoria funcionar muito bem para o carbono as dúvidas se acumulavam principalmente para compostos inorgânicos, como as aminas de cobalto. Esses compostos, por vezes, eram chamados de complexos em virtude da dificuldade de explicá-los por meio das teorias vigentes. Considerando a relação experimento-teoria, o historiador Isaías Gougher, afirma que o século XIX é caracterizado pelo prodigioso avanço científico feito pelos geniais experimentadores, mas em determinado momento esse progresso empírico começou a entrar em conflito com os princípios teóricos prevaletentes (Gougher, 1991). É nesse contexto, que em 1892 Alfred Werner elabora uma teoria diferente para o entendimento desses compostos (Toma, 2014; Santos *et al.*, 2014).

Na proposta de Werner, o íon metálico ocuparia a região central, e passaria a coordenar a entrada das moléculas denominadas ligantes, mantendo-os firmemente presos ao seu redor. Em sua teoria, essa atração íon/ligante seria uma espécie de valência espacial (denominada por ele de valência secundária) que dirigiria a entrada e acomodação dos ligantes no composto,

formando a esfera interna de coordenação. Essa valência estaria relacionada, portanto, à geometria do complexo. Werner considerou ainda a existência de uma valência primária, que seria dada pela carga do íon metálico central, nesse caso, os ânions necessários para contrabalançar a valência primária poderiam ficar tanto dentro (esfera interna de coordenação), como fora dessa esfera (esfera externa de coordenação). A teoria de Werner rompeu com o conceito tradicional de valência dando lugar à ideia de afinidade química (ligação entre o íon metálico e o átomo doador do ligante) (Shriver & Atkins, 2008; Lee, 1999).

Como era de se esperar, essa teoria, base da atual química de coordenação, não foi aceita de imediato pela comunidade científica pois desafiou uma teoria já estabelecida, a teoria da valência fixa, o paradigma da época. Conforme aponta Kuhn, em seu célebre livro “*A estrutura das revoluções científicas*”, processos assim, nunca foram (e nunca serão) fáceis (Kuhn, 2011).

O trabalho de Werner representou uma união harmoniosa entre teoria e experimentação. Sua teoria foi capaz de explicar a estrutura geométrica e fazer previsões (o poder de previsão de uma teoria é muito importante para o seu sucesso), que foram posteriormente observadas em laboratório (início do século XX). Ao final, o peso das evidências a favor da teoria de Werner falou mais alto. Uma teoria precisa funcionar e a teoria de Werner funcionava (Toma, 2014; Santos *et al.*, 2014; Chalmers, 1994).

Devido ao importante trabalho prestado à ciência Alfred Werner (figura 1) foi laureado com o prêmio Nobel de química do ano de 1913 e é considerado como o “pai” da química de coordenação. (Alfred Werner - Biographical)

Figura 1. Alfred Werner (1866 – 1919).



Fonte: Alfred Werner – Biographical.

3.1.2 Conceitos atuais e aplicabilidades

O termo composto de coordenação pode ser usado para designar um complexo neutro ou ainda um composto iônico, onde pelo menos um dos íons é do tipo complexo. O complexo é obtido pela união de um ácido de Lewis (íon central) com um conjunto de bases de Lewis (ligantes - íon ou molécula que pode ter existência independente tendo um ou mais átomos doadores em sua estrutura). Ligantes que se unem ao íon central por meio de dois ou mais átomos são conhecidos como quelatos (formam complexos mais estáveis). O número de átomos doadores equivale ao número de coordenação do complexo. Complexos com número de coordenação 4 (geometria quadrado planar ou tetraédrica) e 6 (geralmente geometria octaédrica) são os mais comuns (Shriver & Atkins, 2008; Lee, 1999; Miessler; Fischer; Tarr, 2014).

Tendo a teoria de Lewis como base, o químico Ralph Gottfrid Pearson (1919 – 2022), propôs uma teoria visando explicar a estabilidade na formação de complexos (Pearson, 1963 e 1968). Para ele, certos ácidos de Lewis formariam complexos mais estáveis com determinadas bases de Lewis. Ele categorizou os ácidos e bases como sendo do tipo “duros” e “moles”. Nesse contexto, ácidos duros formariam complexos mais estáveis com bases duras e ácidos moles formariam complexos mais estáveis com bases moles. Além da classificação “duro” e “mole”, há também as espécies (ácidos e bases) classificadas como intermediárias. Pearson propôs sua teoria levando em consideração algumas propriedades, dentre as quais, o raio atômico, estado de oxidação e a polarizabilidade. Sua teoria é bem útil para compreendermos o porquê de alguns

ligantes formarem preferencialmente complexos com determinados íons metálicos. A seguir, estão as definições para ácidos e bases “duros” e “moles”, conforme a teoria de Pearson:

- Ácidos duros e bases duras: apresentam raio atômico pequeno, estado de oxidação elevado e polarizabilidade baixa.
- Ácidos moles e bases moles: apresentam raio atômico grande, estado de oxidação baixo e polarizabilidade elevada.

Quanto à ligação nos complexos, há três teorias que foram formuladas na década de 30 do século XX. São elas: teoria da ligação de valência (TLV), teoria do campo cristalino (TCC) e a teoria do campo ligante (TCL) (Toma; Ferreira; Serra, 2002). Estas teorias surgem em resposta às mudanças que ocorreram dentro da física a partir do surgimento da física quântica.

A TLV foi inicialmente aplicada na elucidação de moléculas menores (H_2 e O_2 , por exemplo), e a partir de 1940, Linus Pauling (1901 – 1994) começou a aplicá-la no estudo dos complexos considerando a ligação nestes compostos como sendo a consequência de interações entre ácidos e bases de Lewis. A TCC foi proposta em 1929 por Hans Albrecht Bethe (1906 - 2005) e modificada em 1935 por John Hasbrouck Van Fleck (1899 - 1980). A teoria surgiu a partir de estudos envolvendo estruturas cristalinas de compostos inorgânicos. Para essa teoria, a atração entre o ligante e o metal (neste caso o íon metálico) é de natureza puramente eletrostática (atração íon-íon ou íon-dipolo) (Farias, 2009). A principal limitação da TCC é não considerar as contribuições covalentes em complexos. Na TCL tanto as contribuições covalentes quanto as iônicas são consideradas (Shriver & Atkins, 2008; Lee, 1999).

Dentre as três, é interessante descrever alguns aspectos da TCC, visto que, no decorrer do texto alguns conceitos dessa teoria serão abordados, além do mais, a TCC é bem útil na explicação dos espectros eletrônicos e das propriedades magnéticas dos complexos com metais de transição (Shriver & Atkins, 2008; Lee, 1999; Farias, 2009).

Na TCC são feitas três suposições:

- I.** Os ligantes são tratados como cargas pontuais.
- II.** Não há interação covalente entre os orbitais do metal e os dos ligantes.
- III.** Os elementos d , na forma de íon livre, têm seus orbitais d degenerados, ou seja, todos têm a mesma energia. No entanto, na presença de um ligante (considerando o ligante como uma “carga negativa”), os orbitais d perdem a sua degenerescência, passando a

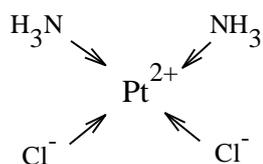
ter energias diferentes. Este desdobramento energético varia conforme a geometria do complexo e é decorrente do fato de que o campo de cargas negativas produzido pelo ligante não é esfericamente simétrico, sendo assim, os orbitais d não são todos afetados igualmente pelo campo ligante.

Por exemplo, para um complexo de geometria octaédrica com um metal d os orbitais d (d_z^2 , $d_x^2-y^2$, d_{xy} , d_{xz} e d_{yz}) do íon metálico serão desdobrados em orbitais do tipo e_g (d_z^2 , $d_x^2-y^2$), de maior energia, e t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}), de menor energia. A formação de níveis de energia distintos a partir dos orbitais d , possibilita a existência de transições do tipo $d-d$ responsáveis pela cor em complexos com elementos de transição. Nos orbitais do tipo e_g , se o preenchimento por elétrons for assimétrico pode ocorrer um desdobramento adicional, conhecido como efeito *Jahn – Teller*, ocasionando transições $d-d$ de baixa energia (Shriver & Atkins, 2008; Lee, 1999).

A diferença de energia entre e_g e t_{2g} é o desdobramento do campo cristalino, representado pelo símbolo Δ_o . A magnitude de Δ_o depende de três fatores. Natureza dos ligantes, carga do íon metálico e a posição do íon metálico na tabela periódica (Farias, 2009).

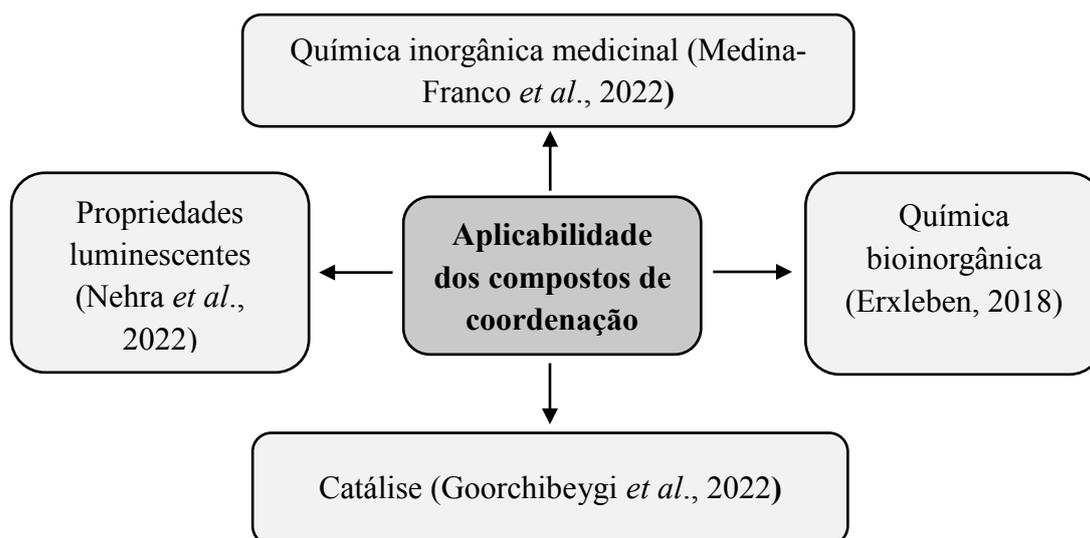
O pormenor de cada uma das teorias acima citadas, inclusive a TCC, pode ser encontrado em livros-texto destinados ao ensino superior de química, como por exemplo, os livros “Química inorgânica não tão concisa” do professor John D. Lee e “Química inorgânica” dos professores Duward F. Shriver e Peter W. Atkins.

Quanto à aplicação, os compostos de coordenação têm sido utilizados em diferentes campos do saber científico. Dentre os complexos de renome, talvez o mais conhecido seja o complexo cisplatina (figura 2; $cis[Pt(NH_3)_2Cl_2]$), utilizado no tratamento do câncer de testículo com eficácia que pode chegar aos 90% dos pacientes. Historicamente, o interesse da indústria farmacêutica por fármacos de origem inorgânica permaneceu sem relevância até 1965 quando Barnett Rosenberg (1926 - 2009) descobriu a potencialidade do cisplatina (Fontes; César; Beraldo, 2005).

Figura 2. Estrutura do complexo cisplatina.

Fonte: Fontes; César; Beraldo (2005).

Algumas das principais áreas de aplicação dos compostos de coordenação estão descritas na figura 3. Vale ressaltar que a química bioinorgânica é uma disciplina relativamente nova e o arcabouço teórico e prático da química de coordenação tem sido de grande utilidade no estudo da afinidade dos íons metálicos com ligantes biológicos.

Figura 3. Possíveis aplicações dos compostos de coordenação (ou complexos).

Fonte: elaborado pelo autor.

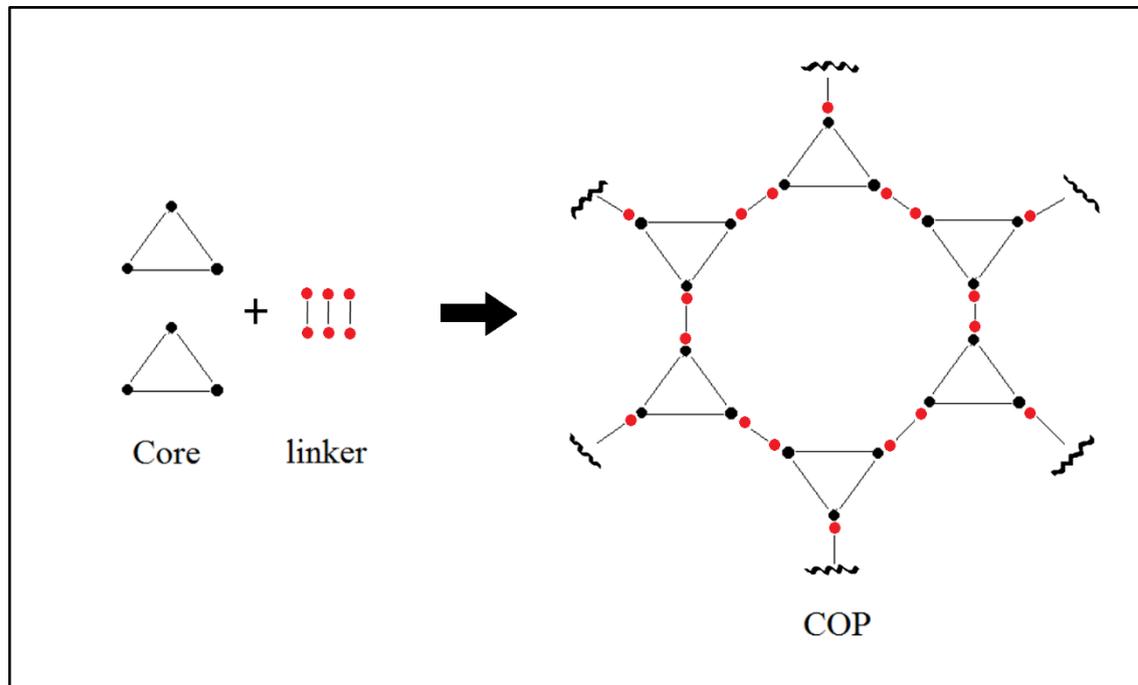
3.2 Polímero orgânico covalente

A ideia de compartilhamento de par de elétrons, central para a definição de ligação covalente surge em 1916 com o trabalho de Gilbert Newton Lewis (1875 – 1946). Onze anos depois, Walter Heinrich Heitler (1904 – 1981) e Fritz Wolfgang London (1900 – 1954), definiram a ligação covalente em termos de sobreposição de orbitais atômicos. Nessa mesma década, o primeiro polímero ligado covalentemente foi produzido, iniciando esse campo de estudo. Mais recentemente, os materiais classificados como um polímero orgânico covalente

(do inglês, *covalent organic polymer*; COP), também conhecidos por polímero orgânico poroso, têm sido elogiados por sua área superficial, por meio da qual podem interagir favoravelmente com outras moléculas através de interações não covalentes, uma característica particularmente útil no campo de estudo envolvendo o armazenamento e separação de gases, remoção de poluentes, transporte de fármacos, catálise, conversão energética e sensores. A espinha dorsal de um COP é constituída por elementos de baixo peso, como os elementos C, H, N, O, F e S (Skorjanc; Shetty; Valant, 2021).

A estrutura geral de um COP pode ser compreendida como sendo a união de um *core* (núcleo) e um *linker* (ligante). Em uma síntese típica, “*cores*” (três ou mais sítios de ligação) e “*linkers*” (dois ou mais sítios de ligação) são ligados via reação de acoplamento orgânico. A estrutura geral de um COP está representada na figura 4. Essa estrutura geral foi proposta conforme os artigos utilizados na tese, nos quais são encontradas estruturas de materiais do tipo COP, como por exemplo, no trabalho de Puthiaraj e colaboradores (2016).

Figura 4. Esquema geral para a obtenção de um COP (*core* com três sítios de ligação e um *linker* com dois sítios de ligação).

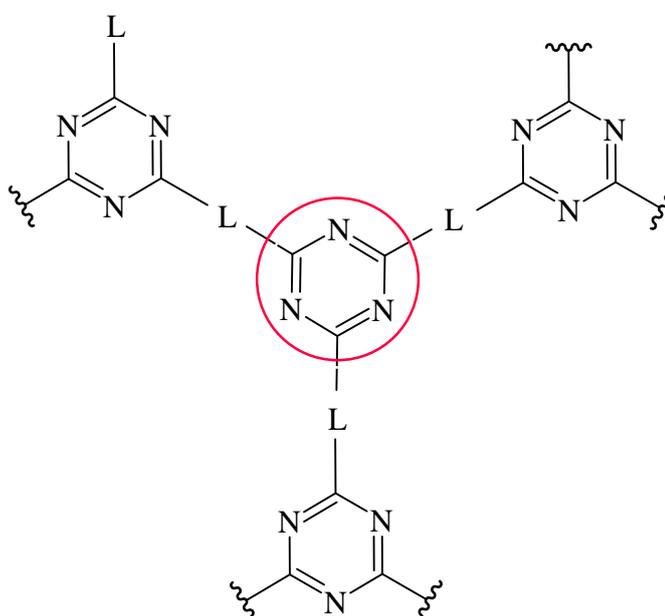


Fonte: elaborado pelo autor conforme os artigos utilizados como referência que abordam estruturas de materiais do tipo COP.

Dentre as possibilidades de síntese, a obtenção de COPs com um “*core*” do tipo *s*-triazina (figura 5; *core s*-triazina = estrutura representada dentro do círculo vermelho) é bem

comum na literatura científica. Conforme a natureza do *linker*, há também a possibilidade da presença de átomos de nitrogênio de um grupo amina, por exemplo. Estes nitrogênios, juntamente com o nitrogênio do anel *s*-triazina faz com que o material exiba basicidade, e consequentemente, elevada afinidade na estabilização de íons metálicos, possibilitando também a imobilização de nanopartículas de metais. Além disso, a porosidade e a elevada área superficial também permitem fácil acesso de moléculas hospedeiras, como gases e substratos (Puthiaraj *et al.*, 2016).

Figura 5. Estrutura geral de um COP com “*core*” do tipo *s*-triazina.



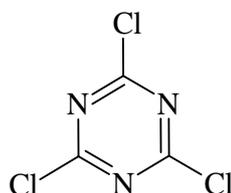
Fonte: Puthiaraj e colaboradores (2016) - adaptado pelo autor.

Para a obtenção desses materiais (COPs com um “*core*” do tipo *s*-triazina), existem diferentes tipos de reações químicas que são utilizadas, dentre as quais, a reação de trimerização, reação envolvendo bases de Schiff, reação de substituição eletrofílica, reação de Sonogashira e a reação de Friedel-Crafts (Kuplich, 2007; Puthiaraj *et al.*, 2016).

O que ocorre com bastante frequência também, é a utilização do CC (figura 6), na obtenção de COPs com um “*core*” do tipo *s*-triazina por meio da substituição nucleofílica dos átomos de cloro ligados ao anel triazínico (vale ressaltar a grande importância do CC na obtenção de derivados da *s*-triazina) (Puthiaraj *et al.*, 2016; Patel *et al.*, 2012; Chen *et al.*, 2019; Xie *et al.*, 2021; Blotny, 2006). É comum o uso de *linkers* do tipo diaminas, no entanto,

compostos com função fenol e tiofenol também são utilizados com essa finalidade (Yadav & Awasthi, 2020; Patel *et al.*, 2013).

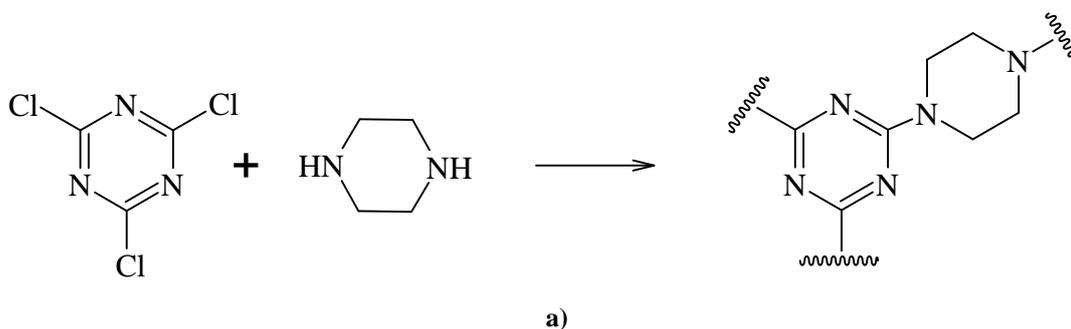
Figura 6. Estrutura química do composto cloreto cianúrico (CC).

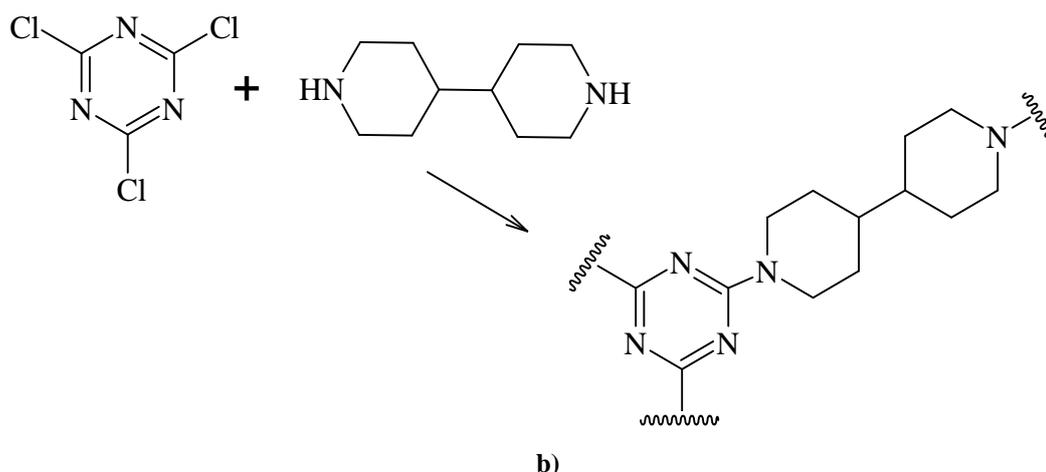


Fonte: Blotny (2006).

Nesse contexto, Patel e colaboradores (2012) relatam a obtenção de dois novos COPs utilizados na captura de dióxido de carbono (CO₂). Os materiais foram obtidos a partir da reação de substituição nucleofílica entre os *linkers* piperazina (figura 7a) e 4,4-bipiperidina (figura 7b) com o CC. Em ambas as reações foi utilizada uma estequiometria 3:2 (*linker:core*) e solvente 1,4-dioxano em atmosfera de N₂ (o composto N,N-Di-isopropiletilamina, DIPEA, foi usado como base). Os COPs apresentaram elevada estabilidade em água quente (100°C; sem perder a capacidade de captação) e 100% de reciclabilidade (pressão de até 100 bar e temperatura de até 65°C). O composto com a piperazina apresentou uma área superficial e capacidade de absorção de CO₂ maiores em comparação com o segundo.

Figura 7. Esquema reacional para obtenção do COP a partir dos *linkers* piperazina (a) e 4,4-bpiperidina (b) com o CC.



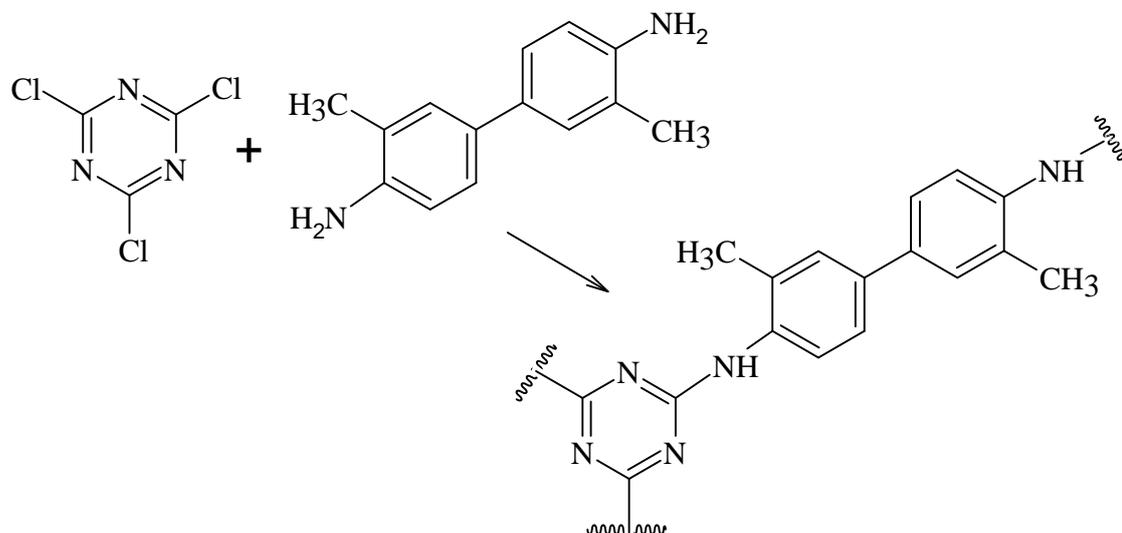


Fonte: Patel e colaboradores (2012).

Recentemente, Sanjabi e colaboradores (2022) obtiveram também um COP utilizando os mesmos reagentes (CC e piperazina) apresentados na figura 7a com o objetivo de estudar a capacidade de adsorção de corantes (rodamina B, metil laranja, vermelho congo, azul catiônico, marrom Bismark, metil violeta e azul de metileno) em solução aquosa. Na síntese do COP os autores utilizaram metodologia parecida a de Patel e colaboradores (2012). Segundo eles, o referido material é capaz de remover determinados corantes (catiônico e aniônico) da água com elevada eficiência (principalmente o corante rodamina B), em processo de adsorção exotérmico onde há maior eficiência em pH neutro e temperatura ambiente.

Na maioria das vezes as aplicações relatadas são baseadas nas propriedades físicas e químicas dos COPs, no entanto, com o intuito de explorar as potencialidades biológicas dessa classe de compostos, Rajagopal e colaboradores (2021) obtiveram um COP a partir da reação entre o composto *o*-toluidina com o CC em estequiometria 3:2 (*linker:core*) e solvente 1,4-dioxano em atmosfera de N₂. O material obtido (figura 8) foi avaliado quanto à sua atividade anti-bacteriana frente a cepas de *Staphylococcus aureus* (gram-positivo) e *Pseudomonas aeruginosa* (gram-negativo). Segundo os autores, o polímero apresentou excelente atividade anti-bacteriana e os resultados servem de fomento para a estruturação de projetos na busca por novos polímeros porosos como materiais antibacterianos úteis para a engenharia de tecidos, desde que os materiais em questão apresentem excelente biocompatibilidade e biodegradabilidade.

Figura 8. Esquema reacional para a obtenção do COP a partir do linker *o*-toluidina com o CC.

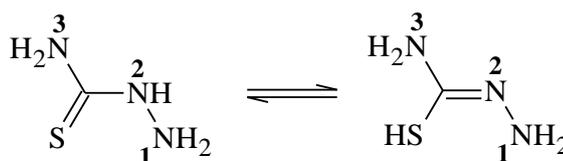


Fonte: Rajagopal e colaboradores (2021).

3.3 Química da tiossemicarbazida

A tiossemicarbazida (tsc) é um composto químico com fórmula molecular $\text{CH}_5\text{N}_3\text{S}$ e pertence à classe dos compostos hidrazônicos. Em condições normais de temperatura e pressão, trata-se de um sólido constituído por cristais incolores, inodoro e pouco solúvel em água. (Bakir; Lawrence; Yamin, 2020). A tsc é dissolvida em solução aquosa alcalina (adição de NaOH, por exemplo) ou ácida (adição de HCl, por exemplo). Na primeira situação, provavelmente ocorre a desprotonação do grupo tiol formando um ânion enquanto que no segundo caso ocorre a protonação de um dos nitrogênios da estrutura, formando um cátion. A formação de cargas faz com que a tsc interaja com as moléculas de água do meio, tornando-se solúvel. Em solução, a tsc coexiste na forma tiona/tiol (tautomerismo; figura 9) (Metwally & Bondock, 2011; Gingras *et al.*, 1963).

Figura 9. Tautomeria para a tsc.

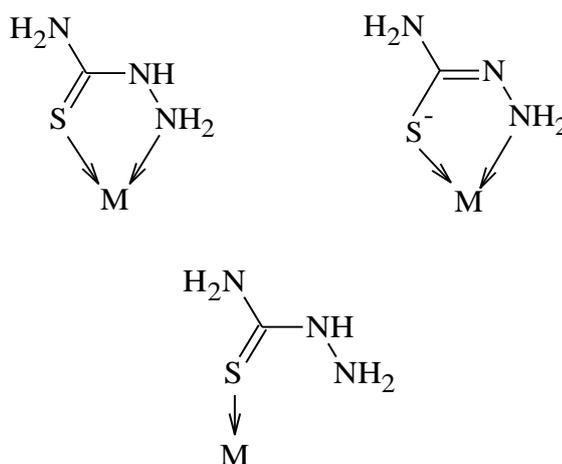


Fonte: Metwally & Bondock (2011).

A tsc apresenta uma acentuada propriedade nucleofílica, o que faz dela um composto químico muito importante na obtenção de diversos heterocíclicos e derivados do tipo tiosemicarbazonas (TSCs). Os átomos de nitrogênio presentes na estrutura podem atuar como nucleófilo, dentre os quais, o N1 é o mais reativo conforme evidências empíricas (Metwally & Bondock, 2011).

Na química de coordenação, a tsc é um ligante conhecido desde a década de 30 do século passado. Na figura 10 é demonstrado algumas das diferentes formas possíveis de coordenação da tsc (na forma neutra ou não) com um determinado íon metálico (Haines & Sun, 1968; Campbell, 1975). Vale ressaltar que a obtenção de complexos com a tsc pode não ser possível conforme a natureza do solvente. Por exemplo, utilizando a água como solvente, na presença de íons cobre(II) ocorrerá a decomposição da tsc, com liberação de gás nitrogênio (N₂), formando ao final os tiocianatos de cobre(I) e/ou cobre(II), conforme a relação estequiométrica.

Figura 10. Modos comuns de coordenação do ligante tsc (forma neutra ou não).



Fonte: Haines & Sun (1968) e Campbell (1975).

Considerando a química de coordenação da tsc, não é surpresa que os seus derivados sejam também ligantes em potencial, dentre os quais, merece destaque às tiosemicarbazonas (TSCs) em decorrência do elevado número de trabalhos envolvendo esses compostos. Na literatura são encontrados vários exemplos de complexos com íons de metais *d* do quarto, quinto e sexto período (tabela 1) ou ainda complexos com íons de metais/metalóides do bloco *p* (tabela 2) com ligantes do tipo TSC. De fato, como apontam vários trabalhos na literatura, uma gama enorme desses derivados tem sido utilizada na obtenção de novos e promissores complexos

metálicos (Nehar *et al.*, 2020; Bakir; Lawrence; Yamin, 2020; Silva *et al.*, 2021; Kotian *et al.*, 2021; Kokina *et al.*, 2019).

Tabela 1. Algumas referências que descrevem a obtenção de complexos com metais do bloco *d*.

Íon (metal <i>d</i>)	Referência
Mn ²⁺	Sardroud <i>et al.</i> , 2020
Fe ³⁺	Sardroud <i>et al.</i> , 2020
Co ²⁺	Kotian <i>et al.</i> , 2021
Ni ²⁺	Sardroud <i>et al.</i> , 2020; Kotian <i>et al.</i> , 2021; Sharma <i>et al.</i> , 2020
Cu ²⁺	Kotian <i>et al.</i> , 2021;
Cu ⁺	Babgi <i>et al.</i> , 2021
Zn ²⁺	Sardroud <i>et al.</i> , 2020; Kotian <i>et al.</i> , 2021; HUSEYNOVA <i>et al.</i> , 2020
Pd ²⁺	Anu <i>et al.</i> , 2020
Ag ⁺	Sharma <i>et al.</i> , 2020
Au ⁺	Gonzale-Barcia <i>et al.</i> , 2020

Fonte: elaborado pelo autor.

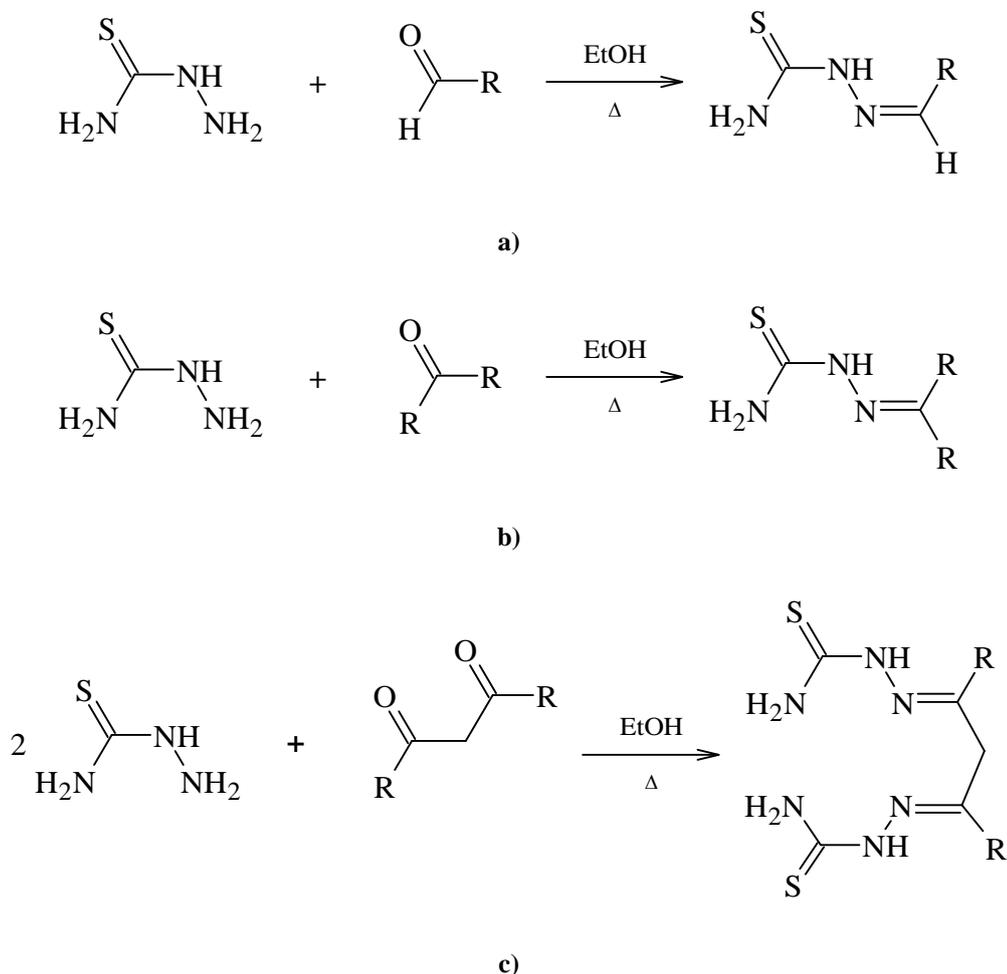
Tabela 2. Algumas referências que descrevem a obtenção de complexos com metais/metaloídes do bloco *p*.

Íon (metal <i>p</i>)	Referência
In ³⁺	Beraldo <i>et al.</i> , 2020
Sn ²⁺	López-Torrez <i>et al.</i> , 2007
Sn ⁴⁺	López-Torrez <i>et al.</i> , 2007; Yusof <i>et al.</i> , 2020
Sb ³⁺	Lessa <i>et al.</i> , 2011
Bi ³⁺	Almeida <i>et al.</i> , 2020

Fonte: elaborado pelo autor.

Um composto do tipo TSC pode ser obtido a partir da adição nucleofílica do N1 (tsc) sobre o carbono eletrofílico de um aldeído (figura 11a) ou cetona (figura 11b), formando ao final uma imina (C=N) com concomitante liberação de água (reação geralmente conduzida em meio ácido). Existe a possibilidade ainda do uso de compostos dicarbonílicos (figura 11c), nesse caso, o número de mols de tsc adicionado ao sistema reacional deverá ser, no mínimo, o dobro em comparação ao número de mols do composto dicarbonílico (estequiometria 2:1). Ao final, será formada uma *bis*-tiosemicarbazona (*bis*-TSC; duas ligações do tipo C=N formadas) (Metwally & Bondock, 2011; Patterson & Donnelly, 2011; Bakir; Lawrence; Yamin, 2020; Zhang *et al.*, 2011).

Figura 11. Esquema reacional utilizado na obtenção de uma TSC com reagente do tipo aldeído (a), cetona (b) ou composto β -dicarbonílico (c). R = grupos alquilas e arilas, por exempl.



Fonte: Metwally & Bondock (2011) e Patterson & Donelly (2011).

No que diz respeito aos materiais do tipo COP, a presença na estrutura da tsc de mais de um átomo de nitrogênio nucleofílico faz dela um candidato a *linker* na obtenção de um COP. Isso pode ser alcançado por meio de reações de condensação (como no caso das TSCs) com compostos do tipo di ou tricarbonílicos (*core*), como no trabalho de Tang e colaboradores (2022) ou ainda por meio de uma reação envolvendo a substituição nucleofílica em anel aromático, como no trabalho de Bai e colaboradores (2015), onde o CC é utilizado na obtenção do *core s*-triazina. Nesse trabalho, os autores utilizaram uma estequiometria de 3:2 (*linker:core*) e solvente 1,4-dioxano. O material foi obtido em duas etapas. Na primeira etapa foi utilizada temperatura ambiente e na segunda, temperatura de refluxo ($\approx 100^\circ\text{C}$) em atmosfera de ar comum (o hidróxido de sódio, NaOH, foi usado como base). O material final foi utilizado na

remoção de íons de urânio(IV) e apresentando bons resultados. Segundo os autores, os resultados servem como referência para a projeção de adsorventes adequados para a remoção de metais tanto por extração em fase sólida quanto extração do tipo líquido-líquido.

3.4 Elementos do bloco *d*

Os elementos que nas condições normais de temperatura e pressão comportam-se como metais compreendem a maior parte dos elementos conhecidos. Dentre estes, os elementos do bloco *d* (grupos 3 ao 12; períodos 4, 5 e 6) são considerados os mais importantes, pois suas propriedades químicas são centrais para a indústria e a pesquisa contemporânea. Estes elementos, apresentam em comum o preenchimento periódico de orbitais *d* da esquerda para a direita sendo divididos em três séries: série *3d* (4° período), série *4d* (5° período) e série *5d* (6° período). Uma característica interessante desses elementos é a possibilidade de serem encontrados em diferentes estados de oxidação proporcionando uma química variada (Shriver & Atkins, 2008; Lee, 1999).

A química desses elementos é marcada pela formação de complexos. Conforme a teoria ácido e base de Pearson, existem elementos *d* com maior afinidade química por bases macias (ligantes com átomos de enxofre como doador) e outros por bases mais duras (ligantes com átomos de nitrogênio e/ou oxigênio como átomos doadores) (Shriver & Atkins, 2008).

Além das várias possibilidades relacionadas à obtenção de complexos simples (ligantes de baixo peso molecular), os elementos *d* podem formar complexos com polímeros orgânicos (Zhang *et al.*, 2022). De fato, quando a aplicação de um determinado polímero, por exemplo, está relacionada com a remoção de íons metálicos (Chakraborty *et al.*, 2022), esse processo adentra ao campo de estudo relacionado à química de coordenação, uma vez que o íon metálico poluidor pode coordenar-se aos átomos doadores do material polimérico, como no trabalho de Ma e colaboradores (2021), onde íons de mercúrio(II) foram devidamente removidos via coordenação.

Nesse contexto, também há vários trabalhos relacionados com a atividade catalítica e nanotecnologia. Como uma das etapas é obtido primeiramente um complexo utilizando como ligante um COP. Em seguida, o complexo passa por um processo de redução obtendo ao final, um material em escala nanométrica (catalisador). Os trabalhos a seguir servem como exemplo:

- Sadhavisam e colaboradores (2020): obtiveram ao final nanopartículas de cobre, a partir de um complexo do tipo Cu-COP (íons de cobre(II) ligados ao polímero). A hidrazina ($\text{NH}_2\text{NH}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$) foi utilizada como agente redutor.
- Yadav & Awasthi (2020): obtiveram ao final nanopartículas de paládio, a partir de um complexo do tipo Pd-COP (íons de paládio(II) ligados ao polímero). Assim como no exemplo anterior, a hidrazina ($\text{NH}_2\text{NH}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$) foi utilizada como agente redutor.
- Rezaei & Dinari (2021): obtiveram ao final nanopartículas de prata, a partir de um complexo do tipo Ag-COP (íons de prata(I) ligados ao polímero). O boroidreto de sódio (NaBH_4) foi utilizado como agente redutor.

Tanto o boroidreto de sódio quanto a hidrazina (agentes redutores), provocam a redução do íon metálico ao estado zero ($\text{M}^{+x} \rightarrow \text{M}^0$) formando, conforme a metodologia utilizada, as nanopartículas do metal.

Portanto, elementos *d* se ligam a átomos doadores e essa possibilidade pode ser explorada por diferentes campos da pesquisa científica. Como visto anteriormente, conforme a história da química podemos apontar o trabalho de Werner como a primeira teoria adequada capaz de explicar esse tipo de interação, sendo o seu trabalho certamente uma das bases para a compreensão atual desses materiais.

A seguir, estão descritos alguns aspectos importantes sobre os elementos *d* utilizados no presente trabalho.

3.4.1 Ferro

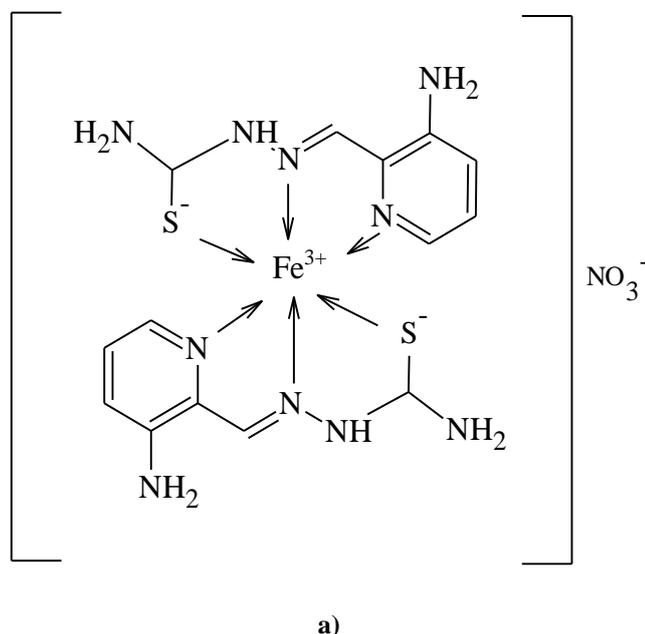
O ferro é o quarto elemento mais comum na crosta sendo encontrado principalmente nos minerais hematita (Fe_2O_3), magnetita (Fe_3O_4), limonita (FeOOH) e siderita (FeCO_3). Além destes, pode ser encontrado também na forma de um mineral da classe dos sulfetos, a pirita (FeS_2). (Lee, 1999) Trata-se de um elemento essencial para a vida e em nosso organismo é encontrado principalmente coordenado ao grupo heme da hemoglobina, importante metaloproteína relacionada com o processo de transporte de oxigênio (Medeiros, 2022).

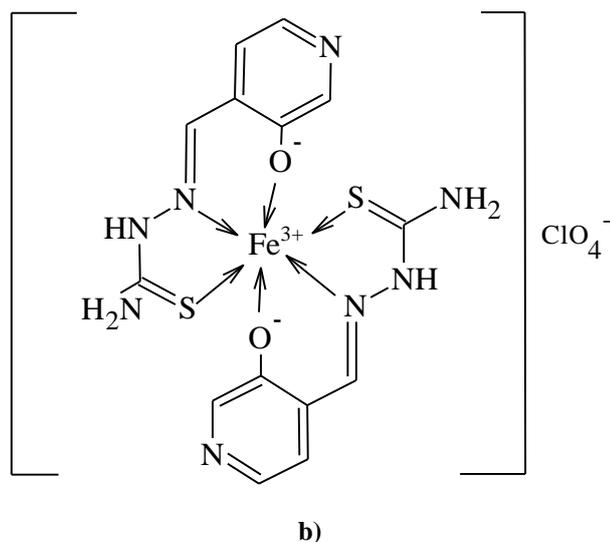
Pode ser encontrado em mais de um estado de oxidação. Na forma neutra sua configuração eletrônica é $[\text{Ar}]3d^64s^2$ e dentre os demais estados de oxidação possíveis, os mais comuns são, 2+ ($[\text{Ar}]3d^6$) e 3+ ($[\text{Ar}]3d^5$). Tanto o ferro(II) quanto o ferro(III) apresentam

elevada tendência em ligar-se a átomos doadores. Seus orbitais vazios de baixa energia são capazes de receber pares de elétrons dos ligantes formando compostos de coordenação. Conforme a teoria do campo cristalino (TCC) para o ferro(II), um sistema d^6 , a configuração será a $t_{2g}^5-e_g^1$ (ligante de campo forte) ou $t_{2g}^4-e_g^2$ (ligante de campo fraco), já o ferro(III), um sistema d^5 , apresenta uma configuração t_{2g}^5 (ligante de campo forte) ou $t_{2g}^3-e_g^2$ (ligante de campo fraco). Em ambas as situações, a geometria é do tipo octaédrica (Duarte, 2019; Lee, 1999; Cotton & Wilkinson, 1978).

Por ser um ácido mais “duro” (teoria de Pearson) o ferro(III) forma preferencialmente complexo com ligantes que em sua estrutura tenham átomos de oxigênio e nitrogênio como doadores (Duarte, 2019; Lee, 1999). No entanto, o ferro(III) também é capaz de se coordenar a átomos de enxofre, como pode ser comprovado a partir dos trabalhos de Refat e colaboradores (2014) representado na figura 12a e Bouché e colaboradores (2020) representado na figura 12b. Em ambos os trabalhos os autores utilizaram um ligante do tipo TSC.

Figura 12. Complexo com o ferro(III) e ligante tridentado do tipo TSC.

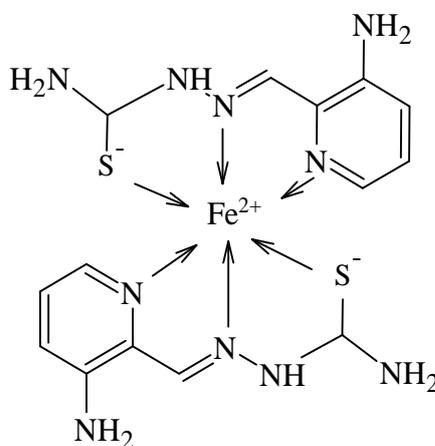




Fonte: Refat e colaboradores (2014) e Bouché e colaboradores (2020).

O ferro(II) é um ácido menos duro em comparação com o ferro(III), tanto que, pode ser encontrado no mineral pirita. Na literatura existem alguns exemplos de complexos de ferro(II) com ligantes do tipo TSC podendo ser citado o trabalho de Santoro e colaboradores (2019) onde a estrutura de um dos complexos com o ferro(II) obtido nesse trabalho está representada na figura 13. Entretanto, é interessante ressaltar que, conforme o trabalho de Costa e colaboradores (2020), os íons de ferro(II), utilizados como material de partida, podem ser oxidados a ferro(III). Nesse trabalho, os autores utilizaram um ligante do tipo TSC e o complexo foi obtido em solvente metanol (temperatura de refluxo e atmosfera de ar comum), evidenciando ao final a formação do composto com o ferro(III) em vez do ferro(II).

Figura 13. Complexo com o ferro(II) e ligante tridentado do tipo TSC.

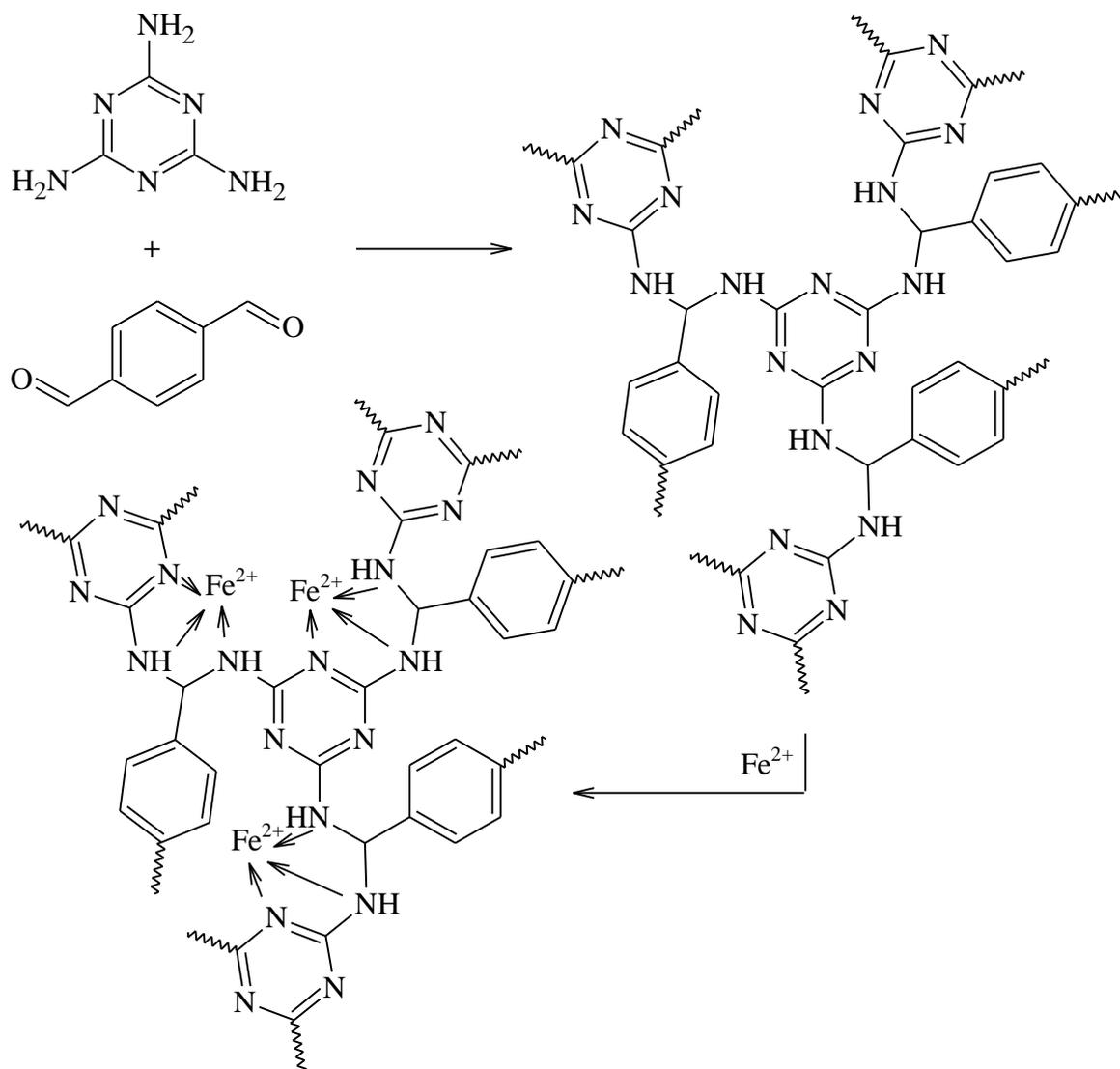


Fonte: Santoro e colaboradores (2019)

Além disso, o elemento ferro, tanto no estado de oxidação 2+ quanto no 3+, pode formar complexos com ligantes do tipo COP, no entanto, na literatura os exemplos não são comuns. Nesse contexto, Periyasamy & Viswanathan (2019) obtiveram um material do tipo COP com o intuito de utilizá-lo em processos de remoção de íons de ferro(II) em meio aquoso. O material foi obtido por meio da reação entre os compostos melamina (*core*; derivado da *s*-triazina) e benzeno-1,4-dicarboxaldeído (*linker*) em estequiometria 1:2 (*core:linker*) e solvente dimetilsulfóxido (DMSO). Segundo os autores uma das possibilidades no processo de remoção é a complexação, nesse caso, os átomos de nitrogênio presentes na estrutura, inclusive os do anel triazínico funcionam como átomos doadores coordenando-se com os íons de ferro(II) (figura 14; página 37)).

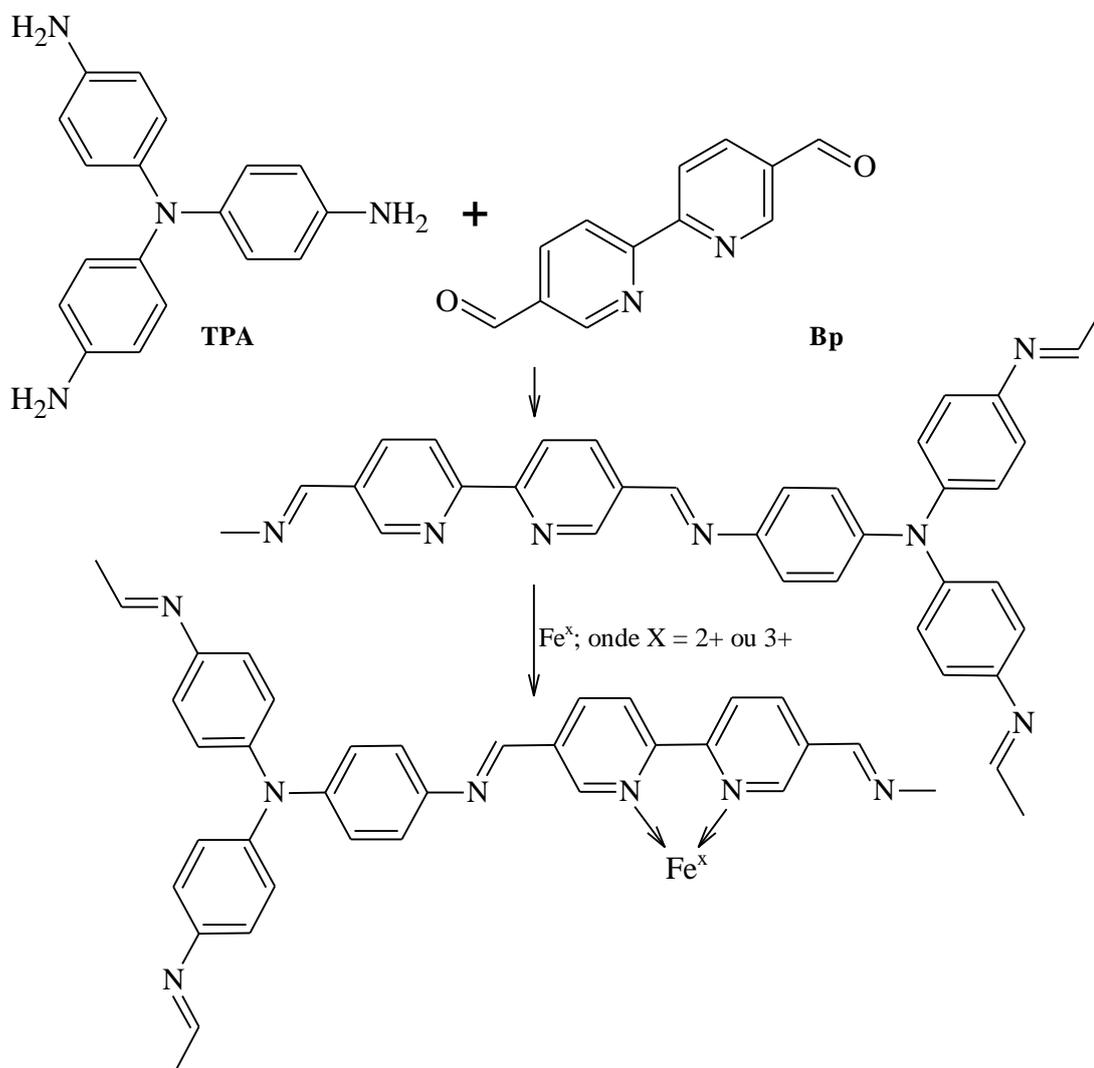
Em trabalho recente, Zhang e colaboradores (2022) desenvolveram um novo sensor químico fluorescente também do tipo COP com o intuito de reconhecer e detectar íons de ferro(III) e ferro(II) em amostras fisiológicas/biológicas e ambientais. O material foi obtido em meio ácido a partir da reação de adição nucleofílica entre os compostos trifetilamina (TEA; *core*) e 2,2-bipiridina-5,5-diformaldeído (Bp; *linker*) em estequiometria 2:3 (*core:linker*) e solvente 1,4-dioxano. Após, o material foi devidamente isolado na forma de um sólido vermelho-tijolo. Segundo os autores, a estrutura do COP apresentou alta seletividade em coordenar-se aos íons de ferro(III) e ferro(II). Os nitrogênios presentes no *linker* funcionam como átomos doadores na coordenação com os íons metálicos. O processo de obtenção do Fe-COP está representado na figura 15 (página 38).

Figura 14. Esquema reacional para obtenção do COP e do complexo com o ferro(II).



Fonte: Periyasamy & Viswanathan (2019).

Figura 15. Esquema reacional para obtenção do COP e dos complexos com o ferro(II) e ferro(III).



Fonte: Zhang e colaboradores (2022).

3.4.2 Cobalto

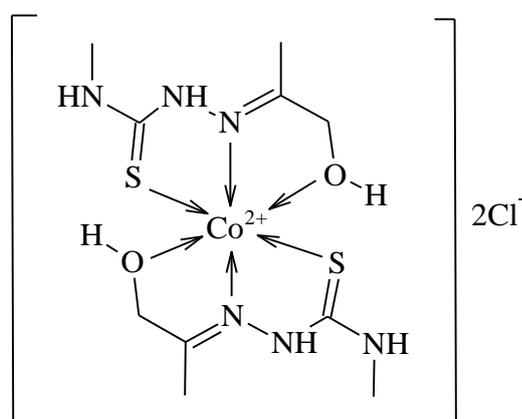
Considerando a ordem de abundância relativa, o elemento químico cobalto ocupa a posição 29. Dentre os mais de 200 minerais com o cobalto, apenas alguns são economicamente importantes, sendo eles a cobaltita (CoAsS), a esmaltita (CoAs₂) e a lineíta (Co₃S₄). (Lee, 1999) É encontrado na vitamina B12, a qual está relacionada a processos bioquímicos importantes como a síntese de aminoácidos, síntese de ácidos nucleicos e a formação de hemácias (Medeiros, 2013).

Pode ser encontrado em diferentes estados de oxidação. No estado zero sua configuração eletrônica é [Ar]3d⁷4s² e dentre os demais estados de oxidação possíveis, os mais comuns são, 2+

([Ar]3d⁷) e 3+ ([Ar]3d⁶). Os compostos de coordenação de cobalto(II) podem ter geometria tetraédrica (configuração e_g⁴ - t_{2g}³, conforme a TCC) ou octaédrica, sendo nesse caso, a maioria dos complexos de spin alto (t_{2g}⁵ - e_g², conforme a TCC) (Lee, 1999).

O cobalto(II) forma vários complexos, tanto com ligantes monodentados quanto com ligantes polidentados. Segundo a teoria de Pearson, o cobalto nesse estado de oxidação é classificado como um ácido de Lewis do tipo *boderline* (característica intermediária entre um ácido “mole” e um ácido “duro”). Na literatura podem ser encontrados alguns exemplos demonstrando a coordenação do Co²⁺ com ligantes do tipo TSC, como no trabalho de Kotian e colaboradores (2021) (figura 16).

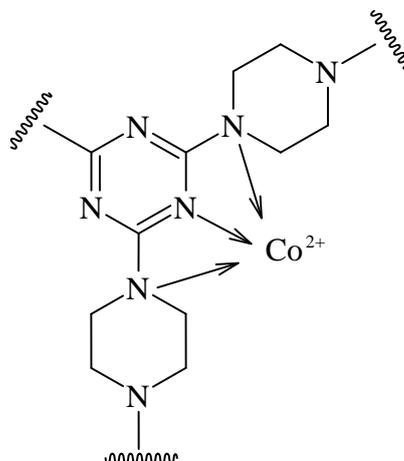
Figura 16. Complexo com o cobalto(II) e ligante tridentado do tipo TSC.



Fonte: Kotian e colaboradores (2021).

O cobalto(II) também pode formar complexos com ligantes do tipo COP, como demonstrado no trabalho de Chen e colaboradores (2019), os quais obtiveram um complexo como uma das etapas do trabalho (figura 17). O COP utilizado como ligante foi obtido por meio de uma metodologia similar à utilizada no trabalho de Patel e colaboradores (2012). Segundo os autores, o íon metálico está coordenado a dois átomos de nitrogênio do *linker* piperazina e ao nitrogênio do anel triazínico. Os autores utilizaram diferentes quantidades do sal acetato de cobalto(II) tetraidratado [Co(Ac)₂·4H₂O]. Em uma outra etapa, o polímero de coordenação foi transferido para um cadinho tampado e pirolisado a 900°C com taxa de aquecimento igual a 2°C/min sob fluxo de N₂, sendo esse o material final.

Figura 17. Representação estrutural do Co-COP.



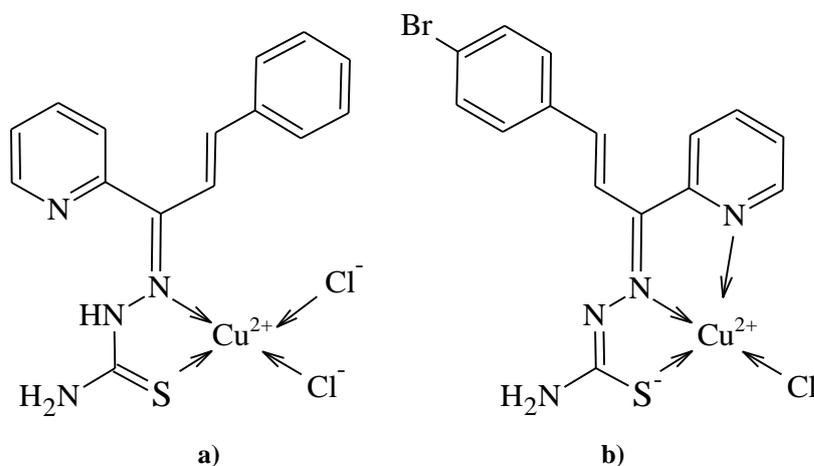
Fonte: Chen e colaboradores (2019).

3.4.3 Cobre

O elemento cobre é o vigésimo-quinto elemento mais abundante na crosta terrestre sendo encontrado principalmente no mineral calcopirita (CuFeS_2) (Lee, 1999). É um elemento essencial para a vida e desempenha importante papel biológico. Nos organismos vivos onde está presente é um cofator de enzimas relacionadas a diversos processos metabólicos (Rodrigues; Silva; Guerra, 2012).

A configuração eletrônica no estado neutro é $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$ e os estados de oxidação $2+$ ($[\text{Ar}]3d^9$) e $1+$ ($[\text{Ar}]3d^{10}$) são comuns. A possibilidade de formar íons com uma camada d não completa faz do cobre assim como o ferro e o cobalto um elemento de transição. Tanto o cobre(II) quanto o (I) formam complexos estáveis com ligantes que tenham em sua estrutura o nitrogênio e o enxofre como átomos doadores (Shriver & Atkins, 2008; Lee, 1999). Vários exemplos de complexos com o cobre(II) e TSCs estão descritos em um importante trabalho de revisão realizado por Singh e colaboradores (2020), sendo relatada a atividade anticâncer desses. Dois desses complexos estão representados na figura 18.

Figura 18. Complexo com o cobre(II) e ligante do tipo TSC, bidentado (a) e tridentado (b).

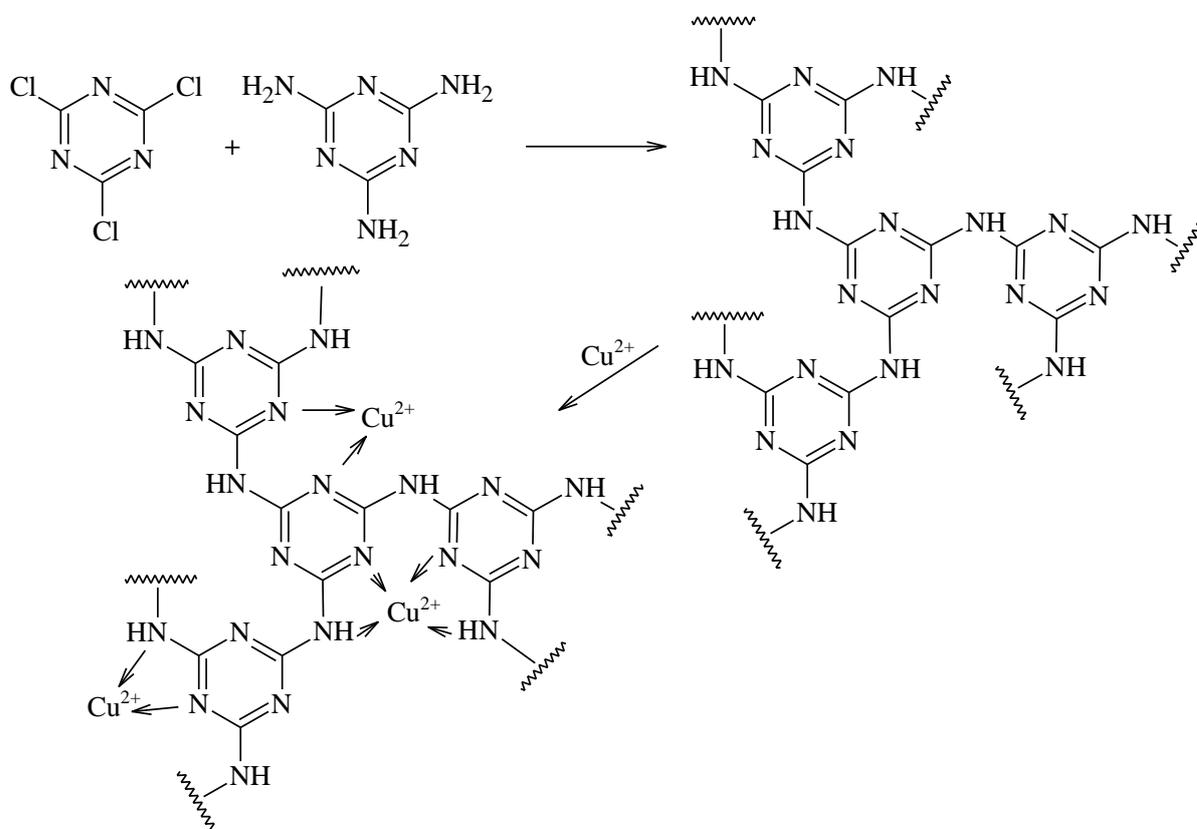


Fonte: Singh e colaboradores (2020).

O cobre(II) é um sistema d^9 e sua configuração, conforme a TCC para um complexo de geometria octaédrica, será $t_{2g}^6-e_g^3$ independentemente da natureza do ligante (forte ou fraco). Em decorrência da assimetria no orbital do tipo e_g os complexos de cobre(II) apresentam uma geometria octaédrica distorcida em decorrência do efeito Jahn-Teller. Esse efeito conduz a um desdobramento adicional no orbital e_g com uma pequena diferença de energia entre os níveis resultantes (Shriver & Atkins, 2008; Lee, 1999).

Assim como para os elementos ferro e cobalto, a presença de átomos doadores na estrutura dos COPs fazem deles bons candidatos a ligante na química de coordenação do cobre(II). Como exemplo, pode ser citado o trabalho de Xie e colaboradores (2021). Nesse trabalho, o COP foi obtido a partir da reação entre CC (*core*) e cianurotriamida (melamina; *linker*) em estequiometria 1:1 e mistura de solvente 1,4-dioxano/1,3,5-trimetilbenzeno (1:1; V:V). Sob o sistema foi adicionado carbonato de sódio (Na_2CO_3) e a reação foi conduzida em atmosfera de N_2 . Após, o sólido foi devidamente isolado e utilizado na obtenção do complexo de cobre(II) a partir da reação entre o COP e o sal cloreto de cobre(II) em diclorometano. Ao final, um sólido de cor levemente azul foi obtido. Esse material foi utilizado em estudos envolvendo a catálise de reações do tipo *orto*-aminometilação cruzada desidrogenativa de fenóis. Segundo os autores, o material apresentou excelente atividade catalítica e vários fenóis substituídos com N,N-dimetilaminas foram convertidos para os respectivos produtos. O processo para a obtenção do Cu-COP está representado na figura 19.

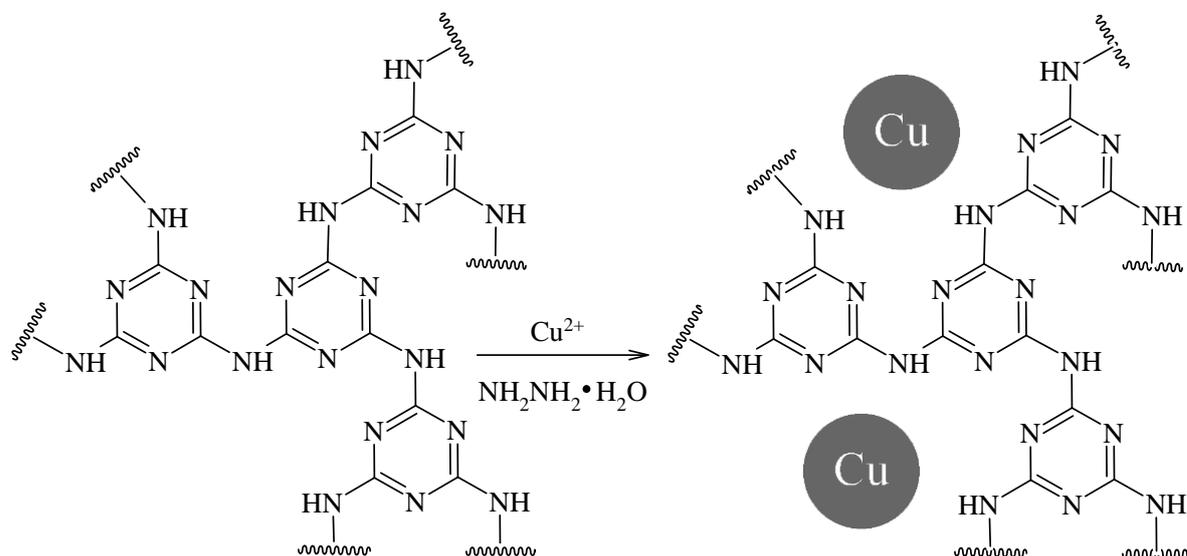
Figura 19. Esquema reacional para a obtenção do COP e do complexo com o cobre(II).



Fonte: Xie e colaboradores (2021).

Sadhavisam e colaboradores (2020) obtiveram um COP utilizando os mesmos reagentes que foram usados no trabalho de Xie e colaboradores (2021), com metodologia diferente (condições físicas, solvente e estequiometria diferentes; CC adicionado em excesso; adição de K_2CO_3). A partir desse material, obtiveram um complexo com o cobre(II) (a partir do sal nitrato de cobre(II) pentaidratado $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$), e após, foi adicionado sobre o complexo formado o agente redutor hidrazina ($\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) para a formação de nanopartículas de cobre, conforme demonstrado na figura 20. Segundo os autores, o material nanoparticulado apresentou uma ótima atividade catalítica (rendimento de até 99%) na reação de formação de fenol a partir da oxidação do ácido fenilborônico (condições atmosféricas e meio aquoso).

Figura 20. Esquema reacional para a obtenção do material nanoparticulado de cobre(II).



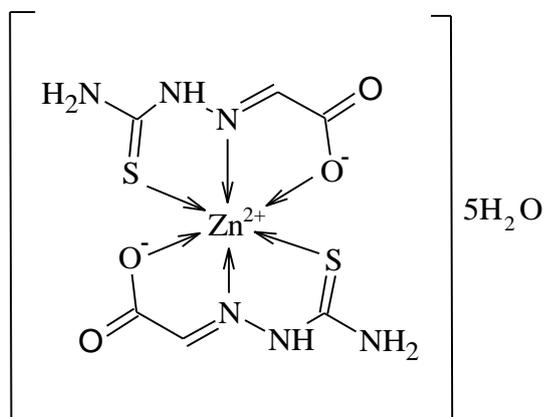
Fonte: Sadhavisam e colaboradores (2020).

3.4.4 Zinco

O zinco é o vigésimo quarto elemento mais abundante na crosta terrestre. O principal minério de zinco é a blenda de zinco ou esferilita (ZnS) (Lee, 1999). Assim como os demais elementos descritos acima, o zinco é essencial para a vida. Além de estar presente em várias enzimas distribuídas pelo corpo humano é importante para o bom funcionamento do sistema imunológico (Medeiros, 2012).

O zinco apresenta uma subcamada d preenchida ($[\text{Ar}]3d^{10}4s^2$), assim sendo, ele não é considerado um metal de transição. Seu estado de oxidação mais comum é o 2+ ($[\text{Ar}]3d^{10}$). Nesse estado de oxidação forma complexos estáveis com ligantes S-doadores, como é o caso das TSCs. Um exemplo disso é o trabalho de Huseynova e colaboradores (2020), onde no complexo obtido, o zinco(II) encontra-se coordenado ao ligante por meio dos átomos de N, S e O (ligante tridentado). A estrutura do complexo está representada na figura 21.

Figura 21. Complexo com o zinco(II) e ligante tridentado do tipo TSC.

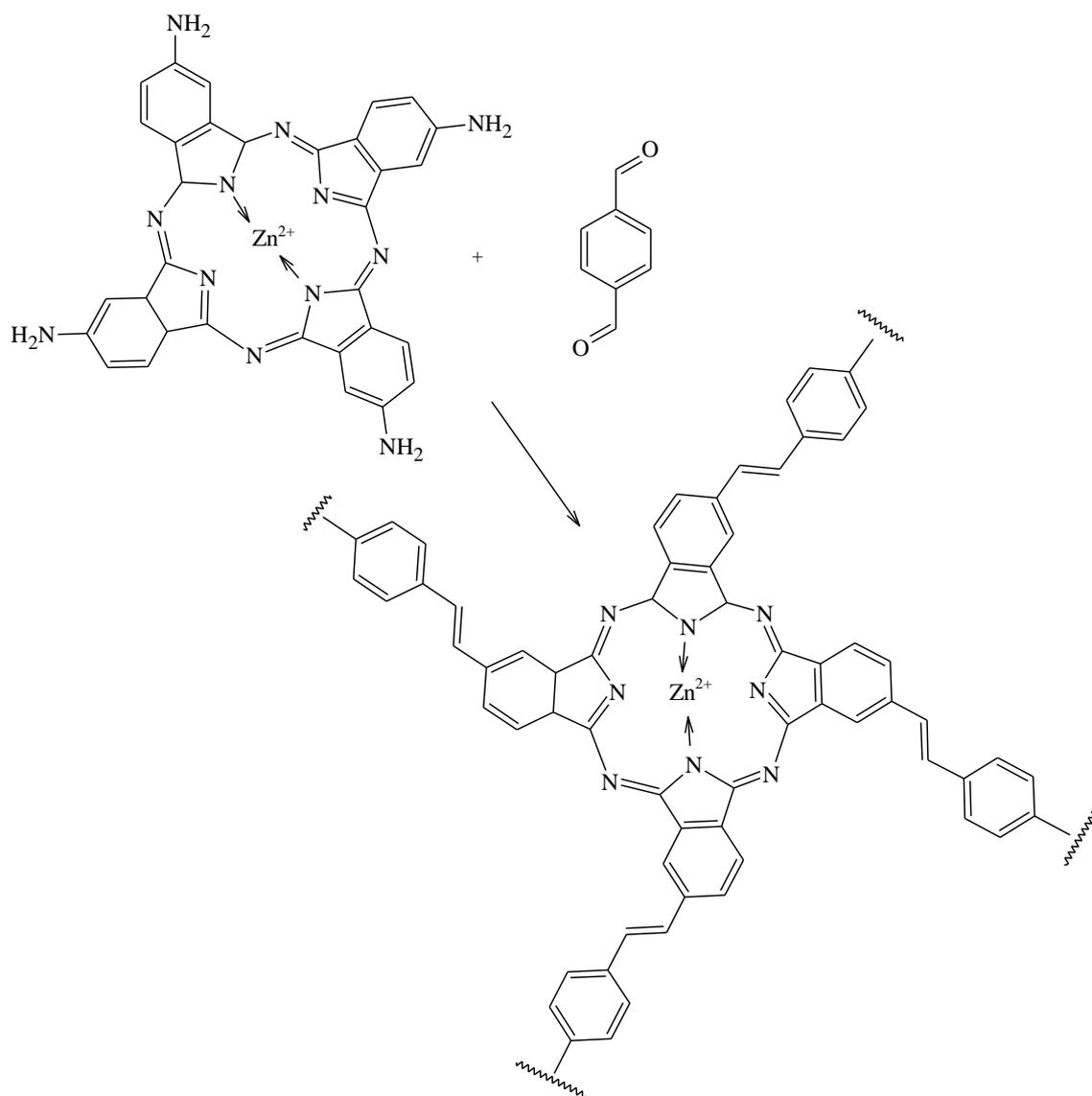


Fonte: Huseynova e colaboradores (2020)

Em comparação com os elementos ferro, cobalto e cobre, os trabalhos relacionando COPs com o elemento zinco são menos comuns. Como exemplo, pode ser citado o trabalho de Wang e colaboradores (2019), no qual foi obtido dois materiais do tipo Zn-COP, um dos quais foi obtido a partir da reação entre o composto tetraaminoftalocianina de zinco(II) e o *p*-ftalaldeído na presença de ácido acético como catalisador e solvente DMF (anidro). O Zn-COP foi ligado covalentemente ao óxido de grafeno e segundo os autores, o material resultante apresentou potencialidade para aplicações ópticas e em eletrocatalise (processo envolvendo a formação de gás hidrogênio (H_2)).

Na figura 22 está representado o esquema reacional para a obtenção do material Zn-COP.

Figura 22. Esquema reacional para obtenção do COP e do complexo com o zinco(II).



Fonte: Wang e colaboradores (2019)

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

- Ácido clorídrico (HCl; Neon, teor de 37,09%).
- Acetato de zinco ($Zn(Ac)_2$; Neon, teor de 99,57%).
- Água deionizada.
- Etanol/acetona (1:1; Dinâmica).
- Cloreto cianúrico (CC; Sigma-Aldrich, 99% de pureza).
- Cloreto de cobalto(II) hexahidratado ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$; Impex, 98% de pureza).
- Cloreto de cobre(II) diidratado ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$; Impex, 99% de pureza).
- Cloreto de ferro(III) anidro ($FeCl_3$; Vetec, 98% de pureza).
- Metanol (Neon, 99,9% de pureza)
- Solvente 1,4-dioxano (Neon, pureza acima de 99%).
- Sulfato de ferro(II) heptaidratado ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$; Vetec, 99% de pureza).
- Tiosemicarbazida (tsc; Sigma-Aldrich, 99% de pureza).

4.2. Métodos e instrumentação

▪ Agitador magnético

As reações foram conduzidas sob agitação e aquecimento (temperatura de refluxo), utilizando para esse fim um agitador magnético com aquecimento da marca *Lucadema* (modelo *0851/Q*). Local: Instituto federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Mato Grosso do sul (IFMS, campus Coxim, laboratório 91).

▪ Análise térmica.

As medidas foram realizadas em equipamento modelo *SDT Q600* (*TA Instruments*, USA) com taxa de aquecimento de $10^\circ C/min$ sob atmosfera de oxigênio de temperatura ambiente até $1.000^\circ C$. Sob estas condições, as massas das respectivas amostras (quantidades menores que 10 mg) foram analisadas. Local: Universidade de Araraquara (UNIARA, Laboratório de Biopolímeros e Biomateriais).

▪ Espectroscopia no infravermelho.

Os dados espectrais foram obtidos em um espectrômetro de infravermelho com Transformada de Fourier *Thermo Fischer Scientific Nicolet* modelo *IS5* na janela espectral de 4000 até 400 cm^{-1} . As amostras foram preparadas por dispersão em KBr de grau espectroscópico e prensadas com o auxílio de prensa mecânica. Local:

Universidade federal de Mato Grosso do Sul (UFMS, Campo grande, LTF - Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Alimentos e Nutrição).

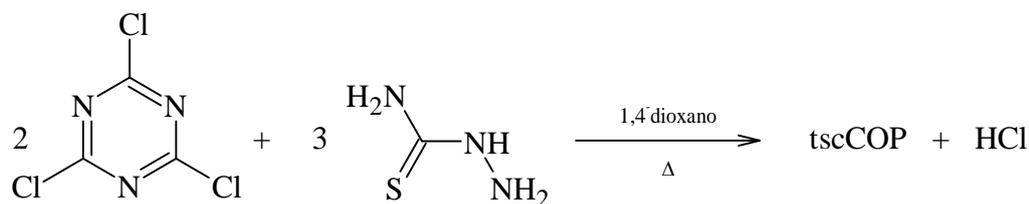
▪ Síntese orgânica:

PRIMEIRA ETAPA: em balão de fundo redondo de 50 mL, uma quantia de 0,922g (aproximadamente 5 mmol) de CC foi dissolvida sob agitação (agitador magnético) em 10 mL de 1,4-dioxano. Em seguida, foi adicionado 0,684g de tsc (aproximadamente 7,5 mmol) à solução de CC e o sistema foi agitado por 24h à temperatura ambiente.

SEGUNDA ETAPA: a temperatura do sistema foi elevada à aproximadamente 100 °C (sistema sob refluxo e agitação). O sistema foi mantido nessas condições por mais 48h. Após esse período, o sólido presente no sistema foi devidamente isolado por filtração simples e secagem ao ar. O material sólido foi retirado do papel filtro e transferido para um béquer de 50 mL. Sobre o mesmo foi adicionado sob agitação 30 mL de uma solução de HCl 20% e o sistema foi agitado por 2h, após, o material sólido foi novamente filtrado e lavado com água destilada até teste negativo com o indicador alaranjado de metila. Em seguida o material foi lavado com 10 mL de etanol/acetona (1:1). Após secagem ao ar, pôde ser isolado ao final um sólido de cor bege/amarela (massa = aproximadamente 1g). O material obtido, denominado tscCOP, foi devidamente armazenado para caracterização térmica e espectroscópica.

IV (KBr, ν cm^{-1}): 3267-3181 $\nu(\text{N-H})$, 1683-1559 $\delta(\text{N-H})$ e $\nu(\text{C=N})$, 1076 $\nu(\text{C=S})$, 509 $\nu(\text{C-Br})$. Rendimento do precipitado: 94%

Figura 23. Esquema reacional utilizado na obtenção do tscCOP.



Fonte: adaptado do trabalho de Bai e colaboradores (2015).

- Tratamento térmico

Em um béquer de 10 mL foi pesada a quantia de 0,030g de tscCOP e a amostra foi aquecida em forno Mufla (marca *MARQLABOR*) por 24h em temperatura de 300°C. Após, o material foi retirado do forno e o sólido resultante, denominado tscCOP-300, foi armazenado para caracterização espectroscópica.

IV (KBr, ν cm^{-1}): 3345-3186 $\nu(\text{N-H})$, 1618-1560 $\delta(\text{N-H})$ e $\nu(\text{C=N})$, $\nu(\text{C=S})$; ausente).

- Obtenção dos compostos metálicos

Foram obtidos cinco compostos metálicos utilizando o material tscCOP. A metodologia geral está descrita a seguir:

Foi pesado cerca de 0,25 mmol do sal do metal ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, FeCl_3 anidro, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; Ac = ânion acetato) e essa quantidade foi dissolvida em 10 mL de água deionizada. Sobre a solução formada foi adicionado 0,03g de tscCOP. O sistema resultante foi agitado por 24h em temperatura ambiente. Após, o material sólido foi isolado por filtração simples, lavado com água destilada e etanol/acetona (1:1) sendo armazenado para caracterização térmica e espectroscópica.

Os compostos foram denominados da seguinte forma:

- ✓ tscCOP-Fe^{II}/Fe^{III}.
- ✓ tscCOP-Fe^{III}.
- ✓ tscCOP-Co^{II}.
- ✓ tscCOP-Cu^{II}.
- ✓ tscCOP-Zn^{II}.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

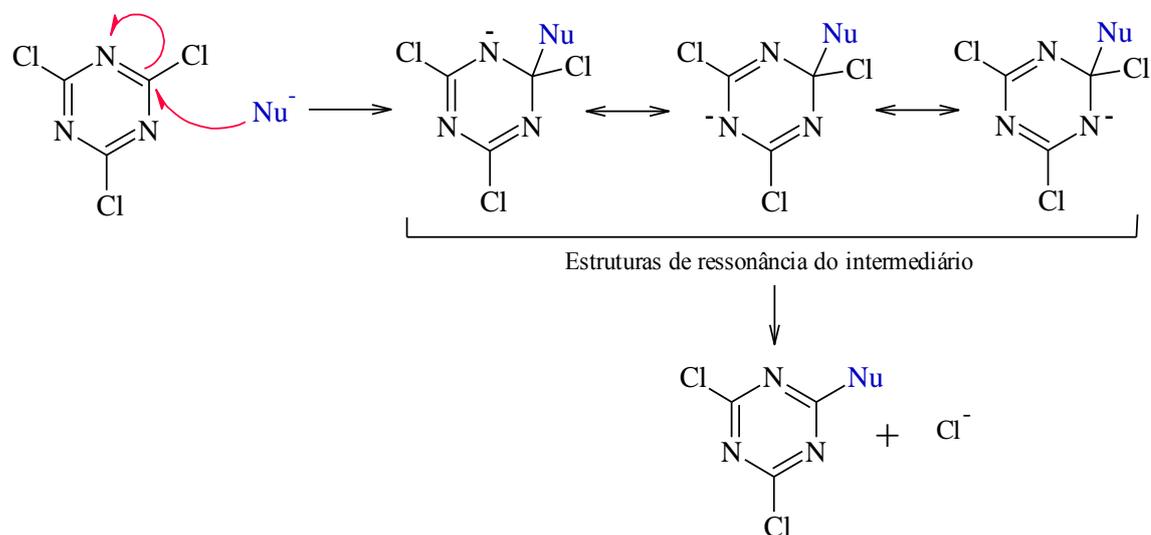
5.1. Síntese orgânica

A tsc, em condições normais de temperatura e pressão, pode passar por um processo de transformação química natural, fazendo-se necessária à sua purificação para o uso em síntese orgânica. Considerações sobre a purificação da tsc (metodologia, caracterização dos materiais extraídos e discussão dos resultados) estão descritas no *apêndice 1*. Após esse procedimento, a tsc foi utilizada na síntese do material tscCOP e o resultado assim como a discussão teórica estão descritos a seguir.

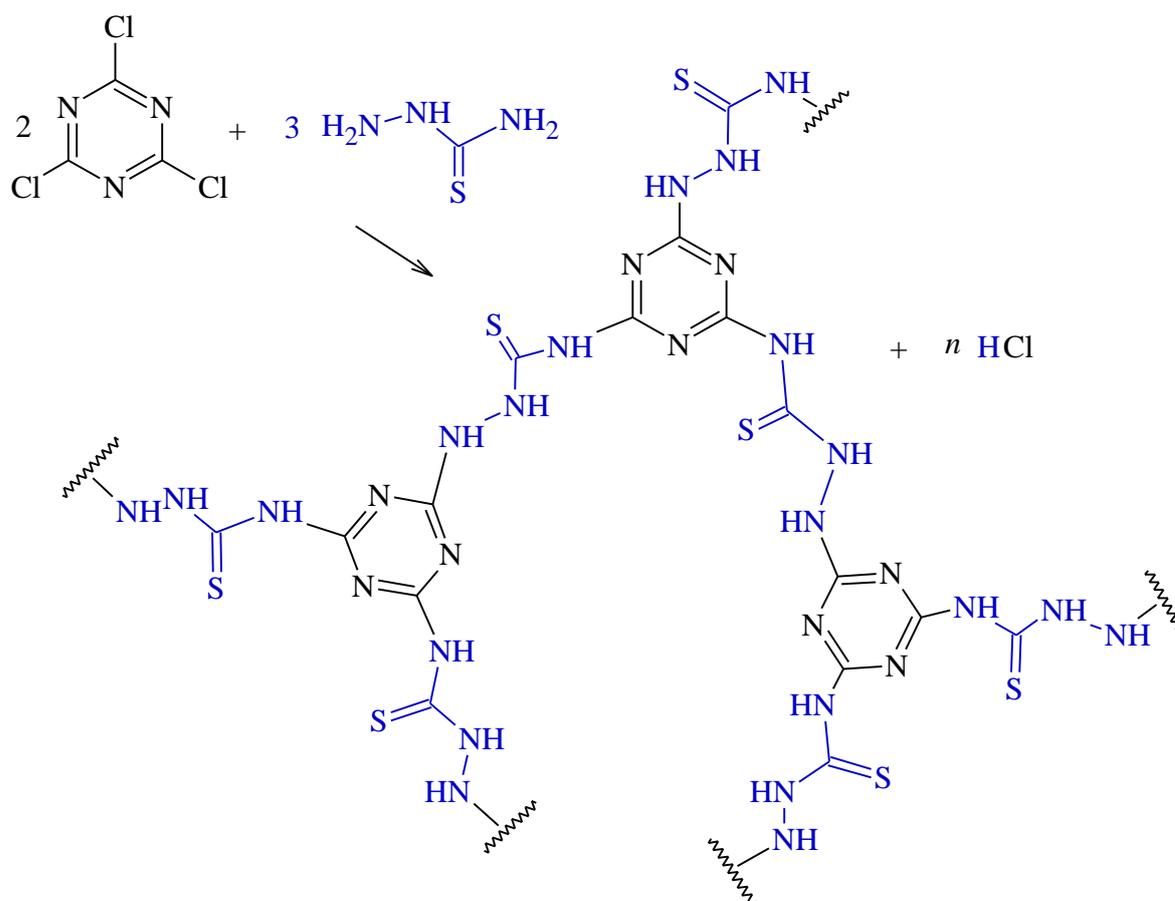
A reação entre a tsc e o CC é do tipo substituição nucleofílica (S_N) em anel aromático (Puthiaraj *et al.*, 2016). Nesse caso, os nitrogênios terminais (nucleófilo; Nu^-) atacam o carbono ligado ao cloro do anel triazínico (eletrófilo). A elevada reatividade do CC perante variados substratos nucleofílicos pode ser compreendida levando-se em consideração os três átomos de nitrogênio de sua estrutura (figura 24a). O nitrogênio estabiliza a carga negativa produzida na 1ª etapa da reação que é caracterizada pela formação de um intermediário não aromático com carga negativa. Na segunda etapa ocorre a eliminação do átomo de cloro ligado ao carbono tetraédrico. Ao final, a aromaticidade do sistema é reestabelecida novamente. Conforme a metodologia empregada isso pode ocorrer com os dois átomos de cloro remanescentes. (Kuplich, 2007) Em decorrência da relativa facilidade com que os átomos de cloro podem ser substituídos no anel, o CC é largamente utilizado como material de partida na obtenção de derivados da *s*-triazina (Mur, 1964; Blotny, 2006).

O esquema geral utilizado na obtenção do tscCOP pode ser observado na figura 24b. O material sólido tscCOP foi obtido a partir de uma adaptação da metodologia empregada por Bai e colaboradores (2015). A estequiometria utilizada foi de 3:2 (*linker:core*), uma estequiometria bem comum na síntese de COPs quando o *core* apresenta três sítios de ligação e o *linker* dois sítios de ligação. No entanto, no presente trabalho não foi adicionado qualquer tipo de base ao sistema, o que confere a metodologia um caráter inédito, uma vez que, na literatura os derivados do CC (moléculas simples ou polímeros), são obtidos a partir de metodologias que empregam o uso de bases de Arrhenius ou sais básicos visando neutralizar o ácido clorídrico (HCl) formado, deslocando o equilíbrio da reação para a direita.

Figura 24. Mecanismo de reação para o CC frente a um nucleófilo (a). Esquema reacional utilizado na obtenção do tscCOP (b).



a)

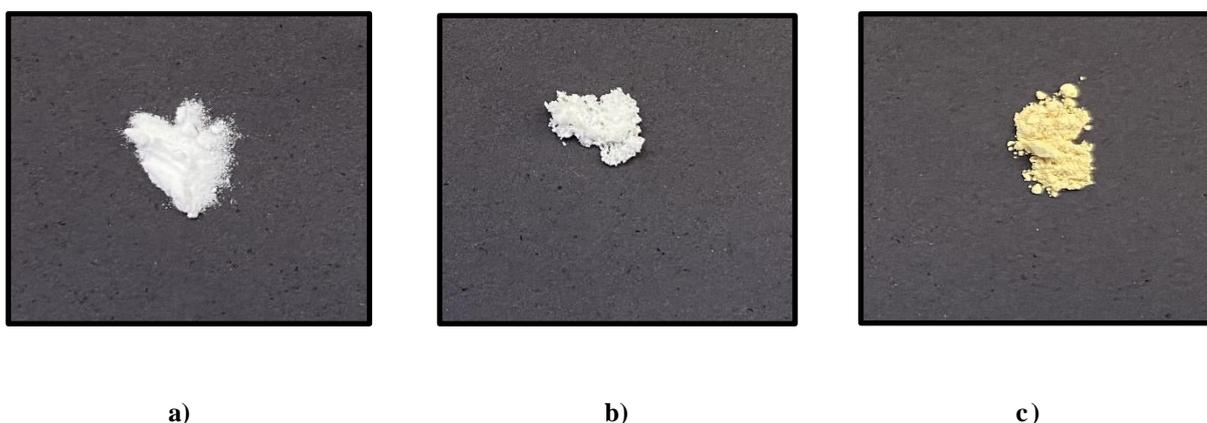


b)

O material sólido, tscCOP, foi devidamente isolado e sobre ele, em um béquer adequado, foi adicionado uma solução de ácido clorídrico 20%, com o objetivo de extrair a tsc que poderia estar presente no meio após o tempo de reação. Isso é possível, pois o sólido obtido não é solúvel em HCl (inclusive HCl 37%; solução comercial), no entanto, a tsc nessas condições é facilmente dissolvida. Esse processo, provavelmente ocorre devido à formação de um cátion (protonação de um dos átomos de nitrogênio da tsc), o qual interage com as moléculas de água (interação do tipo íon – dipolo) e faz com que a tsc se torne parte da solução, culminando com a extração da tsc do material sólido resultante da síntese. Após, o material foi isolado via filtração simples sendo lavado com água destilada até indicação negativa frente ao alaranjado de metila (filtrado sem coloração vermelha). Em seguida, o material foi lavado com 10 mL de etanol/acetona (1:1), com o objetivo de acelerar o processo de secagem e solubilizar o CC que ainda poderia estar presente no meio após o tempo de reação (o CC é bastante solúvel em ambos os solventes).

Conforme a figura 25 é possível constatar uma mudança perceptível de cor entre os reagentes tsc (sólido esbranquiçado) e CC (sólido branco) em comparação com o material obtido (tscCOP; sólido bege/amarelo). Desde o tempo dos alquimistas a mudança de cor é relacionada com a transformação da matéria, mudança hoje, é claro, explicada sob à luz da química moderna.

Figura 25. Imagem dos reagentes CC (a) e tsc (b) e do material tscCOP (c).



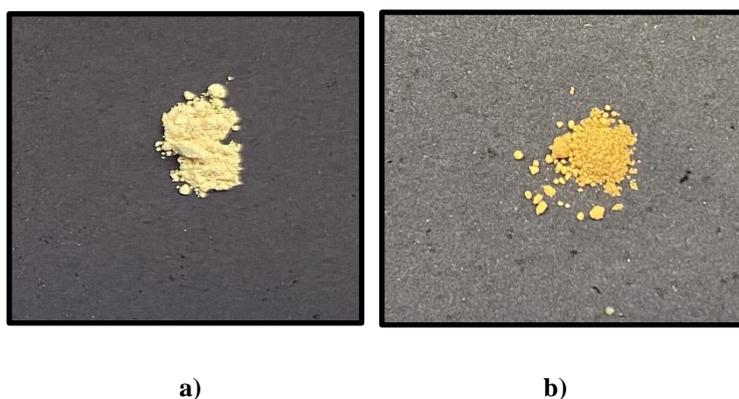
Fonte: elaborado pelo autor.

Quanto a solubilidade do material, o tscCOP é insolúvel nos solventes convencionais de laboratório (solventes próticos, apróticos e derivados de hidrocarbonetos), exceto o DMSO, no qual é parcialmente solúvel. Isso dificulta a caracterização por ressonância magnética nuclear (RMN).

Outra característica interessante é o comportamento do sólido tscCOP frente à solução com pH básico (solução de NaOH e NH₄OH, por exemplo). O material sólido é dissolvido resultando em uma solução que varia de cor conforme a quantidade de base adicionada (castanho escuro; quantidade menor de base – Roxo; quantidade maior de base). Provavelmente esse processo não está relacionado a uma dissolução apenas. Ao final, com a evaporação da água pôde ser isolado um material sólido, oriundo da reação entre a base e o tscCOP. Essa ramificação do presente trabalho é explorada de forma mais detalhada (metodologia utilizada, caracterização por espectroscopia no infravermelho e discussão dos resultados) no *apêndice 2*.

O material tscCOP foi submetido a tratamento térmico (forno mufla) a uma temperatura de 300°C por 24h. Ao final, o material obtido, denominado tscCOP-300, foi devidamente isolado e armazenado para caracterização espectroscópica. Percebe-se uma nítida mudança de cor entre o material inicial (tscCOP) e o material final (tscCOP-300) conforme demonstrado na figura 26. A mudança de cor está relacionada ao processo de decomposição e as mudanças estruturais que isso implica.

Figura 26. Diferença de coloração entre os materiais tscCOP (a) e tscCOP-300 (b).



Fonte: elaborado pelo autor.

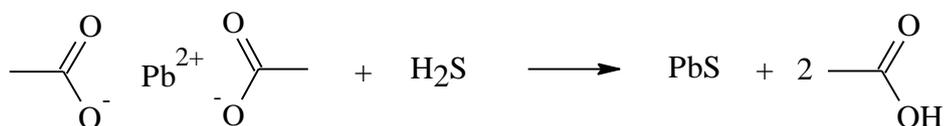
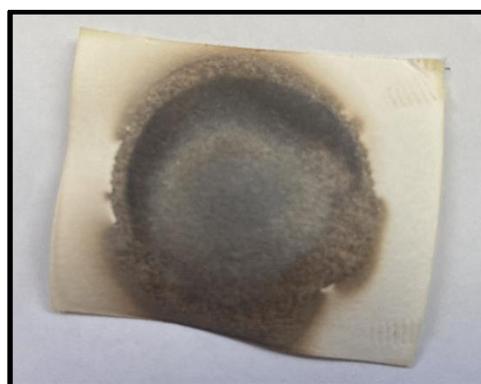
Além da alteração na coloração, o material tscCOP-300 (pós tratamento térmico) apresentou insolubilidade tanto em solução de HCl 20% quanto em solução básica. Provavelmente, a não dissolução em solução básica pode ser relacionada (pelo menos em parte)

com a perda do enxofre (na forma de sulfeto de hidrogênio; H₂S) no processo de decomposição. Essa hipótese (perda do enxofre na forma de H₂S) foi corroborada a partir de dois testes qualitativos realizados em laboratório.

TESTE 1: Em um béquer de 50 mL cerca de 0,01g do material tscCOP foi adicionado. Sobre o béquer de forma a tampá-lo foi colocado um pedaço circular de papel filtro embebido com uma solução do indicador alaranjado de metila. Logo em seguida, com o aquecimento (T ≈ 220°C; aparelho de agitação magnética com aquecimento; LUCADEMA, modelo:0851/Q) percebe-se o avermelhamento do papel filtro indicando meio ácido.

TESTE 2: Foi utilizada a mesma metodologia do teste 1, no entanto, no lugar do indicador foi utilizado 2 mL de uma solução de acetato de chumbo (Pb(Ac)₂; 0,01M). Após aquecimento (T ≈ 220°C; aparelho de agitação magnética com aquecimento; LUCADEMA, modelo:0851/Q) percebe-se o escurecimento do papel filtro (figura 27) indicando a formação do sulfeto de chumbo(II) (PbS). A reação de formação do PbS está representada logo abaixo da imagem (Morrison & Boyd, 1972).

Figura 27. Papel filtro com material de cor escura.



Fonte: elaborado pelo autor.

A liberação do H₂S pode ser, talvez, melhor compreendida se considerarmos a energia da ligação simples entre o carbono e o enxofre (C-S) que é em torno de 259 kJmol⁻¹. Uma energia menor em comparação com outras energias de ligação possíveis para a estrutura (C=N, 615 kJmol⁻¹; C-N, 293 kJmol⁻¹). Além disso, com a liberação de H₂S, existiria, pelo menos de

início, a possibilidade de formação de uma ligação dupla entre os átomos de nitrogênio N1 e N2 (energia de ligação igual a 418 kJmol⁻¹). No *apêndice 3* pode ser encontrada uma proposta estrutural para o material tscCOP-300.

Estes testes realizados e as conclusões retiradas deles foram úteis para uma melhor compreensão dos dados gerados pela espectroscopia no infravermelho e análise térmica, como descrito a seguir.

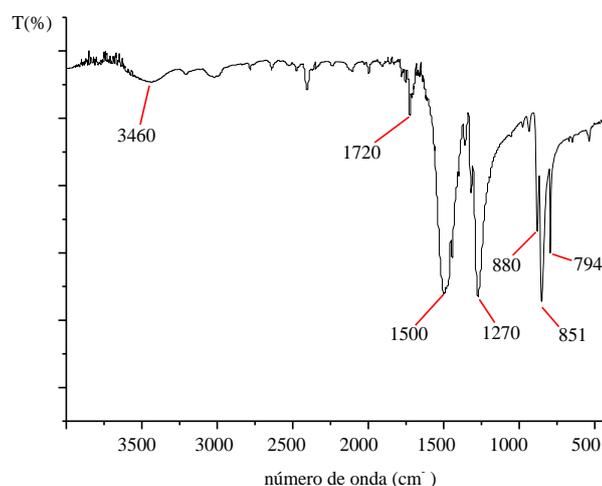
5.2. Caracterização do composto orgânico

5.2.1. Espectroscopia no infravermelho (FT-IR)

A espectroscopia no infravermelho é uma das técnicas mais importantes na caracterização química sendo aplicada no estudo de polímeros, na identificação de compostos inorgânicos e orgânicos, no controle de qualidade de produtos diversos, etc. O espectro no infravermelho é um gráfico em que, no eixo y, é geralmente apresentada a porcentagem de transmitância (de 0 a 100%) e no eixo x, a posição no ponto de mínima transmitância da banda é apresentada em número de onda em cm⁻¹. O espectro geralmente apresenta grande número de bandas, porém, na interpretação desses espectros não é necessário a interpretação de todas elas, mas apenas de algumas mais características. A energia no infravermelho corresponde à região do espectro eletromagnético situada na faixa entre 14290 e 200 cm⁻¹, no entanto, a região entre 4000-400 cm⁻¹, denominada infravermelho médio é a mais utilizada (Barbosa, 2013).

Todos os materiais obtidos (tscCOP e tscCOP-300) foram caracterizados via espectroscopia no infravermelho. Para uma melhor compreensão e discussão dos resultados os espectros dos reagentes (CC e tsc) foram também obtidos (figuras 28 e 29, respectivamente).

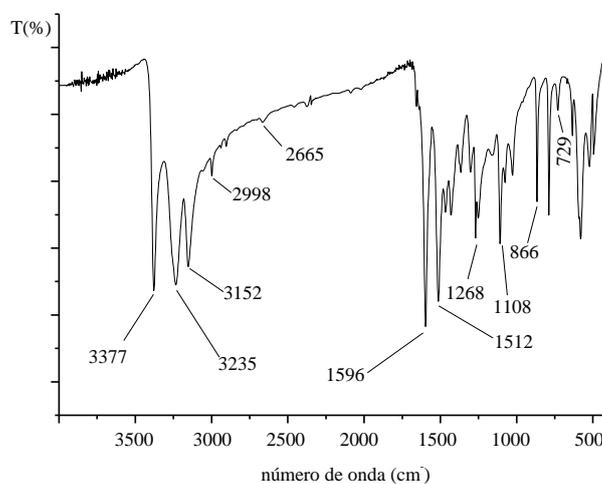
No espectro do CC (figura 28), a banda fraca observada em 3460 cm⁻¹ provavelmente está relacionada à presença de uma pequena quantidade de água na amostra. A banda em 1720 cm⁻¹, de forma parecida com o que acontece aos anéis benzênicos, pode ser fruto de bandas de combinação e harmônicas. As bandas observadas em 1500 e 1270 cm⁻¹ estão relacionadas ao estiramento axial da ligação C=N e C-N no anel triazínico. As bandas verificadas em 880, 851 e 794 cm⁻¹ correspondem às diferentes formas de vibração da ligação C-Cl, no entanto, a banda em 794 cm⁻¹, mais especificamente, está relacionada ao estiramento axial da ligação C-Cl (Barbosa, 2013).

Figura 28. Espectro no infravermelho do CC.

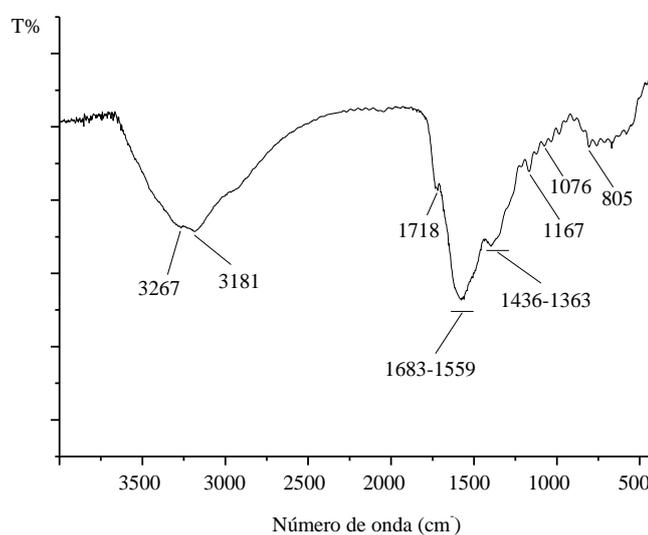
Fonte: elaborado pelo autor.

Para o espectro da tsc (figura 29) são observadas as bandas referentes ao estiramento axial ($3377 - 2998 \text{ cm}^{-1}$) e deformação angular (1596 e 1512 cm^{-1}) da ligação N-H (Campbell & Grzeskowiak, 1967). Considerando sua posição no espectro, a banda em 2665 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento axial da ligação S-H, possível de existir em decorrência do tautomerismo da tsc (figura 9; página 28). Essa afirmação é corroborada com a presença de uma banda observada em 729 cm^{-1} referente ao estiramento axial da ligação C-S. (BARBOSA, 2013) A banda em 1268 cm^{-1} está relacionada à ligação C-N, principalmente, e a banda em 1108 cm^{-1} é oriunda do estiramento axial da ligação N-N (resíduo hidrazina, N1 e N2). Por fim, a banda com número de onda igual 866 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento axial da ligação C=S (Campbell & Grzeskowiak, 1967; Geetharani & Sathyanarayan, 1977).

O espectro do material obtido (tscCOP) está representado na figura 30. De uma forma geral, as bandas acima de 3000 cm^{-1} estão relacionadas ao estiramento axial da ligação N-H e as bandas entre 1683 e 1559 cm^{-1} podem ser relacionadas com a deformação angular da ligação N-H e ao estiramento da ligação C=N. A banda observada em 1076 cm^{-1} está relacionada à ligação C=S. Para o material obtido por Bai e colaboradores (2015), essa banda aparece em 1062 cm^{-1} (nesse trabalho os autores utilizaram o hidróxido de sódio) (Silverstein, Webster, Kiemle, 2006).

Figura 29. Espectro no infravermelho da tsc.

Fonte: elaborado pelo autor.

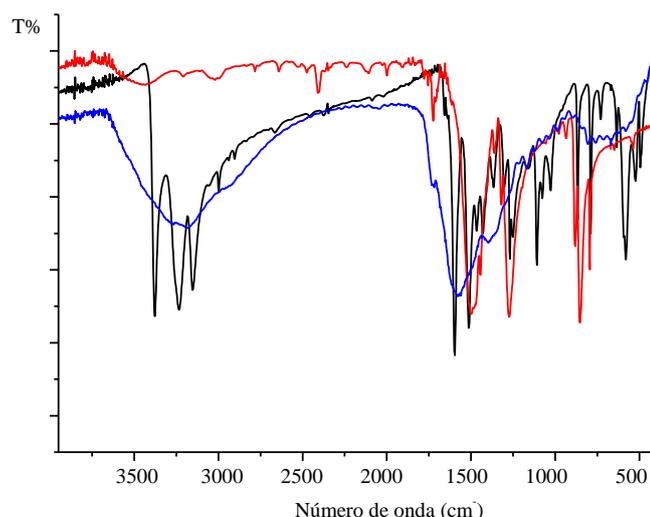
Figura 30. Espectro no infravermelho do tscCOP.

Fonte: elaborado pelo autor.

Os resultados obtidos via espectroscopia no infravermelho indicam a formação do produto almejado, pois algumas das bandas observadas no espectro dos reagentes são também observadas, com deslocamentos no número de onda, no espectro do tscCOP. Os deslocamentos referentes às ligações N-H indicam uma mudança no ambiente químico. Os átomos de cloro do

CC foram substituídos pelos nitrogênios (N1 e N3) presentes na estrutura da tsc, afirmação corroborada pela inexistência da banda C-Cl no espectro do material. Para melhor visualização, na figura 31 tanto os espectros dos reagentes quanto o espectro do tscCOP estão relacionados.

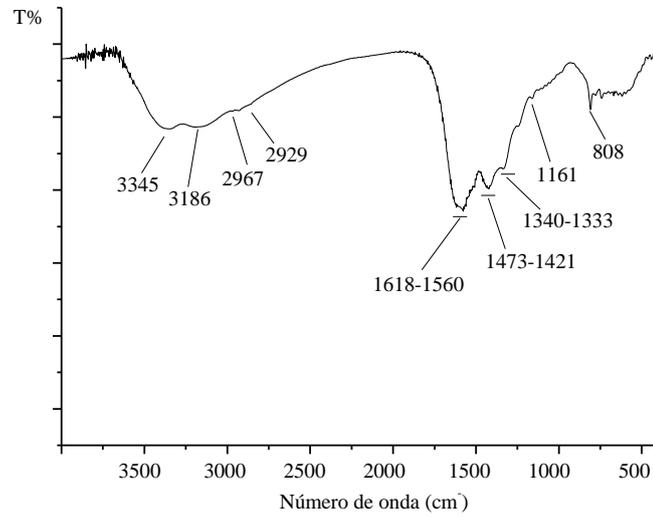
Figura 31. Relação entre os espectros no infravermelho dos reagentes (tsc, linha preta; CC, linha vermelha) com o espectro do tscCOP (linha azul).



Fonte: elaborado pelo autor.

O espectro do tscCOP-300 está representado na figura 32 e apresenta um perfil semelhante ao espectro do tscCOP. As bandas acima de 3000 cm^{-1} e bandas na região de 1600 cm^{-1} indicam a existência de ligações do tipo N-H após o processo de aquecimento e decomposição. A banda relacionada ao estiramento da ligação C=S (observada em 1076 cm^{-1} no espectro do tscCOP) não aparece no espectro do tscCOP-300, em decorrência da liberação do H_2S no processo de decomposição térmica. O espectro do material tscCOP-300 traz, portanto, uma confirmação quanto à atribuição da banda em 1076 cm^{-1} ser correspondente à ligação C=S. Essa atribuição é importante para uma melhor elucidação dos espectros no infravermelho dos compostos metálicos, como será visto adiante.

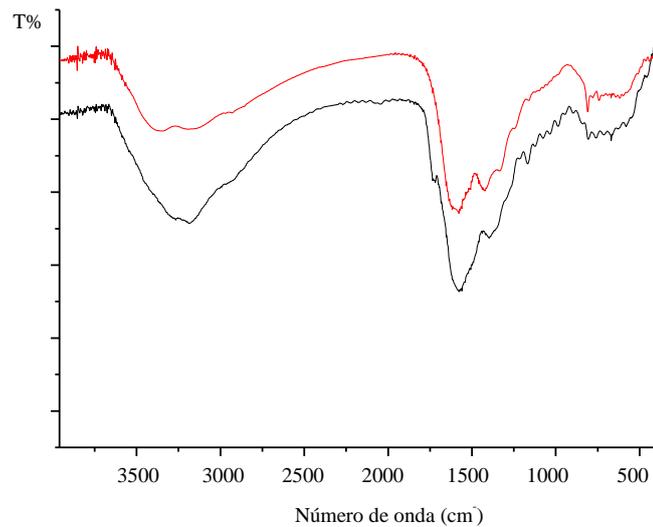
Figura 32. Espectro no infravermelho do tscCOP-300.



Fonte: elaborado pelo autor.

Para efeito de comparação, na figura 33, o espectro do tscCOP e o espectro do tscCOP-300 estão devidamente relacionados.

Figura 33. Relação entre os espectros no infravermelho do tscCOP (linha preta) e tscCOP-300 (linha vermelha).



Fonte: elaborado pelo autor.

Na tabela 3 estão representadas as principais bandas e atribuições em cm^{-1} dos materiais orgânicos obtidos e dos reagentes utilizados no processo.

Tabela 3. Principais bandas e atribuições em cm^{-1} dos materiais orgânicos (reagentes e produtos).

Bandas	CC	tsc	tscCOP	tscCOP-300
$\nu(\text{N-H})$	-	3377-3152	3267-3181	3345-3186
$\delta(\text{N-H})$ e $\nu(\text{C=N})$	-	1596	1683-1559	1618-1560
$\nu(\text{C-N})$	1270	1268	Encoberta	Encoberta
$\nu(\text{C=S})$	-	866	1076	-
$\nu(\text{C-Cl})$	794	-	-	-

Fonte: elaborado pelo autor.

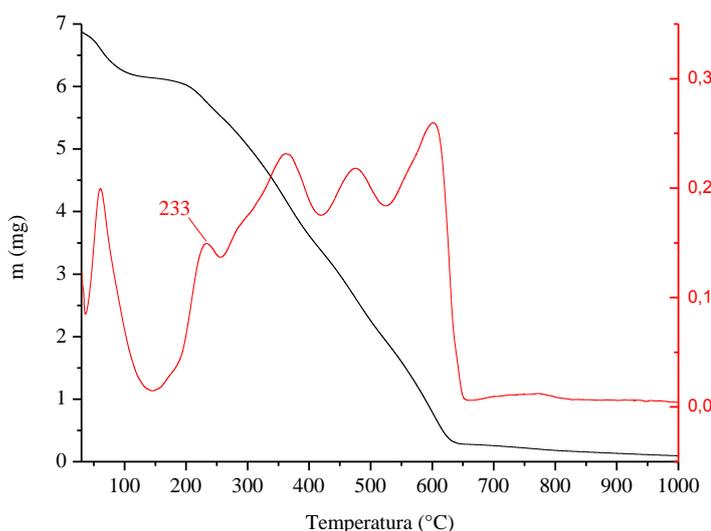
5.2.2. Análise térmica (TG/DTG e DTA)

Por análise térmica, compreende-se um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física de um determinado material e/ou seus produtos de reação é medida como função da temperatura, enquanto que o material é submetido a um programa controlado de temperatura. As investigações termoanalíticas são úteis em vários setores científicos e tecnológicos (ciências naturais, ciências biológicas, geociências e ciências forenses). Nesse contexto, pode ser afirmado que a termogravimetria derivada (TG/DTG) e a análise térmica diferencial (DTA) estão entre as técnicas mais utilizadas no campo da análise térmica. Na TG, a variação da massa (m) de uma determinada amostra é continuamente registrada em função da temperatura (T) ou tempo (t), enquanto que na DTG, a derivada da variação de massa em relação ao tempo (dm/dt) é registrada em função de T ou t , onde os “degraus” relacionados à perda de massa são substituídos por picos que delimitam áreas proporcionais às alterações de massa sofridas pela amostra. Quanto à DTA, trata-se de uma técnica térmica de medição contínua das temperaturas da amostra e de um material de referência termicamente inerte, à medida que ambos vão sendo aquecidos ou resfriados em um forno. Através dessa técnica pode se acompanhar os efeitos de calor associados às transformações físicas ou químicas da amostra (Ionashiro, 2005).

A curva TG/DTG do material tscCOP (massa inicial = 6,897 mg) foi obtida em atmosfera de gás oxigênio (O_2) e está representada na figura 34. Na curva pode ser observado mais de uma etapa de perda de massa, onde a perda inicial equivalente a 0,7632 mg (11,05%) entre 36-146°C está relacionada à presença de água utilizada no processo de purificação

(umidade). O material manteve-se estável até 200°C, estabilidade um pouco maior em comparação a outros materiais de estrutura polimérica derivados da tsc (LIN et al., 2017). Acima dessa temperatura indo até 647°C são observados quatro eventos térmicos com uma perda de massa igual 5,854 mg (84,87%). Esses eventos estão relacionados ao processo de decomposição do material, formando ao final cerca de 0,0940 mg de resíduo (1,36 %). Desses eventos, o primeiro, com um pico na curva DTG em $T = 232^\circ\text{C}$, pode estar relacionado à liberação de H_2S . Isto está de acordo com Wang, Yoshida e George (2013), em cujo trabalho está descrito o mecanismo relacionado à decomposição térmica da tioureia ($\text{NH}_2\text{-CS-NH}_2$). Segundo os autores, na faixa de aquecimento de 180-220°C ocorre a liberação de H_2S .

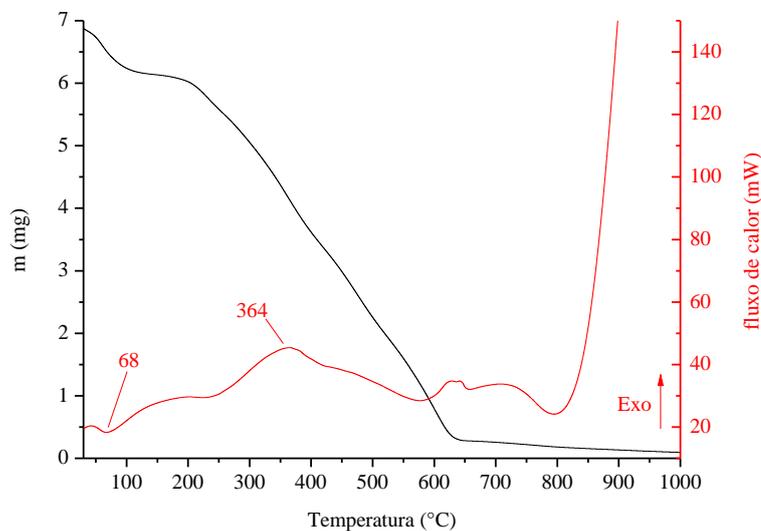
Figura 34. Curvas TG (linha preta) e DTG (linha vermelha) do material tscCOP.



Fonte: elaborado pelo autor.

A curva DTA do material também foi obtida e está representada na figura 35 juntamente com a curva TG. Na curva pode ser observado um evento endotérmico com um pico em 68°C relacionado a liberação de água. Acima de 250°C são observados eventos exotérmicos que estão associados a decomposição térmica do material, como o pico em 364°C.

Figura 35. Curvas TG (linha preta) e DTA (linha vermelha) do material tscCOP.



Fonte: elaborado pelo autor.

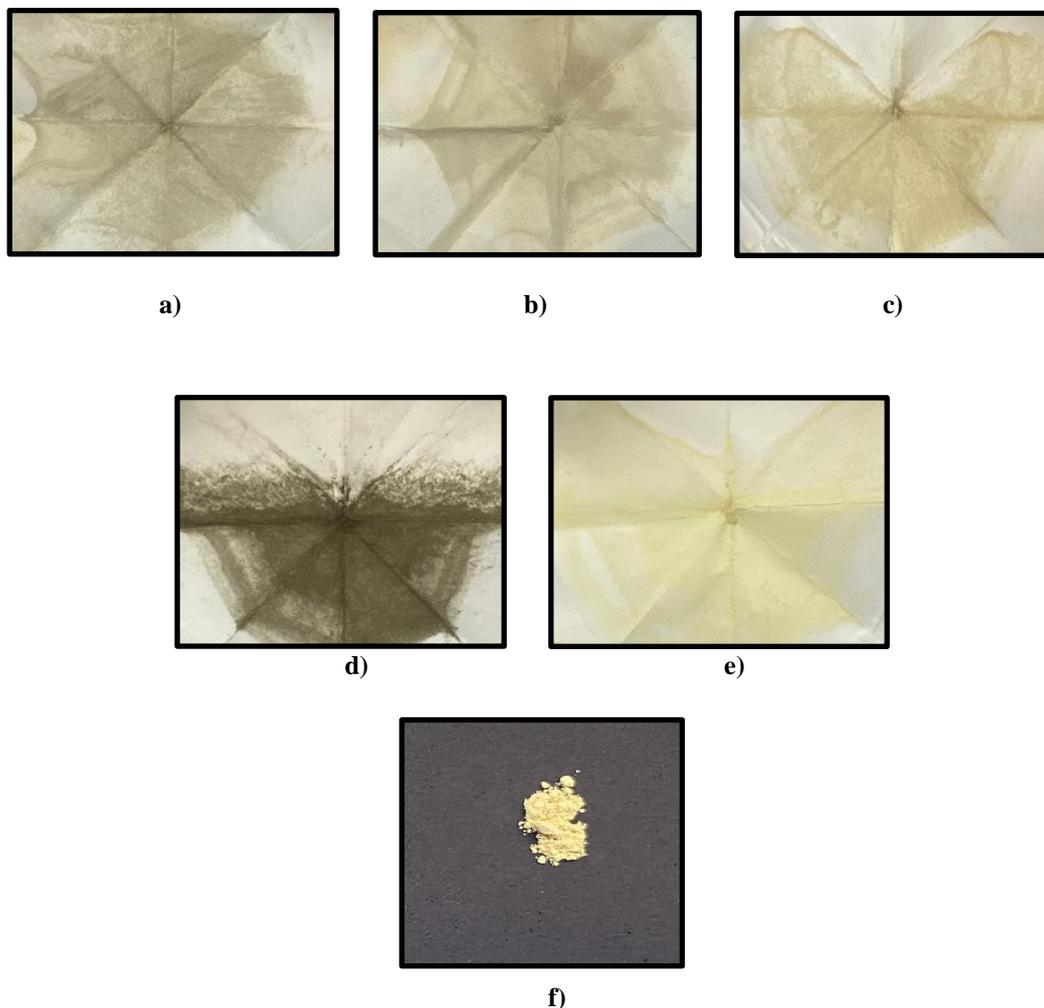
5.3. Considerações sobre a obtenção dos compostos metálicos

A partir do material tscCOP foram obtidos cinco novos compostos metálicos. A seguir, a quantidade utilizada no processo de obtenção de cada composto está descrita de forma resumida.

- tscCOP-Fe^{II}/Fe^{III} – 0,03g tscCOP + 0,25 mmol de FeSO₄·7H₂O.
- tscCOP-Fe^{III} – 0,03g tscCOP + 0,25 mmol de FeCl₃.
- tscCOP-Co^{II} – 0,03g tscCOP + 0,25 mmol de CoCl₂·6H₂O.
- tscCOP-Cu^{II} – 0,03g tscCOP + 0,25 mmol de CuCl₂·2H₂O.
- tscCOP-Zn^{II} – 0,03g tscCOP + 0,25 mmol de Zn(Ac)₂·2H₂O.

Os compostos obtidos apresentaram diferença na cor em comparação com o material tscCOP, conforme pode ser observado na figura 36, exceto o composto com o zinco(II). Os compostos com o elemento ferro apresentaram cor bem parecida, com tons de verde musgo e o composto com o cobalto(II) apresentou cor bege. Dentre todos, o composto com o cobre(II), de cor verde escuro, foi o que apresentou a maior variação na cor em comparação com a do tscCOP.

Figura 36. tscCOP-Fe^{II}/Fe^{III} (a), tscCOP-Fe^{III} (b), tscCOP-Co^{II} (c), tscCOP-Cu^{II} (d), tscCOP-Zn^{II} (e) e o tscCOP para efeito de comparação (f).



Fonte: elaborado pelo autor.

Os íons dos elementos ferro, cobalto e cobre, formam facilmente complexos e esse processo é acompanhado por uma mudança de cor. Para compostos com o ferro, a cor é decorrente de transições do tipo transferência de carga. Outro fator importante na explicação da cor envolvendo metais *d* são as chamadas transições do tipo *d-d*, possíveis em decorrência do desdobramento do campo cristalino conforme a natureza do ligante, as quais podem ser explicadas sob a perspectiva da teoria do campo cristalino (TCC). A mudança no ambiente químico em torno do íon metálico, por causa da interação com os átomos doadores da estrutura do ligante, faz com que as transições *d-d* ocorram com uma energia diferente daquelas observadas para os materiais de partida (sais metálicos). Essas transições estão relacionadas à região visível do espectro eletromagnético e uma mudança dessa ordem (ambiente químico em

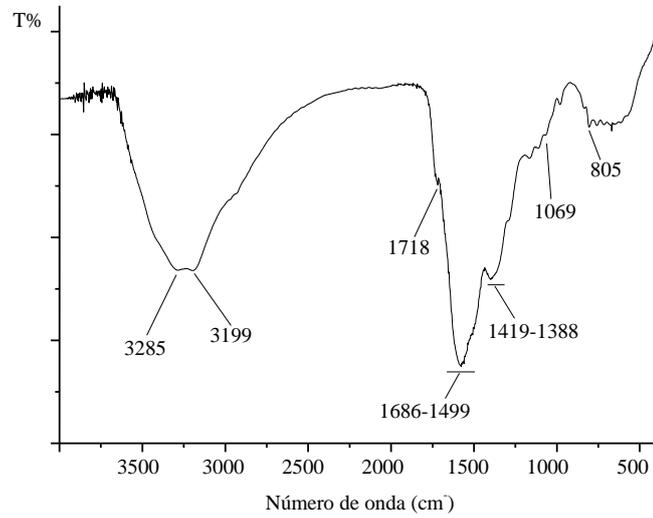
torno do íon metálico) ocasiona, portanto, uma mudança de cor. Para compostos com o cobalto(II) e cobre(II) as transições $d-d$ é o principal motivo da presença de cor. Com relação ao zinco(II) não há mudança de cor, pois o zinco apresenta uma camada d (orbital 3d) completa, impossibilitando transições desse tipo. (Lee, 1999; Miessler; Fischer; Tarr, 2014)

É plausível afirmar que as cores similares para os compostos com o elemento ferro, seja decorrente do processo de oxidação do tipo $Fe^{II} \rightarrow Fe^{III}$. Isso, para o primeiro composto metálico obtido em cujo o processo foi utilizado o sulfato ferroso heptaidratado (em solução aquosa fornece íons de Fe^{II}). Essa possibilidade da formação do Fe^{III} a partir do Fe^{II} é corroborada com os resultados obtidos por Costa e colaboradores (2020). Nesse trabalho, a estrutura cristalina do complexo foi determinada por difração de raio-X em monocristal, revelando o referido processo de oxidação. No entanto, para o primeiro composto metálico obtido, mesmo com a possibilidade de formação do Fe^{III} , provavelmente ainda existam íons de Fe^{II} na estrutura do material, conforme apontam os resultados da TG, os quais serão discutidos adiante.

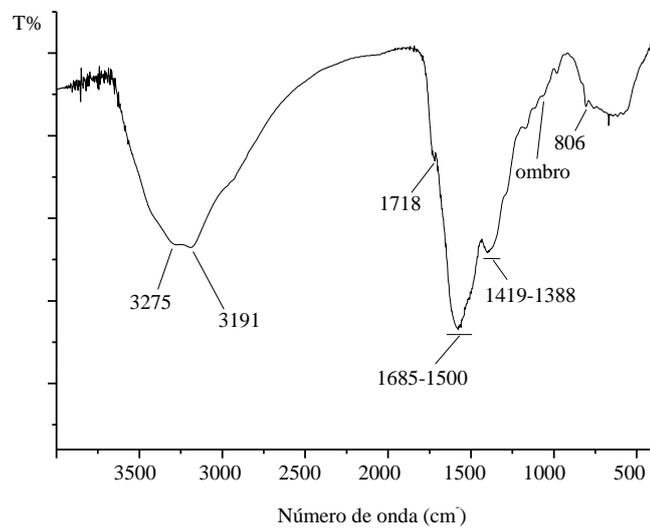
5.4. Caracterização dos compostos metálicos

5.4.1. Espectroscopia no infravermelho (FT-IR)

Nas figuras 37-41 estão representados os espectros no infravermelho dos materiais tscCOP- Fe^{II}/Fe^{III} , tscCOP- Fe^{III} , tscCOP- Co^{II} , tscCOP- Cu^{II} e tscCOP- Zn^{II} (respectivamente). Os espectros desses compostos apresentam bandas com perfis similares ao do material tscCOP (figura 30). De forma geral, as bandas acima de 3000 cm^{-1} estão relacionadas ao estiramento axial da ligação N-H. As bandas abaixo de 1700 cm^{-1} e acima de 1400 cm^{-1} correspondem à deformação angular da ligação N-H e ao estiramento axial da ligação C=N do anel triazínico. De forma específica, a banda relacionada com o estiramento axial da ligação C=S, aparece em 1069 cm^{-1} para o composto tscCOP- Fe^{II}/Fe^{III} , em 1067 cm^{-1} para o composto tscCOP- Co^{II} , e para o tscCOP- Cu^{II} , aparece em 1062 cm^{-1} . Para os compostos tscCOP- Fe^{III} e tscCOP- Zn^{II} essa banda não teve o número de onda definido de forma exata aparecendo no espectro de ambos na forma de um “ombro”.

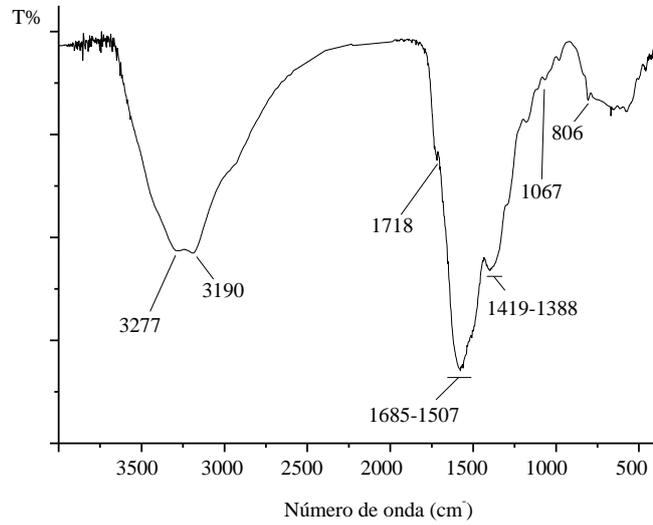
Figura 37. Espectro no infravermelho do tscCOP-Fe^{II}/Fe^{III}.

Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 38. Espectro no infravermelho do tscCOP-Fe^{III}.

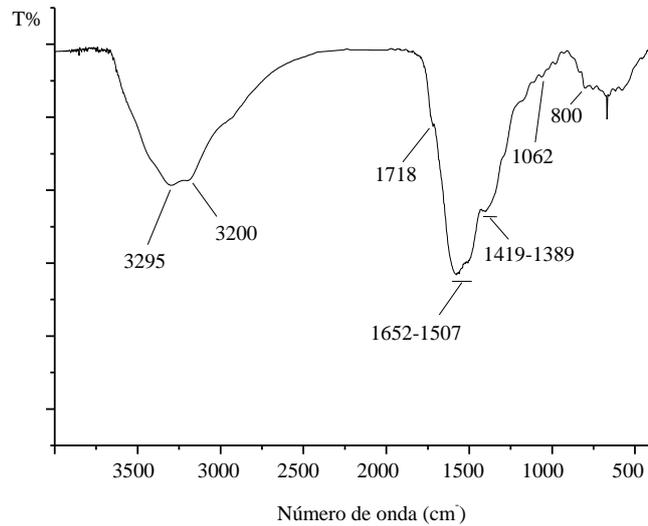
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 39. Espectro no infravermelho do tscCOP-Co^{II}.

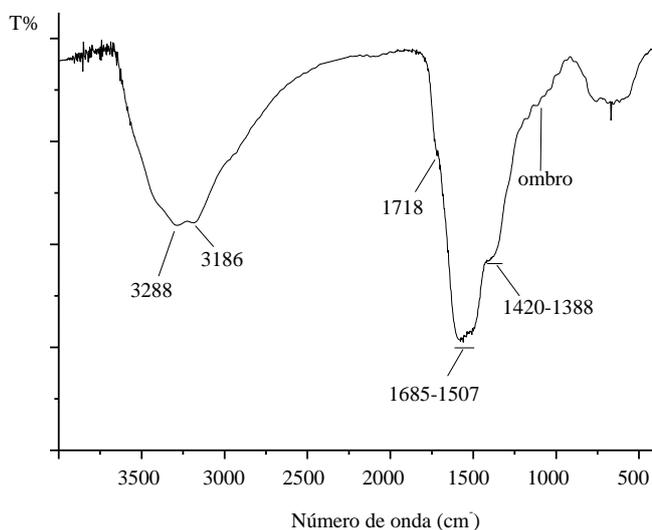


Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 40. Espectro no infravermelho do tscCOP-Cu^{II}.



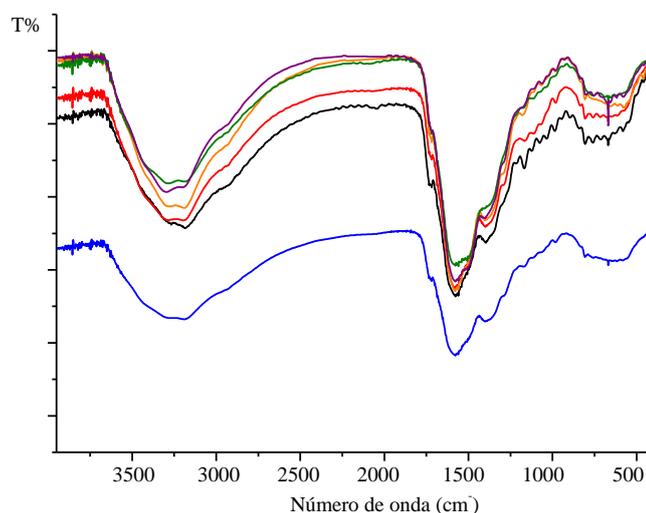
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 41. Espectro no infravermelho do tscCOP-Zn^{II}.

Fonte: elaborado pelo autor.

Em comparação com o espectro do material tscCOP há nos espectros de todos os compostos metálicos um deslocamento da banda relacionada ao estiramento axial das ligações N-H. Esse deslocamento provavelmente é oriundo da coordenação do íon metálico com o material tscCOP. Outra questão importante a ser dita é o deslocamento para um número de onda menor (deslocamento para uma região de menor energia) observado para o estiramento da ligação C=S nos espectros dos compostos tscCOP-Fe^{II}/Fe^{III}, tscCOP-Co^{II} e tscCOP-Cu^{II}. Nos compostos tscCOP-Fe^{III} e tscCOP-Zn^{II} essa banda teve uma mudança de perfil aparecendo na forma de um “ombro” indicando também uma mudança no ambiente químico. Conforme encontrado na literatura, tanto o deslocamento no número de onda, para uma região de menor energia (diminuição da ordem de ligação), quanto a mudança no perfil da banda sugerem a participação do enxofre na coordenação com os íons metálicos (Kokina *et al.*, 2019; Refat *et al.*, 2009; Costa *et al.*, 2020; Kotian *et al.*, 2021). A mudança no perfil da banda observada para o composto com o zinco(II) pode estar relacionada com a formação do grupo tiol (R-SH). Essa possibilidade é plausível considerando o trabalho de Huseynova e colaboradores (2020), no qual a banda atribuída ao estiramento da ligação C=S desaparece no espectro do complexo. Os espectros dos compostos metálicos e o espectro do tscCOP estão devidamente relacionados na figura 42.

Figura 42. Relação entre os espectros no infravermelho do tscCOP (linha preta) e os compostos metálicos (tscCOP-Fe^{II}/Fe^{III} – linha vermelha, tscCOP-Fe^{III} – linha azul, tscCOP-Co^{II} – linha laranja, tscCOP-Cu^{II} – linha verde e tscCOP-Zn^{II} – linha violeta).



Fonte: elaborado pelo autor.

Os resultados obtidos com a espectroscopia no infravermelho tanto para o tscCOP quanto para os compostos metálicos, com relação ao estiramento da ligação N-H e da ligação C=S estão relacionados na tabela a seguir.

Tabela 4. Estiramento axial da ligação N-H e C=S em cm⁻¹ (tscCOP e compostos metálicos).

Bandas	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C=S})$
tscCOP	3267-3181	1076
tscCOP-Fe ^{II} /Fe ^{III}	3285 - 3199	1069
tscCOP-Fe ^{III}	3275 – 3191	Ombro
tscCOP-Co ^{II}	3277 – 3190	1067
tscCOP-Cu ^{II}	3295 – 3200	1062
tscCOP-Zn ^{II}	3288 - 3186	Ombro

Fonte: elaborado pelo autor.

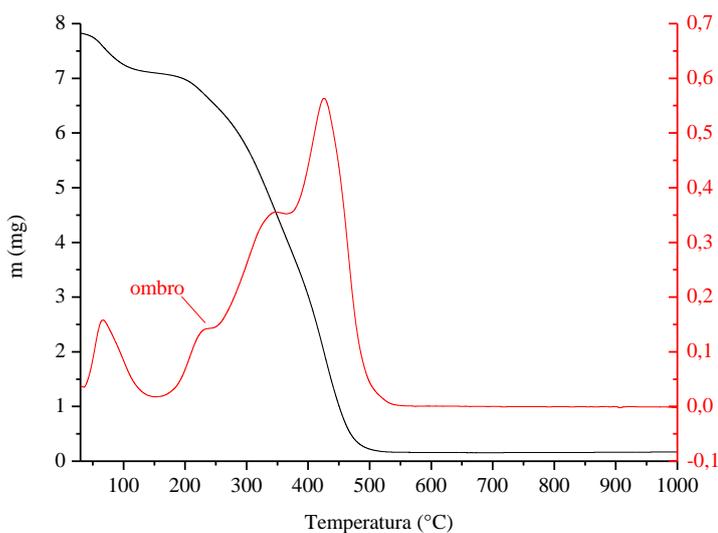
5.4.2. Análise térmica (TG/DTG e DTA)

As curvas de TG/DTG e DTA para os compostos metálicos, de uma forma geral, assim como para o tscCOP, apresentaram uma perda inicial de massa relacionada à presença de água

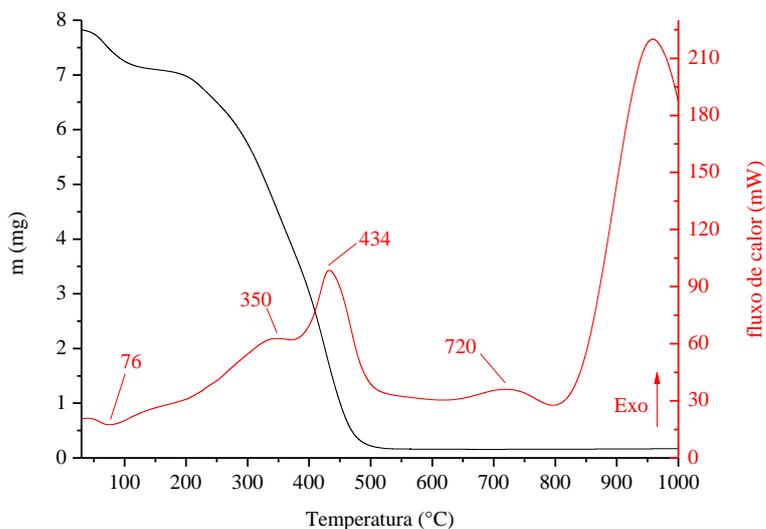
(umidade) utilizada como solvente no processo de obtenção dos materiais. Após esse evento térmico, verifica-se o processo relacionado com a decomposição do tscCOP levando ao final a formação do resíduo. As análises foram conduzidas em atmosfera de O_2 , assim sendo, parte do material residual é constituído pelo respectivo óxido metálico.

Para o tscCOP- Fe^{II}/Fe^{III} (massa inicial = 7,830 mg), as curvas TG/DTG e TG/DTA estão representadas nas figuras 43a e 43b, respectivamente. Pôde ser observado uma perda inicial de massa de 0,7157 mg (9,141%) relacionada à liberação de água, em uma faixa de temperatura de 34 a 148°C (processo endotérmico, conforme a curva DTA; pico em 76°C). Após, inicia-se o processo de decomposição da parte tscCOP estendendo-se até 544°C, sendo verificado três eventos (processos exotérmicos, conforme a curva DTA), com uma perda total de massa igual a 6,938 mg (88,61%). Desses, o primeiro evento na forma de um “ombro” na curva DTG em $T \approx 245^\circ C$, provavelmente está relacionado à liberação do H_2S . Ao final, restaram cerca de 0,1704 mg de resíduo (2,176%), sendo constituído em parte pelo óxido de ferro(III) (Fe_2O_3). O processo exotérmico verificado em 720°C na curva DTA está relacionado a um pequeno ganho de massa (imperceptível na curva) equivalente a 0,014mg, provavelmente, relacionado à entrada de oxigênio em decorrência da formação do ferro(III) a partir do ferro(II) presente no material de origem.

Figura 43. Para o tscCOP- Fe^{II}/Fe^{III} : a) curvas TG (linha preta) e DTG (linha vermelha) e b) curvas TG (linha preta) e DTA (linha vermelha).



a)

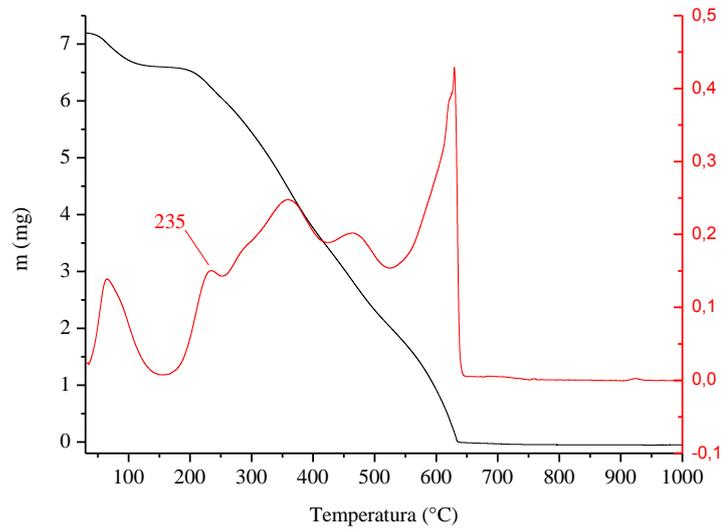


b)

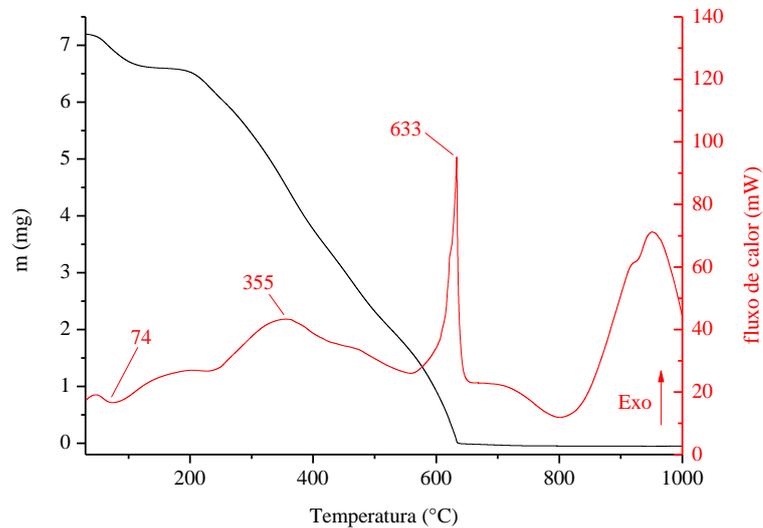
Fonte: elaborado pelo autor.

Com relação ao tscCOP-Co^{II} (massa inicial = 7,461 mg), as curvas TG/DTG e TG/DTA estão representadas nas figuras 44a e 44b, respectivamente. Pôde ser observado uma perda inicial de massa de 0,6009 mg (8,053%) relacionada à liberação de água, em uma faixa de temperatura de 41 a 160°C (processo endotérmico, conforme a curva DTA; pico em 74°C). O processo de decomposição da parte orgânica (tscCOP) é verificado em seguida, estendendo-se até 640°C. Nesse processo foram observados quatro eventos térmicos (processos exotérmicos, conforme a curva DTA), com uma perda total de massa igual a 6,608 mg (88,56%). O primeiro evento na curva DTG em T = 235°C, provavelmente está relacionado à liberação do H₂S. Ao final restaram cerca de 0,2239 mg de resíduo (3 %). Parte do material residual é constituída pelo óxido de cobalto(II) (CoO).

Figura 44. Para o tscCOP-Co^{II}: a) curvas TG (linha preta) e DTG (linha vermelha) e b) curvas TG (linha preta) e DTA (linha vermelha).



a)



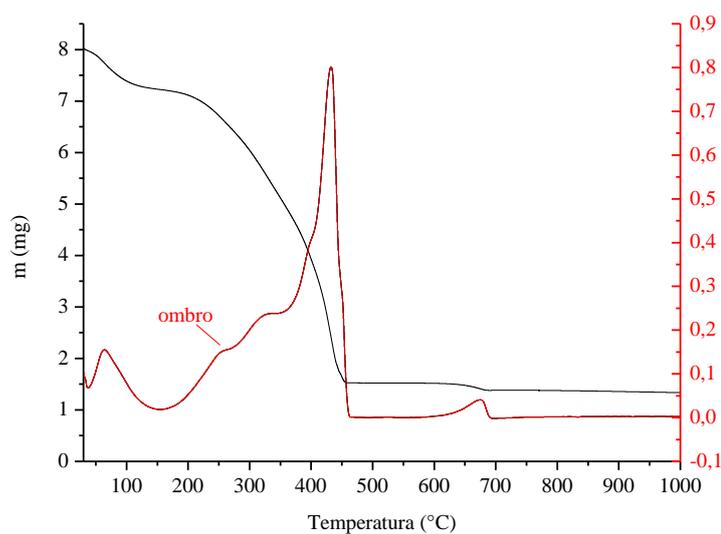
b)

Fonte: elaborado pelo autor.

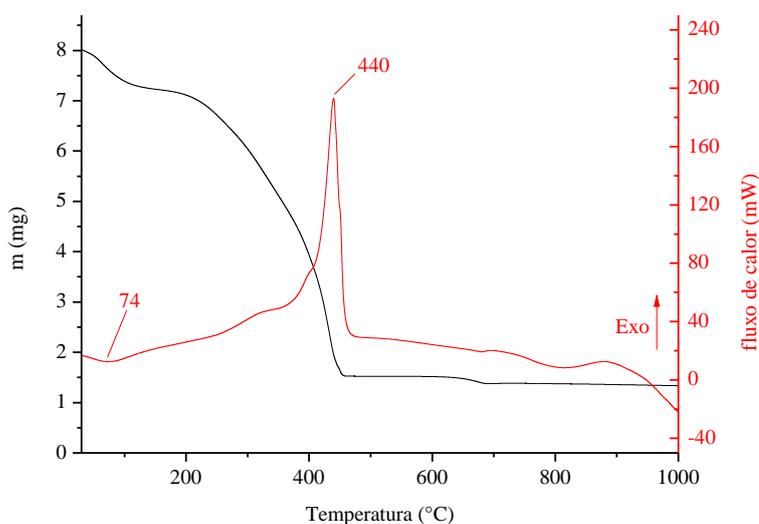
Para o tscCOP-Cu^{II} (massa inicial = 8,069 mg), as curvas TG/DTG e TG/DTA estão representadas nas figuras 45a e 45b, respectivamente. Pôde ser observado uma perda inicial de massa de 0,8247 mg (10,22%) relacionada à liberação de água, em uma faixa de temperatura

de 41 a 158°C (processo endotérmico, conforme a curva DTA; pico em 74°C). Após, inicia-se o processo de decomposição do tscCOP, estendendo-se até 463°C, sendo verificado quatro eventos (processos exotérmicos, conforme a curva DTA), com uma perda total de massa igual a 5,692 mg (70,55%). Desses, o primeiro evento, com um ombro na curva DTG em $T \approx 265^\circ\text{C}$, provavelmente está relacionado à liberação do H_2S . Pôde ser observado também, um processo térmico ocorrido na faixa de temperatura de 463 a 690 °C (processo exotérmico, conforme a curva DTA), com uma perda total de massa igual a 0,1437 mg (1,78 %). Ao final restaram cerca de 1,335 mg de resíduo (16,55%), sendo parte deste constituído pelo óxido de cobre(II) (CuO).

Figura 45. Para o tscCOP- Cu^{II} : a) curvas TG (linha preta) e DTG (linha vermelha) e b) curvas TG (linha preta) e DSC (linha vermelha).



a)

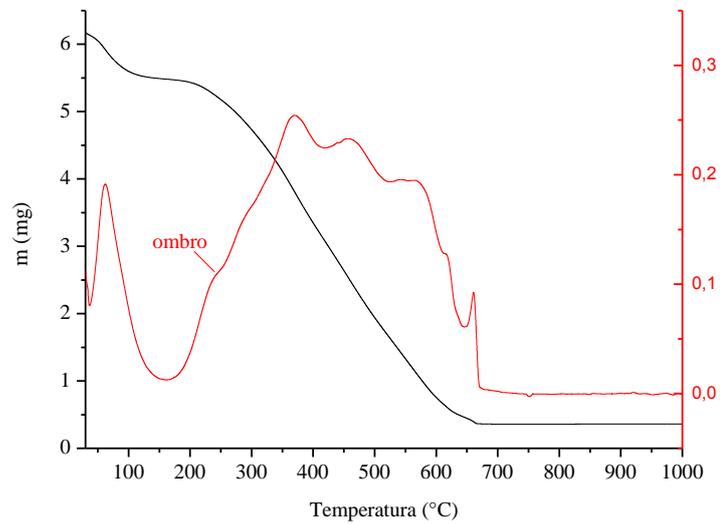


b)

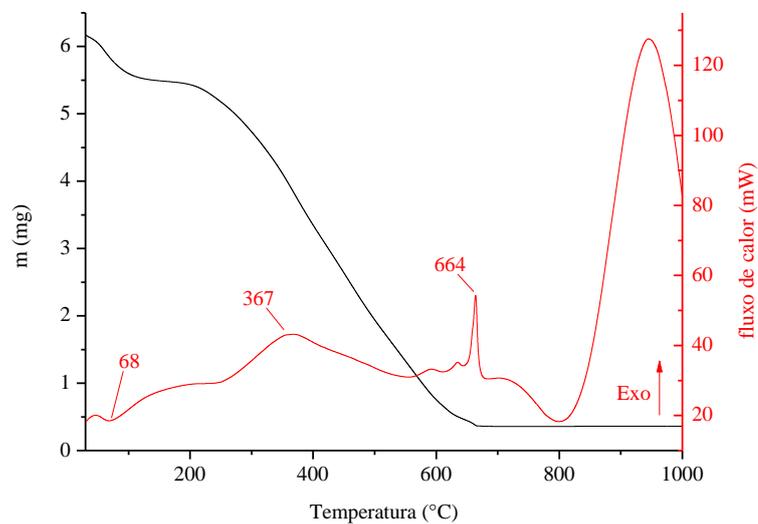
Fonte: elaborado pelo autor.

Com relação ao tscCOP-Zn^{II} (massa inicial = 6,233 mg), as curvas TG/DTG e TG/DTA estão representadas nas figuras 46a e 46b, respectivamente. Pôde ser observado uma perda inicial de massa de 0,7052 mg (11,31%) relacionada à liberação de água, em uma faixa de temperatura de 41 a 165°C (processo endotérmico, conforme a curva DSC; pico em 68°C). O processo de decomposição, verificado em seguida, está conforme visto anteriormente relacionado à estrutura do tscCOP estendendo-se até a temperatura de 675°C. Nesse processo foram observados seis eventos térmicos (processos exotérmicos, conforme a curva DTA), com uma perda total de massa igual a 5,120 mg (82,14%). O primeiro evento na curva DTG aparece na forma de um ombro em $T \approx 250^\circ\text{C}$, provavelmente está relacionado à liberação do H₂S. Cerca de 0,3616 mg foi formado de resíduo (5,802%), sendo parte deste constituído pelo óxido de zinco (ZnO).

Figura 46. Para o tscCOP-Zn^{II}: a) curvas TG (linha preta) e DTG (linha vermelha) e b) curvas TG (linha preta) e DTA (linha vermelha).



a)



b)

Fonte: elaborado pelo autor.

Os principais resultados obtidos a partir da análise térmica, a saber, a perda de água em % (PA), pico endotérmico em °C (PE) relacionado à perda de água, pico DTG relacionado à

provável liberação do H₂S (PDTG), decomposição da matéria orgânica em % (DMO), a temperatura limite para a decomposição da matéria orgânica (TLDMO) e a formação de resíduo em % (FR), referente aos compostos metálicos e ao material tscCOP estão sumarizados na tabela 5.

Tabela 5. Principais resultados obtidos a partir da análise térmica.

	PA(%)	PE(°C)	PDTG	DMO(%)	TLDMO(°C)	FR(%)
tscCOP	11,05	68	232	84,87	647	1,36
tscCOP-Fe ^{II} /Fe ^{III}	9,141	76	≈ 245	88,61	544	2,176
tscCOP-Co ^{II}	8,053	74	235	88,56	640	3
tscCOP-Cu ^{II}	10,22	74	≈ 265	70,55	463	16,55
tscCOP-Zn ^{II}	11,31	68	≈ 250	82,14	675	5,802

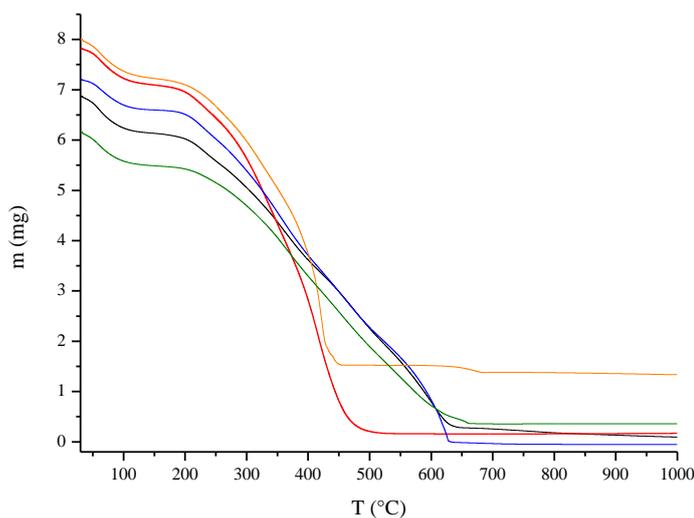
Fonte: elaborado pelo autor.

A quantidade maior de resíduo formado para o composto tscCOP-Cu^{II} indica que nesse caso, conforme a metodologia utilizada, uma maior quantidade de íons do metal está coordenado aos átomos doadores da estrutura do tscCOP, nitrogênio e enxofre. Essa coordenação, de certa forma, enfraquece as ligações químicas presentes na estrutura do tscCOP fazendo com que a decomposição da parte orgânica ocorra em temperatura menor comparando com a decomposição do tscCOP livre. Essa diminuição também foi observada para o composto tscCOP-Fe^{II}/Fe^{III}, no entanto, talvez em decorrência da quantidade de íons coordenados essa diminuição não foi tão intensa como no caso do composto com o cobre(II). De forma geral, os valores obtidos para o resíduo indicam para todos os casos a presença do elemento *d* na estrutura do complexo com o tscCOP. Vale ressaltar que, além do óxido formado, no resíduo há também material oriundo da parte orgânica (provavelmente rico em carbono).

Outra questão importante é a variação no pico DTG relacionado à provável liberação do H₂S para os compostos metálicos em comparação com o valor do tscCOP, variação que reforça os resultados obtidos pela espectroscopia no infravermelho, indicando a participação do enxofre como átomo doador.

A curva TG do tscCOP e dos compostos metálicos estão relacionadas na figura 47. Os compostos tscCOP-Fe^{II}/Fe^{III} e tscCOP-Cu^{II} apresentaram perfis semelhantes ao do tscCOP.

Figura 47. Relação entre as curvas de TG do tscCOP (linha preta) e os compostos metálicos (tscCOP-Fe^{II}/Fe^{III} – linha vermelha; tscCOP-Co^{II} – linha azul; tscCOP-Cu^{II} – linha laranja; tscCOP-Zn^{II} – linha verde).



Fonte: elaborado pelo autor.

5.5. Representação estrutural dos compostos metálicos

Na figura 48, está representada uma proposta estrutural, de uma forma geral, para os compostos metálicos obtidos no presente trabalho. O objetivo da proposta é o de representar uma estrutura plausível conforme aquilo que foi discutido. Aqui é representada uma única estrutura, ou seja, que funcione mais ou menos para todas as situações. Vale ressaltar que, para discussões estruturais mais elaboradas seriam necessárias outras caracterizações para esses compostos.

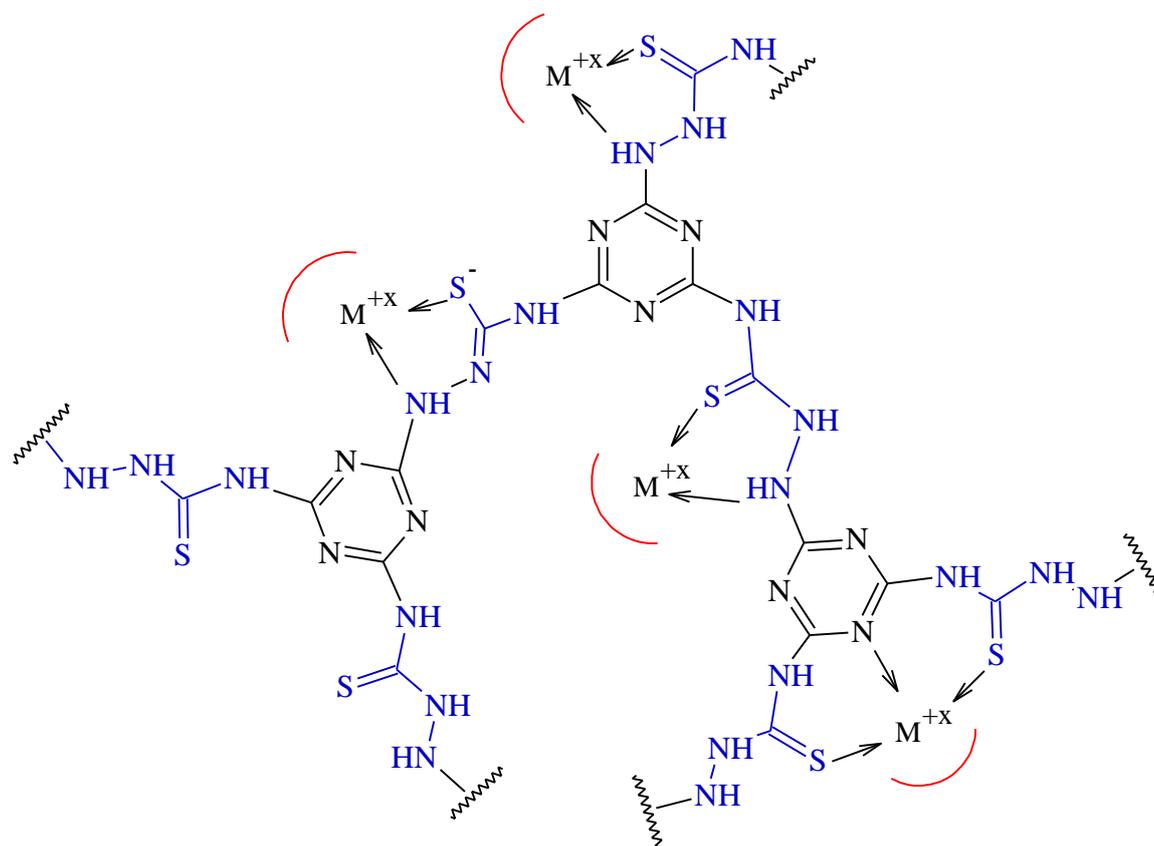
Para a elaboração da proposta foram considerados os seguintes aspectos:

- A proposta é embasada nos resultados obtidos pela espectroscopia no infravermelho e análise térmica, indicando a participação do enxofre como um dos átomos doadores juntamente com o nitrogênio, ambos, da parte referente a tiossemicarbazida da estrutura do tscCOP.
- Portanto, provavelmente é formado um quelato, onde tanto o enxofre quanto um dos átomos de nitrogênio da parte tiossemicarbazida participam como átomos doadores.

Quanto ao nitrogênio, provavelmente se trata do N1, possibilitando, nesse caso, a formação de quelatos de cinco membros.

- Não é considerado aqui a coordenação apenas por meio do átomo de enxofre, visto que, esse modo de coordenação é incomum para os elementos da primeira série do bloco *d*.
- No caso do cobalto(II), também é possível a participação do nitrogênio do anel triazínico, como descreve Chen e colaboradores (2019).
- O semiarco, na cor vermelha, representa de forma geral o restante da esfera de coordenação. Não foram feitas análises visando estabelecer a composição dessa esfera de coordenação, no entanto, provavelmente essa esfera é constituída por moléculas de água e/ou ânions cloreto. No caso do ânion, esse pode funcionar tanto como ligante quanto como contra-íon.
- Vale ressaltar, que nos trabalhos envolvendo compostos metálicos desse tipo, é comum o não estabelecimento total dos participantes da esfera de coordenação.
- Há a possibilidade também de formação do tiolato ($R-S^-$), conforme apontam alguns trabalhos envolvendo complexos com ligantes do tipo tiossemicarbazonas, como o de Singh e colaboradores (2020) e Santoro e colaboradores (2019).

Figura 48. Estrutura proposta para os compostos metálicos, onde M = ferro(II), ferro(III), cobalto(II), cobre(II) ou zinco(II).



Fonte: adaptado do trabalho de Bai e colaboradores (2015).

6. CONCLUSÕES

No presente trabalho foi obtido um material de origem orgânica, conforme metodologia utilizada na obtenção de materiais do tipo polímero orgânico covalente (COP; do inglês *covalent organic polymer*). A metodologia utilizada foi uma adaptação do trabalho de Bai e colaboradores (2015). O material foi obtido a partir da reação da tiosemicarbazida (tsc) com o cloreto cianúrico (CC) em estequiometria de 3(tsc):2(CC) sendo denominado tscCOP. A metodologia usada tem um caráter inédito no sentido de não ter sido utilizado qualquer tipo de base (base de Arrhenius ou sal básico) no decorrer do processo. Considerando a mudança de cor dos reagentes para o material final e também os resultados da espectroscopia no infravermelho e análise térmica, pode ser afirmado que o material tscCOP foi obtido com sucesso.

O material tscCOP é parcialmente solúvel em DMSO, sendo insolúvel nos demais solventes comuns de laboratório. No entanto, o material é dissolvido em solução aquosa básica de hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de amônio (NH₄OH), possivelmente em decorrência da presença do enxofre e a possibilidade de haver desprotonação do grupo tiol (conforme a possibilidade de tautomeria).

O material tscCOP foi tratado termicamente a uma temperatura de 300°C em forno mufla por 24h, sendo obtido um material denominado tscCOP-300. O tscCOP-300, assim como o tscCOP mostrou ser insolúvel nos solventes comuns de laboratório, porém apresentou insolubilidade também em solução básica, diferindo aqui do tscCOP. Isso ocorre provavelmente em decorrência da perda do átomo de enxofre presente na estrutura, no processo de decomposição térmica. O material tscCOP-300 foi caracterizado por espectroscopia no infravermelho e os resultados foram úteis para a interpretação do espectro do tscCOP.

A partir do material tscCOP foram obtidos novos compostos de coordenação, para esse fim, foram utilizados íons de ferro(II), ferro(III), cobalto(II), cobre(II) e zinco(II). Os compostos metálicos obtidos foram denominados conforme o nome do ligante e o íon utilizado, ficando da seguinte forma: tscCOP-Fe^{II}/Fe^{III}, tscCOP-Fe^{III}, tscCOP-Co^{II}, tscCOP-Cu^{II} e tscCOP-Zn^{II}.

A obtenção dos compostos com os elementos *d* pôde ser comprovada levando-se em consideração a mudança de cor (exceto no caso do elemento zinco) juntamente com os dados

obtidos pela espectroscopia no infravermelho e análise térmica. As variações de cor sugerem uma mudança no ambiente em torno do íon metálico indicando a formação do produto.

Os espectros no infravermelho dos compostos metálicos apresentaram perfis bem parecidos com os do tscCOP. No entanto, as bandas referentes às ligações N-H e C=S apareceram em número de onda diferentes daquele observado para o tscCOP. Com relação à análise térmica, as curvas obtidas para os materiais tscCOP-Fe^{II}/Fe^{III} e tscCOP-Cu^{II} apresentaram processos relacionados à decomposição da matéria orgânica ocorrendo em temperatura menor em comparação com a curva do tscCOP, enquanto que para os demais materiais metálicos as curvas apresentaram um perfil semelhante à do tscCOP. Os valores obtidos para o resíduo indicam para todos os casos a presença do íon metálico na estrutura do tscCOP, sendo a quantidade maior de resíduo verificada para o composto tscCOP-Cu^{II}.

Portanto, no presente trabalho foram obtidos novos materiais, os quais na literatura, de uma forma geral, têm encontrado diversos usos envolvendo a parte ambiental (remoção de íons metálicos danosos ou do dióxido de carbono) e catálise (apenas a estrutura orgânica e/ou compostos metálicos sendo usados na produção de gás hidrogênio ou ainda em síntese orgânica).

7. CONSIDERAÇÕES E PERSPECTIVAS

O presente trabalho pode ser considerado fecundo, havendo várias possibilidades para a continuidade do mesmo. Por exemplo, avaliar a aplicação do tscCOP para fins analíticos, com o intuito de remover metais potencialmente tóxicos, nesse caso, a presença de enxofre na estrutura desse material faz dele um material com potencialidade de uso na remediação de áreas contaminadas para retirada de metais, como o mercúrio, por exemplo.

Além desse material, explorar também as possibilidades de aplicação dos demais materiais obtidos, no caso, o tscCOP-300, descrito no decorrer da tese, e os materiais tscCOP-Na, tscCOP-NH₄ e tscCOP-Cu, os quais, são devidamente descritos nos *apêndices*.

O trabalho com o tscCOP, também se mostrou frutífero no sentido de fomentar, futuramente, a busca por outros materiais que poderão ser obtidos conforme a metodologia aplicada.

8. REFERÊNCIAS

ALFRED WERNER – BIOGRAPHICAL, Site do prêmio Nobel. Disponível em: <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1913/werner/biographical/>

ALMEIDA, J. C. L.; AMIM, R. S.; PESSOA, C.; LOURENÇO, M. C. S.; MENDES, I. C.; LESSA, J. A.; Bismuth(III) complexes with pyrazineformamide thiosemicarbazones: Investigation on the antimicrobial and cytotoxic effects. *Polyhedron*, v. 189, 2020.

AMMAR, Y. A., FARAG, A. A., ALI, A. M., HESSEIN, S. A., ASKAR, A. A., FAYED, E. A., ELSISI, D. M., RAGAB, A.; Antimicrobial evaluation of thiadiazino and thiazolo quinoxaline hybrids as potential DNA gyrase inhibitors; design, synthesis, characterization and morphological studies. *Biorganic Chemistry*, v. 99, 2020.

ANU, D.; NAVEEN, P.; RATH, N. P.; KAVERI, M. V. Palladium (II) complexes containing substituted thiosemicarbazones. Synthesis, spectral characterization, X-ray crystallography, biomolecular interactions and in vitro cytotoxicity. *Journal of Molecular Structure*, v. 1206, 2020.

ARORA, S. K.; SINGHAL, S.; Anticancer activities of thiosemicarbazides /thiosemicarbazones: A review. *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, v.6, 2014.

BABGI, B. A.; BAWASEER, M.; Alzaidi, N. A.; Arshad, M. N.; JEDIDI, A.; BATAWEEL, N. M.; AL-HEJIN, A. M.; HUSSIEN, M. A. Synthesis, characterization, theoretical, and antimicrobial studies of indenoquinoxalin-based ligands and their reactions with $\text{CuBr}(\text{PPh}_3)_3$. *Journal of Molecular Structure*, v. 1238, 2021.

BAI, C; ZHANG, M.; LI, B.; TIAN, Y.; ZHANG, S.; ZAO, X.; LI, Y.; WANG, L.; MA, L.; LI, S. Three novel triazine-based materials with different O/S/N set of donor atoms: One-step preparation and comparison of their capability in selective separation of uranium. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 300, p. 368-377, 2015.

BAKIR, M., LAWRENCE, M. W., YAMIN, M. B.; Novel $\kappa^2\text{-N}_{\text{im}},\text{S-}$ and $\kappa^4\text{-C},\text{N}_{\text{im}},(\mu\text{-S}),(\mu\text{-S})$ -coordination of di-2-thienyl ketone thiosemicarbazone (dtkts). Hydrogen evolution and catalytic properties of palladacyclic $[\text{Pd}(\kappa^4\text{-C},\text{N}_{\text{im}},(\mu\text{-S}),(\mu\text{-S})\text{-dtkts-2H})_4]$. *Inorganica Chimica Acta*, v. 507, 2020.

BARBOSA, L. C. A.; Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos. Viçosa: Editora UFV, 2013.

BAUER, G.; HU, X.; Recent developments of iron pincer complexes for catalytic applications. *Inorganic Chemistry Frontiers*, v. 3, p. 741-765, 2016.

BERALDO, H.; Contribuições da química inorgânica para a química medicinal. *Cadernos temáticos de química nova na escola*, n. 6, p. 4-6, 2005.

BERALDO, H.; Pharmacological applications of non-radioactive indium(III) complexes: a field yet to be explored. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 419, 2020.

BLOTNY, G.; Recent applications of 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine and its derivatives in organic synthesis. *Tetrahedron*, v. 62, p. 9507-9522, 2006.

BORGES, R. H. U.; ABRAS, A.; BERALDO, H.; Synthesis, characterization and Mössbauer studies of Fe(II) and Fe(III) complexes of 2-acetylpyridine thiosemicarbazone. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 8, p.33-38, 1997.

BOUCHÉ, M.; HOGNON, C.; GRANDMANGE, S.; MONARI, A.; GROS, P.; Recent advances in iron-complexes as drug candidates for cancer therapy: reactivity, mechanism of action and metabolites. *Dalton Transactions*, v. 49, p. 11451-11466, 2020.

BUSHUEV, M. B.; KRIVOPALOV, V. P.; LIDER, E. V.; SEMIKOLENOVA, N. V.; PERVUKHINA, N. V.; NAUMOV, D. Y.; LAVRENOVA, L. G.; ZAKHAROV, V. A.; LARIONOV, S. V. Copper(II) complexes with 4-(3,5-dimethyl-1*H*-pyrazol-1-yl)-2-methyl-6-phenyl-pyrimidine: Syntheses, crystal structure and catalytic activity in ethylene polymerization. *Polyhedron*, v. 31, p. 235-240, 2012.

CAMPBELL, M. J.; GRZESKOWIAK, R. Some Copper(II) Complexes of Thiosemicarbazide. *Journal Chemical Society*, 1967

CHAKRABORTY, A.; SARKAR, S.; KYARIKWAL, R.; NAG, P.; VENNAPUSA, S. R.; MUKHOPADHYAY, S. Piperazine-Linked Covalent Triazine Polymer as an Efficient Platform for the Removal of Toxic Mercury(II) Ions from Wastewater. *APPLIED POLYMER MATERIALS*, v. 4, p. 8118-8126, 2022.

CHALMERS, A. A fabricação da Ciência. São Paulo: Editora da UNESP, 1994.

CHEN, S.; ZHENG, Y.; ZHANG, B.; FENG, Y.; ZHU, J.; XU, J.; ZHANG, C.; FENG, W.; LIU, T.; Cobalt, Nitrogen-Doped Porous Carbon Nanosheet-Assembled Flowers from Metal-Coordinated Covalent Organic Polymers for Efficient Oxygen Reduction. *Applied Materials & Interfaces*, v.11, p. 1384-1393, 2019.

COSTA, WALESKA R. P.; SOUZA, RAFAEL A. C.; DEFLON, VICTOR M.; OLIVEIRA, CAROLINA G. (2020). Preparation, structural characterization, voltammetry and Hirshfeld surface analysis of homoleptic iron(III) thiosemicarbazone complexes. *Transition Metal Chemistry*, v. 45, p.511-525, 2020.

COTTON, F. A., WILKINSON, G. Química inorgânica. Rio de Janeiro: LTC, 1978, 148, 493, 506, 511, 532.

DOS ANJOS, A.; BORTOLUZZI, A. J.; OSÓRIO, R. E. H. M. B.; PERALTA, R. A.; FRIEDERMANN, G. R.; MANGRICH, A. S.; NEVES, A. New mononuclear CuII and ZnII complexes capable of stabilizing phenoxyl radicals as models for the active form of galactose oxidase. *Inorganic Chemistry Communications* , v. 8, p. 249–253, 2005.

DUARTE, H. A.; FERRO – UM ELEMENTO QUÍMICO ESTRATÉGICO QUE PERMEIA HISTÓRIA, ECONOMIA E SOCIEDADE. *Quim. Nova*, Vol. 42, No. 10, 1146-1153, 2019.

ERXLEBEN, A.; Review article Transition metal salen complexes in bioinorganic and medicinal chemistry. *Inorganica Chimica Acta*, v.472, p.40-57, 2018.

FARIAS, R. F.; Química de coordenação: fundamentos e atualidades. 2ª Edição. Campinas, Editora Átomo, 2009.

FAVARIN, L. R. V. SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E APLICAÇÃO BIOLÓGICA DE NOVOS COMPLEXOS LUMINESCENTES DE OURO (I) E PRATA (I) COM LIGANTES BASEADOS EM NÚCLEOS PIRAZOLÍNICOS SUBSTITUÍDOS. Tese (doutorado em química) - Instituto de química da Universidade Federal de Mato Grosso do sul (UFMS), Campo Grande, 2018.

FLOQUET, S.; MUNOZ, M. C.; GUILLOT, R.; RIVIÉRE, E.; BLAIN, G.; RÉAL, J. A.; BOILLOT, M-L.; A wide family of pyridoxal thiosemicarbazone ferric complexes: Syntheses, structures and magnetic properties. *Inorganica Chimica Acta*, v.362, p.56-64, 2009.

FONTES, A. P. S.; CÉSAR, E. T.; BERALDO, H. A química inorgânica na terapia do câncer. *Química nova na escola*, nº6, p.13-18, 2005.

GEETHARANI, K.; SATHYANARAYAN, D. N. Metal Complexes of Thiosemicarbazide: Vibrational Analysis of Nickel(II) Thiosemicarbazide: Complexes and Their Deutero Isotopomers. *Australin Journal chemistry*, 1977.

GINGRAS, B. A., SOMORJAI, R. L., BAYLEY, C. H.; THE PREPARATION OF SOME THIOSEMICARBAZONES AND THEIR COPPER COMPLEXES - PART II. *Canadian Journal Chemistry*, v. 39, 1961.

GINGRAS, B. A., SUPRUNCHUK, T., BAYLEY, C. H.; THE PREPARATION OF SOME THIOSEMICARBAZONES CONTAINING THE S-TRIAZINE RING. *Canadian Journal Chemistry*, v. 41, 1963.

GOORCHIBEYGI, S.; BIKAS, R.; SOLEIMANI, M.; SICZEK, M.; LIS, T.; Molecular structure and catalytic activity of Fe(III) coordination compound with ONO-donor hydrazone ligand in the oxidation of cyclooctene by H₂O₂. *Journal of Molecular Structure*, v. 15, 2022.

GONZALE-BARCIA, L. M.; FERNÁNDEZ-FARINÃ, S.; RODRÍGUEZ-SILVA, L.; BERMEJO, M. R.; GONZÁLEZ-NOYA, A. M.; PEDRIDO, R. Comparative study of the antitumoral activity of phosphine-thiosemicarbazone gold(I) complexes obtained by different methodologies. *Journal of Inorganic Biochemistry*, v. 203, 2020.

GREENBERG, A. Uma breve história da Química - da Alquimia às Ciências Moleculares Modernas. São Paulo: Edgar Blucher, 2010.

HAINES, R. A.; SUN, K. K. W.; Square planar of metal complexes of thiosemicarbazide. *Canadian Journal of Chemistry*, v.46, 1968.

HE, Z-X.; HUO, J-L.; GONG, Y-P.; AN, Q.; ZHANG, X.; QIAO, H.; YANG, F-F.; ZHANG, X-H.; JIAO, L-M.; LIU, H-M.; MA, L-Y.; ZHAO, W. Design, synthesis and biological evaluation of novel thiosemicarbazone-indole derivatives targeting prostate cancer cells. *European Journal of Medicinal Chemistry*, v. 210, 2021.

HUSEYNOVA, M.; FARZALIYEV, V.; MEDJIDOV, A.; ALIYEVA, M.; TASLIMI, P.; SAHIN, O.; YALÇIN, B. Novel zinc compound with thiosemicarbazone of glyoxylic acid: Synthesis, crystal structure, and bioactivity properties. *Journal of Molecular Structure*, v. 1200, 2020.

IONASHIRO, M. *Giolito- Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial* São Paulo: GIZ, 2005.

ISLAM, M.; KHAN, A.; SHEHZAD, M. T.; KHIAT, M.; HALIM, S. A.; HAMEED, A.; SHAH, S. R.; BASRI, R.; ANWAR, M. U.; HUSSAIN, J.; CSUK, R.; AL-HARRASI, A.; SHAFIQ, Z. Therapeutic potential of N^4 -substituted thiosemicarbazones as new urease inhibitors: Biochemical and *in silico* approach. *Biorganic Chemistry*, v. 109, 2021.

KOKINA, T. E.; GLINSKAYA, L. A.; SHELUDYAKOVA, L. A.; EREMINA, Y. A.; KLYUSHOVA, L. S.; KOMAROV, V. Y.; PIRYAZEV, D. A.; TKACHEV, A. V.; LARIONOV, S. V. *Polyhedron*, v. 163, p. 121-130, 2019.

KOTIAN, A.; KAMAT, V.; NAIK, K.; KOKARE, D. G.; KUMARA, K.; LOKANATH, N. K.; REVANKAR, V. K. Hydroxyacetone derived N^4 -methyl substituted thiosemicarbazone: Syntheses, crystal structures and spectroscopic characterization of later first-row transition metal complexes. *Journal of Molecular Structure*, v. 1224, 2021.

KOWOL, C. R.; HEFFETER, P.; MIKLOS, W.; GILLE, L.; TRONDL, R.; CAPPELLACCI, L.; BERGER, W.; KEPPLER, B. K.; Mechanisms underlying reductant-induced reactive oxygen species formation by anticancer copper(II) compounds. *Journal of Biological Inorganic Chemistry*, v.3, p.409-423, 2012.

KUHN, T. S.; *A estrutura das revoluções científicas*. 10ª Edição. São Paulo, Editora Perspectiva, 2011.

KUPLICH, M. D. Síntese de novos heterocíclicos benzazólicos fluorescentes e sua incorporação em matrizes de celulose. 124 p. Dissertação (Mestrado em química) - UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL, 2007.

LEE, J. D. *Química Inorgânica não tão concisa*, 5ªEd. São Paulo: Edgard Blücher, 1999.

LEITÃO, W. S.; OLIVEIRA, E.; Anemia Ferropriva infantil no Brasil: Uma revisão sistemática da Literatura. *Revista Científica Multidisciplinar Núcleo do Conhecimento*, vol. 5; p.24-36, 2016.

LESSA, J. A.; REIS, D. C.; MENDES, I. C.; SPEZIALI, N. L.; ROCHA, L. F.; PEREIRA, V. R. A.; MELO, C. M. L.; BERALDO, E. Antimony(III) complexes with pyridine-derived thiosemicarbazones: Structural studies and investigation on the antitrypanosomal activity. *Polyhedron*, v. 30, 2011.

LI, J-Q.; SUN, L-Y.; JIANG, Z.; CHEN, C.; GAO, H.; CHIGAN, J-Z.; DING, H-H.; YANG, K-W. Diaryl-substituted thiosemicarbazone: A potent scaffold for the development of New Delhi metallo- β -lactamase-1 inhibitors. *Biorganic Chemistry*, v. 107, 2021.

LI, W-X.; ZHENG, Y-S.; CAO, X-F.; BAI, J.; FU, Z-F.; BAO, J-R.; LI, Y-L.; Preparation, characterization, and luminescence properties of dysprosium perchlorate with MABA-Si and phen or dipy complexes as well as SiO₂@(MABA-Si)L core-shell structure nanometermeter luminescent composites. *Journal of Luminescence*, v. 178, p. 470–478, 2016.

LIN, G.; WANG, S.; ZHANG, L.; HU, T.; PENG, J.; CHENG, S.; FU, L. Selective Adsorption of Ag⁺ on a New Cyanuric-Thiosemicarbazide Chelating Resin with High Capacity from Acid Solutions. *Polymers*, v. 568, n. 9, 2017.

LIN, Y-X.; WANG, H-P.; GOHAR, F.; ULLAH, M. H.; ZHANG, X.; XIE, D-F; FANG, H.; HUANG, J.; YANG, J-X. Preparation and copper ions adsorption properties of thiosemicarbazide chitosan from squid pens. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 95, p. 476-483, 2017.

LOBANA, T. S.; SHARMA, R.; BAWA, G.; KHANNA, S.; Bonding and structure trends of thiosemicarbazone derivatives of metals - An overview. *Coordination Chemistry Review*, v.253, p.977-1055, 2009.

LÓPEZ-TORRES, E.; COWLEY, A. R.; DILWORTH, J. R. Reactivity of bithiosemicarbazones with Sn(II) and Sn(IV): The synthesis and structure of an eight-coordinate complex with two bis(thiosemicarbazone) ligands. *Inorganic Chemistry Communications*, v. 10, p. 724-727, 2007.

MA, Z.; LIU, F.; LIU, N.; LIU, W.; TONG, M. Facile synthesis of sulfhydryl modified covalent organic frameworks for high efficient Hg(II) removal from water. *Journal of Hazardous Materials* v. 405, 2021.

MEDEIROS, M. A. Elemento químico: FERRO. *Química Nova na Escola*, v. 32, n°3, 2010.

MEDEIROS, M. A. Elemento químico: ZINCO. *Química Nova na Escola*, v. 34, n°3, 2012.

MEDINA-FRANCO, J. L.; LÓPEZ-LÓPES, E.; ANDRADE, E.; RUIZ-AZUARA, L.; FREI, A.; GUAN, D.; ZUEGG, J.; BLASKOWICH, M. A. T.; Bridging informatics and medicinal inorganic chemistry: Toward a database of metallodrugs and metallodrug candidates. *Drug Discovery Today*, In Press, Corrected Proof.

METWALLY, M. A.; BONDOCK, S. Thiosemicarbazides: Synthesis and reactions. *Journal of Sulfur Chemistry*, vol 32, n.5, p.489-519, 2011.

MIESSLER, G.; FISCHER, P. J.; TARR, D. A. *Química Inorgânica*. 5ª ed. São Paulo: Pearson Education, 2014.

MORAIS, Regis. *Filosofia da Ciência e da tecnologia: introdução metodológica e crítica*. Campinas – SP: Papyrus, 2009.

MORRISON, R.; BOYD, R.; QUÍMICA ORGÂNICA. 5ª Ed., FUNDAÇÃO CALOUSTE GULBENKIAN, LISBOA, pg. 391, 1972.

MUR, V. L.; 2,4,6-TRICHLORO-1,3,5-TRIAZINE (CYANURYL CHLORIDE) AND ITS FUTURE APPLICATIONS. RUSSIAN CHEMICAL REVIEWS, v. 33, n. 2, p. 92-103, 1964.

NEHAR, O. K., MAHBOUB, R., LOUHIBI, S., ROISNEL, T., AISSAOUI, M.; New thiosemicarbazone Schiff base ligands: Synthesis, characterization, catecholase study and hemolytic activity. Journal of Molecular Structure, v. 1204, 2020.

NEHRA, K.; DALAL, A.; HOODA, A.; BHAGWAN, S.; SAINI, R. K.; MARI, B.; KUMAR, S.; SINGH, D.; Lanthanides β -diketonate complexes as energy-efficient emissive materials: A review. Journal of Molecular Structure. Volume 1249, 5 February 2022, 131531

NELSON, D. L.; COX, M. M., Lehninger Principles of Biochemistry , 4th ed., W.H.Freeman & Co , 2004.

NETO, W. N. A.; A noção clássica de valência e o limiar da representação estrutural. Química Nova na Escola, 2007.

NOGUEIRA, H. S. A. ENTRE TIPOS E RADICAIS: A CONSTRUÇÃO DO CONCEITO DE VALÊNCIA. Química nova, vol. 42, n. 1, p. 117-127, 2018.

PATEL, H. A.; KARADAS, F.; CANLIER, A.; PARK, J.; JUNG, Y.; ATILHAN, M.; YAVUZ, C. T.; High capacity carbon dioxide adsorption by inexpensive covalent organic polymers. Journal of Materials Chemistry, v.22, p. 8341-8437, 2012.

PATEL, H. A.; KARADAS, F.; BYUN, J.; PARK, J.; DENIZ, E.; CANLIER, A.; JUNG, Y.; ATILHAN, M.; YAVUZ, C. T.; Highly Stable Nanoporous Sulfur-Bridged Covalent Organic Polymers for Carbon Dioxide Removal. Advanced Functional Materials, v.23, p. 2270-2276, 2013.

PATTERSON, B. M; DONNELLY, P. S.; Copper complexes of bis(thiosemicarbazones): from chemotherapeutics to diagnostic and therapeutic radiopharmaceuticals. Chemical Society Review, v.40, p.3005-3018, 2011.

PEARSON, R. G.; "Hard and Soft Acids and Bases". Journal of the American Chemical Society, v.85, p. 3533-3539, 1963.

PEARSON, R. G.; "Hard and soft acids and bases, HSAB, part 1: Fundamental principles". Journal of Chemical Education, v.45, p. 581-586, 1968.

PERIYASAMY, S.; VISWANATHAN, N.; Hydrothermal Synthesis of Melamine-Functionalized Covalent Organic Polymer-Blended Alginate Beads for Iron Removal from Water. Journal of Chemical & Engineering Data. Journal of Chemical & Engineering Data, v.6, p. 2280-2291, 2019.

PIZZUTI, L.; PIOVESAN, L. A.; FLORES, A. F. C.; QUINA, F. H.; PEREIRA, C. M. P. Environmentally friendly sonocatalysis promoted preparation of 1-thiocarbamoyl-3,5-diaryl-4,5-dihydro-1*H*-pyrazoles. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 16, n. 6, p. 728-731, 2009.

PUTHIARAJ, P.; LEE, Y-R.; ZHANG, S.; AHN, W-S. Triazine-based covalent organic polymers: design, synthesis and applications in heterogeneous catalysis. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 4, p. 16288-16311, 2016.

RAJAGOPAL, V.; NARAYANAN, N. J.; KATHIRESAN, M.; PATTANAYAK, D. K.; SURYANARAYANAN, V.; Triazine interlinked covalent organic polymer as an efficient anti-bacterial agent. *Materials today chemistry*, v.19, 2021.

REZAEI, F.; DINARI, M.; *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v.613, p.1-9, 2021.

REFAT, M. S.; IBRAHIM, K. H.; SOWELLIM, S. Z. A.; SOLIMAN, M H.; Spectroscopic and Thermal Studies of Mn(II), Fe(III), Cr(III) and Zn(II) Complexes Derived from the Ligand Resulted by the Reaction Between 4-Acetyl Pyridine and Thiosemicarbazide. *Journal Inorganic Organometallic Polymer*, v.19, p.521-531. 2009.

RODRIGUES, M. A.; SILVA, P. P; GUERRA, W. Elemento químico: COBRE. *Química Nova na Escola*, v. 34, p.161-162, 2012.

SADHAVISAM, V.; HARIKRISHNAN, M.; ELAMATHI, G.; BALASARAVADRAN, R.; MURUGESAN, S.; SIVA, A.; Copper nanoparticles supported on highly nitrogen-rich covalent organic polymers as heterogeneous catalysts for the *ipso*-hydroxylation of phenyl boronic acid to phenol. *New Journal of Chemistry*, v.22, p.6222-6231, 2020.

SANJABI, A.; AZIZIAN, S.; TORABI, M.; ZOLFIGOL, M. A.; YARIE, M.; On the applicability of triazine-based covalent organic polymer as adsorbent for dye removal from aqueous solution. *Microporous and Mesoporous Materials*, v.348, 2023.

SANTORO, A.; VILENO, B.; PALACIOS, Ò.; PERIS-DÍAZ, M. D.; RIEGEL, G.; GAIDDON, C.; KRĘŻEL, A.; FALLER, P.; Reactivity of Cu(II)-, Zn(II)- and Fe(II)-Thiosemicarbazone Complexes with Glutathione and Metallothionein: from Stability over Dissociation to Transmetallation. *Metallomics*, v.5, 2019.

SANTOS, L. M.; SARTO, L. E.; BOZZA, G. F.; ALMEIDA, E. T. Química de Coordenação: Um Sonho Audacioso de Alfred Werner. *Revista Virtual de Química*, v. 6, n. 5, p. 1260-1281, 2014.

SARDROUD, S. J.; HOSSEINI-YAZDI, S. A.; MAHDAVI, M.; POUPON, M.; SKOREPOVA, E. Synthesis, characterization and in vitro evaluation of anticancer activity of a new water-soluble thiosemicarbazone ligand and its complexes. *Polyhedron*, v. 175, 2020.

SHARMA, D.; JASINSKI, J. P.; SMOLINSKI, V. A.; KAUR, M.; PAUL, K.; SHARMA, R. Synthesis and structure of complexes (Ni^{II}, Ag^I) of substituted benzaldehyde

thiosemicarbazones and antitubercular activity of Ni^{II} complex. *Inorganica Chimica Acta*, V. 499, 2020

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. *Química Inorgânica*. 4ªEd. Porto Alegre: Bookman, 2008.

SILVA, A. A., MAIS, P. I. S., LOPES, C. D., ALBUQUERQUE, S., VALLE, M. S.; Synthesis, characterization and antichagasic evaluation of thiosemicarbazones prepared from chalcones and dibenzalacetones. *Journal of Molecular Structure*, v. 1232, 2021.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*, 7ªEd. Rio de Janeiro: LTC, 2006.

SINGH, R. B.; ISHII, H.; Analytical Potentialities of Thiosemicarbazones and Semicarbazones. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, v.22, p.381-409, 1991.

SINGH, N. K.; YADAV, P. N.; KUMBHAR, A. A.; POKHREL, Y. R. Anticancer Potency of Copper(II) Complexes of Thiosemicarbazones. *Journal of Inorganic Biochemistry*, v.210, p. , 2020.

SKORJANC, T.; SHETTY, D.; VALANT, M.; Covalent organic polymer for fluorescence-based sensors. *ACS Sensors*, v.6, p.1461-1481, 2021.

SOUZA, R. A. C.; COSTA, W. R. P.; FARIA, E. F.; BESSA, M. A. S.; MENEZES, R. P.; MARTINS, C. H. G.; MAIA, P. I. S.; DEFLON, V. M.; OLIVEIRA, C. G. Copper(II) complexes based on thiosemicarbazone ligand: preparation, Crystal structure, Hirshfeld surface, energy framework, antiMycobacterium activity, *in silico* and molecular docking studies, v. 223, 2021.

TANG, C.; QIN, Y.; NI, C.; ZOU, J. Detection and Removal of Mercury Ions in Water by a Covalent Organic Framework Rich in Sulfur and Nitrogen. *APPLIED POLYMERS MATERIALS*, v.4, p. 848-859, 2022.

THIOSEMICARBAZIDE, NATIONAL LIBRARY OF MEDICINE. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Thiosemicarbazide>.

TOMA, H. E.; Alfred Werner e Heinrich Rheinboldt: genealogia e legado científico. *Química nova*, vol. 37, n. 3, p. 574-581, 2014.

TOMA, H. E.; FERREIRA, A. M. C.; SERRA, O. A. Desenvolvimento da química inorgânica no Brasil. *Química nova*, v. 25, p. 67-74, 2002.

YADAV, D.; AWASTHI, S. K.; A Pd NP-confined novel covalent organic polymer for catalytic applications. *New Journal of Chemistry*, v.44, p.1320-1325, 2020.

YAQUB, S.; SHARIFF, A.; MELLON, N.; A Review on Robustness of Covalent Organic Polymers for CO₂ Capture. *Applied Mechanics and Materials*, 2014.

YUSOF, E. N. M.; PAGE, A. J.; SAKOFF, J. A.; SIMONE, N. I.; VEERAKUMARASIVAM, A.; TIEKINK, E. R. T.; RAVOOF, T. B. S. A.; Tin(IV) compounds of tridentate

thiosemicarbazone Schiff bases: Synthesis, characterization, *in-silico* analysis and *in vitro* cytotoxicity. *Polyhedron*, v. 189, 2020.

WANG, Z. D.; YOSHIDA, M.; GEORGE, B.; Theoretical study on the thermal decomposition of thiourea. *Computational and Theoretical Chemistry*, v. 1017, 2013.

WANG, A.; LI, C.; ZHANG, J.; CHEN, X.; CHENG, L.; ZHU, W.; Graphene-oxide-supported covalent organic polymers based on zinc phthalocyanine for efficient optical limiting and hydrogen evolution. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 556, p.159-171, 2019.

WITT, D. Recent Developments in Disulfide Bond Formation. *Synthesis*, vol. 16, p. 2491-2509, 2008.

ZHANG, H-J.; QIAN, Y.; ZHU, D-D.; YANG, X-G.; ZHU, H-L. Synthesis, molecular modeling and biological evaluation of chalcone thiosemicarbazide derivatives as novel anticancer agents. *European Journal of Medicinal Chemistry*, v. 46, p. 4702-4708, 2011.

ZHANG, C.; PAN, G.; HE, Y.; Conjugated microporous organic polymer as fluorescent chemosensor for detection of Fe^{3+} and Fe^{2+} ions with high selectivity and sensitivity. *Talanta*, v. 236, 2022.

APÊNDICES

Apêndice 1

Metodologia de purificação da tsc, caracterização das impurezas e o processo reacional relacionado (proposta)

A tsc, assim como outros compostos químicos de origem orgânica, depois de um certo tempo pode passar por um processo de decomposição química natural sendo necessário purificar o material para o uso em síntese orgânica. No caso da tsc, o material inicialmente quase incolor adquiriu uma coloração levemente castanha. A metodologia utilizada no processo de purificação está descrita a seguir:

- ✓ Sobre uma quantia de 8g de tsc impura foi adicionado 10 mL de metanol. O sistema foi agitado por 10 minutos. Em seguida o sistema foi desligado e deixado em repouso. Após decantação do material sólido (tsc) a parte superior foi retirada (sobrenadante). O processo foi repetido dez vezes. Após, a tsc purificada foi devidamente armazenada e posteriormente utilizada na síntese do material orgânico (tscCOP).

O metanol foi o solvente escolhido para a extração pois a tsc é praticamente insolúvel nesse solvente e as impurezas são solúveis, conforme observado em laboratório. O filtrado oriundo da primeira extração apresentou uma coloração castanha mais escura (maior concentração de impurezas), cor que gradualmente vai perdendo sua intensidade conforme o número de extrações. O filtrado da décima extração não apresentou cor.

A partir dos experimentos envolvendo a tsc, pôde ser obtido pequenos cristais amarelos de enxofre molecular (S_8). Foram obtidos cristais de enxofre de formato bipiramidal (enxofre rômbo; figura 1a) e acicular (enxofre monoclinico; figura 1b), dois alótropos do elemento enxofre. Portanto, pôde ser constatado que um dos produtos da decomposição da tsc é o S_8 isolado na forma de cristais amarelos a partir da evaporação do solvente utilizado no processo. (Peixoto, 2002)

Figura 1. Cristais bipiramidais e aciculares do enxofre isolados.



a)

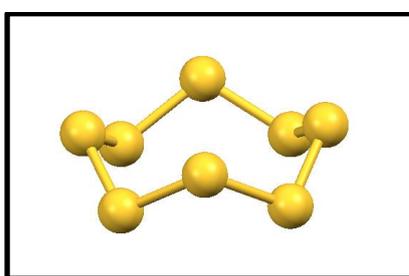


b)

Fonte: elaborado pelo autor.

Em ambos os alótropos a molécula de enxofre, representada na figura 2, apresenta a mesma conformação. A diferença de um para o outro está no arranjo espacial das moléculas na estrutura cristalina. Na literatura, está descrito que o enxofre monoclinico é mais estável que o rômboico, conforme evidenciado pela entalpia de transformação ($S_{\text{rômboico}} \rightarrow S_{\text{monoclinico}}$; processo exotérmico, $\Delta H^\circ = -0,3 \text{ kJmol}^{-1}$) (Atkins & Jones, 2001).

Figura 2. Estrutura química do enxofre molecular obtida com o auxílio do programa Mercury (CCDC - Cambridge Crystallographic Data Centre) a partir de dados cristalográficos já existentes (AMCSD - American Mineralogist Crystal Structure Database).



Fonte: elaborado pelo autor.

Após evaporação do solvente, pôde ser isolado um líquido viscoso de coloração castanho escuro (figura 3). A solução aquosa obtida a partir do material tem pH abaixo de sete, indicando, portanto, meio ácido, no entanto, qual ácido é formado no processo de decomposição da tsc? Vale ressaltar, que se pressupõe aqui a possibilidade de liberação de gás nitrogênio (N_2) no processo de decomposição. É uma hipótese plausível, uma vez que esse tipo de decomposição ocorre quando a tsc é adicionada em soluções aquosas com íons de cobre(II), por exemplo, nesse caso não é formado complexos de cobre(II) com a tsc, ocorrendo a formação de tiocianatos de cobre(I) e/ou cobre(II) (conforme a quantidade de tsc), com liberação de gás (gás N_2). Nesse contexto, a espectroscopia no infravermelho foi uma ferramenta importante para afirmar que o ácido em questão, provavelmente é o ácido isotiocianico ($\text{S}=\text{C}=\text{N}-\text{H}$), tautômero do ácido tiocianico ($\text{H}-\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}$).

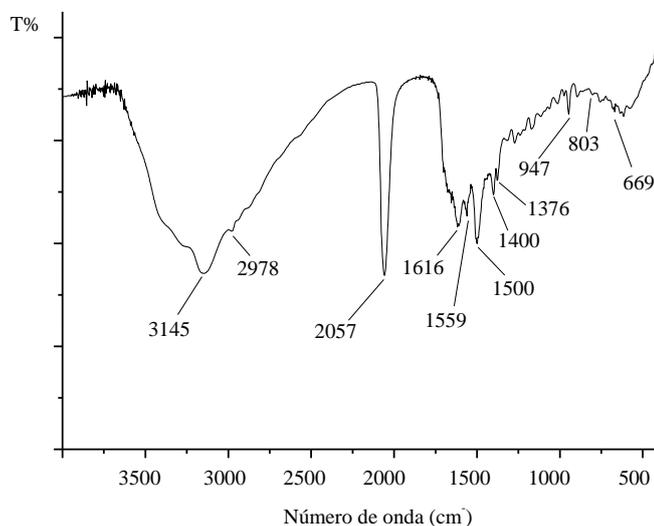
Figura 3. Material viscoso obtido no processo de purificação da tsc.



Fonte: elaborado pelo autor.

Com base nas tabelas de infravermelho a hipótese da formação do ácido isotiocianico torna-se bem plausível. Em primeiro lugar, porque o número de onda observado para ligações em compostos que apresentam a estrutura $S=C=N-$ está em uma faixa que vai de 1990 a 2140 cm^{-1} , enquanto que para compostos que apresentam a estrutura $-S-C\equiv N$ está em uma faixa que vai de 2140 a 2175 cm^{-1} . Para o material extraído, a banda observada (figura 4) tem número de onda igual a 2057 cm^{-1} . Além disso, no espectro são observadas bandas características do estiramento axial e deformação angular da ligação N-H, o que não faria muito sentido para o ácido tiocianico, pois nesse caso o nitrogênio está fazendo uma ligação tripla com o carbono não tendo nenhum hidrogênio ligado a ele. Em terceiro lugar, a banda observada em 947 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento axial da ligação $C=S$ que está presente somente no ácido isotiocianico e não no seu tautômero (Barbosa, 2013).

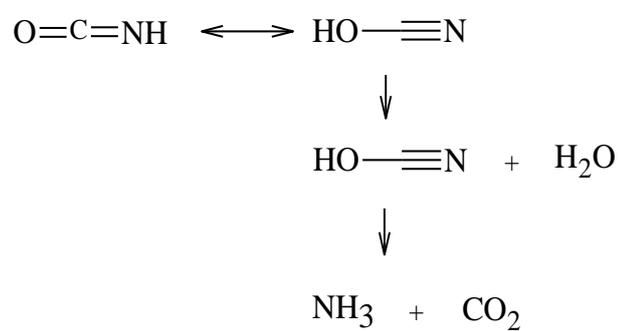
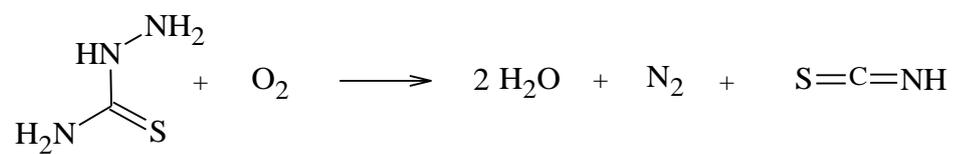
Figura 4. Espectro no infravermelho do material isolado.



Fonte: elaborado pelo autor.

Na figura 5, estão representadas as equações químicas propostas para a formação do ácido isotiocianico e do enxofre elementar como produtos da decomposição natural da tsc. Na obtenção do enxofre elementar considera-se a formação do ácido cianico ($\text{HO-C}\equiv\text{N}$), tautômero do ácido isocianico (O=C=NH). Nesse caso, a explicação para o fato da ligação tripla não aparecer no espectro está relacionada com a possibilidade da decomposição em meio aquoso do ácido cianico formando como produtos a amônia (NH_3) e o gás carbônico (CO_2), conforme apontado por Leslie e colaboradores (2018) e Fischer e colaboradores (2002).

Figura 5. Reações propostas para descrever a decomposição da tsc.



Fonte: elaborado pelo autor.

Apêndice 2

Obtenção e caracterização de materiais obtidos por meio da reação do tscCOP com o hidróxido de sódio e hidróxido de amônio.

Uma característica interessante é o comportamento do sólido tscCOP frente às soluções básicas, como hidróxido de sódio (NaOH) ou hidróxido de amônio (NH₄OH). Na solução com a soda cáustica o material é prontamente dissolvido, enquanto que, na solução com o amoníaco o sólido leva alguns minutos para a total dissolução. A cor da solução varia conforme a quantidade de base adicionada (castanho escuro: quantidade menor de base; roxo: quantidade maior de base).

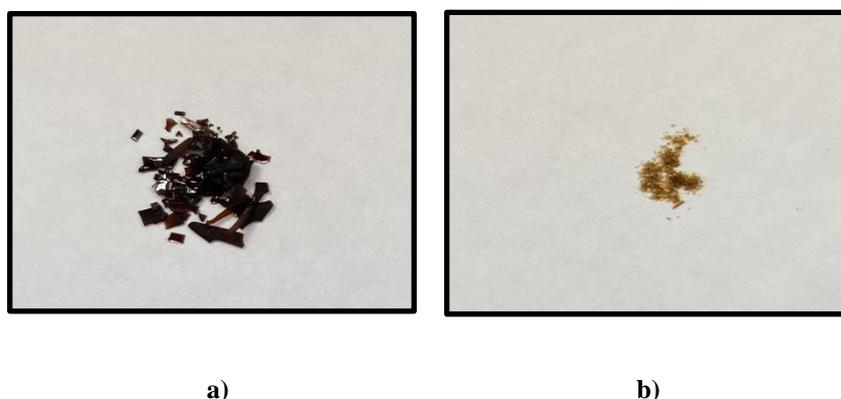
A metodologia utilizada no processo para a obtenção dos materiais está descrita a seguir.

- ✓ Em um béquer de 100 mL, cerca de 0,01g de NaOH foi dissolvido em 20 mL de água destilada (solução 0,0125M). Em seguida, 0,05g de tscCOP foi solubilizado na solução alcalina e a solução formada foi deixada em repouso à temperatura ambiente.
- ✓ Em um béquer de 100 mL, cerca de 2mL de NH₄OH foram dissolvidos em 3 mL de água destilada. Em seguida, 0,05g de tscCOP foi solubilizado na solução alcalina e a solução formada foi deixada em repouso à temperatura ambiente.

Vale ressaltar que, provavelmente esse processo não está relacionado à uma dissolução simples. Uma explicação plausível seria, pelo menos na etapa inicial, a formação de uma carga negativa sobre o elemento enxofre oriunda da desprotonação do grupo tiol (possível em decorrência da tautomeria, $\text{RHC}=\text{S} \rightleftharpoons \text{H-S-CR}$). Uma vez ocorrida a desprotonação, o equilíbrio químico será deslocado para a direita (conforme equação acima), ou seja, para a formação de mais tiol e conseqüentemente ocorrerá a desprotonação (Gingras et al. 1963).

Explorando essa possibilidade, as soluções foram armazenadas em capela e devidamente tampadas de modo a deixar o solvente evaporar. Depois de alguns dias, com a evaporação do solvente, pôde ser observado a formação de um sólido também de cor castanho, tanto a partir da solução com NaOH (denominado tscCOP-Na; imagem à esquerda, figura 1) quanto da solução com NH₄OH (denominado tscCOP-NH₄; imagem à direita, figura 1). Os materiais tscCOP-Na e tscCOIP-NH₄ são parcialmente solúveis em água destilada, e insolúveis em metanol ou etanol.

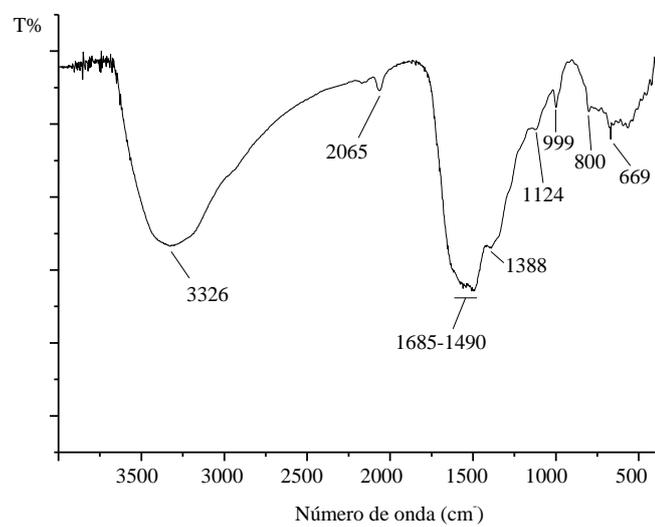
Figura 1. Material tscCOP-Na (a) e tscCOP-NH₄ (b).



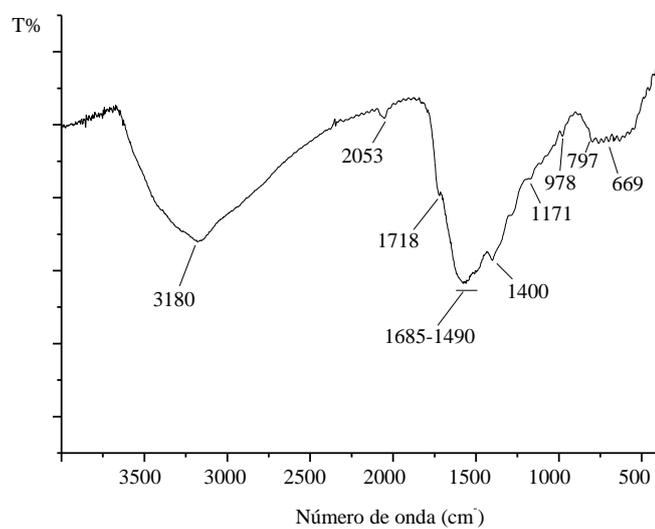
Fonte: elaborado pelo autor.

Os materiais isolados foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho. Os espectros estão representados nas figuras 2a (tscCOP-Na) e 2b (tscCOP-NH₄) e apresentam perfis semelhantes. De forma geral, as bandas observadas acima de 3000 cm⁻¹ estão relacionadas ao estiramento axial da ligação N-H e as bandas que aparecem na faixa de 1685-1490 estão relacionadas, respectivamente, à deformação angular da ligação N-H e ao estiramento axial da ligação C=N. Outra questão importante é a da banda referente à ligação C=S. No espectro do tscCOP ela aparece em 1076cm⁻¹. Se a explicação anteriormente fizer sentido (formação da ligação C-S e o desaparecimento da ligação C=S) a banda relacionada à essa ligação não será observada no espectro do tscCOP-Na e tscCOP-NH₄. No mínimo, espera-se uma mudança de intensidade, relacionada ao fato de que, talvez nem toda a ligação C=S na estrutura do sólido foi desfeita em decorrência da quantidade adicionada de base. E isso pode ser observado no espectro do tscCOP-Na (a banda referente à ligação C=S não aparece) e tscCOP-NH₄ (a banda referente à ligação C=S aparece com perfil diferente). (Silverstein, Webster, Kiemle, 2006)

Figura 2. Espectro no infravermelho do (a) tscCOP-Na e do (b) tscCOP-NH₄.



a)

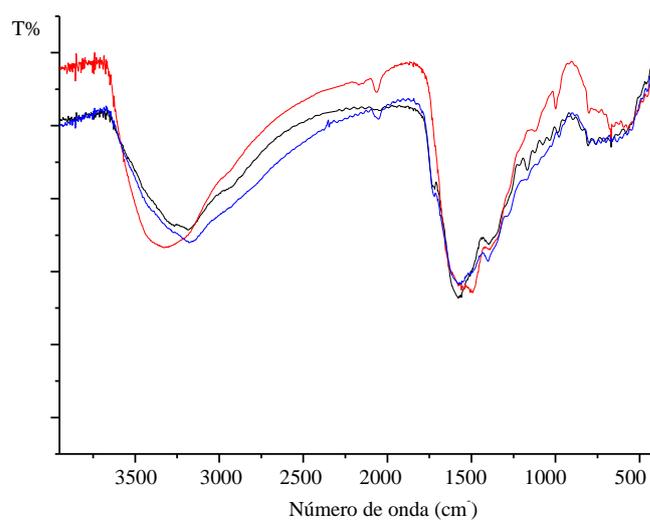


b)

Fonte: elaborado pelo autor.

Afim de comparação, os espectros do tscCOP, tscCOP-Na e tscCOP-NH₄ estão relacionados na figura 3.

Figura 3. Relação entre os espectros no infravermelho do tscCOP (linha preta), tscCOP-Na (linha vermelha) e tscCOP-NH₄ (linha azul).



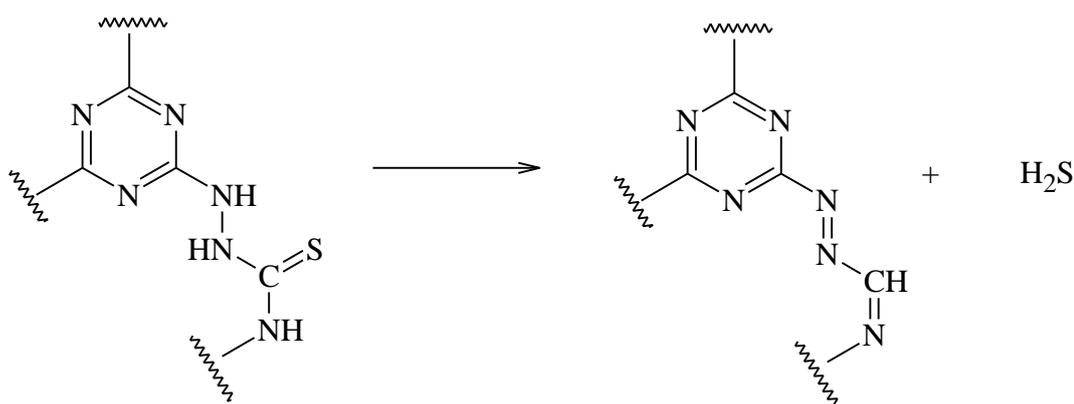
Fonte: elaborado pelo autor.

Apêndice 3

Proposta estrutural para o material tscCOP-300 e obtenção e caracterização de um material obtido via tratamento térmico da tsc

O material tscCOP-300 foi obtido pelo aquecimento (forno mufla) do material de partida (tscCOP) por 24h em uma temperatura de 300°C. O tscCOP-300 apresentou uma cor diferente em comparação com o tscCOP, indicando a transformação química. Testes qualitativos mostraram que o sulfeto de hidrogênio (H₂S) é liberado inicialmente no processo de decomposição. Considerando essa prerrogativa, na figura abaixo está representada uma proposta estrutural para o material tscCOP-300, pelo menos em uma etapa inicial.

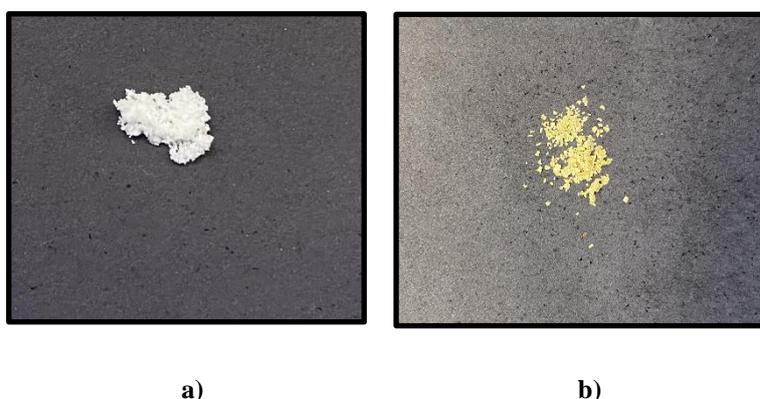
Figura 1. Proposta estrutural para o material tscCOP-300.



Fonte: elaborado pelo autor.

O reagente tsc também foi submetido a aquecimento, conforme a metodologia empregada para o material tscCOP (a massa inicial de tsc foi de 0,105g). O material resultante (denominado tsc-300), apresentou cor diferente em comparação com o material de partida (tsc; figura 2a), conforme pode ser observado na figura 2b. A perda de massa resultante indica que além da liberação de H₂S, muito provavelmente gás nitrogênio (N₂) também é liberado no processo de decomposição térmica.

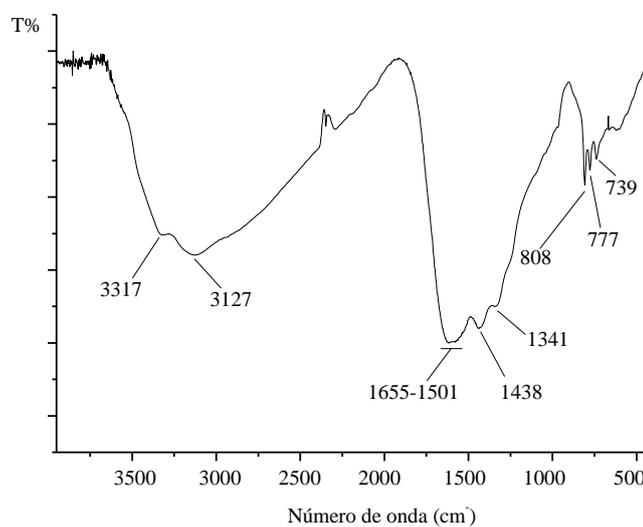
Figura 2. tsc (a) e o material tsc-300 (b).



Fonte: elaborado pelo autor.

Provavelmente, no material tsc-300 são formados anéis triazínicos, sugestão plausível se considerarmos a possibilidade de reações de trimerização, considerando, nesse caso, a possibilidade da existência da ligação $-C\equiv N$, presente após a liberação de N_2 e H_2S . No entanto, como observado no espectro do material (figura 3), na estrutura existem ligações do tipo N-H (bandas acima de 3000 cm^{-1} e em 1655 cm^{-1}), que permaneceram após o aquecimento. Quanto à possibilidade da formação de anéis triazínicos, as bandas observadas em 1438 e 1341 são uma evidência interessante, pois as mesmas estão, provavelmente, relacionadas principalmente ao estiramento axial da ligação $C=N$ (Silverstein, Webster, Kiemle, 2006). Discussões mais profundas e uma sugestão em definitivo da estrutura requerem obviamente o uso de outras técnicas de caracterização e se de fato, as hipóteses forem corroboradas por outras técnicas, esse material pode ser útil para a ciência dos materiais, assim como os materiais apontados no trabalho de revisão de Kumar e colaboradores (2017).

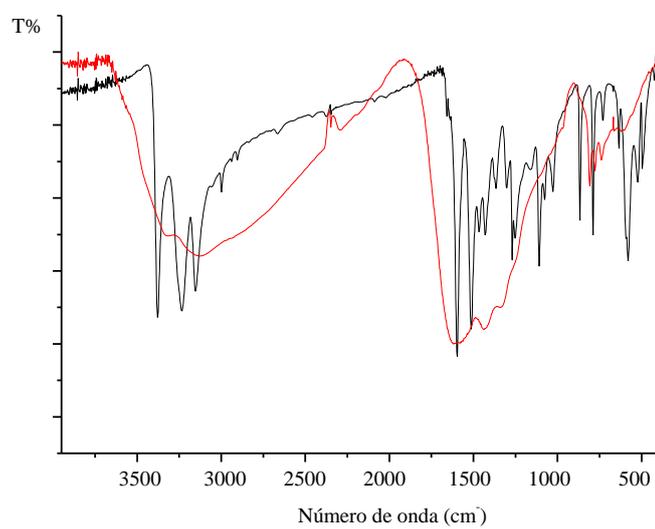
Figura 3. Espectro no infravermelho do material tsc-300.



Fonte: elaborado pelo autor.

Para o presente trabalho, o espectro no infravermelho do material tsc-300 foi útil para melhor interpretar o espectro no infravermelho do reagente tsc, corroborando com as atribuições anteriormente realizadas. Percebe-se claramente que as bandas em 1108 cm^{-1} (estiramento axial da ligação N-N do resíduo hidrazina, N1 e N2) e 866 cm^{-1} (estiramento axial da C=S) presentes no espectro da tsc não aparecem no espectro do material tsc-300, como pode ser observado na figura 4.

Figura 4. Relação entre os espectros no infravermelho do composto tsc (linha preta) e do material tsc-300 (linha vermelha).



Fonte: elaborado pelo autor.

Apêndice 4

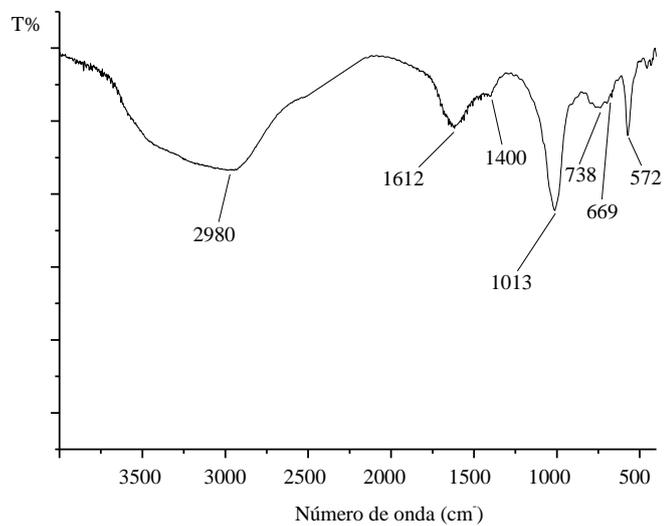
Síntese e caracterização espectroscópica de material obtido a partir da reação entre o composto tscCOP-Cu^{II} e o agente redutor boroidreto de sódio (NaBH₄)

O composto tscCOP-Cu^{II} foi obtido conforme metodologia anteriormente descrita, e a partir dele foi obtido um novo material conforme metodologia adaptada do trabalho de Rezaei & Dinari (2021), a qual está descrita a seguir.

- ✓ Sobre uma massa de 0,012g do material tscCOP-Cu^{II} foi adicionado 0,006g de boroidreto de sódio (NaBH₄) em 5 mL de água deionizada. O sistema foi agitado por 24h. Logo após, o material do sistema foi transferido para um tubo de ensaio e levado à centrífuga. O sobrenadante foi retirado de forma cuidadosa e o material sólido foi isolado após evaporação do solvente.

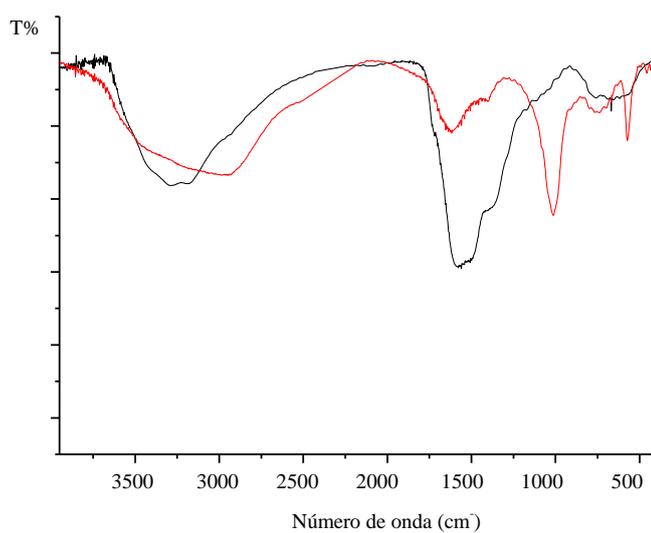
No trabalho de Rezaei & Dinari (2021) o NaBH₄ é utilizado como agente redutor na obtenção de nanopartículas de prata. Aqui, não se pode afirmar que foram de fato formadas nanopartículas de cobre, pois para isso seriam necessárias outras técnicas de caracterização. Mas com certeza, pode ser afirmado que um material diferente do tscCOP-Cu^{II} foi obtido, material aqui denominado tscCOP-Cu. Em primeiro lugar, percebe-se uma mudança na cor do tscCOP-Cu^{II} para o tscCOP-Cu (cor levemente mais escura). Em segundo lugar, não foi possível filtrá-lo em papel filtro comum, pois o sólido (tscCOP-Cu) não ficou retido no papel, perpassando o mesmo. Em terceiro lugar, o espectro no infravermelho do tscCOP-Cu (figura 1) é diferente em comparação ao espectro do tscCOP-Cu^{II}. As bandas na região intermediária do espectro (1612 e 1400 cm⁻¹) têm perfil semelhante em comparação com o espectro do tscCOP-Cu^{II}, no entanto, a intensidade difere bastante. Tanto a região acima de 3000 cm⁻¹ quanto uma banda em 1013 cm⁻¹ no espectro do tscCOP-Cu corroboram com a afirmação anterior de que de fato um novo material foi obtido. Na figura 2, pode ser observado uma relação entre o espectro do tscCOP-Cu^{II} (linha preta) e do tscCOP-Cu (linha vermelha).

Figura 1. Espectro no infravermelho do material obtido após a adição do NaBH_4 .



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 2. Relação entre o espectro do material tscCOP-Cu^{II} (linha preta) e o espectro do material tscCOP-Cu (linha vermelha).



Fonte: elaborado pelo autor.

REFERÊNCIAS

AMCSD - *American Mineralogist Crystal Structure Database*. Disponível em: <http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>

ATKINS, P.; JONES, L.; Princípios de Química, questionando a vida moderna e o meio ambiente. Editora Artmed 1ª ed. Porto Alegre, 2001.

BARBOSA, L. C. A.; Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos. Viçosa: Editora UFV, 2013.

CCDC - *Cambridge Crystallographic Data Centre*. Disponível em: <https://www.ccdc.cam.ac.uk/solutions/csd-core/components/mercury>

FISCHER, G.; GEITH, J.; KLAPÖTKE, T. M.; KRUMM, B.; Synthesis, properties and dimerization study of isocyanic acid. *Zeitschrift für Naturforschung*, v. 57, p. 19-24, 2002.

GINGRAS et al., 1963) GINGRAS, B. A., SUPRUNCHUK, T., BAYLEY, C. H.; THE PREPARATION OF SOME THIOSEMICARBAZONES CONTAINING THE S-TRIAZINE RING. *Canadian Journal Chemistry*, v. 41, 1963.

KUMAR, S.; KUMAR, A.; BAHUGUNA, A.; SHARMA, V.; KRISHNAN, V.; Two-dimensional carbon-based nanocomposites for photocatalytic energy generation and environmental remediation applications. *Beilstein Journal Nanotechnology*, v.8, p. 1571-1600, 2017.

LESLIE, M.; RIDOLI, M.; MURPHY, J.; BORDUAS-DEDEKIND, N.; Isocyanic acid (HNCO) and its fate in the atmosfera: a reviews. *Environmental Science & processes and impacts*, v. 20, p. 737-856, 2018.

PEIXOTO, E. M. A.; Elemento químico: ENXOFRE. *Química Nova na Escola*, nº16, 2002.

REZAEI, F.; DINARI, M.; *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v.613, p.1-9, 2021.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos, 7ªEd. Rio de Janeiro: LTC, 2006.