

UNESP-UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

CAMPUS DE BAURU

Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

JOSÉ BENEDITO JUNIOR

**SÍNTESE VERDE, ESTUDO TERMOANALÍTICO E CARACTERIZAÇÃO DE UMA
BASE DE SCHIFF E SEUS COMPLEXOS DE Co(II), Cu(II) E Zn(II)**

Bauru - SP
2021

JOSÉ BENEDITO JUNIOR

Sínteses verdes, estudo termoanalítico e caracterização de uma base de Schiff e seus complexos de Co(II), Cu(II) e Zn(II)

Dissertação apresentada como requisito à obtenção do título de Mestre à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, sob a orientação do Prof. Dr. Flávio Junior Caires

Bauru - SP

2021

FICHA CATALOGRÁFICA

Benedito Junior , José

Síntese verde, estudo termoanalítico e caracterização de uma base de Schiff e de seus complexos de Co(II), Cu(II) e Zn(II).

73 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências

Orientador: Flávio Junior Caires

1. base de Schiff. 2. ácido 4-aminosalicílico 3. compostos de coordenação. 4. Mecanoquímica. 5. análise térmica. I. Título.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Bauru



ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE JOSÉ BENEDITO JUNIOR, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 20 dias do mês de maio do ano de 2021, às 14:30 horas, por meio de Videoconferência, realizou-se a defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de JOSÉ BENEDITO JUNIOR, intitulada **Síntese verde, estudo termoanalítico e caracterização de uma base de Schiff e seus complexos Co(II), Cu(II) e Zn(II)**. A Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Prof. Dr. FLÁVIO JUNIOR CAIRES (Orientador(a) - Participação Virtual) do(a) Departamento de Química / Faculdade de Ciências - UNESP - Bauru, Prof. Dr. JOSÉ AUGUSTO TEIXEIRA (Participação Virtual) do(a) Núcleo de Base Nacional Comum/ Química / Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Paraná - IFPR - Paranavaí, Prof. Dr. FENELON MARTINHO LIMA PONTES (Participação Virtual) do(a) Departamento de Química / Faculdade de Ciências - UNESP - Bauru. Após a exposição pelo mestrando e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial e/ou virtual, o discente recebeu o conceito final: **Aprovado**. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelo(a) Presidente(a) da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. FLÁVIO JUNIOR CAIRES

Faculdade de Ciência – UNESP- Bauru.

DADOS CURRICULARES

IDENTIFICAÇÃO

Nome: José Benedito Junior

Nome em citações bibliográficas: **Benedito Junior, J.**

ENDEREÇO PROFISSIONAL: Rua Camilo Apolônio N° 221, Residencial Irmãos Inocetti, 18650-000 – São Manuel, SP - Brasil

FORMAÇÃO ACADÊMICA: Licenciatura em Química (2009) – FIRA – Faculdades Integrada Regional de Avaré – Avaré, SP - Brasil

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

1. Participações em eventos científicos

IV SiAT - Simpósio de Análise Térmica, 2019, Goiânia – Goiás.

Dedico este trabalho a minha família, em específico aos meus pais José Benedito e Maria e meus Irmãos Júlio e Osvaldo, por sempre se fazerem presentes na minha vida.

AGRADECIMENTOS

A maior parte do tempo o ato de pesquisar, é solitário, por conta das leituras e da escrita. Porém, o trabalho só é construído de fato de maneira coletiva e com esta dissertação não foi diferente. Portanto, agradeço imensamente o meu orientador, **Prof. Dr. Flávio Junior Caires**, que se mostrou presente durante todo o processo, colaborando com indicações de leitura, revisão dos textos, apoio acadêmico e suporte emocional, que foram essenciais para a construção tanto do texto escrito e principalmente como da minha jornada pessoal.

Agradeço imensamente a **Prof^a. Ma. Aniele de Moura**, que se mostrou presente durante todo o processo, colaborando no auxílio no laboratório, revisão dos textos, apoio acadêmico, que foram essenciais para a construção tanto do texto escrito, como na parte experimental e principalmente nas minhas dificuldades.

Direciono meus agradecimentos aos professores da banca de qualificação, **Prof^o Dr. José Augusto Teixeira, Prof^o Dr. Aroldo Geraldo Magdalena e Prof. Dr. Fenelon Martinho Lima Pontes** que fizeram críticas certas, colaborando para a melhoria da produção, de modo ímpar e gentil, além do incentivo para o avanço da etapa de finalização da pesquisa.

Aos professores da Pós-Graduação, eu dedico meus agradecimentos, pois foram fundamentais para esta etapa da minha formação acadêmica.

Agradeço ao **Prof. Dr. Fenelon Martinho Lima Pontes** pelas medidas de Difractometria de Raios X.

Agradeço ao **Prof. Dr. Gilbert Bannach**, e todos os colegas do Laboratório de Análise Térmica Ivo Giolito (LATIG) – Unesp Bauru, por todo suporte quando precisei e pela amizade: Carol, Caroline Torquetti, Patrícia Osório, Amanda Cosmo, Éverton, Rafael, Rafael Godoi, Larissa.

Agradeço minha mãe, Maria, por toda dedicação e amor, ao meu pai, Pai, José pela força e apoio. A meus irmãos, Júlio e Osvaldo, pela parceria e incentivo. Agradeço a todos por investirem em mim com afeto e educação e, por meio disso, alcanço mais um passo na minha formação.

Agradeço a todos os membros da Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais e aos órgãos de fomento CAPES/ CNPq , FAPESP e CEEPS pelo suporte durante este projeto de pesquisa.

Agradeço a minha namorada, Vanessa, pelo incentivo e compreensão em todas as

horas.

Agradeço aos meus familiares, em especial, minha Tia Vera, por sempre estar presente em todas as fases da minha vida.

Agradeço aos amigos que de modo direto ou indireto foram importantes para a realização da pesquisa.

Sobretudo à Deus. Digno por me conceder todas as oportunidades, bem como perseverança e fé, que me trouxeram até aqui.

Toda a arte e toda a filosofia podem ser consideradas como remédios da vida, ajudantes do seu crescimento ou bálsamo dos combates: postulam sempre sofrimento e sofredores (Friedrich Nietzsche).

RESUMO

As bases de Schiff, utilizadas em estudos de reações orgânicas, desempenham função de base de Lewis, o que confere a estes compostos uma gama de aplicações. Visando seguir os princípios da Química Verde, necessidade de minimizar a geração de resíduos e a utilização de métodos alternativos com menor impacto ambiental, nesse trabalho utilizou-se o método mecanoquímico na síntese da base de Schiff (H₂BS) a partir do fármaco ácido 4-aminosalicílico (4-ASA) com o Salicilaldeído. A partir do ligante foram sintetizados os compostos de coordenação de Co (II), Cu (II) e Zn (II) por precipitação em meio aquoso. A estrutura molecular do ligante H₂BS foi elucidada pelas técnicas de RMN unidimensional (RMN ¹H e DEPTQ) e bidimensional (HSQC). Também foram utilizadas as técnicas de Espectroscopia Vibracional de Absorção no Infravermelho Transformada de Fourier (FTIR) para caracterização do ligante, sendo que o resultado de FTIR proporcionaram a identificação dos sítios de coordenação do ligante aos íons metálicos. Os complexos de cobre e zinco se coordenam pelo grupo carboxilato e o oxigênio fenolato formando um anel quelato, já o complexo de cobalto coordena-se com o grupo carboxilato por meio de uma ligação iônica ou pode coordenar em modo quelante ou ponte. As propriedades termoanalíticas tanto do ligante quanto dos complexos foram determinadas pelas técnicas de termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial simultâneas (TG-DSC) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). Com os resultados de TG-DSC foram sugeridas as seguintes formula mínimas para os composto de coordenação: [[Co(SB)(OH₂)₂]; [Cu(SB)].0,5 H₂O, e [Zn (SB)].0,5 H₂O . As micrografias e as curvas DSC mostraram o processo de desidratação para todos os complexos, já para o complexo de cobalto a desidratação ocorreu até 130 °C, sugerindo que as moléculas de água estavam coordenadas ao metal. Os resultados de FTIR e UV-Vis/NIR corroboraram para a sugestão da coordenação do íon cobalto com a molécula de água. Por fim, os resultados de difratometria de raios X do pó (DRXP) dos complexos mostraram que a cristalinidade diminui conforme aumenta o número atômico, sendo o complexo de cobalto mais cristalino e o complexo de zinco apresentando um padrão de difração característico de material amorfo.

Palavras-chave: base de Schiff; ácido 4-aminosalicílico; compostos de coordenação; mecanoquímica; análise térmica.

ABSTRACT

The Schiff bases, used in studies of organic reactions, perform a basic function of Lewis, which gives these compounds a range of applications. To follow the principles of Green Chemistry, the need to minimize waste generation and the use of alternative methods with less environmental impact, in this paper the mechanochemical method was used in the synthesis of the Schiff base (H₂BS) from the drug 4-aminosalicylic acid (4-ASA) with Salicylaldehyde. From the ligand were synthesized the coordination compounds of Co (II), Cu (II), and Zn (II) by precipitation in an aqueous medium. The molecular structure of the H₂BS ligand was elucidated by the techniques of one-dimensional NMR (¹H NMR and DEPTQ) and two-dimensional (HSQC) techniques. The techniques of Fourier Transformed Infrared Absorption Vibrational Spectroscopy (FTIR) were also used to characterize the ligand, and the FTIR result provided the identification of the sites of coordination of the ligand to the metal ions. The copper and zinc complexes are coordinated by the carboxylate group and the phenolate oxygen forming a chelate ring, while the cobalt complex coordinates with the carboxylate group by means of an ionic bond or can coordinate in a chelating or bridge mode. The thermoanalytical properties of both the ligand and the complexes were determined by simultaneous exploratory calorimetry and calorimetry (TG-DSC) and differential exploratory calorimetry (CSD) techniques. With the results of TG-DSC, the following minimum formulas were suggested for the coordination compounds: [[Co(SB)(OH₂)₂]; [Cu(SB)].0.5 H₂O, and [Zn (SB)].0.5 H₂O. Micrographs and DSC curves showed the dehydration process for all complexes, while for the cobalt complex dehydration occurred up to 130 °C, suggesting that the water molecules were coordinated to the metal. The results of FTIR and UV-Vis/NIR corroborated the suggestion of coordination of cobalt ion with the water molecule. Finally, the results of powder X-ray dilate (DRXP) of the complexes showed that crystallinity decreases as the atomic number increases, with the cobalt complex being more crystalline and the zinc complex presenting a characteristic diffraction pattern of amorphous material.

Keywords: Schiff base; 4-aminosalicylic acid; coordination compounds; mechanochemical; thermal analysis.

Lista de Figuras

Figura 1: Estrutura molecular do 4-ASA.	19
Figura 2: Mecanismo de reação de formação de base de Schiff	20
Figura 4: [N- (salicilideno) sulfamerazina] (LH).....	22
Figura 5: Estrutura dos complexos C1, C2 e C3.	23
Figura 3: Esquema formação da base de Schiff a partir de amina secundária	24
Figura 6: Esquema da reação do composto H ₂ BS a partir dos reagentes 4-ASA e Salicilaldeído.	29
Figura 7 - Espectro de RMN ¹ H do composto H ₂ BS em (CD ₃) ₂ SO.....	31
Figura 8: Tautomerismo imina-enamina apresentado pelo composto H ₂ BS em solução.	32
Figura 9: Espectro de RMN DEPTQ do composto H ₂ BS em (CD ₃) ₂ SO C↓, CH↑, CH ₂ ↓, CH ₃ ↑.....	34
Figura 10: Espectro de HSQC do composto H ₂ BS em (CD ₃) ₂ SO.	35
Figura 11: Espectros de FTIR do 4-ASA (a), salicilaldeído (b) e do H ₂ BS (c).....	37
Figura 12: Curvas TG/DTG-DSC do 4-ASA (10,0815 mg) (a), salicilaldeído (9,9001 mg) (b) e H ₂ BS (10,0766 mg) (c).	39
Figura 13: Curvas DSC do 4-ASA (a) e do H ₂ BS (b); micrografias do 4-ASA (c) e do H ₂ BS (d) obtidas a partir do DSC-microscopia.....	40
Figura 14. Curva Gram-Schmidt (a) e espectros de FTIR (b) dos produtos gasosos liberados durante a decomposição térmica do H ₂ BS.....	42
Figura 15: Mecanismo proposto para decomposição térmica do H ₂ BS.	44
Figura 16: DRXP dos complexos metálicos: (a) H ₂ BS, (b) cobalto, (c) cobre e (d) zinco.	46
Figura 17: Curvas TG/DTG-DSC dos complexos de (a) cobalto (2,5747mg), (b) cobre (10,0365 mg) e (c) zinco (10,0303 mg).....	47
Figura 18: Curva Gram-Schmidt e espectros dos FTIR dos produtos gasosos liberados durante a decomposição térmica do complexo de cobalto.	51
Figura 19: Curva Gram-Schmidt e espectros dos FTIR dos produtos gasosos liberados durante a decomposição térmica do complexo de cobre.	52
Figura 20: Curva Gram-Schmidt e espectros dos FTIR dos produtos gasosos liberados durante a decomposição térmica do complexo de Zinco.....	53
Figura 21: Curva DSC dos complexos de cobalto (a), cobre (b) e zinco (c).....	55

Figura 22: Espectros de FTIR do H₂BS (a) e dos complexos de cobalto (b), cobalto aquecido a 130°C(c), cobre (d), Zinco (e)..... 57


Figura 23: Espectro de UV-VIS/NIR do H₂BS (a) e dos complexos de cobre (b), zinco (C), cobalto (d), cobalto aquecido a 130 °C(e), e cobalto aquecido a 165 °C (f)..... 58

Lista de tabelas

Tabela 1: Lista de reagentes e solventes utilizados na síntese e nas análises.	28
Tabela 2: Atribuições dos hidrogênios, deslocamentos químicos (δ), multiplicidade dos sinais e constante de acoplamento (J) do composto H ₂ BS.....	33
Tabela 3: Atribuição dos δ dos carbonos do composto H ₂ BS.	35
Tabela 4: Correlações ¹³ C- ¹ H δ do composto H ₂ BS	36
Tabela 5: Dados analíticos e termoanalíticos (TG) para compostos de coordenação. ..	45
Tabela 6: Intervalos de temperatura (θ), perdas de massa (Δm) e temperatura do pico (T _P) observados em cada etapa nas curvas TG/DTG-DSC dos complexos Co(II), Cu(II) e Zn(II).....	49

Lista de símbolos e abreviaturas

2θ	Ângulo de difração de Bragg
4-ASA	Ácido 4-aminosalicilido
H₂BS	Base de Schiff
DEPTQ	Distorsionless enhancement by polarization transfer including the detection of quaternary nuclei
DMSO	Dimetilsulfóxido
DRXP	Difratometria de raios X do pó
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DTG	Termogravimetria Derivada
EGA	Análise de Gases liberados
HSQC	Heteronuclear Multiple Quantum Correlation
IV	Espectroscopia vibracional Região do Infravermelho
L	Ligante
mL	Mililitro
<i>m</i>	Absorção no IV de intensidade média
MH	Müller-Hinton
MS	Espectrometria de massas
Na₂BS	ligante sódico
RMC	Reação Multicomponente
RMN ¹H	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
<i>s</i>	Absorção no IV de intensidade forte
TG-DTA	Termogravimetria-Análise Térmica Diferencial Simultânea
T_p	Temperatura de pico
UV-VIS	Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível
<i>w</i>	Absorção no IV de intensidade fraca
ΔH	Entalpia

Δm	Variação de massa
δ	Deformação angular
λ	Comprimento de onda
$\theta \text{ } ^\circ\text{C}$	Intervalos de temperatura
ν	Estiramento vibracional
	Mecanoquímica

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	18
1.1 Considerações gerais	18
1.2 Base de Schiff.....	20
1.3 Compostos de coordenação envolvendo bases de Schiff	21
1.3.1 Tipo de síntese para complexos das bases de Schiff	23
1.4. Mecanoquímica	25
2. OBJETIVOS.....	Erro! Indicador não definido.
3. PARTE EXPERIMENTAL:.....	28
3.1 Materiais e Métodos	28
3.2 Síntese mecanoquímica do ligante H ₂ BS (base de Schiff).....	28
3.3 Síntese dos complexos.....	29
3.3.1 Síntese do ligante sódico em meio aquoso	29
3.3.2 Síntese do Complexo de Cobalto, Cobre e Zinco.....	29
3.4 Ressonância Magnética Nuclear ((RMN).....	30
3.5 Espectroscopia vibracional na Região do Infravermelho (IV)	30
3.6 Termogravimetria e Calorimetria Exploratória Diferencial simultâneas (TG-DSC) 30	
3.7 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e microscopia DSC.	30
3.8 Difractometria de Raios X do pó (DRXP)	31
3.9 Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta- visível / infravermelho sólido (UV-Vis/NIR)	31
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	31
4.1 Caracterização da base de Schiff (H ₂ BS)	31
4.1.1 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ¹ H (RMN ¹ H) e DEPTQ .	31
4.1.2 Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho.	36
4.1.3 Análise térmica da base de Schiff (H ₂ BS) e dos precursores	38
Ácido 4-aminosalicílico (4-ASA).....	38
Salicilaldeído.	40
Base de Schiff (H ₂ BS)	40
4.2 Caracterização dos Complexos Co (II), Cu (II) e Zn (II).	45

4.2.1. Resultados analíticos	45
4.2.2 DRXP	45
4.2.3 Curvas TG/DTG-DSC	46
Complexo de Cobalto	48
Complexo de Cobre	48
Complexo de Zinco	48
4.2.4 EGA/TG-FTIR	50
4.2.5 DSC e microscopia DSC	54
4.2.6 Espectroscopia de FTIR e UV-Vis/ NIR.....	55
5. CONCLUSÕES.....	60
6. REFERÊNCIAS	61
7. APÊNDICE	68

INTRODUÇÃO

1.1 Considerações gerais

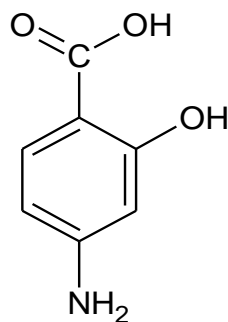
Existe uma classe de moléculas orgânicas denominadas de bases de Schiff, desenvolvidas pelo pesquisador Hugo Schiff em 1864 e que possuem aplicações industriais e biológicas. Consideradas azometinas ou iminas, as bases de Schiff são intermediários químicos susceptíveis à adição de reagentes nucleofílicos, com a ligação -HC=N- em sua estrutura. A flexibilidade sintética das bases de Schiff torna-as aplicáveis a sistemas biológicos e químicos e funcionais na medida em que sua estrutura se torna capaz de compor esses sistemas. (EL-BINDARY et al., 2015; MOHINI et al., 2014).

As bases de Schiff são consideradas farmacóforos por formarem complexos estáveis com vários metais de transição, o que as torna de suma importância para o desenvolvimento de bases derivadas de fármacos ou de ligantes bioativos, podendo melhorar o potencial farmacológico da droga (HAMEED et al., 2017). Por causa disso, diversos estudos observaram que as bases de Schiff desempenham papel biológico acentuado, dentre eles, antitumoral, antimicrobiano (ANAND et al., 2012), antioxidante e antifúngico (WEI et al., 2019).

Apesar de existir diversos fármacos destinados a tratar o *M. tuberculosis* (agente etiológico da TB), o microrganismo sofreu diversas mutações, promovendo-lhe atualmente resistência a diversas drogas, causa de um impasse. Por esse motivo, tornou-se necessário o uso de diversas abordagens medicamentosas em associação (DE SOUZA; VASCONCELOS, 2005). Nesse contexto, é necessário explorar antimicrobianos que sensibilizem de forma eficaz os microrganismos. As bases de Schiff derivadas de fármacos são uma dessas classes de compostos pois, conforme estudos, possuem atividades antimicrobianas (MOHINI et al., 2014; SZTANKE et al., 2013).

Lehmann (1949), baseando-se no fato de que derivados dos ácidos benzoico e salicílico aumentavam o consumo de oxigênio e a produção de dióxido de carbono do *M. tuberculosis*, sugeriu que a introdução de um grupo amino na molécula de ácido salicílico, na posição para, converteria o efeito estimulante em um efeito inibitório e, assim, inibiria o crescimento do bacilo, além de apresentar atividade anti-inflamatória dos salicilatos (LEHMANN, 1949).

Figura 1: Estrutura molecular do 4-ASA.



Por isso, diversos estudos utilizando PAS (Figura 1) foram realizados para o tratamento da tuberculose, como o precursor da síntese de bases de Schiff. Palote et al. (2006) sintetizaram e avaliaram a influência de seis diferentes ligantes da base Schiff (iminas, produtos da condensação de aminas primárias com aldeídos ou cetonas) contendo PAS. Observou-se, no estudo desenvolvido, uma resposta mais satisfatória quando comparada a do PAS, além disso houve aumento significativo da atividade antimicrobiana.

Lima (2016) sintetizou seis novas bases de Schiff, utilizando 4-ASA e 5-ASA com 2,3-dihidroxibenzaldeído, p-(dietilamino) salicilaldeído e p-(dimetilamino) benzaldeído, formando as bases Schiff, denominada (BS4, BS5, BS6, BS7, BS8, BS9). Na caracterização dessas bases, foram utilizadas as faixas de fusão de seus precursores para compará-las às moléculas sintetizadas, além da análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio. Os resultados foram confirmados pela espectroscopia. A ação e o efeito antimicrobiano foi observado em todas as moléculas sintetizadas, mas de forma acentuada apenas para BS6 e BS9, que apresentaram concentração mínima inibidora de Colônia baixa. Isso criou perspectivas para realização de novos estudos para síntese de novas bases Schiff por outro método, como o mecanoquímico.

No presente estudo, uma base de Schiff derivada do 4-ASA e salicilaldeído e seus complexos Co (II), Cu (II) e Zn (II) foi sintetizada. A síntese foi relatada previamente (BELZ et al., 2013; MIRZA et al., 2014; PATOLE et al., 2006), entretanto, métodos convencionais foram usados, como refluxo ou agitação magnética. Além disso, os autores realizaram a síntese do composto pelo método mecanoquímico, técnica de síntese verde em que o tempo e o uso de solvente são reduzidos, mesmo na ausência de um catalisador.(ROTICH; GLASS; BROWN, 2001). Ademais, um estudo térmico e espectroscópico profundo foi conduzido usando técnicas termoanalíticas (TG / DTG-

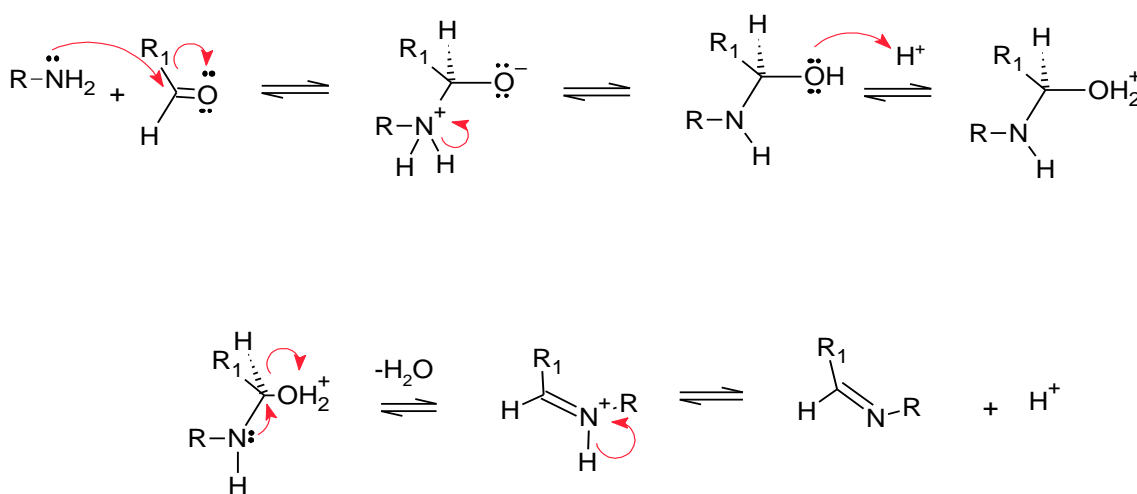
DSC, EGA e DSC-microscopia) e espectroscópicas (FTIR e UV-Vis / NIR).

1.2 Base de Schiff

As bases de Schiff são formadas por meio da reação entre um aldeído ou cetona com uma amina primária sob diversas condições, sendo essas substâncias importantes intermediários utilizados nas reações enzimáticas (DA SILVA et al., 2010; ESTEVES-SOUZA et al., 2004). A etapa mais importante para a formação da base de Schiff é a desidratação do carbonil-amina, que ocorre na primeira etapa do mecanismo de reação. A amina reage com o aldeído ou cetona, originando o intermediário instável carbonil-amina, com liberação de água, quando catalisado por ácido ou base. Contudo, a concentração de ácido deve ser baixa para protonar o oxigênio da carbonila e não a amina de caráter básico, pois a protonação desta aumenta a energia de ativação, conseqüentemente, não ocorre o ataque nucleofílico e o equilíbrio da reação é deslocado para esquerda. (CAREY, 2008; MORRISON; BOYD, 1998; COSTA et al., 2003)

O mecanismo de reação de obtenção da base de Schiff é apresentado na Figura 2.

Figura 2: Mecanismo de reação de formação de base de Schiff



Fonte: do Autor

As bases de Schiff formam complexos estáveis com vários metais de transição, podendo utilizá-las como ligantes quelantes, o que as torna de suma importância para química de coordenação. Apesar da imina ser capaz de atuar como uma base de Lewis, de forma geral, ela é capaz de coordenar com metais por meio do nitrogênio imínico e outros grupos (geralmente um aldeído), formando complexos do tipo mono, bi, tri, tetra, penta e hexadentado. Esses ligantes são considerados “privilegiados” pela sua eficácia, estabilidade e rapidez pós-síntese. A formação do anel quelato estável, ou seja, com cinco

ou seis membros, somente é possível pelo fato de conterem um grupo hidroxila próximo a um grupo azo ($-RC=N-$). (CAVALHEIRO et al., 2001)

Ao longo das duas últimas décadas, diversos estudos avaliaram a síntese, caracterização e interações das bases de Schiff. A capacidade dessas bases na criação de análogos e a interação em sistemas biológicos são intermediários importantes em reações enzimáticas como ligantes bioativos ou/e em bases coordenadas a íons metálicos (metalo-proteínas) (COTTON, [s.d.]; LEHMANN; TOPCHYIY, 2013).

1.3 Compostos de coordenação envolvendo bases de Schiff

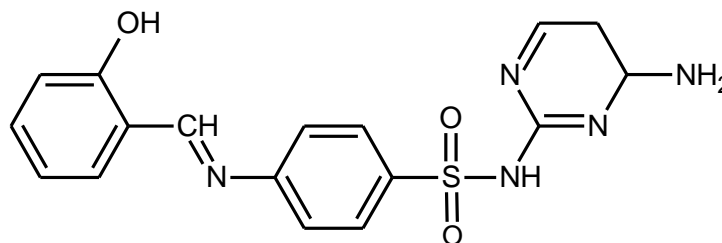
Por muito tempo, os compostos de coordenação foram considerados uma classe especial, mas atualmente foram reconhecidos por ocorrerem naturalmente de maneira que ajudam a converter moléculas inorgânica simples em matéria orgânica. A exemplo disso, o processo de fotossíntese, conversão de CO_2 e H_2O em açúcares, ocorre por um composto de coordenação chamado clorofila. Outro exemplo de composto de coordenação está presente na hemoglobina de animais, uma vez que existe nessa proteína um complexo de ferro, que atua no transporte do oxigênio para as células (AKHTER et al., 2017).

A química de coordenação dos quelatos da base de Schiff com metais é conhecida há mais de um século. Em 1840, foi preparado o complexo de cobre (II) com salicilideneimina. Desde então, surgiu uma grande quantidade de trabalhos envolvendo base de Schiff e seus complexos metálicos (AKHTER et al., 2017; MASLEN; WATERS, 1975). Holmes e colaboradores fizeram uma revisão de complexos metálicos com bases de Schiff e a Bayer apresentou uma nova abordagem dos agentes quelantes orgânicos para suas especificidade e estrutura, incluído algumas bases de Schiff.

Uma nova série de novos complexos de ligante misto de Cu (II), Ni (II), Co (II), Zn (II), Sm (III) e U (IV) O_2 , com a base de Schiff derivada do fármaco [N-(salicilideno) Sulfamerazina](LH) (Figura 4) e 2,2'-Bipiridina, foi sintetizada e caracterizada por Maurya, Patel e Rajput (2003), por meio da espectroscopia no infravermelho, Ressonância Magnética Nuclear (RMN), espectro de refletância difusa e medições de condutância magnética, térmica e molar. A coordenação pelo nitrogênio azometínico fez com que os resultados $\nu(C=N)$ fossem deslocados para frequência mais baixa em 1540 cm^{-1} nos espectros do infravermelho após complexão. As medidas de condutância confirmam a natureza não eletrônica desses complexos. A presença de água de

coordenação na estrutura das moléculas foi determinada por análise termogravimétrica dos complexos.

Figura 3: [N- (salicilideno) sulfamerazina] (LH)



Fonte:(MAURYA; PATEL; RAJPUT, 2003)

Thompson (2006) relatou no seu trabalho os complexos do bi (3-hidroxi-4-pirano) oxovanádio (IV) e tri (3-hidroxi-4-pirano) vanádio(III), avaliando o potencial mimético da insulina. A principal característica desses ligantes é um anel de seis membros, com um átomo N ou O, no anel orto, ou para, no grupo cetona. As hidroxípiridinonas são conhecidas pela sua versatilidade sintética e alta afinidade para uma gama de íons metálicos, tornando esses ligantes uma ótima escolha para a formulação terapêutica e metalofármacos (MELCHIOR et al., 2001).

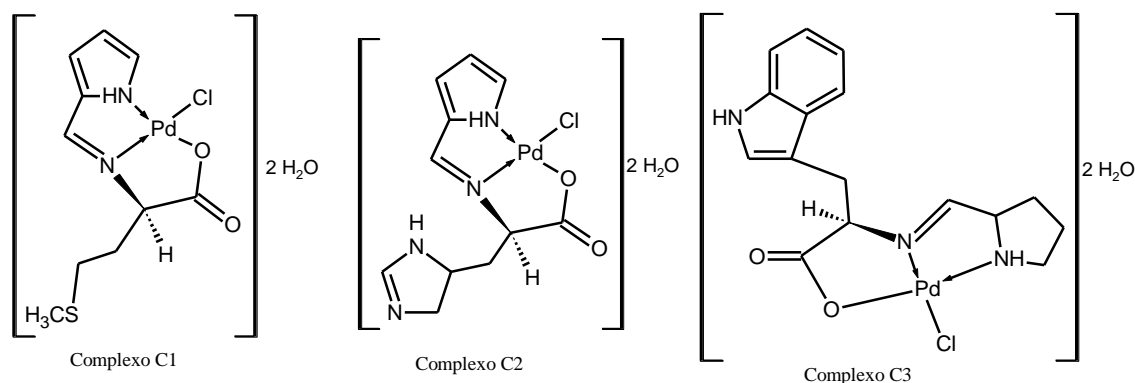
Complexos da base de Schiff foram pela primeira vez introduzidos nas fibras de celulose para obtenção de uma boa propriedade antibacteriana, uma vez que materiais a base de celulose são amplamente utilizados na área biomédica. O complexo preparado melhorou muito as propriedades antibacterianas das fibras de celulose. Testes indicaram eficiência inibitória contra duas cepas: *E. coli* e *S. aureus*. Além disso, o complexo proporcionou um aumento de 472% e 823% respectivamente para as duas bactérias em comparação com o ligante da base de Schiff (Yongjian Xu, 2019).

Malekshah et al. (2020), sintetizaram novas bases de Schiff e seu complexos metálicos (Cu (II), Ni (II) e Zn (II)) com quitosana. Além disso, suas propriedades físico-químicas foram caracterizadas por IR, UV-Vis, TG, DRX e RMN. A citotoxicidade da quitosana e a base de quitosana-Schiff e seus complexos de metais foram testadas contra as linhagens celulares K562 de leucemia mielóide crônica (CML) e MG-63 (osteossarcoma). Em comparação com a quitosana pura, a base de Schiff e seus complexos apresentaram aumento na atividade anticâncer na linhagem MG63.

Três novas bases de Schiff foram sintetizadas a partir do pirrol-2-carboxaldeído, com três aminoácidos (metionina, histidina e triptofano) e com complexo metálico

paládio (II). Os ligantes são tridentados e são coordenados ao centro por meio do nitrogênio do pirrole, do nitrogênio da imina e do oxigênio aniônico do aminoácido (Figura 5). Os complexos mostraram boa atividade antimicrobiana contra as bactérias *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis*, *Pseudomonas aeruginosa* e *Staphylococcus aureus* (ARISH; NAIR, 2012; NYAWADE et al., 2020).

Figura 4: Estrutura dos complexos C1, C2 e C3.



Fonte:(NYAWADE et al., 2020)

1.3.1 Tipo de síntese para complexos das bases de Schiff

Nas duas últimas décadas, houve um grande desenvolvimento da química de complexos das bases de Schiff com metais de transição, possibilitando diversas possibilidades de síntese. As sínteses das bases de Schiff com complexo metálico têm como relevância sua propriedade, estrutura e também a natureza dos íons metálicos. Alguns métodos têm sido geralmente usados para a síntese de complexos metálicos de bases de Schiff (YAMADA, 1966).

Síntese direta

Neste método a base de Schiff pode reagir com o íon metálico em um solvente adequado. Para evitar a hidrólise do grupo azometina, o uso de solvente orgânico se torna indispensável, embora em vários casos o emprego de mistura azeotrópica binária entre a água e o solvente orgânico tenha sido relatado (AKHTER et al., 2017).

Método *in situ*

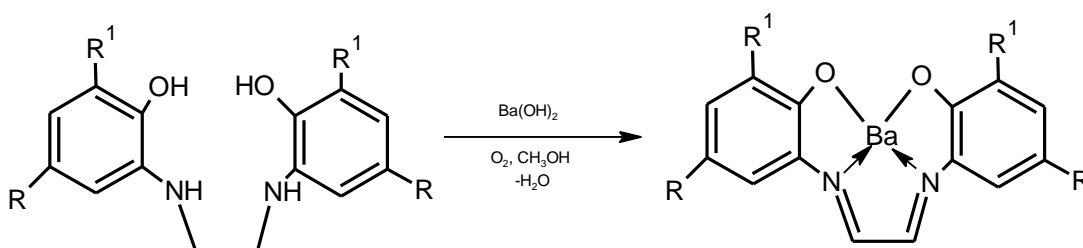
No método *in situ*, o íon metálico é adicionado durante ou após a mistura do aldeído e da amina. Em vários casos, foram relatados que o íon metálico se coordena com

um dos componentes e depois com os outros, facilitando a reação de complexação (AKHTER et al., 2017).

Oxidação de amina secundária coordenada

Neste método, o íon metálico facilita a desidrogenação oxidativa da amina secundária e os complexos da base de Schiff são obtidos diretamente. Uma dessas reações é apresentada na (Figura 3) (KRUMHOLZ, 1953).

Figura 5: Esquema formação da base de Schiff a partir de amina secundária

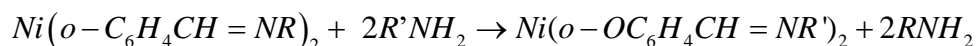


Fonte: (AKHTER et al., 2017)

Em que R = H, n-C₄H₉, C₆H₅, R¹ = C₄H₉, C₆H₅, o-HSC₆H₄

Reação de troca de amina

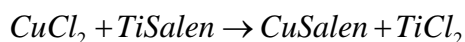
Nesse método, uma amina reage com o complexo do metal de transição da base Schiff e a troca de grupo alquil ocorre, como mostra o esquema abaixo (AKHTER et al., 2017).



Em que R = H, n-C₄H₉, C₄H₁₀, C₆H₅, o-HSC₆H₄

Reação de troca de metal

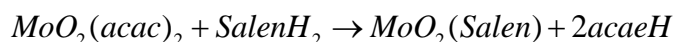
O metal é usado para a preparação de um complexo da base de Schiff, com dificuldade de obtenção por qualquer outro método. Um exemplo típico de reação de troca de metal é ilustrado abaixo (AKHTER et al., 2017).



Reação de troca de ligante

Este método é preferencialmente usado para o preparo dos complexos de

dioxomolibdênio (IV) que são extremamente difíceis de se sintetizar por outros métodos. Segue abaixo a equação da reação (YAMANOUCHI; YAMADA, 1974):



Onde acaacH=acetilacetona

1.4. Síntese Mecanoquímica

A mecanoquímica é uma área promissora da química por sua capacidade de sintetizar materiais em reações químicas induzidas diretamente por energia mecânica. Esse processo é empregado nas reações de ligações entre carbono-carbono, carbono-heteroátomo, oxidação, redução, condensação e na síntese de organometálicos. Geralmente não requer o uso de solventes (CUNHA, 2017).

A técnica mecanoquímica pode ser feita a seco (sem solvente), apenas com os constituintes ou com técnicas modificadas, com uso de aditivos que podem aumentar, orientar ou ativar a reatividade da síntese. No entanto, para se estabelecer o uso de aditivos, deve-se considerar a solubilidade dos sólidos que constituem a reação e a possível interferência do solvente. Na moagem líquido-assistida (LAG), o solvente é adicionado ao processo de moagem, atuando como um catalizador, otimizando as reações no estado sólido (WANG, 2013)

Nas últimas décadas, despertou-se o interesse para utilização de síntese em estado sólido, impulsionada pela busca de métodos de síntese mais limpos. Por causa disso, a síntese feita por meio da mecanoquímica tem aumentado significativamente, não apenas devido à possibilidade de eliminar a necessidade de uso de solvente, mas também devida à redução de resíduos, abrindo uma gama de estratégia de síntese e possibilidade de reações. Um exemplo disso são as reações de moléculas que anteriormente não eram acessíveis por solução, mas agora podem ser alcançadas (DO; FRIŠČIĆ, 2017; FRIŠČIĆ; MOTTILLO; TITI, 2020). Nesse tipo de síntese, especificamente, a mecanoquímica (mecanosíntese) livre de solventes, é comum o uso de moinhos ou moagem manual. A transformação química é induzida pela energia mecânica gerada na fricção, compressão e cisalhamento, favorecendo diminuição e homogeneidade das partículas, com consequente aumento da reatividade dos materiais (MUNDHE et al., 2013).

A síntese mecanoquímica pode ser feita de forma descontínua, em porções, com o uso de moinhos, ou contínua com o uso de extrusores. O moinho misturador faz a compressão/impacto, enquanto os reagentes são dispostos em frascos horizontais junto às

esferas e submetidos a agitação em frequência de interesse. No moinho planetário, o cisalhamento é acentuado, pois os frascos giram na direção inversa ao disco giratório. A otimização das reações, com a redução de interferências externas, relacionadas à frequência e tempo de moagem irregular, ocorre com o emprego de moinhos em detrimento da moagem manual. Nos moinhos a energia cinética da bola, a transferência de energia para bola, ou seja, o tipo de moinho e a frequência de colisão são determinantes da performance da reação (HOWARD; CAO; BROWNE, 2018).

1. OBJETIVOS GERAL

O presente trabalho teve como principal objetivo fazer uso de métodos verde para sintetizar uma base de Schiff (H₂BS) derivada do ácido 4-aminosalicílico e do salicilaldeído e posteriormente preparar os complexos metálicos de Co(II), Cu(II) e Zn(II) utilizando a H₂BS como ligante.

2. OBJETIVOS ESPECIFICOS

Sintetizar bases Schiff, a partir das moléculas Ácido 4-aminosalicílico, utilizando como ligante o aldeído (salicilaldeído), pelo método de moagem.

Sintetizar os complexos de Co(II), Cu(II) e Zn(II) com o ligante derivado do ácido 4-Aminosalicílico e Salicilaldeído e determinar a forma como o ligante se coordena aos íons metálicos.

Realizar Estudo térmico e espectroscópico: TG/DTG-DSC, EGA , DSC-microscopia, FTIR, RMN e UV-Vis /NIR

Fazer uso de metodologias verdes na síntese dos compostos orgânico.

PARTE EXPERIMENTAL:

3.1 Materiais e Métodos

A Tabela 1 apresenta os reagentes e solventes utilizados neste estudo, além da pureza e procedência.

Tabela 1: Lista de reagentes e solventes utilizados na síntese e nas análises.

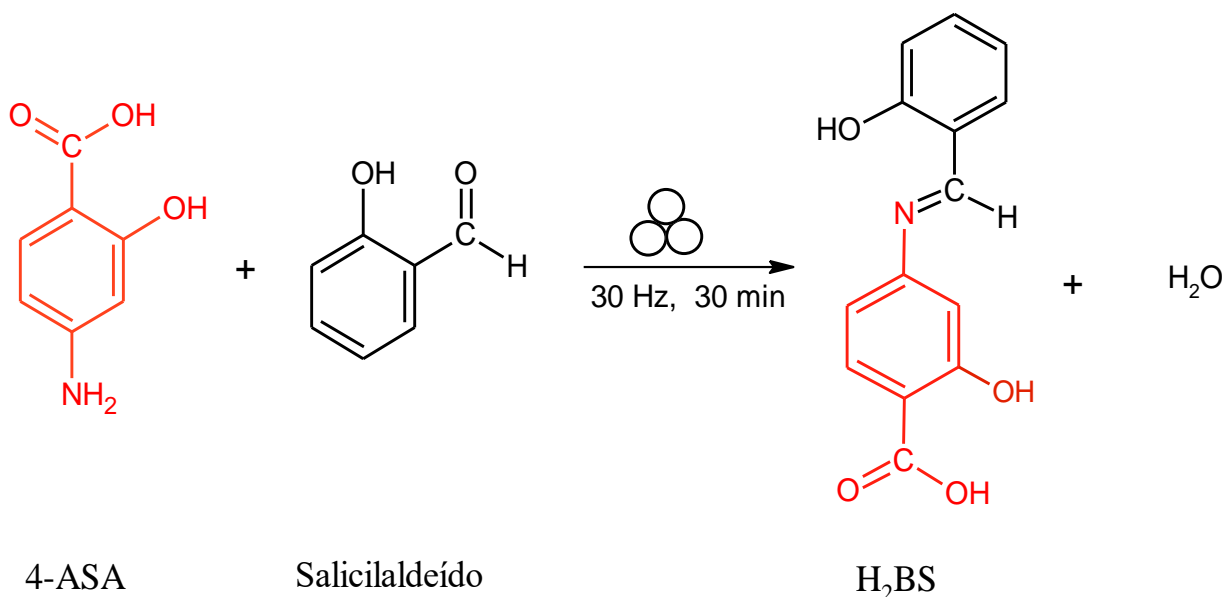
Compostos	Fórmula química	Procedência	Pureza
Dimetilsulfóxido-D ₆ com TMS (0,03 vol.%), grau de deuteração min. 99,8%	C ₂ D ₆ SO	Sigma-Aldrich	99,96%
Etanol	CH ₃ CH ₂ OH	Sigma-Aldrich	99,5%
Sulfato de Cobre (II) pentahidratado	CuSO ₄ ·5H ₂ O	Sigma-Aldrich	98%
Sulfato de Zinco (II) heptahidratado	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	Sigma-Aldrich	99%
Sulfato de Cobalto (II) heptahidratado	CoSO ₄ ·7H ₂ O	Sigma-Aldrich	99%
Ácido 4-Aminossalicílico (4-ASA)	C ₇ H ₇ NO ₃	Sigma-Aldrich	99%
Salicilaldeído (SAL)	C ₇ H ₆ O ₂	Sigma-Aldrich	98%

3.2 Síntese mecanoquímica do ligante H₂BS (base de Schiff)

A síntese mecanoquímica da base de Schiff (H₂BS) foi realizada pela moagem de 1mmol de ácido 4-aminossalicílico (4-ASA) com 1 mmol de salicilaldeído (SAL) em um moinho vibratório de bolas da Retsch, modelo MM 400, utilizando jarros de aço inoxidável de 10 mL contendo uma esfera de aço inoxidável de 7 mm, frequência de 30 Hz por 30 min. Essas condições foram otimizadas através de análise do material coletado a cada 10 minutos de síntese por cromatografia em camada delgada (CCD), utilizando como eluente uma mistura de hexano e acetado (7:3, v/v), solução reveladora de anisalaldeído/H₂SO₄, o que mostrou a formação do composto H₂BS sem a presença de sinais relacionados aos seus precursores.

O H₂BS foi recristalizado em etanol e em seguida armazenado em dessecador de vidro contendo cloreto de cálcio até a realização das análises espectroscópica, termoanalíticas e as sínteses dos complexos metálicos. A Figura 6 apresenta a reação de formação do ligante.

Figura 6: Esquema da reação do composto H₂BS a partir dos reagentes 4-ASA e Salicilaldeído.



3.3 Síntese dos complexos

3.3.1 Síntese do ligante sódico em meio aquoso

A preparação do ligante de sódio (Na₂BS) foi realizada pela adição de 16 mL de solução aquosa de hidróxido de sódio (0,1 mol L⁻¹) a 40 mL de uma suspensão aquosa de H₂BS (0,2057 g). A mistura resultante foi mantida sob agitação magnética constante por 30 minutos, filtrada para remover o excesso de ligante e a solução foi evaporada em um evaporador rotativo para formar o composto de sódio sólido. O Na₂BS foi armazenado em dessecador de vidro contendo sílica gel até a caracterização e a síntese dos complexos metálicos.

3.3.2 Síntese do Complexo de Cobalto, Cobre e Zinco

Os complexos metálicos foram preparados pela adição lenta de 50 mL de solução aquosa de Na₂BS (0,035 mol L⁻¹) a 50 mL das soluções aquosa dos íons metálicos (0,035 mol L⁻¹) sob constante agitação magnética. A formação instantânea de um precipitado foi observada para todas as sínteses, esta suspensão foi mantida sob agitação magnética por 2 h para garantir maior precipitação e pureza dos compostos sintetizados. Posteriormente, a agitação foi interrompida e o pH final da solução foi de 6,5. O precipitado foi coletado em papel filtro e lavado com água destilada e etanol até a eliminação quantitativa dos íons sulfato (teste qualitativo com solução de BaCl₂) e ligante que não reagiu. Os rendimentos

da reação foram de 61,32% (Co), 77,89% (Cu) e 56,85% (Zn).

Os compostos foram transferidos para frascos âmbar e mantidos em estufa com circulação e renovação de ar a 50 °C por 8 horas. O material foi então armazenado em um dessecado de vidro contendo sílica gel até o momento das análises.

3.4 Ressonância Magnética Nuclear ((RMN)

Os espectros de RMN de ^1H , DEPTQ e os bidimensionais HSQC (*Heteronuclear Single Quantum Coherence*) foram obtidos no espectrômetro Bruker Avance III HD 600 (14,1 Tesla), operando em frequências de 600 MHz para os núcleos de hidrogênio e 150 MHz para os núcleos de carbono. As amostras foram solubilizadas em dimetilsulfóxido delterado (DMSO) e os respectivos picos dos solventes e de tetrametilsilano (TMS) foram utilizados como referência interna.

3.5 Espectroscopia vibracional na Região do Infravermelho (IV)

Os espectros no infravermelho dos compostos foram obtidos no espectrômetro da Thermo Scientific, modelo Nicolet iS10, por meio da técnica de refletância total atenuada com cristal de germânio, no intervalo de a 4000-675 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras por espectro.

3.6 Termogravimetria e Calorimetria Exploratória Diferencial simultâneas (TG-DSC)

As análises de TG-DSC foram realizadas usando um analisador termogravimétrico / calorimetria exploratória diferencial da Mettler Toledo (TG/DSC 1). As curvas TG-DSC foram obtidas usando cadinho de α -alumina (150 μL), com amostra pesando aproximadamente 2,5 mg para o complexo de cobalto (para evitar projeção de material durante o aquecimento e, conseqüentemente, danificar o equipamento) e 10 mg para os demais compostos, atmosfera de ar com vazão de 70 mL min^{-1} , razão de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e intervalo de temperatura de 30 a 800 $^{\circ}\text{C}$.

3.7 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e microscopia DSC.

As análises de DSC e DSC-microscopia foram realizadas no equipamento da Mettler-Toledo, modelo DSC 1 Star^e System, acoplado a uma câmera digital da Olympus, modelo SC 30, a qual incorpora um sensor CMOS de 3,3 megapixel e uma lente zoon Navitar 1-6232D 6,5X com foco fino de 3 mm e retentores. Utilizou-se massa de amostra de aproximadamente 2,5 mg, razão de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, atmosfera de ar com vazão de 50 mL min^{-1} , cadinho de alumínio de 40 μL com tampa perfurada para obter as curvas DSC e cadinho de α -alumina aberto de 30 μL para obter as micrografias e

intervalos de aquecimento de acordo com a estabilidade térmica de cada composto.

3.8 Difractometria de Raios X do pó (DRXP)

Os difratogramas de raios X do pó foram obtidos no Difratorômetro da Rigaku, modelo MiniFlex 600, utilizando-se tubo de cobre, submetido a 20 kV, corrente de 15 mA, $\text{Cu } \kappa\alpha$, $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$, no intervalo compreendido entre $10\text{-}60^\circ$, velocidade de varredura de 4° min^{-1} (modo de varredura contínua).

3.9 Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta- visível / infravermelho sólido (UV-Vis/NIR)

As análises foram realizadas usando um espectrofotômetro de feixe duplo da Perkin-Elmer, modelo Lambda 1050, na faixa de 250 a 1800 nm.

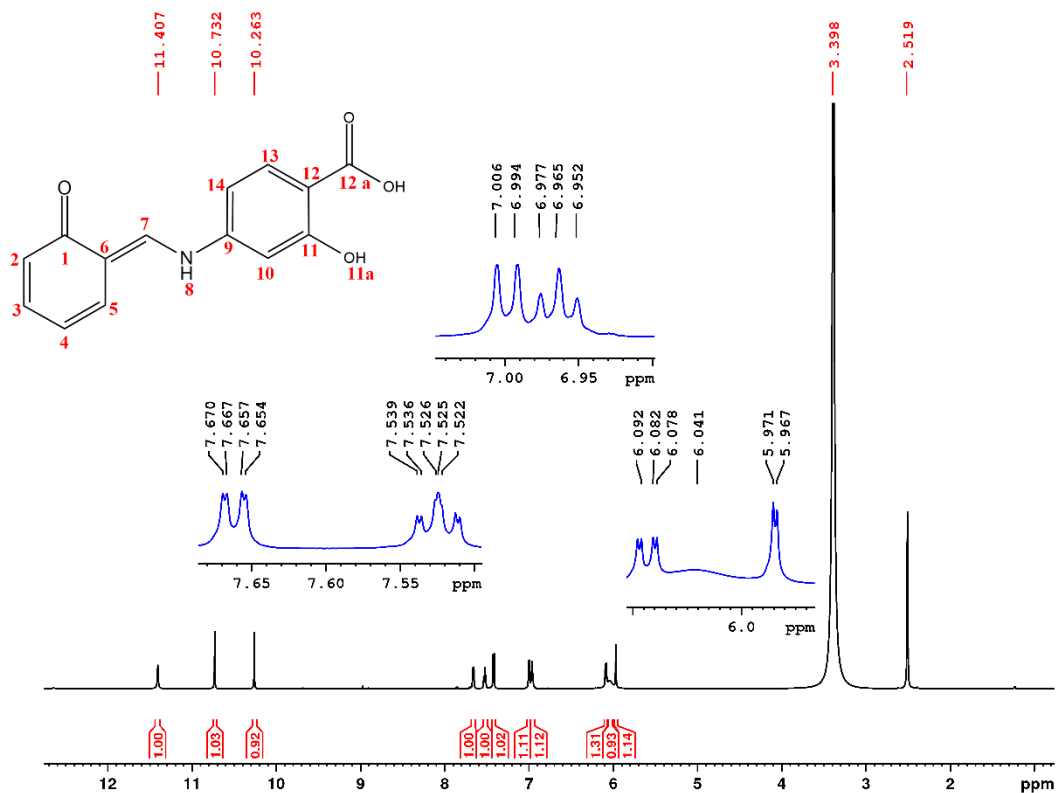
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização da base de Schiff (H₂BS)

4.1.1 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ¹H (RMN ¹H) e DEPTQ

Primeiramente serão discutidos os sinais referentes aos hidrogênios aromáticos e posteriormente os demais sinais. Ressalta-se que todos os sinais apresentam integração igual a 1.

Figura 7 - Espectro de RMN ¹H do composto H₂BS em (CD₃)₂SO.



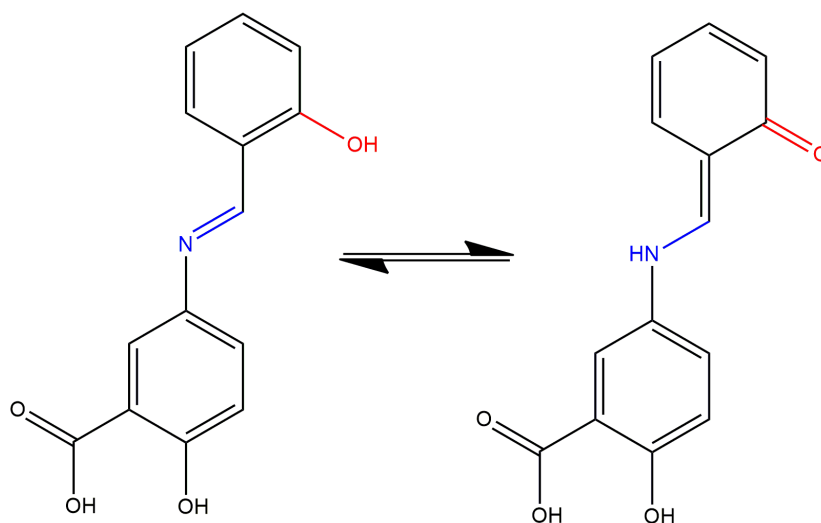
Fonte: do autor

Os sinais referentes aos hidrogênios aromáticos da parte advinda do 4-ASA serão atribuídos a seguir. Observa-se no espectro um sinal dubleto entre 5,971-5,697 ppm referente ao hidrogênio H10 ($J=2,0$ Hz), este hidrogênio está acoplado em meta com o hidrogênio H14, o qual é observado com um sinal duplo dubleto com $\delta = 6,090-6,0781$ ppm ($J= 2,0$ e $J=8,6$ Hz). Por sua vez, este hidrogênio está correlacionado com o hidrogênio H13, o qual está associado ao sinal dubleto com deslocamento químico entre 7,005-6,991 ppm ($J=8,6$ Hz).

Abordando os hidrogênios aromáticos provenientes do salicilaldeído, observa-se um sinal triplesse entre 6,976-6,951 ppm referente ao hidrogênio H4 ($J=7,5$ Hz), o sinal dubleto com deslocamento entre 7,427-7,413 ppm referente ao hidrogênio H1 ($J=8,5$ Hz). O sinal dubleto triplesse dubleto com deslocamento químico entre 7,538-7,509 ppm é relativo ao hidrogênio H5 ($J= 7,5$ Hz), o que confirma o seu acoplamento em orto com o hidrogênio H4. Por fim, o sinal duplo dubleto entre 7,669-7,654 ppm é referente ao hidrogênio H3 ($J = 7,5$ Hz).

Restam no espectro quatro sinais singletos a serem atribuídos. Primeiramente, é de extrema relevância ressaltar que iminas em solução apresentam tautomerismo imina-enamina (FUKATA; O'BRIEN; O'FERRALL, 1979; MOHAN, 2002). Acredita-se que o composto H₂BS em solução apresente esse tautomerismo, conforme ilustra a Figura 8.

Figura 8: Tautomerismo imina-enamina apresentado pelo composto H₂BS em solução.



Fonte: do autor

O sinal singlete fraco e alargado em 6,041 ppm, integrando para 1 hidrogênio é referente à um hidrogênio da amina, o qual está associado ao hidrogênio H8.

Posteriormente podem ser observados três sinais singletos em 10,267; 10,732 e 11,407; cada qual com integração igual a 1. Sugere-se que o sinal em 10,267 ppm seja referente ao hidrogênio H7, entretanto sabe-se que comumente estes hidrogênios sp² são vistos em regiões de até 7 ppm (MOHAN, 2002; PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, 2005). De acordo com alguns autores e com a estrutura proposta para a molécula, a presença desse sinal em uma região muito desblindada se deve à uma série de fatores, dentre elas: o hidrogênio H7 está ligado a um carbono vizinho de um elemento eletronegativo (N) também realiza uma ligação dupla com um sistema aromático. Esse carbono se encontra a ⁴J de uma carbonila. Todos estes fatores favorecem a anisotropia, gerando o desblindamento do núcleo H7. Posteriormente são observados os sinais singletos em 10,732 e 11,407, relativos aos hidrogênios 11a e 12a, respectivamente.

Por fim, o sinal singleto intenso em 3,398 ppm é referente a presença de água no composto/solvente.

A Tabela 2 apresenta de modo resumido os dados discutidos no texto: deslocamentos, multiplicidades, *J* e integrações para cada hidrogênio.

Tabela 2: Atribuições dos hidrogênios, deslocamentos químicos (δ), multiplicidade dos sinais e constante de acoplamento (*J*) do composto H₂BS

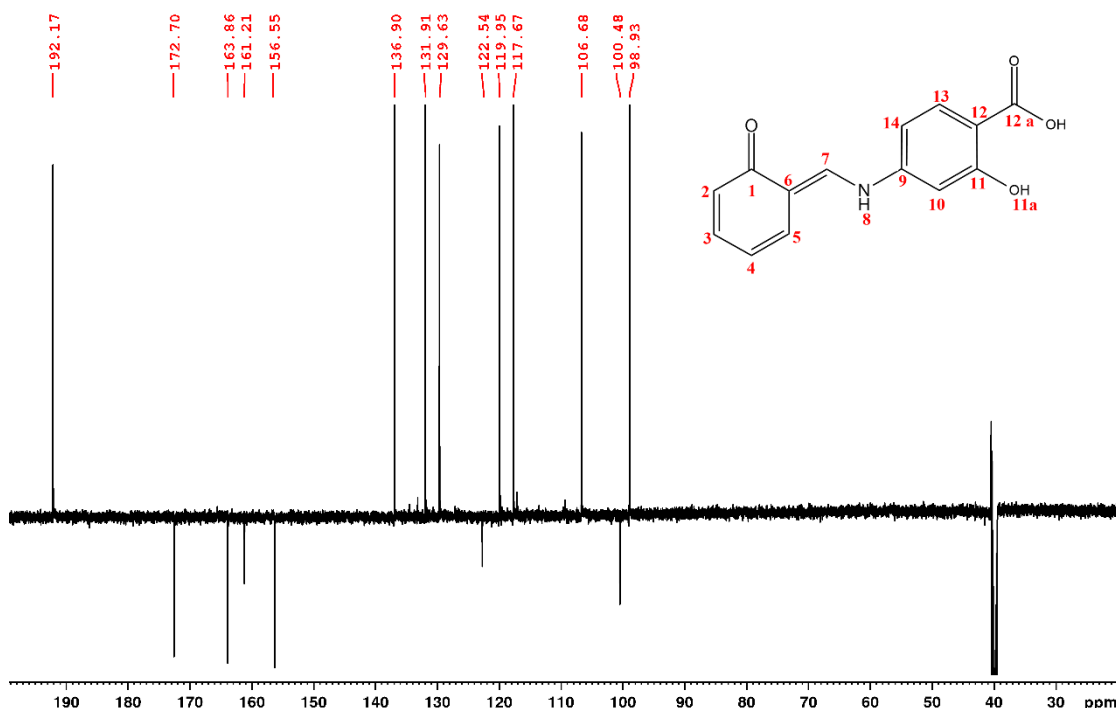
Hidrogênio	δ (ppm)	Multiplicidade	<i>J</i> (Hz)	Integração
2	7,427-7,413	Dubleto	8,5	1
3	7,669-7,654	Duplo dubleto	7,5; 2,1; 7,5; 2,1	1
4	6,976-6,951	Tripleto	7,5; 13,9; 7,5	1
5	7,538-7,509	dubleto de dubleto tripleto	7,5;7,4;1,8;1,7;2,1;7,4	1
7	10,267	singleto	-	1
8	6,041	Singleto	-	1
10	5,971-5,697	dubleto	2,0	1
11a	10,732	Singleto	-	1
12a	11,407	Singleto	-	1
13	7,005-6,991	dubleto	8,6	1
14	6,090-6,0781	Duplo dubleto	8,6; 2,0;2,0;8,6	1

A análise de DEPTQ auxiliou tanto na elucidação da estrutura química do H₂BS, quanto na confirmação de que em solução ocorre o tautomerismo imina-enamina. A

Figura 9 apresenta o espectro de DEPTQ do composto H₂BS, Tabela A1 e todas as correlação no espectro do HSQC são mostradas na Tabela A2.

Observam-se 6 sinais na fase negativa no espectro de DEPTQ, os dois primeiros sinais em 100,68 e 122,54 ppm são referentes aos carbonos C9 e C6, respectivamente. Já os sinais observados em 156,55, 161,21, 163,86 e 172,70 estão associados aos carbonos quaternários C11, C12, C12a e C1, respectivamente. Ressalta-se a importância do sinal em 192,17, o qual é referente ao carbono 7. A análise bidimensional HSQC irá confirmar a correlação entre os núcleos ¹H-¹³C na posição 7, nos deslocamentos apresentados.

Figura 9: Espectro de RMN DEPTQ do composto H₂BS em (CD₃)₂SO d₆, CH₂↓, CH₃↑.



Fonte: do autor

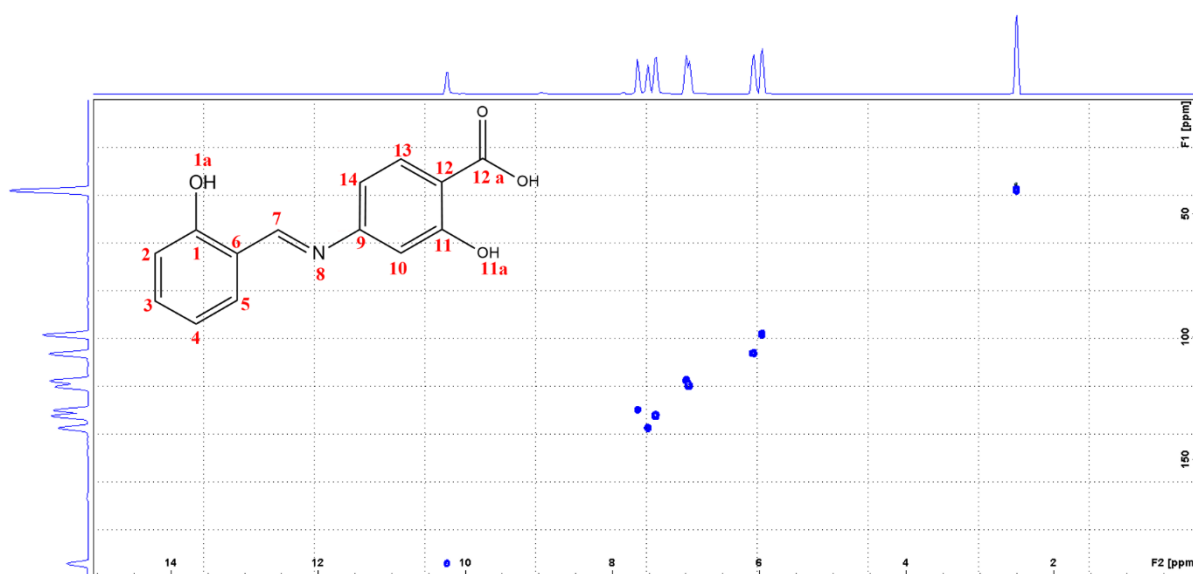
Os demais sinais na fase positiva estão listados na Tabela 3, onde pode ser observado a contribuição significativa do grupo substituinte doador de elétrons “-OH” para a blindagem do carbono em orto ao C10, que apresenta deslocamento químico em 98,93 ppm, e é o carbono mais blindado do espectro.

Tabela 3: Atribuição dos δ dos carbonos do composto H₂BS.

Carbono	δ (ppm)
1	172,70
2	129,36
3	136,90
4	131,91
5	119,95
6	122,54
7	192,17
9	100,48
10	98,93
11	156,55
12	161,21
12a	163,86
13	117,67
14	106,68

Os resultados obtidos a partir da análise de HSQC corroboraram com as análises de RMN unidimensionais. Como pode ser observado na Figura 10 os singletos com $\delta = 10,732$ e $11,407$ ppm observados no espectro de RMN ¹H em, referentes aos hidrogênios 11a e 12a respectivamente. O sinal 11a sem qualquer outro sinal relacionado a um grupo hidroxila, suporta a ocorrência de um tautomerismo imina-enamina.

Figura 10: Espectro de HSQC do composto H₂BS em (CD₃)₂SO.



Fonte: Do autor

Além disso, pode ser visto no espectro a correlação entre os sinais em 10,267 e 192,17 ppm, referente aos núcleos da posição 7 da molécula de H₂BS, confirmando que em solução o composto H₂BS apresenta tautomerismo imina-enamina e que o equilíbrio está deslocado para a forma enamina. As outras correlações observadas no espectro de HSQC esta dispostas na Tabela 4, e todos os sinais contribuíram na confirmação das atribuições dos carbonos.

Tabela 4: Correlações ¹³C-¹H δ do composto H₂BS

H	δ (ppm)	HSQC ¹³ C- ¹ H δ (ppm)
2	7,427-7,413	C2 129,36
3	7,669-7,654	C3 136,90
4	6,976-6,951	C4 131,91
5	7,538-7,509	C5 119,95
7	10,267	C7 192,17
10	5,971-5,697	C10 98,93
11a	10,732	C11 100,68
12a	11,407	C12 163,86
13	7,005-6,991	C13 117,67
14	6,090-6,0781	C14 106,68

4.1.2 Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho.

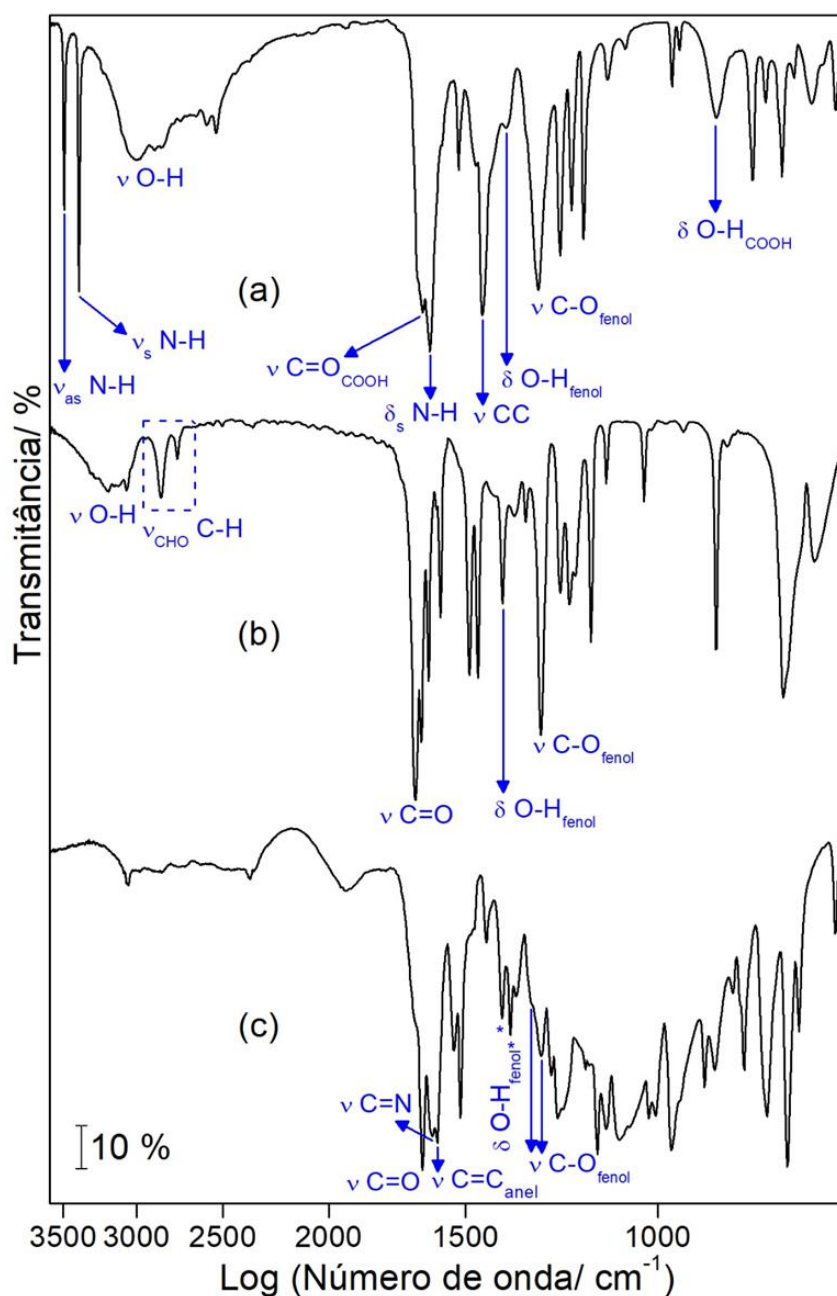
Os espectros de FTIR do H₂BS e dos seus precursores são apresentados na Figura 11.

O espectro do 4-ASA é semelhante ao relatado na literatura (HAMEED et al., 2017)(WANI; SINGH; UPADHYAY, 2017), com bandas características em 3495 e 3387 cm⁻¹ atribuídas as vibrações de estiramento assimétrico e simétrico do grupo amino (vas N-H e vs N-H); banda larga entre 3315-2243 cm⁻¹ atribuída as vibrações de estiramento O-H dos grupos hidroxila (v O-H); as bandas sobrepostas com picos em 1641 e 1615 são atribuídas as vibrações de estiramento da carbonila do grupo carboxila (vCOOH C=O) e as vibrações de deformação angular N-H (δs N-H) do grupo amino, respectivamente; a banda em 1286 cm⁻¹ é atribuída as vibrações de deformação angular O-H (δs CO-H) do grupo fenol (AKKAYA; AKYUZ, 2006; PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G.

S.; VYVYAN, 2005; SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, 2006).

O espectro do salicilaldeído mostra uma banda alargada de $3500\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$, que é atribuída às vibrações de estiramento OH ($\nu_{\text{fenol}}\text{ O-H}$); as bandas duplas em 2847 e 2753 cm^{-1} são atribuídos às vibrações de estiramento C-H do grupo aldeído ($\nu_{\text{CHO}}\text{ C-H}$); a banda intensa em 1655 cm^{-1} é atribuída às vibrações de estiramento da carbonila do grupo aldeído ($\nu_{\text{CHO}}\text{ C=O}$); e a banda de média intensidade em 1385 cm^{-1} atribuída a deformação angular OH do fenol ($\delta\text{OH}_{\text{fenol}}$) (LAMPERT; MIKENDA; KARPFEN, 1997; PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, 2005; POURAMINI; MORADI, 2012; SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, 2006).

Figura 11: Espectros de FTIR do 4-ASA (a), salicilaldeído (b) e do H₂BS (c).



O espectro FTIR do H₂BS mostra mudanças significativas em comparação aos espectros dos precursores. As bandas atribuídas às vibrações dos grupos amina ($\nu_{\text{as N-H}}$, $\nu_{\text{s N-H}}$ e $\delta \text{ N-H}$) e aldeído ($\nu_{\text{CHO C-H}}$ e $\nu_{\text{CHO C=O}}$) não são observados, enquanto uma nova banda aparece em 1608 cm⁻¹, que está associado às vibrações de estiramento C=N ($\nu \text{ C=N}$) (BELZ et al., 2013; PATOLE et al., 2006). Além disso, ainda é observada a banda em 1642 cm⁻¹, atribuída ao $\nu_{\text{COOH C=O}}$ do grupo carboxila e as bandas em 1388 e 1278 cm⁻¹ associadas as $\delta \text{ OH}$ dos grupos fenol proveniente do salicilaldeído e do 4ASA, respectivamente. Estes resultados de FTIR estão de acordo com os dados de RMN, o que confirma que a base de Schiff foi formada. A ausência das bandas de vibração de amina no espectro de FTIR do H₂BS suporta a afirmação de que o composto apresenta tautomerismo imina-enamina em solução, uma vez que o sinal observado no ¹HNMR em 6,04 ppm não está relacionado a uma impureza residual de 4-ASA.

4.1.3 Análise térmica da base de Schiff (H₂BS) e dos precursores

Ácido 4-aminosalicílico (4-ASA)

As curvas TG/DTG-DSC (Figura 12) e DSC (Figura 13) do 4-ASA mostram que ele é termicamente estável até 140 °C e sofre perda de massa em duas etapas sobrepostas entre 140 e 210 °C. A primeira perda de massa ocorre entre 140 e 157 °C ($\Delta m_1 = 30,41\%$), correspondendo a um pico endotérmico em 155°C (DSC simultâneo) ou 151°C (DSC), é atribuída à degradação do composto. De acordo com a literatura, durante a decomposição térmica do 4-ASA, os compostos 3-aminofenol e CO₂ são formados, através de uma reação de descarboxilação (ROTICH; GLASS; BROWN, 2001). A formação de 3-aminofenol foi confirmada aquecendo o 4-ASA em um tubo de ensaio e analisando por FTIR (Figura A3) o produto condensado na parede do tubo, bem como o material remanescente no fundo do tubo. A liberação do CO₂ ($\Delta m_{1\text{calc.}} = 28,74\%$) foi confirmada pela análise de EGA (Figura A1). A segunda etapa de perda de massa ocorre entre 157 e 210 °C ($\Delta m_2 = 69,59\%$), correspondendo ao pico endotérmico em 212 °C (DSC simultâneo), está relacionada a vaporização do 3-aminofenol ($\Delta m_{2\text{ calc.}} = 71,27\%$) formado na etapa anterior. O 3-aminofenol não foi detectado na análise de EGA, provavelmente devido à sua condensação na linha de transferência de gás.

Figura 12: Curvas TG/DTG-DSC do 4-ASA (10,0815 mg) (a), salicilaldeído (9,9001 mg) (b) e H₂BS (10,0766 mg) (c).

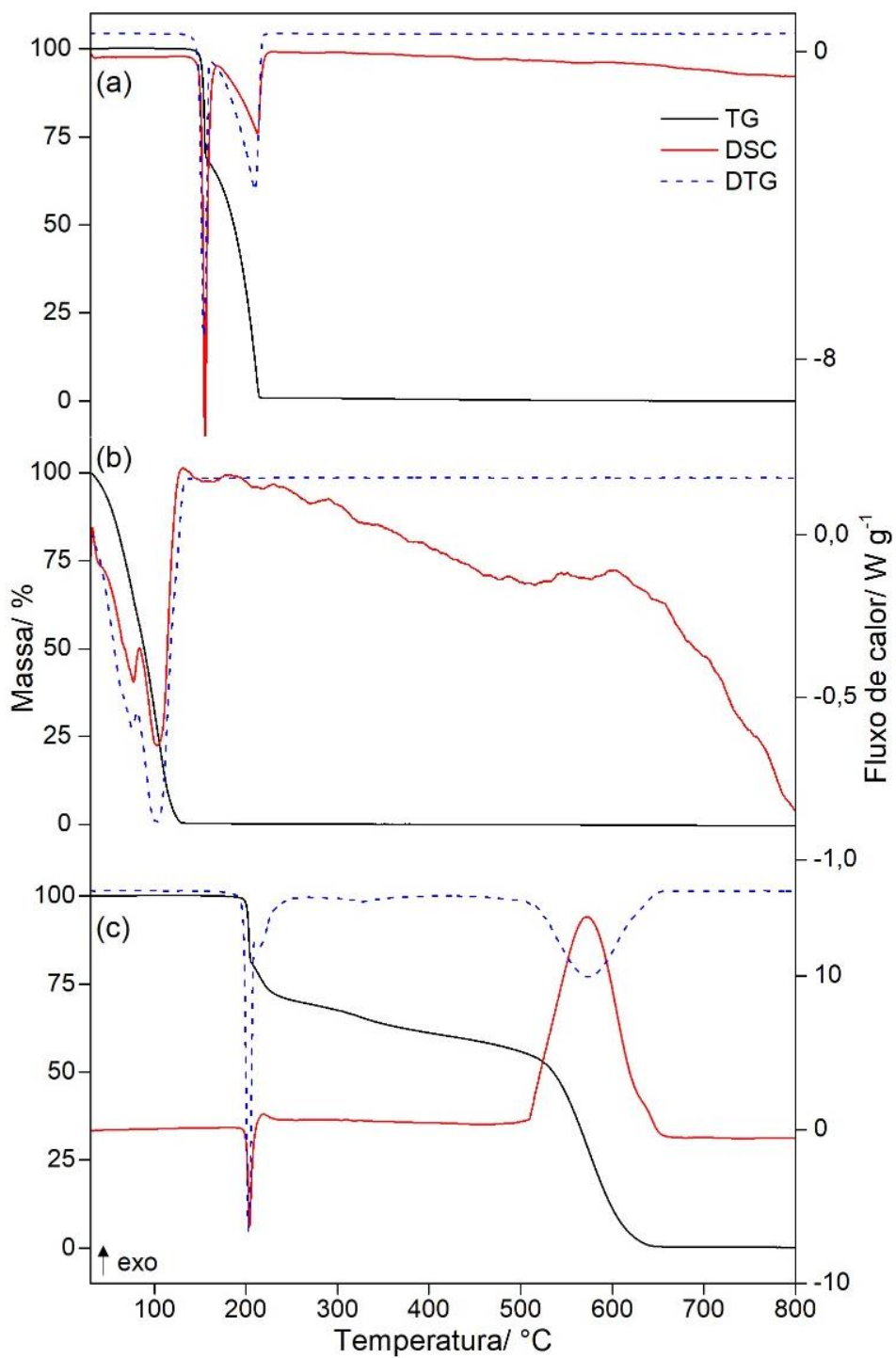
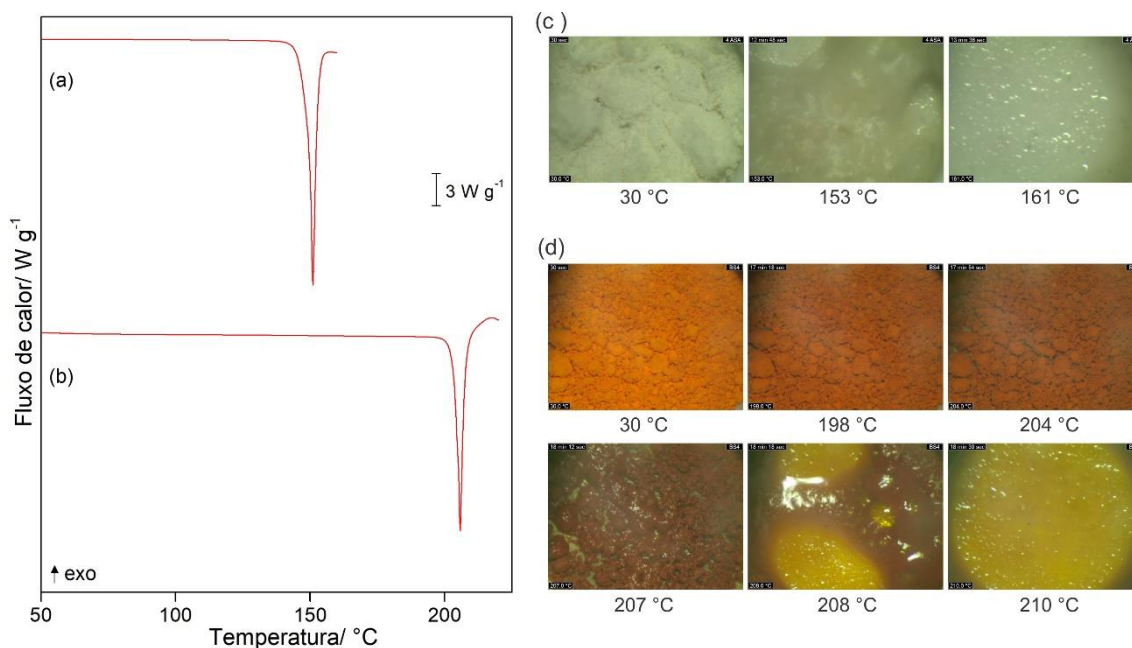


Figura 13: Curvas DSC do 4-ASA (a) e do H₂BS (b); micrografias do 4-ASA (c) e do H₂BS (d) obtidas a partir do DSC-microscopia.



As micrografias (Figura 13a e Figura 13c) obtidas por DSC-microscopia mostram que em 150 °C ocorre uma diminuição do volume da amostra no cadinho, seguida da fusão do restante do material. Esses resultados sugerem que a degradação térmica do 4-ASA ocorre primeiro e que o processo de fusão está relacionado ao produto formado na degradação térmica, o que está em desacordo com o que foi reportado anteriormente na literatura (ROTICH; GLASS; BROWN, 2001).

Salicilaldeído.

A curva TG do salicilaldeído (Figura 12b) mostra que ele perde massa em uma única etapa. No entanto, a curva DTG indica que a perda de massa ocorre em duas etapas sobrepostas, correspondendo aos eventos endotérmicos em 77 °C e 102 °C na curva DSC (simultâneo). Esses processos são atribuídos a evaporação e ebulição do composto, respectivamente.

Base de Schiff (H₂BS)

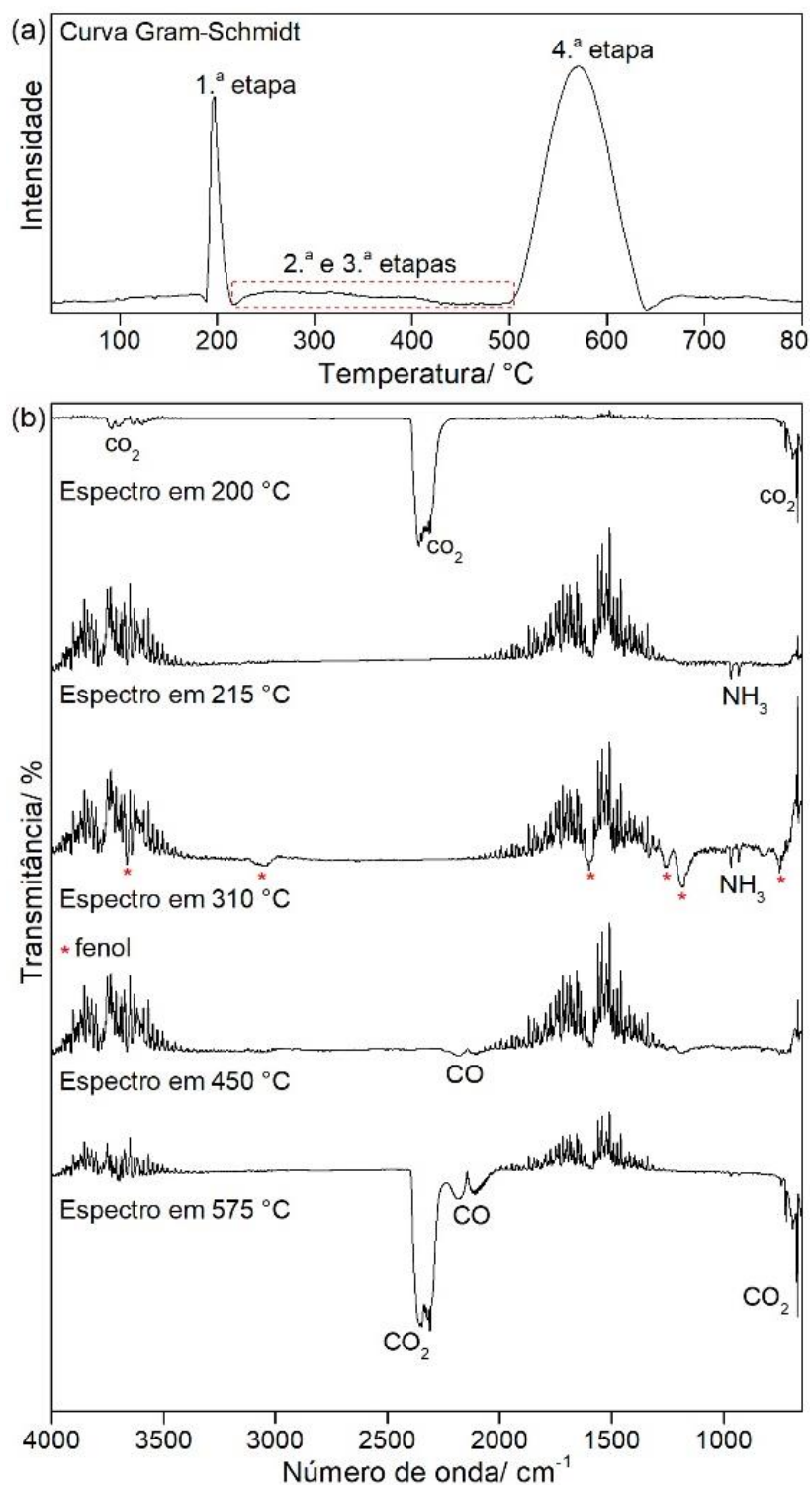
As curvas TG/DTG-DSC (Figura 12c) e DSC (Figura 13b) do H₂BS mostram que ele é termicamente estável até 190 °C e se decompõe em pelo menos quatro etapas de perda de massa entre 190 e 650 °C, correspondendo a eventos térmicos nas curvas DSC. As primeiras duas etapas entre 190 e 205 °C ($\Delta m_1 = 18,01\%$) e 205 - 230 °C ($\Delta m_2 = 9,67\%$), correspondendo ao intenso pico endotérmico em 199 °C (DSC simultâneo) e

206 °C (DSC), e ao pequeno pico exotérmico em 208 °C (DSC simultâneo), provavelmente devido aos processos de decomposição térmica e oxidação, respectivamente.

A terceira e a quarta etapas de perda de massa na faixa de temperatura (θ) de 230 a 650 °C ($\Delta m_3 + \Delta m_4 = 71,95\%$) ocorre lentamente até aproximadamente 510 °C ($\theta = 280$ °C e $\Delta m = 17,37\%$), sem evento térmico na curva DSC, e rapidamente de 510 a 650°C ($\theta = 140$ °C e $\Delta m = 54,58\%$), correspondendo ao pico exotérmico intenso em 581 °C na curva DSC. A terceira etapa está relacionada à decomposição térmica dos produtos formados nas duas primeiras etapas de perda de massa, enquanto a quarta etapa é atribuída à reação de combustão do material carbonizado.

A Análise do Gases liberados (EGA) durante a decomposição térmica do H₂BS é mostrada nas Figuras 14. A curva de Gram-Schmidt mostra que a decomposição térmica ocorre em pelo menos quatro etapas sobrepostas, conforme evidenciado pelas curvas TG/DTG.

Figura 14. Curva Gram-Schmidt (a) e espectros de FTIR (b) dos produtos gasosos liberados durante a decomposição térmica do H₂BS.



Os espectros obtidos durante a primeira etapa de perda de massa mostram apenas bandas associadas a moléculas de CO₂, o que sugere que esta etapa é devido a uma reação de descarboxilação ($\Delta m_{\text{calc.}} = 17,11\%$). O composto H₂BS foi aquecido em um tubo de

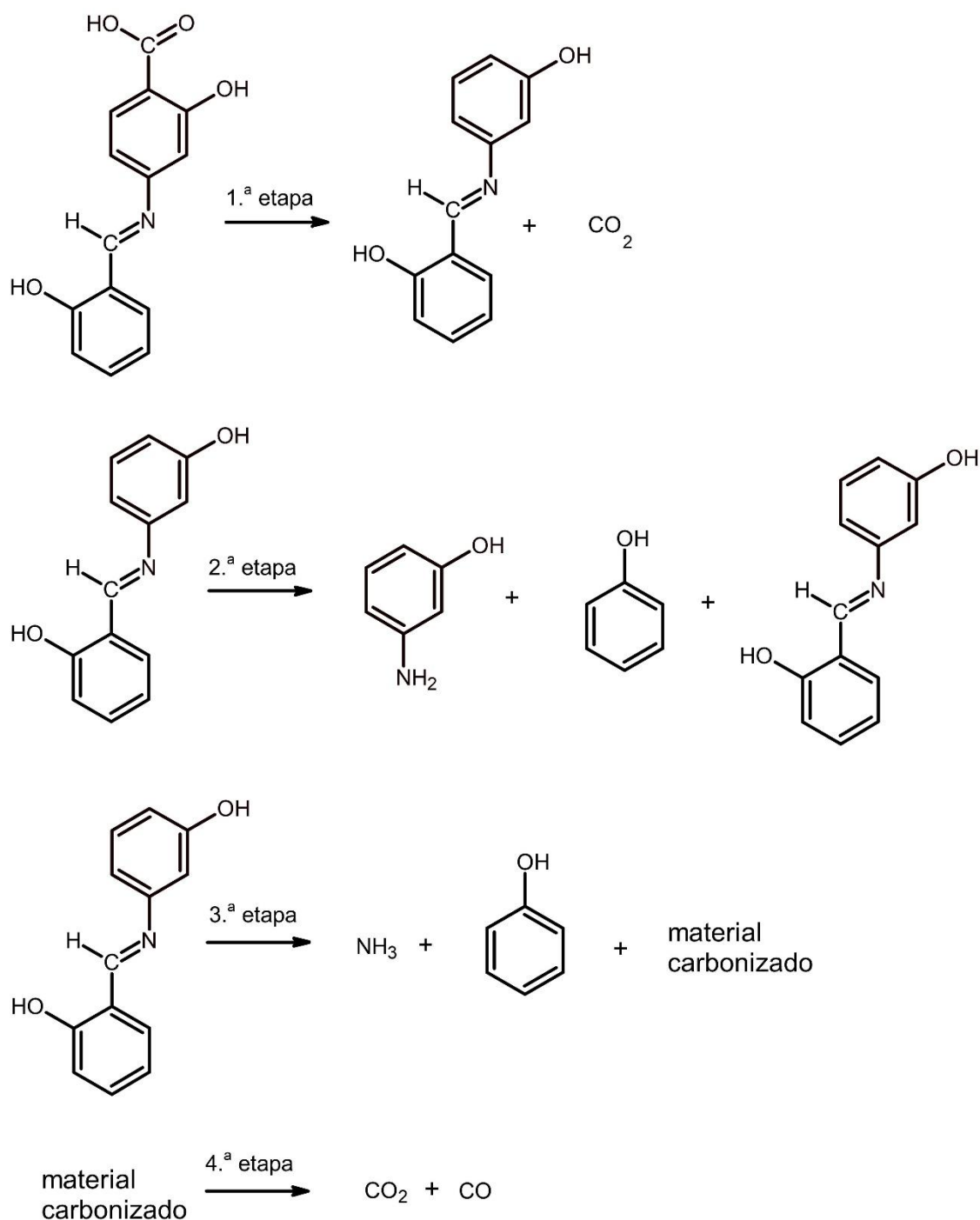
ensaio até 215 °C e o material liberado que condensou na parede no tubo foi analisado por FTIR (Figura A3). Os resultados sugerem uma mistura consistindo principalmente de 3-aminofenol e provavelmente fenol, o que confirma a reação de descarboxilação da primeira etapa, e sugere que a segunda etapa é devido à volatilização de 3-aminofenol e fenol, os quais são formados pela quebra parcial da ligação C=N.

Os principais produtos gasosos associados à terceira etapa são NH₃ e fenol, os quais são formados pela degradação térmica dos subprodutos gerados na segunda etapa e / ou pela degradação térmica do 3-aminofenol condensado na linha de transferência aquecida. Finalmente, os produtos gasosos detectados na última etapa são CO e CO₂, os quais são provavelmente formados pela combustão do material carbonizado, como já foi sugerido pelas curvas TG-DSC.

As micrografias (Figura 13d) obtidos a partir da análise de DSC-microscopia mostram que durante o aquecimento a amostra primeiro escurece ligeiramente, seguido por uma diminuição do volume da amostra e, por fim, o material remanescente então funde para formar um líquido amarelo. Essas modificações visuais sugerem que o composto H₂BS não funde, semelhante ao observado para o seu precursor 4-ASA, no caso quem funde é o produto formado no aquecimento.

O mecanismo de degradação térmica para o composto H₂BS (Figura 15) foi proposto a partir dos resultados termoanalíticos, os quais foram suportados pelas análises de FTIR.

Figura 15: Mecanismo proposto para decomposição térmica do H₂BS.



Assim, as diferenças significativas no comportamento térmico do H₂BS em relação aos seus precursores sugerem que a síntese mecanoquímica do ligante foi bem-sucedida. Além disso, a ausência de eventos térmicos relacionados aos precursores nas curvas termoanalíticas de H₂BS sugere que as condições de síntese otimizadas

forneceram uma base de Schiff com boa pureza, o que está de acordo com a análise qualitativa realizada por CCD.

4.2 Caracterização dos Complexos Co (II), Cu (II) e Zn (II).

4.2.1. Resultados analíticos

A partir dos dados analíticos de termogravimetria e titulação complexométrica com EDTA foi possível confirmar que os compostos foram obtidos com boa pureza e sugerir as fórmulas mínimas dos complexos metálicos, conforme apresentado na Tabela 5.

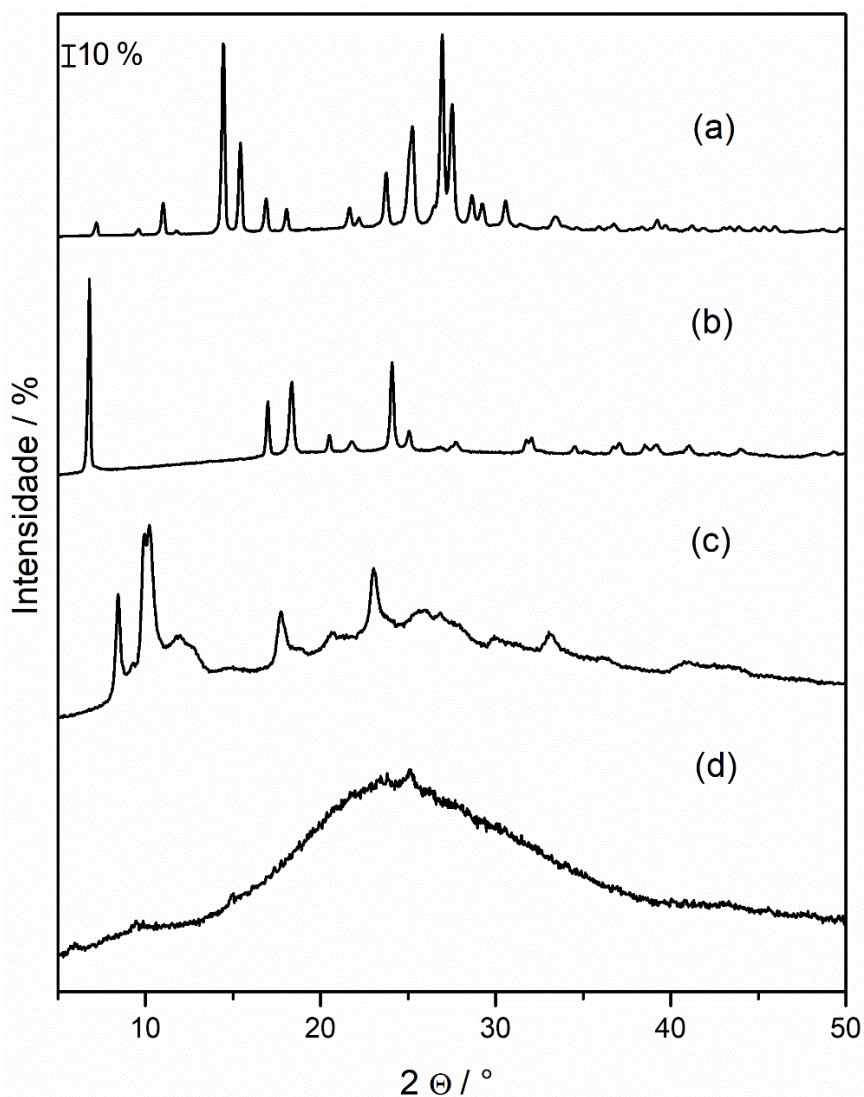
Tabela 5: Dados analíticos e termoanalíticos (TG) para compostos de coordenação.

Complexos metálicos	MM/ g mol ⁻¹	H ₂ O/ %		BS (perda)/ %		Óxidos de metal/ %			Resíduo final
		TG	Calc.	TG	Calc.	TG	EDTA	Calc.	
[Co(OH ₂) ₂ (SB)]	350,20	10,32	10,29	65,79	66,78	23,89	23,50	22,91	Co ₃ O ₄
[Cu(SB)]·0,5 H ₂ O	327,79	2,48	2,75	73,25	72,98	24,26	24,01	24,26	CuO
[Zn(SB)]·0,5H ₂ O	329,62	4,32	5,32	71,59	72,58	24,09	23,91	23,48	ZnO

4.2.2 DRXP

Os difratogramas de DRXP dos complexos metálicos (Figura 16) apresenta diferentes padrões de difração, indicando que esses complexos não possuem a mesma estrutura cristalina. O difratograma do complexo de cobalto mostra picos de difração bem resolvidos, enquanto o difratograma do complexo de cobre mostra picos de difração alargados, que são mal resolvidos e sobrepostos a um halo. O difratograma do complexo de zinco mostra apenas um halo. Esses dados sugerem que o complexo de cobalto foi obtido com boa cristalinidade, enquanto o complexo de cobre é parcialmente cristalino e o complexo de zinco é amorfo. Além disso, os picos de difração do H₂BS não foram detectados, sugerindo que não está presente como contaminante nos compostos sintetizados.

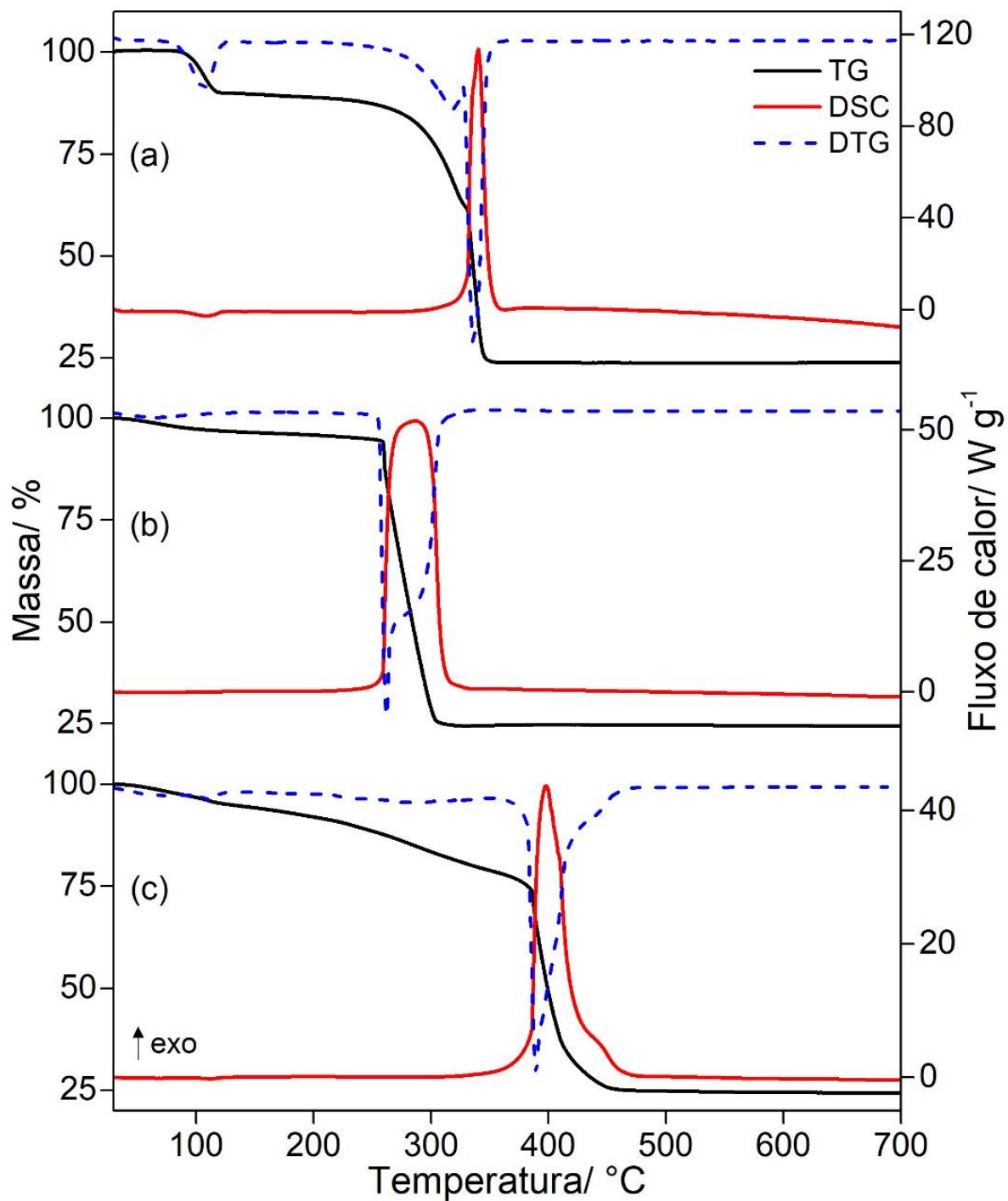
Figura 16: DRXP dos complexos metálicos: (a) H_2BS , (b) cobalto, (c) cobre e (d) zinco.



4.2.3 Curvas TG/DTG-DSC

As curvas TG/DTG-DSC dos compostos são mostradas na Figura 17 (a - c). As curvas termoanalíticas mostram que o comportamento térmico dos complexos metálicos é dependente da natureza do íon metálico; portanto, cada curva será discutida individualmente.

Figura 17: Curvas TG/DTG-DSC dos complexos de (a) cobalto (2,5747mg), (b) cobre (10,0365 mg) e (c) zinco (10,0303 mg).



Complexo de Cobalto.

As curvas TG/DTG-DSC (Figura 17.a) mostram uma etapa de perda de massa de 85-120 °C, que está relacionada ao pico endotérmico a 110 °C na curva de DSC. Isso é atribuído à desidratação, com perda de 2H₂O ($\Delta m_{\text{teórico}} = 10,29\%$; $\Delta m_{\text{TG}} = 10,32\%$), que provavelmente são moléculas de água de coordenação/estrutural à rede e / ou moléculas de água coordenadas (PARMAR et al., 2014).

O composto anidro é termicamente estável até 170 °C e sua decomposição térmica ocorre em duas etapas sobrepostas de perda de massa entre 170-355 °C. A primeira etapa de perda de massa ocorre de 170 - 329 °C ($\Delta m_{\text{TG}} = 27,14\%$) sem nenhum evento térmico na curva DSC. A perda de massa nessa etapa começou lentamente e acelerou com o aumento da temperatura, o que é atribuído à degradação térmica do ligante. A segunda etapa de perda de massa é observada de 329-355 °C ($\Delta m_{\text{TG}} = 38,65\%$); isto está relacionado ao pico exotérmico a 340 °C na curva DSC, que é atribuído à combustão do material carbonizado e / ou oxidação de produtos gasosos. A porcentagem de resíduo final a 800 °C na curva TG está de acordo com a formação de Co₃O₄ ($\Delta m_{\text{teórico}} = 22,91\%$; $\Delta m_{\text{TG}} = 23,89\%$), conforme já relatado em outros estudos (ȘTEFĂNESCU et al., 2008).

Complexo de Cobre

As curvas TG/DTG-DSC mostram que o composto sofre decomposição térmica em pelo menos três etapas de perda de massa sobrepostas. A primeira etapa ocorre lentamente entre 30 - 95 °C, sem evento térmico na curva DSC, é atribuída à desidratação do composto com perda de 0,5 H₂O ($\Delta m_{\text{teórico}} = 2,75\%$; $\Delta m_{\text{TG}} = 2,48\%$), o que provavelmente está relacionado à água fracamente ligada. A segunda etapa ocorre lentamente entre 95 - 258 °C ($\Delta m_{\text{TG}} = 3,05\%$), sem evento térmico na curva DSC, é atribuída ao início da degradação térmica do composto. A terceira etapa ocorre rapidamente entre 258 - 320 °C ($\Delta m_{\text{TG}} = 70,20\%$), correspondendo a um pico exotérmico em 285 °C na curva DSC, é atribuída à combustão da matéria orgânica e/ou oxidação dos produtos gasosos. O resíduo final atribuído à formação de CuO ($\Delta m_{\text{teórico}} = 24,26\%$; $\Delta m_{\text{TG}} = 24,26\%$; EDTA = 24,01%).

Complexo de Zinco

As curvas TG/DTG-DSC do complexo de Zinco se encontram dispostas na (Figura 17c).

Analisando as curvas TG/DTG-DSC mostram três etapas de perda de massa sobrepostas. A primeira etapa de perda de massa ocorre entre 30,0 e 120 °C, correspondendo ao pequeno pico endotérmico em 111 °C na curva DSC. Isto é atribuído à perda de 0,5 H₂O ($\Delta m_{\text{teórico}} = 5,32\%$; $\Delta m_{\text{TG}} = 4,57\%$), que provavelmente é água fracamente ligada. A segunda etapa de perda de massa ocorre lentamente entre 120-375 °C ($\Delta m_{\text{TG}} = 18,74\%$), sem evento térmico na curva DSC, é atribuída ao início da degradação térmica do composto. A terceira e última etapa de perda de massa entre 375 e 475 °C ($\Delta m_{\text{TG}} = 52,52\%$), correspondendo ao grande pico exotérmico em 399 °C na curva DSC, é atribuída a combustão do material carbonizado formado na etapa anterior. A porcentagem de resíduo final em 800 °C na curva TG está de acordo com a formação de ZnO ($\Delta m_{\text{teórico}} = 23,48\%$; $\Delta m_{\text{TG}} = 24,17\%$; EDTA = 23,91%).

Os principais dados termoanalíticos de todos os compostos estão reunidos na Tabela 6.

Tabela 6: Intervalos de temperatura (θ), perdas de massa (Δm) e temperatura do pico (T_P) observados em cada etapa nas curvas TG/DTG-DSC dos complexos Co(II), Cu(II) e Zn(II).

Compostos		1º etapa	2º etapa	3º etapa
[Co(OH ₂) ₂ (SB)]	$\theta/^\circ\text{C}$	28-154	154-427	427-1086
	$\Delta m/\%$	11,94	64,21	2,09
	$T_P/^\circ\text{C}$	134↑	366↑	-
[Cu(SB)]·0,5 H ₂ O	$\theta/^\circ\text{C}$	28-254,9	254,9-367,4	367,4-797,7
	$\Delta m/\%$	16,59	64,21	2,09
	$T_P/^\circ\text{C}$	36,9-234,9**	282,7↑	371,5-735,9*
[Zn(SB)]·0,5H ₂ O	$\theta/^\circ\text{C}$	28-165	165-504	504-800
	$\Delta m/\%$	8,92	59,01	0,79
	$T_P/^\circ\text{C}$	51-272**	430↑	509-604*

↑=pico exotérmico; ↓=pico endotérmico; *= exoterma; **= endoterma

4.2.4 EGA/TG-FTIR

A curva Gram-Schmidt e os espectros de FTIR selecionados em diferentes temperaturas durante as etapas de decomposição térmica dos complexos são apresentadas nas Figuras 18 a 20.

Os resultados de EGA mostram que o salicilaldeído é liberado durante a primeira etapa da degradação térmica dos compostos de cobalto e zinco, o que sugere que a ligação iminínica foi rompida nesse processo. No entanto, os cálculos de perda de massa sugerem que esta reação ocorre apenas parcialmente, uma vez que existe uma discrepância significativa entre os valores experimentais e teóricos (Co: $\Delta m_{TG} = 27,14\%$, $\Delta m_{teórico} = 34,87\%$; Zn: $\Delta m_{TG} = 18,74\%$; $\Delta m_{teórico} = 37,05\%$). Para o complexo de cobre, a análise de EGA não detectou a liberação de produtos gasosos durante a primeira etapa de degradação térmica do ligante, provavelmente porque a perda de massa é pequena ($\Delta m_{TG} = 3,05\%$) e lenta nesta etapa ($\theta = 163\text{ }^{\circ}\text{C}$), o que resulta em uma baixa concentração de produtos gasosos na célula de gás do espectrômetro e, consequentemente, não atinge o limite de detecção da técnica de FTIR.

Figura 18: Curva Gram-Schmidt e espectros dos FTIR dos produtos gasosos liberados durante a decomposição térmica do complexo de cobalto.

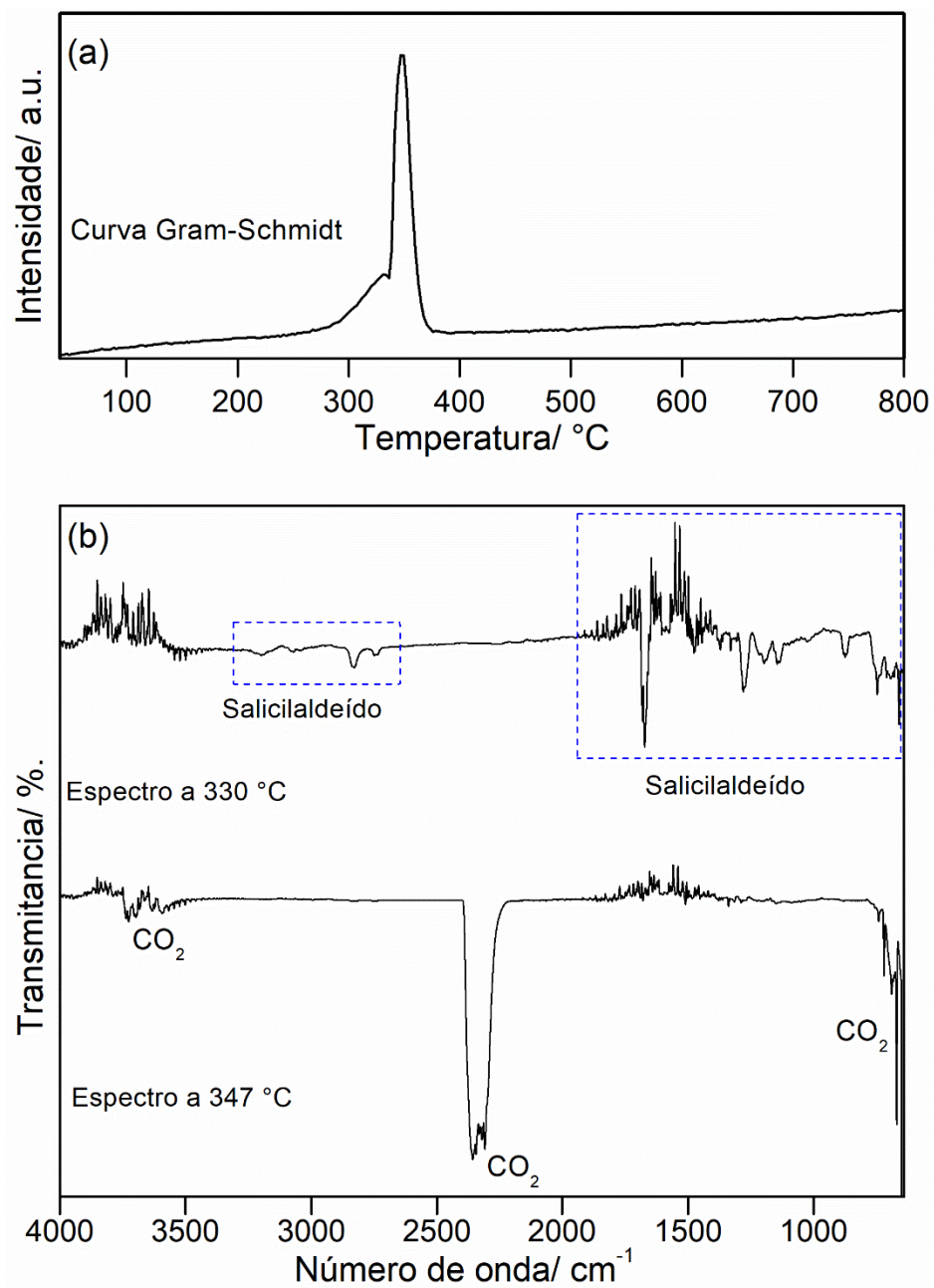


Figura 19: Curva Gram-Schmidt e espectros dos FTIR dos produtos gasosos liberados durante a decomposição térmica do complexo de cobre.

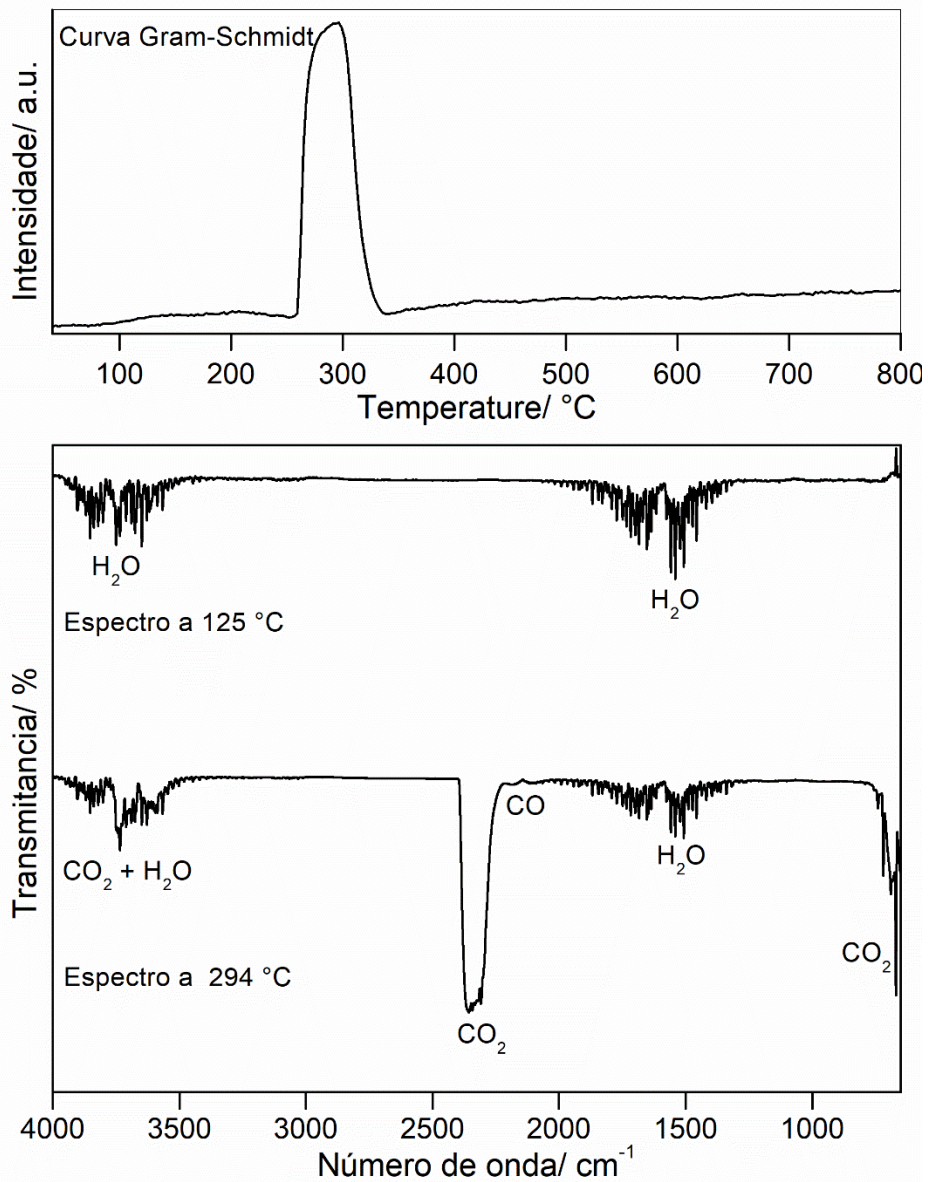
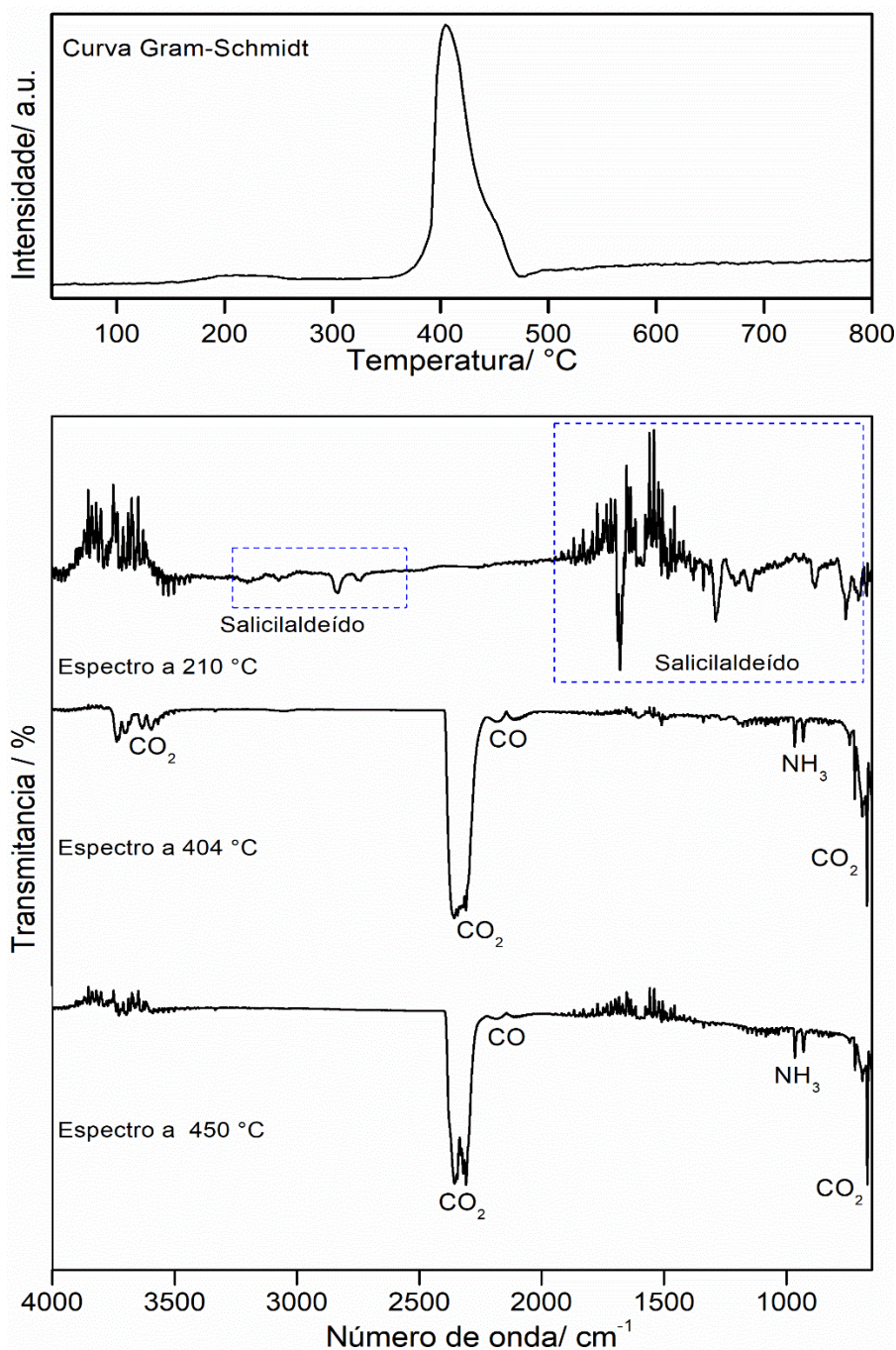


Figura 20: Curva Gram-Schmidt e espectros dos FTIR dos produtos gasosos liberados durante a decomposição térmica do complexo de Zinco.



A última etapa da perda de massa está associada à liberação de CO e CO₂ para todos os complexos, que é atribuída à reação de combustão do resíduo carbonizado formado nas etapas anteriores, como também é sugerido pelas curvas TG-DSC. Além disso, amônia só é detectada nos produtos gasosos liberados do complexo de zinco, provavelmente porque a EGA para o complexo de cobalto foi realizada com pouca massa da amostra. Por outro lado, o complexo de cobre pode ter liberado algum produto gasoso nitrogenado que se condensou na linha de

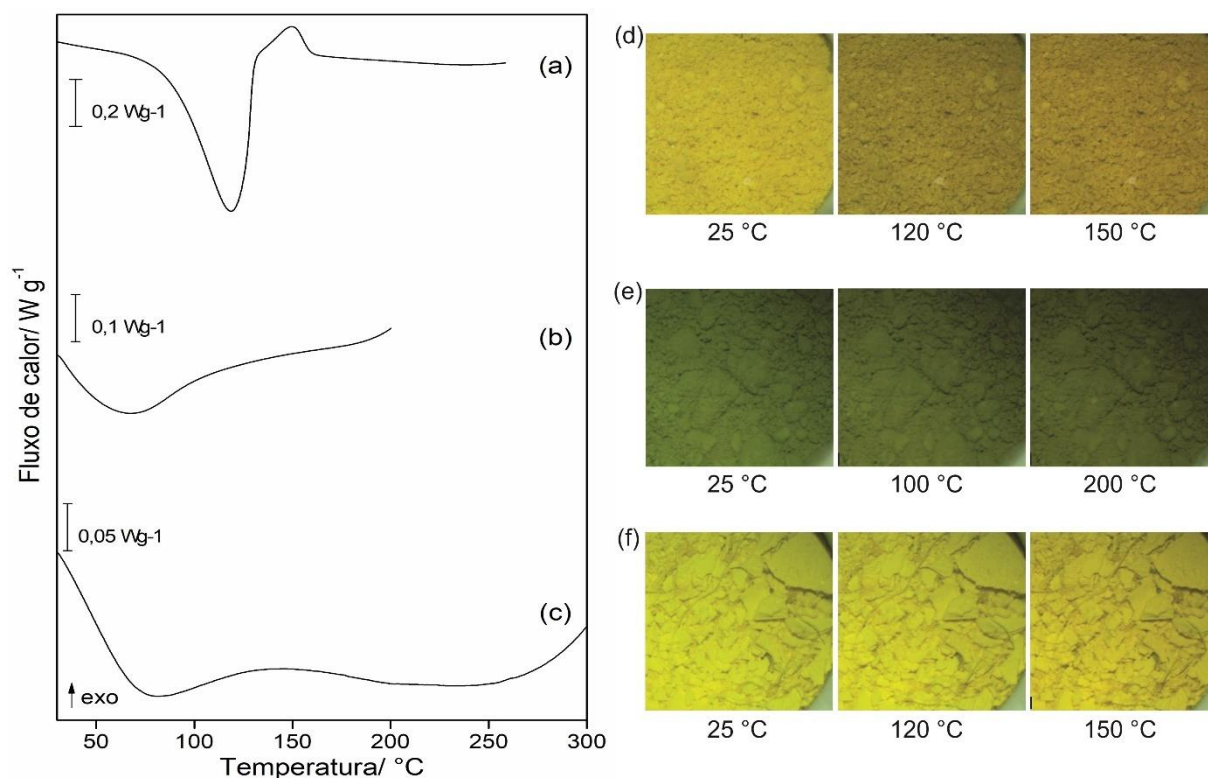
transferência de gás, uma vez que teve um comportamento térmico bastante diferente dos demais compostos e, conseqüentemente, pode ter sofrido degradação térmica por um mecanismo de reação diferente.

4.2.5 DSC e microscopia DSC

As curvas DSC e as micrografias obtidas por DSC-microscopia dos complexos são mostradas na Figura 21.

A curva DSC do composto de cobalto (Figura 21a) mostra um pico endotérmico em 118 °C ($\Delta H = 255,06 \text{ J g}^{-1}$), o qual está relacionado a um processo de desidratação, provavelmente perda de moléculas de água cristalização. Este evento térmico é seguido por um pico exotérmico em 149 °C ($\Delta H = 21,65 \text{ Jg}^{-1}$), que provavelmente está relacionado a um processo de recristalização. A perda da água de cristalização causada pelo aquecimento geralmente resulta na perda de cristalinidade de compostos, o qual recristaliza com o aumento da temperatura., como reportado na literatura (IWASE et al., 2014; PARMAR et al., 2014)]. Os difratogramas das amostras aquecidas em 130 °C e 165 °C (Figura A2) confirmam esta sugestão. A presença de um halo é a principal diferença observada no padrão de DRX do complexo aquecido (anidro) em relação ao complexo hidratado. Além disso, houve um aumento na intensidade dos picos de difração em 9,22, 14,15, 15,36, 16,92, 24,13 e 27,61° quando a amostra foi submetida a uma temperatura de 165 °C, confirmando a sugestão de que o pico exotérmico é oriundo de um processo de recristalização. As micrografias mostram que durante este processo a tonalidade da cor da amostra muda significativamente, o que corrobora a sugestão de que pelo menos uma molécula de água está coordenada ao centro metálico (DE ROO et al., 2016).

As curvas de DSC dos complexos de cobre (Figura 17b) e zinco (Figura 21c) mostram picos endotérmicos em 67 °C e 80 °C, respectivamente; essas temperaturas são significativamente mais baixas do que as observadas para o complexo de cobalto, o que sugere que as moléculas de água estão apenas fracamente ligadas. Isso também está de acordo com as micrografias, onde não se observa mudanças significativas na cor dos compostos durante o processo de desidratação.

Figura 21: Curva DSC dos complexos de cobalto (a), cobre (b) e zinco (c)

4.2.6 Espectroscopia de FTIR e UV-Vis/ NIR

Os espectros de FTIR do ligante e seus complexos de metal são exibidos na Figura 22. As bandas principais observadas no espectro de FTIR do ligante foram discutidas anteriormente na seção 4.1.3.

O espectro FTIR do ligante de sódio foi coletado para apoiar a atribuição das vibrações de estiramento simétrico e assimétrico ($\nu_s \text{COO}^-$ e $\nu_{as} \text{COO}^-$) do grupo carboxilato e o modo de coordenação desse grupo aos centros metálicos. As bandas em 1639 e 1459 cm^{-1} são atribuídas ao $\nu_{as} \text{COO}^-$ e $\nu_s \text{COO}^-$, respectivamente. (OLIVEIRA; IONASHIRO; GRANER, 1985)

O espectro do complexo de cobalto (Figura 18b) apresenta bandas em 1645 e 1451 cm^{-1} , que são atribuídas as $\nu_{as} \text{COO}^-$ e $\nu_s \text{COO}^-$, respectivamente. O valor delta ($\Delta\nu \text{COO}^- = \nu_{as} \text{COO}^- - \nu_s \text{COO}^-$) de 194 cm^{-1} sugere que o grupo carboxilato pode estar interagindo de forma iônica ou estar se coordenando em modo quelante ou em ponte (CORTIJO et al., 2013; DE ROO et al., 2016) (Figura 22a).

A banda associada a δOH do grupo fenol proveniente do salicilaldeído é observada em 1410 cm^{-1} (Co), 1383 (Cu) e 1388 (Zn) e a banda associada a δOH do grupo fenol proveniente do 4-ASA não é observada no espectro. Já as bandas associadas as vibrações $\nu \text{C-O}_{\text{fenol}}$ atribuídas a porção salicilaldeído e 4-ASA estão sobrepostas e aparecem em torno de 1222 cm^{-1}

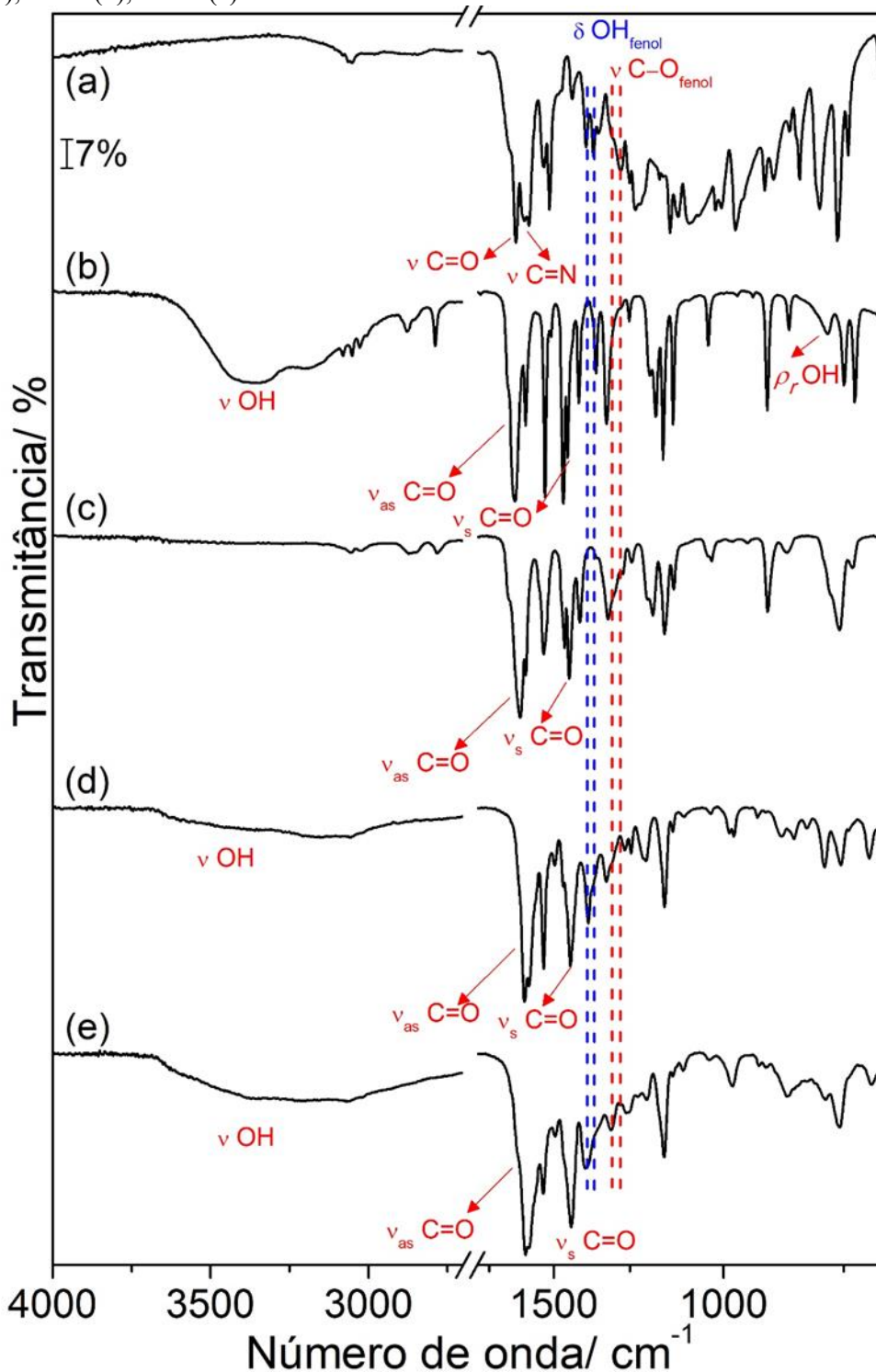
$^1(\text{Co e Cu})$, e 1306 cm^{-1} (Zn), esse deslocamento para menores comprimentos de onda em relação ao ligante livre indica a coordenação do oxigênio fenolato da porção 4-ASA aos íons metálicos (SWATHY et al., 2016).

A banda larga entre 3692 e 2940 cm^{-1} é atribuída às vibrações de estiramento OH das moléculas de água de rede ($\nu_{\text{H}_2\text{O OH}}$) e a banda em 779 cm^{-1} é atribuída as vibrações de deformação angular ($\rho_{r\text{H}_2\text{O OH}}$) das moléculas de água de rede/coordenação (K. NAKAMOTO., 2009; SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, 2006), o que está de acordo com a curva TG-DSC.

A fim de avaliar se o processo de desidratação altera a esfera de coordenação, foi realizado a análise FTIR do complexo de cobalto aquecido até $130 \text{ }^\circ\text{C}$. Analisando o espectro (Figura. 22c), pode-se observar que os valores de absorção de carboxilato mudaram para 1625 cm^{-1} ($\nu_{\text{as COO}^-}$) e 1445 cm^{-1} ($\nu_{\text{s COO}^-}$) e que o $\Delta\nu \text{ COO}^-$ diminuiu para 180 cm^{-1} , sugerindo que o modo de coordenação pode ter mudado após o processo de desidratação de ponte para quelante, como reportado em outros estudos (PRETSCH et al., 2006; TIAN et al., 2014). Além disso, a banda atribuída as vibrações $\nu\text{C-O}_{\text{fenol}}$ se desloca para menores comprimento de onda (1316 cm^{-1}) e fica mais alargada, o que pode indicar mudança da coordenação do oxigênio fenolato ao centro metálico.

Os complexos de cobre e zinco apresentam espectros semelhantes (Figuras 22d e 22e). As bandas atribuídas as vibrações de $\nu_{\text{as COO}^-}$ e $\nu_{\text{s COO}^-}$ são observados em 1604 e 1438 cm^{-1} ($\Delta\nu \text{ COO}^- = 166 \text{ cm}^{-1}$), indicando um possível modo de coordenação quelante (CORTIJO et al., 2013; DE ROO et al., 2016) (Figura 22b). Além disso, o deslocamento da banda associada as vibrações de estiramento do grupo imina não é observado, sugerindo que os íons metálicos não têm interação com este grupo. No entanto, a ausência da banda em 1354 cm^{-1} , que é atribuído a vibrações δOH , sugerem que este grupo também pode estar coordenado ao centro metálico.

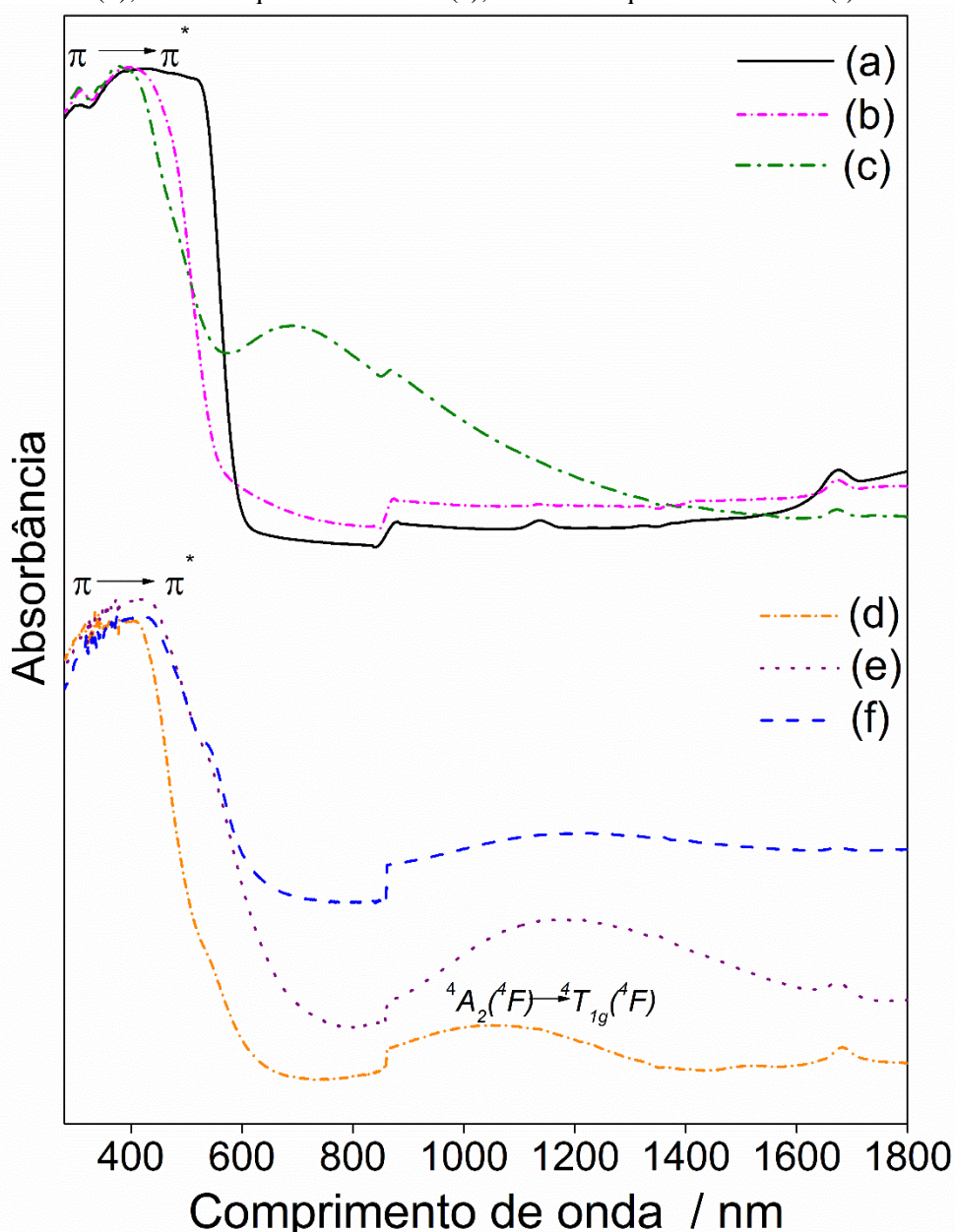
Figura 22: Espectros de FTIR do H₂BS (a) e dos complexos de cobalto (b), cobalto aquecido a 130°C(c), cobre (d), Zinco (e).



Os espectros a-f na Figura 23 estão relacionados à análise UV-VIS/NIR. A primeira banda observada no espectro H₂BS (Figura 23 a) está centrada em 458 nm e está relacionada com a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ (PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, 2005). Pode-se observar que os metais geram um deslocamento hipsocrômico desta banda para 382,

367, 379 e 393 nm nos espectros dos complexos de cobre (Figura 23 b), zinco (Figura 23c) e cobalto (Figura 23 d), respectivamente. A alta intensidade desta banda também pode ser atribuída a uma transição de transferência de carga do ligante para o metal (CTLM) (DE GODOI MACHADO et al., 2020).

Figura 23: Espectro de UV-VIS/NIR do H₂BS (a) e dos complexos de cobre (b), zinco (c), cobalto (d), cobalto aquecido a 130 °C(e), e cobalto aquecido a 165 °C (f).



É comumente afirmado que compostos com cores diferentes mostram diferentes absorções nos espectros eletrônicos. Assim, associando a banda de absorção com a cor observada para os compostos sintetizados, é possível sugerir que as bandas com maior influência são aquelas centradas em 458 nm (H₂BS / região azul), 686 nm (cobre/região

vermelha), 393 nm (região de zinco/violeta) e 367 nm (região de cobalto/violeta) no espectro. Além disso, a banda larga em 1030 nm (região NIR) relacionada ao espectro do complexo de cobalto é atribuída à transição ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4F)$, que alguns autores atribuíram a uma coordenação tetraédrica de Co(II) [(AHMAD et al., 2014; FAROUK; AHMAD; SAMIR, 2019; GLIEMANN, 1985).

Conforme discutido na seção 4.2.5, a curva DSC do complexo de cobalto mostrou um processo de desidratação a 130 °C seguido por uma cristalização a 165 °C. Os espectros de UV-VIS/NIR das amostras aquecidas a 130 °C e 165 °C são apresentados nas Figuras 23e e 23f, respectivamente. O espectro da amostra aquecida a 130 °C mostra que a banda associada a transição ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4F)$ foi deslocada de 1030 para 1178 nm, enquanto no espectro da amostra aquecida a 165 °C essa banda está ausente. Esses resultados sugerem que após a perda das moléculas de água da rede/ coordenação, o modo de coordenação e, conseqüentemente, a geometria mudaram.

Por fim, as bandas com baixa intensidade observadas nas regiões de 840-920 nm, e 1551-1739 nm, são relacionadas a sobretons O-H das moléculas de água ou dos grupos hidroxila (GLIEMANN, 1985; OZAKI; KAWATA, 2002; WORKMAN, JR.; WEYER, 2007).

5. CONCLUSÕES

Em resumo, o método mecanoquímico foi eficiente para sintetizar a base de Schiff (H₂BS) com boa pureza, como demonstrado pelas técnicas espectroscópicas e termoanalíticas.

A partir das técnicas de RMN e FTIR foi possível confirmar a estrutura química do composto sintetizado.

A partir do estudo termoanalítico foi possível determinar a estabilidade térmica e propor um mecanismo de decomposição. Além disso, semelhante ao seu precursor 4-ASA, a base de Schiff não sofre fusão, mas sim o seu produto de degradação térmica.

Os resultados de EGA mostraram que a decomposição térmica de 4-ASA, H₂BS e dos seus complexos metálicos passa por uma reação de descarboxilação com liberação do composto 3-aminofenol. Além disso, foi sugerido que a decomposição dos complexos foi primeiro seguida pela quebra do grupo imina.

A partir dos dados de perda de massa das curvas TG e da análise por complexometria com EDTA as seguintes fórmulas mínimas para o complexos foram determinada: [Co(SB)(OH₂)₂]; [Cu(SB)].0,5 H₂O, e [Zn (SB)].0,5 H₂O.

Os espectros de FTIR sugeriram que o cobre e o zinco são coordenados pelo grupo carboxilato e o oxigênio fenolato formando um anel quelato; enquanto o complexo de cobalto está interagindo com o grupo carboxilato por meio de ligação iônica ou estar se coordenando em modo quelante ou em ponte e, também possui água coordenada. As curvas DSC e micrografias mostraram um processo de desidratação para todos os complexos; entretanto, para o complexo de cobalto, a desidratação ocorreu até 130 ° C, sugerindo que as moléculas de água podem ter coordenado com o metal. No entanto, ao aquecer o complexo de cobalto, o espectro FTIR mostrou que o modo de coordenação do grupo carboxilato mudou para uma coordenação quelante.

Os resultados do UV-VIS / NIR mostraram as principais transições eletrônicas, que estava de acordo com a cor, e corroboraram com a sugestão de que a interação da água de rede/coordenada com o íon cobalto impediu a coordenação do grupo carboxilato em modo quelante no complexo de cobalto.

Finalmente, pode-se concluir a partir dos dados de DRXP que os complexos diminuíram sua cristalinidade com o aumento do número atômico; o complexo de cobalto era o composto mais cristalino, enquanto o complexo de zinco apresentava no seu difratograma apenas um halo característico de composto amorfo.

6. REFERÊNCIAS

- A, Elsevier Sequoia S.; YAMANOUCHI, K.; YAMADA, S, v. 9, p. 161–164, 1974.
- AHMAD, F.; HASSAN ALY, E.; ATEF, M.; ELOKR, M. M. Study the influence of zinc oxide addition on cobalt doped alkaline earth borate glasses. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 593, p. 250–255, 2014.
- AKHTER, Saima; ZAMAN, Hilal Ul; MIR, Shafia; DAR, Ayaz Mahmood; SHRIVASTAVA, Sarita. Synthesis of Schiff Base Metal Complexes: a Concise Review. **European Chemical Bulletin**, v. 6, n. 10, p. 475, 2017.
- AKKAYA, Y.; AKYUZ, S. Infrared and Raman spectra, ab initio calculations vibrational assignment of 4-aminosalicylic acid. **Vibrational Spectroscopy**, v. 42, n. 2, p. 292–301, 2006.
- ANAND, P.; PATIL, V. M.; SHARMA, V. K.; KHOSA, R. L.; MASAND, N. Schiff bases : A Review on Biological Insights Biological activities of Schiff bases, v. 2, 2012.
- ARISH, D.; NAIR, M. Sivasankaran. Synthesis, characterization and biological studies of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes with pyrral-1-histidinate. **Arabian Journal of Chemistry**, [S. l.], v. 5, n. 2, p. 179–186, 2012.
- BELZ, Tyson; IHMAID, Saleh; AL-RAWI, Jasim; PETROVSKI, Steve. Synthesis Characterization and Antibacterial, Antifungal Activity of N-(Benzyl Carbamoyl or Carbamothioyl)-2-hydroxy Substituted Benzamide and 2-Benzyl Amino-Substituted Benzoxazines. **International Journal of Medicinal Chemistry** , v. 2013, p. 1–20, 2013.
- CAREY, F. A. **Organic Chemistry**. [s.l.] : Mc Graw Hill Higher Education, 2008.
- CAVALHEIRO, Éder T. G.; LEMOS, Francisco C. D.; SCHPECTOR, Júlio Zukerman; DOCKAL, Edward R. The thermal behaviour of nickel, copper and zinc complexes with the Schiff bases cis- and trans-N,N'-bis(salicylidene)-1,2-ciclohexdiamine (Salcn). **Thermochimica Acta**, v. 370, n. 1–2, p. 129–133, 2001.

CORTIJO, Miguel; HERRERO, Santiago; JIMÉNEZ-APARICIO, Reyes; PERLES, Josefina; PRIEGO, José L.; TORRALVO, M. José; TORROBA, Javier. Hybrid polyfunctional systems based on nickel(II) isonicotinate. **European Journal of Inorganic Chemistry**, n. 14, p. 2580–2590, 2013.

COSTA, PAULO; PILLI, RONALDO; PINHERO, SERGIO; VASCONCELLOS, Mário. **Substancias carboniladas e derivados**. Bookman ed. Porto Alegre.

COTTON, Frank Albert. **Advanced Inorganic Chemistry**. [s.l: s.n.].

CUNHA, S. et. al (2017). *Quim. Nova*, [S. l.], v. 36, n. 2, p. 331–334, 2017.

DA SILVA, C. M., DA SILVA, D. L., MODOLO, L. V., ALVES, R. B., DE RESENDE, M. A., MARTINS, C. V. B., & De Fátima. Schiff bases: A short review of their antimicrobial activities. **Journal of Advanced Research**, v. 2, n. 1, p. 1–8, 2010.

DE GODOI MACHADO, Rafael; GAGLIERI, Caroline; ALARCON, Rafael Turra; DE MOURA, Aniele; DE ALMEIDA, Amanda Cosmo; CAIRES, Flávio Junior; IONASHIRO, Massao. Cobalt selenate pentahydrate: Thermal decomposition intermediates and their properties dependence on temperature changes. **Thermochimica Acta**, v. 689, n. November 2019, p. 178615, 2020.

DE ROO, Jonathan; BAQUERO, Edwin A.; COPPEL, Yannick; DE KEUKELEERE, Katrien; VAN DRIESSCHE, Isabel; NAYRAL, Céline; HENS, Zeger; DELPECH, Fabien. Insights into the Ligand Shell, Coordination Mode, and Reactivity of Carboxylic Acid Capped Metal Oxide Nanocrystals. **ChemPlusChem**, v. 81, n. 11, p. 1216–1223, 2016.

DE SOUZA, Marcus Vinícius Nora; VASCONCELOS, Thatyana Rocha Alves. Fármacos no combate à tuberculose: Passado, presente e futuro. **Química Nova**, v. 28, n. 4, p. 678–682, 2005.

DO, Jean Louis; FRIŠČIĆ, Tomislav. Mechanochemistry: A Force of Synthesis. **ACS Central Science**, [S. l.], v. 3, n. 1, p. 13–19, 2017. DOI: 10.1021/acscentsci.6b00277.

EL-BINDARY, A. A.; SHOAIR, A. F.; EL-SONBATI, A. Z.; DIAB, M. A.; ABDO, E. E. Geometrical structure, molecular docking and potentiometric studies of Schiff base ligand.

Journal of Molecular Liquids, v. 212, p. 576–584, 2015.

ESTEVEZ-SOUZA, Andressa; ECHEVARRIA, Aurea; SANT'ANNA, Carlos Mauricio R.; NASCIMENTO, Maria Da Graça. Estudo experimental e teórico da redução de bases de schiff derivadas da 3,3-difenilpropilamina. **Quimica Nova**, v. 27, n. 1, p. 72–75, 2004.

FAROUK, M.; AHMAD, F.; SAMIR, A. Ligand field and spectroscopic investigations of cobalt doped erbium–zinc borate glasses. **Optical and Quantum Electronics**, v. 51, n. 9, 2019.

FRIŠČIĆ, Tomislav; MOTTILLO, Cristina; TITI, Hatem M. Mechanochemistry for Synthesis. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 59, n. 3, p. 1018–1029, 2020.

FUKATA, Gouki; O'BRIEN, Conor; O'FERRALL, R. A. More. Enamine–imine tautomerism of benzyl- and phenacyl-quinolines. **J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2**, n. 6, p. 792–795, 1979.

GLIEMANN, G. A. B. P. Lever: Inorganic Electronic Spectroscopy, Vol. 33 aus: Studies in Physical and Theoretical Chemistry, Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokio 1984. 863 Seiten, Preis: \$ 113, 50. **Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie**, v. 89, n. 1, p. 99–100, 1985.

HAMEED, Abdul; AL-RASHIDA, Mariya; UROOS, Maliha; ABID ALI, Syed; KHAN, Khalid Mohammed. Schiff bases in medicinal chemistry: a patent review (2010-2015). **Expert Opinion on Therapeutic Patents**, v. 27, n. 1, p. 63–79, 2017.

HOLMES, Owen G.; MCCLURE, Donald S. Optical spectra of hydrated ions of the transition metals. **The Journal of Chemical Physics**, v. 26, n. 6, p. 1695–1703, 1957.

HOWARD, Joseph L.; CAO, Qun; BROWNE, Duncan L. Mechanochemistry as an emerging tool for molecular synthesis: What can it offer? **Chemical Science**, v. 9, n. 12, p. 3080–3094, 2018.

IWASE, Katsunori; NAGANO, Yuta; YOSHIKAWA, Isao; HOUJOU, Hirohiko; YAMAMURA, Yasuhisa; SAITO, Kazuya. Cold crystallization in schiff-base nickel(II) complexes derived from three toluidine isomers. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n.

48, p. 27664–27671, 2014.

K. NAKAMOTO. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry**. 6 ed. ed. Wiley.

KRUMHOLZ, P. Studies on the Coördinate Bond. II. Ferrous Complexes of α -Diimines. **Journal of the American Chemical Society**, v. 75, n. 9, p. 2163–2166, 1953.

LAMPERT, Heike; MIKENDA, Werner; KARPFEN, Alfred. Molecular geometries and vibrational spectra of phenol, benzaldehyde, and salicylaldehyde: Experimental versus quantum chemical data. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 101, n. 12, p. 2254–2263, 1997.

LEHMANN, JORGEN. The Treatment of Tuberculosis in Sweden with Para-Aminosalicylic Acid (PAS): A Review. **Diseases of the Chest**, v. 16, n. 6, p. 684–703, 1949.

LEHMANN, Teresa; TOPCHIY, Elena. Contributions of NMR to the understanding of the coordination chemistry and DNA interactions of metallo-bleomycins. **Molecules**, v. 18, n. 8, p. 9253–9277, 2013.

MALEKSHAH, Rahime Eshaghi; SHAKERI, Farideh; KHALEGHIAN, Ali; SALEHI, Mehdi. Developing a biopolymeric chitosan supported Schiff-base and Cu(II), Ni(II) and Zn(II) complexes and biological evaluation as pro-drug. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 152, n. Ii, p. 846–861, 2020.

MASLEN, H. S.; WATERS, T. N. The conformation of schiff-base complexes of copper(II): a stereo-electronic view. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 17, n. 2–3, p. 137–176, 1975.

MAURYA, R. C.; PATEL, P.; RAJPUT, S. Synthesis and characterization of mixed-ligand complexes of Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II), Sm(III), and U(VI)O₂, with a Schiff base derived from the sulfa drug sulfamerazine and 2,2'-bipyridine. **Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry**, v. 33, n. 5, p. 801–816, 2003.

MELCHIOR, M.; RETTIG, S. J.; LIBOIRON, B. D.; THOMPSON, K. H.; YUEN, V. G.;

MCNEILL, J. H.; ORVIG, C. Insulin-enhancing vanadium(III) complexes. **Inorganic Chemistry**, v. 40, n. 18, p. 4686–4690, 2001.

MIRZA, Zamir Ahmed; SALEEM, Mohd; SADEEQ, Mohd; KOSSER, Farkhana; MIRZA, Saima Irm. Preparation and characterization of metal complexes of Tungsten (VI) with biologically active Schiff bases, v. 6, n. 12, p. 706–710, 2014.

MOHAN, Jag. **Organic Spectroscopy: Principles and Applications**. 2^aed ed. Harrow, UK: Alpha Science International Ltd, 2002.

MOHINI, Y.; PRASAD, R. B. N.; KARUNA, M. S. L.; POORNACHANDRA, Y.; GANESH KUMAR, C. Synthesis, antimicrobial and anti-biofilm activities of novel Schiff base analogues derived from methyl-12-aminooctadec-9-enoate. **Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters**, v. 24, n. 22, p. 5224–5227, 2014.

MORRISON, R. TMORRISON, R. T.; BOYD, R. N. **Química orgánica**. Pearson Ed ed. [s.l: s.n.].

NYAWADE, Eunice A.; ONANI, Martin O.; MEYER, Samantha; DUBE, Phumuzile. Synthesis, characterization and antibacterial activity studies of new 2-pyrral-L-amino acid Schiff base palladium (II) complexes. **Chemical Papers**, v. 74, n. 11, p. 3705–3715, 2020.

OLIVEIRA, C. N.; IONASHIRO, M.; GRANER, C. A. F. **Titulacao complexometrica de zinco, cobre e cobalto**Eclética química, 1985.

OZAKI, Y.; KAWATA, S. Book Review. , p. 636–638, 2002.

PARMAR, Bhavesh; BISHT, Kamal Kumar; MAITI, Pratyush; PAUL, Parimal; SURESH, Eringathodi. Syntheses, characterization and crystal structures of potassium and barium complexes of a Schiff base ligand with different anions. **Journal of Chemical Sciences**, v. 126, n. 5, p. 1373–1384, 2014.

PATOLE, Jayendra; SHINGNAPURKAR, Dipti; PADHYE, Subhash; RATLEDGE, Colin. Schiff base conjugates of p-aminosalicylic acid as antimycobacterial agents. **Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters**, v. 16, n. 6, p. 1514–1517, 2006.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à espectroscopia**. São Paulo, 4 ed: Cengage Learning, p. 35-58/249-260/443-446; 2015

POURAMINI, Zeinab; MORADI, Ali. Structural and orthoselectivity study of 2-hydroxybenzaldehyde using spectroscopic analysis. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 5, n. 1, p. 99–102, 2012.

PRETSCH, Thorsten; CHAPMAN, Karena W.; HALDER, Gregory J.; KEPERT, Cameron J. Dehydration of the nanoporous coordination framework Er III[CoIII(CN)6]·4(H₂O): Single crystal to single crystal transformation and negative thermal expansion in ErIII[CoIII(CN)6]. **Chemical Communications**, v. 4, n. 17, p. 1857–1859, 2006.

ROTICH, M. K.; GLASS, B. D.; BROWN, M. E. Thermal studies on some substituted aminobenzoic acids. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 64, n. 2, p. 681–688, 2001.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**, 6^a. ed. LTC Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, 2000.

ȘTEFĂNESCU, M.; DIPPONG, T.; STOIA, M.; ȘTEFĂNESCU, O. Study on the obtaining of cobalt oxides by thermal decomposition of some complex combinations, undispersed and dispersed in SiO₂ matrix. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [S. l.], v. 94, n. 2, p. 389–393, 2008.

SWATHY, S. S.; SELWIN JOSEYPHUS, R.; NISHA, V. P.; SUBHADRAMBIKA, N.; MOHANAN, K. Synthesis, spectroscopic investigation and antimicrobial activities of some transition metal complexes of a [(2-hydroxyacetophenone)-3-isatin]-bishydrazone. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 9, p. S1847–S1857, 2016.

SZTANKE, Krzysztof; MAZIARKA, Agata; OSINKA, Anna; SZTANKE, Małgorzata. An insight into synthetic Schiff bases revealing antiproliferative activities in vitro. **Bioorganic and Medicinal Chemistry**, v. 21, n. 13, p. 3648–3666, 2013.

THOMPSON, Katherine H.; BARTA, Cheri A.; ORVIG, Chris. Metal complexes of maltol and close analogues in medicinal inorganic chemistry. **Chemical Society Reviews**, v. 35, n. 6, p. 545–556, 2006.

TIAN, Yuyang; ALLAN, Phoebe K.; RENOUF, Catherine L.; HE, Xiang; MCCORMICK, Laura J.; MORRIS, Russell E. Synthesis and structural characterization of a single-crystal to single-crystal transformable coordination polymer. **Dalton Transactions**, v. 43, n. 4, p. 1519–1523, 2014.

WANG, Guan Wu. Mechanochemical organic synthesis. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 18, p. 7668–7700, 2013.

WEI, Lijie; TAN, Wenqiang; WANG, Gang; LI, Qing; DONG, Fang; GUO, Zhanyong. The antioxidant and antifungal activity of chitosan derivatives bearing Schiff bases and quaternary ammonium salts. **Carbohydrate Polymers**, v. 226, n. December 2018, p. 115256, 2019.

WORKMAN, JR., Jerry; WEYER, Lois. **Practical Guide to Interpretive Near-Infrared Spectroscopy**.: CRC Press, 2007.

YAMADA, S. - R, acaien, acatn,. **Structure and Bonding**, , n. ii, 1966.

7. APÊNDICE

Figura A1: Curva Gram-Schmidt e espectro IR do produto gasoso da decomposição do 4-ASA .

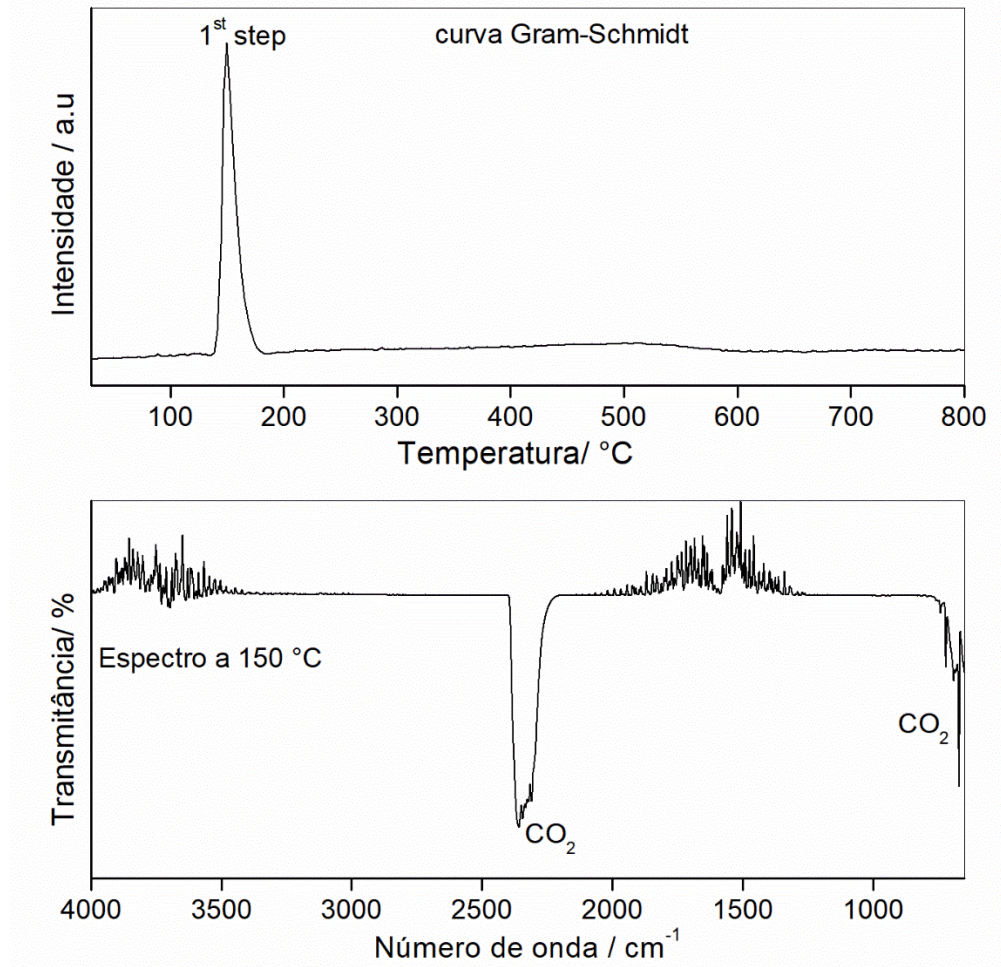


Figura A2: DRXP da amostra de cobalto aquecida até 130 °C e 167 °C.

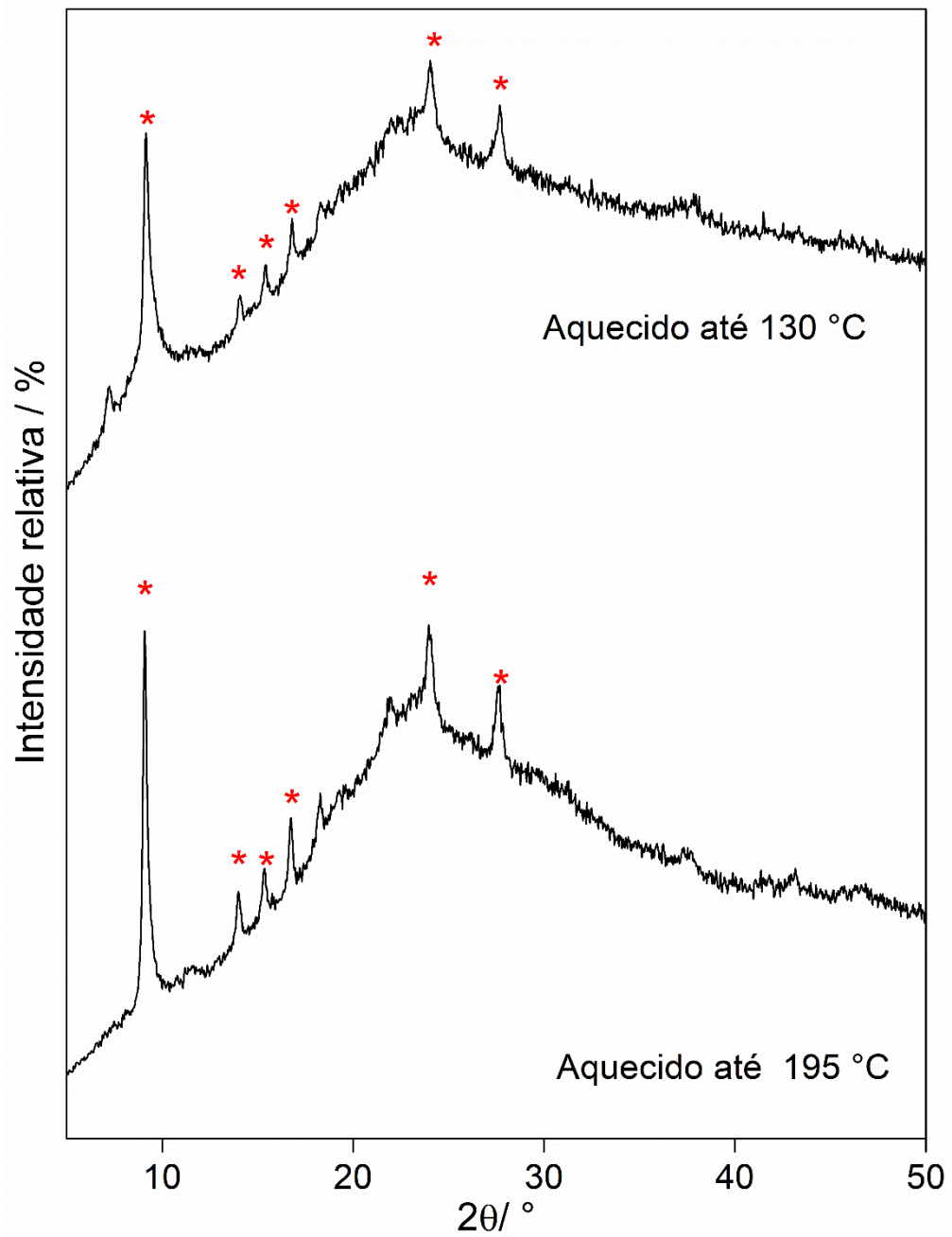


Figura A3 : Espectro do FTIR do 3-aminofenol (base de dados do software OMNIC) e degradação térmica dos produtos formado por aquecimento 4-ASA e HBS.

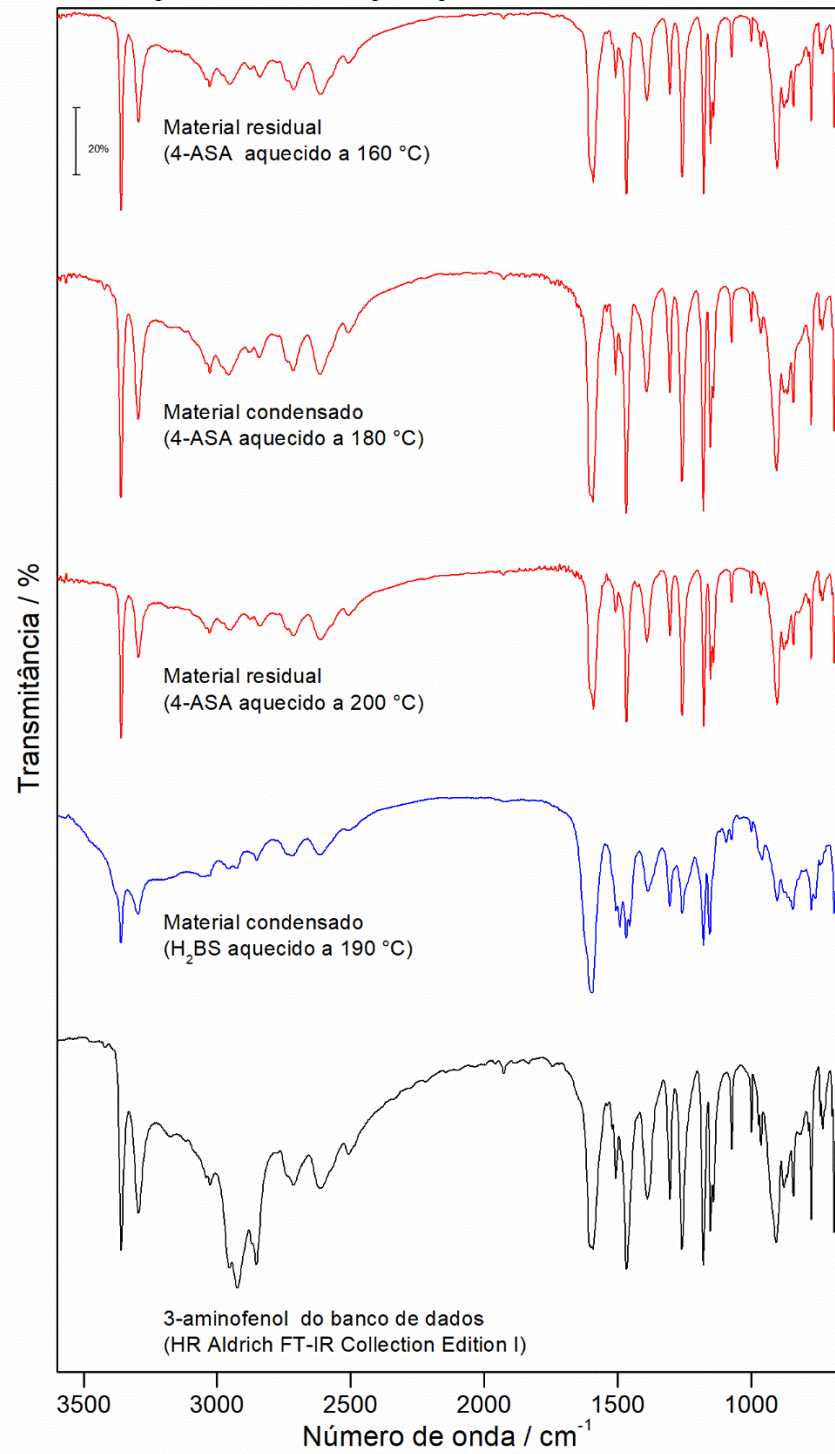


Tabela A1: Dados espectroscópicos de ^1H e DEPTQ NMR do HBS em $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$.

Atribuições	δ (ppm)	J (Hz)	Integração	Atribuições	δ (ppm)
H2	7.427-7.413, d	8,5	1	C1	172.70
H3	7.669-7.654, dd	7.5; 2.1; 7.5; 2.1	1	C2	129.36
H4	6.976-6.951, t	7.5; 13.9; 7.5	1	C3	136.90
H5	7.538-7.509, ddt	7.5; 7.4; 1.8; 1.7; 2.1; 7.4	1	C4	131.91
H7	10.267, s	-	1	C5	119.95
H8	6.041, s	-	1	C6	122.54
H10	5.971-5.697, d	2.0	1	C7	192.17
H11a	10.732, s	-	1	C9	100.48
H12a	11.407, s	-	1	C10	98.93
H13	7.005-6.991, d	8.6	1	C11	156.55
H14	6.090-6.0781, dd	8.6; 2.0; 2.0; 8.6	1	C12	161.21

Tabela A2: Correlações C-¹H do composto de H₂BS.

Atribuições	δ (ppm)	HSQC ¹³C-¹H δ (ppm)	
H2	7.427-7.413	C2	129.36
H3	7.669-7.654	C3	136.90
H4	6.976-6.951	C4	131.91
H5	7.538-7.509	C5	119.95
H7	10.267	C7	192.17
H10	5.971-5.697	C10	98.93
H11a	10.732	C11	100.68
H12a	11,407	C12	163.86
H13	7.005-6.991	C13	117.67
H14	6.090-6.0781	C14	106.68