

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE QUÍMICA

CÍNTIA LEGRAMANTI

AVALIAÇÃO DAS ETAPAS PRÉVIAS DE MODIFICAÇÃO DE COPOLÍMEROS
DE ESTIRENO E DIVINILBENZENO CLOROMETILADOS PARA INTRODUÇÃO DO
GRUPO BIS(4H-1,2,4-TRIAZOL-3-TIOL)-5-IL.

Rio de Janeiro
2017

Cíntia Legramanti

AVALIAÇÃO DAS ETAPAS PRÉVIAS DE MODIFICAÇÃO DE COPOLÍMEROS
DE ESTIRENO E DIVINILBENZENO CLOROMETILADOS PARA INTRODUÇÃO DO
GRUPO BIS(4H-1,2,4-TRIAZOL-3-TIOL)-5-IL.

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio
de Janeiro como parte dos requisitos necessários à
obtenção do grau de Químico.

Orientadores: Viviane Gomes Teixeira
Adriana dos Santos Lages

Rio de Janeiro
2017

Cíntia Legramanti

AVALIAÇÃO DAS ETAPAS PRÉVIAS DE MODIFICAÇÃO DE
COPOLÍMEROS DE ESTIRENO E DIVINILBENZENO CLOROMETILADOS PARA
INTRODUÇÃO DO GRUPO BIS(4H-1,2,4-TRIAZOL-3-TIOL)-5-IL.

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
ao Instituto de Química da Universidade Federal do
Rio de Janeiro como parte dos requisitos
necessários à obtenção do grau de Químico.

Aprovado por:

Professora Viviane Gomes Teixeira – IQ-UFRJ (Orientadora)

Professora Adriana dos Santos Lages – IQ-UFRJ (Orientadora)

Professora Celeste Yara dos Santos Siqueira – IQ-UFRJ

Professor Joaquim Fernando Mendes da Silva – IQ-UFRJ

AGRADECIMENTO

Aos meus pais, Nelson e Maria das Neves, por todo o suporte que me deram durante o longo trajeto da graduação, por todo amor, carinho e compreensão em todos aqueles momentos que eu precisei deixar de fazer alguma coisa. Graças ao esforço de vocês para me manterem em toda a vida acadêmica, às palavras de apoio nos momentos difíceis e por todos os dias que me incentivaram a não desistir e ir atrás do meu sonho, é que este trabalho pode ser concluído. Essa conquista é nossa.

Ao meu marido, Filipe, que esteve ao meu lado durante toda a graduação, por todo amor, carinho, compreensão e dedicação em me ajudar a estudar. Ao apoio e incentivo a seguir em frente, às palavras de estímulo que diziam que lá no final, tudo ia dar certo. Se hoje está dando certo, foi por tudo isso e essa conquista também é nossa.

A toda minha família, que me apoiou e que esteve do meu lado o tempo todo torcendo pela minha vitória. Sem vocês nada disso seria possível.

Aos companheiros do Instituto de Química que de alguma forma contribuíram com a minha graduação, seja pelos materiais emprestados ou pela explicação de última hora. E um agradecimento mais que especial à Taissa e ao Wagner, pela amizade, pelos conselhos, pelo companheirismo, pelas horas de estudo e momentos de descontração. Obrigada por terem tornado tudo mais agradável naqueles períodos. Vocês são muito especiais.

Aos amigos da vida, que fizeram parte de tudo isso, que diversas vezes compreenderam a minha ausência e que estavam presentes nos momentos mais importantes e nas horas de distração.

As minhas orientadoras Viviane e Adriana, por proporcionar a realização deste trabalho, por tudo que me ensinaram, pela convivência e por me apoiarem muito nas horas de desespero. Ao professor Joaquim, por ter emprestado o laboratório.

A todos os professores que fizeram parte da graduação e me ensinaram muito.

Ao Instituto de Química, pela oportunidade, pelo conhecimento e pela formação.

RESUMO

LEGRAMANTI, Cíntia. Modificação estrutural de copolímeros de estireno e divinilbenzeno clorometilados pela introdução do grupo bis(4H-1,2,4-triazol-3-tiol)-5-il. Rio de Janeiro, 2017. Trabalho de Conclusão de Curso (Químico) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

Resinas de troca iônica são materiais poliméricos largamente utilizados na separação de íons metálicos tanto para fins analíticos, por meio da eliminação de interferentes, como para o tratamento de rejeitos industriais provenientes da indústria hidrometalúrgica. A síntese dessas resinas se dá, principalmente, por meio da modificação química de copolímeros de estireno e divinilbenzeno esféricos quando são introduzidos grupos capazes de promover a troca iônica. Quando o grupo trocador é capaz de formar ligações covalentes com cátions metálicos, a seletividade do trocador iônico é aumentada. As reações de introdução desses grupos em resinas estirênicas se dão, normalmente, por meio de substituições eletrofílica no anel aromático. Entretanto, a clorometilação do anel estirênico é muitas vezes utilizada, pois aumenta o leque de opções de reações pelas quais o copolímero pode ser modificado, devido às reações de substituição nucleofílica do átomo de cloro. Neste trabalho, propõe-se a imobilização do grupo bis(4H-1,2,4-triazol-3-tiol)-5-il, como um novo grupo quelante em copolímeros de estireno e divinilbenzeno clorometilados. A metodologia empregada consistiu, inicialmente, na reação de substituição nucleofílica do copolímero clorometilado com o sal sódico do malonato de dietila, sob refluxo em dioxano. Em seguida, promoveu-se a formação da hidrazida pela reação entre o diéster e hidrato de hidrazina 80%, sob refluxo em etanol e a posterior conversão da hidrazida em aciltiosemicarbazida pela reação com tiocianato de potássio em ácido clorídrico. A caracterização de todas as etapas de reação foi feita através da espectrometria de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e as principais bandas de absorção foram assinaladas. Com base nessas análises foi possível concluir que não houve formação da hidrazida e, consequentemente, a conversão em aciltiosemicarbazida também não aconteceu, porque a reação não é passível de ocorrer dentro dos poros da resina.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO -----	10
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA -----	13
2.1	NATUREZA DAS RESINAS TROCADORAS -----	13
2.2	FUNCIONALIZAÇÃO DE RESINAS DE S-DVB.-----	14
2.3	MODIFICAÇÃO DE COPOLÍMERO DE S-DVB CLOROMETILADOS. -----	16
2.4	MODIFICAÇÃO COM INSERÇÃO DE GRUPO TRIAZOL.-----	17
3	OBJETIVOS-----	18
3.1	OBJETIVO GERAL-----	18
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS -----	18
4	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA-----	19
4.1	SUBSTITUIÇÃO NUCLEOFÍLICA DE SEGUNDA ORDEM EM HALETOS DE ALQUILA. ---	19
4.2	SUBSTITUIÇÃO NUCLEOFÍLICA EM GRUPO ACILA. -----	21
5	MATERIAIS E MÉTODOS -----	23
5.1	REAGENTES QUÍMICOS-----	23
5.2	EQUIPAMENTO DE CARACTERIZAÇÃO -----	23
5.3	CARACTERÍSTICAS DO COPOLÍMERO S-DVB-CMS-----	24
5.4	MODIFICAÇÃO DO S-DVB PELA INTRODUÇÃO DO GRUPO (4H-1,2,4-TRIAZOL-3-TIOL)-5-IL-----	24
5.4.1	<i>Substituição nucleofílica do copolímero clorometilado -----</i>	24
5.4.2	<i>Formação da hidrazida-----</i>	24
5.4.2.1	<i>Reação com hidrato de hidrazina -----</i>	25
5.4.2.2	<i>Reação com sulfato de hidrazina-----</i>	25
5.4.2.3	<i>Reação com cloridrato de hidrazina -----</i>	25
5.4.3	<i>Formação da aciltiosemicarbazida -----</i>	28
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO-----	29
6.1	CARACTERIZAÇÃO E ANÁLISE DA RESINA SEM MODIFICAÇÕES-----	29
6.2	RETROSSÍNTESE DA FORMAÇÃO DE TIOSEMICARBAZIDA -----	31
6.3	REAÇÃO DO COPOLÍMERO DE S-DVB-CMS COM MALONATO DE DIETILA -----	32
6.4	REAÇÃO DE FORMAÇÃO DA HIDRAZIDA -----	35
6.4.1	<i>Formação da hidrazida por meio de reação com hidrato de hidrazina --</i>	37
6.4.2	<i>Reação do éster com sulfato de hidrazina -----</i>	38

6.4.3 <i>Reação do éster com cloridrato de hidrazina</i> -----	42
6.5 REAÇÃO DE FORMAÇÃO DA ACILTIOSEMICARBAZIDA -----	46
7 CONCLUSÕES-----	50
8 REFERÊNCIAS -----	51

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Copolimerização de estireno (S) e divinilbenzeno (DVB) reticulado. [36].....	11
Figura 2 - Resina polimérica contendo bis(4H-1,2,4-triazol-3-tiol)-5-il.....	12
Figura 3 – Mecanismo geral de reações de SN_2 [11]	20
Figura 4 – Mecanismo geral de substituição de acila [32].....	21
Figura 5 – Estrutura do S-DVB-CMS.....	29
Figura 6 – Espectro de FTIR do TP04.....	30
Figura 7 – Esquema retrossintético de obtenção da resina de interesse.	31
Figura 8 - Mecanismo da etapa de substituição do átomo de cloro pelo grupo malonato de dietila.	32
Figura 9 – Espectro de absorção na região do infravermelho do E-TP04.....	33
Figura 10 – Comparação entre os espectros TP04 e E-TP04.....	35
Figura 11 – Estruturas canônicas de ressonância A, B e C.	36
Figura 12 – Esquema mecanístico da reação de formação de hidrazida.	37
Figura 13 – Espectro de absorção na região do infravermelho do H-TP04/1.....	38
Figura 14 – Espectro de absorção na região do Infravermelho do H-TP04/2.	39
Figura 15 - Espectro de absorção na região do infravermelho do H-TP04/3.	40
Figura 16 – Espectro de absorção na região do infravermelho do H-TP04/4.....	41
Figura 17 – Espectro de absorção na região do infravermelho do H-TP04/5.....	42
Figura 18 – Espectro de absorção na região do infravermelho do H-TP04/6.....	43
Figura 19 – Espectro de absorção na região do infravermelho do H-TP04/7.....	44
Figura 20 – Espectro de absorção na região do infravermelho do H-TP04/8.....	44
Figura 21 – Espectro de absorção na região do infravermelho do H-TP04/9.....	45
Figura 22 – Espectro de infravermelho do H-TP04/10.	46
Figura 23 – Espectro de absorção de região do infravermelho do A-TP04.....	47

Figura 24 – Reação de formação da 3,5-pirazolidinadiona.	47
Figura 25 – Espectro de absorção na região do infravermelho do H-TP04- Rep.	48

1 INTRODUÇÃO

Os estudos sobre as técnicas usadas na preparação de amostras foram de grande importância para a química analítica hoje conhecida e, em geral, bastante aplicada na separação de amostras e isolamento de componentes de interesse. A partir delas, foi possível obter amostras com menor teor de impurezas facilitando o processo de separação, determinação e quantificação dos analitos presentes [1], como exemplo, os metais de transição.

As pesquisas que envolvem a proteção ao meio ambiente estão ganhando força atualmente e, com isso, há o aumento da necessidade de encontrar melhorias nos métodos de separação de amostras, visando desde o tratamento de resíduos químicos e industriais e a diminuição da extração dos recursos naturais [2] até, por exemplo, formas de descontaminação de água que é utilizada para consumo, que por diversas vezes são poluídas devido ao rejeito não tratado adequadamente por grandes indústrias. Considerando-se essa origem de poluição, os metais pesados são os contaminantes que mais causam preocupação. Dentre esses, pode-se citar o chumbo, visto que se trata de um metal de altíssima toxicidade, que pode gerar sérios riscos à saúde e ao meio ambiente [3].

Dentre os métodos de separação que apresentam grande contribuição na resolução de misturas, encontra-se a cromatografia. Os métodos cromatográficos são muito importantes, pois permitem, inclusive, a separação de misturas de extrema complexidade. Nesse tipo de método, utiliza-se uma técnica pela qual a amostra é deslocada através de uma fase móvel, que pode ser algum tipo de fluido. Essa fase móvel passa por uma fase estacionária e, os componentes das amostras são distribuídos entre as fases, de acordo com a sua interação com cada uma delas [4]. Dentro de toda a abrangência da cromatografia, o tipo mais utilizado no isolamento de metais é a cromatografia de troca iônica.

A cromatografia de troca iônica é um método bastante eficaz para a separação e determinação de íons metálicos. Este método é baseado no uso de colunas de resinas trocadoras iônicas como fase estacionária do processo [4].

As resinas poliméricas de troca iônica são materiais muito utilizados para este tipo de cromatografia em química analítica. Em geral, as resinas têm, em sua estrutura, grupos ácidos ou básicos passíveis de troca por outros íons em solução.

O fenômeno de troca iônica é a troca entre os íons presentes na solução (contaminantes) e os íons presentes na estrutura da resina.

Atualmente, as resinas compostas por polímeros estirênicos são as mais frequentemente usadas para as análises cromatográficas [5]. A síntese dessas resinas se dá, principalmente, por meio da copolimerização de estireno (S) e divinilbenzeno (DVB) em suspensão aquosa, [4] que resulta numa dispersão de um sólido esférico e poroso. Essa reação está mostrada na Figura 1.

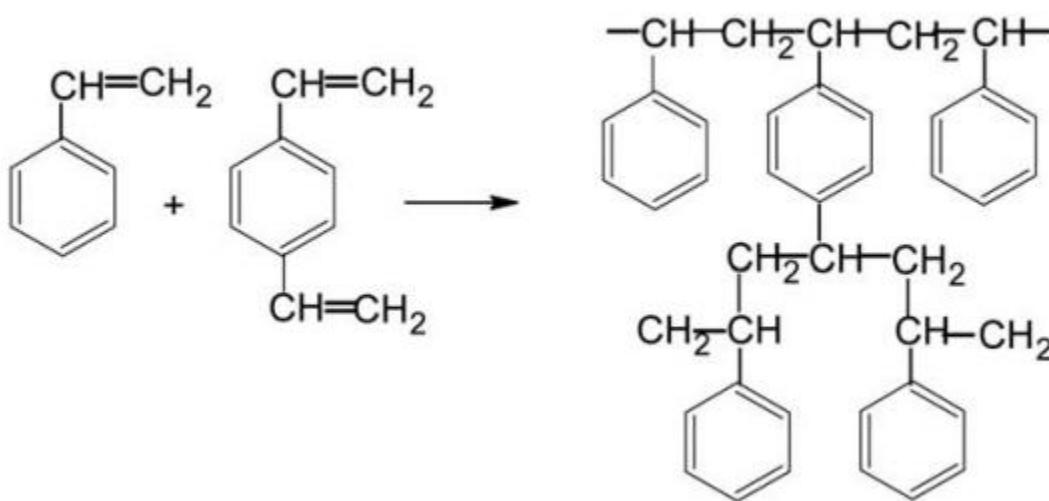


Figura 1 - Copolimerização de estireno (S) e divinilbenzeno (DVB) reticulado. [36].

Para que a resina seja passível de realizar a troca iônica, é necessária a introdução, na estrutura polimérica, de grupos capazes de promover essa troca. As propriedades do polímero, como o tamanho e a quantidade de poros são controladas pela proporção entre S e DVB e também pelo solvente usado na polimerização [5]. Todos esses fatores influenciam diretamente na eficiência da matriz polimérica no processo cromatográfico, isso porque as reticulações aleatórias, formadas durante a polimerização e presentes na estrutura final do polímero, causam diferenças de distribuição dos sítios ativos para a troca iônica, assim como a porosidade afeta a difusão da fase móvel [6]. Essas variações afetam, principalmente, a capacidade de complexação de íons metálicos e também a seletividade da resina trocadora [3].

Com base nessas características, é possível planejar a modificação estrutural das resinas poliméricas visando à separação ou isolamentos de íons metálicos tanto para fins analíticos, na eliminação de interferentes, quanto para o tratamento de

rejeitos químicos, o que possibilita ainda a remoção de metais pesados de fontes de água potável e, consequentemente, a descontaminação.

Considerando-se a funcionalização dos copolímeros de S e DVB, a clorometilação do anel estirênico é bastante utilizada, pois abre diversas possibilidades de reações de modificação do copolímero em questão, devido às várias opções de substituições nucleofílicas do átomo de cloro. Grupamentos quelantes contendo aminas são bastante estudados, pois possuem excelente afinidade com cátions de metais divalentes de transição, como Cu(II), Cd(II), Ni(II) e Zn(II) [7]. Ainda considerando essas modificações, a adição de ligantes que contenham enxofre é de grande importância nos estudos que envolvem esse assunto, pois são muito efetivos na complexação com íons de caráter ácido mole, segundo o conceito de Pearson, como os íons chumbo (II) [3].

Assim, este trabalho visa estudar a introdução do grupo bis(*4H*-1,2,4-triazol-3-tiol)-5-il, em copolímeros de estireno e divinilbenzeno clorometilados, conforme apresentado na Figura 2, como um novo grupo promissor em relação à complexação de íons metálicos classificados como ácidos moles.

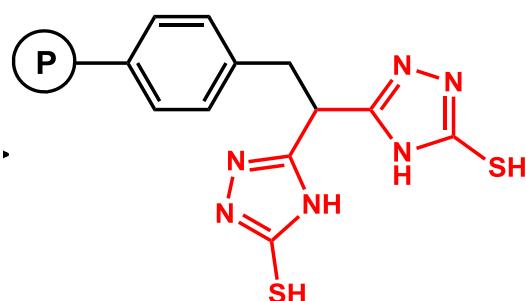


Figura 2 - Resina polimérica contendo bis(*4H*-1,2,4-triazol-3-tiol)-5-il

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Natureza das resinas trocadoras

Muitos estudos têm sido realizados com o intuito de melhorar a reação de complexação na superfície polimérica, por meio de uma boa distribuição dos grupamentos quelantes. Por isso, um fator importante nessas pesquisas é o tamanho dos poros da resina, já que diâmetros de poros altos podem aumentar a velocidade de difusão de íons, e consequentemente melhorar a capacidade de adsorção da resina. Copolímeros com tamanho dos poros de médio a alto tendem a favorecer a melhor distribuição do grupo complexante na superfície [20].

Em se tratando de tamanho de poros, há, basicamente, dois principais tipos de resina que são mais utilizados na química analítica que são as do tipo gel e as porosas. Essas propriedades estão diretamente relacionadas às condições de síntese do polímero. Nas resinas do tipo gel, os poros podem ser definidos como a distância entre as cadeias poliméricas quando inchadas na presença de diluente. Já as resinas porosas apresentam poros mesmo na ausência de solventes [21]. Essas resinas com porosidade permanente podem ser classificadas de acordo com o diâmetro dos poros, conforme tabela abaixo.

Tabela 1 – Classificação das resinas segundo diâmetro dos poros [20].

Classificação	Diâmetro (Å)
Microporosa	$x < 20$
Mesoporosa	$20 < x < 500$
Macroporosa	$x > 500$

As resinas do tipo gel são, em geral, translúcidas e possuem superfície homogênea, com tamanho dos poros reduzidos e baixo grau de reticulação, devido ao baixo teor de DVB no polímero. Já as resinas macroporosas, são geralmente opacas e mais resistentes a processos de degradação térmica e química, uma vez que são desenvolvidas com maior teor de DVB, possuindo um maior grau de reticulação. Entretanto, a rede de grandes poros apresenta uma menor resistência mecânica do que as do tipo gel [16].

A estrutura macroporosa possui canais em meio a aglomerados de microesferas poliméricas, que por sua vez, estão distribuídos de forma aleatória formando a estrutura polimérica tridimensional [20]. Durante o processo de polimerização em suspensão aquosa, os monômeros, o iniciador e o solvente da síntese são misturados formando uma fase dispersa na forma de gotas no meio aquoso contínuo. No decorrer da polimerização que ocorre nas gotículas, ocorre uma separação de fases, entre o polímero, que precipita na forma de microesferas, e o diluente. Após a separação entre as fases, ocorre a compactação das microesferas do polímero, gerando grandes espaços entre esses aglomerados, que são os macroporos [22].

2.2 Funcionalização de resinas de S-DVB.

A indústria química cada vez mais vem utilizando os copolímeros de S e DVB como principal material para a obtenção de resinas trocadoras, isso devido ao fato de ter altas quantidades de anéis fenil que permitem facilmente a sua funcionalização [22]. Entretanto, para que se possam fazer tais modificações, alguns parâmetros e características dos grupos trocadores devem ser considerados, como a capacidade de troca iônica que a resina pode ter, dependendo do sítio ativo e ainda, a seletividade, ou seja, a forma de interação do grupo trocador frente a diferentes íons.

Anteriormente à funcionalização de polímeros com grupos complexantes, eram utilizados polímeros impregnados com agentes extractores líquidos já usados na extração por solventes. Os pioneiros na obtenção das resinas impregnadas foram Kroebel e Meyer. Eles produziram as resinas chamadas de Levextrel, que são impregnadas com fosfato de tributila (TBP), fosfato monoácido de di(2-etyl-hexila) (DEHPA) e ácido di(2,4,4-trimetilpentil) fosfínico. Segundo Kroebel e Meyer, diversos outros produtos podem ser incorporados como extractores na síntese desse tipo de resina, como ésteres fosfóricos, aminas alifáticas e oximas alifáticas ou aromáticas [23]. Entretanto, essas resinas apresentam uma baixa vida útil, pois ocorre o arraste do agente de extração durante a eluição cromatográfica. A fim de reduzir esse problema, as resinas funcionalizadas passaram a ter grande importância [22]. Vários grupos vêm sendo incorporados em copolímeros de S e DVB.

Pirogov e colaboradores propuseram a funcionalização de uma resina porosa de S-DVB através da sulfonação e da sulfoacilação do material em diferentes condições com o objetivo de obter uma resina com boa capacidade de troca catiônica. Para testar a eficiência de separação e a seletividade do material, foram usados cátions inorgânicos, bases orgânicas, hidrazinas e aminas. Como resultado, as resinas de S-DVB sulfoaciladas se mostraram extremamente mais eficientes em relação às sulfonadas para a separação dos analitos citados [24].

Roy e colaboradores desenvolveram uma resina quelante pela modificação do copolímero de S-DVB por meio da introdução do grupo ditiocarbamato no intuito de melhorar a remoção de íons metálicos tóxicos. A matriz de poliditiocarbamato foi estudada para uso na separação íons Cu (II), Ni (II), Pb (II), Fe (III), As (III) e Mn (II). Eles concluíram quem o material obtido após a funcionalização se mostrou bastante eficaz para a remoção de metais pesados, tendo alta capacidade de adsorção com cinética relativamente rápida [25].

Na literatura, uma das rotas de funcionalização mais amplamente relatadas é através da introdução de grupo clorometila gerando S-DVB clorometilados [17], que geralmente é realizada pelo uso de éter clorometílico como reagente, através de uma alquilação de Friedel-Crafts.

No entanto, o reagente utilizado nesses procedimentos é uma substância altamente cancerígena e, por esse motivo, inúmeros outros estudos foram propostos na literatura visando a obtenção de copolímeros de S e DVB clorometilados através de outros mecanismos.

Wright e colaboradores propuseram a formação do éter clorometílico *in situ* pela reação do polímero com dimetoximetano e cloreto de tionila na presença de um ácido de Lewis. Essa seria uma alternativa segura e eficiente ao trabalho com éter clorometílico, porém, a clorometilação usando esse procedimento não teve bons resultados, já que não continha grupos hidroximetil ligados ao polímero [26].

Teixeira e colaboradores investigaram as reações de clorometilação de copolímero de S e DVB na presença de ácido clorídrico, formaldeído e cloreto de zinco, tanto em meio aquoso quanto em meio orgânico. Foi verificada a presença de grupos clorometila em ambos os casos e a identificação foi feita por espectroscopia de infravermelho. Os copolímeros obtidos em meio orgânico tiveram graus de clorometilação bastante superiores que os obtidos em meio aquoso. Isso foi

explicado pela dificuldade de formação do eletrófilo em meio aquoso e pela dificuldade de acessar as pérolas no interior do polímero [27].

Ainda visando contornar o problema do uso de reagentes cancerígenos na síntese de copolímeros de S e DVB clorometilados, as pesquisas envolvendo a introdução do clorometilestireno diretamente no processo de polimerização tem se intensificado nos últimos anos e mostrado grande vantagem apesar do alto custo desse monômero.

Li e colaboradores propuseram a utilização de uma técnica de polimerização pela destilação e precipitação em única etapa. A reação foi realizada com os monômeros divinilbenzeno e clometilestireno em meio a 2,2'-Azobis(2-metil propionitrila) (AIBN) e acetonitrila, para formação de copolímero de DVB-CMS. Como resultado foi obtido um copolímero de partículas microesféricas dispersas em diâmetros na faixa de 2,59-3,16 µm e com superfície limpa [31].

2.3 Modificação de copolímeros de S-DVB clorometilados.

A funcionalização de resinas com grupos clorometila é um ponto de partida de grande importância, pois como já foi dito anteriormente, a clorometilação abre portas para diversos outros tipos de modificação visto que introduz um grupo com boa reatividade. A troca do átomo de cloro por grupos funcionais com propriedades complexantes tem sido de muito interesse nos estudos mostrados na literatura.

Myasoedova e colaboradores descreveram a modificação do copolímero de S e DVB clorometilado pela reação com compostos aminoazo com diferentes grupos funcionais: p-fenilenodiamina, benzidina e derivados de ácido 4,4-diaminoestilbeno-2,2-dissulfônico. A capacidade de adsorção dos produtos foi determinada para cobre e lantâncio e resultaram em uma capacidade alta de troca [28].

Kolarz e colaboradores apresentaram a possibilidade de modificação de copolímeros de S e DVB, tanto com estrutura tipo gel ou macroporosa, pela reação com cloreto de cloroacetila com posterior substituição do cloro por reação com etilenodiamina ou hidrazina, a fim de se obter quantidade suficiente de grupos amino ligantes. Esses grupos amino foram então transformados em ligantes guanidil para que tivessem poder de complexação com cobre (II). A adsorção de Cu(II) e a atividade catalítica da resina modificada foram baixas, porém, o copolímero do tipo gel teve melhores resultados que o macroporoso [29].

Bogozek e Surowiec trataram copolímeros de S e DVB clorometilados com dietilfosfato ou dimetilfosfato, visando à obtenção de uma resina de troca catiônica com grupos ácidos que contenham fósforo. Em ambos os casos, a substituição do cloreto por grupos contendo fósforo foi alcançada. Porém, usando o dimetilfosfato como modificador, o produto obtido não apresentou capacidade de troca iônica. Já usando o dietilfosfato como modificador, o resultado para capacidade de troca estava de acordo com o esperado, indicando que o equilíbrio tautomérico dos reagentes pode influenciar na reação [30].

2.4 Modificação com inserção de grupo triazol.

Poucos estudos de funcionalização de resinas envolvendo grupos triazol têm sido reportados na literatura, especialmente em resinas estirênicas visando à adsorção de metais pesados a partir de meio aquoso.

Yuan e colaboradores propuseram a funcionalização do polímero polimetacrilato de glicidila através da inserção do ácido triazol-4-carboxílico para ser usado de forma bastante eficaz na remoção efetiva de íons chumbo (II). Grupos triazol-carboxílicos presentes em grande quantidade na superfície polimérica resultaram em sítios de adsorção significativamente eficazes e velozes para a adsorção de chumbo (II) [18].

Assim, a resina polimérica contendo bis(4H-1,2,4-triazol-3-tiol)-5-il pode ser uma excelente alternativa para a obtenção de resinas quelantes com alto poder de complexação para íons metálicos de transição, principalmente o chumbo (II).

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Avaliar as condições de modificação química de um copolímero de estireno, divinilbenzeno e clorometilestireno (S-DVB-CMS) por meio da introdução do grupo bis(4*H*-1,2,4-triazol-3-tiol)-5-il

3.2 Objetivos específicos

- a. Avaliar a extensão das diversas etapas de síntese do grupamento bis(4*H*-1,2,4-triazol-3-tiol)-5-il em função das condições reacionais;
- b. Caracterizar todos os intermediários obtidos por meio de análise de infravermelho;
- c. Avaliar a viabilidade da introdução do grupo alvo em copolímeros de S e DVB clorometilados.

4 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Devido ao objetivo proposto neste trabalho, serão apresentados aqui os fundamentos teóricos de dois principais tipos de reações químicas envolvidas e seus respectivos mecanismos, que são a substituição nucleofílica de segunda ordem e a substituição nucleofílica em grupo acila.

4.1 Substituição nucleofílica de segunda ordem em haletonos de alquila.

A química orgânica possibilita uma infinidade de maneiras para transformar uma substância em outra, através de muitos mecanismos já conhecidos. Como já foi dito previamente, no presente estudo ocorre um processo de substituição do átomo de cloro do copolímero S-DVB-CMS e, por isso, é muito relevante uma abordagem sobre as características desse tipo de reação.

O tipo de substituinte em um halogenoalcano pode afetar diretamente as propriedades de ligação da molécula. A ligação entre um carbono e um halogênio ocorre entre o orbital sp^3 do carbono e o orbital p do halogênio. Via de regra, as ligações longas são mais fracas que as ligações curtas e, neste caso, específico estamos tratando como halogêneo o átomo de cloro. Algumas propriedades dessa ligação C-Cl são o comprimento de ligação de 1,784 Å e a energia de ligação de 356 KJ/mol [11].

A principal característica dessa ligação é a sua polaridade, o que faz com que compostos desse tipo tenham diversas aplicações. Como o cloro é muito mais eletronegativo que o carbono, a densidade eletrônica é deslocada no sentido do átomo de cloro conferindo-lhe uma carga parcial negativa. Por consequência, o carbono adquire uma carga parcial positiva e, assim, se torna bastante eletrofílico. Por causa dessa alta eletrofilicidade, este carbono passa a ficar bem disponível ao ataque de espécies ricas em elétron que tenham par de elétrons desemparelhados, ou seja, os nucleófilos [11].

As reações de substituição nucleofílica de segunda ordem acontecem de forma mostrada na Figura 3.

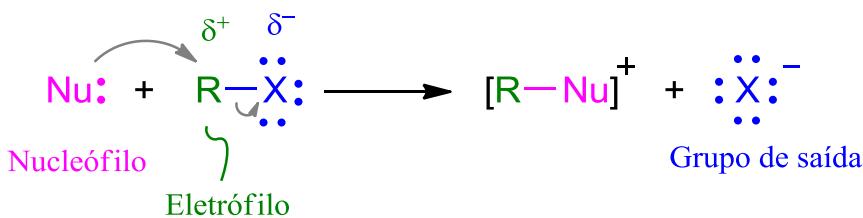


Figura 3 – Mecanismo geral de reações de S_N2 [11].

A substituição nucleofílica de segunda ordem (S_N2) é aquela que ocorre em uma única etapa, ou seja, o nucleófilo ataca o carbono eletrofílico e ao mesmo tempo ocorre a eliminação do grupo de saída. O ataque nucleofílico acontece pela aproximação no lado oposto ao grupo de saída, levando a uma inversão de configuração da molécula. Assim, as reações S_N2 são ditas reações estereoespecíficas [11].

A reatividade dessas reações pode variar de acordo com alguns fatores, como a natureza do grupo de saída e a natureza do nucleófilo. Primeiramente, deve-se levar em consideração a capacidade de um grupo de saída, que é inversamente associada ao conceito de basicidade. Um bom grupo de saída precisa ter a capacidade de suportar bem a carga negativa, logo, é uma base fraca. Por definição, toda base fraca está relacionada ao seu ácido forte conjugado e, como o ácido clorídrico é um ácido forte, portanto o cloreto é uma base fraca e um bom grupo de saída [11].

Outro fator importante na reatividade das reações S_N2 é a força do nucleófilo, ou seja, a nucleofilicidade, que por sua vez, também depende de outros aspectos, como por exemplo, a basicidade do nucleófilo e o solvente da reação. A nucleofilicidade é uma medida de quão rápida uma base de Lewis desloca um grupo de saída em um determinado substrato. Quando o átomo nucleofílico é o mesmo, quanto maior a basicidade do nucleófilo, mais reativo ele é. Um íon alcóxido (RO^-) é mais básico e mais nucleofílico que um íon carboxilato (RCOO^-). A correlação direta entre basicidade e nucleofilicidade se mantém quando são comparados átomos do mesmo período da tabela periódica. Assim, HO^- é mais básico e mais nucleofílico que o F^- e H_3N^- é mais básica e mais nucleofílica do que H_2O . Entretanto, a correlação entre basicidade e nucleofilicidade passa a ser inversa quando se analisa átomos de períodos mais abaixo na tabela periódica. Por exemplo, I^- é o íon haleto menos básico, mas é o mais nucleofílico, enquanto que o F^- é o mais básico e o

menos nucleofílico. Bases de Lewis neutras como água, álcoois e ácidos carboxílicos são nucleófilos muito mais fracos que suas bases conjugadas. Quando se comparam espécies que apresentam o mesmo átomo nucleofílico, o nucleófilo negativamente carregado é mais reativo que um neutro [34].

Porém, é importante levar em consideração o solvente empregado no meio reacional, porque essa interação pode influenciar na nucleofilicidade, a qual é diminuída em função da solvatação do nucleófilo. Os solventes capazes de fazer ligações de hidrogênio são os solventes próticos, enquanto que os solventes apróticos não fazem esse tipo de ligação. A solvatação do nucleófilo por solventes próticos é muito forte e por isso acaba enfraquecendo-o, ao passo que a solvatação por solventes apróticos é significativamente mais fraca, deixando-o mais livre para atuar como nucleófilo [11].

4.2 Substituição nucleofílica em grupo acila.

As reações de substituição no carbono acílico são caracterizadas pela adição nucleofílica no carbono carbonílico, seguida da eliminação do grupo de saída, resultando em uma substituição em grupo acila. O mecanismo geral para essas reações pode ser visto na Figura 4 [32].

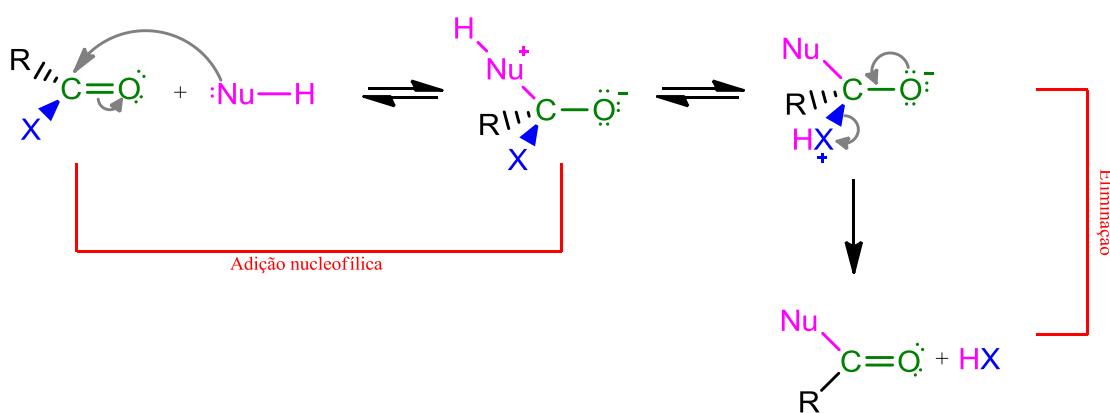


Figura 4 – Mecanismo geral de substituição de acila [32].

A primeira etapa, a de adição, é permitida pela capacidade que o átomo de oxigênio da carbonila tem de suportar um par de elétrons vindo da ligação dupla. Já na etapa de eliminação há a regeneração da ligação dupla carbono-oxigênio. Os compostos de acila conseguem reagir dessa maneira porque, em geral, todos possuem grupos de saída [32].

Para que uma reação de substituição em grupo acila possa ocorrer, é preciso que o grupo de saída do substrato seja melhor que o do produto, ou seja, em geral os compostos de acila só podem ser sintetizados a partir de espécies mais reativas e, a reação oposta é bem mais difícil de ser alcançada [32].

As amidas podem ser preparadas de muitas formas, inclusive a partir de ésteres, através de uma reação de substituição em um carbono acílico com uma amina. Para isso, o éster sofre adição nucleofílica em sua carbonila, na presença de aminas primárias ou secundárias. Após prototropismo, ocorre a eliminação da molécula de álcool derivada do éster, com a carbonila sendo regenerada. Este mecanismo, mais aprofundado e correlacionado à etapa sintética empregada neste trabalho será discutido mais à frente.

Essas reações acontecem em condições brandas, entretanto, quando o éster é pouco eletrofílico e reage com aminas pouco nucleofílicas, as reações podem necessitar de condições mais drásticas [12].

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 Reagentes Químicos

Alguns reagentes foram utilizados em meio anidro e, para que se tivesse essa garantia, eles precisaram ser destilados.

O malonato de dietila foi utilizado após destilação sob pressão reduzida, sendo armazenado com peneira molecular (3Å). Já o 1,4-dioxano foi destilado na presença da peneira molecular (3Å), após 48 h sob agitação na presença da mesma [13]. Antes de sua utilização, a peneira molecular foi previamente ativada em estufa a 200°C, por 24 h.

Os reagentes químicos listados abaixo foram usados diretamente como recebidos.

- Acetona – grau de pureza PA.
- Ácido clorídrico – grau de pureza PA.
- Cloridrato de hidrazina – grau de pureza comercial.
- Etanol – grau de pureza PA.
- Hidrato de hidrazina – grau de pureza comercial.
- Hidreto de sódio – grau de pureza comercial.
- Hidróxido de Potássio – grau de pureza PA.
- Hidróxido de Sódio – grau de pureza PA.
- Sulfato de hidrazina – grau de pureza PA.

5.2 Equipamento de caracterização

Os resultados deste trabalho foram obtidos através de caracterização por espectrometria de absorção molecular na região do infravermelho com transformada de Fourier e as análises foram realizadas no Laboratório de Instrumentos e Pesquisa do Instituto de Química – UFRJ. Equipamento modelo Thermo Scientific, Mod. Nicolet 6700 FT-IR, utilizando técnica de pastilhas de KBr para preparo da amostra. Foram realizadas varreduras na faixa de número de ondas de 4000 a 400 cm⁻¹, com resolução de 4,0 cm⁻¹.

5.3 Características do copolímero S-DVB-CMS

O copolímero S-DVB-CMS, utilizado nesse trabalho foi recebido pronto, e denominado de TP04. As condições de síntese do mesmo foram descritas por Teixeira [3]. Suas principais características estão descritas a seguir.

Densidade aparente = 0,26 g/cm³

Volume de poros fixos = 1,26 cm³/g

Área específica = 77 m²/g

Razão DVB/S/CMS = 40/40/20 (%)

Teor de CH₂Cl = 1,24 mmol/g

5.4 Modificação do S-DVB pela introdução do grupo (4*H*-1,2,4-triazol-3-tiol)-5-il

Visando a introdução do grupo de interesse, foram realizadas as etapas sintéticas que agora serão apresentadas.

5.4.1 Substituição nucleofílica do copolímero clorometilado

A primeira etapa consiste na reação de substituição do átomo de cloro presente no copolímero S-DVB-CMS (TP04). Inicialmente 3,75 mmol de malonato de dietila foram dissolvidos em 4 mL de 1,4-dioxano e, à mistura, foram adicionados, aproximadamente, 3,75 mmol de NaH. Após não ser observado mais a formação de gás (H₂), 0,2 g de TP04, ou seja, 0,25 mmol de grupo clorometila, foi adicionado e a mistura foi colocada para reagir em refluxo, durante 48 horas, em meio anidro sob atmosfera de argônio. O produto obtido da reação foi lavado com 1,4-dioxano, acetona, água e acetona, nessa ordem, e colocado para secar em estufa [7]. O material obtido foi denominado E-TP04.

5.4.2 Formação da hidrazida

A etapa de formação da hidrazida foi realizada de três formas diferentes que serão descritas a seguir.

5.4.2.1 Reação com hidrato de hidrazina

A segunda etapa de modificação trata-se da formação da hidrazida. O material E-TP04 foi colocado para reagir com 4 mL de hidrato de hidrazina (80%) e 3 mL de etanol em refluxo por aproximadamente 48 horas. Após esse tempo, a resina foi devidamente isolada e lavada com HCl 0,1 mol.L⁻¹, água, HCl 1 mol.L⁻¹, NaOH 1 mol.L⁻¹, água, HCl 1 mol.L⁻¹ e água, nessa ordem, e posto para secagem [8]. O material obtido nessa etapa foi denominado H-TP04/1.

5.4.2.2 Reação com sulfato de hidrazina

Essa reação foi realizada por meio de dois procedimentos:

A) Em um balão, 0,05 mol de sulfato de hidrazina e 0,1 mol de NaOH foram adicionados a 25 mL de etanol. Em seguida, 0,15 g de E-TP04 foi colocado na mistura, deixando-se reagir durante 48h. Após esse tempo, a resina obtida foi isolada e lavada com água, HCl 0,1 mol.L⁻¹, água e acetona, nessa ordem. O material obtido foi denominado H-TP04/2. Analogamente, a mesma reação foi feita usando-se KOH como base, nas mesmas condições anteriores. O material obtido foi denominado H-TP04/3.

B) Em um balão, 6,6 mmol de sulfato de hidrazina foi solubilizado em uma solução aquosa de KOH 0,6 mol.L⁻¹ e, em seguida, adicionou-se KOH 0,6M etanólico em proporção molar de 1:1 Adicionou-se 0,1 g da resina E-TP04, mantendo-se as condições de trabalho do item A. Paralelamente, foi feita uma reação com 9,3 mmol de sulfato de hidrazina, porém com proporção 2:1 de KOH 0,6 mol.L⁻¹ aquoso e KOH 0,6 mol.L⁻¹ etanólico. Os materiais obtidos foram denominados H-TP04/4 e H-TP04/5, respectivamente.

5.4.2.3 Reação com cloridrato de hidrazina

Foram utilizados 19,4 mmol de cloridrato de hidrazina, 19,4 mmol de KOH em forma de solução aquosa 10% e utilizou-se etanol ou 1,4-dioxano como solvente. Por último, foram adicionados 0,2 g do E-TP04, sendo mantidas as mesmas condições anteriores. Ao final do processo, foi obtido o material denominado H-TP04/6.

Esse processo foi também realizado com um excesso de 20% e de 100% de base em relação à hidrazina livre. Os materiais obtidos foram H-TP04/7, H-TP04/8, H-TP04/9 e H-TP04/10. Essas condições reacionais bem como as anteriores estão resumidas na Tabela 3.

Tabela 2: Condições das reações realizadas usando hidrazina

Nome	Reação	Solvente	Massa de Resina	Volume Solução	Concentração de Hidrazina	Concentração da Base	Relação Base/Hidrazina
H-TP04/1	N ₂ H ₄	Etanol	0,2g	7mL	-	-	-
H-TP04/2	N ₂ H ₄ .H ₂ SO ₄ + NaOH sólido	Etanol	0,15g	25mL	4M	2	2
H-TP04/3	N ₂ H ₄ .H ₂ SO ₄ + KOH sólido	Etanol	0,15g	25mL	4M	2	2
H-TP04/4	N ₂ H ₄ .H ₂ SO ₄ + KOH 0,6M	Etanol + Água [1:1]	0,1g	30mL	0,22M	0,6M	2,7
H-TP04/5	N ₂ H ₄ .H ₂ SO ₄ + KOH 0,6M	Etanol + Água [1:2]	0,1g	30mL	0,3M	0,6M	2
H-TP04/6	N ₂ H ₄ .HCl + KOH 2M	Etanol + Água [4:5]	0,2g	36mL	0,54M	0,54M	1
H-TP04/7	N ₂ H ₄ .HCl + KOH 3,5M	Etanol + Água [1:1]	0,1g	27mL	0,36M	0,43M	1,2
H-TP04/8	N ₂ H ₄ .HCl + KOH 3,5M	Dioxano + Água [1:1]	0,1g	27mL	0,36M	0,43M	1,2
H-TP04/9	N ₂ H ₄ .HCl + KOH 3,5M	Etanol + Água [1:1]	0,1g	31mL	0,31M	0,62M	2
H-TP04/10	N ₂ H ₄ .HCl + KOH 3,5M	Dioxano + Água [1:1]	0,1g	31mL	0,31M	0,62M	2

5.4.3 Formação da aciltiosemicarbazida

A resina H-TP04/9 (0,1g) obtida no subitem anterior foi adicionada a um balão contendo 0,2 g de NH₄SCN, 0,2 mL de HCl concentrado e 3 mL de metanol. Essa mistura foi mantida em agitação e aquecimento até completa evaporação e secagem do solvente. Em seguida, adicionou-se mais 3 mL de metanol, mantendo a reação em refluxo durante 24 horas. O sólido obtido foi lavado com água, seguida de etanol e posto para secagem em estufa.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Caracterização e análise da resina sem modificações

Primeiramente, para que possam ser feitas comparações, é interessante observar alguns aspectos do polímero. Os copolímeros de S-DVB-CMS (Figura 5) são comumente precursores de resinas complexantes contendo diversos grupos funcionais. Neste trabalho, escolheu-se trabalhar com um copolímero macroporoso, o TP04, que apresenta porosidade fixa. A sua baixa densidade aparente, 0,26 g/cm³, e seu alto volume de poros, 1,26 cm³/g confirmam a alta porosidade, que foi definida pela alta proporção de divinilbenzeno usada na síntese, 40%. Esta resina possui uma área específica intermediária, de 77 m²/g com alto volume de poros, fazendo assim com que este não seja um fator limitante para a reação, visto que aumenta a sua superfície e possibilita melhor interação com o reagente [14-15]. Quanto maior for o teor de DVB em relação ao S, o resultado será um copolímero com alta porosidade, ou seja, poros de tamanhos grandes e, consequentemente, essa resina será menos resistente mecanicamente [3].

O tamanho dos poros é muito importante, pois é necessário que sejam grandes o suficiente para que permita a permeação do reagente na estrutura polimérica, favorecendo a reação química de modificação do polímero. Por isso, foi escolhido trabalhar com uma resina de alta porosidade, apesar de ser mecanicamente menos resistente.

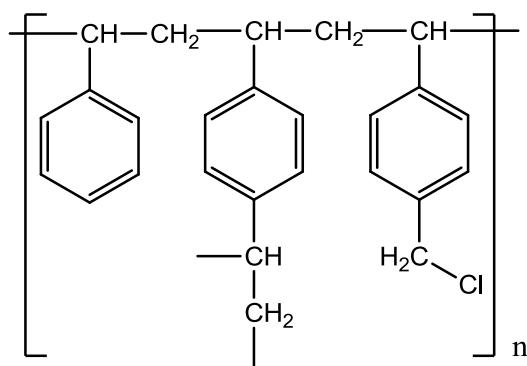


Figura 5 – Estrutura do S-DVB-CMS.

O espectro de FTIR da resina TP04 foi obtido antes de qualquer modificação, e está mostrado na Figura 6. As principais bandas estão apresentadas na figura e,

para compostos contendo anéis aromáticos, pode-se observar a presença da banda em 700 cm^{-1} , referente à vibração da deformação angular fora do plano da ligação C-H do anel. As absorções em 1602 cm^{-1} e 1452 cm^{-1} indicam a vibração axial de ligações C-C do anel aromático. Ocorre ainda uma banda em 3025 cm^{-1} , da vibração axial de C-H aromático, por se tratar de um copolímero de estireno divinilbenzeno e clorometilestireno [9].

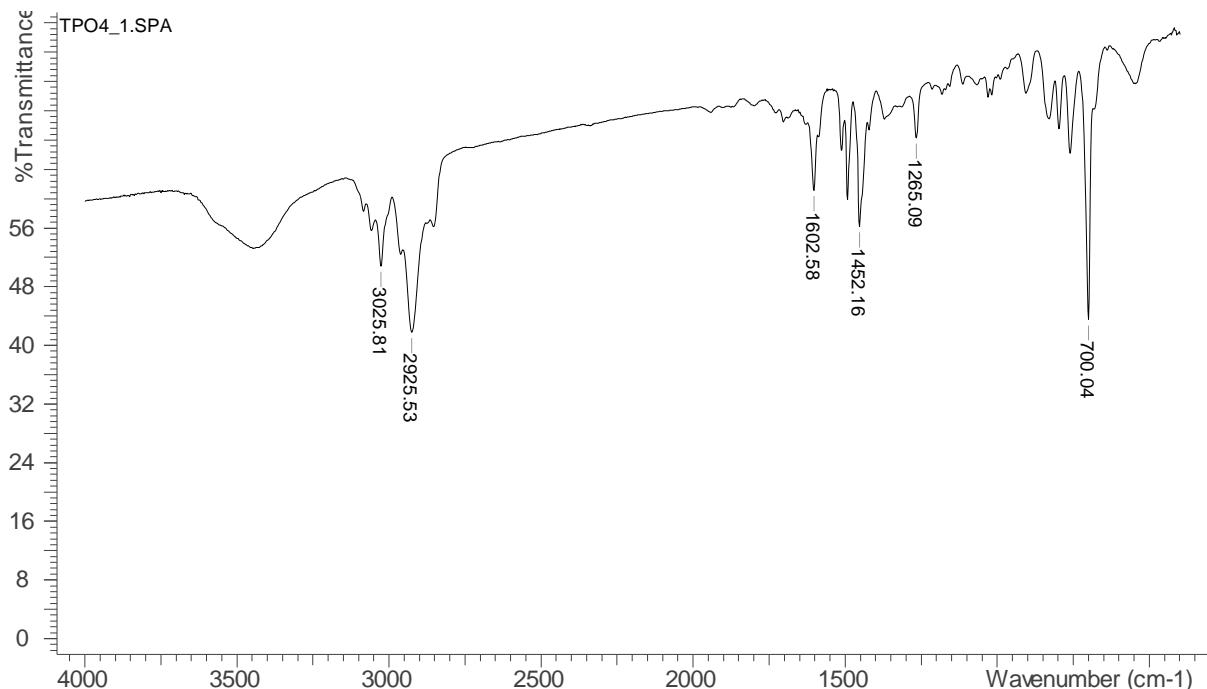


Figura 6 – Espectro de FTIR do TP04

As bandas harmônicas de anéis mono e meta-substituídos podem ser observadas na região de 1936 a 1680 cm^{-1} , além da banda de vibração axial de C-H do metileno que se encontra com grande intensidade em 2925 cm^{-1} [3]. Uma banda de grande importância é em 1265 cm^{-1} , da deformação angular simétrica fora do plano de $\text{CH}_2\text{-Cl}$, indica a presença do grupamento clorometila.

As principais bandas referentes à resina TP04 estão resumidas abaixo na Tabela 4.

Tabela 3 – Principais bandas de absorção na região do infravermelho do composto TP04

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição
700	δ C-H de anel aromático
1265	δ CH ₂ -Cl
1602 e 1452	v C-C de anel aromático
1936 a 1680	Harmônicas de anel aromático
2925	v C-H de metileno
3025	v C-H de anel aromático

6.2 Retrossíntese da formação de tiosemicarbazida

A proposta de síntese do composto de interesse a ser obtido neste trabalho, segue de acordo com o esquema restrossintético mostrado na Figura 7.

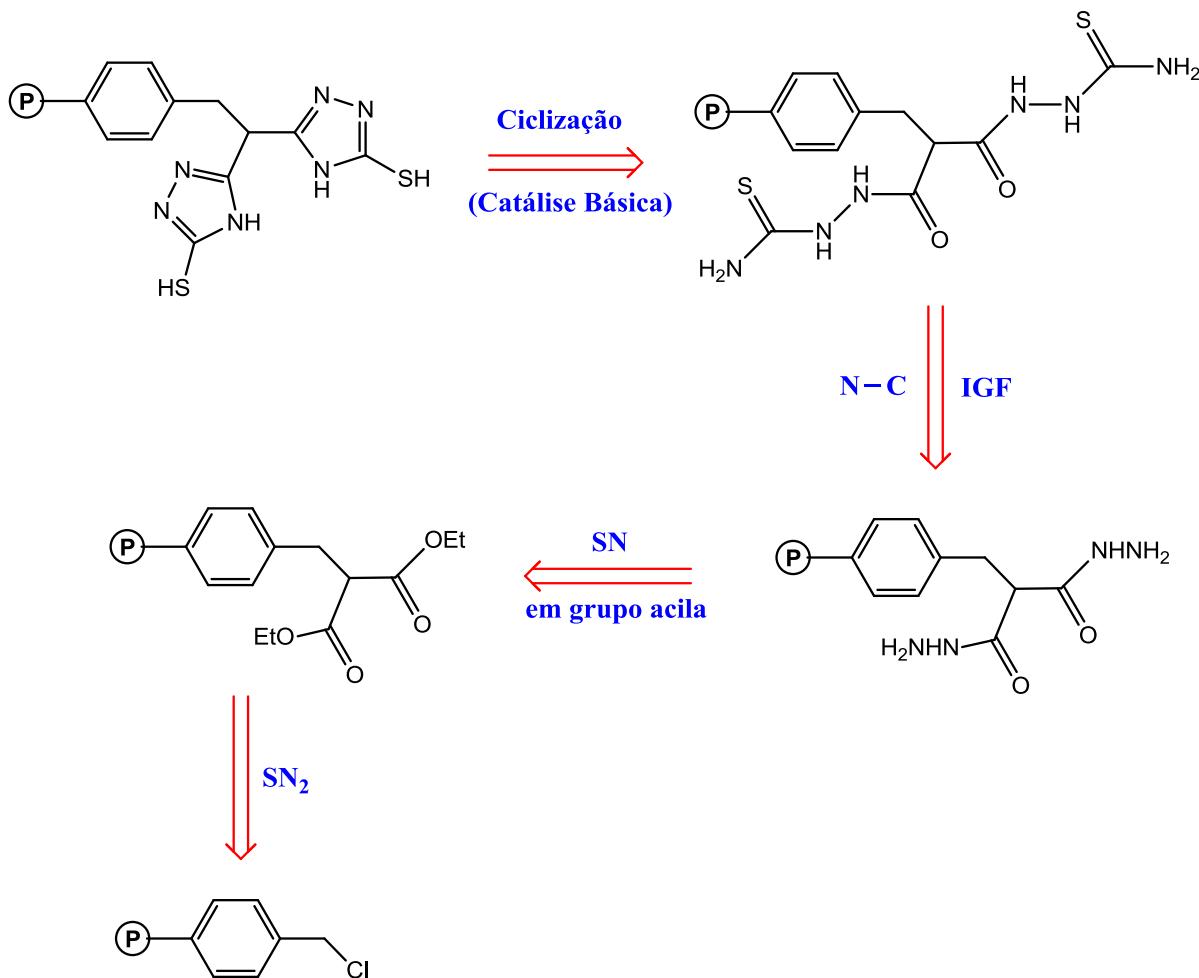


Figura 7 – Esquema restrossintético de obtenção da resina de interesse.

Pelo esquema restrossintético é possível observar que o grupo de interesse, 3-tio-5-aryl-1,2,4-triazol, pode ser obtido pela ciclização em meio básico da função

aciltiosemicarbazida presente na resina estudada, que consequentemente pode ser obtida através da conversão da função hidrazida presente na resina precursora, neste grupamento.

A função hidrazida pode ser formada pela reação de substituição nucleofílica no grupo éster antecessor, o qual poder ser obtido substituindo-se o cloro pelo grupo malonato de dietila, via uma reação de substituição nucleofílica de segunda ordem [10].

6.3 Reação do copolímero de S-DVB-CMS com malonato de dietila

Como foi visto em 5.4.1, a resina obtida após a primeira etapa de modificação foi a E-TP04, e antes de analisar o espectro de IV, deve-se dar uma atenção ao esquema mecanístico da reação, o qual está na Figura 8 abaixo.

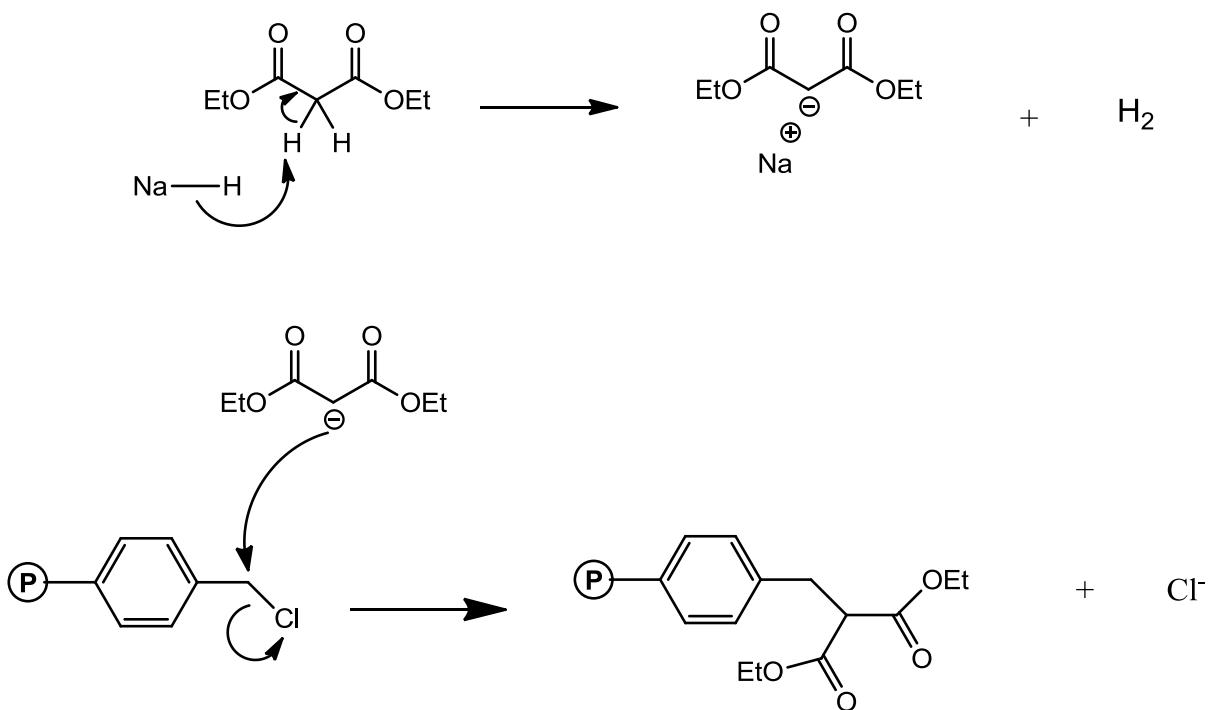


Figura 8 - Mecanismo da etapa de substituição do átomo de cloro pelo grupo malonato de dietila.

A ligação C-Cl do grupo clorometila presente na resina tem característica polar já que o átomo de cloro é muito eletronegativo e, por conta disso a densidade eletrônica é deslocada para sua direção, fazendo com que tenha uma carga parcial negativa e o carbono, uma carga parcial positiva tornando-o mais eletrofílico. O íon cloreto é uma base estável, sendo um bom grupo de saída e, por isso, o átomo de

carbono eletrofílico pode reagir com o nucleófico, no caso, o carbânion do malonato de dietila, em uma reação de substituição nucleofílica de segunda ordem, $\text{S}_{\text{N}}2$ [11].

Com isso, é possível analisar o espectro de IV, após a primeira etapa de reação, conforme apresentado na Figura 9. Ao fazer a comparação entre os espectros de infravermelho da resina obtida na primeira etapa e da resina não modificada (Figura 6). Pode-se observar o aparecimento de banda referente à vibração axial de carbonila de éster em 1735 cm^{-1} [9]. Isso indica que ocorreu a substituição o átomo de cloro da resina clorometilada pelo ânion do malonato de dietila. Além disso, é possível observar uma diminuição da intensidade da banda referente à deformação angular simétrica fora do plano de $\text{CH}_2\text{-Cl}$ em 1267 cm^{-1} , fato esse, que corrobora a afirmativa anterior.

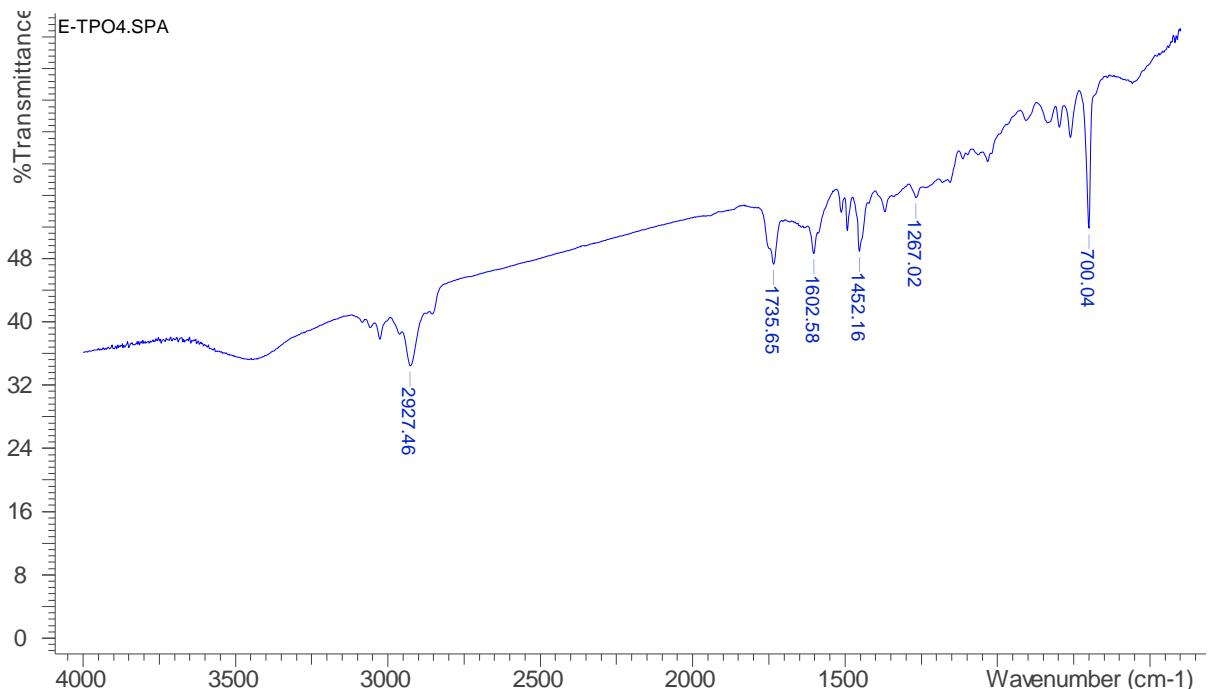


Figura 9 – Espectro de absorção na região do infravermelho do E-TP04

A Tabela 4 mostra as principais bandas envolvidas e descritas anteriormente.

Tabela 4 – Principais bandas do espectro de E-TP04 .

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição
700	δ C-H de anel aromático
1267	δ CH ₂ -Cl
1602 e 1452	ν C-C de anel aromático
1735	ν C=O de éster
1936 a 1680	Harmônicas de anel aromático
2925	ν C-H de metileno
3025	ν C-H de anel aromático

Essas modificações no espectro podem ser mais bem avaliadas ao se fazer a comparação entre as absorvâncias em determinados números de onda apresentadas nos espectros. A relação entre absorvância e transmitância pode ser dadas pela equação:

$$A = \log \frac{100(\%)}{T(\%)}$$

onde A é a absorbância e T é a transmitância. Se, por exemplo, a comparação é feita entre os espectros das Figuras 6 e 9, temos os seguintes dados da Tabela 6:

Tabela 5 – Dados de absovância, transmitância e número de onda.

Espectro	1/λ (cm ⁻¹)	A	T (%)
1	700	0,35655	44
2	1267	0,16749	68

Essas duas bandas foram escolhidas por que a banda de 700 cm⁻¹ é uma banda referente à estrutura do polímero, que não sofre alteração devido à reação, e a de 1267 cm⁻¹ é a banda que indica a substituição do átomo de cloro. E assim, pode ser feita a relação de intensidades das absorvâncias entre eles:

$$\text{TP04} = \frac{A_{700}}{A_{1267}} = 2,2$$

$$\text{E-TP04} = \frac{A_{700}}{A_{1267}} = 1,7$$

A diminuição da relação das absorvâncias após a reação de substituição com o malonato de dietila indica que realmente houve uma diminuição da banda em 1267 cm^{-1} e, desta forma, é possível afirmar que a primeira modificação, ou seja, a substituição do cloro pelo éster de fato ocorreu, porém parcialmente. Essa comparação entre os espectros pode ser observada na Figura 10.

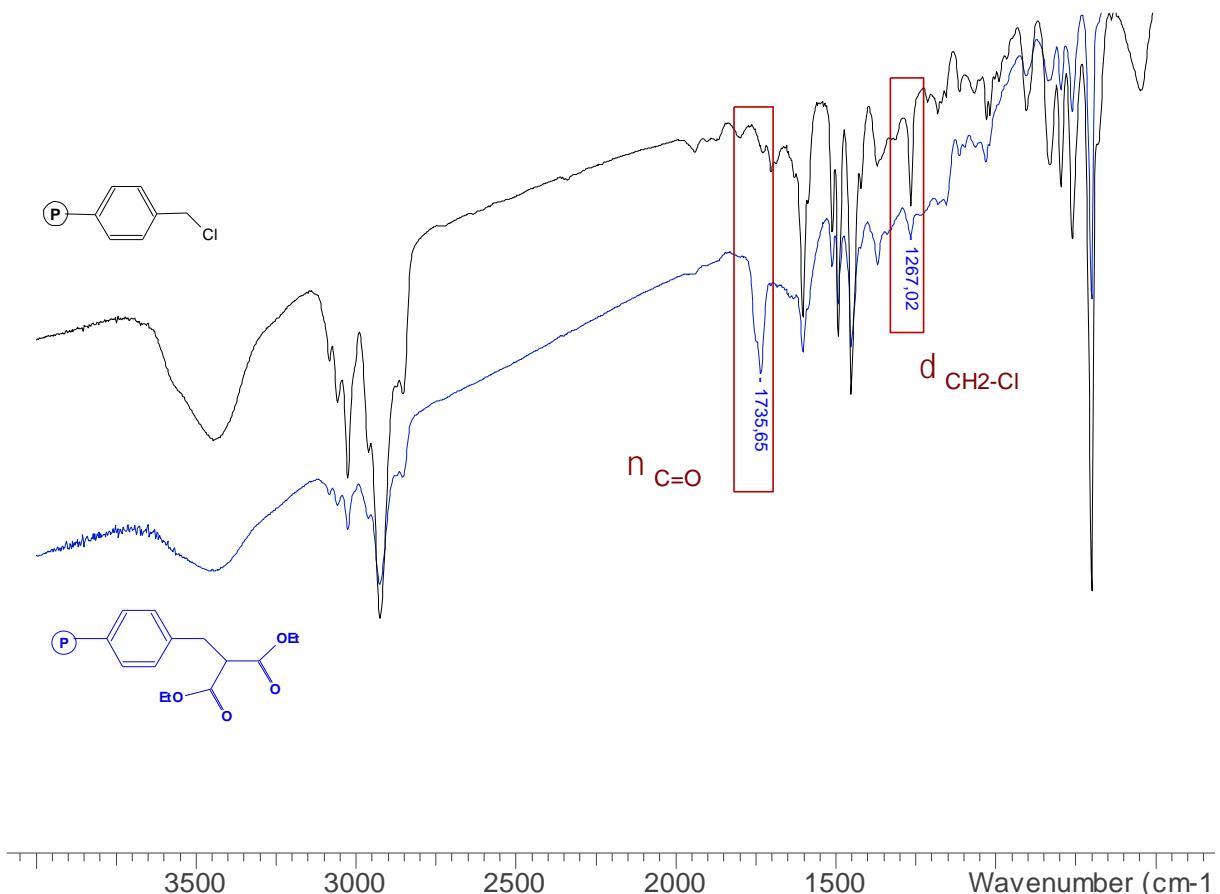


Figura 10 – Comparaçāo entre os espectros TP04 e E-TP04.

6.4 Reação de formação da hidrazida

Para melhor discutir a segunda etapa de reação, é de grande importância entender um pouco sobre a eletrofilicidade do carbono ligado à carbonila, como ocorre na função éster que está sendo estudada neste trabalho.

Conforme citado anteriormente, um determinado substrato, em geral, só pode ser convertido, através de uma reação de substituição em grupo acila, em outro substrato que seja menos reativo. A reatividade de uma estrutura química pode

depender de diversos fatores e, entre eles, a natureza do grupamento a ser substituído e a força do nucleófilo [12].

A estrutura aqui em questão se trata de uma resina modificada que contém grupamentos éster. Neste caso, o heteroátomo ligado ao carbono da carbonila é o oxigênio, e o fato de ser mais eletronegativo que o nitrogênio faz com que o éster seja mais reativo frente a um nucleófilo nitrogenado. Isso porque o nitrogênio consegue suportar melhor uma carga positiva [12]. Para que isso seja melhor compreendido, deve-se considerar as estruturas canônicas A, B e C, representadas na Figura 11:

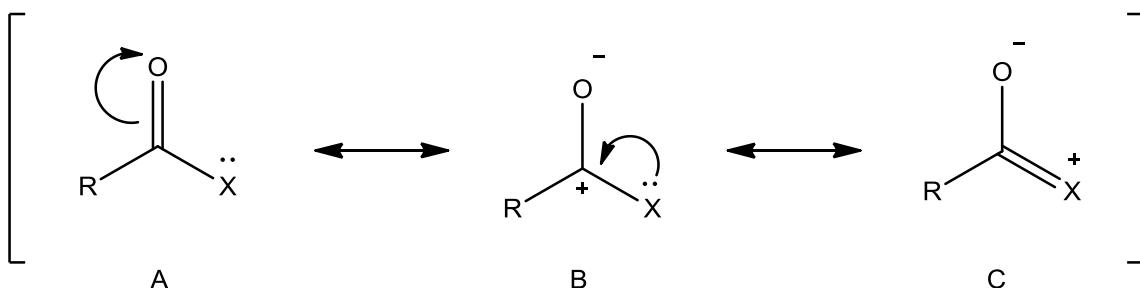


Figura 11 – Estruturas canônicas de ressonância A, B e C.

Quanto maior a contribuição da estrutura canônica B, maior a reatividade porque mais eletrofílico está o carbono carbonílico. Na amida há maior contribuição para estrutura de C do que no éster, consequentemente, no éster tem maior contribuição para a estrutura de B do que na amida e, por isso, o éster é mais reativo [12].

Reações de derivados de éster malônico regem com hidrazinas seguindo uma cinética de segunda ordem. Essas reações são de substituição de acila, onde o éster sofre ataque nucleofílico da hidrazina em meio básico e, neste caso, a hidrazina se comporta como aminas alifáticas, isto é, pode-se afirmar que a hidrazina também é um bom nucleófilo [33], seguindo o mesmo mecanismo aqui já apresentado.

Por conta disso, é bastante plausível a realização de uma reação de substituição da resina esterificada, usando a hidrazina como nucleófilo e, a proposta de esquema mecanístico para a reação realizada neste trabalho está mostrada na Figura 12.

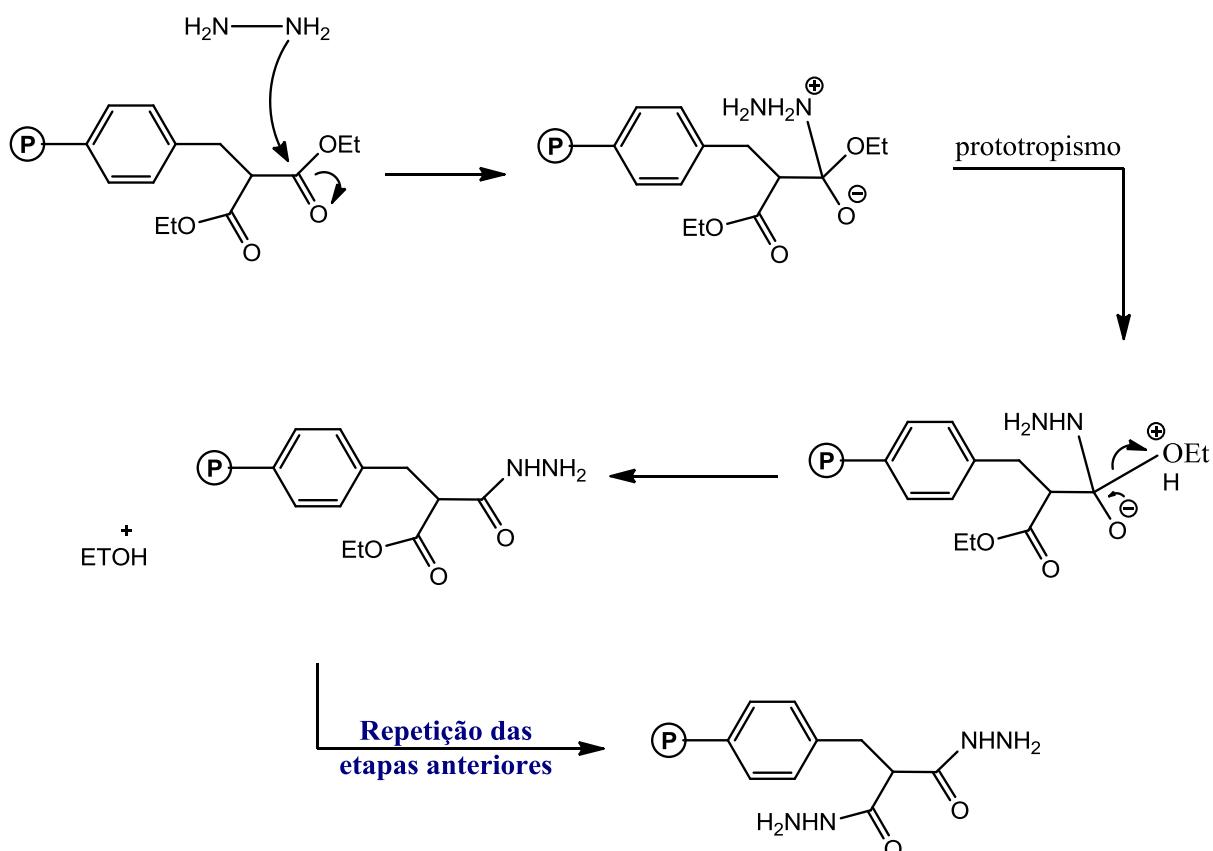


Figura 12 – Esquema mecanístico da reação de formação de hidrazida.

A etapa de formação da hidrazida ocorre através do ataque nucleofílico da hidrazina no grupo acila, seguido da eliminação do etanol para reestruturação da carbonila.

6.4.1 Formação da hidrazida por meio de reação com hidrato de hidrazina

Após o procedimento descrito em 5.4.2.1 a resina H-TP04/1 foi obtida e analisada por meio do espectro de IV mostrado na Figura 13.

Quando se trata de formação de hidrazidas, é de se esperar que, no espectro de infravermelho, sejam observadas bandas na região de 3430 a 3422 cm⁻¹, que representam a absorção de grupos NH e NH₂. É esperado também que bandas fortes, em torno de 1660 a 1654 cm⁻¹, sejam mostradas no espectro, as quais indicam a presença de grupamento carbonila ligado a NH [8,9].

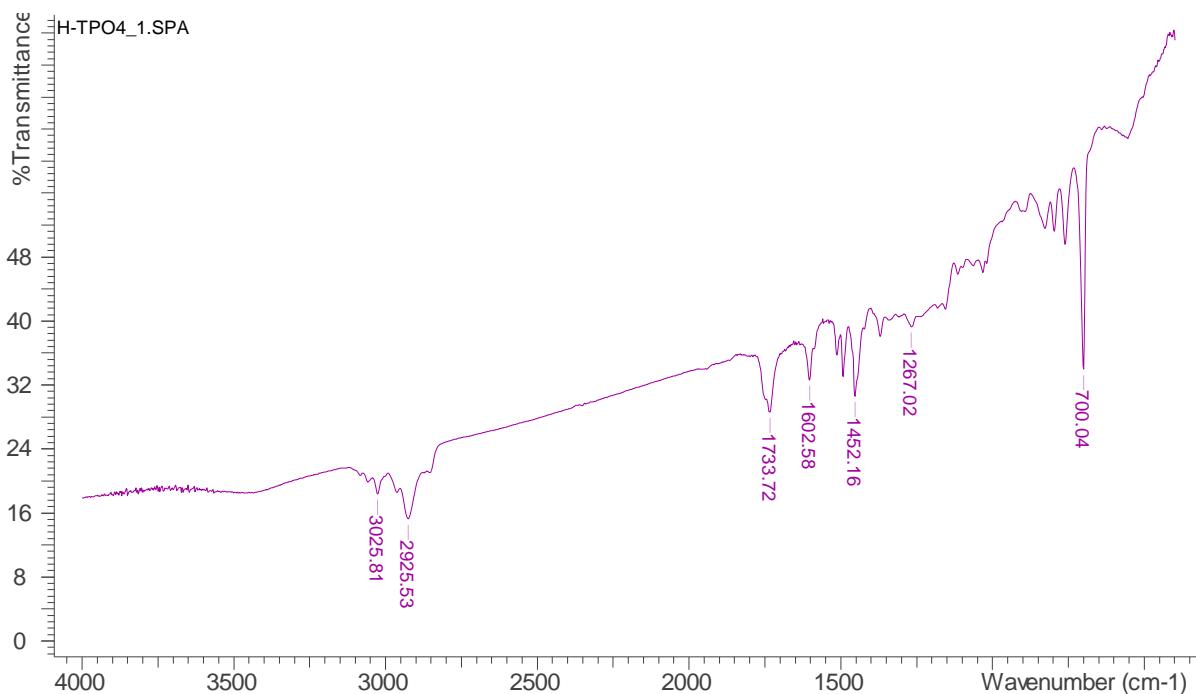


Figura 13 – Espectro de absorção na região do infravermelho do H-TP04/1.

Ao contrário do que era esperado, não foi observado o aparecimento de nenhuma das bandas citadas acima e o espectro do H-TP04/1 não demonstrou nenhum alteração significativa que pudesse indicar a ocorrência de reação.

Apesar de a hidrazina ser um bom nucleófilo acredita-se que o hidrato de hidrazina usado neste procedimento não estava mais em boas condições, já que o frasco aparentava ser bastante antigo, podendo ter seu teor de hidrazina reduzido e, por consequência, a concentração molar do nucleófilo presente no meio reacional ser muito baixa. Foi decidido, então, utilizar a hidrazina na forma de sal, a fim de se ter um maior controle do teor adicionado à mistura reacional.

6.4.2 Reação do éster com sulfato de hidrazina

Por conta do que foi discutido no item anterior, uma alternativa melhor de trabalho seria utilizar o sulfato de hidrazina, composto de formula molecular $\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$. Desta maneira, faz-se necessário o uso de uma base, para neutralizar o meio e, assim, transformar o sal em base livre para que, portanto, a hidrazina possa atuar como nucleófilo.

Assim, foi empregada uma proporção estequiométrica de 2:1 entre hidróxido de sódio e sulfato de hidrazina, como descrito no item 5.4.2.2. Após a reação, a

resina obtida, H-TP04/2, foi analisada por meio da espectrometria de absorção molecular na região do infravermelho e o espectro obtido está apresentado na Figura 14.

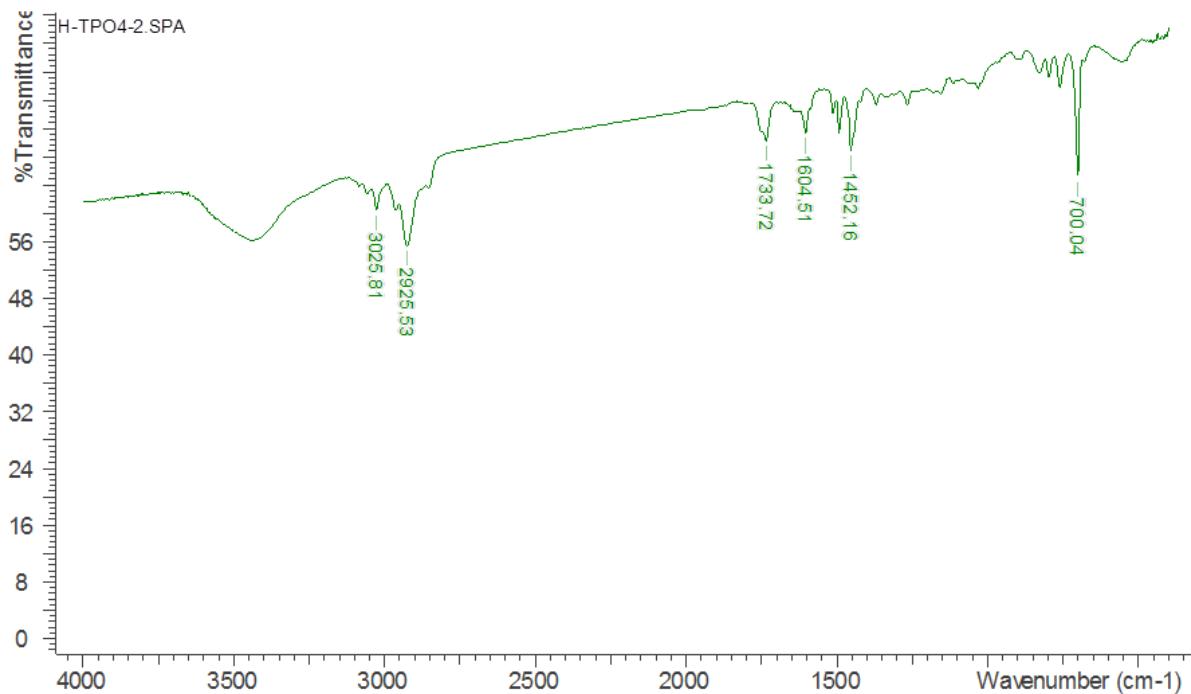


Figura 14 – Espectro de absorção na região do Infravermelho do H-TP04/2.

Ainda em termos de comparação, a mesma reação foi feita utilizando o hidróxido de potássio como base para neutralização e em mesma proporção que a anterior. Isso porque se trata de uma base com maior grau de dissociação, portanto, poderia facilitar o processo de solubilização do sulfato de hidrazina no meio. O espectro de FTIR do material obtido, H-TP04/3, está apresentado na Figura 15

A mudança de uma base para outra, mantendo os outros parâmetros constantes, não apresentou nenhuma alteração no espectro. Houve uma pequena variação do volume de solvente entre uma reação e outra, porém considerou-se que isso não alterou efetivamente o meio e o resultado qualitativo não foi alterado. Apenas para manter um padrão, foi escolhido trabalhar as próximas reações usando o hidróxido de potássio como base.

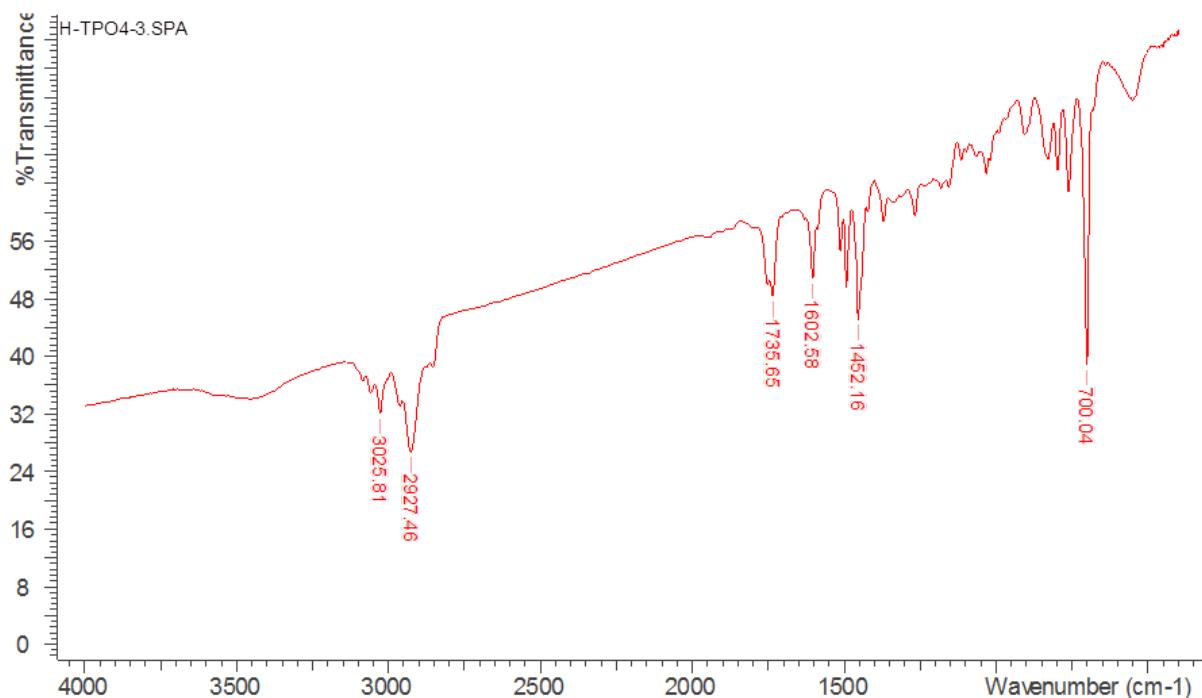


Figura 15 - Espectro de absorção na região do infravermelho do H-TP04/3.

Em relação à formação da hidrazida na presença de NaOH ou KOH, em ambos os casos, não foi obtido o resultado esperado, que seria confirmado por uma banda na região de 1660 a 1654cm⁻¹ atribuída a carbonila ligada a NH. Visto que as bandas na região de 3430 a 3422 cm⁻¹, que indicam presença de ligação NH e NH₂ de hidrazidas, são de identificação dificultada devido à sobreposição da banda de deformação axial de O–H da água e/ou álcool presente no polímero. Devido à baixa solubilidade do sulfato de hidrazina em água (cerca de 3,4 g/cm³ de água [35]) e por ser praticamente insolúvel em etanol, foi admitido que a baixa solubilidade do sulfato de hidrazina pudesse estar dificultando a reação uma vez que era necessário grande volume de solvente e que a baixa concentração molar de hidrazina livre no meio não era capaz de deslocar o equilíbrio no sentido da formação de hidrazida. Por esse motivo, foi decidido solubilizá-lo diretamente em solução de KOH aquoso e só depois adicionar solução de KOH etanólico. Após alguns testes para verificação da solubilidade do sal, o melhor resultado gerado foi pela utilização de 0,1 g de sulfato de hidrazina para 1,75 mL de solução aquosa de KOH 0,6 mol.L⁻¹.

De acordo como descrito na metodologia, foram obtidas duas resinas, sendo uma com proporção de 1:1 das soluções de KOH (H-TP04/4) e outra com proporção de 1:2 de KOH etanólico e aquoso (H-TP04/5). Para que se pudesse comparar o efeito do solvente, os demais parâmetros, como concentração de base e de hidrazina livre, volume e massa de resina foram mantidos constantes. Os espectros de FTIR de ambas as resinas estão mostrados na Figura 16 e Figura 17, respectivamente.

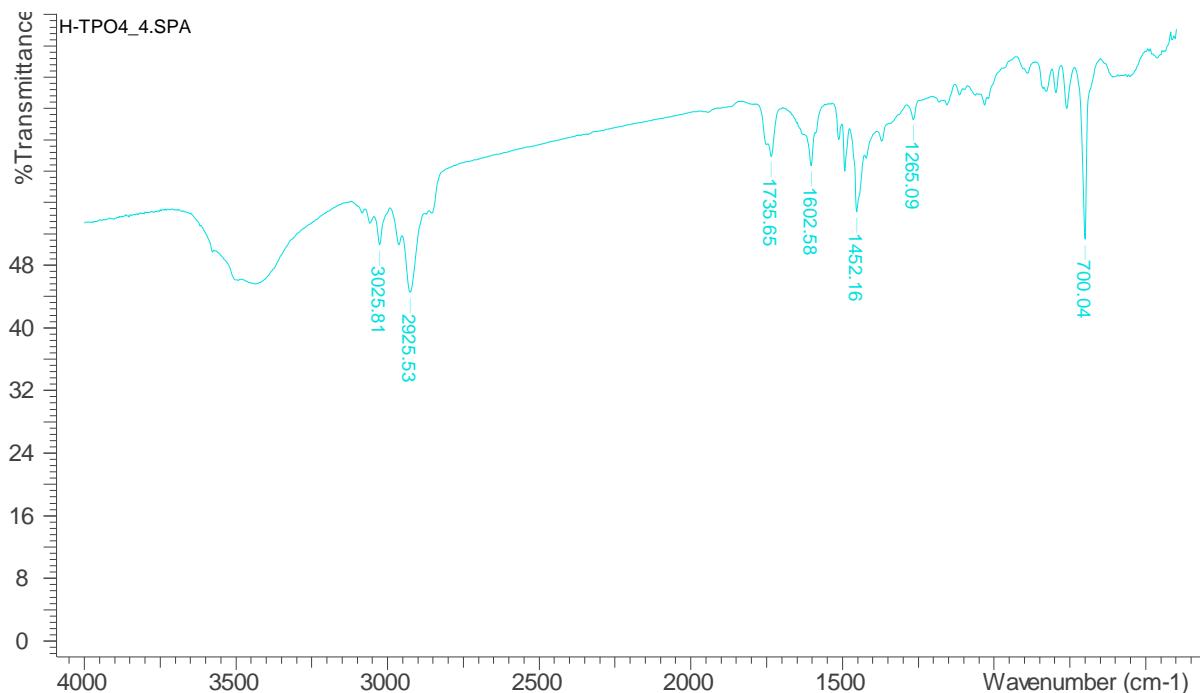


Figura 16 – Espectro de absorção na região do infravermelho do H-TP04/4.

Apesar das diversas modificações de procedimentos, ainda assim não houve aparição das bandas esperadas em nenhum dos dois espectros acima, indicando mais uma vez, que a segunda etapa de reação não havia ocorrido. Provavelmente, isso pode ter acontecido por causa da dificuldade de solubilização do sulfato de hidrazina mesmo em meio contendo alta proporção de água. Consequentemente, a hidrazina livre, apesar do excesso, pode não ter sido suficiente para que o equilíbrio químico da reação fosse deslocado no sentido da formação de hidrazida a partir da substituição no grupo acila.

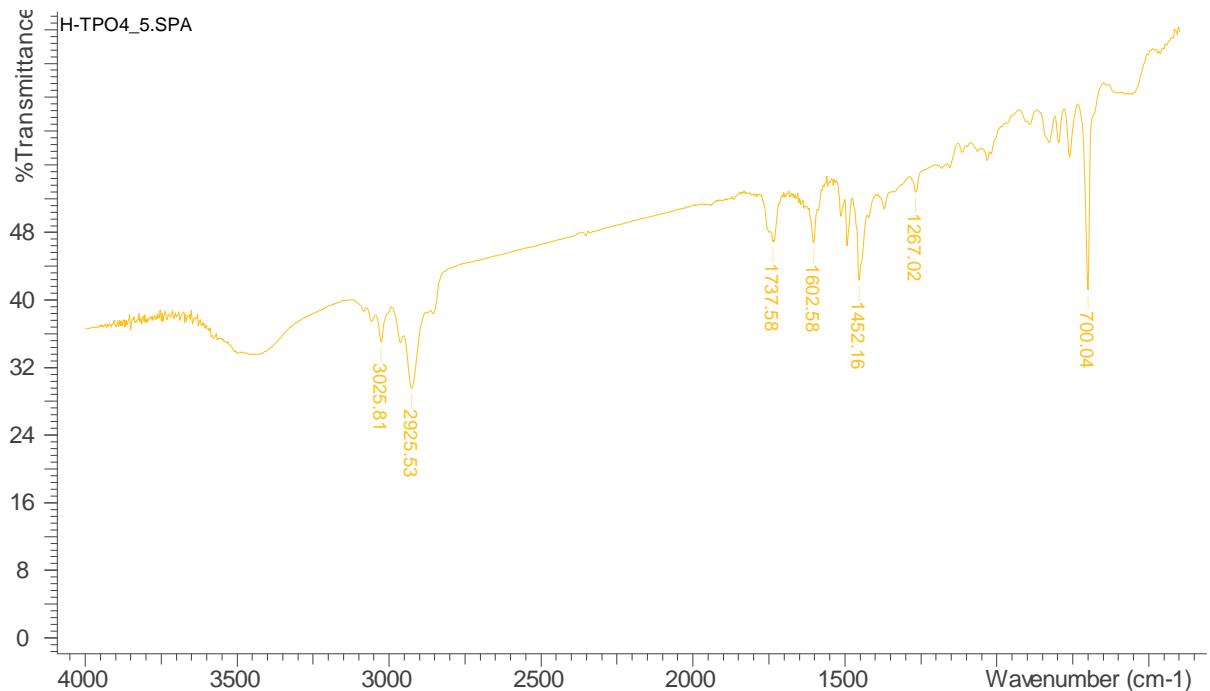


Figura 17 – Espectro de absorção na região do infravermelho do H-TP04/5.

Por esses motivos, foi dada continuidade ao trabalho alterando o procedimento para o uso do cloridrato de hidrazina, como será discutido a seguir.

6.4.3 Reação do éster com cloridrato de hidrazina

O cloridrato de hidrazina é um composto químico de fórmula molecular $\text{NH}_2\text{NH}_2\text{HCl}$ com alta solubilidade tanto em água quanto em etanol [35]. Para que ele fosse utilizado no procedimento, novamente foi necessária a adição de base para neutralização. Para manter os mesmos parâmetros anteriores, também foi usado o hidróxido de potássio, em proporção 1:1 com a hidrazina livre. O espectro de FTIR do material obtido, H-TP04/6 está mostrado na Figura 18.

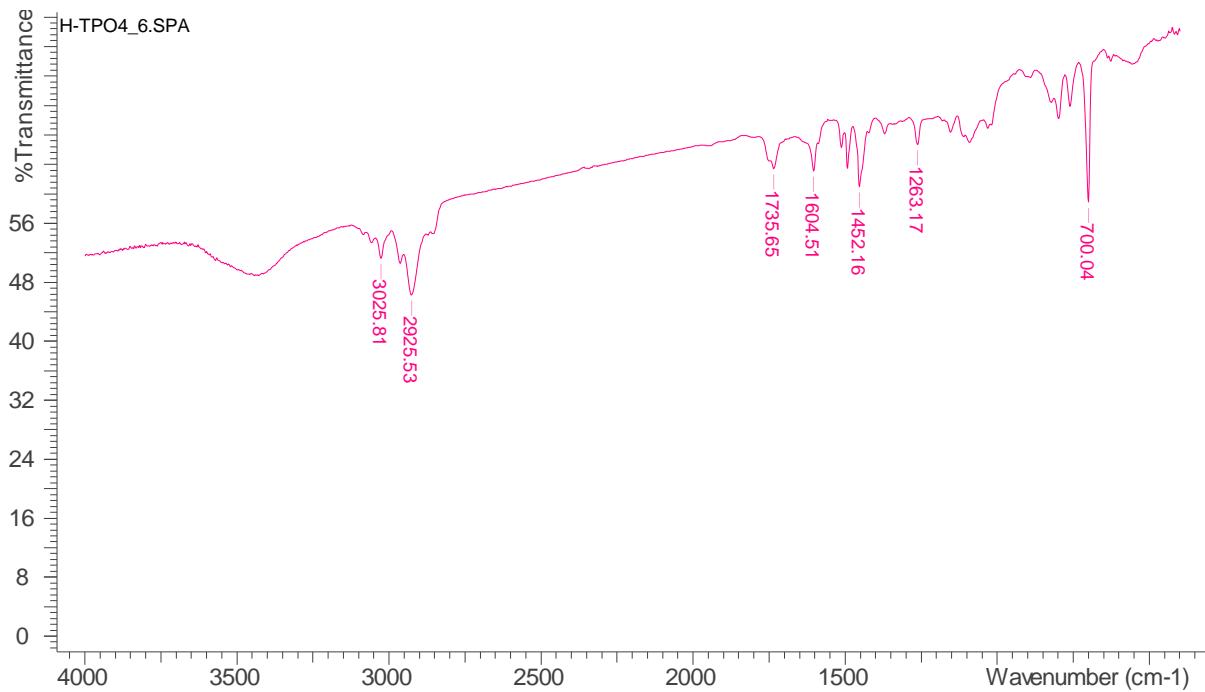
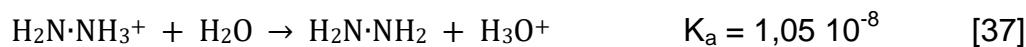


Figura 18 – Espectro de absorção na região do infravermelho do H-TP04/6.

Como pode ser observado, não foram encontradas as bandas referentes à formação da hidrazida nas regiões já acima citadas e, portanto, a segunda etapa de reação novamente não ocorreu.

Visando melhores resultados, optou-se por avaliar a reação em diferentes solventes e simultaneamente avaliar a reação em excesso de base. Foram realizadas duas reações com KOH em 20% de excesso, ou seja, uma concentração igual a 1,2 vezes a concentração de hidrazina livre no meio. A escolha de trabalhar com excesso de base foi para garantir que em meio básico a hidrazina livre não seria passível de sofrer protonação, considerando o equilíbrio abaixo:



Assim tem-se que o K_b da reação oposta, de formação do íon hidrazínio, é $9,52 \cdot 10^{-7}$, demonstrando que na presença de excesso de base no meio reacional, o equilíbrio é deslocado no sentido da hidrazina, mantendo a sua atuação como nucleófilo.

Na primeira reação (H-TP04/7) manteve-se o etanol como solvente e, na segunda reação (H-TP04/8) empregou-se o 1,4-dioxano como solvente. A utilização do 1,4-dioxano foi escolhida visando maior interação com a cadeia polimérica, já que este é um solvente aprótico e polar, para que pudesse assim, conseguir carrear a hidrazina para dentro dos poros do polímero. Os espectros de infravermelho de

ambas as reações estão apresentados abaixo na Figura 19 e Figura 20, respectivamente.

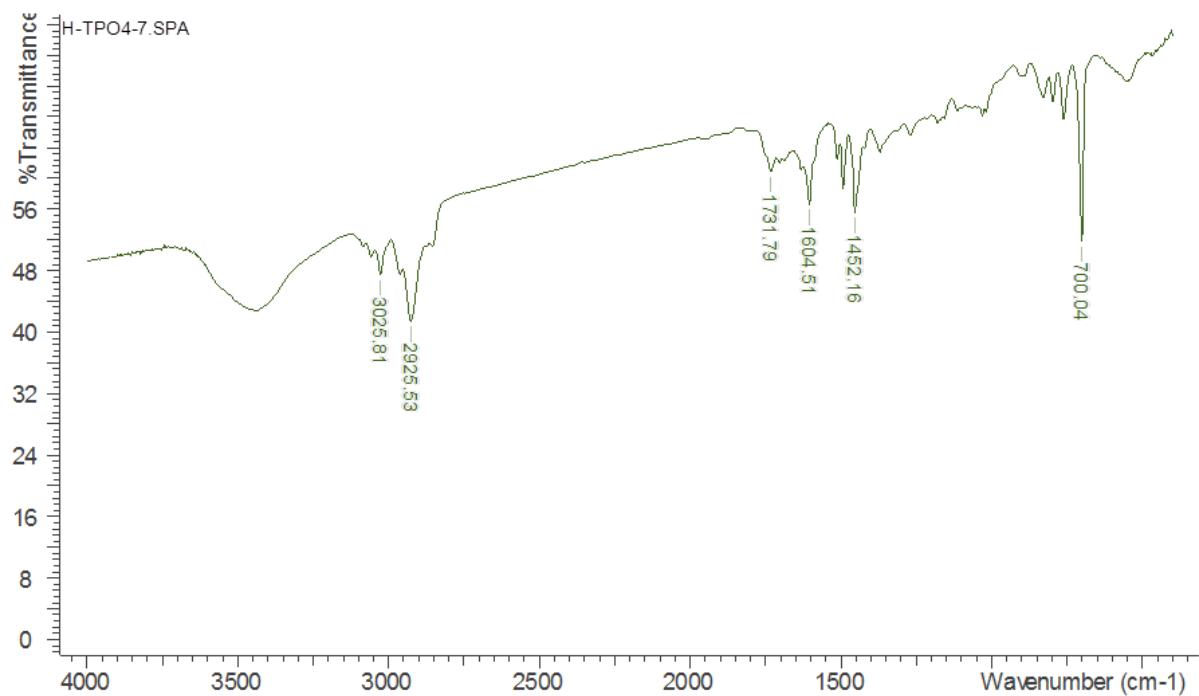


Figura 19 – Espectro de absorção na região do infravermelho do H-TP04/7.

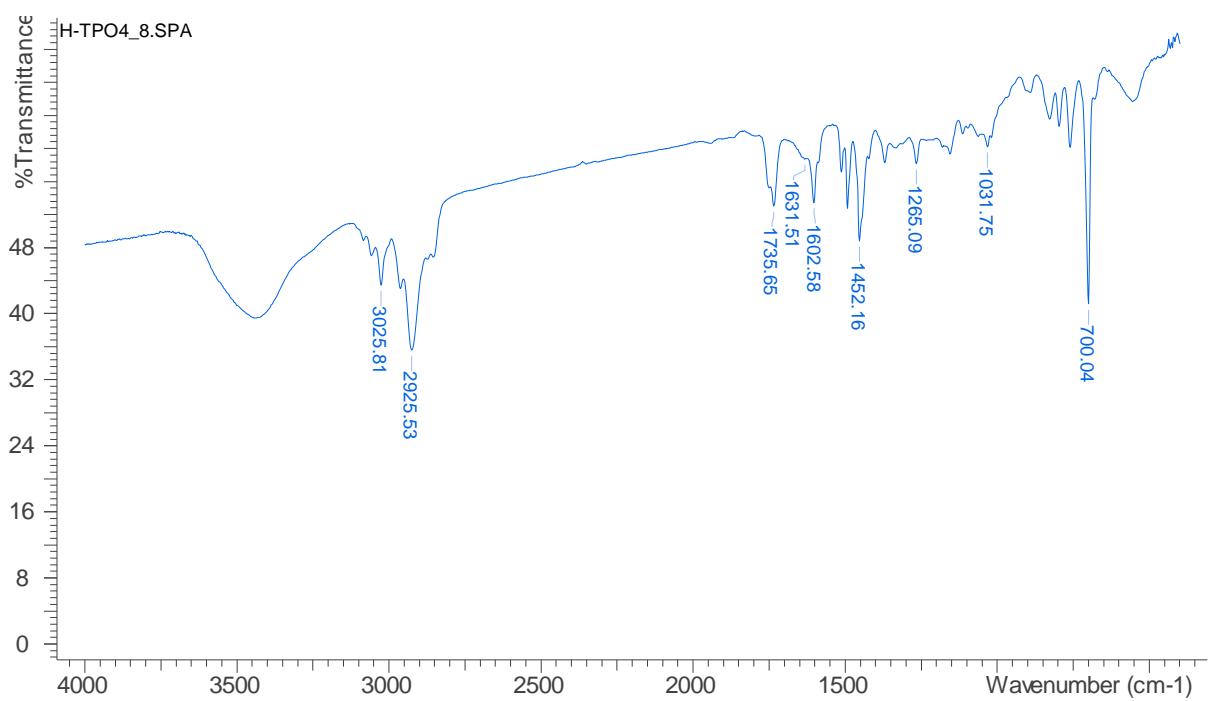


Figura 20 – Espectro de absorção na região do infravermelho do H-TP04/8.

Como se pode observar, não houve nenhuma alteração significativa nos espectros. Decidiu-se, então, fazer as mesmas comparações, porém usando um excesso de base de 100%, ou seja, a concentração de KOH sendo duas vezes a concentração de hidrazina livre, para manter o meio ainda mais alcalino e garantir que a hidrazina funcione como nucleófilo, como já foi discutido. Da primeira reação, usando etanol como solvente, foi obtido o material H-TP04/9, cujo espectro de FTIR está mostrado na Figura 21.

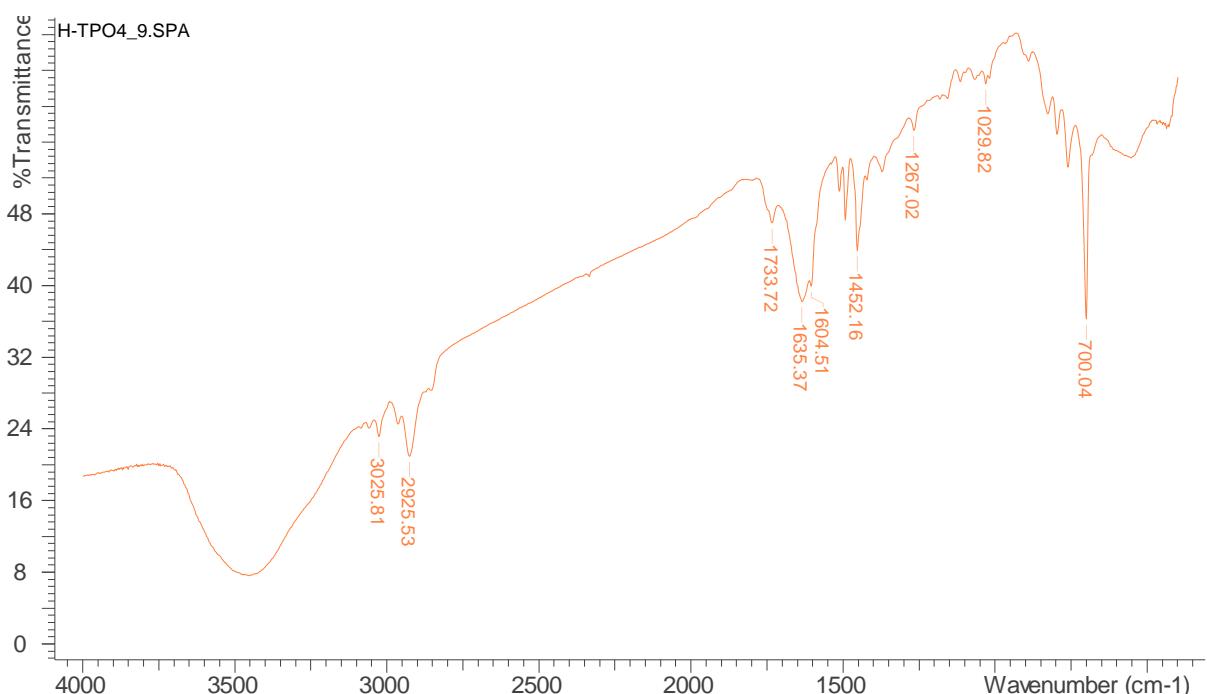


Figura 21 – Espectro de absorção na região do infravermelho do H-TP04/9.

Analizando este resultado, pode-se observar uma diminuição da banda de carbonila 1733 cm^{-1} , e um aparecimento de banda em 1635 cm^{-1} . Apesar de estar descrito que os espectros de hidrazidas apresentem bandas de absorção de carbonilas na região de 1654 a 1660 cm^{-1} [8] é possível que, para o caso sob estudo, a absorção ocorra em menor número de ondas.

Analogamente ao procedimento anterior, da segunda reação, usando 1,4-dioxano como solvente, foi obtido o material H-TP04/10, cujo espectro de infravermelho está sendo representado pela Figura 22

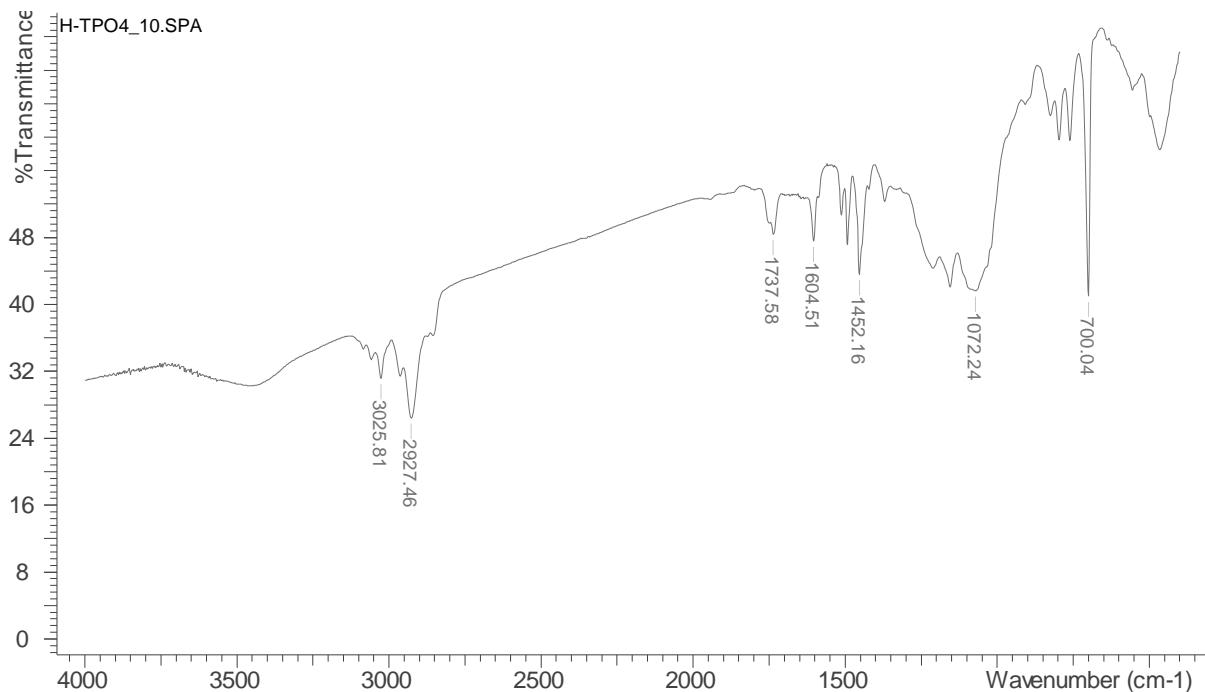


Figura 22 – Espectro de absorção na região do infravermelho do H-TP04/10.

Porém, nenhuma alteração no espectro foi obtida, e assim pode-se concluir que não houve influência do 1,4-dioxano usado como solvente.

6.5 Reação de formação da aciltiosemicarbazida

Com base nos resultados obtidos foi dado seguimento para a próxima etapa, a formação da aciltiosemicarbazida. De acordo com o que foi descrito no procedimento, obteve-se a resina A-TP04 cujo espectro está apresentado na Figura 23.

Analizando o espectro acima, não foi possível observar as bandas de absorção características em 3291-3296, 1630-1634 e 1160-1171 cm⁻¹ para a vibração de NH, a função carbonila e a vibração da ligação C=S, respectivamente, como era esperado [8]. O espectro se mostrou bastante parecido com o espectro do éster (E-TP04) e, assim, acredita-se que não houve a formação de aciltiosemicarbazida por que a reação anterior, de formação da hidrazida, de fato não ocorreu.

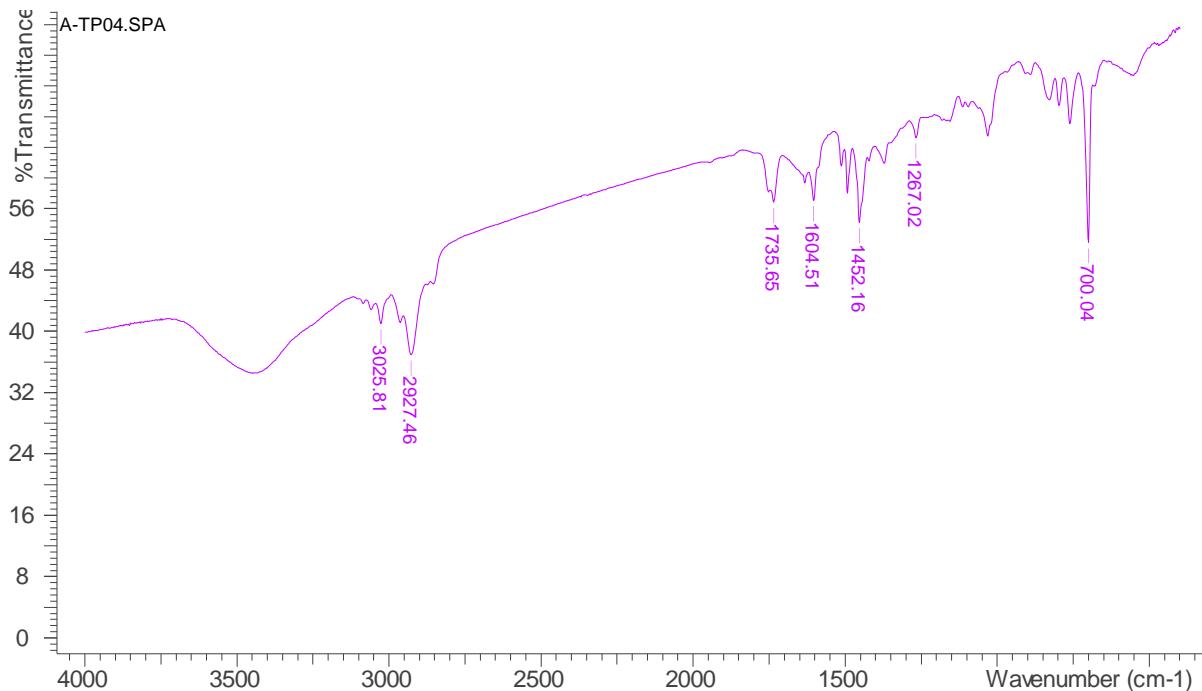


Figura 23 – Espectro de absorção de região do infravermelho do A-TP04.

Por conta das mudanças que ocorreram na Figura 21 podem-se levantar duas hipóteses:

- 1) A hidrazina livre pode estar impregnada no interior dos poros do polímero, e assim, sendo detectada no espectro de infravermelho, uma vez que a banda de deformação angular simétrica no plano de N–H cai próximo à 1635 cm⁻¹ [8,9].
- 2) Ocorrência do processo de ciclização em meio fortemente básico e, consequente formação da 3,5-pirazolidinadiona [19], como mostrado na Figura 24.

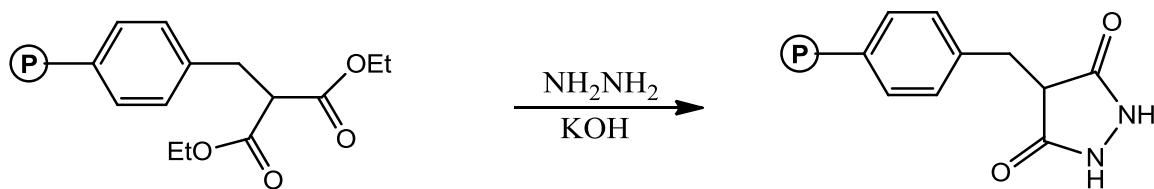


Figura 24 – Reação de formação da 3,5-pirazolidinadiona.

Metwally e colaboradores sintetizaram alguns compostos contendo este grupamento e identificaram por meio de espectroscopia de IV que todos eles possuíam a banda de carbonila na região de 1690 a 1630 cm⁻¹ [19].

No entanto, a formação do núcleo 3,5-pirazolidinadiona não justificaria o espectro (Figura 23) obtido após a reação de formação da aciltiosemicarbazida. Como este espectro apresenta, em essência, as mesmas bandas do éster, para que o éster pudesse ter sido formado, este núcleo deveria: 1) sofrer abertura de anel por hidrólise e 2) o ácido carboxílico gerado no meio, sofrer esterificação de Fischer com o metanol em meio ácido. A reação de hidrólise por si é altamente improvável, pois, conforme mencionado anteriormente, amidas são muito pouco reativas [12], sendo as condições de hidrólise mais drásticas do que as empregada neste procedimento.

Além disso, buscando dados que suportassem a primeira hipótese, a análise de infravermelho da resina H-TP04/9 foi repetida, gerando o espectro H-TP04-Rep, o qual está sendo mostrado abaixo na Figura 25.

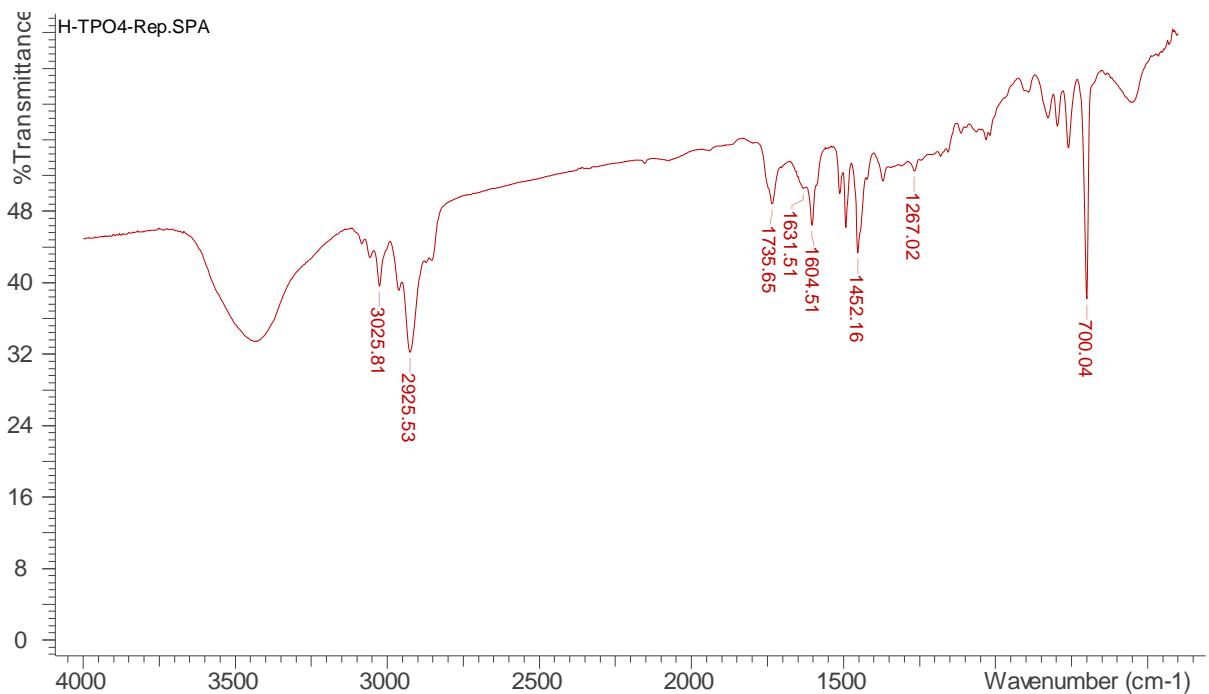


Figura 25 – Espectro de absorção na região do infravermelho do H-TP04-Rep.

Analizando o espectro acima, pode-se observar que há significativa redução da banda em 1631 cm^{-1} juntamente com o aumento da banda de carbonila de éster em 1735 cm^{-1} . Esses resultados compravam então, que a primeira hipótese proposta é a mais aceita, tendo em vista que o espectro se mostrou praticamente igual ao da resina obtida na primeira etapa da reação. Isso pode ser explicado pelo fato da hidrazina, em sua forma livre, ser uma substância gasosa e, com o tempo de armazenamento ela foi se desprendendo dos poros da resina. Com isso, é possível

concluir que a segunda etapa de reação não ocorreu e, consequentemente, não foi possível a realização das etapas subsequentes.

7 CONCLUSÕES

O presente trabalho mostrou que é possível realizar a modificação química de uma resina de S-DVB-CMS pela reação de S_N2 com sal de malonato de dietila. Assim, através das análises dos dados obtidos, conclui-se que houve a substituição do átomo de cloro pelo grupo malonato de dietila.

Este trabalho também possibilitou a investigação da reação de substituição no grupo éster da resina modificada. Os resultados indicam que a reação de substituição, empregando hidrazina como nucleófilo, não pôde ser realizada.

Foram estudados diversos fatores como a forma da hidrazina empregada; o aumento do pH do meio reacional e comparação entre dois solventes, porém, nenhuma dessas condições aplicadas modificaram o resultado obtido.

Assim, pode-se concluir que a hidrazida não foi formada pela substituição do éster na superfície polimérica, ou seja, essa reação não é possível de ocorrer dentro dos poros da matriz de S-DVB-CMS.

Desta maneira, as etapas posteriores não puderam ser continuadas e, consequentemente, o grupamento bis(4H-1,2,4-triazol-3-tiol)-5-il não foi inserido na resina polimérica. Por isso, também não foi possível avaliar a eficácia da resina estudada na complexação com íons metálicos.

8 REFERÊNCIAS

- [1] CHEN, Y., GUO, Z., WANG, X., QIU, C. Sample preparation, Review. **Journal of Chromatography A**, v. 1184, p. 191-219, 2008.
- [2] COSTA, L.T., SALGADO, E. G., CARMO, D. F., GUERRA, M., EVANGELISTA, M., SILVEIRA, K. Laboratório de tratamento e recuperação de resíduos químicos: alternativa para resíduos industriais do sul de Minas Gerais. **Revista Brasileira de Desenvolvimento Regional**, v. 2 (2), p. 225-243, 2014.
- [3] TEIXEIRA, V. G. **Desenvolvimento de resinas poliméricas para tratamento de águas contaminadas com chumbo**. Rio de Janeiro, 2005. 206f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, 2005.
- [4] SKOOG, D. A., HOLLER, F. J., NIEMAN, T. A. **Principios de Análisis Instrumental**. Madrid: Editora McGraw Hill, Cap 28, 5 ed, 2001.
- [5] WALTON, H. F. **Ion Exchange in Analytical Chemistry**. Pergamon Press Ltd, Cap 3, 1 ed, 1990.
- [6] MARCUS, Y., KERTES, A. S. **Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes**. New York: A Division of John Wiley & Sons Ltd, Cap 6, 1 ed, 1969.
- [7] TROCHIMCZUK, A. W. Chelating resins with N-substituted diamides of malonic acid as ligands. **European Polymer Journal**, v. 34, p. 1657-1662, 1998.
- [8] HOSAMANI, K., M., PATTANASHETTAR, R., S. Design and synthesis of novel hydrazides, thiosemicarbazides, oxadiazoles, and triazoles of *N,N*-bis(1-carboxy-15-hydroxy-n-pentadec-8-yl)alkyl or -aryl diamides: An approach for their biological evaluation and possible industrial utilization. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 43, p. 4979-4999, 2004.

- [9] SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F. X. **Spectrometric Identification of Organic Compounds.** Toronto: John Wiley & Sons Inc, Cap 3, 6 ed, 1998.
- [10] LAGES, A. S. **Síntese e Avaliação farmacológica de substâncias com potencial atividade leishmanicida.** À procura de novos protótipos. Rio de Janeiro, 2008. 294f. (vol.1). Dissertação (Doutorado em Ciências), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, 2008.
- [11] VOLLHARDT, P., SCHORE, N. **Química Orgânica: Estrutura e função.** Porto Alegre: Bookman, Cap 6, 6 ed, 2013.
- [12] COSTA, P., PILLI, R., PINHEIRO, S., VASCONCELLOS, M. **Substâncias carboniladas e derivados.** Porto Alegre: Bookman, Cap 2, 1 ed, 2003.
- [13] WILLIAMS, D. B. G., LAWTON, M. Drying of Organic Solvents: Quantitative Evaluation of the efficiency of several desiccants. **Journal of Organic Chemistry**, v. 75, p. 8351-8354, 2010.
- [14] DIOGO, D. D., HERBST, M. H., RIBEIRO, R., TEIXEIRA, V. G. The role of matrix porosity in the adsorption of Cu(II) by amidoxime chelating resins: An electron paramagnetic resonance study. **Reactive & Functional Polymers**, v. 71, p. 721-727, 2011.
- [15] TEIXEIRA, V. G., COUTINHO, F. M. B. Morphological study on the reactivity of styrene-divinylbenzene copolymers in a chloromethylation reaction. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 118, p. 2389–2396, 2010.
- [16] NOBRE, A. C., SANTOS. M.J., DOMINGUEZ, A., TORRES, D., O. ROCHA O., PERES A. M., ROCHA, I., FERREIRA, E. C., TEIXEIRA, J. A., RODRIGUES, L. R. Comparison of adsorption equilibrium of fructose, glucose and sucrose on potassium gel-type and macroporous sodium ion-exchange resins. **Analytica Chimica Acta**, v. 654, p. 71-76, 2009.

- [17] JAYASWAL, N., SINHA, S., KUMAR, A. Effect of chemical modifications upon Exchange capacity of aminated macroporous PS-DVB copolymer anion exchange resin. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 79, p. 1735-1748, 2001.
- [18] – YUAN, S., ZHANG, J., YANG, Z., TANG, S., LIANG, B., PEHKONEN, S. O. Click functionalization of Poly(glycidyl methacrylate) microspheres with triazole-4-carboxylic acid for the effective adsorption of Pb(II) ions. **New Journal of Chemistry**, v. 0, p. 1-3, 2017.
- [19] SAOUD A. M. METWALLY, S. A. M., MAISA I. ABDEL MONEIM, M. I. A., ELOSSELY, Y. A., AWAD, R. I., HADEED, K. A. Synthesis and crystal structure of some 3,5-pyrazolidinediones. **Chemistry of Heterocyclic Compounds**, v.46, no. 4, 2010.
- [20] TEIXEIRA, V. G., COUTINHO, F. M. B., GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, v. 24, no. 6, p. 808-818, 2001.
- [21] RABELO, D., COUTINHO, F. M. B. Porous structure formation and selling properties of styrene-divinylbenzene copolymers. **European Polymer Journal**, v. 30, no. 6, p. 675-682, 1994.
- [22] BARBOSA, C. C. R., CUNHA, J. W. S. D., TEIXEIRA, V. G., COUTINHO, F. M.B. Copolímeros de estireno-divinilbenzeno impregnados com agentes complexantes organofosforados para separação de terras raras. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, p. 31-41, 1998.
- [23] KAUCZOR, H. W., MEYER, A. Structure and properties of levextrel resins. **Hydrometallurgy**, v.3, p. 65-73, 1978.
- [24] PIROGOV, A. V., CHERNOVA, M. V. NEMTSEVA, D. S., SHPIGUN, O. A. Sulfonated and sulfoacylated poly(styrene-divinylbenzene) copolymers as packing materials for cation chromatography. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 376, p. 745-752, 2003.

- [25] ROY, P. K., RAWAT, A. S., RAI, P. K. Synthesis, characterisation and evaluation of polydithiocarbamate resin supported on macroreticular styrene/divinylbenzene copolymer for the removal of trace and heavy metal ions. **Elsevier Science**, v.59, p. 239-246, 2003.
- [26] WRIGHT, M. E., TOPLIKAR, E. G., SVEJDA, S. A. Details concerning the chloromethylation of soluble high molecular weight polystyrene using dimethoxymethane, thionyl chloride, and a lewis acid: A full analysis. **Macromolecules**, v. 24, no. 21, p.5879-5880, 1991.
- [27] TEIXEIRA, V. G., COUTINHO, F. M. B., GOMES, A. S. Síntese e caracterização de copolímeros de estireno e divinilbenzeno clorometilados. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, no. 4, p. 267-273, 2004.
- [28] MYASOEDOVA, G. V., BOLSHAKOVA, L. I., SAVVIN, S. B. **Synthesis of chelate resins from chloromethylated styrene copolymers**. Vernadskii Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry – Academy of Sciences of the USSR, p. 1973-1975, 1972.
- [29] KOLARZ, B. N., JAKUBIAK, A. JEZIERSKA, J. DACH, B. Polymeric supports with amino groups from halogenoacetylated styrene/divinylbenzene copolymers. **Reactive & Functional Polymers**, v. 68, p. 1207-1217, 2008.
- [30] BOGOCZEK, R., SUROWIEC, J. Chemical modification of styrene-divinylbenzene copolymers by dialkyl phosphites. **Polymer**, v. 27, p. 631-634, 1986.
- [31] LI, S. F., YANG, X. L., HUANG, W.Q. Preparation of monodisperse crosslinked polymer microspheres havins chloromethyl group by distillation-precipitation polymerization. **Chinese Journal of Polymer Science**, v. 23, no. 2, p. 197-202, 2005.
- [32] SOLOMONS, T. W. G., FRYHLE, C. B. **Química Orgânica**. Rio de Janeiro: LTC editora, v. 2, cap. 17, 10 ed, 2012.

- [33] TARABOVÁ, D., MILATA, VIKTOR., HANUSEK, J. Kinetics and mechanism of the reaction of alkoxyimethylidene malonate and malononitrile with hydrazines and anilines. **Journal of Physical Organic Chemistry**, v. 26, p. 503-509, 2013.
- [34] CAREY, F. A., GIULIANO, R. M. **Organic Chemistry**. New York: McGraw-Hill, cap. 8, 8 ed, 2011.
- [35] OTHMER, K. **Encyclopedia of Chemical Technology**. New York: John Wiley and Sons, v. 13, p. 566, 4d, 1995.
- [36] BARLIK, N., KESKINLER, B., KOCAKERIM, M. M., AKAY, G. Surface modification of monolithic PolyHIPE Polymers for anionic functionality and their ion exchange behavior. **Journal of Applied Polymer Science**, 42286, p. 1-8, 2015.