

CLÁUDIO TEODORO DE CARVALHO

**“SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DO COMPORTAMENTO
TÉRMICO DOS 2-METOXICINAMALPIRUVATOS DE LANTANÍDEOS (III),
(EXCETO PROMÉCIO), E DE ÍTRIO (III), NO ESTADO SÓLIDO”**

Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte
dos requisitos para obtenção do título de
Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Massao Ionashiro

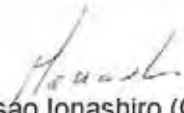
Araraquara
2010

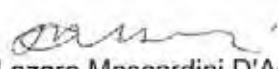
CLAUDIO TEODORO DE CARVALHO

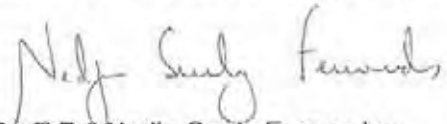
Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte
dos requisitos para obtenção do título de
Doutor em Química.

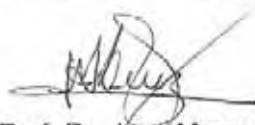
Araraquara, 22 de fevereiro de 2010.


BANCA EXAMINADORA


Prof. Dr. Massao Ionashiro (Orientador)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara


Prof. Dr. Lazaro Moscardini D'Assunção
Centro Universitário de Lavras – UNILAVRAS, Alfenas


Profª Drª Nedja Suely Fernandes
Centro de Ciências Exatas – UFRN, Natal


Prof. Dr. José Marques Luiz
Faculdade de Engenharia – UNESP, Guaratinguetá


Dr. Salvador Claro Neto
Instituto de Química – USP, São Carlos

Curriculum Vitae

1 - Dados Pessoais:

Nome: Cláudio Teodoro de Carvalho

Data de Nascimento: 08/02/1975

Nacionalidade: Brasileira

Estado Civil: Solteiro

2 - Formação:

Graduação Superior:

Formado no Curso de Bacharelado em Química pela Universidade Federal de Mato Grosso: Instituto de Ciências Exatas e da Terra - Departamento de Química - Campus de Cuiabá. 2004

Pós-Graduação:

Mestrado: Início 02 de agosto de 2004 e término em 20 janeiro 2006.

Instituto de Química UNESP - Campus de Araraquara

Orientação do Prof. Dr. Massao Ionashiro.

Doutorado: Início 06 março de 2006 e término em 22 fevereiro 2010.

Instituto de Química UNESP - Campus de Araraquara

Orientação do Prof. Dr. Massao Ionashiro.

1 - Participação em congressos:

■ Participação no 17º encontro Regional do SBQ – interior paulista – Waldemar Saffioti, 18 - 20 de outubro de 2009, Araraquara – São Paulo.

■ Participação no XLIX Congresso Brasileiro de Química – CBQ, realizado de 03 – 04 de outubro de 2009, no centro de Eventos do Hotel Plaza San Rafael, na Cidade de Porto Alegre, Rio Grande do Sul – Brasil com apresentação de pôster:

• Estudo do comportamento térmico e análise dos gases liberados por TG-DTA-MS do ácido 2-metoxicinamalpirúvico. Carvalho, C. T; Siqueira, A. B; Locatelli, J. R; Caires, F. J; Lima, L. S; Dametto, P. R; Ambrozini B; R. S. Nunes; Ionashiro, M.

■ Participação no XLVIII Congresso Brasileiro de Química – CBQ, realizado de 29/09 – 03/10 de 2008, no centro de Convenções do FIRJAN, na Cidade de Rio de Janeiro, Rio de Janeiro – Brasil com apresentação de pôster:

• Síntese, caracterização e comportamento térmico dos 2-metoxicinamalpiruvatos de Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II) e Cu(II), no estado sólido Carvalho, C. T. ; Siqueira, A. B; Ambrozini, B; Ionashiro, E. Y; Locatelli, J. R; Bannach, G; Rodrigues, E. C; Ionashiro, M.

■ Participação no XLVII Congresso Brasileiro de Química – CBQ, realizado de 17 – 21 de setembro de 2007, no centro de Eventos do Hotel Praia Mar, na Cidade de Natal, Rio Grande do Norte – Brasil com apresentação de pôster:

• Síntese, Caracterização e Estudo Termoanalítico dos 2-metoxicinamalpiruvatos de lantânio(III), cério(III) e praseodímio(III), no Estado Sólido. C.T.Carvalho, A. B. Siqueira, Dametto, P. R. M. Ionashiro.

■ Participação do V Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria da Associação Brasileira de Análise Térmica e Calorimetria no período de 02 – 05 de abril – Poços de Caldas – MG – Brasil 2006.

■Participação do V Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria com apresentação de trabalhos na forma de pôster:

•Síntese, Caracterização e Estudo Termoanalítico dos 2-etoxibenzoatos de Manganês(II), Cobalto (II), Níquel (II), Cobre (II) e Zinco (II), no Estado Sólido. C.T.Carvalho.; A.B.Siqueira.; E.Y.Ionashiro.; E.C.Rodrigues.; G.Bannach.; J.R.Locatelli.; M. Ionashiro.

■III Encontro Regional dos Usuários das Técnicas Termoanalíticas em São Carlos – SP, 05 de novembro de 2007.

■IV Encontro dos Usuários das Técnicas Termoanalíticas em São Carlos 27 de julho de 2009. Apresentação de trabalho na forma de pôster:

•Síntese, caracterização e estudo termoanalítico dos 2-metoxicinamalpiruvatos de ítrio(III), neodímio(III) e samário(III) no estado sólido.C.T.Carvalho, A. B. Siqueira , E. Y. Ionashiro, E. C. Rodrigues, G. Bannach; J. R. Locatelli; P. R. Dametto; Cardoso T.F.M; M. Ionashiro.

■II Encontro Regional dos Usuários das Técnicas Termoanalíticas em São Carlos – SP, 04 de julho de 2005. Apresentação em forma de pôster dos trabalhos:

•Síntese, Caracterização e estudo termoanalítico dos 2-metoxibenzoatos de Mn (II), Co(II) e Ni(II), de autoria de: C.T.Carvalho.; A.B. Siqueira.; E.Y.Ionashiro.; E.C. Rodrigues.; G. Bannach.; G. Bannach.; M. Ionashiro.

■Participação no Workshop sobre Reologia e Análise Dinâmico-Mecânica (DMA) em São Carlos – SP, realizado em 20 de novembro de 2006.

■Participação no Workshop Pós-Graduação em Química da SBQ – Regional Interior Paulista Waldemar Saffioti “Estratégias para maior entrosamento e fortalecimento dos Cursos de Pós-Graduação em Química do Interior Paulista” realizado no Instituto de Química de Araraquara - UNESP, no dia 06 de outubro de 2006.

■Participação no Workshop “Pós-Graduação em Química: Formação de Recursos Humanos e Transferência de Tecnologia”, realizado no Instituto de Química de Araraquara – UNESP, no dia 05 de outubro de 2006.

2 - Trabalhos Publicados

1-Caires, F.J. ; Lima, L.S.; Carvalho, C.T. ; Giagio, R.J. ; IONASHIRO, M. Thermal behaviour of malonic acid, sodium malonate and its compounds with some bivalent transition metal ions. *Thermochimica Acta (Print)*, v. 497, p. 35-40, 2010.

2-Carvalho, C. T. ; A. B. Siqueira ; O. Treu-Filho ; E. Y. Ionashiro ; M. Ionashiro . Synthesis, Characterization and Thermal Behaviour of Solid 2- Methoxycinnamylidenepyruvate of Light Trivalent Lanthanides. *Journal of the Brazilian Chemical Society (Impresso)*, v. 20, p. 1313-1319, 2009.

3-DAMETTO, P. R. ; AMBROZINI, B. ; Siqueira, A. B. ; Carvalho, C. T. ; IONASHIRO, M. Synthesis, characterization and thermal behaviour of solid-state 3-methoxybenzoates of heavy trivalent lanthanides and yttrium(III). *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, p. 00-00, 2009.on-line.

4-Dametto, Patrícia R. ; Ambrozini, Beatriz ; Siqueira, Adriano B. ; Carvalho, Cláudio T. ; Ionashiro, Massao . Synthesis, characterization and thermal behaviour of solid-state compounds of europium(III) and gadolinium(III) 3-methoxybenzoate. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 97, p. 765-768, 2009.

5-AMBROZINI, B. ; DAMETTO, P. R. ; Siqueira, A. B. ; Carvalho, C. T. ; IONASHIRO, M. . Synthesis, characterization and thermal behavior on solid tartrates of light trivalent lanthanides. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 97, p. 761-764, 2009.

6-Siqueira, A. B. ; Carvalho, C. T. ; RODRIGUES, E. C. ; Ionashiro, E. Y. ; BANNACH, G. ; IONASHIRO, M. . Synthesis, characterization and thermal behaviour of heavy lanthanide and yttrium pyruvates in the solid state. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, p. 00-00, 2009.

7-Rodrigues, Emanuel C.; Carvalho, Claudio T. ; de Siqueira, Adriano B. ; Bannach, Gilbert ; Ionashiro, Massao . Synthesis, characterization and thermal behaviour on solid tartrates of some bivalent metal ions. *Thermochimica Acta (Print)*, v. 496, p. 156-160, 2009.

8-SIQUEIRA, A. B. ; BANNACH, G. ; RODRIGUES, E. C. ; CARVALHO, C. T. ; IONASHIRO, M. . Solid-state 2-methoxybenzoates of light trivalent lanthanides. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 91, p. 897-902, 2008.

9-Ionashiro, E. Y. ; BANNACH, G. ; SIQUEIRA, A. B. ; Carvalho, C. T. ; RODRIGUES, E. C. ; IONASHIRO, M. . 2-Methoxybenzylidenepyruvate with heavier trivalent lanthanides and yttrium(III). *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 92, p. 953-959, 2008.

10 -SIQUEIRA, A. B. ; Carvalho, C. T. ; Ionashiro, E. Y. ; BANNACH, G. ; RODRIGUES, E. C. ; IONASHIRO, M. . Synthesis, characterization and thermal behaviour of solid 2-methoxybenzoates of trivalent metals. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 92, p. 945-951, 2008.

DEDICATÓRIA

*Dedico este trabalho aos meus amados pais: Osman Teodoro de Carvalho e
Antônia Zenira de Carvalho.*

*Às minhas irmãs Carlana Teodoro de Carvalho e
Carla Patrícia Teodoro de Carvalho.*

À minha querida namorada Noemi Marques.

Agradecimentos

Ao meu orientador Massao Ionashiro pela confiança, amizade, pelos ensinamentos de química e vida.

Aos meus colegas do grupo de pesquisa: Adriano, Emanuel, Elias, Locatelli, Gilbert, Patrícia, Beatriz, Flávio e Liliane pelas discussões que muito contribuíram no meu aprendizado.

Ao pessoal da seção de Pós-Graduação, em particular a Patrícia, Sandra, Célia e Wennia pelo atendimento atencioso.

Ao pessoal da Biblioteca do Instituto de Química pelo auxílio sempre dispensado de maneira eficiente.

Ao Instituto de Química da UNESP de Araraquara – São Paulo.

Ao Órgão de fomento a pesquisas, CNPq pela bolsa.

*Ando devagar porque já tive pressa
Levo esse sorriso porque já chorei demais
Hoje me sinto mais forte, mais feliz quem sabe
Só levo a certeza de que muito pouco eu sei
Eu nada sei*

*Todo mundo ama um dia.
Todo mundo chora
Um dia a gente chega e no outro vai embora
Cada um de nós compõe a sua história
Cada ser em si carrega o dom de ser capaz
De ser feliz*

*Trechos da música Tocando em Frente
Composição: Almir Sater e Renato Teixeira*

RESUMO

Sintetizou-se o ácido 2-metoxicinamalpirúvico (2-MeO-HCP), através da reação de condensação aldólica do 2-metoxicinamaldeído ($\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH})_2-\text{CHO}$), 96 % de pureza com o piruvato de sódio, (Na-2-MeO-CP), 99% puro, ambos da Aldrich. A pureza do ácido 2-metoxicinamalpirúvico sintetizado foi determinada por DSC através do pico de fusão em 125 °C.

O ácido 2-metoxicinamalpirúvico foi convertido a uma solução de aproximadamente $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ de 2-metoxicinamalpiruvato de sódio ($\text{pH} \sim 7,5$). Com esse sal foram sintetizados os compostos no estado sólido ($\text{Ln-2-MeO-CP.nH}_2\text{O}$), sendo que Ln representa os lantanídeos trivalentes e Y(III), 2-MeO-CP o ligante 2-metoxicinamalpiruvato e n o número de moléculas de água com $n = 1,5$ para o composto de túlio e itérbio e para os demais compostos $n = 1$.

Os $\text{Ln-2-MeO-CP.nH}_2\text{O}$ foram obtidos no estado sólido por adição lenta do ligante aos respectivos cloretos metálicos ou nitratos sob agitação contínua até a total precipitação dos íons metálicos. Os precipitados foram filtrados em papel de filtro Whatman n 42 lavando-se os mesmos com água destilada até a obtenção de teste negativo para cloretos com AgNO_3 em meio nítrico e difenilamina para nitratos. Posteriormente os precipitados foram secos em temperatura ambiente e armazenados em dessecador contendo cloreto de cálcio.

Técnicas instrumentais utilizadas no estudo dos compostos: Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial Simultânea (TG-DTA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Complexometria com EDTA (padrão de $1,000 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) forneceu informações sobre grau de hidratação, comportamento térmico e estequiometria; Difractometria de Raios X pelo método do pó, informações da cristalinidade e Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho sugeriu a forma de coordenação dos compostos sintetizados.

Na caracterização do ácido 2-metoxicinamalpirúvico, além da DSC a Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e Espectrometria de Massas de Alta Resolução com Ionização por Eletrospray (HRSIMS) foram empregadas como técnicas complementares.

ABSTRACTS

The 2-methoxycinnamylidenepyruvic acid (2-MeO-HCP) was synthesized through the reaction of aldolic condensation of 2-methoxycinnamaldehyde ($\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH})_2-\text{CHO}$), 96% purity, with sodium pyruvate, ($\text{Na}-2-\text{MeO}-\text{CP}$) 99% pure, both from Aldrich. The purity of 2-methoxycinnamylidenepyruvic synthesized was determined by DSC through the melting peak at 125 °C.

The 2-methoxycinnamylidenepyruvic acid was converted to a solution of about 0.15 mol L⁻¹ of the sodium 2-methoxycinnamylidenepyruvate (pH ~ 7.5). With this salt were synthesized the solid compounds ($\text{Ln}-2-\text{MeO}-\text{CP}.n\text{H}_2\text{O}$), where Ln represents trivalent lanthanides and Y (III), 2-MeO-CP is the methoxycinnamylidenepyruvate ligand and n the number of water molecules with n = 1.5 for the compound thulium, ytterbium and for the other compounds, n = 1.

The $\text{Ln}-2-\text{MeO}-\text{CP}.n\text{H}_2\text{O}$ were obtained in the solid state by slow addition of the ligand to the respective metal chlorides or nitrates on continuous stirring until total precipitation of metal ions. The precipitates were filtered through filter paper Whatman number 42, washing them with distilled water to obtain a negative test for chloride with AgNO_3 in nitric acid and diphenylamine to nitrates. Subsequently the precipitates were dried at room temperature and stored in a desiccator containing calcium chloride.

Instrumental techniques used in the study of compounds: Thermogravimetry and differential thermal analysis (TG-DTA), Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Complexometry with EDTA (standard padrão de $1,000 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹) provided information on degree of hydration, thermal behavior and stoichiometry; X-ray Diffractometry by the method of powder provided information about crystallinity, and Absorption Spectroscopy in the Infrared Region suggested the form of coordination of the compounds synthesized.

In the characterization of 2-methoxycinnamylidenepyruvic, apart from the DSC, Spectrometry Nuclear Magnetic Resonance (NMR) and Mass Spectrometry with High-Resolution Electrospray Ionization (HRSIMS) were used as complementary techniques.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Representação esquemática de uma curva TG.....	23
Figura 2 - Diagrama de bloco de uma termobalança.....	23
Figura 3 - Diagrama de bloco de uma célula DSC e DTA e suas curvas	26
Figura 4 - Curva DSC do ácido 2-metoxicinamalpirúvico.....	48
Figura 5 - Espectro de massas (a) do ácido 2-metoxicinamalpirúvico e (b) espectro dos fragmentos do ácido 2-metoxicinamalpirúvico.....	50
Figura 6 - Estrutura plana do ácido 2-metoxicinamalpirúvico.....	52
Figura 7(a) - Curvas TG-DTA do 2-metoxicinamalpiruvato de lantânio.....	57
Figura 7(b) - Curvas TG/DTG do 2-metoxicinamalpiruvato de lantânio.....	57
Figura 8(a) - Curvas TG-DTA do 2-metoxicinamalpiruvato de cério.....	58
Figura 8(b) - Curvas TG/DTG do 2-metoxicinamalpiruvato de cério.....	58
Figura 9(a) - Curvas TG-DTA do 2-metoxicinamalpiruvato de praseodímio.....	59
Figura 9(b) - Curvas TG/DTG do 2-metoxicinamalpiruvato de praseodímio.....	59
Figura 10(a) - Curvas TG-DTA do 2-metoxicinamalpiruvato de neodímio.....	60
Figura 10(b) - Curvas TG/DTG do 2-metoxicinamalpiruvato de neodímio.....	60
Figura 11(a) - Curvas TG-DTA do 2-metoxicinamalpiruvato de samário.....	61
Figura 11(b) - Curvas TG/DTG do 2-metoxicinamalpiruvato de samário.....	61
Figura 12(a) - Curvas TG-DTA do 2-metoxicinamalpiruvato de európio.....	62
Figura 12(b) - Curvas TG/DTG do 2-metoxicinamalpiruvato de európio.....	62
Figura 13(a) - Curvas TG-DTA do 2-metoxicinamalpiruvato de gadolínio.....	63
Figura 13(b) - Curvas TG/DTG do 2-metoxicinamalpiruvato de gadolínio.....	63
Figura 14(a) - Curvas TG-DTA do 2-metoxicinamalpiruvato de térbio.....	64
Figura 14(b) - Curvas TG/DTG do 2-metoxicinamalpiruvato de térbio.....	64
Figura 15(a) - Curvas TG-DTA do 2-metoxicinamalpiruvato de disprósio.....	65

Figura 15(b) - Curvas TG/DTG do 2-metoxicinamalpiruvato de disprósio.....	65
Figura 16(a) - Curvas TG-DTA do 2-metoxicinamalpiruvato de hólmio.....	66
Figura 16(b) - Curvas TG/DTG do 2-metoxicinamalpiruvato de hólmio.....	66
Figura 17(a) - Curvas TG-DTA do 2-metoxicinamalpiruvato de érbio.....	67
Figura 17(b) - Curvas TG/DTG do 2-metoxicinamalpiruvato de érbio.....	67
Figura 18(a) - Curvas TG-DTA do 2-metoxicinamalpiruvato de túlio.....	68
Figura 18(b) - Curvas TG/DTG do 2-metoxicinamalpiruvato de túlio.....	68
Figura 19(a) - Curvas TG-DTA do 2-metoxicinamalpiruvato de itérbio.....	69
Figura 19(b) - Curvas TG/DTG do 2-metoxicinamalpiruvato de itérbio.....	69
Figura 20(a) - Curvas TG-DTA do 2-metoxicinamalpiruvato de lutécio.....	70
Figura 20(b) - Curvas TG/DTG do 2-metoxicinamalpiruvato de lutécio.....	70
Figura 21(a) - Curvas TG-DTA do 2-metoxicinamalpiruvato de ítrio.....	71
Figura 21(b) - Curvas TG/DTG do 2-metoxicinamalpiruvato de ítrio.....	71
Figura 22 - Curvas DSC dos compostos: La – Lu (a – o) e Y (p), respectivamente.....	74
Figura 23 – Difractogramas de Raios X.....	75
Figura 24 – Estrutura do dímero do ácido 2-metoxicinamalpíruvico.....	76
Figura 25 – Espectro de Absorção na Região do Infravermelho do ácido 2-metoxicinamalpíruvico.....	77
Figura 26 - Espectro de Absorção na Região do Infravermelho do 2-metoxicinamalpiruvato de sódio.....	78
Figura 27 - Espectros de Absorção na Região do Infravermelho dos compostos (a) 2-metoxicinamalpiruvato de lantânio, (b) cério e (c) praseodímeo, respectivamente, como representativa de todos os compostos.....	80
Figura 28 – Estrutura ilustrativa de como o metal está coordenado ao ligante, como representativa dos compostos de lantanídeos e ítrio (III)	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais reagentes e procedências.....	40
Tabela 2 - Dados espectroscópicos de RMN de ^{13}C , DEPT 90 e 135 °, HMQC e COSY ^1H - ^1H em CDCl_3^a	52
Tabela 3 - Intervalo de temperatura (θ), perda de massa (Δm) e picos observados em cada etapa das curvas TG-DTA dos compostos.....	55
Tabela 4 - Dados analíticos e termoanalíticos.....	72
Tabela 5 - Principais bandas de absorção na região do infravermelho para o ácido 2- metoxicinamalpirúvico.....	77
Tabela 6 - Principais bandas de absorção na região do infravermelho para o 2-metoxicinamalpiruvato de sódio.....	79
Tabela 6 - Dados espectroscópicos dos 2- metoxicinamalpiruvato de sódio e de seus compostos com lantanídeos leves trivalente.....	81

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Na ₂ -MeO-CP	2-metoxicinamalpiruvato de sódio
EDTA	Ácido etileno diamino tetracético
SDT	Técnica diferencial simultânea
TG	Termogravimetria
DTA	Análise térmica diferencial
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
L	Ligante
M	Metal
pH	$\log 1/[H^+]$
H ₂ -MCP	Ácido 2-metoxicinamalpirúvico
2-MCP	2-metoxicinamalpirúvico
CP	Cinamalpiruvato
4-DMCP	4-dimetilaminocinamalpiruvato
4-CIBP	4-clorobenzalpiruvato
4-DMBP	4-dimetilaminobenzalpiruvato
2-Cl-DMBP	2-clorodimetilaminobenzalpiruvato
4-Me-BP	4-metilbenzalpiruvato
4-MeO-BP	4-metoxibenzalpiruvato
4-IP-BP	4-isopropilbenzalpiruvato

LISTA DE SÍMBOLOS

g – Grama

°C – Graus Celsius

L – Litro

pH – Potencial hidrogeniônico

mg – Miligrama

ΔG – Variação de energia livre do sistema

ΔH – Variação da entalpia

Log β – Logaritmo da constante de estabilidade

cm – Centímetro

K – Kelvin

min – Minuto

kV – Quilovolts

mA - Miliamper

λ – Comprimento de onda

Å - Angstrom

mL – Mililitro

kJ – Kilojoule

ν_{ass} - (COO⁻) – Estiramento assimétrico do grupo carboxilato.

ν_{sim} - (COO⁻) – Estiramento simétrico do grupo carboxilato.

$\Delta\nu$ – Diferença entre os valores dos estiramentos assimétrico e simétrico do grupo carboxilato.

Θ – Intervalo de temperatura.

Δm – Perda de massa.

SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
1.1 - Análise Térmica.....	20
1.1.1 - Termogravimetria (TG) e Termogravimetria derivada (DTG).....	22
1.1.2 - Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Análise Térmica Diferencial (DTA)....	25
1.2 - Algumas considerações sobre os elementos das terras raras.....	26
1.2.1 - Abundância.....	28
1.2.2 - Solubilidade.....	28
1.2.3 - Cor.....	29
1.2.4 - Contração lantanídica.....	29
1.2.5 - Reações em solução.....	30
1.2.6 - Reações no estado sólido.....	32
1.3 - Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho Médio.....	36
2 - PARTE EXPERIMENTAL.....	40
2.1 - Reações envolvidas na preparação do 2-metoxicinamalpiruvato de sódio e seu . respectivo ácido.....	41
2.2 - Procedimento experimental da preparação do 2-metoxicinamalpiruvato de sódio . e seu respectivo ácido.....	43
2.3 - Preparação dos cloretos de lantanídeos.....	44
2.4 - Preparação dos 2-metoxicinamalpiruvatos de lantanídeos.....	44
2.5 - Métodos e técnicas utilizadas na caracterização e estudo do comportamento térmico . dos 2-metoxicinamalpiruvatos de lantanídeos (III) e ítrio (III), exceto promécio.....	45
2.5.1-Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial Simultânea (TG-DTA) e . Termogravimetria e Termogravimetria Derivada (TG/ DTG).....	45
2.5. 2 - Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	45
2.5. 3 - Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.....	46
2.5. 4 - Difratomia de Raios X.....	46
2.5. 5 - Complexometria.....	46
2.5.6 - Espectrometria de RMN.....	47
2.5.7 – Espectrometria de massas.....	47

3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	48
3.1 – Caracterização do ácido 2-metoxicinamalpirúvico.....	48
3.1.1 - Calorimetria Exploratória Diferencial do Ácido 2-metoxicinamalpirúvico.....	48
3.1.2 - Espectrometria de massas.....	49
3.1.3 - Espectrometria de RMN.....	51
3.2 - Curvas (TG-DTA) e (TG/DTG) dos compostos 2-metoxicinamalpiruvatos de . lantanídeos (III) e ítrio (III)	53
3.2.1 – Curvas (TG-DTA) e (TG/TG) dos compostos	57
3.3 - Resultados Analíticos e Termoanalíticos.....	72
3.4 - Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	74
3.5 - Difractometria de Raios X.....	75
3.6 - Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	76
3.6.1 - Descrição dos principais grupos vibracionais dos compostos.....	76
3.6.2 - Dados espectroscópicos para o 2-metoxicinamalpiruvato de sódio e compostos . de lantanídeos (III) e ítrio (III).....	80
4 – CONCLUSÃO.....	83
REFERÊNCIAS.....	84

1 – INTRODUÇÃO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 - Análise Térmica

O efeito do calor nos materiais tem beneficiado a humanidade há séculos. Principalmente para cozer alimentos, fundir certos metais e transformá-los em utensílios domésticos, armas de guerra, ferramentas em geral e preparar terrenos para plantações etc. [1]

Com o surgimento da alquimia muitas descobertas em experimentos de síntese e decomposição de substâncias naturais e artificiais deram base a uma química moderna, aperfeiçoando processos químicos e tornando conhecida muitas substâncias até então desconhecidas. Com o estudo da química tornando-se cada vez mais exigente, houve a necessidade dos cientistas distinguirem entre diferentes substâncias e materiais. O estudo dessas propriedades e reações tornou possível a identificação não só dos constituintes de uma substância, mas a sua provável fonte, dando início ao que chamamos de química analítica.

O estudante de química ou da ciência de materiais pode dar início ao seu estudo experimental do assunto, observando a natureza dos materiais, a sua aparência, propriedades mecânicas, densidade e pode escolher aquecer os materiais como uma primeira tentativa na classificação. Por exemplo, aquecendo uma pequena quantidade de amostra em um tubo de ensaio, esta poderá sofrer mudanças físicas e/ou químicas ou ser completamente estável. Estas observações muitas vezes não são completas por si só, o que requer medidas físicas ou químicas que podem, por exemplo, ser observadas através de um espectro. A necessidade do uso de técnicas analíticas complementares. A utilização de alguns aparelhos para determinar exatamente a temperatura do evento, e para controle do aquecimento, ou medida do calor envolvido, mudança da massa, natureza dos gases desprendidos, fornecem muito mais informações ao analista. A análise térmica são técnicas que podem ser usadas para algumas destas finalidades e que vem sendo empregadas a mais de um século, mas que ainda, de um modo geral, é pouco difundida, apesar de sua grande potencialidade [2].

A origem da Análise Térmica - é extremamente difícil saber com clareza a origem de uma determinada técnica, porque a ciência é construída no acúmulo de conhecimentos que são repassados a sucessores, contribuindo para o aperfeiçoamento, inovação e construção de novos aparatos; uma análise mais precisa, nos quais os métodos térmicos tornaram-se métodos termoanalíticos não tem sido criticamente examinada a fundo. Nesse ponto de vista a análise térmica começou com experimentos clássicos de Henry Louis Le Chatelier (1850-1936) em 1887, para discriminar entre vários minerais em argila usando curvas de razão de

aquecimento, mas esta reivindicação foi feita antes da definição correta do termo análise térmica e somente com essa definição aceita internacionalmente que esses fatos puderam ser verificados. A definição aceita de Análise Térmica pela Confederação Internacional de Análise Térmica (ICTAC) é: *“um grupo de técnicas na qual uma propriedade física de uma substância e/ou o produto de suas reações é medido como função da temperatura enquanto a substância é sujeita a um programa controlado de temperatura”*.

Uma técnica para que seja considerada termoanalítica tem que satisfazer três critérios:

- 1- Uma propriedade física tem que ser medida;
- 2- A medida tem que ser expressa (diretamente ou indiretamente) como uma função da temperatura;
- 3- A medida tem que ser fornecida sobre um programa controlado de temperatura.

Outros experimentos foram realizados antes de Lê Chatelier, segundo a literatura os primeiros a usarem as técnicas termoanalíticas que assim pode ser classificada foi Jakob Fredrik Emanuel Rudberg (1800 – 1839) na Suécia o qual observou a razão de resfriamento inversa em 1829 em metais e ligas, usando para isso um aparelho que era resfriado pela neve em suas partes externas para permitir transferência de calor máxima, embora essa idéia seja remanescente do calorímetro de gelo de Lavosier. Essa idéia foi seguida por outros pesquisadores como: Moritz Ludwing Frankenheim (1801 – 1869) na Alemanha o qual determinou curvas de resfriamento em 1837; James Ballantyne Hannay (1855 – 1931) na França que planejou curvas de aquecimento quase-isotérmicas e razão de aquecimento em 1883 e 1887 [3].

A balança criada por Kotaro Honda em 1915, chamada termobalança, não tinha alertado a atenção dos pesquisadores até 1947 para as aplicações no campo da análise inorgânica gravimétrica e uma situação similar ocorreu com a Análise Térmica Diferencial (DTA) a qual foi originalmente concebida por Roberts-Austen em 1899. A técnica DTA foi muito importante para a identificação de minerais, cerâmicas, ligas metálicas, mas ignorada pelos químicos. Em anos recentes a DTA tem sido aplicada com sucesso em complemento a outras técnicas ou até mesmo sozinha para a elucidação de problemas de interesse químico [4]. A análise térmica no Brasil foi introduzida pelo Prof. Ernesto Giesbrecht, no início dos anos sessenta, em colaboração com os professores Ivo Giolito, Geraldo Vicentini, Madeleine Perier e Wesley W. Wendlant, onde foi publicada uma série de artigos referentes à decomposição dos selenatos e selenitos de terras raras.

A divulgação da análise térmica coube ao professor Ivo Giolito, o qual ministrou palestras, cursos e várias conferências em diferentes estados brasileiros e também ofereceu em

nível de pós-graduação o curso “Métodos Termoanalíticos de Investigação I e II” no Instituto de Química da Universidade de São Paulo, a partir do ano de 1974 [5].

Em continuidade aos trabalhos realizados pelo professor Ivo Giolito, diversos ligantes e compostos no estado sólido de metais alcalino terrosos, metais de transição, semi-metais e lantanídeos passaram a ser estudados no laboratório de Análise Térmica **Ivo Giolito** (LATIG) do Instituto de Química da UNESP em Araraquara – SP, sob orientação do Prof. Dr. Massao Ionashiro e alguns colaboradores. Esses compostos foram estudados utilizando-se basicamente a Termogravimetria (TG), a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), a Complexometria com EDTA, Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho e Difractometria de Raios X pelo método do pó.

A partir de trabalhos, já realizados, envolvendo alguns desses compostos, procuraram-se fazer comparações com dados obtidos pela Termogravimetria (TG) no que diz respeito à etapa de desidratação, à decomposição térmica dos compostos, teores dos íons metálicos, percentuais obtidos por titulação complexométrica e às interações metal–ligante, de modo a detectar possíveis correlações.

1.1.1 - Termogravimetria (TG) e Termogravimetria derivada (DTG)

Termogravimetria (TG) e Termogravimetria derivada (DTG) são técnicas utilizadas para estudar a estabilidade térmica e/ou processos de decomposição térmica de substâncias em diferentes materiais, possuindo aplicações nos mais diversos campos da química básica e tecnológica.

Na Termogravimetria, a massa de uma substância é continuamente medida enquanto esta é submetida a um programa controlado de temperatura. O registro obtido é um gráfico que relaciona tempo e/ou temperatura (eixo das abscissas) com massa (eixo das ordenadas), denominado tecnicamente de curva termogravimétrica, ou curva TG (Fig.1). Nas curvas TG, as variações de massa que ocorrem em função da variação controlada de temperatura, são designadas por etapas. Na Figura 1, T_i é a temperatura inicial, ou seja, a temperatura na qual a mudança de massa alcança uma magnitude que a termobalança consegue detectar, e T_f é a temperatura final, ou seja, a temperatura na qual a perda de massa (Δm) alcança o máximo valor detectado pela termobalança, correspondendo para efeitos práticos, à reação completa.

O equipamento usado na Termogravimetria é a termobalança, cujo diagrama de bloco está representado na Fig. 2.

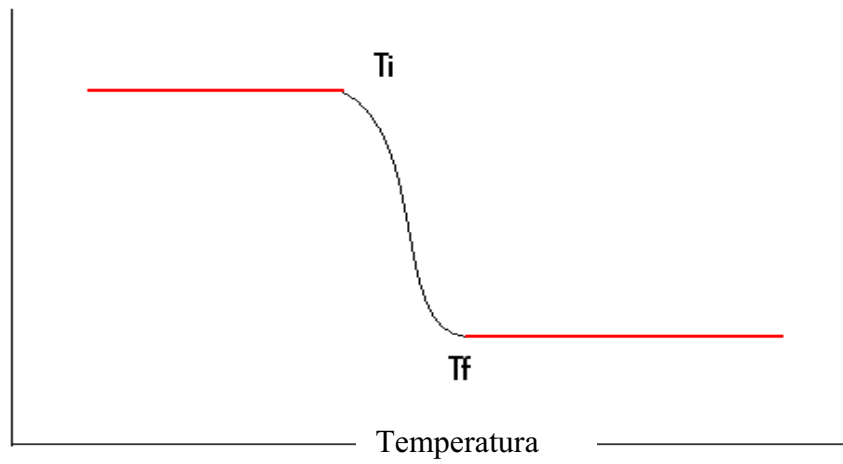


Figura 1. Representação esquemática de uma curva TG

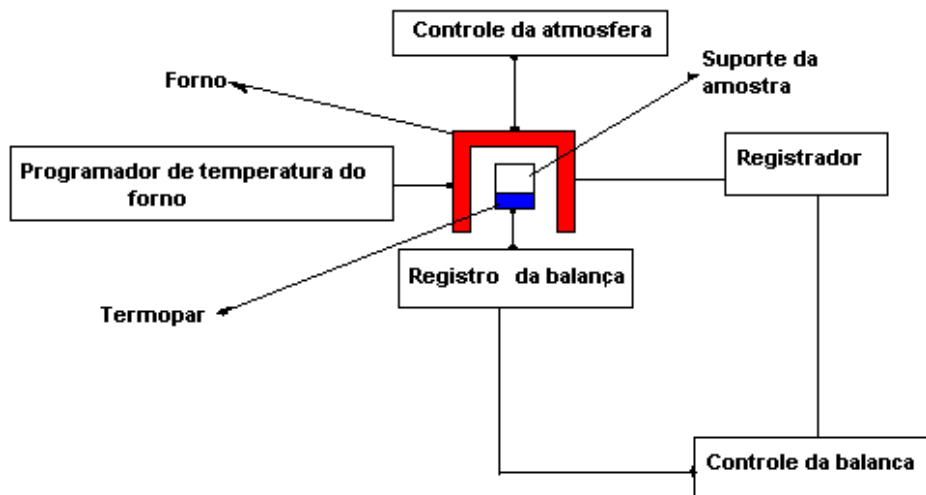


Figura 2 - Diagrama de bloco de uma termobalança.

Na Termogravimetria, as variações de massa são quantitativas, mas o intervalo de temperatura na qual elas ocorrem é qualitativo, ou seja, as temperaturas inicial e final dos processos de decomposição térmica variam se as condições de obtenção da curva TG variar. Os vários fatores que podem influenciar nos aspectos da curva TG são basicamente divididos em fatores instrumentais e características da amostra.

Entre os fatores instrumentais, podemos citar, como exemplos: a razão de aquecimento, a atmosfera utilizada, o fluxo da atmosfera, o suporte de amostra, a velocidade de registro da curva e geometria do forno.

Entre os fatores da amostra, podem ser citados, como exemplos: a massa utilizada, a granulometria da amostra, o grau de compactação.

“Convém salientar que muitos fatores acima mencionados ainda continuam sendo estudados, porque se de um lado boa parte deles é constante para uma dada termobalança (geometria do suporte de amostra, sensibilidade da balança, empuxo do ar), por outro lado muitos são variáveis e difíceis de serem controlados (tamanho da partícula da amostra, compactação, solubilidade na amostra dos gases liberados, etc.), por isso continua sendo difícil correlacionar os dados obtidos com vários sistemas termoanalíticos disponíveis, mesmo porque, até o momento, inexistem algum tipo de amostra padrão ou, melhor ainda, uma termobalança padrão, através da qual poderiam ser comparados os diferentes aparelhos comerciais [5].”

A Termogravimetria Derivada (DTG), definida como técnica termoanalítica, é a derivada primeira da curva TG, cujo gráfico é denominado de curva DTG, e relaciona $dm/dt \times T$. Os degraus correspondentes às variações de massa da curva TG são substituídos, na curva DTG, por picos, cujas áreas são proporcionais às variações de massa. A curva DTG possibilita uma melhor visualização dos fenômenos de decomposição térmica. O vértice do pico indica a temperatura na qual a velocidade de variação de massa é máxima. Se a variação de massa ocorre a uma velocidade constante, a curva TG mostrará perda constante que corresponde à variação de massa, mas na curva DTG não haverá o aparecimento de picos.

Uma aplicação importante da curva DTG consiste na separação de reações que ocorrem em etapas consecutivas ou sobrepostas, que em alguns casos, não são evidenciados pela curva TG.

1.1.2 - Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) é uma técnica termoanalítica na qual se mede a energia fornecida à amostra e a um material de referência termicamente inerte, ou mesmo um cadinho vazio, à medida que ambos vão sendo aquecidos ou resfriados em um calorímetro; na Análise Térmica Diferencial mede-se a diferença de temperatura entre a amostra e o material de referência. Usualmente, o material de referência adotado é a alumina. A curva resultante na DSC, denominada tecnicamente de curva DSC, é um gráfico que relaciona $dQ/dT \times T$ ou dH/dT enquanto que a curva resultante no DTA, denominada tecnicamente de curva DTA, é um gráfico que relaciona $\Delta T \times T$, sendo $\Delta T = (T_a - T_r)$, onde T_a = temperatura da amostra e T_r = temperatura da referência. Qualquer fenômeno físico (como, por exemplo: fusão, ebulição, sublimação, transição da estrutura cristalina) ou químico (como, por exemplo: reações de desidratação, decomposição, oxi-redução), que ocorrendo, provoquem variação de entalpia (DSC) ou temperatura (DTA), pode ser detectado através dessas técnicas.

Apesar de fornecerem informações semelhantes, essas duas técnicas possuem vantagens e desvantagens uma em relação à outra. A vantagem da DSC sobre a DTA, é que a variação de entalpia que ocorre nas transformações da amostra durante o aquecimento pode ser medida quantitativamente. No DSC o intervalo de temperatura no qual a técnica é adequada é relativamente baixo, no máximo até 750 °C (e usando cadinho de alumínio, máximo permitido é 600 °C).

A técnica DTA não fornece dados quantitativos sobre os processos exo ou endotérmicos como a DSC, mas possui como vantagem a possibilidade de ser utilizada em temperaturas bem mais altas (2400 °C), sendo também utilizada para correlacionar diretamente eventos térmicos em aparelhos que fazem medidas TG-DTA simultaneamente, como o equipamento utilizado neste trabalho.

As curvas DSC e DTA também são afetadas pelas condições de obtenção. Fatores, como razão de aquecimento, atmosfera, fluxo de gás, granulometria da amostra, e outros, influenciam no aspecto da curva.

As curvas DSC e DTA, quando analisadas conjuntamente com a curva TG, fornecem informações valiosas para a elucidação do processo de decomposição térmica de uma amostra estudada. Na Figura 3 está representado o diagrama de bloco simplificado de uma célula DSC e DTA com suas respectivas curvas.

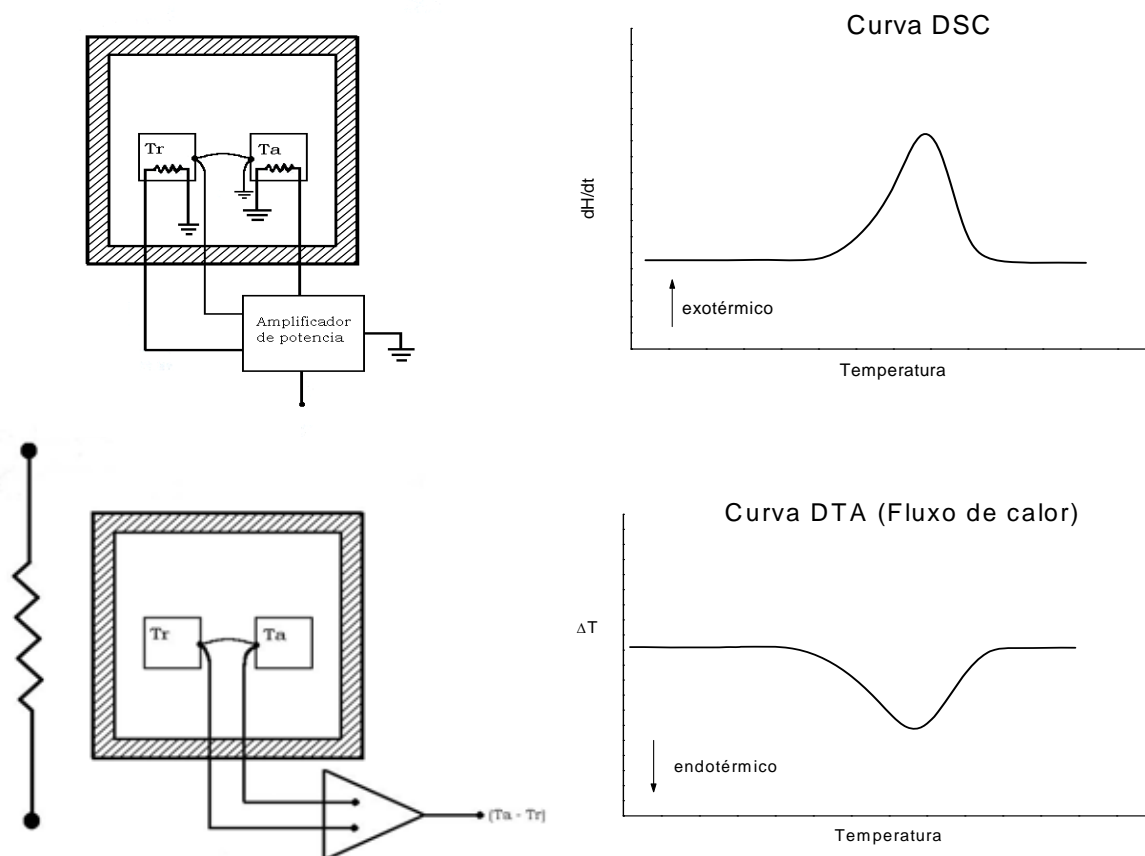


Figura 3 - Diagrama de blocos de uma célula DSC e DTA e suas curvas.

1.2 - Algumas considerações sobre os elementos das terras raras

Os grupos dos metais conhecidos como terras raras compreendem uma série de elementos que apresenta propriedades muito semelhantes de modo que eles foram considerados como sendo um único elemento até 1907. Já foram chamados de terras raras e incluíam, além dos catorze elementos da série dos lantanídeos, Sc e Y, que são elementos do bloco *d*. Às vezes, Th (um actinídeo) e Zr (outro elemento do bloco *d*) costumavam ser incorporados.

Os elementos das terras raras ocorrem em grande número de minerais, os quais a maioria não são comuns. Dentre os mais importantes, convém destacar a cerita (silicato de cério) misturado com silicatos de outras terras raras, e a monazita, sendo esse último, o mineral mais importante e mais disseminado, respondendo por mais de 78%. Outro mineral importante como fonte de terras raras é a bastnaesita que é fluorocarbonato misto, $M^{+3}CO_3F$, onde M é o lantânio ou os lantanídeos. Grandes quantidades desse mineral são extraídas nos EUA, respondendo por 22% da quantidade total da produção de lantanídeos. Pequenas quantidades de outro mineral, a xenotima também é extraída.

No Brasil e na Índia encontram-se grandes quantidades de areia monazítica que contém misturados a ela fosfatos de cério e de outras terras raras.

A separação dos diversos elementos é bastante trabalhosa, que de acordo com a metodologia clássica separa-se primeiro digerindo o mineral com ácido sulfúrico concentrado e o filtrado límpido é tratado com gás sulfídrico para de eliminar o cobre, bismuto etc, e a solução dos sulfatos é tratada com ácido oxálico e o precipitado formado das terras raras com oxalato é separado em três grupos principais, de acordo com a solubilidade de seus sais duplos com sulfato de potássio. A precipitação com oxalato é quase específica porque separa de todos os elementos, exceto tório e alcalinos-terrosos.

O tório é um problema porque acompanha quantitativamente as terras raras nos três métodos de precipitação, por isso é removido por outro método de separação. Além desses reagentes existem vários outros precipitantes. A precipitação dos hidróxidos é a menos seletiva, mas é útil para separar dos metais alcalinos e alcalinos-terrosos (uso de NH_4OH) e a precipitação de fluoretos é usada principalmente para separar as terras raras de Ta e Nb [6,7, 8].

Outros métodos bastante utilizados são as separações por cromatografia de troca iônica, pode-se adaptar o procedimento usando tanto um trocador catiônico como aniônico. Esta técnica é especialmente útil na separação das terras raras do tório, na qual se faz uso dos complexos em meio nitrato e sulfato. Vários outros agentes complexantes, quer para as terras raras, quer para os outros elementos que o acompanham, poderão ser usados em associação ao processo de troca iônica. Além da cromatografia de troca iônica, outros tipos de cromatografia também são utilizados na separação desses elementos, como por exemplo: cromatografia líquida, cromatografia de papel, cromatografia de camada delgada, cromatografia de coluna, cromatografia de deslocamento, adsorção e partição, cromatografia de par iônico, troca iônica e resinas quelantes, etc. [7].

Os metais de terras raras são todos moles e de coloração branca prateada, são eletropositivos e muito reativos. Os elementos mais pesados do grupo são menos reativos que os mais leves, porque formam uma camada protetora de óxido na superfície. As propriedades químicas dos elementos do grupo se restringem praticamente às propriedades de seus compostos trivalentes. Os potenciais de redução padrão de todos são elevados e variam de forma regular no pequeno intervalo de -2,48 a -2,26 volts, dependendo do tamanho dos íons. Todos os lantanídeos são bastante reativos, e reagem lentamente com a água fria e rapidamente com água quente. Os hidróxidos de lantanídeos formam precipitados gelatinosos, mediante a adição de NH_4OH às soluções aquosas, onde esses hidróxidos são iônicos e básicos. Todos os metais, óxidos e hidróxidos se dissolvem em ácidos diluídos, formando sais. Os hidróxidos lantanídicos são suficientemente básicos para absorverem CO_2 do ar e formarem carbonatos. A basicidade diminui à medida que decresce o raio iônico, do Ce ao Lu. Assim, $\text{Ce}(\text{OH})_3$ é o hidróxido mais básico e $\text{Lu}(\text{OH})_3$ é o menos básico.

Os metais de terras raras quando exposto ao ar perdem rapidamente o brilho. Quando são aquecidos na presença de O_2 formam os óxidos Ln_2O_3 . Yb e Lu formam um filme protetor de óxido, que impede que o restante do metal reaja, a não ser quando aquecido a $1.000\text{ }^\circ\text{C}$. A única exceção é o cério, que forma CeO_2 ao invés Ce_2O_3 . Os óxidos são iônicos e básicos.

Os metais do grupo reagem com H_2 , mas geralmente é necessário aquecê-los a uma temperatura de $300\text{-}400\text{ }^\circ\text{C}$ para dar início à reação [8].

1.2.1 - Abundância

Quanto à abundância e número de isótopos, os lantanídeos não são particularmente raros. O cério é quase tão abundante quanto o cobre, exceto pelo promécio, que não ocorre na natureza, todos os lantanídeos são mais abundante que o iodo. Os elementos e o número de isótopos naturais variam regularmente, elementos com um número atômico par são mais abundantes que seus vizinhos com número atômico ímpares. Os elementos com número atômico par também possuem um maior número de isótopos estáveis, já os elementos com números atômicos ímpares nunca possuem mais do que dois isótopos estáveis [7,8].

1.2.2. Solubilidade:

Os sais dos lantanídeos geralmente contêm água de cristalização. A solubilidade depende da pequena diferença entre a energia reticular e a energia de solvatação, e não há

uma tendência clara dentro do grupo. Os cloretos e nitratos são solúveis em água, enquanto que os oxalatos, os carbonatos e os fluoretos são pouco solúveis [7, 8].

1.2.3 - Cor

As cores das terras-raras observadas a olho nu sempre apresentam alguma diferença entre os autores. Esses íons trivalentes dos lantanídeos são coloridos tanto em estado sólido como em solução e essa coloração parece depender do número de elétrons f desemparelhados, onde elementos com (n) elétrons f frequentemente possui cores semelhantes dos elementos com $(14-n)$. A cor decorre da absorção de luz visível, de um determinado comprimento de onda e a energia da luz absorvida corresponde à energia necessária para promover um elétron do estado fundamental para um estado de maior energia. No caso dos compostos dos elementos de lantanídeos, o acoplamento spin-órbita é mais importante que a energia de estabilização de campo cristalino. Todos os lantanídeos têm bandas de absorção na região do visível ou do ultravioleta, com exceção do lutécio, que tem um nível f totalmente preenchido. Os orbitais f são orbitais internos e situam-se na região mais interna do átomo, dessa forma estão bem protegidos das influências das vizinhanças; tais como a natureza e o número de ligantes, por isso, a posição da banda de absorção não varia no tipo de ligantes coordenados. A vibração dos ligantes modifica bastante a energia do campo cristalino, mas o efeito sobre o nível f é pequeno, provocando o desdobramento dos diferentes estados espectroscópicos em apenas cerca de 100 cm^{-1} . Por isso, as bandas de absorção são geralmente muito finas, favorecendo o uso na calibração do comprimento de onda de instrumentos [8].

1.2.4 - Contração lantanídica

Os elementos terras-raras são predominantemente iônicos e determinados principalmente pelo tamanho de seus cátions trivalentes. O ítrio apresenta-se também como cátion tripositivo semelhante, com o núcleo de gás nobre, e tem raios atômicos e iônicos próximos dos valores dos elementos Tb e Dy. Ele se encontra na natureza acompanhando os lantanídeos e se assemelha aos cátions Tb^{+3} e Dy^{+3} em seus compostos [7].

Os raios covalentes e iônicos geralmente aumentam com aumento da carga nuclear dentro de um grupo, devido à presença de níveis adicionais de elétrons preenchidos. Num período da tabela periódica, os raios covalentes e iônicos diminuem com o aumento da carga nuclear. Isso ocorre porque, os elétrons que vão sendo acrescidos blindam ineficientemente a

carga nuclear adicional, fazendo com que os elétrons sejam mais atraídos e se aproximem do núcleo.

As propriedades de um íon dependem de seu tamanho e de sua carga. O tamanho dos íons lantanídeos varia muito pouco de um elemento para outro. Por isso, suas propriedades químicas são muito semelhantes. Complexos formados pelo Lu^{+3} são os mais estáveis devido ao seu menor tamanho. No entanto, o La^{+3} e Ce^{+3} são os maiores íons, de modo que esses formam hidróxidos mais básicos [8].

1.2.5 - Reações em solução

Os íons lantanídeos têm uma carga elevada que favorece a formação de complexos. Contudo, os íons são relativamente grandes quando comparados com íons dos elementos de transição. Em solução aquosa não formam complexos com aminas, pois a água é um ligante mais forte que as aminas. Apenas alguns poucos complexos estáveis são obtidos com solventes não-aquosos.

Os parâmetros termodinâmicos de formação de complexos de cátions lantanídeos com alguns derivados do ácido benzóico foram determinados por métodos de potenciometria e titulação calorimétrica em solução aquosa. Os derivados do ácido benzóico estudados foram os 4-aminobenzoato, 4-hidroxibenzoato e 4-nitrobenzoato, todas as medidas de complexação foram feitas em solução aquosa com uma força iônica média regulada com hipoclorito de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Os parâmetros termodinâmicos para a complexação são discutidos em relação ao efeito eletrônico dos grupos substituintes dos ligantes. Tem sido verificado que a estabilidade dos complexos é afetada pela natureza dos grupos para-substituídos no anel fenil dos ligantes carboxilatos. Cálculos teóricos da distribuição de cargas nos átomos de carbono de vários ligantes benzoatos substituídos foram também realizados [9].

Constantes de estabilidade de complexos dos cátions de lantanídeos trivalentes com vários dimetoxibenzoatos foram determinadas por métodos de titulação potenciométricos. Os dimetoxibenzoatos estudados foram 2,3-dimetoxibenzoato, 2,4-dimetoxibenzoato, 2,5 dimetoxibenzoato. Os parâmetros termodinâmicos para a complexação de alguns cátions lantanídicos com 2,5 dimetoxibenzoato foram medidos usando uma titulação calorimétrica. Todas as medidas de complexação foram realizadas em temperatura ambiente com força iônica média $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de hipoclorito de sódio. Esses parâmetros termodinâmicos são discutidos em relação ao efeito eletrônico dos grupos substituintes no ligante. A proposta é que a estabilidade dos complexos dimetoxibenzoatos com cátions de lantanídeos é devida

principalmente à polarização da densidade de carga eletrônica a partir do grupo metoxi através do sistema π do anel fenil para o grupo carboxilato. O C^{13} RMN evidencia que a polarização de carga pelo cátion lantanídeo nos complexos está presente. Cálculos teóricos de distribuição de carga nos átomos de carbono do 2,4 dimetoxibenzoatos foram também realizados [10].

Em solução aquosa, muitos dos trabalhos relatam a termodinâmica de complexação de lantanídeos com alguns derivados do ácido benzóico em função dos grupos substituintes no anel aromático dos ligantes. Para os compostos 4-aminobenzoato, 4-hidroxibenzoato e 4-nitrobenzoato foram observados parâmetros termodinâmicos em relação ao efeito eletrônico dos grupos substituintes do ligante, concluindo que as constantes de estabilidade desses complexos mudam para valores diferentes dependendo da polarização via efeito de ressonância [11].

A estabilidade térmica de lantanídeos: 2,3,4; 2,4,5 e 3,4,5-trimetoxibenzoatos e 2,3 e 3,5 dimetoxibenzoatos foram comparadas e a influência da posição do substituinte metoxi foi investigada distintamente para os dois tipos de isômeros. Os complexos dessa série são cristalinos, sais hidratados ou anidros com cores típicas. E o grupo carboxilato funcionando como um ligante quelante bidentado. A estabilidade térmica do 2,3,4; 2,4,5 e 3,4,5-trimetoxibenzoatos e 2,3 e 3,5 dimetoxibenzoatos dos elementos de terras raras foram estudados em temperaturas variando de 273 a 1173 K, verificando-se que a posição do grupo metoxi no anel benzênico influencia nas propriedades térmicas dos complexos e nos seus mecanismos de decomposição [12,13]. A termodinâmica de complexação de lantanídeos pelos ácidos benzóicos e isoftálico na formação de complexo 1:1 entre cátions lantanídeos e ânions benzoato e isoftálico foram determinadas por titulação potenciométrica e calorimétrica em soluções aquosas com força iônica 0.1 mol L^{-1} (NaClO_4). Mesmo os complexos de isoftalato podem também envolver interações entre o metal e um único grupo carboxilato, os parâmetros termodinâmicos diferem daqueles para a complexação do benzoato. É proposto que o aumento da estabilidade dos complexos isoftálicos está relacionada com a polarização da carga eletrônica do grupo carboxilato não ligado através do sistema π do anel fenil para a ligação de carboxilato [14].

Espectro de absorção na região do infravermelho dos benzoatos e salicilatos de sódio na frequência de estiramento ($1300 - 1700 \text{ cm}^{-1}$) foram descritos para 41 benzoatos e 10 salicilatos de sódio substituídos, e os espectros obtidos em solução de óxido de deutério, e para 9 ácidos salicílicos em solução de clorofórmio e tetracloreto de carbono. Frequências de estiramento do carboxilato de benzoatos e salicilatos correlacionam fracamente com

substituintes do anel aromático, mas as frequências assimétricas dos benzoatos e salicilatos correlacionam bem com os nitrobenzenos correspondentes. Isto sugere que, entre os substituintes nos compostos aromáticos, vibrações de grupo o qual acopla com vibrações do anel podem correlacionar bem com vibrações similares de outros grupos, mas não com vibrações de acoplamento de diferentes simetrias [15]. Síntese, estrutura cristalina, propriedades magnéticas e fotofísica de complexos dimérico e polimérico com ácido benzóico e seus derivados foram estabelecidas. A cristalografia de Raios X revelou que vários modos de quelação estão presentes no íon metálico, resultando na formação de um esqueleto dimérico e polimérico. As propriedades fotofísicas dos complexos de Eu e Yb apresentaram sensível luminescência na região espectral do visível [16].

Uma abordagem é muitas vezes necessária sobre as interações que os ligantes exercem com os cátions. Algumas áreas poderão usar essas interações dos ligantes como um reagente terapêutico no tratamento de intoxicações por metais e interações de antibióticos que deve sua ação antibiótica a uma complexação metálica específica.

1.2.6 - Reações no estado sólido

No estado sólido, os trabalhos relatam a estabilidade e decomposição térmica de alguns compostos estudados por Termogravimetria (TG).

Na tentativa de separar o tório dos elementos de terras raras, um grande número de ácidos orgânicos, metoxibenzoatos, succínicos, o-clorobenzóico, adípico, esteárico, pirogálico, m-hidroxibenzóico, benzóico, fenilacético, cinâmico etc, foram propostos como agentes precipitante. Esses ácidos orgânicos formam sais pouco solúveis com o tório, mas não com outros elementos, muitos desses sais são suficientemente pouco solúveis, sendo propostos para determinação gravimétrica do tório. Geralmente os compostos precipitados são sais básicos de composição variada que são calcinados e o resíduo pesado como óxido de tório. A decomposição térmica dos compostos precipitados foi estudada utilizando-se uma termobalança para determinar a temperatura limite de existência do sal e em consequência a temperatura mínima para formação dos óxidos [17,18].

O comportamento térmico e espectroscópico de compostos sólidos dos benzoatos e seus derivados metoxi sintetizados em solução aquosa e aquosa-metanol (1:1) com elementos de terras raras foram investigados e a decomposição térmica de alguns elementos de lantanídeos com benzoatos, orto-metoxibenzoatos e 3,4-dimetoxibenzoatos permitiu concluir que a composição desses compostos corresponde respectivamente às fórmulas gerais:

$M((C_7H_5O_2)_3 \cdot n \cdot H_2O)$, $M(C_8H_7O_3)_3 \cdot n \cdot H_2O$, $M(C_9H_9O_4)_3 \cdot n \cdot H_2O$ com M = lantanídeos e $n \cdot H_2O$ = água de cristalização, onde n pode ser igual a 0,1,2,3 ou 4. A estrutura dos complexos de lantanídeos com o ácido benzóico e derivados foram investigadas por espectroscopia de absorção ultravioleta e infravermelho para determinar o efeito da coordenação do metal no sistema aromático, e os espectros comparados com os sais de sódio dos respectivos ligantes [19 - 27].

A reação do cobalto bivalente com os ácidos 3-hidroxi-4-metoxi e 3-metoxi-4-hidroxibenzóico foi estudada e a estrutura desses compostos propostas com base em dados espectroscópicos e termogravimétricos. O cobalto forma complexo equimolar com o ácido 3-metoxi-4-hidroxibenzóico e 3-hidroxi-4-metoxi, embora não obtendo cristais adequado para análise de Raios X, mas algumas informações puderam ser obtidas a partir dos dados espectroscópicos e medidas de termogravimetria [28].

A decomposição térmica do benzoato e 4-metoxibenzoato de tório (IV) foram estudadas em atmosfera de ar e as curvas TG, DTG e DTA mostraram que a decomposição desses sais ocorre em várias etapas. A comparação dos valores de decomposição inicial revela que os sais de tório (IV) com o ácido benzóico são mais estáveis que os sais análogos 4-metoxibenzoato, o que pode ser causado provavelmente pela diferença de densidade eletrônica no centro de coordenação. A introdução do grupo metoxi no anel benzênico causa um decréscimo na força da ligação oxigênio-tório [29].

Foi também estudado, o comportamento térmico e espectroscópico dos compostos sólidos dos 5-cloro-2-metoxibenzoato com terras raras e elementos de transição. Todos os complexos foram obtidos na forma cristalina na razão de 1:3 e 1:2 respectivamente e a estabilidade térmica dos mesmos foi avaliada, demonstrando que todos os compostos de lantanídeos como os de transição são mais estáveis em atmosfera de ar [30 - 33].

A síntese e caracterização dos 2,3 dimetoxibenzoatos de lantanídeos mais pesados e ítrio, estudados em atmosfera de ar e nitrogênio foram obtidos na forma anidro ou hidratados. Os compostos de Tb(III), Dy(III), Ho(III), Er(III), Tm(III), e Y(III) primeiro desidrata para formar sais anidros e na próxima etapa se decompõem para os respectivos óxidos metálico. 2,3-dimetoxibenzoatos de Yb(III) e Lu(III) são decompostos diretamente a óxidos. Quando aquecidos em nitrogênio os compostos hidratados também desidratam para forma anidro em uma única etapa, sendo que a segunda etapa o composto decompõem formando uma mistura de óxidos dos respectivos metais ou seus carbonatos [34]. Foram estudadas também, propriedades magnéticas e espectroscópicas dos 2-cloro-5-nitrobenzoatos de terras raras

obtidos no estado sólido e na forma cristalina com metal-ligante na razão de 1:3 apresentando cores típicas dos íons trivalentes. Os espectros de absorção na região do infravermelho dos complexos são bastante similares para o grupo NO_2 , e diferente para o grupo carboxilato, sugerindo desta forma que os metais encontram-se coordenados ao grupo $-\text{COO}^-$, pois as mudanças no estiramento do grupo NO_2 não são significantes. Os complexos quando aquecidos acima de 573 K decompõem explosivamente devido à presença do grupo NO_2 . Quanto às propriedades magnéticas: todos os complexos mostraram ser paramagnético, obedecendo à lei de Curie-Weiss [35].

Outros trabalhos com ligantes orgânicos foram realizados envolvendo alguns compostos [36-38], procurou-se fazer comparações com os dados obtidos para os 2 – metoxibenzoatos e 3-metoxibenzoatos, de modo a detectar possíveis correlações. Esses compostos foram estudados utilizando-se técnicas termoanalíticas TG–DTA e TG/DTG simultânea, complexometria com EDTA, Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho e Difractometria de Raios X pelo método do pó.

A preparação de compostos de metais de terras raras no estado sólido foi também estudada com ligantes como: carbonatos, oxalatos, malonatos, succinatos, citratos etc. Observa-se que nas investigações por análise termogravimétrica simultânea (TG-DTA), a decomposição térmica dos acetatos como em muitos outros compostos de lantanídeos envolve um número de estágios com separação de oxicarbonatos de lantanídeos como etapas intermediárias. O número total de estágios depende da água de hidratação e propriedades intrínsecas dos elementos de terras raras e razão de aquecimento que também é um fator que pode influenciar no número de estágios de decomposição, podendo esses estágios não ser separados nas curvas TG dependendo da razão de aquecimento usada [39]

Em outro trabalho é descrito o comportamento no estado sólido dos compostos de 4-dimetilaminobenzilpiruvato (DMBP) e 4-metoxibenzaldeidopiruvato (4-MeO-BP) que são investigados usando TG, DTG, DSC, DTA e Difractometria de Raios X. O estabelecimento da estequiometria, estabilidade térmica bem como a decomposição térmica foram as principais propostas mencionadas nesses estudos. Como uma extensão de outros trabalhos já realizados pelo grupo, nesse estudo foram sintetizados compostos de lantanídeos (III) com cinamalpiruvato e caracterizados pelas técnicas referidas. Os dados obtidos permitiram adquirir novas informações concernentes a esses compostos no estado sólido, incluindo a influência do íon metálico e a estabilidade térmica e mecanismo de decomposição em comparação com dimetilaminobenzilpiruvato (DMBP) e 4-metoxibenzaldeidopiruvato (4-MeO-BP) [40, 41, 42].

Preparação e decomposição de alguns compostos do 4-dimetilaminobenzalpiruvato (DMBP) foram estudados no estado sólido. Nesse estudo, compostos no estado sólido de Mg(II), Ca(II), Sr(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Fe(III), La(III) e Th foram preparados com DMBP. Difrações de raios X mostrou que os compostos mais solúveis de magnésio, cálcio, estrôncio, níquel, cobre e zinco tem uma estrutura cristalina e os compostos de bário, ferro, lantânio e tório os quais são menos solúveis, indica uma estrutura não cristalina.

Nas curvas TG/DTG obtidas em cadinhos de platina e alumina observa-se que as etapas de perdas de massa dependem do metal presente e que em cadinho de alumina com tampa perfurada a decomposição dos compostos anidros foi muito mais lenta que em cadinho de platina para o ferro, níquel, cobre e o composto de tório. O lantânio e os alcalinos terrosos, exceção do berílio e rádio, não se observa diferenças significativas [43].

Compostos de 4-metoxibenzilidenepiruvato no estado sólido foram estudados com metais alcalinos terrosos, exceto berílio e rádio. Esse trabalho é uma extensão do anterior, que de modo geral relata síntese e estabilidade térmica dos compostos.

Padrões de difração de raios X pelo método do pó mostraram que compostos de estrôncio e bário são isomorfos e todos os compostos são cristalinos. As curvas TG e DTG mostraram que a decomposição ocorreu em várias etapas e também a influência dos cadinhos usados em diferentes atmosferas. Os compostos anidros em atmosfera de CO₂ são mais estáveis que em atmosfera de ar. Para a mesma atmosfera, a decomposição em cadinho de alumina foi maior que em cadinho de platina e uma grande similaridade nas curvas foi também observada na mesma atmosfera em ambas as espécies de cadinhos [44].

Vários outros estudos, também foram realizados utilizando um grande número de ligantes tanto com metais de transição ou lantanídeos no estado sólido; dentre os quais: compostos do 4-metoxibenzilidenepiruvato de cromo(III) e Fe(III) [45]; 4-clorobenzilidenepiruvato de Mn(II), Fe(II), Co(II) e Ni(II) [46]; 4-metoxibenzilidenepiruvato de Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) e Pb(II) [47]; 4-clorobenzilidenepiruvato de Cu(II), Zn(II) e Pb(II) [48]; 4-dimetilaminocinamilidenepiruvato de lantanídeos (La, Ce, Pr, Nd, Sm – Lu (III)) e ítrio [49]; estudo comparativo entre alguns piruvatos-fenil substituído de lantanídeos e ítrio [50]; 4-dimetilaminocinamilidenepiruvato de lantanídeos e ítrio [51]; 4-clorobenzilidenepiruvato de lantanídeos [52]; 4-dimetilaminocinamilidenepiruvato de metais alcalinos terrosos, exceto de berílio e rádio [53]; derivados de fenil substituído do benzilidenepiruvato e cinamilidenepiruvato com alumínio, índio, gálio e escândio [54]; 4-metilbenzilidenepiruvato com lantanídeos trivalentes leves (La, Ce, Pr, Nd, Sm

e Eu (III) [55]; cinamilidenepiruvato com lantanídeos trivalentes e ítrio (III) em atmosfera de CO₂ [56]; 4-metoxibenzilidenepiruvato e cinamilidenepiruvatos com tório (IV) e 4-dimetilaminocinamilidenepiruvato de Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) e Pb(II) [57, 58]; 4-metilbenzilidenepiruvato com lantanídeos leves trivalentes e ítrio (III) [59]; 4-metilbenzilidenepiruvato de Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) e Pb(II) [60]; 4-clorobenzilidenepiruvato de lantanídeos leves e ítrio (III) [61]; 2-clorobenzilidenepiruvato de alumínio, gálio, índio e escândio Todos trivalentes [62]; 4-clorobenzilidenepiruvato de alcalinos terrosos, exceto rádio [63]; ácido 2-clorobenzilidenepirúvico com os cátions sódio, alumínio(III), gálio (III), e índio (III); 2-clorobenzilidenepiruvato de lantanídeos leves (La (III) – Sm(III) com exceção do promécio [64,65]; 2-metoxibenzilidenepiruvato de lantanídeos leves [66]; 4-metilbenzilidenepiruvato de Al(III), Ga(III), In(III) e Sc(III) [67]; avaliação cinética de desidratação de Yb(III), Lu(III) e Y(III) com 4-clorobenzilidenepiruvato [68]; 2-clorobenzilidenepiruvato com lantanídeos leves e ítrio (III) [69]; 3-metoxibenzoato de lantanídeos leves [70].

1.3 - Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho Médio.

No espectro eletromagnético, a região do infravermelho está localizada entre as regiões do visível e de microondas 0,78 a 1000 μm , o que equivale aos números de onda de 12900 – 10 cm^{-1} . A faixa de maior uso está situada entre 4000 – 400 cm^{-1} , correspondente ao infravermelho médio. Apesar disso, é verificado um grande interesse nas regiões do infravermelho próximo (14290 – 4000 cm^{-1}) e do infravermelho distante (700 – 200 cm^{-1}).

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho é uma das técnicas mais utilizadas na identificação das funções químicas. Através dos diferentes modos vibracionais gerados por grupos funcionais ao absorverem radiação na região do infravermelho em comprimentos de onda característicos é possível determinar o grupo funcional existente no complexo [71].

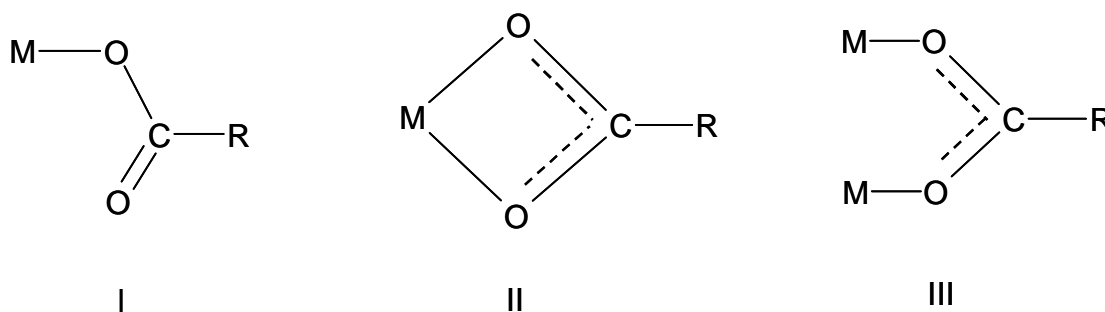
Na química de coordenação esta técnica tem sido de grande importância, pois através dela é possível identificar as vibrações características do ligante e/ou ânions que geralmente ocorrem na região de média frequência (4000 – 600 cm^{-1}) e as vibrações características do metal – ligante que aparecem na região de baixa frequência (abaixo de 600 cm^{-1}). Nessa região, obtêm-se informações sobre a estrutura da esfera de coordenação e a natureza da ligação metal-ligante, enquanto que na região de média frequência, as informações obtidas estão relacionadas ao efeito de coordenação na estrutura eletrônica do ligante.

As bandas correspondentes à ligação metal-ligante são de difícil interpretação, pois nessa região também ocorrem as vibrações de retículo, principalmente quando as amostras estão no estado sólido.

A observação do espectro vibracional de um composto permite verificar que as vibrações dos átomos envolvidos na complexação, ou próximos a estes, sofrem alterações em frequência e intensidade, permitindo, dessa forma, avaliar o tipo de interação ocorrida. É importante o conhecimento dos espectros vibracionais dos ligantes antes da complexação para que as comparações possam ser estabelecidas.

O íon carboxilato (COO^-) origina duas bandas, sendo uma intensa, proveniente do estiramento assimétrico ($\nu_{\text{assim.}}$), observada entre 1650 e 1550 cm^{-1} , e a outra banda mais fraca referente ao estiramento simétrico ($\nu_{\text{sim.}}$), que é observada em torno de 1400 cm^{-1} .

O íon carboxilato pode coordenar-se ao metal por uma das seguintes formas:



A estrutura I é característica de complexos unidentados, a estrutura II está relacionada a complexos quelantes – bidentados e a estrutura III a complexos em ponte.

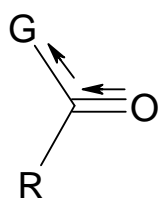
Através de estudos em espectros de infravermelho de vários acetatos e trifluoroacetatos, além da determinação de estruturas por difração de raios X, Deacon e Phillips [73], concluíram que: considerando-se o valor de Δ como a diferença entre a frequência de estiramento assimétrico e simétrico do carboxilato [$\nu_{\text{assim.}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{sim.}}(\text{COO}^-)$], para a estrutura I, os valores de Δ são muito maiores do que o observado em compostos iônicos do mesmo ligante. Para compostos envolvendo a estrutura II o valor de Δ é bastante inferior àqueles referentes aos compostos de natureza iônica e para a estrutura III esses valores são muito maiores em relação aos compostos bidentados e próximos aos valores iônicos. De acordo com alguns compostos estudados foram obtidos valores de Δ de 164 (iônico), 228 (unidentado), 42 (bidentado), 169 (ligação em ponte).

As vibrações de deformação axial de C=O de cetonas, aldeídos, ácidos e ésteres carboxílicos, lactonas, halogenetos de acila, anidridos de ácidos carboxílicos, amidas e lactamas, mostram uma banda intensa entre 1870 e 1540 cm^{-1} que tem origem na deformação axial da ligação C=O. Esta banda não varia muito de posição, sendo muito intensa e relativamente livre de interferências, por isso é uma das bandas de reconhecimento mais fácil do espectro de infravermelho [71 - 73].

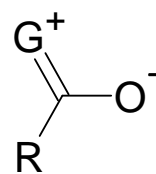
A posição da banda de deformação axial da C=O, dentro da faixa acima citada, é determinada pelos seguintes fatores: (1) estado físico da amostra; (2) efeitos eletrônicos e de massa dos grupos vizinhos; (3) conjugação; (4) ligações de hidrogênio (intermoleculares e intramoleculares) e; (5) tensões de anel. A consideração destes fatores permite a obtenção de informações importantes sobre o ambiente do grupo C=O.

Na discussão desses efeitos, é costume referir-se à frequência de absorção de uma amostra pura de uma cetona alifática saturada, observada em 1715 cm^{-1} , como sendo “normal”. Acetona e ciclo-hexanona, por exemplo, absorvem em 1715 cm^{-1} . Mudanças no ambiente químico da carbonila podem aumentar ou reduzir a frequência de absorção a partir do valor “normal”. Em solventes apolares observa-se a absorção em frequência mais alta do que na substância pura. Solventes polares reduzem a frequência de absorção. A faixa total de variação por efeito de solvente não excede 25 cm^{-1} .

A substituição de um grupamento alquila de uma cetona saturada alifática por um heteroátomo (G) desloca a absorção da carbonila. A direção do deslocamento depende da predominância do efeito indutivo (a) ou do efeito de ressonância (b).



(a)



(b)

O efeito indutivo reduz o comprimento da ligação C=O e, em conseqüência, aumenta a constante de força e a frequência da absorção. O efeito de ressonância aumenta o comprimento da ligação e reduz a frequência de absorção.

A conjugação com uma ligação C=C aumenta o deslocamento dos elétrons π de ambos os grupos insaturados. No grupo C=O, o deslocamento dos elétrons π reduz o caráter de ligação dupla e leva à absorção em menor número de onda (maiores comprimentos de onda). A conjugação com um alqueno ou com um grupo fenila leva à absorção em 1685 – 1666 cm^{-1} . Conjugação adicional pode reduzir ainda mais a frequência de absorção da carbonila.

As bandas mais importantes e que dão mais informações sobre a estrutura dos compostos aromáticos são encontradas na região de baixas frequências, entre 900 e 675 cm^{-1} . Estas bandas intensas provêm da deformação angular fora do plano das ligações C—H do anel. As bandas de deformação angular no plano aparecem na região entre 1300 e 1000 cm^{-1} . Observam-se, ainda, vibrações de esqueleto em 1600 – 1585 cm^{-1} e em 1500 – 1400 cm^{-1} , que envolvem a deformação axial das ligações carbono-carbono do anel. As bandas de esqueleto aparecem freqüentemente como dubletos, dependendo da natureza dos substituintes do anel. As bandas de deformação axial de C-H de aromáticos ocorrem entre 3100 e 3000 cm^{-1} .

Entre 2000 e 1650 cm^{-1} aparecem bandas fracas de combinação e de harmônicas. O aspecto das bandas nesta região é característico do modo de substituição do anel.

As deformações em fase fora do plano dos átomos de hidrogênio adjacentes dos anéis aromáticos são fortemente acopladas entre si. Por esta razão, as posições das absorções correspondentes são características do número de átomos de hidrogênio adjacentes no anel. As bandas são freqüentemente intensas e aparecem entre 900 e 675 cm^{-1} . A banda de absorção que aparece freqüentemente entre 710 e 675 cm^{-1} no espectro de derivados de benzeno é atribuída à deformação angular fora do plano do anel.

A absorção intensa dos hidrocarbonetos halogenados provêm das vibrações de deformação axial da ligação carbono-halogênio. A absorção do C—Cl alifático é observada entre 850 e 550 cm^{-1} ; os cloro-benzenos absorvem entre 1.096 e 1089 cm^{-1} . A posição dentro desta faixa depende do padrão de substituição [71].

2 - PARTE EXPERIMENTAL

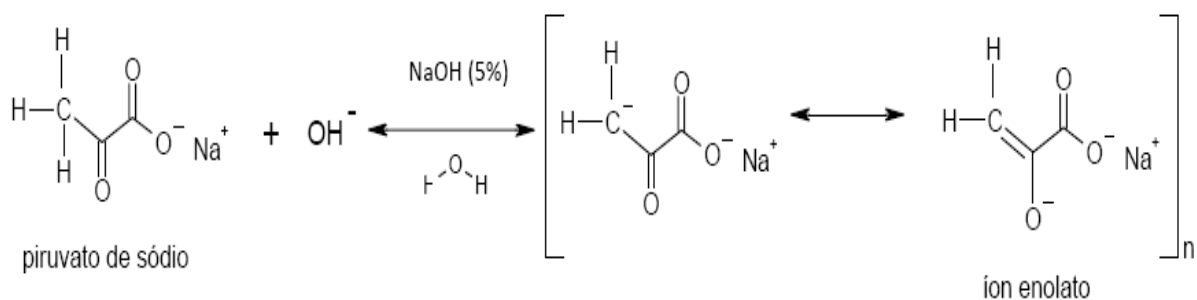
Os principais reagentes utilizados, bem como as respectivas procedências, são listadas na Tabela 1. Todos os reagentes utilizados foram de “grau analítico”.

Tabela 1: Principais reagentes e procedência

Reagentes	Procedência
2-metoxicinamaldeído	J. T. BAKER
Ácido Clorídrico	MERCK
Ácido Nítrico	MERCK
Ácido Sulfúrico	MERCK
Cloreto de Cálcio p/ dessecador	REAGEN
Difenilamina	MERCK
Hidróxido de Sódio	MERCK
Metanol	MERCK
Piruvato de Sódio	SIGMA CHEMICAL CO.
$YCl_3 \cdot 9H_2O$ 99%	ALDRICH
La_2O_3 99,9%	MERCK
$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 99%	ALDRICH
Pr_6O_{11} 99,9%	ALDRICH
Nd_2O_3 99,9%	ALDRICH
Sm_2O_3 99,9%	ALDRICH
Eu_2O_3 99,9%	ALDRICH
Gd_2O_3 99,9%	ALDRICH
Tb_4O_7 99,9%	ALDRICH
Dy_2O_3 99,9%	ALDRICH
Ho_2O_3 99,9%	ALDRICH
Er_2O_3 99,9%	ALDRICH
Tm_2O_3 99,9%	ALDRICH
Yb_2O_3 99,9%	ALDRICH
Lu_2O_3 99,9%	ALDRICH

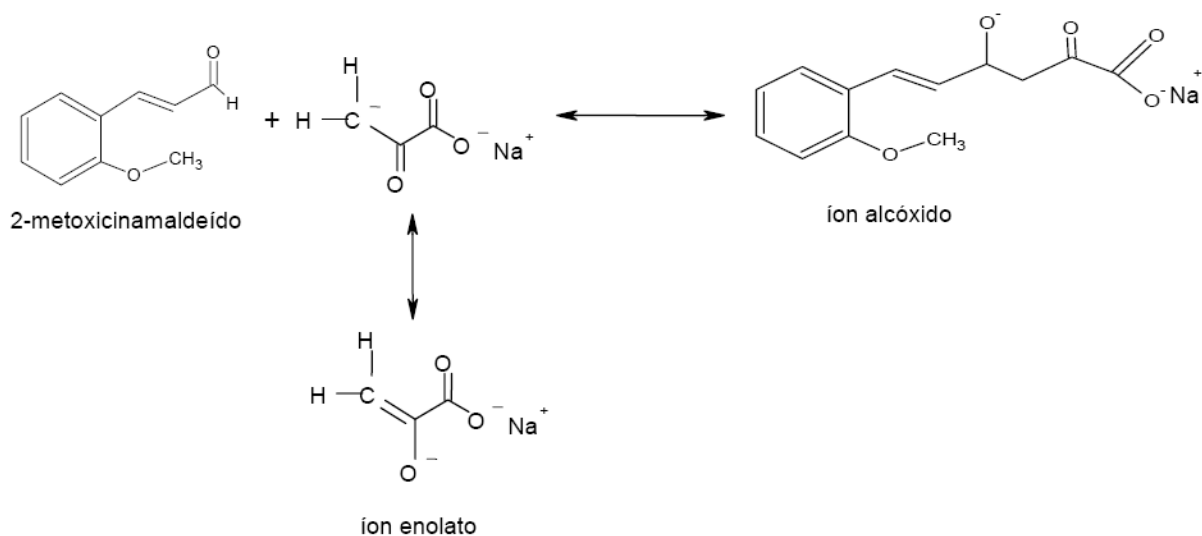
2.1 - Reações envolvidas na preparação do 2-metoxicinamalpiruvato de sódio e seu respectivo ácido.

Etapa 1



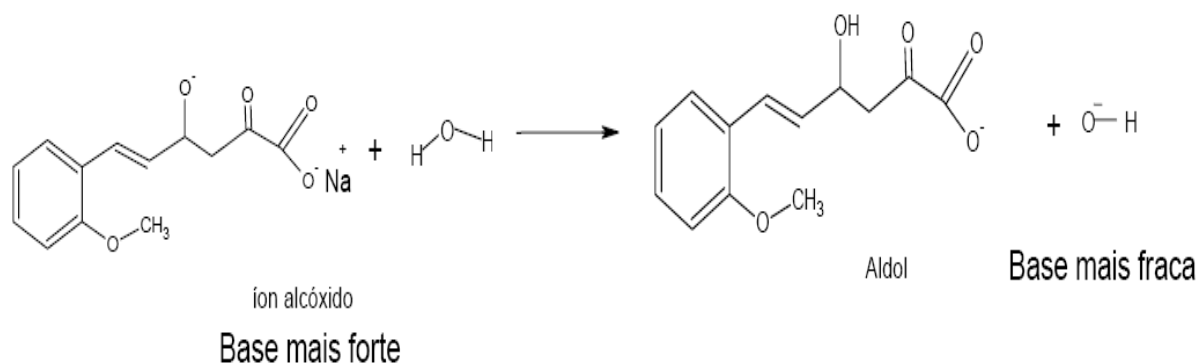
Nesta etapa a base (NaOH 5 %) remove um próton do carbono α de uma molécula de piruvato de sódio e se forma um íon enolato estabilizado pela ressonância.

Etapa 2



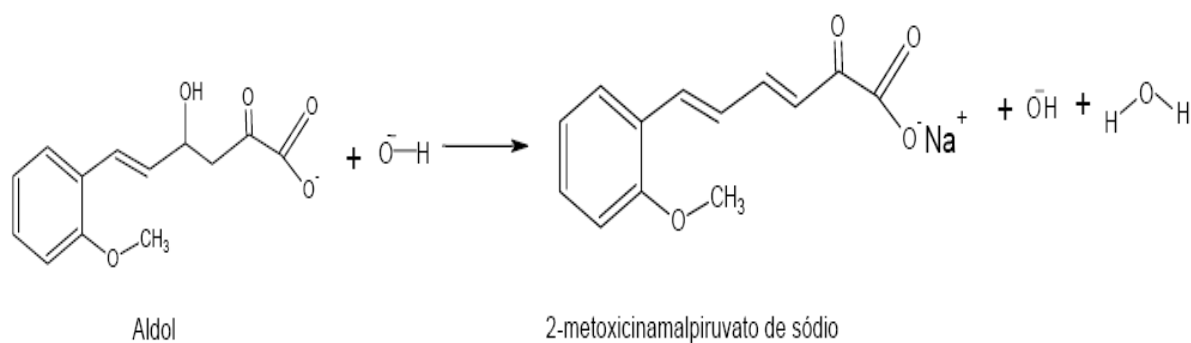
O íon enolato então age como nucleófilo – como um carbânion – e ataca o carbono carbonílico de uma molécula de 2-metoxicinamalaldeído produzindo um íon alcóxido.

Etapa 3



O íon alcóxido remove então um próton de uma molécula de água e se forma o aldol.

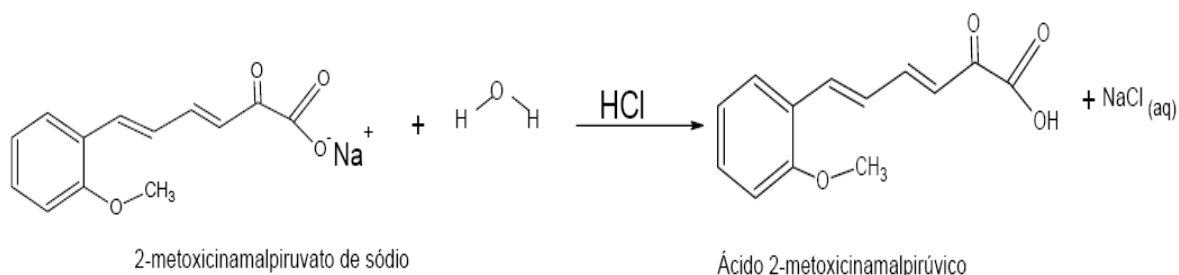
Etapa 4



A mistura básica que contém o aldol desidrata-se e forma o 2-metoxicinamalpíruvato de sódio. A desidratação acontece com facilidade por causa da acidez dos hidrogênios α remanescentes (embora o grupo retirante seja o íon hidróxido) e devido o produto ficar estabilizado pelas duplas ligações conjugadas.

No caso do 2-metoxicinamalpíruvato de sódio a desidratação é tão fácil que não se pode isolar o produto na forma aldólica.

Etapa 5



Ao 2-metoxicinamaldeído de sódio é adicionado HCl concentrado obtendo a forma ácida 2-metoxicinamaldeído.

2.2 – Procedimento experimental da preparação do 2-metoxicinamaldeído de sódio e seu respectivo ácido.

O 2-metoxicinamaldeído de sódio foi obtido através da reação de condensação aldólica entre o piruvato de sódio e o 2-metoxicinaldeído [74].

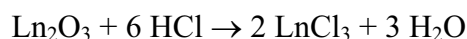
Pesou-se a proporção estequiométrica de 8,62 g de piruvato de sódio para 15,60 g de 2-metoxicinaldeído. O piruvato de sódio foi dissolvido em 10 mL de água destilada e o 2-metoxicinaldeído em 30 mL de metanol. A solução de piruvato de sódio foi misturada com 2-metoxicinaldeído com o auxílio de agitador magnético sob banho de gelo. Na temperatura em torno de 5 °C foi iniciada lentamente a adição de 80 mL de NaOH (5%) e controlando-se rigorosamente a temperatura da solução entre 5 e 9 °C para evitar possível decomposição na formação do composto. A formação do 2-metoxicinamaldeído de sódio depende da agitação porque as duas soluções são imiscíveis e o produto destas é miscível em água, o qual possui uma coloração amarelada. Foi observado que o tempo de agitação é outro fator importante, em média são doze horas de agitação, sendo que um tempo maior de agitação pode degradar o composto e para um tempo de agitação menor o rendimento do composto é muito baixo. No término da síntese o produto formado é filtrado para separação das impurezas, recolhe-se o filtrado (2-metoxicinamaldeído de sódio) e nesse é adicionado HCl 12 mol L⁻¹ (em torno de zero graus Celsius) para precipitar o ácido 2-metoxicinamaldeído, este foi lavado com água destilada até obtenção de teste negativo para íons cloreto com solução AgNO₃ em meio nítrico (0,1 mol L⁻¹). O precipitado foi seco à

temperatura ambiente por 24 horas e estocado em dessecador contendo cloreto de cálcio anidro.

2.3 - Preparação dos cloretos de lantanídeos

As soluções dos cloretos de lantanídeos foram preparadas através da dissolução de aproximadamente 0,2 mg dos respectivos óxidos, exceto cério e ítrio, em cerca de 2 mL de HCl fumegante concentrado em béquer de forma alta de 100 mL.

A reação está descrita abaixo:



Onde Ln_2O_3 representa os óxidos de lantanídeos (III), com exceção dos óxidos de praseodímio (Pr_6O_{11}) e Térbio (Tb_4O_7).

O excesso de HCl foi eliminado através de aquecimento, até próximo à secura, realizando pequenas adições de água destilada e tomando-se o cuidado de lavar as paredes do béquer em questão. Este procedimento é realizado até a eliminação do HCl em excesso.

Os resíduos remanescentes foram diluídos em água destilada até o volume de 20 mL, o pH da solução foi ajustado entre cinco e seis; através de NaOH em torno $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. O ítrio (III) já estava disponível na forma de cloreto ($\text{YCl}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), e o Ce, foi utilizado na forma de nitrato ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Soluções de concentração aproximada de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ desses sais foram obtidas por pesagem direta dos mesmos.

2.4 - Preparação dos 2-metoxicinamalpiruvatos de lantanídeos.

Sobre a solução dos sais de lantanídeos descritas no item anterior, foi adicionada lentamente (gota a gota) uma solução de aproximadamente $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ do sal de sódio do ligante (pH $\sim 7,5$), até a precipitação quantitativa dos respectivos compostos de lantanídeos.

O precipitado obtido foi filtrado em papel filtro Whatman 42, executando-se sucessivas lavagens até obtenção de teste negativo para íons cloreto com solução AgNO_3 em meio nítrico. Após a secagem à temperatura ambiente, os precipitados obtidos, apresentaram-se na forma de grumos, foram transferidos para frascos de vidro e armazenados em dessecador contendo CaCl_2 , até o momento da análise.

2.5 - Métodos e técnicas utilizadas na caracterização e estudo do comportamento térmico dos 2-metoxicinamalpiruvatos de lantanídeos (III) e Ítrio (III), exceto promécio.

2.5.1 - Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial Simultânea (TG-DTA) e Termogravimetria e Termogravimetria Derivada (TG/ DTG)

As curvas TG, DTG e DTA foram obtidas no termoanalisador SDT 2960, da TA Instruments. Este sistema é constituído de um comparador de massa horizontal com capacidade máxima de 20,00 mg e sensibilidade de 1µg, forno capaz de operar no intervalo de temperatura de 25 °C a 1500 °C e um sistema de termopares controlados por um software Thermal Solutions da TA instruments. As calibrações recomendadas pela empresa TA Instruments, foram realizadas, e uma curva padrão de oxalato de cálcio foi feita a fim de se acompanhar a calibração.

As análises das amostras foram realizadas no intervalo de temperatura de 30 a 1000°C, em razão de aquecimento de 20 °C min⁻¹, em atmosfera de ar sintético a 100 mL min⁻¹. A massa de amostra utilizada foi da ordem de 7 mg e o cadinho de α-alumina.

2.5. 2 - Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas DSC foram obtidas no analisador TA Instruments DSC-Q10 com sensor metálico. Este sistema opera desde a temperatura ambiente até a temperatura máxima de 750 °C. Onde esse é controlado pelo Software TA Instruments. A calibração do sistema foi realizada utilizando-se um padrão de Índio 99%, conforme as recomendações fornecidas pelo fabricante.

O Suporte de amostra utilizado foi um cadinho de alumínio com tampa perfurada e como referência um cadinho similar vazio. Ambos, colocados sobre um sensor térmico metálico, responsável pela medida de fluxo de calor envolvido nas reações sofridas pela amostra.

As curvas DSC foram obtidas até a temperatura de 600°C, procurando-se reproduzir o mais fielmente possível as condições de análise para todas as amostras e referência, e as

mesmas foram obtidas utilizando-se razão de aquecimento de $40\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, com massa de amostra em torno de 5 mg, fluxo de ar sintético de 50 mL min^{-1} .

2.5. 3 - Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos com o emprego do espectrofotômetro Nicolet, FTIR, Impact - 400, com resolução de 4 cm^{-1} , na região compreendida entre $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$, usando-se a técnica de pastilhas de brometo de potássio.

2.5. 4 - Difratometria de Raios X

Os raios X constituem uma radiação eletromagnética de comprimento de onda curto produzida pela aceleração ou desaceleração de elétrons de alta energia ou pelas transições de elétrons dos orbitais internos dos átomos. O intervalo de comprimentos de onda dos raios X vai de cerca de 10^{-5} \AA até 100 \AA ; a Espectroscopia de Raios X convencional utiliza raios X na região de $0,1\text{ \AA}$ até 25 \AA ($1\text{ \AA} = 0,1\text{ nm} = 10^{-10}\text{ m}$).

Na Difratometria de Raios X, utilizou-se o Difratômetro Siemens D 5000 utilizando-se tubo de cobre, submetido a 40 kV, corrente de 20 mA, $\text{Cu } k_{\alpha}$, $\lambda = 1,544\text{ \AA}$. A amostra foi colocada em suporte de vidro, próprio do equipamento, e exposta à radiação ($5^{\circ} \leq 2\theta \leq 70^{\circ}$).

2.5. 5 - Complexometria

Os teores de íons metálicos dos compostos foram determinados por meio de titulação complexométrica com EDTA utilizando-se uma bureta de pistão com precisão de $1,000 \times 10^{-3}\text{ mL}$, segundo o procedimento descrito por Ionashiro e colaboradores [75].

Para o preparo das soluções contendo íons a serem determinados, pesou-se amostras de cada um dos compostos, utilizando-se balança analítica, com massas em torno de 0,1 g com precisão de 0,1 mg. As amostras foram calcinadas durante 30 minutos em cadinho de porcelana a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, em forno EDGCON 3P programado para o aquecimento a uma razão de $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, em presença de atmosfera estática de ar, sendo então os compostos convertidos nos respectivos óxidos.

Para a dissolução de cada óxido procedeu-se como descrito no item 2.3 (Preparação das soluções dos íons metálicos), agora empregando-se menor volume de HCl concentrado, para o preparo das soluções dos cloretos dos respectivos íons metálicos, para sua posterior titulação.

Com referencia ao óxido de cério (IV), embora não seja atacado por ácidos fortes ou álcalis, pode ser dissolvido na presença de redutores (ex.: H₂O₂), resultando em soluções de cério (III). Procedeu-se da mesma forma para o óxido de praseodímio adicionando-se HCl concentrado mas, porém, um maior volume de peróxido de hidrogênio.

Transferiu-se quantitativamente as soluções dos cloretos para balões volumétricos e diluiu-se com água destilada, completando-se o volume para 50,00 mL, procedendo-se à titulação, em triplicata, de alíquotas de 10,00 mL dessas soluções, utilizando-se solução de EDTA $1,000 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, previamente preparada.

2.5.6 – Espectrometria de RMN

Espectrômetro de RMN Varian INOVA 500 (11,7 Tesla), operando em frequência de 500 MHz para os núcleos de hidrogênio e 125 MHz para o carbono.

2.5.7 – Espectrometria de massas

Espectrômetro de massas de alta resolução Bruker ultrOTOF-Q, ionização por eletrospray. As amostras foram solubilizadas em metanol (MeOH) e introduzidas utilizando seringa (100 µL), adaptada a uma bomba de infusão com fluxo $100 \mu\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$. O capilar foi aquecido a 150 °C com fluxo de gás nebulizante quatro 4 L min^{-1} e 4 kV. Os dados foram adquiridos no modo positivo.

3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1- Caracterização do ácido 2 - metoxicinamalpirúvico

Na caracterização do ácido 2-metoxicinamalpirúvico (ligante) foram usadas as seguintes técnicas: DSC, espectrometria de massas e RMN e para os compostos sintetizados a partir desse ácido, Termogravimetria (TG), Análise Térmica Diferencial (DTA) e Titulação complexométrica com EDTA.

3.1.1 - Calorimetria Exploratória Diferencial do Ácido 2-metoxicinamalpirúvico.

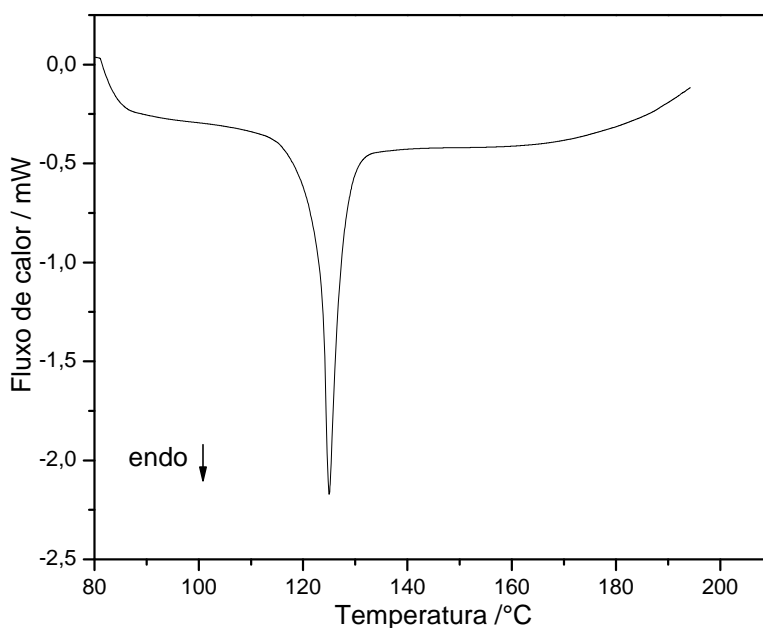


Figura 4 – curva DSC do ácido 2-metoxicinamalpirúvico

Na curva DSC do ácido 2-metoxicinamalpirúvico (2-MeO- HCP) obtido pela síntese de condensação aldólica, Figura 4, pode-se observar que o pico de fusão em 125 °C do composto é bastante simétrico, evidenciando, assim, que a pureza do ligante é bastante alta. Conforme cálculo realizado pelo Software da TA Instruments o composto apresenta uma pureza de aproximadamente 99%.

3.1.2 – Espectrometria de massas

As reações de ionização da amostra que ocorre são de ácido-base e/ou coordenação com íons metálicos, principalmente sódio ou potássio, por isso, a maioria dos íons gerados por IES-EM (espectrometria de massa com ionização por electrospray) são moléculas protonadas $(M+H)^+$ ou desprotonadas $[M-H]^-$ ou com formação de cátions $[M+Na]^+$, $[M+K]^+$ ou anionizadas $[M+Cl]^-$.

A natureza do solvente utilizado e o pH são bastante importantes na formação dos íons positivos e negativos. Os íons positivos são geralmente formados em soluções de metanol e utilizando-se de baixos valores de pH.

Os dados desse experimento foram obtidos em modo positivo pelo espectrômetro de massa e usando solução de metanol para dissolver as amostras. O primeiro espectro, Figura 5(a) mostra o pico do íon molecular em 233,0815 (o qual está em correspondência com a fórmula molecular teórica do ácido 2-metoxicinamalpirúvico $[(232,0814) + H]$). Os picos em 255,0630 e 271,0385 são provavelmente devido a formação de adutos do ácido 2-metoxicinamalpirúvico com o sódio e potássio, respectivamente. Estes apresentam picos muito intenso devido a sua difícil fragmentação.

O segundo espectro Figura 5(b) está relacionado à fragmentação dos fragmentos do ácido 2-metoxicinamalpirúvico, observa-se a intensidade relativa do pico do íon molecular pouco intenso devido à energia de fragmentação aplicada ser maior que a primeira. Nesse espectro o pico base em 187,0860 presente, sugere-se a perda de massa de 45 unidades referente a saída dos grupos metoxi e hidroxila da ou do grupo carboxílico molécula original.

$[M + H]^+ = 233,0814$ exata, $233,0815$ experimental (M= ácido 2-metoxicinamalpirúvico)

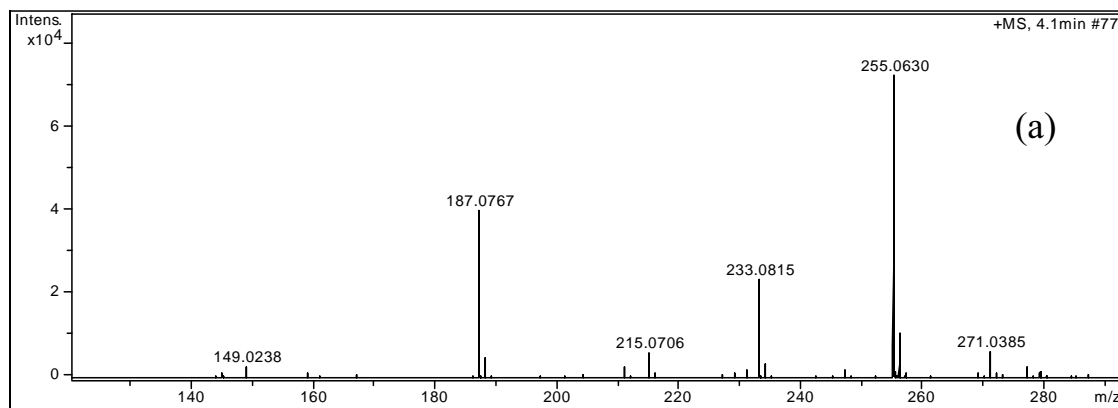


Figura 5 – (a) Espectro de massas do ácido 2-metoxicinamalpirúvico

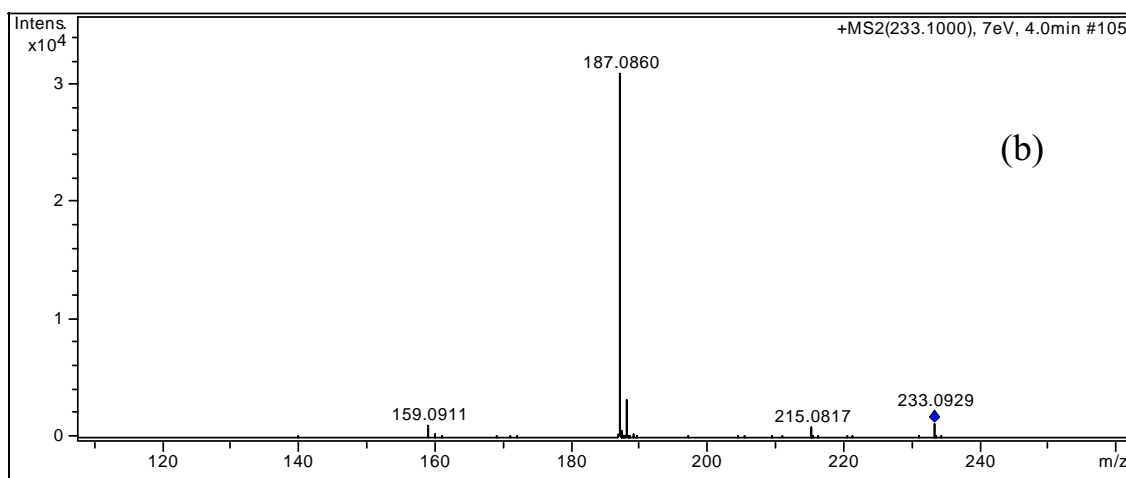


Figura 5 - (b) espectro dos fragmentos do ácido 2-metoxicinamalpirúvico.

3.1.3 - Espectrometria de RMN

A análise foi feita em instrumento de RMN 500 MHz, com a amostra dissolvida em clorofórmio deuterado, esse apresenta três picos no espectro de ^{13}C em 77,00 MHz. O espectro da molécula 2-MeO-HCP (Figura 6) foi correlacionado com os espectro DEPT em 90 e 135 °C, onde o carbono “quaternário” não é registrado. Nesses espectros é possível distinguir os grupos CH_3 , CH_2 , e CH . No espectro de HMQC foi feita a correlação hidrogênio-carbono que participam da mesma ligação química e no espectro de RMN COSY ^1H - ^1H a correlação hidrogênio-hidrogênio.

A análise de RMN ^1H do 2-MeO-HCP, mostra sinais para o grupo metoxi em δ 3,9 (3H, s, H-7'), quatro sinais de hidrogênio aromático adjacentes em δ 6,92 (1H, dd, $J = 8,0$; 1,0 Hz, H-3'), 7,35 (1H, ddd, $J = 8,0$; 8,0; 1,0 Hz, H-4'), 6,98 (1H, ddd, $J = 8,0$; 8,0; 1,0 Hz, H-5'), and 7,53 (1H, dd, $J = 8,0$; 1,0 Hz, H-6'), respectivamente, foram indicativo de um sistema aromático fenil 1,2-dissubstituído, além de quatro outros sinais de hidrogênio olefínico em δ 7,05 (1H, d, $J = 15,5$ Hz), 7,96 (1H, ddd, $J = 15,5$; 11,2 Hz), 7,10 (1H, ddd, $J = 15,5$; 11,2 Hz), e 7,53 (1H, d, $J = 15,5$ Hz), os quais foram atribuídos a H-3, H-4, H-5, respectivamente. Análise do espectro de RMN COSY ^1H - ^1H permitiu confirmar esses padrões (Tabela 2). O espectro de RMN ^{13}C e DEPT mostrou 13 sinais, incluindo o grupo metoxi, oito metinos e quatro carbonos quaternários (Tabela 3).

Os sinais de carbonos aromáticos foram identificados em δ 124,4 (C-1'), 158,2 (C-2'), 111,3 (C-3'), 131,7 (C-4'), 120,9 (C-5') and 128,3 (C-6'). A presença de uma carbonila conjugada e um grupo carboxílico vizinho a carbonila foram indicados pelo deslocamento químico em 182,0 (C-2) and 160,6 (C-1), respectivamente, no espectro RMN ^{13}C desse composto, além dos quatro carbonos olefínicos em δ 120,4 (C-3), 152,8 (C-4), 127,2 (C-5), e 142,3 (C-6) (Tabela 2).

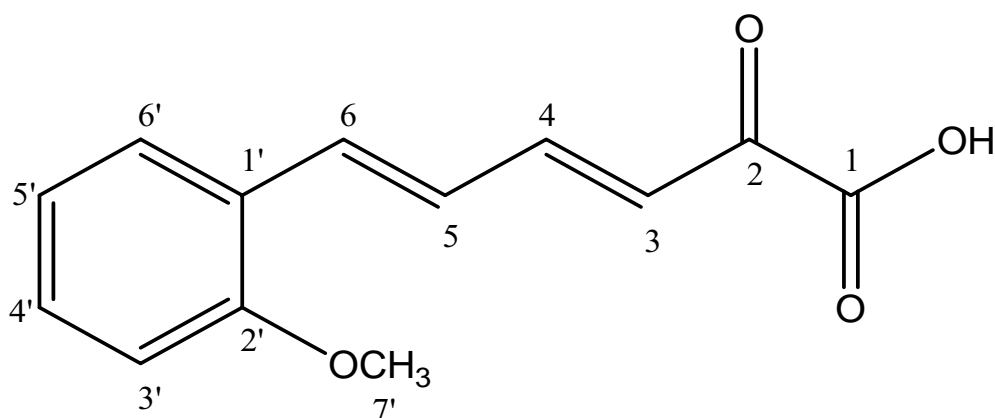
O anel aromático está ligado ao sexto carbono olefínico (C-6), e este foi evidenciado pelas correlações gHMBC entre os sinais em δ 7,53 (H-6) e δ 158,2 (C-2'), bem como entre os sinais δ 7,53 (H-6') and C-6 (δ 142,3). Ainda com base no gHMBC o anel aromático 1,2 dissubstituído foi confirmado por correlações entre o sinal em δ 3,90 (OCH_3 -7') com C-2' (δ 158,2) (Tabela 2). A configuração das ligações com duplas conjugadas C-3–C-4 e C-5–C-6 foram determinados por uma larga constante de acoplamento (15,5 Hz) entre H-3–H-4 e H-5–H-6 permitindo atribuir a C-3–C-4 e C-5–C-6 a geometria E. Portanto, a estrutura da Figura 6 será atribuída como ácido (3*E*,5*E*)-6-(2-metoxifenil)-2-oxohexa-3,5-dienóico.

Tabela 2. Dados espectroscópicos de RMN de ^{13}C , DEPT 90 e 135 °, HMQC e COSY ^1H - ^1H em CDCl_3 ^a

C	δ_{C}^b	gHMQC δ_{H} (J em Hz)	gHMBC	gCOSY
1	160,6 s		H-3	
2	182,0 s		H-3; H-4	
3	120,4 d	7,05 d (15,5)	H-5	H-4
4	152,8 d	7,96 ddd (15,5; 11,2; 1,0)	H-6	H-3; H-5
5	127,2 d	7,10 ddd (15,5; 11,2; 1,0)	H-3	H-4; H-6
6	142,3 d	7,53 d (15,5)	H-4; H-6'	H-5
1'	124,4 s		H-5; H-3'; H-5'	
2'	158,2 s		H-6; H-3'; H-4'; H-6'; H-7'	
3'	111,3 d	6,92 dd (8,0; 1,0)	H-5'	H-4'
4'	131,7 d	7,35 ddd (8,0; 8,0; 1,0)	H-6'	H-3'; H-5'
5'	120,9 d	6,98 ddd (8,0; 8,0; 1,0)	H-3'	H-4'; H-6'
6'	128,3 d	7,53 dd (8,0; 1,0)	H-6; H-4'	H-5'
7'	55,6 q	3,90 s		

^a Registrada em 500 e 125 MHz para ^1H e RMN ^{13}C , respectivamente. ^b padrão interno (TMS), $\delta_{\text{TMS}} = 0,00$.

s=singlete, d=dublete, dd=duplo-dublete, ddd=duplo-duplo-dublete, COSY ^1H - ^1H = correlação hidrêgenio-hidrêgenio, δ = deslocamento químico em ppm, DEPT = intensificação sem distorção por transferência de polarização (espectros distintos em 90 e 135 ° para identificação dos CH_3 , CH_2 e CH), HMQC= correlação hidrêgenio carbono que participam da mesma ligação química

**Figura 6.** Estrutura plana do ácido 2-MeO-HCP.

3.2 - Curvas (TG-DTA) e (TG/DTG) dos compostos 2-metoxicinamalpiruvatos de lantanídeos (III) e ítrio (III)

As curvas TG-DTA e TG/DTG encontram-se nas Figuras 7(a, b) – 21(a, b). Essas curvas mostram perdas de massa em três (Ce), quatro (Tb – Yb), ou cinco (La, Pr – Gd, Lu e Y) etapas consecutivas e/ou sobrepostas e eventos térmicos em correspondência com essas perdas. Essas curvas também mostram que a primeira perda de massa em todos os compostos ocorre no mesmo intervalo de temperatura (60 - 120 °C), mostrando que o comportamento térmico até essa temperatura não depende do íon lantanídeo. Entretanto, as características mostradas pelas etapas de decomposição térmica dos compostos anidros nos intervalos de temperatura, bem como as massas perdidas em cada etapa, são características de cada composto e depende do íon lantanídeo.

Em todos os compostos, a primeira perda de massa (60 - 120 °C), a qual está associada a um pico endotérmico na DTA (95 - 100 °C) é atribuído ao processo de desidratação que ocorre em uma única etapa e através de um processo lento. Este comportamento parece ser característico de compostos obtidos no estado não cristalino, conforme já observado na decomposição térmica de outros compostos com íons metálicos. [42, 43, 53, 59].

Após a desidratação, os compostos anidros dos lantanídeos mais leves (La - Sm), Figs. 7(a, b) – 11(a,b), apresentam estabilidade térmica até 130 °C enquanto que os demais compostos (Eu - Lu, Y) (Figs. 12(a, b) – 21(a, b) a decomposição térmica inicia-se após a desidratação, sem a formação de patamar entre essas etapas. Na decomposição térmica desses compostos, apenas o de lantânio, Figs. 7(a, b), é observado a formação de dioxicarbonato como intermediário, enquanto que os compostos de praseodímio ao európio, Figs. 9(a, b) – 12(a, b), ocorrem a formação de uma mistura de óxido e dioxicarbonato em uma relação não estequiométrica. Nos compostos de térbio ao érbio, Figs. 14(a, b) – 17(a, b), também ocorre a formação da mistura de óxido e dioxicarbonato, porém acompanhada de resíduo carbonizado. A formação de dioxicarbonato não foi observada nos compostos de cério, túlio, itérbio, lutécio e ítrio, Figs. 8(a, b), 18(a, b) - 21(a,b).

A formação de dioxicarbonato, dioxicarbonato-óxido ou dioxicarbonato-óxido-resíduo carbonizado foram sugeridos com base nas perdas de massa e eventos térmicos observados nas curvas TG-DTA e teste com solução de HCl em amostras aquecidas até a temperatura de formação desse intermediário, como indicado pelas curvas TG-DTA, onde observou-se o desprendimento de CO₂ ou CO₂ acompanhado de resíduo carbonizado.

Apenas no composto de lantânio verifica-se formação de dioxicarbonato ($\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$), porque a estabilidade térmica desse intermediário diminui com o aumento do número atômico desses elementos. Por essa razão que a medida que o número atômico aumenta ocorre a formação dessas misturas de óxido-dioxicarbonato e óxido-dioxicarbonato-resíduo carbonizado ou sem a formação desse intermediário. No composto de cério (Figs. 8(a,b)), o dioxicarbonato como intermediário não é formado devido a menor estabilidade térmica desse composto, provocada pela oxidação do cério (III) a cério (IV), e da matéria orgânica, ambas exotérmicas.

Em todos os compostos, exceto o de európio, Figs. 12(a,b), a primeira perda de massa está associada a um pequeno evento exotérmico porque nessa etapa deve estar ocorrendo simultaneamente reações de decomposição térmica (endotérmica) e oxidação dos produtos gasosos desprendidos (exotérmico), cujo saldo é observado na curva DTA.

O pico exotérmico bastante intenso observado após a primeira perda de massa dos compostos anidros, ou os dois picos exotérmicos nos compostos de praseodímio e európio são atribuídos a oxidação da matéria orgânica. O resíduo final da decomposição térmica desses compostos foram os respectivos óxidos: CeO_2 , Pr_6O_{11} , Tb_4O_7 e Lu_2O_3 sendo Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu e Y.

Como já mencionado anteriormente, o intervalo de temperatura, bem como a massa perdida em cada etapa são características de cada composto, as mesmas serão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3. Intervalo de temperatura (θ), perda de massa (Δm) e picos observados em cada etapa das curvas TG-DTA dos compostos.

Composto		Etapas				
		1 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a	5 ^a
La(L)₃.H₂O	θ °C	60 - 120	130 - 450	450 - 540	540 - 670	670 - 720
	Δm (%)	2,18	42,02	32,47	1,93	2,5
	Pico(°C)	98(endo)	368(exo)	517(exo)	650(exo)	712(endo)
Ce(L)₃.H₂O	θ °C	60 - 120	130 - 320	320 - 450	-	-
	Δm (%)	2,14	26,73	50,90	-	-
	Pico(°C)	95(endo)	270(exo)	372(exo)	-	-
Pr(L)₃.H₂O	θ °C	60 - 120	130 - 335	335 - 370	370 - 510	530 - 570
	Δm (%)	2,01	30,88	16,18	29,78	1,10
	Pico(°C)	95	-	356(exo)	489(exo)	-
Nd(L)₃.H₂O	θ °C	60 - 120	130 - 325	325 - 370	370 - 580	580 - 650
	Δm (%)	2,20	29,34	33,01	14,94	1,20
	Pico(°C)	95(endo)	-	363(exo)	505(exo)	-
Sm(L)₃.H₂O	θ °C	60 - 120	130 - 340	340 - 450	450 - 550	570 - 680
	Δm (%)	2,25	32,29	38,16	6,20	1,50
	Pico(°C)	95(endo)	-	373(exo)	520(exo)	-
Eu(L)₃.H₂O	θ °C	60 - 120	120 - 305	305 - 385	385 - 550	550 - 700
	Δm (%)	2,06	47,93	21,69	6,36	1,68
	Pico(°C)	100(endo)	285(exo)	365,375(exo)	460(exo)	-
Gd(L)₃.H₂O	θ °C	60 - 120	120 - 310	310 - 390	390 - 630	630 - 700
	Δm (%)	1,93	25,64	41,83	8,48	1,24
	Pico(°C)	100(endo)	250(exo)	370(exo)	615(exo)	-
Tb(L)₃.H₂O	θ °C	60 - 120	120 - 320	320 - 540	540 - 650	-
	Δm (%)	1,76	26,33	49,09	1,95	-
	Pico(°C)	110(endo)	250(exo)	375, 390(exo)	-	-
Dy(L)₃.H₂O	θ °C	60 - 120	120 - 320	320 - 490	490 - 700	-
	Δm (%)	1,86	25,44	47,70	4,26	-
	Pico(°C)	105(endo)	250(exo)	365, 375(exo)	530(exo)	-
Ho(L)₃.H₂O	θ °C	60 - 120	120 - 320	320 - 395	395 - 750	-
	Δm (%)	2,10	24,94	44,04	6,89	-
	Pico(°C)	100(endo)	250(exo)	380(exo)	620(exo)	-
Er(L)₃.H₂O	θ °C	60 - 120	120 - 335	335 - 400	400 - 720	-
	Δm (%)	1,80	27,88	42,61	6,31	-
	Pico(°C)	110(endo)	250(exo)	390(exo)	615(exo)	-
Tm(L)₃.1,5H₂O	θ °C	60 - 120	120 - 350	350 - 460	460 - 540	-
	Δm (%)	2,77	22,45	20,85	32,61	-
	Pico(°C)	95(endo)	250(exo)	460(exo)	510(exo)	-

L = 2-metoxicinamalpiruvato.

Continuação da Tabela 3. Intervalo de temperatura (θ), perda de massa (Δm) e picos observados em cada etapa das curvas TG-DTA dos compostos.

Composto		Etapas				
		1 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a	5 ^a
Yb(L)₃.1,5H₂O	θ °C	60 - 120	120 - 350	350 - 440	440 - 550	-
	Δm (%)	2,80	27,39	32,23	15,58	-
	Pico(°C)	95(endo)	260(exo)	386, 390(exo)	470(exo)	-
Lu(L)₃.H₂O	θ °C	60 - 120	120 - 345	345 - 490	490 - 555	640 - 750
	Δm (%)	2,81	31,15	40,65	2,10	1,59
	Pico(°C)	100(endo)	265(exo)	390(exo)	525(exo)	-
Y(L)₃.H₂O	θ °C	60 - 120	120 - 350	350 - 440	440 - 560	560 - 780
	Δm (%)	2,06	28,47	28,81	24,78	2,00
	Pico(°C)	100(endo)	-	380(exo)	497(exo)	600(exo)

L = 2-metoxicinamaldeído.

3.2.1 – Curvas TG-DTA e TG-DTG dos compostos

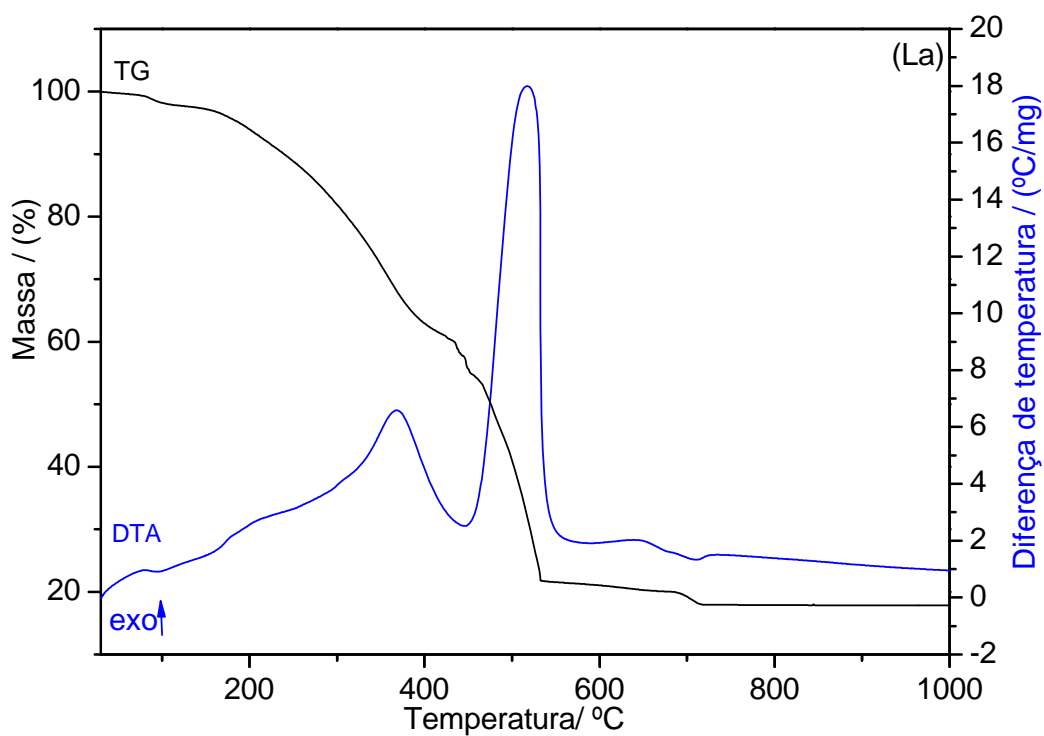


Figura 7(a) – Curvas TG-DTA do 2-metoxicinamalpiruvato de La (III), (7,21 mg).

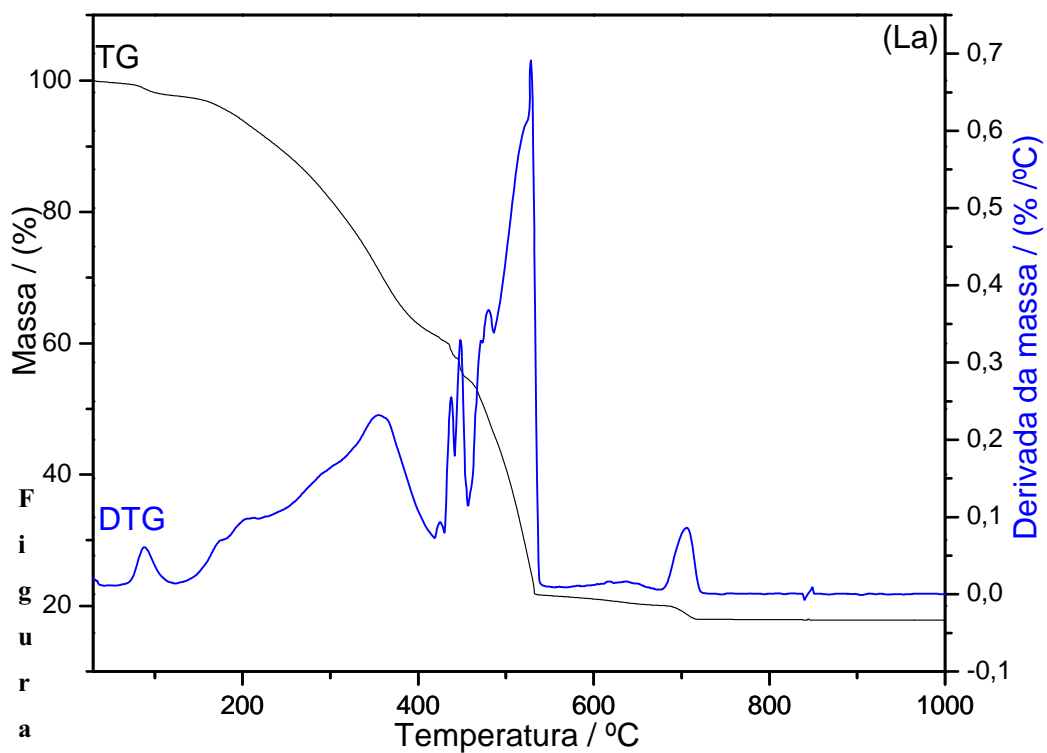


Figura 7(b) – Curvas TG/DTG do 2-metoxicinamalpiruvato de La (III), (7,21 mg).

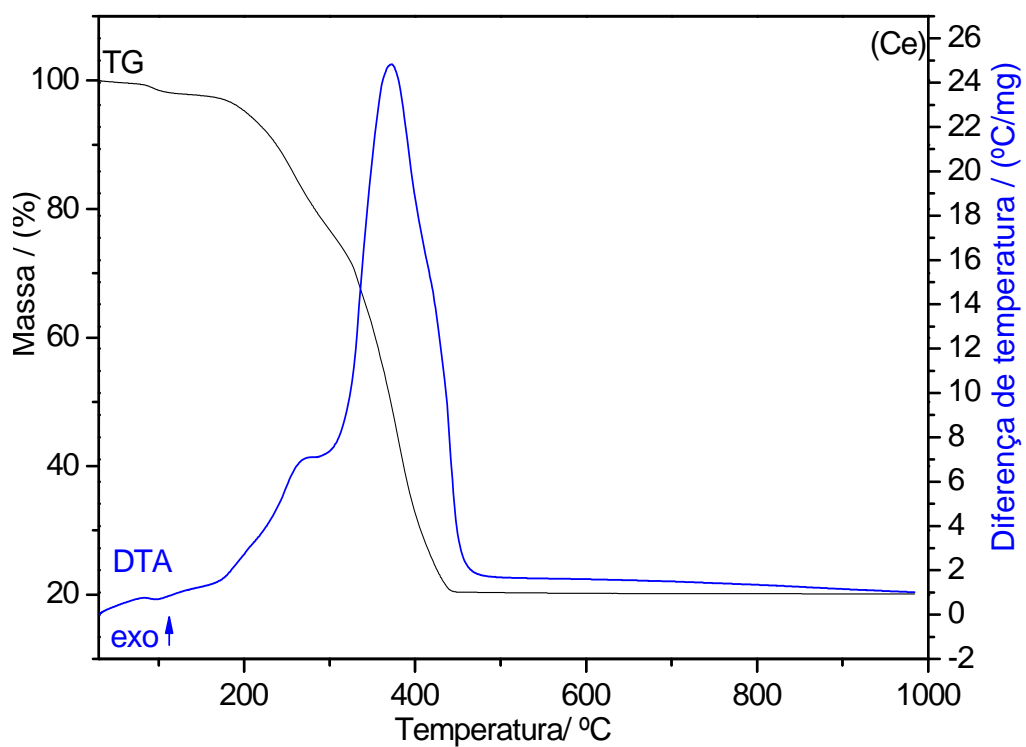


Figura 8(a) – Curvas TG-DTA do 2-metoxicinamalpiruvato de Ce (III), (7,37 mg).

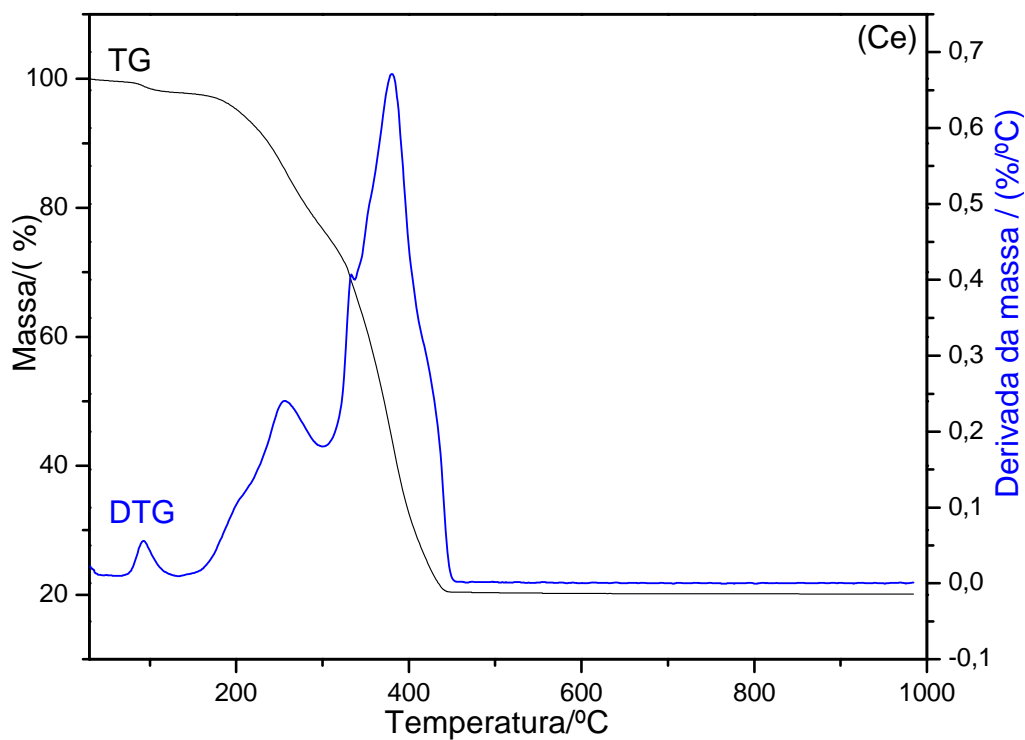


Figura 8(b) – Curvas TG/DTG do 2-metoxicinamalpiruvato de Ce (III), (7,37 mg).

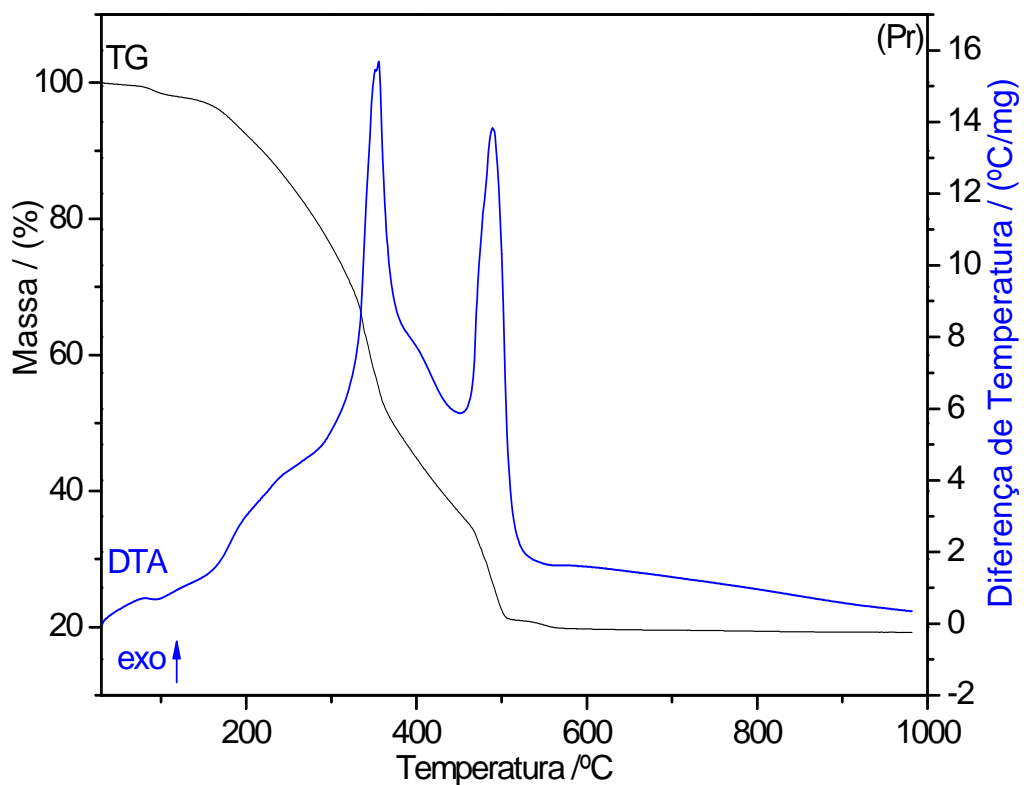


Figura 9(a) – Curvas TG-DTA do 2-metoxicinamalpiruvato de Pr(III), (7,06 mg).

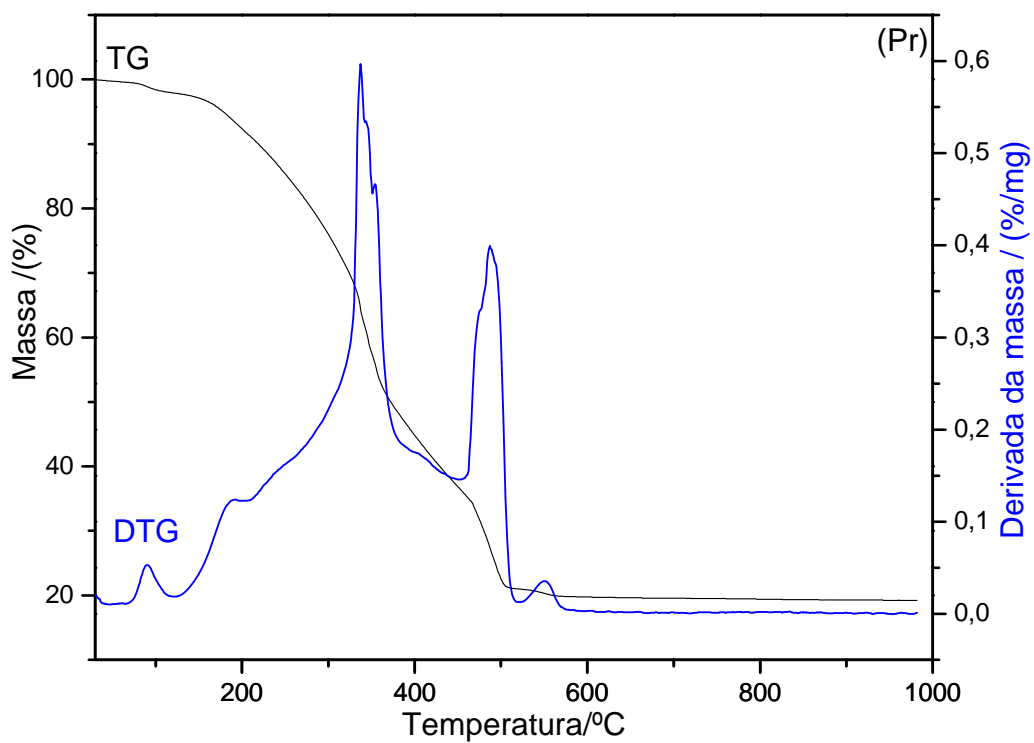


Figura 9(b) – Curvas TG/DTG do 2-metoxicinamalpiruvato de Pr(III), (7,06 mg).

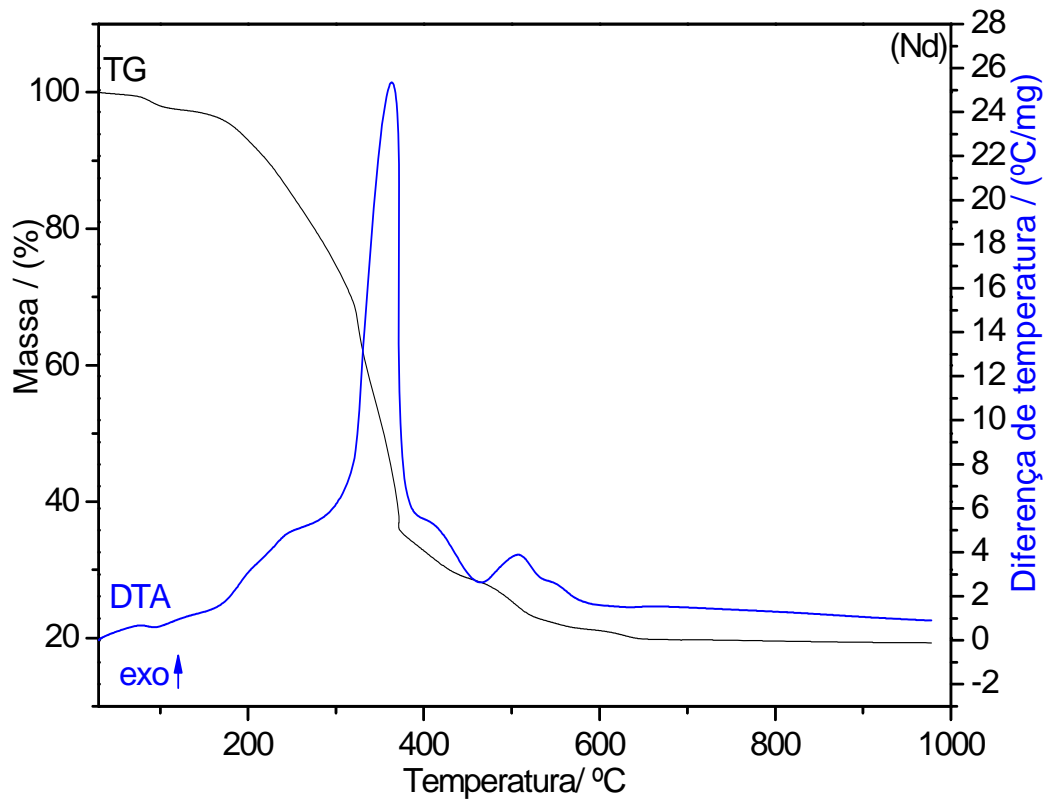


Figura 10(a) – Curvas TG-DTA do 2-metoxicinamalpiruvato de Nd(III), (7,00 mg)

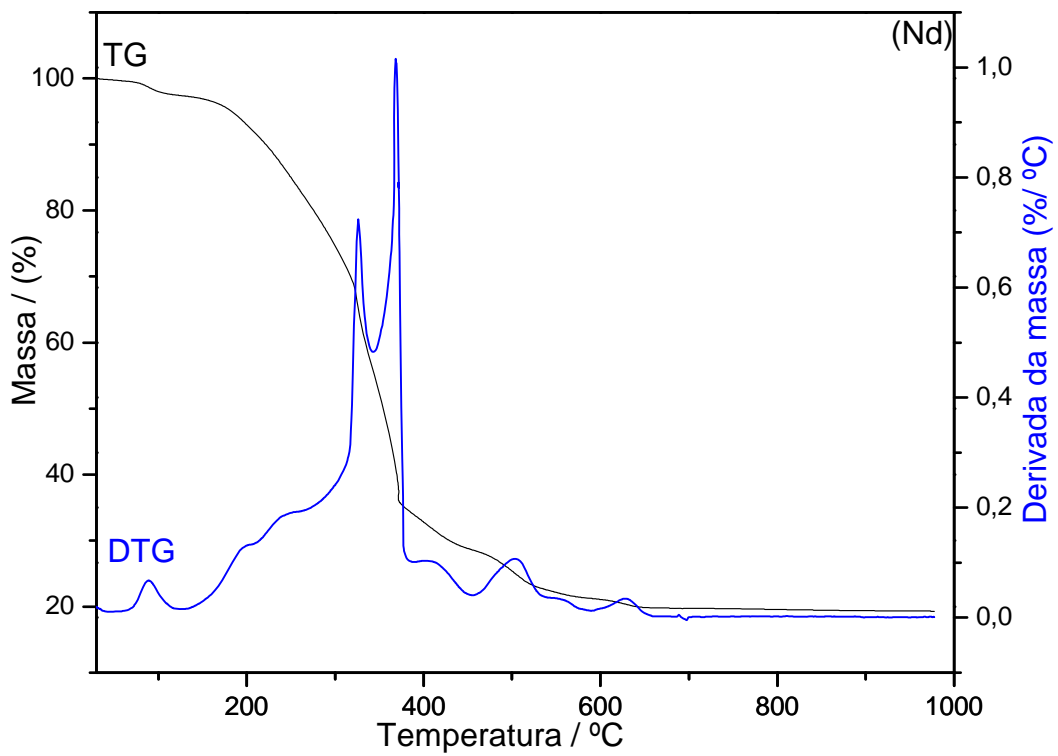


Figura 10(b) – Curvas TG/DTG do 2-metoxicinamalpiruvato de Nd(III), (7,00 mg).

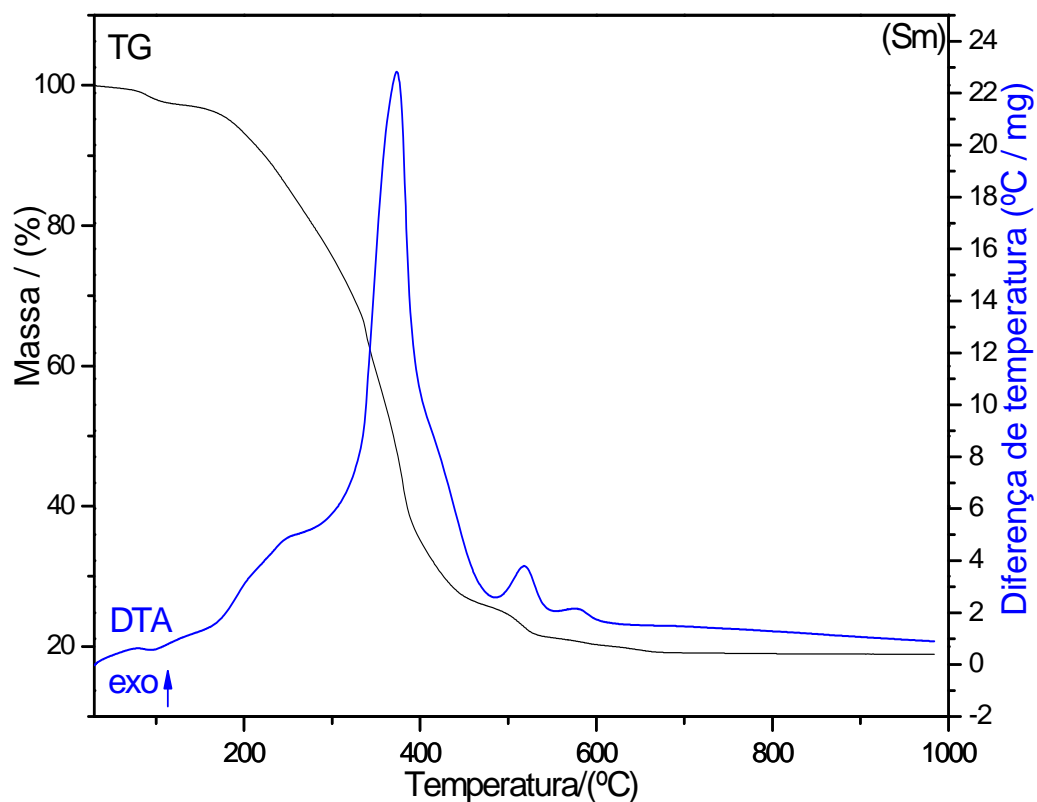


Figura 11(a) – Curvas TG-DTA do 2-metoxicinamalpiruvato de Sm(III), (7,22 mg).

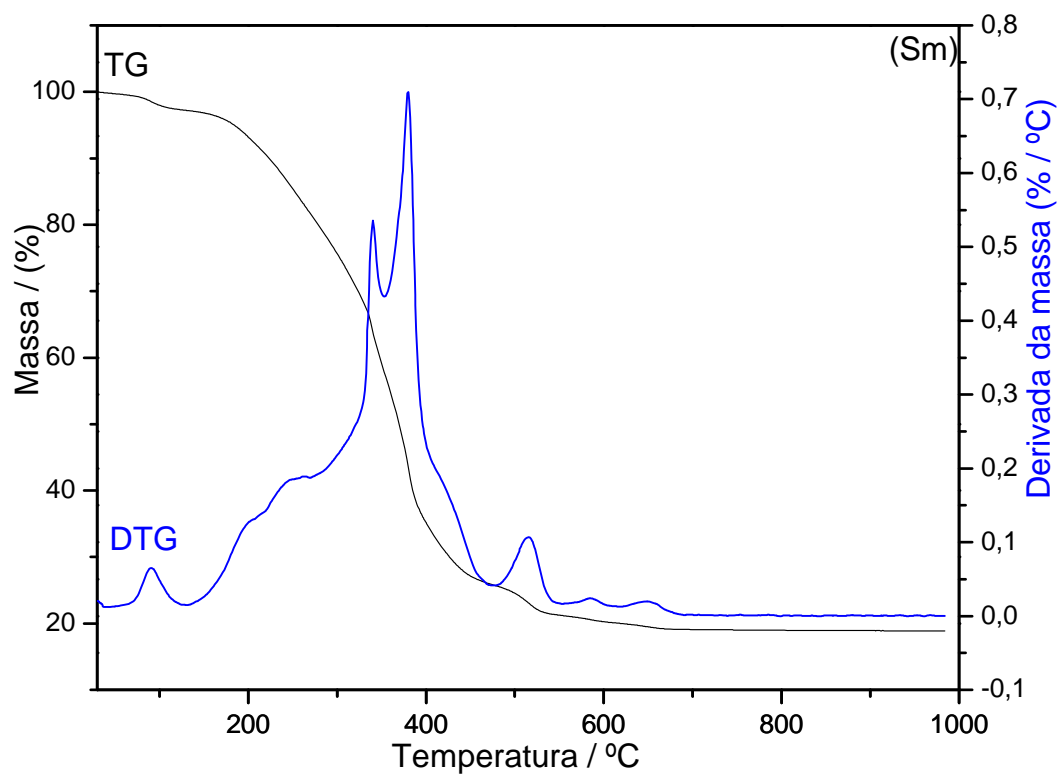


Figura 11(b) – Curvas TG/DTG do 2-metoxicinamalpiruvato de Sm(III), (7,23 mg).

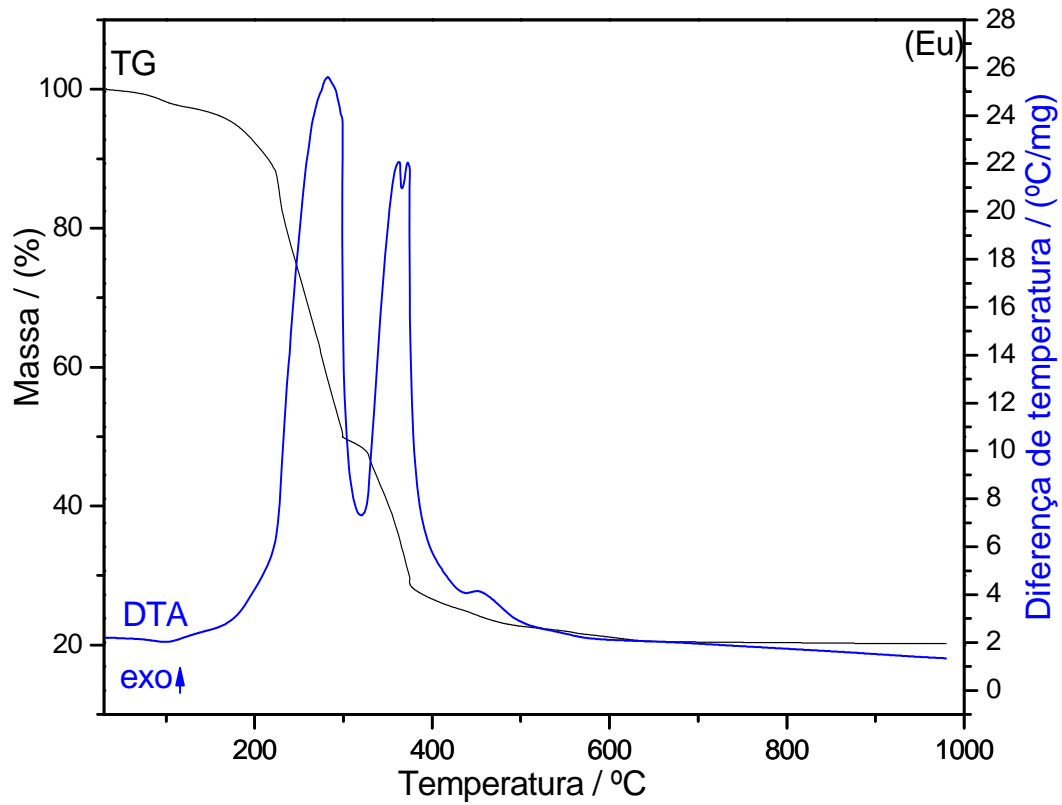


Figura 12(a) – Curvas TG-DTA do 2-metoxicinamalpiruvato de Eu(III), (7,31 mg).

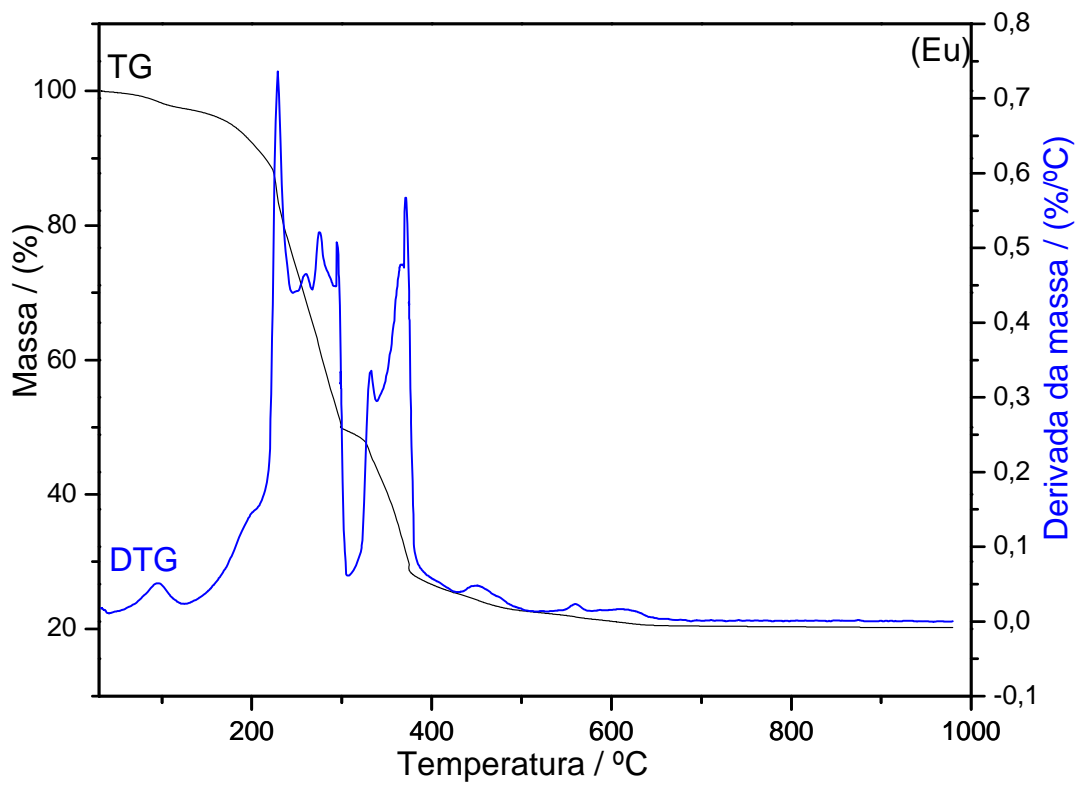


Figura 12(b) – Curvas TG/DTG do 2-metoxicinamalpiruvato de Eu(III), (7,31 mg).

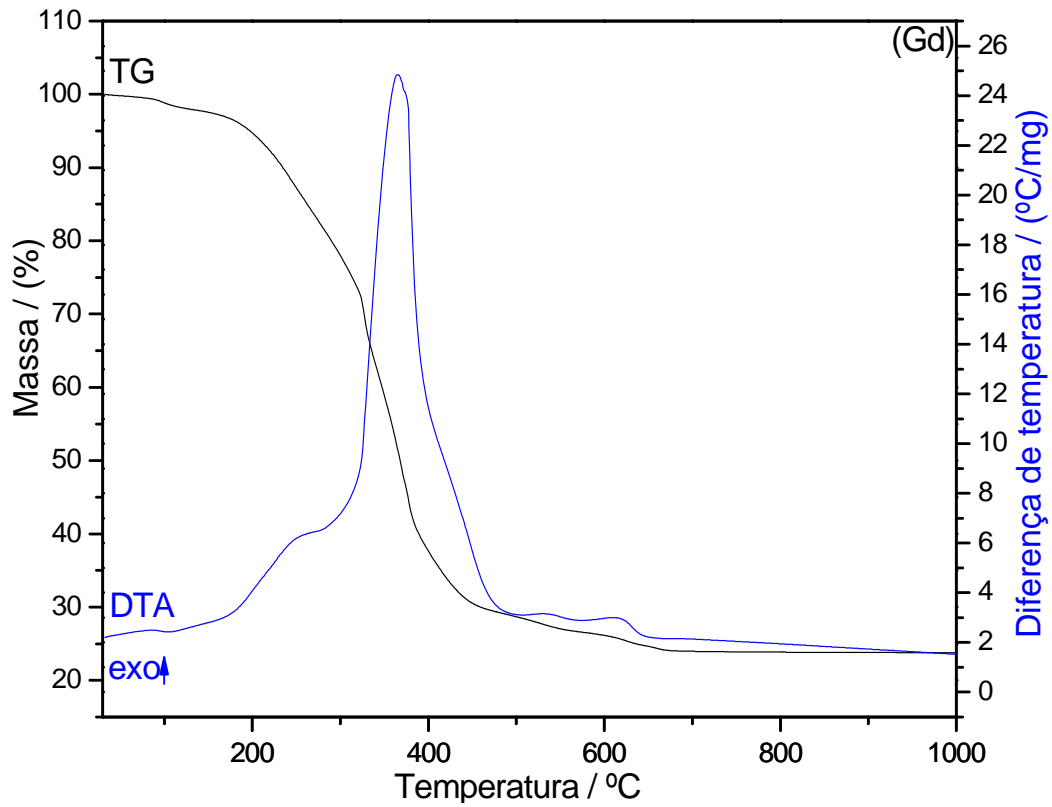


Figura 13(a) – Curvas TG-DTA do 2-metoxicinamalpiruvato de Gd(III), (7,96 mg).

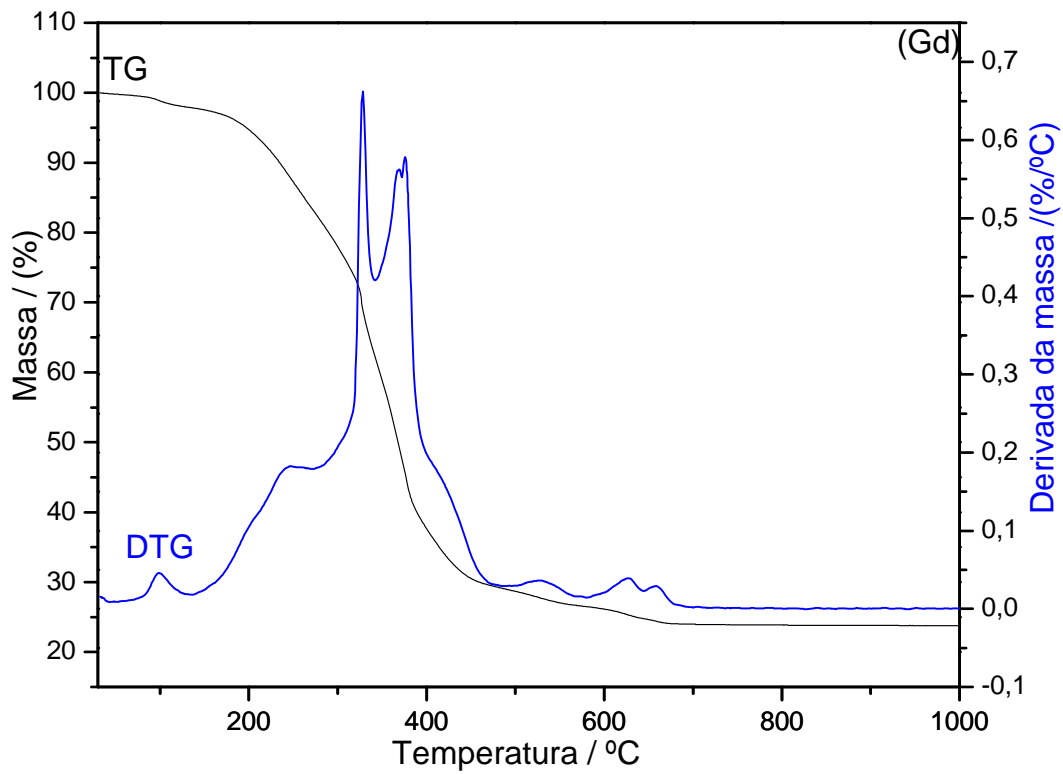


Figura 13(b) – Curvas TG/DTG do 2-metoxicinamalpiruvato de Gd(III), (7,96 mg)

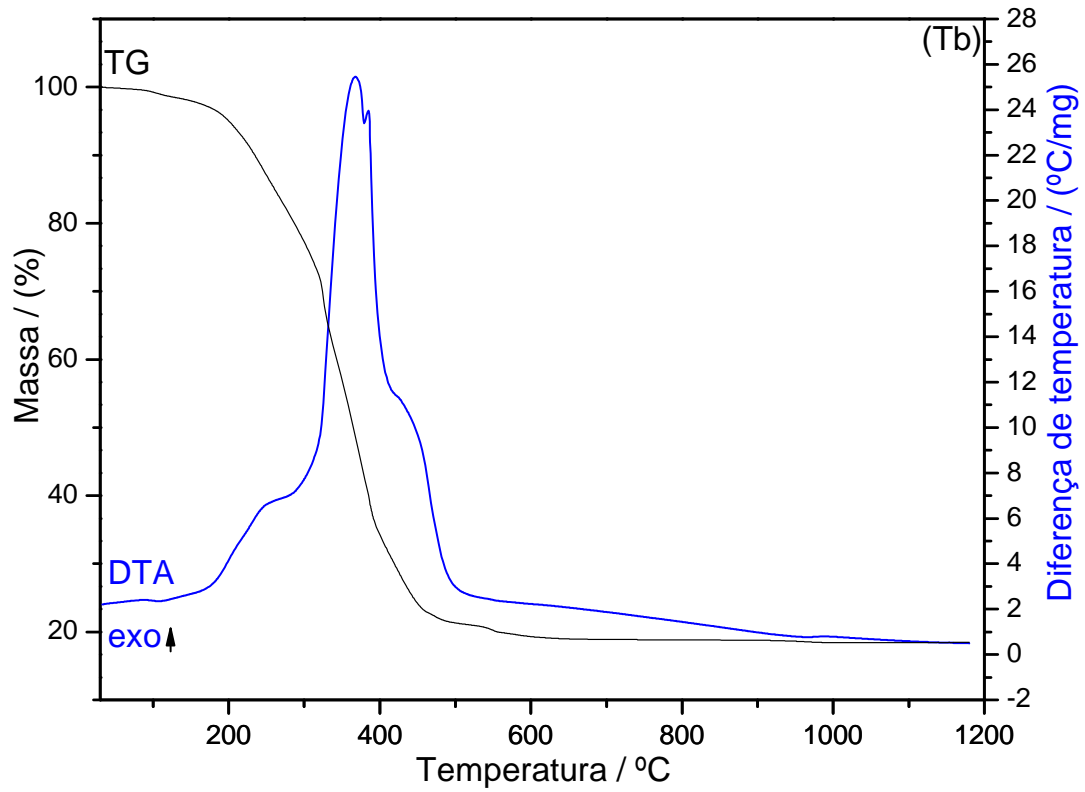


Figura 14(a) – Curvas TG-DTA do 2-metoxicinamalpiruvato de Tb(III), (7,84 mg)

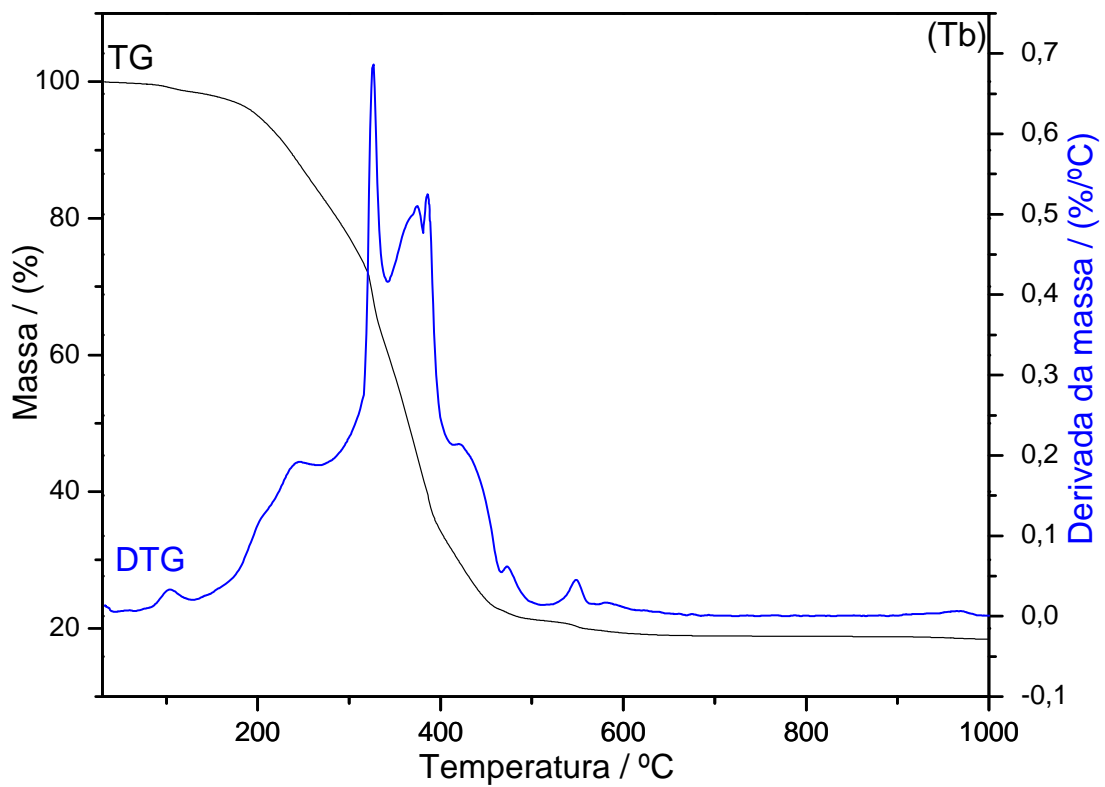


Figura 14(b) - Curvas TG/DTG do 2-metoxicinamalpiruvato de Tb(III), (7,84 mg)

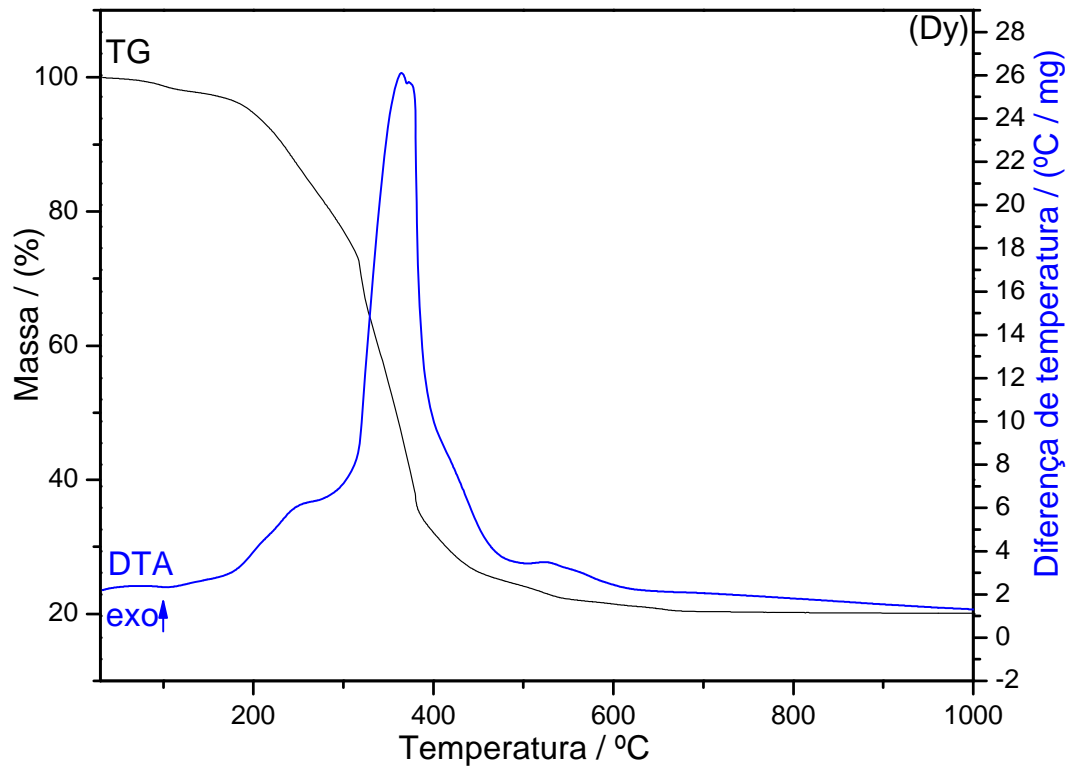


Figura 15(a) - Curvas TG-DTA do 2-metoxicinamaldeído de Dy(III), (7,14 mg)

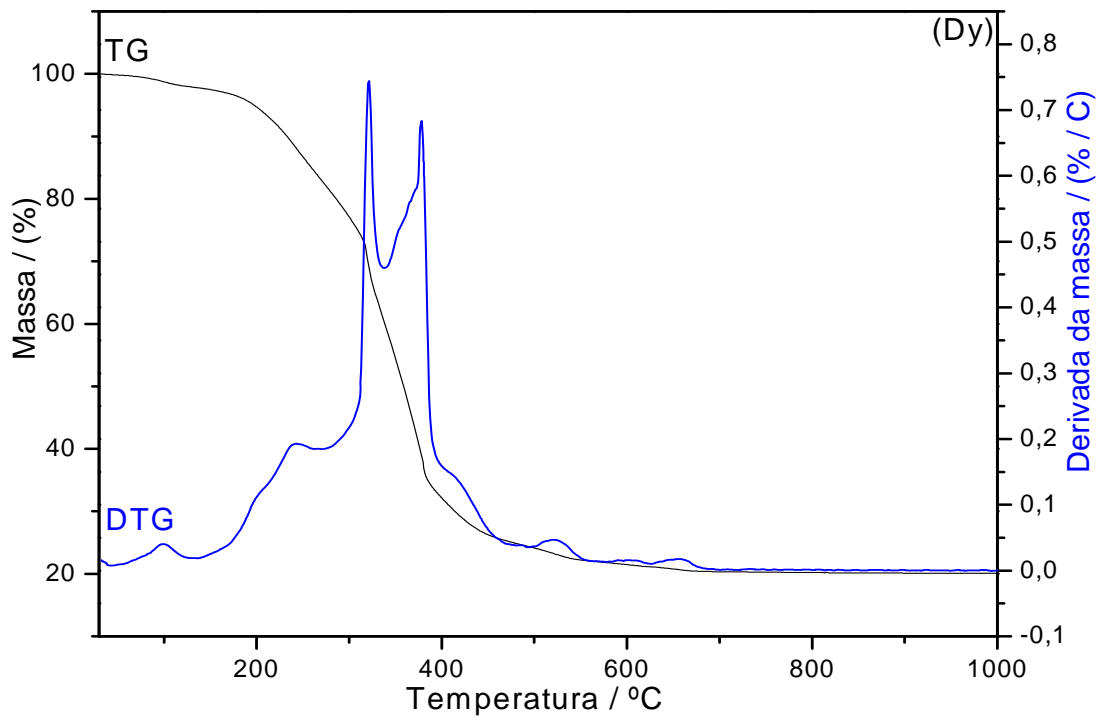


Figura 15(b) - Curvas TG-DTG do 2-metoxicinamaldeído de Dy(III), (7,14 mg)

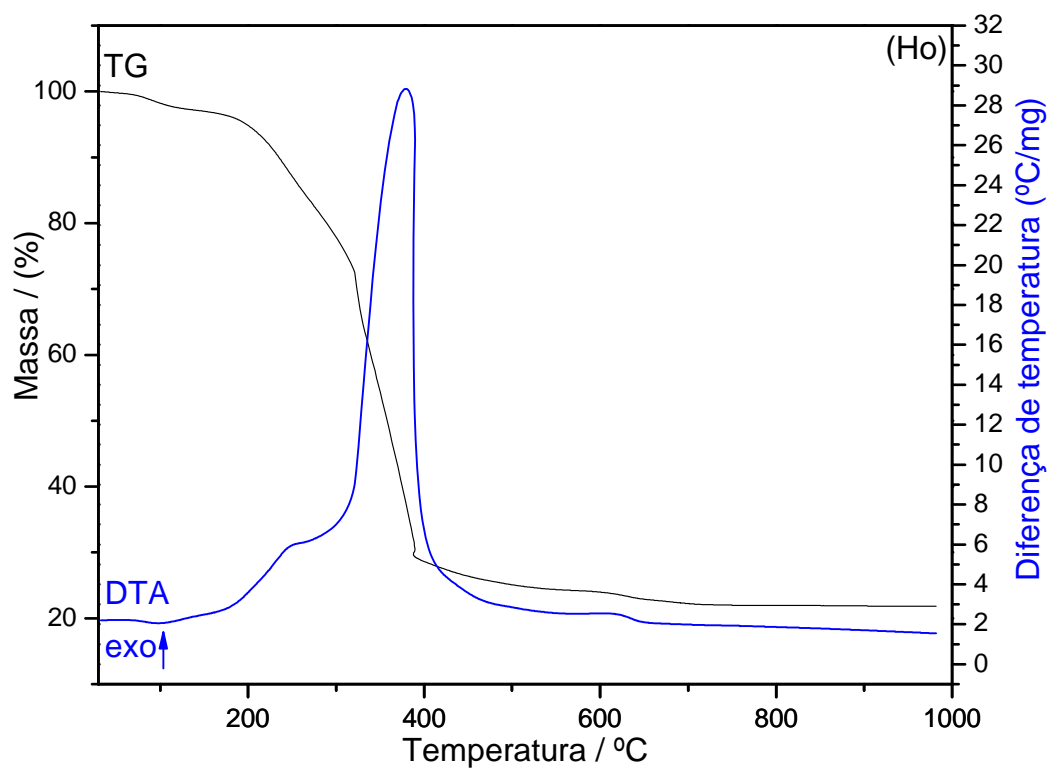


Figura 16(a) – Curvas TG-DTA do 2-metoxicinamalpiruvato de Ho(III), (7,28 mg)

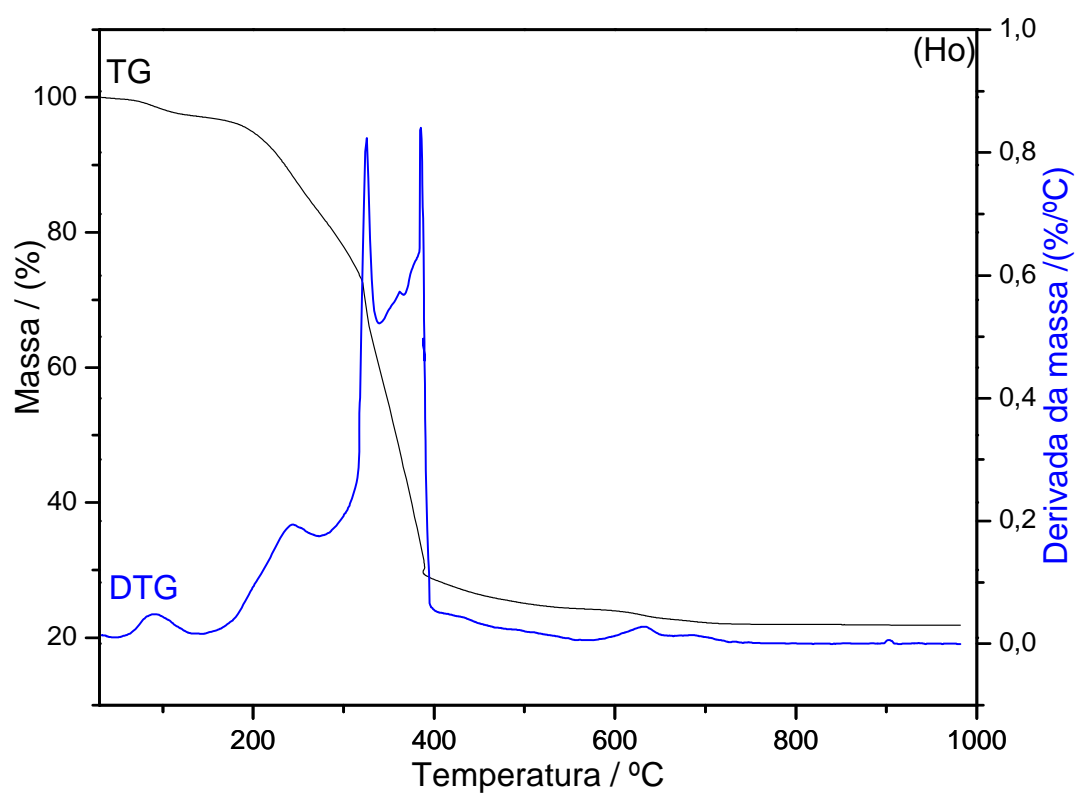


Figura 16(b) – Curvas TG/DTG do 2-metoxicinamalpiruvato de Ho(III), (7,28 mg)

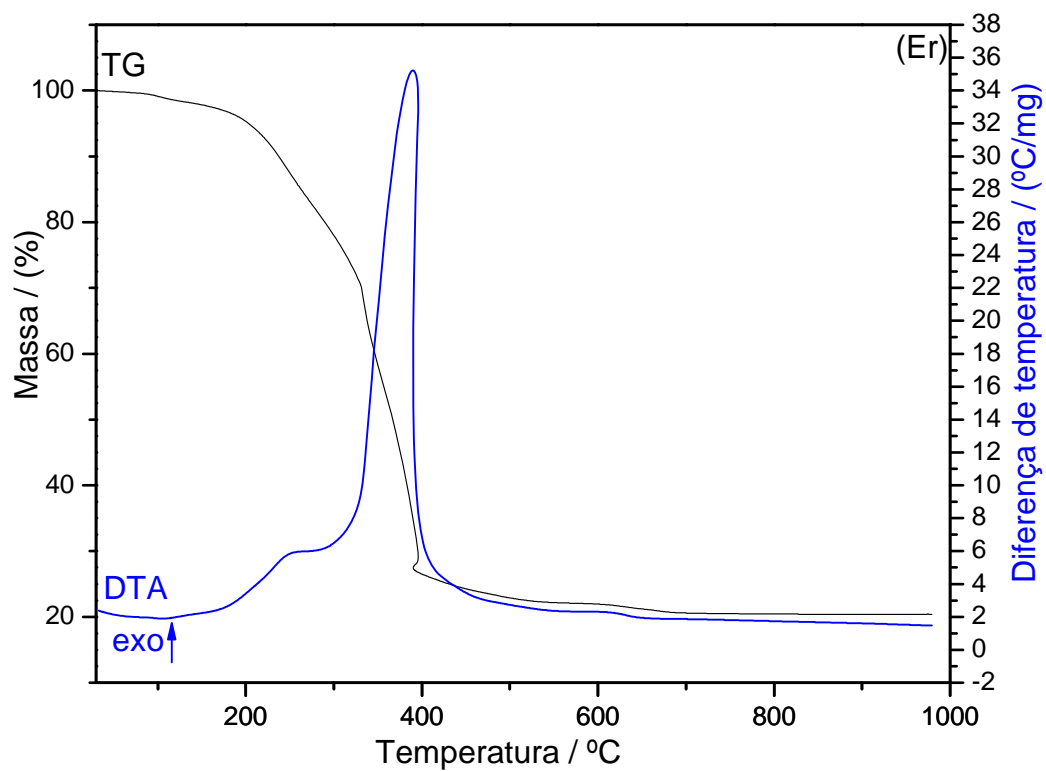


Figura 17(a) – Curvas TG-DTA do 2-metoxicinamalpiruvato de Er(III), (7,65 mg)

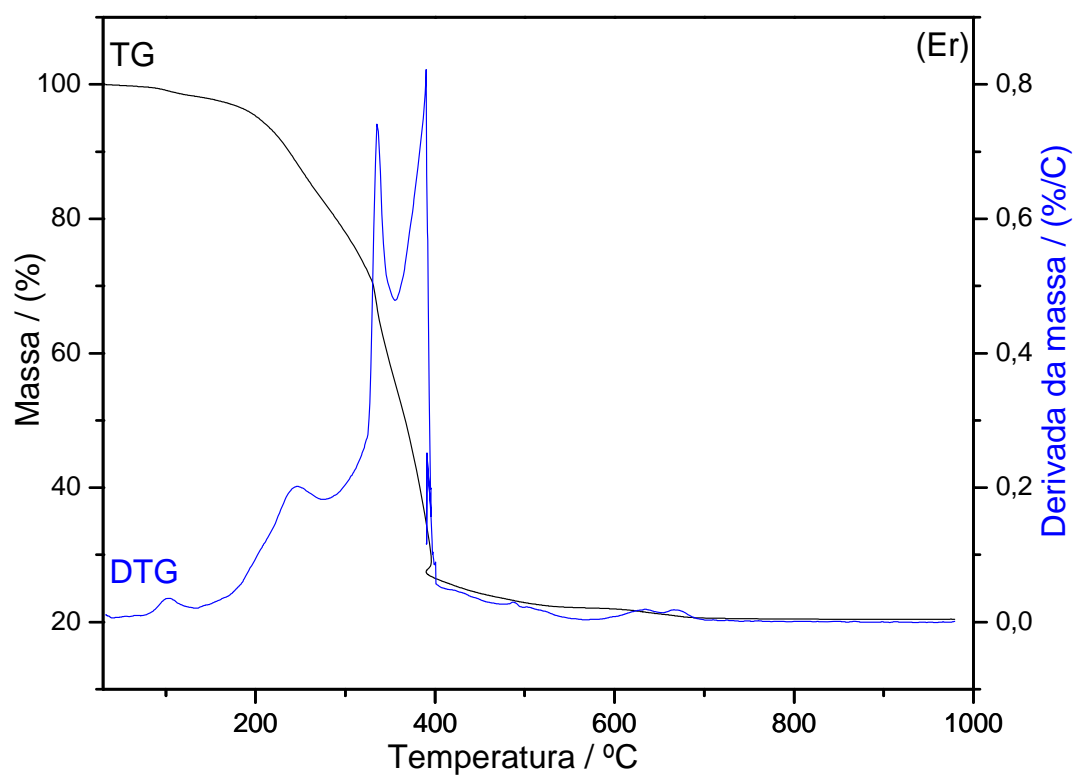


Figura 17(b) – Curvas TG-DTG do 2-metoxicinamalpiruvato de Er(III), (7,65 mg)

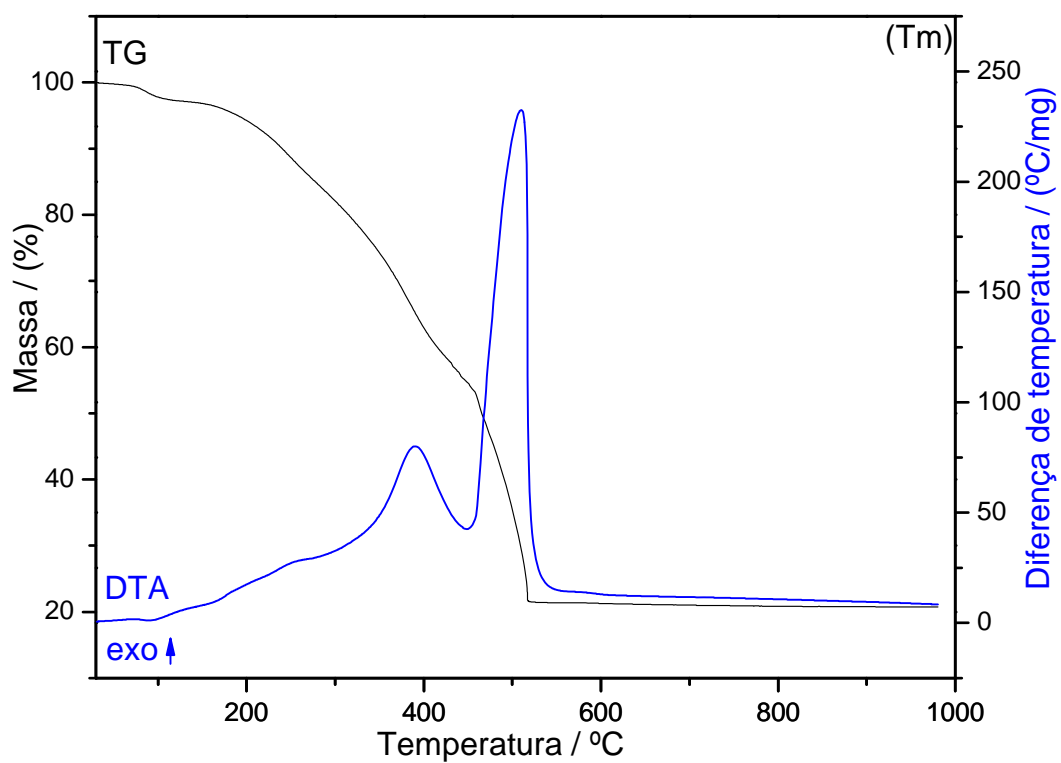


Figura 18(a) – Curvas TG-DTA do 2-metoxicinamalpiruvato de Tm(III), (7,27 mg)

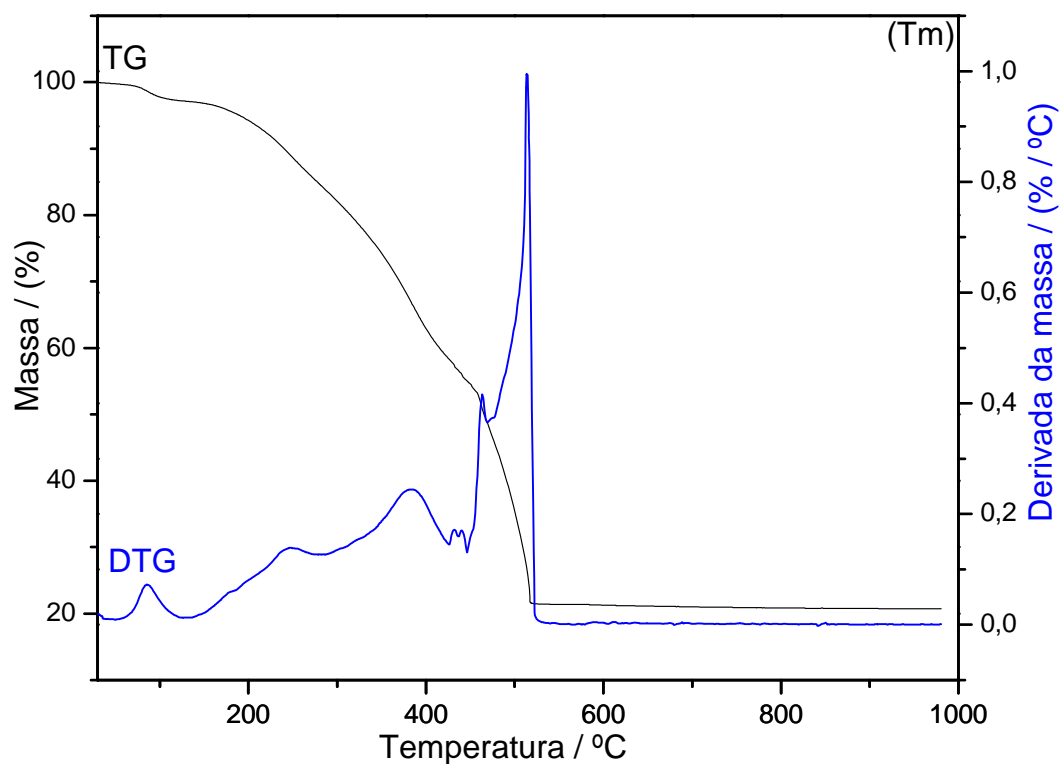


Figura 18(b) – Curvas TG/DTG do 2-metoxicinamalpiruvato de Tm(III), (7,27 mg)

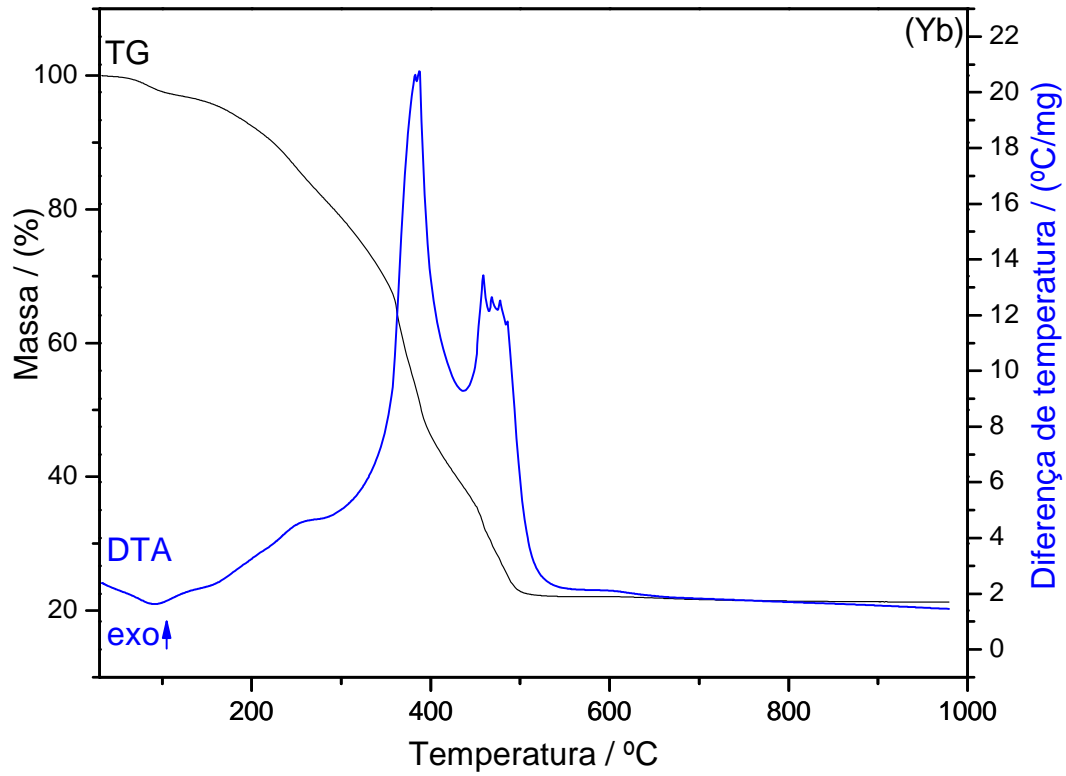


Figura 19(a) – Curvas TG-DTA do 2-metoxicinamalpiruvato de Yb(III), (7,20 mg)

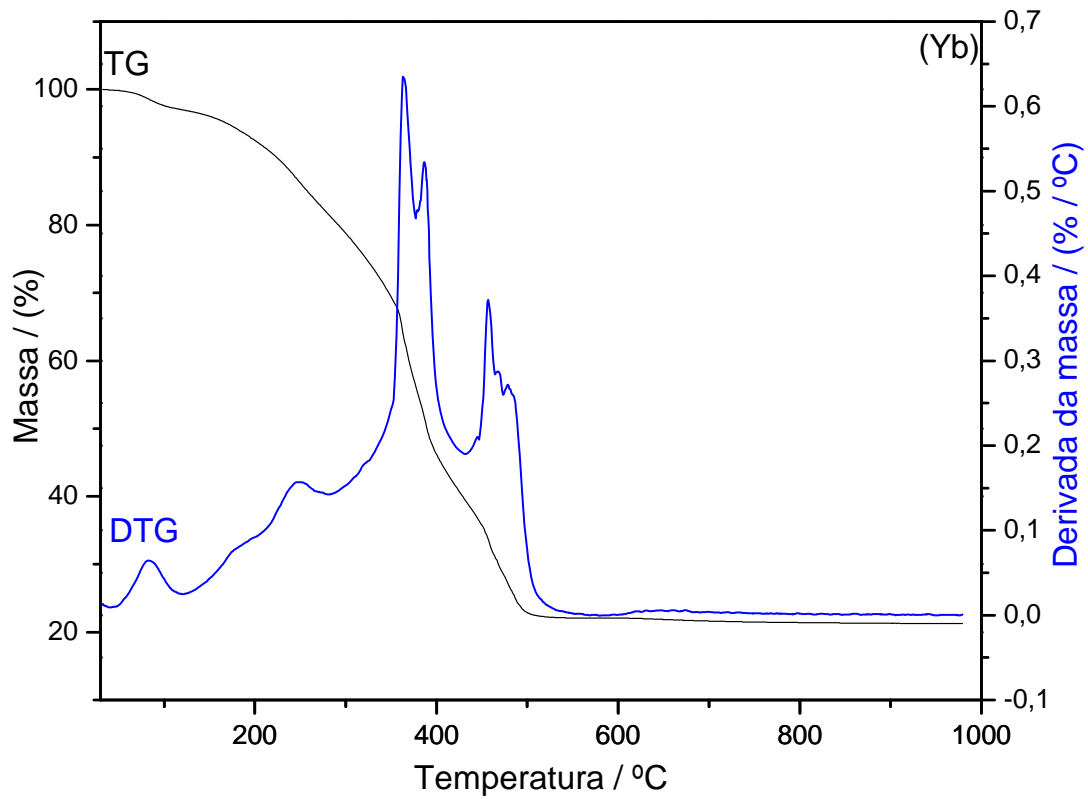


Figura 19(b) – Curvas TG/DTG do 2-metoxicinamalpiruvato de Yb(III), (7,20 mg)

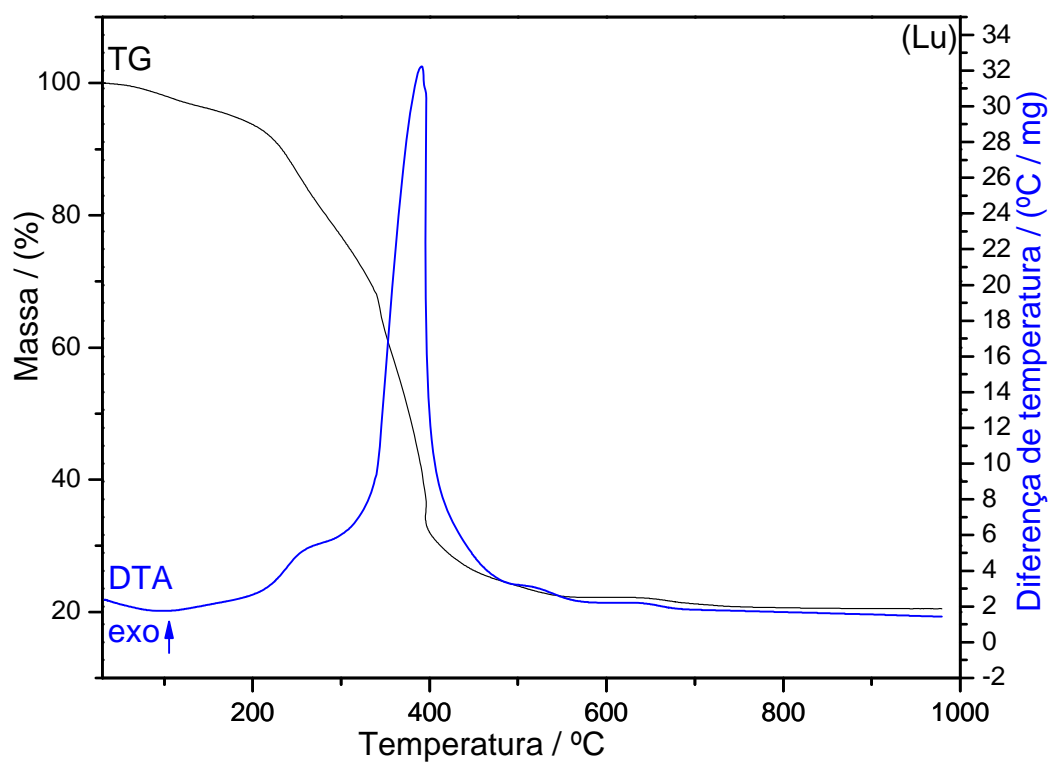


Figura 20(a) – Curvas TG-DTA do 2-metoxicinamalpiruvato de Lu(III), (7,66 mg).

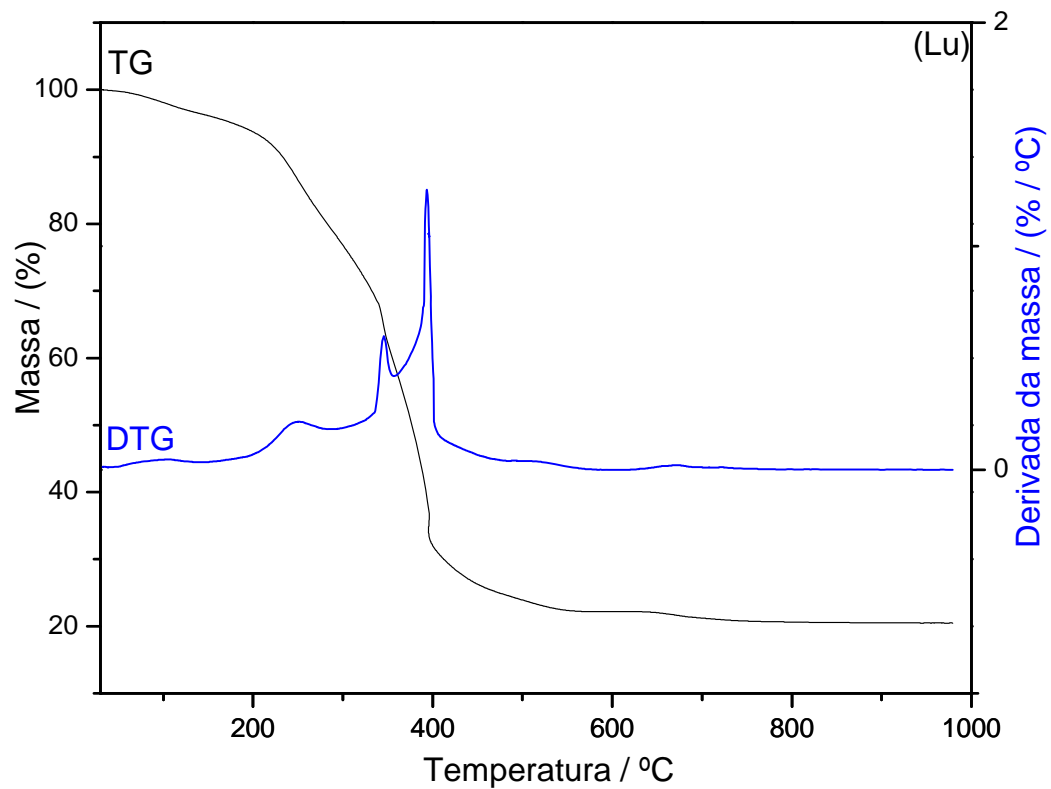


Figura 20(b) – Curvas TG/DTG do 2-metoxicinamalpiruvato de Lu(III), (7,66 mg).

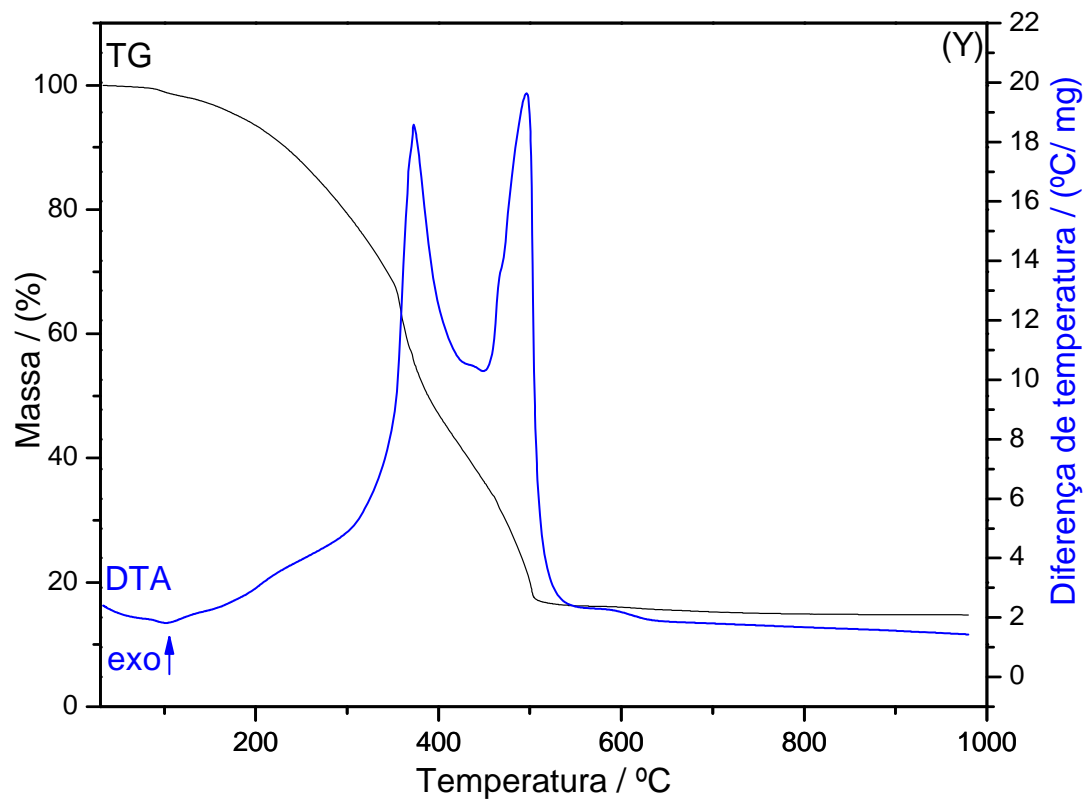


Figura 21(a) – Curvas TG-DTA do 2-metoxicinamalpiruvato de Y(III), (7,87 mg).

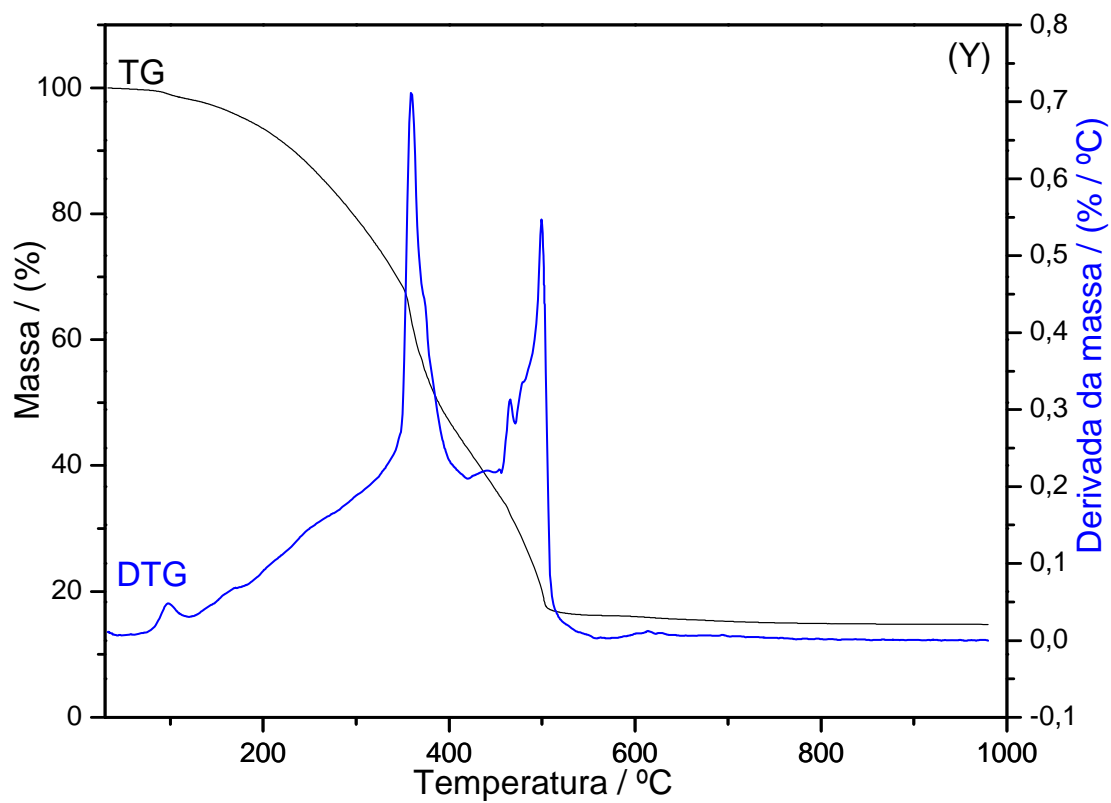


Figura 21(b) – Curvas TG/DTG do 2-metoxicinamalpiruvato de Y(III), (7,87 mg).

3.3 - Resultados analíticos e termooanalíticos.

Na Tabela 4 encontram-se os resultados obtidos a partir de cálculos teóricos, termogravimétricos e complexometria com EDTA. Observa-se que não há nenhuma discrepância relevante quanto aos resultados obtidos, onde está representada a porcentagem de metais presentes no resíduo, experimental (TG e EDTA) e teoricamente e a perda de massa em porcentagem da parte orgânica do complexo (ligante). De acordo com os respectivos óxidos metálicos foi calculada a perda de massa do ligante que está em concordância com a fórmula estequiométrica dos compostos.

Tabela 4 – Dados analíticos e termooanalíticos dos compostos sintetizados

Compostos	Metal (%)			Perda do ligante (%)		Água (%)		Resíduo
	Calculado	TG	EDTA	Calculado	TG	Calculado	TG	
$\text{La(2-MeO-CP)}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	16,33	16,27	16,12	78,73	78,92	2,12	2,18	La_2O_3
$\text{Ce(2-MeO-CP)}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	16,45	16,19	16,47	77,68	77,63	2,12	2,14	CeO_2
$\text{Pr(2-MeO-CP)}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	16,53	16,58	16,60	77,92	77,94	2,11	2,01	Pr_6O_{11}
$\text{Nd(2-MeO-CP)}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	16,85	16,38	16,56	78,24	78,49	2,11	2,20	Nd_2O_3
$\text{Sm(2-MeO-CP)}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	17,44	16,59	16,90	77,69	78,15	2,09	2,25	Sm_2O_3
$\text{Eu(2-MeO-CP)}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	17,54	17,69	17,75	77,61	77,66	2,08	2,06	Eu_2O_3
$\text{Gd(2-MeO-CP)}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	18,04	17,91	18,17	77,14	77,19	2,07	1,93	Gd_2O_3

Continuação da Tabela 4 – Dados analíticos e termoanalíticos dos compostos sintetizados

Compostos	Metal (%)			Perda do ligante (%)		Água (%)		Resíduo
	Calculado	TG	EDTA	Calculado	TG	Calculado	TG	
Tb(2-MeO-CP) ₃ .H ₂ O	18,25	17,74	18,46	76,46	77,37	2,07	1,76	Tb ₄ O ₇
Dy(2-MeO-CP) ₃ .H ₂ O	18,59	18,07	18,42	76,61	77,40	2,06	1,86	Dy ₂ O ₃
Ho(2-MeO-CP) ₃ .H ₂ O	18,81	19,23	18,95	76,39	75,87	2,06	2,10	Ho ₂ O ₃
Er(2-MeO-CP) ₃ .H ₂ O	19,03	18,71	19,38	76,19	76,80	2,05	1,80	Er ₂ O ₃
Tm(2-MeO-CP) ₃ .1,5H ₂ O	18,99	19,00	19,36	75,28	75,91	3,04	2,81	Tm ₂ O ₃
Yb(2-MeO-CP) ₃ .1,5H ₂ O	19,36	18,72	19,53	74,93	75,20	3,02	2,77	Yb ₂ O ₃
Lu(2-MeO-CP) ₃ .H ₂ O	19,49	19,34	19,76	74,81	75,49	3,02	2,80	Lu ₂ O ₃
Y(2-MeO-CP) ₃ .H ₂ O	11,10	10,92	11,32	83,65	84,06	2,25	2,06	Y ₂ O ₃

2-MeOCP = 2-metoxicinamaldeído.

3.4 – Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas DSC do 2-metoxicinamaldeído dos lantanídeos e ítrio (III), encontram-se na figura 22 (a – p). Essas curvas mostram picos endotérmicos e exotérmicos em correspondência ou não nas curvas DTA. Os perfis dos eventos exotérmicos nas curvas DSC, bem como as temperaturas onde esses eventos ocorrem, também diferem dos observados nas curvas DTA. Essas diferenças são provocadas pelas condições experimentais, isto é, as curvas TG-DTA foram obtidas utilizando suporte de amostra sem tampa.

Nas curvas DSC dos compostos, a razão de aquecimento utilizada foi de $40\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ porque o evento térmico relacionado à desidratação dos compostos não era observada em razão de $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Os eventos térmicos sem picos definidos após a desidratação dos compostos são atribuídos a oxidação da matéria orgânica.

As entalpias de desidratação encontrada para esses compostos (La – Lu e Y) foram: 29,6; 24,4; 25,3; 28,7; 27,6; 30,5; 28,0; 13,1; 10,3; 17,7; 12,9; 20,4; 21,5; 21,5 e $9,0\text{ kJ mol}^{-1}$, respectivamente.

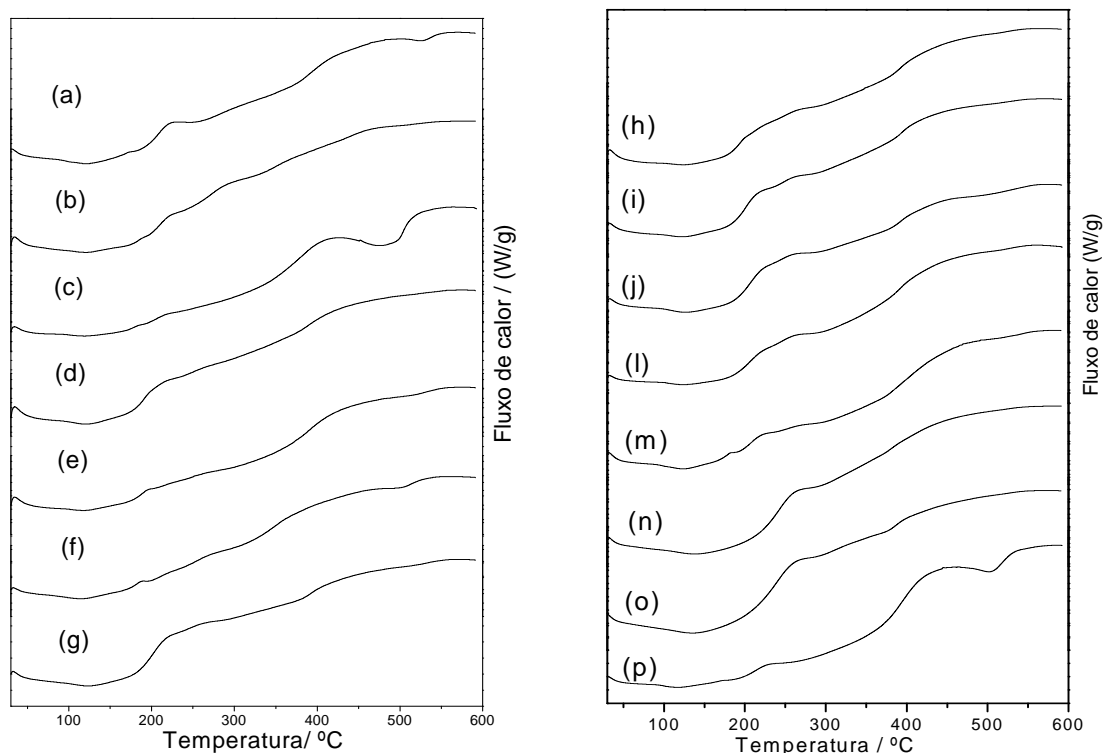


Figura 22: curvas DSC dos compostos: La – Lu (a – o) e p o ítrio e suas respectivas massas em miligramas: 5,07; 5,78; 5,23; 4,95; 5,22; 4,88; 5,30; 4,93; 5,07; 5,78; 5,23; 4,95; 5,22; 4,88; 5,30 e 4,93, respectivamente.

3.5 – Difractometria de Raios X

Os difratogramas de raios X pelo método do pó dos compostos de La, Ce, Pr, Nd e Tb representativos da série estudada encontram-se na Figura 23. Esses difratogramas mostram que todos os compostos foram obtidos no estado não cristalino, provavelmente devido à baixa solubilidade desses compostos, como já observado para outros compostos de lantanídeos com derivados fenil substituídos do cinamalpiruvato [40].

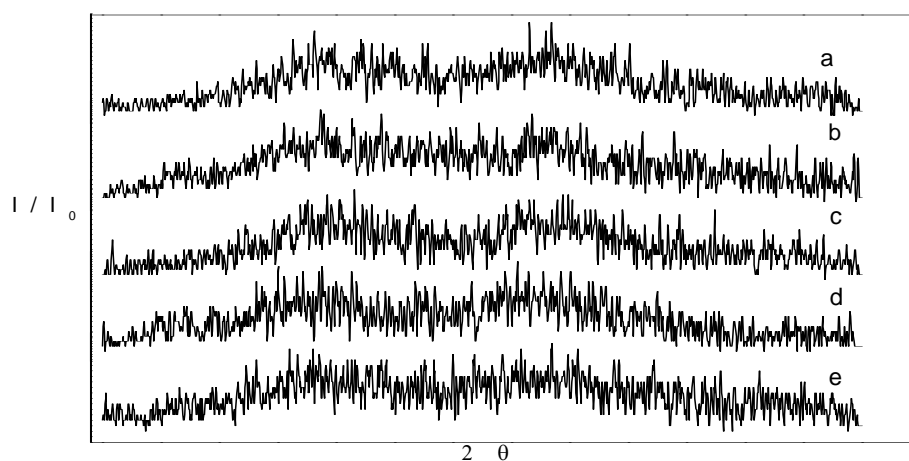


Figura 23. Difratomogramas de Raios X (a) $\text{La}(\text{2-MeOCP})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, (b) $\text{Ce}(\text{2-MeOCP})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, (c) $\text{Pr}(\text{2-MeOCP})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, (d) $\text{Nd}(\text{2-MeOCP})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, (e) $\text{Tb}(\text{2-MeOCP})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

3.6 – Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.

3.6.1 – Descrição dos principais grupos vibracionais dos compostos.

A espectroscopia no infravermelho nesse trabalho é apresentada como uma técnica analítica qualitativa na identificação dos principais grupos funcionais orgânicos, apesar do espectro no infravermelho ser característico para cada molécula, muitos dos picos que aparecem em uma determinada molécula podem também aparecer para outras moléculas. Uma condição para que a molécula absorva na região do infravermelho é que ela tenha variação no momento de dipolo elétrico devido ao seu movimento vibracional ou rotacional, esse momento de dipolo depende da diferença na carga e a distância entre esses centros de carga na molécula.

A radiação no infravermelho não tem energia suficiente para excitar os elétrons provocando transições eletrônicas, em vez disso, um grupo de átomos ou átomos vibram com maior velocidade e amplitude.

Os principais picos do espectro de absorção na região do infravermelho, para o dímero do ácido 2-metoxicinamalpirúvico, Figuras 24 e 25, considerando para essas medidas $\pm 10 \text{ cm}^{-1}$, são mostradas na Tabela 5 com suas interpretações.

Devido a formação de ligações fortes com o hidrogênio, os ácidos carboxílicos existem como dímeros nos estados líquido ou sólido e em soluções diluídas, abaixo de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. As bandas de C=O dos ácidos carboxílicos são relativamente mais intensas do que as bandas de C=O de cetonas e o dímero dos ácidos carboxílicos tem centro de simetria, o que faz que somente o modo de deformação assimétrico de C=O absorva no infravermelho. A formação de ligação hidrogênio somada com a ressonância diminui a energia de ligação [71].

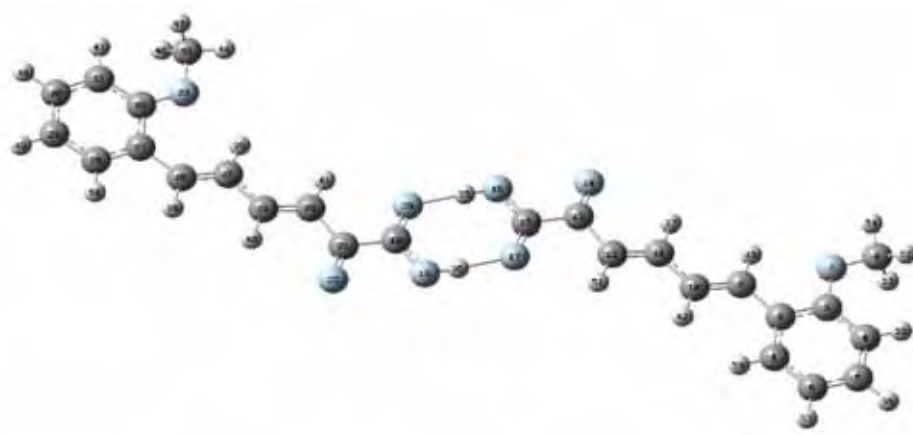


Figura 24 – Estrutura do dímero do ácido 2-metoxicinamalpirúvico

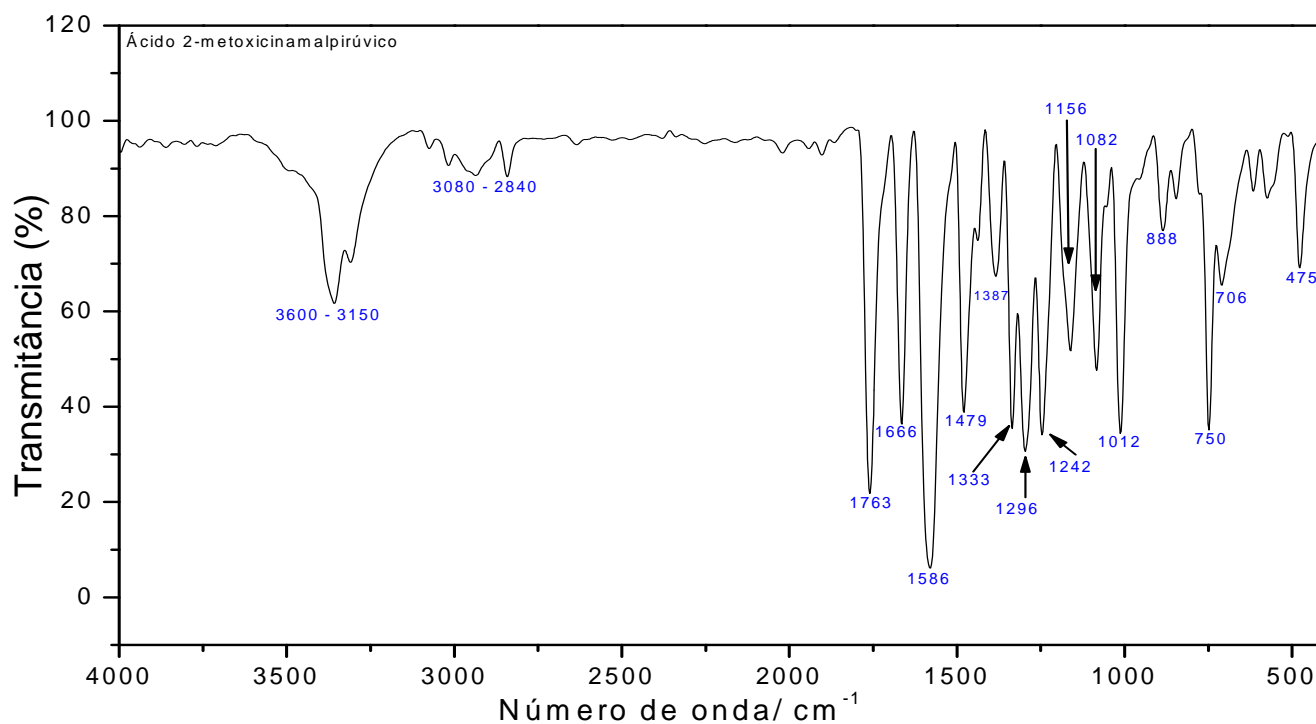


Figura 25 - Espectro de absorção na região do infravermelho do ácido 2-metoxicinamalpirúvico.

Tabela 5 – Principais bandas de absorção na região do infravermelho para o ácido 2-metoxicinamalpirúvico.

OH (3600 - 3150 cm^{-1}) – Deformação axial.

3080 – 2840 cm^{-1} :

=CH₂ (3080 cm^{-1}) - estiramento assimétrico.

CH₃ (2962 cm^{-1}) - estiramento assimétrico.

CH₂ (2926 cm^{-1}) - estiramento assimétrico

CH₃ (2872 cm^{-1}) - estiramento simétrico.

CH₂ (2853 cm^{-1}) - estiramento simétrico.

2000 – 1750 cm^{-1} : Nesta região surgem picos a partir da combinação ou bandas de overtone de vibrações fundamentais observadas em frequências mais baixas.

C=O (1763 cm^{-1}) – deformação axial da cetona.

C=O (1666 cm^{-1}) – deformação axial da carboxila do dímero.

C=C (1586 cm^{-1}) – deformação axial de C=C do anel.

C-O-H (1082) – deformação angular fora do plano.

C-H (1156 cm^{-1}) – estiramento do anel.

C=C (706 cm^{-1}) – deformação angular do anel aromático.

O-C-O (750 cm^{-1}) – deformação angular no plano.

C-H (475 cm^{-1}) – deformação no plano na ligação aromática.

CH₃ (1479 cm^{-1}) – geralmente aparece como um pico mais largo devido a sobreposição. **CH₃ (1387 cm^{-1})** – deformação simétrica (guarda chuva). de dois picos da deformação angular.

C-O (1242 cm^{-1}) – estiramento.

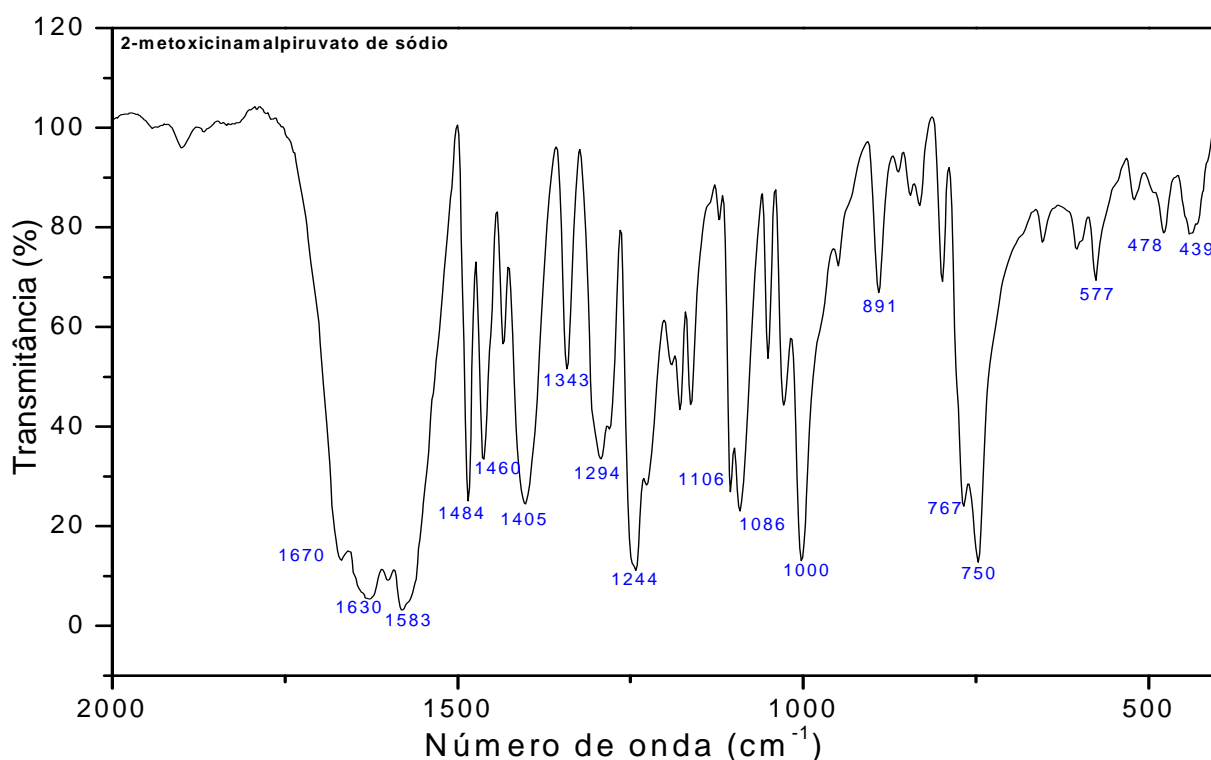


Figura 26 – espectro de absorção na região do infravermelho do 2-metoxicinamaldeído de sódio.

Os principais picos do espectro de absorção na região do infravermelho para o 2-metoxicinamalpiruvato de sódio, Figura 26, são mostrados na Tabela 6, considerando $\pm 10 \text{ cm}^{-1}$ para as medidas.

Tabela 6 – Principais bandas de absorção na região do infravermelho para o 2-metoxicinamalpiruvato de sódio.

C-C e CH₃ (1484 cm⁻¹) - estiramento do anel e deformação angular no plano, respectivamente.
C-H₃ (1460 cm⁻¹) – deformação angular assimétrica no plano.
COO⁻ (1405 cm⁻¹) - estiramento simétrico.
C-H (1240 cm⁻¹) – deformação fora do plano.
C-O-H (1086) – deformação angular fora do plano.
O-CH₃ e OH (1240 cm⁻¹) – estiramento assimétrico e deformação no plano, respectivamente.
C-H (1106 cm⁻¹) – deformação no plano.
C-H (750 cm⁻¹) – deformação fora do plano.

Na Figura 27 são mostrados os espectros do 2-metoxicinamalpiruvato de lantânio, cério e praseodímio, como representativos dos demais compostos sintetizados.

Os valores das frequências de estiramento da carbonila cetônica, estiramento simétrico e assimétrico do grupo carboxilato entre o sal (2-metoxicinamalpiruvato de sódio) e os compostos serão discutidos no tópico 3.6.2, que com base nesses espectros pode-se sugerir de que forma os metais estão coordenados ao ligante.

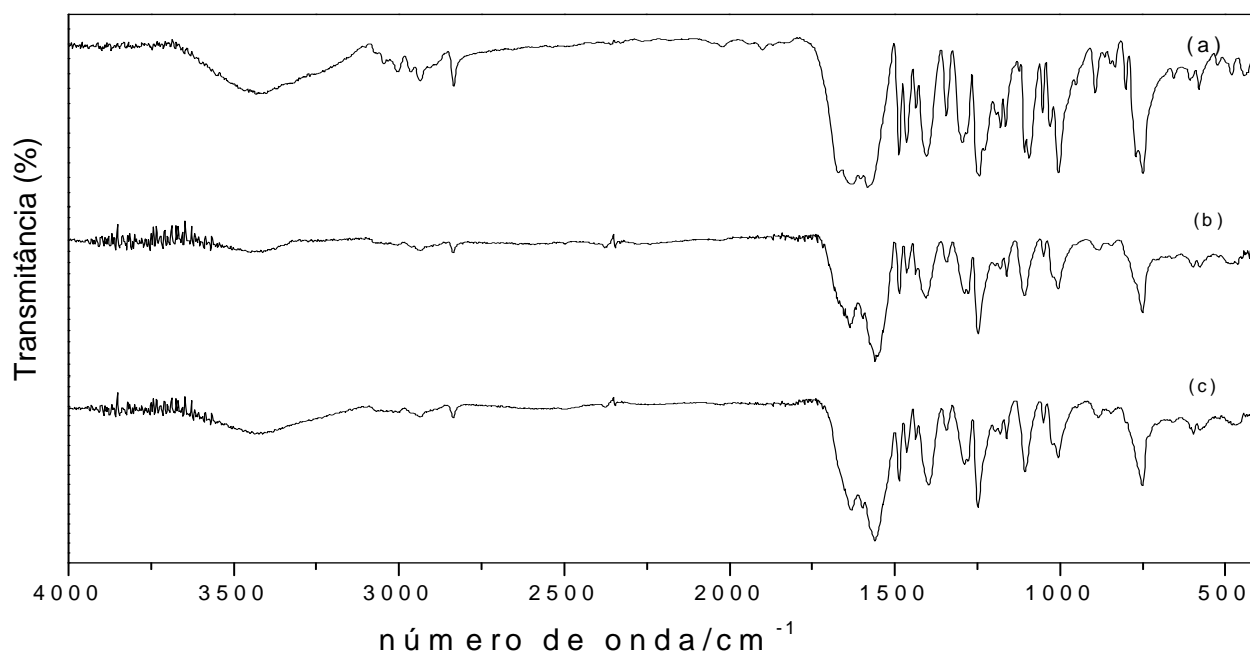


Figura 27 - Espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos: (a) 2-metoxicinamalpiruvato de lantânio, (b) cério e (c) praseodímio, respectivamente, como representativa de todos os compostos.

3.6.2 – Dados espectroscópicos para o 2-metoxicinamalpiruvato de sódio e compostos de lantanídeos (III) e ítrio (III).

Dados espectroscópicos no infravermelho dos 2-metoxicinamalpiruvato e seus compostos com lantanídeos trivalentes são mostrados na Tabela 7. O estudo foi feito principalmente dentro da faixa de $1700 - 1400 \text{ cm}^{-1}$ porque essa região é potencialmente a que mais informações possuem dos sítios de coordenação. No 2-metoxicinamalpiruvato de sódio as bandas localizadas em 1668 cm^{-1} (estiramento da carbonila cetônica) e 1581 cm^{-1} (da vibração anti-simétrica do carboxilato) são ambas mudadas para frequências mais baixas nos complexos, sugerindo que a coordenação dos lantanídeos ocorre pela ligação da carbonila cetônica e com o grupo dos carboxilatos. Este comportamento está em concordância com os compostos dos 2-clorobenzapiruvatos com lantanídeos trivalentes leves [65].

Tabela 7 - Dados espectroscópicos dos 2 – metoxicinamalpiruvato de sódio e de seus compostos com lantanídeos leves trivalente.

Compostos	$\nu_{(\text{OH})\text{H}_2\text{O}}^{\text{a}}$	$\nu_{\text{ass}(\text{COO}^-)^{\text{c}}}$	$\Delta\nu_{\text{sim}(\text{COO}^-)^{\text{c}}}$	$\nu_{\text{C=O}}^{\text{b}}$
Na (2-MeO-CP)₃.H₂O	-	1668_f	1583_f	1402_f
La(2-MeO-Bz)₃.H₂O	3436_{bl}	1629_f	1560_f	1398_f
Ce (2-MeO-Bz)₃.H₂O	3417_{bl}	1629_f	1560_f	1406_f
Pr (2-MeO-Bz)₃.H₂O	3402_{bl}	1637_f	1560_f	1406_f
Nd (2-MeO-Bz)₃.H₂O	3404_{bl}	1637_f	1560_f	1411_f
Sm (2-MeO-Bz)₃.H₂O	3431_{bl}	1641_f	1560_f	1415_f
Eu (2-MeO-Bz)₃.H₂O	3419_{bl}	1637_f	1560_f	1407_f
Gd (2-MeO-Bz)₃.H₂O	3431_{bl}	1641_f	1560_f	1409_f
Tb (2-MeO-Bz)₃.H₂O	3431_{bl}	1654_f	1581_f	1420_f
Dy (2-MeO-Bz)₃.H₂O	3431_{bl}	1643_f	1558_f	1420_f
Ho (2-MeO-Bz)₃.H₂O	3431_{bl}	1641_f	1556_f	1420_f
Er (2-MeO-Bz)₃.H₂O	3431_{bl}	1641_f	1558_f	1420_f
Tm (2-MeO-Bz)₃.1,5H₂O	3431_{bl}	1654_f	1556_f	1420_f
Yb (2-MeO-Bz)₃.1,5H₂O	3431_{bl}	1639_f	1556_f	1420_f
Lu (2-MeO-Bz)₃.H₂O	3431_{bl}	1637_f	1554_f	1420_f
Y(2-MeO-Bz)₃.H₂O	3431_{bl}	1637_f	1554_f	1398_f

2-MeO-CP = 2-metoxicinamalpiruvato

bl – banda larga

f – forte;

^a $\nu_{(\text{O-H})}$: frequência de estiramento do grupo hidroxila;^b $\nu_{\text{C=O}}$: frequência de estiramento do grupo cetônico.^c $\nu_{\text{asym}(\text{COO}^-)}$ e $\nu_{\text{sym}(\text{COO}^-)}$: vibrações anti-simétrica e simétricas do grupo COO^- .

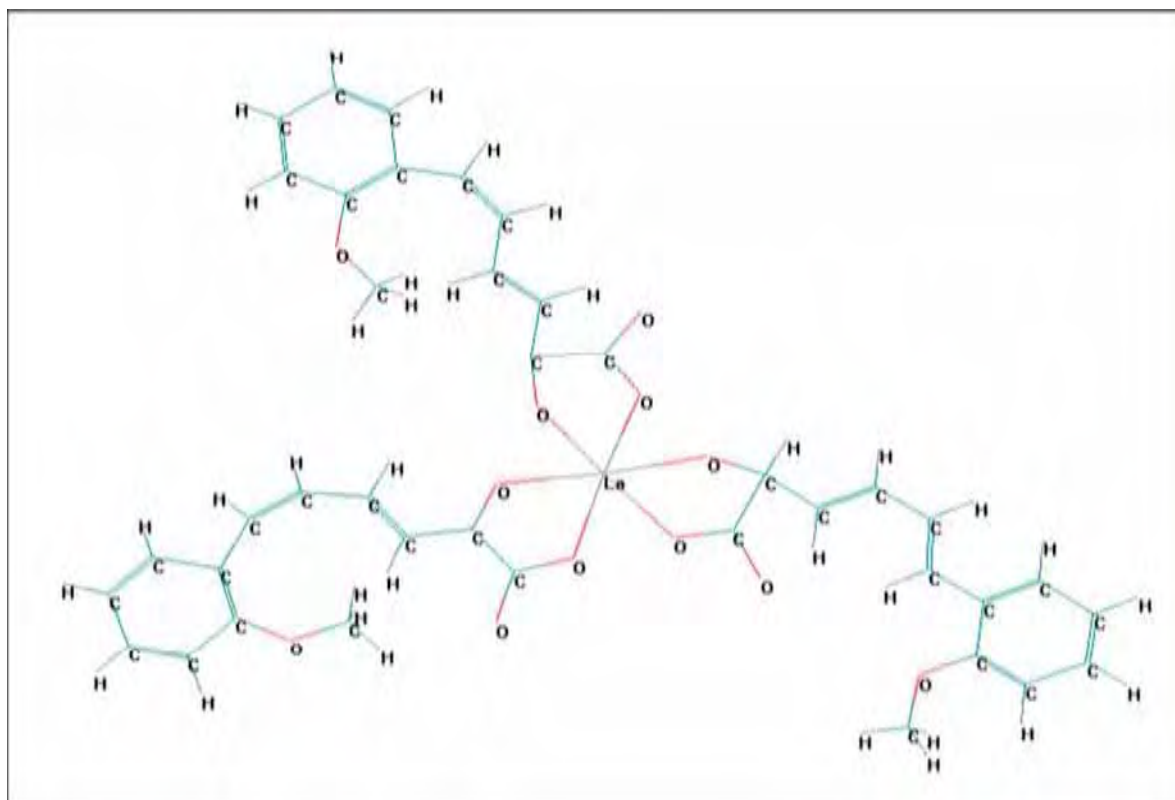


Figura 28 – Estrutura ilustrativa de como o metal está coordenado ao ligante, como representativa dos complexos de lantanídeos e ítrio (III).

4 - CONCLUSÃO

O ácido 2-metoxicinamalpirúvico foi obtido por condensação aldólica e caracterizado pelas técnicas de DSC, Espectrometria de Massas e RMN, onde, pode observar que o ácido obtido na síntese de condensação aldólica do piruvato de sódio com o 2-metoxicinamaldeído foi obtido com uma pureza de 99,1%, e funde a 125 °C conforme curva DSC. A partir das curvas DSC dos compostos de lantanídeos foi possível calcular as entalpias de desidratação e essas curvas mostraram que nenhum composto funde, e que as etapas seguintes a desidratação são relacionadas à oxidação da matéria orgânica.

Nas curvas TG-DTA e TG/DTG a primeira perda de massa é independente do íon metálico, entretanto, as perdas de massas referentes à decomposição térmica do composto é dependente do íon lantanídeo, apresentando etapas consecutivas ou sobrepostas distintas. Sendo que o composto de lantânio é o único que forma dioxicarbonato de forma estequiométrica enquanto alguns formam uma mistura de dioxicarbonato-óxido e dioxicarbonato-óxido com material carbonizado e para alguns compostos a decomposição térmica leva diretamente a formação do resíduo final, óxido metálico sem a formação desses intermediários. O composto de cério possui uma decomposição característica dos demais, por apresentar grande liberação de calor devido a oxidação de cério (III) a cério (IV), favorecendo a decomposição da matéria orgânica com formação de resíduo final, óxido de cério (IV).

A partir das curvas TG e Complexometria com EDTA foi possível estabelecer a estequiometria dos compostos que apresentaram a fórmula geral: $ML_3 \cdot nH_2O$ sendo M igual La(III), Ce(III), Pr(III), Nd(III), Sm(III), Eu(III), Gd(III), Tb(III), Dy(III), Ho(III), Er(III), Tm(III), Yb(III), Lu(III) e Y(III), L igual 2-metoxicinamalpiruvato com n igual a 01 molécula de água, exceto para o composto de túlio e itérbio que apresentou 1,5 molécula de água.

Os difratogramas de raios X pelo método do pó mostraram que todos os compostos foram obtidos na forma não cristalina.

Com relação à ligação metal-ligante, pode sugerir-se, baseado nos espectros de absorção na região do infravermelho médio que a coordenação nos compostos é feita principalmente através do grupo carboxilato e cetônico, em virtude do deslocamento de frequência observado quando se compara os espectros desses compostos com o sal de sódio. Permitindo, de acordo com os valores de deslocamento sugerir que o ligante está coordenado ao metal de forma bidentada.

REFERÊNCIAS

- 1 SESTAK, J.; MACKENZIE, R. C. The fire /heat concept and its journey from prehistoric time into the third millennium. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 64, n. 1, p. 129-147. 2001.
- 2 HAINES, P. J. **Thermal methods of analysis: principles, applications and problems**. London: Chapman & Hall, 1995.
- 3 MacKENZIE, R. C. Origin of thermal analysis. **Israel Journal of Chemistry**, v. 22, p. 203-205, 1982.
- 4 WENDLANDT, W. W. **Thermal analysis**. 3th ed. New York: John Wiley & Sons, 1985.
- 5 IONASHIRO, M. **Giolito: fundamentos da termogravimetria, análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial**. São Paulo: GIZ, 2005. p. 17-18.
- 6 MELLOR, J. W. **Química inorgânica moderna**. 3. ed. Rio de Janeiro: Globo, 1955.
- 7 ABRÃO, A. **Química e tecnologia das terras raras**. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1994.
- 8 LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. 5. ed. São Paulo: Edgard Blücher. 1999.
- 9 SOCK, S. Y.; SUNG, H. B.; SUNG, W. H.; SUNG, K. K.; INN, H. K.; PARK, J. T. Thermodynamics of complexation of lanthanides by various dimetoxibenzoates in aqueous solution. **Thermochimica Acta**, v. 246, p. 39-47, 1994.
- 10 YUN, S. J.; KANG, S. K.; YUN, S. S. Thermodynamics of complexation of lanthanides by some benzoic acid derivatives in aqueous solution. **Thermochimica Acta**, v. 331, p. 13-19, 1999.
- 11 FERENC, W.; BOCIAN, B. Thermal stability of 2,3,4-, 2,4,5- and 3,4,5-trimethoxybenzoates of light lanthanides. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 60, p. 131-138, 2000.
- 12 FERENC, W.; WALKOW-DZIEWULSKA, A. Comparison of some properties of 2,3- and 3,5-dimethoxybenzoates of light lanthanides. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 74, p. 511-519, 2003.

- 13 CHOPPIN, G. R.; BERTRAND, P. A.; HASEGWA, Y.; RIZALLA, N. Thermodynamics of complexation of lanthanides by benzoic and isophthalic acids. **Inorganic Chemistry**, v. 21, p. 3722-3724, 1982.
- 14 DUNN, G. E.; McDONALD, R. S. Infrared spectra of aqueous sodium benzoates and salicylates in the carboxyl-stretching region: chelation in aqueous sodium salicylates. **Canadian Journal Chemistry**, v. 47, p. 4577-4587, 1969.
- 15 LAM, A. W. H.; WANG, W. T.; GAO, S.; WEN, G.; ZHANG, X. X. Synthesis, crystal structure, and magnetic properties of dimeric and polymeric lanthanide complexes with benzoic acid and its derivatives. **European Journal Inorganic Chemistry**, v. 20, p. 149-163, 2003.
- 16 WENDLANDT, W. W. Thermolysis of thorium precipitates salts of organic acids. **Analytical Chemistry**, v. 17, p. 295-299, 1957.
- 17 WENDLANDT, W. W. Thermolysis of thorium precipitates salts of organic acids. **Analytical Chemistry**, v. 29, p. 800-802, 1957.
- 18 GALWEY, A. K. The thermal decomposition of nickel benzoate and of the nickel salt of cyclohexanecarboxylic acid. **Journal Chemistry Society**, v. 1152, p. 6188-6194, 1965.
- 19 PIRKES, S. B.; MAKUSHOVA, G. N.; LAPITSKAYA, A. V. Preparation and study of some properties of rare-earth element o-methoxybenzoates of the cerium subgroup. **Russian Journal Inorganic Chemistry**, v. 21, p. 661-663, 1976.
- 20 PIRKES, S. B.; LAPITSKAYA, A. V.; MAKUSHOVA, G. N. Thermal decomposition of the rare-earth element (cerium subgroup) o-methoxybenzoates. **Russian Journal Inorganic Chemistry**, v. 21, p. 816-818, 1976.
- 21 MAKUSHOVA, G. N.; LAPITSKAYA, A. V.; GOPPE, S. O.; PIRKES, S. B. Thermographic and thermogravimetric investigation of lanthanide o-methoxybenzoates of the yttrium subgroup. **Russian Journal Inorganic Chemistry**, v. 24, p. 1574-1576, 1979.
- 22 PIRKES, S. B.; MAKUSHOVA, G. N.; LAPITSKAYA, A. V.; TSILINA, N. P. Complex formation by certain lanthanide o-methoxybenzoates in water-ethanol solution. **Russian Journal Inorganic Chemistry**, v. 28, p. 1684-1685, 1983.
- 23 EWANDOWSKI, W. Effect of lanthanides on the aromatic system of benzoic acid. **Journal of Molecular Structure**, v. 101, p. 93-103, 1983.
- 24 MAKUSHOVA, G. N.; PIRKES, S. B. Thermographic and infrared spectroscopic investigation of the cerium subgroup lanthanide 3,4-dimethoxybenzoates. **Russian Journal Inorganic Chemistry**, v. 29, p. 531-534, 1984.
- 25 MAKUSHOVA, G. N.; PIRKES, S. B.; LEVINA, E. Y. Preparation and X-ray diffraction and infrared spectroscopic investigation of lanthanide p-methoxybenzoate. **Russian Journal Inorganic Chemistry**, v. 30, p. 652-655, 1985.

- 26 LEWANDOWSKI, W.; BARANSKA, H. Vibrational and electronic spectroscopic study of lanthanides and effect of sodium on the aromatic system of benzoic acid. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 17, p. 17-22, 1986.
- 27 MAKUSHOVA, G. N.; PIRKES, S. B. Infrared spectroscopic and thermogravimetric investigation of lanthanide m-methoxybenzoates. **Russian Journal Inorganic Chemistry**, v. 32, p. 489-491, 1987.
- 28 GLOWIAK, T.; KOZLOWSKI, H.; STRINNA, E. L.; GULINATI, B.; MICERA, G.; POZZI, A.; BRUNNI, S. Polymeric complexes of 3-hydroxy-4-methoxy- and 3-methoxy-4-hydroxybenzoic acids. Crystal structure of the linear-chain complex of Co^{II} with 3-hydroxy-4-methoxybenzoic acid. **Journal of Coordination Chemistry**, v. 25, p. 75-85, 1992.
- 29 RZYSK, W.; KARASINSKI, S. Thermal decomposition of thorium(IV) salts of benzenecarboxylic acids in air atmosphere. I. Thorium(IV) salts of benzoic and 4-methoxybenzoic acids. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 39, p. 429-436, 1993.
- 30 FERENC, W.; BOCIAN, B. J. Thermal and spectral behaviour of 5-chloro-2-methoxybenzoates of heavy lanthanides and yttrium. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 62, p. 831-843, 2000.
- 31 BOCIAN, B.; CZAJKA, B.; FERENC, W. Thermal and spectral characterization of 5-chloro-2-methoxybenzoates of Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II). **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 66, p. 729-741, 2001.
- 32 ZAJKA, B.; BOCIAN, B.; FERENC, W. Investigation of 5-chloro-2-methoxybenzoates of La(III), Gd(III) and Lu(III) complexes. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 67, p. 631-642, 2002.
- 33 FERENC, W.; BOCIAN, B. Thermal properties of complexes of lanthanides(III) and some of d-block element with 5-chloro-2-methoxybenzoic acid. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 74, p. 521-527, 2003.
- 34 FERENC, W.; WALKOW-DZIEWULSKA, A. 2,3-dimethoxybenzoates of heavy lanthanides and yttrium. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 71, p. 375-386, 2003.
- 35 FERENC, W.; BOCIAN, B.; WALKOW-DZIEWULSKA, A. Spectral, thermal and magnetic studies of 2-chloro-5-nitrobenzoates of rare earth elements(III). **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 76, p. 179-192, 2004.
- 36 RODRIGUES, E. C.; SIQUEIRA, A. B.; IONASHIRO, E. Y.; BANNACH, G.; IONASHIRO, M. Synthesis, characterization and thermal behaviour of solid-state compounds of 4-methoxybenzoate with some bivalent transition metal ions. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 79, p. 1-6, 2005.

- 37 RODRIGUES, E. C.; VALLEJO, A. C.; IONASHIRO, E. Y.; BANNACH, G.; IONASHIRO, M. Synthesis, characterization and thermal behaviour of solid state compounds of 4-methoxybenzoate with manganese, nickel and copper. **Eclética Química**, v. 30, p. 15-20, 2005.
- 38 VALLEJO, A. C.; SIQUEIRA, A. B.; RODRIGUES, E. C.; IONASHIRO, E. Y.; BANNACH, G.; IONASHIRO, M. Synthesis, characterization and thermal studies on solid 3-methoxybenzoate of some bivalent transition metal ions. **Eclética Química**, v. 30, p. 7-13, 2005.
- 39 SHAPLYGIN, I. S.; KOMAROV, V. P.; LAZAREV, V. B. A thermogravimetric study of praseodymium(III), neodymium, samarium, gadolinium and holmium acetates, benzoates and abietates. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.15, p. 215-223, 1979.
- 40 OLIVEIRA, J. D. S.; LELES, M. I. G.; D' ASSUNÇÃO, L. M.; MELIOS, C. B.; IONASHIRO, M. Thermal behaviour studies of solid state lanthanides (III) and yttrium (III) compounds of cinnamylidenepyruvic acid in an atmosphere of air. **Journal Brazilian Chemistry Society**, v. 10, n. 3, p. 209-213, 1999.
- 41 MIYANO, M. H.; MELIOS, C. B.; RIBEIRO, C. A.; REDIGOLO, H.; IONASHIRO, M. The preparation and thermal decomposition of solid state compounds of 4-dimethylaminobenzylidenepyruvate and trivalent lanthanides and yttrium. **Thermochemica Acta**, v. 221, p. 53-62, 1993.
- 42 OLIVEIRA, L. C. S.; MELIOS, C. B.; MARISA, S. C.; RIBEIRO, C. A.; IONASHIRO, M. Preparation and thermal decomposition of solid state compounds of 4-Methoxybenzylidenepyruvate and trivalent lanthanides and yttrium. **Thermochemica Acta**, v. 219, p. 215-224, 1993.
- 43 RASERA, D. E.; OLIVEIRA, L. C. S.; MELIOS, C. B.; IONASHIRO, M. The preparation and thermal decomposition of some metal compounds of 4-dimethylaminobenzylidenepyruvate in the solid state. **Thermochemica Acta**, v. 250, p. 151-163, 1995.
- 44 OLIVEIRA, L. C. S.; RASERA, D. E.; SIQUEIRA, O. S.; MATOS, J. R.; MELIOS, C. B.; IONASHIRO, M. Preparation and thermal decomposition of solid state compounds of 4-methoxybenzylidenepyruvate with alkali earth metals, except beryllium and radium. **Thermochemica Acta**, v. 275, p. 269-278, 1996.
- 45 SCHNITZLER, E.; MELIOS, C. B.; IONASHIRO, M. Preparation and thermal decomposition of solid state compounds of 4-methoxybenzylidenepyruvate with alkali earth metals 4-dimethylaminocinnamylidenepyruvate with iron(III) and chromium(III). **Anais da Associação Brasileira de Química**, v. 47, p. 326-329, 1998.
- 46 MENDES, R. A.; CARVALHO FILHO, M. A. S.; FERNANDES, N. S.; D' ASSUNÇÃO, L. M.; MELIOS, C. B.; IONASHIRO, M. Preparation, characterization and thermal behaviour studies of solid state compounds of 4-chlorobenzylidenepyruvate with Mn(II), Fe(II), Co(II) and Ni(II). **Anais da Associação Brasileira de Química**, v. 47, n. 4, p. 329-332, 1998.

- 47 OLIVEIRA, L. C. S.; RASERA, D. E.; OLIVEIRA, J. D. S.; MELIOS, C. B.; IONASHIRO, M. Thermal behaviour studies of solid state compounds of 4-methoxybenzylidenepyruvate with some transition metals in platinum or alumina crucibles. **Anais da Associação Brasileira de Química**, v. 47, n. 1, p. 75-80, 1998.
- 48 MENDES, R. A.; CARVALHO FILHO, M. A. S.; FERNANDES, N. S.; MELIOS, C. B.; IONASHIRO, M. Thermal analysis study of solid-state compounds of 4-chlorobenzylidenepyruvate with Cu(II), Zn(II) and Pb(II). **Anais da Associação Brasileira de Química**, v. 48, n. 4, p. 212-215, 1999.
- 49 LELES, M. I. G.; SCHNITZLER, E.; CARVALHO FILHO, M. A. S.; FERNANDES, N. S.; MELIOS, C. B.; IONASHIRO, M. Preparation and thermal decomposition of solid state compounds of 4-dimethylamynocinnamilidenepyruvate with trivalent lanthanides and yttrium. **Anais da Associação Brasileira de Química**, v. 48, p. 37-42, 1999.
- 50 FERNANDES, N. S.; CARVALHO FILHO, M. A. S.; LELES, M. I. G.; IONASHIRO, M. Estudo comparativo entre alguns benzalpiruvatos-fenil substituído de lantanídeos e ítrio no estado sólido. **Eclética Química**, v. 24, p. 91-102, 1999.
- 51 LELES, M. I. G.; MELIOS, C. B.; D' ASSUNÇÃO, L. M.; IONASHIRO, M. Preparation and thermal behavior of mixture of basic carbonate and 4-dimethylamynocinnamilidenepyruvate with trivalent lanthanides(III) and yttrium(III) in the solid state. **Eclética Química**, v. 24, p. 29-44, 1999.
- 52 FERNANDES, N. S.; CARVALHO FILHO, M. A. S.; MELIOS, C. B.; IONASHIRO, M. Solid-state compounds of 4-chlorobenzylidenepyruvate with lanthanides - preparation and thermal studies. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 59, p. 663-668, 2000.
- 53 SCHNITZLER, E.; MELIOS, C. B.; LELES, M. I. G.; IONASHIRO, M. Thermal behavior studies of solid state compounds of 4-dimethylamynocinnamilidenepyruvate with alkali earth metal, except beryllium and radium. **Eclética Química**, v. 25, p. 31-39, 2000.
- 54 COSTA, W.; SCHNITZLER, E.; MELIOS, C. B.; IONASHIRO, M. Preparation and thermal analysis study of solid state compounds of phenyl substituted derivatives of benzylidenepyruvate and cinnamylidenepyruvate with aluminium, gallium, indium, and scandium. **Anais da Associação Brasileira de Química**, v. 43, p. 147-152, 2000.
- 55 MARQUES, R. N.; MELIOS, C. B.; IONASHIRO, M. Synthesis, characterization and thermal behaviour of solid state compounds of 4-methybenzylidenepyruvate with lighter trivalent lanthanides. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 344, p. 88-91, 2002.
- 56 OLIVEIRA, J. D. S.; FERTONANI, F. L.; MELIOS, C. B.; IONASHIRO, M. Thermal behavior studies of solid state compounds of cinnamylidenepyruvate with trivalent lanthanides and yttrium (III) in an atmosphere of CO₂. **Eclética Química**, v. 27, p. 11-19, 2002.

57 SCHNITZLER, E.; MELIOS, C. B.; IONASHIRO, M. Solid state compounds of 4-methoxybenzylidenepyruvate cinnamylidenepyruvates thorium(IV) preparation and thermal studies. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 70, p. 581-592, 2002.

58 SCHNITZLER, E.; LAZZAROTTO, M.; CARVALHO FILHO, M. A. S.; IONASHIRO, M. Thermoanalytical study of the complexes of 4-dimethylamynocinnamilidenepyruvate with manganese(II), cobalt(II), nickel(II), copper(II), zinc(II) and lead(II), in the solid state. **Eclética Química**, v. 27, p. 41-50, 2002.

59 MARQUES, R. N.; MELIOS, C. B.; IONASHIRO, M. Synthesis, characterization and thermal behaviour of solid state compounds of 4-methylbenzylidenepyruvate with heavier trivalent lanthanides. **Thermochimica Acta**, v. 395, p. 145-150, 2003.

60 PETRONI, I. A.; FERTONANI, F. L.; MELIOS, C. B.; IONASHIRO, M. Synthesis, characterisation and thermal behaviour of solid state compounds of 4-methylbenzylidenepyruvate with some bivalent metal ions. **Thermochimica Acta**, v. 400, p. 187-198, 2003.

61 FERNANDES, N. S.; CARVALHO FILHO, M. A. S.; MELIOS, C. B.; IONASHIRO, M. Thermal studies of solid 4-chlorobenzylidenepyruvate with lanthanides(III) e yttrium(III). **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 73, p. 307-314, 2003.

62 BANNACH, G.; SCHNITZLER, E.; IONASHIRO, M. Synthesis, characterization and thermal behaviour of solid state compounds of 2-chlorobenzylidenepyruvate with trivalent aluminium, gallium, indium and scandium metals. **Eclética Química**, v. 28, p. 19-24, 2003.

63 FERNANDES, N. S.; CARVALHO FILHO, M. A. S.; MENDES, R. A.; MELIOS, C. B.; IONASHIRO, M. Thermal studies on solid compounds of 4-chlorobenzylidenepyruvate of some alkali earth metals. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 76, p. 193-202, 2004.

64 BANNACH, G.; SCHNITZLER, E.; IONASHIRO, M. Synthesis studies of solid state 2-chlorobenzylidenepyruvic acid and its compounds with sodium, aluminium(III), gallium(III) and indium(III) cations. **Eclética Química**, v. 29, p. 31-40, 2004.

65 BANNACH, G.; MENDES, R. A.; IONASHIRO, E. Y.; MAURO, A. E.; SCHNITZLER, E.; IONASHIRO, M. Thermal studies on solid compounds of 2-chlorobenzylidenepyruvate of lighter trivalent lanthanides. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 79, p. 329-334, 2005.

66 IONASHIRO, E. Y.; FERTONANI, F. L.; MELIOS, C. B.; IONASHIRO, M. Thermal studies on solid compounds of 2-methoxybenzylidenepyruvate of lighter trivalent lanthanides. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 79, p. 299-303, 2005.

67 MENDES, R. A.; BANNACH, G.; IONASHIRO, E. Y.; IONASHIRO, M. Synthesis, characterization and thermal studies of solid state 4-methylbenzylidenepyruvate of some trivalent metal ions. **Eclética Química**, v. 30, p. 25-30, 2005.

68 FERNANDES, N. S.; ARAUJO, S. A.; IONASHIRO, M. Kinetic evaluation of the dehydration of Yb(III), Lu(III) and Y(III) 4-chlorobenzylidenepyruvate by thermogravimetry (TG). **Eclética Química**, v. 31, p. 39-43, 2006.

69 BANNACH, G.; SCHNITZLER, E.; TREU FILHO, O.; UTUNI, V. H. S.; IONASHIRO, M. Synthesis, characterization and thermal studies on solid compounds of 2-chlorobenzylidenepyruvate of heavier trivalent lanthanides and yttrium(III). **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 83, p. 233-240, 2006.

70 DAMETTO, P. R.; SIQUEIRA, A. B.; CARVALHO, C. T.; IONASHIRO, M. Synthesis, characterization and thermal studies on solid state 3-methoxybenzoate of lighter trivalent lanthanides. **Eclética Química**, v. 32, p. 17-21, 2007.

71 SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Identificação espectroscópica de compostos orgânicos**. 6. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2000.

72 NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds**. 4 th ed. New York: Wiley, 1986.

73 DEACON, G. B.; PHILLIPS, R. J. Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination. **Coordination Chemistry Review**, v. 33, p. 227-250, 1980.

74 CARVALHO, C. T.; SIQUEIRA, A. S.; IONASHIRO, E. Y.; PIVATTO, M.; IONASHIRO, M. Synthesis and characterization of solid 2-methoxycinnamylidenepyruvic acid. **Eclética Química**, v. 33, n. 4, p. 61-67, 2008.

75 IONASHIRO, M.; GRANER, C. A. F.; ZUANON, N. J. Titulação complexométrica de lantanídeos e ítrio. **Eclética Química**, v. 8, p. 29-32, 1983.