

**UNESP**  
**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA – “Júlio de Mesquita Filho”**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA DE ARARAQUARA**

**“Síntese, caracterização e estudo do comportamento térmico dos  
2-clorobenzalpiruvatos de lantânio (III), lantanídios (III) e de  
Ítrio (III), no estado sólido”.**

**GILBERT BANNACH**

**ARARAQUARA – SP**  
**2006**

**UNESP**  
**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA – “Júlio de Mesquita Filho”**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA DE ARARAQUARA**

**“Síntese, caracterização e estudo do comportamento térmico dos  
2-clorobenzalpiruvatos de lantânio (III), lantanídios (III) e de  
Ítrio (III), no estado sólido”**

**GILBERT BANNACH**

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química de Araraquara, como requisito para a obtenção do Título de Doutor, no curso de pós-graduação em Química, Área de Concentração: Química.

**Orientador: Professor Dr. Massao Ionashiro**

**ARARAQUARA – SP**

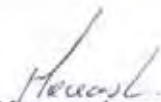
**2006**

## GILBERT BANNACH

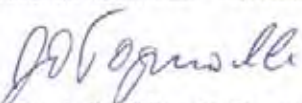
Tese apresentada ao Instituto de Química,  
Universidade Estadual Paulista, como parte  
dos requisitos para obtenção do título de  
Doutor em Química.

Araraquara, 14 de julho de 2006.

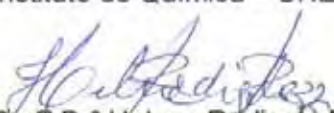
## BANCA EXAMINADORA



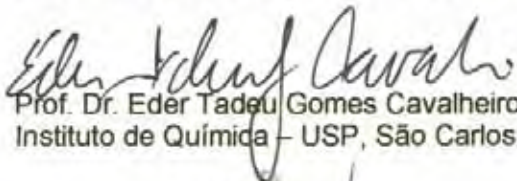
Prof. Dr. Massao Ionashiro (Orientador)  
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Prof. Dr. João Olímpio Tognolli  
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Prof. Dr. Helena Redigolo Pezza  
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Prof. Dr. Eder Tadeu Gomes Cavalheiro  
Instituto de Química – USP, São Carlos



Prof. Dr. Egon Schnitzler  
Universidade Estadual de Ponta Grossa – UEPG, Ponta Grossa

## ***CURRICULUM VITAE***

### **1 - DADOS PESSOAIS**

**NOME:** Gilbert Bannach

**DATA DE NASCIMENTO:** 16/03/77

**NATURALIDADE:** Ponta Grossa – PR

**NACIONALIDADE:** Brasileiro

**ESTADO CIVIL:** Casado

**FILIAÇÃO:** PAI – Jorbert Bannach

Mãe – Josélia Almeida Bannach

**ENDEREÇO:** Rua Esmair Batista Souza, 27 - Jd. América - CEP: 84050-260 – Ponta Grossa – PR – Brasil.

**E-MAIL:** [gilbertbannach@yahoo.com.br](mailto:gilbertbannach@yahoo.com.br)

### **2 - FORMAÇÃO**

#### **Graduação Superior:**

Formado no curso de Licenciatura em Química pela Universidade Estadual de Ponta Grossa – PR em 2000.

**Pós-graduação:** Mestrado em Química com área de concentração em Química Analítica.

Início em Junho de 2001 e término em janeiro de 2003.

Realizado na Universidade Estadual Paulista (UNESP) Instituto de Química de Araraquara – SP.

**Título:** “Preparação e estudo termoanalítico dos 2-clorobenzalpiruvatos de alumínio, de gálio, de índio e de escândio”.

**3 - Atuação Profissional**

11.05.01 - 31.12.01

*Serviço Autônomo PARANAEDUCAÇÃO*

Av. Água Verde 2140

Curitiba - PR.

CEP.: 80240-900

Função: Professor de Química

**4 - Estágios**

01.08.96 - 30.10.96 – 40hs

*DCE - Diretório Central dos Estudantes*

Curso Pré-Vestibular - Ministrando aulas de Química Inorgânica.

Pç. Santos Andrade, n.º 36 - Centro - Ponta Grossa - PR.

03.08.98 - 03.08.99 – 77hs

*Indústria e Comércio Chemim Ltda.*

Determinação da porcentagem de ácido acético das amostras;

Adição de corantes próprios em polietileno de baixa densidade, polipropileno e poliestireno;

Controle de qualidade das embalagens.

05.06.99 - 30.06.99 – 180hs

*Alpha – Laboratórios S/C LTDA*

Banco de sangue

Microbiologia

Parasitologia

Bioquímica

Hematologia

## 5 - ATIVIDADES CIENTÍFICAS

### 5.1 - Artigos completos publicados em periódicos arbitrados

1. BANNACH, Gilbert; 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, Hungria*, v. 83, n. 1, p. 233-240, 2006.
2. RODRIGUES, E C; SIQUEIRA, A B; IONASHIRO, E Y; BANNACH, Gilbert; IONASHIRO, M. Sythesis, characterization, and thermal behaviour of solid-state compounds of 4-methoxybenzoate with lanthanum (III) and trivalent ligther lanthanides. *Eclética Química, São Paulo - Brasil*, v. 31, n. 1, p. 21-30, 2006.
3. FONTANARI, G. G.; BATISTUTI, J. P.; BANNACH, Gilbert; PASTRE, I. A.; IONASHIRO, E. Y.; FERTONANI, F. L. Thermal study and physico-chemical characterization of some functional properties of guava seeds protein isolate (*Psidium guajava*). *Journal of thermal analysis and calorimetry, Hungria*, v. online, 2006.
4. RODRIGUES, Emanuel Carlos; VALLEJO, Adriana Cosso; IONASHIRO, Elias Yuki; BANNACH, Gilbert; IONASHIRO, Massao. Synthesis, characterization and thermal behaviour of solid state compounds of 4-methoxybenzoate with Manganese, Nickel and Copper. *Eclética Química, São Paulo, Brasil*, v. 30, p. 15-20, 2005.
5. RODRIGUES, Emanuel Carlos; SIQUEIRA, Adriano Buzutti; IONASHIRO, Elias Yuki; BANNACH, Gilbert; IONASHIRO, Massao. SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND THERMAL BEHAVIOUR OF SOLID-STATE COMPOUNDS OF 4-METHOXYBENZOATEWITH SOME BIVALENT TRANSITION METAL IONS. *Journal Of Thermal Analysis And Calorimetry, Hungria*, v. 79, p. 323-328, 2005.
6. MENDES, R A; BANNACH, Gilbert; IONASHIRO, E Y; IONASHIRO, Massao. Synthesis, characterization and thermal studies of solid state 4-methylbenzylidenepyruvate of some trivalent metal ions. *Eclética Química, Brasil*, v. 30, n. 2, p. 25-30, 2005.
7. VALLEJO, A C; SIQUEIRA, A B; RODRIGUES, E C; IONASHIRO, E Y; BANNACH, Gilbert; IONASHIRO, M. Synthesis, characterization and thermal studies on solid 3-methoxybenzoate of some bivalent transition metal ions. *Eclética Química, Brasil*, v. 30, n. 3, p. 7-13, 2005.

8. BANNACH, Gilbert; MENDES, Roni Antônio; IONASHIRO, Elias Yuki; MAURO, Antônio Eduardo; SCHNITZLER, Egon; IONASHIRO, Massao. THERMAL STUDIES ON SOLID 2-CHLOROBENZYLIDENEPYRUVATE OF LIGHTER TRIVALENT LANTHANIDES. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Hungria, v. 79, p. 329-334, 2005.
9. BANNACH, Gilbert; SCHNITZLER, Egon; MELIOS, Cristo Bradimirus; IONASHIRO, Massao. Synthesis and thermal studies of solid state 2-chlorobenzylidenepyruvic acid its compounds with sodium, aluminium (III), gallium (III) and indium (III) cations. *Eclética Química*, Brasil, v. 29, n. 1, p. 31-40, 2004.
10. SCHNITZLER, Egon; KOBELNIK, Marcelo; SOTELO, G F C; BANNACH, Gilbert; IONASHIRO, Massao. Thermoanalytical study of purine derivatives compounds. *Revista Eclética Química*, Brasil, v. 29, n. 1, p. 71-78, 2004.
11. BANNACH, Gilbert; SCHNITZLER, Egon; IONASHIRO, Massao. SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND THERMAL BEHAVIOUR OF SOLID STATE COMPOUNDS OF 2-CHLOROBENZYLIDENEPYRUVATE WITH TRIVALENT ALUMINIUM, GALLIUM, INDIUM AND SCANDIUM METALS. *Revista Eclética Química*, Brasil, v. 28, n. 1, p. 19-24, 2003.

## **6 - BOLSAS E AUXÍLIOS**

Bolsa de mestrado concedida pela CAPES

Bolsa de Doutorado modalidade PGI concedida pelo CNPq.

## ***DEDICATÓRIA***

*A minha mãe Josélia, pelo apoio e dedicação aos meus estudos todos esses anos.*

*A minha esposa Cássia pela compreensão, amor e dedicação durante todo esse tempo.*



## AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. **Massao Ionashiro**, pela excelente orientação, pelo projeto de pesquisa e amizade durante todo o período de mestrado e doutorado.

Aos Amigos Elias, Adriano, Emanuel, Roni, Cláudio e Marcelo pela amizade e boa convivência durante esse período de trabalho.

Ao Prof. Egon (UEPG), pelo incentivo e ajuda no projeto.

Às funcionárias da pós-graduação, Sandra, Patrícia e Célia pela simpatia, gentileza e atenção quando solicitadas.

Aos funcionários da biblioteca IQ-UNESP pelo auxílio na busca da literatura e atenção despendida quando solicitados.

Ao Prof. Antônio Eduardo Mauro pela ajuda na interpretação dos espectros de absorção na região do infravermelho.

Ao Alexandre e a Irene pela obtenção dos espectros de absorção na região do infravermelho.

Ao Oswaldo Treu filho pela ajuda nos cálculos teóricos.

Ao Ricardo pela obtenção dos difratogramas de raios X e medidas de densidade.

Ao Prof. Mario pela obtenção dos EDX.

Ao Prof. Éder (USP-SC) pela obtenção dos dados de Análise Elementar.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

À FAPESP pelos equipamentos TG, DSC da Mettler TA – System e do Sistema simultâneo SDT 2960 da TA Instruments.

Ao Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho em São Paulo (CENAPAD-SP-UNICAMP) pelo suporte computacional.

E aos demais Departamentos do Instituto de Química que, direta ou indiretamente, colaboraram na realização desse trabalho.

## Sumário

CURRICULUM.....	IV
DEDICATÓRIA.....	VIII
AGRADECIMENTOS.....	IX
LISTA DE FIGURAS.....	XIII
LISTA DE TABELAS.....	XVII
GLOSSÁRIO DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	XIX
RESUMO.....	XX
ABSTRACT.....	XXI
<b>1 – INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
1.1 – OBJETIVOS.....	2
<b>2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>3</b>
<b>3 – PARTE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>24</b>
3.1 – REAGENTES UTILIZADOS.....	24
3.2 – REAÇÕES ENVOLVIDAS NA PREPARAÇÃO DO 2-CLOROBENZALPIRUVATO DE SÓDIO E SEU RESPECTIVO ÁCIDO.....	25
3.3 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL DA PREPARAÇÃO DO 2-CLOROBENZALPIRUVATO DE SÓDIO E SEU RESPECTIVO ÁCIDO.....	27
3.4 - PREPARO DAS SOLUÇÕES DOS ÍONS METÁLICOS.....	27
3.5 - PREPARO DOS 2-CLOROBENZALPIRUVATOS DE LANTÂNIO, LANTANÍDIOS E DE ÍTRIO.....	28
3.6 – TÉCNICAS UTILIZADAS NA CARACTERIZAÇÃO.....	28
3.6.1 – TERMOGRAVIMETRIA - ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (TG-DTA).....	28
3.6.2 – CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC).....	29
3.6.3 – DIFRATOMETRIA DE RAIOS X.....	30
3.6.4 – COMPLEXOMETRIA COM EDTA.....	30

3.6.5 – ANÁLISE ELEMENTAR.....	31
3.6.6 – ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.....	32
3.6.7 - ESPECTROSCOPIA POR DISPERSÃO DE ENERGIA DE RAIOS X (EDX).....	36
3.6.8 – DENSIDADE.....	36
<b>4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>37</b>
4.1 - CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS – ANÁLISES TÉRMICAS DIFERENCIAIS SIMULTÂNEAS (TG-DTA) E TERMOGRAVIMÉTRICAS DERIVADAS (DTG).....	37
4.1.1 - ÁCIDO 2-CLOROBENZALPIRÚVICO.....	37
4.1.2 - 2-CLOROBENZALPIRUVATO DE SÓDIO.....	40
4.1.3 - 2-CLOROBENZALPIRUVATO DE LANTÂNIO.....	40
4.1.4 - 2-CLOROBENZALPIRUVATO DE CÉRIO.....	41
4.1.5 - 2-CLOROBENZALPIRUVATO DE Pr – Lu e Y.....	45
4.2 – CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL.....	63
4.3 - DIFRATOMETRIA DE RAIOS X DOS 2-CLOROBENZALPIRUVATOS DE LANTÂNIO, LANTANÍDIOS E ÍTRIO.....	72
4.4 – DENSIDADE.....	80
4.5 - ESPECTROSCOPIA POR DISPERSÃO DE ENERGIA DE RAIOS X (EDX).....	84
4.6 - ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.....	85
4.6.1 – DESCRIÇÃO DOS PRINCIPAIS GRUPOS VIBRACIONAIS DOS COMPOSTOS SINTETIZADOS.....	85
4.6.1.1 – ÁCIDO 2-CLOROBENZALPIRÚVICO.....	85
4.6.1.2 – 2-CLOROBENZALPIRUVATO DE SÓDIO.....	86
4.6.1.3 – 2-CLOROBENZALPIRUVATO DE LANTÂNIO, LANTANÍDIOS E ÍTRIO..	87
4.7 – MODELAGEM MOLECULAR.....	97
4.7.1 - FORMATOS E COORDENADAS.....	98
4.7.2 - CONSTRUÇÃO DA MATRIZ DE COORDENADAS INTERNAS.....	100
4.7.3 – TEORIA DO ORBITAL MOLECULAR E MÉTODO DE HARTREE-FORCK.....	103

<b>5 – CONCLUSÃO</b> .....	108
<b>6 – REFERÊNCIAS</b> .....	110

## Lista de Figuras

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Figura 01: Fórmula estrutural do Ácido Benzalpirúvico (HBP).....	03
Figura 02: Equação da síntese do Ácido Benzalpirúvico (HBP).....	04
Figura 03: Fórmula estrutural do 4-Dimetilaminobenzalpiruvato de sódio (DMBP).....	10
Figura 04: Fórmula estrutural do 4-Metoxibenzalpiruvato de sódio (4-MeO-BP).....	11
Figura 05: Fórmula estrutural do 4-dimetilaminocinamalpiruvato de sódio (DMCP).....	15
Figura 06: Fórmula estrutural do Cinamalpiruvato de sódio (CP).....	16
Figura 07: Fórmula estrutural do 4-clorobenzalpiruvato de sódio (4-CIBP).....	17

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS – ANÁLISES TÉRMICAS DIFERENCIAIS SIMULTÂNEAS (TG-DTA) E TERMOGRAVIMÉTRICAS DERIVADAS (DTG)

Figura 08: Curvas TG-DTA e TG/DTG do ácido 2-clorobenzalpirúvico com 0,43 moléculas de H <sub>2</sub> O.....	38
Figura 09: Curvas TG-DTA e TG/DTG do ácido 2-clorobenzalpirúvico anidro.....	39
Figura 10: Curvas TG-DTA e TG/DTG do sal 2-clorobenzalpiruvato de sódio.....	42
Figura 11: Curvas TG-DTA e TG/DTG do 2-clorobenzalpiruvato de lantânio.....	43
Figura 12: Curvas TG-DTA e TG/DTG do 2-clorobenzalpiruvato de cério.....	44
Figura 13: Curvas TG-DTA e TG/DTG do 2-clorobenzalpiruvato de praseodímio.....	50
Figura 14: Curvas TG-DTA e TG/DTG do 2-clorobenzalpiruvato de neodímio.....	51
Figura 15: Curvas TG-DTA e TG/DTG do 2-clorobenzalpiruvato de samário.....	52
Figura 16: Curvas TG-DTA e TG/DTG do 2-clorobenzalpiruvato de európio.....	53
Figura 17: Curvas TG-DTA e TG/DTG do 2-clorobenzalpiruvato de gadolínio.....	54
Figura 18: Curvas TG-DTA e TG/DTG do 2-clorobenzalpiruvato de térbio.....	55
Figura 19: Curvas TG-DTA e TG/DTG do 2-clorobenzalpiruvato de disprósio.....	56

Figura 20: Curvas TG-DTA e TG/DTG do 2-clorobenzalpiruvato de hólmio.....	57
Figura 21: Curvas TG-DTA e TG/DTG do 2-clorobenzalpiruvato de érbio.....	58
Figura 22: Curvas TG-DTA e TG/DTG do 2-clorobenzalpiruvato de túlio.....	59
Figura 23: Curvas TG-DTA e TG/DTG do 2-clorobenzalpiruvato de itérbio.....	60
Figura 24: Curvas TG-DTA e TG/DTG do 2-clorobenzalpiruvato de lutécio.....	61
Figura 25: Curvas TG-DTA e TG/DTG do 2-clorobenzalpiruvato de ítrio.....	62

### **CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL**

Figura 26: Curvas DSC do ácido 2-clorobenzalpirúvico e do 2-clorobenzalpiruvato de lantânio.....	64
Figura 27: Curvas DSC dos 2-clorobenzalpiruvatos de Ce e Pr.....	65
Figura 28: Curvas DSC dos 2-clorobenzalpiruvatos de Nd e Sm.....	66
Figura 29: Curvas DSC dos 2-clorobenzalpiruvatos de Eu e Gd.....	67
Figura 30: Curvas DSC dos 2-clorobenzalpiruvatos de Tb e Dy.....	68
Figura 31: Curvas DSC dos 2-clorobenzalpiruvatos de Ho e Er.....	69
Figura 32: Curvas DSC dos 2-clorobenzalpiruvatos de Tm e Yb.....	70
Figura 33: Curvas DSC dos 2-clorobenzalpiruvatos de Lu e Y.....	71

### **DENSIDADE**

Figura 34: Valores de densidade em função do número atômico dos 2-clorobenzalpiruvatos de Ce, Sm, Eu e Lu.....	83
--	----

### **ESPECTROSCOPIA POR DISPERSÃO DE ENERGIA DE RAIOS X (EDX)**

Figura 35: Espectros de dispersão de Energias de raios X para os resíduos 2-clorobenzalpiruvados de La, Sm e Er.....	84
--	----

## ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Figura 36: Espectro de absorção na região do infravermelho do ácido 2-clorobenzalpirúvico.....	85
Figura 37: Espectro de absorção na região do infravermelho do 2-clorobenzalpiruvato de sódio (2-Cl-BP-Na).....	86
Figura 38: Espectro de absorção na região do infravermelho dos 2-clorobenzalpiruvatos de La e Ce.....	87
Figura 39: Espectro de absorção na região do infravermelho dos 2-clorobenzalpiruvatos de Pr e Nd.....	88
Figura 40: Espectro de absorção na região do infravermelho dos 2-clorobenzalpiruvatos de Sm e Eu.....	89
Figura 41: Espectro de absorção na região do infravermelho dos 2-clorobenzalpiruvatos de Gd e Tb.....	90
Figura 42: Espectro de absorção na região do infravermelho dos 2-clorobenzalpiruvatos de Dy e Ho.....	91
Figura 43: Espectro de absorção na região do infravermelho dos 2-clorobenzalpiruvatos de Er e Tm.....	92
Figura 44: Espectro de absorção na região do infravermelho dos 2-clorobenzalpiruvatos de Yb e Lu.....	93
Figura 45: Espectro de absorção na região do infravermelho do 2-clorobenzalpiruvato de Y.....	94
Figura 46: Comparação dos espectros de absorção na região do infravermelho dos 2-clorobenzalpiruvatos de lantânio, lantanídeos e ítrio e o 2-clorobenzalpiruvato de sódio.....	96

## Modelagem Molecular

Figura 47: Representação geométrica da molécula de água.....	100
Figura 48: Representação geométrica dos ângulos e do diedro de um composto constituído por quatro átomos.....	101

- Figura 49: Modelo estrutural bidentado (anel de 5 membros) e comprimentos de ligação teóricos do 2-Cl-BP-La otimizado no programa Gaussian 98, pelo método Hartree-Fock-Roothan [63] usando-se split valence e com a base LanL2DZ. Energia total de formação =  $-1.189.122,73993 \text{ Kcal mol}^{-1}$  ..... 104
- Figura 50: Modelo estrutural bidentado (anel de quatro membros) do 2-Cl-BP-La otimizado no programa Gaussian 98, pelo método Hartree-Fock-Roothan [63] usando-se split valence e com a base LanL2DZ. Energia total de formação =  $-1.189.085,34055 \text{ Kcal mol}^{-1}$  ..... 104
- Figura 51: Modelo estrutural unidentado do 2-Cl-BP-La otimizado no programa Gaussian 98, pelo método Hartree-Fock-Roothan [63] usando-se split valence com a base LanL2DZ. Energia total de formação =  $-1.189.085,77551 \text{ Kcal mol}^{-1}$  ..... 105
- Figura 52: Fragmentos do Modelo estrutural e ângulos de ligação teórico do 2-Cl-BP-La otimizado no programa Gaussian 98, pelo método Hartree-Fock-Roothan [63] usando-se split valence e com a base LanL2DZ..... 105
- Figura 53: Modelo estrutural do 2-Cl-BP-Na otimizado no programa Gaussian 98, pelo método Hartree-Fock-Roothan [63] usando-se split valence e com a base LanL2DZ. Energia total de formação =  $-770.505,276953 \text{ Kcal mol}^{-1}$  ..... 106
- Figura 54: Modelo estrutural e comprimentos de ligação teóricos do 2-Cl-BP-H otimizado no programa Gaussian 98, pelo método Hartree-Fock-Roothan [63] usando-se split valence e com a base LanL2DZ. Energia total de formação =  $-780.452,177396 \text{ Kcal mol}^{-1}$  ..... 106



## Lista de tabelas

### PARTE EXPERIMENTAL

Tabela 01: Principais reagentes e procedência.....	24
--	----

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### Curvas Termogravimétricas – Análises Térmicas Diferenciais simultâneas (TG-DTA) e Termogravimétricas Derivadas (DTG).

Tabela 02: Perdas de massa, intervalo de temperatura ( $\theta$ ) e a temperatura dos picos observados em cada etapa das curvas TG-DTA dos 2-clorobenzalpiruvatos de lantânio (III), lantanídios (III) e ítrio (III).....	47-48
Tabela 03: Dados analíticos dos 2-clorobenzalpiruvatos de lantânio (III), lantanídios (III) e ítrio (III).....	49

#### Difratometria de raios X dos 2-clorobenzalpiruvatos de lantânio, lantanídios e ítrio.

Tabela 04: Valores de $I/I_0$ e $d_{hkl}$ calculados a partir dos ângulos $2\theta$ obtidos do difratograma de raio X do ácido 2-clorobenzalpirúvico.....	73
Tabela 05: Valores de $I/I_0$ e $d_{hkl}$ calculados a partir dos ângulos $2\theta$ obtidos do difratograma de raio X do 2-clorobenzalpiruvato de sódio.....	74
Tabela 06: Valores de $I/I_0$ e $d_{hkl}$ calculados a partir dos ângulos $2\theta$ obtidos do difratograma de raio X do 2-clorobenzalpiruvato de lantânio.....	75
Tabela 07: Valores de $I/I_0$ e $d_{hkl}$ calculados a partir dos ângulos $2\theta$ obtidos do difratograma de raio X do 2-clorobenzalpiruvato de cério.....	76
Tabela 08: Valores de $I/I_0$ e $d_{hkl}$ calculados a partir dos ângulos $2\theta$ obtidos do difratograma de raio X do 2-clorobenzalpiruvato de praseodímio.....	77
Tabela 09: Valores de $I/I_0$ e $d_{hkl}$ calculados a partir dos ângulos $2\theta$ obtidos do difratograma de raio X do 2-clorobenzalpiruvato de neodímio.....	78
Tabela 10: Valores de $I/I_0$ e $d_{hkl}$ calculados a partir dos ângulos $2\theta$ obtidos do	

difratograma de raio X do 2-clorobenzalpiruvato de samário.....	79
---	----

### Densidade

Tabela 11: Dados obtidos para o ácido 2-clorobenzalpirúvico.....	80
Tabela 12: Dados obtidos para o 2-clorobenzalpiruvato de sódio.....	81
Tabela 13: Dados obtidos para o 2-clorobenzalpiruvato de cério.....	81
Tabela 14: Dados obtidos para o 2-clorobenzalpiruvato de samário.....	82
Tabela 15: Dados obtidos para o 2-clorobenzalpiruvato de európio.....	82
Tabela 16: Dados obtidos para o 2-clorobenzalpiruvato de lutécio.....	83

### ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Tabela 17: Dados espectroscópicos obtidos na região do infravermelho para o 2-clorobenzalpiruvato de sódio (NaL) e os seus respectivos complexos de lantânio, lantanídeos e ítrio ( $2\text{-Ln(L)}_3$ ) onde Ln = lantanídeos e L = 2-clorobenzalpiruvato.....	94
---	----

### Modelagem Molecular

Tabela 18: Dados do infravermelho teórico e experimental para o 2-clorobenzalpiruvato de sódio, 2-clorobenzalpirato de lantânio.....	107
--	-----

**GLOSSÁRIO DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS**

BP	Benzalpiruvato
C <sub>L</sub>	Concentração molar total ligante L
C <sub>M</sub>	Concentração molar total em centro metálico
CP	Cinamalpiruvato
DMCP	4-dimetilaminocinamalpiruvato
CIBP	4-clorobenzalpiruvato
CIBP	2-clorobenzalpiruvato
DMBP	4-dimetilaminobenzalpiruvato
Cl-DMBP	2-cloro-dimetilaminobenzalpiruvato
Me-BP	4-metilbenzalpiruvato
MeO-BP	4-metoxibenzalpiruvato
IP-BP	isopropilbenzalpiruvato
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DTA	Análise Térmica Diferencial
DTG	Termogravimetria Derivada
L	Ligante
M <sup>+</sup>	Íon metálico
pH	- log a <sub>H</sub>
TG	Termogravimetria
IV	Infravermelho
EDX	Espectroscopia por dispersão de energia de raios X
SCF	Self Consistent Field

## Resumo

Foram sintetizados os compostos de fórmula geral  $\text{LnL}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , no estado sólido em que Ln representa lantânio, lantanídeos e ítrio e L é o 2-clorobenzalpiruvato. Esses compostos foram caracterizados por termogravimetria – análise térmica diferencial (TG-DTA), calorimetria exploratória diferencial (DSC), difratometria de raios X pelo método do pó, análise elementar, complexometria com EDTA e espectroscopia de absorção na região do infravermelho.

As decomposições térmicas desses compostos ocorreram em duas (Ce), quatro (La, Nd, Sm Gd, Tb, Ho-Lu e Y) ou cinco (Pr, Eu e Dy) etapas. A primeira etapa está associada a perdas de moléculas de água de hidratação e a decomposição térmica dos compostos anidros se conclui acima dos  $1200^\circ\text{C}$  com a formação dos respectivos óxidos,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ,  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  e  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  (Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy-Lu e Y). As entalpias de desidratação dos compostos de Pr ao Lu e Y foram: 140,1; 148,2; 221,3; 65,77; 55,63; 86,89; 121,65; 99,80; 109,59; 131,02; 119,78; 205,46 e 83,11  $\text{KJ mol}^{-1}$ , respectivamente.

Os dados experimentais e teóricos da espectroscopia de absorção na região do infravermelho sugerem uma coordenação bidentada entre o ligante e o íon metálico formando um anel de cinco membros.

As curvas TG-DTA, TG/DTG e DSC forneceram informações com relação ao comportamento térmico e a decomposição dos compostos sintetizados.

A presença de íons cloreto nos resíduos da decomposição térmica foi verificada por EDX. Os dados de EDX mostraram que a presença de íons cloreto decresce com o aumento do número atômico: ítrio > lantânio > lantanídeos.

## Abstract

Solid-state compounds of general formula  $\text{LnL}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , in which Ln represents lanthanum, lanthanides and yttrium and L is 2-chlorobenzylidenepyruvate, were synthesized. Chemical analysis, simultaneous thermogravimetry-differential analysis (TG-DTA), differential scanning calorimetry (DSC), X-ray powder diffractometry, elemental analysis and infrared spectroscopy were employed to characterize and to study the thermal behaviour of these compounds in dynamic air atmosphere.

On heating these compounds decompose in two (Ce), four (La, Nd, Sm Gd, Tb, Ho-Lu and Y) or five (Pr, Eu and Dy) steps. They lose the hydration water in the first step and the thermal decomposition of the anhydrous compounds occurs up to  $1200^\circ\text{C}$  with the formation of the respective oxide,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ,  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  and  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  (Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy-Lu and Y) as final residue. The dehydration enthalpies found for Pr to Lu and Y compounds were: 140,1; 148,2; 221,3; 65,77; 55,63; 86,89; 121,65; 99,80; 109,59; 131,02; 119,78; 205,46 and  $83,11 \text{ kJ mol}^{-1}$ , respectively.

The experimental and theoretical infrared spectroscopic data suggested that 2-Cl-BP acts as a bidentate ligand towards trivalent lanthanides and yttrium(III).

The TG-DTA, TG/DTG and DSC curves provided previously unreported information concerning the thermal behaviour and thermal decomposition of synthesized compounds.

The presence of chloride ions in these residues was also verified by EDX investigations. The EDX data also show that the presence of chloride ions decrease with the increase of the atomic number.

## 1 - INTRODUÇÃO

Na literatura, há vários procedimentos concernentes à síntese e descrição dos compostos obtidos por reações de condensação aldólica entre o ácido pirúvico e derivados fenil-substituídos do benzaldeído. Nestes estudos, em solução aquosa ou no estado sólido, são considerados os procedimentos referentes à síntese propriamente dita as propriedades dos diversos ácidos [01] e a reatividade que apresentam [02].

Estudos sistemáticos envolvendo compostos derivados do ácido benzalpirúvico vêm sendo estudados no Instituto de Química da UNESP em Araraquara – SP desde 1973, quando MELIOS E COLABORADORES [03-10] avaliaram a interação de diferentes íons metálicos  $M^{n+}$  com os derivados destes benzalpiruvatos visando, principalmente, à obtenção da constante de estabilidade ( $\beta_1$ ), a seletividade da reação de complexação, os parâmetros espectroscópicos ( $\epsilon_{1 \text{ máx}}$ ,  $\lambda_{\text{ máx}}$ ) de espécies 1:1 e a avaliação de suas potencialidades analíticas.

Em continuidade aos trabalhos realizados em solução, diversos ligantes e compostos de metais alcalino terrosos, metais de transição, semi-metais e lantanídeos no estado sólido [11-17] 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 difratometria de raios X pelo método do pó.

A partir de trabalhos, já realizados, envolvendo alguns desses compostos, procurou-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 - OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivo, em uma primeira etapa, a síntese do ligante 2-clorobenzalpiruvato de sódio seguindo-se o procedimento descrito na literatura [17] a proposição de algumas modificações nesse procedimento visando melhorar o rendimento e o tempo de reação dessa síntese. Em uma segunda etapa a síntese de complexos desse ligante com lantânio, lantanídios e ítrio (exceto promécio) no estado sólido. Em uma terceira etapa, a caracterização desses compostos utilizando-se: difratometria de raios X pelo método do pó, dispersão de energia de raios X, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, análise elementar, complexometria com EDTA, modelagem molecular e as técnicas termoanalíticas TG-DTA, TG/DTG e DSC.

## 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Segundo Cooper, o primeiro  $\alpha$ -cetoácido denominado ácido pirúvico ou ácido pirorracêmico foi sintetizado por Berzelius em 1835 [18]. Estes ácidos desempenham importante papel no mecanismo de carboidratos, proteínas e no desenvolvimento de inibidores enzimáticos.

Posteriormente, um crescente interesse por outros  $\alpha$ -cetoácidos foi observado e a síntese dos ácidos oxaloacético,  $\alpha$ -cetoglutárico e oxalosuccínico foram realizadas. Estes ácidos são intermediários no ciclo do ácido tricarboxílico.

As sínteses de  $\alpha$ -cetoácidos podem ser realizadas através de vários métodos, dentre os quais pode-se citar: métodos enzimáticos, hidrólise de cianeto de acilas, oxidação de  $\alpha$ -cetoácidos na presença de cianeto e agentes oxidantes, etc. [18].

Os  $\alpha$ -cetoácidos podem sofrer condensação aldólica com outra molécula similar ou então, a partir da utilização de aldeídos ou cetonas. Ácidos benzalpirúvicos formam um produto aldólico cristalino com a benzil-metil-cetona ou com benzaldeídos.

A literatura apresenta vários estudos relacionados à síntese de compostos obtidos a partir de condensação aldólica utilizando o ácido pirúvico ou seu respectivo sal de sódio com derivados fenil-substituídos do benzaldeído, tanto em meio aquoso quanto no estado sólido [02, 18-26]. O produto da reação obtido é o ácido benzalpirúvico (Figura 1) ou seus derivados, dependendo do tipo de aldeído utilizado. Segundo a IUPAC, o ácido benzalpirúvico é denominado de ácido 4-fenil-2-ceto-3-butenóico. Por outro lado, este ácido é, também, conhecido por ácido benzilidenopirúvico, benzalpirorracêmico ou ainda cinamifórmico. Esses compostos são aplicados como intermediários em sínteses de substâncias de uso farmacológico, industrial e tecnológico. [27-36].

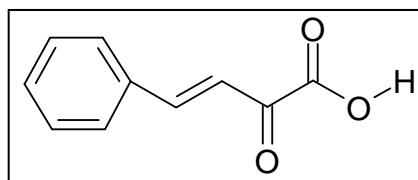


Figura1: Fórmula estrutural do Ácido Benzalpirúvico (HBP).



A primeira síntese do ácido benzalpirúvico, através de condensação aldólica, envolveu a utilização do ácido clorídrico como catalisador e foi desenvolvida por CLAISEN<sup>(a)</sup> em 1881 [01].

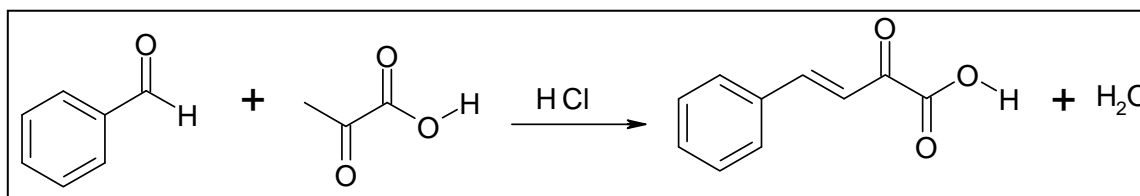


Figura 2: Equação da síntese do Ácido Benzalpirúvico (HBP).

ERLENMEYER<sup>(b)</sup>, em 1903, [01] substituiu o ácido clorídrico usado como catalisador pelo hidróxido de sódio. Como produto de reação foi obtido um sólido amarelo com ponto de fusão em 57°C, diferente do óleo encontrado na síntese proposta por CLAISEN. Segundo ERLENMEYER a obtenção do óleo poderia estar relacionada a impurezas e/ou misturas de isômeros cis-trans do ácido benzalpirúvico. Investigações posteriores evidenciaram que o produto sólido obtido apresenta-se unicamente com configuração trans. Posteriormente diversos ácidos benzalpirúvicos foram sintetizados.

A condensação de CLAISEN-SCHMIDT, entre diversos derivados fenil-substituídos do benzaldeído e piruvato, catalisada por bases, foi mais freqüentemente empregada.

REIMER, STECHER e colaboradores [02, 20-26], seguindo essa metodologia, prepararam alguns derivados do ácido benzalpirúvico e entre eles pode-se citar o  $\beta$ -monobromo, dibromo, *p*-metóxi, *p*-etóxi,  $\beta$ -bromo-*p*-etóxi, bromo-*p*-metóxi, o 4-cloro, 2,4-cloro, 2,4-dicloro e 3,4-dicloro, etc.

As investigações sobre essa classe de compostos tiveram início no Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista com o estudo da interação de aldeídos aromáticos com o piruvato. O objetivo de tais estudos era o desenvolvimento de metodologia para a determinação do ácido pirúvico em meios biológicos. Os estudos permitiram isolar complexos sólidos de cátions Cu(II) e Pb(II) com o 4-dimetilaminobenzalpiruvato (DMBP) 2-cloro-dimetilaminobenzalpiruvato (2-Cl-DMBP) [01].

(a) CLAISEN, L.; CLAPAREDE, A. Über eine bildungsweise der cinnamylameisensaure. *Bericht*, v. 13, p. 2472-2473, 1881.

(b) ERLENMEYER, E. Ueber die entstehung und umwandlung der cinnamoylameisen saure. *Bericht.*, v. 36, p. 2527-2530, 1903.

Nas diversas investigações analíticas realizadas para esses compostos, bem como o de seus complexos metálicos, todas em meio aquoso, foram abordados extensivamente: parâmetros espectroscópicos ( $\epsilon_{1 \text{ máx.}}$ ;  $\lambda_{\text{máx.}}$ ) associados aos complexos formados em solução e à estabilidade termodinâmica das espécies 1:1 ( $\beta_1$ ); os fatores que governam a solubilidade; a seletividade das reações de complexação e avaliação de suas potencialidades analíticas. Nesses estudos, as condições experimentais, tais como a força iônica, o pH do meio e a concentração dos reagentes foram variados obedecendo-se à relação  $C_L \gg C_M$ , sendo  $C_L$  a concentração total de ligante e  $C_M$  a concentração total de íon metálico em solução [03-10].

Esses  $\alpha$ -cetoácidos, reagem em presença de diversos cátions, com formação de complexos coloridos que, em sua maioria, constituem produtos pouco solúveis em água, sob condições em que  $C_L/C_M > 1$ , com  $C_M > 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  [03, 04, 08, 09, 10].

Outros estudos sobre o DMBP, 2-Cl-DMBP, o 4-MeO-BP, o 4-Cl-BP e outros derivados fenil-substituídos interagindo com diversos íons metálicos, em meio aquoso, são citados na literatura [06, 07, 37]. As investigações apresentam-se direcionadas para o estudo dos sistemas referentes aos três primeiros ligantes, acima referidos, pelo fato dos mesmos, principalmente os dois primeiros, apresentarem-se como agentes cromogênicos em potencial [03, 08] e proporcionarem, portanto, aplicações analíticas.

O DMBP, por outro lado, também pode ser utilizado como indicador na titulação por retorno do Al (III), sendo a detecção do ponto final mais nítida do que a observada pelo uso da alizarina [05]. A determinação de fluoreto por micro-titulação espectrofotométrica, utilizando DMBP ou 2-Cl-DMBP como indicadores, também apresenta bons resultados em relação à sensibilidade, exatidão e precisão [05].

Para esses compostos também foram estudados as relações  $\log \beta_1 (ML) \times pK_a$ , onde  $M = \text{Cu}^{2+}$  (representativo dos cátions bivalentes),  $\text{Sm}^{3+}$  (representativo dos cátions trivalentes) e  $\text{Th}^{4+}$  e  $L =$  alquil-, aril-, hidroximonocarboxilatos, DMBP, 2-Cl-DMBP e 4-MeO-BP, constatando-se que a seqüência de estabilidade para os complexos dos cátions  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Sm}^{3+}$  é definida por:  $\alpha$ -hidroximonocarboxilatos > benzalpiruvatos > monocarboxilatos simples, enquanto que a seqüência para os complexos do íon  $\text{Th}^{4+}$  é dada por benzalpiruvatos >  $\alpha$ -hidroximonocarboxilatos > monocarboxilatos simples, sugerindo esses estudos que, além da carboxila, também ocorre participação da carbonila cetônica na coordenação aos cátions metálicos [08].

Com relação aos fatores que governam a estabilidade termodinâmica e a seletividade da reação de complexação dos benzalpiruvatos com cátions metálicos, foram realizados estudos objetivando a obtenção de maiores informações sobre os sítios de coordenação dos benzalpiruvatos, principalmente, no que se refere à participação da carbonila cetônica na coordenação. Assim, investigou-se o sistema binário ML, em solução aquosa, no qual M= Ni(II), Co(II), Zn(II), Pb(II) e Mn(II) e L = BP e CP (cinamalpiruvato) [10] e o sistema em que M = Cu(II), La(III), Pr(III), Sm(III), Lu(III), Sc(III) e Th(IV) e L = BP, 4-CIBP, 2-Cl-BP e CP.

Nesses estudos, objetivou-se comprovar evidências sobre a ocorrência de polarização de cargas intraligante como explicação para a estabilidade dos sistemas, considerando-se que o cinamalpiruvato, como os demais benzalpiruvatos, apresenta um sistema  $\pi$  que se estende desde o anel aromático até a carbonila cetônica, apresentando, desse modo, grande capacidade de promover deslocalização de cargas intraligantes até o sítio de coordenação. Assim sendo, foram considerados, para estes estudos, o efeito retirador de densidade eletrônica e a influência que o aumento da conjugação exerce sobre a estabilidade dos complexos formados.

Verificou-se, ainda, que o aumento da estabilidade via polarização de cargas intraligante envolvendo o sistema  $\pi$  conjugado da forma  $\alpha$ -ceto, especialmente para cátions com carga  $> 1$ , é indicado para todos os sistemas envolvendo o cinamalpiruvato.

Nessa mesma linha de pesquisa foram estudados os sistemas binários ML, em que M = Cu(II), La(III), Pr(III), Sm(III), Eu(III), Yb(III), Sc(III) e Th(IV) e L = 4-Me-BP (metilbenzalpiruvato) e 4-IP-BP (isopropilbenzalpiruvato) [04] e, também, o sistema em que M = Mn(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Pb(II), Cd(II), UO<sub>2</sub>(II), In(III), Y(III), Sc(III) e Th(IV) e L = DMCP (4-dimetilaminocinamalpiruvato) [07]. Os autores verificaram que, para esses ligantes e os anteriormente citados, ocorre uma variação no caráter bidentado na ordem: DMCP < DMBP < 2-Cl-DMBP < 4-MeO-BP < 4-Cl-BP ~ 2-Cl-BP ~ BP ~ CP ~ 4-Me-BP ~ 4-IP-BP.

Essa variação pode ser explicada em função dos efeitos indutivos e/ou de ressonância dos substituintes presentes nos ligantes. Esses substituintes elétron-doadores nos benzalpiruvatos (ex. DMBP) devem diminuir consideravelmente o caráter elétron-receptor da carbonila cetônica sobre a carboxila terminal vizinha favorecendo, dessa maneira, uma maior densidade de carga negativa sobre este último grupo, tornando-o um sítio de complexação predominante. Ao contrário, a presença de substituintes elétron-receptores nos benzalpiruvatos (ex.: 2-Cl-BP) ou ausência de

substituintes (ex.: BP), devem resultar em um aumento do caráter elétron-receptor da carbonila cetônica sobre a carbonila vizinha, de forma a promover uma distribuição de cargas negativas mais uniforme entre os dois grupos, o que acaba favorecendo a participação da carbonila cetônica na complexação e, conseqüentemente, conferindo um caráter bidentado mais pronunciado ao ligante. Comportamento semelhante é observado com relação ao 4-Me-BP e 4-IP-BP, devido aos substituintes (metil- e isopropil-) serem fracamente indutores. Com relação ao CP, a dupla ligação conjugada da cadeia confere também um aumento no caráter receptor de elétrons da carbonila cetônica. Para o DMCP verificou-se que ocorre uma diminuição considerável do caráter bidentado em relação ao CP, de acordo com a correlação de Hancock ( $\log\beta_1 \times \log K_{1(OH)}$ ) [38, 39], aplicada no estudo desses sistemas. Tal diminuição pode ser explicada devida à presença simultânea de um grupo elétron-doador (-N-metil<sub>2</sub>) nesse ligante, relativamente ao aumento da conjugação da cadeia em relação aos benzalpiruvatos [07, 10].

O DMCP possui um sistema  $\pi$ -conjugado mais extensivo e pode-se esperar um indicador mais efetivo, no mínimo pela melhoria do contraste da cor entre o ligante livre e complexado com Th(IV) para a determinação do ponto final. O sal de sódio foi testado como um indicador metalocrômico para uma titulação direta de Th(IV) com EDTA [07]. Embora uma mudança de cor muito forte tenha sido obtida (azul para amarelo), o ponto final foi observado prematuramente. A média de erro de titulação encontrada como um resultado de vários experimentos foi 1,6%. Contudo o DMCP é muito menos efetivo para esta proposta quando comparado ao DMBP, principalmente por duas razões: a estabilidade termodinâmica do complexo 1:1 com o Th(IV) é significativamente menor quando comparada ao correspondente envolvendo o DMBP e o valor da absorvidade molar para o Th(DMCP)<sup>3+</sup> com  $\lambda = 620$  nm;  $\epsilon_{1máx.} = 6,18 \times 10^4$  M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup> é consideravelmente menor em comparação com o Th(DMBP)<sup>3+</sup> com  $\lambda = 540$  nm;  $\epsilon_{1máx.} = 10,78 \times 10^4$  M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>. As absorvidades referem-se ao meio aquoso, I = 0,500 M (NaClO<sub>4</sub>) a 25°C.

Estudos no estado sólido, referente à estabilidade térmica, vêm sendo realizados empregando-se as técnicas termoanalíticas (TG, DTG, DTA e DSC) de compostos envolvendo os sais de sódio derivados do ácido benzalpirúvico, cinamalpirúvico, outros derivados fenil substituídos e do ácido cinâmico interagindo com diversos íons metálicos. Tais estudos vêm sendo realizados no laboratório de análise térmica Prof. Dr.

Ivo Giolito, Departamento de Química Analítica, do Instituto de Química da UNESP – Campus de Araraquara – SP sob a orientação do Prof. Dr. Massao Ionashiro.

Uma compilação de alguns trabalhos desenvolvidos neste laboratório está relacionada a seguir:

<b>1990:</b>	<b>Preparação, caracterização e estudo do comportamento térmico de 4-dimetilaminobenzalpiruvatos de lantanídeos (III) e ítrio (III) no estado sólido.</b> MIYANO, M. H. (Dissertação de mestrado).
<b>1992:</b>	<b>Preparação e decomposição térmica dos 4-metoxibenzalpiruvatos dos lantanídeos de ítrio no estado sólido.</b> OLIVEIRA, L. C. S. (Dissertação de mestrado).
<b>1993:</b>	<b>Preparação, caracterização e estudo do comportamento térmico dos compostos sólidos de íons dos metais Mg(II), Ca(II), Sr(II), Ba(II), Fe(III), Ni(II), Cu(II), Zn(II), La(III) e Th(IV) com 4-dimetilaminobenzalpiruvato de sódio.</b> RASERA, D. E. (Dissertação de mestrado).
<b>1995:</b>	<b>Preparação, caracterização e estudo do comportamento térmico dos 4-dimetilaminocinamalpiruvatos de lantanídeos e ítrio no estado sólido.</b> LELES, M. I. G. (Tese de doutoramento).
<b>1995:</b>	<b>Preparação, caracterização e estudo do comportamento térmico dos 4-metoxibenzalpiruvato de metais alcalinos terrosos (exceto berílio e rádio) e de alguns metais de transição.</b> OLIVEIRA, L. C. S. (Tese de doutoramento).
<b>1996:</b>	<b>Preparação, caracterização e estudo do comportamento térmico dos cinamalpiruvatos de lantanídeos (exceto Pm) e de ítrio, no estado sólido.</b> OLIVEIRA, J. D. S. (Tese de doutoramento).
<b>1996:</b>	<b>Preparação, caracterização e estudo do comportamento térmico dos cinamatos de níquel (II), cobalto (II), zinco (II) e cobre (II).</b> CARVALHO FILHO, M. A. S. (Monografia).

<b>1997:</b>	<b>Síntese, caracterização e estudo termoanalítico dos 4-dimetilaminobenzalpiruvatos de Th(IV), Fe(III), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) e de Ag(I) no estado sólido.</b> RASERA, D. E (Tese de doutoramento).
<b>1997:</b>	<b>Síntese, caracterização e estudo do comportamento térmico dos cinamatos de La(III), Ce(III), Pr(III), Nd(III) e Sm(III) no estado sólido.</b> CARVALHO FILHO, M. A. S. (Dissertação de mestrado).
<b>1997:</b>	<b>Preparação e estudo termoanalítico dos cinamatos de metais alcalinos terrosos, exceto berílio, no estado sólido.</b> CHIARETTO, A. G. Z. (Monografia).
<b>1998:</b>	<b>Síntese, caracterização e estudo termoanalítico dos 4-dimetilaminocinamalpiruvatos dos metais alcalinos terrosos (exceto berílio e rádio), de chumbo (II) e de alguns metais de transição, no estado sólido.</b> SCHNITZLER, E. (Tese de doutoramento).
<b>1998:</b>	<b>Preparação, caracterização e estudo do comportamento térmico dos 4-metoxibenzalpiruvatos, 4-dimetilaminobenzalpiruvatos, cinamatos, 4-dimetilaminocinamalpiruvatos de alumínio, gálio, índio e escândio.</b> COSTA, W. (Tese de doutoramento).
<b>1999:</b>	<b>Preparação, caracterização e estudo do comportamento térmico dos 4-clorobenzalpiruvatos de Mn(II), Fe(II), Co(II), Cu(II), Ni(II), Zn(II) e Pb(II) no estado sólido.</b> MENDES, R. A. (Dissertação de mestrado).
<b>2000:</b>	<b>Preparação e estudo termoanalítico dos cinamatos de terras raras, exceto escândio e promécio, no estado sólido.</b> CARVALHO FILHO, M. A. S. (Tese de doutoramento).
<b>2001:</b>	<b>Preparação e estudo termoanalítico dos 4-clorobenzalpiruvatos de lantanídeos (III) (exceto promécio) e de ítrio (III), no estado sólido.</b> FERNADES, N. S. (Tese de doutoramento).
<b>2001:</b>	<b>Preparação, caracterização e estudo do comportamento térmico dos 4-metilbenzalpiruvatos de Mn(II), Fe(II), Co(II), Cu(II), Ni(II), Zn(II) e Pb(II) no estado sólido.</b> PETRONI, I. A. (Dissertação de mestrado).

2001:	<b>Preparação, caracterização e estudo termoanalítico dos 4-metilbenzalpiruvatos de lantanídeos (III) e de ítrio (III), no estado sólido.</b> MARQUES, R. N. (Tese de doutoramento).
2003	<b>Preparação e estudo termoanalítico dos 2-clorobenzalpiruvatos de alumínio, de gálio, de índio e de escândio.</b> <b>BANNACH, G. (Dissertação de mestrado).</b>
2004	<b>Preparação, caracterização e estudo termoanalítico dos 4-metilbenzalpiruvatos de Al(III), Ga(III), In(III) e Sc(III), no estado sólido.</b> MENDES, R. A. (Tese de doutoramento).

Considerando a compilação apresentada anteriormente, MIYANO et al. [13] em 1990 iniciaram os estudos em estado sólido sobre a estabilidade e decomposição térmica do ligante orgânico DMBP (Figura 3) frente aos íons de metais lantanídios Ln (III) (exceto promécio) e de ítrio (III) no estado sólido. Posteriormente, OLIVEIRA et al. [40] em 1992, seguindo a mesma linha de pesquisa, utilizaram o ligante 4-MeO-BP (Figura 4) para a síntese de compostos envolvendo os mesmos metais. Os compostos apresentaram a estequiometria 1:3 (metal-ligante), obedecendo a fórmula geral  $\text{LnL}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , em que Ln = lantanídios, L = DMBP ou 4-MeO-BP, e n = 0, 1, 2 e 4.

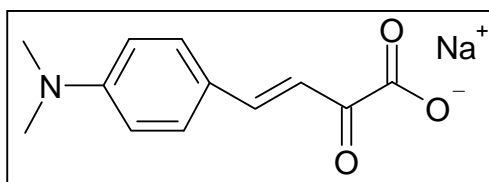


Figura 3: Fórmula estrutural do 4-Dimetilaminobenzalpiruvato de sódio (DMBP).

Para o estudo dos compostos de DMBP, utilizou-se o equipamento Perkin Elmer TGS – 2, atmosfera de ar sintético ( $5 \text{ mL min}^{-1}$ ), cadinho de platina, razão de aquecimento de  $20^\circ\text{C min}^{-1}$  e velocidade de registro de  $5 \text{ mm min}^{-1}$ . Todos os compostos apresentaram características não cristalinas.

As informações termoanalíticas obtidas possibilitaram agrupar alguns compostos que apresentaram processos semelhantes com relação à decomposição térmica. Constituiu um grupo os compostos de La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Lu e Y, os quais

formam como intermediários os respectivos dioxicarbonatos. Os compostos de Ce, Pr, e de Tb constituem outro grupo, resultando nos respectivos óxidos sem a formação de intermediário estável [13].

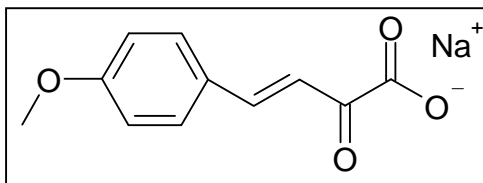


Figura 4: Fórmula estrutural do 4-Metoxibenzalpiruvato de sódio (4-MeO-BP).

As curvas TG, DTG e DSC dos compostos do 4-MeO-BP obtidas em um equipamento Mettler TA 4000 System, em atmosfera de ar sintético ( $200 \text{ mL min}^{-1}$ ), cadinho de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  com tampa perfurada e razão de aquecimento de  $5^\circ\text{C min}^{-1}$ , mostram a ocorrência de dois processos de desidratação distintos. Para os compostos das terras céricas (La a Sm), o início das curvas TG corresponde a um patamar seguido uma etapa de perda de massa de cinética rápida (desidratação), com formação de pico endotérmico bem definido nas curvas DSC.

Para os demais compostos, no início das curvas TG verifica-se uma etapa de perda de massa lenta relativa à desidratação, resultando em uma endoterma pouco pronunciada nas curvas DSC correspondentes. Na seqüência, as curvas DSC apresentam picos exotérmicos referentes à decomposição térmica do composto anidro.

Os difratogramas de raios X pelo método do pó mostraram que apenas os compostos de La a Nd possuem estrutura cristalina. Esse fato permitiu relacionar o aspecto das curvas TG, DTG e DSC com a cristalinidade dos compostos. Os 4-metoxibenzalpiruvatos de lantanídeos e ítrio sofrem decomposição térmica com formação dos respectivos óxidos. A formação de intermediários é observada para todos os compostos exceto para o de Ce. Os compostos de Nd e Eu formam oxicarbonatos como intermediários, por sua vez constituem um outro grupo os compostos de Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er e Tm, que formam os respectivos dioxicarbonatos como intermediários. Para o composto de La ocorre a formação do carbonato [40].

Compostos envolvendo o ligante DMBP foram sintetizados por RASERA et al. [41]. Esses prepararam os 4-Dimetilaminobenzalpiruvatos de Mg(II), Ca(II), Sr(II), Ba(II), Fe(III), Ni(II), Cu(II), Zn(II), La(III) e Th(IV). Os resultados foram obtidos por TG e DTG, no equipamento Mettler, sob atmosfera de ar sintético ( $200 \text{ mL min}^{-1}$ ),



empregando-se cadinhos de Pt e de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com tampa perfurada e razão de aquecimento de 5°C min<sup>-1</sup>. A partir dos resultados obtidos, foi possível estabelecer a estequiometria dos compostos, de fórmula geral: M<sup>x</sup>(DMBP)<sub>x</sub>.nH<sub>2</sub>O, no qual M<sup>+</sup> íon metálico, x = 2; 3 ou 4 n = 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5; ou 3,5. Esses compostos apresentam colorações intensas, de variadas tonalidades, e os difratogramas de raios X permitiram verificar que apenas os compostos de Ba, Fe, La e Th não possuem cristalinidade. As curvas TG e DTG mostraram também que os compostos de Ca, Sr e de Ba (empregando-se cadinhos de Pt e de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e o de Ni (cadinho de Pt), formam carbonatos como intermediários estáveis no processo de decomposição térmica, na etapa que precede a formação dos respectivos óxidos. Para o composto de Th (cadinho de Pt) há evidência da formação de carbonato de tório, porém instável. Os compostos de Fe (cadinho de Pt) e de La (cadinho de Pt e  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), por sua vez, formam respectivamente Fe<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e os compostos de Mg, Cu, Zn (cadinhos de Pt e de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Fe e Ni (cadinho de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) vão aos respectivos óxidos sem a formação de intermediários [41].

Estudo posterior envolvendo o ligante 4-MeO-BP com os íons alcalinos terrosos (exceto Be e Ra) e com alguns metais de transição – Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) e Pb(II) foram sintetizados por OLIVEIRA et al. [42, 43]. Para isso foi utilizado o equipamento Mettler, atmosfera de N<sub>2</sub>, ar sintético e CO<sub>2</sub> (100 mL min<sup>-1</sup>), cadinhos de Pt e de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com tampa perfurada e razão de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup> que permitiu estabelecer a estequiometria desses compostos, para os quais foi proposta a fórmula geral: M(MeO-BP)<sub>2</sub>. n.H<sub>2</sub>O, na qual M = íon metálico e n = 0, 1, 2 ou 4.

Todos os compostos estudados apresentaram estrutura cristalina e colorações características; com exceção dos compostos de Ca, Sr e Ba, que apresentaram mesma coloração (amarelo-pálido). Os autores verificaram que sob atmosfera de N<sub>2</sub> a decomposição dos compostos não se completa até a temperatura de 900°C. Em atmosfera de ar sintético, a queima dos compostos de Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn e Pb resulta nos respectivos óxidos, sem a formação de intermediários estáveis. Na mesma atmosfera, a decomposição térmica dos compostos de Ca, Sr e Ba resultaram na formação dos correspondentes carbonatos. Em atmosfera de CO<sub>2</sub>, a decomposição térmica dos compostos ocorreu a temperaturas superiores às observadas em ar sintético, não se completando até 900°C para os compostos de Ca e Ba (Pt e  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Para os compostos de Ca houve a formação do respectivo carbonato como intermediário e óxido

de cálcio como produto final. Para os compostos de Sr e de Ba formaram-se os respectivos carbonatos como produto final, até a temperatura de 900°C. Os demais compostos apresentaram a formação dos respectivos óxidos como produto final, à exceção dos 4-metoxibenzalpiruvatos de Mg, Zn e Pb ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), para os quais ocorre somente decomposição térmica parcial do ligante [43].

Um novo estudo termoanalítico utilizando o ligante DMBP foi novamente realizado por MYANO [13]. Dessa vez os 4-dimetilaminobenzalpiruvatos de lantanídeos (exceto promécio) e de ítrio foram avaliados empregando-se diferentes tipos de atmosferas (CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e mistura gasosa de CO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>), ampliando-se ainda os estudos para atmosfera de ar sintético.

Os intermediários formados durante o processo de decomposição térmica, nas diferentes atmosferas, foram isolados e caracterizados para viabilizar o estabelecimento dos mecanismos envolvidos nos processos térmicos. As curvas TG e DTG em atmosferas de CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> obtidas para os compostos Ln(DMBP)<sub>3</sub>.2H<sub>2</sub>O mostraram que estas atmosferas provocam um retardamento dos processos de decomposição térmica. Esses passam a ocorrer de forma mais lenta e em temperaturas mais altas, pois a queima do DMBP resulta na formação de resíduos carbonizados, diferentemente, do observado em atmosfera de ar. Por outro lado, as curvas obtidas em atmosfera de uma mistura gasosa de (CO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>) apresentam-se similares às obtidas em ar. Nessa atmosfera o oxigênio tem a função de favorecer a queima do carbono elementar formado durante a decomposição térmica, enquanto o CO<sub>2</sub> desloca os processos de formação de carbonatos para temperaturas mais altas. A utilização do CO<sub>2</sub> facilita o isolamento de intermediários formados como o dioxicarbonato de lantânio, uma vez que a estabilidade térmica aumenta quando comparado à atmosfera de ar sintético.

Rasera et al. [41] prepararam os compostos sólidos de Fe(II), Fe(III), Co(II), Cu(II), Zn(II), Ag(I) e Th(IV) com 4-dimetilaminobenzalpiruvato. Os compostos apresentaram colorações intensas sendo preto, azul intenso, vermelho, vermelho, roxo, vinho, marrom avermelhado e marrom escuro, de acordo com a ordem dos metais citados acima.

As curvas TG, DTG e DSC foram obtidas em atmosfera de ar sintético e CO<sub>2</sub> em cadinhos de Pt,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e alumínio com tampa perfurada, respectivamente. Os compostos apresentaram fórmula geral: M<sup>x+</sup>(DMBP)<sub>x</sub>.nH<sub>2</sub>O, com n variando de 0 a 2,5.

Relativamente ao processo de desidratação, verificou-se que os compostos de Co(II) e Zn(II) tiveram a etapa de desidratação iniciada em temperaturas superiores a

74°C, indicando que essas águas apresentavam-se mais fortemente ligadas. Com exceção do 4-dimetilaminobenzalpiruvato de prata que se mostrou anidro, os demais compostos apresentaram o início da etapa correspondente à perda de massa já a 30°C, independentemente do suporte e atmosfera utilizada, indicando que essas águas apresentavam-se fracamente ligadas aos compostos.

Em atmosfera de CO<sub>2</sub>, de modo geral, as temperaturas iniciais de decomposição térmica dos compostos anidros foram superiores às observadas empregando ar sintético, uma vez que essa atmosfera não é oxidativa. Processo semelhante ocorreu quando se utilizou suporte de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> devido à sua condutividade térmica ser menor em relação ao suporte de Pt.

Para compostos de Fe(III), em atmosfera de ar e suporte de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e de Ni(II), em atmosfera de ar e suporte de Pt e  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sugeriu-se a formação de Fe<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e de NiCO<sub>3</sub> como intermediários estáveis, os quais foram identificados por teste qualitativo e por cálculos efetuados a partir das curvas TG, enquanto que os demais compostos não formaram intermediários estáveis.

Nas curvas TG dos compostos de Zn(II) e Ag(I) em atmosfera de CO<sub>2</sub> e em cadinho de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pt respectivamente, a decomposição térmica não se completou até a temperatura de 900°C.

As curvas DSC dos compostos, em ambas atmosferas, apresentaram picos endotérmicos referentes à desidratação e decomposição térmica e picos exotérmicos ou exotermas atribuídos à queima do ligante ou a processos de oxidação.

Os difratogramas de raios X permitiram verificar que os compostos apresentaram estrutura cristalina, porém, sem formação de série isomórfica, exceção feita aos compostos de Th(IV), Fe(III) e Ag(I) que se apresentaram não cristalinos.

Através da espectroscopia na região do infravermelho verificou-se a coordenação do metal ao grupo carboxilato, não se podendo inferir, no entanto, sobre a participação do grupo carbonílico nessa coordenação.

LELES et al. [16] prepararam os 4-dimetilaminocinamalpiruvatos de lantanídeos (III) e ítrio (III) e avaliaram o comportamento térmico (TG/DTG) dos compostos em um equipamento da Mettler TA-4000 System, atmosfera de ar sintético (125 mL min<sup>-1</sup>), CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> (90 mL min<sup>-1</sup>), razão de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup>, cadinho de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e massas da ordem de 7 mg. A Figura 5 apresenta a fórmula estrutural do 4-dimetilaminocinamalpiruvato de sódio.

Pela análise das curvas TG e DTG, verificaram-se que todos os compostos preparados apresentaram estequiometria Ln:DMCP na proporção 1:3 e contaminação com o carbonato básico  $\text{LnOHCO}_3$  na proporção 1:1. A análise de carbono, hidrogênio e nitrogênio e a complexometria com EDTA mostraram resultados concordantes com esta proporção. Os compostos apresentaram a seguinte composição:  $\text{LnOHCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  onde:  $3 \leq n \leq 5$ .

Nas curvas obtidas em atmosfera de ar sintético há evidência de formação quantitativa de dioxicarbonato nos 4-dimetilaminocinamalpiruvato de La, Nd, Sm, Eu e Gd. Os demais decompõem-se aos respectivos óxidos, sem a formação do composto intermediário.

Em atmosfera de  $\text{CO}_2$  a presença de dioxicarbonato é observada para os compostos de La, Nd, Sm e Eu. Com exceção do 4-dimetilaminocinamalpiruvato de lantânio, os demais compostos citados são convertidos a óxidos. Em atmosfera de nitrogênio, as reações de decomposição térmica dos compostos não se completam até a temperatura de  $900^\circ\text{C}$ .

As curvas DSC foram obtidas em condições similares às da TG utilizando-se, porém, massas da ordem de 5 mg e cadinho de alumínio com tampa perfurada. Os difratogramas de raios X dos compostos apresentaram estrutura não cristalina.

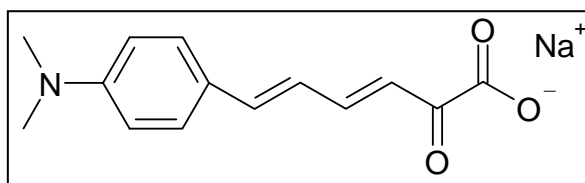


Figura 5: Fórmula estrutural do 4-dimetilaminocinamalpiruvato de sódio (DMCP).

Estudos envolvendo os cinamalpiruvatos de lantanídeos (exceto Pm) e de ítrio, no estado sólido foram realizados por OLIVEIRA et al. [14]. A Figura 6 apresenta a fórmula estrutural do CP. A decomposição térmica desses compostos foi avaliada através de um analisador térmico TA 4000 System, Mettler, com intervalo de temperatura de 30 a  $900^\circ\text{C}$ .

As curvas TG foram obtidas utilizando-se cadinhos de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  e Pt, atmosfera de ar sintético,  $\text{CO}_2$  e  $\text{N}_2$  (para os compostos de La, Ce, Pr, Eu e Lu representativos da série). Utilizou-se razão de aquecimento de  $20^\circ\text{C min}^{-1}$  e massa entre 7 e 8,5 mg. As

curvas DSC foram realizadas em condições similares utilizando-se, porém, cadinho de alumínio com tampa perfurada.

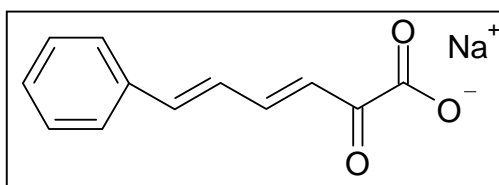


Figura 6: Fórmula estrutural do Cinamalpiruvato de sódio (CP).

Os resultados por termogravimetria possibilitaram estabelecer o grau de hidratação e a estequiometria dos compostos. Estes apresentaram a composição  $\text{Ln}(\text{CP})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , no qual  $1,5 \leq n \leq 2,4$ . Para os compostos de La, Ce, Pr, Eu e Lu, nos quais as curvas TG foram obtidas em atmosfera dinâmica de  $\text{N}_2$ , verificou-se, no entanto, um grau de hidratação com a seguinte variação  $1,5 \leq n \leq 1,9$ .

No processo de aquecimento desses compostos, observou-se inicialmente a desidratação, seguida de decomposição térmica do composto anidro em etapas consecutivas. Em atmosfera de ar, constatou-se a formação de intermediários dioxicarbonatos para os compostos de Nd(III), Sm(III), Eu(III) e Gd(III), em suporte de platina e de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , Ho(III) em suporte de amostra de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , e a espécie oxicarbonato para o composto de La(III), em suporte de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  e Pt, que posteriormente foram convertidos aos respectivos óxidos. Para os demais compostos, não se observou a formação de intermediários e a sua decomposição térmica resultou em seus respectivos óxidos.

Em atmosfera de  $\text{CO}_2$  também observou-se a formação de intermediários dioxicarbonatos e oxicarbonatos, sendo que a presença ou não desses intermediários depende do cadinho utilizado.

A decomposição térmica de alguns compostos, tomados como representativos e obtidos em atmosfera de nitrogênio, não se completou até a temperatura de  $900^\circ\text{C}$  e nenhum dos compostos formou intermediários termicamente estáveis.

COSTA [44] sintetizou os compostos sólidos dos 4-metoxibenzalpiruvatos (4-MeO-BP), 4-dimetilaminobenzalpiruvatos (4-DMBP), cinamalpiruvatos (CP), 4-dimetilaminocinamalpiruvatos (4-DMCP) de Al, Ga, In e Sc adicionando soluções

aquosas dos respectivos nitratos metálicos às soluções aquosas dos ligantes 4-MeO-BP, 4-DMBP, CP e 4-DMCP.

Através dos resultados obtidos pela complexometria com EDTA e curvas TG e DTG até 900°C, foi possível estabelecer a estequiometria e o grau de hidratação dos compostos, que apresentaram a fórmula geral:  $M(L)_3.nH_2O$ , onde  $M = Al, Ga, In$  e  $Sc$ ;  $L = 4\text{-MeO-BP, 4-DMBP, CP, 4-DMCP}$ ;  $0 < n < 2,5$ .

Os compostos apresentaram colorações diversas. Os  $M(CP)_3.nH_2O$  e  $M(4\text{-DMBP})_3.nH_2O$  mostraram coloração marrom e preta, respectivamente. Quando se empregou 4-MeO-BP, os sólidos obtidos apresentaram cor laranja, exceto para o composto de gálio que mostrou cor amarela. No caso do 4-DMBP, os sólidos eram pretos, com exceção do índio que era marrom.

As curvas TG/DTG dos compostos envolvendo os quatro ligantes, apresentaram perdas de massa variando de 2 a 4 etapas com formação dos óxidos  $Al_2O_3, Ga_2O_3, In_2O_3$  e  $Sc_2O_3$ , como resíduo final. De um modo geral as curvas apresentaram perdas parciais relacionadas à decomposição térmica do ligante sem a formação de intermediários.

Os difratogramas de raios X obtidos mostraram que todos os compostos não possuem estrutura cristalina.

Em continuidade às pesquisas realizadas com os derivados fenil substituídos, foram desenvolvidos trabalhos utilizando-se o 4-clorobenzalpiruvato de sódio (Figura 7).

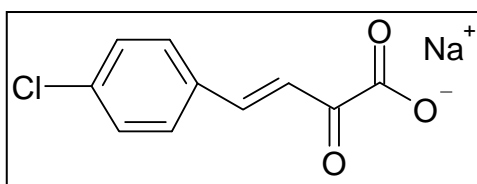


Figura 7: Fórmula estrutural do 4-clorobenzalpiruvato de sódio (Na-4CIBP).

MENDES et al. [11, 12] sintetizaram os 4-clorobenzalpiruvatos de  $Mn(II)$ ,  $Fe(II)$ ,  $Co(II)$ ,  $Ni(II)$ ,  $Zn(II)$ ,  $Cu(II)$  e  $Pb(II)$ . O comportamento térmico dos referidos compostos foi avaliado a partir de curvas TG, DTG e DSC nos equipamentos TGS-2, Perkin Elmer e o TA 4000 System, Mettler, respectivamente.

Para obtenção das curvas termogravimétricas utilizou-se ar sintético ( $5 \text{ mL min}^{-1}$ ), razão de aquecimento de  $20^\circ\text{C min}^{-1}$  e massa de amostra da ordem de  $7 \text{ mg}$ .

As curvas DSC foram obtidas em condições semelhantes com modificações apenas na vazão do gás de purga utilizado ( $150 \text{ mL min}^{-1}$ ). A fórmula geral para os compostos foi estabelecida como sendo  $M(4\text{Cl-BP})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  com  $n$  variando de 1 a 2 moléculas de água.

Para os compostos de Mn(II), Fe(II), Co(II) e Ni(II), a desidratação ocorreu em apenas uma etapa, com as faixas de temperatura variando em função dos diferentes íons metálicos. Estas curvas indicaram que a estabilidade térmica dos compostos anidros resultantes é maior com o aumento do número atômico dos metais. Os compostos apresentam coloração alaranjada, azul-escuro, avermelhada e verde-claro seguindo a ordem descrita acima. Como resíduo final foram obtidos os respectivos óxidos ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoO}$  e  $\text{NiO}$ ).

Os cálculos realizados a partir das curvas TG e DTG dos 4-clorobenzalpiruvatos de Cu(II), Zn(II) e Pb(II) indicaram perda dos íons metálicos por volatilização. Esse fato foi comprovado pelos resultados obtidos por complexometria com EDTA com a realização da digestão dos compostos em luz ultravioleta utilizando-se uma mistura de  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  (7:3 v/v).

A parcial volatilização dos metais nos compostos de cobre e zinco ocorre provavelmente na forma de cloretos, sugerindo a reação do cloro presente na posição *para* do anel benzênico do ligante com os íons metálicos durante a decomposição térmica. Essa volatilização foi confirmada por testes qualitativos realizados nos gases liberados e coletados na saída da termobalança. Como resíduo foram recolhidos apenas o ZnO caracterizado por difratometria de raios X e provavelmente o CuO, o qual não foi caracterizado devido à pequena quantidade formada.

Para o 4-clorobenzalpiruvato de chumbo na decomposição térmica verificou-se a formação de um intermediário estável em  $630^\circ\text{C}$ , provavelmente uma mistura de Pb metálico e PbO, os quais foram volatilizados até  $780^\circ\text{C}$  e confirmados através de teste qualitativo do material volátil coletado na saída do forno com tioacetamida como reagente de identificação. As curvas DSC apresentaram picos endotérmicos (desidratação) e exotérmicos (oxidação da matéria orgânica em etapas consecutivas) em concordância com as perdas de massa observadas na termogravimetria e termogravimetria derivada.

Todos os difratogramas dos compostos citados acima indicaram a formação de estrutura cristalina com alguma evidência de formação de uma série isomórfica para os 4-clorobenzalpiruvatos de Mn(II), Fe(II), Co(II) e Ni(II).

FERNANDES et al. [15, 45] sintetizaram os 4-clorobenzalpiruvatos de lantanídeos (exceto promécio) e de ítrio. Para a caracterização dos compostos obtidos foram utilizadas as técnicas de análise elementar: espectroscopia de absorção na região do infravermelho, difratometria de raios X pelo método do pó e complexometria com EDTA.

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho sugere que a coordenação metal – ligante ocorre pelo grupo carboxilato e carbonila cetônica.

Na determinação da estequiometria, estabilidade térmica e o estudo da desidratação foram utilizadas as técnicas: Termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e termogravimetria - análise térmica diferencial (DTA) simultânea.

As curvas TG, DTG e DSC foram obtidas utilizando-se o sistema Mettler em atmosferas dinâmicas de ar sintético e CO<sub>2</sub> com vazão de 150 e 90 mL min<sup>-1</sup>, respectivamente. Utilizou-se razão de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup>, massa de amostra da ordem de 7 mg, cadinho de α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e faixa de temperatura de 30 a 900°C para as curvas TG, DTG e cadinho de alumínio com tampa perfurada e faixa de temperatura de 30 a 600°C para as curvas DSC.

As curvas TG-DTA foram obtidas utilizando-se o equipamento da TA Instruments modelo SDT 2960 em atmosfera dinâmica de ar sintético com vazão de 100 mL min<sup>-1</sup>, razão de aquecimento de 20 °C min<sup>-1</sup>, cadinho de α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para a amostra e referência e massa da amostra da ordem de 7 mg.

As entalpias de desidratação foram determinadas pelas curvas DSC dos compostos de La, Ce, Pr, Sm, Tm, Er, Yb e Y como representativos da série dos lantanídeos (Ln). Estas foram obtidas utilizando-se razão de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup>, massa de 5 mg, cadinho de alumínio com tampa perfurada, faixa de temperatura 30 a 200°C e atmosfera de ar e CO<sub>2</sub>. Os resultados de ΔH indicaram que a energia envolvida no processo de desidratação em atmosfera estática de CO<sub>2</sub> é superior ao de ar, provavelmente devido à menor condutividade térmica apresentada por este gás em relação ao ar.

Através dos resultados da complexometria com EDTA e das curvas TG, DTG e DSC foram obtidos o grau de hidratação e a estequiometria dos compostos preparados, tendo a fórmula geral: Ln(4-ClBP)<sub>3</sub>.nH<sub>2</sub>O, onde Ln = lantanídeos e ítrio e n = 1,5 a 2 moléculas de H<sub>2</sub>O.



As curvas TG/DTG possibilitaram determinar a estabilidade dos oxicloretos formados durante a decomposição térmica dos compostos. Esta estabilidade diminuiu com o aumento do número atômico dos íons lantanídeos.

Os difratogramas de raios X, obtidos pelo método do pó, permitiram verificar que os compostos sintetizados não possuem estrutura cristalina.

Os resíduos recolhidos após a termogravimetria em atmosfera dinâmica de ar sintético até 900°C indicaram a presença de íons cloreto que foram identificados através de teste qualitativo com solução aquosa de nitrato de prata 0,1 mol L<sup>-1</sup> acidificado com HNO<sub>3</sub>, para os compostos de La, Pr, Nd, Sm, Eu e Gd. Os resíduos foram investigados por EDX (espectrometria por dispersão de energia de raios X) e também mostraram a presença de cloro exceto para os compostos de Ce, Yb, Lu e Y que não apresentaram picos indicativos da presença de cloro. Porém, a partir da obtenção do mapeamento de elementos, foi possível verificar ainda a presença desse elemento nos resíduos.

Os parâmetros cinéticos obtidos a partir das curvas termogravimétricas de Yb, Lu e Y, utilizando o método Flynn e Wall [46], permitiram verificar a aplicação do referido método no estudo da etapa de desidratação dos compostos, uma vez que o gráfico do log da razão de aquecimento (log β) versus a temperatura recíproca (1/T) apresentou-se linear, sugerindo uma cinética de primeira ordem. Considerando o percentual de 10% de conversão foi possível obter as energias de ativação correspondentes à etapa de desidratação para os referidos compostos (E<sub>a</sub> = 103,6; 96,6; e 97,2 KJ mol<sup>-1</sup>) respectivamente. A proximidade nos resultados sugere que a água está presente de forma similar entre os compostos avaliados.

CARVALHO FILHO [47, 48] sintetizou, caracterizou e estudou o comportamento térmico dos cinamatos de lantanídeos no estado sólido utilizando as técnicas: complexometria com EDTA, espectroscopia na região do infravermelho, difratometria de raios X pelo método do pó, análise elementar, termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (TG/DTG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC).

Através das informações fornecidas pela complexometria com EDTA e das curvas TG/DTG foi estabelecida a estequiometria dos compostos sintetizados no qual tem a fórmula geral: Ln(L)<sub>3</sub>, onde Ln = íons lantanídeos e L = íon cinamato.

Os difratogramas de raios X pelo método do pó; permitiram verificar que os compostos sintetizados apresentam estrutura cristalina, com formação de três séries isomórficas.

Os espectros de absorção na região do infravermelho apresentaram bandas largas na região de  $3400\text{ cm}^{-1}$ , indicando a presença de água nesses compostos, que não são observadas nas curvas TG/DTG e DSC. Esses espectros evidenciaram também que a coordenação do ligante ao íon metálico ocorre através do grupo carboxílico.

PETRONI [49], sintetizou, caracterizou e estudou o comportamento térmico dos 4-metilbenzalpiruvatos de Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) e Pb(II) através das técnicas: termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG), análise térmica diferencial (DTA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC), complexometria com EDTA, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura, microanálise por EDX e análise elementar.

As curvas TG, DTG e TG-DTA foram obtidas em atmosfera dinâmica de ar sintético, fluxo de  $98\text{ mL min}^{-1}$ , razão de aquecimento de  $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , massa de amostra em torno de 7 mg, e cadinho de  $\alpha$ -alumina, e intervalo de temperatura de  $20^{\circ}\text{C}$  até  $1000^{\circ}\text{C}$  ou  $1400^{\circ}\text{C}$ .

As curvas DSC (fluxo de calor), foram obtidas nas mesmas condições, com exceção do suporte de amostra, sendo utilizado cadinho de alumínio com tampa perfurada, e intervalo de temperatura de  $30^{\circ}\text{C}$  até  $600^{\circ}\text{C}$ .

Os difratogramas de Raios X, método do pó permitiram verificar que os compostos preparados apresentam estrutura cristalina, sem nenhuma evidência de formação de série isomórfica.

Os espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos comparados com o do ligante livre permitiram obter informações a respeito da ligação metal-ligante e da participação ou não da carbonila cetônica nesta ligação.

Através dos resultados obtidos pela complexometria com EDTA, curvas TG, DTG, TG-DTA e DSC, foi possível estabelecer o grau de hidratação e a estequiometria dos compostos preparados, tendo estes uma fórmula geral  $M(4\text{-Me-BP})_2.n\text{H}_2\text{O}$ , onde: M = Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) e Pb(II); n = 2, para os compostos de Mn(II), Fe(II), Co(II) e Cu(II); n = 3, para os compostos de Ni(II) e Zn(II); n = 0, para o composto de Pb(II). As curvas termogravimétricas também permitiram estabelecer estabilidade térmica dos compostos.

As curvas DSC apresentaram picos endotérmicos devido a desidratação e exotermas atribuídos a decomposição térmica do ligante, em correspondência com as perdas de massa observadas nas curvas TG, DTG e TG-DTA, evidenciando que o processo de decomposição térmica ocorre através de reações consecutivas.

MARQUES [50, 51] preparou, caracterizou e estudou o comportamento térmico dos 4-metilbenzaldeídos de lantanídeos (III) e de ítrio (III), no estado sólido utilizando as técnicas: análise elementar, complexometria com EDTA, difratometria de raios X, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e termogravimetria-análise térmica diferencial simultâneas (TG-DTA).

Os resultados analíticos e termoanalíticos (TG) dos compostos preparados estão de acordo com a fórmula geral  $\text{Ln}(4\text{-Me-BP})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Os difratogramas de raios X mostraram que todos os compostos foram obtidos no estado não cristalino.

Os espectros de absorção na região do infravermelho sugerem que o 4-Me-BP atua como ligante bidentado quando quelado aos íons metálicos. Coordenando-se tanto pelo carboxilato quanto pela carbonila cetônica.

As curvas TG-DTA mostram que a decomposição térmica ocorre em etapas que começam a 70°C para os compostos de lantanídeos mais leves (La-Sm) e a 55°C para lantanídeos mais pesados e ítrio (Eu-Lu, Y). A desidratação destes compostos ocorre em uma etapa até 125°C (La-Sm) e até 140°C (Eu-Lu, Y).

BANNACH et al. [17, 52], sintetizaram os 2-clorobenzaldeídos de alumínio, gálio, índio e escândio no estado sólido, misturando soluções aquosas do ligante com as dos respectivos nitratos até total precipitação dos íons metálicos. Os precipitados foram lavados com água destilada até total eliminação dos íons nitratos, filtrados, secos e mantidos em dessecador sob cloreto de cálcio anidro.

Na caracterização, verificação da estabilidade e o estudo da decomposição térmica desses compostos foram utilizadas as técnicas de análise elementar, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, difratometria de raios X pelo método do pó e termogravimetria - análise térmica diferencial simultâneas (TG-DTA).

Os espectros de absorção na região do infravermelho permitiram sugerir que a coordenação do ligante aos íons metálicos ocorre pelo carboxilato de forma unidentada, formando também ligações em ponte e sem a participação da carbonila cetônica.

Os difratogramas de raios X pelo método do pó mostram que todos os compostos sintetizados foram obtidos no estado não cristalino.

Os resultados analíticos e termoanalíticos permitiram estabelecer a fórmula geral  $\text{M}(2\text{-Cl-BP})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , onde  $\text{M} = \text{Al, Ga, In, Sc}$  e  $n = 2; 2; 1,5; 2,5$ ; respectivamente.

As curvas TG-DTA simultâneas desses compostos mostram que a desidratação ocorre em uma única etapa, seguida da decomposição térmica sem evidência de formação de compostos anidros estáveis. Essas curvas também mostram que a decomposição térmica

ocorre através de duas ou três etapas sobrepostas até 600 °C, com formação dos respectivos óxidos,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ , e  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ .

MENDES et al. [53], sintetizaram os 4-metilbenzalpiruvatos de alumínio, gálio, índio e escândio no estado sólido, misturando soluções aquosas do ligante com as dos respectivos nitratos até total precipitação dos íons metálicos.

Na caracterização, verificação da estabilidade e o estudo da decomposição térmica desses compostos foram utilizados as técnicas de análise elementar, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, difratometria de raios X pelo método do pó, complexometria com EDTA e termogravimetria - análise térmica diferencial simultâneas (TG-DTA).

O presente trabalho dá prosseguimento aos estudos anteriores realizados no Laboratório de Análise Térmica Ivo Giolito.

### 3 - Parte Experimental

#### 3.1 - Reagentes Utilizados

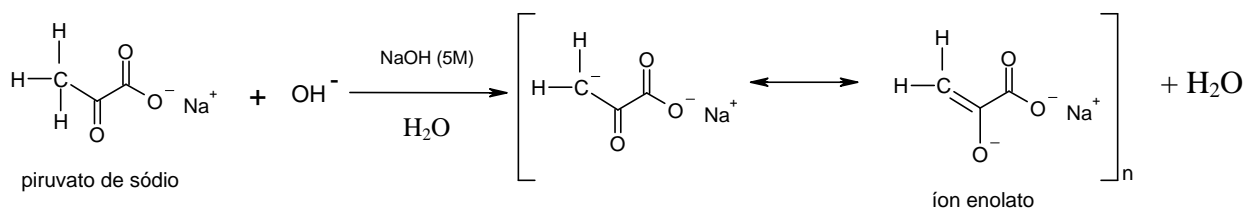
Os principais reagentes utilizados, bem como as respectivas procedências, são listadas na Tabela 1. Todos os reagentes utilizados foram de “grau analítico”.

Tabela 1: Principais reagentes e procedência

Reagentes	Procedência
2-Clorobenzaldeído	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
$Ce(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 99%	ALDRICH
$Pr_6O_{11}$ 99,999%	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

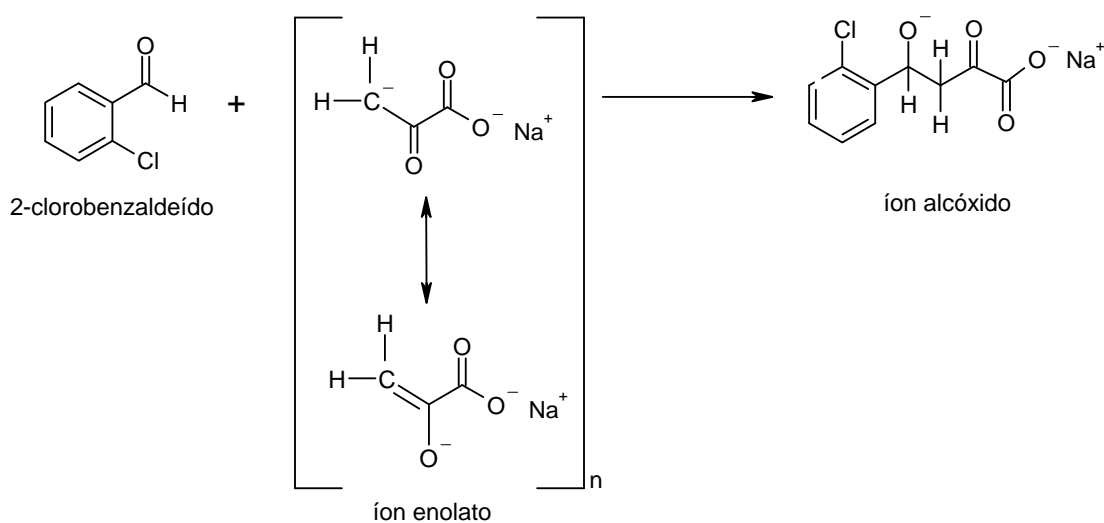
### 3.2 – Reações envolvidas na preparação do 2-clorobenzalpiruvato de sódio e seu respectivo ácido.

#### Etapa 1



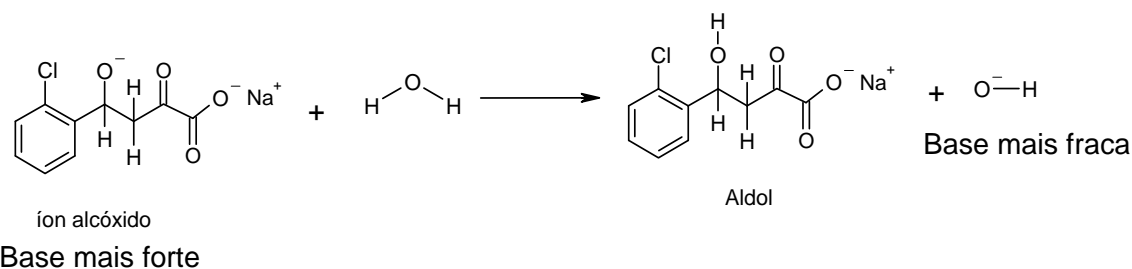
Nesta etapa a base (NaOH 5M) remove um próton do carbono  $\alpha$  de uma molécula de piruvato de sódio e se forma um íon enolato estabilizado pela ressonância.

#### Etapa 2



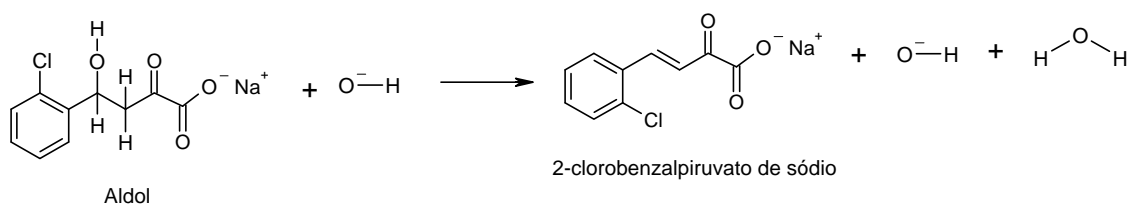
O íon enolato então age como nucleófilo – como um carbânion – e ataca o carbono carbonílico de uma molécula de 2-clorobenzaldeído produzindo um íon alcóxido.

Etapa 3



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

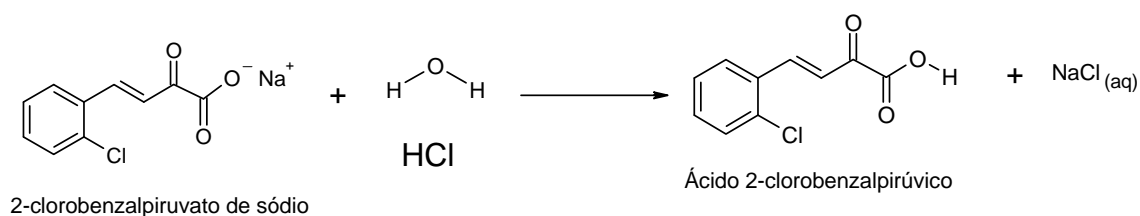
Etapa 4



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

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

Etapa 5



O 2-clorobenzalpiruvato de sódio é solubilizado em água e é precipitado na forma ácida através da adição de HCl concentrado.

### 3.3 – Procedimento experimental da preparação do 2-clorobenzalpiruvato de sódio e seu respectivo ácido.

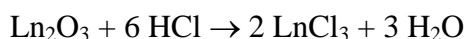
O 2-clorobenzalpiruvato de sódio foi obtido através da reação de condensação aldólica entre o piruvato de sódio e o 2-clorobenzaldeído em solução aquosa.

Pesou-se 22g de piruvato de sódio e 29g de 2-clorobenzaldeído. O piruvato de sódio foi dissolvido em 100 mL de água destilada. A solução de piruvato de sódio foi misturada com o benzaldeído com o auxílio de agitador magnético sob banho de gelo (temperatura de 0-5°C). Na temperatura entre 0-5°C foi iniciada lentamente a adição de NaOH 5 mol L<sup>-1</sup> (60 mL), controlando-se rigorosamente a temperatura da solução para evitar possíveis decomposições do ligante. Ocorreu uma mudança de coloração, de esbranquiçado para amarelo. Após 20 minutos aproximadamente uma grande quantidade de precipitado amarelo foi formada, sendo necessário auxiliar a agitação com um bastão de vidro. Após a adição dos 60 mL de NaOH 5 mol L<sup>-1</sup>, a solução foi deixada em repouso por 3 horas em temperatura ambiente (25°C). O precipitado foi filtrado e lavado com alíquotas de metanol (total de 300 mL) para eliminar o excesso de aldeído. O 2-clorobenzalpiruvato de sódio formado foi transferido para um béquer e adicionou-se 500 mL de H<sub>2</sub>O até total solubilização do sal de sódio. O aldeído que ainda contaminava o precipitado foi removido através de um funil de separação. A solução foi filtrada novamente para remover qualquer resíduo particulado. Adicionou-se HCl concentrado lentamente a solução até que todo o 2-clorobenzalpiruvato de sódio fosse precipitado na forma de ácido 2-clorobenzalpirúvico. O ácido 2-clorobenzalpirúvico foi lavado com água destilada até obtenção de teste negativo para íons cloreto com solução de AgNO<sub>3</sub> em meio nítrico. O precipitado foi seco à temperatura ambiente por 24 horas e estocado em dessecador sobre cloreto de cálcio anidro.

### 3.4 - Preparo das soluções dos íons metálicos

As soluções de cloretos de lantanídeos foram preparadas através da dissolução de aproximadamente 0,2 g dos respectivos óxidos (Exceto Ce (III) e Y (III)), em cerca de 2 mL de HCl fumegante, em um béquer de forma alta de 100 mL.

A equação está disposta abaixo:





Onde  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  representa os óxidos de lantânio (III) e lantanídeos (III), com exceção dos óxidos de praseodímio ( $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ) e Térbio ( $\text{Tb}_4\text{O}_7$ ).

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

Os resíduos remanescentes, foram diluídos em água destilada até o volume de 20 mL, e o pH da solução ajustado para 5,0; através de uma solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de NaOH. 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 obtidos por pesagem direta dos mesmos.

### **3.5 - Preparo dos 2-clorobenzalpiruvatos de lantânio, lantanídeos e de ítrio.**

À solução dos sais dos íons metálicos descritos no item anterior, foi adicionada lentamente e com agitação uma solução aproximadamente  $0,15 \text{ mol L}^{-1}$  de 2-clorobenzalpiruvato de sódio (pH=7,0), até a precipitação quantitativa dos respectivos complexos de lantanídeos.

O precipitado obtido foi filtrado em papel filtro Whatman 44, executando-se sucessivas lavagens até obtenção de teste negativo para íons cloreto com solução  $\text{AgNO}_3$  em meio nítrico. E para o composto de cério foi realizado teste para nitrato com difenilamina em meio sulfúrico. 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  $\text{CaCl}_2$  à pressão reduzida, até o momento da análise.

### **3.6 – Técnicas utilizadas na caracterização**

#### **3.6.1 – Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial Simultâneas (TG-DTA)**

As termobalanças são instrumentos que permitem a pesagem contínua de uma amostra em função da temperatura, ou seja, à medida que ela é aquecida ou resfriada.

As curvas de variação de massa (em geral perda, mais raramente ganho de massa) em função da temperatura permitem tirar conclusões sobre a estabilidade

térmica da amostra, sobre a composição e estabilidade dos intermediários e sobre a composição do resíduo [54].

A análise térmica diferencial (DTA) é uma técnica térmica de medição contínua das temperaturas da amostra e de um material referência termicamente inerte, à medida que ambos vão sendo aquecidos ou resfriados em um forno. Essas medições de temperatura são diferenciais, pois registra-se a diferença entre a temperatura da referência  $T_r$ , e a da amostra  $T_a$ , ou seja ( $T_r - T_a = DT$ ), em função da temperatura ou do tempo, dado que o aquecimento ou resfriamento são sempre feitos em ritmo linear ( $dT/dt = Cte$ ).

Através das curvas DTA, podem-se acompanhar os efeitos de calor associados com alterações físicas ou químicas da amostra, tais como transições de fase (fusão, ebulição, sublimação, congelamento, mudanças de estruturas cristalinas) ou reações de desidratação, de dissociação, de decomposição, de óxido-redução, etc. capazes de causar variações de calor [54].

A caracterização dos compostos preparados, no presente estudo, foi realizada através da termogravimetria - análise térmica diferencial simultâneas (TG-DTA). As curvas TG-DTA foram obtidas utilizando o equipamento SDT 2960 simultaneous TG-DTA da TA Instruments. Esse Equipamento SDT 2960 da TA instruments é capaz de operar desde a temperatura ambiente até a temperatura de 1500°C. Os termopares para a amostra e referência são de Pt / Pt-Rh 13% (m/m) com sensibilidade da balança 0,1 µg e exatidão de mais ou menos 1%. O sistema foi calibrado, seguindo as especificações fornecidas pelo fabricante.

As curvas foram obtidas em cadinho de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (40 µL), com massa de amostra de aproximadamente 9-10 mg, razão de aquecimento de 20°C min<sup>-1</sup>, atmosfera de ar sintético com vazão de 100 mL min<sup>-1</sup> e intervalo de temperatura de 30-1300°C.

### 3.6.2 – Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma técnica na qual se mede a diferença de energia fornecida à substância e um material de referência, em função da temperatura enquanto a substância e o material referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura [54].

As curvas DSC foram obtidas no equipamento DSC-25 da Mettler, capaz de operar da temperatura ambiente até 750°C, que faz parte do equipamento TA-4000 System.

Utilizou-se como suporte de amostra, cadinho de alumínio com tampa prensada e perfurada, e como referência um cadinho similar, vazio. A razão de aquecimento foi de 20°C min<sup>-1</sup>, massa de amostra da ordem de 5 mg, atmosfera de ar sintético com vazão de 100 mL min<sup>-1</sup>.

### 3.6.3 – Difratomia 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<sup>-5</sup>Å até 100Å; a difratometria de raios X convencional utiliza raios X na região de 0,1Å até 25Å (1 Å = 0,1 nm = 10<sup>-10</sup> m).

Os difratogramas de raios X, foram obtidos no Difrátômetro Siemens D 5000 utilizando-se tubo de cobre, submetido a 20 kV, corrente de 20 mA, Cu K<sub>α</sub>, λ = 1,5406 Å. A amostra foi colocada em suporte de vidro, próprio do equipamento, e exposta à radiação (5° ≤ 2θ ≤ 70°).

### 3.6.4 – Complexometria com EDTA

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 1x10<sup>-3</sup> mL, segundo o procedimento descrito por Ionashiro e colaboradores [55].

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 0,1g com precisão de 0,1 mg. As amostras foram calcinadas durante 30 minutos em cadinho de porcelana a 800 °C, em forno EDGCON 3P programado para o aquecimento a uma razão de 20°C min<sup>-1</sup>, em presença de atmosfera estática de ar, sendo então os compostos convertidos nos respectivos óxidos ou oxicloretos.

Para a dissolução de cada óxido ou oxiclreto procedeu-se como descrito no item 3.3 (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 referência ao óxido de cério (IV), embora não seja atacado por ácidos fortes ou álcalis, pode ser dissolvido na presença de redutores (ex.:  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), 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.

Transferiram-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.

### 3.6.5 – Análise Elementar

O equipamento de Análise Elementar EA 1110, versão CHNS é um instrumento utilizado para determinações simultâneas de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre presentes em grande quantidade em substâncias orgânicas e inorgânicas, em amostras líquidas, sólidas e gasosas.

O princípio da operação é baseado em três etapas sequenciais: (1) a amostra é colocada em uma cápsula de estanho e energeticamente oxidada, fornecendo uma mistura de gases; (2) tal mistura é, então, arrastada para o interior de uma coluna cromatográfica pela qual, um gás de arraste passa através de um detector de condutividade térmica; (3) o detector gera um sinal elétrico de saída proporcional à quantidade de gás eluído.

As amostras pesadas (usualmente de 1 a 2 mg) num recipiente de estanho limpo e seco são colocadas em um porta amostras, passam por um processo de aeração (para remover algum contaminante atmosférico) e são lançadas, em intervalos de tempo pré-determinados, no interior de um tubo de quartzo vertical aquecido a  $1000^\circ\text{C}$ , através do qual flui uma corrente constante de hélio (gás de purga). Poucos segundos antes da amostra cair no interior do tubo de combustão, o fluxo de hélio é enriquecido com oxigênio de alta pureza para provocar um ambiente fortemente oxidante, o qual garante a quase completa combustão/oxidação, mesmo de substâncias com alta resistência térmica. Para alcançar a condição de oxidação quantitativa, a mistura de gases de combustão é conduzida através de uma zona de catalisador de oxidação ( $\text{WO}_3$ ) e, em seguida, através de uma subsequente zona de cobre, a fim de remover o oxigênio em

excesso e também reduzir os óxidos de nitrogênio e anidrido sulfúrico ( $\text{SO}_3$ ) eventualmente formado durante a combustão.

Os quatro componentes resultantes da mistura de combustão são eluídos e separados por uma coluna de Porapak PQS (com 2 m de comprimento), aquecida aproximadamente a  $100^\circ\text{C}$  e, então, detectados por um detector de condutividade térmica na seqüência  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2$ .

O instrumento é calibrado pela combustão de compostos padrões como a ciclohexanona-2,4-dinitrofenilidrazona [56].

### 3.6.6 – Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.

No espectro eletromagnético, a região do infravermelho está localizada entre as regiões do visível e de microondas 0,78 a  $1000\ \mu\text{m}$ , o que equivale aos números de onda de  $12900 - 10\ \text{cm}^{-1}$ . A faixa de maior uso está situada entre  $4000 - 400\ \text{cm}^{-1}$ , correspondente ao infravermelho médio. Apesar disso, é verificado um grande interesse nas regiões do infravermelho próximo ( $14290 - 4000\ \text{cm}^{-1}$ ) e do infravermelho distante ( $700 - 200\ \text{cm}^{-1}$ ) [57].

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 [57].

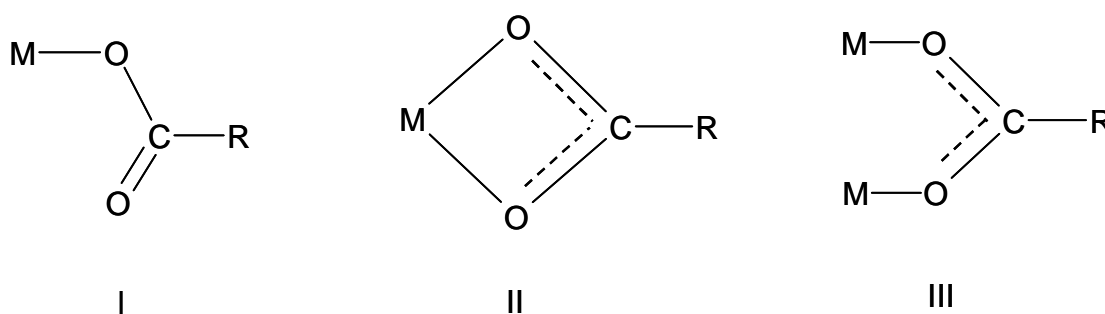
Na química de coordenação esta técnica tem sido de grande importância, pois através dela é possível identificar as vibrações características do ligante e/ou ânions que geralmente ocorrem na região de média frequência ( $4000 - 600\ \text{cm}^{-1}$ ) e as vibrações características do metal – ligante que aparecem na região de baixa frequência (abaixo de  $600\ \text{cm}^{-1}$ ). 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 [58].

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 [59].

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

O íon carboxilato pode coordenar-se ao metal por uma das seguintes formas [58, 59].



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 [59], observaram que: considerando-se o valor de  $\Delta$  como a diferença entre a frequência de estiramento assimétrico e simétrico do carboxilato [ $\nu_{\text{assim.}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{sim.}}(\text{COO}^-)$ ], concluíram que, para a estrutura I, os valores de  $\Delta$  são muito maiores do que o observado em compostos iônicos do mesmo ligante. Para compostos envolvendo a estrutura II o valor de  $\Delta$  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,

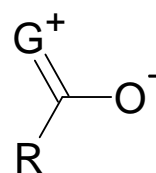
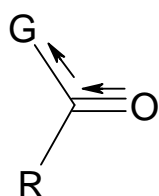
pelo autor, foram obtidos valores de  $\Delta$  de 164 (iônico), 228 (unidentado), 42 (bidentado), 169 (ligação em ponte).

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  $\text{cm}^{-1}$  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 [57].

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  $\text{cm}^{-1}$ , como sendo “normal”. Acetona e ciclo-hexanona, por exemplo, absorvem em 1715  $\text{cm}^{-1}$ . 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  $\text{cm}^{-1}$  [57].

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).



O efeito indutivo reduz o comprimento da ligação C=O e, em consequência, 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  $\pi$  de ambos os grupos insaturados. No grupo C=O, o deslocamento dos elétrons  $\pi$  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  $\text{cm}^{-1}$ . Conjugação adicional pode reduzir ainda mais a frequência de absorção da carbonila [57].

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  $\text{cm}^{-1}$ . 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  $\text{cm}^{-1}$ . Observam-se, ainda, vibrações de esqueleto em 1600 – 1585  $\text{cm}^{-1}$  e em 1500 – 1400  $\text{cm}^{-1}$ , 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  $\text{cm}^{-1}$ .

Entre 2000 e 1650  $\text{cm}^{-1}$  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  $\text{cm}^{-1}$ . A banda de absorção que aparece freqüentemente entre 710 e 675  $\text{cm}^{-1}$  no espectro de derivados de benzeno é atribuída à deformação angular fora do plano do anel [57].

A absorção intensa dos hidrocarbonetos halogenados provém das vibrações de deformação axial da ligação carbono-halogênio.

A absorção do C—Cl alifático é observada entre 850 e 550  $\text{cm}^{-1}$ . Os cloro-benzenos absorvem entre 1.096 e 1089  $\text{cm}^{-1}$ . A posição dentro desta faixa depende do padrão de substituição [57].



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

### **3.6.7 - Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (EDX)**

Esta técnica é usada em conjunto com a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e não é uma técnica que estuda a superfície. Um feixe de elétrons bombardeia a amostra. A energia do feixe de elétrons é tipicamente no intervalo de 10-20 KeV. Esta energia provoca emissão de raios X de cada átomo que constitui a amostra que está sendo analisada.

As microanálises dos resíduos coletados na termogravimetria foram realizadas em um Microcópico Eletrônico de Varredura JEOL / JSM – T330 A da Noran Instruments.

### **3.6.8 – Densidade**

Os valores de densidade foram obtidos em picnômetro de hélio da Micrometrics Accupyc 1330, cadinho de carvão de tungstênio com 1cc. Estas medidas de densidade são importantes para uma possível determinação estrutural dos compostos por difração de raios X.

## 4 – Resultados e Discussão

### 4.1 - Curvas Termogravimétricas – Análises Térmicas Diferenciais simultâneas (TG-DTA) e Termogravimétricas Derivadas (DTG).

As curvas TG-DTA, TG/DTG do ácido 2-clorobenzalpirúvico (2-Cl-BPH) hidratado e anidro, 2-clorobenzalpiruvato de sódio (2-Cl-BP-Na) e dos 2-clorobenzalpiruvatos de lantânio, lantanídios e ítrio (2-Cl-BP-Ln) encontram-se nas Figuras 8 a 25 respectivamente.

#### 4.1.1 - Ácido 2-clorobenzalpirúvico

As curvas TG-DTA e TG/DTG do 2-Cl-BPH, Figura 8, mostram perdas de massa em três etapas em correspondência com os eventos endo e exotérmicos entre as temperaturas de 50 e 650°C.

A primeira perda de massa observada entre 50 e 100°C, associada ao pico endotérmico a 80 °C é atribuída à desidratação, com eliminação de 0,43 moléculas de H<sub>2</sub>O (calc. = 3,55 % ; TG = 3,53 %). A decomposição térmica do composto anidro ocorre em duas etapas consecutivas, entre 100 e 400°C e de 400 a 650°C associados a exoterma compreendida entre 150 a 400°C e ao pico exotérmico a 580°C, com perdas de massa correspondente a 63,28 % e 33,19 %, respectivamente.

Na curva DTA não foi observado nenhum evento térmico referente à fusão, embora a fusão desse composto fora observada durante experimento feito com amostras aquecidas em cadinhos de porcelana, indicando que a fusão e a desidratação ocorrem simultaneamente. Por essa razão, curvas TG-DTA do mesmo foram obtidas até a temperatura de 90°C com o objetivo de eliminar a água de hidratação, esfriado até a temperatura ambiente e curvas TG-DTA do composto anidro foram obtidas até a temperatura de 700°C.

As curvas TG-DTA após esse procedimento encontram-se na Figura 9, sendo a fusão observada a 92°C.

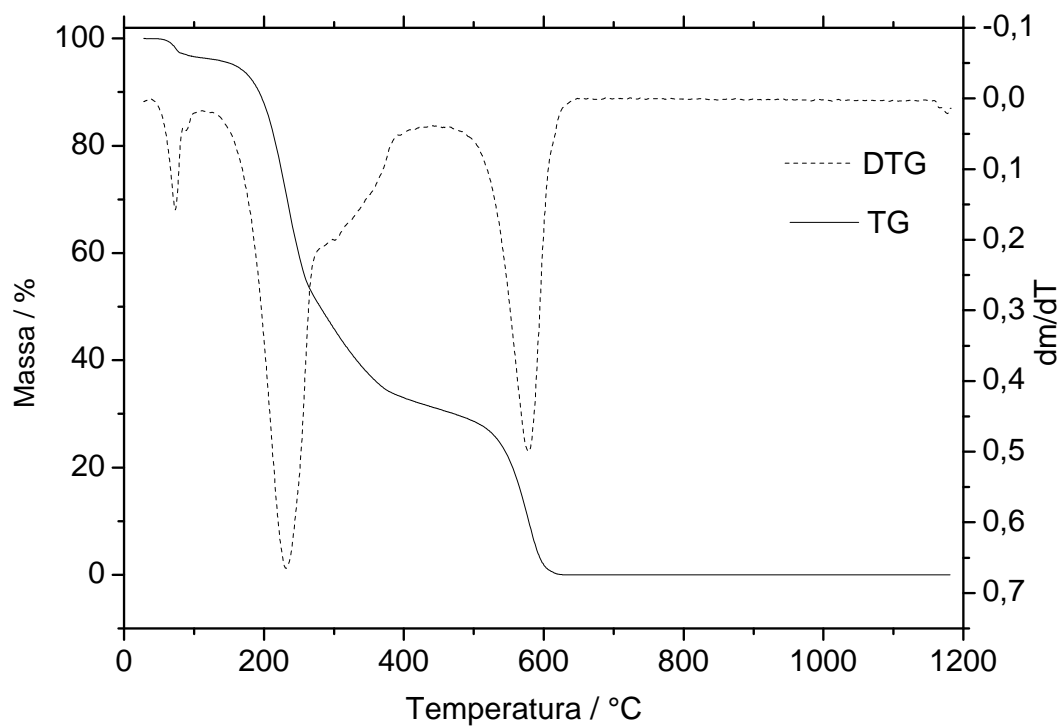
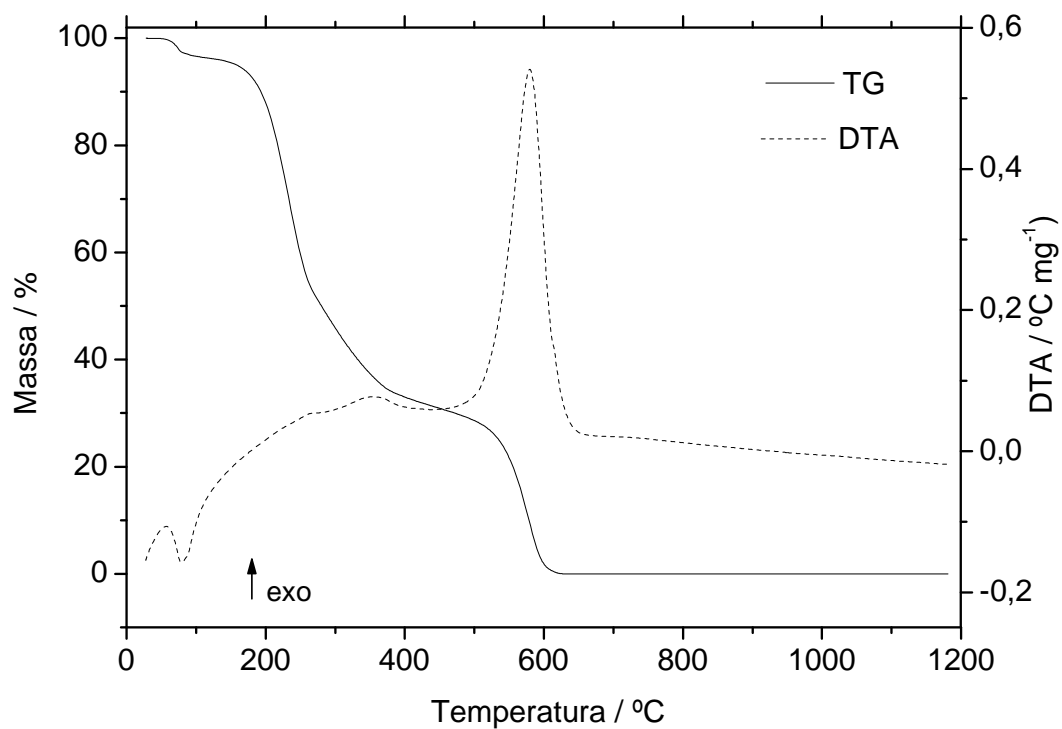


Figura 8: Curvas TG-DTA e TG/DTG do ácido 2-clorobenzalpirúvico com 0,43 moléculas de H<sub>2</sub>O (massa inicial = 2,9744 mg).

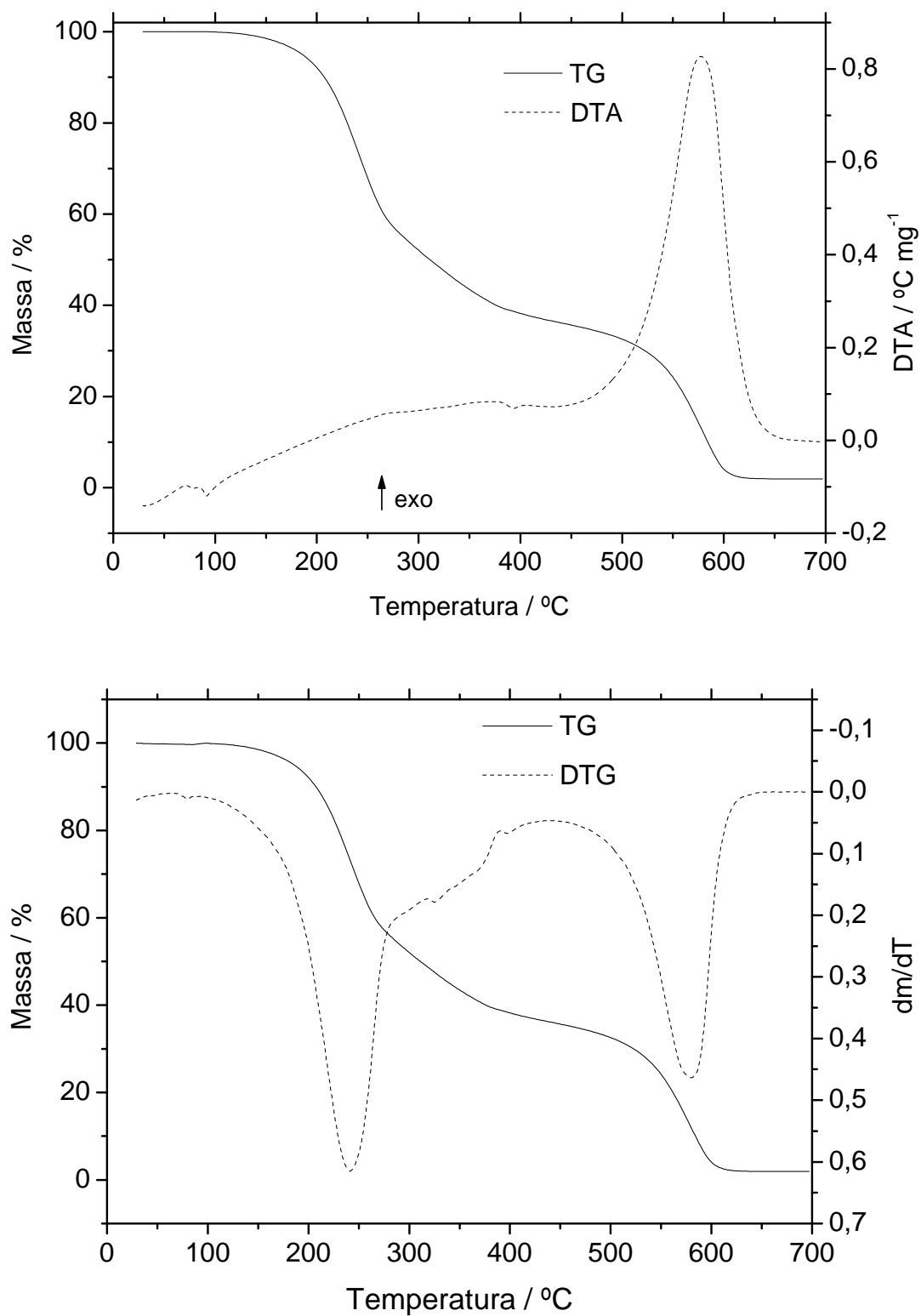


Figura 9: Curvas TG-DTA e TG/DTG do ácido 2-clorobenzalpirúvico anidro (massa inicial = 5,3013 mg).

#### 4.1.2 - 2-clorobenzalpiruvato de sódio

Nas curvas TG-DTA e TG/DTG do 2-Cl-BP-Na, Figura 10, as perdas de massa ocorrem em 5 etapas, associadas a eventos endo e exotérmicos, entre as temperaturas de 100 e 800°C.

A primeira perda de massa que ocorre entre 100 e 135°C e associada ao pico endotérmico a 125°C, é atribuída à desidratação do composto, com perda de 0,5 molécula de H<sub>2</sub>O (calc. = 3,73 % ; TG = 4,08 %).

A decomposição térmica do sal anidro ocorre em 4 etapas:

- Entre 230 e 265°C a perda de massa associada ao pico exotérmico a 260°C, corresponde a 8,93%;
- Entre 265 e 420°C a perda de massa associada a exoterma entre 270–410°C, corresponde a 18,89%;
- Entre 420 e 580°C a perda de massa associada ao pico exotérmico em 540°C, corresponde a 30,48%;
- Entre 620 e 700°C a perda de massa associada ao pico exotérmico em 660°C corresponde a 15,62%;

O carbonato de sódio é formado como resíduo final (TG = 23,02%; calc. = 22,79%).

O pico endotérmico observado a 794°C é atribuído à fusão do carbonato de sódio e à perda de massa que ocorre acima de 794°C é atribuída à evaporação/decomposição do carbonato de sódio.

#### 4.1.3 – 2-clorobenzalpiruvato de lantânio

Nas curvas TG-DTA do 2-Cl-BP-La, Figura 11, as perdas de massa referentes a decomposição térmica ocorrem em quatro etapas, sendo as três primeiras são consecutivas e associadas a eventos exotérmicos entre a temperatura de 115-1320°C.

As quatro etapas são observadas entre:

- 115 e 280°C a perda de massa associada ao pico exotérmico a 275°C, corresponde a 15,05%;
- 280 e 425°C a perda de massa associada ao pico exotérmico a 400°C, corresponde a 24,52%;

- 425 e 540°C a perda de massa associada ao pico exotérmico a 535°C, corresponde a 35,25% de;
- 1050 e 1320°C, corresponde a 3,73% de perda de massa referente a decomposição de uma mistura não estequiométrica de material carbonizado e LaOCl.

A presença de cloreto foi comprovada por teste qualitativo com  $\text{AgNO}_3$  e por dispersão de energia de raios X (EDX).

A curva DTG evidenciou três picos referentes as três primeiras etapas de decomposição térmica. Sendo que na última etapa não é observada em virtude da perda de massa constante.

O resíduo final formado na temperatura de 1400°C é o  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

#### 4.1.4 – 2-clorobenzalpiruvato de cério

Nas curvas TG-DTA do 2-Cl-BP-Ce, Figura 12, as perdas de massa referentes a decomposição térmica ocorrem em duas etapas consecutivas e associadas a eventos exotérmicos entre a temperatura de 100-540°C.

As etapas de decomposição térmica ocorrem entre:

- 100 e 400°C, associada ao pico exotérmico a 280°C, corresponde a 33,56% de perda de massa;
- 400 e 540°C, associada ao pico exotérmico a 495°C, corresponde a 44,05% de perda de massa.

A curva DTG sugere mais etapas de decomposição térmica, mas não é possível evidenciá-las nas curvas TG em virtude das mesmas ocorrerem simultaneamente.

Os picos exotérmicos a 280 e 495°C, são atribuídos à oxidação da matéria orgânica e do íon Ce (III) a Ce(IV), com a formação de óxido de cério (IV),  $\text{CeO}_2$ , como produto de decomposição até a temperatura de 1300°C.

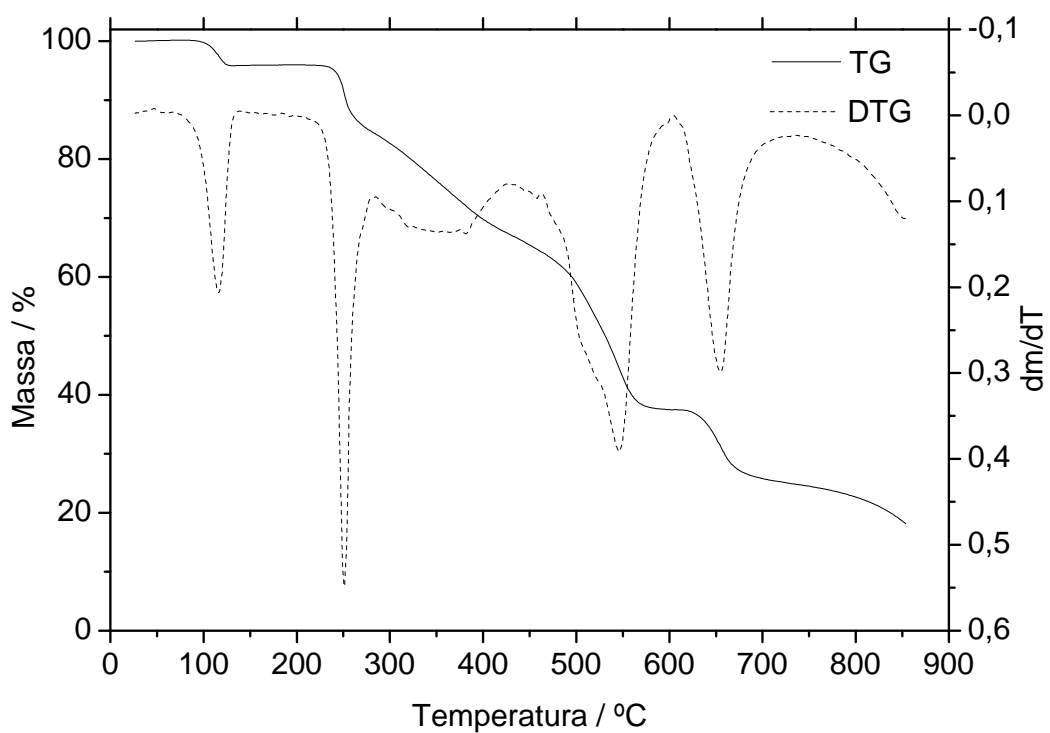
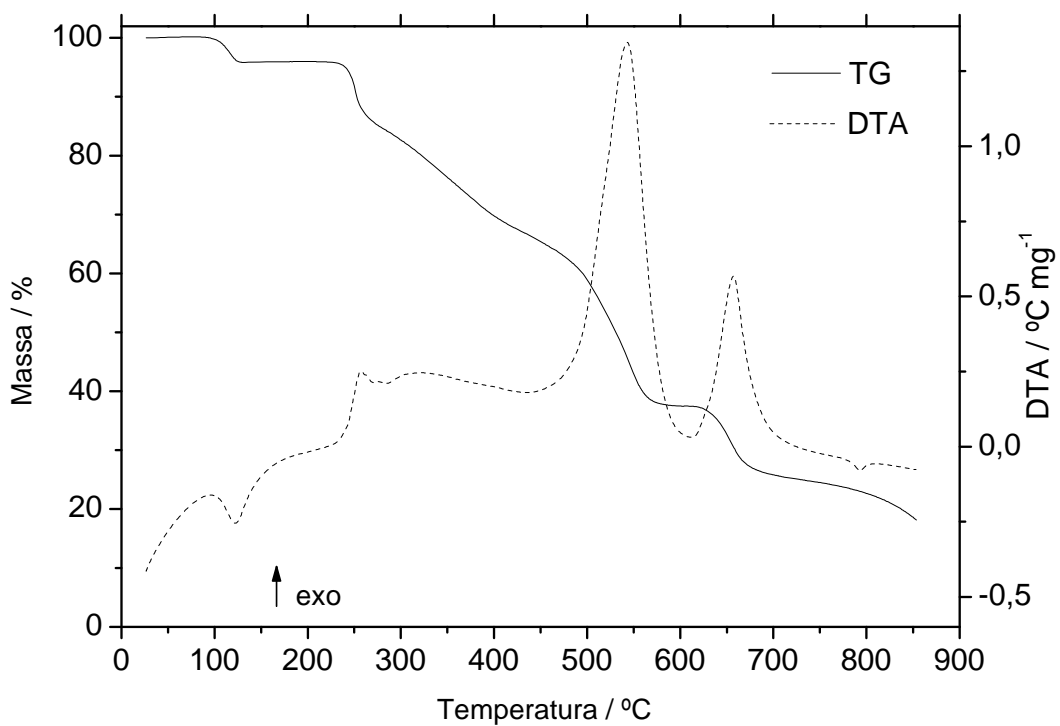


Figura 10: Curvas TG-DTA e TG/DTG do sal 2-clorobenzalpiruvato de sódio (massa inicial = 7,0597 mg).

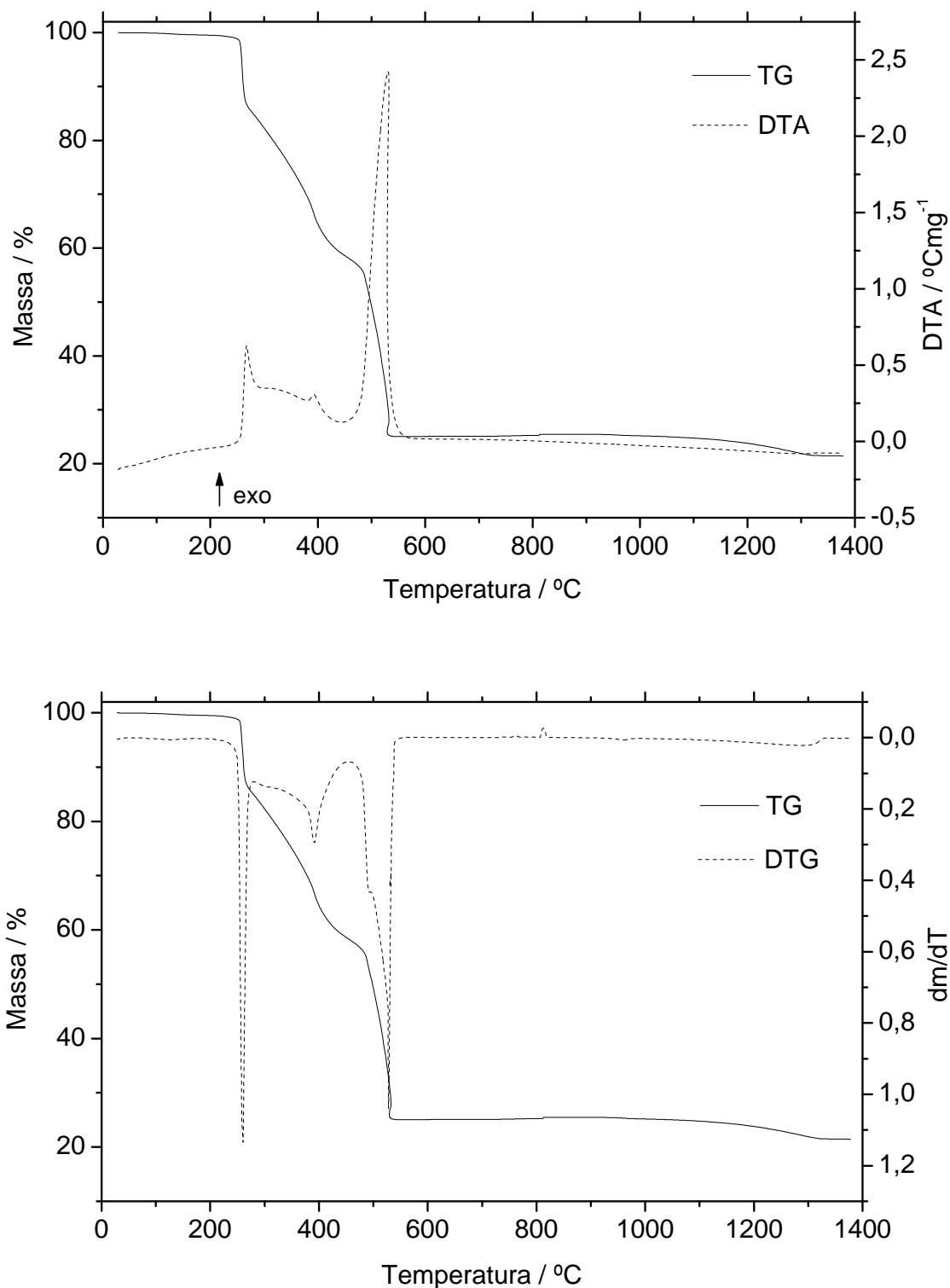


Figura 11: Curvas TG-DTA e TG/DTG do 2-clorobenzalpiruvato de lantânio (massa inicial = 8,8019 mg).



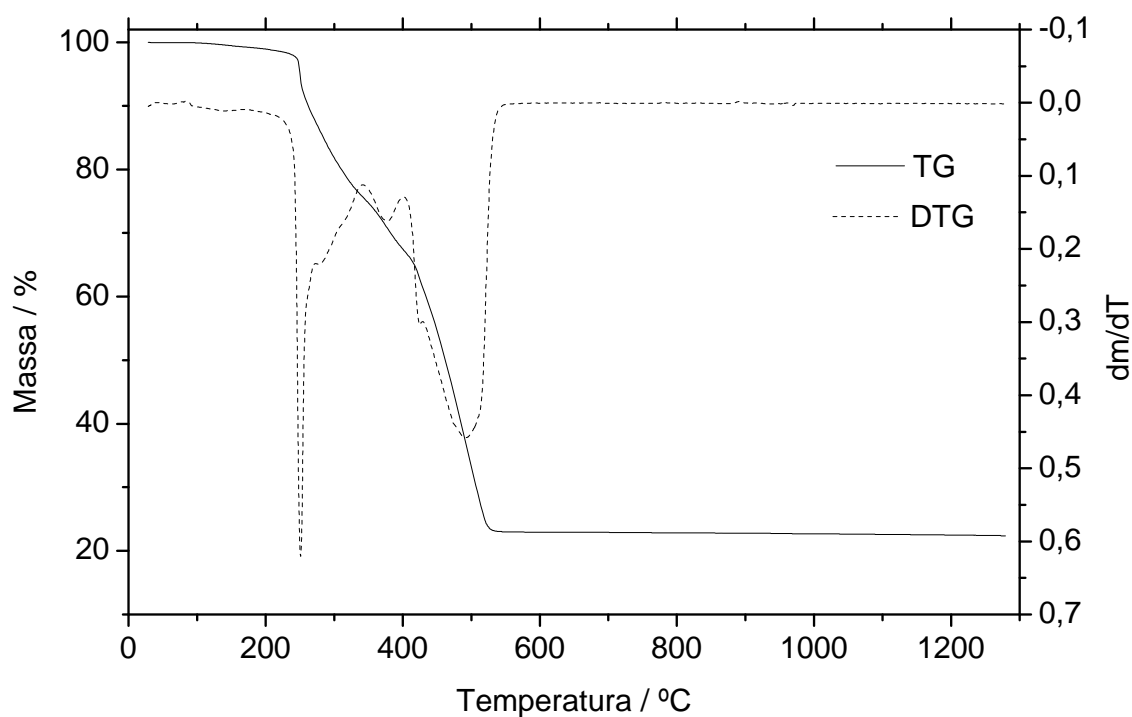
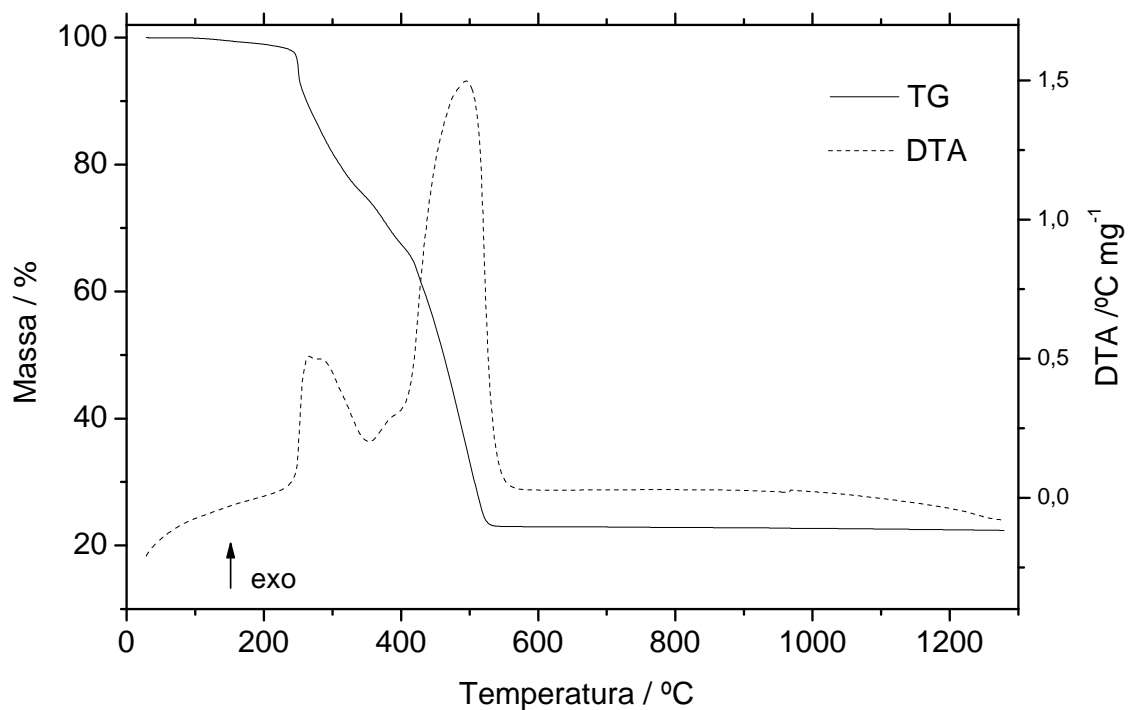


Figura 12: Curvas TG-DTA e TG/DTG do 2-clorobenzalpiruvato de cério (massa inicial 8,5075 mg).

#### 4.1.5 - 2-clorobenzalpiruvatos de Pr – Lu e Y.

Por apresentarem similaridades entre si, as demais curvas TG-DTA e TG/DTG serão discutidas em conjunto.

As curvas termogravimétricas e térmicas diferenciais simultâneas (TG-DTA), bem como as termogravimétricas e termogravimétricas derivadas (TG/DTG) dos demais compostos sintetizados, encontram-se nas Figuras 13-25. Com exceção dos compostos de lantânio e cério, que foram obtidos na forma anidra, os demais compostos foram isolados na forma hidratada com duas ou três moléculas de água.

A primeira perda de massa observada nas curvas TG, até a temperatura de 140°C (150°C para o Sm), associada ao pico endotérmico DTA entre 88-100°C (150°C para o Sm) é atribuída á desidratação, a qual ocorre em uma única etapa.

Na decomposição térmica dos compostos anidros as curvas TG mostram perdas de massa em duas, três ou quatro etapas consecutivas e ou sobrepostas, apesar das curvas DTG indicarem maior número de etapas. Sugerindo que o processo de decomposição térmica ocorre através de um processo muito mais complexo do que o observado nas curvas TG.

Comparando-se os perfis das curvas TG-DTA, verifica-se que apenas o composto de cério não apresenta nenhuma semelhança com as demais, provavelmente devido a reação de oxidação do íon Ce(III) a Ce(IV). Para os demais compostos são observados dois tipos de comportamento térmico. Primeiramente, uma grande semelhança é observada nas curvas TG-DTA dos compostos de La, Pr, Eu e Dy, sugerindo que os mesmos devem possuir mecanismos de decomposição térmica semelhantes. Por outro lado, as curvas TG-DTA dos compostos de Nd, Sm, Gd, Tb, Ho ao Lu e Y, Também apresentaram perfis muito semelhantes, sugerindo da mesma forma que esses compostos devem apresentar um outro mecanismo de decomposição térmica.

As curvas TG dos compostos de La, Pr, Eu e Dy, (Figuras 11, 13, 16, 19) mostram que a decomposição térmica dos compostos anidros ocorrem em quatro etapas, todas iniciando-se a 140°C, sendo as três primeiras observadas até a temperatura de 540°C (La), 600°C (Pr), 580° (Eu) e 550°C (Dy). Nessas etapas as perdas de massa estão associadas a eventos exotérmicos (DTA), atribuídos a oxidação da matéria orgânica com formação de intermediário. Teste qualitativo com solução de nitrato de prata, após a dissolução dos resíduos com ácido nítrico, confirmou a presença de íons cloreto e de material carbonizado. Esse intermediário, provavelmente é o oxicloreto, como já

observado na decomposição térmica dos 4-clorobenzalpiruvatos de lantânio, lantanídeos e de ítrio [15, 45]. A última perda de massa observada entre 1050-1320° (La), 1000-1280°C (Pr), 900-1120°C (Eu) e 700-1000°C (Dy) é atribuído a oxidação do resíduo carbonizado e a decomposição térmica do intermediário a seus respectivos óxidos;  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  e  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  (Ln = La, Eu, Dy). Nenhum evento térmico em correspondência com a última perda de massa é observado na curva TG-DTA, sugerindo que o calor liberado na oxidação do resíduo carbonizado é consumido na decomposição térmica do intermediário, cujo saldo de calor não foi suficiente para provocar o evento térmico.

Nos demais compostos (Nd, Sm, Gd, Tb, Ho-Lu e Y), as curvas TG mostram que após a desidratação, acima de 140°C a decomposição térmica ocorre em três etapas, sendo que as duas primeiras ocorrem até a temperatura de 590°C (Nd); 580°C (Yb); 550°C (Sm, Gd, Tb, Tm); 530°C (Ho, Lu, Y) e 520°C (Er), através de processos consecutivos e/ou simultâneos e em correspondência a eventos exotérmicos atribuídos a oxidação da matéria orgânica e formação de intermediário acompanhado de resíduo carbonizado, conforme já mencionado. A última perda de massa que ocorre entre 900-1200°C (Nd), 860-1100°C (Sm); 800-1070°C (Gd); 750-980°C (Tb); 650-830°C (Ho); 600-780°C (Er, Tm); 580-750°C (Yb); 530-720°C (Lu) e 550-920°C (Y) é atribuído a oxidação do resíduo carbonizado e a decomposição térmica do intermediário a seus respectivos óxidos,  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  e  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  (Ln = Nd, Sm, Gd, Ho ao Lu e Y). O composto de ítrio foi o único que apresentou evento exotérmico na última etapa de decomposição térmica (720°C).

As curvas TG, também mostram que a estabilidade térmica dos intermediários diminui com o aumento do número atômico dos íons lantanídeos.

Na Tabela 2, encontram-se as perdas de massa, intervalo de temperatura e a temperatura dos picos observados em cada etapa das curvas TG-DTA.

Tabela 2: Perdas de massa, intervalo de temperatura ( $\theta$ ) e a temperatura dos picos observados em cada etapa das curvas TG-DTA dos 2-clorobenzalpiruvatos de lantânio (III), lantanídios (III) e ítrio (III).

Compostos	Etapas					
		Primeira	Segunda	Terceira	Quarta	Quinta
La(L) <sub>3</sub>	$\theta$ °C	115-280	280-425	425-540	1050-1320	
	Perda (%)	15,05	24,52	35,25	3,73	
	Pico (°C)	275 (exo)	400 (exo)	535 (exo)		
Ce (L) <sub>3</sub>	$\theta$ °C	100-400	400-540			
	Perda (%)	33,56	44,05			
	Pico (°C)	280 (exo)	495 (exo)			
Pr(L) <sub>3</sub> .2 H <sub>2</sub> O	$\theta$ °C	50-120	120-245	245-440	440-600	1000-1280
	Perda (%)	4,52	10,86	27,68	32,86	3,35
	Pico (°C)	100 (endo)	245 (exo)	320, 400 (exo)	560 exo	
Nd(L) <sub>3</sub> .3H <sub>2</sub> O	$\theta$ °C	40-120	120-440	440-590	900-1200	
	Perda (%)	6,39	45,46	24,70	3,38	
	Pico (°C)	90 (endo)	280 (exo)	505 (exo), 550 (ombro)		
Sm(L) <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O	$\theta$ °C	90-150	150-425	425-550	860-1100	
	Perda (%)	4,43	38,94	31,99	3,48	
	Pico (°C)	150 (endo)	290 (exo)	510 (exo)		
Eu(L) <sub>3</sub> 2H <sub>2</sub> O	$\theta$ °C	30-140	140-245	245-450	450-600	700-1130
	Perda (%)	4,32	12,43	27,29	31,07	3,25
	Pico (°C)	88 (endo)	241 (exo)	311 (exo)	488 (exo)	
Gd(L) <sub>3</sub> 2H <sub>2</sub> O	$\theta$ °C	30-140	140-455	455-600	800-1070	
	Perda (%)	4,35	43,53	26,12	3,81	
	Pico (°C)	90 (endo)	260 (exo)	503 (exo)		
Tb(L) <sub>3</sub> .2 H <sub>2</sub> O	$\theta$ °C	30-140	140-460	460-540	750-980	
	Perda (%)	4,26	42,90	27,13	3,22	
	Pico (°C)	90 (endo)	260 (exo)	505 (exo)		

Tabela 2: continuação

Compostos	Etapas					
		Primeira	Segunda	Terceira	Quarta	Quinta
Dy(L) <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O	θ °C	30-140	140-255	255-455	455-550	700-1000
	Perda (%)	2,41	12,91	29,67	28,30	3,57
	Pico (°C)	90 (endo)	255 (exo)	340 (exo)	500 (exo)	
Ho(L) <sub>3</sub> .3H <sub>2</sub> O	θ °C	30-140	140-470	470-530	650-830	
	Perda (%)	6,25	45,63	23,90	2,17	
	Pico (°C)	95 (endo)	290 (exo)	505 (exo)		
Er(L) <sub>3</sub> .3H <sub>2</sub> O	θ °C	30-140	140-455	455-520	600-780	
	Perda (%)	6,22	44,77	24,13	2,41	
	Pico (°C)	90 (endo)	280 (exo)	495 (exo)		
Tm(L) <sub>3</sub> .3H <sub>2</sub> O	θ °C	30-140	140-485	485-565	600-780	
	Perda (%)	6,59	45,07	23,07	2,68	
	Pico (°C)	90 (endo)	290 (exo)	520 (exo)		
Yb(L) <sub>3</sub> .3H <sub>2</sub> O	θ °C	30-140	140-480	480-580	580-750	
	Perda (%)	6,25	43,58	25,29	2,15	
	Pico (°C)	90 (endo)	290 (exo)	520 (exo)		
Lu(L) <sub>3</sub> .3H <sub>2</sub> O	θ °C	30-140	140-455	455-530	530-720	
	Perda (%)	6,20	43,25	24,91	2,47	
	Pico (°C)	90 (endo)	290 (exo)	505 (exo)		
Y(L) <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O	θ °C	30-140	140-440	440-550	550-920	
	Perda (%)	4,56	44,43	31,44	4,10	
	Pico (°C)	90 (endo)	265 (exo)	495 (exo)	720 (exo)	

Na Tabela 3, são apresentados os dados termoanalíticos, complexométricos e de análise elementar (C, H)

Tabela 3: Dados analíticos dos 2-clorobenzalpiruvatos de lantânio (III), lantanídeos (III) e ítrio (III).

Compostos	Água (%)		L. perda (%)		Metal (%)			Δm Total (%)		C (%)		H (%)	
	Calc.	TG	Calc.	TG	Calc.	TG	EDTA	Calc.	TG	Calc.	A. E.	Calc.	A. E.
La(L) <sub>3</sub>	-	-	78,78	78,55	18,09	18,29	18,13	78,78	78,55	46,93	46,87	2,37	2,46
Ce(L) <sub>3</sub>	-	-	77,62	77,61	18,22	18,23	17,55	77,62	77,61	46,86	46,50	2,36	2,48
Pr(L) <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O	4,47	4,52	74,40	74,75	17,48	17,16	17,15	78,87	79,27	44,71	44,50	2,76	2,59
Nd(L) <sub>3</sub> .3H <sub>2</sub> O	6,54	6,39	73,72	73,54	17,44	17,21	17,12	80,26	79,93	43,56	43,73	2,93	2,80
Sm(L) <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O	4,42	4,43	74,19	74,41	18,44	18,25	18,96	78,61	78,84	44,20	44,36	2,73	2,51
Eu(L) <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O	4,41	4,32	74,05	74,04	18,60	18,69	19,03	78,46	78,36	44,11	44,93	2,72	3,03
Gd(L) <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O	4,38	4,35	73,57	73,46	19,13	19,25	19,06	77,95	77,81	43,83	44,65	2,70	2,83
Tb(L) <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O	4,37	4,26	72,94	73,25	19,29	19,12	19,19	77,31	77,51	43,74	43,51	2,70	2,61
Dy(L) <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O	2,23	2,41	74,73	74,45	20,08	20,16	20,37	76,96	76,86	44,52	44,71	2,50	2,87
Ho(L) <sub>3</sub> .3H <sub>2</sub> O	6,36	6,25	71,36	71,70	19,45	19,25	19,33	77,72	77,95	42,50	42,25	2,86	2,70
Er(L) <sub>3</sub> .3H <sub>2</sub> O	6,36	6,22	71,14	71,31	19,67	19,65	19,38	77,50	77,53	42,38	42,60	2,85	2,55
Tm(L) <sub>3</sub> .3H <sub>2</sub> O	6,35	6,59	71,00	70,82	19,83	19,78	19,84	77,35	77,41	42,30	41,64	2,85	2,78
Yb(L) <sub>3</sub> .3H <sub>2</sub> O	6,32	6,25	70,66	71,02	20,22	19,96	20,22	76,98	77,27	42,09	41,90	2,83	2,69
Lu(L) <sub>3</sub> .3H <sub>2</sub> O	6,30	6,20	70,51	70,63	20,40	20,38	20,37	76,81	76,83	42,00	41,75	2,83	2,74
Y(L) <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O	4,78	4,56	80,24	79,97	11,79	12,18	11,66	85,02	84,53	47,80	48,64	2,95	2,66

L=2-clorobenzalpiruvato, A. E. = análise elementar

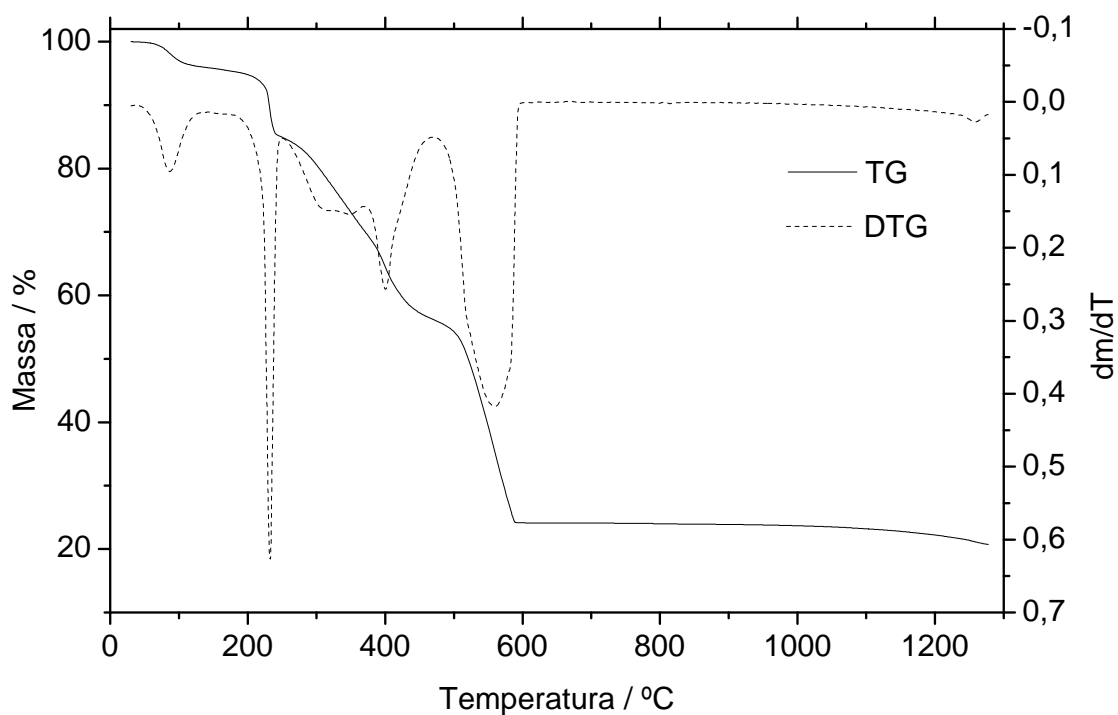
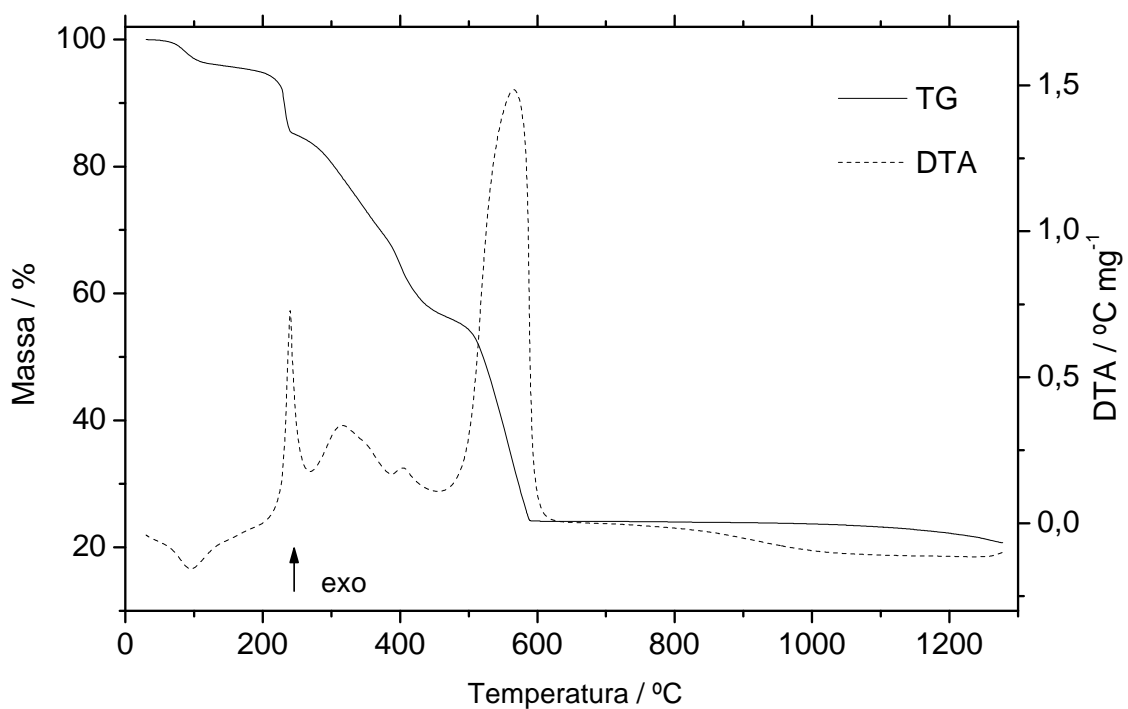


Figura 13: Curvas TG-DTA e TG/DTG do 2-clorobenzalpiruvato de praseodímio (massa inicial = 9,2728).

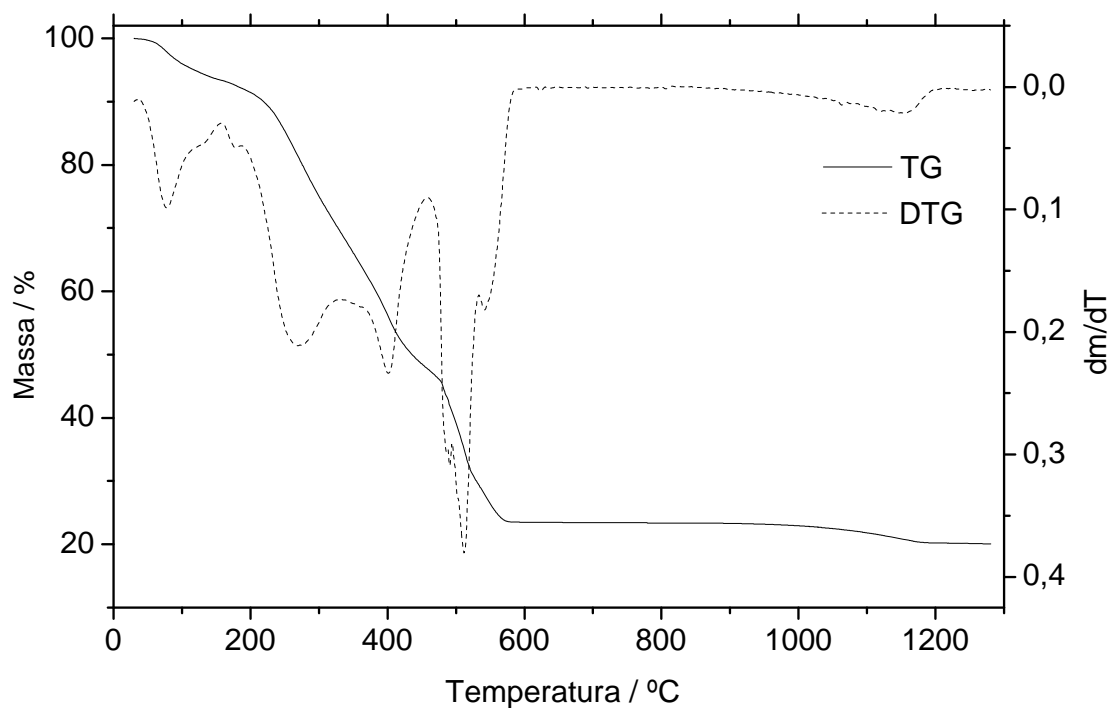
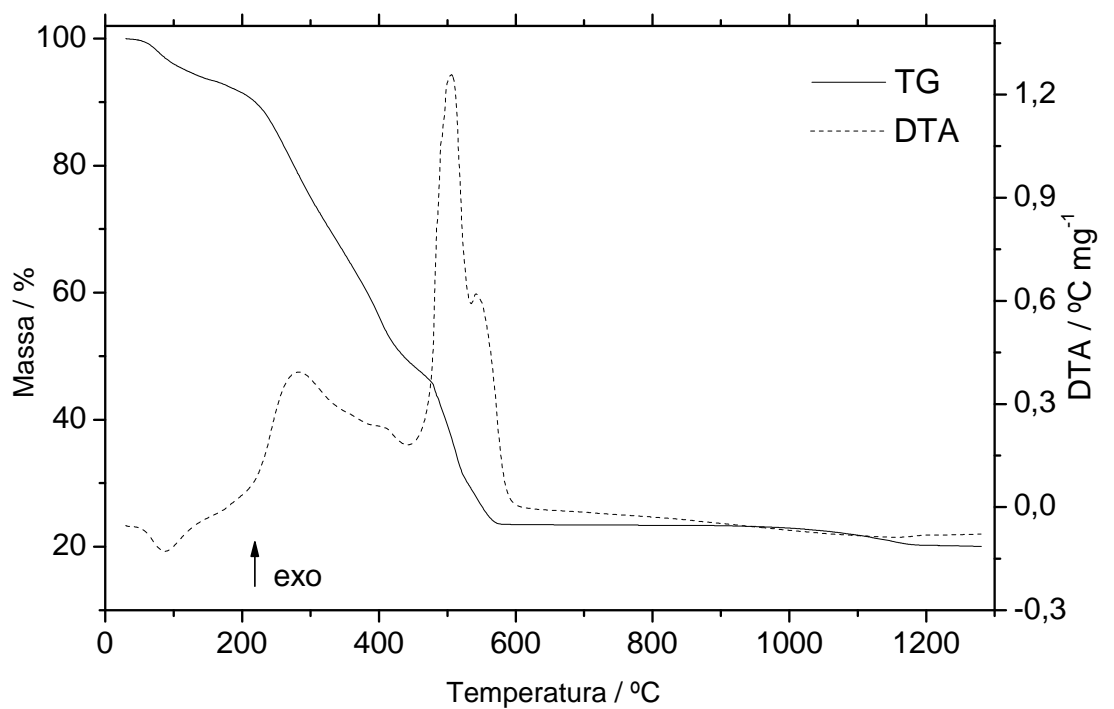


Figura 14: Curvas TG-DTA e TG/DTG do 2-clorobenzalpiruvato de neodímio (massa inicial = 8,9912 mg).



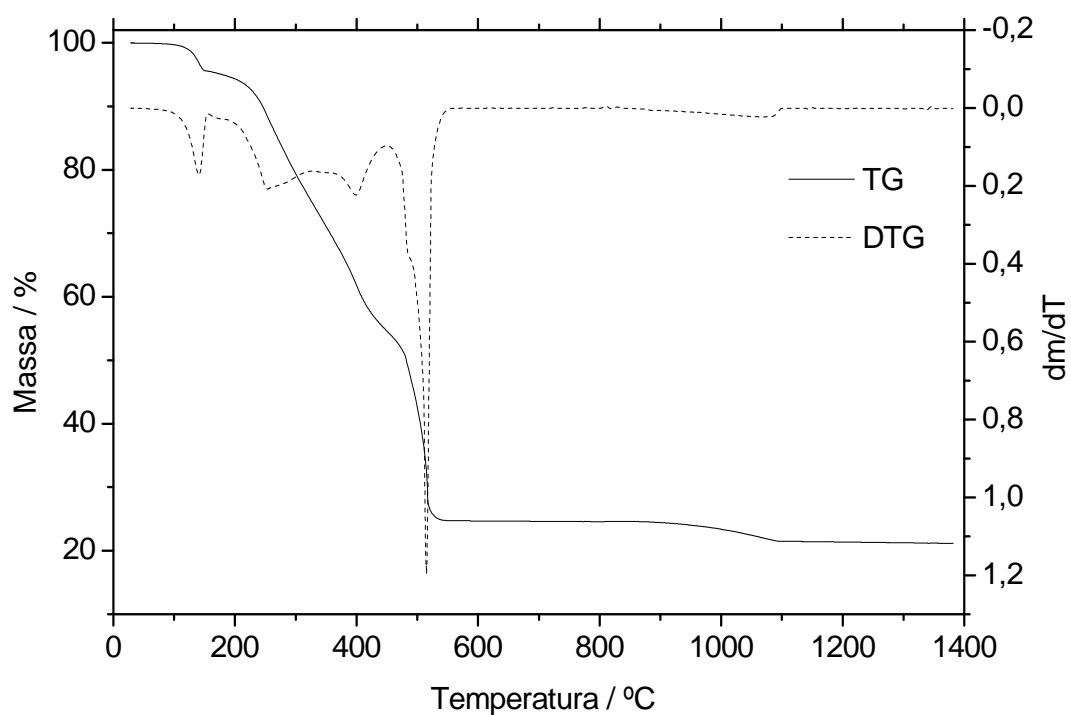
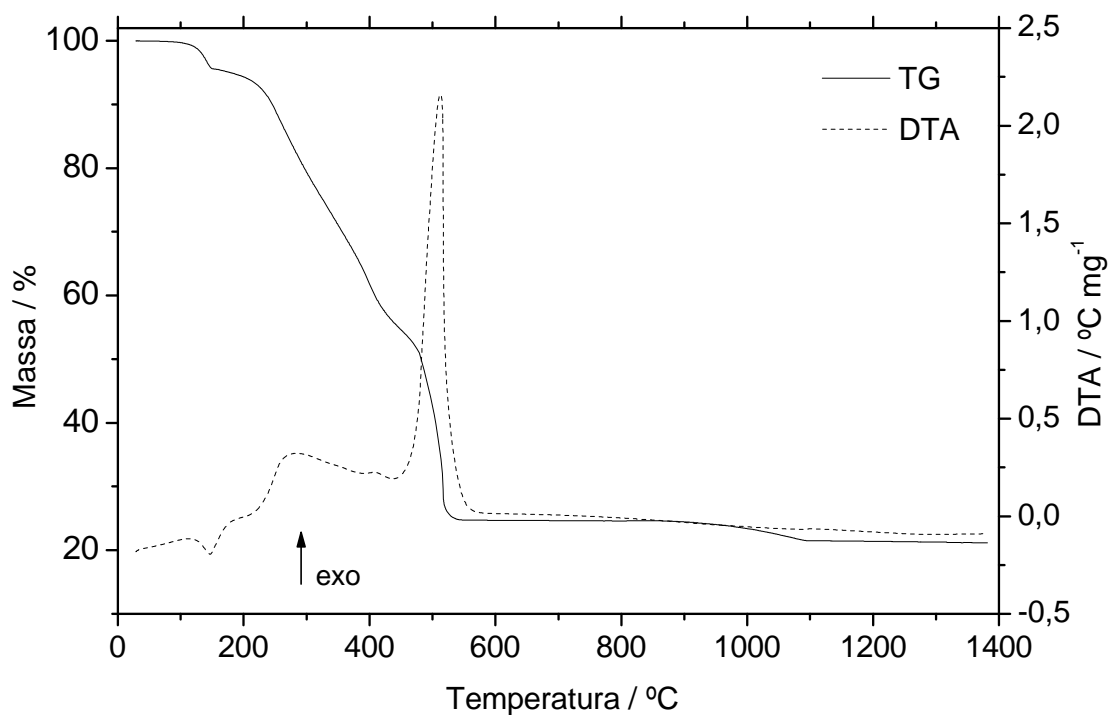


Figura 15: Curvas TG-DTA e TG/DTG do 2-clorobenzalpiruvato de samário (massa inicial = 8,4221).

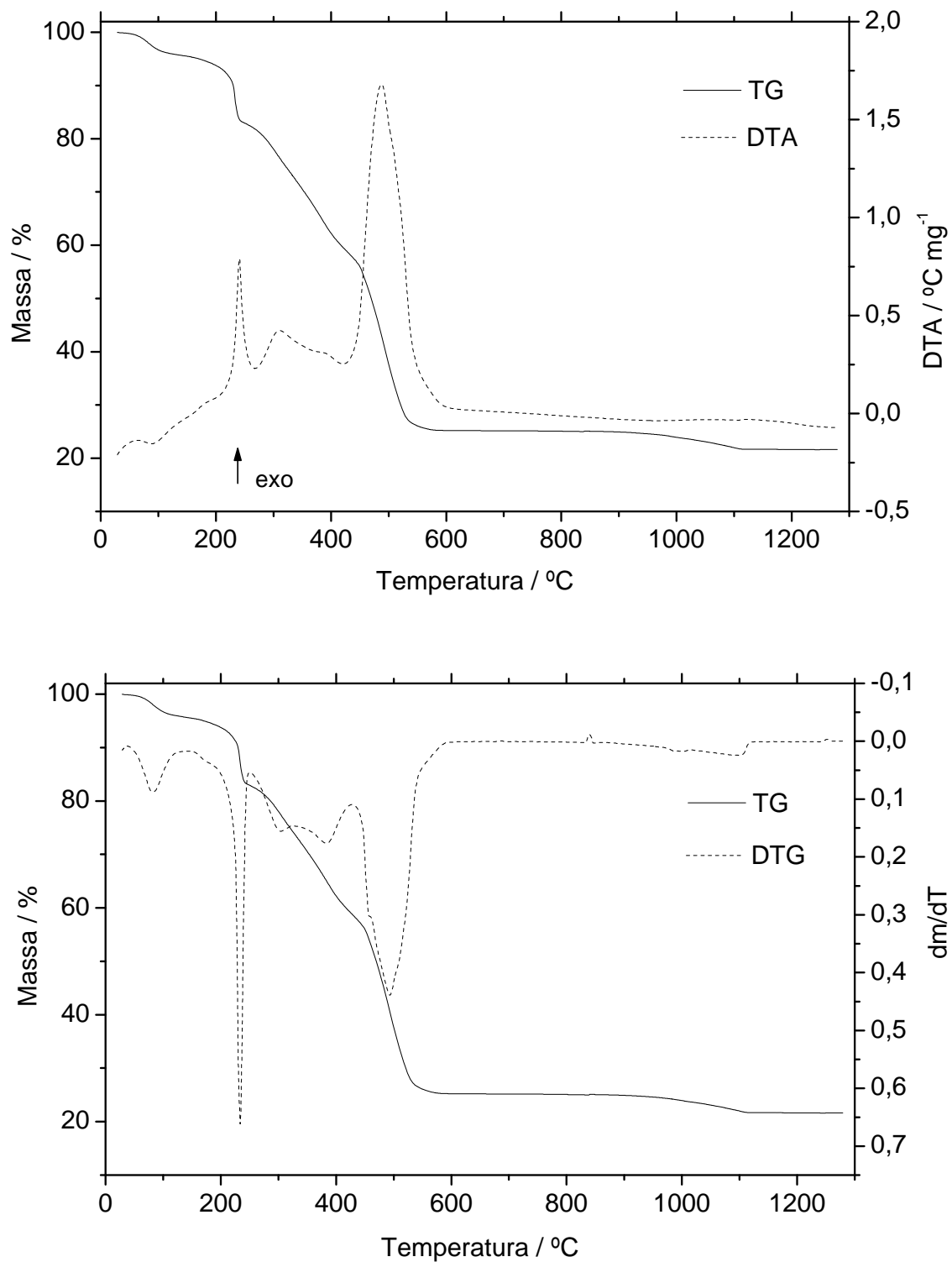


Figura 16: Curvas TG-DTA e TG/DTG do 2-clorobenzalpiruvato de európio (massa inicial = 8,8705 mg).

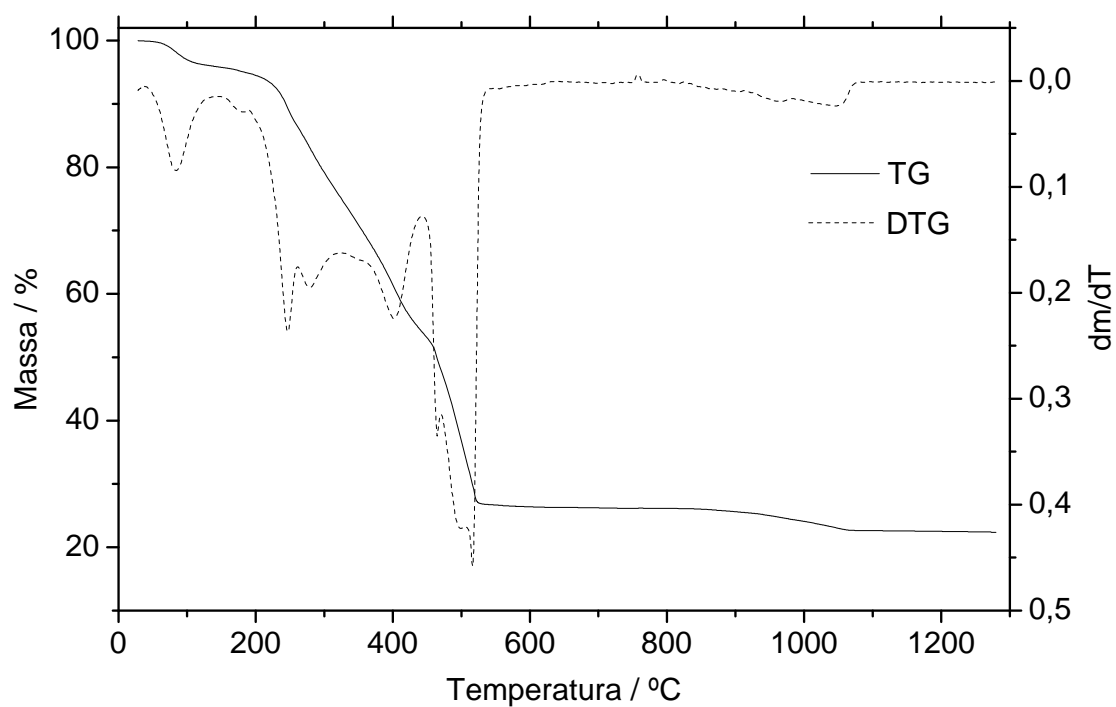
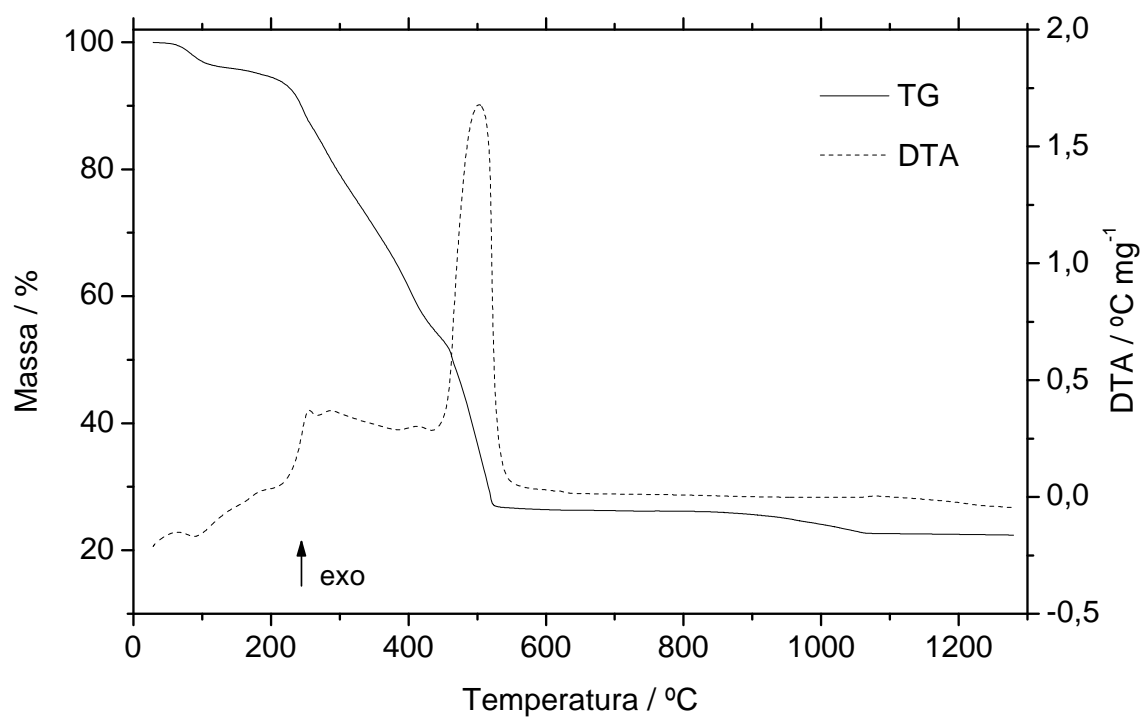


Figura 17: Curvas TG-DTA e TG/DTG do 2-clorobenzalpiruvato de gadolínio (massa inicial = 8,8493 mg).

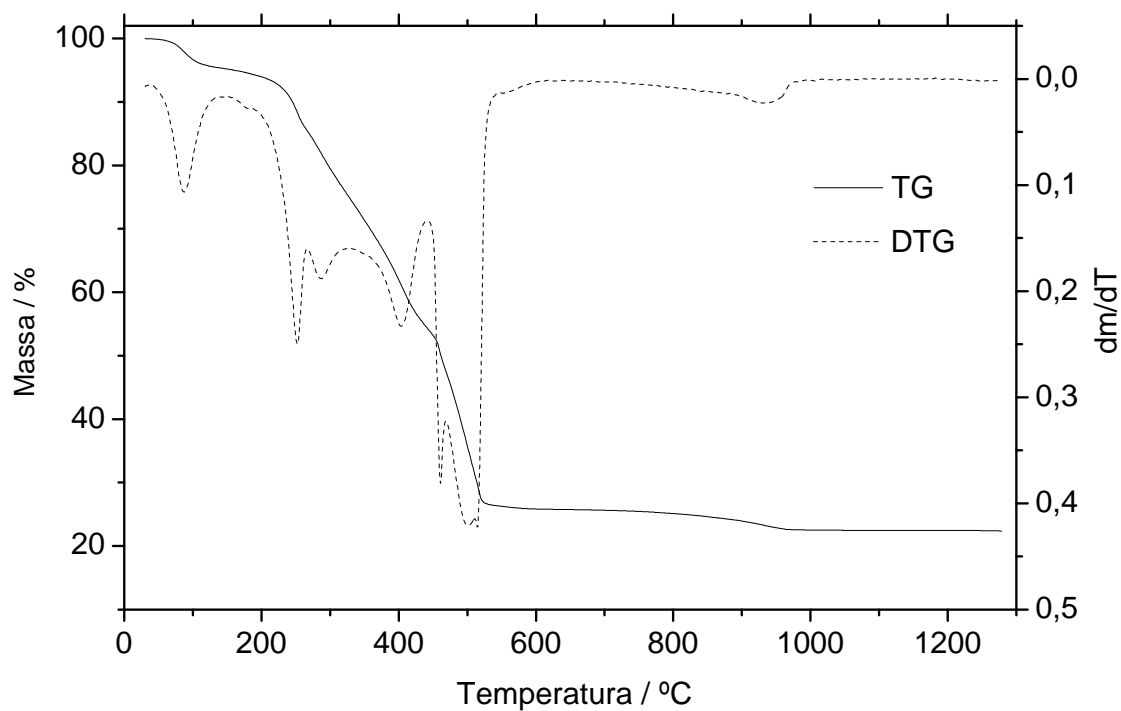
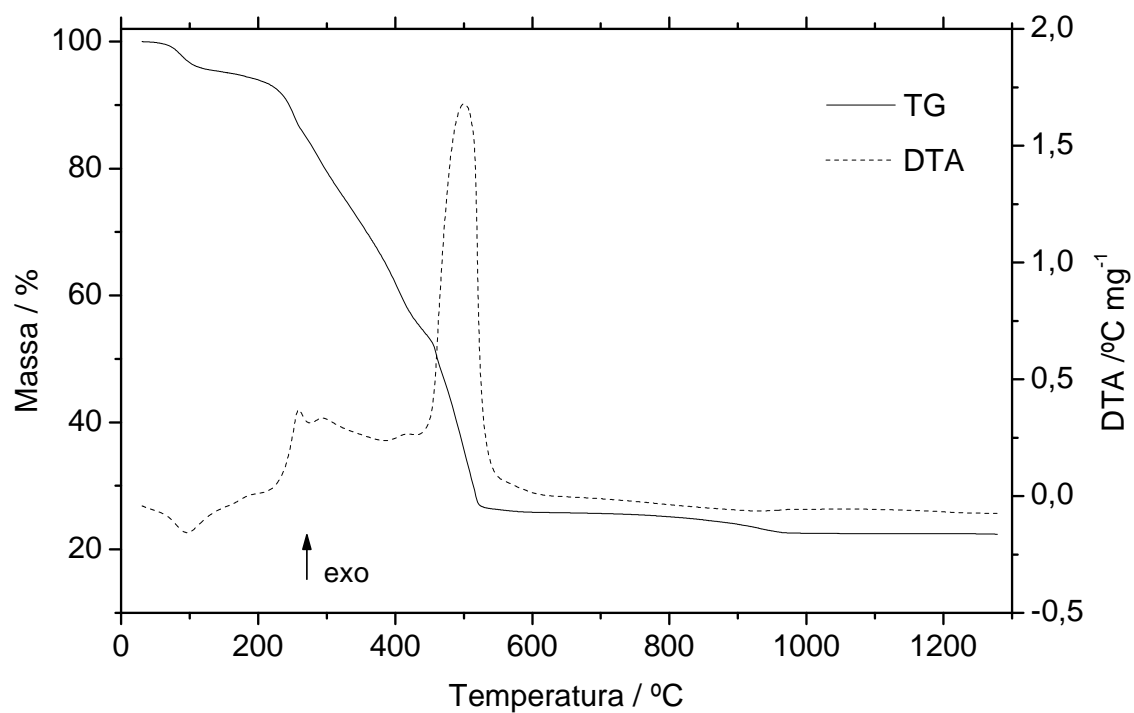


Figura 18: Curvas TG-DTA e TG/DTG do 2-clorobenzalpiruvato de térbio (massa inicial = 8,8209 mg).

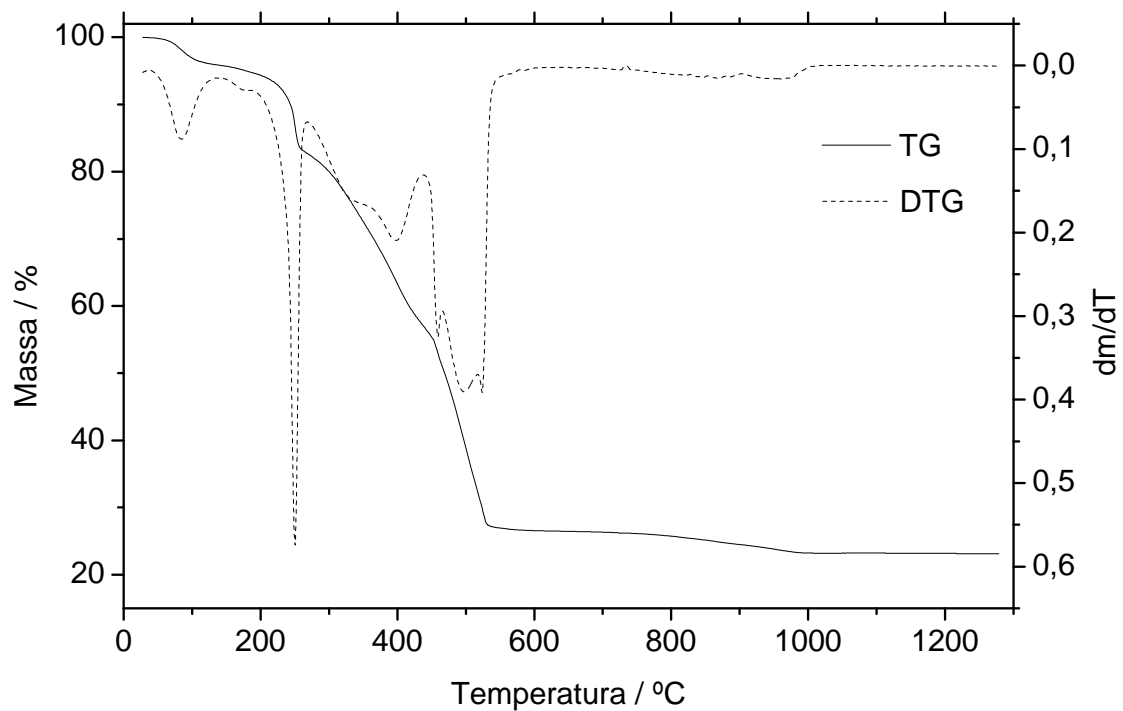
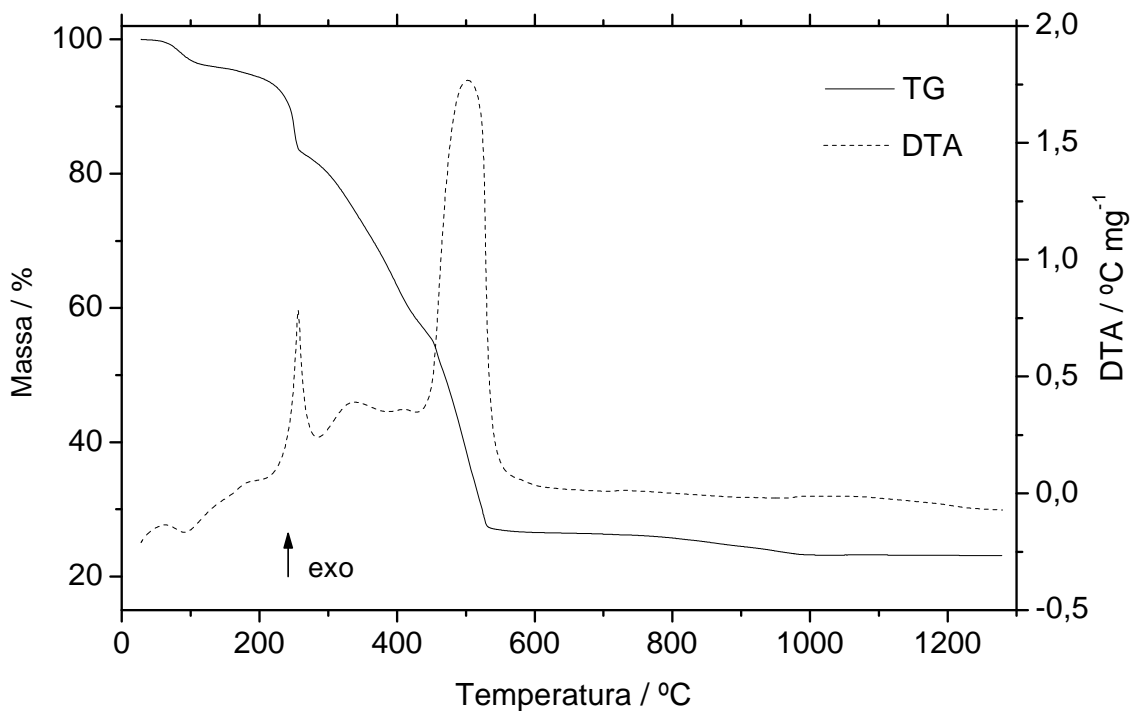


Figura 19: Curvas TG-DTA e TG/DTG do 2-clorobenzalpiruvato de disprósio (massa inicial = 10,3992 mg).

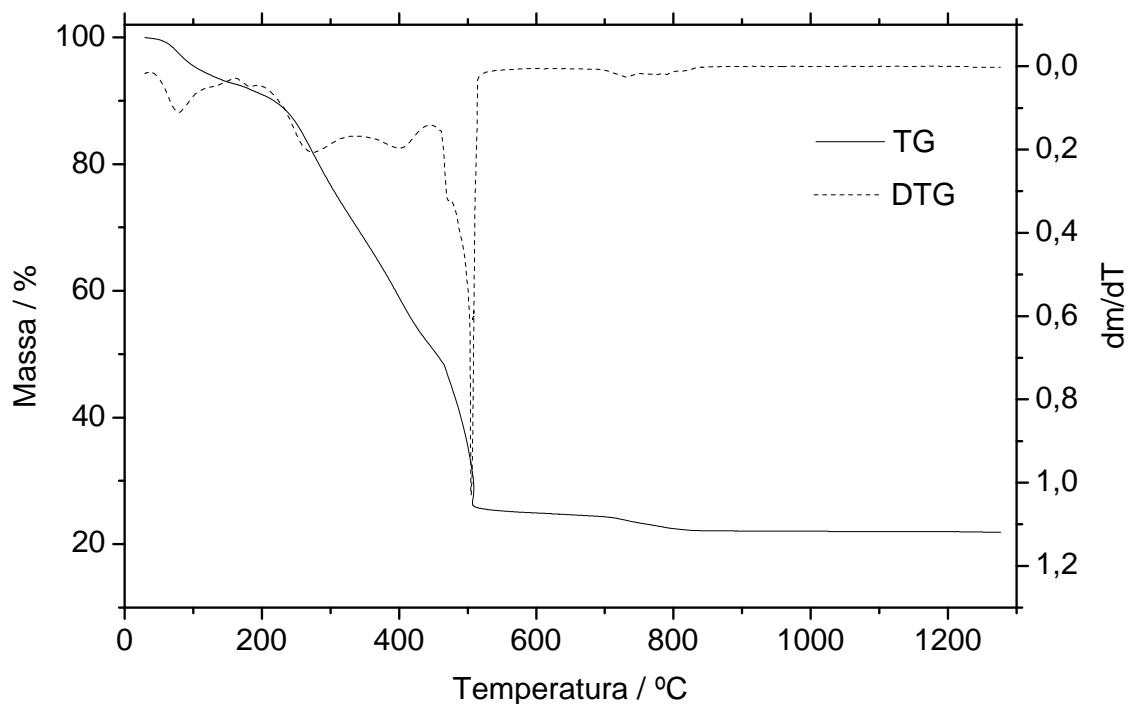
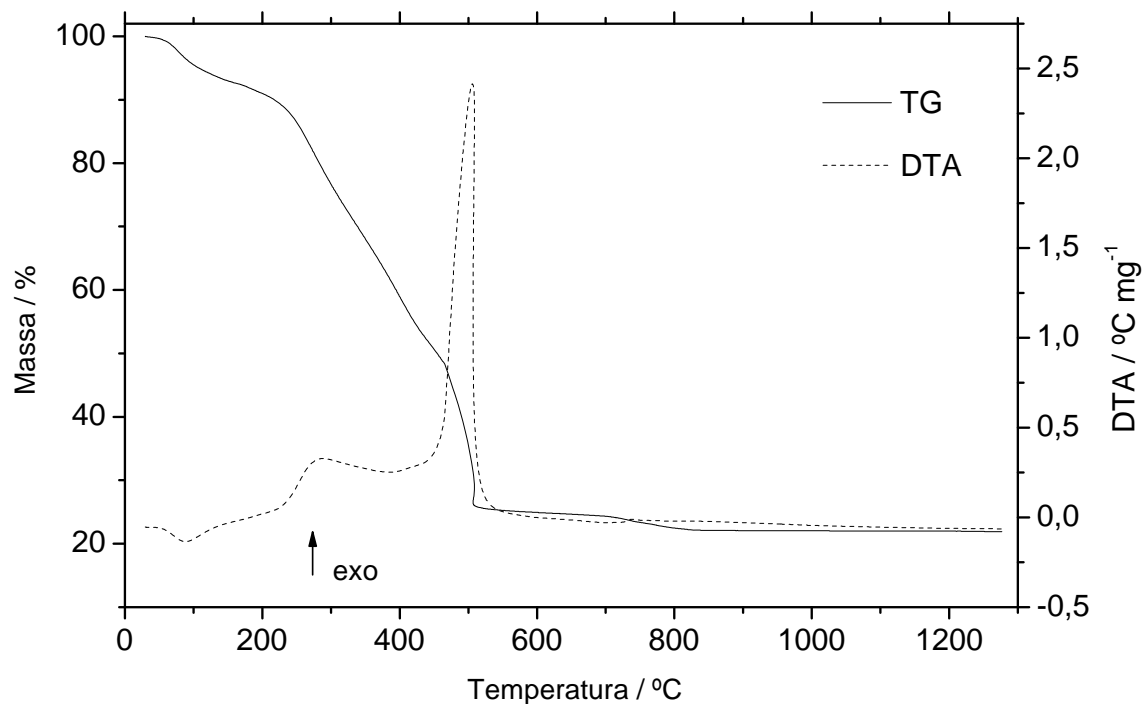


Figura 20: Curvas TG-DTA e TG/DTG do 2-clorobenzalpiruvato de hólmio (massa inicial = 9,1650 mg).

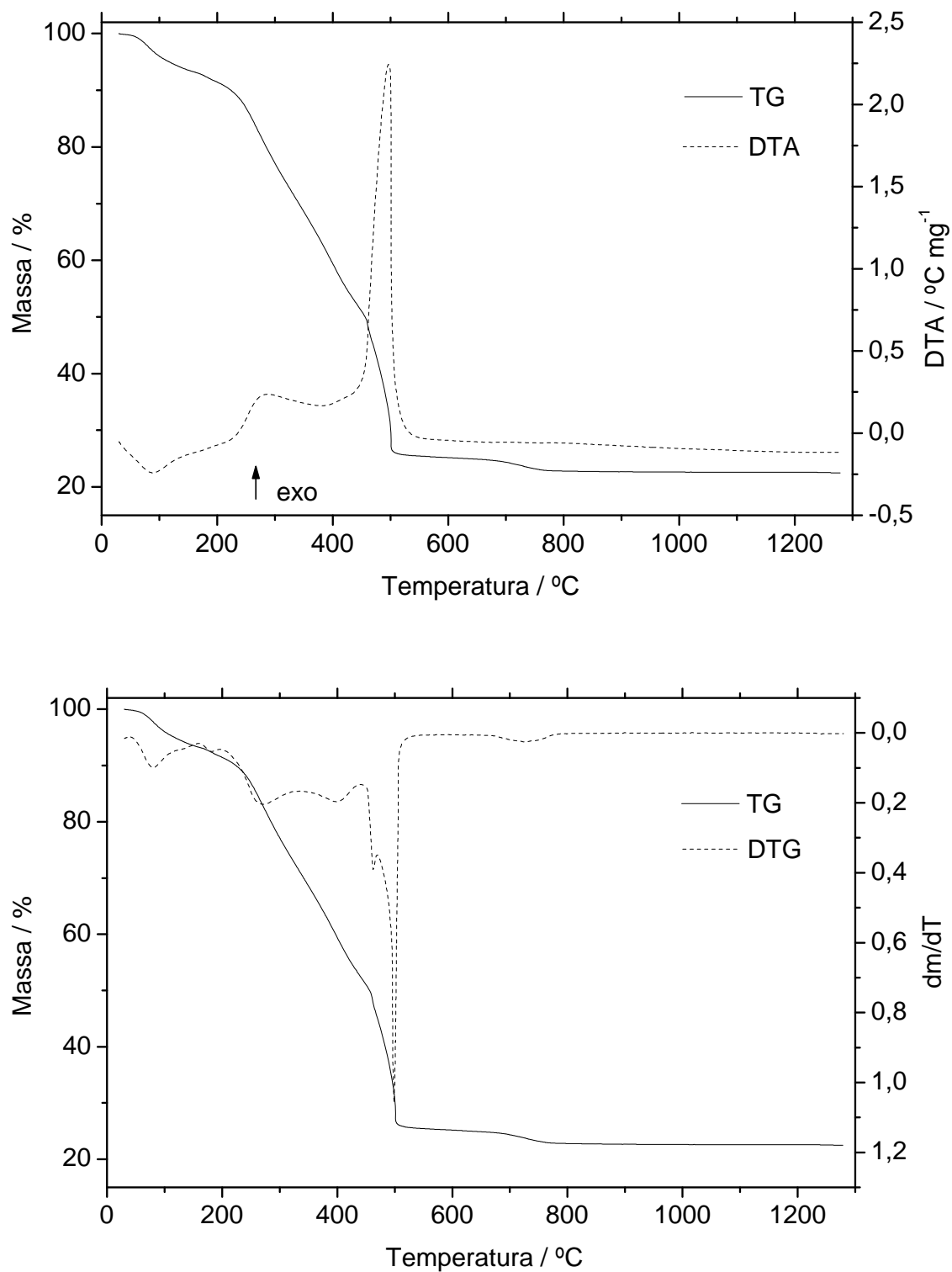


Figura 21: Curvas TG-DTA e TG/DTG do 2-clorobenzalpiruvato de érbio (massa inicial = 9,2474 mg).

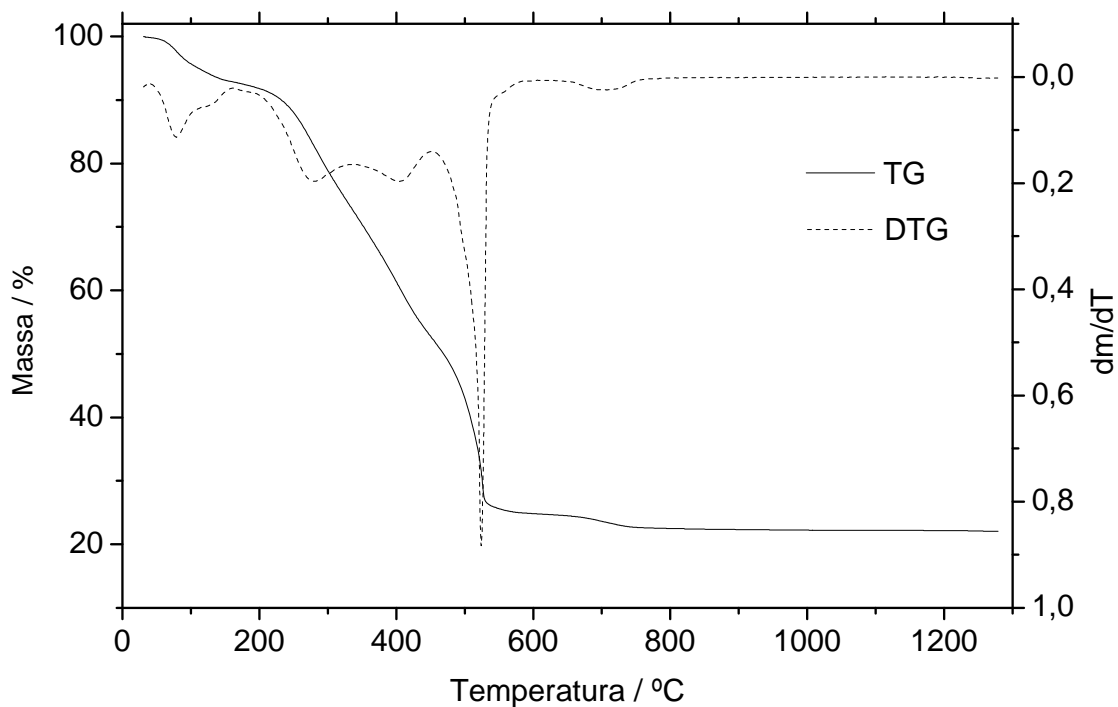
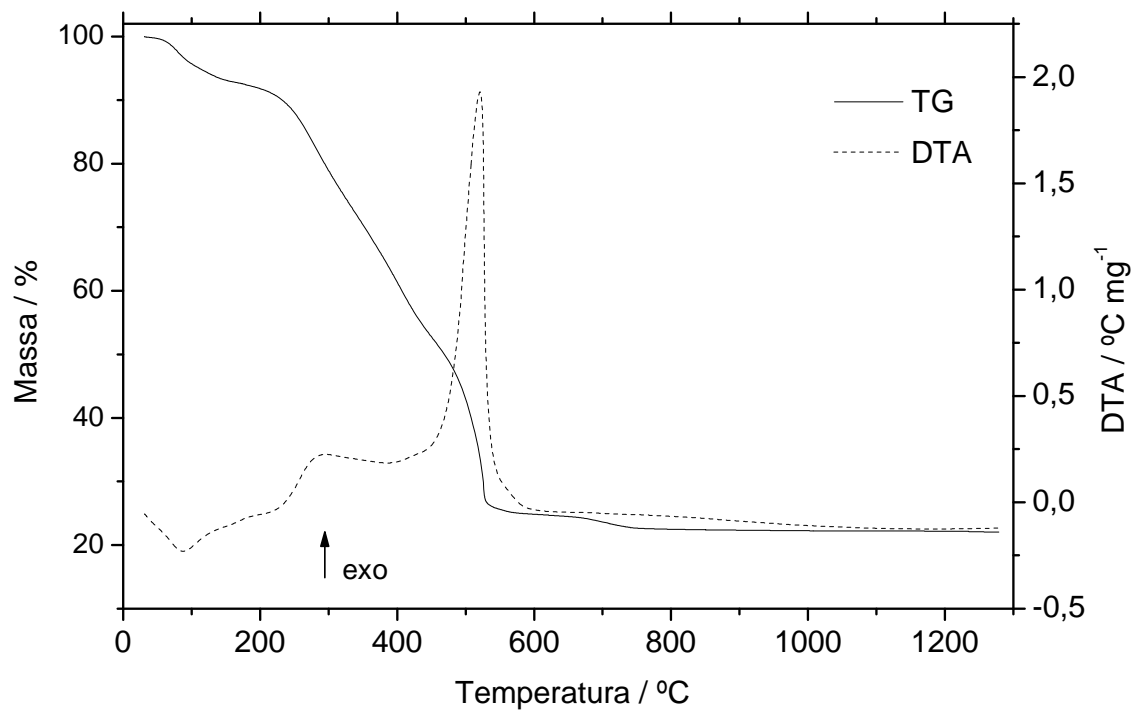


Figura 22: Curvas TG-DTA e TG/DTG do 2-clorobenzalpiruvato de túlio (massa inicial = 8,7919 mg).



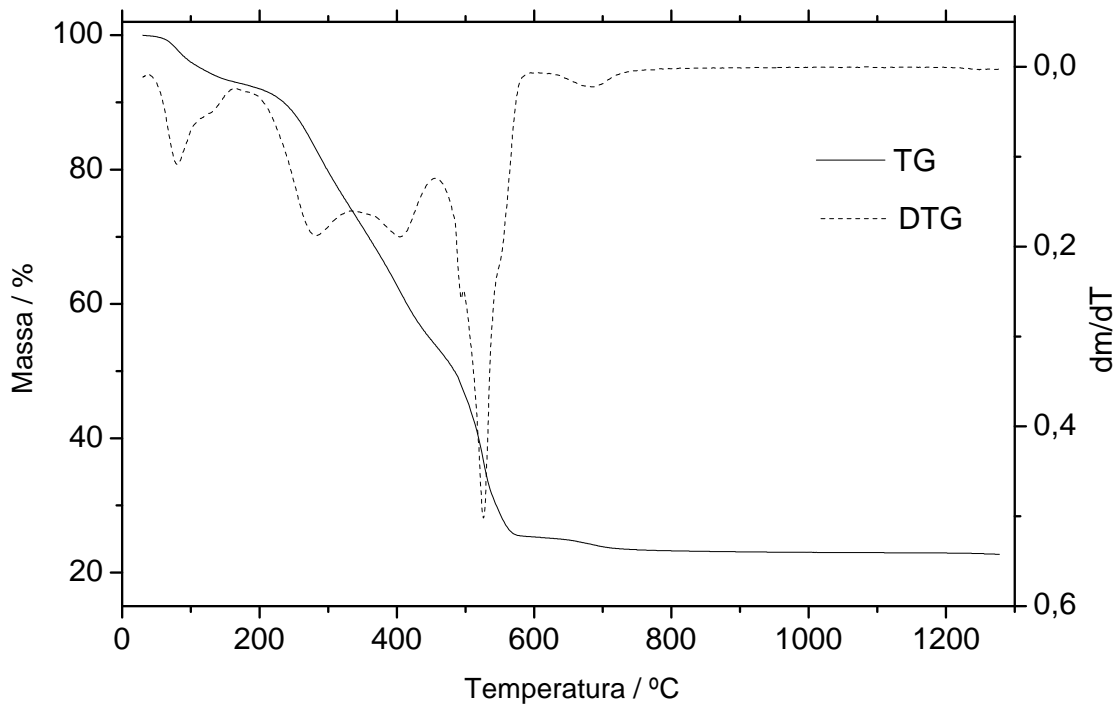
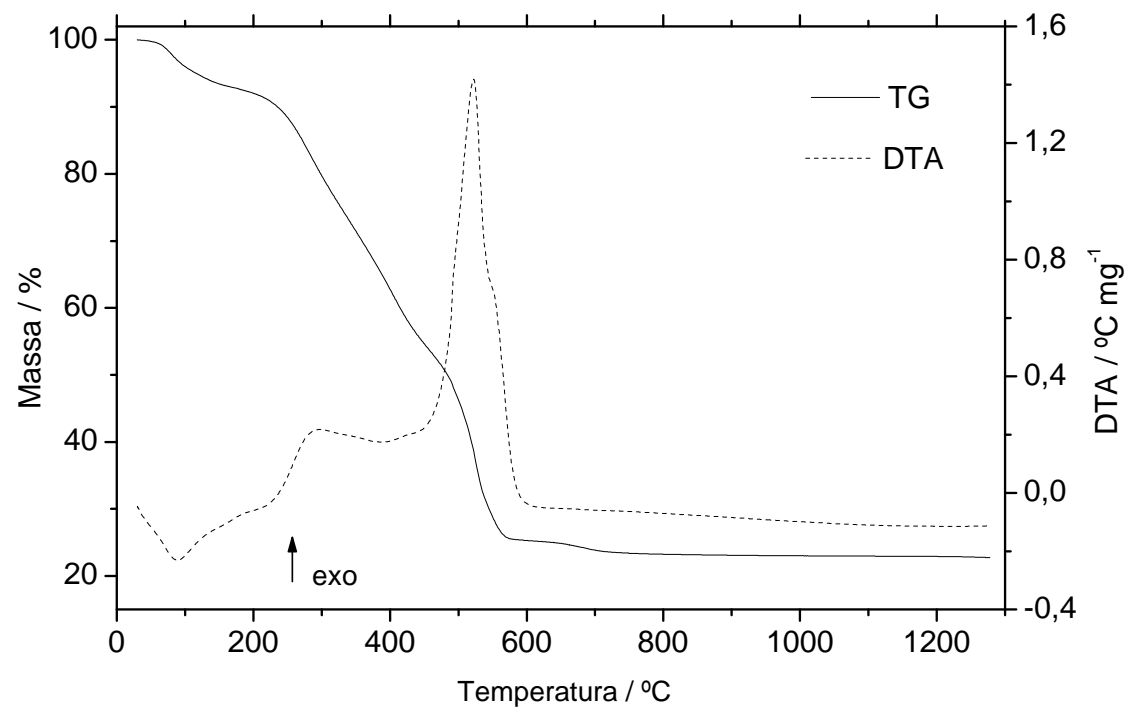


Figura 23: Curvas TG-DTA e TG/DTG do 2-clorobenzalpiruvato de itérbio (massa inicial = 9,0577 mg).

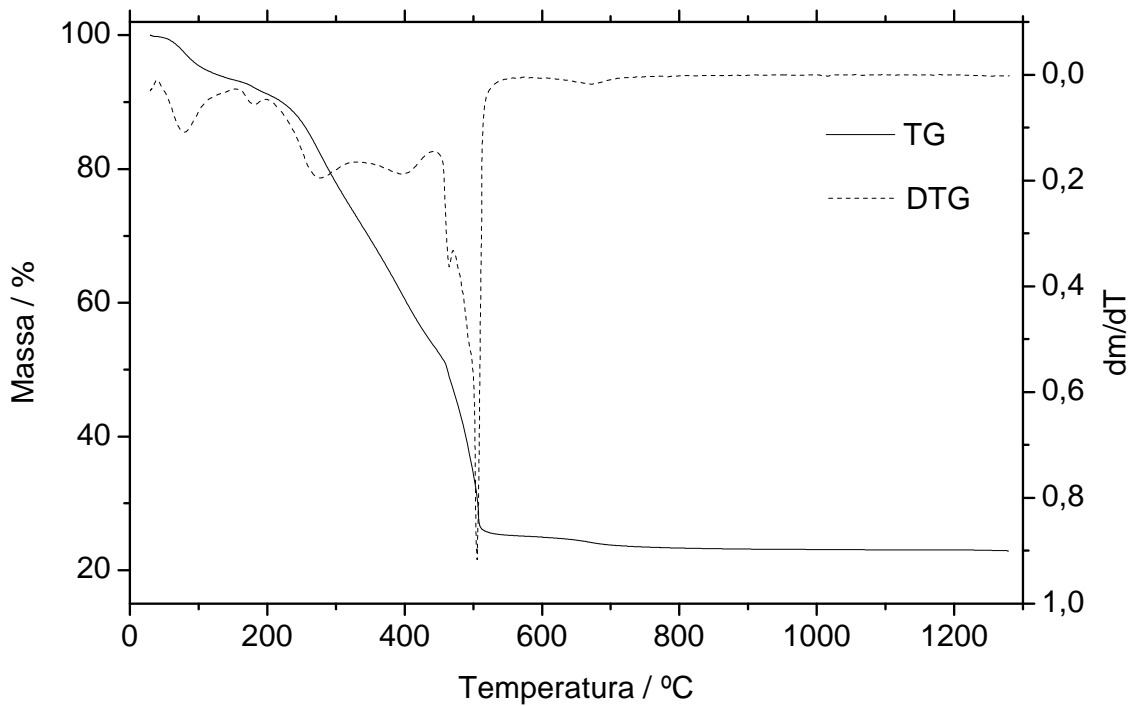
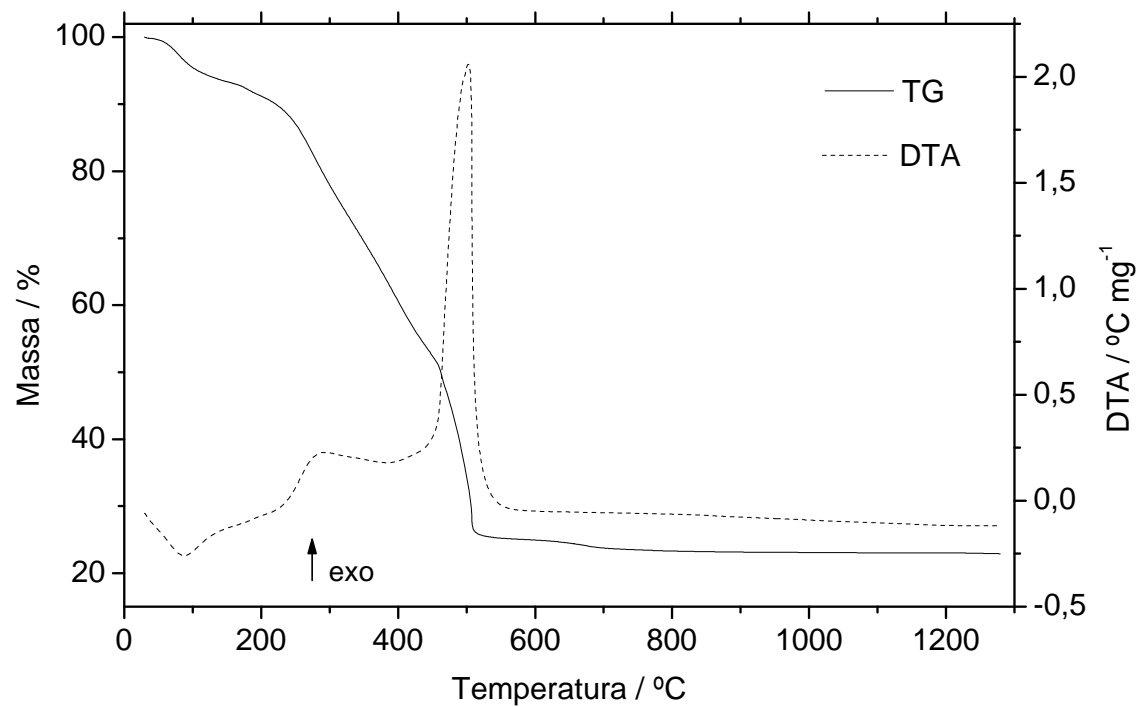


Figura 24: Curvas TG-DTA e TG/DTG do 2-clorobenzalpiruvato de lutécio (massa inicial = 9,7231 mg).

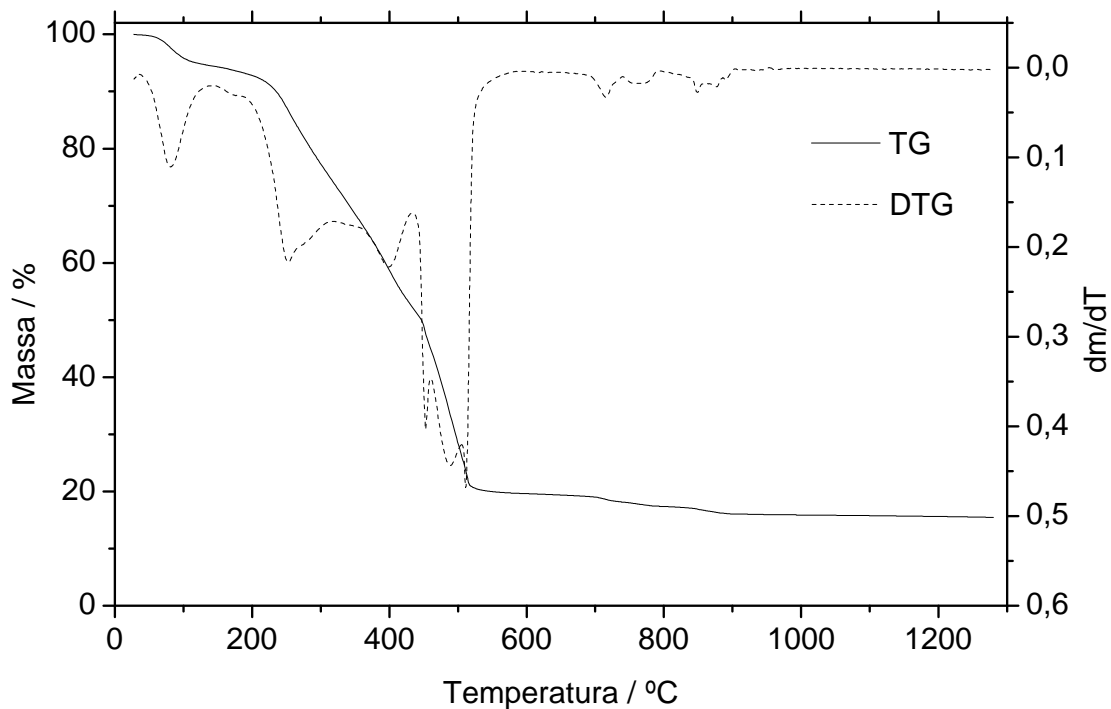
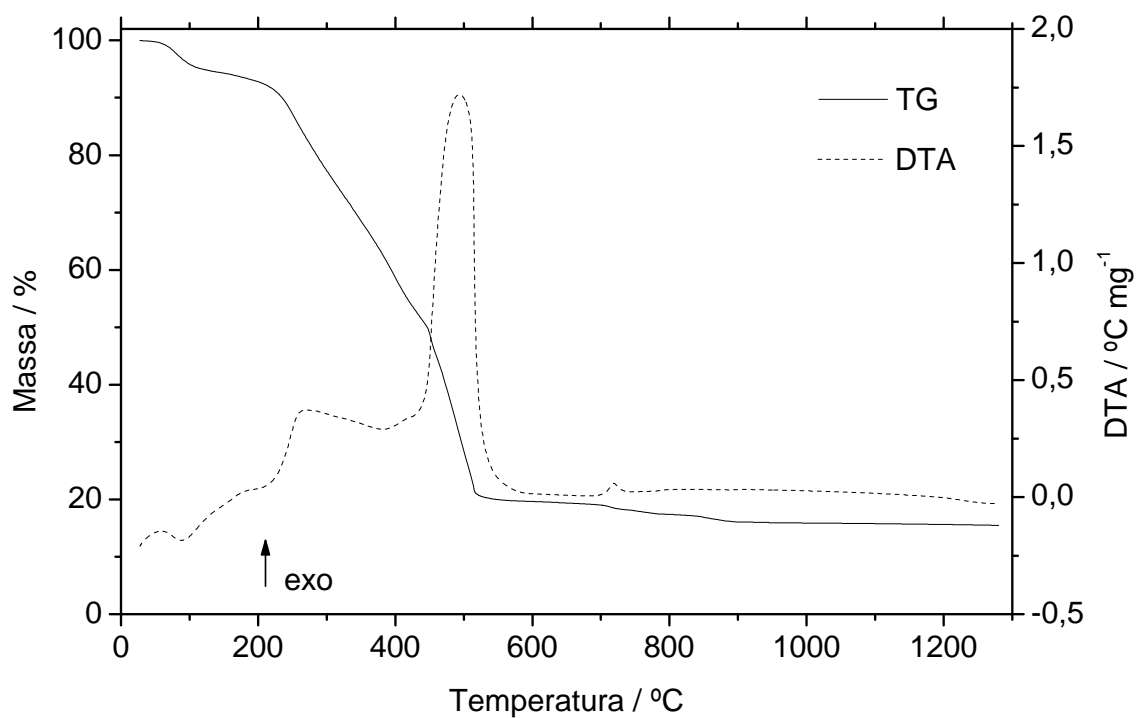


Figura 25: Curvas TG-DTA e TG/DTG do 2-clorobenzalpiruvato de ítrio (massa inicial = 9,0653).

## 4.2 – Calorimetria Exploratória Diferencial

A curva DSC do ácido 2-clorobenzalpirúvico, Figura 26 foi obtida até a temperatura de 90°C com o objetivo de eliminar a água de hidratação, sendo esfriado até a temperatura ambiente. A curva DSC do composto anidro foi obtida até a temperatura de 600°C. Esse procedimento foi necessário em virtude da fusão e a desidratação ocorrerem simultaneamente, como já foi observado nas curvas TG-DTA simultâneas.

A curva DSC do ácido 2-clorobenzalpirúvico apresenta um pico agudo referente à fusão que inicia em 91,6 °C (temperatura onset) e com máximo em 97,7 °C ( $\Delta H_{\text{fusão}} = 125 \text{ J g}^{-1}$ ), a exoterma entre 224 °C e 289 °C com máximo em 260 °C é referente ao processo inicial de decomposição térmica da matéria orgânica.

As curvas DSC dos 2-clorobenzalpiruvatos de lantânio, lantanídeos e ítrio são mostrados nas Figuras 26-33. Os picos endotérmicos e exotérmicos estão de acordo com as perdas de massa observados nas curvas TG.

Com exceção dos compostos de lantânio e cério, que foram obtidos na forma anidra, os demais compostos apresentaram um pico endotérmico entre 85-95°C (Pr, Nd, Eu-Lu e Y) e 157°C (Sm), referente à desidratação.

Foram observados deslocamentos dos picos endo e exotérmicos em relação às curvas DTA, sendo esse fato justificado pelas curvas DSC serem obtidas em cadinhos de alumínio com tampa perfurada.

As entalpias de desidratação para os compostos sintetizados (Pr, Nd, Sm-Lu e Y) foram: 140,1; 148,2; 221,3; 65,77; 55,63; 86,89; 121,65; 99,80; 109,59; 131,02; 119,78; 205,46 and 83,11  $\text{kJ mol}^{-1}$ , respectivamente.

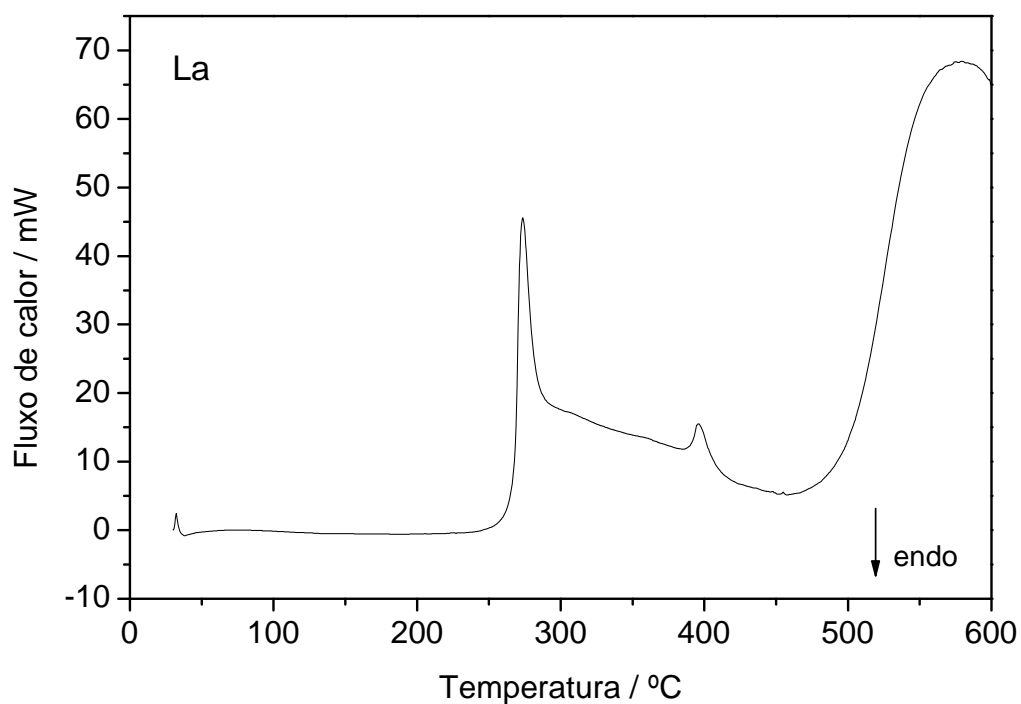
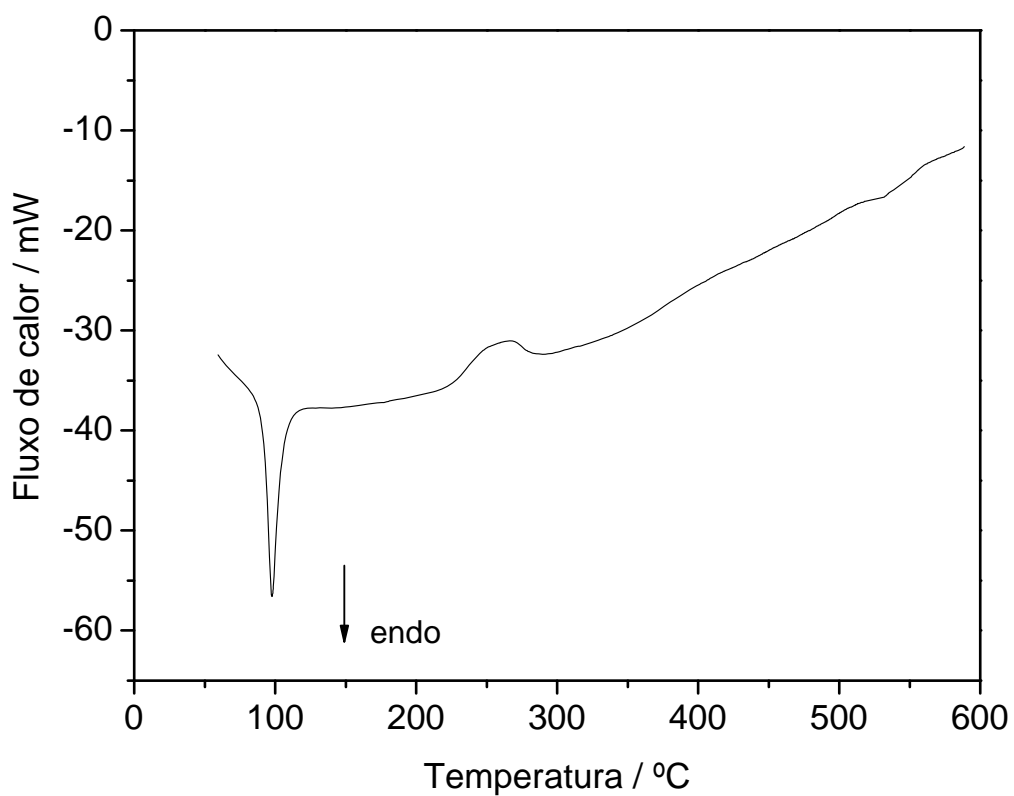


Figura 26: Curvas DSC do ácido 2-clorobenzalpirúvico e do 2-clorobenzalpiruvato de lantânio.

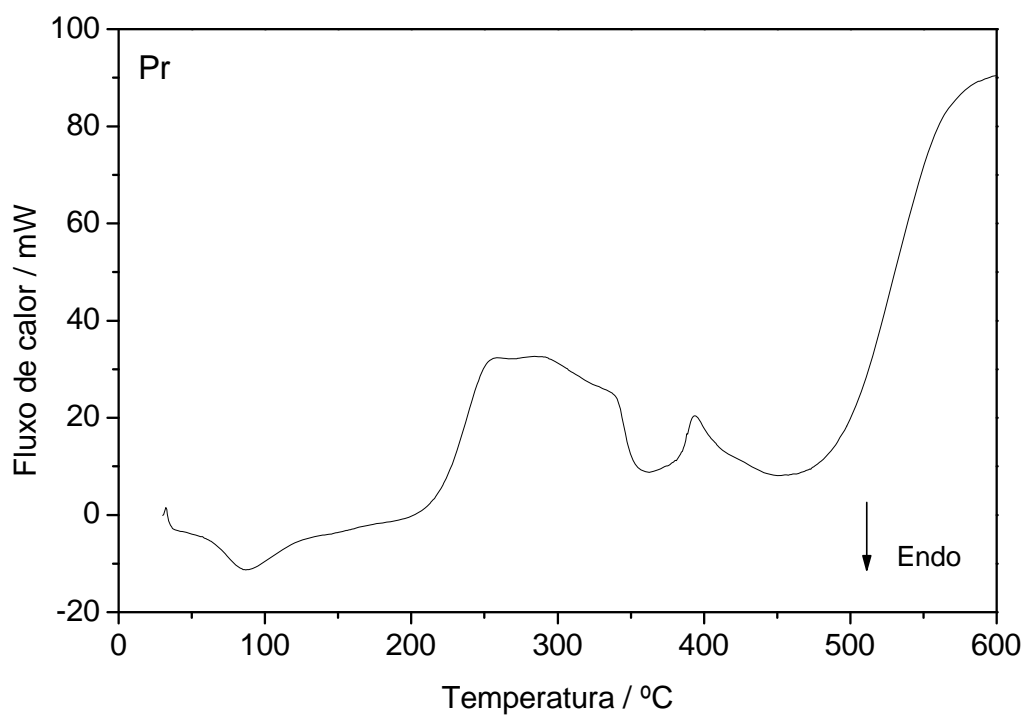
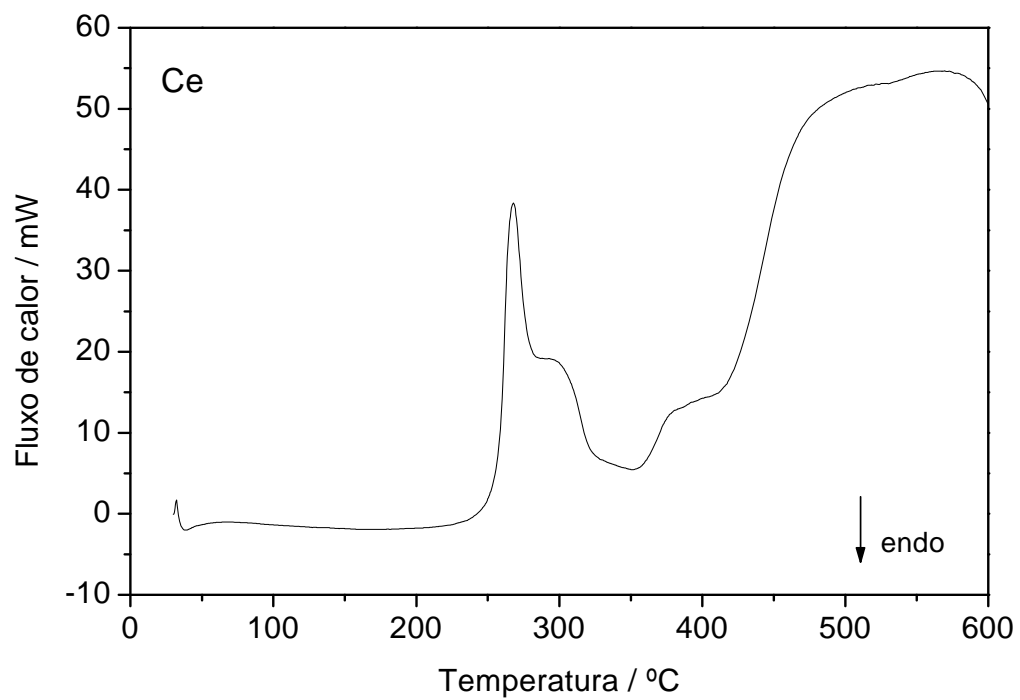


Figura 27: Curvas DSC dos 2-clorobenzalpiruvatos de Ce e Pr.

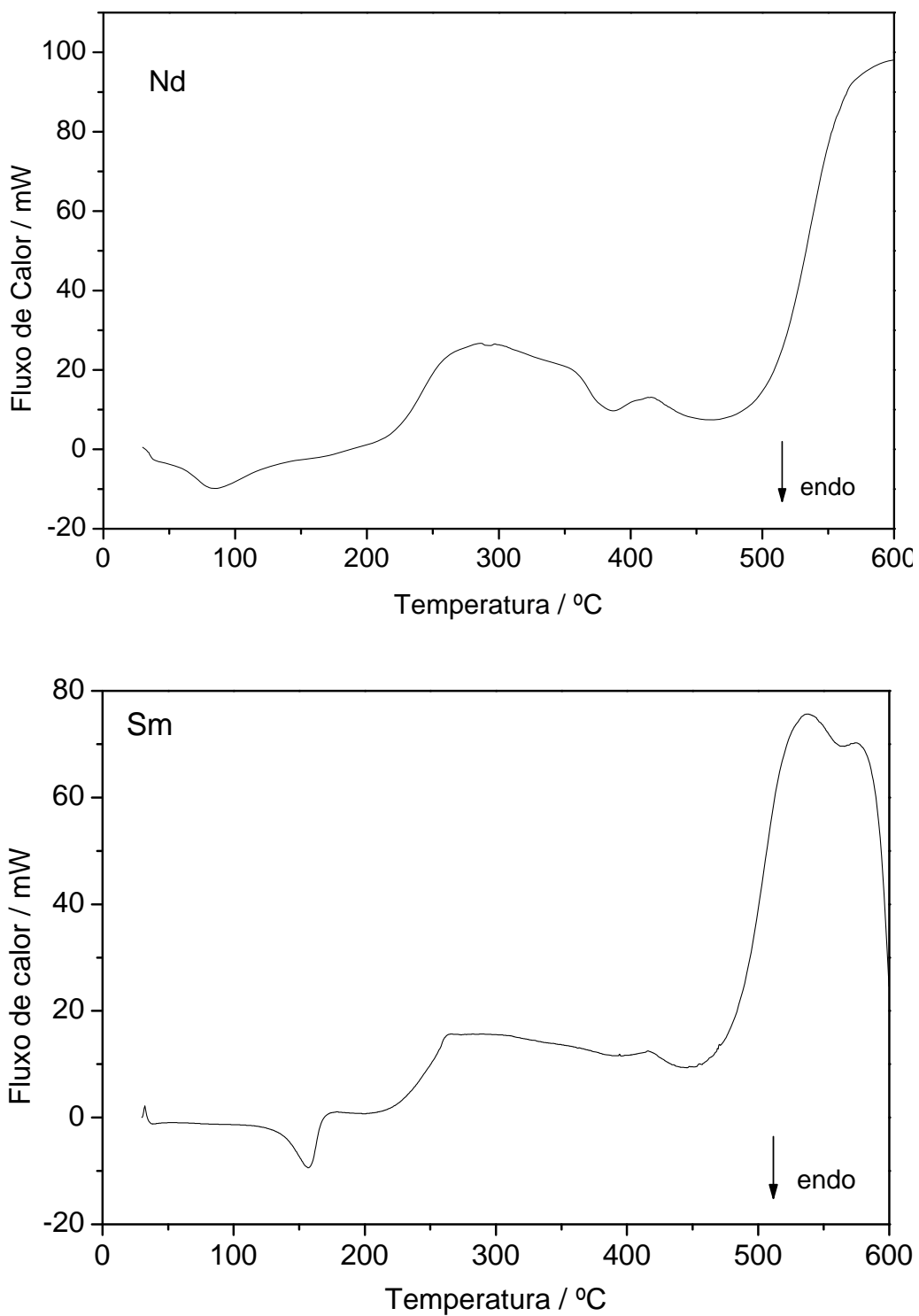


Figura 28: Curvas DSC dos 2-clorobenzalpiruvatos de Nd e Sm.

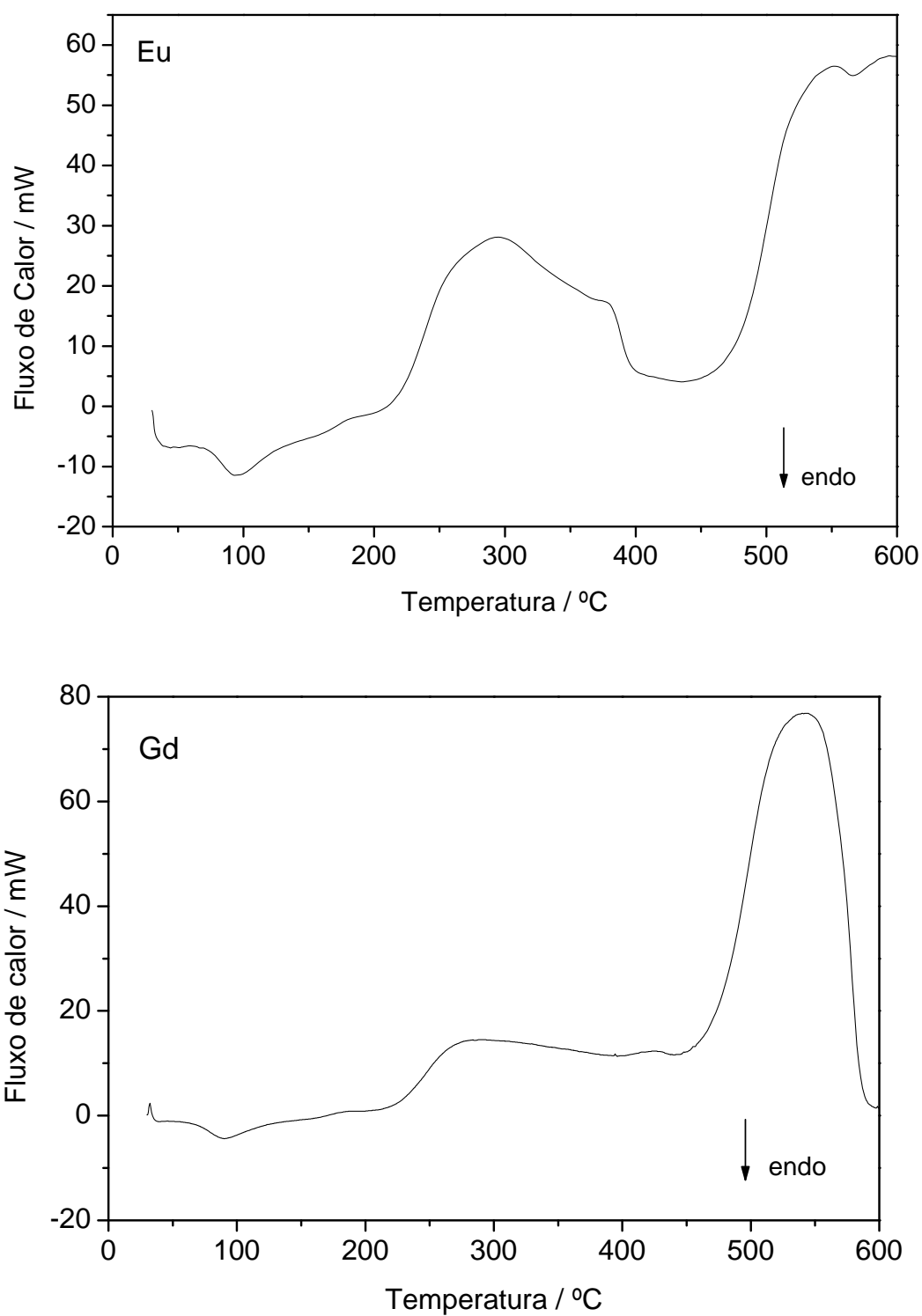


Figura 29: Curvas DSC dos 2-clorobenzalpiruvatos de Eu e Gd.



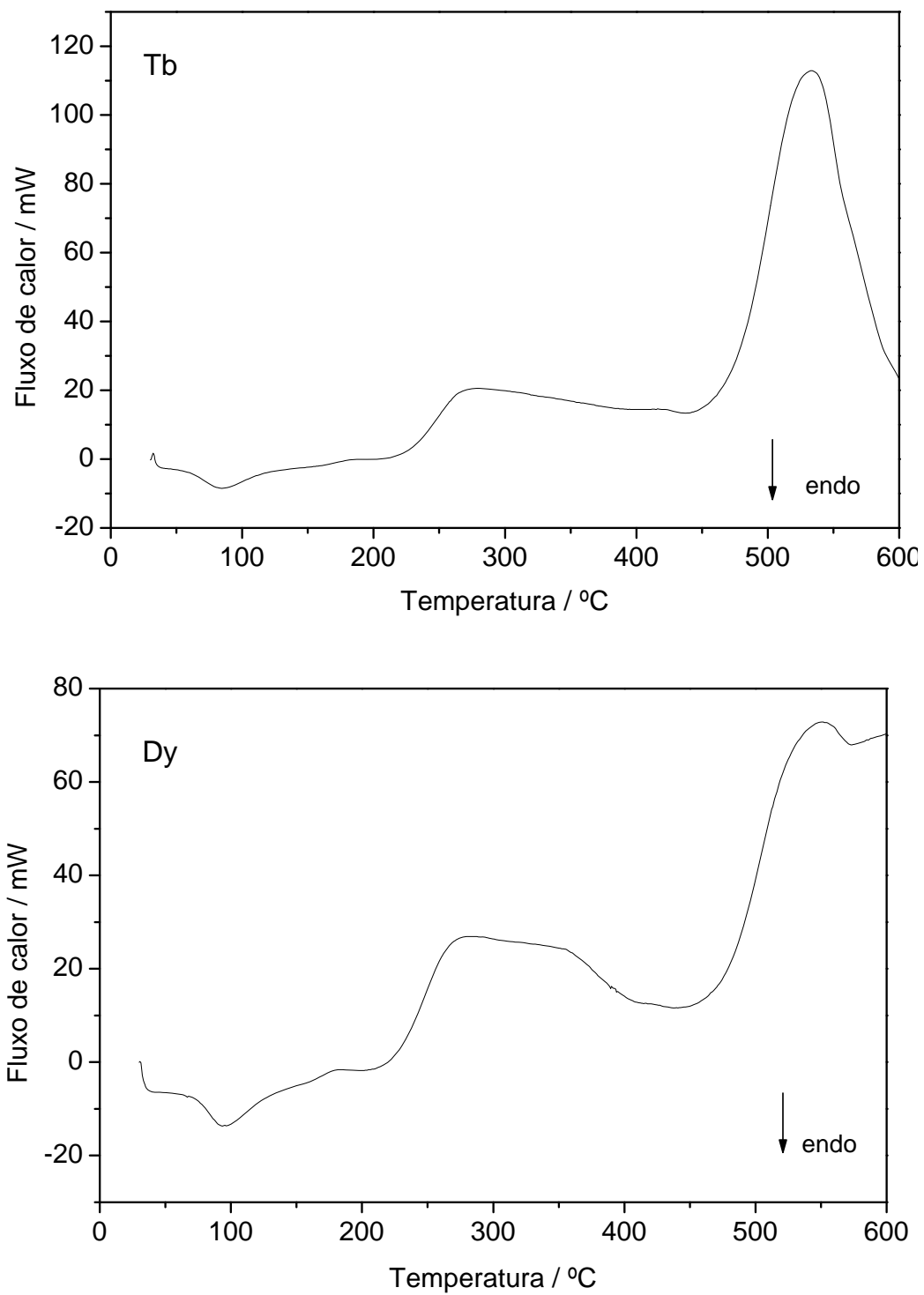


Figura 30: Curvas DSC dos 2-clorobenzalpiruvatos de Tb e Dy.

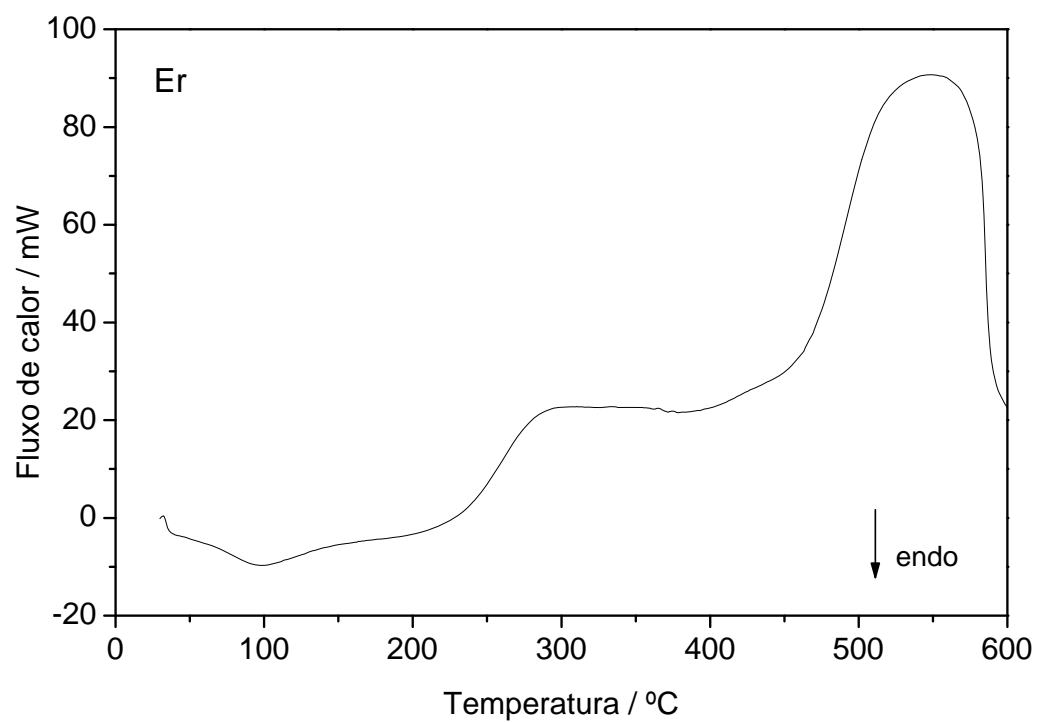
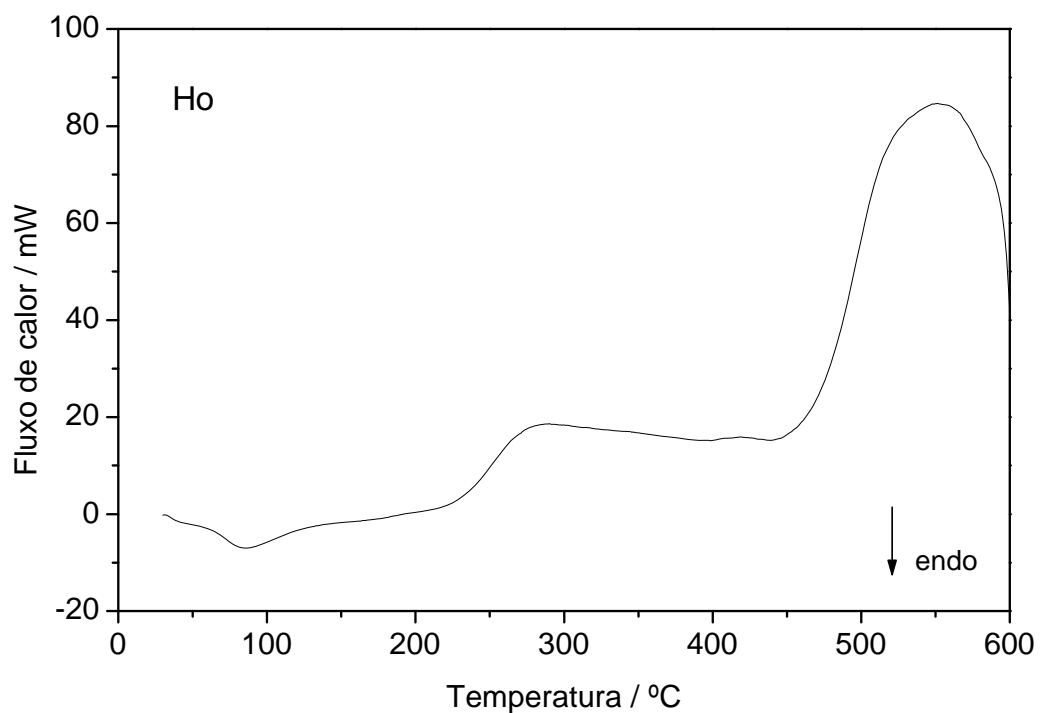


Figura 31: Curvas DSC dos 2-clorobenzalpiruvatos de Ho e Er.

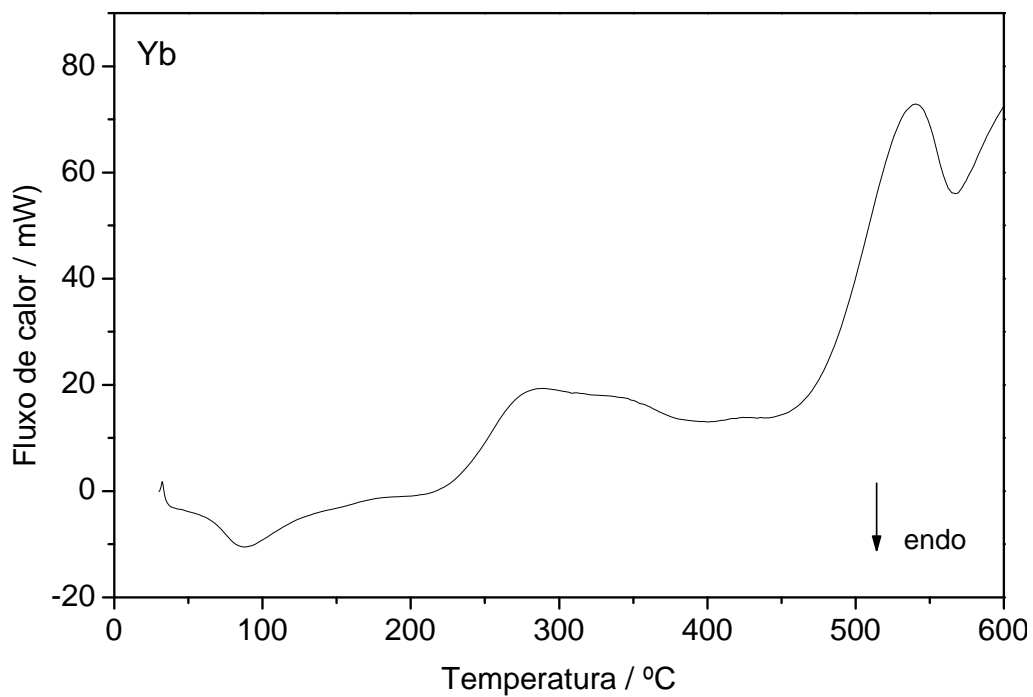
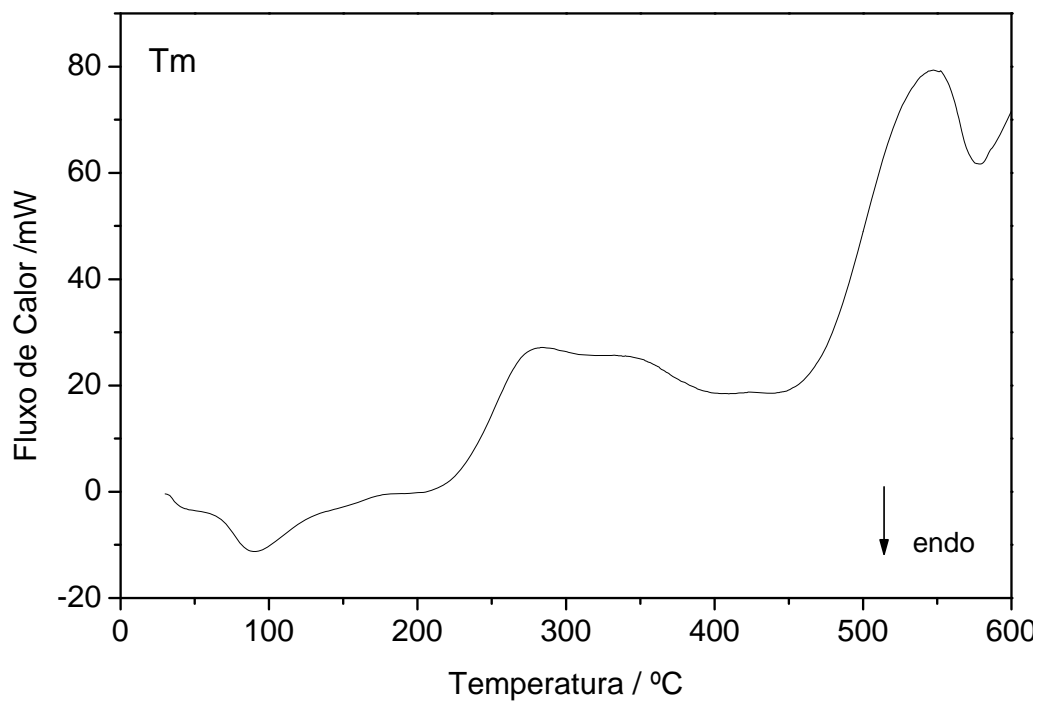


Figura 32: Curvas DSC dos 2-clorobenzalpiruvatos de Tm e Yb.

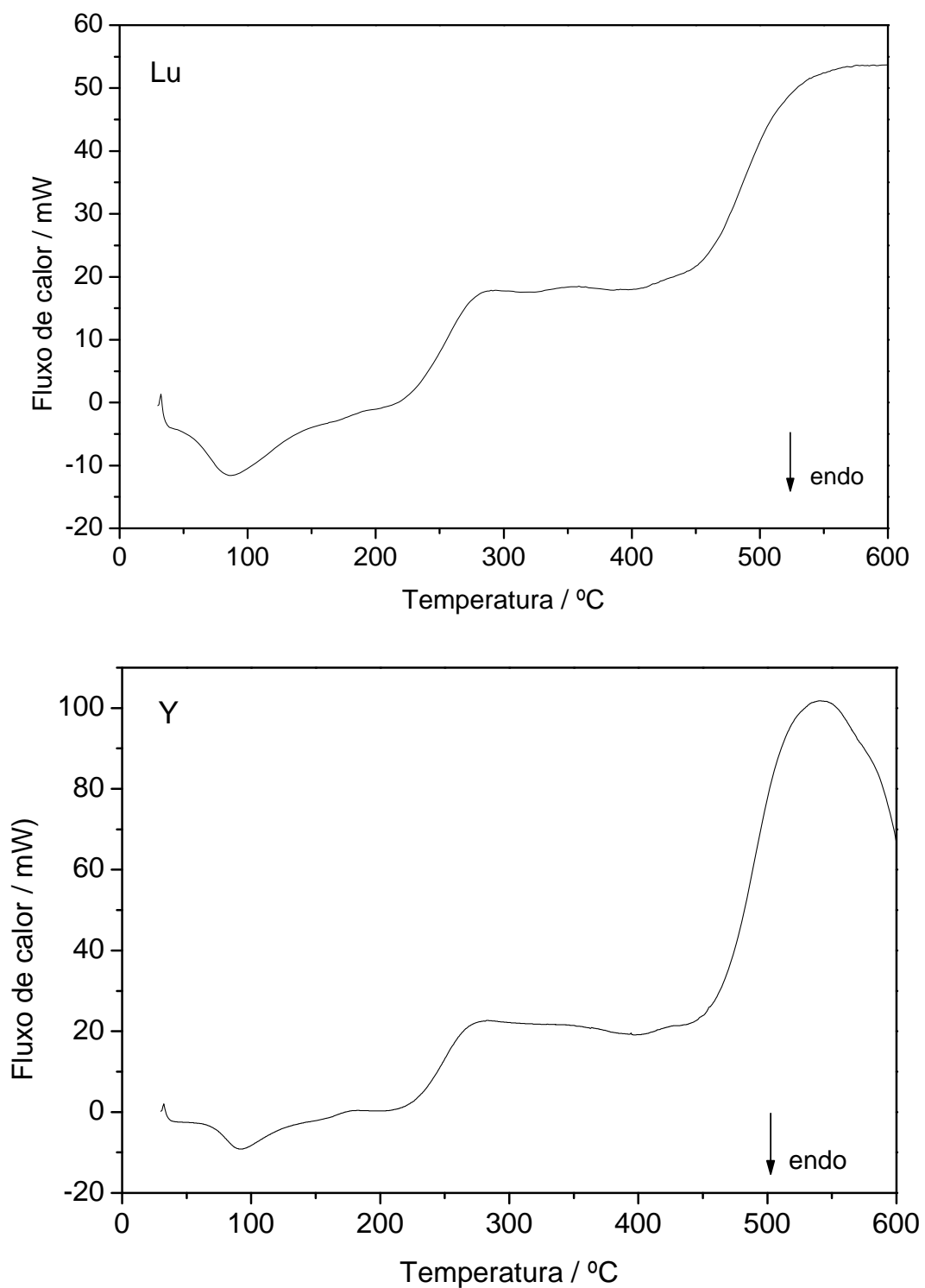


Figura 33: Curvas DSC dos 2-clorobenzalpiruvatos de Lu e Y.

### **4.3 - Difractometria de raios X dos 2-clorobenzalpiruvatos de lantânio, lantanídios e ítrio.**

Os difratogramas de raios X, obtidas pelo método do pó mostraram que o 2-Cl-BP-H, 2-Cl-BP-Na Tabela 4-5 e os compostos de terras céricas (La, Ce, Pr, Nd e Sm), foram obtidos no estado cristalino, os compostos de La, Ce, Pr, Nd e Sm não evidenciaram a formação de series isomorfos como mostra as Tabelas 6-10.

Os compostos de terras ítricas (Y, Eu-Lu), foram obtidos no estado não cristalino. O estado não cristalino desses compostos está relacionado com a baixa solubilidade dos mesmos. Esta característica já foi observada para os complexos de DMBP de lantânio, lantanídios e ítrio [13], 4-MeOBP e 4-Cl-BP de terras ítricas [41, 45].

Tabela 4: Valores de  $I/I_0$  e  $d_{hkl}$  calculados a partir dos ângulos  $2\theta$  obtidos do difratograma de raio X do ácido 2-clorobenzalpirúvico

Nº	$I/I_0$	$2\theta$	$d_{hkl}$
1	11	12,871	6,872
2	3	13,507	6,55
3	8	14,200	6,232
4	3	15,121	5,854
5	13	16,203	5,466
6	100	16,874	5,25
7	7	17,521	5,058
8	29	18,614	4,763
9	10	19,444	4,561
10	32	19,897	4,459
11	14	20,591	4,310
12	7	21,359	4,157
13	7	24,843	3,581
14	49	25,635	3,472
15	6	26,559	3,353
16	50	27,378	3,255
17	17	28,214	3,160
18	18	28,537	3,125
19	45	29,232	3,053
20	14	29,874	2,988
21	83	30,552	2,924
22	15	31,314	2,854
23	33	32,539	2,750
24	14	33,613	2,664
25	13	34,920	2,567
26	8	36,578	2,455
27	23	37,629	2,388
28	12	37,887	2,373
29	11	38,785	2,320
30	10	39,552	2,277
31	14	40,568	2,222
32	18	41,561	2,171
33	17	43,195	2,093
34	19	44,223	2,046
35	10	45,383	1,997
36	12	46,852	1,937
37	7	47,953	1,896

Tabela 5: Valores de  $I/I_0$  e  $d_{hkl}$  calculados a partir dos ângulos  $2\theta$  obtidos do difratograma de raio X do 2-clorobenzalpiruvato de sódio

<b>Nº</b>	<b><math>I/I_0</math></b>	<b><math>2\theta</math></b>	<b><math>d_{hkl}</math></b>
1	8	10,005	8,833
2	62	14,471	6,116
3	81	15,486	5,717
4	35	16,624	5,328
5	8	17,333	5,112
6	9	18,036	4,914
7	72	18,862	4,701
8	10	19,562	4,534
9	8	20,167	4,399
10	6	21,347	4,159
11	76	22,979	3,867
12	12	24,244	3,668
13	14	24,260	3,579
14	29	26,060	3,416
15	45	26,684	3,338
16	100	27,817	3,205
17	33	28,795	3,098
18	38	29,207	3,055
19	25	29,891	2,987
20	24	32,664	2,739
21	28	35,243	2,544
22	28	36,954	2,430
23	22	38,306	2,348
24	25	41,585	2,170

Tabela 6: Valores de  $I/I_0$  e  $d_{hkl}$  calculados a partir dos ângulos  $2\theta$  obtidos do difratograma de raio X do 2-clorobenzalpiruvato de lantânio

Nº	$I/I_0$	$2\theta$	$d_{hkl}$
1	10	6,839	12,915
2	53	7,493	11,789
3	49	8,331	10,604
4	34	10,88	8,125
5	61	11,705	7,554
6	12	12,671	6,980
7	70	13,553	6,528
8	20	15,628	5,665
9	49	16,772	5,282
10	39	17,966	4,933
11	71	18,948	4,680
12	23	19,837	4,472
13	72	20,710	4,285
14	29	21,371	4,154
15	39	23,355	3,806
16	22	24,190	3,676
17	49	25,479	3,493
18	100	26,049	3,418
19	38	26,836	3,319
20	38	27,492	3,242
21	38	28,325	3,148
22	47	29,287	3,047
23	86	30,349	2,943
24	35	31,935	2,800
25	90	33,510	2,672
26	62	34,018	2,633
27	54	35,437	2,531
28	74	37,198	2,415
29	33	38,633	2,329
30	48	40,987	2,200
31	32	41,712	2,164
32	37	43,058	2,099
33	49	45,883	1,976



Tabela 7: Valores de  $I/I_0$  e  $d_{hkl}$  calculados a partir dos ângulos  $2\theta$  obtidos do difratograma de raio X do 2-clorobenzalpiruvato de cério

<b>N°</b>	<b><math>I/I_0</math></b>	<b><math>2\theta</math></b>	<b><math>d_{hkl}</math></b>
1	49	5,851	15,094
2	52	6,529	13,527
3	27	7,468	11,828
4	49	9,913	8,915
5	76	11,739	7,532
6	23	12,637	6,999
7	37	14,756	5,998
8	75	17,057	5,194
9	90	18,928	4,685
10	31	20,454	4,338
11	41	22,377	3,970
12	99	23,283	3,817
13	68	25,884	3,439
14	96	26,562	3,353
15	100	28,535	3,126
16	86	29,415	3,034
17	73	31,168	2,867
18	51	32,520	2,751
19	48	33,220	2,695
20	48	34,252	2,616
21	56	35,192	2,548
22	52	36,408	2,466
23	76	37,795	2,378
24	69	40,183	2,242
25	41	41,631	2,168
26	32	43,418	2,082
27	62	45,010	2,012
28	46	47,763	1,903
29	28	48,902	1,861
30	24	51,734	1,766
31	37	52,700	1,735
32	49	5,851	15,094

Tabela 8: Valores de  $I/I_0$  e  $d_{hkl}$  calculados a partir dos ângulos  $2\theta$  obtidos do difratograma de raio X do 2-clorobenzalpiruvato de praseodímio

Nº	$I/I_0$	$2\theta$	$d_{hkl}$
1	47	5,821	15,171
2	28	6,421	13,753
3	33	7,292	12,113
4	34	9,795	9,023
5	69	11,752	7,524
6	24	12,541	7,052
7	21	13,543	6,533
8	57	14,753	6,000
9	34	15,499	5,712
10	38	15,976	5,543
11	67	17,107	5,179
12	50	18,990	4,670
13	59	20,444	4,340
14	76	22,363	3,972
15	59	23,271	3,819
16	71	24,395	3,646
17	83	24,794	3,588
18	62	26,312	3,384
19	84	28,457	3,134
20	78	29,392	3,036
21	97	30,186	2,958
22	59	31,348	2,851
23	100	32,528	2,750
24	74	33,297	2,689
25	52	34,197	2,620
26	84	35,074	2,556
27	62	36,594	2,454
28	60	38,004	2,366
29	64	40,244	2,239
30	59	44,980	2,014
31	26	60,198	1,536

Tabela 9: Valores de  $I/I_0$  e  $d_{hkl}$  calculados a partir dos ângulos  $2\theta$  obtidos do difratograma de raio X do 2-clorobenzalpiruvato de neodímio

Nº	$I/I_0$	$2\theta$	$d_{hkl}$
1	47	5,821	15,171
2	33	7,292	12,113
3	34	9,795	9,023
4	69	11,752	7,524
5	57	14,753	6,000
6	67	17,107	5,179
7	50	18,110	4,894
8	59	18,990	4,670
9	76	20,444	4,340
10	71	22,363	3,972
11	83	23,271	3,819
12	97	26,312	3,384
13	100	28,457	3,134
14	74	29,392	3,036
15	84	31,348	2,851
16	62	32,528	2,750
17	60	33,297	2,689
18	64	34,197	2,620
19	50	35,074	2,556
20	64	36,594	2,454
21	59	38,004	2,366
22	59	40,244	2,239
23	53	45,091	2,009
24	69	47,687	1,905
25	38	48,745	1,867
26	57	51,952	1,759
27	34	55,819	1,646
28	45	59,107	1,562
29	36	60,291	1,534
30	26	63,540	1,463
31	47	5,821	15,171

Tabela 10: Valores de  $I/I_0$  e  $d_{hkl}$  calculados a partir dos ângulos  $2\theta$  obtidos do difratograma de raio X do 2-clorobenzalpiruvato de samário

<b>N°</b>	<b><math>I/I_0</math></b>	<b><math>2\theta</math></b>	<b><math>d_{hkl}</math></b>
1	35	5,185	17,031
2	21	7,313	12,078
3	12	13,039	6,784
4	8	13,816	6,404
5	14	14,614	6,056
6	12	15,758	5,619
7	91	16,396	5,402
8	74	17,080	5,187
9	63	17,805	4,977
10	64	18,834	4,708
11	94	21,839	4,066
12	47	22,921	3,877
13	98	23,530	3,778
14	43	24,136	3,684
15	29	24,889	3,575
16	28	25,505	3,490
17	64	26,166	3,403
18	93	27,056	3,293
19	44	29,001	3,076
20	55	29,638	3,012
21	83	30,248	2,952
22	43	30,755	2,905
23	42	31,308	2,855
24	70	32,599	2,745
25	27	33,428	2,678
26	100	34,580	2,592
27	47	36,016	2,492
28	40	36,823	2,439
29	49	37,759	2,381
30	41	38,648	2,328
31	49	39,672	2,270
32	23	40,499	2,226
33	19	41,368	2,181
34	36	42,305	2,135
35	33	43,073	2,098
36	31	43,644	2,072
37	36	44,372	2,040
38	21	44,996	2,013
39	40	45,658	1,985
40	43	46,754	1,941
41	67	50,512	1,805
42	28	51,329	1,779
43	37	52,261	1,749
44	59	53,128	1,722
45	38	53,776	1,703

#### 4.4 – Densidade

As medidas de densidade foram realizadas para o ácido 2-clorobenzalpirúvico, 2-clorobenzalpiruvato de sódio e 2-clorobenzalpiruvatos de Ce, Sm, Eu e Lu. Os valores obtidos são apresentados nas Tabelas 11-16 respectivamente.

Tabela 11: Dados obtidos para o ácido 2-clorobenzalpirúvico

Massa da amostra = 0,0867g  
 Temperatura = 30,0°C  
 Número de repetições = 10  
 Volume da célula = 4,5692 cm<sup>3</sup>  
 Razão de equilíbrio = 0,0050 psig/min  
 Volume de expansão = 10,0000 cm<sup>3</sup>  
 Fator de calibração = 0,834837

Medidas	Volume (cm <sup>3</sup> )	Derivação (cm <sup>3</sup> )	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Derivação (g/cm <sup>3</sup> )	Tempo decorrido (h:m:s)
1	0,0574	-0,0019	1,5095	0,0442	0:05:31
2	0,0658	0,0065	1,3176	-0,1477	0:07:11
3	0,0586	-0,0007	1,4789	0,0136	0:08:47
4	0,0649	0,0056	1,3355	-0,1298	0:10:36
5	0,0559	-0,0034	1,5512	0,0859	0:12:19
6	0,0577	-0,0016	1,5024	0,0370	0:13:58
7	0,0578	-0,0015	1,4990	0,0337	0:15:35
8	0,0579	-0,0014	1,4980	0,0326	0:17:17
9	0,0585	-0,0008	1,4812	0,0159	0:18:56
10	0,0586	-0,0007	1,4798	0,0145	0:20:33

Volume médio: 0,0593 cm<sup>3</sup> → Derivação padrão: 0,0033 cm<sup>3</sup>  
 Densidade média: **1,4653 g/cm<sup>3</sup>** → Derivação padrão: 0,0762 g/cm<sup>3</sup>

Tabela 12: Dados obtidos para o 2-clorobenzalpiruvato de sódio

Massa da amostra = 0,1593g  
 Temperatura = 30,1°C  
 Número de repetições = 10  
 Volume da célula = 4,5692 cm<sup>3</sup>  
 Razão de equilíbrio = 0,0050 psig/min  
 Volume de expansão = 10,0000 cm<sup>3</sup>  
 Fator de calibração = 0,834837

## Resultados e Discussão

Medidas	Volume (cm <sup>3</sup> )	Derivação (cm <sup>3</sup> )	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Derivação (g/cm <sup>3</sup> )	Tempo decorrido (h:m:s)
1	0,0887	-0,0016	1,7964	0,0319	0:05:29
2	0,0888	-0,0015	1,7948	0,0303	0:07:05
3	0,0888	-0,0015	1,7941	0,0296	0:08:39
4	0,0893	-0,0010	1,7840	0,0195	0:10:16
5	0,0897	-0,0006	1,7760	0,0115	0:11:52
6	0,0903	-0,0000	1,7642	-0,0003	0:13:28
7	0,0910	0,0007	1,7514	-0,0131	0:15:05
8	0,0915	0,0012	1,7415	-0,0230	0:16:41
9	0,0921	0,0018	1,7299	-0,0346	0:18:18
10	0,0930	0,0027	1,7126	-0,0518	0:19:54

Volume médio: 0,0903 cm<sup>3</sup> → Derivação padrão: 0,0015 cm<sup>3</sup>  
 Densidade média: **1,7645 g/cm<sup>3</sup>** → Derivação padrão: 0.0296 g/cm<sup>3</sup>

Tabela 13: Dados obtidos para o 2-clorobenzalpiruvato de cério.

Massa da amostra = 0,0905g  
 Temperatura = 30,2°C  
 Número de repetições = 10  
 Volume da célula = 4,5692 cm<sup>3</sup>  
 Razão de equilíbrio = 0,0050 psig/min  
 Volume de expansão = 10,0000 cm<sup>3</sup>  
 Fator de calibração = 0,834837

Medidas	Volume (cm <sup>3</sup> )	Derivação (cm <sup>3</sup> )	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Derivação (g/cm <sup>3</sup> )	Tempo decorrido (h:m:s)
1	0,0447	-0,0017	2,0236	0,0718	0:05:28
2	0,0449	-0,0015	2,0140	0,0622	0:07:02
3	0,0456	-0,0008	1,9841	0,0324	0:08:37
4	0,0457	-0,0006	1,9782	0,0265	0:10:14
5	0,0461	-0,0003	1,9651	0,0134	0:11:46
6	0,0463	-0,0001	1,9564	0,0047	0:13:21
7	0,0472	0,0009	1,9154	-0,0363	0:15:53
8	0,0476	0,0012	1,8994	-0,0523	0:16:31
9	0,0475	0,0011	1,9071	-0,0446	0:18:07
10	0,0483	0,0019	1,8742	-0,0776	0:19:49

Volume médio: 0,0464 cm<sup>3</sup> → Derivação padrão: 0,0012 cm<sup>3</sup>  
 Densidade média: **1,9518 g/cm<sup>3</sup>** → Derivação padrão: 0.0506 g/cm<sup>3</sup>

Tabela 14: Dados obtidos para o 2-clorobenzalpiruvato de samário

Massa da amostra = 0,0293g  
 Temperatura = 28,1°C  
 Número de repetições = 10  
 Volume da célula = 4,5692 cm<sup>3</sup>  
 Razão de equilíbrio = 0,0050 psig/min  
 Volume de expansão = 10,0000 cm<sup>3</sup>  
 Fator de calibração = 0,834837

Medidas	Volume (cm <sup>3</sup> )	Derivação (cm <sup>3</sup> )	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Derivação (g/cm <sup>3</sup> )	Tempo decorrido (h:m:s)
1	0,0097	-0,0029	3,0135	0,6670	0:06:36
2	0,0112	-0,0014	2,6061	0,2596	0:08:31
3	0,0121	-0,0005	2,4178	0,0712	0:10:24
4	0,0123	-0,0004	2,3839	0,0374	0:12:15
5	0,0125	-0,0001	2,3401	-0,0064	0:14:04
6	0,0129	0,0002	2,2800	-0,0666	0:15:54
7	0,0134	0,0008	2,1829	-0,1636	0:17:42
8	0,0143	0,0016	2,0557	-0,2908	0:19:30
9	0,0142	0,0015	2,0645	-0,2821	0:21:22
10	0,0138	0,0012	2,1209	-0,2257	0:23:09
Volume médio: 0,0126 cm <sup>3</sup>			→	Derivação padrão: 0,0014 cm <sup>3</sup>	
Densidade média: <b>2,3465 g/cm<sup>3</sup></b>			→	Derivação padrão: 0,2916 g/cm <sup>3</sup>	

Tabela 15: Dados obtidos para o 2-clorobenzalpiruvato de európio.

Massa da amostra = 0,0280g  
 Temperatura = 28,2°C  
 Número de repetições = 10  
 Volume da célula = 4,5692 cm<sup>3</sup>  
 Razão de equilíbrio = 0,0050 psig/min  
 Volume de expansão = 10,0000 cm<sup>3</sup>  
 Fator de calibração = 0,834837

Medidas	Volume (cm <sup>3</sup> )	Derivação (cm <sup>3</sup> )	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Derivação (g/cm <sup>3</sup> )	Tempo decorrido (h:m:s)
1	0,0129	-0,0005	2,1649	0,0749	0:06:39
2	0,0125	-0,0009	2,2336	0,1436	0:08:49
3	0,0128	-0,0006	2,1819	0,0919	0:11:18
4	0,0135	0,0001	2,0718	-0,0182	0:12:57
5	0,0133	-0,0001	2,1099	0,0199	0:15:03
6	0,0137	0,0003	2,0412	-0,0488	0:17:08
7	0,0139	0,0004	2,0202	-0,0698	0:19:42
8	0,0140	0,0005	2,0070	-0,0830	0:21:37
9	0,0139	0,0005	2,0106	-0,0794	0:23:48
10	0,0136	0,0002	2,0590	-0,0310	0:28:15
Volume médio: 0,0134 cm <sup>3</sup>			→	Derivação padrão: 0,0005 cm <sup>3</sup>	
Densidade média: <b>2,0900 g/cm<sup>3</sup></b>			→	Derivação padrão: 0,0795 g/cm <sup>3</sup>	

Tabela 16: Dados obtidos para o 2-clorobenzalpiruvato de lutécio.

Massa da amostra = 0,0495g  
 Temperatura = 28,1°C  
 Número de repetições = 10  
 Volume da célula = 4,5692 cm<sup>3</sup>  
 Razão de equilíbrio = 0,0050 psig/min  
 Volume de expansão = 10,0000 cm<sup>3</sup>  
 Fator de calibração = 0,834837

Medidas	Volume (cm <sup>3</sup> )	Derivação (cm <sup>3</sup> )	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Derivação (g/cm <sup>3</sup> )	Tempo decorrido (h:m:s)
1	0,0226	-0,0002	2,1857	0,0195	0:06:03
2	0,0223	0,0005	2,2169	0,0507	0:07:54
3	0,0226	-0,0003	2,1914	0,0253	0:09:57
4	0,0224	-0,0005	2,2140	0,0478	0:12:04
5	0,0226	-0,0003	2,1891	0,0230	0:14:03
6	0,0231	0,0002	2,1458	-0,0204	0:16:06
7	0,0224	-0,0005	2,2108	0,0447	0:20:18
8	0,0233	0,0004	2,1277	-0,0385	0:22:36
9	0,0235	0,0006	2,1085	-0,0577	0:24:36
10	0,0239	0,0010	2,0716	-0,0945	0:26:26

Volume médio: 0,0229 cm<sup>3</sup>      ➔      Derivação padrão: 0,0005 cm<sup>3</sup>  
 Densidade média: **2,1661 g/cm<sup>3</sup>**      ➔      Derivação padrão: 0,0501 g/cm<sup>3</sup>

Na Figura 36, são apresentados os valores de densidade em função do aumento do número atômico dos 2-clorobenzalpiruvatos de Ce, Sm, Eu e Lu.

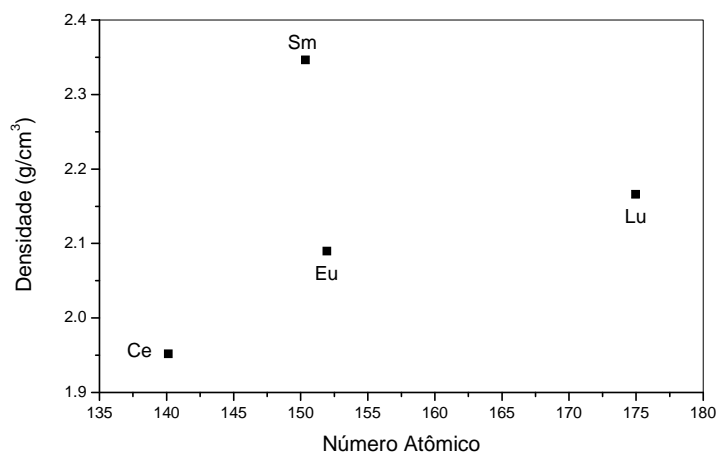


Figura 34: Valores de densidade em função do número atômico dos 2-clorobenzalpiruvatos de Ce, Sm, Eu e Lu.



### 4.5 - Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (EDX).

Os EDX para os resíduos (aquecidos até 900°C) dos 2-clorobenzalpiuvatos de La, Sm e Er foram obtidos para comprovar a presença de cloretos no resíduo. Na Figura 35 são mostrados os EDX desses compostos.

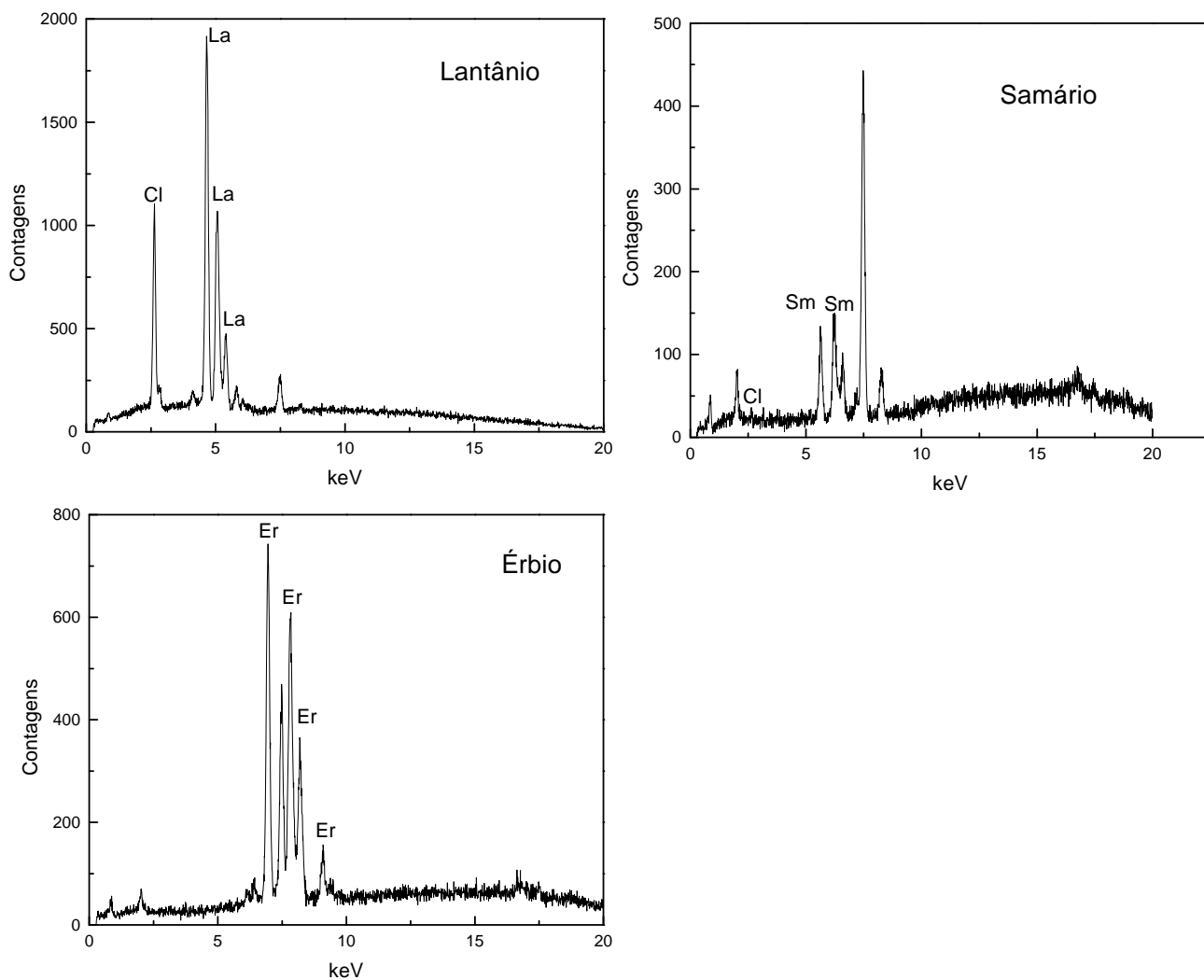


Figura 35: Espectros de dispersão de Energias de raios X para os resíduos 2-clorobenzalpiruvados de La, Sm e Er.

## 4.6 - ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Os espectros de absorção na região do infravermelho do ácido 2-clorobenzalpirúvico, do 2-clorobenzalpiruvato de sódio e dos 2-clorobenzalpiruvatos de lantânio, lantanídeos e ítrio (III) são apresentados nas Figuras 36 a 45.

### 4.6.1 – Descrição dos principais grupos vibracionais dos compostos sintetizados.

#### 4.6.1.1 – Ácido 2-clorobenzalpirúvico

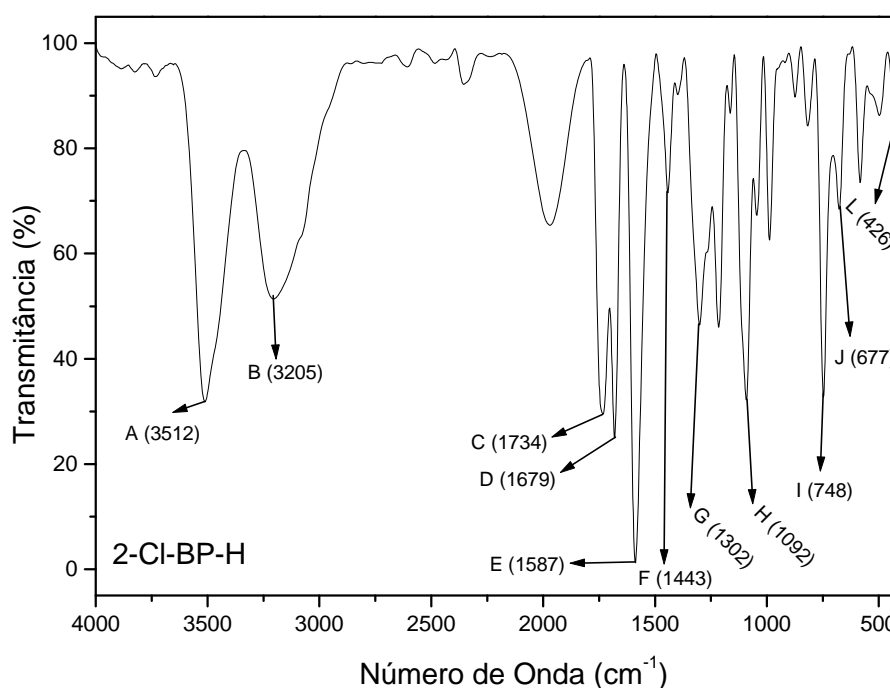


Figura 36: Espectro de absorção na região do infravermelho do ácido 2-clorobenzalpirúvico.

As principais bandas de absorção do ácido 2-clorobenzalpirúvico (2-Cl-BP-H) indicadas na Figura 36 são:

- A: Deformação axial O—H das pontes de hidrogênio formadas pelos carboxilatos do dímero do 2-Cl-BP-H ( $3512\text{ cm}^{-1}$ );
- B: Deformação axial O—H referente às águas de hidratação ( $3205\text{ cm}^{-1}$ );
- C: Deformação axial C=O da carboníla cetônica ( $1734\text{ cm}^{-1}$ );

- D: Deformação axial C=O da carbonila carboxílica ( $1679\text{ cm}^{-1}$ );
- E: Deformação C=C do anel aromático ( $1587\text{ cm}^{-1}$ );
- F: Deformação angular no plano C—O—H ( $1443\text{ cm}^{-1}$ );
- G: Deformação axial C—O, essa deformação envolve interação C—O—H ( $1302\text{ cm}^{-1}$ );
- H: Deformação axial C—Cl ( $1092\text{ cm}^{-1}$ );
- I: Deformação angular fora do plano de C—H do anel aromático ( $748\text{ cm}^{-1}$ );
- J: Deformação angular C=C do anel aromático ( $677\text{ cm}^{-1}$ ) e
- L: Deformação angular fora do plano das ligações C=C do anel ( $426\text{ cm}^{-1}$ ).

#### 4.6.1.2 – 2-clorobenzalpiruvato de sódio

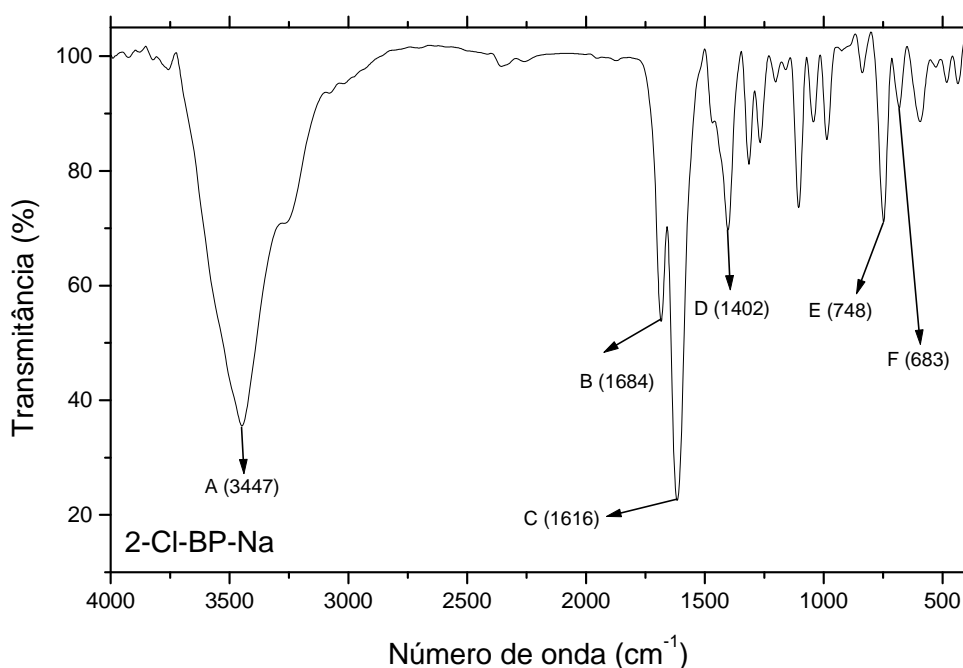


Figura 37: Espectro de absorção na região do infravermelho do 2-clorobenzalpiruvato de sódio (2-Cl-BP-Na).

As principais bandas de absorção do ácido 2-clorobenzalpiruvato de sódio indicadas na Figura 37 são:

- A: Deformação axial referente as águas de hidratação ( $3447\text{ cm}^{-1}$ );
- B: Deformação axial C=O da carbonila cetônica ( $1684\text{ cm}^{-1}$ );
- C: Deformação axial assimétrica do carboxilato ( $1616\text{ cm}^{-1}$ );
- D: Deformação axial simétrica do carboxilato ( $1402\text{ cm}^{-1}$ );
- E: Deformação angular fora do plano de C—H do anel aromático ( $748\text{ cm}^{-1}$ ) e
- F: Deformação angular C=C do anel aromático ( $683\text{ cm}^{-1}$ ).

4.6.1.3 – 2-clorobenzalpiruvato de lantânio, lantanídeos e ítrio.

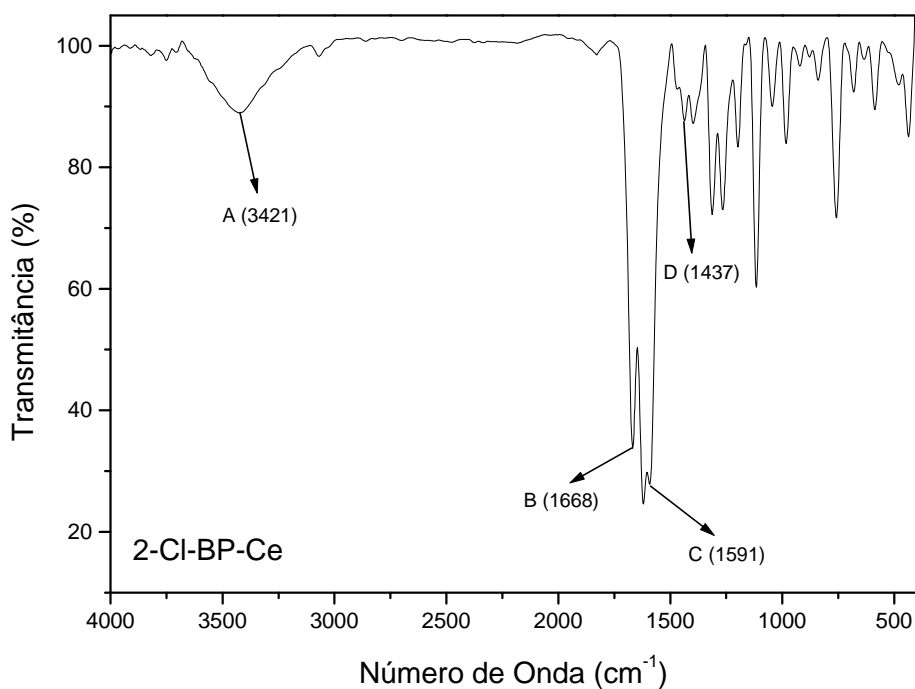
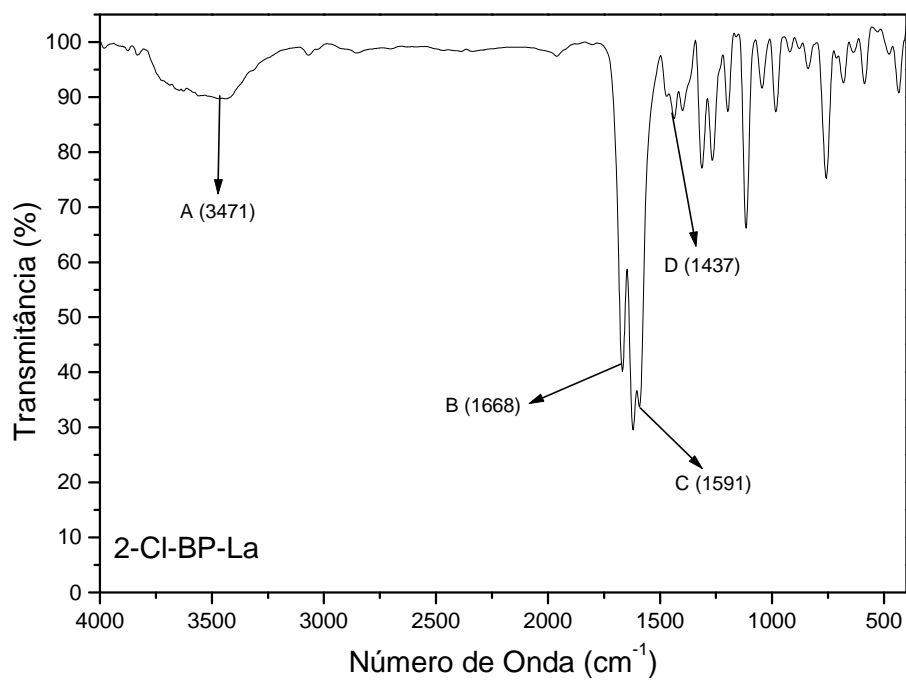


Figura 38: Espectro de absorção na região do infravermelho dos 2-clorobenzalpiruvatos de La e Ce.

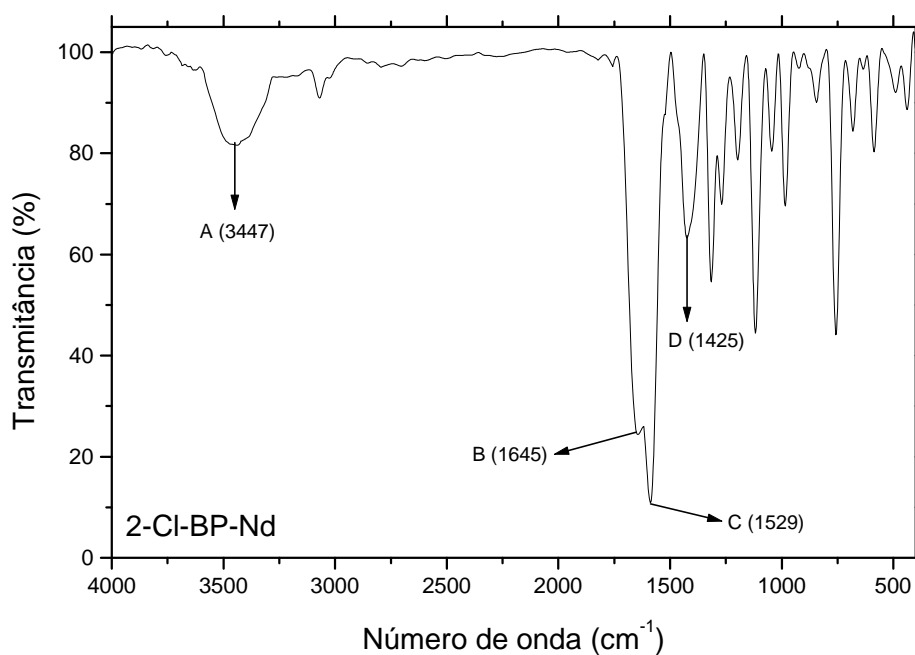
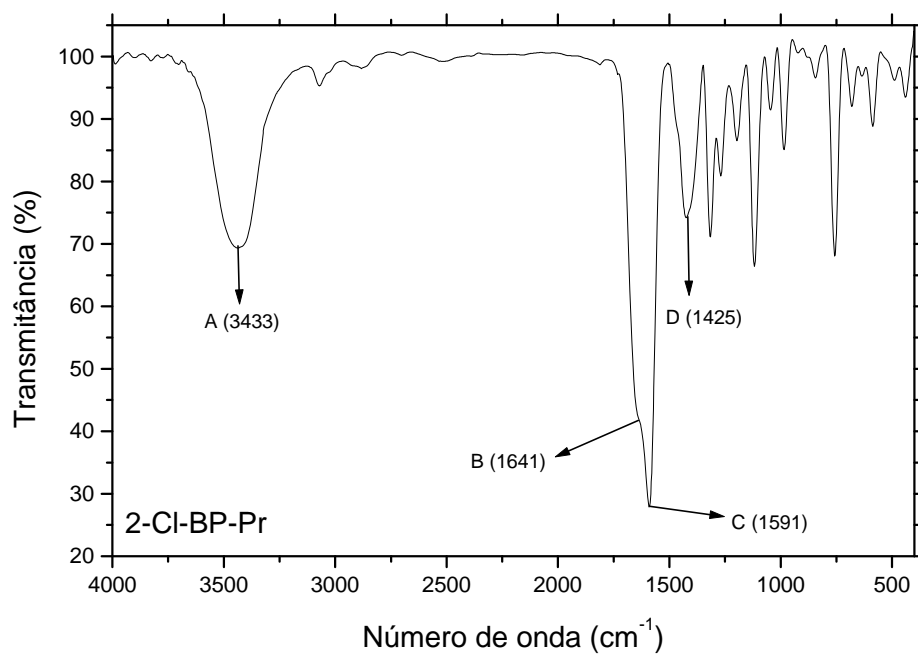


Figura 39: Espectro de absorção na região do infravermelho dos 2-clorobenzalpiruvatos de Pr e Nd.

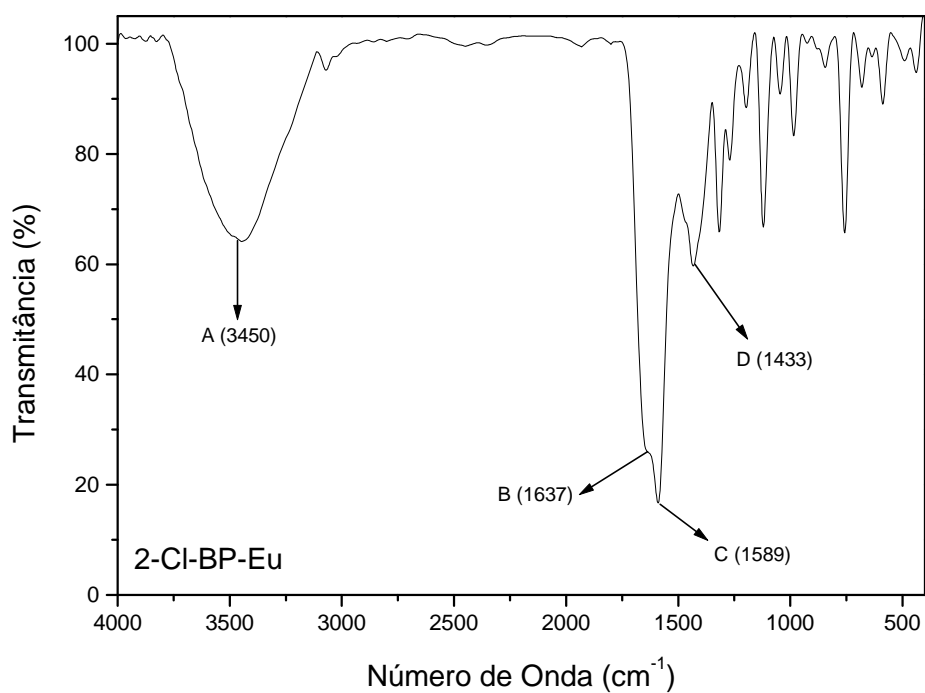
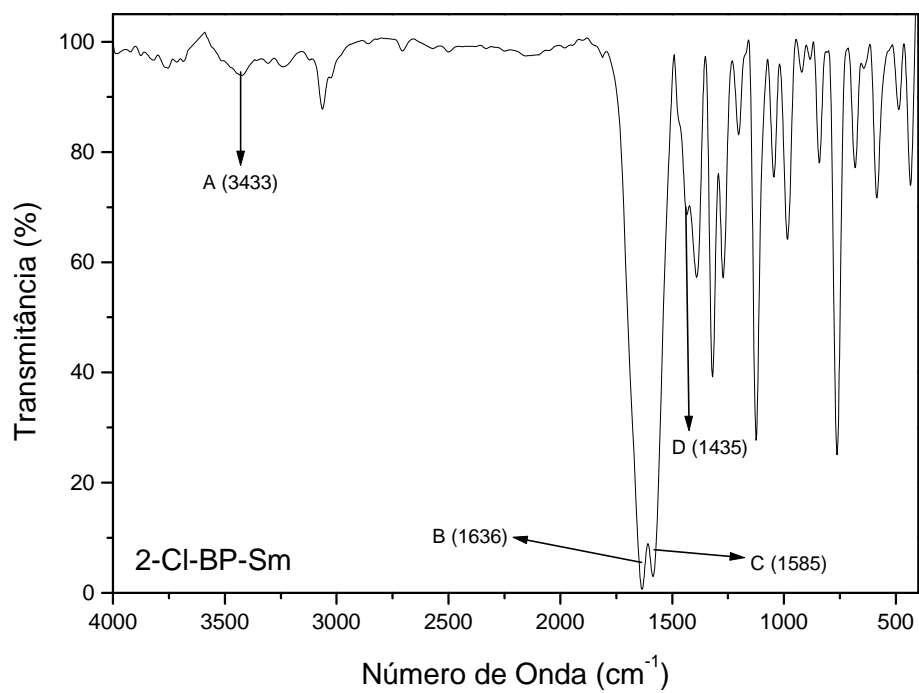


Figura 40: Espectro de absorção na região do infravermelho dos 2-clorobenzalpiruvatos de Sm e Eu.

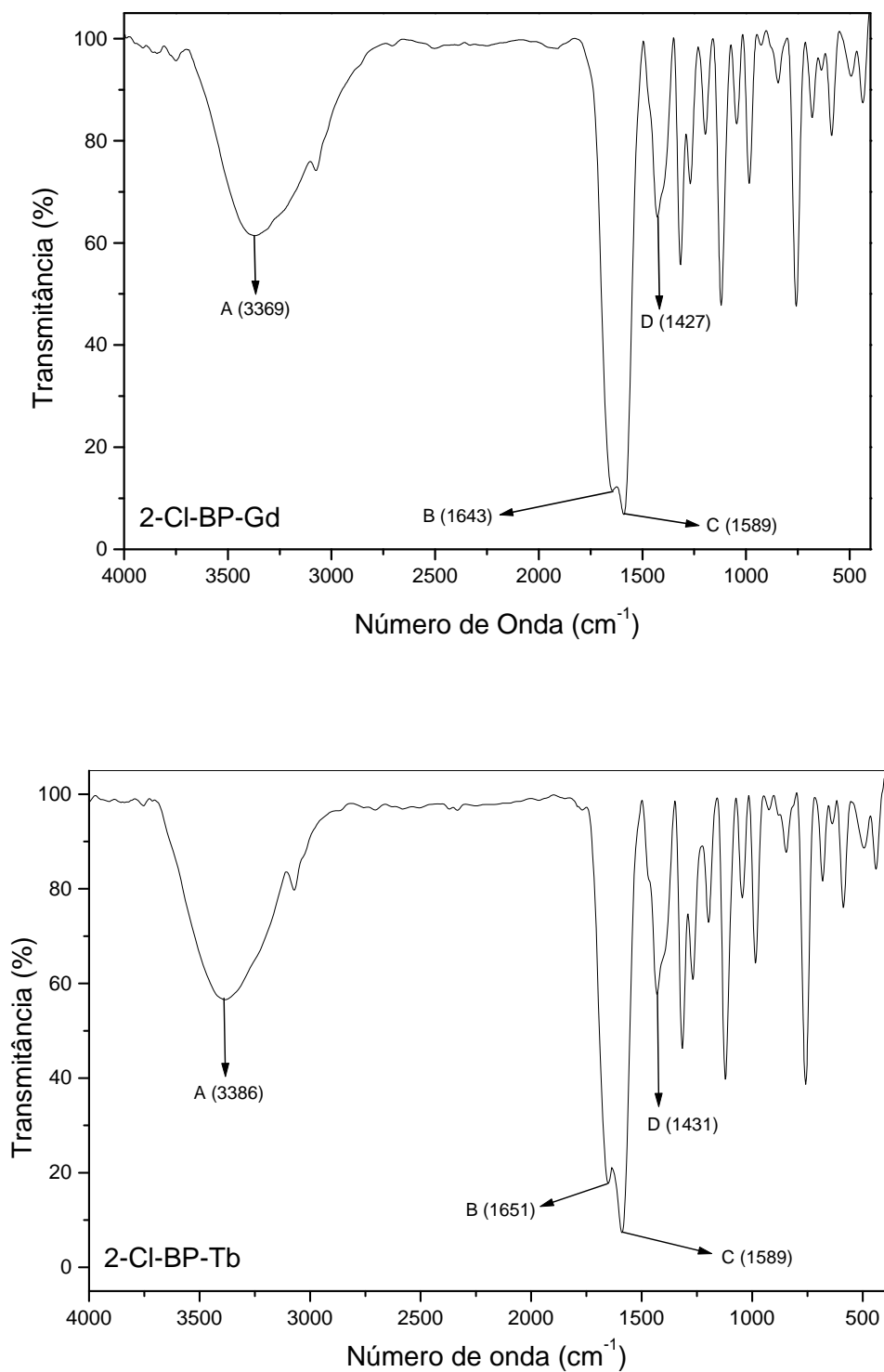


Figura 41: Espectro de absorção na região do infravermelho dos 2-clorobenzalpiruvatos de Gd e Tb.

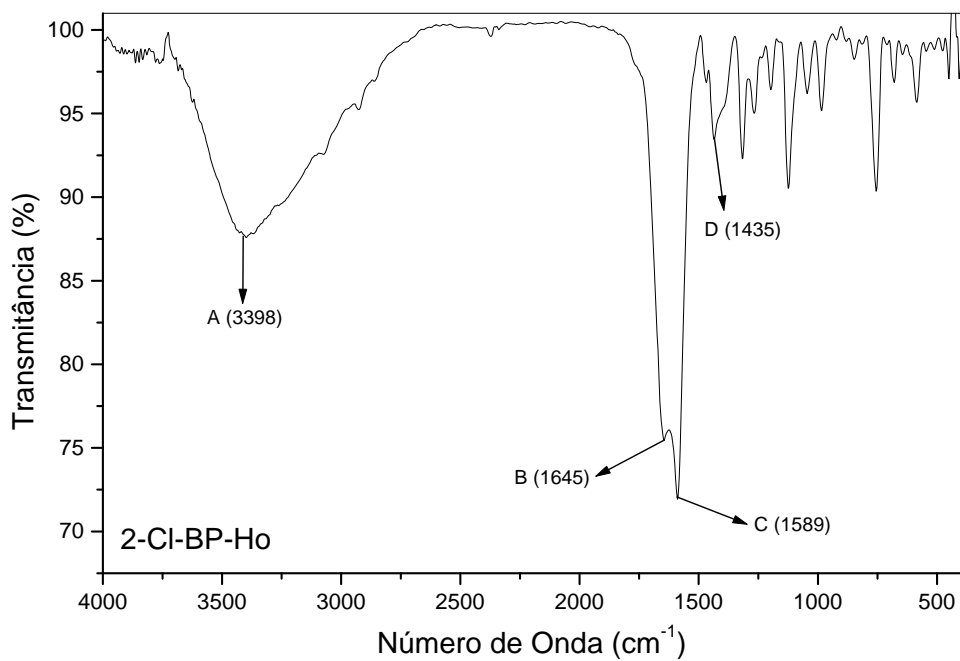
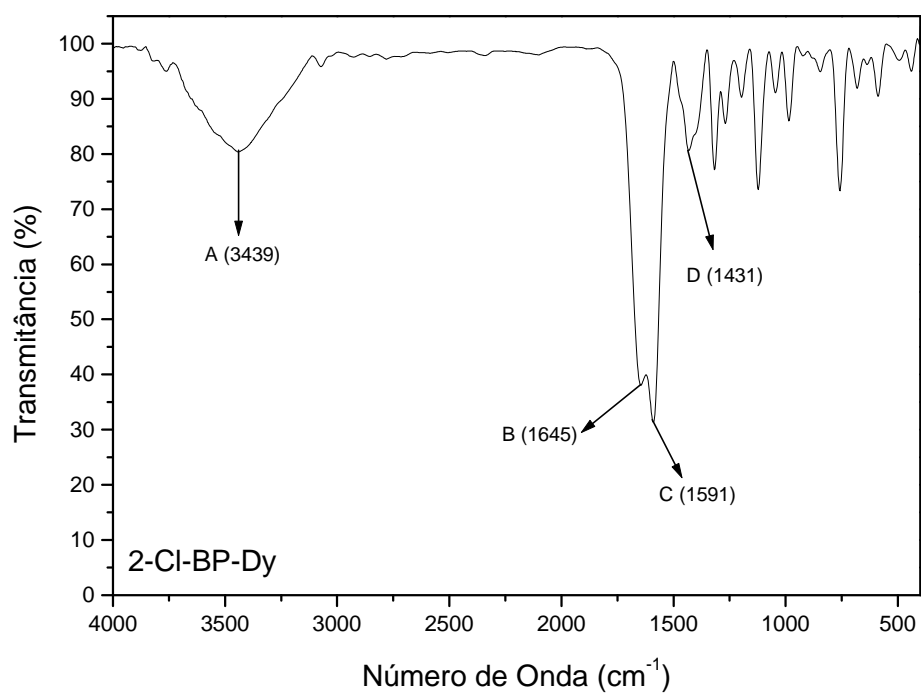


Figura 42: Espectro de absorção na região do infravermelho dos 2-clorobenzalpiruvatos de Dy e Ho.



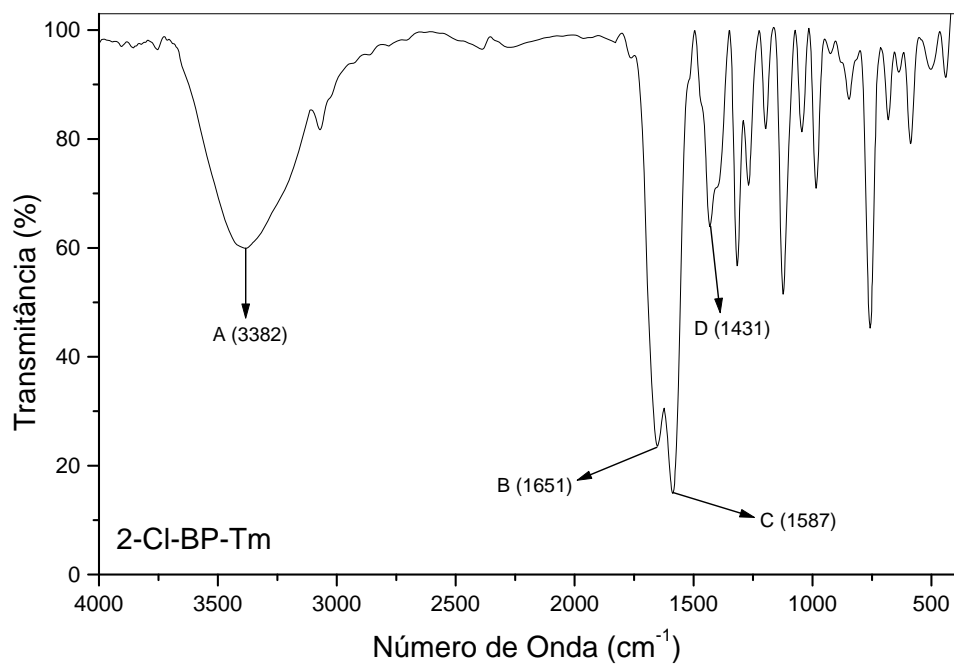
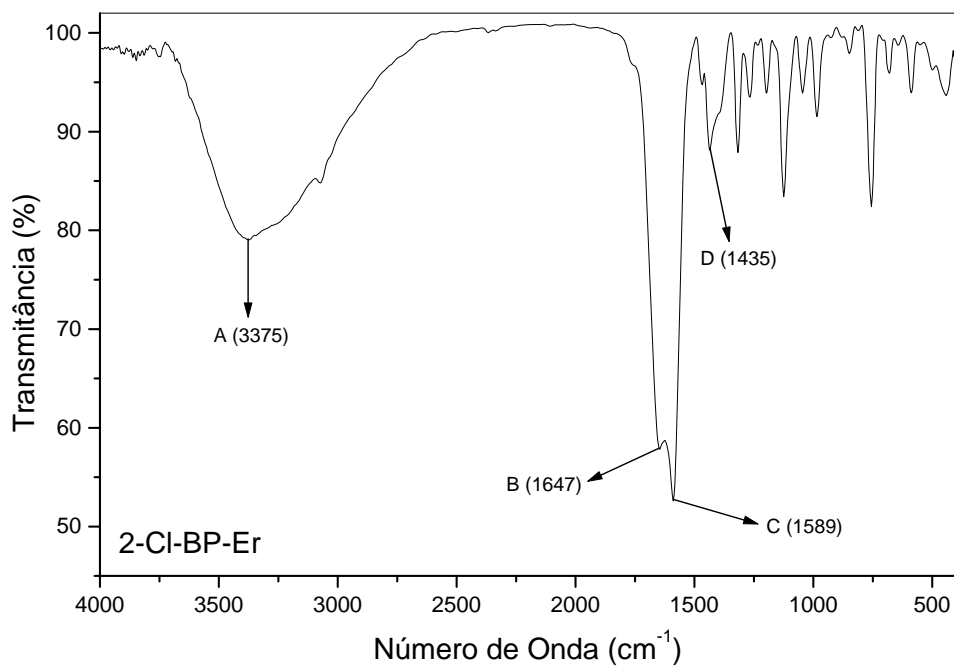


Figura 43: Espectro de absorção na região do infravermelho dos 2-clorobenzalpiruvatos de Er e Tm.

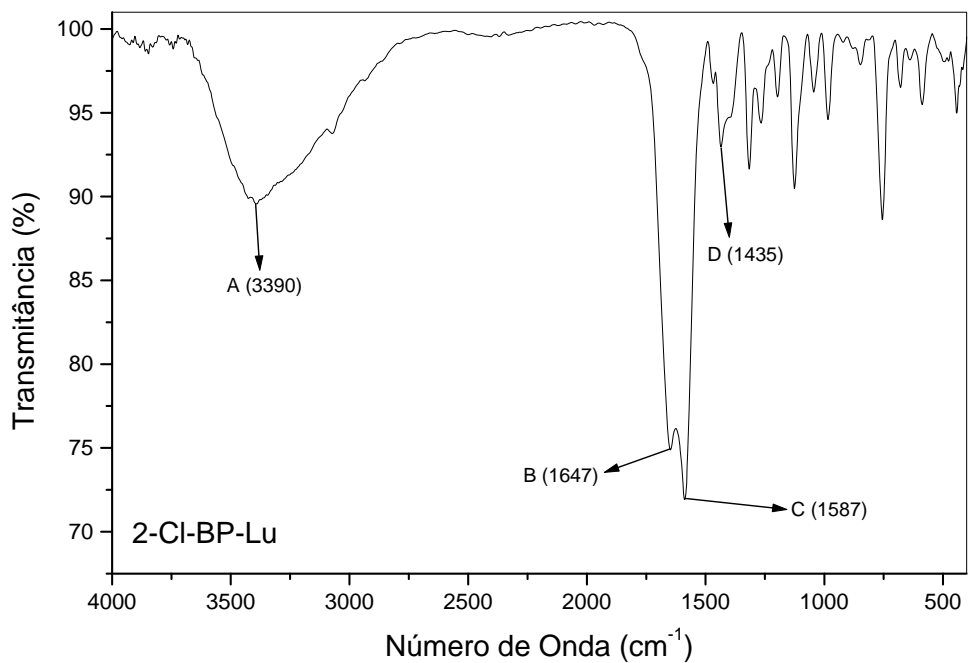
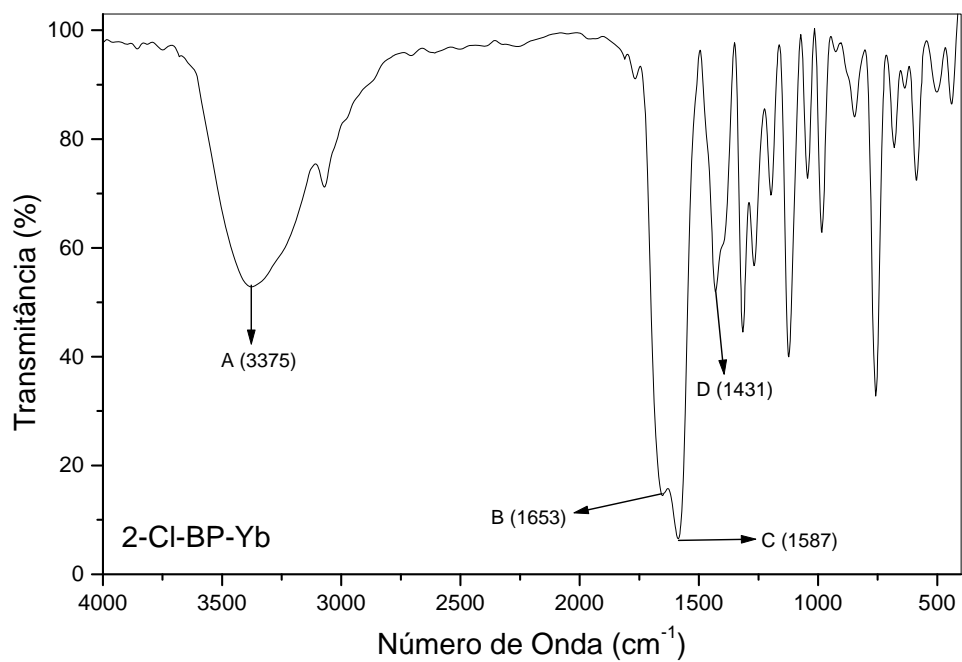


Figura 44: Espectro de absorção na região do infravermelho dos 2-clorobenzalpiruvatos de Yb e Lu.

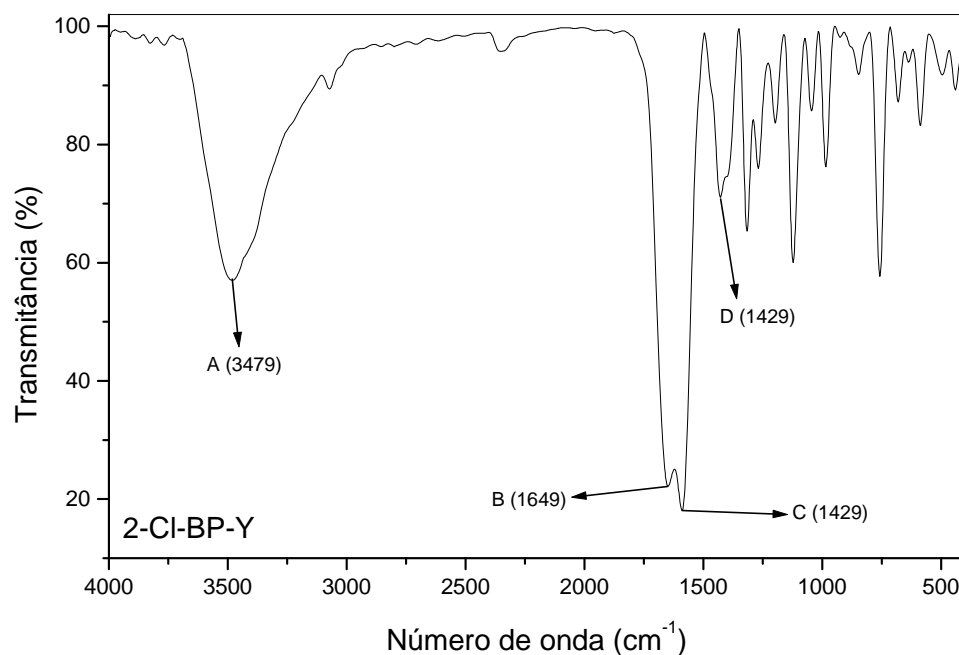


Figura 45: Espectro de absorção na região do infravermelho do 2-clorobenzalpiruvato de Y.

Tabela 17. Dados espectroscópicos obtidos na região do infravermelho para o 2-clorobenzalpiruvato de sódio (NaL) e os seus respectivos complexos de lantânio, lantanídeos e ítrio ( $2\text{-Ln(L)}_3$ ) onde Ln = lantanídeos e L = 2-clorobenzalpiruvato

Compostos	$\nu_{\text{OH}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_{\text{assim.CO}_2^-}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_{\text{sim.CO}_2^-}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_{\text{C=O}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu_1$	$\Delta\nu_2$
NaL.0,5H <sub>2</sub> O	3447	1616	1402	1684	214	-
La(L) <sub>3</sub>	3471	1591	1437	1668	154	16
Ce(L) <sub>3</sub>	3421	1591	1437	1668	154	16
Pr(L) <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O	3433	1591	1425	1641	166	43
Nd(L) <sub>3</sub> .3H <sub>2</sub> O	3447	1589	1425	1645	164	39
Sm(L) <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O	3433	1585	1435	1636	150	48
Eu(L) <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O	3450	1589	1433	1637	156	47
Gd(L) <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O	3369	1589	1427	1643	162	41
Tb(L) <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O	3386	1589	1431	1651	158	33
Dy(L) <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O	3439	1591	1431	1645	160	39
Ho(L) <sub>3</sub> .3H <sub>2</sub> O	3398	1589	1435	1645	154	39
Er(L) <sub>3</sub> .3H <sub>2</sub> O	3375	1589	1435	1647	154	37
Tm(L) <sub>3</sub> .3H <sub>2</sub> O	3382	1587	1431	1651	156	33
Yb(L) <sub>3</sub> .3H <sub>2</sub> O	3375	1587	1431	1653	156	31
Lu(L) <sub>3</sub> .3H <sub>2</sub> O	3390	1587	1435	1647	152	37
Y(L) <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O	3479	1589	1429	1649	160	35

$$\Delta\nu_1 = [\nu_{\text{assim.CO}_2^-} (2\text{-Cl-BP-M})] - [\nu_{\text{sim.CO}_2^-} (2\text{-Cl-BP-M})].$$

$$\Delta\nu_2 = [\nu_{\text{C=O}} (2\text{-Cl-BP-Na})] - [\nu_{\text{C=O}} (2\text{-Cl-BP-M})];$$

Para os 2-clorobenzalpiruvatos de lantânio, lantanídios e ítrio, observou-se na região de 3479 a 3375  $\text{cm}^{-1}$ , o estiramento do grupo OH atribuído à presença de moléculas de água de hidratação.

A banda de absorção referente ao modo normal de vibração do estiramento da carbonila cetônica (C=O) foi observada nos espectros dos 2-clorobenzalpiruvatos de lantânio, lantanídios e ítrio variou de 1668 a 1636  $\text{cm}^{-1}$ . Para a carbonila cetônica foi observado um deslocamento para números de onda menores para os complexos em relação ao sal de sódio. Sugerindo assim a participação da carbonila cetônica na coordenação com o metal [58].

A banda de absorção referente à vibração do estiramento simétrico e assimétrico do grupo carboxilato para os 2-clorobenzalpiruvatos de lantânio, lantanídios e ítrio foi observada na região de 1437-1425 e 1591-1585  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente. Verificou-se um deslocamento para números de onda menores para as bandas do estiramento assimétrico do grupo carboxilato e maiores para o estiramento simétrico em comparação ao sal de sódio.

Os valores de  $\Delta\nu [v_{\text{assim.}(\text{COO}^-)} - v_{\text{sim.}(\text{COO}^-)}]$  obtidos para os 2-clorobenzalpiruvatos de lantânio, lantanídios e ítrio, apresentaram homogeneidade dentro de toda a série, sugerindo que o ligante está coordenado ao metal de forma similar para todos os compostos. A Figura 46 mostra uma comparação dos espectros de absorção na região do infravermelho dos 2-clorobenzalpiruvatos de lantânio, lantanídios e ítrio com o ligante sal de sódio.

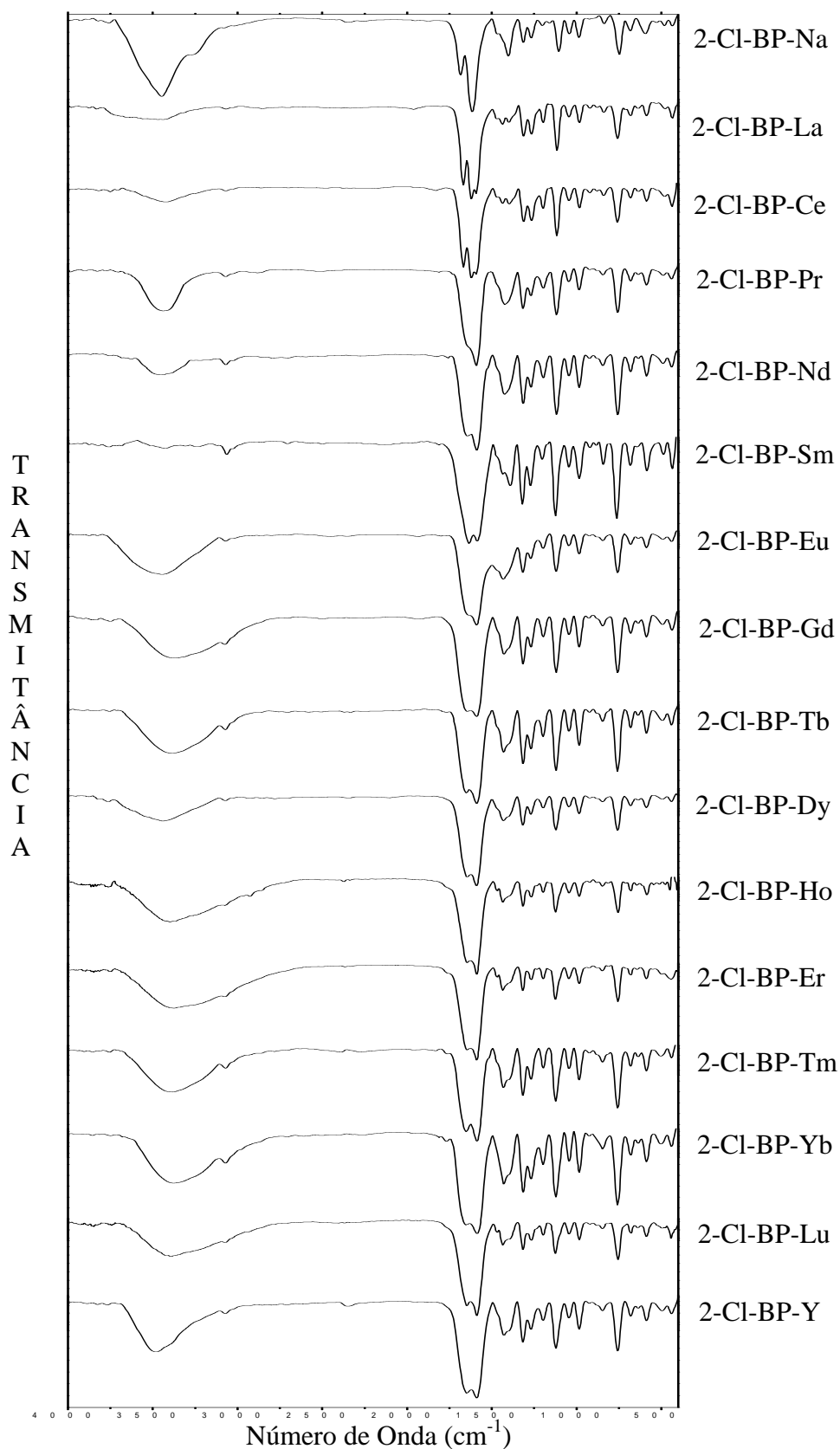


Figura 46: Comparação dos espectros de absorção na região do infravermelho dos 2-clorobenzalpiruvatos de lantânio, lantanídeos e ítrio e o 2-clorobenzalpiruvato de sódio.

## 4.7 – Modelagem Molecular

Modelagem Molecular (MM) compreende um número de ferramentas e métodos computacionais e teóricos que tem como objetivo entender e prever o comportamento de sistemas reais; usadas para descrever e prever estruturas moleculares, propriedades do estado de transição e equilíbrio de reações, propriedades termodinâmicas, entre outras.

Esses métodos abrangem estudos de minimização de energia de moléculas, análise conformacional, simulações de dinâmica molecular, entre outros; e são aplicáveis de átomos isolados a biomacromoléculas.

Além de fornecer dados estruturais, os cálculos teóricos são usados também com interesse químico e farmacológico, como para computar calores de formação de moléculas, distâncias interatômicas, energias eletrônicas de HOMO e LUMO, energias de ionização, densidades eletrônicas atômicas, cargas atômicas líquidas, ordens de ligação, momentos dipolo, entre outros.

O grande desenvolvimento da MM deveu-se em grande parte ao avanço dos recursos computacionais em termos de *hardware* e *software*. No passado, a utilização da MM era restrita a um seleto grupo de pessoas que desenvolviam seus próprios programas. Atualmente não é mais necessário a um modelista compor seu próprio programa em virtude deles serem comercializados através de grandes companhias e até mesmo de laboratórios acadêmicos.

A MM fornece informações importantes para o processo de planejamento de fármacos. Ela permite a obtenção de propriedades específicas de um composto que podem influenciar na interação com seu receptor. Como exemplo, pode-se citar o mapa de potencial eletrostático, o contorno da densidade eletrônica e as energias e os coeficientes dos orbitais de fronteira HOMO e LUMO. Outras informações importantes também podem ser obtidas a partir da comparação estrutural entre diferentes moléculas, o que permite a geração de um índice de similaridade que pode ser correlacionado com a atividade farmacológica.

#### 4.7.1 - Formatos e Coordenadas

Existe um número variado de programas de química computacional. Cada programa tem o seu próprio formato de entrada e saída de dados. Podemos classificar os mais empregados entre os que fazem uso de:

- a) uma matriz de coordenadas Z, ou coordenadas internas;
- b) uma matriz de coordenadas xyz;
- c) uma matriz xyz mais uma matriz de conectividade e
- d) informações cristalográficas.

Serão descritos somente os três primeiros casos:

##### a) Coordenada Interna, Matriz-Z

Essa é uma matriz de coordenadas dependentes. Cada átomo I, a partir do segundo, está conectado a um átomo anterior J através de uma distância I J, fazendo um ângulo I J K, a partir do terceiro K, descrevendo um ângulo entre dois planos, ângulo diedro IJKL com um quarto átomo L, portanto a partir do quarto átomo. São  $3N-6$  coordenadas internas necessárias para descrever a molécula, distâncias, ângulos e diedros. Programas como: Gaussian, Gamess, Molden, Mopac e Hyperchem utilizam a matriz Z diretamente em suas entrada de dados.

Entretanto os formatos de entrada deste programas diferem em várias linhas. Os programas lêem os dados de entrada linha a linha, em geral utilizando instruções em linguagem Fortran, neste caso a linha tem em geral 80 caracteres ou colunas. Desta forma algumas leituras são ditas formatadas, cada coluna de uma linha pode conter determinada informação. A linha abaixo tem 72 entradas, útil para programas compilados no Fortran padrão 77.

012345678901234567890123456789012345678901234567890123456789  
012

**b) Matriz de Coordenadas Cartesianas.**

O uso de matriz em coordenadas cartesianas retira informações diretas de pares ligados contido na matriz-Z. Mopac, Gaussian, Gamess utilizam matriz em coordenadas cartesianas. A definição de coordenada cartesiana não requer como na matriz-Z o uso do primeiro átomo na origem. A diferença entre o Gaussian, o Mopac e o Gamess é menor e encontra-se na seqüência.

Z-Matriz Gaussian:

Símbolo ou número Atômico	*	X	Y	Z
------------------------------	---	---	---	---

\* essa coluna depende da otimização não existir ou ser zero.

Z-Matriz MOPAC:

Símbolo ou Número Atômico	X	Bandeira	Y	Bandeira	Z
------------------------------	---	----------	---	----------	---

Z-Matriz CAMESS:

Nome	Número Atômico	X	Y	Z
------	-------------------	---	---	---

**c) Matriz xyz mais uma matriz de conectividade (PDB)**

Um sistema de entrada de dados bastante utilizado é o PDB principalmente em estudos envolvendo proteínas. No PDB, a matriz de coordenadas cartesianas é seguida de uma matriz de conectividades, na seção CONECT.



Programas como o Spartan, Molden e Hyperchem utilizam também esse formato, em geral com uma boa compatibilidade. Os programas de visualização WebLabView e Rasmol também utilizam o formato PDB para a leitura de dados.

#### 4.7.2 - Construção da Matriz de Coordenadas Internas

A matriz de coordenadas internas é composta por seis parâmetros: distância, ângulo, diedro, conectividades IJ, IJK e IJKL respectivamente. O exemplo mais simples seria a molécula de H<sub>2</sub>:

1 – numerar os átomos: H(1)-H(2)

2 – como somente existem dois átomos, necessitamos apenas da distância para definir a geometria, podemos usar  $d(\text{H}(1)\text{-H}(2)) = 0.71\text{Å}$ .

3- a conectividade IJ está implícita, pois somente temos uma possibilidade (2-1).

No caso de uma molécula com três átomos, teremos que identificar a conectividade IJ e um ângulo IJK. O exemplo da molécula de água Figura 47, utiliza a conectividade H(1)-O(2)-H(3), portanto o ângulo 3-2-1 é o próprio ângulo de ligação da molécula de água, seguindo as ligações químicas.

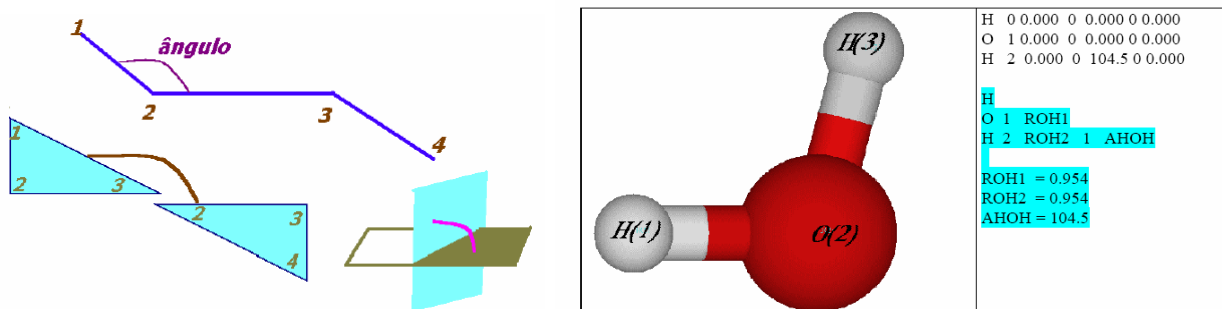


Figura 47: Representação geométrica da molécula de água.

Quando temos quatro ou mais átomos é necessário identificar um ângulo, o diedro, o qual é o ângulo entre dois planos, como é representado na Figura 48.

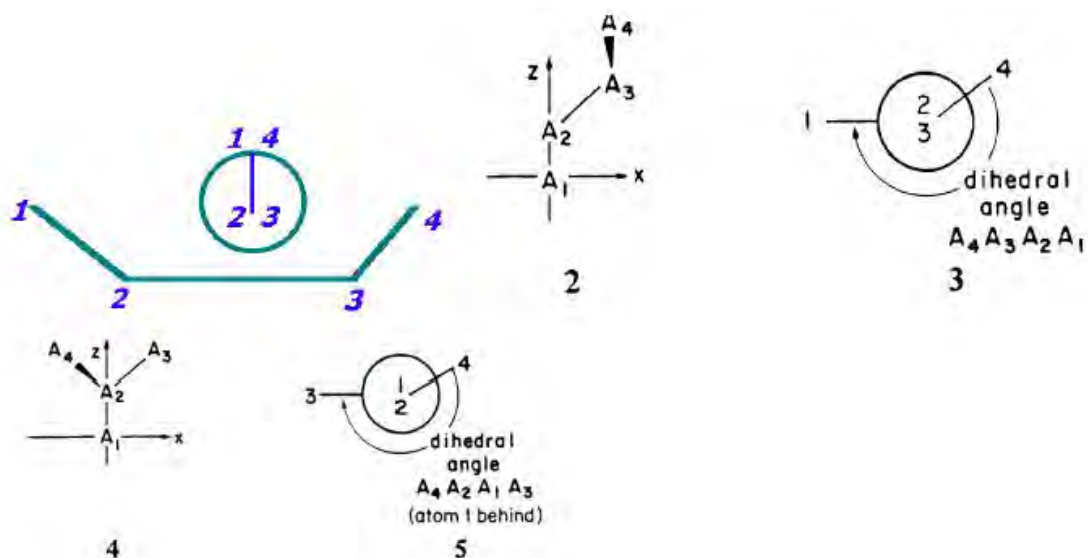
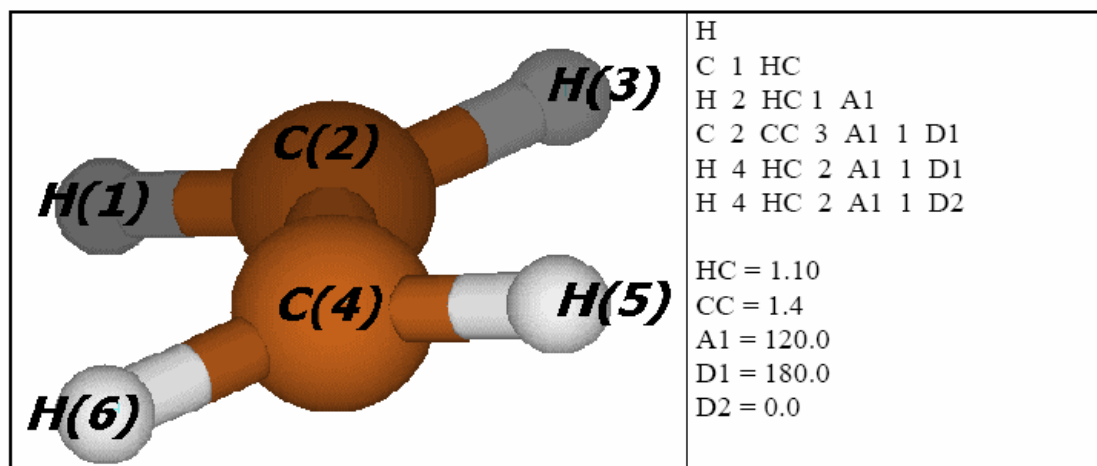
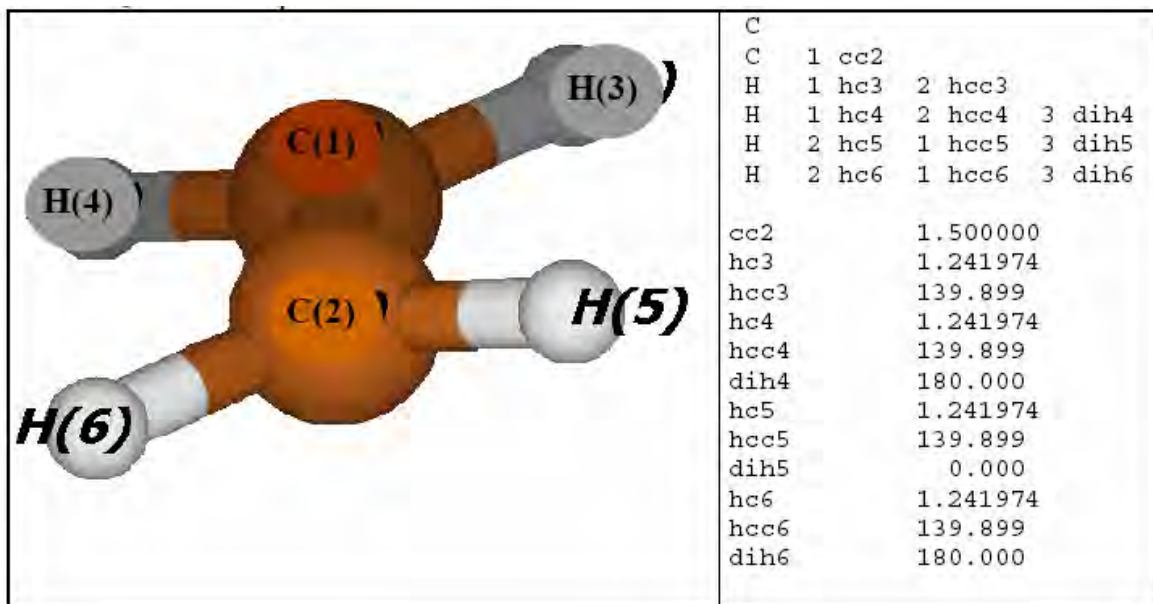


Figura 48: Representação geométrica dos ângulos e do diedro de um composto constituído por quatro átomos.

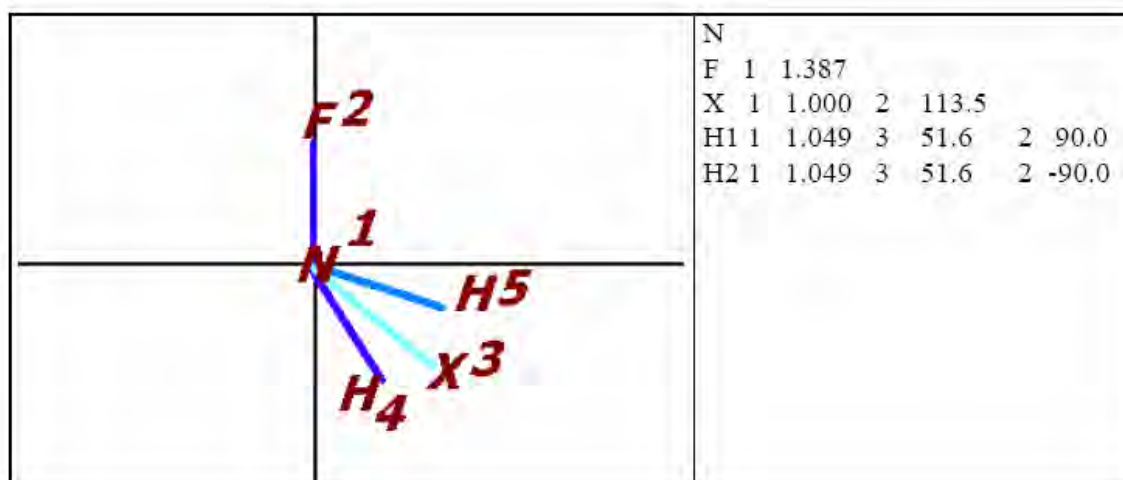
Para o eteno, teremos a seguinte matriz-Z:



Que também pode ser escrita como:



Em alguns casos pode ser útil utilizar o chamado átomo fantasma, uma referência no espaço que possibilita escrever melhor a matriz-Z. Como no exemplo da fluoramina abaixo:



### 4.7.3 – Teoria do Orbital Molecular e Método de Hartree-Fock

A teoria do orbital molecular é uma extensão das idéias de Borh onde existe uma função de estado para cada elétron e a composição destas, forma a função de estado total dos N elétrons. Ela foi desenvolvida originalmente por Hartree, Slater, Roothaan, Löwdin e muitos outros e culminou com o prêmio Nobel conferido a Robert S. Mulliken em 1966 [60].

O método de Hartree-Fock, em estrutura eletrônica, busca uma solução aproximada para o estado fundamental de um sistema de elétrons num átomo, numa molécula ou em um sólido.

Para obter a melhor aproximação possível nessa forma monodeterminantal é preciso desenvolver um critério de escolha das funções de estado de uma partícula, i.e., dos *spin-orbitais*, que comporão o determinante de Slater. Esse critério é obtido usando o método variacional [60].

Para os cálculos teóricos das estruturas e dos espectros na região do infravermelho do ácido 2-clorobenzalpirúvico, 2-clorobenzalpiruvato de sódio e do 2-clorobenzalpiruvato de lantânio foram calculados pela função de onda *ab initio* SCF método Hartree-Fock-Roothan [62] usando-se split valence (LanL2DZ) basis set [62-65]. Os cálculos moleculares foram realizados no programa Gaussian 98 [67] utilizando-se um computador IBM power 3.

Os resultados obtidos pelos cálculos quânticos para o 2-clorobenzalpiruvato de lantânio demonstraram que a estrutura bidentada onde a carbonila cetônica participa da coordenação com o metal é a que tem a menor energia total de formação quando comparada às estruturas unidentadas e bidentadas através do carboxilato. Fazendo-se uma correlação em função das energias totais de formação obtidas pelos cálculos quânticos;  $B5 < U < B4$  onde B5 = estrutura bidentada com participação da carbonila cetônica na coordenação com o metal formando um anel de cinco membros, U = estrutura unidentada entre o carboxilato e o metal e B4 = estrutura bidentada entre o carboxilato e o metal formando um anel de quatro membros. Esses modelos estruturais, as respectivas energias totais de formação e comprimentos de ligação são mostradas nas Figuras 49-51. Na Figura 52 são apresentados alguns ângulos de ligação entre os átomos para a estrutura B5.

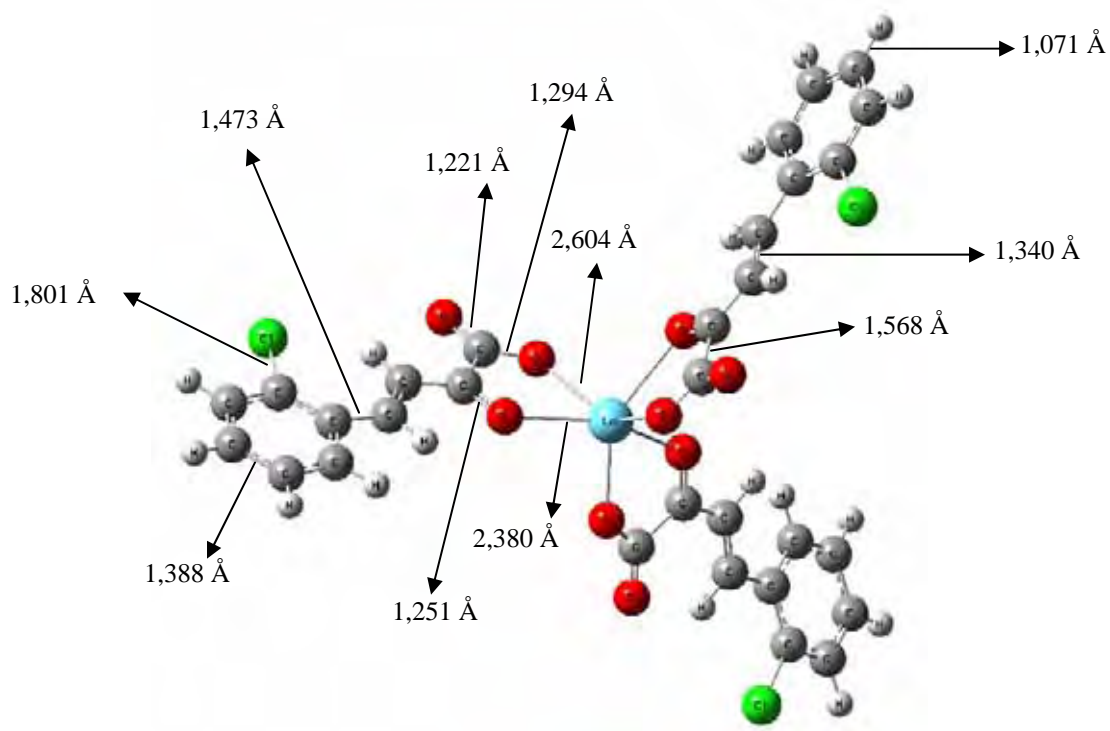


Figura 49: Modelo estrutural bidentado (anel de 5 membros) e comprimentos de ligação teóricos do 2-Cl-BP-La otimizado no programa Gaussian 98, pelo método Hartree-Fock-Roothan [61] usando-se split valence e com a base LanL2DZ. Energia total de formação =  $-1.189.122,73993$  Kcal mol<sup>-1</sup>.

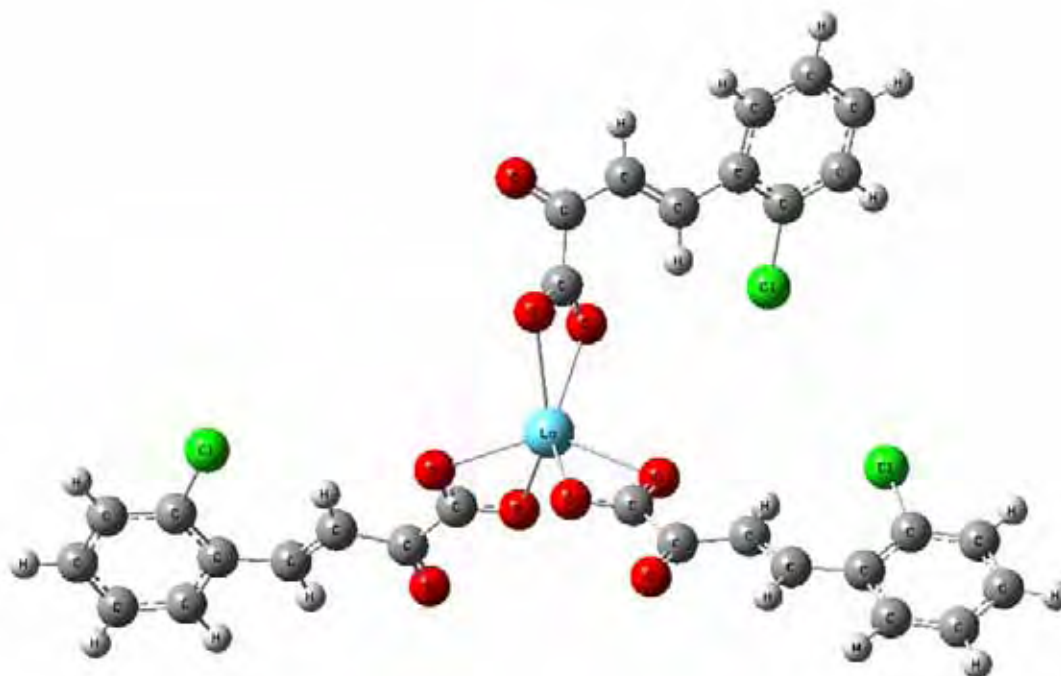


Figura 50: Modelo estrutural bidentado (anel de quatro membros) do 2-Cl-BP-La otimizado no programa Gaussian 98, pelo método Hartree-Fock-Roothan [61] usando-se split valence e com a base LanL2DZ. Energia total de formação =  $-1.189.085,34055$  Kcal mol<sup>-1</sup>.

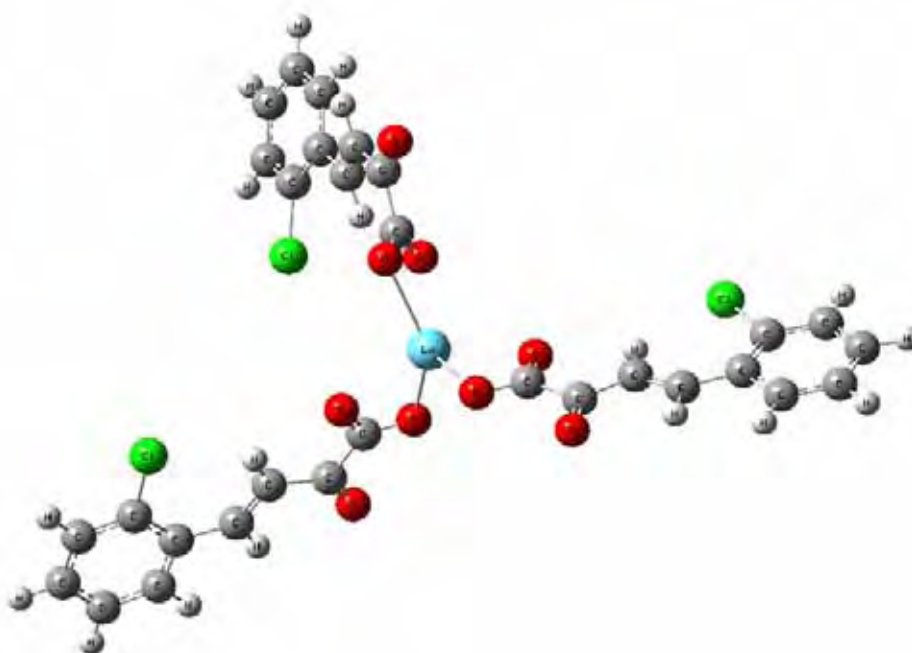


Figura 51: Modelo estrutural unidentado do 2-Cl-BP-La otimizado no programa Gaussian 98, pelo método Hartree-Fock-Roothan [61] usando-se split valence com a base LanL2DZ. Energia total de formação =  $-1.189.085,77551 \text{ Kcal mol}^{-1}$ .

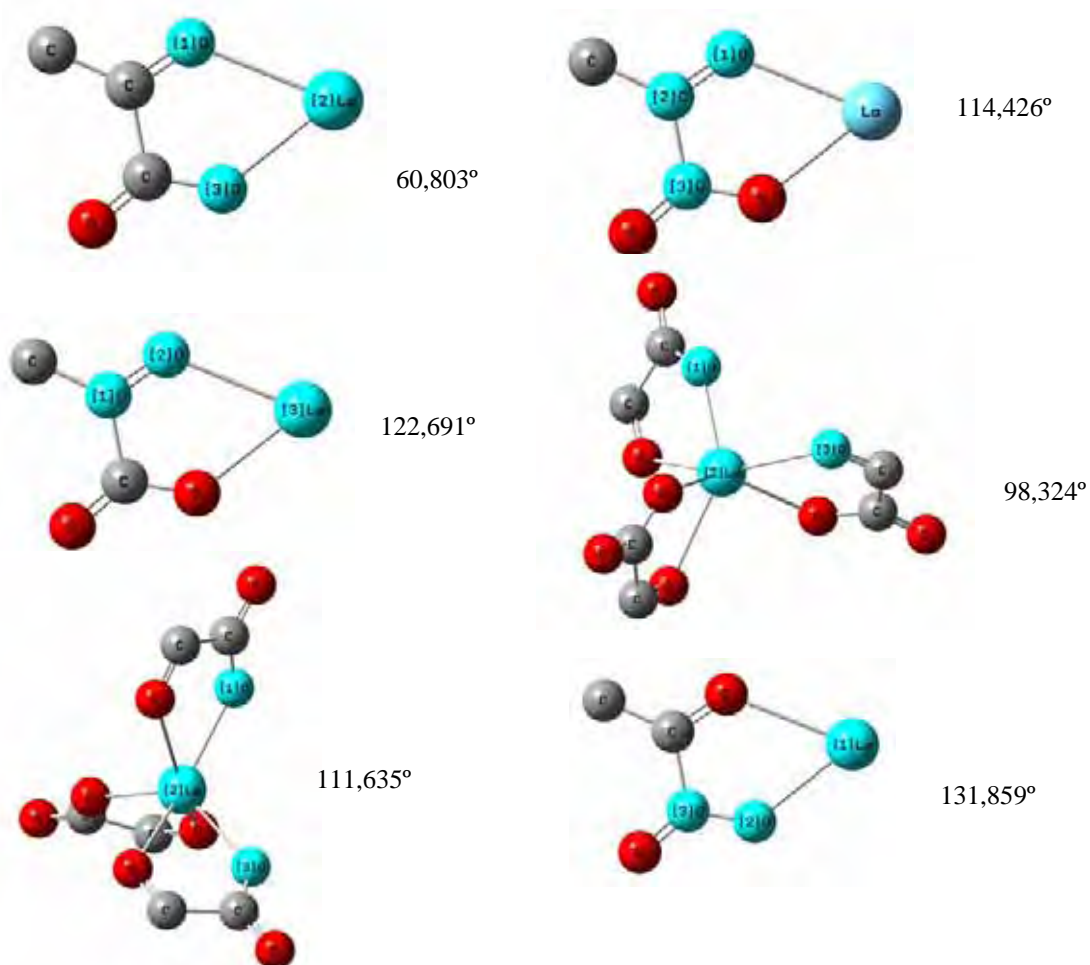


Figura 52: Fragmentos do Modelo estrutural e ângulos de ligação teórico do 2-Cl-BP-La otimizado no programa Gaussian 98, pelo método Hartree-Fock-Roothan [61] usando-se split valence e com a base LanL2DZ.

Modelos estruturais e as respectivas energias de formação também foram calculados para o 2-clorobenzalpiruvato de sódio e para o ácido 2-clorobenzalpirúvico. Esses modelos são mostrados na Figuras 53 e 54.

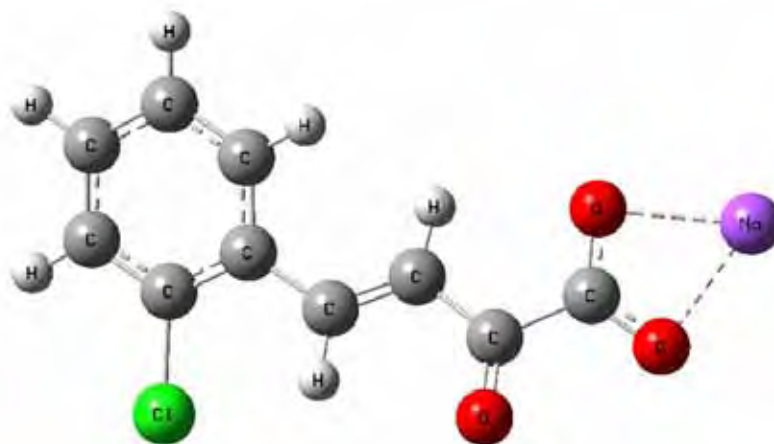


Figura 53: Modelo estrutural do 2-Cl-BP-Na otimizado no programa Gaussian 98, pelo método Hartree-Fock-Roothan [61] usando-se split valence e com a base LanL2DZ. Energia total de formação =  $-770.505,276953 \text{ Kcal mol}^{-1}$ .

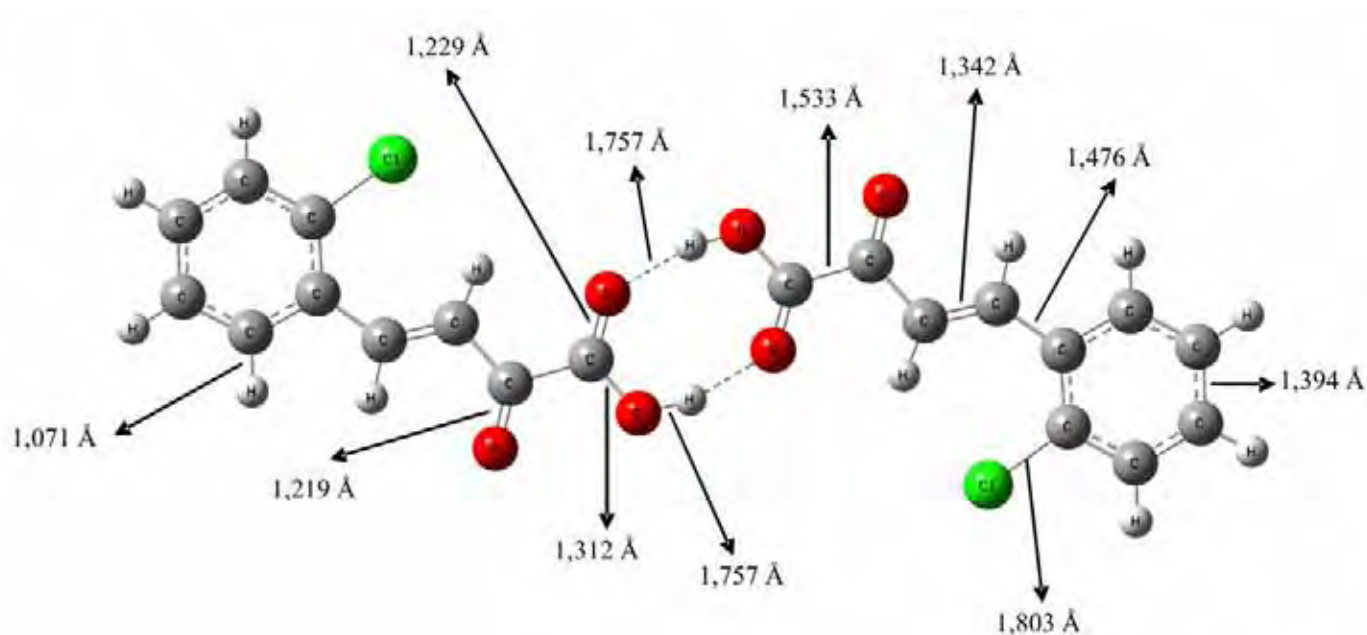


Figura 54: Modelo estrutural e comprimentos de ligação teóricos do 2-Cl-BP-H otimizado no programa Gaussian 98, pelo método Hartree-Fock-Roothan [61] usando-se split valence e com a base LanL2DZ. Energia total de formação =  $-780.452,177396 \text{ Kcal mol}^{-1}$ .

Os dados do infravermelho teórico e experimental para o 2-clorobenzalpiruvato de sódio e 2-clorobenzalpirato de lantânio são mostrados na Tabela 18

Tabela 18. Dados do infravermelho teórico e experimental para o 2-clorobenzalpiruvato de sódio, 2-clorobenzalpirato de lantânio.

Compostos	$\nu_{\text{assim.CO}_2^-}$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) experimental	$\nu_{\text{assim.CO}_2^-}$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) teórico	$\nu_{\text{sim.CO}_2^-}$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) experimental	$\nu_{\text{sim.CO}_2^-}$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) teórico	$\nu_{\text{C=O}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) experimental	$\nu_{\text{C=O}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) teórico
2-Cl-BP-Na	1616	1671	1402	1529	1684	1827
2-Cl-BP-La	1591	1525	1437	1425	1668	1696

Os valores teóricos obtidos para o infravermelho do 2-Cl-BP-La mostraram boa coerência quando comparados com os valores experimentais. Para os estiramentos assimétrico, simétrico do carboxilato e para o estiramento C=O da carbonila cetônica formaram observadas discrepâncias de -4,15%, -0,83% e +1,7% respectivamente quando comparados aos valores experimentais.

Para o 2-Cl-BP-Na valores teóricos dos estiramentos assimétrico, simétrico do carboxilato e para o estiramento C=O da carbonila cetônica formaram observadas discrepâncias de +3,4%, +9,1% e +8,5% respectivamente quando comparados aos valores experimentais.

Para o 2-Cl-BP-H os resultados teóricos obtidos para as deformações axiais O—H das pontes de hidrogênio formadas pelos carboxilatos do dímero, C=O da carbonila cetônica e C=O da carbonila carboxílica foram:  $3626 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1892 \text{ cm}^{-1}$  e  $1835 \text{ cm}^{-1}$  respectivamente. Quando comparados aos resultados experimentais apresentaram discrepâncias de +3,2% , +9,1% e 9,3% respectivamente.

Os resultados dos cálculos quânticos teóricos em geral foram satisfatórios, pois nenhum valor teve discrepância maior do que 10% quando comparado com os seus respectivos valores experimentais. Mostrando que os cálculos teóricos são de grande valia para a elaboração de modelos estruturais e na escolha de estruturas energeticamente mais favoráveis. Os resultados obtidos poderiam ser melhorados, mas o custo computacional seria mais elevado e tomaria muito mais tempo.



## 5 – Conclusão

Na nova proposta de síntese para 2-clorobenzalpiruvato de sódio e seu respectivo ácido observou-se um aumento no rendimento da reação (em torno de 3 vezes) e no tempo de reação (De 3 dias para 6 horas).

Os 2-clorobenzalpiruvatos de lantânio, lantanídeos e ítrio foram sintetizados, caracterizados por TG-DTA, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, análise elementar, difração de raios X, espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDX) e complexometria com EDTA.

As curvas TG-DTA forneceram informações importantes com relação a estequiometria, decomposição térmica, estabilidade térmica e sendo assim possível estabelecer uma formula geral para esses compostos:  $\text{Ln}(\text{L})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  onde  $\text{Ln} = \text{Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu-Lu}$ ,  $\text{L} = 2\text{-clorobenzalpiruvato}$  e  $n = \text{número de moléculas de H}_2\text{O}$ .

As curvas DSC forneceram informações importantes com relação ao comportamento térmico, decomposição térmica e entalpia de desidratação para os compostos sintetizados. Foi de grande ajuda para a verificação dos êxitos nas sínteses do ligante, pois através das curvas DSC foi calculado o ponto de fusão e a entalpia de fusão para o ácido 2-clorobenzalpirúvico. Esses dados eram utilizados como parâmetros para identificar o ligante e quantificar a pureza do mesmo.

Os difratogramas de raios X permitiram observar que somente os 2-clorobenzalpiruvatos de La, Ce, Pr, Nd e Sm apresentaram-se na forma cristalina, os demais compostos de lantanídeos e ítrio apresentaram-se no estado não cristalino.

Medidas de densidade foram efetuadas para os 2-Cl-BP de Ce, Sm, Eu e Lu e essas medidas são importantes para uma possível determinação estrutural dos compostos por difração de raios X.

As análises de EDX evidenciaram a presença de cloreto no resíduo da decomposição térmica e a estabilidade térmica desses oxicloretos diminui com o aumento do número atômico dos lantanídeos.

Os espectros de absorção na região do infravermelho sugeriram que a coordenação dos compostos ocorre de forma bidentada com o metal e essa coordenação ocorre através do carboxílate com participação da carbonila cetônica.

Os cálculos quânticos realizados permitiram propor um modelo estrutural para o 2-clorobenzalpiruvato de lantânio, 2-clorobenzalpiruvato de sódio e para o ácido

## Conclusão

---

2-clorobenzalpirúvico. Os dados do infravermelho teórico apresentaram boa concordância quando comparados com os valores experimentais.

## 6 – Referências

- 1 MELIOS, C. B. **Sobre a determinação do ácido pirúvico em meios biológicos através da interação - aldeídos aromáticos - piruvatos.** 1973. 466 f. Tese (Doutoramento em Química) - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Araraquara, 1973.
- 2 STECHER, E. D.; INCORVIA, M. J.; KERBEN, B.; LAVINE, D.; OEN, M.; SUHL, E. Synthesis and stereochemistry of arylidenepiruvic acids and derived trans- $\alpha$ -bromocinnamic acids. **J. Org. Chem.**, v. 38, n. 26, p. 4453-4457, 1973.
- 3 MELIOS, C.; DELSIN, A. M.; TOGNOLLI, J. C.; MOLINA, M. Protonation constants of p-substituted benzylidenepyruvic acids. **Eclet. Quim.**, v. 6, p. 51-54, 1981.
- 4 MARQUES, R. N.; MELIOS, C. B.; PEREIRA, N. C. S.; SIQUEIRA, O. S.; MORAES, M.; MOLINA, M.; IONASHIRO, M. Complexation of some trivalent lanthanides, scandium (III) and thorium (IV) by benzylidenepyruvates in aqueous solution. **J. Alloys Compd.**, v. 249, p. 102-105, 1997.
- 5 MELIOS, C. B. **Sistemas binários e ternários, envolvendo o cobre (II) e benzalpiruvatos:** equilíbrio em solução aquosa. 1987. 256 f. Tese (Livre Docência em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1987.
- 6 MELIOS, C. B.; TORRES, V. R.; MOTA, M. H. A.; TOGNOLLI, J. O.; MOLINA, M. Spectrophotometric study of binary and ternary-systems involving metal-ions and benzylidenepyruvates. Equilibria in aqueous-solutions. **Analyst**, v. 109, p. 386-389, 1984.
- 7 PEREIRA, N. C. S.; MELIOS, C. B.; MARQUES, R. N.; SIQUEIRA, O. S.; MORAES, M.; MOLINA, M.; IONASHIRO, M. 4-dimethylaminocinnamylidenepyruvic acid: synthesis, characterization and complexation with trivalent lanthanides, yttrium (III), scandium (III), Thorium (IV) and uranium (VI) in aqueous solution. **J. Alloys Compd.**, v. 249, p. 94-98, 1997.
- 8 MELIOS, C. B.; IONASHIRO, M.; REDIGOLO, H.; MIYANO, M. H.; MOLINA, M. Complexation of trivalent lanthanides and other metal ions by 4-methoxybenzylidenepyruvate, in aqueous solutions. **Eur. J. Solid State Inorg. Chem.**, v. 28, p. 291-294, 1991.

- 9 MELIOS, C. B.; CAMPOS, J. T. S.; MAZZEU, M. A. C.; CAMPOS, L. L.; MOLINA, M.; TOGNOLLI, J. O. Complexation of trivalent lanthanides and yttrium by benzylidenepyruvates in aqueous solution. **Inorg. Chim. Acta.**, v. 139, n. 1/2, p. 163-164, 1987.
- 10 SIQUEIRA, O. S.; MELIOS, C. B.; IONASHIRO, M.; MORAES, M.; MOLINA, M. Complexation of some trivalent lanthanides, scandium (III) and thorium (IV) by benzylidenepyruvate in aqueous solution. **J. Alloys Compd.**, v. 225, p. 267-270, 1995.
- 11 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 Assoc. Bras. Quim.**, v. 47, n. 4, p. 329-332, 1998.
- 12 MENDES, R. A.; CARVALHO FILHO, M. A. S.; FERNANDES, N. S.; MELIOS, C. B.; IONASHIRO, M. A Thermal analysis study of solid-state compounds of 4-chlorobenzylidenepyruvate with Cu(II), Zn(II) and Pb(II). **Anais Assoc. Bras. Quim.**, v. 48, n. 4, p. 212-215, 1999.
- 13 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. **Thermochim. Acta**, v. 221, p. 53-62, 1993.
- 14 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. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 10, n. 3, p. 209-213, 1999.
- 15 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. **J. Therm. Anal. Calorim.**, v. 59, p. 663-668, 2000.
- 16 LELES, M. I. G.; MELIOS, C. B.; D' ASSUNÇÃO, L. M.; IONASHIRO, M. Preparation and thermal behaviour of mixture of basic carbonate and 4-dimethylaminocinnamylidenepyruvate with lanthanides (III) and yttrium (III) in the solid state. **Eclét. Quim.**, v. 24, p. 29-44, 1999.

- 17 BANNACH, G.; SCHNITZLER, E.; MELIOS, C. B.; IONASHIRO, M. Synthesis and thermal studies of solid state 2-chlorobenzylidenepyruvic acid and its compounds with sodium, aluminum(III), gallium(III) and indium(III) cations. **Eclet. Quim.**, v. 29, n. 1, p. 31-40, 2004.
- 18 COOPER, A. J. L.; GINOS, J. Z.; MEISTER, A. Synthesis and properties of the  $\alpha$ -keto acids. **Chem. Rev.**, v. 83, n. 3, p. 321-358, 1983.
- 19 COOPER, A. J. L.; GINOS, J. Z.; MEISTER, A. Synthesis and properties of the  $\alpha$ -keto acids. **Chem. Rev.**, v. 83, n. 3, p. 321-358, 1983.
- 20 REIMER, M.; KAMERLING, H. H. Addition reactions of unsaturated alpha-ketonic acids.III. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 55, p. 4643-4649, 1933.
- 21 REIMER, M. A Study of benzalpyruvic acid and its esters. I. The action of sunlight on crystalline methyl benzalpyruvate. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 46, p. 783-790, 1924.
- 22 REIMER, M. Addition reactions of unsaturated alpha - ketonic acids. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 48, p. 2455 -2462, 1926.
- 23 REIMER, M.; CHASE, E. Addition reaction of unsaturated alpha - ketonic acids V. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 60, p. 2469-2471, 1938.
- 24 REIMER, M.; HOWARD, M. Addition reaction of unsaturated alpha ketonic. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 50, p. 2506-2512, 1928.
- 25 REIMER, M.; MORRISON, A. L. Addition reactions of alpha - ketonic acids. VII. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 63, p. 236-240, 1941.
- 26 REIMER, M.; TOBIN, E. Addition reactions of unsaturated alpha - ketonic acids. VI. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 62, p. 2515-2520, 1940.
- 27 DATTA, A. K.; DANIELS, T. C. Antitubercular activity of some aromatics Aldehyde and ketone derivatives. **J. Pharm. Sci.**, v. 52, n. 9, p. 905-906, 1963.
- 28 KIDWAI, M. M.; KHAN, N. H. A new synthesis of Di-alpha, gamma-diamino acids. **Indian J. Chem.**, v. 19B, n. 9, p. 802-803, 1980.

- 29 MAYER, W.; RUDOLPH, H.; CLEUR, E. Ammonium-salts of alpha-keto carboxylic acids - a group of new photoinitiators. **Angew. Makromol. Chem.**, v. 93, n. 1, p. 83-95, 1981.
- 30 MARCHESINI, A.; LATTANZIO, V. Enzymic degradation of polyphenols: the role of ascorbic oxidase. Inst. Sper. Nutr. Piante, Turin, Italy. **Bull. Liaison – Group. Polyphenols**, v. 9, p. 170-7, 1980.
- 31 LECONTE, S.; DUJARDIN, G.; BROWN, E. Solid-phase synthesis of dihydropyrans by Eu(fod)<sub>3</sub>-catalyzed [4+2]-heterocycloaddition of vinyl ethers with benzylidenepyruvic acid esters. Comparison with conventional homogeneous liquid phase conditions. Laboratoire de Synthèse Organique, (ESA 6011), Faculte des Sciences, Le Mans, Fr. **Eur. J. Org. Chem.**, v. 4, p. 639-643, 2000.
- 32 SCHUMMER, A.; YU, H.; SIMON, H. Polyfunctional (R)-2-hydroxy carboxylic acids by reduction of 2-oxo acids with hydrogen gas or formate and resting cells of *Proteus vulgaris*. **Tetrahedron**, v. 47, n. 43, p. 9019-34, 1991.
- 33 MCMANUS, J. W.; GENUS, J. F. Process for preparing benzylpyruvic acids and esters as intermediates for dipeptide angiotensin converting enzyme inhibitors. **Eur. Pat. Appl.**, 8 p., 1990.
- 34 DUJARDIN, G.; LECONTE, S.; COUTABLE, L.; BROWN, E. Eu(fod)<sub>3</sub>-catalyzed solid-phase [4+2] heterocycloadditions: an efficient asymmetric process in catalyst-recycling conditions. **Tetrahedron Lett.**, v. 42, n. 50, p. 8849-8852, 2001.
- 35 EATON, R. W. trans-o-Hydroxybenzylidenepyruvate hydratase-aldolase as a biocatalyst. **Appl. Environ. Microbiol.**, v. 66, n. 6, p. 2668-2672, 2000.
- 36 GUZEL, Y. Investigation of the relationship between the inhibitory activity of glycolic acid oxidase (GAO) and its chemical structure: electron-topological approach. **Theochemical**, v. 366, n. 1/2, p. 131-137, 1996.
- 37 SIQUEIRA, O. S.; MELIOS, C. B.; REDIGOLO, H.; IONASHIRO, M.; MOLINA M. Complexation of metal ions by 4-chlorobenzylidenepyruvate in aqueous solution. **Quim. Nova**, v. 14, n. 4, p. 70-73, 1991. Suplemento.
- 38 HANCOCK, R. D.; MARTELL, A. E. Ligand design for selective complexation of metal ions in aqueous solution. **Chem. Rev.**, v. 89, p. 1875-1914, 1989.

- 39 NAKANI, B. S.; HANCOCK, R. D. Effect of non - coordinated changed groups on the stability of complexes in aqueous solutions. The stability of complexes of 2,3-dihydroxynaphthalene-6-sulfonic acid. **J. Coord. Chem.**, v. 13, p. 143-151, 1984.
- 40 OLIVEIRA, L. C. S.; MELIOS, C. B.; CRESPI, M. S.; RIBEIRO, C. A.; IONASHIRO, M. Preparation and thermal decomposition of solid state compounds of 4-methoxybenzylidenepyruvate and trivalent lanthanides and yttrium. **Thermochim. Acta**, v. 219, p. 215-224, 1993.
- 41 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. **Thermochim. Acta**, v. 250, p. 151-163, 1995.
- 42 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. Assoc. Bras. Quím.**, v. 47, n. 1, p. 75-80, 1998.
- 43 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. **Thermochim. Acta**, v. 275, p. 269-278, 1996.
- 44 COSTA, W.; SCHINITZLER, 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 Assoc. Bras. Quím.**, v. 49, n. 3, p. 147-152, 2000.
- 45 FERNANDES, N. S.; CARVALHO FILHO, M. A. S.; MELIOS, C. B.; IONASHIRO, M. Thermal studies of solid 4-chlorobenzylidenepyruvates of heavy lanthanides (III) and yttrium (III). **J. Therm. Anal. Calorim.**, v. 73, p. 307-314, 2003.
- 46 FLYNN, J. H.; WALL, W. A. A quick direct method for determination of activation energy from thermogravimetric data. **Polym. Lett.**, v. 4, p. 323-326, 1966.
- 47 CARVALHO FILHO, M. A. S.; FERNANDES, N. S.; LELES, M. I. G.; MENDES, R.; IONASHIRO, M. Prepararion and thermal decomposition of solid-state cinnamates of lighter trivalent lanthanides. **J. Therm. Anal. Calorim.**, v. 59, p. 669-674, 2000.

- 48 CARVALHO FILHO, M. A. S.; FERNANDES, N. S.; FERTONANI, F. L.; IONASHIRO, M. A thermal behaviour study of solid-state cinnamates of the latter trivalent lanthanides and yttrium (III). **Thermochim. Acta**, v. 398, p. 93-99, 2003.
- 49 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. **Thermochim. Acta**, v. 400, p. 187-198, 2003.
- 50 MARQUES, R. N.; MELIOS C. B.; IONASHIRO, M. Synthesis, characterization and thermal behaviour of solid state compounds of 4-methylbenzylidenepyruvate with lighter trivalent lanthanides. **J. Alloys Compd.**, v. 344, p. 88-91, 2002.
- 51 MARQUES, R. N.; MELIOS, C. B.; IONASHIRO, M. Synthesis, characterization and thermal behaviour of solid state compounds of 4-methylbenzylidenepyruvate with heavier trivalent lanthanides. **Thermochim. Acta**, v. 395, p. 145-150, 2003.
- 52 BANNACH, G.; SCHNITZLER, E.; IONASHIRO, M. Synthesis, characterization and thermal behaviour of solid state compounds of 2-chlobenzylidenepyruvate with trivalent aluminium, gallium, indium and scandium metals. **Eclet. Quim.**, v. 28, p. 19-24, 1999.
- 53 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. **Eclet. Quim.**, v. 30 n. 2, p. 25-30, 2005.
- 54 IONASHIRO, M. **Giolito**: fundamentos da termogravimetria, análise térmica diferencial, calorimetria exploratória diferencial. São Paulo: Giz, 2005.
- 55 IONASHIRO, M.; GRANER, C. A. F.; ZUANON NETTO, J. Titulação complexométrica de lantanídios e ítrio. **Eclet. Quim.**, v. 8, p. 37-40, 1983.
- 56 BASSET, J.; DENNEY, R. C.; JEFFERY, G. H.; MENDHAN, J. **Vogel-análise química quantitativa**. 5. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1986.
- 57 SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. Identificação espectroscópica de compostos orgânicos. 6. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2000.



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

59 DEACON, G. B.; PHILLIPS, R. J. Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination. **Coord. Chem. Rev.**, v. 33, p. 227-250, 1980.

60 VIANNA, J. D. M.; FAZZIO, A.; CANUTO, S. **Teoria quântica de moléculas e sólidos: simulação computacional**. São Paulo: Livraria da Física, 2004.

61 ROOTHAN, C. C. J. New developments in molecular orbital theory. **Rev. Mod. Phys.**, v. 33, p. 69, 1951.

62 DUNNING JR., T. H.; HAY, P. J. **In modern theoretical chemistry**. New York: Plenum, 1976. v. 3, p. 1-28.

63 HAY, P. J.; WADT, W. R. Abinitio effective core potentials for molecular calculations – potentials for the transition-metal atoms Sc to Hg. **J. Chem. Phys.**, v. 82, n. 1, p. 270-283, 1985.

64 HAY, P. J.; WADT, W. R. Abinitio effective core potentials for molecular calculations – potentials for main group elements Na to Bi. **J. Chem. Phys.**, v. 82, n. 1, p. 284-298, 1985.

65 HAY, P. J.; WADT, W. R. Abinitio effective core potentials for molecular calculations – potentials for K to Au including the outermost core orbitals. **J. Chem. Phys.**, v. 82, n. 1, p. 299-310, 1985.

66 FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; ZAKRZEWSKI, V. G.; MONTGOMERY, J. A.; STRATMANN, R. E.; BURANT, J. C.; DAPPRICH, S.; MILLAM, J. M.; DANIELS, A. D.; KUDIN, K. N.; STRAIN, M. C.; FARKAS, O.; TOMASI, J.; BARONE, V.; COSSI, M.; CAMMI, R.; MENNUCCI, B.; POMELLI, C.; ADAMO, C.; CLIFFORD, S.; OCHTERSKI, J.; PETERSSON, G. A.; AYALA, P. Y.; CUI, Q.; MOROKUMA, K.; REGA, N.; SALVADOR, P.; DANNENBERG, J. J.; MALICK, D. K.; RABUCK, A. D.; RAGHAVACHARI, K.; FORESMAN, J. B.; CIOSLOWSKI, J.; ORTIZ, J. V.; BABOUL, A. G.; STEFANOV, B. B.; LIU, G.; LIASHENKO, A.; PISKORZ, P.; KOMAROMI, I.; GOMPERTS, R.; MARTIN, R. L.; FOX, D. J.; KEITH, T.; AL-LAHAM, M. A.; PENG, C. Y.; NANAYAKKARA, A.; CHALLACOMBE, M.; GILL, P. M. W.; JOHNSON, B.; CHEN, W.; WONG, M. W.; ANDRES, J. L.; GONZALEZ, C.; HEAD-GORDON, M.; REPLOGLE, E. S.; POPLE, J. A. **Gaussian 98**. Rev. A.11.2. Pittsburgh: Gaussian, 2001.