

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

**“PREPARAÇÃO E ESTUDO TERMOANALÍTICO DOS
2-CLOROBENZALPIRUVATOS DE ALUMÍNIO, DE GÁLIO,
DE ÍNDIO E DE ESCÂNDIO NO ESTADO SÓLIDO”**

GILBERT BANNACH

ARARAQUARA – SP
JANEIRO/2003

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

**“PREPARAÇÃO E ESTUDO TERMOANALÍTICO DOS
2-CLOROBENZALPIRUVATOS DE ALUMÍNIO, DE GÁLIO,
DE ÍNDIO E DE ESCÂNDIO NO ESTADO SÓLIDO”**

GILBERT BANNACH

Dissertação de Mestrado
submetida ao Instituto de
Química de Araraquara, como
requisito para a obtenção do
Título de Mestre, no curso de
pós-graduação em Química,
Área de Concentração: Química
Analítica

Orientador: Professor Dr. Massao Ionashiro

ARARAQUARA – SP
JANEIRO/2003

**“PREPARAÇÃO E ESTUDO TERMOANALÍTICO DOS
2-CLOROBENZALPIRUVATOS DE ALUMÍNIO, DE GÁLIO,
DE ÍNDIO E DE ESCÂNDIO NO ESTADO SÓLIDO”**

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: QUÍMICA ANALÍTICA

GILBERT BANNACH

COMISSÃO EXAMINADORA

PRESIDENTE: PROFESSOR Dr. MASSAO IONASHIRO (Orientador)

Professor Titular (aposentado) do Instituto de Química
UNESP Araraquara – SP

Professor Dr. Éder Tadeu Gomes Cavalheiro

Professor Assistente Doutor da Universidade de São Paulo Instituto de
Química de São Carlos

Professor Dr. João Olimpio Tognolli.

Professor Assistente Doutor do Instituto de Química UNESP Araraquara –
SP

Araraquara, 24 de Janeiro de 2003.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Dr. **Massao Ionashiro**, pela excelente orientação, pelo projeto de pesquisa, pela amizade e pelas conversas e debates esclarecedores na mesa do Miranda, que nunca serão esquecidos.

Ao Prof. Dr. Fernando Fertonani, pela excelente orientação no estágio de docência, pela amizade e ajuda direta e indireta ao meu projeto.

Ao Elias pela ajuda com os equipamentos, pelas discussões e pela amizade durante todo o trabalho.

Aos Profs Drs. Egon e Marco Aurélio (**Nerso**), pelo incentivo e pela ajuda no ingresso a pós-graduação.

Aos colegas Fernando (**Cipó**), Adriana, e todos da república A.T.E.CUBANOS pela hospedagem no início da pós-graduação.

Aos amigos Roni, Edilson, Andréia, Miguiliato, Sumô, Éder, Ricardo, Enelton, Paulo, Vanessa, André, Victor pela amizade e convivência agradável.

Aos amigos de PG, Cássio, Dayan, Leandro, Fabrízio, Rodrigo, Régis, Steveson, Zé, Danilo, Gustavo, Gilvani, Sandro, Guilherme e Angelo pela amizade que apesar da distância nunca foi abalada.

Às funcionárias da pós-graduação, Izolina e Vilma pela simpatia, gentileza e atenção.

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

Ao **Chucky** pela obtenção dos espectros de infravermelho e ao Ricardo pela obtenção dos difratogramas de raios X.

À Silvia pela obtenção dos dados de Análise Elementar.

À CAPES pela bolsa em período parcial concedida.

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

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

Sumário

CURRICULUM	IV
DEDICATÓRIA	VII
AGRADECIMENTOS	VIII
LISTA DE FIGURAS	XI
LISTA DE TABELAS	XIV
LISTA DE ABREVIACÕES	XV
RESUMO	XVI
ABSTRACT	XVII
1 – INTRODUÇÃO	1
1.1 – OBJETIVOS.....	2
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
3 – PARTE EXPERIMENTAL	24
3.1 – REAGENTES UTILIZADOS.....	24
3.2 – PREPARAÇÃO DO 2-CLOROBENZALPIRUVATO DE SÓDIO E SEU RESPECTIVO ÁCIDO.....	25
3.3 – PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES DOS ÍONS METÁLICOS.....	28
3.4 – PREPARAÇÃO DOS 2-CLOROBENZALPIRUVATOS DE Al (III), Ga (III), In (III) E Sc (III).....	28
3.5 – MÉTODOS E TÉCNICAS UTILIZADAS NA CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO DO 2-CLOROBENZALPIRUVATOS DE ALUMÍNIO, GÁLIO, ÍNDIO E ESCÂNDIO...	29
3.5.1 – TERMOGRAVIMETRIA (TG), ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DIFERENCIAL (DTA) E TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA (DTG).....	29
3.5.2 – CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC).....	30
3.6 – ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.....	30

3.7 – DIFRATOMETRIA DE RAIOS X.....	30
4 – RESULTADOS E DISCUSSÃOS.....	31
4.1 – ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRATERMELHO.....	31
4.2 – DISCUSSÕES SOBRE OS PRINCIPAIS GRUPOS DE ABSORÇÃO.....	32
4.3 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS 2-CLOROBENZALPIRUVATOS DE ALUMÍNIO, GÁLIO, ÍNDIO E ESCÂNDIO.....	41
4.4 – ANÁLISE ELEMENTAR.....	42
4.5 – CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS, TÉRMICAS DIFERENCIAIS SIMULTÂNEAS (TG-DTA) E TERMOGRAVIMÉTRICA DERIVADA (DTG).....	44
4.5.1 – ÁCIDO 2-CLOROBENZALPIRÚVICO.....	44
4.5.2 – 2-CLOROBENZALPIRUVATO DE SÓDIO.....	45
4.5.3 – COMPOSTO 2-CLOROBENZALPIRUVATO DE ALUMÍNIO.....	45
4.5.4 – COMPOSTO 2-CLOROBENZALPIRUVATO DE GÁLIO.....	46
4.5.5 – COMPOSTO 2-CLOROBENZALPIRUVATO DE ÍNDIO.....	46
4.5.6 – COMPOSTO 2-CLOROBENZALPIRUVATO DE ESCÂNDIO.....	47
4.6 – VARIÁVEIS EXPERIMENTAIS QUE INFLUENCIAM A FORMAÇÃO DOS COMPLEXOS.....	55
4.6.1 – COMPOSTO 2-CLOROBENZALPIRUVATO DE ALUMÍNIO CONTAMINADO COM ÁCIDO.....	56
4.6.2 – HIDROXO-COMPLEXO 2-CLOROBENZALPIRUVATO DE ALUMÍNIO.....	56
4.6.3 – HIDROXO-COMPLEXO 2-CLOROBENZALPIRUVATO DE ÍNDIO.....	57
4.6.4 – COMPOSTO 2-CLOROBENZALPIRUVATO DE GÁLIO CONTAMINADO COM ÁCIDO.....	58
4.7 – CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC).....	63
5 – CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	64
6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	65

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).	12
Figura 04: Fórmula estrutural do 4-Metoxibenzalpiruvato de sódio (4-MeO-BP).	12
Figura 05: Fórmula estrutural do 4-dimetilaminocinamalpiruvato de sódio (DMCP).	17
Figura 06: Fórmula estrutural do Cinamalpiruvato de sódio (CP).	18
Figura 07: Fórmula estrutural do 4-clorobenzalpiruvato de sódio (4-ClBP).	19

PARTE EXPERIMENTAL

Figura 08: Preparação do 2-clorobenzalpiruvato de sódio e seu respectivo ácido.	25
Figura 09: Fluxograma da síntese do 2-clorobenzalpiruvato de sódio (2-ClBP).	27

RESULTADOS E DISCUSSÃO

ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (4000-400) cm⁻¹

Figura 10: Espectro de absorção na região do infravermelho a) ácido 2-clorobenzalpirúvico b) 2-clorobenzalpiruvato de sódio.	35
Figura 11: Espectro de absorção na região do infravermelho dos 2-clorobenzalpiruvatos de a) alumínio b) gálio.	36
Figura 12: Espectro de absorção na região do infravermelho dos 2-clorobenzalpiruvatos de a) índio b) escândio.	37

Figura 13: Comparação dos espectros de absorção na região do infravermelho dos 2-clorobenzalpiruvatos de alumínio, gálio, índio, escândio, sal de sódio e ácido. 38

Figura 14: Provável estrutura dos 2-clorobenzalpiruvatos de Al, de Ga, de In e de Sc 40

Difratogramas de raios X dos 2-clorobenzalpiruvatos de Alumínio, de Gálio, de Índio e de Escândio.

Figura 15: Difratogramas de raios X dos 2-clorobenzalpiruvatos de alumínio, de gálio, de índio e de escândio. 41

Curvas Termogravimétricas, Térmicas Diferenciais simultâneas (TG-DTA) e Termogravimétricas Derivadas (DTG).

Figura 16: Curvas TG-DTA e TG/DTG do ácido 2-clorobenzalpirúvico com 0,43 molécula de H₂O. 48

Figura 17: Curvas TG-DTA e TG/DTG do ácido 2-clorobenzalpirúvico anidro 49

Figura 18: Curvas TG-DTA e TG/DTG do 2-clorobenzalpiruvato de sódio. 50

Figura 19: Curvas TG-DTA e TG/DTG do 2-clorobenzalpiruvato de alumínio. 51

Figura 20: Curvas TG-DTA e TG/DTG do 2-clorobenzalpiruvato de gálio. 52

Figura 21: Curvas TG-DTA e TG/DTG do 2-clorobenzalpiruvato de índio. 53

Figura 22: Curvas TG-DTA e TG/DTG do 2-clorobenzalpiruvato de escândio. 54

Figura 23: Curvas TG-DTA e TG/DTG 2-clorobenzalpiruvato de alumínio contaminado com ácido 2-clorobenzalpirúvico. 59

Figura 24: Curvas TG-DTA e TG/DTG do hidroxocomplexo 2-clorobenzalpiruvato de alumínio. 60

Figura 25: Curvas TG-DTA e TG/DTG do hidroxocomplexo 2-clorobenzalpiruvato de índio. 61

Figura 26: Curvas TG-DTA e TG/DTG do 2-clorobenzalpiruvato de gálio contaminado com ácido 2-clorobenzalpirúvico. 62

Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).

Figura 27: Curva DSC do ácido 2-clorobenzalpirúvico anidro. 63

Lista de tabelas

Tabela 01:	Principais reagentes e procedência.	24
Tabela 02:	Resultados espectroscópicos obtidos na região do infravermelho para o 2-clorobenzalpiruvato de sódio e dos 2-clorobenzalpiruvatos de alumínio, de gálio, de índio e de escândio.	39
Tabela 03:	Valores de carbono e hidrogênio, obtidos por análise elementar e cálculo teórico, considerando a estequiometria dos compostos determinados por Termogravimetria em atmosfera de ar sintético.	43
Tabela 04:	Valores percentuais teóricos e termogravimétricos para a perda de água, ligante, metal e perda total dos 2-clorobenzalpiruvatos de alumínio, de gálio, de índio e de escândio.	55

PRINCIPAIS SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

BP	Benzalpiruvato
C_L	Concentração molar total ligante L
C_M	Concentração molar total em centro metálico
CP	Cinamalpiruvato
4-DMCP	4-dimetilaminocinamalpiruvato
4-ClBP	4-clorobenzalpiruvato
2-ClBP	2-clorobenzalpiruvato
4-DMBP	4-dimetilaminobenzalpiruvato
2-Cl-DMBP	2-cloro-dimetilaminobenzalpiruvato
4-Me-BP	4-metilbenzalpiruvato
4-MeO-BP	4-metoxibenzalpiruvato
4-IP-BP	isopropilbenzalpiruvato
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DTA	Análise Térmica Diferencial
L	Ligante
M^+	Íon metálico
pH	$-\log a_H$
TG	Termogravimetria
IV	Infravermelho

Resumo

No presente trabalho, os 2-clorobenzalpiruvatos de alumínio, gálio, índio e escândio foram sintetizados, misturando-se 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 utilizados 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 simultânea (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 todas os compostos sintetizados foram obtidos no estado não cristalino.

Os resultados analíticos e termoanalíticos permitiram estabelecer a formula geral $M(2\text{-Cl-BP})_3.n\text{H}_2\text{O}$, onde $M = \text{Al, Ga, In, Sc}$ 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, Al_2O_3 , Ga_2O_3 , In_2O_3 , e Sc_2O_3 .

Abstract

In the present work, the aluminum, gallium, indium and scandium 2-chlorobenzylidenepyruvates were synthesized by mixing an aqueous solution of the ligand with aqueous solutions of the corresponding metal nitrate, until total precipitation. The precipitates were washed with distilled water, filtered, dried and kept in a desiccator over anhydrous calcium chloride.

Elemental analysis, infrared spectroscopy, X-ray powder diffractometry, simultaneous thermogravimetry-differential thermal analysis (TG-DTA) have been used to characterize to verify the thermal stability and to study the thermal decomposition of the synthesized compounds.

Infrared spectra, permitted to suggest that the coordination of the ligand to metallic ions occurs by the carboxylate anion as the unidentate form, and also as bridge without the participation of the ketonic carbonyl group.

The X-ray powder diffraction patterns showed that all the synthesized compounds were obtained in the amorphous state.

From the analytical and thermoanalytical results, the general formula $M(2\text{-Cl-BP})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ can be established, where $M = \text{Al, Ga, In, Sc}$ and $n = 2; 2; 1.5; 2.5$; respectively.

The simultaneous TG-DTA curves of these compounds showed that the dehydration occurs in a single followed by the thermal decomposition without evidence of the formation of stable anhydrous compounds. These curves also showed that the thermal decomposition occurs through two or three overlapping steps up to 600 °C with formation of the oxides Al_2O_3 , Ga_2O_3 , In_2O_3 , and Sc_2O_3 , respectively.

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 [03, 23], as propriedades dos diversos ácidos [23] e a reatividade que apresentam [58].

Estudos sistemáticos envolvendo compostos derivados do ácido benzalpirúvico vêm sendo amplamente estudados no Instituto de Química da UNESP em Araraquara – SP desde 1973, quando MELIOS E COLABORADORES [08, 09, 13, 18-20, 22, 23, 27, 42, 45, 54, 55 e 60] avaliaram a interação de diferentes íons metálicos M^{n+} com os derivados destes benzalpiruvatos visando, principalmente, à obtenção da estabilidade termodinâmica (β_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 no estado sólido de metais alcalino terrosos, metais de transição, semi-metais e lantanídeos [12, 17, 28-32, 37, 44, 45] 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 e de complexos desse ligante com alumínio, gálio, índio e escândio no estado sólido. Em uma segunda etapa, caracterizou-se os compostos sintetizados utilizando-se a difratometria de raios X pelo método do pó, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, análise elementar e as técnicas termoanalíticas TG-DTA, TG/DTG, DSC.

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Segundo Cooper, o primeiro α -cetoácido denominado ácido pirúvico ou ácido pirorracêmico foi sintetizado por Berzelius em 1835 [04]. Estes ácidos possuem importante papel no mecanismo de carboidratos e proteínas e também como intermediários em sínteses químicas, no desenvolvimento de enzimas inibidoras e drogas.

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

As sínteses de α -cetoácidos podem ser realizadas através de vários métodos entre os quais pode-se citar: métodos enzimáticos, hidrólise de cianeto de acilas, oxidação de α -cetoácidos na presença de cianeto e agentes oxidantes, etc. [04].

Os α -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 [46-52 e 58]. O produto da reação obtida 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 utilizados como intermediários na síntese de substâncias de uso farmacológico e industrial [06, 16, 21].

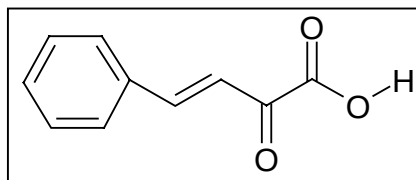


Figura1: Fórmula estrutural do Ácido Benzalpirúvico (HBP).

A primeira síntese do ácido benzalpirúvico, através de condensação aldólica, envolveu a utilização do ácido clorídrico como catalisador e foi desenvolvida por CLAISEN em 1881 [03].

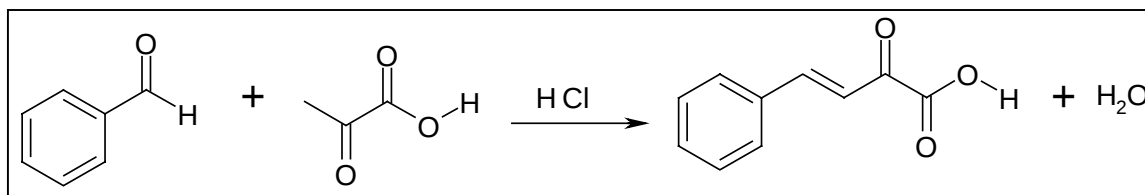


Figura 2: Equação da síntese do Ácido Benzalpirúvico (HBP).

ERLENMEYER, em 1903, [10] 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 relacionado 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 do piruvato, catalisada por bases, foi mais freqüentemente empregada.

REIMER, STECHER e colaboradores [46-52 e 58], seguindo essa metodologia, prepararam alguns derivados do ácido benzalpirúvico e entre eles pode-se citar o β-monobromo, dibromo, p-metóxi, p-etóxi, β-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) [23].

Nas diversas investigações analíticas realizadas para esses compostos, bem como o de seus complexos metálicos, todas em meio aquoso, foram abordados extensivamente: parâmetros espectroscópicos ($\varepsilon_{1\text{ máx.}}$; $\lambda_{\text{máx.}}$) associados aos complexos formados em solução e à estabilidade termodinâmica das espécies 1:1 (β_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 [08, 09, 13, 18-20, 22, 24-27, 42, 45, 55, 56 e 60].

Esses α -cetoácidos, em presença de diversos cátions, produzem reações 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 $C_M > 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ [08, 09, 20, 24, 45 e 55].

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 [18, 19, 27, 41, 42, 45, 54-57]. 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 [08, 09 e 45] e proporcionarem, portanto, aplicações analíticas.

O DMBP e 2-Cl-DMBP podem ser utilizados na determinação gravimétrica de Cu(II) [09]. Uma outra aplicação para o DMBP é encontrada na análise titulométrica, na qual Th(IV) é titulado com solução de EDTA, empregando o DMBP como indicador metalocrômico. Os valores obtidos apresentam boa exatidão e reprodutibilidade, sendo o DMBP uma boa alternativa para o indicador alaranjado de xilenol ou violeta de pirocatecol que são normalmente utilizados para essas titulações [09].

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 [22]. 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 [22].

Para esses compostos também foram estudados as relações $\log \beta_1 (ML) \times pK_a$, onde $M = Cu^{2+}$ (representativo dos cátions bivalentes), Sm^{3+} (representativo dos cátions trivalentes) e 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 Cu^{2+} e Sm^{3+} é definida por: α -hidroximonocarboxilatos > benzalpiruvatos > monocarboxilatos simples, enquanto que a seqüência para os complexos do íon Th^{4+} é dada por benzalpiruvatos > α -hidroximonocarboxilatos > monocarboxilatos simples, sugerindo esses estudos que, além da carboxila, também ocorre participação da carbonila cetônica na coordenação aos cátions metálicos [45].

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) [55] e o sistema em que $M = Cu(II), La(III), Pr(III), Sm(III), Lu(III), Sc(III)$ e $Th(IV)$ e $L = BP, 4-ClBP, 2-Cl-BP$ 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 π 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 π conjugado da forma α -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) [18] e, também, o sistema em que M = Mn(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Pb(II), Cd(II), UO₂(II), In(III), Y(III), Sc(III) e Th(IV) e L = DMCP (4-dimetilaminocinamalpiruvato) [41]. 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 ($\log \beta_1 \times \log K_1(\text{OH})$) [15, 36], aplicada no estudo desses sistemas. Tal diminuição pode ser explicada devida à presença simultânea de um grupo elétron-doador (-N-metil₂) nesse ligante, relativamente ao aumento da conjugação da cadeia em relação aos benzalpiruvatos [41, 55].

O DMCP possui um sistema π -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 [42].

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 $\text{Th}(\text{DMCP})^{3+}$ com $\lambda = 620 \text{ nm}$; $\epsilon_{1\text{máx.}} = 6,18 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ é consideravelmente menor em comparação com o $\text{Th}(\text{DMBP})^{3+}$ com $\lambda = 540 \text{ nm}$; $\epsilon_{1\text{máx.}} = 10,78 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. As absorvidades referem-se ao meio aquoso, $I = 0,500 \text{ M}$ (NaClO_4) a 25°C .

Estudos no estado sólido, referentes 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 dos trabalhos desenvolvidos neste laboratório está relacionada a seguir:

1990:	Preparação, caracterização e estudo do comportamento térmico de 4-dimetilaminobenzalpiruvatos de lantanídios (III) e ítrio (III) no estado sólido. MIYANO, M. H. (Dissertação de mestrado).
1992:	Preparação e decomposição térmica dos 4-metoxibenzalpiruvatos dos lantanídios de ítrio no estado sólido. OLIVEIRA, L. C. S. (Dissertação de mestrado).

1993:	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. RASERA, D. E. (Dissertação de mestrado).
1995:	Preparação, caracterização e estudo do comportamento térmico dos 4-dimetilaminocinamalpiruvatos de lantanídeos e ítrio no estado sólido. LELES, M. I. G. (Tese de doutoramento).
1995:	Preparação, caracterização e estudo do comportamento térmico dos 4-metoxibenzalpiruvato de metais alcalinos terrosos (exceto berílio e rádio) e de alguns metais de transição. OLIVEIRA, L. C. S. (Tese de doutoramento).
1996:	Preparação, caracterização e estudo do comportamento térmico dos cinamalpiruvatos de lantanídeos (exceto Pm) e de ítrio, no estado sólido. OLIVEIRA, J. D. S. (Tese de doutoramento).
1996:	Preparação, caracterização e estudo do comportamento térmico dos cinamatos de níquel (II), cobalto (II), zinco (II) e cobre (II). CARVALHO FILHO, M. A. S. (Monografia).

1997:	Síntese, caracterização e estudo termooanalítico 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. RASERA, D. E (Tese de doutoramento).
1997:	Síntese, caracterização e estudo do comportamento térmico dos cinamatos de La(III), Ce(III), Pr(III), Nd(III) e Sm(III) no estado sólido. CARVALHO FILHO, M. A. S. (Dissertação de mestrado).
1997:	Preparação e estudo termooanalítico dos cinamatos de metais alcalinos terrosos, exceto berílio, no estado sólido. CHIARETTO, A. G. Z. (Monografia).
1998:	Síntese, caracterização e estudo termooanalítico dos 4-dimetilaminocinamalpiruvatos dos metais alcalinos terrosos (exceto berílio e rádio), de chumbo (II) e de alguns metais de transição, no estado sólido. SCHNITZLER, E. (Tese de doutoramento).
1998:	Preparação, caracterização e estudo do comportamento térmico dos 4-metoxibenzalpiruvatos, 4-dimetilaminobenzalpiruvatos, cinamatos, 4-dimetilaminocinamalpiruvatos de alumínio, gálio, índio e escândio. COSTA, W. (Tese de doutoramento).

1999:	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. MENDES, R. A. (Dissertação de mestrado).
2001	Preparação e estudo termoanalítico dos 4-clorobenzalpiruvatos de lantanídeos (III) (exceto promécio) e de ítrio (III), no estado sólido. FERNANDES, N. S. (Tese de doutoramento).
2001	Síntese, caracterização e estudo do comportamento térmico dos cinamatos de La(III), Ce(III), Pr(III), Nd(III) e Sm(III) no estado sólido. CARVALHO FILHO, M. A. S. (Tese de doutoramento).
2001	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. Petroni, I. A. (Dissertação de mestrado).

Considerando a compilação apresentada anteriormente, MIYANO et al. [32] 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 lantanídeos Ln (III) (exceto promécio) e de ítrio (III) no estado sólido. Posteriormente, OLIVEIRA et al. [38] 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 = lantanídeos, L = DMBP ou 4-MeO-BP, e $n = 0, 1, 2$ e 4 .

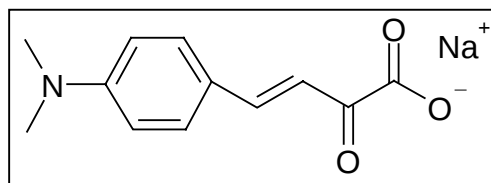


Figura 3: Fórmula estrutural do 4-Dimetilaminobenzalpiruvato de sódio (DMBP).

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

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 [32].

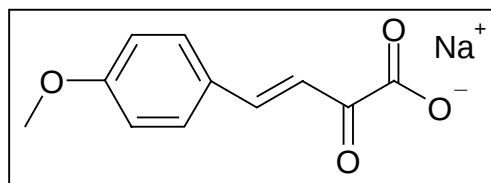


Figura 4: Fórmula estrutural do 4-Metoxibenzalpiruvato de sódio (4-MeO-BP).

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 mL min^{-1}), cadinho de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ com tampa perfurada e razão de aquecimento de 5°C min^{-1} , mostram a ocorrência de dois processos de desidratação distintos. Para os compostos das terras raras (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 sequência, 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 [38].

Compostos envolvendo o ligante DMBP foram sintetizados por RASERA et al. [43]. 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 mL min^{-1}), empregando-se cadinhos de Pt e de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ com tampa perfurada e razão de aquecimento de 5°C min^{-1} . A partir dos resultados obtidos, foi possível estabelecer a estequiometria dos compostos, de fórmula geral: $\text{M}^{+x}(\text{DMBP})_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$, no qual M^+ 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 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) 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 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), por sua vez, formam respectivamente $\text{Fe}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ e $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ e os compostos de Mg, Cu, Zn

(cadinhos de Pt e de α -Al₂O₃), Fe e Ni (cadinho de α -Al₂O₃) vão aos respectivos óxidos sem a formação de intermediários [43].

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. [39,40]. Para isso foi utilizado o equipamento Mettler, atmosfera de N₂, ar sintético e CO₂ (100 mL min⁻¹), cadinhos de Pt e de α -Al₂O₃ com tampa perfurada e razão de aquecimento de 10°C min⁻¹ que permitiu estabelecer a estequiometria desses compostos, para os quais foi proposta a fórmula geral: M(MeO-BP)₂. n.H₂O, 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 N₂ 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 CO₂, 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 α -Al₂O₃). 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 (α -Al₂O₃), para os quais ocorre somente decomposição térmica parcial do ligante [40].

Um novo estudo termoanalítico utilizando o ligante DMBP foi novamente realizado por MYANO [31]. Dessa vez os 4-dimetilaminobenzalpiruvatos de lantanídios (exceto promécio) e de ítrio foram avaliados empregando-se diferentes tipos de atmosferas (CO₂, N₂ e mistura gasosa de CO₂ + O₂), 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 CO₂ e N₂ obtidas para os compostos Ln(DMBP)₃.2H₂O 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 (CO₂ + O₂) 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 CO₂ desloca os processos de formação de carbonatos para temperaturas mais altas. A utilização do CO₂ 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.

Uma nova avaliação do comportamento térmico utilizando o ligante 4-Dimetilaminobenzalpiruvato foi realizado por RASERA [44]. Foram preparados os compostos sólidos de Fe(II), Fe(III), Co(II), Cu(II), Zn(II), Ag(I) e Th(IV), inclusive com alguns deles já estudados anteriormente [43]. 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 CO₂ em cadinhos de Pt, α -Al₂O₃ e alumínio com tampa perfurada, respectivamente. Os compostos apresentaram fórmula geral: M^{x+}(DMBP)_x.nH₂O, 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_2 , 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 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 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 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e de Ni(II), em atmosfera de ar e suporte de Pt e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, sugeriu-se a formação de $\text{Fe}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ e de NiCO_3 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_2 e em cadinho de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}$ 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 carboxílico, não se podendo inferir, no entanto, sobre a participação do grupo carbonílico nessa coordenação.

LELES et al. [17] 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^{-1}), CO_2 e N_2 (90 mL min^{-1}), razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, cadinho de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 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 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-dimetilaminocinamaldeído de La, Nd, Sm, Eu e Gd. Os demais decompõem-se aos respectivos óxidos, sem a formação do composto intermediário.

Em atmosfera de CO_2 a presença de dioxicarbonato é observada para os compostos de La, Nd, Sm e Eu. Com exceção do 4-dimetilaminocinamaldeído 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°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.

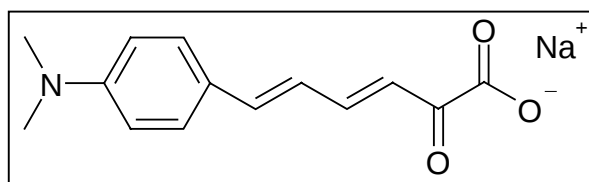


Figura 5: Fórmula estrutural do 4-dimetilaminocinamaldeído de sódio (DMCP).

Estudos envolvendo os cinamaldeídos de lantanídeos (exceto Pm) e de ítrio, no estado sólido foram realizados por OLIVEIRA et al. [37]. 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°C .

As curvas TG foram obtidas utilizando-se cadinhos de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e Pt, atmosfera de ar sintético, CO_2 e 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.

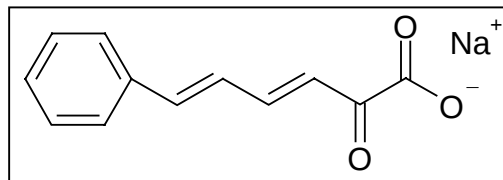


Figura 6: Fórmula estrutural do Cinamaldeído de sódio (CP).

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 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 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°C e nenhum dos compostos formou intermediários termicamente estáveis.

COSTA [05] sintetizou os compostos sólidos dos 4-metoxibenzaldeídos (4-MeO-BP), 4-dimetilaminobenzaldeídos (4-DMBP), cinamaldeídos (CP), 4-dimetilaminocinamaldeídos (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 obtidas 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: $M(L)_3 \cdot nH_2O$, onde $M = Al, Ga, In$ e Sc ; $L = 4-MeO-BP, 4-DMBP, CP, 4-DMCP$; $0 < n < 2,5$.

Os compostos apresentaram colorações diversas. Os $M(CP)_3 \cdot nH_2O$ e $M(4-DMBP)_3 \cdot nH_2O$ 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 quatros 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).

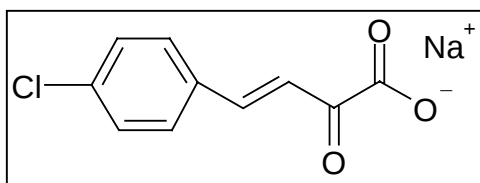


Figura 7: Fórmula estrutural do 4-clorobenzalpiruvato de sódio (Na-4ClBP).

MENDES et al. [28-30] 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 mL min^{-1}), razão de aquecimento de $20^\circ\text{C min}^{-1}$ e massa de amostra da ordem de 7 mg.

As curvas DSC foram obtidas em condições semelhantes com modificação apenas na vazão da atmosfera utilizada (150 mL min^{-1}). A fórmula geral para os compostos foi estabelecida como sendo $\text{M}(\text{4Cl-BP})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 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 (Mn_3O_4 , Fe_2O_3 , CoO e 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 recolhido 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°C , provavelmente uma mistura de Pb metálico e PbO , os quais foram volatilizados até 780°C e confirmados através de teste qualitativo 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 [11, 12] sintetizou os 4-clorobenzalpiruvatos de lantanídios (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) simultâneo.

As curvas TG, DTG e DSC foram obtidas utilizando-se o sistema Mettler em atmosfera dinâmica de ar sintético e CO₂ com fluxo de 150 e 90 mL min⁻¹, respectivamente. Utilizou-se razão de aquecimento de 10°C min⁻¹, massa de amostra da ordem de 7 mg, cadinho de α -Al₂O₃ 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 fluxo de 100 mL min⁻¹, razão de aquecimento de 20 °C min⁻¹, cadinho de α -Al₂O₃ 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 lantanídios (Ln). Estas foram obtidas utilizando-se razão de aquecimento de 10°C min⁻¹, massa de 5 mg, cadinho de alumínio com tampa perfurada, faixa de temperatura 30 a 200°C e atmosfera de ar e CO₂. Os resultados de ΔH indicaram que a energia envolvida no processo de desidratação em atmosfera estática de CO₂ 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: $\text{Ln}(\text{4-ClBP})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, onde Ln = lantanídeos e ítrio e $n = 1,5$ a 2 moléculas de H_2O .

As curvas TG/DTG possibilitaram determinar a estabilidade dos oxicloretos formados durante a decomposição térmica dos compostos. Esta estabilidade diminui 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 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ acidificado com HNO_3 , 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 [14], 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 ($\log \beta$) 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 ($E_a = 103,6$; $96,6$; e $97,2 \text{ KJ mol}^{-1}$) respectivamente. A proximidade nos resultados sugere que a água está presente de forma similar entre os compostos avaliados.

Em virtude da importância dos estudos dos sistemas M – L em solução, discutidos anteriormente, e a “facilidade experimental” para obtenção destes composto no estado sólido de CL>>CM, devido à sua baixa solubilidade, procedeu-se com os estudos destes sistemas no estado sólido empregando-se técnicas termoanalíticas (TG/DTG, TG-DTA, DSC) e técnicas complementares de análise (IV, Difração de raios X).

Assim, o presente trabalho é uma contribuição aos estudos dos compostos sólidos referentes à estabilidade térmica dos compostos envolvendo o ácido 2-clorobenzalpirúvico, 2-clorobenzalpiruvato de sódio e os 2-clorobenzalpiruvatos de Al, Ga, In ou Sc.

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
Gálio metálico 99,9 %	ALDRICH
Hidróxido de Sódio	MALLINCKRODT CHEM. CO.
Metanol	MERCK
Nitrato de Alumínio enea hidratado	REAGEN
Nitrato de Índio penta hidratado	ALDRICH
Óxido de Escândio	ALDRICH
Piruvato de Sódio	SIGMA CHEMICAL CO.

3.2 - Preparação do 2-clorobenzalpiruvato de sódio e seu respectivo ácido

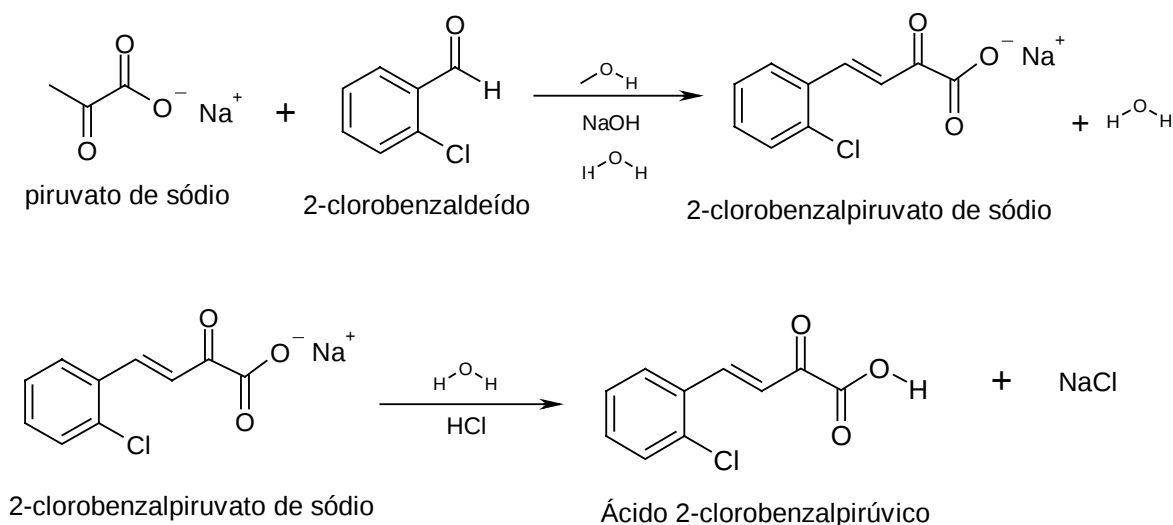


Figura 8: Preparação do 2-clorobenzalpiruvato de sódio e seu respectivo ácido.

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

Pesou-se 22g de piruvato de sódio e 29g de 2-clorobenzaldeído. O piruvato de sódio foi dissolvido em 50 mL de água destilada e o 2-clorobenzaldeído em 500 mL de metanol. As duas soluções foram misturadas com auxílio de um agitador magnético e em banho de gelo (temperatura de 9°C). Na temperatura de 5°C foi iniciada lentamente a adição de NaOH

5 mol L⁻¹ (60 mL), controlando-se rigorosamente a temperatura da solução entre 5 e 9°C para evitar possíveis decomposições na formação do ligante. Ocorreu uma mudança de coloração, de esbranquiçado para um amarelo bem intenso. Após a adição de NaOH 5 mol L⁻¹, a solução foi deixada sob agitação por 1 hora. A suspensão foi mantida em

repouso por 30 horas à temperatura ambiente e por mais 12 horas em geladeira e, então, filtrada em funil de Buchner. O precipitado foi lavado quatro vezes com alíquotas de 100 mL de metanol para eliminar o excesso de aldeído, seco à temperatura ambiente por 24 horas e estocado em dessecador sobre cloreto de cálcio anidro. Na Figura 9 é apresentado o fluxograma da síntese do 2-clorobenzalpiruvato de sódio (Na-2-ClBP).

Na preparação do ácido 2-clorobenzalpirúvico foram pesados 4g do 2-clorobenzalpiruvato de sódio, acrescentado 400 mL de água destilada e deixado sob agitação por 2 horas, até total solubilização do sal. A solução foi filtrada em papel de filtro Whatman 40 e, ao filtrado, foi adicionado lentamente 4 mL de ácido clorídrico concentrado, formando-se assim um precipitado amarelo de tonalidade menos intensa do que quando estava em forma de sal. O precipitado foi lavado com água destilada gelada até obtenção de teste negativo para íons cloreto com solução AgNO_3 em meio nítrico.

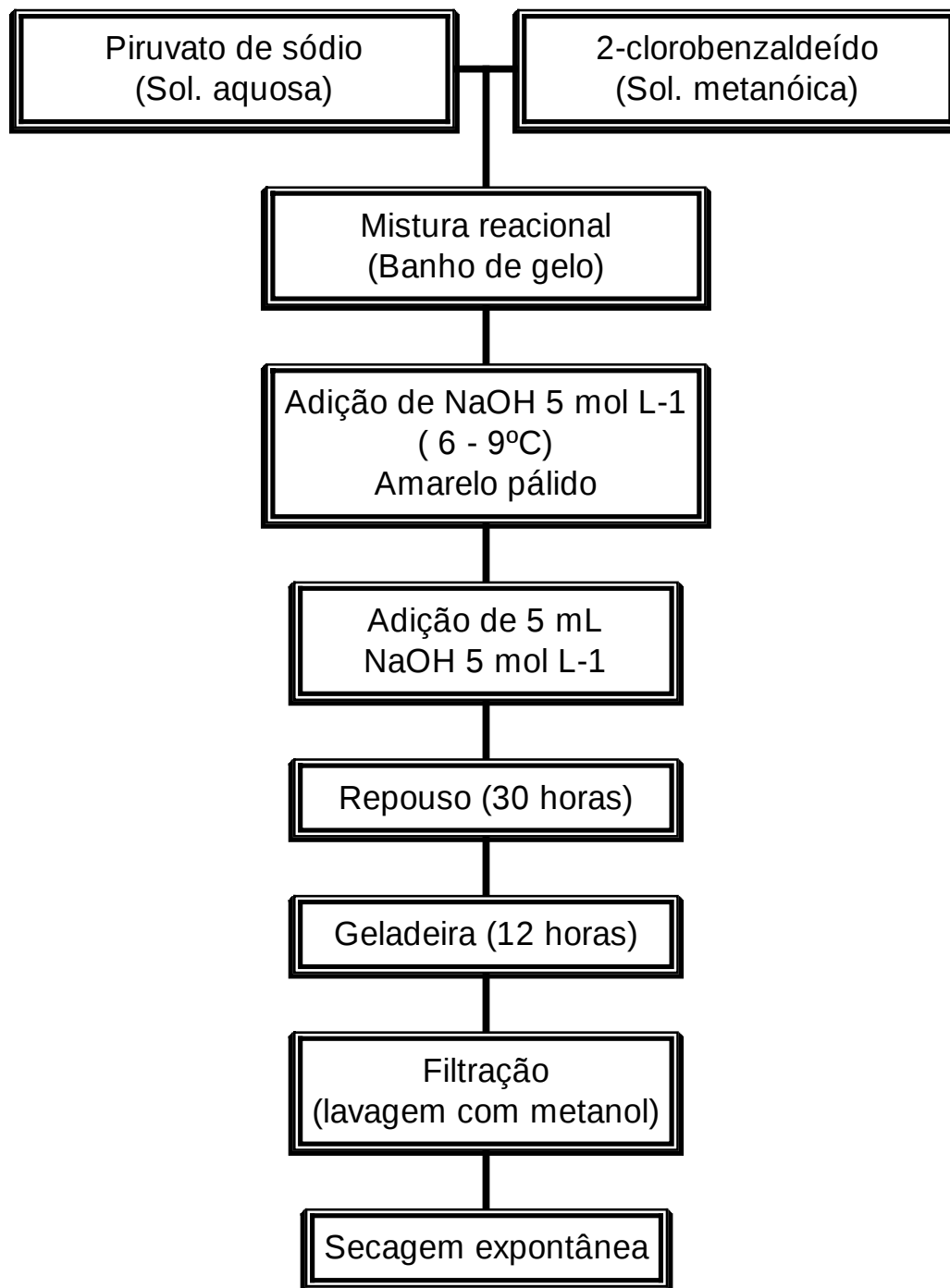


Figura 9: Fluxograma da síntese do 2-clorobenzalpiruvato de sódio (Na-2ClBP)

3.3 - Preparação das soluções dos íons metálicos

Soluções aquosas de Al(III) e de In(III) foram preparadas dissolvendo-se os respectivos nitratos, 2,34g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e 1,68g de $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, em água destilada. As soluções resultantes foram transferidas quantitativamente para balão volumétrico de 100,0 mL, ajustados os volumes finais com água destilada e devidamente homogeneizadas.

Soluções aquosas de Ga(III) e de Sc(III) foram preparadas fazendo-se reagir 0,8g de gálio metálico 99,9 % ou 0,4g de óxido de escândio 99,9 % com 10 mL de ácido nítrico concentrado, sob aquecimento. As soluções resultantes foram aquecidas até quase a secura, dissolvidas novamente com água destilada e aquecidas. Este procedimento foi repetido pelo menos 4 vezes até a eliminação do ácido nítrico em excesso. Os sais obtidos $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ e $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ foram solubilizados novamente em água destilada e as soluções resultantes transferidas quantitativamente para um balão volumétrico de 100,0 mL, ajustados os volumes finais com água destilada e devidamente homogeneizadas.

3.4 - Preparação dos 2-clorobenzalpiruvatos de Al(III), de Ga(III), de In(III) e de Sc(III)

Os 2-clorobenzalpiruvatos de índio e de escândio foram preparados pela adição de ligante (sal de sódio) em excesso, com pH ajustado para 4 com solução de HNO_3 0,1 mol L^{-1} , sobre solução dos respectivos nitratos metálicos (In pH=1,65 e Sc pH=0,65) sob agitação constante. Os precipitados foram filtrados em papel de filtro Whatman N. ° 41 e

lavados com água destilada gelada até a não detecção dos íons nitratos (teste com difenilamina em meio sulfúrico). A seguir, os precipitados foram secos a temperatura ambiente em dessecador contendo cloreto de cálcio anidro sob pressão reduzida.

Para os 2-clorobenzalpiruvatos de alumínio e de gálio, foi adicionada, lentamente e sob agitação constante, a solução do íon metálico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ sobre a solução do ligante, sendo necessário esse procedimento para evitar a formação de hidroxocomplexos, como será discutido no tópico 4 (resultados e discussão). Na complexação do alumínio o pH do ligante foi baixado até 3,00 e a solução do íon metálico apresentava pH 2,26.

Para o gálio o pH do ligante foi baixado para 3,00 e a solução do íon metálico estava em pH 0,63. Feitas essas modificações, o procedimento adotado foi análogo ao descrito para o escândio e índio.

3.5 - Métodos e técnicas utilizados na caracterização e estudo do comportamento térmico dos 2-clorobenzalpiruvatos de alumínio, de gálio, de índio e de escândio.

3.5.1 - Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial Simultânea (TG-DTA) e Termogravimetria Derivada (DTG).

As curvas TG-DTA e DTG foram obtidas utilizando-se o equipamento da TA Instruments modelo SDT 2960 em atmosfera dinâmica de ar sintético com vazão de 100 mL min^{-1} , razão de aquecimento de $20 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, cadinho de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ para a amostra e referência e massa da amostra da ordem de 7 mg.

3.5.2 - Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas DSC foram obtidas com o emprego do equipamento DSC 2010 da TA Instruments, capaz de operar até a temperatura de 600 °C.

Para obtenção das curvas utilizou-se razão de aquecimento de 20°C min⁻¹, atmosfera dinâmica de ar sintético com vazão de 100 mL min⁻¹ e temperatura até 600°C. Como suporte para amostra foi empregado um cadinho de alumínio com tampa perfurada e como referência um cadinho de alumínio vazio com tampa perfurada.

3.6 - Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos com o emprego do espectrofotômetro Nicolet, FTIR, impact-400, com resolução de 4 cm⁻¹, na região compreendida entre 4000-400 cm⁻¹, usando-se a técnica de pastilhas de brometo de potássio.

3.7 - Difratometria de raios X.

Na difratometria de raios X, utilizou-se o Difratomômetro Siemens D 5000 utilizando-se tubo de cobre, submetido a 20 kV, corrente de 20 mA, Cu k_α, $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$. A amostra foi colocada em suporte de vidro, próprio do equipamento, e exposta à radiação ($5^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$).

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - 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 μm , o que equivale aos números de onda de 12900 – 10 cm^{-1} . A faixa de maior uso está situada entre 4000 – 400 cm^{-1} , correspondente ao infravermelho médio. Apesar disso, é verificado um grande interesse nas regiões do infravermelho próximo (14290 – 4000 cm^{-1}) e do infravermelho distante (700 – 200 cm^{-1}) [1].

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho é uma das técnicas mais utilizadas na identificação das funções químicas. Através dos diferentes modos vibracionais gerados por grupos funcionais ao absorverem radiação infravermelho em comprimentos de onda característicos é possível determinar o grupo funcional existente no complexo [1].

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

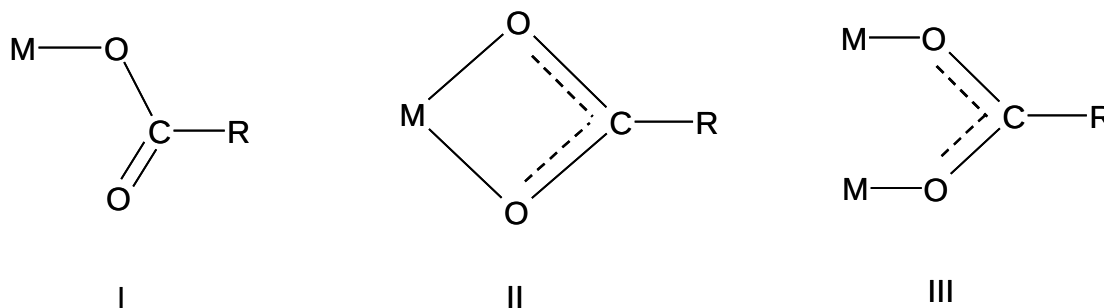
As bandas correspondentes à ligação metal-ligante são de difícil interpretação, pois nessa região também ocorrem as vibrações de retículo, principalmente quando as amostras estão no estado sólido [59].

A observação do espectro vibracional de um composto permite verificar que as vibrações dos átomos envolvidos na complexação, ou próximo 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].

4.2 - Discussões sobre os principais grupos vibracionais do ligante

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

O íon carboxilato pode coordenar-se ao metal por uma das seguintes formas [35].



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.

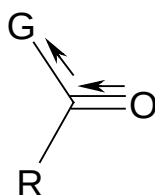
Através de estudos em espectros de infravermelho de muitos acetatos e trifluoroacetatos, além da determinação de estruturas por raios X, Deacon e Phillips [07], concluíram que: considerando-se o valor de Δ como a diferença entre a frequência de estiramento assimétrico e simétrico do carboxilato [$\nu_{\text{assim.}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{sim.}}(\text{COO}^-)$], concluíram que, para a estrutura I, os valores de Δ são muito maiores do que o observado em compostos iônicos. Para compostos envolvendo a estrutura II o valor de Δ é bastante inferior àqueles referentes aos compostos de natureza iônica e para a estrutura III esses valores são muito maiores em relação aos compostos bidentados e próximos aos valores iônicos. De acordo com alguns compostos estudados foram obtidos valores de Δ de 164 (iônico), 228 (unidentado), 42 (bidentado), 169 (ligação em ponte).

As vibrações de deformação axial de $C=O$ de cetonas, aldeídos, ácidos e ésteres carboxílicos, lactonas, halogenetos de acila, anidridos de ácidos carboxílicos, amidas e lactamas, mostram uma banda intensa entre 1870 e 1540 cm^{-1} que tem origem na deformação axial da ligação $C=O$. Esta banda não varia muito de posição, sendo muito intensa e relativamente livre de interferências, por isso é uma das bandas de reconhecimento mais fácil do espectro de infravermelho [53].

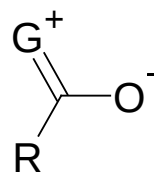
A posição da banda de deformação axial da $C=O$, dentro da faixa acima citada, é determinada pelos seguintes fatores: (1) estado físico da amostra; (2) efeitos eletrônicos e de massa dos grupos vizinhos; (3) conjugação; (4) ligações de hidrogênio (intermoleculares e intramoleculares) e; (5) tensões de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

Na discussão desses efeitos, é costume referir-se à frequência de absorção de uma amostra pura de uma cetona alifática saturada, observada em 1715 cm^{-1} , como sendo “normal”. Acetona e ciclo-hexanona, por exemplo, absorvem em 1715 cm^{-1} . Mudanças no ambiente químico da carbonila podem aumentar ou reduzir a frequência de absorção a partir do valor “normal”. Em solventes apolares observa-se a absorção em frequência mais alta do que na substância pura. Solventes polares reduzem a frequência de absorção. A faixa total de variação por efeito de solvente não excede 25 cm^{-1} [53].

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



(a)



(b)

O efeito indutivo reduz o comprimento da ligação $C=O$ e, em 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 π de ambos os grupos insaturados. No grupo $C=O$, o deslocamento dos elétrons π reduz o caráter de ligação dupla e leva à absorção em menor número de onda (maiores comprimentos de onda). A conjugação com um alqueno ou com um grupo fenila leva à absorção em $1685 - 1666\text{ cm}^{-1}$. Conjugação adicional pode reduzir ainda mais a frequência de absorção da carbonila [53].

As bandas mais importantes e que dão mais informações sobre a estrutura dos compostos aromáticos são encontradas na região de baixas frequências, entre 900 e 675 cm^{-1} . Estas bandas intensas provêm da deformação angular fora do plano das ligações $C-H$ do anel. As bandas de deformação angular no plano aparecem na região entre 1300 e 1000 cm^{-1} . Observam-se, ainda, vibrações de esqueleto em $1600 - 1585\text{ cm}^{-1}$ 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 cm^{-1} .

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

As deformações em fase fora do plano dos átomos de hidrogênio adjacentes dos anéis aromáticos são fortemente acopladas entre si. Por esta razão, as posições das absorções correspondentes são características do número de átomos de hidrogênio adjacentes no anel. As bandas são freqüentemente intensas e aparecem entre 900 e 675 cm^{-1} . A banda de absorção que aparece freqüentemente entre 710 e 675 cm^{-1} no espectro de derivados de benzeno é atribuída à deformação angular fora do plano do anel [53].

O espectro de absorção na região do infravermelho do ácido 2-clorobenzalpirúvico, do 2-clorobenzalpiruvato de sódio e dos 2-clorobenzalpiruvatos de alumínio, de gálio, de índio e de escândio são apresentados nas Figuras 10 a 13.

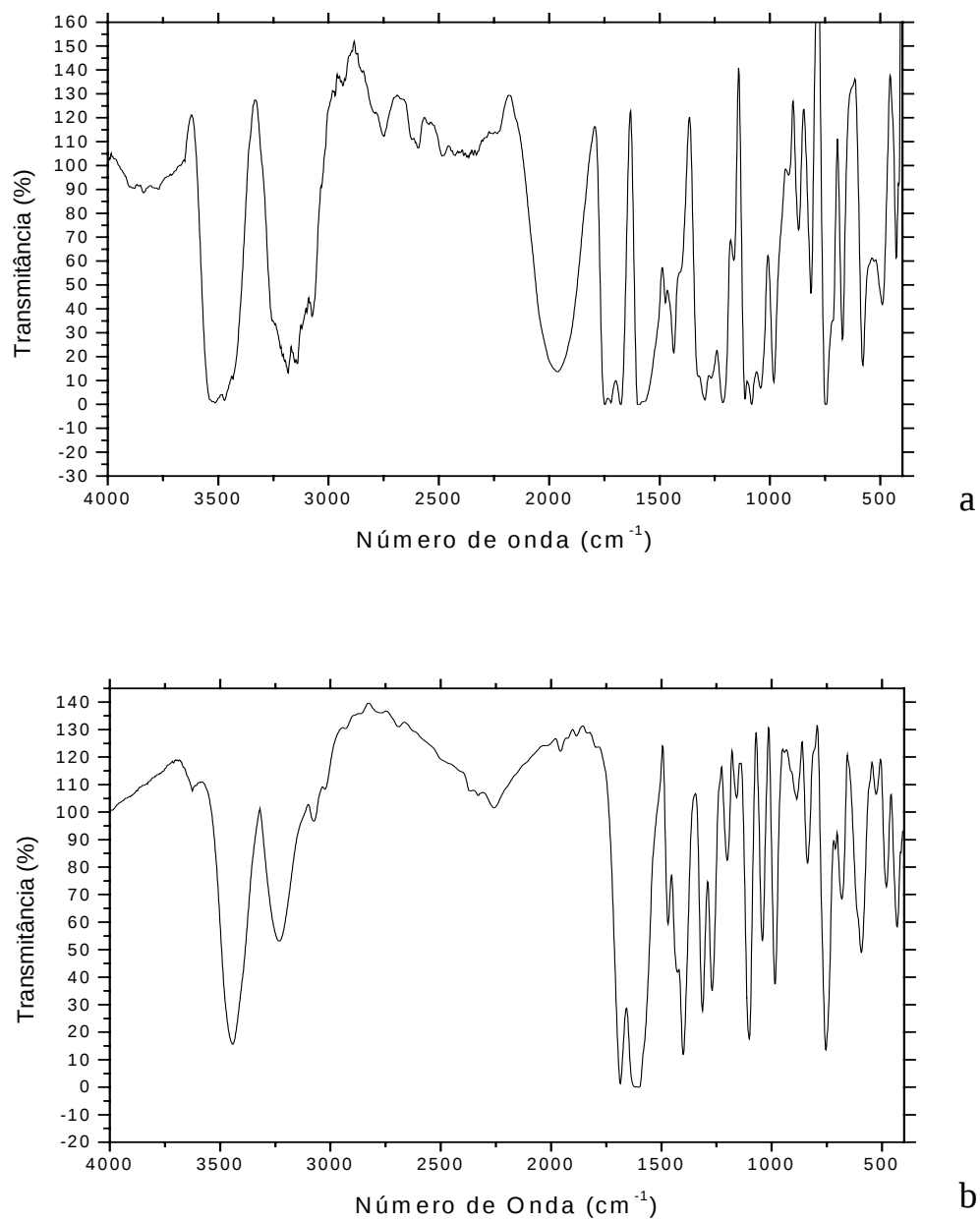
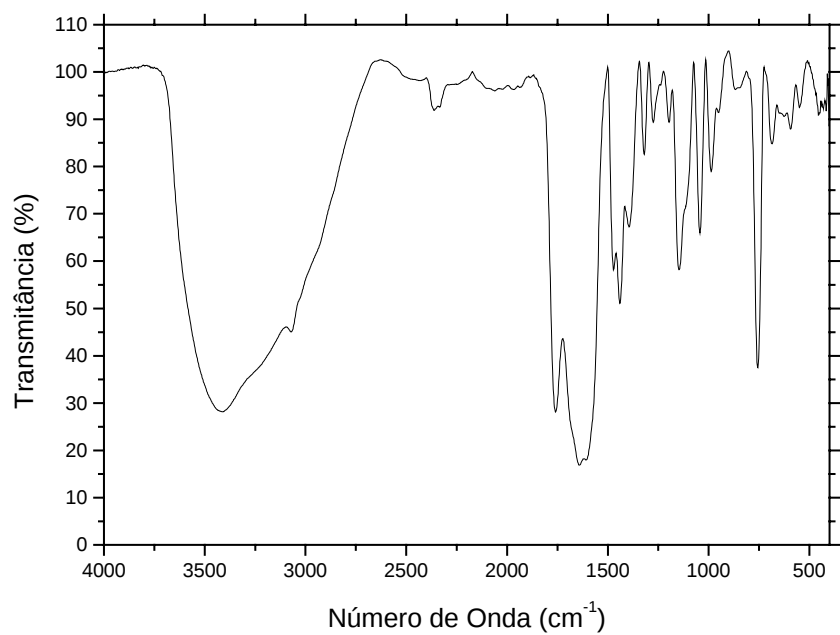
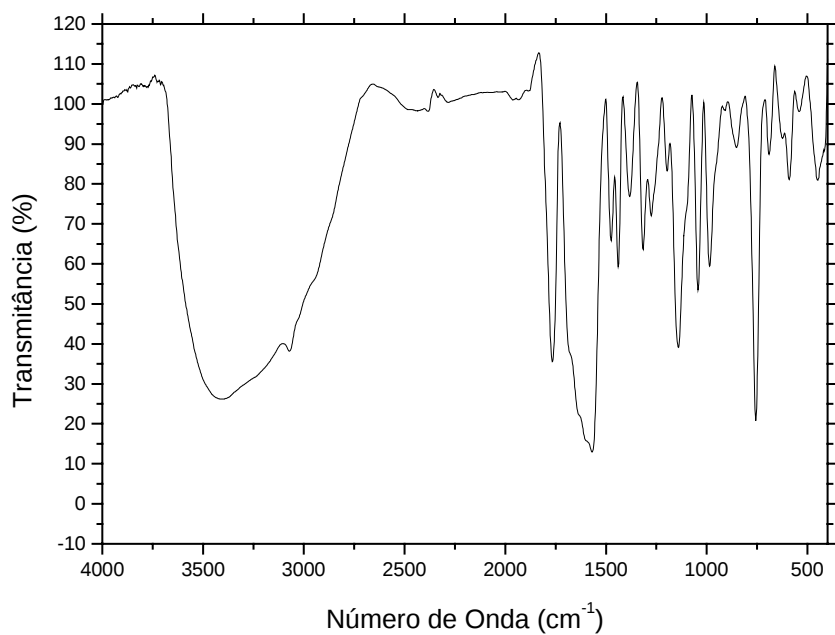


Figura 10: Espectro de absorção na região do infravermelho a) ácido 2-clorobenzalpirúvico b) 2-clorobenzalpiruvato de sódio.



a



b

Figura 11: Espectro de absorção na região do infravermelho dos 2-clorobenzalpiruvatos de a) alumínio b) gálio.

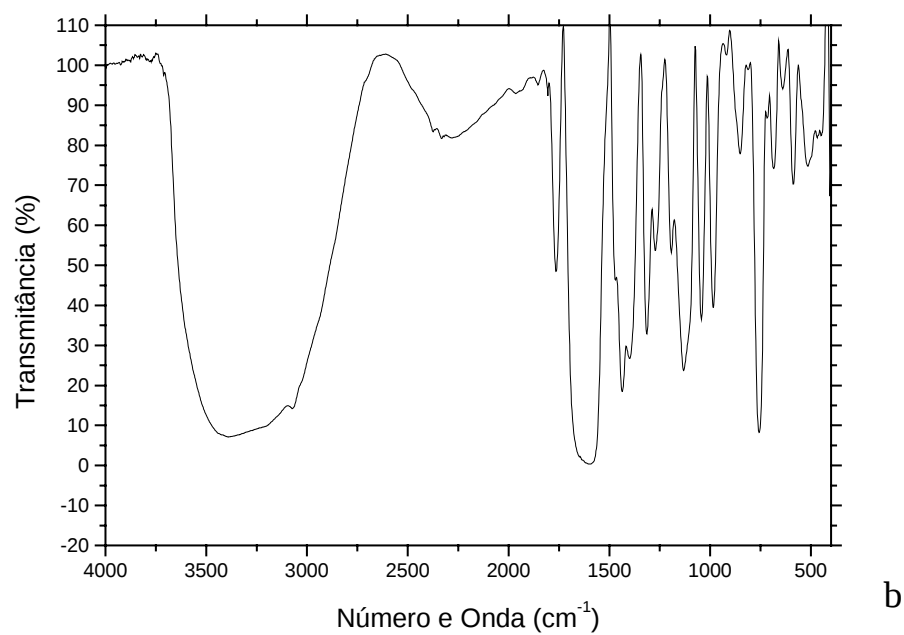
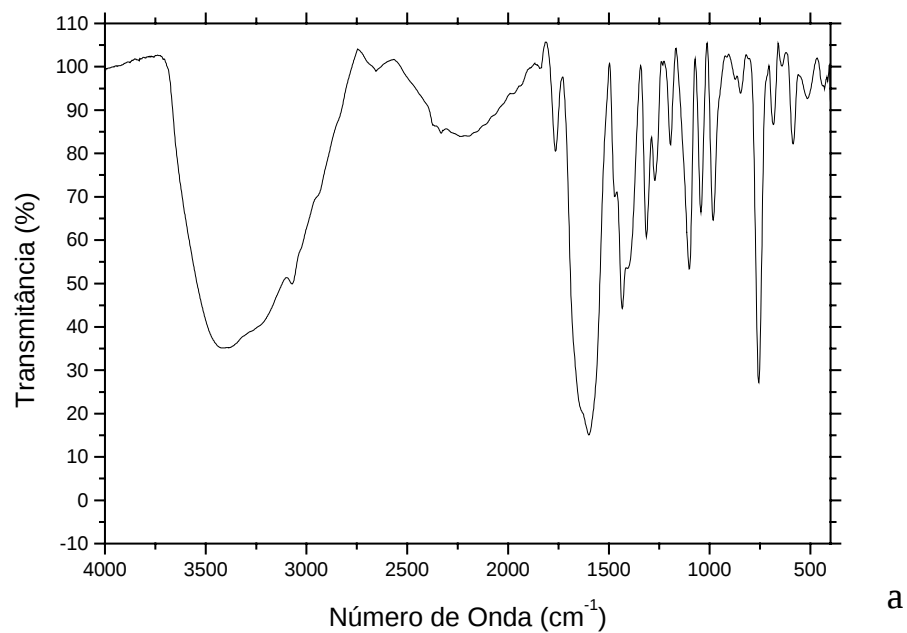


Figura 12: Espectro de absorção na região do infravermelho dos 2-clorobenzalpiruvatos de a) índio b) escândio.

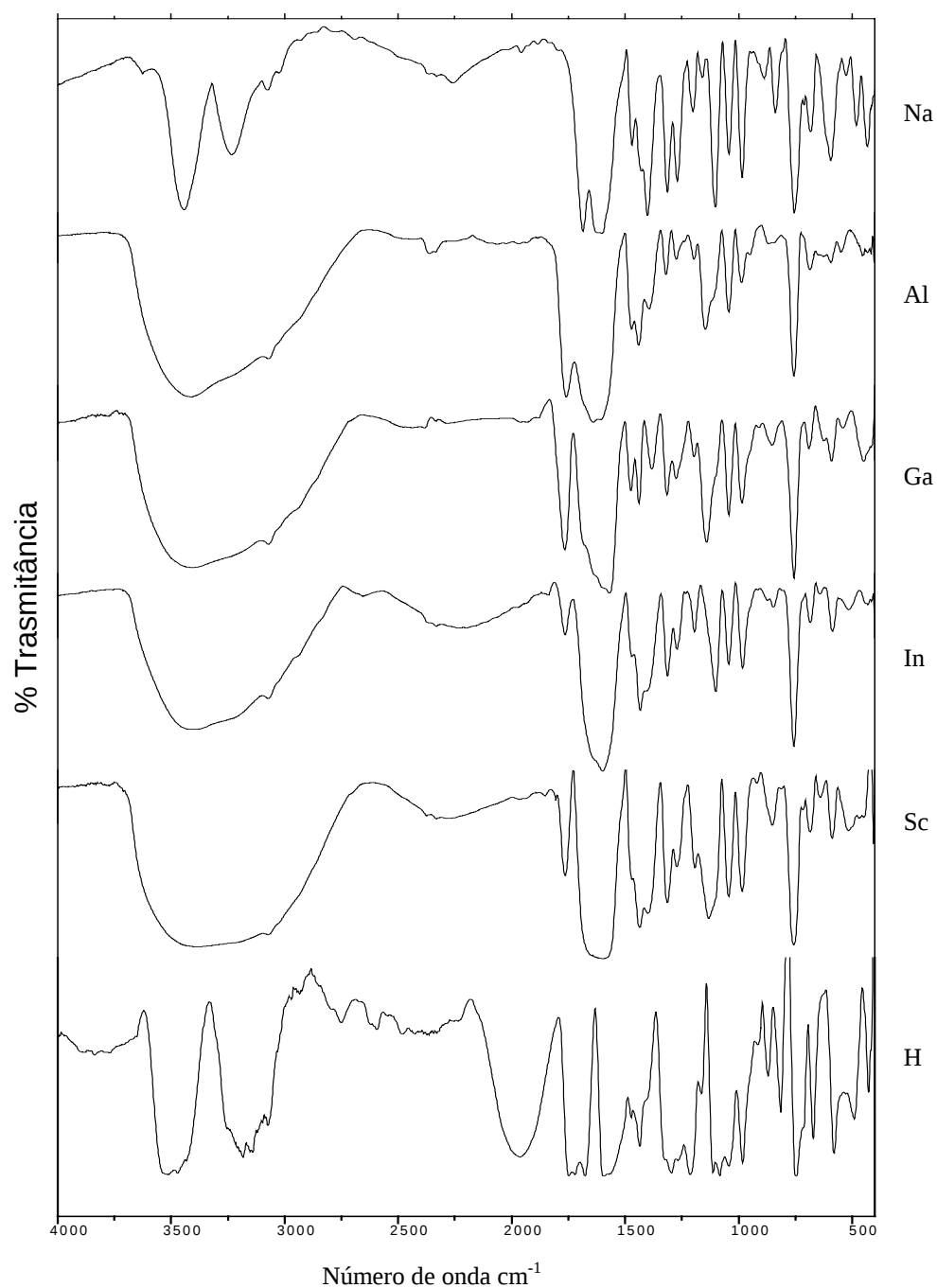


Figura 13: Comparação dos espectros de absorção na região do infravermelho dos 2-clorobenzalpiruvatos de alumínio, gálio, índio, escândio, sal de sódio e ácido.

Tabela 2: Dados espectroscópicos obtidos na região do infravermelho para o 2-clorobenzalpiruvato de sódio e dos 2-clorobenzalpiruvatos de alumínio, de gálio, de índio e de escândio.

Compostos	ν OH (cm^{-1})	$\nu_{\text{assim. COO}^-}$ (cm^{-1})	$\nu_{\text{sim. COO}^-}$ (cm^{-1})	$\Delta\nu$ (cm^{-1})	ν C=O (cm^{-1})
2-Cl-BP-Na . 0,5 H₂O	3442 _F	1618 _F	1401 _F	217	1686 _F
2-Cl-BP-Al . 2 H₂O	3414 _f	1608 _F	1441 _m	167	1759 _F
2-Cl-BP-Ga . 2 H₂O	3398 _f	1590 _F	1439 _m	151	1767 _F
2-Cl-BP-In . 1,5 H₂O	3408 _f	1599 _F	1433 _m	166	1765 _F
2-Cl-BP-Sc . 2,5 H₂O	3391 _f	1595 _F	1437 _m	158	1765 _F

onde: ν OH: estiramento do grupo OH, $\nu_{\text{sim. COO}^-}$: estiramento simétrico do carboxilato, $\nu_{\text{assim. COO}^-}$: estiramento assimétrico do carboxilato, ν C=O: estiramento do grupo carbonílico cetônico.

m = médio; f = fraco; F = forte.

No espectro de absorção do ácido 2-clorobenzalpirúvico observou-se a presença de uma banda a 3512 cm^{-1} relativa ao modo normal de vibração do estiramento OH do ácido e em 1601 cm^{-1} , o estiramento C=O cetônico.

Para os 2-clorobenzalpiruvatos de alumínio, de gálio, de índio e de escândio, observou-se na região de 3414 a 3391 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 alumínio, de gálio, de índio e de escândio e variou de 1767 a 1759 cm^{-1} . Para a carbonila cetônica foi observado um deslocamento para frequências maiores nos complexos de alumínio, gálio, índio e escândio em relação ao sal de sódio. Sugerindo assim a não participação da carbonila cetônica na coordenação com o metal [35].

A banda de absorção referente à vibração do estiramento simétrico e assimétrico do grupo carboxilato para os 2-clorobenzalpiruvatos de alumínio, de gálio, de índio e de

escândio foi observada na região de 1441 - 1433 e 1608 - 1590 cm^{-1} , respectivamente. Verificou-se um deslocamento para frequências menores das bandas de estiramento assimétrico do grupo carboxilato e maiores para o estiramento simétrico em comparação ao sal de sódio.

Os valores de $\Delta\nu [\nu_{\text{assim.}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{sim.}}(\text{COO}^-)]$ obtidos para os 2-clorobenzalpiruvatos de alumínio, de gálio, de índio e de escândio, apresentaram homogeneidade dentro de toda a série, indicando que o metal está coordenado de forma similar. Através dos valores de Δ obtidos, no qual são menores do que o sal de sódio e pela não uniformidade do estiramento do carboxilato sugere-se que a ligação entre o ligante e o metal forme ligações em ponte e ligações unidentadas com o carboxilato (Figura 14).

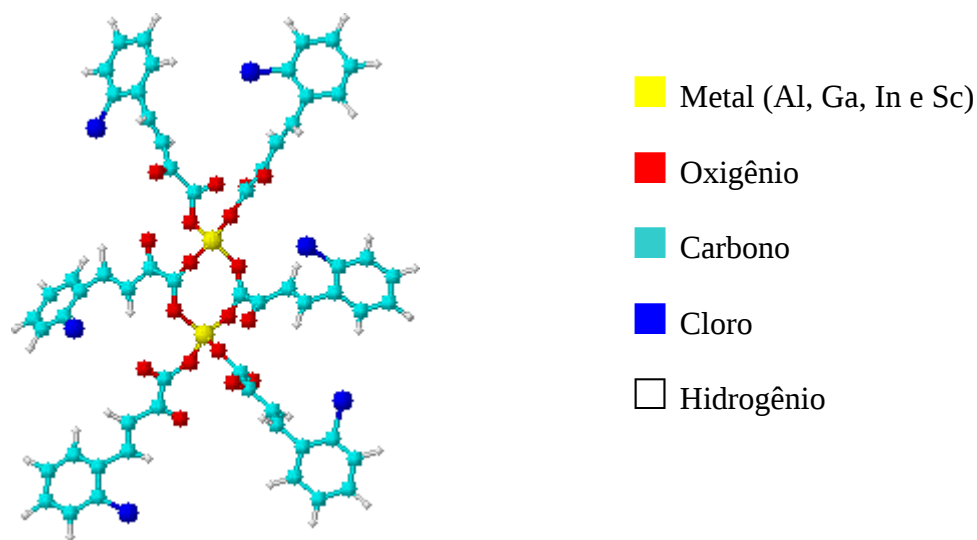


Figura 14: Provável estrutura dos 2-clorobenzalpiruvatos de Al, de Ga, de In e de Sc.

4.3 - Difratomogramas de raios X dos 2-clorobenzalpiruvatos de alumínio, de gálio, de índio e de escândio.

A partir dos difratogramas de raios X dos 2-clorobenzalpiruvatos de alumínio, de gálio, de índio e de escândio apresentados na Figura 15, observa-se que esses compostos apresentaram características não cristalinas.

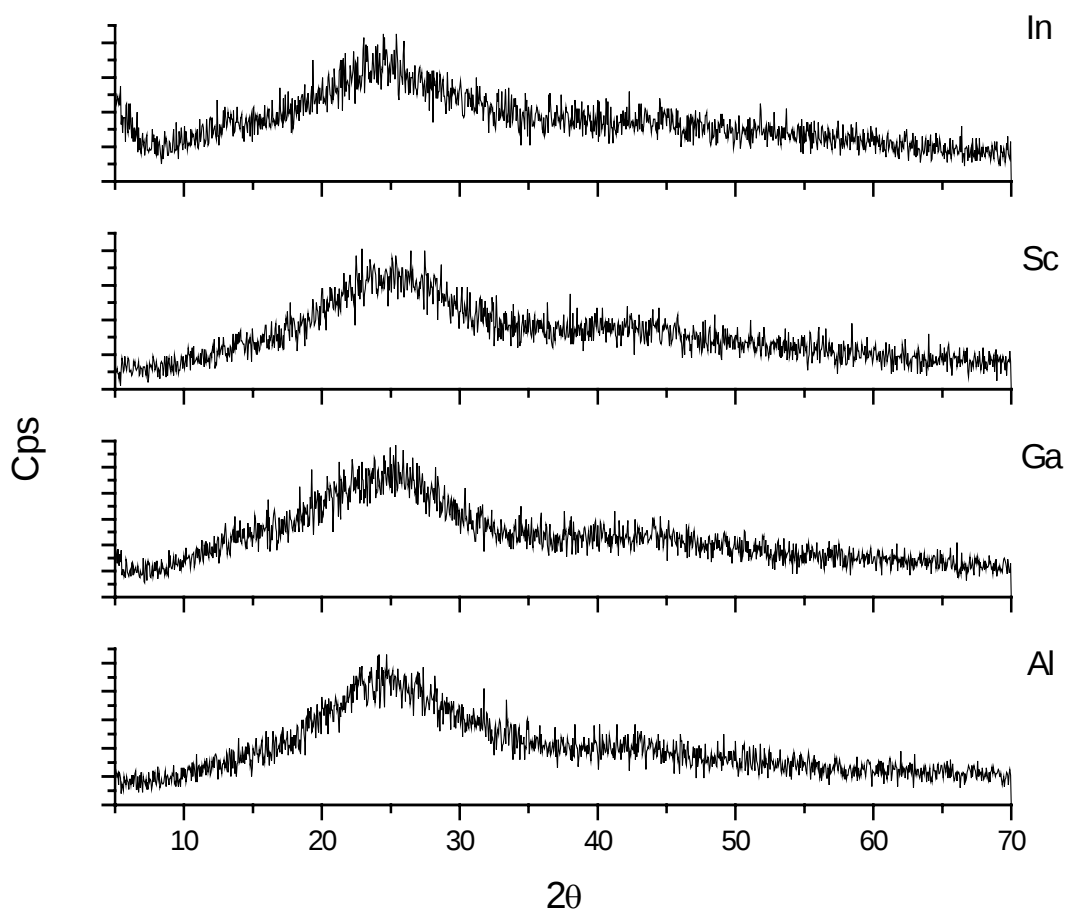


Figura 15: Difratomogramas de raios X dos 2-clorobenzalpiruvatos de alumínio, de gálio, de índio e de escândio.

4.4 - 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 purga passa através de um detector de condutividade térmica; (3) o detector gera um sinal elétrico de saída proporcional à quantidade de gás eluído.

O ponto principal da operação é a combustão da amostra. Esta deve ser quantitativa e instantânea de tal modo que os gases da combustão possam ser eficientemente eluídos através da coluna cromatográfica, possibilitando uma boa resposta do detector de condutividade térmica.

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°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 (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 (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°C e, então, detectados por um detector de condutividade térmica na sequência N₂, CO₂, H₂O, SO₂.

O instrumento é calibrado pela combustão de compostos padrão como a ciclohexanona-2,4-dinitrofenilidrazona [02].

Na Tabela 3 estão apresentados os resultados obtidos pela Análise Elementar para carbono e hidrogênio do ácido 2-clorobenzalpirúvico e dos 2-clorobenzalpiruvatos de alumínio, de gálio, de índio e de escândio.

Tabela 3: Valores de carbono e hidrogênio, obtidos por Análise Elementar e Cálculo Teórico, considerando a estequiometria dos compostos determinados por Termogravimetria em atmosfera de ar sintético.

Amostra	% C (Calc.)	% C (exp.)	% H (Calc.)	% H (exp.)
2-Cl-BP-Al . 2H ₂ O	52,08	47,08	3,21	3,81
2-Cl-BP-Ga . 2H ₂ O	49,05	46,30	3,03	3,51
2-Cl-BP-In . 1,5H ₂ O	46,75	42,55	2,82	3,13
2-Cl-BP-Sc . 2,5H ₂ O	50,12	47,20	3,16	3,39
2-Cl-BPH . 0,43H ₂ O	55,00	54,70	4,36	3,72

Os resultados obtidos pela análise elementar do 2-clorobenzalpiruvato de alumínio, de gálio, de índio e de escândio apresentaram variações com relação ao valor teórico, principalmente no teor de carbono. Discrepâncias desta natureza também foram observadas para outros compostos com ligantes fenil substituídos [11, 33].

4.5 - Curvas Termogravimétricas, Térmicas Diferenciais simultâneas (TG-DTA) e Termogravimétrica Derivada (DTG).

As curvas TG-DTA do ácido 2-clorobenzalpirúvico (2-Cl-BPH) hidratado e anidro, 2-clorobenzalpiruvato de sódio (2-Cl-BP-Na) e dos 2-clorobenzalpiruvatos de alumínio (2-Cl-BP-Al), de gálio (2-Cl-BP-Ga), de índio (2-Cl-BP-In) e de escândio (2-Cl-BP-Sc) encontram-se nas Figuras 16 a 22 respectivamente.

4.5.1 - Ácido 2-clorobenzalpirúvico

As curvas TG-DTA do 2-Cl-BPH, Figura 16, mostram perdas de massa em três etapas em correspondência a 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 a desidratação, com eliminação de 0,43 moléculas de H₂O (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 é observado nenhum evento térmico referente à fusão, embora a fusão desse composto tenha sido observada durante experimentos feitos com amostras aquecidas em cadinhos de porcelana. Sugerindo de que a fusão e a desidratação devem estar ocorrendo simultaneamente. Por essa razão, as amostras foram aquecidas até a temperatura de 90 °C, com o objetivo de eliminar a água de cristalização. A seguir, as amostras foram resfriadas até a temperatura ambiente, observando-se a recristalização do composto anidro e aquecendo-se novamente. As curvas TG-DTA após esse procedimento encontram-se na Figura 17, sendo a fusão observada a 91,85 °C.

4.5.2 - Sal 2-clorobenzalpiruvato de sódio

Nas curvas TG-DTA do 2-Cl-BP-Na, Figura 18, 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 H₂O (calc. = 3,73 % ; TG = 4,08 %).

A decomposição térmica do sal anidro ocorre em 4 etapas:

- Entre 230 e 265 °C, associada ao pico exotérmico a 260 °C, corresponde a 8,93% de perda de massa;
- Entre 265 e 420 °C, associada a exoterma entre 270 – 410 °C, corresponde a 18,89% de perda de massa;
- Entre 420 e 580 °C, associada ao pico exotérmico em 540 °C, corresponde a 30,48% de perda de massa;
- Entre 620 e 700 °C, associada ao pico exotérmico em 660 °C corresponde a 15,62% de perda de massa;
- Formação 23,02% de carbonato de sódio como resíduo. Sendo o valor teórico de perda de carbonato de sódio igual a 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 a evaporação/decomposição do carbonato de sódio.

4.5.3 - 2-Clorobenzalpiruvato de Alumínio

Nas curvas TG-DTA do 2-Cl-BP-Al, Figura 19, são observadas perdas de massa em 3 etapas associadas a eventos endo e exotérmicos entre as temperaturas de 30 a 600 °C.

A primeira perda de massa que ocorre entre 30 e 140 °C, associada ao pico endotérmico a 110 °C, é atribuída à desidratação do composto com perda de 2 H₂O (calc. = 5,21%; TG = 5,10%).

A decomposição térmica do 2-Cl-BP-Al anidro ocorre em 2 etapas entre 140 e 430 °C e entre 430 e 600 °C associadas a exoterma entre 280 e 400 °C e ao pico exotérmico em 555 °C, com perdas de 43,78% e 44,08% respectivamente. O resíduo formado é o Al_2O_3 que é estável até a temperatura final do experimento (1200 °C.). Porém, a curva DTG, Figura 19, apresenta quatro picos indicando mais uma etapa de perda de massa com pico em 497 °C, não sendo, no entanto, evidenciada pela curva TG.

4.5.4 - 2-Clorobenzalpiruvato de Gálio

Nas curvas TG-DTA do 2-Cl-BP-Ga, Figura 20, verificam-se perdas de massa em 3 etapas associadas a eventos endo e exotérmicos entre as temperaturas de 40 – 600 °C.

A primeira perda de massa que ocorre entre 40 e 130 °C, associada ao pico endotérmico a 100 °C, é atribuída à desidratação do composto com perda de 2 moléculas de H_2O (Calc. = 4,91%; TG = 4,76%).

A decomposição térmica do 2-Cl-BP-Ga anidro ocorre em duas etapas entre 130 e 400 °C e entre 400 e 600 °C associadas aos picos exotérmicos em 310 °C e 590 °C com perdas de 42,06% e 40,49% respectivamente. O resíduo formado é o Ga_2O_3 que é estável até a temperatura final do experimento (1200 °C). No entanto, a curva DTG, Figura 20, apresenta 4 picos, indicando mais uma etapa de perda de massa com pico em 163 °C não sendo, porém, evidenciada pela curva TG.

4.5.5 - 2-Clorobenzalpiruvato de Índio

Nas curvas TG-DTA do 2-Cl-BP-In, Figura 21, verificam-se perdas de massa em 3 etapas associadas a eventos endo e exotérmicos entre as temperaturas de 40 – 620 °C.

A primeira perda de massa, entre 40 e 130 °C, associada ao pico endotérmico a 90 °C, é atribuída à desidratação do composto com perda de 1,5 moléculas de H_2O (calc. = 3,51% e TG = 3,62%).

A decomposição térmica do 2-Cl-BP-In anidro ocorre em duas etapas entre 130 e 400 °C e entre 400 e 620 °C associadas aos picos exotérmicos em 320 °C e 580 °C com

perdas de 38,34% e 39,86% respectivamente. O resíduo formado é o In_2O_3 , estável até a temperatura final do experimento (1200 °C). No entanto, a curva DTG, Figura 21, apresenta 4 picos indicando mais uma etapa de perda de massa com pico em 357 °C não sendo, porém, evidenciada pela curva TG.

4.5.6 - 2-Clorobenzalpiruvato de Escândio

Nas curvas TG-DTA do 2-Cl-BP-Sc, Figura 22, as perdas de massa ocorrem em 3 etapas associadas a eventos endo e exotérmicos entre as temperaturas de 40 a 540 °C.

A primeira perda de massa, entre 40 – 140 °C, associada ao pico endotérmico a 100 °C, é atribuída à desidratação do composto com perda de 2,5 moléculas de H_2O (calc. = 6,27% ; TG = 6,17%).

A decomposição térmica do 2-Cl-BP-Sc anidro ocorre em duas etapas entre 140 e 460 °C e entre 460 e 540 °C, associadas aos picos exotérmicos em 287 °C e 510 °C com perdas de 52,54% e 31,69%, respectivamente. O resíduo formado é o Sc_2O_3 , que é estável até a temperatura final do experimento (1200 °C). No entanto, a curva DTG, Figura 22, apresenta 5 picos indicando mais 2 etapas, os picos em 268 °C, 368 °C e 470 °C são atribuídos a perdas de massa não evidenciadas na curva TG.

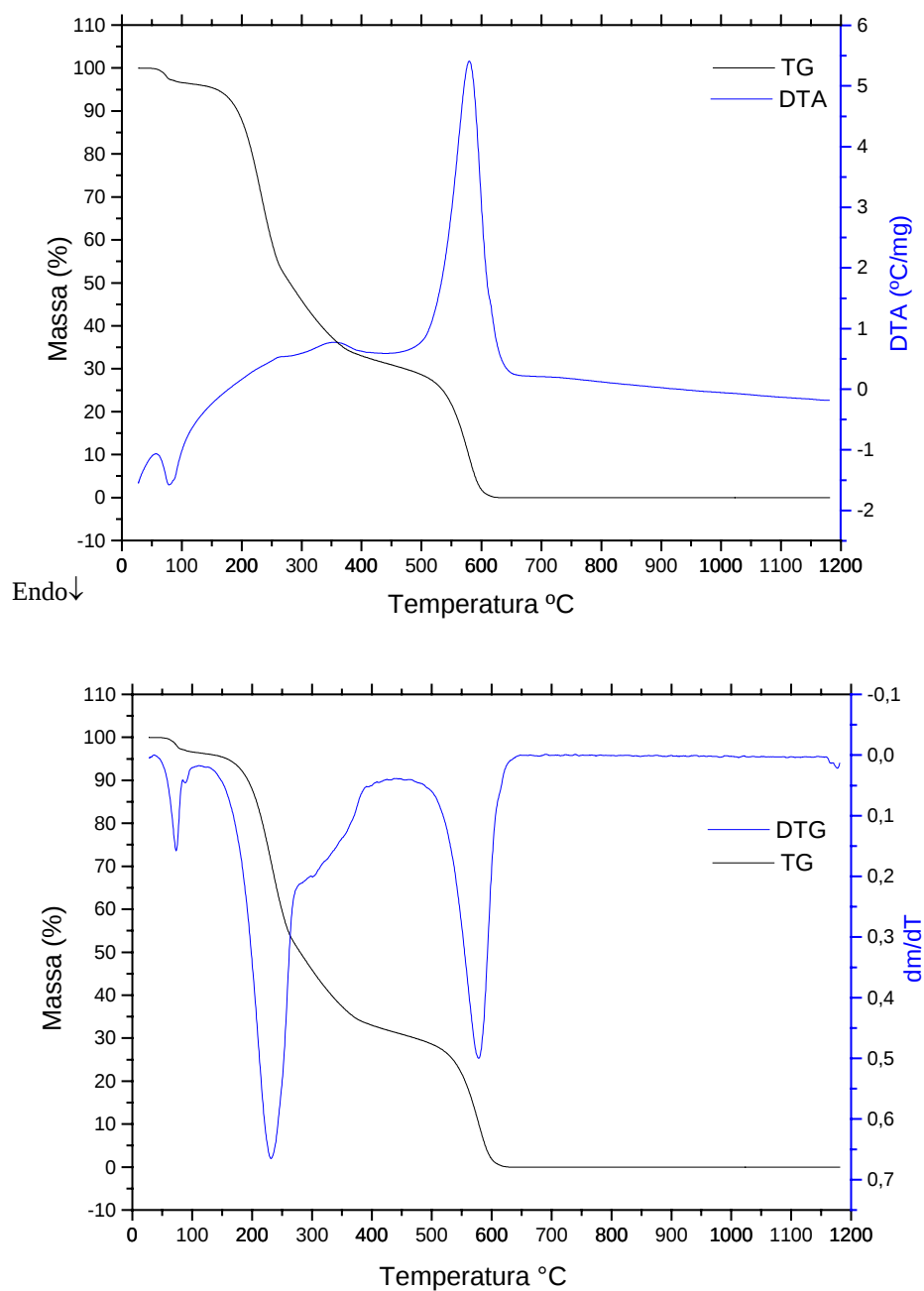


Figura 16: Curvas TG-DTA e TG/DTG do ácido 2-clorobenzalpirúvico com 0,43 moléculas de H₂O.

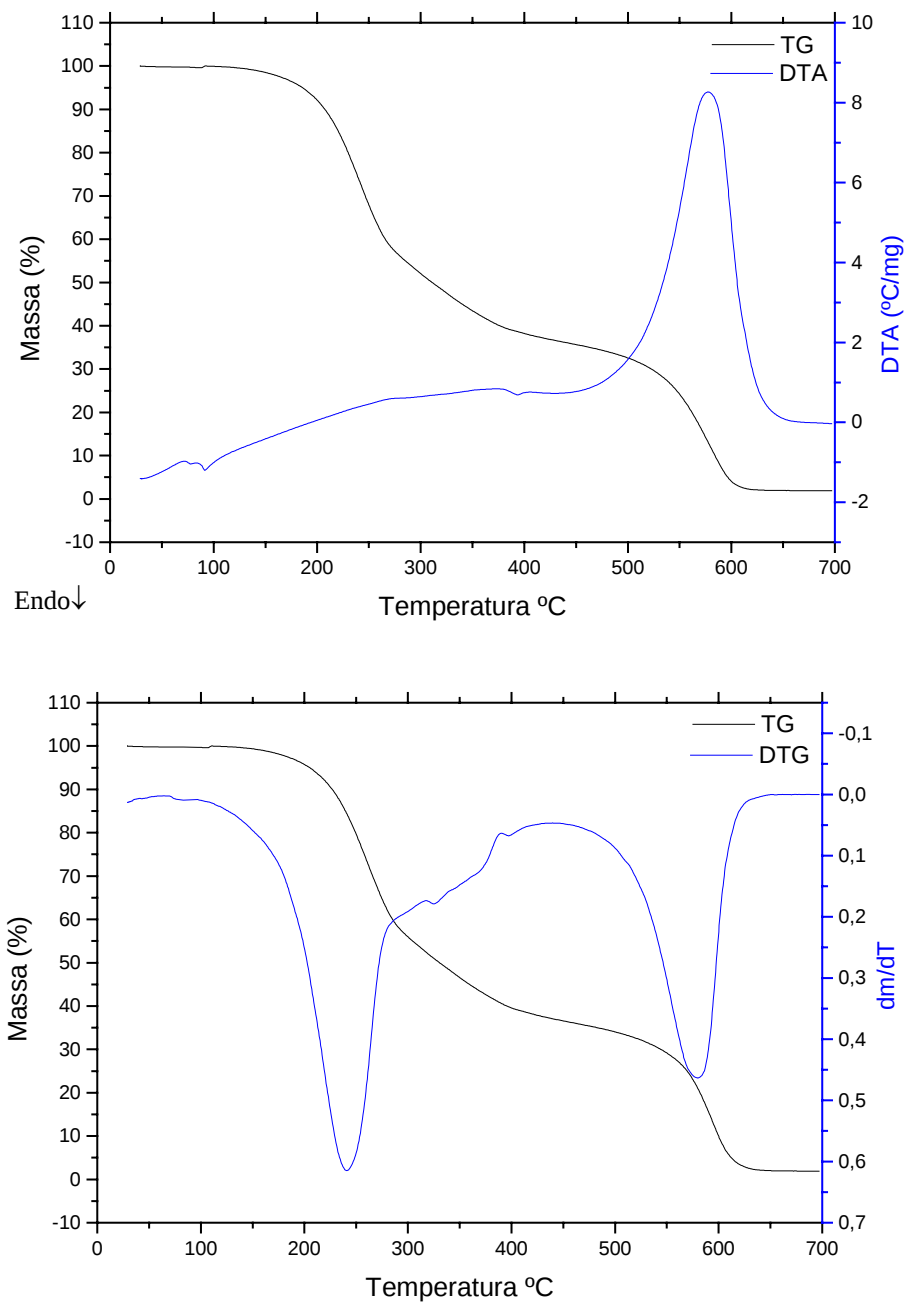


Figura 17: Curvas TG-DTA e TG/DTG do ácido 2-clorobenzalpirúvico anidro.

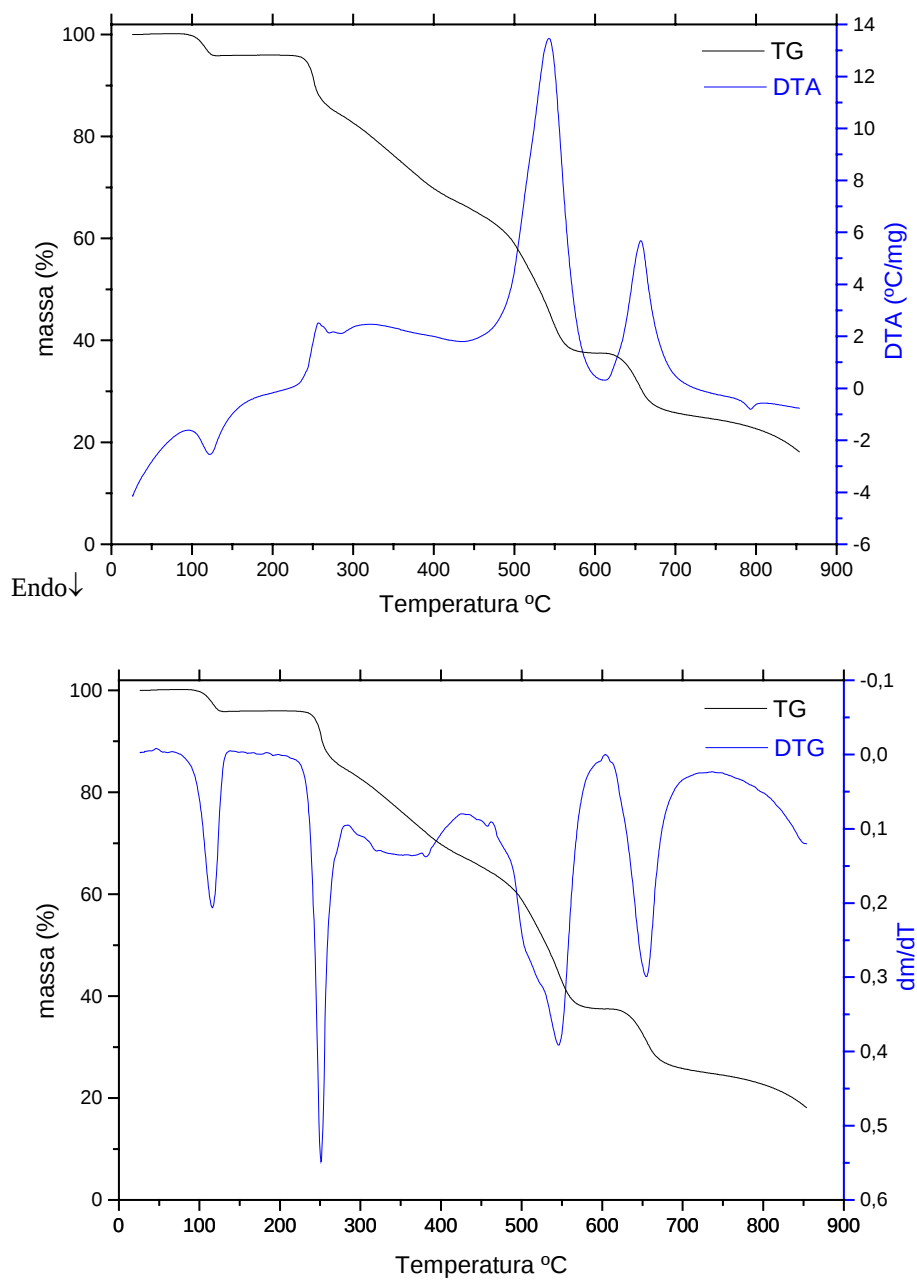


Figura 18: Curvas TG-DTA e TG/DTG do sal 2-clorobenzalpiruvato de sódio.

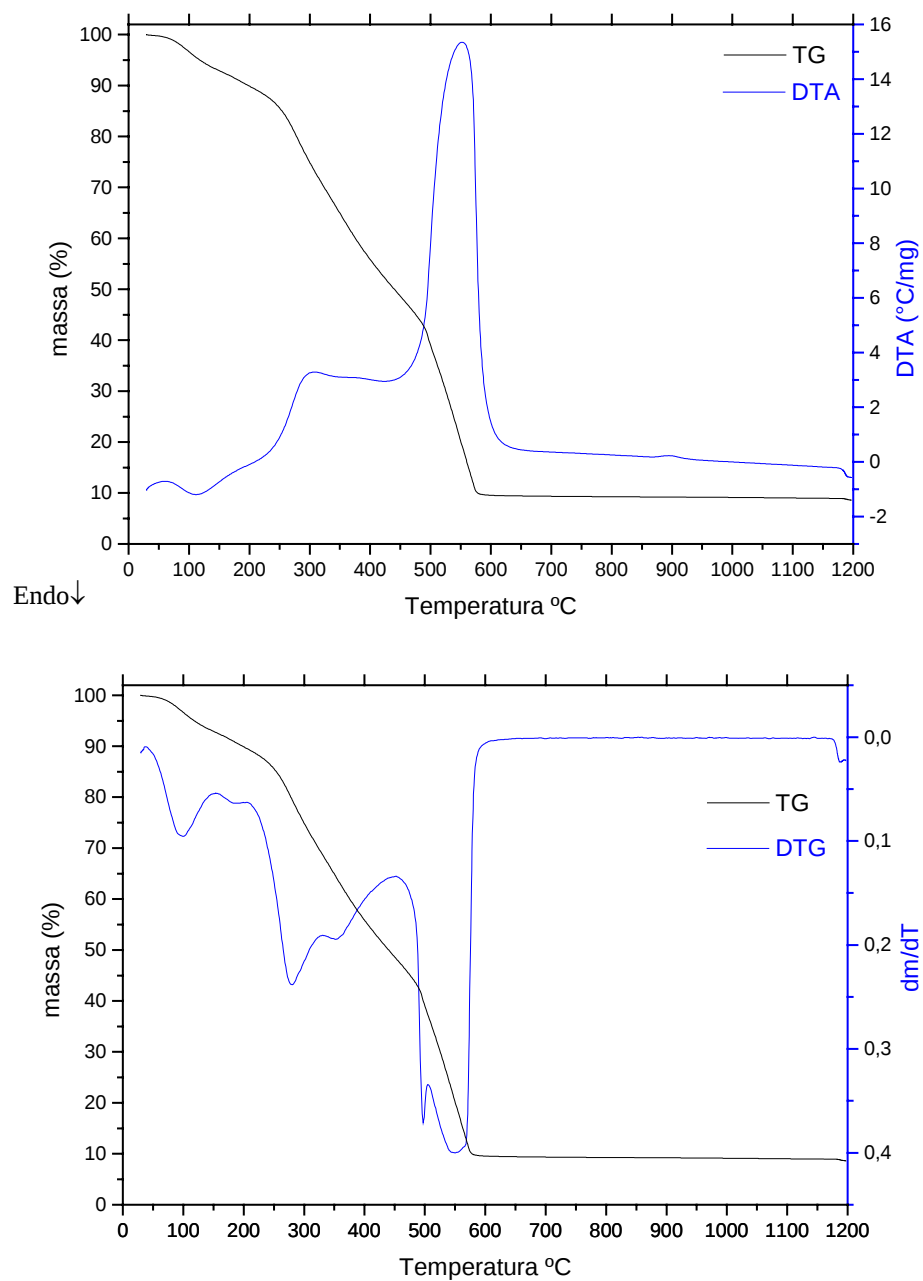


Figura 19: Curvas TG-DTA e TG/DTG do 2-clorobenzalpiruvato de alumínio.

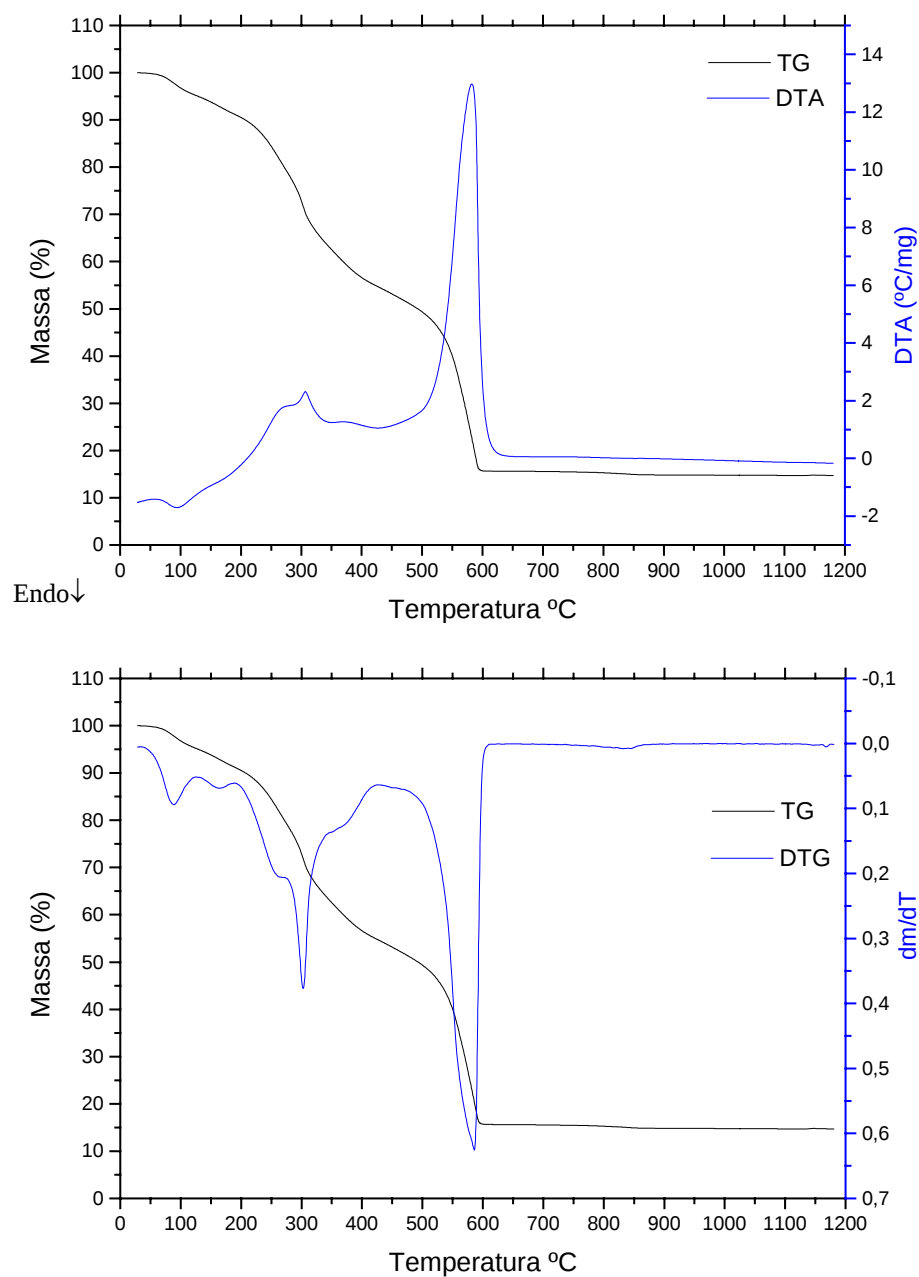


Figura 20: Curvas TG-DTA e TG/DTG do 2-clorobenzalpiruvato de gálio.

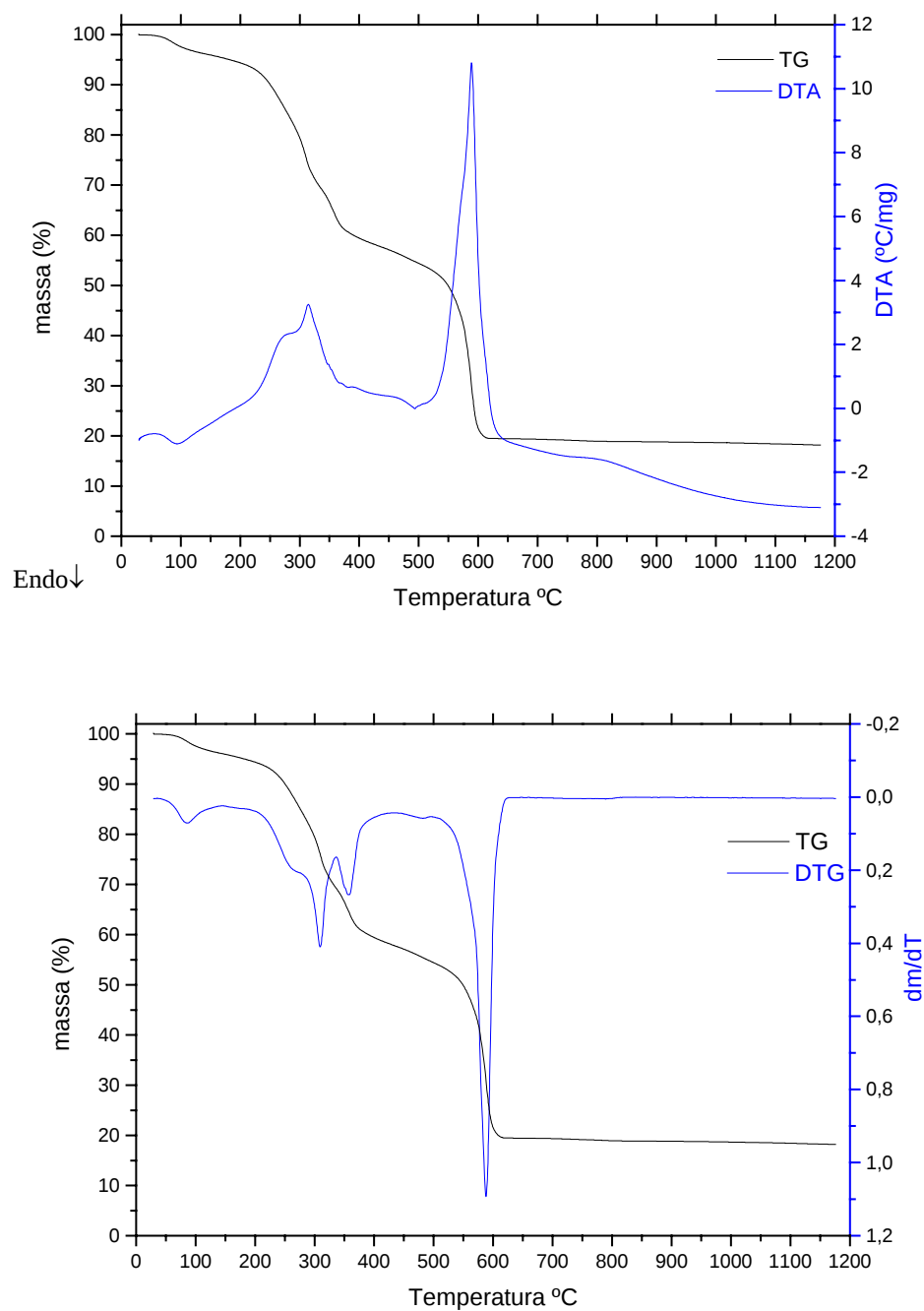


Figura 21: Curvas TG-DTA e TG/DTG do 2-clorobenzalpiruvato de índio.

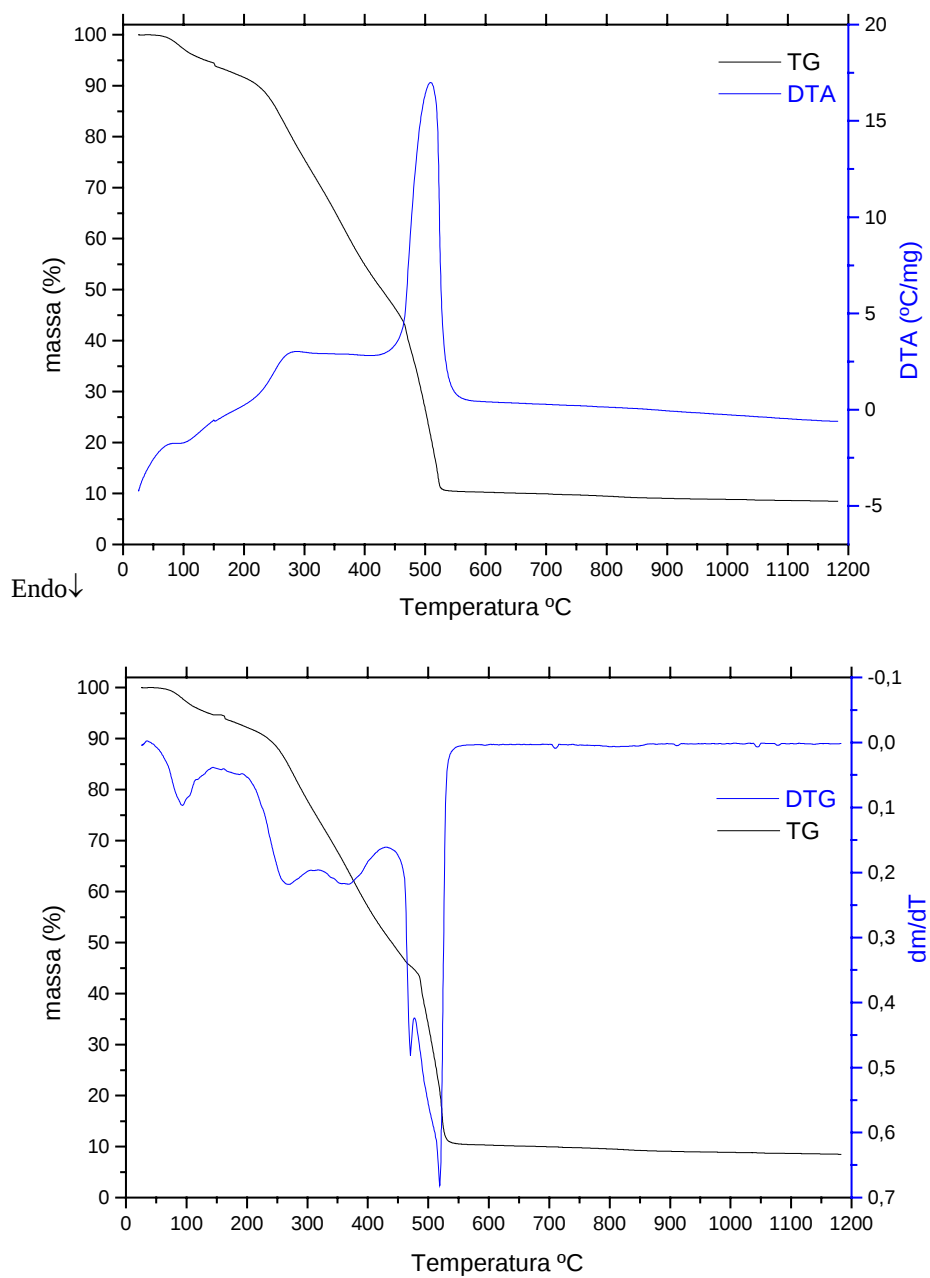


Figura 22: Curvas TG-DTA e TG/DTG do 2-clorobenzalpiruvato de escândio.

A Tabela 4 apresenta os valores em percentuais obtidos para as perdas de água, e de ligante, metal e a perda total nos 2-clorobenzalpiruvatos de alumínio, de gálio, de índio e de escândio.

Para a realização dos cálculos teóricos considerou-se a formação dos respectivos óxidos metálicos Al_2O_3 , Ga_2O_3 , In_2O_3 e Sc_2O_3 .

Tabela 4: Valores percentuais teóricos e termogravimétricos para a perda de água, ligante, metal e perda total dos 2-clorobenzalpiruvatos de alumínio, de gálio, de índio e de escândio.

compostos	Massa inicial (mg)	H ₂ O		ligante		metal		Perda total	
		% TG	% calc.	% TG	% calc.	% TG	% calc.	% TG	% calc.
2-Cl-BP-Al.2H ₂ O	7,043	5,10	5,21	87,86	87,42	3,73	3,90	92,96	92,63
2-Cl-BP-Ga.2H ₂ O	7,021	4,76	4,91	82,55	82,34	9,44	9,49	87,31	87,25
2-Cl-BP-In.1,5H ₂ O	7,542	3,62	3,51	78,20	78,48	15,03	14,90	81,82	81,99
2-Cl-BP-Sc.2,5H ₂ O	6,949	6,17	6,27	84,23	84,14	6,27	6,25	90,40	90,41

4.6 - Variáveis experimentais que influenciam a formação dos complexos

M:L = 1:3.

As condições experimentais para a formação dos 2-clorobenzalpiruvatos de alumínio, de gálio, de índio e de escândio devem ser rigorosamente controladas, principalmente o pH, e a ordem de adição, metal sobre o ligante ou ligante sobre o metal. Durante a síntese desses compostos verificou-se que os mesmos, estavam contaminados devido a precipitação do ácido 2-clorobenzalpirúvico, ou provocado pela formação de hidroxocomplexos no qual dependeram das condições experimentais mencionadas e que serão discutidas a seguir. As curvas TG-DTA e TG/DTG desses compostos contaminados encontram-se da Figura 23 a 26.

4.6.1- 2-clorobenzalpiruvato de alumínio contaminado com ácido

Na síntese do 2-clorobenzalpiruvato de alumínio, a solução de alumínio ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), pH em torno de 2,26, foi adicionada sobre a solução de ligante com pH em torno de 2,0, mantendo a solução final com excesso de íons alumínio. O precipitado foi lavado com água destilada gelada e nessas condições verificou-se que o ácido 2-clorobenzalpirúvico também foi precipitado com o complexo. Essa curva é apresentada na Figura 23 com seus respectivos teores de água, ligante e metal.

Nas curvas TG-DTA do 2-clorobenzalpiruvato de alumínio contaminado com ácido 2-clorobenzalpirúvico, Figura 23, observam-se perdas de massa em três etapas em correspondência a eventos endo e exotérmicos entre as temperaturas de 30 e 674°C.

A primeira perda de massa, entre 30 e 123 °C, associada ao pico endotérmico a 95°C, é atribuída à desidratação, com eliminação de 3,5 moléculas de H_2O (calc. = 5,06%; TG = 4,94%). A decomposição térmica do composto anidro ocorre em duas etapas consecutivas entre 123 e 466 °C e entre 466 e 674 °C associadas a eventos exotérmicos com picos de máximo em 301°C e 512 °C, com perdas de massa correspondentes a 54% e 37,02% respectivamente. O resíduo formado é o Al_2O_3 que é estável até a temperatura final do experimento (1200 °C). No entanto, a curva DTG, Figura 23, apresentou 5 picos, indicando mais 2 etapas de perda de massa em: 282 °C e 475 °C, que não são evidenciadas pela curva TG.

4.6.2 - Hidroxo-2-clorobenzalpiruvato de alumínio

Na síntese do 2-clorobenzalpiruvato de alumínio, a solução de alumínio ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) com pH em torno de 2,23 foi adicionada à solução do ligante com pH em torno de 3,40, mantendo-se a solução final com excesso de ligante. O precipitado foi lavado com água gelada e nessas condições o resultado obtido foi a formação de hidroxo-complexo mostrado na Figura 24 com os respectivos teores de água, ligante e metal.

Nas curvas TG-DTA do hidroxio-2-clorobenzalpiruvato de alumínio, Figura 24, observam-se perdas de massa em três etapas em correspondência a eventos endo e exotérmicos entre as temperaturas de 30 e 650 °C.

A primeira perda de massa, entre 30 e 133 °C, associada ao pico endotérmico a 107 °C, é atribuída à desidratação com eliminação de 1 mol de H₂O (calc. = 4,93%; TG = 5,08%). A decomposição térmica do composto anidro ocorre em duas etapas consecutivas entre 133 e 484 °C e entre 484 e 650 °C associadas a eventos exotérmicos com picos de máximo em 301 °C e 543 °C, com perdas de massa correspondentes a 47,75% e 33,06% respectivamente. O resíduo formado é o Al₂O₃, estável até a temperatura final do experimento (1200 °C). No entanto, a curva DTG, Figura 24, 5 picos, indicam mais 2 etapas de perda de massa, em: 281 °C e 495 °C, que não são evidenciadas pela curva TG.

4.6.3 - Hidroxio-2-clorobenzalpiruvato de índio

Na síntese do 2-clorobenzalpiruvato de índio, o ligante com pH em torno de 5,0 foi adicionado sobre a solução de índio (0,1 mol L⁻¹) com pH em torno de 1,65. O precipitado foi lavado com água gelada e o resultado obtido foi a formação de um hidroxio-complexo conforme mostrado na Figura 25 com os respectivos teores de água, ligante e metal.

Nas curvas TG-DTA do hidroxio-2-clorobenzalpiruvato de índio, Figura 25, observaram-se perdas de massa em três etapas em correspondência a eventos endo e exotérmicos entre as temperaturas de 30 a 680 °C.

A primeira perda de massa, entre 30 e 120 °C, associada ao pico endotérmico a 100 °C, é atribuída à desidratação com eliminação de 1,5 H₂O (calcd. = 3,73%; TG = 3,73%). A decomposição térmica do composto anidro ocorre em duas etapas consecutivas entre 120 e 369 °C e entre 369 a 680 °C associadas a eventos exotérmicos com picos de máximo em 332 °C e 618 °C, com perdas de massa correspondentes a 36,18% e 40,94%, respectivamente. O resíduo formado é o In₂O₃, estável até a temperatura final do experimento (1200 °C). No entanto, a curva DTG, Figura 25, apresentou 4 picos indicando mais uma etapa de perda de massa, em: 359 °C, que não é evidenciada pela curva TG.

4.6.4 - 2-clorobenzalpiruvato de gálio contaminado com ácido

Na síntese do 2-clorobenzalpiruvato de gálio a solução de gálio ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) com pH em torno de 0,63 no qual é adicionado o ligante com pH 2,6 vagarosamente. O resultado obtido foi a formação de um complexo contaminado com ácido 2-clorobenzalpirúvico que é mostrado na Figura 26, com os respectivos teores de água, ligante e metal.

Nas curvas TG-DTA do 2-clorobenzalpiruvato de gálio contaminado com ácido 2-clorobenzalpirúvico, Figura 26, observam-se perdas de massa em três etapas em correspondência a eventos endo e exotérmicos entre as temperaturas de 30 e 650 °C.

A primeira perda de massa, entre 30 e 112 °C, associada ao pico endotérmico a 97 °C, é atribuída à desidratação com eliminação de 2 moléculas de H_2O (calcd. = 4,38%; TG = 4,38%). A decomposição térmica do composto anidro ocorre em duas etapas consecutivas entre 112 e 333 °C e entre 333 e 650 °C associadas a eventos exotérmicos com picos de máximo em 321 °C e 560 °C, com perdas de massa correspondentes a 31,95% e 52,28%, respectivamente. O resíduo formado é o Ga_2O_3 , estável até a temperatura final do experimento (1200 °C). No entanto, a curva DTG, Figura 26, apresentou 4 picos, indicando mais uma etapa de perda de massa, em: 163 °C que não é evidenciada pela curva TG.

Assim, é recomendável preparar os complexos com pH do ligante em torno de 4 para o escândio e em torno de 3 para os demais, tomando-se o cuidado de adicionar o metal sobre o ligante e não ao contrário.

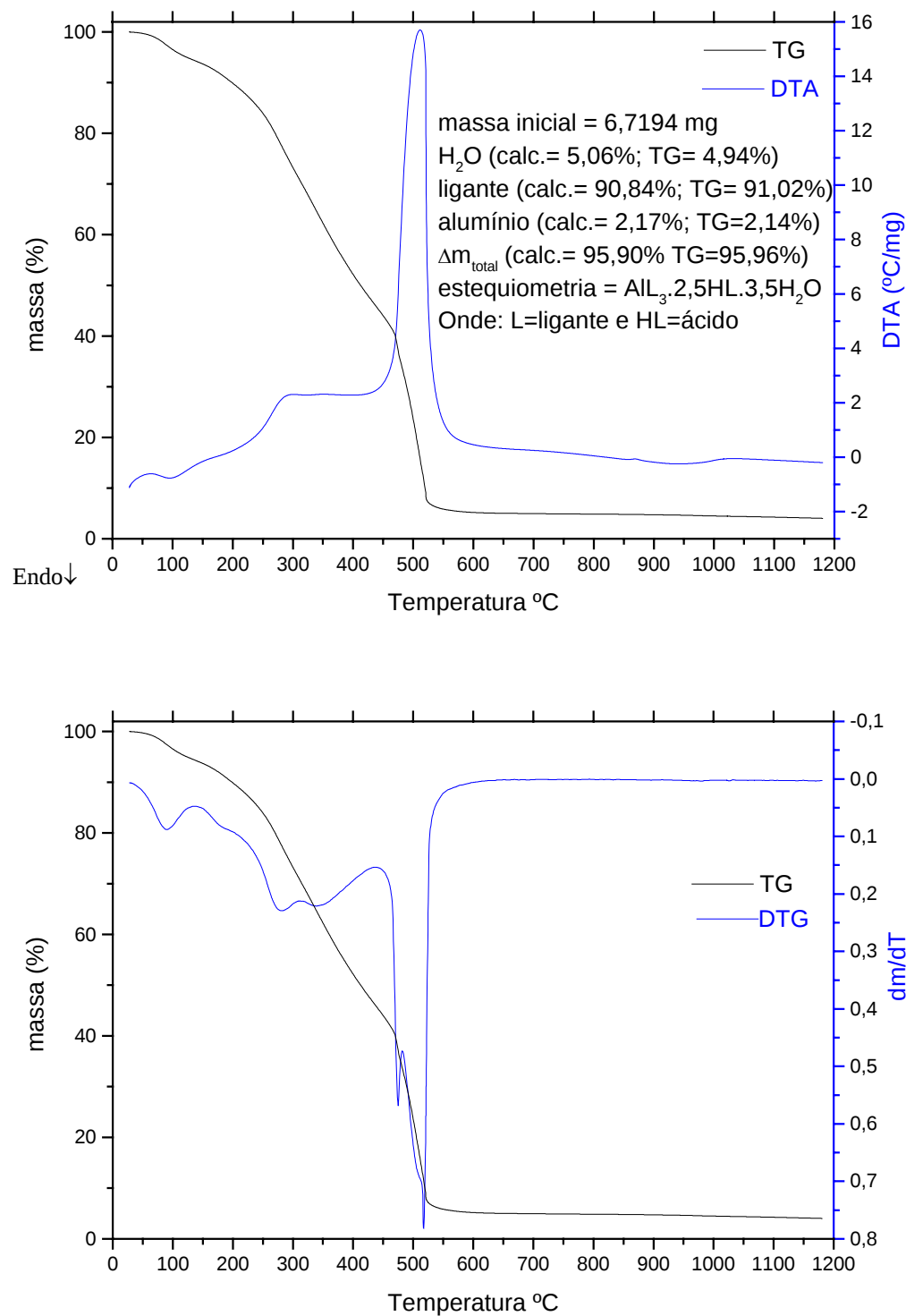


Figura 23: Curvas TG-DTA e TG/DTG 2-clorobenzalpiruvato de alumínio contaminado com ácido 2-clorobenzalpirúvico.

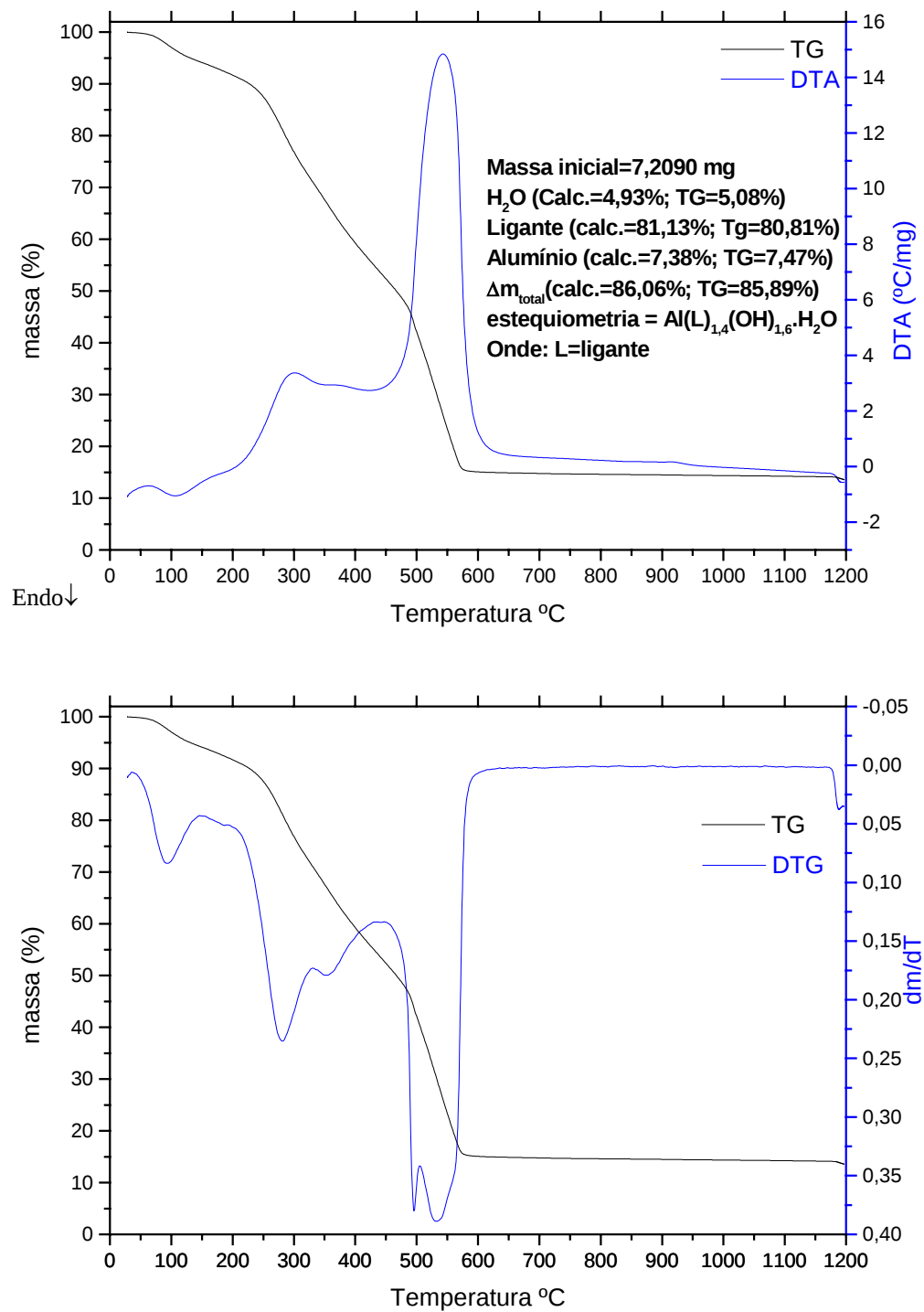


Figura 24: Curvas TG-DTA e TG/DTG do hidróxido-complexo 2-clorobenzalpiruvato de alumínio.

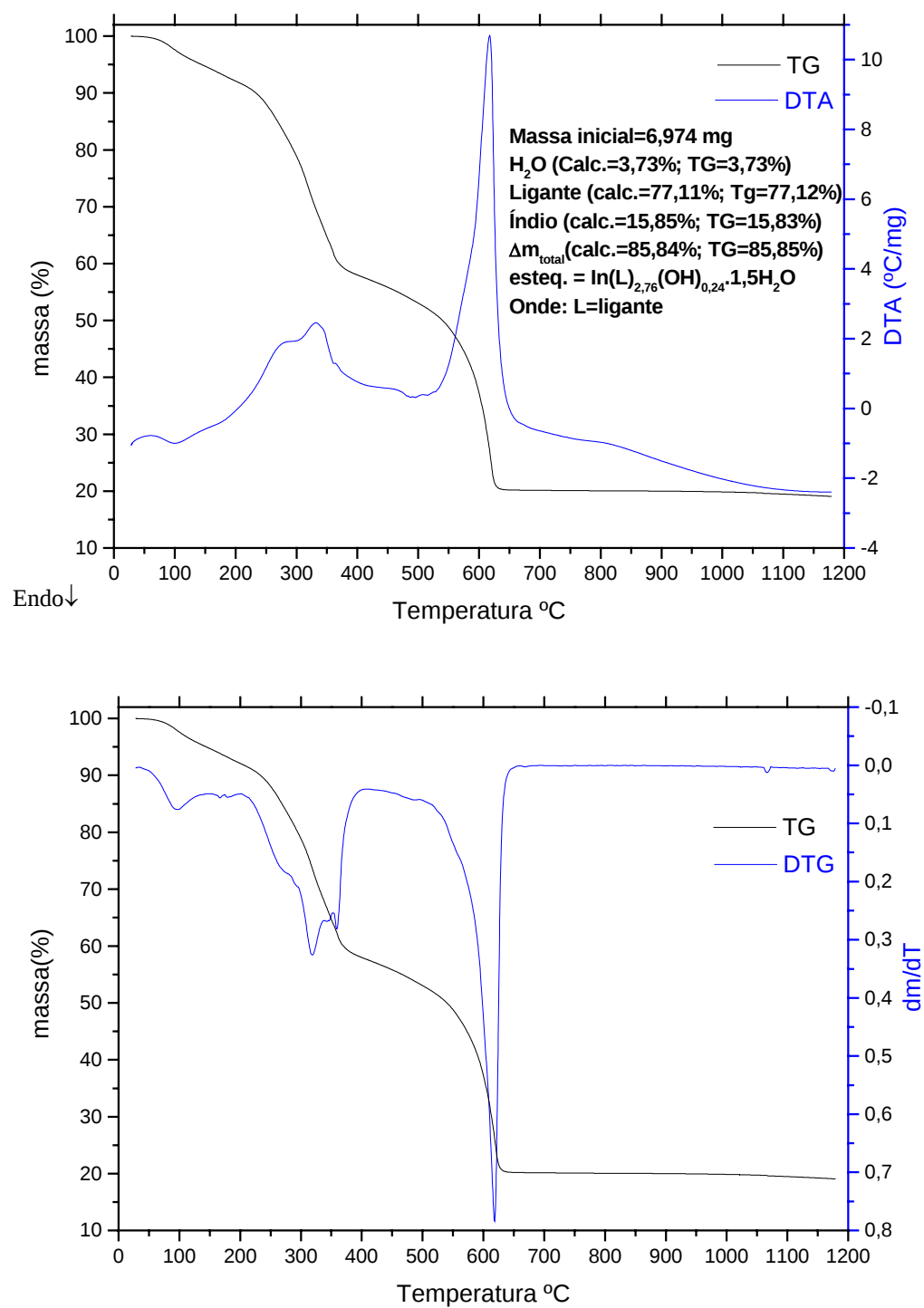


Figura 25: Curvas TG-DTA e TG/DTG do hidroxocomplexo 2-clorobenzalpiruvato de índio.

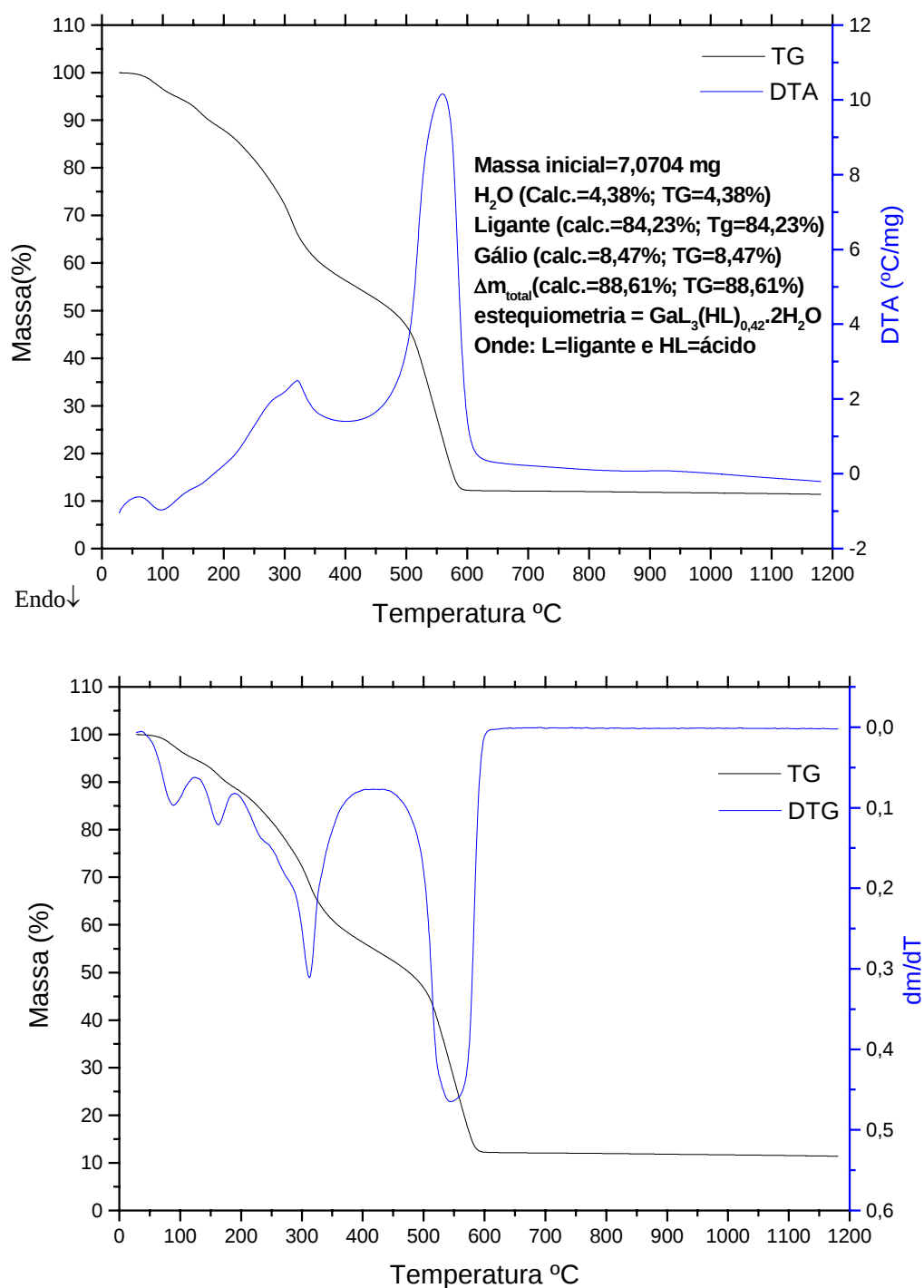


Figura 26: Curvas TG-DTA e TG/DTG do 2-clorobenzalpiruvato de gálio contaminado com ácido 2-clorobenzalpirúvico.

4.7 - Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A curva DSC do ácido 2-clorobenzalpirúvico foi obtida até a temperatura de 90 °C, com o objetivo de eliminar a água de cristalização, e, então, a amostra foi novamente resfriada até a recristalização do composto anidro na temperatura ambiente e reaquecida até a temperatura de 600 °C (Figura 27). Esse processo foi necessário em virtude da fusão e a desidratação ocorrerem simultaneamente, como já foi observado para as curvas TG-DTA simultâneas.

A curva DSC do ácido 2-clorobenzalpirúvico apresenta um pico agudo, referente à fusão, iniciado em 91,60 °C (temperatura onset) e com máximo em 97,73 °C, uma exoterma entre 224 °C e 289 °C com máximo em 260 °C e dois pequenos picos endotérmicos, em 528 °C e 543 °C, referentes à sua decomposição térmica.

As curvas DSC dos 2-clorobenzalpiruvatos de alumínio, de gálio, de índio e de escândio não forneceram informações adicionais além das fornecidas pelas curvas TG-DTA simultâneas. Sendo assim, elas não são apresentadas.

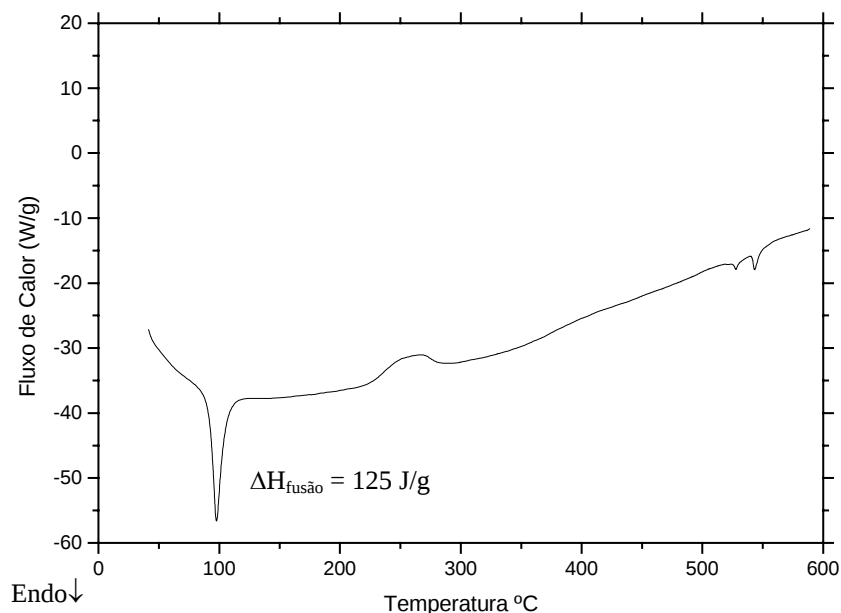


Figura 27: Curva DSC do ácido 2-clorobenzalpirúvico desidratado.

5 – Considerações Finais

Os resultados analíticos dos compostos sintetizados permitiram estabelecer a estequiometria desses compostos no estado sólido, cuja relação metal:ligante = 1:3. Para os 2-clorobenzalpiruvatos de alumínio, de gálio, de índio e de escândio foram obtidos valores de 2; 2; 1,5; 2,5 H₂O respectivamente. Mas, se as condições experimentais não forem muito bem estabelecidas, pode ocorrer a formação de hidroxocomplexos ou a precipitação do ácido 2-clorobenzalpirúvico, conforme foi explanado nos resultados e discussões.

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, mostraram que os 2-clorobenzalpiruvatos de alumínio, de gálio, de índio e de escândio apresentaram estrutura não cristalina.

Os resultados obtidos pela análise elementar para os 2-clorobenzalpiruvatos de alumínio, de gálio, de índio e de escândio apresentaram variações com relação ao valor teórico, principalmente no teor de carbono. Discrepâncias desta natureza podem ser justificadas pela falta de manutenção no equipamento utilizado ou pela absorção de água pelo composto no manuseio do mesmo.

A curva DSC do ácido 2-clorobenzalpirúvico anidro apresenta um pico agudo, referente à fusão, iniciado em 91,60 °C (temperatura onset) e com máximo em 97,73 °C. Já para as curvas TG-DTA simultâneas o pico foi observado em 91,85 °C. Essa diferença é atribuída à calibração dos equipamentos, pois o TG-DTA é calibrado com alumínio e o DSC é calibrado com índio.

6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ALENCAR, F. L.; **Compostos de adição entre trifluorometanossulfatos de lantanídeos com trifenilfosfinóxido**. 1996. 156 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1996.
- [2] BASSET, J.; DENNEY, R. C.; JEFFERY, G. H; MENDHAN, J. **Vogel-análise química quantitativa**, 5 ed Rio de Janeiro. Guanabara Koogan, 1986.
- [3] CLAISEN, L.; CLAPAREDE, A. Über eine biddungsweise der cinnamylameisensaure. **Bericht**, v. 13, p. 2472-2473, 1881.
- [4] COOPER, A. J. L.; GINOS, J. Z.; MEISTER, A. Synthesis and properties of the α -keto acids. **Chem. Rev.**, v. 83, n. 3, p. 321-358, 1983.
- [5] COSTA, W. **Preparação, caracterização e estudo do comportamento térmico dos 4-metoxibenzalpiruvatos, 4-dimetilaminobenzalpiruvatos, 4-dimetilaminocinamalpiruvatos, cinamalpiruvatos de alumínio, gálio, índio e escândio**. 1998. 108 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1998.
- [6] 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.
- [7] DEACON, G. B.; PHILLIPS, R. J., Relationships between the carbon and oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination. **Coord. Chem. Rev.**, v. 33, p. 227-250, 1980.
- [8] DELSIN, A. M. **Ácidos benzalpirúvicos: preparação e propriedades. Interação com íons metálicos**. 1980. f. 26. Monografia (trabalho de conclusão de curso de graduação em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1980.
- [9] DINIZ, R. E. O. **Complexos metálicos dos 4-dimetilaminobenzalpiruvato e 2-cloro-4-dimetilaminobenzalpiruvato. Sistemas binários. Equilíbrio em solução aquosa**. 1987. 108 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1987.
- [10] ERLLENMEYER, E. Ueber die entstehyng und umwandlung der cinnamoylameisen saure. **Bericht.**, v. 36, p. 2527-2530. 1903.
- [11] FERNANDES, N. S. **Preparação e Estudo Termoanalítico dos 4-clorobenzalpiruvatos de Lantanídeos (III) e de Ítrio no Estado Sólido**. 2001. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2001.

- [12] 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.
- [13] FERTONANI, F. L. **Estabilidade termodinâmica de sistemas binários envolvendo Cu(II), íons de metais alcalinos-terrosos e benzalpiruvatos, em solução aquosa.** 1988. 114 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1988.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] 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. **Ecl. Quím.**, v. 24, p. 29-44, 1999.
- [18] MARQUES, R. N. **Estabilidade termodinâmica de sistemas binários envolvendo 4-metilbenzalpiruvato e íons metálicos em solução aquosa.** 1996. 125 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1996.
- [19] MARQUES, R. N., **Interação de íons metálicos com benzalpiruvatos e cinamalpiruvatos. Equilíbrio em solução aquosa.** 1993. 65 f. Monografia (trabalho de conclusão de curso de graduação em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1993.
- [20] 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.
- [21] 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.

- [22] 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.
- [23] MELIOS, C. B. **Sobre a determinação do ácido pirúvico em meios biológicos através da interação - aldeídos aromáticos - piruvatos.** 1973. f. 466. Tese (Doutoramento em FFCL) - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Araraquara., 1973.
- [24] MELIOS, C. B.; CAMPOS, J. T.; MAZZEU, S. M. A. C.; CAMPOS, L.; MOLINA, M.; TOGNONOLLI, J. O. Complexation of trivalent lanthanides and yttrium by benzylidenepyruvates in aqueous-solution. **Inorg. Chem. Acta**, V. 139, n.1-2, p. 163-164, 1987.
- [25] MELIOS, C. B.; DELSIN, A. M.; TOGNOLLI, J. O.; MOLINA M. Preliminary note protonation constants of p-substituted benzylidenepiruvic acids. **Ecl. Quím.**, v. 6, p. 51-54, 1981.
- [26] MELIOS, C. B.; IONASHIRO, M.; REDIGOLO, H.; MYANO, M. H. Complexation of trivalent lanthanides and other metal - ions by 4-methoxybenzylidenepyruvate, in aqueous-solution. **Eur. J. Solid State Inorg. Chem.** v. 28, suppl., p. 291-294, 1991.
- [27] 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.
- [28] 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. Quím.**, v. 47, n. 4, p. 329-332, 1998.
- [29] 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. Quím.**, v. 48 n.4, p. 212-215, 1999.
- [30] MENDES, R. A. **Preparação, caracterização e estudo do comportamento térmico dos 4-clorobenzalpiruvatos de Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) e Pb(II).** 1999. 91 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1991.
- [31] MIYANO, M. H., **Estudo termoanalítico dos 4-dimetilaminobenzalpiruvatos de lantanídeos (III) e Ítrio (III) em diferentes atmosferas.** 1996. 158 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo 1996.

- [32] 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.
- [33] MIYANO, M. H.; NARIMATSU, L. E. S.; WANDERMUREN, M. N.; MATOS, J. R. Resultados de análise elementar associado a termogravimetria. **Anais Assoc. Bras. Quím.**, v. 45 n. 4, p. 185-190, 1996.
- [34] MOSCARDINI, L. A.; IONASHIRO, M.; RASERA, D. E.; GILIOTO, I. Thermal decomposition of the hydrated basic carbonates of lanthanides and yttrium in CO₂ atmosphere. **Thermochim. Acta**, v. 219, p. 225-233, 1993.
- [35] NAKAMOTO, K. **Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds**, 4th ed. New York: Wiley, 1986. p. 231-233.
- [36] 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.
- [37] 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.
- [38] 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.
- [39] 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.
- [40] 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.
- [41] PEREIRA, N. C. S. **Ácido 4-dimetilaminocinamalpiruvato: Síntese, caracterização e interação com íons metálicos. Equilíbrio em solução aquosa.** 1996. 298 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1996.

- [42] 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.
- [43] RASERA, D. E.; OLIVEIRA, L. C. S.; MELIOS C. B.; IONASHIRO, M. The preparation and thermal decomposition of some metal compounds of 4-cimethylaminobenzylidenepyruvate in the solid state. **Thermochim. Acta**, v. 250, p. 151-163, 1995.
- [44] RASERA, D. E. **Síntese, caracterização e estudo termoanalítico dos 4-dimetilaminobenzalpiruvatos de Th(IV), Fe(III), Fe(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) e de Ag(I) no estado sólido**. 1997. 108 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1997.
- [45] REDIGOLO, H., **Estabilidade termodinâmica de sistemas binários envolvendo íons metálicos e o 4-metoxibenzalpiruvato em solução aquosa**. 1989. p.116. Dissertação (Mestrado em química), Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1989.
- [46] REIMER, M.; KAMERLING, H. H. Addition reactions of unsaturated alpha-ketonic acids.III. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 55, p. 4643-4649, 1933.
- [47] 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.
- [48] REIMER, M. Addition reactions of unsaturated alpha - ketonic acids. **J. Am. Chem. Soc.**, v.48, p. 2455 -2462, 1926.
- [49] REIMER, M.; CHASE, E. Addition reaction of unsaturated alpha - ketonic acids. V. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 60, p. 2469-2471, 1938.
- [50] REIMER, M.; HOWARD, M. Addition reaction of unsaturated alpha ketonic. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 50, p. 2506-2512, 1928.
- [51] REIMER, M.; MORRISON A. L. Addition reactions of alpha - ketonic acids. VII. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 63, p. 236-240, 1941.
- [52] REIMER, M., TOBIN, E. Addition reactions of unsaturated alpha - ketonic acids. VI. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 62, p. 2515-2520, 1940.
- [53] SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRIL, T. C. **Identificação espectrofotométrica de compostos orgânicos**. 3. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1979.

- [54] SIQUEIRA, O. S. **Interação de íons metálicos com benzalpiruvatos e cinamalpiruvatos. Equilíbrio em solução aquosa.** 1995. 200 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara 1995.
- [55] SIQUEIRA, O. S. **Interação entre íons metálicos e α -cetoácidos insaturados aromáticos. Equilíbrio em solução aquosa.** 1995. 155 f. Tese (Doutoramento em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara 1995.
- [56] SIQUEIRA, O. S.; MELIOS, C. B.; IONASHIRO, M.; MORAES, M.; MOLINA, M. Complexation of some trivalent lanthanides, scandium (III) and thorium (IV) by benzylidenepyrivate in aqueous solution. **J. Alloys Compd.**, v. 225, p. 267-270, 1995.
- [57] SIQUEIRA, O. S.; MELIOS, C. B.; REDIGOLO, H.; IONASHIRO, M.; MOLINA, M. Complexation of metal ions by 4-chlorobenzylidenepyrivate in aqueous solution. **Quím. Nova**, v. 14, n. 4, supl., p. 70-73, 1991.
- [58] STECHER, E. D.; INCORVIA, M. J.; KERBEN, B.; LAVINE, D.; OEN, M.; SUHL, E. Synthesis and stereochemistry of arylidenepiruvic acids and derived trans- α -bromocinnamic acids. **J. Org. Chem.**, v. 38, n. 26, p. 4453-4457, 1973.
- [59] STUCCHI, E. B. **Efeitos de ânions não coordenantes em complexos de íons lantanídicos e hexametilfosforamida**, 1979. f. 100 Tese (Doutorado em Ciências), Instituto de Química Universidade de São Paulo, São Paulo, 1979.
- [60] TORRES, V. R. **Interação de íons metálicos com o 2-cloro-4-dimetilaminobenzalpiruvato. Equilíbrio em solução aquosa.** 1984. f. 176 Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1984.