

**LUCAS RODRIGUES PHILIPPINI**

**Síntese, caracterização e estudo do comportamento térmico dos sais de metais de  
transição bivalentes do ácido 1,4-bis(3-carbóxi-3-oxo-prop-1-enil) benzeno**

**Lucas Rodrigues Philippini**

**Síntese, caracterização e estudo do comportamento térmico dos sais de metais de transição bivalentes do ácido 1,4-bis(3-carbóxi-3-oxo-prop-1-enil) benzeno**

Trabalho de Graduação apresentado ao Conselho de Curso de Graduação em Engenharia de Materiais da Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Graduação em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Ronaldo Spezia Nunes

P552s Philippini, Lucas Rodrigues  
Síntese, caracterização e estudo do comportamento térmico dos sais de metais de transição bivalentes do ácido 1,4-bis (3-carbóxi-3-oxo-prop-1enil) benzeno / Lucas Rodrigues Philippini – Guaratinguetá, 2019.  
44 f. : il.  
Bibliografia: f. 43-44

Trabalho de Graduação em Engenharia de Materiais – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2019.  
Orientador: Prof. Dr. Ronaldo Spezia Nunes.

1. Metais de transição. 2. Íons metálicos. 3. Química inorgânica. I.  
Título.

CDU 546.30

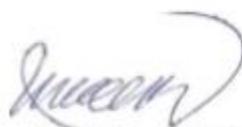
Luciana Máximo

Bibliotecária CRB-8/3595

**LUCAS RODRIGUES PHILIPPINI**

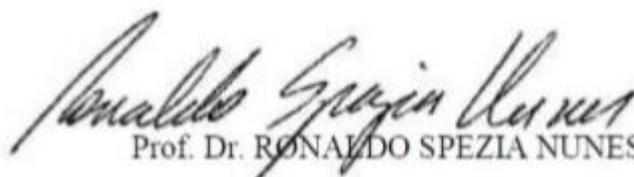
ESTE TRABALHO DE GRADUAÇÃO FOI JULGADO ADEQUADO COMO  
PARTE DO REQUISITO PARA A OBTENÇÃO DO DIPLOMA DE  
“GRADUADO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS”

APROVADO EM SUA FORMA FINAL PELO CONSELHO DE CURSO DE  
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

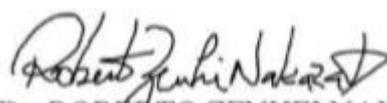


Prof. Dr. MIGUEL ÁNGEL RAMÍREZ GIL  
Coordenador

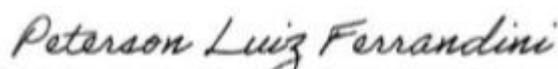
**BANCA EXAMINADORA:**



Prof. Dr. RONALDO SPEZIA NUNES  
Orientador/UNESP-FEG



Prof. Dr. ROBERTO ZENHEI NAKAZATO  
UNESP-FEG



Prof. Dr. PETERSON LUIZ FERRANDINI  
UNESP-FEG

Novembro, 2018

dedico este trabalho de modo especial,  
aos meus pais, Antonio e Valéria, que durante  
anos me incentivaram e confiaram em meu  
potencial, obrigado por todos os desafios que  
vencemos juntos.

## AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, *Prof. Dr. Ronaldo* pela calma e paciência em me ensinar, não somente no trabalho de conclusão de curso, mas também ao longo dos anos. Sem a sua orientação e conselhos, o estudo aqui apresentado não teria sido possível de ser realizado.

aos meus pais *Antonio e Valéria*, que apesar das dificuldades enfrentadas, sempre incentivaram meus estudos e me mostraram que a vida não precisa ser tão séria.

aos meus amigos que fizeram meus dias serem mais divertidos e únicos de serem vividos, obrigado pelos bons e maus momentos que vivemos juntos, saibam que apesar da distância ainda estou aqui e ainda sou o mesmo.

“The past is a foreign country. They do things differently there.”

L. P. Hartley: *The Go-Between*

## RESUMO

Devido ao alto potencial complexante de íons metálicos que o 1,4-bis (3-carbóxi-3-oxoprop-1-enil) benzeno apresenta, este vem sendo cada vez mais alvo de estudos experimentais. Existem diversos estudos que visam explicar como esses compostos são formados e os tipos de reações que ocorrem para sua síntese, como, por exemplo, reações de condensação aldólica entre ácido pirúvico e derivados fenil-substituídos do benzaldeído. Nestes estudos levam-se em consideração as propriedades de diversos ácidos bem como a reatividade que apresentam. Sendo assim, esse trabalho tem como objetivo a síntese, caracterização e estudo do 1,4-bis (3-carbóxi-3-oxo-prop-1-enil) benzeno de Cu (II), Ni (II), Co (II), e Mn (II) “de metais de transição bivalentes” através do estudo do comportamento térmico, da análise estequiométrica, através de análises termogravimétricas (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise por infravermelhos (IV), de modo a verificar como ocorrem as interações entre metal-ligante e como são os tipos de ligação entre eles, para que se possam obter cada vez mais aplicações em diversas áreas, como avanços em tratamentos de doenças ou aplicações tecnológicas, por exemplo. Como resultados tivemos as curvas TG-DTA e TG/DTG e DSC, além das de infravermelho, que forneceram as porcentagens de perda de massa e calor, que refletem diretamente na estequiometria proposta dos compostos estudados, além de explicar o tipo de ligação entre o íon metálico e ligante. Os resultados foram conclusivos a respeito da estequiometria dos compostos e os motivos que levaram a isso, além de verificar o tipo de ligação apresentada e os parâmetros que influenciam os mesmos.

**PALAVRAS-CHAVE:** 1,4-bis (3-carbóxi-3-oxoprop-1-enil) benzeno. Metais de transição bivalentes. Comportamento térmico. Análise estequiométrica.

## ABSTRACT

Due to the high complexing potential of metal ions that 1,4-bis (3-carboxy-3-oxoprop-1-enyl) benzene presents, it has been increasingly studied experimentally. There are several studies that aim to explain how these compounds are formed and the types of reactions that occur for their synthesis, such as aldol condensation reactions, for example, between pyruvic acid and phenyl substituted benzaldehyde derivatives. These studies take into account the properties of several acids as well as the reactivity they present. The aim of this work is to synthesize, characterize and study the Cu (II), Ni (II), Co (II), 1,4-bis (3-carboxy-3-oxo-prop-1-enyl) , and Mn (II) "bivalent transition metals" through the study of thermal behavior, stoichiometric analysis, through thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC) and infrared (IV) analysis, in order to verify how the interactions between metal-ligand and the types of bonding between them occur so that more and more applications can be obtained in several areas, such as advances in treatments of diseases or technological applications, for example. Results showed the TG-DTA and TG / DTG and DSC curves, besides the infrared ones, provided the percentages of loss of mass and heat, which reflect directly on the proposed stoichiometry of the studied compounds, besides explaining the type of connection between the metal ion and binder. The results were conclusive regarding the stoichiometry of the compounds and the reasons that led to this, in addition to verifying the type of binding presented and the parameters that influence them.

**KEYWORDS:** 1,4-bis (3-carboxy-3-oxoprop-1-enyl) benzene. Bivalent transition metals. Thermal behavior. Stoichiometric analysis.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Fórmula Estrutural do ácido pirúvico.....	13
Figura 2 – Fórmula Estrutural do Ácido Benzalpirúvico (HBP).....	14
Figura 3 – Equação da síntese do Ácido Benzalpirúvico (HBP).....	14
Figura 4 – Fórmula Estrutural do 4-Dimetilaminobenzalpiruvato de sódio (DMBP).....	18
Figura 5 – Fórmula Estrutural do 4-Metoxibenzalpiruvato de sódio (4-MeO BP).....	18
Figura 6 – Geometrias de ligação e nomenclatura para os carboxilatos de metais complexos.....	21
Figura 7 - Fluxograma representativo da obtenção do íon enolato.....	23
Figura 8: Esquema representativo da formação do íon alcóxido.....	23
Figura 9: Esquema representativo da formação do aldol.....	24
Figura 10: Esquema representativo da formação do 1,4-bis(3-carbóxi-3-oxo-prop-1-enil)benzeno de sódio ( <i>Na</i> 1,4-bisBP).....	24
Figura 11: Esquema representativo da precipitação na forma do sal do ácido do ( <i>Na</i> 1,4-bisBP) em HCl concentrado.....	25
Tabela 1 – Dados analíticos para o ML.nH <sub>2</sub> O.....	27
Figura 12.a: Curva TG-DTA do 1,4-bisBP de cobalto.....	28
Figura 12.b: Curva TG/DTG do 1,4-bisBP de cobalto.....	29
Figura 13.a: Curva TG-DTA do 1,4-bisBP de cobre.....	30
Figura 13.b: Curva TG/DTG do 1,4-bisBP de cobre.....	30
Figura 14.a: Curva TG-DTA do 1,4-bisBP de manganês.....	31
Figura 14.b: Curva TG/DTG do 1,4-bisBP de manganês.....	32
Figura 15.a: Curva TG-DTA do 1,4-bisBP de zinco.....	33
Figura 15.b: Curva TG/DTG do 1,4-bisBP de zinco.....	33
Figura 16 – Ciclos DSC dos íons complexos MnL, CoL, CuL e ZnL.....	34
Figura 17 – DSC íon complexo de CoL.....	35
Figura 18 – DSC íon complexo de MnL.....	35
Figura 19 - DSC íon complexo de ZnL.....	36
Figura 20 – DSC íon complexo de CuL.....	37
Figura 21 - Espectros de IV dos gases liberados durante a decomposição do complexo Na <sub>2</sub> (14-bis).....	39

Figura 22 - Espectros de IV dos gases liberados durante a decomposição do complexo Mn(14-bis).....	39
Figura 23 - Espectros de IV dos gases liberados durante a decomposição do complexo Cu(14-bis) .....	40
Figura 24 – Espectros de IV dos gases liberados durante a decomposição do complexo Co(14-bis).....	40
Figura 25 - Espectros de IV dos gases liberados durante a decomposição do complexo Zn(14-bis).....	41

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	11
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	12
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	13
<b>4</b>	<b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	23
4.1	OBTENÇÃO DO LIGANTE E RENDIMENTO DA SÍNTESE .....	25
4.2	PREPARO DAS SOLUÇÕES DOS ÍONS METÁLICOS E COMPLEXO METÁLICOS .....	26
4.3	ANÁLISES POR INFRAVERMELHO .....	26
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	27
5.1	CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS – ANÁLISES TÉRMICAS DIFERENCIAIS SIMULTÂNEAS (TG-DTA) E TERMOGRAVIMÉTRICAS DERIVADAS (DTG).27	
5.1.1	<b>1,4-bis(3-carbóxi-3-oxo-prop-1-enil)benzeno de cobalto (II) – CoL</b> .....	28
5.1.2	<b>1,4-bis(3-carbóxi-3-oxo-prop-1-enil)benzeno de cobre (II) – CuL</b> .....	29
5.1.3	<b>1,4-bis (3-carbóxi-3-oxo-prop-1-enil)benzeno de manganês (II) – MnL</b> .....	30
5.1.4	<b>1,4-bis(3-carbóxi-3-oxo-prop-1-enil)benzeno de zinco (II) – ZnL</b> .....	32
5.2	CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL DOS ÍONS COMPLEXOS.....	33
5.3	ANÁLISE POR INFRAVERMELHOS (IV) .....	37
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	42
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	43

## 1 INTRODUÇÃO

Existem diversos procedimentos relacionados à síntese e descrição desses compostos obtidos por reações de condensação aldólica entre o ácido pirúvico e derivados fenil-substituídos do benzaldeído. Nestes estudos levam-se em consideração as propriedades de diversos ácidos bem como a reatividade que apresentam.

Diversos estudos envolvendo os compostos derivados do ácido benzalpirúvico vêm sendo amplamente estudados no Instituto de Química da UNESP em Araraquara – SP desde 1973, quando MELIOS et al, avaliou a interação de diferentes íons metálicos  $Mn^{+}$  com os derivados destes benzalpiruvatos, com o objetivo de obter a estabilidade termodinâmica ( $\beta_1$ ), a seletividade da reação de complexação, os parâmetros espectroscópicos ( $\epsilon_{l\text{ máx}}$ ,  $\lambda\text{ máx}$ ) de espécies 1:1 e a avaliação de suas potencialidades analíticas [1]. Além disso, diversos ligantes, compostos de metais de transição, semi-metais, alcalinos terrosos e lantanídeos no estado sólido passaram a também ser estudados no laboratório de Análise Térmica Ivo Giolito (LATIG) do Instituto de Química da UNESP de Araraquara – SP sob orientação do Prof. Dr. Massao Ionashiro. As análises realizadas nesses compostos foram análises termogravimétricas (TG), a calorimetria exploratória diferencial (DSC), complexometria com EDTA, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e difratometria de raios-X pelo método do pó [2].

Esse estudo busca fazer comparações com outros já realizados, através dos dados obtidos pelas análises termogravimétricas (TG) e pela calorimetria exploratória diferencial (DSC), em relação às etapas de desidratação, à decomposição térmica dos compostos, teores dos íons metálicos e às interações metal-ligante.

Existem diversos benzalpiruvatos sintetizados, apresentando diversas aplicações podendo agir como princípio ativo contra a tuberculose, catalisadores biológicos, inibidores enzimáticos e podem agir como intermediários nas sínteses de compostos de interesse tecnológico.

## 2 OBJETIVOS

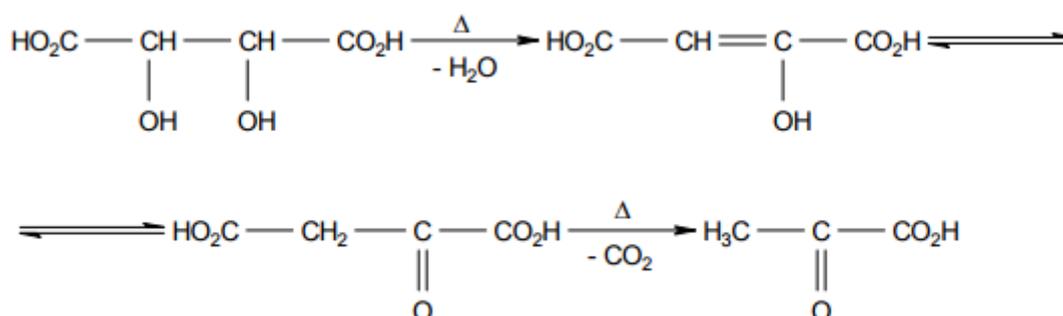
Esse trabalho tem como objetivo a síntese, caracterização e estudo do 1,4-bis (3-carbóxi-3-oxo-prop-1-enil) benzeno de Cu(II), Ni(II) e Co(II) e Mn(II) “de metais de transição bivalentes” através do estudo do comportamento térmico, analítico bem como das interações entre metal-ligante de modo que se possam obter cada vez mais aplicações tecnológicas e estudos.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Diversos complexos de íons metálicos com derivados do ácido benzalpirúvico têm sido preparados e estudados em solução. Existem estudos que demonstram como o ácido 1,4-bis(3-carbóxi-3-oxo-prop-1-enil)benzeno foi obtido como intermediário na síntese de alguns compostos orgânicos, tendo sido realizados estudos termoanalíticos, fotofísicos e fotoquímicos desse ligante, cuja estequiometria permite caracterizá-lo, também, como um derivado do ácido benzalpirúvico.

Em 1835 ocorreu a primeira síntese do  $\alpha$ -cetoácido denominado ácido pirúvico. Ele foi obtido a partir da destilação, a seco, do ácido tartárico racêmico [1].

Figura 1 - Fórmula Estrutural do Ácido Pirúvico



Fonte: Bannach (2003).

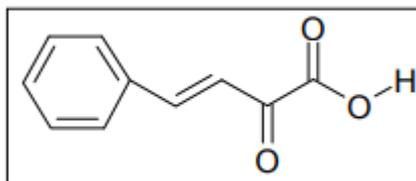
Esses ácidos atuam como agentes intermediários na síntese de fármacos, no desenvolvimento da síntese de inibidores e ainda apresentam um importante papel no metabolismo de carboidratos e proteínas [1].

Após isso, houve um crescente interesse por outros  $\alpha$ -cetoácidos, que pode ser observada pela síntese dos ácidos oxaloacético,  $\alpha$ -cetoglutárico e oxalosuccínico, que intermediários no ciclo do ácido tricarboxílico. Através de vários métodos podem ser feitas as sínteses dos  $\alpha$ -cetoácidos, como por exemplo: métodos enzimáticos, hidrólise de cianeto de acilas, oxidação de  $\alpha$ -cetoácidos na presença de cianeto e agentes oxidantes, entre outros [1].

Os  $\alpha$ -cetoácidos podem sofrer condensação aldólica com outra molécula similar ou então, a partir da utilização de aldeídos ou cetonas. Ácidos benzalpirúvicos formam um produto aldólico cristalino com a benzil-metil-cetona ou com benzaldeídos [1].

Existem diversos estudos que mostram a síntese de compostos obtidos por condensação aldólica utilizando o ácido pirúvico ou seu respectivo sal de sódio com derivados fenil-substituídos do benzaldeído, tanto em meio aquoso quanto sólido. O produto final da reação é o ácido benzalpirúvico (Figura 2) ou seus derivados, dependendo do tipo de aldeído utilizado [1].

Figura 2: Fórmula Estrutural do Ácido Benzalpirúvico (HBP)

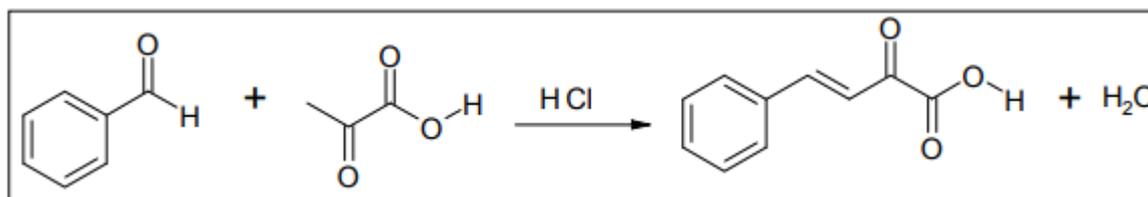


Fonte: Bannach (2003).

Pela IUPAC, temos que o ácido benzalpirúvico é denominado de ácido 4-fenil-2-ceto-3-butenóico. Ele pode também ser conhecido por ácido benzilidenopirúvico, benzalpirorracêmico ou ainda cinamifórmico. Esses compostos são aplicados como intermediários em sínteses de substâncias de uso farmacológico, industrial e tecnológico [1].

A primeira síntese do ácido benzalpirúvico, através da condensação aldólica, envolveu a utilização do ácido clorídrico (HCl) como catalisador e foi desenvolvida em 1881, conforme figura 3 abaixo:

Figura 3: Equação da síntese do Ácido Benzalpirúvico (HBP)



Fonte: Bannach (2003).

Em 1903, substituiu-se 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 acima. A obtenção desse óleo poderia estar

relacionada a impurezas e/o misturas de isômeros cis-trans do ácido benzalpirúvico. Investigações posteriores comprovaram que o produto sólido obtido possuía apenas configurações trans. A partir disso, diversos outros ácidos benzalpirúvicos foram sintetizados [1].

Entre diversos métodos derivados fenil-substituídos do benzaldeído e piruvato, catalisada por bases, a condensação de CLAISEN-SCHMIDT foi a mais utilizada [2].

Seguindo essa metodologia, outros cientistas prepararam alguns derivados do ácido benzalpirúvico e entre eles pode-se citar o  $\beta$ -monobromo, dibromo, p-metóxi, p-etóxi,  $\beta$ -bromo-p-etóxi, bromo-p-metóxi, o 4- cloro, 2,4-cloro, 2,4-dicloro e 3,4-dicloro, entre outros.

Um interesse maior sobre essa classe de compostos teve início no Instituto de Química da “Universidade Estadual Paulista” com o estudo da interação de aldeídos aromáticos com o piruvato. Esses estudos tinham como objetivo a criação de uma metodologia para se determinar o 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-CIDMBP) [3].

Nas diversas investigações analíticas realizadas para esses compostos, bem como o de seus complexos metálicos, todas em meio aquoso, foram abordados extensivamente: parâmetros espectroscópicos ( $\epsilon$ 1 máx. $\beta$  máx. $\beta$ ) associados aos complexos formados em solução e à estabilidade termodinâmica das espécies 1:1 ( $\beta$ 1); os fatores que governam a solubilidade; a seletividade das reações de complexação e avaliação de suas potencialidades analíticas. Nesses estudos, as condições experimentais, tais como a força iônica, o pH do meio e a concentração dos reagentes foram variados obedecendo se à relação  $C_L \gg C_M$ , com  $C_L = 10^{-5}$  a  $10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>, sendo  $C_L$  a concentração total de ligante e  $C_M$  a concentração total de íon metálico em solução [4].

Outros estudos sobre o 4-dimetilaminobenzalpiruvato (DMBP), o 2-cloro-dimetilaminobenzalpiruvato (2-Cl-DMBP), 4-metoxibenzalpiruvato (4-MeO-BP) e outros derivados fenil-substituídos interagindo com diversos íons metálicos, em meio aquoso podem ser descritos na literatura pelo fato de apresentarem alto potencial cromogênicos e dessa forma proporcionar aplicações analíticas [4].

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 S [5].

Além disso, tanto o DMBP quanto o 2-Cl-DMBP podem ser usados como indicadores determinando o fluoreto presente por micro-titulação espectrofotométrica, apresentando também bons resultados em relação à sensibilidade, exatidão e precisão [5].

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:  $\alpha$ -hidroximonocarboxilatos > benzalpiruvatos > monocarboxilatos simples, enquanto que a seqüência para os complexos do íon  $Th^{4+}$  é dada por benzalpiruvatos >  $\alpha$ -hidroximonocarboxilatos > monocarboxilatos simples, sugerindo esses estudos que, além da carboxila, também ocorre participação da carbonila cetônica na coordenação aos cátions metálicos [6].

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) 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  $CP$  [7].

Foram realizados estudos objetivando a obtenção de maiores informações sobre os sítios de coordenação dos benzalpiruvatos, principalmente em relação no que se refere à participação da carbonila cetônica na coordenação. Os estudos foram sobre os fatores que governam a estabilidade termodinâmica e a seletividade da reação de complexação dos benzalpiruvatos com cátions metálicos.

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

de cargas intraligante envolvendo o sistema  $\pi$  conjugado da forma  $\alpha$ -ceto, especialmente para cátions com carga  $> 1$ , é indicado para todos os sistemas envolvendo o cinamalpiruvato [8].

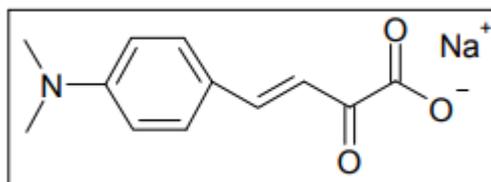
Um composto desse estudo foi o 4-dimetilaminocinamalpiruvato (DMCP) que possui um sistema  $\pi$ -conjugado mais extensivo e pode-se esperar um indicador mais efetivo, no mínimo pela melhoria do contraste da cor entre o ligante livre e complexado com Th (IV) para a determinação do ponto final. O sal de sódio foi testado como um indicador metalocrômico para uma titulação direta de Th (IV) com EDTA. Embora uma mudança de cor muito forte tenha sido obtida (azul para amarelo), o ponto final foi observado prematuramente. A média de erro de titulação encontrada como um resultado de vários experimentos foi 1,6 %. Contudo o DMCP é muito menos efetivo para esta proposta quando comparado ao DMBP, principalmente por duas razões: a estabilidade termodinâmica do complexo 1:1 com o Th(IV) é significativamente menor quando comparada ao correspondente envolvendo o DMBP e o valor da absorvidade molar para o Th(DMCP)<sup>3+</sup> com  $\lambda = 620$  nm;  $\epsilon_{1\max} = 6,18 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  sendo consideravelmente menor em comparação com o Th(DMBP)<sup>3+</sup> com  $\lambda = 540$  nm;  $\epsilon_{1\max} = 10,78 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . As absorvidades referem-se ao meio aquoso,  $I = 0,500 \text{ M}$  (NaClO<sub>4</sub>) a 25 °C [8].

Existem também diversos estudos no estado sólido que se referem à estabilidade térmica através de técnicas termoanalíticas como TG/DTG (Termogravimetria), DTA (Análise Térmica Diferencial) e DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial) 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.

Esses estudos foram 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 [9].

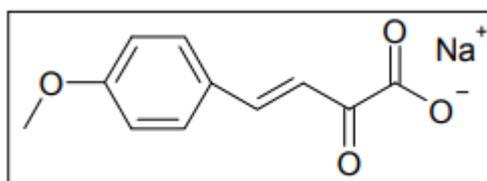
Em 1990 iniciaram os estudos em estado sólido sobre a estabilidade e decomposição térmica do ligante orgânico 4-dimetilaminobenzalpiruvato (DMBP), figura 4, frente aos íons de metais lantanídeos Ln (III) (exceto promécio) e de ítrio (III) no estado sólido [10]. Posteriormente, OLIVEIRA et al. [11] em 1992, seguindo a mesma linha de pesquisa, utilizaram o ligante 4-metoxibenzalpiruvato (4-MeO-BP), figura 5, 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. [11].

Figura 4: Fórmula Estrutural do 4-Dimetilaminobenzalpiruvato de sódio (DMBP)



Fonte: Oliveira, *et al.* (1992).

Figura 5: Fórmula Estrutural do 4-Metoxibenzalpiruvato de sódio (4-MeO-BP)



Fonte: Oliveira, *et al.* (1992).

Compostos envolvendo o ligante DMBP foram sintetizados. Esses prepararam os 4-Dimetilaminobenzalpiruvatos de Mg (II), Ca (II), Sr (II), Ba (II), Fe (III), Ni (II), Cu (II), Zn (II), La (III) e Th (IV). Os resultados foram obtidos por TG e DTG, no equipamento Mettler, sob atmosfera de ar sintético ( $200 \text{ mL min}^{-1}$ ) empregando-se cadinhos de Pt e de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  com tampa perfurada e razão de aquecimento de  $5^\circ\text{C min}^{-1}$ . 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  $\text{M}^+$  íon metálico,  $x = 2; 3$  ou  $4$   $n = 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5; \text{ ou } 3,5$ . 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  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), Fe e Ni (cadinho de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) vão

aos respectivos óxidos sem a formação de intermediários. Todos esses estudos permitem concluir a importância da caracterização, a verificação da estabilidade, o estudo da composição térmica para análise elementar, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, difratometria de raios X pelo método do pó, complexometria com EDTA e termogravimetria – análise térmica diferencial simultânea (TG-DTA) para que possamos avaliar da melhor maneira tanto o composto (ligante) que está sendo formado e por qual processo o mesmo está sendo preparado bem como sua interação com o íon metálico e as propriedades que apresentam quando combinados [12].

Quando um íon metálico se liga a átomos ou grupos de átomos chamados ligantes ocorre à formação dos complexos de coordenação. Os íons metálicos são os ácidos de Lewis (espécie receptora de pares de elétrons) e os ligantes são as bases de Lewis (espécies doadoras de pares de elétrons). Esses compostos de coordenação começaram a serem estudados entre 1875 e 1915 quando se iniciaram as primeiras investigações da Química de Coordenação. No entanto, a química de compostos de coordenação ou química de complexos como se conhece hoje começou os trabalhos de Alfred Werner, prêmio Nobel de Química.

Nos primeiros trabalhos utilizando complexos, tentava-se entender e/ou encontrar novos compostos com novas cores, geometrias, estados de oxidação e número de coordenação do metal. Após isso, com o avanço dos modelos teóricos necessários para explicar o comportamento destes compostos, começou-se a buscar complexos que apresentassem características como: propriedades magnéticas interessantes, atividade biológica, aplicações como medicamentos e como catalisadores.

Os complexos de coordenação eram pouco utilizados como catalisadores, no entanto, em 1960 houve uma necessidade de se criar novos sistemas catalíticos, principalmente devido ao grande desenvolvimento da Química dos Organometálicos, decorrente em grande parte, da utilização de complexos organometálicos (e/ou de coordenação) em três reações industrialmente importantes: os processos Ziegler, Wacker e Oxo [13].

A aplicação de complexos em catálise envolve a combinação de ligantes e metais que apresentam elevadas atividades e seletividade. Dessa forma, os complexos de metais de transição desempenham papel importante em processos ambientais devido à facilidade em mudar o estado de oxidação dos íons que os tornam responsáveis pela maioria dos processos redox que ocorrem na natureza [14]. Os complexos mais estudados são os que possuem em sua estrutura nitrogênio-ligantes com configuração que permite a ligação do peróxido. Os outros são os que apresentam ferro e ligantes piridínicos em sua estrutura.

Os complexos de ferro com ligantes piridínicos vêm sendo aplicado em diversas reações de oxidação. Estudos utilizando complexo de ferro com ligante bis-(2-piridilmetil) amina  $\text{H}_2\text{O}_2$  e *t*-BuOOH como oxidantes conseguiram bons rendimentos na oxidação do cicloexano a cicloexanol e cicloexanona. Também obtiveram bons resultados na oxidação do hidrocarbonetos utilizando complexo de ferro, um ligante piridínico polidentado e peróxido de hidrogênio como catalisador.

As aplicações de complexos de ferro têm atraído recentemente o interesse para aplicações como catalisadores por apresentar diversas características favoráveis, como, baixa toxicidade, além de serem empregados em diversos processos catalíticos como, por exemplo: processos oxidativos avançados (POAs), Ozonização ( $\text{O}_3$ ) e  $\text{O}_3/\text{UV}$ , combinação entre a fotólise ultravioleta (UV) e o peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  [15].

Em 1980, Deacon e Philips, propuseram estudos que auxiliariam a entender melhor as ligações, geometria e o comportamento entre ânions carboxilatos e cátions metálicos. Observou-se o papel que o ângulo de ligação e comprimento de ligação desempenha na mudança do espectro de infravermelho (IV) dos compostos de carboxilato. Relacionaram-se então esses achados com os IV calculados para esses carboxilatos quando ligados a diversos cátions metálicos. Ligações bidentadas são efetivamente simétricas, dessa forma a variação do ângulo de ligação simula (imita) a influência da ligação bidentada na energia, geometria e resultam em espectros de IV de ânions carboxilatos participando em ligações bidentadas. As ligações monodentadas resultam da ligação de um carboxil com uma ligação  $\text{C} = \text{O}$  dupla e uma ligação  $\text{C} - \text{O}$  simples, sendo assim, variando o comprimento de ligação de uma ligação  $\text{C} - \text{O}$  permite que a outra descanse, isso ocorre, pois a variação do comprimento imita ligações monodentadas.

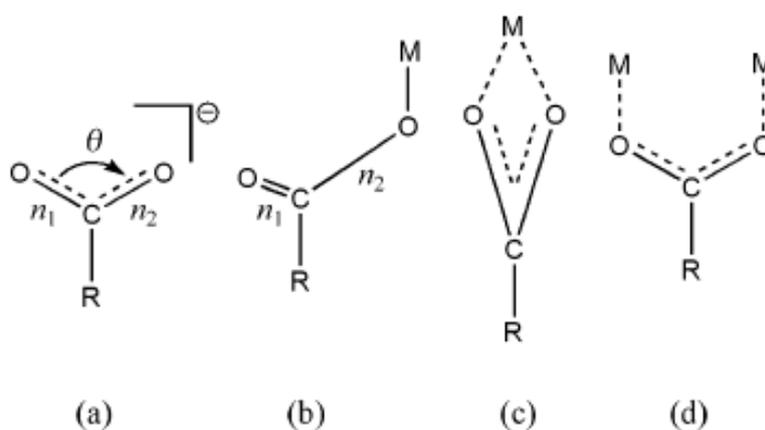
A ligação bidentada envolve a ligação catiônica a ambos os átomos de oxigênio do carboxilato, conseqüentemente os comprimentos da ligação  $\text{C} - \text{O}$  são provavelmente equivalentes entre si, mas o ângulo de ligação  $\text{C} - \text{O} - \text{C}$  irá sofrer alteração em relação ao observado no ânion livre. O efeito da ligação bidentada no carboxilato é modelado especificando o ângulo de ligação do carboxilato em uma faixa de valores e permitindo que os comprimentos de ligação sejam otimizados. Os números de onda vibracionais das estruturas com os vários ângulos de ligação são então calculados de modo a determinar o efeito que a geometria, sozinha, tem sobre o número de onda da vibração simétrica do grupo carboxilato ( $\nu_s$ ) o número de onda da vibração antissimétrica do grupo carboxilato ( $\nu_{as}$ ) e a diferença entre os dois, denominado ( $\Delta$ ). A Ligação monodentada envolve um átomo de oxigênio (no carboxilato) formando uma ligação simples a um átomo de metal. Isso permite que o outro

átomo de oxigênio forme uma ligação dupla C=O, sendo que esse pode descansar desde que se estabeleça um comprimento de ligação C – O específico.

Deacon e Philips consideraram as vibrações simétricas e antissimétricas do grupo carboxilato e estudaram como a diferença entre os números de ondas dos picos simétricos e antissimétricos ( $\Delta$ ) muda dependendo do tipo de ligação. Os tipos de ligação estão ilustrados na figura 1 abaixo:

Figura 6 – Geometrias de ligação e nomenclatura para os carboxilatos de metais complexos.

(a) Ânion livre em solução aquosa, onde  $n_1$  e  $n_2$  são aproximadamente iguais. (b) Ligação monodentada, onde um átomo de oxigênio é ligado ao cátion de metal;  $n_1$  é o comprimento de ligação C – O do oxigênio não ligado (menor) e  $n_2$  é o comprimento de ligação C – O oxigênio ligado ao cátion metálico (maior). (c) Ligação quelante bidentada, onde ambos os átomos de oxigênio se ligam ao cátion metálico e  $\theta$  é o ângulo de ligação O – C – O, que é mais agudo do que o ânion livre. (d) Ponte de ligação bidentada, onde um cátion metálico é ligado a cada átomo de oxigênio.



Fonte: Deacon, Philipps (1980).

Observou-se que para a ligação monodentada o  $\Delta$  aumenta quando comparado ao ânion livre. Para o quelante bidentado o  $\Delta$  diminui e para a quelação bidentada o  $\Delta$  se mantém o mesmo no ânion livre.

As diretrizes propostas por Deacon e Philips são importantes para entender o tipo de ligação para carboxilatos de metais particulares, no entanto, como existem exceções

conhecidas, as diretrizes devem ser aplicadas criteriosamente, já que através delas é possível interpretar os IV (infravermelhos) experimentais em casos onde os ânions carboxilatos se ligam a espécies contendo metais em uma variedade de campos, incluindo estruturas de proteínas, atividades de fármacos, monocamadas de ácidos graxos, estrutura e géis poliméricos reticulados, sistemas fotoquímicos em celulares solares e controle da morfologia de micro e nanocristais. Embora muitos desses sistemas ocorram em solução aquosa, às diretrizes são obtidas com base em dados de raios X de medições de estado sólido [16].

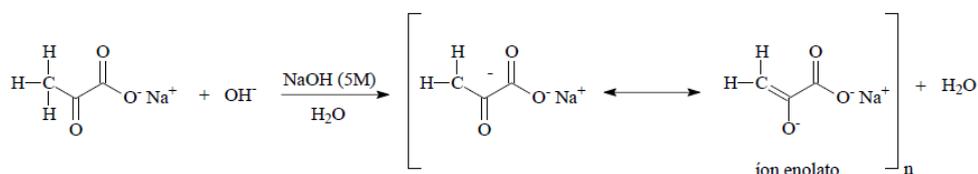
Houve mais trabalhos sobre o tema e o livro de Nakamoto fornece uma visão geral dessa área. Verificou-se que o ângulo e o comprimento da ligação de carboxilato estão relacionados com os números de onda dos picos vibracionais, apesar de existirem outros fatores envolvidos, esse é um ponto que deve ser muito bem observado, uma vez que direciona para o tipo de ligação bem como o comportamento da mesma quando se trabalha com íons metálicos [17].

Esse estudo corresponde, portanto, a uma verificação das propriedades dos complexos formados, através de análises térmicas entre diferentes combinações de íons-metálicos e ligante de modo que verifique a interação entre eles bem como suas características e verifique se a estequiometria final (prática) corresponde à teoria.

#### 4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A síntese do ligante ácido 1,4-bis(3-carbóxi-3-oxo-prop-1-enil)benzeno (1,4-bisBP) foi realizada de acordo com o fluxograma abaixo.

Figura 7: Fluxograma representativo da obtenção do íon enolato

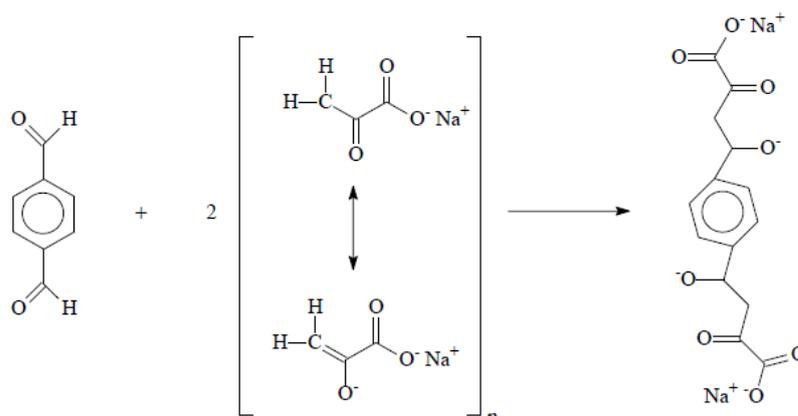


Fonte: Nunes (2009).

Inicialmente realizou-se a obtenção do íon enolato, a partir do piruvato de sódio, com a adição de hidróxido de sódio concentrado (5M), conforme esquema acima.

Após a obtenção do íon enolato, reagiu-se este com 1,4-benzaldeído para a formação do íon alcóxido, como representado abaixo.

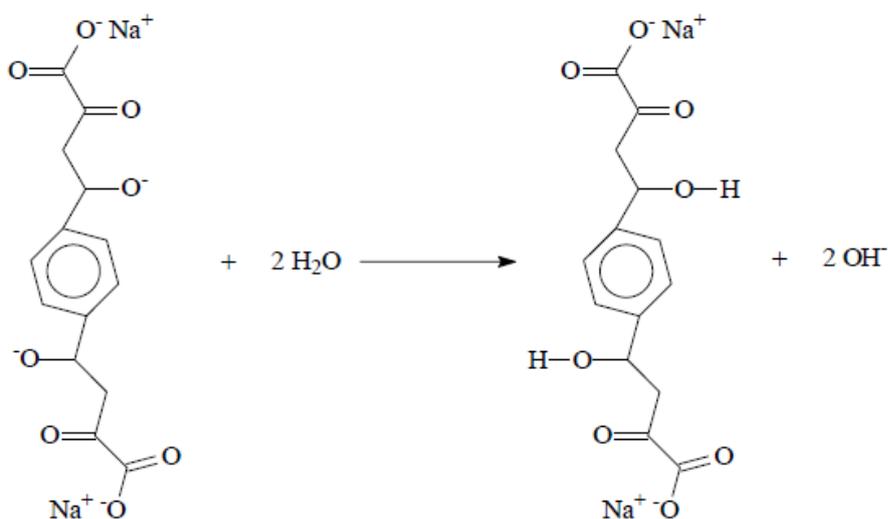
Figura 8: Esquema representativo da formação do íon alcóxido



Fonte: Nunes (2009).

Após a formação do íon alcóxido, este irá se comportar como uma base de Lewis em solução aquosa, retirando um próton da água para formar o aldol, conforme esquema abaixo.

Figura 9: Esquema representativo da formação do aldol.

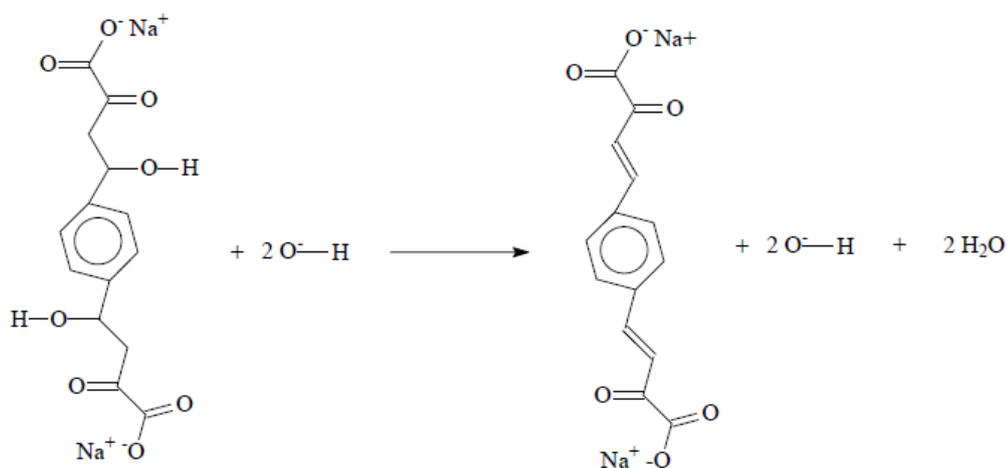


Fonte: Nunes (2009).

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

A mistura básica que contém o aldol desidrata-se e forma o 1,4-bis(3-carbóxi-3-oxo-prop-1-enil)benzeno de sódio (*Na*1,4-bisBP).

Figura 10: Esquema representativo da formação do 1,4-bis(3-carbóxi-3-oxo-prop-1-enil)benzeno de sódio (*Na*1,4-bisBP).

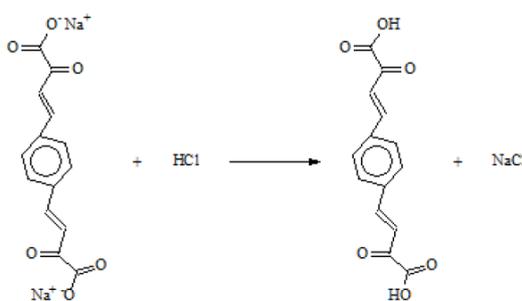


Fonte: Nunes (2009).

A desidratação acontece com facilidade por causa da acidez dos hidrogênios  $\alpha$  remanescentes (embora o grupo retirante seja o íon hidróxido) e por causa do produto ficar estabilizado pelas duplas ligações conjugadas. No caso do Na1,4-bisBP a desidratação é tão favorável que não se pode isolar o produto na forma aldólica.

O Na1,4-bisBP é solubilizado em água e é precipitado na forma ácida através da adição de HCl concentrado.

Figura 11: Esquema representativo da precipitação na forma do sal do ácido do Na1,4-bisBP em HCl concentrado.



Fonte: Nunes (2009).

Todas as etapas para a obtenção do 1,4-bisBP foram realizadas em único frasco reacional, sem obtenções de intermediários para a obtenção do produto final.

#### 4.1 OBTENÇÃO DO LIGANTE E RENDIMENTO DA SÍNTESE

A síntese para a obtenção teórica de 5 g do 1,4-bisBP foi realizada. Preparou-se inicialmente as soluções aquosas de piruvato e de hidróxido de sódio (0,5 mol/L). Após isso preparou-se a solução metanólica de tereftalaldeído diluindo-se o mesmo em água.

A solução de hidróxido foi colocada em bureta de 50 mL e adicionou-se a solução de piruvato em um béquer de 500 mL mantido sob agitação constante e resfriado com banho de gelo (Temperatura máxima de 12°C) de forma que garanta que durante a adição do hidróxido não ocorresse a degradação dos reagentes em virtude do aumento da temperatura *in loco*.

Logo após a adição de solução metanólica ao becker que continha solução de piruvato, a suspensão formada pelo aldeído foi desfeita e a mistura reacional tornou-se homogênea e

iniciou-se o gotejamento de hidróxido de sódio. Após adição de aproximadamente 47 mL de NaOH, observou-se a formação do sal de sódio do ligante 1,4-bis (3-carbóxi-1-oxo-prop-1-enil)benzoato de sódio e deixou-se a solução em repouso para decantação do sal de sódio por duas horas.

Após decantação do precipitado (2h) iniciou-se a filtração, para esta etapa utilizou-se papel de filtro quantitativo Whatman 40. A água mãe foi coletada e reservada separadamente.

Após total solubilização do sal adicionou-se ácido clorídrico concentrado e observou-se imediata turvação da solução com um fino precipitado do ácido. Mediu-se o pH da água mãe e o valor anotado foi de 12,5 adicionou-se ácido clorídrico concentrado até pH 1 e deixou-se em repouso por 24h.

#### 4.2 PREPARO DAS SOLUÇÕES DOS ÍONS METÁLICOS E COMPLEXO METÁLICOS

Para se obter os íons metálicos, inicialmente, mediu-se cada íon dos estudados, Co, Cu, Zn e Mn e diluiu-se uma pequena quantidade, aproximadamente 0,3 g por íon, em água, em um béquer até total dissolução. Assim que dissolvido completamente em água esses íons foram misturados então ao ligante formado acima, dando origem aos complexos  $ML.nH_2O$  que serão citados e discutidos abaixo, em que M corresponde ao metal e L ao ligante formado e que reagiu com o primeiro para formar o íon complexo.

#### 4.3 ANÁLISES POR INFRAVERMELHO

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos no espectrofotômetro com transformada de Fourier (FTIR), modelo Perkin Elmer FTIR spectrum 100. Os espectros foram registrados com 16 varreduras/espectro e o equipamento possui resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ , capaz de realizar varreduras na região compreendida entre  $4000\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ .

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

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

Nesse trabalho foram obtidos os complexos dos cátions de alguns metais de transição, isto é cobalto, cobre, manganês e zinco.

A estequiometria destes compostos foi determinada utilizando-se a termogravimetria, com variações de massa entre 7 mg a aproximadamente 9 mg e submetidas ao aquecimento com razão de 20 °C min<sup>-1</sup> em atmosfera dinâmica de ar sintético com vazão de 100 mL min<sup>-1</sup> até a temperatura final de 750°C.

As curvas TG/DTA e TG/DTG para todos os compostos são apresentadas nas Figuras 12 a 15. Todos os complexos apresentaram hidratação que variou entre 1 e 2 moléculas de água de hidratação.

Os resultados analíticos são mostrados na Tabela 1. Esses dados permitiram estabelecer a estequiometria dos compostos, que está de acordo com a fórmula geral Ln<sub>2</sub>L<sub>3</sub>.nH<sub>2</sub>O, em que Ln representa os metais de transição estudados (Co, Cu, Mn, Zn), e L corresponde ao 1,4-bis(3-carbóxi-3-oxo-prop-1-enil)benzeno.

Tabela 1 – Dados analíticos para o ML.nH<sub>2</sub>O

Compostos	Resíduo Final / %			$\Delta L$ / %		Água / %	
	Calc.	TG	Óxido	Calc.	TG	Calc.	TG
CoL.2H <sub>2</sub> O	21.86	22,16	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	68,30	68.27	9.81	9.58
CuL.H <sub>2</sub> O	22.48	21.17	CuO	72.42	74.06	5.09	4.76
ZnL.2H <sub>2</sub> O	21.78	21.84	ZnO	68.57	68.14	9.64	10.02
MnL.2H <sub>2</sub> O	21.73	23.06	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	68.34	66.59	9.92	9.81

Fonte: Autoria própria (2018).

### 5.1.1 1,4-bis(3-carbóxi-3-oxo-prop-1-enil)benzeno de cobalto (II) - CoL

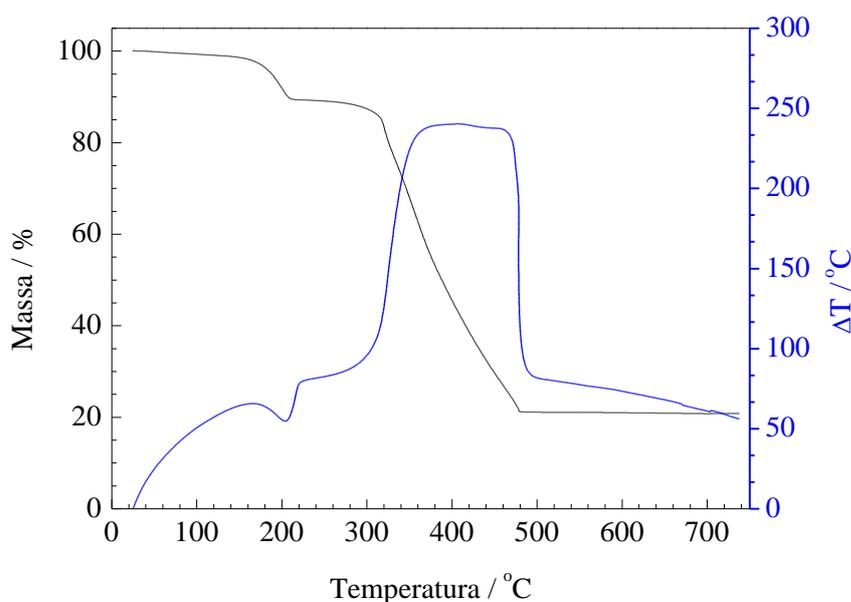
A Curva TG-DTA e TG/DTG do CoL, Figuras 12a e 12b, apresentam as perdas de massa referentes a decomposição térmica, que ocorre em duas etapas, e são observadas entre:

- 125 e 225 °C a perda de massa de 9,81 % associada a desidratação de 2 moléculas de água;
- 225 a 550 °C a perda de massa corresponde a 68,27 % associado ao pico exotérmico em 466 °C na curva DTA.

A perda de massa total para esse composto foi de 68,30 % e a obtida experimentalmente foi de 68,27 %, valores que estão bem de acordo, representando uma diferença praticamente nula, confirmando que a estequiometria desejada foi obtida.

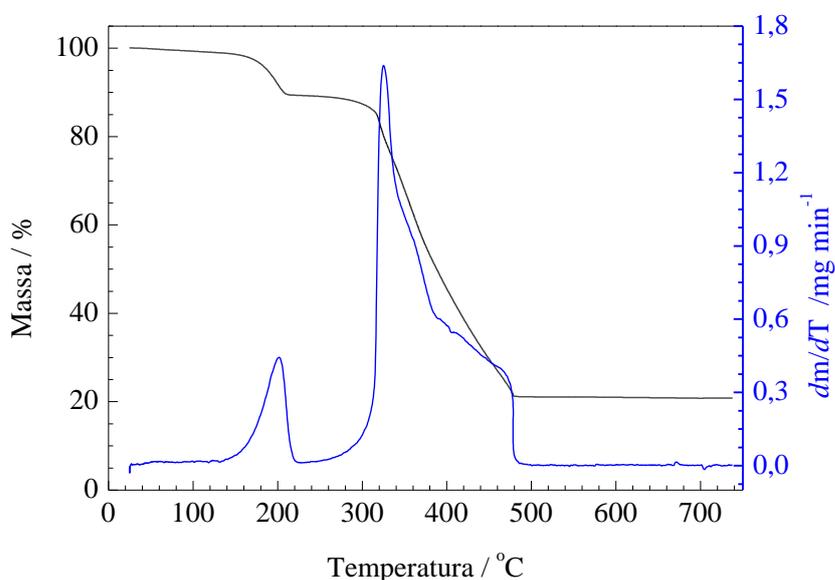
O resíduo final, formado na temperatura de 750 °C é o  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , que pode ser confirmado pela porcentagem do resíduo que seria formado, 21,86 % (calculado) e 22,16 % (TG). Vale ressaltar que a curva DTG mostrou os picos referentes à desidratação e etapas de decomposição térmica.

Figura 12.a: Curva TG-DTA do 1,4-bisBP de cobalto (m = 7,515 mg)



Fonte: Autoria própria (2018).

Figura 12.b: Curva TG/DTG do 1,4-bisBP de cobalto ( $m = 7,515 \text{ mg}$ )



Fonte: Autoria própria (2018).

### 5.1.2 1,4-bis(3-carbóxi-3-oxo-prop-1-enil)benzeno de cobre (II) – CuL

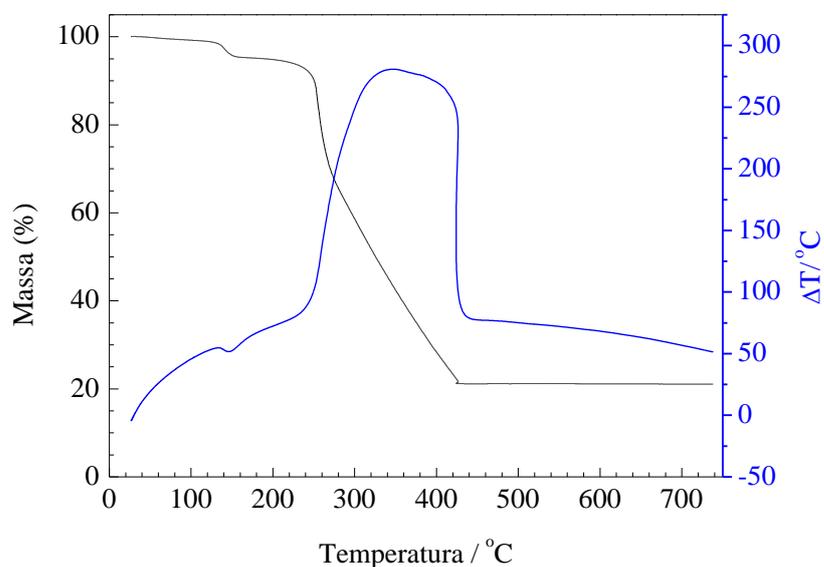
A Curva TG-DTA e TG/DTG do CuL, Figuras 13a e 13b, apresentam as perdas de massa referentes a decomposição térmica, que ocorre em duas etapas, e são observadas entre:

- 112 e 169 °C a perda de massa de 4,76 % associada à desidratação de 1 molécula de água;
- 169 a 500 °C a perda de massa corresponde a 74,06 % associado ao pico exotérmico em 389 °C na curva DTA.

A perda de massa total para esse composto foi de 74,06 % e a obtida experimentalmente foi de 72,42 %, valores que estão distantes, representando uma diferença expressiva, de 2%, confirmando que a estequiometria desejada não foi obtida com exatidão, o que poder ser explicado pela alta quantidade de ligante obtido experimentalmente, sendo, portanto, o agente responsável pela contaminação da amostra e conseqüente diferença nos resultados teóricos.

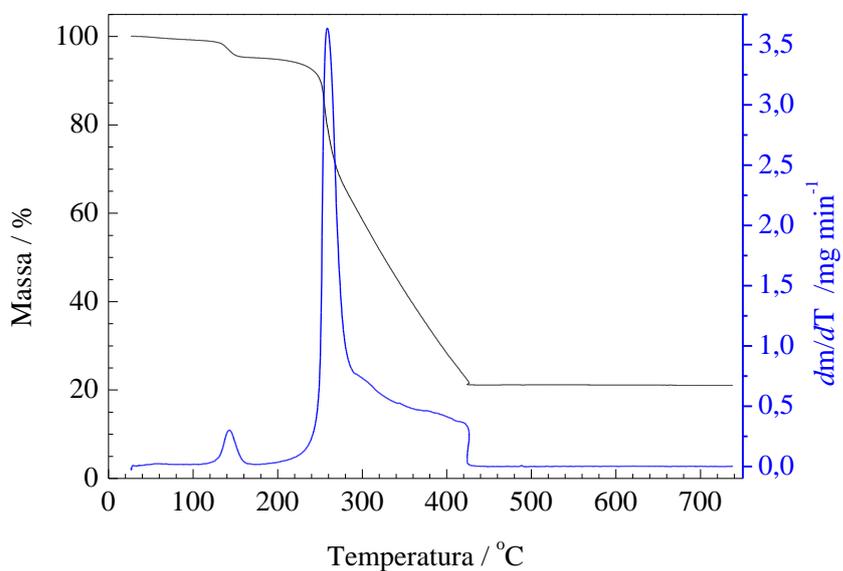
O resíduo final, formado na temperatura de 750 °C é o CuO, que pode ser confirmado pela porcentagem do resíduo que seria formado, 22,48 % (calculado) e 21,17 % (TG). Vale ressaltar que a curva DTG mostrou os picos referentes à desidratação e etapas de decomposição térmica.

Figura 13.a: Curva TG-DTA do 1,4-bisBP de cobre (m = 7,881 mg)



Fonte: Autoria própria (2018).

Figura 13.b: Curva TG/DTG do 1,4-bisBP de cobre (m = 7,881 mg)



Fonte: Autoria própria (2018).

### 5.1.3 1,4-bis (3-carbóxi-3-oxo-prop-1-enil)benzeno de manganês (II) – MnL

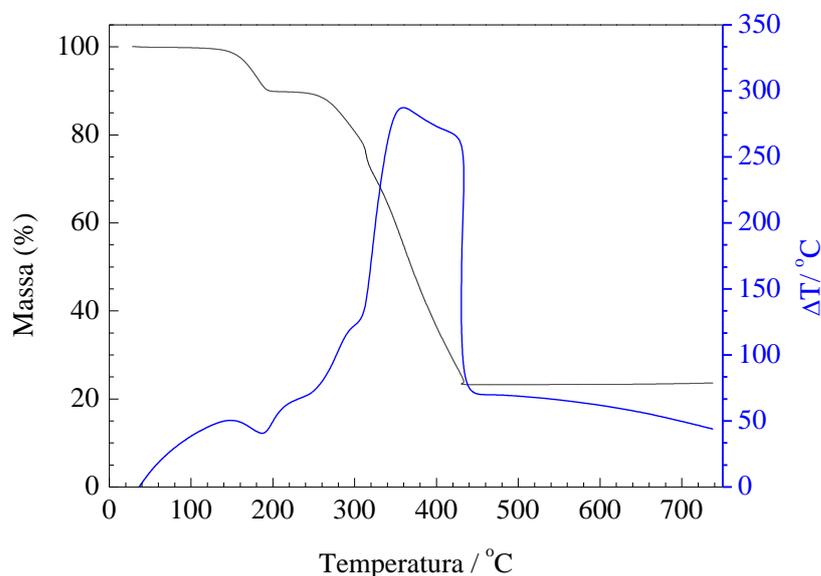
A Curva TG-DTA e TG/DTG do MnL, Figuras 14a e 14b, apresentam as perdas de massa referentes a decomposição térmica, que ocorre em duas etapas, e são observadas entre:

- 111 e 206 °C a perda de massa de 9,81 % associada a desidratação de 2 moléculas de água;
- 206 a 500 °C a perda de massa corresponde a 66,59 % associado ao pico exotérmico em 402 °C na curva DTA.

A perda de massa total para esse composto foi de 66,59 % e a obtida experimentalmente foi de 68,34 %, valores que estão distantes, representando uma diferença expressiva, de aproximadamente 2,5 %, confirmando que a estequiometria desejada não foi obtida com exatidão.

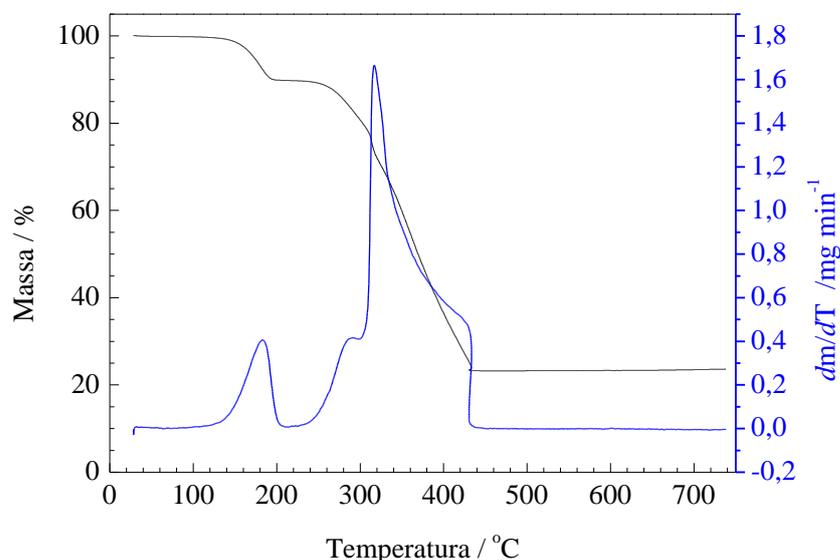
O resíduo final, formado na temperatura de 750 °C é o  $Mn_2O_3$ , que pode ser confirmado pela porcentagem do resíduo que seria formado, 21,73 % (calculado) e 23,06 % (TG). A diferença estequiométrica pode ser explicada pela alta quantidade de metal obtido experimentalmente, sendo, portanto, o agente responsável pela contaminação da amostra e consequente diferença nos resultados teóricos. Vale ressaltar que a curva DTG mostrou os picos referentes à desidratação e etapas de decomposição térmica.

Figura 14.a: Curva TG-DTA do 1,4-bisBP de manganês (m = 7,246 mg)



Fonte: Autoria própria (2018).

Figura 14.b: Curva TG/DTG do 1,4-bisBP de manganês (m = 7,246 mg)



Fonte: Autoria própria (2018).

#### 5.1.4 1,4-bis(3-carbóxi-3-oxo-prop-1-enil)benzeno de zinco (II) - ZnL

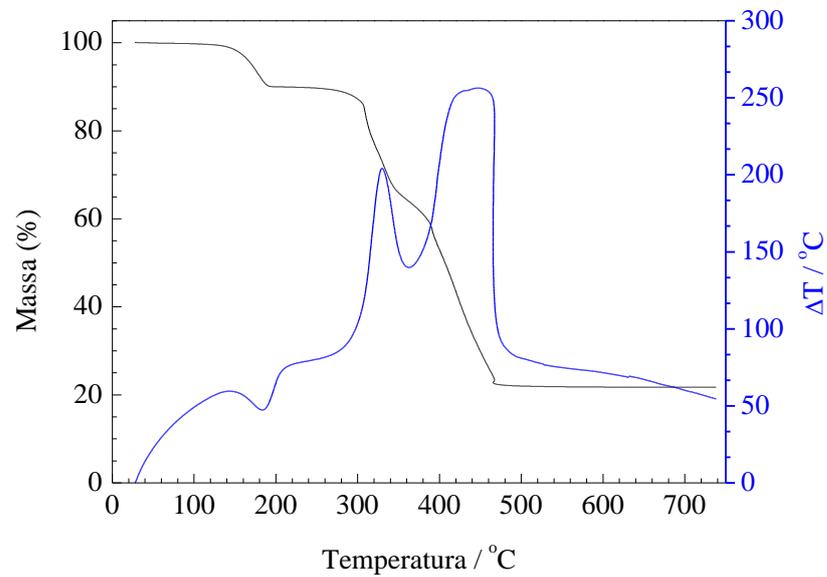
A Curva TG-DTA e TG/DTG do ZnL, Figuras 15a e 15b, apresentam as perdas de massa referentes a decomposição térmica, que ocorre em duas etapas, e são observadas entre:

- 136 e 206 °C a perda de massa de 10,02 % associada à desidratação de 2 moléculas de água;
- 206 a 550 °C a perda de massa corresponde a 68,14 % associado ao pico exotérmico em 442 °C na curva DTA.

A perda de massa total para esse composto foi de 68,14 % e a obtida experimentalmente foi de 68,57 %, valores que estão bem de acordo, representando uma diferença praticamente nula, confirmando que a estequiometria desejada foi obtida.

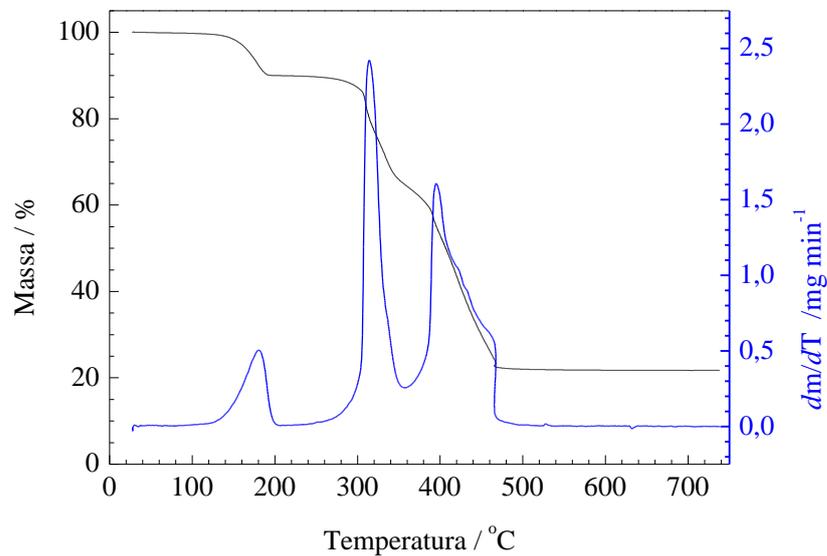
O resíduo final, formado na temperatura de 750 °C é o ZnO, que pode ser confirmado pela porcentagem do resíduo que seria formado, 21,74 % (calculado) e 21,84 % (TG). Vale ressaltar que a curva DTG mostrou os picos referentes à desidratação e etapas de decomposição térmica.

Figura 15.a: Curva TG-DTA do 1,4-bisBP de zinco (m = 8,755 mg)



Fonte: Autoria própria (2018).

Figura 15.b: Curva TG/DTG do 1,4-bisBP de zinco (m = 8,755 mg)

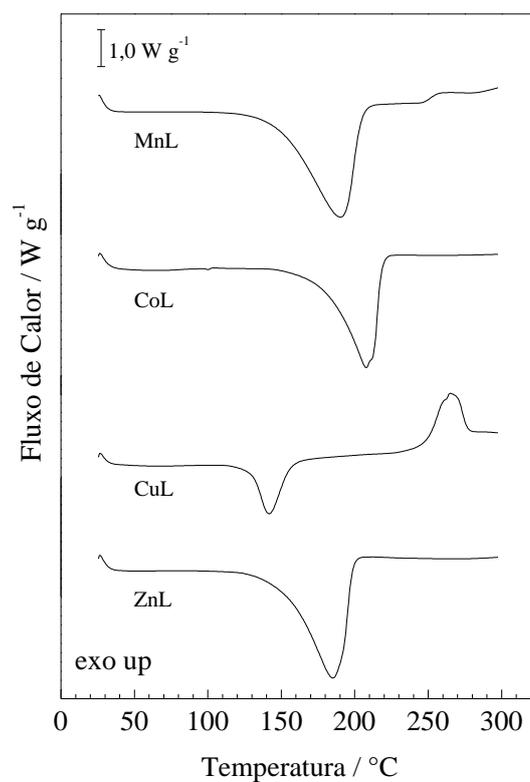


Fonte: Autoria própria (2018).

## 5.2 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL DOS ÍONS COMPLEXOS

A Figura 16 apresenta os ciclos e as curvas DSC para os íons complexos de MnL, CoL, CuL e ZnL:

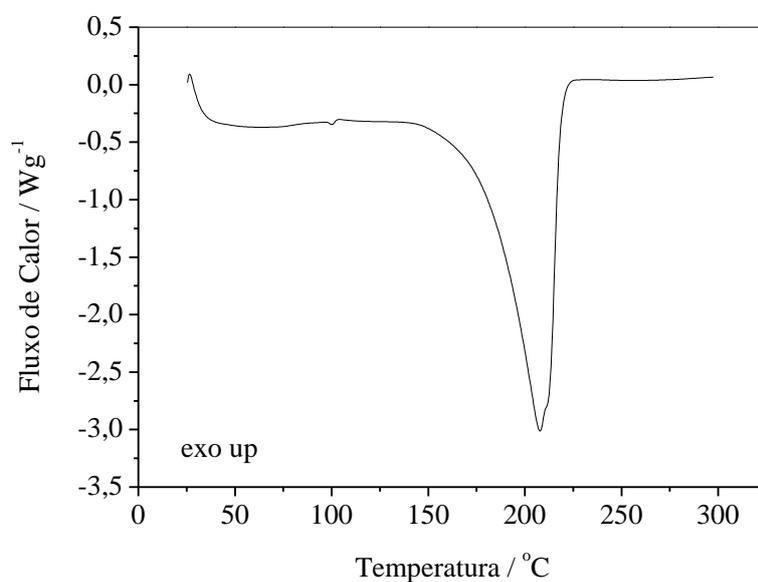
Figura 16 – Ciclos DSC dos íons complexos MnL, CoL, CuL e ZnL



Fonte: Autoria própria (2018).

A Figura 17 abaixo representa o DSC do íon complexo de CoL em que a curva obtida apresenta um evento endotérmico com temperatura de pico de 207,78 °C.

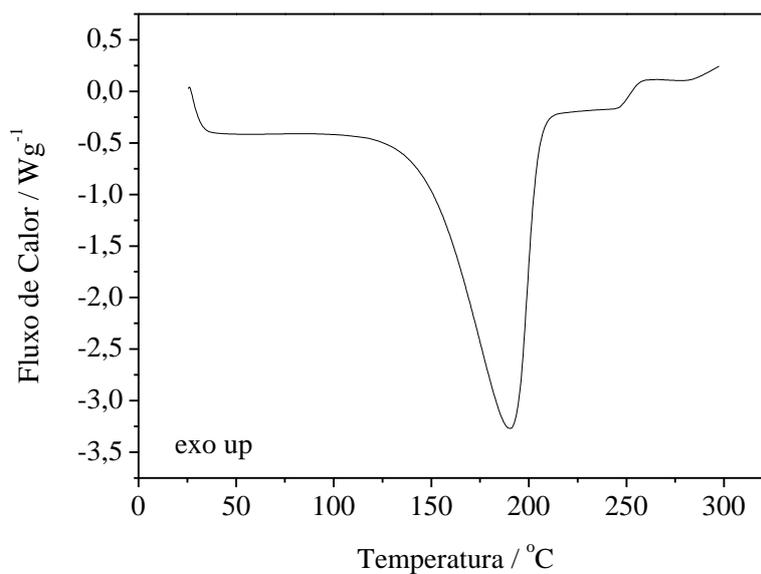
Figura 17 – DSC íon complexo de CoL



Fonte: Autoria própria (2018).

A Figura 18 abaixo representa o DSC do íon complexo de MnL em que a curva obtida apresenta um evento endotérmico com temperatura de pico de 190,16 °C.

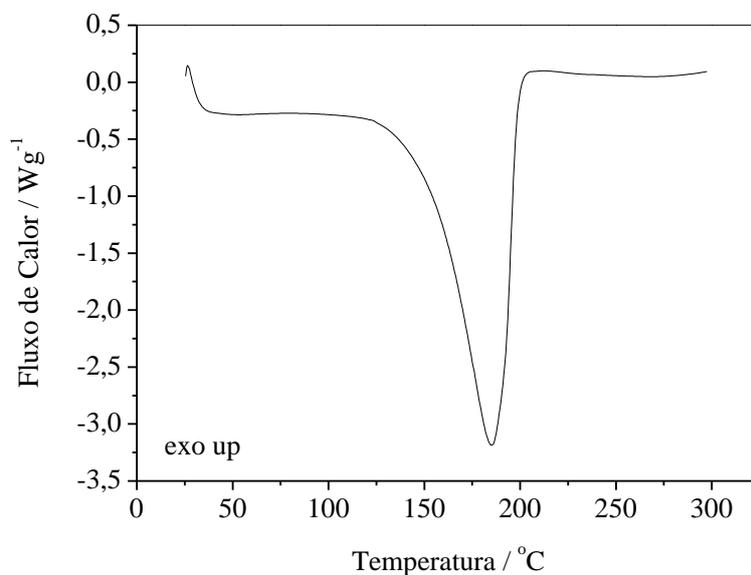
Figura 18 – DSC íon complexo de MnL



Fonte: Autoria própria (2018).

A Figura 19 abaixo representa o DSC do íon complexo de ZnL em que a curva obtida apresenta um evento endotérmico com temperatura de pico de 185,33 °C

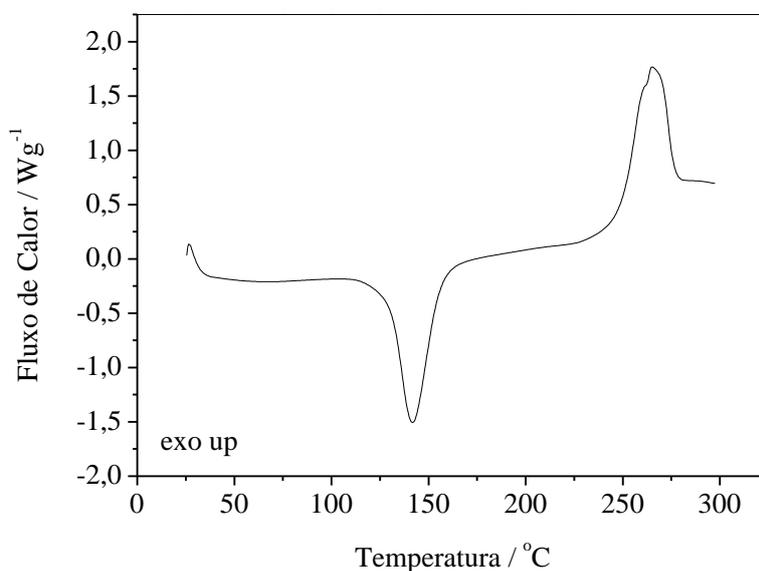
Figura 19 - DSC íon complexo de ZnL



Fonte: Autoria própria (2018).

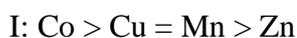
A Figura 20 abaixo representa o DSC do íon complexo de CuL em que a curva obtida apresenta um evento endotérmico com temperatura de pico de 141,90 °C e um evento exotérmico com temperatura de pico de 265,70 °C

Figura 20 – DSC íon complexo de CuL



Fonte: Autoria própria (2018).

A estabilidade térmica dos complexos é mostrada nas curvas TG-DSC e demonstram como essa estabilidade depende da natureza do íon metálico, conforme demonstrado abaixo:



As curvas TG-DSC também mostram que a formação de compostos anidros estáveis é observada apenas para o cobre, enquanto o cobalto, níquel e zinco a decomposição térmica ocorre imediatamente após a desidratação.

O comportamento térmico dos compostos também é fortemente dependente da natureza do íon metálico e por isso as características de cada um desses compostos foram discutidas individualmente.

### 5.3 ANÁLISE POR INFRAVERMELHOS (IV)

Na Tabela 2 abaixo temos os valores das frequências das vibrações relativas aos compostos formados de forma que possam auxiliar na descoberta do provável sítio de coordenação. A investigação foi focada no intervalo de 1700 a 1300  $\text{cm}^{-1}$  uma vez que trata-se da região mais informativa a respeito dos sítios de coordenação dos compostos.

Tabela 2 – Resultados do FTIR dos compostos

Compostos	FTIR		
	$\nu_{as}(\text{COO}^-)/\text{cm}^{-1}$	$\nu_s(\text{COO}^-)/\text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu/\text{cm}^{-1}$
NaL	1596	1422	174
CoL.2H <sub>2</sub> O	1611	1418	193
CuL.H <sub>2</sub> O	1610	1411	199
ZnL.2H <sub>2</sub> O	1618	1427	191
MnL.2H <sub>2</sub> O	1593	1412	181

Fonte: Autoria própria (2018).

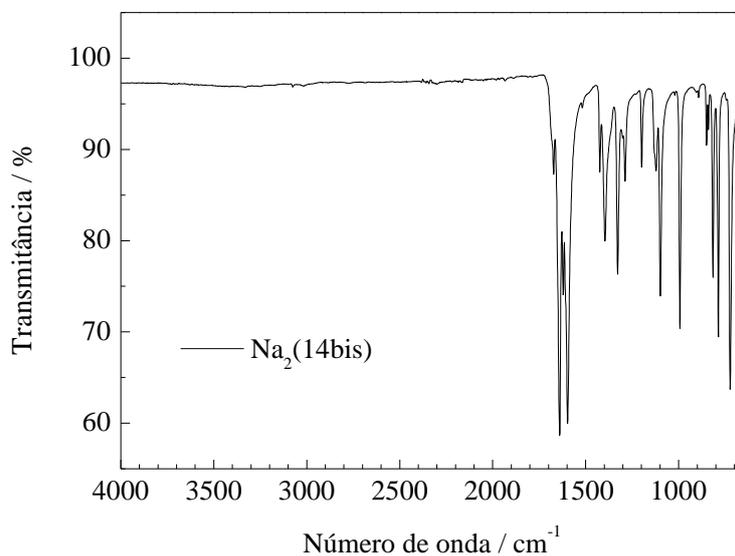
A análise das frequências das bandas  $\nu_{as}(\text{COO}^-)$  e  $\nu_s(\text{COO}^-)$  permite sugerir que a coordenação desses compostos se dá pelo grupo carboxilato [16].

Os valores calculados de  $\Delta\nu(\nu_{as}\text{COO}^- - \nu_s\text{COO}^-)$  para os compostos sintetizados são maiores do que para o sal de sódio (Tabela 2), sugerindo que a coordenação ocorre através do grupo carboxilato através de uma ligação monodentada, uma vez que quanto maior a diferença no número de onda entre o modo de estiramento simétrico e antissimétrico do grupo carboxilato, maior o  $\Delta$ . Além disso, as principais causas que levaram a alteração no  $\Delta$ , podem ser justificadas devido aos comprimentos e ângulos das ligações dos grupos carboxilatos [16].

Dessa forma, fica claro como as espécies que contém metais afetam o efeito de uma ligação monodentada, afetando os comprimentos das ligações do carboxilato. A principal causa da alteração nos números de onda se dá devido à geometria do complexo. Um menor o ângulo de ligação resulta em um delta ligeiramente menor, enquanto que um maior ângulo de ligação resulta em um delta maior e conseqüentemente na ligação monodentada conforme tabela e gráficos demonstrados.

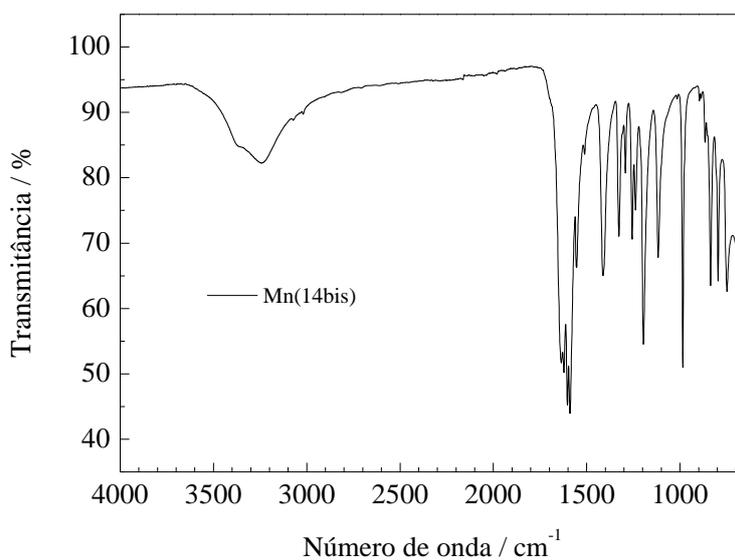
Os gráficos FTIR são demonstrados abaixo por composto formado e analisado de forma a verificar os espectros observados e sua relação com as ligações bem como geometria do íon complexo:

Figura 21 - Espectros de IV dos gases liberados durante a decomposição do complexo  $\text{Na}_2(14\text{-bis})$



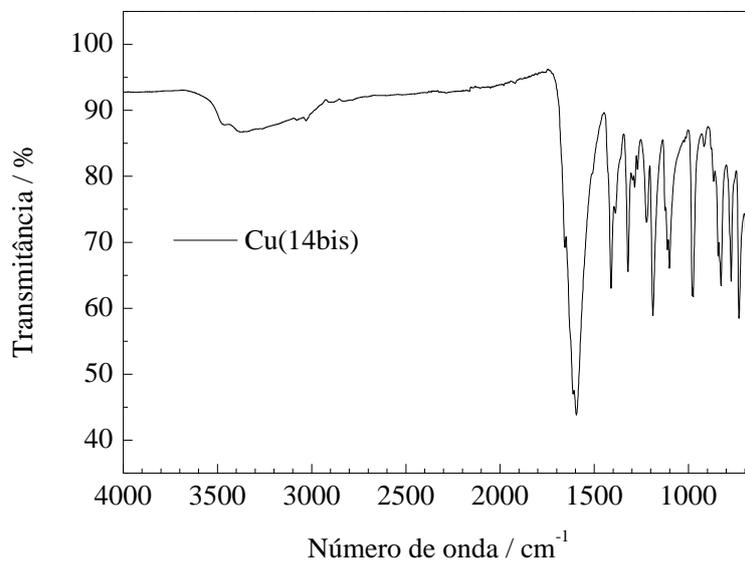
Fonte: Autoria própria (2018).

Figura 22 - Espectros de IV dos gases liberados durante a decomposição do complexo  $\text{Mn}(14\text{-bis})$



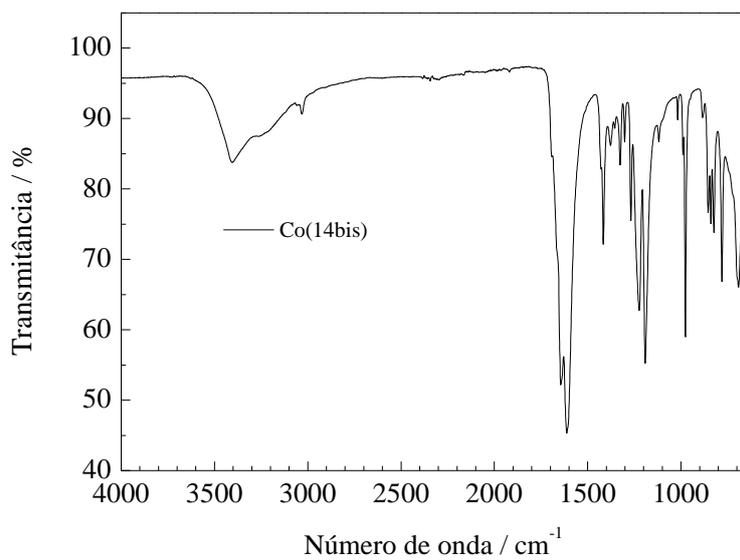
Fonte: Autoria própria (2018).

Figura 23 - Espectros de IV dos gases liberados durante a decomposição do complexo Cu(14-bis)



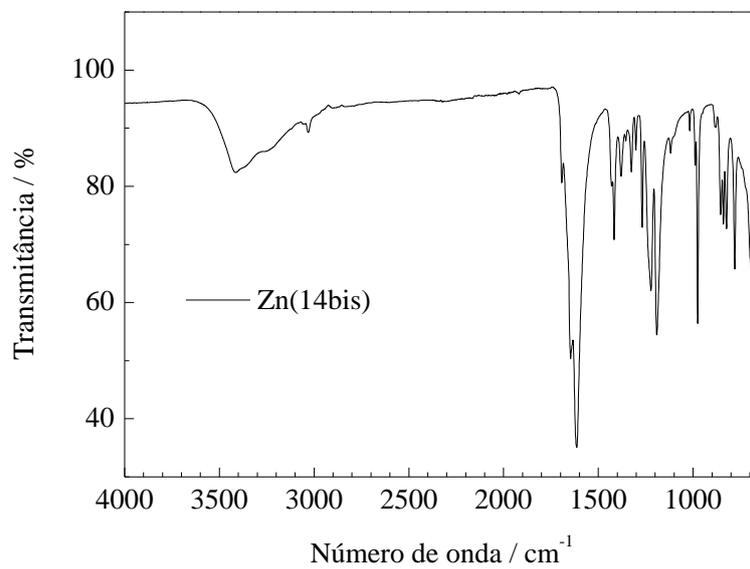
Fonte: Aatoria própria (2018).

Figura 24 – Espectros de IV dos gases liberados durante a decomposição do complexo Co(14-bis)



Fonte: Aatoria própria (2018).

Figura 25 - Espectros de IV dos gases liberados durante a decomposição do complexo Zn(14-bis)



Fonte: Autoria própria (2018).

## 6 CONCLUSÃO

Através das curvas TG-DTA, TG/DTG, DSC foi possível se obter informações importantes em relação à estequiometria, decomposição térmica, estabilidade térmica e dessa forma para alguns íons complexos foi possível estabelecer uma forma geral para esses compostos:  $L_nL.nH_2O$  onde  $L_n = Co, Cu, Mn, Zn$  e  $L = 1,4\text{-bis}(3\text{-carbóxi-3-oxo-prop-1-enil})\text{benzeno}$  e  $n =$  número de moléculas de  $H_2O$ . Para alguns compostos observam-se que a estequiometria desejada apresentou valores um pouco divergentes entre teoria e prática, sendo que isso ocorreu devido há um excesso de metal (íon) que foi adicionado a mistura, resultando em uma estequiometria muito próxima a desejada para esses compostos.

O espectroscópico infravermelho experimental (FTIR) sugere que o ligante  $1,4\text{-bis}(3\text{-carboxi-3-oxo-prop-1-enil})\text{benzeno}$  atua como uma ligação monodentada e os íons metálicos são coordenados pelo oxigênio do grupo carboxilato resultando em alteração nos números de ondas devido a geometria do complexo. Consequentemente um menor ângulo de ligação está diretamente relacionado há um delta menor e, portanto, um maior ângulo de ligação resulta em deltas maiores, conforme demonstrado no trabalho.

Por fim, os produtos liberados durante a decomposição térmica desses compostos dependem da natureza do íon metálico assim como da atmosfera em que se deseja trabalhar, fatores que influenciam diretamente no comportamento e coordenação do complexo metálico. Além disso a decomposição térmica desses compostos ocorre com liberação, em grande parte, do dióxido de carbono.

## REFERÊNCIAS

- [1] BANNACH, G. **Preparação e estudo termoanalítico dos 2-Clorobenzalpiruvatos de alumínio, de gálio, de índio e de escândio no estado sólido**. Orientador: Massao Ionashiro. 2003. 70 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2003.
- [2] CLAISEN-SCHMIDT CALVINO, V. *et al.* Ultrasound accelerated Claisen-Schmidt condensation: a green route to chalcones. **Applied Surface Science**, v. 252, n. 17, p. 6071-6074, 2006.
- [3] MELIOS, C. B. **Sobre a determinação do ácido pirúvico em meios biológicos através da interação – aldeídos aromáticos – piruvatos**. Orientador: Rubens Molinari. 1973. 466 f. Tese (Doutorado em Química) – Faculdade de Filosofia Ciências e Letras, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1973.
- [4] DELSIN, A. M. **Ácidos benzalpirúvicos: preparação e propriedades. interação com íons metálicos**. Orientador: Rubens Molinari. 1980. 26 f. Monografia (Bacharelado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1980.
- [5]. RASERA, D. E. *et al.* The preparation and thermal decomposition of some metal compounds os 4-dimethylaminobenzylidenepyruvate in solid state. **Thermochemica Acta**, Amsterdam, v. 250, n. 1-2, p. 151-163, 1995.
- [6] MARQUES, R. N. **Interação de íons metálicos com benzalpiruvatos e cinamalpiruvatos: equilíbrio em solução aquosa**. Orientador: Massao Ionashiro. 1993. 65 f. Monografia (Bacharelado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1993.
- [7] SIQUEIRA, O. S. **Interação entre o íon metálico e  $\alpha$ -cetoácidos insaturados aromáticos: equilíbrios em solução aquosa**. Orientador: Massao Ionashiro. 1995. 155 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1995.
- [8] LELES, M. I. G. *et al.* Preparation and thermal behaviour of mixture of basic carbonate and 4-dimethylaminocinnamalpyruvate with lanthanides (III) and yttrium (III) in solid state. **Eclética Química**, São Paulo, v. 24, p. 29-44, 1999.
- [9] CAIRES, F. J. *et al.* Thermal behaviour of malonic acid, sodium malonate and its compounds with some bivalent transition metal ions. **Thermochemica Acta**, Amsterdam, v.497, n. 1-2, p. 35–40, 2010.
- [10] MIYANO, M. H. **Estudo termoanalítico dos 4- metilbenzalpiruvatos de lantanídios (III) e ítrio (III) em diferentes atmosferas**. Orientador: Jivaldo do Rosário Matos. 1996. 158 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1996.

- [11] OLIVEIRA, L. C. S. *et al.* Preparation and thermal decomposition of solid state compounds of 4-methoxybenzylidenepiruvate and trivalent lanthanides and yttrium. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 219, p. 215-224, 1993.
- [12] OLIVEIRA, L. C. S. *et al.* Thermal behaviour studies of solid state compounds of 4-methoxybenzylidenepiruvate with some transition metals in platinum or alumina crucibles. **Anais da Associação Brasileira de Química**, v. 47, n. 1, p. 75-80, 1998.
- [13] Kauffman, G. B. **Alfred Werner-founder of coordination chemistry**. Berlin: Springer-Verlag, 1966. 100 p.
- [14] CIESLA, P. *et al.* Homogeneous photo catalysis by transition metal complexes in the environment. **Journal of Molecular Catalysis A: chemical**, London, v. 224, n. 1/2, p. 17-33, 2004.
- [15] TANASE S. *et al.* Hydrocarbon oxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, catalyzed by iron complexes with a polydenate pyridine-based ligand. **Topics in Catalysis**, Amsterdam, v. 53, n. 15/18, p. 1039-1044, 2010.
- [16] DEACON, G. B.; PHILLIPS, R. J. Relationship between the carbon and oxygen stretching frequencies of carboxylates complexes and the type of carboxylate coordination. **Coordination Chemical Reviews**, v. 33, n. 3, p. 227-250, 1980.
- [17] NAKAMOTO, K. **Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds**, 6. ed. New Jersey, Wiley, 2009. 432 p.
- [18] NUNES. R. S. **Síntese, caracterização e estudo do comportamento térmico dos 1,4-bis(3-carbóxi-3-oxo-prop-1-enil) benzeno de lantânio (III), lantanídeos (III) e ítrio (III) no estado sólido**. Orientador: Massao Ionashiro. 2009. 31 f. Relatório (Pós Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2009.