

**UNESP**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA - “Júlio de Mesquita Filho”**

**INSTITUTO DE QUÍMICA DE ARARAQUARA**

**“SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DO  
COMPORTAMENTO TÉRMICO DOS 3-METOXIBENZOATOS DE  
Mn (II), Co (II), Ni (II), Cu (II) E Zn (II), NO ESTADO SÓLIDO”.**

**ADRIANA COSSU VALLEJO**

**ARARAQUARA - SP**

**NOVEMBRO/2004**

**UNESP**

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

**“SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DO  
COMPORTAMENTO TÉRMICO DOS 3-METOXIBENZOATOS DE  
Mn (II), Co (II), Ni (II), Cu (II) E Zn (II), NO ESTADO SÓLIDO”.**

**ADRIANA COSSU VALLEJO**

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

**Orientador: Professor Dr. Massao Ionashiro**

**ARARAQUARA - SP  
NOVEMBRO/2004**

**“SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DO  
COMPORTAMENTO TÉRMICO DOS 3-METOXIBENZOATOS DE  
Mn (II), Co (II), Ni (II), Cu (II) E Zn (II), NO ESTADO SÓLIDO”.**

**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: QUÍMICA ANALÍTICA**

**ADRIANA COSSU VALLEJO**

**COMISSÃO EXAMINADORA**

**PRESIDENTE:** Professor Dr. MASSAO IONASHIRO (Orientador)  
Professor Titular (aposentado) do Instituto de Química  
UNESP Araraquara – SP

Professor Dr. Salvador Claro Neto

Professora Dr<sup>a</sup> Mercedes de Moraes

Araraquara, 12 de novembro de 2004

## ***CURRICULUM VITAE***

### **1. Dados Pessoais**

- 1.1. NASCIMENTO:** 01 de fevereiro de 1971
- 1.2. NACIONALIDADE:** Brasileira
- 1.3. NATURALIDADE:** São Paulo – SP
- 1.4. ESTADO CIVIL:** Casada
- 1.5. CÔNJUGE:** Vladimir José Vallejo
- 1.6. FILIAÇÃO: PAI** – Franco Cossu  
**MÃE** – Luzia Araújo Cossu
- 1.7. PROFISSÃO:** Professora de Química
- 1.8. ENDEREÇO RESIDENCIAL:** Rua Rio Grande do Norte, 608  
Bairro: Higienópolis                      Catanduva-SP                      CEP: 15804-050
- 1.9. ENDEREÇO PROFISSIONAL:** Rua Petrópolis, 80 (Escola  
Coc-Catanduva) e Rua Amazonas, 54 (Escola Objetivo e Objetivo Jr).  
**Email :** [adrianacv@netsite.com.br](mailto:adrianacv@netsite.com.br)

### **2. Formação Acadêmica**

- 2.1.** Formada no curso de Ciências - Habilitação Plena em Química pela Faculdade Educacional de Barretos (FEB) – Barretos em 1993.
- 2.2.** Bacharel em Química com Atribuições Tecnológicas pela Faculdade Educacional de Barretos (FEB) – Barretos em 1994.
- 2.3.** Curso de Pós-Graduação “*lato senso*”, em nível de Especialização “Química Instrumental” no período de 25/03/2000 a 30/09/2001 no Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas – UNESP- de São José do Rio Preto.

- 2.4.** Curso de Pós-Graduação em nível de Mestrado no período de em fevereiro de 2002 e término em novembro de 2004.

### **3 – Atuação Profissional**

**3.1** A partir de Fevereiro de 1995, ingresso na rede Estadual como professora PEB II de Química Geral no ensino médio.

**3.2** De Fevereiro de 1996 a Fevereiro 1998, atuou na Escola Técnica Estadual “ELIAS NECHAR”, “*Centro Paula Souza*“, ministrando aulas de Química e Física.

**3.3** A partir de Fevereiro de 1998 ingresso na escola “Sociedade Educacional Acácia”- Sistema de ensino [Curso Oswaldo Cruz (COC)], como professora de Química Orgânica, Química Geral no curso Pré-Vestibular e como professora de Química Geral e Físico-Química no ensino Médio.

**3.4** A partir de Fevereiro de 2003 ingresso na escola A A Ensino Integrado S/C LTDA Sistema de ensino “ Rede Objetivo”, como professora de Química Orgânica, Química Geral no ensino médio e fundamental.

### **4 - Estágios**

**4.1** 20.06.92 – 31. 07. 92 – 245 h

Usina de Açúcar e Alcool “Cerradinho” – Catanduva-SP  
Análise Química- Controle de qualidade.

**4.2** 03.01.94 – 28.02.94 – 323h.

Empresas Cia de Café Solúveis e Derivadas “COCAM” - Catanduva-SP  
Área de Laboratório – Controle de Qualidade.

**4.3** 01. 07.2002 – 03-11-2002

Laboratório de Físico-Química - Departamento de Geociências da Unesp-  
Ibilce – São José do Rio Preto – SP  
Cromatografia Gasosa –

## **5 - Atividades de Científicas**

### **5.1 – Apresentação em congressos**

1) Preparação, Caracterização e Estudo Termoanalítico dos 3-Metóxi benzoatos de Mn (II), Co (II), Ni (II), Cu (II) e Zn (II), no estado sólido.

Apresentado no IV Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria e II Congresso Pan-americano de Análise Térmica e Calorimetria no período de 11 a 14 de abril de 2004 em Poços de Caldas-MG.

2) Preparação e Estudo Termoanalítico dos 4-Metóxi benzoatos de Cu (II), Mn (II) e de Ni (II), no estado sólido.

Apresentado no IV Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria e II Congresso Pan-americano de Análise Térmica e Calorimetria no período de 11 a 14 de abril de 2004 em Poços de Caldas-MG.

## **DEDICATÓRIA**

*A Deus por sempre estar comigo me ajudando a vencer na vida e me dando inspiração para todo o meu trabalho.*



*Agradeço a minha mãe e a meu pai (Luzia e Franco), que sempre me apoiaram nos momentos mais difíceis e que sempre confiaram em meus sonhos, e me ensinaram a acreditar que é possível realizá-los.  
Obrigado pelo Amor e confiança que sempre depositaram em mim.*

*Ao meu esposo, Vladimir, que sempre está ao meu lado em todos os momentos, dizendo sempre que posso tudo que realmente quero, pois acredita na minha capacidade.*

*Meus agradecimentos e desculpas a meu filho, Pedro Henrique, que sempre vê o lado belo de tudo que faço, apesar das várias noites que dormiu sem que eu pudesse estar ao seu lado, pois estava trabalhando e estudando.*

*Ao meu irmão pela cumplicidade, carinho e amor que sempre demonstrou por mim.*

*A uma grande AMIGA.....*

*É você mesmo LUCIANA CANDIDO.*

*Quero te agradecer, por inúmeras coisas, pelas inúmeras vezes que me consolou, pelas inúmeras vezes que colocou a minha disposição ombro e palavras amigas!*

*Muito abrigada minha amiga!*

*Eu gostaria muito, que nada e nem ninguém destruísse a nossa amizade.*

*Mas por enquanto, eu agradeço a ti, por tudo que fez por mim!*

*Muita gente vai entrar e sair da sua vida, mas somente verdadeiros amigos deixarão marcas em seu coração.*

*Ao Massao, meu orientador, meus sinceros agradecimentos, que foi  
sempre compreensível, paciente e amigo.  
**A você, sempre terei a agradecer.....***

## **Agradecimentos**

- Ao Prof. Dr. Fertoni, pelo incentivo e pela ajuda no ingresso à pós-graduação.
- Aos amigos Paulo e Reinaldo, pelas constantes discussões e sugestões que foram efetivas em várias circunstâncias.
- Ao Elias pela ajuda com os equipamentos e pela amizade e convivência agradável.
- Ao Gilbert, pela contribuição e pela sua ajuda nos recursos de informática.
- Ao Manu (Emanuel) pela ajuda prestada durante as sínteses e por sua atitude sempre aberta com relação a discussões.
- Ao Adriano Buzutti pela amizade e pelas conversas esclarecedoras e pela ajuda nas tabelas de raio X.
- Ao Roni que apesar da distância contribuiu na complexometria.
- Às funcionárias da pós-graduação, Izolina, Vilma, Sandra e Patrícia pelo atendimento sempre atencioso e amigo.
- Aos funcionários da biblioteca pelo auxílio na busca da literatura e atenção dispensada quando solicitados.
- Ao Ricardo pela obtenção dos difratogramas de raios X.
- À FAPESP pelos equipamentos termoanalíticos
- Aos demais colegas e professores do Departamento de Química Analítica que colaboraram na realização desse trabalho.

## SUMÁRIO

|                                                                                                                                                                     |           |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| Curriculum                                                                                                                                                          | IV        |
| Dedicatória                                                                                                                                                         | VII       |
| Agradecimentos                                                                                                                                                      | XV        |
| Listas de Figuras                                                                                                                                                   | XVIII     |
| Listas de Tabelas                                                                                                                                                   | XIX       |
| Listas de Abreviações                                                                                                                                               | XX        |
| Resumo                                                                                                                                                              | XXII      |
| Abstract                                                                                                                                                            | XXIII     |
| <b>1- Introdução</b> .....                                                                                                                                          | <b>.1</b> |
| 1.1-Objetivos.....                                                                                                                                                  | <b>2</b>  |
| <b>2- Revisão Bibliográfica</b> .....                                                                                                                               | <b>3</b>  |
| <b>3- Parte Experimental</b> .....                                                                                                                                  | <b>27</b> |
| 3.1-Reagentes Utilizados.....                                                                                                                                       | <b>27</b> |
| 3.2-Preparação dos 3-metoxibenzoatos metálicos.....                                                                                                                 | <b>28</b> |
| 3.3 -Preparação dos carbonatos básicos dos íons metálicos.....                                                                                                      | <b>29</b> |
| 3.4-Preparação dos 3-metoxibenzoatos dos íons metálicos.....                                                                                                        | <b>29</b> |
| 3.5 -Métodos e técnicas utilizados na caracterização e estudo do<br>comportamento térmico dos 3-metoxibenzoatos de manganês, cobalto, níquel,<br>cobre e zinco..... | <b>30</b> |
| 3.5.1–Termogravimetria–Análise Térmica Diferencial Simultânea<br>(TG-DTA) e Termogravimetria, Termogravimetria Derivada (TG/DTG).....                               | <b>30</b> |
| 3.6 - Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.....                                                                                                    | <b>30</b> |
| 3.7 - Complexometria por EDTA.....                                                                                                                                  | <b>30</b> |
| 3.8 - Difractometria de raios X.....                                                                                                                                | <b>31</b> |



|                                                                                                                                                                                                                                                                      |               |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|
| <b>4- Resultados e Discussão.....</b>                                                                                                                                                                                                                                | <b>32</b>     |
| 4.1-Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.....                                                                                                                                                                                                       | 32            |
| 4.2 - Discussões sobre os principais grupos vibracionais do ligante.....                                                                                                                                                                                             | 33            |
| 4.3 - Descrição dos principais grupos vibracionais dos compostos sintetizados.                                                                                                                                                                                       | 36            |
| 4.3.1- Ácido 3 metoxibenzóico.....                                                                                                                                                                                                                                   | 36            |
| 4.3.2 -3-metoxibenzoato de sódio (MeO-BZ-Na), 3- metoxibenzoato<br>de manganês (MeO-BZ-Mn), 3-metoxibenzoato de cobalto (MeO-BZ-Co), 3-<br>metoxibenzoato de níquel (MeO-BZ-Ni),3-metoxibenzoato de cobre (MeO-BZ-<br>Cu), 3-metxibenzoato de zinco (MeO-BZ-Zn)..... | 37            |
| 4.4 - Difrátogramas de raios X dos 3-metoxibenzoato de manganês,<br>de cobalto, de níquel, de cobre e de zinco.....                                                                                                                                                  | 40            |
| 4.5 - Curvas TG-DTA e TG/DTG dos compostos sintetizados.....                                                                                                                                                                                                         | 41            |
| 4.5.1 - 3-metoxibenzoato de manganês (3-MeO-BZ-Mn).....                                                                                                                                                                                                              | 42            |
| 4.5.2 - 3-metoxibenzoato de cobalto (3-MeO-BZ-Co).....                                                                                                                                                                                                               | 44            |
| 4.5.3 - 3-metoxibenzoato de níquel (3-MeO-BZ-Ni).....                                                                                                                                                                                                                | 45            |
| 4.5.4 - 3-metoxibenzoato de cobre (3-MeO-BZ-Cu).....                                                                                                                                                                                                                 | 46            |
| 4.5.5 - 3-metoxibenzoato de zinco (3-MeO-BZ-Zn).....                                                                                                                                                                                                                 | 47            |
| <br><b>5 - Considerações Finais.....</b>                                                                                                                                                                                                                             | <br><b>54</b> |
| <b>6 – Referencias Bibliográficas.....</b>                                                                                                                                                                                                                           | <b>55</b>     |

## Listas de Figuras

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

|                                                                                |    |
|--------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1: Fórmula estrutural do Ácido Benzalpirúvico (HBP).                    | 3  |
| Figura 2: Equação da síntese do Ácido Benzalpirúvico (HBP).                    | 4  |
| Figura 3: Fórmula estrutural do 4-Dimetilaminobenzalpiruvato de sódio (DMBP).  | 9  |
| Figura 4: Fórmula estrutural do 4-Metoxibenzalpiruvato de sódio (4-MeO-BP).    | 10 |
| Figura 5: Fórmula estrutural do 4-dimetilaminocinamalpiruvato de sódio (DMCP). | 15 |
| Figura 6: Fórmula estrutural do Cinamalpiruvato de sódio (CP).                 | 15 |
| Figura 7: Fórmula estrutural do Cinamato de sódio ( $C_9H_6O_2Na$ ).           | 16 |
| Figura 8: Fórmula estrutural do 4-clorobenzalpiruvato de sódio (Na-4ClBP).     | 22 |
| Figura 9: Preparação dos 3-metoxibenzoatos metálicos.                          | 28 |

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### **Espectroscopia de absorção na região do infravermelho dos compostos estudados (4000 -400) $cm^{-1}$ .**

|                                                                                                                                                                                                  |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 10: Preparação dos carbonatos básicos dos íons metálicos.                                                                                                                                 | 29 |
| Figura 11 Espectro de absorção na região do infravermelho do ácido 3-metoxibenzóico.                                                                                                             | 36 |
| Figura 12: Estrutura do dímero do ácido 3-metoxibenzóico otimizada no programa HyperChem 6.01 pelo método semi-empirical PM3.                                                                    | 37 |
| Figura 13: Comparação dos espectros de absorção na região do infravermelho dos 3-metoxibenzoato de sódio e dos 3-metoxibenzoato de manganês, de cobalto, de níquel, de cobre e de zinco e ácido. | 39 |

## **Difratogramas de raios X dos 3-metoxibenzoato de manganês, de cobalto, de níquel, de cobre e de zinco.**

Figura 14: Difratogramas de raios X dos 3-metoxibenzoato de manganês, de cobalto, de níquel, de cobre e de zinco. 40

## **Curvas Termogravimétricas, Térmicas Diferenciais Simultâneas (TG-DTA) e Termogravimétricas Derivadas (DTG).**

|                                                                     |    |
|---------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 15: Curvas TG-DTA e TG/DTG do 3-metóxibenzoato de manganês . | 49 |
| Figura 16: Curvas TG-DTA e TG/DTG do 3-metóxibenzoato de cobalto.   | 50 |
| Figura 17: Curvas TG-DTA e TG/DTG do 3-metóxibenzoato de níquel.    | 51 |
| Figura 18: Curvas TG-DTA e TG/DTG do 3-metoxibenzoato de cobre.     | 52 |
| Figura 19: Curvas TG-DTA e TG/DTG do 3-metóxibenzoato de zinco.     | 53 |

## **Lista de tabelas**

|                                                                                                                                                                                           |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1: Principais reagentes e procedência.                                                                                                                                             | 27 |
| Tabela 2: Resumo dos procedimentos utilizados na complexometria.                                                                                                                          | 31 |
| Tabela 3: Resultados espectroscópicos obtidos na região do infravermelho para o 3-metoxibenzoato de sódio e dos 3-metoxibenzoato de manganês, de cobalto, de níquel, de cobre e de zinco. | 38 |
| Tabela 4: Dados Analíticos dos compostos $Ml_2 \cdot nH_2O$ .                                                                                                                             | 42 |
| Tabela 5: Comparação dos óxidos de manganês obtidos por raio-X e valores do banco de dados.                                                                                               | 43 |
| Tabela 6: Comparação dos óxidos de cobalto obtidos por raio-X e valores do banco de dados.                                                                                                | 45 |
| Tabela 7: Comparação dos óxidos de níquel obtidos por raio-X e valores do banco de dados.                                                                                                 | 46 |
| Tabela 8: Comparação dos óxidos de cobre obtidos por raio-X e valores do banco de dados.                                                                                                  | 47 |
| Tabela 9: Comparação dos óxidos de zinco obtidos por raio-X e valores do banco de dados.                                                                                                  | 48 |

## PRINCIPAIS SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

|           |                                                           |
|-----------|-----------------------------------------------------------|
| BP        | Benzalpiruvato                                            |
| $C_L$     | Concentração em mol L <sup>-1</sup> total em ligante L    |
| $C_M$     | Concentração mol L <sup>-1</sup> total em centro metálico |
| CNM       | Cinamato                                                  |
| CP        | Cinamalpiruvato                                           |
| 4-DMCP    | 4-dimetilaminocinamalpiruvato                             |
| 4-CIBP    | 4-clorobenzalpiruvato                                     |
| 2-CIBP    | 2-clorobenzalpiruvato                                     |
| 4-DMBP    | 4-dimetilaminobenzalpiruvato                              |
| 2-Cl-DMBP | 2-cloro-dimetilaminobenzalpiruvato                        |
| 4-Cl-BP   | 4-clorobenzalpiruvato                                     |
| 4-Me-BP   | 4-metilbenzalpiruvato                                     |
| 4-MeO-BP  | 4-metoxibenzalpiruvato                                    |
| 3-MeO-Bz  | 3-metoxibenzoato                                          |
| 4-IP-BP   | 4-Isopropilbenzalpiruvato                                 |
| DSC       | Calorimetria Exploratória Diferencial                     |
| DTA       | Análise Térmica Diferencial                               |
| HBP       | Ácido benzalpirúvico                                      |
| L         | Ligante                                                   |
| $M^{n+}$  | Íon metálico                                              |
| pH        | - log $a_H$                                               |

|                  |                                        |
|------------------|----------------------------------------|
| TG               | Termogravimetria                       |
| IV               | Infravermelho                          |
| $\beta_1$        | Constante de estabilidade de ML        |
| $\varepsilon_1$  | Absortividade molar da espécie ML      |
| $\lambda_{\max}$ | Comprimento de onda de máxima absorção |

## Resumo

Os 3-metoxibenzoatos de Mn (II), Co (II), Ni (II), Cu (II) e de Zn (II), foram preparados fazendo-se reagir os respectivos carbonatos básicos com ácido 3-metoxibenzoico, ambos em suspensão aquosa à temperatura de ebulição.

Os compostos assim obtidos foram estudados através da complexometria com EDTA, Termogravimetria (TG) e difratometria de raios X pelo método do pó.

As curvas TG foram obtidas em atm de ar sintético e em cadinho de Pt para a amostra e referencia.

Os resultados obtidos por termogravimetria (TG), complexometria com EDTA, possibilitaram estabelecer a estequiometria e o grau de hidratação dos compostos, que apresentaram fórmula geral:  $M(3\text{-MeO-BZ})_2 n\text{H}_2\text{O}$  com  $n = 0,5; 1,0; 1,5$  e  $2,0$ .

As curvas TG também permitiram verificar a estabilidade térmica, bem como o processo de decomposição térmica, destes compostos.

Os difratogramas de raios X, pelo método do pó, mostraram que todos os compostos possuem estrutura cristalina, com exceção do composto níquel, obtidos no estado não cristalino.

## Abstract

The 3-methoxybenzoates of Mn (II), Co (II), Ni (II), Cu (II) and Zn (II) were prepared by reacting the respective basic carbonates with methoxybenzoates acid, both in aqueous suspension in a heating temperature.

The compounds therefore obtained were studied by complexometric (EDTA), thermogravimetry, derivative thermogravimetry and differential thermal analysis (TG, DTG, DTA) and X-Ray diffractometry.

The curves (TG) were obtained in atmosphere synthetic air and in Platinum crucible as samples and references.

The results obtained by thermogravimetry (TG) and complexometric (EDTA) enabled to establish the stoichiometry and the hydration degree of these compounds which presented the general formula:  $M(3\text{-MeO-BZ})_2 n\text{H}_2\text{O}$  with  $n=0,5; 1,0; 1,5$  and  $2,0$ .

Also the curves (TG) permitted to verify as the thermal stability as the decomposition process of these compounds.

The X-Ray powder patterns made possible to show that all the compounds had crystalline structure, except the Nickel (II) compound, shapeless by itself.

## 1 - INTRODUÇÃO

Os compostos derivados do ácido benzalpirúvico vêm sendo sintetizados e estudados no Instituto de Química da UNESP Araraquara – SP desde 1973, quando MELIOS E COLABORADORES [13, 14, 17, 23, 27, 28, 30, 46 e 53] avaliaram a interação de diferentes íons metálicos  $M^{n+}$  com os derivados destes benzalpiruvatos visando, principalmente, à obtenção da 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.

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 [16, 20, 32, 35, 40 e 48] passaram a ser estudados no laboratório de Análise Térmica **Ivo Giolito** (LATIG) do Instituto de Química da UNESP em Araraquara – SP por IONASHIRO E COLABORADORES. Esses compostos foram estudados utilizando-se basicamente a termogravimetria (TG), a calorimetria exploratória diferencial (DSC), a complexometria com EDTA, espectroscopia 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 possibilitar possíveis correlações.



## 1.1 - OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivo, preparar os 3-metoxibenzoatos de Mn (II), Co (II), Ni (II), Cu (II) e de Zn (II) no estado sólido e investigá-los utilizando-se técnicas termoanalíticas (TG/DTG, TG-DTA), difratometria de raios X, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e complexometria com EDTA.

## 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O ácido pirúvico ou pirorracêmico foi o primeiro  $\alpha$ -cetoácido sintetizado por Berzelius em 1835 [9]. Este ácido possui papel importante no mecanismo de carboidratos e proteínas e também como intermediário em sínteses químicas, no desenvolvimento de enzimas inibidoras e drogas.

Posteriormente foram sintetizados os ácidos: ácido oxaloacético,  $\alpha$ -cetoglutárico e oxalosuccínico.

As sínteses de  $\alpha$ -cetoácidos podem ser realizadas através da utilização de vários métodos entre os quais pode-se citar: métodos enzimáticos, hidrólise de cianeto de acilas, oxidação de  $\alpha$ -cetoácidos na presença de cianeto e agentes oxidantes, etc. [9].

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.

Na literatura encontra-se 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 [52]. O produto da reação obtida é o ácido benzalpirúvico. (Figura 1). Esse ácido é, também, conhecido por ácido benzilidenpirúvico, benzalpirorracêmico, cinamifórmico ou 4-fenil-2-pirorracêmico-3-butanóico e seus derivados mono- e di-substituídos.

Esse composto é utilizado como intermediários na síntese de substâncias de uso farmacológico e industrial [11,26].

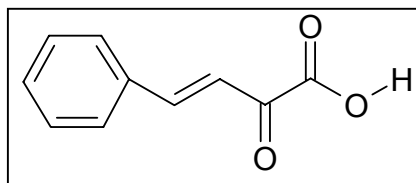


Figura 1: Fórmula estrutural do Ácido Benzalpirúvico (HBP).

O ácido benzalpirúvico foi sintetizado pela primeira vez, em 1881, por **CLAISEN**, através da condensação aldólica entre o ácido pirúvico e o benzaldeído, utilizando ácido clorídrico como catalisador.

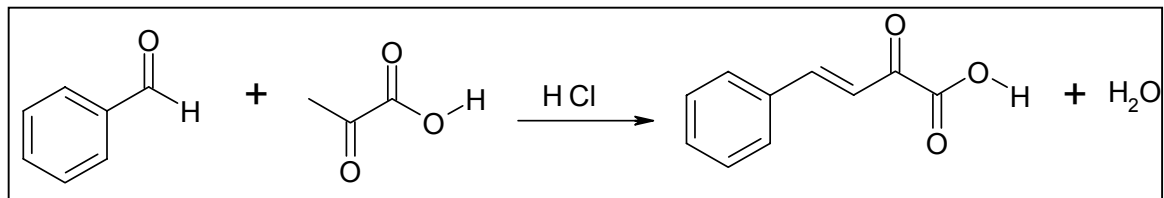


Figura 2: Equação da síntese do Ácido Benzalpirúvico (HBP).

ERLENMEYER repetiu a experiência de CLAISEN, utilizando o hidróxido de sódio como catalisador. 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 ERLLENMEYER 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, é o método mais freqüentemente empregado.

STECHER e colaboradores [52], 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-dicloro e 3,4-dicloro, etc.

As investigações sobre a interação dos benzalpiruvatos com íons metálicos iniciaram-se neste Instituto onde obtiveram-se evidências experimentais sobre a formação de complexos metálicos tanto no estado sólido como em solução empreendendo-se, posteriormente, um estudo exploratório e comparativo objetivando-se conhecer o comportamento do benzalpiruvato e de sete de seus derivados fenil-substituídos, i.e., 4-metil-, 4-isopropil-, 4-metoxi-, 4-acetamido-, 4-cloro-, 4-dimetilamino- e

2-cloro-4-dimetilaminobenzalpiruvato [28] frente a numerosos íons metálicos, em meio aquoso sob diferentes condições de pH e de concentrações de reagentes.

A baixa solubilidade da grande maioria dos complexos formados nesses sistemas, notadamente quando se opera em condições de  $C_L / C_M > 1$  (sendo  $C_L$  a concentração total de benzalpiruvato; e  $C_M$  a concentração total de íon metálico) dificulta bastante a investigação das espécies mais altas ( $ML_n$ ,  $n > 1$ ), no que concerne a equilíbrios e a conseqüente determinação de suas constantes de estabilidade.

Certas características favoráveis inerentes aos sistemas em consideração permitiram, entretanto, a determinação, por via espectrofotométrica, das absorvidade molares ( $\epsilon_1$ ) e das constantes de estabilidade termodinâmica das espécies 1:1 ( $\beta_1$ ) (i.e, ML) formadas nos sistemas citados. Esses complexos apresentavam elevadas absorvidade molar em determinados comprimentos de onda (região do espectro visível) permitindo, assim, realizar experiências com concentração de ligantes muito baixas ( $C_L = 10^{-4}$ ,  $10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>), favorecendo-se a exclusiva formação da espécie 1:1 ( $C_M \gg C_L$ ) e, dessa forma, foi possível evitar o aparecimento de precipitados. Os resultados foram reportados em Monografias, Dissertações, Teses e em publicações especializadas. Interações entre o cinamalpiruvato,  $C_6H_5 - (CH=CH)_2 - COCOO^-$  e o seu derivado 4-dimetilamino com diversos íons metálicos também foram investigados [13, 30, 46 e 50] .

A baixa solubilidade dos complexos de benzalpiruvatos e cinamalpiruvatos com a grande maioria dos íons metálicos favoreceu o isolamento de compostos no estado sólido, normalmente quando se opera em condições de  $C_L / C_M \geq 1$  e  $C_L \geq 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> [13, 23 e 29]. Numerosos complexos sólidos foram isolados e extensivamente investigados. As técnicas mais utilizadas na investigação desses complexos, notadamente no que se refere a informações a respeito da estequiometria, grau de hidratação, cristalinidade, sítio de coordenação dos ligantes, estabilidade térmica e processos de decomposição térmica foram: análises químicas (principalmente de íons metálicos), análise elementar (C,H,N), difração de raios X (método do pó), espectroscopia na região do infravermelho, termogravimetria/termogravimetria derivada (TG/DTG), análise térmica diferencial (DTA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). Na maioria dos casos, complexos de fórmulas geral  $M^{+x} L_x n H_2O$  foram isolados, em que  $M^{+x}$ , inclui Mg (II), Ca (II), Sr (II), Ba (II), Mn (II), Fe (II), Co (II), Ni (II), Cu (II), Zn (II), Pb (II), Fe (III), Al (III), In (III), Ga (III) e Th (IV) e

L = 4-metilbenzalpiruvato (4-Me-BP), 4-clorobenzalpiruvato (4-Cl-BP), 4-metoxibenzalpiruvato (4-MeO-BP), 4-dimetilaminobenzalpiruvato (DMBP), cinamalpiruvato (CP) e 4-metilaminocinamalpiruvato (4-DMCP); n = 0 a 4. Os estudos termoanalíticos foram mais aprofundados e detalhados, abrangendo múltiplas condições experimentais, principalmente no que concerne a equipamentos utilizados, suportes de amostra, vazão de gás, massas de amostra e razões de aquecimento. As curvas TG/DTG evidenciaram, em geral, de duas as seis etapas de decomposição térmica, com características próprias para cada composto ou conjunto de compostos. Os produtos finais foram os óxidos metálicos; detectaram-se, em alguns casos, intermediários estáveis (carbonatos, oxicarbonatos e dioxicarbonatos de íons metálicos). Alguns complexos apresentaram estrutura cristalina, outros foram isolados no estado amorfo.

Da mesma forma que ocorreu com os estudos em solução, várias investigações dessa classe de compostos foram realizadas no estado sólido. Segue abaixo, em ordem cronológica, uma relação de tópicos abordados nessas investigações, que foram relatados em Monografias, Dissertações, Teses e em publicações especializadas.

|       |                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
|-------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1990: | <b>Preparação, caracterização e estudo do comportamento térmico dos 4-dimetilaminobenzalpiruvatos de lantanídios (III) e ítrio (III) no estado sólido.</b><br>MIYANO, MIRIAM HISAMI. (Dissertação de mestrado). [34]                                                                               |
| 1992  | <b>Preparação e decomposição térmica dos 4-metoxibenzalpiruvatos de lantanídios de ítrio no estado sólido.</b><br>OLIVEIRA, Lincoln Carlos Silva de. (Dissertação de mestrado). [31]                                                                                                               |
| 1993  | <b>Preparação, caracterização e estudo do comportamento térmico dos compostos sólidos de íons dos metais Mg(II), Ca(II), Sr(II), Ba(II), Fe(III), Ni(II), Cu(II), Zn(II), La(III) e Th(IV) com 4-dimetilaminobenzalpiruvato de sódio.</b><br>RASERA, Dênis Esmael. (Dissertação de mestrado). [47] |

|       |                                                                                                                                                                                                                                                                       |
|-------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1995: | <b>Preparação, caracterização e estudo do comportamento térmico dos 4-metoxibenzalpiruvato de metais alcalinos terrosos (exceto berílio e rádio) e de alguns metais de transição.</b><br><br>OLIVEIRA, Lincoln Carlos Silva de (Tese de doutoramento). [38]           |
| 1995: | <b>Preparação, caracterização e estudo do comportamento térmico dos 4-dimetilaminocinamaldeídos de lantanídeos e ítrio no estado sólido.</b><br><br>LELES, Maria Inês Gonçalves. (Tese de doutoramento). [19]                                                         |
| 1996: | <b>Preparação, caracterização e estudo do comportamento térmico dos cinamaldeídos de lantanídeos (exceto Pm) e de ítrio, no estado sólido.</b><br><br>OLIVEIRA, José Dilson Silva de. (Tese de doutoramento). [39]                                                    |
| 1996: | <b>Preparação, caracterização e estudo do comportamento térmico dos cinamatos de níquel (II), cobalto (II), zinco (II) e cobre (II).</b><br><br>CARVALHO FILHO, Marco Aurélio Da Silva. (Monografia). [4]                                                             |
| 1997: | <b>Síntese, caracterização e estudo termoanalítico dos 4-dimetilaminobenzaldeídos de Th(IV), Fe(III), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) e de Ag(I) no estado sólido.</b><br><br>RASERA, Dênis Esmael. (Tese de doutoramento). [48]                               |
| 1997: | <b>Síntese, caracterização e estudo do comportamento térmico dos cinamatos de La(III), Ce(III), Pr(III), Nd(III) e Sm(III) no estado sólido.</b><br><br>CARVALHO FILHO, Marco Aurélio Da Silva. (Dissertação de mestrado). [5]                                        |
| 1997: | <b>Preparação e estudo termoanalítico dos cinamatos de metais alcalinos terrosos, exceto berílio, no estado sólido.</b><br><br>CHIARETTO, Ana Glauce Zaina. (Monografia). [7]                                                                                         |
| 1998: | <b>Síntese, caracterização e estudo termoanalítico dos 4-dimetilaminocinamaldeídos dos metais alcalinos terrosos (exceto berílio e rádio), de chumbo (II) e de alguns metais de transição, no estado sólido.</b><br><br>SCHNITZLER, Egon. (Tese de doutoramento).[51] |

|       |                                                                                                                                                                                                                                                                       |
|-------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1998: | <b>Preparação, caracterização e estudo do comportamento térmico dos 4-metoxibenzalpiruvatos, 4-dimetilaminobenzalpiruvatos, cinamalpiruvatos, 4-dimetilaminocinamalpiruvatos de alumínio, gálio, índio e escândio.</b><br>COSTA, Wilson. (Tese de doutoramento). [10] |
| 1999: | <b>Preparação, caracterização e estudo do comportamento térmico dos 4-clorobenzalpiruvatos de Mn(II), Fe(II), Co(II), Cu(II), Ni(II), Zn(II) e Pb(II) no estado sólido.</b><br>MENDES, Roni Antônio. (Dissertação de mestrado). [31]                                  |
| 2000: | <b>Preparação e Estudo Termoanalítico dos cinamatos de Lantanídios (III) e de Ítrio (III) no Estado Sólido.</b><br>CARVALHO FILHO, Marco. Aurélio da Silva (Tese de doutoramento). [6]                                                                                |
| 2001: | <b>Preparação e estudo termoanalítico dos 4-clorobenzalpiruvatos de lantanídios (III) (exceto promécio) e de ítrio (III), no estado sólido.</b><br>FERNANDES, Nedja Suely. (Tese de doutoramento). [15]                                                               |
| 2001: | <b>Preparação, caracterização e estudo do comportamento térmico dos 4-metilbenzalpiruvatos de Mn(II), Fe(II), Co(II), Cu(II), Ni(II), Zn(II) e Pb(II) no estado sólido.</b><br>PETRONI, Ivan Alexandre. (Dissertação de mestrado). [44]                               |
| 2001: | <b>Preparação, caracterização e estudo termoanalítico dos 4-metilbenzalpiruvatos de lantanídeos (III) e de ítrio (III), no estado sólido.</b><br>MARQUES, Rosebelly Nunes. (Tese de doutoramento). [22]                                                               |
| 2003: | <b>Preparação e estudo termoanalítico dos 2-clorobenzalpiruvatos de alumínio, de gálio, de índio e de escândio.</b><br>BANNACH, Gilbert . (Dissertação de mestrado). [1]                                                                                              |

Considerando a compilação apresentada anteriormente, MIYANO et al. [35] em 1990 iniciaram os estudos em estado sólido sobre a estabilidade e decomposição térmica do ligante orgânico 4-DMBP (Figura 3) frente aos íons de metais lantanídeos Ln (III) (exceto promécio) e de ítrio (III) no estado sólido. Posteriormente, OLIVEIRA et al. [41] 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 = 4-DMBP ou 4-MeO-BP, e n = 0, 1, 2 e 4.

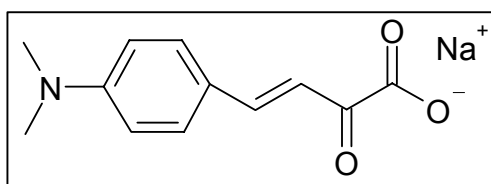


Figura 3: Fórmula estrutural do 4-Dimetilaminobenzalpiruvato de sódio (DMBP).

Para o estudo dos compostos de 4-DMBP, utilizou-se o equipamento Perkin Elmer TGS – 2, atmosfera de ar sintético ( $5 \text{ mL min}^{-1}$ ), cadinho de platina, razão de aquecimento de  $20^\circ\text{C min}^{-1}$  e velocidade de registro de  $5 \text{ mm min}^{-1}$ . Todos os compostos apresentaram características 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 [35].



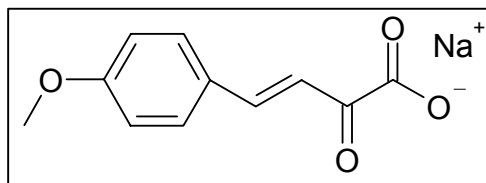


Figura 4: Fórmula estrutural do 4-Metoxibenzalpiruvato de sódio (4-MeO-BP).

As curvas TG, DTG e DSC dos compostos do 4-MeO-BP obtidas em um equipamento Mettler TA 4000 System, em atmosfera de ar sintético ( $200 \text{ mL min}^{-1}$ ), cadinho de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  com tampa perfurada e razão de aquecimento de  $5^\circ\text{C min}^{-1}$ , mostram a ocorrência de dois processos de desidratação distintos. Para os compostos das terras céricas (La a Sm), o início das curvas TG corresponde a um patamar seguido de 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 [41].

Compostos envolvendo o ligante 4-DMBP foram sintetizados por RASERA et al. [49]. Foram preparados os 4-dimetilaminobenzalpiruvatos de Mg(II), Ca(II), Sr(II), Ba(II), Fe(III), Ni(II), Cu(II), Zn(II), La(III) e Th(IV). Os resultados foram obtidos por TG e DTG, no equipamento Mettler, sob atmosfera de ar sintético ( $200 \text{ mL min}^{-1}$ ), empregando-se

cadinhos de Pt e de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com tampa perfurada e razão de aquecimento de 5°C min<sup>-1</sup>. Os resultados permitiram estabelecer a estequiometria dos compostos, de fórmula geral: M<sup>+x</sup>(DMBP)<sub>x</sub>.nH<sub>2</sub>O, no qual M<sup>+x</sup> íon metálico, x = 2; 3 ou 4 n = 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5 ou 3,5. Esses compostos apresentam colorações intensas, de variadas tonalidades, e os difratogramas de raios X permitiram verificar que apenas os compostos de Ba, Fe, La e Th não possuem cristalinidade. As curvas TG e DTG mostraram também que os compostos de Ca, Sr e de Ba (empregando-se cadinhos de Pt e de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e o de Ni (cadinho de Pt), formam carbonatos como intermediários estáveis no processo de decomposição térmica, na etapa que precede a formação dos respectivos óxidos, enquanto que para o composto de Th (cadinho de Pt) há evidência da formação de carbonato de tório, porém instável. Os compostos de Fe (cadinho de Pt) e de La (cadinho de Pt e  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), por sua vez, formam respectivamente Fe<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e os compostos de Mg, Cu, Zn (cadinhos de Pt e de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Fe e Ni (cadinho de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) vão aos respectivos óxidos sem a formação de intermediários [49].

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

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

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

Um novo estudo termoanalítico utilizando o ligante 4-DMBP foi novamente realizado por MIYANO [36]. Dessa vez os 4-dimetilaminobenzalpiruvatos de lantanídeos (exceto promécio) e de ítrio foram avaliados empregando-se diferentes tipos de atmosferas (CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e mistura gasosa de CO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>), ampliando-se ainda os estudos para atmosfera de ar sintético.

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

Uma nova avaliação do comportamento térmico utilizando o ligante 4-dimetilaminobenzalpiruvato foi realizado por RASERA [48]. 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 [49]. Os compostos apresentaram colorações intensas sendo preto, azul intenso, vermelho, roxo, vinho, marrom avermelhado e marrom escuro, de acordo com a ordem dos metais citados acima.

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

Relativamente ao processo de desidratação, verificou-se que os compostos de Co(II) e Zn(II) tiveram a etapa de desidratação iniciada em temperaturas superiores a 74°C, indicando que essas águas apresentavam-se mais fortemente ligadas. Com exceção do 4-dimetilaminobenzalpiruvato de prata que se mostrou anidro, os demais compostos apresentaram o início da etapa correspondente à perda de massa já a 30°C, independentemente do suporte e atmosfera utilizada, indicando que essas águas apresentavam-se fracamente ligadas aos compostos.

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

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

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

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

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

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

LELES et al. [20] prepararam os 4-dimetilaminocinamalpiruvatos de lantanídios (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 ( $125 \text{ mL min}^{-1}$ ),  $\text{CO}_2$  e  $\text{N}_2$  ( $90 \text{ mL min}^{-1}$ ), 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  $\text{Ln:DMCP}$  na proporção 1:3 e contaminação com o carbonato básico  $\text{LnOHCO}_3$  na proporção 1:1. A análise de carbono, hidrogênio e nitrogênio e a complexometria com EDTA mostraram resultados concordantes com esta proporção. Os compostos apresentaram a seguinte composição:  $\text{Ln}(\text{DMCP})_3 \cdot \text{LnOHCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  onde:  $3 \leq n \leq 5$ .

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

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

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

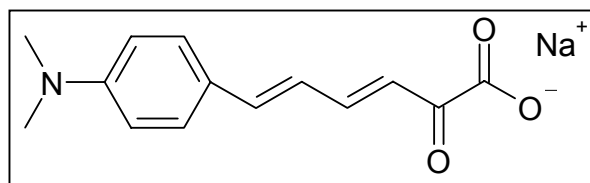


Figura 5: Fórmula estrutural do 4-dimetilaminocinamalpiruvato de sódio (4-DMCP).

Estudos envolvendo os cinamalpiruvatos de lantanídeos (exceto Pm) e de ítrio, no estado sólido foram realizados por OLIVEIRA et al. [40]. 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  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Pt, atmosfera de ar sintético, CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> (para os compostos de La, Ce, Pr, Eu e Lu representativos da série). Utilizou-se razão de aquecimento de 20°C min<sup>-1</sup> e massa entre 7 e 8,5 mg. As curvas DSC foram realizadas em condições similares utilizando-se, porém, cadinho de alumínio com tampa perfurada.

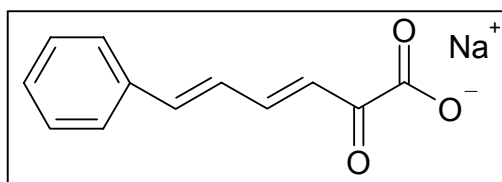


Figura 6: Fórmula estrutural do Cinamalpiruvato de sódio (CP).

Os resultados por termogravimetria possibilitaram estabelecer o grau de hidratação e a estequiometria dos compostos. Estes apresentaram a composição Ln(CP)<sub>3</sub>.nH<sub>2</sub>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<sub>2</sub>, verificou-se, no entanto, um grau de hidratação com a seguinte variação  $1,5 \leq n \leq 1,9$ .

Na curva TG 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  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ho(III) em suporte de amostra de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e a espécie oxicarbonato para o composto de La(III), em suporte de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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<sub>2</sub> 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.

A síntese de uma outra classe de compostos no estado sólido teve início no LATIG a partir do estudo do comportamento térmico de compostos utilizando o cinamato de sódio como ligante desenvolvido por CARVALHO FILHO e IONASHIRO [3] em 1998 (Figura 7). Estes prepararam os cinamatos de Ni (II), Co(II), Zn(II) e Cu(II) a partir da reação das soluções dos respectivos sais metálicos com o cinamato de sódio (Cu e Zn) e o ácido cinâmico (Co e Ni). Estes apresentaram colorações características dos referidos íons metálicos, sendo lilás, verde, azul e branco para os compostos de Co, Ni, Cu e Zn, respectivamente.

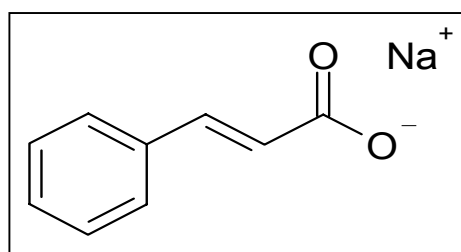


Figura 7: Fórmula estrutural do Cinamato de sódio ( C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>Na)

As curvas TG e DTG foram realizadas no termoanalisador TA – 4000 System, Mettler. Estas foram obtidas utilizando-se razão de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , atmosfera de ar sintético com fluxo de  $200\text{mL min}^{-1}$ , massa da amostra da ordem de 7 a 8 mg em cadinho de  $\alpha$ - alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Através da termogravimetria e termogravimetria derivada pode-se observar que o processo de decomposição térmica ocorre entre as temperaturas de 30 a  $900^{\circ}\text{C}$ , com perdas variando de duas a quatro etapas dependendo do composto.

A estequiometria dos cinamatos de Co, Ni, Cu e Zn apresentaram a composição  $\text{M L}_2.\text{nH}_2\text{O}$  com  $0 \leq n \leq 2,5$ .

Os resíduos finais foram identificados por difratometria de raios X. Para o composto de Ni, entre as temperaturas de 400 e  $900^{\circ}\text{C}$  ocorreu um processo lento de ganho de massa relacionado a oxidação do NiO a  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ . Os demais compostos apresentaram a formação de ZnO,  $\text{Co}_2\text{O}_3$  e CuO como resíduo.

As curvas DSC foram obtidas em condições similares a da termogravimetria, utilizando-se, porém, cadinho de alumínio com tampa perfurada. De um modo geral estas mostraram picos endotérmicos relacionados a etapas de desidratação e decomposição térmica do ligante, com exceção do composto de cobre que mostrou-se anidro. Nos cinamatos de Co e Zn ocorreu pico exotérmico referente a recristalização. Para o composto de Zn observou-se na sequência um pico relacionado a fusão.

Os cinamatos de Co, Ni, Cu e Zn apresentaram estrutura cristalina sem formação de série isomórfica.

A espectrometria de absorção na região do infravermelho dos cinamatos de Co, Ni, Cu e Zn apresentaram deslocamentos nas bandas referentes ao modo normal de vibração simétrica e assimétrica da carboxila, evidenciando que o cinamato coordena-se através do referido grupamento.

CHIARETTO et al [8] prosseguindo na linha de pesquisa com o ácido cinâmico, sintetizou os cinamatos dos metais alcalino terrosos, exceto berílio e rádio, no estado sólido. Os compostos foram preparados fazendo-se reagir os respectivos carbonatos metálicos com o ácido cinâmico em ligeiro excesso. Estes apresentam coloração branca.

Utilizou-se as técnicas TG e DSC para avaliação do comportamento térmico dos referidos compostos. As curvas TG e DTG foram obtidas na termobalança TGS-2 da



PerKin Elmer Corporation em atmosfera de ar sintético, fluxo de  $5\text{ mL min}^{-1}$ , cadinho de platina e massas variando de 7 a 8 mg.

Para a obtenção das curvas DSC utilizou-se um equipamento DSC – 25 da Mettler em atmosfera de ar sintético, fluxo de  $150\text{ mL min}^{-1}$ , razão de aquecimento de  $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , massa de amostra da ordem de 7 a 8 mg e cadinho de alumínio com tampa perfurada.

A termogravimetria realizada nos compostos permitiu estabelecer a estequiometria que seguiu a fórmula geral:  $\text{ML}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  par  $\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ;  $\text{L} = \text{cinamato}$ ;  $n = 2; 4; 0,8$  e 3, respectivamente. O processo de decomposição dos referidos compostos ocorreu com perdas de massa variando de três a quatro etapas, entre as temperaturas de 55 e  $900^{\circ}\text{C}$ . O resíduo final obtido para os compostos citados ocorreu em 620, 845, 900 e  $495^{\circ}\text{C}$  com a formação de  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$  e  $\text{BaCO}_3$ , respectivamente.

As curvas DSC apresentaram picos endotérmicos e exotérmicos em todos os compostos. Os cinamatos de magnésio e bário mostram picos de fusão em 410 e  $235^{\circ}\text{C}$ , respectivamente. Um processo de recristalização e transição cristalina é observada no composto de magnésio em 230 e  $275^{\circ}\text{C}$ , enquanto que nos cinamatos de Sr e Ba isto não é verificado. Por outro lado, o cinamato de cálcio apresenta apenas um pico referente a propria recristalização em  $215^{\circ}\text{C}$ . Os demais picos exotérmicos visualizados em todos os compostos estão relacionados a decomposição térmica do composto.

Em concordância com os diferentes cinamatos já sintetizados [3], a espectroscopia de absorção na região do infravermelho também mostrou deslocamentos nos modos de vibração simétrica e assimétrica do grupo carboxila, sugerindo ser esta posição responsável pela coordenação  $\text{M} - \text{L}$ .

Todos os compostos preparados apresentaram estrutura cristalina com formação de serie isomórfica apenas dos cinamatos de estrôncio e de bário.

CARVALHO FILHO et al. [3] dando continuidade aos trabalhos desenvolvidos com ácido cinâmico, sintetizou os cinamatos de  $\text{La(III)}$ ,  $\text{Ce(III)}$ ,  $\text{Pr(III)}$ ,  $\text{Nd(III)}$  e  $\text{Sm(III)}$  no estado sólido. Estes compostos foram caracterizados e estudados através de técnicas (TG/DTG e DSC), espectroscopia de absorção na região do infravermelho, difração de raios X e complexometria com EDTA.

As curvas TG, DTG e DSC dos compostos foram obtidas de maneira similar aos trabalhos realizados anteriormente [3-8].

Os compostos foram preparados a partir da reação das soluções dos nitratos metálicos com solução aquosa do cinamato de sódio. Os resultados conduziram ao estabelecimento da estequiometria dos compostos, indicando como formula geral  $\text{Ln}(\text{CNM})_3.n\text{H}_2\text{O}$ , na qual  $\text{Ln} = \text{La(III)}, \text{Ce(III)}, \text{Pr(III)}, \text{Nd(III)} \text{ e } \text{Sm(III)}$ ; e  $n = 1 \text{ e } 0$ . Os compostos apresentaram coloração dos respectivos íons sendo branco, amarelo, verde claro, lilás e branco para os compostos de La, Ce, Pr, Nd e Sm, respectivamente.

A etapa de desidratação ocorreu no máximo até  $300^\circ\text{C}$  para o composto de samário e para todos os cinamatos ocorreu perda de 1 mol de  $\text{H}_2\text{O}$ . Como resíduo final foram obtidos os  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  e  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  nas temperaturas de 710, 550, 600, 610 e  $600^\circ\text{C}$ , respectivamente. O composto de cério apresenta menor estabilidade, provocado pelo processo de oxidação do  $\text{Ce(III)}$  a  $\text{Ce(IV)}$  o que já foi observado nos diferentes compostos estudados.

Para os cinamatos de lantânio e neodímio ocorreu a formação de dioxicarbonatos como intermediário em 550 e  $490^\circ\text{C}$ , respectivamente.

As curvas DSC para todos os compostos apresentaram picos endotérmicos em torno de  $300^\circ\text{C}$  referente a um processo de fusão e desidratação simultâneo característico de água fortemente ligada. Os demais picos de natureza exotérmica estão relacionados a decomposição térmica do ligante.

Os difratogramas de raios X, mostram que todos os cinamatos apresentam estrutura cristalina com indicação de formação de uma série isomórfica.

SCHNITZLER et al. [51], recentemente sintetizou novamente o ácido 4-dimetilaminocinamalpiruvico e o seu respectivo sal de sódio com algumas modificações experimentais quando comparado à síntese desenvolvida por LELES et al. [20] em 1995 e preparou os 4-dimetilaminocinamalpiruvico de Lantanídeos (III) e de itrio(III).

As curvas TG, DTG e DSC foram obtidas utilizando-se ar sintético ( $150\text{mL min}^{-1}$ ), cadinho de platina (TG e DTG), cadinho de alumínio com tampa perfurada (DSC), razão de aquecimento de  $10^\circ\text{C min}^{-1}$  e amostras pesando aproximadamente 7mg. Diferentemente dos compostos preparados anteriormente, estes apresentaram a fórmula geral  $\text{Ln}(\text{DMCP})_3.n\text{H}_2\text{O}$ .

Avaliação das curvas TG e DTG dos compostos indicou uma maior estabilidade térmica para o  $\text{La}(\text{DMCP})_3$  diferentemente para o composto de cério, o qual apresentou

uma temperatura final de decomposição menor. Para os 4-dimetilaminocinamaldeídos de La, Nd, Sm, Gd e Dy ocorreu a formação de intermediários ( $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ ). Nos compostos de Ce, Pr e Tb, as curvas TG indicam a não formação destes intermediários, provavelmente devido as reações de oxidação que resulta na formação dos respectivos óxidos ( $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  e  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ ). Para todos os compostos observou-se a formação dos óxidos característicos dos lantanídeos como resíduo final.

Todos os compostos apresentaram estrutura não cristalina, o que já foi observado para os 4-dimetilaminobenzaldeído de lantanídeos e ítrio [35] e para os 4-metoxibenzaldeído das terras itricas [41].

Em recente pesquisa de SCHNITZLER [51] foram preparados compostos de 4-DMCP com os metais alcalino-terrosos (exceto berílio e rádio) e de alguns metais de transição – Mn(II); Co(II); Ni(II); Cu(II); Zn(II) e Th(IV). A síntese dos compostos foi realizada pela adição lenta e com agitação do respectivo nitrato metálico sobre um excesso de ligante. Procedimentos diferentes no que se refere à digestão e concentração, foram realizados em função da solubilidade apresentada por alguns compostos sintetizados.

As curvas TG, DTG e DSC foram obtidas em um equipamento Mettler – TA 4000 System, utilizando-se razão de aquecimento de  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ ; atmosfera dinâmica de ar sintético com fluxo de  $150 \text{ mL min}^{-1}$ , cadinho de platina (TG e DTG) e cadinho de alumínio com tampa perfurada (DSC). As massas utilizadas para cada amostra estiveram em torno de 7 mg.

Através dos resultados alcançados pela complexometria com EDTA, curvas TG, DTG e DSC, foi possível estabelecer o grau de hidratação e a estequiometria dos compostos preparados, os quais possuem a fórmula geral:  $\text{M}(4\text{-DMCP})_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$  onde M = metal,  $x = 2$  para os compostos dos metais alcalino-terrosos, manganês, cobalto, níquel, cobre, zinco e chumbo;  $x = 4$  para o composto tório. O valor de n variou de 0,5 a 3,0 mols de  $\text{H}_2\text{O}$ .

As curvas TG e DTG mostraram de 3 a 6 etapas de decomposição térmica com característica próprias para cada composto.

Os resíduos finais obtidos foram os  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{ZnO}$ , e  $\text{ThO}_2$  nas temperaturas de 508, 680, 900, 486, 402, 426, 430, 490, 496 e  $512^\circ\text{C}$ , respectivamente. A decomposição térmica dos compostos de Ca e Sr formam como

intermediários os respectivos carbonatos com posterior decomposição. O PbO é estável até a temperatura de 800°C. A partir dessa temperatura visualiza-se uma nova perda de massa, a qual não se completa em função da temperatura limite do equipamento (900°C). Essa perda é atribuída à volatilização do óxido de chumbo e não foi mantida a isoterma nessa temperatura para evitar a contaminação do forno e do ambiente.

De um modo geral as curvas DSC dos 4-dimetilaminocinamalpiruvatos de Mg, Ca, Sr, Ba, Mg, Co, Ni, Cu, Zn, Pb e Th apresentaram picos endo e exo correspondente a etapas de desidratação e decomposição térmica do ligante. Para os compostos de Cu e Pb ocorrem dois pequenos picos exotérmicos provavelmente devido a processos oxidativos e reações consecutivas, ocorridos durante a queima do ligante.

Os espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos mostram um deslocamento das bandas de estiramento do grupo carboxilato e da carbonila cetônica em relação ao ligante. O deslocamento dessas bandas evidenciaram a coordenação do metal à carboxila. Entretanto não se pode sugerir através da análise desses espectros, se a carbonila cetônica participa dessa coordenação, porque o deslocamento desta banda pode estar relacionado com a alteração da força de ligação do carboxilato após a coordenação.

Os difratogramas de raios X mostraram indícios de cristalinidade para os compostos de Mg, Ca e Sr. Os demais compostos não possuem estrutura cristalina.

COSTA [10] sintetizou os compostos sólidos dos 4-metoxibenzalpiruvatos (4-MeO-BP), 4-dimetilaminobenzalpiruvatos (4-DMBP), cinamalpiruvatos (CP), 4-dimetilaminocinamalpiruvatos (4-DMCP) de Al, Ga, In e Sc adicionando soluções aquosas dos respectivos nitratos metálicos às soluções aquosas dos ligantes 4-MeO-BP, 4-DMBP, CP e 4-DMCP.

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

Os compostos apresentaram colorações diversas. Os  $M(CP)_3.nH_2O$  e  $M(4-DMBP)_3.nH_2O$  mostraram coloração marrom e preta, respectivamente. Quando se empregou 4-MeO-BP, os sólidos obtidos apresentaram cor laranja, exceto para o composto

de gálio que mostrou cor amarela. No caso do 4-DMBP, os sólidos eram pretos, com exceção do índio que era marrom.

As curvas TG/DTG dos compostos envolvendo os quatros ligantes, apresentaram perdas de massa variando de 2 a 4 etapas com formação dos óxidos  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$  e  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , 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 8).

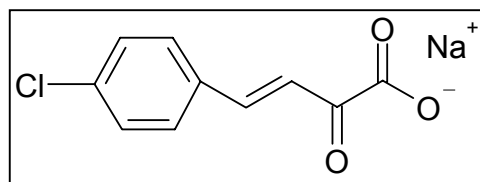


Figura 8: Fórmula estrutural do 4-clorobenzalpiruvato de sódio (Na-4ClBP).

MENDES et al. [32] sintetizaram os 4-clorobenzalpiruvatos de  $\text{Mn(II)}$ ,  $\text{Fe(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$  e  $\text{Pb(II)}$ . O comportamento térmico dos referidos compostos foi avaliado a partir de curvas TG, DTG e DSC nos equipamentos TGS-2, Perkin Elmer e o TA 4000 System, Mettler, respectivamente.

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

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

Para os compostos de  $\text{Mn(II)}$ ,  $\text{Fe(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$  e  $\text{Ni(II)}$ , a desidratação ocorreu em apenas uma etapa, com as faixas de temperatura variando em função dos diferentes íons metálicos. Estas curvas indicaram que a estabilidade térmica dos compostos anidros

resultantes é maior com o aumento do número atômico dos metais. Os compostos apresentam coloração alaranjada, azul-escuro, avermelhada e verde-claro seguindo a ordem descrita acima. Como resíduo final foram obtidos os respectivos óxidos ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoO}$  e  $\text{NiO}$ ).

Os cálculos realizados a partir das curvas TG e DTG dos 4-clorobenzalpiruvatos de  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$  e  $\text{Pb(II)}$  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  $\text{ZnO}$  caracterizado por difratometria de raios X e provavelmente o  $\text{CuO}$ , o qual não foi caracterizado devido à pequena quantidade formada.

Para o 4-clorobenzalpiruvato de chumbo na decomposição térmica verificou-se a formação de um intermediário estável em  $630^\circ\text{C}$ , provavelmente uma mistura de  $\text{Pb}$  metálico e  $\text{PbO}$ , os quais foram volatilizados até  $780^\circ\text{C}$  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  $\text{Mn(II)}$ ,  $\text{Fe(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$  e  $\text{Ni(II)}$ .

FERNANDES [16] sintetizou os 4-clorobenzalpiruvatos de lantanídeos (exceto promécio) e de ítrio. Para a caracterização dos compostos obtidos foram utilizadas as técnicas de análise elementar: espectroscopia de absorção na região do infravermelho, difratometria de raios X pelo método do pó e complexometria com EDTA.

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

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

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

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

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

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

As curvas TG/DTG possibilitaram determinar a estabilidade dos oxicloretos formados durante a decomposição térmica dos compostos. Esta estabilidade 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 mol L<sup>-1</sup> acidificado com HNO<sub>3</sub>, para os compostos de La, Pr, Nd, Sm, Eu e Gd. Os resíduos foram investigados por EDX (espectrometria por dispersão de energia de raios X) e também mostraram a presença de cloro exceto para os compostos de Ce, Yb, Lu e Y que não apresentaram picos indicativos da presença de cloro. Porém, a partir da obtenção do mapeamento de elementos, foi possível verificar ainda a presença desse elemento nos resíduos.

Os parâmetros cinéticos obtidos a partir das curvas termogravimétricas de Yb, Lu e Y, utilizando o método Flynn e Wall, 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  $97,2$  KJ mol<sup>-1</sup>) 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).

PETRONI [45] sintetizou os 4-metilbenzalpiruvatos de alguns metais de transição. Para caracterização e estudo do comportamento térmico dos compostos sintetizados 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, termogravimetria e análise térmica diferencial simultânea (TG-DTA). Todos os compostos sintetizados apresentaram estrutura cristalina, sem evidência de formação de uma série isomórfica, em que o 4 -Me-BP atua como ligante bidentado frente aos íons metálicos



considerados. Com respeito ao comportamento térmico destes compostos, observou-se que o mesmo é característico para cada íon metálico.

MARQUES [24, 25] sintetizou os 4-metilbenzalpiruvatos de lantanídeos exceto o de promécio e de ítrio. Para a caracterização desses compostos foram utilizadas as mesmas técnicas já mencionadas na referência [45]. Todos os compostos sintetizados apresentaram-se em estado amorfo e o ligante atuando como bidentado frente aos íons lantanídeos e ítrio. Todos os compostos apresentaram a desidratação em uma única etapa e a decomposição térmica dos compostos anidros foi característica para cada íon lantanídeo.

BANNACH [2] sintetizou os 2-clorobenzalpiruvatos de alumínio, gálio, índio e escândio utilizando as mesmas técnicas já mencionadas em trabalhos anteriores, caracterizou e estudou o comportamento térmico desses compostos .

Todos os compostos apresentaram-se no estado amorfo e a ligação entre o ligante e o metal ocorrem através da carboxila, sem a participação da carbonila cetônica. Com respeito ao comportamento térmico, cada composto apresentou curvas TG-DTA características. Dando continuidade aos estudos de compostos fenil-substituídos no estado sólido, o presente trabalho visa à preparação, caracterização e o estudo do comportamento térmico dos 3-metoxibenzoatos de Mn (II), Co (II), Ni (II), Cu (II) e Zn (II).

### 3 - Parte Experimental

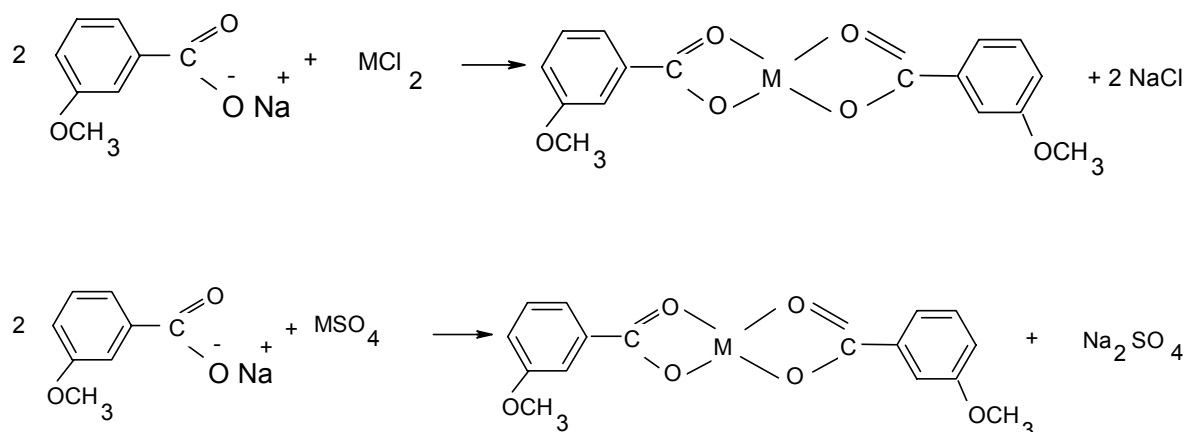
#### 3.1 - Reagentes Utilizados

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             |
|-----------------------------------------------------------------|-------------------------|
| MnCl <sub>2</sub> . 4 H <sub>2</sub> O                          | MERCK                   |
| FeSO <sub>4</sub> . 7 H <sub>2</sub> O                          | MERCK                   |
| CoCl <sub>2</sub> . 6 H <sub>2</sub> O                          | MALLINCKRODT CHEM . CO. |
| NiCO <sub>3</sub> . 2 Ni (OH) <sub>2</sub> . 4 H <sub>2</sub> O | BDH TECHNICAL           |
| CuSO <sub>4</sub> . 5 H <sub>2</sub> O                          | MERCK                   |
| ZnCl <sub>2</sub>                                               | Carlo Erba Reagenti     |
| HCl P.A                                                         | J. T. BAKER             |
| Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>                                 | Fluka                   |
| Ácido 3-metoxibenzóico                                          | Aldrich                 |

### 3.2 – Preparação dos 3-metoxibenzoatos metálicos



M = Ni, Cu e Zn houve precipitação  
Co e Mn não houve precipitação

Figura 9: Preparação dos 3-metoxibenzoatos metálicos

Na síntese dos 3-metoxibenzoatos de Mn (II), Co (II), Ni (II), Cu (II) e de Zn (II), inicialmente foram realizados testes de solubilidade, misturando-se soluções aquosas dos respectivos sais dos íons metálicos com solução aquosa do 3-metoxibenzoato de sódio (figura 9). Verificou-se que a precipitação só ocorreu com os íons Ni (II), Cu (II) e Zn (II). No entanto, esse procedimento foi abandonado, devido a:

- Dificuldade em eliminar os íons interferentes ( $\text{Cl}^-$  ou  $\text{SO}_4^{2-}$ ), além da perda significativa do precipitado durante o processo de lavagem.
- Formação de hidroxocompostos ou precipitação do ácido 4-metoxibenzóico como contaminante, dependendo do pH do ligante ou da solução dos íons metálicos.

No caso do composto de Fe (II), conforme já mencionado, não foi obtido. Todas as tentativas realizadas não tiveram sucesso, provocado pela oxidação do íon

Fe (II)  $\rightarrow$  Fe (III), mesmo purgando as soluções dos reagentes e da água de lavagem com gás nitrogênio. A oxidação ocorria com mais intensidade, durante a secagem do precipitado.

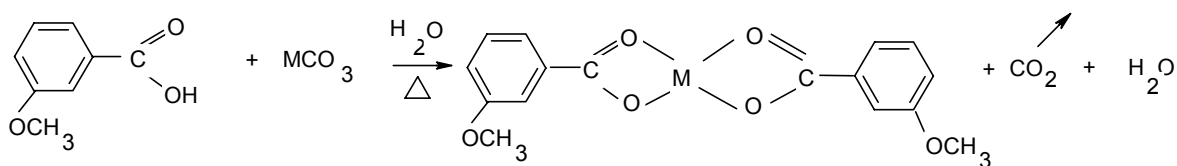
Por essa razão, optou-se pela síntese desses compostos, conforme descrito na parte experimental 3.3

### 3.3 Preparação dos carbonatos básicos dos íons metálicos.

Os carbonatos básicos de Mn (II), Co (II), Cu (II) e Zn (II) foram preparados fazendo-se reagir solução aquosa dos respectivos íons metálicos (cloretos ou sulfatos) com solução aquosa saturada de carbonato de sódio, em excesso. Os precipitados obtidos, inicialmente foram lavados com solução diluída de carbonato de sódio ( $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ) e água destilada até teste negativo para íons cloretos ou sulfato nas águas de lavagem, empregando-se solução aquosa de nitrato de prata  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , acidificada com ácido nítrico ou solução aquosa de cloreto de bário  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , posterior adição de solução de HCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente.

No caso do níquel, o mesmo já encontrava-se na forma de carbonato básico de níquel.

### 3.4 - Preparação dos 3-metoxibenzoatos dos íons metálicos.



M = Mn, Co, Ni, Cu e Zn

Figura 10: Preparação dos carbonatos básicos dos íons metálicos.

Os 3-metoxibenzoatos de Mn(II), Co(II), Ni(II) e Cu(II) e Zn(II), foram preparados fazendo-se reagir os respectivos carbonatos básicos preparados anteriormente, com o ácido 3-metoxibenzóico em ligeiro excesso, ambos em suspensão aquosa e aquecidos à temperatura de ebulição (figura10).

O sistema foi mantido em ebulição até a eliminação total de  $\text{CO}_2$  e a solução tornar-se límpida. Para eliminar o ácido 3-metoxibenzóico em excesso, a solução foi resfriada em banho de gelo, com precipitação do ácido. A seguir filtrou-se o sistema utilizando papel de filtro Watman número 40. A solução foi evaporada em banho Maria até próximo a secura,

sendo o composto recolhido e armazenado em dessecador contendo cloreto de cálcio anidro.

Várias tentativas foram feitas para sintetizar o composto de ferro (II) e todas sem sucesso.

### **3.5 Métodos e técnicas utilizados na caracterização e estudo do comportamento térmico dos 3-metoxibenzoatos de manganês, cobalto, níquel, cobre e zinco.**

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

As curvas TG-DTA e TG/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<sup>-1</sup>, razão de aquecimento de 20 °C min<sup>-1</sup>, cadinho de Pt para a amostra e referência e massa da amostra da ordem de 7 mg.

### **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<sup>-1</sup>, na região compreendida entre 4000-400 cm<sup>-1</sup>, usando-se a técnica de pastilhas de brometo de potássio.

### **3.7 Complexometria por EDTA**

Os teores dos íons Mn<sup>+2</sup>, Co<sup>+2</sup>, Ni<sup>+2</sup>, Cu<sup>+2</sup> e Zn<sup>+2</sup> nos compostos foram determinados através de complexometria com solução de EDTA 1,000 x 10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup>, utilizando-se bureta de pistão, com precisão de 1 x 10<sup>-3</sup> mL. As titulações foram realizadas em triplicata, com alíquotas de 10,00 mL das soluções de cloretos dos respectivos metais, após os

compostos serem convertidos nos respectivos óxidos e posterior dissolução com ácido clorídrico.

**Tabela 2** - Resumo dos procedimentos utilizados na complexometria.

| Metal | Titulação                  | Indicador     | pH do meio                         | Viragem          |
|-------|----------------------------|---------------|------------------------------------|------------------|
| Mn    | Retorno c/ $\text{ZnCl}_2$ | Alar. Xilenol | 5 a 6 – $\text{NH}_4^+\text{Ac}^-$ | amarelo p/ róseo |
| Co    | Retorno c/ $\text{ZnCl}_2$ | Alar. Xilenol | 5 a 6 – $\text{NH}_4^+\text{Ac}^-$ | amarelo p/ róseo |
| Ni    | Retorno c/ $\text{ZnCl}_2$ | Alar. Xilenol | 5 a 6 – $\text{NH}_4^+\text{Ac}^-$ | amarelo p/ róseo |
| Cu    | Retorno c/ $\text{ZnCl}_2$ | Alar. Xilenol | 5 a 6 – $\text{NH}_4^+\text{Ac}^-$ | amarelo p/ róseo |
| Zn    | Direta                     | Alar. Xilenol | 5 a 6 – $\text{NH}_4^+\text{Ac}^-$ | róseo p/ amarelo |

### 3.8 - Difratometria de raios X.

Os difratogramas de raios X foram obtidos no Difratomômetro Siemens D 5000 utilizando-se tubo de cobre, submetido a 20 kV, corrente de 20 mA,  $\text{Cu } k_\alpha$ ,  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ . 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  $\mu\text{m}$ , o que equivale aos números de onda de 12900 – 10  $\text{cm}^{-1}$ . A faixa de maior uso está situada entre 4000 – 400  $\text{cm}^{-1}$ , correspondente ao infravermelho médio. Apesar disso, é verificado um grande interesse nas regiões do infravermelho próximo (14290 – 4000  $\text{cm}^{-1}$ ) e do infravermelho distante (700 – 200  $\text{cm}^{-1}$ ).

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.

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

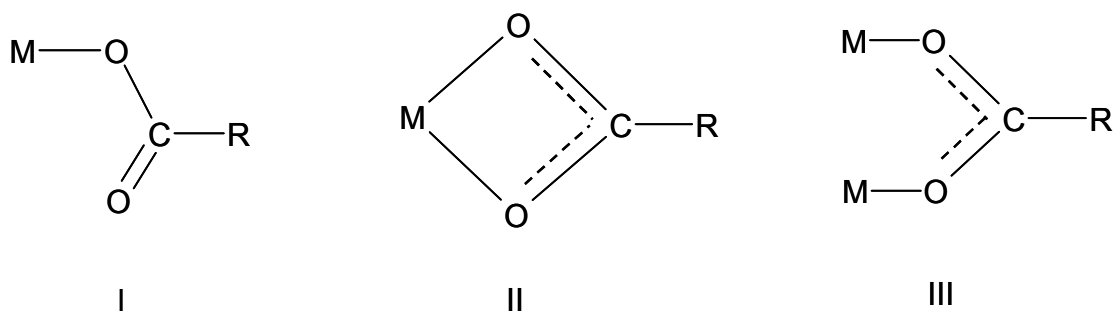
As bandas correspondentes à ligação metal-ligante são de difícil interpretação, pois nessa região também ocorrem as vibrações de retículo, principalmente quando as amostras estão no estado sólido.

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.

## 4.2 - Discussões sobre os principais grupos vibracionais do ligante

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

O íon carboxilato pode coordenar-se ao metal por uma das seguintes formas [33].



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

As vibrações de deformação axial de  $\text{C}=\text{O}$  de cetonas, aldeídos, ácidos e ésteres carboxílicos, lactonas, halogenetos de acila, anidridos de ácidos carboxílicos, amidas e

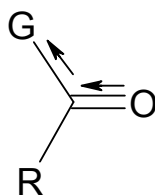


lactamas, mostram uma banda intensa entre  $1870$  e  $1540\text{ cm}^{-1}$  que tem origem na deformação axial da ligação  $\text{C}=\text{O}$ . Esta banda não varia muito de posição, sendo muito intensa e relativamente livre de interferências, por isso é uma das bandas de reconhecimento mais fácil do espectro de infravermelho.

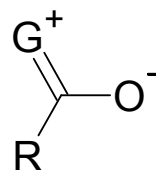
A posição da banda de deformação axial da  $\text{C}=\text{O}$ , dentro da faixa acima citada, é determinada pelos seguintes fatores: (1) estado físico da amostra; (2) efeitos eletrônicos e de massa dos grupos vizinhos; (3) conjugação; (4) ligações de hidrogênio (intermoleculares e intramoleculares)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

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

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  $\text{C}=\text{O}$  e, em consequência, aumenta a constante de força e a frequência da absorção. O efeito de ressonância aumenta o comprimento da ligação e reduz a frequência de absorção.

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

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

As bandas de deformação axial de C—H de aromáticos ocorrem entre 3100 e 3000  $\text{cm}^{-1}$ .

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

As deformações em fase fora do plano dos átomos de hidrogênio adjacentes dos anéis aromáticos são fortemente acopladas entre si. Por esta razão, as posições das absorções correspondentes são características do número de átomos de hidrogênio adjacentes no anel.

As bandas são freqüentemente intensas e aparecem entre 900 e 675  $\text{cm}^{-1}$ . A banda de absorção que aparece freqüentemente entre 710 e 675  $\text{cm}^{-1}$  no espectro de derivados de benzeno é atribuída à deformação angular fora do plano do anel.

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

#### 4.3.1 – Ácido 3-metoxibenzóico

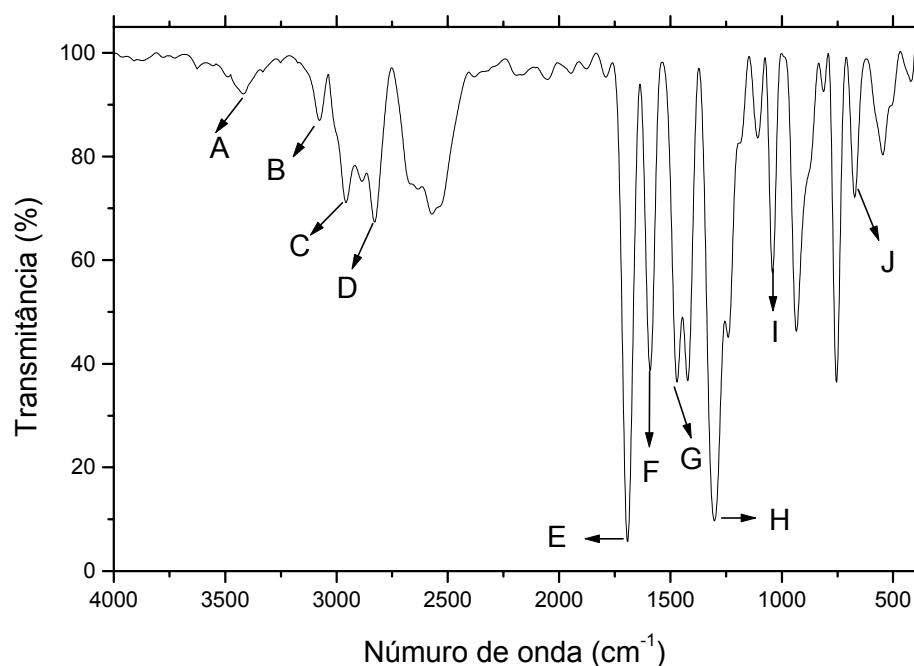


Figura 11. Espectro de absorção na região do infravermelho do ácido 3-metoxibenzóico.

As principais bandas de absorção do ácido 3-metoxibenzóico indicadas na Figura 09 são:

- A** ➔ Deformação axial O–H, águas de hidratação ( $3417\text{ cm}^{-1}$ );
- B** ➔ Deformação axial O–H do ácido, formação de ligações hidrogênio fortes ( $3076\text{ cm}^{-1}$ );
- C** ➔ Deformação axial assimétrica do C–H ( $\text{CH}_3$ ) ( $2957\text{ cm}^{-1}$ );
- D** ➔ Deformação axial simétrica do C–H ( $\text{CH}_3$ ) ( $2829\text{ cm}^{-1}$ );
- E** ➔ Deformação axial do C=O carboxílico do dímero ( $1693\text{ cm}^{-1}$ );
- F** ➔ Deformação axial do C=C do anel ( $1589\text{ cm}^{-1}$ );
- G** ➔ Deformação angular no plano C–O–H ( $1470$  e  $1421\text{ cm}^{-1}$ );
- H** ➔ Deformação axial assimétrica C–O–C ( $1300\text{ cm}^{-1}$ );
- I** ➔ Deformação axial simétrica C–O–C ( $1041\text{ cm}^{-1}$ );
- J** ➔ Deformação angular fora do plano C=C do anel ( $671\text{ cm}^{-1}$ ).

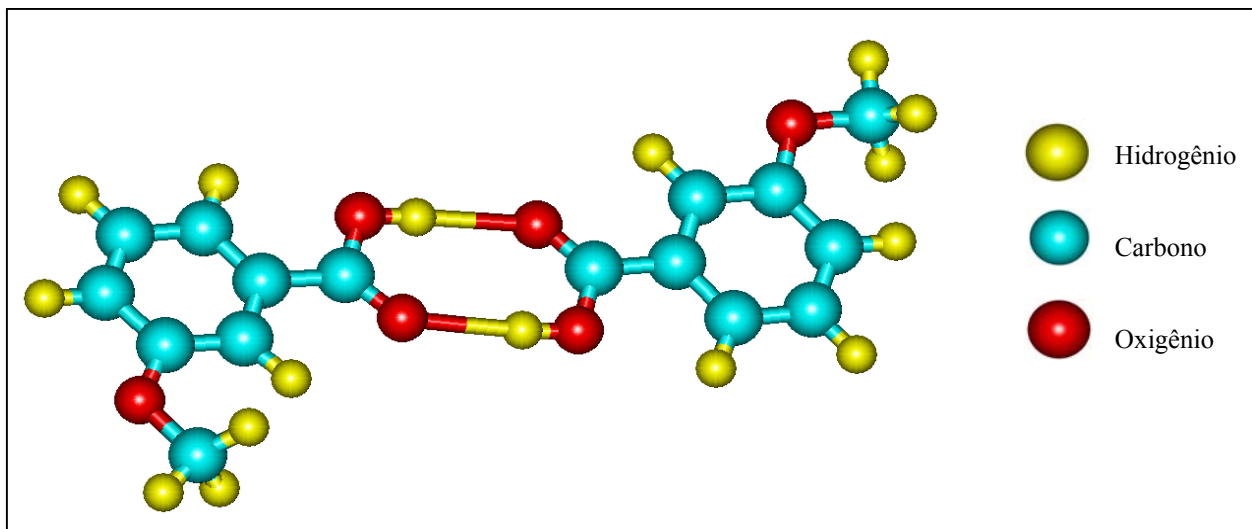


Figura 12. Estrutura do dímero do ácido 3-metoxibenzóico otimizada no programa HyperChem 6.01 pelo método semi-empirical PM3.

#### 4.3.2 – 3-metoxibenzoato de sódio (MBZ-Na), 3-metoxibenzoato de manganês (MBZ-Mn), 3-metoxibenzoato de cobalto (MBZ-Co), 3-metoxibenzoato de níquel (MBZ-Ni), 3-metoxibenzoato de cobre (MBZ-Cu), 3-metoxibenzoato de Zinco (MBZ-Zn)

Os dados espectroscópicos do 3-metoxibenzoato e seus compostos com os íons metálicos considerados neste trabalho são apresentados na tabela 4. A investigação foi feita principalmente na faixa de  $1700 - 1400 \text{ cm}^{-1}$  porque esta região apresenta grande potencial de informações acerca dos sítios de coordenação. O 3-metoxibenzoato de sódio apresenta uma banda intensa localizada em  $1568 \text{ cm}^{-1}$  e uma banda de intensidade média em  $1402 \text{ cm}^{-1}$  que são atribuídas às frequências anti-simétricas e simétricas dos grupos carboxilato, respectivamente.

Tabela 3: Resultados espectroscópicos obtidos na região do infravermelho para o 3-metoxibenzoato de sódio e dos 3-metoxibenzoato de manganês, de cobalto, de níquel, de cobre e de zinco.

| <b>Compostos</b>                        | <b><math>\nu</math> OH<br/>(<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b> | <b><math>\nu_{\text{assim. COO}^-}</math><br/>(<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b> | <b><math>\nu_{\text{sim. COO}^-}</math><br/>(<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b> | <b><math>\Delta\nu</math><br/>(<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b> |
|-----------------------------------------|--------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| <b>3-MeO-BZ-Na .0,5H<sub>2</sub>O</b>   | 3450                                                         | 1568                                                                            | 1402                                                                          | 166                                                             |
| <b>3-MeO-BZ-Mn . 1,5 H<sub>2</sub>O</b> | 3479                                                         | 1556                                                                            | 1404                                                                          | 152                                                             |
| <b>3-MeO-BZ-Co . 2 H<sub>2</sub>O</b>   | 3522                                                         | 1529                                                                            | 1385                                                                          | 144                                                             |
| <b>3-MeO-BZ-Ni . 1 H<sub>2</sub>O</b>   | 3402                                                         | 1570                                                                            | 1395                                                                          | 175                                                             |
| <b>3-MeO-BZ-Cu . 1 H<sub>2</sub>O</b>   | 3464                                                         | 1577                                                                            | 1400                                                                          | 177                                                             |
| <b>3-MeO-BZ-Zn.0,5 H<sub>2</sub>O</b>   | 3573                                                         | 1581                                                                            | 1404                                                                          | 177                                                             |

$\nu\text{OH (cm}^{-1}\text{)}$  = Estiramento do grupo OH das águas de hidratação;

$\nu_{\text{assim. COO}^- \text{ (cm}^{-1}\text{)}}$  = Estiramento assimétrico do ânion carboxilato;

$\nu_{\text{sim. COO}^- \text{ (cm}^{-1}\text{)}}$  = Estiramento simétrico do ânion carboxilato e

$\Delta\nu$  = (É a diferença entre o estiramento assimétrico do carboxilato e o estiramento simétrico do carboxilato).

Os valores de  $\Delta\nu [\nu_{\text{assim. (COO}^-)} - \nu_{\text{sim. (COO}^-)}]$  obtidos para os 3-metoxibenzoatos de Mn e Co são menores e os de Ni, Cu e Zn são maiores que os valores encontrados no sal de sódio, o que sugere ligações em ponte para Mn e Co e ligações unidentadas para Ni, Cu e Zn [12].

Os espectros de absorção na região do infravermelho dos 3-metoxibenzoato de sódio, o ácido e os compostos de Mn, Co, Ni, Cu e Zn são mostrados na Figura (13).

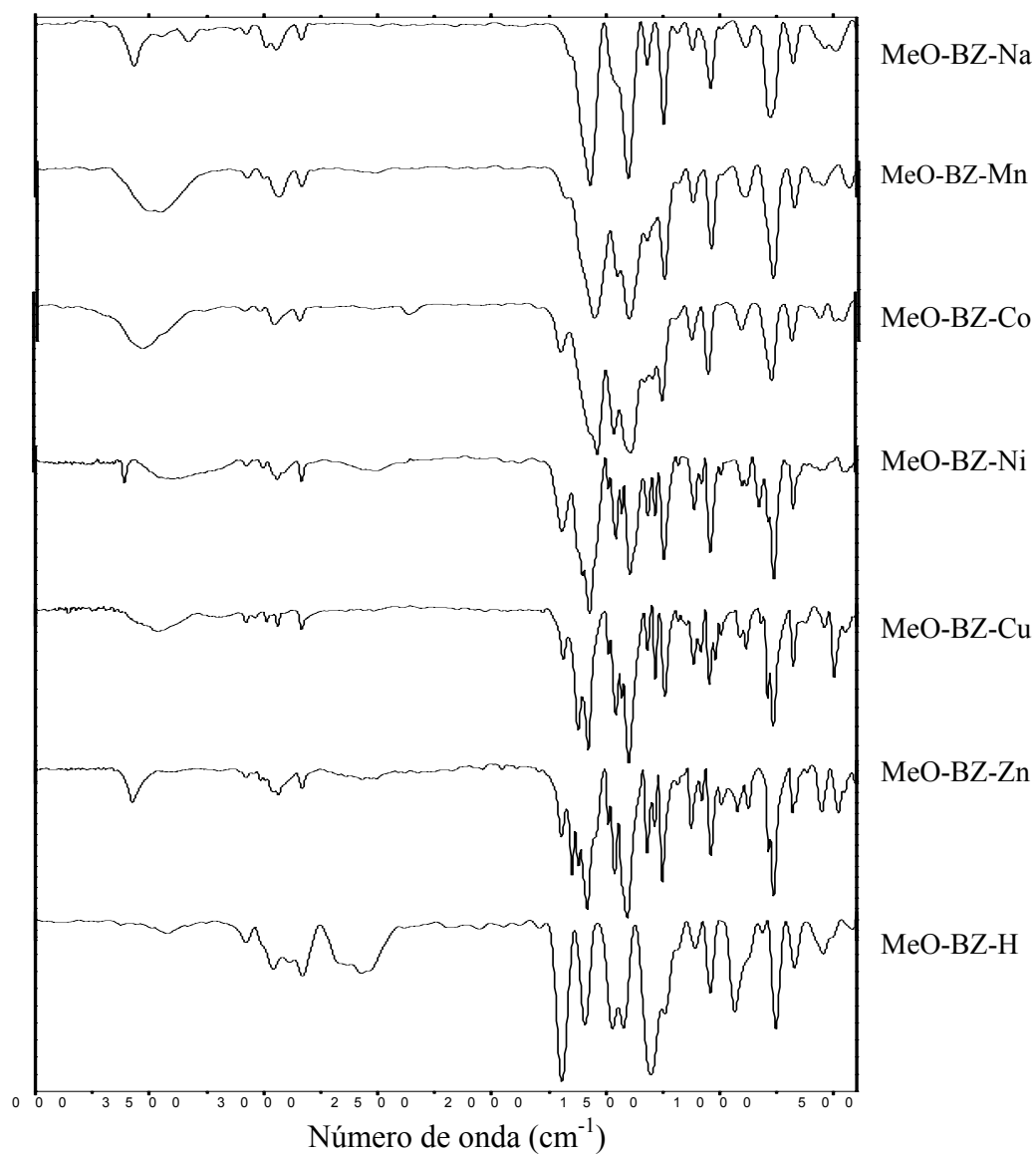


Figura 13: Comparação dos espectros de absorção na região do infravermelho dos 3-metoxibenzoato de sódio e dos 3-metoxibenzoato de manganês, de cobalto, de níquel, de cobre e de zinco e ácido.

#### 4.4 - Difratomogramas de raios X dos 3-metoxibenzoato de manganês, de cobalto, de níquel, de cobre e de zinco.

A partir dos difratogramas de raios X dos 3-metoxibenzoatos de Mn, Co, Ni, Cu e Zn apresentados na Figura 14, todos os compostos sintetizados foram obtidos no estado cristalino, com exceção do composto de Ni, os compostos não apresentaram evidências de isomorfismo.

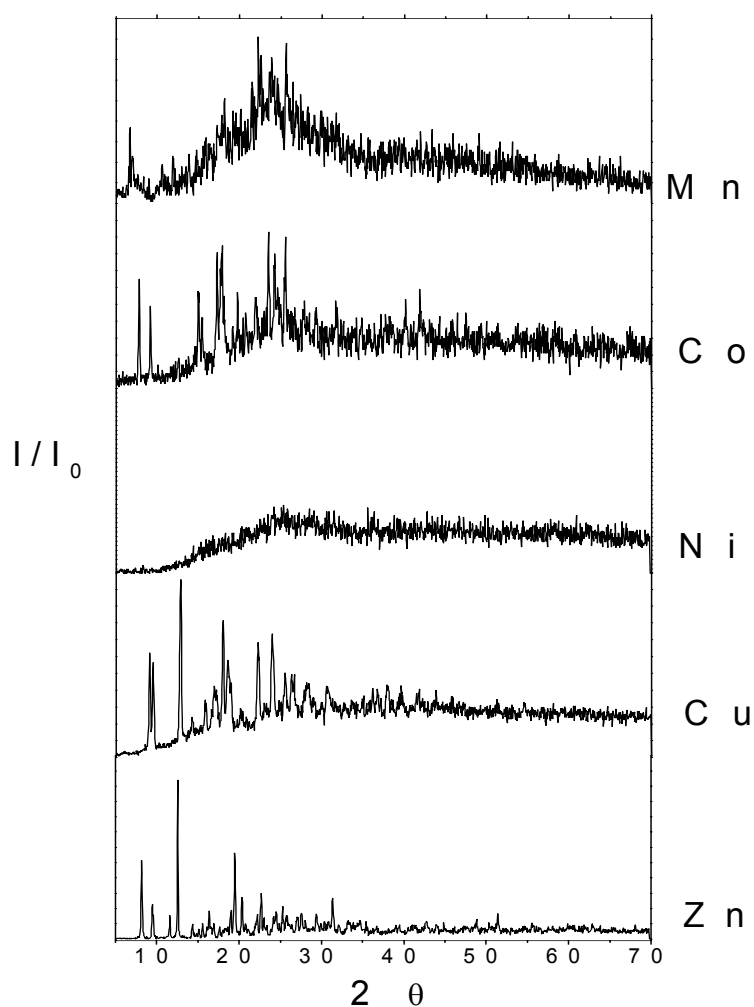


Figura 14: Difratomogramas de raios X dos 3-metoxibenzoato de manganês, de cobalto, de níquel, de cobre e de zinco.

## 4.5 - Curvas TG-DTA e TG/DTG dos compostos Sintetizados

As curvas TG-DTA e TG/DTG dos 3-metoxibenzoatos de manganês, cobalto, níquel, cobre e de zinco, encontram-se nas Figuras 15-19. Essas curvas mostram perdas de massa em duas (Ni), três (Mn, Co, Cu) e cinco (Zn) etapas consecutivas e/ou sobrepostas e picos endotérmicos devido a desidratação e fusão e picos exotérmicos atribuídos a oxidação e/ou combustão da matéria orgânica.

O pico endotérmico devido a desidratação só ocorrem no composto de cobre, enquanto que nos demais compostos nenhum pico foi observado, provocado pela baixa sensibilidade do sinal  $\Delta T$  do DTA. Somente os compostos de manganês e de cobalto apresentaram picos endotérmicos, atribuídos a fusão.

Apesar das curvas TG mostrar perdas, as curvas DTG, sinalizam mais etapas, evidenciando que a decomposição térmica dos compostos anidros ocorre através de processos muito mais complexos do que o observados pelas curvas TG.

Essas curvas também mostram que a estabilidade térmica dos compostos anidros segue a seguinte ordem:  $Zn = Mn > Co = Ni > Cu$  e a temperatura final de decomposição térmica:  $Zn > Mn > Co > Ni > Cu$ .

Na Tabela 4, encontram-se os resultados analíticos e termoanalíticos dos compostos sintetizados. Esses resultados permitiram estabelecer a estequiometria desses compostos, os quais concordam com a formula geral:  $ML_2.nH_2O$ , onde M representa, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, L é o 3-metoxibenzoato e  $n = 0,5$  (Zn); 1 (Cu, Ni); 1,5 (Mn) e 2 (Co).



Tabela 4: Dados Analíticos dos compostos  $ML_2.nH_2O$ 

| Compostos                             | M (%) |       |       | L (perda ) (%) |       | H <sub>2</sub> O (%) |      | Resíduo                        |
|---------------------------------------|-------|-------|-------|----------------|-------|----------------------|------|--------------------------------|
|                                       | Calc. | EDTA  | TG    | Calc.          | TG    | Calc.                | TG   | Final                          |
| MnL <sub>2</sub> .1,5H <sub>2</sub> O | 14,30 | 14,44 | 14,13 | 73,12          | 73,23 | 7,03                 | 6,89 | Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> |
| CoL <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O   | 14,83 | 14,59 | 14,85 | 70,73          | 70,63 | 9,07                 | 9,14 | Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> |
| NiL <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O    | 15,49 | 15,30 | 15,28 | 73,43          | 73,58 | 4,75                 | 4,89 | NiO                            |
| CuL <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O    | 16,56 | 16,20 | 16,95 | 74,59          | 74,22 | 4,69                 | 4,70 | Cu <sub>2</sub> O              |
| ZnL <sub>2</sub> .0,5H <sub>2</sub> O | 17,36 | 17,78 | 17,11 | 76,00          | 76,19 | 2,39                 | 2,51 | ZnO                            |

M = Metal; L= 3-metoxibenzoato

Como cada composto apresenta curvas TG-DTA e TG/DTG característico de cada íon metálico, as mesmas serão discutidas individualmente.

#### 4.5.1 - 3-metoxibenzoato de Manganês (3-MeO-BZ-Mn)

As curvas TG-DTA e TG/DTG do 3-MeO-BZ-Mn, encontram-se na Fig. 15. A primeira perda de massa observada nas curvas TG/DTG que inicia através de um processo lento seguido de um mais rápido, entre as temperaturas de 90 e 260°C é devido a desidratação, com perda de 1,5 H<sub>2</sub>O (calc. = 7,03% ; TG = 6,89%). O pico endotérmico observado a 180°C é devido fusão do composto monohidratado. Nenhum pico endotérmico devido a desidratação é observado na curva DTA e é sem dúvida provocado pela baixa sensibilidade do sistema DTA.

A decomposição térmica do composto anidro que ocorre imediatamente após a desidratação, a curva TG mostra perda de massa em uma única etapa, enquanto que a curva DTG evidencia quatro etapas sobrepostas. A perda de massa observada entre 260 e 486°C é de 72,65% e em correspondência com dois picos exotérmicos sobrepostos a 460 e 456°C, respectivamente. A perda de massa até 486°C, está de acordo com a formação de Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (calc. = 79,46% ; TG = 79,55%). A última perda de massa que ocorre entre 940 e 960 é

atribuída a redução do  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  a  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (calc. = 80,15% ; TG = 80,12%) e confirmado por difratometria de raios X, método do pó na tabela .

Tabela 5: Comparação dos óxidos de manganês obtidos por raio-X e valores do banco de dados [18].

| Óxidos                  | Raio-X     |                 | Banco de dados<br>( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ) |             |
|-------------------------|------------|-----------------|-----------------------------------------------|-------------|
| $\text{Mn}_3\text{O}_4$ | 2 $\theta$ | Intensidade (%) | 2 $\theta$                                    | Intensidade |
|                         | 18,05      | 20,70           | 21,82                                         | 42,3188     |
|                         | 23,25      | 7,018           | 24,40                                         | 61,7391     |
|                         | 28,95      | 35,79           | 28,97                                         | 21,7391     |
|                         | 31,9       | 17,19           | 31,05                                         | 75,942      |
|                         | 32,35      | 81,75           |                                               |             |
|                         | 32,95      | 38,25           |                                               |             |
|                         | 36,15      | 100             | 37,81                                         | 2,89855     |
|                         | 38,05      | 23,51           | 38,19                                         | 18,5507     |
|                         | 44,6       | 17,19           | 44,48                                         | 81,4493     |
|                         | 45,25      | 6,316           |                                               |             |
|                         | 50,75      | 24,21           | 50,00                                         | 100         |
|                         | 53,9       | 10,88           | 53,9                                          | 8,11594     |
|                         | 55,15      | 12,98           | 54,89                                         | 24,3478     |
|                         | 58,6       | 25,97           | 57,393                                        | 5,50725     |
|                         | 59,9       | 42,81           | 59,7                                          | 8,69565     |
|                         | 64,7       | 17,90           | 64,7                                          | 19,1304     |
|                         | 65,5       | 8,07            |                                               |             |

#### 4.5.2 - 3-metoxibenzoato de Cobalto (3-Meo-BZ-Co)

As curvas TG-DTA do 3-MeO-BZ-Co, encontram-se na Fig. 16. A primeira perda de massa observada nas curvas TG/DTG entre 100 e 200°C é devido a desidratação, com perda de 2 H<sub>2</sub>O em uma única etapa (calc. = 9,07% ; TG = 9,14%). Como no composto de manganês, a curva DTA também não sinaliza o evento térmico em correspondência com a perda de massa provocada pela desidratação. O pico endotérmico observado a 240°C é atribuído a fusão do composto anidro.

Na decomposição térmica do composto anidro, a curva mostra perda de massa em duas etapas consecutivas, apesar da curva DTG indicar três etapas. A perda de massa observada entre 250 e 400°C com perda de 29,70% e entre 400 e 480°C com perda de 42,49%, respectivamente, e em correspondência com os picos exotérmicos sobrepostos a 420 e 480°C, atribuídos a oxidação e combustão da mataria orgânica.

As anomalias observadas nas curvas TG-DTA, nas temperaturas em torno de 400 e 480°C são provocadas pela combustão do material carbonizado, onde a temperatura da amostra ultrapassa a do forno. A perda de massa total até 480°C, sugere a formação de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> como resíduo final (calc. = 79,80%; TG = 79,77%) e que foi confirmado por difratometria de raios X, método do pó.

Tabela 6: Comparação dos óxidos de cobalto obtidos por raio-X e valores do banco de dados [18].

| Óxidos                         | Raio-X |                 | Banco de dados (Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ) |             |
|--------------------------------|--------|-----------------|--------------------------------------------------|-------------|
| Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | 2θ     | Intensidade (%) | 2θ                                               | Intensidade |
|                                | 19.05  | 15,37           | 18.9                                             | 1,40        |
|                                | 31.35  | 37,32           | 31.27                                            | 28,83       |
|                                | 36.95  | 100             | 36.84                                            | 100         |
|                                | 38.65  | 18,29           | 38.54                                            | 8,02        |
|                                | 44.95  | 25,37           | 44.80                                            | 17,32       |
|                                | 55.75  | 18,29           | 55.65                                            | 7,41        |
|                                | 59.4   | 33,90           | 59.34                                            | 21,02       |
|                                | 65.3   | 39,51           | 65.22                                            | 30,53       |

#### 4.5.3 - 3-metoxibenzoato de Níquel (3-MeO-BZ-Ni)

As curvas TG-DTA e TG/DTG do 3-MeO-BZ-Ni, encontram-se na Fig. 17. A primeira perda de massa observada nas curvas TG/DTG, que ocorre através de um processo lento, entre as temperaturas de 90 e 210°C é devido a desidratação, com perda de 1 H<sub>2</sub>O (calc. = 4,75%; TG = 4,89%). Nenhum evento térmico é observado na curva DTA nesse intervalo de temperatura, devido a baixa sensibilidade do sinal DTA.

A decomposição térmica do composto anidro, ocorre entre 250 e 456°C, a curva TG mostra perda de massa em uma etapa, porém a curva DTG evidencia duas etapas sobrepostas, associado a oxidação e combustão da matéria orgânica. A perda de massa até 456°C está de acordo com a formação de NiO como resíduo final (calc. = 78,18% ; TG = 78,47%), e confirmado por difratometria de raios X, método do pó.

Tabela 7: Comparação dos óxidos de níquel obtidos por raio-X e valores do banco de dados [18].

| Óxidos | Raio-X     |                 | Banco de dados (NiO) |             |
|--------|------------|-----------------|----------------------|-------------|
| NiO    | 2 $\theta$ | Intensidade (%) | 2 $\theta$           | Intensidade |
|        | 37.4       | 63,78           | 37.26                | 67,57       |
|        | 43.4       | 100             | 43.29                | 100         |
|        | 63         | 42,07           | 62.89                | 43,44       |

#### 4.5.4 - 3-metoxibenzoato de Cobre (3-MeO-BZ-Cu)

As curvas TG-DTA e TG/DTG do 3-MeO-BZ-Cu), encontram-se na Fig. 18. A primeira perda de massa que ocorre entre 100 e 140°C (TG/DTG) em correspondência com o pico endotérmico a 110°C (DTA) é atribuído a desidratação com perda de 1 H<sub>2</sub>O (calc. = 4,69%; TG = 4,70%). O composto anidro é estável até 220°C e acima dessa temperatura a decomposição térmica ocorre em duas etapas (TG) e cinco etapas sobrepostas (DTG), com perdas de 51,22% (220-335°C) e 23,00% (355-400°C). Essas perdas de massa estão associadas a eventos exotérmicos cujo pico ocorre a 400°C, atribuídos a oxidação da matéria orgânica. A perda de massa até 400°C está de acordo com a formação de CuO como resíduo final (calc. = 79,28%; TG = 78,92%), é confirmado por difratometria de raios X, método do pó.

A última perda de massa que ocorre entre 1030 e 1050°C é devido a redução do óxido de cobre (II) a óxido de cobre (I) ( $2\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2$ ).

Tabela 8: Comparação dos óxidos de cobre obtidos por raio-X e valores do banco de dados [18].

| Óxidos | Raio-X     |                 | Banco de dados (CuO) |             |
|--------|------------|-----------------|----------------------|-------------|
| CuO    | 2 $\theta$ | Intensidade (%) | 2 $\theta$           | Intensidade |
|        | 32.6       | 14,96           | 32.49                | 7,207       |
|        | 35.65      | 100             | 35.50                | 94,29       |
|        | 38.8       | 104,689         | 38.74                | 100         |
|        | 48.85      | 37,19           | 48.66                | 28,13       |
|        | 53.55      | 18,64           | 53.43                | 9,71        |
|        | 58.25      | 22,33           | 58.37                | 13,51       |
|        | 61.6       | 28,71           | 61.49                | 18,52       |
|        | 65.9       | 24,73           | 65.67                | 13,51       |
|        | 66.3       | 26,72           | 66.18                | 13,81       |
|        | 68.15      | 29,41           | 68.82                | 0,4004      |

#### 4.5.5 - 3-metoxibenzoato de Zinco (3-MeO-BZ-Zn)

As curvas TG-DTA e TG/DTG do 3-MeO-BZ-Zn, encontram-se na Fig. 19. A primeira perda de massa observada entre 100 e 200°C (TG/DTG), sem nenhum evento térmico (DTA) é atribuído a perda de 0,5 H<sub>2</sub>O (calc. = 2,39%; TG = 2,51%). O composto anidro é estável até 260°C e acima dessa temperatura a decomposição térmica ocorre em quatro etapas (TG), e cinco (DTG) com perda de 26,63% (260-390°C), 22,63% (390-500°C), 10,65% (500-520°C) e 15,98% (520-550°C), associado ao evento exotérmico com máximo em 530 e 540°C, está de acordo com a formação de ZnO, como resíduo final (calc. = 78,39%; TG = 78,40%) e confirmado por difratometria de raios X, método do pó.

Tabela 9: Comparação dos óxidos de zinco obtidos por raio-X e valores do banco de dados [18].

| Óxidos | Raio-X     |                 | Banco de dados (ZnO) |             |
|--------|------------|-----------------|----------------------|-------------|
| ZnO    | 2 $\theta$ | Intensidade (%) | 2 $\theta$           | Intensidade |
|        | 31.85      | 57,83           | 31.72                | 57,86       |
|        | 34.55      | 47,39           | 34.40                | 44,24       |
|        | 36.35      | 100             | 36.21                | 100         |
|        | 47.6       | 19,56           | 47.49                | 22,92       |
|        | 56.65      | 30,99           | 56.52                | 32,43       |
|        | 62.95      | 25,48           | 62.80                | 27,63       |
|        | 66.45      | 4,32            | 66.28                | 4,40        |
|        | 68.05      | 20,30           | 67.86                | 24,32       |
|        | 69.15      | 10,77           | 68.99                | 11,41       |

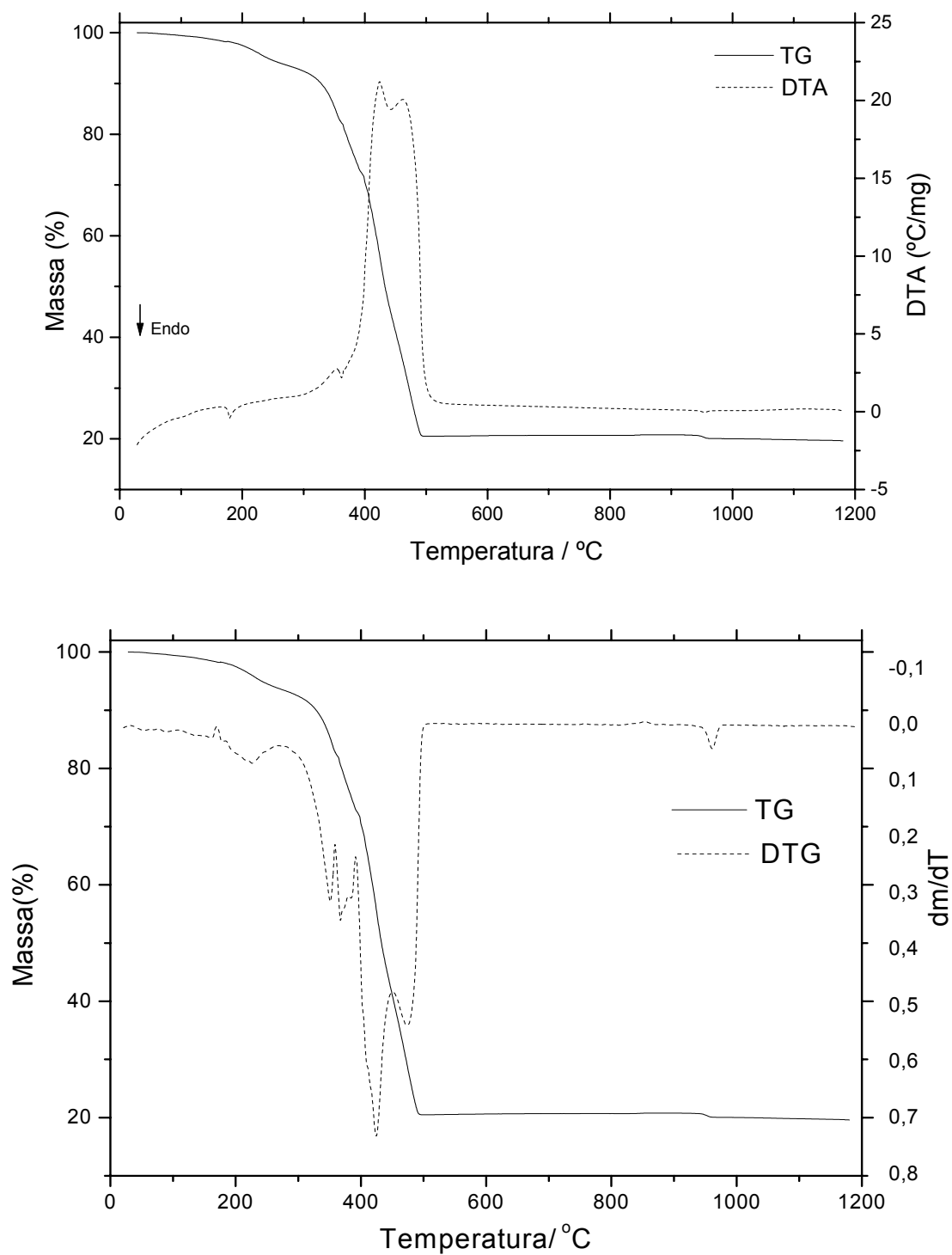


Figura 15: Curvas TG-DTA e TG/DTG do 3-metóxi benzoato de manganês (6,979 mg).



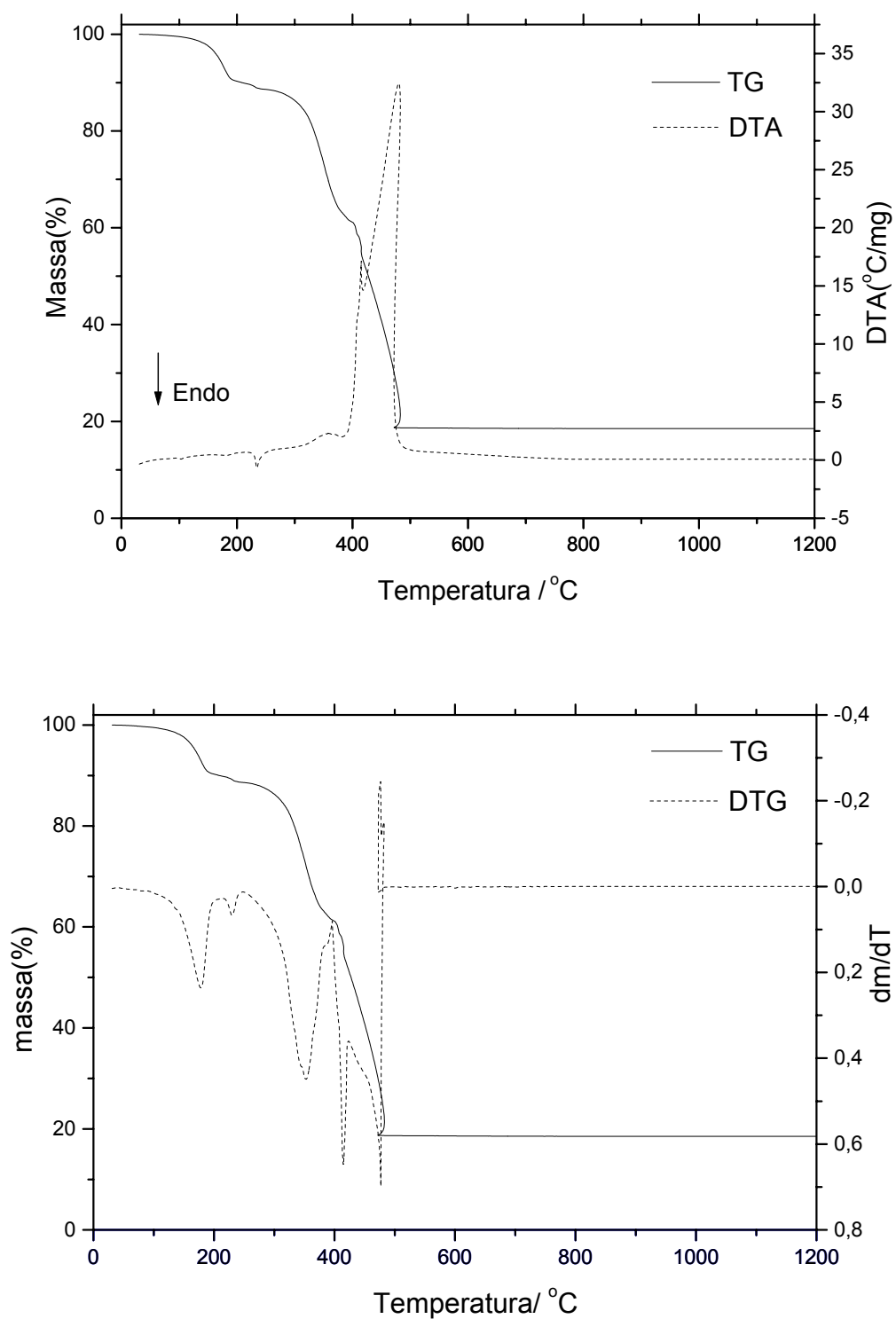


Figura 16: Curvas TG-DTA e TG/DTG do 3-metóxi benzoato de cobalto (7,052 mg).

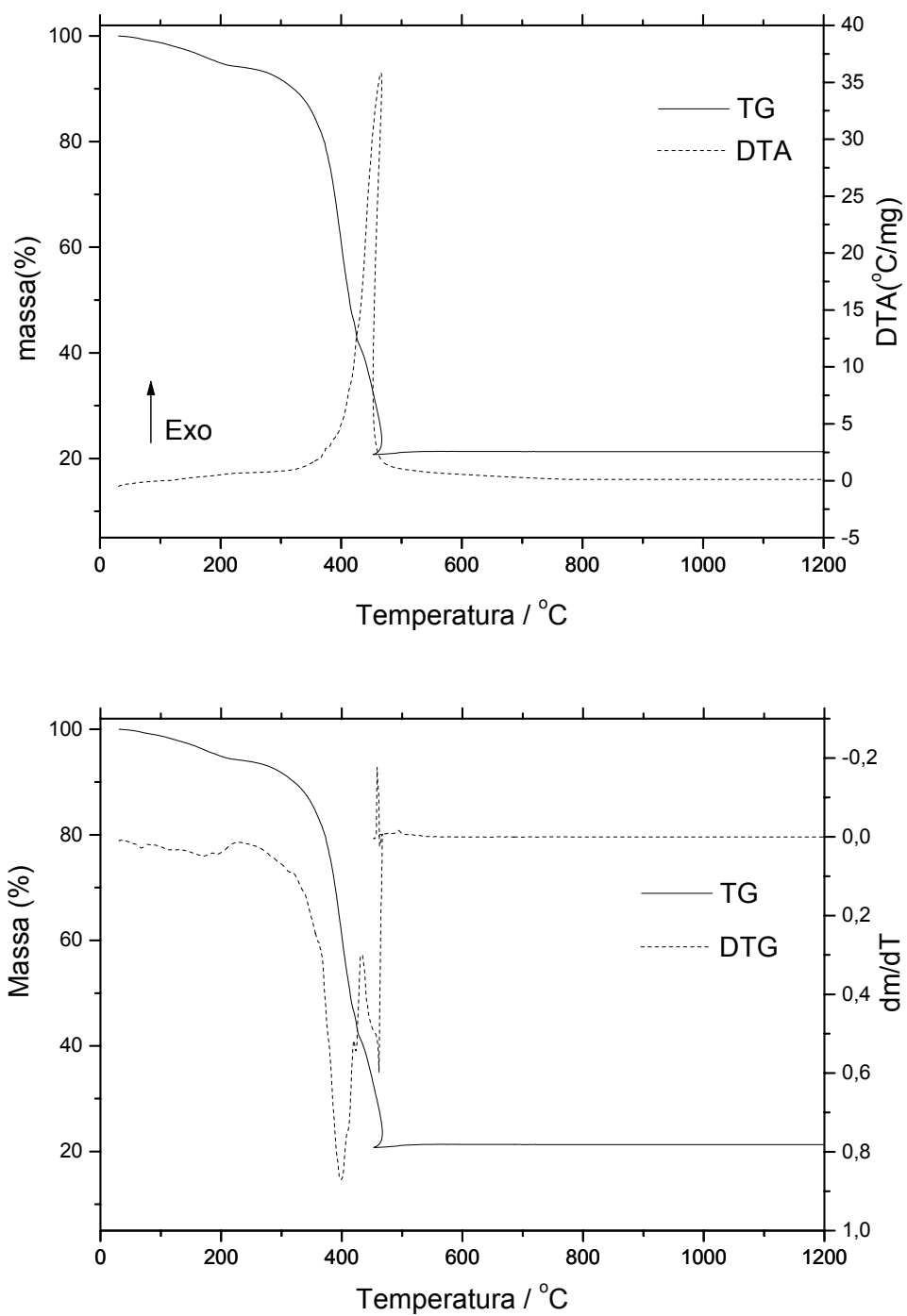


Figura 17: Curvas TG-DTA e TG/DTG do 3-metóxi benzoato de níquel (7,116 mg).

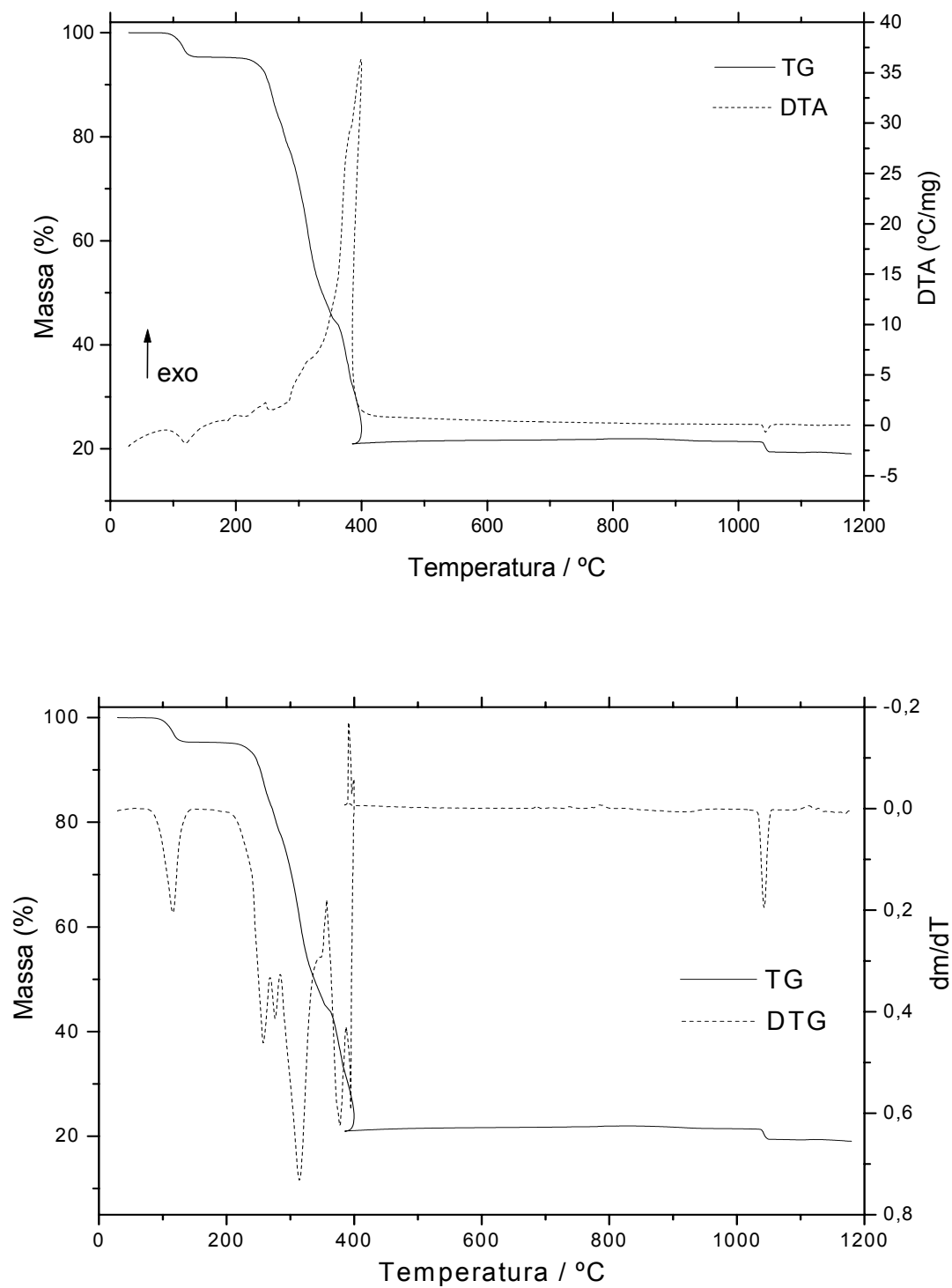


Figura 18: Curvas TG-DTA e TG/DTG do 3-metoxibenzoato de cobre (7,279).

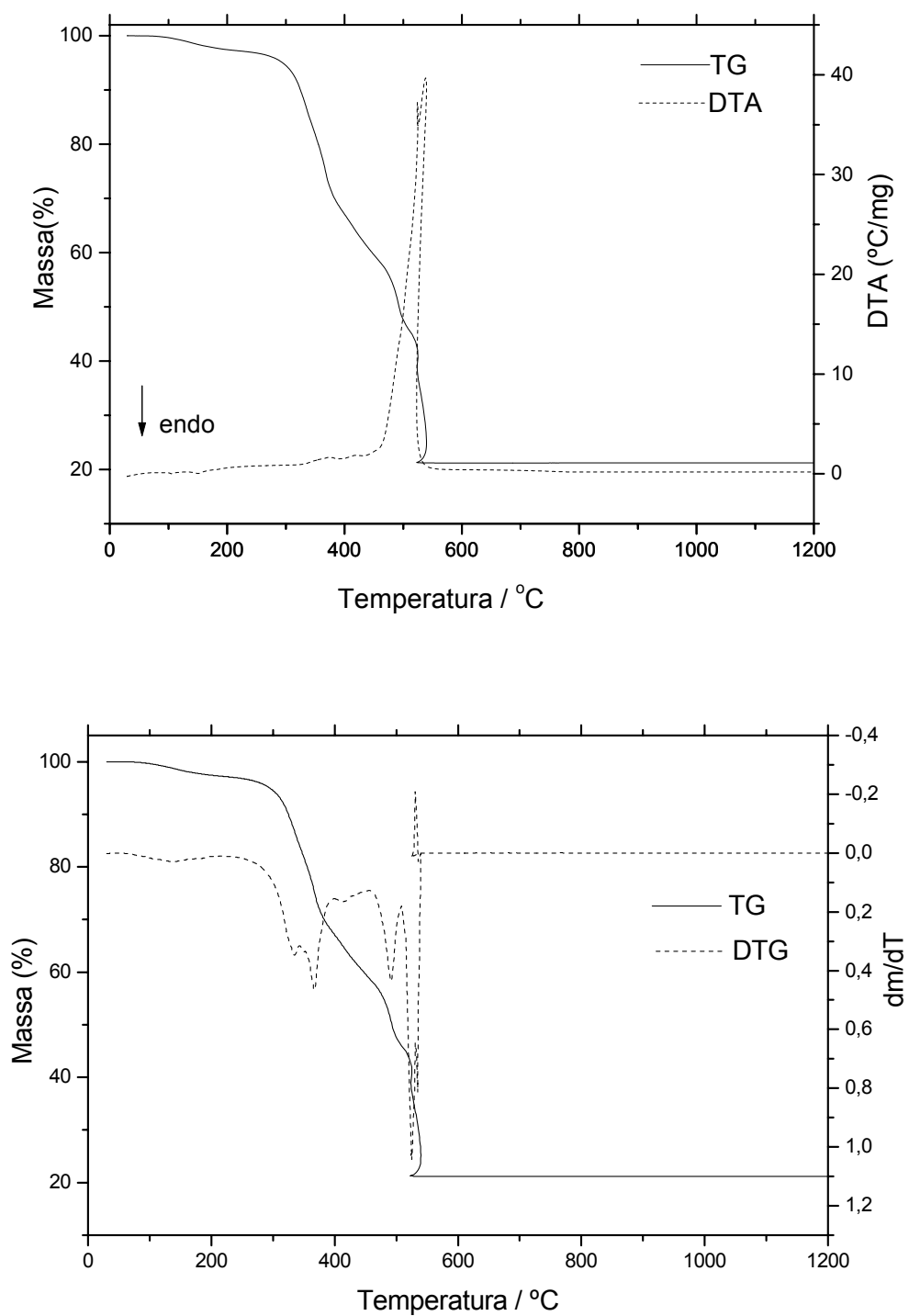


Figura 19: Curvas TG-DTA e TG/DTG do 3-metóxi benzoato de zinco (7,182 mg).

## 5 – Considerações Finais

As curvas TG-DTA, TG/DTG e complexometria com EDTA permitiram estabelecer a estequiometria dos compostos preparados que seguiram à fórmula geral  $ML_2 \cdot nH_2O$  (sendo  $M = Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II)$  e  $Zn(II)$   $L = 3$ -metoxibenzoato, com  $n = 1,5, 2,0, 1,5, 1,0, 1,0$  e  $0,5$  respectivamente. Essas curvas também permitiram obter informações sobre estabilidade térmica e decomposição térmica dos compostos.

Os espectros de absorção na região do infravermelho permitiram sugerir que as ligações metal-Ligante ocorrem em ponte para Mn e Co e forma unidentada para Ni, Cu e Zn [12].

Os difratogramas de raios X, pelo método do pó, mostraram que todos os compostos, com exceção do Ni apresentam-se no estado cristalino.

## 6- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BANNACH, G. **Preparação e estudo termooanalítico dos 2-clorobenzalpiruvatos de alumínio, de gálio, de índio e de escândio**. 2003. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2003.
- [2] BANNACH, G.; SCHNITZLER, E.; IONASHIRO, M. Synthesis, characterization and thermal behaviour of solid state compounds of 2-chlorobenzylidenepyruvate with trivalent aluminium, gallium, indium and scandium metals. **Eclet. Quím.**, vol 28, 2003.
- [3] CARVALHO FILHO, M. A. S., IONASHIRO, M. Thermal behaviour study of solid state compounds of manganese (II), zinc (II) and lead (II) with cinnamic acid. **Eclet. Quím.**, v 23, p. 9 – 16, 1998.
- [4] CARVALHO FILHO, M, A., **Preparação, caracterização e estudo do comportamento térmico dos cinamatos de níquel (II), cobalto (II), zinco (II) e cobre (II)**. 1996. Monografia – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1996.
- [5] CARVALHO FILHO, M, A., **Síntese, caracterização e estudo do comportamento térmico dos cinamatos de La (III), Ce (III), Pr (III), Nd (III) e Sm (III)**. 1997. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1997.
- [6] CARVALHO FILHO, M, A., **Preparação e estudo termooanalítico dos cinamatos de terras raras, exceto escândio e promécio, no estado sólido**. 2000. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2000.

- [7] CHIARETTO, A. G. Z., **Preparação e estudo termooanalítico dos cinamatos de metais alcalinos terrosos, exceto berílio, no estado sólido**. Monografia – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara 1997.
- [8] CHIARETTO, A. G. Z., CARVALHO FILHO, M. A. S., FERNANDES, N. S., IANOSHIRO, M. Preparation and thermal decomposition of solid state cinnamates of alkali earth metals, except beryllium and radium. **Eclética. Quím.**, v. 23, p. 91 – 98, 1998.
- [9] COOPER, A. J. L.; GINOS, J. Z.; MEISTER, A. Synthesis and properties of the  $\alpha$ -keto acids. **Chem. Rev.**, v. 83, n. 3, p. 321-358, 1983.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] 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.

[15] FERNANDES, N. S. **Preparação e Estudo Termooanalítico dos 4-clorobenzalpiruvatos de Lantanídios (III) e de Ítrio no Estado Sólido.** 2001. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2001.

[16] 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.

[17] 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.

[18] INTERNACIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA. **Powder Diffraction file: Release 1999: Data Sets 1-49 plus 70-86.** Newtown Square, 1999. 1 CD-Rom.

[19] LELES, M. I. G., **Preparação, caracterização e estudo do comportamento térmico dos 4-dimetilaminocinamaldeídeos de lantanídeos e ítrio no estado sólido.** 1995. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1995.

[20] 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.



- [21] LELES, M. I. G., SCHINITZLER, E., CARVALHO FILHO, M. A. S., FERNANDES, N.S., MELIOS, C. B. IONASHIRO, M. Preparation and thermal decomposition of solid state compounds of 4-dimethylaminocinnamylidenepyruvate with trivalent lanthanides and yttrium. **Anais. Assoc. Brás. Quim.**, v. 48, n.1, p. 37 – 42, 1999.
- [22] MARQUES, R. N. **Preparação, caracterização e estudo termoanalítico dos 4-metilbenzalpiruvatos de lantanídeos (III) e de ítrio (III), no estado sólido.** Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2001.
- [23] 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.
- [24] MARQUES, R. N., MELIOS, C. B. and IONSHIRO, M. Synthesis, characterization and thermal behaviour of solid state compounds of 4-methylbenzylidenepyruvate with lighter trivalent lanthanides **J. Alloys Comp.** v. 344, 88, 2002.
- [25] MARQUES, R. N., MELIOS, C. B. and IONSHIRO, M. Synthesis, characterization and thermal behaviour of solid state compounds of 4-methylbenzylidenepyruvate with heavier trivalent lanthanides **Thermochimica Acta** v. 395,145-150, 2003.
- [26] 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.
- [27] 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.

[28] 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.

[29] 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.

[30] 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.

[31] MENDES, R. A., **Síntese, 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**. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1999.

[32] MENDES, R. A.; CARVALHO FILHO, M. A. S.; FERNANDES, N. S.; D' ASSUNÇÃO, L. M.; MELIOS C. B.; IONASHIRO, M. Preparation, characterization and thermal behaviour studies of solid state compounds of 4-chlorobenzylidenepyruvate with Mn(II), Fe(II), Co(II) and Ni(II). **Anais Assoc. Bras. Quim.**, v. 47, n. 4, p. 329-332, 1998.

[33] MENDES, R. A.; CARVALHO FILHO, M. A. S.; FERNANDES, N. S.; MELIOS C. B.; IONASHIRO, M. A Thermal analysis study of solid-state compounds of 4-chlorobenzylidenepyruvate with Cu(II), Zn(II) and Pb(II). **Anais Assoc. Bras. Quim.**, v. 48 n.4, p. 212-215, 1999.

[34] MIYANO, M. H., **Preparação, caracterização e estudo do comportamento térmico dos 4-dimetilaminobenzalpiruvatos de lantanídios (III) e Ítrio (III) no estado**

**sólido**. 1990 (Dissertação de mestrado) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo 1990.

[35] 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.

[36] 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.

[37] OLIVEIRA, L. C. S. **Preparação e decomposição térmica dos 4-metoxibenzalpiruvato dos lantanídeos e de ítrio no estado sólido**. 1992. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1992.

[38] OLIVEIRA, L. C. S., **Preparação, caracterização e estudo do comportamento térmico dos 4-metoxibenzalpiruvatos de metais alcalinos terrosos (exceto berílio e rádio) e de alguns metais de transição**. 1995. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1995.

[39] OLIVEIRA, J. D. S., **Preparação, caracterização e estudo do comportamento térmico dos cinamalpiruvatos de lantanídeos (exceto Pm)**. 1996. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1996.

[40] OLIVEIRA, J. D. S.; LELES, M. I. G.; D' ASSUNÇÃO, L.M.; MELIOS, C. B.; IONASHIRO, M. Thermal behaviour studies of solid state lanthanides (III) and yttrium (III) compounds of cinnamylidenepyruvic acid in an atmosphere of air. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 10, n. 3, p. 209-213, 1999.

- [41] 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.
- [42] OLIVEIRA, L. C. S.; RASERA, D. E.; OLIVEIRA, J. D. S.; MELIOS, C. B.; IONASHIRO, M. Thermal behaviour studies of solid state compounds of 4-methoxybenzylidenepyruvate with some transition metals in platinum or alumina crucibles. **Anais. Assoc. Bras. Quim.**, v. 47, n. 1, p. 75-80, 1998.
- [43] OLIVEIRA, L. C. S.; RASERA, D. E.; SIQUEIRA, O. S.; MATOS, J. R.; MELIOS, C. B.; IONASHIRO, M. Preparation and thermal decomposition of solid state compounds of 4-methoxybenzylidenepyruvate with alkali earth metals, except, beryllium and radium. **Thermochim. Acta**, v. 275, p. 269-278, 1996.
- [44] PETRONI, I. A., **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.** 2001. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2001.
- [45] PETRONI, I. A., FERTONANI, F. L., MELIOS, C. B., IONASHIRO M. Synthesis, characterisation and thermal behaviour of solid state compounds of 4-methylbenzylidenepyruvate with some bivalent metal ions. **Thermochim. Acta**, v.400, n1-2, 187 – 198, (2003)
- [46] 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.

[47] RASERA, D. E., **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**. 1993. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1993.

[48] 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.

[49] RASERA, D. E.; OLIVEIRA, L. C. S.; MELIOS C. B.; IONASHIRO, M. The preparation and thermal decomposition of some metal compounds of 4-dimethylaminobenzylidenepyruvate in the solid state. **Thermochim. Acta**, v. 250, p. 151-163, 1995.

[50] SIQUEIRA, O. S.; MELIOS, C. B.; REDIGOLO, H.; IONASHIRO, M.; MOLINA M. Complexation of metal ions by 4-chlorobenzylidenepyruvate in aqueous solution. **Quím. Nova**, v. 14, n. 4, supl., p. 70-73, 1991.

[51] SCHNITZLER, E., **Síntese, caracterização e estudo do comportamento Térmico dos 4- dimetilaminocinamalpiruvatos dos metais alcalinos-terrosos (exceto berílio e radio) de chumbo (II) e de alguns metais de transição no estado solido**. Araraquara: IQ/UNESP, 1998. Tese (Doutorado em Química), p. 135.

[52] STECHER, E. D.; INCORVIA, M. J.; KERBEN, B.; LAVINE, D.; OEN, M.; SUHL, E. Synthesis and stereochemistry of arylidenepyruvic acids and derived trans- $\alpha$ -bromocinnamic acids. **J. Org. Chem.**, v. 38, n. 26, p. 4453-4457, 1973.

[53] TORRES, V. R. **Interação de íons metálicos com o 2-cloro-4-dimetilaminobenzalpiruvato. Equilíbrio em solução aquosa**. 1984. f. 176