

**SÍNTESE DO LIGANTE
4-DIMETILAMINOENZALPIRUVATO DE SÓDIO
(Na-4-DMBP) E ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO
DOS COMPLEXOS DESTES LIGANTES COM ESTANHO (II),
NO ESTADO SÓLIDO**

**SYNTHESIS OF THE ALLOY SODIUM-4-
DIMETHYLAMINOENZYLIDENEPYRUVATE (Na-4-
DMBP) AND A STUDY OF THE THERMAL REACTION
OF THE COMPOUNDS OF THIS ALLOY WITH TIN (II),
IN SOLID STATE**

EGON SCHNITZLER¹
EMANUELLE PILARSKI²

1 Professor do Departamento de Química
da UEPG

2 Acadêmica do Programa Iniciação Cien-
tífica (UEPG-CNPq)

RESUMO

Os compostos no estado sólido $M(4\text{-DMBP})_x$ onde M representa Sn (II), 4-DMBP⁻ representa o ânion 4-dimetilaminobenzalpiruvato e “x” = n° de mols do ligante, foram preparados e estudados. Neste trabalho mostra-se um estudo deste ligante com estanho (II) no estado sólido, obtido em diferentes condições de pH. As técnicas termoanalíticas: termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG) e análise térmica diferencial (DTA) foram utilizadas, bem como difratometria de raios-X pelo método do pó e titulação complexométrica com EDTA.

Palavras-chave: ligante, estabilidade térmica, TG, DTG, DTA

1. Introdução

Os “complexos”, “quelatos” ou “compostos de coordenação”, são substâncias que se apresentam constituídas pela interação de um cátion metálico com um ou mais grupos funcionais na molécula do complexante (WERNER). Estes compostos baseiam-se na *Teoria de Coordenação de Werner*, cujos postulados fundamentais orientam-se na *Teoria Eletrônica da Constituição da Matéria*.

Há na literatura vários estudos concernentes à síntese e descrição de compostos obtidos por reações de condensação aldólica entre o ácido pirúvico e derivados fenil-substituídos do benzaldeído. Nestes estudos, em solução aquosa ou no estado sólido, são considerados os procedimentos referentes à síntese propriamente dita (ERLENMEYER; CLAISEN), às propriedades dos compostos obtidos (CLAISEN; MELIOS) e à reatividade que estes apresentam.

Mélios e colaboradores, desde 1975, vêm se dedicando a estudos sistemáticos com compostos derivados do ácido benzalpirúvico, enfocando a interação do íon metálico M^{+n} com derivados destes benzalpiruvatos, visando estudos sobre a estabilidade termodinâmica (β_1), a seletividade das reações de complexação, bem como parâmetros espectroscópicos ($\epsilon_{1\text{ máx.}}$, $\lambda_{1\text{ máx.}}$) de espécies 1 : 1; os fatores que governam a solubilidade dos compostos nas reações de complexação e a avaliação das suas potencialidades analíticas.

Estes α -cetoácidos, e mais especificamente os correspondentes sais de sódio, quando na presença de diferentes cátions, reagem, formando complexos que, na sua maioria produzem produtos pouco solúveis em solução aquosa, nas condições em que $C_L / C_M > 10^{-4}$ mol / L.

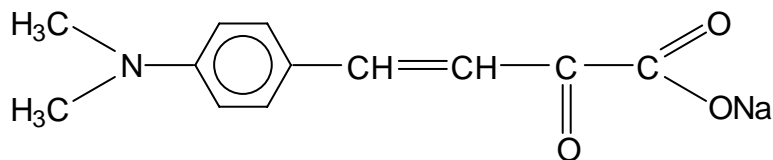
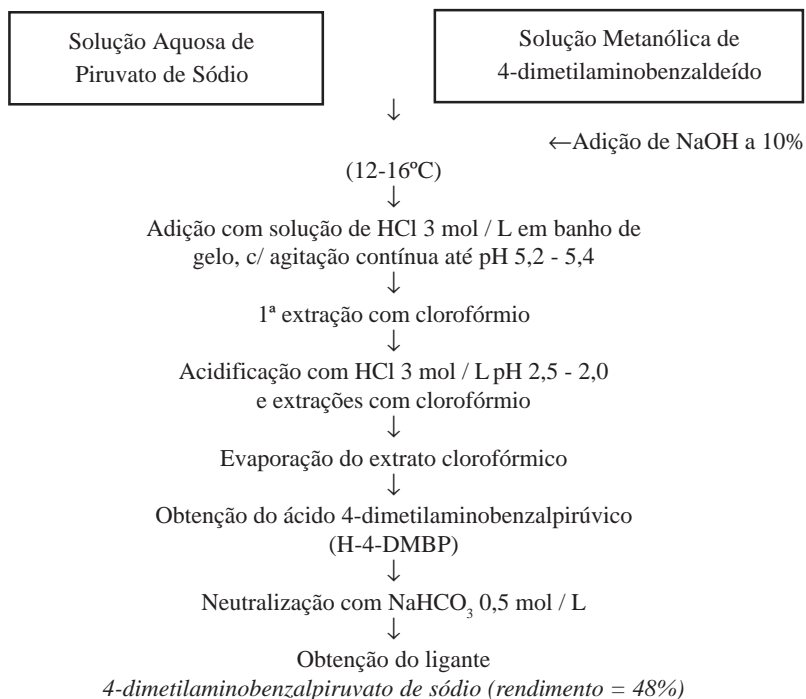
Há estudos de compostos no estado sólido de vários cátions (metais alcalino-terrosos, exceto berílio e rádio; metais de transição; lantanídeos) com os ligantes: 4 metóxi-benzalpiruvato (4-MeO-BP) (OLIVEIRA et al.), 4-dimetilaminobenzalpiruvato (4-DMBP) (MIYANO et al.; RASERA), 4-dimetilaminocinamalpiruvato (4-DMCP) (LELES et al.; SCHNITZLER et al; MENDES et al), 4-clorobenzalpiruvato (4-Cl-BP) (MENDES et al.). Este estudo foi realizado com o ligante 4-dimetilaminobenzalpiruvato (4-DMBP) e o metal estanho (II) em diferentes condições de pH, ainda não descritos na literatura. As diferentes condições de pH foram utilizadas, porque já é amplamente conhecido da literatura que os compostos deste metal hidrolisam-se com muita facilidade (MASSEY).

2. Parte experimental

A síntese do ligante 4-dimetilaminobenzalpiruvato de sódio (Na-4-DMBP) baseia-se na reação de condensação aldólica entre o 4-dimetilaminobenzaldeído e piruvato de sódio em meio alcalino, esquematizado conforme o fluxograma seguinte:

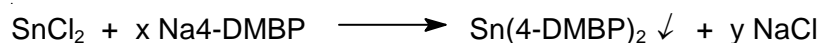
Fluxograma

Síntese do ligante 4-DMBP-Na



Após obtidos, o ácido 4-dimetilaminobenzalpirúvico (H-4-DMBP), bem como o ligante 4-dimetilaminobenzalpiruvato de sódio (Na-4-DMBP), estes foram caracterizados por várias técnicas analíticas.

O preparo dos complexos metálicos se fez pela adição de solução de cloreto de estanho (II) sobre um excesso da solução do ligante, com agitação constante e em condições adequadas de pH. A reação a seguir resumidamente demonstra este processo:



O composto Sn(4-DMBP)_2 foi obtido quando o pH da solução do ligante era de 4,02 e o composto Sn(OH)(4-DMBP) , quando o pH da solução do ligante era 5,13.

Quando obtidos segundo este procedimento, os complexos foram lavados, filtrados, secos e mantidos em dessecador até massa constante, para então serem submetidos às técnicas termoanalíticas e complementares.

As técnicas utilizadas no estudo destes complexos foram: termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG), análise térmica diferencial (DTA), difratometria de raios-X pelo método do pó e titulação complexométrica com EDTA por retorno, na presença do indicador metalocromico específico “alaranjado de xilenol”, em pH 3,0 (FLASCHKA; KINUNEN & WENNESTRAND).

3. Resultados e discussão

O ligante foi preparado conforme outras sínteses já descritas na literatura (ERLENMEYER; CLAISEN) e desenvolvidas por Mélios e colaboradores (1984).

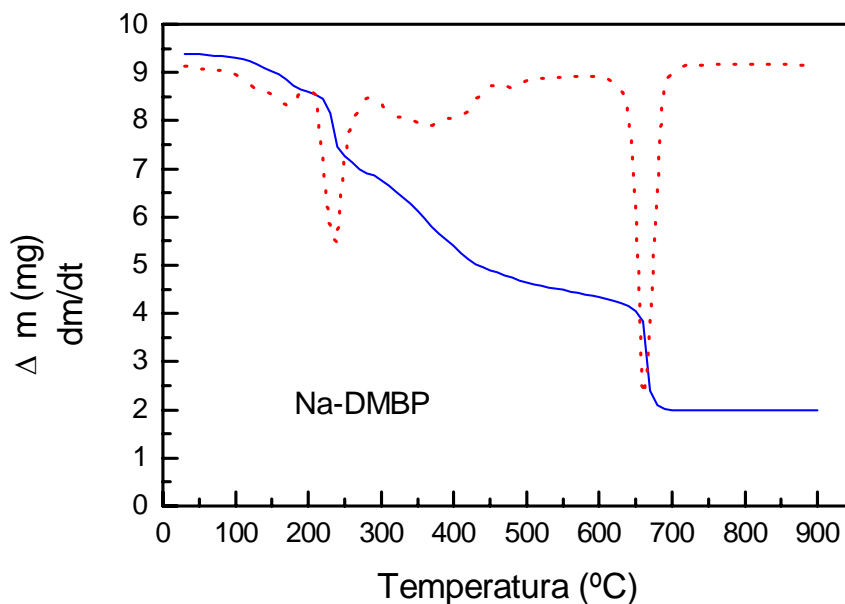


Figura 1 – Curvas TG e DTG do ligante Na-4-DMBP (linhas cheia e pontilhada, respectivamente), obtidas no equipamento Mettler TA 4000 (UNESP – I. Q. Araraquara) em atmosfera dinâmica de ar sintético com fluxo de 150 mL/min, razão de aquecimento de 10 °C/min, cadinho de platina

O ligante Na-4-DMBP apresentou-se mono-hidratado, perdendo 1 mol de água até 177 °C. A segunda perda de massa ocorreu de 177 a 258 °C, correspondente a 1 mol de $(\text{CH}_2)\text{-N-}$; de 258 a 581 °C houve perda de 1 mol de C_6H_4 ; entre 581 e 700 °C a perda de massa foi atribuída a 1 mol de -CH= e 1 mol de -CO- , com formação de Na_2CO_3 e resíduo carbonáceo.

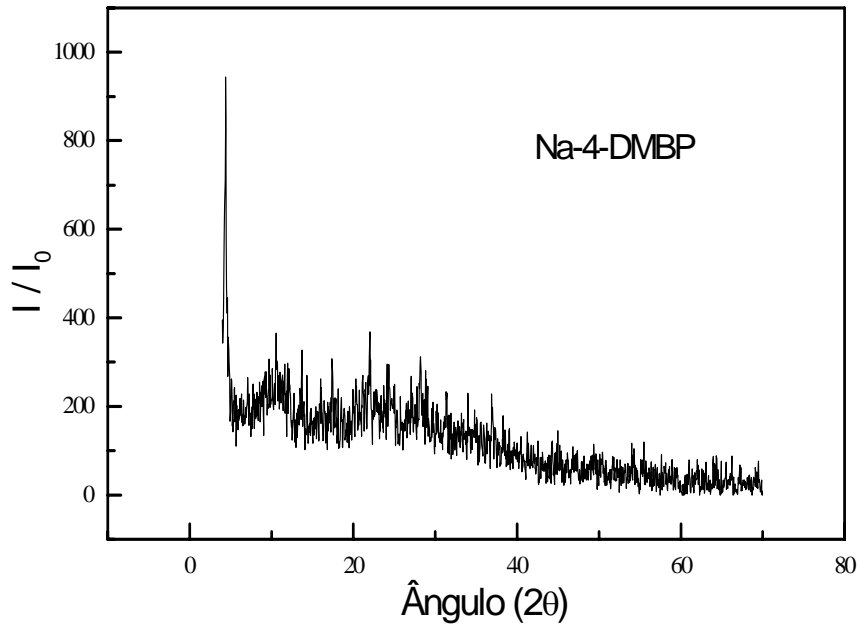


Figura 2 – Difratoograma de raios-X pelo método do pó do ligante Na-4-DMBP

Verifica-se que este composto apresenta picos de difração característicos, condizentes com dados já existentes na literatura. O ligante tem, portanto, estrutura cristalina.

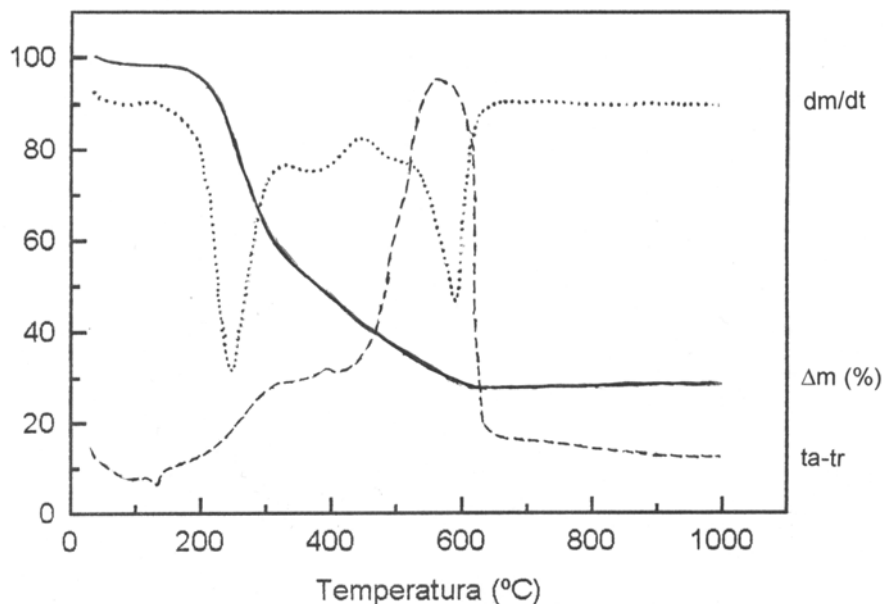


Figura 3 – Curvas TG (linha cheia), DTG (pontilhado) e DTA (tracejado) do composto $\text{Sn}(4\text{-DMBP})_2$, obtidas simultaneamente no equipamento STA 2960 (TA-Instruments / I. Q. UNESP - Araraquara), em atmosfera dinâmica de ar sintético com fluxo de 148 mL / min, razão de aquecimento de 20 °C / min, suporte de α -alumina

As curvas demonstradas na Figura 3 correspondem ao composto $\text{Sn}(4\text{-DMBP})_2$, que foi obtido em pH 4,02 e que apresentou esta estequiometria. Verifica-se através das curvas TG e DTG (linhas pontilhada e tracejada, respectivamente) que este composto apresentou perdas de massa em três etapas, sendo: de 30 a 104°C pequena perda, correspondente a 1 mol de água de hidratação; de 104 a 252 °C, há indícios de perda de parte da estrutura orgânica correspondente a 2 mols de $\text{H}_3\text{C-N-}$; a partir daí até 622 °C há perda do restante da estrutura orgânica com formação do óxido de estanho (IV).

A curva DTA (linha cheia) apresenta inicialmente uma endoterma larga correspondente à desidratação do composto, em concordância com as curvas TG e DTG. Já a seguir, verifica-se um pequeno pico endotérmico

correspondente à fusão do composto, o qual não é muito evidente porque é seguido de uma grande exoterma correspondente à pirólise do ligante em etapas consecutivas.

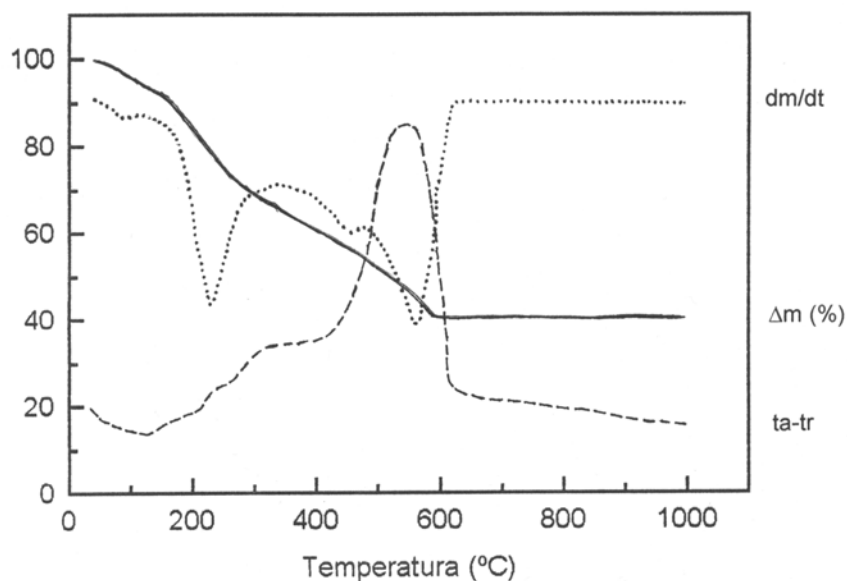


Figura 4 – Curvas TG (linha cheia), DTG (pontilhado) e DTA (tracejado) do composto Sn(OH)(4-DMBP) , obtidas simultaneamente no equipamento STA 2960 (TA-Instruments / I. Q. UNESP - Araraquara), em atmosfera dinâmica de ar sintético com fluxo de 148 mL / min, razão de aquecimento de 20 °C / min, suporte de α -alumina

Este composto foi obtido por reação de precipitação, com pH do ligante em 5,13. As curvas TG e DTG (linhas pontilhada e tracejada, respectivamente), demonstram que há perdas de massa em três etapas principais em reações consecutivas, sendo a primeira até 98°C com perda de 1 mol de água de hidratação. A seguir, há perdas de massa até 268 °C, correspondentes a 1 mol de OH e 2 mols de $\text{H}_3\text{C-N}$ -. A etapa seguinte corresponde

à perda do resto do ligante até formação do produto final óxido de estanho (IV) a 586 °C.

A curva DTA deste composto (linha cheia) mostra inicialmente uma endoterma correspondente à desidratação, seguida de uma pequena região correspondente à fusão a 139 °C, já acompanhada de uma grande exoterma correspondente à pirólise do ligante. Todos estes dados são concordantes com aqueles das curvas TG e DTG.

As titulações complexométricas com EDTA foram feitas pela técnica de retorno, titulando o excesso de EDTA com solução de nitrato de tório (IV) 0,02 mol / L em pH entre 2,5 e 3,0, utilizando-se o indicador alaranjado de xilenol. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 1 e comparados com aqueles das curvas TG e DTG.

Tabela 1 – Resultados analíticos e termoanalíticos obtidos

Compostos	% Sn			% Ligante		% H ₂ O	
	Teor.	TG	EDTA	Teor.	TG	Teor.	TG
Sn(4-DMBP)₂ . H₂O	20,70	20,71	20,44	76,14	76,16	3,14	3,12
Sn(OH)(4-DMBP).H₂O	31,91	31,88	31,73	58,67	58,63	4,84	4,91

Os difratogramas de raios-X pelo método do pó, permitiram verificar que os compostos de estanho (II) preparados, não apresentaram picos de difração, tendo portanto estrutura não cristalina. Este fato está relacionado com a sua baixa solubilidade. Estes difratogramas foram feitos no difratômetro HGZ 4-B do I. Q. – UNESP, dotado de contador horizontal e discriminador de altura de pulsos em montagem Bragg-Brentano. O tubo utilizado foi de cobre, submetido a 36 KV, 20 mA, filtro de níquel, fornecendo radiação Cu K α ; $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, com exposição de até 30 ° (2q).

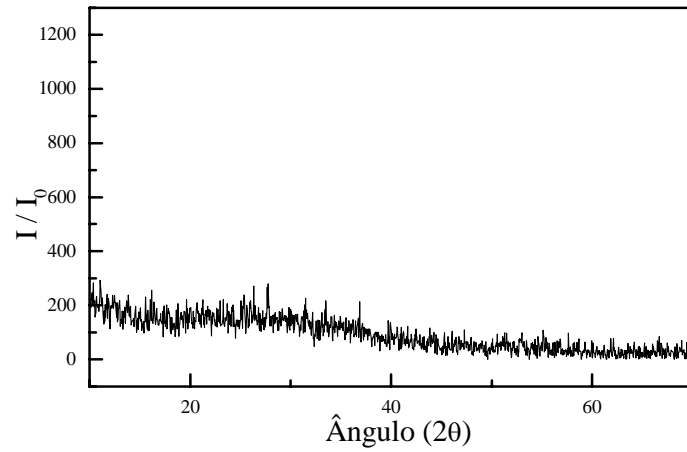


Figura 5 – Difratoograma de raios-X pelo método do pó do composto $\text{Sn}(4\text{-DMBP})_2$

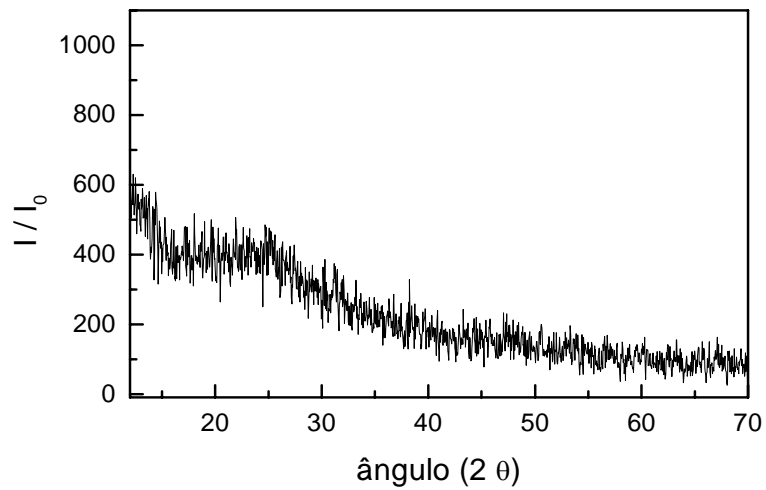


Figura 6 – Difratoograma de raios-X pelo método do pó do composto $\text{Sn}(\text{OH})(4\text{-DMBP})$

4. Conclusões

Na caracterização do ligante, para as curvas TG e DTG utilizou-se um equipamento de análise térmica e para as análises dos compostos preparados, utilizou-se outro, porque o primeiro encontrava-se em manutenção e estas análises foram feitas em épocas diferentes.

Em relação à preparação dos compostos de estanho (II), utilizou-se sempre um ligeiro excesso de ligante em relação ao cátion metálico para evitar adsorção e/ou oclusão de partículas dos contaminantes. Um controle adequado do pH do ligante quando da obtenção dos compostos era necessário porque, de acordo com dados da literatura (MASSEY) há possibilidade da formação de hidróxi-complexos deste metal, o que foi verificado experimentalmente naquele cujo pH do ligante era maior.

As curvas TG e DTG permitiram determinar o grau de hidratação de cada composto preparado, sendo ambos mono-hidratados, propondo-se etapas de decomposição térmica e a estequiometria, com a fórmula geral:



Verifica-se também que o Sn(L)_2 é mais estável termicamente que o Sn(OH)(L) formando os produtos finais SnO_2 respectivamente a 622°C e 586°C .

As curvas DTA, obtidas simultaneamente, mostram dados concordantes com aqueles das curvas TG e DTG, sendo inicialmente uma endoterma correspondente à desidratação, seguida de um pico endotérmico correspondente à fusão e exoterma correspondente à pirólise do ligante. A fusão dos compostos só é possível verificar através da técnica DTA, embora não sendo muito evidentes porque imediatamente após este fenômeno endotérmico, há um fenômeno exotérmico (pirólise) cujo DH é muito mais intenso que aquele da fusão.

Os dados obtidos através da complexometria com EDTA são compatíveis com aqueles calculados experimentalmente e também com aqueles calculados nas curvas TG e DTG.

Os difratogramas de raios-X pelo método do pó mostram que os

¹ L = ligante; 4-DMBP = 4-dimetilaminobenzalpiruvato; λ = comprimento de onda; Å = ângstrom; C_L = concentração do ligante; C_M = concentração do íon metálico; mol/L = unidade de concentração

compostos estudados têm estrutura não cristalina (Figuras 5 e 6), fato este já esperado, devido à baixa solubilidade apresentada por estas substâncias, diferentemente do ligante que possui estrutura cristalina e é relativamente solúvel em água.

Recebido para publicação em 8/2001

Aceito para publicação em 11/2001

ABSTRACT

Solid $M(4\text{-DMBP})_x$ compounds, where M represents Sn (II), 4-dimethylaminobenzilidenepyruvate and “x”= number of mols of alloy, were prepared and studied. This work is a study of this alloy with tin (II) in solid state, obtained in different pH conditions. Thermogravimetry (TG), derivative thermogravimetry (DTG), differential thermal analysis (DTA) were used as well as X-ray diffraction powder patterns and complexometric titration with EDTA.

Key words: alloy, thermic stability, TG, DTG, DTA

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Instituto de Química de Araraquara – UNESP, especialmente ao Prof. Dr. Massao Ionashiro pela permissão do uso dos equipamentos necessários para a consecução deste trabalho.

Endereço para contato: egons@uepg.br

tel. do Dep. de Química: (42) 220-3060/220-3062

REFERÊNCIAS

- CLAISEN, L. **Ber.** 13, (1881), 2742.
- ERLENMEYER, J. **Ber.** 36, (1903), 2527.
- FLASCHKA, H. **EDTA Titrations**. Pergamon Press, New York, 1964.
- IOS, C. B. and IONASHIRO, M. **J. Braz. Chem. Soc.** 10, (3), (1999), 209.
- KINUNEN, J. and WENNESTRAND, B. **Chemist Analyst.** 4, (46), (1957), 92.
- KORBL, J. and PRIBL, H. **Chemist Analyst.** 4, (45), (1956), 102.
- LELES, M. I. G.; SCHNITZLER, E.; CARVALHO FILHO, M. A. S.; FERNANDES, N. S.; MELIOS, C. B.; and IONASHIRO, M. **An. Assoc. Bras. Quím.** 48, (1), (1999), 37.
- MASSEY, A. G. **Main Group Chemistry**. Ellis Horwood, New York, 1990.
- MELIOS, C. B. **Sobre a determinação do ácido benzalpirúvico em meios biológicos através da interação aldeídos aromáticos-piruvatos**. Tese de Doutorado. F. F. C. L. - Araraquara, 1973.
- MELIOS, C. B. ; TORRES, V. R.; MOTA, M. H. A.; TOGNOLI, J. O.; MOLINA, M. **Analyst.** 109, (1984), 385.
- MENDES, R. A. ; CARVALHO FILHO, M. A. S.; FERNANDES, N. S.; ASSUNÇÃO, L. M.; MELIOS, C. B.; IONASHIRO, M. **An. Assoc. Bras. Quím.** 47, (4), (1998), 329.
- MIYANO, M. H.; MELIOS, C. B.; RIBEIRO, C. A.; REDIGOLO, H.; and IONASHIRO, M. **Therm. Acta.** 221, (1993), 53.
- OLIVEIRA, J. D. S.; LELES, M. I. G.; ASSUNÇÃO, L. M.; MELIOS, C. B. and IONASHIRO, M. **J. Braz. Chem. Soc.** 10, (3), (1999), 209.
- OLIVEIRA, L. C. S.; MELIOS, C. B.; CRESPI, M. S.; RIBEIRO, C. A.; IONASHIRO, M. **Therm Acta.** 219, (1993), 215.
- RASERA, D. E.; OLIVEIRA, L. C. S.; MELIOS, C. B.; and IONASHIRO, M.

80

Therm. Acta. 250, (1995), 151.

SCHNITZLER, E.; MELIOS, C. B.; IONASHIRO, M. **An. Assoc. Bras. Quím.** 47, (4), (1998), 326.

SCHWARZENBACH, G. and FLASCHKA, H. **Complexometric titrations.** Methuen & Co. Ltd., London, 1969.

WENDLANDT, W. W. **Thermal Analysis.** John Wiley & Sons, New York, 1986.

WERNER, A. **Z. Anorg. Chem.** 3, (1893), 267.